



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101456876 B

(45) 授权公告日 2010.12.29

(21) 申请号 200810184528.3

(22) 申请日 2004.11.05

(30) 优先权数据

2003-378923 2003.11.07 JP

2004-224771 2004.07.30 JP

(62) 分案原申请数据

200480031650.7 2004.11.05

(73) 专利权人 独立行政法人科学技术振兴机构

地址 日本埼玉县

(72) 发明人 山口茂弘 徐彩虹

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 卢素华 郑霞

(51) Int. Cl.

C07F 7/08 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H05B 33/22 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0754691 A2, 1997.01.22, 权利要求 1-6.

Tomoko Sudo 等. Synthesis of Various Silacycles via the Lewis Acid-Catalyzed Intramolecular Trans-Hydrosilylation of Unactivated Alkynes. 《The Journal of Organic Chemistry》. 2000, 第 65 卷第 8920 页右栏图示.

G. Markl 等. Silaindene-eine einfache Synthese. 《Tetrahedron Letters》. 1992, 第 33 卷 (第 12 期), 1601-1603.

审查员 郝鹏

权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图 1 页

(54) 发明名称

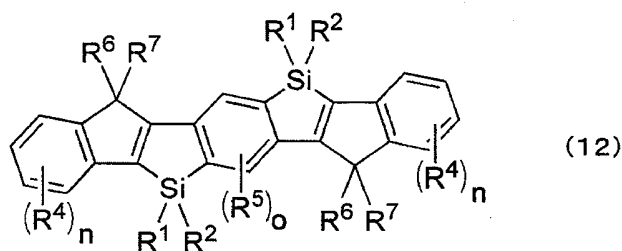
多环稠环型 π 共轭有机材料

(57) 摘要

本发明提供了一种发光特性和电荷输送特性优良的多环稠环型 π 共轭有机材料、合成中间体以及它们的制备方法。这种有机材料的合成方法为：将起始原料用有机金属碱双金属化后，用有机硅试剂捕捉，得到合成中间体，接着，用上述合成中间体与金属还原剂进行分子内还原的环化反应，生成双阴离子中间体后，用亲电子试剂捕捉双阴离子中间体，制得多环稠环型 π 共轭有机材料。

1. 多环稠环型 π 共轭有机材料,其特征在于,具有由下述式 (12) 表示的结构:

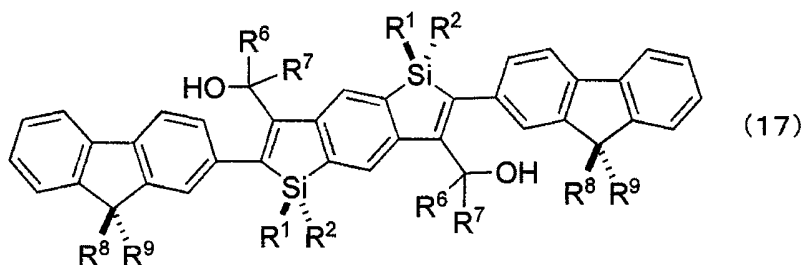
【化 12】



上述式 (12) 中, R^1 、 R^2 各自独立地表示烷基; R^4 、 R^5 各自独立地表示氢原子; R^6 、 R^7 各自独立地表示芳基,或者 R^6 、 R^7 表示 2 价的联芳基; o 的数值为 $0 \sim 2$; n 的数值为 $0 \sim 4$ 。

2. 多环稠环型 π 共轭有机材料,其特征在于,具有由下述式 (17) 表示的结构:

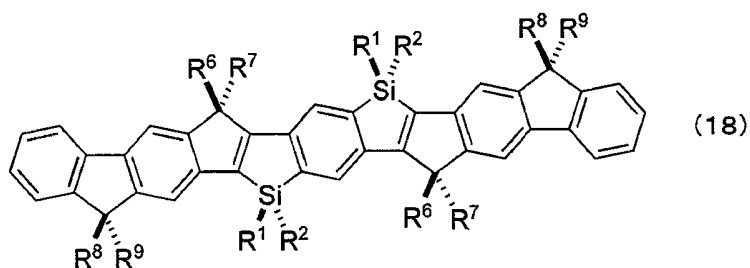
【化 17】



上述式 (17) 中, R^1 、 R^2 各自独立地表示烷基; R^6 、 R^7 各自独立地表示芳基; R^8 、 R^9 各自独立地表示烷基。

3. 多环稠环型 π 共轭有机材料,其特征在于,具有由下述式 (18) 表示的结构:

【化 18】



上述式 (18) 中, R^1 、 R^2 各自独立地表示烷基; R^6 、 R^7 各自独立地表示芳基; R^8 、 R^9 各自独立地表示烷基。

多环稠环型 π 共轭有机材料

[0001] 本申请是申请日为 2004 年 11 月 5 日、申请号为 200480031650.7、发明名称为“多环稠环型 π 共轭有机材料、其合成中间体、多环稠环型 π 共轭有机材料的制备方法、以及多环稠环型 π 共轭有机材料的合成中间体的制备方法”的原申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及可应用于有机电致发光 (EL) 元件的高效率发光以及具有电荷输送特性的多环稠环型 π 共轭有机材料及其合成中间体、以及它们的制备方法。

背景技术

[0003] 采用电致发光 (EL) 元件的显示装置, 由于可实现省电和超薄, 已经开展了多方面的研究, 特别是由有机材料构成的 EL 发光元件由于容易减轻重量和扩大规模, 这方面的研究更活跃。

[0004] 特别是对光的三原色之一蓝色为首的有机发光材料的开发、以及具备空穴、电子等电荷输送能力 (具有构成半导体或超导电体的可能性) 的有机材料的开发, 不论是高分子化合物还是低分子化合物, 迄今为止的研究都很活跃。

[0005] (非专利文献 1) M. Serby, S. I. jadi-Maghsoodi, and T. J. Barton, XXXIIIrd Symposium on Organosilicon Chemistry, Abstract No. PA-35, April 6-8, 2000, Saginaw, Michigan, USA

发明内容

[0006] (发明所要解决的课题)

[0007] 然而, 在色纯度、发光效率方面, 或者在载体移动性以及载体注入方面, 真正性能优良的有机材料仍很少, 是目前该领域最大的难题之一。

[0008] 本发明针对上述课题, 目的在于提供可用作有机电致发光 (EL) 元件的发光材料或者电荷输送材料的、能发挥优良特性的新的多环稠环型 π 共轭有机材料及其合成中间体、以及它们的制备方法。

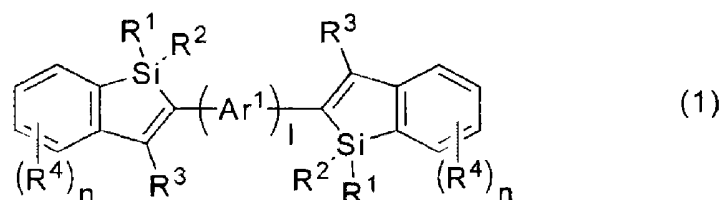
[0009] 本发明者为达到上述目的, 通过精心研究, 新发现了下列 (1) ~ (3) 所示结构式表示的化合物及其制备方法, 并预期这些化合物均具有强发光特性, 至此完成了本发明。

[0010] (解决课题的方法)

[0011] 为了解决上述课题, 本发明中所说的多环稠环型 π 共轭有机材料, 其特征在于, 具有下述式 (1) 所示结构式。

[0012] 【化 1】

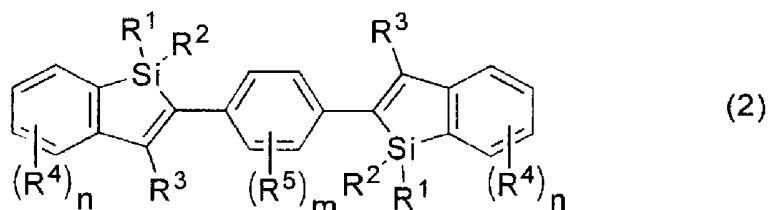
[0013]



[0014] 上述多环稠环型 π 共轭有机材料中,也可以是具有下述式 (2) 所示结构式的化合物。

[0015] 【化 2】

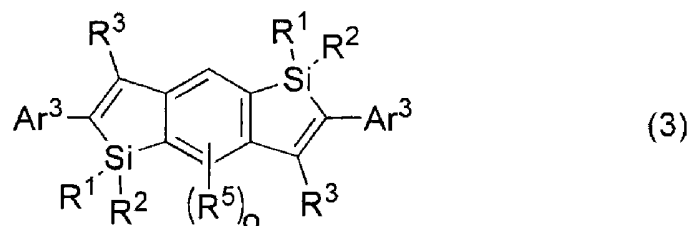
[0016]



[0017] 为了解决上述课题,本发明中所说的其他的多环稠环型 π 共轭有机材料,其特征在于,具有下述式 (3) 所示结构式。

[0018] 【化 3】

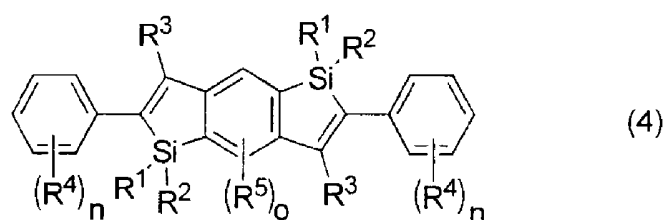
[0019]



[0020] 上述多环稠环型 π 共轭有机材料中,也可以是具有下述式 (4) 所示结构式的化合物。

[0021] 【化 4】

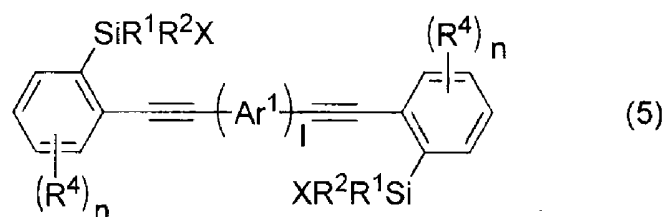
[0022]



[0023] 为了解决上述课题,本发明中所说的其他的多环稠环型 π 共轭有机材料的合成中间体,其特征在于,具有下述式 (5) 所示结构式。

[0024] 【化 5】

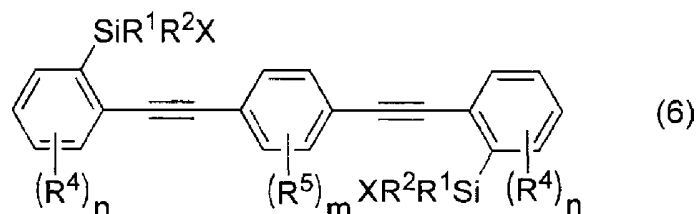
[0025]



[0026] 上述合成中间体中,也可以是具有下述式(6)所示结构式的化合物。

[0027] 【化 6】

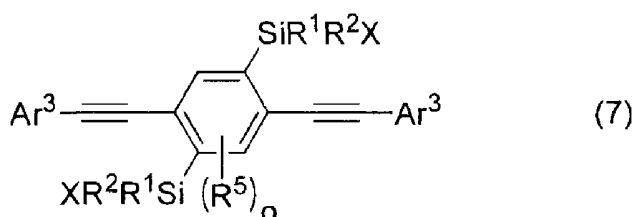
[0028]



[0029] 为了解决上述课题,本发明中所说的其他的多环稠环型 π 共轭有机材料的合成中间体,其特征在于,具有下述式(7)所示结构式。

[0030] 【化 7】

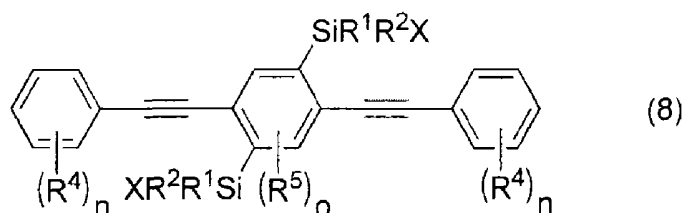
[0031]



[0032] 上述合成中间体中,也可以是具有下述式(8)所示结构式的化合物。

[0033] 【化 8】

[0034]



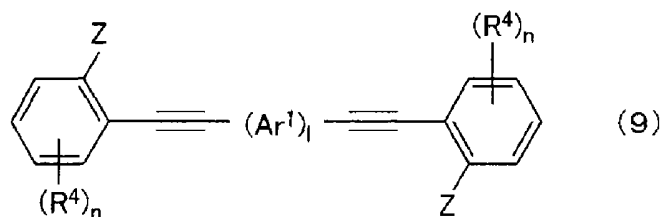
[0035] 本发明中所说的多环稠环型 π 共轭有机材料的制备方法,其特征在于,通过使上述式(5)中记载的多环稠环型 π 共轭有机材料的合成中间体与金属还原剂反应,生成双阴离子中间体后,用亲电子试剂捕捉双阴离子中间体,由此制得上述式(1)中记载的多环稠环型 π 共轭有机材料。

[0036] 本发明中所说的其他的多环稠环型 π 共轭有机材料的制备方法,其特征在于,通过使上述式(7)中记载的多环稠环型 π 共轭有机材料的合成中间体与金属还原剂反应,生成双阴离子中间体后,用亲电子试剂捕捉双阴离子中间体,由此制得上述式(3)中记载的多环稠环型 π 共轭有机材料。

[0037] 本发明中所说的多环稠环型 π 共轭有机材料的合成中间体的制备方法,其特征在于,把下述式(9)所示结构的原料用有机金属碱双金属化后,用有机硅试剂捕捉,制得上述式(5)中记载的合成中间体。

[0038] 【化 9】

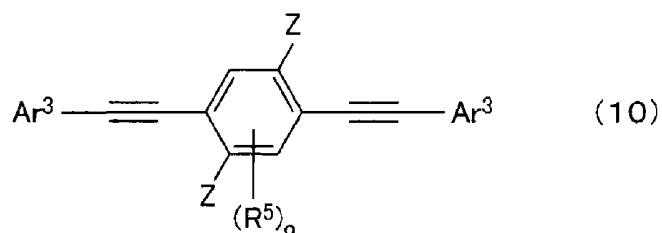
[0039]



[0040] 本发明中所说的其他的多环稠环型 π 共轭有机材料的合成中间体的制备方法, 其特征在于, 通过将具有由下述式 (10) 所示结构原料用有机金属碱双金属化后, 用有机硅试剂捕捉, 可以制得上述式 (7) 中记载的合成中间体。

[0041] 【化 10】

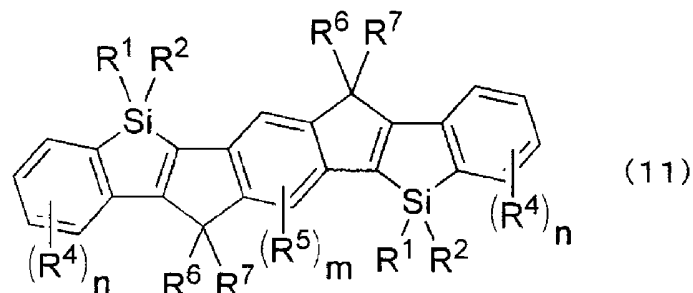
[0042]



[0043] 为了解决上述课题, 本发明中所说的其他多环稠环型 π 共轭有机材料, 其特征在于, 具有下述式 (11) 所示结构式。

[0044] 【化 11】

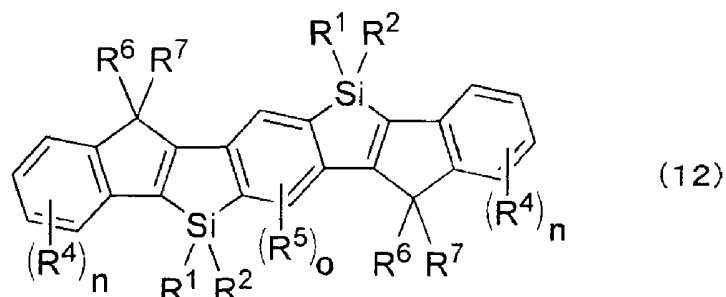
[0045]



[0046] 为了解决上述课题, 本发明中所说的其他多环稠环型 π 共轭有机材料, 其特征在于, 具有下述式 (12) 所示结构式。

[0047] 【化 12】

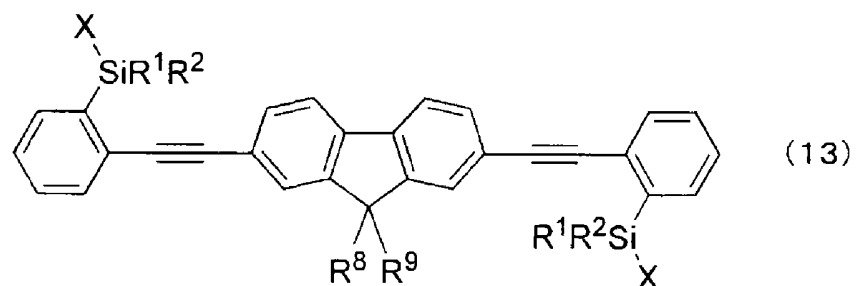
[0048]



[0049] 为了解决上述课题, 本发明中所说另外的多环稠环型 π 共轭有机材料的合成中间体, 其特征在于, 具有下述式 (13) 所示结构式。

[0050] 【化 13】

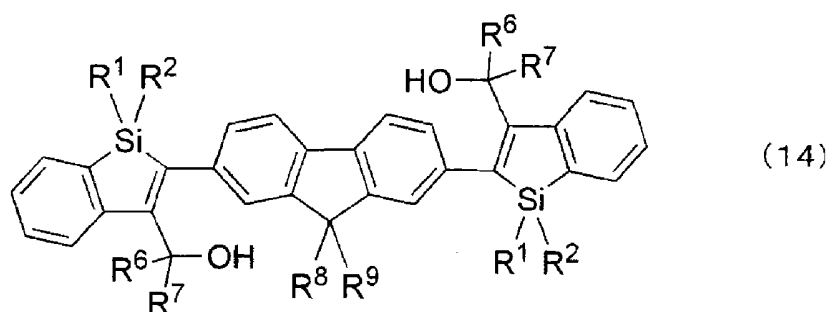
[0051]



[0052] 为了解决上述课题,本发明中所说另外的多环稠环型 π 共轭有机材料,其特征在于,具有下述式 (14) 所示结构式。

[0053] 【化 14】

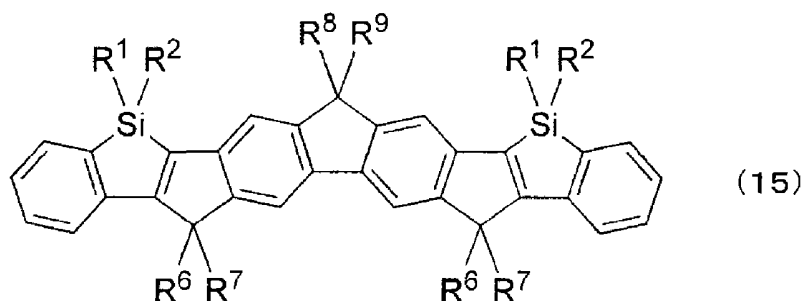
[0054]



[0055] 为了解决上述课题,本发明中所说另外的多环稠环型 π 共轭有机材料,其特征在于,具有下述式 (15) 所示结构式。

[0056] 【化 15】

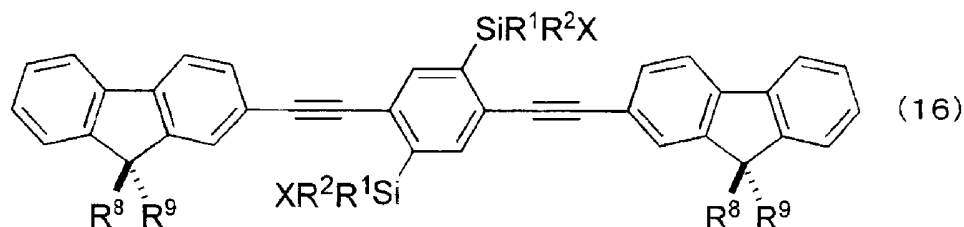
[0057]



[0058] 为了解决上述课题,本发明中所说另外的多环稠环型 π 共轭有机材料的合成中间体,其特征在于,具有下述式 (16) 所示结构式。

[0059] 【化 16】

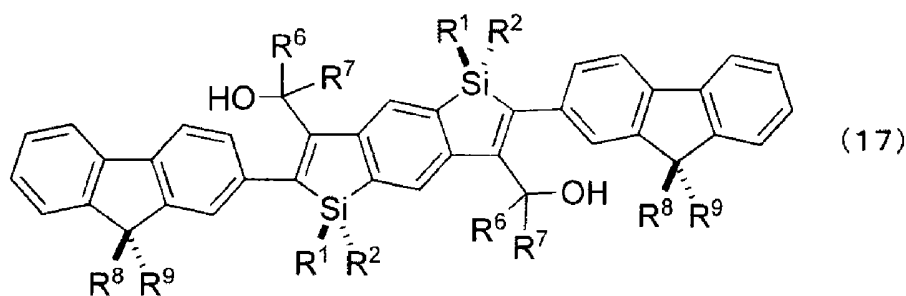
[0060]



[0061] 为了解决上述课题,本发明中所说另外的多环稠环型 π 共轭有机材料,其特征在于,具有下述式 (17) 所示结构式。

[0062] 【化 17】

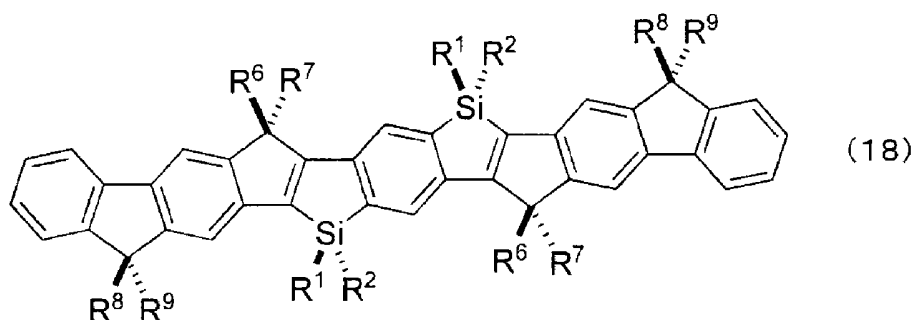
[0063]



[0064] 为了解决上述课题,本发明中所说另外的多环稠环型 π 共轭有机材料,其特征在于,具有下述式 (18) 所示结构式。

[0065] 【化 18】

[0066]



[0067] 上述 (1) ~ (18) 式记载的任一项中缩略语统一如下。

[0068] Ar^1 表示亚芳基 (arylene, アリーレン基)、有取代基的亚芳基、低聚亚芳基、有取代基的低聚亚芳基、2 价的杂环基、有取代基的 2 价杂环基、2 价的低聚杂环基、或 2 价的有取代基的低聚杂环基。

[0069] Ar^3 表示芳基 (aryl)、有取代基的芳基、1 价的低聚亚芳基、1 价的有取代基的低聚亚芳基、1 价的杂环基、1 价的有取代基的杂环基、1 价的低聚杂环基、或者 1 价的有取代基的低聚杂环基。

[0070] R^1 、 R^2 各自独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳链烯基、芳炔基、烯丙基 (allyl)、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲硅烷氧基【シリルオキシ基, silyloxy】、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基【スルフォニルオキシ基, arylsulfonyloxy】、烷基磺酰氧基、1 价的杂环基或者卤素原子。

[0071] R^3 表示氢原子、烷基、烷硫基、芳基、芳硫基、芳烷基、芳烷硫基、芳链烯基、芳炔基、烯丙基、羟烷基、羟甲基、取代羟甲基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲锡烷基、取代甲锡烷基、卤化镁、卤化锌、硼酸、硼酸酯、硼烷基、1 价的杂环基或者卤素原子。

[0072] R^4 、 R^5 各自独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳链烯基、芳炔基、烯丙基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基、烷基磺酰氧基、硼烷基、取代硼烷基、1 价的杂环基或者卤素原子。

[0073] R^6 、 R^7 各自独立地表示氢原子、烷基、芳基、1 价的杂环基、烷氧基、芳氧基、芳烷基、芳烷氧基、芳链烯基、芳炔基、或者烯丙基,或者 R^6 、 R^7 一起表示 2 价的联芳基。

[0074] R^8 、 R^9 各自独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、取代芳基、芳烷基、芳链

烯基、芳炔基、烯丙基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、酰基、或者 1 价的杂环基, 或者 R^8 、 R^9 一起表示 2 价的联芳基。

[0075] 1 的数值为 0 或 1。n、m 各自独立地数值为 0 ~ 4。o 的数值为 0 ~ 2。但在式 (4) 和式 (8) 中, n 的数值为 0 ~ 5。

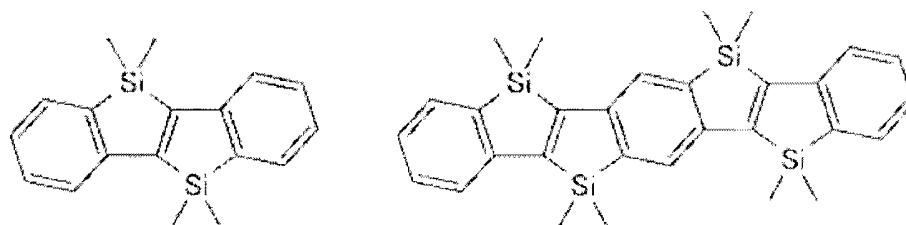
[0076] X 表示氢原子、卤素原子、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲锡烷基、取代甲锡烷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基、烷基磺酰氧基。Z 表示溴原子或碘原子。

[0077] 【发明的效果】

[0078] 要设计能够发挥出高发光效率和高电荷输送能力的材料, 可列举出由平面性大 π 共轭体系骨架构筑的分子。作为其中一例, 本发明者们发现了具有下列基本结构的化合物的合成方法, 这类化合物的基本结构具有用硅取代基交联反式芪 (stilbene) 骨架的平面硅交联芪骨架。

[0079] 【化 19】

[0080]



[0081] 硅交联芪及其衍生物

[0082] 本发明者进一步发现上述式 (1) ~ (3) 所示含有机硅的多环稠环型 π 共轭有机材料, 是既能够保持骨架强发光特性等特征的前提下, 又能改善结构修饰的柔韧性的化合物。

[0083] 这些化合物不仅能够直接作为高效率发光有机材料和电荷输送有机材料的高性能电子材料使用, 而且还可以期待用作为高分子的新的构成单元。

[0084] 作为含有机硅的化合物, 已知采用上述非专利文献 1 所示的合成方法得到的 5, 5', 10, 10'-四甲基-5, 10'-二硅杂-5, 10'-二氢茚并 [2, 1-a] 茚。

[0085] 但是, 该合成方法是特殊的高温热分解反应, 在合成上存在着致命的制约: (1) 不宜于大量合成; (2) 不宜于在分子合成中合成具有必要的官能团的衍生物; 以及 (3) 不能应用于多环稠环型的化合物的合成。

[0086] 因此, 迄今为止, 仍然完全不知道上述含有机硅的多环稠环型 π 共轭有机材料的各化合物的有效合成方法。

[0087] 为了攻克这一难关, 本发明使用了概念全新的合成法, 把上述各式 (1) ~ (4) 所示的各有机材料的制备方法适当组合, 达到了完成本发明制备方法的的目的。本发明中所示采用分子内还原环化反应的制备方法, 是首次能够有效地合成具有硅杂茚骨架的 π 共轭电子系基本结构的有机材料的通用合成法。

[0088] 附图简要说明

[0089] 图 1 分别为本发明涉及的多环稠环型 π 共轭有机材料、目的化合物 Xe、Xib 和用于比较的比较化合物 Comp. 的最大吸收波长与荧光特性曲线。

[0090] 实施发明的最佳方案

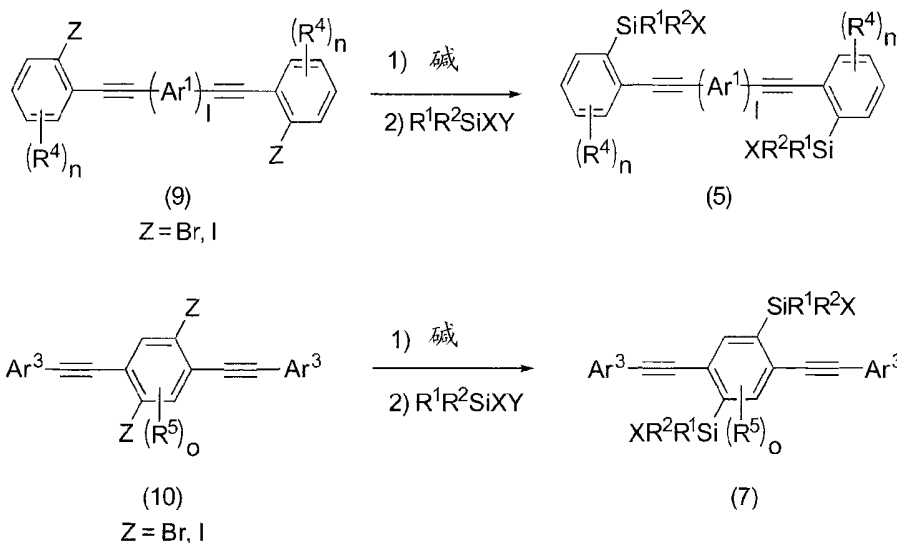
[0091] 以下说明本发明的实施方案。

[0092] 本发明中所说的多环稠环型 π 共轭有机材料,如下述的各反应式所示,通过将起始原料用有机金属碱双金属化后,用有机硅试剂捕捉,由此得到合成中间体,接着,通过与金属还原剂的反应使上述合成中间体进行分子内还原的环化反应,生成双阴离子中间体,然后,用亲电子剂捕捉双阴离子中间体而制得。

[0093] 首先,以下分别说明下述的式(5)、式(7)所示的各合成中间体的合成法。

[0094] 【化 20】

[0095]



[0096] 对于式(9)、式(10)分别表示的各原料,先分别用有机金属通过卤素-金属交换反应双金属化后,用通式为 R^1R^2SiXY 的有机硅试剂捕捉,可分别合成式(5)、式(7)所示各合成中间体。

[0097] 此时,作为有机金属碱可用的有 $n-BuLi$ 、 $s-BuLi$ 、 $t-BuLi$ 等的有机锂试剂;烷基格氏试剂、烷基酰胺镁等有机镁试剂;或者烷基锌试剂。其中,使用 $t-BuLi$ 在 THF 中进行金属化时,收率最高。

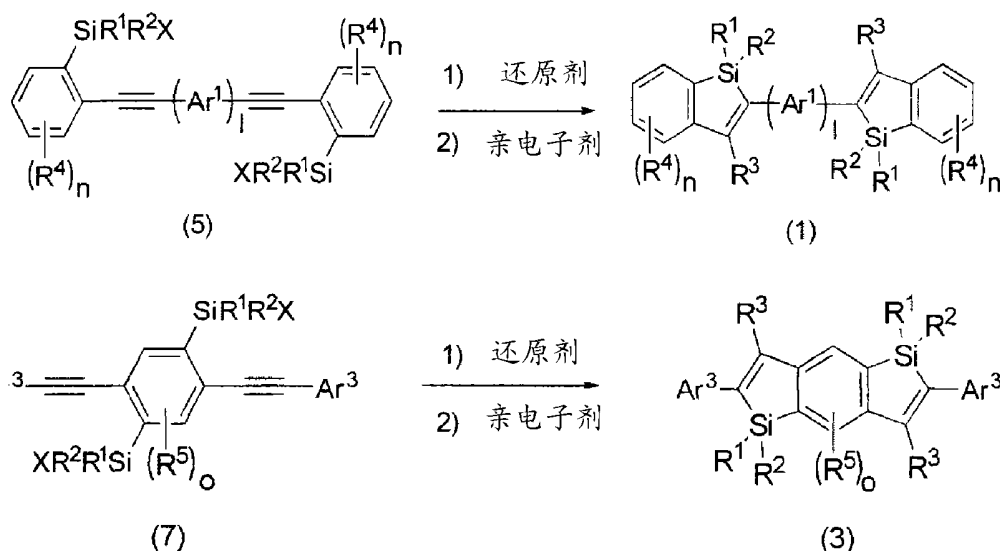
[0098] 另外,在有机硅试剂 R^1R^2SiXY 中, X 、 Y 各自独立地表示氢原子、卤素原子、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基、烷基磺酰氧基、甲锡烷基、或者取代甲锡烷基。

[0099] 在式(5)、式(7)中,作为 X ,氢原子或烷氧基特别有用。在合成 X 为氢原子的化合物时,可以使用 $R^1R^2SiH_2$ 、 R^1R^2SiHCl 等作为有机硅试剂 R^1R^2SiXY 。

[0100] 在合成 X 为烷氧基的化合物时,可以使用 $R^1R^2Si(OR)_2$ 或者 $R^1R^2SiCl(NR_2)$ 作为有机硅试剂 R^1R^2SiXY 。在后者的场合,一旦与 $R^1R^2SiCl(NR_2)$ 反应后,可以分离,直接在氯化铵等酸催化剂作用下,通过醇解反应制得目的生成物。

[0101] 【化 21】

[0102]



[0103] 下面,基于上述各反应式说明分子内还原的环化反应。首先,分别使式(5)、式(7)所示各化合物与金属还原剂进行反应,由此进行分子内还原的环化反应,生成双阴离子中间体,通过进一步用亲电子剂(electrophile)捕捉该双阴离子中间体,可以分别制得式(1)、式(3)所示环化生成物和本发明涉及的多环稠环型 π 共轭有机材料。

[0104] 此时,作为金属还原剂(reductant),可以使用锂、萘基(ナフタレニド)锂、联苯基(ビフェニリド)锂、(4,4'-二叔丁基联苯基)锂、[8-(N,N-二甲基氨基)萘基]锂、锂/液化氨、钠、萘基钠、联苯基钠、(4,4'-二叔丁基联苯基)钠、[8-(N,N-二甲基氨基)萘基]钠、钠/液化氨、钾、钾石墨等。

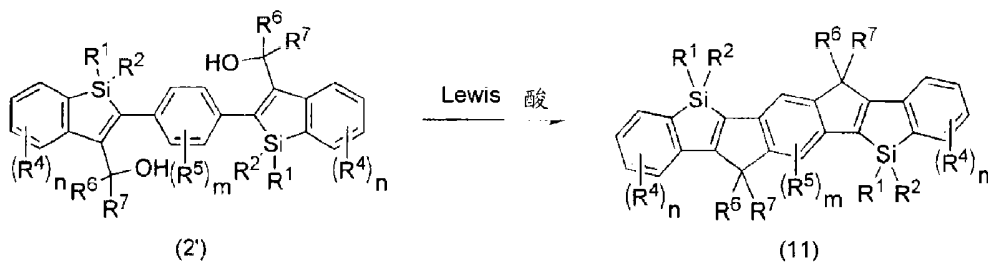
[0105] 作为反应中使用的溶剂,除了THF以外,还可以使用乙醚或二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷等的醚类溶剂。反应可以在 $-78^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 、优选在 $-20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0106] 该反应具有下列特征:生成的中间体为双阴离子,通过使用各种亲电子剂可以导入各种各样的取代基 R^3 。作为亲电子试剂,除了卤代烷和羰基化合物等常用碳原子型亲电子试剂以外,还可以作为示例列举出 $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 I_2 、 Br_2 、 ICl 、 NIS 、 NBS 、 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCl}_2\text{CCl}_2\text{Br}$ 、或者 $\text{BrF}_2\text{CCF}_2\text{Br}$ 等卤化物型亲电子试剂;或者 Me_3SnCl 、 Bu_3SnCl 、 Ph_3SnCl 、 R_3SiCl 、 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})\text{Cl}$ 、 $\text{RSi}(\text{OR})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Si}(\text{OR})_3\text{Cl}$ 、 R_2SiF_2 、 RSiF_3 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ 、 $(i\text{PrO})\text{B}(-\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}-)$ 、 $\text{ClB}(\text{NR}_2)_2$ 、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MgI_2 、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnI_2 、或者 $\text{ZnCl}_2(\text{tmen})$ 等金属型亲电子试剂等(但 R 为烷基或芳基)。另外,使用氟化芳基等氟化物也可以直接导入芳基或杂环基或氟取代烷基。

[0107] 另外,如下述的各反应式所示,可以分别使用 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 BAr_3 、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 EtAlCl_2 、 Et_2AlCl 等通常的路易斯酸(Lewis Acid)实现从式(2')向式(11)的转变、从式(4')向式(12)的转变、从式(14)向式(15)的转变、从式(17)向式(18)的转变。

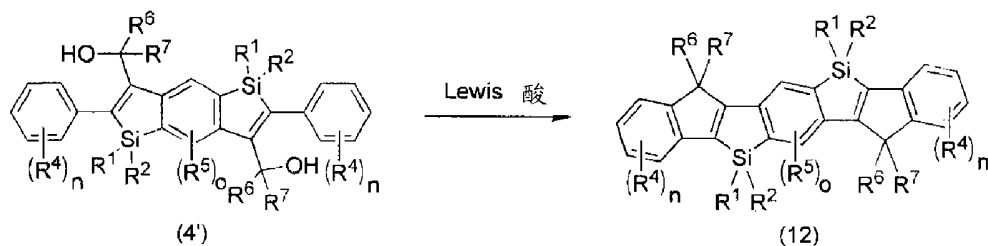
[0108] 【化 22】

[0109]



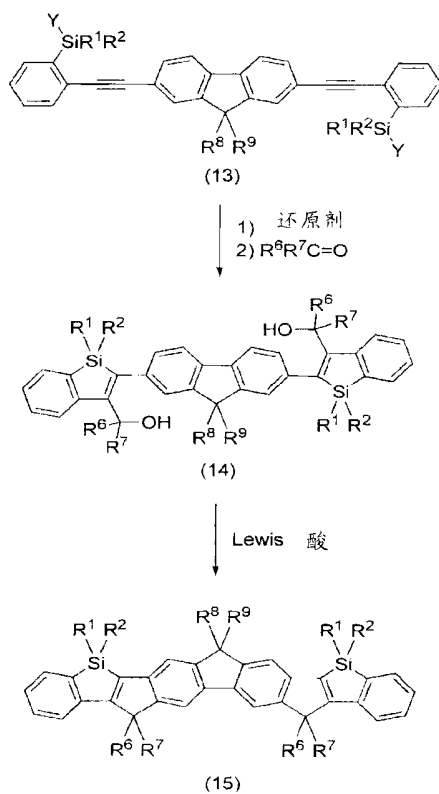
[0110] 【化 23】

[0111]



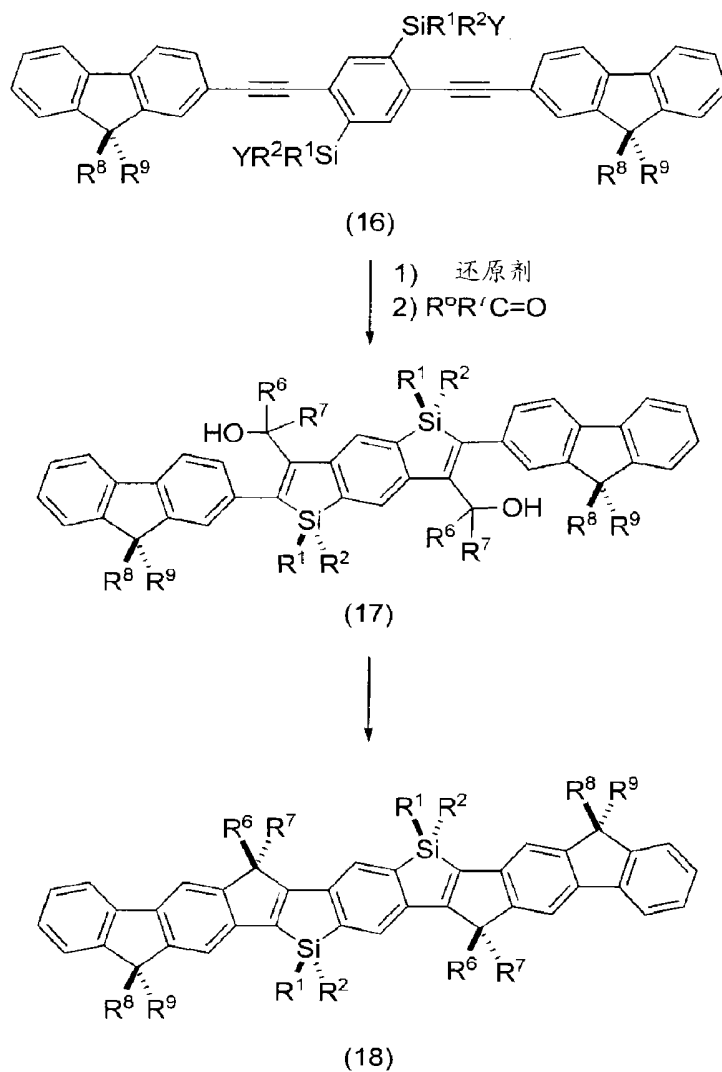
[0112] 【化 24】

[0113]



[0114] 【化 25】

[0115]



[0116] 【实施例】

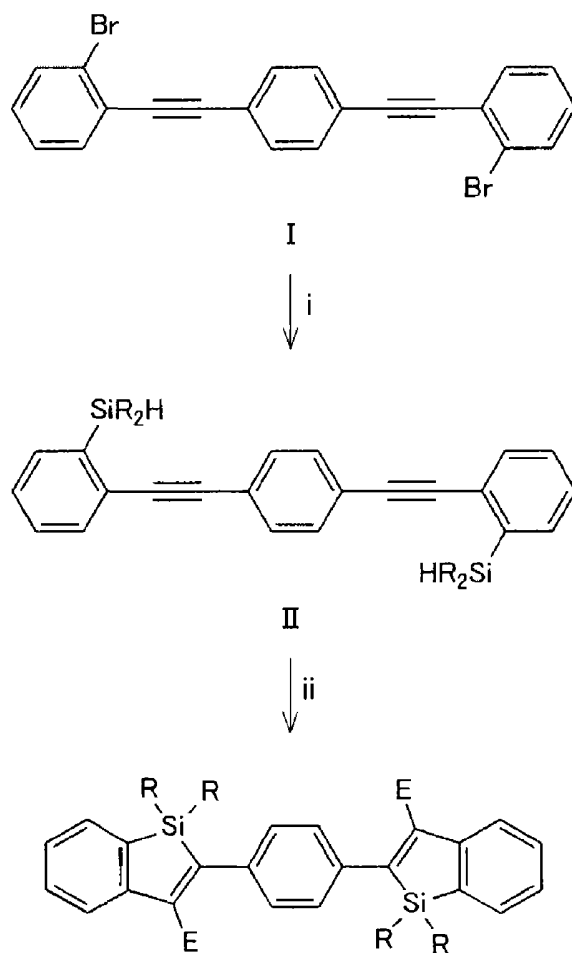
[0117] 以下,为了更详细地说明本发明,给出各实施例,但本发明不受这些实施例的限制。

[0118] (实施例 1)

[0119] 【化 26】

[0120] 流程 1

[0121]



VIIa(E=H,R=Me)

VIIb(E=Me,R=Me)

VIIc(E=SiMe₂H,R=Me)

VII d(E=BPin,R=Me)

[0122] 首先,针对中间体的1,4-双[(2-二甲基甲硅烷基苯基)乙炔基]苯(II)的合成法,参照上述合成流程1,作如下说明。先在-78℃下,向1,4-双[(2-溴苯基)乙炔基]苯(I)(7.01g,16.07mmol)的THF溶液(150mL)中滴入叔丁基锂的戊烷溶液(1.44M,46.0mL,66.24mmol)。将温度保持在-78℃搅拌1小时后,用注射器加入氯代二甲基硅烷(7.4mL,66.63mmol),一边缓慢升温至室温一边搅拌22小时。

[0123] 在减压下蒸馏除去溶剂,加入乙醚,过滤除去不溶物。将滤液浓缩后,用硅胶柱色谱法(展开溶剂:己烷/乙酸乙酯,100/1, $R_f = 0.38$)进行分离精制,得到作为目的化合物的合成中间体(II)(6.06g,15.35mmol),收率为96%。

[0124] 合成中间体(II)的物性如下。¹H NMR(CDCl₃): δ 0.48(d, J = 3.9Hz, 12H), 4.65(m, J = 2.7Hz, 2H), 7.37(m, 4H), 7.54(s, 4H), 7.58(m, 4H). ¹³C NMR(CDCl₃): δ -3.87, 91.88, 92.12, 123.24, 127.76, 128.48, 129.23, 131.32, 131.93, 134.74, 140.19.

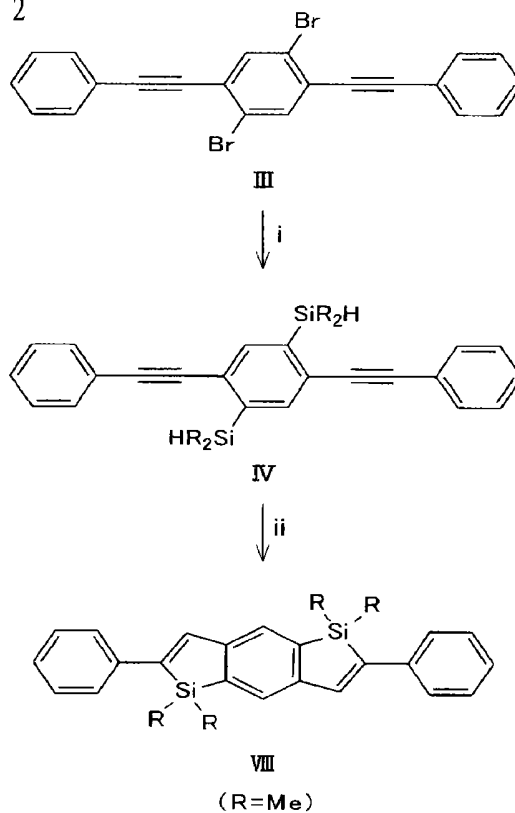
[0125] 应予说明,上述流程1中所示的、表示反应的向下箭头旁边分别标记的i和ii是下文所述各溶剂和各反应条件的简称。i表示1)n-BuLi或t-BuLi,2)HMe₂SiCl;ii表示1)在LiNaph,THF,室温(rt)条件下反应5分钟、2)亲电子试剂或NH₄Cl。这些简称在以下的流程2和3中也同样。

[0126] (实施例 2)

[0127] 【化 27】

[0128]

流程 2



[0129] 下面介绍其他合成中间体的 1,4-双(苯基乙炔基)-2,5-双(二甲基甲硅烷基)苯(IV)的合成法,参照上述流程 2 作如下说明。首先,在 -78°C 下,向 2,5-双(苯基乙炔基)-1,4-二溴苯(III) (1.00g, 2.29mmol) 的 THF 溶液 (20mL) 中滴入叔丁基锂的戊烷溶液 (1.45M, 6.4mL, 9.28mmol)。将温度保持在 -78°C 搅拌 1 小时后,用注射器加入一氯二甲基硅烷 (7.4mL, 66.63mmol), 一边缓慢升温至室温一边搅拌 8 小时。

[0130] 然后,在减压下蒸馏除去溶剂,加入乙醚,过滤除去不溶物。将滤液浓缩后,用硅胶柱色谱法(展开溶剂:己烷/乙酸乙酯,100/1, $R_f = 0.50$) 进行分离精制,得到作为目的化合物的合成中间体(IV) (0.75g, 1.90mmol), 收率为 83%。

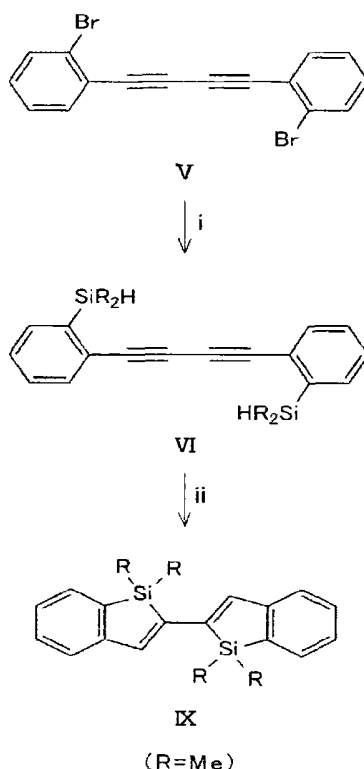
[0131] 合成中间体(IV)的物性如下。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.48(d, $J = 3.6\text{Hz}$, 12H), 4.63(m, $J = 3.6\text{Hz}$, 2H), 7.37(m, 6H), 7.55(m, 4H), 7.73(s, 2H)。

[0132] (实施例 3)

[0133] 【化 28】

[0134] 流程 3

[0135]



[0136] 下面进一步介绍其他合成中间体的 1,4-双(2-二甲基甲硅烷基苯基)-1,3-丁二炔(VI)的合成法,参照上述流程3进行说明。首先,在 -78°C 下,向1,4-双(2-溴苯基)-1,3-丁二炔(7.00g,19.44mmol)的乙醚溶液(195mL)中,滴入正丁基锂的己烷溶液(1.6M,26.0mL,41.6mmol)。在相同温度下搅拌1.5小时后,用注射器加入一氯二甲基硅烷(5.5mL,49.57mmol),再一边升温至室温一边搅拌6小时。减压下蒸馏除去溶剂,将得到的混合物用硅胶柱色谱法(展开溶剂:己烷, $R_f = 0.53$)进行分离精制,得到淡黄色液体的5.50g(17.26mmol)的作为目的化合物的合成中间体(VI),收率为89%。

[0137] 合成中间体(VI)的物性如下。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.45(d, $J = 3.9\text{Hz}$, 12H), 4.56(m, $J = 3.6\text{Hz}$, 2H), 7.35(m, 4H), 7.56(m, 4H)。

[0138] (实施例4)

[0139] 以下,参照上述流程1说明对于1,4-双(1,1-二甲基-1H-1-硅杂茛-2-基)苯(1,4-Bis(1,1-dimethyl-1H-1-silainden-2-yl)benzene)(VIIa)的合成法。首先,将锂(28mg,4.03mmol)和萘(519mg,4.05mmol)的混合物在THF中(4.5mL)、在室温下搅拌4小时,配制成萘基锂溶液。在室温下,向该溶液中加入合成中间体(II)(396mg,1.00mmol)的THF溶液(2mL)。搅拌5分钟后,立即加入饱和氯化铵溶液,将反应混合物用乙醚进行萃取。

[0140] 将得到的有机溶剂层用饱和食盐水洗涤后,用无水 MgSO_4 干燥,过滤后,减压下蒸馏除去溶剂。将得到的混合物用硅胶柱色谱法(展开溶剂: CHCl_3)进行分离精制,得到作为本发明中所说的多环稠环型 π 共轭有机材料的目的化合物(VIIa)(205mg,0.52mmol),收率为52%。

[0141] 目的化合物(VIIa)的物性如下。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.50(s, 12H), 7.22(m, 2H), 7.33(m, 4H), 7.52(s, 4H), 7.56(m, 4H)。 $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ -3.06, 124.34, 126.64, 126.95, 130.08, 131.73, 137.94, 138.34, 140.82, 144.91, 148.99。

[0142] (实施例5)

[0143] 下面,参照上述流程 1 说明 1,4-双(1,1,3-三甲基-1H-1-硅杂茛-2-基)苯(VIIb)的合成法。将锂(9mg, 1.30mmol)与萘(166mg, 1.30mmol)的混合物在 THF 中(2mL)、在室温下搅拌 4 小时,配制成萘基锂溶液。在室温下,向该溶液中加入合成中间体(II)(105mg, 0.26mmol)的 THF 溶液(1mL)。搅拌 5 分钟后,立即冷却至 -78°C ,加入硫酸二甲酯,一边搅拌一边花 4 小时升温至室温。

[0144] 向反应混合物中加入饱和氯化铵溶液后,用氯仿进行萃取。将得到的有机溶剂层用饱和食盐水洗涤后,用无水 MgSO_4 干燥,过滤后,减压下蒸馏除去溶剂。向得到的混合物中加入己烷,过滤收集不溶物,得到作为本发明中所说的多环稠环型 π 共轭有机材料的目的化合物(VII b)(93mg, 0.22mmol),收率为 83%。

[0145] 目的化合物(VIIb)的物性如下。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.38(s, 12H), 2.21(s, 6H), 7.18(s, 4H), 7.26(m, 2H), 7.42(m, 4H), 7.57(d, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H)。

[0146] (实施例 6)

[0147] 接着,参照上述流程 1 说明 1,4-双(1,1-二甲基-3-二甲基甲硅烷基-1H-1-硅杂茛-2-基)苯(VIIc)的合成法。

[0148] 与上述的目的化合物(VII b)的合成操作相同,使用二甲基氯硅烷代替硫酸二甲酯作为亲电子试剂,得到作为本发明中所说的多环稠环型 π 共轭有机材料的目的化合物(VII c),收率为 87%。

[0149] 目的化合物(VII c)的物性如下。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.21(d, $J = 3.6\text{Hz}$, 12H), 0.35(s, 12H), 4.38(m, $J = 4.0\text{Hz}$, 2H), 7.06(s, 4H), 7.23(t, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H), 7.39(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 7.60(t, 4H)。 $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ -4.23, -2.63, 124.98, 126.01, 126.73, 129.90, 131.82, 138.28, 140.62, 152.61, 153.80, 163.93。

[0150] (实施例 7)

[0151] 以下,参照上述流程 1 说明 1,4-双[1,1-二甲基-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷基)-1H-1-硅杂茛-2-基]苯(1,4-Bis[1,1-dimethyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-1H-1-silainden-2-yl]benzene)(VIIId)的合成法。

[0152] 与上述的目的化合物(VII b)的合成操作相同,使用 1-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷代替硫酸二甲酯作为亲电子剂,得到作为本发明中所说的多环稠环型 π 共轭有机材料的目的化合物(VIIId),收率为 43%。

[0153] 目的化合物(VIIId)的物性如下。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.36(s, 12H), 1.30(s, 24H), 7.18(t, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H), 7.26(s, 4H), 7.34(t, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H), 7.47(d, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H), 7.52(d, $J = 6.8\text{Hz}$, 2H)。 $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ -3.86, 24.95, 83.93, 124.72, 126.16, 127.10, 130.00, 131.67, 138.20, 140.09, 151.58, 158.89。 $^{29}\text{Si NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 5.20。

[0154] (实施例 8)

[0155] 下面参照上述流程 2 说明 1,1,5,5-四甲基-2,6-二苯基-1,5-二氢-1,5-二硅杂-s-对称引达沈(1,1,5,5-Tetramethyl-2,6-diphenyl-1,5-dihydro-1,5-disila-s-indacene)(VIII)的合成法。

[0156] 将锂(15.2mg, 2.19mmol)与萘(280.2mg, 2.19mmol)的混合物在 THF 中(2mL)、在室温下搅拌 4 小时,配制成萘基锂溶液。在室温下,向该溶液中加入化合物(IV)(200.0mg,

0.51mmol) 的 THF 溶液 (1.5mL)。

[0157] 搅拌 5 分钟后,立即加入饱和氯化铵溶液。将反应混合物用乙醚萃取,将得到的有机溶剂层用饱和食盐水洗涤后,用无水 MgSO_4 干燥,过滤后,减压下蒸馏除去溶剂。将得到的混合物用硅胶柱色谱法(展开溶剂:己烷/乙酸乙酯,100/1, $R_f = 0.20$) 进行分离精制,得到作为本发明中所说的多环稠环型 π 共轭有机材料的目的化合物 (VIII) (177.7mg, 0.45mmol), 收率为 90%。

[0158] 目的化合物 (VIII) 的物性如下。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.51 (s, 12H), 7.26 (m, 2H), 7.38 (t, $J = 7.6\text{Hz}$, 4H), 7.52 (m, 6H), 7.60 (s, 2H)。

[0159] (实施例 9)

[0160] 接着,参照上述流程 3 说明 1,1,1',1' - 四甲基 - 双 (1H-1-硅杂茚-2-基) (IX) 的合成法。

[0161] 将锂 (12mg, 1.73mmol) 与萘 (222mg, 1.73mmol) 的混合物在 THF (2.5mL) 中、在室温下搅拌 4 小时,配制成萘基锂溶液。在室温下,向该溶液中加入上述的合成中间体 (VI) (130mg, 0.41mmol) 的 THF 溶液 (1mL)。搅拌 5 分钟后,立即加入饱和氯化铵溶液。

[0162] 将反应混合物用乙醚进行萃取,将得到的有机溶剂层用饱和食盐水洗涤后,用无水 MgSO_4 干燥,过滤后,减压下蒸馏除去溶剂。将得到的混合物用硅胶柱色谱法(展开溶剂:己烷, $R_f = 0.24$) 进行分离精制,得到本发明中所说的作为多环稠环型 π 共轭有机材料的目的化合物 (IX) (45mg, 0.14mmol), 收率为 34%。

[0163] 目的化合物 (IX) 的物性如下。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.47 (s, 12H), 7.12 (s, 2H), 7.25 (m, 6H), 7.52 (d, $J = 6.9\text{Hz}$, 2H)。

[0164] 这样制得的化合物均显示出很强的荧光。例如,在 THF 中,各化合物 (IX)、(VIIa)、(VIII) 分别在 364nm、375nm、398nm 处显示出吸收极大值,而且分别在 417nm、437nm、445nm 处显示出荧光。其荧光量子收率依次为 0.49 (萘)、0.86 (9,10-二苯基萘)、0.73 (茚)。应予说明,上述括号中,表示为了求出荧光量子收率而使用的标准物质。

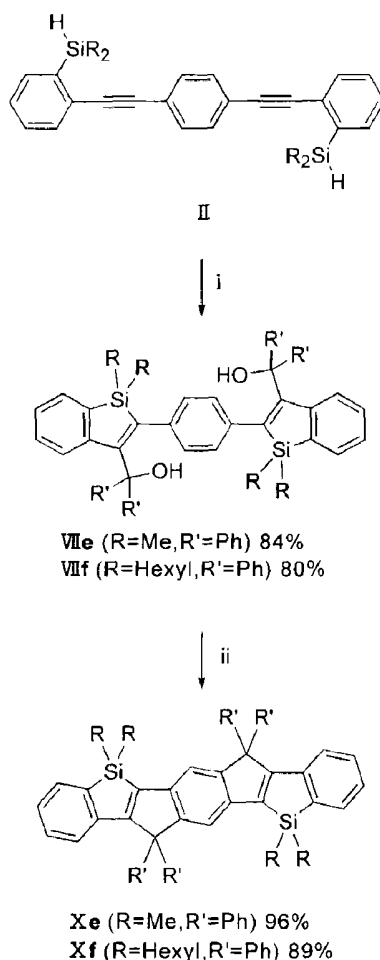
[0165] (实施例 10)

[0166] 下面,利用下述流程 4,以目的化合物 (VIIe) 的合成例说明二醇型化合物的典型合成例。

[0167] 【化 29】

[0168] 流程 4

[0169]



[0170] 首先, 将锂 (22.7mg, 3.26mmol) 与萘 (0.417g, 3.26mmol) 的混合物在 THF 中 (2.5mL)、在室温下搅拌 4 小时, 配制成萘基锂溶液。在室温下, 加入上述混合物相对于该溶液约 1/4 摩尔量的化合物 (II) (0.300g, 0.76mmol) 的 THF 溶液 (2mL)。在室温下搅拌 5 分钟后, 在室温下加入二苯甲酮 (0.595g, 3.26mmol), 搅拌 10 分钟后, 向反应混合物中加入饱和氯化铵溶液, 用乙醚进行萃取。

[0171] 将得到的有机层用饱和食盐水洗涤后, 用无水 $MgSO_4$ 干燥, 过滤后, 减压下蒸馏除去溶剂。将得到的混合物用硅胶柱色谱法 (己烷 / AcOEt 10/1, $R_f = 0.10$) 进行精制, 得到作为白色固体的目的化合物 (VIIe) 0.487g (0.64mmol), 收率为 84%。

[0172] 得到的目的化合物 (VIIe) 的各物性值示于下面。Mp. 295–297°C。 1H NMR (270MHz, $CDCl_3$)。 δ 0.28 (s, 12H), 2.99 (s, 2H), 6.53 (s, 4H), 6.90–7.12 (m, 6H), 7.19–7.23 (m, 12H), 7.32–7.36 (m, 8H), 7.52 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H)。 ^{13}C NMR (67.8MHz, $CDCl_3$) : δ -4.53, 83.14, 125.63, 126.05, 127.38, 127.56, 127.99, 128.28, 129.09, 131.21, 137.48, 138.45, 145.68, 147.48, 149.62, 153.49。由 $C_{52}H_{46}O_2Si_2$ 元素分析计算出 :C, 82.28 ;H, 6.11 ;实验结果发现 :C, 82.10, H, 6.23。

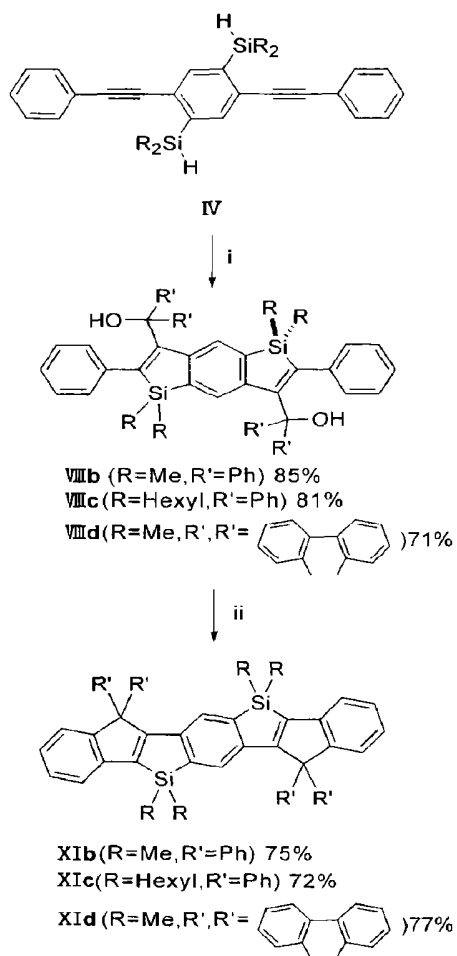
[0173] (实施例 11)

[0174] 下面, 利用上述流程 4、及流程 5 ~ 7 说明其他二醇型目的化合物 (VIIf、VIIIb、VIIIc、VIIId、XIII、XVI) 的合成例。

[0175] 【化 30】

[0176] 流程 5

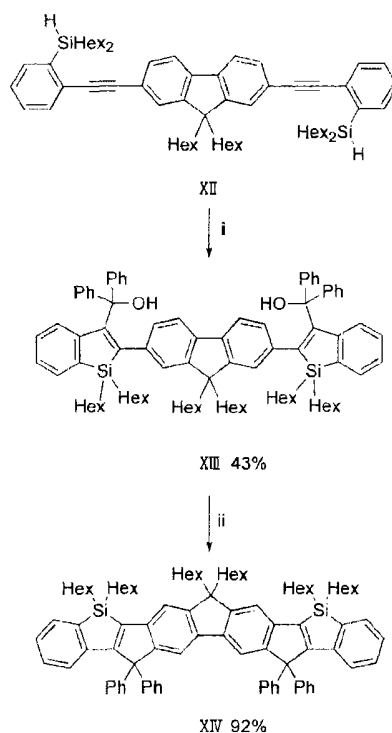
[0177]



[0178] 【化 31】

[0179] 流程 6

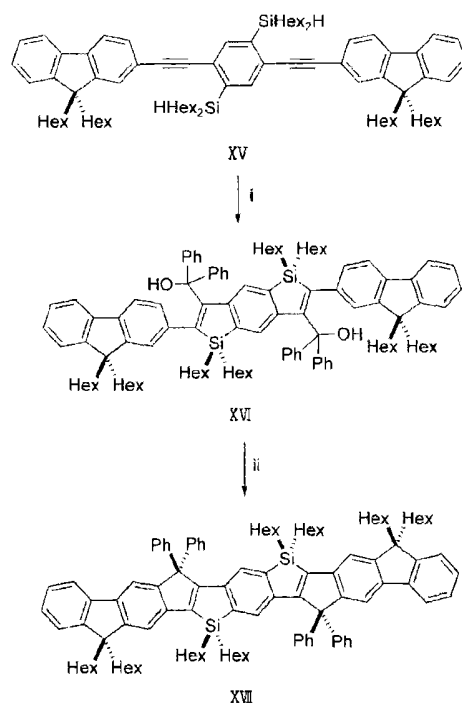
[0180]



[0181] 【化 32】

[0182] 流程 7

[0183]



[0184] 下面采用与合成上述目的化合物 (VIIe) 同样的方法, 分别合成各目的化合物 (VIIIf、VIIIb、VIIIc、VIIId、XIII、XVI)。它们的物性结果如下。

[0185] 目的化合物 VIIIf: 收率 80%, 黄色固体。 ^1H NMR (270MHz, CDCl_3): δ 0.71-0.88 (m, 20H), 1.20-1.40 (m, 32H), 2.98 (s, 2H), 6.57 (s, 4H), 6.85 (d, $J = 8.1\text{Hz}$, 2H), 6.97 (t, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 7.07 (t, $J = 7.0\text{Hz}$, 2H), 7.20-7.23 (m, 12H), 7.35-7.38 (m, 8H), 7.49 (d, $J = 6.8\text{Hz}$, 2H); ^{13}C NMR (67.8Mhz, C_6D_6): δ 12.61, 15.13, 23.75, 24.89, 32.56, 34.25, 84.45,

126.59, 127.30, 128.46, 128.77, 129.12, 129.54, 130.09, 132.63, 137.93, 139.56, 146.80, 147.38, 151.81, 156.68。

[0186] 目的化合物 VIIIb: 收率 85%, 白色固体。¹H NMR (270MHz, CDCl₃) : δ 0.03 (s, 12H), 3.02 (s, 2H), 6.71 (d, J = 6.9Hz, 4H), 6.94 (s, 2H), 6.96-7.06 (m, 6H), 7.20-7.24 (m, 10H), 7.33-7.36 (m, 10H)。¹³C NMR (67.8MHz, CDCl₃) : δ -4.98, 83.23, 125.02, 126.17, 127.23, 127.79, 128.15, 128.31, 129.81, 139.49, 140.98, 145.97, 146.80, 147.50, 153.84。

[0187] 目的化合物 VIIIc: 收率 81%, 黄色固体。¹H NMR (400MHz, C₆D₆) : δ 0.70-0.85 (m, 8H), 0.91 (t, J = 7.08), 1.20-1.28 (m, 32H), 3.14 (s, 2H), 6.81 (t, J = 7.08, 2H), 6.92-7.13 (m, 20H), 7.53 (s, 2H), 7.63 (d, J = 7.32, 8H)。¹³C NMR (67.8MHz, C₆D₆) : δ 12.20, 15.01, 23.58, 24.68, 32.51, 33.98, 84.60, 126.26, 127.25, 128.73, 129.30, 129.56, 132.18, 139.13, 143.02, 147.03, 147.74, 148.65, 157.13。由 C₇₂H₈₆O₂Si₂ 元素分析计算出 C, 83.18; H, 8.34; 实验结果发现: C, 83.31, H, 8.30。

[0188] 目的化合物 VIIIId: 收率 71%, 黄色固体。¹H NMR (270MHz, CD₂Cl₂) : δ -0.13 (s, 12H), 6.23 (s, 2H), 7.18-7.24 (m, 10H), 7.30-7.40 (m, 12H), 7.72 (d, J = 7.6Hz, 4H)。¹³C NMR (100.4MHz, CD₂Cl₂) : δ -5.73, 86.54, 120.31, 123.93, 125.41, 125.86, 126.69, 128.36, 128.47, 129.33, 140.13, 140.27, 141.98, 144.39, 148.12, 148.36, 148.89。HRMS (EI) : 754.2749 (M⁺), 按 C₅₂H₂₂O₂Si₂⁺ 计算出分子量: 754.2723。

[0189] 目的化合物 XIId: 收率 43%。¹H NMR (400MHz, C₆D₆) : δ 0.81 (t, J = 6.8Hz, 8H), 0.88 (t, J = 6.8Hz, 12H), 1.02 (t, J = 8.0Hz, 8H), 1.13-1.26 (m, 38H), 1.40-1.50 (m, 4H), 1.55-1.67 (m, 4H), 1.82 (br, 4H), 6.91 (t, J = 8.0Hz, 2H), 6.95 (t, J = 7.2Hz, 2H), 7.02-7.15 (m, 16H), 7.20 (d, J = 8.0Hz, 2H), 7.25 (d, J = 8.0Hz, 2H), 7.50 (d, J = 6.8Hz, 2H), 7.70 (d, J = 7.6Hz, 8H)。

[0190] ¹³C NMR (67.8MHz, C₆D₆) : δ 12.58, 14.89, 14.96, 23.60, 24.84, 25.13, 31.00, 32.52, 32.80, 34.16, 37.92, 41.54, 55.78, 84.86, 120.90, 121.71, 126.21, 126.60, 128.84, 129.68, 130.17, 132.71, 137.94, 139.65, 141.74, 147.20, 151.82, 152.18, 157.74。

[0191] (实施例 12)

[0192] 下面介绍使用路易斯酸合成的二醇型化合物的环化反应 (参照流程 4) 典型合成例, 以目的化合物 Xe 为例进行说明。

[0193] 首先, 在室温下, 向化合物 VIIe (0.248g, 0.330mmol) 的 CH₂Cl₂ (35mL) 溶液中加入 BF₃·OEt₂ (90mL), 搅拌 15 分钟。向反应混合物中加入水后, 用乙醚萃取有机层, 将得到的有机层用饱和食盐水洗涤后, 用无水 MgSO₄ 干燥, 过滤后, 减压下蒸馏除去溶剂。将得到的混合物用己烷洗涤后, 减压下干燥, 得到作为黄色固体的 0.226g (0.313mmol) 的目的化合物 Xe, 收率为 96%。

[0194] 目的化合物 Xe 的各物性值如下。¹H NMR (270MHz, CDCl₃) : δ 0.38 (s, 12H), 6.98-7.06 (m, 8H), 7.14-7.24 (m, 12H), 7.30-7.35 (m, 8H), 7.44 (m, 2H)。¹³C NMR (67.8MHz, CDCl₃) : δ -3.83, 66.65, 118.13, 123.27, 125.94, 126.57, 128.10, 129.11, 129.20, 131.10, 142.05, 142.37, 142.42, 144.55, 145.72, 157.18, 170.25。

[0195] (实施例 13)

[0196] 以下, 采用与上述目的化合物 Xe 的合成同样的方法, 分别合成目的化合物 Xf、

XIb、XIc、XIId、XIV、XVII(参照流程4~7)。它们的各物性值如下。

[0197] 目的化合物 Xf: 收率 89%, 黄色固体。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ 0.77-0.80(m, 12H), 0.90-0.95(m, 8H), 1.10-1.20(m, 24H), 1.27-1.34(m, 8H), 7.06(m, 8H), 7.18-7.24(m, 10H), 7.30-7.35(m, 10H), 7.45(m, 2H)。

[0198] 目的化合物 XIb: 收率 75%, 黄色固体。Mp. 202-204 $^\circ\text{C}$ 。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ 0.34(s, 12H), 7.06-7.10(m, 2H), 7.16-7.25(m, 16H), 7.30-7.33(m, 12H)。 ^{13}C NMR(100.4MHz, CDCl_3): -4.28, 67.20, 121.86, 124.39, 125.58, 126.68, 127.08, 127.11, 128.07, 128.97, 142.41, 142.53, 143.75, 144.89, 157.49, 171.10。

[0199] 目的化合物 XIc: 收率 72%, 黄色固体。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ 0.76-0.90(m, 20H), 1.08-1.30(m, 32H), 7.07(t, $J = 7.8\text{Hz}$, 2H), 7.16-7.24(m, 16H), 7.26-7.35(m, 12H)。 ^{13}C NMR(100.4MHz, CDCl_3): 11.71, 14.02, 22.49, 24.07, 31.33, 32.84, 67.07, 122.08, 124.24, 125.40, 126.58, 127.10, 127.92, 127.98, 128.94, 142.34, 143.81, 144.22, 157.59, 171.94。由 $\text{C}_{72}\text{H}_{82}\text{Si}_2$ 元素分析计算出: C, 86.17%; H, 8.24%; 实验结果发现: C, 85.89%; H, 8.19%。

[0200] 目的化合物 XIId: 收率 77%, 黄色固体。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3): δ 0.21(s, 12H), 6.08(s, 2H), 6.61(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 0.76(d, $J = 7.2\text{Hz}$, 4H), 6.92(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 7.06(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 4H), 7.21(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 7.34-7.38(m, 6H), 7.89(d, $J = 7.2\text{Hz}$, 4H)。

[0201] 目的化合物 XIV: 收率 92%, 黄色固体。 ^1H NMR(270MHz, CDCl_3): δ 0.74-0.82(m, 18H), 1.04-1.28(m, 36H), 1.38-1.44(m, 8H), 1.97(m, 4H), 7.0-7.1(m, 6H), 7.17-7.34(m, 22H), 7.43-7.48(m, 4H)。

[0202] 目的化合物 XVII: 黄色固体。 ^1H NMR(270MHz, CDCl_3): δ 0.70-0.75(m, 32H), 0.89-0.95(m, 8H), 1.00-1.21(m, 48H), 1.32-1.37(m, 8H), 1.92-1.98(m, 8H), 7.18-7.28(m, 22H), 7.32-7.36(m, 8H), 7.53(d, $J = 6.5\text{Hz}$, 2H), 7.61(s, 2H)。

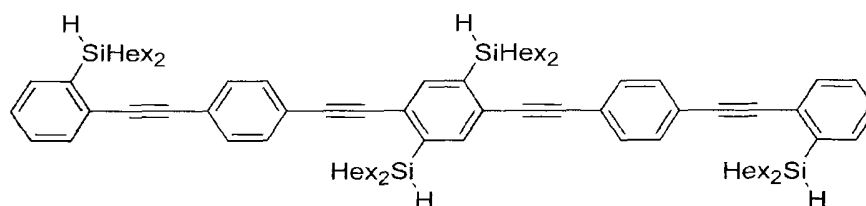
[0203] 另外, 图 1 中, 分别给出了上述目的化合物 Xe 和 Xib 与用于比较的比较化合物 Comp. 的最大吸收波长及它们的荧光特性考察结果。

[0204] 请帮忙追加另外 PDF 文件中记载的化合物 (19)-(21)、XIX-XXI。XVIII-XX 的物性值如下。抱歉突然对您提出如此请求, 请多关照。

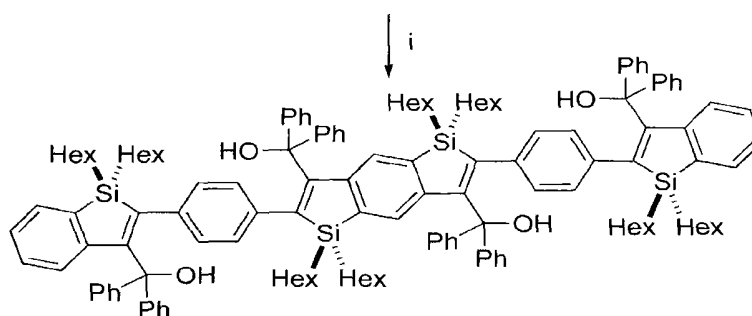
[0205] (实施例 14)

[0206] 以下, 采用与合成上述目的化合物 Xe 同样的方法, 由起始原料化合物 XIX, 经由合成中间体化合物 XX, 合成目的化合物 XXI(参照流程 4~7)。

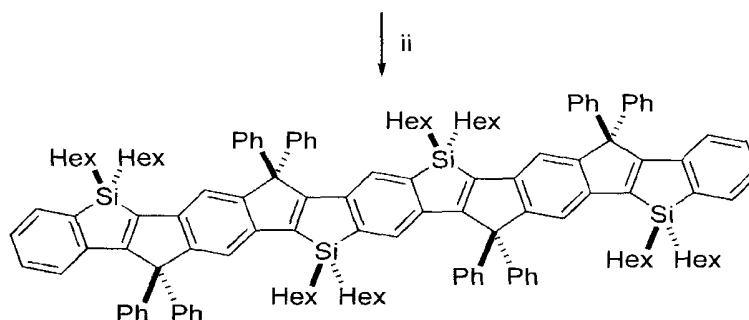
[0207]



XIX



XX 44%



XXI 52%

[0208] 试剂和条件 : i, 1) LiNaPh, THF, 室温, 5 分钟 ; 2) Ph₂CO, 室温, 15 分钟。ii, BF₃ • OEt₂, CH₂Cl₂, 15 分钟。

[0209] 这些化合物 XIX 和化合物 XXI 的各物性值如下。

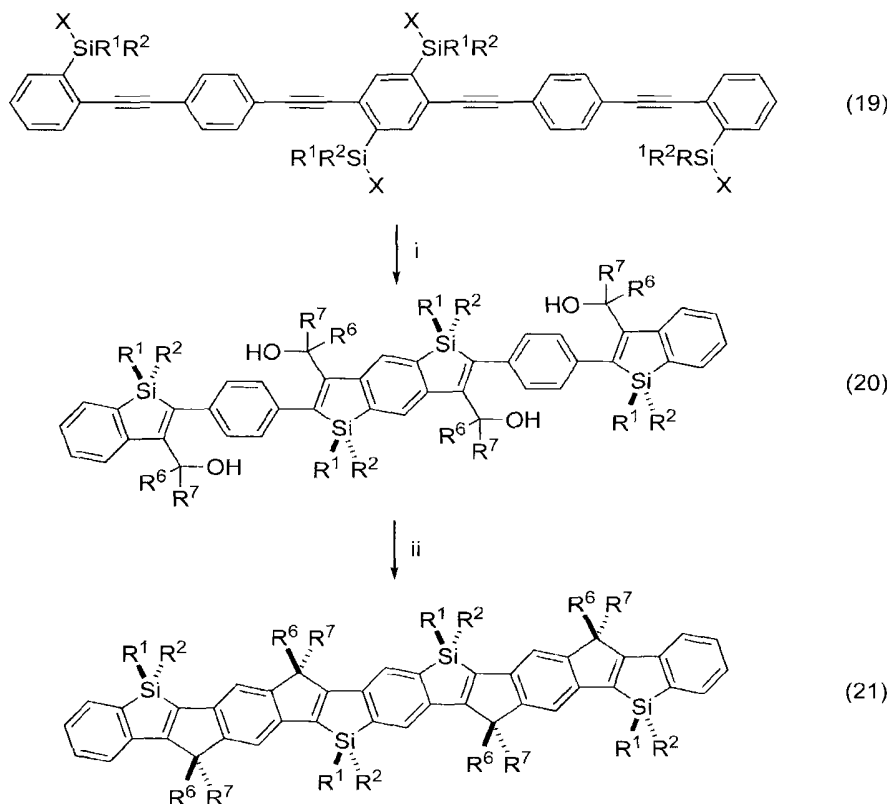
[0210] 化合物 XIX : 收率 44%, Mp. 164–166 °C。 ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ 0.81–0.94 (m, 36H), 1.14–1.36 (m, 68H), 2.97 (s, 2H), 3.13 (s, 2H), 6.76–6.81 (m, 8H), 6.88 (td, J = 7.6Hz, 1.2Hz, 2H), 6.94 (td, J = 7.0Hz, 1.2Hz, 2H), 7.00–7.15 (m, 24H), 7.30 (s, 2H), 7.31 (d, J = 8.0Hz), 7.46 (dd, J = 7.0Hz, 1.2Hz), 7.55 (dd, J = 8.0Hz, 1.2Hz, 8H), 7.62 (dd, J = 8.0Hz, 1.2Hz, 8H)。 ¹³C NMR (100.4MHz, CDCl₃) : δ 12.35, 14.91, 15.01, 23.56, 23.60, 24.66, 32.36, 32.47, 34.02, 34.05, 84.22, 84.22, 126.60, 127.21, 127.44, 127.22, 128.27, 128.50, 128.74, 129.13, 129.19, 129.50, 130.10, 132.08, 132.64, 137.96, 139.08, 139.47, 139.88, 146.78, 147.00, 147.34, 147.86, 148.85, 151.76, 156.36, 157.25。 HRMS (FAB) : C₁₃₈H₁₆₆O₄Si₄⁺ 计算值 : 1999.1863 ; 实验结果 : 1999.1893。

[0211] 化合物 XXI : 收率 52%, Mp. 255–258 °C。 ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ 0.73–0.80 (m, 32H), 0.90–0.94 (m, 8H), 1.06–1.18 (m, 56H), 1.26–1.34 (m, 8H), 7.01–7.06 (m, 6H), 7.14–7.22 (m, 28H), 7.30–7.33 (m, 18H), 7.44–7.46 (m, 2H)。 ¹³C NMR (100.4MHz, CDCl₃) : δ 11.63, 11.83, 14.04, 22.45, 22.47, 24.05, 24.16, 31.28, 31.35, 32.80, 32.94, 66.76, 118.16, 118.46, 123.23, 125.65, 126.46, 127.56, 127.88, 127.99, 129.07, 129.11, 132.39, 141.35, 141.98, 142.44, 142.44, 142.64, 142.73, 142.96, 144.44, 145.16, 145.24, 156.96,

157.22, 170.62, 171.09. $C_{138}H_{158}Si_4$ 分析计算值 :C 85.92, H 8.26 ; 实验结果 :C 85.41, H8.29. HRMS (FAB) : $C_{138}H_{158}Si_4$ 计算值 1927.1441 ; 实验结果 :1927.1466.

[0212] 如果把从上述化合物 XIX 合成化合物 XXI 的流程推广, 可得从下述化合物 (19) 至化合物 (21) 的流程。下述化合物 (19) ~ (21) 的各化学式中所示 R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 和 X 的定义分别与上述定义相同。

[0213]



[0214] 试剂和条件 : i, 1) LiNaPh, THF, 室温, 5 分钟 ; 2) 酮, 室温, 15 分钟。 ii, $BF_3 \cdot OEt_2$, CH_2Cl_2 , 15 分钟

[0215] 工业实用性

[0216] 本发明中所说的多环稠环型 π 共轭有机材料, 是一种可用作发光材料和电荷输送材料的新化合物, 而且, 由于能够提高发光效率和电荷输送效率, 因此可用于 EL 等领域中。另外, 本发明中所说的多环稠环型 π 共轭有机材料的合成中间体以及多环稠环型 π 共轭有机材料的制备方法, 适合制备本发明中所说的多环稠环型 π 共轭有机材料。

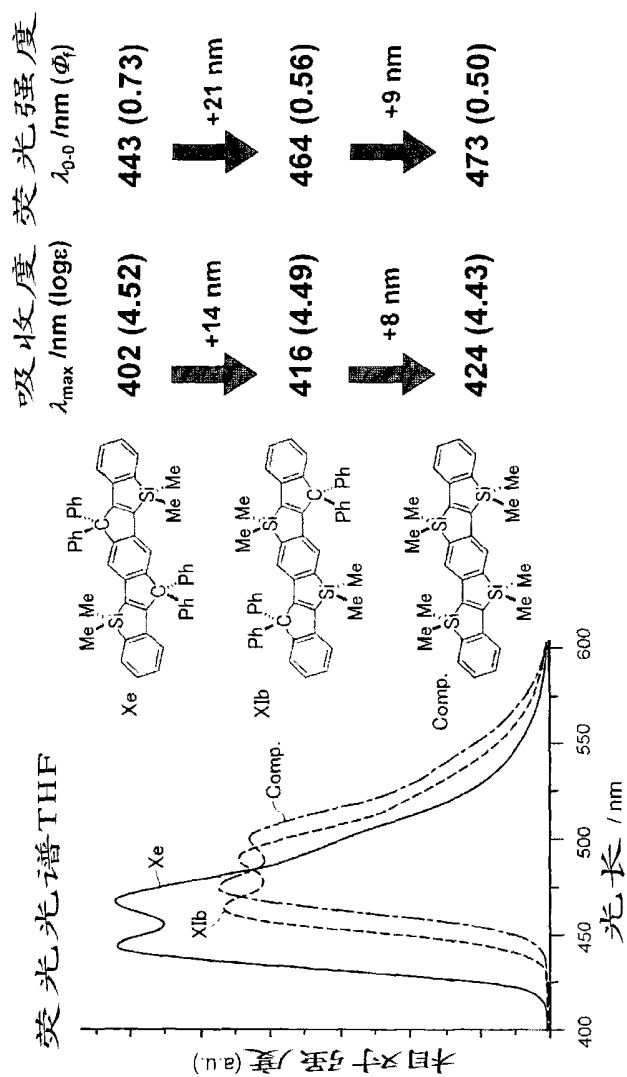


图 1