



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103305212 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 18

(21) 申请号 201310219255. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 06. 05

C09K 11/06 (2006. 01)

(71) 申请人 中国广州分析测试中心

C07D 403/04 (2006. 01)

地址 510070 广东省广州市先烈中路 100 号  
34 号楼

C07D 401/14 (2006. 01)

(72) 发明人 孙一峰 陈智勇 陈泳 王冠华  
仇镇武 刘治国 张中强(74) 专利代理机构 广州科粤专利商标代理有限公司  
44001

代理人 莫瑶江

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

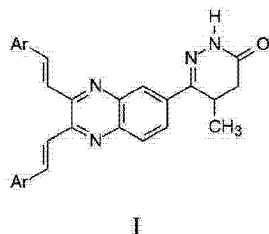
## (54) 发明名称

波长可调的二芳乙烯基喹喔啉哒嗪酮类有机  
发光材料及其制备方法

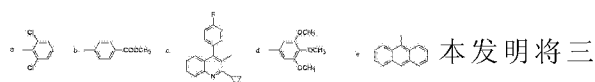
## (57) 摘要

本发明公开了一种式 I 所示的波长可  
调的二芳乙烯基喹喔啉哒嗪酮类有机发光

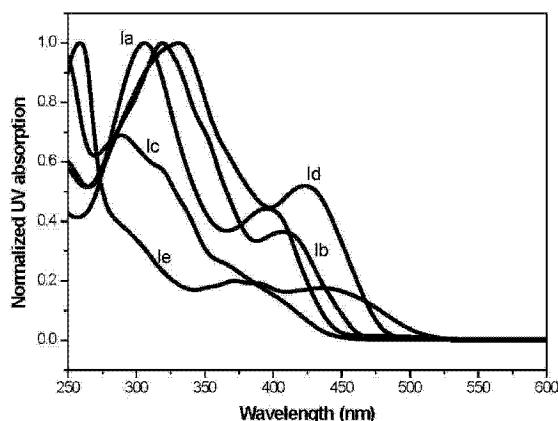
材料及其制备方法:



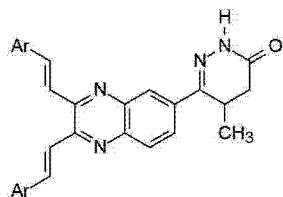
其中 Ar 选自以下基团的任何一种:



本发明将三  
种功能性结构单元芳乙烯基、喹喔啉基和哒嗪酮  
基,有效地结合在一个分子中,形成了一类新型多  
功能基喹喔啉哒嗪酮类有机发光分子。本发明波长  
可调的二芳乙烯基喹喔啉哒嗪酮类有机发光材料  
的制备方法,操作简单,合成方便,容易纯化,得到  
的多功能基喹喔啉哒嗪酮类化合物结构稳定、易于  
保存,在氯仿溶液中均显示良好的紫外吸收和较强  
的荧光发射性能,可用于发光器件或荧光传感领域。  
本发明拓展了苯乙烯基喹喔啉哒嗪酮类化合物的  
研究和应用领域。

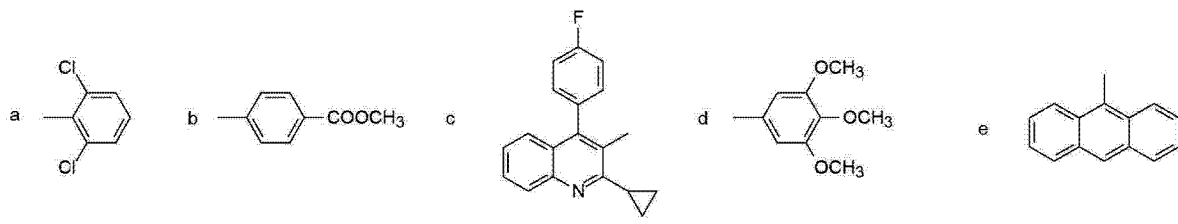


1. 一种式 I 所示的波长可调的二芳乙炔基喹喔啉哒嗪酮类有机发光材料：



I

其中 Ar 选自以下基团的任何一种：



2. 一种权利要求 1 所述的波长可调的二芳乙炔基喹喔啉哒嗪酮类有机发光材料的合成方法,其特征在于,包括如下步骤：

a、将 1,3-丁二酮和芳香醛,按照 1:2.0 ~ 2.1 的摩尔比溶于无水乙醇中,然后向该溶液中加入催化剂量的哌啶,搅拌回流反应 6 ~ 8 小时得到 1,6-二芳基-1,5-己二烯-3,4-二酮；

b、将步骤 a 得到的 1,6-二芳基-1,5-己二烯-3,4-二酮和 6-(3,4-二氨基苯基)-5-甲基-4,5-二氢哒嗪-3(2H)-酮按 1:1 ~ 1.1 的摩尔比溶于冰乙酸中,搅拌回流反应 6 ~ 8 小时得到目标化合物。

3. 权利要求 1 所述的波长可调的二芳乙炔基喹喔啉哒嗪酮类有机发光材料的应用。

4. 根据权利要求 3 所述的波长可调的二芳乙炔基喹喔啉哒嗪酮类有机发光材料的应用,其特征在于,用于发光器件或荧光传感。

## 波长可调的二芳乙烯基喹喔啉吡嗪酮类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技术领域，具体涉及一种波长可调的二芳乙烯基喹喔啉吡嗪酮类有机发光材料及其制备方法。

### 背景技术：

[0002] 有机发光材料广泛应用于有机电致发光器件(OLED)、有机固体激光器、有机光伏电池以及有机荧光传感器等领域。因此，设计开发具有高荧光效率、波长可调的有机发光材料，对于有机光电子产业发展和生物光电子研究与应用是十分迫切和必要的，同时也是一项极具挑战性和重要意义的工作。

[0003] 喹喔啉类化合物具有良好的生理和光学活性，已被广泛应用于医药、农药、电致发光器件、光伏电池、荧光探针等领域。吡嗪酮衍生物是一类具有多种生物活性的有机杂环化合物，其应用范围涉及杀虫、除草、止痛消炎、抗肿瘤、抗血小板聚集、抗高血压等诸多领域。特别是，这类含吡嗪酮化合物的农药往往具有高活性、环境友好、易于降解等优点。目前，许多吡嗪酮类农药和药物已经商品化。

[0004] 孙 一 峰 等 (Yi-Feng Sun, Zhi-Yong Chen, Li Zhu, Shu-Hong Xu, Ren-Tao Wu, Yi-Ping Cui, Tunable solid-state fluorescence emission and red upconversion luminescence of novel anthracene-based fluorophores, Coloration Technology, 2013, 129, 165-175.) 报道了一种蒽乙烯基喹喔啉化合物，发现该化合物在溶液和固态时均具有较好的绿色发光特性。

[0005] 尽管喹喔啉和吡嗪酮衍生物得到了研究人员的极大重视，开展了广泛的研究，但是，有关吡嗪酮衍生物的研究往往仅限于医药和农药领域，而作为光学材料的研究极少。另一方面，将喹喔啉结构单元与吡嗪酮单元相结合，并在分子中引入芳乙烯基，从而形成含二芳乙烯基喹喔啉功能化的吡嗪酮类化合物，并考察其光物理特性等方面的研究，未见报道。

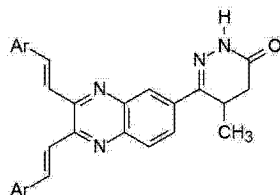
### 发明内容：

[0006] 本发明的目的是提供一种波长可调的二芳乙烯基喹喔啉吡嗪酮类有机发光材料及其制备方法。

[0007] 本发明是通过以下技术方案予以实现的：

[0008] 一种式 I 所示的波长可调的二芳乙烯基喹喔啉吡嗪酮类有机发光材料：

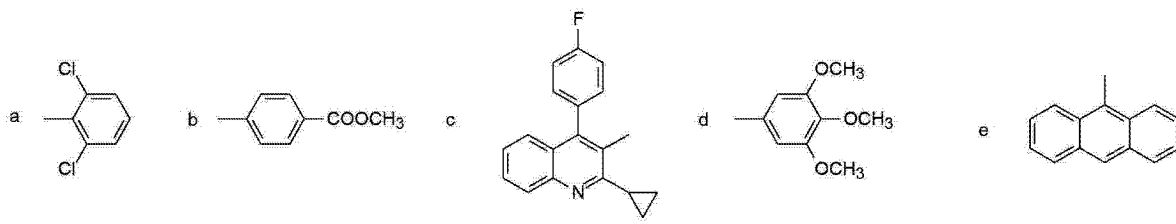
[0009]



I

[0010] 其中 Ar 选自以下基团的任何一种：

[0011]



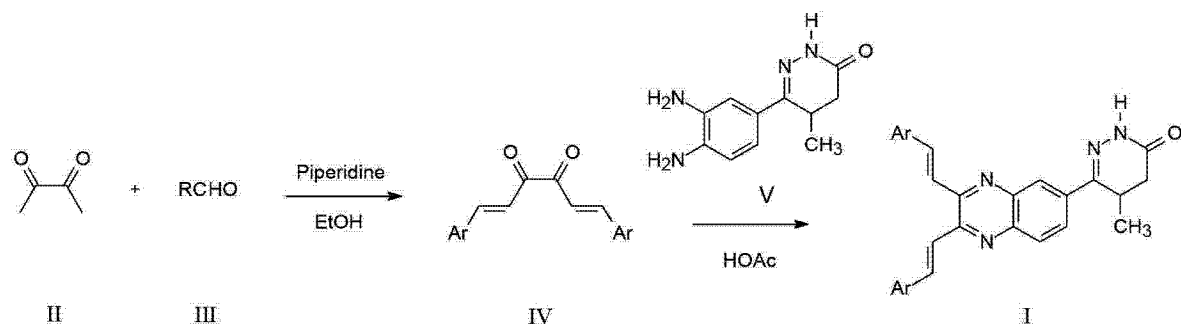
[0012] 本发明的波长可调的二苯乙烯基喹喔啉哒嗪酮类有机发光材料的合成方法，包括如下步骤：

[0013] a、将 1,3-丁二酮（化合物 II）和芳香醛（化合物 III）按照 1:2.0 ~ 2.1 的摩尔比溶于无水乙醇中，然后向该溶液中加入催化剂量的哌啶，搅拌回流反应 6 ~ 8 小时得到 1,6-二芳基-1,5-己二烯-3,4-二酮（化合物 IV）；

[0014] b、将步骤 a 得到的 1,6-二芳基-1,5-己二烯-3,4-二酮（化合物 IV）和 6-(3,4-二氨基苯基)-5-甲基-4,5-二氢哒嗪-3(2H)-酮（化合物 V）按 1:1 ~ 1.1 的摩尔比溶于冰乙酸中，搅拌回流反应 6 ~ 8 小时得到 4,5-二氢-5-甲基-6-(2,3-二-(2-芳基乙烯基))-6-喹喔啉基-3(2H)哒嗪酮（化合物 I）。

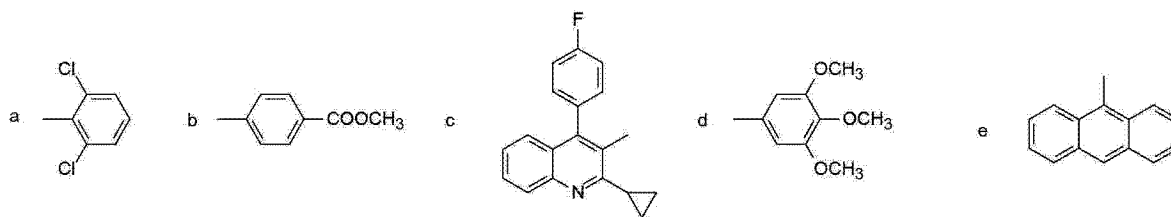
[0015] 本发明的波长可调的二苯乙烯基喹喔啉哒嗪酮类有机发光材料的合成路线如下：

[0016]



[0017] 步骤 a 中所述芳香醛，结构式为 RCHO，其中 R 为芳香基，优选为以下基团的任何一种：

[0018]



[0019] 本发明将三种功能性结构单元芳乙烯基、喹啉基和哒嗪酮基,有效地结合在一个分子中,形成了一类新型多功能基喹啉哒嗪酮类有机发光分子。

[0020] 本发明的多功能基哒嗪酮类化合物结构稳定、易于保存,在氯仿溶液中均显示良好的紫外吸收和较强的荧光发射性能。该类化合物在氯仿溶液中的荧光发射波长位于456~580nm,相应于蓝-绿-黄光,其发光颜色可以通过简单地选择不同的芳基进行调节,从而实现蓝-绿-黄色荧光可调。本发明还保护上述波长可调的二苯乙烯基喹啉哒嗪酮类有机发光材料的应用,包括用于发光器件或荧光传感领域。

[0021] 本发明波长可调的二苯乙烯基喹啉哒嗪酮类有机发光材料的制备方法,操作简单,合成方便,容易纯化。本发明拓展了苯乙烯基喹啉哒嗪酮类化合物的研究和应用领域。

#### 附图说明：

[0022] 图1是实施例1-5得到的化合物在氯仿溶液中的紫外吸收光谱图；

[0023] 图2是实施例1-5得到的化合物在氯仿溶液中的荧光光谱图；

[0024] 其中, Ia、Ib、Ic、Id、Ie 分别表示实施例1-5得到的化合物。

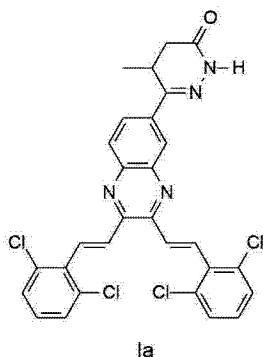
#### 具体实施方式：

[0025] 以下是对本发明的进一步说明,而不是对本发明的限制。

[0026] 本发明用到的实验仪器与型号:Bruker AVANCE-300 核磁共振波谱仪;HORIBA Jobin Yvon Aqualog 吸收和三维荧光扫描光谱仪。

[0027] 实施例1:4,5-二氢-5-甲基-6-(2,3-二(2-(2,6-二氯代苯基)乙烯基)-6-喹啉基)-3(2H)哒嗪酮(化合物Ia)的合成

[0028]



[0029] a、中间体1,6-二(2,6-二氯代苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮的合成

[0030] 在干燥的100毫升圆底烧瓶中,加入1,3-丁二酮(0.01mol)、2,6-二氯代苯甲醛(0.02mol),以及无水乙醇(35毫升),然后在快速搅拌下向该溶液中加入哌啶(0.5毫升),

之后,搅拌回流反应 6~8 小时。冷却至室温后,析出黄色固体,减压抽滤,用无水乙醇洗涤两次,以乙醇-N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂重结晶,真空干燥,得到黄色针状晶体,产率为 20%。熔点为 225-227℃。

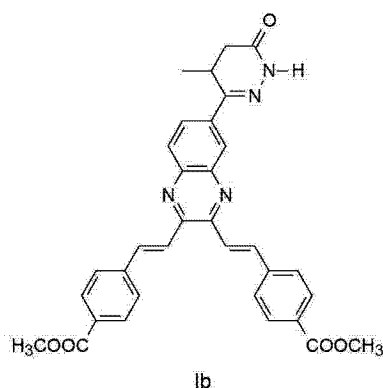
[0031] b、4,5-二氢-5-甲基-6-(2,3-二(2-(2,6-二氯代苯基)乙烯基)-6-喹啉基)-3(2H)吡嗪酮的合成

[0032] 将步骤 a 得到的 1,6-二-(2,6-二氯代苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮(0.001mol)和 6-(3,4-二氨基苯基)-5-甲基-4,5-二氢吡嗪-3(2H)-酮(化合物 V,0.001mol)溶于 30 毫升冰乙酸中,搅拌回流反应 6~8 小时;冷却至室温,搅拌下将反应液倾入冰水中,用氨水调节 pH=7,所得固体物质抽滤,用水洗涤三次,粗产品以乙醇-N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂重结晶,得到黄色固体 4,5-二氢-5-甲基-6-(2,3-二(2-芳基乙烯基)-6-喹啉基)-3(2H)吡嗪酮,产率 61%。熔点为 231-233℃。

[0033]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1.38(d, J=7.2Hz, 3H), 2.58(d, J=16.8Hz, 1H), 2.83(dd, J=16.8, 6.9Hz, 1H), 3.61-3.66(m, 1H), 7.19(t, J=8.1Hz, 2H), 7.41(d, J=8.1Hz, 4H), 7.85(d, J=16.2Hz, 2H), 8.08-8.17(m, 3H), 8.34(s, 1H), 8.36(d, J=8.7Hz, 1H), 8.68(s, 1H)。

[0034] 实施例 2: 4,5-二氢-5-甲基-6-(2,3-二(2-(4-甲氧羰基苯基)乙烯基)-6-喹啉基)-3(2H)吡嗪酮(化合物 Ib)的合成:

[0035]



[0036] a、中间体 1,6-二(4-甲氧羰基苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮的合成

[0037] 按照实施例 1 步骤 a 的方法进行制备,不同的是所用的芳香醛为 4-醛基苯甲酸甲酯。产物为橙黄色固体,产率为 19%。熔点为 249-251℃。

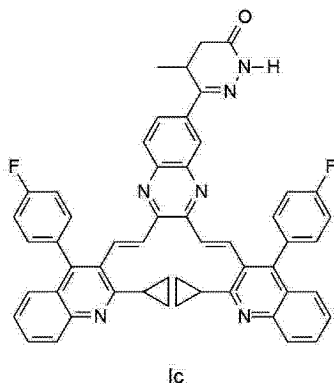
[0038] b、4,5-二氢-5-甲基-6-(2,3-二(2-(4-甲氧羰基苯基)乙烯基)-6-喹啉基)-3(2H)吡嗪酮的合成

[0039] 按照实施例 1 步骤 b 的方法进行制备,不同的是所用的二酮 1,6-二-(4-甲氧羰基苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮和 6-(3,4-二氨基苯基)-5-甲基-4,5-二氢吡嗪-3(2H)-酮的摩尔比为 1:1.1。产物为黄色晶体,产率为 65%。熔点为 155-157℃。

[0040]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1.37(d, J=7.2Hz, 3H), 2.59(d, J=16.5Hz, 1H), 2.83(dd, J=16.9, 6.9Hz, 1H), 3.56-3.62(m, 1H), 3.96(s, 6H), 7.68-7.75(m, 6H), 8.01-8.12(m, 7H), 8.24(d, J=1.5Hz, 1H), 8.33(dd, J=9.0, 1.8Hz, 1H), 9.01(s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR(75MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 16.49, 27.89, 33.87, 52.31, 124.18, 124.28, 126.17, 127.52, 127.56, 129.34, 130.19, 130.46, 135.81, 137.22, 137.39, 140.44, 140.46, 141.65, 142.49, 148.95, 149.01, 152.55, 166.61, 166.64.

[0041] 实施例 3 :4,5-二氢-5-甲基-6-(2,3-二(2-(3-(2-环丙基-4-(4-氟代苯基)喹啉基))乙烯基)-6-喹喔啉基)-3(2H)哒嗪酮(化合物 Ic)的合成:

[0042]



[0043] a、中间体 1,6-二(3-(2-环丙基-4-(4-氟代苯基)喹啉基))-1,5-己二烯-3,4-二酮的合成

[0044] 按照实施例 1 步骤 a 的方法进行制备,不同的是,所用的芳香醛为 2-环丙基-4-(4-氟代苯基)喹啉-3-甲醛,所用的 1,3-丁二酮和 2-环丙基-4-(4-氟代苯基)喹啉-3-甲醛的摩尔比为 1:2.1。得到的产物为黄色固体,产率为 21%。熔点为 233-235℃

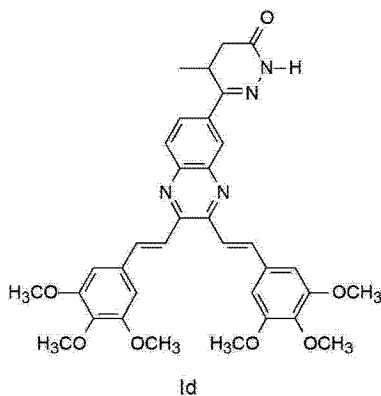
[0045] b、4,5-二氢-5-甲基-6-(2,3-二(2-(3-(2-环丙基-4-(4-氟代苯基)喹啉基))乙烯基)-6-喹喔啉基)-3(2H)哒嗪酮的合成

[0046] 按照实施例 1 步骤 b 的方法进行制备,得到的产物为黄绿色固体,产率为 53%。熔点为 181-183℃。

[0047]  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1.06-1.10 (m, 4H), 1.34 (d,  $J=7.5\text{Hz}$ , 3H), 1.44-1.46 (m, 4H), 2.49-2.59 (m, 3H), 2.80 (dd,  $J=16.9, 6.9\text{Hz}$ , 1H), 3.54-3.59 (m, 1H), 6.83 (d,  $J=15.9\text{Hz}$ , 1H), 6.85 (d,  $J=15.6\text{Hz}$ , 1H), 7.01-7.08 (m, 4H), 7.25-7.41 (m, 8H), 7.61-7.67 (m, 2H), 7.92-8.13 (m, 6H), 8.27 (d,  $J=8.7\text{Hz}$ , 1H), 8.96 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 16.49, 27.89, 33.87, 52.31, 124.18, 124.28, 126.17, 127.52, 127.56, 129.34, 130.19, 130.46, 135.81, 137.22, 137.39, 140.44, 140.46, 141.65, 142.49, 148.95, 149.01, 152.55, 166.61, 166.64.

[0048] 实施例 4 :4,5-二氢-5-甲基-6-(2,3-二(2-(3,4,5-三甲氧基苯基)乙烯基)-6-喹喔啉基)-3(2H)哒嗪酮(化合物 Id)的合成:

[0049]



[0050] a、中间体 1,6-二(3,4,5-三甲氧基苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮的合成

[0051] 按照实施例 1 步骤 a 的方法进行制备,不同的是所用的芳香醛为 3,4,5-三甲氧基苯甲醛。得到的产物为黄色晶体,产率为 10%。熔点为 176-178℃。

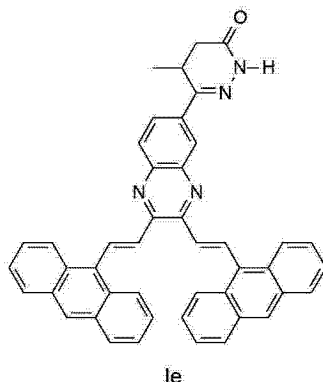
[0052] b、4,5-二氢-5-甲基-6-(2,3-二(2-(3-(2-环丙基-4-(4-氟代苯基)喹啉基))乙烯基)-6-喹啉基)-3(2H)吡嗪酮的合成

[0053] 按照实施例 1 步骤 b 的方法进行制备,得到的产物为黄色固体,产率为 56%。熔点为 198-200℃。

[0054]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1.37(d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 3H), 2.57(d,  $J=16.8\text{Hz}$ , 1H), 2.82(dd,  $J=16.8, 6.6\text{Hz}$ , 1H), 3.56-3.61(m, 1H), 3.92(s, 6H), 3.94(s, 14H), 6.92(s, 4H), 7.52(d,  $J=15.6\text{Hz}$ , 1H), 7.53(d,  $J=15.6\text{Hz}$ , 1H), 7.93(d,  $J=15.6\text{Hz}$ , 2H), 8.03(d,  $J=9.3\text{Hz}$ , 1H), 8.25(s, 1H), 8.31(d,  $J=9.0\text{Hz}$ , 1H), 8.82(s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR(75MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 16.94, 27.93, 33.88, 56.23, 61.08, 104.88, 129.18, 132.01, 138.66, 139.43, 149.54, 153.53, 166.54.

[0055] 实施例 5:4,5-二氢-5-甲基-6-(2,3-二(2-(9-蒽基)乙烯基)-6-喹啉基)-3(2H)吡嗪酮(化合物 Ie)的合成:

[0056]



[0057] a、中间体 1,6-二(9-蒽基)-1,5-己二烯-3,4-二酮的合成

[0058] 按照实施例 1 步骤 a 的方法进行制备,不同的是所用的芳香醛为 9-蒽甲醛。得到的产物为红色晶体,产率为 20%。熔点为 250-252℃。

[0059] b、4,5-二氢-5-甲基-6-(2,3-二(2-(3-(2-环丙基-4-(4-氟代苯基)喹啉基))乙烯基)-6-喹啉基)-3(2H)吡嗪酮的合成

[0060] 按照实施例 1 步骤 b 的方法进行制备,得到的产物为橙黄色固体,产率为 58%。熔点为 209-210℃。

[0061]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1.41(d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 3H), 2.59(d,  $J=16.5\text{Hz}$ , 1H), 2.83(dd,  $J=16.9, 6.9\text{Hz}$ , 1H), 3.63-3.68(m, 1H), 7.39-7.44(m, 8H), 7.55(d,  $J=15.6\text{Hz}$ , 2H), 7.96-7.99(m, 4H), 8.22(d,  $J=9.3\text{Hz}$ , 1H), 8.39-8.43(m, 8H), 8.95(d,  $J=16.5\text{Hz}$ , 1H), 8.97(d,  $J=15.6\text{Hz}$ , 1H), 9.04(s, 1H), 8.31(d,  $J=9.0\text{Hz}$ , 1H), 8.82(s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR(75MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 16.56, 27.97, 33.93, 125.29, 125.64, 126.03, 126.57, 127.27, 127.60, 128.84, 129.64, 129.69, 130.92, 130.99, 131.39, 131.62, 131.68, 135.32, 135.57, 135.62, 141.94, 142.80, 149.26, 152.93, 166.67.

[0062] 实施例 6

[0063] 化合物荧光性能测试

[0064] 将实施例 1-5 得到的化合物(Ia-Ie) 分别配制成浓度为  $2 \times 10^{-5}$ M 氯仿溶液。用 1 厘米荧光池在 HORIBA Jobin Yvon Aqualog 吸收和三维荧光扫描光谱仪上测定紫外吸收和荧光性能。结果如图 1 和 2 所示。紫外吸收和荧光发射的有关数据见表 1。同时观察实施例 1-5 得到的化合物的氯仿溶液在 365nm 紫外灯照射下的荧光颜色变化, 化合物 Ia、Ib、Ic、Id、Ie 在 365nm 紫外灯照射下分别发出深蓝色、蓝色、蓝色、绿色和黄色荧光。

[0065] 由图 1 可知, 实施例 1-5 得到的化合物分子在 240nm ~ 525nm 波段均有明显吸收, 而在大于 525nm 波段无明显吸收。其中实施例 1、2 和 4 得到的化合物有类似的吸收波形, 都表现为两个吸收带, 分别位于 306-331nm 和 395-423nm。实施例 3 和 5 得到的化合物都表现为多个吸收峰或肩峰, 最大吸收峰分别位于 289 和 259nm。

[0066] 实施例 1-5 得到的化合物在氯仿溶液中均显示较强的荧光发射性能。该类化合物在氯仿溶液中的荧光发射波长位于 456 ~ 580nm, 相应于蓝 - 绿 - 黄光。结果说明, 其发光颜色可以通过简单地选择不同的芳基进行调节, 从而实现蓝 - 绿 - 黄色荧光可调, 因此, 可用于发光器件及荧光传感领域。

[0067] 表 1 实施例 1-5 得到的化合物在氯仿溶液中紫外吸收和荧光光谱数据

| 化合物 | $\lambda_{\text{amax}}$ (nm) | $\lambda_{\text{ex}}$ (nm) | $\lambda_{\text{em}}$ (nm) |
|-----|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Ia  | 306                          | 412                        | 456                        |
| Ib  | 319                          | 420                        | 463                        |
| Ic  | 289                          | 412                        | 473                        |
| Id  | 331                          | 438                        | 526                        |
| Ie  | 259                          | 438                        | 580                        |

[0068]

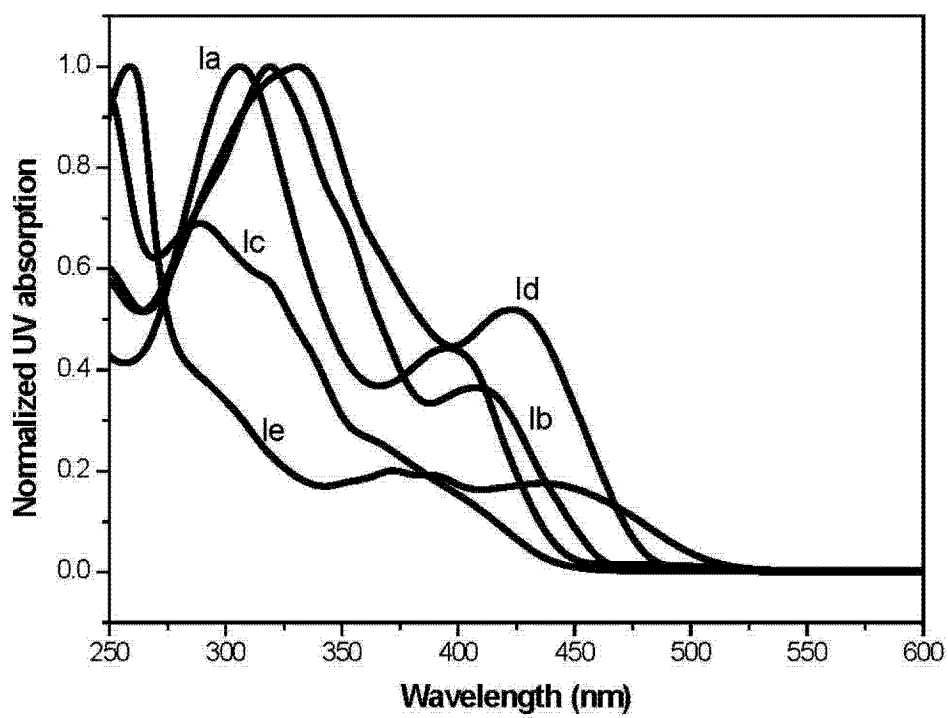


图 1

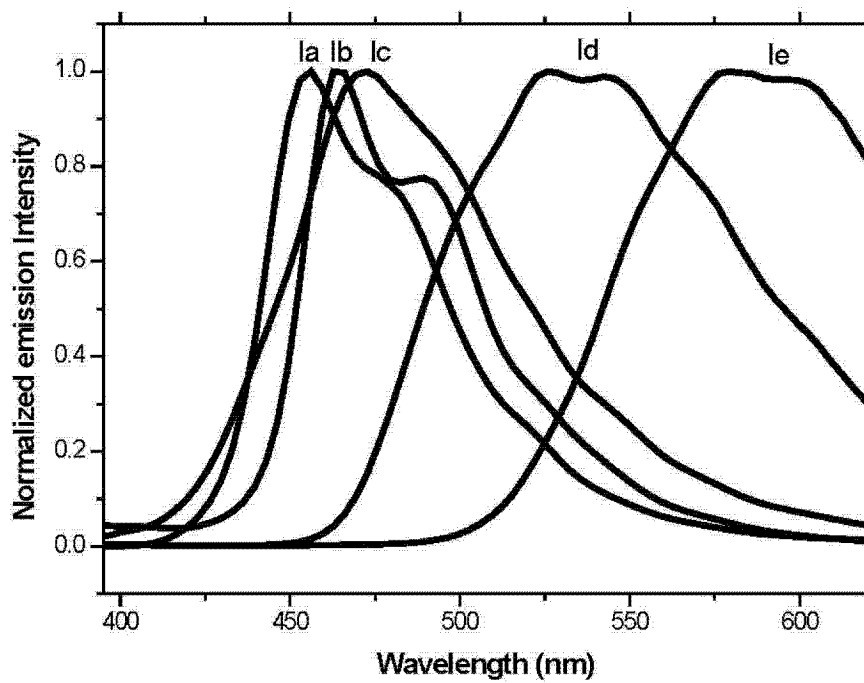


图 2

|                |                                                |         |            |
|----------------|------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 波长可调的二芳乙烯基喹喔啉吡嗪酮类有机发光材料及其制备方法                  |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN103305212A</a>                   | 公开(公告)日 | 2013-09-18 |
| 申请号            | CN201310219255.2                               | 申请日     | 2013-06-05 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 中国广州分析测试中心                                     |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 中国广州分析测试中心                                     |         |            |
| [标]发明人         | 孙一峰<br>陈智勇<br>陈泳<br>王冠华<br>仇镇武<br>刘治国<br>张中强   |         |            |
| 发明人            | 孙一峰<br>陈智勇<br>陈泳<br>王冠华<br>仇镇武<br>刘治国<br>张中强   |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 C07D403/04 C07D401/14                |         |            |
| 其他公开文献         | CN103305212B                                   |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a> |         |            |

#### 摘要(译)

本发明公开了一种式I所示的波长可调的二芳乙烯基喹喔啉吡嗪酮类有机发光材料及其制备方法：其中Ar选自以下基团的任何一种：本发明将三种功能性结构单元芳乙烯基、喹喔啉基和吡嗪酮基，有效地结合在一个分子中，形成了一类新型多功能基喹喔啉吡嗪酮类有机发光分子。本发明波长可调的二芳乙烯基喹喔啉吡嗪酮类有机发光材料的制备方法，操作简单，合成方便，容易纯化，得到的多功能基喹喔啉吡嗪酮类化合物结构稳定、易于保存，在氯仿溶液中均显示良好的紫外吸收和较强的荧光发射性能，可用于发光器件或荧光传感领域。本发明拓展了芳乙烯基喹喔啉吡嗪酮类化合物的研究和应用领域。

