

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 8 月 18 日 (18.08.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/127461 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09K 11/06 (2006.01) C07D 209/86 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/073850
- (22) 国际申请日: 2015 年 3 月 9 日 (09.03.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510073430.0 2015 年 2 月 11 日 (11.02.2015) CN
- (71) 申请人: 深圳市前海安测信息技术有限公司 (ANYCHECK INFORMATION TECHNOLOGIES CO.,LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山科技园南区高新南七道数字技术园 B1 栋 3 层 3B, Guangdong 518063 (CN)。 深圳市易特科信息技术有限公司 (E-TECHNO INFORMATION TECHNOLOGIES CO.,LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳南山科技园南区高新南七道数字技术园 B1 栋 3 层 3B, Guangdong 518048 (CN)。 深圳市贝沃德克生物技术研究有限公司 (BIO-TECH ACADEMY(CHINA) CO.,LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳南山前海深港合作区前湾一路 1 号 A 栋 201 室 (入驻深圳市前海商务秘书有限公司), Guangdong 518063 (CN)。
- (72) 发明人: 张贯京 (ZHANG, Guanjing); 中国广东省深圳南山科技园高新南七道数字技术园 B1 栋 3 层 3B, Guangdong 518057 (CN)。 陈兴明 (CHEN, Xingming); 中国广东省深圳南山科技园高新南七道数字技术园 B1 栋 3 层 3B, Guangdong 518057 (CN)。 葛新科 (GE, Xinke); 中国广东省深圳南山科技园高新南七道数字技术园 B1 栋 3 层 3B, Guangdong 518057 (CN)。 张少鹏 (ZHANG, Shaopeng); 中国广东省深圳南山科技园高新南七道数字技术园 B1 栋

3 层 3B, Guangdong 518057 (CN)。 方静芳 (FANG, Jingfang); 中国广东省深圳南山科技园高新南七道数字技术园 B1 栋 3 层 3B, Guangdong 518057 (CN)。 高伟明 (GAO, Weiming); 中国广东省深圳南山科技园高新南七道数字技术园 B1 栋 3 层 3B, Guangdong 518057 (CN)。 梁艳妮 (LIANG, Yanni); 中国广东省深圳南山科技园高新南七道数字技术园 B1 栋 3 层 3B, Guangdong 518057 (CN)。 周荣 (ZHOU, Rong); 中国广东省深圳南山科技园高新南七道数字技术园 B1 栋 3 层 3B, Guangdong 518057 (CN)。

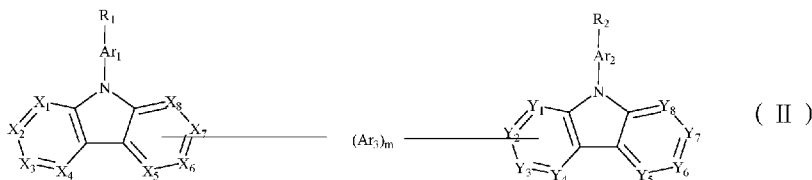
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条(3))。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 有机电致发光材料及其制备方法



(57) Abstract: Disclosed is an organic electroluminescence material. The organic electroluminescence material is expressed by the following general formula: AB\C; in the general formula, A indicates an organic electroluminescence compound molecule, B indicates a functional group, and AB is a product after A is functionalized by B; and C indicates an antibody, and C is combined with A through B to obtain the organic electroluminescence material. The organic electroluminescence material provided by the present invention can be applied to the field of the detection of biological macromolecules, so that the application field of the organic electroluminescence material is enlarged, and the detection sensitivity to the biological macromolecules can be improved.

(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\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。



WO 2016/127461 A1

有机电致发光材料及其制备方法

技术领域

5 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

10 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
15 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

20 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。

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：

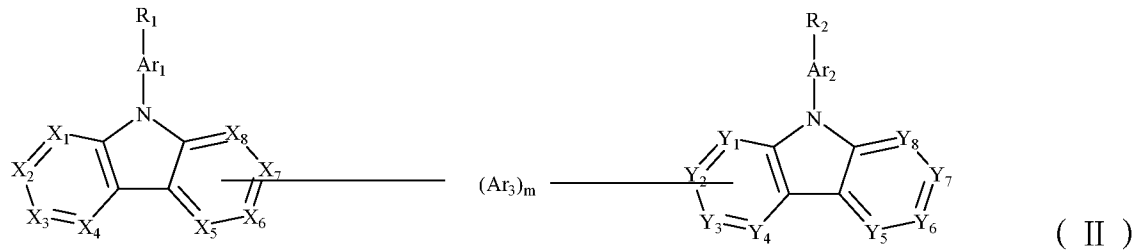


25 式（I）中，A表示有机电致发光化合物分子，B表示官能团，AB表示A经B官能团化后的产物；C表示抗体，C通过B与A结合以获得有机电致发光材料。

优选地，所述A为大环共轭有机化合物分子。

所述B为含-OH、-SH、-CHO、-COOH、-SO₃H、-NH₂、-CH₂-、RCO-中一种或几种的碳链结构。

30 优选地，下述AB由以下通式（II）表示：



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

R_1, R_2 为官能团;

5 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;

10 $\text{X}_1\sim\text{X}_8$ 和 $\text{Y}_1\sim\text{Y}_8$ 分别独立地表示 N 或者 CR_a ;

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;

$\text{X}_5\sim\text{X}_8$ 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;

15 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) $\text{X}_1\sim\text{X}_4$ 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;

其中, R_a 存在多个时, 多个 R_a 可以分别相同或不同。

25 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。

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
5 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。

优选地， X_6 与 Y_3 介由 Ar_3 键合或直接键合。

优选地， $m=1$ 或 $m=2$ 。

10 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：

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
15 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
20 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；
25 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。

优选地，所述有机电致发光材料的制备方法包括如下步骤：

30 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;

5 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, 10 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 15 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。

20

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。

25 具体实施方式

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。

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 30 检测领域, 从而实现上述目的。

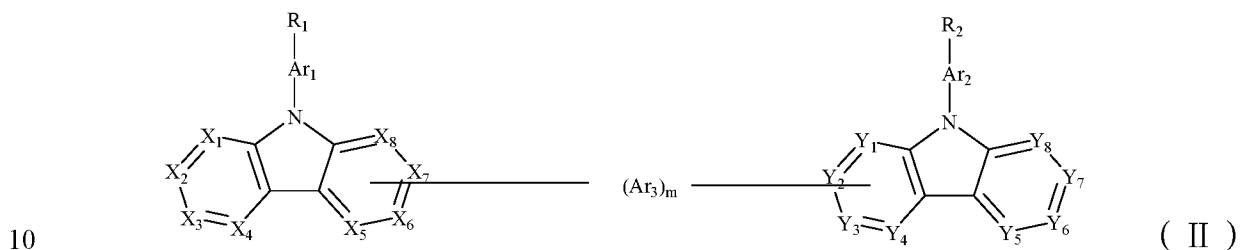
本发明实施例提供的有机电致发光材料由以下通式 (I) 表示:



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。

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。

本实施例中, 有机电致发光材料具体可表示为如下通式:



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

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
15 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;

$X_1\text{--}X_8$ 和 $Y_1\text{--}Y_8$ 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
20 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;

$X_5\text{--}X_8$ 中的一个与 $Y_1\text{--}Y_4$ 中的一个介由 AR_3 键合或者直接键合;

进而, 式 (II) 满足下述 (1)、(2) 中的至少任一项:

25 (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) $X_1\text{--}X_4$ 和 $Y_5\text{--}Y_8$ 中的至少 1 个是 CR_a , $X_1\text{--}X_4$ 和 $Y_5\text{--}Y_8$ 的 R_a 中的至

其中, R_a 存在多个时, 多个 R_a 可以分别相同或不同。

在上述实施例中, Ar₁、Ar₂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、荧蒹基、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]荧蒹基等, 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、荧蒹基, 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、荧蒹-3-基。

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。

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、亚咪喃基、亚噻吩基等。

5

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、
10 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。

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、
15 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。

20 R_a所示的卤素原子，可选择氟、氯、溴、碘等，优选为氟。

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。

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、
25 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。

30

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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 A₁、A₂ 和 R_a 所示的芳香族烃基相同的基团。

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。

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。

5 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。

15 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。

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、茛基、螺二茛基、20 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。

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25 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 9,9-二苯基茛基、被氰基取代了的 9,9'-螺二[9H-茛]-2-基、被氰基取代了的 9,9-二甲基茛基或者被氰基取代了的苯并菲基。

在上述实施例中, X_6 与 Y_3 介由 Ar_3 键合或直接键合。

30 在上述实施例中,m 的取值优选为 $m=1$, 或 $m=2$ 。

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。

5

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：

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。

25

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：

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，

30

得到 6.6g 收率 59%的中间体 1;

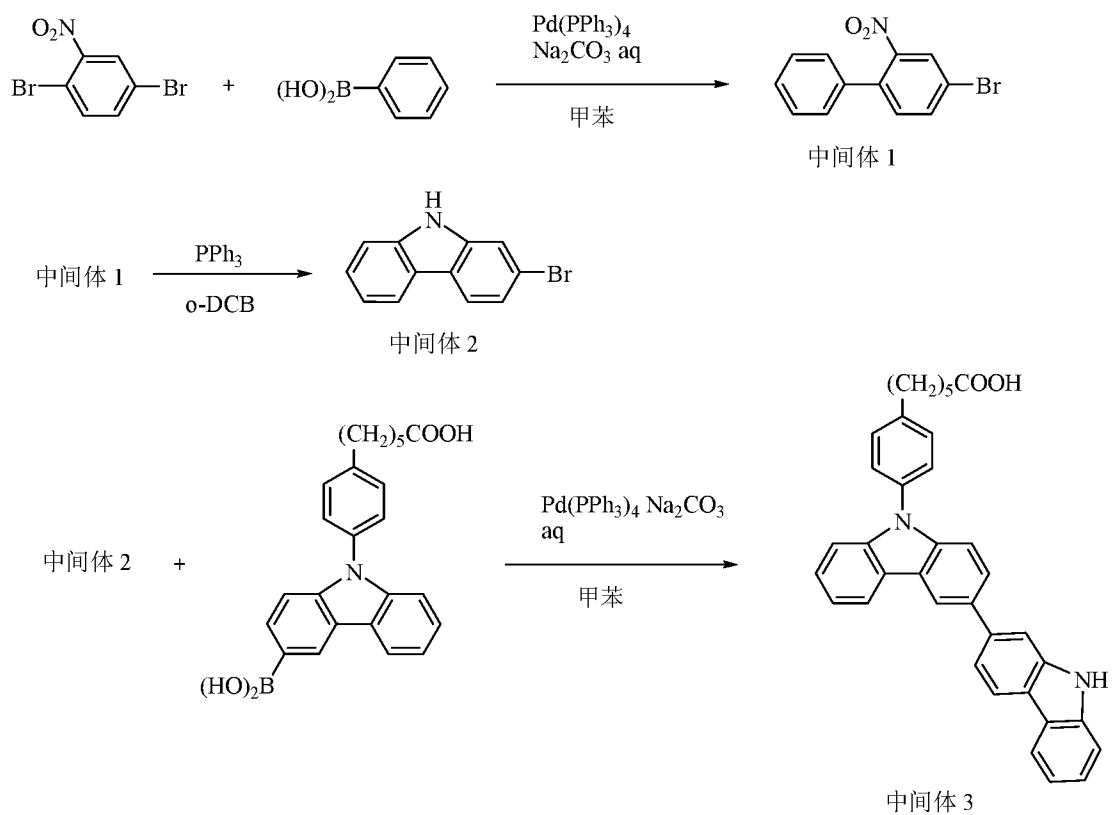
步骤二、在氩气气流下,依次添加(6.6g, 23.7mmol)的中间体 1, (15.6g, 59.3mmol) 三苯基膦, 邻二氯苯 24mL, 以 180℃加热 8 小时; 将反应液冷却至室温后, 用硅胶柱色谱法进行纯化, 得到 4g 收率 68%的中间体 2;

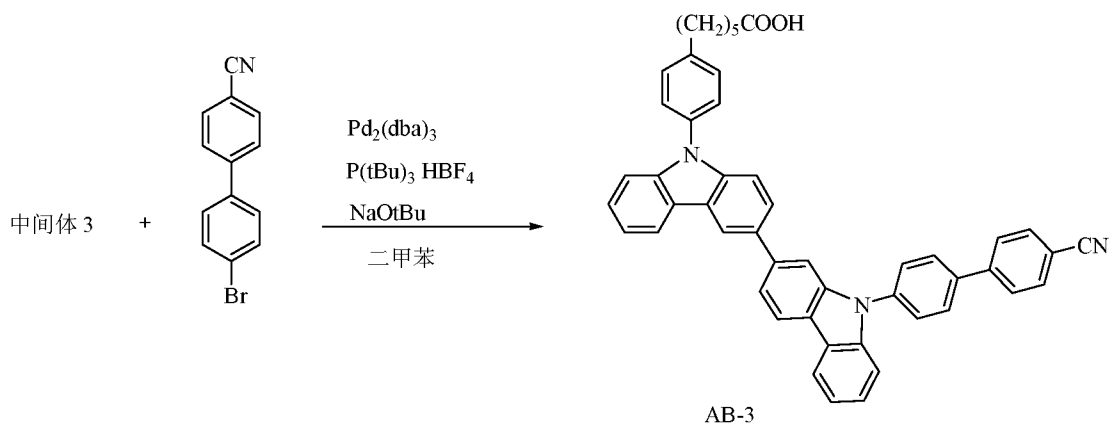
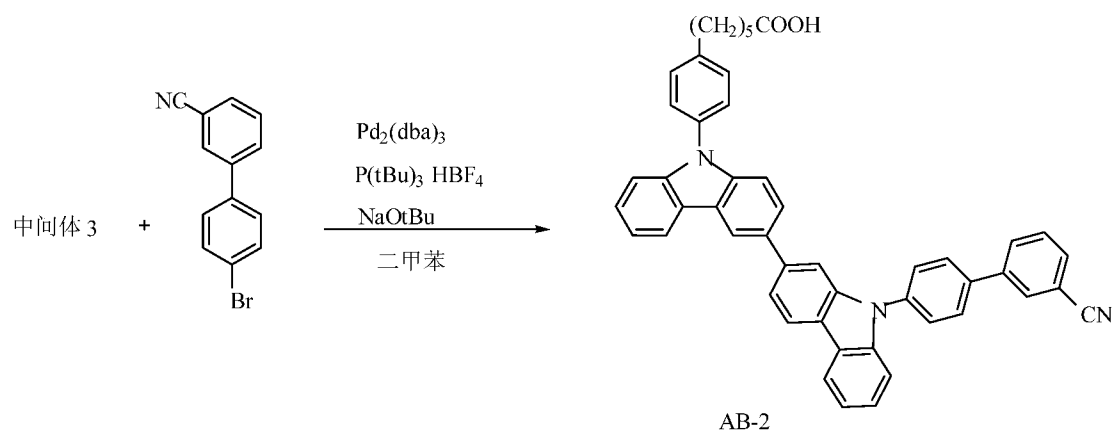
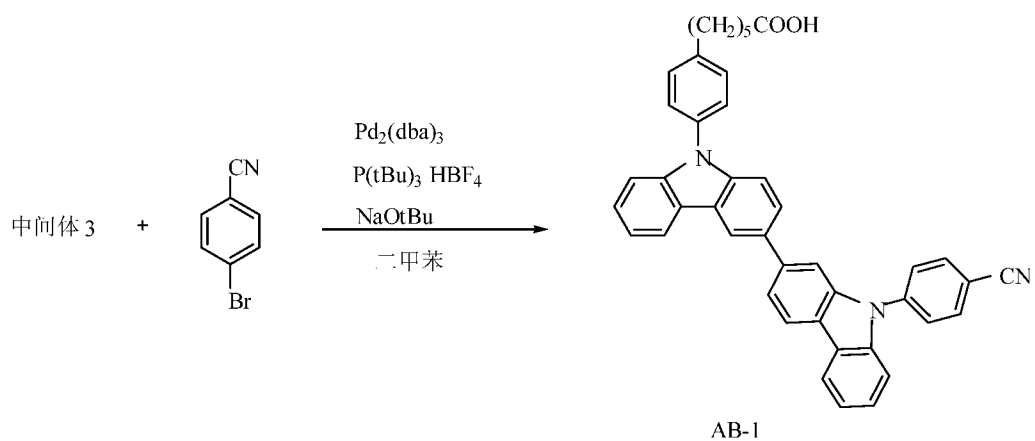
5 步骤三、在氩气气流下,依次添加中间体 2、含官能团 B 的化合物 A, 四(三苯基膦)钯(1.39g, 1.2mmol)、甲苯 120mL、2M 碳酸钠水溶液 60mL, 加热回流 8 小时; 将反应液冷却至室温后, 分离有机层, 在减压下蒸馏去除有机溶剂, 将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化, 鉴定为中间体 3;

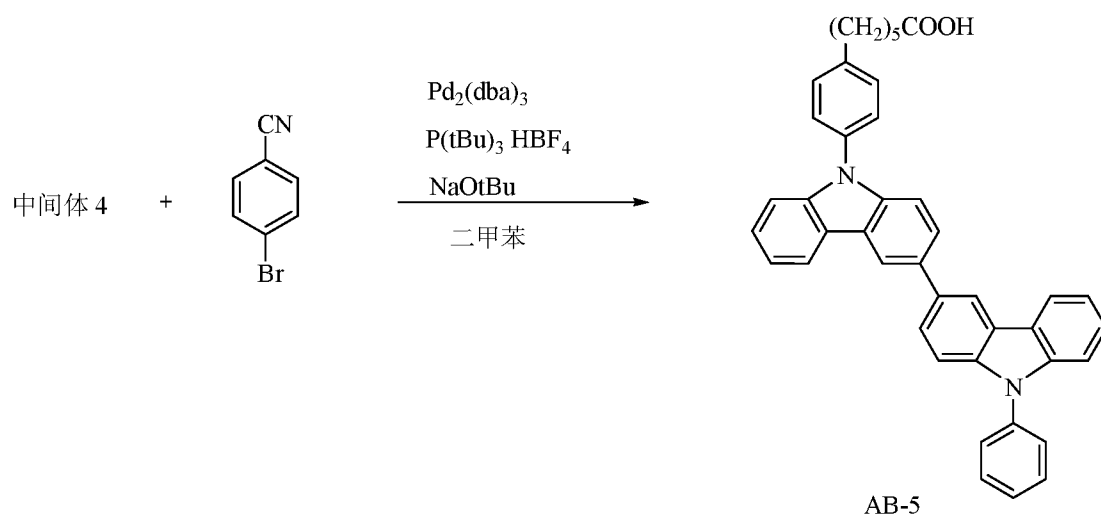
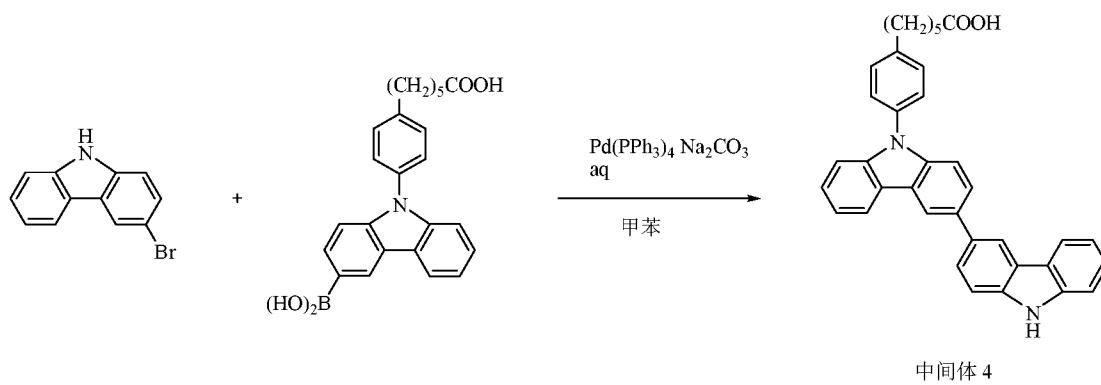
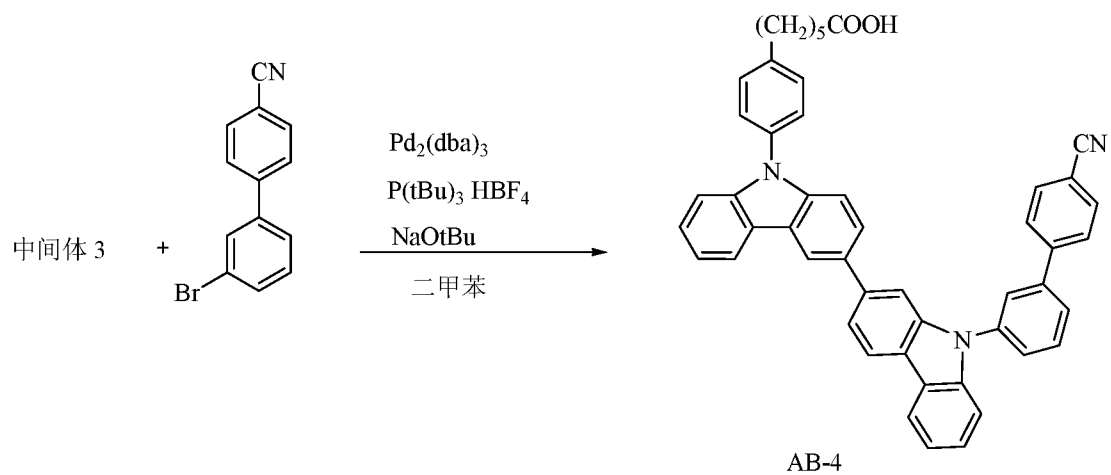
步骤四、在氩气气流下,依次添加(2.03g, 3.9mmol)的中间体 3, (0.71g, 3.9mmol) 的 4-溴苯并腈, (0.071g, 0.078mmol) 的三(二亚苄基丙酮)二钯, (0.091g, 0.31mmol) 的三叔丁基磷鎓四氟硼酸盐, (0.53g, 5.5mmol) 的叔丁醇钠、无水甲苯 20mL, 加热回流 8 小时; 将反应液冷却至室温后, 分离有机层, 在减压下蒸馏去除有机溶剂, 将所得残渣用硅胶柱色谱法进行纯化, 得到 0.79g 白色固体 AB;

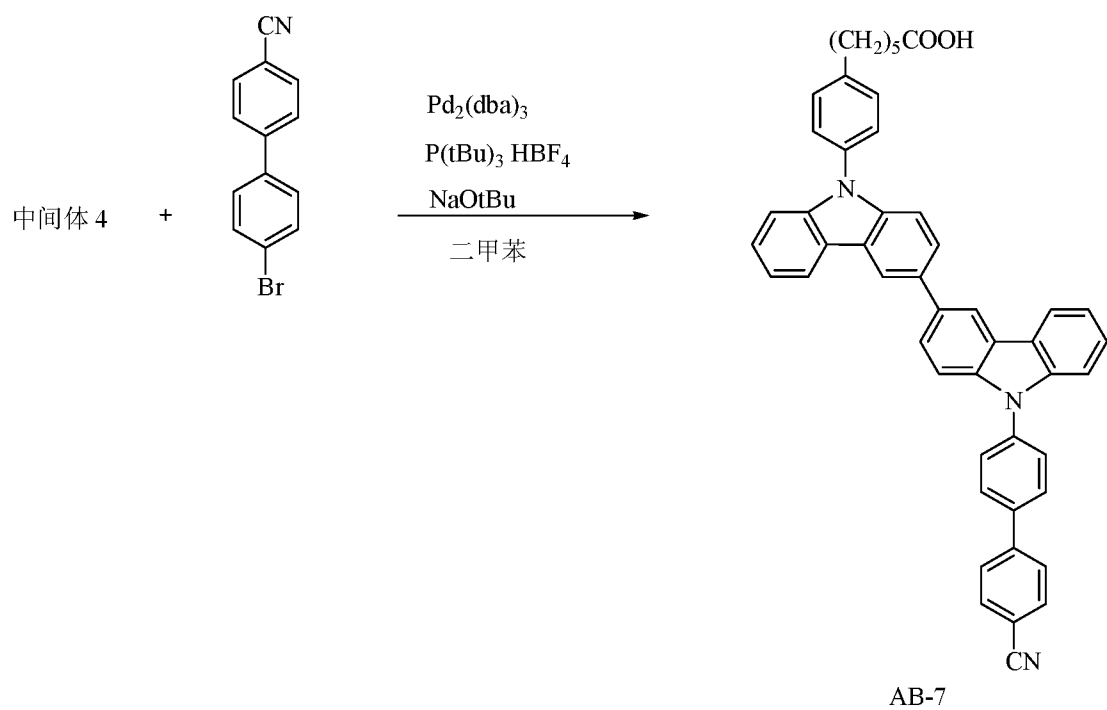
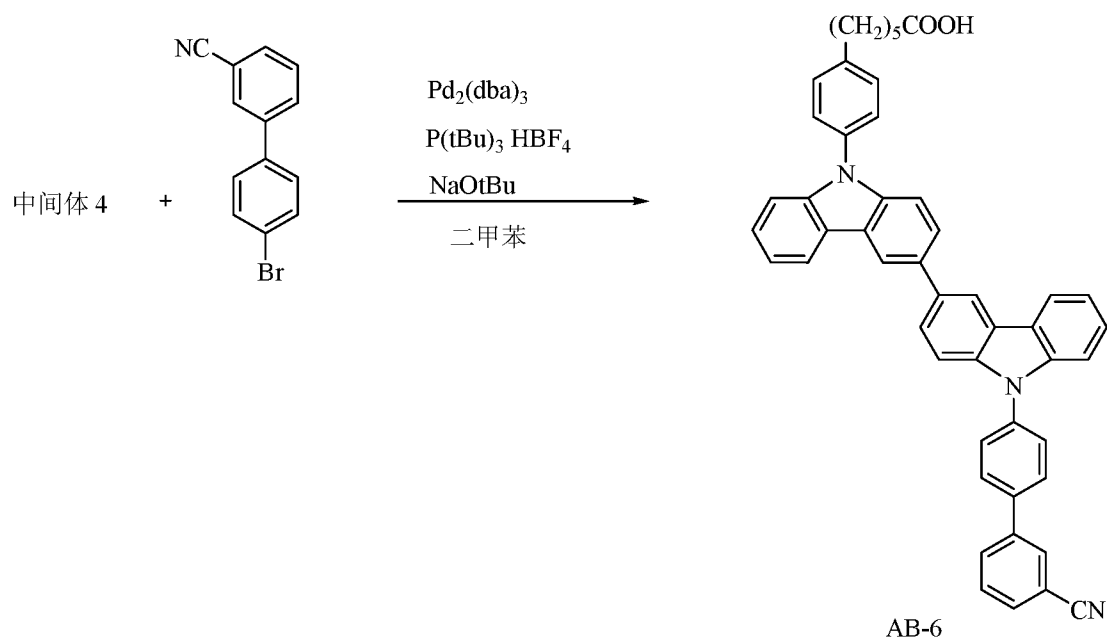
15 步骤五、将白色固体 AB 的溶液与抗体、病毒、细菌、酶或生物标记蛋白中的一种混合搅拌, 获得通式为 AB—C 的有机电致发光材料。

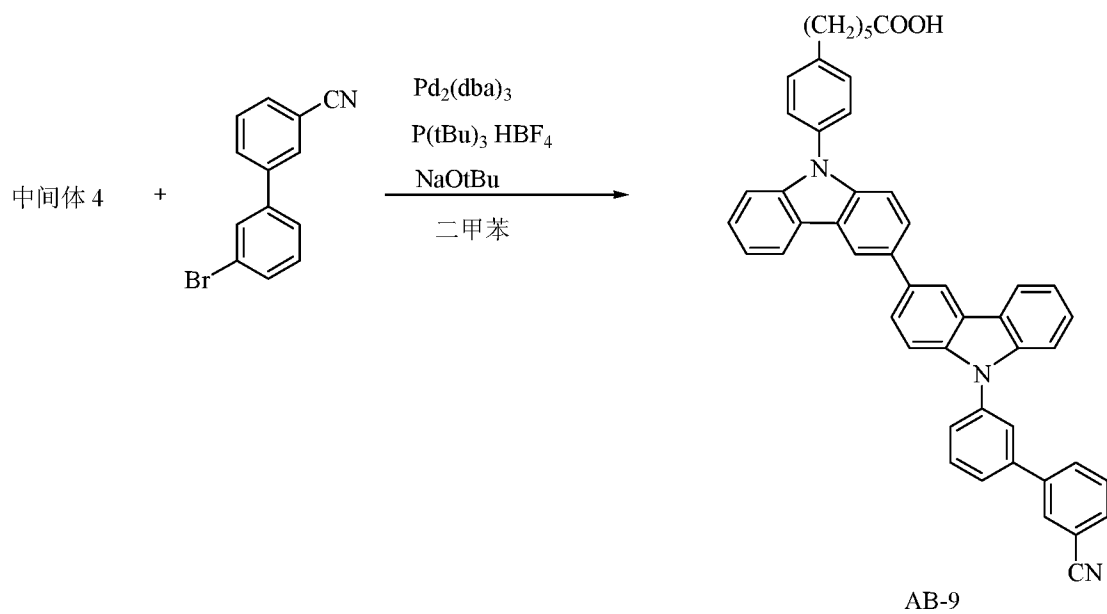
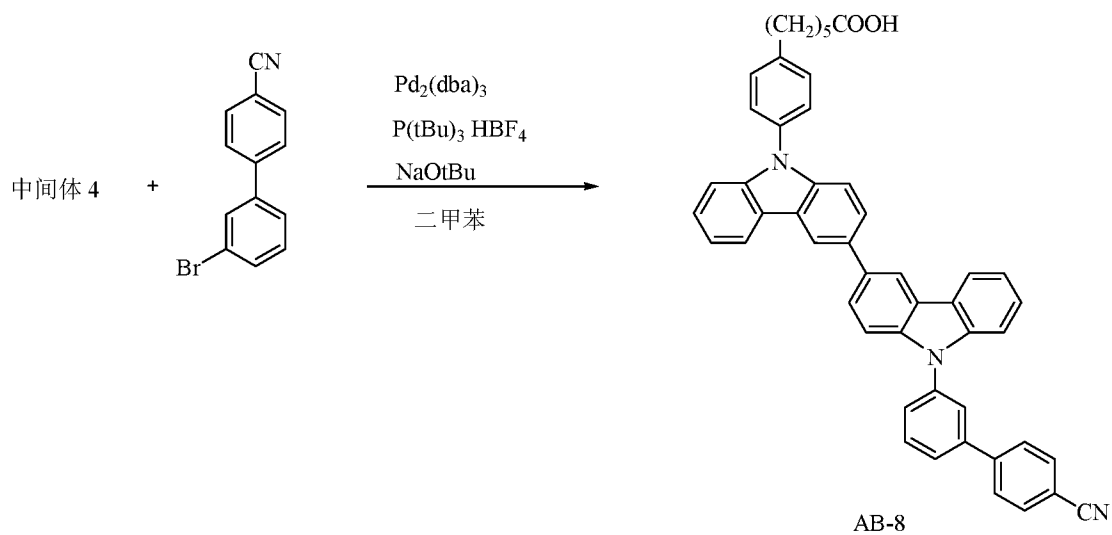
具体地, 上述 AB 的制备反应路线如下:



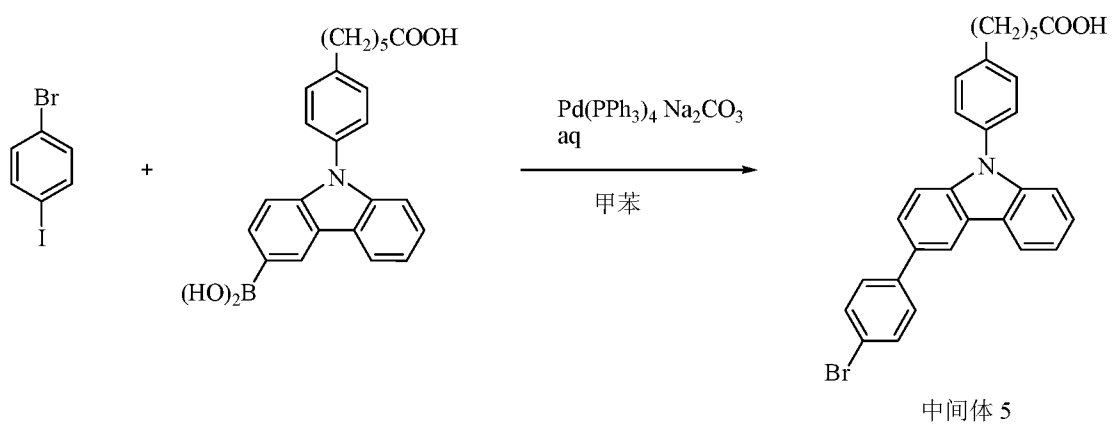


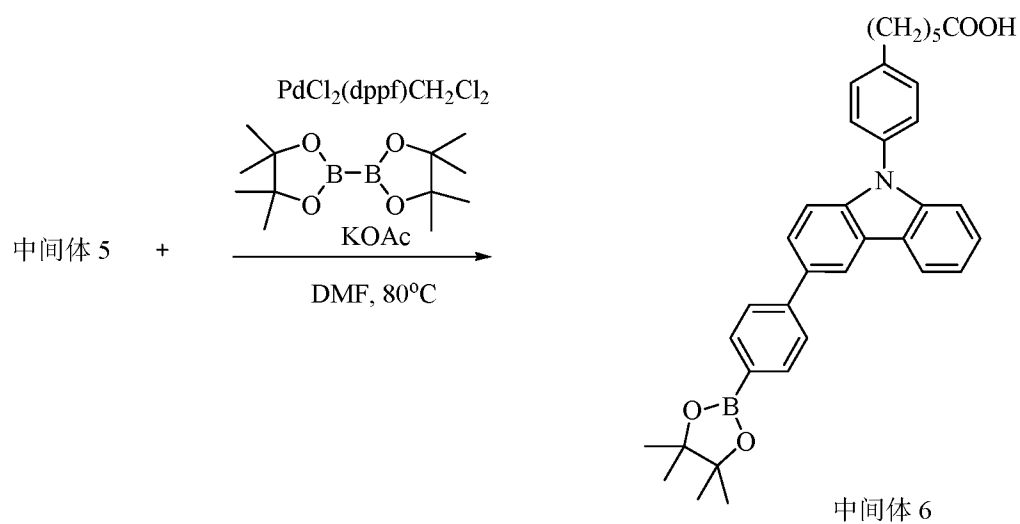




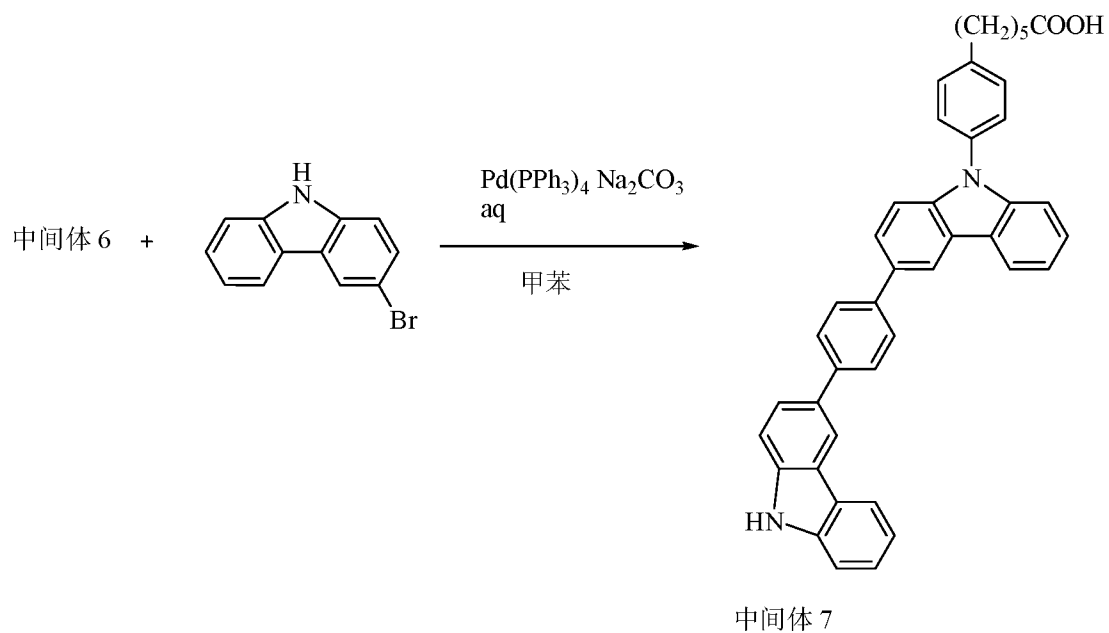


5

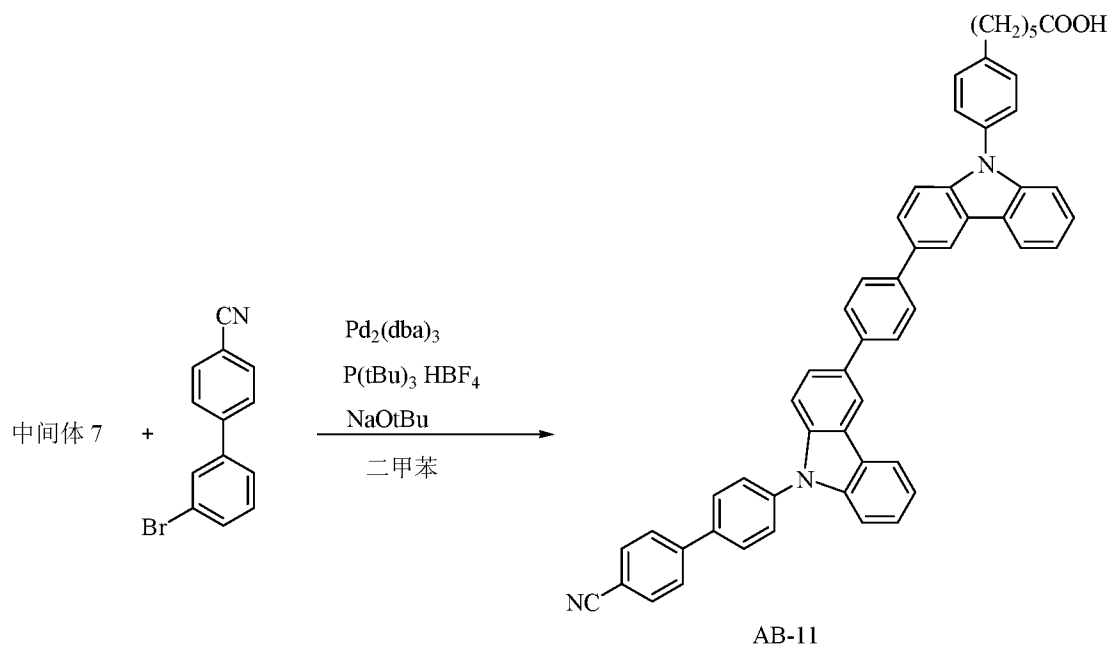
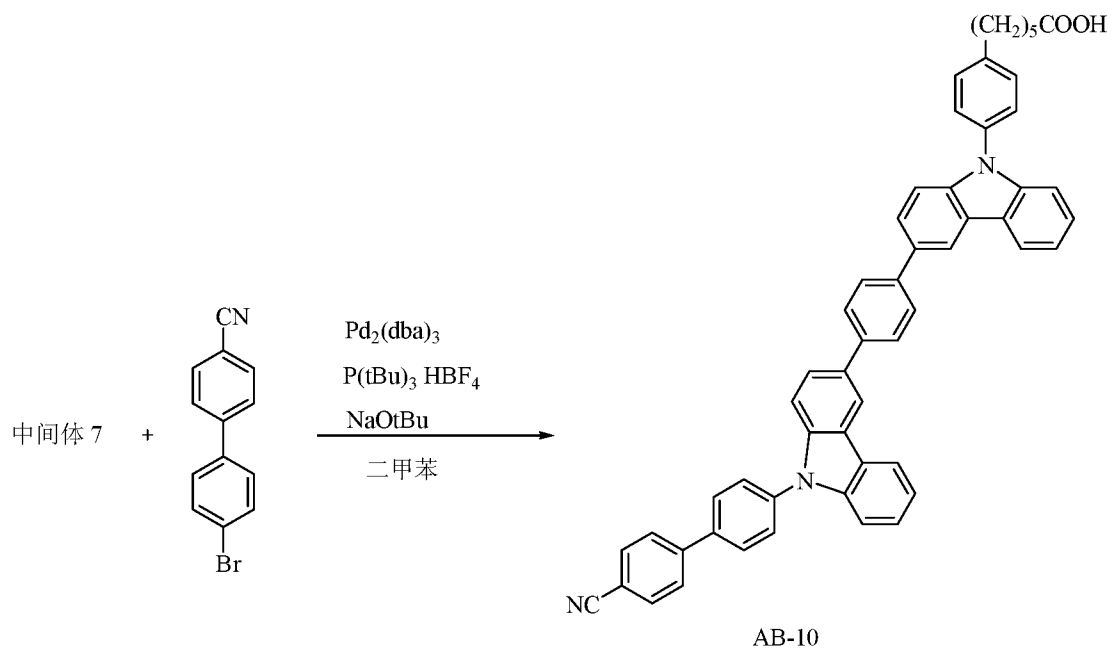


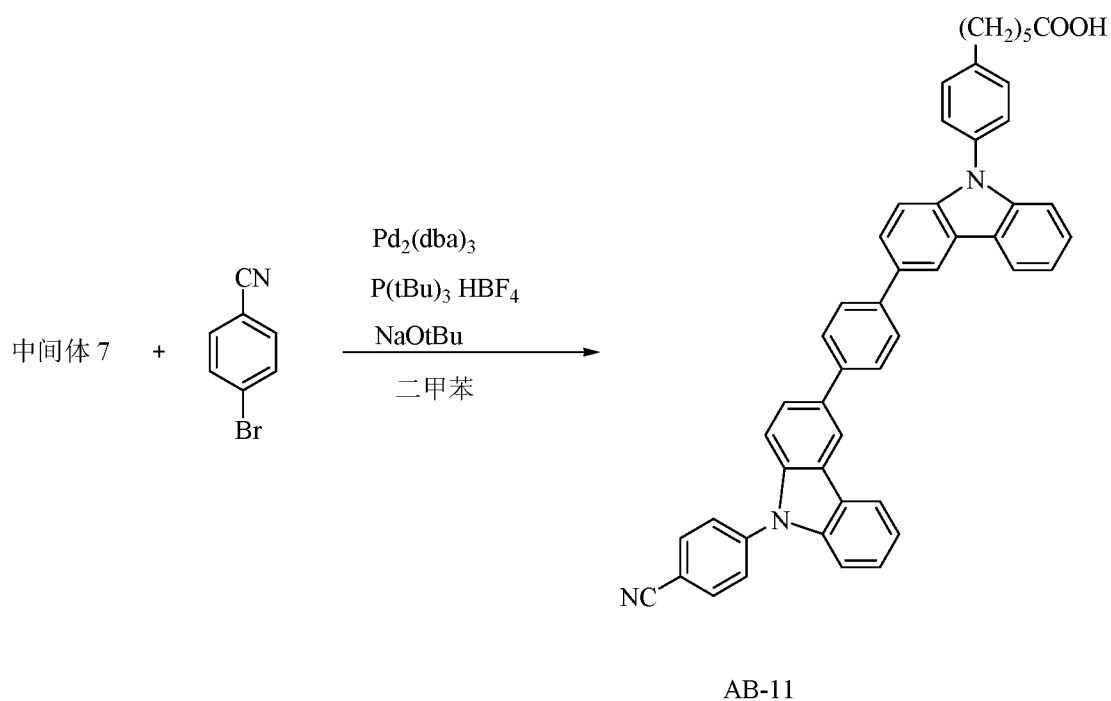


5



10





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
 5 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。

权利要求书

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：

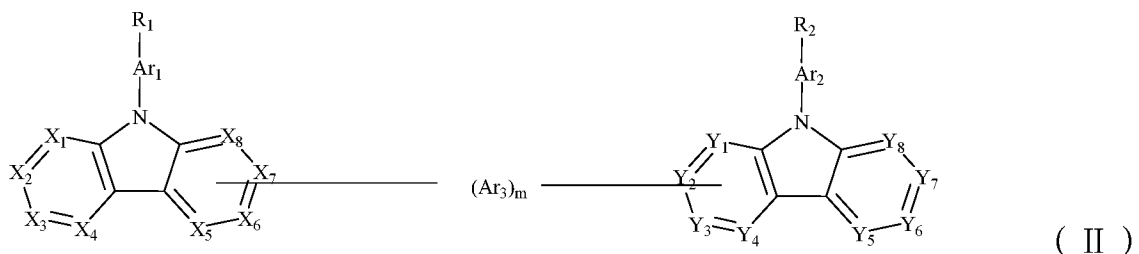
$$AB \text{ — } C \qquad\qquad\qquad (\text{ I })$$

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。

10 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：



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

R_1 、 R_2 为官能团；

Ar₁ 和 Ar₂ 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;

25 Ar₃ 表示取代或未取代的成环碳原子数为 6 以下的单环烷基、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;

5 $X_5 \sim X_8$ 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
10 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
15 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、
20 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, 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。
25

7. 如权利要求 4 所述的有机电致发光材料, 其特征在于, X_6 与 Y_3 介由
30 Ar_3 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°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;

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 $\text{AB}-\text{C}$ 的有机电致发光材料。

10. 如权利要求 9 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；

5 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；

10 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；

15 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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/073850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/06 (2006.01) i; C07D 209/86 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 11/-, C07D 209/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNAPAT, CNKI, WPI, EPODOC, STN (Registry, CAplu): luminescence, carbazole, electroluminescent, carzole, sign, label, antibody, virus, +protein

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014146752 A1 (MERCK PATENT GMBH), 25 September 2014 (25.09.2014), description, page 82, compound S63	1-10
A	CN 103959503 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 30 July 2014 (30.07.2014), the whole document	1-10
A	WO 2013084885 A1 (IDEMITSU KOSAN CO et al.), 13 June 2013 (13.06.2013), the whole document	1-10
A	US 2013313536 A1 (NISHIMURA, K. et al.), 28 November 2013 (28.11.2013), the whole document	1-10
A	CN 103896830 A (SOUTHEAST UNIVERSITY), 02 July 2014 (02.07.2014), the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 04 November 2015 (04.11.2015)	Date of mailing of the international search report 24 November 2015 (24.11.2015)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Dan Telephone No.: (86-10) 62086317

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/073850

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2014146752 A1	25 September 2014	None	
CN 103959503 A	30 July 2014	KR 20140108637 A	12 September 2014
		EP 2790239 A4	08 July 2015
		TW 201332970 A	16 August 2013
		EP 2790239 A1	15 October 2014
		JP WO2013084881 A1	27 April 2015
		WO 2013084881 A1	13 June 2013
		US 2014001446 A1	02 January 2014
WO 2013084885 A1	13 June 2013	TW 201326121 A	01 July 2013
		US 2014151647 A1	05 June 2014
US 2013313536 A1	28 November 2013	WO 2013180097 A1	05 December 2013
CN 103896830 A	02 July 2014	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/073850

A. 主题的分类

C09K 11/06(2006.01)i; C07D 209/86(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09K11/-, C07D209/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNAPAT, CNKI, WPI, EPODOC, STN(Registry, CAplu): 发光, 唑啉, 标记, 蛋白, 抗体, electroluminescent, carzole, sign, label, antibody, virus, +protein

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	WO 2014146752 A1 (MERCK PATENT GMBH) 2014年 9月 25日 (2014 - 09 - 25) 说明书82页化合物S63	1-10
A	CN 103959503 A (出光兴产柱式会社) 2014年 7月 30日 (2014 - 07 - 30) 全文	1-10
A	WO 2013084885 A1 (IDEMITSU KOSAN CO等) 2013年 6月 13日 (2013 - 06 - 13) 全文	1-10
A	US 2013313536 A1 (NISHIMURA KAZUKI等) 2013年 11月 28日 (2013 - 11 - 28) 全文	1-10
A	CN 103896830 A (东南大学) 2014年 7月 2日 (2014 - 07 - 02) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2015年 11月 4日

国际检索报告邮寄日期

2015年 11月 24日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

张丹

电话号码 (86-10)62086317

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/073850

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
WO	2014146752	A1	2014年 9月 25日	无			
CN	103959503	A	2014年 7月 30日	KR	20140108637	A	2014年 9月 12日
				EP	2790239	A4	2015年 7月 8日
				TW	201332970	A	2013年 8月 16日
				EP	2790239	A1	2014年 10月 15日
				JP	W02013084881	A1	2015年 4月 27日
				WO	2013084881	A1	2013年 6月 13日
				US	2014001446	A1	2014年 1月 2日
WO	2013084885	A1	2013年 6月 13日	TW	201326121	A	2013年 7月 1日
				US	2014151647	A1	2014年 6月 5日
US	2013313536	A1	2013年 11月 28日	WO	2013180097	A1	2013年 12月 5日
CN	103896830	A	2014年 7月 2日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)