

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

C08G 61/10

C09K 11/06

C08G 83/00

H05B 33/14

[21] ZL 专利号 98810488.1

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1208366C

[22] 申请日 1998.10.23 [21] 申请号 98810488.1

[30] 优先权

[32] 1997.10.23 [33] GB [31] 9722348.1

[32] 1997.12.19 [33] GB [31] 9726929.4

[86] 国际申请 PCT/GB1998/003172 1998.10.23

[87] 国际公布 WO1999/021935 英 1999.5.6

[85] 进入国家阶段日期 2000.4.24

[71] 专利权人 ISIS 创新有限公司

地址 英国牛津

[72] 发明人 艾弗·戴维·威廉·塞缪尔

穆尼尔·哈利姆

保罗·莱斯利·伯恩

乔纳森·奈杰尔·杰勒德·皮洛

审查员 叶楠

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 丁业平 王维玉

权利要求书 7 页 说明书 31 页 附图 16 页

[54] 发明名称 发光树枝状分子及装置

[57] 摘要

本发明公开了一种发光化合物，该化合物用于发光装置。这些化合物的分子式如下：核 - [树枝状晶体]_n，式中核代表一个原子或基团，n 是一个至少为 1 的整数，如果 n 比 1 大，树枝状晶体可以相同或不同，树枝状晶体代表着一种本质上至少部分共轭的树枝状分子结构，该结构包含芳香基和/或杂环芳香基以及通过链烯基的一个碳原子与芳香基和/或杂环芳香基一个环上的碳原子相互连接的链烯基，核以一个简单的单键结束，该键是将(杂环)芳香基一个环上的碳原子与多个至少部分共轭的树枝状侧链连接在一起的键，所说的环上的碳原子是树枝状晶体的一部分，所述核和/或树枝状晶体发光。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

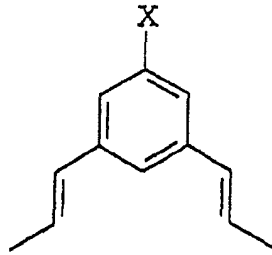
1. 具有如下的分子式的化合物：

核-[树枝状晶体]_n

5 式中核代表一个原子或基团，n 是一个至少为 1 的整数，如果 n 比 1 大，树枝状晶体可以相同或不同，树枝状晶体代表着一种至少部分共轭的树枝状分子结构，该结构包含芳香基和/或杂环芳香基以及通过链烯基的一个碳原子与芳香基和/或杂环芳香基一个环上的碳原子相互连接

10 连接的链烯基，核以一个简单的单键结束，该键是将芳香基或杂环芳香基一个环上的碳原子与多个至少部分共轭的树枝状侧链连接在一起的键，所说的环上的碳原子是树枝状晶体的一部分，所述核和/或树枝状晶体发光，并且其中核不是：

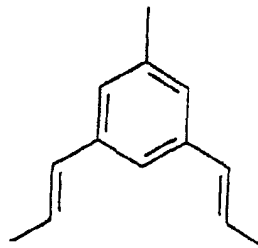
15



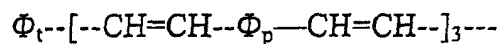
其中当 n=2 时，X 是溴或 CHO，当 n=1 时，所述核不为溴或 CHO，且

20 与

25



连接，并且不包括以下结构



其中 Φ_t 是 1,3,5,-取代苯环， Φ_p 是对位取代苯环。

30

2. 权利要求 1 中的化合物，该化合物是固态发光的。

3. 权利要求 2 中的化合物，该化合物在电或光激发下在可见光区域内发光。

5 4. 权利要求 1-3 中的任意一种化合物，该化合物具有多个发光部分，并且来自电或光激发的能量被转移到它们中的一部分用于发光。

10 5. 权利要求 1 中的化合物，该化合物具有至少有两个本质上至少部分共轭的发光部分，其中所述或每一种所说的树枝状结构包括至少一个所说的发光部分，距核较远的一个或多个发光部分比更接近或部分地或全部地落在核的范围内的一个或多个发光部分具有更大的 HOMO-LUMO 能隙。

15 6. 权利要求 5 的一种化合物，其中所述或每一种所说的树枝状结构包括多个发光部分。

7. 权利要求 6 中的化合物，其中距核较远的发光部分比距核较近的发光部分具有更大的内在 HOMO-LUMO 能隙。

20 8. 权利要求 5 的一种化合物，其中发光部分之一部分地，或全部地属于，或构成核本身，这些发光部分比树枝状晶体其它一个或多个发光部分具有更小的内在 HOMO-LUMO 能隙。

25 9. 权利要求 1 中的化合物，其中所述核不发光。

10. 权利要求 9 的化合物，其中所述核不发光而且距核较远的一个或多个发光部分比距核较近的发光部分具有更大的 HOMO-LUMO 能隙。

30 11. 权利要求 1 中的化合物，其中的树枝状晶体的第一芳香基部分是 1,3,5,-取代苯环。

12. 上述权利要求 1 中的化合物，其中的 n 为 2，树枝状晶体单元被连接在芳香核的对位位置上。

5 13. 权利要求 1 中的化合物，其中的核包含至少两个不相互耦合的芳香环。

14. 权利要求 1 中的化合物，其中的核没有与芳香环连接的卤原子。

10

15. 权利要求 1 中的化合物，其中的核包含联苯乙烯基萘、卟啉或联苯乙烯基苯部分。

15

16. 权利要求 1 中的化合物，其中的核包括苯、吡啶、嘧啶、三嗪、噻吩、二乙烯基苯、联苯乙烯基乙烯、二乙烯基吡啶、嘧啶、三嗪、二乙烯基噻吩、噁二唑、蔻或一种三芳香基胺或一种荧光染料或标记化合物的部分。

20

17. 权利要求 1 中的化合物，其中 n 为 2-6。

18. 权利要求 1 中的化合物，其中所述或每一个树枝状晶体与核至少部分共轭。

25

19. 权利要求 1 中的化合物，其中的树枝状晶体的芳香基部分是苯环。

20. 权利要求 19 中的化合物，其中的树枝状晶体的芳香基部分是在 1, 3 和 5 的环位置偶合的苯环，或吡啶基环、三嗪基环、噻吩基环。

30

21. 权利要求 1 中的化合物，其中至少一个表面基团与树枝状晶体的芳香环的碳原子相连，所说的基团是具有进一步反应活性的脂肪

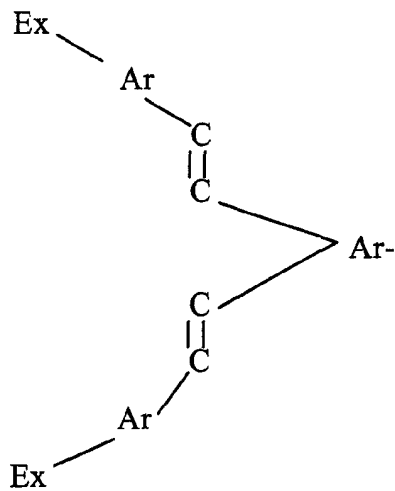
5 烯烃，丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，含硫或含硅基团；磺酰基团；聚醚基团； C_1-C_{15} 烷基；氨基；单，二或三 C_1-C_{15} 烷氨基； $-COOR$ 基团，其中 R 是氢或 C_1-C_{15} 烷基； $-OR$ 基团，其中 R 是氢，芳香基，或 C_1-C_{15} 烷基或链烯基； $-O_2SR$ 基团，其中 R 是 C_1-C_{15} 烷基或链烯基； $-SR$ 基团，其中 R 是芳香基，或 C_1-C_{15} 烷基或链烯基； $-SiR_3$ 基团，其中 R 可以相同也可以不同，是氢、 C_1-C_{15} 烷基或链烯基； $-SR'$ 基团，其中 R' 是芳香基，或 C_1-C_{15} 烷基或链烯基；芳香基，或杂环芳香基。

10 22. 权利要求 21 的化合物，其中所述表面基团是叔丁基。

10

23. 上述权利要求 1 中的化合物，其中所述树枝状晶体结构由链烯基和芳香基及杂环芳香基单元与选自如下通式的第一，第二，第三或更高代结构中的共轭连接基团偶合来构成：

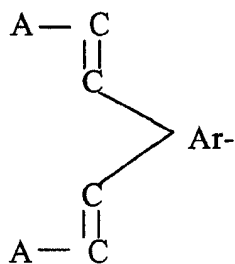
15



20

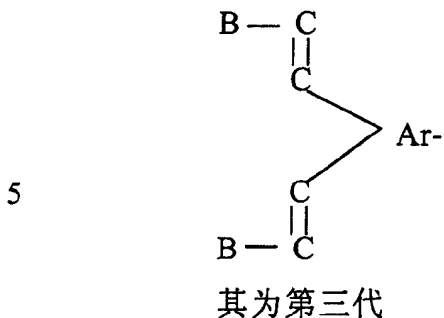
其为第一代，以 A 来表示

25



30

其为第二代，以 B 来表示



10 式中 x 是 1、2 或 3，Ar 为芳香基团或杂环芳香基团，E 是表面基团，
在有多个表面基团的条件下，这些表面基团可以相同也可以不同。

24. 上述权利要求 1 中的化合物，其中引入一个或多个吸电子基团来增加其电子传输性质。

15 25. 一种制备如权利要求 1 中所述分子式如下的化合物的方法：
核-[树枝状晶体]_n

20 它包括一个 3,5-二卤代苯甲醛与一个 3,5-二表面基团苯乙烯的反应，或者(i)将来自于前一步反应的苯甲醛中的醛基转化成乙烯基，和(ii)将所述乙烯化合物与 3,5-二(卤素)苯甲醛反应，所说的步骤(i)和步骤(ii)的组合可以进行一次或多次，并且最后，来自于前一步反应的苯甲醛与一个部分反应，所述部分至少包含核中心部。

26. 权利要求 25 的方法，其中所述表面基团是叔丁基。

25 27. 权利要求 25 或 26 的方法，其中至少包含核的中心部分的所述部分为吡咯和磷酸酯。

30 28. 一种发光装置，其中混入的，或作为发光元素的化合物具有权利要求 1 中的分子式：
核-[树枝状晶体]_n。

29. 权利要求 28 的装置，该装置包含所说的化合物的层及其它物质的一层或多层。

5 30. 权利要求 29 的装置，其中其它物质的一层或多层选自空穴传输或电子传输层。

31. 一种制备发光装置的方法，该方法包括的步骤：提供至少一种权利要求 4 中的化合物的薄膜，和非必须地，一层或多层其它薄膜生成的迭层，在所说的薄膜或迭层的一个表面与透明电极连接，以及在所说的薄膜或迭层的另一个表面沉积金属阴极。

10

32. 如权利要求 31 中的方法，金属阴极从铝，镁/铝，和钙中选择。

15 33. 权利要求 31 或 32 中的方法，其中所述透明电极为 ITO。

34. 由权利要求 1 中的化合物形成的薄膜。

35. 权利要求 34 的薄膜，其厚度为 20-200 纳米。

20

36. 权利要求 34 的薄膜，其厚度为 50-150 纳米。

37. 权利要求 34 的薄膜，其中所述化合物和形成膜的高分子物质或粘接剂的混合物。

25

38. 一种颜色显示装置，该装置包括由权利要求 28 中发光装置构成的像素。

39. 权利要求 38 的颜色显示装置，其中主要的白色或中性背景是由一个或多个所说的本身能够发出背景颜色光的化合物提供的。

30

40. 权利要求 1 中的化合物，该化合物在一个电激发的发光二极管中作为发光元素使用。

5 41. 权利要求 1 中的化合物在与发光装置不同的任何半导体装置中的应用。

42. 权利要求 41 的应用，其中所述发光装置选自光二极管、太阳能电池、FET、或固态三极管。

发光树枝状分子及装置

5 发明领域

本发明涉及发光树枝状分子和使用这些分子的装置以及合成和构造这些分子的方法。

发明背景

10 已有研究(J. H. Burroughs 等人, 自然, 1990, 347, 539)明确表明共轭有机物质, 包括线型(共)聚物, 低聚物和分子物质作为发光二极管(LEDs)中的发光层具有相当诱人的前景。但是, 要实现它们全部的功能还有许多问题需要解决, 其中包括找到必须的发光颜色(特别是蓝色和红色), 发光效率及操作性能的优化, 以及装置使用寿命的
15 延长。最简单的有机基的 LEDs 在阳极与阴极之间夹着有机发光层, 阳极注入空穴, 阴极注入电子, 很明显一个或两个电极使得这个装置可以发光。大多数发光共轭物质倾向于传输空穴而不是电子, 因此, 已有的 LEDs 除了发光层以外还混入其它电荷传输层来平衡电荷注入
20 使用线型(共)聚物的困难是设计用来改变线型(共)聚物电子性质的线型(共)聚物的结构变化可能改变线型(共)聚物的合成步骤及操作性能(P. L. Burn 等人, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 10117)。

发明概述

25 本发明致力于以树枝状发光分子为基础来解决(共)聚物所遇到的问题, 树枝状发光分子为 LEDs 物质的分子构成提供了一种新手段, 而且在某些或所有方面具有比线型高聚物独特的优越性, 包括效率, 颜色控制, 以及操作性能。

30 树枝状分子的一般结构见示意图 1, 树枝状分子有一个核(长方

形)，含有共轭单元的树枝状分叉（圆形和三角形）以及枝杈状连接（L），和表面基团（S）。枝杈状连接（L）可以是单键和多重键。

5 根据本发明，混入发光装置中的树枝状分子具有包含电致发光或电荷传输发色团（共轭单元）的核和/或枝杈。核和/或枝杈中的共轭单元不必相同。树枝状分子每一部分的重要性将在下面讨论。

10 有关制备树枝状分子的合成步骤的研究很多。根据本发明，树枝状分子可以用任何简便的方法来合成，包括“收缩”法和“发散”法(X. Xu 等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 4537)。在收缩法中，首先合成树枝状分叉然后再连接到核的结合位置上，而在发散法中树枝状分叉则是从核的结合位置上逐渐生长出来。

15 Jeffrey S. 等人在“材料进展”1996, 8, 第3期, pp237-241中已经描述了发光二极管(LEDs)中，作为发光元素，树枝状分子具有由乙炔连接的蒽核心与乙炔连接的3,5-叔丁基苯基连接的树枝状结构。那些树枝状分子对于目前的用途还不是十分有效。Bettenhausen 和 Strohriegel 在 *Macromo. Rapid Commun.* 17, 623-631(1996)中描述的树枝状分子含有1,3,4-噁二唑连接单元，在发光装置中被用作电子注入和传输层(不是发光元素)。

20

25 S.K. Deb 等人在 *J. Am. Chem. Soc.*(1997), 119(38), 9079-9080 中描述了将醛-功能化结构连接到苯环的1,3,5-位置上合成可以发荧光的聚苯乙烯树枝状分子反应方法。虽然没有发光装置用到这些树枝状分子的最终产物，本发明不包括这些分子也不包括那些功能化的前体结构。

30 本发明中的树枝状分子，它们的合成方法，将它们组装成装置的方法，以及使用它们的装置都要优于那些已知的树枝状分子，特别是在发光装置中使用。为了避免误解应该了解，特定的树枝状分子在发

光装置中作为发光元素的使用包括树枝状分子或作为发光元素使用，或在发光元素中使用，此时发光元素被认为除了树枝状分子本身还包含其它结构或物质。

5 因此本发明的一个方面提供了具有下面分子式的化合物：

核-[树枝状晶体]_n

式中核代表一个原子或基团，n 是一个至少为 1 的整数，如果 n 大于 1，树枝状晶体可以相同或不同，树枝状晶体代表着一种本质上至少部分共轭的树枝状分子结构，该结构包含彼此相连的芳香基和/或杂环芳香基以及链烯基，其中链烯基通过链烯基上的一个碳原子与芳香基和/或杂环芳香基一个环上的碳原子相互连接，核以一个简单的单键结束，该键是将芳香基或杂环芳香基一个环上的碳原子与多个至少部分共轭的树枝状侧链连接在一起的键，所说的环上的碳原子是树枝状晶体的一部分，核和/或树枝状晶体发光；通常所述化合物是发光的，优选地在固态发光。并且其中核不是：



其中当 n=2 时，X 是溴或 CHO，当 n=1 时，所述核不为溴或 CHO，且与



连接，并且不包括以下结构

30 $\Phi_t--[--CH=CH--\Phi_p--CH=CH--]_3---$

其中 Φ_t 是 1,3,5-取代苯环, Φ_p 是对位取代苯环。在电或光的激发下所述化合物的发光优选在可见区。该化合物一般含有一个或多个终端或表面基团, 以使这类化合物具有以下通式结构:

核--[树枝状晶体---终端基团]_n

5 或者, 更加特殊地,

[核--]---[-- Φ_d --{ARM--终端基团}_m]_n

式中 Φ_d 是所说的第一代树枝状晶体的芳香基和/或杂环芳香基部分, 通常是 1,3,5-三取代苯环, ARM 是从苯环伸展的树枝状臂, m 是至少为 2 的整数。

10

本发明还提供一种制备发光装置的方法, 该方法包括的步骤: 提供至少一种权利要求 4 中的化合物的薄膜, 和非必须地, 一层或多层其它薄膜生成的迭层, 在所说的薄膜或迭层的一个表面与透明电极连接, 以及在所说的薄膜或迭层的另一个表面沉积金属阴极。优选地, 15 所述金属阴极选自 Al、Mg/Al 和 Ca。优选地, 所述基本透明电极为 ITO。

20

本发明进一步提供由上述限定的化合物形成的膜, 优选地, 其厚度为 20-200 纳米。更优选地, 其厚度为 50-150 纳米。优选地, 其中所述化合物和形成膜的高分子物质或粘接剂的混合物。

25

本发明还提供一种颜色显示装置, 该装置包括由上述发光装置构成的像素。优选地, 其中主要的白色或中性背景是由一个或多个所说的本身能够发出背景颜色光的化合物提供的。

30

该化合物在一个电激发的发光二极管中作为发光元素使用。上述化合物在与发光装置不同的任何半导体装置中的应用。其中所述发光装置选自光二极管、太阳能电池、FET、或固态三极管。

所述化合物可能具有不止一个的发光部分且来自电或光激发的能

量转移到它们中的一部分而发光。在一个优选的具体实施方案中，混入的树枝状分子至少有两个本质上至少部分共轭的发光部分，这两部分之间可以共轭也可以不共轭，其中所述或每一种所说的树枝状结构包括至少所说的其中之一的发光部分，距核较远的一个或多个发光部分比更接近或部分地或全部地落在核的范围内的发光部分具有更大的

5

HOMO-LUMO 能隙。在其它具体实施方案中 HOMO-LUMO 能隙相同。

5 各部分相对的 HOMO-LUMO 能隙可以通过使用紫外-可见光谱仪来测定。与核更接近的发光部分的 HOMO-LUMO 能隙的降低程度对内部电荷转移有利并且增加树枝状分子内的发光活性，这可能是由于减小了激发态到淬灭位置的迁移且产生了电荷累积的可能性。发光部分之一可能，或（部分地或全部地）属于核本身，因此比树枝状分子结构中其它发光部分优先具有更小的内在 HOMO-LUMO 能隙。另一方面，或此外，树枝状结构本身可以含有不止一个发光部分，那些离核更远的比离核更近的发光部分优先具有更大的内在 HOMO-LUMO 能隙。虽然核发光一般来说更好，但在这种情况下，核本身不必发光。

15 本发明的其它方面提供了在一个发光装置中作为其发光元素混入或包含在其发光元素中的一种具有下面分子式的化合物：

核-[树枝状晶体]_n

20 式中核代表一个原子或基团，n 是一个至少为 1 的整数，如果 n 比 1 大，树枝状晶体可以相同或不同，树枝状晶体代表着一种本质上至少部分共轭的树枝状分子结构，该结构包含芳香基和/或杂环芳香基以及通过链烯基的一个碳原子与芳香基和/或杂环芳香基一个环上的碳原子相互连接的链烯基，核以一个简单的单键结束，该键是将芳香基或杂环芳香基一个环上的碳原子与多个至少部分共轭的树枝状侧链连接在一起的键，所说的环上的碳原子是树枝状晶体的一部分，核和/或树枝状晶体发光。

25

树枝状分子用于发光装置的优点

30 发光颜色的选择：我们设想特定长度和取代的至少部分共轭链烯基单元能够作为树枝状分子的核或枝杈引入，在发光装置中产生很好的颜色选择可能性。例如，具有来自反,反-联苯乙烯基苯单元作为核或枝杈的树枝状分子的光致发光量子效率很好而且母体化合物发蓝光

(见 Nakatsuji 等, J. Chem. Perkin Trans 2, 1991, 861)。

5 分子间相互作用的控制和浓度淬灭的避免：分子间相互作用对共轭分子的光物理有很大影响，合成的灵活性(代数，表面基团，连接基团，等等)使它们可以得到控制。这被认为对于蓝光发射的效率非常有利，因为它可以防止蓝光被生成的激基缔合物所淬灭，这个过程使得发光变为黄色。此外，还有很多发光分子，例如：染料。这些系统中的发光常常在高浓度时被淬灭，正如在薄膜中遇到的情形。把这些分子混入到树枝状分子中可以避免类似情况的发生，例如，通过防止 π -堆积的形成。因此，树枝状分子提供了一种在其它情况下不容易使用的很多发色团的应用方法，例如；卟啉。

10

效率和操作性能的共同优化：较高代数的树枝状分子(见后面)，表面基团的多数或绝大部分与周围环境有接触。因此，外层表面控制分子的溶解性和可操作性，由此发色团内部电子结构的改变不会影响操作性能，反之亦然。相反，线型共轭高聚物的溶解性和可操作性会受到取代基的强烈影响，如：吸电子基团有利于电子注入。因此，这里所描述的树枝状分子提供了独立地优化电子和操作性能的机会，能够生成具有改进工艺性的优化电子性质的物质。适用于树枝状分子的表面基团的实例包括分叉或不分叉的烷基，特别是叔丁基，分叉或不分叉的烷氧基、羟基、硅烷基、羧基、烷酯基、和乙烯基。更加全面的名单包括具有进一步-反应活性的脂肪烯烃、(甲基)丙烯酸酯、含硫或含硅基团；磺酰基团；聚醚基团； C_1 - C_{15} 烷基(优选叔丁基)；氨基；单-、二-或三- C_1 - C_{15} 烷氨基；-COOR 基团，其中 R 是氢或 C_1 - C_{15} 烷基；

15

20

25

30

-OR 基团，其中 R 是氢、芳香基、或 C_1 - C_{15} 烷基或链烯基；-O₂SR 基团，其中 R 是 C_1 - C_{15} 烷基或链烯基；-SR 基团，其中 R 是芳香基、或 C_1 - C_{15} 烷基或链烯基；-SiR₃ 基团，其中 R 可以相同也可以不同，是氢、 C_1 - C_{15} 烷基或链烯基；或-SR'基团(R'是芳香基或 C_1 - C_{15} 烷基或链烯基)、芳香基或杂环芳香基。

5 发光效率：根据本发明，以树枝状分子为基础的发光装置的发光效率要高于以线型聚合物为基础的发光装置。这是由于激子迁移到淬灭位置受到抑制，采用了优化的发色团，以及控制分子间相互作用避免不希望有的过程，象激基缔合物的生成。在线型共轭高聚物中激子通过样品迁移到 HOMO-LUMO 能隙能量低的区域并且还经常遇到能够淬灭发光的缺陷。根据本发明树枝状分子经过设计使得最内部的或中心发色团具有比接近表面的发色团更低的 HOMO-LUMO 能隙能量。因此，一旦激发态向核移动，它能够在树枝状分子中被捕获，且进一步向淬灭位置的迁移受到阻碍。除此之外，这个过程产生了与混入空穴-阻碍电子传输层的有机发光装置中类似的空间电荷累积。具有吸电子基团连接到发色团上和/或电子亲合力高的发色团的树枝状分子由于合成路线中包括“小分子”反应而更容易制备，它们不需要严格的要求，例如，对于形成高聚合物很重要的，产率。

15 装置寿命：由于两个原因树枝状分子表现出改善的化学稳定性。第一，由于激发态位于分子的核上，因此能得到更多的保护免受环境影响，而且可能改善光化学稳定性。第二，树枝状分子的玻璃态转化温度一般比它们所包含的发色团高很多，通常会改善装置的热稳定性并减小较小分子重结晶所带来的困难。

20

合成

用于实现本发明目的的典型树枝状分子优先选择含有以链烯基(优选乙烯基)连接的亚芳基和杂环亚芳基的共轭单元。核的共轭可以通过长度及取代方式来改变，长度改变的目的是使 HOMO-LUMO 能隙能量比上述枝杈更低。这样可以控制发光颜色，从蓝到红，以及电子亲合性。选择表面基团以使树枝状分子能够获得在普通溶剂中的溶解性和可操作性。如果有制备多层 LEDs 的需要，可以选择使表面基团交联。

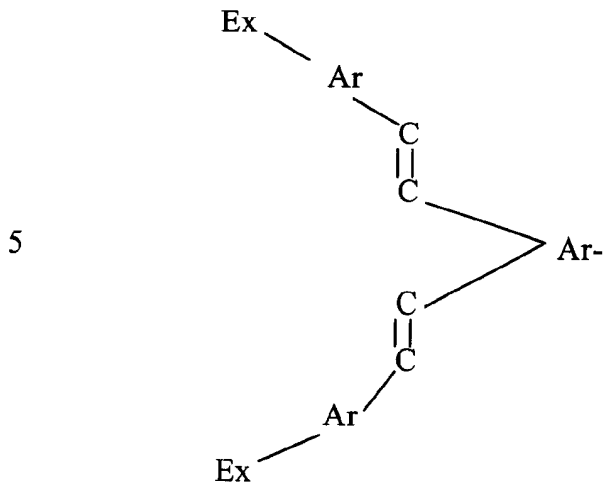
30

所述核化合物常常是一种单体化合物，但不排除复杂的分子，例

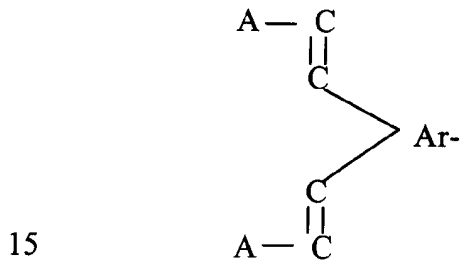
如：卟啉，和二聚体、三聚体和低聚物。特别的实例包括苯、吡啶、嘧啶、三嗪、噻吩、二乙烯基苯、联苯乙烯基乙烯、二乙烯基吡啶、嘧啶、三嗪、二乙烯基噻吩、噁二唑、薹、或一种三芳香基胺或一种荧光染料或标记化合物、或一个聚亚苯基链，特别是联苯乙烯基葱、卟啉或联苯乙烯基苯的部分。这些不同的环可以被取代，例如被 C_1-C_{15} 烷基或烷氧基取代。在一个具体实施方案中没有卤素取代基。

在树枝状分子中包含有利于电子和空穴传输进树枝状分子的基团可能比较好，因此以前已知的装置中包含简单分子的电子和空穴传输剂作为特殊层，例如 ITO/空穴传输层/发光层/电子传输层/金属电极。来自只有单一反应位置的核的“单面”树枝状分子，或优选地核周围有两个，三个或更多的反应位置的树枝状分子都可以使用。非常大的核，例如：卟啉或一个多于六个反应位置的多环体系，是立体允许的。例如以联苯乙烯基苯、亚苯基、亚苯基-1,2-亚乙烯基和三联苯单元形成的低聚物核也是有用的。

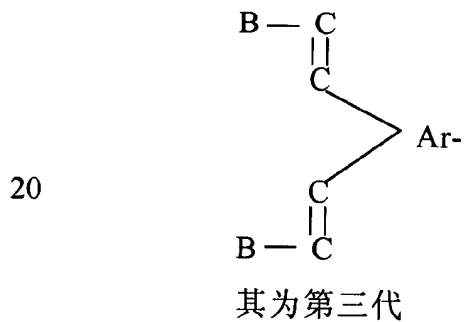
如上所述，分子的树枝状晶体部分由芳香基和/或杂环芳香基以及通过链烯基的一个碳原子与芳香基和/或杂环芳香基一个环上的碳原子相互连接的链烯基构成。树枝状晶体本质上至少部分共轭；“本质上”意味着树枝状晶体本身是共轭的。芳香基优选苯环，优选吡啶基或三嗪环，或聚亚苯基链在环的 1, 3, 5 位置上连接。这些基团可以非必须地被取代，通常被 C_1-C_{15} 烷基或烷氧基取代。因此，树枝状晶体通常用与通式如下的第一，第二，第三(或更高)代结构中共轭连接基团耦合的基团来表示：



10 其为第一代，以 A 来表示



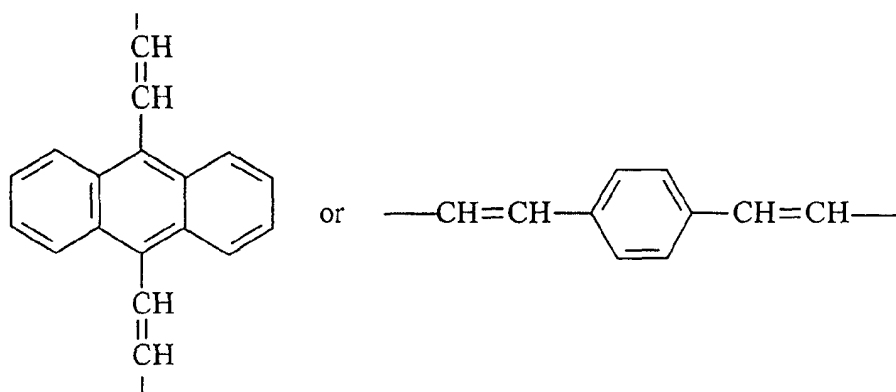
其为第二代，以 B 来表示



25 式中 x 为 1、2 或 3，Ar 为芳香基或杂环芳香基，E 是表面基团，如果该基团多于一个，则该表面基团可以相同也可以不同。

本发明中树枝状分子的实例在示意图 2 中表示，所有发色团通过共轭单元特别是链烯基连接。

30 在一个具体实施方案中 n 是 2 并且树枝状晶体连接在芳香核的对位上，如下所示：



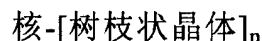
5 将理解的是这个核包含至少两个芳香环，这两个芳香环不象单元
6 那样能够彼此稠合。

10 这种类型的树枝状分子是全共轭的。然而，由于枝杈连接全部位
于间位， π -电子体系不能在整个分子中完全离域(R. S. Kang 等, *J. Chem.*
Soc., Chem. Comm., 1996, 1167)。这意味着在简单的分析中当决定
所要求的发光颜色和相对的能隙或共轭长度时，核可以脱离枝杈独立
地考虑。核不必共轭或具有芳香性。例如，核可以是有三个或四个树
枝状结构的芳香环单元与之相连的氮或碳原子。

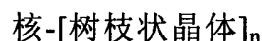
15 改良的制备 4 和 5 的合成序列可以延伸/累接生成更高的代和/或
不同取代的树枝状分子(见示意图 2)。最初，由 1,2-二苯乙烯单元构成
的枝杈是较好的，因为共轭长度及核的亲电性可以变化。开始较好的
表面基团是叔丁基，因为它们能够得到较好的 4 和 5 薄膜。采用 1,4-
联苯乙烯基苯基，9,10-联苯乙烯基蒽基，和 5,10,15,20-卟啉作为核基
团也是优选的。优选地，累接的合成序列的第一步包括采用钯催化将
20 1(N. Risch 等, *Z. Naturforsch.*, 1994, 496, 141)与 1,3,5-三溴苯偶合(W.
A. Hermann 等, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 1844)生成 2，
然后将所生成的联苯乙烯基溴中间体 2 与芳香基和/或杂环芳香基双-
锡烷或双-乙烯基生成第一代树枝状分子，例如：4，5，6，7，和 8。
例如 4 可以由 2 与 1,4-双-三正丁基甲锡烷基苯偶合生成，而 5 则通过
25 2 与 1,4-二乙烯基苯偶合生成。在每一种情况下，第一代树枝状分子将
会具有不同的 HOMO-LUMO 能隙，产生不同的发光颜色，以及不同的

电子亲合性。对于核来说，示意图 2 中所示的连接基团本身可以用文献方法制备。本发明包括增加树枝状分子的代数并且为实现这个目的已经合成出 3，它是第一代枝杈反应物 2 的乙烯基衍生物。正如 1 的情况，3 进一步与 1,3,5-三溴苯反应生成第二代枝杈 17，且可以象以前一样连接到核上。我们设想第二代枝杈能够转化为它的乙烯基衍生物再次累接生成后代(第三和可能更高的代数)。应理解的是每一步中溴化的核是必需的。

在制备这种类型的树枝状分子的另一个累接路线中苯乙烯 1 采用钯催化与 3,5-二溴苯甲醛偶合(L. S. Chen 等, *J. Organomet. Chem.*, 1981, 215, 281)。醛 9 然后可以与所需的双-磷酸盐偶合生成 5, 6, 7, 8 和 18。此外, 9 还可以与吡咯缩合产生相应的卟啉树枝状分子。累接生成更高代数的下一步是醛 9 与碘化三苯甲基磷反应生成 3。然后 3 的苯乙烯部分与 3,5-二溴苯甲醛偶合生成 19。然后醛 19 可以象以前一样偶合生成下一代的树枝状分子。下一代的醛能够用同样的方法制备。因此, 本发明也提供了制备具有以下分子式的化合物的方法:



式中核代表一个原子或基团, n 是一个至少为 1 的整数, 如果 n 比 1 大, 树枝状晶体可以相同或不同, 树枝状晶体代表着一种本质上至少部分共轭的树枝状分子结构, 该结构包含芳香基和/或杂环芳香基以及通过链烯基的一个碳原子与芳香基和/或杂环芳香基一个环上的碳原子相互连接的链烯基, 核以一个简单的单键结束, 该键是将芳香基或杂环芳香基一个环上的碳原子与多个至少部分共轭的树枝状侧链连接在一起的键, 所说的环上的碳原子是树枝状晶体的一部分, 核和/或树枝状晶体发光, 它包括一个 3,5-二(卤素, 优选溴)苯甲醛与一个 3,5-二(表面基团, 优选叔丁基)苯乙烯的反应, 或者, (i)一种制备具有以下分子式的化合物的方法:



式中核代表一个原子或基团, n 是一个至少为 1 的整数, 如果 n 比 1 大, 树枝状晶体可以相同或不同, 树枝状晶体代表着一种本质上至少

部分共轭的树枝状分子结构，由该结构包含香基和/或杂环芳香基以及通过链烯基的一个碳原子与芳香基和/或杂环芳香基一个环上的碳原子相互连接的链烯基，核以一个简单的单键结束，该键是将芳香基或杂环芳香基一个环上的碳原子与多个至少部分共轭的树枝状侧链连接在一起的键，所说的环上的碳原子是树枝状晶体的一部分，核和/或树枝状晶体发光，它包括一个3,5-二(卤素)苯甲醛与一个3,5-二(表面基团)苯乙烯的反应，或者也可以(i)将来自于前一步反应的苯甲醛中的醛基转化成乙烯基，和(ii)乙烯化合物与3,5-二(卤素)苯甲醛反应，这里所说的步骤(i)和步骤(ii)的组合可以进行一次或多次，并且最后，将来自于前一步反应的苯甲醛与至少含有核中心部分的一个部分反应。将要理解的是在最后一步可以采用任何能与醛基发生反应的物质。典型的部分包括吡咯和磷酸酯。

可以通过加入带有吸电子基团的发色团来进一步控制电子亲合性，例如：氰基和砒是强吸电子基团且在我们感兴趣的光谱区域是透明的。采用优选的亚芳基亚乙烯基和杂环亚芳基亚乙烯基核，这些取代基的加入更容易实现，至少有两种不同的方法可用来连接这些基团。第一种包括将吸电子基团连接到核的亚芳基部分，然后与2,3,和17偶合。例如，4-溴甲硫基苯甲醚可以通过两步转化成1,4-二甲硫基苯。二溴化得到2,5-二溴-1,4-二甲硫基苯，它与3偶合生成取代的5。然后甲硫基用过硫酸氢钾制剂或其它合适的试剂氧化成相应的砒，也就是说，带有两个吸电子基团的5与核相连。另一条路线是将吸电子基团连接到亚乙烯基单元上或核的两部分。包括2的锂化，然后与N,N-二甲基甲酰胺反应生成9，它与不同的双-乙腈亚芳基在Knoevenagel条件下缩合生成相应的带有氰基的链烯烃。例如，9与可以买到的商品1,4-苯二乙腈生成二氰基取代的5。另外，枝杈和/或核可以包括杂环芳香基单元，例如，吡啶、嘧啶、三唑、三嗪或氟代芳香基或杂环芳香基单元，来增加树枝状分子的电子亲合性。

最初，单树枝状分子层发光装置通常通过将溶液旋转涂敷到具有

氧化铟/锡-(ITO)涂层的玻璃基底上,然后再用蒸镀合适的金属阴极的方法来制备,这些金属包括铝,镁/银或钙。装置通过测量它们的 I-V 曲线,光输出,发射光谱,以及效率来表征。发光装置可以按照下列步骤来制备。取一片 ITO-涂层的玻璃基底用旋转涂敷(虽然可以采用许多相关技术)在上面沉积树枝状分子薄膜。这样生成的薄膜一般厚度为

5 80-150nm。然后蒸镀顶部金属电极。假设它们生成是单线态激子,金属注入电子,ITO 注入空穴,当两者相遇时从树枝状分子层发光。电致发光(EL)效率可以表示为装置发出的光子数除以通过装置的电子数。该值称为外部量子效率。还存在一个内部量子效率,即装置产生的

10 光子数除以通过装置的电子数。该数要比外部量子效率高 5-8 个因子,因为只有一部分光子从装置中发出。

下面的实施例进一步说明本发明:

15 合成:

3,5-二-叔丁基苯乙烯

干燥的四氢呋喃(80ml)加入叔丁醇钾(6.740g, 60.06mmoles)和溴化甲基三苯基磷(24.276g, 60.06mmoles)的混合物中,室温搅拌 30 分钟。然后加入溶于干燥四氢呋喃(30ml)中的 3,5-二-叔丁基苯甲醛

20 (10.087g, 46.20mmoles)溶液,反应混合物在室温下搅拌 17 小时。加入丙酮(50ml),然后减压抽走所有溶剂。残留物中加入石油醚(60-80, 150ml),反应混合物剧烈搅拌 30 分钟。溶液通过硅胶过滤,用石油醚(60-80)彻底淋洗,减压抽走溶剂得到 3,5-二-叔丁基苯乙烯(9.302g, 93%)。

25

3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯

第一个实施例

干燥的四氢呋喃(300ml)加入碘化甲基三苯基磷(17.00g, 42.0mmoles)和叔丁醇钾(4.72g, 42.0mmoles)的混合物中,室温搅拌 10

30 分钟。然后加入 3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯甲醛(17.00g,

42.0mmoles), 反应混合物在室温下搅拌 75 分钟。蒸走溶剂, 剩余的残渣用二氯甲烷-石油醚(40-60)(1:9)研成粉末, 通过硅胶过滤, 用同样的溶剂混合物彻底淋洗, 蒸走溶剂得到 3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯(14.83g, 99%), 熔点 150°C, (实验值: C, 90.03; H, 9.98。C₄₀H₅₂ 计算值: C, 90.16; H, 9.84%); $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ 318 ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 68500); $\delta_{\text{H}}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ 1.39(36H, s, tBu), 5.34(1H, d, J11, 8-H), 5.88(1H, d, J18, 8-H), 6.79(1H, dd, J11 和 18, 7-H), 7.15(2H, d, J16, 7'-H), 7.25(2H, d, J16, 8'-H), 7.38(2H, t, J1.75, 1'-H), 7.42(4H, d, J1.75, 3',5'-H), 7.49(2H, d, J1.3, 3,5-H), 7.63(1H, m, 1-H)。

10

第二个实施例

干燥的四氢呋喃(375ml)加入碘化甲基三苯基磷(50.6g, 125mmoles)和叔丁醇钾(14.0g, 125mmoles)的混合物中, 室温搅拌 15 分钟。然后加入 3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯甲醛(44.6g, 83.4mmoles), 反应混合物在室温下搅拌 90 分钟。蒸走溶剂, 剩余的残渣用二氯甲烷-石油醚(40-60)(1:9)研成粉末, 通过硅胶过滤, 用同样的溶剂混合物彻底淋洗。粗品用二氯甲烷/甲醇重结晶得到 3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯白色晶体(42.15g, 95%), 熔点 143-145°C, 微量分析 i/r, u/v, NMR 和质谱数据都与第一个实施例相同。

20

3,5-双[3',5'-双(3'',5'')-二-叔丁基苯乙烯基]苯乙烯

第一个实施例

干燥的四氢呋喃(1ml)加入碘化甲基三苯基磷(135mg, 0.334mmoles)和叔丁醇钾(37mg, 0.334mmoles)的混合物中, 室温搅拌 10 分钟。然后加入溶于干燥的四氢呋喃(1ml)中的 3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯甲醛(195mg, 0.167mmoles)溶液, 反应混合物在室温下搅拌 1 小时。蒸走溶剂, 剩余的残渣用二氯甲烷-石油醚(40-60)(1:4)研成粉末, 通过硅胶过滤, 用同样的溶剂混合物彻底淋洗, 蒸走溶剂得到 3,5-双[3',5'-双(3'',5'')-二-叔丁基苯乙烯基]苯乙烯(181mg, 93%), $\delta_{\text{H}}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ 1.40(72H, s, tBu), 5.37(1H, d,

30

J11, 8-H), 5.90(1H, d, J16, 8-H), 6.82(1H, dd, J11 和 16, 7-H), 7.19(4H, d, J16, 7''-H), 7.29(4H, s, 7',8'-H), 7.30(4H, d, J16, 8''-H), 7.40(4H, t, J1.7, 1''-H), 7.44(8H, d, J1.7, 3'',5''-H), 7.54(2H, d, J1.3, 3,5-H), 7.65(6H, s, 1',3',5'-H), 7.70(1H, m, 1-H)。

5

第二个实施例

干燥的四氢呋喃(250ml)加入碘化甲基三苯基磷(9.87g, 24.4mmoles)和叔丁醇钾(2.47g, 24.4mmoles)的混合物中, 室温搅拌 25 分钟。然后加入 3,5-双[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯甲醛(19.0g, 16.3mmoles), 用干燥的四氢呋喃(60ml)冲洗, 反应混合物在室温下搅拌 2.3 小时。加入丙酮(50ml), 然后减压抽走所有溶剂。粗品用二氯甲烷-石油醚(40-60)(1:4)研成粉末, 通过硅胶过滤, 用同样的溶剂混合物彻底淋洗。采用快速硅胶层析纯化, 二氯甲烷-石油醚(60-80)(3:17)作为洗脱剂, 然后用二氯甲烷/甲醇重结晶得到 3,5-双[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯乙烯(18.18g, 96%), 熔点 272-275°C, (实验值: C, 90.2; H, 9.3。C₈₈H₁₀₈ 计算值: C, 90.7; H, 9.3%); $\nu_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{cm}^{-1}$ 1594(C=C) 和 965(C=C-H 反); $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ 313 肩 ($\log\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 5.19), 322 (5.23), 和 336 肩 (5.12); $\delta_{\text{H}}(400\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ 1.41(72H, s, tBu), 5.38(1H, d, J11, cv H), 5.91(1H, d, J18, cv H), 6.82(1H, dd, J11 和 18, cv H), 7.19 和 7.31(8H, d, J16, G-2 乙烯 H), 7.29(4H, s, G-1 乙烯 H), 7.40(4H, dd, J2, sp H), 7.45(8H, d, J2, sp H), 7.55(2H, s, cp H), 7.66(6H, s, G-1 苯基 H), 7.70(1H, s, cp H); m/z (MALDI) 1165 (M⁺, 100%)。

25 1-溴-3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯

1,3,5-三溴苯(2.910g, 9.24mmoles), 无水乙酸钠(3.025g, 37.0mmoles), 和 3,5-二-叔丁基苯乙烯(4.000g, 18.5mmoles)混合物用油泵抽真空除气, 通入氩气。溶于无水 N,N-二甲基甲酰胺(10ml)的反-二(间-乙酸基)-双[邻-(二-邻-甲苯膦基)苯基]二钯(II)(10mg, 0.01mmoles)溶液通入氩气除气, 然后加入反应混合物中。反应混合物在 130°C 油浴

30

中加热 16 小时，温度升高到 140℃再加热 151 小时。冷却后，加入乙醚(100ml)和蒸馏水(100ml)。分离水相并且用乙醚提取三次(3×30ml)。合并有机相并用蒸馏水洗三次(3×30ml)，用无水硫酸钠干燥蒸走溶剂。粗品(5.329g)采用柱层析纯化(200ml，石油醚(60-80))得到纯的 1-
5 溴-3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯(2.012g, 37%)，熔点 155℃，(实验值：C, 78.13; H, 8.60。C₃₈H₄₉Br 计算值：C, 77.93; H, 8.43%);
 $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ 309 ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 29300); $\delta_{\text{H}}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$
1.39(36H, s, tBu), 7.06(H, d, J16, 7'-H), 7.21(2H, d, J16, 8'-H),
7.40(6H, s, 1',3',5'-H), 7.58(3H, s, 1,3,5-H); $\delta_{\text{C}}(125\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ 31.46,
10 34.89, 121.03, 122.57, 123.22, 123.48, 126.39, 127.79, 131.39, 136.03,
139.93, 151.18。

3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯甲醛

第一个实施例

15 3,5-二溴苯甲醛(10.00g, 37.89mmoles), 3,5-二-叔丁基苯乙烯
(20.496g, 94.73mmoles), 无水乙酸钠(12.40g, 151.56mmoles), 反-二(间-
-乙酸基)-双[邻-(二-邻-甲苯膦基)苯基]二钯(II)(72mg, 0.077mmoles,
0.1mole%)和无水 N,N-二甲基甲酰胺(60ml)的混合物除气。反应混合物
用氩气保护，在 130℃油浴中加热 21 小时。冷却后，加入乙醚(200ml)
20 和蒸馏水(150ml)。分离水相并且用乙醚提取三次(3×40ml)。合并有机
相并用蒸馏水洗涤(5×50ml)，用无水硫酸钠干燥，无水硫酸钠用二氯
甲烷洗涤(3×50ml)，合并有机相蒸走溶剂。粗品 (24.886g) 用石油醚
(60-80, 200ml)研成粉末，过滤固体真空干燥，得到 3,5-双(3',5'-二-叔
丁基苯乙烯基)苯甲醛 (15.53g, 77%)， $\delta_{\text{H}}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ 1.39(36H,
25 s, tBu), 7.19(2H, d, J16, 7'-H), 7.33(2H, d, J16, 8'-H), 7.41(2H,
t, J1.7, 1'-H), 7.43(4H, d, J1.7, 3',5'-H), 7.93(1H, m, 1-H), 7.95(2H,
d, J1.5, 3,5-H), 10.10(1H, s, CHO)。

第二个实施例

30 3,5-二溴苯甲醛(31.7g, 120mmoles), 3,5-二-叔丁基苯乙烯(65.0g,

301mmoles), 无水碳酸钠(31.9g, 301mmoles), 反-二(μ -乙酸基)-双[邻-(二-邻-甲苯膦基)苯基]二钯(II)(244mg, 0.26mmoles, 0.1mole%), 2,6-二-叔丁基甲酚(13.3g, 60mmoles), 和无水 N,N 二甲基甲酰胺(130ml)的混合物搅拌, 用油泵抽真空彻底除气, 通入氩气。反应混合物用氩气保护, 在 130°C 油浴中加热 26.5 小时。冷却后, 小心加入乙醚(250ml)和盐酸(1.5M, 150ml)。留在有机相中的悬浮物用蒸馏水洗涤(5 \times 125ml), 并且蒸干。合并水相并且用乙醚提取(100ml), 该有机相用蒸馏水洗涤(4 \times 30ml), 合并有机相。粗品用冷石油醚(40-60)研成粉末, 过滤且用二氯甲烷/石油醚(60-80)重结晶得到 3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯甲醛无色晶体 (44.61g, 69%), 熔点 217-219°C, (实验值: C, 87.7; H, 9.7。C₃₉H₅₀O 计算值: C, 87.6; H, 9.4%); $\nu_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{cm}^{-1}$ 1698s(C=O), 1596s(C=C)和 964s(C=C-H 反); $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ 316 (log $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 4.65); $\delta_{\text{H}}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ 1.41(36H, s, t-Bu), 7.20和 7.34(4H, d, J16, 乙烯 H), 7.43(2H, dd, J2, sp H), 7.44(4H, d, J2, sp H), 7.94(1H, m, cp H), 7.95(2H, d, J1.5, cp H), 10.11(1H, s, CHO); m/z (APCI+) 535 (M⁺, 100%)。

3,5-双[3',5'-双(3'',5'')-二-叔丁基苯乙烯基]苯乙烯基]苯甲醛

第一个实施例

3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯(976mg, 1.83mmoles), 3,5-二溴苯甲醛(193mg, 0.732mmoles), 无水乙酸钠(240mg, 2.93mmoles), 反-二(间-乙酸基)-双[邻-(二-邻-甲苯膦基)苯基]二钯(II)(20mg, 0.021mmoles, 0.1mole%)和无水 N,N-二甲基甲酰胺(4ml)的混合物除气。反应混合物用氩气保护, 在 135°C 油浴中加热 16 小时。然后将反应混合物倒入快速搅拌的水(30ml)与石油醚(60-80) (50ml)的混合溶液中。过滤沉淀, 粗品(518mg)用二氯甲烷/石油醚(60-80)重结晶得到 3,5-双[3',5'-双(3'',5'')-二-叔丁基苯乙烯基]苯乙烯基]苯甲醛白色粉末(407mg, 48%)。 $\delta_{\text{H}}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ 1.40(72H, s, tBu), 7.19(4H, d, J16, 7''-H), 7.31(4H, d, J16, 8''-H), 7.34(2H, d, J16, 7'-H), 7.37(2H, d, J16, 8'-H), 7.40(4H, t, J1.6, 1''-H), 7.45(8H, d, J1.6, 3'',5''-H),

7.66(4H, s, 3',5'-H), 7.67(2H, s, 1'-H), 7.99(3H, s, 1,3,5-H), 10.13(1H, s, CHO)。

第二个实施例

5 3,5-二溴苯甲醛(8.21g, 31.1mmoles), 3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙
烯基)苯乙烯(41.4g, 77.7mmoles), 无水碳酸钠(6.59g, 62.2mmoles),
反-二(μ -乙酸基)-双[邻-(二-邻-甲苯膦基)苯基]二钯(II)(58.3mg,
0.062mmoles, 0.1mole%), 2,6-二-叔丁基甲酚(1.71g, 7.77mmoles), 和
10 无水 N,N-二甲基甲酰胺(100ml)的混合物用油泵抽真空彻底除气, 通入
氩气。反应混合物用氩气保护, 在 130℃油浴中加热 17 小时。再加入
无水 N,N-二甲基甲酰胺(100ml), 反应混合物第二次除气且在 130℃油
浴中再加热 5.5 小时。再加入无水 N,N-二甲基甲酰胺(100ml), 反应再
15 进行 1 小时。得到的浆液用蒸馏水洗涤(3×250ml)并且溶于二氯甲烷
(1500ml)中, 有机相用蒸馏水洗涤(500ml), 用无水硫酸钠干燥, 蒸发
得到奶油状固体。粗品用二氯甲烷/石油醚(60-80)重结晶三次, 然后用
快速硅胶层析纯化, 氯仿-石油醚(60-80)(2:3)为洗脱剂, 得到 3,5-双
20 [3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙炔基)苯乙炔基]苯甲醛白色固体
(25.2g, 69%); δ_{H} (500MHz, CDCl_3) 1.41(72H, s, t-Bu), 7.20 和 7.32(8H,
d, J16, G-2 乙炔 H), 7.34 和 7.38(4H, d, J16.5, G-1 乙炔 H), 7.42(4H,
dd, J2, sp H), 7.46(8H, d, J2, sp H), 7.67(4H, s, G-1bpH), 7.69(2H,
s, G-1bp H), 8.00(3H, s, cp H), 10.14(1H, s, CHO), 数据与报道
的相同。

25 3,5-双{3',5'-双[3'',5''-双(3''',5'''-二-叔丁基苯乙炔基)苯乙炔基]苯乙
烯基}苯甲醛

第一个实施例

30 3,5-双[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙炔基)苯乙炔基]苯乙烯
(417mg, 0.36mmoles), 3,5-二溴苯甲醛(45mg, 0.17mmoles), 无水乙
酸钠(56mg, 0.681mmoles), 反-二(间-乙酸基)-双[邻-(二-邻-甲苯膦基)
苯基]二钯(II)(16mg, 0.017mmoles, 5mole%)和无水 N,N-二甲基甲酰胺

(6ml)的混合物除气。反应混合物用氩气保护，在 135℃油浴中加热 10 小时。冷却后，加入二氯甲烷(15ml)和蒸馏水(15ml)。水相用二氯甲烷提取(2×10ml)，合并有机相并用蒸馏水洗涤(2×10ml)，用无水硫酸钠干燥蒸走溶剂得到棕色油状物。粗品(782mg)采用快速硅胶柱层析纯化，二氯甲烷-石油醚(60-80)(1:3)为洗脱剂，得到 1H n.m.r.与 3,5-双[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯乙烯相同的白色固体(79mg, 19%)。粗品(304mg)被分离出来，再次采用快速硅胶柱层析纯化，二氯甲烷-石油醚(60-80)(1:3, 增加到 1:9)为洗脱剂，得到 3,5-双{3',5'-双[3'',5''-双(3''',5'''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯乙烯基}苯甲醛(181mg, 44%)。

第二个实施例

3,5-双[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯乙烯(4.87g, 4.18mmoles), 3,5-二溴苯甲醛(441mg, 1.67mmoles), 无水碳酸钠(354mg, 3.34mmoles), 2,6-二-叔丁基甲酚(122mg, 0.554mmoles), 反-二(μ -乙酸基)-双[邻-(二-邻-甲苯膦基)苯基]二钨(II)(3.1mg, 0.003mmoles), 和无水 N,N-二甲基甲酰胺(30ml)的混合物用油泵抽真空彻底除气，通入氩气。反应混合物用氩气保护，在 130℃油浴中加热 39 小时。冷却后，加入二氯甲烷(200ml)，蒸馏水(200ml)和盐酸(3M, 50ml)。水相用二氯甲烷提取(3×30ml)，合并有机相并用蒸馏水洗涤(3×250ml)，用无水硫酸钠干燥，减压蒸走溶剂。粗品(6.35g)用快速硅胶层析纯化，二氯甲烷-石油醚(60-80)(1:4)为洗脱剂，然后用冷二氯甲烷/甲醇重结晶得到 3,5-双{3',5'-双[3'',5''-双(3''',5'''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯乙烯基}苯甲醛白色固体(1.04g, 26%); 熔点 248-253 °C, (实验值: C, 89.65; H, 8.8。C₁₈₃H₂₁₈O 计算值: C, 90.3; H, 9.0%); $\nu_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{cm}^{-1}$ 1700(C=O), 1594(C=C) 和 965(C=C-H 反); $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ 323 ($\log\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 5.56) 和 340 肩 (5.46); $\delta_{\text{H}}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ 1.39(144H, s, t-Bu), 7.20 和 7.31(16H, d, J16, G-3 乙烯 H), 7.31-7.40(28H, s, G-1 和 G-2 乙烯 H 和 sp H), 7.44(16H, d, J1.4, sp H), 7.67(12H, s, G-2 bpH), 7.70(4H, s, G-1 bpH), 7.76(2H,

s, G-1 bp H), 7.99(1H, s, cp H), 8.04(2H, d, J1, cp H), 10.17(1H, s, CHO); m/z (MALDI) 2433 ((M+Na)⁺, 100%)。

1,4-亚苯基双(3,5 双-[3,5-二-叔丁基苯乙烯基]苯)

5 联苯乙烯溴化物(644mg, 1.1mmoles)和亚苯基-1,4-双(三丁基锡烷)(361mg, 0.55mmoles)的混合物除气, 氩气保护下, 在 95℃油浴中加热。加入溶于无水 N,N-二甲基甲酰胺(10ml)中的反-二(间-乙酸基)-双[邻-(二-邻-甲苯磷基)苯基]二钡(II)(20mg, 0.02mmoles)溶液。搅拌反应混合物, 氩气保护下, 在 105℃油浴中加热 42 小时。然后加入乙醚
10 (100ml)和蒸馏水(100ml), 混合物分层。水相用乙醚提取(3×30ml), 合并有机相并用蒸馏水洗滌(3×30ml), 用无水硫酸钠干燥, 蒸干。粗品(812mg)用快速硅胶层析纯化, 二氯甲烷-石油醚(60-80)(1:19)为洗脱剂, 得到纯的 1,4-亚苯基双(3,5 双-[3,5-二-叔丁基苯乙烯基]苯)
15 (116mg, 1 9%); (实验值: C, 90.07; H, 9.55。C₈₂H₁₀₂ 计算值: C, 90.55; H, 9.45%); λ_{max}(CHCl₃)/nm 315 (ε/dm³mol⁻¹cm⁻¹ 108000); δ_H(500MHz, CDCl₃) 1.40(72H, s, tBu), 7.23(4H, d, J16, 7''-H), 7.32(4H, d, J16, 8''-H), 7.40(4H, t, J1.7, 1''-H), 7.45(8H, d, J1.7, 3'',5''-H), 7.73(4H, s, 3',5'-H), 7.73(2H, s, 1'-H), 7.81(4H, s, 2,3,5,6-H) 。

20

1,4-双[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯 (1-DSB):

第一个实施例

溶于无水 N,N-二甲基甲酰胺(3ml)中的亚二甲苯基二磷酸四甲基酯(287mg, 0.89mmoles)溶液在氮气保护下加入溶于无水 N,N-二甲基甲酰胺(2ml)的氯化钠(75mg, 60%的矿物油, 1.87mmoles)浆液中, 室温
25 搅拌 1 小时。加入溶于无水 N,N-二甲基甲酰胺(6ml)中的 3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯甲醛(1.000g, 1.87mmoles)溶液, 反应混合物在氮气保护下, 在黑暗中室温搅拌 68 小时。冷却后, 加入乙醚(50ml)和蒸馏水(50ml), 混合物分层。水相用乙醚提取(4×30ml), 合并有机相并用蒸馏水洗滌(6×100ml), 用无水硫酸钠干燥, 蒸干。粗品(1.147g)用快
30

速硅胶层析纯化，二氯甲烷-石油醚(60-80)(1:9)为洗脱剂，得到 1,4-双
 [3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯(614mg, 61%); 熔点
 280°C (实验值: C, 89.90; H, 9.33。C₈₆H₁₀₆ 计算值: C, 90.63; H,
 9.37%); $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ 325 ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 117000), 和 367(75100);
 5 $\delta_{\text{H}}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ 1.40(72H, s, tBu), 7.18(4H, d, J16, 7''-H),
 7.29(4H, d, J16, 8''-H), 7.22(2H, d, J16, 7'-H), 7.27(2H, d, J16,
 8'-H), 7.40(4H, t, J1.7, 1''-H), 7.44(8H, d, J1.7, 芳香基 3'',5''-
 H), 7.60(4H, s, 2,3,5,6-H), 7.62(4H, m, 3',5'-H), 7.64(2H, m,
 1'-H)。

10

第二个实施例

干燥的 THF(3ml)加入 3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯甲醛
 (100mg, 0.187mmoles), 亚二甲苯基二磷酸四甲基酯(28.7mg,
 0.089mmoles)和叔丁醇钾(25mg, 0.223mmoles)的混合物中, 在氮气保
 15 护下, 在黑暗中室温搅拌 16 小时。减压抽走溶剂并且加入乙醚(30ml)
 和蒸馏水(30ml)。有机相用蒸馏水洗涤(3×30ml), 用无水硫酸钠干燥,
 蒸发。粗品(107mg)采用催化量的碘在甲苯中回流 17 小时异构化。减
 压蒸走溶剂, 粗品用快速硅胶层析纯化, 二氯甲烷-石油醚(60-80)-三乙
 20 胺(20:180:1)为洗脱剂, 得到 1-DSB (58mg, 57%); 熔点 280°C 微量分
 析 i/r, u/v, NMR 和质谱数据都与第一个实施例相同。

1,4-双{3',5'-双[3'',5''-双(3''',5'''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯乙 烯基}苯 (2-DSB):

第一个实施例

干燥 N,N-二甲基甲酰胺(20ml)加入亚二甲苯基二磷酸四甲基酯
 (269mg, 0.835mmoles)和氢化钠(60%的矿物油, 240mg, 6.00mmoles)
 的混合物中, 氮气保护下搅拌直到形成暗黄色溶液。溶于干燥四氢呋
 喃(45ml)中的 3,5-双[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯
 25 甲醛(2.000g, 1.71mmoles)溶液慢慢加入反应混合物中, 氮气保护下室
 30 温搅拌 17 小时。冷却, 加入乙醚(100ml)和蒸馏水(50ml)。分离有机相

并用蒸馏水洗涤，无水硫酸钠干燥，蒸干。粗品(6.087g)用快速硅胶层析纯化，二氯甲烷-石油醚(60-80)(3:17)为洗脱剂，蒸发纯的树枝状分子组分，用二氯甲烷-石油醚(60-80)重结晶，得到 1,4-双{3',5'-双[3'',5''-双(3''',5'''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯乙烯基}苯(301mg, 5 15%); (实验值: C, 90.17; H, 9.17。C₁₈₂H₂₁₈ 计算值: C, 90.87; H, 9.13%); $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ 323 ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 307000), 和 367 肩(95200); $\delta_{\text{H}}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ 1.41(144H, s, tBu), 7.20(8H, d, J16, 7'''-H), 7.22-7.33(20H, m, 8''',7'',8'',7',8'-H), 7.40(8H, t, J1.6, 1'''-H), 7.46(16H, d, J1.6, 3''',5'''-H), 7.63-7.72(22H, m, 10 1'',3'',5'',1',3',5',2,3,5,6-H)。

第二个实施例

干燥的 THF(3ml)加入 3,5-双[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯甲醛(100mg, 0.086mmoles), 亚二甲苯基二磷酸四甲基酯(13.1mg, 0.041mmoles)和叔丁醇钾(11.4mg, 0.102mmoles)的混合物中, 在氮气保护下, 在黑暗中室温搅拌 15 小时。减压抽走溶剂并且加入乙醚(30ml), DCM(20ml)和蒸馏水(30ml)。有机相用蒸馏水洗涤(2×30ml), 用无水硫酸钠干燥, 蒸发。粗品(107mg)采用催化量的碘在甲苯中回流 17 小时异构化。减压蒸走溶剂, 粗品用快速硅胶层析纯化, 15 二氯甲烷-石油醚(60-80)-三乙胺(20:80:1)为洗脱剂, 得到 2-DSB(58mg, 59%); 熔点 314°C ; (实验值: C, 90.2; H, 9.2。C₁₈₂H₂₁₈ 计算值: C, 90.9; H, 9.1%); $\nu_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{cm}^{-1}$ 1593(C=C)和 965(C=C-H 反); $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ 323 ($\log\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 5.49), 336 肩(5.43), 370 肩(4.97)和 392 肩(4.70); $\delta_{\text{H}}(500\text{MHz}, \text{CD}_2\text{Cl}_2)$ 1.40(144H, s, t-Bu), 20 7.24 和 7.34(16H, d, J16, G-2 乙烯 H), 7.31 和 7.36(4H, d, J16, 核乙烯 H), 7.38(8H, s, G-1 乙烯 H), 7.41(8H, dd, J2, sp H), 7.47(16H, d, J1.6, sp H), 7.68(2H, s, cp H), 7.70(12H, s, G-1 苯基 H), 和 7.73-7.75(6H, 枝杈 cp H); m/z (MALDI) 2405 (M+, 100%)。

30 1,4-双(3',5'-双{3'',5''-双[3''',5'''-双(3''''',5''''-二-叔丁基苯乙烯基)苯

乙烯基]苯乙烯基}苯乙烯基)苯 (3-DSB):第一个实施例

干燥 N,N-二甲基甲酰胺(1.5ml)加入亚二甲苯基二磷酸四甲基酯(67mg, 0.21mmoles)和氢氧化钠(60%的矿物油, 21mg, 0.52mmoles)的混合物中, 氮气保护下搅拌 25 分钟。慢慢加入溶于干燥 N,N-二甲基甲酰胺(7ml)中的 3,5-双{3',5'-双[3'',5''-双(3''',5'''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯乙烯基}苯甲醛(1.000g, 0.415mmoles)溶液, 反应混合物在氮气保护下, 黑暗中室温搅拌 18 小时。冷却, 加入乙醚(20ml)和蒸馏水(20ml)。水相用乙醚萃取(3×10ml), 合并有机相, 用蒸馏水洗涤(5×20ml), 无水硫酸钠干燥, 蒸干。粗品(979mg)用快速硅胶层析纯化, 二氯甲烷-石油醚(60-80)(1:4)为洗脱剂, 得到粗品 1,4-双(3',5'-双{3'',5''-双[3''',5'''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯乙烯基}苯乙烯基)苯(714mg, 70%)。

第二个实施例

干燥的 THF(7l)加入 3,5-双{3',5'-双[3'',5''-双(3''',5'''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯乙烯基}苯甲醛(239mg, 0.099mmoles), 亚二甲苯基二磷酸四甲基酯(15.2mg, 0.047mmoles)和叔丁醇钾(22.3mg, 0.198mmoles)的混合物中, 在氮气保护下, 在黑暗中室温搅拌 16 小时。减压抽走溶剂并且加入乙醚(20ml)和蒸馏水(15ml)。有机相用蒸馏水洗涤(2×15ml), 用无水硫酸钠干燥, 蒸发。粗品(256mg)用快速硅胶层析纯化, 二氯甲烷-石油醚(60-80)-三乙胺(30:70:1)为洗脱剂, 得到不纯的 [G-3]₂DSB。采用催化量的碘在甲苯中回流 16 小时进行异构化, 减压蒸走溶剂, 粗品用快速硅胶层析纯化, 二氯甲烷-石油醚(60-80)-三乙胺(20:80:1)为洗脱剂, 得到[G-3]₂DSB 11 (129mg, 55%); (实验值: C, 90.7; H, 9.4。C₃₇₄H₄₄₂ 计算值: C, 91.0; H, 9.0%); $\nu_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{cm}^{-1}$ 1594(C=C)和 965(C=C-H 反); $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ 323 ($\log \epsilon/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 5.88), 336 肩(5.43), 370 肩(4.97)和 392 肩(4.70); $\delta_{\text{H}}(500\text{MHz}, \text{CD}_2\text{Cl}_2)$ 1.37(288H, s, t-Bu), 7.22 和 7.33(32H, d, J16, G-3 乙烯 H), 7.25 和 7.40(4H, 核乙烯 H), 7.38(16H, dd, sp H), 7.40(16H, s, G-2 乙

烯 H), 7.42(8H, s, G-1 乙烯 H), 7.45(32H, d, J1.5, sp H), 7.70(28H, s, cp H 和 G-2 苯基 H), 7.77 和 7.79(18H, s, G-1 苯基 H 和枝杈 cp H)。

5,10,15,20-四[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基)苯基]卟啉 (1-卟啉):

5

第一个实施例

干燥的二氯甲烷(850ml)在氮气保护下蒸馏进含有吡咯(550ml, 8.4mmoles)和 3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯甲醛(4.500g, 8.414mmoles)的烧瓶中, 加入三氟乙酸(650ml, 8.4mmoles), 反应混合物在氮气保护下及黑暗中搅拌 65 小时。加入 DDQ(1.433g, 6.31mmoles)后再继续搅拌 50 分钟。除去溶剂, 固体用快速硅胶层析纯化, 三乙胺-二氯甲烷-石油醚(40-60)(1:2:17)为洗脱剂, 蒸发主要的有荧光的组分, 采用二氯甲烷-甲醇重结晶, 真空干燥得到 5,10,15,20-四[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基)苯基]卟啉粗品的紫色晶体 (987mg, 20%); λ_{\max} (薄膜)/nm 305, 433, 521, 556, 598; δ_{H} (500MHz, CDCl_3) -2.61(2H, s, NH), 1.35(144H, s, t-Bu), 7.3-7.5(40H, m, 1'',3'',5'',7'',8''-H), 8.14(4H, m, 1'-H), 8.33(8H, d, J1.4, 3',5'-H), 9.06(8H, s, C-2+C-3)。

10

15

20

第二个实施例

溶于干燥的二氯甲烷(14ml)中的 3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯甲醛(100mg, 0.19mmoles), 重蒸吡咯(13 μ l, 0.19mmoles)和三氟乙酸(14.5 μ l, 0.19mmoles)溶液在氮气保护下及黑暗中搅拌 66 小时。加入 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-醌(146mg, 0.64mmoles)后再继续搅拌 40 分钟。加入碳酸氢钠(1.0g, 11.9mmoles), 减压除去溶剂。固体用快速硅胶层析纯化, 二氯甲烷-石油醚(40-60)(3:17)为洗脱剂, 除去溶剂得到深色固体, 1-卟啉 (36mg, 33%); 熔点分解 300 $^{\circ}$ C; (实验值: C, 88.2; H, 8.9; N, 2.0。 $\text{C}_{172}\text{H}_{206}\text{N}_4$ 计算值: C, 88.7; H, 8.9; N, 2.4%); ν_{\max} (CHCl_3)/ cm^{-1} 3322(NH), 1593(C=C) 和 964(C=C-H 反); λ_{\max} (CHCl_3)/nm 311 ($\log \epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 5.40), 412 肩(4.98), 431(5.82),

25

30

520(4.46), 555(3.95), 592(3.82), 648(3.63); δ_{H} (500MHz, CDCl_3) - 2.61(2H, s, NH), 1.35(144H, s, t-Bu), 7.37(8H, bdd, sp H), 7.41(8H, d, J16, 乙烯 H), 7.44-7.47(24H, 乙烯和 sp H), 8.15(4H, bs, 枝杈 cp H), 8.34(8H, d, J1.2, 枝杈 cp H), 9.06(8H, s, 吡咯 H); m/z (MALDI) 2330 (M^+ , 100%)。

5,10,15,20-四{3',5'-双[3'',5''-双(3''',5''')-二-叔丁基苯乙烯基]苯乙烯基}苯基}卟啉 (2-卟啉):

第一个实施例

10 干燥的二氯甲烷(350ml)在氮气保护下蒸馏进含有吡咯(240ml, 3.4mmoles)和 3,5-双[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯甲醛(4.000g, 3.4mmoles)的烧瓶中, 加入三氟乙酸(265ml, 3.4mmoles), 反应混合物在氮气保护下及黑暗中搅拌 65 小时。加入 DDQ(583mg, 2.57mmoles)后再继续搅拌 45 分钟。浓缩溶液, 并用碳酸氢钠溶液(饱和, 3×100ml)和蒸馏水(2×100ml)洗涤。用无水硫酸钠干燥, 蒸发。得到 5,10,15,20-四{3',5'-双[3'',5''-双(3''',5''')-二-叔丁基苯乙烯基]苯乙烯基}卟啉粗品(601mg, 14%); δ_{H} (500MHz, CDCl_3) -2.51(2H, s, NH), 1.31(144H, s, t-Bu), 7.14(16H, d, J16, 7'''-H), 7.25(16H, d, J16, 8'''-H), 7.31(16H, t, 1'''-H), 7.37(32H, d, J1.7, 3''',5'''-H), 7.49(8H, d, J16, 7''-H), 7.57(8H, d, J16, 8''-H), 7.63(8H, s, 1''-H), 7.66(16H, s, 3'',5''-H), 8.26(4H, s, 1'-H), 8.40(8H, s, 3',5'-H), 9.14(8H, s, 2,3,7,8,12,13,17,18-H)。

第二个实施例

25 干燥的二氯甲烷(90ml)在氮气保护下蒸馏进含有吡咯(58 μ l, 0.86mmoles)和 3,5-双[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]苯甲醛(1.00g, 0.86mmoles)的烧瓶中, 加入三氟乙酸(66 μ l, 0.86mmoles), 反应混合物在氮气保护下及黑暗中搅拌 5 天。加入 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-醌(146mg, 0.64mmoles)后再继续搅拌 40 分钟。溶液用饱和碳酸氢钠溶液洗涤, 这个含水组分用二氯甲烷萃取(2×30ml), 合并有机

相用蒸馏水洗涤(4×50ml), 用无水硫酸钠干燥, 蒸发。粗品用快速硅胶层析纯化, DCM-石油醚(60-80)(3:17)为洗脱剂, 得到棕色固体, 2-吡啶 (249mg, 24%); 熔点分解 292°C; (实验值: C, 89.05; H, 8.7; N, 1.1。C₃₆₄H₄₃₀N₄ 计算值: C, 89.9; H, 8.9; N, 1.15%); $\nu_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{cm}^{-1}$ 3321(NH), 1593(C=C) 和 964(C=C-H 反); $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ 320 (log $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 5.86), 411(5.06), 431(5.78), 519(4.42), 555(4.01), 592(3.89), 和 648(3.67); $\delta_{\text{H}}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ -2.50(2H, s, NH), 1.33(144H, s, t-Bu), 7.17 和 7.28(32H, d, J16, G-2 乙烯 H), 7.34(16H, dd, J2, sp H), 7.39(32H, d, J2, sp H), 7.52 和 7.60(16H, d, J16, G-1 乙烯 H), 7.66(8H, s, G-2 苯基 H), 7.69(16, s, G-2 苯基 H), 8.29(4H, s, G-1 苯基 H), 8.43(8H, s, G-1 苯基 H), 9.17(8H, s, 吡咯 H); m/z (MALDI) 4861 (M+, 100%)。

9,10-双[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]蒽 (1-蒽):

15 第一个实施例

干燥的 N,N-二甲基甲酰胺(10ml)加入快速搅拌的 9,10-双(二甲基甲基磷酸酯)蒽(395mg, 0.935mmoles), 叔丁醇钾(220mg, 1.963mmoles) 和 3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯甲醛(1.000g, 1.87mmoles)的混合物中, 在氮气保护下, 室温搅拌 90 分钟。加入重蒸甲醇(60ml), 过滤沉淀并且减压干燥。粗品(925mg) 采用二氯甲烷-甲醇重结晶, 然后用快速硅胶层析纯化, 二氯甲烷-石油醚(40-60)(1:3)为洗脱剂, 除去溶剂得到 9,10-双[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基)苯乙烯基]蒽 (206mg, 18%); $\lambda_{\max}(\text{薄膜})/\text{nm}$ 308, 420。

25 第二个实施例

干燥的 THF(2ml)加入加入快速搅拌的 9,10-双(二甲基甲基磷酸酯)蒽(39.5mg, 0.94mmoles), 叔丁醇钾(22mg, 0.20mmoles)和 3,5-双(3',5'-二-叔丁基苯乙烯基)苯甲醛(100mg, 0.19mmoles)的混合物中, 室温搅拌 85 分钟。除去溶剂, 粗品(925mg)用快速硅胶层析纯化, 二氯甲烷-石油醚(40-60) (3:17)为洗脱剂, 得到 1-蒽黄色固体 (63mg, 54%); 熔

点分解 284-294°C(实验值: C, 90.6; H, 9.2。C₉₄H₁₁₀ 计算值: C, 91.1; H, 8.9%); $\nu_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{cm}^{-1}$ 1593(C=C)和 964(C=C-H 反); $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ 269 ($\log \epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 4.26), 318(4.30), 和 415(3.60); $\delta_{\text{H}}(400\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ 1.40(72H, s, t-Bu), 7.05 和 8.10(4H, d, J16, 核乙烯 H), 7.25 和 7.35(8H, d, J16, G-1 乙烯 H), 7.40 (4H, dd, J2, sp H), 7.42(8H, d, J2, sp H), 7.55(4H, m, 葱 H), 7.76(2H, s, 枝杈 cp H), 7.78(4H, s, 枝杈 cp H), 8.10(2H, d, J16, 8'-H), 和 8:50(4H, m, 葱 H); m/z (MALDI) (M+, 100%)。

10 9,10-双{3',5'-双[3'',5''-双(3''',5''')-二-叔丁基苯乙烯基]苯乙烯基}葱 (2-葱):

第一个实施例

干燥的 THF(10ml)加入 9,10-双(二甲基甲基磷酸酯)葱(181mg, 0.43mmoles), 3,5-双[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基) 苯乙烯基]苯
15 甲醛(1.000g, 0.856mmoles), 和叔丁醇钾(101mg, 0.90mmoles)的混合物中, 室温搅拌 90 分钟。反应混合物倒入甲醇中(60ml), 过滤沉淀, 用二氯甲烷-石油醚(60-80)重结晶得到 9,10-双{3',5'-双[3'',5''-双(3''',5''')-二-叔丁基苯乙烯基]苯乙烯基}葱粗品(661mg, 62 %)。 $\delta_{\text{H}}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ 1.40(144H, s, t-Bu), 7.08(2H, d, J16, 7'-H),
20 7.20(8H, d, J16, 7''-H), 7.32(8H, d, J16, 8''-H), 7.39(16H, s, 1''',7'',8''-H), 7.45(16H, d, J1.6, 3''',5'''-H), 7.58 (4H, dd, J3.2 和 6.9, 2,3,6,7-H), 7.67(4H, s, 1''-H), 7.70(8H, s, 3'',5''-H), 7.82(2H, s, 1'-H), 7.84(4H, s, 3',5'-H), 8.13(2H, d, J16, 8'-H), 8.52 (4H, dd, J3.3 和 6.8, 1,4,5,8-H)。

25

第二个实施例

干燥的 THF(1.5ml)加入 9,10-双(二甲基甲基磷酸酯)葱(12mg, 0.03mmoles), 3,5-双[3',5'-双(3'',5''-二-叔丁基苯乙烯基) 苯乙烯基]苯
30 甲醛(66.3mg, 0.06mmoles), 和叔丁醇钾(7mg, 0.06mmoles)的混合物中, 在黑暗中室温搅拌 75 分钟。反应混合物在硅胶上蒸干, 用中压液

相色谱纯化，二氯甲烷-石油醚(60-80) (3:17)为洗脱剂，得到 2-蒽黄色固体 (26mg, 37%); 熔点分解 292°C; (实验值: C, 90.9; H, 9.25。C₁₉₀H₂₂₂ 计算值: C, 91.1; H, 8.9 %); $\nu_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{cm}^{-1}$ 1593(C=C)和 965(C=C-H 反); $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ 271 ($\log\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 4.91), 322(5.24), 和 413(4.41); $\delta_{\text{H}}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ 1.40(144H, s, t-Bu), 7.08 和 8.13(4H, d, J16, 核乙烯 H), 7.20 和 7.32(16H, d, J16, G-2 乙烯 H), 7.39(16H, s, sp 和 G-1 乙烯 H), 7.45(16H, d, J2, sp H), 7.58(4H, m, 蒽 H), 7.67(4H, s, G-1 苯基 H), 7.70(8H, s, G-1 苯基 H), 7.82(2H, s, 枝杈 cp H), 7.84(4H, s, 枝杈 cp H), 8.52(4H, m, 蒽 H); m/z (MALDI) 2505 (M+, 100%)。

本发明通过下面总结表进一步说明，该表表明在带有指定金属电极的发光装置中混入的枝杈上带有不同的树枝状代数的树枝状分子所得到的不同颜色以及提高了的外部量子效率 QE_{ext} 。

15

总结表

(N-代)树枝状分子	λ_{\max} (EL) (nm)	QE_{ext} (%)	电极
1-DSB	510	0.01	钙
2-DSB	460	0.09	钙
3-DSB		0.03	钙
1-蒽	590	0.02	钙 铝
2-蒽 (不纯)	590	0.04	钙 铝
1-卟啉	670 734	0.02 0.02	钙 铝
2-卟啉(不纯)	670 734	0.04	钙 铝

装置 1

1-DSB(10mg)溶于光谱纯的氯仿(0.5ml)中, 在 1900RPM 下 60 秒钟旋转涂敷到一块具有 ITO 涂层的玻璃片上, 得到的厚度为 150nm。样品迅速放入蒸镀机中。然后依次沉积钙(100nm)和铝(80nm), 完成装置的制备。外部量子效率为 0.01%。

装置 2

2-DSB(10mg)溶于光谱纯的氯仿(0.5ml)中, 在 1900RPM 下 60 秒钟旋转涂敷到一块具有 ITO 涂层的玻璃片上, 得到的厚度为 140nm。样品迅速放入蒸镀机中。然后依次沉积钙(100nm)和铝(80nm), 完成装置的制备。外部量子效率为 0.09%。

装置 3

1-蒽(12mg)溶于光谱纯的氯仿(0.5ml)中, 在 1900RPM 下 60 秒钟旋转涂敷到一块具有 ITO 涂层的玻璃片上, 得到的厚度为 220nm。样品迅速放入蒸镀机中。然后沉积铝(100nm), 完成装置的制备。外部量子效率为 0.02%。

装置 4

1-卟啉(9mg)溶于光谱纯的氯仿(0.5ml)中, 在 1900RPM 下 60 秒钟旋转涂敷到一块具有 ITO 涂层的玻璃片上, 得到的厚度为 150nm。样品迅速放入蒸镀机中。然后沉积铝(100nm), 完成装置的制备。外部量子效率为 0.02%。

参考附图可以进一步说明本发明, 其中图 1 表明发光装置由涂有透明 ITO 阳极 20 的玻璃基底 10, 上面的本发明的树枝状分子层 30, 以及树枝状分子表面远离阳极 20 的钙或铝金属阴极 40 所构成;

图 2 是第一代联苯乙烯基苯树枝状分子 (1-DSB)电致发光(EL)与光致发光(PL)光谱的自我比较;

图 3 同样是带有 1,2-二苯乙烯树枝状枝杈的蒽核的第一代树枝状

分子 (这里命名为 1-蒽)的 EL 与 PL 光谱(为了说明分支)的比较;

图 4 同样是相应的卟啉核的第一代树枝状分子 (1-卟啉)的 EL 与 PL 光谱的比较;

图 5 比较的是 1-DSB 与第二代 2-DSB 的 EL;

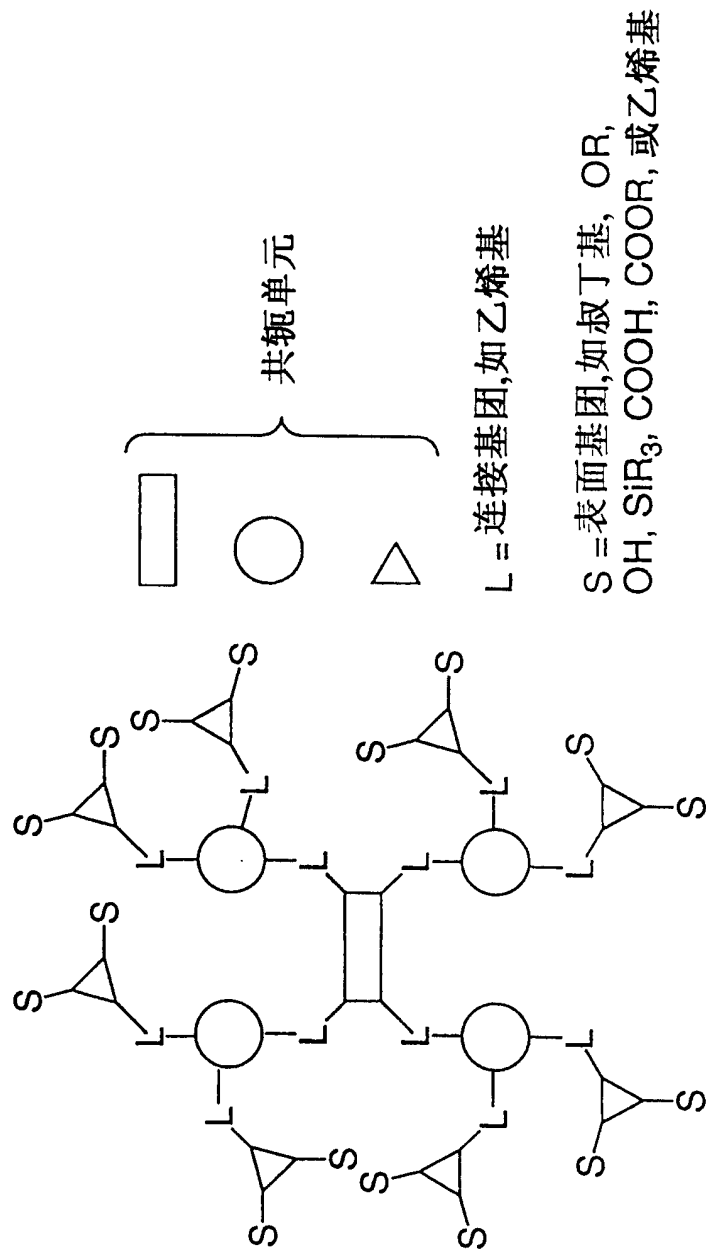
5 图 6 表示的是在 ITO 和铝电极之间采用 1-蒽树枝状分子的 LED 的电子与发光行为;

图 7 同样表示的是在 ITO 和钙电极之间采用 1-卟啉树枝状分子的相应的发光装置的行为; 和

10 图 8 证实了在 ITO 和钙电极之间采用 1-DSB 的发光装置的二极管电子特征。

15 本发明中的特殊的树枝状分子, 物质与制备方法在分子式示意图 3-8 中进一步说明。本发明中的树枝状分子不必是纯化合物。在工作的发光装置中可以使用含有合成过程中所产生的杂质, 在某些情况下这些杂质很难除去。

示意图1
树枝状分子概念



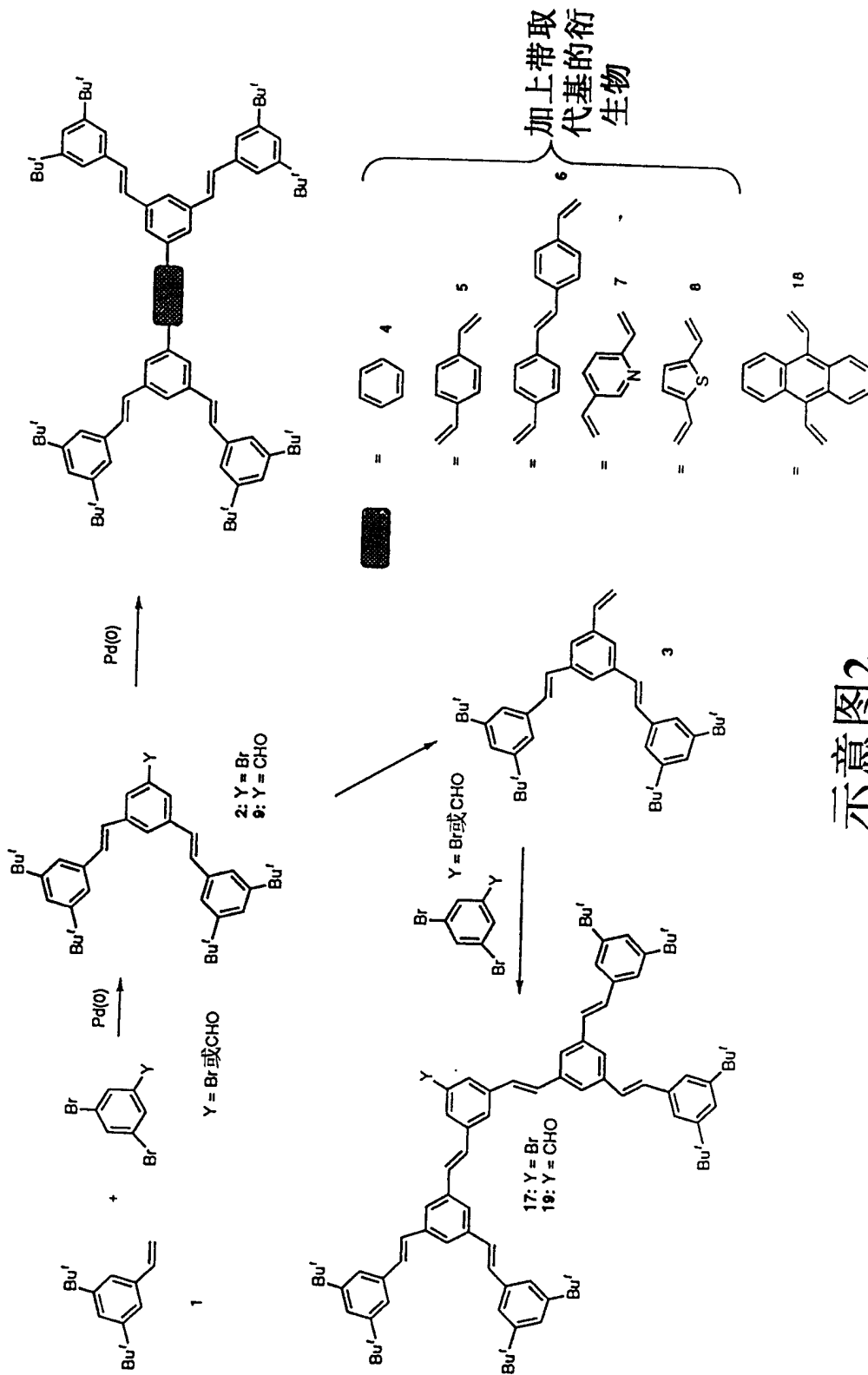


示意图2

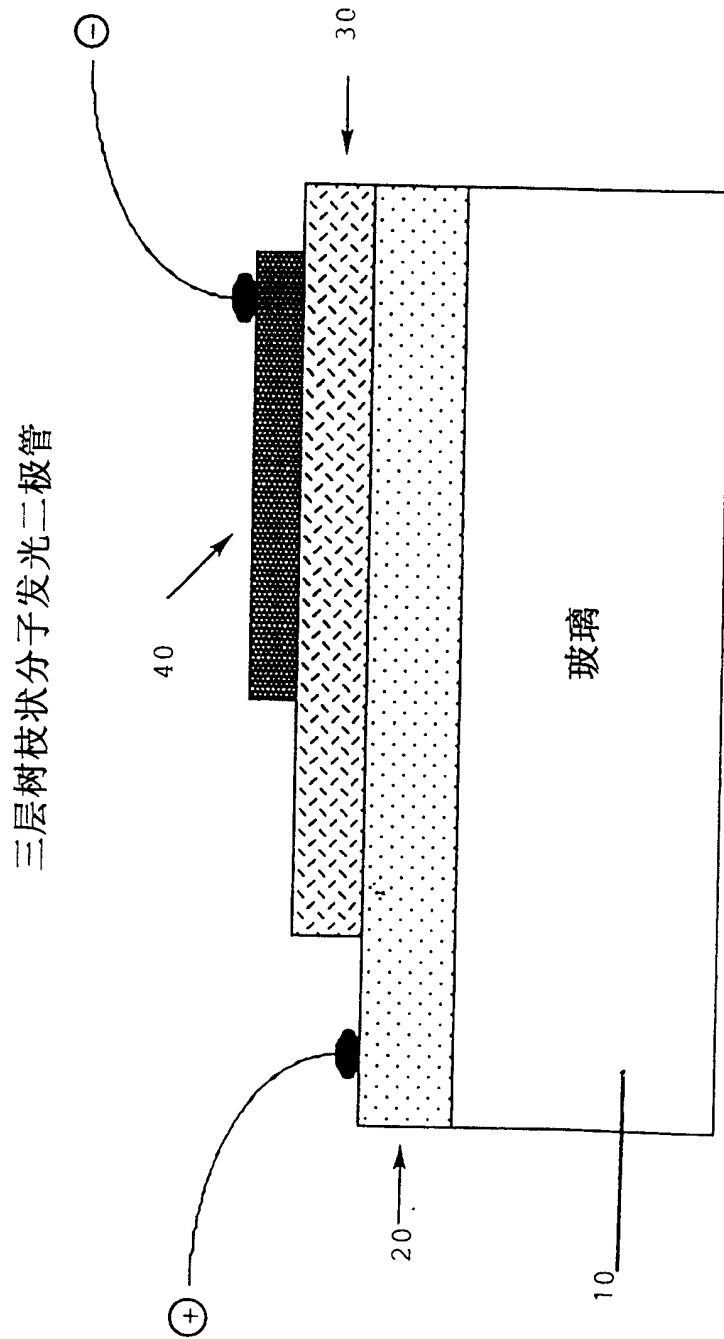


图1

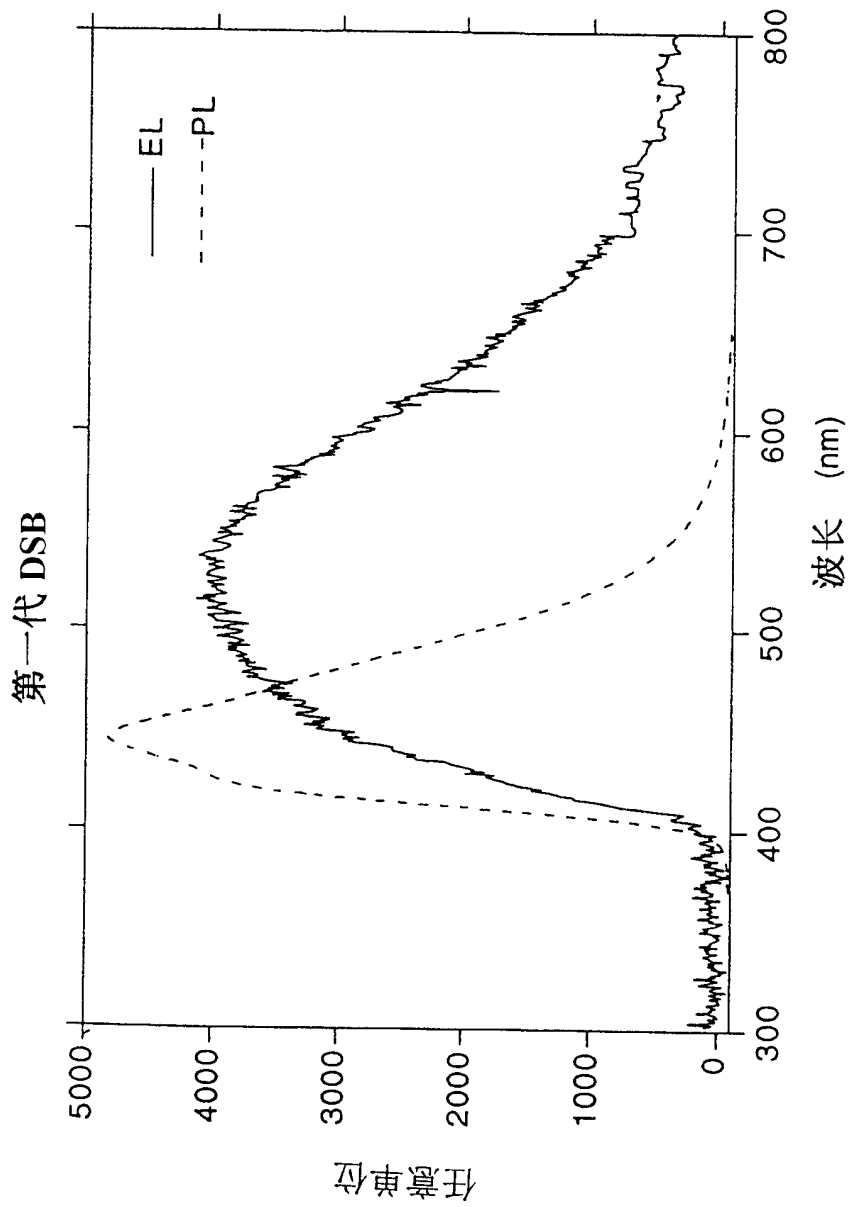


图2

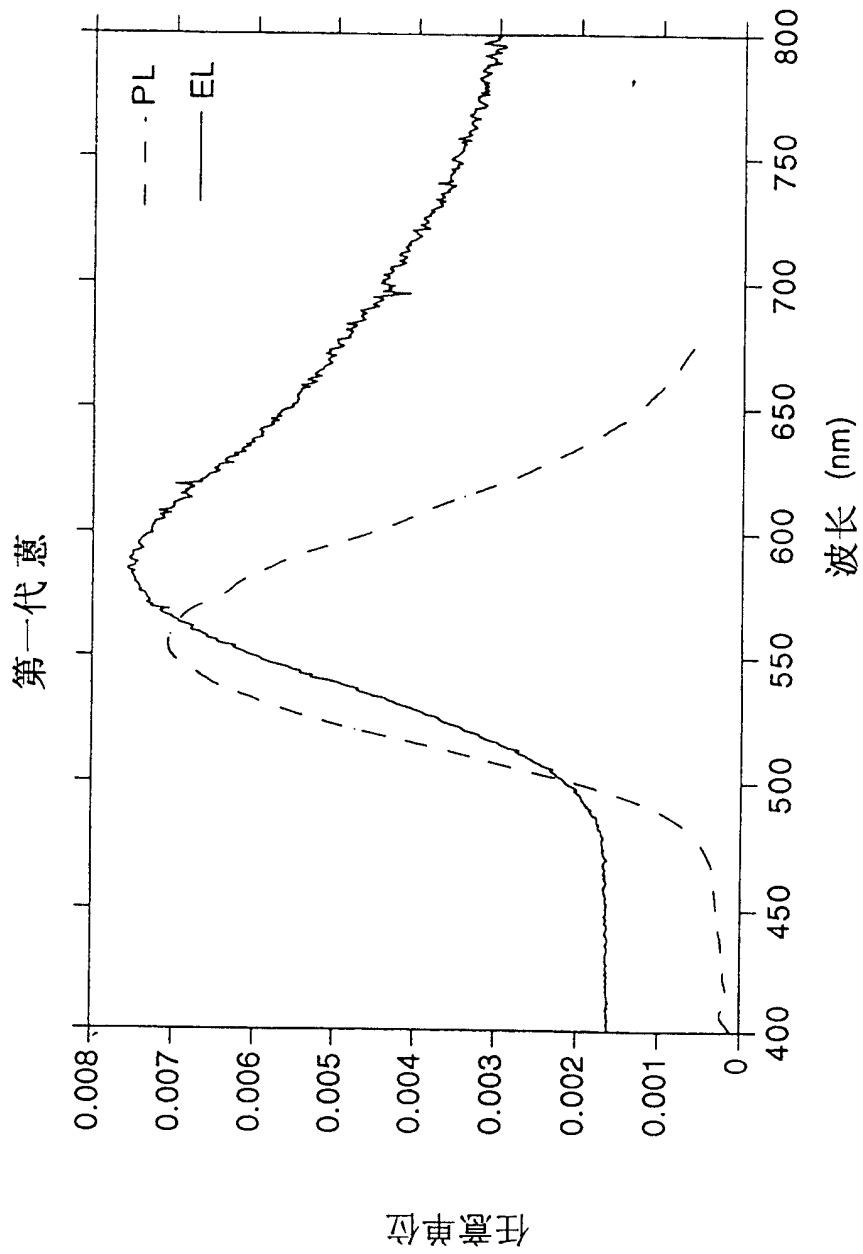


图3

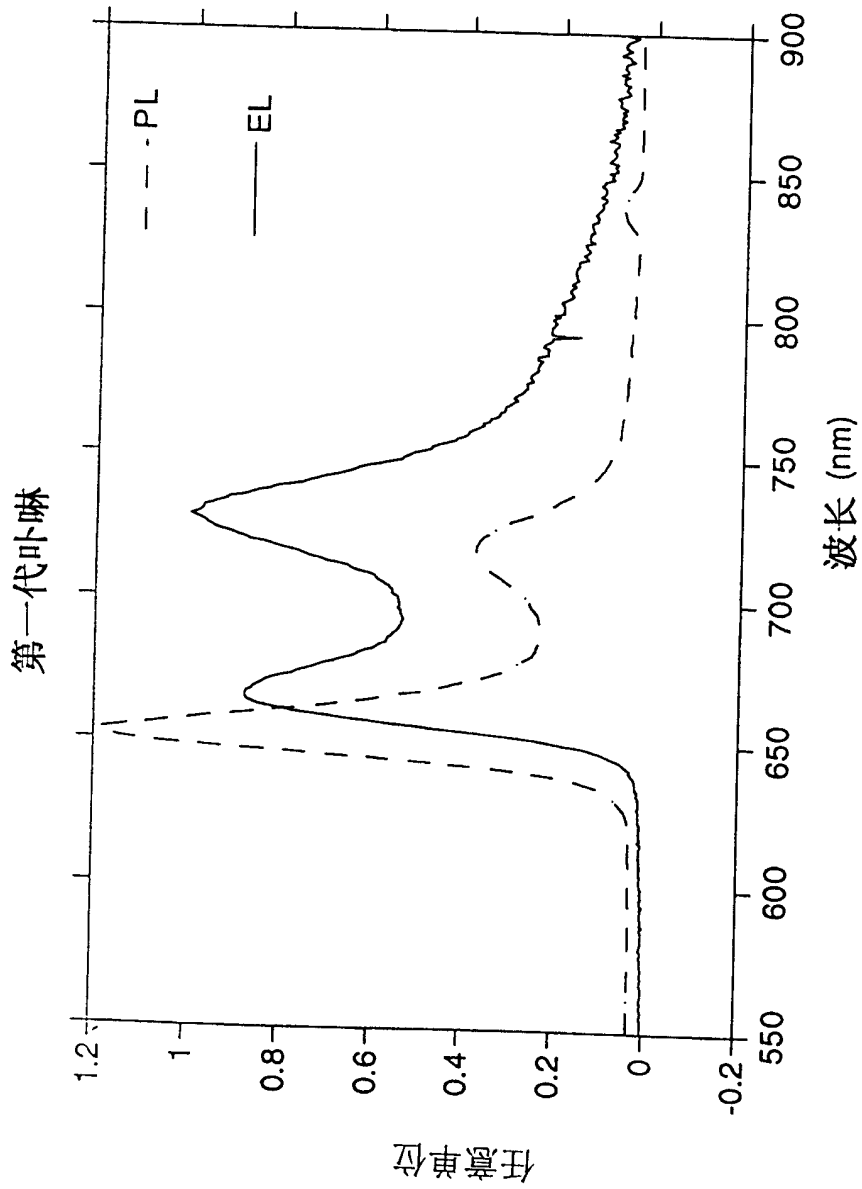


图4

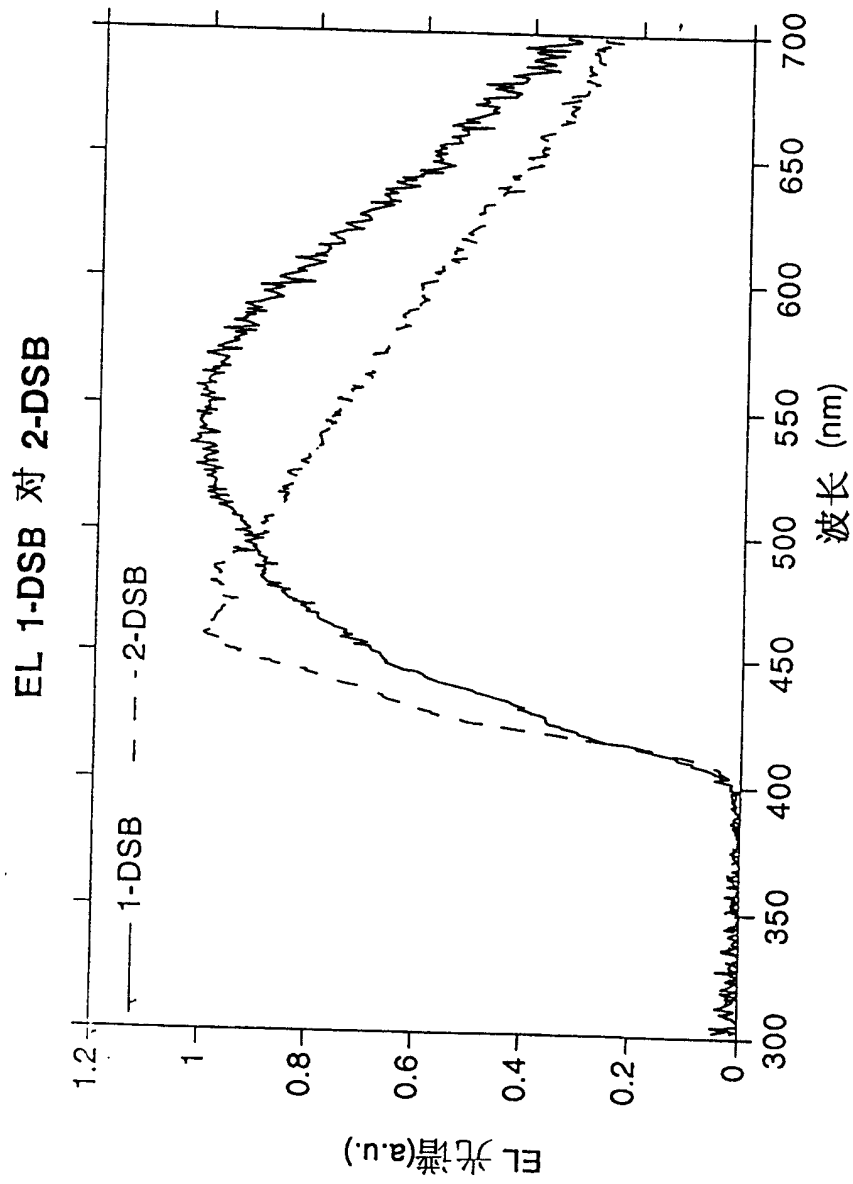


图5

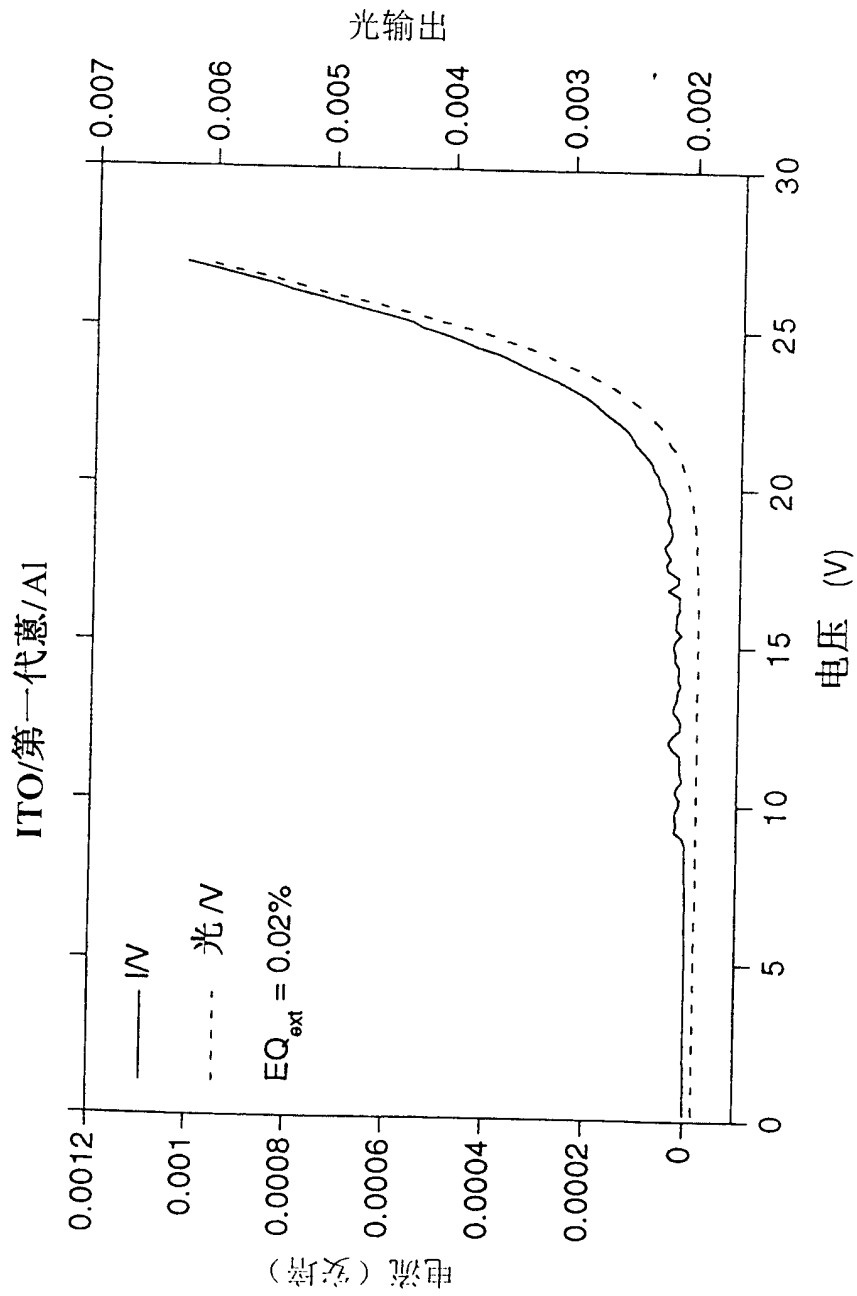


图6

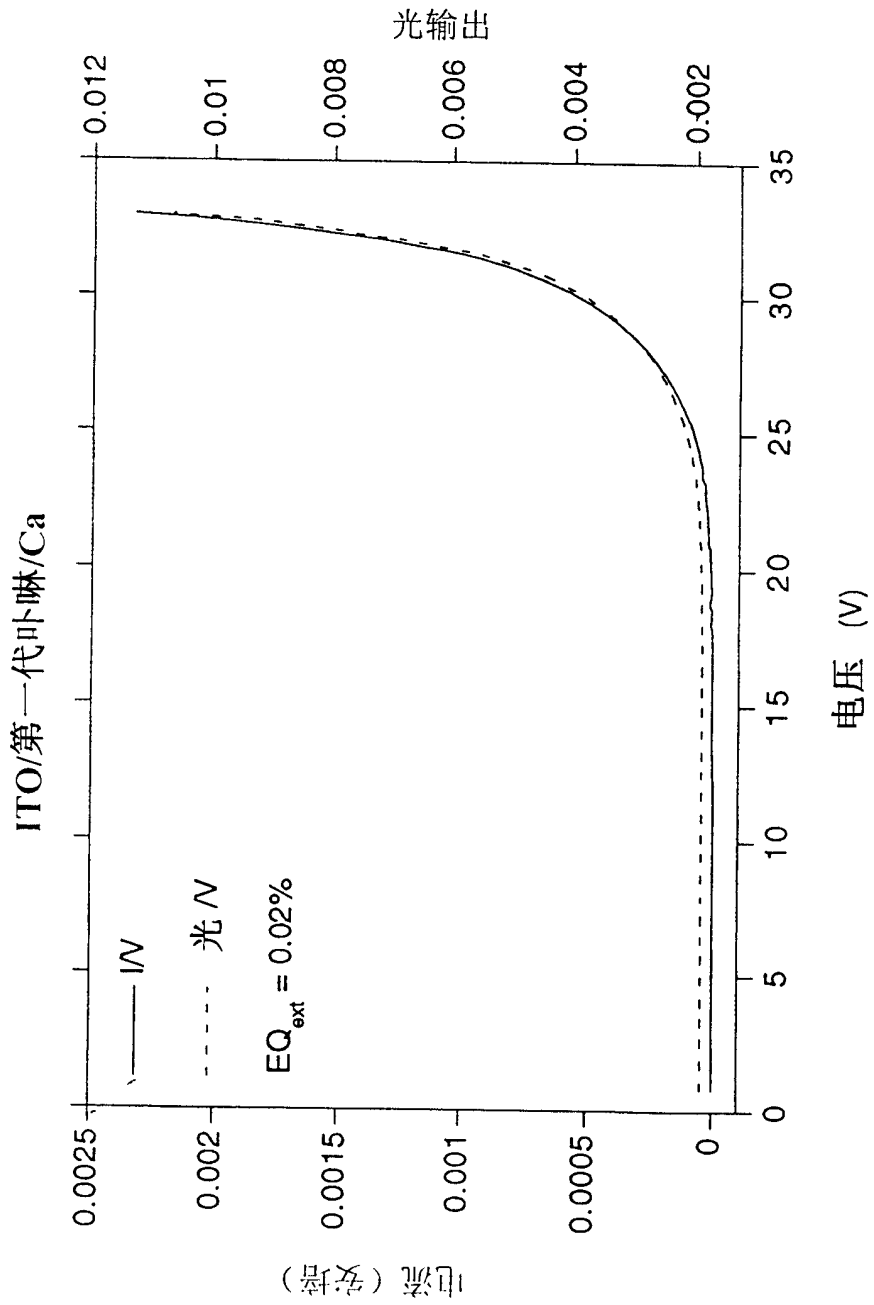


图7

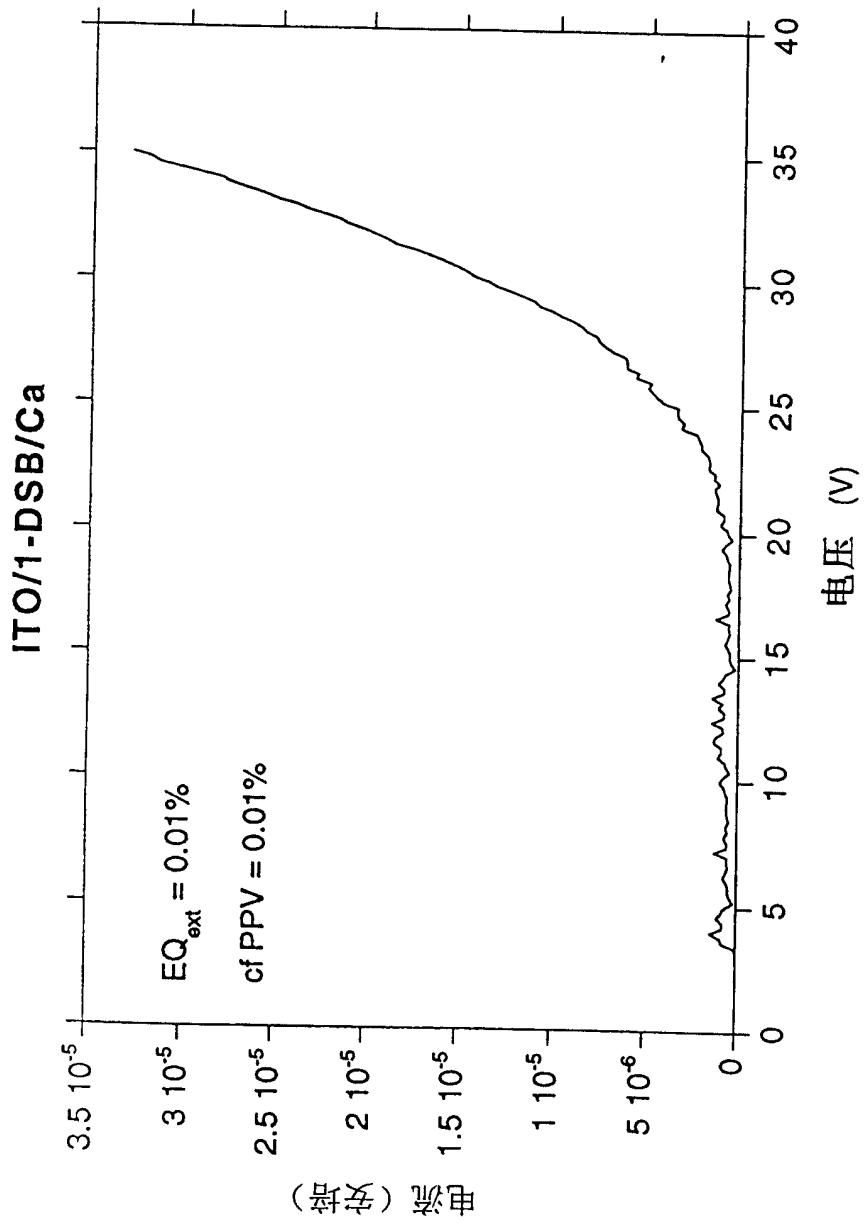


图8

第一代树枝状分子的合成

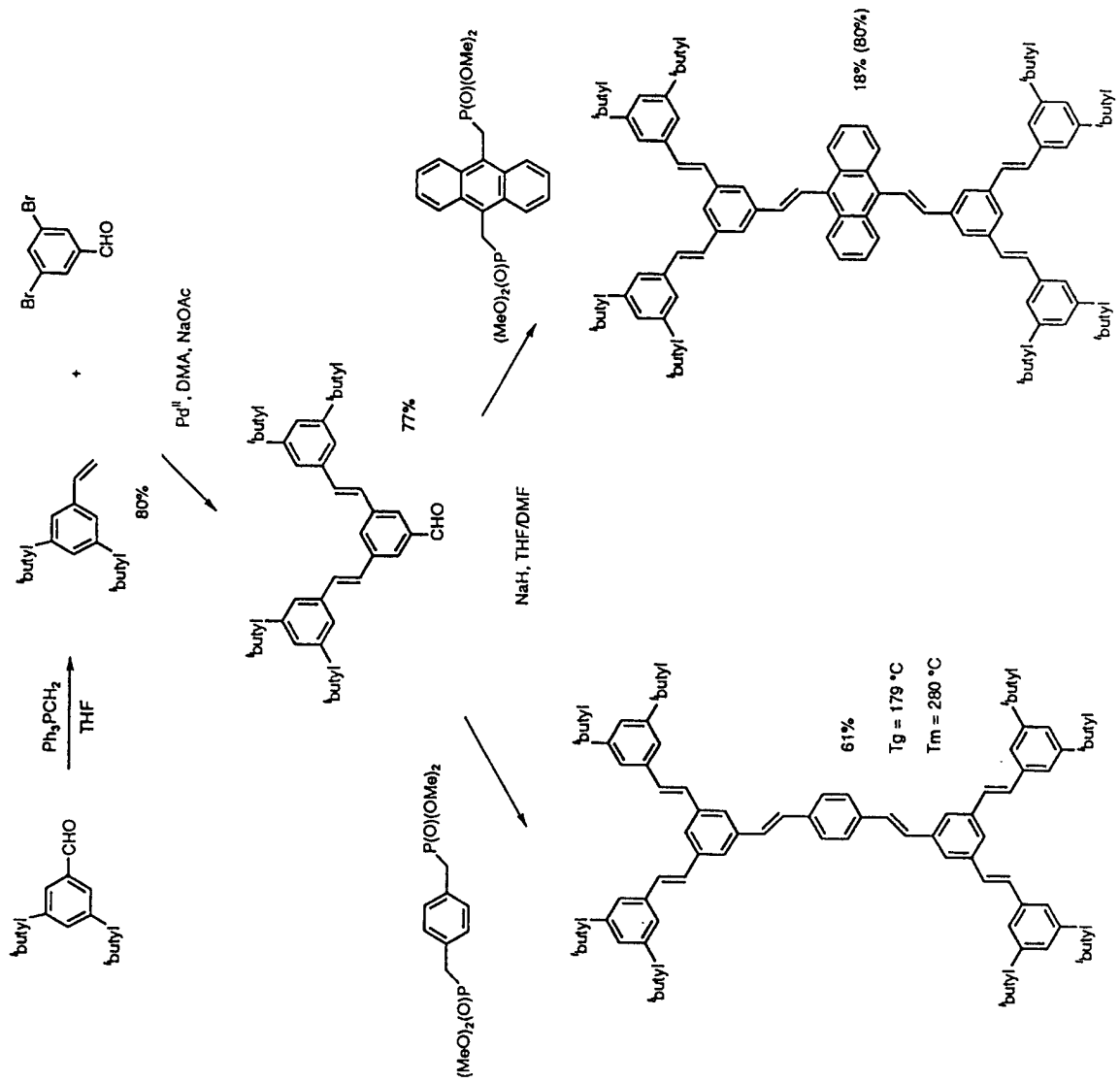
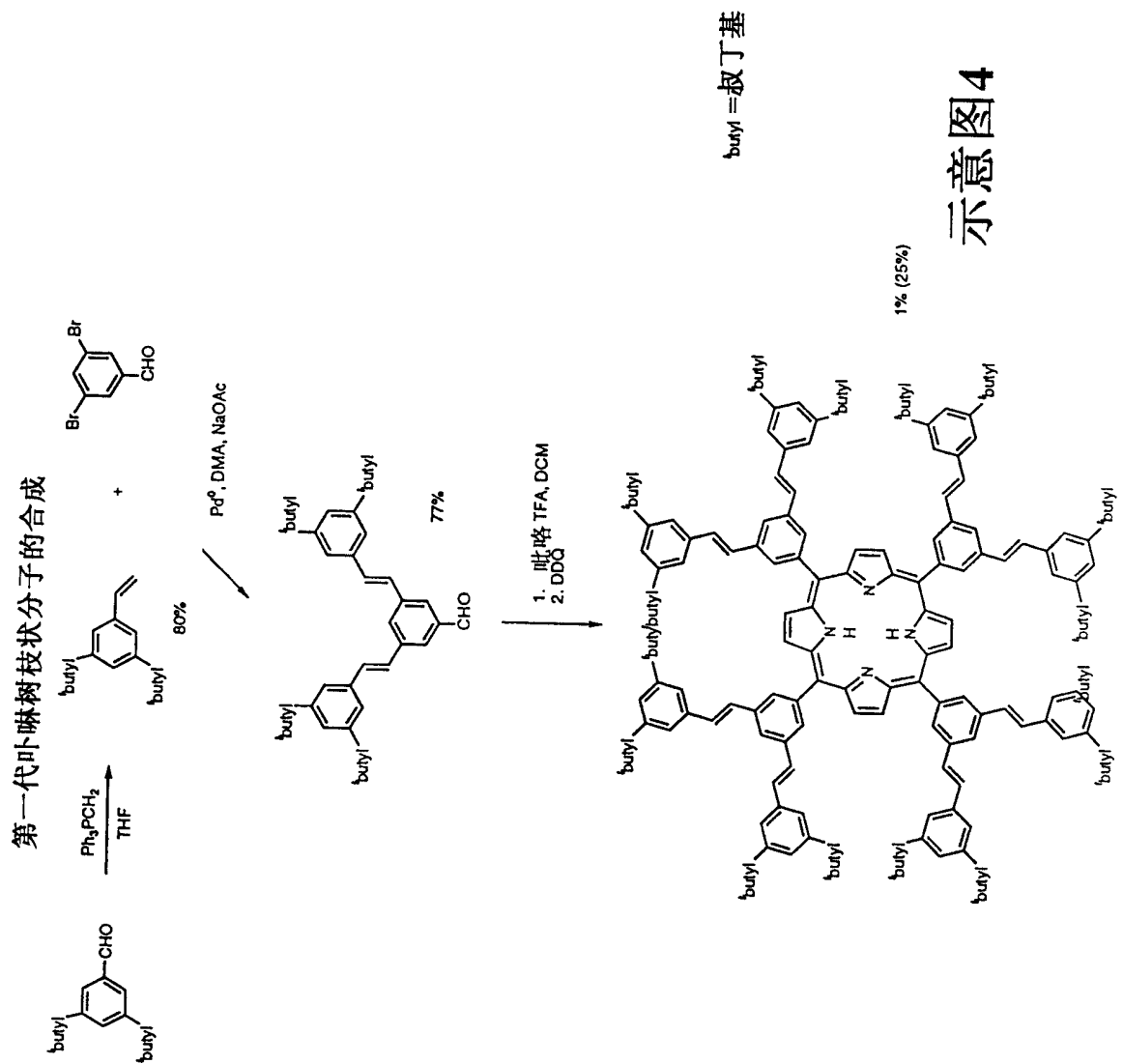


示意图3



第二代蕙树枝状分子的合成

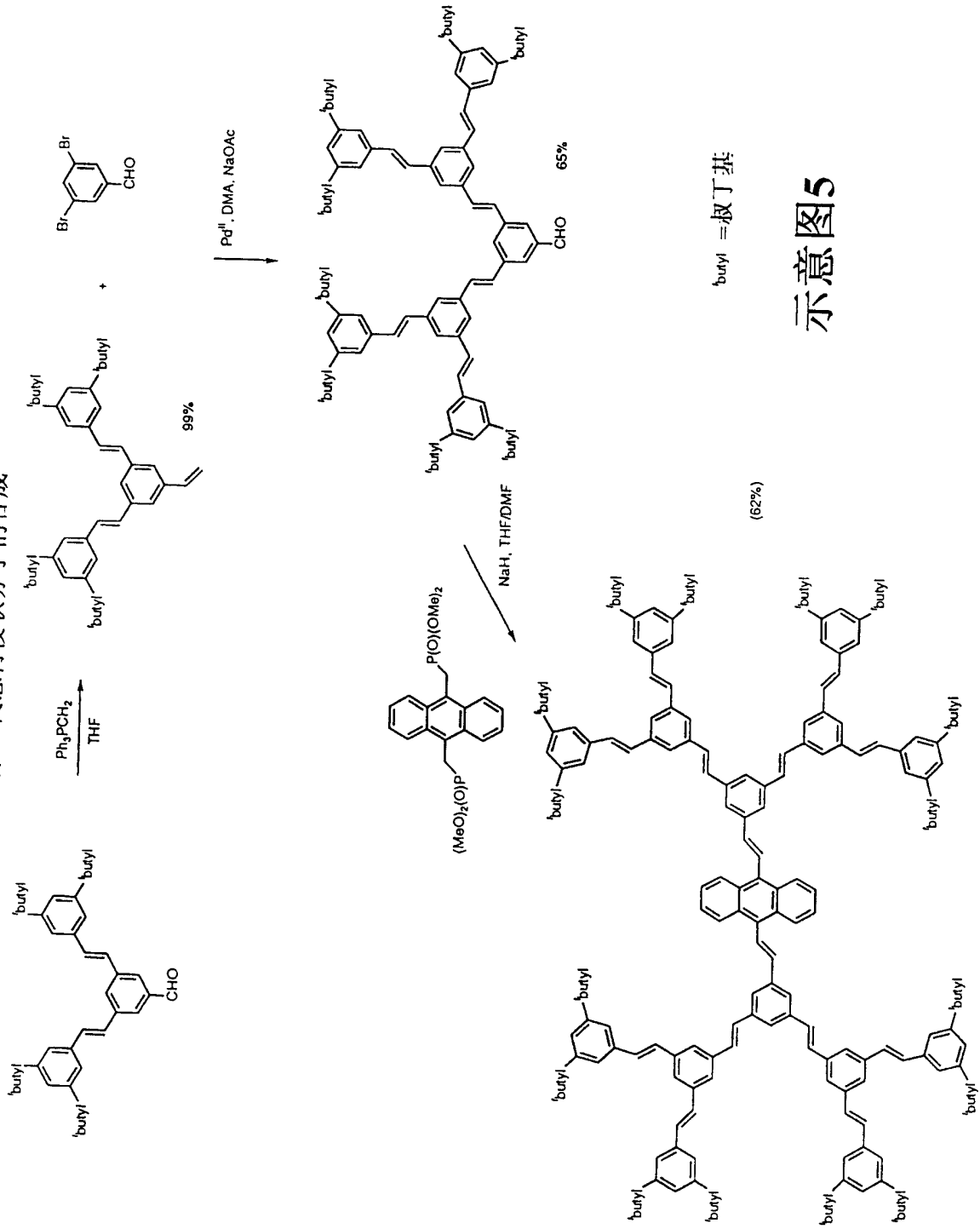
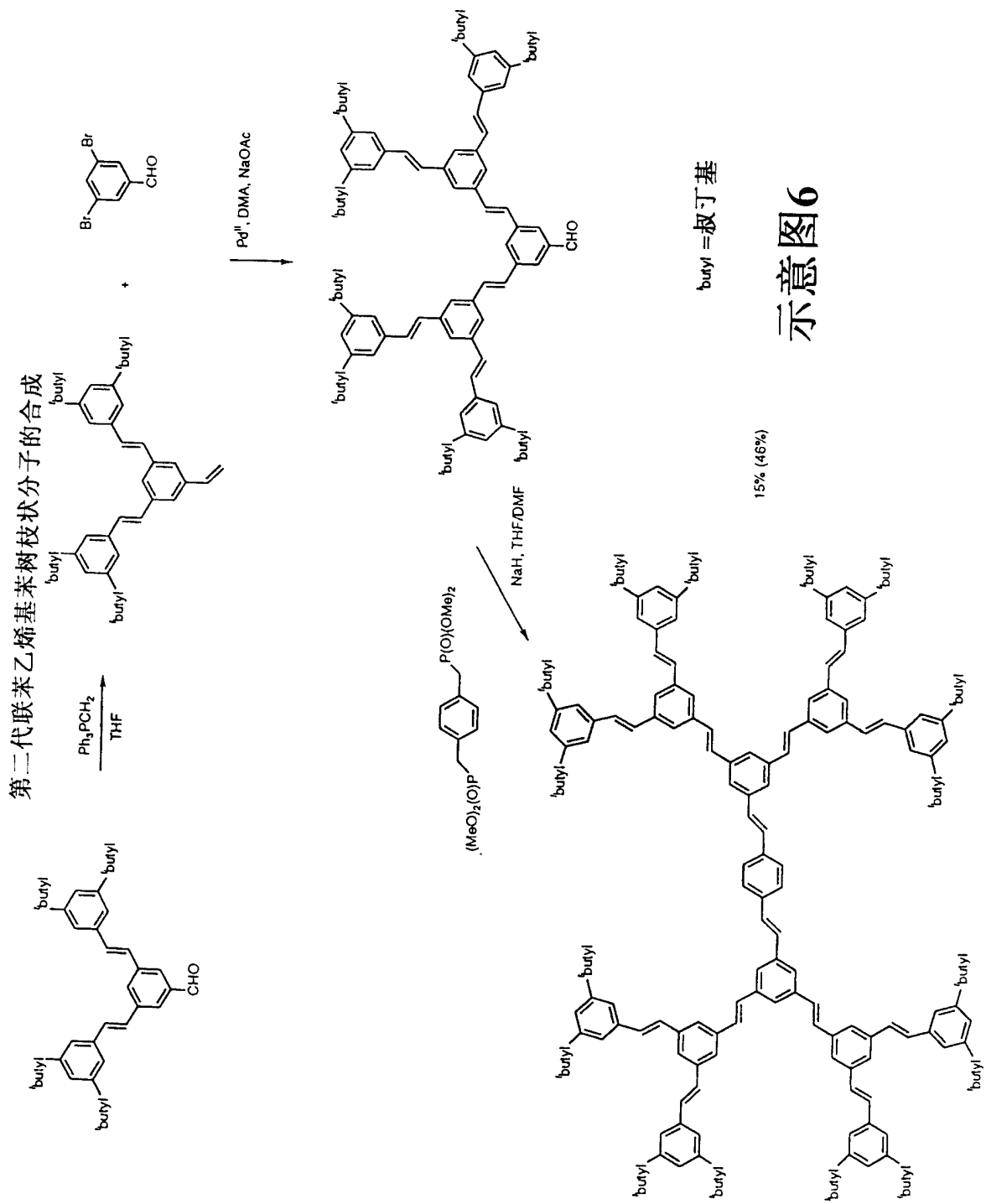
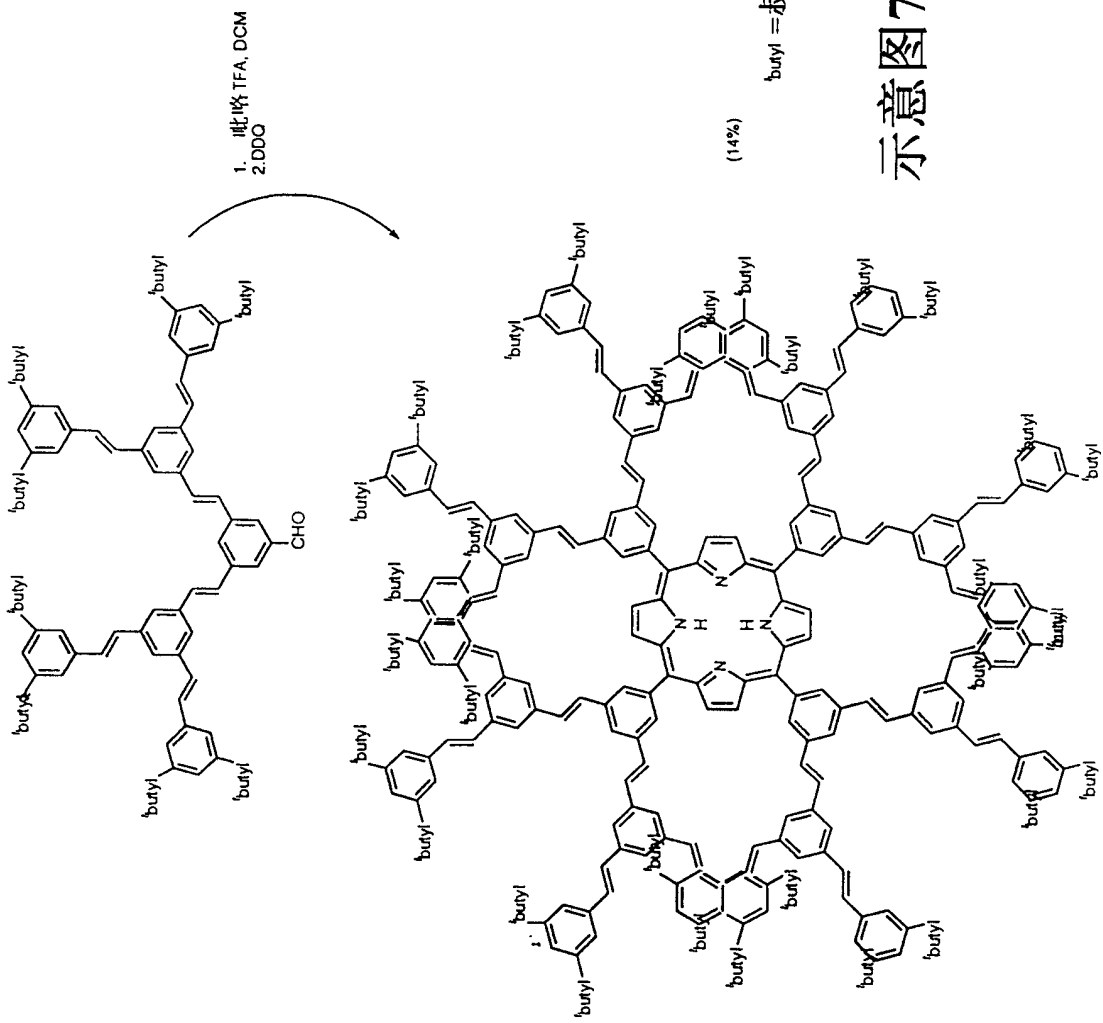
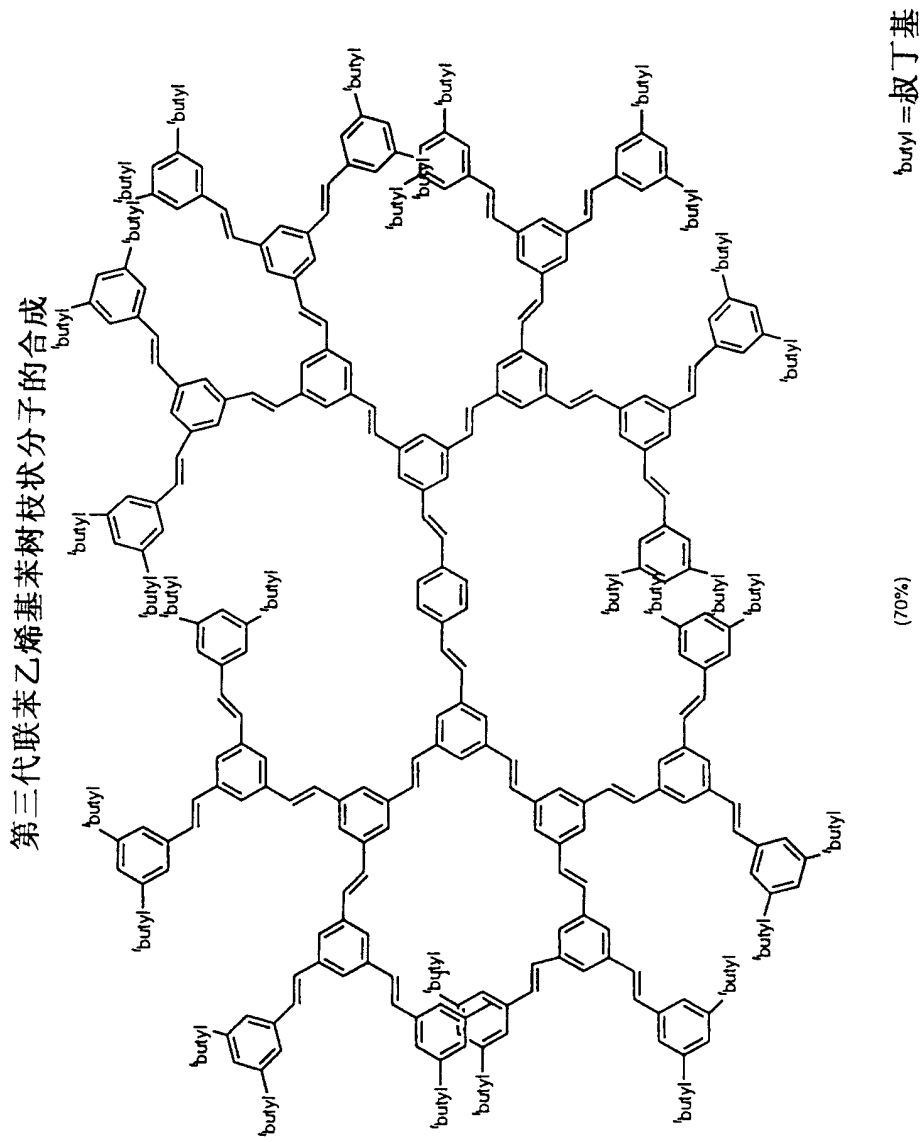


示意图5



第二代卟啉树枝状分子的合成





(70%)

示意图8