



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103194213 B

(45) 授权公告日 2015.03.18

(21) 申请号 201310114125.2

(22) 申请日 2013.04.02

(73) 专利权人 华南师范大学

地址 510630 广东省广州市天河区石牌中山大道西 55 号

(72) 发明人 石光 何文 刘聪

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 禹小明 廖继海

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 209/86(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101343539 A, 2009.01.14, 权利要求 1.

JP 2008-163190 A, 2008.07.17, 说明书第 10 页第 2 行.

US 2008/0220407 A1, 2008.09.11, 全文.

CN 101490044 A, 2009.07.22, 全文.

CN 101659865 A, 2010.03.03, 全文.

Xiaorui Wang 等. Highly sensitive and selective fluorometric off-on K⁺ probe constructed via host-guest molecular recognition and aggregation-induced emission. 《J. Mater. Chem.》. 2012, 第 22 卷 8622 - 8628.

杨志涌. 咪唑基三苯乙烯衍生物聚集诱导增强发光材料的合成与性能研究. 《中山大学博士学位论文》. 2010, 1-186.

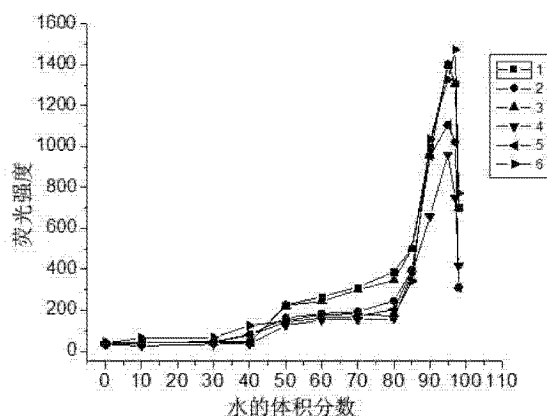
审查员 张慧慧

(54) 发明名称

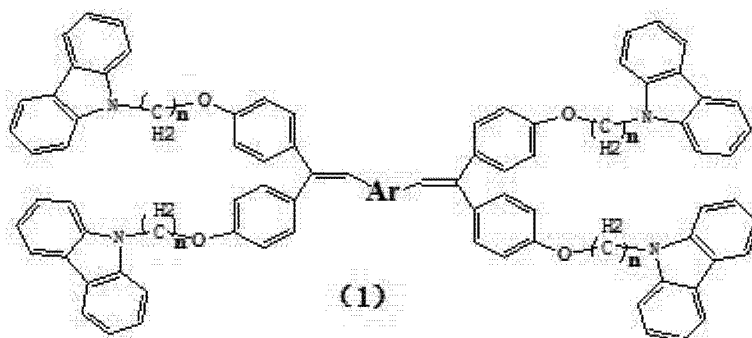
带有长烷基链的二苯乙炔咪唑结构的聚集诱导发光材料及其合成方法及应用

(57) 摘要

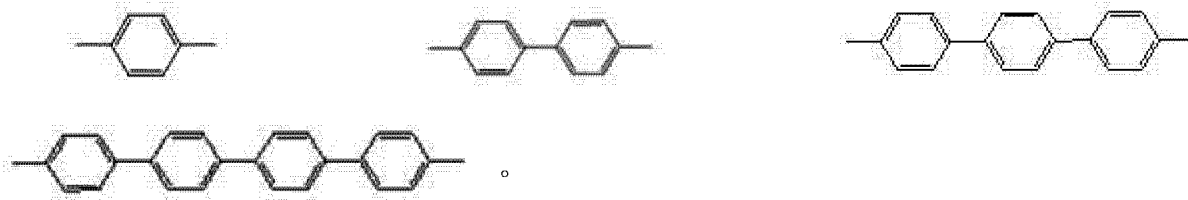
本发明属于有机发光材料技术领域, 该材料含有带长烷基链的咪唑基二苯乙炔衍生物结构。该发光材料中的碳碳双键的形成是通过 Wittig-Horner 反应进行合成的。本发明提供上述发光材料的合成方法, 合成工艺简单, 纯化容易, 所合成含长烷基链的咪唑基二苯乙炔衍生物结构的有机发光材料具有发光强度高的特点, 特别是在聚集状态具有更好的发光特性, 发光材料所含有长烷基链结构使材料具有良好的溶解性, 容易成膜, 并且本发明的发光材料具有聚集诱导发光和气敏性效应, 适用于制备有机电致发光材料器件中的发光层材料, 也可作为刺激响应功能材料应用于化学 / 生物传感器。



1. 带有长烷基链的二苯乙烯咔唑基结构的聚集诱导发光材料,其特征是其结构如通式(1)所示:

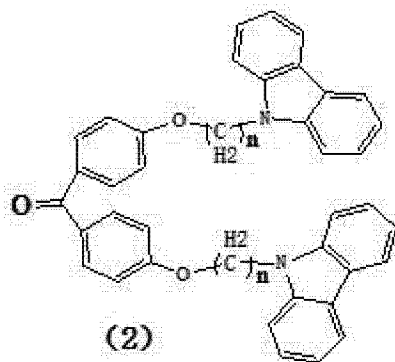


其中烷基链长度 n 为 4 ~ 12, Ar 选自如下芳香基:



2. 权利要求 1 所述的发光材料的合成方法,其特征是包括以下步骤:

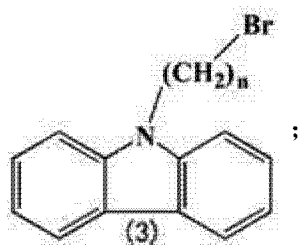
(1) 合成结构通式(2)所示的中间体化合物;



其中,烷基链长度 n 为 4 ~ 12;

(2) 由结构通式(2)所示的中间体化合物与叶立德试剂通过 Wittig 方法反应得到权利要求 1 所述的发光材料。

3. 根据权利要求 2 所述发光材料的合成方法,其特征是:结构通式(2)所示的中间体化合物由结构通式(3)所示的中间体化合物与 4,4'-二羟基二苯甲酮反应得到;



其中,烷基链长度 n 为 $4 \sim 12$ 。

4. 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。
5. 权利要求 1 所述的发光材料,作为刺激响应功能材料应用于化学 / 生物传感器。

带有长烷基链的二苯乙烯咔唑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] 自从有机电致发光器件 (OLED) 问世以来，有机电致发光材料以其具有发光亮度和发光效率高、色彩丰富、材料易加工等特点受到科技界和产业界的高度重视。

[0003] 但是，目前 OLED 技术在发展过程中遇到了瓶颈问题，就是 OLED 器件的荧光效率和使用寿命还达不到实用化要求，导致期待中的 OLED 显示器迟迟不能进入工业规模应用。影响 OLED 器件荧光效率和使用寿命的原因主要是发光材料的荧光效率和寿命问题未能得到很好解决。绝大多数发光材料的稀溶液具有高的荧光量子产率，但是在其固体状态下则变得荧光很弱或者根本不发光，这是由于聚集诱导作用导致了荧光的淬灭。作为发光材料，通常情况下是在固体薄膜状态下使用，因此随着固体薄膜的形成，聚集诱导淬灭现象就无可避免地发生。如果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。

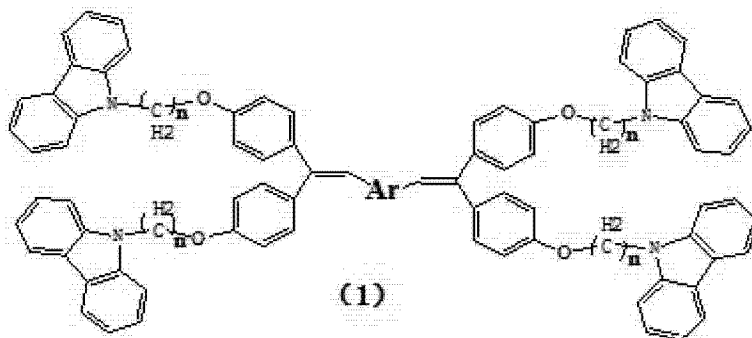
发明内容

[0004] 本发明的目的是为了合成具有 AIE 功能的发光材料，将 OLED 发光材料的发光效率提高，解决发光材料聚集猝灭的难题，提供一类含长烷基链结构咔唑基二苯乙烯衍生物结构的新型有机发光材料。该类材料具有明显的聚集诱导发光性能，引入长烷基链提高了化合物的柔顺性使其易溶于溶剂，测试结果表明烷基链越长，溶解度越高。该发光材料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。

[0005] 本发明的另一个目的是提供上述发光材料的合成方法。

[0006] 带有长烷基链的二苯乙烯咔唑基结构的聚集诱导发光材料，其结构如通式 (1) 所示：

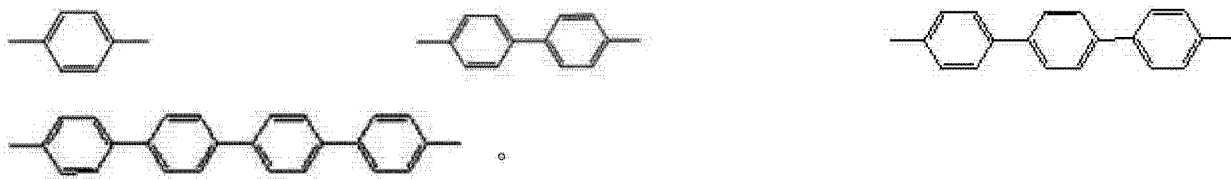
[0007]



[0008] 其中烷基链长度 n 为 4 ~ 12, Ar 选自芳香基。

[0009] 进一步的, Ar 选自：

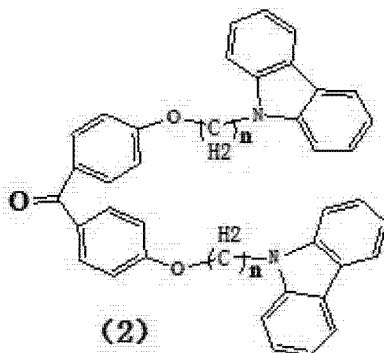
[0010]



[0011] 上述发光材料的合成方法,包括以下步骤:

[0012] (1) 合成结构通式(2)所示的中间体化合物;

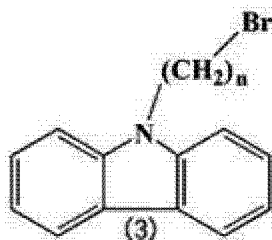
[0013]

[0014] 其中,烷基链长度 n 为 4 ~ 12;

[0015] (2) 由结构通式(2)所示的中间体化合物与叶立德试剂通过 Wittig 方法反应得到权利要求 1 所述的发光材料。

[0016] 进一步的,结构通式(2)所示的中间体化合物由结构通式(3)所示的中间体化合物与 4,4'-二羟基二苯甲酮反应得到;

[0017]

[0018] 其中,烷基链长度 n 为 4 ~ 12。

[0019] 上述发光材料,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。

[0020] 与现有技术相比,本发明合成工艺简单,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良好的热稳定性,高的发光强度,特别是在聚集状态具有更好的发光特性。发光材料所含有长烷基链结构使材料具有良好的溶解性,容易成膜,并且本发明的发光材料具有聚集诱导发光和气敏性效应,适用于制备有机电致发光材料器件中的发光层材料,也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

[0021] 图 1 是本发明实例 1 ~ 6 的产物(图中右上角编号 1 为实施例 1 的产物,编号 2 为实施例 2 的产物,以此类推)在不同组成水 / 四氢呋喃溶液中的荧光发射强度(溶液浓度为

10^{-5} mol/L, 图中百分比为水在混合溶液中所占的体积分数)。

[0022] 图 2 是本发明实例 1 最终产物 4,4'-双(2,2'-双(4-(6-(9H-吡唑基)己氧基)苯基)乙烯基)联苯的核磁氢谱。

[0023] 图 3 是本发明实例 1 最终产物 4,4'-双(2,2'-双(4-(6-(9H-吡唑基)己氧基)苯基)乙烯基)联苯的核磁碳谱。

[0024] 图 4 是本发明实例 1 最终产物 4,4'-双(2,2'-双(4-(6-(9H-吡唑基)己氧基)苯基)乙烯基)联苯的质谱图谱($M_z=1572\text{g/mol}$)。

[0025] 图 5 是本发明实例 1 最终产物 4,4'-双(2,2'-双(4-(6-(9H-吡唑基)己氧基)苯基)乙烯基)联苯的热重图谱。

具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施例,进一步阐明本发明,有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的技术人员根据本发明内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍属于本发明的保护范围。

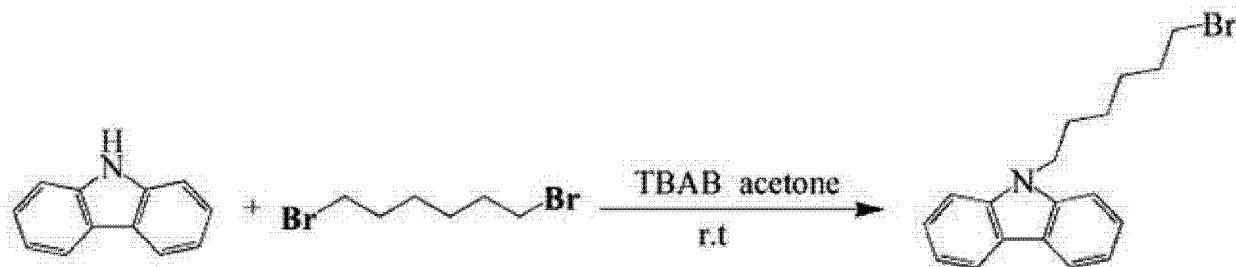
[0027] 实施例 1

[0028] 4,4'-双(2,2'-双(4-(6-(9H-吡唑基)己氧基)苯基)乙烯基)联苯的合成

[0029] (1) 合成中间体化合物 N-6-溴己基-9H-吡唑

[0030] 在装有回流装置,氮气保护的 100ml 的三口烧瓶中,依次加入 3g (0.018mol) 吡唑, 35ml 丙酮, 4.3g KOH, 18ml (0.115mol) 1,6-二溴己烷。室温下搅拌 24h, 然后倒入水中, 用二氯甲烷萃取 3 次, 有机相用水洗涤 4 次, 用无水 Mg_2SO_4 干燥 3h 后将溶剂减压蒸馏。剩余的固体用柱层析分离 (SiO_2 ; 洗脱剂: 二氯甲烷/正己烷=1:6, v/v), 得到白色固体产物。

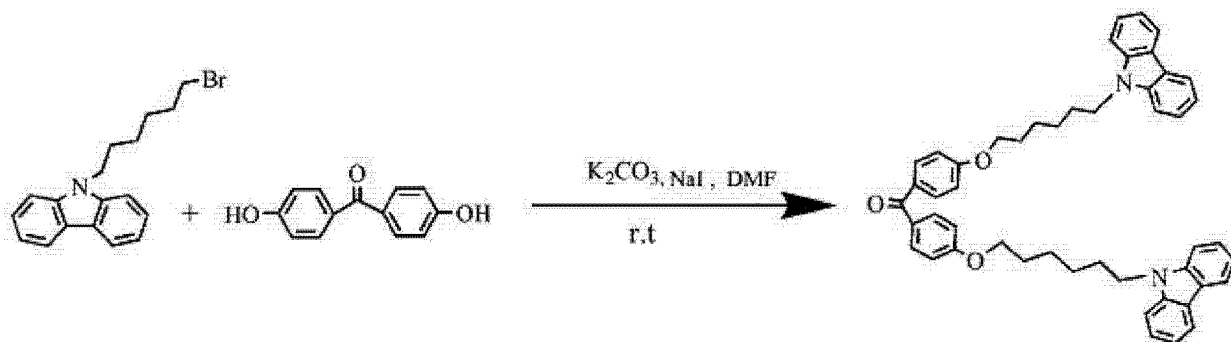
[0031]



[0032] (2) 合成中间体双(4-(6-(9H-吡唑基)己氧基)苯基)甲酮

[0033] 在装有回流装置,氩气保护的 100ml 的三口烧瓶中,依次加入 1g (3mmol) 化合物 N-6-溴己基-9H-吡唑, 20ml DMF, 0.26g K_2CO_3 , 0.18g NaI, 0.3g (1.5mmol) 4,4'-二羟基二苯甲酮。在 60°C 温度下搅拌反应 48h 后过滤, 过滤液减压蒸馏, 所得固体用乙醇重结晶得到白色固体产物。

[0034]

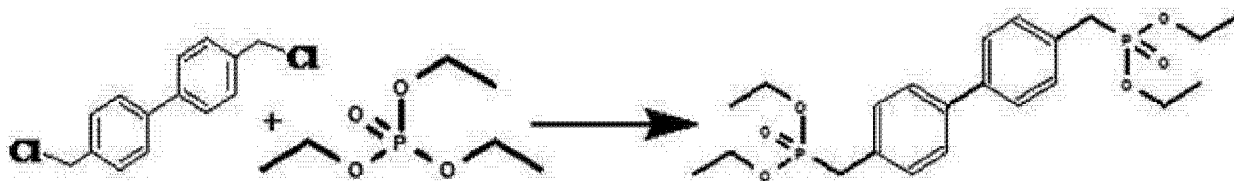


[0035] (3) 中间体 4,4'-亚联苯基-双-甲磷酸二乙酯的合成

[0036] 在装有回流装置,氮气保护气体,滴液漏斗的 100ml 的三口烧瓶中,

[0037] 加入 2.51g (10mmol) 4,4'-二(氯甲基)联苯,加热溶解、搅拌,维持温度在 150-165℃,滴加 10mL (59mmol) 亚磷酸三乙酯. 加完后回流约 3h,冷却至室温,有白色固体析出,用石油醚洗涤,过滤烘干,所得白色固体即为 4,4'-双(二乙氧基磷酰甲基)联苯。

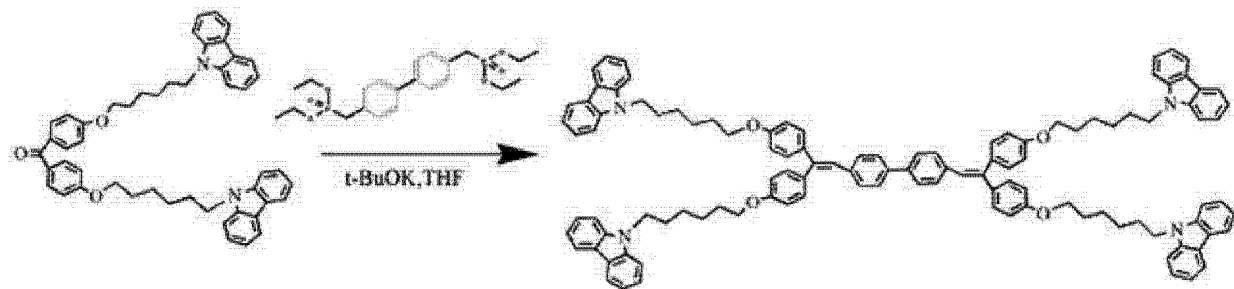
[0038]



[0039] (4) 4,4'-双(2,2'-双(4-(6-(9H-咪唑基)己氧基)苯基)乙烯基)联苯

[0040] 在三口烧瓶中加入 0.4mmol 双(4-(6-(9H-咪唑基)己氧基)苯基)甲酮、0.1mmol 4,4'-亚联苯基-双-甲磷酸二乙酯和 25ml 四氢呋喃,搅拌使之溶解。加入 0.4mmol 叔丁醇钾,在氩气氛下室温搅拌 12h。反应液中有淡黄色沉淀生成。过滤并用甲苯洗涤后烘干得淡黄色固体。固体用柱层析分离(SiO_2 ;洗脱剂:二氯甲烷/正己烷=5:1)。

[0041]



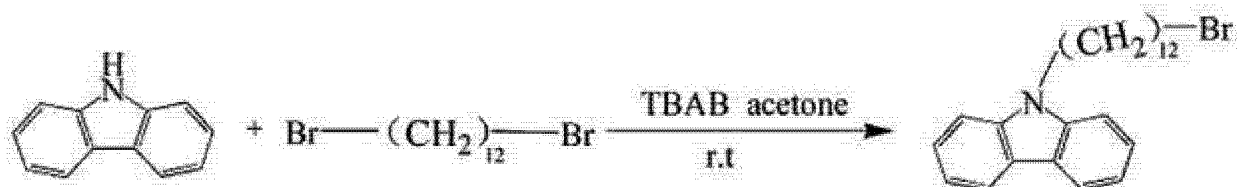
[0042] 实施例 2

[0043] 4,4'-双(2,2'-双(4-(12-(9H-咪唑基)十二烷氧基)苯基)乙烯基)联苯的合成

[0044] (1) 合成中间体 N-12-溴十二烷基-9H-咪唑

[0045] 在装有回流装置,氮气保护的 100ml 的三口烧瓶中,依次加入 3g (0.018mol) 咪唑, 35ml 丙酮, 4.3g KOH, 38g (0.115mol) 1,12-二溴十二烷。室温下搅拌 24h,然后倒入水中,用二氯甲烷萃取 3 次,有机相用水洗涤 4 次,用无水 Mg_2SO_4 干燥 3h 后减压蒸馏。剩余的固体用柱层析分离(SiO_2 ;洗脱剂:二氯甲烷/正己烷=1:6, v/v), 得到白色产物。

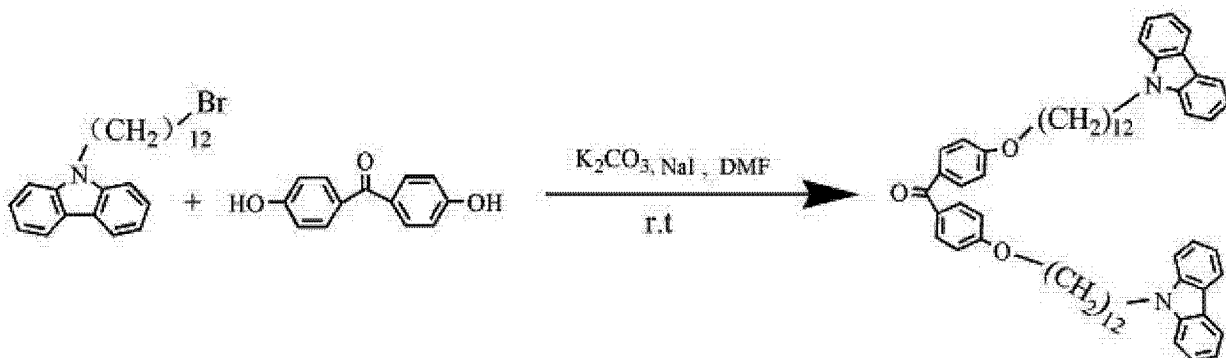
[0046]



[0047] (2) 合成中间体双(4-(12-(9H-咔唑基)十二烷氧基)苯基)甲酮

[0048] 在装有回流装置, 氩气保护的 100ml 的三口烧瓶中, 依次加入 1.7g (3mmol) N-12-溴十二烷基-9H-咔唑, 20ml DMF, 0.26g K_2CO_3 , 0.18g NaI, 0.3g (1.5mmol) 4,4'-二羟基二苯甲酮。在 60°C 温度下搅拌反应 48h 后过滤, 过滤液减压蒸馏, 固体用乙醇重结晶得到白色固体产物。

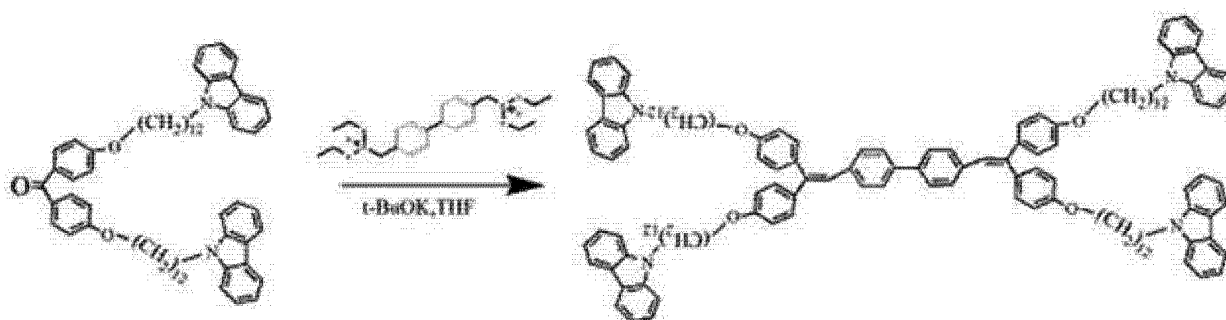
[0049]



[0050] (3) 4,4'-双(2,2'-双(4-(12-(9H-咔唑基)十二烷氧基)苯基)乙烯基)联苯的合成

[0051] 在三口烧瓶中加入 0.4mmol 双(4-(12-(9H-咔唑基)十二烷氧基)苯基)甲酮、0.1mmol 4,4'-亚联苯基-双-甲磷酸二乙酯和 25ml 四氢呋喃, 搅拌使之溶解。加入 0.4mmol 叔丁醇钾, 在氩气氛下室温搅拌 12h。反应液中有淡黄色沉淀生成。过滤并用甲苯洗涤后烘干得淡黄色固体。固体用柱层析分离 (SiO_2 ; 洗脱剂: 二氯甲烷 / 正己烷 = 5 : 1)。

[0052]



[0053] 实施例 3

[0054] 4,4'-双(2,2'-双(4-(4-(9H-咔唑基)丁氧基)苯基)乙烯基)联苯的合成

[0055] (1) 合成中间体化合物 N-4-溴丁基-9H-咔唑

[0056] 在装有回流装置, 氮气保护的 100ml 的三口烧瓶中, 依次加入 3g (0.018mol) 咔唑, 35ml 丙酮, 0.02g TBAB, 4.3g KOH, 25g (0.115mol) 1,4-二溴丁烷。室温下搅拌 24h, 然后倒入水中, 用二氯甲烷萃取 3 次, 有机相用水洗涤 4 次, 用无水 Mg_2SO_4 干燥 3h 后溶剂用旋转蒸发仪减压蒸馏。剩余的固体用柱层析分离 (SiO_2 ; 洗脱剂: 二氯甲烷 / 正己烷 = 1 : 6, v/

v), 得到白色产物。

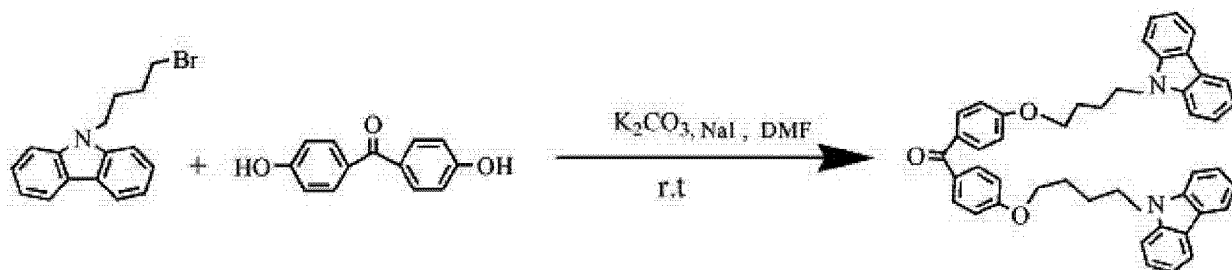
[0057]



[0058] (2) 双(4-(4-(9H-吡唑基)丁氧基)苯基)甲酮的合成

[0059] 在装有回流装置, 氩气保护的 100ml 的三口烧瓶中, 依次加入 0.9g (3mmol) N-4-溴丁基-9H-吡唑, 20ml DMF, 0.26g K_2CO_3 , 0.18g NaI, 0.3g (1.5mmol) 4,4'-二羟基二苯甲酮。在 60°C 温度下搅拌反应 48h 后过滤, 过滤液减压蒸馏, 所得固体用乙醇重结晶得到白色固体产物。

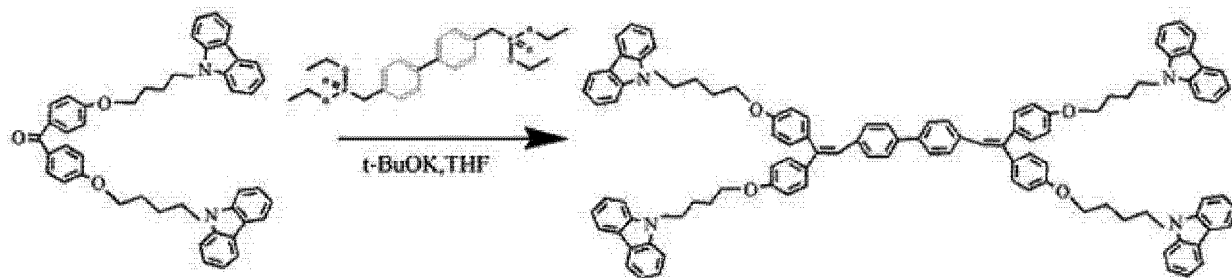
[0060]



[0061] (3) 4,4'-双(2,2'-双(4-(4-(9H-吡唑基)丁氧基)苯基)乙烯基)联苯的合成

[0062] 在三口烧瓶中加入 0.4mmol 双(4-(4-(9H-吡唑基)丁氧基)苯基)甲酮、0.1mmol 4,4'-亚联苯基-双-甲磷酸二乙酯和 25ml 四氢呋喃, 搅拌使之溶解。加入 0.4mmol 叔丁醇钾, 在氩气氛下室温搅拌 12h。反应液中有淡黄色沉淀生成。过滤并用甲苯洗涤后烘干得淡黄色固体。固体用柱层析分离 (SiO_2 ; 洗脱剂: 二氯甲烷 / 正己烷 = 5 : 1)。

[0063]

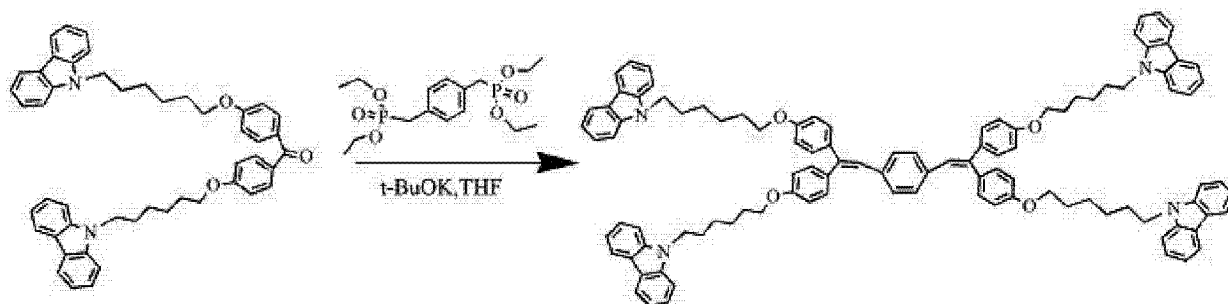


[0064] 实施例 4

[0065] 4,4'-双(2,2'-双(4-(6-(9H-吡唑基)己氧基)苯基)乙烯基)苯的合成

[0066] 在三口烧瓶中加入 0.4mmol 中间产物双(4-(6-(9H-吡唑基)己氧基)苯基)甲酮、0.1mmol 对二甲苯二磷酸四乙酯和 25ml 四氢呋喃, 搅拌使之溶解。加入 0.4mmol 叔丁醇钾, 在氩气氛下室温搅拌 12h。反应液中有淡黄色沉淀生成。过滤并用甲苯洗涤后烘干得淡黄色固体。固体用柱层析分离 (SiO_2 ; 洗脱剂: 二氯甲烷 / 正己烷 = 5 : 1)。

[0067]

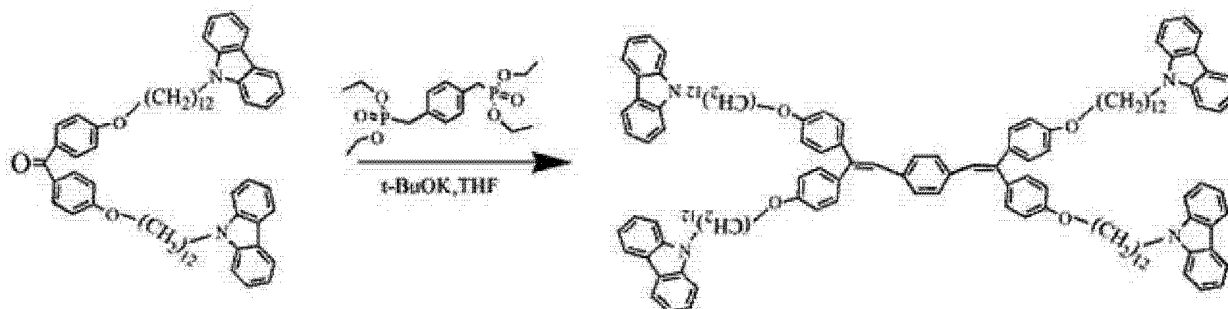


[0068] 实施例 5

[0069] 4,4'-双(2,2'-双(4-(12-(9H-咔唑基)十二烷氧基)苯基)乙烯基)苯的合成

[0070] 在三口烧瓶中加入 0.4mmol 双(4-(12-(9H-咔唑基)十二烷氧基)苯基)甲酮、0.1mmol 对二甲苯二磷酸四乙酯和 25ml 四氢呋喃,搅拌使之溶解。加入 0.4mmol 叔丁醇钾,在氩气氛下室温搅拌 12h。反应液中有淡黄色沉淀生成。过滤并用甲苯洗涤后烘干得淡黄色固体。固体用柱层析分离(SiO_2 ;洗脱剂:二氯甲烷/正己烷=5:1)。

[0071]

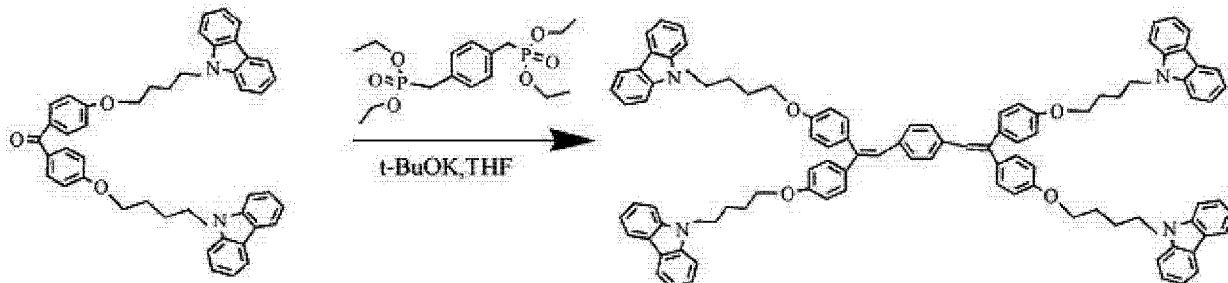


[0072] 实施例 6

[0073] 4,4'-双(2,2'-双(4-(4-(9H-咔唑基)丁氧基)苯基)乙烯基)苯的合成

[0074] 在三口烧瓶中加入 0.4mmol 双(4-(4-(9H-咔唑基)丁氧基)苯基)甲酮、0.1mmol 对二甲苯二磷酸四乙酯和 25ml 四氢呋喃,搅拌使之溶解。加入 0.4mmol 叔丁醇钾,在氩气氛下室温搅拌 12h。反应液中有淡黄色沉淀生成。过滤并用甲苯洗涤后烘干得淡黄色固体。固体用柱层析分离(SiO_2 ;洗脱剂:二氯甲烷/正己烷=5:1)。

[0075]



[0076] 聚集诱导发光实验结果如图(1)所示,图 1 是实施例 1 至实施例 6 在不同组成水/四氢呋喃溶液中的荧光发射强度(溶液浓度为 10^{-5}mol/L , 图中百分比为水在混合溶液中所占的体积分数),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,具有明显的聚集诱导发光特性。

[0077] 图 2 所示为实例 1 最终产物 4,4'-双(2,2'-双(4-(6-(9H-吡唑基)己氧基)苯基)乙烯基)联苯的热重积分曲线。可见其具有高的热稳定性,其热失重 5% 的温度 T_d 为 360°C , 高于目前文献已报道的 AIE 材料的 T_d 。例如 MPPS 和 HPS, 两个非常典型的 AIE 化合物, MPPS 和 HPS 的 T_d 则分别为 309°C 和 351°C 。因此, 本文所合成的化合物具有比较的高的 T_d , 这对提高 OLED 器件的使用寿命是十分有利的。

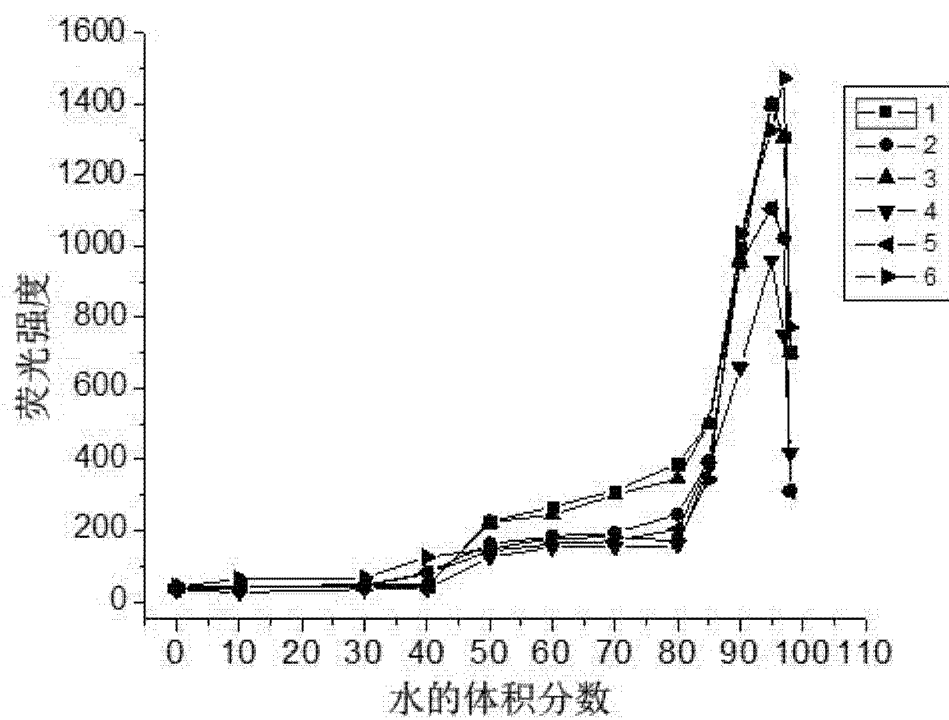


图 1

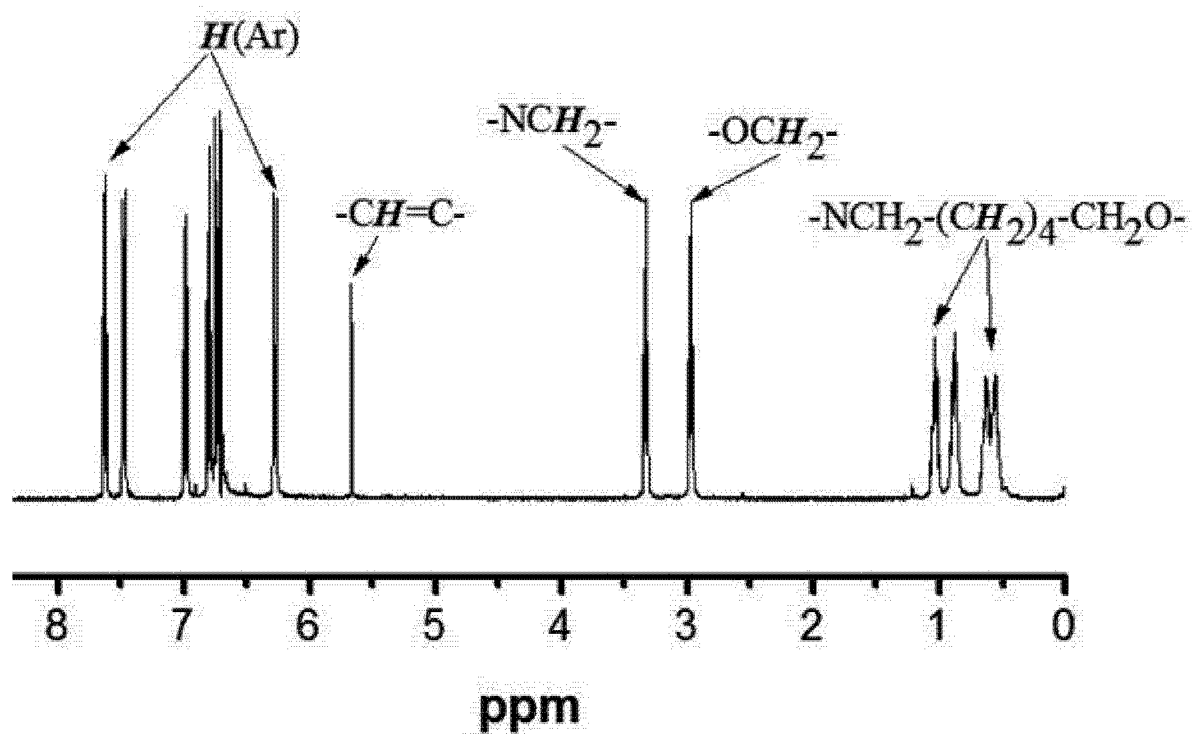


图 2

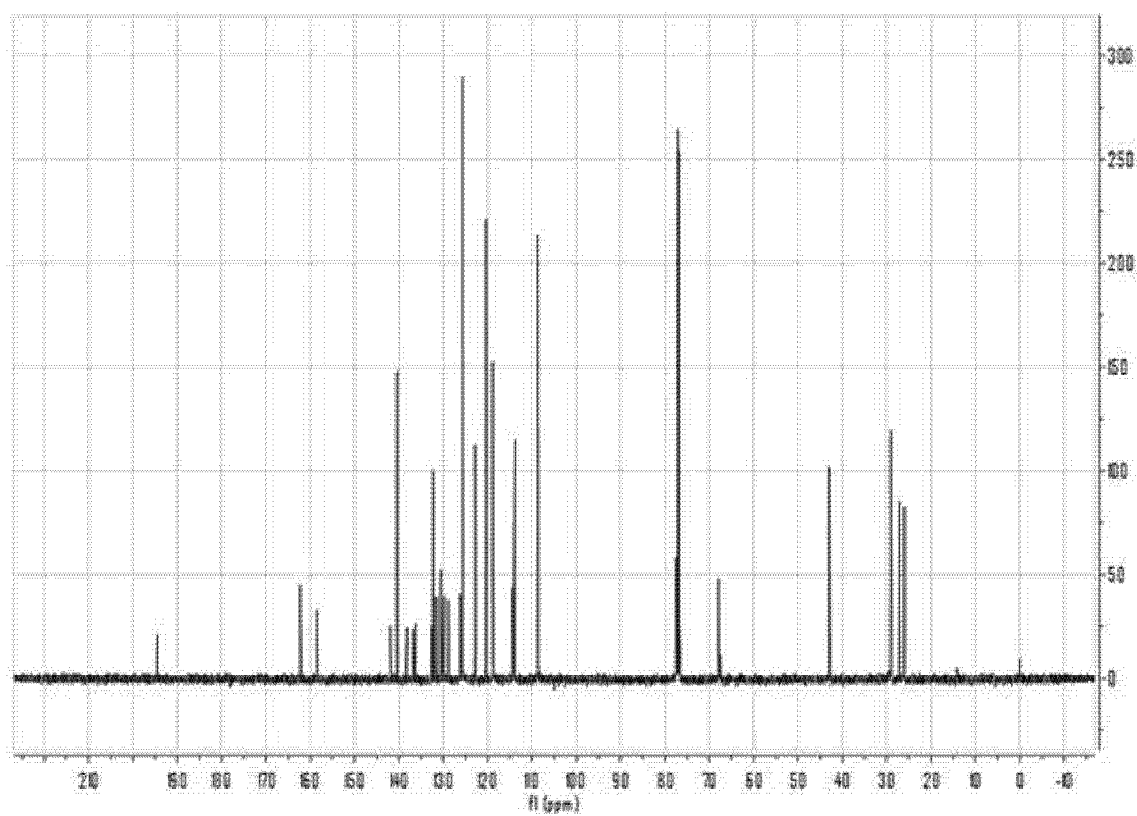


图 3

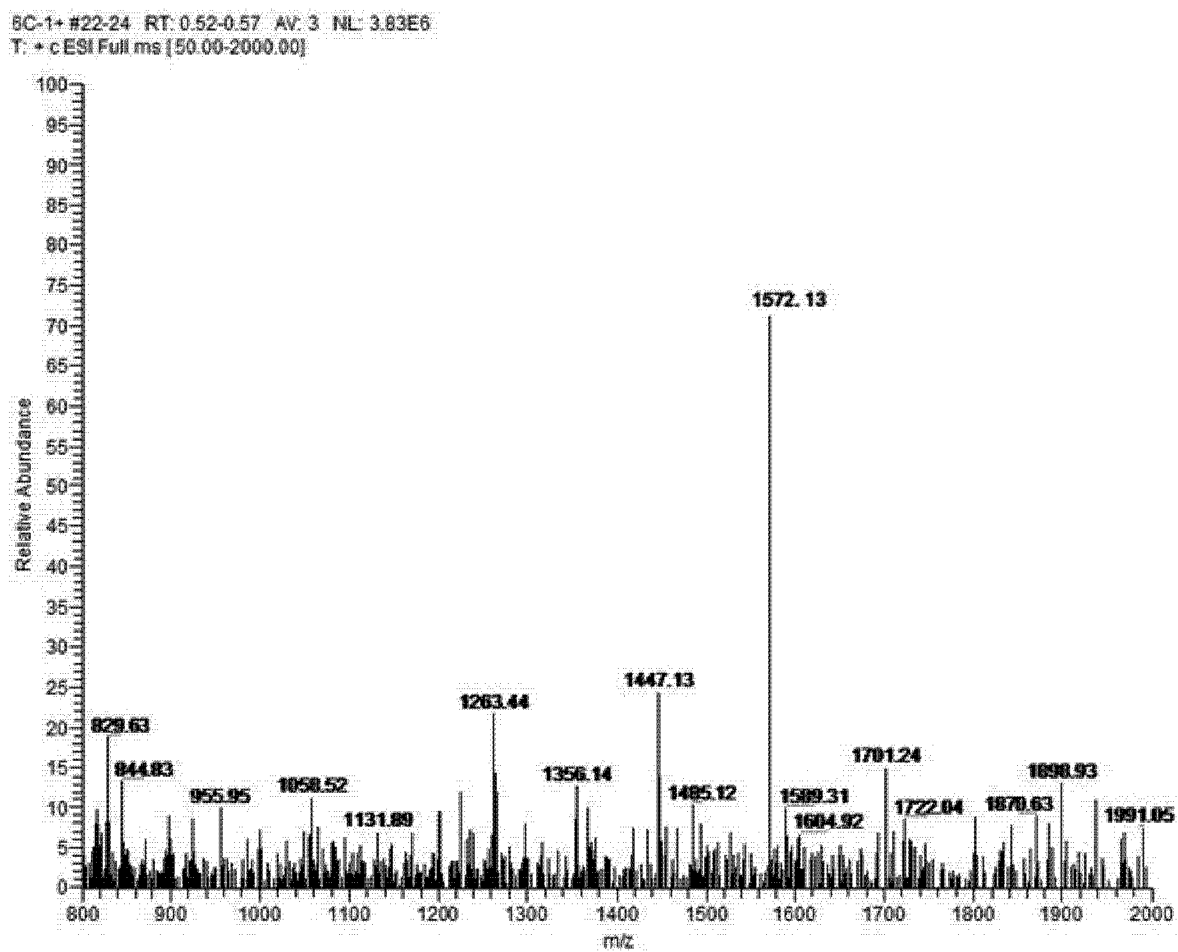


图 4

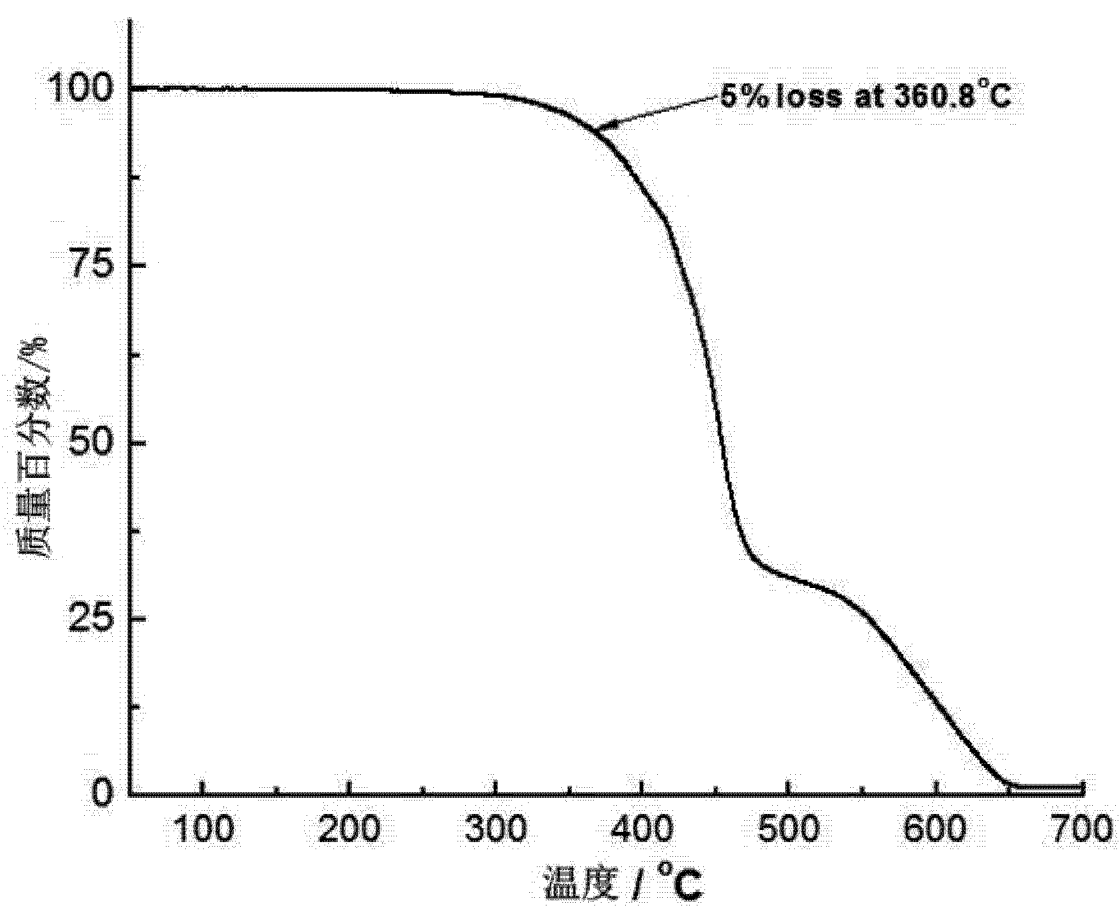


图 5

专利名称(译)	带有长烷基链的二苯乙烯咔唑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	CN103194213B	公开(公告)日	2015-03-18
申请号	CN201310114125.2	申请日	2013-04-02
[标]申请(专利权)人(译)	华南师范大学		
申请(专利权)人(译)	华南师范大学		
当前申请(专利权)人(译)	华南师范大学		
[标]发明人	石光 何文 刘聪		
发明人	石光 何文 刘聪		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 H01L51/54		
代理人(译)	廖继海		
审查员(译)	张慧慧		
其他公开文献	CN103194213A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机发光材料技术领域，该材料含有带长烷基链的咔唑基二苯乙烯衍生物结构。该发光材料中的碳碳双键的形成是通过Wittig-Horner反应进行合成的。本发明提供上述发光材料的合成方法，合成工艺简单，纯化容易，所合成含长烷基链的咔唑基二苯乙烯衍生物结构的有机发光材料具有发光强度高的特点，特别是在聚集状态具有更好的发光特性，发光材料所含有长烷基链结构使材料具有良好的溶解性，容易成膜，并且本发明的发光材料具有聚集诱导发光和气敏性效应，适用于制备有机电致发光材料器件中的发光层材料，也可作为刺激响应功能材料应用于化学/生物传感器。

