



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101240168 B

(45) 授权公告日 2010. 12. 01

(21) 申请号 200810064133. X

审查员 狄延鑫

(22) 申请日 2008. 03. 19

(73) 专利权人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大
直街 92 号

(72) 发明人 范瑞清 王平 杨玉林 王鑫
丁晓东 张艳娇 任锦宇

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事
务所 23109

代理人 韩未洙

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 213/53 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 4 页

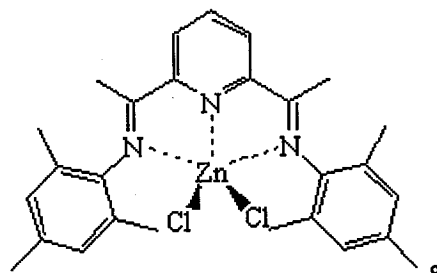
(54) 发明名称

蓝光有机发光材料及其制备方法

(57) 摘要

蓝光有机发光材料及其制备方法, 它涉及有机发光材料及其制备方法。本发明解决了现有蓝光有机发光材料的亮度和发光效率偏低的问题。本发明产品的分子式为 $C_{23}H_{23}N_3ZnCl_2$ 、 $C_{29}H_{35}N_3ZnCl_2$ 或 $C_{27}H_{31}N_3ZnCl_2$ 。本发明制备蓝光有机发光材料的方法如下: 一、2, 6- 吡啶二甲酸的制备; 二、2, 6- 吡啶二甲酸二甲酯的制备; 三、2, 6- 二乙酰基吡啶的制备; 四、配体的制备; 五、在氮气保护下, 分别将配体、无水 $ZnCl_2$ 溶于溶剂中, 然后混合, 室温下搅拌, 重结晶即可。本发明方法制备产品为晶型完好的单晶; 本发明制得蓝光有机发光材料经发光性能测试, 均呈现蓝色荧光, 而且还具有较高的导电率良好的成膜特性, 并且稳定性强。本发明制得产品的产率高, 达到 80% 以上。

1. 蓝光有机发光材料,其特征在于蓝光有机发光材料 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-(}2,4,6\text{-三甲基苯基亚胺)乙基}]\text{吡啶})\text{Cl}_2$ 的分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{ZnCl}_2$,其结构式为



2. 制备权利要求 1 所述蓝光有机发光材料的方法,其特征在于蓝光有机发光材料的制备方法步骤如下:一、2,6-吡啶二甲酸的制备:将高锰酸钾和 2,6-二甲基吡啶按 2 ~ 10 : 1 的摩尔比加入水中,搅拌同时加热回流至无色;然后冷却室温再过滤,再用质量百分比浓度为 60% ~ 70% 的硫酸进行酸化,尔后冷却后过滤,在室温下干燥 24 ~ 36 小时后得 2,6-吡啶二甲酸;二、2,6-吡啶二甲酸二甲酯的制备:将 2,6-吡啶二甲酸加入无水甲醇中,在以 300 ~ 600r/min 速度搅拌的条件下,再加入质量百分比为 95% 的浓硫酸,然后加热回流 2 ~ 5h,尔后趁热抽滤,再冷却,然后过滤,再用甲醇洗涤三至五次,得到 2,6-吡啶二甲酸二甲酯;三、2,6-二乙酰基吡啶的制备:在氮气条件下,迅速向刚制得的乙醇钠中加入 2,6-吡啶二甲酸二甲酯,再加入乙酸乙酯和二甲苯的混合液,然后加热回流 15 ~ 24h 后停止加热,然后再向反应液中加入超纯水与浓盐酸,加热回流 1 ~ 3.5h,再冷却;用无水硫酸镁除水,再过滤,减压除去二甲苯,然后加热回流 3 ~ 7h,冷却后调节 PH 值 = 7 ~ 8,无水硫酸镁干燥,再过滤,减压蒸馏,用石油醚重结晶;得到 2,6-二乙酰基吡啶;其中步骤三中乙醇钠的制备步骤如下:在无水无氧条件下,按钠与乙醇摩尔比为 1 : 2 的配比将钠加入乙醇中,加入二甲苯,搅拌回流 10 ~ 20h,减压蒸出二甲苯后再加热回流 3 ~ 5h,用乙醚萃取三次,制得乙醇钠;四、配体的制备:将 2,6-二乙酰基吡啶溶于无水甲醇中,再按 2,4,6-三甲基苯胺与 2,6-二乙酰基吡啶摩尔比为 3.5 ~ 4.5 : 1 的配比加入 2,4,6-三甲基苯胺,同时加入甲酸,加热回流 24 ~ 28h,冷却至室温,过滤出沉淀,沉淀物用无水甲醇洗涤三至五次再用无水甲醇重结晶两至三次;得到 2,6-二[1-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基]吡啶;五、在氮气保护下,分别将 2,6-二[1-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基]吡啶、无水 ZnCl_2 溶于二氯甲烷或乙腈中,然后混合,无水 ZnCl_2 与 2,6-二[1-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基]吡啶的摩尔比为 1 : 1.5,磁力搅拌同时加热回流 24 ~ 28h,用无水甲醇重结晶,制得蓝光有机发光材料 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-(}2,4,6\text{-三甲基苯基亚胺)乙基}]\text{吡啶})\text{Cl}_2$;其中步骤三中乙酸乙酯和二甲苯摩尔比为 1 : 2;在步骤三的回流过程中向反应器中不断滴加二甲苯。

3. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机发光材料的制备方法,其特征在于步骤三中用无水碳酸钠或碳酸氢钠调节 pH 值。

蓝光有机发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料及其制备方法,具体涉及一种吡啶二亚胺锌配合物及其制备方法。

[0002] 背景技术

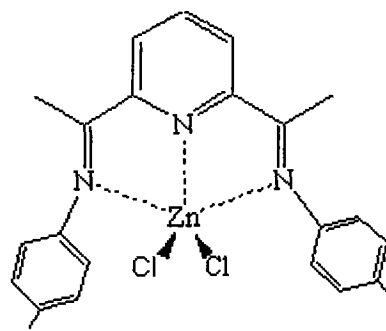
[0003] 由于含氮配体的发光配合物在传感器技术、光化学和电致发光材料等方面有很好的性能和潜在的应用前景而倍受人们的关注,成为研究的热点。研究人员合成了大量 d^{10} 族的含氮配体金属配合物特别是含锌的配合物,并研究了它们的发光性能,研究发现配体 π 共轭体系的大小和配体取代基的电子影响是调节配合物发光性能的重要因素;如 2000 年 W. Yang 等人报道了三种锌的配合物 $\text{Zn}(2,2',2''\text{-tpa})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zn}(2,2',2''\text{-tpa})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ 和 $\text{Zn}(2,2',3''\text{-tpa})_4(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ ($\text{tpa} = \text{tripyridyl-amine}$)。上述三个配合物在二氯甲烷溶液和在固态都呈现蓝色荧光,二氯甲烷溶液中的最大发射波长分别为 $\lambda = 422, 426$ 和 432nm 。近年来研究人员还对较大共轭体系的发光配合物进行了研究;如 W. Y. Wong 等人于 2000 年报道了含较大共轭体系的锌的配合物;此报道中测定了配体 4-[2-(9-乙基)蒽基]吡啶和该配体锌的配合物在室温的二氯甲烷溶液中的荧光光谱,讨论了配合物和配体在紫外吸收光谱和荧光光谱的差异以及造成差异的原因。然而现有具有的蓝光有机发光材料种类却很少。虽然人们对发光配合物做了大量研究,但是现有蓝光有机发光材料的亮度和发光效率仍偏低。

[0004] 发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决现有蓝光有机发光材料的亮度和发光效率偏低的问题;而提供一种蓝光有机发光材料及其制备方法。

[0006] 本发明中蓝光有机发光材料 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-}(4\text{-甲基苯基亚胺})\text{乙基}]\text{吡啶})\text{Cl}_2$ 的

分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{ZnCl}_2$, 其的结构式为

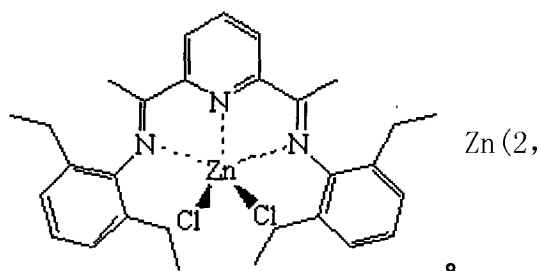


$\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-}(4\text{-甲基苯基亚胺})\text{乙基}]\text{吡啶})\text{Cl}_2$

基苯基亚胺)乙基]吡啶) Cl_2 制备方法的步骤如下:一、2,6-吡啶二甲酸的制备:将高锰酸钾和 2,6-二甲基吡啶按 2 ~ 10 : 1 的摩尔比加入水中,搅拌的同时加热回流至溶液无色;然后冷却室温再过滤,再用质量百分比浓度为 60% ~ 70% 的硫酸进行酸化,尔后冷却后过滤,在室温下干燥 24 ~ 36 小时后得 2,6-吡啶二甲酸;二、2,6-吡啶二甲酸二甲酯的制备:将 2,6-吡啶二甲酸加入无水甲醇中,在以 300 ~ 600r/min 速度搅拌的条件下,再加入质量百分比为 95% 的浓硫酸,然后加热回流 2 ~ 5h,尔后趁热抽滤,再冷却,然后过滤,再用甲醇洗涤三至五次,得到 2,6-吡啶二甲酸二甲酯;三、2,6-二乙酰基吡啶的制备:在氮气条件下,迅速向刚制得的乙醇钠中加入 2,6-吡啶二甲酸二甲酯,然后再加入乙酸乙酯和

二甲苯的混合液,然后加热回流 15 ~ 24h 后停止加热,然后再向反应液中加入超纯水与浓盐酸,加热回流 1 ~ 3.5h,再冷却;用无水硫酸镁除水,再过滤,减压除去二甲苯,然后加热回流 3 ~ 7h,冷却后调节 PH 值为 7 ~ 8,用乙醚萃取后用无水硫酸镁干燥,再过滤,减压蒸馏,用石油醚重结晶;得到 2,6-二乙酰基吡啶;其中步骤三中乙醇钠的制备步骤如下:在无水无氧条件下,按钠与乙醇摩尔比为 1 : 2 的配比将钠加入乙醇中,加入二甲苯,搅拌回流 10 ~ 20h,减压蒸出二甲苯后再加热回流 3 ~ 5h,用乙醚萃取三次,制得乙醇钠;四、配体的制备:将 2,6-二乙酰基吡啶溶于无水甲醇中,再按 4-甲基苯胺与 2,6-二乙酰基吡啶摩尔比为 3 ~ 4 : 1 的配比加入 4-甲基苯胺,同时加入甲酸,室温反应 24 ~ 48h,过滤,沉淀物用无水甲醇洗涤三至五次再用无水甲醇重结晶两至三次;得到 2,6-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶;五、在氮气保护下,分别将 2,6-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶、无水 ZnCl_2 溶于二氯甲烷或乙腈中,然后混合,无水 ZnCl_2 与配体 2,6-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶的摩尔比为 1 : 1,在室温条件下,磁力搅拌反应 24 ~ 48h,用无水甲醇重结晶两至三次,即得到蓝光有机发光材料 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-}(4\text{-甲基苯基亚胺})\text{乙基}]\text{吡啶})\text{Cl}_2$;其中步骤三中乙酸乙酯和二甲苯摩尔比为 1 : 2;在步骤三的回流过程中向反应器中不断滴加二甲苯。

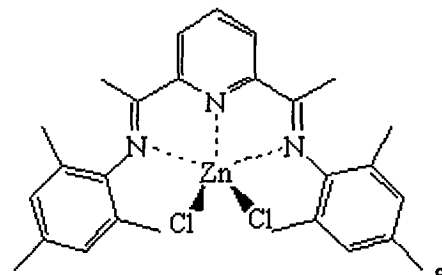
[0007] 本发明中另一种蓝光有机发光材料 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-}(2,6\text{-二乙基苯基亚胺})\text{乙基}]\text{吡啶})\text{Cl}_2$ 的分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{ZnCl}_2$, 其结构式为



6-二[1-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶) Cl_2 制备方法的步骤如下:一、2,6-吡啶二甲酸的制备:将高锰酸钾和 2,6-二甲基吡啶按 2 ~ 10 : 1 的摩尔比加入水中,搅拌的同时加热回流至反应液无色;然后冷却室温再过滤,再用质量百分比浓度为 60% ~ 70% 的硫酸进行酸化,尔后冷却后过滤,在室温下干燥 24 ~ 36 小时后得 2,6-吡啶二甲酸;二、2,6-吡啶二甲酸二甲酯的制备:将 2,6-吡啶二甲酸加入无水甲醇中,在以 300 ~ 600r/min 速度搅拌的条件下,再加入质量百分比为 95% 的浓硫酸,然后加热回流 2 ~ 5h,尔后趁热抽滤,再冷却,然后过滤,再用甲醇洗涤三至五次,得到 2,6-吡啶二甲酸二甲酯;三、2,6-二乙酰基吡啶的制备:在氮气条件下,迅速向刚制得的乙醇钠中加入 2,6-吡啶二甲酸二甲酯,再加入乙酸乙酯和二甲苯的混合液,然后加热回流 15 ~ 24h 后停止加热,然后再向反应液中加入超纯水与浓盐酸,加热回流 1 ~ 3.5h,再冷却;用无水硫酸镁除水,再过滤,减压除去二甲苯,然后加热回流 3 ~ 7h,冷却后调节 PH 值 = 7 ~ 8,无水硫酸镁干燥,再过滤,减压蒸馏,用石油醚重结晶;得到 2,6-二乙酰基吡啶;其中步骤三中乙醇钠的制备步骤如下:在无水无氧条件下,按钠与乙醇摩尔比为 1 : 2 的配比将钠加入乙醇中,加入二甲苯,搅拌回流 10 ~ 20h,减压蒸出二甲苯后再加热回流 3 ~ 5h,用乙醚萃取三次,制得乙醇钠;四、配体的制备:将 2,6-二乙酰基吡啶溶于无水甲醇中,再按 2,6-二乙基苯胺与 2,6-二乙酰基吡啶摩尔比为 3.5 ~ 4.5 : 1 的配比加入 2,6-二乙基苯胺,同时加入甲酸,加热回流 12 ~ 18h,冷却至室温,过滤出沉淀,沉淀物用无水甲醇洗涤三至五次再用无水甲醇重结晶两至三次;得到

2,6-二[1-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶;五、在氮气保护下,分别将2,6-二[1-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶、无水 ZnCl_2 溶于二氯甲烷或乙腈中,然后混合,无水 ZnCl_2 与2,6-二[1-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶的摩尔比为1:1.2,磁力搅拌同时加热回流18~24h,用无水甲醇重结晶,即得到蓝光有机发光材料 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1-(2,6\text{-二乙基苯基亚胺})\text{乙基}]\text{吡啶})\text{Cl}_2$ 。其中步骤三中乙酸乙酯和二甲苯摩尔比为1:2;在步骤三的回流过程中向反应器中不断滴加二甲苯。

[0008] 本发明中另一种蓝光有机发光材料 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1-(2,4,6\text{-三甲基苯基亚胺})\text{乙基}]\text{吡啶})\text{Cl}_2$ 的分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{ZnCl}_2$,其结构式为



$\text{Zn}(2,6\text{-二}[1-(2,4,6\text{-三甲基苯基亚胺})\text{乙基}]\text{吡啶})\text{Cl}_2$ 制备方法的步骤如下:一、2,6-吡啶二甲酸的制备:将高锰酸钾和2,6-二甲基吡啶按2~10:1的摩尔比加入水中,搅拌同时加热回流至无色;然后冷却室温再过滤,再用质量百分比浓度为60%~70%的硫酸进行酸化,尔后冷却后过滤,在室温下干燥24~36小时后得2,6-吡啶二甲酸;二、2,6-吡啶二甲酸二甲酯的制备:将2,6-吡啶二甲酸加入无水甲醇中,在以300~600r/min速度搅拌的条件下,再加入质量百分比为95%的浓硫酸,然后加热回流2~5h,尔后趁热抽滤,再冷却,然后过滤,再用甲醇洗涤三至五次,得到2,6-吡啶二甲酸二甲酯;三、2,6-二乙酰基吡啶的制备:在氮气条件下,迅速向刚制得的乙醇钠中加入2,6-吡啶二甲酸二甲酯,再加入乙酸乙酯和二甲苯的混合液,然后加热回流15~24h后停止加热,然后再向反应液中加入超纯水与浓盐酸,加热回流1~3.5h,再冷却;用无水硫酸镁除水,再过滤,减压除去二甲苯,然后加热回流3~7h,冷却后调节PH值=7~8,无水硫酸镁干燥,再过滤,减压蒸馏,用石油醚重结晶;得到2,6-二乙酰基吡啶;其中步骤三中乙醇钠的制备步骤如下:在无水无氧条件下,按钠与乙醇摩尔比为1:2的配比将钠加入乙醇中,加入二甲苯,搅拌回流10~20h,减压蒸出二甲苯后再加热回流3~5h,用乙醚萃取三次,制得乙醇钠;四、配体的制备:将2,6-二乙酰基吡啶溶于无水甲醇中,再按2,4,6-三甲基苯胺与2,6-二乙酰基吡啶摩尔比为3.5~4.5:1的配比加入2,4,6-三甲基苯胺,同时加入甲酸,加热回流24~28h,冷却至室温,过滤出沉淀,沉淀物用无水甲醇洗涤三至五次再用无水甲醇重结晶两至三次;得到2,6-二[1-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基]吡啶;五、在氮气保护下,分别将2,6-二[1-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基]吡啶、无水 ZnCl_2 溶于二氯甲烷或乙腈中,然后混合,无水 ZnCl_2 与2,6-二[1-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基]吡啶的摩尔比为1:1.5,磁力搅拌同时加热回流24~28h,用无水甲醇重结晶,制得蓝光有机发光材料 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1-(2,4,6\text{-三甲基苯基亚胺})\text{乙基}]\text{吡啶})\text{Cl}_2$ 。其中步骤三中乙酸乙酯和二甲苯摩尔比为1:2;在步骤三的回流过程中向反应器中不断滴加二甲苯。

[0009] 上述反应中在步骤三中用无水碳酸钠或碳酸氢钠调节pH值。本发明使用的溶剂及催化剂的用量对反应无明显影响。

[0010] 本发明选用较难溶解配体的无水甲醇作溶剂使反应更容易向生成配体的方向进

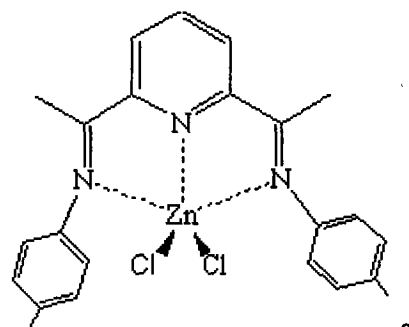
行,配体比文献报道的产率提高 10%~20%,达到了 80%以上。本发明方法制备产品为晶型完好的单晶;本发明制得蓝光有机发光材料经发光性能测试,均呈现蓝色荧光,其亮度和发光效率被提高,而且还具有高效率的荧光和较高的导电率良好的成膜特性,并且稳定性强,本发明制得产品的产率高,达到 80%以上。

附图说明

[0011] 图 1 是具体实施方式一方法制得产物的晶体结构图。图 2 是具体实施方式三方法制得产物的晶体结构图。图 3 是具体实施方式五方法制得产物的晶体结构图。图 4 是具体实施方式一方法制得产物的红外光谱图。图 5 是具体实施方式三方法制得产物的红外光谱图。图 6 是具体实施方式五方法制得产物的红外光谱图。图 7 是本发明具体实施方式一方法制得产物、具体实施方式三方法制得产物及具体实施方式五方法制得产物的荧光光谱图;图中-▲-表示具体实施方式一方法制得产物荧光光谱,-★-具体实施方式三方法制得产物荧光光谱,-□-具体实施方式五方法制得产物荧光光谱图。

具体实施方式

[0012] 具体实施方式一:本实施方式中的蓝光有机发光材料 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-(4-甲基苯基亚胺)乙基}]\text{吡啶})\text{Cl}_2$ 的分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{ZnCl}_2$,其结构式为



$\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-(4-甲基苯基亚胺)乙基}]\text{吡啶})\text{Cl}_2$ 制备方的步骤如下:一、2,6-吡啶二甲酸的制备:将高锰酸钾和 2,6-二甲基吡啶按 2~10:1 的摩尔比加入水(作溶剂)中,搅拌的同时加热回流至溶液无色;然后冷却室温再过滤,再用质量百分比浓度为 60%~70%的硫酸进行酸化,尔后冷却后过滤,在室温下干燥 24~36 小时后得 2,6-吡啶二甲酸;二、2,6-吡啶二甲酸二甲酯的制备:将 2,6-吡啶二甲酸加入无水甲醇(作溶剂)中,在以 300~600r/min 速度搅拌的条件下,再加入质量百分比为 95%的浓硫酸(作催化剂),然后加热回流 2~5h,尔后趁热抽滤,再冷却,然后过滤,再用甲醇洗涤三至五次,得到 2,6-吡啶二甲酸二甲酯;三、2,6-二乙酰基吡啶的制备:在氮气条件下,迅速向刚制得的乙醇钠(作催化剂)中加入 2,6-吡啶二甲酸二甲酯,然后再加入乙酸乙酯和二甲苯的混合液(作溶剂),其中乙酸乙酯和二甲苯摩尔比为 1:2,然后加热回流 15~24h 后停止加热,在回流过程中向反应器中不断滴加二甲苯,然后再向反应液中加入超纯水(作溶剂)与浓盐酸(作催化剂溶剂),加热回流 1~3.5h,再冷却;用无水硫酸镁除水,再过滤,减压除去二甲苯,然后加热回流 3~7h,冷却后调节 PH 值为 7~8,用乙醚萃取后用无水硫酸镁干燥,再过滤,减压蒸馏,用石油醚重结晶;得到 2,6-二乙酰基吡啶;其中步骤三中乙醇钠的制备步骤如下:在无水无氧条件下,按钠与乙醇摩尔比为 1:2 的配比将钠加入乙醇中,加入二甲苯(作溶剂),搅拌回流 10~20h,减压蒸出二甲苯后再加热回流 3~5h,用乙醚萃取三次,制得乙醇

钠；四、配体的制备：将 2,6-二乙酰基吡啶溶于无水甲醇（作溶剂）中，再按 4-甲基苯胺与 2,6-二乙酰基吡啶摩尔比为 3 ~ 4 : 1 的配比加入 4-甲基苯胺，同时加入甲酸（作催化剂），室温反应 24 ~ 48h，过滤，沉淀物用无水甲醇洗涤三至五次再用无水甲醇重结晶两至三次；得到 2,6-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶；五、在氮气保护下，分别将 2,6-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶、无水 ZnCl_2 溶于二氯甲烷或乙腈（作溶剂）中，然后混合，无水 ZnCl_2 与配体 2,6-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶的摩尔比为 1 : 1，在室温条件下，磁力搅拌反应 24 ~ 48h，用无水甲醇重结晶两至三次，即得到蓝光有机发光材料 $\text{Zn}(2,6\text{-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶})\text{Cl}_2$ 。

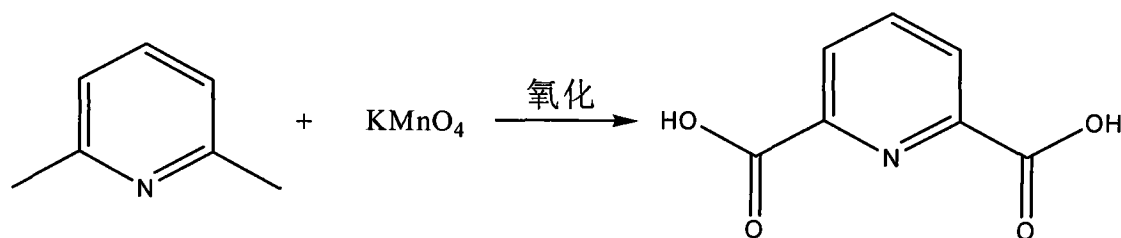
[0013] 本实施方式在步骤三中用无水碳酸钠或碳酸氢钠调节 pH 值。

[0014] 本实施方式的产率为 80 ~ 85%， $\text{Zn}(2,6\text{-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶})\text{Cl}_2$ 浅绿色晶型完好的单晶晶体，呈现蓝色荧光，最大发射峰波长分别为 $\lambda_{\text{max}} = 465\text{nm}$ 。本发明制得蓝光有机发光材料亮度和发光效率被提高（由图 7 可见本实施方式产品的发光强度比配体的明显增强，即亮度增加从而使发光效率得到提高），而且具有高效率的荧光和较高的导电率良好的成膜特性，并且稳定性强。

[0015] 本实施方式的反应方程式如下：

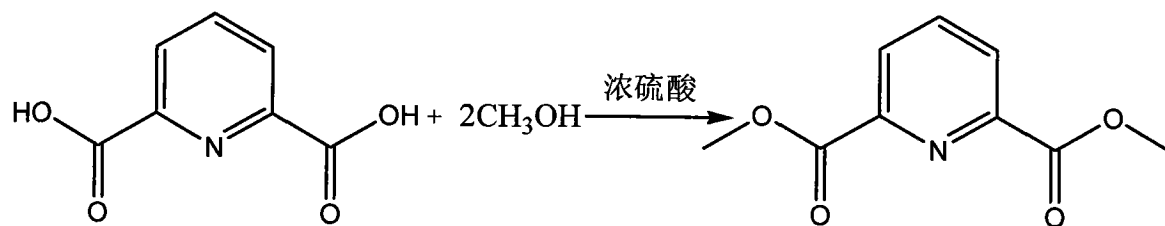
[0016] 步骤一、2,6-吡啶二甲酸的制备：

[0017]



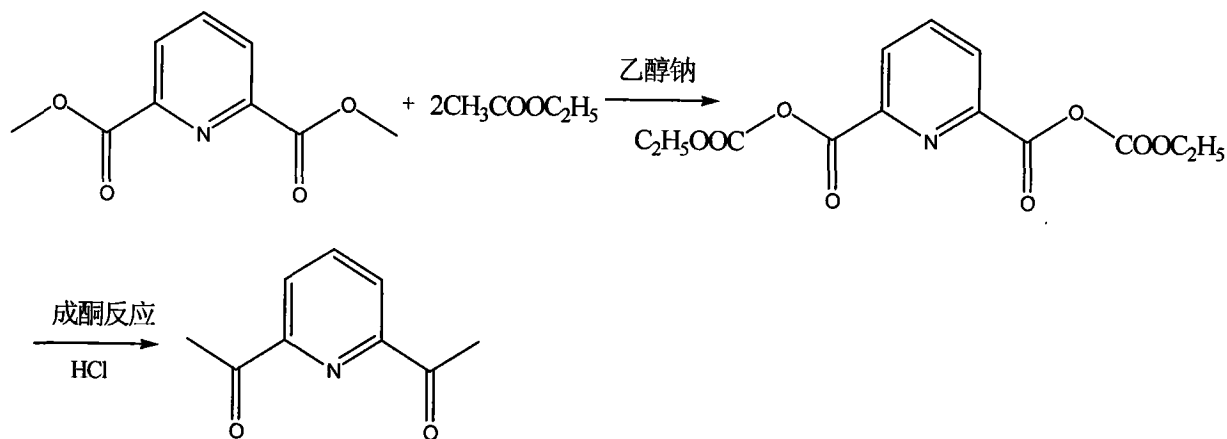
[0018] 步骤二、2,6-吡啶二甲酸二甲酯的制备：

[0019]



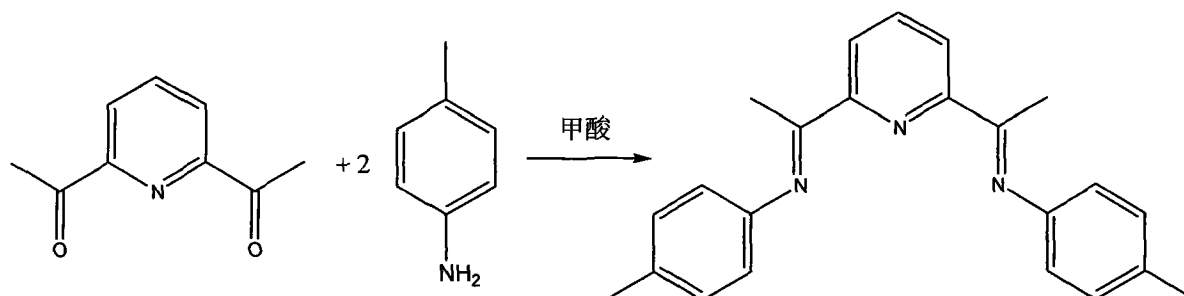
[0020] 步骤三、2,6-二乙酰基吡啶的制备：

[0021]



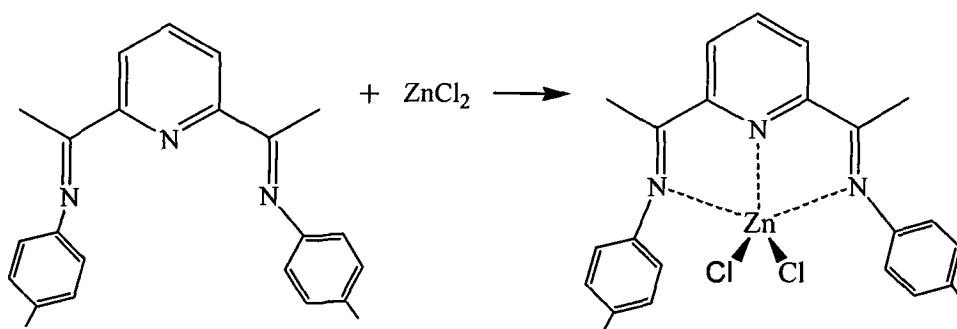
[0022] 步骤四、2,6-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶的制备：

[0023]



[0024] 步骤五、Zn(2,6-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶)Cl₂ 的制备的制备：

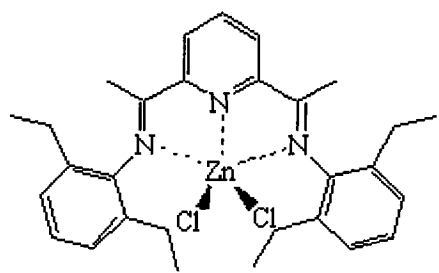
[0025]



[0026] 具体实施方式二：本实施方式中蓝光有机发光材料 Zn(2,6-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶)Cl₂ 制备方法的步骤如下：一、2,6-吡啶二甲酸的制备：将 26g 高锰酸钾和 9mL 2,6-二甲基吡啶加入 500mL 水中，搅拌，加热回流至无色（即高锰酸钾颜色消失）；然后冷却室温再过滤，再用 15-20mL 质量百分比浓度为 60%~70% 的硫酸进行酸化，尔后冷却，有白色沉淀析出，再过滤，在室温下干燥 24~36 小时后得 2,6-吡啶二甲酸；二、2,6-吡啶二甲酸二甲酯的制备：将 6~10g 2,6-吡啶二甲酸加入 35~50mL 无水甲醇中，在以 300~600r/min 速度磁力搅拌的条件下，再加入 1~2mL 质量百分比浓度为 95% 的浓硫酸，然后加热回流 2~5h，尔后趁热抽滤，再冷却，有白色沉淀析出，过滤，再用甲醇洗涤三次，得到 2,6-吡啶二甲酸二甲酯；三、2,6-二乙酰基吡啶的制备：在氮气条件下，迅速向刚制得的乙醇钠中加入 10~13g 2,6-吡啶二甲酸二甲酯，然后将 15~25mL 乙酸乙酯和 40~50mL 二甲苯按 1:2 的摩尔比加入反应液中，然后搅拌同时加热回流 18~24h 后停止加热，在回流过程中向反应器中不断补加入二甲苯，共加入二甲苯 130~160mL，然后再向反应液中加入 30~50mL 超纯水与 60-80mL 浓盐酸，加热回流

1 ~ 3.5h,再冷却;用 3g 无水硫酸镁除水,再过滤,减压除去二甲苯,然后加热回流 3 ~ 5h,冷却后调节 PH 值 = 7 ~ 8,用乙醚萃取 8 次后 3g 无水硫酸镁干燥 12 ~ 24 小时,再过滤,减压蒸馏,得到浅黄色晶体,用石油醚重结晶;得到 2,6-二乙酰基吡啶(白色晶体);其中步骤三中乙醇钠的制备步骤如下:在无水无氧条件下,按钠与乙醇摩尔比为 1 : 2 的配比将钠加入乙醇中,加入二甲苯,搅拌回流 10 ~ 20h,减压蒸出二甲苯后再加热回流 3 ~ 5h,用乙醚萃取三次,制得乙醇钠;四、配体的制备:将 1 ~ 2g 2,6-二乙酰基吡啶溶于 20 ~ 30mL 无水甲醇中,再按 2 ~ 4mL 4-甲基苯胺与 2,6-二乙酰基吡啶摩尔比为 3 ~ 4 : 1 的配比加入 4-甲基苯胺,同时加入 3 ~ 5 滴甲酸,室温反应 24 ~ 48h,过滤,沉淀物用无水甲醇洗涤 3 次(得黄色粉末)再用无水甲醇重结晶两次;得到 2,6-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶(黄色片状晶体);五、蓝光有机发光材料的制备:在氮气保护下,将 150 ~ 200mg 2,6-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶溶于 15 ~ 20mL 乙腈中,无水 60 ~ 80mg ZnCl_2 溶于 20-30mL 的乙腈中,混合,在室温条件下,磁力搅拌反应 24 ~ 48h 得到浅绿色的澄清溶液,用无水甲醇重结晶两次,制得 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶})\text{Cl}_2$ (浅绿色晶体)。

[0027] 具体实施方式三:本实施方式中蓝光有机发光材料 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶})\text{Cl}_2$ 的分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{ZnCl}_2$, 其结构式为



$\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶})\text{Cl}_2$

的制备方法的步骤如下:一、2,6-吡啶二甲酸的制备:将高锰酸钾和 2,6-二甲基吡啶按 2 ~ 10 : 1 的摩尔比加入水(作溶剂)中,搅拌的同时加热回流至反应液无色;然后冷却室温再过滤,再用质量百分比浓度为 60% ~ 70% 的硫酸进行酸化,尔后冷却后过滤,在室温下干燥 24 ~ 36 小时后得 2,6-吡啶二甲酸;二、2,6-吡啶二甲酸二甲酯的制备:将 2,6-吡啶二甲酸加入无水甲醇(作溶剂)中,在以 300 ~ 600r/min 速度搅拌的条件下,再加入质量百分比为 95% 的浓硫酸(作催化剂),然后加热回流 2 ~ 5h,尔后趁热抽滤,再冷却,然后过滤,再用甲醇洗涤三至五次,得到 2,6-吡啶二甲酸二甲酯;三、2,6-二乙酰基吡啶的制备:在氮气条件下,迅速向刚制得的乙醇钠(作催化剂)中加入 2,6-吡啶二甲酸二甲酯,再加入乙酸乙酯和二甲苯的混合液(作溶剂),其中乙酸乙酯和二甲苯摩尔比为 1 : 2,然后加热回流 15 ~ 24h 后停止加热,在回流过程中向反应器中不断滴加二甲苯,然后再向反应液中加入超纯水(作溶剂)与浓盐酸(作溶剂),加热回流 1 ~ 3.5h,再冷却;用无水硫酸镁除水,再过滤,减压除去二甲苯,然后加热回流 3 ~ 7h,冷却后调节 PH 值 = 7 ~ 8,无水硫酸镁干燥,再过滤,减压蒸馏,用石油醚重结晶;得到 2,6-二乙酰基吡啶;其中步骤三中乙醇钠的制备步骤如下:在无水无氧条件下,按钠与乙醇摩尔比为 1 : 2 的配比将钠加入乙醇中,加入二甲苯(作溶剂),搅拌回流 10 ~ 20h,减压蒸出二甲苯后再加热回流 3 ~ 5h,用乙醚萃取三次,制得乙醇钠;四、配体的制备:将 2,6-二乙酰基吡啶溶于无水甲醇(作溶剂)中,再按 2,6-二乙基苯胺与 2,6-二乙酰基吡啶摩尔比为 3.5 ~ 4.5 : 1 的配比加入 2,6-二

乙基苯胺,同时加入甲酸(作催化剂),加热回流 12 ~ 18h,冷却至室温,过滤出沉淀,沉淀物用无水甲醇洗涤三至五次再用无水甲醇重结晶两至三次;得到 2,6-二[1-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶;五、在氮气保护下,分别将 2,6-二[1-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶、无水 ZnCl_2 溶于二氯甲烷或乙腈(作溶剂)中,然后混合,无水 ZnCl_2 与 2,6-二[1-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶的摩尔比为 1 : 1.2,磁力搅拌同时加热回流 18 ~ 24h,用无水甲醇重结晶,即得到蓝光有机发光材料 $\text{Zn}(2,6\text{-二[1-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶})\text{Cl}_2$ 。

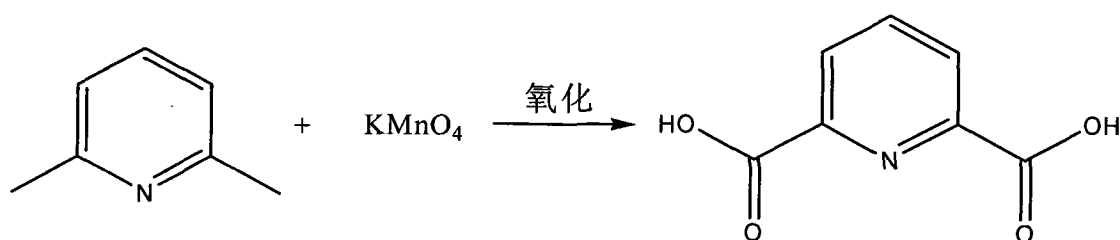
[0028] 本实施方式在步骤三中用无水碳酸钠或碳酸氢钠调节 pH 值。

[0029] 本实施方式的产品产率为 80 ~ 85%,本实施方式制得产品为亮黄色晶型完好的单晶晶体,呈现蓝色荧光,最大发射峰波长分别为 $\lambda_{\text{max}} = 448\text{nm}$ 。本发明制得蓝光有机发光材料亮度和发光效率被提高(由图 7 可见本实施方式产品的发光强度比配体的明显增强,即亮度增加从而使发光效率得到提高),而且具有高效率的荧光和较高的导电率良好的成膜特性,并且稳定性强。

[0030] 本实施方式的反应方程式如下:

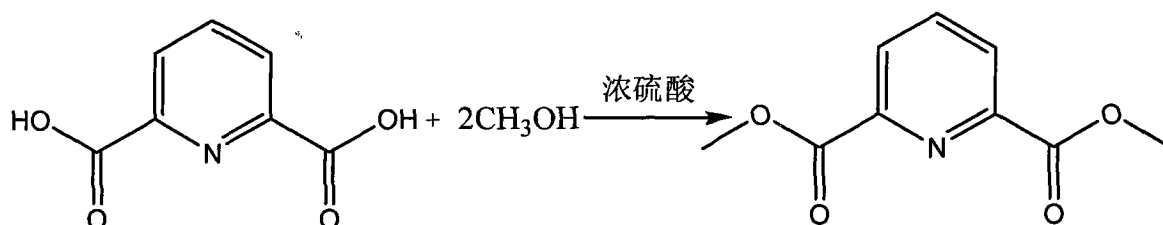
[0031] 步骤一、2,6-吡啶二甲酸的制备:

[0032]



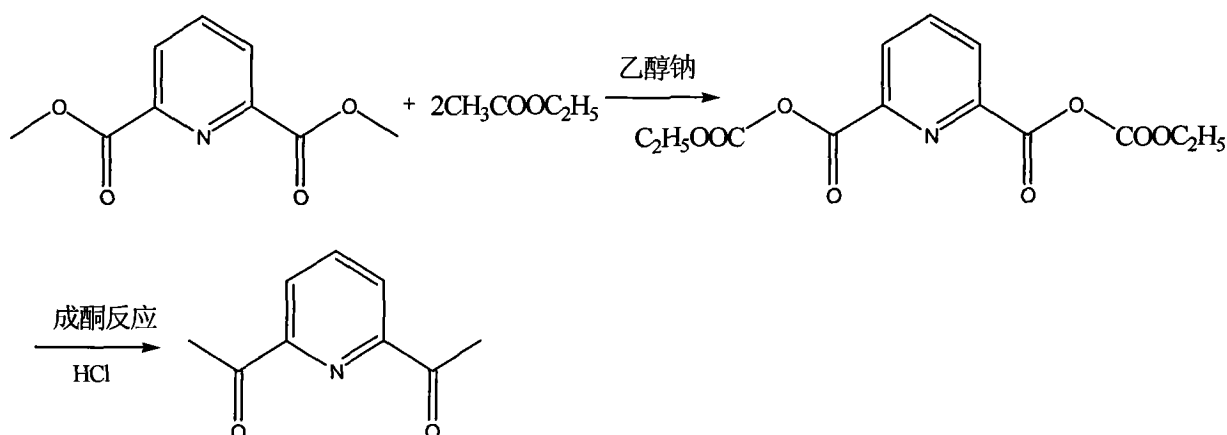
[0033] 步骤二、2,6-吡啶二甲酸二甲酯的制备:

[0034]



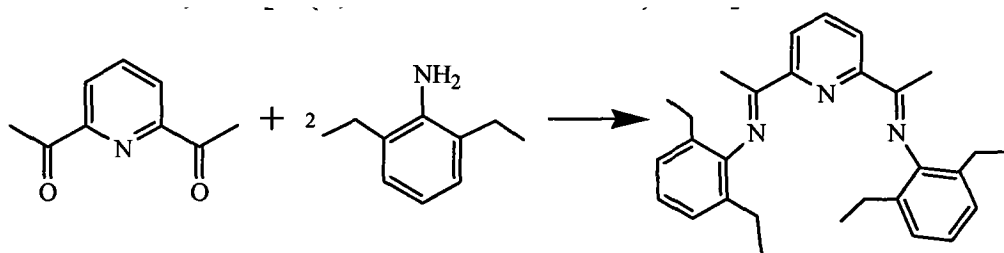
[0035] 步骤三、2,6-二乙酰基吡啶的制备:

[0036]



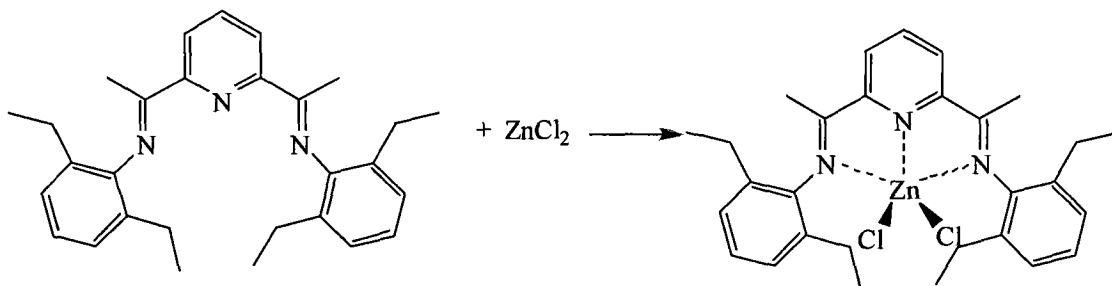
[0037] 步骤四、2,6-二[1-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶:

[0038]



[0039] 步骤五、Zn(2,6-二[1-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶)Cl₂的制备:

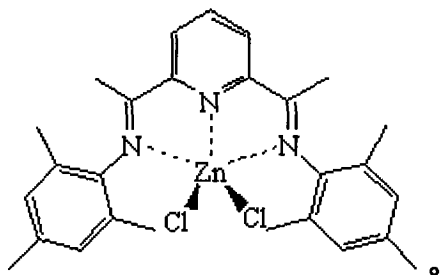
[0040]



[0041] 具体实施方式四:本实施实施方式中蓝光有机发光材料 Zn(2,6-二[1-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶)Cl₂ 制备方法的步骤如下:一、2,6-吡啶二甲酸的制备:将 26g 高锰酸钾和 9mL 2,6-二甲基吡啶加入 500mL 水中,搅拌,加热回流至无色(即高锰酸钾颜色消失);然后冷却室温再过滤,再用 15-20mL 质量百分比浓度为 60%~70%的硫酸进行酸化,尔后冷却,有白色沉淀析出,再过滤,在室温下干燥 24~36 小时后得 2,6-吡啶二甲酸;二、2,6-吡啶二甲酸二甲酯的制备:将 6~10g 2,6-吡啶二甲酸加入 35~50mL 无水甲醇中,在以 300~600r/min 速度磁力搅拌的条件下,再加入 1~2mL 质量百分比浓度为 95%的浓硫酸,然后加热回流 2~5h,尔后趁热抽滤,再冷却,有白色沉淀析出,过滤,再用甲醇洗涤三次,得到 2,6-吡啶二甲酸二甲酯;三、2,6-二乙酰基吡啶的制备:在氮气条件下,迅速向刚制得的乙醇钠中加入 10~13g 2,6-吡啶二甲酸二甲酯,然后将 15~25mL 乙酸乙酯和 40-50mL 二甲苯按 1:2 的摩尔比加入反应液中,然后加热回流 18~24h 后停止加热,在回流过程中向反应器中不断补加入二甲苯,共加入二甲苯 130~160mL,然后向反应液中加入 30~50mL 超纯水与 60~80mL 浓盐酸,加热回流 1~3.5h,再冷却;用 3g 无水硫酸镁除水,再过滤,减压除去二甲苯,然后加热回流 3~5h,冷却后调节 PH 值=7~8,用乙醚萃取 8 次后 3g 无水硫酸镁干燥 12~24 时间,再过滤,减压蒸馏,得到浅黄色晶体,用石油醚重结晶;得到 2,6-二乙酰基吡啶(白色晶体);其中步骤三中乙醇钠的制备步骤如下:在无水无氧条件下,按钠与乙醇摩尔比为 1:2 的配比将钠加入乙醇中,加入二甲苯,搅拌回流 10~20h,减压蒸出二甲苯后再加热回流 3~5h,用乙醚萃取三次,制得乙醇钠;四、配体的制备:将 1~2g 2,6-二乙酰基吡啶溶于 30~50mL 无水甲醇中,再按 3.5~6mL 2,6-二乙基苯胺,同时加入 3~5 滴甲酸,加热回流 12~18h,冷却至室温,过滤出沉淀,沉淀物用无水甲醇洗涤三次(黄色粉末)再用无水甲醇重结晶两至三次;得到 2,6-二[1-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶;五、蓝光有机发光材料的制备:在氮气保护下,将 140~180mg 2,6-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶溶于 15~25mL 乙腈中,无水 40~60mg ZnCl₂ 溶于 15-25mL 的乙腈中,混合,无水 ZnCl₂ 与 2,6-二[1-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]

基]吡啶的摩尔比为 1 : 1.2, 磁力搅拌同时加热回流 18 ~ 24h (亮黄色的澄清溶液), 用无水甲醇重结晶两次, 制得 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基}]吡啶)\text{Cl}_2$ (亮黄色晶体)。

[0042] 具体实施方式五: 本实施方式中蓝光有机发光材料是 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基}]吡啶)\text{Cl}_2$ 的分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{ZnCl}_2$, 其的结构式为



$\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基}]吡啶)\text{Cl}_2$

制备方法的步骤如下: 一、2,6-吡啶二甲酸的制备: 将高锰酸钾和 2,6-二甲基吡啶按 2 ~ 10 : 1 的摩尔比加入水 (作溶剂) 中, 搅拌同时加热回流至无色; 然后冷却室温再过滤, 再用质量百分比浓度为 60% ~ 70% 的硫酸进行酸化, 尔后冷却后过滤, 在室温下干燥 24 ~ 36 小时后得 2,6-吡啶二甲酸; 二、2,6-吡啶二甲酸二甲酯的制备: 将 2,6-吡啶二甲酸加入无水甲醇 (作溶剂) 中, 在以 300 ~ 600r/min 速度搅拌的条件下, 再加入质量百分比为 95% 的浓硫酸 (作催化剂), 然后加热回流 2 ~ 5h, 尔后趁热抽滤, 再冷却, 然后过滤, 再用甲醇洗涤三至五次, 得到 2,6-吡啶二甲酸二甲酯; 三、2,6-二乙酰基吡啶的制备: 在氮气条件下, 迅速向刚制得的乙醇钠 (作催化剂) 中加入 2,6-吡啶二甲酸二甲酯, 再加入乙酸乙酯和二甲苯的混合液 (作溶剂), 其中乙酸乙酯和二甲苯摩尔比为 1 : 2, 然后加热回流 15 ~ 24h 后停止加热, 在回流过程中向反应器中不断滴加入二甲苯, 然后再向反应液中加入超纯水 (作溶剂) 与浓盐酸 (作溶剂), 加热回流 1 ~ 3.5h, 再冷却; 用无水硫酸镁除水, 再过滤, 减压除去二甲苯, 然后加热回流 3 ~ 7h, 冷却后调节 pH 值 = 7 ~ 8, 无水硫酸镁干燥, 再过滤, 减压蒸馏, 用石油醚重结晶; 得到 2,6-二乙酰基吡啶; 其中步骤三中乙醇钠的制备步骤如下: 在无水无氧条件下, 按钠与乙醇摩尔比为 1 : 2 的配比将钠加入乙醇中, 加入二甲苯 (作溶剂), 搅拌回流 10 ~ 20h, 减压蒸出二甲苯后再加热回流 3 ~ 5h, 用乙醚萃取三次, 制得乙醇钠; 四、配体的制备: 将 2,6-二乙酰基吡啶溶于无水甲醇 (作溶剂) 中, 再按 2,4,6-三甲基苯胺与 2,6-二乙酰基吡啶摩尔比为 3.5 ~ 4.5 : 1 的配比加入 2,4,6-三甲基苯胺, 同时加入甲酸 (作溶剂), 加热回流 24 ~ 28h, 冷却至室温, 过滤出沉淀, 沉淀物用无水甲醇洗涤三至五次再用无水甲醇重结晶两至三次; 得到 2,6-二[1-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基]吡啶; 五、在氮气保护下, 分别将 2,6-二[1-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基]吡啶、无水 ZnCl_2 溶于二氯甲烷或乙腈 (作溶剂) 中, 然后混合, 无水 ZnCl_2 与 2,6-二[1-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基]吡啶的摩尔比为 1 : 1.5, 磁力搅拌同时加热回流 24 ~ 28h, 用无水甲醇重结晶, 制得蓝光有机发光材料 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基}]吡啶)\text{Cl}_2$ 。

[0043] 本实施方式在步骤三中用无水碳酸钠或碳酸氢钠调节 pH 值。

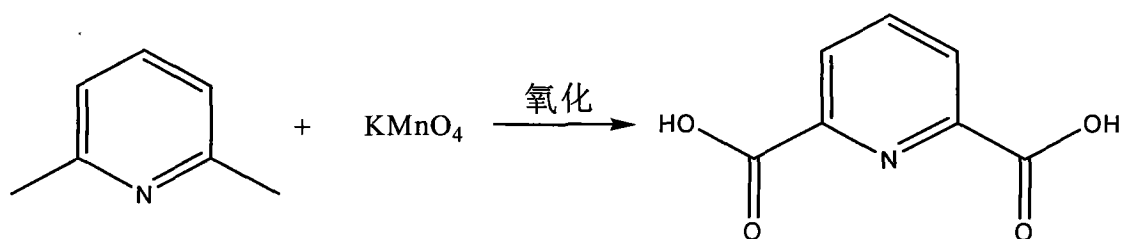
[0044] 本实施方式的产品产率为 80 ~ 85%, 本实施方式制得产品为淡黄色晶型完好的单晶晶体, 呈现蓝色荧光, 最大发射峰波长分别为 $\lambda_{\max} = 456\text{nm}$ 。本发明制得蓝光有机发光材料的蓝光性能比较好, 单色性好, 而且具有较高的导电率良好的成膜特性, 并且稳定性

强。

[0045] 本实施方式的反应方程式如下：

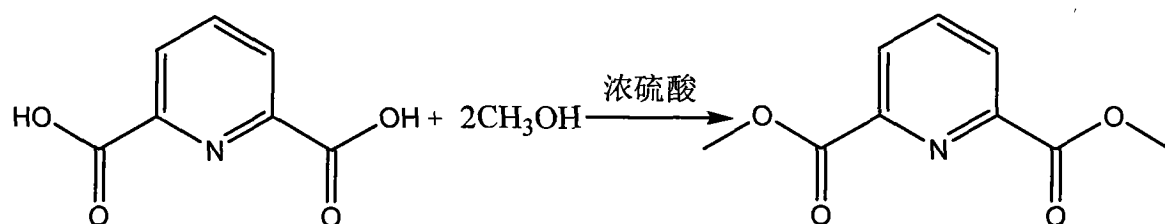
[0046] 步骤一、2,6-吡啶二甲酸的制备：

[0047]



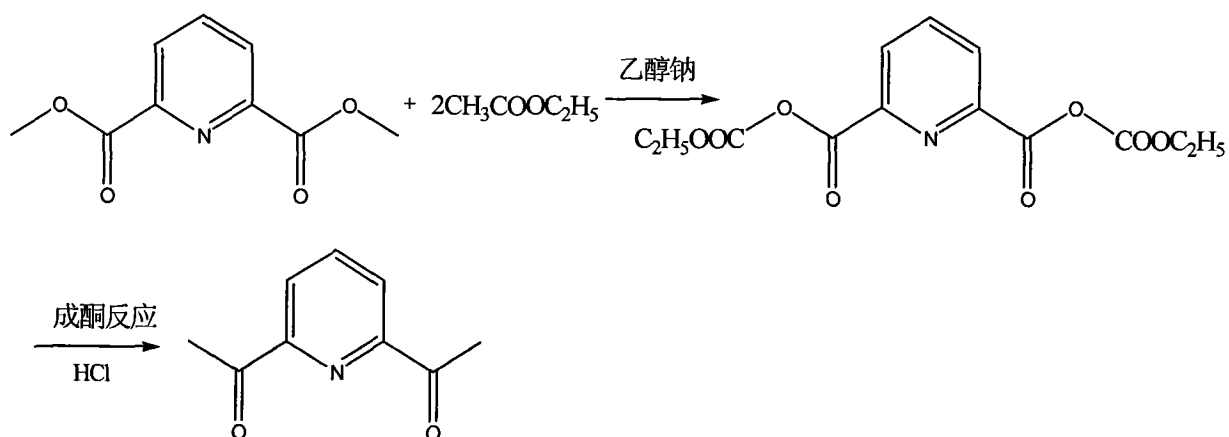
[0048] 步骤二、2,6-吡啶二甲酸二甲酯的制备：

[0049]



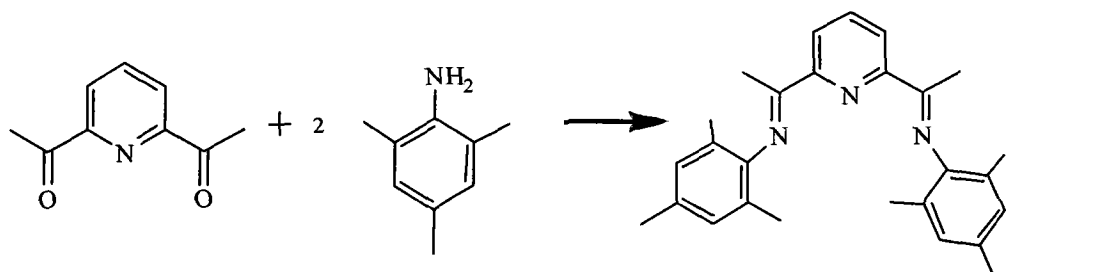
[0050] 步骤三、2,6-二乙酰基吡啶的制备：

[0051]



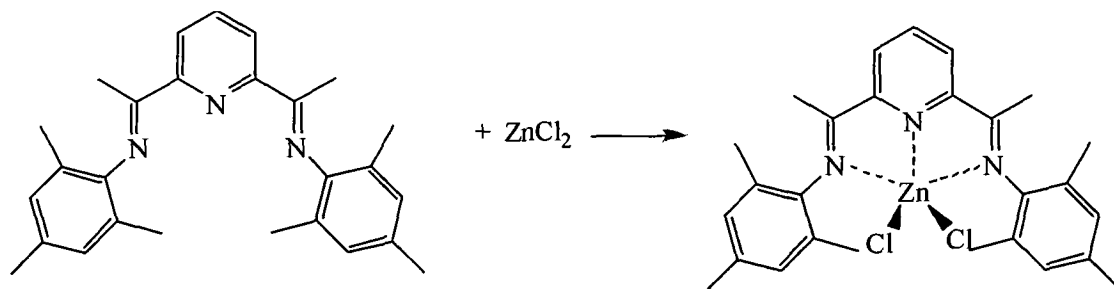
[0052] 步骤四、2,6-二[1-(2,6-二乙基苯基亚胺)乙基]吡啶的制备

[0053]



[0054] 步骤五、 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-}(2,4,6\text{-三甲基苯基亚胺)乙基}]\text{吡啶})\text{Cl}_2$ 的制备：

[0055]



[0056] 具体实施方式六：本实施方式中蓝光有机发光材料 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基}]吡啶)\text{Cl}_2$ 制备方法的步骤如下：一、2,6-吡啶二甲酸的制备：将 26g 高锰酸钾和 9mL 2,6-二甲基吡啶加入 500mL 水中，搅拌，加热回流至无色（高锰酸钾颜色消失）；然后冷却室温再过滤，再用 15 ~ 20mL 质量百分比浓度为 60% ~ 70% 的硫酸进行酸化，尔后冷却，有白色沉淀析出，再过滤，在室温下干燥 24 ~ 36 小时后得 2,6-吡啶二甲酸；二、2,6-吡啶二甲酸二甲酯的制备：将 6 ~ 10g 2,6-吡啶二甲酸加入 35 ~ 50mL 无水甲醇中，在以 300 ~ 600r/min 速度磁力搅拌的条件下，再加入 1 ~ 2mL 质量百分比浓度为 95% 的浓硫酸，然后加热回流 2 ~ 5h，尔后趁热抽滤，再冷却，有白色沉淀析出，过滤，再用甲醇洗涤三次，得到 2,6-吡啶二甲酸二甲酯；三、2,6-二乙酰基吡啶的制备：在氮气条件下，迅速向刚制得的乙醇钠中加入 10 ~ 13g 2,6-吡啶二甲酸二甲酯，然后将 15 ~ 25mL 乙酸乙酯和 40 ~ 50mL 二甲苯按 1 : 2 的摩尔比加入反应液中，然后加热回流 18 ~ 24h 后停止加热，在回流过程中向反应器中不断补加入二甲苯，共加入二甲苯 130 ~ 160mL，然后再向反应液中加入 30 ~ 50mL 超纯水与 60 ~ 80mL 浓盐酸，加热回流 1 ~ 3.5h，再冷却；用 3g 无水硫酸镁除水，再过滤，减压除去二甲苯，然后加热回流 3 ~ 5h，冷却后调节 pH 值 = 7 ~ 8，用乙醚萃取 8 次后 3g 无水硫酸镁干燥 12 ~ 24 时间，再过滤，减压蒸馏，得到浅黄色晶体，用石油醚重结晶；得到 2,6-二乙酰基吡啶（白色晶体）；其中步骤三中乙醇钠的制备步骤如下：在无水无氧条件下，按钠与乙醇摩尔比为 1 : 2 的配比将钠加入乙醇中，加入二甲苯，搅拌回流 10 ~ 20h，减压蒸出二甲苯后 再加热回流 3 ~ 5h，用乙醚萃取三次，制得乙醇钠；四、配体的制备：将 1 ~ 2g 2,6-二乙酰基吡啶溶于 30 ~ 50mL 无水甲醇中，再按 4 ~ 6.5mL 2,4,6-三甲基苯胺，同时加入 3 ~ 5 滴甲酸，加热回流 24 ~ 28h，冷却至室温，过滤出沉淀，沉淀物用无水甲醇洗涤三次再用无水甲醇重结晶两次；得到 2,6-二[1-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基]吡啶；五、蓝光有机发光材料的制备：在氮气保护下，将 200 ~ 240mg 2,6-二[1-(4-甲基苯基亚胺)乙基]吡啶溶于 25 ~ 35mL 乙腈中，无水 15 ~ 25mg ZnCl_2 溶于 10-20mL 的乙腈中，混合，磁力搅拌同时加热回流 24 ~ 28h，用无水甲醇重结晶两次，制得 $\text{Zn}(2,6\text{-二}[1\text{-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基}]吡啶)\text{Cl}_2$ （淡黄色晶体）。

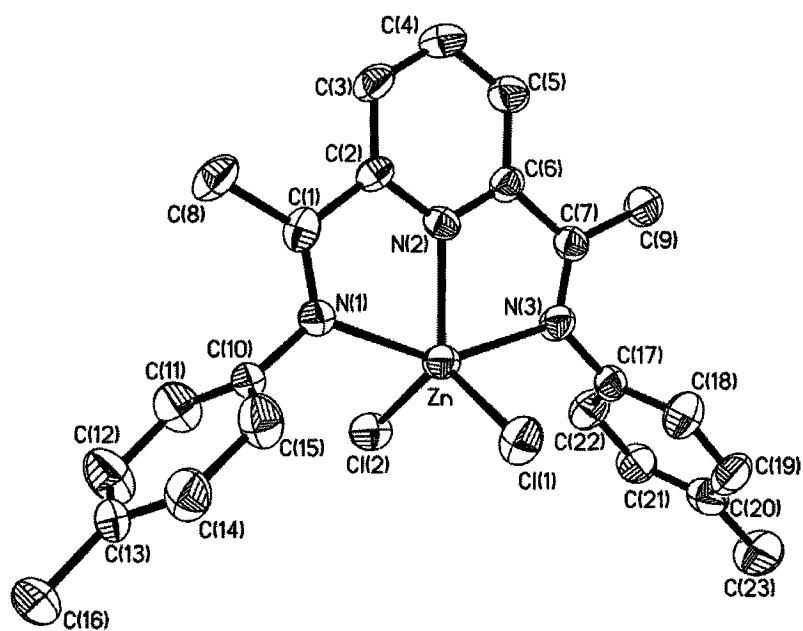


图 1

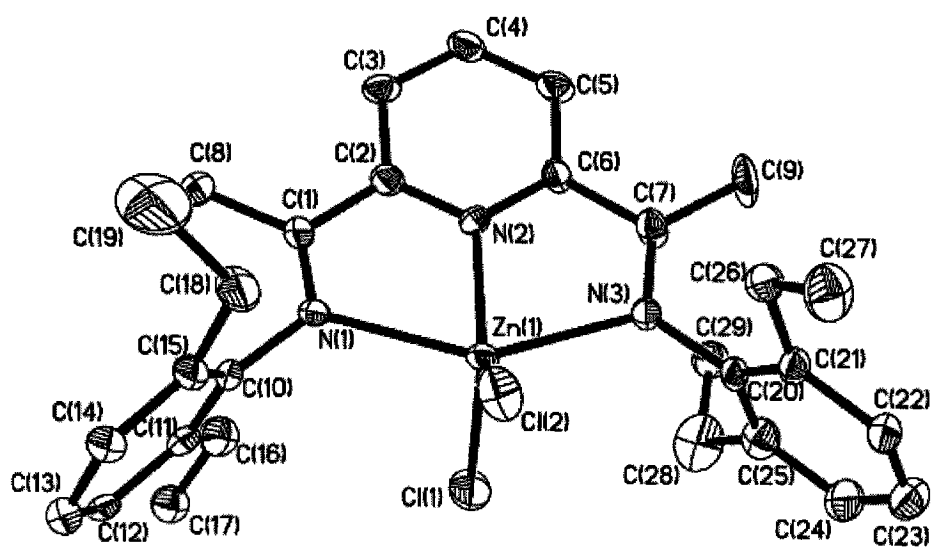


图 2

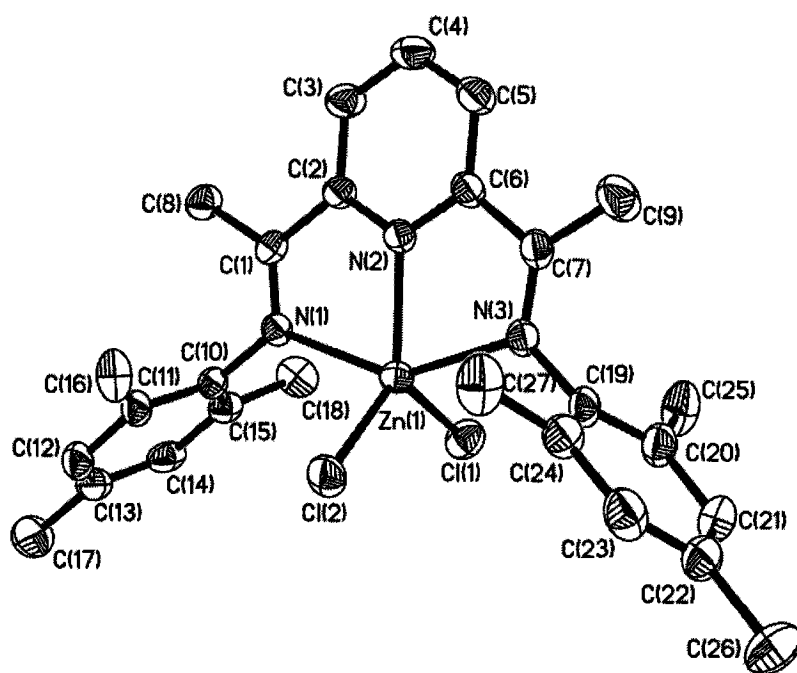


图 3

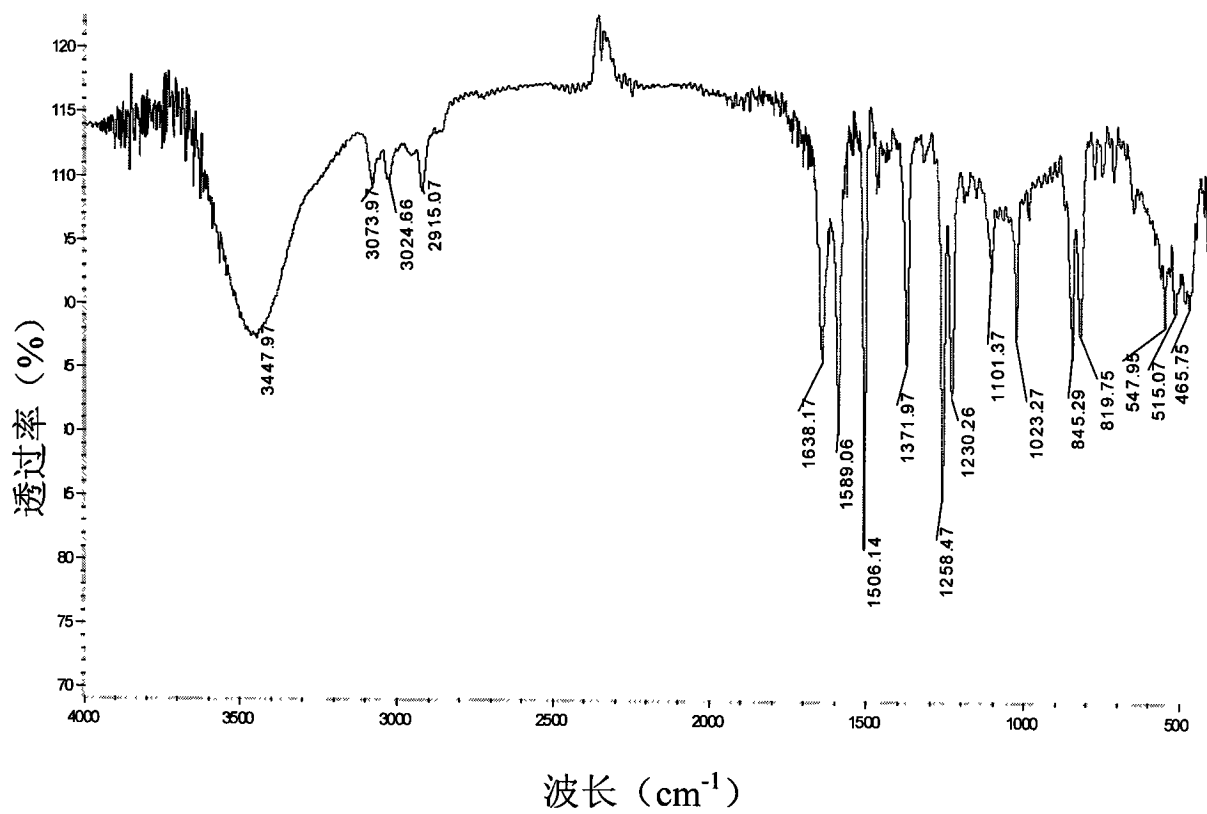


图 4

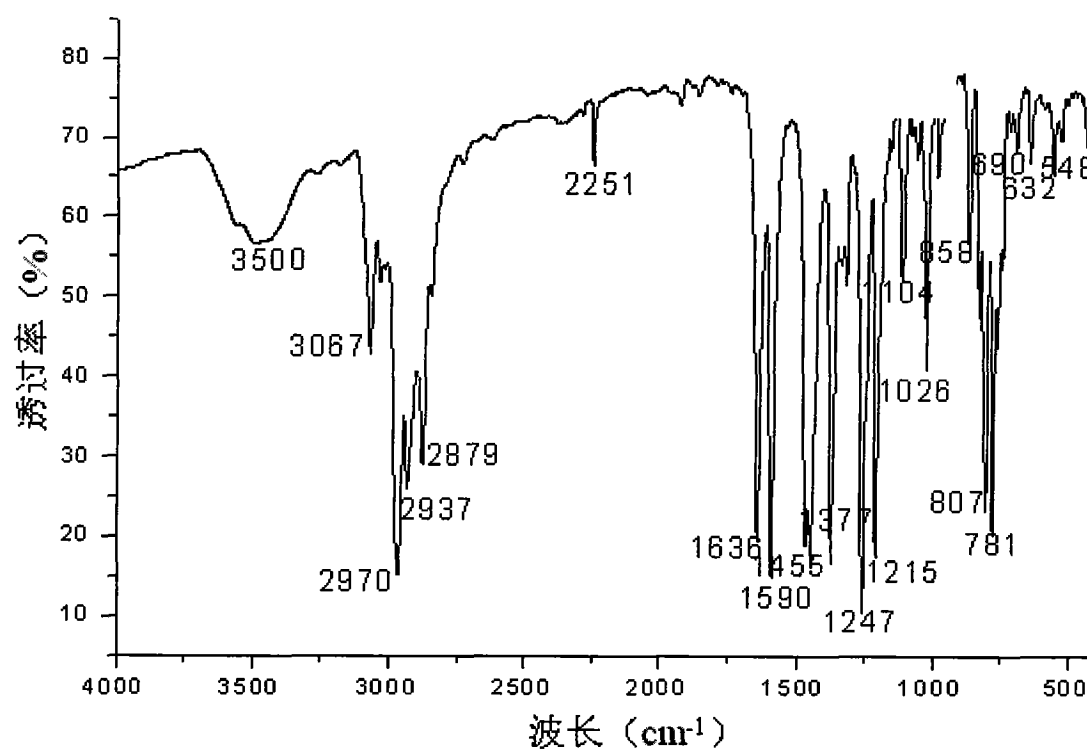


图 5

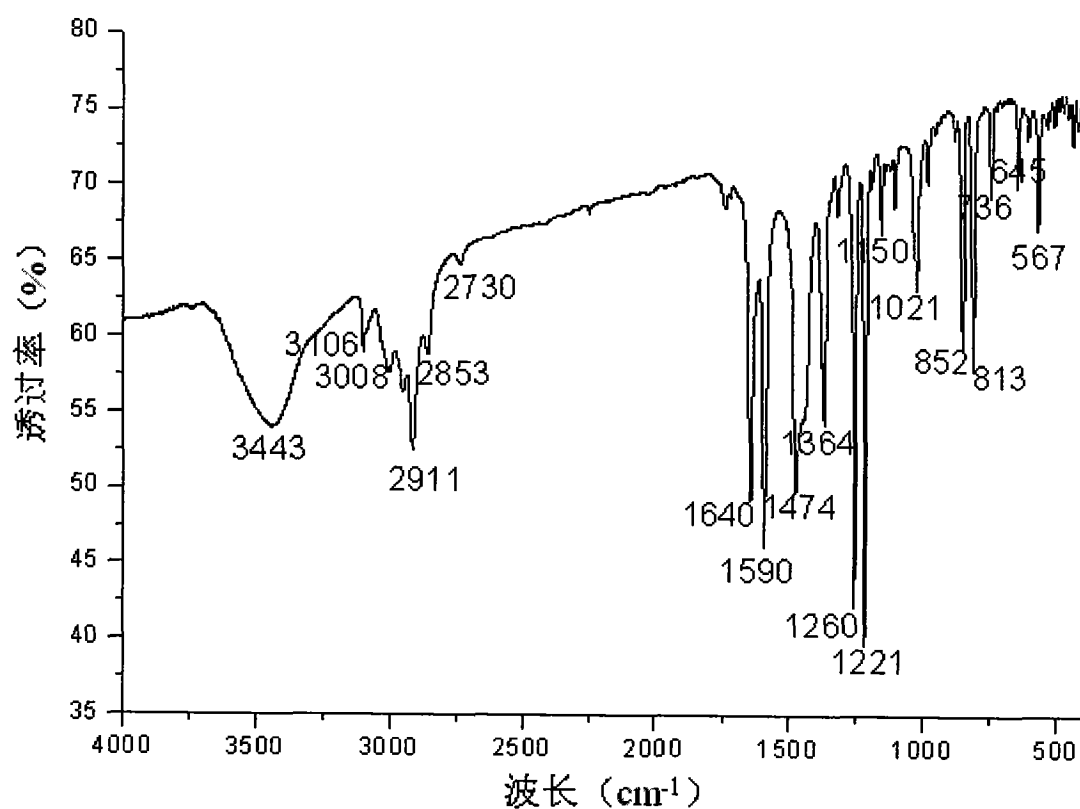


图 6

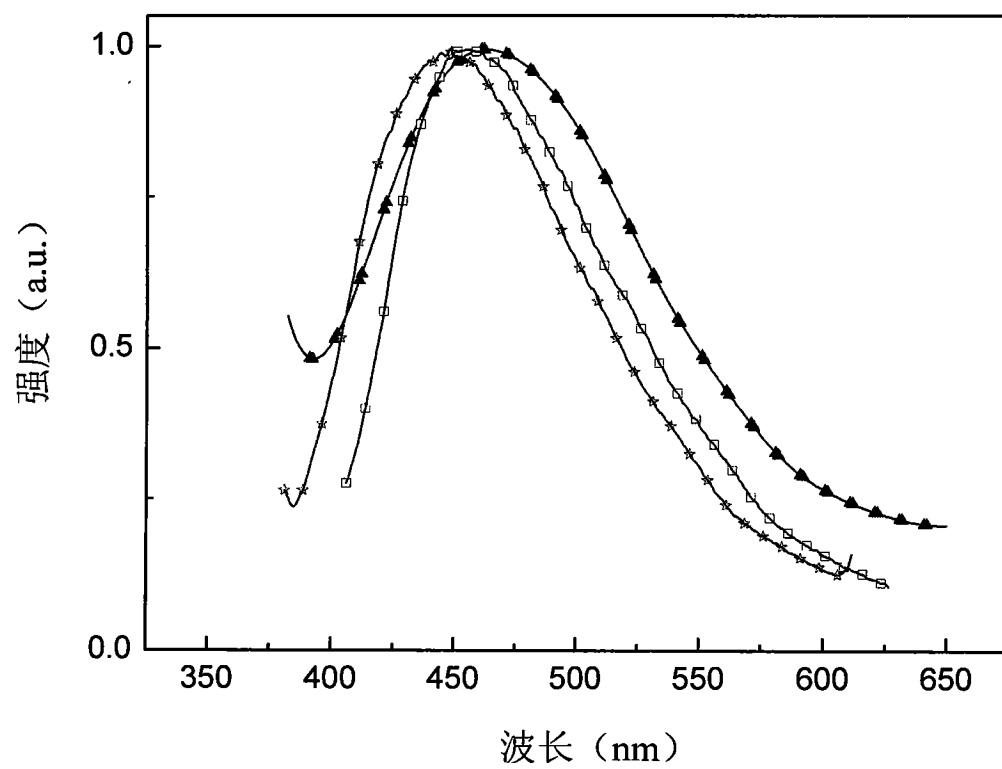


图 7

专利名称(译)	蓝光有机发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN101240168B	公开(公告)日	2010-12-01
申请号	CN200810064133.X	申请日	2008-03-19
[标]申请(专利权)人(译)	哈尔滨工业大学		
申请(专利权)人(译)	哈尔滨工业大学		
当前申请(专利权)人(译)	哈尔滨工业大学		
[标]发明人	范瑞清 王平 杨玉林 王鑫 丁晓东 张艳娇 任锦宇		
发明人	范瑞清 王平 杨玉林 王鑫 丁晓东 张艳娇 任锦宇		
IPC分类号	C09K11/06 C07D213/53		
其他公开文献	CN101240168A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

蓝光有机发光材料及其制备方法，它涉及有机发光材料及其制备方法。本发明解决了现有蓝光有机发光材料的亮度和发光效率偏低的问题。本发明产品的分子式为C₂₃H₂₃N₃ZnCl₂、C₂₉H₃₅N₃ZnCl₂或C₂₇H₃₁N₃ZnCl₂。本发明制备蓝光有机发光材料的方法如下：一、2，6-吡啶二甲酸的制备；二、2，6-吡啶二甲酸二甲酯的制备；三、2，6-二乙酰基吡啶的制备；四、配体的制备；五、在氮气保护下，分别将配体、无水ZnCl₂溶于溶剂中，然后混合，室温下搅拌，重结晶即可。本发明方法制备产品为晶型完好的单晶；本发明制得蓝光有机发光材料经发光性能测试，均呈现蓝色荧光，而且还具有较高的导电率良好的成膜特性，并且稳定性强。本发明制得产品的产率高，达到80%以上。