

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480003951.9

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

C08G 73/06 (2006.01)

C08L 79/04 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 3 月 15 日

[11] 公开号 CN 1748017A

[51] Int. Cl. (续)

C07D 209/82 (2006.01)

[22] 申请日 2004.1.23

[21] 申请号 200480003951.9

[30] 优先权

[32] 2003. 2. 12 [33] NL [31] 1022660

[86] 国际申请 PCT/IB2004/050049 2004. 1. 23

[87] 国际公布 WO2004/072205 英 2004. 8. 26

[85] 进入国家阶段日期 2005. 8. 11

[71] 申请人 皇家飞利浦电子股份有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

[72] 发明人 K·布伦纳

M·M·德科克-范布里门

B·M·W·兰格维德

N·M·M·基根

J·J·A·M·巴斯蒂亚安森

J·W·霍夫斯特拉特

H·F·博尔纳 H·F·M·斯库

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 段晓玲

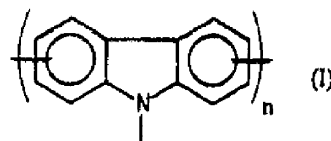
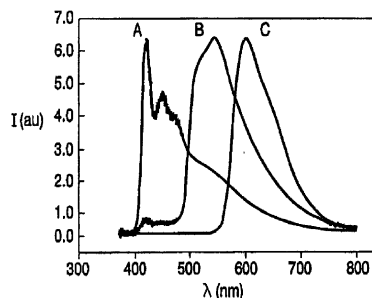
权利要求书 2 页 说明书 46 页 附图 2 页

[54] 发明名称

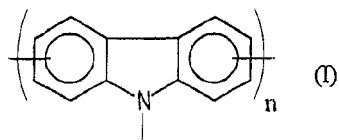
咔唑化合物及其在有机电致发光器件中的应用

[57] 摘要

一种聚合的或低分子量的咔唑化合物, 包含式 (I) 的咔唑多聚体单元, 其中用于有机电致发光器件中时每个咔唑单元可以是未取代或用一个或多个取代基取代的, 且 n 大于等于 2。该咔唑化合物能从空穴注入电极提供容易的空穴注入, 并具有相对三线态能级, 使得如果与三线态发光材料化合物组合可以获得高效的电致发光器件。



1. 一种包含式 (I) 的咔唑多聚体单元的咔唑化合物:

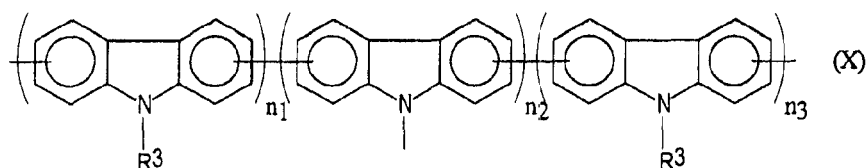


5 其中每个咔唑单元可以是未取代的或被一个或多个取代基所取代的, n 大于或等于 2。

2. 权利要求 1 的咔唑化合物, 其中所述咔唑多聚体单元包括 2,2'-二咔唑二基单元。

3. 权利要求 1 的咔唑化合物, 其中所述咔唑多聚体单元包括 3,3'-
10 二咔唑二基单元。

4. 权利要求 1、2 或 3 的咔唑化合物, 其中所述咔唑化合物是具有包括式 (X) 的咔唑多聚体单元的重复单元的聚合物:



15 其中每个咔唑单元可以是未取代的或用一或多个取代基取代的; 且 R^3 在各种情形下彼此相同或不同, 为具有不超过 40 个非氢原子的烷基、杂烷基、芳基或杂芳基取代基; n_1 和 n_3 是包括 0 在内的整数, n_2 是 0 或 1, 且 $(n_1+n_2+n_3) \geq 2$ 。

5. 权利要求 1、2、3 或 4 的咔唑化合物与能够从该咔唑化合物接
20 受能量的发光化合物的结合体。

6. 根据权利要求 5 的结合体, 其中所述发光化合物是三线态发光体化合物。

7. 最低三线态能级能量为约 21000 cm^{-1} 或更高的电荷传输共轭化
25 合物和发射能级能量为约 21000 cm^{-1} 或更低的三线态发光体化合物的结合体。

8. 最低三线态能级能量为约 22000 cm^{-1} 或更高的电荷传输共轭化

合物和发射能级能量为约 22000 cm^{-1} 或更低的三线态发光体化合物的结合体。

9. 权利要求 7 或 8 的结合体，其中所述化合物是聚合物。

10 5 10. 权利要求 6、7、8 或 9 的结合体，其中所述化合物或聚合物是如权利要求 1、2、3 或 4 中任一项的化合物或聚合物。

11. 权利要求 7 或 8 的结合体，其中电荷传输共轭化合物的最高占有分子轨道的能量小于或等于约 5.4 eV 。

12. 根据权利要求 7 或 8 的结合体，其中电荷传输共轭化合物的最高占有分子轨道的能量小于或等于约 5.3 eV 。

10 13. 一种电致发光器件，包含权利要求 1、2、3 或 4 中任一项的咔唑化合物或权利要求 5、6、7、8、9、10、11 或 12 的结合体。

咔唑化合物及其在有机电致发光器件中的应用

发明领域

5 本发明涉及咔唑化合物及其在有机电致发光器件中的应用。

发明背景

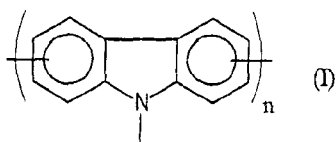
电致发光 (EL) 器件是一种在其电极上施加适合电压时会发光的器件。如果电致发光器件包含一种或多种能促进电荷传输和/或发光的有机化合物, 则它通常被称作有机电致发光器件。有机电致发光器件是可制成发射任何颜色光的低压器件, 而且厚度薄、重量轻、易弯曲和/或面积大, 这使得这种器件适合用于显示器和照明应用。有机电致发光器件可以包含分子量相对较低的有机化合物, 在下文又称作小分子电致发光器件, 或高分子量的化合物, 在下文中称作聚合物电致发光器件。

用于有机电致发光器件的有机化合物, 不管是小分子还是聚合物, 通常都是共轭的, 以促进在电磁光谱的可见光范围内的电荷传输和/或发光。尽管迄今为止在现有技术中已经提出了用于有机电致发光器件的许多不同共轭化合物, 但仍存在使得能够获得具有期望特性的电致发光器件的其它共轭化合物的需要。

发明概述

因此, 本发明的一个目的特别在于提供可以适用于有机电致发光器件的其它共轭化合物。

25 根据本发明, 此目的是通过一种包含式 (I) 的咔唑多聚体单元的咔唑化合物来实现的:



其中每个咔唑单元都可以是未取代的或被一个或多个取代基所取代

的, n 大于等于 2。

优选地 $2 \leq n \leq 100000$, 更特别地 $2 \leq n \leq 10000$ 。更优选地 $2 \leq n \leq 10$, 或 $n=2, 3, 4$ 或 5。

根据本发明的化合物如果与其它化合物适当结合可以适用于提供
5 发红光、绿光或蓝光。更特别地, 当如此使用时, 根据本发明的化合物可以用来提供发蓝光的电致发光器件。

此外, 根据本发明的化合物可被用于提供接受空穴能级的能量与
高逸出功材料如氧化铟锡的逸出功相当的电致发光器件。特别地, 接
受空穴能级的能量, 用根据本发明的化合物的最高占有分子轨道的能
10 量表示, 可以为约 5.4 eV 或更低。

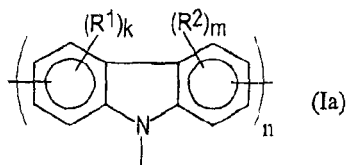
此外, 根据本发明的化合物还可以适用作给体化合物向具有高发
光量子产量的受体化合物传输能量, 其中能量可以采取激子和/或电荷
的形式。更特别地, 这种受体化合物可以是发红光、绿光或蓝光的化
合物。给体受体体系在多色电致发光器件中尤其有优势。受体的存在
15 量通常非常小, 以至于如果给体和受体作为单个层的一部分提供, 则
不同发光区域的处理是由给体决定的, 因此不管所发光的颜色如何都
基本上相同。此外, 电荷注入和传输过程基本上是由给体化合物决定
的, 因此基本与颜色无关。

同时, 根据本发明的化合物或更特别是聚合物可用于提供电致发
20 光器件, 其中在此电致发光器件操作中能量高效地从根据本发明的化
合物(给体)传输到红光和/或绿光和/或蓝光三线态发光材料, 这种应
用是由于根据本发明的化合物或聚合物具有能量足够高的三线态能级
以至于容许能量传输到发绿光和/或红光的三线态发光材料才能够实现
的。特别地, 所述三线态能级可至少为约 20000 cm^{-1} 、 21000 cm^{-1} 或较
25 好地 22000 cm^{-1} 。

根据本发明的卟啉化合物还可用来提供高效率的电致发光器件。

排除的卟啉化合物包括 9,9'-二乙基-3,3'-二-9H-卟啉、9,9'-二苯基
-3,3'-二-9H-卟啉、[3,3'-二-9H-卟啉]-9,9'-二乙酸、9,9'-二辛基-[3,3'-二
-9H-卟啉]-6,6'-二酰氯、9,9'-二辛基-[2,2'-二-9H-卟啉]-7,7'-二羧酸、9,9'-
30 二辛基-二-9H-羧乙基)酯、均聚物、2,2'-二-9H-卟啉、9,9'-二乙基-2,2'-
二-9H-卟啉和式(1)的 2,2'-键合的卟啉化合物, 其中对于任何和所有
苯环来说 $n=4$, $k \leq 1$, $m \leq 1$ 。

优选的是包含式 (Ia) 所示的咔唑单体单元的咔唑化合物:



其中 R^1 和 R^2 , 在各种情形下彼此相同或不同, 是非氢原子总数小于 40 的取代基;

k 、 m 在各种情形下彼此相同或不同, 为 0、1、2 或 3;

n 是大于或等于 2 的整数。

适宜地, R^1 、 R^2 在各种情形下彼此相同或不同, 是 R^4 、 R^5 、 R^7 或 R^8 , 其中:

R^4 是 C_1 - C_{20} 的环状或脂族直链或支链烷基, 任选地一次或多次被 -O-、-OC(=O)-、-C(=O)O-、-S-、仲氮、叔氮、季氮、- $CR^{45}=CR^{46}$ -、- $C\equiv C$ -、-C(=O)-、-C(=O)NR⁴⁵-、-NR⁴⁵C(=O)-、-S(=O)-、-S(=O)₂-或-X⁶ 打断和/或一次或多次被 R^5 、 R^7 或 R^8 取代;

R^5 是 C_5 - C_{30} 的芳基, 其中, 任选地一个或多个芳碳原子被 N、O 或 S 取代, 并任选地一个或多个芳碳原子带有 R^4 、 R^7 或 R^8 基团;

R^7 是 -CN、-CF₃、-CSN、-NH₂、-NO₂、-NCO、-NCS、-OH、-F、-PO₂、-PH₂、-SH、-Cl、-Br、-I;

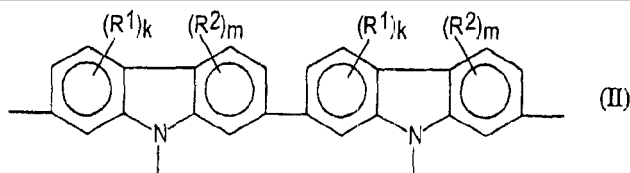
R^8 是 -C(=O)R⁴⁵、-C(=O)OR⁴⁵、-C(=O)NR⁴⁵R⁴⁶、-NHR⁴⁵、-NR⁴⁵R⁴⁶、-N⁽⁺⁾R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷、-NC(=O)R⁴⁵、-OR⁴⁵、-OC(=O)R⁴⁵、-SR⁴⁵、-S(=O)R⁴⁵ 或 -S(=O)₂R⁴⁵;

其中

R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 相同或不同, 是 H、 R^4 或 R^5 ;

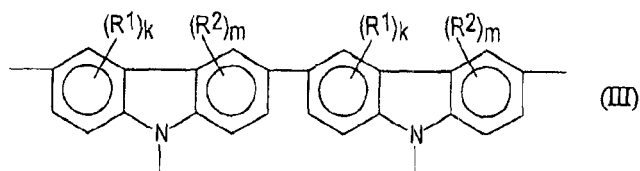
X⁶ 是 C_4 - C_{30} 的亚芳基, 其中, 任选地一个或多个芳碳原子被 N、O 或 S 取代, 并任选地一个或多个芳碳原子带有 R^4 、 R^7 或 R^8 基团;

在本发明的一个优选实施方案中, 一个或多个连串的咔唑单元通过它们的位置彼此联接在一起, 换句话说咔唑单体单元包括 2,2'-二咔唑二基单元如式 (II) 的 2,2'-二咔唑-7,7'-二基单元,



其中脚标和代号的含义同上文。优选地咔唑多聚体的每对连串的咔唑单元都是 2,2'-二咔唑二基单元，或更特别地是 2,2'-二咔唑-7,7'-二基单元。

- 5 在本发明的一个更优选的实施方案中，咔唑单体单元包括 3,3'-二咔唑二基单元如式 (III) 的 3,3'-二咔唑-6,6'-二基单元：



- 10 其中脚标和代号的含义同上文。优选地咔唑多聚体的每对连串的咔唑单元是 3,3'-二咔唑二基单元，或更特别地是 3,3'-二咔唑-6,6'-二基单元。

含 3,3'-二咔唑-6,6'-二基单元的化合物能提供高效率的电致发光器件。

- 15 在式 (I) 中，每个取代基 R^1 和 R^2 上的非氢原子总数优选地小于 20，再特别地小于或等于 12，更特别地小于或等于 6。

此外，每个独立咔唑单元的 k 和 m 满足 $k+m \leq 2$ ，优选地 $k+m \leq 1$ 或 $k+m=0$ 。

更特别地，在每个独立咔唑二基单元上取代基 R^1 和 R^2 的非氢碳原子总数小于 40，优选地小于 20，或更优选地小于 10。

- 20 在根据本发明的化合物用于电致发光器件时，取代基 R^1 和 R^2 上的非氢原子数较小是特别有利的，因为取代基通常不参与电荷注入、传输或发光。

R^1 更特别地定义为 C_1 - C_6 的 (杂) 烷基，如甲基、乙基、异丙基、正丙基、丁基、环戊基和环己基。

- 25 R^5 更特别地定义为 C_4 - C_{18} 的 (杂) 芳基，如取代或未取代的呋喃基、噻吩基和吡咯基，茂基，丁二烯基，未取代或取代的苯基如甲苯

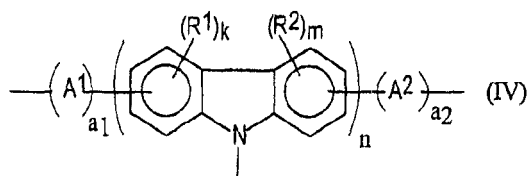
基、二甲苯基、三甲基苯基、甲氧苯基、二甲氧基苯基、丁氧基苯基、二丁氧基苯基、戊氧基苯基或杂苯基如嘧啶基、吡啶基和吡嗪基，联苯基和萘基。

R^7 优选地为 F、 CF_3 或 NH_2 。

- 5 R^8 优选地是 C_1-C_6 的 (杂) 烷氧基如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、丁氧基、环戊烷氧基、环己烷氧基。 R^8 还可以是 C_4-C_{18} 芳氧基，其中的芳基是上文所特别定义的 R^5 。 R^8 还可以是 C_1-C_6 的单烷基氨基，如甲基氨基； C_6-C_{12} 的芳基氨基，如苯基氨基和萘基氨基； C_1-C_6 的二烷基氨基，如二乙基氨基；或 C_6-C_{12} 的二芳基氨基，如二苯基氨基。

X^6 优选地是未取代或取代的亚苯基。

- 根据本发明的咔唑化合物、咔唑聚合物以及低分子量咔唑化合物，可以包括除式 (I)、(Ia)、(II) 或 (III) 所示咔唑多聚体单元之外的共轭单元。这种额外的共轭单元附于多聚体的末端咔唑单元的不饱和键上。一个或多个额外的共轭单元可以通过饱和单元连接，从而使得从额外的共轭单元到咔唑多聚体单元没有共轭轨道存在，但优选地额外的共轭单元直接连接到咔唑多聚体单元上以建立起贯穿共轭体系。优选地，咔唑化合物具有式 (IV)



20

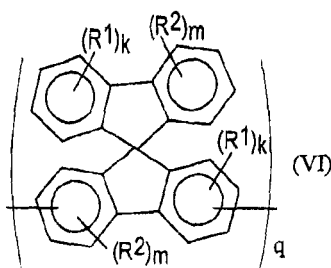
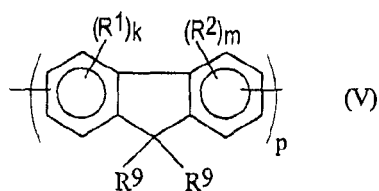
- 其中 A^1 和 A^2 在各种情形下彼此相同或不同，为 $-CR^{11}=CR^{12}-$ ，其中 R^{11} 和 R^{12} 相同或不同，为 H、甲基、 CF_3 、F、CN、苯基、 $-N=N-$ 、 $-CR^{11}=N-$ 、 $-NR^{15}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C\equiv C-$ 或 C_4-C_{50} 的芳基，其中任选地有一个或多个芳碳原子被 O、S 或 N 取代并且任选地有一个或多个碳原子被 R^1 取代。
- 25 更特别地， A^1 和 A^2 在各种情形下彼此相同或不同，是未取代或取代的亚苯基、亚嘧啶基、亚吡啶基、亚吡嗪基、亚噻吩基、呋喃二基、吡咯二基、萘二基、噻二唑二基、噁二唑二基、噻二基、菲二基、苯并噻二唑、6,7-二氢菲二基、芘二基、5,6,9,10-四氢芘二基。脚标 a_1 和 a_2 相同或不同，满足 $a_1+a_2=1$ 到 10，优选地等于 1 到 5，如 1，2，3 或 4。

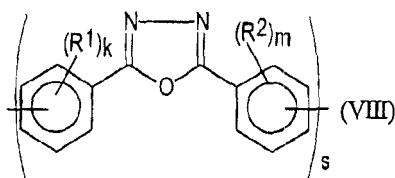
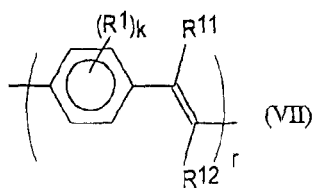
特别地如果咔唑化合物是用于有机电致发光器件时，额外的共轭单元选择已知的对在这些器件中的电荷注入（CI）、电荷传输（CT）和/或发光（LE）有用的单元，其中电荷传输和/或发光与以下因素有关：电子注入（EI）和/或电子传输（ET）和/或空穴注入（HI）和/或空穴传输（HT）单元、空穴阻挡（HB）或电子阻挡（EB）、电荷和/或激子捕获单元、激子阻挡单元、激子迁移单元、单线态发光（SE）和/或三线态发光（TE）。

通常，饱和原子可以提供电荷和/或激子阻挡功能而共轭原子可以提供上述任何功能。

10 优选的式（IV）咔唑化合物满足其中 $a_1=a_2=1$ 或 $a_1+a_2=1$ ，并且 A^1 和 A^2 相同或不同，为未取代或取代的亚苯基如 1,4-亚苯基或 1,3-亚苯基、1,4-亚苯基亚乙烯基或 1,3-亚苯基亚乙烯基、亚联苯基、亚三联苯基和亚苯基亚乙烯基亚苯基、亚联苯基亚乙烯基、亚萘基、特别是 2,6-亚萘基、2,7-亚萘基、菲二基、5,6-二氢菲二基、芘二基和蒽二基，其中这些（杂）芳基中每个都可以是未取代的或被一个或多个取代基 R^1 取代的。也可以使用亚噻吩基亚乙烯基、亚乙二氧基亚噻吩基、亚苯基-N-、芘二基、吡啶二基和香豆素二基。特别是使用其中 $(A^1)_{a_1}$ 和 $(A^2)_{a_2}$ ，相同或不同，为式（V）、（VI）、（VII）或（VIII）所示的那些

20





其中

R^9 , 相同或不同, 为 R^1 或 R^2 ; p 、 q 、 r 和 s , 相同或不同, 为 1 到 10, 特别地为 2 到 5。脚标 k 和 m 以及符号 R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 的含义 (优选地) 与上文相同。在式 (VII) 中 R^{11} 和 R^{12} 优选地为 H、 CH_3 、苯基、F 或 CN, 更优选地为 H。为促进合成, 在式 (V) 和 (VI) 中, 优选茚-2,7-二基单元。为获得高能的三线态能级, 优选茚-3,6-二基单元。优选地, R^9 是取代或未取代的苯基, 特别是 C_1 - C_{10} 的烷氧基或烷基取代的, 或 C_1 - C_{10} 的烷基如甲基、乙基、二甲基己基。

优选地, 卟啉化合物包括与卟啉多聚体一起的电子注入和/或传输重复单元。已知噻二唑杂环和 8-羟基喹啉或 8-喹啉醇的金属配合物能提供这种电子注入和/或传输性能。优选地使用噻二唑作为包括这种具有高三线态能量的杂环的化合物。特别优选的是根据式 (VIII) 所示的单元。如果卟啉化合物与一种三线态发光体特别是绿光三线态发光体结合, 则高三线态能级对于高效电致发光器件是有利的, 因为它可以促进激子向这种三线态发光体传输和/或避免从其逆向传输。

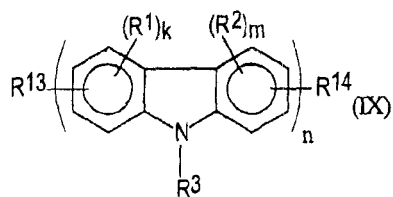
A^1 和/或 A^2 单元还可以是包含三线态发光的发色团的单元。优选具有大旋转轨道耦合的三线态发光的发色团。通常, 当包含重原子如 Br、Ru、Rh、Pd、In、I、Hf、Ta、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Zn 和 Bi 或稀土金属如 La、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er 和 Tm 时旋转轨道耦合会增加。Br 和 I 可以方便地作为共价连接取代基引入, 其它元素可以适合地以与配位体络合的相应离子的形式包括在内, 其中配位体是共价连接到卟啉多聚体上的有机部分。这种三线态发光配合物在本领域中以其所发光纯且三线态发光效率高而著称, 并特别地包括 Pt 和 Ir 的卟啉和酞菁配合物。

适合的三线态发光体包括但不限于在 US 6,303,238、US 6,310,360、WO 00/70655、WO 01/41512 和 WO 01/39234 中所公开的那些。此外, Lamanski 等在 Inorg. Chem. 40(2001), 第 1704 页和 Lamanski 等在 J. Am. Chem. Soc. 123 (2001), 第 4304 页公开了橙红色发光体
5 双(2-苯基喹啉基-N, C^{2'}) 乙酰丙酮化铱(III); 红色发光体双(2-(2'-苯并噻吩基)吡啶酮基-N, C^{3'}) (乙酰丙酮) 铱(III)、双(2-(2'-噻吩基)吡啶酮基-N, C^{3'}) (乙酰丙酮) 铱(III)、双(2,4-二苯基唑酮基-1,3-N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 铱(III)、双(3-(2-苯并噻唑基)-7-(二乙胺基)-2H-1-苯并吡喃-2-酮基-N', C^{4'}) (乙酰丙酮) 铱
10 (III)、双(2-(2-萘基)苯并噻唑酮基-N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 铱(III) 和双(2-苯基唑啉酮基-N, C^{2'}) (乙酰丙酮) 铱(III)。也可以使用可商购的 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟啉铂(II)。

特别重要的是式 $M^{3+}CL_3UL$ 的配合物, 其中 M=Eu 或 Tb, CL 是用来抵消离子电荷的带负电的配位体如 (2Z)-3-羟基-1,3-二苯基丙-2-烯-1-酮或 (4Z)-5-羟基-2,2,6,6-四甲基庚-4-烯-3-酮或 (3Z)-1,1,1-三
15 氟-4-羟基-4-(2-噻吩基)丁-3-烯-2-酮的共轭基, UL 是不带电的配位体如 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、1,10-菲咯啉或 2,2'-二吡啶或它们的组合。

虽然不希望被任何理论束缚, 但发明人认为, 如果与三线态发光
20 体结合, 由于具有可与能轻易实现空穴注入的聚亚苯基-亚乙烯基相当的能量的最高占有分子轨道与高能量的特别是至少与绿光子甚至是蓝光子相对应的能量的三线态能级的结合, 使用根据本发明的卟啉化合物可以获得高效 EL 器件。这样高的三线态将会容许收获通过注入的空穴和电子的重组所形成的三线态激子, 并同时防止存在于三线态发光
25 体上的激子向卟啉化合物逆向传输。通常认为有机共轭化合物本身, 例如根据本发明的卟啉化合物, 具有极低的三线态发光效率, 因为所涉及的跃迁是禁止的跃迁。

所述卟啉化合物可以是低分子量卟啉化合物, 特别是适用于小分子有机电致发光器件的低分子量卟啉化合物。通常, 此低分子量化合物
30 物具有式 (IX)



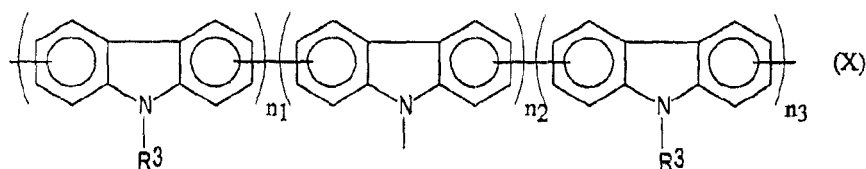
其中 R^{13} 和 R^{14} 相同或不同，为 R^1 、 R^2 、 $R^1-(A^1)_{a1}$ 或 $R^2-(A^2)_{a2}$ ； R^3 是非氢原子数不超过 40 的烷基、杂烷基、芳基或杂芳基取代基，其中 R^1 、 R^2 、 A^1 和 A^2 以及脚标 a_1 、 a_2 、 k 、 m 和 n 的含义（优选地）与上文相同。

优选地，在各种情况下 $n=2$ 、3 或 4， $k=m=0$ ， $R^{13}=R^{14}=H$ ，且 R^3 是 C_1-C_{22} 的支链或无支链的烷基如甲基、乙基、异丙基、正丙基、丁基、环戊基、环己基、戊基、庚基、辛基、二甲基辛基； C_1-C_{22} 的支链或无支链的烷氧基如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、丁氧基、环戊烷氧基、环己烷氧基、戊氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基，取代或未取代的 C_4-C_{18} （杂）芳基如取代或未取代的呋喃基、噻吩基和吡咯基，环戊二烯基，丁二烯基，未取代或取代的苯基如甲苯基、二甲苯基、三甲苯基、甲氧苯基、二甲氧苯基、丁氧苯基、二丁氧苯基、戊氧苯基，或杂苯基如嘧啶基、吡啶基和吡嗪基、联苯基和萘基。

还优选 $R^{13}=R^1-(A^1)_{a1}$ 且 $R^{14}=R^2-(A^2)_{a2}$ ，其中 $-(A^1)_{a1}$ 和 $-(A^2)_{a2}$ 是式 (V)、(VI)、(VII) 和 (VIII) 所示的单元，这些式中的符号和脚标含义与上文相同。

在根据本发明的咔唑化合物的一个优选实施方案中，咔唑化合物是咔唑聚合物。在本发明的范围内，术语“聚合物”包括“低聚物”、“均聚物”、“共聚物”、“三聚物”、“四聚物”和更高级同系物。

特别地，咔唑化合物是一种具有包括式 (X) 的咔唑多聚体单元的重复单元的聚合物

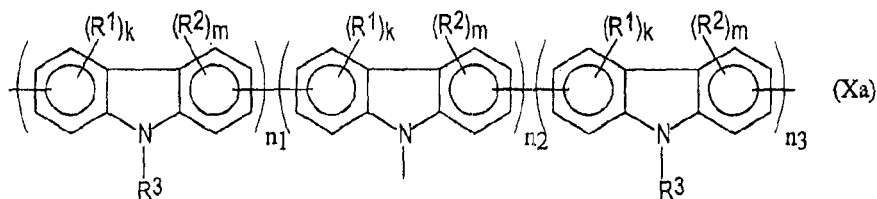


其中每个咔唑单元可以是未取代的或用一或多个取代基取代的；且

R^3 在各种情形下彼此相同或不同, 为具有不超过 40 个非氢原子的烷基、异烷基、芳基或异芳基取代基; n_1 和 n_3 是包括 0 在内的整数, n_2 是 0 或 1, 且 $(n_1+n_2+n_3) \geq 2$ 。

5 咔唑聚合物可以包含具有 2-100000 个, 更特别地约 5-10000 个, 更特别地约 10-1000 个重复单元的链。

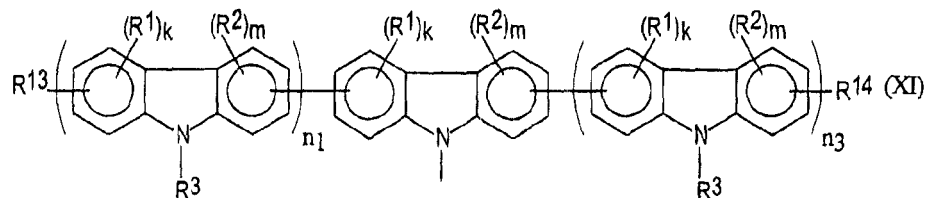
特别地, 聚合物中包含一个如式 (Xa) 的单元



其中 R^1 、 R^2 以及脚标 k 、 m 的含义都 (优选地) 与上文相同。

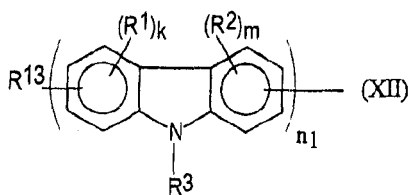
10 根据本发明的咔唑聚合物可以是线性链或交联的聚合物, 此线性聚合物更特别地是一种包含式 (X) 的单元作侧基或主链单元的侧链聚合物。

侧链聚合物通常包含式 (XI) 的咔唑多聚体



15 其中 $(n_1+n_3) \geq 1$, 更特别地 $(n_1+n_3) = 1, 2$ 或 3, 优选地等于 1 或 2。侧基通过咔唑多聚体单元的氮原子连接到聚合物的主链。基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{13} 和 R^{14} 以及脚标 k 、 m 的含义 (优选地) 与式 (IX) 中的定义相同。

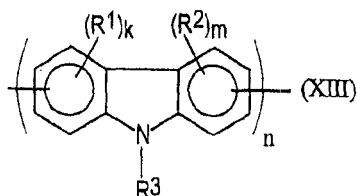
20 或者, 咔唑聚合物是一种具有含式 (XII) 的咔唑多聚体的重复单元的侧链聚合物



其中 $n_1 \geq 2$, 更特别地 n_1 为 2-10, 优选地为 2 或 3。基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 R^{13} 以及脚标 k 和 m 的含义 (优选地) 与式 (XI) 中的定义相同。

根据式 (XI) 和 (XII) 的侧链基团可以连接在本领域公知的一些主链上, 这些主链包括通过自由基聚合一种或多种用根据式 (XI) 或 (XII) 的侧基官能化过的亚乙烯基、苯亚乙基、亚丙烯基或 (甲基) 丙烯酸酯单体所获得的那些。也可以使用通过缩聚所获得的主链如聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺和聚醚。

优选地, 咔唑多聚体单元是线性聚合物主链的一部分, 而在这样情况下聚合物具有一个包含式 (X) 或 (Xa) 的咔唑多聚体的重复单元, 其中 $n_3=0$, $n_2=0$ 且 $n_1 \geq 1$, 优选地 n_1 为 1-10 或更优选地为 1 或 2。一种优选的主链咔唑聚合物是具有含式 (XIII) 的咔唑多聚体单元的重复单元的主链咔唑聚合物:



其中基团 R^1 、 R^2 和 R^3 以及脚标 k 、 m 和 n 的含义 (优选地) 与上文相同。

侧链或主链的咔唑聚合物可以是一种均聚物, 但也可以包含许多不同的重复单元以提供共聚物或更高级同系物。主链共聚物等可以包含另外的重复单元, 这些另外的重复单元可以是饱和的, 意味着含有一个或多个饱和 (碳) 原子从而相邻的共轭重复单元不是通过不饱和原子连接, 其具体例包括但不限于存在于聚酯、聚醚、聚烯烃、聚 (甲基) 丙烯酸酯、聚异氰酸酯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚乙酸乙烯酯和聚酰亚胺中的重复单元。

不过, 优选地, 为提高咔唑聚合物在用于电致发光器件时的应力

寿命和/或改进根据本发明的呋唑聚合物的电荷传输和/或发光特性，所述另外的重复单元是共轭的单元，它们在与共轭的重复单元之间建立起共轭轨道。特别是式 (XIII) 的重复单元一侧连接在共轭重复单元 (A^1)_{a1} 上，另一侧连接在共轭重复单元 (A^2)_{a2} 上，其中 A^1 、 A^2 、 a_1 和 a_2 的含义（优选地）与上文中式 (IV) 中的定义相同。

低分子量的和聚合物的呋唑化合物，以及可以用来获得单体的单体，可以利用本身在本领域已知的（例如从有机合成方面的权威书籍如 Houben-Weyl、Methoden der Organischen Chemie、Georg-Thieme-Verlag、Stuttgart 中）标准合成方法得到。呋唑多聚体单元可通过将适当官能化的呋唑子单元通过已知的偶合反应连接在一起而获得。

第一种已知的偶合反应是呋唑衍生物借助于氧化剂如 $FeCl_3$ 的（尤其参见 P. Kovacic, N. B. Jones, Chem. Ber. 1987, 87, 357-379; M. Weda, T. Abe, H. Awano, Macromolecules 1992, 25, 5125）或电化学地（参见，例如，N. Saito, T. Kanbara, T. Sato, T. Yamamoto, Polym. Bull. 1993, 30, 285）的氧化偶合。

其它偶合反应使用 2-或 3-单官能化的呋唑单体作起始化合物来分别获得 2,2'-或 3,3'-二呋唑，或者在期望获得大于二呋唑的多聚体的情形可以使用 2,7-或 3,6-二官能化的呋唑单体。显然，类似的官能化呋唑多聚体同样可以用来制造更大的多聚体甚至聚合物。一卤代或二卤代的呋唑单体或子单元可以使用铜/三苯基膦（参见，例如，G. W. Ebert, R. D. Rieke, J. Org. Chem. 1988, 53 44829）或镍/三苯基膦催化剂（参见，例如，H. Matsumoto, S. Inaba, R. D. Rieke, J. Org. Chem. 1983, 48, 840）偶合。

呋唑衍生物的二硼酸和呋唑衍生物的二卤化物或混合的单硼酸一卤化物呋唑衍生物可以通过使用钯催化剂的偶合反应（参见，例如，M. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, Synth. Commun. 1981, 11, 513; R. B. Miller, S. Dugar, Organometallics 1984, 3, 1261）获得。同样，单或二官能化的锡烷呋唑可以如例如在 J. K. Stille, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25 508. 中所述，使用钯催化剂偶合。此外，二溴或适当的一溴官能化的呋唑可以转化成相应的锂化或格利雅化合物，它们再与另一种二溴或一溴呋唑衍生物通过 $CuCl_2$ （参见，例如，G.

Wittig, G. Klar, Liebigs Ann. Chem. 1967, 704, 91; H. A. Stabb, F. Bunny, Chem. Ber. 1967, 100, 293; T. Kaufmann, Angew. Chem. 1974, 86, 321-354) 或通过不饱和 1,4-二卤化合物的电子转移(参见, 例如, S. K. Taylor, S. G. Bennett, K. J. Harz, L. K. Lashley, J. Org. Chem. 1981, 46, 2190) 偶合。

偶合反应可用来获得根据本发明的低分子量或聚合卟啉化合物。链长可以方便地通过改变单官能化卟啉衍生物对二官能化卟啉衍生物的比率来调整。

上述偶合反应还可用来通过使用适当地单官能化或二官能化起始化合物而在根据本发明的卟啉化合物中引入除卟啉多聚体单元之外的(共轭)单元, 特别是环或杂环的共轭单元。特别是, 如上文式 IV 中所定义的单元 A^1 和/或 A^2 , 更特别是根据式 V 或 VI 的苄单元可以以这种方式引入。单官能化或二官能化的以苯基为端基的亚苯基亚乙烯基单元可被用来引入式 VII 的单元。噻二唑单元可以使用 2,5-二卤代的噻二唑引入, 或更特别地式 VIII 的噻二唑单元可以使用相应的单或二苯基取代的起始化合物引入。

包含许多不同单元的共聚物和更高级同系物以及低分子量化合物可以通过共偶合相应的单官能化和/或二官能化起始化合物获得。

在另一方面, 本发明涉及根据本发明的卟啉化合物与能从卟啉化合物接受能量的发光化合物的结合。

使用中, 根据本发明的结合在暴露于适当电压或幅射下时获得能量, 此能量随后通过来自发光化合物的光子的辐射被至少部分地释放。能量可以以空穴、电子和/或光子的形式提供。能量聚集和释放的一种典型路线可以是空穴和电子注入到卟啉化合物上, 通过空穴和电子的复合在卟啉化合物上形成激子, 激子传输到发光化合物以及存在于发光化合物上的激子在发射光子的同时衰减。或者, 存在于卟啉化合物上的激子可以通过吸收幅射光子形成。或者不是激子, 而可以是空穴或电子被传输到发光化合物, 此空穴或电子然后分别与已存在于发光化合物之上的电子或空穴形成激子。在所有的路线中, 期望卟啉化合物充当能量的给体而发光化合物充当受体。

高效率的发光需要具有发光的量子效率的发光化合物, 这种化合物在本领域是公知的。此外, 有效的激子传输需要给体能级具有比受

体能级高的，优选稍高的（约 1-5 倍 kT ）能量。如果受体的光吸收谱与给体的发光谱存在谱线重叠则此条件就能满足。空穴要有效地传输，空穴受体能级的能量要比空穴给体能级（它可以很容易地通过用电化学方法测量氧化电势来确定）高。电子要有效地传输，电子受体能级的能量要比电子给体能级的（它可以很容易地通过用电化学方法测量还原电位来确定）低。

尽管原则上给体和受体的任何重量比都可以使用，但受体的用量一般相对较小，给体对受体的重量或摩尔比一般为约 0.1-25，特别地为约 0.5-15 或优选地为 1-10。

根据本发明的结合在多色电致发光器件中尤其有利。受体的存在量通常非常小以至于如果给体和受体作为单层的一部分提供，则不同发光区域的处理是由给体决定的，因此不管所发光的颜色如何都基本上相同。此外，电荷注入和传输过程基本上是由给体化合物决定的，因此基本上与颜色无关。

发光化合物可以是单线态发光化合物（也称荧光化合物）或三线态发光化合物（又称磷光化合物），两者很容易通过与发光相关的激发态的持续时间来区分，单线态发光的典型持续时间在纳秒范围内，而三线态发光的典型持续时间至少在微秒范围内。

在一个优选实施方案中，发光化合物是三线态发光化合物。

如果与三线态发光化合物结合，则用于电致发光器件时视情况而定可以高效地发射红光、绿光甚至蓝光。

根据本发明的结合（单线态或三线态）可以分散在液体中或以固体状态用作例如电致发光器件的一个（薄）层的一部分。

适用的三线态发光化合物包括本身在本领域是公知的，并包括在 US 6,303,238、US 6,310,360、WO 00/70655、WO 01/41512 和 WO 01/39234 中所公开的那些。此外，还包括 Lamanski 等在 *Inorg. Chem.* 40 (2001)，第 1704 页和 Lamanski 等在 *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001)，第 4304 页中所公开的那些。

三线态受体/发光体只需以中等含量存在，特别地三线态给体对三线态受体/发光体能级的重量比通常为 0.1-25，更特别地为 0.5-15。优选地，此比率在约 1-10 之间。

卟啉化合物和发光化合物可以以许多方法结合。

例如，它们可以结合成一种含卟啉多聚体单元和发光单元的单个化合物或者也可以作为独立的不同的化合物提供。

如果结合成同一种化合物，则此同一种化合物可以是一种聚合物或者是一种低分子量化合物。在本发明的范围内，一种化合物如果可以通过真空沉积法沉积则它就被认为是低分子量的。发光单元（三线态发光单元）可以作为主链聚合物的重复单元插入，或也可以作为侧基附加。侧基向主链的附加可以经由一个或多个饱和原子进行或者也可以经由不饱和原子进行以与主链建立起共轭轨道。通过使上文提到的发光化合物单官能化或在适合的地方双官能化，以使如此官能化的发光化合物可以利用上文提及的偶合反应偶合到卟啉多聚体单元上，从而合成地实现结合成同一种化合物。结合成同一种化合物具有下列好处，即给体和受体/发光体单元可以达成一个固定的取向并且彼此非常接近。并且，由于只涉及一种化合物，也防止了一种化合物相对于结合中的另一种化合物的迁移。不利的是，结合成一种化合物需要更精细的合成工作。

或者，发光（三线态）化合物和卟啉化合物可以作为分离的不同化合物提供。它们可以都是低分子量化合物。含有这种一种结合的层可以通过真空沉积法或湿沉积法如旋涂或喷墨印刷来沉积，其中在湿沉积法中如果方便的话可以添加（聚合物）粘结剂以获得良好的成膜性能。发光（三线态）化合物也可以是与低分子量卟啉结合的聚合物。一种吸引人的结合是，其中卟啉是高分子量的而发光（三线态）化合物是低分子量的。卟啉和发光（三线态）化合物也可以都是聚合物，它们可以选择形成单相或相分离的聚合物掺混物。含包括聚合物的结合的层在用溶剂以及任选的能改善流变特性的其它添加剂适当调配之后，可以通过湿沉积法如旋涂或喷墨印刷很方便地形成。

含有根据本发明的卟啉和发光（三线态）化合物的结合的层优选地很薄，比如 1 nm-500 μm 或特别是 10 nm-10 μm ，或更特别地 20 nm-1 μm 。优选地厚度为约 10-300 nm。

卟啉和发光（三线态）化合物可以是同一个层的一部分，在本领域又被称作主客体系。由于发光（三线态）化合物的存在量通常比卟啉少，所以一般情况下卟啉是主体。

卟啉和发光（三线态）化合物也可以是不同层的各个部分。为实

现从给体到发光材料跨越层之间界面的有效激子传输，各层之间应当紧密相邻，因此优选地各层直接接触。

5 卞唑化合物可以与一种以上发光化合物结合，其中每种发光化合物发不同颜色的光。这些发光化合物中只有一种是单线态发光化合物，但优选地有多种或全部发光化合物都是三线态发光化合物。通过改变改变这些三线态发光材料中每种相对用量，可以获得很多种颜色。例如，如果红、蓝和绿发光体或蓝和黄发光体组合可以获得白光。

10 含根据本发明的卞唑和发光（三线态）化合物的结合的组合物和机体，特别是层，可以包含其它组分。如果层或组合物用于电致发光器件中，则这些其它组分包括用来改变电荷传输和激子转移特性或所述层或组合物所发光颜色的化合物。由于卞唑多聚体单元提供空穴注入和传输功能而发光化合物提供发光功能，所以一种优选的其它组分是电子注入传输化合物。这种化合物本身在本领域是公知的。如果适合，还可以使用抗氧化剂和用来改善成膜的添加剂。

15 本发明的卞唑化合物不管是否与发光（三线态）化合物结合都具有许多有意义的应用，其中包括光电器件和聚合物电子器件。还包括生物试样的诊断。而一种特别吸引人的应用就是有机电致发光器件。

20 本发明还涉及三线态能级能量为约 21000 cm^{-1} 或更高的电荷传输共轭化合物和发射能级能量为约 21000 cm^{-1} 或更低的三线态发光化合物的结合。较好地所述三线态能级为约 22000 cm^{-1} 或更高，而所述发射能级为约 22000 cm^{-1} 或更低。为防止逆向传输，所述发射能级优选地能量多少低一些，比如 $10\text{-}40\text{ nm}$ 。电荷传输共轭化合物可以是低分子量的，不过优选地是聚合物。优选地，但非必须，所述聚合物或低分子量化合物包含卞唑多聚体。

25 如果电荷传输共轭化合物的最高占有分子轨道的能量小于或等于约 5.4 eV 或更好是小于或等于约 5.3 eV ，则可以实现有效的空穴注入。

电荷传输共轭化合物的最低能量三线态能级与最低能量的磷光带的峰值强度波长相对应，附带条件是如果由于振动级数此发射带显示若干个峰，则将这几个峰中能量最高的峰与最低三线态能级相对应。

30 与发射能级选择具有与电荷传输共轭化合物的最低的三线态能级相同或稍低的能量的三线态发光体的（优选的）结合，例如用于 EL 器件时，能提供高效地发光。如果最低三线态能量为至少 21000 cm^{-1} 或

较好地为 22000 cm^{-1} ，则至少能获得可以高效地发红光、橙光、黄光和绿光以及可能的蓝光的三线态发光体。之所以高效，是由于三线态能级的相对较高能量使得形成于共轭化合物上的三线态激子可以向三线态发光体传输从而使这种三线态激子可用于三线态发光体的发光的结果。否则这些三线态激子会无幅射地衰变。此外，高能三线态能级能防止形成于三线态发光体上的（单或三线态）激子向共轭化合物的逆向传输，从而消除一个重要的无幅射途径。

在另一方面，本发明涉及一种包含根据本发明的咔唑化合物或三线态给体咔唑化合物与三线态发光化合物的结合的电致发光器件。

10 咔唑多聚体单元在电致发光器件中的存在向有机电致发光器件提供了优良的空穴注入特性，而且如果与发光（三线态）化合物结合，器件能够高效地发射红、黄、绿或蓝光。

咔唑多聚体单元向咔唑化合物提供了具有可与常规的空穴注入电极如氧化铟锡（ITO）的逸出功相当的能量的 HOMO。

15 包含咔唑化合物或这种咔唑化合物与三线态发光化合物的结合的电致发光器件可以是具有一般特性的。

在其最简单的形式中，电致发光器件包括一个含有分散在空穴注入和电子注入电极之间的根据本发明的咔唑化合物或结合的有机电致发光层。

20 其它器件结构包括 HIE/HTL/LEL/EIE、HIE/LEL/ETL/EIE、HIE/HTL/LEL/ETL/EIE、HIE/LEL/HBL/EIE、HIE/EBL/LEL/EIE、HIE/HTL/LEL/HBL/EIE、HIE/HTL/EBL/LEL/EIE、HIE/LEL/HBL/ETL/EIE、HIE/HTL/LEL/HBL/ETL/EIE、HIE/HTL/HBL/LEL/ETL/EIE 或 HIE/HTL/HBL/LEL/EIE，其中 HIE 代表空穴注入电极，EIE 代表电子注入电极，HTL 代表电子传输和/或空穴注入层，ETL 代表电子传输和/或注入层，LEL 代表发光层，HBL 代表空穴阻挡层，EBL 代表电子阻挡层。这些层本身在本领域是已知的，可以适当地用于根据本发明的电致发光器件。

30 电致发光器件可以是包括高逸出功空穴注入电极如 Pd、Pt、Au、Ag、Al 和 ITO 和包含低逸出功金属如 Al、Ca、Ba、Sm、Yb、Li 和 Mg 的低逸出功电子注入电极的发光二极管。或者，电致发光器件可以是配备有高逸出功电子和空穴注入电极的发光电化学电池。

电致发光器件通常包括基材。适当的基材材料包括玻璃、陶瓷、金属和合成树脂或这些材料的组合。通常，由于有机电致发光器件对氧和水敏感，所以基材充当防止水和氧进入的一道屏蔽。在使用合成树脂的情形，屏蔽性能可以通过包括玻璃、陶瓷或金属阻挡层来改善。

5 尽管特别是发光化学电池可能具有彼此相邻设置的空穴注入和电子注入电极，但通常有机层（或多层）夹在电极层之间。为了使发光层内产生的光可以逸出 EL 器件，基材一侧（包括基材）和/或背向基材一侧要制成对发射光透明的。为防止氧和水的进入，EL 器件通常包在防空气和水的外壳中。通常，所述外壳包括基材和粘结在基材上的盖或
10 覆盖薄箔。假如提供了吸水消气材料来吸收通过环氧胶密封进入器件的水分的话，则可以适合地使用环氧胶。

电致发光器件可用于例如指示灯、发光广告牌或背景灯等照明应用。电致发光器件还可用作显示器如分段式显示器、像素化无源矩阵或有源矩阵显示器。显示器可以是单色、多色乃至全彩的。咔唑化合物与发光化合物的组合在多色和全彩显示器中尤其有用，因为相同的
15 咔唑化合物可用于每一个像素，如果期望获得另一种不同颜色则只需改变发光三线态化合物即可。

电致发光显示器器件可用于手持设备如移动式电话、个人数字助理和掌上电脑、笔记本式电脑、桌面显示器和电视等应用。投影系统
20 也可能包含电致发光器件。

现在，参照附图和下文记载的实施方案对本发明的这些和其它方面进行说明。

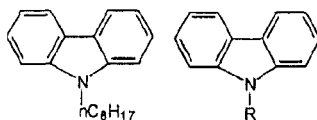
在附图中：

图 1 示出了光电二极管电流 I_d (A) 对施加在包含含有根据本发明的
25 的咔唑多聚体单元的聚合物的电致发光器件上的电压 V (V) 的图；

图 2 示出了含根据本发明的咔唑化合物的电致发光器件的电致发光光谱 A、B 和 C；

图 3 示出了根据本发明的一系列咔唑化合物的磷光发射谱。

合成实施例 1



9-辛基咔唑

- 5 在搅拌下向 20.0 g (0.12 mol) 咔唑和 0.8 g 苄基三乙基氯化铵在 100 ml 甲苯中的溶液中加入 70 g 50 wt% 的 NaOH (水溶液), 之后滴加 27.7 g (0.14 mol) 的辛基溴。添加完成之后, 将反应混合物加热回流 16 小时。分离甲苯馏分, 水洗, 在 MgSO_4 上干燥, 过滤和浓缩。
- 10 在柱层析 (SiO_2 , 己烷/三乙胺, 98/2, v/v) 之后获得粘稠固体形式的纯产物 31.5 g (94%)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.15 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.50 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.26 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 4.35 (t, $J=8$ Hz, 2H), 1.95-1.85 (m, 2H), 1.50-1.20 (m, 10H), 0.92 (t, $J=6.5$ Hz, 3H).

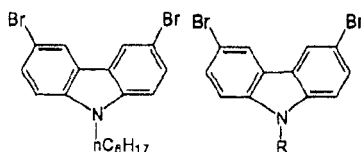
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 140, 126, 123, 120, 119, 109, 43, 32, 29, 29, 29, 27, 23, 14.

9-(3,7-二甲基辛基)咔唑

合成类似于 9-辛基咔唑

- 15 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.23 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.58 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.35 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 4.47-4.35 (m, 2H), 2.00-1.90 (m, 1H), 1.85-1.20 (m, 9H), 1.15 (d, $J=6.5$ Hz, 3H), 1.00 (d, $J=6.5$ Hz, 6H).
- $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 140, 126, 123, 120, 119, 109, 41, 39, 37, 36, 31, 28, 25, 23, 23, 20.

合成实施例 2



- 20 3,6-二溴-9-辛基咔唑 (nk202)

在搅拌下将 10.0 g (35.8 mmol) 的 9-辛基咔唑在 200 ml 四氢呋喃

中的溶液冷却到 0℃。分小份加入 12.4 g (69.8 mmol) N-溴琥珀酰亚胺。使混合物经过一夜变暖至室温。蒸发 THF，并通过用二乙基醚和水萃取对产品进行提纯。将有机层干燥 (MgSO₄)，过滤，浓缩并分别通过柱层析 (SiO₂，己烷/二氯甲烷，95/5，(v/v)) 和结晶 (己烷/二氯甲烷) 进一步提纯，得到 12.2 g (78%) 白色晶体。

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.13 (d, J=1.5 Hz, 2H), 7.57 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 2H), 7.25 (d, J=8 Hz, 2H), 4.35 (t, J=8 Hz, 2H), 1.95-1.85 (m, 2H), 1.50-1.20 (m, 10H), 0.92 (t, J=6.5 Hz, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 139, 129, 123, 123, 112, 110, 43, 32, 29, 29, 29, 27, 23, 14.

3,6-二溴-9-(3,7-二甲基辛基) 吡唑

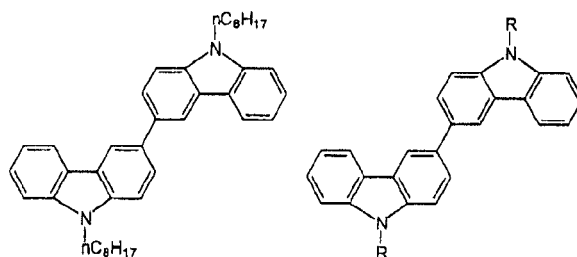
合成类似于 3,6-二溴-9-辛基吡唑

10

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.13 (d, J=1.5 Hz, 2H), 7.57 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 2H), 7.25 (d, J=8 Hz, 2H), 4.30-4.15 (m, 2H), 1.88-1.75 (m, 1H), 1.65-1.10 (m, 9H), 1.05 (d, J=6.5 Hz, 3H), 0.90 (d, J=6.5 Hz, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 139, 129, 123, 123, 112, 110, 41, 39, 37, 35, 31, 28, 25, 23, 23, 20.

合成实施例 3



15 双[9-辛基吡唑-3-基] (jjib790-04k)

在氩气氛下在搅拌下立即向 3.23 g (11.6 mmol) 9-辛基吡唑在 50 ml 氯仿中的溶液中加入 3.75 g (23.2 mmol) 氯化铁 (III)。

在室温下搅拌之后，在 16 小时内加入 50 ml 水。将有机层分离，在 MgSO₄ 上干燥，过滤和浓缩。将混合物分别通过柱层析 (SiO₂，己烷/二氯甲烷/三乙胺，80/20/1，v/v/v) 和结晶 (己烷/二氯甲烷) 提纯。得到 2.59 克 (81%) 的白色晶体产物。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 8.46 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.24 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.88 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.57-7.46 (m, 6H), 7.30 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 4.38 (t, $J=8$ Hz, 4H), 2.00-1.90 (m, 4H), 1.52-1.22 (m, 20H), 0.92 (t, $J=6.5$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 141, 140, 133, 126, 126, 123, 123, 120, 119, 119, 109, 109, 43, 32, 29, 29, 29, 27, 23, 14.

双[9-(3,7-二甲基辛基)咔唑-3-基]

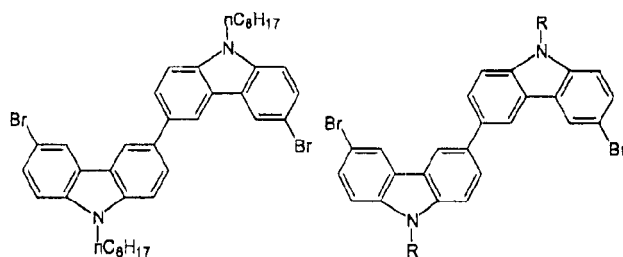
合成类似于双[9-辛基咔唑-3-基] (jjib790-04k)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.50 (s, 2H), 8.28 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.91 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.59-7.55 (d+t, 4H), 7.49 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.34 (t, $J=8$ Hz, 2H), 4.48-4.35 (m, 4H), 2.05-1.90 (m, 2H), 1.82-1.20 (m, 18H), 1.14 (d, $J=6.5$ Hz, 6H), 0.96 (d, $J=6.5$ Hz, 12H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 141, 139, 133, 126, 126, 123, 123, 121, 119, 119, 109, 109, 41, 39, 37, 36, 31, 28, 25, 23, 23, 20.

5

合成实施例 4



双[6-溴-9-辛基咔唑-3-基] (nk243)

10 在搅拌下将 4.42 g (7.94 mmol) 的双(9-辛基咔唑-3-基)在 200 ml 四氢呋喃中的溶液冷却至 0℃。分小份加入 2.82 g (15.8 mmol) N-溴琥珀酰亚胺。使混合物经过一夜温热至室温。蒸发 THF, 并通过用二乙基醚和水萃取对产品进行提纯。将有机层干燥 (MgSO_4), 过滤, 浓缩, 并分别通过柱层析 (SiO_2 , 己烷/二氯甲烷, 95/5 v/v) 和结晶 (己烷/二氯甲烷) 进一步提纯, 得到 3.6 g (64%) 白色粉末。

15

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.36 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.32 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 7.86 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.59 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J=8$ Hz, 2H), 4.35-4.25 (m, 4H), 1.97-1.83 (m, 4H), 1.52-1.22 (m, 20H), 0.92 (t, $J=6.5$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 140, 139, 133, 128, 126, 125, 123, 122, 119, 112, 110, 109, 43, 32, 29, 29, 29, 27, 23, 14.

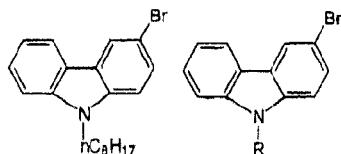
双[6-溴-9-(3,7-二甲基辛基)咔唑-3-基]

将搅拌的 5.08 g (8.30 mmol) 的双[9-(3,7-二甲基辛基)咔唑-3-基]在 200 ml 四氢呋喃中的溶液冷却到 0℃。分小份加入 2.92 g (16.5 mmol) N-溴琥珀酰亚胺。使混合物经过一夜温热至室温。蒸发 THF，并
5 并通过用二乙醚和水萃取对产物进行提纯。将有机层干燥 (MgSO₄)，过滤，浓缩并通过柱层析 (SiO₂，己烷/二氯甲烷，95/5，v/v) 继之以结晶 (己烷/二氯甲烷) 进一步提纯，得到 5.1 g (58%) 白色粉末。

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.35 (d, *J*=1.5 Hz, 2H), 8.32 (d, *J*=1.5 Hz, 2H), 7.86 (dd, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 2H), 7.59 (dd, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 2H), 7.50 (d, *J*=8 Hz, 2H), 7.31 (d, *J*=8 Hz, 2H), 4.42-4.25 (m, 4H), 1.98-1.85 (m, 2H), 1.75-1.15 (m, 18H), 1.09 (d, *J*=6.5 Hz, 6H), 0.91 (d, *J*=6.5 Hz, 12H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 140, 139, 133, 128, 126, 125, 123, 122, 119, 111, 110, 109, 41, 39, 37, 36, 31, 28, 25, 23, 23, 20.

10 合成实施例 5



3-溴-9-辛基咔唑

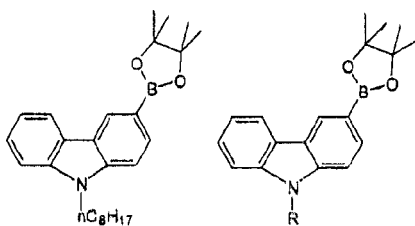
在搅拌下将 10 g (35.8 mmol) 的 9-辛基咔唑在 400 ml 四氢呋喃中的溶液冷却到 0℃。分小份加入 3.83 g (21.5 mmol) N-溴琥珀酰亚胺。使混合物经过一夜变暖至室温。蒸发 THF，并
15 通过用二乙基醚和饱和的 Na₂CO₃ 水溶液萃取对产品进行提纯。将有机层干燥 (MgSO₄)，过滤和浓缩，产生 9.91 g 浅黄色油 (起始化合物与单溴化产品的混合物)。

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.26 (d, *J*=1.5 Hz, 1H), 8.12 (d, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 1H), 7.59 (dd, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 1H), 7.54 (dt, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 1H), 7.46 (d, *J*=8 Hz, 1H), 7.36-7.26 (m, 2H), 4.28 (t, *J*=8 Hz, 2H), 1.95-1.82 (m, 2H), 1.45-1.20 (m, 10H), 0.95 (t, *J*=6.5 Hz, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 140, 139, 128, 126, 124, 123, 122, 120, 119, 111, 110, 109, 43, 32, 29, 29, 29, 27, 23, 14.

20

合成实施例 6



3- (4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基 (dioxaborolyl)) -9-辛基咔唑

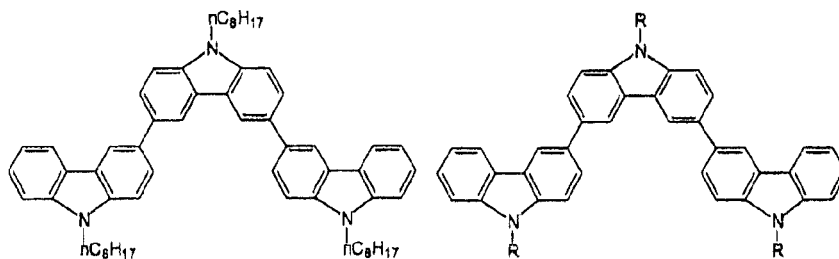
- 5 将 1.75 g (4.9 mmol) 3-溴-9-辛基咔唑在 50 ml 四氢呋喃中的溶液冷却到 -70℃。滴加 2.5 ml (6.2 mmol) 2.5 M 的正丁基锂。1 小时之后，滴加 1.3 ml (6.3 mmol) 的 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基 1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷。使混合物经过一夜温热至室温。蒸发 THF，并通过用二乙醚和水萃取对产品进行提纯。将有机层干燥 (MgSO₄)，过滤，浓缩并
- 10 通过柱层析 (SiO₂，己烷/二氯甲烷/三乙胺，60/40/1，v/v/v) 进一步提纯，得到 1.6 g (81%) 的无色油产物。

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.66 (d, *J*=1.5 Hz, 1H), 8.20 (dd, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 1H), 7.99 (dd, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 1H), 7.56-7.44 (m, 3H), 7.30 (dt, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 2H), 4.38 (t, *J*=8 Hz, 2H), 2.00-1.85 (m, 2H), 1.55-1.20 (m, 10H), 1.46 (s, 12H), 0.95 (t, *J*=6.5 Hz, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 142, 140, 132, 128, 125, 123, 122, 120, 119, 109, 108, 83, 43, 32, 29, 29, 29, 27, 25, 23, 14.

合成实施例 7

15



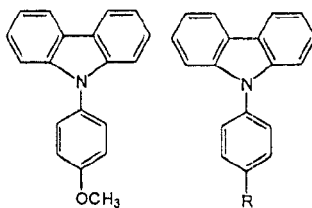
[3,3':6',3'']三 (9-辛基咔唑) (nk303-05 或 nk29308)

- 将装有 0.93 g (2.1 mmol) 的 3,6-二溴-9-辛基咔唑、1.90 g (4.7 mmol) 3- (4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基) -9-辛基咔唑、
- 20 20 ml (20 mmol) 1 M 的 K₂CO₃ (水溶液) 在 20 ml 甲苯中的混合物的

烧瓶抽真空并充氩气三次，之后加入 2 mol% Pd (PPh₃)₄。重复一次抽真空和充氩气，在回流温度搅拌混合物 16 小时。使混合物冷却至室温并加入水。将有机层分离，在 MgSO₄ 上干燥，过滤和浓缩。在分别通过柱层析 (SiO₂, 己烷/二氯甲烷, 80/20/1, v/v/v) 和结晶 (己烷/二氯甲烷) 之后，获得 1.38 g (78%) 的产品。

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.58 (d, *J*=1.5 Hz, 2H), 8.52 (d, *J*=1.5 Hz, 2H), 8.27 (d, *J*=8 Hz, 2H), 7.59 (dd, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 2H), 7.92 (dd, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 2H), 7.57 (d, *J*=8 Hz, 2H), 7.56 (d, *J*=8 Hz, 2H), 7.55 (dt, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 2H), 7.49 (d, *J*=8 Hz, 2H), 7.32 (dt, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 2H), 4.45-4.35 (m, 6H), 2.05-1.90 (m, 6H), 1.55-1.22 (m, 30H), 0.98-0.90 (m, 9H).
¹³C NMR (CDCl₃): δ 141, 140, 139, 133, 133, 125, 125, 125, 124, 123, 123, 120, 119, 119, 119, 109, 109, 109, 43, 43, 32, 32, 30, 30, 29, 29, 29, 29, 27, 27, 23, 14.

合成实施例 8



10

9-(4-甲氧基苯基)吡唑

将含有 20.1 g (0.12 mol) 吡唑、29.2 g (0.16 mol) 4-溴苯甲醚、50 g (0.36 mol) K₂CO₃ 在 200 ml 甲苯中的混合物的烧瓶抽真空并充氩气三次，之后加入 2 mol% Pd (OAc)₂ 和 0.4 g 三(叔丁基)膦。重复一次抽真空和充氩气并将混合物在回流温度搅拌一周 (三天之后加入 7.5 g 苯甲醚和一些新的 Pd (OAc)₂ 与 P^tBu₃)。使混合物冷却至室温并加入水。将有机层分离，在 MgSO₄ 上干燥，过滤和浓缩。在柱层析 (SiO₂, 己烷/二氯甲烷/三乙胺, 80/20/1, v/v/v) 之后，获得 23.92 g (73%) 的产物。

20

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.23 (d, *J*=8 Hz, 2H), 7.53 (d, *J*=8 Hz, 2H), 7.49 (dt, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 2H), 7.42 (d, *J*=8 Hz, 2H), 7.36 (dt, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 2H), 7.18 (d, *J*=8 Hz, 2H), 3.98 (s, 3H).
¹³C NMR (CDCl₃): δ 159, 141, 130, 129, 126, 123, 120, 120, 115, 110, 56.

合成实施例 9**3-溴-(4-甲氧基苯基) 咔唑**

合成类似于合成实施例 5

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.29 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 8.13 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.46 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.33 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J=8$ Hz, 2H), 3.96 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 159, 141, 140, 129, 128, 128, 127, 125, 123, 122, 120, 120, 115, 112, 111, 110, 56.

5

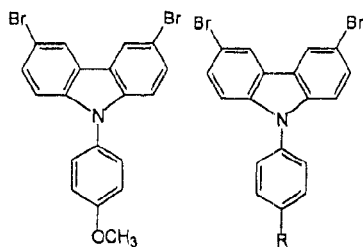
合成实施例 10**3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9-(4-甲氧基苯基) 咔唑**

合成类似于合成实施例 6

10

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.69 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 8.23 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.44 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.39 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.36 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.34 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.16 (d, $J=8$ Hz, 2H), 3.96 (s, 3H), 1.46 (s, 12H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 159, 143, 142, 132, 130, 129, 128, 126, 123, 123, 121, 120, 120, 115, 110, 109, 94, 84, 56, 25.

合成实施例 10a

15

3,6-二溴-9-(4-甲氧基苯基) 咔唑 (nk26803)

合成类似于合成实施例 2

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.21 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 7.52 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J=8$ Hz, 2H), 3.95 (s, 3H).
 ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 159, 140, 129, 129, 128, 124, 123, 115, 113, 111, 56.

合成实施例 11

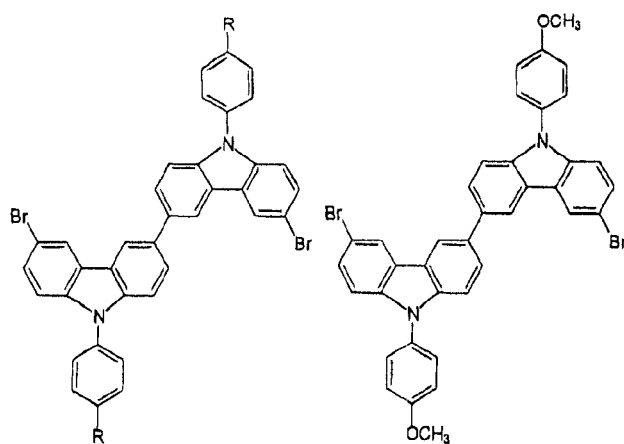
双[9-(4-甲氧基苯基)咔唑-3-基] (jjb796-04k)

5 在氩气氛在搅拌下立即向 2.49 g (9.1 mmol) 9-(4-甲氧基苯基)-咔唑在 70 ml 氯仿中的溶液中加入 3.0 g (18.5 mmol) 氯化铁(III)。在室温下搅拌之后, 在 40 小时内加入 75 ml 水。将有机层分离, 在 MgSO_4 上干燥, 过滤和浓缩。将混合物分别通过柱层析(SiO_2 , 己烷/二氯甲烷, 60/40, v/v)和结晶(己烷/二氯甲烷)进行提纯。得到 1.29 克(52%)的白色晶体产物。

10

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.49 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.28 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.81 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.47 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.46 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.35 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J=8$ Hz, 4H), 3.97 (s, 6H).
 ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 159, 142, 141, 134, 130, 129, 126, 126, 124, 123, 120, 120, 119, 115, 110, 110, 56.

合成实施例 12



15

双[6-溴-9-(4-甲氧基苯基)咔唑-3-基] (nk27003)

合成类似于合成实施例 4。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.41 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.38 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 7.79 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.53 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.44 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.26 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J=8$ Hz, 4H), 3.97 (s, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 159, 141, 140, 134, 130, 129, 128, 126, 125, 123, 123, 119, 115, 113, 111, 110, 56.

合成实施例 13

[[3,3':6',3'']]三(9-(4-甲氧苯基)-咔唑)(jjb800-05)

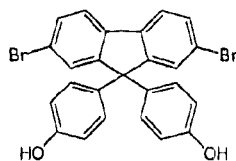
合成类似于合成实施例 7。

5

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.65 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.58 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.37 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.87 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 4H), 7.62-7.37 (m, 16H) 7.26 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J=8$ Hz, 4H), 4.00 (s, 3H), 3.98 (s, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 159, 142, 141, 140, 134, 134, 130, 130, 128, 128, 126, 126, 126, 124, 124, 123, 120, 120, 119, 119, 115, 115, 110, 110, 110, 56.

合成实施例 14



10 2,7-二溴-9,9-双(4-羟苯基)芴

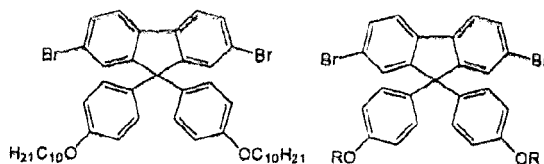
将 9.2 g (0.027 mol) 2,7-二溴芴酮、17.0 g (0.18 mol) 苯酚和 7.8 g (0.08 mol) 甲磺酸在 40 g 四氯甲烷中的混合物在 80℃ 搅拌 40 小时。使混合物冷却至室温，之后将产品过滤并用二氯甲烷冲洗。产生 11.0 g (80%) 浅红粉末。

15

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.86 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 7.60 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=8$ Hz, 4H), 6.80 (d, $J=8$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 157, 155, 138, 135, 131, 129, 129, 122, 122, 115

合成实施例 15



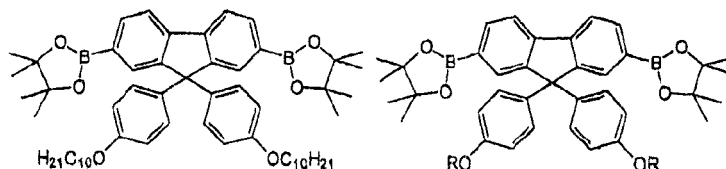
2,7-二溴-9,9-二[4-(3,7-二甲基辛氧基)苯基]芴

将 11.0 g (21.7 mmol) 2,7-二溴-9,9-双(4-羟苯基)芴、10.6 (48.1 mmol) 3,7-二甲基辛基溴、5.4 (39 mmol) K_2CO_3 在 200 ml 甲基异丁基酮中的混合物在回流下搅拌 40 小时。蒸发溶剂并通过二氯甲烷/水萃取分离出产物。将有机层在 $MgSO_4$ 上干燥，过滤和浓缩。通过柱层析 (SiO_2 , 己烷/二氯甲烷, 85/15, v/v) 提纯，得到 10.2 g (60%) 的灰白色固体产物。

1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.56 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 7.45 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=8$ Hz, 4H), 6.76 (d, $J=8$ Hz, 4H), 4.00-3.88 (m, 4H), 1.85-1.75 (m, 2H), 1.70-1.10 (m, 18H), 0.95 (d, $J=8$ Hz, 6H), 0.90 (d, $J=8$ Hz, 12H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 158, 154, 138, 136, 131, 129, 129, 122, 121, 114, 66, 39, 37, 36, 30, 28, 27, 25, 23, 23, 20.

合成实施例 16

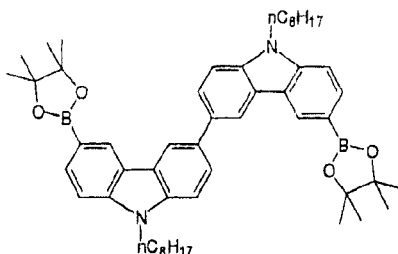


2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9-双[4-(3,7-二甲基辛氧基)苯基]芴

在氩气氛下将 24.38 g (30.9 mmol) 2,7-二溴-9,9-双[4-(3,7-二甲基辛氧基)苯基]芴在 300 ml 四氢呋喃中的溶液在 $-70^\circ C$ 搅拌。滴加 33 ml (82.5 mmol) 2.5 M 的 n -丁基锂。1.5 小时之后，滴加 16.5 ml (80.5 mmol) 的 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼戊烷。使混合物经过一夜温热至室温。蒸发 THF 并通过二乙醚/水萃取分离出产品。有机层在 $MgSO_4$ 上干燥，过滤和浓缩。将产品通过结晶 (己烷/二乙基醚) 提纯，得到 19.1 g (70%) 的白色晶体产品。

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.82-7.74 (m, 6H), 7.12 (d, $J=8$ Hz, 4H), 6.73 (d, $J=8$ Hz, 4H), 3.95-3.84 (m, 4H), 1.85-1.70 (m, 2H), 1.68-1.10 (m, 18H), 1.30 (s, 12H), 0.95 (d, $J=8$ Hz, 6H), 0.92 (d, $J=8$ Hz, 12H).

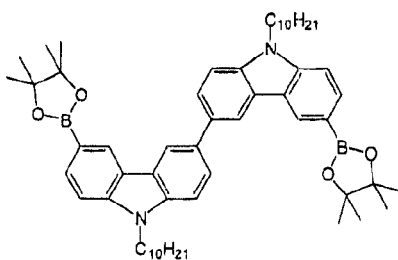
^{13}C NMR (CDCl_3): δ 158, 152, 143, 138, 134, 132, 129, 120, 114, 84, 66, 39, 37, 36, 30, 28, 25, 25, 23, 23, 20.



双[3-{4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基}-9-辛基吡唑-6-基]
合成类似于 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9-
5 双[4-(3,7-二甲基辛氧基)苯基]芴

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.79 (s, 2H), 8.58 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.01 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.92 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J=8$ Hz, 2H), 4.41 (t, $J=8$ Hz, 4H), 2.01-1.90 (m, 4H), 1.50-1.20 (m, 20H), 1.42 (s, 24H), 0.95 (d, $J=6.5$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 143, 140, 133, 132, 128, 125, 124, 123, 119, 109, 108, 83, 43, 32, 29, 29, 29, 27, 25, 23, 14.



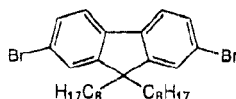
双[3-{4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基}-9-(3,7-二甲基辛
10 基)吡唑-6-基]

合成类似于 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9-
双[4-(3,7-二甲基辛氧基)苯基]芴

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.77 (s, 2H), 8.55 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.00 (d, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.90 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8$ Hz, 2H), 4.48-4.35 (m, 4H), 2.03-1.90 (m, 2H), 1.80-1.05 (m, 18H), 1.42 (s, 24H), 1.10 (d, $J=6.5$ Hz, 6H), 0.92 (d, $J=6.5$ Hz, 12H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 143, 140, 133, 132, 128, 125, 124, 123, 119, 109, 108, 84, 41, 39, 37, 36, 31, 28, 25, 25, 23, 23, 20.

合成实施例 17

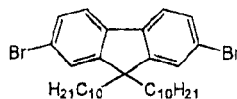


5 2,7-二溴-9,9-二辛基芴

向 40.2 g (124 mmol) 2,7-二溴芴和 1.80 g 氢氧化四丁铵在 80 ml DMSO 中的混合物中滴加 40 ml 50 wt% 的 NaOH (水溶液), 继之以 51.4 g (266 mmol) 辛基溴。将混合物在 80℃ 加热 48 小时。蒸干 DMSO, 并通过二乙醚/1 M HCl (水溶液) 萃取分离出产品。有机层在 MgSO_4 上干燥, 过滤和浓缩。将产品用结晶 (乙醇/二氯甲烷) 提纯, 得到 51.4 g (76%) 白色晶体。

^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.51 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.44 (s, 2H), 1.93-1.90 (m, 4H), 1.26-1.05 (m, 20H), 0.83 (t, $J=6.5$ Hz, 6H), 0.60-0.56 (m, 4H).

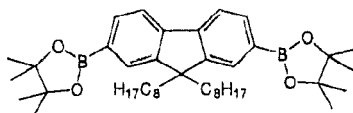
^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 153, 139, 130, 126, 121, 121, 56, 40, 32, 30, 29, 24, 23, 14.



15 2,7-二溴-9,9-双(3,7-二甲基辛基)芴 合成类似于 2,7-二溴-9,9-二辛基芴

^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.52 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.43 (s, 2H), 1.96-1.89 (m, 4H), 1.55-0.86 (m, 16H), 0.82 (d, $J=6.5$ Hz, 12H), 0.69 (d, $J=6.5$ Hz, 6H), 0.56-0.53 (m, 2H), 0.44-0.42 (m, 2H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 152, 139, 130, 126, 121, 121, 56, 39, 38, 37, 33, 30, 28, 25, 23, 23, 20.

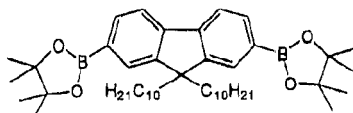


2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9-二辛基呌啉

5 合成类似于合成实施例 16, 但使用 2,7-二溴-9,9-二辛基芴作起始化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.86 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.80 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 7.77 (d, $J=8$ Hz, 2H), 2.08-1.95 (m, 4H), 1.42 (s, 24H), 1.50-0.98 (m, 20H), 0.85 (t, $J=6.5$ Hz, 6H), 0.65-0.50 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 150, 144, 134, 129, 119, 84, 55, 40, 32, 30, 29, 29, 25, 23, 23, 14.



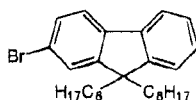
10 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9-双(3,7-二甲基辛基)芴

合成类似于合成实施例 16, 但使用 2,7-二溴-9,9-双(3,7-二甲基辛基)芴作起始化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.86 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.80 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 7.77 (d, $J=8$ Hz, 2H), 2.05-1.90 (m, 4H), 1.75-0.86 (m, 16H), 0.82 (d, $J=6.5$ Hz, 12H), 0.69 (d, $J=6.5$ Hz, 6H), 0.56-0.53 (m, 2H), 0.44-0.42 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 150, 144, 134, 129, 120, 119, 84, 55, 39, 37, 37, 33, 30, 28, 25, 23, 23, 20.

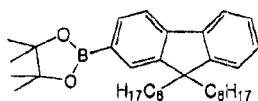
15 合成实施例 18



2-溴-9,9-二辛基芴

合成类似于合成实施例 5

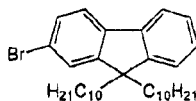
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.71-7.68 (m, 1H), 7.59 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 7.48 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.38-7.34 (m, 3H), 2.05-1.90 (m, 4H), 1.30-1.00 (m, 20H), 0.85 (t, $J=6.5$ Hz, 6H), 0.70-0.55 (m, 4H).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 152, 150, 140, 140, 130, 127, 127, 126, 123, 121, 121, 120, 55, 40, 32, 30, 29, 24, 23, 14.



2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9-二辛基芴 合成类似于合成实施例 6

5

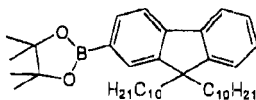
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.84 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.78-7.71 (m, 3H), 7.39-7.32 (m, 3H), 2.07-1.93 (m, 4H), 1.42 (s, 12H), 1.38-1.00 (m, 24H), 0.92 (t, $J=6.5$ Hz, 6H), 0.60-0.56 (m, 4H).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 151, 150, 144, 141, 134, 129, 127, 127, 123, 120, 119, 84, 55, 40, 32, 32, 30, 29, 25, 24, 23, 14.



2-溴-9,9-双(3,7-二甲基辛基)芴 合成类似于合成实施例 5

10

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.71-7.66 (m, 1H), 7.59-7.55 (m, 1H), 7.49-7.44 (m, 2H), 7.37-7.31 (m, 3H), 2.05-1.90 (m, 4H), 1.90-1.00 (m, 18H), 0.92 (d, $J=6.5$ Hz, 12H), 0.70 (d, $J=6.5$ Hz, 6H), 0.68-0.38 (m, 2H).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 152, 150, 140, 140, 130, 127, 127, 126, 123, 121, 121, 120, 56, 39, 38, 37, 33, 30, 28, 25, 23, 23, 20.

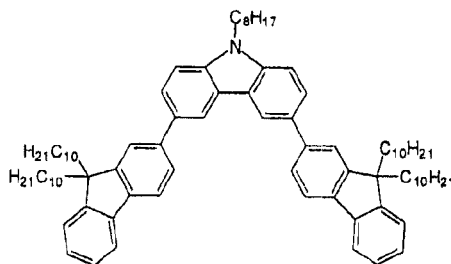


2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9-双(3,7-二甲基辛基)芴 合成类似于合成实施例 6

15

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.81 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 7.73-7.70 (m, 1H), 7.69 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.35-7.28 (m, 3H), 2.07-1.93 (m, 4H), 1.90-0.80 (m, 16H), 1.38 (s, 12H), 0.80 (d, $J=6.5$ Hz, 12H), 0.63 (d, $J=6.5$ Hz, 6H), 0.60-0.35 (m, 4H).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 151, 150, 144, 141, 134, 129, 127, 127, 123, 120, 119, 84, 55, 39, 37, 37, 33, 30, 28, 25, 23, 23, 20.

合成实施例 19

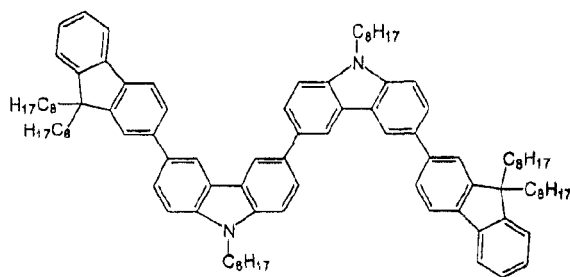


5 3,6-双(9,9-[3,7-二甲基辛基]苄-2-基)-9-辛基咔唑 (nk25320/25321)

将装有 0.5 g (1.1 mmol) 的 3,6-二溴-9-辛基咔唑、1.4 g (2.4 mmol) 2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9-双(3,7-二甲基辛基)苄、15 ml (1 M) K_2CO_3 (水溶液) 在 15 ml 甲苯中的混合物的烧瓶抽真空并充氩气三次, 之后加入 2 mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 。重复一次抽真空和充氩气, 在回流温度搅拌混合物 70 小时。使混合物冷却至室温, 并将有机层分离, 干燥 (MgSO_4), 过滤和浓缩。在柱层析 (SiO_2 , 己烷/二氯甲烷/三乙胺, 90/10/2, v/v/v) 之后, 获得 0.65 g (49%) 的产物。

15

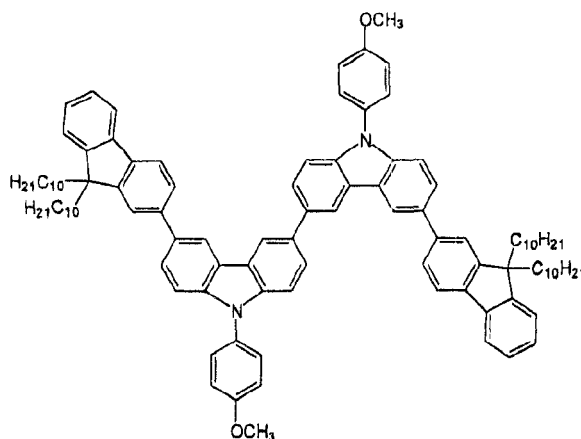
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.52 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 7.88-7.84 (m, 4H), 7.82-7.74 (m, 6H), 7.57 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.44-7.44 (m, 6H), 4.42 (t, $J=8$ Hz, 2H), 2.20-0.55 (m, 99H).
 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 152, 151, 141, 141, 140, 140, 133, 127, 127, 126, 125, 123, 123, 121, 120, 119, 119, 109, 55, 43, 39, 38, 37, 33, 32, 31, 30, 29, 29, 28, 27, 25, 23, 23, 23, 20, 14.



双[3-(9,9-二辛基)芴-2-基]-9-辛基咔唑-6-基] (nk30006)

合成类似于 3,6-双(9,9-[3,7-二甲基辛基]芴-2-基)-9-辛基咔唑, 但使用 2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9-二辛基芴和 5 双[6-溴-9-辛基咔唑-3-基] (nk243) 作起始化合物。

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.56 (s, 2H), 8.52 (s, 2H), 7.93 (dd, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 2H), 7.86 (dd, *J*=1.5 Hz, *J*=8 Hz, 2H), 7.83 (d, *J*=8 Hz, 2H), 7.80-7.73 (m, 6H), 7.58 (d, *J*=8 Hz, 2H), 7.55 (d, *J*=8 Hz, 2H), 7.42-7.32 (m, 6H), 4.43 (br s, 4H), 2.15-1.95 (m, 12H), 1.80-0.70 (m, 86H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ 152, 150, 140, 140, 139, 130, 130, 129, 128, 127, 127, 126, 126, 125, 123, 123, 122, 121, 121, 120, 112, 112, 110, 109, 55, 43, 40, 32, 32, 30, 29, 29, 29, 27, 24, 23, 14.

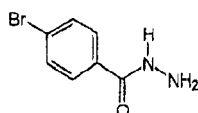


双{3-(9,9-[3,7-二甲基辛基]芴-2-基)-9-[4-甲氧苯基]咔唑-6-基} (nk27206)

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.63 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.60 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 7.94-7.75 (m, 12H), 7.63 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.56 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.46-7.35 (m, 6H), 7.22 (d, $J=8$ Hz, 4H), 4.00 (s, 6H), 2.20-2.00 (m, 8H), 1.80-0.95 (m, 32H), 0.93-0.50 (m, 44H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 159, 151, 151, 141, 141, 141, 141, 140, 134, 134, 131, 128, 127, 127, 126, 126, 126, 124, 123, 122, 120, 120, 119, 119, 115, 110, 56, 55, 39, 38, 37, 33, 31, 28, 25, 23, 23, 20.

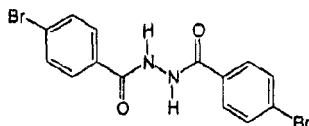
合成实施例 20



5 4-溴苯甲酰肼

将 31.2 g (145 mmol) 4-溴苯甲酸甲酯在 218 ml 一水合肼中的混合物在 100℃ 加热 16 小时。随后使混合物冷却，并过滤产物和用水冲洗。通过用乙醇结晶得到 19.4 g (62%) 的白色晶体。

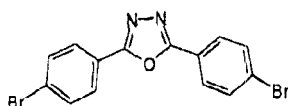
10 ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 10.5 (s, 1H), 7.79 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J=8$ Hz, 2H).



1,2-双(4-溴苯甲酰基)肼

向 10.8 g (50 mmol) 4-溴苯甲酰肼在 80 ml (0.6M) NaHCO_3 (水溶液) 中的混合物中滴加 11.0 g (50 mmol) 4-溴苯甲酰氯在 65 ml THF 中的溶液。将混合物搅拌 16 小时，之后通过过滤分离产物。得到 15.1 g (76%) 白色粉末。

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 10.7 (s, 2H), 7.90 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.79 (d, $J=8$ Hz, 4H).



20 2,5-双(4-溴苯基)-1,3,4-噁二唑

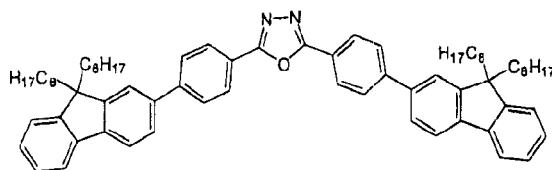
向 20.0 g (50 mmol) 1,2-二(4-溴苯甲酰基)肼在 230 ml 甲苯中

的溶液中小心加入 90 ml POCl_3 ，继之以在回流温度搅拌 16 小时。随后，将混合物倒入含有冰和水的烧杯中。将有机层分离，干燥（ MgSO_4 ），过滤和浓缩。将产物用结晶（乙醇）提纯，得到 15.4 g（81%）白色晶体。

5

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.03 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.72 (d, $J=8$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 164, 132, 128, 127, 123.

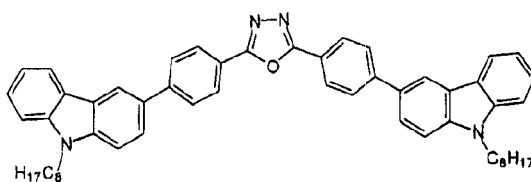


2,5-双（4-[9,9-二辛基苄基-2-基]苯基）-1,3,4-噁二唑

使用 2-（4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基）-9,9-二辛基苄
10 和 2,5-双（4-溴苯基）-1,3,4-噁二唑合成

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.30 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.89 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.85 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.79 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.69 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 7.43-7.35 (m, 6H), 2.10-2.00 (m, 8H), 1.30-1.05 (m, 40H), 0.85 (t, $J=6.5$ Hz, 12H), 0.80-0.65 (m, 8H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 166, 152, 151, 145, 141, 140, 139, 128, 127, 127, 126, 123, 122, 121, 120, 120, 55, 40, 32, 30, 29, 24, 23, 14.



2,5-双（4-[9-辛基吡唑-3-基]苯基）-1,3,4-噁二唑

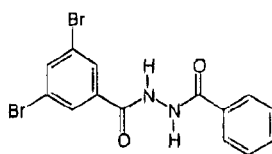
15 使用 3-（4,4,5,5-四甲基-1,3,3-二氧杂硼杂环戊烷基）-9-辛基吡唑
和 2,5-双（4-溴苯基）-1,3,4-噁二唑合成。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.42 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.26 (d, $J=8$ Hz, 4H), 8.22 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.90 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.79 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.54 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.50 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.32 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 4.35 (t, $J=8$ Hz, 4H), 1.95-1.85 (m, 4H), 1.50-1.20 (m, 20H), 0.92 (t, $J=6.5$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 165, 145, 141, 140, 131, 127, 127, 126, 125, 123, 123, 122, 120, 119, 119, 109, 109, 43, 32, 29, 29, 29, 27, 23, 14.

合成实施例 21

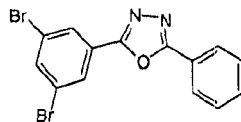
使用类似于合成实施例 20 中的那些方法。



5

1-苯甲酰基-2-(3,5-二溴苯甲酰基)肼

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 10.7 (br s, 2H), 8.11 (s, 3H), 7.92 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.62 (t, $J=8$ Hz, 1H), 7.54 (t, $J=8$ Hz, 2H).

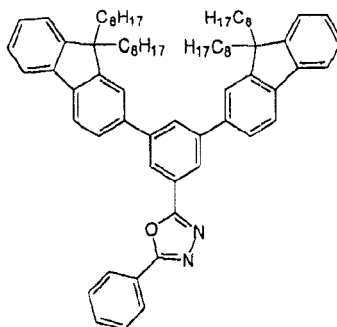


10

2-苯基-5-(3,5-二溴苯基)-1,3,4-噁二唑

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.23 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.18 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.88 (t, $J=1.5$ Hz, 1H), 7.65-7.56 (m, 3H).

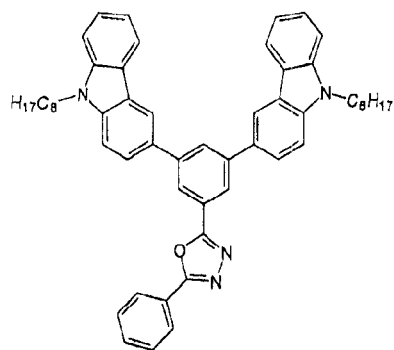
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 165, 162, 137, 132, 129, 128, 127, 127, 124, 123.



2-苯基-5-(3,5-双[9,9-双辛基芴-2-基]苯基)-1,3,4-噁二唑

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.50 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.28 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 8.18 (t, $J=1.5$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.85-7.78 (m, 6H), 7.65-7.58 (m, 3H), 7.48-7.38 (m, 6H), 2.15-2.05 (m, 8H), 1.35-1.05 (m, 30H), 0.82 (t, $J=6.5$ Hz, 12H), 0.80-0.70 (m, 8H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 165, 165, 152, 151, 143, 141, 140, 139, 132, 129, 129, 127, 127, 127, 126, 125, 124, 124, 123, 122, 120, 120, 55, 40, 32, 30, 29, 24, 23, 14.



5 2-苯基-5-(3,5-双[9-辛基咔唑-3-基]苯基)-1,3,4-噁二唑

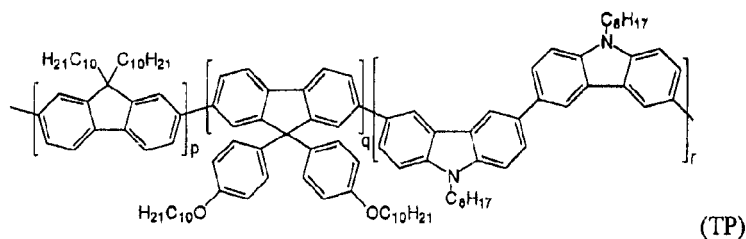
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.54 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.47 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.29-8.24 (m, 5H), 7.92 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.64-7.48 (m, 9H), 7.34 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 4.38 (t, $J=8$ Hz, 4H), 2.05-1.90 (m, 4H), 1.55-1.25 (m, 20H), 0.95 (t, $J=6.5$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 165, 165, 144, 141, 140, 132, 131, 130, 129, 127, 126, 125, 125, 124, 124, 123, 123, 121, 119, 119, 109, 109, 43, 32, 29, 29, 29, 27, 23, 14.

合成实施例 22

制备一批符合式 TP 的三聚物

10



其中脚标 p 、 q 和 r 表示结构单元在三聚物中的百分比， C_8 是正辛基， C_{10} 是 3,7-二甲基辛基。

通常，聚合反应按如下所述进行：

将含有 $4 \times q/100$ mmol 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9-双(3,7-二甲基辛基)芴、 $4 \times p/100$ mmol 2,7-二溴-9,9-双(3,7-二甲基辛基)芴、 $4 \times r/100$ mmol 双[6-溴-9-辛基吡啶-3-基] (nk243)、2 滴相转移催化剂甲基三辛基氯化铵(可以从 Aldrich 获得, 商品名称为 aliquat 336)、20 ml (2 M) K_2CO_3 (水溶液) 和 40 ml 甲苯的混合物的烧瓶抽真空并充氩气三次, 之后加入 2 mol% $Pd(PPh_3)_4$ 。再重复一次抽真空和充氩气, 并将混合物在 55℃ 搅拌 48 小时。通过加入 1.5 ml 苯基硼酸树脂和一些新鲜催化剂使聚合物封端, 之后继续在 55℃ 搅拌 24 小时。将反应混合物加入 2 wt% 的 NaCN (水溶液) 中并搅拌几个小时。再用新鲜 NaCN (水溶液) 重复一次此工序。将有机层分离, 干燥 ($MgSO_4$), 过滤和浓缩。在甲醇中分馏和沉淀 (两次) 之后, 得到白色纤维状约 55% 的聚合物。

利用所述一般步骤所获得的具体聚合物有:

nk257: $p=40$; $q=50$; $r=10$ 。

Mw=23000 且离散度 $D=2.03$, 根据聚苯乙烯标准由凝胶渗透色谱法测定。吸收光谱 $\lambda_{max}=380$ nm, 荧光光谱 $\lambda_{max}=430$ nm 并在 450 nm 有一个肩峰。

nk277: $p=30$; $q=50$; $r=20$ 。

Mw=16708 且离散度 $D=2.79$, 根据聚苯乙烯标准由凝胶渗透色谱法测定。吸收光谱 $\lambda_{max}=380$ nm, 荧光光谱 $\lambda_{max}=430$ nm 并在 450 nm 有一个肩峰。

nk286: $p=35$; $q=50$; $r=15$ 。

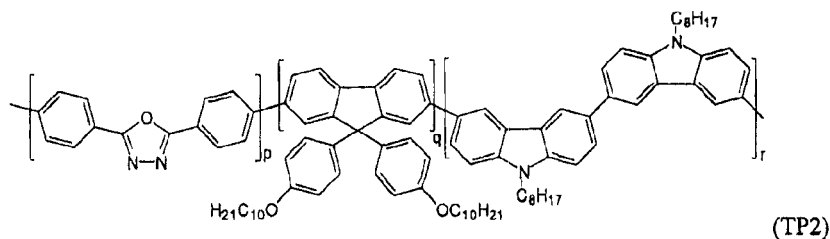
Mw=11865 且离散度 $D=2.15$, 根据聚苯乙烯标准由凝胶渗透色谱法测定。吸收光谱 $\lambda_{max}=380$ nm, 荧光光谱 $\lambda_{max}=430$ nm 并在 450 nm 有一个肩峰。

nk287: $p=25$; $q=50$; $r=25$ 。

Mw=15285 且离散度 $D=2.46$, 根据聚苯乙烯标准由凝胶渗透色谱法测定。吸收光谱 $\lambda_{max}=380$ nm, 荧光光谱 $\lambda_{max}=430$ nm 并在 450 nm 有一个肩峰。

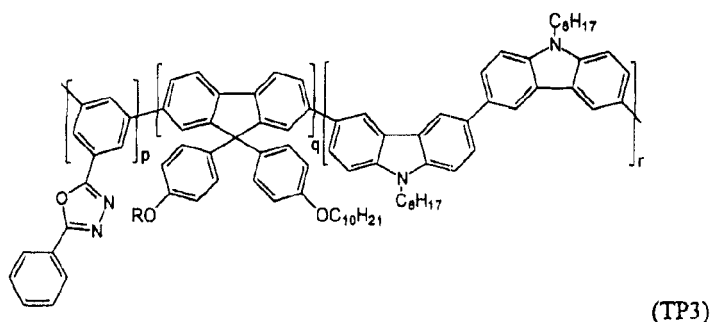
nk380: $p=0$; $q=50$; $r=50$ 。

合成实施例 23



根据合成实施例 22 的步骤合成式 TP2 的三聚物 NK423, 其中 $p=20$, $q=50$, $r=30$, 只不过使用的是二溴化物 2,5-双(4-溴苯基)-1,3,4-噁二唑, 而不是 2,7-二溴-9,9-双(3,7-二甲基辛基)芴。

- 5 类似地, 使用 2-苯基-5-(3,5-二溴苯基)-1,3,4-噁二唑制备式 TP3 的聚合物。



jfb857: $p=30$; $q=50$; $r=30$

10 nk477: $p=50$; $q=0$; $r=50$

实施方案 1

在上文合成的众多唑啉化合物中(有些是根据本发明的, 有些不是根据本发明的), 记述了循环伏安曲线。具体地说, 记录了用 0.1 M 四丁铵六氟磷酸盐作支持电解质的循环伏安曲线。工作电极是一个铂盘 (0.2 cm^2), 对电极是一个铂板 (0.5 cm^2), 用饱和甘汞电极作参比电极, 对照 Fc/Fc^+ 电耦对标定。

20 E^0 用于不可逆氧化和还原。根据下标的不同, 它代表第一个氧化波或第一个还原波的峰值电位。对于可逆(或准可逆)氧化和还原, 使用 $E_{1/2}$ 和 ΔE 。阴极和阳极波被 ΔE 隔开, 而波的位置集中在 $E_{1/2}$ 处。

从由此所记录的循环伏安曲线中, 得出半波氧化电势 $E_{1/2,ox}$ (V)、氧化波的 ΔE_{ox} (mV) 和最高占有分子轨道(HOMO)的能量 E_{HOMO}

(eV)。HOMO 的能量与半波电位有关： $E_{\text{HOMO}}=4.36+E_{1/2}$ 。这些数据集中在表 1 中。

表 1

5

化合物	卟啉多聚体	$E_{1/2, \text{ox}}$ (V)	ΔE_{ox} (mV)	E_{HOMO} (eV)
nk202	不是	1.45	163	5.81
nk25320/ nk25321	不是	1.04	210	5.40
		1.46	210	
		1.77	210	
nk243	是	0.99	135	5.35
		1.36	125	
nk30006	是	0.91	86	5.27
		1.16	103	
		1.55	119	
nk26803	不是	1.40	204	5.76
nk27003	是	1.05	126	5.41
		1.32	126	
nk27206	是	0.97	70	5.33
		1.16	81	
		1.53	97	
nk29308	是	0.83	50	5.19
		0.93	29	
		1.06	87	

表 1 中的化合物都未显示还原波。

表 1 明确表明，根据本发明的具有卟啉多聚体的卟啉化合物（卟啉多聚体一栏的值为“是”）的 HOMO 能量在约 5.2-5.4 eV 的范围。

10 此 HOMO 能量范围在聚亚苯基亚乙烯基化合物中能观察到的与本领域已知的（参见例如 Ho 等人在 Nature, 404, 481 页, 2000）能提供出色的空穴注入的具有高逸出功的电极材料例如特别是氧化铟锡相当。

15 表 1 还清楚显示了不是根据本发明的具有一个单卟啉单元的化合物的 HOMO 能量明显较大，并为约 5.8 eV。请注意，nk25320/25321 的 5.40 eV 的 HOMO 能量应归功于 9,9-双癸基芴单元的 HOMO。

实施方案 2

为进一步表明本发明的咔唑多聚体化合物的良好空穴注入性能，使用在合成实施例 22 中合成的聚合物制造一些有机电致发光器件。除了使用根据本发明的咔唑化合物之外，电致发光器件及其制造方法都完全是普通的。所述电致发光器件是一个叠层 ITO/PEDOT: PSS/nk257/BaAl，其中 ITO 是氧化铟锡空穴注入电极，PEDOT: PSS 是由可从 Bayer AG 或 HC Starck 获得的掺杂聚亚乙基二氧噻吩 (PEDOT) 的聚苯乙烯磺酸 (PSS) 制成的空穴传输层，nk257 是含有在合成实施例 22 中合成的标号为 nk257 的三聚物的电致发光层，BaAl 是由 Ba 层和 Al 层构成的电子注入电极层。电致发光器件与电压源相连并施加了一个电压。在电致发光器件的发光侧设置了一个光电二极管。光电二极管电流是器件所发出的光量的度量。所测得的光电二极管电流是施加的电压的函数。结果绘制在图 1 中。

参照图 1，电致发光器件在约 4.5V 开始发光。校正光电二极管的结果表明，在 4.5V 时亮度在 $1\text{-}10\text{ Cd/m}^2$ 的范围。在约 6V 时所测得的二极管电流相当于约 500 Cd/m^2 的亮度。

在 6V 时器件的外在效率为约 0.3Cd/A 。

图 2 曲线 A 显示了图 1 所示器件的电致发光光谱。发光在约 420 nm 达到峰值并在 450 nm 有一个肩峰。从而，所发光的颜色为蓝色。

用含有根据本发明的三聚物 nk277、nk286 和 nk287 的器件获得了相似的结果。

实施方案 3 (非根据本发明的实施方案)

制造一个不是根据本发明的对比电致发光器件并用类似于实施方案 2 的方法对其进行测量，它不具有实施方案 2 的根据本发明的三聚物咔唑化合物发光层，而是具有一个结构相似的聚乙烯咔唑发光层。聚乙烯咔唑是一种包含单体咔唑单元的聚合物。为看到超过 1 Cd/m^2 的发光，需要超过 16V 的电压。对应的效率比实施方案 2 的器件要低几个数量级。

实施方案 2 和 3 的结果，特别是发光的低开始 (on-set)，表明了根据本发明的咔唑化合物的良好电荷注入性能及其能电致激发蓝光的能力。

实施方案 4

再制造一个实施方案 2 所述类型的电致发光器件，不同在于电致发光层这次包含根据本发明的咔唑化合物和三线态发光化合物的结合。根据本发明的咔唑化合物是咔唑聚合物 nk257，而三线态发光材料是发橙光化合物 Irpq。Irpq 是双(2-苯基喹啉基-N, C^{2'})乙酰丙酮化
5 铱(III)的缩写，在 Lamansky 等人的 J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 4304 中有公开，并且所用浓度为 6 wt%。

图 2，曲线 C，显示了此电致发光器件的电致发光光谱。器件所发光为 Irpq 的特征橙色光。没有观察到咔唑化合物的特征蓝光（对比曲线 A）。所测得的器件电流对驱动电压曲线与不含三线态发光材料但
10 其余组成相同的器件基本相同，这表明电荷注入和传输基本上由咔唑主体化合物控制。因此，咔唑主体化合物受空穴和电子注入的激发，由此储存在主体上的能量随后传向三线态发光材料客体 Irpq。所测得的电致发光器件效率在约 400 Cd/m² 为约 3 Cd/A，比实施方案 2 的不带三线态发光材料的器件高十倍。

15 制造另一个电致发光器件，它与上一个除了发光层含有一个由 94wt%的咔唑聚合物 nk257 wt 作为主体和 6 wt%的发绿光三线态发光体 Ir(pppy)₃ 作客体组成的客体-主体体系之外其余相同，其中 Ir(pppy)₃ 是 fac-三(2-苯基吡啶)铱的缩写。Ir(pppy)₃ 可以从 American Dye Source Inc. 获得。

20 图 2 曲线 B 显示了此电致发光器件的电致发光光谱。器件所发光基本上是 Ir(pppy)₃ 的特征绿光。器件电流对驱动电压曲线与不含三线态发光材料但其它组分相同的实施方案 2 器件的基本相同。显然，电荷注入和传输基本上由咔唑主体控制，与电荷（空穴和电子）注入有关的能量基本上是从主体传向客体。

25 图 2 曲线 B 表明少量发光源自咔唑聚合物。这表明，并非所有的能量（激子）都传入三线态发光体和/或三线态发光体所接受的能量（电荷或激子）又传回咔唑聚合物。但不论是哪种情况，由于从三线态发光材料发光的效率最高，电致发光器件的效率都预计会受到负面影响。实际上，所测得的效率在 50-400 cd/m² 的范围内为 0.3 Cd/A，显著
30 低于带有橙光三线态发光材料 Irpq 的器件（其中观察未观察到来自咔唑的发光）的效率。另一对电致发光器件效率起负面影响的因素是（激子的）能量从三线态发光体向咔唑主体聚合物的三线态的逆向

传输。这种逆向传输需要能量低于三线态发光体的发射能级的三线态能级。

实施方案 5

通过在甲基-THF 中溶解适当量的咔唑化合物并用液氮冷却溶液至约 76 K 以形成固态玻璃，从而制备根据本发明的咔唑化合物的一系列溶液。在该温度测定所述玻璃的选通 (gated) 和未选通 (un-gated) 的发光谱以区别荧光 (快速过程) 和磷光 (慢过程)。磷光光谱清楚显示了一系列电子振动进展的特征峰值。将所述可划为磷光的光谱中最低能量峰的最高能量峰值与咔唑化合物的三线态能级相对应。由此确定的三线态能级集中在下列表 2 中。图 3 显示了相应的光谱。

表 2

咔唑	多聚体类型	磷光峰值波长 [nm]	三线态能量 [cm ⁻¹]
Jjb790-04k (合成实施例15)	二聚物	451	22200
Jjb796-04k (合成实施例3)	二聚物	451	22200
Jjb800-05 (合成实施例13)	三聚物	454	22000
Nk303-05 (合成实施例7)	三聚物	454	22000

参照表 2，二聚物的三线态能量是相同的。三聚物同样如此，这表明氮原子上的取代基对三线态能级没有影响。此外，二聚物和三聚物的三线态能量几乎相同，这表明三线态能量基本上与多聚体中的单体数无关。峰值波长在 450 nm，三线态能量足够高使得能够向橙光 Irpq 和绿光 Ir(pppy)₃ 三线态发光体传输能量并防止逆向传输到三线态能级。相比之下，咔唑单体的三线态能量为大约 24600 cm⁻¹。显然，三线态更准确地说是一种延伸约两个咔唑单元的局部特征。

实施方案 6

在 ITO 覆盖的玻璃基体上，通过真空沉积形成一个

HTL/LEL/HBL/ETL/EIE 叠层, 其组成如下: 30.1 nm α -NPD/30 nm (91.7 wt% Jjb796-04k, 8.3 wt% $\text{Ir}(\text{ppy})_3$)/10 nm bathocuproin/40 nm Alq_3 /1.5 nm 苯甲酸锂/70 nm Al, 其中 α -NPD 是 N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺, 而浴铜灵是 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉。 Alq_3 是三(8-羟基喹啉)铝(aluminum trioxine)。咔唑二聚物 Jjb796-04k 被在 240℃ 蒸干。

器件所发光是三线态发光材料 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的特征绿光。器件的外在效率为约 30-35 Cd/A。如果二聚物咔唑 Jjb796-04k 被咔唑三聚物 Jjb800-05 代替, 则可以获得外在效率为 15-25 Cd/A 的器件。

尽管未必希望受任何理论限制, 但人们相信只有咔唑化合物上的三线态激子被有效地传向三线态发光体和/或有效地防止了三线态发光材料上的三线态激子传向咔唑聚合物时才能达到这样的效率。这种有效的传输和/或有效的防止逆向传输需要咔唑化合物的三线态位于三线态发光体的三线态能级之上。根据表 2, 咔唑二聚物和三聚物的三线态能级为大约 2200 cm^{-1} 而 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的三线态能级为大约 18000 cm^{-1} 。

此外, 二聚物 Jjb796-04k 的 HOMO 能量为 5.32 eV 而三聚物的 HOMO 能量为 5.25 eV, 容许容易的空穴注入。

实施方案 7

类似于实施方案 2, 获得了一个具有以下叠层的电致发光器件: ITO/PEDOT:PSS/(x wt% nk380, 100-x wt% Irpq)/BaAl。更具体地, 制备了 Irpq 含量不同的一系列器件。在整个系列中, 都观察到了橙光三线态发光体的特征发光。 Irpq 含量 100-x=8 wt% 的器件具有最佳的性能, 其效率在约 15-20V 的驱动电压下为 12 Cd/A。

实施方案 8

类似于上述实施方案, 制备具有叠层的电致发光器件并测量它们各自的效率: ITO/PEDOT:PSS/LEL/BaAl。结果总结如下:

LEL=由 92 wt% nk432 和 8 wt% IRA 构成的发光层, 其中 IRA 是发红光的三线态发光体。效率在 5V 下为约 5 Cd/A。

LEL=由 92 wt% jjb857 和 8 wt% IRA 构成的发光层, 其中 IRA 是发红光的三线态发光体。效率在 6V 下为约 7.3 Cd/A。

LEL=由 92 wt% nk432 和 8 wt% 发绿光的三线态发光材料 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 构成的发光层。效率在 5V 下为约 2 Cd/A。

LEL=由 92 wt% JJB857 和 8 wt%发绿光的三线态发光材料 Ir (ppy)₃ 构成的发光层。效率在 7V 下为约 10 Cd/A。

在所有情况下都获得了三线态发光材料的特征发光。

- 5 用由 92 wt% nk477 和 8 wt% Ir (ppy)₃ 构成的发光层获得了一种特别有效的 EL 器件。所测得的效率在 6.8V 为约 16.8 Cd/A。

所述效率是在约 1000-6000 cd/m² 的亮度范围内获得的。该器件的发光与三线态发光体的相对应。未观察到咔唑聚合物的余光。

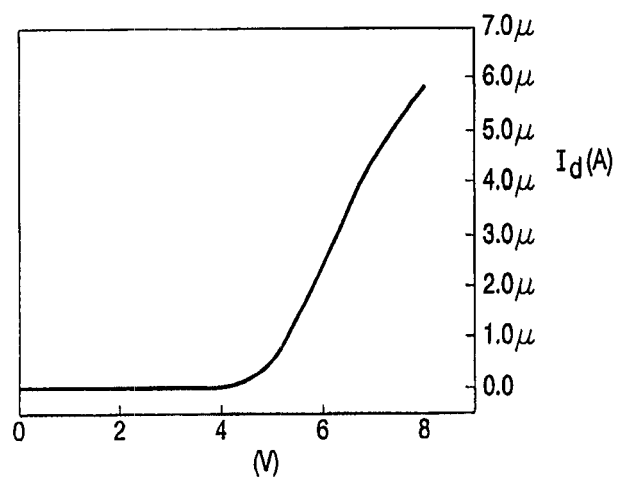


图 1

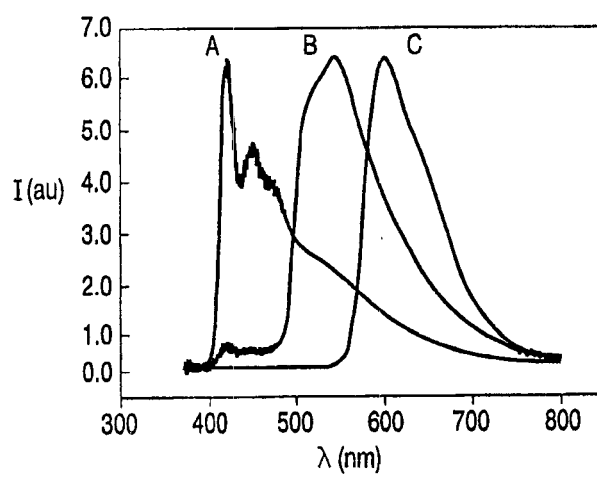


图 2

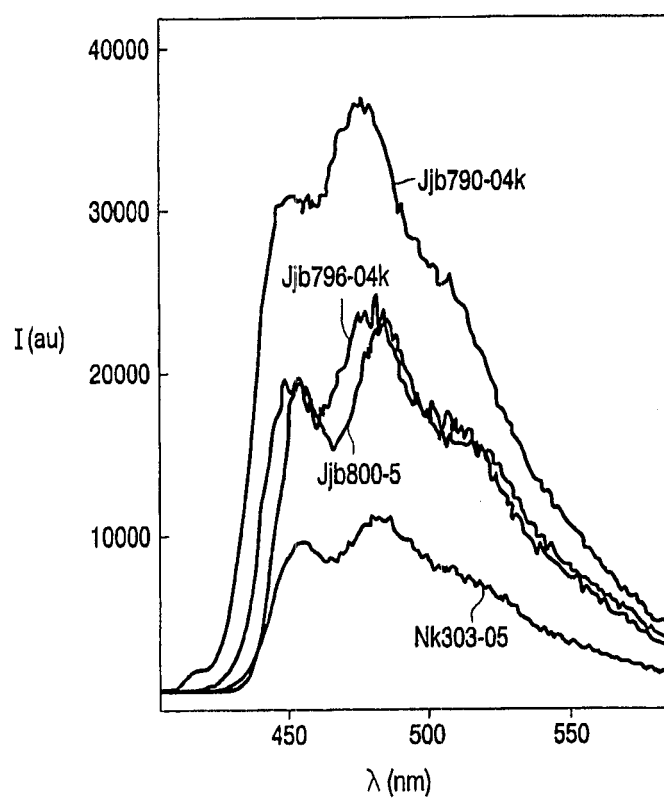


图 3

专利名称(译)	咔唑化合物及其在有机电致发光器件中的应用		
公开(公告)号	CN1748017A	公开(公告)日	2006-03-15
申请号	CN200480003951.9	申请日	2004-01-23
[标]申请(专利权)人(译)	皇家飞利浦电子股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	皇家飞利浦电子股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	皇家飞利浦电子股份有限公司		
[标]发明人	K布伦纳 MM德科克 范布里门 BMW兰格维德 NMM基根 JJAM巴斯蒂亚安森 JW霍夫斯特拉特 HF博尔纳 HFM斯库		
发明人	K·布伦纳 M·M·德科克 - 范布里门 B·M·W·兰格维德 N·M·M·基根 J·J·A·M·巴斯蒂亚安森 J·W·霍夫斯特拉特 H·F·博尔纳 H·F·M·斯库		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/30 C08G73/06 C08L79/04 H05B33/14 H01B1/12 C07D209/82 C08G61/12 C08L65/00 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C08G61/125 H01L51/0035 C08G61/123 C08L79/04 C08L65/00 H01L51/50 C08G73/0672 H01L51/007 H01L51/0039 C08G73/06 H01B1/128 H01B1/127 C08G73/0611 H01L51/005 C08G61/124 C09K11/06 H01L51/0071 C08G61/126 H01L51/0043		
代理人(译)	卢新华 段晓玲		
优先权	1022660 2003-02-12 NL		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种聚合的或低分子量的咔唑化合物，包含式(I)的咔唑多聚体单元，其中用于有机电致发光器件中时每个咔唑单元可以是未取代或用一个或多个取代基取代的，且n大于等于2。该咔唑化合物能从空穴注入电极提供容易的空穴注入，并具有相对的三线态能级，使得如果与三线态发光材料化合物组合可以获得高效的电致发光器件。

