

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
C07F 9/53 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910073974.1

[43] 公开日 2009年8月19日

[11] 公开号 CN 101508892A

[22] 申请日 2009.3.18

[21] 申请号 200910073974.1

[71] 申请人 山西大学

地址 030006 山西省太原市小店区坞城路 92 号

[72] 发明人 郭建平 尚东林 薛瑞德 刘滇生

[74] 专利代理机构 山西五维专利事务所（有限公司）

代理人 杨耀田

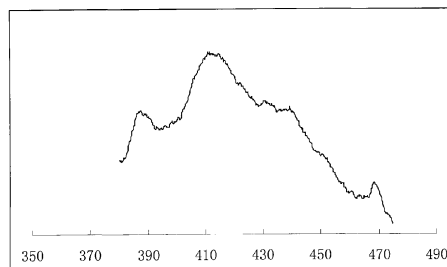
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称

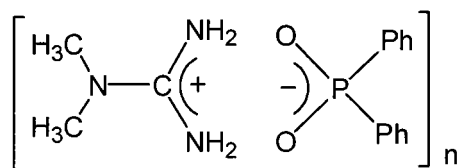
一种有机发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种有机发光材料，是二苯基氧化磷二甲胺脒化合物。其制备方法是在无氧无水条件下，将 1, 1, 1, 3, 3, 3 - 六甲基二硅胺基锂与 N, N - 二甲基氨基脒进行反应，接着与二苯基氯化磷以及双氧水发生反应制备而成。该材料在可见光波段范围内具有优良的荧光性能，用波长为 320 ~ 370nm 的光激发时，可获得波长位于 380 ~ 480nm 的发射波。



1. 一种有机发光材料，特征在于，它是二苯基氧化磷二甲胺脍化合物，其结构式：



式中： Ph=苯环。

2. 如权利要求 1 所述的有机发光材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 在氮气的保护和冰水浴下，分别将 1, 1, 1, 3, 3, 3-六甲基二硅胺烷与正丁基锂按照摩尔比 1:1 先后加入 1, 1, 1, 3, 3, 3-六甲基二硅胺烷体积 20~30 倍的四氢呋喃中，搅拌，自然升温至室温，保持搅拌反应 2~4 小时，得到 1, 1, 1, 3, 3, 3-六甲基二硅胺基锂溶液；

(2) 在氮气的保护和冰水浴下，将 N,N-二甲基氨基脍按照摩尔比 1:1 加入 1, 1, 1, 3, 3, 3-六甲基二硅胺基锂溶液中，搅拌，自然升温至室温，保持搅拌反应 2~4 小时；

(3) 在氮气的保护和-78℃下，将二苯基氯化磷按照与步骤(2)的产物摩尔比 1:1 加入，搅拌，自然升温至室温，保持搅拌反应 2~4 小时，用真空泵将溶剂抽干，加入二苯基氯化磷体积 30~40 倍的二氯甲烷，搅拌 0.5~1 小时，静置 24~36 小时，在氮气的保护下过滤氯化锂沉淀；

(4) 用真空泵将滤液抽干，加入固体 20~30 倍重量的乙腈，搅拌，缓慢加入 5 倍重量的双氧水，搅拌，反应 24 小时，过滤溶液，滤液浓缩得到二苯基氧化磷二甲胺脍化合物。

3. 如权利要求 2 所述的有机发光材料的制备方法，其特征在于所述的正丁基锂用正丁基钠代替。

一种有机发光材料及其制备方法

技术领域:

本发明涉及发光材料,具体是一种有机发光材料二苯基氧化磷二甲胺脍化合物及其制备方法。

背景技术:

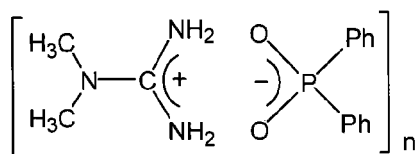
目前,已有多种无机发光材料在社会的各个领域发挥了重要作用,大多数以氧化物、硫化物或氧硫化物为基质,并在这些基质中掺杂少量的过渡金属离子或稀土离子为发光中心。这些化合物的稳定性较差,综合发光效率低以及具有温度猝灭特性。

有机发光材料具有发光效率高、颜色可调、加工容易等突出特点,可广泛应用在显示、照明等领域。近年来信息光电子产业的巨大需求使有机发光材料得到了前所未有的迅猛发展,但是含有脍基的有机发光材料目前还未见报道。

发明内容:

本发明的目的在于提供一种有机发光材料及其制备方法,该材料具有优良的荧光性质,该材料合成方法简单,反应条件温和,能利用基本化工原料制得。

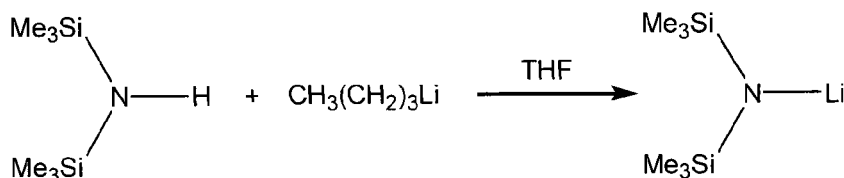
本发明提供的有机发光材料,它是二苯基氧化磷二甲胺脍化合物,结构式是:



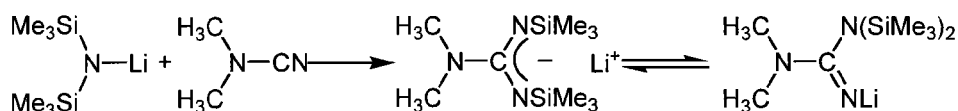
式中: Ph=苯环

本发明提供的有机发光材料的制备方法,包括如下步骤:

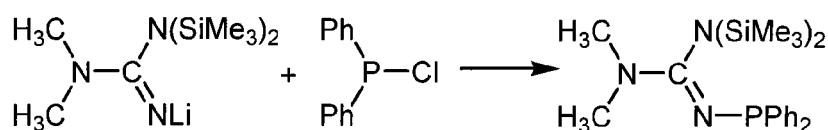
(1) 在氮气的保护和冰水浴下,分别将 1,1,1,3,3,3-六甲基二硅胺烷与正丁基锂按照摩尔比 1:1 先后加入 1,1,1,3,3,3-六甲基二硅胺烷体积 20~30 倍的四氢呋喃中,搅拌,自然升温至室温,保持搅拌反应 2~4 小时,得到 1,1,1,3,3,3-六甲基二硅胺基锂溶液;



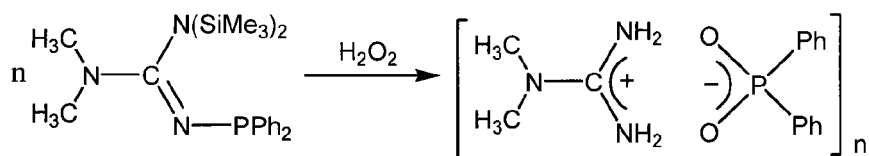
(2) 在氮气的保护和冰水浴下,将 N,N-二甲基氨基脍按照摩尔比 1:1 加入 1,1,1,3,3,3-六甲基二硅胺基锂溶液中,搅拌,自然升温至室温,保持搅拌反应 2~4 小时;



(3) 在氮气的保护和-78℃下，将二苯基氯化磷按照与步骤(2)的产物摩尔比 1:1 加入，搅拌，自然升温至室温，保持搅拌反应 2~4 小时，用真空泵将溶剂抽干，加入二苯基氯化磷体积 30~40 倍的二氯甲烷，搅拌 0.5~1 小时，静置 24~36 小时，在氮气的保护下过滤氯化锂沉淀；



(4) 用真空泵将滤液抽干，加入固体 20~30 倍重量的乙腈，搅拌，缓慢加入 2~5 倍重量的双氧水，搅拌，反应 24 小时，过滤溶液，滤液浓缩得到二苯基氧化磷二甲胺脒化合物。



步骤(1)至(4)的反应式中：Mc=甲基；THF=四氢呋喃；Ph=苯环

所述的二氯甲烷为萃取剂。所述的正丁基锂可以用正丁基钠代替。

本发明的优点和效果：本发明制备得到的有机发光材料二苯基氧化磷二甲胺脒化合物，合成方法简单，反应条件温和，原料易得。该化合物在可见光波段范围内具有优良的荧光性能，用波长为 320~370nm 的光激发时，可获得波长位于 380~480nm 的发射波。

附图说明：

图 1 二苯基氧化磷二甲胺脒化合物的荧光发射图

图 2 二苯基氧化磷二甲胺脒化合物的单晶 X 射线结构图

具体实施方式

实施例 1、

二苯基氧化磷二甲胺脒化合物的合成：

(1) 在氮气的保护和冰水浴下，分别将 1.06 mL(5 mmol) 1,1,1,3,3,3-六甲基二硅胺烷与 1.80 mL(5 mmol) 正丁基锂依次加入 30 mL 四氢呋喃中，搅拌，自然升温至室温。保持搅拌反应 2 小时，得到 1,1,1,3,3,3-六甲基二硅胺基锂溶液。整套仪器抽空、充氮重复三次

并按处理空气中敏感物质的方法进行后续操作。

(2) 在氮气的保护和冰水浴下, 将 0.41 mL (5 mmol) N,N-二甲基氨基脒加入(1)所制 1,1,1,3,3,3-六甲基二硅胺基锂溶液中。搅拌, 自然升温至室温, 保持搅拌反应 2 小时。整套仪器抽空、充氮气重复三次并按处理空气中敏感物质的方法进行后续操作。

(3) 在氮气的保护和-78°C下, 将 0.85 mL (5 mmol) 二苯基氯化磷加入。搅拌, 自然升温至室温。保持搅拌反应 2 小时。用真空泵将溶剂抽干, 加入 30 mL 的二氯甲烷, 搅拌 0.5 小时, 静置 24 小时, 在氮气的保护下过滤氯化锂沉淀。整套仪器抽空、充氮气重复三次并按处理空气中敏感物质的方法进行后续操作。

(4) 用真空泵将滤液抽干, 加入 20 mL 的乙腈, 搅拌, 缓慢加入 2 倍重量的双氧水, 搅拌, 反应 24 小时。溶液过滤, 滤液浓缩得到二苯基氧化磷二甲胺脒化合物, 产率: 39%。

实施例 2、

用正丁基钠代替正丁基锂, 其余同实施例 1。产率: 35%。

二苯基氧化磷二甲胺脒化合物的表征:

元素分析: 理论值 (%) : C, 59.01; H, 6.60; N, 13.76。

实验值 (%) : C, 59.03; H, 6.61; N, 13.54。

核磁 ^1H NMR (300 MHz, 298, DMSO-d_6): δ 2.79 (q, $J=28.2, 30, 45, 6\text{H}$), 7.24 (d, $J=1.5, 6\text{H}$), 7.58-7.62 (m, 4H), 8.09 (br, m, 4H, NH₂)。 ^{31}P -{ ^1H } NMR (DMSO-d_6): δ 16.5。
 ^{13}C -NMR (DMSO-d_6): δ 157.9, 143.9, 142.2, 131.4, 129.2, 127.9, 127.8, 38.0。

荧光发射波段 (nm): 380~480。荧光发射图见图 1。

晶体参数: 化学式 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$, 分子量: 305.31, 三斜晶系, 空间群 $\text{P}\bar{1}$, 晶胞参数 $a = 8.6509(9) \text{ \AA}$, $b = 9.4596(10) \text{ \AA}$, $c = 10.2829(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 85.404(2)^\circ$, $\beta = 83.136(2)^\circ$, $\gamma = 72.828(2)^\circ$, $V = 797.33(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 324$, $R_1 = 0.0688$, $wR_2 = 0.1706$, $\text{GOF} = 1.178$ 。部分键长 (\AA) 与键角 ($^\circ$): $\text{N}(1)-\text{C}(1) 1.322(4)$, $\text{N}(2)-\text{C}(1) 1.320(4)$, $\text{N}(3)-\text{C}(1) 1.333(4)$, $\text{N}(3)-\text{C}(2) 1.459(4)$, $\text{P}(1)-\text{O}(2) 1.496(2)$, $\text{P}(1)-\text{O}(1) 1.499(2)$ 。单晶 X 射线结构图见图 2。

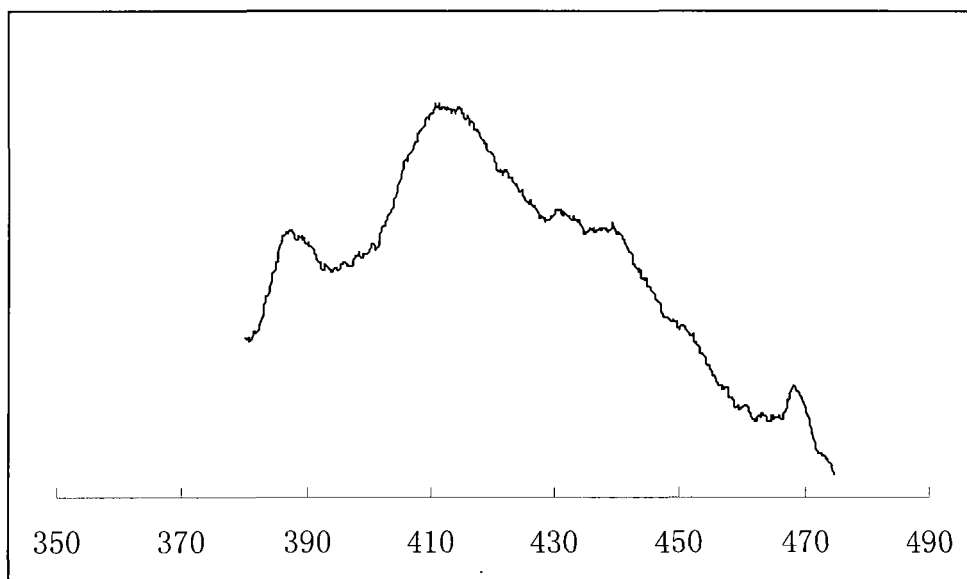


图 1

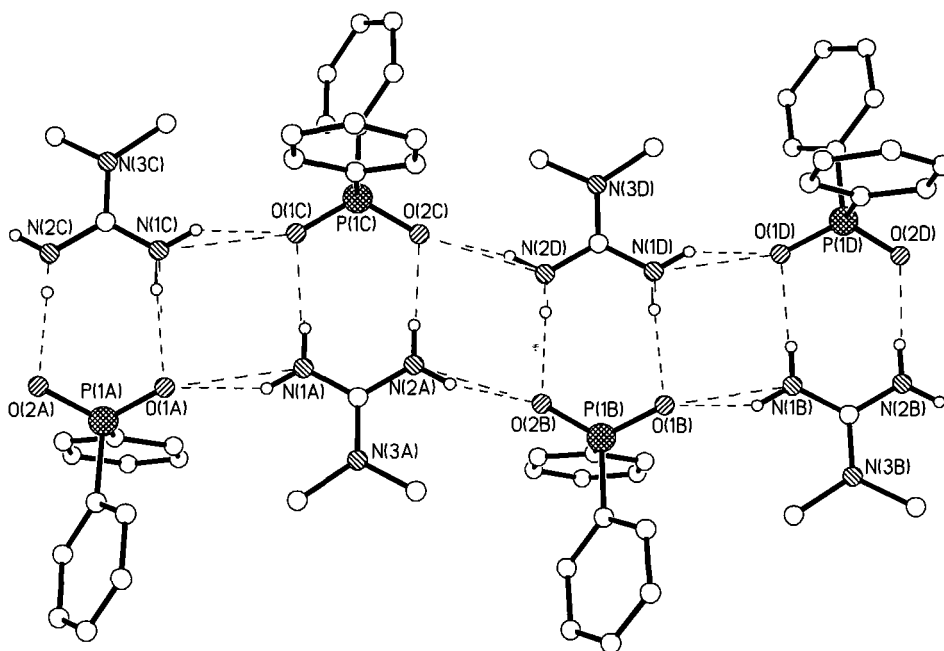


图 2

专利名称(译)	一种有机发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN101508892A	公开(公告)日	2009-08-19
申请号	CN200910073974.1	申请日	2009-03-18
[标]申请(专利权)人(译)	山西大学		
申请(专利权)人(译)	山西大学		
当前申请(专利权)人(译)	国家电网公司		
[标]发明人	郭建平 尚东林 薛瑞德 刘滇生		
发明人	郭建平 尚东林 薛瑞德 刘滇生		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/53		
其他公开文献	CN101508892B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种有机发光材料，是二苯基氧化磷二甲胺脒化合物。其制备方法是在无氧无水条件下，将1, 1, 1, 3, 3, 3 - 六甲基二硅胺基锂与N, N - 二甲基氨基脒进行反应，接着与二苯基氧化磷以及双氧水发生反应制备而成。该材料在可见光波段范围内具有优良的荧光性能，用波长为320~370nm的光激发时，可获得波长位于380~480nm的发射波。

