



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105452247 B

(45)授权公告日 2017.07.28

(21)申请号 201480044144.5

(22)申请日 2014.08.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105452247 A

(43)申请公布日 2016.03.30

(30)优先权数据
13179303.6 2013.08.05 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.02.04

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2014/063674 2014.08.04

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/019270 EN 2015.02.12

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72)发明人 M·克内曼 G·麦特恩
G·瓦根布拉斯特 S·伊娃诺维茨
R·森德

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 徐国栋 林柏楠

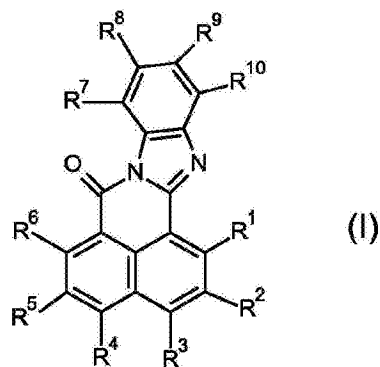
(51)Int.Cl.
C07D 471/04(2006.01)
C09K 11/06(2006.01)
H01L 33/50(2010.01)

(56)对比文件
JP 2004006064 A, 2004.01.08,
WO 2012168395 A1, 2012.12.13,
审查员 张雄辉

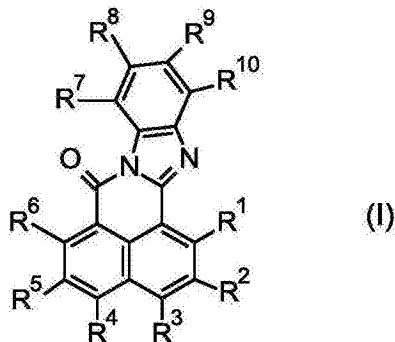
权利要求书22页 说明书62页 附图1页

(54)发明名称
氰化萘苯并咪唑化合物

(57)摘要
本发明涉及式(I)氰化萘苯并咪唑化合物及其混合物,其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰各自独立地为氢、氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}的芳基,其中R^{Ar}如权利要求书和说明书中所定义,条件是式I化合物包含至少一个氰基。本发明进一步涉及包含至少一种聚合物作为基体材料和至少一种氰化萘苯并咪唑化合物及其混合物作为荧光染料的颜色转换器,颜色转换器的用途,和包含至少一个LED和至少一个颜色转换器的照明器件。



1. 式I氰化萘苯并咪唑化合物:



或者这些化合物的混合物,

其中:

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地为氢、氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,

其中:

各个 R^{Ar} 独立地选自氰基、 C_{10} 烷基和 C_3 - C_8 环烷基,

其中芳基为苯基或萘基,

条件是式I化合物包含至少一个氰基,

不包括化合物4-氰基-1,8-萘酰基-1',2'-苯并咪唑和7-氧代-7H-苯并咪唑[2,1-a]苯并[de]异喹啉-11-腈。

2. 根据权利要求1的氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的0、1、2、3、4、5、6或7个为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基。

3. 根据权利要求1的氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的至少一个为未被取代或者具有一个或多个相同或不同 R^{Ar} 基团的苯基。

4. 根据权利要求3的氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的至少一个为未被取代或带有氰基的苯基。

5. 根据权利要求3的氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的至少一个为未被取代或者带有1、2或3个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基。

6. 根据权利要求1的氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的一个或两个为氰基。

7. 根据权利要求1-6中任一项的氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物,其中:

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个或两个为苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基且其它 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团为氢;且

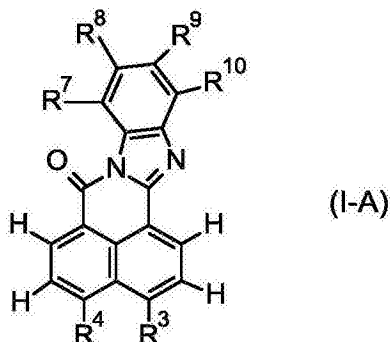
R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的0、1或2个为苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基且其它 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团为氢或氰基。

8. 根据权利要求1-6中任一项的氰化萘苯并咪唑化合物,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个或两个为苯基、4-氰基苯基、氰基或者带有1、2或3个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基

且其它R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团为氢；且

R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的0、1、2或3个为苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基且其它R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团为氢或氰基。

9. 根据权利要求1-6中任一项的氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物,其对应于式I-A



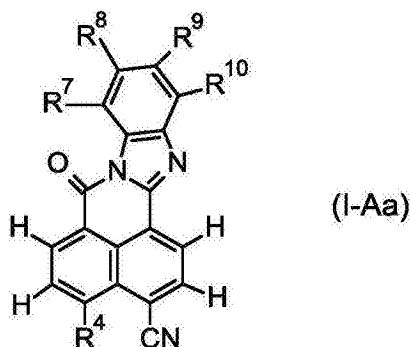
或这些化合物的混合物,

其中:

R³和R⁴各自独立地为氰基、苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基;且

R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰各自独立地为氢、氰基、苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基。

10. 根据权利要求9的氰化萘苯并咪唑化合物,其对应于式I-Aa:

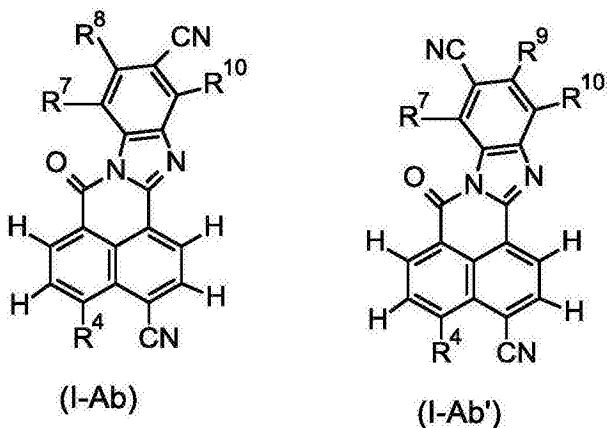


其中:

R⁴为苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基;且

基团R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰中的2个各自独立地为苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基且其它基团R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰为氢。

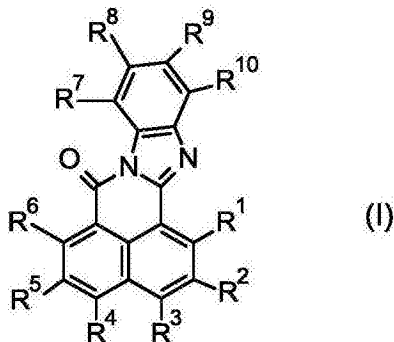
11. 根据权利要求9的氰化萘苯并咪唑化合物的混合物,其对应于式I-Ab和I-Ab':



其中：

R⁴为苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基；且基团R⁷、R¹⁰、R⁸和R⁹中的0、1或2个如果存在的话各自独立地为苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基且其它基团R⁷、R¹⁰、R⁸、R⁹如果存在的话为氢。

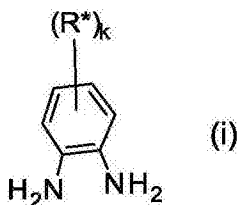
12. 式I氰化萘苯并咪唑化合物：



或这些化合物的混合物，

其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰如权利要求1中所定义，其可通过一种方法得到，其中：

1.1) 使1,8-萘二甲酸酐与式(i)二胺反应：

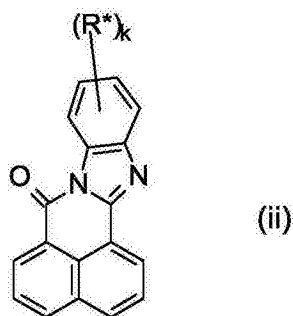


其中：

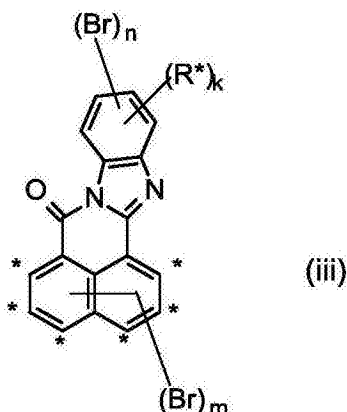
各个R*独立地为氰基或未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}的芳基，其中R^{Ar}如上文所定义；

k为0、1或2，

以得到式(i i)化合物：



1.2) 使步骤1.1) 中所得式(ii) 化合物经受溴化以得到式(iii) 化合物:



其中:

n为1或2;

m为1或2, 其中 $(Br)_m$ 基团在由*表示的一个或多个位置上;

1.3) 通过在过渡金属催化剂的存在下与式iv有机金属化合物交叉偶联而使步骤1.2) 中所得式(iii) 化合物经受溴取代成未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基, 其中 R^{Ar} 如权利要求1中所定义,

$Ar-Met$ (iv)

其中:

Ar为被 R^{Ar} 单或多取代的芳基; 且

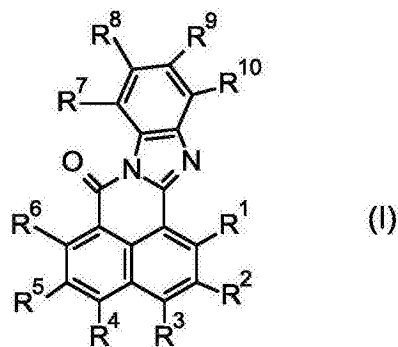
Met为 $B(OH)_2$ 、 $B(OR') (OR'')$ 、 $Zn-R'''$ 或 $Sn(R^*)_3$,

其中:

R' 和 R'' 各自独立地为氢、 C_1-C_{30} 烷基、 C_5-C_8 环烷基、 C_6-C_{14} 芳基或杂芳基, 或 R' 和 R'' 一起为任选带有1、2、3、4、5、6、7或8个取代基的 C_2-C_4 亚烷基, 所述取代基选自 C_1-C_4 烷基、 C_5-C_8 环烷基、 C_6-C_{14} 芳基和杂芳基, R''' 为 C_1-C_8 烷基或苯基, 且

R^* 为 C_1-C_8 烷基或苯基,

以得到式I化合物:



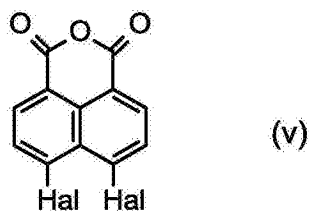
其中基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 中的1或2为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,且其它基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 为氢,且

基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 中的1或2个为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,且其它基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 为氢、氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,

1.4) 任选使步骤1.3) 中所得化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤;

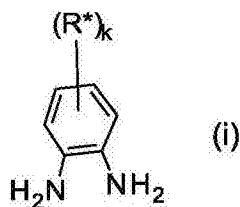
或者

2.1) 使式(v)的1,8-二卤代萘二甲酸酐:



其中Hal为氯或溴,

与式(i)二胺反应:

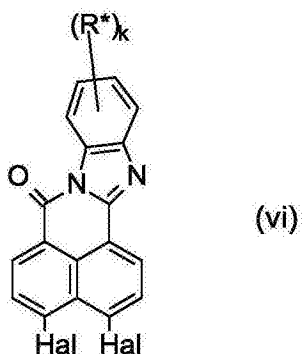


其中:

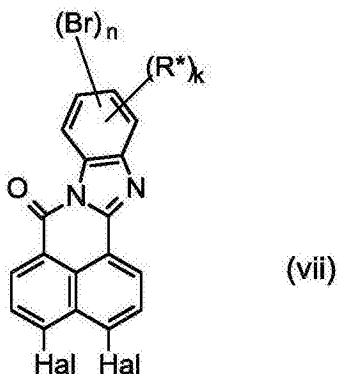
各个 R^* 独立地为氰基或未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,其中 R^{Ar} 如上文所定义;

k 为0、1或2,

以得到式(vi)化合物:



2.2) 使步骤2.1) 中所得式 (vi) 化合物经受溴化以得到式 (vii) 化合物:



其中:

n为1或2;

2.3) 通过在过渡金属催化剂的存在下与式iv有机金属化合物交叉偶联:

Ar-Met (iv)

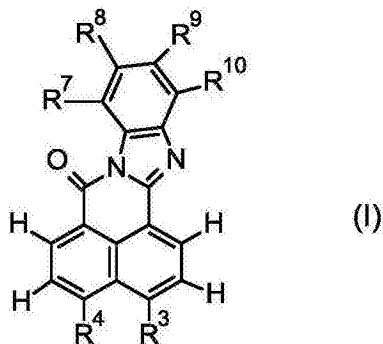
其中Ar和Met如上文所定义,

而使步骤2.2) 中所得式 (vii) 化合物经受取代反应, 其中各个Hal和各个溴原子被未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}的芳基取代, 其中R^{Ar}如权利要求1中所定义,

或者

使步骤2.2) 中所得式 (vii) 化合物经受取代反应, 其中各个Hal被芳基取代, 并且附着在苯并咪唑结构部分的苯环上的一部分溴原子被芳基取代且未被芳基取代的其它溴原子被氢取代, 其中芳基为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}, 其中R^{Ar}如权利要求1中所定义,

以得到式I化合物:



其中:

R^3 和 R^4 为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 中的0、1或2个为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,且其它基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 为氢、氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,

2.4) 任选使步骤2.3)中所得化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤;

或者

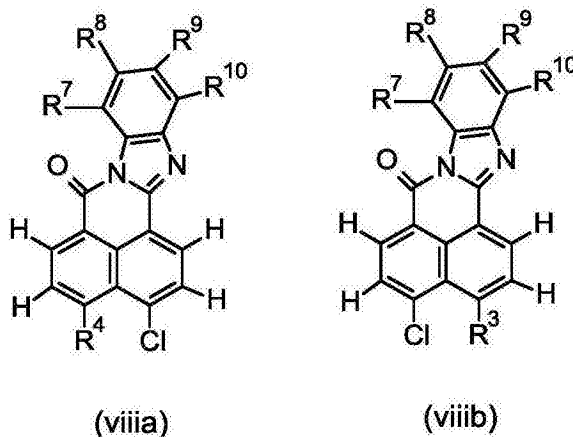
3.1a) 通过在过渡金属催化剂的存在下与式IV有机金属化合物交叉偶联:



其中Ar和Met如上文所定义,

而使其中各个Hal为氯的步骤2.2)中所得式(vii)化合物经受取代反应,其中一个Hal被芳基取代基,并且附着在苯并咪唑结构部分的苯环上的所有或部分溴原子被芳基取代且未被芳基取代的其它溴原子被氢取代,其中芳基为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} ,其中 R^{Ar} 如上文所定义,

以得到式(viia)和(viib)化合物:



其中:

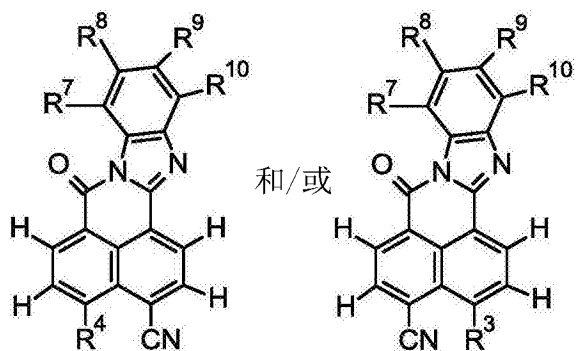
R^3 如果存在的话为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基;

R^4 如果存在的话为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基;

基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 中的0、1或2个为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,且其它基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 为氢、氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,

3.2a) 如果合适的话,使式(viia)和(viib)化合物经受至少一个提纯和/或分离步骤;

3.3a) 使步骤3.1)或3.2)中所得化合物与金属氰化物反应以得到式I化合物:



其中：

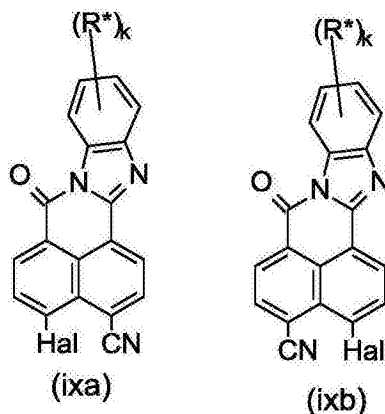
R^3 如果存在的话为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基；

R^4 如果存在的话为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基；

基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 中的1或2个为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基，且其它基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 为氢、氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基，

3.4a) 任选使步骤3.3a) 中所得化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤；或者

3.1b1) 使步骤2.1) 中所得式 (vi) 化合物与金属氰化物反应以得到式 (ixa) 和 (ixb) 化合物：



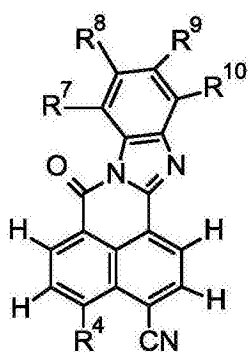
其中 $(R^*)_k$ 如上文所定义；

3.1b2) 使步骤3.1b1) 中所得式 (ixa) 和 (ixb) 化合物在过渡金属催化剂的存在下经受与式iv有机金属化合物交叉偶联：

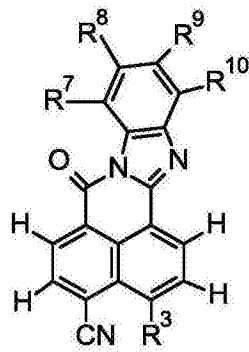
Ar-Met (iv)

其中Ar和Met如上文所定义，

以得到式I化合物：



(I), 其中 R³ 为氰基



(I), 其中 R⁴ 为氰基

其中:

R³如果存在的话为未被取代或者被R^{Ar}单或多取代的芳基;

R⁴如果存在的话为未被取代或者被R^{Ar}单或多取代的芳基;

基团R⁷、R⁸、R⁹或R¹⁰中的0、1或2个为氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}的芳基,且其余基团R⁷、R⁸、R⁹或R¹⁰为氢;

3.1b3) 任选使式I化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤;

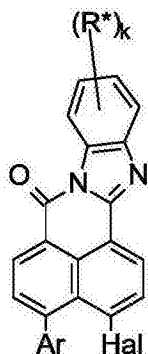
或者

3.2b1) 首先使步骤2.1) 中所得式 (vi) 化合物在过渡金属催化剂的存在下与式 (IV) 化合物反应:

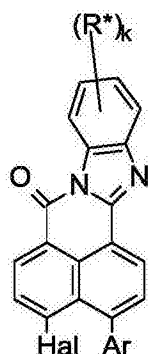
Ar-Met (iv)

其中Ar和Met如上文所定义,

以得到式 (xa) 和 (xb) 化合物:

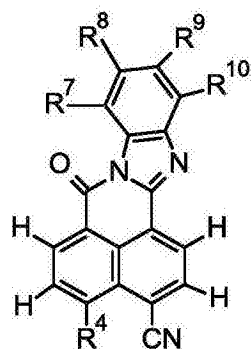
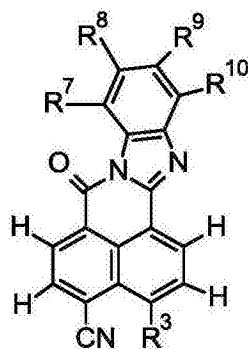


(xa)



(xb) ,

3.2b2) 使步骤3.2b1) 中所得式 (xa) 和 (xb) 化合物与金属氰化物反应以得到下式的化合物:

(I), 其中 R³ 为氰基(I), 其中 R⁴ 为氰基

其中:

R³如果存在的话为未被取代或者被R^{Ar}单或多取代的芳基;

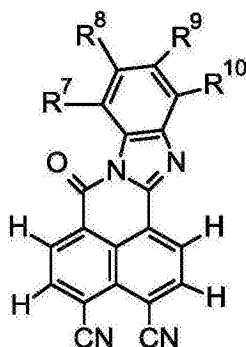
R⁴如果存在的话为未被取代或者被R^{Ar}单或多取代的芳基;

基团R⁷、R⁸、R⁹或R¹⁰中的0、1或2个为氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}的芳基且其余基团R⁷、R⁸、R⁹或R¹⁰为氢;

3.2b3) 任选使步骤3.2b2) 中所得化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤;

或者

4.1) 使步骤2.1) 中所得式(vi) 化合物与金属氰化物反应以得到式(I) 化合物:

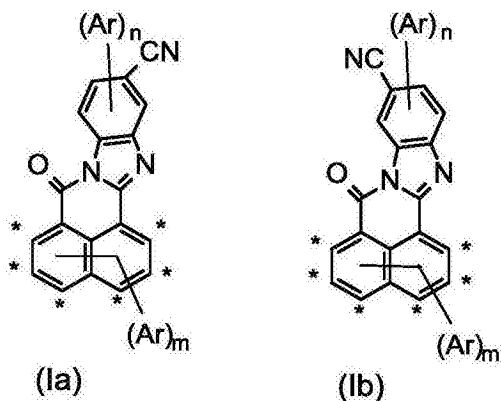


其中:

基团R⁷、R⁸、R⁹或R¹⁰中的0、1或2个为氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}的芳基且其余基团R⁷、R⁸、R⁹或R¹⁰为氢;

4.2) 任选使式I化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤。

13. 根据权利要求12的式I氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物,其对应于式Ia或Ib:



或这些化合物的混合物，

其中：

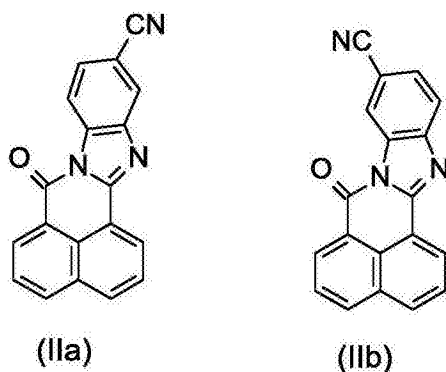
Ar为任选被 R^{Ar} 单或多取代的芳基，其中 R^{Ar} 如权利要求1中所定义；

n为1或2且

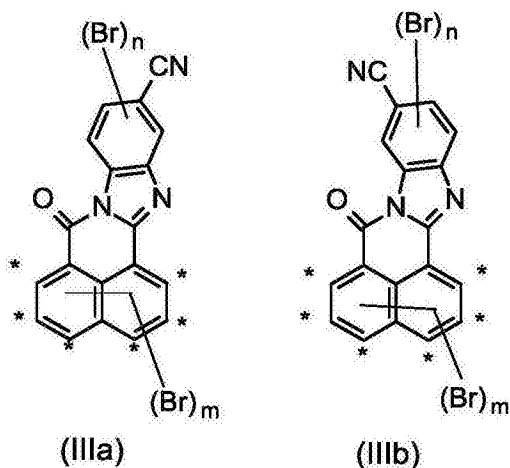
m为1或2且其中 $(Ar)_m$ 在以*表示的一个位置上；

其可通过一种方法得到，其中：

a1) 使1,8-萘二甲酸酐与3,4-二氨基苯甲腈反应以得到式IIa和IIb化合物：



a2) 使步骤a1) 中所得式IIa和IIb化合物经受溴化以得到式IIIa和IIIb化合物，



其中：

n为1或2，

m为1或2且其中 $(Br)_m$ 在以*表示的一个位置上；

a3) 使步骤a2) 中所得式IIIa和IIIb化合物在过渡金属催化剂的存在下经受与式IV有

机金属化合物交叉偶联：

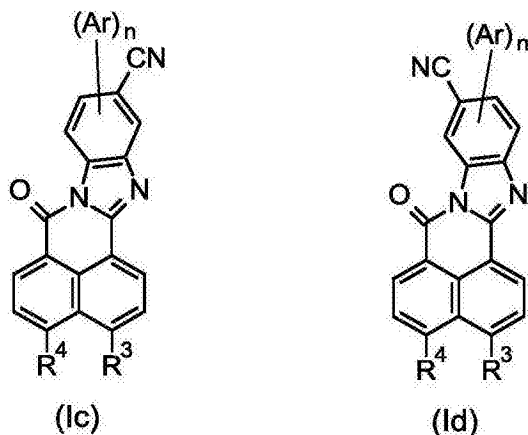


其中Ar和Met如权利要求12中所定义；

以得到式Ia和Ib化合物，

和任选使步骤a3) 中所得式Ia和Ib化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤。

14. 根据权利要求12的式I氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物，其对应于式Ic或Id化合物：



或这些化合物的混合物，

其中：

R³为未被取代或者被R^{Ar}单或多取代的芳基；

R⁴为未被取代或者被R^{Ar}单或多取代的芳基；

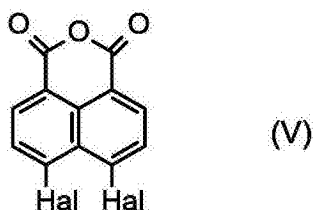
Ar为未被取代或者被R^{Ar}单或多取代的芳基；

R^{Ar}如权利要求1中所定义；且

n为1或2，

其可通过一种方法得到，其中：

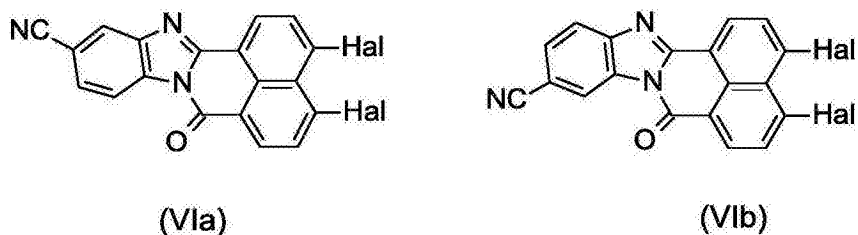
b1) 使式V的4,5-二卤代萘二甲酸酐：



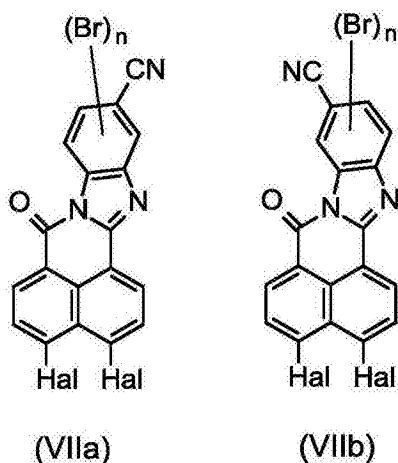
其中：

Hal为溴或氯，

与3,4-二氨基苯甲腈反应以得到式VIa和VIb化合物：



b2) 使步骤b1) 中所得式VIa和VIb化合物经受溴化以得到式VIIa和VIIb化合物：



其中：

n为1或2，

b3) 使步骤b2) 中所得式VIIa和VIIb化合物在过渡金属催化剂的存在下经受与式IV有机金属化合物交叉偶联：

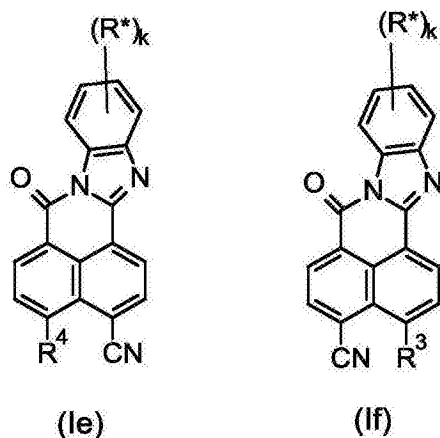
Ar-Met (IV)

其中Ar和Met如权利要求12中所定义，

以得到式Ic和Id化合物，

b4) 任选使步骤b3) 中所得式Ic和Id化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤。

15. 根据权利要求12的式I氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物，其对应于式Ie或If化合物：



或这些化合物的混合物，

其中：

R³如果存在的话为未被取代或者被R^{Ar}单或多取代的芳基；

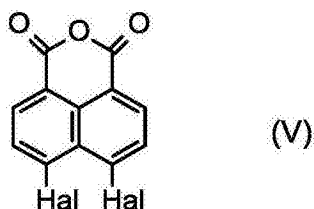
R⁴如果存在的话为未被取代或者被R^{Ar}单或多取代的芳基；

各个R*独立地为氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}的芳基，R^{Ar}如权利要求1中所定义；且

k为0、1或2；

其可通过一种方法得到，其中：

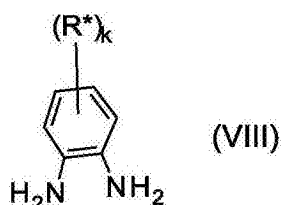
c1) 使式V的4,5-二卤代萘二甲酸酐



其中：

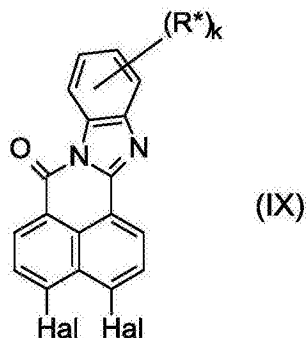
Hal为溴或氯，

与式VIII化合物反应



其中R*如上文所定义；且k为0、1或2，

以得到式IX化合物：

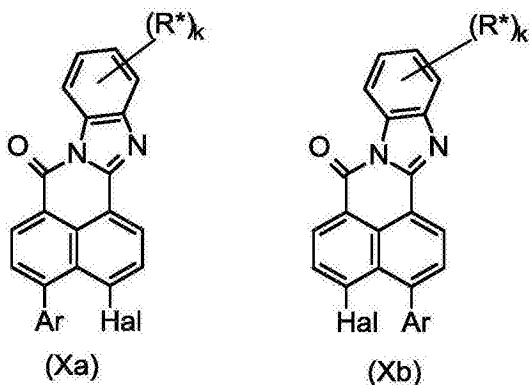


c2) 使步骤c1)中所得式IX化合物在过渡金属催化剂的存在下经受与式IV有机金属化合物交叉偶联：

Ar-Met (IV)

其中Ar和Met如权利要求12中所定义，

以得到式Xa和/或Xb化合物：

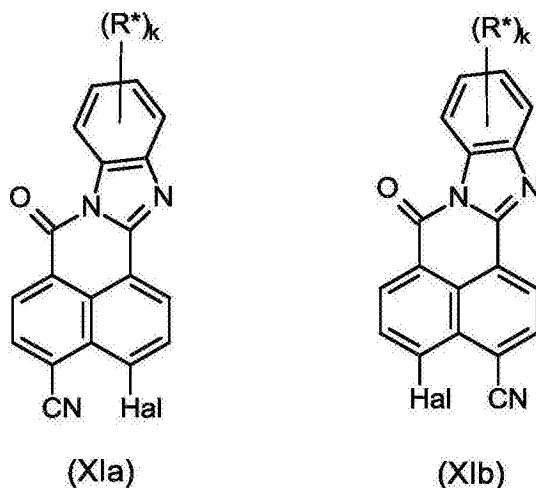


c3) 如果合适的话，将步骤c2)中所得式Xa和/或Xb化合物分离；

c4) 使步骤c2)或c3)中所得式Xa和/或Xb化合物与金属氰化物反应以得到式Ie和/或If化合物，

或者

c2a) 使步骤c1) 中所得式IX化合物与金属氰化物反应以得到式XIa和/或XIb化合物



和

c3a) 使步骤c2a) 中所得式XIa和/或XIb化合物在过渡金属催化剂的存在下经受与式IV有机金属化合物交叉偶联:

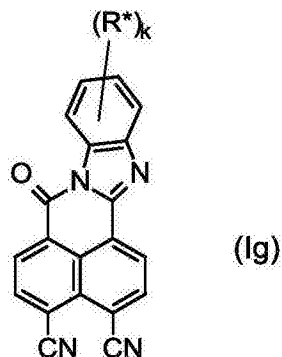


其中Ar和Met如权利要求12中所定义,

以得到式Ie和/或If化合物,

c5) 任选使步骤c3) 或c3a) 中所得式Ie和/或If化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤。

16. 根据权利要求12的式I氰化萘苯并咪唑化合物,其对应于式Ig化合物:



其中:

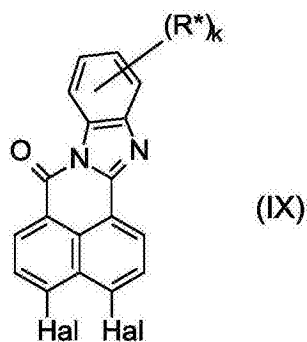
各个R*独立地为氰基或未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}的芳基,其中:

R^{Ar}如权利要求1中所定义;

k为0、1或2;

其可通过一种方法得到,其中:

d1) 使式IX化合物:



其中：

R*如上文所定义，且

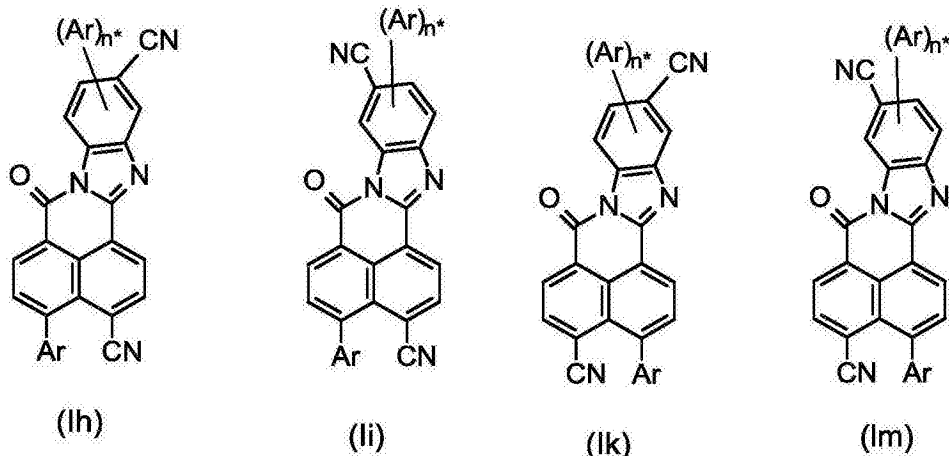
k为0、1或2，

与金属氰化物反应以得到式I_g化合物，

和

d2) 任选使步骤d1) 中所得式I_g化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤。

17. 根据权利要求12的式I氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物，其对应于化合物I_h、I_i、I_k或I_m：



或这些化合物的混合物，

其中：

Ar为未被取代或者被R^{Ar}单或多取代的芳基，且R^{Ar}如权利要求1中所定义；且

n*为0、1或2；

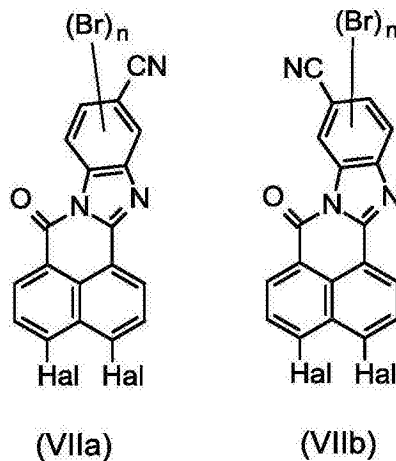
其可通过一种方法得到，其中：

e1) 通过在过渡金属催化剂的存在下与式IV有机金属化合物交叉偶联：

Ar-Met (IV)

其中Ar和Met如权利要求12中所定义，

而使式VIIa和VIIb化合物：



其中：

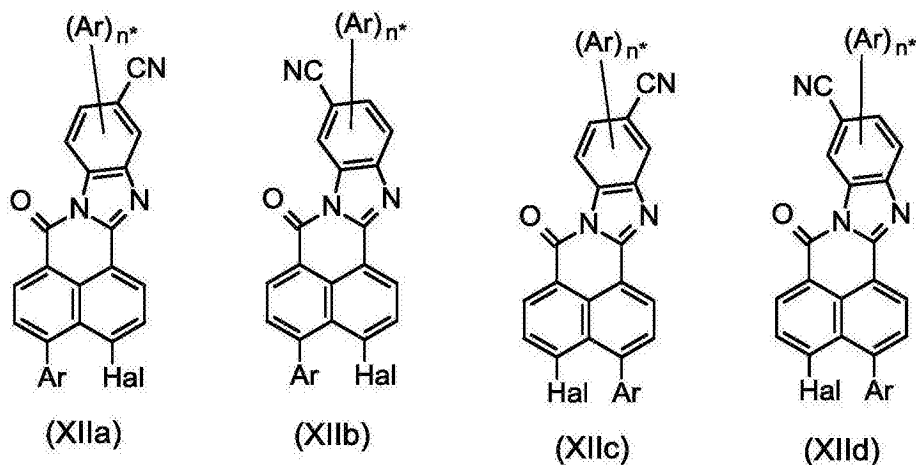
n 为1或2，

经受取代反应，其中一个Ha1和各个溴原子被未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基取代，其中 R^{Ar} 如权利要求1中所定义，

或者

使式 (VIIa) 和 (VIIb) 化合物经受取代反应，其中一个Ha1被芳基取代，并且附着在苯并咪唑结构部分的苯环上的一部分溴原子被芳基取代且未被芳基取代的其它溴原子被氢取代，其中芳基为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} ，其中 R^{Ar} 如权利要求1中所定义，

以得到式XIIa、XIIb、XIIc和XIId化合物：



其中：

n^* 为0、1或2；且

Ar如上文所定义；

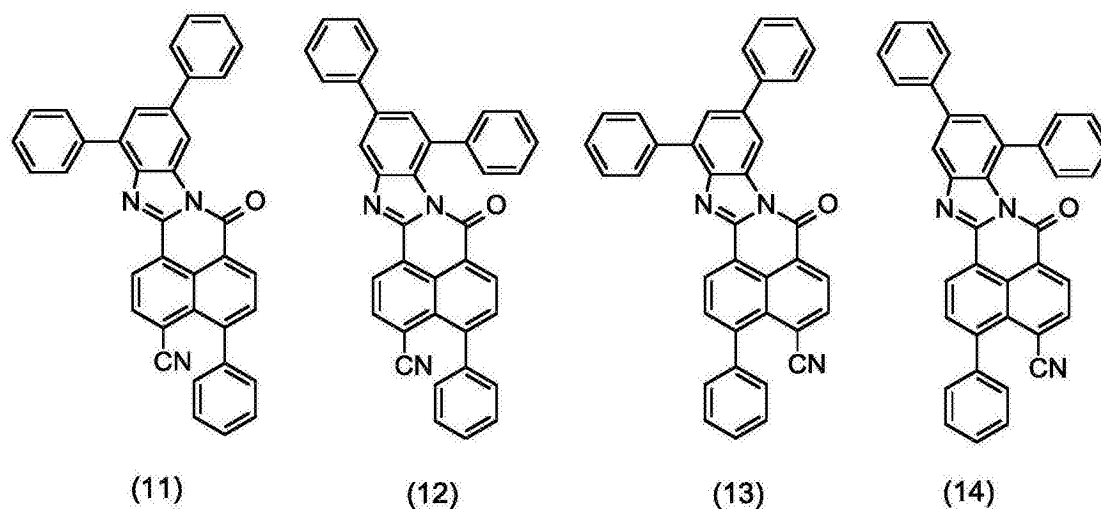
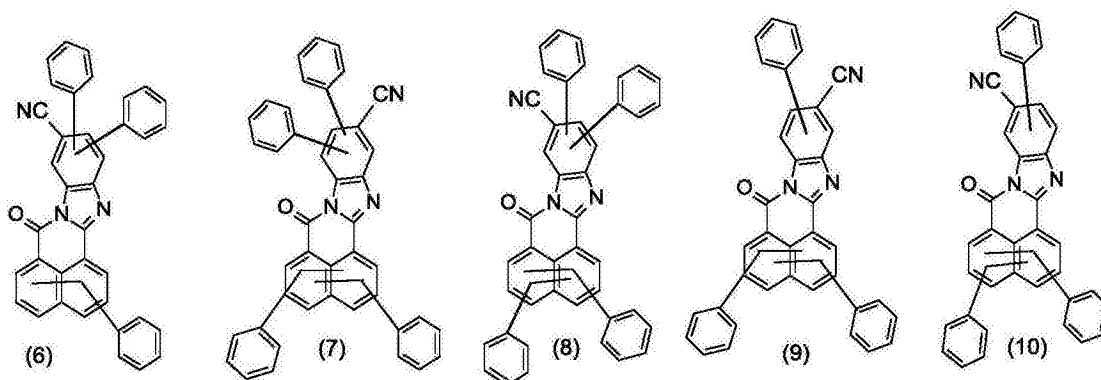
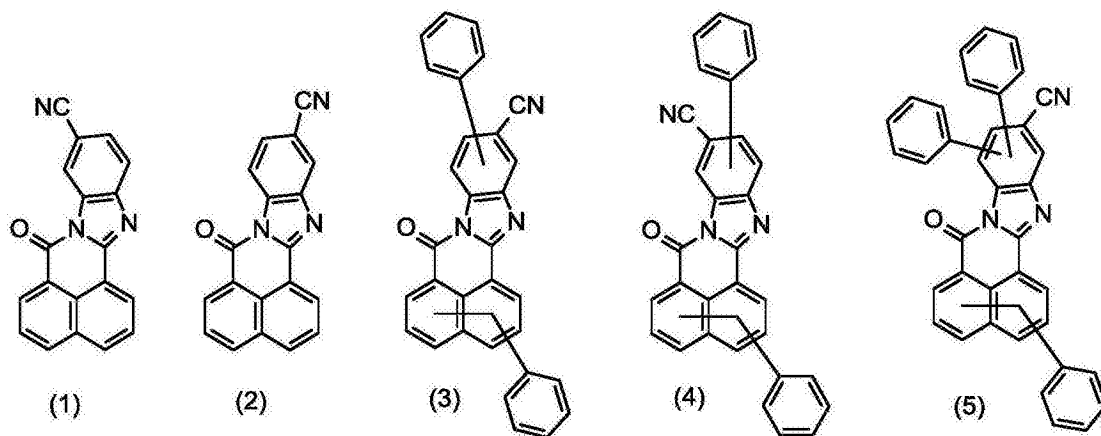
e2) 如果合适的话，将式 (XIIa)、(XIIb)、(XIIc) 和 (XIId) 化合物分离以得到式 (XIIa) 和 (XIIb) 化合物的混合物和式 (XIIc) 和 (XIId) 化合物的混合物；

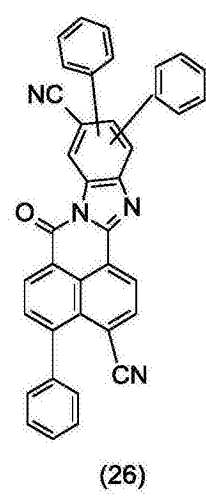
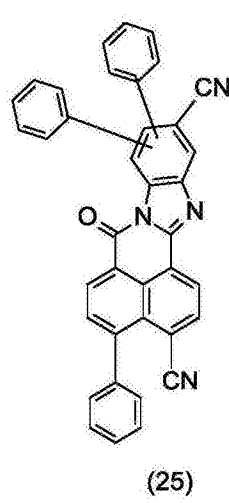
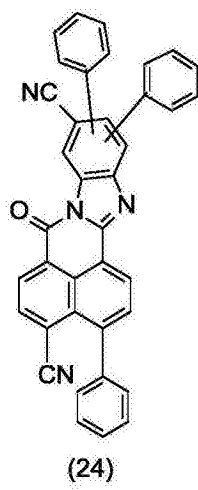
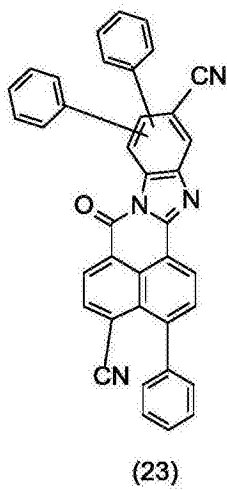
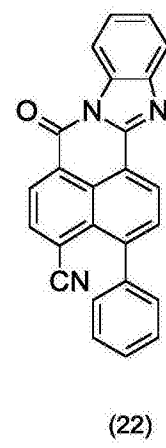
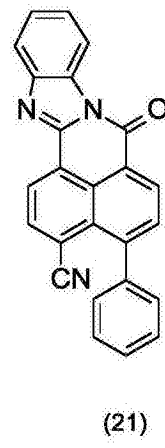
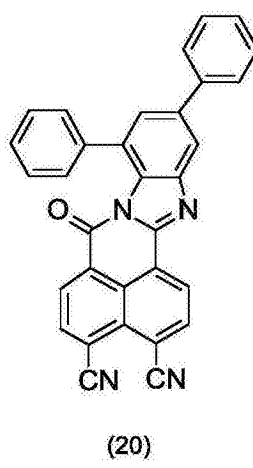
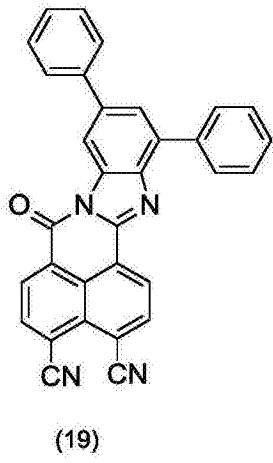
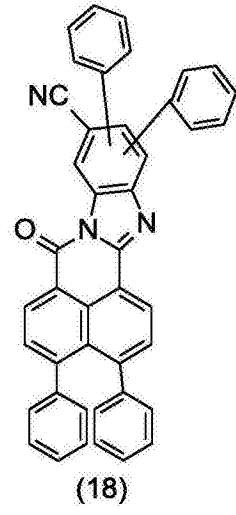
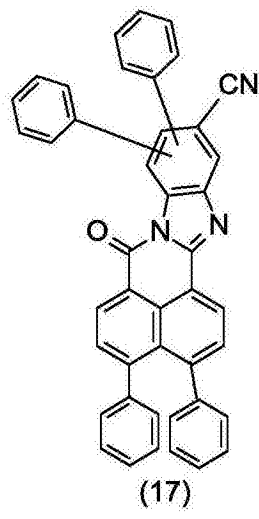
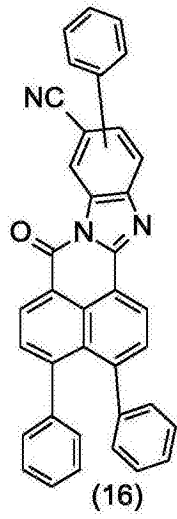
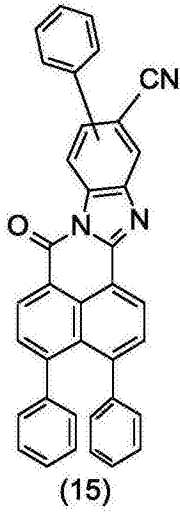
e3) 使步骤e1) 或e2) 中所得化合物与金属氰化物反应以得到式Ih、Ii和/或Ik和Im化合物；

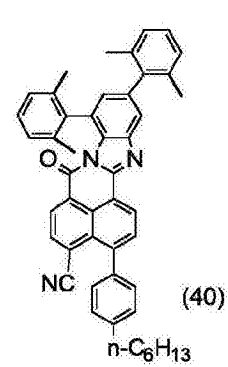
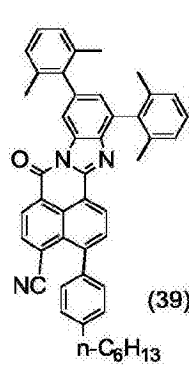
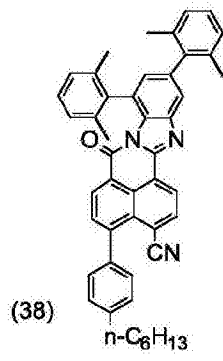
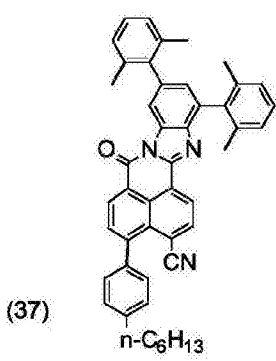
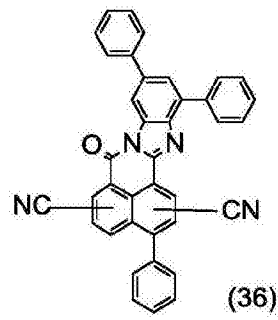
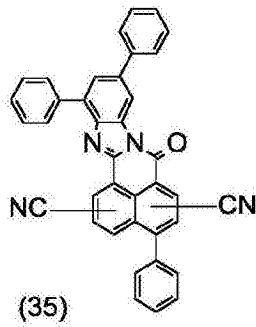
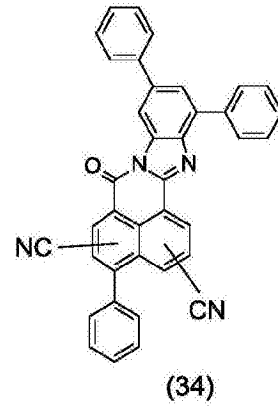
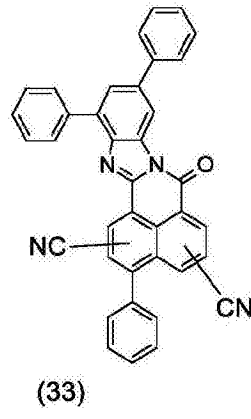
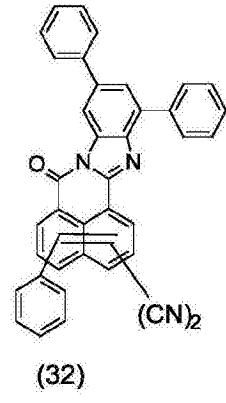
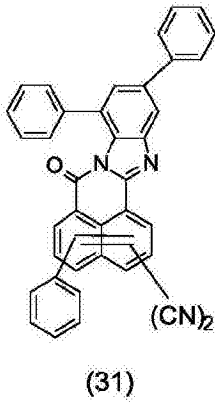
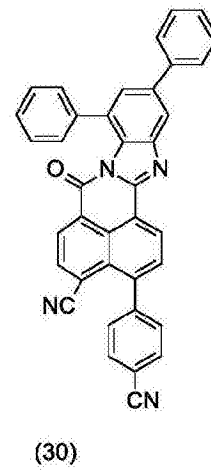
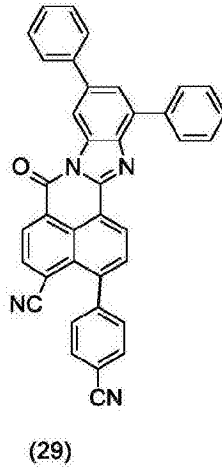
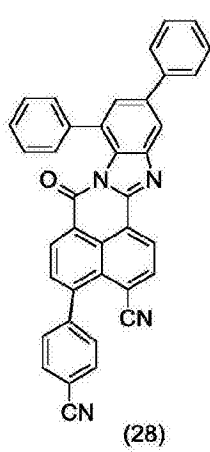
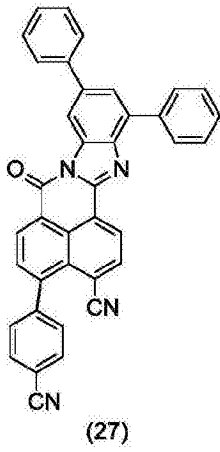
e4) 任选使步骤e3) 中所得式Ih、Ii和/或Ik或Im化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤。

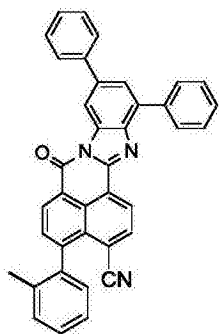
18. 颜色转换器,其包含至少一种聚合物作为基体和至少一种如权利要求1-17中任一项所定义的式I氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物作为荧光染料。

19. 根据权利要求18的颜色转换器,其中至少一种氰化萘苯并咪唑化合物选自式(1)-(54)化合物及其混合物:

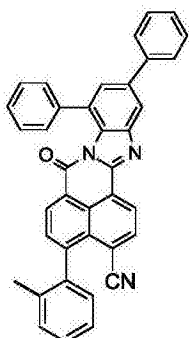




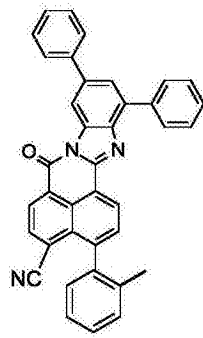




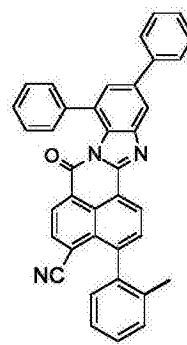
(41)



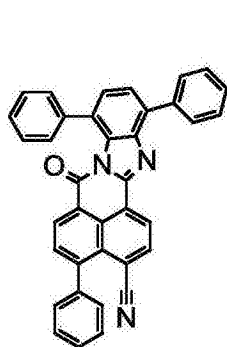
(42)



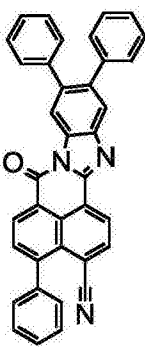
(43)



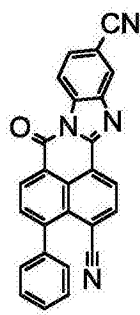
(44)



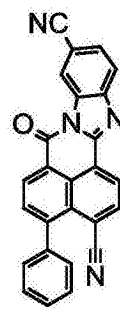
(49)



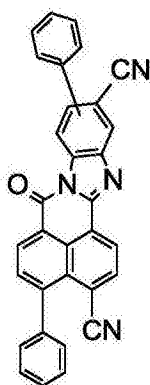
(50)



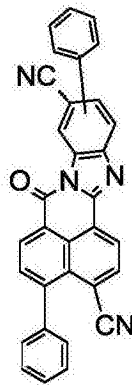
(51)



(52)



(53)



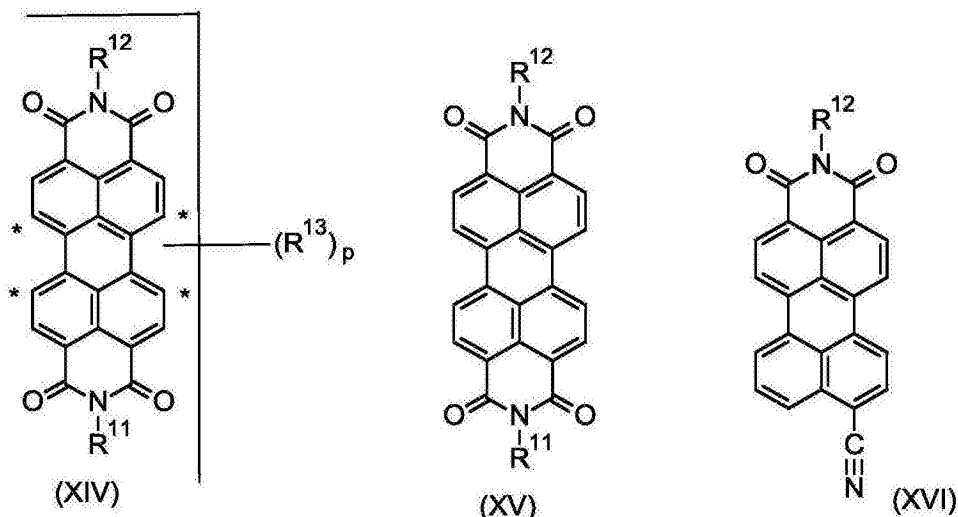
(54)

20. 根据权利要求18或19的颜色转换器,其中至少一种聚合物基本由聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚甲基丙烯酸酯、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚丁烯、聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、环氧树脂、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚苯乙烯丙烯腈(SAN)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丁酸乙烯酯(PVB)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺、聚甲醛、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺或其混合物组成。

21. 根据权利要求18或19的颜色转换器,其中至少一种聚合物基本由聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或其混合物组成。

22. 根据权利要求18或19的颜色转换器,其中颜色转换器还包含至少一种无机白色颜料作为散射体。

23. 根据权利要求18或19中任一项的颜色转换器,其包含至少一种选自式XIV、XV和XVI化合物或混合物的其它有机荧光染料:



其中：

p为1-4，

R^{11} 、 R^{12} 各自独立地为 C_1 - C_{30} 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、芳基、杂芳基、芳基- C_1 - C_{10} 亚烷基，其中后三个基团中的芳环未被取代或者被 C_1 - C_{10} 烷基单或多取代，

R^{13} 为 C_1 - C_{30} 烷氧基或者未被取代或者被 C_1 - C_{10} 烷基单或多取代的芳氧基，其中 R^{13} 基团在由*表示的一个或多个位置上。

24. 根据权利要求23的颜色转换器，其中其它有机荧光染料选自N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,7,12-四苯氧基二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(对-叔辛基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(对-叔辛基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二苯氧基二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二苯氧基二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺及其混合物。

25. 根据权利要求18或19中任一项的颜色转换器，其包含至少一种选自稀土掺杂铝酸盐、硅酸盐、氮化物和石榴石的无机荧光着色剂作为其它荧光着色剂。

26. 根据权利要求18或19中任一项的颜色转换器，其包含铈掺杂钇铝石榴石作为其它荧光着色剂。

27. 如权利要求18-26中任一项所定义的颜色转换器在转换由LED产生的光中的用途。

28. 根据权利要求27中所定义的颜色转换器的用途，其用于转换由蓝色二极管产生的光。

29. 如权利要求18-26中任一项所定义的颜色转换器在转换由OLED产生的光中的用途。

30. 照明器件，其包含至少一个LED和至少一个根据权利要求18-26中任一项的颜色转换器。

31. 根据权利要求30的照明器件，其包含至少一个LED和至少一个根据权利要求18-26中任一项的颜色转换器，其中LED和颜色转换器在远程无机发光材料装置中。

32. 在照明时产生电力的器件，其包含光电池和如权利要求18-26中任一项所定义的颜色转换器，其中至少一部分未被光电池吸收的光被颜色转换器吸收。

氰化萘苯并咪唑化合物

[0001] 本发明涉及新氰化萘苯并咪唑化合物及其混合物,其制备方法,包含至少一种聚合物作为基体材料和至少一种氰化萘苯并咪唑化合物或其混合物作为荧光染料的颜色转换器,颜色转换器的用途,和包含至少一个LED和至少一个颜色转换器的照明器件。

[0002] 由于它们的低能耗,LED(发光二极管,LED)日益用作一般照明,例如办公室和住所,或者建筑照明、信息信号、小型器具,以及汽车和飞机工业中的光源。光发射基于半导体中正向上极化的pn结的结合区域中电子-空穴对(激子)的重组。该半导体的带隙的尺寸决定发射光的近似波长。为产生特定颜色,可将具有不同带隙的LED组合以形成multi-LED。

[0003] 作为选择,辐射转换发光体(也称为无机发光材料或者荧光着色剂或荧光染料)也可与LED组合。在该上下文中,由LED发射的辐射部分地被辐射转换发光体吸收,因此引起其光致发光。所得LED的光颜色由透射的LED光的比例和辐射转换发光体的发射光谱产生。在一种方法中,为此将包含辐射转换发光体的聚合物材料直接应用于LED光源(LED芯片)上。通常,聚合物材料例如以小滴形式或者以半球形式应用于LED芯片上,因此特定光学效应有助于光的发射。其中聚合物基体中的辐射转换发光体直接且不具有任何中间空间而应用于LED芯片上的这种装置也称为“芯片上载无机发光材料”。在芯片上载无机发光材料LED中,所用辐射转换发光体通常为无机材料。在芯片上载无机发光材料LED中,聚合物材料和辐射转换发光体经受较高的热应力和辐射应力。为此,有机辐射转换发光体到目前不适用于芯片上载无机发光材料LED。

[0004] 在另一方法中,通常包含聚合物层和一个或多个辐射转换发光体的颜色转换器(也称为“转换器”或“光转换器”)在距离LED芯片的一定距离处。这种装置称为“远程无机发光材料”。

[0005] 初级光源、LED与颜色转换器之间的空间距离降低由热和辐射产生的应力至一定程度使得有机荧光染料也可用作辐射转换发光体。此外,根据“远程无机发光材料”概念的LED比根据“芯片上载无机发光材料”概念的那些更具有能量效率。有机荧光染料在这些转换器中的使用提供各种优点。首先,光的色调具有良好的可用荧光染料调节性。其次,不要包含稀土元素的材料,所述材料必须通过采矿得到且以昂贵且不方便的方式提供并且仅有限程度地可得到。

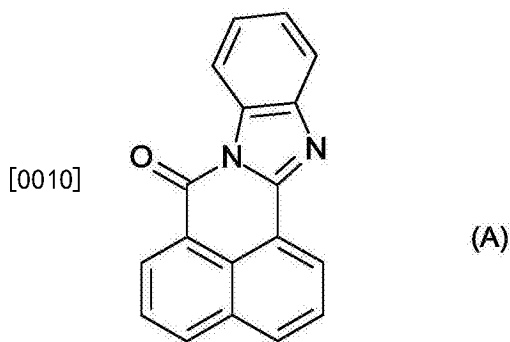
[0006] 白光发射LED作为照明来源或者作为全色显示器中的背光用于许多应用领域中。白光可以以各种方式用LED产生。发射白光的基础总是各种颜色的叠印(混合)。在所谓的multi-LED中,例如将发射不同颜色,通常一个蓝色、一个绿色和一个红色的光的三个发光二极管,或者发射互补色,一个蓝色和一个黄色的光的两个发光二极管组合在一个外壳中。由于各发光二极管的不同亮度和操作条件,multi-LED在技术上是复杂的,因此是昂贵的。此外,multi-LED的组件小型化严重地受限。

[0007] 白光也可通过将至少一个辐射转换器应用于优选发射具有400-500nm波长的蓝光的LED上而产生。所用辐射转换发光体通常为铈掺杂钇铝石榴石(在下文中也称为Ce:YAG)。Ce为显示出具有约560nm的最大值的宽发射带的发光体。根据辐射转换器的浓度,LED发射的一部分蓝光被吸收并转换成大部分为黄色的荧光,使得透射的蓝光与发射的黄光的混合

产生白光。因此,LED的白色色调或色温取决于层厚度和Ce:YAG辐射转换器的确切组成。基于蓝色发射LED和Ce:YAG的LED容易生产。对于其中显色性和色调具有次要重要性的简单应用,基于蓝色发射Ce:YAG LED的LED具有良好合适性。由于不存在光谱中的红色组分,蓝色部分在发射光中占优势。因此,基于蓝色发射LED和YAG作为唯一辐射转换发光体的LED不适用于许多应用。对于其中需要高质量显色性的应用,460-580nm波长范围内的LED光辐射是不足的。另一缺点是包含稀土元素的材料如Ce:YAG的使用,如下文所解释的。

[0008] 显色指数(CRI)应当理解意指光度参数,其根据达14个所列参比色(CIE 1974)的显色性,与质量上理想的光源(Planckian辐射器)相比,给出对光源的评估。CRI值的大小可以为0-100,并且描述光源能够呈现参比色的不同颜色的程度。第一市售白光LED具有70-80的显色性。日光具有达100的CRI。

[0009] WO 2012/168395描述了包含至少一种聚合物和至少一种有机荧光染料的颜色转换器,其中有机荧光染料包含至少一个式(A)的结构单元:



[0011] 其中结构单元可以被相同或不同的取代基单或多取代,且其中所示苯并咪唑结构的6元环中的一个或多个CH基团可被氮替代。该文件中没有描述氰化荧光染料。

[0012] WO 2013/018041描述了用于LED的颜色转换器,其包含具有无机绿色和红色辐射转换器的Ce:YAG。无机辐射转换器包含稀土元素,其以昂贵且不方便的方式通过采矿得到,因此是昂贵的。此外,LED的显色指数不总是令人满意。

[0013] 由现有技术已知的一些有机荧光染料在其相对于400-500nm波长范围内的蓝光的光稳定性和/或荧光量子产率方面是不满意的。

[0014] 本发明的目的是提供新型有机荧光染料。该荧光染料应具有以下性能中的至少一个:

[0015] -高光稳定性,

[0016] -高荧光量子产率,

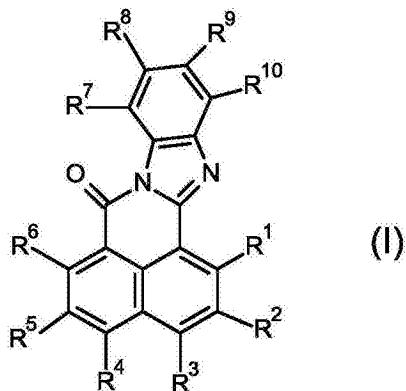
[0017] -与LED生产操作的高相容性,

[0018] -代替Ce:YAG作为辐射转换发光体,和

[0019] -与其它红色发射荧光染料组合,改进光源的显色指数。

[0020] 该目的通过提供式I氰化萘苯并咪唑化合物及其混合物实现:

[0021]



[0022] 其中：

[0023] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地为氢、氰基(CN)或未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基，

[0024] 其中：

[0025] 各个 R^{Ar} 独立地选自氰基、羟基、巯基、卤素、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、硝基、 $-NR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-NR^{Ar2}COR^{Ar3}$ 、 $-CONR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-SO_2NR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-COOR^{Ar2}$ 、 $-SO_3R^{Ar2}$ ，

[0026] C_1 - C_{30} 烷基、 C_2 - C_{30} 烯基、 C_2 - C_{30} 炔基，其中后三个基团未被取代或者带有一个或多个 R^a 基团，

[0027] C_3 - C_8 环烷基、3-8元杂环基，其中后两个基团未被取代或者带有一个或多个 R^b 基团，

[0028] 芳基、U-芳基杂芳基和U-杂芳基，其中后四个基团未被取代或者带有一个或多个 R^b 基团，

[0029] 其中：

[0030] 各个 R^a 独立地选自氰基、羟基、氧代、巯基、卤素、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、硝基、 $-NR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-NR^{Ar2}COR^{Ar3}$ 、 $-CONR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-SO_2NR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-COOR^{Ar2}$ 、 $-SO_3R^{Ar2}$ 、 C_3 - C_8 环烷基、3-8元杂环基、芳基和杂芳基，其中环烷基、杂环基、芳基和杂芳基未被取代或者带有一个或多个 R^b 基团；

[0031] 各个 R^b 独立地选自氰基、羟基、氧代、巯基、卤素、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、硝基、 $-NR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-NR^{Ar2}COR^{Ar3}$ 、 $-CONR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-SO_2NR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-COOR^{Ar2}$ 、 $-SO_3R^{Ar2}$ 、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_3 - C_8 环烷基、3-8元杂环基、芳基和杂芳基，其中后四个基团未被取代或者带有一个或多个 R^{b1} 基团，

[0032] 各个 R^{b1} 独立地选自氰基、羟基、巯基、氧代、硝基、卤素、 $-NR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-NR^{Ar2}COR^{Ar3}$ 、 $-CONR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-SO_2NR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-COOR^{Ar2}$ 、 $-SO_3R^{Ar2}$ 、 $-SO_3R^{Ar2}$ 、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷硫基，

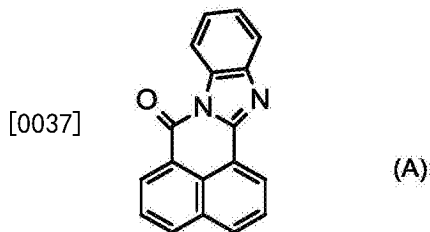
[0033] U为-O-、-S-、 $-NR^{Ar1}$ -、-CO-、-SO-或-SO₂-结构部分；

[0034] R^{Ar1} 、 R^{Ar2} 、 R^{Ar3} 各自独立地为氢、 C_1 - C_{18} 烷基、3-8元环烷基、3-8元杂环基、芳基或杂芳基，其中烷基未被取代或者带有一个或多个 R^a 基团，其中3-8元环烷基、3-8元杂环基、芳基和杂芳基未被取代或者带有一个或多个 R^b 基团；

[0035] 条件是式I化合物包含至少一个氰基。

[0036] 本发明式I化合物具有至少一个氰基(CN)每化合物。一般而言，本发明式I化合物

包含1、2、3或4个氰基。氰基直接结合在式A的1,8-萘甲酰-1,2-苯并咪唑基础骨架上:

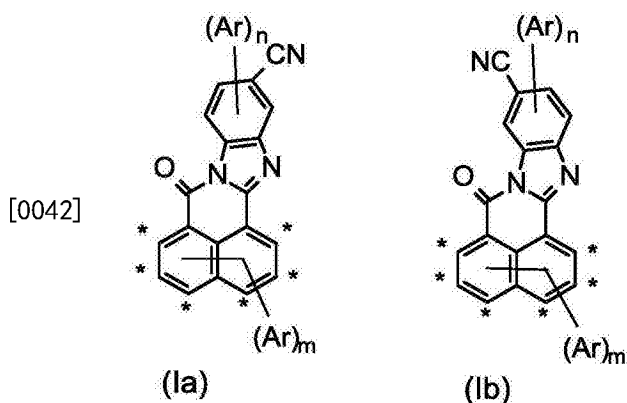


[0038] 和/或借助取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 中的至少一个结合在式A的基础骨架上。

[0039] 本发明式I氰化萘苯并咪唑化合物及其混合物令人惊讶地为光稳定的,因此它们可用于蓝色LED的颜色转换器中。另外,本发明式I氰化萘苯并咪唑化合物及其混合物具有高荧光量子产率。它们具有与LED生产方法的高相容性。本发明式I氰化萘苯并咪唑化合物及其混合物适于与红色发射荧光染料组合用于尤其是用于生产具有90以上的CRI的光源的蓝色发射LED、绿色发射或白色发射LED中的颜色转换器。令人惊讶的是新型荧光染料还适用作Ce:YAG的替代辐射转换发光体,所以可得到不包含任何稀土元素作为发光体的白色LED。

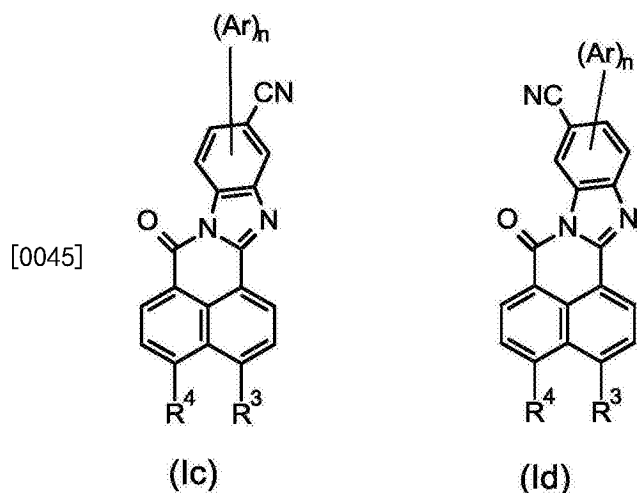
[0040] 本发明进一步提供可通过如下文所述方法得到的式I氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物。

[0041] 本发明进一步提供可通过如下文所述方法得到的式Ia和Ib氰化萘苯并咪唑化合物:



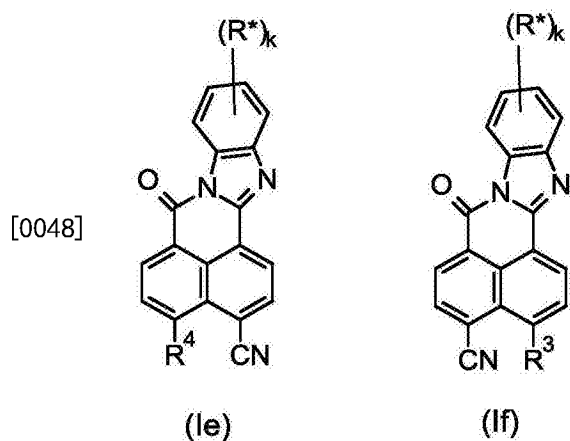
[0043] 及其混合物,其中Ar为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基,其中 R^{Ar} 如上文所定义且n和m各自为1或2,并且其中 $(Ar)_m$ 在以*表示的一个位置上。

[0044] 本发明进一步提供可通过如下文所述方法得到的式Ic和Id氰化萘苯并咪唑化合物:



[0046] 及其混合物,其中 R^3 、 R^4 和Ar为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基, R^{Ar} 如上文所定义,且n为1或2。

[0047] 本发明进一步提供可通过如下文所述方法得到的式Ie和If氰化萘苯并咪唑化合物:



[0049] 及其混合物,其中:

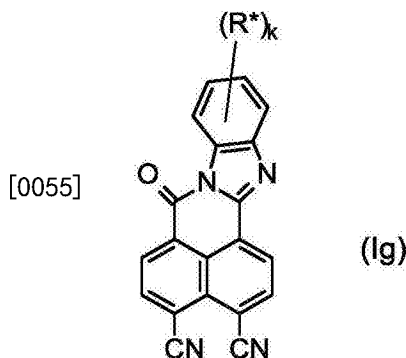
[0050] R^3 如果存在的话为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基;

[0051] R^4 如果存在的话为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基;

[0052] 各个 R^* 独立地为氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,其中 R^{Ar} 如上文所定义;且

[0053] k为0、1或2。

[0054] 本发明进一步提供可通过如下文所述方法得到的式Ig氰化萘苯并咪唑化合物:

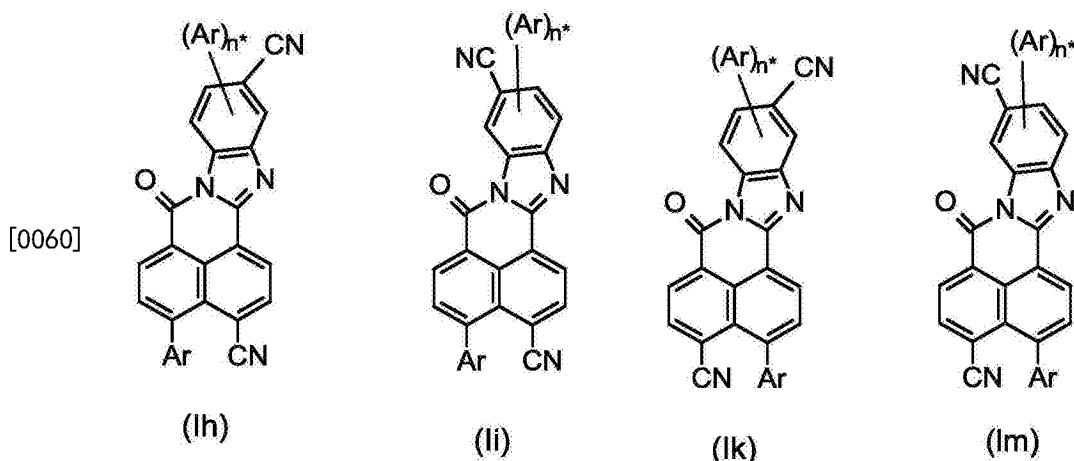


[0056] 其中：

[0057] 各个R*独立地为氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}的芳基，其中R^{Ar}如上文所定义；

[0058] k为0、1或2。

[0059] 本发明进一步提供式Ih、Ii、Ik或Im的式I氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物：



[0061] 其中Ar为未被取代或者被R^{Ar}单或多取代的芳基，其中R^{Ar}如上文所定义；且n*为0、1或2。

[0062] 本发明进一步提供颜色转换器，其包含至少一种聚合物和至少一种如上文所定义的式I氰化萘苯并咪唑化合物或其混合物。

[0063] 本发明进一步提供照明器件，其包含至少一个LED和至少一个如上文所定义的颜色转换器。

[0064] 本发明进一步提供在照射时产生电力的器件，其包含光电池和如本文所定义的颜色转换器，其中至少一部分未被光电池吸收的光被颜色转换器吸收。

[0065] 图1显示本发明化合物 (11) 相对于W0 2012/168395的实施例10的能量转换效率相对于相关色温CCT。

[0066] 以上式中所述变量的定义使用通常表示各取代基的集合性术语。定义C_n-C_m给出每种情况下各取代基或取代基结构部分中可能的碳原子数目。

[0067] 卤素：氟、氯、溴或碘。

[0068] 烷基以及烷氧基和烷硫基中的烷基结构部分：具有1-30 (C₁-C₃₀烷基)，通常1-20 (C₁-C₂₀烷基)，尤其是1-10 (C₁-C₁₀烷基) 个碳原子的饱和直链或支化烃基，例如甲基、乙基、

正丙基、1-甲基乙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基和1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、1-甲基己基、正辛基、1-甲基庚基、2-乙基己基、正壬基、正癸基。

[0069] 卤代烷基和卤代烷氧基中的所有卤代烷基结构部分：具有1-30，通常1-20，尤其是1-10个碳原子的直链或支化烷基(如上文所述)，其中这些基团中的一些或所有氢原子被如上文所述的卤原子替代。

[0070] 烯基：具有2-30 (C_2-C_{30} 烯基)，例如2-20或3-10个碳原子和在任何位置上的双键的单不饱和直链或支化烃基，例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基。

[0071] 炔基：具有2-30 (C_2-C_{30} 炔基)，例如2-20或3-10个碳原子和在任何位置上的三键的直链或支化烃基，例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基。

[0072] 环烷基：具有3-8个碳环成员的单或二环饱和烃基，例如 C_3-C_8 环烷基，例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、二环[2.2.1]庚-1-基、二环[2.2.1]庚-2-基、二环[2.2.1]庚-7-基、二环[2.2.2]辛-1-基、二环[2.2.2]辛-2-基和二环[3.3.0]辛基。

[0073] 芳基：具有6-14，更优选6-10个碳原子且不包含任何环杂原子的单、二或三核(单环、二环或三环)芳族烃基。芳基的实例尤其是苯基、萘基、茚基、芴基、蒽基、菲基，尤其是苯基或萘基。

[0074] C_6-C_{14} 芳氧基：借助氧原子(-O-)结合在骨架上的如上文所定义的 C_6-C_{14} 芳基。优选苯氧基和萘氧基。

[0075] 3-8元杂环基：具有3、4、5、6、7或8个环成员的单环或二环饱和或部分不饱和环体系，其除碳原子作为环成员外，包含1、2、3或4个选自O、N、S、SO和S(O)₂的杂原子或含杂原子基团作为环成员。

[0076] 杂芳基(杂芳基)：具有5-14个环成员的单、二或三核(单环、二环或三环)芳族环体系，其中一些环成员可衍生自上述芳基，其中芳基基础骨架中的至少一个碳原子被杂原子替代。优选的杂原子为N、O和S。更优选，杂芳基具有5-13个环原子。更优选，除碳原子外，杂芳基包含1、2、3或4个选自N、O和S的杂原子作为环成员。尤其优选，杂芳基的基础骨架选自体系如：

[0077] -包含1、2、3或4个选自氧、氮和硫的杂原子的5或6元芳族杂环：例如包含1-3个氮原子或者1或2个氮原子和/或1个硫或氧原子作为环成员的C结合5元杂芳基，例如2-咪唑基、3-咪唑基、2-噁吩基、3-噁吩基、2-吡咯基、3-吡咯基、3-异噁唑基、4-异噁唑基、5-异噁唑基、3-异噁唑基、4-异噁唑基、5-异噁唑基、3-吡唑基、4-吡唑基、5-吡唑基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、1,2,4-噁二唑基-3-基、1,2,4-噁二唑基-5-基、1,2,4-噁二唑-3-基、1,2,4-噁二唑-5-基、1,2,4-三

唑-3-基、1,3,4-噁二唑基-2-基、1,3,4-噻二唑-2-基和1,3,4-三唑-2-基;包含1-3个氮原子作为环成员的氮结合5元杂芳基,例如吡咯-1-基、吡唑-1-基、咪唑-1-基、1,2,3-三唑-1-基和1,2,4-三唑-1-基;包含1-3个氮原子作为环成员的6元杂芳基,例如吡啶-2-基、吡啶-3-基、吡啶-4-基、3-哒嗪基、4-哒嗪基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基、2-吡嗪基、1,3,5-三嗪-2-基和1,2,4-三嗪-3-基;

[0078] 包含1、2、3或4个,优选1、2或3个选自氧、氮和硫的杂原子的苯并稠合5或6元芳族杂环:例如如上文所定义的5或6元芳族杂环,其除碳原子外,可包含1-4个氮原子或者1-3个氮原子和一个硫或氧原子作为环成员,且其中两个相邻的碳环成员或者1个氮和1个相邻的碳环成员可通过丁-1,3-二烯-1,4-二烯基桥联,例如吡啶基、吡唑基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、异苯并呋喃基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、咪唑基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、噌啉基、酞嗪基、嘌呤基、吡啶基、菲啶基、吩嗪基和1,7-菲咯啉基。

[0079] 在本发明上下文中,“蓝色LED”应当理解意指发射400-500nm,优选420-480nm,尤其是440-460nm波长范围内的光的LED。合适的半导体材料为碳化硅、硒化锌和氮化物如氮化铝(AlN)、氮化镓(GaN)、氮化铟(InN)和氮化镓铟(InGaIn)。在本发明上下文中,“绿色LED”应当理解意指发射501-560nm,优选501-540nm,尤其是520-540nm波长范围内的光的LED。合适的半导体材料例如基于GaInNAs。在本发明上下文中,“白色LED”应当理解意指产生白光的LED。白色LED的实例为multi-LED或者蓝色LED与至少一种辐射转换发光体组合。

[0080] 在本发明上下文中,“颜色转换器”应当理解意指能够吸收具有特定波长的光并将它转换成具有其它波长的光的所有物理器件。颜色转换器例如照明器件,尤其是使用LED或OLED作为光源的那些照明器件,或者荧光转换太阳能电池的一部分。

[0081] 措辞“基本”在本发明上下文中包括措辞“完全”、“全部”和“所有”。该措辞包括90%或更多,例如95%或更多,尤其是99%或100%的含量。

[0082] 下文关于式I、I-A、Ia、Ib、Ic、Id、Ie、If、Ig、Ih、Ii、Ik或Im化合物的变量(取代基)的优选实施方案的论述独立地以及以取代基相互的组合适用于任何取代基。

[0083] 下文关于变量的论述还适用于式I、I-A、Ia、Ib、Ic、Id、Ie、If、Ig、Ih、Ii、Ik或Im化合物及其在颜色转换器和照明器件中的用途。

[0084] 本发明式I化合物优选包含1、2或3个氰基(CN),尤其是1或2个氰基。

[0085] 关于本发明式I化合物作为荧光染料的用途,变量 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地以及优选组合地如下文所定义,条件是每种式I化合物包含至少一个氰基:

[0086] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的0、1、2、3、4、5、6或7个为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的相同或不同芳基。在这些中,优选那些式I化合物及其混合物,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的1、2、3或4个为未被取代或者具有1、2或3相同或不同的取代基 R^{Ar} 的相同或不同芳基。优选,各个 R^{Ar} 独立地选自氰基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、羟基、卤素、硝基、 $-NR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-NR^{Ar2}COR^{Ar3}$ 、 $-CONR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-SO_2NR^{Ar2}R^{Ar3}$ 、 $-COOR^{Ar2}$ 、 $-SO_3R^{Ar2}$,未被取代或被羟基、卤素、氰基、硝基或 $-NR^{Ar2}R^{Ar3}$ 单或多取代,例如单、二、三或四取代的 C_1 - C_{18} 烷基,以及 C_3 - C_8 环烷基和苯基,其中后两个基团优未被取代或者被 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或氰基单或多取代,例如单、二或三取代。特别是, R^{Ar} 如果存在的话选自氰基和 C_1 - C_{10} 烷基。在非常特别优选的实施方案中, R^{Ar} 为氰基。同样,在另一特别优选的实施方案中, R^{Ar} 为 C_1 -

C₁₀烷基,例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基。

[0087] 尤其优选式I化合物及其混合物,其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的至少一个为未被取代或者具有一个或多个相同或不同的R^{Ar}基团的苯基,其中R^{Ar}具有上文给出的一种定义,尤其是一种优选定义。其它R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团各自为氢或氰基。甚至更优选式I化合物及其混合物,其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的至少一个为未被取代或者带有氰基的苯基。同样,甚至更优选式I化合物及其混合物,其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的至少一个为未被取代或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基。更特别是,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的1、2、3或4,最优选1、2或3个为未被取代或者带有1、2或3相同或不同的R^{Ar}基团的苯基,其中R^{Ar}具有一种以上一般含义或者特别是一种以上优选含义。其它R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团各自为氢或氰基。在一个具体实施方案中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团中的一个为苯基或4-氰基苯基且其它R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团为氢或氰基,R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的0、1或2个为苯基或4-氰基苯基且其它R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团为氢或氰基。同样,在另一具体实施方案中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团中的一个为未被取代或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基且其它R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团为氢或氰基,且R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的1或2个为未被取代或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基且其它R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团为氢或氰基。

[0088] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的0、1、2或3个为氰基。在这些中,优选那些式I化合物及其混合物,其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的0、1或2个为氰基。更特别是,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的一个或两个为氰基。

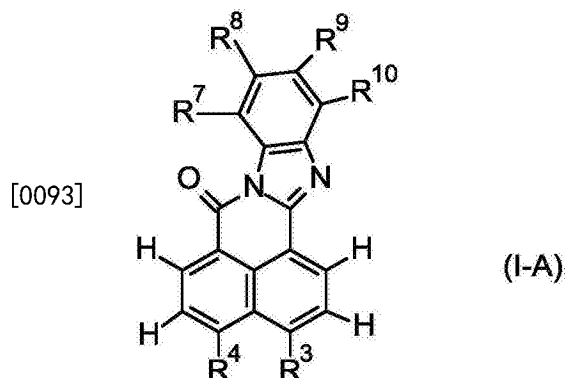
[0089] 在第一优选实施方案中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团中的一个或两个为苯基、带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基或者4-氰基苯基且其它R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团为氢;且R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的0、1或2个为苯基、带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基或者4-氰基苯基且其它R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团为氢或氰基。在这些中,优选那些式I化合物及其混合物,其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团中的一个或两个为苯基或4-氰基苯基且其它R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团为氢;且R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的0、1或2个为苯基或4-氰基苯基且其它R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团为氢或氰基。更优选,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团中的一个或两个为苯基且其它R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团为氢;且R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的1或2个为苯基,R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的一个为氰基且其它R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团为氢。

[0090] 在第二优选实施方案中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团中的一个或两个为氰基、苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基且其它R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团为氢;且R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的0、1或2个为苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基且其它R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团为氢或氰基。尤其是,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团中的一个或两个为苯基、4-氰基苯基或氰基且其它R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团为氢;且R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的0、1、2或3个为苯基或4-氰基苯基且其它R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团为氢或氰基。在这些中,优选那些式I化合物及其混合物,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团中的一个为苯基,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团中的一个为氰基且其它R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团为氢;且R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团中的2个为苯基,且其它R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团为氢。在这些中,还优选那些式I化合物及其混合物,其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团中的一个为苯基,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团中的一个为氰基且其它R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶基团为氢;且R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰基团为氢。在这些中,还优选那些式I化合物及

其混合物,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的两个为氰基,且其它 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团为氢;且 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的2个为苯基。在这些中,还优选那些式I化合物及其混合物,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个为苯基, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个为氰基且其它 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团为氢;且 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的2个为苯基,且 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的一个为氰基且 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的一个为氢。在这些中,还优选那些式I化合物及其混合物,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个为苯基, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的2个为氰基且其它 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团为氢;且 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的2个为苯基,且其它 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团为氢。在这些中,还优选那些式I化合物及其混合物,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个为4-氰基苯基, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个为氰基且其它 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团为氢;且 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的2个为苯基,且其它 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团为氢。

[0091] 还优选, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个为未被取代或者带有1、2或3个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个为氰基且其它 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团为氢;且 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的2个为未被取代或者带有1、2或3个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基且其它 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团为氢。还优选, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个为带有选自 C_1 - C_{10} 烷基的1或2个取代基,更优选1个取代基的苯基, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个为氰基且其它 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团为氢;且 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的2个为苯基,且其它 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团为氢。还优选, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个为带有选自 C_1 - C_{10} 烷基的1或2个取代基,更优选1个取代基的苯基, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个为氰基且其它 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团为氢;且 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的2个为带有1、2或3个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基,且其它 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团为氢。还优选, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个为苯基, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团中的一个为氰基且其它 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 基团为氢;且 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团中的2个为带有1、2或3个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基,且其它 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 基团为氢。

[0092] 在这些中,特别优选的实施方式涉及通式I-A化合物及其混合物:

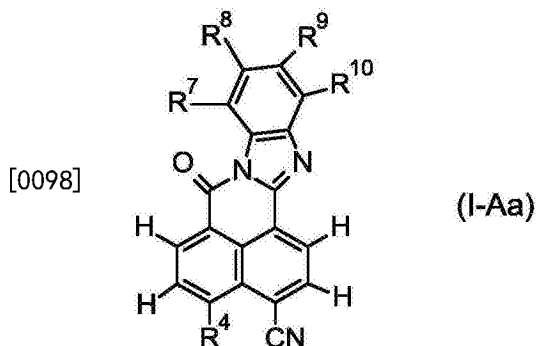


[0094] 其中:

[0095] R^3 和 R^4 各自独立地为氰基、苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基,尤其是氰基、苯基或4-氰基苯基;且

[0096] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地为氢、氰基、苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基,尤其是氢、氰基、苯基或4-氰基苯基。

[0097] 在式I-A化合物中又优选的化合物为对应于式I-Aa的那些:

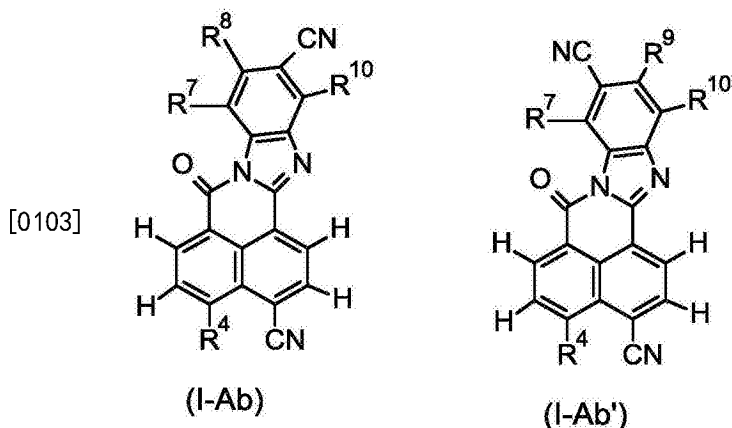


[0099] 其中：

[0100] R⁴为苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基；且

[0101] 基团R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰中的两个各自独立地为苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基，且其它基团R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰为氢。

[0102] 在式I-A化合物中又优选的化合物还有对应于式I-Ab和I-Ab'的那些：

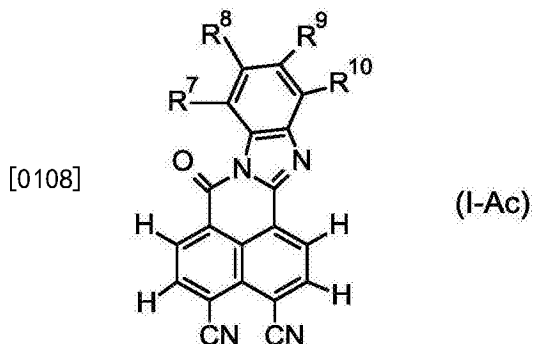


[0104] 其中：

[0105] R⁴为苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基；且

[0106] 基团R⁷、R¹⁰，如果存在的话R⁸和R⁹中的0、1或2个各自独立地为苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基且其它基团R⁷、R¹⁰、R⁸、R⁹如果存在的话为氢。

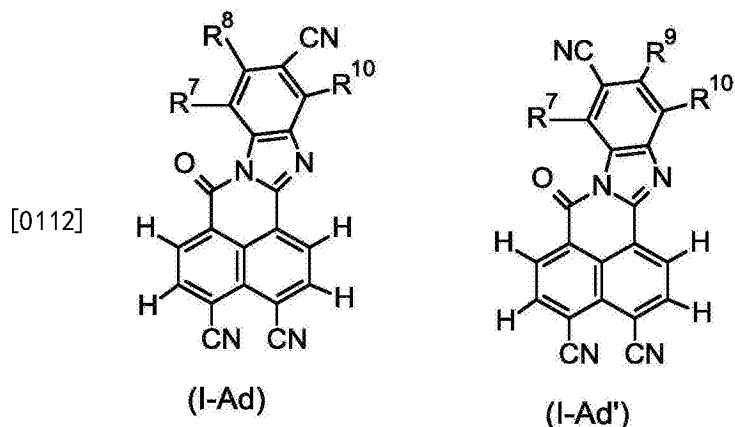
[0107] 在式I-A化合物中又优选的化合物为对应于式I-Ac的那些：



[0109] 其中：

[0110] 基团R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰中的1或2个各自独立地为苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基且其它基团R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰为氢。

[0111] 在式I-A化合物中又优选的化合物为对应于式I-Ad和I-Ad'的那些：



[0113] 其中：

[0114] 基团R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰中的1或2个各自独立地为苯基、4-氰基苯基或者带有1、2或3个选自C₁-C₁₀烷基的取代基的苯基且其它基团R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰为氢。

[0115] 特别优选式I-A化合物，其中：

[0116] R³为氰基，

[0117] R⁴、R⁸和R¹⁰为苯基，且

[0118] R⁷和R⁹为氢；

[0119] 或者

[0120] R³为氰基，

[0121] R⁴、R⁷和R⁹为苯基，且

[0122] R⁸和R¹⁰为氢，

[0123] 及其混合物。

[0124] 特别优选式I-A化合物，其中：

[0125] R⁴为氰基，

[0126] R³、R⁸和R¹⁰为苯基，且

[0127] R⁷和R⁹为氢；

[0128] 或者

[0129] R⁴为氰基，

[0130] R³、R⁷和R⁹为苯基，且

[0131] R⁸和R¹⁰为氢；

[0132] 及其混合物。

[0133] 特别优选式I-A化合物，其中：

[0134] R³和R⁴为氰基，

[0135] R⁸和R¹⁰为苯基，且

[0136] R⁷和R⁹为氢；

[0137] 或者

[0138] R³和R⁴为氰基，

[0139] R⁴、R⁷和R⁹为苯基，且

[0140] R⁸和R¹⁰为氢；

- [0141] 及其混合物。
- [0142] 特别优选式I-A化合物,其中:
- [0143] R^3 为氰基,
- [0144] R^4 为苯基,且
- [0145] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 为氢,
- [0146] 或者
- [0147] R^3 为苯基,
- [0148] R^4 为氰基,且
- [0149] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 为氢,
- [0150] 及其混合物。
- [0151] 特别优选式I-Aa化合物,其中:
- [0152] R^4 为未被取代或者带有1个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基,且
- [0153] R^8 和 R^{10} 相互独立地为未被取代或者带有1或2个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基;
且
- [0154] R^7 和 R^9 为氢。
- [0155] 特别优选式I-Aa化合物,其中:
- [0156] R^4 为未被取代或者带有1个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基,且
- [0157] R^7 和 R^9 相互独立地为未被取代或者带有1或2个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基;且
- [0158] R^8 和 R^{10} 为氢。
- [0159] 特别优选式I-Aa化合物,其中:
- [0160] R^4 为未被取代或者带有1个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基,且
- [0161] R^8 和 R^9 相互独立地为未被取代或者带有1或2个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基;且
- [0162] R^7 和 R^{10} 为氢。
- [0163] 特别优选式I-Aa化合物,其中:
- [0164] R^4 为未被取代或者带有1个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基,且
- [0165] R^7 和 R^{10} 相互独立地为未被取代或者带有1或2个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基;
且
- [0166] R^8 和 R^9 为氢。
- [0167] 特别优选式I-Ab化合物,其中:
- [0168] R^4 为未被取代或者带有1个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基,且
- [0169] 基团 R^7 、 R^8 和 R^{10} 中的一个为未被取代或者带有1或2个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基;且其它基团 R^7 、 R^8 和 R^{10} 为氢。
- [0170] 特别优选式I-Ab化合物,其中:
- [0171] R^4 为未被取代或者带有1个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基,且
- [0172] 基团 R^7 、 R^8 和 R^{10} 中的两个为未被取代或者带有1或2个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基;且其它基团 R^7 、 R^8 和 R^{10} 为氢。
- [0173] 特别优选式I-Ab'化合物,其中:
- [0174] R^4 为未被取代或者带有1个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基,且
- [0175] 基团 R^7 、 R^9 和 R^{10} 中的一个为未被取代或者带有1或2个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的

苯基;且其它基团 R^7 、 R^9 和 R^{10} 为氢。

[0176] 特别优选式I-Ab'化合物,其中:

[0177] R^4 为未被取代或者带有1个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基,且

[0178] 基团 R^7 、 R^9 和 R^{10} 中的两个为未被取代或者带有1或2个选自 C_1 - C_{10} 烷基的取代基的苯基;且其它基团 R^7 、 R^9 和 R^{10} 为氢。

[0179] 式I化合物及其混合物可通过本领域技术人员已知或者如以下实验部分中所述方法制备。一种方法包括使1,8-萘二甲酸酐与任选已经带有最终产物的所需取代基的1,2-二氨基取代芳族化合物缩合,将缩合产物溴化,和随后将溴原子用任选取代芳基和/或氰基取代。

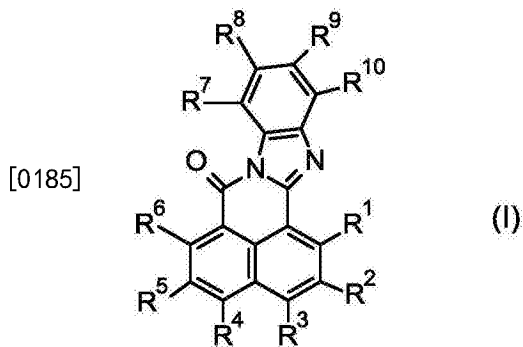
[0180] 另一方法包括使4,5-二卤代-1,8-萘二甲酸酐与任选已经带有最终产物的所需取代基的1,2-二氨基取代芳族化合物缩合,和随后将卤原子用任选取代芳基和/或氰基取代。

[0181] 另一方法包括使4,5-二卤代-1,8-萘二甲酸酐与任选已经带有最终产物的所需取代基的1,2-二氨基取代芳族化合物缩合,将缩合产物溴化,和随后将卤原子和溴原子用任选取代芳基和/或氰基取代。

[0182] 另一方面包括使4,5-二氯-1,8-萘二甲酸酐与任选已经带有最终产物的所需取代基的1,2-二氨基取代芳族化合物缩合,将缩合产物溴化,和随后将一个氯原子和一部分溴原子用取代芳基取代,其后将其余氯原子用氰基取代。

[0183] 为制备纯式I化合物,或者富含一种或多种式I化合物的产物混合物,可有利地采用将在一个或多个反应阶段形成的异构体部分或完全分离,和使用完全或部分分离的异构体作为下一反应阶段中的反应物。

[0184] 本发明提供式I氰化萘苯并咪唑化合物:

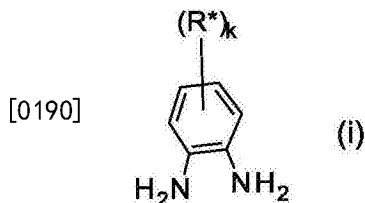


[0186] 或这些化合物的混合物,

[0187] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 如上文所定义,

[0188] 其可通过一种方法得到,其中:

[0189] 1.1) 使1,8-萘二甲酸酐与式(i)二胺反应:



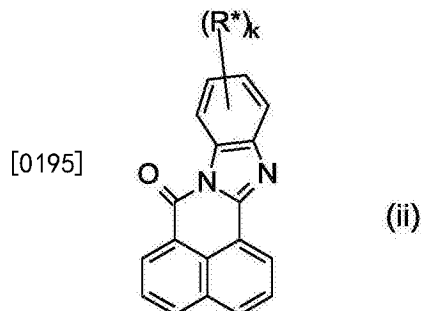
[0191] 其中:

[0192] 各个 R^* 独立地为氰基或未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳

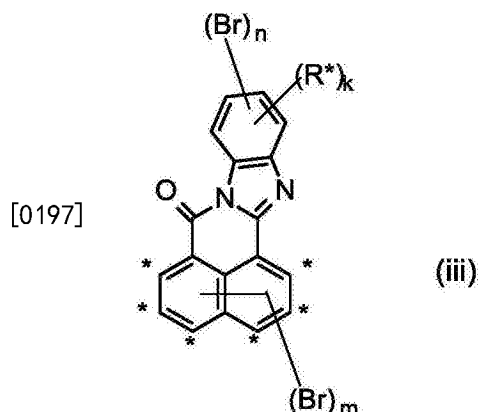
基,其中 R^{Ar} 如上文所定义,

[0193] k为0、1或2,

[0194] 以得到式(ii)化合物:



[0196] 1.2) 使步骤1.1)中所得式(ii)化合物经受溴化以得到式(iii)化合物:



[0198] 其中:

[0199] n为1或2;

[0200] m为1或2,其中 $(Br)_m$ 基团在由*表示的一个或多个位置上;

[0201] 1.3) 通过在过渡金属催化剂的存在下与式iv有机金属化合物交叉偶联而使步骤1.2)中所得式(iii)化合物经受溴取代成未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,其中 R^{Ar} 如上文所定义,

[0202] $Ar-Met$ (iv)

[0203] 其中:

[0204] Ar为被 R^{Ar} 单或多取代的芳基;且

[0205] Met为 $B(OH)_2$ 、 $B(OR')$ 、 (OR'') 、 $Zn-R'''$ 或 $Sn(R^*)_3$,

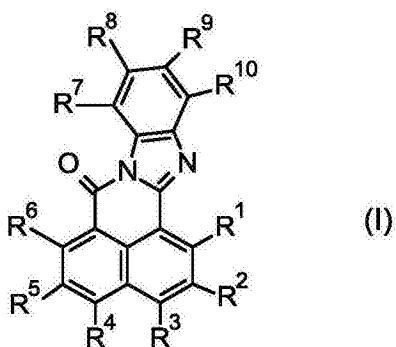
[0206] 其中:

[0207] R' 和 R'' 各自独立地为氢、 C_1-C_{30} 烷基、 C_5-C_8 环烷基、 C_6-C_{14} 芳基或杂芳基,或 R' 和 R'' 一起为任选带有1、2、3、4、5、6、7或8个取代基的 C_2-C_4 亚烷基,所述取代基选自 C_1-C_4 烷基、 C_5-C_8 环烷基、 C_6-C_{14} 芳基和杂芳基, R''' 为 C_1-C_8 烷基或苯基,且

[0208] R^* 为 C_1-C_8 烷基或苯基

[0209] 以得到式I化合物:

[0210]



[0211] 其中基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 中的1或2个为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,且其它基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 为氢,且

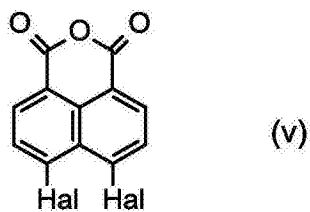
[0212] 基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 中的1或2个为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,且其它基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 为氢、氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,

[0213] 1.4) 任选使步骤1.3) 中所得化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤;

[0214] 或者

[0215] 2.1) 使式(v) 的1,8-二卤代萘二甲酸酐:

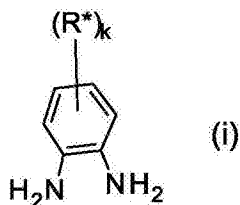
[0216]



[0217] 其中Hal为氯或溴,

[0218] 与式(i) 二胺反应:

[0219]

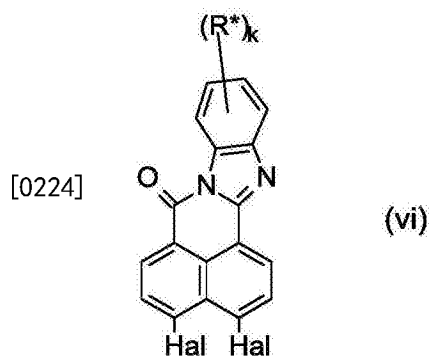


[0220] 其中:

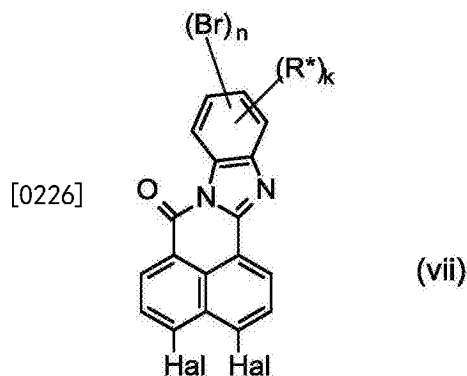
[0221] 各个 R^* 独立地为氰基或未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,其中 R^{Ar} 如上文所定义;

[0222] k 为0、1或2;

[0223] 以得到式(vi) 化合物:



[0225] 2.2) 使步骤2.1) 中所得式 (vi) 化合物经受溴化以得到式 (vii) 化合物:



[0227] 其中:

[0228] n为1或2;

[0229] 2.3) 通过在过渡金属催化剂的存在下与式iv有机金属化合物交叉偶联:

[0230] Ar-Met (iv)

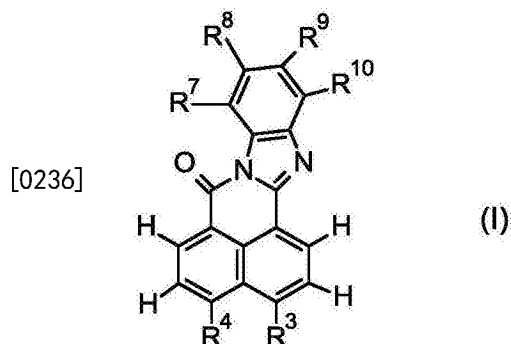
[0231] 其中Ar和Met如上文所定义,

[0232] 而使步骤2.2) 中所得式 (vii) 化合物经受取代反应, 其中各个Hal和各个溴原子被未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}的芳基取代, 其中R^{Ar}如上文所定义,

[0233] 或者

[0234] 使步骤2.2) 中所得式 (vii) 化合物经受取代反应, 其中各个Hal被芳基取代, 并且附着在苯并咪唑结构部分的苯环上的一部分溴原子被芳基取代且未被芳基取代的其它溴原子被氢取代, 其中芳基为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}, 其中R^{Ar}如上文所定义,

[0235] 以得到式I化合物:



[0237] 其中R³和R⁴为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}的芳基,

[0238] 基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 中的0、1或2个为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,且其它基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 为氢、氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,

[0239] 2.4) 任选使步骤2.3)中所得化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤;

[0240] 或者

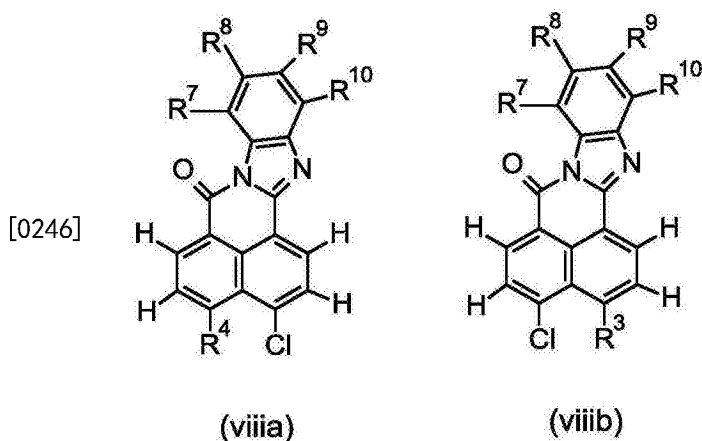
[0241] 3.1a) 通过在过渡金属催化剂的存在下与式IV有机金属化合物交叉偶联:

[0242] Ar-Met (IV)

[0243] 其中Ar和Met如上文所定义,

[0244] 而使其中各个Hal为氯的步骤2.2)中所得式(vii)化合物经受取代反应,其中一个Hal被芳基取代基,并且附着在苯并咪唑结构部分的苯环上的所有或部分溴原子被芳基取代且未被芳基取代的其它溴原子被氢取代,其中芳基为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} ,其中 R^{Ar} 如权利要求1中所定义,

[0245] 以得到式(viiia)和(viiib)化合物:



[0247] 其中:

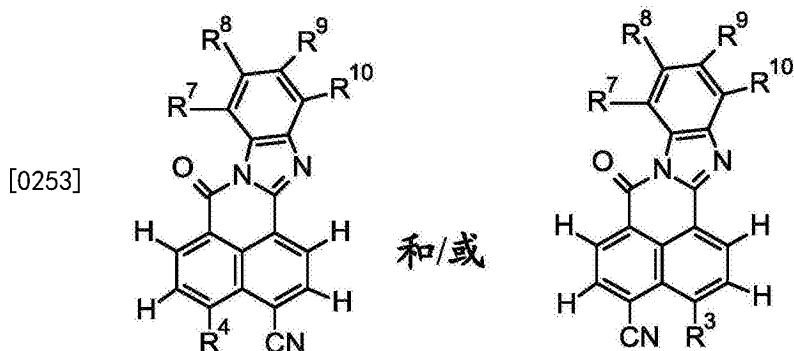
[0248] R^3 如果存在的话为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基;

[0249] R^4 如果存在的话为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基;

[0250] 基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 中的0、1或2个为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,且其它基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 为氢、氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,

[0251] 3.2a) 如果合适的话,使式(viiia)和(viiib)化合物经受至少一个提纯和/或分离步骤;

[0252] 3.3a) 使步骤3.1)或3.2)中所得化合物与金属氰化物反应以得到式I化合物:



[0254] 其中：

[0255] R^3 如果存在的话为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基；

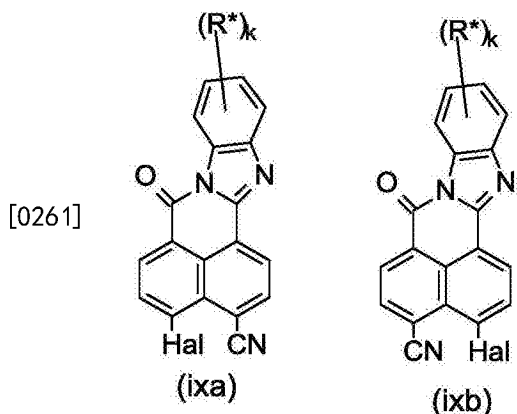
[0256] R^4 如果存在的话为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基；

[0257] 基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 中的0、1或2个为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基，且其它基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 为氢、氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基，

[0258] 3.4a) 任选使步骤3.3a)中所得化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤；

[0259] 或者

[0260] 3.1b1) 使步骤2.1)中所得式(vi)化合物与金属氰化物反应以得到式(ixa)和(ixb)化合物：



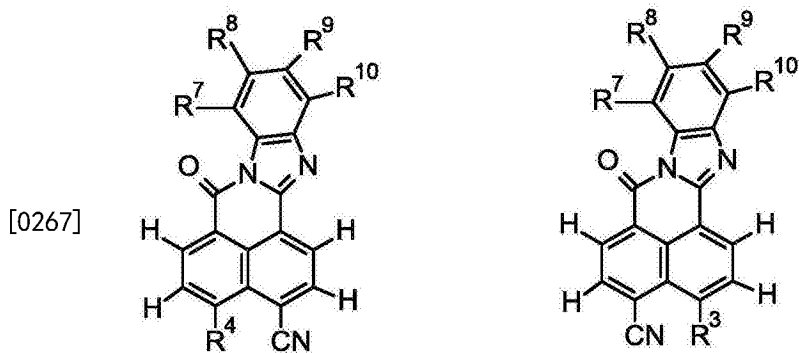
[0262] 其中 $(R^*)_k$ 和Hal如上文所定义；

[0263] 3.1b2) 使步骤3.1b1)中所得式(ixa)和(ixb)化合物在过渡金属催化剂的存在下经受与式iv有机金属化合物交叉偶联：

[0264] Ar-Met (iv)

[0265] 其中Ar和Met如上文所定义，

[0266] 以得到式I化合物：



(I), 其中 R^3 为氰基

(I), 其中 R^4 为氰基

[0268] 其中:

[0269] R^3 如果存在的话为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基;

[0270] R^4 如果存在的话为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基;

[0271] 基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 中的0、1或2个为氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,且其余基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 为氢;

[0272] 3.1b3) 任选使式I化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤;

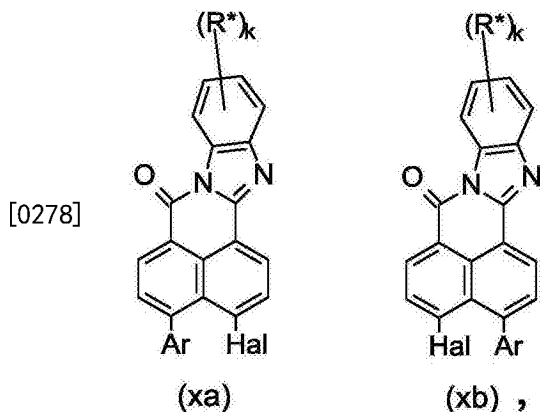
[0273] 或者

[0274] 3.2b1) 首先使步骤2.1)中所得式(vi)化合物在过渡金属催化剂的存在下与式(IV)化合物反应:

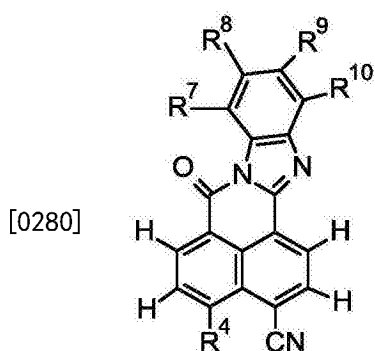
[0275] Ar-Met (iv)

[0276] 其中Ar和Met如上文所定义,

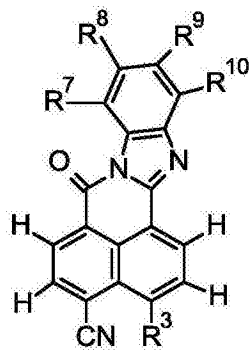
[0277] 以得到式(xa)和(xb)化合物:



[0279] 3.2b2) 使步骤3.2b1)中所得式(xa)和(xb)化合物与金属氰化物反应以得到下式的化合物:



(I), 其中 R^3 为氰基



(I), 其中 R^4 为氰基

[0281] 其中:

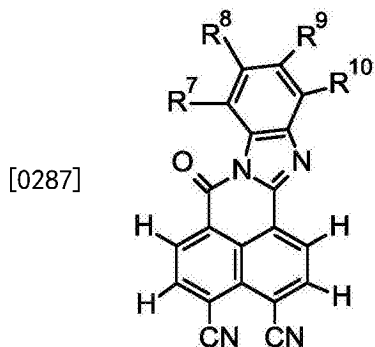
[0282] R^3 如果存在的话为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基;

[0283] R^4 如果存在的话为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基;

[0284] 基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 中的0、1或2个为氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,且其余基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 为氢;

[0285] 3.2b3) 任选使步骤3.2b2)中所得化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤;或者

[0286] 4.1) 使步骤2.1)中所得式(vi)化合物与金属氰化物反应以得到式(I)化合物:



[0288] 其中:

[0289] 基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 中的0、1或2个为氰基或者未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基,且其余基团 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} 为氢;

[0290] 4.2) 任选使式I化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤。

[0291] 根据该方法,步骤1.1)、1.2)、1.3)和1.4)的程序如下文所述步骤a1)、a2)、a3)和a4)中所述。

[0292] 根据该方法,步骤2.1)、2.2)、2.3)和2.4)的程序如下文所述步骤b1)、b2)、b3)和b4)中所述。

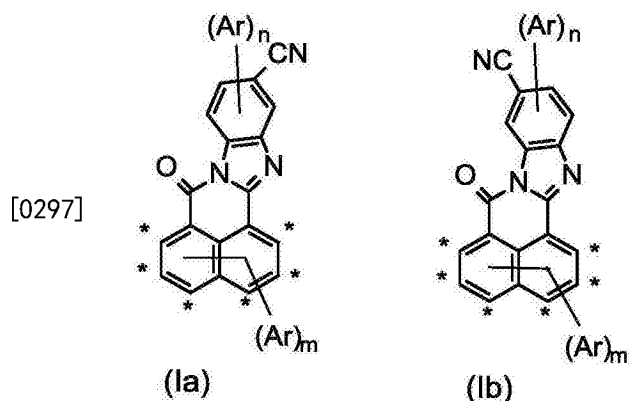
[0293] 根据该方法,步骤3.1a)、3.2a)、3.3a)和3.4a)的程序如下文所述步骤c2)、c3)、c4)和c5)中所述。

[0294] 根据该方法,步骤3.1b1)、3.1b2)、3.1b3)和3.2b1)、3.2b2)、3.2b3)的程序如下文所述步骤c2a)、c3a)和c5)中所述。

[0295] 根据该方法,步骤4.1)、4.2)的程序如下文所述步骤d1)和d2)中所述。显然以上反应顺序可改变并且可使任何步骤中得到的化合物经受至少一个分离步骤和/或提纯步骤。

[0296] 本发明进一步提供式I氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物,其对应于

式Ia和Ib化合物：



[0298] 及其混合物，

[0299] 其中：

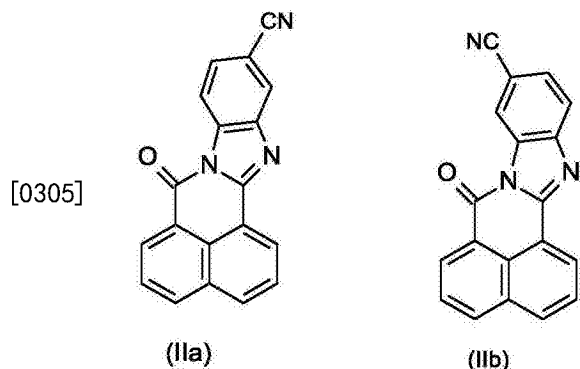
[0300] Ar为任选被R^{Ar}单或多取代的芳基，其中R^{Ar}如上文所定义；

[0301] n为1或2，且

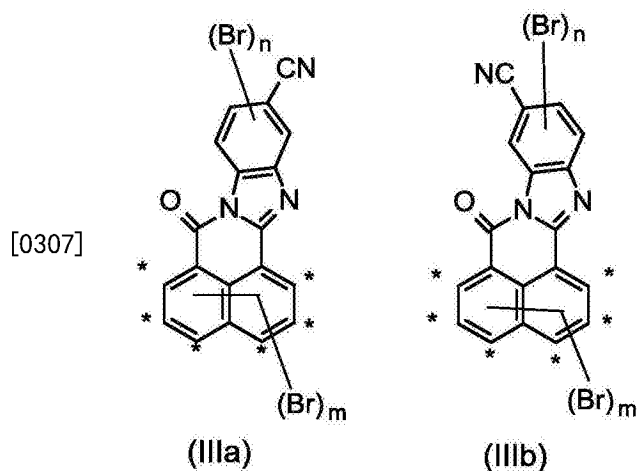
[0302] m为1或2，且其中(Ar)_m在以*表示的一个位置上；

[0303] 其可通过一种方法得到，其中：

[0304] a1) 使1,8-萘二甲酸酐与3,4-二氨基苯甲腈反应以得到式IIa和IIb化合物：



[0306] a2) 使步骤a1)中所得式IIa和IIb化合物经受溴化以得到式IIIa和IIIb化合物：



[0308] 其中：

[0309] n为1或2，

[0310] m为1或2，且(Br)_m在以*表示的一个位置上；

[0311] a3) 使步骤a2) 中所得式IIIa和IIIb化合物在过渡金属催化剂的存在下经受与式IV有机金属化合物交叉偶联:

[0312] Ar-Met (IV)

[0313] 其中:

[0314] Ar为被R^{Ar}单或多取代的芳基;且

[0315] Met为B(OH)₂、B(OR') (OR'')、Zn-R'' '或Sn(R*)₃,

[0316] 其中:

[0317] R'和R''各自独立地为氢、C₁-C₃₀烷基、C₅-C₈环烷基、C₆-C₁₄芳基或杂芳基,或R'和R''一起为任选带有1、2、3、4、5、6、7或8个取代基的C₂-C₄亚烷基,所述取代基选自C₁-C₄烷基、C₅-C₈环烷基、C₆-C₁₄芳基和杂芳基,

[0318] R'' '为C₁-C₈烷基或苯基,且

[0319] R*为C₁-C₈烷基或苯基,

[0320] 以得到式Ia和Ib化合物,

[0321] 和

[0322] a4) 任选使步骤a3) 中所得式Ia和Ib化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤。

[0323] 步骤a1)

[0324] 反应步骤a1) 中羧酸酐基团的酰亚胺化原则上是已知的。优选使1,8-萘二甲酸酐与3,4-二氨基苯甲腈在极性非质子溶剂的存在下反应。合适的极性非质子溶剂为氮杂环,例如吡啶、喹啉、喹啉、异喹啉、喹哪啶、N-甲基哌啶、N-甲基哌啶酮和N-甲基吡咯烷酮。

[0325] 反应有利地在酰亚胺化催化剂的存在下进行。合适的酰亚胺化催化剂为有机和无机酸,例如甲酸、乙酸、丙酸和磷酸。合适的酰亚胺化催化剂还有过渡金属如锌、铁、铜和镁的有机和无机盐。这些的实例包括乙酸锌、丙酸锌、氧化锌、乙酸铁(II)、氯化铁(III)、硫酸铁(II)、乙酸铜(II)、氧化铜(II)和乙酸镁。酐与酰亚胺化催化剂的摩尔比通常为1.2:1-1:1.2,优选1:1。

[0326] 反应温度通常为环境温度至200°C,优选120°C至160°C。

[0327] 1,8-萘二甲酸酐和3,4-二氨基苯甲腈为市售的。

[0328] 反应步骤a1) 中所得式IIa和IIb酰亚胺通常不进一步提纯而用于随后的反应。

[0329] 步骤a2)

[0330] 通常将式IIa和IIb化合物在溶剂中用元素溴溴化。其它合适的溴化剂为N-溴代琥珀酰亚胺和二溴异氰尿酸。合适的溶剂为水或脂族单羧酸,以及氯化烃如氯苯和氯仿。合适的脂族单羧酸为具有2-6个碳原子的那些,例如乙酸、丙酸、丁酸、戊烷羧酸和己烷羧酸及其混合物。当脂族单羧酸用作溶剂时,可有利地使用碘作为催化剂。

[0331] 通常,溴以基于式IIa和IIb化合物的大过量使用。溴的摩尔量取决于式IIIa和IIIb化合物的所需卤化水平。如果意欲将式IIa和IIb化合物二、三和四溴化,则溴与式IIa和IIb化合物的摩尔比优选为20:1-3:1,更优选10:1-5:1。

[0332] 反应步骤a2) 中所得式IIIa和IIIb的酰亚胺通常不进一步提纯而用于随后的反应。

[0333] 步骤a3)

[0334] 在步骤a3) 中的反应中,使步骤a2) 中所得式IIIa和IIIb化合物经受与式IV有机金

属化合物交叉偶联。

[0335] 优选在催化活性量的周期表VIII过渡族(根据IUPAC的10族)过渡金属如镍、钯或铂的存在下,尤其是在钯催化剂的存在下进行反应。合适的催化剂例如钯-膦配合物,例如四(三苯基膦)钯(0)、 $\text{PdCl}_2(\text{o-tolyl}_3\text{P})_2$ 、双(三苯基膦)氯化钯(II), [1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钯(II)-二氯甲烷配合物,双[1,2-双(二苯基膦基)乙烷]钯(0)和[1,4-双(二苯基膦基)丁烷]氯化钯(II),在膦化合物的存在下的活性炭上载钯,和在膦化合物如三苯基膦、1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁、1,2-双(二苯基膦基)乙烷、1,3-双(二苯基膦基)丙烷和1,4-双(二苯基膦基)丁烷的存在下的钯(II)化合物如氯化钯(II)或双(乙腈)氯化钯(II)。催化剂的量基于式IIIa和IIIb化合物通常为10-150摩尔%。

[0336] 尤其合适的有机金属化合物IV为适当取代的芳基硼酸和芳基硼酸酯(化合物IV,其中 $\text{Met}=\text{B}(\text{OH})_2$ 或 $\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$,其中 R' 、 $\text{R}''=\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,或者 R' 和 R'' 一起为任选带有1、2、3或4个选自 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基的取代基的 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 亚烷基)。

[0337] 反应在Suzuki偶联的条件下进行,如例如由Suzuki等人,Chem.Rev.,1995,95,2457-2483和其中引用的文献中已知。芳基硼酸及其酯由文献中已知,为市售的,或者可通过与合适的硼酸酯反应而由相应的烷基镁化合物制备。

[0338] 合适的有机金属化合物IV尤其还有芳基锡烷(化合物IV,其中 $\text{Met}=\text{Sn}(\text{R}^*)_3$,其中 $\text{R}^*=\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基)。在这种情况下,反应在Stille偶联的条件下进行,如例如由D.Milstein, J.K.Stille, J.Am.Chem.Soc.1978,100,第3636-3638页,或者V.Farina, V.Krishnamurthy, W.J.Scott, Org.React.1997,50,1-652已知。芳基锡烷IV可以类似于已知的方法通过芳基锂化合物与 $(\text{R}^*)_3\text{SnCl}$ 反应而制备。

[0339] 合适的有机金属化合物IV还有有机锡化合物(化合物IV,其中 $\text{Met}=\text{Zn-Hal}$,其中 $\text{Hal}=\text{Cl}$ 、 Br ,尤其是 Br)。在这种情况下,反应在Negishi偶联的条件下进行,如例如由A.Lützen, M.Hapke, Eur.J.Org.Chem.,2002,2292-2297已知。芳基锡化合物可以以本身已知的方式由芳基锂化合物或者通过与锌盐如氯化锌反应而由芳基镁化合物制备。

[0340] IIIa和IIIb与有机金属化合物IV的反应,尤其是在Suzuki偶联的情况下,在碱性条件下进行。合适的碱为碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐,例如碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸氢钠,碱土金属碳酸盐和碱土金属碳酸氢盐,例如碳酸镁或碳酸氢镁,或者叔胺,例如三乙胺、三甲胺、三异丙胺或N-乙基-N-二异丙胺。

[0341] 通常,化合物IIIa和IIIb与化合物IV的偶联在溶剂中进行。合适的溶剂为有机溶剂,例如芳族化合物,例如甲苯,醚,例如1,2-二甲氧基乙烷,环醚,例如四氢呋喃或1,4-二噁烷,聚亚烷基二醇,例如二甘醇,腈,例如乙腈、丙腈,羧酰胺,例如二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺。在Suzuki偶联中,上述溶剂也可以与水的混合物使用;例如,有机溶剂与水的比可以为5:1-1:5。

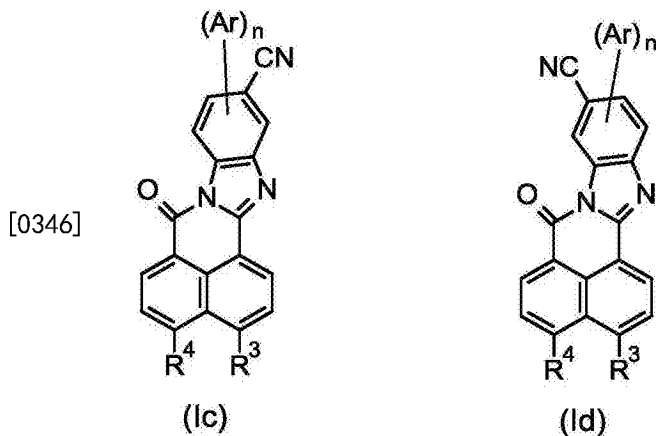
[0342] 每摩尔待交换的溴原子,使用至少1摩尔有机金属化合物IV。每摩尔待交换的溴原子,可有利地使用5-30%摩尔过量的式IV有机金属化合物。步骤a4)

[0343] 步骤a4)中的分离和/或提纯可通过本领域技术人员已知的常规方法,例如萃取、蒸馏、再结晶、在合适的固定相上分离以及这些措施的组合进行。

[0344] 可有利地进行在反应步骤a1)和/或a2)以后得到的异构体的部分或完全分离。

[0345] 本发明进一步提供式I氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物,其对应于

式Ic和Id化合物：



[0347] 及其混合物，

[0348] 其中：

[0349] R^3 为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基；

[0350] R^4 为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基；

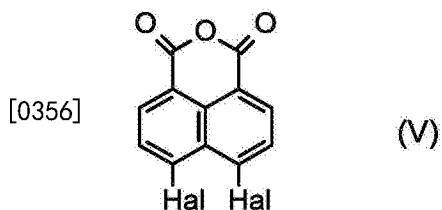
[0351] Ar 为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基；

[0352] R^{Ar} 如上文所定义；且

[0353] n 为1或2，

[0354] 其可通过一种方法得到，其中：

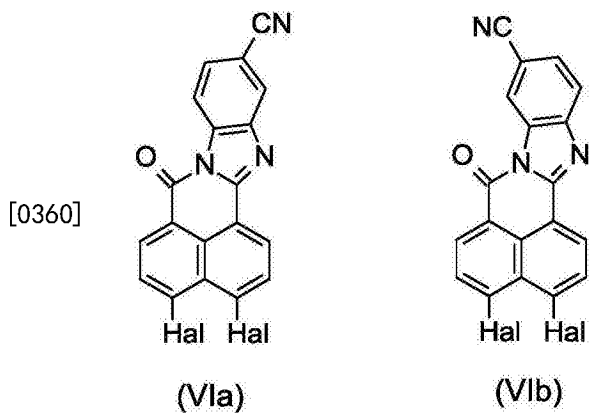
[0355] b1) 使式V的4,5-二卤代萘二甲酸酐



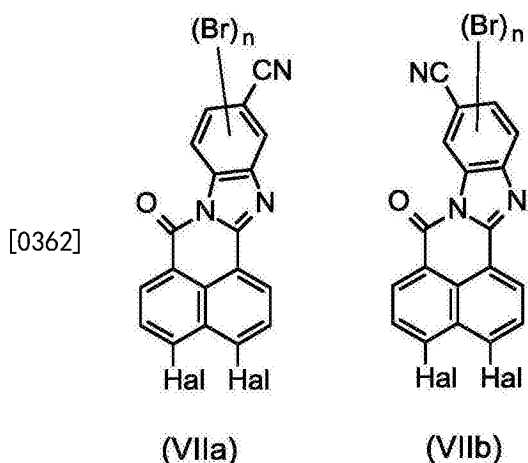
[0357] 其中：

[0358] Hal 为溴或氯，

[0359] 与3,4-二氨基苯甲腈反应以得到式VIa和VIb化合物；



[0361] b2) 使步骤b1)中所得式VIa和VIb化合物经受溴化以得到式VIIa和VIIb化合物：



[0363] 其中：

[0364] n为1或2，

[0365] b3) 使步骤b2) 中所得式VIIa和VIIb化合物在过渡金属催化剂的存在下经受与式IV有机金属化合物交叉偶联：

[0366] Ar-Met (IV)

[0367] 其中：

[0368] Ar为被R^{Ar}单或多取代的芳基；且

[0369] Met为B(OH)₂、B(OR') (OR'')、Zn-R'' '或Sn(R*)₃，其中：

[0370] R'和R''各自独立地为氢、C₁-C₃₀烷基、C₅-C₈环烷基、C₆-C₁₄芳基或杂芳基，或R'和R''一起为任选带有1、2、3、4、5、6、7或8个取代基的C₂-C₄亚烷基，所述取代基选自C₁-C₄烷基、C₅-C₈环烷基、C₆-C₁₄芳基和杂芳基，

[0371] R'' '为C₁-C₈烷基或苯基，且

[0372] R*为C₁-C₈烷基或苯基，

[0373] 以得到

[0374] 式Ic和Id化合物，

[0375] b4) 任选使步骤b3) 中所得式Ic和Id化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤。

[0376] 步骤b1)

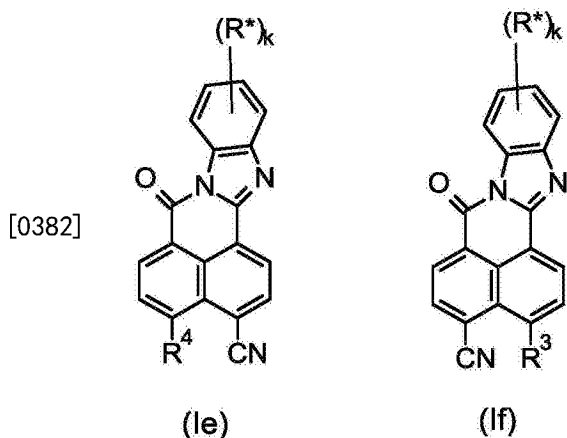
[0377] 根据方法，步骤b1) 中的程序如步骤a1) 中所述。1,2-二氨基-3,5-二苯基苯由W0 2012/168395已知。4,5-二氯萘二甲酸酐由Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition), 1952, 第18卷第504, 507页已知。4,5-二溴萘二甲酸酐由Tesmer, Markus; Vahrenkamp, Heinrich; European Journal of Inorganic Chemistry, 2001, #5第1183-1188页已知。

[0378] 步骤b2)、b3) 和b4)

[0379] 根据方法，程序如步骤a2)、a3) 和a4) 所述。

[0380] 可有利地进行在反应步骤b1) 和/或b2) 以后得到的异构体的部分或完全分离。

[0381] 本发明进一步提供式I氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物，其对应于式Ie和/或If的化合物：



[0383] 及其混合物，

[0384] 其中：

[0385] R³如果存在的话为未被取代或者被R^{Ar}单或多取代的芳基；

[0386] R⁴如果存在的话为未被取代或者被R^{Ar}单或多取代的芳基；

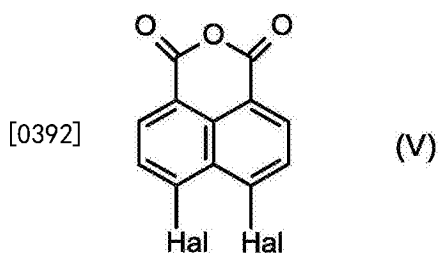
[0387] 各个R*独立地为氰基或未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}的芳基，

[0388] R^{Ar}如上文所定义，且

[0389] k为0、1或2；

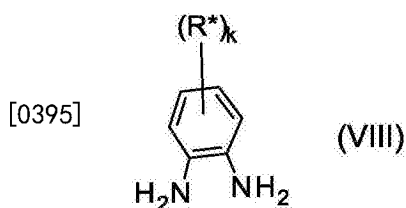
[0390] 其可通过一种方法得到，其中：

[0391] c1) 使式V的4,5-二卤代萘二甲酸酐：



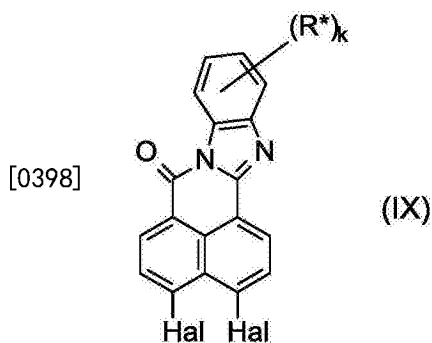
[0393] 其中Hal为溴或氯，

[0394] 与式VIII化合物反应：



[0396] 其中R*如上文所定义；且k为0、1或2，

[0397] 以得到式IX化合物：



[0399] c2) 使步骤c1) 中所得式IX化合物在过渡金属催化剂的存在下经受与式IV有机金属化合物交叉偶联:



[0401] 其中:

[0402] Ar为被R^{Ar}单或多取代的芳基;且

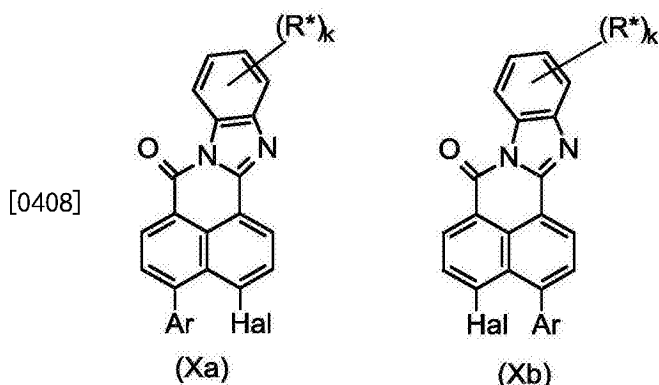
[0403] Met为B(OH)₂、B(OR') (OR'')、Zn-R'' 或Sn(R*)₃, 其中:

[0404] R'和R''各自独立地为氢、C₁-C₃₀烷基、C₅-C₈环烷基、C₆-C₁₄芳基或杂芳基, 或R'和R''一起为任选带有1、2、3、4、5、6、7或8个取代基的C₂-C₄亚烷基, 所述取代基选自C₁-C₄烷基、C₅-C₈环烷基、C₆-C₁₄芳基和杂芳基,

[0405] R''为C₁-C₈烷基或苯基, 且

[0406] R*为C₁-C₈烷基或苯基,

[0407] 以得到式Xa和/或Xb化合物:

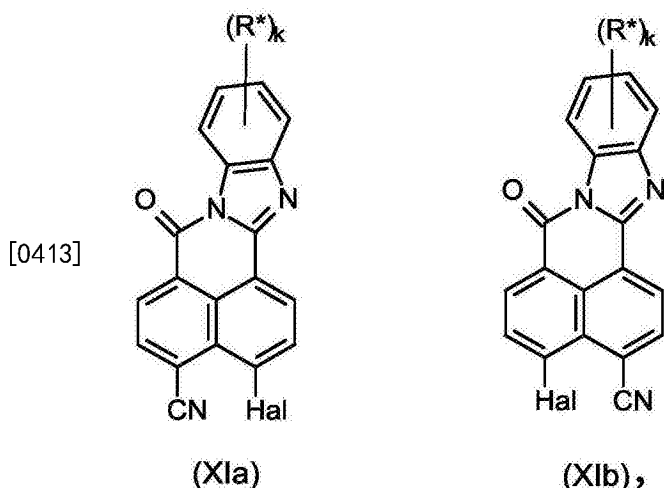


[0409] c3) 如果合适的话, 将步骤c2) 中所得式Xa和/或Xb化合物分离;

[0410] c4) 使步骤c2) 或c3) 中所得式Xa和/或Xb化合物与金属氰化物反应以得到式Ie和/或If化合物,

[0411] 或者

[0412] c2a) 使步骤c1) 中所得式IX化合物与金属氰化物反应以得到式XIa和/或XIb化合物:



[0414] 和

[0415] c3a) 使步骤c2a) 中所得式XIa和/或XIb化合物在过渡金属催化剂的存在下经受与式IV有机金属化合物交叉偶联:

[0416] Ar-Met (IV)

[0417] 其中:

[0418] Ar为被R^{Ar}单或多取代的芳基;且

[0419] Met为B(OH)₂、B(OR') (OR'')、Zn-R'' 或Sn(R*)₃, 其中:

[0420] R'和R''各自独立地为氢、C₁-C₃₀烷基、C₅-C₈环烷基、C₆-C₁₄芳基或杂芳基,或R'和R''一起为任选带有1、2、3、4、5、6、7或8个取代基的C₂-C₄亚烷基,所述取代基选自C₁-C₄烷基、C₅-C₈环烷基、C₆-C₁₄芳基和杂芳基,

[0421] R''为C₁-C₈烷基或苯基,且

[0422] R*为C₁-C₈烷基或苯基,

[0423] 以得到式Ie和/或If化合物,

[0424] c5) 任选使步骤c4) 或c3a) 中所得式Ie和/或If化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤。

[0425] 步骤c1)

[0426] 根据方法,程序如步骤b1) 所述。应当理解当使用其中o为1、2或3的式VIII化合物时,形成2种式IX异构体化合物。在一个优选实施方案中,所用式VIII二胺为邻苯二胺或3,4-二氨基苯甲腈。

[0427] 步骤c2) 和c3a)

[0428] 根据方法,程序如步骤b3) 所述。

[0429] 步骤c3)

[0430] 式Xa和Xb化合物可通过将沉淀物用C₁-C₄链烷醇,随后任选用热水洗涤以保持式X化合物在过滤器中,且式Xb化合物在滤液中而分离。

[0431] 步骤c4) 和c2a)

[0432] 氰基脱卤的合适工艺条件描述于J.March,Advanced Organic Chemistry,第4版,John Wiley&Sons Publishers(1992),第660-661页,和WO 2004/029028中。这些的一个实例为与氰化铜反应。合适的还有碱金属氰化物,例如KCN和NaCN,以及氰化锌。通常氰化物来

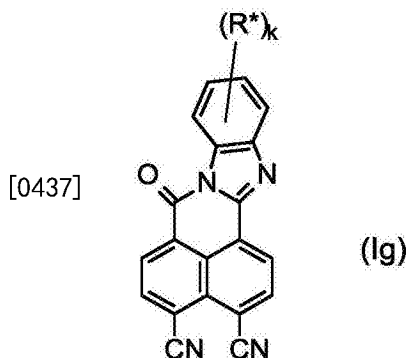
源过量使用。可有利地在锌的存在下进行反应。反应通常在极性非质子溶剂中在过渡金属如Pd(II)盐或Pd配合物、铜配合物或镍配合物的存在下进行。钯催化剂可由Pd(0)配合物如三(二亚苄基丙酮)-二钯(0)和1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁就地制备。优选的极性非质子溶剂为二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、(CH₃)₂SO、二甲基砜和环丁砜。反应通常在80-160℃,优选100-140℃,尤其优选130-150℃的温度下进行。待交换的卤原子与氰化锌的摩尔比通常为1:1-1:3,优选1.5:2.5。作为选择,也可在不存在催化剂下在N-甲基吡咯烷酮或环丁砜中使用CuCN。

[0433] 步骤c5)

[0434] 根据方法,程序如步骤a4)所述。

[0435] 可有利地进行在反应步骤c1)和/或c2)以后得到的异构体的早期部分或完全分离。还可以为有利的是进行在反应步骤c1)和/或c2a)以后得到的异构体的早期部分或完全分离。

[0436] 本发明进一步提供式I氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物,其对应于式I_g化合物:



[0438] 及其混合物,

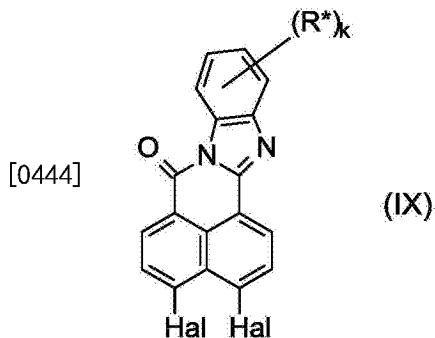
[0439] 其中:

[0440] R*独立地为氰基或未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}的芳基,其中R^{Ar}如上文所定义;且

[0441] k为0、1或2;

[0442] 其可通过一种方法得到,其中:

[0443] d1) 使式IX化合物:



[0445] 其中:

[0446] 各个R*独立地为氰基或未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基R^{Ar}的芳

基,其中 R^{Ar} 如上文所定义;

[0447] k为0、1或2,

[0448] 与金属氰化物反应以得到式I_g化合物,

[0449] 和

[0450] d2) 任选使步骤d1) 中所得式I_g化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤。

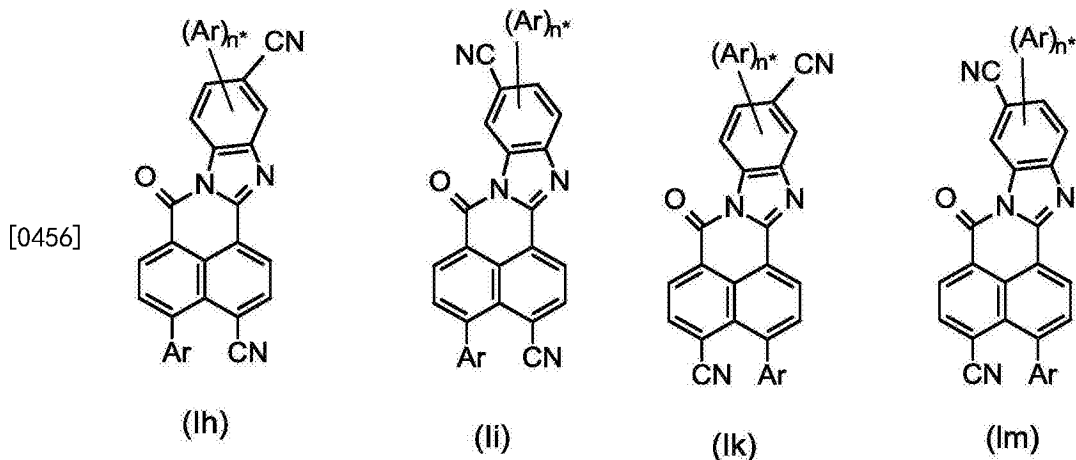
[0451] 步骤d1)

[0452] 根据方法,程序如步骤c4) 或c2a) 所述。

[0453] 步骤d2)

[0454] 根据方法,程序如步骤a4) 所述。

[0455] 本发明进一步提供式I氰化萘苯并咪唑化合物或这些化合物的混合物,其对应于化合物Ih、Ii、Ik或Im:



[0457] 或这些化合物的混合物,

[0458] 其中:

[0459] Ar为未被取代或者被 R^{Ar} 单或多取代的芳基和 R^{Ar} 如上文所定义;且

[0460] n^* 为0、1或2;

[0461] 其可通过一种方法得到,其中:

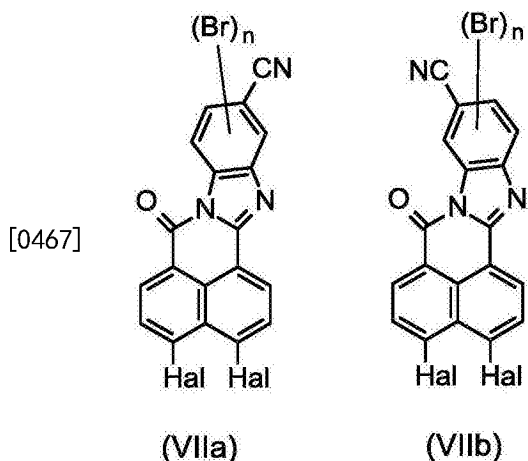
[0462] e1) 通过在过渡金属催化剂的存在下与式IV有机金属化合物交叉偶联:

[0463] Ar-Met (IV)

[0464] 其中:

[0465] Ar和Met如上文所定义,

[0466] 而使式VIIa和VIIb化合物:



[0468] 其中：

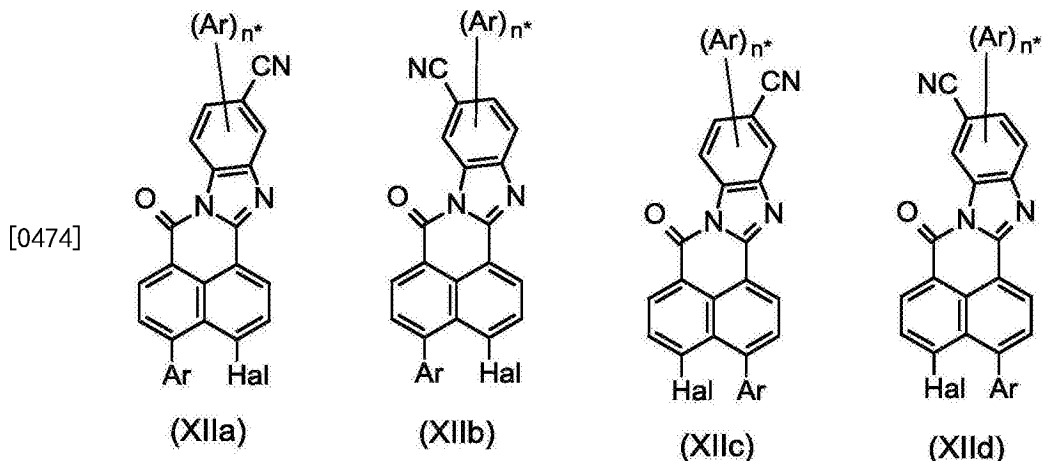
[0469] n 为1或2，

[0470] 经受取代反应，其中一个Hal和各个溴原子被未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} 的芳基取代，其中 R^{Ar} 如上文所定义，

[0471] 或者

[0472] 使式 (VIIa) 和 (VIIb) 化合物经受取代反应，其中一个Hal被芳基取代，并且附着在苯并咪唑结构部分的苯环上的一部分溴原子被芳基取代且未被芳基取代的其它溴原子被氢取代，其中芳基为未被取代或者具有一个或多个相同或不同取代基 R^{Ar} ，其中 R^{Ar} 如上文所定义，

[0473] 以得到式XIIa、XIIb、XIIc和XIId化合物：



[0475] 其中：

[0476] n^* 为0、1或2；且

[0477] Ar如上文所定义；

[0478] e2) 如果合适的话，将式 (XIIa)、(XIIb)、(XIIc) 和 (XIId) 化合物分离以得到式 (XIIa) 和 (XIIb) 化合物的混合物和式 (XIIc) 和 (XIId) 化合物的混合物；

[0479] e3) 使步骤e1) 或e2) 中所得化合物与金属氰化物反应以得到式Ih、Ii和/或Ik和Im化合物；

[0480] e4) 任选使步骤e3) 中所得式Ih、Ii和/或Ik或Im化合物经受至少一个分离和/或提纯步骤。

- [0481] 步骤e1)
- [0482] 根据方法,程序如步骤c2)所述。
- [0483] 步骤e2)
- [0484] 根据方法,程序如步骤c3)所述。
- [0485] 步骤e3)
- [0486] 根据方法,程序如步骤c4)所述。
- [0487] 步骤e4)
- [0488] 根据方法,程序如步骤c5)所述。
- [0489] 如果不是市售的的话,原料可通过选自如下的程序制备:标准有机化学技术、类似于合成已知结构上类似的化合物的技术,或者类似于上述方案或者合成实施例部分中所述程序的技术。
- [0490] 上文未描述的其它本发明化合物可类似于本文所述方法制备。
- [0491] 本发明进一步提供颜色转换器,所述颜色转换器包含至少一种聚合物作为基体材料和如上文所定义的至少一种式I氰化萘苯并咪唑化合物或其混合物作为荧光染料。
- [0492] 合适的聚合物原则上为能够将足够量的至少一种式I氰化萘苯并咪唑化合物或混合物溶解或均匀分布的所有聚合物。
- [0493] 合适的聚合物可以为无机聚合物或有机聚合物。
- [0494] 合适的无机聚合物例如硅酸盐或二氧化硅。使用无机聚合物的先决条件为至少一种式I氰化萘苯并咪唑化合物或其混合物可溶解或均匀地分布于其中而不分解。在硅酸盐或二氧化硅的情况下,例如这可伴随聚合物从水玻璃溶液中沉淀。
- [0495] 在一个优选实施方案中,有机聚合物基本由聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚甲基丙烯酸酯、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚丁烯、聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、环氧树脂、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚苯乙烯丙烯腈(SAN)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丁酸乙烯酯(PVB)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺、聚甲醛、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺或其混合物组成。
- [0496] 优选,至少一种聚合物基本由聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或其混合物组成。
- [0497] 最优选,至少一种聚合物基本由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯或聚碳酸酯组成。
- [0498] 聚对苯二甲酸乙二醇酯可通过乙二醇与对苯二甲酸缩合而得到。
- [0499] 聚苯乙烯在此处应当理解尤其意指由苯乙烯和/或苯乙烯衍生物聚合而产生的所有均聚物或共聚物。苯乙烯衍生物例如烷基苯乙烯,例如 α -甲基苯乙烯、邻-、间-、对-甲基苯乙烯、对-丁基苯乙烯,尤其是对-叔丁基苯乙烯,烷氧基苯乙烯如对-甲氧基苯乙烯、对-丁氧基苯乙烯、对-叔丁氧基苯乙烯。
- [0500] 一般而言,合适的聚苯乙烯具有10 000-1 000 000克/摩尔(通过GPC测定),优选20 000-750 000克/摩尔,更优选30 000-500 000克/摩尔的平均摩尔质量 M_n 。
- [0501] 在一个优选实施方案中,颜色转换器的基体基本或者完全由苯乙烯或苯乙烯衍生物的均聚物组成。
- [0502] 在本发明另一优选实施方案中,基体基本或完全由苯乙烯共聚物组成,所述苯乙

烯共聚物在本申请上下文中也认为是聚苯乙烯。作为其它组分,苯乙烯共聚物可包含例如丁二烯、丙烯腈、马来酸酐、乙烯基吡啶或者丙烯酸、甲基丙烯酸或衣康酸的酯作为单体。合适的苯乙烯共聚物通常包含至少20重量%苯乙烯,优选至少40%,更优选至少60重量%苯乙烯。在另一实施方案中,它们包含至少90重量%苯乙烯。

[0503] 优选的苯乙烯共聚物为苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、苯乙烯-1,1'-二苯基乙烯共聚物、丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈共聚物(ASA)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(MABS)。

[0504] 另一优选的聚合物为 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物(AMSAN)。

[0505] 苯乙烯均聚物或共聚物可例如通过自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合或者在有机金属催化剂的影响下(例如Ziegler-Natta催化)制备。这可导致全同立构、间规立构或无规立构聚苯乙烯或共聚物。它们优选通过自由基聚合制备。聚合可作为悬浮聚合、乳液聚合、溶液聚合或本体聚合进行。

[0506] 合适聚苯乙烯的制备描述于例如Oscar Nuyken, Polystyrenes and Other Aromatic Polyvinyl Compounds, in Kricheldorf, Nuyken, Swift, New York 2005, 第73-150页及其中引用的参考文件,和Elias, Macromolecules, Weinheim 2007, 第269-275页中。

[0507] 聚碳酸酯为碳酸与芳族或脂族二羟基化合物的聚酯。优选的二羟基化合物为例如亚甲基二亚苯基二羟基化合物,例如双酚A。

[0508] 制备聚碳酸酯的一种方法是使合适的二羟基化合物与光气在界面聚合中反应。另一方法是与碳酸的二酯如碳酸二苯基酯在缩聚中反应。

[0509] 合适聚碳酸酯的制备描述于例如Elias, Macromolecules, Weinheim 2007, 第343-347页中。

[0510] 在一个优选实施方案中,使用以排除氧气而聚合的聚合物。优选,聚合期间的单体包含总计不多于1000ppm氧气,更优选不多于100ppm,尤其优选不多于10ppm。

[0511] 合适的聚合物可包含添加剂如阻燃剂、抗氧化剂、光稳定剂、UV吸收剂、自由基清除剂、抗静电剂作为其它组分。这种稳定剂是本领域技术人员已知的。

[0512] 合适的抗氧化剂或自由基清除剂为例如苯酚,尤其是位阻酚,例如丁基羟基茴香醚(BHA)或丁基羟基甲苯(BHT),或者位阻胺(HALS)。这种稳定剂例如以**Irganox[®]**商品名由BASF出售。在一些情况下,抗氧化剂和自由基清除剂可由次级稳定剂如例如以**Irgafos[®]**商品名由BASF出售的亚磷酸酯或亚膦酸酯补充。

[0513] 合适的UV吸收剂为例如苯并三唑,例如2-(2-羟苯基)-2H-苯并三唑(BTZ),三嗪如(2-羟苯基)-s-三嗪(HPT)、羟基二苯甲酮(BP)或草酰替苯胺。这种UV吸收剂例如以**Uvinul[®]**商品名由BASF出售。

[0514] 在一个优选实施方案中,TiO₂用作唯一的UV吸收剂。

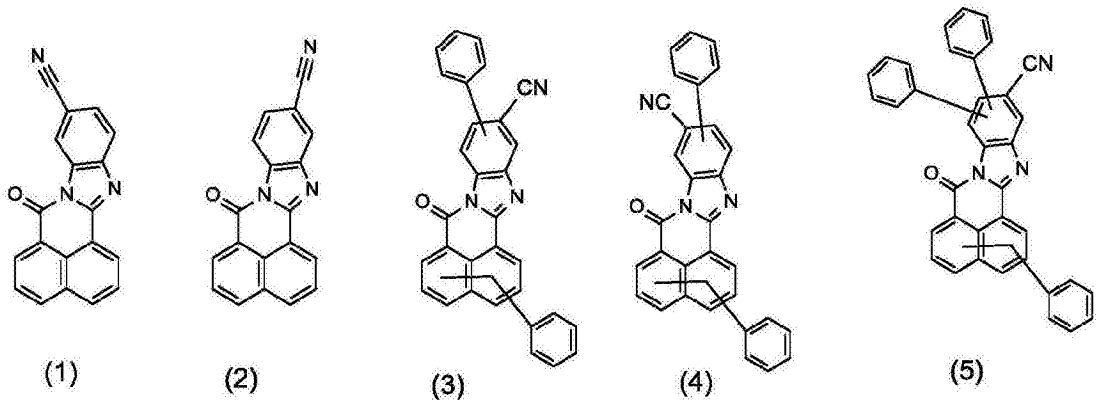
[0515] 在本发明的优选实施方案中,合适的聚合物不包含任何抗氧化剂或自由基清除剂。

[0516] 在本发明另一实施方案中,合适的聚合物为透明聚合物。

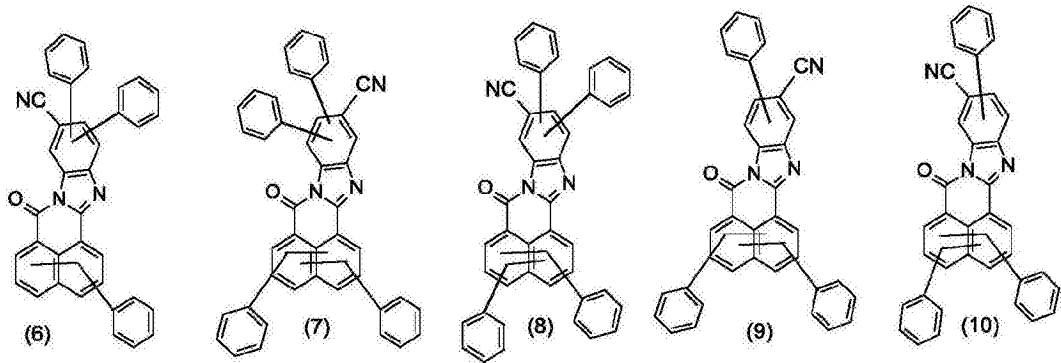
[0517] 在另一实施方案中,合适的聚合物为不透明聚合物。

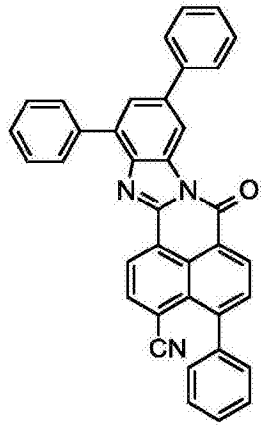
[0518] 所述聚合物用作合适有机荧光染料的基体材料。

[0519] 尤其优选,至少一种式I氰化萘苯并咪唑化合物选自式(1)-(54)的化合物及其混合物:

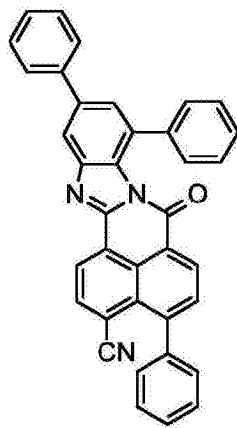


[0520]

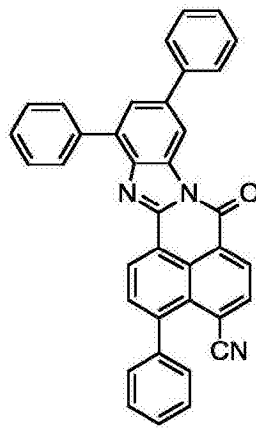




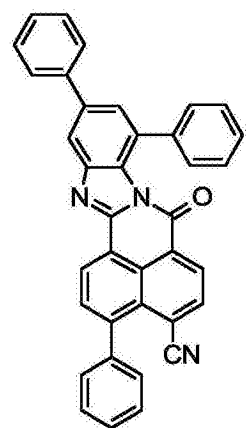
(11)



(12)

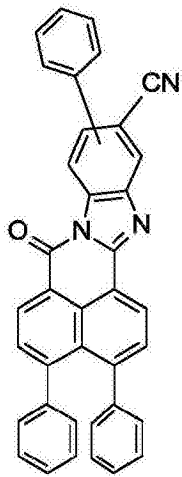


(13)

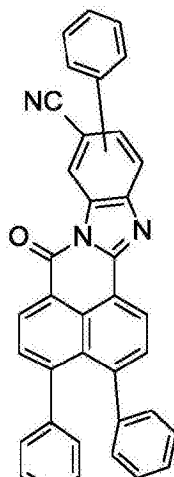


(14)

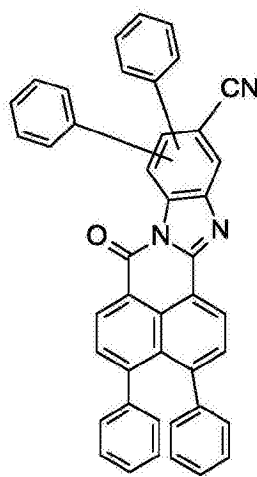
[0521]



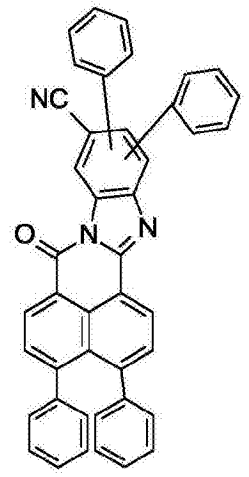
(15)



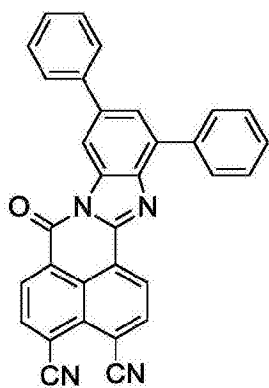
(16)



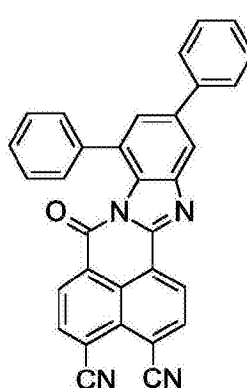
(17)



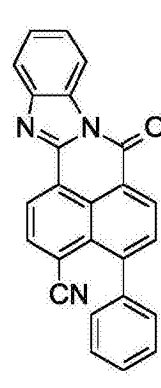
(18)



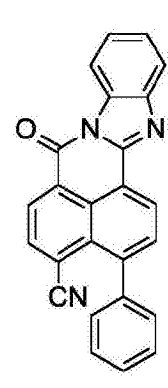
(19)



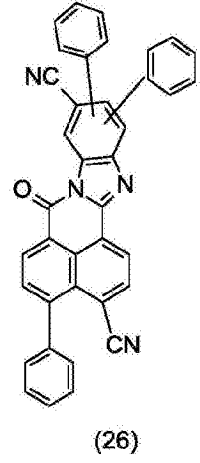
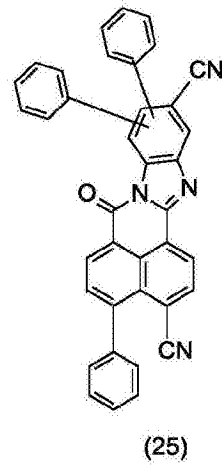
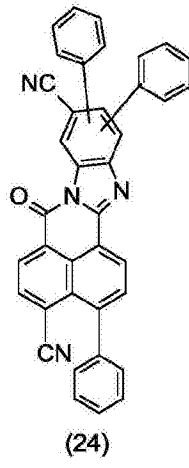
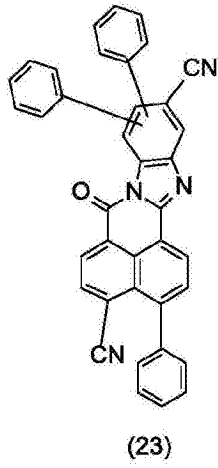
(20)



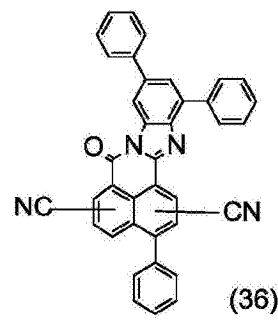
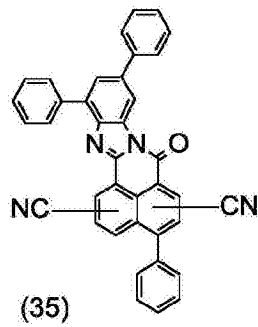
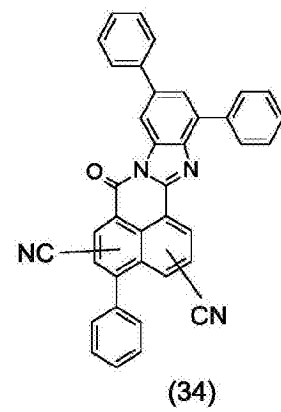
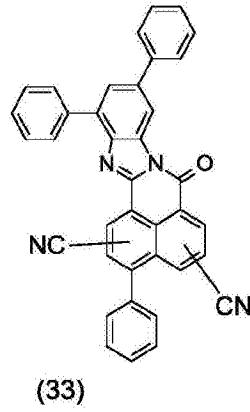
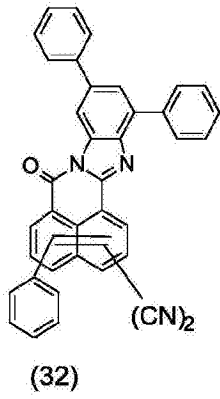
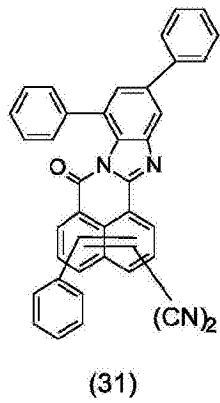
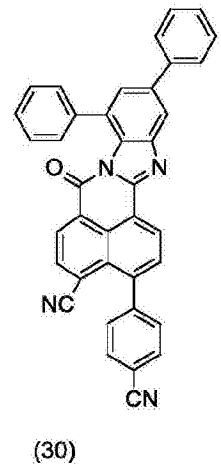
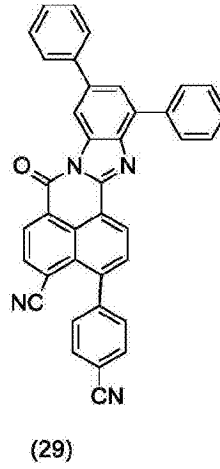
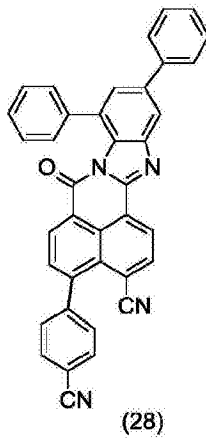
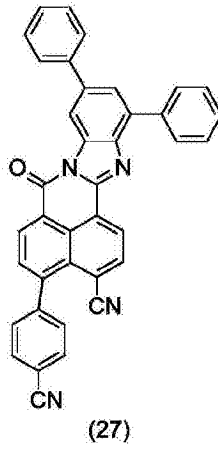
(21)

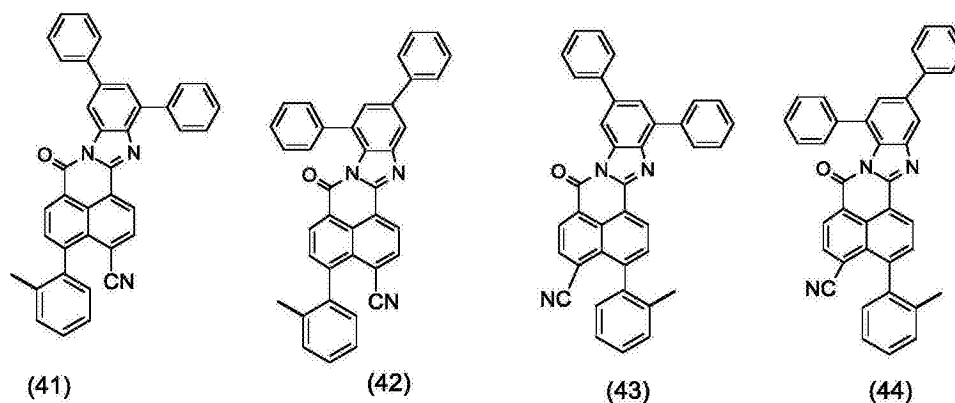
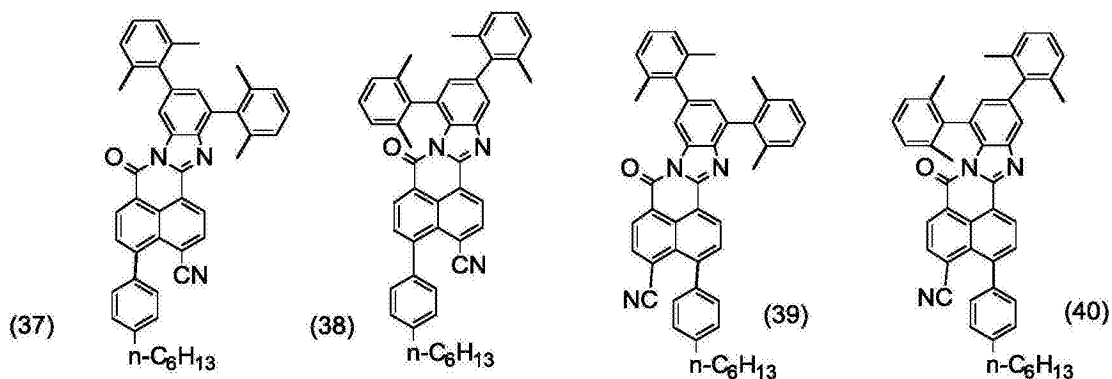


(22)

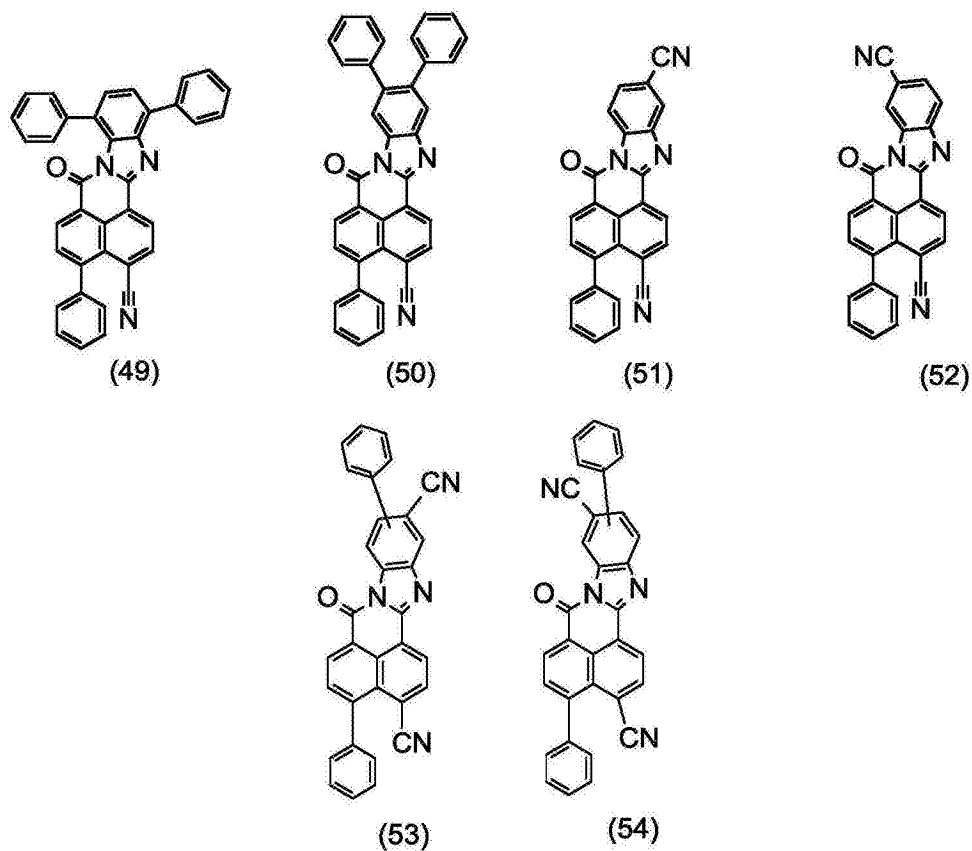


[0522]





[0523]



[0524] 本发明荧光染料,即式I氰化萘苯并咪唑化合物及其混合物可溶于聚合物中或者可以为均匀分布混合物的形式。荧光染料优选溶于聚合物中。

[0525] 在一个优选实施方案中,除至少一种本发明式I化合物或其混合物荧光染料外,颜色转换器包含其它荧光着色剂。例如,至少一种本发明有机荧光染料可与红色荧光着色剂组合。在许多情况下,荧光着色剂相互组合使得得到可以以良好的显色性将蓝光转化成白光的颜色转换器。

[0526] 合适的其它荧光着色剂为例如无机荧光着色剂。在这些中,特别优选来自类别稀土掺杂铝酸盐、硅酸盐、氮化物和石榴石的那些。其它无机发光着色剂为例如“Luminescence—from Theory to Applications”, Cees Ronda [编者], Wiley-VCH, 2008, 第7章, “Luminescent Materials for Phosphor-Converted LEDs”, Th. Jüstel, 第179-190页中提到的那些。

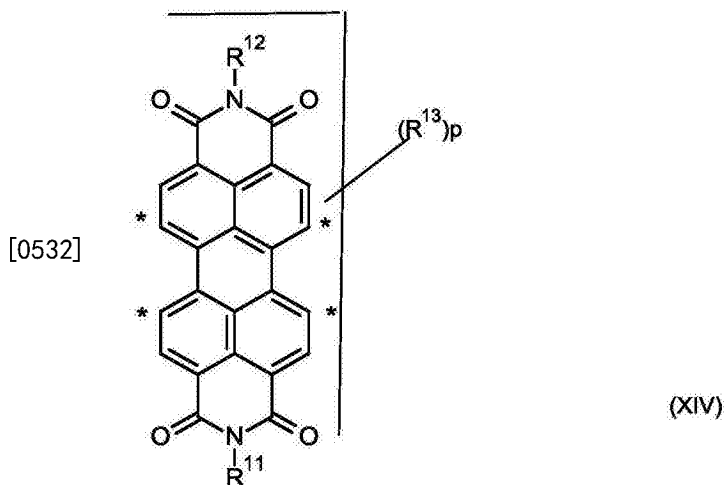
[0527] 石榴石为通式 $X_3Y_2[ZO_4]_3$ 的化合物,其中Z为二价阳离子,例如Ca、Mg、Fe、Mn, Y为三价阳离子,例如Al、Fe、Cr、稀土元素,且Z为Si、Al、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 。石榴石优选为掺杂有 Ce^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Tb^{3+} 或其混合物的钇铝石榴石 $Y_3Al_5O_{12}$ 。

[0528] 合适的氮化物描述于例如US 8,274,215中。合适的硅酸盐描述于例如US 7,906,041和US 7,311,858中。

[0529] 合适的铝酸盐描述于例如US 7,755,276中。

[0530] 合适的式 $SrLu_{2-x}Al_4O_{12}:Ce_x$ 的铝酸盐无机发光材料,其中x为0.01-0.15的值,由W02012010244已知。具有组成 $MLn_2QR_4O_{12}$ 的发光体其中M为元素Mg、Ca、Sr或Ba中的至少一种,Ln为元素Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu中的至少一种;Q为元素Si、Ge、Sn和Pb中的一种,最后,R为元素B、Al、Ga、In和Tl中的至少一种,由US 2004/0062699已知。

[0531] 另外,所有有机红色或粉色荧光染料是特别合适的。在另一实施方案中,其它荧光着色剂包含其它橙色或黄色荧光染料。合适的有机荧光红色染料具有例如以下通式:



[0533] 其中:

[0534] p为1-4,

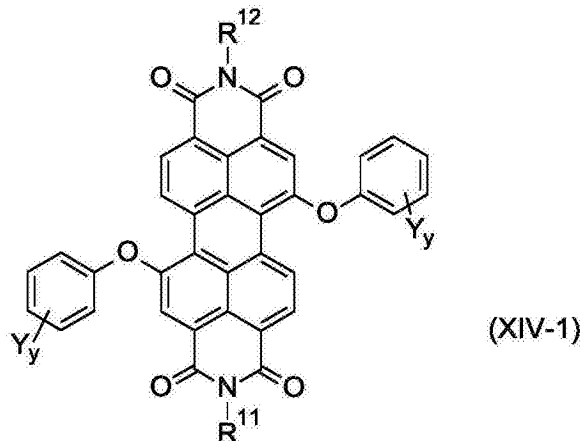
[0535] R^{11} 、 R^{12} 各自独立地为 C_1 - C_{30} 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、芳基、杂芳基、芳基- C_1 - C_{10} 亚烷基,其中后三个基团中的芳环未被取代或者被 C_1 - C_{10} 烷基单或多取代,且

[0536] R^{13} 为 C_1 - C_{30} 烷氧基或者未被取代或被 C_1 - C_{10} 烷氧基单或多取代的芳氧基,其中 R^{13} 基团在由*表示的一个或多个位置上。

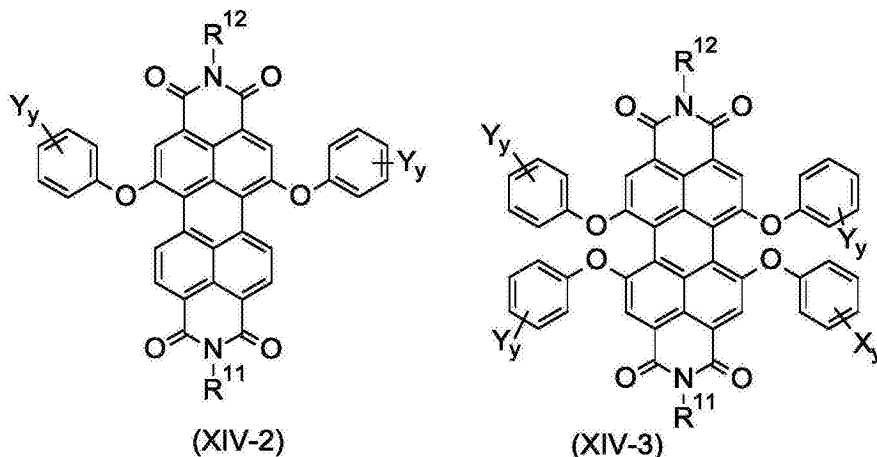
[0537] 优选, R^{11} 和 R^{12} 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基、2,6-二 (C_1 - C_{10} 烷基) 芳基和 2,4-二 (C_1 - C_{10} 烷基) 芳基。更优选, R^{11} 和 R^{12} 为相同的。非常特别是 R^{11} 和 R^{12} 各自为 2,6-二异丙基苯基或 2,4-二叔丁基苯基。

[0538] R^{13} 优选为苯氧基或 C_1 - C_{10} 烷基苯氧基, 更优选 2,6-二烷基苯氧基、2,4-二烷基苯氧基。尤其优选, R^{13} 为苯氧基、2,6-二异丙基苯氧基、2,4-二叔丁基苯氧基或 4-叔辛基苯氧基。

[0539] 更特别是, 合适的其它有机荧光染料选自式 XIV-1、XIV-2 和 XIV-3 的化合物:



[0540]



[0541] 其中:

[0542] R^{11} 和 R^{12} 各自如上文所定义, 尤其是如上文优选的定义,

[0543] Y 为线性或支化 C_1 - C_{10} 烷基; 且

[0544] y 为 0、1、2 或 3。

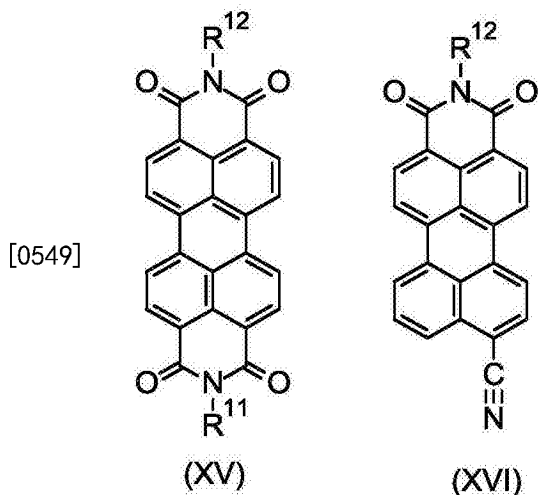
[0545] 特别合适的其它有机荧光染料的其它实例为 W02007/006717 第 1 页第 5 行至第 22 页第 6 行所述二萘嵌苯衍生物。

[0546] 特别合适的其它有机荧光染料为:

[0547] N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,7,12-四苯氧基二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(对-叔辛基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(对-叔辛基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二苯氧基二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧

酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二苯氧基二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺。优选,其它有机荧光染料选自N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺及其混合物。

[0548] 在另一实施方案中,本发明颜色转换器还包含至少一种下式的其它有机荧光染料:



[0550] 其中R¹¹和R¹²各自如上文所定义。

[0551] 在本发明一个实施方案中,本发明颜色转换器具有层状结构。它们可具有单层结构或通常包含多个聚合物层的多层结构,所述聚合物层包含一种或多种荧光着色剂和/或散射体。

[0552] 在一个实施方案中,颜色转换器由多个聚合物层组成,所述聚合物层层压在一起以形成复合物,且其中各荧光着色剂和/或散射体可存在于不同的聚合物层中。

[0553] 如果本发明颜色转换器包含多于一种荧光着色剂,在本发明一个实施方案中,多种荧光着色剂可并排存在于一个层中。

[0554] 在另一实施方案中,多种荧光着色剂存在于多个层中。

[0555] 在一个优选实施方案中,除根据本发明存在的至少一种有机荧光染料外,本发明颜色转换器包含至少一种式(XIV)的其它有机荧光染料、基于TiO₂的散射体和至少一种聚合物,所述聚合物基本由聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚碳酸酯组成。

[0556] 在另一优选实施方案中,除根据本发明存在的至少一种有机荧光染料外,本发明颜色转换器包含至少一种式(XIV)的其它有机荧光染料和至少一种式(XV)或(XVI)的其它有机荧光染料、基于TiO₂的散射体和至少一种聚合物,所述聚合物基本由聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚碳酸酯组成。

[0557] 在特别优选的实施方案中,除根据本发明存在的至少一种有机荧光染料外,本发明颜色转换器包含至少一种选自N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,7,12-四苯氧基二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺的其它红色有机荧光染料,和至少一种选自N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺或N'-(2,6-二异丙基苯基)二萘嵌

苯-9-氰基-3,4-二羧酰亚胺的其它有机荧光染料,基于TiO₂的散射体和至少一种聚合物,所述聚合物基本由聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚碳酸酯组成。

[0558] 通常,本发明式I有机荧光染料的浓度为0.001-0.5重量%,优选0.005-0.2重量%,最优选0.01-0.1重量%,每种情况下基于所用聚合物的量。通常,红色有机荧光染料的浓度基于所用聚合物的量为0.0001-0.5重量%,优选0.002-0.1重量%,最优选0.005-0.05重量%。

[0559] 至少一种本发明有机荧光染料与至少一种其它红色有机荧光染料的比通常为4:1-25:1,优选6:1-20:1。

[0560] 在非常特别优选的实施方案中,本发明颜色转换器包含选自式3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、21、22、25、26、37、41、45、49、50、51、52、53、54化合物的式I化合物及其混合物作为本发明有机荧光染料,N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺作为红色有机荧光染料,基于TiO₂的散射体和至少一种基本由聚苯乙烯组成的聚合物。

[0561] 在非常特别优选的实施方案中,本发明颜色转换器包含选自式3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、21、22、25、26、37、41、45、49、50、51、52、53、54的式I化合物及其混合物作为本发明有机荧光染料,N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺作为红色有机荧光染料,基于TiO₂的散射体和至少一种基本由PET组成的聚合物。

[0562] 在非常特别优选的实施方案中,本发明颜色转换器包含选自式3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、21、22、25、26、37、41、45、49、50、51、52、53、54化合物的式I化合物及其混合物作为本发明有机荧光染料,N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酰亚胺作为红色有机荧光染料,基于TiO₂的散射体,和至少一种基本由聚碳酸酯组成的聚合物。

[0563] 在一个实施方案中,如果颜色转换器具有多层结构,则一个层包含至少一种红色荧光染料,且另一层包含至少一种本发明式I或其混合物荧光染料。

[0564] 在一个实施方案中,至少一种红色有机荧光染料在颜色转换器的面对LED的层中。在另一实施方案中,至少一种绿色或绿色/黄色荧光染料在颜色转换器的面对LED的层中。

[0565] 在另一实施方案中,散射体存在于面对LED的层中,在其上是颜色转换器,在其上又任选为包含散射体的另一层。

[0566] 在一个优选实施方案中,颜色转换器具有具有红色荧光层和绿色/黄色荧光层的双层结构,所述绿色/黄色荧光层包含根据本发明存在的至少一种荧光染料,红色层面对蓝色光源。在该实施方案中,两个层都包含TiO₂作为散射体。

[0567] 颜色转换器的另一优选实施方案具有单层结构,其中根据本发明存在的至少一种黄色荧光染料和至少一种式(XVI)红色荧光染料和散射体包含在一个层中。散射体优选为二氧化钛。在该实施方案中,聚合物优选由聚苯乙烯、PET或聚碳酸酯组成。

[0568] 在一个实施方案中,颜色转换器的至少一个聚合物层用玻璃纤维机械增强。

[0569] 本发明颜色转换器可以为任何所需几何布置。颜色转换器可以为例如膜、片或板的形式。同样,包含有机荧光着色剂的基体可以为小滴形式或半球形式或者为具有凸和/或凹、平或球形表面的透镜的形式。

[0570] “铸件”指其中LED或包含LED的组件用包含有机荧光染料的聚合物铸造或包封的实施方案。

[0571] 在本发明一个实施方案中,包含有机荧光染料的聚合物层(基体)为25-250 μm 厚,优选35-200 μm ,特别是50-160 μm 。

[0572] 在另一实施方案中,包含有机荧光染料的聚合物层为0.2-5mm厚度,优选0.3-3mm,更优选0.4-1mm。

[0573] 在一个优选实施方案中,如果颜色转换器由一个层组成或者它们具有层状结构,则各个层为连续的且不具有任何孔或中断。

[0574] 聚合物中有机荧光染料的浓度作为颜色转换器的厚度和聚合物的类型的函数设置。如果使用薄聚合物层,则有机荧光染料的浓度通常比厚聚合物层的情况下更高。

[0575] 在一个优选实施方案中,至少一个包含荧光染料的层或基体包含光散射体。

[0576] 在多层结构的另一优选实施方案中,存在多个包含荧光染料的层和一个或多个包含散射体而不具有荧光染料的层。

[0577] 合适的散射体为具有根据DIN 13320为0.01-10 μm ,优选0.1-1 μm ,更优选0.15-0.4 μm 的平均粒度的无机白色颜料,例如二氧化钛、硫酸钡、钡白、氧化锌、硫化锌、碳酸钙。

[0578] 散射体通常以0.01-4.0重量%,优选0.05-2重量%,更优选0.1-1重量%的量存在,每种情况下基于包含散射体的层中的聚合物。

[0579] 本发明颜色转换器可任选包含其它构成部分如衬里层。

[0580] 衬里层用于赋予颜色转换器机械稳定性。用于衬里层的材料的类型不是关键的,条件是它是透明的且具有所需机械强度。用于衬里层的合适材料为例如玻璃或透明刚性有机聚合物,例如聚碳酸酯、聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯。

[0581] 衬里层通常具有0.1mm至10mm,优选0.3mm至5mm,更优选0.5mm至2mm的厚度。

[0582] 在本发明一个实施方案中,本发明颜色转换器具有至少一个对抗氧气和/或水的屏障层,如WO 2012/152812所述。用于屏障层的合适屏障材料的实例为例如玻璃、石英、金属氧化物、 SiO_2 、包含 Al_2O_3 和 SiO_2 层的交替层的多层体系、氮化钛、 SiO_2 /金属氧化物多层材料、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯(PVDC)、液晶聚合物(LCP)、聚苯乙烯-丙烯腈(SAN)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚丁酸乙烯酯(PVB)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺、聚甲醛、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、环氧树脂、衍生自乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)的聚合物和衍生自乙烯-乙烯醇(EVOH)的聚合物。

[0583] 用于屏障层的优选材料为玻璃或者包含 Al_2O_3 和 SiO_2 层的交替层的多层体系。

[0584] 优选,合适的屏障层具有低氧气渗透性。

[0585] 更优选,合适的屏障层具有低氧气和水渗透性。

[0586] 本发明颜色转换器尤其适于将蓝光转化成绿色/黄色光。

[0587] 更特别是,它们适于转换由蓝色LED发射的光。合适的LED为例如基于氮化镓(GaN)或氮化镓铟(InGaN)的那些。合适的还有用于转换由汞灯、由有机发光二极管(OLED)或由UV

LED产生的光。

[0588] 本发明颜色转换器还尤其适于将绿色或白色光转换成更富红色光谱。

[0589] 更特别是,它们适于转换由绿色LED发射的光。合适的LED为例如基于GaInNAs,例如Te掺杂GaInNAs和Mg掺杂GaInNAs的那些。更特别是,它们适于以良好显色性将由白色LED发射的光转换成愉悦的光。

[0590] 它们还适于用作光伏器件和荧光转换太阳能电池中的光收集系统(荧光收集器)。

[0591] 在另一实施方案中,本发明颜色转换器用于转换蓝光。

[0592] 在另一实施方案中,颜色转换器用于使用至少一种式I化合物或其混合物作为荧光染料而不是Ce:YAG作为辐射转换器而用于转换由蓝色二极管产生的光。优选,除本发明式I化合物或其混合物外,颜色转换器包含红色有机荧光染料作为荧光染料。红色有机荧光染料优选选自式XIV、XV和XVI化合物。在该实施方案中,蓝色LED和颜色转换器在远程无机发光材料装置中。该LED的显色性满足高要求。

[0593] 在另一实施方案中,颜色转换器使用至少一种式I化合物或其混合物作为荧光染料与至少一种选自稀土掺杂铝酸盐、硅酸盐、氮化物和石榴石的无机荧光着色剂,尤其是铈掺杂钇铝石榴石组合而用于转换由蓝色二极管产生的光。在该实施方案中,蓝色LED和颜色转换器在远程无机发光材料装置中。

[0594] 本发明颜色转换器在用光,尤其是用蓝色LED光照射时显示出高量子产率。另外,它们在用蓝光照射时具有高光稳定性。此外,它们对氧气和水为稳定的。它们以良好的显示性发射愉悦的光。另一优点是可提供不包含稀土元素的颜色转换器。包含式I氰化合物或其混合物与稀土掺杂无机荧光剂一起的本发明颜色转换器改进用蓝色LED生产且包含Ce:YAG作为转换器材料的照明器件的显色值。

[0595] 本发明颜色转换器可通过不同的方法生产。

[0596] 在一个实施方案中,生产本发明颜色转换器的方法包括将至少一种聚合物和至少一种有机荧光染料溶于溶剂中,随后除去溶剂。

[0597] 在另一实施方案中,生产本发明颜色转换器的方法包括将至少一种有机荧光染料与至少一种聚合物挤出。

[0598] 本发明进一步提供包含至少一个LED和至少一个本发明颜色转换器的照明器件。至少一个LED优选为蓝色的并且发射优选在400-500nm,优选420-480nm,更优选440-470nm,最优选445-460nm波长范围内的光。

[0599] 在一个实施方案中,本发明照明器件仅包含一个LED。在另一实施方案中,本发明照明器件包含2个或更多个LED。

[0600] 在一个实施方案中,本发明照明器件包含多个LED,其都为蓝色的。在另一实施方案中,本发明照明器件包含多个LED,其中至少一个LED为蓝色的,且至少一个LED不是蓝色的,但发射另一颜色,例如红色的光。

[0601] 此外,所用LED的类型对本发明照明器件而言不是关键的。在一个优选实施方案中,所用LED的功率密度为小于 $100\text{mW}/\text{cm}^2$,优选小于 $60\text{mW}/\text{cm}^2$ 。具有较高功率密度,例如 150 或 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 的LED的使用也是合适的。然而,LED的较高功率密度可能降低荧光染料和颜色转换器的寿命。

[0602] 本发明颜色转换器可以与基本任何几何形式的LED组合且不管照明器件的结构而

使用。

[0603] 在一个实施方案中,颜色转换器和LED为芯片装置上的无机发光材料。

[0604] 优选,本发明颜色转换器用于远程无机发光材料装置中。在这种情况下,颜色转换器在空间上与LED分离。一般而言,LED与颜色转换器之间的距离为0.1cm至50cm,优选0.2-10cm,最优选0.5-2cm。在颜色转换器与LED之间可以为不同的介质,例如空气、稀有气体、氮气或其它气体或其混合物。

[0605] 颜色转换器可例如围绕LED同心地布置或者具有平面几何。它可采取例如板、片或膜的形式,为小滴形式或者采取铸件的形式。

[0606] 本发明照明器件适于室内、室外、办公室、车辆、火炬、游戏控制台、街灯、交通信号中的照明。

[0607] 本发明照明器件显示出高量子产率。另外,它们具有长寿命,尤其是在用蓝光照明时的高光稳定性。它们以良好显色性发射愉悦的光。

[0608] 本发明进一步提供在照射时产生电力的器件,其包含光电池(太阳能电池)和如上文所定义的颜色转换器,其中至少一部分未被光电池(太阳能电池)吸收的光被颜色转换器吸收。颜色转换器通常在光电池上。颜色转换器用于改进光谱使得UV和可见光转换成以较高效率由太阳能电池转换的更向红移光谱。

实施例

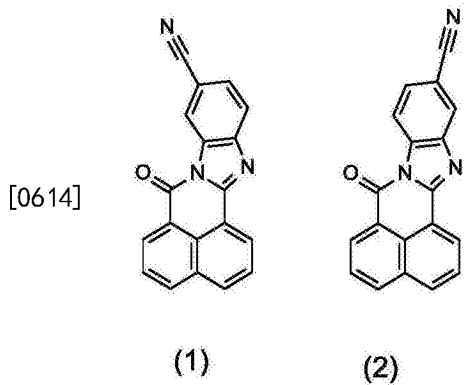
[0609] 合成各种荧光染料。根据实施例制备的荧光染料用于生产颜色转换器。为此,将这些如下文所述结合到包含聚合物的基体中。所用聚合物为PMMA(来自Evonik的**Plexiglas**[®] 6N)、聚苯乙烯(来自BASF的PS168N)和PC(来自Bayer的**Macrolon**[®] 2808)。

[0610] 用于测试染料的颜色转换器的生产:

[0611] 将约2.5g聚合物和0.02重量%染料溶于约5ml二氯甲烷中,并将0.5重量%TiO₂分散于其中,每种情况下基于所用聚合物的量。使用涂布器构架将所得溶液/分散体涂覆在玻璃表面上(湿膜厚度400μm)。在溶剂干透以后,将膜与玻璃分离并在真空干燥箱中在50℃下干燥整夜。从厚度80-85μm的各个膜上冲压出2个具有15mm直径的圆形膜片,这些用作分析试样。

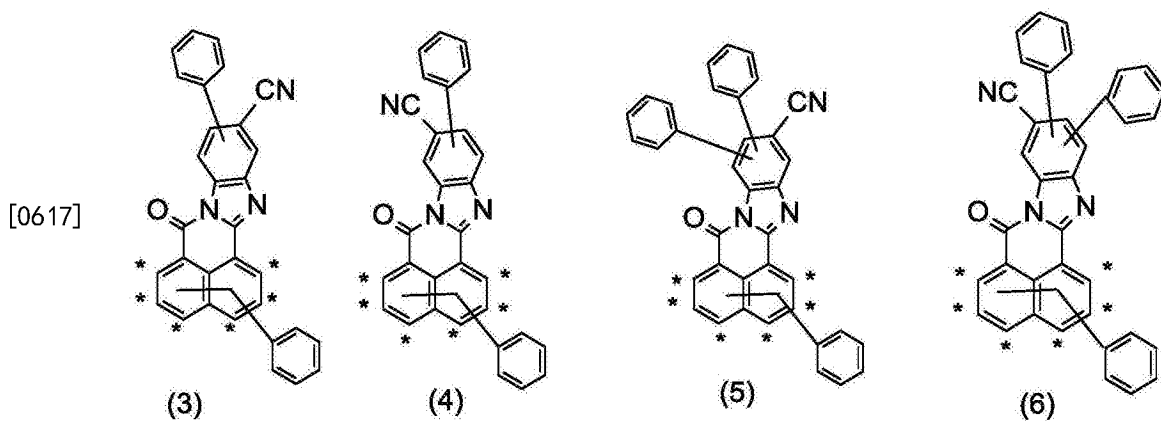
[0612] 分析试样的荧光量子产率(FQY)用C9920-02量子产率测量系统(来自Hamamatsu)测量。这通过将各个试样在积分球(布利希球)中用450-455nm的光照射而进行。与在不具有试样的布利希球中的参比测量相比,借助CCD分光计测定激发光的未吸收部分和试样发射的荧光。经未吸收激发光的光谱或者经发射的荧光光谱的强度积分给出各试样的吸收度或荧光强度或者荧光量子产率。

[0613] 实施例1:制备



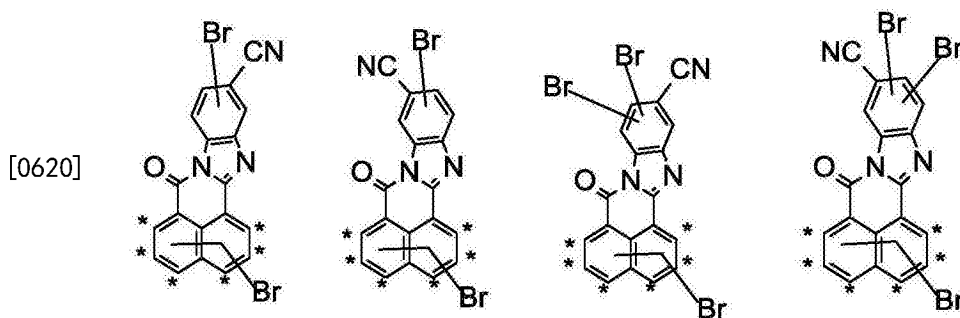
[0615] 将5.4g (27毫摩尔) 1,8-萘二甲酸酐、4.05g (30毫摩尔) 3,4-二氨基苯甲腈、4.95g (27毫摩尔) 乙酸锌和150ml喹啉的混合物加热至145℃,保持1小时。随后加入10ml乙醇,将沉淀物过滤并用乙醇和水洗涤。这得到作为微黄色沉淀物的标题化合物(4.92g,62%)。

[0616] 实施例2:制备



[0618] 其中连接在萘结构部分上的苯基在由*表示的一个位置上。

[0619] 2.1制备



[0621] 其中连接在萘结构部分上的Br在由*表示的一个位置上。

[0622] 将3.0g (6.6毫摩尔) 的来自实施例1的化合物、8.0g (100毫摩尔) 溴和150ml水的混合物加热至回流(55℃),保持3小时。随后将溴吹出,将残余物滤出并用热水洗涤。这得到二溴化和三溴化化合物的混合物。

[0623] 2.2制备化合物(3)、(4)、(5)和(6)

[0624] 将2.0g (4.9毫摩尔) 的来自实施例2.1的化合物、3.6g (29.4毫摩尔) 苯基硼酸、2.8g (20毫摩尔) 碳酸钾和0.6g (4.9毫摩尔) 四-三苯基磷钨在100ml甲苯中加热至90℃,保持2小时。将反应混合物冷却,过滤,用甲苯洗涤并通过柱层析用硅胶和甲苯后处理。这得到

0.928g产物,根据质谱分析,其由二苯基化和三苯基化标题化合物(3)、(4)、(5)和(6)组成。

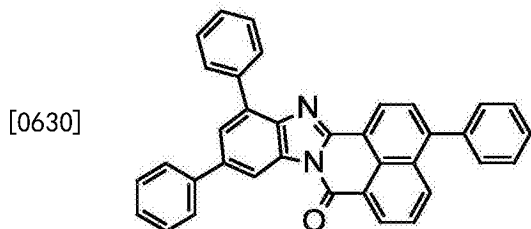
[0625] Rf(甲苯/乙酸乙酯10:1)=0.59

[0626] 发射: λ_{\max} (PS):501nm;

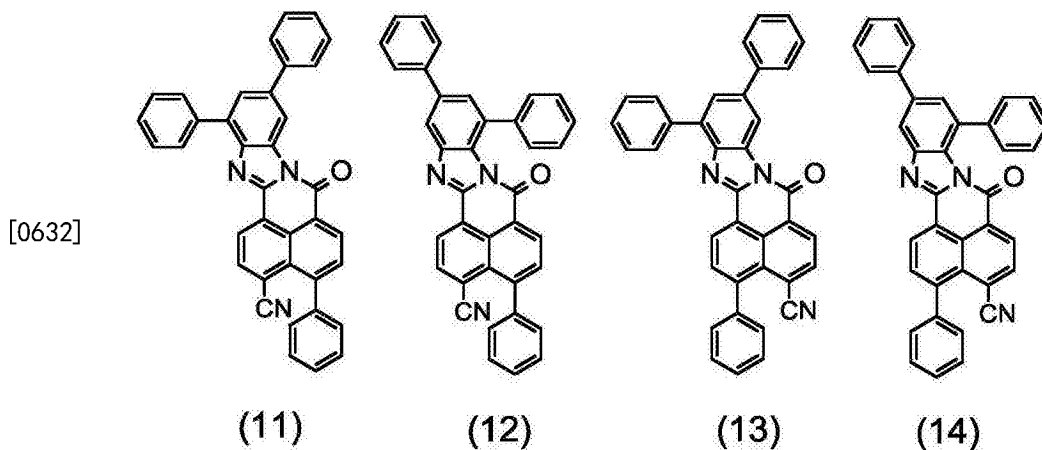
[0627] 发射: λ_{\max} (PC):501nm

[0628] FQY(聚苯乙烯):92%

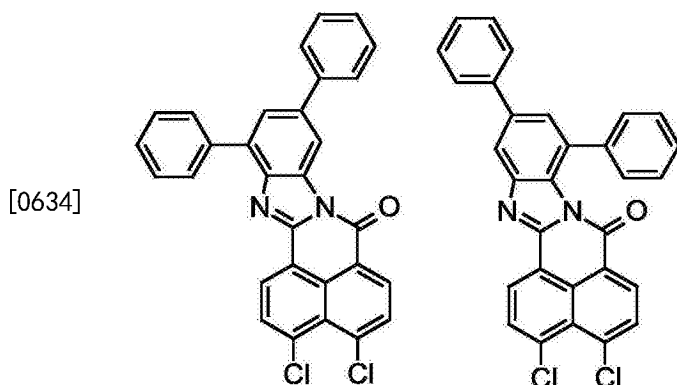
[0629] 该化合物因此具有比来自以下实施例7的对比化合物更高的荧光量子产率。



[0631] 实施例3:制备

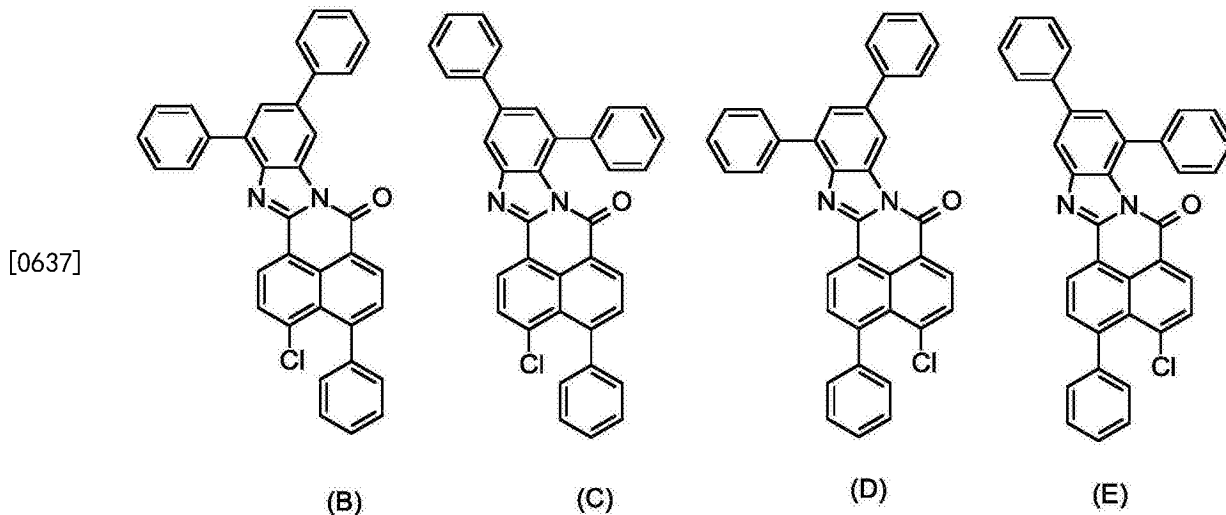


[0633] 3.1制备



[0635] 将30ml喹啉、2.69g(10毫摩尔)4,5-二氯萘二甲酸酐、3.25g(12.5毫摩尔)1,2-二氨基-3,5-二苯基苯(如WO 2012/168395所述得到)和1.83g(10毫摩尔)乙酸锌的混合物加热至145℃,保持1小时。随后,将反应混合物冷却并用甲醇稀释。这得到4.2g(85%)的由上述两种异构体组成的黄色固体。

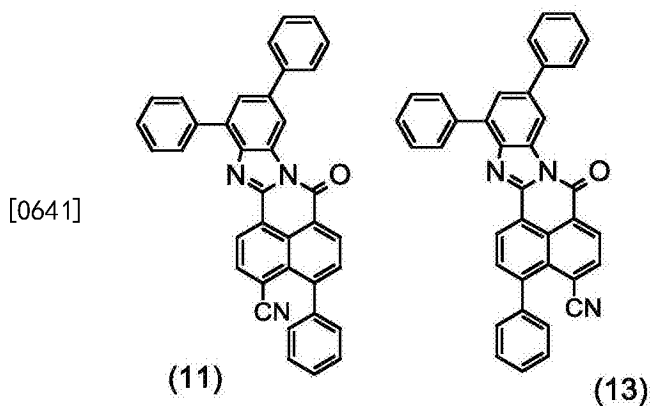
[0636] 3.2制备



[0638] 将0.98g (2毫摩尔)的来自实施例3.1的化合物、0.24g (2毫摩尔)苯基硼酸、0.85g (6毫摩尔)碳酸钾和0.03g (0.02毫摩尔)四-三苯基磷钨在25ml甲苯中加热至90℃,保持1小时。将反应混合物冷却并过滤。将滤液用水相对于二氯甲烷摇动并分离。提纯在硅胶上用甲苯进行。这得到0.738g (70%)固体,根据¹³C NMR,其由比为83:17的异构体(B)和(D)以及(C)和(E)组成。异构体(B)和(D):Rf(甲苯)=0.56;

[0639] 异构体(C)和(E):Rf(甲苯)=0.18.

[0640] 3.3制备异构体(11)和(13)



[0642] 将0.2g (0.37毫摩尔)的具有Rf(甲苯)=0.56的上述化合物(B)和(D)、0.087g (0.07毫摩尔)氰化锌、0.3g三(二亚苄基丙酮)二钨和0.1g 1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁的混合物在10ml DMF中加热至150℃,保持2小时。将反应混合物冷却,过滤并用水洗涤。将残余物在硅胶上用甲苯提纯。这得到61mg (31%)黄色化合物,根据¹³C NMR,其主要由异构体11组成。

[0643] Rf(甲苯)=0.55

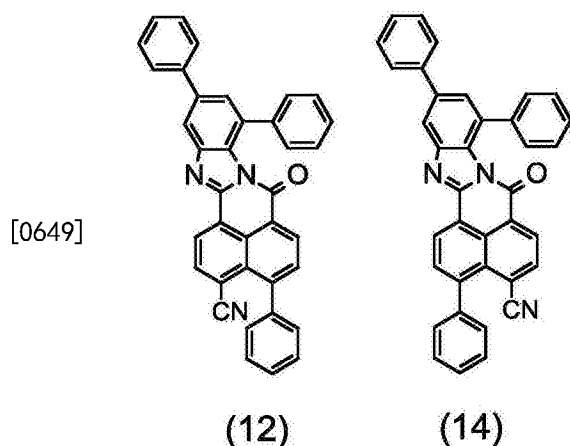
[0644] 发射: λ_{\max} (PS):551nm

[0645] 发射: λ_{\max} (PC):551nm

[0646] FQY(聚苯乙烯):87%

[0647] 光稳定性寿命T80 (80mW/cm²) = 在聚碳酸酯中65天

[0648] 3.4制备异构体(12)和(14)



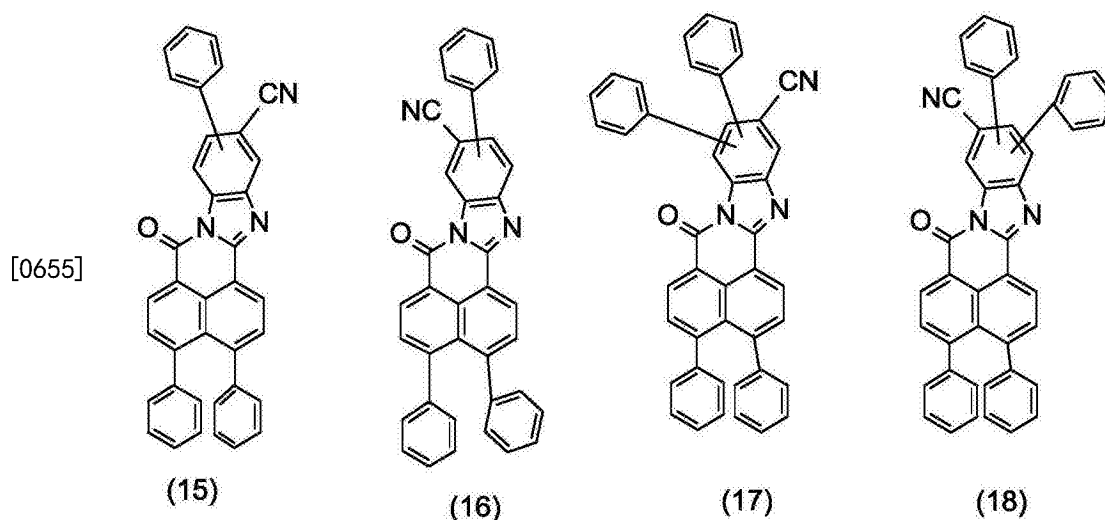
[0650] 重复实施例3.3中所述方法,不同的是使用具有 $R_f(\text{甲苯}) = 0.18$ 的异构体(C)和(E)而不是异构体(B)和(D)。这得到作为黄色荧光化合物的标题化合物。

[0651] $R_f(\text{甲苯/乙酸乙酯}10:1) = 0.51$

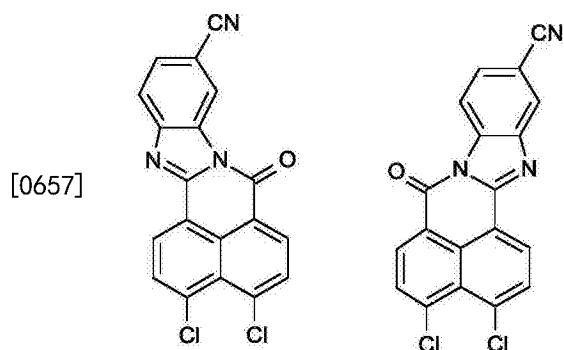
[0652] 发射: $\lambda_{\max}(\text{PS}) : 547\text{nm}$

[0653] 发射: $\lambda_{\max}(\text{PC}) : 547\text{nm}$

[0654] 实施例4:制备



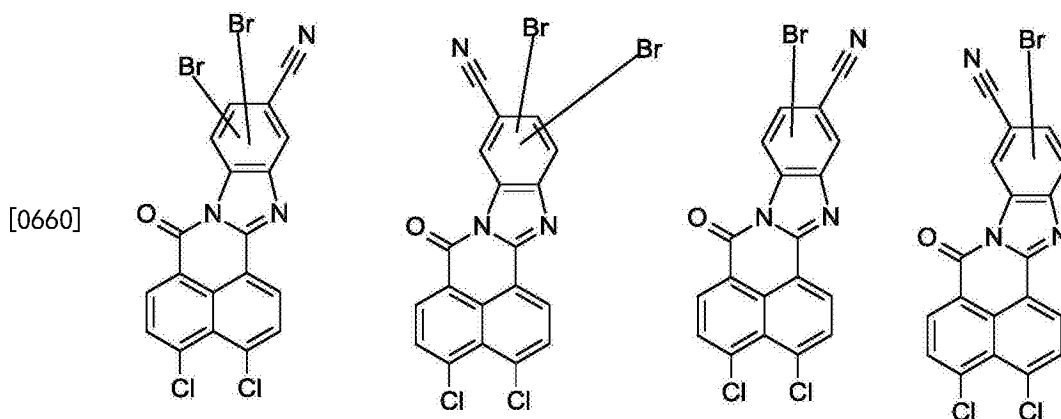
[0656] 4.1制备



[0658] 将5.38g (20毫摩尔) 4,5-二氯萘二甲酸酐、2.7g (25毫摩尔) 3,4-二氨基苯甲腈、3.66g (20毫摩尔) 乙酸锌和60ml喹啉的混合物加热至145℃,保持2小时。随后,将混合物冷却至室温并加入甲醇。将混合物过滤,并将所得固体用甲醇和水洗涤。这得到6.37g (88%)

的作为微黄色固体的标题化合物。

[0659] 4.2制备



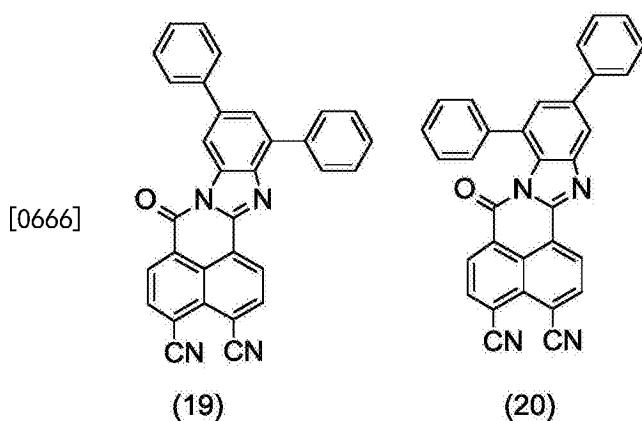
[0661] 将1.82g (5毫摩尔)的来自实施例4.1的化合物、1.6g (20毫摩尔)溴和120ml水的混合物加热至回流,保持3小时。加入另外1.6g (20毫摩尔)溴并将混合物保持回流另外9小时。将过量的溴除气。将反应混合物过滤并将残余物用热水洗涤。这得到2.37g标题化合物,将其通过柱层析提出。根据质谱分析,产物由单溴化和二溴化化合物的混合物组成。

[0662] 4.3制备化合物(15)、(16)、(17)和(18)

[0663] 将0.3g的来自实施例4.2的混合物、0.28g (2.3毫摩尔)苯基硼酸、0.23g (1.7毫摩尔)碳酸钾、30mg (0.02毫摩尔)四-三苯基膦钯、3ml水和10ml甲苯加热至90℃,保持1小时。将混合物冷却至室温并用甲苯稀释,并将相分离。提纯在硅胶上用甲苯进行。这得到340mg标题化合物,根据质谱分析,其由三和四苯基化标题化合物(15)、(16)、(17)和(18)的混合物组成。

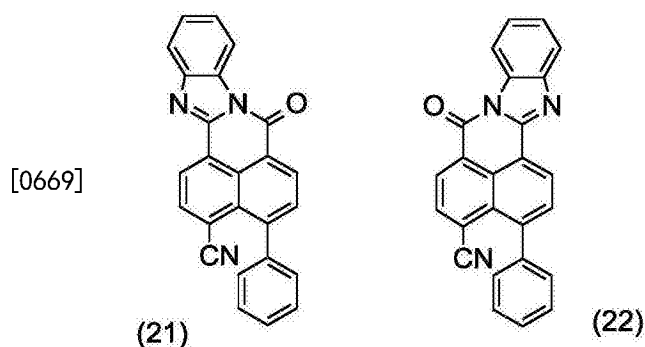
[0664] FQY(二氯甲烷):100%

[0665] 实施例5:制备

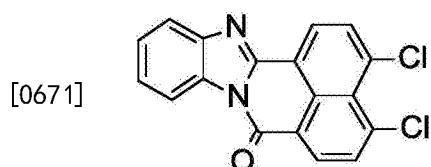


[0667] 将1.8g (3.7毫摩尔)的来自实施例3.1的化合物、1.74g (14.8毫摩尔)氰化锌、1.5g三(二亚苄基丙酮)二钯和0.5g 1,1-双二苯基膦基二茂铁的混合物加热至150℃,保持2小时。将产物通过加入氨水而沉淀,过滤,用水洗涤并干燥。提纯在硅胶上用甲苯进行。两种产物以0.30和0.46的R_f(甲苯)值分离。

[0668] 实施例6:制备

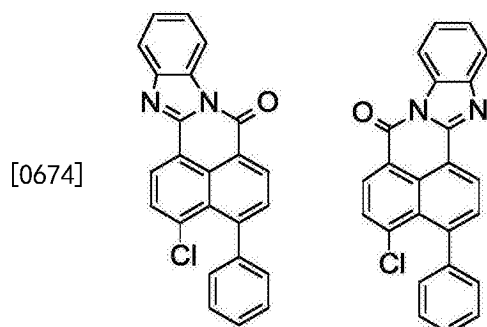


[0670] 6.1制备



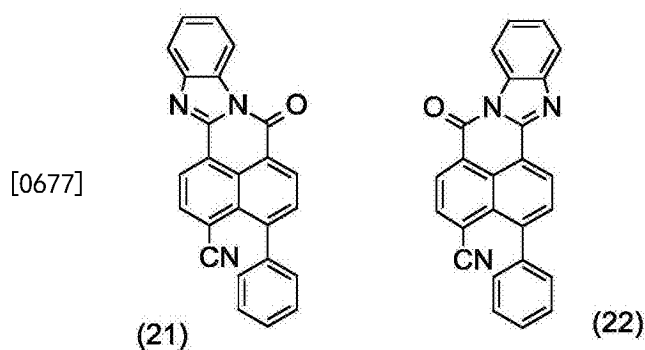
[0672] 将5.38g (20毫摩尔) 4,5-二氯萘二甲酸酐和2.7g (25毫摩尔) 邻-苯二胺、100ml喹啉、3.66g (20毫摩尔) 乙酸锌的混合物加热至145℃,保持4小时。随后,将混合物冷却,过滤并用水洗涤。这得到5.9g (87%) 作为微黄色固体的标题化合物。

[0673] 6.2制备



[0675] 将50ml甲苯、0.67g (2毫摩尔) 的来自实施例6.1的化合物、0.24g (2毫摩尔) 苯基硼酸、0.85g (6毫摩尔) K₂CO₃、5ml水和30mg (0.02毫摩尔) 四-三苯基膦钯的混合物加热至90℃,保持2小时。随后,将混合物冷却至室温,过滤并用甲醇洗涤。这得到0.7g (92%) 的作为黄色固体的标题化合物。

[0676] 6.3制备

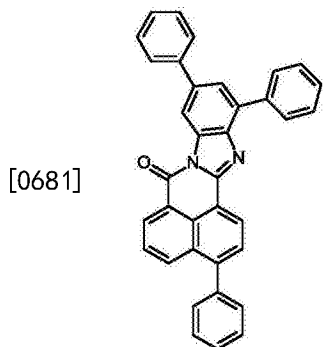


[0678] 将25ml二甲基甲酰胺、0.6g (1.6毫摩尔) 的来自实施例6.2的化合物、0.87g (7.4毫摩尔) 氰化锌、0.75g三(二亚苄基丙酮) 二钯 (0.8毫摩尔) 和0.25g (0.4毫摩尔) 1,1'-双二苯

基磷基二茂铁的混合物加热至160℃,保持2小时。随后,将另外0.2g (0.5毫摩尔) 氰化锌加入其中,并将混合物加热至160℃,保持另外2小时。将反应混合物冷却,与氨水混合并过滤,并用水洗涤。将残余物在硅胶上用甲苯层析。这得到115mg作为黄色荧光化合物的标题化合物(21)和(22)。

[0679] Rf (甲苯/乙酸乙酯40:1) = 0.38.

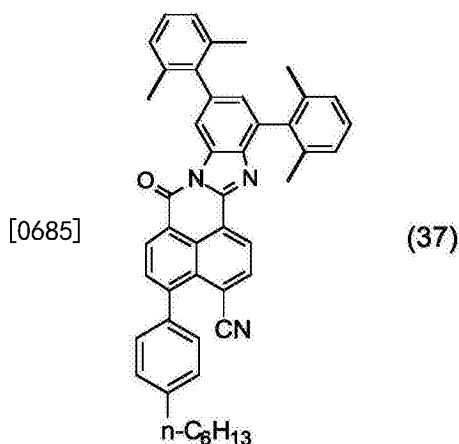
[0680] 实施例7: 对比例 (来自WO 2012/168395的实施例10)



[0682] FQY (聚苯乙烯) 86%

[0683] 光稳定性寿命T80 (80mW/cm²) 12天 (聚苯乙烯), 19天 (聚碳酸酯)

[0684] 实施例8: 制备



[0686] 8.1制备2,4-双(2,6-二甲基苯基)-6-硝基-苯胺

[0687] 将200ml甲苯、20ml 2-甲基-2-丁醇、5.4g (18.4毫摩尔) 2,4-二溴-6-硝基苯胺、5.5g (36.8毫摩尔) 2,6-二甲基苯基硼酸、9.7g (45.9毫摩尔) 磷酸钾、10ml水、0.2g (0.218毫摩尔) 三(二亚苄基丙酮)二钨和0.34g (0.828毫摩尔) S Phos (2-二环己基磷基-2',6'-二甲氧基联苯)的混合物在氮气下在80℃下加热6小时,然后在90℃下加热16小时。在溶剂蒸发以后,将残余物从具有40℃的温度的石油醚中结晶。这得到6.44g (量)的具有89% HPLC纯度的固体。

[0688] Rf (甲苯) = 0.57

[0689] 8.2制备3,5-双(2,6-二甲基苯基)苯-1,2-二胺

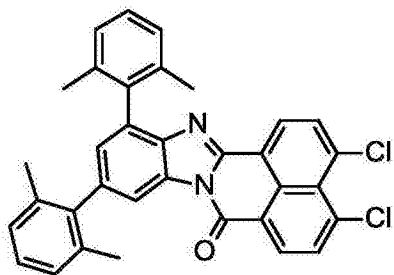
[0690] 将3.46g (0.01摩尔)的实施例8.1的化合物、90ml乙醇、7.58g (0.04摩尔) SnCl₂的混合物在回流下加热2小时。然后加入另外2.0g (0.01摩尔) SnCl₂并将混合物在回流下加热16小时。将溶剂在降低的压力下除去;将残余物吸收到二氯甲烷中并用二氯甲烷萃取。这得

到1.36g (43%) 标题化合物。

[0691] Rf (甲苯) = 0.24

[0692] 8.3制备

[0693]

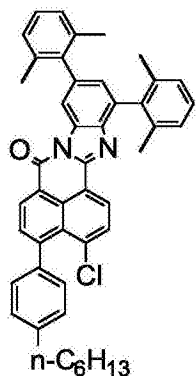


[0694] 将20ml喹啉、1.04g (3.8毫摩尔) 4,5-二氯萘二甲酸酐、1.2g (3.8毫摩尔) 的实施例8.2的化合物和0.7g (3.8毫摩尔) 乙酸锌(II)的混合物加热至100°C,保持2小时。将反应混合物冷却至室温,过滤并将所得残余物用20ml甲醇洗涤,随后用0.5升热水洗涤,并在降低的压力下干燥以得到1.44g (69%) 黄色固体。

[0695] Rf (甲苯:乙酸乙酯=10:1) = 0.85

[0696] 8.4制备

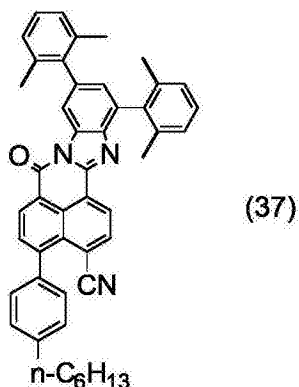
[0697]



[0698] 将12ml甲苯、0.6g (1.1毫摩尔) 的实施例8.3的化合物、227mg (0.001毫摩尔) 正己基苯基硼酸、0.44g碳酸钾和1.27mg四-三苯基磷钨的混合物加热至80°C,保持2小时。将反应混合物浓缩;加入6ml石油醚,然后将混合物搅拌2小时。将混合物过滤并用10ml甲醇洗涤,其后用0.5升热水洗涤,以得到0.87g黄色混合物,根据HPLC,其包含52%的具有0.72的Rf (甲苯) 的标题化合物和43%的联苯基化合物。

[0699] 8.5制备

[0700]

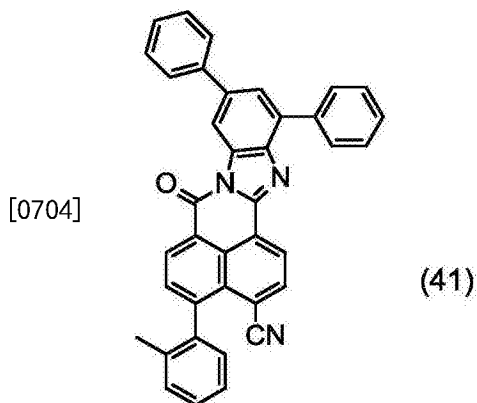


[0701] 将20ml二甲基甲酰胺 (DMF)、1.28g (1.9毫摩尔) 的实施例8.4的具有Rf (甲苯) =

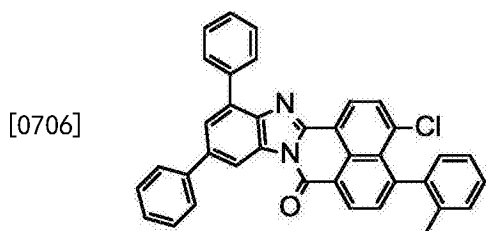
0.72的化合物、0.18g (1.6毫摩尔) 氰化锌 (II)、0.08g 锌、0.25g (0.3毫摩尔) 三(二亚苄基丙酮) 二钯和0.16g (0.3毫摩尔) 1,1'-双(二苯基膦基) 二茂铁加热至60℃, 保持2小时。随后, 加入另外0.18g (1.6毫摩尔) 氰化锌并将混合物加热至60℃, 保持另外5小时。将混合物冷却, 用水稀释并过滤以得到1.29g粗标题化合物, 将其在硅胶上用甲苯提纯。这得到0.376g (29%) 标题化合物。Rf (甲苯) = 0.17。

[0702] λ_{\max} (二氯甲烷): 423nm

[0703] 实施例9: 制备



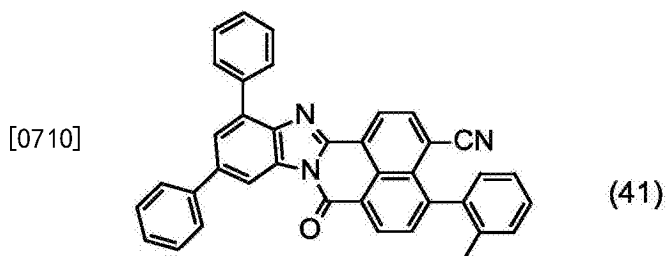
[0705] 9.1 制备



[0707] 将1.12g (2.3毫摩尔) 的实施例3.1的化合物、50ml N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、2.5ml 2-甲基-2-丁醇、0.31g (2.3毫摩尔) 2-甲基苯基硼酸、1.21g 磷酸钾在1.5ml 水中的溶液、0.025g 三(二亚苄基丙酮) 二钯和0.043g S-Phos的混合物加热至65℃, 保持14小时。然后加入相同量的催化剂(三(二亚苄基丙酮) 二钯) 和配体(S-Phos) 并将混合物搅拌另外3小时, 其后加入相同量的催化剂并进一步搅拌至65℃, 保持60小时以得到0.85g粗标题产物, 将其通过在硅胶上柱层析而提纯以得到0.19g (15%) 标题化合物。

[0708] Rf (甲苯: 石油醚 = 4:1) = 0.44.

[0709] 9.2 制备

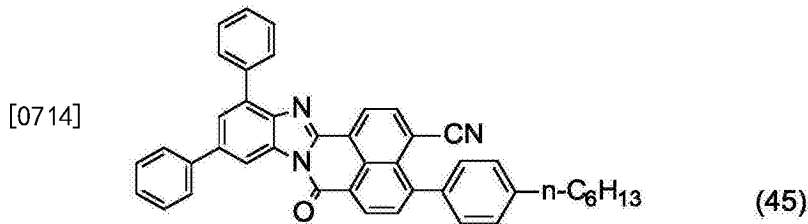


[0711] 将10ml DMF、0.15g (0.27毫摩尔) 的实施例9.1的化合物、0.05g (0.42毫摩尔) 氰化锌、0.022g 锌 (0.33毫摩尔)、0.07g 三(二亚苄基丙酮) 二钯和0.044g 1,1'-双(二苯基膦基) 二茂铁的混合物在60℃下搅拌2小时。然后加入相同量的氰化锌并将混合物加热至60℃,

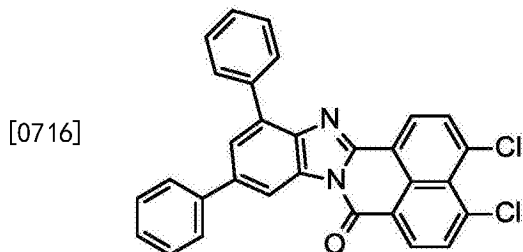
保持3小时。加入水,将混合物过滤,将残余物洗涤并干燥以得到300mg粗标题产物,将其在硅胶上(洗提液:甲苯:石油醚4:1)提纯并用甲苯结晶。

[0712] Rf(甲苯:石油醚4:1) = 0.34

[0713] 实施例10:制备



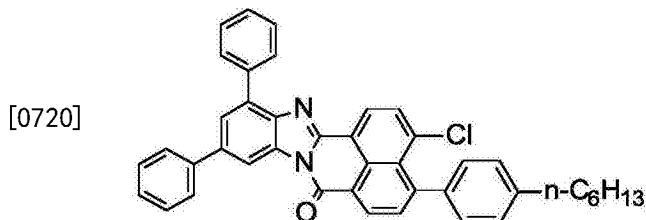
[0715] 10.1制备



[0717] 将280ml喹啉、18.28g (68毫摩尔) 4,5-二氯萘二甲酸酐、19.34g (68毫摩尔) 1,2-二氨基-3,5-二苯基苯和12.44g (68毫摩尔) 乙酸锌的混合物加热至100℃,保持2小时。将反应混合物冷却至室温并过滤。将所得残余物用200ml甲醇和2升热水洗涤,其后用120ml乙醇洗涤以得到20.57g (62%)的根据HPLC具有99%的纯度的黄色标题化合物。

[0718] Rf(甲苯) = 0.66

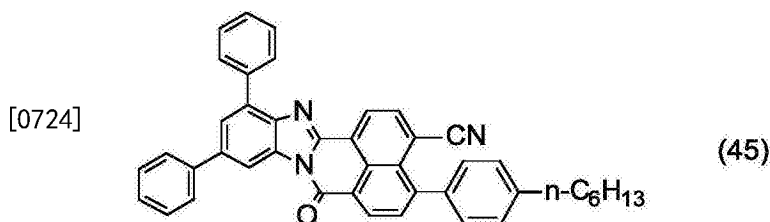
[0719] 10.2制备



[0721] 将60ml甲苯、2.35g (4.8毫摩尔)的实施例10.1的化合物、0.99g (4.8毫摩尔)正己基苯基硼酸、2.15g碳酸钾在15ml水上的溶液和6mg四-三苯基磷钨的混合物加热至70℃,保持10小时。将反应混合物浓缩至约15ml,加入80ml石油醚,并将残余物用50ml甲醇和0.5升热水洗涤以得到1.98g (67%)的根据HPLC具有91%的纯度的黄色固体。

[0722] Rf(甲苯) = 0.75

[0723] 10.3制备



[0725] 将47ml DMF、1.9g (3.1毫摩尔)的实施例10.2的化合物、0.55g (4.65毫摩尔)氰化

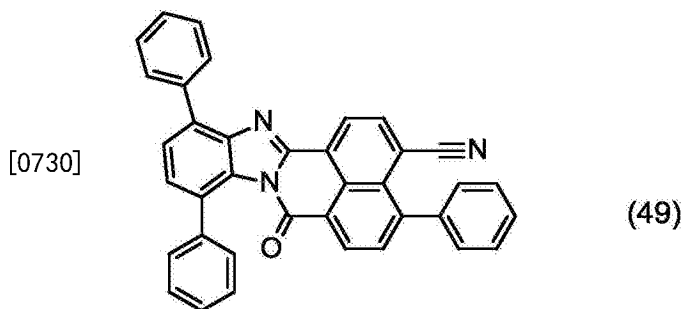
锌、0.73g三(二亚苄基丙酮)二钯和0.48g 1,1'-双(二苯基膦基二茂铁)的混合物加热至120℃,保持2小时。将混合物冷却至室温,过滤,并将残余物用100ml DMF、100ml甲醇,随后用热水洗涤以得到1.85g黄色固体。将固体在260g硅胶上提纯以得到1.32g(70%)的作为黄色固体的标题化合物。

[0726] R_f(甲苯) = 0.37

[0727] λ_{max}(PC) = 548nm; FQA = 88.10%

[0728] 光稳定性寿命T₈₀(80mW/cm²) = 在聚碳酸酯中53天

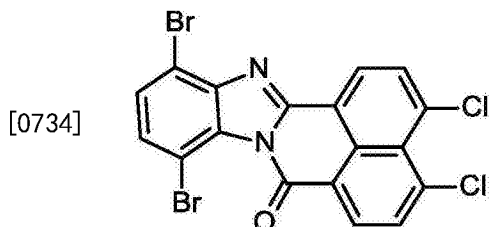
[0729] 实施例11: 制备



[0731] 11.1 3,6-二溴-1,2-二胺

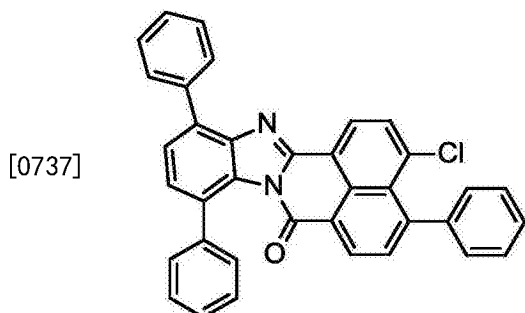
[0732] 在0℃下向11.8g(0.04摩尔)4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(如Macromolecules 2005, 38, 244-253所述制备)在380ml乙醇中的溶液中加入28.0g(0.74摩尔)硼氢化钠。将混合物加热至室温并将溶剂蒸发。将残余物吸收在二乙醚和水中,将有机相分离。在溶剂蒸发以后,得到8.86g(83%)明黄色固体。

[0733] 11.2 制备



[0735] 将60ml喹啉、3.1g(11毫摩尔)4,5-二氯邻苯二甲酸酐、3.0g(11毫摩尔)的实施例11.1的化合物和2.1g(11毫摩尔)乙酸锌的混合物加热至180℃,保持4小时。将混合物冷却至室温并将沉淀物吸出,用石油醚和水洗涤,最后干燥以得到1.64g(29%)标题化合物。

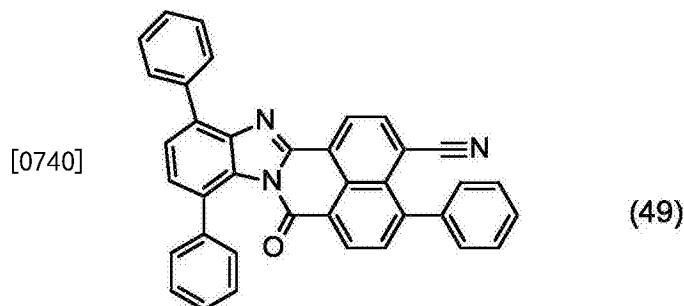
[0736] 11.3 制备



[0738] 将45ml甲苯、1.5g(3毫摩尔)的实施例11.2的化合物、1.1g(9毫摩尔)苯基硼酸、1.35g(10毫摩尔)碳酸钾、15ml水、4mg四-三苯基膦钯的混合物加热至90℃,保持5小时。将

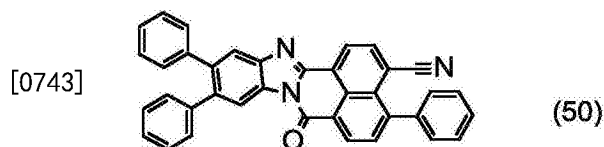
混合物冷却至室温,将相分离,并将有机相蒸发。将所得残余物通过在甲苯上柱层析而提纯以得到479mg (30%) 标题化合物。

[0739] 11.4制备



[0741] 将9ml DMF、0.35g (0.6毫摩尔)的实施例11.3的化合物、0.10g (0.9毫摩尔)氰化锌、0.14g (0.15毫摩尔)三-二亚苄基丙酮二钯和0.095g (0.15毫摩尔)1,1'-双(二苄基膦基)二茂铁加热至130℃。将反应混合物冷却并过滤以得到0.3g粗产物。将该材料通过柱层析(甲苯)进一步提纯以得到0.088g (28%)。

[0742] 实施例12:制备



[0744] 12.1制备4-甲基-N-[2-(对甲苯基磺酰氨基)苯基]苯磺酰胺

[0745] 将1000ml吡啶和416g (2.16摩尔)4-甲苯磺酰氯的混合物冷却至-10℃。在氮气下按份加入117.4g (1.08摩尔)1,2-苯二胺并将混合物在室温下搅拌28小时。然后加入盐酸(15%),将所得沉淀物吸出并用冰水洗涤。将固体与2800ml乙醇混合并回流。然后加入100ml甲醇。将混合物回流另外1小时,然后冷却至室温。将形成的沉淀物过滤并干燥以得到390.8g (82.5%)的具有100%的HPLC纯度(面积%) (根据¹H-NMR的纯度>95%)的标题化合物。

[0746] 12.2制备N-[4,5-二溴-2-(对甲苯基磺酰氨基)苯基]-4-甲基苯磺酰胺

[0747] 在15℃下向75g (0.17摩尔)的12.1的化合物、300ml冰乙酸和28.1g (0.34摩尔)乙酸钠的混合物中加入61.5g (0.77摩尔)溴。在完成添加以后,将混合物在110℃下加热1.5小时。将所得悬浮液倒入冰水中并加入乙醇。将混合物在0-5℃下搅拌1小时,将所得沉淀物过滤并用冷乙醇洗涤以得到86.2g (79%)的具有90%的HPLC纯度(面积)的标题化合物。

[0748] 12.3制备4,5-二溴苯-1,2-二胺

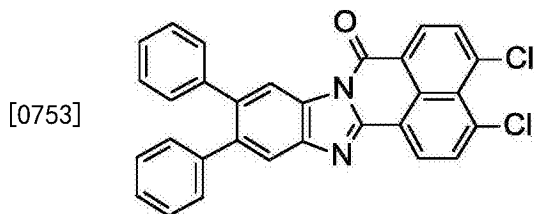
[0749] 将70ml硫酸和35.2g (0.058摩尔)的实施例12.2的化合物加热至110℃,保持15分钟。将混合物冷却至室温,倒入冰水中,并用50%氢氧化钠水溶液中和。将形成的沉淀物过滤,用300ml水洗涤并干燥以得到14.3g (91%)的具有97%的HPLC纯度(面积)的标题化合物。

[0750] 12.4制备4,5-二苄基苯-1,2-二胺

[0751] 将100ml甲苯、10g (0.036摩尔)的实施例12.3的化合物、9.65g (0.079摩尔)苯基硼酸、10g碳酸钾和1.05g四-三苄基膦钯的混合物在70℃下加热5小时。然后将反应混合物与

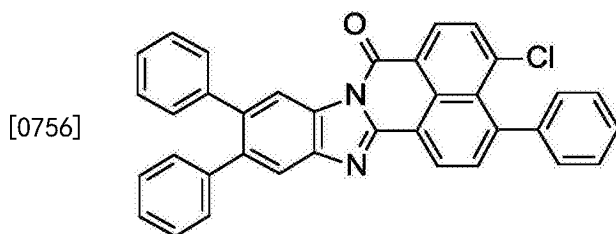
水混合。将相分离以得到10.7g粗产物,将其通过柱层析(甲苯)提纯以得到8.1g(79%)的具有91.5%的HPLC纯度(面积%)的标题化合物。

[0752] 12.5制备



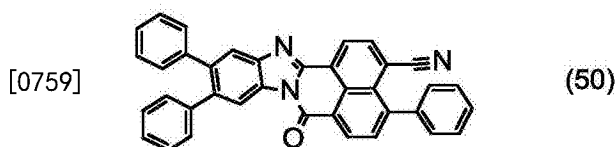
[0754] 将160ml喹啉、10.2g(0.036摩尔)的实施例12.4的化合物、9.6g(0.036摩尔)4,5-二氯萘二甲酸酐和6.6g(0.036摩尔)乙酸锌的混合物加热至100℃,保持8小时。随后,将反应混合物冷却至室温并将沉淀物过滤。将沉淀物用150ml甲醇、900ml热水和90ml乙醇洗涤以得到12.8g粗标题化合物,将其用50ml甲醇搅拌。将固体过滤并用乙醇和甲醇洗涤以得到2.5g(71%)的具有97%的HPLC纯度(面积%)的标题化合物。

[0755] 12.6制备



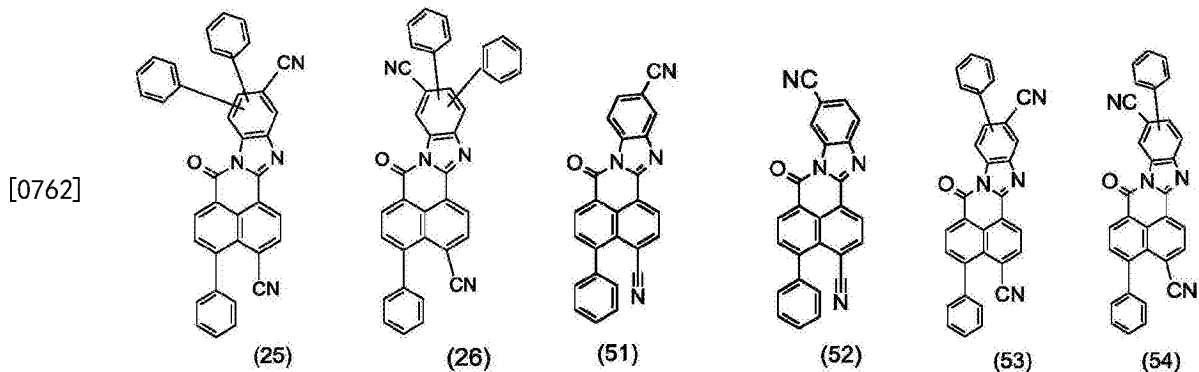
[0757] 将50ml THF、1.5g(0.003摩尔)的实施例12.5的化合物、0.36g(0.003摩尔)苯基硼酸、1.3g碳酸钾和0.34g四-三苯基磷钨的混合物加热至70℃,保持8小时。将溶剂在降低的压力下蒸发。将残余物吸收在甲苯中并用水萃取。将有机相浓缩,并将粗产物用甲醇搅拌以得到1.1g(62.5%)的90%的HPLC纯度(面积%)的标题化合物。

[0758] 12.7制备化合物:

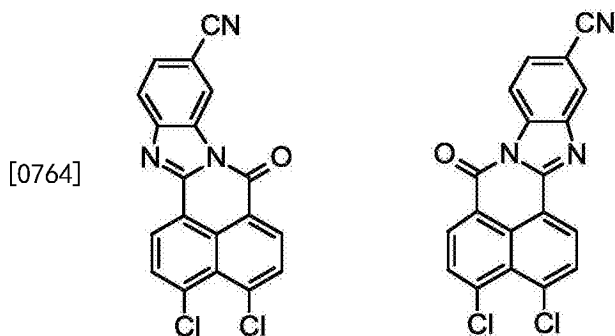


[0760] 将18ml DMF、0.7g(1,2毫摩尔)的实施例12.6的化合物、0.21g(1.8毫摩尔)氰化锌、0.28g(0.3毫摩尔)三(二亚苄基丙酮)二钨和0.19g(0.3毫摩尔)1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁加热至120℃,保持12小时。将混合物冷却并过滤以得到0.6g粗标题化合物,将其通过柱层析使用甲苯提纯以得到0.35g(56%)的具有99.6%的HPLC纯度(面积%)的标题化合物。

[0761] 实施例13:制备



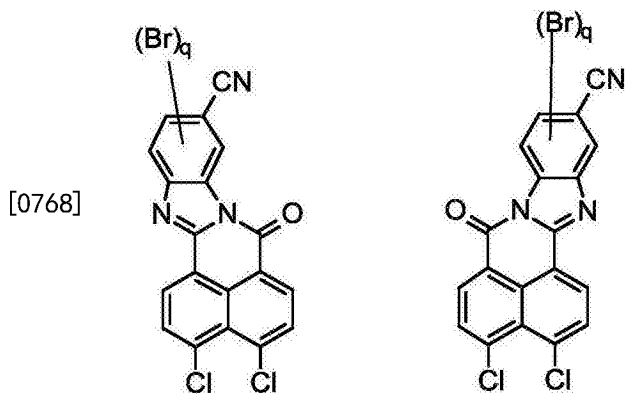
[0763] 13.1制备



[0765] 将60ml喹啉、5.38g (0.02摩尔) 4,5-二氯萘二甲酸酐、2.7g (0.025摩尔) 3,4-二氨基苯甲腈和3.66g乙酸锌的混合物加热至145℃,保持2小时。将反应混合物用少量甲醇稀释,过滤,用水洗涤并干燥以得到6.37g (88%)的作为黄色混合物的标题化合物。

[0766] R_f (甲苯:乙酸乙酯10:1) = 0.33、0.44

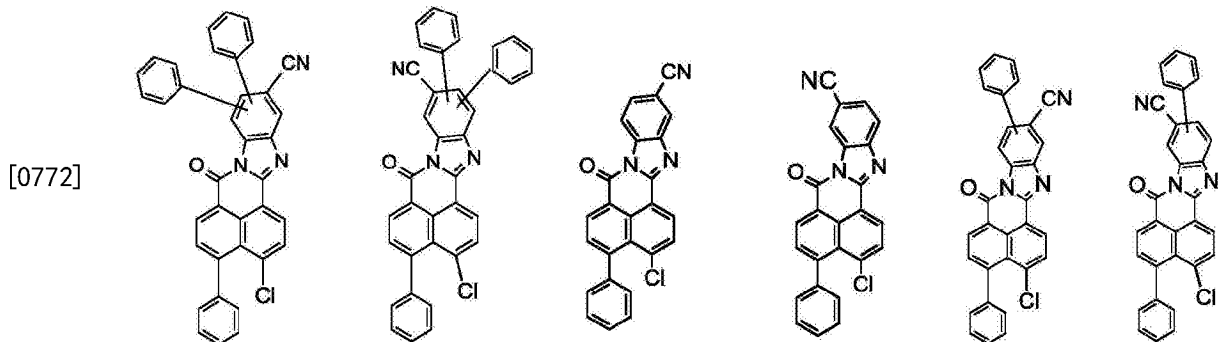
[0767] 13.2制备



[0769] 其中q为1或2。

[0770] 将240ml水、3.64g (0.01摩尔) 的13.1的化合物、3.2g溴 (0.04摩尔) 的混合物回流3小时。然后加入另外9.6g (0.12摩尔) 溴,并将混合物回流整夜。随后,将溴用氮气吹出以得到4.64g (89%) 黄色产物,将其通过柱层析使用甲苯分离以得到具有 R_f 0.65的馏分,所述馏分为1.57g标题化合物。

[0771] 13.3制备



[0773] 将30ml甲苯、1.0g (2毫摩尔) 的实施例13.2的化合物、0.24g (2毫摩尔) 苯基硼酸、0.9g碳酸钾和2.4mg四-三苯基膦钯的混合物加热至60℃,保持2小时。加入另外9.6mg四-三苯基膦钯和另外0.24g (2毫摩尔) 苯基硼酸,并将混合物加热至85℃,保持6小时,加热至100℃,保持2天。在冷却至室温以后,将标题化合物用石油醚成,过滤并用水洗涤以得到0.98g粗产物,将其通过层析法使用甲苯提纯。将具有Rf (甲苯:乙酸乙酯=10:1) =0.75的馏分浓缩以得到0.32g (33%) 标题化合物。

[0774] 13.4制备化合物 (25)、(26)、(51)、(52)、(53) 和 (54)

[0775] 将20ml DMF、0.3g (0.6毫摩尔) 的实施例13.3的化合物、0.11g (0.9毫摩尔) 氰化锌、0.066g锌、0.16g三(二亚苄基丙酮)-二钯、89mg 1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁的混合物在60℃下搅拌2小时。加入另外110mg氰化锌并将混合物在60℃下搅拌整夜。将标题化合物通过加入水而沉淀,并通过层析法使用甲苯提纯以得到70mg标题化合物。

[0776] Rf (甲苯) =0.5)。

[0777] 实施例14:颜色转换器器件的应用实施例

[0778] 为显示本发明氰化萘苯并咪唑化合物的应用型,使用化合物 (11) 建立几个颜色转换器。

[0779] 将蓝色LED光转换成具有不同色温(相关色温CCT)的白光的本发明颜色转换器由聚碳酸酯组成的聚合物箔组成,其包含新型黄色荧光化合物11和已知的红色荧光染料N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,7,12-四苯氧基二萘嵌苯-3,4;9,10-四羧酸二酰亚胺(DPI)和散射剂TiO₂(Kronos 2233)。

[0780] 14.0g聚碳酸酯Makrolon 2808 (Bayer) 与6-8mg的来自实施例3.3的本发明黄色荧光化合物 (11) (根据CCT) 以及0.3-1mg (根据CCT) 的红色荧光染料DPI和112mg TiO₂一起使用。向该混合物中加入36.4ml二氯甲烷并在密封容器中搅拌16小时。然后使用刮刀(Vierfach-Filmziehrahmen, Erichsen, Modell 360, 狭缝高度800μm) 将所得分散体刮涂在玻璃板上。将湿膜在空气下干燥1小时,然后与玻璃分离并在真空下在50℃下干燥至少3小时。由该方法产生具有约135μm的厚度的聚碳酸酯箔。通过冲压由这些膜制备具有23和61.5mm的直径的试样。

[0781] 对于对比例,使用来自实施例7的黄色化合物和红色荧光染料DPI而不是本发明化合物 (11) 和红色荧光染料DPI。

[0782] 表征:

[0783] 荧光的量子效率使用绝对量子效率测量系统 (Fa. Hamamatsu, 型号C9920-02) 测量,量子效率指当在450nm下激发时的完全荧光(黄色和红色荧光)。

[0784] 作为颜色转换器的适用性使用61.5mm试样通过从下面照耀一系列蓝色LED的光(450nm)测试。将这些LED放在高度反射混合室中。用装配有光谱辐射计(CAS 140CT-156, Instrument Systems, München)的50cm积分球(Modell ISP 500, Instrument Systems)测量由转换器的顶部发射的白光。色彩数据(色点CIE-x、CIE-y、CCT、普朗克曲线偏差duv、显色指数CRI)由发射光谱计算。能量转换效率由白光的能量积分(用颜色转换器测量)和蓝色LED的能量积分(不用颜色转换器测量)的比计算。表1显示颜色转换器的组成。结果汇总于下表2中。

[0785] 表1:

[0786]

试样	黄色荧光化合物	%黄色荧光染料[重量%] [#]	%DPI[重量%] [#]	TiO ₂ [重量%] [#]	箔的平均厚度(μm)
V1	化合物(11)	0.0949%	0.0048%	0.80%	140.3
V2	化合物(11)	0.0871%	0.0044%	0.80%	133.7
V3	化合物(11)	0.0682%	0.0034%	0.80%	136.8
V4	化合物(11)	0.0599%	0.0030%	0.80%	134.2

[0787]

试样	黄色荧光化合物	%黄色荧光染料[重量%] [#]	%DPI[重量%] [#]	TiO ₂ [重量%] [#]	箔的平均厚度(μm)
V5	化合物(11)	0.0550%	0.0028%	0.80%	132.9
V6	化合物(11)	0.0579%	0.0029%	0.80%	134.3
C1	实施例7的化合物	0.1446%	0.0099%	0.80%	142
C2	实施例7的化合物	0.1392%	0.0097%	0.80%	132
C3	实施例7的化合物	0.1178%	0.0081%	0.80%	139
C4	实施例7的化合物	0.1000%	0.0068%	0.80%	141
C5	实施例7的化合物	0.1065%	0.0075%	0.80%	134
C6	实施例7的化合物	0.1029%	0.0072%	0.80%	132
C7	实施例7的化合物	0.1047%	0.0064%	0.80%	133
C8	实施例7的化合物	0.0858%	0.0058%	0.80%	142
C9	实施例7的化合物	0.0900%	0.0056%	0.80%	133

[0788] #基于聚碳酸酯

[0789] 表2:

[0790]

试样	CIE-x	CIE-y	CCT (K)	普朗克偏差 duv	CRI	转换效率 (能量)	发光效率 (流明/瓦特)	荧光量子 产率(%)
V1	0.4367	0.4116	3064	3.01E-03	76.88	59.10%	195.92	87.9
V2	0.4174	0.3913	3252	-2.17E-03	77.97	60.41%	196.10	87.6
V3	0.4013	0.3887	3573	-2.37E-06	76.93	60.88%	200.16	88.0
V4	0.3899	0.3791	3770	-1.51E-03	76.01	62.81%	206.55	87.6
V5	0.3695	0.3593	4190	-5.05E-03	77.40	62.40%	199.68	87.2
V6	0.3619	0.3505	4380	-6.94E-03	78.98	64.43%	202.18	87.8
C1	0.4457	0.4192	2978	4.73E-03	93.20	55.07%	165.18	85.1
C2	0.4263	0.3977	3134	-9.95E-04	92.55	55.76%	163.78	84.7
C3	0.4197	0.4017	3293	1.80E-03	94.93	57.79%	176.81	84.7
C4	0.3999	0.3965	3665	3.75E-03	95.35	57.60%	176.76	85.2
C5	0.3901	0.3788	3762	-1.72E-03	94.66	57.77%	171.80	84.6
C6	0.3804	0.3693	3945	-3.49E-03	94.73	59.78%	178.17	84.7
C7	0.3780	0.3773	4072	9.92E-04	94.79	59.92%	182.58	85.4
C8	0.3702	0.3782	4298	3.81E-03	94.34	58.94%	180.81	84.9
C9	0.3664	0.3723	4375	2.27E-03	93.66	60.39%	185.11	85.0

[0791] 图1显示本发明化合物(11)和对比例7可用于生产颜色转换箔,其将蓝色LED光转换成用于接近普朗克曲线的宽范围色温且具有高CRI的高质量白光。然而,包含本发明化合物11的转换器与包含染料7(对比例)的转换器相比显示出更高的转换效率。

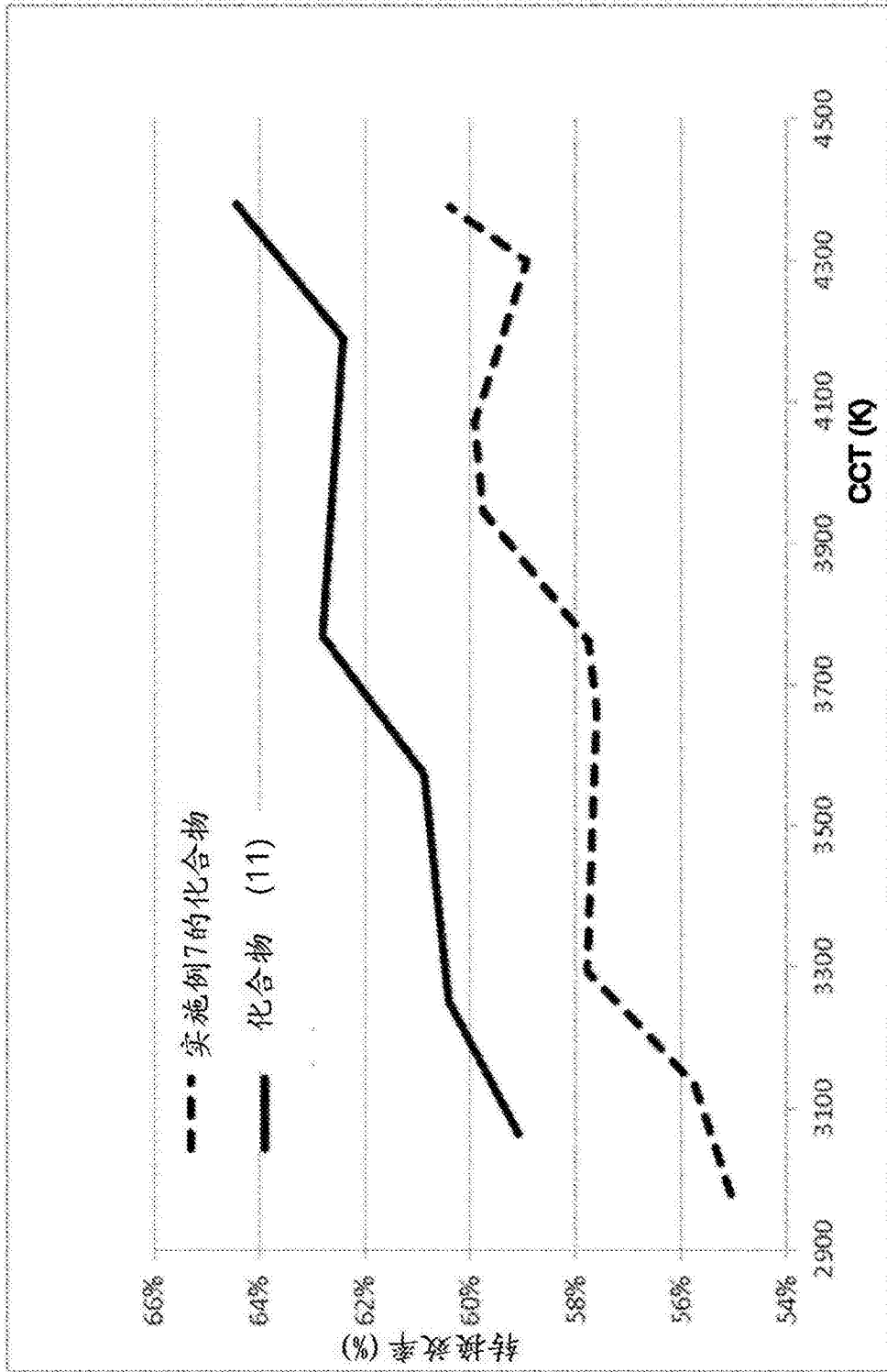


图1