



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105694853 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 22

(21) 申请号 201610143215. 8

H01L 51/54(2006. 01)

(22) 申请日 2016. 03. 14

(71) 申请人 上海电力学院

地址 200090 上海市杨浦区平凉路 2103 号

(72) 发明人 邹祺 朱亮亮 陈文博 赵婉冬
吴佳成

(74) 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司
31001

代理人 吴宝根

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C09K 9/02(2006. 01)

C07D 277/84(2006. 01)

H01L 51/46(2006. 01)

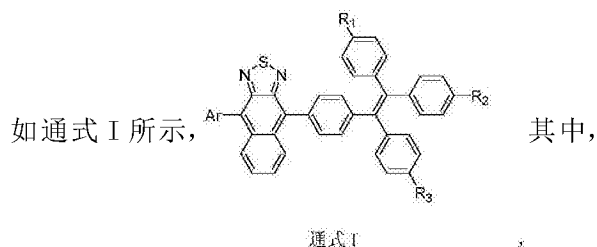
权利要求书4页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

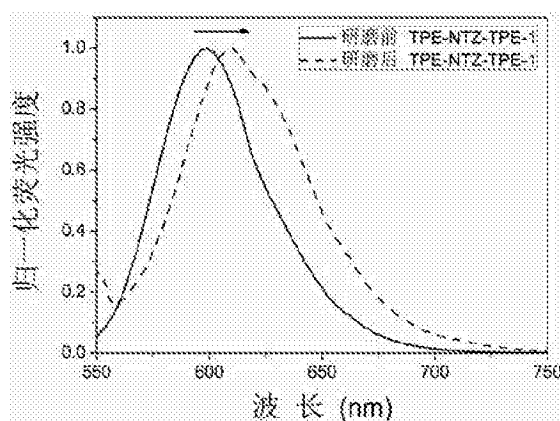
一种有机发光材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

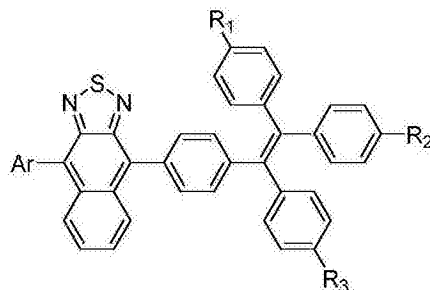
本发明提供了一种有机发光材料,其结构式



Ar 选自芳香基或芳杂环基团, R_1 、 R_2 、 R_3 分别选自 H、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基。本发明还提供了上述发光材料的制备方法,本发明以蔡并噻二唑为核心单元,在分子内引入四苯基乙烯衍生物单元和芳香基(或杂环基团)。本发明在压力作用下可以产生固体颜色和荧光的变化,这种压致变色性质在光电领域具有非常重要的作用。



1. 一种有机发光材料,其特征在于:其结构式如通式I所示,



通式 I ,

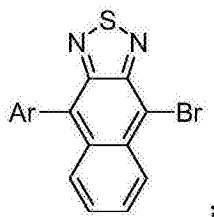
其中,Ar选自芳香基或芳杂环基团,R₁、R₂、R₃分别选自H、C₁~C₁₂烷基。

2. 如权利要求1所述的有机发光材料,其特征在于:所述的Ar为苯基、萘基、蒽基、联苯基、呋喃基或噻吩基,R₁、R₂、R₃分别选自H。

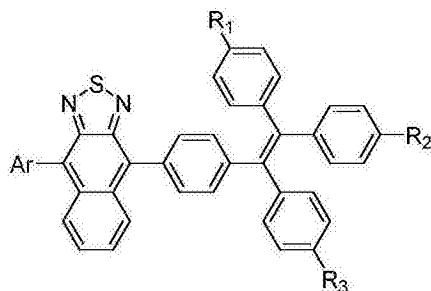
3. 如权利要求1所述的有机发光材料,其特征在于:所述的Ar为苯基,R₁、R₂、R₃均为H。

4. 权利要求1所述的有机发光材料的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

1) 一个制备4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑的步骤,在所述的制备4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑的步骤中,在氮气保护下,将4,9-二溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,芳香基(或芳杂环基)硼酸,碳酸钾水溶液,四氢呋喃或甲苯或乙醇,四三苯基磷钨加入反应体系中,于40℃至回流温度下,反应6-24小时,得到4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,其结构式如下所示,

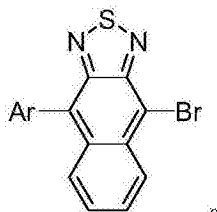


2) 一个制备烷基取代的4-芳香基(或芳杂环基)-9-[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑的步骤,在所述的制备烷基取代的4-芳香基(或芳杂环基)-9-[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑的步骤中,氮气保护下,将4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑、烷基取代的4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯硼酸,碳酸钾水溶液,四氢呋喃或甲苯或乙醇,四三苯基磷钨加入反应体系中,于40℃至回流温度下,反应6-24小时,得到烷基取代的4-芳香基(或芳杂环基)-9-[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,结构式如下所示,

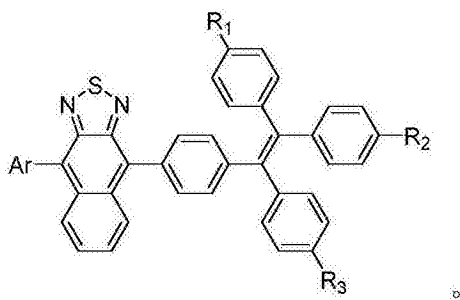


5. 如权利要求4所述的具有压致变色性能的有机发光材料的制备方法,其特征在于:在

所述的制备4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑的步骤中,在一个反应容器中,加入4,9-二溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,氮气保护下,依次加入芳香基(或芳杂环基)硼酸,碳酸钾水溶液,四氢呋喃或甲苯或乙醇,所述的4,9-二溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑、芳香基(或芳杂环基)硼酸、碳酸钾水溶液、四氢呋喃或甲苯或乙醇、四三苯基磷钡的摩尔体积比为2.0~3.0mmol:2.0~3.0mmol:5~15mL:10~30mL:0.05~0.3mmol,碳酸钾水溶液的浓度为1.0~4.0mol/L,于40℃至回流温度下,反应6~24小时,冷却后,静置分层,分出有机相,水相用有机溶剂萃取,合并有机相,饱和食盐水洗涤,有机相用无水硫酸钠干燥、抽滤、滤饼用有机溶剂洗涤后,将滤液与洗涤液合并,真空浓缩后,柱层析分离,得4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,其结构式如下所示。



6.如权利要求4所述的具有压致变色性能的有机发光材料的制备方法,其特征在于:在所述的制备烷基取代的4-芳香基(或芳杂环基)-9-[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑的步骤中,在另外一个反应容器中,加入4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,氮气保护下,依次加入烷基取代的4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯硼酸,碳酸钾水溶液,四氢呋喃或甲苯或乙醇,四三苯基磷钡,所述的4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑、烷基取代的4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯硼酸、碳酸钾水溶液、四氢呋喃或甲苯或乙醇、四三苯基磷钡的摩尔体积比为2.0~3.0mmol:2.0~3.0mmol:5~15mL:10~30mL:0.05~0.3mmol,碳酸钾水溶液的浓度为1.0~4.0mol/L,于40℃至回流温度下,反应6~24小时,冷却后,静置分层,分出有机相,水相用有机溶剂萃取,合并有机相,饱和食盐水洗涤,有机相用无水硫酸钠干燥、抽滤、滤饼用有机溶剂洗涤后,将滤液与洗涤液合并,真空浓缩后,柱层析分离,得到烷基取代的4-芳香基(或芳杂环基)-9-[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,结构式如下所示,

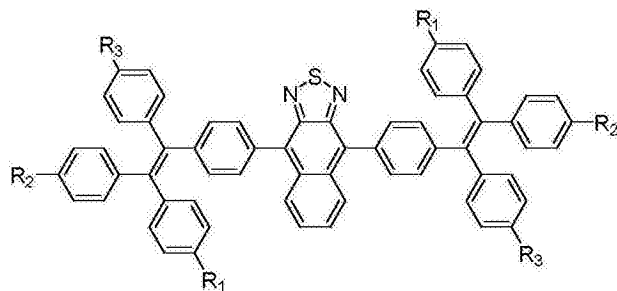


7.权利要求1所述有机发光材料在压致变色性能中的应用。

8.如权利要求7所述的应用,其特征在于:在压力作用下,固体材料的颜色和/或荧光发生改变。

9.权利要求1所述有机发光材料在制备记忆芯片、商标防伪、微应力传感、安全油墨或者发光器件中的应用。

10.一种有机发光材料,其特征在于:其结构式如通式II所示,

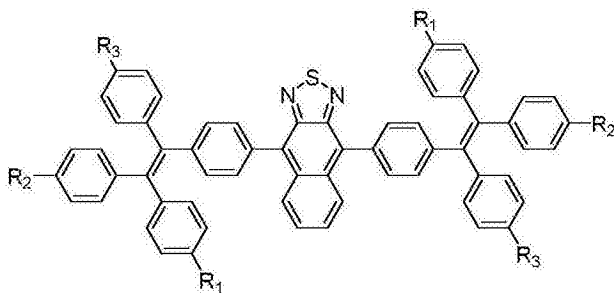


通式 II

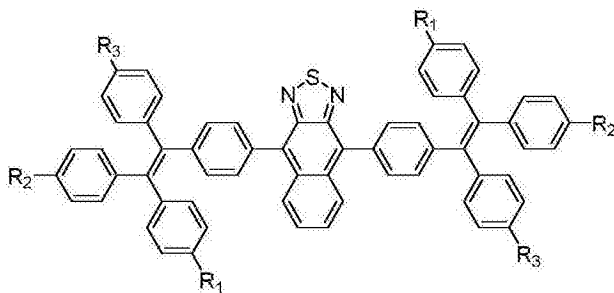
其中, R_1 、 R_2 、 R_3 分别选自 H、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基。

11. 如权利要求10所述的有机发光材料, 其特征在于: R_1 、 R_2 、 R_3 分别选自 H。

12. 权利要求10所述的有机发光材料的制备方法, 其特征在于: 在氮气保护下, 将4,9-二溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑, 烷基取代的4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯硼酸, 碳酸钾水溶液, 四氢呋喃或甲苯或乙醇, 四三苯基磷钨加入反应体系中, 于40℃至回流温度下, 反应6-24小时, 得到烷基取代的4,9-二[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑, 结构式如下所示,



13. 如权利要求12所述的具有压致变色性能的有机发光材料的制备方法, 其特征在于: 在所述的制备烷基取代的4,9-二[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑的步骤中, 在一个反应容器中, 加入4,9-二溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑, 氮气保护下, 依次加入烷基取代的4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯硼酸, 碳酸钾水溶液, 四氢呋喃或甲苯或乙醇, 四三苯基磷钨, 所述的4,9-二溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑、烷基取代的4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯硼酸、碳酸钾水溶液、四氢呋喃或甲苯或乙醇、四三苯基磷钨的摩尔体积比为2.0~3.0mmol:4.0~6.6mmol:5~30mL:10~60mL:0.1~0.6mmol, 碳酸钾水溶液的浓度为1.0~4.0mol/L, 于40℃至回流温度下, 反应6-24小时, 冷却后, 静置分层, 分出有机相, 水相用有机溶剂萃取, 合并有机相, 饱和食盐水洗涤, 有机相用无水硫酸钠干燥、抽滤、滤饼用有机溶剂洗涤后, 将滤液与洗涤液合并, 真空浓缩后, 柱层析分离, 得到烷基取代的4,9-二[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑, 结构式如下所示,



14. 权利要求10所述有机发光材料在压致变色性能中的应用。

15. 如权利要求14所述的应用, 其特征在于: 在压力作用下, 固体材料的颜色和/或荧光发生改变。

16. 权利要求10所述有机发光材料在制备记忆芯片、商标防伪、微应力传感、安全油墨或者发光器件中的应用。

一种有机发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于材料学领域,涉及一种有机发光材料,具体来说是一种含萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑和四苯乙烯结构的发光材料及其制备方法和应用。

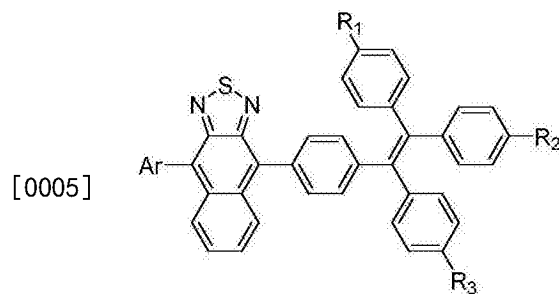
背景技术

[0002] 压致变色是指当施加外力刺激,如研磨、剪切、拉伸、压力等,材料颜色,特别是荧光(如发光强度、发射波长)等发生明显变化的一种现象,经过溶剂熏蒸或热处理,其可以可逆的变回初始状态。压致变色材料是一类新型的刺激响应型智能材料引起了人们极大的关注,其在信息存储、商品防伪、微应力传感、安全油墨和发光器件等领域具有重要的应用前景。相对于传统的无机及配合物压致变色材料,有机压致变色材料具有许多突出的优点,如结构性能易修饰性、易于加工成膜等。但是,目前还少见报道有机压致变色发光材料。此外,通常的固态下的有机发光材料由于高浓度下的聚集猝灭效应(M.D.Curtis, et al., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 4318-4328; Y. Hong, et al., Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 5361-5388),导致发光效率降低或者不发光,极大的限制了有机压致变色发光材料的发展。因此,开发具有高固态发光效率、结构和制备工艺简单的低成本有机压致变色发光材料对发展刺激响应型智能材料及其应用具有重大的现实意义。

发明内容

[0003] 针对现有技术中的上述技术问题,本发明提供了一种有机发光材料及其制备方法和应用,所述的这种有机发光材料及其制备方法和应用要解决现有技术中的有机压致变色材料发光效率低、合成路线复杂、成本较高的技术问题。

[0004] 本发明提供了一种有机发光材料,其结构式如通式I所示,



通式 I

[0006] 其中,Ar选自芳香基或芳杂环基团,R₁、R₂、R₃分别选自H、C₁~C₁₂烷基。

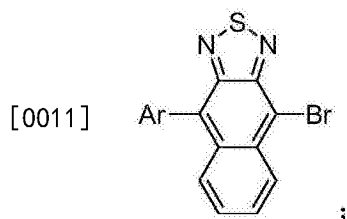
[0007] 进一步的,所述的Ar为苯基、萘基、蒽基、联苯基、呋喃基或噻吩基,R₁、R₂、R₃分别选自H。

[0008] 进一步的,所述的Ar为苯基,R₁、R₂、R₃均为H。

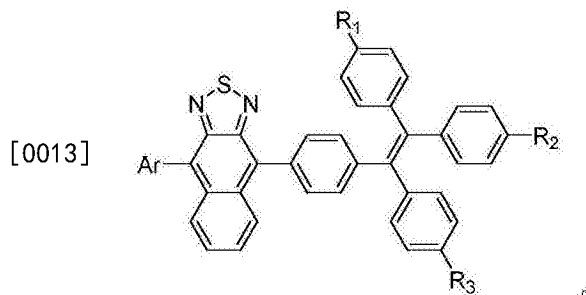
[0009] 本发明还提供了上述的有机发光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0010] 1)一个制备4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑的步骤,在

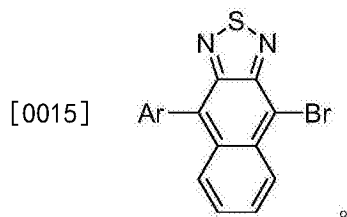
所述的制备4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑的步骤中,在氮气保护下,将4,9-二溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,芳香基(或芳杂环基)硼酸,碳酸钾水溶液,四氢呋喃或甲苯或乙醇,四三苯基膦钯加入反应体系中,于40℃至回流温度下,反应6-24小时,得到4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,其结构式如下所示,



[0012] 2)一个制备烷基取代的4-芳香基(或芳杂环基)-9-[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑的步骤,在所述的制备烷基取代的4-芳香基(或芳杂环基)-9-[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑的步骤中,氮气保护下,将4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑、烷基取代的4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基硼酸,碳酸钾水溶液,四氢呋喃或甲苯或乙醇,四三苯基膦钯加入反应体系中,于40℃至回流温度下,反应6-24小时,得到烷基取代的4-芳香基(或芳杂环基)-9-[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,结构式如下所示,

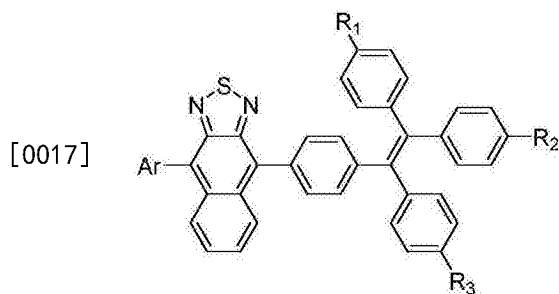


[0014] 进一步的,在所述的制备4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑的步骤中,在一个反应容器中,加入4,9-二溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,氮气保护下,依次加入芳香基(或芳杂环基)硼酸,碳酸钾水溶液,四氢呋喃或甲苯或乙醇,所述的4,9-二溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑、芳香基(或芳杂环基)硼酸、碳酸钾水溶液、四氢呋喃或甲苯或乙醇、四三苯基膦钯的摩尔体积比为2.0~3.0mmol:2.0~3.0mmol:5~15mL:10~30mL:0.05~0.3mmol,碳酸钾水溶液的浓度为1.0~4.0mol/L,于40℃至回流温度下,反应6-24小时,冷却后,静置分层,分出有机相,水相用有机溶剂萃取,合并有机相,饱和食盐水洗涤,有机相用无水硫酸钠干燥、抽滤、滤饼用有机溶剂洗涤后,将滤液与洗涤液合并,真空浓缩后,柱层析分离,得4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,其结构式如下所示。



[0016] 进一步的,在所述的制备烷基取代的4-芳香基(或芳杂环基)-9-[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑的步骤中,在另外一个反应容器中,加入4-芳香

基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,氮气保护下,依次加入烷基取代的4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯硼酸,碳酸钾水溶液,四氢呋喃或甲苯或乙醇,四三苯基膦钯,所述的4-芳香基(或芳杂环基)-9-溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑、烷基取代的4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯硼酸、碳酸钾水溶液、四氢呋喃或甲苯或乙醇、四三苯基膦钯的摩尔体积比为2.0~3.0mmoI:2.0~3.0mmoI:5~15mL:10~30mL:0.05~0.3mmoI,碳酸钾水溶液的浓度为1.0~4.0moI/L,于40℃至回流温度下,反应6-24小时,冷却后,静置分层,分出有机相,水相用有机溶剂萃取,合并有机相,饱和食盐水洗涤,有机相用无水硫酸钠干燥、抽滤、滤饼用有机溶剂洗涤后,将滤液与洗涤液合并,真空浓缩后,柱层析分离,得到烷基取代的4-芳香基(或芳杂环基)-9-[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,结构式如下所示,

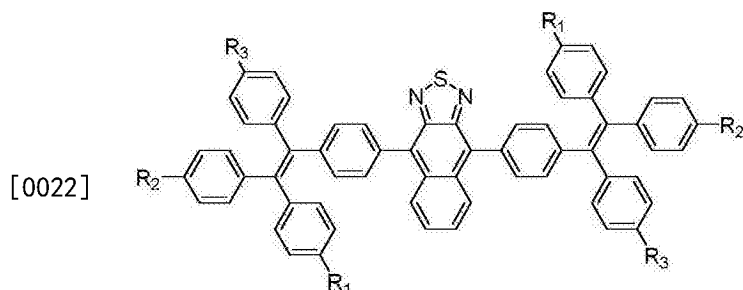


[0018] 本发明还提供了上述有机发光材料在压致变色性能中的应用。

[0019] 具体的,在压力作用下,固体材料的颜色和/或荧光发生改变。

[0020] 本发明还提供了上述有机发光材料在制备记忆芯片、商标防伪、微应力传感、安全油墨或者发光器件中的应用。

[0021] 本发明还提供了一种有机发光材料,其结构式如通式II所示,



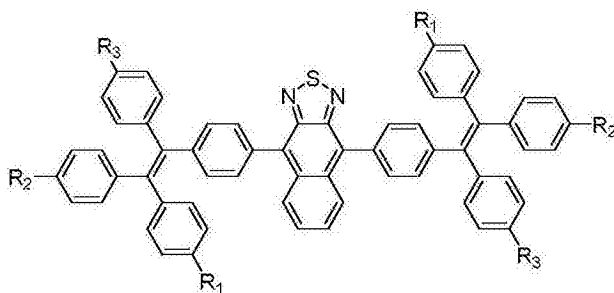
通式 II

[0023] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 分别选自H、 $C_1\sim C_{12}$ 烷基。

[0024] 进一步的, R_1 、 R_2 、 R_3 分别选自H。

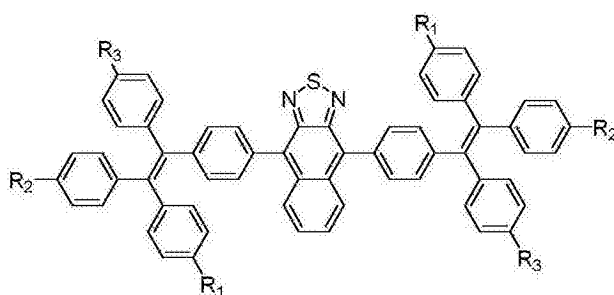
[0025] 本发明还提供了上述的有机发光材料的制备方法,在氮气保护下,将4,9-二溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,烷基取代的4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯硼酸,碳酸钾水溶液,四氢呋喃或甲苯或乙醇,四三苯基膦钯加入反应体系中,于40℃至回流温度下,反应6-24小时,得到烷基取代的4,9-二[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,结构式如下所示,

[0026]



[0027] 进一步的,在所述的制备烷基取代的4,9-二[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑的步骤中,在一个反应容器中,加入4,9-二溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,氮气保护下,依次加入烷基取代的4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯硼酸,碳酸钾水溶液,四氢呋喃或甲苯或乙醇,四三苯基膦钯,所述的4,9-二溴萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑、烷基取代的4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯硼酸、碳酸钾水溶液、四氢呋喃或甲苯或乙醇、四三苯基膦钯的摩尔体积比为2.0~3.0mmol:4.0~6.6mmol:5~30mL:10~60mL:0.1~0.6mmol,碳酸钾水溶液的浓度为1.0~4.0mol/L,于40℃至回流温度下,反应6~24小时,冷却后,静置分层,分出有机相,水相用有机溶剂萃取,合并有机相,饱和食盐水洗涤,有机相用无水硫酸钠干燥、抽滤、滤饼用有机溶剂洗涤后,将滤液与洗涤液合并,真空浓缩后,柱层析分离,得到烷基取代的4,9-二[4-(1,2,2-三苯乙烯基)苯基]萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑,结构式如下所示,

[0028]



即得到相应的具有压致变色性能的

有机发光材料。

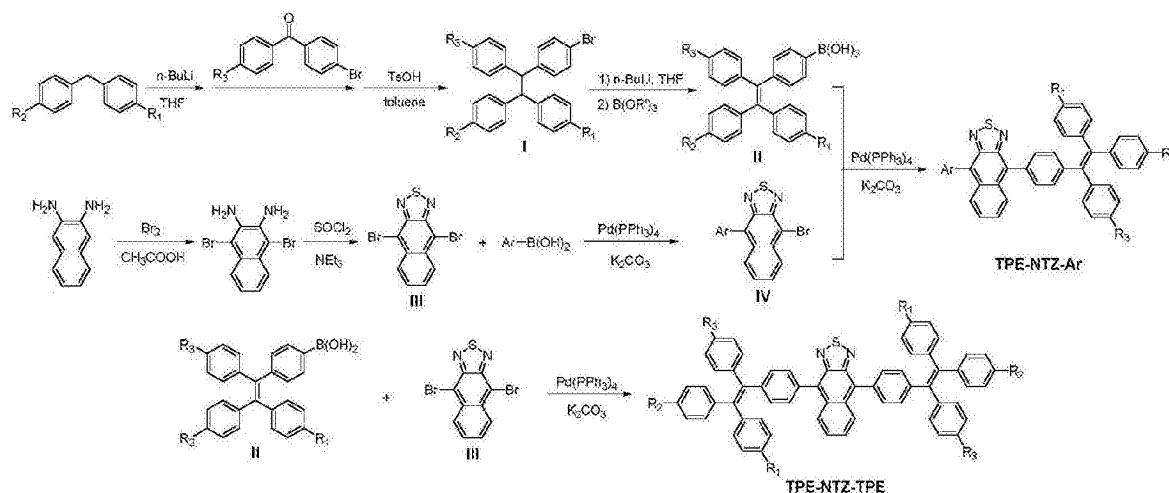
[0029] 本发明还提供了上述的有机发光材料在压致变色性能中的应用。

[0030] 具体的,在压力作用下,固体材料的颜色和/或荧光发生改变。

[0031] 本发明还提供了上述的有机发光材料在制备记忆芯片、商标防伪、微应力传感、安全油墨或者发光器件中的应用。

[0032] 上述含萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑和四苯乙烯结构的有机发光材料的合成路线如下所示:

[0033]



[0034] 本发明以萘并噻二唑为核心单元,在分子内引入四苯基乙烯衍生物单元和芳香基(或杂环基团),其合成方法简单,合成步骤较少、而且原料成本低廉,工艺易于工业化生产,产品提纯高效便捷,所制备的发光材料具有高的发光效率和强度,在压力作用下可以产生固体颜色和荧光的变化。并可通过连接不同基团调节化合物的发光性能。

[0035] 本发明和已有技术相比,其技术进步是显著的。本发明所述的具有压致变色性能的有机发光材料具有高的发光效率和发光强度,可作为智能材料应用于光电领域。本发明对于制备记忆芯片、商标防伪、微应力传感、安全油墨和发光器件等方面均具有重要意义。

附图说明

[0036] 图1是实施例2中,本发明提供的有机发光材料TPE-NTZ-B压力作用前后的荧光发射光谱图,横坐标为波长,纵坐标为归一化后的荧光强度;

[0037] 图2是实施例3中,本发明提供的有机发光材料TPE-NTZ-TPE-1压力作用前后的荧光发射光谱图,横坐标为波长,纵坐标为归一化后的荧光强度。

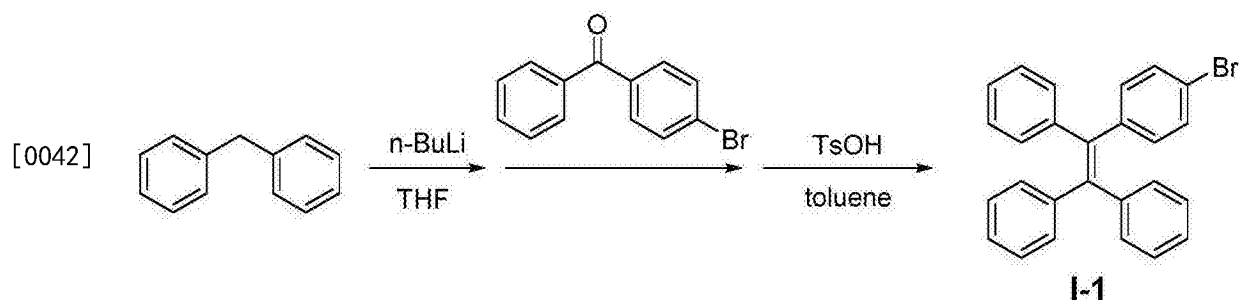
具体实施方式

[0038] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述,其目的仅在于更好地理解本发明的内容。因此,所举之例并不限制本发明的保护范围。

[0039] 下列实施例中所说的室温是:25-28℃;所用原料及试剂均为市售品。

[0040] 实施例1(有机发光材料的合成):

[0041] (1)化合物I-1的合成

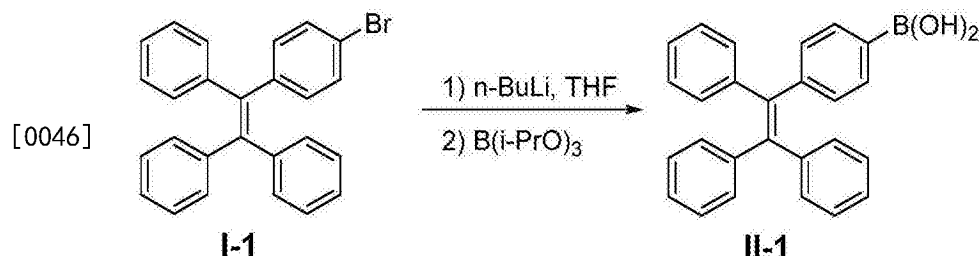


[0043] 具体制备步骤如文献(M.Banerjee, et al., J.Org.Chem., 2007, 72, 8054-8061)所

述。

[0044] 二苯基甲烷(3.53g, 21.0mmol)溶解于20mL无水四氢呋喃中, 冷却至0℃, 滴加1.6M正丁基锂/正己烷溶液(12.5mL, 20.0mmol), 搅拌30min后, 体系成橙红色, 再冷却至-78℃, 将4-溴-二苯甲酮(5.22g, 20.0mmol)与15mL无水四氢呋喃组成的溶液滴加到体系中, -78℃搅拌3h后, 升温至室温, 搅拌16h。加入20mL饱和氯化铵水溶液猝灭反应, 静置分层, 水相用二氯甲烷(30mL×3)进行萃取, 合并有机相用饱和食盐水(20mL×2)洗涤, 加入无水硫酸镁干燥。过滤后, 滤液浓缩至干。在残留液中加入80mL甲苯和对甲苯磺酸(0.5g, 2.6mmol)。采用分水器分水, 加热回流6h。冷却至室温, 用10%的碳酸氢钠水溶液(30mL×2)洗涤, 加入无水硫酸钠干燥。用二氯甲烷和乙醇的混合溶液(v:v=1:6)进行重结晶, 得4.10g白色固体I-1, 产率80%。¹H NMR(400MHz, CDCl₃)δ(ppm): 6.88(d, 2H), 6.99-7.03(m, 6H), 7.09-7.14(m, 9H), 7.21(d, 2H)。¹³C NMR(100MHz, CDCl₃)δ(ppm): 120.4, 126.6, 126.6, 126.7, 127.7, 127.8, 127.9, 130.8, 131.2, 131.2, 131.3, 133.0, 139.6, 141.6, 142.7, 143.2, 143.3, 144.4。

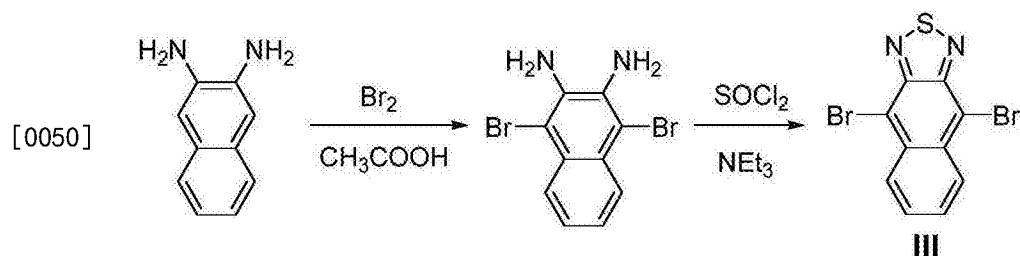
[0045] (2)化合物II的合成



[0047] 将化合物I-1(4.10g, 10.0mmol)溶解于30mL无水四氢呋喃中, 冷却至-78℃, 滴加1.6M正丁基锂/正己烷溶液(7.5mL, 12.0mmol), 搅拌2h, 将硼酸三异丙酯(2.45g, 13.0mmol)快速滴加到体系中, 于-78℃搅拌1h后, 升温至室温, 搅拌12h。加入稀盐酸溶液(2mol/L, 10mL)猝灭反应, 静置分层, 水相用二氯甲烷(30mL×3)萃取, 合并有机相用饱和食盐水(20mL×2)洗涤, 加入无水硫酸钠干燥。过滤后, 滤液浓缩至干。在粗品中加入石油醚(25mL)回流30min, 得到3.20g白色固体II-1, 产率85%。

[0048] ¹H NMR(400MHz, DMSO-d₆)δ(ppm): 6.90-6.96(m, 8H), 7.07-7.13(m, 9H), 7.50(d, 2H), 7.94(s, 2H)。¹³C NMR(100MHz, DMSO-d₆)δ(ppm): 126.4, 127.6, 129.5, 130.4, 133.4, 140.5, 143.0, 144.7。

[0049] (3)化合物III的合成



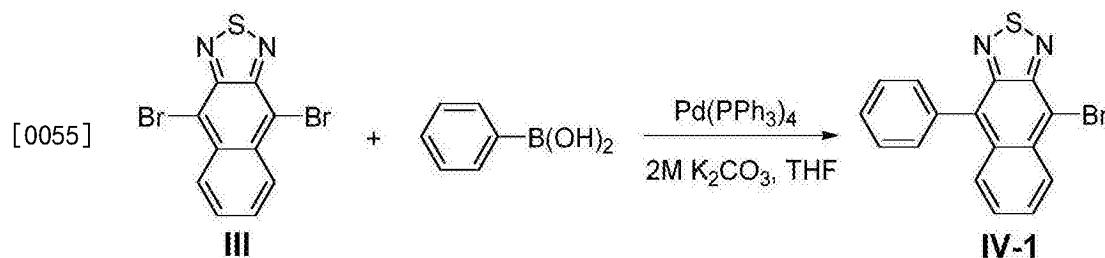
[0051] 具体制备步骤如文献(P. Wei, et al., J. Mater. Chem., 2008, 18, 806-818)所述。

[0052] 在室温下, 将溴水(11.1g, 69.5mmol)滴加到2,3-二氨基萘(5.0g, 31.6mmol)和200mL冰醋酸组成的溶液中, 搅拌2h。加入600mL冰水, 析出大量固体。过滤, 滤饼用水洗涤。得到褐色固体粉末7.80g, 产率78%。在0℃下, 将该褐色固体(7.80g, 24.7mmol)与200mL形

成的溶液缓慢滴加到由氯化亚砷(20.6g, 173mmol)、70mL氯仿和30mL吡啶组成的溶液中。滴加结束后,在室温下搅拌2h,然后升温至回流,持续搅拌2h。溶液浓缩后,以硅胶为固定相,石油醚为洗脱剂柱层析分离,得3.12g固体III,产率37%。

[0053] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.65(dd, 2H, J 7.0Hz, 3.2Hz), 8.46(dd, 2H, J 7.0Hz, 3.2Hz). ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3) δ (ppm): 112.6, 127.9, 128.7, 128.8, 129.5, 133.2, 150.5.

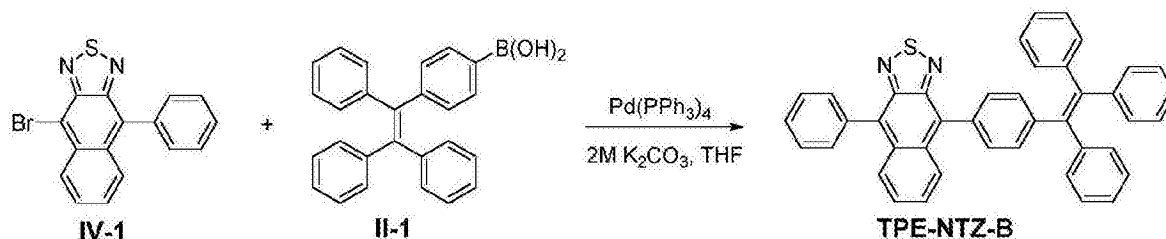
[0054] (4)化合物IV-1的合成



[0056] 氮气保护下,依次将化合物III(1.0g, 2.90mmol)、苯硼酸(0.354g, 2.90mmol)、2mol/L碳酸钾水溶液(30mL),重蒸四氢呋喃(60mL)、四三苯基膦钯(0.167g, 0.145mmol)加入反应瓶中,加热回流12h。自然冷却后,静置分层,水相用二氯甲烷(30mL×3)进行萃取,合并有机相用饱和食盐水(20mL×2)洗涤,加入无水硫酸钠干燥。过滤后,滤液浓缩至干。以硅胶为固定相,石油醚:二氯甲烷=5:1为洗脱剂柱层析分离,得0.627g橙黄色固体IV-1,产率64%。

[0057] (5)有机发光材料PTE-NTZ-B的合成

[0058]

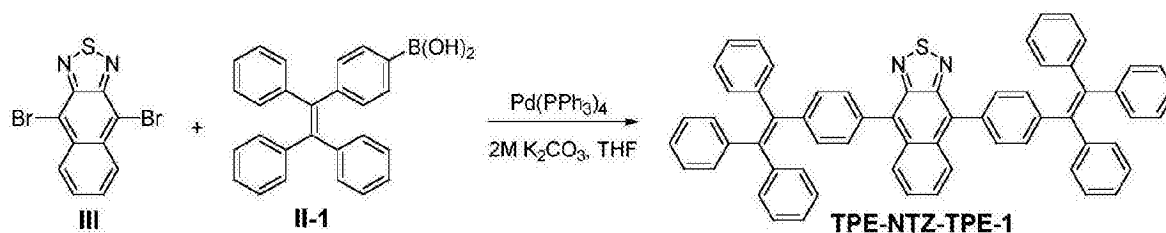


[0059] 氮气保护下,依次将化合物IV-1(0.751g, 2.2mmol)、化合物II-1(0.998g, 2.64mmol)、2mol/L碳酸钾水溶液(20mL),重蒸四氢呋喃(40mL)、四三苯基膦钯(0.254g, 0.220mmol)加入反应瓶中,加热回流16h。自然冷却后,静置分层,水相用二氯甲烷(40mL×3)进行萃取,合并有机相用饱和食盐水(20mL×2)洗涤,加入无水硫酸钠干燥。过滤后,滤液浓缩至干。以硅胶为固定相,石油醚:二氯甲烷=7:3为洗脱剂柱层析分离,得0.982g红色固体TPE-NTZ-B,产率77%。

[0060] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.12–7.26(m, 15H), 7.31(d, 2H, J 8.4Hz), 7.36–7.39(m, 2H), 7.44(d, 4H, J 8.4Hz), 7.56–7.62(m, 1H), 7.63–7.68(m, 4H), 7.91–7.94(m, 1H), 7.98–8.02(m, 1H). ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3) δ (ppm): 126.2, 126.3, 126.6, 126.6, 126.7, 127.0, 127.1, 127.4, 127.7, 127.8, 128.3, 128.5, 128.6, 130.7, 131.2, 131.3, 131.4, 131.5, 132.0, 134.5, 136.6, 140.8, 141.7, 143.4, 143.6, 143.6, 143.8. HR-EIMS m/z : $[\text{M}]^+$ calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}$, 592.1973; found, 592.1972.

[0061] (6)有机发光材料PTE-NTZ-PTE-1的合成

[0062]



[0063] 氮气保护下,依次将化合物III(0.618g,1.50mmol)、化合物II-1(1.24g,3.30mmol)、2mol/L碳酸钾水溶液(15mL),重蒸四氢呋喃(30mL)、四三苯基膦钯(0.173g,0.150mmol)加入反应瓶中,加热回流20h。自然冷却后,静置分层,水相用二氯甲烷(40mL×3)进行萃取,合并有机相用饱和食盐水(20mL×2)洗涤,加入无水硫酸钠干燥。过滤后,滤液浓缩至干。以硅胶为固定相,石油醚:二氯甲烷=6:4为洗脱剂柱层析分离,得0.982g橙色固体TPE-NTZ-TPE-1,产率77%。

[0064] ^1H NMR(400MHz,THF- d_6) δ (ppm):6.97–7.09(m,30H),7.13(d,4H,J 8.0Hz),7.23(dd,2H,J 8.0Hz,4.0Hz),7.27(d,4H,J 8.0Hz),7.80(dd,2H,J 8.0Hz,3.2Hz). ^{13}C NMR(100MHz,CDCl₃) δ (ppm):126.1,126.5,126.6,127.0,127.7,127.8,130.0,130.6,131.3,131.4,131.5,131.6,132.0,134.6,140.8,141.7,143.4,143.6,143.6,143.8,151.2.HR-EIMS m/z : $[\text{M}]^+\text{calcd. for C}_{62}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{S}$,846.3069;found,846.3070.

[0065] 实施例2(有机发光材料TPE-NTZ-B压致变色性能):

[0066] 将上述所得的化合物TPE-NTZ-B在玛瑙研钵中研磨充分,与未研磨的化合物相比较,发现其红色变浅;以500nm作为激发波长,测试研磨前后的固体荧光发射光谱,结果如图1所示。研磨前的固体最大发射波长位于623nm,研磨后的固体最大发射波长蓝移至610nm。说明该有机发光材料具有压致变色性能。

[0067] 实施例3(有机发光材料TPE-NTZ-TPE-1压致变色性能):

[0068] 将上述所得的化合物TPE-NTZ-TPE-1在玛瑙研钵中研磨充分,与未研磨的化合物相比较,发现其颜色由橙色变为红色,变化非常明显;以506nm作为激发波长,测试研磨前后的固体荧光发射光谱,结果如图2所示。研磨前的固体最大发射波长位于598nm,研磨后的固体最大发射波长红移至612nm。说明该有机发光材料具有压致变色性能。

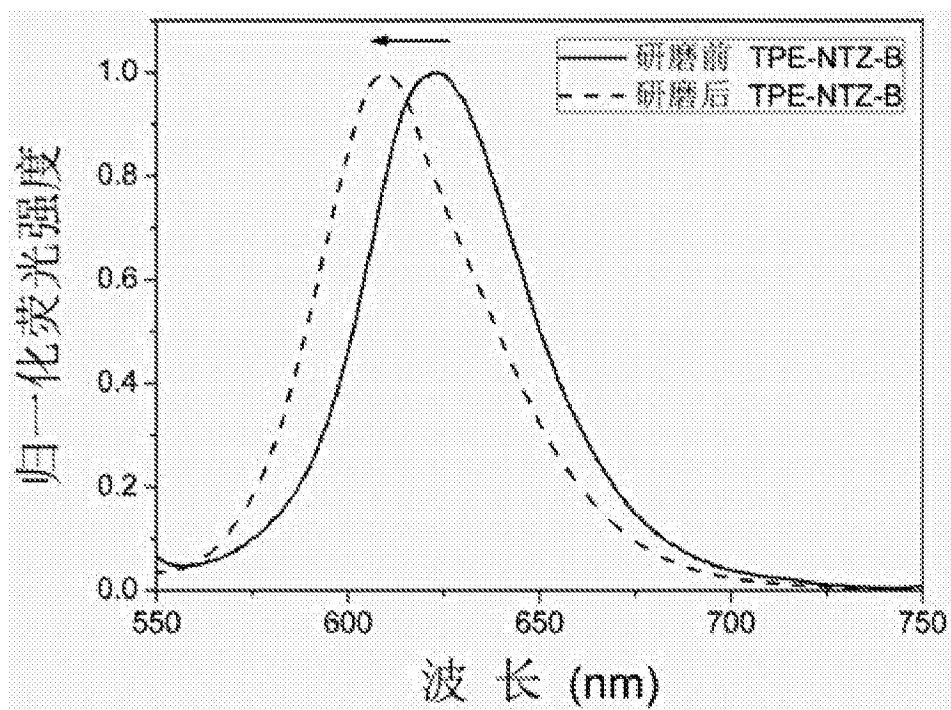


图1

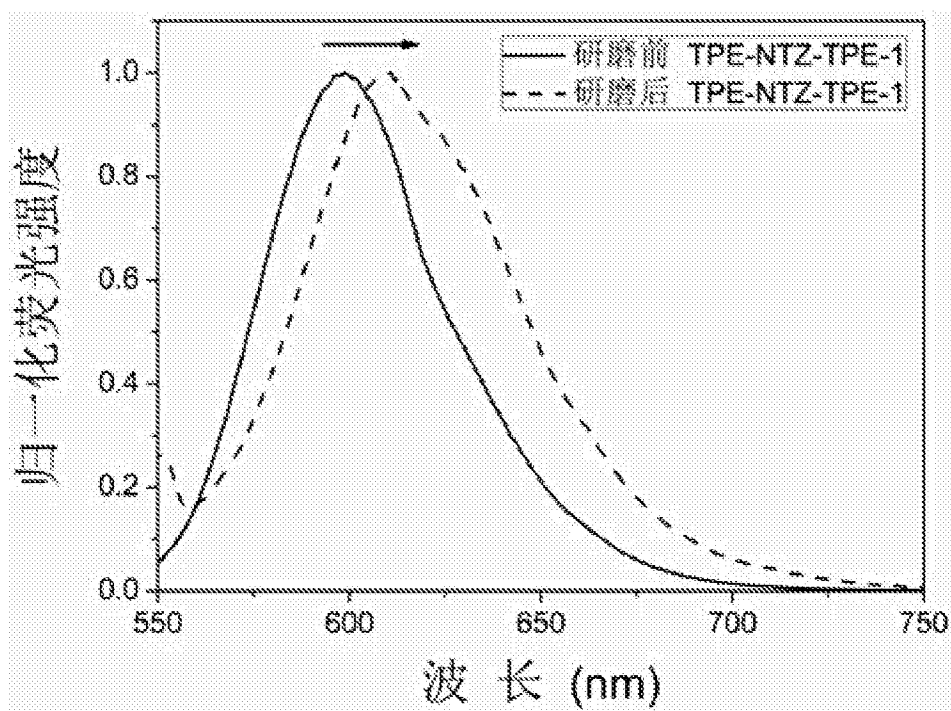


图2

专利名称(译)	一种有机发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN105694853A	公开(公告)日	2016-06-22
申请号	CN201610143215.8	申请日	2016-03-14
[标]申请(专利权)人(译)	上海电力学院		
申请(专利权)人(译)	上海电力学院		
当前申请(专利权)人(译)	上海电力学院		
[标]发明人	邹祺 朱亮亮 陈文博 赵婉冬 吴佳成		
发明人	邹祺 朱亮亮 陈文博 赵婉冬 吴佳成		
IPC分类号	C09K11/06 C09K9/02 C07D277/84 H01L51/46 H01L51/54		
CPC分类号	Y02E10/549 C09K11/06 C07D277/84 C09K9/02 C09K2211/1007 C09K2211/1037 H01L51/0071		
代理人(译)	吴宝根		
其他公开文献	CN105694853B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种有机发光材料，其结构式如通式I所示，其中，Ar选自芳香基或芳杂环基团，R1、R2、R3分别选自H、C1~C12烷基。本发明还提供了上述发光材料的制备方法，本发明以蔡并噻二唑为核心单元，在分子内引入四苯基乙烯衍生物单元和芳香基(或杂环基团)。本发明在压力作用下可以产生固体颜色和荧光的变化，这种压致变色性质在光电领域具有非常重要的作用。

