

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810198180.3

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07D 209/82 (2006.01)

G01N 21/66 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 1 月 14 日

[11] 公开号 CN 101343539A

[22] 申请日 2008.8.29

[21] 申请号 200810198180.3

[71] 申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

[72] 发明人 池振国 杨志涌 张锡奇 于涛
陈美娜 许炳佳 王程程 周林
刘四委 张 艺 许家瑞

[74] 专利代理机构 广州新诺专利商标事务有限公司

代理人 周端仪

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 1 页

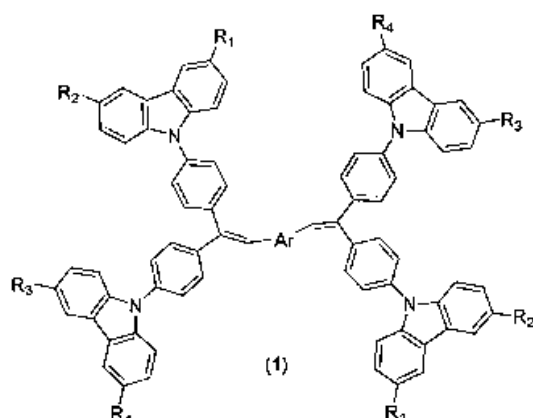
[54] 发明名称

含咔唑基二苯乙烯衍生物结构的新型有机发光材料的合成方法 and 应用

[57] 摘要

本发明属于有机发光材料技术领域。该新型发光材料含咔唑基二苯乙烯衍生物结构，合成时利用含二个叶立德基团的芳香化合物把两个咔唑基二苯酮(2)偶联起来；或者把咔唑基二苯酮先转变成中间体(3)或中间体(4)，然后用交叉偶联的方法把咔唑基二苯乙烯偶联起来。本发明提出的合成方法，工艺简单，纯化容易，所合成的含咔唑基二苯乙烯衍生物结构的新型有机发光材料具有高的热稳定性，高的玻璃化转变温度，高的发光强度，非常适用于制备有机电致发光材料器件中的发光层材料，并且本发明的发光材料具有聚集诱导发光效应，可作为刺激响应功能材料应用于化学/生物传感器。

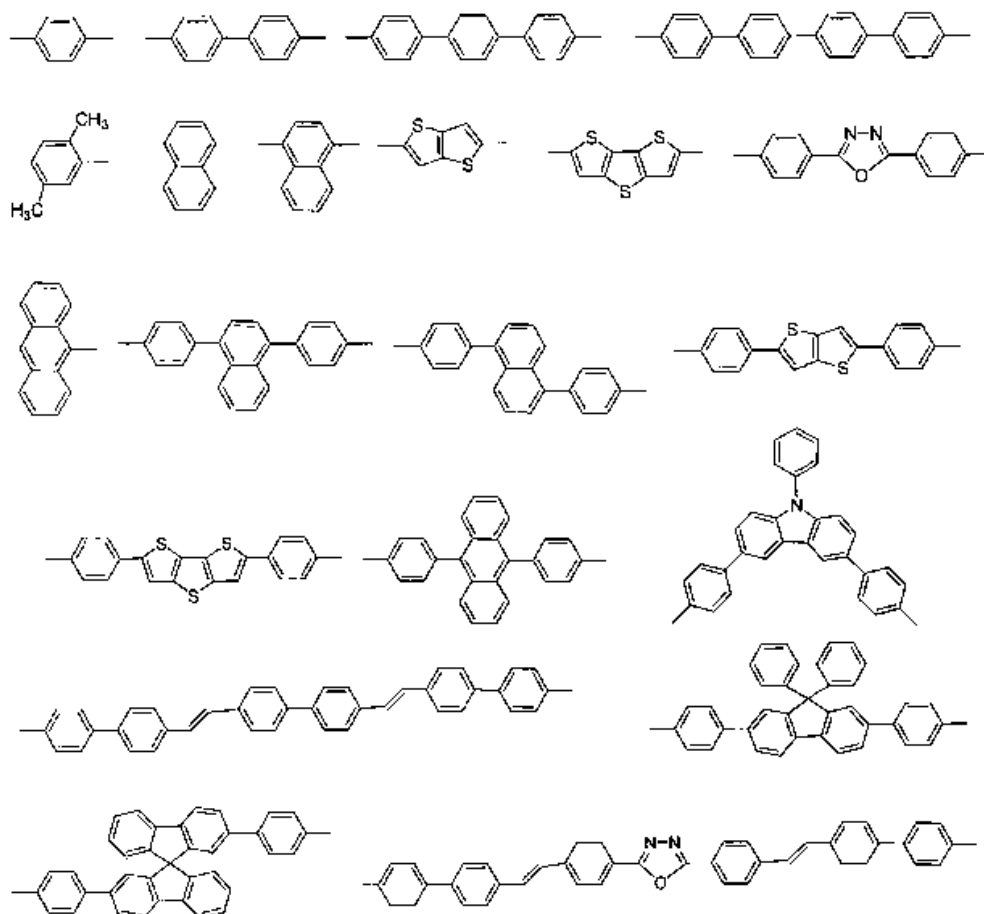
1. 一种含咔唑基二苯乙烯衍生物的有机发光材料，其特征在于结构如通式(1)所示：



其中 R_1, R_2, R_3, R_4 选自 H、 C_{1-8} 烷基， C_{1-4} 烷氧基，二芳香氨基，咔唑基，取代咔唑基，苯基以及含取代基苯基和其它芳香基，Ar 选自芳香基或芳杂环基。

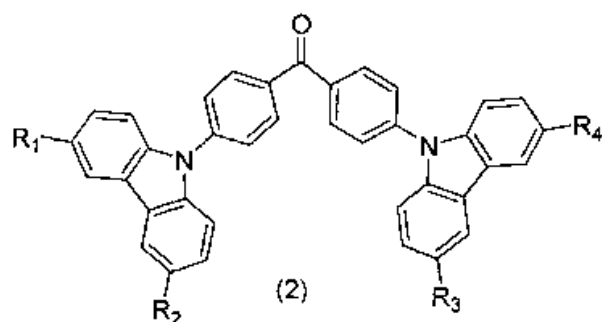
2. 根据权利要求 1 所述的有机发光材料，其特征在于： R_1, R_2, R_3, R_4 为 H，叔丁基，苯基，叔丁基苯或咔唑基。

3. 根据权利要求 1 所述的发光材料，其特征是 Ar 选自：



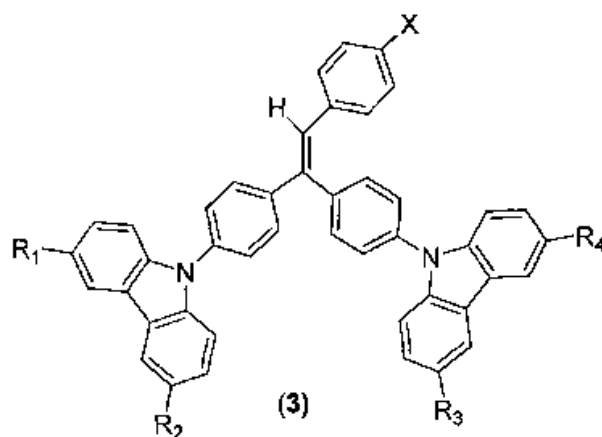
4. 根据权利要求 1 所述发光材料的合成方法，其特征是：由结构如通式(2)所示的

中间体直接和二膦酸酯叶立德试剂反应而成,



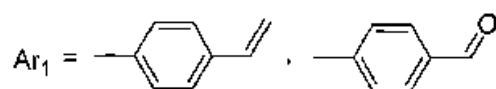
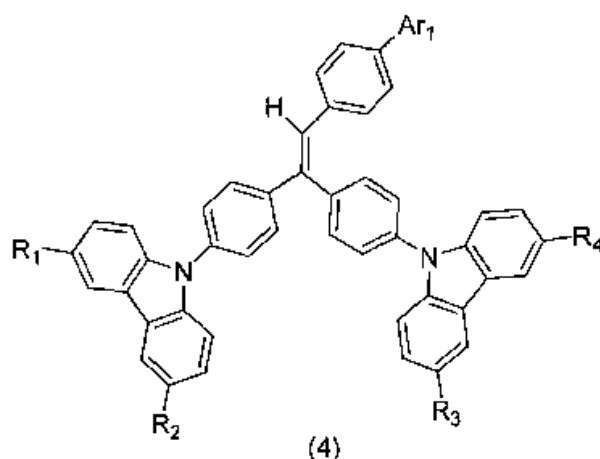
其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 选自 H、 C_{1-8} 烷基, C_{1-4} 烷氧基, 二芳香氨基, 咪唑基, 取代咪唑基, 苯基以及含取代基苯基和其它芳香基。

5. 根据权利要求 1 所述发光材料的合成方法, 其特征是: 先将结构如通式 (2) 的中间体和卤代单膦酸酯叶立德试剂反应, 转变成结构如通式 (3) 的中间体, 再和二硼酸或有机锡化合物进行偶联反应而成,



其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 选自 H、 C_{1-8} 烷基, C_{1-4} 烷氧基, 二芳香氨基, 咪唑基, 取代咪唑基, 苯基以及含取代基苯基和其它芳香基; X 为卤素基团。

6. 根据权利要求 1 所述发光材料的合成方法, 其特征是: 由结构如通式 (3) 的中间和对乙烯基苯硼酸以及对甲酰基苯硼酸反应, 转变成结构如通式 (4) 的中间体, 再利用 Heck 反应或 Wittig 反应合成所设计目标产物,



其中 R_1, R_2, R_3, R_4 选自 H、 C_{1-8} 烷基, C_{1-4} 烷氧基, 二芳香氨基, 咪唑基, 取代咪唑基, 苯基以及含取代基苯基和其它芳香基。

7. 根据权利要求 4 或 5 所述的发光材料的合成方法, 其特征是: 结构如通式 (2) 的中间体, 是由 4,4'-二氟二苯酮与取代基咪唑反应得到。

8. 根据权利要求 6 所述的发光材料的合成方法, 其特征是: 结构如通式 (1) 发光材料中的碳碳双键的形成是以结构如通式 (4) 的中间体中的酮羰基通过 Wittig-Horner 反应进行合成的。

9. 根据权利要求 6 所述的发光材料的合成方法, 其特征是: 结构如通式 (1) 的发光材料中 Ar 基团的引入是先利用结构如通式 (3) 的溴代中间体和 4-乙烯基苯硼酸、4-甲酰基苯硼酸进行 Suzuki 反应, 分别引入乙烯基和醛基, 转变成结构如通式 (4) 的中间体, 再利用 Heck 反应或 Wittig 反应合成。

10. 根据权利要求 1 所述的发光材料, 应用于制备有机电致发光材料器件中的发光层材料, 或作为刺激响应功能材料应用于化学/生物传感器。

含咪唑基二苯乙烯衍生物结构的新型有机发光材料的合成方法和应用

技术领域

本发明属于有机发光材料技术领域，特别涉及高玻璃化转变温度的发光材料以及聚集诱导发光材料的合成方法。

背景技术

基于有机发光二极管 (OLED) 器件的薄膜显示器，它以更薄、更轻、主动发光、亮度高、色彩丰富、效率高、响应速度快、高清晰、广视角、功耗低、成本低、可卷曲、耐低温和抗震性能优异等众多优点而被喻为“梦幻显示器”(文尚胜、李爱源、文斐等，柔性有机电致发光器件的研究进展, *量子电子学报*, 2007, 24(6): 664)。现被公认为是继液晶显示 LCD、等离子显示 PDP 后的新一代图形图像显示器件，其潜在应用前景引起了世界各国企业、科研机构的极大重视。但是 OLED 在发展过程中遇到了瓶颈问题，就是 OLED 器件的发光效率和寿命没能达到实际应用要求，因此，到目前为止，还没有 OLED 显示器真正商业化。有机电致发光材料是 OLED 的重要组成部分，它直接决定着 OLED 器件的发光效率与寿命，因此，研究开发 OLED 发光材料是 OLED 技术研究的重要组成部分，世界各国的主要研究机构投入大量的人力和物力开展这方面的工作。全色 OLED 器件需要红、绿、蓝三原色发光材料，目前绿光材料已经达到实用水平的要求，但蓝光和红光材料性能还有较大的差距，主要是发光效率低、稳定性差寿命短。从已报道的文献来看，像 DPVBi 常被用于制备 OLED 器件的蓝光发光材料，但是它的玻璃化温度 (T_g) 只有 64°C ，而绝大多数的发光材料的玻璃化温度在 120°C 以下 (S. K. Kim, B. Yang, Y. G. Ma, J. H. Lee, J. W. Park, *J. Mater. Chem.* 2008, 18: 3376.)。很显然的， T_g 低是 OLED 稳定性差，寿命短的主要原因之一；另一方面，由于聚集淬灭现象的存在，绝大多数的发光材料在固态时发光效率和强度明显比在溶液中低，而发光材料在 OLED 中是以固体状态使用，因此克服聚集淬灭也是目前主要的研究方向。倘若有这样的材料，越是固态，发光效率和强度越高，它就是聚集诱导发光 (AIE) 材料，是近年来发现的一种新型功能材料 (J. D. Luo, Z. L. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Y. Chen, C. F. Qiu, H. S. Kwok, X. W. Zhan, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* 2001, 1740; B. K. An, S. K. Kwon, S. D. Jung, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14410.)，这对克服材料和器件的老化问题，提高器件的使用寿命具有重要

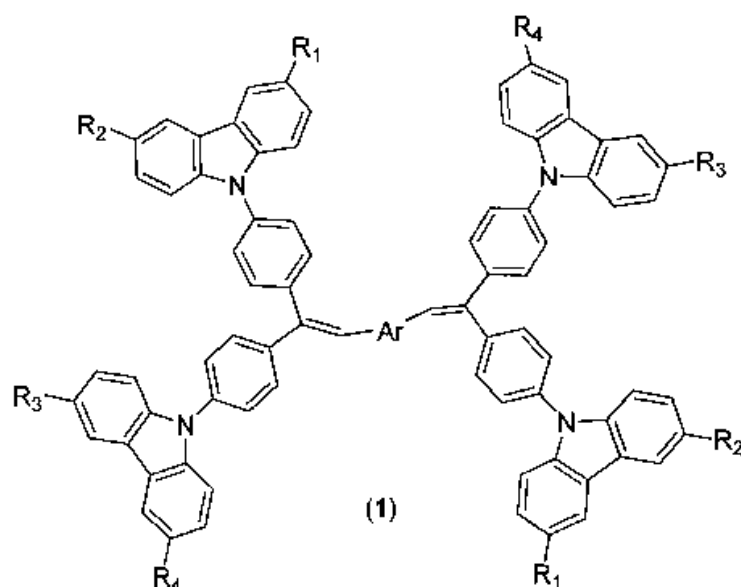
的作用，而这种材料也可以作为刺激响应功能材料应用于化学/生物传感器。

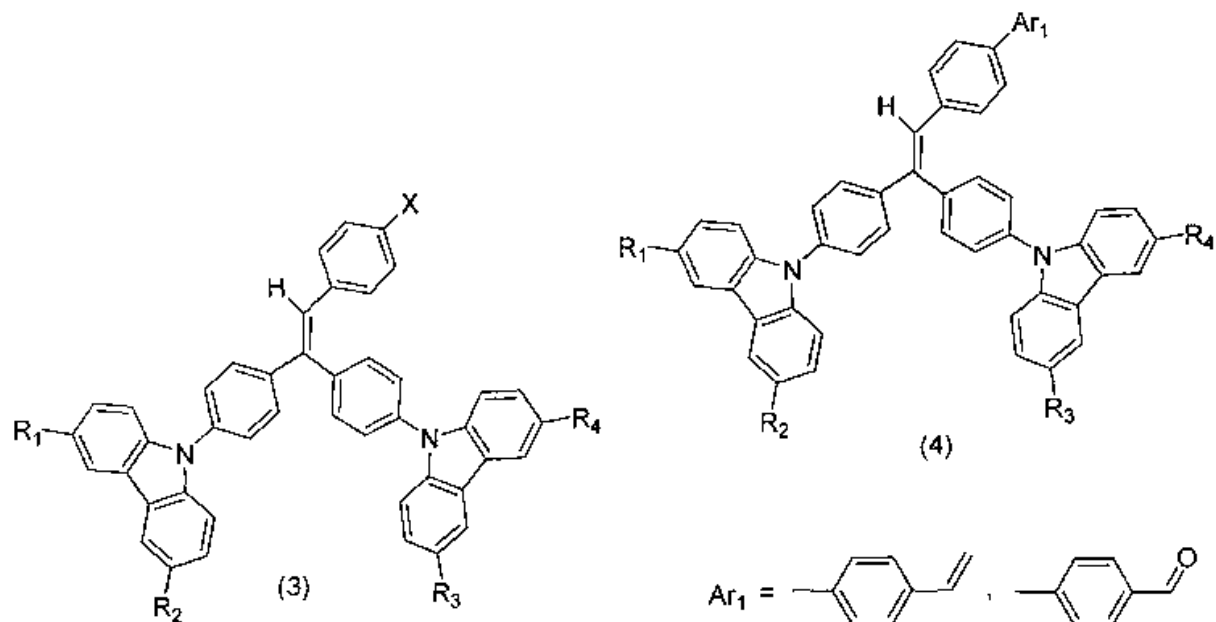
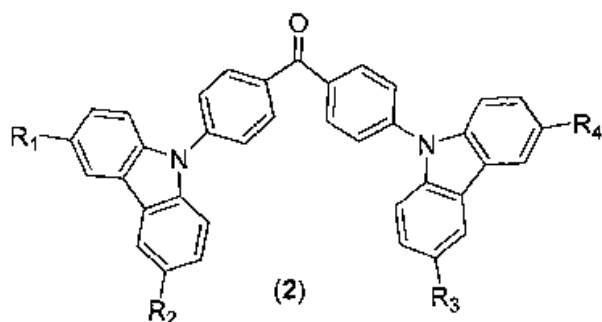
发明内容

本发明的目的是为了合成高 T_g 和具有 AIE 功能的发光材料，提高 OLED 发光材料的发光效率和寿命，提供一类含咔唑基二苯乙烯衍生物结构的新型有机发光材料，其具有高玻璃化转变温度和聚集诱导发光性能，非常适用于制备有机电致发光材料器件中的发光层材料或作为刺激响应功能材料应用于化学/生物传感器。

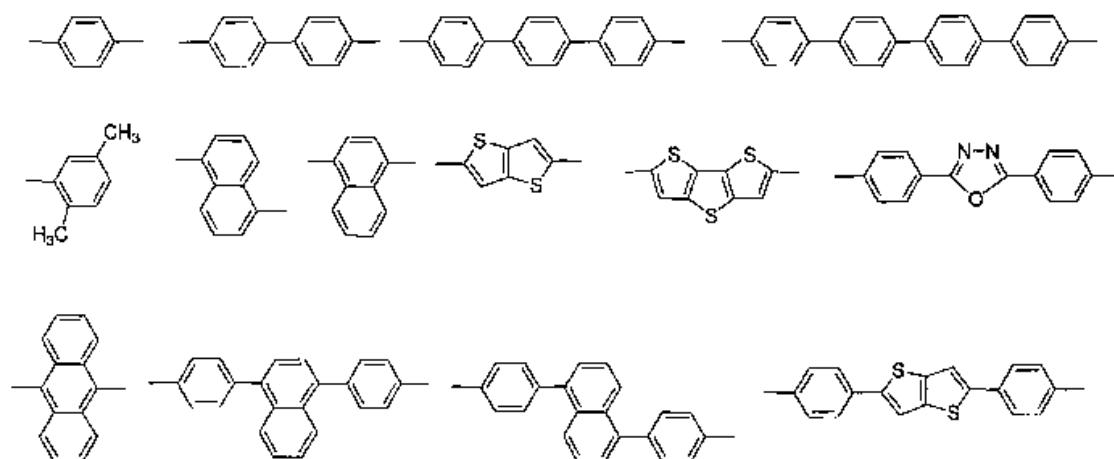
本发明的另一个目的是提供上述发光材料的合成方法，合成工艺简单，纯化容易，所合成的含咔唑基二苯乙烯衍生物结构的有机发光材料具有高的热稳定性，高的玻璃化温度，高的发光强度。

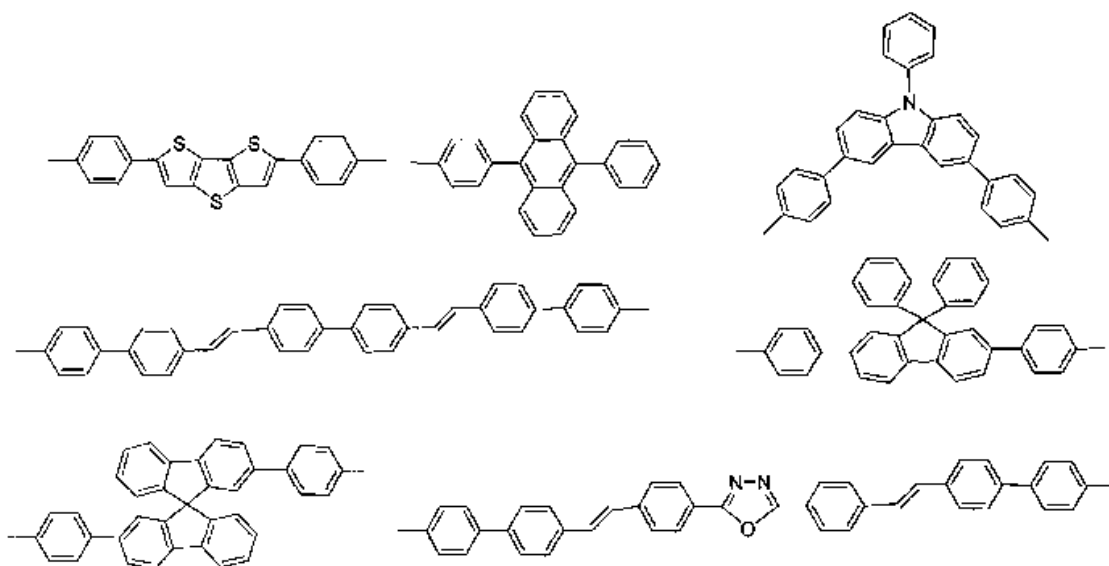
本发明的新型发光材料的结构如通式 (1) 所示。合成该发光材料的关键中间体的结构如通式 (2)、(3) 和 (4) 所示。根据所设计目标产物的结构要求，本发明的含咔唑基二苯乙烯衍生物结构的新型有机发光材料的合成方法有如下几种，例如：① 利用结构如通式 (2) 的中间体直接和二磷酸酯叶立德试剂反应；② 先将结构如通式 (2) 的中间体和卤代单磷酸酯叶立德试剂反应，转变成结构如通式 (3) 的中间体，再和二硼酸或有机锡化合物进行偶联反应进行合成，本发明优先采用二硼酸化合物；③ 利用结构如通式 (3) 的中间体和对乙烯基苯硼酸以及对甲酰基苯硼酸反应，转变成结构如通式 (4) 的中间体，再利用 Heck 反应或 Wittig 反应合成所设计目标产物。





其中 R₁, R₂, R₃, R₄ 选自 H、C₁₋₈ 烷基, C₃₋₄ 烷氧基, 二芳香氨基, 咪唑基, 取代咪唑基, 苯基以及含取代基苯基和其它芳香基 (如萘环等); X 为卤素基团, 优选为 Br; Ar 为各种芳环或芳杂环, Ar 优选结构如下:





本发明提出的合成方法，工艺简单，纯化容易，所合成的含咔唑基二苯乙烯衍生物结构的新型有机发光材料具有高的热稳定性，高的玻璃化转变温度，高的发光强度，非常适用于制备有机电致发光材料器件中的发光层材料，并且本发明的发光材料具有聚集诱导发光效应，可作为刺激响应功能材料应用于化学/生物传感器。

附图说明

图1是本发明实施例1的产物在不同组成水/四氢呋喃溶液中的荧光发射强度（溶液浓度 10^{-5} mol/L，图中百分数为水在混合溶剂中所占的体积分数）；

图2是本发明实施例3的产物在不同组成水/四氢呋喃溶液中的荧光发射强度（溶液浓度 10^{-5} mol/L，图中百分数为水在混合溶剂中所占的体积分数）。

具体实施方式

以下通过具体的实施例对本发明做进一步的阐述，但本发明并不限于此特定例子。

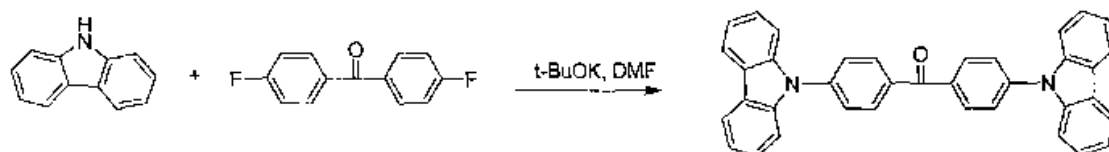
实施例1

4,4'-双(2,2-双(4-(9H-咔唑基)苯基)乙烯基)联苯的合成：

(1) 合成中间体双(4-(9H-咔唑基)苯基)甲酮

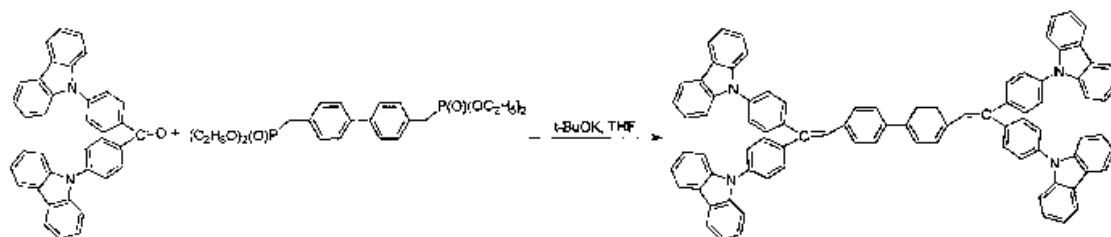
咔唑 25g (0.15mol) 溶于 200mL DMF 中，搅拌下加入叔丁醇钾 20g (0.19mol) 并升温到 60 °C 30min，然后加入二氟二苯酮 14.8g (0.068mol)，再升温到 110 °C 反应 12h。停止反应，冷却后倒入 500mL 水中进行沉淀，抽滤，用水洗多次。把固体溶于 150mL 二氯甲烷中成溶液，加入适量无水硫酸钠干燥，过滤。滤液中加入 150mL 丙酮，旋转蒸发仪蒸

出二氯甲烷和大部分的丙酮得到沉淀，抽滤，用少量丙酮洗3次，真空烘干得浅黄色粉末32g，产率92%。



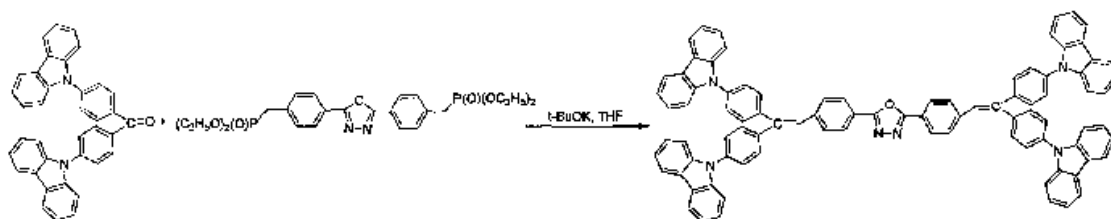
(2) 合成目标产物 4,4'-双(2,2-双(4-(9H-咔唑基)苯基)乙烯基)联苯

双(4-(9H-咔唑基)苯基)甲酮(2.6g, 0.005mol)，4,4'-二亚甲基联苯磷酸酯(0.9g, 0.002mol)加入到三口瓶中，并加入 60mL 干燥四氢呋喃，在氩气保护下加入叔丁醇钾(0.56g, 0.005mol)，室温下搅拌反应12h，反应溶液中产生大量沉淀。抽滤，用四氢呋喃洗3次，然后用乙醇洗3次，干燥，得浅绿色粉末1.7g，产率75%。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ 为466nm(注：最大荧光发射波长均在二氯甲烷溶液中测定)， Φ_{FL} 为58%(注：荧光量子效率均在环己烷中测定，以9,10-二苯基蒽为标准)， T_g 为178°C， T_d 为535°C(注： T_d 为热失重5%温度)。



实施例 2

2,5-双(4-(2,2-双(4-(9H-咔唑基)苯基)乙烯基)苯基)-1,3,4-噁二唑)的合成方法参照实施例1，所用的磷酸酯叶立德试剂是四乙基(4,4'-(1,3,4-噁二唑-2,5-二基)双(4,1-苯撑))双(亚甲基)二磷酸酯。产率为65%。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ 为471nm， Φ_{FL} 为2.5%， T_g 为192°C， T_d 为495°C。



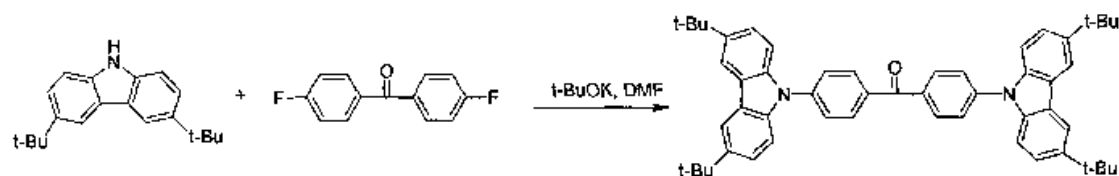
实施例 3

4,4'-双(2,2-双(4-(3,6-二-叔丁基-9H-咔唑基)苯基)乙烯基)联苯的合成：

(1) 中间体双(4-(3,6-二-叔丁基-9H-咔唑基)苯基)甲酮的合成

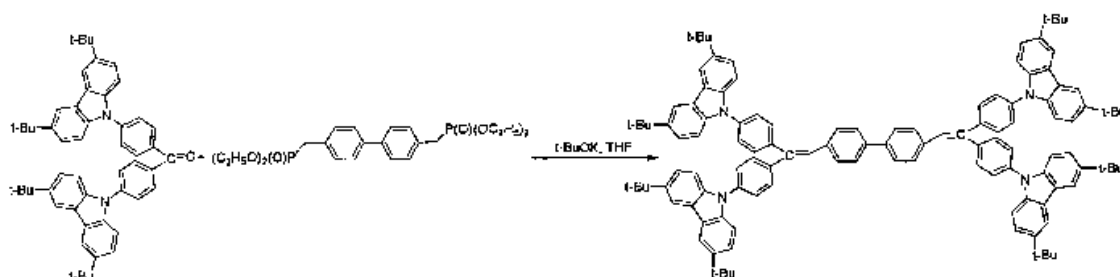
3,6-二-叔丁基-9H-咔唑 4.2g (0.015mol) 溶于 50mL DMF 中，搅拌下加入叔丁醇钾2g (0.019mol) 并升温到 60 °C 30min，然后加入二氟二苯酮 1.5g (0.0068mol)，再升温到 110 °C 反应 12h。停止反应，冷却后倒入 500mL 水中产生沉淀，抽滤，用水洗多次。把

固体溶于 150ml 二氯甲烷中成溶液，加入适量无水硫酸钠干燥，过滤。滤液中加入 150ml 丙酮，旋转蒸发仪蒸出二氯甲烷和大部分的内酮得到沉淀，抽滤，用少量丙酮洗 3 次，真空烘干得浅黄色粉末 4.3g，产率 85%。



(2) 目标产物 4,4'-双(2,2-双(4-(3,6-二叔丁基-9H-咔唑基)苯基)乙烯基)联苯的合成

双(4-(3,6-二叔丁基-9H-咔唑基)苯基)甲酮(3.6g, 5mmol)，4,4'-二亚甲基联苯膦酸酯(0.9g, 2mmol)加入到三口瓶中，并加入 60mL 干燥四氢呋喃，在氩气保护下加入叔丁醇钾(0.56g, 0.005mol)，室温下搅拌反应 12h，反应溶液中产生大量沉淀。抽滤，用四氢呋喃洗 3 次，然后用乙醇洗 3 次，干燥，得浅绿色粉末 2.1g，产率 65%。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ 为 483nm, Φ_{FL} 为 37%，Tg 为 244°C，Td 为 496°C。

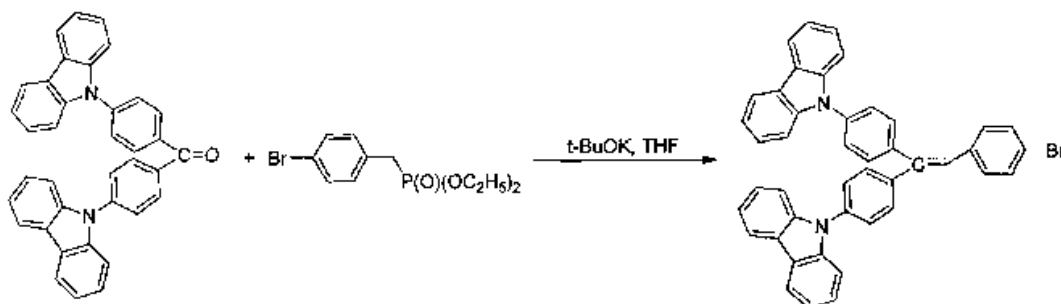


实施例 4

9,9'-(4,4'-(2-(4-(1-萘基)苯基)-1,1-乙烯基)双(4,1-亚苯基))双(9H-咔唑)的合成

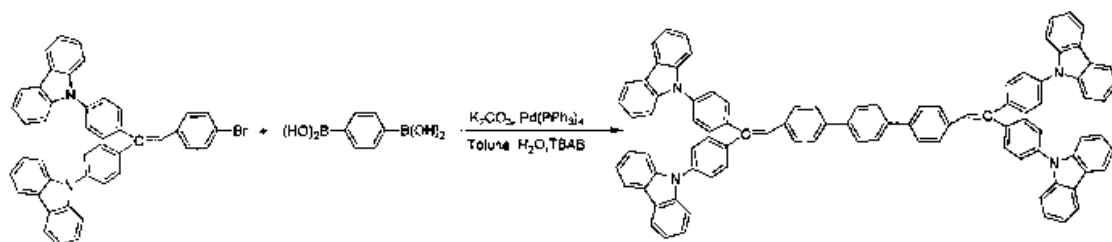
(1) 中间体 9,9'-(4,4'-(2-(4-溴苯基)-1,1-乙烯基)双(4,1-亚苯基))双(9H-咔唑)的合成

双(4-(9H-咔唑基)苯基)甲酮(10.4g, 0.02mol)，4-溴苯基膦酸二乙酯 (6.2g, 0.02mol) 加入到三口瓶中，并加入 200mL 干燥四氢呋喃，在氩气保护下加入叔丁醇钾(2.2g, 0.02mol)，室温下搅拌反应 12h，反应溶液倒入 400mL 乙醇中进行沉淀。抽滤，用乙醇洗 3 次，干燥，得白色粉末 12.6g，产率 95%。



(2) 4,4'-双(2,2-双(4-(9H-咔唑基)苯基)乙烯基)三苯基的合成:

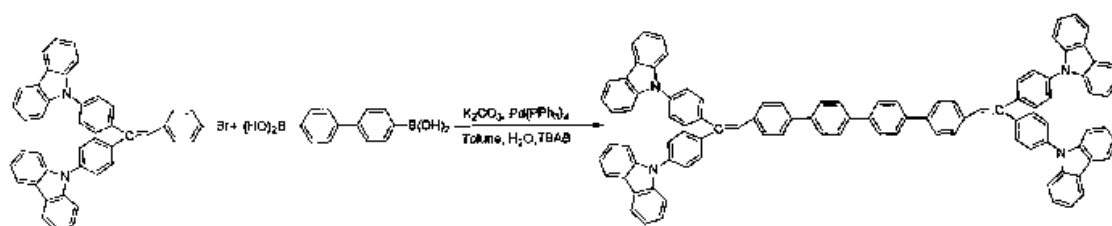
9,9'-(4,4'-(2-(4-溴苯基)-1,1-乙烯基)双(4,1-亚苯基))双(9H-咔唑) (6.6g, 0.01mol), 对苯二硼酸(0.83g, 0.005mol)加入到三口瓶中, 加入 50mL 甲苯、2M K_2CO_3 水溶液 8mL, TBAB 1.5g, 搅拌并通氩气 30min 后, 加入 0.01g $Pd(PPh_3)_4$, 油浴加热到 90°C 反应 24h。结束反应, 过滤, 用水洗 3 次, 用乙醇洗 2 次, 用甲苯洗 3 次, 得黄绿色纯产物 3.6g (产率 61%)。 λ_{max}^{em} 为 459nm, Φ_{FL} 为 54%, T_g 为 186°C, T_d 为 533°C。



实施例 5

4,4'-双(2,2-双(4-(9H-咔唑基)苯基)乙烯基)三苯基的合成:

9,9'-(4,4'-(2-(4-溴苯基)-1,1-乙烯基)双(4,1-亚苯基))双(9H-咔唑) (6.6g, 0.01mol), 4,4'-联苯二硼酸(1.21g, 0.005mol)加入到三口瓶中, 加入 50mL 甲苯、2M K_2CO_3 水溶液 8mL, TBAB 1.5g, 搅拌并通氩气 30min 后, 加入 0.01g $Pd(PPh_3)_4$, 油浴加热到 90°C 反应 24h。结束反应, 用水进行萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥后, 旋转蒸发仪中真空旋干, 得粗产物。利用硅胶柱层析的方法进行提纯, 淋洗液为体积比 1:1 和 1:3 的正己烷和二氯甲烷混合溶液。纯产物为黄绿色粉末, 3.5g (产率 53%)。 λ_{max}^{em} 为 458nm, Φ_{FL} 为 37%。

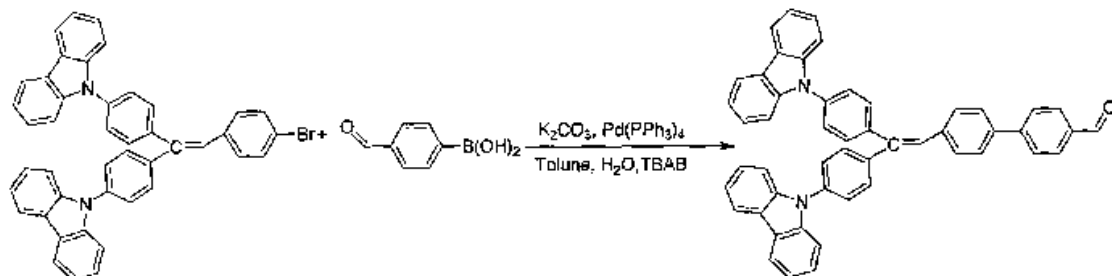


实施例 6

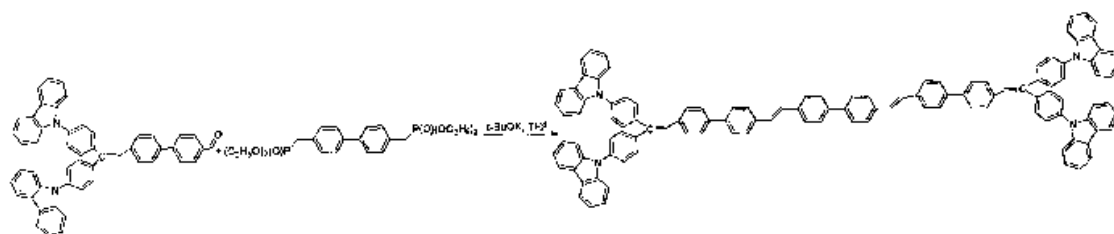
(1) 中间体 4'-(2,2-双(4-(9H-咔唑基)苯基)乙烯基)联苯-4-甲醛的合成

9,9'-(4,4'-(2-(4-溴苯基)-1,1-乙烯基)双(4,1-亚苯基))双(9H-咔唑) (3.3g, 0.005mol), 4-甲酰基苯硼酸(0.75g, 0.005mol)加入到三口瓶中, 加入 20mL 甲苯、2M K_2CO_3 水溶液 5mL, TBAB 1g, 搅拌并通氩气 30min 后, 加入 0.01g $Pd(PPh_3)_4$, 油浴加热到 90°C 反应 24h。结束

反应,用水进行萃取,有机相用无水硫酸钠干燥后,旋转蒸发仪中真空旋干,得粗产物。利用硅胶柱层析的方法进行提纯,淋洗液为体积比 10:1 和 1:1 的正己烷和二氯甲烷混合溶液。纯产物为白色粉末,1.9g(产率 56%)。

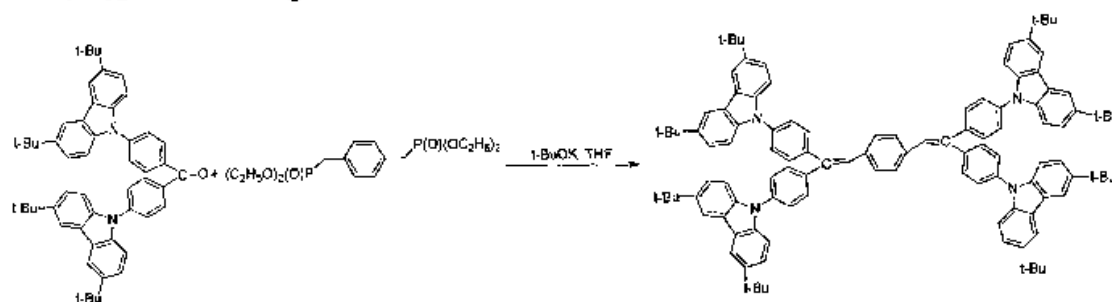


(2) 4,4'-双((E)-2-(4'-(2,2-双(4-(9H-咔唑基)苯基)乙烯基)联苯基)乙烯基)联苯的合成方法参照实施例 1。产率为 29%。



实施例 7

1,4-双(2,2-双(4-(3,6-二叔丁基-9H-咔唑基)苯基)乙烯基)苯的合成方法参照实施例 3,利用的叶立德试剂是四乙基-1,4-苯撑一双亚甲基二膦酸酯。浅绿色粉末,产率 75%, $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ 为 488nm, Φ_{FL} 为 68%, T_g 为 230°C, T_d 为 533°C。



聚集诱导发光实验结果如图所示。图 1 是实施例 1 的产物在不同组成水/四氢呋喃溶液中的荧光发射强度(溶液浓度 10^{-5}mol/L , 图中百分数为水在混合溶剂中所占的体积分数),结果显示溶剂中水的比例越高,则溶液的荧光发射强度就越高。图 2 是实施例 3 的产物在不同组成水/四氢呋喃溶液中的荧光发射强度(溶液浓度 10^{-5}mol/L , 图中百分数为水在混合溶剂中所占的体积分数),结果显示溶剂中水的比例越高,则溶液的荧光发射强度就越高。

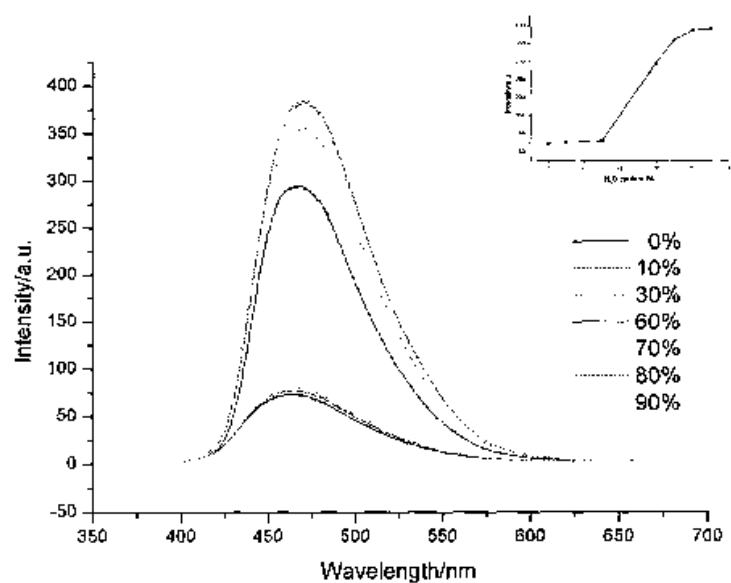


图 1

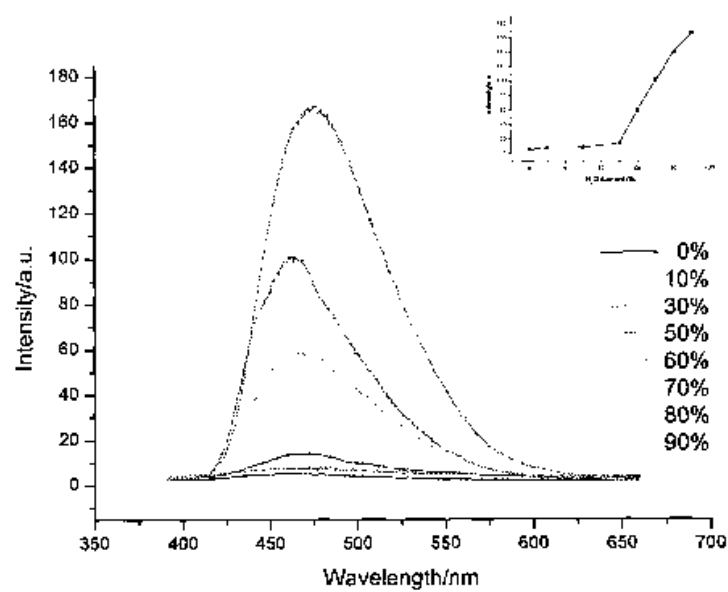


图 2

专利名称(译)	含咔唑基二苯乙烯衍生物结构的新型有机发光材料的合成方法 and 应用		
公开(公告)号	CN101343539A	公开(公告)日	2009-01-14
申请号	CN200810198180.3	申请日	2008-08-29
[标]申请(专利权)人(译)	中山大学		
申请(专利权)人(译)	中山大学		
当前申请(专利权)人(译)	中山大学		
[标]发明人	池振国 杨志涌 张锡奇 于涛 陈美娜 许炳佳 王程程 周林 刘四委 张艺 许家瑞		
发明人	池振国 杨志涌 张锡奇 于涛 陈美娜 许炳佳 王程程 周林 刘四委 张艺 许家瑞		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 G01N21/66 H05B33/14		
其他公开文献	CN101343539B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机发光材料技术领域。该新型发光材料含咔唑基二苯乙烯衍生物结构，合成时利用含二个叶立德基团的芳香化合物把两个咔唑基二苯酮(2)偶联起来；或者把咔唑基二苯酮先转变成中间体(3)或中间体(4)，然后用交叉偶联的方法把咔唑基二苯乙烯偶联起来。本发明提出的合成方法，工艺简单，纯化容易，所合成的含咔唑基二苯乙烯衍生物结构的新型有机发光材料具有高的热稳定性，高的玻璃化转变温度，高的发光强度，非常适用于制备有机电致发光材料器件中的发光层材料，并且本发明的发光材料具有聚集诱导发光效应，可作为刺激响应功能材料应用于化学/生物传感器。

