



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104592124 B

(45)授权公告日 2018.01.02

(21)申请号 201510007140.6

(22)申请日 2015.01.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104592124 A

(43)申请公布日 2015.05.06

(73)专利权人 华南理工大学
地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72)发明人 苏仕健 刘明

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 张燕玲

(51)Int.Cl.
C07D 235/02(2006.01)
C09K 11/06(2006.01)
H01L 51/54(2006.01)

(56)对比文件

CN 104835921 A,2015.08.12,说明书第12
页,第3页0022-0023段.

KR 10-2011-0016047 A,2011.02.17,第6-
10页结构式,权利要求10-12,实施例1-(4).

KR 10-2011-0016047 A,2011.02.17,第6-
10页结构式,权利要求10-12,实施例1-(4).

WO 2012/068234 A2,2012.05.24,说明书第
157页SCHEME 10.

US 2012/0313091 A1,2012.12.13,全文.

CN 103237794 A,2013.08.07,说明书第12
页反应式,第9页第2-3段.

Younong Yu et al.Substituted Dibenzo
[c,h]cinnolines: Topoisomerase I-
Targeting Anticancer Agents.《Bioorganic &
Medicinal Chemistry》.2003,第11卷(第7期),
第1478页Scheme 4.

审查员 唐建刚

权利要求书1页 说明书25页 附图3页

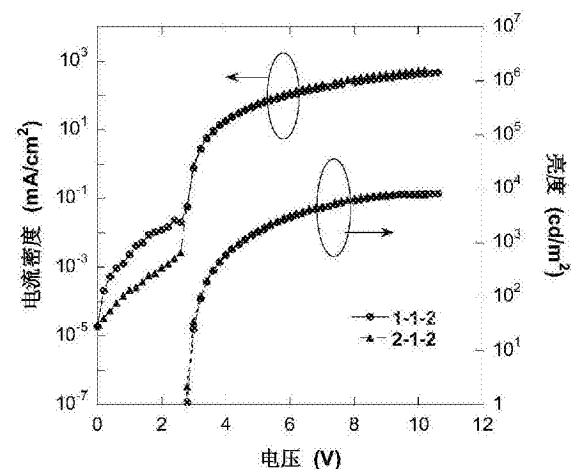
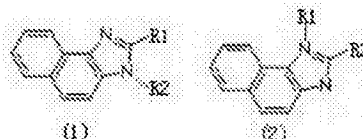
(54)发明名称

一种萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物及制
备与应用

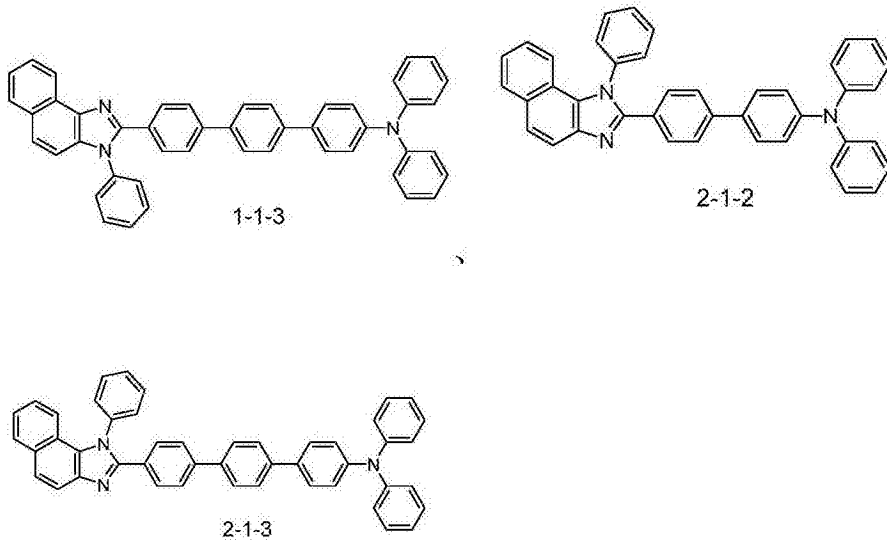
(57)摘要

本发明属于发光材料技术领域,公开了一种
萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物及制备与应
用。所述化合物具有(1)或(2)所示的结构通式,
式中R1和R2是相同或者不相同的具有给电子性
的共轭单元。其制备方法为:邻硝基萘酚与三氟
甲基磺酸酐反应后与氨基取代的共轭单元反应,
再将硝基还原为氨基,氨基再与酰氯或醛基取代
的共轭单元进行缩合反应,最后通过Suzuki偶
联、Buchwald-Hartwig偶联或者铜催化卤代芳烃
氨基化反应与活性共轭单元进行反应,得到萘
[1,2]并咪唑双极性共轭化合物。本发明的化合
物有利于实现较好的载流子平衡,从而获得高的

器件效率。



1. 一种萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物,其特征在于:所述化合物具有如下任一项所述的结构式:



2. 权利要求1所述的萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物作为发光层材料在有机光电器件中的应用,其特征在于所述应用的具体步骤为:在位于ITO玻璃上的空穴传输层或者电子传输层之上通过真空蒸镀或者溶液涂覆制备含萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物的薄膜,然后在该薄膜上蒸镀或者溶液涂覆上电子传输层或者空穴传输层,再蒸镀金属电极制备成有机光电器件。

一种萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物及制备与应用

技术领域

[0001] 本发明属于发光材料技术领域,具体涉及一种萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物及制备与应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管(OLED)因具有高效、低电压驱动,易于大面积制备及全色显示等优点具有广阔的应用前景,得到人们的广泛关注。该研究始于上个世纪50年代,直到1987年美国柯达公司的邓青云博士等在专利US4356429中采用三明治器件结构,研制出的OLED器件在10V直流电压驱动下发光亮度达到 $1000\text{cd}/\text{m}^2$,使OLED获得了划时代的发展。在过去的二十年里,采用新型发光体,尤其是有机-重金属配合物磷光发射体的OLED器件取得了不小的成功。然而,由于较难获得宽能带隙磷光体,目前能够满足高效纯蓝色发光($y\text{CIE} < 0.15, y\text{CIE} + x\text{CIE} < 0.30$)的磷光发射体数量十分稀少,并且相对于绿色和红色磷光材料,要选择针对蓝色磷光的具有高三线态能级的主体材料也具有相当的挑战性。此外,蓝色磷光器件寿命上的不稳定也很大程度上限制了它的实际应用。因此,发展高效、稳定的蓝色荧光发光体仍然十分必要。考虑到多方面的因素,采用蓝色荧光材料可以使OLED全彩显示或者白光照明的实用化生产降低成本以及简化制造工序。但是以往经典的蓝色有机荧光材料从分子结构上可以划分为n-型分子或p-型分子,他们在器件工作中要么表现为电子主导,要么表现为空穴主导,因而难以实现载流子的平衡,从而导致器件电流效率和量子效率偏低。而简单的设计Donor-Acceptor(D-A)型分子,虽然可能实现双极性传输,达到平衡载流子的目的,但是由于给电子单元和亲电子单元之间的分子内电荷转移作用,会使得化合物的带隙变窄,导致发光峰红移,难以获得理想的蓝色发光。要克服这一困难,必须选择具有合适强度给电性的给体和亲电性的受体组合成一个分子,把分子内电荷转移控制在一定的程度内,才能获得性能好,色纯度高的蓝色有机荧光材料。

发明内容

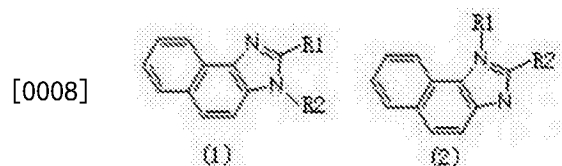
[0003] 为了解决以上现有技术的缺点和不足之处,本发明的首要目的在于提供一种萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物。

[0004] 本发明的另一目的在于提供上述萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物的制备方法。

[0005] 本发明的再一目的在于提供上述萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物的应用。

[0006] 本发明目的通过以下技术方案实现:

[0007] 一种萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物,所述化合物具有(1)或(2)所示的结构通式:



[0009] R1和R2是相同或者不相同的具有给电子性的共轭单元。

[0010] 所述共轭单元包括乙烯撑基、乙炔撑基、碳氢原子构成的芳香环、碳氮氢原子构成的芳香杂环、碳氮氧氢原子构成的芳香杂环、碳硫氢原子构成的芳香杂环、碳硅氢原子构成的芳香杂环、C1~C24的烷基、烷基取代的共轭单元、烷氧基取代的共轭单元或烷基和烷氧基同时取代的共轭单元。

[0011] 所述共轭单元优选碳氢原子构成的芳香环或碳氮氢原子构成的芳香杂环。

[0012] 上述萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物的制备方法,包括以下制备步骤:

[0013] (1) 邻硝基萘酚与三氟甲基磺酸酐反应得到硝基萘三氟甲磺酸酯化合物;

[0014] (2) 硝基萘三氟甲磺酸酯化合物与氨基取代的共轭单元反应,得到共轭单元取代的邻硝基萘胺;

[0015] (3) 将共轭单元取代的邻硝基萘胺的硝基还原成氨基;

[0016] (4) 步骤(3)化合物的氨基与酰氯或醛基取代的共轭单元进行缩合反应;

[0017] (5) 步骤(4)的化合物通过Suzuki偶联、Buchwald-Hartwig偶联或者铜催化卤代芳烃氨基化反应与活性共轭单元进行反应,得到萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物;

[0018] 步骤(2)或步骤(4)中所述的共轭单元至少有一个是卤素取代的共轭单元。

[0019] 所述的卤素优选溴。

[0020] 上述萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物作为发光层或电子传输层材料在有机光电器件中的应用。

[0021] 上述应用的具体步骤为:在位于ITO玻璃上的空穴传输层或者电子传输层之上通过真空蒸镀或者溶液涂覆制备含萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物的薄膜,然后在该薄膜上蒸镀或者溶液涂覆上电子传输层或者空穴传输层,再蒸镀金属电极制备成器件。

[0022] 本发明的化合物及制备方法具有如下优点及有益效果:

[0023] (1) 本发明的萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物结构新颖,具有高的荧光量子产率,并且双极性的结构有利于实现较好的载流子平衡,从而获得高的器件效率;

[0024] (2) 本发明首次提出了一种高效合成制备萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物的具体路径;

[0025] (3) 本发明的萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物结构单一,分子量确定,具有较好的溶解性及成膜性,可应用在包括有机发光二极管等有机光电器件中的发光层和电子传输层。

附图说明

[0026] 图1、图2和图5分别为实施例2和实施例8的萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物作为发光层的有机发光二极管(OLED)器件的电压-电流密度-亮度关系曲线、亮度-电流效率-功率效率关系曲线和电致发光光谱图;

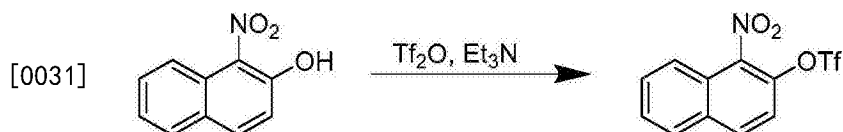
[0027] 图3、图4和图6分别为实施例3和实施例9的萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物作为发光层的有机发光二极管(OLED)器件的电压-电流密度-亮度关系曲线、亮度-电流效率-功率效率关系曲线和电致发光光谱图。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

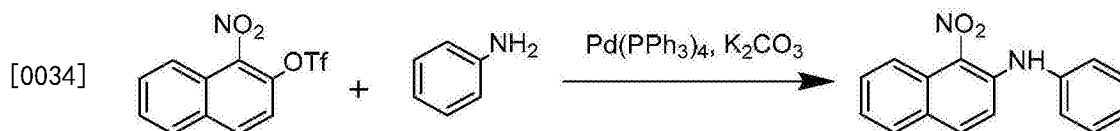
[0029] 实施例1

[0030] (1) 1-硝基萘-2-三氟甲磺酸酯的制备,反应式如下:



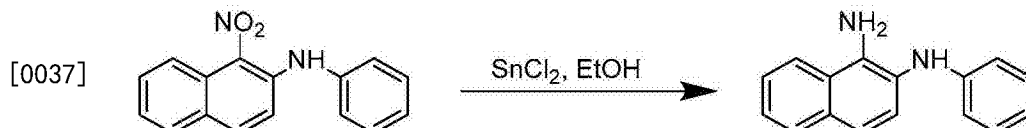
[0032] 在1升单口烧瓶中,将1-硝基-2-萘酚(0.20mol, 37.8g)加入到500毫升二氯甲烷中搅拌溶解,加入三乙胺50毫升后降温至0℃,随后缓慢滴入三氟甲基磺酸酐(0.25mol, 70.5g)。滴加完毕后自然升至室温,反应10小时。然后将混合液倒入1L水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到白色固体(59.1g,产率92%)。

[0033] (2) 1-硝基-N-苯-2-萘胺的制备,反应式如下:



[0035] 在250毫升三口烧瓶中,将1-硝基萘-2-三氟甲磺酸酯(50mmol, 16.1g)加入到100毫升甲苯中搅拌溶解,再分别加入苯胺(100mmol, 9.3g),无水碳酸钾(200mmol, 27.6g),四(三苯基磷)合钯(0.5mmol, 0.58g)。在氩气氛围下加热至110℃,反应12小时。然后混合液倒入200mL水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到红色固体(11.2g,产率85%)。

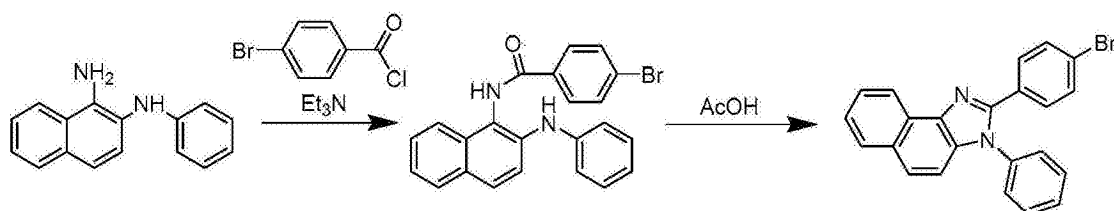
[0036] (3) N'-苯-1,2-二胺基萘的制备,反应式如下:



[0038] 在1升单口烧瓶中,将1-硝基-N-苯基-2-萘胺(0.1mol, 26.4g)加入到500毫升乙醇中搅拌溶解,加入无水氯化亚锡(0.4mol, 75.6g),加热回流反应18小时。然后将混合液倒入2L水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到灰色固体(19.2g,产率82%)。

[0039] (4) 2-(4-溴苯)-3-苯-3-H-萘[1,2]并咪唑的制备,反应式如下:

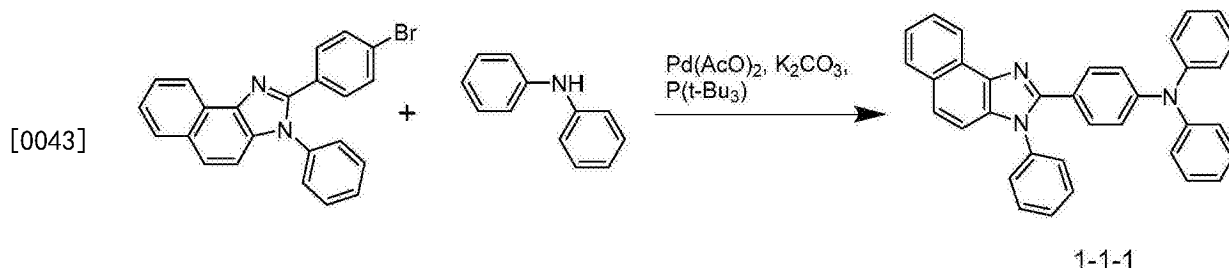
[0040]



[0041] 在1升单口烧瓶中,将N'-苯-1,2-二胺基萘(50mmol, 11.7g)和对溴苯甲酰氯(10.5g, 48mmol)加入到150mL二氯甲烷中溶解,然后加入三乙胺10毫升,在室温下反应10小时。然后将反应中析出的固体过滤出,依次用少量乙醇和丙酮淋洗。将所得白色固体经过干

干燥后,加入到250mL的单口烧瓶中,与100mL乙酸混合加热至110℃反应12小时。然后将混合液倒入500mL水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到白色固体(12.2g,两步合计产率64%)。

[0042] (5) 化合物1-1-1的制备,反应式如下:



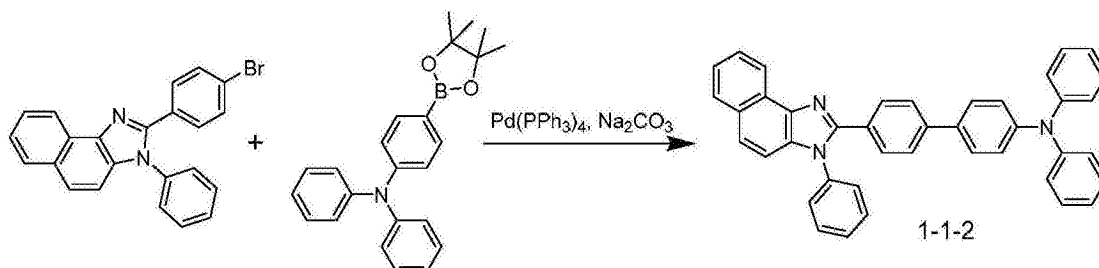
[0044] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-3-苯-3-H-吡[1,2]并咪唑(5mmol, 2.0g)和二苯胺(6mmol, 1.0g), 100毫升甲苯作为溶剂, 醋酸钯60毫克, 三叔丁基磷(0.5mmol, 0.11g), 和1.5克碳酸钾。加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到淡黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.3g, 产率54%)。

[0045] 实施例2

[0046] (1)~(4)同实施例1;

[0047] (5) 化合物1-1-2的制备, 反应式如下:

[0048]



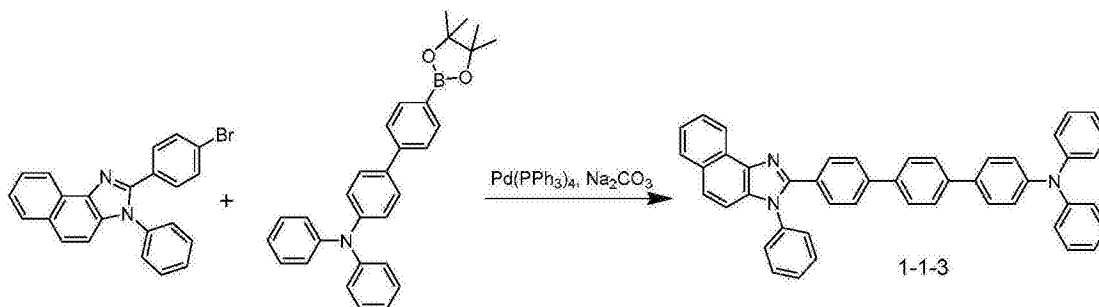
[0049] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-3-苯-3-H-吡[1,2]并咪唑(5mmol, 2.0g)和N,N-二苯基-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)苯胺(7mmol, 2.6g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.7g, 产率61%)。

[0050] 实施例3

[0051] (1)~(4)同实施例1;

[0052] (5) 化合物1-1-3的制备, 反应式如下:

[0053]



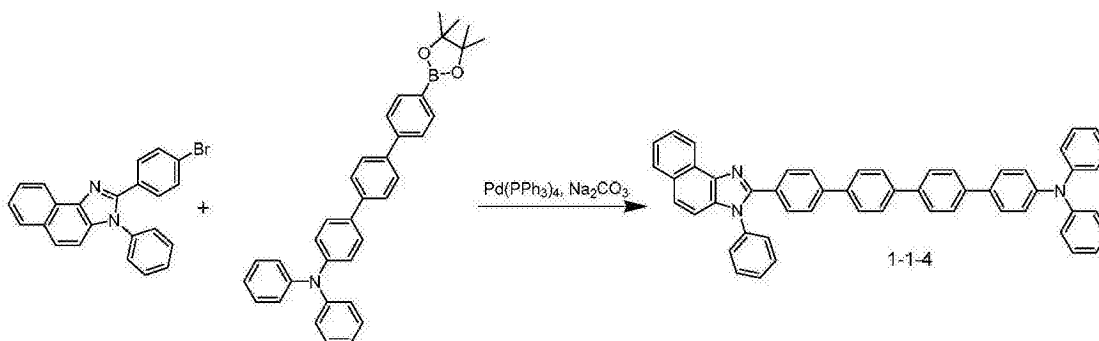
[0054] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-3-苯-3-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol, 2.0g)和N,N-二苯基-4'-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)-二联苯-4-胺(7mmol, 3.1g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到绿色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.9g, 产率59%)。

[0055] 实施例4

[0056] (1)~(4)同实施例1;

[0057] (5)化合物1-1-4的制备, 反应式如下:

[0058]



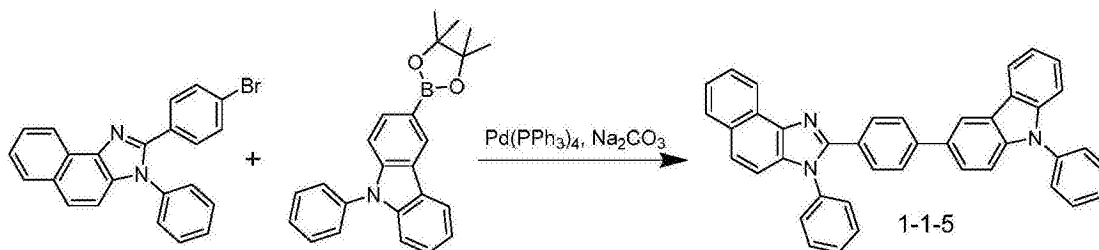
[0059] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-3-苯-3-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol, 2.0g)和N,N-二苯基-4''-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)-[1,1':4',1'']-三联苯-4-胺(7mmol, 3.7g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到绿色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.9g, 产率53%)。

[0060] 实施例5

[0061] (1)~(4)同实施例1;

[0062] (5)化合物1-1-5的制备, 反应式如下:

[0063]



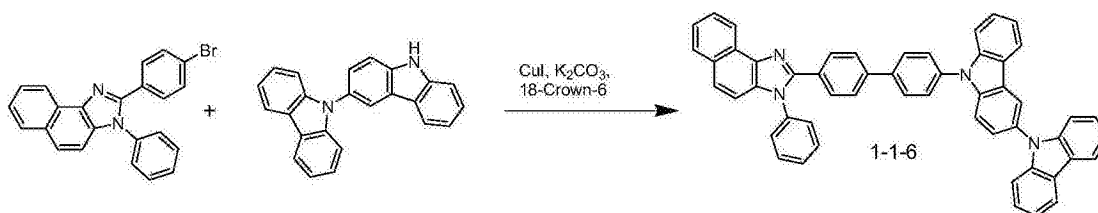
[0064] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-3-苯-3-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol, 2.0g)和9-苯基-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)咪唑(7mmol, 2.6g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.7g, 产率61%)。

[0065] 实施例6

[0066] (1)~(4)同实施例1;

[0067] (5)化合物1-1-6的制备, 反应式如下:

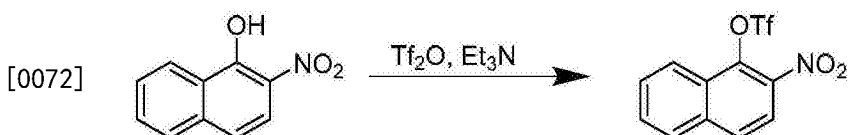
[0068]



[0069] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-3-苯-3-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol, 2.0g)和9-氢-3-9'-双咪唑(6mmol, 2.0g), 20毫升1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮作为溶剂, 碘化亚铜0.2克, 18-冠-6-醚0.1克, 和1.5克碳酸钾。加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(2.5g, 产率70%)。

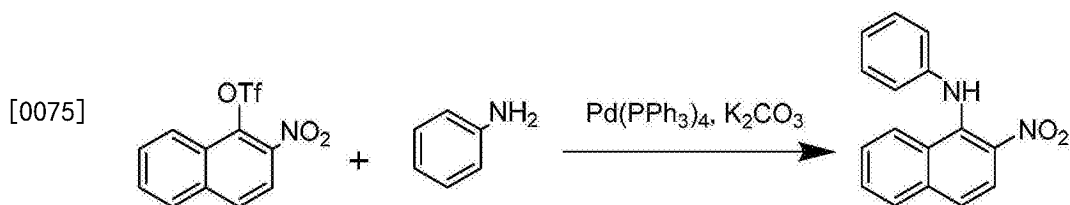
[0070] 实施例7

[0071] (1) 2-硝基萘-1-三氟甲磺酸酯的制备, 反应式如下:



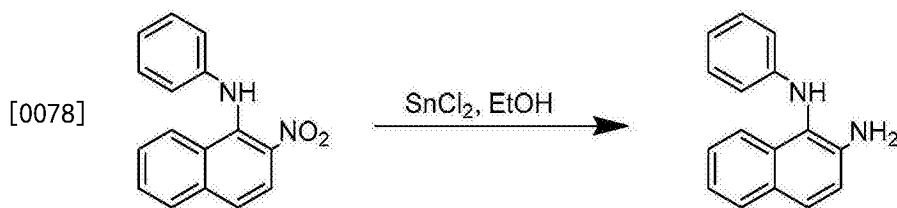
[0072] 在1升单口烧瓶中, 将2-硝基-1-萘酚(0.20mol, 37.8g)加入到500毫升二氯甲烷中搅拌溶解, 加入三乙胺50毫升后降温至0℃, 随后缓慢滴入三氟甲基磺酸酐(0.25mol, 70.5g)。滴加完毕后自然升至室温, 反应10小时。然后将混合液倒入1L水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到白色固体(59.1g, 产率92%)。

[0073] (2) 2-硝基-N-苯-1-萘胺的制备, 反应式如下:



[0076] 在250毫升三口烧瓶中,将2-硝基萘-1-三氟甲磺酸酯(50mmol,16.1g)加入到100毫升甲苯中搅拌溶解,再分别加入苯胺(100mmol,9.3g),无水碳酸钾(200mmol,27.6g),四(三苯基磷)合钯(0.5mmol,0.58g)。在氩气氛围下加热至110℃,反应12小时。然后混合液倒入200mL水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到红色固体(10.8g,产率82%)。

[0077] (3) N-苯基-1,2-二胺基萘的制备,反应式如下:



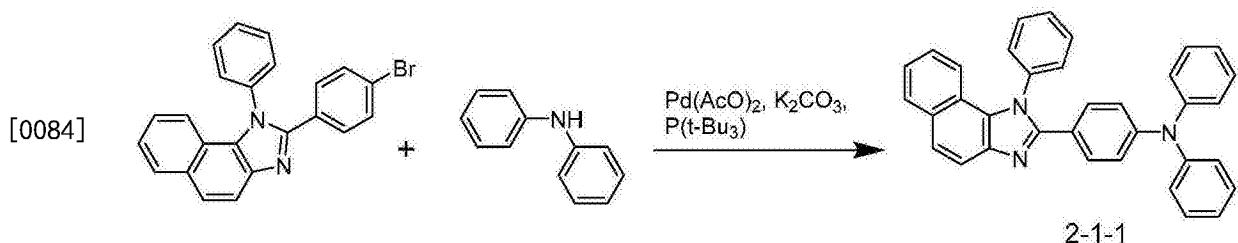
[0079] 在1升单口烧瓶中,将2-硝基-N-苯-1-萘胺(0.1mol,26.4g)加入到500毫升乙醇中搅拌溶解,加入无水氯化亚锡(0.4mol,75.6g),加热回流反应18小时。然后将混合液倒入2L水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到灰色固体(20.3g,产率89%)。

[0080] (4) 2-(4-溴苯)-1-苯-1-H-萘[1,2]并咪唑的制备,反应式如下:



[0082] 在1升单口烧瓶中,将N-苯基-1,2-二胺基萘(50mmol,11.7g)和对溴苯甲酰氯(10.5g,48mmol)加入到150mL二氯甲烷中溶解,然后加入三乙胺10毫升,在室温下反应10小时。然后将反应中析出的固体过滤出,依次用少量乙醇和丙酮淋洗。所得白色固体经过干燥后,加入到250mL的单口烧瓶中,与100mL乙酸混合加热至110℃反应12小时。然后将混合液倒入500mL水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到白色固体(11.5g,两步合计产率60%)。

[0083] (5) 化合物2-1-1的制备,反应式如下:



[0085] 在氩气氛围下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-1-苯-1-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol,

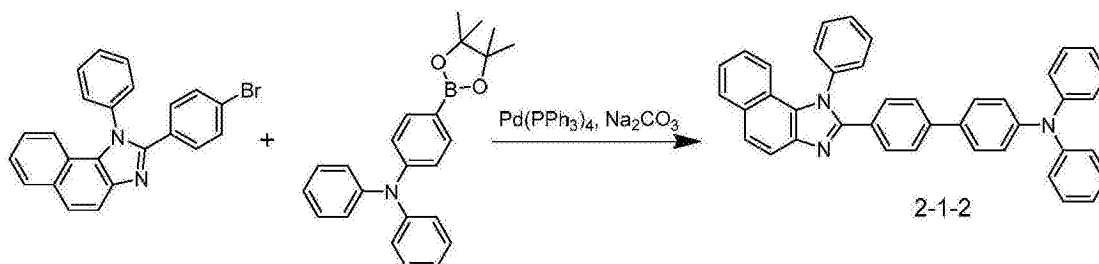
2.0g) 和二苯胺 (6mmol, 1.0g), 100毫升甲苯作为溶剂, 醋酸钯60毫克, 三叔丁基磷 (0.5mmol, 0.11g), 和1.5克碳酸钾。加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到白色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物 (1.1g, 产率46%)。

[0086] 实施例8

[0087] (1) ~ (4) 同实施例7;

[0088] (5) 化合物2-1-2的制备, 反应式如下:

[0089]



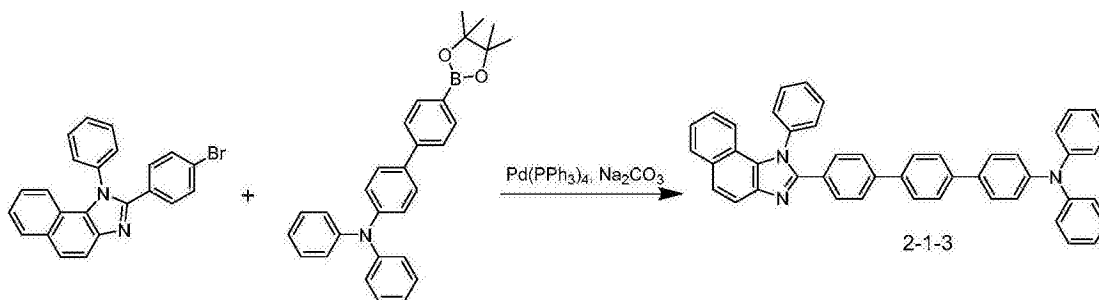
[0090] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-1-苯-1-H-蔡[1,2]并咪唑 (5mmol, 2.0g) 和N,N-二苯基-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基) 苯胺 (7mmol, 2.6g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物 (1.5g, 产率54%)。

[0091] 实施例9

[0092] (1) ~ (4) 同实施例7;

[0093] (5) 化合物2-1-3的制备, 反应式如下:

[0094]



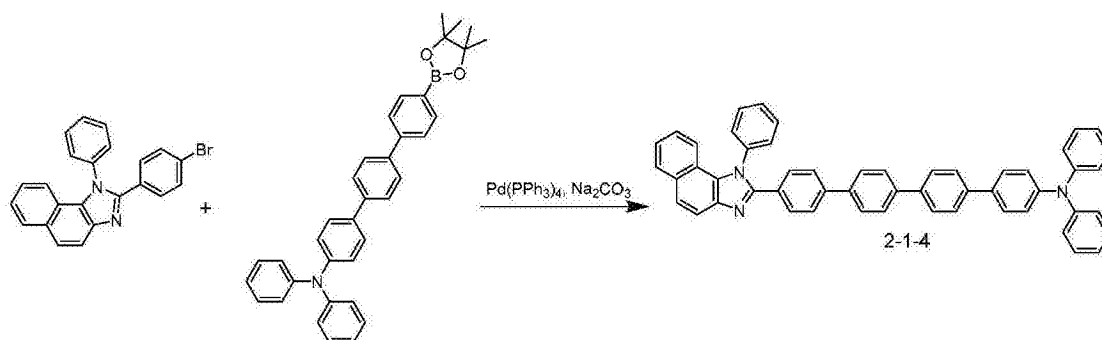
[0095] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-1-苯-1-H-蔡[1,2]并咪唑 (5mmol, 2.0g) 和N,N-二苯基-4'-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)-二联苯-4-胺 (7mmol, 3.1g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到绿黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物 (1.9g, 产率59%)。

[0096] 实施例10

[0097] (1) ~ (4) 同实施例7;

[0098] (5) 化合物2-1-4的制备,反应式如下:

[0099]



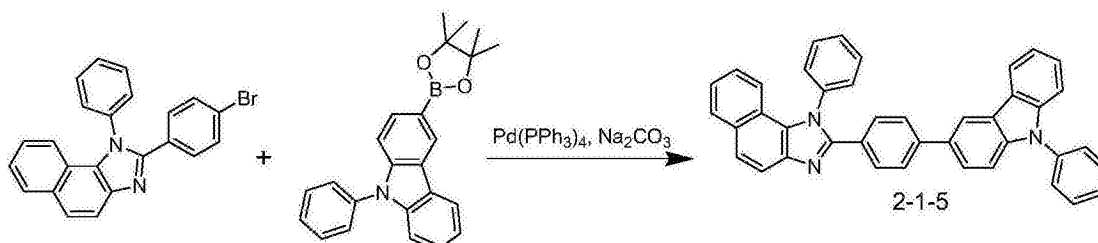
[0100] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-1-苯-1-H-蔡[1,2]并咪唑(5mmol, 2.0g)和N,N-二苯基-4''-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4-胺(7mmol, 3.7g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到绿色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.7g, 产率48%)。

[0101] 实施例11

[0102] (1)~(4)同实施例7;

[0103] (5) 化合物2-1-5的制备,反应式如下:

[0104]



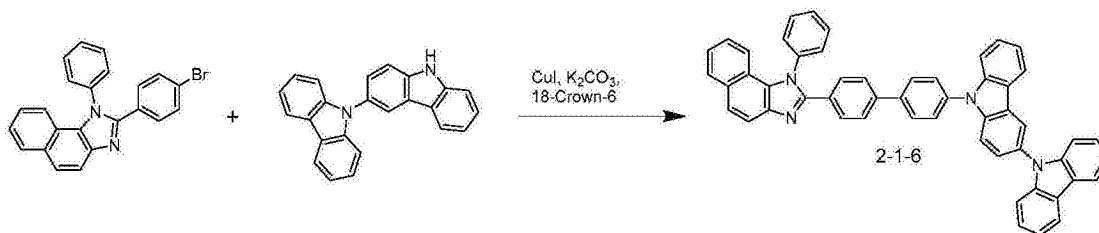
[0105] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-1-苯-1-H-蔡[1,2]并咪唑(5mmol, 2.0g)和9-苯基-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)咔唑(7mmol, 2.6g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.5g, 产率53%)。

[0106] 实施例12

[0107] (1)~(4)同实施例7;

[0108] (5) 化合物2-1-6的制备,反应式如下:

[0109]

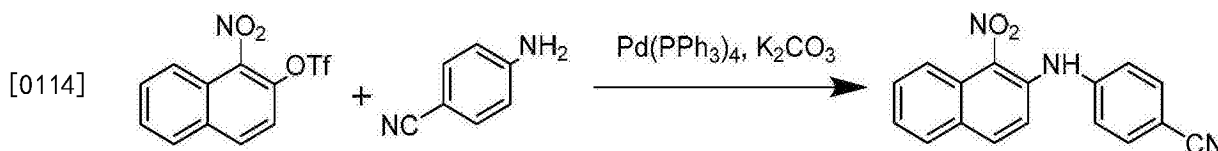


[0110] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-1-苯-1-H-萘[1,2]并咪唑 (5mmol, 2.0g) 和9-氢-3-9'-双咪唑 (6mmol, 2.0g), 20毫升1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮作为溶剂, 碘化亚铜0.2克, 18冠6醚0.1克, 和1.5克碳酸钾。加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物 (2.2g, 产率61%)。

[0111] 实施例13

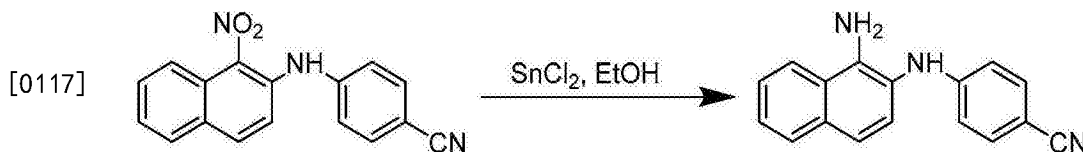
[0112] (1) 同实施例1;

[0113] (2) 1-硝基-N-(4-氰基苯)-2-萘胺的制备, 反应式如下:



[0115] 在250毫升三口烧瓶中, 将1-硝基萘-2-三氟甲磺酸酯 (50mmol, 16.1g) 加入到100毫升甲苯中搅拌溶解, 再分别加入4-氨基苯甲腈 (60mmol, 7.1g), 无水碳酸钾 (200mmol, 27.6g), 四(三苯基磷)合钯 (0.5mmol, 0.58g)。在氩气氛围下加热至110°C, 反应12小时。然后混合液倒入200mL水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到红色固体 (12.7g, 产率88%)。

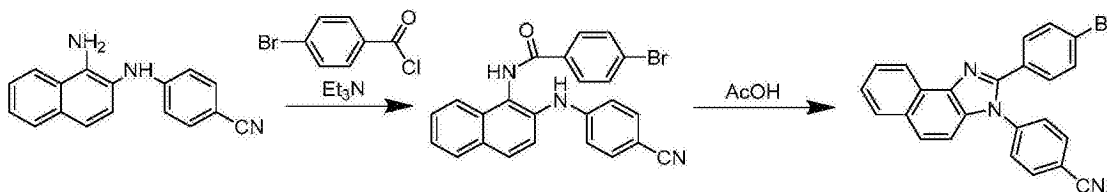
[0116] (3) N'-(4-氰基苯)-1,2-二胺基萘的制备, 反应式如下:



[0118] 在1升单口烧瓶中, 将1-硝基-N-(4-氰基苯)-2-萘胺 (0.1mol, 28.9g) 加入到500毫升乙醇中搅拌溶解, 加入无水氯化亚锡 (0.4mol, 75.6g), 加热回流反应18小时。然后将混合液倒入2L水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到灰色固体 (20.4g, 产率79%)。

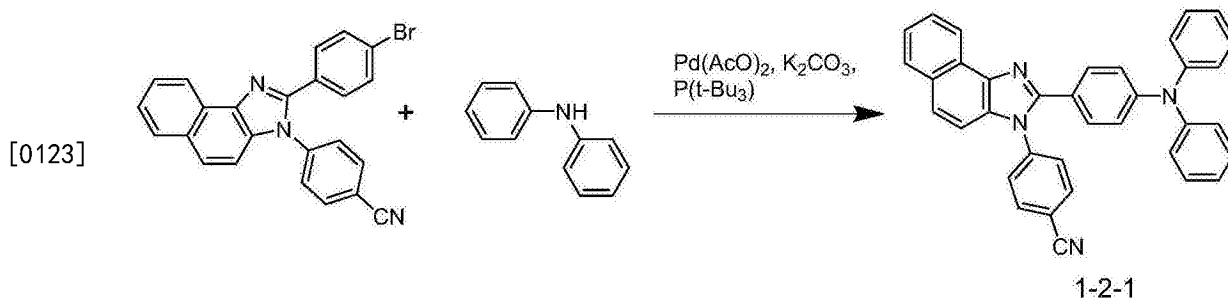
[0119] (4) 2-(4-溴苯)-3-(4-氰基苯)-3-H-萘[1,2]并咪唑的制备, 反应式如下:

[0120]



[0121] 在1升单口烧瓶中,将N'-(4-氰基苯)-1,2-二胺基萘(50mmol,13.0g)和对溴苯甲酰氯(10.5g,48mmol)加入到150mL二氯甲烷中溶解,然后加入三乙胺10毫升,在室温下反应10小时。然后过滤出反应中析出的固体,依次用少量乙醇和丙酮淋洗。所得白色固体经过干燥后,加入到250mL的单口烧瓶中,与100mL乙酸混合加热至110℃反应12小时。然后将混合液倒入500mL水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到白色固体(13.8g,两步合计产率68%)。

[0122] (5) 化合物1-2-1的制备,反应式如下:



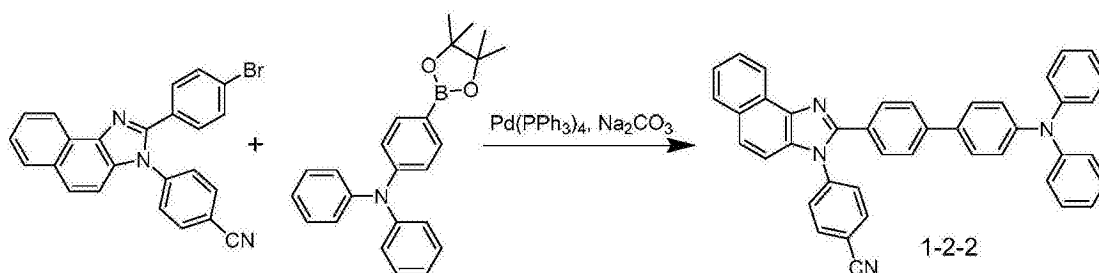
[0124] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-3-(4-氰基苯)-3-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol,2.1g)和二苯胺(6mmol,1.0g),100毫升甲苯作为溶剂,醋酸钯60毫克,三叔丁基磷(0.5mmol,0.11g),和1.5克碳酸钾。加热回流下搅拌反应24小时,冷却后,将混合液倒入200毫升水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到淡黄色固体,再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.6g,产率62%)。

[0125] 实施例14

[0126] (1)~(4)同实施例13;

[0127] (5) 化合物1-2-2的制备,反应式如下:

[0128]



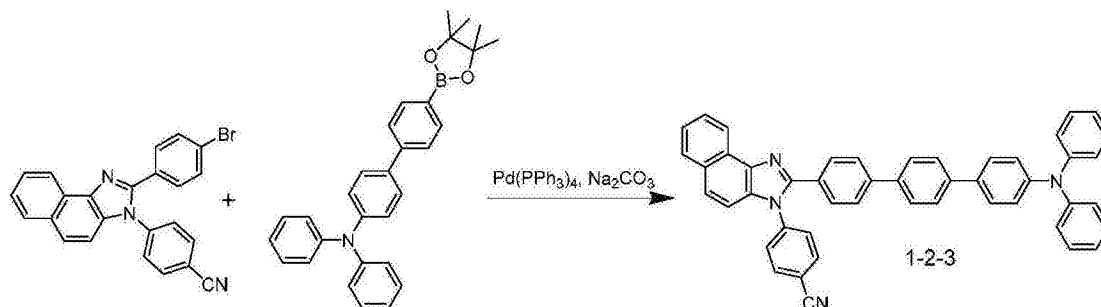
[0129] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-3-(4-氰基苯)-3-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol,2.1g)和N,N-二苯基-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)苯胺(7mmol,2.6g),30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃,再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液,50毫克四(三苯基磷)合钯,加热回流下搅拌反应24小时,冷却后,将混合液倒入200毫升水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到绿色固体,再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(2.1g,产率72%)。

[0130] 实施例15

[0131] (1)~(4)同实施例13;

[0132] (5) 化合物1-2-3的制备,反应式如下:

[0133]



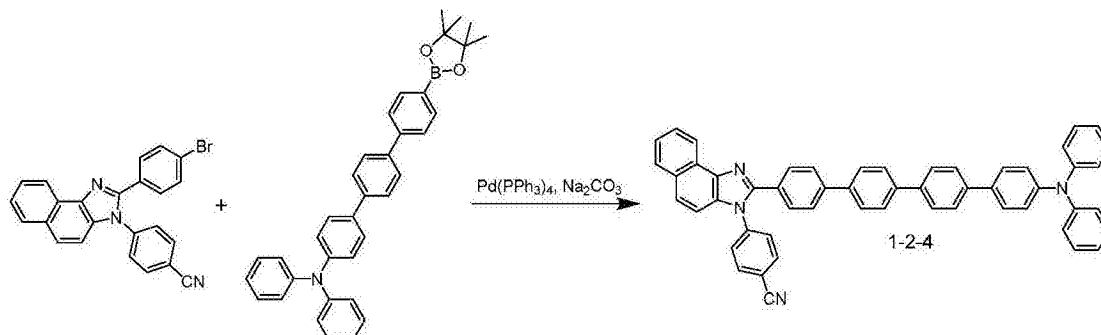
[0134] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-3-(4-氰基苯)-3-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol, 2.1g)和N,N-二苯基-4'-((4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)-二联苯-4-胺(7mmol, 3.1g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到绿色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(2.4g, 产率72%)。

[0135] 实施例16

[0136] (1)~(4)同实施例13;

[0137] (5)化合物1-2-4的制备, 反应式如下:

[0138]



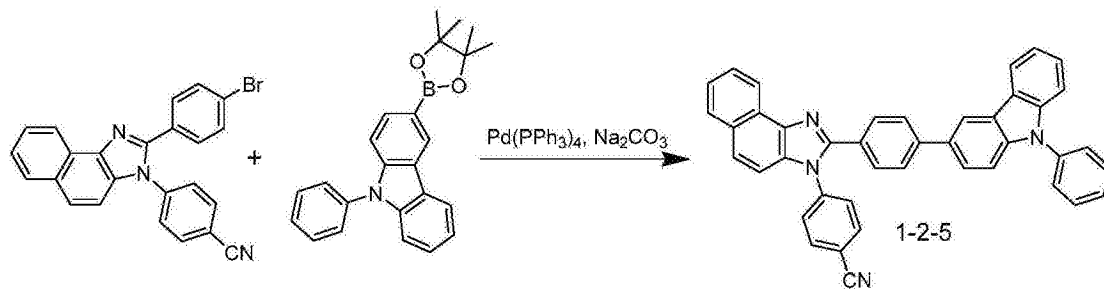
[0139] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-3-(4-氰基苯)-3-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol, 2.1g)和N,N-二苯基-4'-((4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)-[1,1':4',1'']-三联苯)-4-胺(7mmol, 3.7g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(2.2g, 产率59%)。

[0140] 实施例17

[0141] (1)~(4)同实施例13;

[0142] (5)化合物1-2-5的制备, 反应式如下:

[0143]



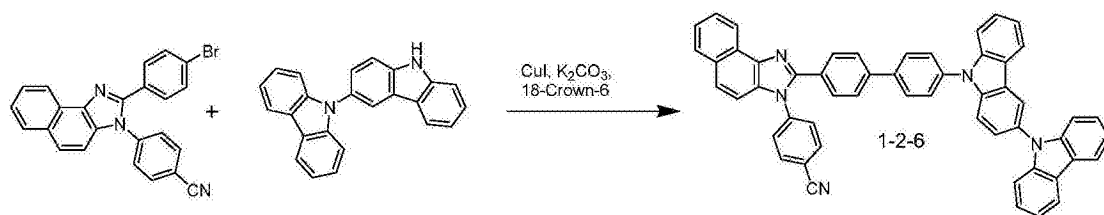
[0144] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-3-(4-氰基苯)-3-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol, 2.1g)和9-苯基-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)咔唑(7mmol, 2.6g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到淡黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(2.3g, 产率77%)。

[0145] 实施例18

[0146] (1)~(4)同实施例13;

[0147] (5)化合物1-2-6的制备, 反应式如下:

[0148]

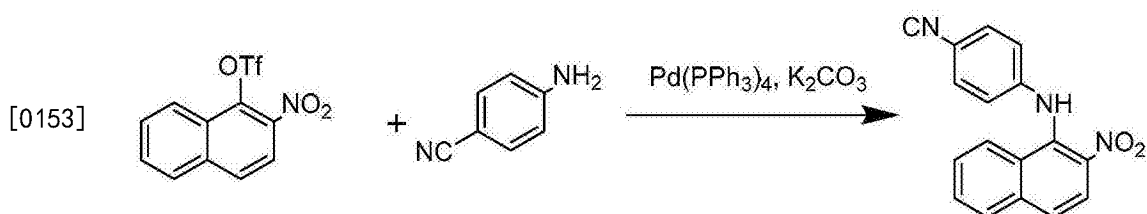


[0149] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-3-(4-氰基苯)-3-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol, 2.1g)和9-氢-3'-9'-双咔唑(6mmol, 2.0g), 20毫升1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮作为溶剂, 碘化亚铜0.2克, 18冠6醚0.1克, 和1.5克碳酸钾。加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到淡黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(2.4g, 产率68%)。

[0150] 实施例19

[0151] (1)同实施例7;

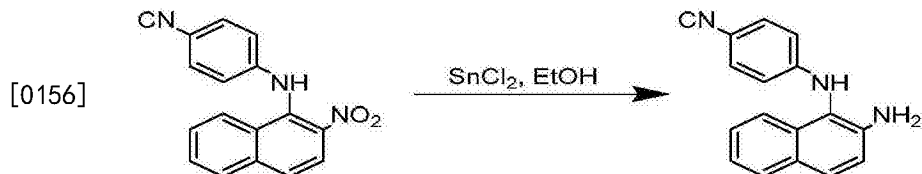
[0152] (2)2-硝基-N-(4-氰基苯)-1-萘胺的制备, 反应式如下:



[0154] 在250毫升三口烧瓶中, 将2-硝基萘-1-三氟甲磺酸酯(50mmol, 16.1g)加入到100毫升甲苯中搅拌溶解, 再分别加入4-氨基苯甲腈(60mmol, 7.1g), 无水碳酸钾(200mmol, 27.6g), 四(三苯基磷)合钯(0.5mmol, 0.58g)。在氩气氛围下加热至110℃, 反应12小时。然

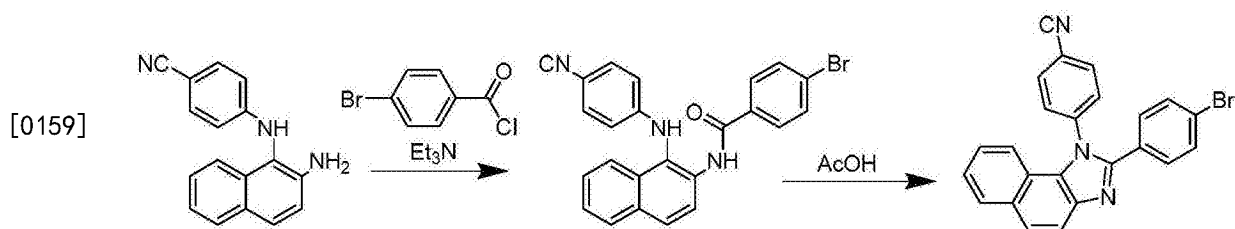
后混合液倒入200mL水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到红色固体(11.7g,产率81%)。

[0155] (3) N-(4-氰基苯)-1,2-二胺基萘的制备,反应式如下:



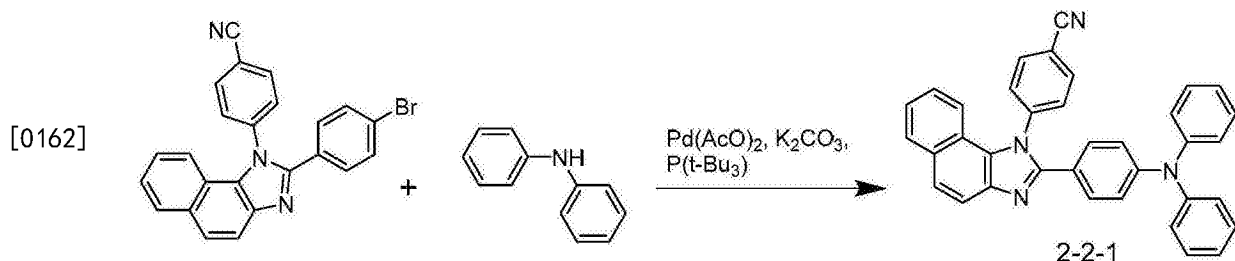
[0157] 在1升单口烧瓶中,将2-硝基-N-(4-氰基苯)-1-萘胺(0.1mol,28.9g)加入到500毫升乙醇中搅拌溶解,加入无水氯化亚锡(0.4mol,75.6g),加热回流反应18小时。然后将混合液倒入2L水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到黄色固体(20.0g,产率77%)。

[0158] (4) 2-(4-溴苯)-1-(4-氰基苯)-1-H-萘[1,2]并咪唑的制备,反应式如下:



[0160] 在1升单口烧瓶中,将N-(4-氰基苯)-1,2-二胺基萘(50mmol,13.0g)和对溴苯甲酰氯(10.5g,48mmol)加入到150mL二氯甲烷中溶解,然后加入三乙胺10毫升,在室温下反应10小时。然后过滤出反应中析出的固体,依次用少量乙醇和丙酮淋洗。所得白色固体经过干燥后,加入到250mL的单口烧瓶中,与100mL乙酸混合加热至110℃反应12小时。然后将混合液倒入500mL水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到白色固体(12.0g,两步合计产率59%)。

[0161] (5) 化合物2-2-1的制备,反应式如下:



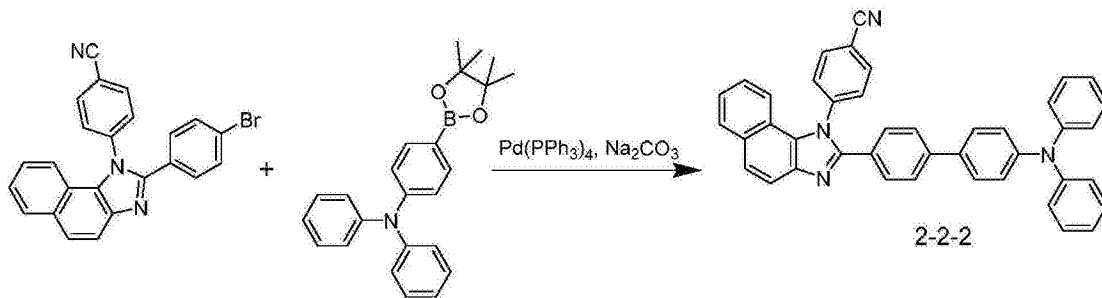
[0163] 在氩气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-1-(4-氰基苯)-1-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol,2.1g)和二苯胺(6mmol,1.0g),100毫升甲苯作为溶剂,醋酸钾60毫克,三叔丁基磷(0.5mmol,0.11g),和1.5克碳酸钾。加热回流下搅拌反应24小时,冷却后,将混合液倒入200毫升水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到淡黄色固体,再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.4g,产率54%)。

[0164] 实施例20

[0165] (1)~(4)同实施例19;

[0166] (5) 化合物2-2-2的制备,反应式如下:

[0167]



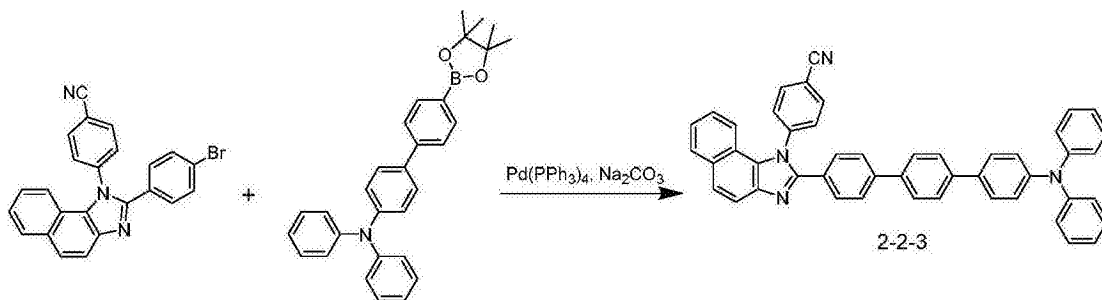
[0168] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-1-(4-氰基苯)-1-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol, 2.1g)和N,N-二苯基-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)苯胺(7mmol, 2.6g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.7g, 产率59%)。

[0169] 实施例21

[0170] (1)~(4)同实施例19;

[0171] (5)化合物2-2-3的制备, 反应式如下:

[0172]



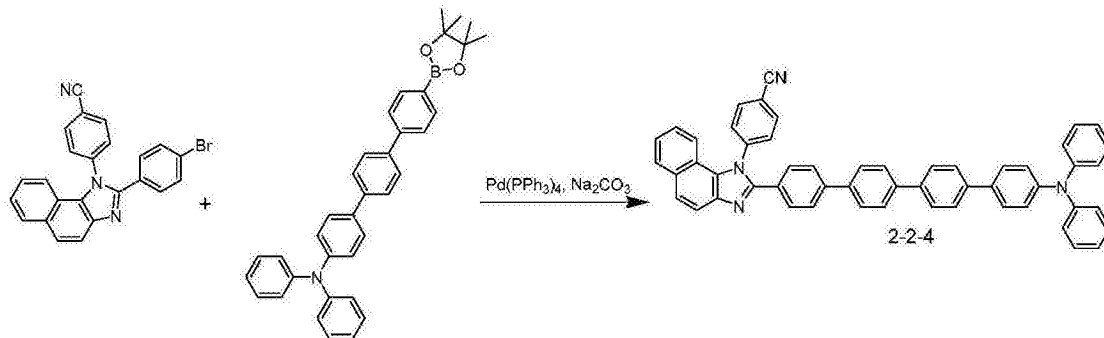
[0173] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-1-(4-氰基苯)-1-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol, 2.1g)和N,N-二苯基-4'-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)-二联苯-4-胺(7mmol, 3.1g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到绿色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(2.3g, 产率69%)。

[0174] 实施例22

[0175] (1)~(4)同实施例19;

[0176] (5)化合物2-2-4的制备, 反应式如下:

[0177]



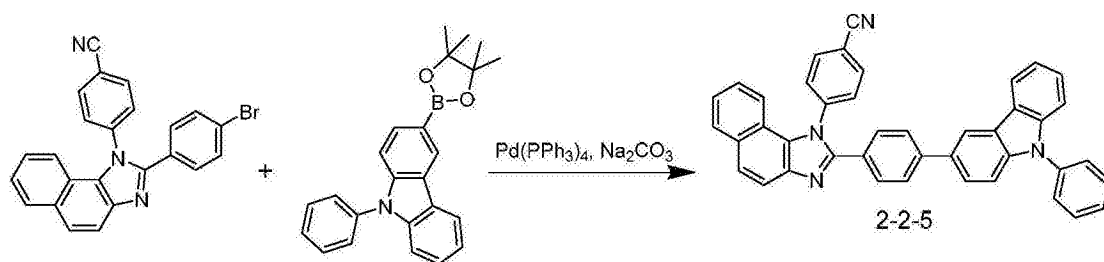
[0178] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-1-(4-氰基苯)-1-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol, 2.1g)和N,N-二苯基-4''-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4-胺(7mmol, 3.7g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.9g, 产率51%)。

[0179] 实施例23

[0180] (1)~(4)同实施例19;

[0181] (5)化合物2-2-5的制备, 反应式如下:

[0182]



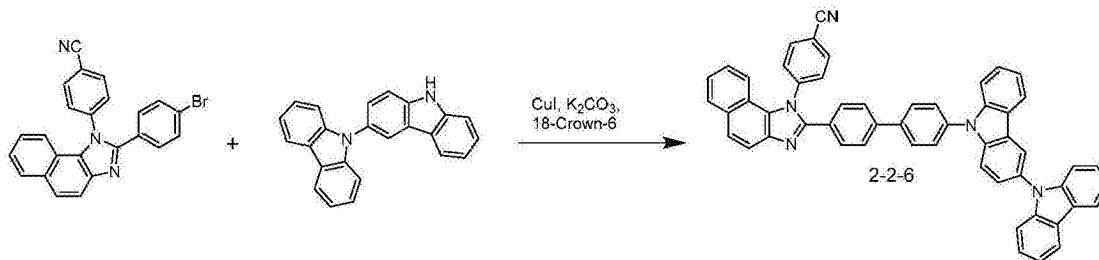
[0183] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-1-(4-氰基苯)-1-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol, 2.1g)和9-苯基-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)咪唑(7mmol, 2.6g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到淡黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(2.0g, 产率69%)。

[0184] 实施例24

[0185] (1)~(4)同实施例19;

[0186] (5)化合物2-2-6的制备, 反应式如下:

[0187]



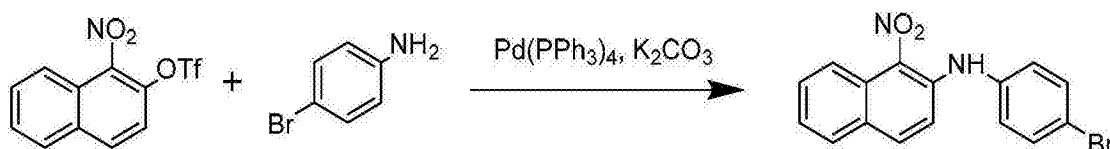
[0188] 在氩气气氛下向反应瓶中加入2-(4-溴苯)-1-(4-氰基苯)-1-H-萘[1,2]并咪唑 (5mmol, 2.1g) 和9-氢-3-9'-双哌唑 (6mmol, 2.0g), 20毫升1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮作为溶剂, 碘化亚铜0.2克, 18冠6醚0.1克, 和1.5克碳酸钾。加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到淡黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物 (2.5g, 产率67%)。

[0189] 实施例25

[0190] (1) 同实施例1;

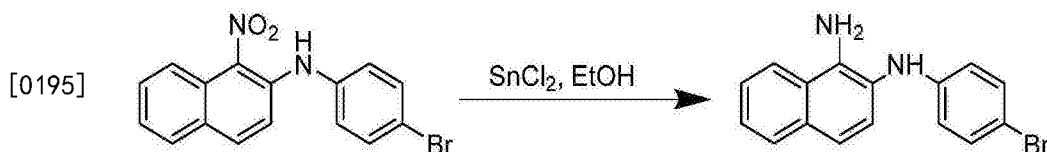
[0191] (2) 1-硝基-N-(4-溴苯)-2-萘胺的制备, 反应式如下:

[0192]



[0193] 在250毫升三口烧瓶中, 将1-硝基萘-2-三氟甲磺酸酯 (50mmol, 16.1g) 加入到100毫升甲苯中搅拌溶解, 再分别加入4-溴苯胺 (60mmol, 10.3g), 无水碳酸钾 (200mmol, 27.6g), 四(三苯基磷)合钯 (0.5mmol, 0.58g)。在氩气氛围下加热至110℃, 反应12小时。然后混合液倒入200mL水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到红色固体 (13.7g, 产率80%)。

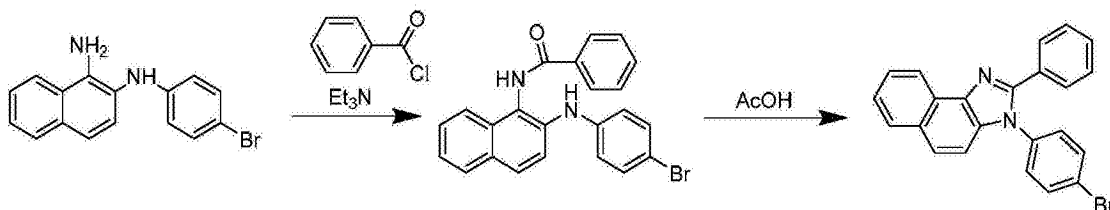
[0194] (3) N'-(4-溴苯)-1,2-二胺基萘的制备, 反应式如下:



[0195] 在1升单口烧瓶中, 将1-硝基-N-(4-溴苯)-2-萘胺 (0.1mol, 34.3g) 加入到500毫升乙醇中搅拌溶解, 加入无水氯化亚锡 (0.4mol, 75.6g), 加热回流反应18小时。然后将混合液倒入2L水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到灰色固体 (25.3g, 产率81%)。

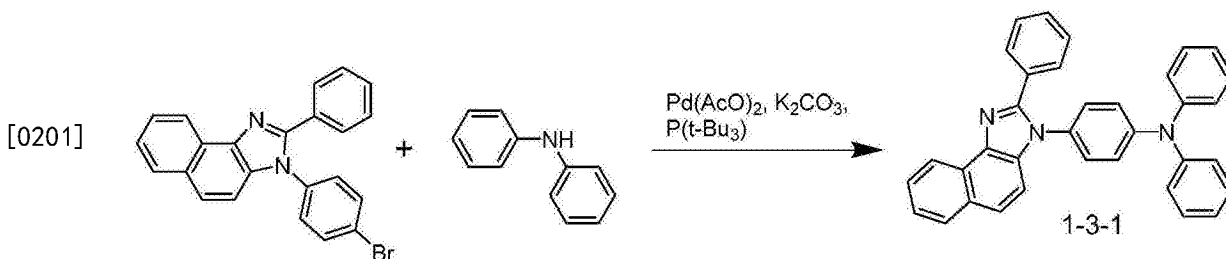
[0197] (4) 3-(4-溴苯)-2-苯-3-H-萘[1,2]并咪唑的制备, 反应式如下:

[0198]



[0199] 在1升单口烧瓶中,将N'-(4-溴苯)-1,2-二胺基萘(50mmol,15.6g)和苯甲酰氯(6.7g,48mmol)加入到150mL二氯甲烷中溶解,再加入三乙胺10毫升,在室温下反应10小时。然后过滤出反应中析出的固体,依次用少量乙醇和丙酮淋洗。所得白色固体经过干燥后,加入到250mL的单口烧瓶中,与100mL乙酸混合加热至110℃反应12小时。然后将混合液倒入500mL水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到白色固体(13.4g,两步合计产率70%)。

[0200] (5) 化合物1-3-1的制备,反应式如下:



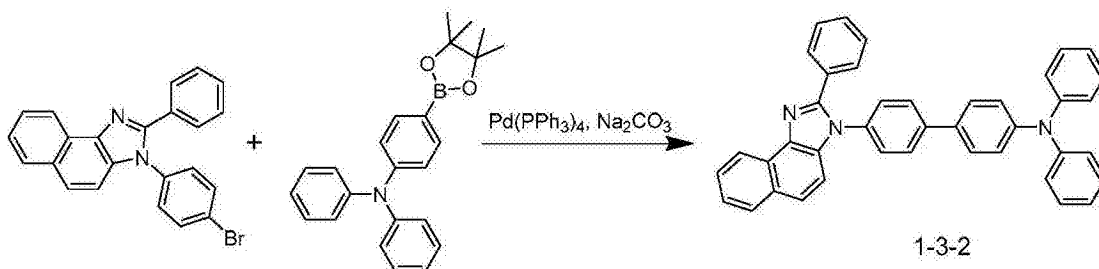
[0202] 在氩气气氛下向反应瓶中加入3-(4-溴苯)-2-苯-3-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol,2.0g)和二苯胺(6mmol,1.0g),100毫升甲苯作为溶剂,醋酸钯60毫克,三叔丁基磷(0.5mmol,0.11g),和1.5克碳酸钾。加热回流下搅拌反应24小时,冷却后,将混合液倒入200毫升水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到白色固体,再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.2g,产率49%)。

[0203] 实施例26

[0204] (1)~(4)同实施例25;

[0205] (5) 化合物1-3-2的制备,反应式如下:

[0206]



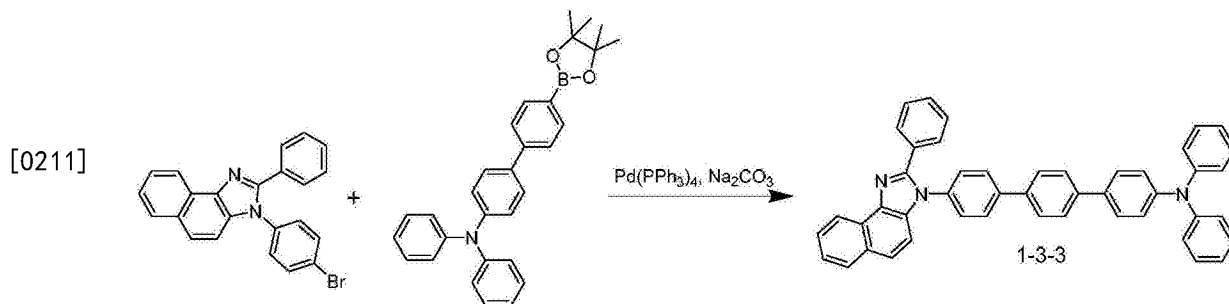
[0207] 在氩气气氛下向反应瓶中加入3-(4-溴苯)-2-苯-3-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol,2.0g)和N,N-二苯基-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)苯胺(7mmol,2.6g),30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃,再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液,50毫克四(三苯基磷)合钯,加热回流下搅拌反应24小时,冷却后,将混合液倒入200毫升水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到淡

黄色固体,再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.8g,产率63%)。

[0208] 实施例27

[0209] (1)~(4)同实施例25;

[0210] (5)化合物1-3-3的制备,反应式如下:



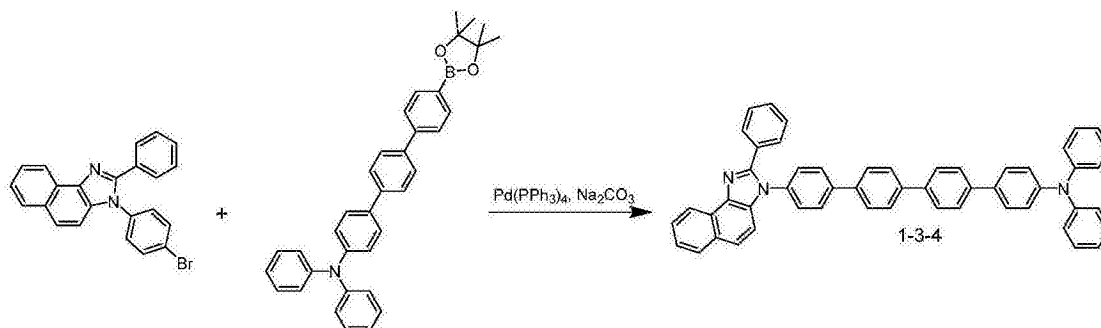
[0212] 在氩气气氛下向反应瓶中加入3-(4-溴苯)-2-苯-3-H-蔡[1,2]并咪唑(5mmol, 2.0g)和N,N-二苯基-4'-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)-二联苯-4-胺(7mmol, 3.1g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃,再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液,50毫克四(三苯基磷)合钯,加热回流下搅拌反应24小时,冷却后,将混合液倒入200毫升水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到淡黄色固体,再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(2.1g,产率65%)。

[0213] 实施例28

[0214] (1)~(4)同实施例25;

[0215] (5)化合物1-3-4的制备,反应式如下:

[0216]



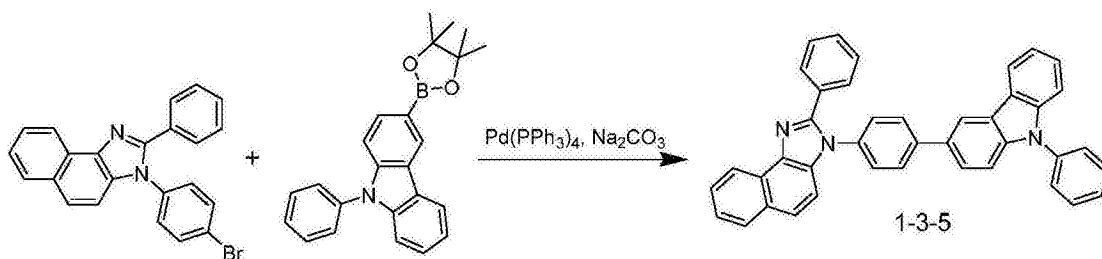
[0217] 在氩气气氛下向反应瓶中加入3-(4-溴苯)-2-苯-3-H-蔡[1,2]并咪唑(5mmol, 2.0g)和N,N-二苯基-4''-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)-[1,1':4',1'']-三联苯-4-胺(7mmol, 3.7g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃,再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液,50毫克四(三苯基磷)合钯,加热回流下搅拌反应24小时,冷却后,将混合液倒入200毫升水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到淡黄色固体,再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.7g,产率48%)。

[0218] 实施例29

[0219] (1)~(4)同实施例25;

[0220] (5)化合物1-3-5的制备,反应式如下:

[0221]



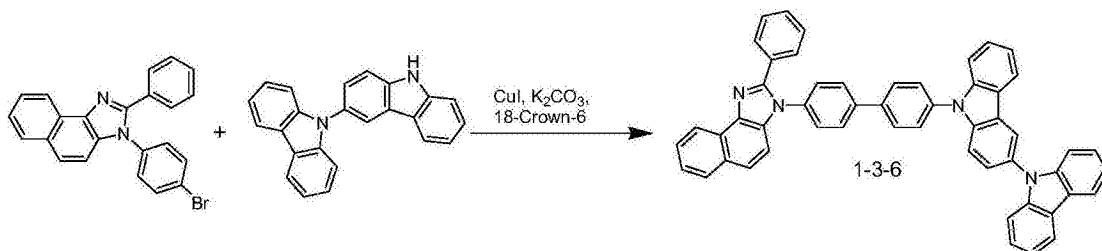
[0222] 在氩气气氛下向反应瓶中加入3-(4-溴苯)-2-苯-3-H-萘[1,2]并咪唑 (5mmol, 2.0g) 和N,N-二苯基-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)苯胺 (7mmol, 2.6g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物 (1.9g, 产率69%)。

[0223] 实施例30

[0224] (1)~(4)同实施例25;

[0225] (5) 化合物1-3-6的制备, 反应式如下:

[0226]

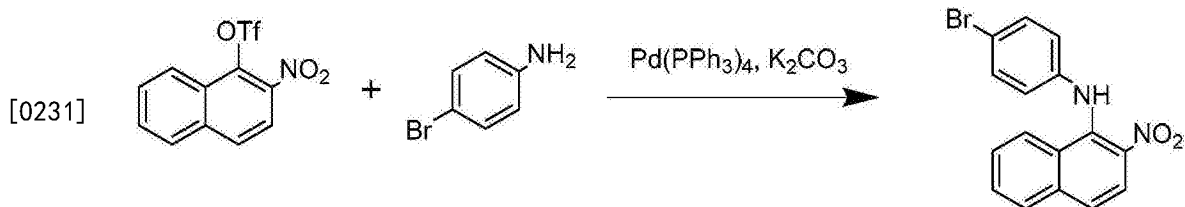


[0227] 在氩气气氛下向反应瓶中加入3-(4-溴苯)-2-苯-3-H-萘[1,2]并咪唑 (5mmol, 2.0g) 和9-氢-3-9'-双吡啶 (6mmol, 2.0g), 20毫升1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮作为溶剂, 碘化亚铜0.2克, 18冠6醚0.1克, 和1.5克碳酸钾。加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到淡黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物 (2.2g, 产率66%)。

[0228] 实施例31

[0229] (1)同实施例7;

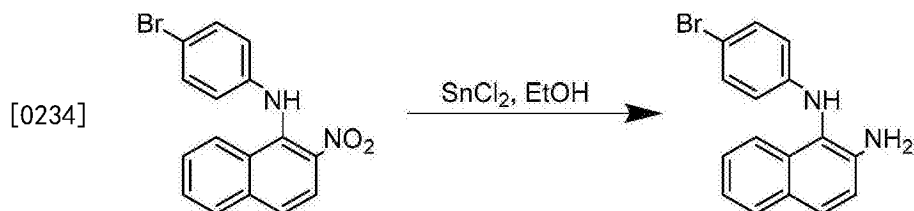
[0230] (2) 2-硝基-N-(4-溴苯)-1-萘胺的制备, 反应式如下:



[0232] 在250毫升三口烧瓶中, 将2-硝基萘-1-三氟甲磺酸酯 (50mmol, 16.1g) 加入到100毫升甲苯中搅拌溶解, 再分别加入4-溴苯胺 (60mmol, 10.3g), 无水碳酸钾 (200mmol, 27.6g), 四(三苯基磷)合钯 (0.5mmol, 0.58g)。在氩气氛围下加热至110℃, 反应12小时。然

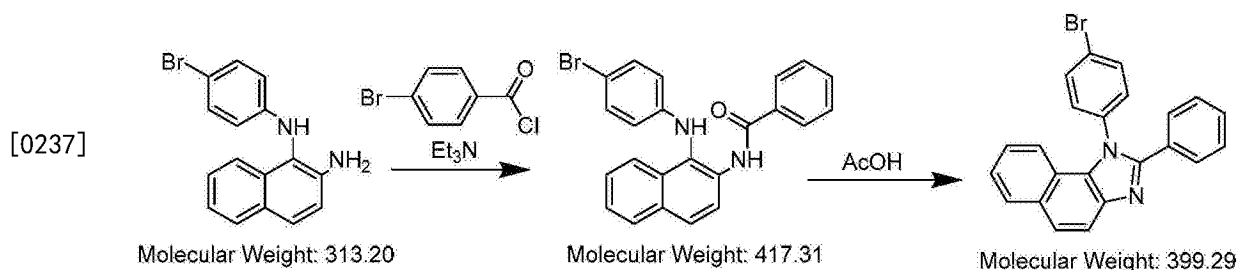
后混合液倒入200mL水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到暗红色固体(15.4g,产率90%)。

[0233] (3) N-(4-溴苯)-1,2-二胺基萘的制备,反应式如下:



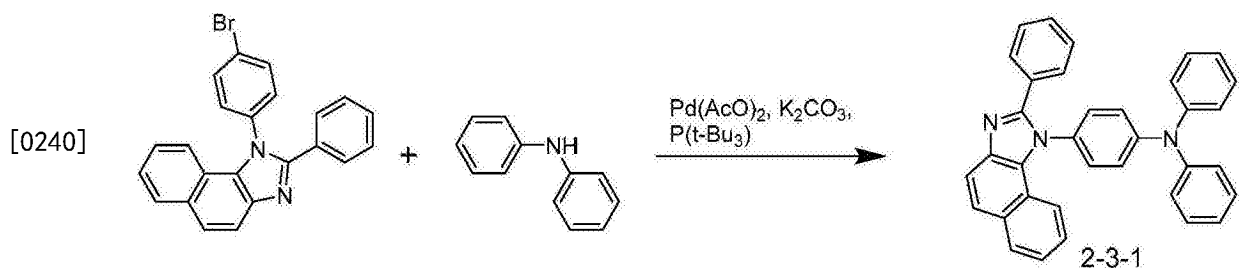
[0235] 在1升单口烧瓶中,将2-硝基-N-(4-溴苯)-1-萘胺(0.1mol,34.3g)加入到500毫升乙醇中搅拌溶解,加入无水氯化亚锡(0.4mol,75.6g),加热回流反应18小时。然后将混合液倒入2L水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到灰色固体(25.9g,产率83%)。

[0236] (4) 1-(4-溴苯)-2-苯-1-H-萘[1,2]并咪唑的制备,反应式如下:



[0238] 在1升单口烧瓶中,将N-(4-溴苯)-1,2-二胺基萘(50mmol,15.6g)和苯甲酰氯(6.7g,48mmol)加入到150mL二氯甲烷中溶解,再加入三乙胺10毫升,在室温下反应10小时。然后过滤出反应中析出的固体,依次用少量乙醇和丙酮淋洗。所得白色固体经过干燥后,加入到250mL的单口烧瓶中,与100mL乙酸混合加热至110℃反应12小时。然后将混合液倒入500mL水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到白色固体(12.4g,两步合计产率63%)。

[0239] (5) 化合物2-3-1的制备,反应式如下:

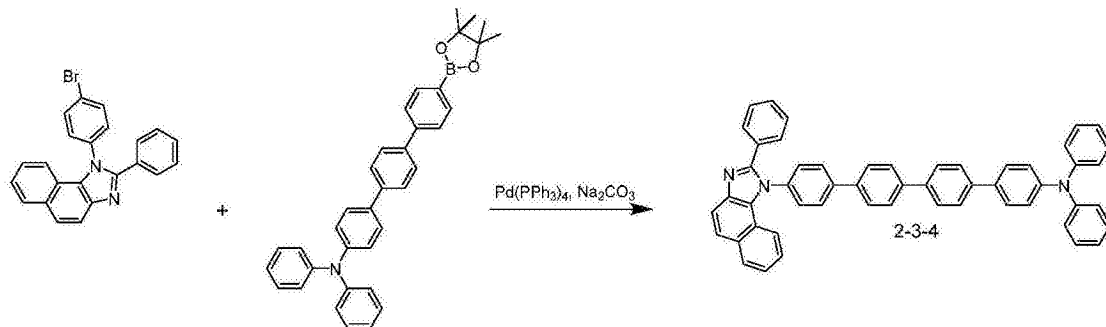


[0241] 在氩气气氛下向反应瓶中加入1-(4-溴苯)-2-苯-1-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol,2.0g)和二苯胺(6mmol,1.0g),100毫升甲苯作为溶剂,醋酸钯60毫克,三叔丁基磷(0.5mmol,0.11g),和1.5克碳酸钾。加热回流下搅拌反应24小时,冷却后,将混合液倒入200毫升水中,并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相,分离后去除溶剂,用硅胶色谱柱分离提纯得到白色固体,再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(1.1g,产率45%)。

[0242] 实施例32

[0243] (1)~(4)同实施例31;

[0255]



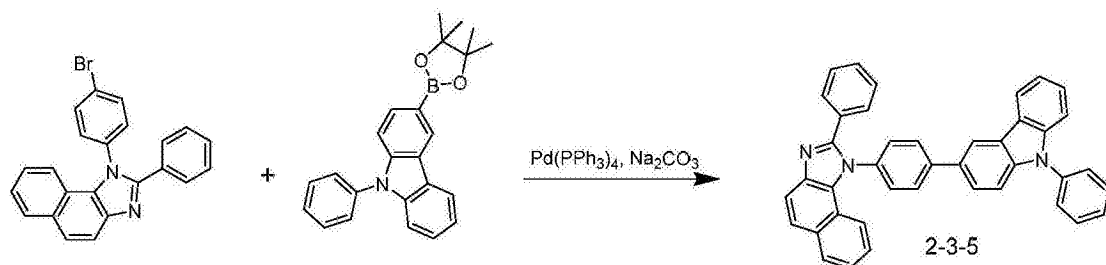
[0256] 在氩气气氛下向反应瓶中加入1-(4-溴苯)-2-苯-1-H-蔡[1,2]并咪唑 (5mmol, 2.0g) 和N,N-二苯基-4''-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4-胺 (7mmol, 3.7g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到淡黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物 (1.6g, 产率45%)。

[0257] 实施例35

[0258] (1) ~ (4) 同实施例31;

[0259] (5) 化合物2-3-5的制备, 反应式如下:

[0260]



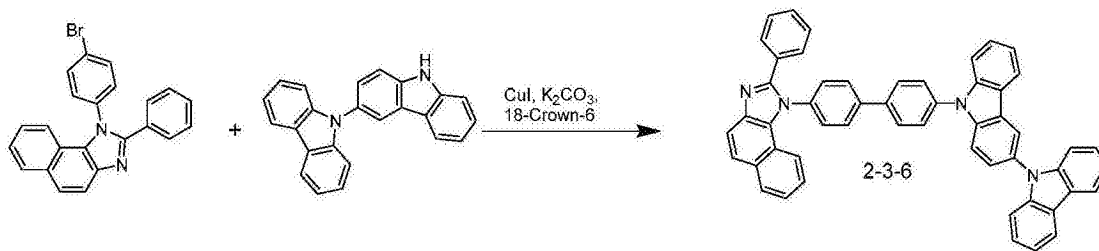
[0261] 在氩气气氛下向反应瓶中加入1-(4-溴苯)-2-苯-1-H-蔡[1,2]并咪唑 (5mmol, 2.0g) 和N,N-二苯基-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)苯胺 (7mmol, 2.6g), 30毫升甲苯和15毫升四氢呋喃, 再加入20毫升重量浓度为10%的碳酸钠水溶液, 50毫克四(三苯基磷)合钯, 加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物 (1.6g, 产率58%)。

[0262] 实施例36

[0263] (1) ~ (4) 同实施例31;

[0264] (5) 化合物2-3-6的制备, 反应式如下:

[0265]



[0266] 在氩气气氛下向反应瓶中加入1-(4-溴苯)-2-苯-1-H-萘[1,2]并咪唑(5mmol, 2.0g)和9-氢-3-9'-双咪唑(6mmol, 2.0g), 20毫升1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮作为溶剂, 碘化亚铜0.2克, 18冠6醚0.1克, 和1.5克碳酸钾。加热回流下搅拌反应24小时, 冷却后, 将混合液倒入200毫升水中, 并用二氯甲烷萃取产物。无水硫酸镁干燥有机相, 分离后去除溶剂, 用硅胶色谱柱分离提纯得到淡黄色固体, 再经过干燥后于真空下升华得到高纯度产物(2.5g, 产率69%)。

[0267] 实施例2、实施例3、实施例8、实施例9得到的萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物用于制备有机发光二极管(OLED)器件的性能测试:

[0268] 氧化铟锡导电玻璃(ITO)经过超声波清洗后, 用氧-Plasma处理, ITO玻璃的方块电阻为 $10\ \Omega/\text{cm}^2$ 。空穴注入层聚合物为聚(3,4-乙撑二氧基噻吩)(PEDOT), 空穴传输层为N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB), 发光层分别采用实施例2、实施例3、实施例8、实施例9所制备的萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物, 电子传输层使用1,3,5-三(1-苯基-1-H-苯并[d]咪唑-2-基)苯(TPBI); 阴极电极采用LiF/Al金属。ITO和金属电极间施加正偏压, 在不同电流下测试器件的特性, 结果如下表所示。

[0269]

发光材料	Von (V)	最高效率		100 cd/m ² 亮度下				1000 cd/m ² 亮度下			
		CE (cd/A)	EQE (%)	V (V)	CE (cd/A)	PE (lm/W)	CIE	V (V)	CE (cd/A)	PE (lm/W)	CIE
1-1-2	2.8	3.3	4.1	3.2	3.3	3.2	(0.145, 0.087)	4.5	3.0	2.2	(0.145, 0.087)
2-1-2	2.7	3.8	5.1	3.2	3.6	3.5	(0.146, 0.077)	4.4	3.0	2.2	(0.146, 0.077)
1-1-3	2.7	6.4	6.0	3.1	6.2	6.3	(0.143, 0.115)	3.7	5.7	4.8	(0.143, 0.114)
2-1-3	2.6	5.5	5.7	3.0	5.4	5.7	(0.145, 0.100)	3.6	5.1	4.5	(0.145, 0.098)

[0270] 其中CE代表流明效率, EQE代表外量子效率, PE为功率效率, CIE为色坐标。

[0271] 实施例2和实施例8的萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物作为发光层的有机发光二极管(OLED)器件的电压-电流密度-亮度关系曲线如图1所示; 其亮度-电流效率-功率效率关系曲线如图2所示; 其电致发光光谱如图5所示。

[0272] 实施例3和实施例9的萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物作为发光层的有机发光二极管(OLED)器件的电压-电流密度-亮度关系曲线如图3所示; 其亮度-电流效率-功率效率关系曲线如图4所示; 其电致发光光谱如图6所示。

[0273] 由上表及图中的结果可以看出, 本发明的萘[1,2]并咪唑双极性共轭化合物具有较高的荧光量子产率, 以其为发光层的有机发光二极管(OLED)器件具有较高的发光效率。

[0274] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

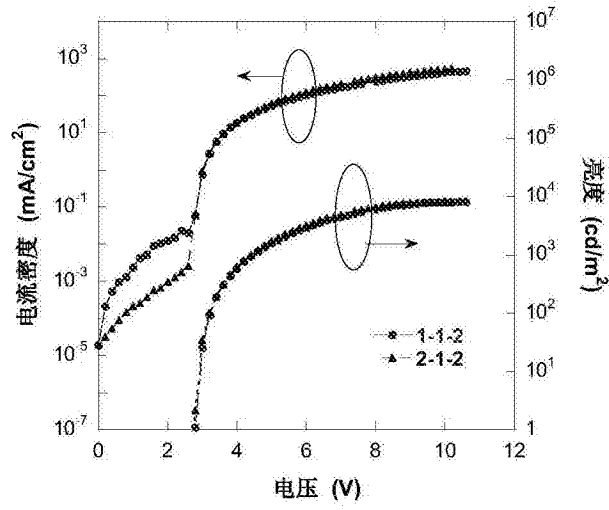


图1

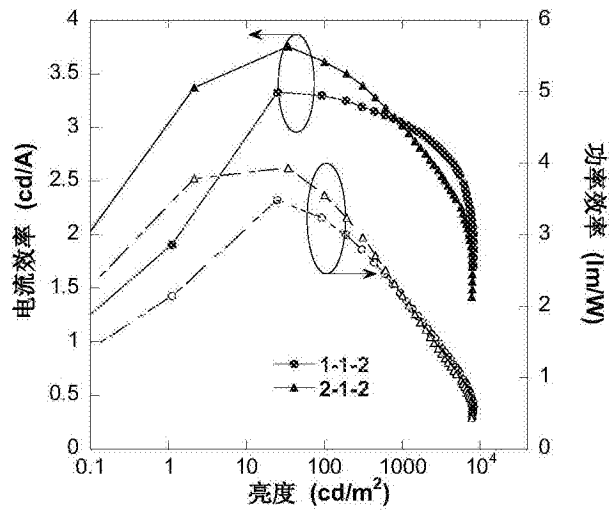


图2

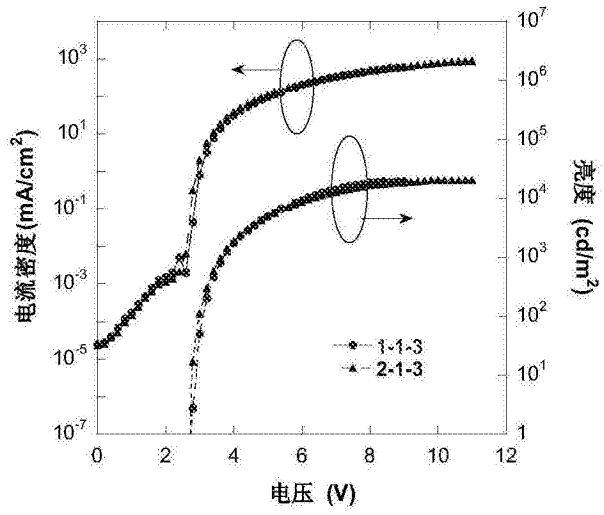


图3

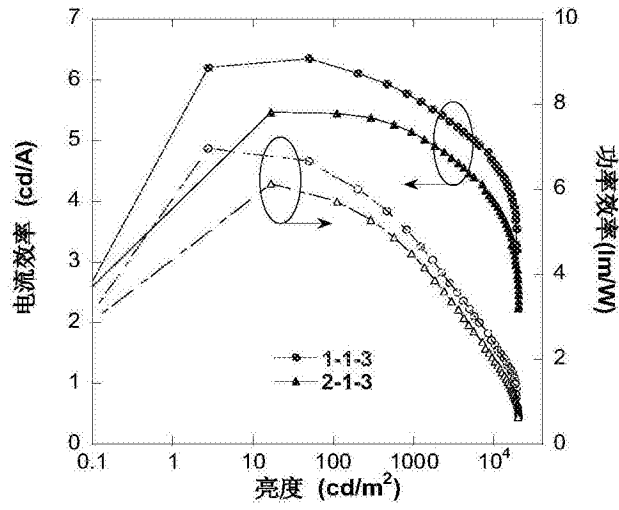


图4

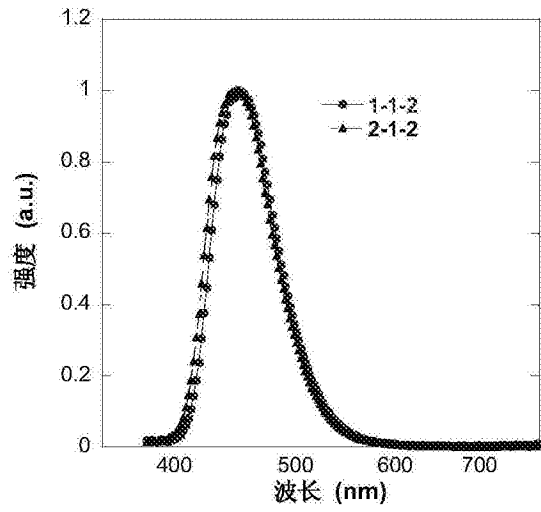


图5

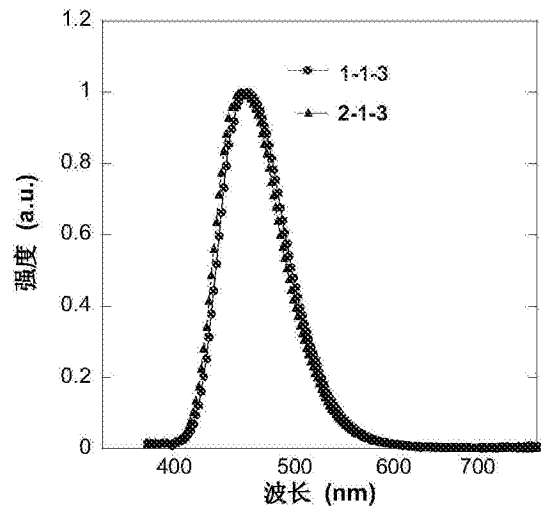


图6