

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09K 11/06

H05B 33/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98809975.6

[43]公开日 2000年11月22日

[11]公开号 CN 1274383A

[22]申请日 1998.9.8 [21]申请号 98809975.6

[30]优先权

[32]1997.10.10DE [33]DE [31]19744792.9

[86]国际申请 PCT/EP98/05686 1998.9.8

[87]国际公布 WO99/19419 德 1999.4.22

[85]进入国家阶段日期 2000.4.7

[71]申请人 阿克西瓦有限公司

地址 德国法兰克福

[72]发明人 J·萨尔拜克 H·贝克尔 W·克鲁德

K·H·维恩弗特纳

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

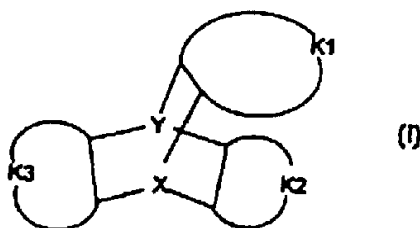
代理人 黄泽雄

权利要求书9页 说明书35页 附图页数0页

[54]发明名称 三蝶烯衍生物及其在光电器件中的应用，特别是作为电致发光材料

[57]摘要

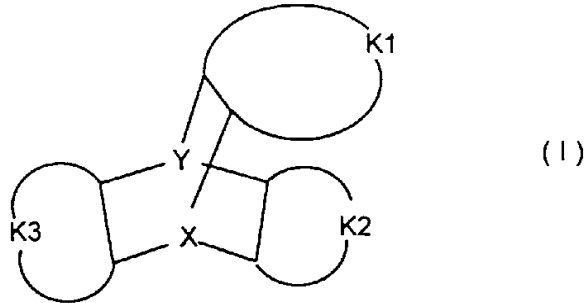
结构式(I)的三蝶烯衍生物,其中结构式中各个符号的意义如下;K¹、K²和K³是相同或不同的,并且是单或多环体系,如果需要的话可含有杂原子,优选N、S和/或O;X和Y是相同或不同的,并且是CR¹、N、P、As或SiR²;R¹是相同或不同的,并且是H、卤素、假卤素或1~30个碳原子的烃基团,如果需要的话也可含有杂原子,优选-O-、-N-和/或-S-;R²是相同或不同的,并且是1~30个碳原子的烃基团,如果需要的话也可含有杂原子,优选-O-、-N-和/或-S-。该衍生物适于电致发光器件用途。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 结构式(I)三蝶烯衍生物在电致发光器件中的用途,



其中符号在结构式中具有如下的意义:

K^1 、 K^2 和 K^3 是相同或不同的, 并且是单或多环体系, 如果需要的话可含有杂原子, 而且是取代或非取代的;

X 和 Y 是相同或不同的, 并且是 CR^1 、N、P、As 或 SiR^2 ;

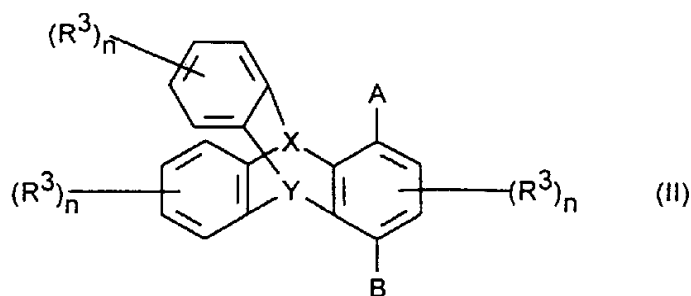
R^1 是相同或不同的, 并且是 H、卤素、假卤素或 1~30 个碳原子的烃基团, 如果需要的话烃基也可含有杂原子;

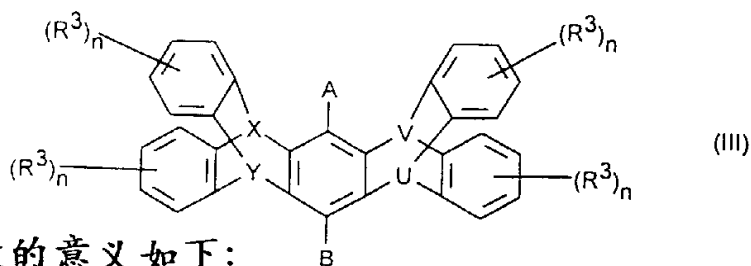
R^2 是相同或不同的, 并且是 1~30 个碳原子的烃基团, 如果需要的话烃基也可含有杂原子。

2. 权利要求 1 的用途, 其中结构式(I)中至少有一个 K^{1-3} 基团是荧光团。

3. 权利要求 1 的用途, 其中 K^{1-3} 基团是共扼体系。

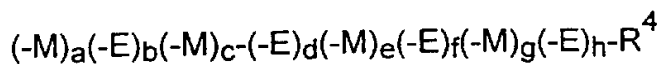
4. 权利要求 1~3 任意一项的用途, 其中三蝶烯衍生物是结构式(II)或结构式(III)的化合物,





其中符号和系数的意义如下:

- X、Y、U 和 V 是相同或不同的, 并且是 CR^1 、N、P、As 或 SiR^2 ;
- R^1 是相同或不同的, 并且是 H、卤素、假卤素或 1~30 个碳原子的烃基团, 如果需要的话烃基也可含有杂原子;
- R^2 是相同或不同的, 并且是 1~30 个碳原子的烃基团, 如果需要的话烃基也可含有杂原子;
- R^3 是相同或不同的, 并且是 F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、1~22 个碳原子的支化或非支化烷基基团, 其中一个或多个 $-CH_2-$ 基团可替换为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、芳基或杂芳基, 后两者每种情况下都是 4~10 个碳原子, 前提是两个氧原子不能彼此直接相连, 而且其中一个、多个或所有 H 原子都可替换为 F, 并且其中同环的两个取代基 R^2 可彼此键合而成环或形成进一步的稠环体系, 或者是如果需要的话也可部分氢化, 并且可带有取代基, 前提是取代基的数目不超过碳原子的总数;
- N 是相同或不同的, 并且是 0、1、2、3、4 或 5;
- A 和 B 是相同或不同的, 并且是如下结构的基团



其中符号和系数的意义如下:

- M 是相同或不同的, 并且是 $-CR^5=CR^6$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CR^7=N-$ 或 $-N=CR^7-$;
- E 是相同或不同的, 并且是吡嗪-2,5-二基、哒



嗪-3,6-二基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、1,3,4-噁二唑-2,5-二基、1,3-噁唑-2,4-二基、1,3-噁唑-2,5-二基、噻吩-2,4-二基、噻吩-2,5-二基、萘-2,6-二基、萘-1,4-二基或萘-1,5-二基，其中一个或两个 CH 基团可替换为 N、1,3-噁唑-2,4-二基、1,3-噁唑-2,5-二基、1,3,4-噁二唑-2,5-二基、4,4'-亚联苯基、蒽二基、吡唑二基、苯并噁唑二基、茚-2,5-二基或茚-2,6-二基，其中环系的一个或多个 H 原子可被 R⁸ 基团取代；

R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷

是相同或不同的，并且是

- a) 氢、-F、-Cl、-CF₃、-CN 或 NR⁹R¹⁰,
- b) 1~20 个碳原子的直链或支链烷基基团，含或不合不对称碳原子，其中
 - b1) 一个或多个非邻位和非端基的 CH₂ 基团可替换为 -O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O- 或 -Si(CH₃)₂-，和/或
 - b2) 一个或多个 CH₂ 基团可替换为 -CH=CH-、-C≡C-、环丙烷-1,2-二基、1,4-亚苯基、1,4-亚环己基或 1,3-亚环戊基，和/或
 - b3) 一个或多个 H 可替换为 F、CN 和/或 Cl；

R⁸

是相同或不同的，并且是

- a) -F、-Cl、-CF₃、-CN 或 NO₂,
- b) 1~20 个碳原子的直链或支链烷基基团，含或不合不对称碳原子，其中
 - b1) 一个或多个非邻位和非端基的 CH₂ 基团可替换为 -O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-NH-、-N(C₁-C₁₀-烷基)、-N-苯基-、-N-甲苯基-、-N(C₂H₅-OCH₃)- 或 -Si(CH₃)₂-，

和/或

b2) 一个或多个 CH_2 基团可替换为 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、1,4-亚苯基, 和/或

b3) 一个或多个 H 可替换为 F、CN 和/或 Cl;
是相同或不同的, 并且是

a) 氢,

b) 1~20 个碳原子的直链或支链烷基基团,
含或不含不对称碳原子, 其中

b1) 彼此或与 N 不相邻的一个或多个 CH_2 基团
可替换为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、
 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 或 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, 和/或

b2) 一个或多个 CH_2 基团可替换为 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、环丙烷-1,2-二基、1,4-亚苯基、1,4-亚环己基或 1,3-亚环戊基, 和/或

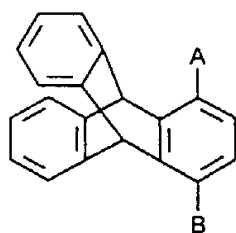
b3) 一个或多个 H 可替换为 F、CN 和/或 Cl,
和

b4) R^8 和 R^9 也可共同成环;

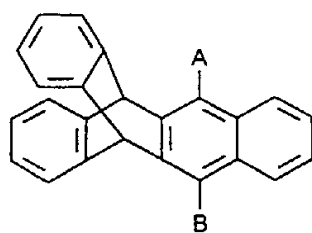
a、b、c、d、e、f、g 和 h 互相独立, 是 0 或 1。

5. 权利要求 4 的用途, 其中结构式 (II) 和 (III) 中系数 a-h 的总数至少是 1。

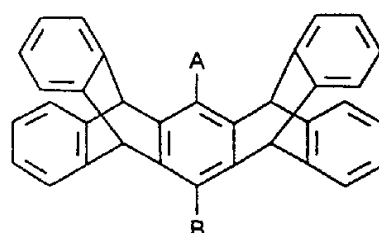
6. 权利要求 5 的用途, 其中应用了结构式 (IV)、(V) 或 (VI) 的三蝶烯衍生物



(IV)



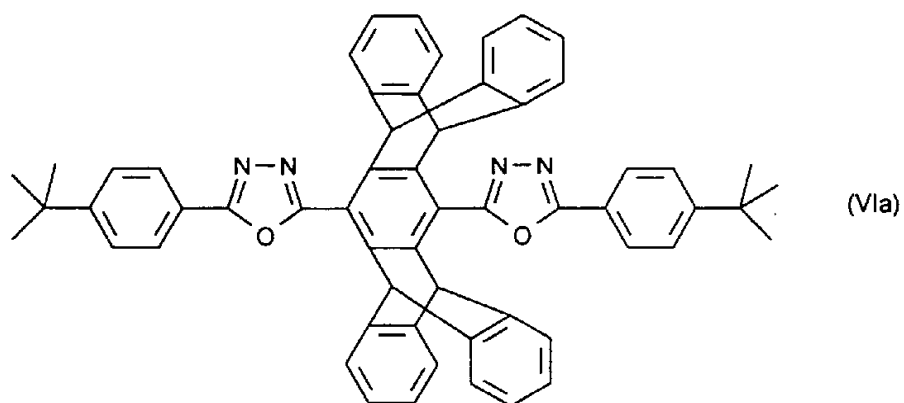
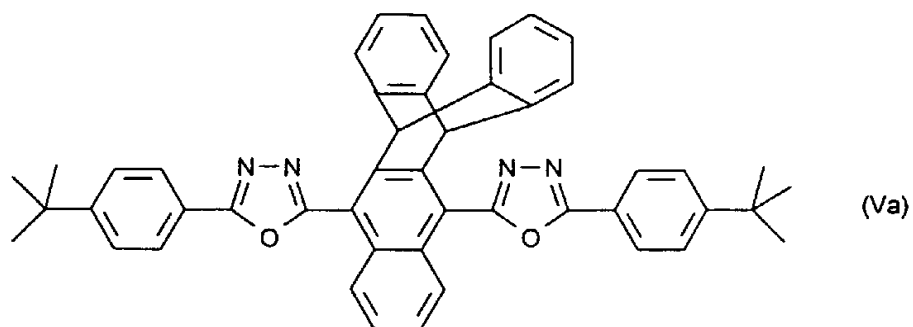
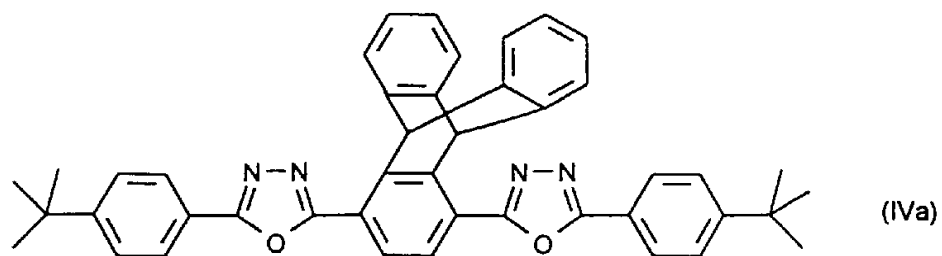
(V)

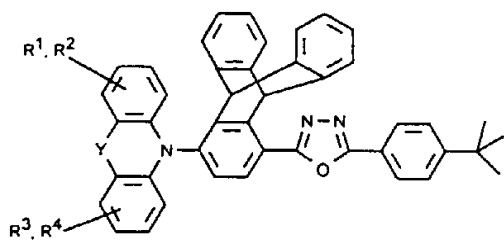


(VI)

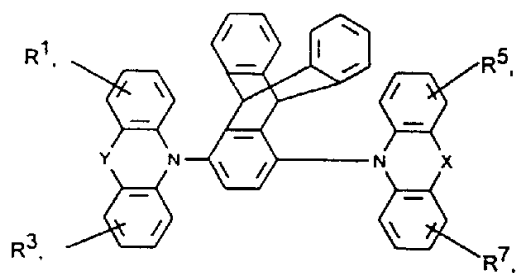
其中基团 A 和 B 与权利要求 4 结构式 (II)/(III) 中的定义相同。

7. 权利要求 6 的用途, 其中应用了 (IV)、(V) 和 (VI)a-i 的三蝶烯衍生物:

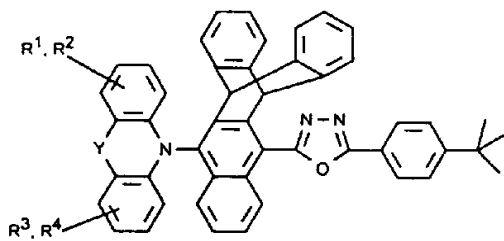




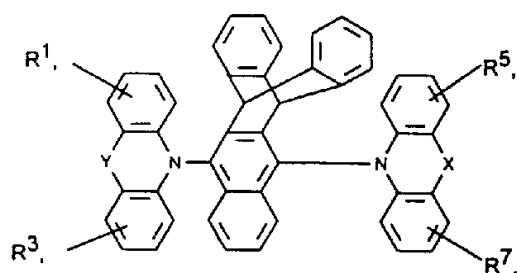
(IVb)



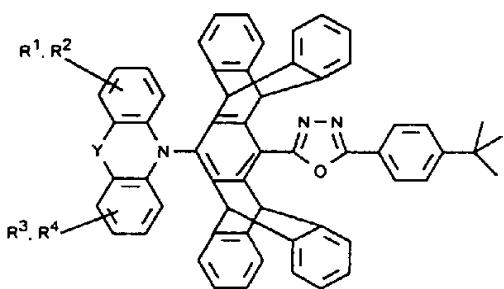
(IVc)



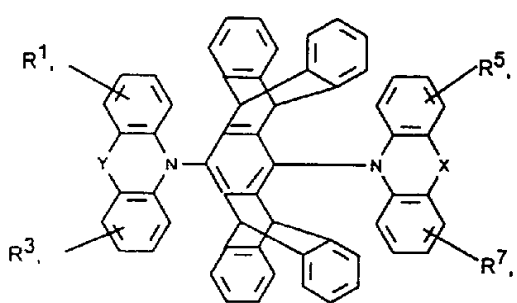
(Vb)



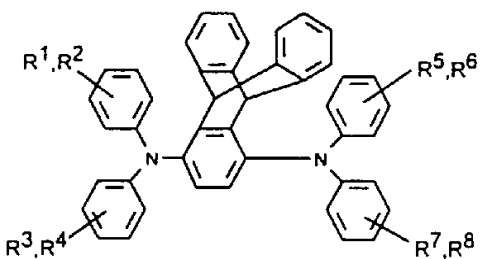
(Vc)



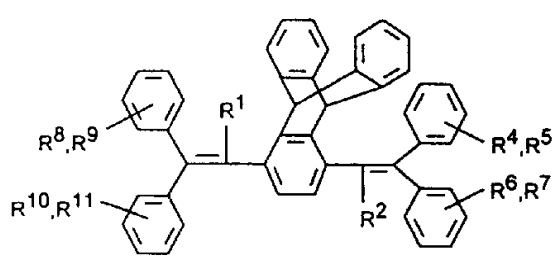
(VIb)



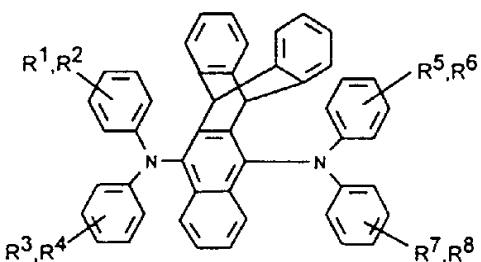
(VIc)



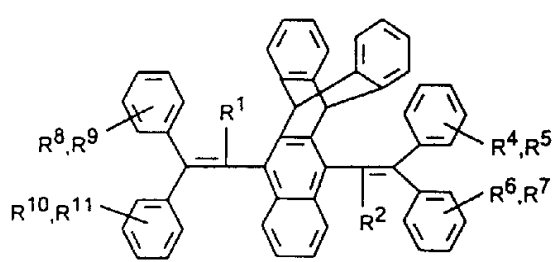
(IVd)



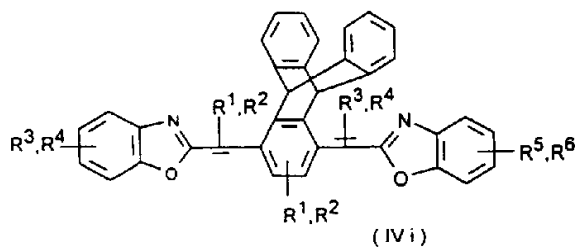
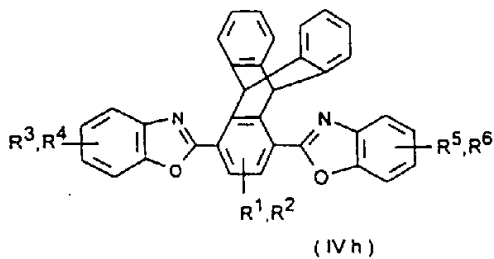
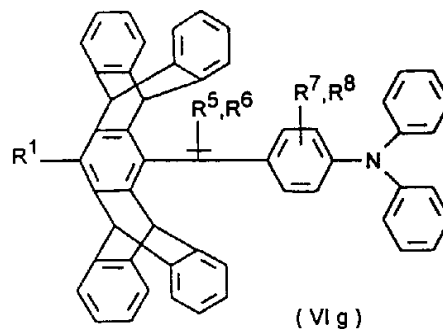
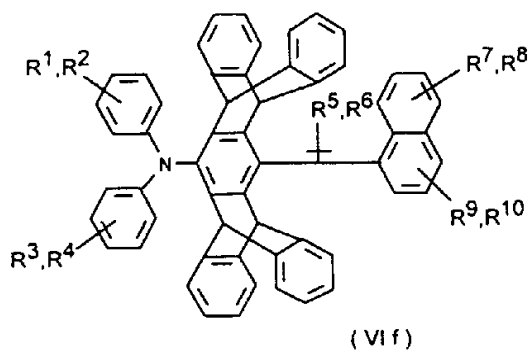
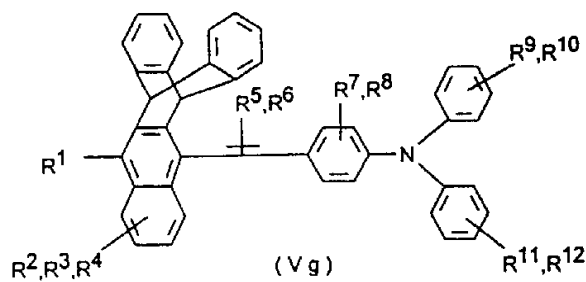
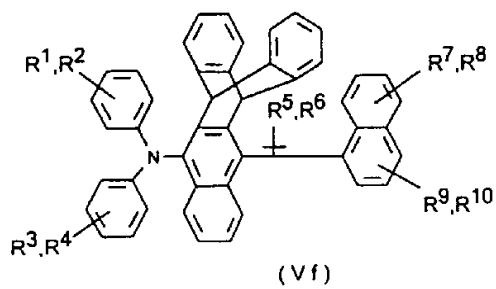
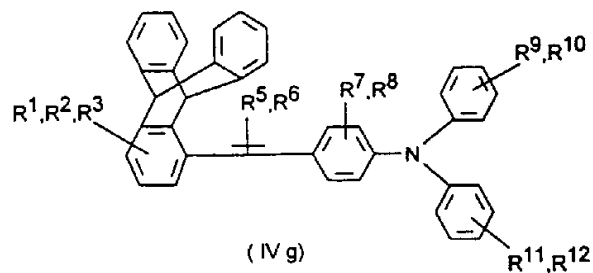
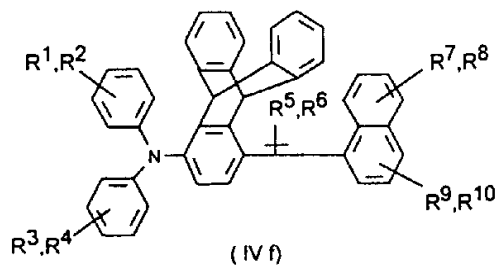
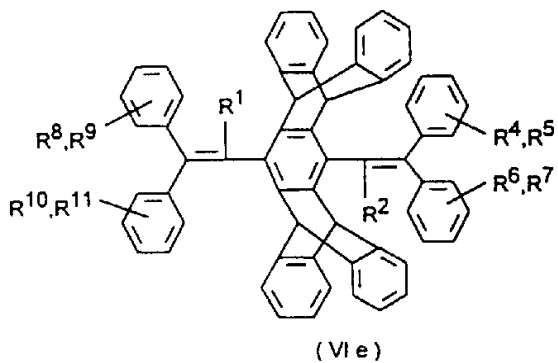
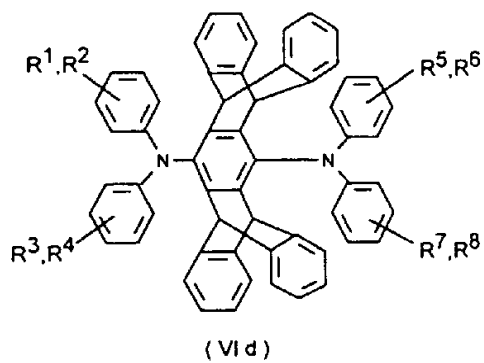
(IVe)

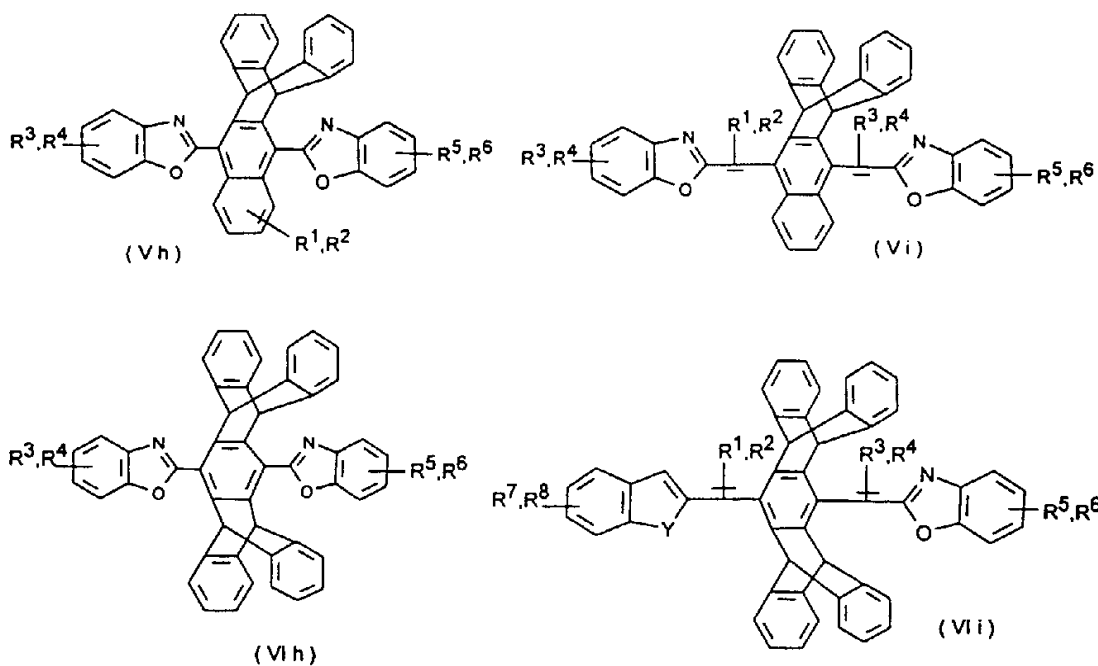


(Vd)



(Ve)





其中符号具有如下的意义:

Y 是 -O-、-S-、-NR¹¹-或 -CR¹⁰R¹¹-;

R¹⁻¹¹ 是相同或不同的, 并且是 F、Cl、Br、I、CN、

NO₂、1~22 个碳原子的支化或非支化烷基基团，其中一个或多个-CH₂-基团可替换为-O-、-S-、-SO₃-、-O-CO-、-CO-O-、芳基或杂芳基，后两者每种情况都是 4~10 个碳原子，前提是两个氧原子不能彼此直接相连，而且其中一个、多个或所有 H 原子都可替换为 F，并且其中同环的两个取代基 R² 可彼此键合而成环或形成进一步的稠环体系，或者是如果需要的话也可部分氢化，并且可带有取代基，前提是取代基的数目不超过碳原子的总数。

8. 权利要求 1 的结构式 (I) 三蝶烯衍生物，其中至少有一个 K¹⁻³ 基团是荧光团。
9. 权利要求 4 中结构式 (II) 或 (III) 的三蝶烯衍生物。
10. 包含一个或多个活性层的电致发光器件，其中至少一个活性层含有权利要求 1~6 任意一项或多项的一个或多个三蝶烯衍生物。



说 明 书

三蝶烯衍生物及其在光电器件中的应用， 特别是作为电致发光材料

许多应用，绝大多数在显示元件、显示屏及照明领域，都对大面积固态光源提出迫切的工业需求。目前还没有任何已有的技术能够圆满地解决对这些光源的需求。

作为普通显示元件如白炽灯、气体放电灯以及非自发光液晶显示元件等的替代品，电致发光（EL）材料及器件如发光二极管（LED）已经问世已久了。

电致发光材料是施加电场后能够发光的物质。描述这种效应的物理模型的基础是，电子和电子空穴的重组伴随发光。就发光二极管而言，通过负极或正极将载荷子注入电致发光材料中。

电致发光器件内含发光材料作为发光层。

电致发光材料及器件的综述性说明可参见比如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A9, 5th Ed., VCH Verlag, 1987 以及为其所引用的参考文献。

除了 ZnS/Mn 或 GaAs 等无机物以外，有机化合物作为 EL 材料也有过公开。

对含有低分子量有机 EL 材料的 EL 器件的描述可参见 U. S. 4, 539, 507。

虽然利用这些物质已经取得了许多好结果，但是这些化合物的性能状况还有许多尚待改进之处。

因为再者，电致发光材料怎么说也不能算发展到头了，照明和显示器件制造商还继续对数目繁多的器件用电致发光材料感兴趣。

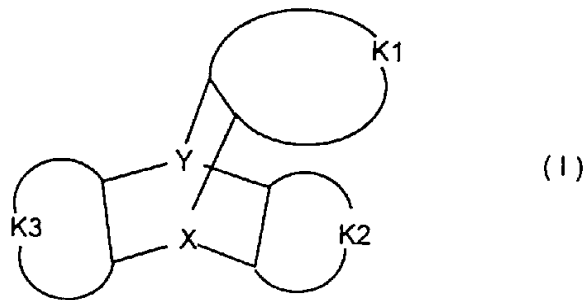
之所以如此的一个原因是，也只有电致发光材料与器件其它组成部分间的互相配合才有权力决定一种电致发光材料是否适用。

因此，本发明的目的是提供新型的电致发光材料，其用于照明或

显示器件时适用于改进这些器件的性能状况。

目前令人惊奇地发现，某些三蝶烯衍生物特别适于作为电致发光材料。

因此，本发明涉及结构式(I)三蝶烯衍生物在电致发光器件中的用途，



其中符号在结构式中具有如下的意义：

K^1 、 K^2 和 K^3 是相同或不同的，并且是单或多环体系，如果需要的话可含有杂原子，优选 N、S 和/或 O，而且是取代或非取代的；

X 和 Y 是相同或不同的，并且是 CR^1 、N、P、As 或 SiR^2 ；

R^1 是相同或不同的，并且是 H、卤素、假卤素或 1-30 个碳原子的烃基团，如果需要的话烃基也可含有杂原子，优选 -O-、-N- 和/或 -S-；

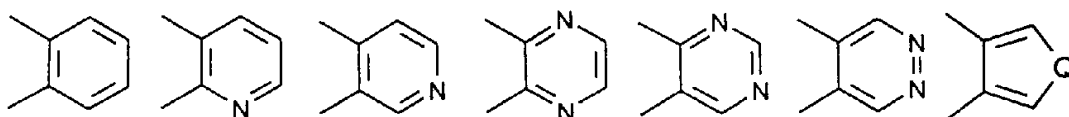
R^2 是相同或不同的，并且是 1-30 个碳原子的烃基团，如果需要的话烃基也可含有杂原子，优选 -O-、-N- 和/或 -S-。

结构式(I)化合物的特性是在普通有机溶剂中表现出足够的到好的溶解性能、良好的成膜性能且结晶倾向较小。这样就简化了电致发光器件的制备并令其寿命延长。通过选择适宜的取代基，本发明所用化合物的发光性能可在可见光谱的全部范围内进行调整。除此之外，三蝶烯化合物不同部分的共价键合排列，会使针对分子不同部位独立调节某些性能分子结构成为可能。因此，一部位可具备比如电荷传输或电荷注入性能，而另一部位却具备发光性能。

优选至少有一个 K^{1-3} 体系是荧光团。就本发明而言，荧光团是赋

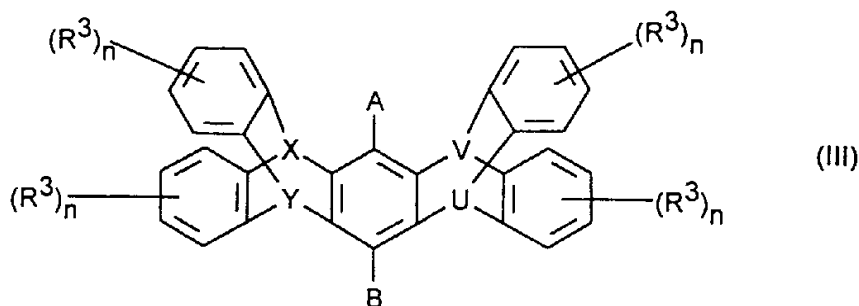
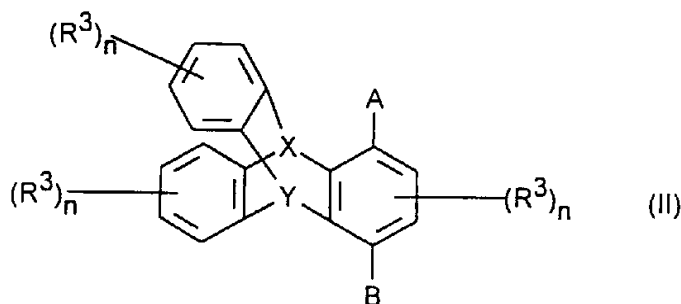
予三蝶烯衍生物荧光性能的原原子团，比如增广的芳香体系。

更优选三个 K^{1-3} 体系都是共轭的。取代或非取代以及/或者双环或多环共轭体系优选是：



其中 $Q=S$ 、 O 或 NR^2 。

通式 (I) 化合物特别优选结构式 (II) 和结构式 (III) 的三蝶烯衍生物。



其中符号和系数的意义如下：

X、Y、U 和 V 是相同或不同的，并且是 CR^1 、N、P、As 或 SiR^2 ；

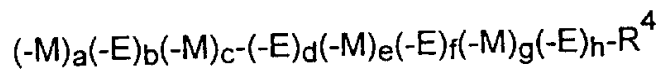
R^1 是相同或不同的，并且是 H、卤素、假卤素或 1~30 个碳原子的烃基团，如果需要的话烃基也可含有杂原子，优选 -O-、-N- 和 / 或 -S-；

R^2 是相同或不同的，并且是 1~30 个碳原子的烃基团，如果需要的话烃基也可含有杂原子，优选 -O-、-N- 和 / 或 -S-。

R^3 是相同或不同的，并且是 F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、1~22 个碳原子的支化或非支化烷基基团，其中一个或多个 $-CH_2-$ 基团可替换为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、芳基或杂芳基（每种情况下都是 4~10 个碳原子），前提是两个氧原子不能彼此直接相连，而且其中一个、多个或所有 H 原子都可替换为 F，并且其中同环的两个取代基 R^2 可彼此键合而成环或形成进一步的稠环体系，或者是如果需要的话也可部分氢化，并且可带有取代基，优选 R^1 型，前提是取代基的数目不超过碳原子的总数；

n 是相同或不同的，并且是 0、1、2、3、4 或 5；

A 和 B 是相同或不同的，并且是如下结构的基团



其中符号和系数的意义如下：

M 是相同或不同的，并且是 $-CR^5=CR^6$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CR^7=N-$ 或 $-N=CR^7-$ ；

E 是相同或不同的，并且是吡嗪-2,5-二基、吡嗪-3,6-二基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、1,3,4-噁二唑-2,5-二基、1,3-噁唑-2,4-二基、1,3-噁唑-2,5-二基、噁吩-2,4-二基、噁吩-2,5-二基、萘-2,6-二基、萘-1,4-二基或萘-1,5-二基，其中一个或两个 CH 基团可替换为 N、1,3-噁唑-2,4-二基、1,3-噁唑-2,5-二基、1,3,4-噁二唑-2,5-二基、4,4'-亚联苯基、蒽二基、吡唑二基、苯并噁唑二基、茚-2,5-二基或茚-2,6-二基，其中环系的一个或多个 H

R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7

原子可被 R^8 基团取代；
是相同或不同的，并且是

- a) 氢、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CF_3$ 、 $-CN$ 或 NR^9R^{10} ，
- b) 1~20个碳原子的直链或支链烷基基团（含或不合不对称碳原子），其中
 - b1) 一个或多个非邻位和非端基的 CH_2 基团可替换为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 或 $-Si(CH_3)_2-$ ，和/或
 - b2) 一个或多个 CH_2 基团可替换为 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、环丙烷-1,2-二基、1,4-亚苯基、1,4-亚环己基或1,3-亚环戊基，和/或
 - b3) 一个或多个H可替换为F、CN和/或Cl；

R^8

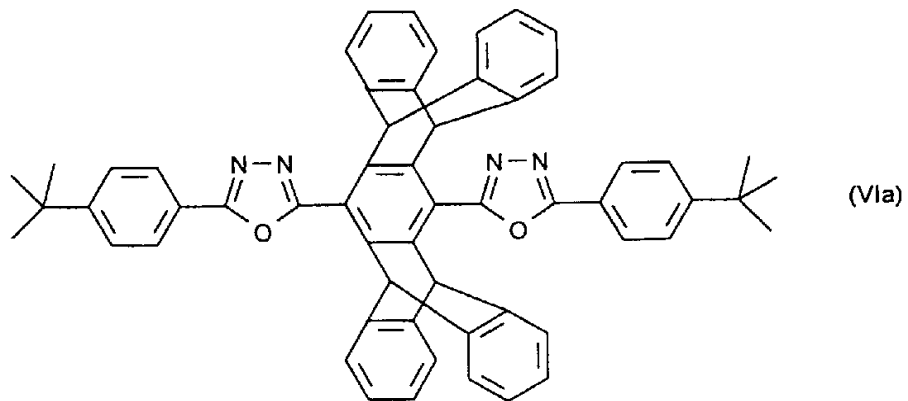
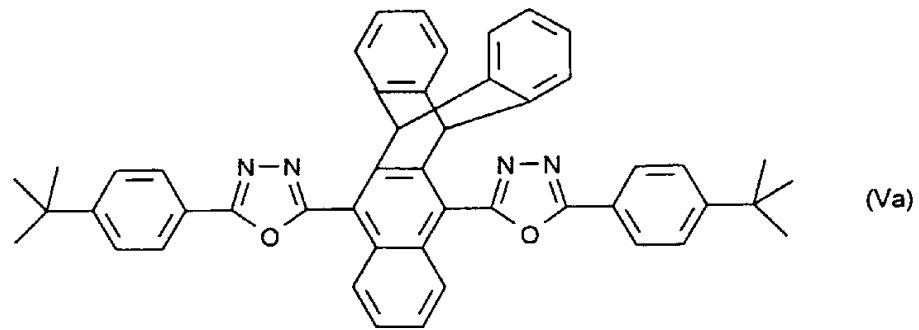
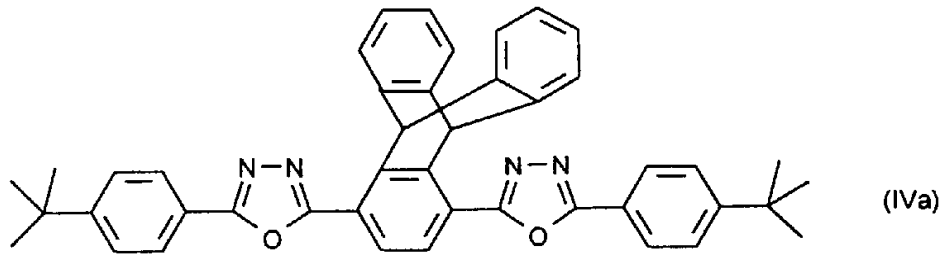
是相同或不同的，并且是

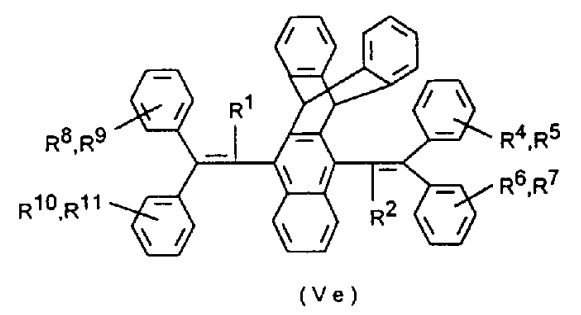
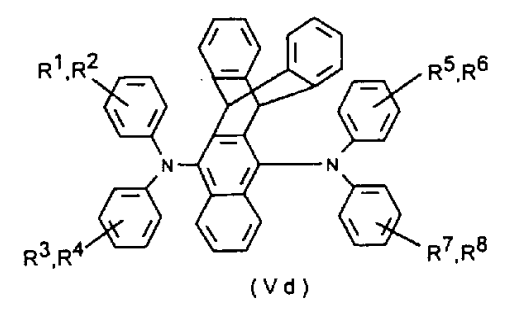
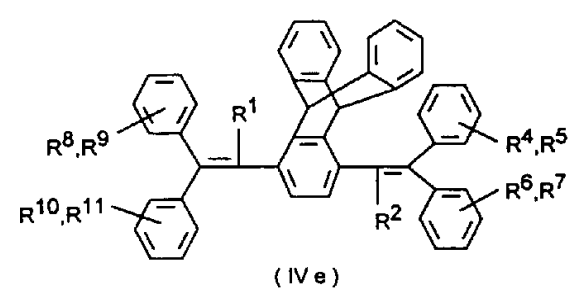
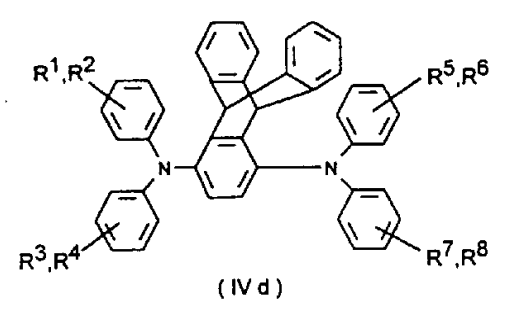
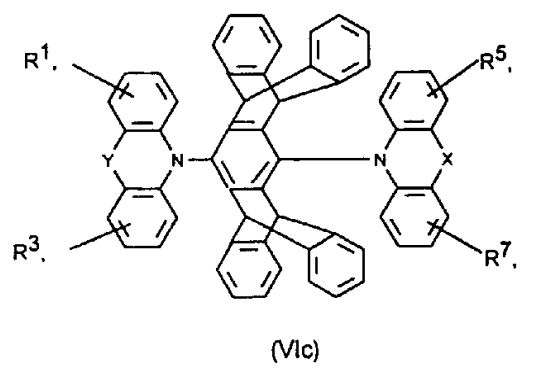
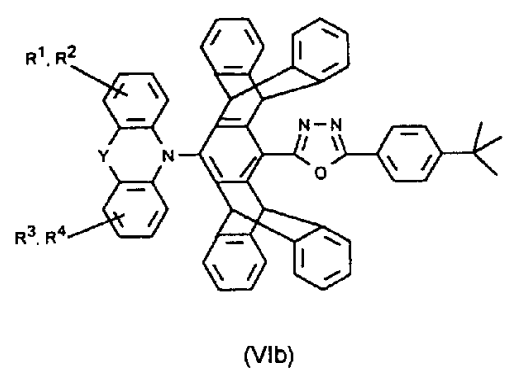
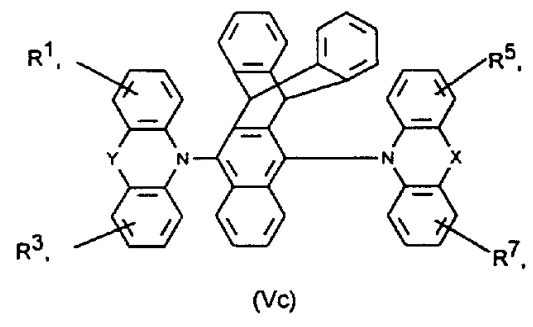
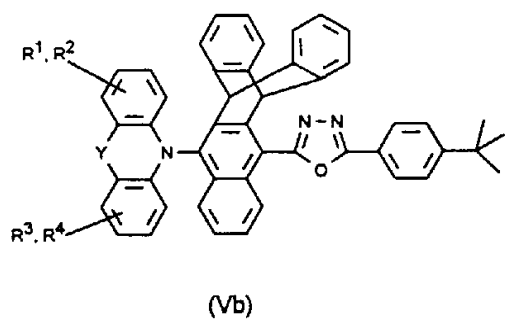
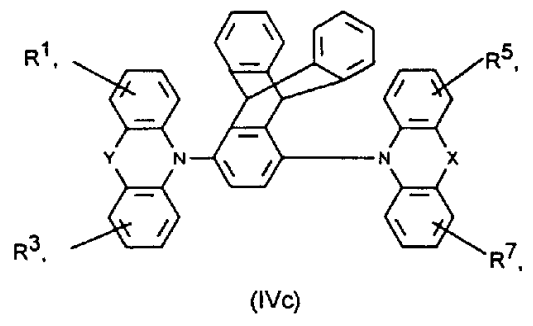
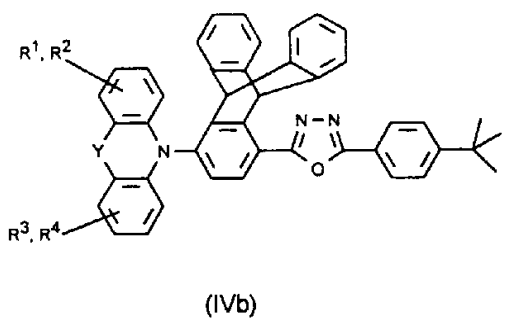
- a) $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CF_3$ 、 $-CN$ 或 NO_2 ，
- b) 1~20个碳原子的直链或支链烷基基团（含或不合不对称碳原子），其中
 - b1) 一个或多个非邻位和非端基的 CH_2 基团可替换为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(C_1-C_{10}-烷基)$ 、 $-N-苯基-$ 、 $-N-甲苯基-$ 、 $-N(C_2H_5-OCH_3)-$ 或 $-Si(CH_3)_2-$ ，和/或
 - b2) 一个或多个 CH_2 基团可替换为 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、1,4-亚苯基，和/或
 - b3) 一个或多个H可替换为F、CN和/或Cl；

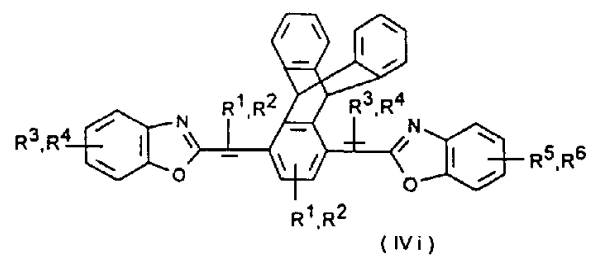
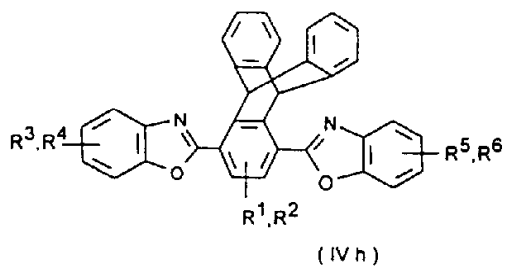
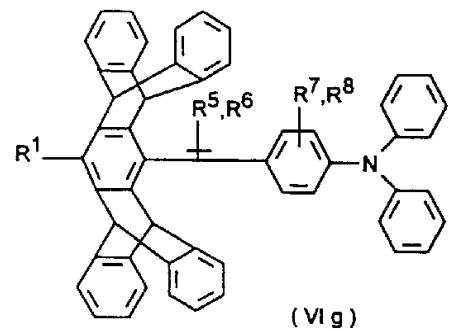
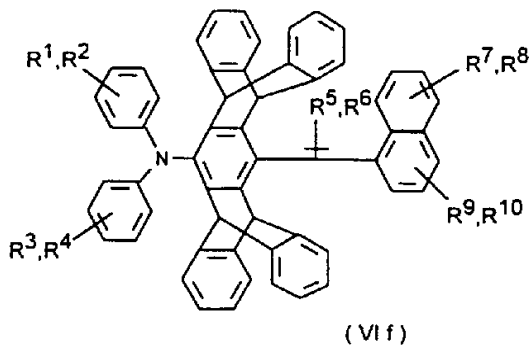
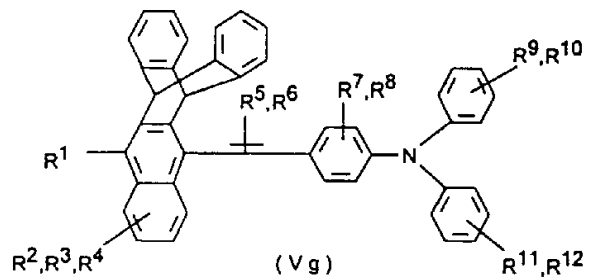
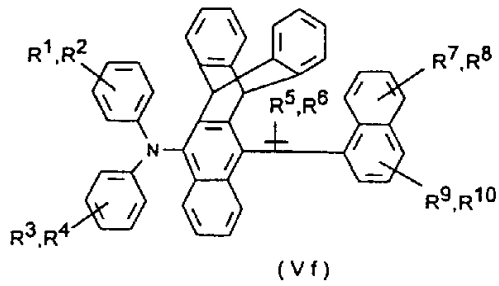
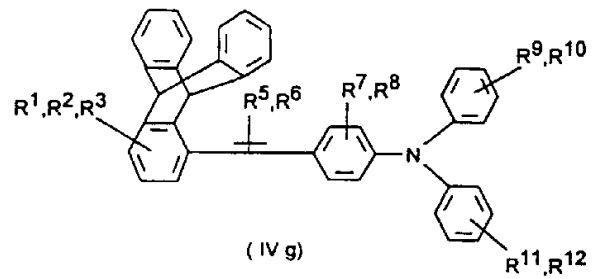
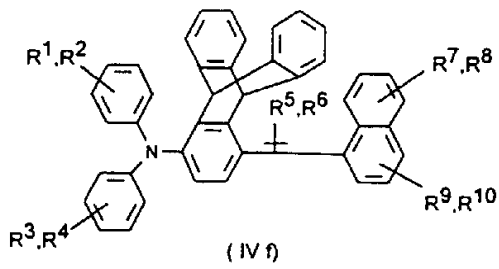
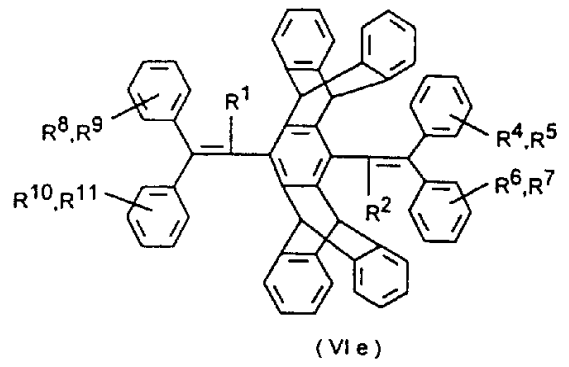
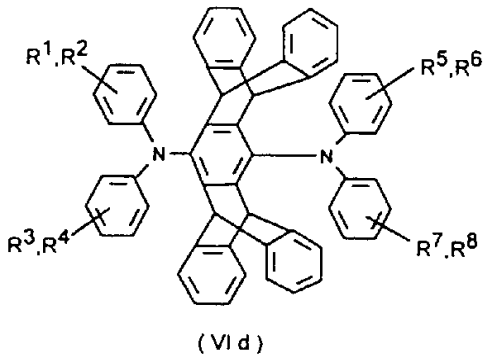
R^9 和 R^{10}

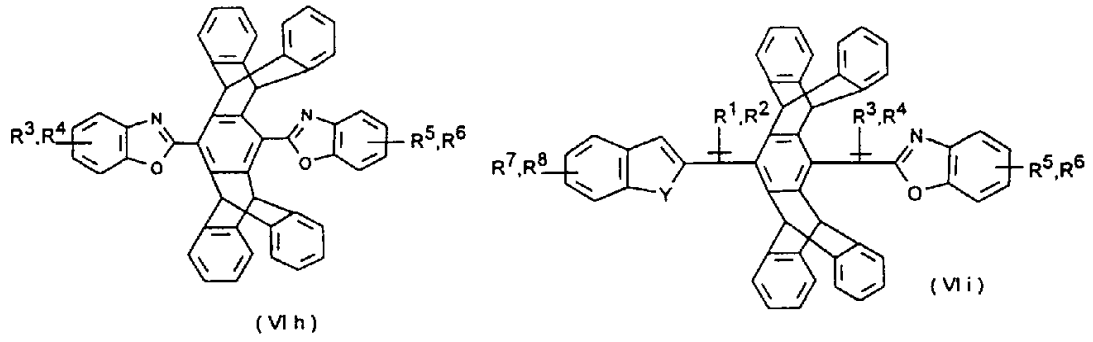
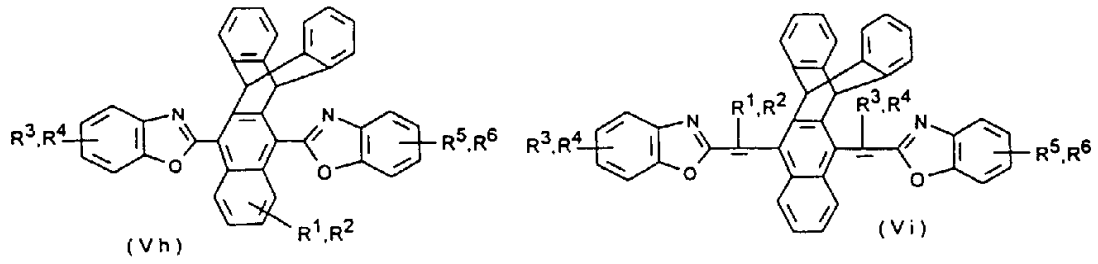
是相同或不同的，并且是

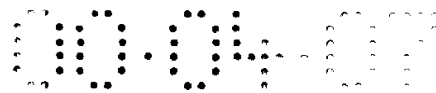
- a) 氢，
- b) 1~20个碳原子的直链或支链烷基基团（含或不合不对称碳原子），其中
 - b1) 彼此或与N不相邻的一个或多个 CH_2 基团











其中，基团 R^{1-11} 与结构式 (II) 和 (III) 的 R^3 同义，而 Y 为 O、S、 NR^{11} 或 $CR^{10}R^{11}$ 。

本发明也涉及三蝶烯衍生物，其中至少有一个 K^{1-3} 基团是荧光团。本发明也涉及结构式 (II) 和 (III) 的三蝶烯衍生物，其中系数 a-h 的总数至少是 1，优选至少是 2。

利用本身从文献可知的方法来制备本发明的三蝶烯衍生物，可参见标准的有机合成著作，比如 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 以及 A. Weissberger 和 E.C. Taylor (编者) 之 “The Chemistry of Heterocyclic Compounds” 丛书的相应卷。

在已知的并适于所述反应的反应条件下进行制备。本身已知的一些变体例也可采用，这里就不再赘述了。

结构式 (II) 化合物的合成比如可开始自能经由多种合成路线分别制得的取代三蝶烯或杂三蝶烯母体化合物。以下是可行途径的例子，但并不限于此：

1. 从取代蒽（取代吡啶或取代吩嗪）以及脱氢芳香族化合物进行合成，比如开始自
 - a) 取代邻氟溴代苯与活性金属如镁，参见 G. Wittig, Org. Synth. IV 1963, 964;
 - b) 取代邻二卤代苯与丁基锂，同时消去金属卤化物，比如参见 H. Hart, S. Shamouilian, Y. Takehira, J. Org. Chem. 46(1981) 4427;
 - c) 取代单卤代苯与强碱，同时消去卤化氢，比如参见 P. G. Sammes, D. J. Dodsworth, J. C. S. Chem. Commun. 1979, 33;
 - d) 取代氨基酸衍生物与异戊腈，比如参见 C. W. Jefford, R. McCreadie, P. Muller, B. Siegfried, J. Chem. Educ. 48(1971) 708;
 - e) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], 4th Edition 1981, Vol. V/2b, pp. 615,

Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 对一系列取代脱氢芳香化合物的制备进行了回顾。

2. 借取代蒽-9,10-亚胺的脱氨基化作用进行合成, 比如参见 L. J. Kricka, J. M. Vernon, J. C. S. Perkin I, 1973, 766.

3. 借取代 1,4-醌与取代蒽衍生物的环加成反应进行合成, 比如参见 E. Clar, Chem. Ber. 64(1931) 1676; W. Theilacker, U. Berger-Brose, K. H. Beyer, Chem. Ber. 93(1960) 1658; P. D. Bartlett, M. J. Ryan, J. Am. Chem. Soc. 64(1942) 2649; P. Yates, P. Eaton, J. Am. Chem. Soc. 82(1960) 4436; V. R. Skvarchenko, V. K. Shalaev, E. I. Klabunovskii, Russ. Chem. Rev. 43(1974) 951.

进一步合成取代三蝶烯的方法可参见 C. F. Wilcox, F. D. Roberts, J. Org. Chem. 30(1965) 1959; T. H. Regan, J. B. Miller, J. Org. Chem. 32(1967) 2798.

杂三蝶烯的进一步合成可参见 D. Hellwinkel, W. Schenk, W. Blaicher, Chem. Ber. 111(1978) 1798; D. Hellwinkel, W. Schenk, Angew. Chem. 24(1969) 1049; N. P. McClelland, J. B. Withworth, J. Am. Chem. Soc. (1927) 2753 或 N. A. A. Al-Jabar, A. G. Massey, J. Organomet. Chem. 287(1985) 57.

结构式 (II) 化合物的合成比如可开始自能经由多种合成路线分别制得的取代双三蝶烯母体化合物或杂双三蝶烯母体化合物。以下是可行途径的例子, 但并不限于此:

1) 从取代蒽 (取代吡啶或取代吩嗪) 和取代二脱氢苯进行合成, 比如参见 H. Hart, S. Shamouilian, Y. Takehira, J. Org. Chem. 46(1981) 4427;

2) 借取代蒽衍生物与 1,4-苯醌的环加成反应进行合成, 比如参见 E. Clar, Chem. Ber. 64(1931) 1676; P. Yates, P. Eaton, J. Am. Chem. Soc. 82(1960) 4436; W. Theilacker, U. Berger-Brose, K. H. Beyer, Chem. Ber. 93(1960) 1658.

进一步的合成方法可参见 H. Hart, A. Bashir-Hashemi, J. Luo, M. A. Meador, *Tetrahedron* 42(1986) 1641; V. R. Skvarchenko, V. K. Shalevb, E. I. Klabunovskii, *Russ. Chem. Rev.* 43(1974) 951; V. R. Skvarchenko, A. G. Shil'nikova, N. N. Konrat'eva, R. Ya. Levina, *J. Org. Chem. USSR* (英译本) 3(1967) 1477.

比如可从相应的 1,4-二烷基更进一步是 1,4-二甲基衍生物开始, 对上述母体化合物作进一步的功能化, 经卤化或氧化成醛或羧酸而得到用以合成通式 (II) 和 (III) 化合物中基团 A 和 B 的相应基团。以下是可行的合成方法例: Zaug, Rapalla, *Org. Synth.* 27(1947) 84; Trahanovsky, Young, *J. Org. Chem.* 31(1966) 2033; San Filippo, *J. Org. Chem.* 42(1977) 2182; Etard, *Ann., Chim. Phys.* 22(1881) 218; Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 97(1975) 5927.

从三蝶烯-或双三蝶烯醌开始也可实现基团的引入, 以合成通式 (II) 和 (III) 化合物中的基团 A 和 B。因此可借随后的二次脱羟基作用, 让醌与有机金属试剂反应而引入各种基团如烷基、芳基或炔基。以下是对应的相似反应例: T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, T. Hatajima, Y. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.* 111(1989) 4392; A. Fischer, G. N. Henderson, *Tetrahedron Lett.* 24(1983) 131; H. M. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.* 70(1948) 1081; C. T. Wigal, J. D. McKinley, J. Coyle, D. J. Porter, D. E. Lehman, *J. Org. Chem.* 60(1995) 8421; 或 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 的相应章节。对二次脱羟基化作用而言, 其可利用低价钛或锡或者苯胂高效地进行, 方法例可参见如下: G. Solladie, A. Girardin, *J. Org. Chem.* 54(1989) 2620 或 M. Iyoda, T. Yamauchi, M. Oda, *J. C. S. Chem. Commun.* 1986, 303; K. J. Clark, *J. Chem. Soc.* (1956) 1511.

从三蝶烯-或双三蝶烯氢醌开始, 然后转变成相应的三氟甲磺酸盐 (triflate)、甲磺酸盐或 nonaflate 化物, 借助有机锡化合物既

可进行钨-催化的偶联反应又可进行聚合反应, 比如类似于 Z. Bao, W.K. Chan, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* 117(1995) 12426; A.M. Echavarren, J.K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* 109(1987) 5478; K. Ritter, *Synthesis* (1993) 735. 而且, 易于从氢醌制备的三氟甲磺酸盐或甲磺酸盐也能借有机硼酸实现偶联, 比如类似于 T. Oh-e, N. Miyaoura, A. Suzuki, *Synlett* (1990) 221; A.R. Martin, Y. Yang, *Acta Chem. Scand.* 47(1993)221; J.M. Fu, V. Sniekus, *Tetrahedron Lett.* 29(1988)1665; V. Percec, S. Okita, *J. Polym. Sci. A* 31(1993) 877. 除此之外, 三氟甲磺酸盐和甲磺酸盐是镍催化 C-C 偶联反应的起始物质, 比如类似于 V. Percec, J.Y. Bae, M. Zhao, D.H. Hill, *J. Org. Chem.* 60(995) 176; V. Percec, C. Pugh, E. Cramer, S. Okita, R. Weiss, *Macromol. Symp.* 54/55(1992)113; V. Percec, S. Okata, R. Weiss, *Macromolecules* 25(1992) 1816; Y. Yamashita, Y. Inoue, T. Kondo, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* (1986) 407.

对于基团 A 和 B 的合成而言, 比如可进一步参见 J.S. Schumm, D.L. Pearson, J.M. Tour, *Angew. Chem.* 10(1994) 1445; 或者关于含 1,4-亚苯基基团的化合物可参见 DE-A 23 44 732、24 50 088、24 29 093、25 02 904、26 36 684、27 01 591 和 27 52 975; 关于含嘧啶-2,5-二基基团的化合物可参见 DE-A 26 4 724; 关于含吡啶-2,5-二基基团的化合物可参见 DE-A 40 26 223 和 EP-A 0 391 203; 关于含哒嗪-3,6-二基基团的化合物可参见 DE-A 32 31 462; N. Miyaoura, T. Yanagi 和 A. Suzuki, *Synthetic Communications* 11(1981) 513~519; DE-C 3 930 663; M.J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus, *Tetrahedron Letters* 28(1987) 5093; G.W. Gray, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* (1989) 2041, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 172 (1989) 165, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 204(1991) 43 及 91; EP-A 0 449 015; WO 89/12039; WO 89/03821; 关于芳香族与芳杂族化合物的直接键合可参见 EP-A 0 354 434.

二取代吡啶、二取代吡嗪、二取代嘧啶和二取代咪嗪的制备，比如在 A. Weissberger 和 E. C. Taylor (编者) 之 “The Chemistry of Heterocyclic Compounds” 丛书的相应卷中有述。

本发明结构式 (I) 化合物适用于电致发光材料用途。

本发明中 “电致发光材料” 一词指的是，用作或处于电致发光器件活性层中的物质。“活性层” 一词指的是，施加电场时能发光的层 (发光层) 及/或者它能改善正和/或负电荷的注入和/或传输性能 (电荷注入或电荷传输层)。除此之外，作为电子屏蔽层或空穴屏蔽层也是本发明的用途之一。

因此，本发明也涉及结构式 (I) 三蝶烯衍生物作为电致发光材料的用途。

通常是利用本领域熟练人员熟知的方法如浸涂、旋涂、汽相沉积或减压缓冲法，将结构式 (I) 三蝶烯衍生物以膜的形式施用到适当的基体上，以作电致发光材料之用。

因此本发明也涉及一种具备一个或多个活性层的电致发光器件，其中至少有一个活性层包含了一个或多个结构式 (I) 的三蝶烯衍生物。活性层比如可以是发光层和/或电荷传输层和/或电荷注入层。对这种类型电致发光器件一般性结构的描述比如可参见 U. S. 4, 539, 507 和 U. S. 5, 151, 629。

电致发光层通常包含在正极和负极之间，其中至少一个电极至少对部分可见光谱是透明的。除此之外，在电致发光层与负极之间可引入一个或多个电子注入和/或电子传输层以及/或者在电致发光层与正极之间可引入一个或多个空穴注入和/或空穴传输层。适宜的负极优选金属或金属合金，比如 Ca、Mg、Al、In 或 Mg/Ag。正极可以是金属如 Au，或者是其它金属性导体如氧化物，比如 ITO (铟/锡氧化物)，处在玻璃或透明聚合物等构成的透明基体上。

使用时，负极同正极相比设成负电势。电子被负极引至电子注入层/电子传输层中或直接进到发光层中。同时，空穴被正极引至空穴注入层/空穴传输层中或直接进到发光层中。

注入的载荷子在所施电压的作用下穿过活性层朝着彼此运动。结果是，电子/空穴对在电荷传输层与发光层的界面处或者在发光层的内部重组，伴随发光。通过发光层用物质的改变，可改变发射光的颜色。

电致发光器件比如可用作自发光显示元件如控制灯、字母数字显示器、信号灯以及用于光电耦合器中。

结构式(I)化合物还适于，比如用在光学存储介质中、作为光折射物质、面向非线性光学(NLO)用途、用作光学增亮剂和辐射转化器以及优选作为空穴传输物质用于光生伏打电池中，有关描述可参见 WO-A 97/10 617 和 DE-A 197 11 713，这里特地将其引用以作参考。

本发明借实施例作更为具体的说明，但这并不代表要有所限制。

在各实施例的测试数据中：

phenyl=苯基，enyl=烯基，methyl=甲基，hydroxy=羟基，
quinone=醌，each=每个，methylene=亚甲基，naphthyl=萘基，
amine=胺，carboxyl=羧基，butyl=丁基，aldehyde=醛，
formyl=甲酰基

实施例 1: 二氢三蝶烯-1,4-醌的合成

氮气保护下，将 17.8g (100mmol) 蒽和 10.8g (100mmol) 对苯醌(新升华的)于 135°C 溶解在 200ml 对二甲苯中。几分钟后，黄色结晶状沉淀开始从略显红色的溶液中析出。4 小时后，混合物冷却到室温并抽滤沉淀。以对二甲苯洗涤黄色固体并在减压下干燥。在 N₂ 下，产物 26.0g (91mmol, 91%) 于 100ml 对二甲苯中 130°C 加热 0.5 小时，冷却到室温、抽滤、以甲醇洗涤并干燥，得到 23.5g (82mmol, 82%) 的二氢三蝶烯-1,4-醌，是淡黄色的晶体。

熔点: 232°C

¹H NMR: (400 MHz; CDCl₃): δ [ppm] = 3.15 (t, 2H, tert. H), 4.86 (s, 2H, enyl-H), 6.30 (s, 2H, 桥首 -H) 7.07 和 7.39 (4H, m, J = 5.3 Hz, 2.3 Hz -phenyl-H), 7.17-7.20 ppm, m, 4H, phenyl-H).

实施例 2: 1,4-三蝶烯-1,4-醌的合成

将 37.0g (129mmol) 二氢三蝶烯-1,4-醌悬浮在 350ml 冰醋酸中,并在沸点下添加 1.5ml 的 HBr (水中浓度 48%)。混合物回流 2 小时。接着在沸点下 5 分钟内滴完 13.0g KIO_3 (60mmol) 的溶液。悬浮体立即显示黄颜色。冷却混合物,于 50°C 添加 200ml 水,抽滤固体,以 Na_2SO_3 溶液洗涤几次再以水洗几次并在减压下干燥。粗产物 (35.2g, 96%) 以 150ml 异丙醇研磨两次,每次 1 小时,得到 30.9g (108.7mmol, 84%) 的 1,4-三蝶烯-1,4-醌,是荧光黄色的粉末状物质。

熔点: 273-275°C

$^1\text{H NMR}$: (400 MHz; CDCl_3): δ [ppm] = 5.79 (s, 2H, 桥首 -H), 6.59 (s, 2H, enyl-H), 7.03 和 7.42 (m, 8H, $J = 2.3$ Hz, 5.3 Hz, AB 体系 phenyl-H)

实施例 3: 1,4-二羟基-1,4-二甲基三蝶烯的合成

148ml (237mmol, 2.7eq) 1.6M 的甲基锂乙醚溶液与 300ml THF (以 Na/二苯酮蒸馏) 一起添加到 1l 四口烧瓶中,混合物冷却至 -78°C (丙酮/干冰)。同时,将 25.0g (87.9mmol) 1,4-三蝶烯-1,4-醌的 600ml THF 溶液冷却至相同的温度。将 1,4-三蝶烯-1,4-醌的溶液转移到滴液漏斗中并再度以干冰冷却。在强烈搅拌下缓慢滴加 (1 小时) 起始物溶液,溶液立即变为蓝/蓝绿色。添加完毕后,再保温 1 小时,接着拿掉冷却。让混合物升到室温并搅拌过夜。

在减压下将悬浮体蒸至约 200ml,并随后倒入 1.4l 冰水与 10g NH_4Cl 的混合物中。在倾倒过程中放热并析出淡米黄色的沉淀;将其升到室温液化。分离出所得到的油,并以 500ml CH_2Cl_2 萃取水相 3 次。以水洗涤合并的有机相两次,每次 200ml,借 Na_2SO_4 干燥并在旋转蒸发器中尽量蒸干。

剩下棕色的粘稠物,在超声波浴中以 30ml 的 2:1 乙醚/己烷处理直到所有油都被溶解掉并生成白色的沉淀。抽滤沉淀,借旋转蒸发

仪再次蒸发母液并以体积逐渐减少的乙醚/己烷混合物按同法处理。重复相同的步骤直到不再有沉淀析出。为了进一步纯化，反应混合物在乙醚中回流，冷却到 20°C 并抽滤，得到 14.9g (47.1mmol, 54%) 的 1,4-二羟基-1,4-二甲基三蝶烯，是白色的粉末。

^1H NMR: (400 MHz; DMSO- d_6): δ = 1.09 (s, 6H, methyl-H); 4.84 (s, 2H, hydroxy-H); 5.34 (s, 2H, quinone-H); 5.63 (s, 2H, 桥首 -H); 6.90, 6.92, 7.28, 7.33 (m, each 2H, J = 5.3 Hz 和 2.3 Hz, phenyl-H).

^1H NMR: (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.27 (s, 6H, methyl-H); 1.63 (s, 2H, hydroxy-H); 5.39 (s, 2H, quinone-H); 5.54 (s, 2H, 桥首 -H); 6.91 (m, 2H, J = 5.5 Hz 和 2.3 Hz, phenyl-H); 6.95 (m, 2H, J = 5.3 Hz 和 2.0 Hz, phenyl-H); 7.32 (m, 4H, J = 5.3 Hz, 2.3 Hz 和 2.0 Hz, phenyl-H).

实施例 4: 1,4-二甲基三蝶烯的合成

6.70g (53.3mmol, 2.1eq) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 200ml 浓度为 50% 的醋酸中。以最大温升不超过 45°C 的速率缓慢滴加 8.44g (25.7mmol) 1,4-二羟基-1,4-二甲基三蝶烯的甲醇溶液。反应溶液变黄并有白色沉淀析出。添加完毕后，混合物于室温再搅拌 2 小时并随后冷却到 -18°C，抽滤得到的沉淀，以约 1l 水洗掉酸并在减压下干燥。随后将得到的母液在旋转蒸发仪中稍加蒸发，再次抽滤再次冷却后得到的沉淀，得到 7.0g 粗产物。将此物质溶解在约 300ml 的沸腾丙酮中并随后以 50ml 水沉淀之。溶液在冰盒中冷却。抽滤沉淀。重复此步骤，得到 5.20g (18.4mmol, 72%) 的 1,4-二甲基三蝶烯，是白色的结晶状薄片。

熔点: 246-249°C

^1H NMR: (400 MHz; DMSO- d_6): δ = 2.43 (s, 6H, methyl-H); 5.80 (s, 2H, 桥首 -H); 6.71 (s, 2H, phenyl-H); 6.98 和 7.45 (m, 8H, J = 2.3 Hz, 5.3 Hz, AB 体系, phenyl-H).

^1H NMR: (400 MHz; CDCl_3): δ = 2.46 (s, 6H, methyl-H); 5.64 (s, 2H, 桥首 -H); 6.70 (s, 2H, phenyl-H); 6.97 和 7.36 (m, 8H, J = 2.3 Hz, 5.3 Hz, AB 体系, phenyl-H).

实施例 5: 1,4-双(溴甲基)三蝶烯的合成

4.9g (17.5mmol) 二甲基三蝶烯溶解在 150ml 无水四氯化碳中, 并添加 7.2g (40mmol) NBS 和 1mol% 的 AZIBN。悬浮体以汞灯照射加热到温和回流并随后冷却, 分离出琥珀酰亚胺。在旋转蒸发器中蒸掉四氯化碳溶液, 残留物以乙腈重结晶两次, 得到 7.7g (96%) 的无色 1,4-双(溴甲基)三蝶烯, 熔点 198-204°C。

$^1\text{H NMR}$; 400 MHz/ CDCl_3 :

$\delta/\text{ppm} = 4.67$ (s, 4H), 5.4 (s, 2H), 6.9 (s, 2H), 7.02 和 7.47 (each m, each 4H);

IR (KBr): ν/cm^{-1} : 3034, 2987, 1460, 1444, 1403, 1202, 822, 716, 616;

MS: (FD, 8 kV); m/e : 439.9 (100%), $[\text{M}^+]$.

实施例 6: 6,11-二氧代-5,5a,11a,12-四氢-5,12-邻 benzeno 并四苯的合成

在 2000ml 两口烧瓶中, 将 45.0g (250mmol) 蒽和 40.0g (250mmol) 事先纯化(乙醚/活性炭)的 1,4-萘醌悬浮在 700ml 无水 CHCl_3 中, 以冰冷却到 0°C。随后在悬浮体中一次性添加 34.7g (260mmol) 的无水氯化铝, 反应溶液在此过程中从开始的微红色转变至深蓝色。添加结束后, 拿掉冰浴。可观察到颜色立即变成淡米色直至绿色。混合物于室温再搅拌 2 小时。随后添加 500ml 的 CHCl_3 , 并将反应溶液倒入 700ml 冰水中。

尽可能少加氯仿, 于室温再次将此操作过程中析出的赭色沉淀溶掉。在分液漏斗中分离两相, 以 CHCl_3 萃取水相两次, 每次 200ml, 以 100ml 饱和碳酸氢钠溶液洗涤两次并以 100ml 氯化钠溶液洗涤一次, 以无水 Na_2SO_4 干燥合并的萃取物。溶剂蒸发过程中, 在结晶开始的时刻, 添加 400ml 甲醇, 此时结晶出产物。

重新溶解于氯仿中并以甲醇沉淀之, 得到 84.0g (96%) 无色结晶状的 6,11-二氧代-5,5a,11a,12-四氢-5,12-邻 benzeno 并四苯,

熔点 207-208°C.

¹H-NMR; 400MHz/CDCl₃:

δ = 3.37 (t, 2H), 5.00 (s, 2H), 7.10-7.12, 7.18-7.20, 7.42-7.45, 7.54-7.56, 7.83-7.86 (each m, 2H);

IR (KBr): ν/cm⁻¹: 3063, 3020, 2963, 1676, 1589, 1467, 1270, 1005, 758, 727, 574.

实施例 7: 6, 11-二氧代-5, 12-二氢-5, 12-邻 benzeno 并四苯 (萘并三蝶烯-6, 11-醌) 的合成

在 1 升烧瓶中, 将 16.0g (47.5mmol) 二氢萘并三蝶烯-6, 11-醌溶解在 500ml 沸腾的冰醋酸中, 并添加 1.5ml 水中浓度为 48% 的 HBr。混合物在 100°C 保温约 25 分钟后, 缓慢滴加 2.65g (15.8mmol) 溴酸钾的 120ml 水溶液。滴加过程中, 颜色开始变成黄色, 但是所得的悬浮体立即随之变暗, 并且反应混合物还变稠。当所有的 KBrO₃ 都加完后, 混合物于 100°C 再保温 5 小时。颜色变成黄色。然后将热混合物的体积以水补满 1000ml, 并拿掉加热浴。混合物冷却到室温, 抽滤产物, 以水洗至中性并干燥, 得到 15.0g (94%) 萘并三蝶烯-6, 11-醌, 是荧光黄色的微晶体。

熔点: 295-300°C

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): d = 6.00 (s, 2H, 桥首); 7.03-7.05 (m, 4H, phenyl-H); 7.45-7.47 (m, 4H, phenyl-H); 7.64-7.67 (m, 2H, phenyl-H); 8.03-8.06 (m, 2H, phenyl-H).

实施例 8: 6, 11-二羟基-6, 11-二甲基-5, 12-二氢-5, 12-邻 benzeno 并四苯的合成

将 210ml (470mmol) 甲基锂 (2.2M, 在乙醚/己烷中) 与 50ml THF 一起添加到 21 四口烧瓶中, 混合物以丙酮/干冰冷却到 -78°C。在强烈搅拌下将 60.0g (180mmol) 6, 11-二氧代-5, 5a, 11a, 12-四氢-5, 12-邻 benzeno 并四苯的 700ml THF 溶液缓慢滴加至混合物中。添加结束后, 混合物在低温下保温 3 小时, 随后在 3 小时内升至室温并于室温再搅拌 2 小时。在减压下蒸出约 400ml 的 THF, 将悬浮体倒入 2.5l

溶有 30gNH₄Cl 的水/冰 (2:1) 中, 让 pH 值保持在 8 左右。抽滤析出的粗产物并干燥。

以丙酮/水重结晶两次, 得到 60.4g (79%) 无色的 6,11-二羟基-6,11-二甲基-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯, 熔点 255-260°C (分解)。

¹H-NMR; 400 MHz/CDCl₃:

δ = 1.40 (s, 6H), 1.82 (s, 2H), 5.55 (s, 2H), 6.92-6.94 (m, 2H), 6.97-6.99 (m, 2H), 7.25-7.28 (m, 2H), 7.34-7.38 (m, 4H), 7.58-7.60 (m, 2H);

IR: v/cm⁻¹: 3582, 3400-3200, 3066, 3016, 2973, 2920, 1456, 1228, 918, 761, 652.

实施例 9: 6-羟甲基-11-甲基-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯 (6-甲基-11-羟甲基萘并三蝶烯) 和 6-氯甲基-11-甲基-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯 (6-甲基-11-氯甲基萘并三蝶烯) 的合成

在 N₂ 下将 76ml (145mmol) TiCl₃ 溶液 (1.9M, 在 2N HCl 中) 添加到 500ml 三口烧瓶中, 并在丙酮/冰混合物中 (-10°C) 搅拌。借滴液漏斗滴加 13.3g (36.3mmol) 萘并三蝶烯-6,11-二甲基-6,11-二醇的 200ml DME 溶液。约 5 分钟后, 开始从溶液中析出白色的沉淀并漂浮在反应混合物之上。室温 5 小时后, TLC 显示出对应于羟甲基和氯甲基化合物的两个斑。抽滤沉淀出的 6-甲基-11-氯甲基-萘并三蝶烯, 得到 9.3g (70%) 粗产物。

将滤液分相并以 2N HCl 洗涤有机相, 干燥 (Na₂SO₄) 及在旋转蒸发器中蒸发。留下的残留物溶解在二氯甲烷中并以 2N HCl 再次振荡。重复此步骤直至完全清澈 (6 次)。干燥 (Na₂SO₄) 后, 尽量除掉二氯甲烷直到溶液中所有物质都正好处于沸点。又得到 1.7g (13%) 6-甲基-11-羟甲基-萘并三蝶烯与 6-甲基-11-氯甲基-萘并三蝶烯的混合物。

混合物在 4N HCl 的二噁烷溶液中回流 4 小时并随后借 2N 冷 HCl 让冷却的溶液沉淀, 转变成 6-甲基-11-氯甲基-萘并三蝶烯。以二氯甲烷/己烷重结晶化合物。

在 N-甲基吡咯烷酮/水 (2:1) 中于 90°C 搅拌几小时, 得到纯的

6-甲基-11-羟甲基-萘并三蝶烯。

6-甲基-11-氯甲基-萘并三蝶烯:

熔点: 308-312°C

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 2.83 (s, 3H, methyl-H), 5.60 (s, 2H, methylene-H), 6.18, 6.26 (s, each 1H, 桥首), 7.03-7.07 (m, 4H, phenyl-H), 7.50-7.58 (m, 6H, phenyl-H), 8.00-8.03 (m, 1H, naphthyl-H), 8.08-8.11 (m, 1H, naphthyl-H)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2.83 (s, 3H, methyl-H), 5.31 (s, 2H, methylene-H), 5.91, 5.93 (s, each 1H, 桥首), 7.03-7.06 (m, 4H, phenyl-H), 7.41-7.48 (m, 6H, phenyl-H), 7.94-7.96 (m, 1H, naphthyl-H), 7.99-8.01 (m, 1H, naphthyl-H)

质谱: m/e : 365.9 (M^+)

6-甲基-11-羟甲基-萘并三蝶烯:

熔点: 316°C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2.80 (s, 3H, methyl-H), 5.17 (s, 2H, methylene-H),), 5.18 (s, 1H, hydroxy-H), 6.14, 6.17 (s, each 1H, 桥首), 7.02-7.04 (m, 4H, phenyl-H), 7.45-7.47 (m, 2H, phenyl-H), 7.51-7.53 (m, 4H, phenyl-H), 7.95-7.98 (m, 1H, naphthyl-H), 8.15-8.17 (m, 1H, naphthyl-H)

IR: ν/cm^{-1} = 3700-3300, 3000-3100, 2980, 1450, 760.

实施例 9a: 6-氯甲基-11-甲基-5, 12-二氢-5, 12-邻 benzeno 并四苯的合成

同实施例 9 进行反应, 不同之处在于, 室温下的反应时间为 48 小时并接着再回流 5 小时。随后分离出无色的固体, 以乙醚和半浓盐酸洗涤, 溶解在氯仿中并以 5N HCl 洗涤直至完全除掉紫色, 分离出有机相, 干燥并在旋转蒸发器中蒸发, 得到 12g (83%) 无色的粗产物。重新将固体溶解在沸腾的 CH_2Cl_2 中并以己烷结晶, 得到 10g (76%) 无色的纯 6-氯甲基-11-甲基-5, 12-二氢-5, 12-邻 benzeno 并四苯, 熔点 308-312°C。

实施例 10: 6-甲酰基-11-甲基-5, 12-二氢-5, 12-邻 benzeno 并四苯 (6-羧基-11-萘并三蝶烯) 的合成

在搅拌下于 0°C 向 10g (28.7mmol) 6-羟甲基-11-甲基-5, 12-二氢-6, 11-邻 benzeno 并四苯和 2.85g (7.0mmol) 四丁基硫氢酸铵的

350ml CH_2Cl_2 溶液中缓慢滴加 2.85g (7.0mmol) 二水合重铬酸钠的 60ml 水和 30ml 硫酸 (约 3mol) 溶液。添加结束后, 混合物于室温再搅拌 1 小时。

混合物转移到分液漏斗中, 两相分离。以二氯甲烷 (50ml) 萃取水相三次。以 50ml NaCl 水溶液洗涤合并的有机相两次并以纯水洗一次, 随后以硫酸钠干燥。在旋转蒸发器中蒸发后, 得到 10g (100%) 粗产物。

将粗产物溶解在二甲氧基乙烷中并在沸点下以水沉淀之, 得到 9.0g (90%) 近乎无色的 6-甲酰基-11-甲基-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯, 熔点 246-248°C。

$^1\text{H-NMR}$; 400 MHz/DMSO:

δ = 2.91 (s, 3H, methyl-H), 6.3/6.9 (s, each 1H), 6.9-7.10 (m, 4H), 7.55-7.59 (m, 6H), 8.07-8.09 (m, 2H), 8.92-8.94 (m, 2H), 11.25 (s, 1 H);

IR(KBr): ν/cm^{-1} : 3068, 3020, 2870, 1676, 1571, 1463, 1160, 763, 637, 578.

实施例 11: 2,5-双((6,11-二氢-6,11-邻 benzeno-12-甲基并四苯)-5-基)-1,3,4-噁二唑 (三蝶烯-BNP) 的合成

在隔绝潮气的 100ml 两口烧瓶中, 让 0.70g (2.55mmol) 6-羧基-11-甲基萘并三蝶烯悬浮在 0.5ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺中, 并添加 10ml 的新蒸亚硫酸氯。马上就有气体放出, 15 分钟后消退; 随后回流溶液 7 小时。在减压下蒸掉 N,N-二甲基甲酰胺和过量的亚硫酸氯, 以石油醚 (90°C) 搅拌残留物三次, 每次 30ml, 并再次蒸掉。随后将得到的黄色酰基氯溶解在 20ml 无水 1,4-二噁烷中, 溶液分为两份。此溶液 10ml 于室温缓慢滴加到 1.5ml 水合肼 (80%) 的 25ml 二噁烷溶液中, 混合物再搅拌 1 小时。接着将反应混合物倒入 100ml 水中, 抽滤沉淀出的羧酰肼并干燥。产率: 304mg (64%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2.83 (s, 3H, methyl-H), 4.77 (s, 2H, 酰胺 -H), 5.64 和 6.18 (2x s, each 1H, 桥首-H), 6.98-7.10 (m, 4H, phenyl-H), 7.40-7.60 (m, 6H, phenyl-H), 7.66-7.68 (m, 1H, naphthyl-H), 7.98-8.00 (m, 1H, naphthyl-H), 9.58 (s, 1H, amine-H).

将得到的羧酰肼溶解在 25ml 无水吡啶中，并在强烈搅拌下于室温添加到余下的 10ml 酰基氯二噁烷溶液中，混合物回流 2 小时。溶液趁热倒入 200ml 水中并稍加搅拌。随后添加 200ml 二氯甲烷，以浓度为 18% 的盐酸酸化水相。两相分离，以 30ml CH₂Cl₂ 再萃取水相三次。合并的有机相以 2N HCl 和水洗涤，以硫酸钠干燥并在旋转蒸发器中蒸发。随后将此法制备的双三蝶烯萘酰肼粗产物在 30ml 的新蒸亚硫酸氯中回流 4 小时。接着将反应溶液缓慢滴加到 200ml 冰/50ml 水的混合物中。抽滤得到的沉淀，干燥并以 DME 重结晶，得到 255mg 的 2,5-双((6,11-二氢-6,11-邻 benzeno-12-甲基并四苯)-5-基)-1,3,4-噁二唑，是蓝色的荧光物质。

熔点 366°C；熔体在冷却过程中象玻璃一样凝固。

¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): d = 2.98 (s, 6H, methyl-H), 6.06 和 6.36 (2 x s, each 2H, 桥首-H), 7.02-7.12 (m, 8H, phenyl-H), 7.40-7.60 (m, 6H, phenyl-H), 7.48-7.50 (d, 4H, naphthyl-H), 7.63-7.65 (m, 6H, phenyl-H), 7.93-7.95 (m, 2H, naphthyl-H), 8.16-8.17 (m, 2H, naphthyl-H).

质谱：FD, m/e = 701.9 (M⁺), 350.8 (M⁺⁺)

UV-VIS: 吸收性：λ_{max} = 274 nm

发射：408 nm (溶液 10⁻⁵ mol/l), 410 nm (膜)

循环伏安法：

还原；0.1M TBAHFP/THF, (Fc/Fc⁺), 100 mV/s: E¹_{1/2} = -2553 mV, E²_{1/2} = -2811 mV.

实施例 12: 萘并三蝶烯-6,11-二羧酸的合成

将 2.0g 6-羟甲基-11-甲基萘并三蝶烯 (5.7mmol)、0.5g (12.5mmol) NaOH 的 20ml 水溶液以及 0.1g (0.25mmol) 四丁基硫酸氢铵溶解在 130ml CH₂Cl₂ 中，在室温下搅拌滴加 3.0g (19mmol) 高锰酸钾的 50ml 水溶液。溶液变成蓝色，并有棕色沉淀析出。以混合物温升不超过 40°C 的速率添加 1.5 小时。混合物随后在室温下再搅拌 24 小时。

然后过滤出生成的二氧化锰，以少量 2N NaOH 洗一下并以 10ml

二氯甲烷洗涤两次。两相分离，以 20ml 的 2N NaOH 萃取有机相三次。以 20ml 乙醚洗涤碱性的水相两次。随后滴加半浓盐酸直到 pH 值约为 2-3。在 pH 值等于 6 时开始从溶液中析出酸。随后以 30ml 醋酸乙酯萃取水相三次，干燥有机相并蒸至约 30ml。温度升到约 60°C 后，然后添加己烷直到白色沉淀刚好慢慢溶解。混合物在冰箱中冷却并抽滤生成的结晶性沉淀，得到 300mg (14%) 的萘并三蝶烯-6, 11-二羧酸。

熔点: 310-316°C

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 5.88 (s, 2H, 桥首-H), 7.08-7.11 (m, 4H, phenyl-H), 7.48-7.50 (m, 4H, 4 phenyl-H), 7.57-7.60 (m, 2H, naphthyl-H), 7.88-7.91 (m, 2H, naphthyl-H), 13.96 (s, 2H, carboxyl-H)

实施例 B8: 5, 12-双(5-对叔丁基苯基-1, 3, 4-噁二唑-2-基)-6, 11-二氢-6, 11-邻 benzeno 并四苯的合成

在隔绝潮气的 200ml 两口烧瓶中，于室温将 1.0g (2.55mmol) 萘并三蝶烯-6, 11-二羧酸悬浮在 2ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺中，并添加 10ml 的新蒸亚硫酸氯。马上就有气体放出，15 分钟后消退。溶液随后再回流 3 小时。在减压下蒸掉 N,N-二甲基甲酰胺和过量的亚硫酸氯，以石油醚 (90°C) 再搅拌残留物三次，每次 30ml，并再次减压蒸掉。接着将得到的黄色酰基氯溶解在 30ml 吡啶 (以分子筛干燥) 中，并添加 1.1g (5.30mmol) 对叔丁基苯基四唑的 20ml 吡啶溶液，混合物随后回流 2 小时。冷溶液倒入 300ml 水中，抽滤得到的沉淀并干燥。得到的粗产物溶解在氯仿中，以 2N HCl 萃取两次，每次 100ml，并以 100ml 水洗涤。以 Na₂SO₄ 干燥有机相并在旋转蒸发器中蒸发。以 1:1 的己烷/EE 在硅胶上进行色谱分离，得到 600mg 无色强蓝荧光的 5, 12-双(5-对叔丁基苯基-1, 3, 4-噁二唑-2-基)-6, 11-二氢-6, 11-邻 benzeno 并四苯。熔点 285-288°C。

¹H-NMR (400 MHz; DMSO-*d*₆): δ = 1.38 (s, 18H, *t*-butyl-H), 6.15 (s, 2H, 桥首-H), 7.13-7.15 (m, 4H, phenyl-H), 7.55-7.58 (m, 4H, phenyl-H), 7.63-7.65 (m, 2H, naphthyl-H), 7.75-7.78 (m, 4H, phenyl-H) 8.04-8.06 (m, 2H, naphthyl-H), 8.15-8.18 (m, 4H, phenyl-H).

实施例 13: 6-溴甲基-11-氯甲基萘并三蝶烯的合成

1.0g (2.7mmol) 6-甲基-11-氯甲基萘并三蝶烯悬浮在 150ml 无水四氯化碳中, 与 0.5g (2.7mmol) N-溴化琥珀酰亚胺和 0.08g (0.5mmol) 重氮异丁腈 (AZIBN) 以 500W 卤素灯照射温和回流。3 小时后, 混合物冷却到室温, 过滤掉沉淀出的琥珀酰亚胺。混合物蒸发至 60ml 并借己烷的添加于 50°C 结晶。在冰盒中冷却后, 抽滤沉淀并干燥。以 CCl₄/己烷重结晶, 得到 440mg (44%) 6-溴甲基-11-氯甲基萘并三蝶烯, 是无色的结晶。

熔点: 291-295°C

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): d = 5.19 (s, 2H, 溴甲基 -H), 5.28 (s, 2H, 氯甲基 -H), 5.95 (d, 2H, 桥首 -H), 7.06-7.10 (m, 4H, phenyl-H), 7.49-7.47 (m, 6H, 4 phenyl-H, 2 naphthyl-H), 8.01-8.03 (m, 2H, naphthyl-H).

实施例 14: 1-甲酰基-4-甲基萘并三蝶烯的合成

将 10g (28.7mmol) 6-羟甲基-11-甲基萘并三蝶烯和 1.0g (2.9mmol) 四丁基硫酸氢铵溶解在 200ml CH₂Cl₂ 中, 并于 0°C 缓慢搅拌滴加 2.85g (7.0mmol) 二水合重铬酸钠的 60ml 水和 30ml 硫酸 (=6M) 混合溶液。添加结束后, 混合物于室温再搅拌 3 小时。

然后两相分离, 以二氯甲烷萃取水相 3 次, 每次 50ml。以水洗涤合并的有机相 2 次, 每次 50ml, 并随后以硫酸钠干燥。在旋转蒸发器中蒸发, 剩下 10.0g (100%) 黄绿色的固体。

以冰醋酸重结晶粗产物。干燥得到 9.7g (98%) 1-甲酰基-4-甲基萘并三蝶烯, 是黄绿色的粉末。

熔点: 246-248°C

¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): d = 2.91 (s, 3H, methyl-H) 6.30 和 6.90 (s, each 1H, 桥首 -H), 6.90-7.10 (m, 4H, phenyl-H), 7.55-7.59 (m, 6H, 4 phenyl-H, 2 naphthyl-H), 8.07-8.09 (m, 1H, naphthyl-H), 8.92-8.94 (m, 1H, naphthyl-H), 11.25 (s, 1 H, aldehyde-H)

实施例 15: 6,11-二甲酰基萘并三蝶烯的合成

2.0g (4.49mmol) 6-溴甲基-11-氯甲基萘并三蝶烯悬浮在 30ml DMSO 中, 还有 3.0g 碳酸氢钠, 混合物在 75-80°C 保温 3 小时。反应混合物随后倒入水中并抽滤得到的米黄色沉淀。沉淀干燥后, 以少量的沸腾冰醋酸溶解并借冷却而缓慢结晶。干燥得到 0.60g (1.67mmol, 37%) 的 6,11-二甲酰基萘并三蝶烯, 是淡黄色的结晶。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 6.80 (s, 2H, 桥首-H), 7.11-7.13 (m, 4H, phenyl-H), 7.59-7.61 (m, 4H, phenyl-H) 7.65-7.67 (m, 2H, naphthyl-H), 8.71-8.74 (m, 2H, naphthyl-H), 11.26 (s, 2H, formyl-H).

实施例 16: 2,3,5,6-双(9,10-二氢-9,10-蒽基)-1,4-环己二酮的合成

在以冰冷却并以 N_2 保护的 500ml 三口烧瓶中, 10.0g (56mmol) 蒽和 3.02g (28mmol) 对苯醌(新升华的) 悬浮在 150ml 无水二氯甲烷中。随后添加 3.72g (28mmol) AlCl_3 。反应溶液在添加过程中从开始的红色变成深蓝色。添加结束后, 拿掉冰浴, 混合物于室温再搅拌约 2.5 小时。

接着再添加 100ml CH_2Cl_2 , 将反应溶液倒在冰上, 此过程中有赭色沉淀析出; 于室温再次溶解在二氯甲烷中。在分液漏斗中分离两相, 以 25ml CH_2Cl_2 萃取水相两次, 并干燥合并的二氯甲烷萃取物。除掉溶剂剩下 7.36g (56%) 粗产物, 是米棕色的残留物。

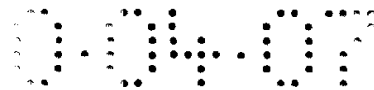
为了纯化, 产物在 75ml 二甲苯中回流。冷却混合物并抽滤沉淀。

以二噁烷再次重结晶, 得到 6.04g (64%) 的白色产物。

熔点: 247°C

实施例 17: 二氢双三蝶烯醌的合成

在有气体保护的 250ml 烧瓶中, 2.20g (7.7mmol) 三蝶烯醌和 1.38g (7.7mmol) 蒽悬浮在 100ml 对二甲苯中。在加热至沸点的过程中形成暗黄色的溶液, 并在约 30 分钟后开始有黄色的结晶沉淀出来。约 4 小时后, 混合物冷却到室温。抽滤沉淀, 以二甲苯洗涤并干燥, 得到 3.20g (90%) 粗产物 (熔点: 298°C)。



在对二甲苯中回流约 20 分钟。冷却并抽滤，得到 2.9g (82%) 二氢双三蝶烯醌，是黄色的结晶。

熔点: >345°C

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): d = 3.07 (m, 2H, alkyl-H), 4.70 (s, 2H, 桥首-H), 5.53 (s, 2H, 桥首-H), 6.35-6.39 和 6.81-6.85 (m, AB 体系, add. 4H, phenyl-H), 6.91-6.97 (m, 4H, phenyl-H), 7.13-7.19 (m, 4H, phenyl-H), 7.32-7.38 (m, 4H, phenyl-H).

实施例 18: 双三蝶烯氢醌的合成

在 N_2 下，将 2.06g (4.5mmol) 二氢双三蝶烯醌悬浮在 50ml 冰醋酸中，并添加 1.5ml 浓度为 48% 的氢溴酸水溶液，并将混合物升到回流温度。总共回流 4 小时之后，冷却混合物并抽滤沉淀，以水洗涤直至中性。将双三蝶烯氢醌在隔绝氧和光的条件下进行干燥并贮存；得到 1.74g (84%) 粗产物。

在 N_2 下以异丙醇重结晶得到的产物，得到 1.44g (70%) 双三蝶烯氢醌，是无色的结晶性物质。

熔点: 270°C (分解)

CN-TrP-BND 的合成

实施例 19: 6-氟基-11-甲基-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯的合成

将 3g (8.7mmol) 6-甲酰基-11-甲基-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯、0.5g (2.6mmol) 对甲苯磺酸、0.7g (10.0mmol) 氯化羟铵和 5.0g (41.0mmol) 无水硫酸镁溶解在 50ml 对二甲苯中，混合物在 130°C 加热 6 小时。反应溶液随后冷却到 50°C，添加 30ml 氯仿，混合物趁微热经有槽过滤器过滤。以氯仿洗涤分离出的硫酸镁并将其遗弃。滤液在旋转蒸发仪中蒸发，得到的固体在 30ml 醋酸酐中于 120°C 保温 4 小时。随后冷却混合物，此过程中缓慢结晶出微棕色蓝荧光的粗产物。抽滤沉淀并以少量冰醋酸洗涤。滤液再次加热到 100°C，并为了让醋酸酐部分水解，谨慎地分多次添加入 25ml 水。在冷却过程中，沉淀出进一步的产物，也同样抽滤之。以二甲苯重结晶合并

的固体，得到 2.2g (76%) 无色的 6-氟基-11-甲基-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯，熔点高于 370°C。

¹H-NMR; 400 MHz/DMSO:

δ/ppm = 2.91 (s, 3H) 6.0 和 6.3 (s, each 1H), 7.10-7.12 (m, 4H), 7.59-7.68 (m, 6H, 4-phenyl-H, 2-naphthyl-H), 7.93-7.96 (m, 1H), 8.06-8.08 (m, 1H);

¹H-NMR; 400 MHz/CDCl₃:

δ/ppm = 2.68 (s, 3H) 5.9 和 6.0 (s, each 1H), 7.05-7.10 (m, 4H), 7.41-7.56 (m, 6H), 7.92-7.94 (m, 1H), 8.06 (m, 1H);

IR(KBr): ν/cm⁻¹: 3042, 2950, 2212, 1580, 1462, 1197, 1158, 765, 578;

实施例 20: 6-氟基-11-溴甲基-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯的合成

在有 N₂ 保护并以汞灯照射的 250ml 两口烧瓶中，将 2.1g (5.8mmol) 6-氟基-11-甲基-6,11-二氢-6,11-邻 benzeno 并四苯在 200ml 无水四氯化碳中加热，于 90°C 温和回流。将 1.24g (7mmol) NBS 与 50mg (0.3mmol) 重氮异丁腈均匀混合。向反应溶液中每隔 30 分钟添加每份 0.25g 的混合物。添加结束后，混合物再回流 2 小时。

然后首先让混合物冷却到室温，分离出不溶的琥珀酰亚胺。在旋转蒸发仪中蒸掉四氯化碳溶液，以尽量少的氯仿溶解得到的固体并以 100ml 己烷于沸点沉淀之。混合物在冰盒中冷却后，抽滤沉淀并干燥，得到 2.2g (90%) 6-氟基-11-溴甲基-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯的无色粉末，熔点 308-315°C。

¹H-NMR: 400 MHz/CDCl₃:

δ/ppm = 5.14 (s, 2H), 5.93 和 6.0 (each s, each 1H), 7.08-7.13 (m, 4H), 7.51-7.57 (m, 4H), 7.59-7.63 (m, 2H), 8.00-8.02 (m, 1H), 8.1-8.14 (m, 1H);

IR(KBr): ν/cm⁻¹: 3069, 2970, 2850, 2216, 1512, 1462, 1207, 1158, 762, 575;

实施例 21: 6-氟基-11-甲苯磺酰甲基-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno

并四苯的合成

在 250ml 三口烧瓶中, 将 1.0g (2.4mmol) 6-氟基-11-溴甲基-5, 12-二氢-5, 12-邻 benzeno 并四苯于室温悬浮在 150ml CH₃CN 中。混合物中滴加 0.73g (2.6mmol) 甲苯磺酸银的 20ml CH₃CN 溶液。悬浮体于 70°C [遗漏] 2 小时并随后冷却, 分离出黄色的溴化银并在旋转蒸发仪中蒸掉乙腈, 剩下一一种相当粘稠的物质, 借 3ml 醚的添加而结晶之, 抽滤, 以少量乙醚洗涤并干燥, 得到 1.0g (80%) 6-氟基-11-甲苯磺酰甲基-5, 12-二氢-5, 12-邻 benzeno 并四苯的结晶。

¹H-NMR; 400 MHz/CDCl₃:

δ/ppm = 2.28, (s, 3H), 5.96, (s, 2H), 6.02 和 6.03, (each s, each 1H), 6.73-6.75 (m, 2H), 7.13-7.20 (m, 6H), 7.52-7.61 (m, 6H), 7.89-7.91 (m, 1H), 8.01-8.03 (m, 1H).

实施例 22: 6-氟基-11-甲酰基-5, 12-二氢-5, 12-邻 benzeno 并四苯的合成

随后, 将实施例 21 反应制备的粗产物未经进一步纯化就与 2g 碳酸氢钠一起在 20ml 绝对 DMSO 中加热到 100°C (5 分钟)。然后将反应混合物倒入 200ml 水中以终止和完成反应。抽滤在此步骤中沉淀出的醛并干燥, 得到 0.7g (65%) 几乎无色的 6-氟基-11-甲酰基-5, 12-二氢-5, 12-邻 benzeno 并四苯。

¹H-NMR; 400 MHz/DMSO:

δ/ppm = 6.16 和 6.89, (each s, each 1H), 7.14-7.15 (m, 4H), 7.63-7.68 (m, 4H), 7.74-7.78 (m, 2H), 8.06-8.08 (m, 1H), 8.80-8.82 (m, 1H), 11.25 (s, 1H);

IR: v/cm⁻¹: 3069, 3024, 2915, 2222, 1690, 1462, 1195, 1158, 1048, 762, 599.

实施例 23: 6-氟基-11-羧基-5, 12-二氢-5, 12-邻 benzeno 并四苯的合成

将 130mg 亚氯酸钠的 20ml 水溶液于室温滴加到 1.0g (2.8mmol) 6-氟基-11-甲酰基-5, 12-二氢-5, 12-邻 benzeno 并四苯、5ml H₂O₂、15ml 缓冲水溶液和 100ml 乙腈的悬浮体中。生成黄色的悬浮体, 并且在反应过程中黄色逐渐消失。悬浮体于室温搅拌 4 小时, 最终得

到了黄色的溶液。

添加 30ml 水，在旋转蒸发仪中蒸掉乙腈，让酸结晶出来。抽滤此羧酸并趁湿溶解在 100ml 的 2N NaOH 中。以有槽过滤器过滤悬浮体浊液，并以浓盐酸酸化澄清的碱性溶液，在此过程中沉淀出淡黄色的酸。

抽滤酸并再次溶解在 2N 的氢氧化钠稀溶液中。以 30ml 醚[遗漏]的混合物萃取碱性溶液一次并与有机相分离，在强烈搅拌下添加浓盐酸直至 pH 值到 3。冷却并抽滤，得到 700mg (68%) 6-氟基-11-羧基-5, 12-二氢-5, 12-邻 benzeno 并四苯，熔点 346-350°C。

¹H-NMR; 400 MHz/DMSO:

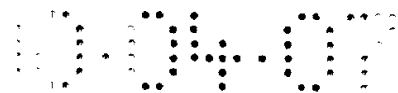
δ/ppm = 5.93 和 6.13, (each s, each 1H), 7.11-7.16 (m, 4H), 7.54-7.56 (m, 2H), 7.66-7.77 (m, 4H), 7.95-7.97 (m, 1H) 8.05-8.07 (m, 1H), 14.4 (s, 1H);
IR(KBr): ν/cm^{-1} : 3400-2700, 2222, 1735, 1693, 1510, 1461, 1196, 763, 747.

实施例 24: 2, 5-双((11'-氟基-5', 12'-二氢-5', 12'-邻 benzeno 并四苯)-6'-基)-1, 3, 4-噁二唑的合成

在隔绝潮气的 250ml 两口烧瓶中，将 4.7g (12.6mmol) 6-氟基-11-羧基-5, 12-二氢-5, 12-邻 benzeno 并四苯悬浮在 3ml 绝对二甲基甲酰胺中，并添加 60ml 的新蒸亚硫酸氯。马上就有 SO₂ 和 HCl 放出，15 分钟后基本消退，溶液回流 4 小时。在减压下基本蒸除 DMF 和过量的亚硫酸氯，残留物接着以 50ml 石油醚 (90°C) 搅拌并再次快速蒸掉 (减压下)。再添加 50ml 石油醚，在 N₂ 下以 Schlenk 装置抽滤酰基氯并且仅稍加干燥，得到 7.4g (150%) 近乎无色、仍显潮湿的羧酸酰基氯。

得到的几乎无色的酰基氯，取其一半溶解在 100ml 绝对二噁烷中，并于室温缓慢滴加到 2.0ml 水合肼 (80%) 的 25ml 二噁烷溶液中。添加结束后，混合物再搅拌 1 小时。随后将反应混合物倒入 500ml 水中，抽滤沉淀出的产物并干燥，得到 2.02g (82%) 的无色羧酰肼，不经纯化就进行下一步反应。

将羧酰肼在隔绝潮气的情况下溶解在 50ml 绝对 NEt₃ 和 50ml 二



噁烷的混合物中，并在强烈搅拌下于室温滴加到含有另一半酰基氯的 120ml 绝对二噁烷溶液中。添加结束后，混合物回流 2 小时，在此过程中溶液的颜色逐渐变暗。趁热将溶液倒入 200ml 水中并稍微搅拌一下。抽滤得到的沉淀，以大量水洗涤并干燥，得到稍棕色的二芳酰基肼，同样是不经进一步的纯化就进行进一步的反应。

4.5g 粗 N, N'-二萘酰基三蝶烯肼在 200ml 的新蒸磷酰氯中回流 8 小时。然后蒸出约 150ml 的 POCl_3 ，并将剩下的溶液滴加到 300ml 的 2N NaOH 中。用 2N HCl 调到 pH6-7。抽滤得到的沉淀并干燥 (3.7g=88%)。

粗产物溶解在 350ml DME 中，以活性炭回流 30 分钟并随后以有槽过滤器过滤。

在旋转蒸发仪中将剩下的溶液蒸干。将米白色固体收集在 NMP 中并以 MeOH 于 70°C 结晶之。以二噁烷/MeOH 再结晶两次，得到 450mg 无色的 2,5-双((11'-氟基-5', 12'-二氢-5', 12'-邻 benzeno 并四苯)-6'-基)-1,3,4-噁二唑，不分解则无法令其熔化。

$T_g=165^\circ\text{C}$;

$^1\text{H NMR}$; 400 MHz/ CDCl_3):

$\delta/\text{ppm} = 6.16$ 和 6.20 (2x s, each 2H), $7.08-7.17$ (m, 8H), $7.43-7.44$ (m, 4H), $7.71-7.63$ (m, 4+2H) $7.69-7.73$ (m, 2H), $8.09-8.11$ (m, 2H), $8.226-8.28$ (m, 2H);

质谱: FD, m/e(%): 701.9 (100%), $[\text{M}^+]$;

UV-VIS: 吸收性: $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$;

荧光(溶液): (溶液 $8\text{E}-6 \text{ mol/l}$), 411 nm ($\epsilon = 45000$);

荧光(膜): 旋涂, 氯苯, 10 mg/ml, 1000 rpm:

428 nm;

IR(KBr): ν/cm^{-1} : 3069, 2959, 2850, 2223, 1550, 1506, 1460, 1156, 1121, 756, 577;

循环伏安法:

还原: 0.1M TBAHFP/THF, (Fc/Fc^+) , 100 mV/s: $E^1_{1/2} = -1.939 \text{ mV}$,
 $E^2_{1/2} = -2108 \text{ mV}$.

(t-BuPD)₂NTrp 的合成

实施例 25: 6,11-二甲酰基-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯的

合成

在 500ml 两口烧瓶中，将 50ml 乙腈中的 5.9g (23mmol) 对甲苯磺酸银滴加到 4.70g (10.6mmol) 6-溴甲基-11-氯甲基-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯的 300ml 乙腈悬浮体中，混合物在蔽光的情况下于室温搅拌过夜。随后分离出沉淀的溴化银，并在旋转蒸发仪中蒸掉乙腈。将 10ml Et₂O 添加到最终的 10ml 溶液中，随之开始有双甲苯磺酸盐结晶出来。冷却后，抽滤结晶，得到 4.2g (70%) 无色的 6,11-双(甲苯磺酰甲基)-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯，其悬浮在 70ml 无水 DMSO 中，并在 15 分钟内与 5g NaHCO₃ 一起加热到 100°C。随后冷却混合物，将溶液在约 50°C 趁热倒入 300ml 水中。抽滤得到的沉淀并干燥，得到 2.1g (70%) 米黄色的粗产物。以浓度为 80% 的乙酸重结晶，得到 1.7g (65%) 黄色的 6,11-二甲酰基-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯结晶，熔点 272-277°C。

¹H-NMR: (400 MHz/CDCl₃):

δ/ppm = 2.39 (s, 6H), 5.26 (s, 4H), 5.66 (s, 2H), 6.69 (s, 2H), 6.98-7.00 (m, 4H), 7.17-7.19 (m, 4H), 7.33-7.35 (m, 4H), 7.65-7.67 (m, 4H);

IR(KBr): ν/cm⁻¹: 3069, 3020, 2870, 1685, 1462, 1213, 1160, 981, 753, 633, 553.

实施例 26: 5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯-6,11-二羧酸的合成

在 11 两口烧瓶中，将 2.41g (6.7mmol) 6,11-二甲酰基-5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯于室温悬浮在 200ml 乙腈、10ml 浓度为 30% 的过氧化氢和 20ml 缓冲溶液 (pH 值为 3) 的混合物中。借滴液漏斗滴加 1.70g (19mmol) 亚氯酸钠 (80wt%) 的 10ml 水溶液。反应时间 2 小时后，向生成的黄色溶液中再添加 30ml 水，并在旋转蒸发仪中除掉乙腈。冷却后抽滤生成的沉淀并以少量水洗涤。

将仍显潮湿的酸溶解在 100ml 的 3N NaOH 中并以 30ml 乙醚萃取一次。然后以冰浴冷却此碱性溶液，为了让酸沉淀完全，添加浓盐酸直至 pH 值到 3。抽滤沉淀并小心干燥，得到 2.5g (96%) 无色 5,12-二氢-5,12-邻 benzeno 并四苯-6,11-二羧酸的结晶，熔点 318-323°C。

$^1\text{H-NMR}$; 400 MHz/DMSO:

δ = 1.38 (s, 18H) 6.15 (s, 2H), 7.13-7.15 (m, 4H), 7.55-7.58 (m, 4H), 7.63-7.65 (m, 2H), 7.75-7.78 (m, 4H), 8.04-8.06 (m, 2H), 8.15-8.18 (m, 4H);

IR(KBr): ν/cm^{-1} : 3070-3050, 2960-2868, 1614, 1548, 1495, 1192, 1188, 842, 763;

质谱: FD, 8 kV: m/e: 704.1 (100%) [M^+];

UV-VIS: 吸收性: $\lambda_{\text{max}} = 318 \text{ nm}$ ($\epsilon = 50000$);

荧光(溶液): (CH_2Cl_2 : 10^{-6} mol/l), 433 nm;

荧光(膜): 旋涂, 氯苯,

[1000 rpm], 10 mg/ml,

$\lambda_{\text{Em}} = 423 \text{ nm}$;

循环伏安法:

还原: 0.1M TBAHFP/THF, (Fc/Fc^+), 100 mV/s: $E_{1/2}^1 = -2140 \text{ mV}$,

$E_{1/2}^2 = -2333 \text{ mV}$ (irrev.).