

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102659752 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201210113797. 7

C07C 43/205(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 04. 18

C07C 41/30(2006. 01)

C07D 333/18(2006. 01)

(71) 申请人 南京邮电大学

地址 210046 江苏省南京市栖霞区文苑路 9 号

(72) 发明人 田波 黄维 傅妮娜 赵保敏 黄红艳

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 叶连生

(51) Int. Cl.

C07D 333/08(2006. 01)

C07C 15/20(2006. 01)

C07C 2/88(2006. 01)

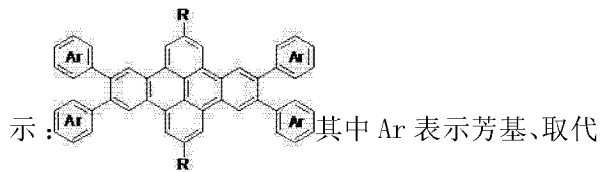
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一类并四苯衍生物场效应晶体管材料及其制备方法

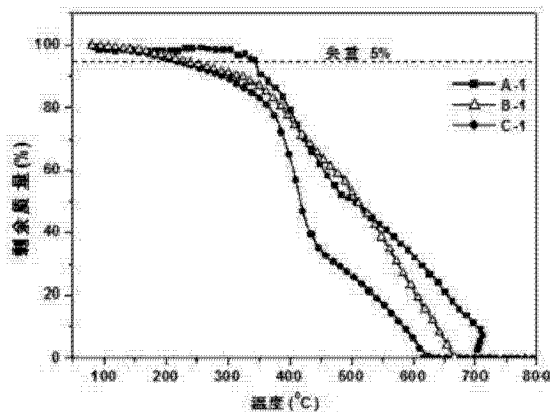
(57) 摘要

本发明公开了一类并四苯衍生物场效应晶体管材料及其制备方法,其结构可由通式(I)表

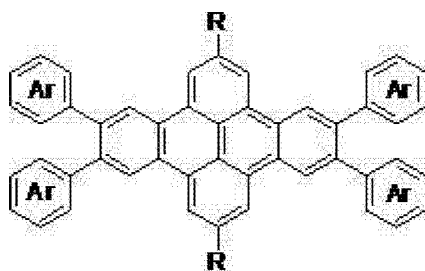


并四苯衍生物
式(I)

芳基、杂环芳基或取代杂环芳基;R 是烷基、烷氧基、烷硫基等取代基中的一种。本发明的并四苯衍生物可以通过 Sonogashira 偶联反应和 Bergman 环化反应合成。本发明的并四苯衍生物具有较高的稳定性和溶解性,而且可以提高 OFETs 器件的迁移率。



1. 一类并四苯衍生物场效应晶体管材料,其特征在于该材料为下述式(I)通式的化合物:



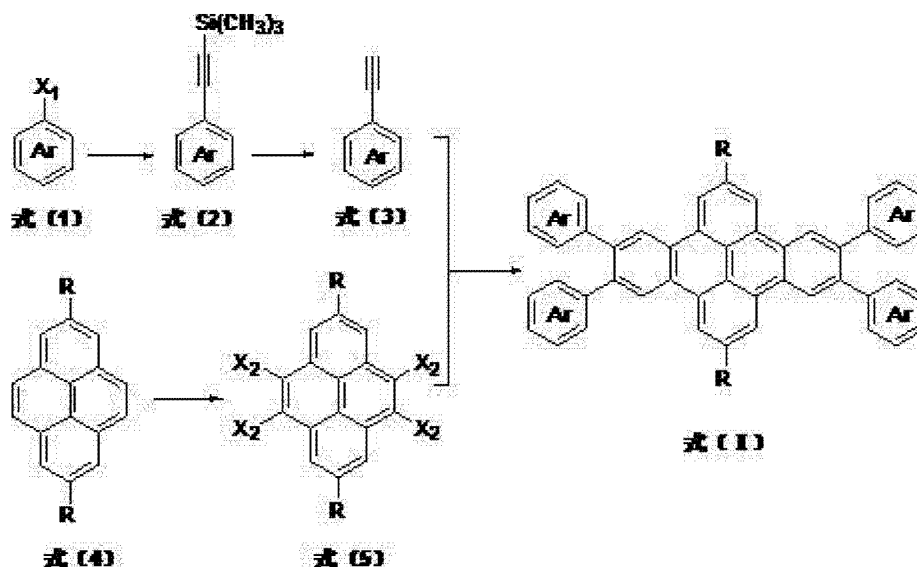
并四苯衍生物

式(I)

其中 Ar 表示芳基、取代芳基、杂环芳基或取代杂环芳基;R 是烷基、烷氧基或烷硫基中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的一类并四苯衍生物场效应晶体管材料,其特征在于在式(I)通式中,芳基或取代芳基是苯、联苯、萘、苊、葱、菲、芘、花、茈、螺茈中的一种;杂环芳基或取代杂环芳基是吡咯、吡啶、噻吩、咪唑、硅茈、磷茈、喹啉、异喹啉、酞嗪、嘧啶、哒嗪、吡嗪、吩噻嗪、吡啶酮、菲罗啉、吡啶、噻唑、二唑、三唑、苯并二唑或苯并噻唑中的一种;芳基或杂环芳基的取代基为卤素、烷基、烷氧基、氨基、羟基、巯基、酯基、硼酸酯基、酰基、酰胺基、氰基、芳氧基、芳香基或杂环取代基中的一种,取代芳基或取代杂环芳基的取代基个数为单个或多个。

3. 一种如权利要求 1 所述的并四苯衍生物场效应晶体管材料的制备方法,其特征在于这类材料的制备方法包括以下合成步骤:



a. Ar 所代表的化合物溶于有机溶剂,在催化剂的存在下,与卤化试剂在 20 ~ 100℃ 下进行反应,反应 1h ~ 48h,得到一类如式(1)所示的卤代 Ar;

b. 将卤代 Ar 溶于有机溶剂,加入钯催化剂、碘化亚铜和三甲基硅乙炔,20 ~ 135℃ 下搅拌 6 h ~ 5 天,得到一类如式(2)所示的三甲基硅乙炔取代的 Ar 化合物;

c. 将三甲基硅乙炔取代的 Ar 化合物溶于有机溶剂,加入强碱,50 ~ 120℃ 下搅拌 1 ~ 48 h,得到一类如式(3)所表示的一类乙炔取代的 Ar 化合物;

d. 将芘溶于有机溶剂,加入氯化铝和卤代烃,在 10 ~ 50°C 进行傅 - 克烷基化反应,反应 5 ~ 12 h,得到如式(4)所表示的 2, 7-二烷基芘;

e. 将 2, 7-二烷基芘溶于有机溶剂,滴加卤化试剂,在 0 ~ 50°C 进行取代反应,反应 1 h ~ 48h,得到如式(5)所表示的 2, 7-二烷基-4, 5, 9, 10-四卤代芘;

f. 将 2, 7-二烷基-4, 5, 9, 10-四卤代芘和乙炔基代 Ar 化合物溶于有机溶剂,加入钯催化剂和碘化亚铜,60 ~ 135°C 进行 Sonogashira 偶联和 Bergman 环化反应,反应 8 ~ 24 h,得到如通式(I)所示的并四苯衍生物场效应晶体管材料。

4. 根据权利要求 3 所述的一类并四苯衍生物场效应晶体管材料的制备方法,其特征在于步骤 a 所述的 Ar 所代表的化合物是芳基、取代芳基、杂环芳基或取代杂环芳基;所述的芳基或取代芳基是苯、联苯、萘、蒽、葱、菲、芘、茈、芴或螺芴;取代杂环芳基或取代杂环芳基是吡咯、吡啶、呋喃、噻吩、咪唑、硅茈、磷茈、喹啉、异喹啉、酞嗪、嘧啶、哒嗪、吡嗪、吩噻嗪、吡啶酮、菲罗啉、吡啶、噻唑、二唑、三唑、苯并二唑或苯并噻唑;所述的卤化试剂是 N-溴代丁二酰亚胺(NBS)、N-氯代丁二酰亚胺(NCS)、N-碘代丁二酰亚胺(NIS)、液溴、碘+高碘酸或碘化钾+高碘酸;所述的有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷或四氯化碳;式(1)中的 X_1 是 Cl、Br 或 I 原子。

5. 根据权利要求 3 所述的一类并四苯衍生物场效应晶体管材料的制备方法,其特征在于步骤 b 所述钯催化剂是四(三苯基膦)钯、醋酸钯或二氯二三苯基膦钯;所述的有机溶剂为四氢呋喃、二异丙胺、甲苯或苯。

6. 根据权利要求 3 所述的一类并四苯衍生物场效应晶体管材料的制备方法,其特征在于步骤 c 所述有机溶剂是甲醇或乙醇;所述强碱是氢氧化钾或氢氧化钠。

7. 根据权利要求 3 所述的一类并四苯衍生物场效应晶体管材料的制备方法,其特征在于步骤 d 所述的卤代烃是氯代烃、溴代烃或碘代烃;所述有机溶剂是二氯甲烷或三氯甲烷;式(4)中 R 是烷基、烷氧基或烷硫基。

8. 根据权利要求 3 所述的一类并四苯衍生物场效应晶体管材料的制备方法,其特征在于步骤 e 所述卤化试剂是 N-溴代丁二酰亚胺(NBS)、N-氯代丁二酰亚胺(NCS)、N-碘代丁二酰亚胺(NIS)、液溴、碘+高碘酸或碘化钾+高碘酸;所述有机溶剂是二氯甲烷、三氯甲烷或四氯化碳;式(5)中的 R 是烷基、烷氧基或烷硫基; X_2 是 Cl、Br、I 原子。

9. 根据权利要求 3 所述的一类并四苯衍生物场效应晶体管材料的制备方法,其特征在于步骤 f 所述的钯催化剂是四(三苯基膦)钯、醋酸钯或二氯二三苯基膦钯;所述有机溶剂是四氢呋喃、二异丙胺或甲苯。

一类并四苯衍生物场效应晶体管材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一类稠环共轭材料,具体来说是一类并四苯衍生物场效应晶体管材料及其制备方法。

背景技术

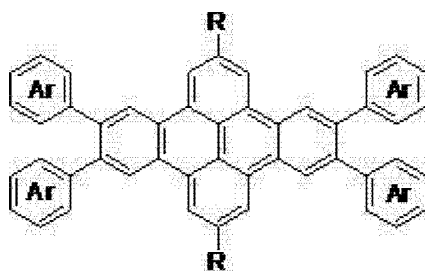
[0002] 有机半导体材料具有结构可涉及性强、可溶液加工以及可加工在柔性衬底等优点,成为新一代电子信息材料的主体。研究开发新型高效的有机共轭半导体材料必将在电子产业产生广阔的市场前景。其中线性并苯类材料(Acenes)格外引人注目。并苯类材料在光伏电池(OPVs)和有机场效应晶体管(OFETs)中的应用广泛,在所有的OFET材料中,一维或二维稠环(1D/2D Fusedaceneorheteroacene)材料都表现出了极高的器件迁移率。例如,并五苯(Pentacene)、红荧烯(Rubrene),并四苯(Tetracene)衍生物及茈萘亚胺(PDI)类材料都具有极高的迁移率(已超过 $5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)。Anthony 小组得到大量有实用价值的共轭多烯类材料,这些材料主要是 p-型材料,而 n-型共轭多烯材料依然较少。尤其空气稳定、可溶液法控制薄膜生长的材料极少,这一领域也成为了世界范围的研究难点。

[0003] 并五苯是目前研究最为广泛的一类 p-型有机半导体材料,它在化学修饰的基底沉积制成的薄膜器件空穴迁移率高达 $1.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,但并五苯固有的缺陷使其在场效应晶体管器件的实际应用中受到制约。例如:并五苯难溶于大多数常见有机溶剂,导致并五苯几乎只可以通过物理气相沉积的方式制备 OFETs 器件;具有比较低的最高占有轨道(HOMO)能级,容易发生氧化或自由基反应而导致材料稳定性降低;凝聚态时呈现“鱼骨刺状”的面对边(Herringbone)排列,这种方式不利于 π 共轭轨道交叠,从而导致器件迁移率很难达到材料本身所能达到的极限。克服并五苯体系缺陷有许多方法,包括在并苯体系中引入长烷基链改善其溶解性,也可以在并苯体系中引入高电负性原子或强吸电子基团,降低 HOMO 能级,提高分子稳定性。最近,作为 OFETs 半导体活性层的新型含杂原子并苯类衍生物分子不断涌现,如 3,4,9,10-茈萘亚胺(PTCDI)和四噻吩并萘,向多环芳烃体系中引入硫等含空 d 轨道的杂原子可以通过范德华力、 π 轨道相互作用和 S-S 相互作用来增强分子间相互作用,使固态下的分子排列更加紧密,从而获得高迁移率的 OFETs 器件。本发明通过 Sonogashira 偶联和 Bergman 环化反应巧妙的合成了一类并四苯衍生物场效应晶体管材料,并向一维并环体系中引入适当的柔性烷基链,改善了材料的稳定性和溶解性,获得性能优异的并苯材料。而且使用的原料为萘,廉价易得,利于产业化生产。

发明内容

[0004] 技术问题: 本发明的目的是开发出一类具有高迁移率、稳定性、成膜性、溶解性等优点,并且制备简便,成本低廉的并四苯衍生物场效应晶体管材料。

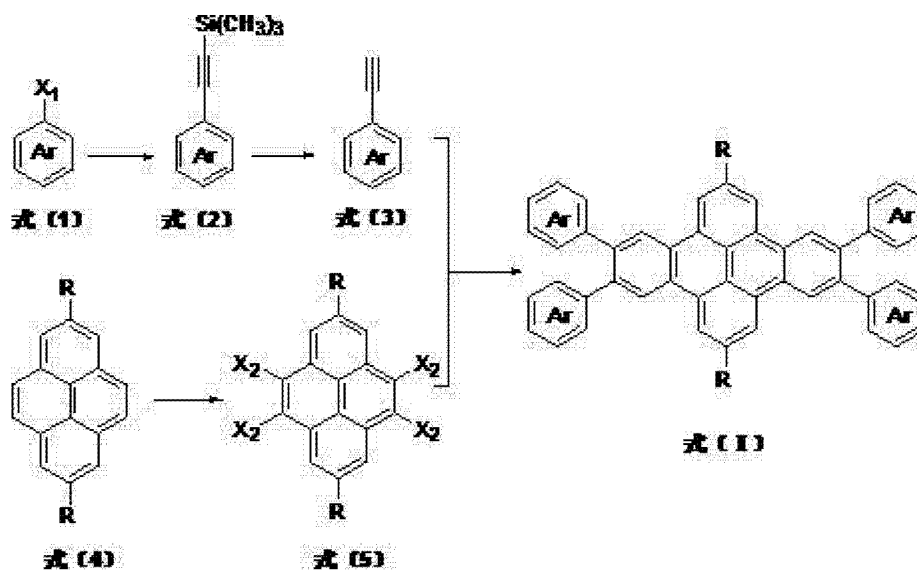
[0005] 技术方案: 本发明的一类并四苯衍生物场效应晶体管材料的制备方法,其结构可由通式(I)表示:



其中 Ar 表示芳基、取代芳基、杂环芳基或取代杂环芳基中的一种；R 是烷基、烷氧基、烷硫基等取代基中的一种。

[0006] 在式 (I) 通式中, 芳基或取代芳基是苯、联苯、萘、茚、蒽、菲、芘、茈、芴、螺芴中的一种; 杂环芳基或取代杂环芳基是吡咯、吡啶、噻吩、咪唑、硅芴、磷芴、喹啉、异喹啉、酞嗪、嘧啶、哒嗪、吡嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶酮、菲罗啉、咪唑、噻唑、二唑、三唑、苯并二唑或苯并噻唑中的一种; 芳基或杂环芳基的取代基为卤素、烷基、烷氧基、氨基、羟基、巯基、酯基、硼酸酯基、酰基、酰胺基、氰基、芳氧基、芳香基或杂环取代基中的一种, 取代芳基或取代杂环芳基的个数为单个或多个。

[0007] 制备方法包括以下合成步骤:



1). Ar 所代表的化合物溶于有机溶剂, 在催化剂的存在下, 与卤化试剂在 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 下进行反应, 反应 $1\text{h} \sim 2\text{d}$, 得到一类如式 (1) 所示的卤代 Ar;

2). 将卤代 Ar 溶于有机溶剂, 加入钯催化剂、碘化亚铜和三甲基硅乙炔, $20 \sim 135^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 $6\text{h} \sim 5\text{d}$, 得到一类如式 (2) 所示的三甲基硅乙炔取代的 Ar 化合物;

3). 将三甲基硅乙炔取代的 Ar 化合物溶于有机溶剂, 加入强碱, $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 $1 \sim 48\text{h}$, 得到一类如式 (3) 所表示的一类乙炔取代的 Ar 化合物;

4). 将芘溶于有机溶剂, 加入氯化铝和卤代烃, 在 $10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 进行傅-克烷基化反应, 反应 $5 \sim 12\text{h}$, 得到如式 (4) 所表示的 2, 7-二烷基芘;

5). 将 2, 7-二烷基芘溶于有机溶剂, 滴加卤化试剂, 在 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 进行取代反应, 反应 $1\text{h} \sim 2\text{d}$, 得到如式 (5) 所表示的 2, 7-二烷基-4, 5, 9, 10-四卤代芘;

6). 将 2, 7-二烷基-4, 5, 9, 10-四卤代芘和乙炔基代 Ar 化合物溶于有机溶剂, 加入钯催化剂和碘化亚铜, 60 ~ 135°C 进行 Sonogashira 偶联和 Bergman 环化反应, 反应 8 ~ 24 h, 得到如通式 (I) 所示的并四苯衍生物场效应晶体管材料;

步骤 1) 所述的 Ar 所代表的化合物是芳基、取代芳基、杂环芳基或取代杂环芳基; 所述的芳基或取代芳基是苯、联苯、萘、苊、蒽、菲、芘、茈、芴或螺芴; 取代杂环芳基或取代杂环芳基是吡咯、吡啶、呋喃、噻吩、咪唑、硅芴、磷芴、喹啉、异喹啉、酞嗪、嘧啶、哒嗪、吡嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶酮、菲罗琳、吡啶、噻唑、二唑、三唑、苯并二唑或苯并噻唑; 所述的卤化试剂是 N-溴代丁二酰亚胺 (NBS)、N-氯代丁二酰亚胺 (NCS)、N-碘代丁二酰亚胺 (NIS)、液溴、碘 + 高碘酸、碘化钾 + 高碘酸等; 所述的有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳等; 式 (1) 中的 X_1 是 Cl、Br、I 等卤原子; 步骤 2) 所述钯催化剂是四(三苯基膦)钯、醋酸钯、二氯二三苯基膦钯等; 所述的有机溶剂为四氢呋喃、二异丙胺、甲苯、苯等; 步骤 3) 所述有机溶剂是甲醇、乙醇等; 所述强碱是氢氧化钾、氢氧化钠等; 步骤 4) 所述的卤代烃可以是氯代烃、溴代烃和碘代烃。所述有机溶剂是二氯甲烷、三氯甲烷等; 式 (4) 中 R 是烷基、烷氧基、烷硫基等; 步骤 5) 所述卤化试剂是 N-溴代丁二酰亚胺 (NBS)、N-氯代丁二酰亚胺 (NCS)、N-碘代丁二酰亚胺 (NIS)、液溴、碘 + 高碘酸、碘化钾 + 高碘酸等; 所述有机溶剂是二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳等; 式 (5) 中的 R 是烷基、烷氧基、烷硫基等; X_2 是 Cl、Br、I 等卤原子; 步骤 6) 所述的钯催化剂是四(三苯基膦)钯、醋酸钯、二氯二三苯基膦钯等; 所述有机溶剂是四氢呋喃、二异丙胺、甲苯等。

[0008] 有益效果: 与现有技术相比, 本发明的并四苯衍生物场效应晶体管材料, 通过 Sonogashira 偶联和 Bergman 环化反应合成, 操作简单、副产物少、易于分离; 采用芘为原料, 不但廉价易得, 而且加大了 π 共轭, 有利于分子有序堆积; 烷基链的引入, 提高了材料的稳定性、溶解性, 从而获得性能优异的并四苯场效应晶体管材料。

[0009] 本发明得到了一类并四苯衍生物场效应晶体管材料, 通过核磁共振、质谱等对化合物结构进行了表征。然后利用紫外、荧光光谱、循环伏安、热重分析等方法对它们的光物理、电化学性质以及热稳定性进行了研究。

[0010] 本发明的并四苯衍生物具有稳定性好、溶解性好、迁移率高、合成工艺简单、成本低廉等优点, 是一种性能优异的 OFET 材料。

附图说明

[0011] 图 1. 并四苯衍生物 A-1, B-1, C-1 的热重分析 (DTG) 曲线。

[0012] 图 2. 并四苯衍生物 A-1, B-1, C-1 在三氯甲烷溶液中的紫外吸收和荧光发射曲线。

[0013] 图 3. 并四苯衍生物 A-1, B-1, C-1 在二氯甲烷溶液中的循环伏安 (CV) 曲线。

具体实施方式

[0014] 以下实施例是对本发明的进一步说明, 不是对本发明的限制。

[0015] 实施例 1:

在单口圆底烧瓶 (250 mL) 中, 加入芘 (10 g, 49.5 mmol), 无水三氯化铝 (0.65 g, 4.92 mmol) 和二氯甲烷 (100 mL), 氮气保护, 室温下搅拌。然后, 将叔丁基氯 (10.05 g,

108.4 mmol)溶于二氯甲烷溶液(15 mL),缓慢的加入到反应体系中。滴加完毕后,继续室温搅拌6 h。用冰盐酸(3 M)中和反应体系中的三氯化铝,二氯甲烷萃取,有机相用水、饱和碳酸氢钠、饱和氯化钠溶液洗涤,无水硫酸镁干燥,浓缩,乙醇重结晶得9 g 2, 7-二叔丁基茈,产率57.5%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.18(s, 4H), 8.02(s, 4H), 1.58(s, 18H)。

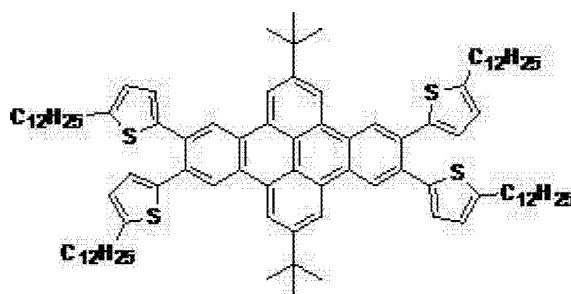
在两口圆底烧瓶(250 mL)中加入2, 7-二叔丁基茈(7.32 g, 20 mmol),铁粉(2.5 g, 44.6 mmol)和氯仿(100 mL),室温搅拌。然后滴加溴(19.2 g, 120 mmol)的二氯甲烷溶液(20 mL)。滴加完毕后室温反应1.5 h,加入亚硫酸氢钠溶液淬灭反应。二氯甲烷萃取,浓缩,石油醚重沉降得10g 4, 5, 9, 10-四溴-2, 7-二叔丁基茈。产率79.1%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.86(s, 4H), 1.62(s, 18H)。

在单口瓶(50 mL)中加入1-十二烷基噻吩(1.262 g, 5 mmol)、I₂(0.544 g, 2.14 mmol)、HIO₄(0.137 g, 0.72 mmol)和80%乙酸(12 mL)。65°C搅拌8h。二氯甲烷萃取,有机相用NaOH和硫代硫酸钠溶液洗涤。浓缩,硅胶色谱柱分离得1 g 1-十二烷基-4-碘-噻吩,产率53%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.03-7.04(d, 1H), 6.47-6.48(d, 1H), 2.77-2.81(t, 2H), 1.60-1.67(m, 2H), 1.27-1.45(m, 18H), 0.87-0.91(t, 3H)。GC-MS(m/z): 387(M⁺)。

在两口瓶(50 mL)中加入Pd(PPh₃)₄(28.99 mg, 0.025 mmol)和CuI(10 mg, 0.025 mmol),氮气保护,然后将1-十二烷基-4-碘-噻吩(398 mg, 1 mmol)和三甲基硅乙炔(120 mg, 1.1 mmol)溶于二异丙胺和四氢呋喃混合溶液中(v/v =1/1),滴入反应体系中,然后继续反应8 h。冷却至室温,过滤,浓缩滤液,硅胶色谱柱分离提纯得243 mg 1-十二烷基-4-三甲基硅乙炔基噻吩,产率70%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.04-7.05(d, 1H), 6.60-6.61(d, 1H), 2.74-2.77(t, 2H), 1.60-1.67(m, 2H), 1.26(s, 18H), 0.86-0.90(t, 3H), 0.23(s, 9H)。

在单口瓶(50 mL)中加入1-十二烷基-4-三甲基硅乙炔基噻吩(1.5 g, 4.5 mmol)、KOH(336 mg, 6 mmol)和甲醇(15 mL),80°C下反应1h,冷却至室温,二氯甲烷萃取,浓缩,硅胶色谱柱分离提纯得到1 g 1-十二烷基-4-乙炔基噻吩,产率83.3%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.09-7.10(d, 1H), 6.63-6.64(d, 1H), 3.29(s, 1H), 2.75-2.79(t, 2H), 1.62-1.69(m, 2H), 1.27(s, 18H), 0.88-0.91(t, 3H)。

在两口瓶(50 mL)中加入4, 5, 9, 10-四溴-2, 7-二叔丁基茈(500 mg, 0.79 mmol)、Pd(PPh₃)₄(120 mg, 0.1 mmol)和CuI(20 mg, 0.1 mmol),氮气保护下滴加1-十二烷基-4-乙炔基噻吩(1.1 g, 3.9 mmol)的二异丙胺和四氢呋喃混合溶液(v/v=1/1),滴加完毕后,80°C反应8 h。冷却至室温,过滤,浓缩滤液得,经硅胶色谱柱分离提纯得200 mg 并四苯衍生物A-1,产率18%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.85(s, 4H), 8.79(s, 4H), 7.36(d, 4H), 6.80(d, 4H), 2.86-2.90(t, 8H), 1.70-1.78(m, 8H), 1.64(s, 18H), 1.27(s, 72H), 0.86-0.89(t, 12H)。



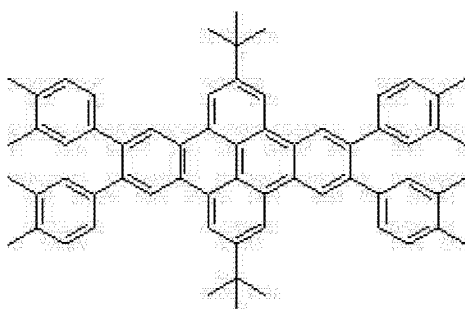
A-1

实施例 2:

在两口瓶(250 mL)中加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.2 g, 1 mmol) 和 CuI (189 mg, 1 mmol), 氮气保护下滴加 1,4-二甲基-4-溴苯 (7.4 g, 40 mmol) 和三甲基硅乙炔 (4.32 mg, 44 mmol) 的二异丙胺和四氢呋喃混合溶液 (150 mL, v/v=1/1), 滴加完毕, 80°C 反应 12 h。冷却, 过滤, 浓缩滤液, 硅胶色谱柱分离纯化得 5 g 1,2-二甲基-4-三甲基硅乙炔基苯, 产率 61.9%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.26 (s, 1H), 7.20-7.22 (d, 1H), 7.05-7.07 (d, 1H), 2.23-2.25 (t, 3H), 0.25 (s, 9H)。

在单口瓶 (500 mL) 中加入 1,2-二甲基-4-三甲基硅乙炔基苯 (5 g, 25 mmol)、 KOH (6.72 g, 120 mmol) 和甲醇 (300 mL), 80°C 反应 1 h, 冷却, 二氯甲烷萃取, 浓缩, 硅胶色谱柱分离纯化得 2.4 g 1,2-二甲基-4-乙炔基苯, 产率 74.5%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.29 (s, 1H), 7.23-7.26 (d, 1H), 7.08-7.09 (d, 1H), 3.02 (s, 1H), 2.27 (s, 3H), 2.24 (s, 3H)。

在两口瓶 (250 mL) 中加入 4,5,9,10-四溴-2,7-二叔丁基芘 (1.264 g, 2 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (240 mg, 0.2 mmol) 和 CuI (40 mg, 0.2 mmol), 氮气保护下滴加 1,2-二甲基-4-乙炔基苯 (1.04 g, 8 mmol) 的二异丙胺和四氢呋喃混合溶液 (80 mL, v/v=1/1), 然后 80°C 反应 8 h。冷却, 过滤, 浓缩滤液, 硅胶色谱柱分离提纯得 210 mg 并四苯衍生物 B-1, 产率 12%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.97 (s, 4H), 8.80 (s, 4H), 7.53-7.54 (d, 4H), 7.21-7.23 (d, 4H), 2.35 (s, 12H), 2.33 (s, 12H), 1.66 (s, 18H)。



B-1

实施例 3:

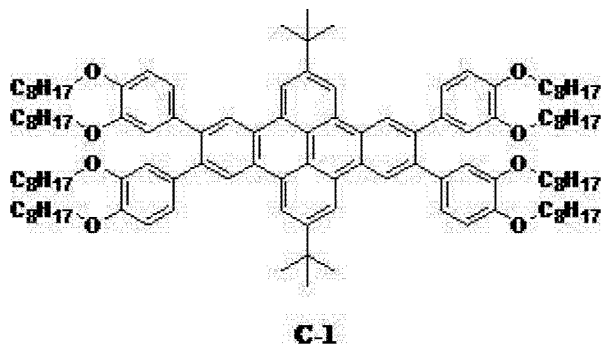
在两口瓶 (250 mL) 中加入 1,2-二辛氧基苯 (6.68 g, 20 mmol) 和乙酸 (100 mL), 搅拌溶解, 分六次加入 N-溴代丁二酰亚胺 (NBS) (3.6 g, 20 mmol), 在室温下反应 1h 后加入 NBS (0.5 g), 室温反应 1 h。反应结束后用 NaHCO_3 水溶液调节 PH 至中性, 二氯甲烷萃取, 浓缩, 丙酮重结晶得 7 g 1,2-二辛氧基-4-溴苯, 产率 84.6%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 6.97-6.99 (d, 1H), 6.97 (s, 1H), 6.72-6.74 (d, 1H), 3.94-3.96 (t, 4H),

1.77-1.82(m, 4H), 1.45(s, 4H), 1.28-1.30(d, 16H), 0.87-0.88(t, 6H).

在两口瓶(100 mL)中加入 1,4-二辛氧基-4-溴苯(4.13 g, 10 mmol)、Pd(PPh₃)₄(300 mg, 0.25 mmol)和 CuI (48 mg, 0.25 mmol),氮气保护下滴加三甲基硅乙炔(4.32 mg, 44 mmol)的二异丙胺和四氢呋喃混合溶液(40 mL, v/v=1/1),滴加完毕,80°C 搅拌 12 h. 冷却,过滤,浓缩滤液,未经提纯直接投入下一步反应。

[0016] 在单口烧瓶(250 mL)中放入上步反应得到的产物、KOH (2.8 g, 50 mmol)和甲醇(120 mL),搅拌使之溶解,然后80°C反应2 h,冷却,二氯甲烷萃取,浓缩,硅胶色谱柱分离提纯得 1.25g 1,2-二辛氧基-4-乙炔基苯,产率 35%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.05-7.07(d, 1H), 7.00(s, 1H), 6.78-6.80(d, 1H), 3.96-4.00(m, 4H), 2.99(s, 1H), 1.78-1.85(m, 4H), 1.43-1.48(m, 4H), 1.29(s, 16H), 0.87-0.91(t, 6H).

在两口瓶(250mL)中加入 4,5,9,10-四溴-2,7-二叔丁基芘(550 mg, 0.87 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (150 mg, 0.125 mmol)和 CuI (30 mg, 0.15 mmol),氮气保护下滴加 1,2-二辛氧基-4-乙炔基苯(1.25 g, 3.49 mmol)的二异丙胺和四氢呋喃混合溶液(80 mL, v/v=1/1),滴加完毕后,80°C反应8 h. 冷却,过滤,浓缩滤液,硅胶色谱柱分离提纯得 180 mg 并四苯衍生物 C-1,产率 11.8%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.94(s, 4H), 8.80(s, 4H), 7.33-7.35(d, 4H), 7.26(s, 4H), 6.90-6.93(d, 4H), 4.04-4.07(t, 8H), 3.97-4.00(t, 8H), 1.81-1.88(m, 16H), 1.65(s, 18H), 1.44-1.50(m, 16H), 1.25-1.31(d, 64H), 0.89-0.90(d, 24H).



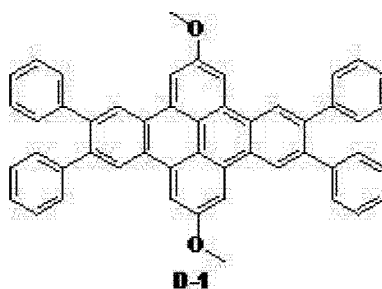
实施例 4:

在两口瓶(250 mL)中加入 Pd(PPh₃)₄ (1.2 g, 1 mmol)和 CuI (189 mg, 1 mmol),氮气保护下滴加溴苯(6.28 g, 40 mmol)和三甲基硅乙炔(4.32 mg, 44 mmol)的二异丙胺和四氢呋喃混合溶液(150 mL, v/v=1/1),滴加完毕,80°C反应12 h. 冷却,过滤,浓缩滤液,硅胶色谱柱分离纯化得 4 g 三甲基硅乙炔基苯,产率 57.5%。

[0017] 在单口瓶(500 mL)中加入三甲基硅乙炔基苯(4 g, 23 mmol)、KOH (6.72 g, 120 mmol)和甲醇(300 mL),80°C反应1 h,冷却,二氯甲烷萃取,浓缩,硅胶色谱柱分离纯化得 1.7 g 乙炔基苯,产率 74 %。

[0018] 在两口瓶(250 mL)中加入 4,5,9,10-四溴-2,7-二甲氧基芘(1.156 g, 2 mmol)、Pd(PPh₃)₄(240 mg, 0.2 mmol)和 CuI(40 mg, 0.2 mmol),氮气保护下滴加乙炔基苯(0.816 g, 8 mmol)的二异丙胺和四氢呋喃混合溶液(80 mL, v/v=1/1),然后80°C反应8 h. 冷却,过滤,浓缩滤液,硅胶色谱柱分离提纯得 200 mg 并四苯衍生物 D-1,产率 15%。

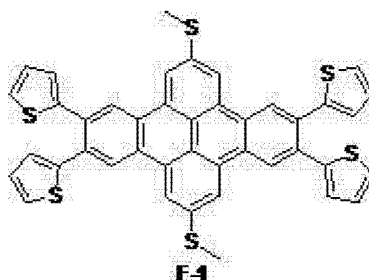
[0019]

**实施例 5：**

在两口瓶(250 mL)中加入 Pd(PPh₃)₄ (1.2 g, 1 mmol) 和 CuI (189 mg, 1 mmol), 氮气保护下滴加 2- 溴噻吩 (6.52 g, 40 mmol) 和三甲基硅乙炔(4.32 mg, 44 mmol) 的二异丙胺和四氢呋喃混合溶液(150 mL, v/v=1/1), 滴加完毕, 80°C 反应 12 h。冷却, 过滤, 浓缩滤液, 硅胶色谱柱分离纯化得 4.4 g 2- 三甲基硅乙炔基噻吩, 产率 61.11%。

[0020] 在单口瓶(500 mL)中加入 2- 三甲基硅乙炔基噻吩(4.4 g, 24.44 mmol)、KOH(5.6 g, 100 mmol) 和甲醇(290 mL), 80°C 反应 1 h, 冷却, 二氯甲烷萃取, 浓缩, 硅胶色谱柱分离纯化得 2 g 2- 乙炔基噻吩, 产率 75.76 %。

[0021] 在两口瓶(250 mL)中加入 4, 5, 9, 10- 四溴 -2, 7- 二甲硫基芘(1.22 g, 2 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (240 mg, 0.2 mmol) 和 CuI (40 mg, 0.2 mmol), 氮气保护下滴加 2- 乙炔基噻吩 (0.864 g, 8 mmol) 的二异丙胺和四氢呋喃混合溶液 (80 mL, v/v=1/1), 然后 80°C 反应 8 h。冷却, 过滤, 浓缩滤液, 硅胶色谱柱分离提纯得 190 mg 并四苯衍生物 F-1, 产率 13.1%。



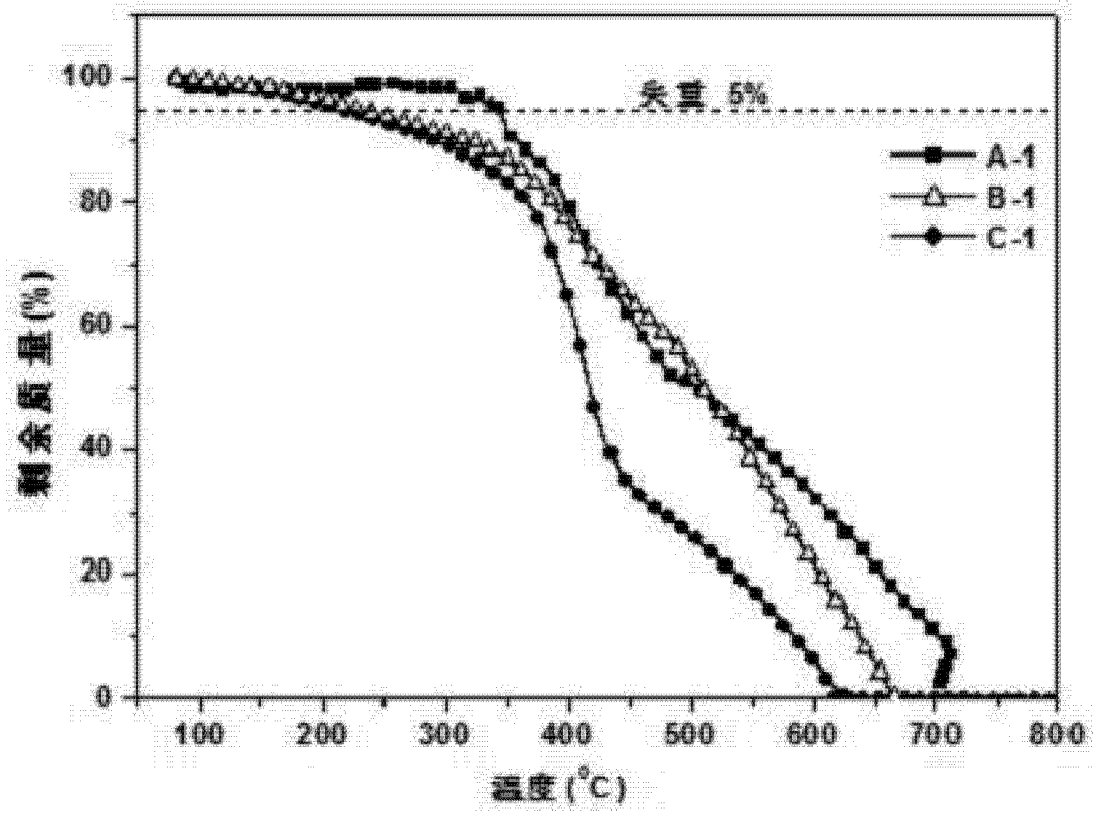


图 1

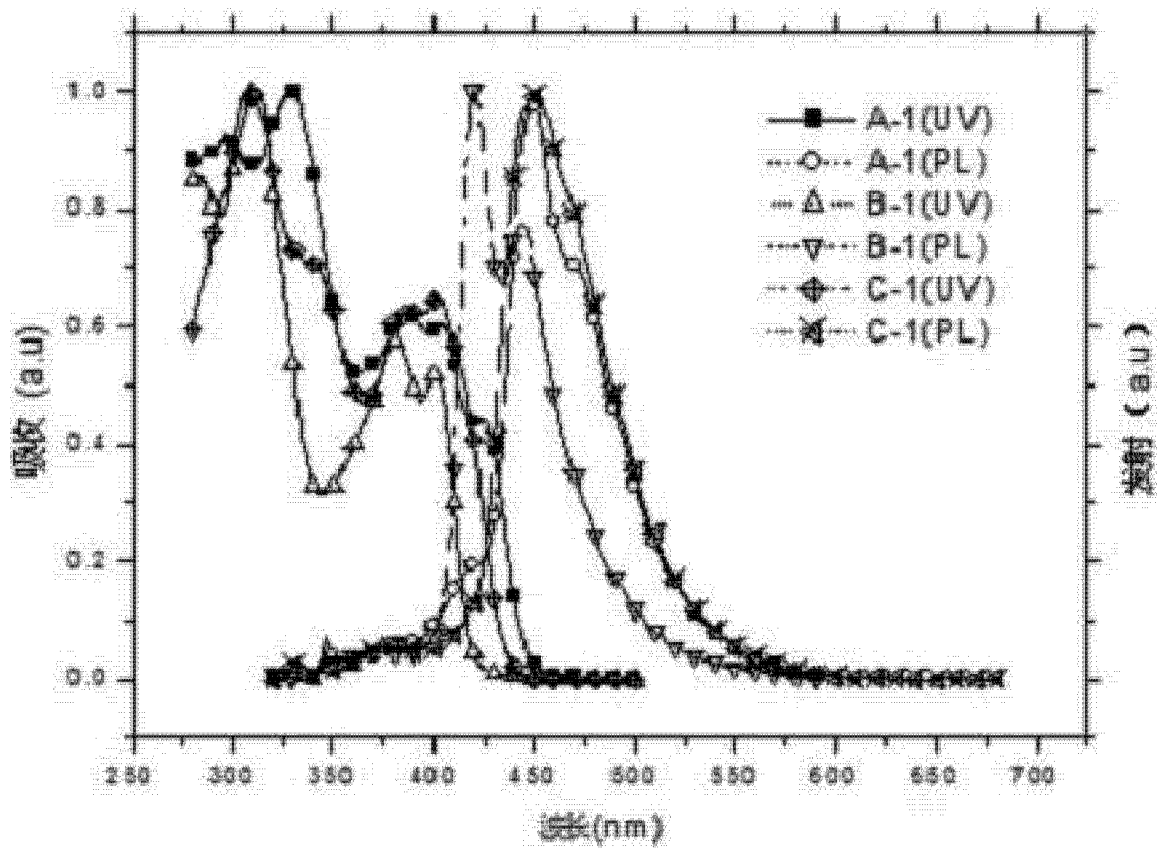


图 2

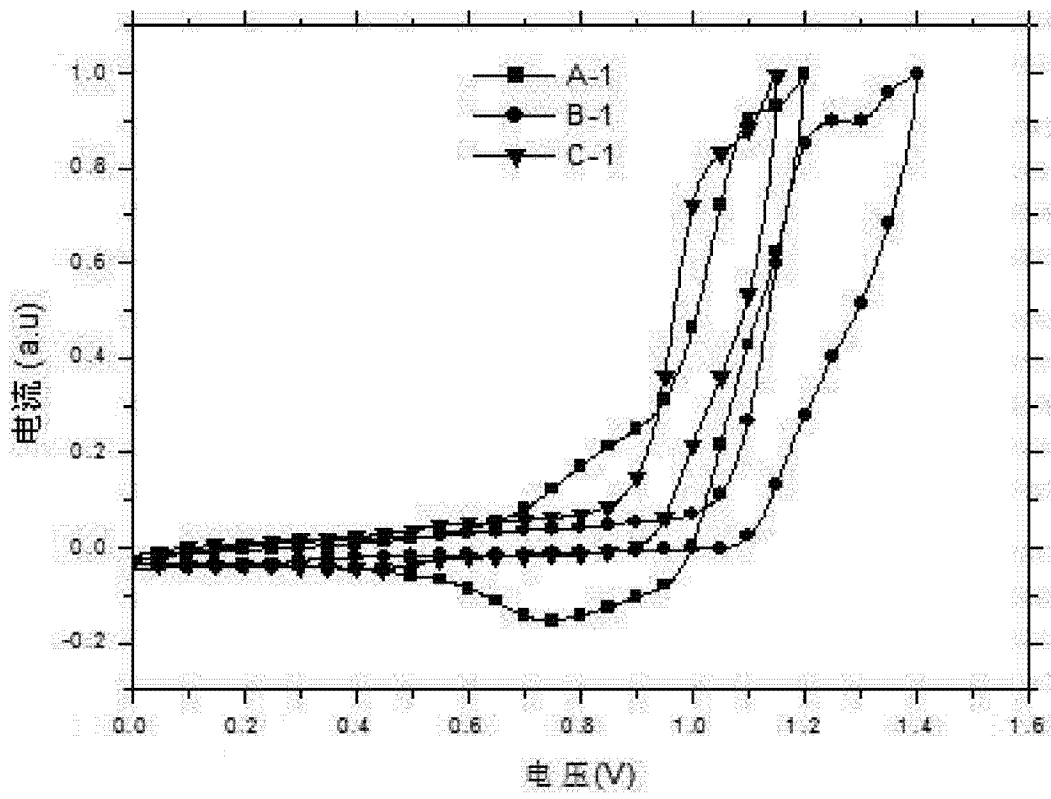


图 3