



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510012659.X

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100355857C

[22] 申请日 2005.7.6

[21] 申请号 200510012659.X

[73] 专利权人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街 79 号

共同专利权人 山西至诚科技有限公司

[72] 发明人 许并社 阮莉敏 王 华 郝玉英

周禾丰 刘旭光 卢英兰

[56] 参考文献

CN1179947C 2004.12.15

CN1470593A 2004.1.28

稀土-二苯甲酰甲烷、邻菲咯啉固态配合物及其掺杂硅胶共发光效应的光声光谱研究。·
杨跃涛等. 高等学校化学学报, 第 24 卷第 4 期.
2003

审查员 刘元霞

[74] 专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司

代理人 江淑兰

权利要求书 4 页 说明书 10 页 附图 4 页

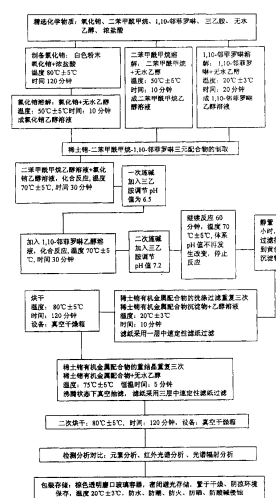
[54] 发明名称

有机电致发光材料稀土铕有机金属配合物的
制取方法

[57] 摘要

本发明涉及一种有机电致发光材料稀土铕有机金属配合物的制取方法, 是以稀土铕离子为中心离子的有机金属配合物, 采用全新的制取工艺流程, 先将化学物质原料氧化铕制成氯化铕, 然后再制成氯化铕乙醇溶液、二苯甲酰甲烷乙醇溶液、1, 10-邻菲罗啉乙醇溶液, 在溶液 $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的加热状态下, 进行混合, 经二次施碱, 调整酸碱度 pH 值, 进行化合反应, 生成低纯度的稀土铕有机金属配合物黄色粉末, 经过三次洗涤、过滤、烘干, 得到纯度较高的产物粉末, 经三次重结晶真空抽滤提纯处理, 最终得到高纯度的稀土铕有机金属配合物淡黄色粉末, 其纯度可达 99%, 该制取方法使用设备少、工艺流程简单、产率高、纯度好、是十分理想

方法, 此材料可广泛用于电子工业及发光技术领域。



1、一种有机电致发光材料稀土铕有机金属配合物的制取方法，其特征在于：

使用的化学物质为：氧化铕、1,10-邻菲罗啉、二苯甲酰甲烷、三乙胺、无水乙醇、浓盐酸，其组合配比是：

以克、毫升为计量单位：

氧化铕：0.5 克 $\pm$ 0.05 克

1,10-邻菲罗啉：0.55 克 $\pm$ 0.05 克

二苯甲酰甲烷：1.884 克 $\pm$ 0.05 克

无水乙醇：680 毫升 $\pm$ 1 毫升

三乙胺：5 毫升 $\pm$ 0.1 毫升

浓盐酸：15 毫升 $\pm$ 1 毫升

制取方法如下：

1)、精选化学物质、进行纯度控制

对组合配比所需的化学物质进行精选，并进行纯度控制，其纯度为：

氧化铕：99.99%

1,10-邻菲罗啉：98%

二苯甲酰甲烷：98%

无水乙醇：99.9%

三 乙 胺：99.9%

浓盐酸： 浓度 36%

2)、制取氯化铕

在圆底坩埚中，按配比放入氧化铕 0.5 克 $\pm$ 0.05 克，加入浓盐酸 15 毫升 $\pm$ 1 毫升；

将圆底坩埚置于电加热套上加热，加热温度为 80℃ $\pm$ 5℃，加热时间为 120 分钟；

在加热状态下，氧化铕溶解于浓盐酸，同时，过量浓盐酸缓慢蒸发，留下白色粉末，即氯化铕白色粉末；

3)、溶解氯化铈

将氯化铈白色粉末置于烧杯中,加入无水乙醇 20 毫升,用干燥玻璃棒搅拌均匀,然后将烧杯置于电加热套上加热,加热温度为 $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$,加热时间为 10 分钟,边加热边搅拌,氯化铈溶解,制成澄清的氯化铈乙醇溶液;

4)、溶解二苯甲酰甲烷

将二苯甲酰甲烷 1.884 克 $\pm$ 0.05 克置于烧杯中,然后加入无水乙醇 80 毫升,用干燥玻璃棒搅拌均匀,然后将烧杯置于电加热套上加热,加热温度为 $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$,加热时间为 10 分钟,制成二苯甲酰甲烷乙醇溶液;

5)、溶解 1,10-邻菲罗啉

将 1,10-邻菲罗啉 0.55 克 $\pm$ 0.05 克置于烧杯中,加入无水乙醇 40 毫升,进行搅拌,使其溶解,搅拌时间为 20 分钟,在常温 $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 下进行,成 1,10-邻菲罗啉乙醇溶液;

6)、稀土铈-二苯甲酰甲烷-1,10-邻菲罗啉三元配合物的制取

将二苯甲酰甲烷乙醇溶液倒入四口烧瓶中,四口烧瓶的四个口分别插着温度计、滴液漏斗、磁力搅拌器、冷凝回流管,四口烧瓶置于电加热套上,电加热套加热四口烧瓶中的二苯甲酰甲烷乙醇溶液至 $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$;

将氯化铈乙醇溶液通过滴液漏斗滴入四口烧瓶中混合,滴入时间为 30 分钟,边滴入边搅拌,溶液混合后变成淡黄色;

第一次施碱,加入三乙胺 3 毫升,调节酸碱度 pH 值为 6.5,此时混合溶液偏酸性;

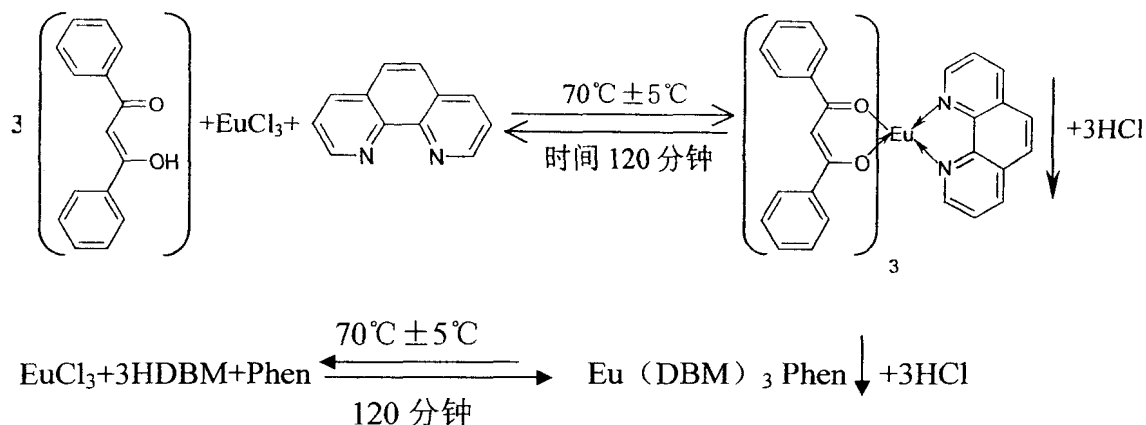
将 1,10-邻菲罗啉乙醇溶液通过滴液漏斗滴入盛有混合溶液的四口烧瓶中,滴入时间为 30 分钟,边滴入边用磁力搅拌器搅拌,不断析出黄色沉淀物;

第二次施碱,加入三乙胺 2 毫升,调节酸碱度 pH 值至 7.2,此时混合溶液偏碱性,继续反应 60 分钟,反应体系的酸碱度 pH 值不再发生改变,直至反应停止;

静置、过滤,关闭电加热套、磁力搅拌器、冷凝回流管,将反应溶液连同黄色沉淀物一起倒入烧杯中,静置 12 小时后,将反应溶液置于长颈漏斗中,用定

性滤纸过滤至容器内，在过滤纸上得到黄色沉淀物，即低纯度的稀土铈有机金属配合物；

在三元配合物的制取中，混合溶液将发生化合反应，化合反应式如下：



式中：

EuCl_3 ：氯化铈

3HCl ：浓盐酸

3HDBM ：二苯甲酰甲烷

Phen ：1,10-邻菲罗啉

O ：氧

OH ：羟基

N ：氮

Eu ：铈

7)、产物洗涤，过滤三次

将低纯度的稀土铈有机金属配合物黄色沉淀物置于烧杯中，加入无水乙醇 80 毫升，在常温 $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 状态下，用磁力搅拌器搅拌洗涤，时间为 10 分钟；

将洗涤的稀土铈有机金属配合物混合液，用定性滤纸在长颈漏斗中过滤至产物容器中，滤纸上的沉淀物即为纯度较高的稀土铈有机金属配合物黄色粉末；

洗涤、搅拌、过滤重复进行三次；

8)、烘干

将盛有产物的容器密闭置于真空干燥箱中进行烘干，烘干温度为 $80^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ，烘干时间为 120 分钟；

9)、产物重结晶提纯处理三次

将洗涤、过滤、烘干得到的纯度较高的稀土铈有机金属配合物黄色粉末倒入三口烧瓶中，加入无水乙醇 100 毫升，用磁力搅拌器搅拌均匀，成混合液，水冷回流管开始工作，然后将三口烧瓶置于电加热套上加热，加热温度为 $75^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，混合液沸腾，恒温 5 分钟；

然后，停止加热，趁热将混合液倒入内有三层定性滤纸的布氏漏斗中，将布氏漏斗插入真空抽滤瓶上，用真空泵进行抽滤，产物留在定性滤纸上，乙醇废液及副产物抽至抽滤瓶中；

重结晶提纯处理重复进行三次，定性滤纸上的产物为高纯度的稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末；

10)、二次烘干

经三次重结晶提纯处理的稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末，置于真空干燥箱中进行第二次烘干，烘干温度为 $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，烘干时间为 120 分钟，烘干后即得到高纯度的稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末；

11)、检测分析对比

对稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末，要进行纯度、形态、形貌、色泽、结构、性能检测分析对比，用红外线光谱仪进行结构分析，用元素分析仪进行产物元素分析，用光谱辐射分析仪进行发光性能分析；

12)、包装储存

对制取的稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末置于棕色透明的圆口玻璃容器中，密闭避光储存，置于干燥、阴凉的环境中，储存温度为 $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ，要防水、防潮、防火、防晒、防酸碱侵蚀。

2、根据权利要求 1 所述的有机电致发光材料稀土铈有机金属配合物的制取方法，其特征在于：所述的稀土铈-二苯甲酰甲烷-1,10-邻菲罗啉三元配合物的化合反应温度为 $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，二次施碱加入三乙胺，酸碱度 pH 值由 6.5—7.2 恒定，反应时间为 120 分钟。

有机电致发光材料稀土铕有机金属配合物的制取方法

技术领域:

本发明涉及一种有机电致发光材料,以稀土铕离子为中心离子的有机金属配合物的制取方法,属有机电致发光材料及器件的研究与制取的技术领域。

背景技术

有机电致发光器件具有低电压直流驱动、高亮度、大视角、易实现彩色化、平板大面积显示等优点,与无机电致发光器件相比,有机电致发光器件加工简便、机械性能好,成本低,与液晶显示器件相比,有机电致发光器件响应速度快,预计不久的将来,有机电致发光器件将会取代无机电致发光和液晶显示器件,成为未来平板显示主体。

有机电致发光的研究始于二十世纪六十年代,当时使用的是有机材料晶体,需要较高的驱动电压,而且发光亮度和发光效率不高,未能引起人们的重视,其后二十多年的研究进展缓慢,到了二十世纪八九十年代,8-羟基喹啉铝作为发光层的有机电致发光器件的出现,可低电压驱动、才引起人们的重视。

用于有机电致发光器件的发光材料主要有金属配合物、有机小分子染料和有机聚合物,属于有机金属配合物范畴的稀土有机金属配合物,发射光谱中质大发射峰的半高峰宽度窄,仅10纳米,色纯度高,这一独特优点是其他发光材料所无法比拟的,而且量子效率几乎可达100%,是很有前途的有机电致发光材料,目前,显示器件所需的红、绿、蓝二基色的稀土铕有机金属配合物及其器件的研究处于起步阶段,在稀土铕有机金属配合物的提纯、合成、检测诸方面还存在很多不足,还有待进一步的试验研究,例如:制取工艺流程不合理,成本高、纯度低、质量差,提取收率低,不能大量获取高纯度的稀土铕有机金属配合物。

发明内容

发明目的

本发明的目的就是针对背技术的不足,采用全新的制取工艺流程方法,用合理

的化学物质配比、溶解、化合反应、洗涤、过滤、加热、重结晶、烘干等制取工艺，以提取高纯度、高产率、高质量的的稀土铈有机金属配合物，以便于在电子工业和发光领域广泛应用。

技术方案

本发明使用的化学物质为：氧化铈、1,10-邻菲罗啉、二苯甲酰甲烷、三乙胺、无水乙醇、浓盐酸，其组合配比是：

以克、毫升为计量单位：

氧化铈：0.5 克 $\pm$ 0.05 克

1,10-邻菲罗啉：0.55 克 $\pm$ 0.05 克

二苯甲酰甲烷：1.884 克 $\pm$ 0.05 克

无水乙醇：680 毫升 $\pm$ 1 毫升

三乙胺：5 毫升 $\pm$ 0.1 毫升

浓盐酸：15 毫升 $\pm$ 1 毫升

本发明的制取方法如下：

1)、精选化学物质、进行纯度控制

对组合配比所需的化学物质进行精选，并进行纯度控制，其纯度为：

氧化铈：99.99%

1,10-邻菲罗啉：98%

二苯甲酰甲烷：98%

无水乙醇：99.9%

三乙胺：99.9%

浓盐酸：浓度 36%

2)、制取氯化铈

在圆底坩埚中，按配比放入氧化铈 0.5 克 $\pm$ 0.05 克，加入浓盐酸 15 毫升 $\pm$ 1 毫升；

将圆底坩埚置于电加热套上加热，加热温度为 80℃ $\pm$ 5℃，加热时间为 120 分钟；

在加热状态下，氧化铈溶解于浓盐酸，同时，过量浓盐酸缓慢蒸发，留下白色粉末，即氯化铈白色粉末。

3)、溶解氯化铈

将氯化铈白色粉末置于烧杯中，加入无水乙醇 20 毫升，用干燥玻璃棒搅拌均匀，然后将烧杯置于电加热套上加热，加热温度为 $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，加热时间为 10 分钟，边加热边搅拌，氯化铈溶解，制成澄清的氯化铈乙醇溶液。

4)、溶解二苯甲酰甲烷

将二苯甲酰甲烷 1.884 克 ± 0.05 克置于烧杯中，然后加入无水乙醇 80 毫升，用干燥玻璃棒搅拌均匀，然后将烧杯置于电加热套上加热，加热温度为 $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，加热时间为 10 分钟，制成二苯甲酰甲烷乙醇溶液。

5)、溶解 1,10-邻菲罗啉

将 1,10-邻菲罗啉 0.55 克 ± 0.05 克置于烧杯中，加入无水乙醇 40 毫升，进行搅拌，使其溶解，搅拌时间为 20 分钟，在常温 $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 下进行，成 1,10-邻菲罗啉乙醇溶液。

6)、稀土铈-二苯甲酰甲烷-1,10-邻菲罗啉三元配合物的制取

将二苯甲酰甲烷乙醇溶液倒入四口烧瓶中，四口烧瓶的四个口分别插着温度计、滴液漏斗、磁力搅拌器、冷凝回流管，四口烧瓶置于电加热套上，电加热套加热四口烧瓶中的二苯甲酰甲烷乙醇溶液至 $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ；

将氯化铈乙醇溶液通过滴液漏斗滴入四口烧瓶中混合，滴入时间为 30 分钟，边滴入边搅拌，溶液混合后变成淡黄色；

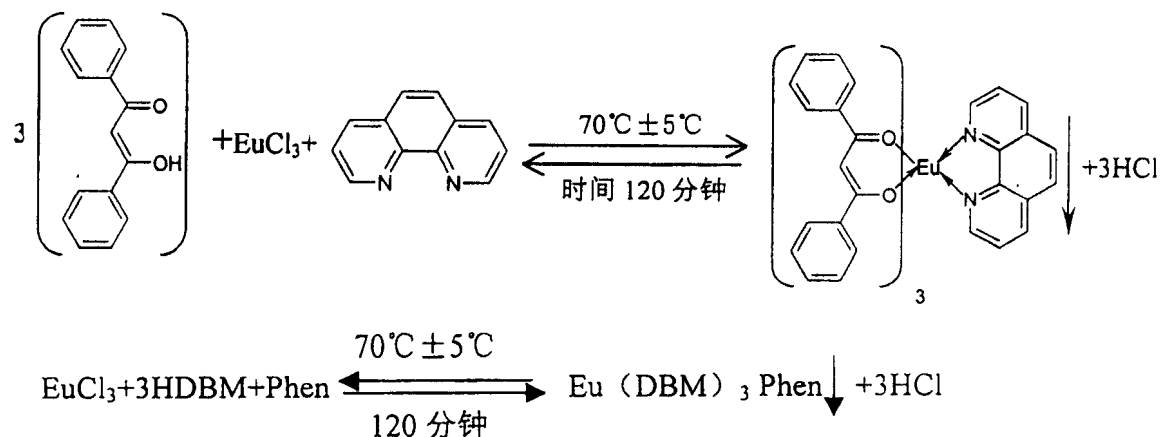
第一次施碱，加入三乙胺 3 毫升，调节酸碱度 pH 值为 6.5，此时混合溶液偏酸性；

将 1,10-邻菲罗啉乙醇溶液通过滴液漏斗滴入盛有混合溶液的四口烧瓶中，滴入时间为 30 分钟，边滴入边用磁力搅拌器搅拌，不断析出黄色沉淀物；

第二次施碱，加入三乙胺 2 毫升，调节酸碱度 pH 值至 7.2，此时混合溶液偏碱性，继续反应 60 分钟，反应体系的酸碱度 pH 值不再发生改变，直至反应停止；

静置、过滤，关闭电加热套、磁力搅拌器、冷凝回流管，将反应溶液连同黄色沉淀物一起倒入烧杯中，静置 12 小时后，将反应溶液置于长颈漏斗中，用定性滤纸过滤至容器内，在滤纸上得到黄色沉淀物，即低纯度的稀土铈有机金属配合物；

在三元配合物的制取中，混合溶液将发生化合反应，化合反应式如下：



式中：

EuCl_3 ：氯化铈

3HCl ：浓盐酸

3HDBM ：二苯甲酰甲烷

Phen ：1,10-邻菲罗啉

O：氧

OH：羟基

N：氮

Eu：铈

7)、产物洗涤，过滤三次

将低纯度的稀土铈有机金属配合物黄色沉淀物置于烧杯中，加入无水乙醇 80 毫升，在常温 $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 状态下，用磁力搅拌器搅拌洗涤，时间为 10 分钟；

将洗涤的稀土铈有机金属配合物混合液，用定性滤纸在长颈漏斗中过滤至产物容器中，滤纸上的沉淀物即为纯度较高的稀土铈有机金属配合物黄色粉末；

洗涤、搅拌、过滤重复进行三次。

8)、烘干

将盛有产物的容器密闭置于真空干燥箱中进行烘干，烘干温度为 $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，烘干时间为 120 分钟。

9)、产物重结晶提纯处理三次

将洗涤、过滤、烘干得到的纯度较高的稀土铈有机金属配合物黄色粉末倒入三口烧瓶中，加入无水乙醇 100 毫升，用磁力搅拌器搅拌均匀，成混合液，水冷回流管开始工作，然后将三口烧瓶置于电加热套上加热，加热温度为 $75^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，混合液沸腾，恒温 5 分钟；

然后，停止加热，趁热将混合液倒入内有三层定性滤纸的布氏漏斗中，将布氏漏斗插入真空抽滤瓶上，用真空泵进行抽滤，产物留在定性滤纸上，乙醇废液及副产物抽至抽滤瓶中；

重结晶提纯处理重复进行三次，定性滤纸上的产物为高纯度的稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末。

10)、二次烘干

经三次重结晶提纯处理的稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末，置于真空干燥箱中进行第二次烘干，烘干温度为 $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，烘干时间为 120 分钟，烘干后即得到高纯度的稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末。

11)、检测分析对比

对稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末，要进行纯度、形态、形貌、色泽、结构、性能检测分析对比，用红外线光谱仪进行结构分析，用元素分析仪进行产物元素分析，用光谱辐射分析仪进行发光性能分析。

12)、包装储存

对制取的稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末置于棕色透明的圆口玻璃容器中，密闭避光储存，置于干燥、阴凉的环境中，储存温度为 $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ，要防水、防潮、防火、防晒、防酸碱侵蚀。

所述的稀土铈-二苯甲酰甲烷-1,10-邻菲罗啉三元配合物的化合反应温度为 $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，二次施碱加入三乙胺，酸碱度 pH 值由 6.5—7.2 恒定，反应时间为 120 分

钟。

所述的产物重结晶提纯处理是在混合液加热沸腾状态下进行的，加热温度为 $75^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，加热时间为 5 分钟，用三层定性滤纸进行真空抽滤，重结晶处理重复进行三次。

效果

本发明与背景技术相比具有明显的先进性，采用了全新的制取工艺流程，先将化学物质原料氧化铈制成氯化铈，然后再制成氯化铈乙醇溶液、二苯甲酰甲烷乙醇溶液、1,10-邻菲罗啉乙醇溶液，在溶液 $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的加热状态下进行混合，经二次施碱，调整酸碱度 pH 值、进行化合反应，生成低纯度的稀土铈有机金属配合物黄色粉末、经三次洗涤、过滤、烘干，得到纯度较高的产物粉末，经三次重结晶真空抽滤提纯处理，最终得到高纯度的稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末，其纯度可达 99%，该制取方法使用设备少、工艺流程简单、产率高、纯度好，是十分理想的制取有机电致发光材料稀土铈有机金属配合物的方法，此材料可广泛用于电子工业及发光技术领域。

附图说明

图 1 为制取工艺流程图

图 2 为加热温度、施碱时间坐标关系图

图 3 为化合反应状态图

图 4 为重结晶加热、混合、搅拌状态图

图 5 为重结晶真空抽滤提纯状态图

图 6 为稀土铈有机金属配合物光致发光图谱

图 7 为稀土铈有机金属配合物红外吸收光谱图

图中所示，各件号清单如下：

1、电加热套，2、四口烧瓶，3、搅拌器，4、滴液漏斗，5、冷凝回流管，6、进水口，7、出水口，8、气口，9、调节阀，10、锥形塞，11、锥形塞，12、抽滤瓶，13、真空泵，14、布氏漏斗，15、锥形塞，16、定性滤纸，17、进出液口，18、

锥形塞, 19、温度计, 20、三口烧瓶。

实施方式:

以下结合附图对本发明做进一步说明:

图1所示, 是制取稀土铈有机金属配合物的工艺流程图, 要严格按照工艺流程和工艺数值进行, 按序操作。

对制备所需的化学物质, 要分别严格精选, 需进行纯度控制, 避免过多的杂质介入, 防止发生副反应, 以免影响产物的发光性能。

对化合反应使用的化学物质, 要严格按照配比用电子称精确称量, 确保化合反应按照摩尔比精确进行化合, 优化反应参数, 避免浪费。

制取氯化铈时, 要将氧化铈与过量浓盐酸混合搅拌、加热, 要严格控制加热温度和时间, 在加热状态下, 过量浓盐酸蒸发, 得到氯化铈白色粉末。

溶解氯化铈白色粉末时, 溶解后成澄清的氯化铈乙醇溶液。

二苯甲酰甲烷溶解是在 $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的加热状态下进行的, 按照配比加入 80 毫升无水乙醇, 并进行搅拌, 加热 10 分钟即可成二苯甲酰甲烷乙醇溶液。

1,10-邻菲罗林溶解是在常温 $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 下进行的, 按配比加入 40 毫升无水乙醇, 进行搅拌 20 分钟, 即可成 1,10-邻菲罗林乙醇溶液。

三液混合是在 $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的加热状态下进行的, 需二次进行施碱, 加入三乙胺, 以调节酸碱度 pH 值, 使其保持稳定, 三液混合后将发生化合反应, 生成低纯度的稀土铈有机金属配合物产物。

稀土铈有机金属配合物产物要进行三次洗涤、过滤、烘干, 得到纯度较高的稀土铈有机金属配合物黄色粉末。

稀土铈有机金属配合物黄色粉末要进行三次重结晶提纯处理, 二次烘干后即得到最后的产物——高纯度的稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末。

结论: 稀土铈-二苯甲酰甲烷-1,10-邻菲罗林三元配合物化合反应后生成低纯度的稀土铈有机金属配合物黄色沉淀物, 经三次洗涤、过滤后得到纯度较高的稀土铈有机金属配合物黄色粉末, 经三次重结晶提纯处理后得到高纯度的稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末。

图 2 所示,是加热温度、施碱时间、恒温保温坐标关系图,纵坐标是加热温度,横坐标是加热时间,A—B 区段为恒温保温时段,D 点为第一次施碱加入三乙胺时间,E 点为第二次施碱加入三乙胺时间。

图 3 所示,为化合反应状态图,在电加热套 1 的上部为四口烧瓶 2,在四口烧瓶 2 的上部依次装有锥形塞 18、温度计 19、锥形塞 10、滴液漏斗 4、调节阀 9、磁力搅拌器 3、锥形塞 11、冷凝回流管 5,冷凝回流管 5 左上部为出水口 7、右下部为进水口 6、上部为气口 8,四口烧瓶 2 内底部为二苯甲酰甲烷乙醇溶液,氯化铈乙醇溶液、1,10-邻菲罗啉乙醇溶液由滴液漏斗 4 分别滴入四口烧瓶 2 中,其滴加速度由调节阀 9 调节,在电加热套 1 加热乙醇混合溶液状态下,边滴液,边搅拌,同时冷凝回流管 5 的进出口 6、7 开始通水循环冷凝,气口 8 出气,滴液、化合反应完成后,立即关闭电加热套 1。

图 4、5 所示,是重结晶提纯处理状态,先将产物乙醇混合液由进出液口 17 加入三口烧瓶 20 中,电加热套 1 加热,温度为 $75^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$,混合液沸腾,搅拌器 11 搅拌、冷凝回流管 5 开始冷凝出气;混合搅拌后,将三口烧瓶 20 内的混合液由进出液口 17 趁热倒入抽滤瓶 12 上的布氏漏斗 14 内,布氏漏斗 14 内有三层定性滤纸 16,真空泵 13 开启,进行真空抽滤,乙醇废液进入抽滤瓶 12 内,稀土铈有机金属配合物产物留置在定性滤纸 16 上,重结晶处理要重复进行三次,最终得到高纯度的稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末。

图 6 所示,是稀土铈有机金属配合物光致发光图谱,纵坐标为相对强度,横坐标为纳米波长数值,是在波长 365nm 的紫外光激发下得到的,可看到铈的特征发射,来自能级 $5D_0-7F_0$ 的跃迁为 580nm,来自能级 $5D_0-7F_1$ 的跃迁为 590nm,来自能级 $5D_0-7F_2$ 的跃迁为 620nm,来自能级 $5D_0-7F_3$ 的跃迁为 655nm,来自能级 $5D_0-7F_4$ 的跃迁为 695nm、705nm。

图 7 所示,为稀土铈有机金属配合物在 4400 cm^{-1} 至 400 cm^{-1} 红外吸收光图谱,纵坐标为透过率百分值,横坐标为波数数值 cm^{-1} , 842.56 cm^{-1} 和 723.22 cm^{-1} 处为 1,10-邻菲罗啉的碳-氢特征振动峰, 1549.91 cm^{-1} 和 1478.70 cm^{-1} 处为 1,10-邻菲罗啉的碳-碳双键和碳-氮双键特征振动峰, 1518.78 cm^{-1} 处为二苯甲酰甲烷烯醇式特征

振动峰, 609.39 cm^{-1} 处为稀土铈配合物铈-氮特征振动峰, 524.65 cm^{-1} 处为稀土铈配合物铈-氧特征振动峰。

制取稀土铈有机金属配合物的配比是在一个预先设置的数量范围内确定的, 以克、毫升为计量单位, 当工业化制取时, 以千克、升为计量单位。

制取中产生的乙醇废液, 可进行回收处理, 以节约材料。

实施例 1

各制取设备处于准工作状态;

制取氯化铈: 称取氧化铈 0.5 克置于圆底坩埚中, 加入浓盐酸 15 毫升, 将圆底坩埚置于电加热套上加热, 温度 $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 时间 120 分钟, 搅拌均匀, 溶液澄清, 浓盐酸蒸发, 得到氯化铈白色粉末;

溶解氯化铈:

将氯化铈白色粉末置于烧杯中, 加入无水乙醇 20 毫升, 电加热套加热十分钟, $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 搅拌, 成氯化铈乙醇溶液;

溶解二苯甲酰甲烷:

称取二苯甲酰甲烷 1.884 克, 置于烧杯中, 加入无水乙醇 80 毫升, 将烧杯置于电加热套上加热, 温度 $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 边加热、边搅拌 10 分钟, 至溶解, 关闭电加热套, 制成二苯甲酰甲烷乙醇溶液;

溶解 1,10-邻菲罗啉:

称取 1,10-邻菲罗啉 0.55 克, 置于烧杯中, 加入无水乙醇 40 毫升, 在常温 $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 下进行搅拌, 使其溶解, 制成 1,10-邻菲罗啉乙醇溶液;

稀土铈-二苯甲酰甲烷-1,10-邻菲罗啉三元配合物化合反应:

将二苯甲酰甲烷乙醇溶液置于四口烧瓶中, 将四口烧瓶置于电热套上, 开启电加热套, 温度为 $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 加热二苯甲酰甲烷乙醇溶液, 将氯化铈乙醇溶液由滴液漏斗滴入四口烧瓶, 滴入时间 30 分钟, 搅拌器搅拌, 冷凝回流管开启, 溶液混合, 成淡黄色;

在加热状态下第一次施碱, 加入三乙胺 3 毫升, pH 值为 6.5, 偏酸性;

将 1,10-邻菲罗啉乙醇溶液由滴液漏斗滴入四口烧瓶中，时间 30 分钟，在加热状态下搅拌，析出黄色沉淀物；

第二次施碱，加入三乙胺 2 毫升，pH 值为 7.2，偏碱性；继续反应 60 分钟，体系 pH 值恒定；

化合反应结束，关闭电加热套、磁力搅拌器、冷凝回流管，得到带有黄色沉淀物的产物溶液，将产物溶液静置 12 小时后用定性滤纸过滤，得到黄色沉淀物，即低纯度的稀土铈有机金属配合物；

洗涤、过滤三次：

将黄色沉淀物置于烧杯中，加入无水乙醇 80 毫升，在常温 $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 下，搅拌 10 分钟，成混合液；

将混合液倒入内有定性滤纸的长颈漏斗中过滤，在滤纸上得到黄色沉淀物；

烘干：将黄色沉淀物收集于产物容器，置于真空干燥箱中，温度 $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，干燥后得到纯度较高的稀土铈有机金属配合物黄色粉末；

重结晶提纯三次

将黄色粉末倒入三口烧瓶中，加入无水乙醇 100 毫升，成混合液，三口烧瓶置于电加热套上加热，温度 $75^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，混合液沸腾，恒温 5 分钟，关闭电加热套，趁热将混合液倒入内有三层定性滤纸的布氏漏斗中，用真空泵抽滤，在滤纸上得到淡黄色粉末。

二次烘干：

将淡黄色粉末收集于容器中，置于真空干燥箱中烘干，烘干温度为 $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，时间为 120 分钟，得到高纯度的稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末。

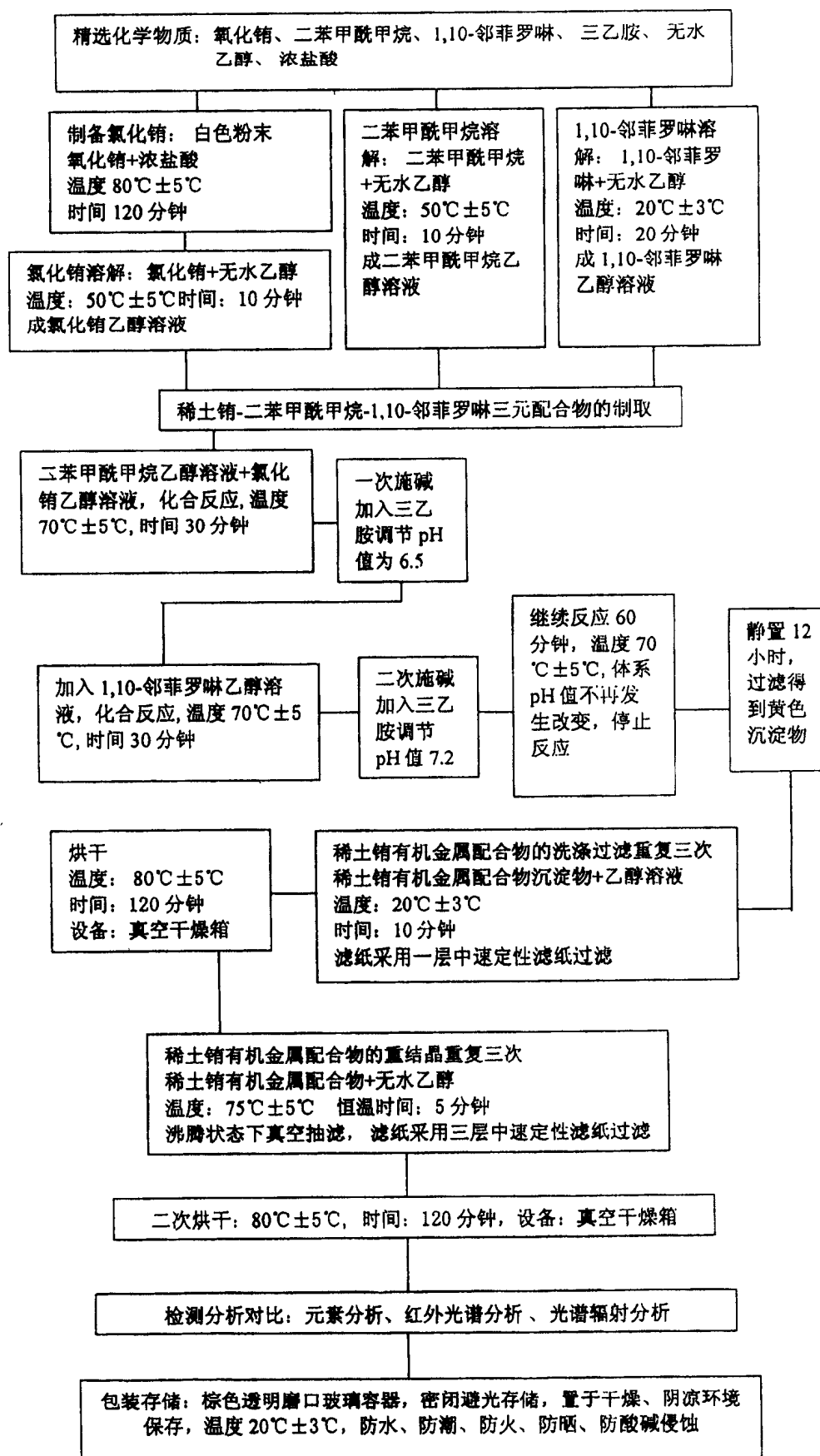


图 1

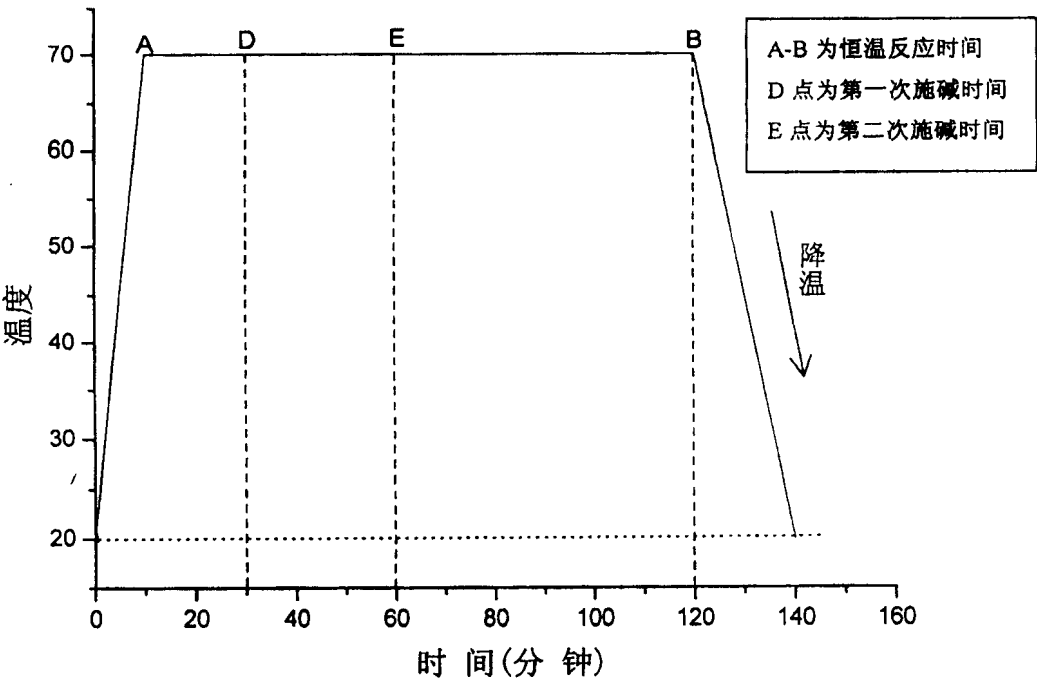


图 2

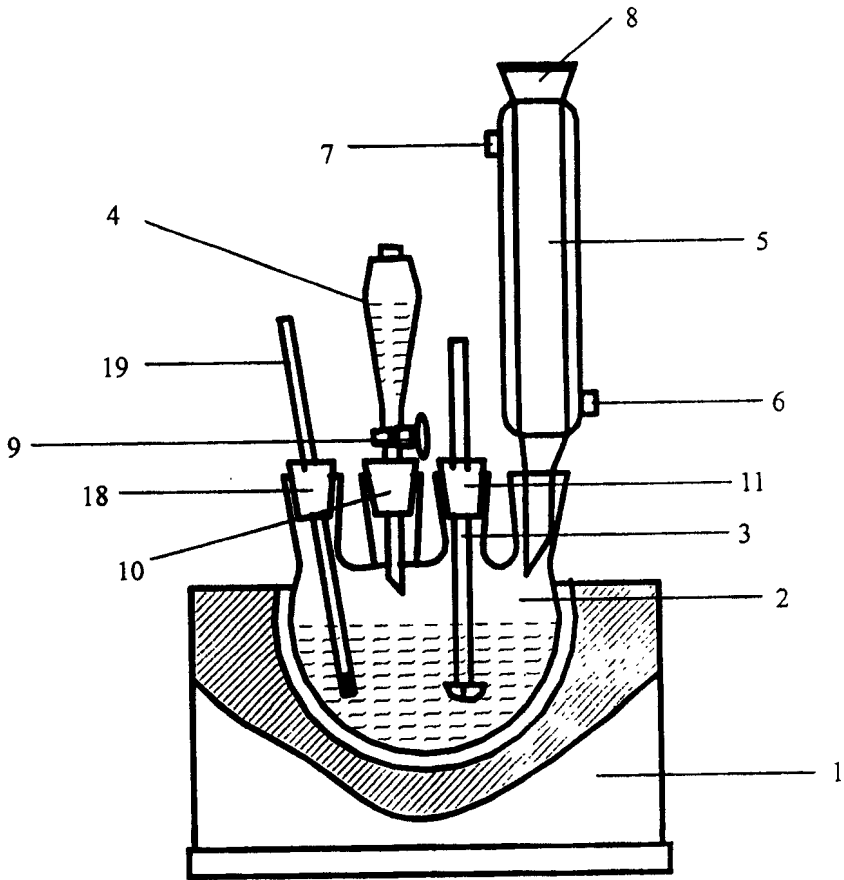


图 3

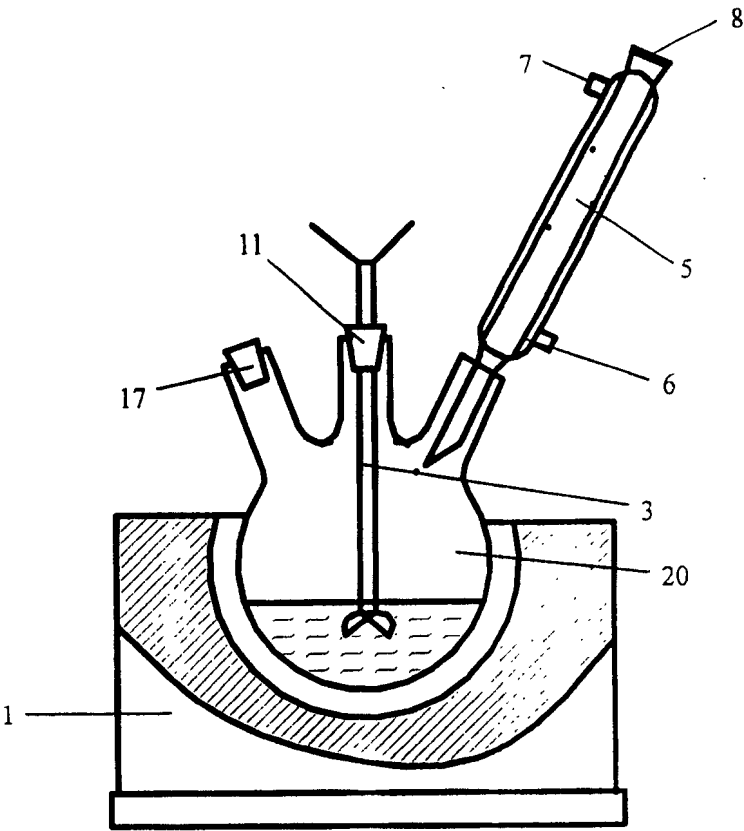


图 4

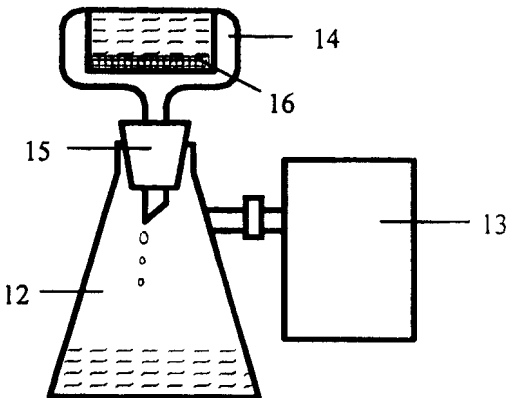


图 5

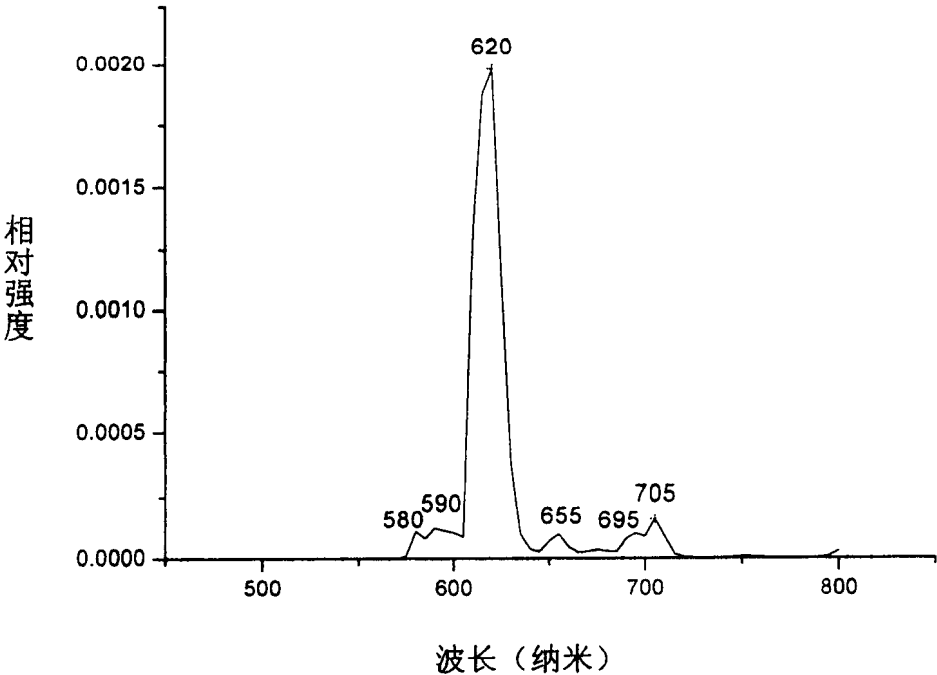


图 6

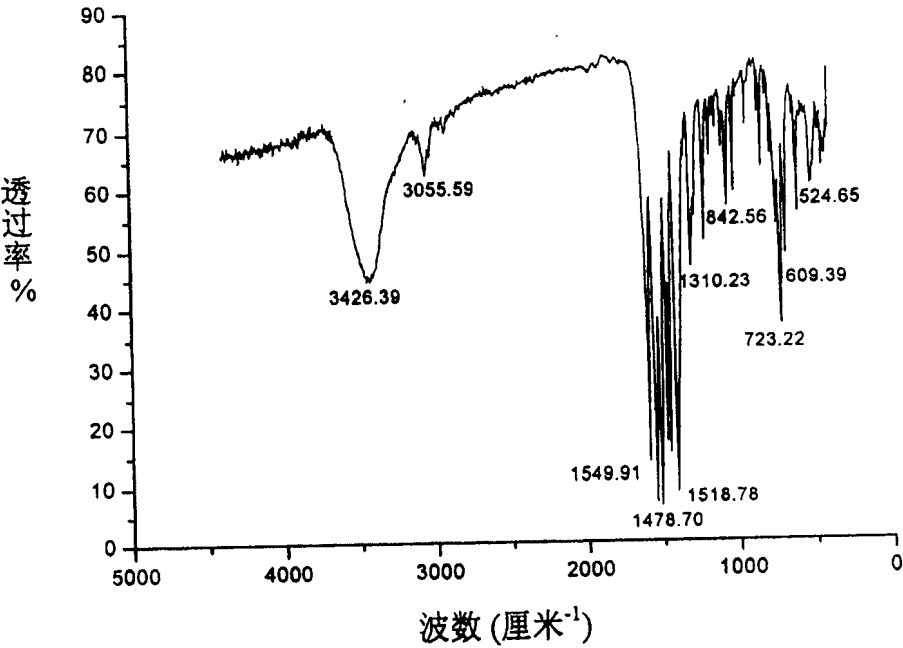


图 7

专利名称(译)	有机电致发光材料稀土铈有机金属配合物的制取方法		
公开(公告)号	CN100355857C	公开(公告)日	2007-12-19
申请号	CN200510012659.X	申请日	2005-07-06
[标]申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
[标]发明人	许并社 阮莉敏 王华 郝玉英 周禾丰 刘旭光 卢英兰		
发明人	许并社 阮莉敏 王华 郝玉英 周禾丰 刘旭光 卢英兰		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	江淑兰		
审查员(译)	刘元霞		
其他公开文献	CN1718668A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光材料稀土铈有机金属配合物的制取方法，是以稀土铈离子为中心离子的有机金属配合物，采用全新的制取工艺流程，先将化学物质原料氧化铈制成氯化铈，然后再制成氯化铈乙醇溶液、二苯甲酰甲烷乙醇溶液、1，10-邻菲罗啉乙醇溶液，在溶液70℃±5℃的加热状态下，进行混合，经二次施碱，调整酸碱度pH值，进行化合反应，生成低纯度的稀土铈有机金属配合物黄色粉末，经过三次洗涤、过滤、烘干，得到纯度较高的产物粉末，经三次重结晶真空抽滤提纯处理，最终得到高纯度的稀土铈有机金属配合物淡黄色粉末，其纯度可达99%，该制取方法使用设备少、工艺流程简单、产率高、纯度好、是十分理想的制取有机电致发光材料稀土铈有机金属配合物的方法，此材料可广泛用于电子工业及发光技术领域。

