



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101659865 B

(45) 授权公告日 2013.03.27

(21) 申请号 200910192391.0

H01L 51/48(2006.01)

(22) 申请日 2009.09.16

C07C 1/32(2006.01)

(73) 专利权人 中山大学

C07C 15/58(2006.01)

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

C07C 15/52(2006.01)

(72) 发明人 池振国 许炳佳 黎小芳 陈美娜

C07D 333/76(2006.01)

杨志涌 王程程 刘四委 张艺

C07C 211/54(2006.01)

许家瑞

C07D 209/86(2006.01)

(56) 对比文件

(74) 专利代理机构 广州新诺专利商标事务所有
限公司 44100

CN 101343537 A, 2009.01.14, 说明书第 2 页
第 2 段 - 第 4 页最后第 1 段.

代理人 周端仪

审查员 孙兴春

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

G01N 21/64(2006.01)

C09B 23/14(2006.01)

H01G 9/20(2006.01)

H01M 14/00(2006.01)

H01L 51/46(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页

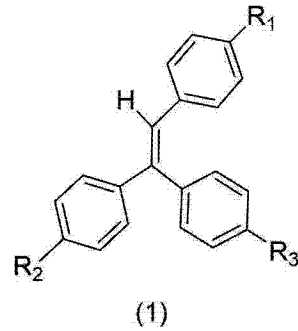
(54) 发明名称

含三苯乙烯结构的聚集诱导发光材料及其合成方法和应用

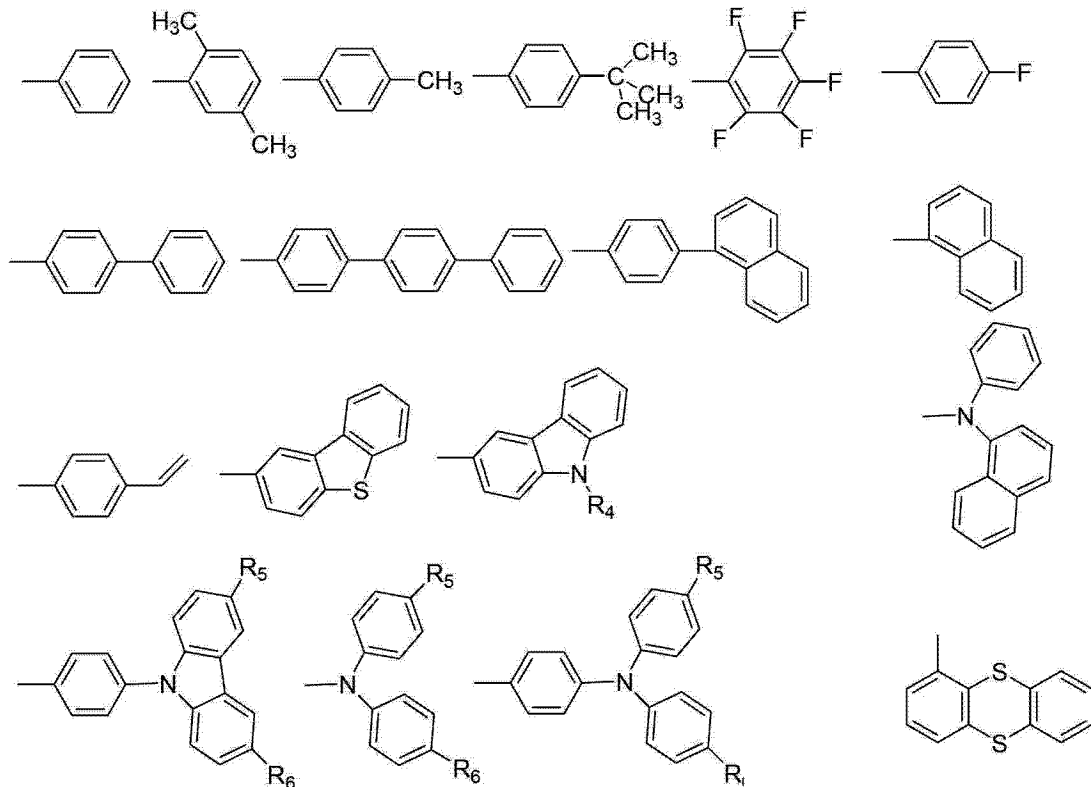
(57) 摘要

本发明属于有机发光材料技术领域。本发明的聚集发光材料含三苯乙烯结构,合成时利用取代二苯酮通过 Wittig 或 Wittig-Horner 反应把酮羰基转换成双键,形成三苯乙稀结构,再与其它芳香基团进行连接。本发明的合成方法工艺简单,纯化容易,所合成的含三苯乙烯结构的有机发光材料不仅具有明显的聚集诱导发光性能,而且具有高的热稳定性,高的玻璃化转变温度,高的发光强度,适用于制备有机电致发光材料器件中的发光层材料;通过引入适当的基团,也可用作荧光探针和有机太阳能电池敏化染料。

1. 一种含三苯乙烯结构的聚集诱导发光材料,其特征不在于结构如通式(1)所示:



其中 R_1, R_2, R_3 选自:

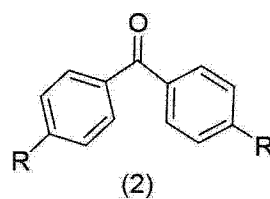


其中的 R_4 选自烷基、芳香基; R_5, R_6 选自 H、 $C_{1\sim 8}$ 烷基、 $C_{1\sim 4}$ 烷氧基、二芳香氨基、咪唑基、苯基以及含取代基苯基和其它芳香基。

2. 权利要求 1 所述的含三苯乙烯结构的聚集诱导发光材料的合成方法,其特征是包括以下步骤:

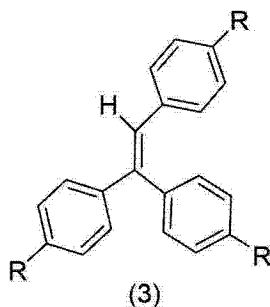
- ①二苯酮衍生物的合成;
- ②酮羰基转变成双键,形成含三苯乙烯结构的中间体;
- ③引入适当基团。

3. 根据权利要求 2 所述的含三苯乙烯结构的聚集诱导发光材料的合成方法,其特征是:所述步骤①合成的中间体结构如通式(2)所示:



其中 R 选自甲基、卤素。

4. 根据权利要求 2 所述的含三苯乙烯结构的聚集诱导发光材料的合成方法,其特征是:所述步骤②中,采用 Wittig 或 Wittig-Horner 方法把二苯酮衍生物的酮羰基转变成双键,合成的含三苯乙烯结构的中间体如通式(3)所示:



其中 R 选自甲基、卤素。

5. 根据权利要求 2 所述的含三苯乙烯结构的聚集诱导发光材料的合成方法,其特征是:所述步骤③中,当含三苯乙烯结构的中间体的取代基为卤素时,将中间体与芳香硼酸、芳香胺或芳香有机锡进行反应得到目标产物;当含三苯乙烯结构的中间体的取代基为甲基时,把取代基转变成叶立德试剂,通过和羰基化合物进行 Wittig 或 Wittig-Horner 反应得到目标产物。

6. 根据权利要求 1 所述的含三苯乙烯结构的聚集诱导发光材料,应用于有机发光器件的制备。

7. 根据权利要求 1 所述的含三苯乙烯结构的聚集诱导发光材料,应用于制备化学/生物传感器、有机太阳能电池敏化染料。

含三苯乙烯结构的聚集诱导发光材料及其合成方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机发光材料技术领域,特别涉及聚集诱导发光材料的合成方法。

背景技术

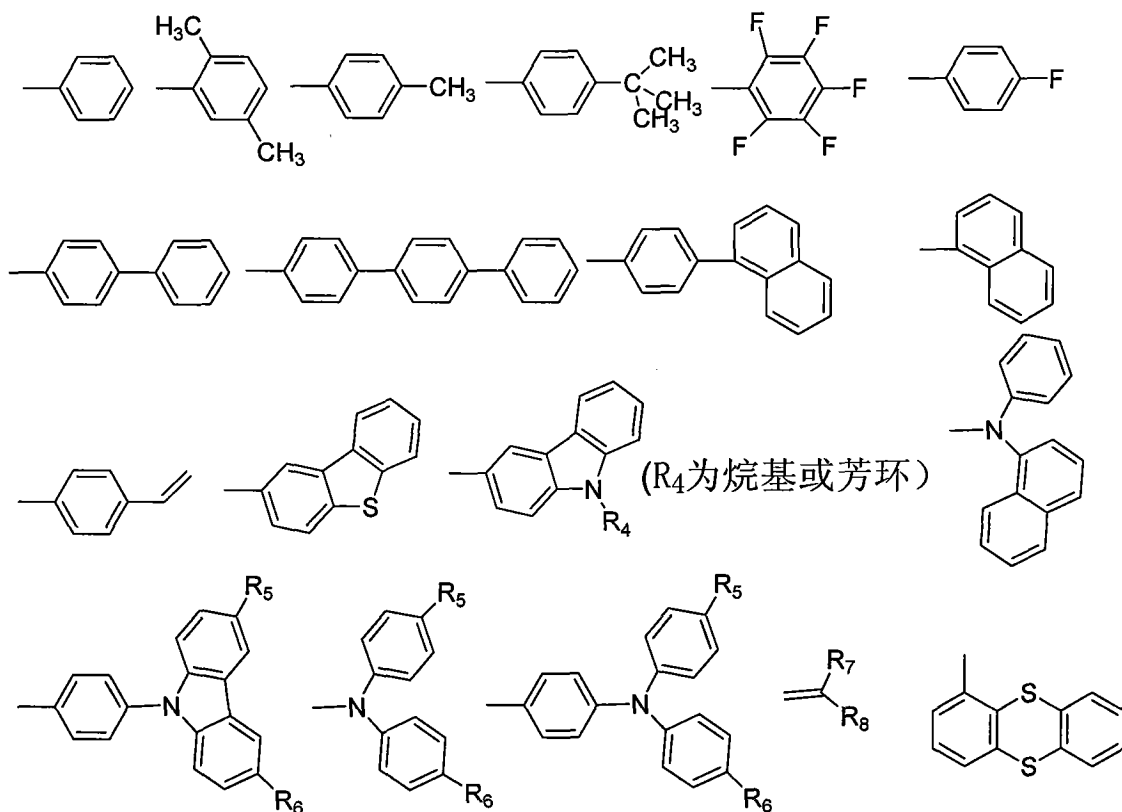
[0002] 有机发光二极管 (OLED) 等有机发光器件由于其在柔性显示等方面具有巨大的潜在应用,近年来受到科技界和产业界高度重视,是当前研究与开发的热点之一 (Yllen K M, Scherf U. Organic Light-Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2006)。

[0003] 但是,目前有机发光器件技术在发展过程中遇到了瓶颈问题,就是发光器件的荧光效率和使用寿命还达不到实用化要求,例如,期待中的 OLED 显示器迟迟不能进入工业规模应用。影响发光器件的发光效率和使用寿命的原因是多方面的,但是其发光材料的荧光效率和稳定性直接影响到上述发光器件的性能。绝大多数发光材料的稀溶液具有高的荧光量子产率,但是其在固体状态则变得荧光很弱或根本不发光,这是由于聚集导致了荧光的淬灭。而作为发光材料,通常情况下必须在固体薄膜状态下使用,因此随着固体薄膜的形成,聚集荧光淬灭现象就无可避免地发生,这似乎是一个无法解决的难题 (Chen C T. Chem Mater, 2004, 16: 4389 ~ 4400; Kwon T W, Alam M M, Jenekhe S A. Chem Mater, 2004, 16: 4657 ~ 4666)。倘若存在这样的发光材料,它越是聚集,发光越强,荧光量子产率越高,那就有可能解决聚集荧光淬灭这个难题。这种材料就是聚集诱导发光材料,即 AIE 材料。自从 2001 年唐本忠等报道 Silole 衍生物具有 AIE 效应以来,引起了人们高度重视 (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.)。由于 AIE 材料在固体状态的发光效率要大大高于溶液状态,这对克服发光材料和发光器件的老化问题具有重要的作用,而且这种材料对化学环境具有明显的响应,可以作为刺激响应材料应用于化学 / 生物传感器。但是到目前为止,开发出来的具有 AIE 效应的化合物非常有限,这些化合物中许多仍然是基于 silole 的衍生物。纵观已经报道的文献, silole 衍生物存在明显的缺点:玻璃化温度较低;分子设计比较困难。本申请人已经开发出含三苯乙烯咪唑衍生物结构 AIE 发光材料 (见中国专利申请 200810030143), 这些材料具有非常高的热稳定性和发光性能。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了克服 Silole 等常见 AIE 材料的缺点,提供一类含三苯乙烯结构的新型聚集诱导发光材料 (AIE 材料)。这类新型 AIE 材料具有较高的玻璃化转变温度、高的热稳定性和优异的发光性能。该材料可用于有机电致发光器件的制备,也可应用于制备化学 / 生物传感器和有机太阳能电池敏化染料。

[0005] 本发明的另一个目的是提供上述新型 AIE 材料的合成方法,其工艺简单,产率高,并可通过连接不同基团调节化合物的发光性能、热性能等。



[0016] 其中的 R_4 选自烷基、芳香基； R_5 , R_6 选自 H、 $C_1 \sim 8$ 烷基、 $C_1 \sim 4$ 烷氧基、二芳香氨基、咪唑基、苯基以及含取代基苯基和其它芳香基； R_7 , R_8 选自上述任何芳香基团。

[0017] 上述发光材料的合成方法,包括以下步骤:

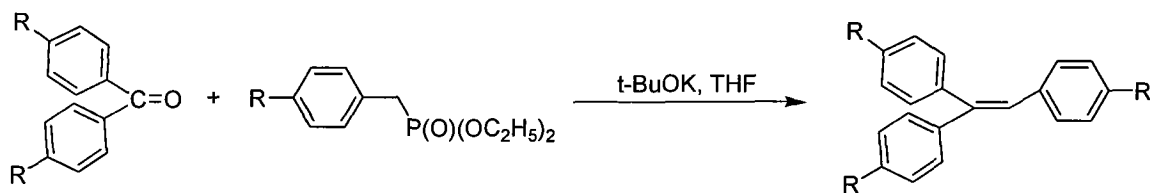
[0018] 第一步:二苯酮衍生物的合成

[0019] 二苯酮衍生物的合成采用 4,4'-二卤代二苯酮和 4,4'-甲基二苯酮与其它芳香化合物进行反应得到。本发明优选采用 4,4'-二氟二苯酮、4,4'-二溴二苯酮和 4,4'-甲基二苯酮作为制备二苯酮衍生物的原料,制备工艺简单,产率高,这是本发明的主要特征之一。对于取代基的合成,根据所提到的 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 的取代基结构,采用常规有机合成的方法进行合成,包括傅-克烷基化、胺烷基化、卤化、Suzuki 反应、Heck 反应、Wittig 反应等。

[0020] 第二步:酮羰基转变成双键

[0021] 采用 Wittig 或 Wittig-Horner 等方法均能把酮羰基转变成双键,本发明优选 Wittig-Horner 方法进行合成,其中 R 为卤素或甲基,三个 R 可以同时是卤素也可以同时是甲基,当然可以任意一个是卤素另外两个是甲基或任意一个是甲基另外两个是卤素。

[0022]



[0023] 第三步:将 R 基团转变成 R_1 , R_2 , R_3 基团

[0024] 卤素基团 R 可以通过各种偶联反应(包括 Suzuki 反应, Heck 反应等),得到目标产物;甲基基团 R 可以通过转换成苄基卤(优选为苄基溴或苄基氯),再由此转变成叶立德

试剂,通过 Wittig 反应或 Wittig-Horner 反应和各种芳香醛或酮反应得到目标产物。当然可以将芳香溴基团转变成硼酸、醛基等,与其它的芳香卤化物、叶立德试剂等进行偶联反应,这在有机合成上是很显然的。

[0025] 很显然,上述三个步骤不一定是严格按顺序进行的,R 基团的转换大部分可以在步骤一中完成。

[0026] 以下通过具体的实施例子对本发明作进一步的阐述,但本发明并不限于此特定例子。

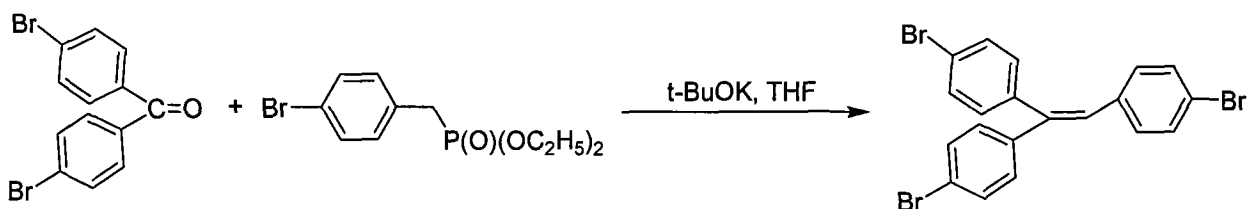
[0027] 实施例 1

[0028] 对萘三苯乙烯的合成:

[0029] (1) 合成中间体对溴三苯乙烯

[0030] 4,4'-二溴二苯酮 (34.0g,0.1mol),4-溴苯亚甲基膦酸二乙酯 (30.7g,0.1mol) 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 (11.2g,0.1mol),室温下搅拌反应 12h,反应溶液倒入 500mL 乙醇中进行沉淀。抽滤,用乙醇洗 3 次,干燥,得白色粉末 46.8g,产率 95%。

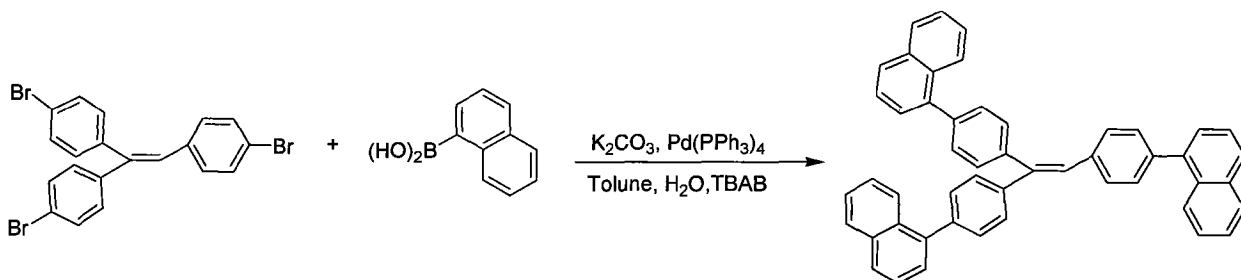
[0031]



[0032] (2) 对萘三苯乙烯的合成:

[0033] 对溴三苯乙烯 (0.83g,0.0017mol),2-萘硼酸 (0.85g,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 $90^\circ C$ 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 2 : 1 的正己烷和二氯甲烷混合溶液。纯产物为白色粉末,0.65g,产率 60%。

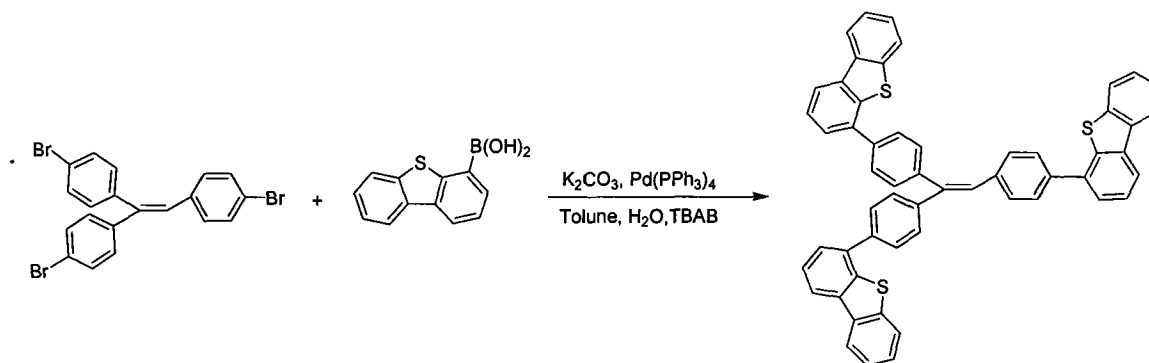
[0034]



[0035] 实施例 2

[0036] 对苯并噻吩三苯乙烯的合成方法参照实施例 1,所用的硼酸为 4-二苯并噻吩硼酸。纯产物为类白色粉末,产率为 67%。

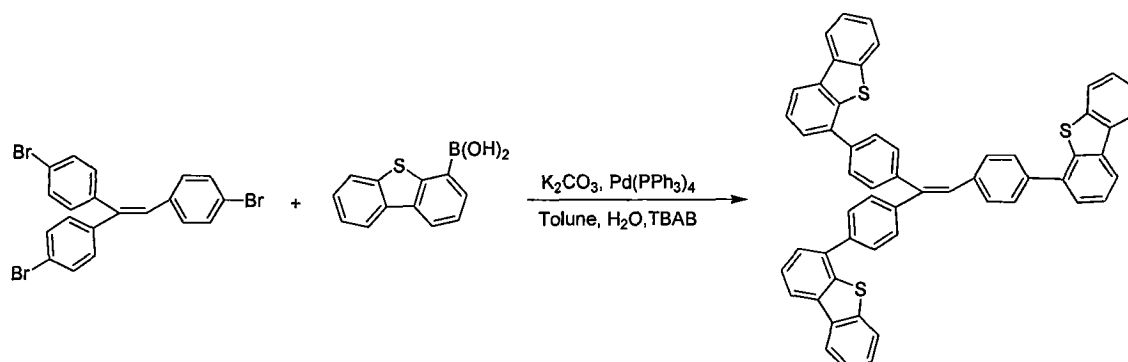
[0037]



[0038] 实施例 3

[0039] 对硫代蒽三苯乙烯的合成方法参照实施例 1, 所用的硼酸为 1- 硫代蒽硼酸。纯产物为类白色粉末, 产率为 71%。

[0040]



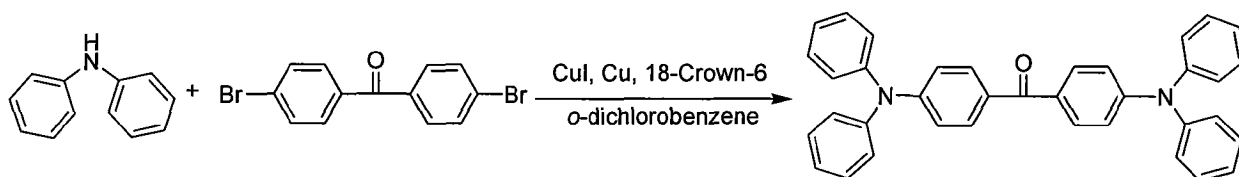
[0041] 实施例 4

[0042] 对二苯氨基三苯乙烯的合成：

[0043] (1) 合成中间体对二苯氨基二苯酮

[0044] 二苯胺 (3.38g, 0.02mol), 4,4'-二溴二苯酮 (3.40g, 0.01mol), Cu 粉 (0.2g), CuI (0.2g), 18-冠-6 (0.1g), 邻二氯苯 50mL 置于带回流冷凝管的三口瓶中, 在氮气保护下加热回流 48h。冷却后过滤, 滤液在减压下蒸出溶剂, 固体用乙醇进行重结晶。纯产物为浅黄色晶体, 2.63g, 产率为 51%。

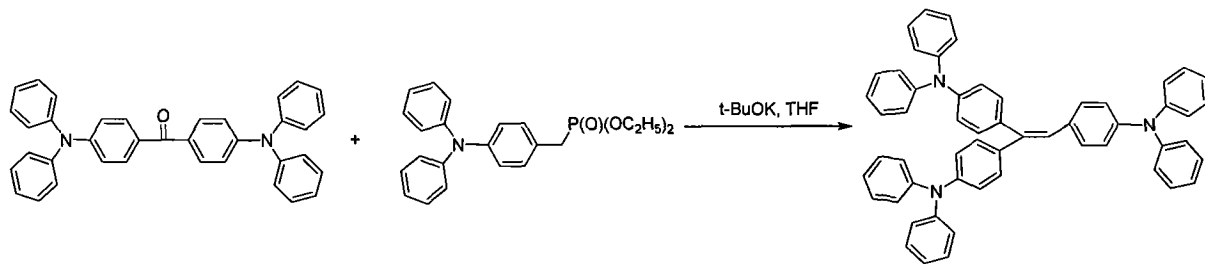
[0045]



[0046] (2) 对二苯氨基三苯乙烯的合成

[0047] 对二苯氨基二苯酮 (2.58g, 0.005mol), 三苯胺亚甲基膦酸二乙酯 (1.98g, 0.01mol) 加入到三口瓶中, 并加入 60mL 干燥四氢呋喃, 在氮气保护下加入叔丁醇钾 (0.11g, 0.001mol), 室温下搅拌反应 12h, 反应溶液倒入 200mL 乙醇中进行沉淀。抽滤, 用乙醇洗 3 次, 干燥, 得浅绿色粉末固体 3.1g, 产率 82%。

[0048]



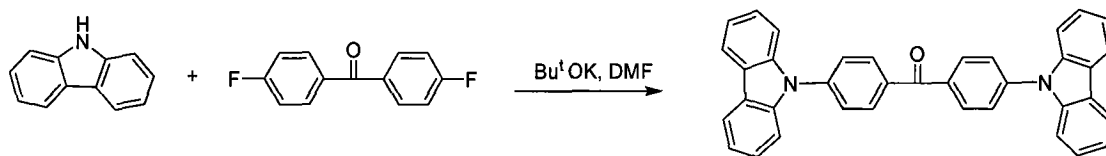
[0049] 实施例 5

[0050] 二咪唑基二苯氨基三苯乙烯的合成：

[0051] (1) 合成中间体对二咪唑二苯酮

[0052] 咪唑 (12.5g, 0.075mol) 溶于 150mL DMF 中, 搅拌下加入叔丁醇钾 (10g, 0.095mol) 并升温到 60℃ 恒温 30min, 然后加入 4,4'-二氟二苯酮 (7.4g, 0.034mol), 再升温到 110℃ 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 100mL 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 200mL 丙酮, 利用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, 真空烘干得黄色粉末 15.1g, 产率 91%。

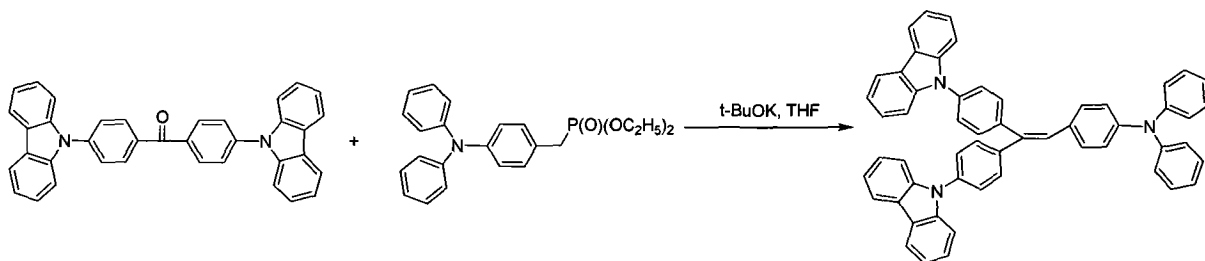
[0053]



[0054] (2) 合成对二咪唑对二苯氨基三苯乙烯

[0055] 对二咪唑对二苯氨基三苯乙烯的合成方法参照实施例 3(2), 由对二咪唑二苯酮和三苯胺亚甲基膦酸二乙酯反应得到. 纯产物为浅绿色粉末, 产率为 85%。

[0056]



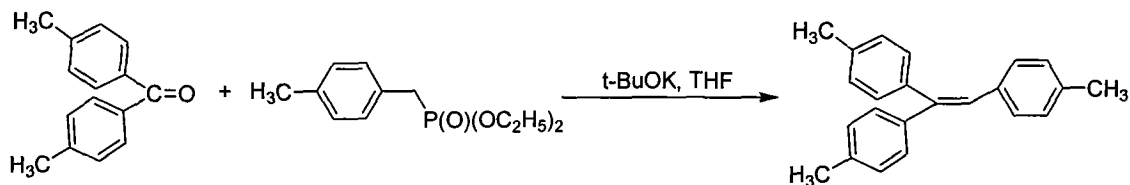
[0057] 实施例 6

[0058] 二代树枝形三苯乙烯的合成

[0059] (1) 中间体对甲基三苯乙烯的合成

[0060] 对甲基三苯乙烯的合成方法实施例 1(1), 反应物分别是对二甲基二苯酮和对甲基苯亚甲基膦酸二乙酯, 产率为 89%。

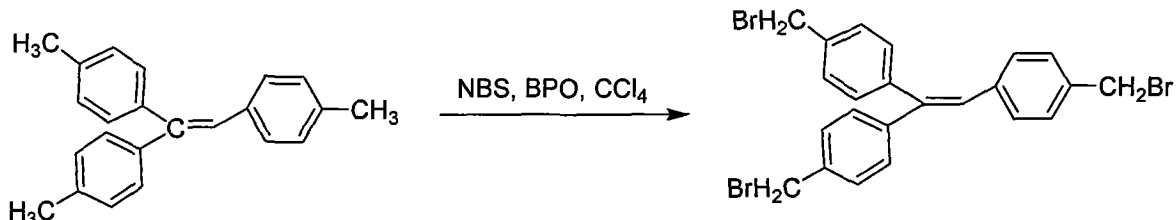
[0061]



[0062] (2) 中间体对溴亚甲基三苯乙烯的合成

[0063] 对甲基三苯乙烯 (2.98g, 0.01mol), N-溴代丁二酰亚胺 (NBS, 5.34g, 0.03mol) 和过氧化苯甲酰 (BPO, 0.01g) 溶于 50mL 四氯化碳 (CCl_4) 中, 回流 4h。蒸出溶剂, 用乙醇重结晶, 得白色固体 3.69g, 产率 69%。

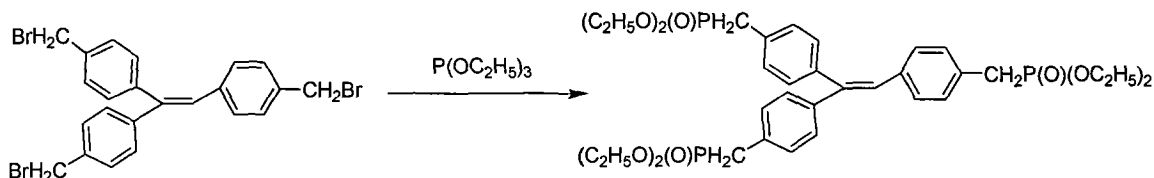
[0064]



[0065] (3) 中间体对亚甲基磷酸酯三苯乙烯的合成

[0066] 对溴亚甲基三苯乙烯 (1.07g, 0.002mol) 和亚磷酸三乙酯 10mL 加入三口瓶中, 60°C 反应 12h, 减压蒸出过量的亚磷酸三乙酯。产物用正己烷和乙醇混合溶剂 (体积比为 10 : 1) 重结晶得类白色固体 1.26g, 产率 89%。

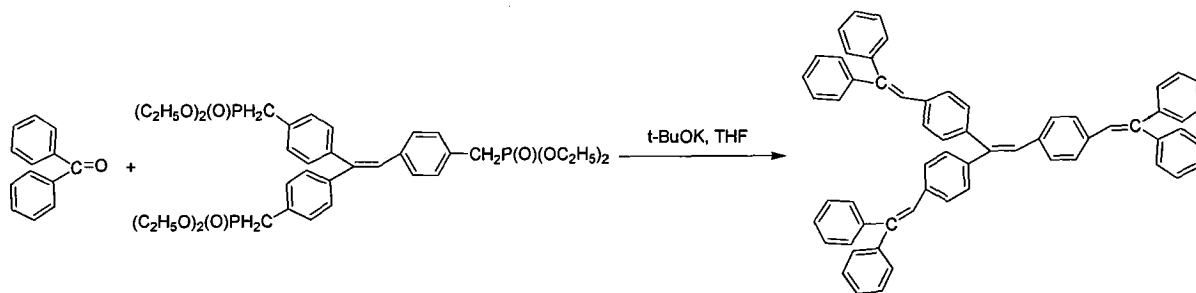
[0067]



[0068] (4) 二代树枝形三苯乙烯的合成

[0069] 二苯酮 (0.82g, 0.0045mol), 对亚甲基磷酸酯三苯乙烯 (1.06g, 0.0015mol), 加入到三口瓶中, 并加入 50mL 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, 反应溶液倒入 200mL 乙醇中进行沉淀。抽滤, 用乙醇洗 3 次, 干燥, 得浅绿色粉末 0.95g, 产率 80%。

[0070]



[0071] 实施例 1-6 中终产物的热性能和光物理性能如表 1 所示。

[0072] 表 1

[0073] 实施例中终产物的热性能和最大荧光发射波长

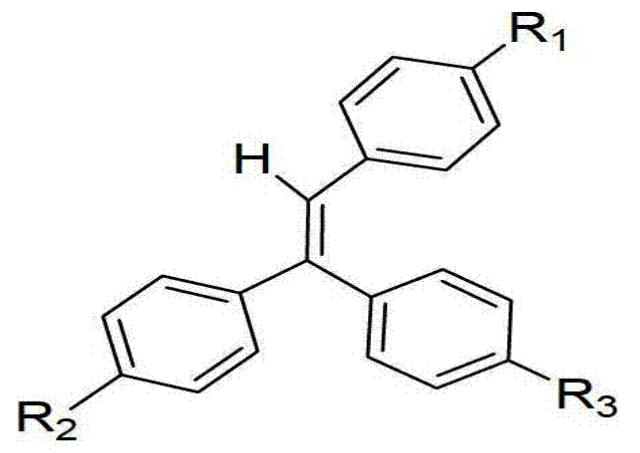
	化合物	Tg (°C)	Td (°C)	λ_{\max}^{em} (nm)
[0074]	实施例 1	97	427	457
	实施例 2	137	549	463
	实施例 3	136	494	457
	实施例 4	93	447	461
	实施例 5	113	463	460
	实施例 6	138	462	468

[0075] 注：热失重温度 Td 是在氮气气氛中失重 5% 的温度；玻璃化温度 Tg 由示差扫描量热法 (DSC) 测定，升温速率 10°C /min；样品溶液最大荧光发射波长 λ_{\max}^{em} 在二氯甲烷溶液中测定。

专利名称(译)	含三苯乙烯结构的聚集诱导发光材料及其合成方法和应用		
公开(公告)号	CN101659865B	公开(公告)日	2013-03-27
申请号	CN200910192391.0	申请日	2009-09-16
[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 许炳佳 黎小芳 陈美娜 杨志涌 王程程 刘四委 张艺 许家瑞		
发明人	池振国 许炳佳 黎小芳 陈美娜 杨志涌 王程程 刘四委 张艺 许家瑞		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54 H01L51/56 G01N21/64 C09B23/14 H01G9/20 H01M14/00 H01L51/46 H01L51/48 C07C1/32 C07C15/58 C07C15/52 C07D333/76 C07C211/54 C07D209/86		
CPC分类号	Y02E10/549 Y02P70/521		
审查员(译)	孙兴春		
其他公开文献	CN101659865A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机发光材料技术领域。本发明的聚集发光材料含三苯乙烯结构，合成时利用取代二苯酮通过Wittig或Wittig-Horner反应把酮羰基转换成双键，形成三苯乙稀结构，再与其它的芳香基团进行连接。本发明的合成方法工艺简单，纯化容易，所合成的含三苯乙烯结构的有机发光材料不仅具有明显的聚集诱导发光性能，而且具有高的热稳定性，高的玻璃化转变温度，高的发光强度，适用于制备有机电致发光材料器件中的发光层材料；通过引入适当的基团，也可用作荧光探针和有机太阳能电池敏化染料。



(1)