

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局



(43) 国际公布日
2015 年 6 月 18 日 (18.06.2015) WIPO | PCT



(10) 国际公布号

WO 2015/085728 A1

(51) 国际专利分类号:

C09K 11/06 (2006.01) C07D 471/04 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2014/078910

(22) 国际申请日:

2014 年 5 月 30 日 (30.05.2014)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

201310666477.9 2013 年 12 月 10 日 (10.12.2013) CN

(71) 申请人: 京东方科技股份有限公司 (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区酒仙桥路 10 号, Beijing 100015 (CN)。

吉林奥来德光电材料股份有限公司 (JILIN OLED MATERIAL TECH CO., LTD.) [CN/CN]; 中国吉林省长春市高新技术开发区繁荣路 5299 号, Jilin 130012 (CN)。

(72) 发明人: 马文昱 (MA, Wenyu); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。 马晓宇 (MA, Xiaoyu); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。 王辉 (WANG, Hui); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。 李娜 (LI, Na); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。

(74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区西三环北路 87 号 4-1105 室, Beijing 100089 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

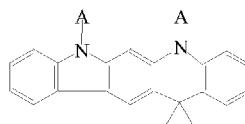
(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国国际公布:

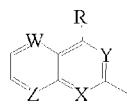
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: INDOLOACRIDINE-CONTAINING DERIVATIVE, PREPARATION METHOD AND USE THEREOF, AND ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 发明名称: 含吲哚并吖啶类衍生物、制备方法及其应用、有机发光器件



(I)



(II)

(57) Abstract: Provided is an indoloacridine-containing derivative represented by formula (I), wherein A is a group represented by formula (II), wherein X, Y, Z and W represent carbon atoms or nitrogen atoms, and at least one of W, X, Y and Z represents a nitrogen atom; and R represents a phenyl, biphenyl, naphthyl or phenanthryl group. Also provided is a method for preparation of the compound. Further provided is an organic electroluminescent device comprising the compound. The compound can be used as a phosphorescent host material, a hole injection material or a hole transport material in the organic electroluminescent device.

(57) 摘要: 本发明提供了一种由式 (I) 表示的含吲哚并吖啶类衍生物, 其中, A 是由式 (II) 表示的基团, 其中, X、Y、Z、W 代表碳原子或者氮原子, 且 W、X、Y 和 Z 中至少一个代表氮原子; R 代表苯基、联苯基、萘基、或菲基基团。本发明还提供了该化合物的制备方法。本发明还提供了包括该化合物的有机电致发光器件。该化合物在有机电致发光器件中可以用作磷光主体材料、空穴注入材料或者空穴传输材料。

WO 2015/085728 A1

含吲哚并吖啶类衍生物、制备方法及其应用、有机发光器件

技术领域

本发明涉及有机光电材料领域，尤其涉及一类含吲哚并吖啶类衍生物、制备方法及其应用、有机发光器件。

背景技术

有机电致发光(EL)器件(在下文中，简称为“有机 EL 器件”)一般由两个对置的电极和插入在该两个电极之间的至少一层有机发光化合物组成。电荷被注入到在阳极和阴极之间形成的有机层中，以形成电子和空穴对，使具有荧光或磷光特性的有机化合物产生了光发射。

对于有机 EL 材料的研究是从 1950 年 Bernose 对含有有机色素的高分子薄膜施加高电流电压观测开始。1965 年，Pope 等人首次发现了蒽单晶的电致发光性质，这是有机化合物的首例电致发光现象。1987 年，柯达公司的 Tang 等人发现，由有机材料形成的具有分离功能叠层的有机发光器件即使在 10V 或更小的低电压下也能提供 $1000\text{cd}/\text{cm}^2$ 或更高的高亮度。

由于在有机材料中空穴的迁移率显著高于电子迁移率，所以当使用合适的空穴传输层和电子传输层时可以更有效地向发光层传输空穴和电子。另外，当发光层中的空穴密度与电子密度平衡时，可以提高发光效率。

当电子、空穴在有机分子中再结合，会因电子自旋对称方式不同，产生两种激发态的形式。一种是由非自旋对称的基态电子形成的单重激发态形式，它会以荧光的形式释放能量回到基态；另一种是由自旋对称的基态电子形成的三重激发态形式，以磷光的形式释放出能量回到基态。根据理论推测，由电荷的再结合而引起的单重激发态与三重激发态的比例为 1:3，如将单重激发态的能量转移到三重激发态中，进而发出磷光，由此内部量子效率可接近 100%。

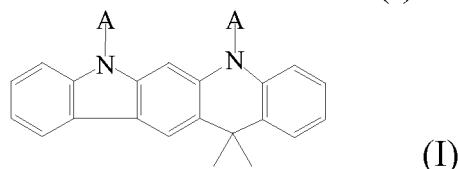
一般磷光主体发光材料有 CBP 等的咔唑环化合物，磷光客体发光材料有铱(Ir)，铂(Pt)等为中心金属原子附着的化合物被广泛使用。

发明内容

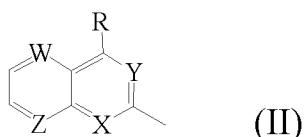
本发明是为了解决最终技术的问题，提供了一种化合物，其用于发出红色磷光的主体材料，空穴注入材料或者空穴传输材料，所述主体材料有改善的电稳定性，更好的电荷传输能力，高的玻璃化温度并且不结晶。所述材料可以制备高效率，高亮度，长寿命、稳定的含吲哚并吖啶类衍生物的有机电致发光(EL)器件。

本发明还提供一种包含本发明的化合物的低电压，高效率，高亮度，长寿命、稳定的有机电致发光(EL)器件。

本发明提供类一种由式(I)表示的含吲哚并吖啶类衍生物：



其中，A是由式(II)表示的含喹啉类衍生物基团的化合物。

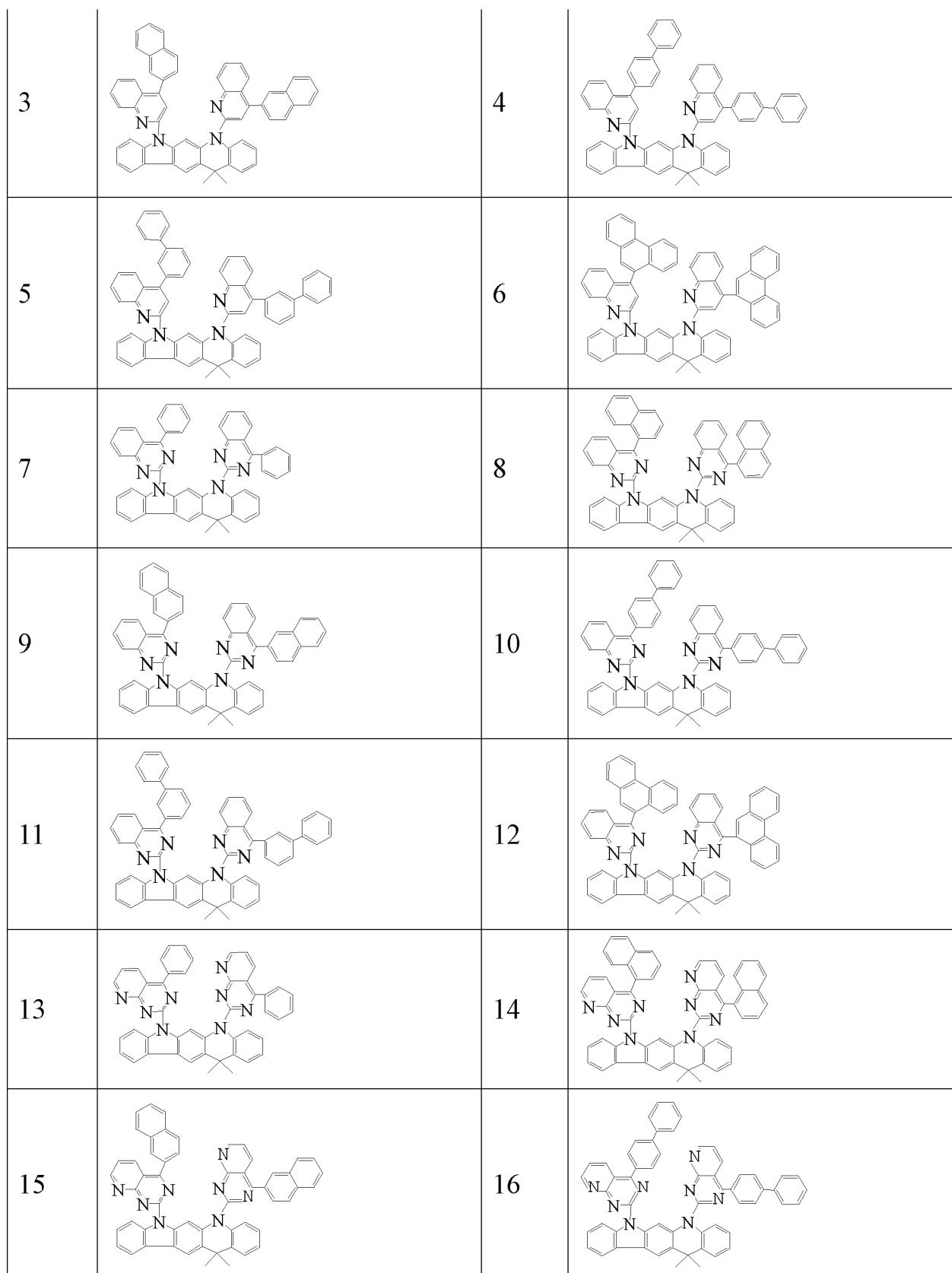


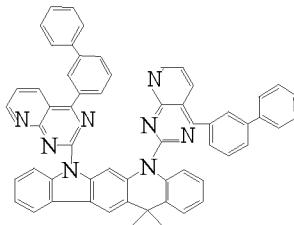
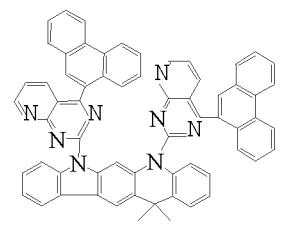
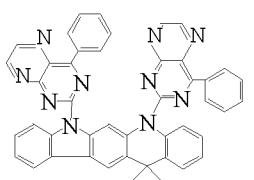
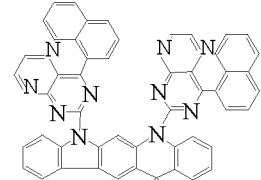
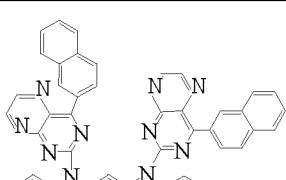
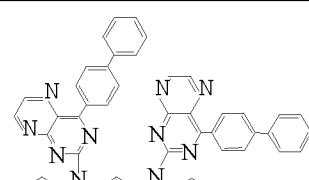
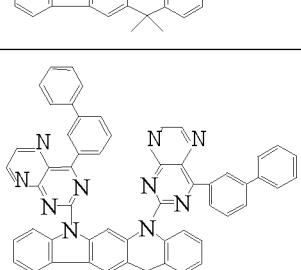
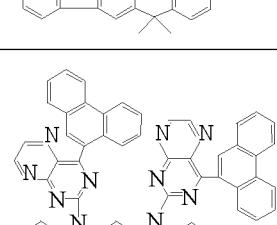
其中，X、Y、Z、W代表碳原子或者氮原子，且W、X、Y和Z中至少一个代表氮原子；R代表苯基、联苯基、萘基、或菲基基团。优选地，X代表氮原子；更优选地，X和Y代表氮原子；还更优选地，X、Y和Z代表氮原子；再更优选地，X、Y、Z和W代表氮原子。优选地，R代表苯基、1-萘基、2-萘基、4-联苯基、3-联苯基、或9-菲基。

本发明的含吲哚并吖啶类衍生物有机电致发光材料的优选实例为选自由下表1中式1-24表示的化合物的任意一种：

表 1

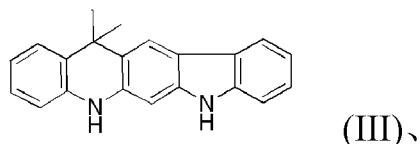
1		2	
---	--	---	--



17		18	
19		20	
21		22	
23		24	

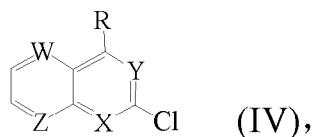
本发明还提供了一种制备所述由式(I)表示的联咪唑类衍生物的方法，所述方法包括：

使由式(III)表示的化合物



和

由式(IV)表示的化合物



反应的步骤

其中 R、X、Y、Z、W 定义与在式(II)中相同。

优选地，所述制备方法包括以下步骤 S1-S3：

步骤 S1：向脱气后的反应容器中加入由式(III)表示的化合物、由式(IV)

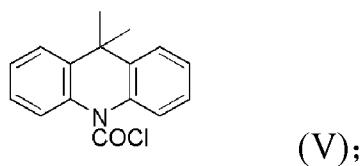
表示的化合物、氢氧化钾、碘化铜和溶剂；

步骤 S2：升高反应温度并回流，充分反应；

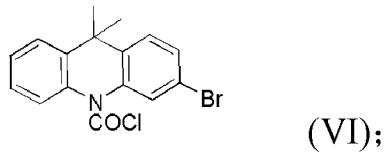
步骤 S3：过滤，洗涤，重结晶得式(I)表示的化合物。

由式(III)表示的化合物是 13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶。制备由式(I)表示的化合物的方法可以包括进行以下步骤 M1-M5 以制备由式(III)表示的化合物：

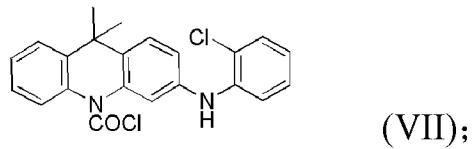
步骤 M1：使 9,10-二氢-9,9-二甲基吖啶与固体三光气反应得到由式(V)表示的化合物：



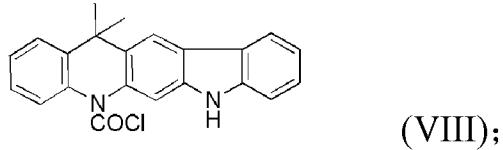
步骤 M2：使由式(V)表示的化合物与 N-溴代丁二酰亚胺反应得到由式(VI)表示的化合物：



步骤 M3：使由式(VI)表示的化合物与 2-氯苯胺反应得到由式(VII)表示的化合物：

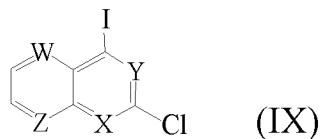


步骤 M4：使由式(VII)表示的化合物在醋酸钯，二叔丁基甲基磷鎗四苯硼酸盐，碳酸铯的存在下反应得到由式(VIII)表示的化合物：



步骤 M5：将由式(VIII)表示的化合物去除氯甲酰基保护，得到由式(III)表示的化合物。

制备由式(I)表示的化合物的方法可以包括通过使 R-B(OH)₂ 和由式(IX)表示的化合物



反应制备由式(IV)表示的化合物。

优选地，通过以下步骤 N1-N3 获得由式(IV)表示的化合物：

步骤 N1：向脱气后的反应容器中加入由式(IX)表示的化合物、R-B(OH)₂、碳酸钾和溶剂；

步骤 N2：回流，充分反应。

步骤 N3：经萃取、洗涤、干燥、柱层析纯化得到由式(IV)表示的化合物。其可直接用于制备由权利要求(I)表示的化合物。

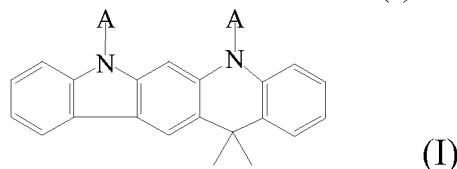
本发明还提供了一种有机电致发光器件，包括第一电极、第二电极和置于所述两电极之间的一个或多个有机化合物层，其中，至少一个有机化合物层包含至少一种由式(I)表示的化合物。优选地，由式(I)表示的化合物是磷光主体材料。

本发明还提供了由式(I)表示的化合物在所述有机电致发光器件中作为磷光主体材料、空穴注入材料或者空穴传输材料的应用。

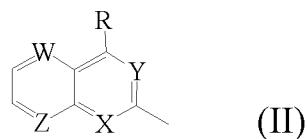
本发明提供的一类含吲哚并吖啶类衍生物、制备方法及其在有机电致发光器件中的应用。该含吲哚并吖啶类衍生物具有高的发光效率，高的发光效率表明该化合物可作为发光材料或发光主体材料，尤其是可以作为磷光红色主体材料，应用在有机电致发光器件中，具有高的玻璃化温度并且不易结晶，用于有机电致发光器件中表现出高效率、高亮度、长寿命，具有制造成本较低的优点，并且延长了有机电致发光器件的寿命，降低了有机电致发光器件的制造成本。

具体实施方式

本发明提供类一种由式(I)表示的含吲哚并吖啶类衍生物：



其中，A 是由式(II)表示的含喹啉类衍生物基团的化合物。



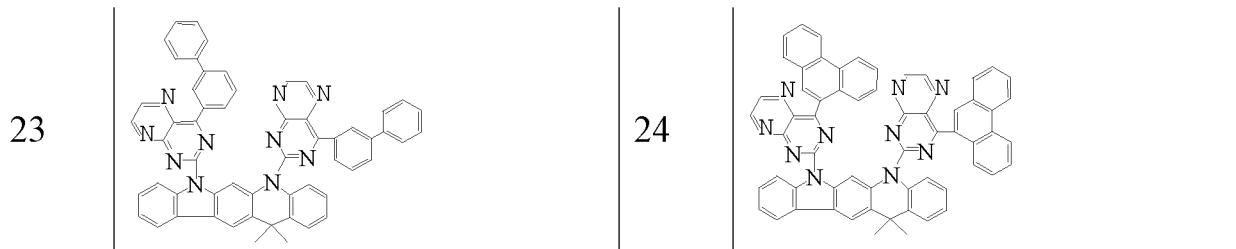
其中，X、Y、Z、W代表碳原子或者氮原子，且W、X、Y和Z中至少一个代表氮原子；R代表苯基、联苯基、萘基、或菲基基因。优选地，X代表氮原子；更优选地，X和Y代表氮原子；还更优选地，X、Y和Z代表氮原子；再更优选地，X、Y、Z和W代表氮原子。优选地，R代表苯基、1-萘基、2-萘基、4-联苯基、3-联苯基、或9-菲基。

本发明的含吲哚并吖啶类衍生物有机电致发光材料的优选实例为选自由下表1中式1-24表示的化合物的任意一种：

表 1

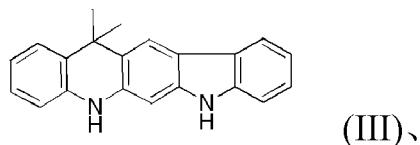
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	

9		10	
11		12	
13		14	
15		16	
17		18	
19		20	
21		22	



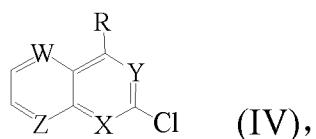
本发明还提供了一种制备所述由式(I)表示的联咔唑类衍生物的方法，所述方法包括：

使由式(III)表示的化合物



和

由式(IV)表示的化合物



反应的步骤

其中 R、X、Y、Z、W 定义与在式(II)中相同。

优选地，所述制备方法包括以下步骤 S1-S3：

步骤 S1：向脱气后的反应容器中加入由式(III)表示的化合物、由式(IV)表示的化合物、氢氧化钾、碘化铜和溶剂；

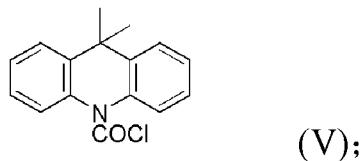
步骤 S2：升高反应温度并回流，充分反应；

步骤 S3：过滤，洗涤，重结晶得式(I)表示的化合物。

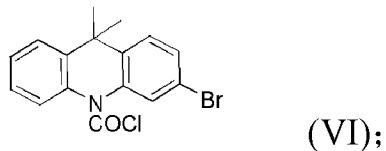
更具体地，将由式(IV)表示的化合物、由式(III)表示的化合物、碘化铜，氢氧化钾，8-羟基喹啉，二甲基亚砜，在氮气下升温搅拌。反应结束后，常温下加入甲醇。经过滤、洗涤、重结晶得到由式(I)表示的含吲哚并吖啶类化合物。

由式(III)表示的化合物是 13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶。由式(I)表示的化合物的制备方法可以包括进行以下步骤 M1-M5 以制备由式(III)表示的化合物：

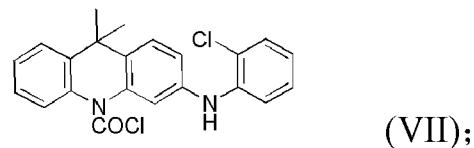
步骤 M1：使 9,10-二氢-9,9-二甲基吖啶与固体三光气反应得到由式(V)表示的氯甲酰基保护的二甲基吖啶类化合物：



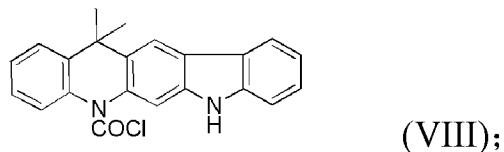
步骤 M2: 使由式(V)表示的化合物与 N-溴代丁二酰亚胺反应得到由式(VI)表示的氯甲酰基保护的二甲基吖啶类溴代物:



步骤 M3: 使由式(VI)表示的化合物与 2-氯苯胺反应得到由式(VII)表示的氯甲酰基保护的氯苯基二甲基吖啶胺类化合物:



步骤 M4: 使由式(VII)表示的化合物在醋酸钯, 二叔丁基甲基磷鎗四苯硼酸盐, 碳酸铯的存在下反应得到由式(VIII)表示的氯甲酰基保护的二甲基吖啶并𫫇唑类化合物:



步骤 M5: 将由式(VIII)表示的化合物去除氯甲酰基保护, 得到由式(III)表示的化合物 13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-𫫇唑并吖啶。

更具体地, 如下进行步骤 M1-M5:

步骤 M1: 在反应器中加入 9,10-二氢-9,9-二甲基吖啶、固体三光气、甲苯, 升温回流, 反应完毕后, 洗涤、过滤、干燥得到由式(V)表示的化合物;

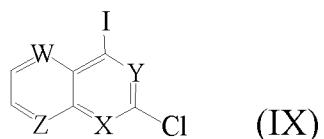
步骤 M2: 将所述式(V)表示的化合物溶于溶剂中, 0℃下搅拌加入 N-溴代丁二酰亚胺的溶液, 反应结束后, 洗涤、干燥、提纯得到由式(VI)表示的化合物;

步骤 M3: 将上述由式(VI)表示的化合物, 和 2-氯苯胺, 醋酸钯, 三叔丁基膦, 碳酸铯, 溶于溶剂中, 120℃下搅拌反应充分后, 洗涤、干燥、提纯得到由式(VII)表示的化合物;

步骤 M4：将所述由式(VII)表示的化合物，和醋酸钯，二叔丁基甲基磷鎗四苯硼酸盐，碳酸铯溶于溶剂中，190℃反应充分后，洗涤、干燥、提纯得到由式(VIII)表示的化合物；

步骤 M5：将由式(VIII)表示的化合物和氢氧化钠，异丙醇溶于溶剂中，40℃回流充分反应后抽滤、干燥得到 13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-𫫇唑并呡啶。

由式(I)表示的化合物的制备方法可以包括通过使 R-B(OH)₂ 和由式(IX)表示的化合物



反应制备由式(IV)表示的化合物。

优选地，通过以下步骤 N1-N3 获得由式(IV)表示的化合物：

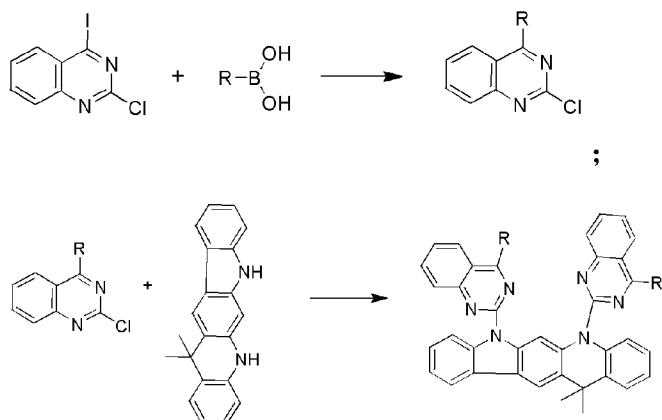
步骤 N1：向脱气后的反应容器中加入由式(IX)表示的化合物、R-B(OH)₂、碳酸钾和溶剂；

步骤 N2：回流，充分反应。

步骤 N3：经萃取、洗涤、干燥、柱层析纯化得到由式(IV)表示的化合物。其可直接用于制备由权利要求(I)表示的化合物。

更具体地，将由式(IX)表示的化合物和 R 取代基的硼酸溶解于甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯，碳酸钾，蒸馏水，搅拌回流反应，反应结束后，萃取、干燥、过滤、减压蒸馏、柱层析，得到含有 R 取代基的喹唑啉。

例如，某些本发明提供的含呡哚并呡啶类衍生物由以下方法制备：使 2-氯-4-碘喹唑啉和 R 基团取代的硼酸反应，生成含有 R 取代基的喹唑啉的氯化物；该含有 R 取代基的喹唑啉的氯化物继续和 13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-𫫇唑并呡啶反应得到含呡哚并呡啶类衍生物。具体合成路线如下：

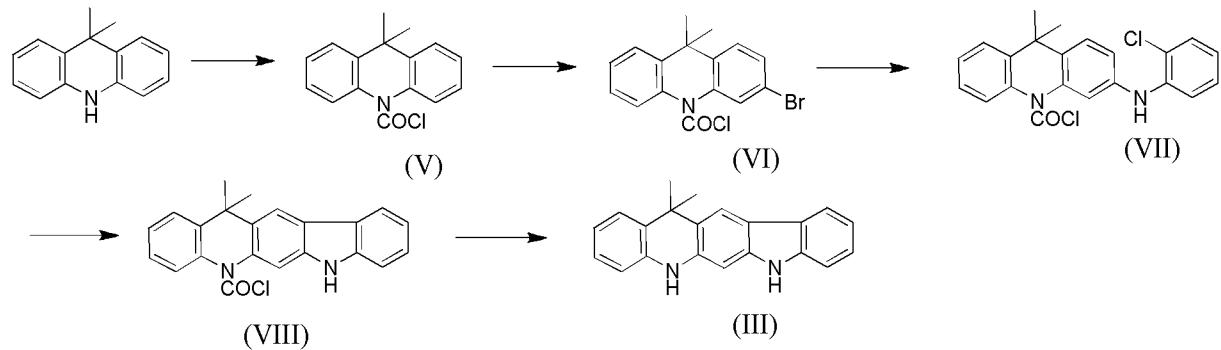


类似于上述方法，通过使用不同的由式(IX)的化合物代替上述路线中的2-氯-4-碘喹唑啉，可以获得本发明的含吲哚并吖啶类衍生物。

通过下面的实例更详细的说明本发明。但是，下面的实例只是为了更加具体的说明本发明而已，本发明的范围不只限定于实例。下面的实例在本发明范围内根据使用者可以修正，变更。

制备例 A：由式(III)表示的化合物 13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶的合成

13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶合成方法如下：



在装有回流装置的 250ml 三口烧瓶中，投入 62.78g(0.30mol)式(IV)的化合物、35.6g(0.12mol)固体三光气，500ml 甲苯，升温至回流温度，回流反应 10h，用薄层色谱(TLC)确定反应终点，反应完毕，冷却至室温，抽滤，干燥得到浅蓝色固体 61g，滤液浓缩至快干，加石油醚 10ml，抽滤，干燥得到 45.81g 式(V)的化合物，其是一种氯甲酰基保护的二甲基吖啶类化合

物，收率 93.0%。

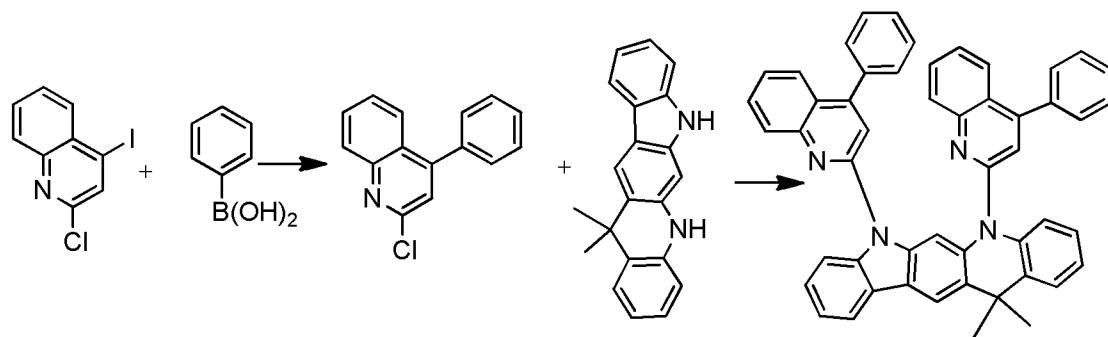
将式(V)的化合物 45.81g(0.279mol)溶解在 800ml DMF(N, N-二甲基甲酰胺)中，在 0℃下搅拌 10min。将 49.82g(0.279mol)NBS(N-溴代丁二酰亚胺)的溶液中缓慢加入 350ml 的 DMF 中，在 0℃下搅拌该混合物，进行 6 小时。在反应结束后，在混合物中加入蒸馏水和乙酸乙酯。将有机层用无水 MgSO₄ 干燥，用旋转蒸发器去除溶剂。用乙酸乙酯进行柱层析，得到 82.17g 式(VI)的化合物，其是氯甲酰基保护的二甲基吖啶类溴化物，产率 84%。

将式(VI)的化合物 82.17g(0.234mol)，2-氯苯胺 36.28g(0.281mol)，醋酸钯 1.60g(7.08mmol)，50 % 三叔丁基膦 15.55ml(0.023mol)和碳酸铯 154.22g(0.47mmol)溶解在 800ml 甲苯中，在 120℃条件下，搅拌反应 4 小时。反应结束后，在混合物中加入蒸馏水和乙酸乙酯。将有机层用无水 MgSO₄ 干燥，用旋转蒸发器去除溶剂。随后，用乙酸乙酯进行柱层析，得到 72.51g 式(VII)的化合物，其是氯甲酰基保护的氯苯基二甲基吖啶胺类化合物，产率 78%。

将式(VII)的化合物 72.51g(0.182mol)，醋酸钯 8.34mg(0.037mol)，二叔丁基甲基磷鎓四苯硼酸盐 18.25g(0.075mmol)和碳酸铯(304.2g, 0.912mol)溶解在 800ml 二甲基乙酰胺中搅拌，在 190℃下反应 4 小时。在反应结束后，将混合物加入蒸馏水和乙酸乙酯。将有机层用无水 MgSO₄ 干燥，用旋转蒸发器去除溶剂。随后，用乙酸乙酯进行柱层析，得到 53.19g 式(VIII)的化合物，其是氯甲酰基保护的二甲基吖啶并呡噪类化合物，产率 81%。

向装有回流装置的 500ml 四口烧瓶中，投入 53.19g(0.147mol)式(VIII)的化合物、17.64g(0.44mol)氢氧化钠、300ml 异丙醇，40℃下反应 3h，TLC 确定反应终点，反应完毕，减压蒸出约 200ml 异丙酮，用饱和碳酸氢钠溶液调 pH 至 12，析出大量固体，搅拌 30min，抽滤，滤饼用 100ml 水洗。干燥得黄色的式(III)的化合物 43.07g，收率 98.2%。

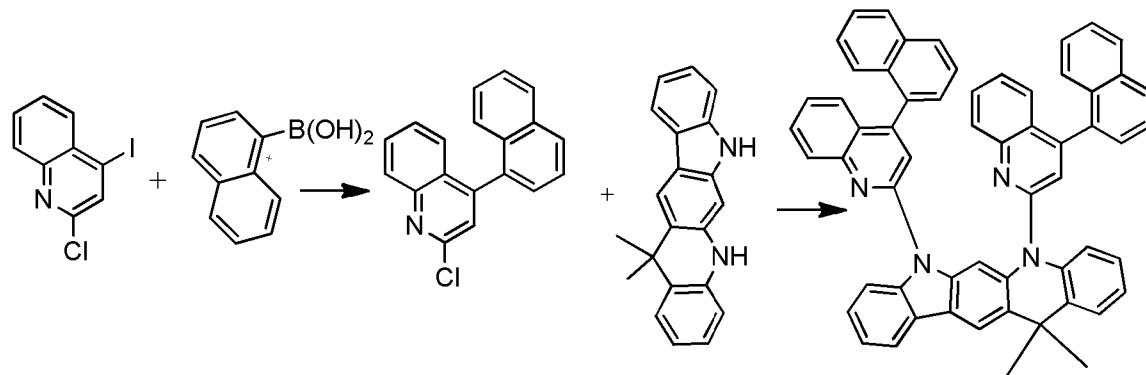
制备例 1：化合物 1 的合成



2-氯-4-碘喹啉 0.10mol，苯硼酸 0.13mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.072mol 白色固体中间体 2-氯-4- (2-苯基) 喹啉产率 72%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4- (2-苯基) 喹啉 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.036mol 化合物 1，产率 75%。

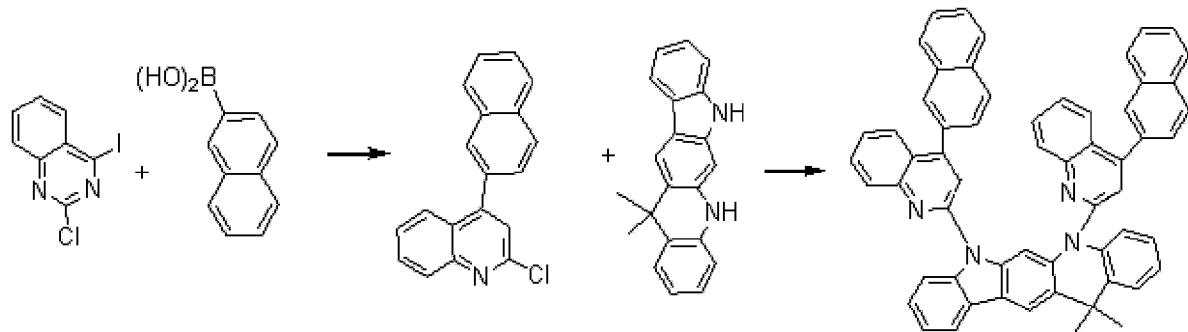
制备例 2：化合物 2 的合成



2-氯-4-碘喹啉 0.10mol，1-萘硼酸 0.14mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.077mol 白色固体中间体 2-氯-4- (1-萘基) 喹啉产率 77%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4-（1-萘基）喹啉 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0384mol 化合物 2，产率 80%。

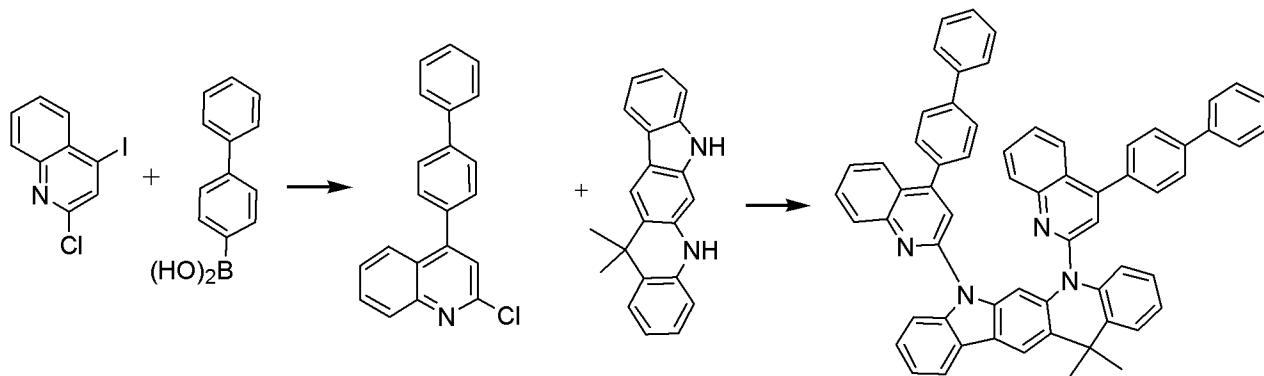
制备例 3：化合物 3 的合成



2-氯-4-碘喹啉 0.10mol，2-萘硼酸 0.12mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.074mol 白色固体中间体 2-氯-4-（2-萘基）喹啉产率 74%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4-（2-萘基）喹啉 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0379mol 化合物 3，产率 79%。

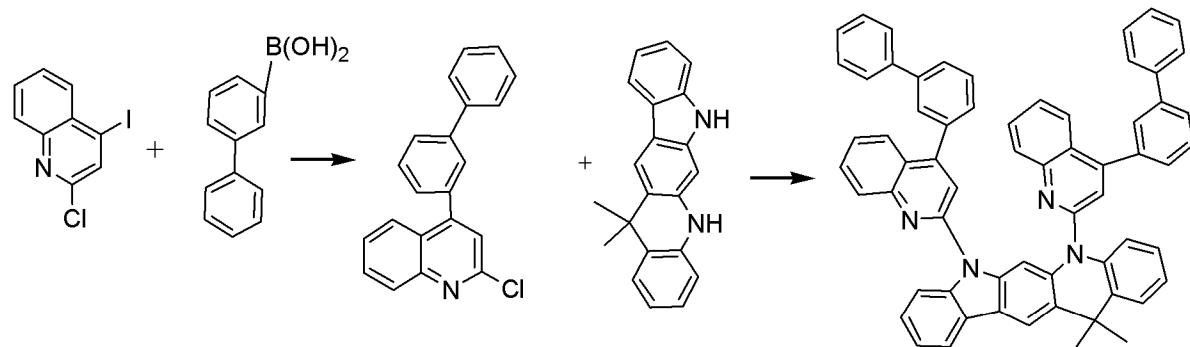
制备例 4：化合物 4 的合成



2-氯-4-碘喹啉 0.10mol, 4-联苯硼酸 0.13mol, 溶解于 1L 甲苯, 在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol, 碳酸钾 0.25mol, 蒸馏水 100mL, 搅拌回流反应 24 小时, 反应结束后常温下加入蒸馏水, 用乙酸乙酯萃取收集有机层, 用无水硫酸镁干燥, 过滤。减压蒸馏后得液体, 再柱层析, 得出 0.081mol 白色固体中间体 4- ([1,1'-联苯]-4-基) -2-氯喹啉产率 81%。

在氮气下, 将中间体 4- ([1,1'-联苯]-4-基) -2-氯喹啉 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol, 三乙胺 0.0576mol, 四氢呋喃做溶剂, 升温至 50℃~70℃。反应结束常温下, 加入甲醇, 然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤, 再用二氯甲烷和甲醇重结晶, 得到 0.0341mol 化合物 4, 产率 71%。

制备例 5：化合物 5 的合成

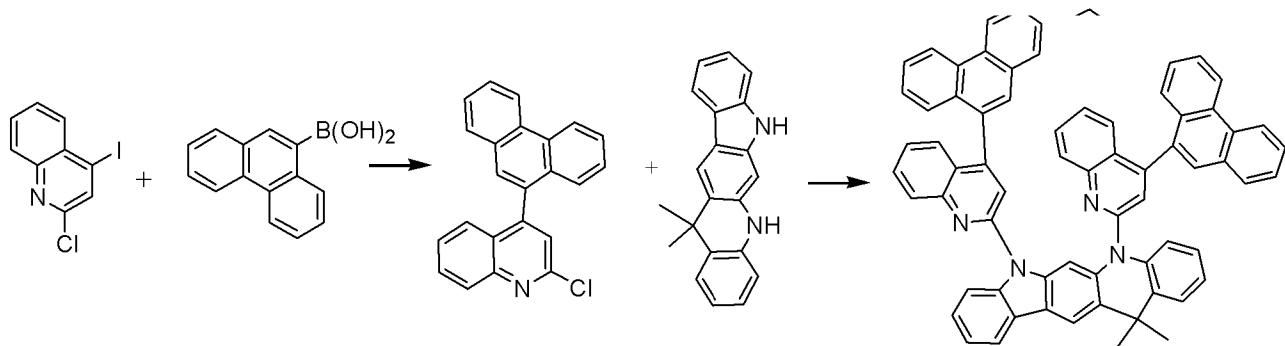


2-氯-4-碘喹啉 0.10mol, 3-联苯硼酸 0.14mol, 溶解于 1L 甲苯, 在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol, 碳酸钾 0.25mol, 蒸馏水 100mL, 搅拌回流反应 24 小时, 反应结束后常温下加入蒸馏水, 用乙酸乙酯萃取收集有机层, 用无水硫酸镁干燥, 过滤。减压蒸馏后得液体, 再柱层析,

得出 0.078mol 白色固体中间体 4-([1,1'-联苯]-3-基)-2-氯喹啉产率 78%。

在氮气下，将中间体 4-([1,1'-联苯]-3-基)-2-氯喹啉 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0369mol 化合物 5，产率 77%。

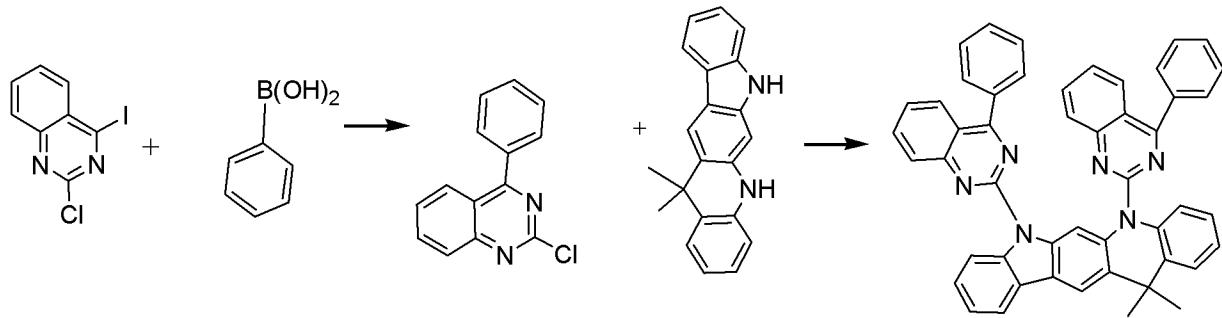
制备例 6：化合物 6 的合成



2-氯-4-碘喹啉 0.10mol，9-菲硼酸 0.12mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.075mol 白色固体中间体 2-氯-4-（9-菲基）喹啉产率 75%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4-（9-菲基）喹啉 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0389mol 化合物 6，产率 81%。

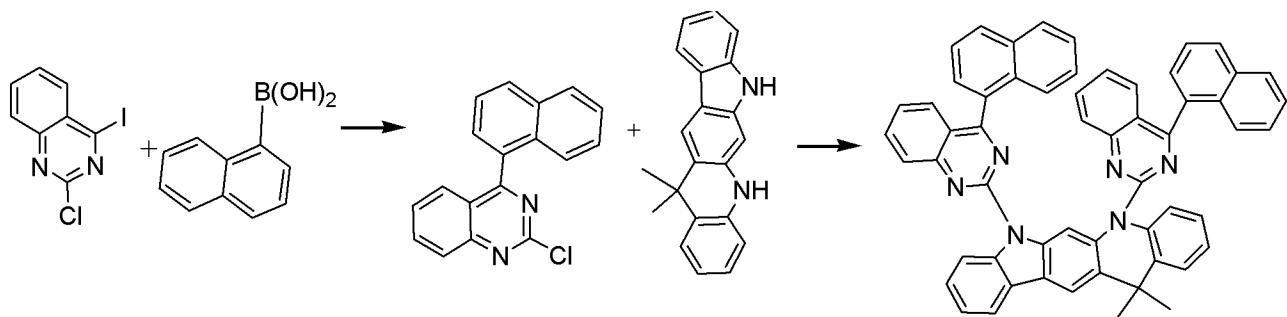
制备例 7：化合物 7 的合成



2-氯-4-碘喹唑啉 0.10mol，苯硼酸 0.12mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.082mol 白色固体中间体 2-氯-4-（2-苯基）喹唑啉产率 82%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4-（2-苯基）喹唑啉 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0384mol 化合物 7，产率 80%。

实施例 8：化合物 8 的合成

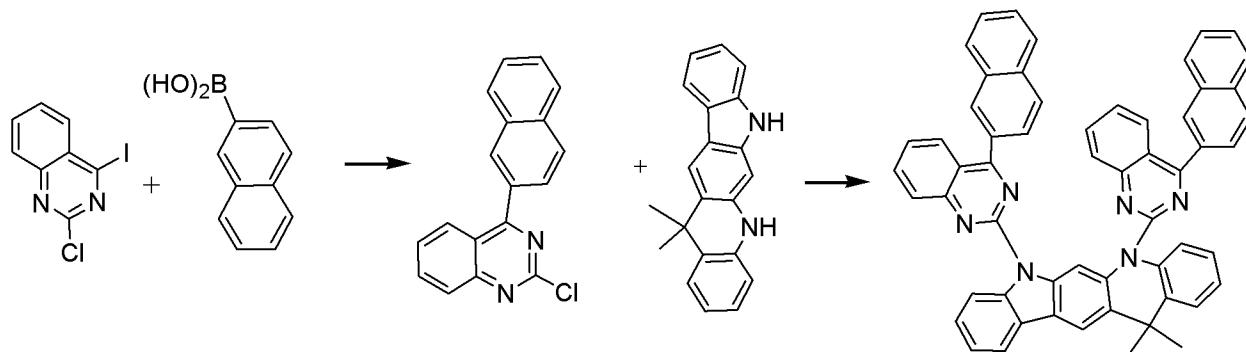


2-氯-4-碘喹唑啉 0.10mol，1-萘硼酸 0.13mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.079mol 白色固体中间体 2-氯-4-（2-萘基）喹唑啉产率 79%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4-（1-萘基）喹唑啉 0.048mol、13,13-二甲

基-7,13-二氢-5H-𫫇唑并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0350mol 化合物 8，产率 73%。

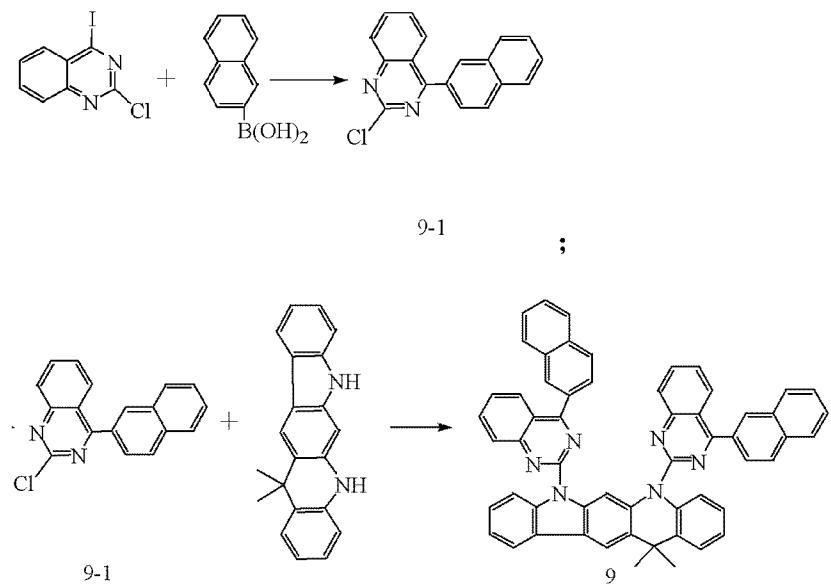
制备例 9：化合物 9 的合成



2-氯-4-碘喹唑啉 0.10mol，2-萘硼酸 0.12mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.076mol 白色固体中间体 2-氯-4-（2-萘基）喹唑啉产率 76%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4-（2-萘基）喹唑啉 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-𫫇唑并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0384mol 化合物 9，产率 80%。

也可以使用以下方法合成化合物 9。此方法同样适于合成化合物 1-8 和 10-24。



中间体化合物 9-1 的合成

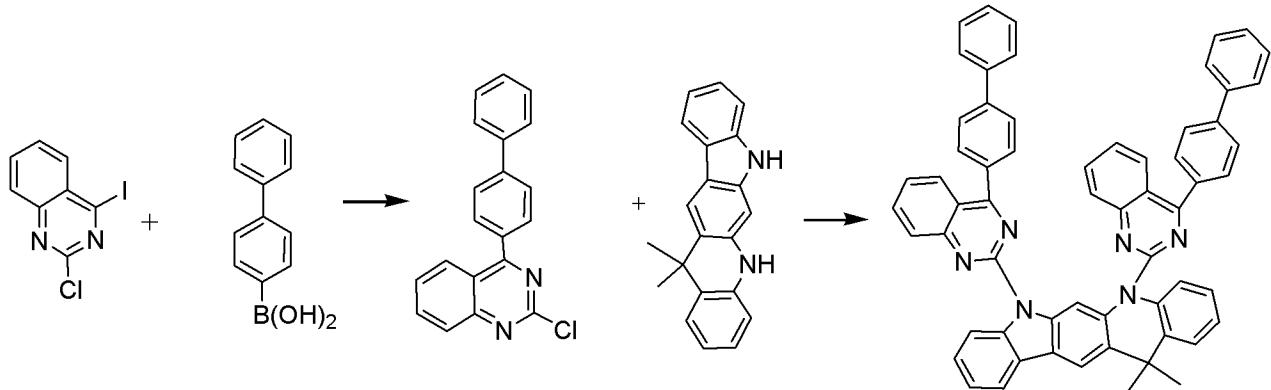
2-氯-4-碘喹唑啉 29.05g(0.1mol), 2-萘硼酸 20.64g(0.12mmol), 溶解于 1L 甲苯, 在氮气保护下加入四三苯基膦钯 11.7g (10.15mmol), 碳酸钾 34.55g (0.25mol), 蒸馏水 100mL, 搅拌回流反应 24 小时, 反应结束后常温下加入蒸馏水, 用乙酸乙酯萃取收集有机层, 用无水硫酸镁干燥, 过滤。减压蒸馏后得液体, 再柱层析, 得出 22.1g 白色固体中间体化合物 9-1 产率 76%。

化合物 9 的合成

在氮气下, 将中间体 9-1 13.96g(0.048mol)、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 5.97g(0.02mol), 碘化铜 1.52g(0.008mol), 氢氧化钾 3.09g(0.055mol), 8-羟基喹唑啉 1.16g(0.008 mol), 二甲基亚砜(DMSO)100ml, 升温至 150℃ 搅拌。反应结束常温下, 加入甲醇, 然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤, 再用二氯甲烷和甲醇重结晶, 得到 12.91g 化合物 9, 产率 80%。

HPLC 纯度大于 99%。质谱: 计算值为 806.95; 测试值为 806.96。元素分析: 计算值为 C: 84.84%; H: 4.75%; N: 10.41%; 测试值为 C: 84.83%; H: 4.76%; N: 10.41%。

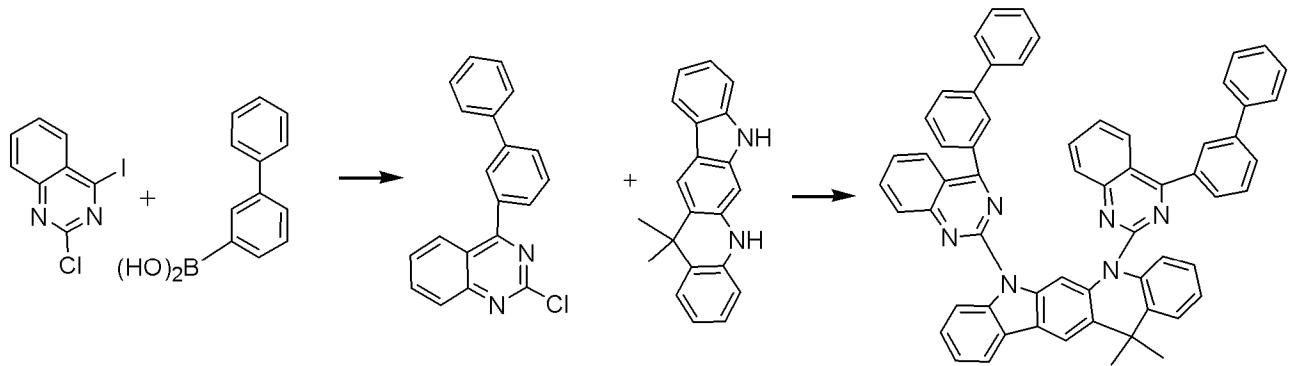
制备例 10：化合物 10 的合成



2-氯-4-碘喹唑啉 0.10mol，4-联苯硼酸 0.12mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.073mol 白色固体中间体 4-([1,1'-联苯]-4-基)-2-氯喹唑啉产率 73%。

在氮气下，将中间体 4-([1,1'-联苯]-4-基)-2-氯喹唑啉 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0394mol 化合物 10，产率 82%。

制备例 11：化合物 11 的合成

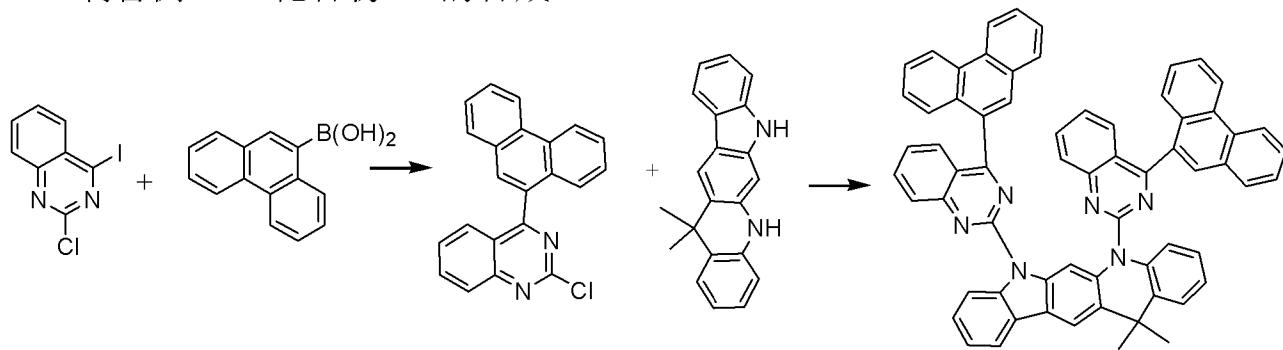


2-氯-4-碘喹唑啉 0.10mol，3-联苯硼酸 0.11mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，

搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.078mol 白色固体中间体 4-([1,1'-联苯]-3-基)-2-氯喹唑啉产率 78%。

在氮气下，将中间体 4-([1,1'-联苯]-3-基)-2-氯喹唑啉 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0355mol 化合物 11，产率 74%。

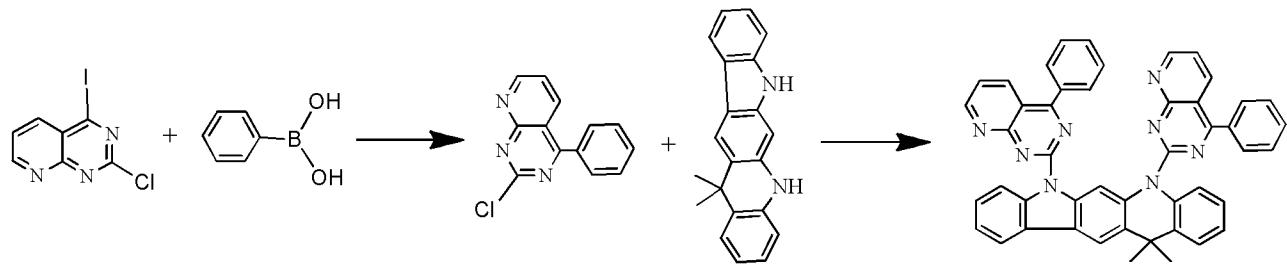
制备例 12：化合物 12 的合成



2-氯-4-碘喹唑啉 0.10mol，9-菲硼酸 0.12mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.073mol 白色固体中间体 2-氯-4-(9-菲基)喹唑啉产率 73%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4-(9-菲基)喹唑啉 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0340mol 化合物 12，产率 71%。

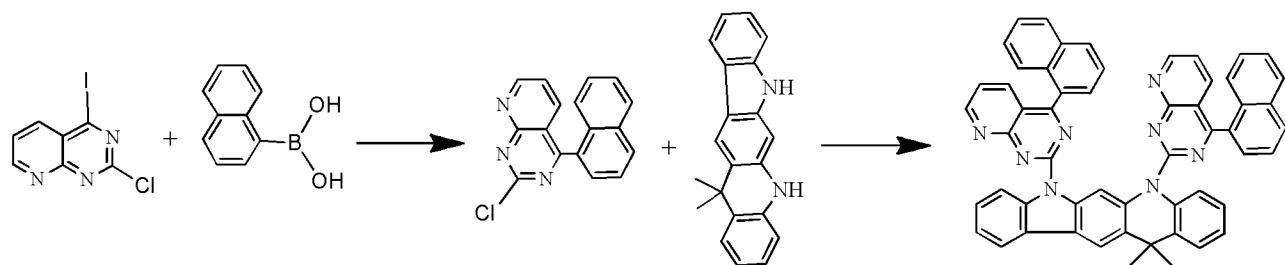
制备例 13：化合物 13 的合成



2-氯-4-碘吡啶并[2,3-d]嘧啶 0.10mol, 莢硼酸 0.13mol, 溶解于 1L 甲苯, 在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol, 碳酸钾 0.25mol, 蒸馏水 100mL, 搅拌回流反应 24 小时, 反应结束后常温下加入蒸馏水, 用乙酸乙酯萃取收集有机层, 用无水硫酸镁干燥, 过滤。减压蒸馏后得液体, 再柱层析, 得出 0.074mol 白色固体中间体 2-氯-4-苯基吡啶并[2,3-d]嘧啶产率 74%。

在氮气下, 将中间体 2-氯-4-苯基吡啶并[2,3-d]嘧啶 0.0480mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol, 三乙胺 0.0576mol, 四氢呋喃做溶剂, 升温至 50℃~70℃。反应结束常温下, 加入甲醇, 然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤, 再用二氯甲烷和甲醇重结晶, 得到 0.0374mol 化合物 13, 产率 78%。

制备例 14：化合物 14 的合成

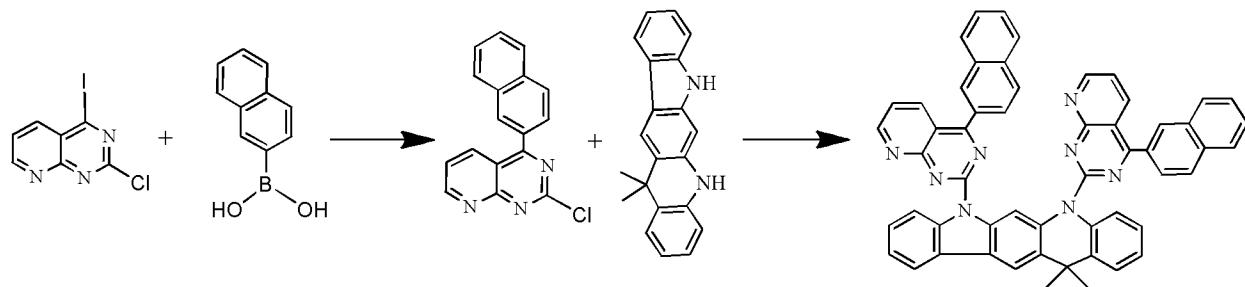


2-氯-4-碘吡啶并[2,3-d]嘧啶 0.10mol, 1-萘硼酸 0.12mol, 溶解于 1L 甲苯, 在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol, 碳酸钾 0.25mol, 蒸馏水 100mL, 搅拌回流反应 24 小时, 反应结束后常温下加入蒸馏水, 用乙酸乙酯萃取收集有机层, 用无水硫酸镁干燥, 过滤。减压蒸馏后得液体, 再柱层析, 得出 0.076mol 白色固体中间体 2-氯-4- (1-萘基) 吡啶并[2,3-d]

嘧啶产率 76%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4-（1-萘基）吡啶并[2,3-d]嘧啶 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0370mol 化合物 14，产率 77%。

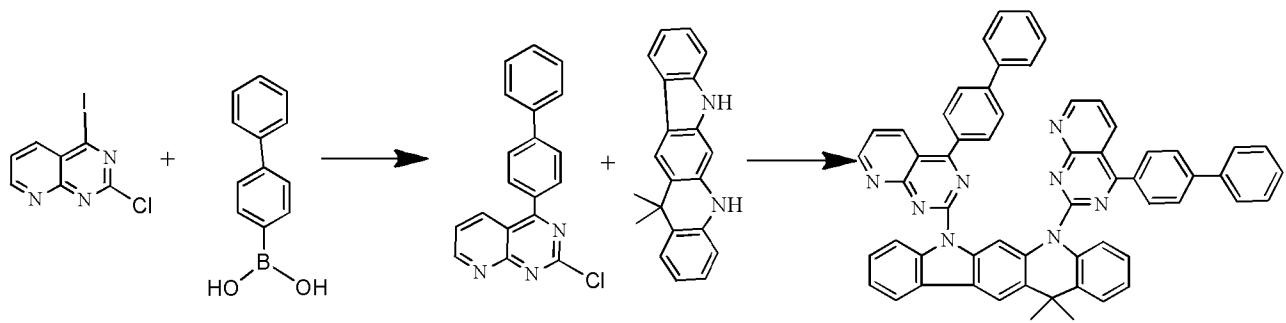
制备例 15：化合物 15 的合成



2-氯-4-碘吡啶并[2,3-d]嘧啶 0.10mol，2-萘硼酸 0.12mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.076mol 白色固体中间体 2-氯-4-（2-萘基）吡啶并[2,3-d]嘧啶产率 76%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4-（2-萘基）吡啶并[2,3-d]嘧啶 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0370mol 化合物 15，产率 77%。

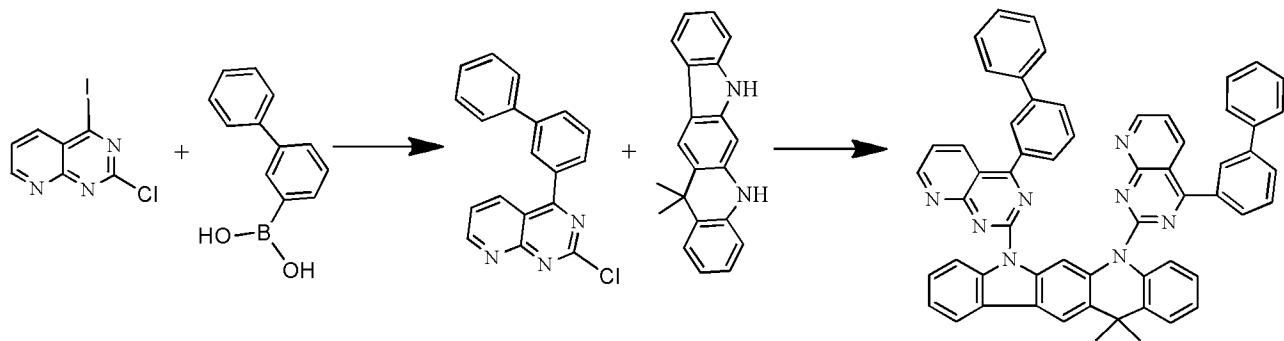
制备例 16：化合物 16 的合成



2-氯-4-碘吡啶并[2,3 -d]嘧啶 0.10mol, 4-联苯硼酸 0.12mol, 溶解于 1L 甲苯, 在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol, 碳酸钾 0.25mol, 蒸馏水 100mL, 搅拌回流反应 24 小时, 反应结束后常温下加入蒸馏水, 用乙酸乙酯萃取收集有机层, 用无水硫酸镁干燥, 过滤。减压蒸馏后得液体, 再柱层析, 得出 0.0740mol 白色固体中间体 4- ([1,1'-联苯]-4-基) -2-氯吡啶并[2,3-d]嘧啶产率 74%。

在氮气下, 将中间体 4- ([1,1'-联苯]-4-基) -2-氯吡啶并[2,3-d]嘧啶 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol, 三乙胺 0.0576mol, 四氢呋喃做溶剂, 升温至 50 °C~70 °C。反应结束常温下, 加入甲醇, 然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤, 再用二氯甲烷和甲醇重结晶, 得到 0.0374mol 化合物 16, 产率 78%。

制备例 17: 化合物 17 的合成

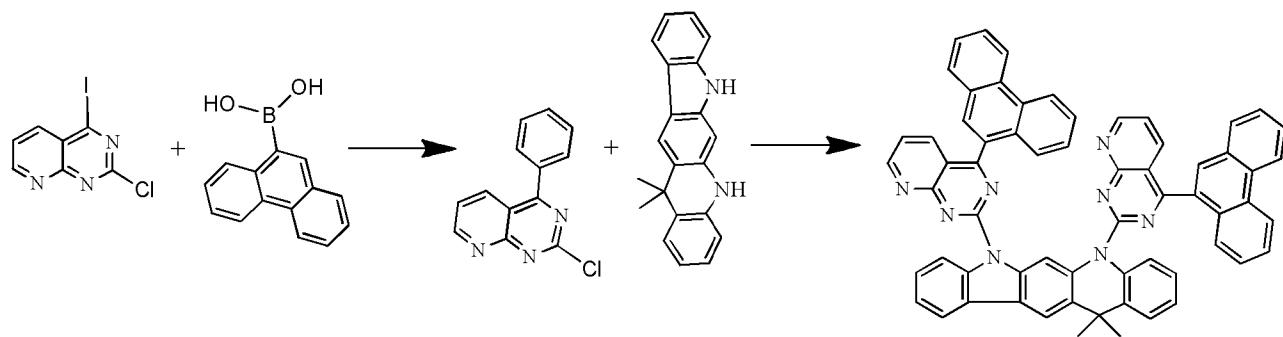


2-氯-4-碘吡啶并[2,3 -d]嘧啶 0.10mol, 3-联苯硼酸 0.14mol, 溶解于 1L 甲苯, 在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol, 碳酸钾 0.25mol, 蒸馏水 100mL, 搅拌回流反应 24 小时, 反应结束后常温下加入蒸馏水, 用乙酸

乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.0780mol 白色固体中间体 4- ([1,1'-联苯]-3-基) -2-氯吡啶并[2,3-d]嘧啶产率 78%。

在氮气下，将中间体 4- ([1,1'-联苯]-3-基) -2-氯吡啶并[2,3-d]嘧啶 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50°C~70°C。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0379mol 化合物 17，产率 79%。

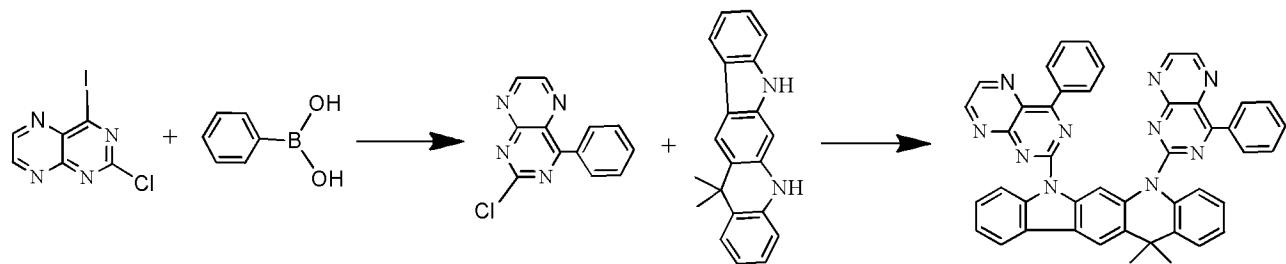
制备例 18：化合物 18 的合成



2-氯-4-碘吡啶并[2,3-d]嘧啶 0.10mol，9-菲硼酸 0.12mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.076mol 白色固体中间体 2-氯-4- (9-菲基) 吡啶并[2,3-d]嘧啶产率 76%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4- (9-菲基) 吡啶并[2,3-d]嘧啶 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50°C~70°C。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0374mol 化合物 18，产率 78%。

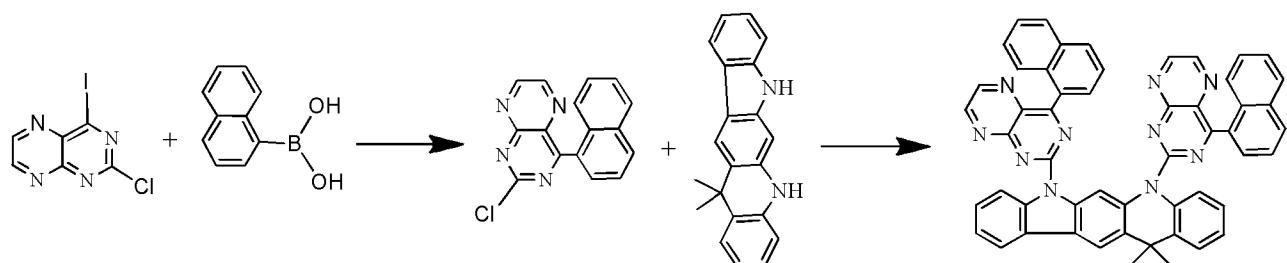
制备例 19：化合物 19 的合成



2-氯-4-碘蝶啶 0.10mol，苯硼酸 0.13mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.076mol 白色固体中间体 2-氯-4-苯基蝶啶产率 76%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4-苯基蝶啶 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0374mol 化合物 19，产率 78%。

制备例 20：化合物 20 的合成

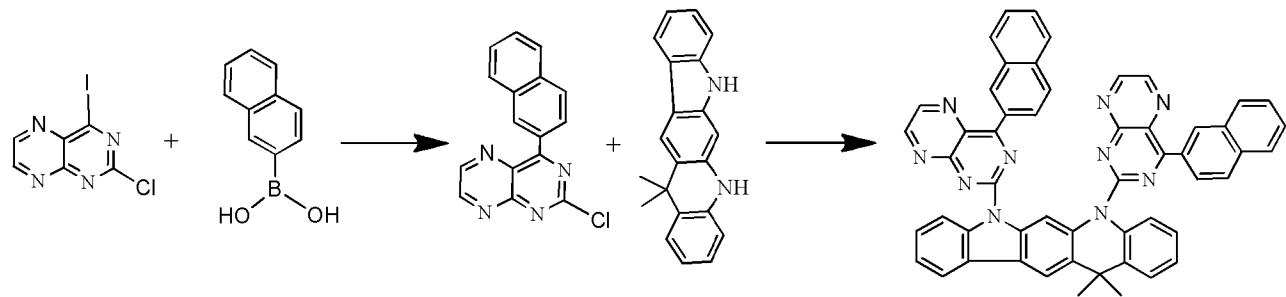


2-氯-4-碘蝶啶 0.10mol，1-萘硼酸 0.14mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.074mol 白色固体中间体 2-氯-4-（1-萘基）蝶啶产率 74%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4-（1-萘基）蝶啶 0.048mol、13,13-二甲基

-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0365mol 化合物 20，产率 76%。

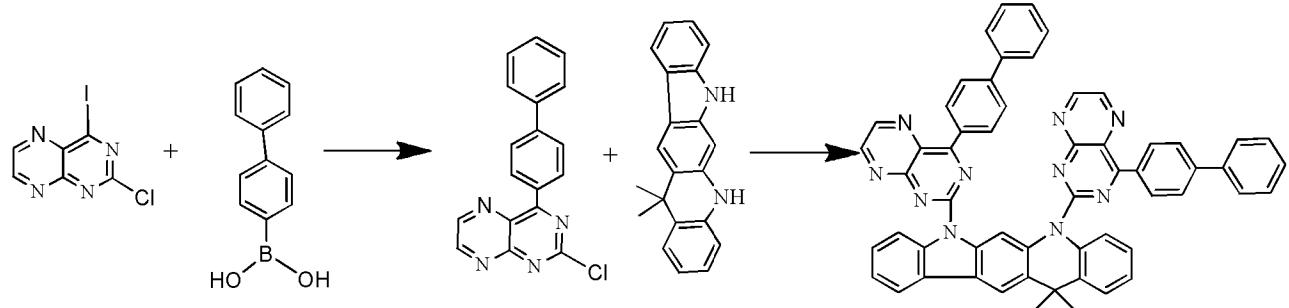
制备例 21：化合物 21 的合成



2-氯-4-碘蝶啶 0.10mol，2-萘硼酸 0.13mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.074mol 白色固体中间体 2-氯-4-（2-萘基）蝶啶产率 74%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4-（2-萘基）蝶啶 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0360mol 化合物 21，产率 75%。

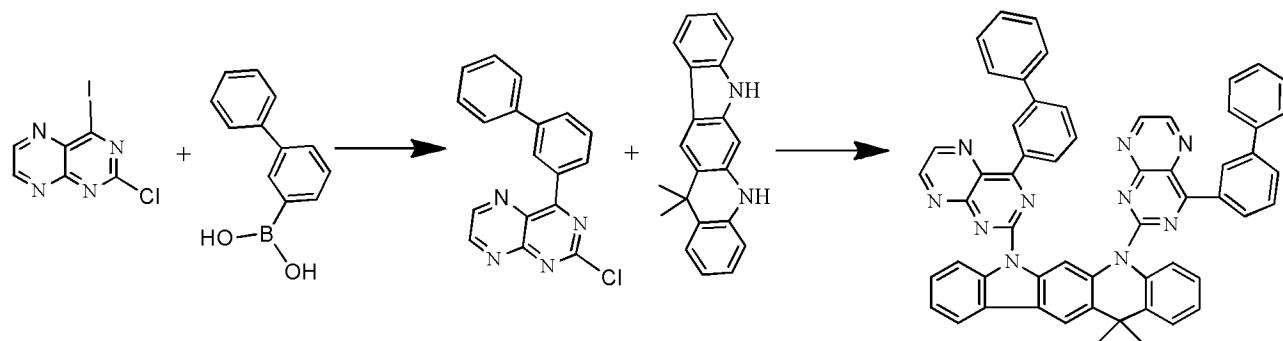
制备例 22：化合物 22 的合成



2-氯-4-碘蝶啶 0.10mol，4-联苯硼酸 0.14mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.074mol 白色固体中间体 4- ([1,1'-联苯]-4-基)-2-蝶啶产率 74%。

在氮气下，将中间体 4- ([1,1'-联苯]-4-基)-2-蝶啶 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.03552mol 化合物 22，产率 74%。

制备例 23：化合物 23 的合成

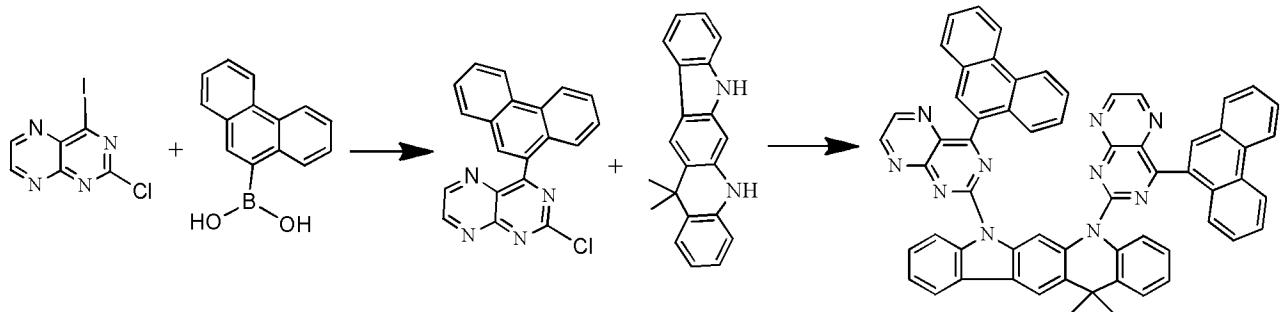


2-氯-4-碘蝶啶 0.10mol，3-联苯硼酸 0.12mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.076mol 白色固体中间体 4- ([1,1'-联苯]-3-基)-2-蝶啶产率 76%。

在氮气下，将中间体 4- ([1,1'-联苯]-3-基)-2-蝶啶 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重

结晶，得到 0.0365mol 化合物 9，产率 76%。

实施例 24：化合物 24 的合成



2-氯-4-碘蝶啶 0.10mol，9-菲硼酸 0.14mol，溶解于 1L 甲苯，在氮气保护下加入四三苯基膦钯 0.15mol，碳酸钾 0.25mol，蒸馏水 100mL，搅拌回流反应 24 小时，反应结束后常温下加入蒸馏水，用乙酸乙酯萃取收集有机层，用无水硫酸镁干燥，过滤。减压蒸馏后得液体，再柱层析，得出 0.076mol 白色固体中间体 2-氯-4-（9-菲基）蝶啶产率 76%。

在氮气下，将中间体 2-氯-4-（9-菲基）蝶啶 0.048mol、13,13-二甲基-7,13-二氢-5H-吲哚并吖啶 0.0576mol，三乙胺 0.0576mol，四氢呋喃做溶剂，升温至 50℃~70℃。反应结束常温下，加入甲醇，然后把生成的固体过滤。过滤的固体加入蒸馏水和甲醇洗涤，再用二氯甲烷和甲醇重结晶，得到 0.0370mol 化合物 24，产率 77%。

按照上面反应实例的方法合成 1-24 的化合物。通过快原子轰击质谱 (FABMS)方法，进行化合物的元素分析。结果列于表 2 中，其中 MS/FAB(M⁺) 是通过 FABMS 测得的分子量：

表 2

化 合 物 编 号	元素分析	MS/FAB (M ⁺)
1	计算值为 C: 86.90%; H: 5.15%; N: 7.95%;	704.86

	测试值为 C: 86.91%; H: 5.15%; N: 7.94%;	
2	计算值为 C: 88.03%; H: 5.01%; N: 6.96%; 测试值为 C: 88.02%; H: 5.00%; N: 6.98%;	804.98
3	计算值为 C: 88.03%; H: 5.01%; N: 6.96%; 测试值为 C: 88.05%; H: 5.02%; N: 6.93%;	804.98
4	计算值为 C: 88.29%; H: 5.17%; N: 6.54%; 测试值为 C: 88.30%; H: 5.18%; N: 6.52%;	857.05
5	计算值为 C: 88.29%; H: 5.17%; N: 6.54%; 测试值为 C: 88.28%; H: 5.16%; N: 6.56%;	857.05
6	计算值为 C: 88.91%; H: 4.90%; N: 6.19%; 测试值为 C: 88.90%; H: 4.90%; N: 6.20%;	905.09
7	计算值为 C: 83.26%; H: 4.85%; N: 11.89%; 测试值为 C: 83.26%; H: 4.86%; N: 11.88%;	706.83
8	计算值为 C: 84.84%; H: 4.75%; N: 10.41%; 测试值为 C: 84.86%; H: 4.76%; N: 10.38%;	806.95
9	计算值为 C: 84.84%; H: 4.75%; N: 10.41%; 测试值为 C: 84.83%; H: 4.76%; N: 10.41%;	806.95
10	计算值为 C: 85.29%; H: 4.93%; N: 9.78%; 测试值为 C: 85.29%; H: 4.92%; N: 9.79%;	859.03
11	计算值为 C: 85.29%; H: 4.93%; N: 9.78%; 测试值为 C: 85.30%; H: 4.93%; N: 9.77%;	859.03
12	计算值为 C: 86.07%; H: 4.67%; N: 9.27%; 测试值为 C: 86.05%; H: 4.66%; N: 9.30%;	907.07
13	计算值为 C: 79.64%; H: 4.55%; N: 15.81%; 测试值为 C: 79.66%; H: 4.55%; N: 15.79%;	708.81
14	计算值为 C: 81.66%; H: 4.49%; N: 13.85%; 测试值为 C: 81.65%; H: 4.50%; N: 13.85%;	808.93
15	计算值为 C: 81.66%; H: 4.49%; N: 13.85%; 测试值为 C: 81.65%; H: 4.48%; N: 13.87%;	808.93

16	计算值为 C: 82.30%; H: 4.68%; N: 13.01%; 测试值为 C: 82.30%; H: 4.69%; N: 13.00%;	861.00
17	计算值为 C: 82.30%; H: 4.68%; N: 13.01%; 测试值为 C: 82.32%; H: 4.68%; N: 12.99%;	861.00
18	计算值为 C: 83.24%; H: 4.44%; N: 12.33%; 测试值为 C: 83.25%; H: 4.45%; N: 12.31%;	909.05
19	计算值为 C: 76.04%; H: 4.25%; N: 19.71%; 测试值为 C: 76.05%; H: 4.25%; N: 19.70%;	710.79
20	计算值为 C: 78.50%; H: 4.23%; N: 17.27%; 测试值为 C: 78.51%; H: 4.24%; N: 17.25%;	810.90
21	计算值为 C: 78.50%; H: 4.23%; N: 17.27%; 测试值为 C: 78.50%; H: 4.21%; N: 17.29%;	810.90
22	计算值为 C: 79.33%; H: 4.44%; N: 16.23%; 测试值为 C: 79.32%; H: 4.46%; N: 16.22%;	862.98
23	计算值为 C: 79.33%; H: 4.44%; N: 16.23%; 测试值为 C: 79.34%; H: 4.44%; N: 16.22%;	862.98
24	计算值为 C: 80.42%; H: 4.20%; N: 15.37%; 测试值为 C: 80.41%; H: 4.21%; N: 15.37%;	911.02

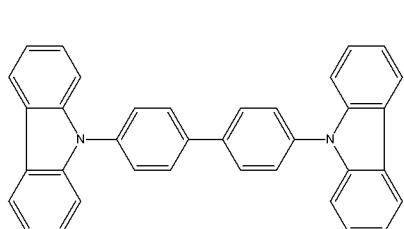
由上述结果可见，测试结果与理论计算结果一致，说明制得的化合物 1-24 正是化合物(1)-(24)。

使用以上制备例制得的化合物 1-24，制备有机电致发光器件，并与对比样品进行比较。在有机电致发光器件中，式(I)的化合物可以用作磷光红色主体材料，空穴注入材料或者空穴传输材料。下面本发明以其作为磷光红色主体材料为例说明。

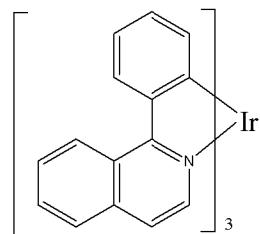
比较例 1

以化学式 a 的化合物作为发光主体材料，化学式 b 的化合物作为掺杂材料，化学式 c 表示的 2-TNATA (4,4,4-三(N-萘基)-N-苯基氨基)-三苯胺) 作为空穴注入材料，化学式 d 表示的 α -NPD (N,N'-二(萘基)-N,N'-二苯基联苯胺) 作为空穴传输材料，制作了以下结构的有机电致发光器件：ITO

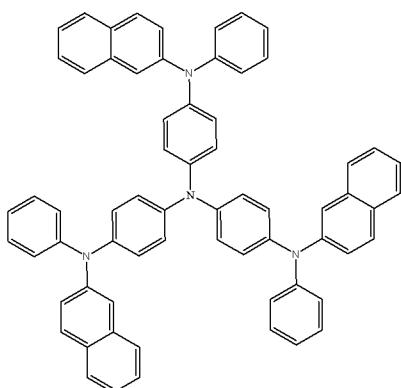
/2-TNATA(80nm) / α -NPD(30nm) /化合物 a+化合物 b (30nm, 其中 b 含量为 8%) /Alq₃(30nm) /LiF(0.5nm) /Al(60nm)。



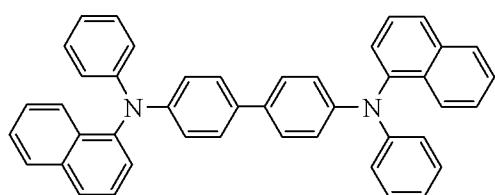
化学式 a



化学式 b



化学式 c



化学式 d

将 Corning(康宁)社 15Ω/cm² (1000Å) ITO 玻璃基板切割为 50mm*50mm*0.7mm 的尺寸。随后在微波中，依次在丙酮，异丙醇，纯水中分别洗净 15 分钟，在紫外中再洗净 30 分钟。在基板上面真空蒸镀 80 nm 厚度的 2-TNATA，形成空穴注入层。空穴注入层上面真空蒸镀 30 nm 厚度的 α -NPD，形成了空穴输送层。空穴输送层上面真空蒸镀 30nm 厚度的化学式 a 表示的化合物和化学式 b 表示的化合物(掺杂率 8%)，形成了发光层。发光层上面真空蒸镀 30 nm 厚度的 Alq₃，形成了电子输送层。电子输送层上面依次真空蒸镀 LiF 0.5 nm(电子注入)和 Al 60 nm，制作了有机发光器件。在本比较实施例 1 以及以下应用例 1-24 中，采用韩国 DOV 公司制造的 EL 蒸镀机进行真空蒸镀。

应用例 1-24：

采用如比较例 1 中的方法，制作具有下面结构的有机发光器件，不同

之处在在于作为发光层化合物，代替化合物 a 采用的是制备例中表示的化合物 1-24：ITO /2-TNATA (80nm) / α -NPD (30nm) /含吲哚并吖啶类衍生物 1~24+化合物 b] (25nm，其中 b 含量为 8.0%) /Alq₃(30nm) /LiF(0.5nm) /Al(60nm)的结构的有机发光器件。

测量例 1：对比样品以及样品 1-24 的发光性能

对比样品以及样品 1-24 是采用美商吉时利仪器股份有限公司台湾分公司 Keithley2400 系列数字源表，柯尼卡美能达 konica minolta CS-2000，CS-2000A 光度计评价驱动电压，发光亮度，发光效率，发光颜色。对比样品以及样品 1-4 进行同样试验。结果列于表 3 中：

表 3

化合物编号	主体化合物	掺杂化合物	驱动电压 [V]	发光亮度 [cd/m ²]	发光效率 [cd/A]	发光波长 [nm]
比较例 1	a	b	9.8	667	6.6	636
1	1	b	8.2	829	8.1	632
2	2	b	7.5	820	8.2	636
3	3	b	7.6	765	7.6	640
4	4	b	7.2	789	7.8	636
5	5	b	8.7	838	8.2	640
6	6	b	8.5	872	8.7	640
7	7	b	8.2	901	9.1	636
8	8	b	8.6	922	9.0	632
9	9	b	8.8	938	8.9	632
10	10	b	8.0	901	9.1	640
11	11	b	8.0	886	8.5	636
12	12	b	7.9	847	8.6	636
13	13	b	7.7	835	8.6	636
14	14	b	8.6	898	8.8	632
15	15	b	8.3	847	8.5	632
16	16	b	8.0	852	8.5	640

17	17	b	7.8	809	8.4	640
18	18	b	8.3	843	8.4	640
19	19	b	8.8	935	9.1	636
20	20	b	7.7	944	9.0	632
21	21	b	7.9	920	9.3	640
22	22	b	8.3	875	8.9	636
23	23	b	7.6	836	8.6	632
24	24	b	8.2	842	8.4	640

根据表 3 所表示的，上述的样品在 632-640nm 波长范围内显示发光颜色为红色。应用例 1 到 24 的样品与比较实施例 1 的样品比较，发光效率明显较高。

测量例 2：比较例 1 的样品以及应用例 1-24 的样品的寿命特性评价

对于上面的比较实施例 1 以及应用例 1-24 中所制作的样品，采用 ENC 公司的 LTS-1004AC 的寿命测定装置，以 3000nit 为基准，测定了达到 97% 时的各个样品的寿命。结果表示在表 4 中。

表 4

样品	主体化合物	掺杂化合物	寿命 [h]
比较例 1	a	b	72
1	1	b	160
2	2	b	158
3	3	b	195
4	4	b	110
5	5	b	118
6	6	b	99
7	7	b	100
8	8	b	178
9	9	b	148
10	10	b	170
11	11	b	135

12	12	b	136
13	13	b	199
14	14	b	186
15	15	b	177
16	16	b	165
17	17	b	99
18	18	b	166
19	19	b	115
20	20	b	111
21	21	b	96
22	22	b	103
23	23	b	108
24	24	b	101

根据表 4 可以确定，应用例 1 到 24 的样品与比较实施例 1 的样品相比较，发光寿命可以较高。

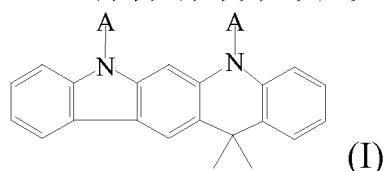
此外，采用如比较例 1 中的方法，制作具有下面结构的有机发光器件，不同之处在于作为空穴注入层化合物，代替化合物 c 采用的是制备例中表示的化合物 1-24：ITO/2-TNATA(80nm)+ 含 咪 喹 并 吡 喹 类 衍 生 物 1~24/α-NPD (30nm)/ 化合物 a (30nm，其中 b 含量为 8%)/Alq₃(30nm)/LiF (0.5nm)/Al (60nm)，即可作为空穴注入材料使用。

采用如比较例 1 中的方法，制作具有下面结构的有机发光器件，不同之处在于作为空穴输送层化合物，代替化合物 d 采用的是制备例中表示的化合物 1-24：ITO /2-TNATA(80nm)/ 含 咪 喹 并 吡 喹 类 衍 生 物 1~24+α-NPD(30nm)/ 化合物 a+化合物 b](25nm，其中 b 含量为 8.0%)/Alq₃(30nm)/LiF(0.5nm)/ Al(60nm) 的结构的有机发光器件，即可作为空穴传输材料使用。

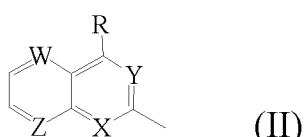
虽然本发明用示范性实施方案进行了特别的描述和图示，但应该理解在不偏离下列权利要求所限定的本发明的精神与范围的情况下，本领域普通技术人员可对其进行各种形式和细节上的改变。

权 利 要 求

1. 一种含吲哚并吖啶类衍生物，由如下式(I)的分子结构通式表示：



其中，A是由式(II)表示的基团：



其中，X、Y、Z、W代表碳原子或者氮原子，且W、X、Y和Z中至少一个代表氮原子；

R代表苯基、联苯基、萘基、或菲基基团。

2. 根据权利要求1所述的含吲哚并吖啶类衍生物，其中，X代表氮原子。

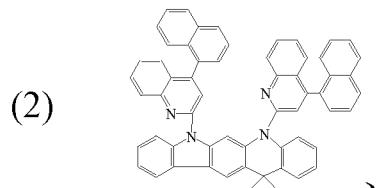
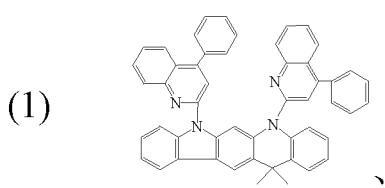
3. 根据权利要求2所述的含吲哚并吖啶类衍生物，其中，X和Y代表氮原子。

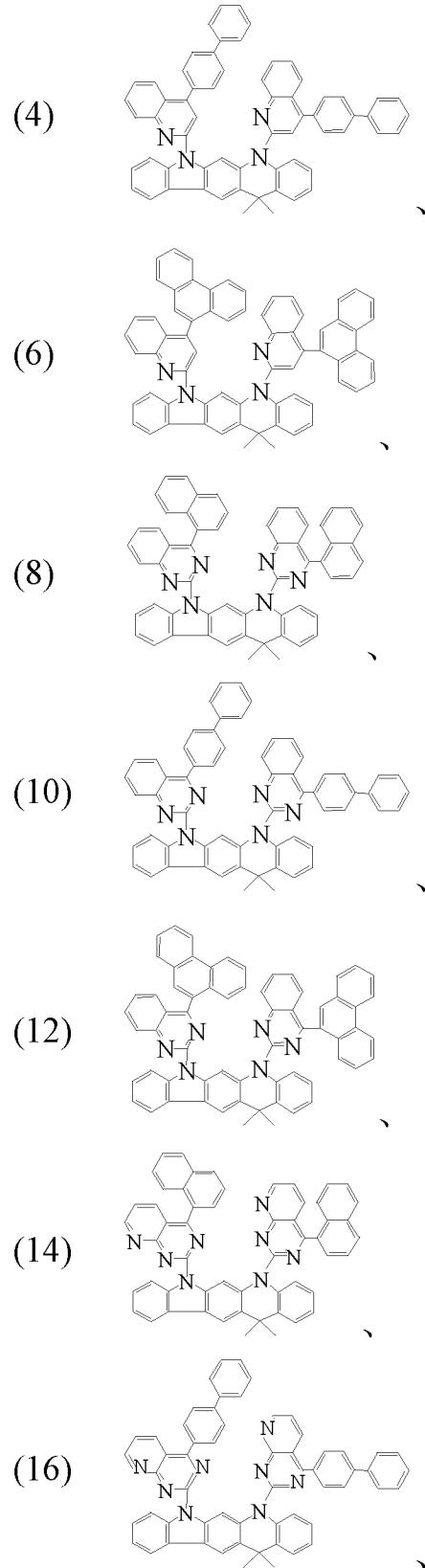
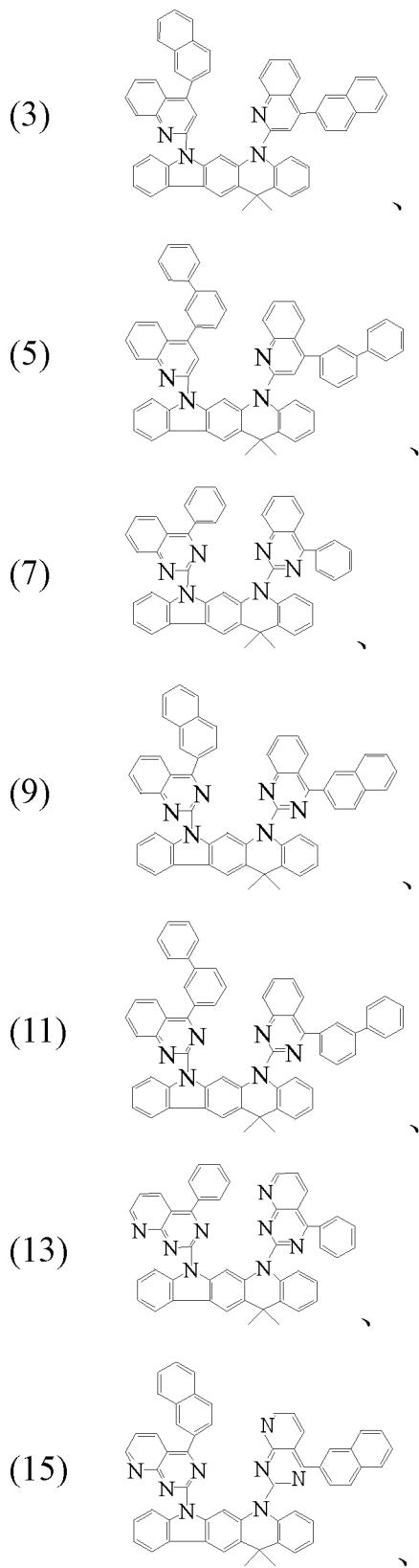
4. 根据权利要求3所述的含吲哚并吖啶类衍生物，其中，X、Y和Z代表氮原子。

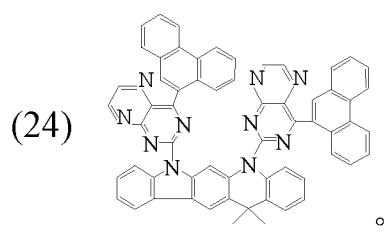
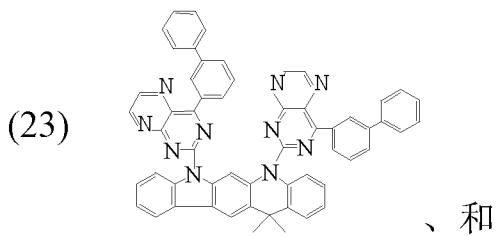
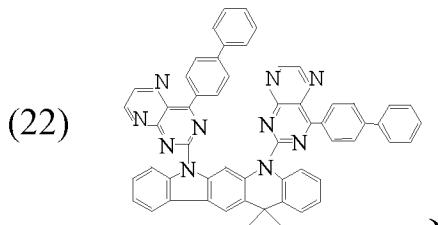
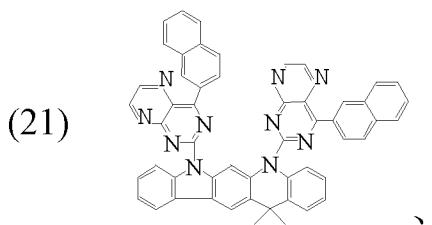
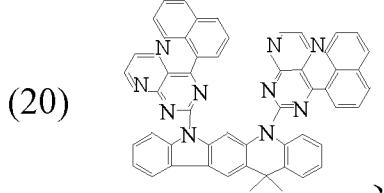
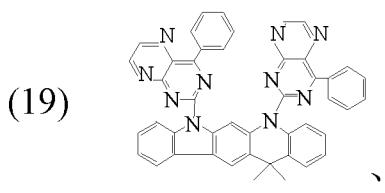
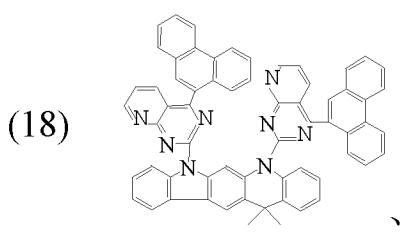
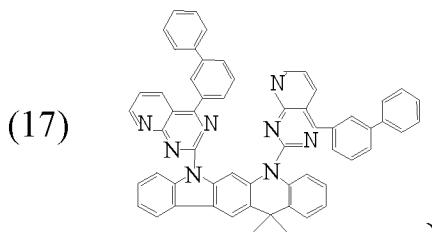
5. 根据权利要求4所述的含吲哚并吖啶类衍生物，其中，X、Y、Z和W代表氮原子。

6. 根据权利要求1所述的含吲哚并吖啶类衍生物，其中，R代表苯基、1-萘基、2-萘基、4-联苯基、3-联苯基、或9-菲基。

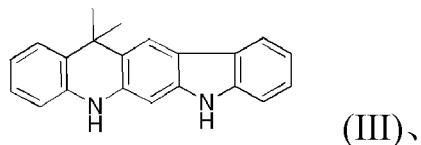
7. 根据权利要求1所述的含吲哚并吖啶类衍生物，所述含吲哚并吖啶类衍生物选自由以下式(1)-(24)化学结构式表示的化合物中的任意一种：





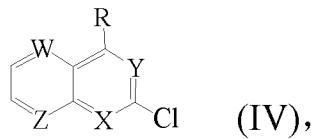


8. 一种制备如权利要求 1 所述的化合物的方法，所述方法包括：使由式(III)表示的化合物



和

由式(IV)表示的化合物



反应的步骤

其中 R、X、Y、Z、W 的定义与在权利要求 1 中相同。

其中，所述方法包括以下步骤 S1-S3：

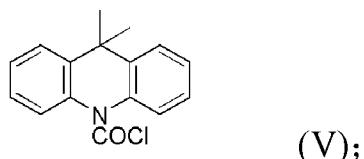
步骤 S1：向脱气后的反应容器中加入由式(III)表示的化合物、由式(IV)表示的化合物、氢氧化钾、碘化铜和溶剂；

步骤 S2: 升高反应温度并回流, 充分反应;

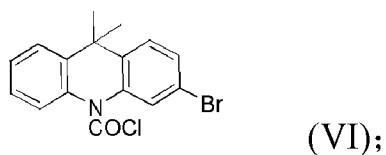
步骤 S3: 过滤, 洗涤, 重结晶得到式(I)表示的含吲哚并吖啶类衍生物。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中, 所述方法还包括进行以下步骤 M1-M5 以获得由式(III)表示的化合物:

步骤 M1: 使 9,10-二氢-9,9-二甲基吖啶与固体三光气反应得到由式(V)表示的化合物:



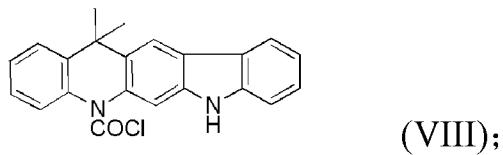
步骤 M2: 使由式(V)表示的化合物与 N-溴代丁二酰亚胺反应得到由式(VI)表示的化合物:



步骤 M3: 使由式(VI)表示的化合物与 2-氯苯胺反应得到由式(VII)表示的化合物:

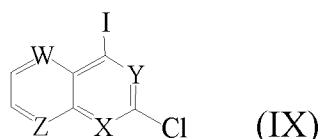


步骤 M4: 使由式(VII)表示的化合物在醋酸钯, 二叔丁基甲基磷鎗四苯硼酸盐, 碳酸铯的存在下反应得到由式(VIII)表示的化合物:



步骤 M5: 将由式(VIII)表示的化合物去除氯甲酰基保护, 得到由式(III)表示的化合物。

10. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中, 所述方法还包括: 使 R-B(OH)₂ 和由式(IX)表示的化合物



反应，获得由式(IV)表示的化合物，

其中，R、X、Y、Z、W 的定义与在权利要求 1 中相同。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其中，通过以下步骤 N1-N3 获得由式(IV)表示的化合物：

步骤 N1：向脱气后的反应容器中加入由式(IX)表示的化合物、R-B(OH)₂、碳酸钾和溶剂、

步骤 N2：回流，充分反应；

步骤 N3：经萃取、洗涤、干燥、柱层析纯化得到由式(IV)表示的化合物。

12. 一种有机电致发光器件，包括第一电极、第二电极和置于所述两电极之间的一个或多个有机化合物层，其中，至少一个有机化合物层包含至少一种根据权利要求 1-7 任一项所述的含吲哚并吖啶类衍生物。

13 根据权利要求 12 所述的有机电致发光器件，其中，所述含吲哚并吖啶类衍生物是磷光主体材料。

14. 根据权利要求 13 所述的有机电致发光器件，其中，所述含吲哚并吖啶类衍生物是红色磷光主体材料。

15. 根据权利要求 1 所述的含吲哚并吖啶类衍生物在有机电致发光器件中作为磷光主体材料、空穴注入材料或者空穴传输材料的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/078910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/06 (2006.01) i; H01L 51/54 (2006.01)i; C07D 471/04 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 11/06; H01L 51/54; C07D 471

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, STN(Registry, CAplus): EMIS+, LUMINESCEN+, LUMINOUS+, BENZAZOLE, ACRIDINE, HETEROAYRL, HETEROCYLCIC, QUINOLYL, QUINAZOLINYL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 103788088 A (BOE TECHNOLOGY GROUP CO LTD et al.) 14 May 2014 (14.05.2014) the abstract, and claims 1 and 2, and description, paragraphs [0068]-[0073] and [0075]-[0079], embodiments 1-24, tables 2 and 3	1-15
X	KR 20110102055 A (CHEIL IND INC.) 16 September 2011 (16.09.2011), claims 13-16 and 23-27, and description, paragraphs [0308]-[0409]	7, 12-14
A	CN 103189469 A (ROHM & HAAS ELECTRONIC MATERIAL KOREA CO) 03 July 2013 (03.07.2013) the whole document	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
- “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 August 2014

Date of mailing of the international search report
22 August 2014

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
ZHANG, Dan
Telephone No. (86-10) 62086317

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/078910

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103788088 A	14 May 2014	None	
KR 20110102055 A	16 September 2011	None	
CN 103189469 A	03 July 2013	JP 2013573556 A TW 201213504 A KR 20120042633 A	03 October 2013 01 April 2012 03 May 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/078910

A. 主题的分类

C09K 11/06(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i; C07D 471/04(2006.01)n

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09K11/06; H01L51/54; C07D471

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI:发光, 荧光, 磷光, 吖哚, 吖啶, 杂芳基, 杂环, 嘧啶, 嘧唑啉 WPI, EPODOC, STN(Registry, CAplus): EMIS+, LUMINESCEN+, LUMINOUS+, BENZAZOLE, ACRIDINE, HETEROAYRL, HETEROHYLCIC, QUINOLYL, QUINAZOLINYL

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 103788088 A (京东方科技股份有限公司等) 2014年 5月 14日 (2014 - 05 - 14) 摘要, 权利要求1-2, 说明书0068-0073, 0075-0079段, 实施例1-24, 表2, 3	1-15
X	KR 20110102055 A (CHEIL IND INC) 2011年 9月 16日 (2011 - 09 - 16) 权利要求13-16, 23-27, 说明书第0308-0409段	7, 12-14
A	CN 103189469 A (罗门哈斯电子材料韩国有限公司) 2013年 7月 03日 (2013 - 07 - 03) 全文	1-15

 其余文件在C栏的续页中列出。 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“&” 同族专利的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

国际检索实际完成的日期 2014年 8月 08日	国际检索报告邮寄日期 2014年 8月 22日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451	受权官员 张丹 电话号码 (86-10)62086317

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2014/078910

检索报告引用的专利文件		公布日 (年/月/日)		同族专利		公布日 (年/月/日)	
CN	103788088	A	2014年 5月 14日	无			
KR	20110102055	A	2011年 9月 16日	无			
CN	103189469	A	2013年 7月 03日	JP	2013537556	A	2013年 10月 03日
				TW	201213504	A	2012年 4月 01日
				KR	20120042633	A	2012年 5月 03日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)