



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101405365 B

(45) 授权公告日 2013.01.16

(21) 申请号 200780008132.7

书第 0006-0106 段.

(22) 申请日 2007.01.26

JP 特开 2004-277368 A, 2004.10.07, 说明书第 0006-0096 段.

(30) 优先权数据

10-2006-0008840 2006.01.27 KR

US 2003/0091859 A, 2003.05.15, 说明书第 0017-0037 段.

10-2007-0006082 2007.01.19 KR

CN 1416301 A, 2003.05.07, 说明书第 3 页第 3 段至第 37 页倒数第 2 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008.09.08

US 5126494 A, 1992.06.30, 说明书第 2 栏倒数第 3 段至第 29 栏第 1 段.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/KR2007/000456 2007.01.26

US 2005/0236974 A1, 2005.10.27, 说明书第 0011-0075 段.

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/086701 EN 2007.08.02

Kevin D. Belfield, et al. New highly efficient two-photon fluorescent dyes. 《Proceedings of SPIE》. 2004, 第 5351 卷 173-180.

(73) 专利权人 葛来西雅帝史派有限公司

地址 韩国首尔

Kwang-Sup Lee, et al. Optical power limiting properties of two-photon absorbing fluorene and dithienothiophene-based chromophores. 《Proceedings of SPIE》. 2003, 第 4991 卷 175-182.

(72) 发明人 崔日圆 金修植 慎孝壬 李美爱

申桓承 郭美英 金南均 金奉玉

金圣珉 白晶守 赵英俊 权赫柱

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 陈哲锋

Michael Pan, et al. A New Approach to Design Light Emitting Devices Using Electroactive Dyes. 《Materials Research Society Symposium Proceedings》. 2003, 第 734 卷 B9.24.1-B9.24.6.

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

Amitava Patra, et

(续)

(56) 对比文件

US 2005-0236977 A1, 2005.10.27, 说明书第 0011-0143 段.

审查员 朱莹

WO 2005/068413 A1, 2005.07.28, 说明书第 4 页第 1 段至第 29 页第 1 段.

权利要求书 5 页 说明书 30 页 附图 3 页

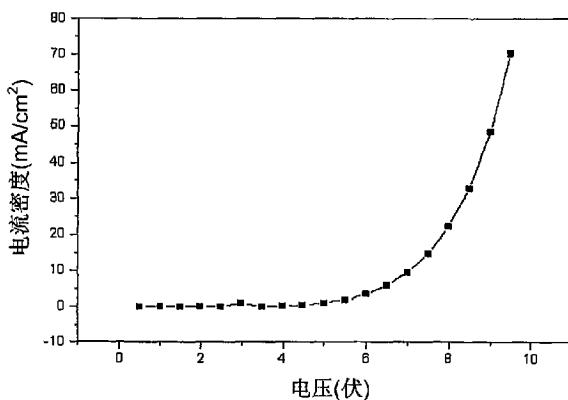
JP 特开 2005-119994 A, 2005.05.12, 说明

(54) 发明名称

包含芴基团的电致发光化合物及使用该化合物的有机电致发光器件

(57) 摘要

本发明涉及由化学式 1 表示的有机电致发光化合物以及在电致发光层中包含该化合物的电致发光器件。本发明的电致发光化合物具有优良的发光效率和极佳的材料寿命，因此可以制造运行寿命非常优良的 OLED 器件。



[转续页]

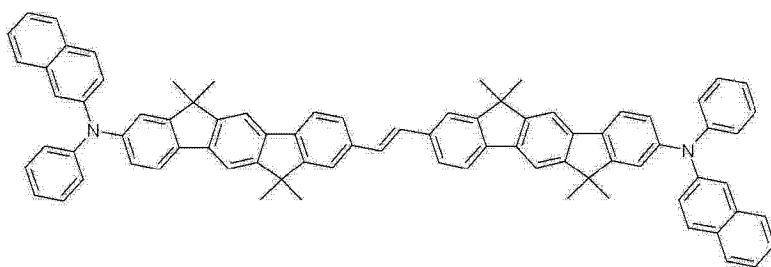
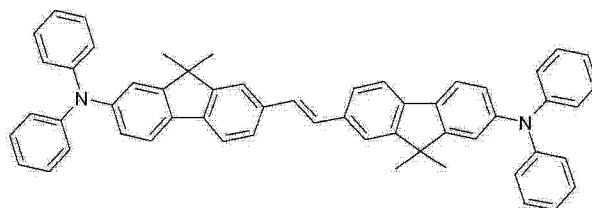
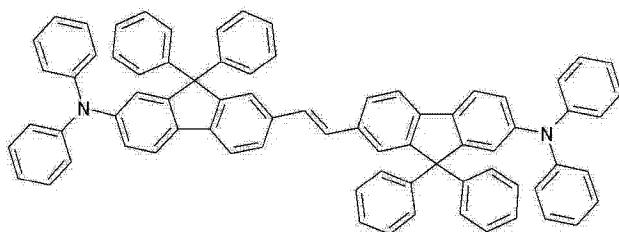
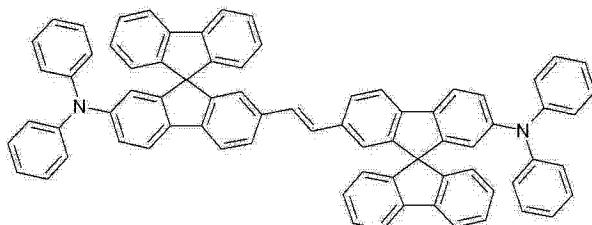
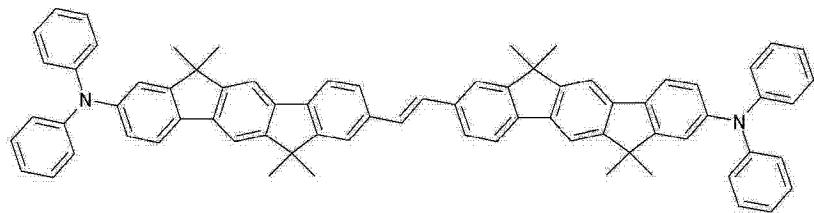
[接上页]

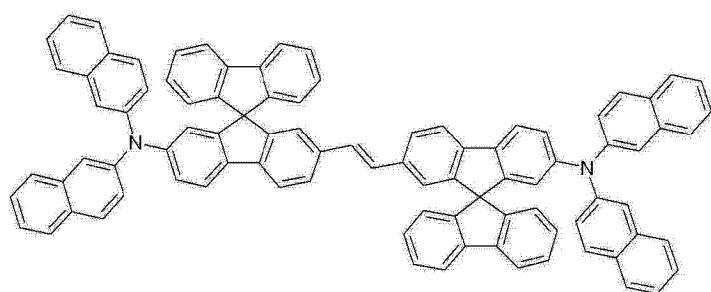
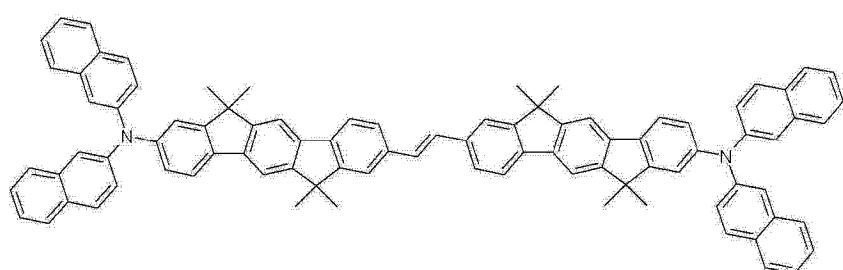
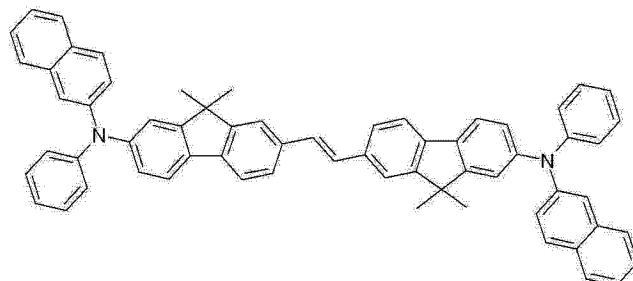
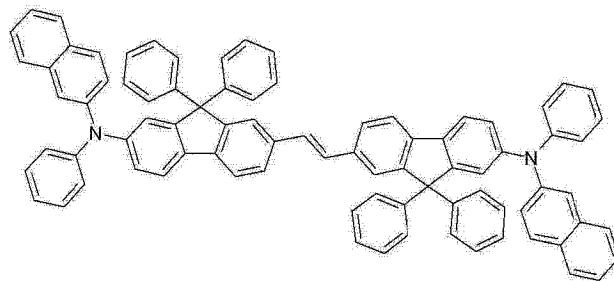
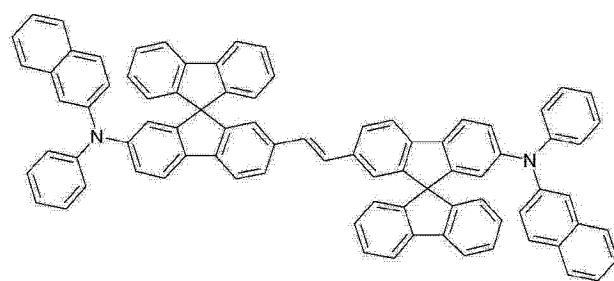
(56) 对比文件

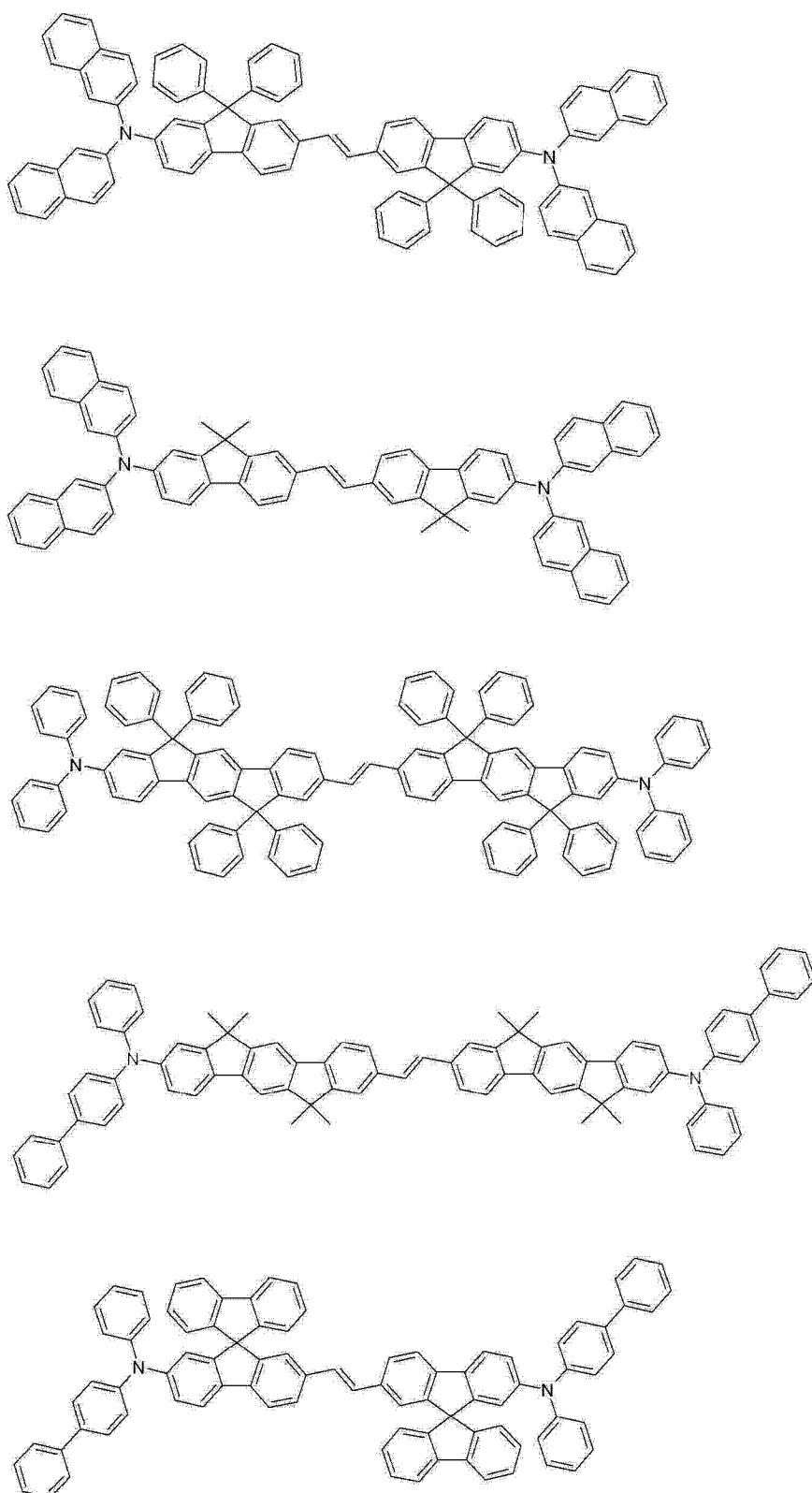
a1. Electroluminescence Properties of Systematically Derivatized Organic Chromophores Containing Electron Donor and Acceptor Groups. 《Chemistry of Materials》. 2002, 第 14 卷 4044-4048.

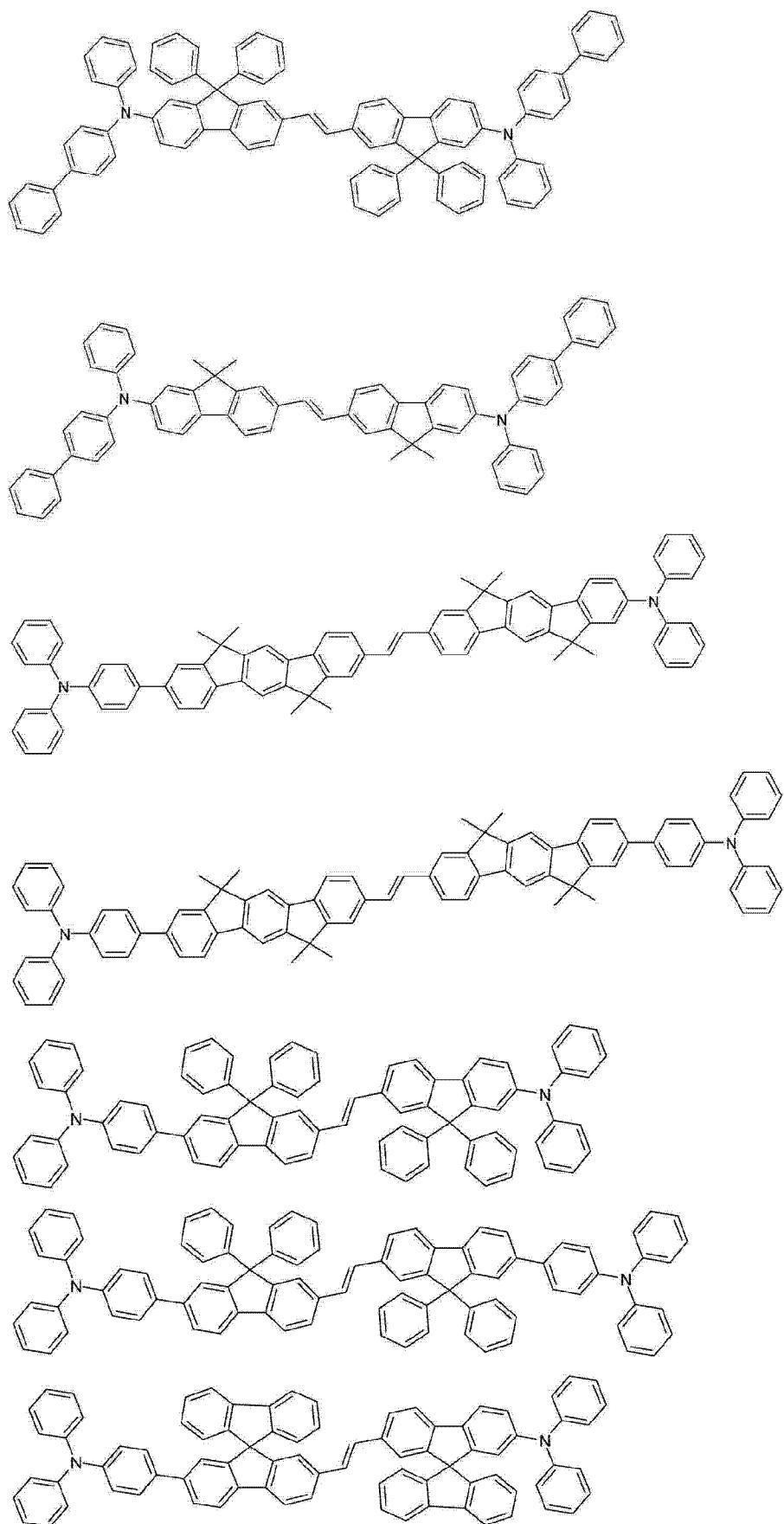
Zhiyong Suo, et al. New Fluorophores Based on Trifluorenylamine with Very Large Intrinsic Three-Photon Absorption Cross Sections. 《ORGANIC LETTERS》. 2005, 第 7 卷 (第 22 期), 4807-4810.

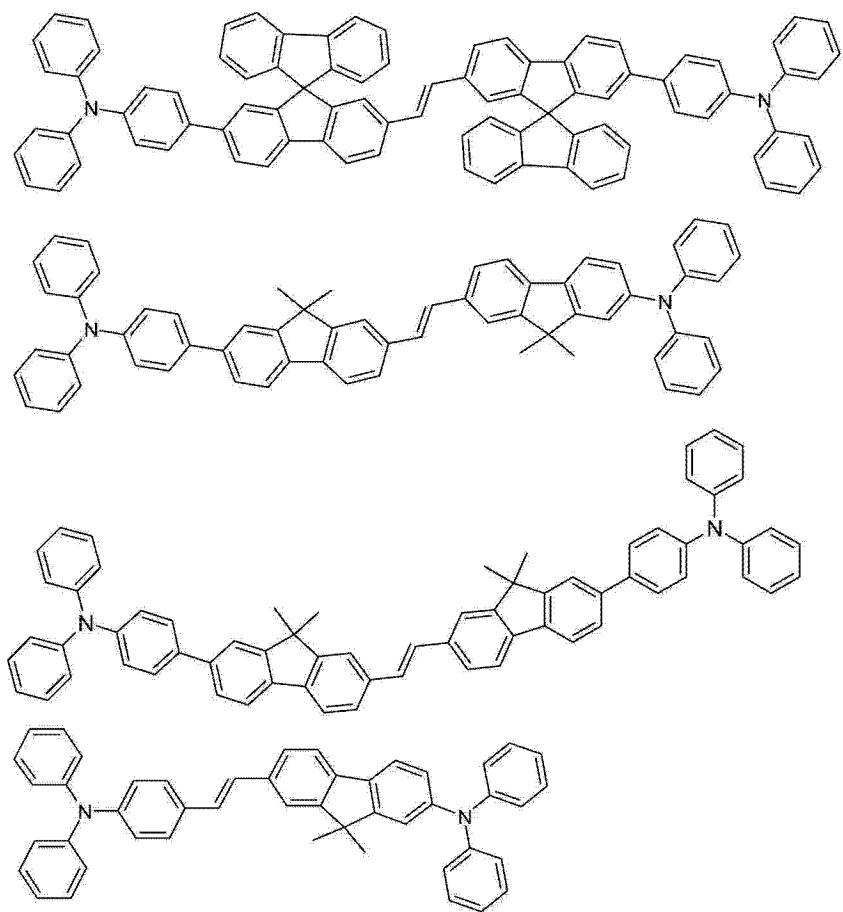
1. 一种电致发光化合物, 其中所述化合物选自下式 :











2. 一种电致发光器件,其包含如权利要求 1 所述的电致发光化合物。
 3. 如权利要求 2 所述的电致发光器件,其特征在于,电致发光化合物用作电致发光层中的掺杂剂材料。

包含芴基团的电致发光化合物及使用该化合物的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由蓝色电致发光材料构成的电致发光化合物,该化合物表现出高效的极佳发光性质和极佳的寿命,还涉及在电致发光层中包含该化合物的电致发光器件。

背景技术

[0002] 电致发光(EL)器件是自发光型显示器件,在各种显示器件中,电致发光器件具有宽视角、极佳对比以及快速响应速率的优点。伊斯特曼柯达(EastmanKodak)在1987年首先研制了一种有机EL器件[App1. Phys. Lett. 51, 913, 1987],该器件使用低分子芳香族二胺和铝配合物作为形成电致发光层的物质。

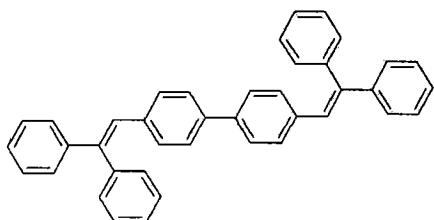
[0003] 确定有机EL器件的发光效率、寿命等的最重要的因素是电致发光材料。要求这种电致发光材料具有以下一些性质,包括材料在固态下应具有高荧光质子产率和高的电子和空穴迁移率,在真空气相沉积期间不易发生分解,并且能形成均匀和稳定的薄膜。

[0004] 有机电致发光材料一般可以分类为高分子材料和低分子材料。从分子结构方面考虑,低分子材料包括金属配合物和不含金属的纯有机电致发光材料。这种电致发光材料包括螯合的配合物,如三(8-羟基喹啉)铝配合物,香豆素衍生物,四苯基丁二烯衍生物,二(苯乙烯基亚芳基)衍生物,噁二唑衍生物。报道了从这些材料可以获得在蓝色至红色的可见光区域的光发射,因此预期能够实现彩色显示器件。

[0005] 而对蓝色材料,自Idemitsu-Kosan研制出DPVBi(化学式a)以来,已经研制了许多材料并实现商业化。除了Idemitsu-Kosan的蓝色材料体系之外,已知还有二萘基蒽(化学式b),四叔丁基芘(化学式c)体系等。但是,还应对这些材料进行广泛的研究和开发。目前已知Idemitsu-Kosan的联苯乙烯基[distryl compound]体系具有最高效率,功效为61m/W,有效器件寿命大于30,000小时。但是,当应用于全色显示器时,由于色纯度随驱动时间的消耗而下降,其寿命只有几千小时。在蓝光情况下,如果光发射波长向更长的波长方向发生很小的移动,在发光效率方面将会是有利的。但是,将这种材料应用于高质量的显示器并不容易,原因是纯蓝色不符合要求。此外,由于存在色纯度、效率和热稳定性方面的问题,因此迫切需要研究和开发这类材料。

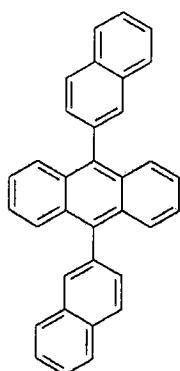
[0006] [化学式a]

[0007]



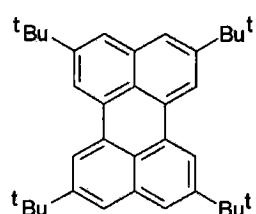
[0008] [化学式b]

[0009]



[0010] [化学式 c]

[0011]



发明内容

[0012] 本发明的目的是克服和弥补上面所述的蓝色材料的问题，并提供具有改善的发光效率和器件寿命的电致发光化合物。本发明的另一个目的是提供使用所述电致发光化合物作为电致发光材料的有机 EL 器件，该器件具有高效率和长寿命。

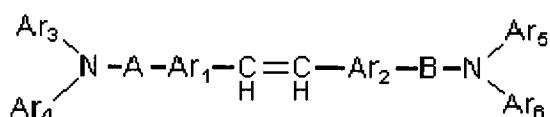
[0013] 技术方案

[0014] 本发明人为解决如上所述的现有技术的问题而付出努力，发明了新颖的电致发光化合物，以实现具有极佳发光效率和显著改善的寿命的有机 EL 器件。

[0015] 因此，本发明提供新颖的电致发光材料和在电致发光层中含有所述电致发光材料的电致发光器件。具体地，本发明的电致发光材料的特征在于，可以由以下化学式 1 表示：

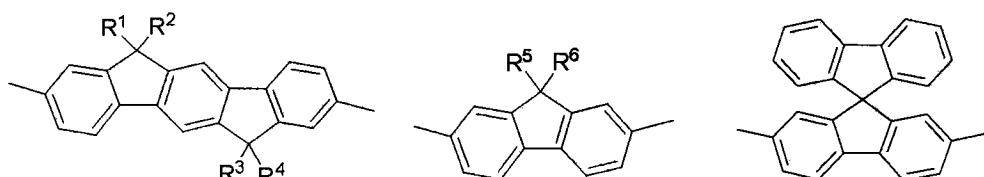
[0016] [化学式 1]

[0017]



[0018] 在化学式 1 中，Ar₁ 是化学键或者选自以下：茚并芴、芴和以下化学式表示的螺环芴，Ar₂ 选自茚并芴、氟和由以下化学式表示的螺环芴：

[0019]



[0020] A 和 B 独立地表示化学键，或选自以下：亚苯基、亚萘基、亚联苯基、蒽基、亚芘基或亚芘基，但是不包括其中 A 和 Ar₁ 都是化学键的化合物。

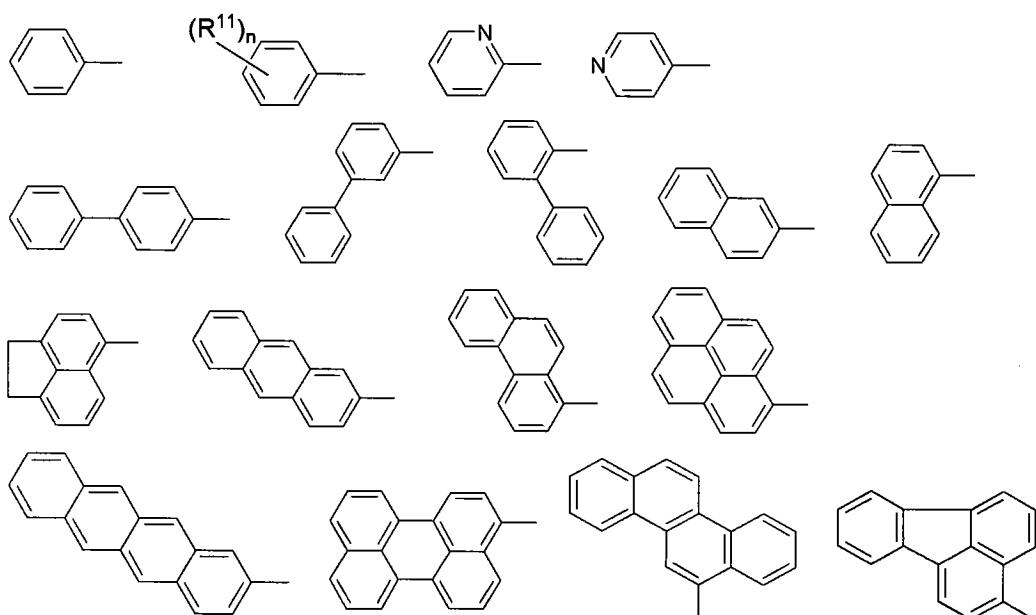
[0021] R¹ 至 R⁶ 独立地选自：C₁—C₂₀ 烷基、环烷基、有一个或多个卤素取代基的 C₁—C₂₀ 烷基、

有 C_1-C_5 烷基取代基的苯基或萘基,更优选 R^1 至 R^6 独立地选自 : C_1-C_5 烷基、 C_5-C_7 环烷基、苯基和萘基,所述卤素选自 F、Cl 和 Br。具体地, R^1 至 R^6 的例子有:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、环戊基、环己基、苯基和萘基。

[0022] Ar_3 至 Ar_6 独立地选自 : C_5-C_{20} 芳环或多环芳环,所述芳环可含有杂原子。

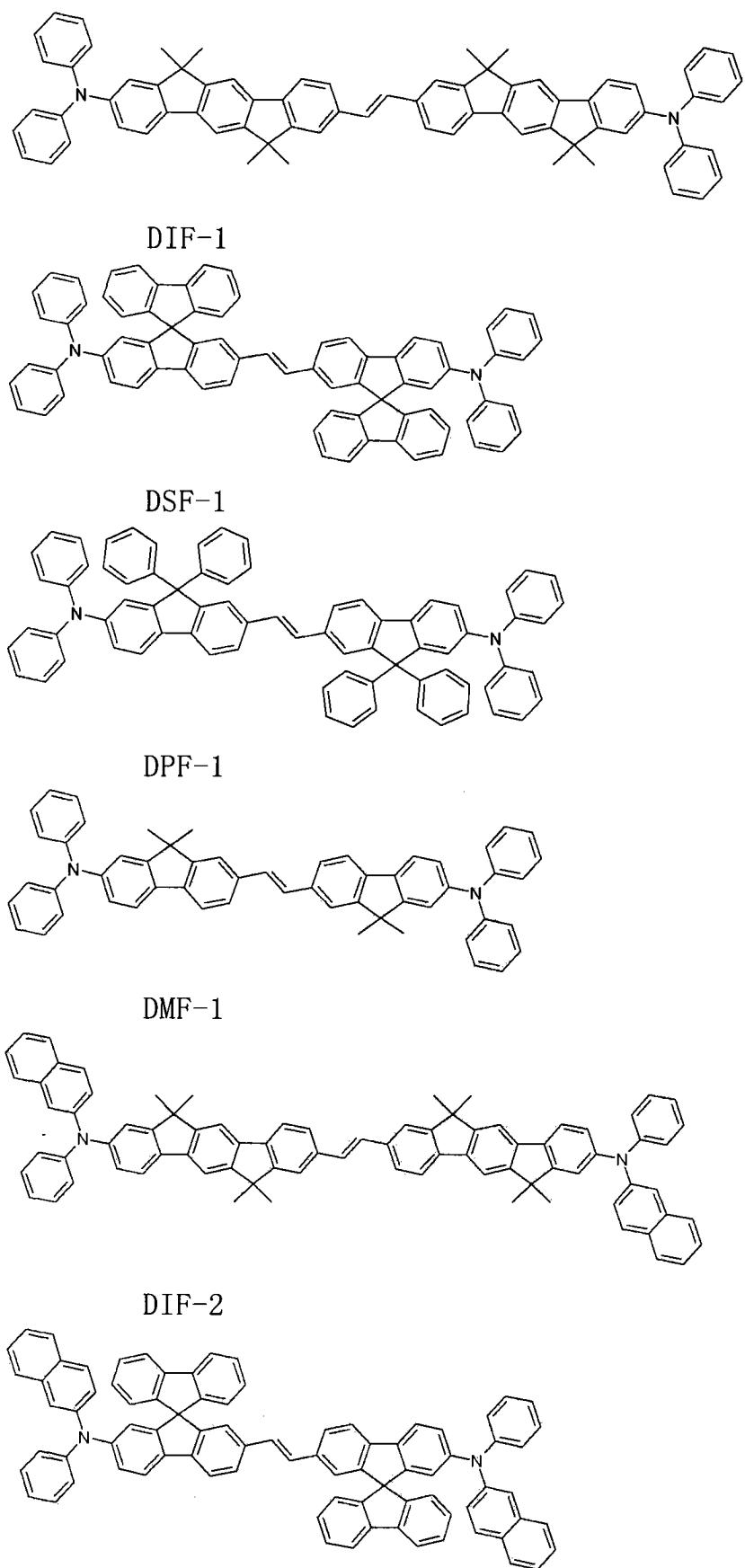
[0023] 优选, Ar_3 至 Ar_6 独立地选自有烷基 (R^{11}) 取代基或没有烷基 (R^{11}) 取代基的苯基、甲苯基、二甲苯基、吡啶基、二苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、并四苯基、苊基 (acenaphthyl)、菲基、蒽基、荧蒽基,其中 R^{11} 选自 C_1-C_5 烷基, n 是 1-5 的整数。

[0024]



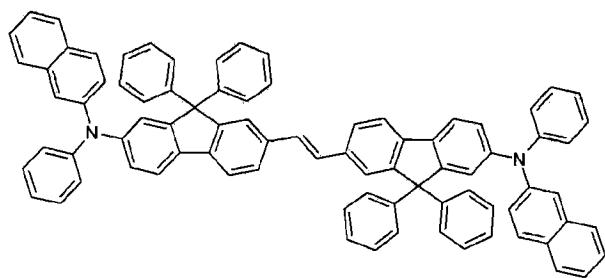
[0025] 本发明化学式 1 表示的电致发光化合物的具体化合物例子如下:

[0026]

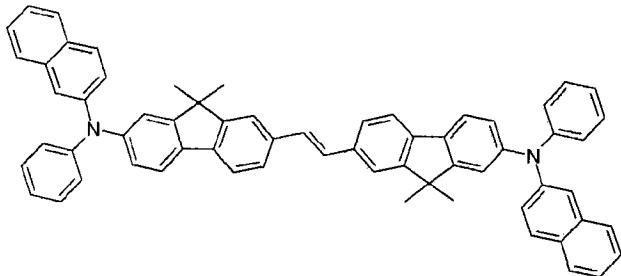


[0027]

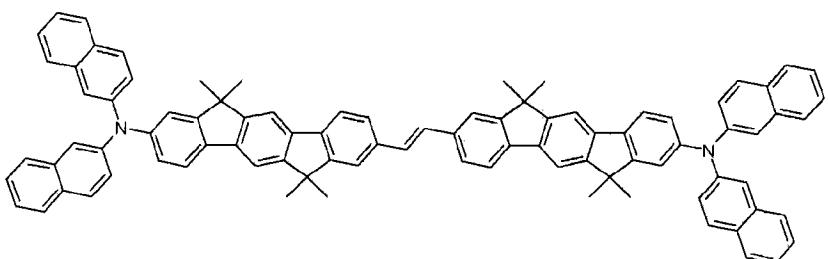
DSF-2



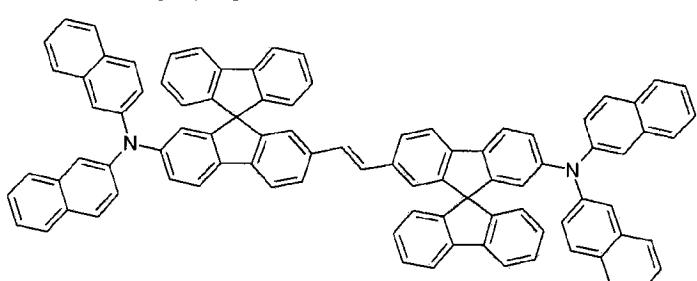
DPF-2



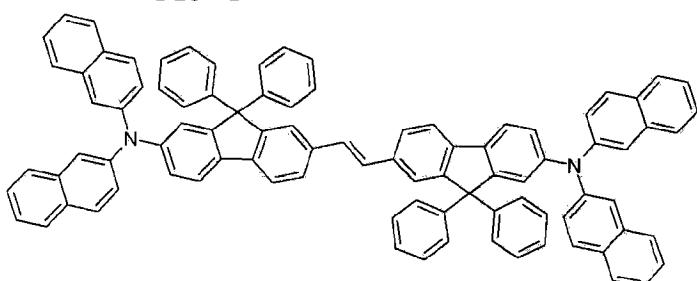
DMF-2



DIF-3

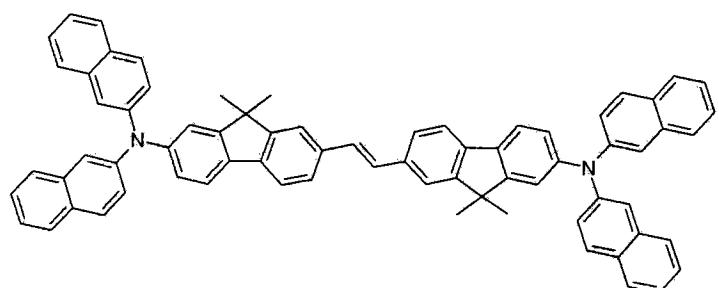


DSF-3

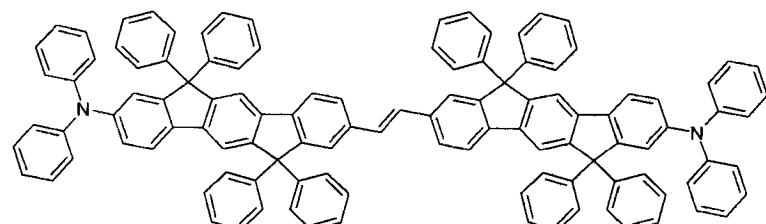


DPF-3

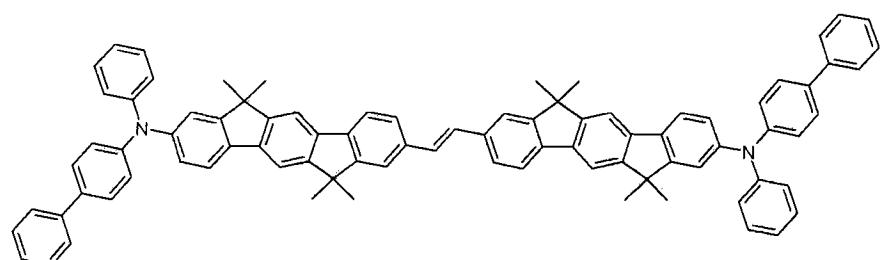
[0028]



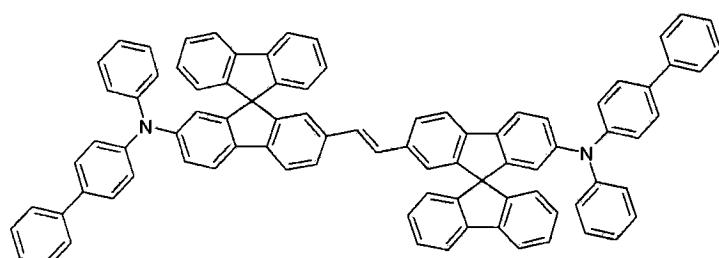
DMF-3



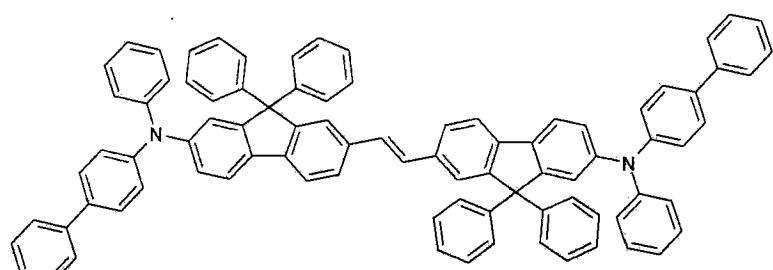
DTPIF-1



DIF-4

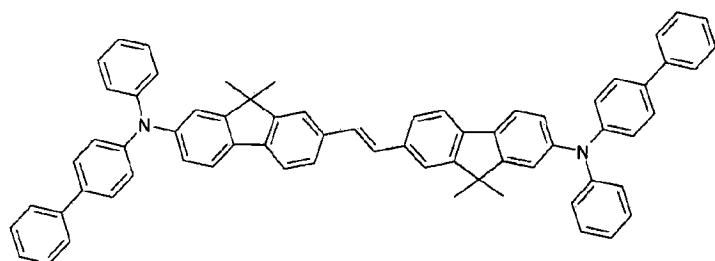


DSF-4

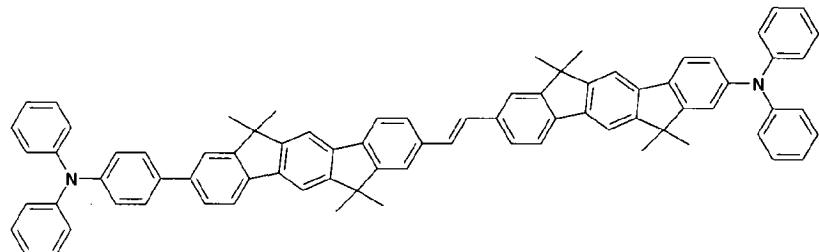


DPF-4

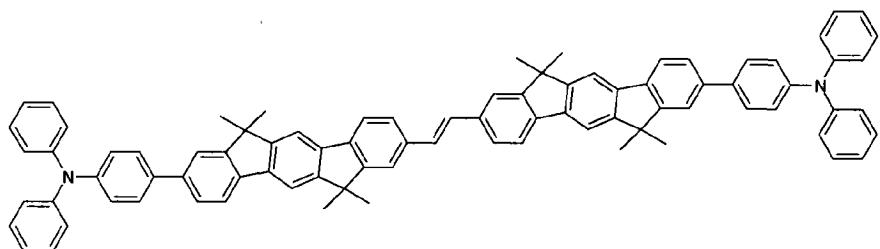
[0029]



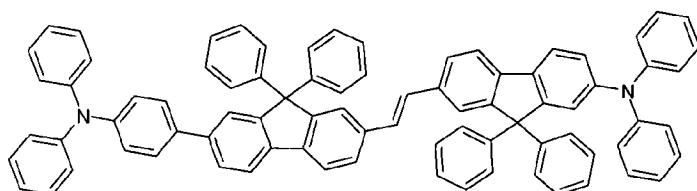
DMF-4



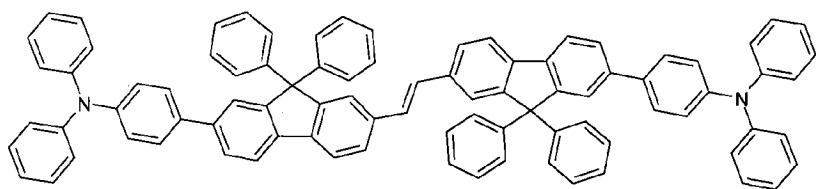
DIF-11



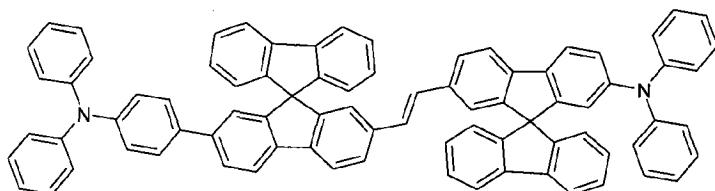
DIF-12



DPF-11

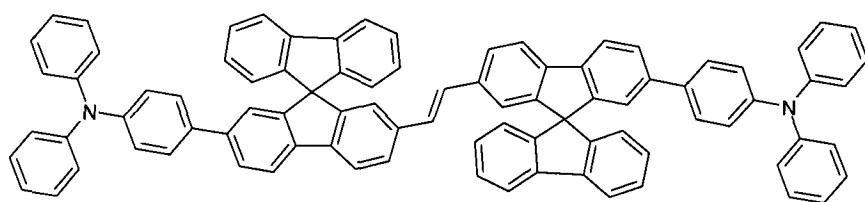


DPF-12

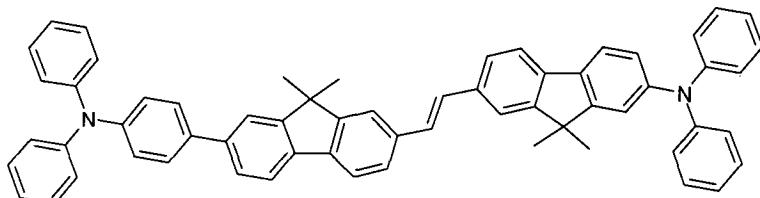


DSF-11

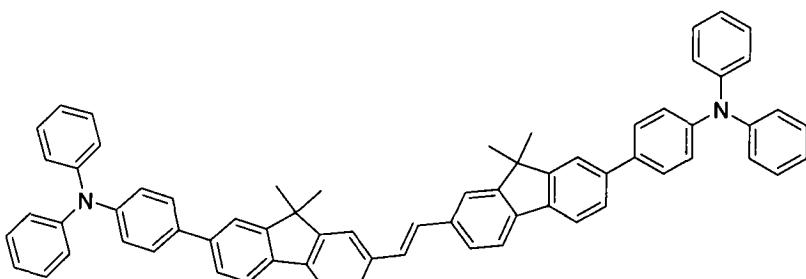
[0030]



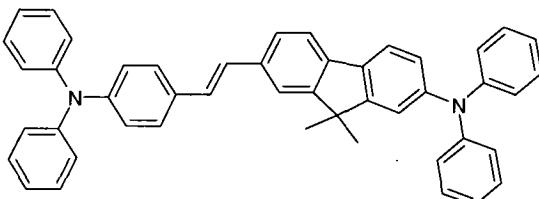
DSF-12



DMF-11



DMF-12

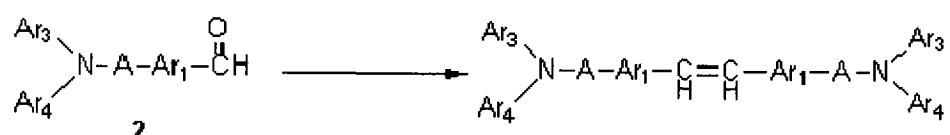


DMF-21

[0031] 在本发明由化学式(1)表示的电致发光化合物中,其中,Ar₁与Ar₂相同、Ar₃与Ar₅相同、Ar₄与Ar₆相同、以及A与B相同的化合物相对于双键是对称的,这些化合物可以通过将2摩尔醛化合物经由MacMurry反应进行偶联制备,如反应式1所示:

[0032] 反应式1

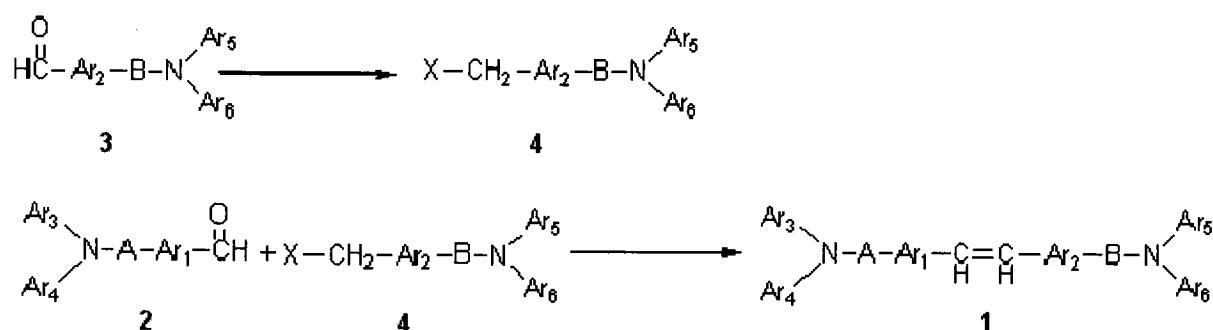
[0033]



[0034] 化学式(1)的化合物中,可以采用以下方式制备不对称的化合物:使化学式(3)的醛化合物还原和卤化,获得化学式(4)的化合物,然后与化学式(2)的化合物经由Wittig反应或Wadsworth-Horner-Emmons反应(改进的Wittig反应)进行偶联。

[0035] 反应式2

[0036]

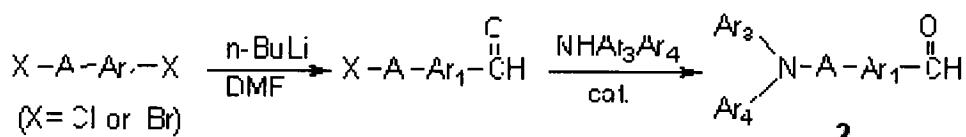


[0037] [在反应式 (2) 中, Ar_1 至 Ar_6 、以及 A 和 B 按照上面定义, X 表示卤素, Cl 或 Br。]

[0038] 化学式 2 表示的化合物是制备本发明化合物的重要中间体, 该化合物可以通过以下方式制备: 用丁基锂取代二溴芳基化合物, 使产物与 DMF 反应, 制备二溴醛化合物, 然后, 在催化剂存在下使该二溴醛化合物被仲胺取代, 如反应式 3 所示:

[0039] 反应式 3

[0040]



[0041] 制备本发明的化合物或其中间体并不限于由上述反应式表示的反应, 本领域的技术人员可以采用有机化学中的已知反应来制备这些化合物。

[0042] 此外, 本发明提供一种电致发光器件, 该器件在电致发光层中包含化学式 (1) 表示的电致发光物。更具体地, 本发明提供一种电致发光器件, 该器件在电致发光层中一起使用作为掺杂剂的本发明化学式 (1) 的电致发光化合物以及常规基质材料。

[0043] 附图简述

[0044] 图 1 是实施例 1 和比较例 1 的 OLED 器件的截面结构的示意图;

[0045] 图 2 示出实施例 1 和比较例 1 的 EL 谱图;

[0046] 图 3 是根据实施例 1 的 OLED 发光性质与驱动电压的曲线图;

[0047] 图 4 是根据实施例 1 的 OLED 电流密度性质与驱动电压的曲线图; 和

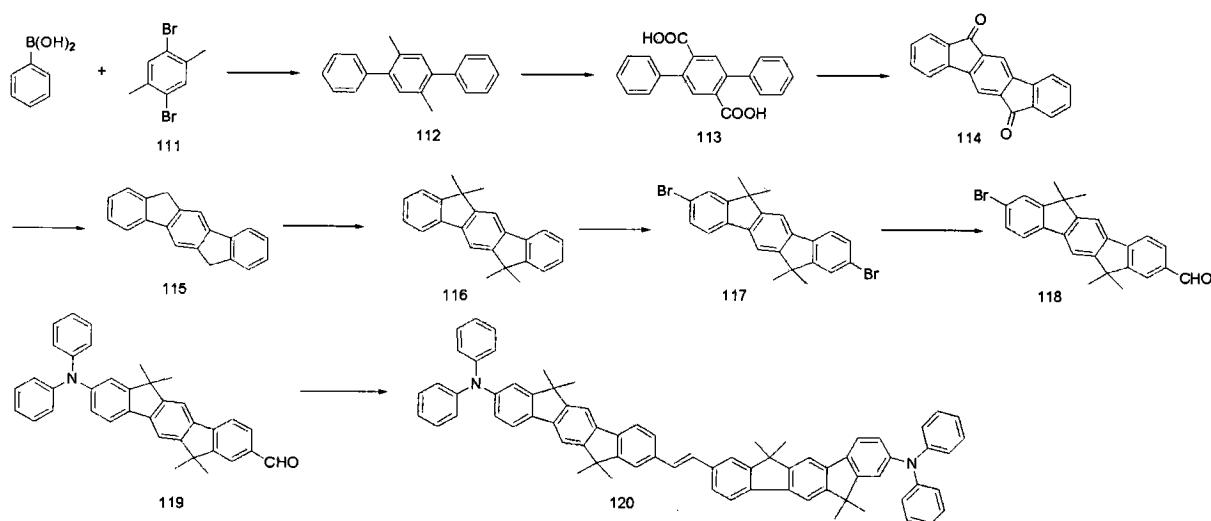
[0048] 图 5 是根据实施例 1 的 OLED 的发光效率性质与亮度的曲线图。

[0049] 本发明的方式

[0050] 参考本发明的代表性化合物, 就本发明的新颖电致发光化合物、其制备方法、以及使用本发明的化合物的器件的电致发光性质方面进一步描述本发明, 这些描述仅用于说明, 但不以任何方式构成限制。

[0051] [合成例 1]D1F-1(化合物 120) 的制备

[0052]



[0053] 化合物 (112) 的制备

[0054] 将化合物 (111)、1,4-二溴 - 对二甲苯 (200g, 0.76mol) 和苯基硼酸 (204g, 1.67mol)、 $Pd(OAc)_2$ (0.34g, 1.52mmol)、碳酸钾 (524g, 3.79mol) 和 $n-Bu_4NBr$ (490g, 1.51mol) 悬浮于 1.9L 蒸馏水中, 于 70℃ 搅拌该悬浮液 24 小时。反应完成后, 在反应混合物中加入 2L 蒸馏水, 减压条件下滤出产生的固体, 获得为灰色固体的化合物 (112) (196g, 0.76mol)。

[0055] 化合物 (113) 的制备

[0056] 将化合物 (112) (196g, 0.76mol) 溶解在吡啶 (1.23L, 15.17mol) 和 H_2O (2L) 中, 在该反应溶液中, 分 10 批缓慢加入 $KMnO_4$ (420g, 2.66mol), 将形成的混合物回流加热 48 小时。

[0057] 加入蒸馏水 (5L, 50℃), 减压条件下滤出固体副产物。加入 35% HCl (3L), 获得为白色固体的化合物 (113) (174g, 0.55mol)。

[0058] 化合物 (114) 的制备

[0059] 将制得的化合物 (113) (174g, 0.55mol) 加入到浓硫酸 (1.8L) 中, 于 25℃ 搅拌混合物 4 小时。

[0060] 完成反应后, 加入冰水 (6L), 搅拌生成的混合物 1 小时, 减压条件下过滤, 获得固体。在该固体中加入溶解在蒸馏水 (5L) 中的碳酸钾 (200g) 的溶液。搅拌生成的混合物 1 小时, 并在减压条件下过滤, 获得为紫色固体的化合物 (114) (120g, 0.43mol)。

[0061] 化合物 (115) 的制备

[0062] 将制得的化合物 (114) (120g, 0.43mol) 溶解于二乙二醇 (1.4L) 中, 在该溶液中加入氢氧化钾 (240g, 4.25mol) 和水合肼 (207mL, 4.25mol)。于 220℃ 搅拌生成的混合物 48 小时。

[0063] 冷却至环境温度后, 加入 20% 盐酸溶液 (4L), 搅拌混合物 1 小时。减压条件下过滤, 从该混合物获得固体。在该固体中, 加入丙酮和四氢呋喃 (各 2L), 搅拌该混合物 20 小时。经过减压条件过滤和干燥后, 获得为灰色固体的化合物 (115), 也称作茚并芴 (85g, 0.34mol, 产率: 79%)

[0064] 化合物 (116) 的制备

[0065] 于 -78℃, 向化合物 (115) (5.2g, 20.5mmol) 溶解在四氢呋喃 (50mL) 的溶液中缓慢滴加 $n-BuLi$ (1.6M, 在己烷中) (29.4mL, 47.0mmol)。反应 1 小时后, 加入碘甲烷

(7.55mL, 53.2mmol), 缓慢升高温度至环境温度。在同一温度下继续搅拌 1 小时。再次将反应混合物的温度降低至 -78℃, 在该混合物中缓慢滴加 n-BuLi (1.6M, 在己烷中) (37.1mL, 59.3mmol)。反应 1 小时后, 加入碘甲烷 (7.55mL, 53.2mmol), 缓慢升高温度至环境温度。在同一温度下继续搅拌 15 小时。然后, 加入氯化铵水溶液 (20mL) 和蒸馏水 (15mL), 使反应猝灭。减压条件下除去有机层后, 从正己烷 (100mL) 重结晶, 获得化合物 (116) (1.7g, 5.48mmol)。

[0066] 化合物 (117) 的制备

[0067] 将化合物 (116) (1.7g, 4.64mmol) 和 FeCl₃ (11.3mg, 0.07mmol) 溶解于 30mL 氯仿, 使用冰浴将混合物温度调节至 0℃。在其中缓慢滴加溶于 5mL 氯仿的溴 (0.72mL, 13.9mmol), 搅拌该混合物 24 小时。反应完成后, 用饱和硫代硫酸钠水溶液 (50mL) 使反应猝灭。将反应混合物分离, 减压条件下除去有机层, 从正己烷 (100mL) 重结晶, 获得化合物 (117) (1.6g, 3.42mmol)。

[0068] 化合物 (118) 的制备

[0069] 将制得的化合物 (117) (1.6g, 3.42mmol) 溶解在四氢呋喃 (40mL) 中, 于 -78℃ 向其中缓慢滴加 n-BuLi (1.6M, 在正己烷中) (4.8mL, 3.0mmol)。搅拌该反应混合物 30 分钟后, 在其中加入 N,N-二甲基甲酰胺 (0.3mL, 4.14mmol)。2 小时内, 在缓慢升高温度的同时继续进行搅拌, 加入 NH₄Cl 水溶液 (20mL) 和蒸馏水 (20mL) 使反应猝灭。分离有机层, 于减压条件下除去, 从 100mL 的甲醇: 正己烷 (1/1, v/v) 重结晶, 获得化合物 (118) (1.1g, 2.64mmol)。

[0070] 化合物 (119) 的制备

[0071] 将所获得的醛化合物 (118) (1.1g, 2.6mmol)、二苯胺 (0.67g, 4.0mmol)、碳酸铯 (1.29g, 3.96mmol) 和乙酸钯 (Pd(OAc)₂) (18mg, 0.08mmol) 悬浮于 100mL 甲苯中。向该悬浮液中加入三 (叔丁基) 酞 (P(t-Bu)₃) (32mg, 0.16mmol), 于 120℃ 搅拌混合物 4 小时。在其中加入饱和氯化胺水溶液 (30mL), 该混合物用乙酸乙酯 (50mL) 萃取, 过滤, 从甲醇: 正己烷 (1/1, v/v) (50mL) 重结晶, 获得化合物 (119) (1.2g, 2.4mmol)。

[0072] 化合物 (120) 的制备

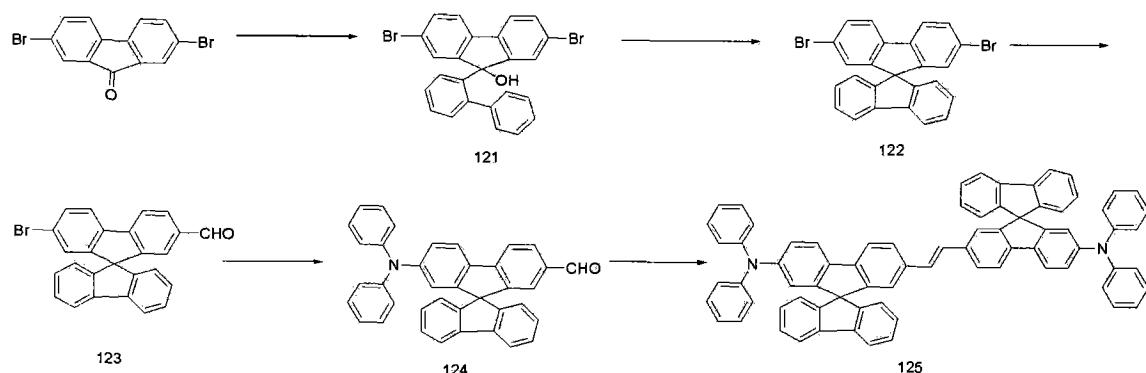
[0073] 在氩气氛中, 于 -10℃, 对锌粉 (6.0g, 92.4mmol)、TiCl₄ (31mL, 30.8mmol) 和四氢呋喃 (26mL) 进行搅拌。4 小时后, 在其中加入化合物 (119) (1.2g, 2.4mmol), 搅拌混合物 24 小时。加入 30mL 蒸馏水后, 搅拌混合物 1 小时, 减压条件下进行过滤。然后, 加入丙酮 (30mL) 和二氯甲烷 (30mL), 搅拌混合物并且在减压条件下进行过滤。在产生的固体中加入 N,N-二甲基甲酰胺 (50mL), 搅拌条件下回流加热生成的混合物 2 小时, 减压条件下过滤, 干燥后获得为黄色固体的化合物 (120, D1F-1) (0.93g, 0.95mmol, 以化合物 (118) 为基准, 产率: 72%)。

[0074] ¹H NMR (CDCl₃, 200MHz) : δ 1.67 (s, 24H), 6.46 (m, 8H), 6.61–6.62 (m, 6H), 6.78 (m, 2H), 6.99–7.01 (m, 10H), 7.57 (m, 2H), 7.70–7.74 (m, 8H), 7.95 (m, 2H)

[0075] MS/FAB : 978 (实测) 979.30 (计算)

[0076] [合成例 2]DSF-1(化合物 125) 的制备

[0077]



[0078] 化合物 (121) 和 (122) 的制备

[0079] 向 2- 溴联苯 (6.27g, 26.9mmol) 和镁粉 (0.68g, 28.2mmol) 中加入二乙醚 (5mL) , 搅拌条件下加热回流该混合物 3 小时。向 2,7- 溴芴酮 (10g, 29.6mmol) 中加入二乙醚溶剂 (5mL) , 搅拌后, 将该混合物缓慢加入到反应混合物中。于 25℃ 搅拌 24 小时后, 将饱和的氯化铵水溶液 (50mL) 置于冰浴中。搅拌 1 小时后, 进行过滤, 用 100mL 蒸馏水进行洗涤, 减压条件下过滤后, 获得粗化合物 (121) , 将该化合物加入到冰乙酸 (40mL) 中, 加热回流 2 小时。向该反应溶液中缓慢加入 30% 盐酸溶液 (40mL) 以形成固体, 然后减压条件下过滤, 用 100mL 蒸馏水洗涤, 从 50mL 甲醇重结晶, 并在减压条件下干燥, 获得化合物 (122) (9.8g, 20.7mmol)。

[0080] 化合物 (123) 的制备

[0081] 按照与化合物 (118) 相同的合成方法, 获得化合物 (123)。使用如上制备的化合物 (122) (9.8g, 20.7mmol)、四氢呋喃 (40mL)、n-BuLi (1.6M, 在正己烷中) (33.6mL, 21mmol) 和 N, N- 二甲基甲酰胺 (2.1mL, 29.0mmol) 进行反应。从 30mL 甲醇和 30mL 正己烷重结晶, 获得化合物 123 (5.23g, 12.36mmol)。

[0082] 化合物 (124) 的制备

[0083] 按照与化合物 (119) 相同的合成方法, 获得化合物 (124)。使用如上制备的醛化合物 (123) (5.23g, 12.4mmol)、二苯胺 (3.14g, 18.5mmol)、碳酸铯 (6.04g, 18.5mmol)、Pd(OAc)₂ (83mg, 0.37mmol)、甲苯 (200mL)、P(t-Bu)₃ (150mg, 0.74mmol) 进行反应。从 100mL 甲醇 : 正己烷 (1/1, v/v) 重结晶, 获得化合物 124 (3.8g, 7.4mmol)。

[0084] 化合物 (125) 的制备

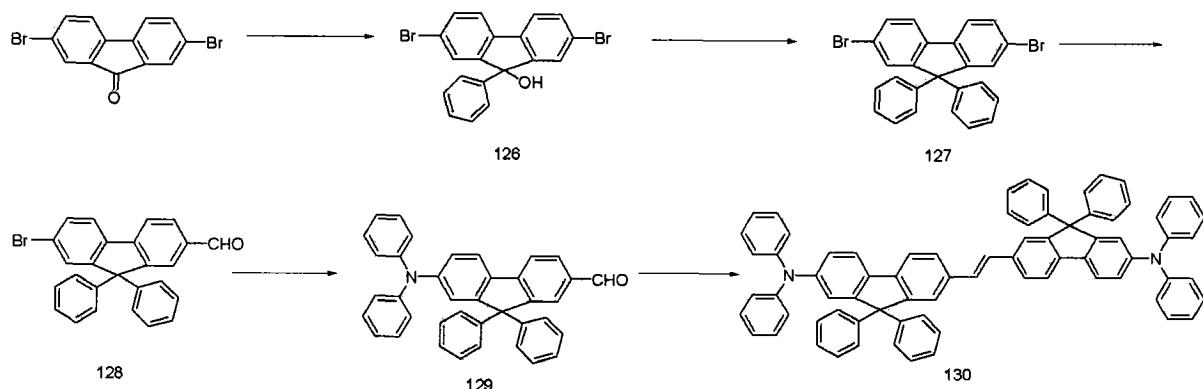
[0085] 按照与化合物 (120) 相同的合成方法, 获得化合物 (125)。通过使用锌粉 (4.85g, 74.2mmol)、TiCl₄ (1M 的二氯甲烷溶液) (30mL, 29.7mmol)、四氢呋喃 (26mL) 和化合物 (124) (3.8g, 7.4mmol) , 获得为白色粉末的化合物 (125, DSF-1) (2.4g, 2.4mmol, 以化合物 (123) 为基准, 产率 :39%)。

[0086] ¹H NMR (CDCl₃, 200MHz) : δ 6.46 (m, 8H) , 6.58-6.62 (m, 6H) , 7.35 (d, 2H) , 6.99-7.01 (m, 10H) , 7.16-7.19 (m, 8H) , 7.35 (m, 4H) , 7.54-7.59 (m, 4H) , 7.71-7.72 (m, 6H) , 7.84 (d, 2H)

[0087] MS/FAB:990 (实测) 991.22 (计算)

[0088] [合成例 3]DPF-1(化合物 130) 的制备

[0089]



[0090] 化合物 (126) 和 (127) 的制备

[0091] 将二乙醚 (50mL) 加入镁 (4.9g, 0.20mol) 中, 在其中缓慢滴加溴苯 (31.4g, 0.20mmol) 溶解于 150mL 二乙醚的溶液。回流条件下加热反应混合物 3 小时后, 在该反应混合物中缓慢滴加 2,7- 二溴芴 (33.8g, 0.10mol) 溶解于 40mL 二乙醚的溶液, 然后加热回流 12 小时。

[0092] 完成反应后, 产生的沉淀在减压条件下过滤, 获得化合物 (126) (41.5g, 0.10mmol)。将化合物 (126) 溶解于 145mL 莨中, 在其中缓慢滴加三氟甲磺酸 (45mL), 同时缓慢升高温度。于 100℃ 搅拌混合物 30 分钟后, 将反应溶液加入冰水中, 产生固体。产生的固体在减压条件下过滤, 用 50mL 甲醇和 100mL 二乙醚洗涤, 减压条件下干燥后, 获得为浅黄色固体的化合物 (127) (27.1g, 57.0mmol)。

[0093] 化合物 (128) 的制备

[0094] 按照与化合物 (118) 相同的合成方法, 获得化合物 (128)。使用化合物 (127) (27.1g, 56.9mmol)、四氢呋喃 (120mL)、n-BuLi (1.6M, 在正己烷中) (35.6mL, 56.9mmol) 和 N,N- 二甲基甲酰胺 (6.2mL, 79.7mmol), 获得化合物 (128) (12.1g, 28.4mmol)。

[0095] 化合物 (129) 的制备

[0096] 按照与化合物 (119) 相同的合成方法, 获得化合物 (129)。使用醛化合物 (128) (12.1g, 28.4mmol)、二苯胺 (7.3g, 42.6mmol)、碳酸铯 (13.9g, 42.6mmol)、Pd(OAc)₂ (192mg, 0.85mmol)、甲苯 (600mL) 和 P(t-Bu)₃ (347mg, 1.7mmol), 获得化合物 (129) (8.8g, 17.1mmol)。

[0097] 化合物 (130) 的制备

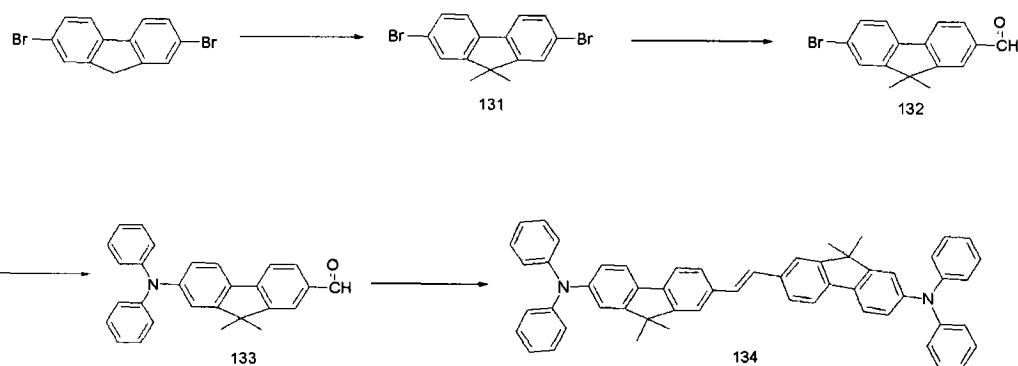
[0098] 按照与化合物 (120) 相同的合成方法, 获得化合物 (130)。通过使用锌粉 (11.2g, 171mmol)、TiCl₄ (1M 的二氯甲烷溶液) (69mL, 68.4mmol)、四氢呋喃 (60mL) 和化合物 (124) (8.8g, 17.1mmol), 获得为白色固体的化合物 (130, DSF-1) (5.6g, 5.1mmol, 以化合物 (128) 为基准, 产率: 35%)。

[0099] ¹H NMR (CDCl₃, 200MHz) : δ 6.46 (m, 8H), 6.58–6.62 (m, 6H), 6.75 (d, 2H), 6.99–7.17 (m, 30H), 7.54–7.59 (m, 4H), 7.71 (d, 2H), 7.84 (m, 2H)

[0100] MS/FAB: 994 (实测) 995.26 (计算)

[0101] [合成例 4]DMF-1 (化合物 134) 的制备

[0102]



[0103] 化合物 (131) 的制备

[0104] 在氮气氛围中, 将 2,7-二溴芴 (50.0g, 154.3mmol) 和氢氧化钾 (69.2g, 1.23mol) 溶解于 700mL 的 DMSO 中。将该溶液冷却至 0℃, 在该溶液中缓慢滴加蒸馏水 (113mL), 搅拌生成的混合物 1 小时。然后, 缓慢加入碘甲烷 (CH_3I) (38.5mL, 0.617mol), 使生产的混合物缓慢回热至环境温度, 在此温度下搅拌 15 小时。通过在反应溶液中加入 200mL 蒸馏水使之猝灭, 用 300mL 二氯甲烷对反应混合物进行萃取。获得的有机层在减压条件下浓缩, 并通过硅胶柱色谱纯化 (洗脱液: 正己烷 : 二氯甲烷 = 20:1), 获得化合物 (131) (53.0g, 0.15mol)。

[0105] 化合物 (132) 的制备

[0106] 按照与化合物 (118) 相同的合成方法, 获得化合物 (132)。使用化合物 (131) (53.0g, 0.15mol)、四氢呋喃 (350mL)、 $n\text{-BuLi}$ (1.6M, 在正己烷中) (63.2mL, 158mmol) 和 N,N -二甲基甲酰胺 (16.3mL, 211mmol), 获得化合物 (132) (20.9g, 69.4mmol)。

[0107] 化合物 (133) 的制备

[0108] 按照与化合物 (119) 相同的合成方法, 获得化合物 (133)。使用醛化合物 (132) (20.9g, 69.4mmol)、二苯胺 (12.5g, 104.1mmol)、碳酸铯 (24.1g, 104.1mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (332mg, 2.1mmol)、甲苯 (800mL) 和 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.60g, 4.2mmol), 获得化合物 (133) (15.2g, 39.0mmol)。

[0109] 化合物 (134) 的制备

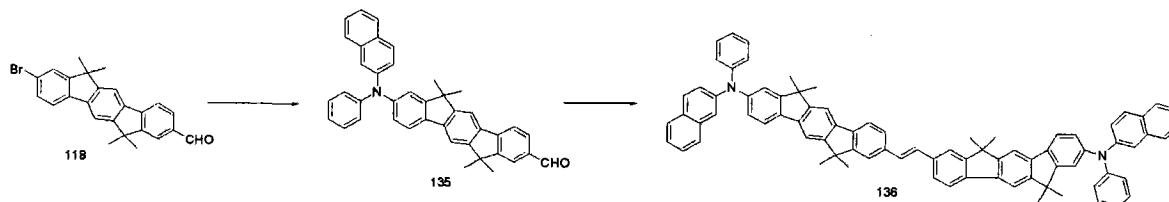
[0110] 按照与化合物 (120) 相同的合成方法, 获得化合物 (134)。通过使用锌粉 (19.4g, 390mmol)、 TiCl_4 (1M 的二氯甲烷溶液) (120mL, 156mmol)、四氢呋喃 (104mL) 和化合物 (133) (15.2g, 39.0mmol), 获得为白色固体的化合物 (134, DMF-1) (9.7g, 12.9mmol, 以化合物 (132) 为基准, 产率: 37%)。

[0111] ^1H NMR (CDCl_3 , 200MHz) : δ 1.67 (s, 12H), 6.46 (m, 8H), 6.58–6.62 (m, 6H), 6.75 (d, 2H), 6.99–7.01 (m, 10H), 7.54–7.59 (m, 4H), 7.71 (d, 2H), 7.84 (m, 2H)

[0112] MS/FAB : 745 (实测) 746.98 (计算)

[合成例 5] D1F-2 (化合物 136) 的制备

[0114]



[0115] 化合物 (135) 的制备

[0116] 按照与化合物 (119) 相同的合成方法, 获得化合物 (135)。使用醛化合物 (118) (3.0g, 7.2mmol)、N- 苯基萘-2-胺 (3.5g, 10.8mmol)、碳酸铯 (1.3g, 10.8mmol)、Pd(OAc)₂ (48mg, 0.22mmol)、甲苯 (100mL) 和 P(t-Bu)₃ (87mg, 0.43mmol), 获得化合物 (135) (2.8g, 5.0mmol)。

[0117] 化合物 (136) 的制备

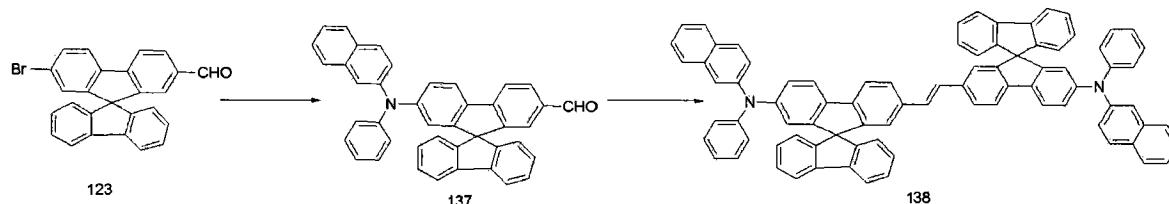
[0118] 按照与化合物 (120) 相同的合成方法, 获得化合物 (136)。通过使用锌粉 (4.0g, 60.4mmol)、TiCl₄ (1M, 在二氯甲烷中) (21mL, 20.1mmol)、四氢呋喃 (50mL) 和化合物 (135) (2.8g, 5.0mmol), 获得为黄色固体的化合物 (136, DSF-2) (2.3g, 2.1mmol, 产率: 58%)。

[0119] ¹H NMR (CDCl₃, 200MHz) : δ 1.67 (s, 24H), 6.46 (m, 4H), 6.61–6.62 (m, 4H), 6.76–6.78 (m, 6H), 6.99–7.09 (m, 8H), 7.23 (m, 2H), 7.44–7.55 (m, 8H), 7.70–7.74 (m, 8H), 7.95 (m, 2H)

[0120] MS/FAB : 1078 (实测) 1079.41 (计算)

[0121] [合成例 6]DSF-2(化合物 138) 的制备

[0122]



[0123] 化合物 (137) 的制备

[0124] 按照与化合物 (119) 相同的合成方法, 获得化合物 (137)。使用醛化合物 (123) (6.8g, 16.0mmol)、N- 苯基萘-2-胺 (5.3g, 24.0mmol)、碳酸铯 (7.8g, 24.1mmol)、Pd(OAc)₂ (107mg, 0.48mmol)、甲苯 (150mL) 和 P(t-Bu)₃ (194mg, 0.96mmol), 获得化合物 (137) (7.5g, 13.3mmol)。

[0125] 化合物 (138) 的制备

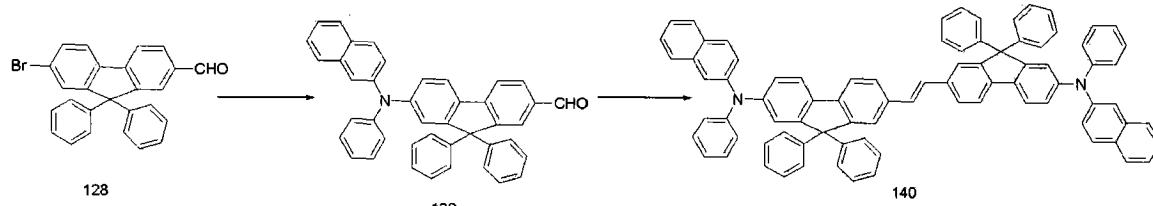
[0126] 按照与化合物 (120) 相同的合成方法, 获得化合物 (138)。通过使用锌粉 (8.7g, 133mmol)、TiCl₄ (1M 的二氯甲烷溶液) (53mL, 53.2mmol)、四氢呋喃 (65mL) 和化合物 (137) (7.5g, 13.3mmol), 获得为浅灰色固体的化合物 (138, DSF-2) (8.1g, 7.5mmol, 产率: 93%)。

[0127] ¹H NMR (CDCl₃, 200MHz) : δ 6.46 (m, 4H), 6.58–6.62 (m, 4H), 6.75–6.79 (m, 6H), 6.99–7.23 (m, 18H), 7.71 (m, 4H), 7.44–7.59 (m, 10H), 7.71–7.72 (m, 6H), 7.84 (m, 2H)

[0128] MS/FAB : 1090 (实测) 1091.34 (计算)

[0129] [合成例 7]DPF-2(化合物 140) 的制备

[0130]



[0131] 化合物 (139) 的制备

[0132] 按照与化合物 (119) 相同的合成方法, 获得化合物 (139)。使用醛化合物

(128) (6.8g, 16.0mmol)、N-苯基萘-2-胺 (5.3g, 24.0mmol)、碳酸铯 (7.8g, 24.1mmol)、Pd(OAc)₂ (107mg, 0.48mmol)、甲苯 (150mL) 和 P(t-Bu)₃ (194mg, 0.96mmol)，获得化合物 (139) (7.5g, 13.3mmol)。

[0133] 化合物 (140) 的制备

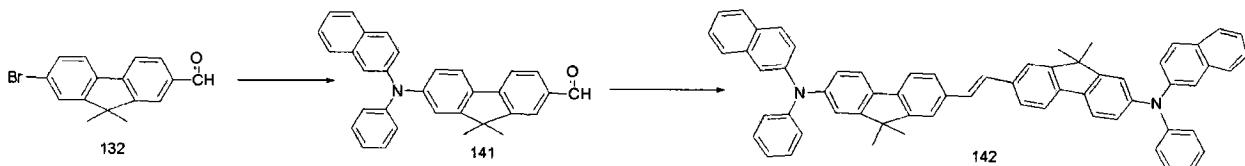
[0134] 按照与化合物 (120) 相同的合成方法，获得化合物 (140)。通过使用锌粉 (8.7g, 133mmol)、TiCl₄ (1M 的二氯甲烷溶液) (53mL, 53.2mmol)、四氢呋喃 (65mL) 和化合物 (139) (7.48g, 13.3mmol)，获得为浅灰色固体的化合物 (140, DPF-2) (8.1g, 7.5mmol, 产率：93%)。

[0135] ¹H NMR (CDCl₃, 200MHz) : δ 6.46 (m, 4H), 6.58–6.62 (m, 4H), 6.75–6.79 (m, 6H), 6.99–7.23 (m, 30H), 7.44–7.59 (m, 10H), 7.06 (m, 2H), 7.84 (m, 2H)

[0136] MS/FAB : 1096 (实测) 1095.37 (计算)

[0137] [合成例 8]DMF-2(化合物 142) 的制备

[0138]



[0139] 化合物 (141) 的制备

[0140] 按照与化合物 (119) 相同的合成方法，获得化合物 (141)。使用醛化合物 (132) (5.3mmol, 17.5mmol)、N-苯基萘-2-胺 (4.1g, 26.3mmol)、碳酸铯 (6.1g, 26.3mmol)、Pd(OAc)₂ (84mg, 0.52mmol)、甲苯 (117mL) 和 P(t-Bu)₃ (152mg, 1.1mmol)，获得化合物 (141) (5.8g, 13.2mmol)。

[0141] 化合物 (142) 的制备

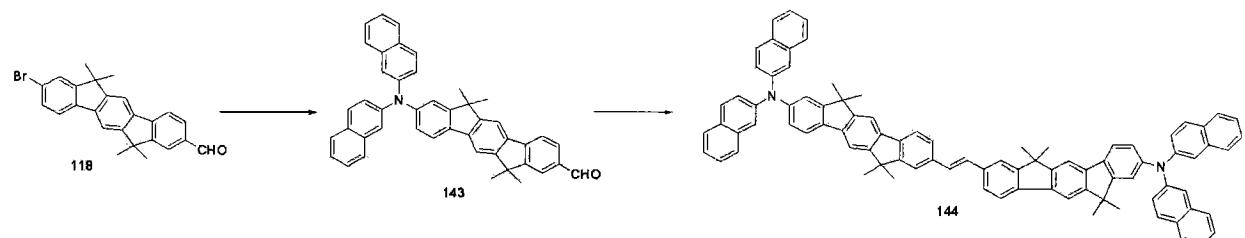
[0142] 按照与化合物 (120) 相同的合成方法，获得化合物 (142)。通过使用锌粉 (6.7g, 68.0mmol)、TiCl₄ (1M 的二氯甲烷溶液) (41mL, 27.2mmol)、四氢呋喃 (50mL) 和化合物 (139) (5.8g, 6.8mmol)，获得为浅灰色固体的化合物 (142, DMF-2) (6.3g, 7.4mmol, 产率：84%)。

[0143] ¹H NMR (CDCl₃, 200MHz) : δ 1.67 (s, 12H), 6.46–6.62 (m, 8H), 6.76–6.79 (m, 6H), 6.99–7.09 (m, 8H), 7.23 (m, 2H), 7.44–7.59 (m, 10H), 7.71 (m, 2H), 7.84 (m, 2H)

[0144] MS/FAB : 846 (实测) 847.10 (计算)

[0145] [合成例 9]D1F-3(化合物 144) 的制备

[0146]



[0147] 化合物 (143) 的制备

[0148] 按照与化合物 (119) 相同的合成方法，获得化合物 (143)。使用醛化合物 (118) (5.0g, 12.0mmol)、二(萘-3-基)胺 (4.8g, 18.0mmol)、碳酸铯 (5.9g, 18.0mmol)、

Pd(OAc)₂(81mg, 0.36mmol)、甲苯(90mL)和P(t-Bu)₃(145mg, 0.72mmol), 获得化合物(143)(5.7g, 9.5mmol)。

[0149] 化合物(144)的制备

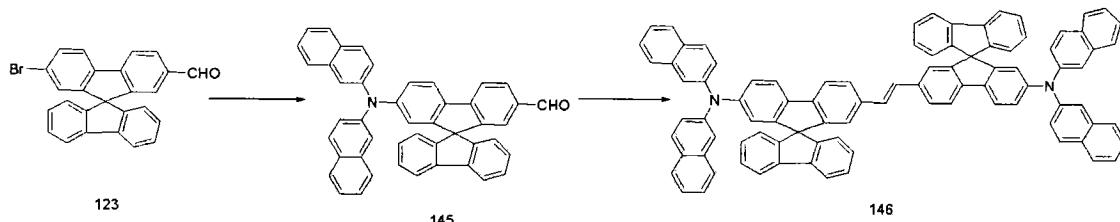
[0150] 按照与化合物(120)相同的合成方法, 获得化合物(144)。通过使用锌粉(7.4g, 0.11mol)、TiCl₄(1M, 在二氯甲烷中)(38mL, 38mmol)、四氢呋喃(75mL)和化合物(143)(5.7g, 9.5mmol), 获得为黄色固体的化合物(144, DSF-3)(4.0g, 3.4mmol, 产率: 57%)。

[0151] ¹H NMR(CDCl₃, 200MHz): δ 1.67(s, 24H), 6.61–6.79(m, 12H), 6.99(d, 2H), 7.09–7.23(m, 8H), 7.44–7.57(m, 14H), 7.70–7.74(m, 8H), 7.95(m, 2H)

[0152] MS/FAB: 1178(实测) 1179.53(计算)

[0153] [合成例10]DSF-3(化合物146)的制备

[0154]



[0155] 化合物(145)的制备

[0156] 按照与化合物(119)相同的合成方法, 获得化合物(145)。使用螺型醛化合物(123)(5.9g, 13.9mmol)、二(萘-3-基)胺(4.8g, 18.0mmol)、碳酸铯(6.8g, 20.9mmol)、Pd(OAc)₂(93mg, 0.42mmol)、甲苯(90mL)和P(t-Bu)₃(169mg, 0.84mmol), 获得化合物(145)(6.6g, 10.7mmol)。

[0157] 化合物(146)的制备

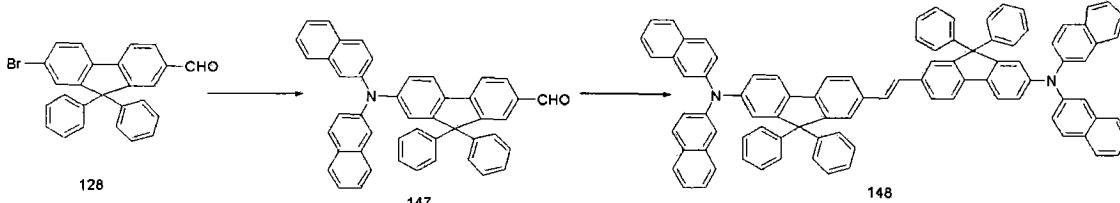
[0158] 按照与化合物(120)相同的合成方法, 获得化合物(146)。通过使用锌粉(7.0g, 0.11mol)、TiCl₄(1M的二氯甲烷溶液)(43mL, 43mmol)、四氢呋喃(65mL)和化合物(145)(6.6g, 10.7mmol), 获得为浅灰色固体的化合物(146, DSF-3)(7.0g, 5.9mmol, 产率: 84%)。

[0159] ¹H NMR(CDCl₃, 200MHz): δ 6.58(m, 2H), 6.75–6.79(m, 10H), 6.99(s, 2H), 7.09–7.23(m, 16H), 7.35–7.55(m, 20H), 7.71–7.72(m, 6H), 7.84(m, 2H)

[0160] MS/FAB: 1190(实测) 1191.46(计算)

[0161] [合成例11]DPF-3(化合物148)的制备

[0162]



[0163] 化合物(147)的制备

[0164] 按照与化合物(119)相同的合成方法, 获得化合物(147)。使用螺型醛化合物(128)(4.3g, 10.1mmol)、二(萘-3-基)胺(3.5g, 15.2mmol)、碳酸铯(5.0g, 15.2mmol)、Pd(OAc)₂(68mg, 0.30mmol)、甲苯(66mL)和P(t-Bu)₃(123mg, 0.61mmol), 获得化合物(147)(4.8g, 7.8mmol)。

[0165] 化合物 (148) 的制备

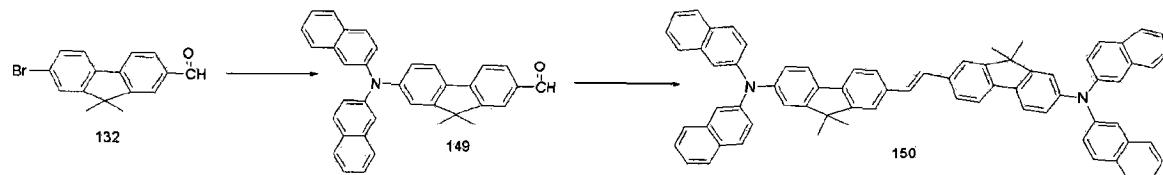
[0166] 按照与化合物 (120) 相同的合成方法, 获得化合物 (148)。通过使用锌粉 (5.1g, 78.0mmol)、 $TiCl_4$ (1M 的二氯甲烷溶液) (31mL, 31.2mmol)、四氢呋喃 (47mL) 和化合物 (147) (4.8g, 7.8mmol), 获得为灰色固体的化合物 (148, DPF-3) (5.1g, 4.2mmol, 产率: 83%)。

[0167] 1H NMR ($CDCl_3$, 200MHz) : δ 6.58 (m, 2H), 6.75–6.79 (m, 10H), 6.99–7.23 (m, 30H), 7.44–7.55 (m, 16H), 7.71–7.84 (m, 4H)

[0168] MS/FAB : 1194 (实测) 1195.49 (计算)

[0169] [合成例 12]DMF-3(化合物 150) 的制备

[0170]

[0171] 化合物 (149) 的制备

[0172] 按照与化合物 (119) 相同的合成方法, 获得化合物 (149)。使用螺型醛化合物 (132) (5.6g, 18.5mmol)、二 (萘-3-基) 胺 (4.6g, 27.8mmol)、碳酸铯 (6.5g, 27.8mmol)、 $Pd(OAc)_2$ (89mg, 0.56mmol)、甲苯 (86mL) 和 $P(t-Bu)_3$ (160mg, 1.11mmol), 获得化合物 (149) (6.3g, 12.8mmol)。

[0173] 化合物 (150) 的制备

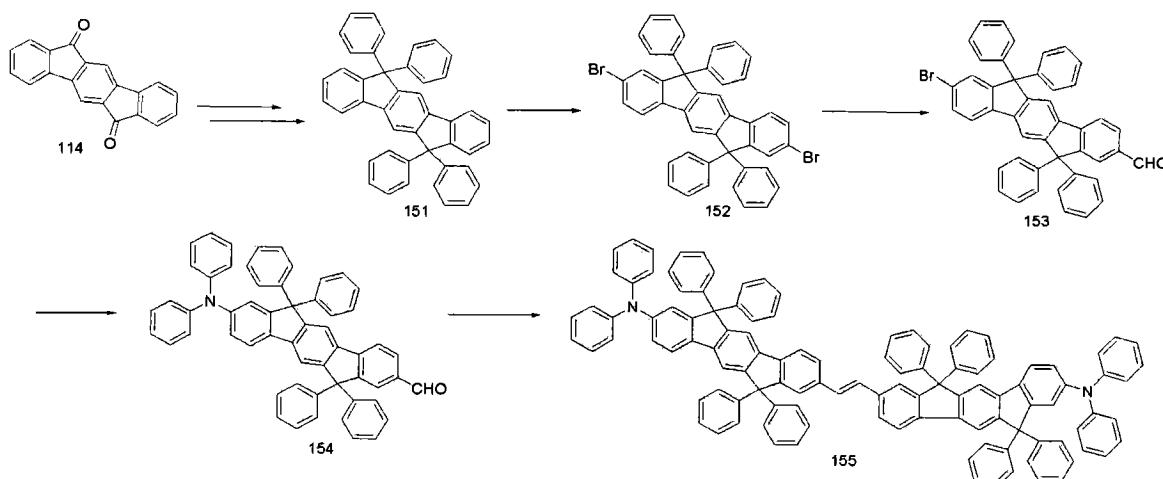
[0174] 按照与化合物 (120) 相同的合成方法, 获得化合物 (150)。通过使用锌粉 (6.7g, 0.128mol)、 $TiCl_4$ (1M 的二氯甲烷溶液) (41mL, 51.2mmol)、四氢呋喃 (62mL) 和化合物 (149) (6.3g, 12.8mmol), 获得为灰色固体的化合物 (150, DMF-3) (7.5g, 7.9mmol, 产率: 85%)。

[0175] 1H NMR ($CDCl_3$, 200MHz) : δ 1.67 (s, 12H), 6.58 (m, 2H), 6.75–6.79 (m, 10H), 6.99 (s, 2H), 7.09–7.23 (m, 8H), 7.44–7.55 (m, 16H), 7.71 (m, 2H), 7.84 (m, 2H)

[0176] MS/FAB : 946 (实测) 947.21 (计算)

[0177] [合成例 13]DTP1F-1(化合物 155) 的制备

[0178]

[0179] 化合物 (151) 的制备

[0180] 将二乙醚 (59mL) 加入镁 (5.8g, 0.283mol) 中, 在其中缓慢滴加稀释在 178mL 二乙

醚中的溴苯 (37.2g, 0.283mol)。回流条件下加热反应混合物 3 小时后, 在该反应混合物中缓慢滴加化合物 (114) (20.0g, 70.8mmol) 溶解在 47mL 二乙醚中的溶液, 然后加热回流 12 小时。完成反应后, 产生的沉淀在减压条件下过滤, 获得中间产物 (24.6g, 44.0mmol)。将该中间产物溶解于 172mL 苯中, 将该溶液缓慢滴加到三氟甲磺酸 (53mL) 中, 同时缓慢升高温度。于 100°C 搅拌混合物 30 分钟后, 将反应溶液加入冰水 (200mL) 中, 产生固体。产生的固体在减压条件下过滤, 用 59mL 甲醇和 119mL 二乙醚洗涤, 减压条件下干燥后, 获得为浅黄色固体的化合物 (151) (32.1g, 57.4mmol)。

[0181] 化合物 (152) 的制备

[0182] 将化合物 (151) (32.1g, 57.4mmol) 和氯化铁 (56mg) 溶解于氯仿 (338mL) 中。将溶于 56mL 氯仿的溴 (33.9g, 121mmol) 的溶液加到滴液漏斗中, 于 0°C, 缓慢滴加到上述化合物溶液中。完成滴加后, 搅拌该反应混合物 1 小时。通过加入饱和硫代硫酸钠水溶液对反应进行猝灭。用 500mL 二氯甲烷对反应混合物进行萃取, 干燥有机层, 过滤, 从二氯甲烷:己烷 (1/1, v/v) (200mL) 重结晶, 获得化合物 (152) (33.0g, 46.0mmol)。

[0183] 化合物 (153) 的制备

[0184] 按照与化合物 (118) 相同的合成方法, 获得化合物 (153)。使用化合物 (152) (33.0g, 46.0mmol)、四氢呋喃 (146mL)、n-BuLi (1.6M, 在正己烷中) (43mL, 55.2mmol) 和 N,N-二甲基甲酰胺 (6.2mL, 64.4mmol), 获得化合物 (153) (23.0g, 34.5mmol)。

[0185] 化合物 (154) 的制备

[0186] 按照与化合物 (119) 相同的合成方法, 获得化合物 (154)。使用醛化合物 (153) (23.0g, 34.5mmol)、二苯胺 (13.8g, 51.8mmol)、碳酸铯 (26.4g, 51.8mmol)、Pd(OAc)₂ (365mg, 1.0mmol)、甲苯 (1.2L) 和 P(t-Bu)₃ (660mg, 2.1mmol), 获得化合物 (154) (23.4g, 31.0mmol)。

[0187] 化合物 (155) 的制备

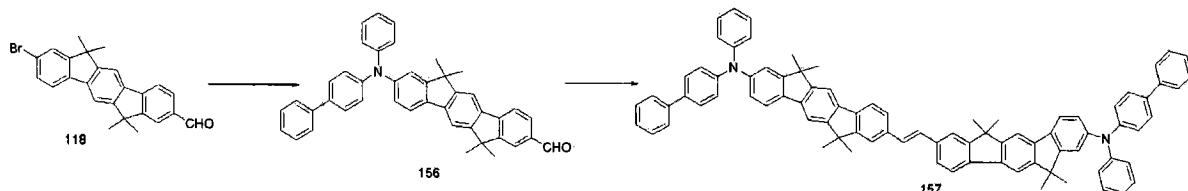
[0188] 按照与化合物 (120) 相同的合成方法, 获得化合物 (155)。通过使用锌粉 (30.0g, 0.31mol)、TiCl₄ (1M 的二氯甲烷溶液) (183mL, 0.124mol)、四氢呋喃 (160mL) 和化合物 (154) (23.4g, 31.0mmol), 获得为白色粉末的化合物 (155, DTP1F-1) (14.9g, 10.0mmol, 以化合物 (153) 为基准, 产率: 57%)。

[0189] ¹H NMR (CDCl₃, 200MHz) : δ 6.46 (m, 8H), 6.61–6.62 (m, 6H), 6.78 (m, 2H), 7.01–7.14 (m, 50H), 7.57 (m, 2H), 7.67–7.70 (m, 8H), 7.95 (m, 2H)

[0190] MS/FAB : 1474 (实测) 1475.85 (计算)

[合成例 14] D1F-4 (化合物 157) 的制备

[0192]



[0193] 化合物 (156) 的制备

[0194] 按照与化合物 (119) 相同的合成方法, 获得化合物 (156)。使用醛化合物 (118) (10.0g, 24.0mmol)、N-苯基联苯胺 (8.8g, 36.0mmol)、碳酸铯 (11.7g, 36.0mmol)、

Pd(OAc)₂(161mg, 0.72mmol)、甲苯(90mL)和P(t-Bu)₃(291mg, 1.44mmol), 获得化合物(156)(12.6g, 21.6mmol)。

[0195] 化合物(157)的制备

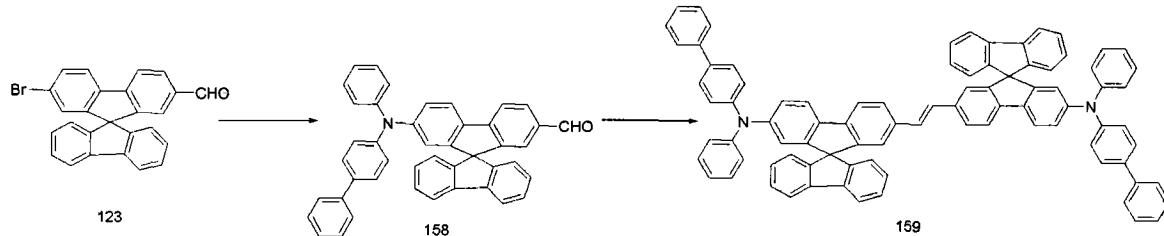
[0196] 按照与化合物(120)相同的合成方法, 获得化合物(157)。通过使用锌粉(17.0g, 0.26mol)、TiCl₄(1M, 在二氯甲烷中)(86mL, 86mmol)、四氢呋喃(150mL)和化合物(156)(12.6g, 21.6mmol), 获得为黄色固体的化合物(157, DSF-4)(5.6g, 5.0mmol, 产率: 41%)。

[0197] ¹H NMR(CDCl₃, 200MHz): δ 1.67(s, 24H), 6.46–6.62(m, 12H), 6.78(m, 2H), 6.99–7.01(m, 6H), 7.22–7.32(m, 10H), 7.48–7.57(m, 6H), 7.70–7.73(m, 8H), 7.95(m, 2H)

[0198] MS/FAB: 1130(实测) 1131.49(计算)

[0199] [合成例15] DSF-4(化合物159)的制备

[0200]



[0201] 化合物(158)的制备

[0202] 按照与化合物(119)相同的合成方法, 获得化合物(158)。使用螺型醛化合物(123)(4.54g, 10.7mmol)、N-苯基联苯胺(4.4g, 18.0mmol)、碳酸铯(5.25g, 16.1mmol)、Pd(OAc)₂(71.6mg, 0.32mmol)、甲苯(75mL)和P(t-Bu)₃(130mg, 0.65mmol), 获得化合物(158)(4.16g, 7.1mmol)。

[0203] 化合物(159)的制备

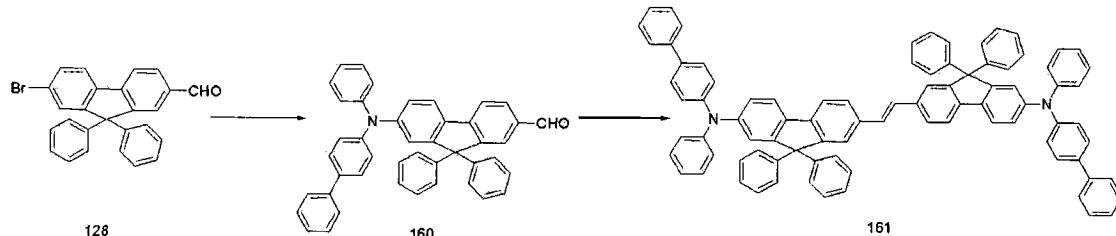
[0204] 按照与化合物(120)相同的合成方法, 获得化合物(159)。通过使用锌粉(4.7g, 70.8mmol)、TiCl₄(1M的二氯甲烷溶液)(29mL, 28.3mmol)、四氢呋喃(40mL)和化合物(158)(4.16g, 7.1mmol), 获得为灰色固体的化合物(159, DSF-4)(6.02g, 5.2mmol, 产率: 97%)。

[0205] ¹H NMR(CDCl₃, 200MHz): δ 6.46–6.58(m, 12H), 6.75(d, 2H), 6.99–7.01(m, 6H), 7.16–7.32(m, 22H), 7.48–7.59(m, 8H), 7.71–7.84(m, 8H)

[0206] MS/FAB: 1142(实测) 1143.42(计算)

[0207] [合成例16] DPF-4(化合物161)的制备

[0208]



[0209] 化合物(160)的制备

[0210] 按照与化合物(119)相同的合成方法, 获得化合物(160)。使用螺型醛化合物(128)(4.0g, 9.40mmol)、N-苯基联苯胺(3.9g, 14.1mmol)、碳酸铯(4.6g, 14.1mmol)、Pd(OAc)₂(63mg, 0.28mmol)、甲苯(66mL)和P(t-Bu)₃(115mg, 0.56mmol), 获得化合物(160)

(3.7g, 6.2mmol)。

[0211] 化合物 (161) 的制备

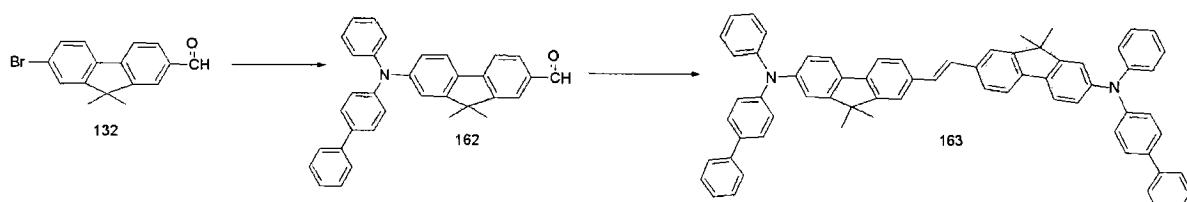
[0212] 按照与化合物 (120) 相同的合成方法, 获得化合物 (161)。通过使用锌粉 (4.2g, 62.0mmol)、 $TiCl_4$ (1M 的二氯甲烷溶液) (26mL, 24.8mmol)、四氢呋喃 (36mL) 和化合物 (160) (3.7g, 6.2mmol), 获得为灰色固体的化合物 (161, DPF-4) (5.3g, 4.6mmol, 产率: 98%)。

[0213] 1H NMR ($CDCl_3$, 200MHz) : δ 6.46–6.62 (m, 12H), 6.75 (d, 2H), 6.99–7.32 (m, 36H), 7.48–7.59 (m, 8H), 7.71 (m, 2H), 7.84 (m, 2H)

[0214] MS/FAB : 1176 (实测) 1147.75 (计算)

[0215] [合成例 17] DMF-4 (化合物 163) 的制备

[0216]



[0217] 化合物 (162) 的制备

[0218] 按照与化合物 (119) 相同的合成方法, 获得化合物 (162)。使用醛化合物 (132) (6.0g, 19.9mmol)、N-苯基联苯胺 (5.8g, 29.9mmol)、碳酸铯 (6.9g, 29.9mmol)、 $Pd(OAc)_2$ (65mg, 0.60mmol)、甲苯 (99mL) 和 $P(t-Bu)_3$ (172mg, 1.2mmol), 从 60mL 甲醇重结晶后, 获得化合物 (162) (5.5g, 11.8mmol)。

[0219] 化合物 (163) 的制备

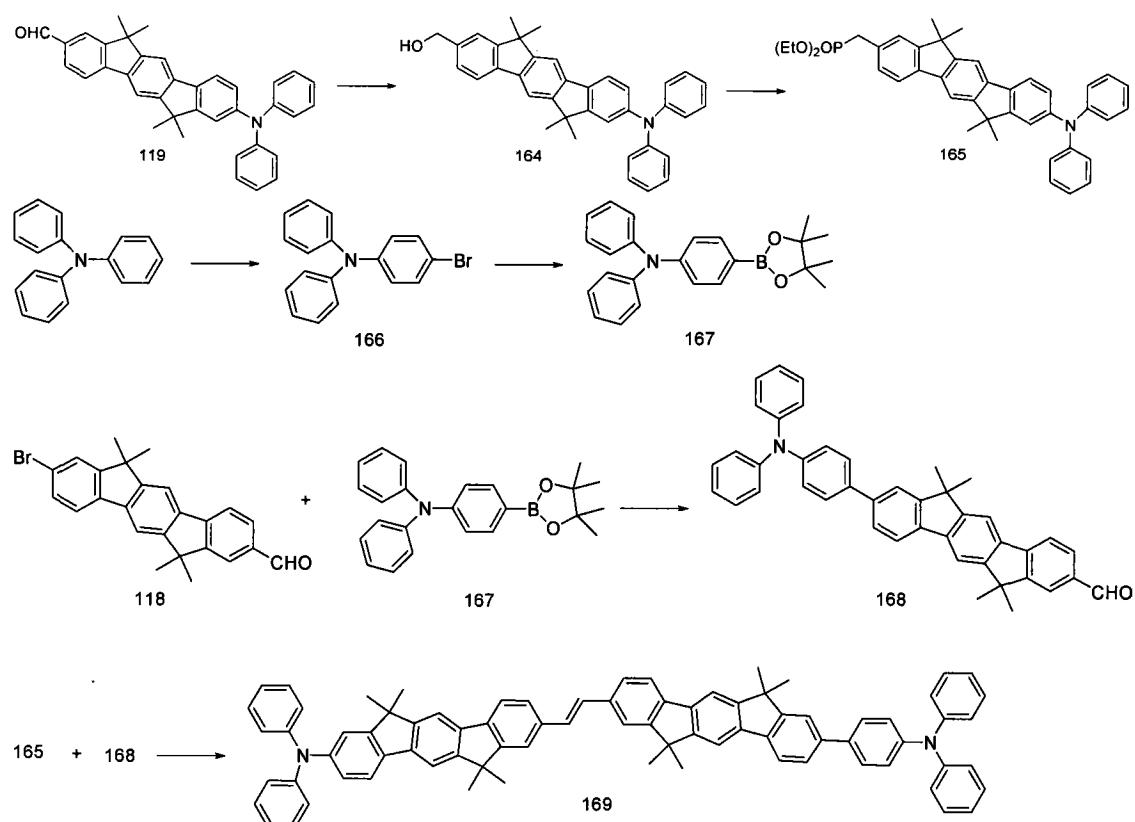
[0220] 按照与化合物 (120) 相同的合成方法, 获得化合物 (163)。通过使用锌粉 (6.2g, 118.0mmol)、 $TiCl_4$ (1M 的二氯甲烷溶液) (38mL, 47.2mmol)、四氢呋喃 (53mL) 和化合物 (162) (5.5g, 11.8mmol), 获得为灰色固体的化合物 (163, DMF-4) (8.0g, 8.8mmol, 产率: 88%)。

[0221] 1H NMR ($CDCl_3$, 200MHz) : δ 1.67 (s, 12H), 6.46–6.62 (m, 12H), 6.75 (m, 2H), 6.99–7.01 (m, 6H), 7.22–7.32 (m, 10H), 7.48–7.59 (m, 8H), 7.71–7.84 (m, 4H)

[0222] MS/FAB : 888 (实测) 899.17 (计算)

[0223] [合成例 18] D1F-11 (化合物 169) 的制备

[0224]



[0225] 化合物 (164) 的制备

[0226] 将化合物 (119) (1.2g, 2.4mmol), NaBH_4 (0.1g, 3.6mmol) 溶解在四氢呋喃 (20mL) 中。将该溶液冷却至 0℃, 在其中缓慢滴加 10mL 甲醇。搅拌该混合物 30 分钟后, 加入蒸馏水 (50mL) 使反应猝灭。用乙酸乙酯 (30mL) 对该反应混合物进行萃取, 在减压条件下干燥, 并通过柱色谱纯化 (二氯甲烷 / 己烷 = 1/1), 获得化合物 (164) (0.9g, 1.8mmol)。

[0227] 化合物 (165) 的制备

[0228] 将化合物 (164) (0.9g, 1.8mmol) 加入反应容器中, 在氮气气氛下加入亚磷酸三乙酯 (20mL), 使其溶解。在另一个反应容器中, 在盖子打开条件下, 分成小份加入亚磷酸三乙酯 (10mL) 和碘 (0.6g, 1.8mmol), 同时于 0℃ 搅拌 30 分钟。将含碘和亚磷酸三乙酯的混合物加入到含化合物 (109) 的反应容器中。将温度升高至 150℃, 搅拌该混合物 4 小时。完成反应时, 通过减压蒸馏除去亚磷酸三乙酯。残余物用 500mL 水洗涤, 用 500mL 乙酸乙酯萃取, 并于减压条件下干燥。通过柱色谱纯化 (洗脱液: 乙酸乙酯 / 己烷 = 1/1) 后, 获得化合物 (165) (1.1g, 1.7mmol)。

[0229] 化合物 (166) 的制备

[0230] 在氮气气氛下, 将三苯胺 (5.0g, 20.4mmol)、 N -溴琥珀酰亚胺 (3.6g, 20.4mmol) 溶解在 40mL 二氯甲烷中, 于 25℃ 搅拌该溶液 5 小时。然后, 通过加入 100mL 蒸馏水使反应猝灭。用二氯甲烷 (30mL) 对混合物进行萃取, 减压条件下干燥, 并从己烷 (100mL) 重结晶, 获得目标化合物 (166) (5.2g, 16.0mmol)。

[0231] 化合物 (167) 的制备

[0232] 在氮气流下, 将所获化合物 (166) (5.2g, 16.0mmol) 溶解在纯化的四氢呋喃 (100mL) 中, 将溶液冷却至 -78℃。在该溶液中, 缓慢滴加正丁基锂 (1.6M, 在己烷中) (15.0mL, 24.0mmol), 搅拌形成的混合物 1 小时。然后, 在混合物中加入 2-异丙氧基-4,4,

5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷 (dioxaborolane) (6.5mL, 32.0mmol)。将温度缓慢升高至25℃, 在同一温度下搅拌该混合物1天。通过加入200mL蒸馏水使反应猝灭, 用100mL乙酸乙酯对混合物进行萃取, 减压条件下干燥, 并从四氢呋喃(20mL)和甲醇(200mL)重结晶, 获得目标化合物(167) (3.2g, 8.6mmol)。

[0233] 化合物(168)的制备

[0234] 预先将温度调节在120℃后, 将化合物(118) (5.0g, 11.9mmol)、化合物(167) (5.3g, 14.4mmol)、三苯基膦四钯($Pd(PPh_3)_4$) (1.4g, 1.2mmol)和季铵氯化物336(aliquat336) (0.6mL, 1.2mmol)溶解在100mL甲苯中。向该溶液中加入2M碳酸钾水溶液(60mL), 搅拌条件下, 将该混合物加热回流4小时。然后, 将温度降低至25℃, 加入蒸馏水(150mL)使反应猝灭。用100mL乙酸乙酯对混合物进行萃取, 减压条件下干燥, 并从甲醇(100mL)和四氢呋喃(20mL)重结晶, 获得目标化合物(168) (5.8g, 9.9mmol)。

[0235] 化合物(169)的制备

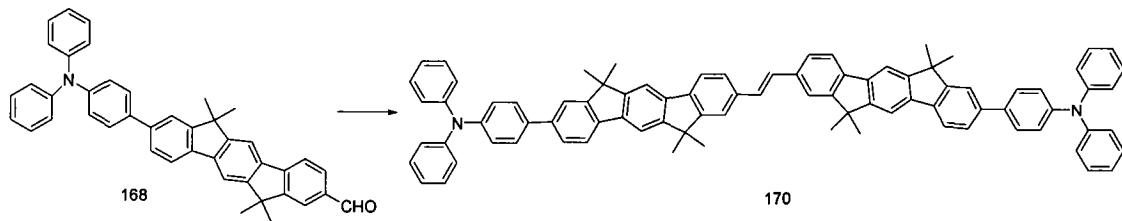
[0236] 将化合物(165) (6.2g, 9.9mmol)和化合物(168) (5.8g, 9.9mmol)加入反应容器中, 减压条件下干燥。提供氮气后, 加入四氢呋喃(200mL)并溶解, 将混合物冷却至0℃。在另一个容器内, 缓慢滴加溶于四氢呋喃(20mL)中的叔丁醇钾($t-BuOK$) (1.7g, 14.8mmol)。于0℃搅拌2小时后, 在其中加入蒸馏水(300mL), 搅拌形成的混合物。减压条件下过滤产生的固体以获得固体产物, 该产物用甲醇(200mLx3)洗涤。产物用乙酸乙酯(50mL)洗涤, 从四氢呋喃(50mL)和甲醇(300mL)重结晶, 获得目标化合物(169) (5.7g, 5.4mmol, 产率: 55%)。

[0237] 1H NMR ($CDCl_3$, 200MHz) : δ 1.68 (s, 24H), 6.46-6.62 (m, 15H), 6.75 (m, 1H), 6.99-7.01 (m, 10H), 7.24 (m, 2H), 7.54-7.69 (m, 6H), 7.71-7.77 (m, 4H), 8.06-8.12 (m, 12H),

[0238] MS/FAB : 1054 (实测) 1055.4 (计算)

[0239] [合成例19] D1F-12(化合物170)的制备

[0240]



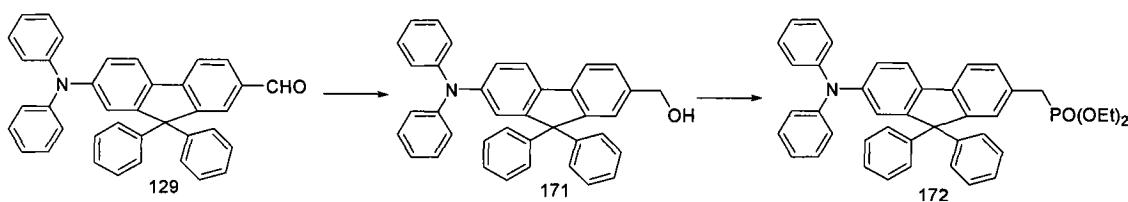
[0241] 重复与合成例1中制备化合物(120)相同的过程, 但使用化合物(168) (3.0g, 5.1mmol)替代化合物(119), 以获得为黄色固体的化合物(170) (2.8g, 2.5mmol, 产率: 48%)。

[0242] 1H NMR ($CDCl_3$, 200MHz) : δ 1.67 (s, 24H), 6.45-6.52 (m, 12H), 6.64 (m, 4H), 6.99-7.02 (m, 10H), 7.23 (m, 4H), 7.57-7.63 (m, 4H), 7.73-7.74 (m, 6H), 7.80 (m, 2H), 7.95-8.01 (m, 4H)

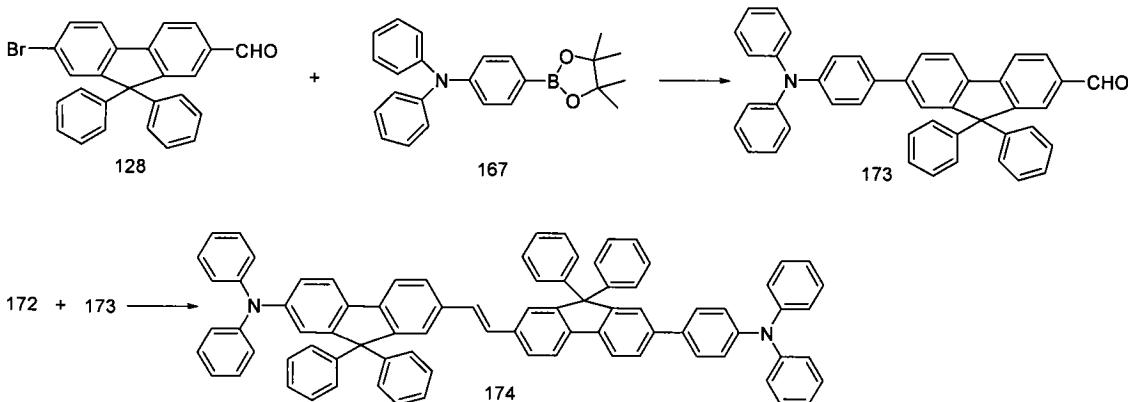
[0243] MS/FAB : 1130 (实测) 1131.4 (计算)

[0244] [合成例20] DPF-11(化合物174)的制备

[0245]



[0246]

[0247] 化合物 (172) 的制备

[0248] 进行与合成例 18 相同的过程, 但使用由合成例 3 制备的化合物 (129) (8.8g, 17.1mmol), 以获得目标化合物 (172) (7.6g, 11.9mmol)。

[0249] 化合物 (174) 的制备

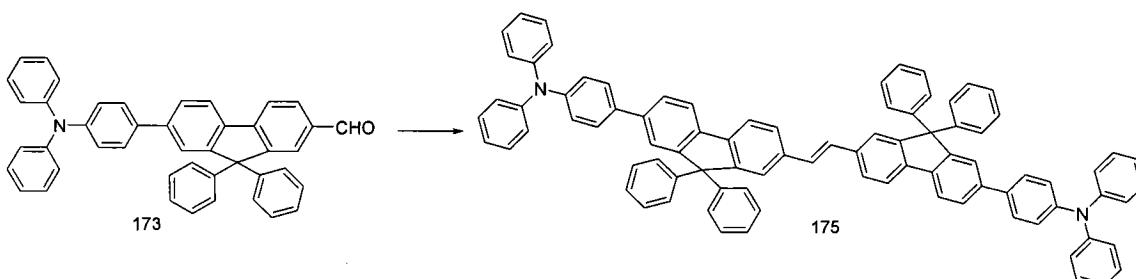
[0250] 进行与合成例 18 相同的过程, 由合成例 3 制备的化合物 (128) (12.1g, 28.4mmol), 获得化合物 (173), 然后, 该化合物与化合物 (172) 反应, 获得目标化合物 (174) (4.2g, 3.9mmol)。

[0251] ^1H NMR (CDCl_3 , 200MHz) : δ 6.46–6.52 (m, 12H), 6.75 (m, 1H), 6.99–7.17 (m, 32H), 7.54–7.60 (m, 4H), 7.71 (m, 2H), 7.77 (m, 1H), 7.84–7.92 (m, 3H)

[0252] MS/FAB :1070 (实测) 1071.3 (计算)

[0253] [合成例 21]DPF-12(化合物 175) 的制备

[0254]



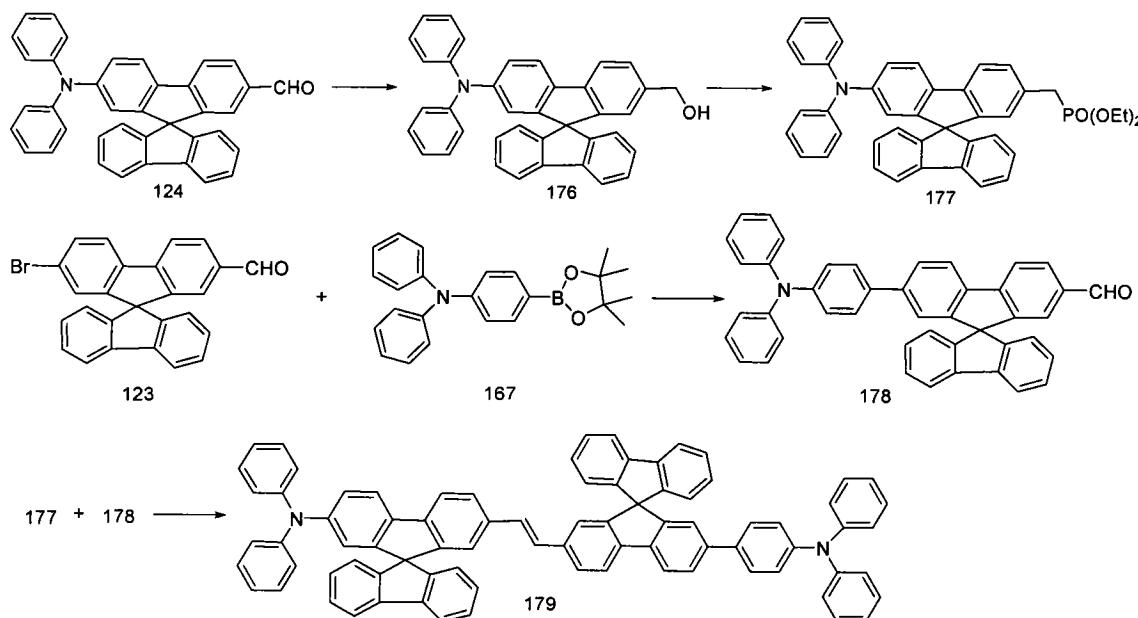
[0255] 重复与合成例 1 中制备化合物 (120) 相同的过程, 但使用化合物 (173) (3.0g, 5.1mmol) 替代化合物 (119), 以获得为黄色固体的化合物 (175) (2.5g, 2.2mmol, 产率: 43%)。

[0256] ^1H NMR (CDCl_3 , 200MHz) : δ 6.46–6.52 (m, 12H), 6.62 (m, 4H), 6.99–7.23 (m, 34H), 7.54–7.60 (m, 4H), 7.71–7.77 (m, 4H), 7.84–7.90 (m, 4H)

[0257] MS/FAB :1130 (实测) 1131.4 (计算)

[0258] [合成例 22]DSF-11(化合物 179) 的制备

[0259]

[0260] 化合物 (177) 的制备

[0261] 进行与合成例 18 相同的过程, 但使用由合成例 2 制备的化合物 (124) (4.3g, 8.4mmol), 以获得目标化合物 (177) (3.6g, 5.7mmol)。

[0262] 化合物 (179) 的制备

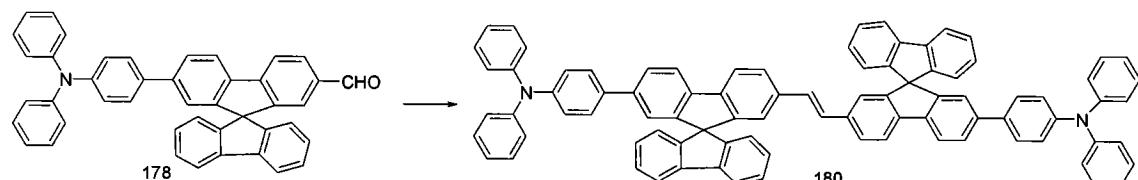
[0263] 进行与合成例 18 相同的过程, 由合成例 2 制备的化合物 (123) (5.0g, 11.8mmol), 获得化合物 (178), 然后, 该化合物与化合物 (177) 反应, 获得目标化合物 (179) (3.8g, 3.6mmol)。

[0264] H NMR (CDCl_3 , 200MHz) : δ 6.46–6.62 (m, 15H), 6.75 (m, 1H), 6.93–7.01 (m, 10H), 7.16–7.23 (m, 10H), 7.35 (m, 4H), 7.54–7.60 (m, 4H), 7.71–7.90 (m, 10H)

[0265] MS/FAB : 1066 (实测) 1067.3 (计算)

[0266] [合成例 23]DSF-12 (化合物 180) 的制备

[0267]



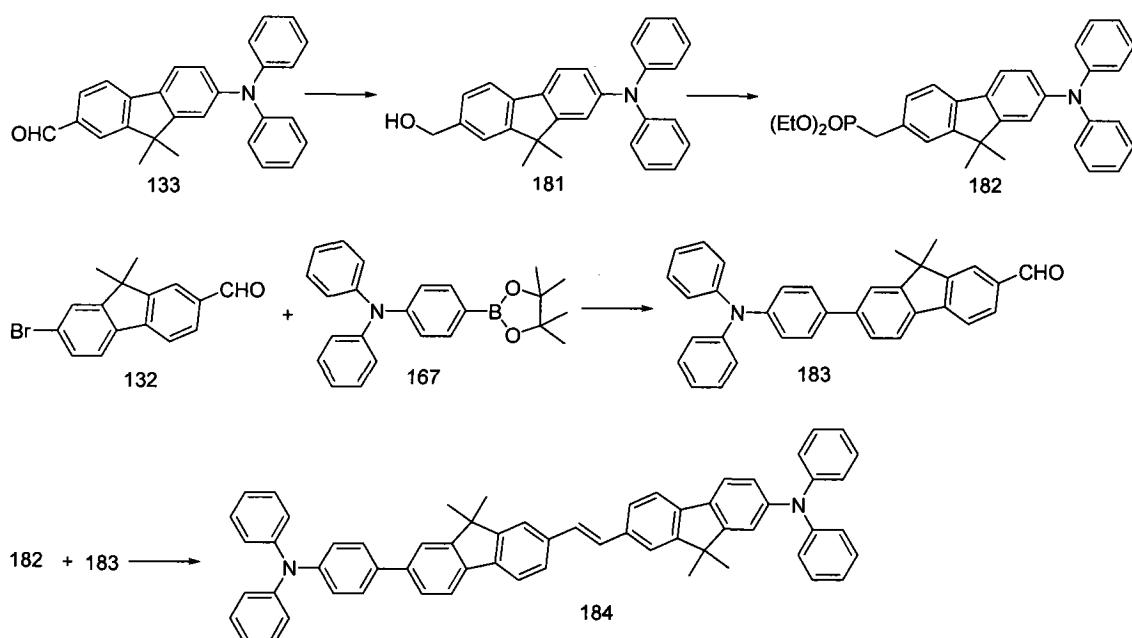
[0268] 重复与合成例 1 中制备化合物 (120) 相同的过程, 但使用化合物 (178) (3.0g, 5.1mmol) 替代化合物 (119), 以获得为黄色固体的化合物 (180) (3.5g, 3.3mmol, 产率: 60%)。

[0269] H NMR (CDCl_3 , 200MHz) : δ 6.46–6.52 (m, 12H), 6.62 (m, 4H), 6.99–7.02 (m, 10H), 7.16–7.23 (m, 12H), 7.35 (m, 4H), 7.54–7.60 (m, 4H), 7.71–7.72 (m, 8H), 7.84–7.91 (m, 4H)

[0270] MS/FAB : 1142 (实测) 1143.4 (计算)

[0271] [合成例 24]DMF-11 (化合物 184) 的制备

[0272]



[0273] 化合物 (182) 的制备

[0274] 进行与合成例 18 相同的过程,但使用由合成例 4 制备的化合物 (133) (5.0g, 12.8mmol),以获得目标化合物 (182) (4.4g, 8.6mmol)。

[0275] 化合物 (184) 的制备

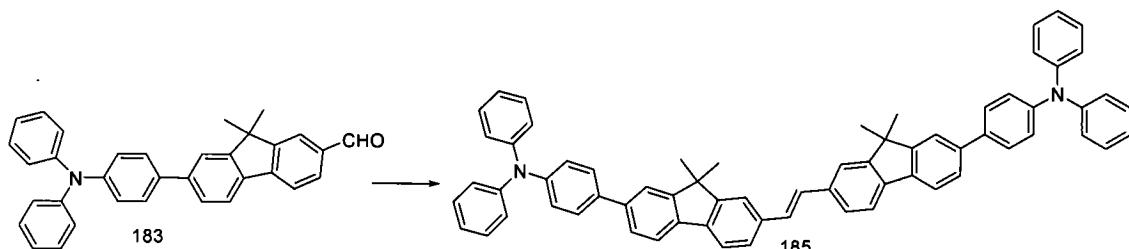
[0276] 进行与合成例 18 相同的过程,由合成例 4 制备的化合物 (132) (5.0g, 16.6mmol),获得化合物 (183),然后,该化合物与化合物 (182) 反应,获得目标化合物 (184) (3.8g, 3.6mmol)。

[0277] ^1H NMR (CDCl_3 , 200MHz) : δ 1.67 (s, 12H), 6.46–6.62 (m, 15H), 6.75 (d, 1H), 6.99–7.01 (m, 10H), 7.23 (m, 2H), 7.54–7.59 (m, 4H), 7.71 (m, 2H), 7.77–7.90 (m, 4H)

[0278] MS/FAB :822 (实测) 823.1 (计算)

[0279] [合成例 25]DMF-12 (化合物 185) 的制备

[0280]



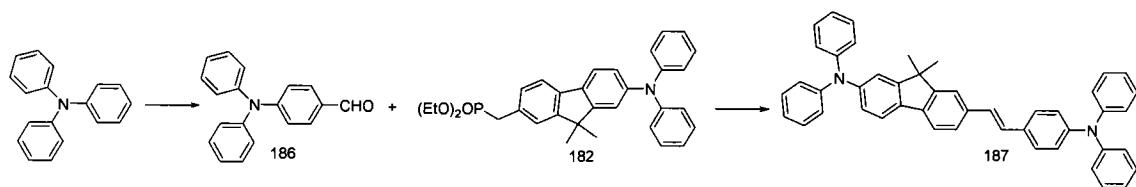
[0281] 重复与合成例 1 中制备化合物 (120) 相同的过程,但使用化合物 (183) (3.0g, 6.4mmol) 替代化合物 (119),以获得为黄色固体的化合物 (185) (3.4g, 3.8mmol, 产率: 60%)。

[0282] ^1H NMR (CDCl_3 , 200MHz) : δ 1.67 (s, 12H), 6.46–6.52 (m, 12H), 6.62 (m, 4H), 6.99–7.01 (m, 10H), 7.23 (m, 4H), 7.54–7.60 (m, 4H), 7.71–7.90 (m, 8H)

[0283] MS/FAB :898 (实测) 899.1 (计算)

[0284] [合成例 26]DMF-21 (化合物 187) 的制备

[0285]



[0286] 将三苯胺 (10.0g, 40.7mmol) 溶解于 100mL 的 N, N- 二甲基甲酰胺中, 将溶液冷却至 0℃。向另一个容器内加入 N, N- 二甲基甲酰胺 (32mL, 407.6mmol), 冷却至 0℃, 在其中缓慢加入 POCl_3 。搅拌混合物 30 分钟, 于 0℃, 将混合物缓慢滴加到含有三苯胺溶液的容器内。于 45℃ 进一步搅拌制得的混合物 18 小时, 向其中缓慢倒入饱和氢氧化钠溶液。然后, 在其中加入过量的水, 搅拌该混合物。过滤产生的固体, 用水洗涤 (两次), 用甲醇洗涤 (两次), 获得目标化合物 (186) (10.0g, 36.6mmol)。

[0287] 化合物 (187) 的制备

[0288] 按照与合成例 18 相同的过程, 使化合物 (186) (2.1g, 7.8mmol) 与化合物 (182) 反应, 获得目标化合物 (187) (3.0g, 4.7mmol, 产率: 62%)。

[0289] ^1H NMR (CDCl_3 , 200MHz) : δ 1.67 (s, 6H), 6.46 (m, 10H), 6.58–6.62 (m, 5H), 6.75 (m, 1H), 6.79–7.01 (m, 10H), 7.17 (m, 2H), 7.54–7.59 (m, 2H), 7.71 (m, 1H), 7.84 (m, 1H)

[0290] MS/FAB : 629 (实测) 630.8 (计算)

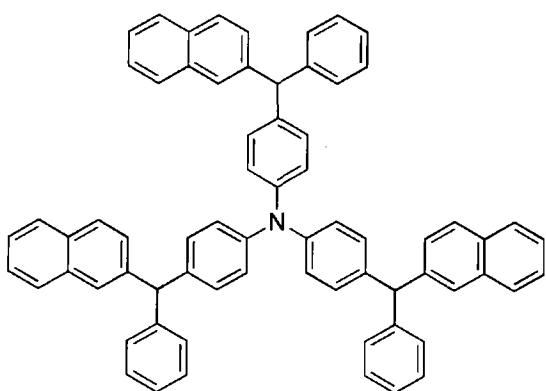
[0291] [实施例 1] OLED 器件的制造

[0292] 使用本发明的电致发光材料作为掺杂剂, 制造 OLED 器件, 如图 1 所示。

[0293] 首先, 将由玻璃制成的用于 OLED (1) 的透明电极 1TO 薄膜 (2) ($15\Omega/\square$) 用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水进行超声波清洗, 并在使用之前储存在异丙醇中。

[0294] 然后, 将 1TO 基片装在真空气相沉积设备的基片夹 (holder) 中, 将由以下结构式表示的 4,4',4'' – 三 (N, N-(2-萘基)-苯基氨基) 三苯胺 (2-TNATA) 置于真空气相沉积设备的小室 (cell) 中, 然后, 排气, 使室内真空度最高达到 10^{-6} 托。在小室上施加电流, 使 2-TNATA 蒸发, 在 1TO 基片上气相沉积 60 纳米厚度的空穴注入层 (3)。

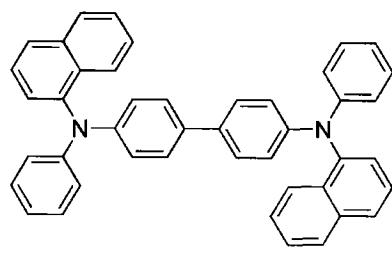
[0295]



2-TNATA

[0296] 然后, 在该真空气相沉积设备的另一个小室中加入由以下化学式表示的 N,N' – 二 (a – 萘基)-N, N' – 二苯基-4,4' – 二胺 (NPB), 在该小室上施加电流, 使 NPB 蒸发, 在空穴注入层上气相沉积 20 纳米厚度的空穴输运层 (4)。

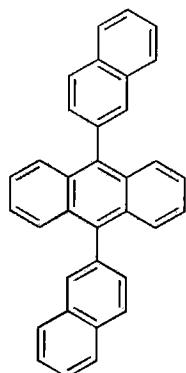
[0297]



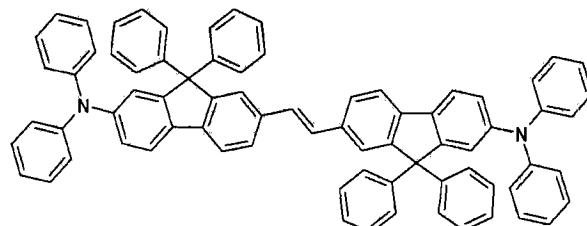
NPB

[0298] 形成空穴输运层后,在其上面气相沉积电致发光层(5),具体如下。在真空气相沉积设备的一个小室中,加入由以下化学式表示的二萘基蒽(DNA),在另一个小室中加入本发明的化合物(如,化合物DPF-1)作为电致发光材料。采用100:1的气相沉积比率,在空穴输运层上气相沉积电致发光层。

[0299]



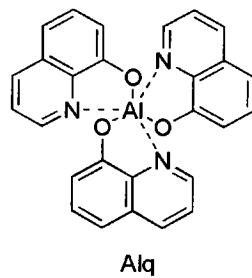
DNA



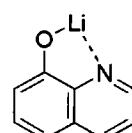
DPF-1

[0300] 然后,将以下结构式表示的三(8-羟基喹啉)铝(111)(Alq)气相沉积为20纳米厚度的电子输运层(6),将由以下结构式表示的8-羟基喹啉锂(lithiumquinolate)(Li_q)气相沉积为1-2纳米厚的电子注入层(7)。然后,采用另一个气相沉积设备,气相沉积150纳米厚的Al阴极(8),制造OLED。

[0301]



Alq



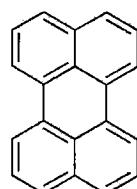
Liq

[0302] 在该OLED器件中使用的各物质在10⁻⁶托真空度升华纯化后使用。

[0303] [比较例1] 使用常规电致发光材料制造OLED器件

[0304] 按照实施例1,形成空穴注入层(3)和空穴输运层(4)。在真空气相沉积设备的一个小室中,加入二萘基蒽(DNA)作为蓝色电致发光材料,在另一个小室中加入具有以下所示结构的苝。采用100:1的气相沉积比率,在空穴输运层上气相沉积电致发光层(5)。

[0305]



perylene

[0306] 按照与实施例 1 相同的方法, 气相沉积电子输运层 (6) 和电子注入层 (7), 使用另一个气相沉积设备沉积 150 纳米厚的 Al 阴极 (8), 制造 OLED。

[0307] [实施例 2] 制造的 OLED 的电致发光性质

[0308] 分别在 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 和 $2,000\text{cd}/\text{m}^2$ 测定含由实施例 1 制备的本发明有机电致发光化合物以及由比较例 1 制备的常规电致发光化合物的各 OLED 的发光效率, 测定结果示于下表 1。因为在该低亮度范围以及施加在显示板上的那些亮度范围中的发光性质对于蓝色电致发光材料的情况非常重要, 具体地, 建立约 $2,000\text{cd}/\text{m}^2$ 亮度的数据作为标准, 以反映那些发光性质。

[0309] [表 1]

[0310]

编号	EL 材料 1	EL 材料 2	EL 峰 (纳米)	发光效率(cd/A)		色坐标		发光效率/Y
				@ 500 cd/m ²	@ 2,000 cd/m ²	X	Y	
1	DNA	DIF-1	468	10.8	10.5	0.167	0.210	50.0
2	DNA	DSF-1	464	11.5	11.8	0.165	0.207	57.0
3	DNA	DPF-1	465	11.6	12.1	0.159	0.199	60.8
4	DNA	DMF-1	466	10.2	9.8	0.167	0.215	45.6
5	DNA	DIF-2	466	10.5	10.3	0.168	0.221	46.6
6	DNA	DSF-2	466	10.8	11.3	0.163	0.214	52.8
7	DNA	DPF-2	465	11.5	11.9	0.165	0.203	58.6
8	DNA	DMF-2	468	10.6	9.7	0.167	0.220	44.1
9	DNA	DIF-3	468	9.9	9.5	0.168	0.227	41.9
10	DNA	DSF-3	469	11.2	11.3	0.169	0.230	49.1
11	DNA	DPF-3	467	12.2	12.2	0.166	0.217	56.2
12	DNA	DMF-3	468	10.0	9.3	0.164	0.218	42.7
13	DNA	DTPIF-1	460	8.7	8.2	0.157	0.189	43.4
14	DNA	DIF-4	467	9.2	9.0	0.164	0.209	43.1
15	DNA	DSF-4	468	10.2	10.4	0.167	0.223	46.6
16	DNA	DPF-4	468	11.1	11.3	0.168	0.220	51.4
17	DNA	DMF-4	465	8.9	8.9	0.166	0.212	42.0
18	DNA	DIF-11	460	8.3	8.0	0.156	0.190	42.1
19	DNA	DIF-12	456	8.0	7.8	0.155	0.184	42.4
20	DNA	DPF-11	460	8.5	8.1	0.156	0.189	42.8
21	DNA	DPF-12	456	8.2	8.0	0.155	0.183	43.7
22	DNA	DSF-11	460	8.7	8.2	0.156	0.191	42.9
23	DNA	DSF-12	456	8.3	7.8	0.154	0.183	42.6
24	DNA	DMF-11	456	8.6	8.4	0.155	0.183	45.9
25	DNA	DMF-12	456	8.5	8.2	0.155	0.186	44.1
26	DNA	DMF-21	454	7.8	7.5	0.153	0.180	41.6
化合物 1	DNA	芘	456, 484	4.45	3.62	0.160	0.200	22.3

[0311] 由该表 1 可知,以“发光效率 /Y”值(显示与质子效率类似的趋势)为基础,将使用本发明的有机电致发光化合物作为电致发光材料的 OLED 器件与比较例使用公知的 DNA : 花作为常规电致发光材料的 OLED 器件进行比较。结果,使用本发明的有机电致发光化合物的 OLED 器件的“发光效率 /Y”值大于比较例的值。

[0312] 由于本发明的有机电致发光化合物显示较高的“发光效率 /Y”值,发现本发明的有机电致发光化合物是一种具有高质子效率的材料。此外,发现本发明的有机电致发光化合物能够实现较高效率,同时具有可与常规电致发光化合物类似的色纯度。具体地,在 DPF-1、2 和 3 系列的情况下,“发光效率 /Y”值与常规电致发光化合物相比提高约 2.5-3 倍。

[0313] 因此,本发明的有机电致发光化合物可以用作高效率的蓝色电致发光材料,考虑到全色显示器中 OLED 的亮度,与常规器件相比在器件的功耗和寿命方面都将极为有利。

[0314] 图 2 示出根据本发明由 DPF-1 作为电致发光材料的 EL 谱图和比较例 1 的谱图。

[0315] 图 3-5 分别示出包含 DPD-1 的 OLED 的电流密度 - 电压性质、亮度 - 电压性质和发光效率 - 电流密度性质。由图 3-5 可以知道,根据本发明的 OLED 具有极佳的电流密度 - 电压性质,亮度 - 电压性质以及发光效率 - 电流密度性质。

[0316] 工业应用

[0317] 可以将本发明的新颖有机电致发光化合物用于电致发光器件的电致发光层中,这些化合物显示优良的发光效率和极佳的寿命性质,因此提供了运行寿命很长的 OLED。

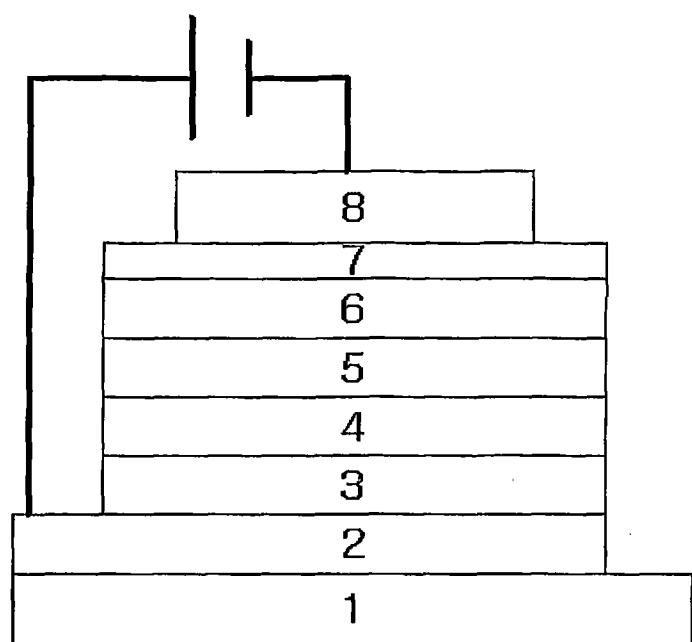


图 1

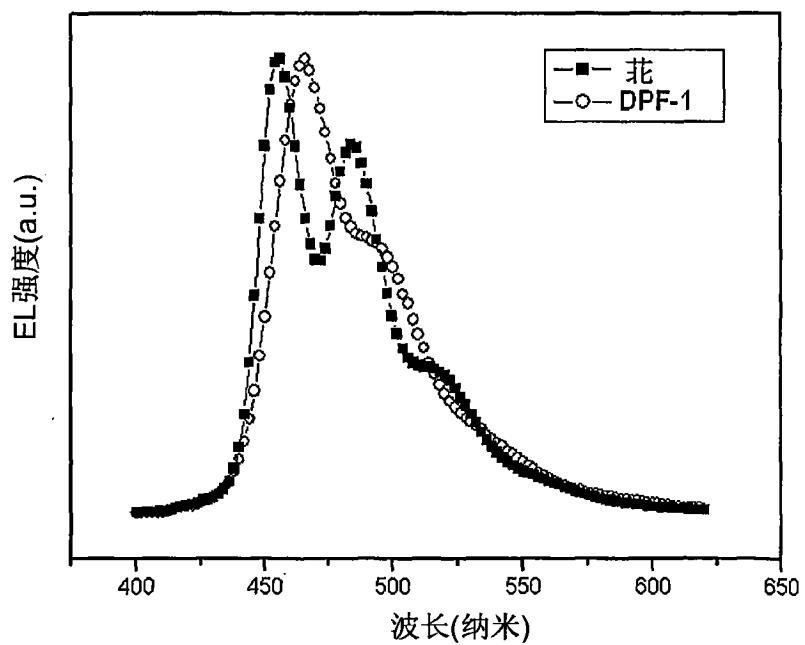


图 2

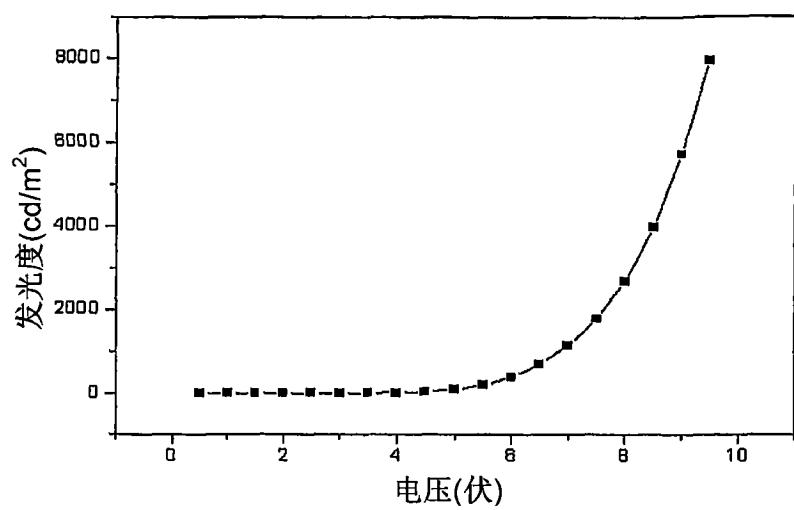


图 3

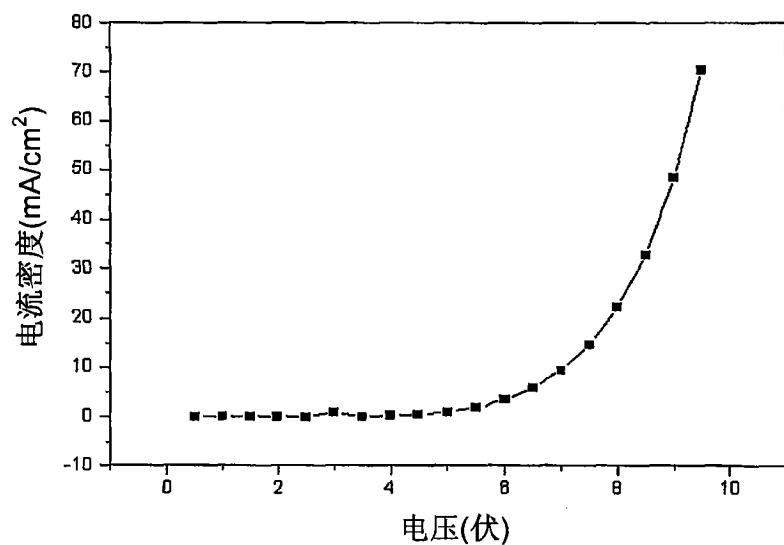


图 4

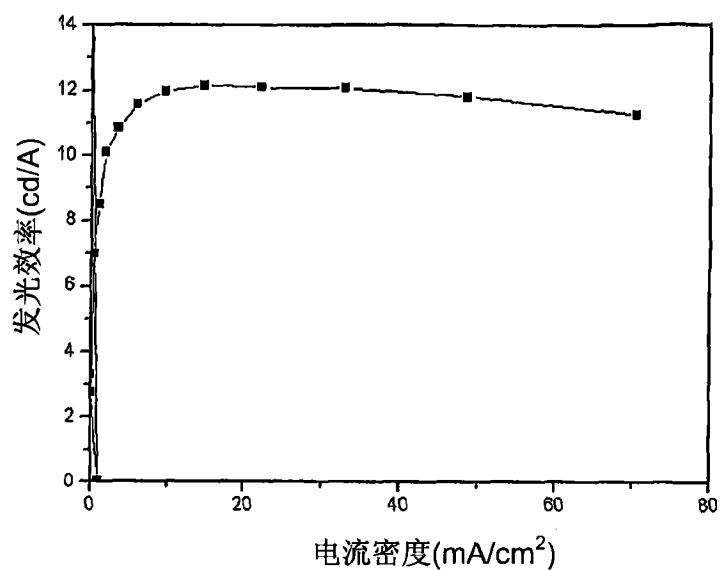


图 5

专利名称(译)	包含芴基团的电致发光化合物及使用该化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN101405365B	公开(公告)日	2013-01-16
申请号	CN200780008132.7	申请日	2007-01-26
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	崔日圆 金侈植 慎孝壬 李美爱 申桓承 郭美英 金南均 金奉玉 金圣珉 白晶守 赵英俊 权赫柱		
发明人	崔日圆 金侈植 慎孝壬 李美爱 申桓承 郭美英 金南均 金奉玉 金圣珉 白晶守 赵英俊 权赫柱		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H05B33/14 H01L51/006 H01L51/0059 C09K2211/1014 H01L2251/308 H01L51/0058 H01L51/0081 C09K11/06 H01L51/0079		
代理人(译)	陈哲峰		
审查员(译)	朱莹		
优先权	1020060008840 2006-01-27 KR 1020070006082 2007-01-19 KR		
其他公开文献	CN101405365A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及由化学式1表示的有机电致发光化合物以及在电致发光层中包含该化合物的电致发光器件。本发明的电致发光化合物具有优良的发光效率和极佳的材料寿命，因此可以制造运行寿命非常优良的OLED器件。

