



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101967147 A

(43) 申请公布日 2011.02.09

(21) 申请号 201010282723.7

H01L 51/54 (2006.01)

(22) 申请日 2010.09.15

(71) 申请人 陕西师范大学

地址 710062 陕西省西安市长安南路 199 号

(72) 发明人 魏俊发 韩波 李明 张朋

韩亚军 高艳妮 常健 石先莹

王文亮 魏妮

(74) 专利代理机构 西安永生专利代理有限责任
公司 61201

代理人 申忠才

(51) Int. Cl.

C07D 471/16 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

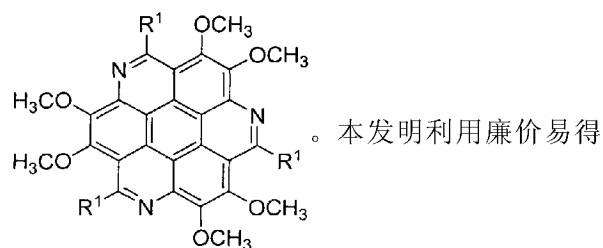
权利要求书 2 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

均三氮杂蒽化合物及其合成方法和应用

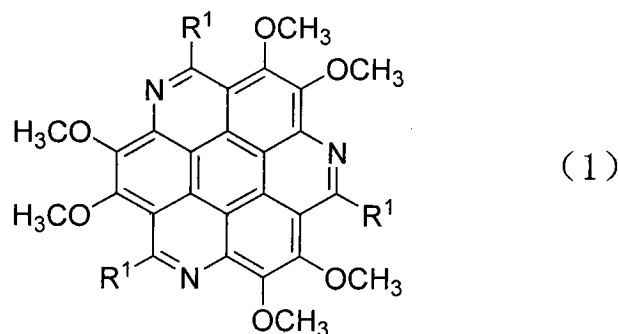
(57) 摘要

一种均三氮杂蒽化合物, 其结构式为



的邻苯二甲醚为原料制得三胺类物质, 三胺类物质在质子酸催化或者促进下得到各种取代的三氮杂蒽化合物, 反应条件温和, 操作方便、收率适中。本发明的化合物在有机溶剂中的荧光发射光谱在 450 ~ 510nm 范围内有较强的荧光, 具有良好的热稳定性和化学稳定性, 可用于有机电致发光装置中的蓝色发光材料。

1. 一种均三氮杂蒽化合物,其特征在于其结构式如式(1)所示:



式中 R^1 为 H、C1 或 C3 或 C6 或 C11 的烷基、苯基、联苯基、对甲基苯基、对甲氧基苯基、对溴苯基、对氯苯基、对叔丁基苯基、1-萘基、苄基、环己基、2,4,6-三甲基苯基、对乙酰胺苯基、对氟苯基、全氟苯基、对氰基苯基、对三氟甲基苯基、对乙酰基苯基中的任意一种。

2. 一种权利要求 1 所述的均三氮杂蒽化合物的合成方法,其特征在于它由下述步骤组成:

(1) 合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲

将邻苯二甲醚溶解于盛有二氯甲烷的烧瓶中,加入无水三氯化铁和浓硫酸,邻苯二甲醚与二氯甲烷、无水三氯化铁、硫酸的摩尔比为 1 : 16 : 3 : 0.04, 25℃ 搅拌反应 4 小时,过滤,用甲醇洗涤至固体呈灰白色,置于真空干燥箱内 100℃ 干燥 5 小时,制备成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲;

(2) 合成 1,5,9-三硝基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲

将 2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲溶解于二氯甲烷与冰乙酸、乙醚的混合液中,搅拌,以 1 ~ 2 滴 / 秒的速度滴加质量分数为 98% 的硝酸,2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲与二氯甲烷、冰乙酸、乙醚、硝酸的摩尔比为 1 : 32 : 36 : 20 : 10, 50℃ 反应 6 小时,旋转蒸发除去二氯甲烷和乙醚,用蒸馏水洗至中性,以三氯甲烷为展开剂用柱层析法分离产物,制备成 1,5,9-三硝基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲;

(3) 合成 1,5,9-三氨基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲

将 1,5,9-三硝基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲溶解于无水乙醇中,加入催化剂拉尼镍,1,5,9-三硝基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲与无水乙醇、拉尼镍的摩尔比为 1 : 112 : 20,在 H_2 气氛中 50℃ 反应 2 小时,用三氯甲烷溶解生成的产物,过滤去除拉尼镍,旋转蒸发三氯甲烷和乙醇,用无水乙醇重结晶,制备成 1,5,9-三氨基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲;

(4) 合成均三氮杂蒽化合物

将 1,5,9-三氨基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲溶解于 N,N-二甲基甲酰胺中,加入醛,室温搅拌 15 分钟,滴加三氟甲磺酸,1,5,9-三氨基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲与醛、N,N-二甲基甲酰胺、三氟甲磺酸的摩尔比为 1 : 3.6 : 43 : 0.01, 40 ~ 100℃ 反应 8 ~ 16 小时,加入蒸馏水稀释 5 倍,用质量分数为 15% 的 NaOH 溶液调节 pH 值至 8 ~ 9,用氯仿萃取两次,合并有机相,用质量分数 20% 的碳酸氢钠水溶液洗有机相,用无水 $MgSO_4$ 干燥,浓缩溶剂,以乙酸乙酯与石油醚的体积比为 1 : 1 ~ 25 的混合液或三氯甲烷与乙酸乙酯、石油醚的体积比为 1 : 1 ~ 2 : 1 ~ 13 的混合液为展开剂柱层析法分离产物,以乙醇或乙酸乙酯或丙酮或四氢呋喃中或乙腈为溶剂重结晶法纯化产物,制备成均三氮杂蒽化合物

物；

上述的醛为质量分数为 40% 的甲醛水溶液、质量分数为 42% 的乙醛水溶液、正丁醛、正庚醛、正十二醛、苯甲醛、联苯甲醛、对甲基苯甲醛、对甲氧基苯甲醛、对溴苯甲醛、对氯苯甲醛、对叔丁基苯甲醛、1- 萘醛、苯乙醛、环己基甲醛、2,4,6- 三甲基苯甲醛、对乙酰氨基苯甲醛、对氟苯甲醛, 全氟苯甲醛, 对氰基苯甲醛, 对三氟甲基苯甲醛、对乙酰基苯甲醛中的任意一种。

3. 一种权利要求 1 所述的三氮杂蒽化合物在制备蓝色发光材料中的用途。

均三氮杂蒽化合物及其合成方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于多环芳烃类化合物技术领域,具体涉及到均三氮杂蒽化合物。

背景技术

[0002] 多环芳烃化合物因其具有独特的分子结构,以及突出的电子性质而在场效应晶体管,有机半导体材料,光伏电池和光电二极管有着及其广泛的应用。蒽是一种非常重要的多环芳烃,1932年由 Barth 和 Lawton 合成的。蒽是非常有应用前景的具有 D_{6h} 对称的纳米石墨烯。之后对蒽的一系列研究表明该化合物具有良好的光致发光效应,近年来发现它是制作 UV-CCD(Ultraviolet Charge Coupled Device) 的优良有机材料。

[0003] 当氮原子取代蒽结构里碳原子时,这种结构叫氮杂蒽,随着氮原子的引入,不仅可以改变蒽的物理化学性质、超分子行为,还可以增强电子输送能力,将会在电致发光发面的应用发挥更大的作用。

[0004] 目前报道氮杂蒽合成方法有:日本学者用一系列二烷基偶氮二酯与不同的茚的衍生物在苯或二甲苯中进行 Diels-Alder 反应,然后在碱性条件下水解脱羧合成了几种新型的吡嗪类多环芳烃。其中经过两次 Diels-Alder 反应合成了四氮杂蒽(TheChemical Society of Japan.,1982,55:3933-3944)。该课题组用相类似的方法合成了二氮杂蒽(Synth. Comm.,1982,229-231)。到目前为止,合成氮杂蒽的方法仅有两例,且设计路线较长,步骤繁琐,条件苛刻,温度甚至达到 350°C ,产率较低等不利条件制约了该领域的科研发展。

发明内容

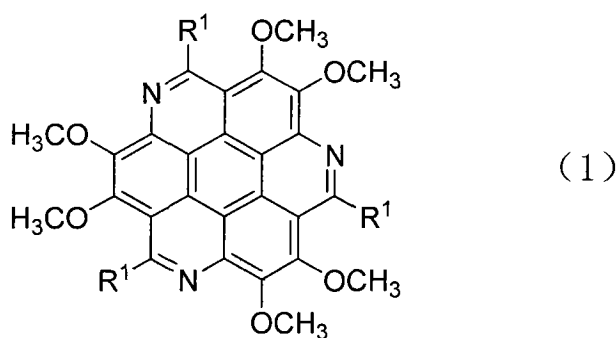
[0005] 本发明所要解决的一个技术问题在于提供一种均三氮杂蒽化合物。

[0006] 本发明所要解决的另一个技术问题在于提供一种合成步骤简捷、环境污染小、产物收率高的均三氮杂蒽化合物的合成方法。

[0007] 本发明所要解决的还有一个技术问题在于为均三氮杂蒽化合物提供一种用途。

[0008] 解决上述技术问题所采用的技术方案是用结构式 (1)

[0009]



[0010] 表示的化合物,式中 R^1 为 H、C1 或 C3 或 C6 或 C11 的烷基、苯基、联苯基、对甲基苯

基、对甲氧基苯基、对溴苯基、对氯苯基、对叔丁基苯基、1-萘基、苄基、环己基、2,4,6-三甲苯基、对乙酰胺苯基、对氟苯基、全氟苯基、对氰基苯基、对三氟甲基苯基、乙酰基苯基中的任意一种。

[0011] 上述化合物的合成方法如下：

[0012] 1、合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲

[0013] 将邻苯二甲醚溶解于盛有二氯甲烷的烧瓶中，加入无水三氯化铁和浓硫酸，邻苯二甲醚与二氯甲烷、无水三氯化铁、硫酸的摩尔比为 1 : 16 : 3 : 0.04, 25℃ 搅拌反应 4 小时，过滤，用甲醇洗涤至固体呈灰白色，置于真空干燥箱内 100℃ 干燥 5 小时，制备成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲。

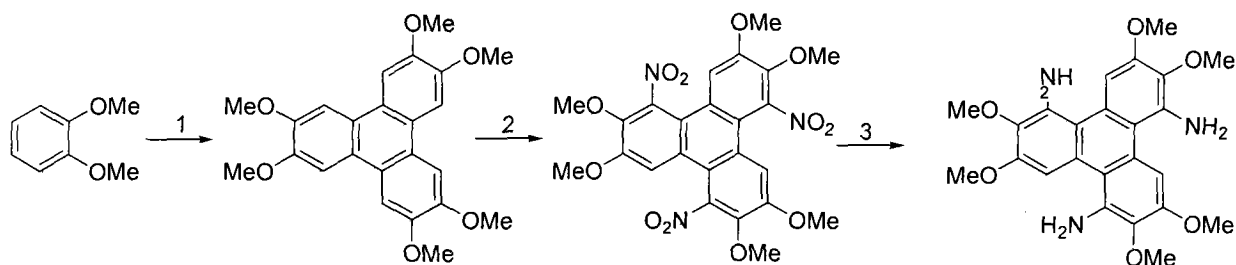
[0014] 2、合成 1,5,9-三硝基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲

[0015] 将 2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲溶解于二氯甲烷与冰乙酸、乙醚的混合液中，搅拌，以 1~2 滴/秒的速度滴加质量分数为 98% 的硝酸，2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲与二氯甲烷、冰乙酸、乙醚、硝酸的摩尔比为 1 : 32 : 36 : 20 : 10, 50℃ 反应 6 小时，旋转蒸发除去二氯甲烷和乙醚，用蒸馏水洗至中性，以三氯甲烷为展开剂用柱层析法分离产物，制备成 1,5,9-三硝基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲。

[0016] 3、合成 1,5,9-三氨基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲

[0017] 将 1,5,9-三硝基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲溶解于无水乙醇中，加入催化剂拉尼镍，1,5,9-三硝基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲与无水乙醇、拉尼镍的摩尔比为 1 : 112 : 20, 在 H₂ 气氛中 50℃ 反应 2 小时，用三氯甲烷溶解生成的产物，过滤去除拉尼镍，旋转蒸发三氯甲烷和无水乙醇，用无水乙醇重结晶，制备成 1,5,9-三氨基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲，其化学反应方程式如下：

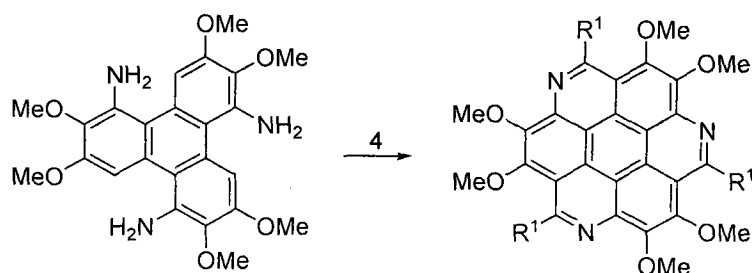
[0018]



[0019] 4、合成均三氮杂蒽化合物

[0020] 将 1,5,9-三氨基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲溶解于 N,N-二甲基甲酰胺中，加入醛，室温搅拌 15 分钟，滴加三氟甲磺酸，1,5,9-三氨基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲与醛、N,N-二甲基甲酰胺、三氟甲磺酸的摩尔比为 1 : 3.6 : 43 : 0.01, 40~100℃ 反应 8~16 小时，加入蒸馏水稀释 5 倍，用质量分数为 15% 的 NaOH 溶液调节 pH 值至 8~9，用氯仿萃取两次，合并有机相，用质量分数为 20% 的碳酸氢钠溶液洗有机相，用无水 MgSO₄ 干燥，浓缩溶剂，以乙酸乙酯与石油醚的体积比为 1 : 1~25 的混合液或三氯甲烷与乙酸乙酯、石油醚的体积比为 1 : 1~2 : 1~13 的混合液为展开剂柱层析法分离产物，以乙醇或乙酸乙酯或丙酮或四氢呋喃中或乙腈为溶剂重结晶法纯化产物，制备成均三氮杂蒽化合物，其化学反应方程式如下：

[0021]



[0022] 上述的醛为质量分数为 40% 的甲醛水溶液、质量分数为 42% 的乙醛水溶液、正丁醛、正庚醛、正十二醛、苯甲醛、联苯甲醛、对甲基苯甲醛、对甲氧基苯甲醛、对溴苯甲醛、对氯苯甲醛、对叔丁基苯甲醛、1-萘醛、苯乙醛、环己基甲醛、2,4,6-三甲基苯甲醛、对乙酰氨基苯甲醛、对氟苯甲醛,全氟苯甲醛,对氰基苯甲醛,对三氟甲基苯甲醛、对甲酰基苯甲醛中的任意一种。

[0023] 本发明的均三氮杂蒽化合物在制备蓝色发光材料中的用途,其具体使用方法如下:

[0024] 将均三氮杂蒽化合物与 9,10-二(2-萘基)蒽按质量比为 1 : 3 混合均匀,加入混合物质量 2% 的 4,4'-二-(2,2'-二苯基乙烯)-1,1'-联苯,制备成蓝色发光材料。

[0025] 本发明利用廉价易得的邻苯二甲醚为原料制得三胺类物质,三胺类物质在质子酸催化或者促进下得到各种取代的三氮杂蒽化合物,反应条件温和,操作方便、收率适中。本发明的化合物在有机溶剂中的荧光发射光谱在 450 ~ 510nm 范围内有较强的荧光,具有良好的热稳定性和化学稳定性,可用于制备蓝色发光二极管的蓝色发光材料。

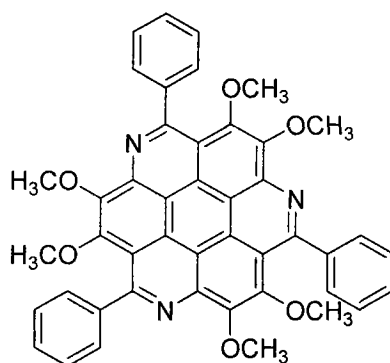
具体实施方式

[0026] 下面结合实施例对本发明进一步详细说明,但本发明不限于这些实施例。

[0027] 实施例 1

[0028] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三苯基-1,5,9-三氮杂蒽为例,其结构式如下:

[0029]



[0030] 所用原料及其合成方法为:

[0031] 1、合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲

[0032] 将 23.00g 邻苯二甲醚溶解于盛有 500mL 二氯甲烷的烧瓶中,加入 81.00g 无水三氯化铁和 1.60g 浓硫酸,邻苯二甲醚与二氯甲烷、无水三氯化铁、硫酸的摩尔比为 1 : 16 : 3 : 0.04,25℃ 搅拌反应 4 小时,过滤,用甲醇洗涤至固体呈灰白色,置于真空干燥箱内 100℃ 干燥 5 小时,制备成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲,其产率为 89%。

[0033] 2、合成 1,5,9-三硝基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲

[0034] 将 3.0g 2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲溶解于 15.0mL 二氯甲烷与 15.0mL 冰乙酸、15.0mL 乙醚的混合液中,搅拌,以 1~2 滴/秒的速度滴加 3.1mL 质量分数为 98% 的硝酸,2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲与二氯甲烷、冰乙酸、乙醚、硝酸的摩尔比为 1 : 32 : 36 : 20 : 10,50℃ 反应 6 小时,旋转蒸发除去二氯甲烷和乙醚,用蒸馏水洗至中性,以三氯甲烷为展开剂用柱层析法分离产物,制备成 1,5,9-三硝基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲,其产率为 28%。

[0035] 3、合成 1,5,9-三氨基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲

[0036] 将 0.50g 1,5,9-三硝基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲溶解于 6.0mL 无水乙醇中,加入 1.07g 拉尼镍,1,5,9-三硝基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲与无水乙醇、拉尼镍的摩尔比为 1 : 112 : 20,在 H₂ 气氛中 50℃ 反应 2 小时,用三氯甲烷溶解生成的产物,过滤去除拉尼镍,旋转蒸发除去三氯甲烷和无水乙醇,用无水乙醇重结晶,制备成 1,5,9-三氨基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲,其产率为 97%。

[0037] 4、合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三苯基-1,5,9-三氮杂蒽

[0038] 将 0.25g 1,5,9-三氨基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲溶解于 3.0mL N,N-二甲基甲酰胺中,加入 0.35g 苯甲醛,室温搅拌 15 分钟,滴加三氟甲磺酸,1,5,9-三氨基-2,3,6,7,10,11-六甲氧基苯并菲与苯甲醛、N,N-二甲基甲酰胺、三氟甲磺酸的摩尔比为 1 : 3.6 : 43 : 0.01,100℃ 反应 12 小时,TLC 跟踪,反应结束后,加入 10mL 蒸馏水稀释,用质量分数为 15% 的 NaOH 溶液调节 pH 值至 8~9,用 20mL 氯仿萃取两次,合并有机相,用 10mL 质量分数为 20% 的碳酸氢钠溶液洗有机相,用无水 MgSO₄ 干燥,浓缩溶剂,以乙酸乙酯和石油醚的体积比为 1 : 8 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物,用无水乙醇重结晶,制备成黄色絮状固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三苯基-1,5,9-三氮杂蒽,其产率为 61%,熔点为 295~297℃。

[0039] 所得产物的波谱数据如下:

[0040] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃+TMS) δ (ppm) :7.58(d, J = 7.2Hz, 9H), 7.9(d, J = 6.3Hz, 6H), 3.8(s, 9H), 4.5(s, 9H) ;

[0041] ¹³C NMR (300MHz, CDCl₃+TMS) δ (ppm) :159,150,148,144,140,130,127,124,116,112,63,62 ;

[0042] 元素分析 (%), C₄₅H₃₃N₃O₆, 实测值 (计算值) C :75.77 (75.94), H :4.76 (4.67), N :5.98 (5.90) ;

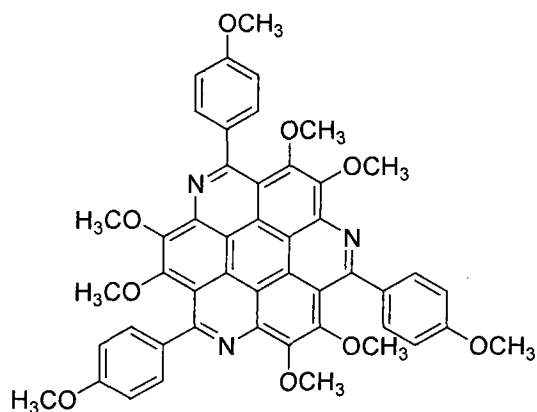
[0043] IR(KBr) ν (Hz) :2929,1566,1454,1392,1375,1315,1612,1106,694。

[0044] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三苯基-1,5,9-三氮杂蒽。

[0045] 实施例 2

[0046] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对甲氧基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽为例,其结构式如下:

[0047]



[0048] 所用原料及其合成方法为：

[0049] 本实施例的步骤 4 中，苯甲醛用等摩尔的对甲氧基苯甲醛替换，以乙酸乙酯和石油醚的体积比为 1 : 5 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物，用丙酮或者四氢呋喃重结晶，该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同，制备成黄色针状固体 2，3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对甲氧基苯基)-1,5,9-三氮杂冠，其产率为 66%，熔点为 287 ~ 289℃。

[0050] 所得产物的波谱数据如下：

[0051] ^1H NMR(300MHz, CDCl_3 +TMS) δ (ppm) :7.16(d, $J = 6.9\text{Hz}$, 6H), 7.95(d, $J = 6.9\text{Hz}$, 6H), 4.57(s, 9H), 3.99(s, 9H), 3.78(s, 9H) ;

[0052] ^{13}C NMR(300MHz, CDCl_3 +TMS) δ (ppm) :159.8, 159.0, 150.2, 147.6, 139.8, 136.3, 131.5, 115.9, 112.8, 112.6, 63.1, 62.0, 55.5 ;

[0053] 元素分析(%), $\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_9$, 实测值(计算值) C :71.77(71.90), H :4.95(4.90), N :5.29(5.24) ;

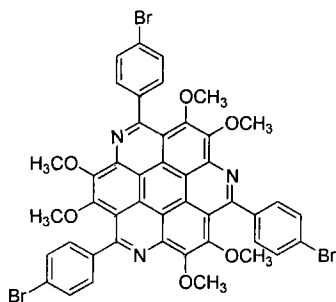
[0054] IR(KBr) ν (Hz) :2933, 1604, 1563, 1515, 1455, 1391, 1317, 1248, 1109, 1025, 956, 834。

[0055] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对甲氧基苯基)-1,5,9-三氮杂冠。

[0056] 实施例 3

[0057] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对溴苯基)-1,5,9-三氮杂冠为例，其结构式如下：

[0058]



[0059] 所用原料及其合成方法为：

[0060] 本实施例的步骤 4 中，苯甲醛用等摩尔的对溴苯甲醛替换，以三氯甲烷与乙酸乙酯、石油醚的体积比为 1 : 1 : 5 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物，用四氢呋喃重结

晶,该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同,制备成黄色片状固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对溴苯基)-1,5,9-三氮杂蒽,其产率为 54%,熔点大于 300℃。

[0061] 所得产物的波谱数据如下:

[0062] ^1H NMR(300MHz, CDCl_3 +TMS) δ (ppm): 7.80(d, $J = 7.83\text{Hz}$, 6H), 7.75(d, $J = 7.95\text{Hz}$, 6H), 4.53(s, 9H), 3.82(s, 9H);

[0063] ^{13}C NMR(300MHz, CDCl_3 +TMS) δ (ppm): 158.3, 150.0, 147.6, 142.7, 139.9, 131.4, 130.5, 123.6, 122.4, 116.3, 112.6, 63.1, 61.9;

[0064] 元素分析(%), $\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{Br}_3\text{N}_3\text{O}_6$, 实测值(计算值) C: 56.88(56.99), H: 3.21(3.19), N: 4.51(4.43);

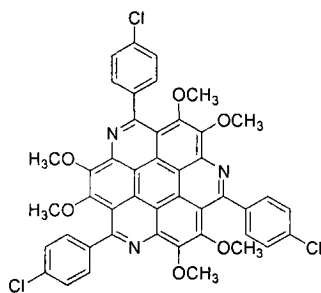
[0065] IR(KBr) ν (Hz): 2936, 1609, 1558, 1448, 1400, 1305, 1109, 1007。

[0066] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对溴苯基)-1,5,9-三氮杂蒽。

[0067] 实施例 4

[0068] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对氯苯基)-1,5,9-三氮杂蒽为例,其结构式如下:

[0069]



[0070] 所用原料及其合成方法为:

[0071] 本实施例的步骤 4 中,苯甲醛用等摩尔的对氯苯甲醛替换,以三氯甲烷与乙酸乙酯、石油醚的体积比为 1:1:5 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物,用四氢呋喃重结晶,该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同,制备成黄色针状固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对氯苯基)-1,5,9-三氮杂蒽,其产率为 53%,熔点大于 300℃。

[0072] 所得产物的波谱数据如下:

[0073] ^1H NMR(300MHz, CDCl_3 +TMS) δ (ppm): 7.87(d, $J = 8.205\text{Hz}$, 6H), 7.60(d, $J = 8.14\text{Hz}$, 6H), 4.53(s, 9H), 3.81(s, 9H);

[0074] ^{13}C NMR(300MHz, CDCl_3 +TMS) δ (ppm): 158.3, 150.0, 147.6, 142.2, 140.0, 134.2, 131.1, 127.5, 123.6, 116.3, 112.7, 63.1, 61.9;

[0075] 元素分析(%), $\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_6$, 实测值(计算值) C: 66.17(66.31), H: 3.80(3.71), N: 5.21(5.16);

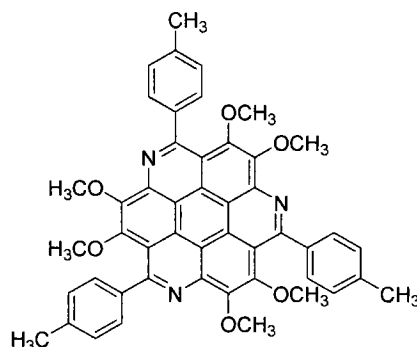
[0076] IR(KBr) ν (Hz): 2929, 1568, 1457, 1406, 1308, 1106, 1014, 830。

[0077] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对氯苯基)-1,5,9-三氮杂蒽。

[0078] 实施例 5

[0079] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对甲基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽为例,其结构式如下:

[0080]



[0081] 所用原料及其合成方法为:

[0082] 本实施例的步骤 4 中,苯甲醛用等摩尔的对甲基苯甲醛替换,以乙酸乙酯和石油醚的体积比为 1:9 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物,用丙酮重结晶,该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同,制备成黄色针状固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对甲基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽,其产率为 64%,熔点大于 300℃。

[0083] 所得产物的波谱数据如下:

[0084] ^1H NMR(300MHz, CDCl_3 +TMS) δ (ppm): 7.83(d, $J = 7.467\text{Hz}$, 6H), 7.42(d, $J = 7.413\text{Hz}$, 6H), 4.53(s, 9H), 3.78(s, 9H), 2.56(s, 9H);

[0085] ^{13}C NMR(300MHz, CDCl_3 +TMS) δ (ppm): 159.6, 150.2, 147.6, 141.0, 139.8, 137.7, 129.7, 128.0, 123.7, 116.3, 112.6, 63.1, 62.0, 21.5;

[0086] 元素分析(%), $\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_6$, 实测值(计算值) C: 76.24(76.48), H: 5.22(5.21), N: 5.69(5.57);

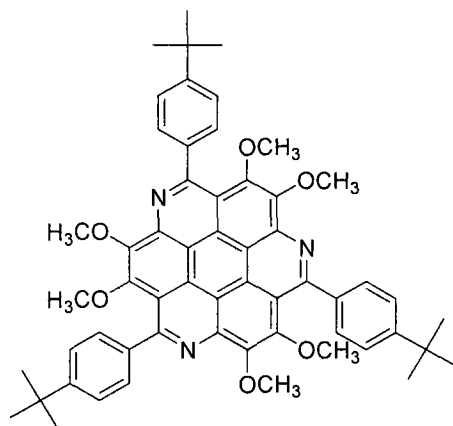
[0087] IR(KBr) ν (Hz): 2926, 1612, 1565, 1451, 1375, 1321, 1115, 1026, 957。

[0088] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对甲基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽。

[0089] 实施例 6

[0090] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对叔丁基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽为例,其结构式如下:

[0091]



[0092] 所用原料及其合成方法为：

[0093] 本实施例的步骤 4 中，苯甲醛用等摩尔的对叔丁基苯甲醛替换，以乙酸乙酯和石油醚的体积比为 1 : 20 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物，用乙酸乙酯重结晶，该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同，制备成黄色针状固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对叔丁基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽，其产率为 35%，熔点大于 300℃。

[0094] 所得产物的波谱数据如下：

[0095] ^1H NMR(300MHz, CDCl_3+TMS) δ (ppm) :7.88(d, $J = 8.043\text{Hz}$, 6H), 7.63(d, $J = 8.973\text{Hz}$, 6H), 4.54(s, 9H), 3.75(s, 9H), 1.46(s, 27H) ;

[0096] ^{13}C NMR(300MHz, CDCl_3+TMS) δ (ppm) :159.6, 150.9, 150.2, 147.6, 140.8, 139.8, 129.5, 124.2, 123.7, 116.3, 112.6, 63.1, 62.0, 34.8, 31.5 ;

[0097] 元素分析(%), $\text{C}_{57}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_6$, 实测值(计算值)C :77.54(77.79), H :6.64(6.53), N :4.88(4.77) ;

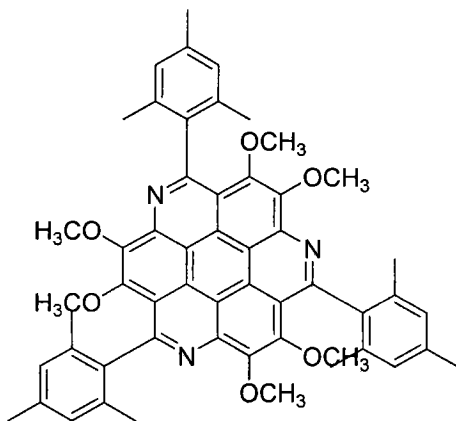
[0098] IR(KBr) ν (Hz) :2942, 1606, 1565, 1448, 1391, 1318, 1109, 954, 838。

[0099] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对叔丁基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽。

[0100] 实施例 7

[0101] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(2,4,6-三甲基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽为例，其结构式如下：

[0102]



[0103] 所用原料及其合成方法为：

[0104] 本实施例的步骤 4 中，苯甲醛用等摩尔的 2,4,6-三甲基苯甲醛替换，以三氯甲烷与乙酸乙酯、石油醚的体积比为 1 : 1 : 6 的混溶液为展开剂用柱层析法分离产物，用乙腈重结晶，该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同，制备成黄色固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(2,4,6-三甲基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽，其产率为 49%，熔点大于 300℃。

[0105] 所得产物的波谱数据如下：

[0106] ^1H NMR(300MHz, CDCl_3+TMS) δ (ppm) :7.09(s, 6H), 4.39(s, 9H), 3.79(s, 9H), 2.48(s, 9H), 2.03(s, 18H) ;

[0107] ^{13}C NMR(300MHz, CDCl_3+TMS) δ (ppm) :159.9, 147.7, 140.9, 140.5, 136.5, 135.0,

127.7, 123.1, 117.8, 112.6, 63.0, 61.7, 21.3, 20.4;

[0108] 元素分析(%), $C_{54}H_{51}N_3O_6$, 实测值(计算值) C:77.16(77.40), H:6.21(6.13), N:5.31(5.01);

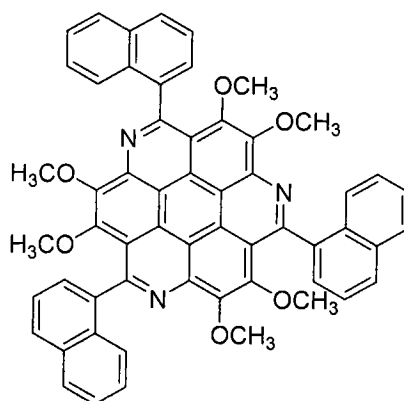
[0109] IR(KBr) ν (Hz): 2929, 1606, 1565, 1458, 1387, 1308, 1188, 1106, 1007, 843。

[0110] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(2,4,6-三甲苯基)-1,5,9-三氮杂蒽。

[0111] 实施例 8

[0112] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-萘基-1,5,9-三氮杂蒽为例,其结构式如下:

[0113]



[0114] 所用原料及其合成方法为:

[0115] 本实施例的步骤 4 中,苯甲醛用等摩尔的 1-萘醛替换,以三氯甲烷与乙酸乙酯、石油醚的体积比为 1:1:3 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物,用乙腈重结晶,该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同,制备成黄色固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-萘基-1,5,9-三氮杂蒽,其产率为 30%,熔点大于 300℃。

[0116] 所得产物的波谱数据如下:

[0117] 1H NMR(300MHz, $CDCl_3$ +TMS) δ (ppm): 7.31 ~ 8.09(m, 21), 4.31(s, 9H), 3.37(s, 9H);

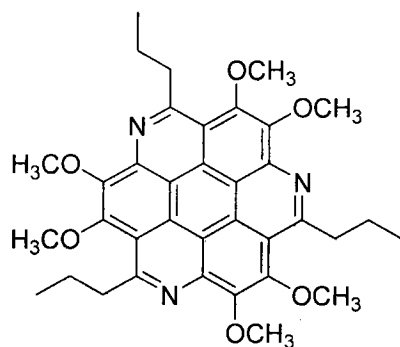
[0118] 元素分析(%), $C_{57}H_{39}N_3O_6$, 实测值(计算值) C:79.15(79.43), H:4.67(4.56), N:5.01(4.88)。

[0119] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-萘基-1,5,9-三氮杂蒽。

[0120] 实施例 9

[0121] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-丙基-1,5,9-三氮杂蒽为例,其结构式如下:

[0122]



[0123] 所用原料及其合成方法为：

[0124] 本实施例的步骤4中，苯甲醛用等摩尔的正丁醛替换，40℃反应12小时，以乙酸乙酯与石油醚的体积比为1：15的混合液为展开剂用柱层析法分离产物，用乙醇重结晶，该步骤的其他步骤与实施例1相同。其他步骤与实施例1相同，制备成黄色片状固体2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-丙基-1,5,9-三氮杂蒽，其产率为54%，熔点为146～147℃。

[0125] 所得产物的波谱数据如下：

[0126] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3 +TMS) δ (ppm) : 4.54 (s, 9H), 4.47 (s, 9H), 4.12 (d, 6H), 2.26 (t, 6H), 1.27 (t, 9H) ;

[0127] ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3 +TMS) δ (ppm) : 162.8, 150.7, 146.9, 139.5, 123.3, 116.3, 112.4, 62.7, 62.3, 42.8, 29.7, 23.8, 14.7 ;

[0128] 元素分析 (%), $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_6$, 实测值 (计算值) C : 70.75 (70.92), H : 6.48 (6.45), N : 6.96 (6.89) ;

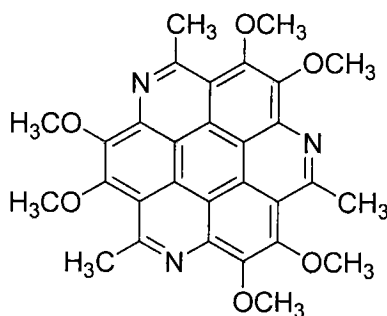
[0129] IR (KBr) ν (Hz) : 2948, 1574, 1454, 1403, 1191, 1106, 957。

[0130] 波谱数据表明所的产物为2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-丙基-1,5,9-三氮杂蒽。

[0131] 实施例10

[0132] 以合成2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-甲基-1,5,9-三氮杂蒽为例，其结构式如下：

[0133]



[0134] 所用原料及其合成方法为：

[0135] 本实施例的步骤4中，苯甲醛用质量分数为42%的乙醛水溶液替换，乙醛与苯甲醛的摩尔数相同，40℃反应12小时，以乙酸乙酯与石油醚的体积比为1：8的混合溶液为展开剂用柱层析法分离产物，用乙醇重结晶，该步骤的其他步骤与实施例1相同。其他步骤与实施例1相同，制备成2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-甲基-1,5,9-三氮杂蒽，

其产率为 32%，熔点为 260 ~ 261℃。

[0136] 所得产物的波谱数据如下：

[0137] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4.51 (s, 9H), 4.42 (s, 9H), 3.76 (s, 9H) ;

[0138] ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 159.4, 150.9, 122.9, 117.1, 112.3, 62.6, 62.1, 29.2 ;

[0139] 元素分析 (%) , $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6$, 实测值 (计算值) C : 68.49 (68.56), H : 5.24 (5.18), N : 8.11 (8.00) ;

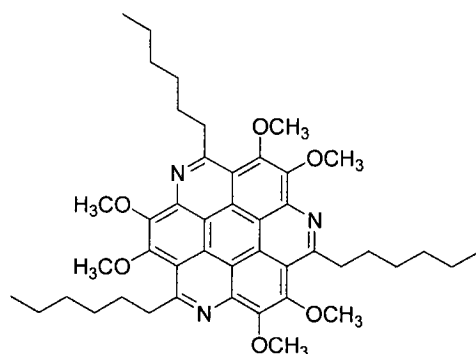
[0140] IR (KBr) ν (Hz) : 2929, 1574, 1451, 1384, 1299, 1194, 1115, 998。

[0141] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11- 六甲氧基 -4,8,12- 三 - 甲基 -1,5,9- 三氮杂蒽。

[0142] 实施例 11

[0143] 以合成 2,3,6,7,10,11- 六甲氧基 -4,8,12- 三 - 己基 -1,5,9- 三氮杂蒽为例, 其结构式如下：

[0144]



[0145] 所用原料及其合成方法为：

[0146] 本实施例的步骤 4 中, 苯甲醛用等摩尔的正庚醛替换, 40℃ 反应 12 小时, 以乙酸乙酯和石油醚的体积比为 1 : 22 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物, 用乙醇重结晶, 该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同, 制备成黄色片状固体 2,3,6,7,10,11- 六甲氧基 -4,8,12- 三 - 己基 -1,5,9- 三氮杂蒽, 其产率为 50%, 熔点为 102 ~ 104℃。

[0147] 所得产物的波谱数据如下：

[0148] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4.55 (s, 9H), 4.46 (s, 9H), 4.14 (m, 6H), 2.20 (m, 6H), 1.69 (m, 6H), 1.44 (m, 6H), 1.25 (s, 6H), 0.95 (t, 9H) ;

[0149] ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 163.0, 150.7, 146.9, 139.6, 123.4, 116.4, 112.4, 62.7, 62.3, 40.9, 32.0, 30.6, 29.7, 22.8, 14.2 ;

[0150] 元素分析 (%) , $\text{C}_{45}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_6$, 实测值 (计算值) C : 73.32 (73.44), H : 7.86 (7.81), N : 5.85 (5.71) ;

[0151] IR (KBr) ν (Hz) : 2926, 1574, 1457, 1397, 1191, 1121, 960。

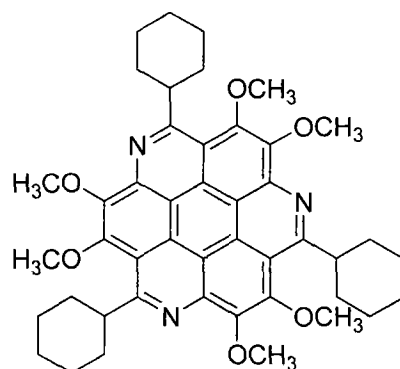
[0152] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11- 六甲氧基 -4,8,12- 三 - 己基 -1,5,9- 三氮杂蒽。

[0153] 实施例 12

[0154] 以合成 2,3,6,7,10,11- 六甲氧基 -4,8,12- 三 - 环己基 -1,5,9- 三氮杂蒽为例。

其结构式如下：

[0155]



[0156] 所用原料及其合成方法为：

[0157] 本实施例的步骤4中，苯甲醛用等摩尔的环己基甲醛替换，40℃反应12小时，以乙酸乙酯和石油醚的体积比为1：25的混合液为展开剂用柱层析法分离产物，用丙酮重结晶，该步骤的其他步骤与实施例1相同。其他步骤与实施例1相同，制备成黄色针状固体2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-环己基-1,5,9-三氮杂蒽，其产率为28%，熔点大于300℃。

[0158] 所得产物的波谱数据如下：

[0159] $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4.55 (s, 9H), 4.46 (s, 9H), 4.14 (m, 6H), 2.20 (m, 6H), 1.69 (m, 6H), 1.44 (m, 6H), 1.25 (s, 6H), 0.95 (t, 9H) ;

[0160] $^{13}\text{C NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 163.0, 150.7, 146.9, 139.6, 123.4, 116.4, 112.4, 62.7, 62.3, 40.9, 32.0, 30.6, 29.7, 22.8, 14.2 ;

[0161] 元素分析 (%), $\text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_6$, 实测值 (计算值) C : 73.87 (74.05), H : 7.12 (7.04), N : 5.81 (5.76) ;

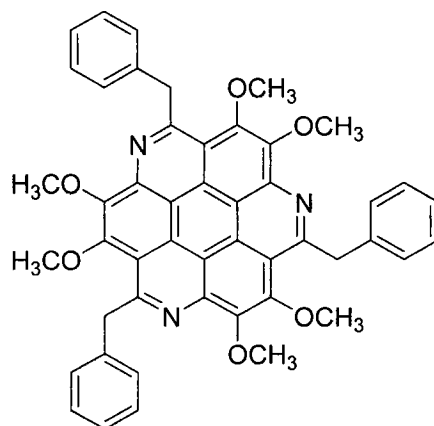
[0162] IR (KBr) ν (Hz) : 2926, 2837, 1574, 1444, 1394, 1308, 1194, 1109, 954。

[0163] 波谱数据表明所的产物为2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-环己基-1,5,9-三氮杂蒽。

[0164] 实施例13

[0165] 以合成2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-苄基-1,5,9-三氮杂蒽为例，其结构式如下：

[0166]



[0167] 所用原料及其合成方法为：

[0168] 本实施例的步骤 4 中，苯甲醛用等摩尔的苯乙醛替换，以乙酸乙酯和石油醚的体积比为 1 : 20 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物，用丙酮重结晶，该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同，制备成黄色针状固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-苄基-1,5,9-三氮杂蒽，其产率为 26%，熔点为 221 ~ 223℃。

[0169] 所得产物的波谱数据如下：

[0170] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.37 (d, $J = 7.21\text{Hz}$, 9H), 7.19 (d, $J = 6.90\text{Hz}$, 6H), 5.61 (s, 6H), 4.39 (s, 9H), 4.17 (s, 9H) ;

[0171] ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 160.2, 150.6, 146.8, 141.2, 139.7, 129.0, 128.3, 125.8, 123.4, 116.9, 112.4, 62.8, 62.3, 46.7 ;

[0172] 元素分析 (%) , $\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_6$, 实测值 (计算值) C : 75.24 (76.48), H : 5.32 (5.21), N : 5.65 (5.57) ;

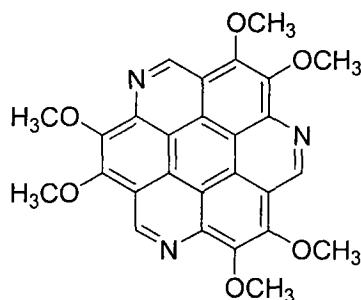
[0173] IR (KBr) ν (Hz) : 2923, 1574, 1451, 1397, 109, 1023, 741。

[0174] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-苄基-1,5,9-三氮杂蒽。

[0175] 实施例 14

[0176] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-1,5,9-三氮杂蒽为例，其结构式如下：

[0177]



[0178] 所用原料及其合成方法为：

[0179] 本实施例的步骤 4 中，苯甲醛用质量分数为 40% 的甲醛水溶液替换，甲醛与苯甲醛的摩尔数相同，以乙酸乙酯和石油醚的体积比为 1 : 1 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物，用丙酮或者四氢呋喃重结晶，该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同，制备成黄色针状固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-1,5,9-三氮杂蒽，其产率为 3%，熔点为 247 ~ 249℃。

[0180] 所得产物的波谱数据如下：

[0181] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 10.7 (s, 3H), 4.59 (s, 18H) ;

[0182] 元素分析 (%) , $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$, 实测值 (计算值) C : 66.89 (67.07), H : 4.41 (4.38), N : 8.78 (8.69) ;

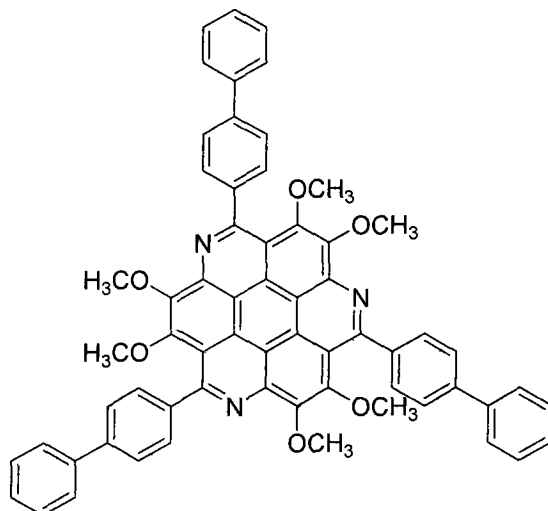
[0183] IR (KBr) ν (Hz) : 2920, 2841, 1448, 1381, 1090, 950。

[0184] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-1,5,9-三氮杂蒽。

[0185] 实施例 15

[0186] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-联苯-1,5,9-三氮杂蒽为例，其结构式如下：

[0187]



[0188] 所用原料及其合成方法为：

[0189] 本实施例的步骤4中，苯甲醛用等摩尔的联苯甲醛替换，以乙酸乙酯和石油醚的体积比为1：4的混合液为展开剂用柱层析法分离产物，用四氢呋喃重结晶，该步骤的其他步骤与实施例1相同。其他步骤与实施例1相同，制备成黄色固体2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-联苯-1,5,9-三氮杂蒽，其产率为90%，熔点大于300℃。

[0190] 所得产物的波谱数据如下：

[0191] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.04 (d, $J = 8.11\text{Hz}$, 6H), 7.86 (d, $J = 7.80\text{Hz}$, 6H), 7.80 (d, $J = 7.55\text{Hz}$, 6H), 7.53 (t, 6H), 7.41 (t, 3H), 4.57 (s, 9H), 3.84 (s, 9H) ;

[0192] ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 158.7, 149.7, 147.2, 142.4, 140.6, 140.2, 139.6, 129.8, 128.4, 126.9, 126.7, 125.5, 123.2, 115.8, 112.1, 62.6, 61.6 ;

[0193] 元素分析 (%), $\text{C}_{63}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_6$, 实测值 (计算值) C : 79.84 (80.49), H : 4.98 (4.82), N : 4.55 (4.47) ;

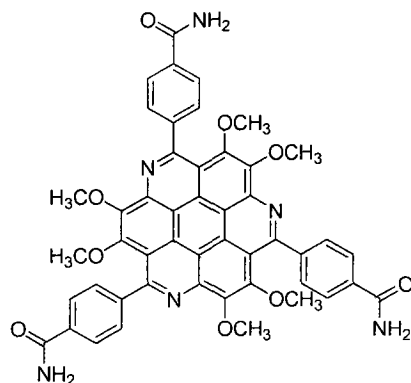
[0194] IR (KBr) ν (Hz) : 2936, 1609, 1562, 1545, 1387, 1315, 1102, 1011, 954.

[0195] 波谱数据表明所的产物为2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-联苯-1,5,9-三氮杂蒽。

[0196] 实施例16

[0197] 以合成2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对乙酰胺基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽为例，其结构式如下：

[0198]



[0199] 所用原料及其合成方法为：

[0200] 本实施例的步骤 4 中，苯甲醛用等摩尔的对乙酰胺基苯甲醛替换，以三氯甲烷与乙酸乙酯、石油醚的体积比为 1 : 1 : 1 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物，用乙腈重结晶，该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同，制备成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对乙酰胺基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽，其产率为 15%，熔点大于 300℃。

[0201] 所得产物的波谱数据如下：

[0202] ^1H NMR(300MHz, CDCl_3) δ (ppm) :7.93(d, $J = 5.82\text{Hz}$, 6H), 7.74(d, $J = 6.01\text{Hz}$, 6H), 7.37(s, 6H), 4.53(s, 9H), 3.79(s, 9H) ;

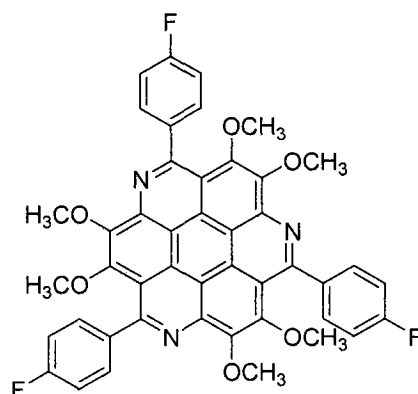
[0203] 元素分析(%), $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_9$, 实测值(计算值) C :67.98(68.56), H :4.44(4.32), N :10.10(9.99)。

[0204] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对乙酰胺基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽。

[0205] 实施例 17

[0206] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对氟苯基)-1,5,9-三氮杂蒽为例，其结构式如下：

[0207]



[0208] 所用原料及其合成方法为：

[0209] 本实施例的步骤 4 中，苯甲醛用等摩尔的对氟苯甲醛替换，以三氯甲烷与乙酸乙酯、石油醚的体积比为 1 : 2 : 5 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物，用乙醇重结晶，该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同，制备成黄色固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对氟苯基)-1,5,9-三氮杂蒽，其产率为 13.6%，熔点为 298 ~ 300℃。

[0210] 所得产物的波谱数据如下：

[0211] ^1H NMR(300MHz, CDCl_3) δ (ppm) :7.92(d, $J = 8.7$, 6H), 7.32(d, $J = 2.4$, 6H), 3.80(s, 9H), 4.54(s, 9H) ;

[0212] ^{13}C NMR(300MHz, CDCl_3+TMS) δ (ppm) :164.1, 160.8, 157.9, 149.6, 147.2, 139.3, 115.8, 113.9, 113.6, 112.1, 62.6, 61.4 ;

[0213] 元素分析(%), $\text{C}_{45}\text{H}_3\text{OF}_3\text{N}_3\text{O}_6$, 实测值(计算值) C :68.98(70.58), H :4.44(4.87), N :10.10(11.86)。

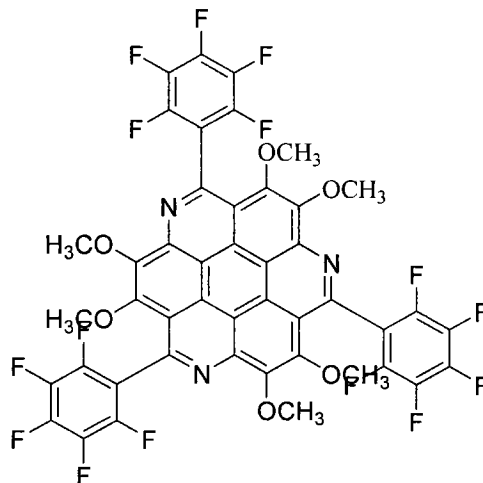
[0214] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对氟苯

基)-1,5,9-三氮杂蒽。

[0215] 实施例 18

[0216] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(全氟苯基)-1,5,9-三氮杂蒽为例,其结构式如下:

[0217]



[0218] 所用原料及其合成方法为:

[0219] 本实施例的步骤 4 中,苯甲醛用等摩尔的全氟苯甲醛替换,以三氯甲烷与乙酸乙酯、石油醚的体积比为 1:1:13 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物,用乙醇重结晶,该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同,制备成黄色固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(全氟苯基)-1,5,9-三氮杂蒽,其产率为 30.7%,熔点为 255~257℃。

[0220] 所得产物的波谱数据如下:

[0221] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 4.499 (s, 9H), 4.120 (s, 9H);

[0222] ^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3+TMS) δ (ppm): 149.1, 146.9, 145.9, 144.9, 142.7, 142.6, 142.5, 139.9, 122.5, 118.0, 112.4, 62.9, 61.7;

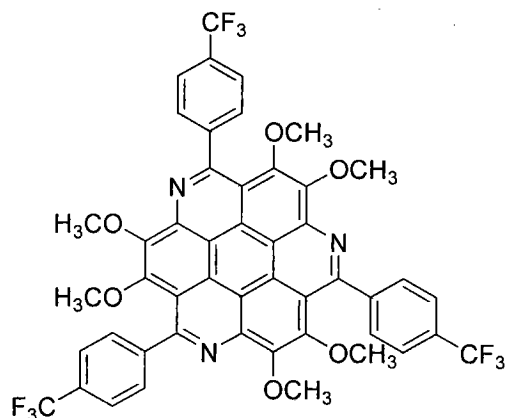
[0223] 元素分析(%), $\text{C}_{45}\text{H}_{18}\text{F}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ 实测值(计算值) C: 54.10 (55.06), H: 1.99 (1.85), N: 4.45 (4.28)。

[0224] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(全氟苯基)-1,5,9-三氮杂蒽。

[0225] 实施例 19

[0226] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对三氟甲基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽为例,其结构式如下:

[0227]



[0228] 所用原料及其合成方法为：

[0229] 本实施例的步骤 4 中，苯甲醛用等摩尔的对三氟甲基苯甲醛替换，以三氯甲烷与乙酸乙酯、石油醚的体积比为 1 : 1 : 3 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物，用丙酮重结晶，该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同，制备成黄色固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对三氟甲基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽，其产率为 43.2%，熔点大于 300℃。

[0230] 所得产物的波谱数据如下：

[0231] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.029 (d, $J = 7.8$, 6H), 7.897 (d, $J = 7.5$, 6H), 4.52 (s, 9H), 3.80 (s, 9H) ;

[0232] ^{13}C NMR (300MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{TMS}$) δ (ppm) : 157.7, 149.5, 147.2, 146.8, 139.5, 129.4, 123.9, 123.8, 123.7, 122.9, 116.0, 112.1, 62.6, 61.2 ;

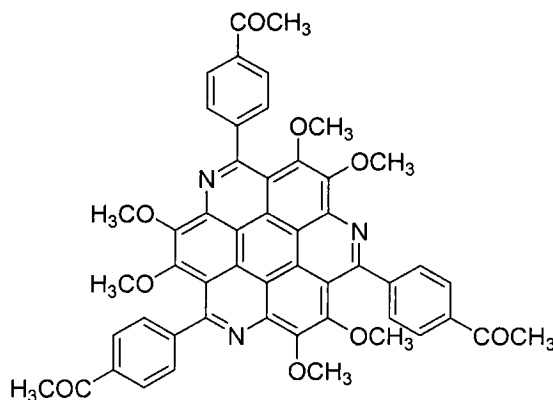
[0233] 元素分析 (%), $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_6$ 实测值 (计算值) C : 61.65 (62.96), H : 3.50 (3.30), N : 4.67 (4.59)。

[0234] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对三氟甲基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽。

[0235] 实施例 20

[0236] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对乙酰基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽为例，其结构式如下：

[0237]



[0238] 所用原料及其合成方法为：

[0239] 本实施例的步骤 4 中，苯甲醛用等摩尔的对乙酰基苯甲醛替换，以三氯甲烷与乙酸乙酯、石油醚的体积比为 1 : 1 : 2 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物，用丙酮重结

晶,该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同,制备成黄色固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对乙酰基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽,其产率为 40.7%,熔点大于 300℃。

[0240] 所得产物的波谱数据如下:

[0241] ^1H NMR(300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.3165(d, $J = 6.9\text{Hz}$, 6H), 8.892(d, $J = 7.2\text{Hz}$, 6H), 4.513(s, 9H), 4.046(s, 9H), 3.801(s, 9H);

[0242] ^{13}C NMR(300MHz, CDCl_3+TMS) δ (ppm): 166.3, 157.6, 149.1, 147.5, 146.6, 139.1, 128.6, 128.5, 127.7, 122.5, 115.5, 111.7, 62.1, 60.9, 51.3;

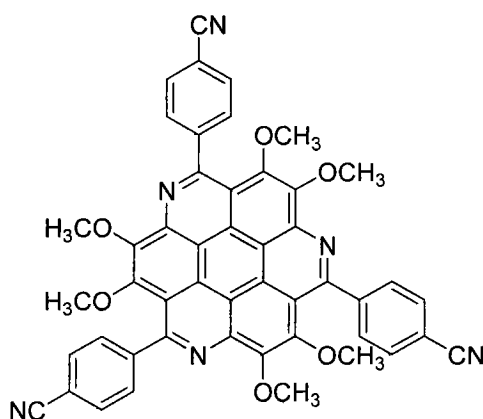
[0243] 元素分析(%), $\text{C}_{51}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_9$ 实测值(计算值)C: 71.42(73.11), H: 4.88(4.69), N: 5.17(5.02)。

[0244] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对乙酰基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽。

[0245] 实施例 21

[0246] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对氰基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽为例,其结构式如下:

[0247]



[0248] 所用原料及其合成方法为:

[0249] 本实施例的步骤 4 中,苯甲醛用等摩尔的对氰基苯甲醛替换,以三氯甲烷与乙酸乙酯、石油醚的体积比为 1:1:3 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物,用乙醇重结晶,该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同,制备成黄色固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对氰基苯基)-1,5,9-三氮杂蒽,其产率为 31.9%,熔点大于 300℃。

[0250] 所得产物的波谱数据如下:

[0251] ^1H NMR(300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.005(d, $J = 7.8\text{Hz}$, 6H), 7.924(d, $J = 7.8\text{Hz}$, 6H), 4.506(s, 9H), 3.81(s, 9H);

[0252] ^{13}C NMR(300MHz, CDCl_3+TMS) δ (ppm): 157.6, 149.9, 148.2, 147.6, 140.0, 131.2, 119.0, 116.5, 112.7, 111.8, 63.2, 61.8;

[0253] 元素分析(%), $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6$ 实测值(计算值)C: 71.67(73.27), H: 3.99(3.84), N: 10.98(10.68)。

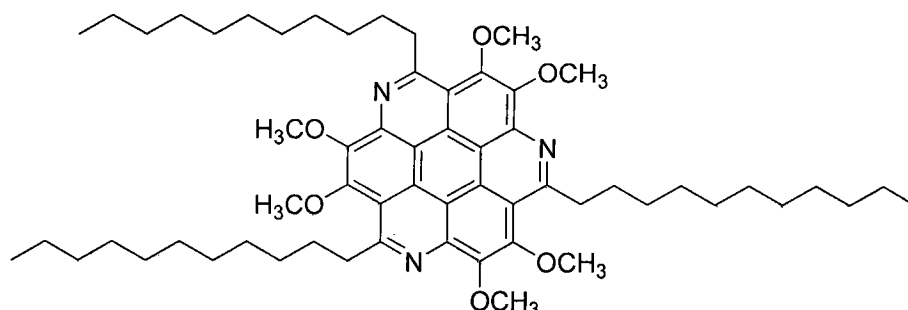
[0254] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-(对氰基苯

基)-1,5,9-三氮杂蒽。

[0255] 实施例 22

[0256] 以合成 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-正十一烷基-1,5,9-三氮杂蒽为例,其结构式如下:

[0257]



[0258] 所用原料及其合成方法为:

[0259] 本实施例的步骤 4 中,苯甲醛用等摩尔的正十二醛替换,40℃反应 12 小时,以乙酸乙酯和石油醚的体积比为 1:25 的混合液为展开剂用柱层析法分离产物,用乙醇重结晶,该步骤的其他步骤与实施例 1 相同,该步骤的其他步骤与实施例 1 相同。其他步骤与实施例 1 相同,制备成黄色固体 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-正十一烷基-1,5,9-三氮杂蒽,其产率为 66.6%,熔点为 45~47℃。

[0260] 所得产物的波谱数据如下:

[0261] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 4.54 (s, 9H), 4.46 (s, 9H), 4.122 (m, 6H), 2.197 ~ 0.877 (m, 63H);

[0262] ^{13}C NMR (300MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{TMS}$) δ (ppm): 162.7, 150.3, 146.4, 112.9, 115.8, 111.9, 62.2, 61.8, 31.4, 30.2, 29.8, 29.3, 29.2, 29.1, 28.9, 22.2, 13.6;

[0263] 元素分析(%), $\text{C}_{60}\text{H}_{87}\text{N}_3\text{O}_6$ 实测值(计算值) C: 74.67 (76.15), H: 9.39 (9.27), N: 4.58 (4.44)。

[0264] 波谱数据表明所的产物为 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-正十一烷基-1,5,9-三氮杂蒽。

[0265] 实施例 23

[0266] 本发明实施例 9 合成的 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-丙基-1,5,9-三氮杂蒽在制备有机电致发光装置中蓝色发光材料的用途,其具体使用方法如下:

[0267] 将 2g 的 2,3,6,7,10,11-六甲氧基-4,8,12-三-丙基-1,5,9-三氮杂蒽与 6g 的 9,10-二(2-萘基)蒽混合均匀,再加入 0.16g 的 4,4'-二-(2,2'-二苯基乙烯)-1,1'-联苯,混匀,制备成蓝色发光材料,用于制备蓝色发光二极管的发光材料,该材料的波谱数据为:

[0268] ITO (35nm)/CuPc (25nm)/NPB (50nm)/AND:TBP (30nm)/Alq3 (40nm)/Mg:Ag (200nm), 在启亮电压为:4.5V,外加电流为:20mA/cm²,外加电压为:8.7V,流明效率为 3.0cd/A, CIE 色标为 (0.154, 0.232)。最大外量子效率为 4.2%,功率函数为:2.51m·W⁻¹,发射峰值在 510nm 处。

专利名称(译)	均三氮杂蔻化合物及其合成方法和应用		
公开(公告)号	CN101967147A	公开(公告)日	2011-02-09
申请号	CN201010282723.7	申请日	2010-09-15
[标]申请(专利权)人(译)	陕西师范大学		
申请(专利权)人(译)	陕西师范大学		
当前申请(专利权)人(译)	陕西师范大学		
[标]发明人	魏俊发 韩波 李明 张朋 韩亚军 高艳妮 常健 石先莹 王文亮 魏妮		
发明人	魏俊发 韩波 李明 张朋 韩亚军 高艳妮 常健 石先莹 王文亮 魏妮		
IPC分类号	H01L51/54 C09K11/06 C07D471/16		
其他公开文献	CN101967147B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种均三氮杂蔻化合物，其结构式为。本发明利用廉价易得的邻苯二甲酰为原料制得三胺类物质，三胺类物质在质子酸催化或者促进下得到各种取代的三氮杂蔻化合物，反应条件温和，操作方便、收率适中。本发明的化合物在有机溶剂中的荧光发射光谱在450~510nm范围内有较强的荧光，具有良好的热稳定性和化学稳定性，可用于有机电致发光装置中的蓝色发光材料。

