



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101928559 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 19

(21) 申请号 201010219154. 1

(22) 申请日 2010. 07. 07

(73) 专利权人 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 许炳佳 黎小芳 李海银

张锡奇 王程程 周炜 张艺

刘四委 许家瑞

Wang Zhang Yuan et al.. Changing the Behavior of Chromophores from Aggregation-Caused Quenching to Aggregation-Induced Emission: Development of Highly Efficient Light Emitters in the Solid State.《Adv. Mater. 》. 2010, 第 22 卷 (第 19 期), 2159-2163.

审查员 张晓默

(74) 专利代理机构 广州新诺专利商标事务所有

限公司 44100

代理人 周端仪

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07C 15/52 (2006. 01)

C07C 1/32 (2006. 01)

C07C 1/34 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101343539 A, 2009. 01. 14, 权利要求

1-10、说明书第 2 页第 2 段、实施例 1-4.

权利要求书2页 说明书12页

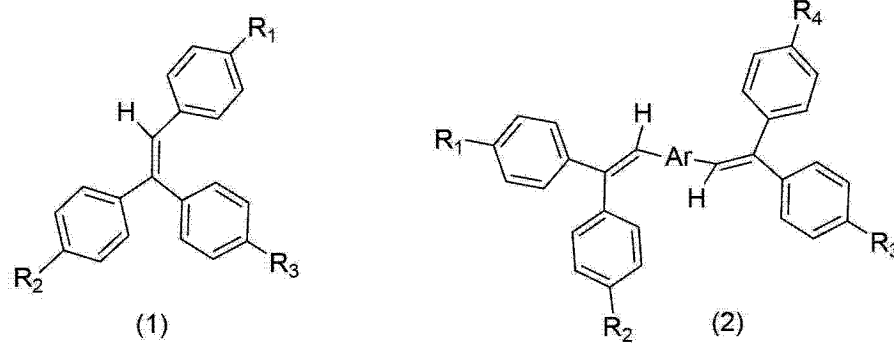
(54) 发明名称

同时含三苯乙烯和四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

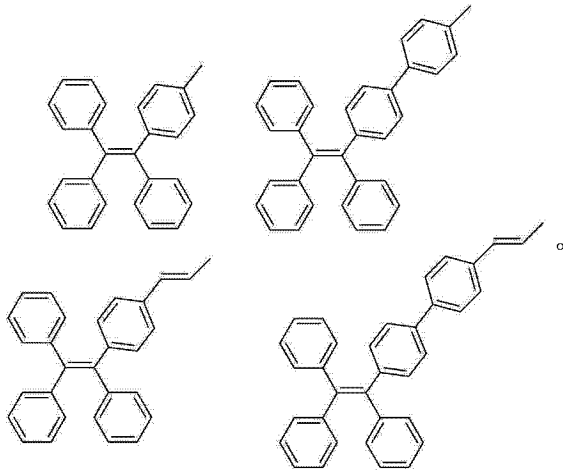
本发明属于有机发光材料技术领域,公开了一种同时含三苯乙烯和四苯乙烯结构的聚集诱导发光材料,合成时将含功能基的三苯乙烯和四苯乙烯中间体通过偶联反应连接在一起。本发明的合成方法工艺简单,纯化方便,所合成的同时含三苯乙烯和四苯乙烯结构的有机发光材料不仅具有明显的聚集诱导发光性能,而且具有高的热稳定性,高的玻璃化转变温度,高的发光强度,适用于制备有机电致发光材料器件中的发光层材料。

1. 一种同时含三苯乙烯和四苯乙烯结构的聚集诱导发光材料,其特征在于:结构如通式(1)或通式(2)所示:

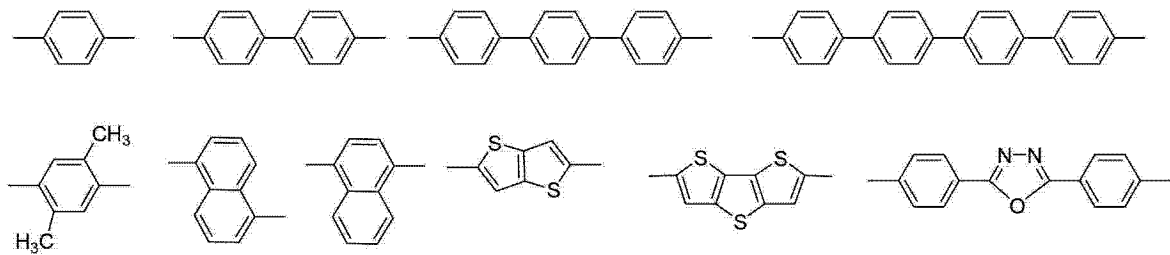


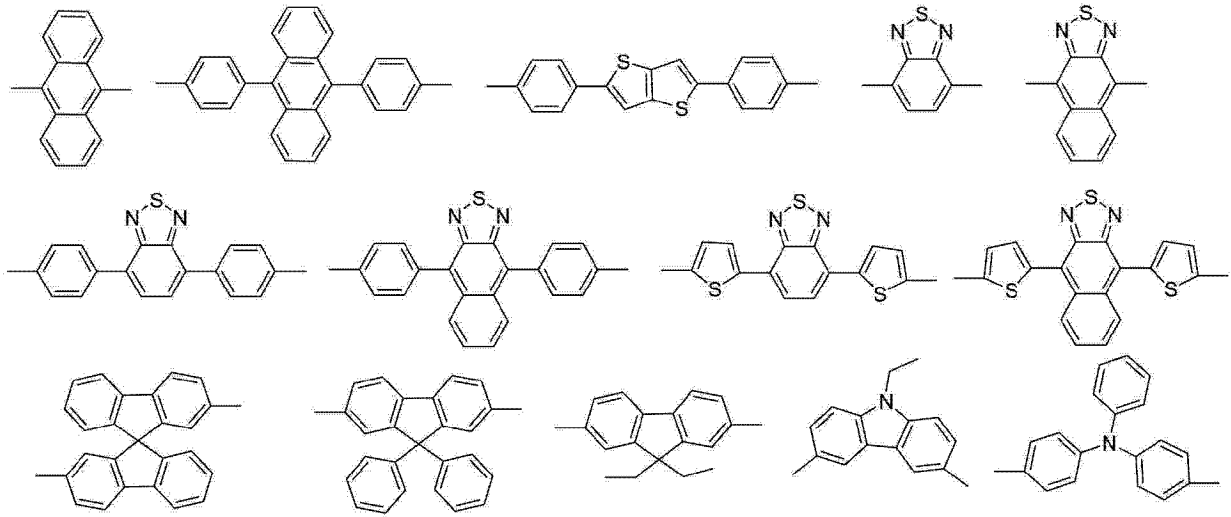
其中 R_1, R_2, R_3 和 R_4 中至少有一个为含四苯乙烯结构的基团,余下的选自 $H, C_{1\sim 8}$ 烷基、 $C_{1\sim 4}$ 烷氧基、二芳香氨基、苯基或含取代基苯基;Ar 基团选自共轭的芳香基或芳杂环基。

2. 根据权利要求 1 所述的聚集诱导发光材料,其特征是:所述的含四苯乙烯结构基团优选自:



3. 根据权利要求 1 所述的聚集诱导发光材料,其特征是:所述通式(2)中的 Ar 基团选自:





4. 根据权利要求 1-3 中任一权利要求所述的聚集诱导发光材料的合成方法,其特征是:将带功能基的三苯乙炔中间体和带功能基的四苯乙炔中间体通过 Suzuki、Wittig 或 Wittig-Horner 反应偶联在一起得到通式(1)所示结构产物;将含四苯乙炔结构的二苯酮衍生物和芳香磷叶立德试剂通过 Wittig 或 Wittig-Horner 反应,直接形成通式(2)所示结构产物。

5. 根据权利要求 4 所述的聚集诱导发光材料的合成方法,其特征是:所述的三苯乙炔中间体的功能基为溴、醛基或苄基;所述的四苯乙炔中间体的功能基为溴、醛基或苄基。

6. 根据权利要求 5 所述的聚集诱导发光材料的合成方法,其特征是:所述带功能基的三苯乙炔中间体是采用二苯酮及其卤代物与卤代苯膦酸酯叶立德试剂反应形成的卤代三苯乙炔中间体。

7. 根据权利要求 5 所述的聚集诱导发光材料的合成方法,其特征是:所述带功能基的四苯乙炔中间体采用二步法合成:向二苯甲烷加入正丁基锂,再加入卤代二苯酮得到卤代四苯乙醇中间体;该中间体在对甲苯磺酸催化下甲苯中回流脱水,得到带功能基的四苯乙炔中间体。

8. 权利要求 1-3 中任一权利要求所述的聚集诱导发光材料应用于电致发光器件的制备。

9. 权利要求 1-3 中任一权利要求所述的聚集诱导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。

同时含三苯乙烯和四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,特别涉及一种同时含三苯乙烯和四苯乙烯结构的聚集诱导发光材料及其合成方法和应用。

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及照明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。

[0003] 有机发光材料在有机发光器件技术具有举足轻重的地位,它直接影响到发光器件的发光效率和使用寿命。绝大多数有机发光材料在稀溶液状态具有高的荧光量子产率,但是在固体状态下则变得荧光很弱或根本不发光,这种现象被称为聚集荧光猝灭。而作为有机发光器件使用的发光材料,必须在固体薄膜状态下使用,因此随着固体薄膜的形成,聚集荧光猝灭现象就无可避免地发生,这似乎是一个很难解决的问题。倘若发光材料能够越是聚集,发光越强,荧光量子产率越高,那就有可能解决聚集荧光猝灭这个难题。这种材料被称为聚集诱导发光材料,即AIE材料。自从2001年唐本忠等报道了Silole衍生物具有AIE效应以来,AIE材料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 ;Y. N. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, Chem. Commun. 2009, 29, 4332.)。含三苯乙烯结构的AIE材料由我们实验室首先合成并研究,这类三苯乙烯衍生物不仅具有明显的AIE效应,而且具有高的热稳定性和发光性能(Bingjia Xu, Zhenguo Chi, et al. J. Mater. Chem. 2010, 20, 4135 ;含有三苯乙烯结构的聚集诱导发光材料及其合成方法和应用,中国专利,申请号:200910192391.0)。另外,唐本忠等报道含四苯乙烯结构的化合物也具有AIE效应并可用于发光器件的制备(Wang Zhang Yuan, Ping Lu, Shuming Chen, et al. Adv. Mater. 2010, 22, 2159 ;Zujin Zhao, Shuming Chen, et al. Chem. Commun. ,2010,46,2221)。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种同时含三苯乙烯和四苯乙烯结构的新型的聚集诱导发光材料(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。

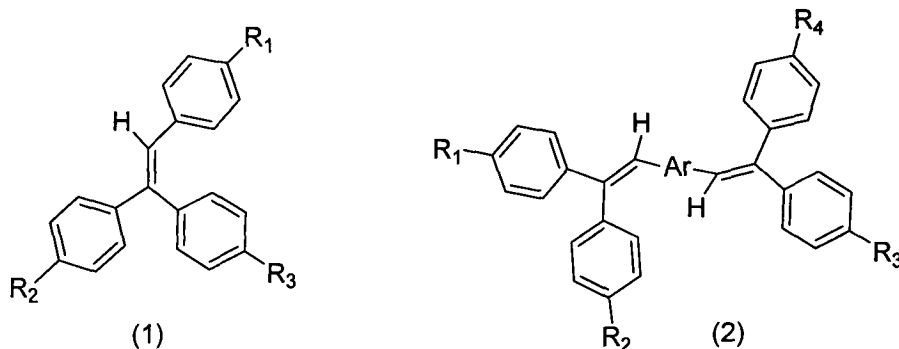
[0005] 本发明的另一个目的是提供上述新型AIE材料的合成方法,其工艺简单,产率高,并可通过连接不同基团调节化合物的发光性能、热性能等。

[0006] 本发明的再一个目的是提供上述材料新型AIE材料的应用于电致发光器件的制备。

[0007] 本发明的目的是这样实现的:

[0008] 一种同时含三苯乙烯和四苯乙烯结构的聚集诱导发光材料,其结构如通式(1)或通式(2)所示:

[0009]



[0010] 其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 中至少一个为含四苯乙烯结构的基团,余下的选自 H、 C_{18} 烷基、 C_{14} 烷氧基、二芳香氨基、咪唑基、苯基或含取代基苯基、苯基以外的其它芳香基; Ar 基团为共轭的芳香基或芳杂环基。

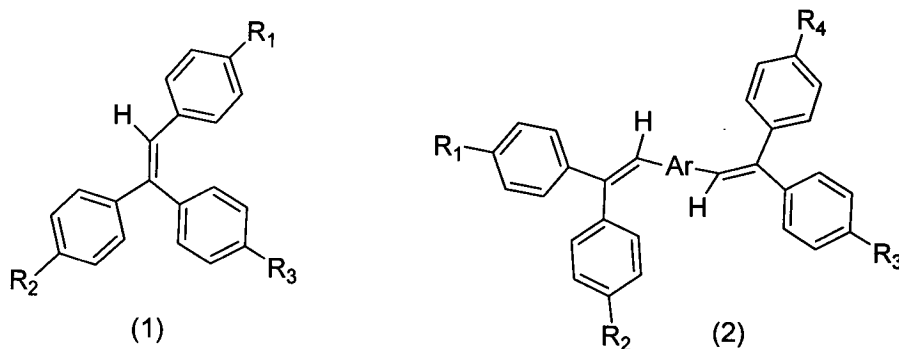
[0011] 上述 AIE 材料的合成方法是将带功能基的三苯乙烯中间体和带功能基的四苯乙烯中间体通过 Suzuki、Wittig 或 Wittig-Horner 反应偶联在一起得到通式 (1) 所示结构产物;或者将含四苯乙烯结构的二苯酮衍生物和芳香磷叶立德试剂通过 Wittig 或 Wittig-Horner 反应,直接形成通式 (2) 所示结构产物。其步骤主要按如下进行:①合成带溴、硼酸、醛基或苄基等功能基的三苯乙烯中间体;②合成带溴、硼酸、醛基或苄基等功能基的四苯乙烯中间体;③将三苯乙烯中间体和四苯乙烯中间体利用 Suzuki、Wittig 或 Wittig-Horner 等反应合成终产物。上述三个步骤不一定是严格按顺序进行的,功能基团的转换是非常灵活的。另外,三苯乙烯结构的形成也不一定先做成带功能基的三苯乙烯中间体,只要一个中间体带有二苯酮结构,其和芳香磷叶立德试剂反应均可以直接生成三苯乙烯结构。

[0012] 本发明合成工艺简单,纯化容易,所合成的同时含三苯乙烯和四苯乙烯结构的 AIE 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。

具体实施方式

[0013] 本发明是一种同时含三苯乙烯和四苯乙烯结构的聚集诱导发光材料,即 AIE 材料,结构如通式 (1) 或 (2) 所示:

[0014]

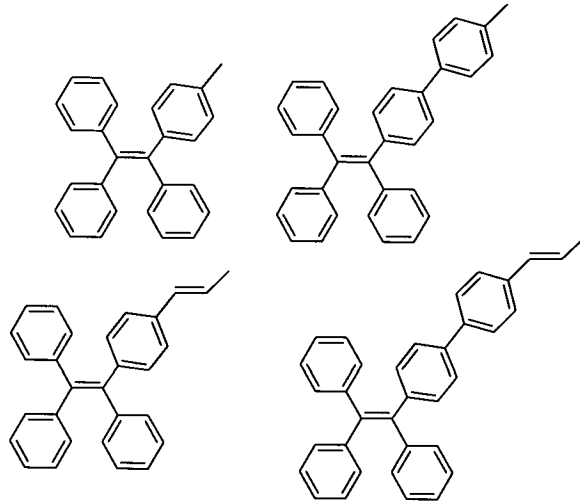


[0015] 其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 等表示的基团中至少有一个含四苯乙烯结构,余下的其他基团选自 H、 $C_{1\sim 8}$ 烷基、 $C_{1\sim 4}$ 烷氧基、二芳香氨基、咪唑基、苯基或含取代基苯基、除苯基外的其它

芳香基。

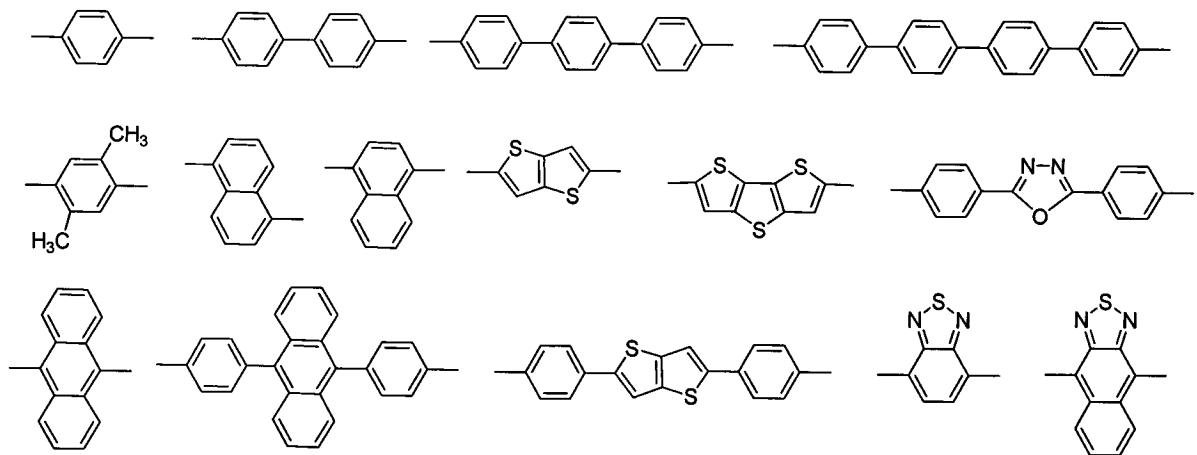
[0016] 含四苯乙烯结构的基团优选以下结构：

[0017]

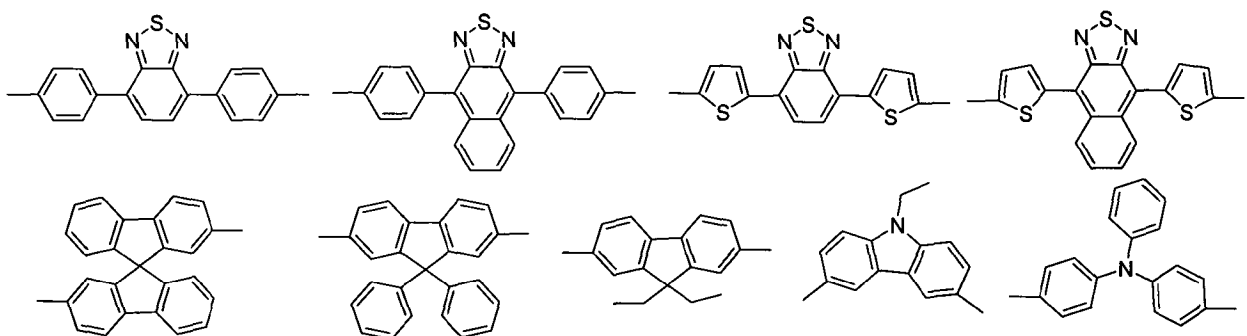


[0018] Ar 基团优选以下结构：

[0019]



[0020]



[0021] 上述发光材料的合成方法,包括以下步骤：

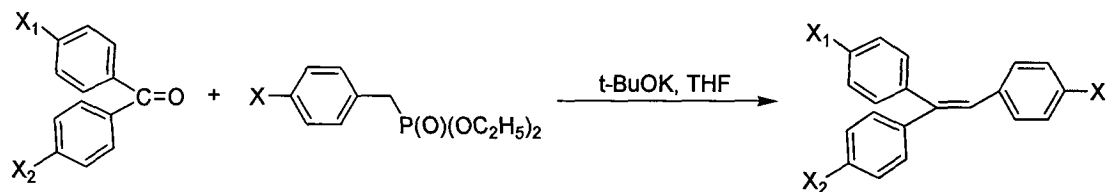
[0022] 第一步：带功能基的三苯乙烯中间体合成

[0023] 带功能基的三苯乙烯中间体的合成采用二苯酮及其卤代物和卤代苯膦酸酯叶立德试剂反应,形成卤代三苯乙烯中间体。本发明优选的二苯酮原料为 4,4'-二溴二苯酮、4-溴二苯酮和二苯酮;优选的叶立德试剂为 4-溴苯亚甲基膦酸二乙酯。上述优选原料合成三苯乙烯中间体的制备工艺简单,产率高,这是本发明的主要特征之一。对于取代基的合

成,采用常规有机合成的方法实现,包括傅-克烷基化、胺烷基化、卤化、Suzuki 反应、Heck 反应、Wittig 反应等。

[0024] 其它功能基三苯乙烯中间体的合成,利用芳香溴进行功能基转换,例如,芳香溴在丁基锂等有机金属作用下加入三甲氧基硼可得到带硼酸功能基的三苯乙烯中间体。

[0025]



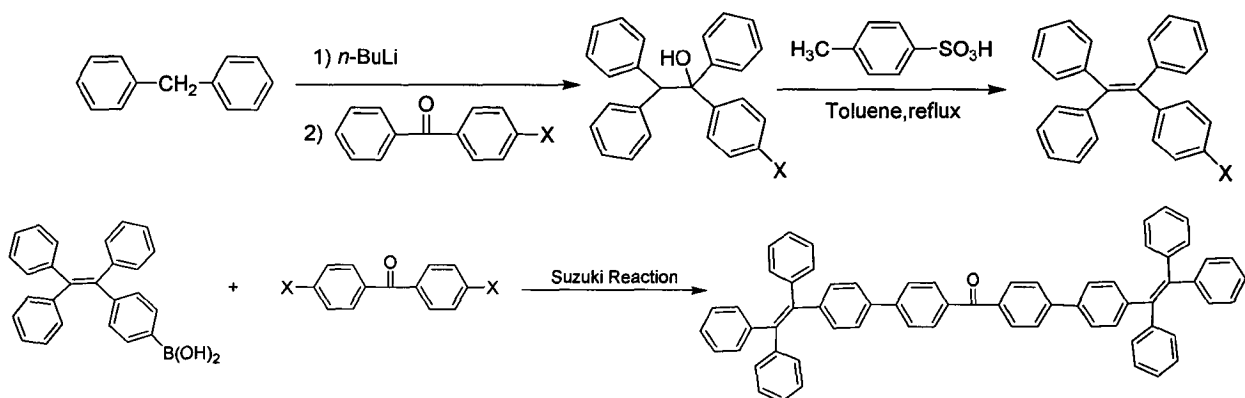
[0026] X_1, X_2 可以同时为 H;也可以同时为卤素;也可以一个为 H,另一个为卤素。X 为卤素。

[0027] 第二步:带功能基四苯乙烯中间体的合成

[0028] 采用二步法合成带有卤素功能基的四苯乙烯中间体。二苯甲烷在 0°C 条件下滴加入正丁基锂 ($n\text{-BuLi}$),再加入卤代二苯酮得到卤代四苯乙醇中间体。该中间体在对甲苯磺酸催化下甲苯中回流脱水,得到带卤素功能基的四苯乙烯中间体。本发明优选卤素为溴。

[0029] 可将带卤素的四苯乙烯中间体按常规有机合成的方法转变成硼酸、羰基化合物(醛和酮)等中间体。

[0030]



[0031] 第三步:目标产物的合成

[0032] 合成得到的上述带功能基的三苯乙烯和四苯乙烯中间体通过 Suzuki、Wittig 或 Wittig-Horner 等反应方法偶联在一起得到目标产物,或将含四苯乙烯结构的二苯酮衍生物和芳香磷叶立德试剂反应直接形成三苯乙烯结构。如通式(1)所示结构的产物主要由前一种方法合成,如通式(2)所示结构的产物则主要由后一种方法合成。

[0033] 很显然,上述三个步骤不一定是严格按顺序进行的,功能基团的转换是非常灵活的。另外,三苯乙烯结构的形成也不一定先做成带功能基的三苯乙烯中间体,只要一个中间体带有二苯酮结构,其和芳香磷叶立德试剂反应均可以直接生成三苯乙烯结构。

[0034] 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。

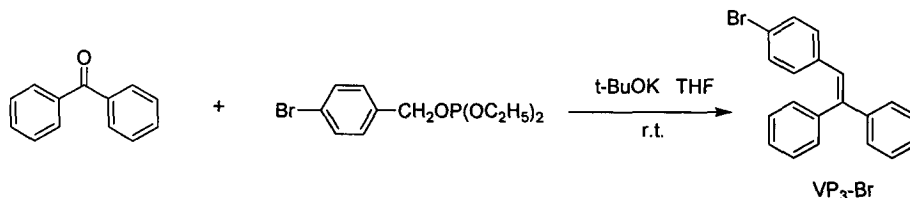
[0035] 实施例 1

[0036] 三苯乙烯-四苯乙烯 $[\text{VP}_3\text{-(TPE)}_1]$ 的合成:

[0037] (1) 溴代三苯乙烯 (VP₃-Br) 的合成

[0038] 把二苯甲酮 (13.59g, 74.6mmol) 和 4-溴苯亚甲基膦酸二乙酯 (27.49g, 89.5mmol) 溶解于 250mL 四氢呋喃中, 加入叔丁醇钾 (10.01g, 89.5mmol), 在氩气保护下常温搅拌反应 4h。减压蒸去溶剂, 样品利用硅胶柱层析的方法进行提纯, 淋洗液为正己烷, 得 23.20g 白色晶体, 产率为 93%。

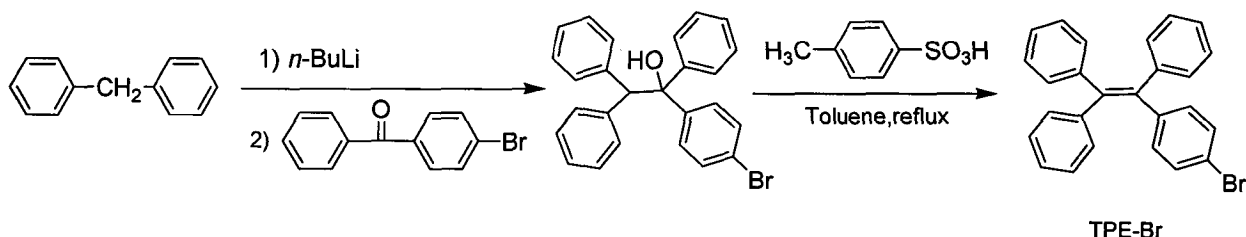
[0039]



[0040] (2) 溴代四苯乙烯 (TPE-Br) 的合成:

[0041] 把二苯甲烷 (4.00g, 23.8mmol) 溶解于 50mL 四氢呋喃中, 在 0°C 氩气保护下搅拌 30min, 慢慢滴入 2.2M 正丁基锂的正己烷溶液 (13.0mL, 28.6mmol), 搅拌反应 1h。然后加入 4-溴二苯甲酮 (4.97g, 19.0mmol), 慢慢升温至室温, 继续搅拌反应 10h, 用饱和氯化铵溶液调节反应液 pH 值至中性。反应液用二氯甲烷萃取三次, 有机层用无水硫酸钠干燥, 抽滤, 减压蒸去溶剂, 所得固体真空干燥过夜后用甲苯 (100mL) 溶解, 加入对甲基苯磺酸 (1.00g, 5.8mmol), 加热回流, 搅拌反应 8h。反应液冷却至室温, 减压蒸去溶剂, 粗产物以正己烷为流动相硅胶为固定相作柱色谱提纯, 得 6.49g 浅黄色固体, 产率为 83%。

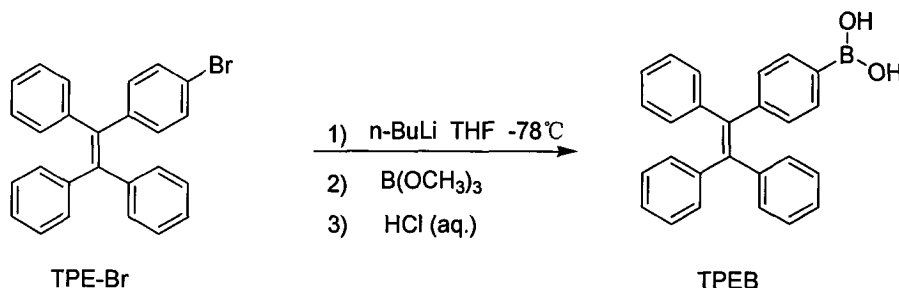
[0042]



[0043] (3) 四苯乙烯硼酸 (TPEB) 的合成:

[0044] 把 TPE-Br (3.29g, 8.0mmol) 溶解于 50mL 四氢呋喃中, 在 -78°C 氩气保护下搅拌 30min, 慢慢滴入 2.2M 正丁基锂的正己烷溶液 (5.5mL, 12.0mmol), 搅拌反应 3h。然后加入硼酸三甲酯 (1.66g, 16.0mmol), 慢慢升温至室温, 继续搅拌反应 10h, 用 2M 盐酸溶液调节反应液 pH 值至酸性。反应液用二氯甲烷萃取三次, 有机层用无水硫酸钠干燥, 抽滤, 减压蒸去溶剂, 粗产物以丙酮: 二氯甲烷 = 1 : 15 (体积比) 为流动相硅胶为固定相作柱色谱提纯, 得 3.01g 浅黄色固体, 产率为 60%。

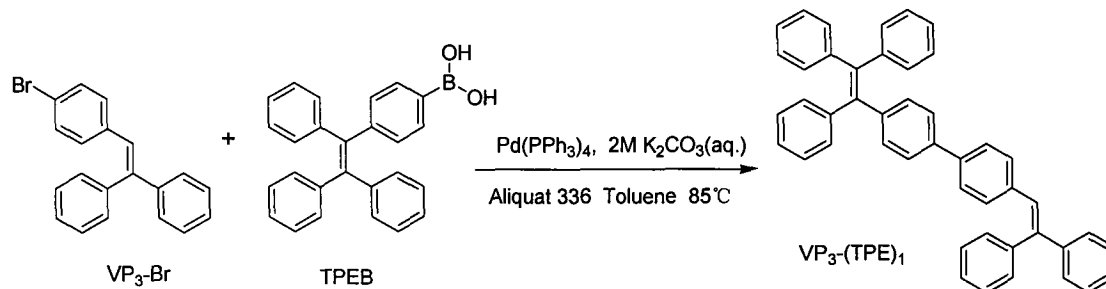
[0045]



[0046] (4) 三苯乙烯 - 四苯乙烯 [VP₃-(TPE)₁] 的合成:

[0047] 把 VP₃-Br (0.29g, 0.86mmol) 和 TPEB (0.36g, 0.95mmol) 溶解在 30mL 甲苯中, 加入 2M 碳酸钾的水溶液 (0.5mL) 和 5 滴 Aliquat 336, 通氩气 40min 后, 加入催化量的 Pd(PPh₃)₄, 加热至 85°C, 搅拌反应过夜。减压蒸去溶剂, 粗产物以二氯甲烷: 正己烷 = 1: 10 (体积比) 为流动相硅胶为固定相作柱色谱提纯, 得浅黄绿色固体 0.31g, 产率为 61%。

[0048]



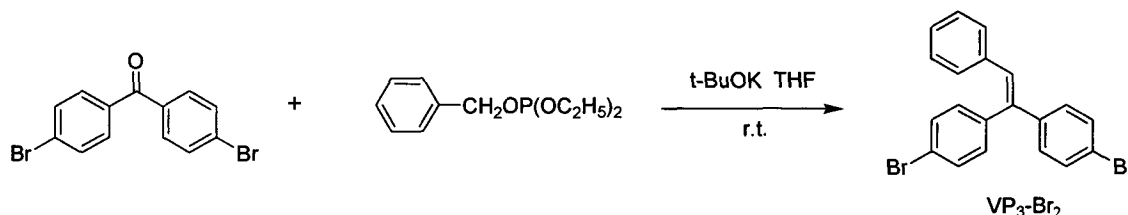
[0049] 实施例 2

[0050] 三苯乙炔 - 二 (四苯乙炔) [VP₃-(TPE)₂] 的合成:

[0051] (1) 二溴代三苯乙炔 (VP₃-Br₂) 的合成:

[0052] 把 4,4'-二溴二苯甲酮 (2.00g, 5.8mmol) 和 苯亚甲基膦酸二乙酯 (1.98g, 8.7mmol) 溶解于 40mL 四氢呋喃中, 加入叔丁醇钾 (0.98g, 8.7mmol), 在氩气保护下常温搅拌反应 4h。减压蒸去溶剂, 样品以正己烷为流动相硅胶为固定相作柱色谱提纯, 得 2.10g 白色晶体, 产率为 88%。

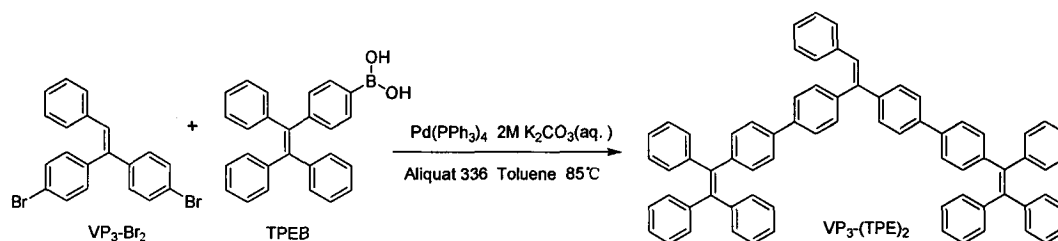
[0053]



[0054] (2) 三苯乙炔 - 二 (四苯乙炔) [VP₃-(TPE)₂] 的合成:

[0055] 把 VP₃-Br₂ (0.22g, 0.53mmol) 和 TPEB (0.48g, 1.3mmol) 溶解在 30mL 甲苯中, 加入 2M 碳酸钾的水溶液 (0.7mL) 和 5 滴 Aliquat336, 通氩气 40min 后, 加入催化量的 Pd(PPh₃)₄, 加热至 85°C, 搅拌反应过夜。减压蒸去溶剂, 粗产物以二氯甲烷: 正己烷 = 1: 8 (体积比) 为流动相硅胶为固定相作柱色谱提纯, 得浅黄绿色固体 0.30g, 产率为 60%。

[0056]



[0057] 实施例 3

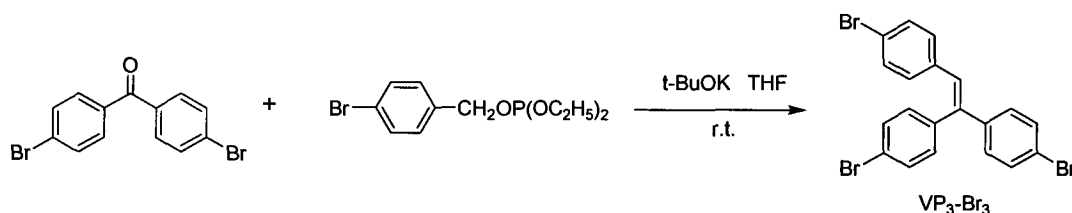
[0058] 三苯乙炔 - 三 (四苯乙炔) [VP₃-(TPE)₃] 的合成:

[0059] (1) 三溴代三苯乙炔 (VP₃-Br₃) 的合成:

[0060] 把 4,4'-二溴二苯甲酮 (2.90g, 8.6mmol) 和 4-溴苯亚甲基膦酸二乙酯 (3.96g,

12.9mmol) 溶解于 40mL 四氢呋喃中, 加入叔丁醇钾 (1.44g, 12.9mmol), 在氩气保护下常温搅拌反应 4h。减压蒸去溶剂, 样品以正己烷为流动相硅胶为固定相作柱色谱分离提纯, 得 3.69g 白色晶体, 产率为 87%。

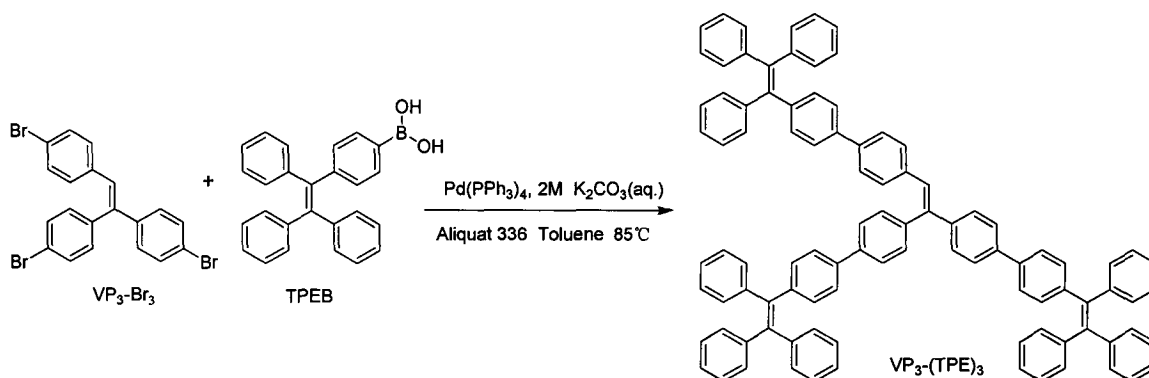
[0061]



[0062] (2) 三苯乙烯-三(四苯乙烯) [VP₃-(TPE)₃] 的合成:

[0063] 把 VP₃-Br₃ (0.20g, 0.40mmol) 和 TPEB (0.69g, 1.8mmol) 溶解在 30mL 甲苯中, 加入 2M 碳酸钾的水溶液 (1.0mL) 和 5 滴 Aliquat336, 通氩气 40min 后, 加入催化量的 Pd(PPh₃)₄, 加热至 85℃, 搅拌反应过夜。减压蒸去溶剂, 粗产物以二氯甲烷: 正己烷 = 1 : 4 (体积比) 为流动相硅胶为固定相作柱色谱分离, 得浅黄绿色固体 0.27g, 产率为 54%。

[0064]



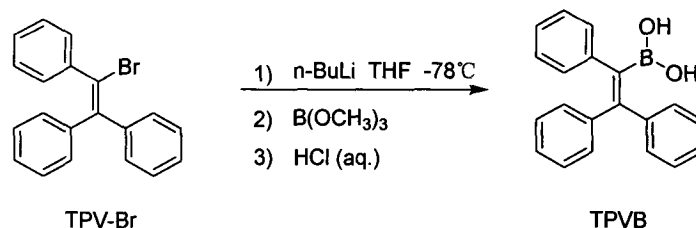
[0065] 实施例 4

[0066] 乙烯-三(四苯乙烯)或三苯乙烯-三(三苯乙烯) [VP₃-(TPE)₃] 的合成:

[0067] (1) 三苯乙烯基硼酸 (TPVB) 的合成:

[0068] 把 TPV-Br (2.68g, 8.0mmol) 溶解于 50mL 四氢呋喃中, 在 -78℃ 氩气保护下搅拌 30min, 慢慢滴入 2.2M 正丁基锂的正己烷溶液 (5.5mL, 12.0mmol), 搅拌反应 3h。然后加入硼酸三甲酯 (1.66g, 16.0mmol), 慢慢升温至室温, 继续搅拌反应 10h, 用 2M 盐酸溶液调节反应液 pH 值至酸性。反应液用二氯甲烷萃取三次, 有机层用无水硫酸钠干燥, 抽滤, 减压蒸去溶剂, 粗产物以丙酮: 二氯甲烷 = 1 : 15 (体积比) 为流动相硅胶为固定相作柱色谱提纯, 得 1.92g 浅黄色固体, 产率为 80%。

[0069]

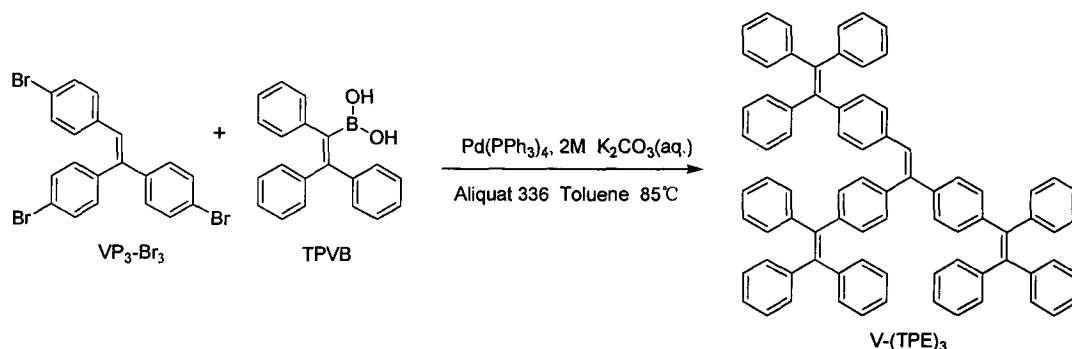


[0070] (2) 乙烯-三(四苯乙烯)或三苯乙烯-三(三苯乙烯) [VP₃-(TPE)₃] 的合成:

[0071] 把 VP₃-Br₃ (0.29g, 0.59mmol) 和 TPVB (0.79g, 2.6mmol) 溶解在 30mL 甲苯中, 加入

2M 碳酸钾的水溶液 (1.5mL) 和 5 滴 Aliquat336, 通氩气 40min 后, 加入催化量的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 加热至 85°C , 搅拌反应过夜。减压蒸去溶剂, 粗产物以二氯甲烷: 正己烷 = 1 : 6 (体积比) 为流动相硅胶为固定相作柱色谱提纯, 得黄绿色固体 0.28g, 产率为 47%。

[0072]



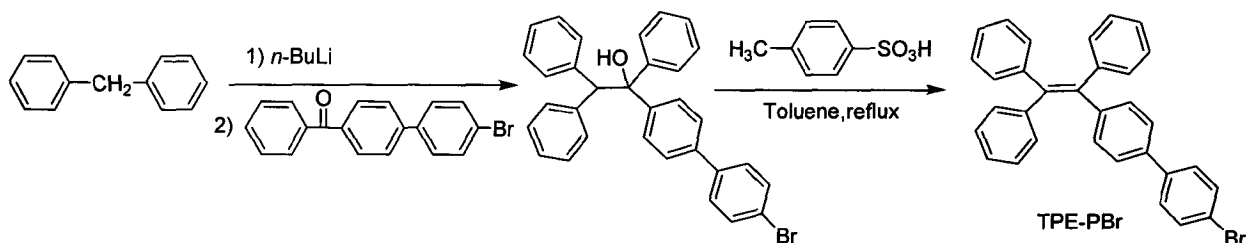
[0073] 实施例 5

[0074] 三苯乙烯-三(苯基四苯乙烯) [$\text{VP}_3\text{-(TPEP)}_3$] 的合成:

[0075] (1) 溴苯基四苯乙烯 [TPE-PBr] 的合成:

[0076] 把二苯甲烷 (4.00g, 23.8mmol) 溶解于 50mL 四氢呋喃中, 在 0°C 氩气保护下搅拌 30min, 慢慢滴入 2.2M 正丁基锂的正己烷溶液 (10.8mL, 23.8mmol), 搅拌反应 1h。然后加入 4-苯甲酰-4'-溴联苯 (6.41g, 19.0mmol), 慢慢升温至室温, 继续搅拌反应 10h, 用饱和氯化铵溶液调节反应液 pH 值至中性。反应液用二氯甲烷萃取三次, 有机层用无水硫酸钠干燥, 抽滤, 减压蒸去溶剂, 所得固体真空干燥过夜后用 100mL 甲苯溶解, 加入对甲基苯磺酸 (1.00g, 5.8mmol), 加热回流, 搅拌反应 8h。反应液冷却至室温, 减压蒸去溶剂, 粗产物以正己烷为流动相硅胶为固定相作柱色谱提纯, 得 4.15g 浅黄色固体, 产率为 45%。

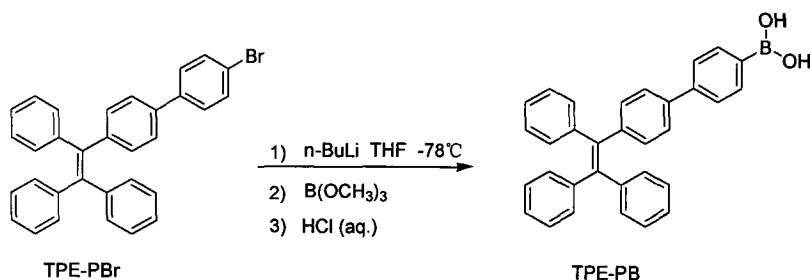
[0077]



[0078] (2) 苯基四苯乙烯硼酸 [TPE-PB] 的合成:

[0079] 把 TPE-PBr (3.90g, 8.0mmol) 溶解于 50mL 四氢呋喃中, 在 -78°C 氩气保护下搅拌 30min, 慢慢滴入 2.2M 正丁基锂的正己烷溶液 (5.5mL, 12.0mmol), 搅拌反应 3h。然后加入硼酸三甲酯 (1.66g, 16.0mmol), 慢慢升温至室温, 继续搅拌反应 10h, 用 2M 盐酸溶液调节反应液 pH 值至酸性。反应液用二氯甲烷萃取三次, 有机层用无水硫酸钠干燥, 抽滤, 减压蒸去溶剂, 粗产物以丙酮: 二氯甲烷 = 1 : 15 (体积比) 为流动相硅胶为固定相作柱色谱提纯, 得 2.18g 浅黄色固体, 产率为 60%。

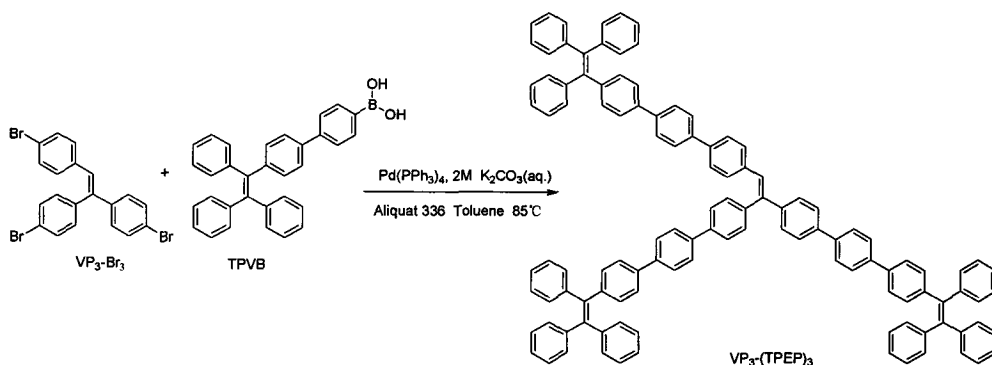
[0080]



[0081] (3) 三苯乙炔-三(苯基四苯乙炔)[VP₃-(TPEP)₃]的合成:

[0082] 把 VP₃-Br₃(0.17g, 0.34mmol) 和 TPE-PB(0.70g, 1.6mmol) 溶解在 30mL 甲苯中, 加入 2M 碳酸钾的水溶液 (1.0mL) 和 5 滴 Aliquat 336, 通氩气 40min 后, 加入催化量的 Pd(PPh₃)₄, 加热至 85°C, 搅拌反应过夜。减压蒸去溶剂, 粗产物以二氯甲烷: 正己烷 = 1:3 (体积比) 为流动相硅胶为固定相作柱色谱提纯, 得浅黄绿色固体 0.27g, 产率为 54%。

[0083]



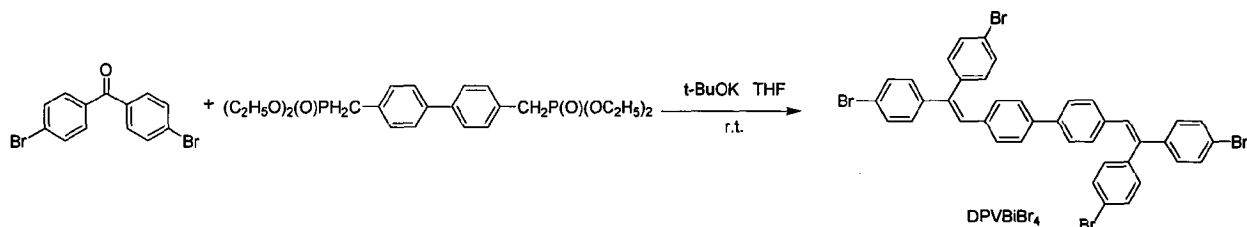
[0084] 实施例 6

[0085] 二(三苯乙炔)-四(四苯乙炔)BVP₃-(TPE)₄的合成:

[0086] (1) 四溴代二(三苯乙炔)[DPVBiBr₄]的合成:

[0087] 把 4,4'-二溴二苯甲酮 (3.37g, 9.9mmol) 和 4,4'-二亚甲基联苯膦酸二乙酯 (2.20g, 4.8mmol) 溶解于 50mL 四氢呋喃中, 加入叔丁醇钾 (1.10g, 10mmol), 在氩气保护下常温搅拌反应 4h。减压蒸去溶剂, 粗产物用乙醇洗三次, 再用丙酮洗三次, 得 3.82g 浅绿色固体, 产率为 96%。

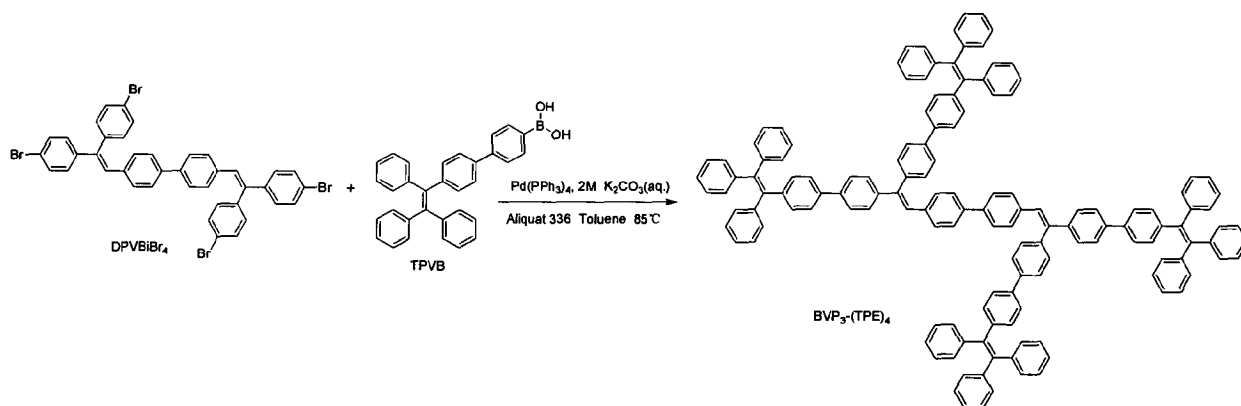
[0088]



[0089] (2) 二(三苯乙炔)-四(四苯乙炔)BVP₃-(TPE)₄的合成:

[0090] 把 DPVBiBr₄(0.23g, 0.28mmol) 和 TPE-PB(1.01g, 2.2mmol) 溶解在 40mL 四氢呋喃中, 加入 2M 碳酸钾的水溶液 (1.1mL) 和 5 滴 Aliquat 336, 通氩气 40min 后, 加入催化量的 Pd(PPh₃)₄, 加热至 85°C, 搅拌反应过夜。减压蒸去溶剂, 粗产物以二氯甲烷: 正己烷 = 1:2 (体积比) 为流动相硅胶为固定相作柱色谱提纯, 得黄绿色固体 0.24g, 产率为 46%。

[0091]



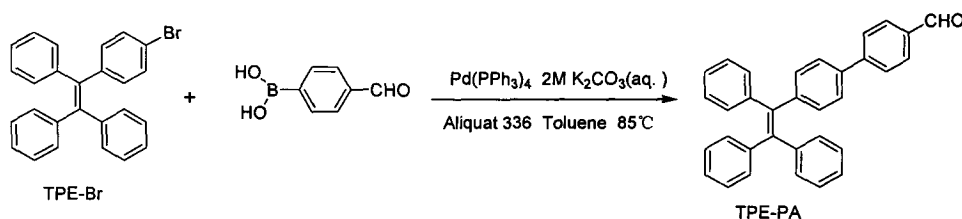
[0092] 实施例 7

[0093] 三苯乙烯-苯乙烯-四苯乙烯 VP₃-TPEE 的合成：

[0094] (1) 苯甲醛基四苯乙烯 [TPE-PA] 的合成：

[0095] 将 TPE-Br (4.11g, 10.0mmol) 和 4-甲酰基苯硼酸 (1.49g, 10.0mmol) 加入到三口瓶中, 加入 60mL 甲苯、2M K₂CO₃ 水溶液 15mL, 5 滴 Aliquat 336, 通氩气 40min 后, 加入催化剂量 Pd(PPh₃)₄, 油浴加热到 85°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, 旋转蒸发仪中减压旋干, 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剂。纯产物为米色固体, 3.3g (产率 76%)。

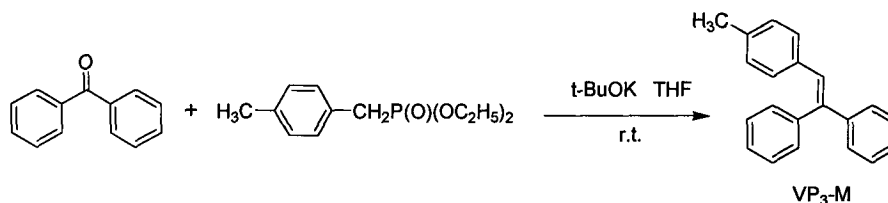
[0096]



[0097] (2) 甲基三苯乙烯 [VP₃-M] 的合成：

[0098] 把二苯甲酮 (9.11g, 50.0mmol) 和 4-甲基苯亚甲基膦酸二乙酯 (12.11g, 50.0mmol) 溶解于 250mL 四氢呋喃中, 加入叔丁醇钾 (5.55g, 50.0mmol), 在氩气保护下常温搅拌反应 4h。减压蒸去溶剂, 样品利用硅胶柱层析的方法进行提纯, 淋洗液为正己烷, 得 12.8g 白色晶体, 产率为 95%。

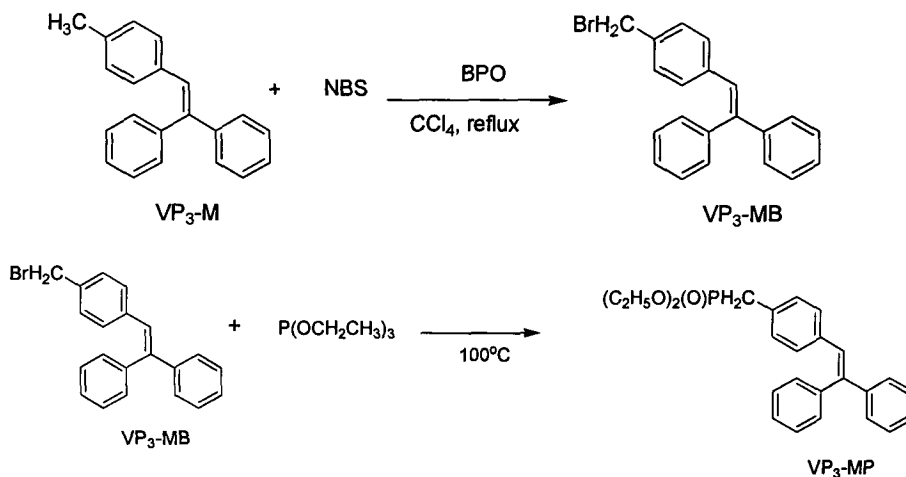
[0099]



[0100] (3) 三苯乙烯苯甲基膦酸二乙酯 [VP₃-MP] 的合成：

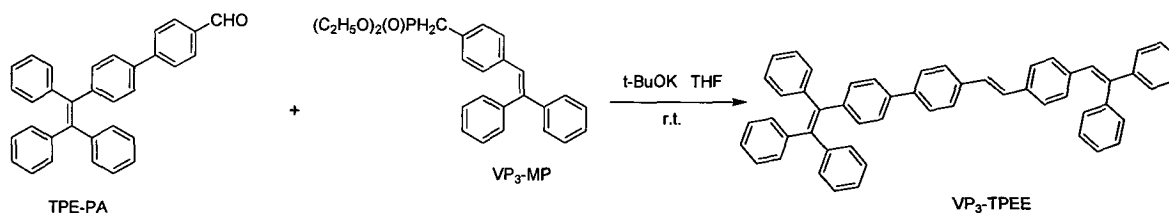
[0101] VP₃-M (5.40g, 20.0mmol)、NBS (3.57g, 20.0mmol)、CCl₄ (30mL) 加入三颈瓶, 通入氩气并搅拌 10 分钟。加入 BPO (0.01g), 并加热至 65°C 反应 4 小时。加入水和 CH₂Cl₂, 分液。有机相用无水硫酸钠干燥后蒸干得灰色固体 VP₃-MB 进行下一步反应。上述 VP₃-MP 中加入亚磷酸三乙酯 (6.64g, 40.0mmol), 加热至 100°C, 反应 8h。将过量的亚磷酸三乙酯蒸干, 样品利用硅胶柱层析的方法进行提纯, 淋洗液为体积比 1 : 1 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂。得白色固体 VP₃-MP 6.65g。产率 82%。

[0102]

[0103] (4) 三苯乙炔-苯乙炔-四苯乙炔 VP₃-TPEE 的合成:

[0104] 把 TPE-PA (0.44g, 1.0mmol) 和 VP₃-MP (0.41g, 1.0mmol) 溶解于 20mL 四氢呋喃中, 加入叔丁醇钾 (0.11g, 1.0mmol), 在氩气保护下常温搅拌反应 4h。减压蒸去溶剂, 粗产物以二氯甲烷: 正己烷 = 1: 10 (体积比) 为流动相硅胶为固定相作柱色谱提纯, 得浅黄绿色固体 0.63g, 产率为 91%。

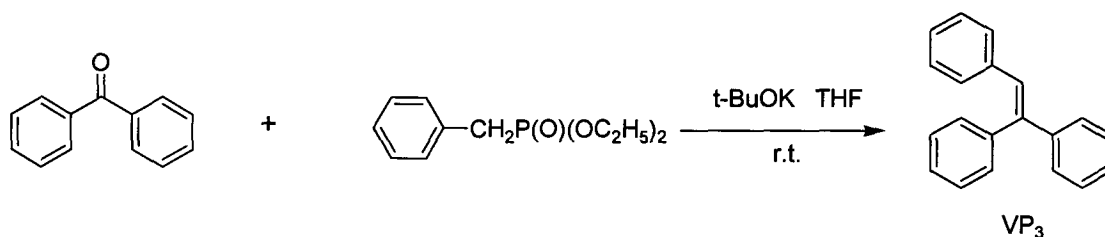
[0105]



[0106] 对比实施例 1

[0107] 把二苯甲酮 (2.00g, 11.0mmol) 和苯甲基膦酸二乙酯 (3.00g, 13.2mmol) 溶解于四氢呋喃 (30mL) 中, 加入叔丁醇钾 (2.95g, 26.3mmol), 在氩气保护下常温搅拌反应 4h。减压蒸去溶剂, 样品以正己烷为流动相硅胶为固定相作柱色谱分离, 得 2.59g 白色晶体, 产率为 92%。

[0108]

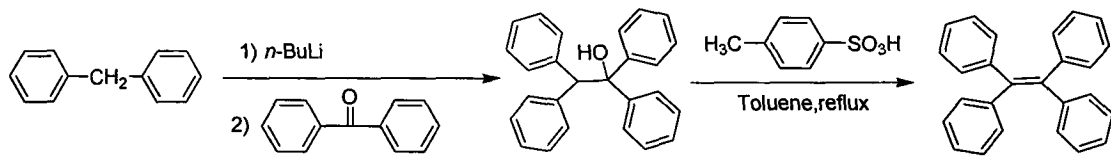


[0109] 对比实施例 2

[0110] 把二苯甲烷 (4.00g, 23.8mmol) 溶解于 50mL 四氢呋喃中, 在 0°C 氩气保护下搅拌 30min, 慢慢滴入 2.2M 正丁基锂的正己烷溶液 (13.0mL, 28.6mmol), 搅拌反应 1h。然后加入二苯甲酮 (4.34g, 23.8mmol), 慢慢升温至室温, 继续搅拌反应 10h, 用饱和氯化铵溶液调节反应液 pH 值至中性。反应液用二氯甲烷萃取三次, 有机层用无水硫酸钠干燥, 抽滤, 减压蒸去溶剂, 所得固体真空干燥过夜后用甲苯 (100mL) 溶解, 加入对甲基苯磺酸 (1.00g, 5.8mmol), 加热回流, 搅拌反应 8h。反应液冷却至室温, 减压蒸去溶剂, 粗产物以正己烷为流

动相硅胶为固定相作柱色谱提纯,得 6.73g 白色晶体,产率为 85%。

[0111]



[0112] 试验数据

[0113] 检测实施例 1-7 中所得产物以及对比例 1-2 中所得的产物的玻璃化温度 T_g , 热失重温度 T_d , 以及示样品溶液最大荧光发射波长 λ_{\max}^{em} , 数据见表 1。从表中数据可以看到, 单纯的三苯乙烯或四苯乙烯, 它们的热稳定性比较低, 但是把三苯乙烯和四苯乙烯连接在一起, 可以大大提高产物的热稳定性, 同时使绝大多数的产物发射波长出现在蓝光范围。

[0114] 表 1. $VP_x-(TPE)_y$ 的热性能和最大荧光发射波长

化合物	T_g ($^{\circ}C$)	T_d ($^{\circ}C$)	λ_{\max}^{em} (nm)
$VP_3-(TPE)_1$	90	399	460
$VP_3-(TPE)_2$	143	518	466
$VP_3-(TPE)_3$	167	540	470
[0115] $V-(TPE)_3$	138	495	491
$VP_3-(TPEP)_3$	180	557	468
$BVP_3-(TPE)_4$	193	557	471
VP_3-TPEE	98	453	469
对比例 1	N/A	166	436
对比例 2	N/A	239	408

[0116] 注: 热失重温度 T_d 是在氮气气氛中失重 5% 的温度; 玻璃化温度 T_g 由示差扫描量热法 (DSC) 测定, 升温速率 $10^{\circ}C/min$; 样品溶液最大荧光发射波长 λ_{\max}^{em} 在四氢呋喃溶液中测定。

专利名称(译)	同时含三苯乙烯和四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	CN101928559B	公开(公告)日	2014-02-19
申请号	CN201010219154.1	申请日	2010-07-07
[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 李海银 张锡奇 王程程 周炜 张艺 刘四委 许家瑞		
发明人	池振国 许炳佳 黎小芳 李海银 张锡奇 王程程 周炜 张艺 刘四委 许家瑞		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/52 C07C1/32 C07C1/34 H01L51/54		
其他公开文献	CN101928559A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机发光材料技术领域，公开了一种同时含三苯乙烯和四苯乙烯结构的聚集诱导发光材料，合成时将含功能基的三苯乙烯和四苯乙烯中间体通过偶联反应连接在一起。本发明的合成方法工艺简单，纯化方便，所合成的同时含三苯乙烯和四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。

