



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104710978 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201510073430. 0

C07D 209/86(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 02. 11

(71) 申请人 深圳市前海安测信息技术有限公司

地址 518057 广东省深圳市南山区粤兴二道
6 号武汉大学深圳产学研大楼 B815 房
(入驻深圳市前海商务秘书有限公司)

申请人 深圳市易特科信息技术有限公司
深圳市贝沃德克生物技术研究院有
限公司

(72) 发明人 张贯京 陈兴明 葛新科

克里斯基捏·普拉纽克
艾琳娜·古列莎 王海荣 张少鹏
方静芳 高伟明 程金兢 梁艳妮
周荣 李慧玲 波达别特·伊万
徐之艳 周亮 梁昊原 肖应芬
郑慧华 唐小浪 李潇云

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

有机电致发光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种有机电致发光材料,所述有机电致发光材料由以下通式表示: $AB \sim C$;该通式中,A表示有机电致发光化合物分子,B表示官能团,AB表示A经B官能团化后的产物;C表示抗体,C通过B与A结合以获得有机电致发光材料。本发明所提供的有机电致发光材料,能够应用于生物大分子检测领域,从而拓宽了有机电致发光材料的应用领域,并且能够提高对生物大分子的检测灵敏度。

1. 一种有机电致发光材料,其特征在于,所述有机电致发光材料由以下通式 (I) 表示:

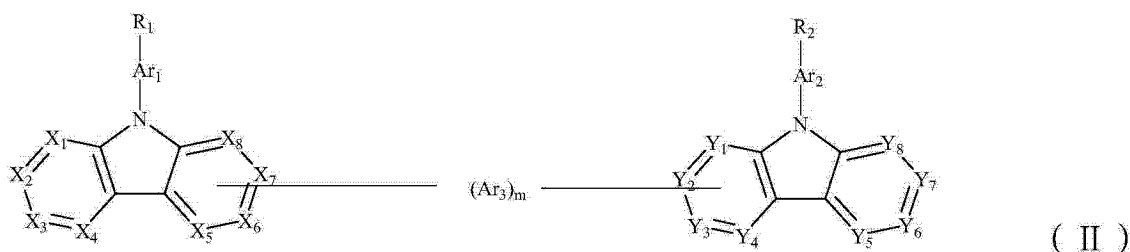


式 (I) 中, A 表示有机电致发光化合物分子, B 表示官能团, AB 表示 A 经 B 官能团化后的产物; C 表示抗体, C 通过 B 与 A 结合以获得有机电致发光材料。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光材料,其特征在于,所述 A 为大环共轭有机化合物分子。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光材料,其特征在于,所述 B 为含 -OH、-SH、-CHO、-COOH、-SO₃H、-NH₂、-CH₂-、RCO- 中一种或几种的碳链结构。

4. 如权利要求 1 所述的有机电致发光材料,其特征在于,所述 AB 由以下通式 (II) 表示:



式 (II) 中, $R_1, R_2 = -(\text{CH}_2)_n\text{-X}$, $n = 0-32$, $X = \text{OH}, \text{SH}, \text{NH}_2, \text{CH}_3, \text{CHO}, \text{COOH}, \text{SO}_3\text{H}, \text{R}'\text{-CO}$; R_1, R_2 为官能团;

Ar_1 和 Ar_2 分别独立地表示取代或未取代的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基、或者取代或未取代的成环原子数为 5 ~ 30 的杂环基;

Ar_3 表示取代或未取代的成环碳原子数为 6 以下的单环烃基、或者取代或未取代的成环原子数为 6 以下的单环杂环基;

m 表示 0 ~ 3 的整数;

$X_1 \sim X_8$ 和 $Y_1 \sim Y_8$ 分别独立地表示 N 或者 CR_a ;

R_a 分别独立地表示氢原子、取代或未取代的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基、取代或未取代的成环原子数为 5 ~ 30 的杂环基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 30 的烷基、取代或未取代的甲硅烷基或者卤素原子;

$X_5 \sim X_8$ 中的一个与 $Y_1 \sim Y_4$ 中的一个介由 Ar_3 键合或者直接键合;

式 (II) 满足下述 (1)、(2) 中的至少任一项:

(1) Ar_1, Ar_2 中的至少 1 个是被氰基取代了的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基、或者被氰基取代了的成环原子数为 5 ~ 30 的杂环基;

(2) $X_1 \sim X_4$ 和 $Y_5 \sim Y_8$ 中的至少 1 个是 CR_a , $X_1 \sim X_4$ 和 $Y_5 \sim Y_8$ 的 R_a 中的至少 1 个是被氰基取代了的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基、或者被氰基取代了的成环原子数为 5 ~ 30 的杂环基;

其中, R_a 存在多个时, 多个 R_a 可以分别相同或不同。

5. 如权利要求 4 所述的有机电致发光材料,其特征在于,所述 Ar_1 和 Ar_2 所示的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基或者成环原子数为 5 ~ 30 的杂环基具有取代基时,该取代基是选自氰基、卤素原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、碳原子数为 3 ~ 20 的环烷基、碳原子

数为 1 ~ 20 的烷氧基、碳原子数为 1 ~ 20 的卤代烷基、碳原子数为 1 ~ 20 的卤代烷氧基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基甲硅烷基、成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳基、成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳氧基、碳原子数为 6 ~ 30 的芳烷基和成环原子数为 5 ~ 30 的杂芳基中的至少一种。

6. 如权利要求 4 所述的有机电致发光材料,其特征在于,Ar₁和 Ar₂中的至少 1 个为被氰基取代了的苯基、被氰基取代了的萘基、被氰基取代了的菲基、被氰基取代了的二苯并呋喃基、被氰基取代了的二苯并噻吩基、被氰基取代了的联苯基、被氰基取代了的三联苯基、被氰基取代了的 9,9'-二苯基芴基、被氰基取代了的 9,9'-螺二[9H-芴]-2-基、被氰基取代了的 9,9'-二甲基芴基或者被氰基取代了的苯并菲基。

7. 如权利要求 4 所述的有机电致发光材料,其特征在于,X₆与 Y₃介由 Ar₃键合或直接键合。

8. 如权利要求 4 所述的有机电致发光材料,其特征在于,m = 1 或 m = 2。

9. 一种如权利要求 1-8 所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

步骤一、在氩气气流下,依次添加有机电致发光化合物底物、苯基硼酸,四(三苯基膦)钯、甲苯、2M 碳酸钠水溶液,加热回流;将反应液冷却至室温后,分离有机层,在减压下蒸馏去除有机溶剂,将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化,得到中间体 1;

步骤二、在氩气气流下,依次添加中间体 1、三苯基膦、邻二氯苯,以 100℃-200℃加热;将反应液冷却至室温后,用硅胶柱色谱法进行纯化,得到有机电致发光化合物分子 A;

步骤三、在氩气气流下,依次添加包含有官能团 B 的有机电致发光化合物分子 A、四(三苯基膦)钯、甲苯、2M 碳酸钠水溶液,加热回流;将反应液冷却至室温后,分离有机层,在减压下蒸馏去除有机溶剂,将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化,鉴定为中间体 3;

步骤四、在氩气气流下,依次添加中间体 3、4-溴苯并腈、三(二亚苄基丙酮)二钯、三叔丁基磷鎓四氟硼酸盐、叔丁醇钠、无水甲苯,加热回流;将反应液冷却至室温后,分离有机层,在减压下蒸馏去除有机溶剂,将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化,得到白色固体 AB;

步骤五、将白色固体 AB 的溶液与抗体、病毒、细菌、酶或生物标记蛋白中的一种混合搅拌,获得通式为 **AB—C** 的有机电致发光材料。

10. 如权利要求 7 所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述有机电致发光材料的制备方法包括如下步骤:

步骤一、在氩气气流下,依次添加 2-硝基-1,4-二溴苯(11.2g,40mmol)、苯基硼酸(4.9g,40mmol)、四(三苯基膦)钯(1.39g,1.2mmol)、甲苯 120mL、2M 碳酸钠水溶液 60mL,加热回流 8 小时;将反应液冷却至室温后,分离有机层,在减压下蒸馏去除有机溶剂,将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化,得到 6.6g 收率 59% 的中间体 1;

步骤二、在氩气气流下,依次添加(6.6g,23.7mmol)的中间体 1,(15.6g,59.3mmol)三苯基膦,邻二氯苯 24mL,以 180℃加热 8 小时;将反应液冷却至室温后,用硅胶柱色谱法进行纯化,得到 4g 收率 68% 的中间体 2;

步骤三、在氩气气流下,依次添加中间体 2、含官能团 B 的化合物 A,四(三苯基膦)钯(1.39g,1.2mmol)、甲苯 120mL、2M 碳酸钠水溶液 60mL,加热回流 8 小时;将反应液冷却至室温后,分离有机层,在减压下蒸馏去除有机溶剂,将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化,鉴定为中间体 3;

步骤四、在氩气气流下,依次添加 (2.03g,3.9mmol) 的中间体 3, (0.71g,3.9mmol) 的 4- 溴苯并腈, (0.071g,0.078mmol) 的三 (二亚苄基丙酮) 二钯, (0.091g,0.31mmol) 的三叔丁基磷鎓四氟硼酸盐, (0.53g,5.5mmol) 的叔丁醇钠、无水甲苯 20mL,加热回流 8 小时;将反应液冷却至室温后,分离有机层,在减压下蒸馏去除有机溶剂,将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化,得到 0.79g 白色固体 AB;

步骤五、将白色固体 AB 的溶液与抗体、病毒、细菌、酶或生物标记蛋白中的一种混合搅拌,获得通式为 $AB-C$ 的有机电致发光材料。

有机电致发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生物检测技术领域,尤其涉及一种有机电致发光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,有机电致发光材料因其特殊的发光特性,已经应用于显示、成像等领域,但是现有的应用,仅仅只是利用有机电致发光材料的发光特性,简单将其利用在需要发光的元件中;然而,随着生物技术的发展,生物标记物蛋白、DNA、抗体、病毒、微生物、酶、农药等多种生物大分子的检测方法不断更新,现有的检测方法通常是使用检测仪器,但是这些检测仪器存在体积大、检测灵敏度低、价格昂贵、应用领域窄等缺点。因此,有必要将有机电致发光材料的发光特性利用在对生物大分子的检测领域,来解决现有的检测方法存在检测成本高、检测灵敏度低、应用领域窄等缺点。

发明内容

[0003] 本发明的主要目的在于提供一种高选择性、高特异性的有机电致发光材料,能够提高对生物大分子检测的灵敏度。

[0004] 为实现上述目的,本发明提供了一种有机电致发光材料,所述有机电致发光材料由以下通式(I)表示:

[0005] $AB-C$ (I)

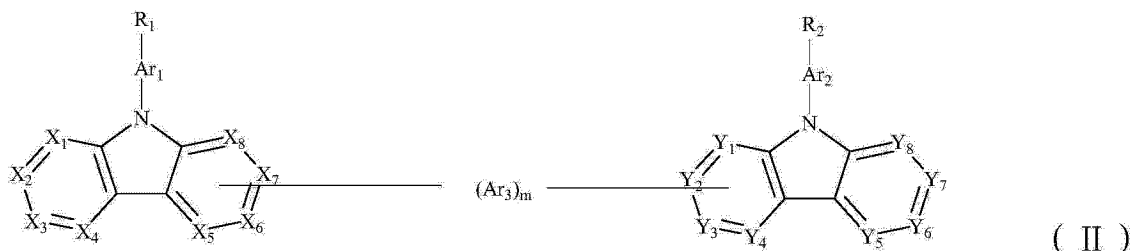
[0006] 式(I)中,A表示有机电致发光化合物分子,B表示官能团,AB表示A经B官能团化后的产物;C表示抗体,C通过B与A结合以获得有机电致发光材料。

[0007] 优选地,所述A为大环共轭有机化合物分子。

[0008] 所述B为含 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-CHO$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、 $-CH_2-$ 、 $RCO-$ 中一种或几种的碳链结构。

[0009] 优选地,下述AB由以下通式(II)表示:

[0010]



[0011] 式(II)中, $R_1, R_2 = -(CH_2)_n-X$, $n = 0-32$, $X = OH, SH, NH_2, CH_3, CHO, COOH, SO_3H, R'CO$;

[0012] R_1, R_2 为官能团;

[0013] Ar_1 和 Ar_2 分别独立地表示取代或未取代的成环碳原子数为6~30的芳香族烃基、或者取代或未取代的成环原子数为5~30的杂环基;

[0014] Ar_3 表示取代或未取代的成环碳原子数为6以下的单环烃基、或者取代或未取代的

成环原子数为 6 以下的单环杂环基；

[0015] m 表示 0 ~ 3 的整数；

[0016] $X_1 \sim X_8$ 和 $Y_1 \sim Y_8$ 分别独立地表示 N 或者 CR_a ；

[0017] R_a 分别独立地表示氢原子、取代或未取代的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基、取代或未取代的成环原子数为 5 ~ 30 的杂环基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 30 的烷基、取代或未取代的甲硅烷基或者卤素原子；

[0018] $X_5 \sim X_8$ 中的一个与 $Y_1 \sim Y_4$ 中的一个介由 Ar_3 键合或者直接键合；

[0019] 式 (II) 满足下述 (1)、(2) 中的至少任一项：

[0020] (1) Ar_1 、 Ar_2 中的至少 1 个是被氰基取代了的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基、或者被氰基取代了的成环原子数为 5 ~ 30 的杂环基；

[0021] (2) $X_1 \sim X_4$ 和 $Y_5 \sim Y_8$ 中的至少 1 个是 CR_a ， $X_1 \sim X_4$ 和 $Y_5 \sim Y_8$ 的 R_a 中的至少 1 个是被氰基取代了的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基、或者被氰基取代了的成环原子数为 5 ~ 30 的杂环基；

[0022] 其中， R_a 存在多个时，多个 R_a 可以分别相同或不同。

[0023] 优选地，所述 Ar_1 和 Ar_2 所示的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基或者成环原子数为 5 ~ 30 的杂环基具有取代基时，该取代基是选自氰基、卤素原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、碳原子数为 3 ~ 20 的环烷基、碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基、碳原子数为 1 ~ 20 的卤代烷基、碳原子数为 1 ~ 20 的卤代烷氧基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基甲硅烷基、成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳基、成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳氧基、碳原子数为 6 ~ 30 的芳烷基和成环原子数为 5 ~ 30 的杂芳基中的至少一种。

[0024] 优选地， Ar_1 和 Ar_2 中的至少 1 个为被氰基取代了的苯基、被氰基取代了的萘基、被氰基取代了的菲基、被氰基取代了的二苯并呋喃基、被氰基取代了的二苯并噻吩基、被氰基取代了的联苯基、被氰基取代了的三联苯基、被氰基取代了的 9,9-二苯基芴基、被氰基取代了的 9,9'-螺二[9H-芴]-2-基、被氰基取代了的 9,9-二甲基芴基或者被氰基取代了的苯并菲基。

[0025] 优选地， X_6 与 Y_3 介由 Ar_3 键合或直接键合。

[0026] 优选地， $m = 1$ 或 $m = 2$ 。

[0027] 此外，为实现上述目的，本发明还提供一种有机电致发光材料的制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

[0028] 步骤一、在氩气气流下，依次添加有机电致发光化合物底物、苯基硼酸，四（三苯基膦）钯、甲苯、2M 碳酸钠水溶液，加热回流；将反应液冷却至室温后，分离有机层，在减压下蒸馏去除有机溶剂，将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化，得到中间体 1；

[0029] 步骤二、在氩气气流下，依次添加中间体 1、三苯基膦、邻二氯苯，以 100℃ -200℃ 加热；将反应液冷却至室温后，用硅胶柱色谱法进行纯化，得到有机电致发光化合物分子 A；

[0030] 步骤三、在氩气气流下，依次添加包含有官能团 B 的有机电致发光化合物分子 A、四（三苯基膦）钯、甲苯、2M 碳酸钠水溶液，加热回流；将反应液冷却至室温后，分离有机层，在减压下蒸馏去除有机溶剂，将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化，鉴定为中间体 3；

[0031] 步骤四、在氩气气流下，依次添加中间体 3、4-溴苯并腈、三（二亚苄基丙酮）二

钯、三叔丁基磷鎓四氟硼酸盐、叔丁醇钠、无水甲苯,加热回流;将反应液冷却至室温后,分离有机层,在减压下蒸馏去除有机溶剂,将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化,得到白色固体 AB;

[0032] 步骤五、将白色固体 AB 的溶液与抗体、病毒、细菌、酶或生物标记蛋白中的一种混合搅拌,获得通式为 AB-C 的有机电致发光材料。

[0033] 优选地,所述有机电致发光材料的制备方法包括如下步骤:

[0034] 步骤一、在氩气气流下,依次添加 2-硝基-1,4-二溴苯 (11.2g, 40mmol)、苯基硼酸 (4.9g, 40mmol)、四(三苯基膦)钯 (1.39g, 1.2mmol)、甲苯 120mL、2M 碳酸钠水溶液 60mL,加热回流 8 小时;将反应液冷却至室温后,分离有机层,在减压下蒸馏去除有机溶剂,将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化,得到 6.6g 收率 59% 的中间体 1;

[0035] 步骤二、在氩气气流下,依次添加 (6.6g, 23.7mmol) 的中间体 1, (15.6g, 59.3mmol) 三苯基膦,邻二氯苯 24mL,以 180℃ 加热 8 小时;将反应液冷却至室温后,用硅胶柱色谱法进行纯化,得到 4g 收率 68% 的中间体 2;

[0036] 步骤三、在氩气气流下,依次添加中间体 2、含官能团 B 的化合物 A,四(三苯基膦)钯 (1.39g, 1.2mmol)、甲苯 120mL、2M 碳酸钠水溶液 60mL,加热回流 8 小时;将反应液冷却至室温后,分离有机层,在减压下蒸馏去除有机溶剂,将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化,鉴定为中间体 3;

[0037] 步骤四、在氩气气流下,依次添加 (2.03g, 3.9mmol) 的中间体 3, (0.71g, 3.9mmol) 的 4-溴苯并腈, (0.071g, 0.078mmol) 的三(二亚苄基丙酮)二钯, (0.091g, 0.31mmol) 的三叔丁基磷鎓四氟硼酸盐, (0.53g, 5.5mmol) 的叔丁醇钠、无水甲苯 20mL,加热回流 8 小时;将反应液冷却至室温后,分离有机层,在减压下蒸馏去除有机溶剂,将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化,得到 0.79g 白色固体 AB;

[0038] 步骤五、将白色固体 AB 的溶液与抗体、病毒、细菌、酶或生物标记蛋白中的一种混合搅拌,获得通式为 AB-C 的有机电致发光材料。

[0039] 本发明所提供的有机电致发光材料,能够应用于生物大分子检测领域,从而拓宽了有机电致发光材料的应用领域,并且能够提高对生物大分子的检测灵敏度。

具体实施方式

[0040] 应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0041] 本发明的主要目的在于解决现有的生物大分子的检测方法存在检测成本高、检测灵敏度低、应用领域窄等缺点,本发明的创新点在于提供一种高选择性、高特异性的有机电致发光材料,将有机电致发光材料应用于生物大分子检测领域,从而实现上述目的。

[0042] 本发明实施例提供的有机电致发光材料由以下通式 (I) 表示:

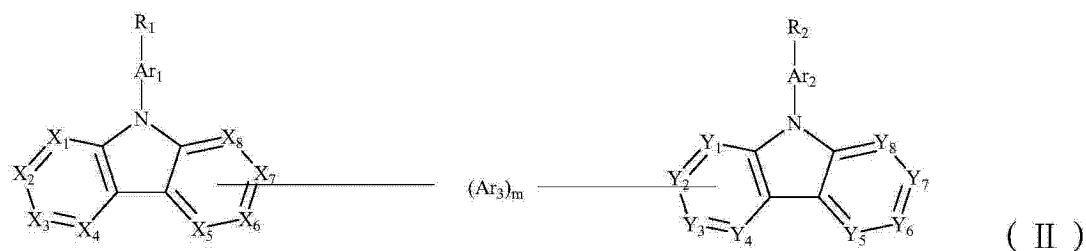
[0043] AB-C (I)

[0044] 式 (I) 中, A 表示有机电致发光化合物分子, B 表示官能团, AB 表示 A 经 B 官能团化后的产物; C 表示抗体, C 通过 B 与 A 结合以获得有机电致发光材料。

[0045] 进一步地,在上述通式中, A 为大环共轭有机化合物分子; B 为包含于 A 上的官能团的碳链结构,其中,官能团可选择 -OH、-SH、-CHO、-COOH、-SO₃H、-NH₂、-CH₂-、RCO- 中的一种或几种。

[0046] 本实施例中,有机电致发光材料具体可表示为如下通式:

[0047]



[0048] 式 (II) 中, $R_1, R_2 = -(\text{CH}_2)_n\text{X}$, $n = 0-32$, $\text{X} = \text{OH}, \text{SH}, \text{NH}_2, \text{CH}_3, \text{CHO}, \text{COOH}, \text{SO}_3\text{H}, \text{R}'\text{CO}$;

[0049] R_1, R_2 为官能团;

[0050] Ar_1 和 Ar_2 分别独立地表示取代或未取代的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基、或者取代或未取代的成环原子数为 5 ~ 30 的杂环基;

[0051] Ar_3 表示取代或未取代的成环碳原子数为 6 以下的单环烃基、或者取代或未取代的成环原子数为 6 以下的单环杂环基;

[0052] m 表示 0 ~ 3 的整数;

[0053] $\text{X}_1 \sim \text{X}_8$ 和 $\text{Y}_1 \sim \text{Y}_8$ 分别独立地表示 N 或者 CR_a ;

[0054] R_a 分别独立地表示氢原子、取代或未取代的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基、取代或未取代的成环原子数为 5 ~ 30 的杂环基、取代或未取代的碳原子数为 1 ~ 30 的烷基、取代或未取代的甲硅烷基或者卤素原子;

[0055] $\text{X}_5 \sim \text{X}_8$ 中的一个与 $\text{Y}_1 \sim \text{Y}_4$ 中的一个介由 AR_3 键合或者直接键合;

[0056] 进而,式 (II) 满足下述 (1)、(2) 中的至少任一项:

[0057] (1) Ar_1, Ar_2 中的至少 1 个是被氰基取代了的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基、或者被氰基取代了的成环原子数为 5 ~ 30 的杂环基;

[0058] (2) $\text{X}_1 \sim \text{X}_4$ 和 $\text{Y}_5 \sim \text{Y}_8$ 中的至少 1 个是 CR_a , $\text{X}_1 \sim \text{X}_4$ 和 $\text{Y}_5 \sim \text{Y}_8$ 的 R_a 中的至少 1 个是被氰基取代了的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基、或者被氰基取代了的成环原子数为 5 ~ 30 的杂环基;

[0059] 其中, R_a 存在多个时,多个 R_a 可以分别相同或不同。

[0060] 需要说明的是,式 (II) 中,被氰基取代了的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基、被氰基取代了的成环原子数为 5 ~ 30 的杂环基还可以具有除了氰基以外的取代基。

[0061] 在上述实施例中, Ar_1, Ar_2 和 R_a 所示的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基时,可选择非稠合芳香族烃基和稠合芳香族烃基,更具体而言,可选择苯基、萘基、菲基、联苯基、三联苯基、四联苯基、荧蒽基、苯并菲基、菲基、芴基、螺芴基、9,9-二苯基芴基、9,9'-螺二[9H-芴]-2-基、9,9-二甲基芴基、苯并[c]菲基、苯并[a]苯并菲基、萘并[1,2-c]菲基、萘并[1,2-a]苯并菲基、二苯并[a,c]苯并菲基、苯并[b]荧蒽基等,优选为苯基、萘基、联苯基、三联苯基、菲基、苯并菲基、芴基、螺二芴基、荧蒽基,进一步优选为苯基、1-萘基、2-萘基、联苯-2-基、联苯-3-基、联苯-4-基、菲-9-基、菲-3-基、菲-2-基、苯并菲-2-基、9,9-二甲基芴-2-基、荧蒽-3-基。

[0062] 在上述实施例中, Ar_1, Ar_2 和 R_a 所示的成环碳原子数为 5 ~ 30 的杂环基具有取代基时,可选择由非稠合杂环基和稠合杂环基,更具体而言,可选择由吡咯环、异吡咯环、苯

并呋喃环、异苯并呋喃环、二苯并噻吩环、异喹啉环、喹啉环、菲啉环、菲咯啉环、吡啉环、吡嗪环、嘧啉环、哒嗪环、三嗪环、吡啶环、喹啉环、吡咯烷环、二噁烷环、哌啶环、吗啉环、哌嗪环、咪唑环、呋喃环、噻吩环、噁唑环、噁二唑环、苯并噁唑环、噻唑环、噻二唑环、苯并噻唑环、三唑环、咪唑环、苯并咪唑环、吡喃环、二苯并呋喃环、苯并[c]二苯并呋喃环以及它们的衍生物形成的基团等,优选为由二苯并呋喃环、咪唑环、二苯并噻吩环以及它们的衍生物形成的基团,进一步优选为二苯并呋喃-2-基、二苯并呋喃-4-基、9-苯基咪唑-3-基、9-苯基咪唑-2-基、二苯并噻吩-2-基、二苯并噻吩-4-基。

[0063] 在上述实施例中,Ar₃为取代或未取代的成环碳原子数为6以下的单环烷基时,可选择亚苯基、亚环戊烯基、亚环戊二烯基、亚环己基、亚环戊基等,优选为亚苯基。

[0064] 在上述实施例中,Ar₃为取代或未取代的成环原子数为6以下的单环杂环基时,可选择亚吡咯基、亚吡嗪基(pyrazinylene)、亚吡啶基、亚呋喃基、亚噻吩基等。

[0065] 在上述实施例中,R_a所示的碳原子数为1~30的烷基时,可选择甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、新戊基、1-甲基戊基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基、金刚烷基等,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、环戊基、环己基。

[0066] R_a所示的取代或未取代的甲硅烷基时,可选择三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、二甲基乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、乙烯基二甲基甲硅烷基、丙基二甲基甲硅烷基、二甲基异丙基甲硅烷基、二甲基丙基甲硅烷基、二甲基丁基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基、二乙基异丙基甲硅烷基、苯基二甲基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、二苯基叔丁基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基等,优选为三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、乙烯基二甲基甲硅烷基、丙基二甲基甲硅烷基。

[0067] R_a所示的卤素原子,可选择氟、氯、溴、碘等,优选为氟。

[0068] 另外,R_a也优选为氢原子、或者取代或未取代的成环碳原子数为6~30的芳香族烃基。

[0069] 在上述实施例中,Ar₁和Ar₂所示的成环碳原子数为6~30的芳香族烃基或者成环原子数为5~30的杂环基具有取代基时,该取代基是选自氰基、卤素原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为3~20的环烷基、碳原子数为1~20的烷氧基、碳原子数为1~20的卤代烷基、碳原子数为1~20的卤代烷氧基、碳原子数为1~10的烷基甲硅烷基、成环碳原子数为6~30的芳基、成环碳原子数为6~30的芳氧基、碳原子数为6~30的芳烷基和成环原子数为5~30的杂芳基中的至少一种。

[0070] 具体地,“取代或未取代”和“可以具有取代基”这一情况下的任意的取代基,可以选择卤素原子(氟、氯、溴、碘)、氰基、碳原子数为1~20(优选为1~6)的烷基、碳原子数为3~20(优选为5~12)的环烷基、碳原子数为1~20(优选为1~5)的烷氧基、碳原子数为1~20(优选为1~5)的卤代烷基、碳原子数为1~20(优选为1~5)的卤代烷氧基、碳原子数为1~10(优选为1~5)的烷基甲硅烷基、成环碳原子数为6~30(优选为6~18)的芳基、成环碳原子数为6~30(优选为6~18)的芳氧基、碳原子数为6~30(优选为6~18)的芳基甲硅烷基、碳原子数为7~30(优选为7~20)的芳烷基、以及成环原子数为5~30的(优选为5~18)杂芳基。

[0071] 任意的取代基使用的碳原子数为 1 ~ 20 的烷基,可选择甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、新戊基、1- 甲基戊基等。

[0072] 任意的取代基使用的碳原子数为 3 ~ 20 的环烷基,可选择环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基、金刚烷基等。

[0073] 任意的取代基使用的碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基,可选择烷基部位为前述烷基的基团。

[0074] 任意的取代基使用的碳原子数为 1 ~ 20 的卤代烷基,可选择前述烷基的一部分或全部氢原子被卤素原子取代而成的基团。

[0075] 任意的取代基使用的碳原子数为 1 ~ 20 的卤代烷氧基,可选择前述烷氧基的一部分或全部氢原子被卤素原子取代而成的基团。

[0076] 任意的取代基使用的碳原子数为 1 ~ 10 的烷基甲硅烷基,可选择三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、二甲基乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、乙烯基二甲基甲硅烷基、丙基二甲基甲硅烷基、二甲基异丙基甲硅烷基、二甲基丙基甲硅烷基、二甲基丁基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基、二乙基异丙基甲硅烷基等。

[0077] 任意的取代基使用的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基,可选择与前述 A_1 、 A_2 和 R_a 所示的芳香族烃基相同的基团。

[0078] 任意的取代基使用的成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳氧基,可选择芳基部位为前述芳香族烃基的基团。

[0079] 任意的取代基使用的碳原子数为 6 ~ 30 的芳基甲硅烷基,可选择苯基二甲基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、二苯基叔丁基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基等。

[0080] 任意的取代基使用的碳原子数为 7 ~ 30 的芳烷基,可选择苄基、2- 苯基丙烷 -2- 基、1- 苯基乙基、2- 苯基乙基、1- 苯基异丙基、2- 苯基异丙基、苯基叔丁基、 α - 萘基甲基、1- α - 萘基乙基、2- α - 萘基乙基、1- α - 萘基异丙基、2- α - 萘基异丙基、 β - 萘基甲基、1- β - 萘基乙基、2- β - 萘基乙基、1- β - 萘基异丙基、2- β - 萘基异丙基、1- 吡咯基甲基、2-(1- 吡咯基) 乙基、对甲基苄基、间甲基苄基、邻甲基苄基、对氯苄基、间氯苄基、邻氯苄基、对溴苄基、间溴苄基、邻溴苄基、对碘苄基、间碘苄基、邻碘苄基、对羟基苄基、间羟基苄基、邻羟基苄基、对氨基苄基、间氨基苄基、邻氨基苄基、对硝基苄基、间硝基苄基、邻硝基苄基、对氰基苄基、间氰基苄基、邻氰基苄基、1- 羟基 -2- 苯基异丙基、1- 氯 -2- 苯基异丙基等。

[0081] 任意的取代基使用的成环原子数为 5 ~ 30 的杂芳基,可选择与前述 A_1 、 A_2 和 R_a 所示的杂环基相同的基团。

[0082] 任意的取代基,优选为氟原子、氰基、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、成环碳原子数为 6 ~ 30 的芳香族烃基、成环原子数为 5 ~ 30 的杂芳基,更优选为氟原子、苯基、萘基、联苯基、三联苯基、菲基、苯并菲基、茚基、螺二茚基、荧蒽基、二苯并呋喃环、呋唑环、二苯并噻吩环和它们的衍生物所形成的基团、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、环戊基、环己基。

[0083] 在上述实施例中, Ar_1 和 Ar_2 中的至少 1 个为被氰基取代了的苯基、被氰基取代了

的萘基、被氰基取代了的菲基、被氰基取代了的二苯并呋喃基、被氰基取代了的二苯并噻吩基、被氰基取代了的联苯基、被氰基取代了的三联苯基、被氰基取代了的 9,9-二苯基芴基、被氰基取代了的 9,9'-螺二[9H-芴]-2-基、被氰基取代了的 9,9-二甲基芴基或者被氰基取代了的苯并菲基。

[0084] 在上述实施例中, X_6 与 Y_3 介由 Ar_3 键合或直接键合。

[0085] 在上述实施例中, m 的取值优选为 $m = 1$, 或 $m = 2$ 。

[0086] 本实施例的有机电致发光材料, 能够将有机电致发光材料应用于生物大分子检测领域, 从而拓宽了有机电致发光材料的应用领域, 并且提高了对生物大分子的检测灵敏度。

[0087] 本发明还提供一种上述实施例中有机电致发光材料的制备方法, 所述制备方法包括如下步骤:

[0088] 步骤一、在氩气气流下, 依次添加有机电致发光化合物底物、苯基硼酸, 四(三苯基膦)钯、甲苯、2M 碳酸钠水溶液, 加热回流; 将反应液冷却至室温后, 分离有机层, 在减压下蒸馏去除有机溶剂, 将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化, 得到中间体 1;

[0089] 步骤二、在氩气气流下, 依次添加中间体 1、三苯基膦、邻二氯苯, 以 100°C - 200°C 加热; 将反应液冷却至室温后, 用硅胶柱色谱法进行纯化, 得到有机电致发光化合物分子 A;

[0090] 步骤三、在氩气气流下, 依次添加包含有官能团 B 的有机电致发光化合物分子 A、四(三苯基膦)钯、甲苯、2M 碳酸钠水溶液, 加热回流; 将反应液冷却至室温后, 分离有机层, 在减压下蒸馏去除有机溶剂, 将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化, 鉴定为中间体 3;

[0091] 步骤四、在氩气气流下, 依次添加中间体 3、4-溴苯并腈、三(二亚苄基丙酮)二钯、三叔丁基磷鎓四氟硼酸盐、叔丁醇钠、无水甲苯, 加热回流; 将反应液冷却至室温后, 分离有机层, 在减压下蒸馏去除有机溶剂, 将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化, 得到白色固体 AB;

[0092] 步骤五、将白色固体 AB 的溶液与抗体、病毒、细菌、酶或生物标记蛋白中的一种混合搅拌, 获得通式为 AB-C 的有机电致发光材料。

[0093] 作为本发明一优选实施例, 有机电致发光材料的制备方法包括如下步骤:

[0094] 步骤一、在氩气气流下, 依次添加 2-硝基-1,4-二溴苯 (11.2g, 40mmol)、苯基硼酸 (4.9g, 40mmol)、四(三苯基膦)钯 (1.39g, 1.2mmol)、甲苯 120mL、2M 碳酸钠水溶液 60mL, 加热回流 8 小时; 将反应液冷却至室温后, 分离有机层, 在减压下蒸馏去除有机溶剂, 将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化, 得到 6.6g 收率 59% 的中间体 1;

[0095] 步骤二、在氩气气流下, 依次添加 (6.6g, 23.7mmol) 的中间体 1, (15.6g, 59.3mmol) 三苯基膦, 邻二氯苯 24mL, 以 180°C 加热 8 小时; 将反应液冷却至室温后, 用硅胶柱色谱法进行纯化, 得到 4g 收率 68% 的中间体 2;

[0096] 步骤三、在氩气气流下, 依次添加中间体 2、含官能团 B 的化合物 A, 四(三苯基膦)钯 (1.39g, 1.2mmol)、甲苯 120mL、2M 碳酸钠水溶液 60mL, 加热回流 8 小时; 将反应液冷却至室温后, 分离有机层, 在减压下蒸馏去除有机溶剂, 将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化, 鉴定为中间体 3;

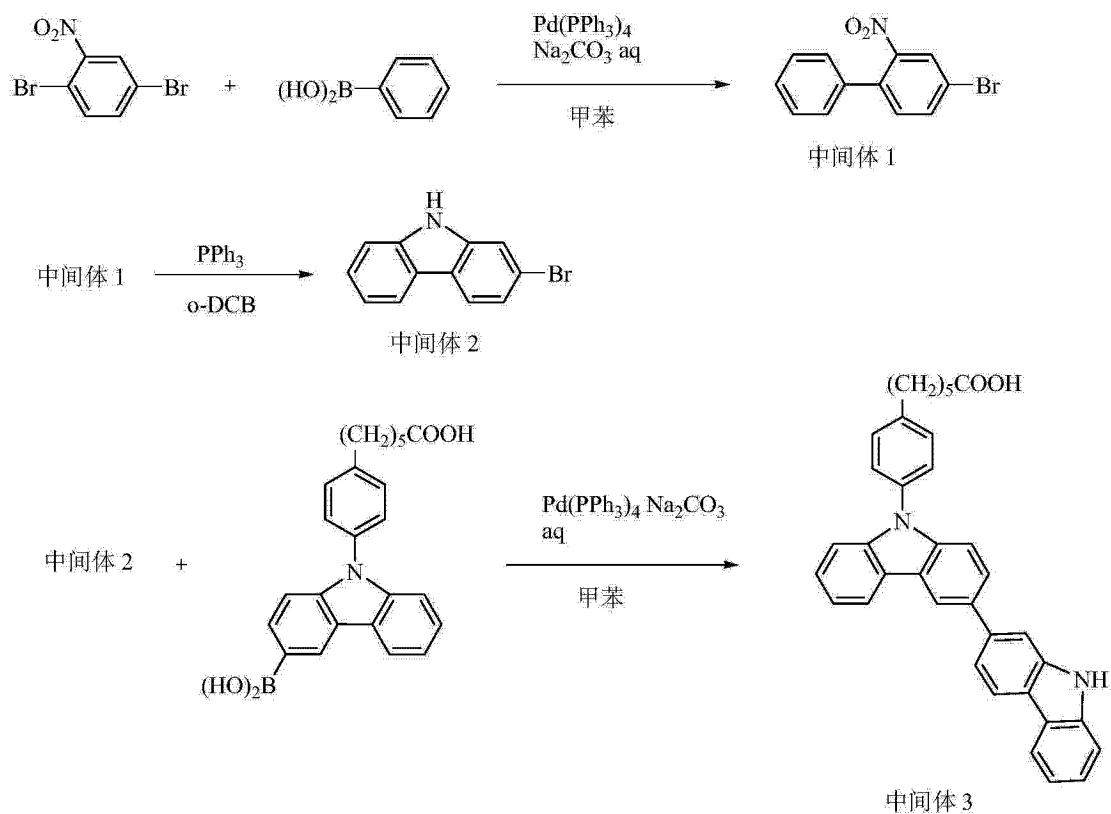
[0097] 步骤四、在氩气气流下, 依次添加 (2.03g, 3.9mmol) 的中间体 3, (0.71g, 3.9mmol) 的 4-溴苯并腈, (0.071g, 0.078mmol) 的三(二亚苄基丙酮)二钯, (0.091g, 0.31mmol) 的

三叔丁基磷鎓四氟硼酸盐, (0.53g, 5.5mmol) 的叔丁醇钠、无水甲苯 20mL, 加热回流 8 小时; 将反应液冷却至室温后, 分离有机层, 在减压下蒸馏去除有机溶剂, 将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化, 得到 0.79g 白色固体 AB;

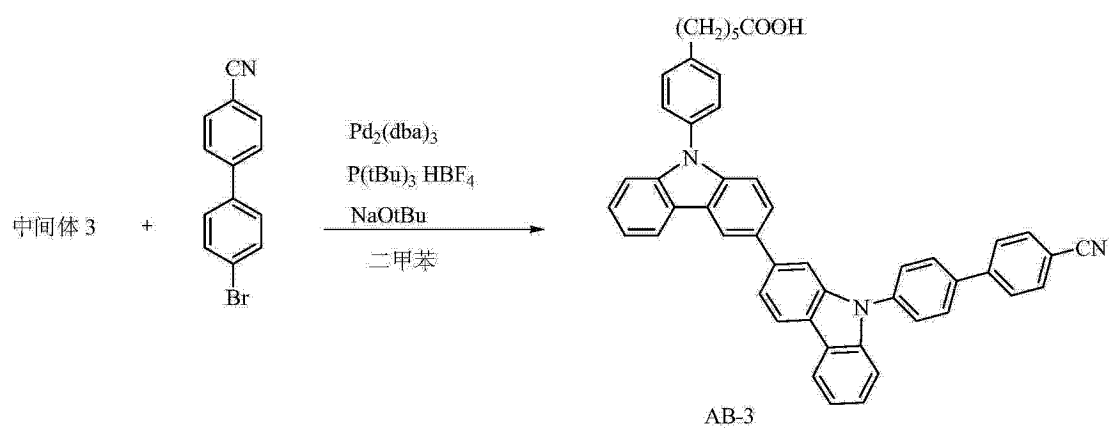
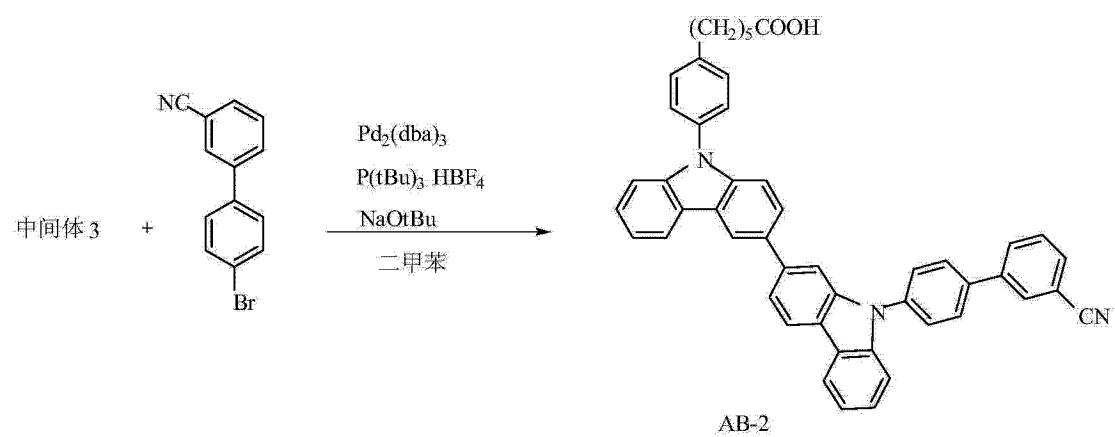
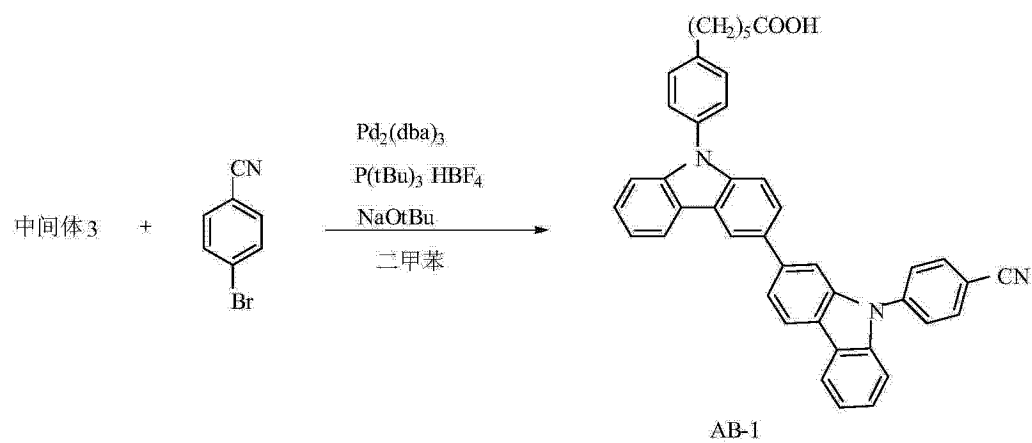
[0098] 步骤五、将白色固体 AB 的溶液与抗体、病毒、细菌、酶或生物标记蛋白中的一种混合搅拌, 获得通式为 AB-C 的有机电致发光材料。

[0099] 具体地, 上述 AB 的制备反应路线如下:

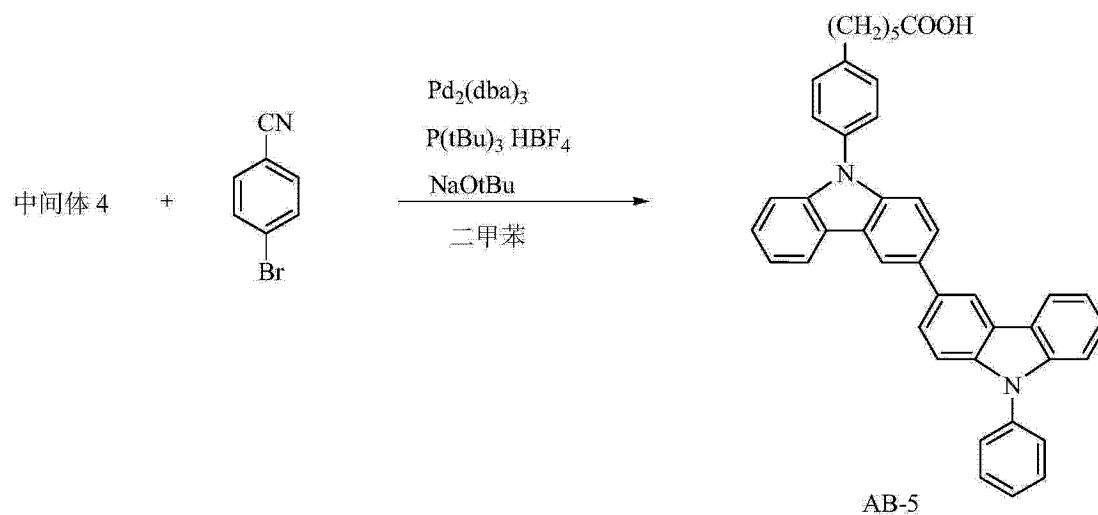
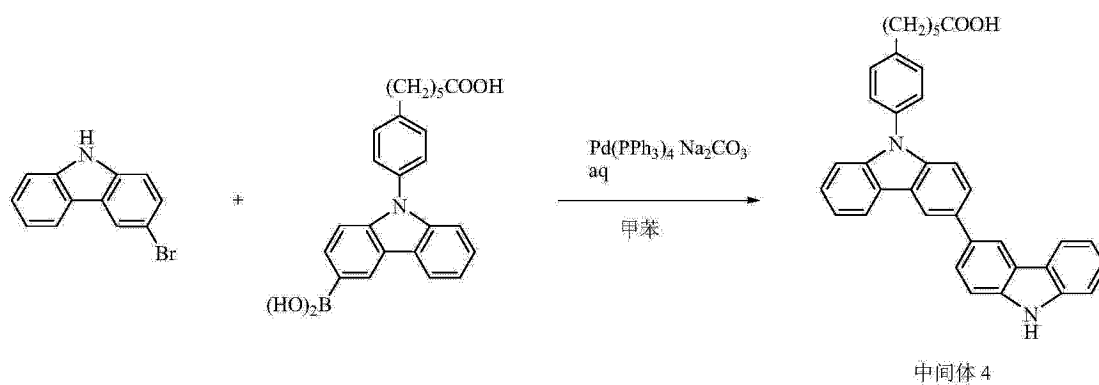
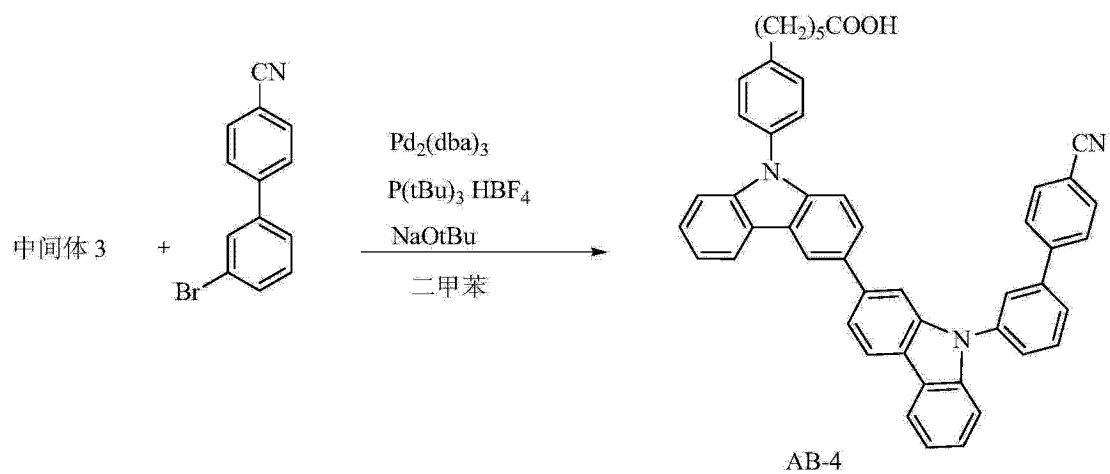
[0100]



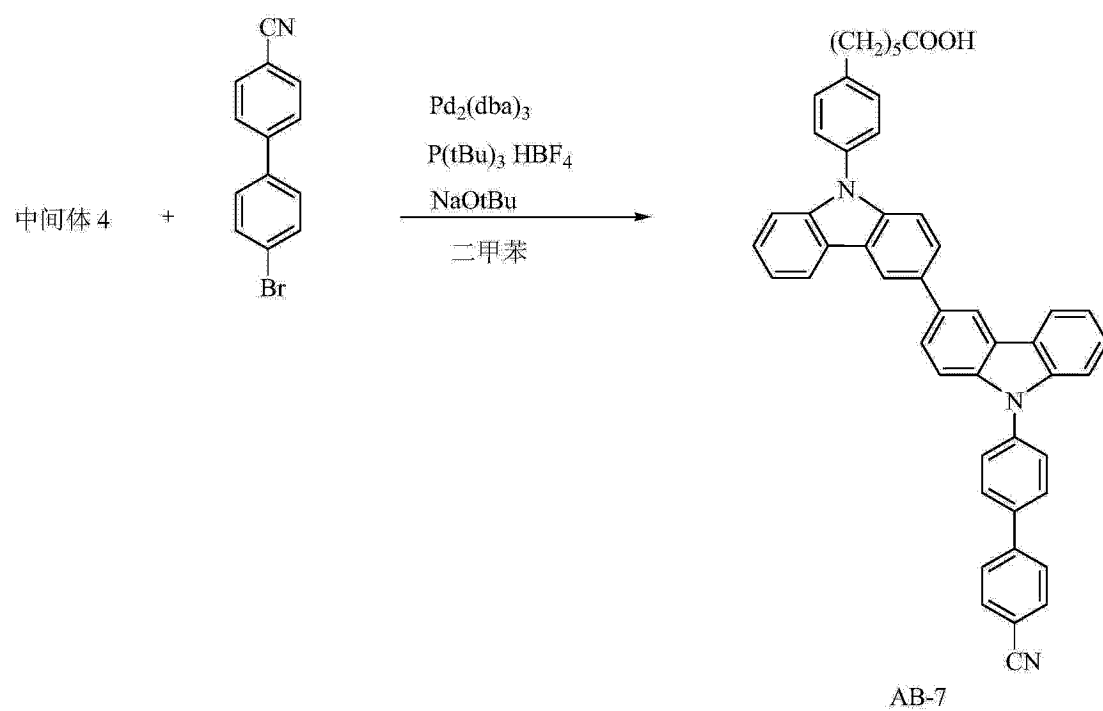
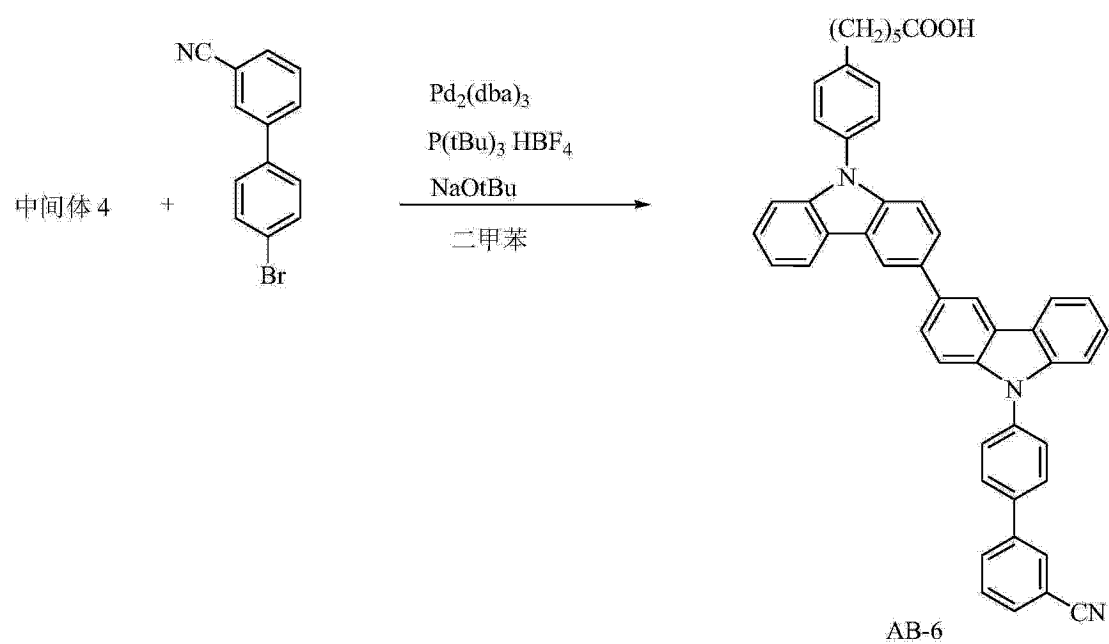
[0101]



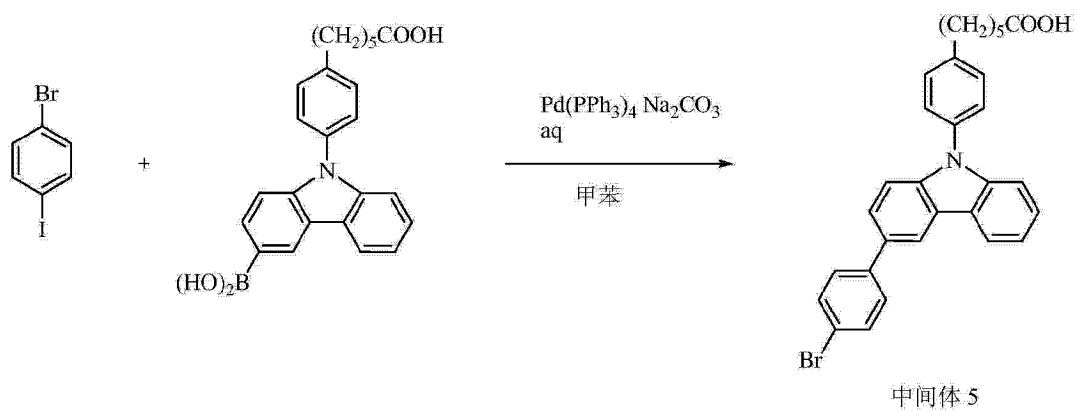
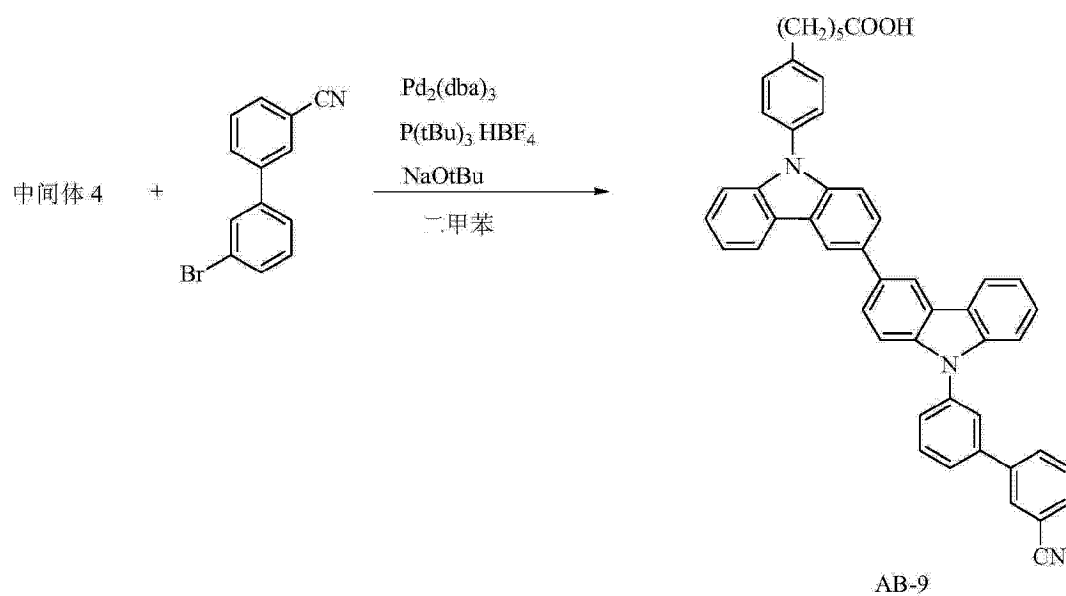
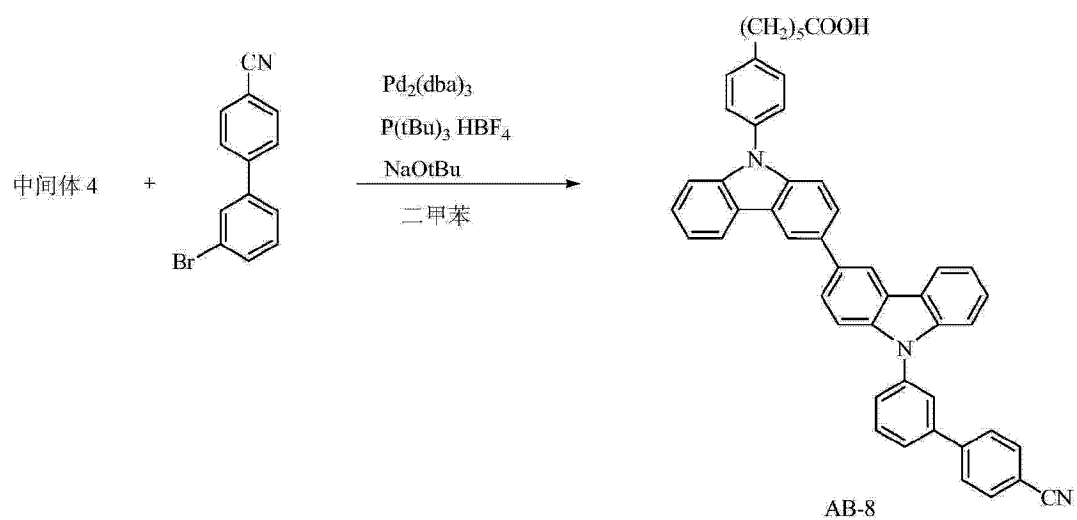
[0102]



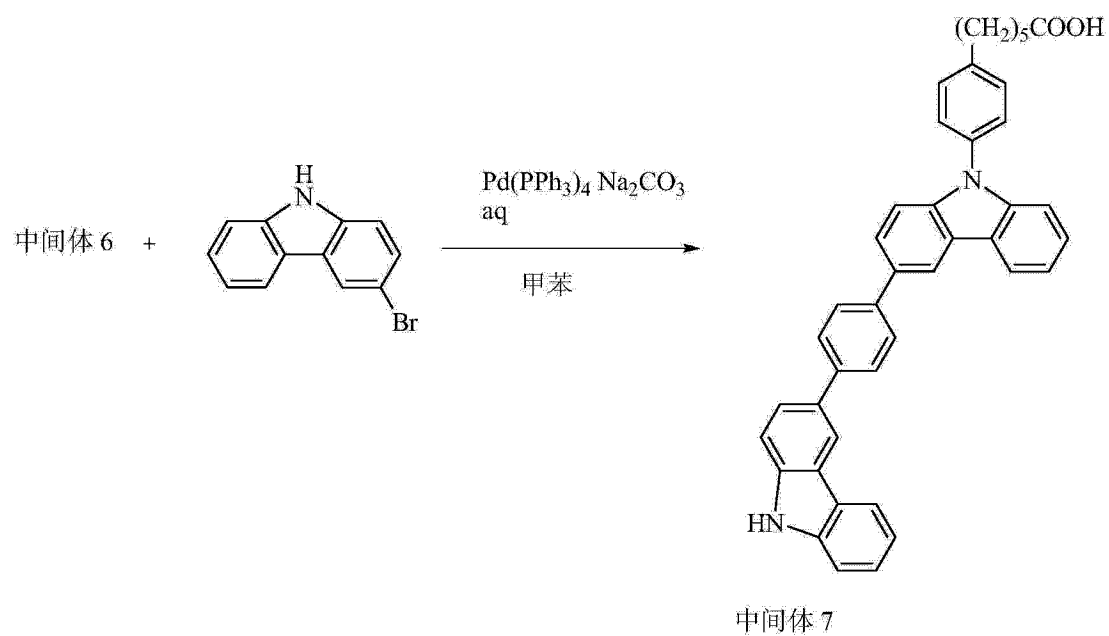
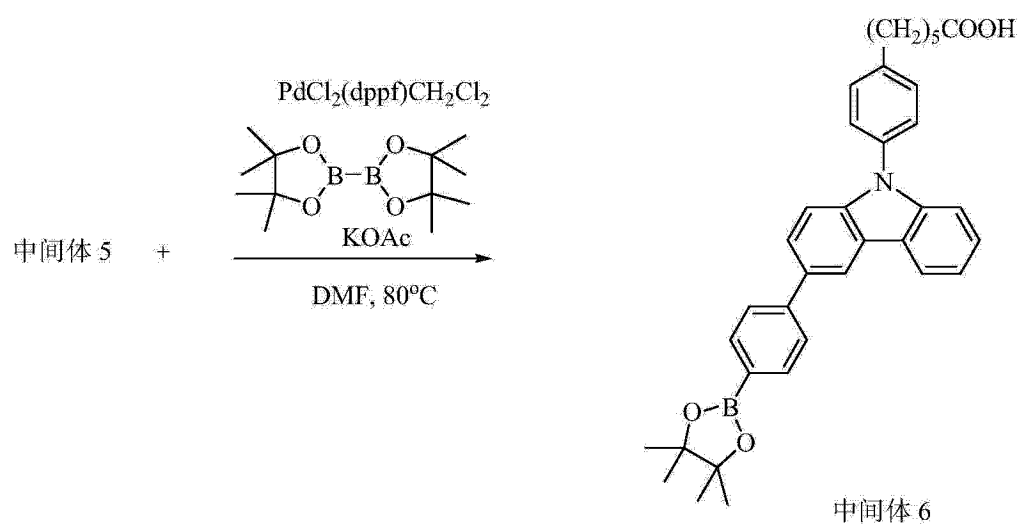
[0103]



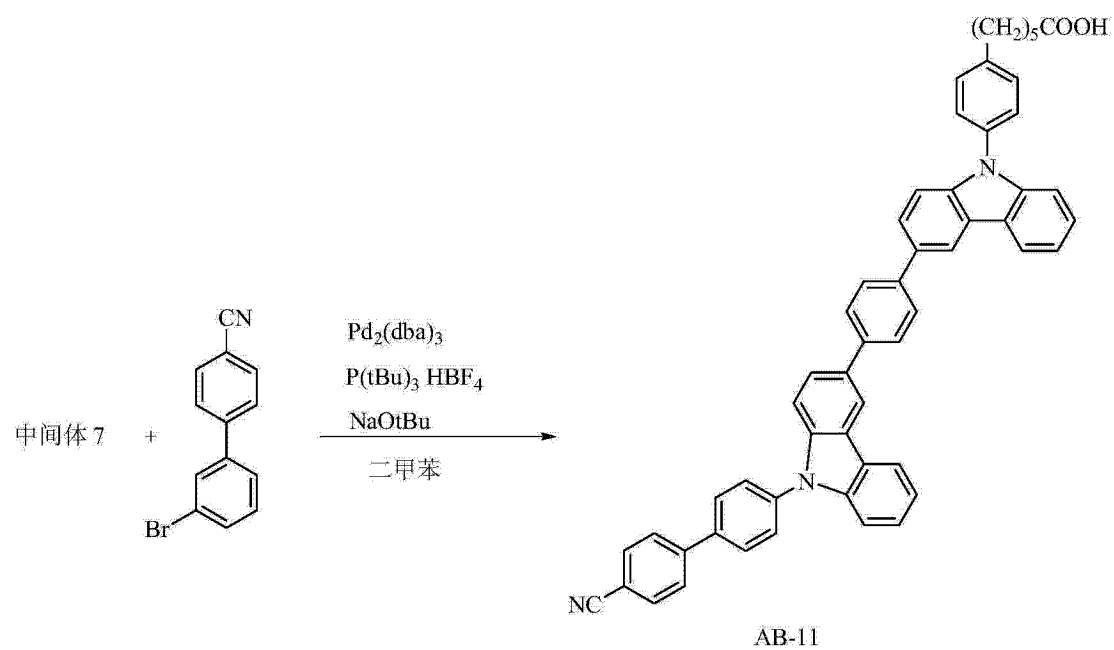
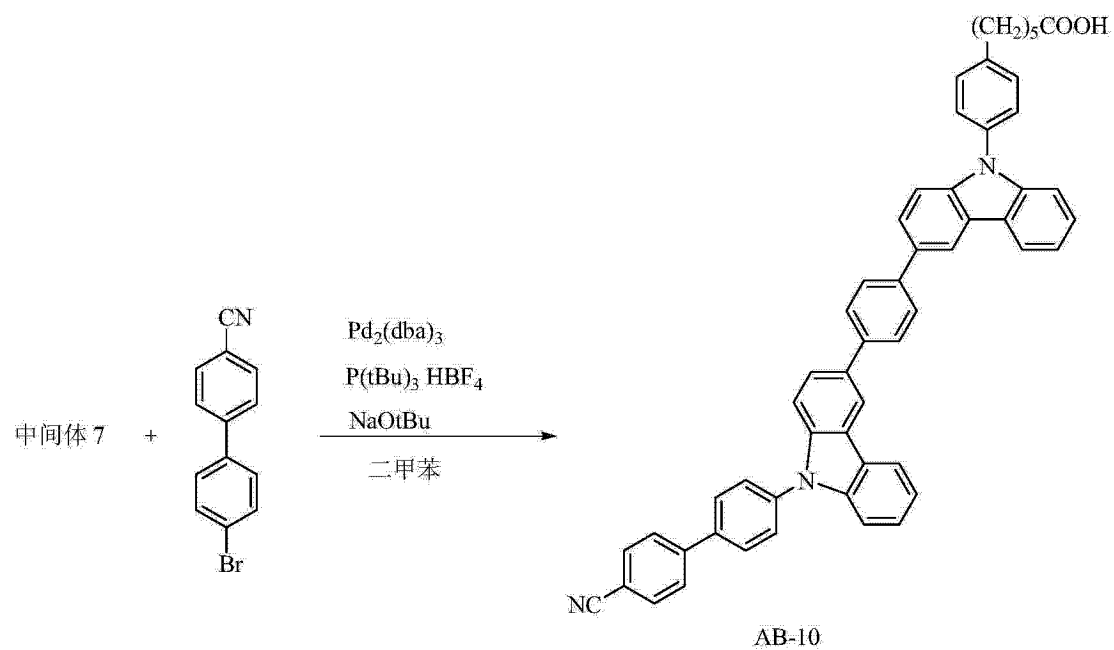
[0104]



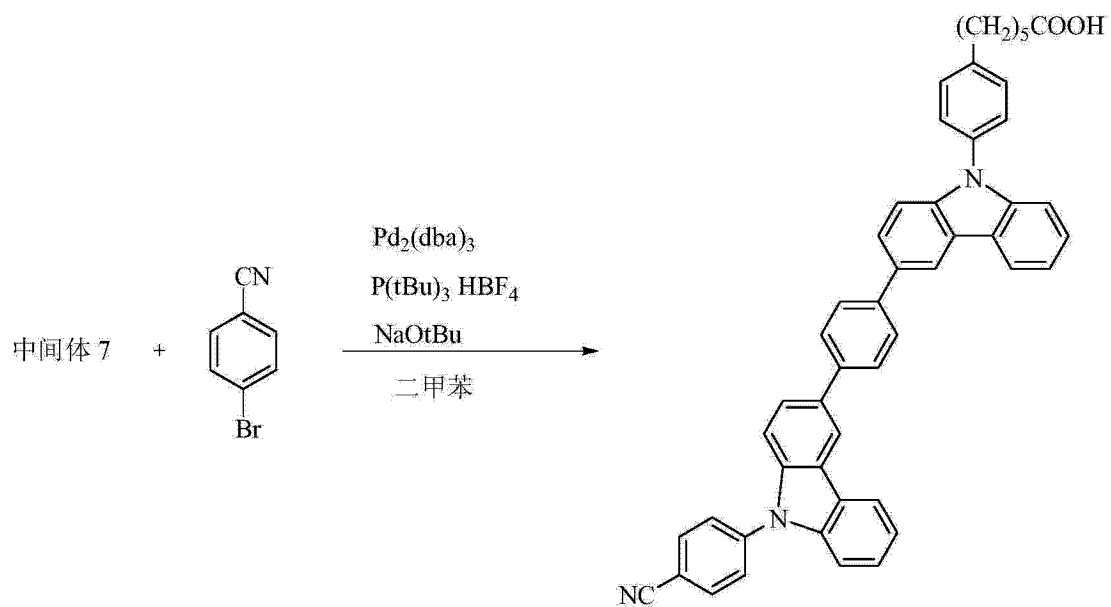
[0105]



[0106]



[0107]



AB-11

[0108] 以上仅为本发明的优选实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

专利名称(译)	有机电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN104710978A	公开(公告)日	2015-06-17
申请号	CN201510073430.0	申请日	2015-02-11
[标]申请(专利权)人(译)	深圳市前海安测信息技术有限公司 深圳市易特科信息技术有限公司 深圳市贝沃德克生物技术研究有限公司		
申请(专利权)人(译)	深圳市前海安测信息技术有限公司 深圳市易特科信息技术有限公司 深圳市贝沃德克生物技术研究有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	深圳市前海安测信息技术有限公司 深圳市易特科信息技术有限公司 深圳市贝沃德克生物技术研究有限公司		
[标]发明人	张贯京 陈兴明 葛新科 克里斯基捏普拉纽克 艾琳娜古列莎 王海荣 张少鹏 方静芳 高伟明 程金兢 梁艳妮 周荣 李慧玲 波达别特伊万 徐之艳 周亮 梁昊原 肖应芬 郑慧华 唐小浪 李潇云		
发明人	张贯京 陈兴明 葛新科 克里斯基捏·普拉纽克 艾琳娜·古列莎 王海荣 张少鹏 方静芳 高伟明 程金兢 梁艳妮 周荣 李慧玲 波达别特·伊万 徐之艳		

周亮
梁昊原
肖应芬
郑慧华
唐小浪
李潇云

IPC分类号C09K11/06 C07D209/86

CPC分类号C07D209/86 C09K11/06

外部链接EspaceenetSIPO

摘要(译)

本发明公开了一种有机电致发光材料，所述有机电致发光材料由以下通式表示：该通式中，A表示有机电致发光化合物分子，B表示官能团，AB表示A经B官能团化后的产物；C表示抗体，C通过B与A结合以获得有机电致发光材料。本发明所提供的有机电致发光材料，能够应用于生物大分子检测领域，从而拓宽了有机电致发光材料的应用领域，并且能够提高对生物大分子的检测灵敏度。

