



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103450885 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 18

(21) 申请号 201310307703. 4

C07D 241/42 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 07. 22

C07D 401/14 (2006. 01)

(71) 申请人 南阳师范学院

地址 473061 河南省南阳市卧龙路 1638 号
南阳师范学院

(72) 发明人 赵强 毕冬琴 于林涛 张旭
毛武涛

(74) 专利代理机构 南阳市智博维创专利事务所
41115

代理人 杨士钧

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

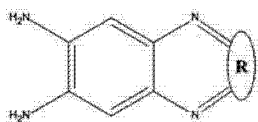
权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

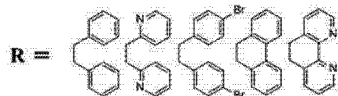
一种基于喹喔啉二胺骨架的有机发光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提出了一种基于喹喔啉二胺骨架的有机发光材料以及其制备方法,该发光材料在不同的溶剂中能够发出不同的光,其结构式为

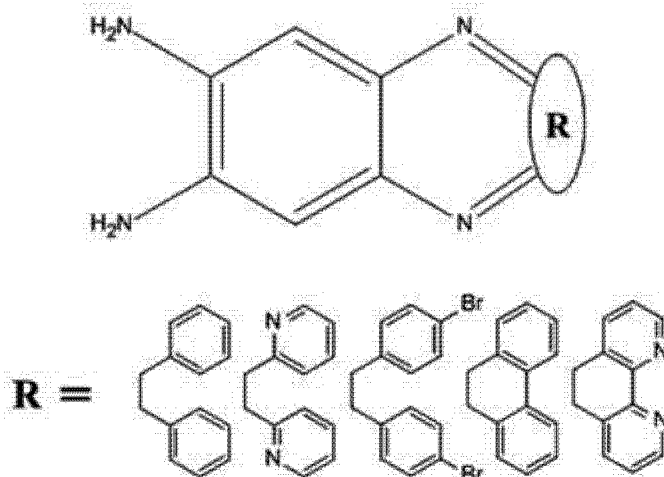


它是由不同取代基的



邻位二酮和 4, 5- 二硝基邻苯二胺进行缩合反应然后进一步还原而得到,该发光材料可以作为新型有机发光材料,在合成过程中部分选用对环境友好的合成路线,不仅成本低廉、操作简捷,而且有利于对环境的保护,属于绿色化学的范畴。

1. 一种基于喹喔啉二胺骨架的有机发光材料,其特征是该有机发光材料结构式为:



该有机发光材料在水、甲醇、乙醇、二氯甲烷或三氯甲烷中溶解,在紫外灯下看到溶液会发出绿色的荧光,紫外灯波长为 365nm;在丙酮、乙腈、丁酮或丙腈中溶解,在紫外灯下看到溶液会发出蓝色的荧光,紫外灯波长为 365nm。

2. 根据权利要求 1 所述的一种基于喹喔啉二胺骨架的有机发光材料的制备方法,其特征是由不同取代基的邻位二酮和 4,5-二硝基邻苯二胺进行缩合反应然后进一步还原而得,采用以下制备步骤:

- (1)、将苯环取代基邻位二酮与 4,5-二硝基邻苯二胺按照摩尔比为 1:1 的比例投料;
- (2)、加入溶剂后,加热回流,搅拌,冷却,过滤,将滤饼重结晶得到中间产物。

(3)、中间产物加入催化剂后和还原剂后,加热回流,搅拌,冷却,过滤,将滤液减压蒸馏得到最终产物。

3. 根据权利要求 2 所述的一种基于喹喔啉二胺骨架的有机发光材料的制备方法,其特征是步骤(2)所述的溶剂为甲醇、乙醇、乙酸中的一种,所属的加热回流时间为 4 小时。

4. 根据权利要求 2 所述的一种基于喹喔啉二胺骨架的有机发光材料的制备方法,其特征是步骤(2)所述的重结晶是采用热水或有机溶剂,其中有机溶剂为乙醇、丙酮或二氯甲烷。

5. 根据权利要求 2 所述的一种基于喹喔啉二胺骨架的有机发光材料的制备方法,其特征是步骤(3)所述的催化剂为 Pd/C,还原剂为水合肼,其中所用有机溶剂为乙醇或甲醇,加热回流时间为 6 个小时。

一种基于喹喔啉二胺骨架的有机发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机发光材料技术领域,涉及一种基于喹喔啉二胺骨架的有机发光材料以及其制备方法。

背景技术

[0002] 光致发光是指物体依赖外界光源进行照射,从而获得能量,产生激发导致发光的现象,它大致经过吸收、能量传递及光发射三个主要阶段,光的吸收及发射都发生于能级之间的跃迁,都经过激发态。而能量传递则是由于激发态的运动。光致发光可以提供一些材料的结构、成分及环境原子排列的信息,是一种非破坏性的、灵敏度高的分析方法,如果将激光应用到这类分析方法中,就可以使这类分析方法更深入到微区、选择激发及瞬态过程的领域,使它又进一步成为重要的研究手段,应用到物理学、材料科学、化学及分子生物学等领域,逐步出现新的边缘学科。

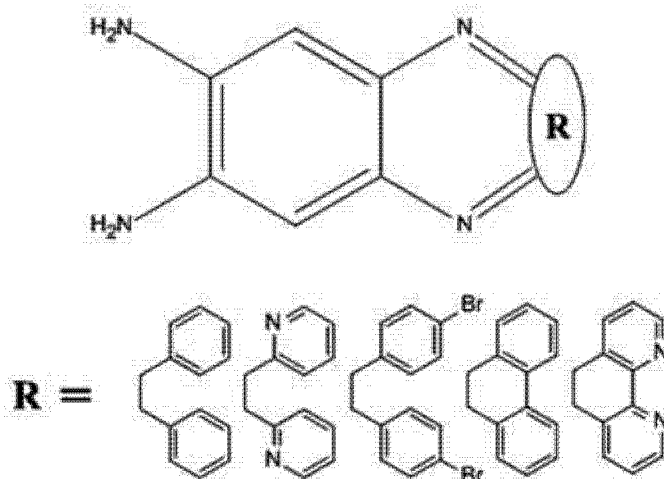
[0003] 有机材料的发光实质上是分子从激发态回到基态产生的辐射跃迁现象。进入 21 世纪,人们对有机发光材料越来越感兴趣,不论是工业还是农业他们都离开发光材料。有机发光材料已经取得了巨大的成就。目前传统的有机发光材料带给人们方便的同时也隐藏着安全隐患和发光不强的弱点,因此改变或改进发光材料的安全性能和发光性能是有机发光材料研究的又一个新的方向。

[0004] 作为有机发光材料的吡啶和苯取代基的喹喔啉具有价廉、质轻、可调的光学性能、良好的成膜性能、较高的光电效率良好的发光性能和安全性能,因此是研究最多的发光材料之一。但是总体来看,研究出来的发光材料无论是新型三线态喹喔啉铱(III)配合物的发光材料还是新型聚对苯撑乙烯撑-喹喔啉共聚物,他们在安全性能上有很多不足和发光性能不够强。因此,此类有机化合物在结构和性能的进一步研发方面具有广阔的空间。

发明内容

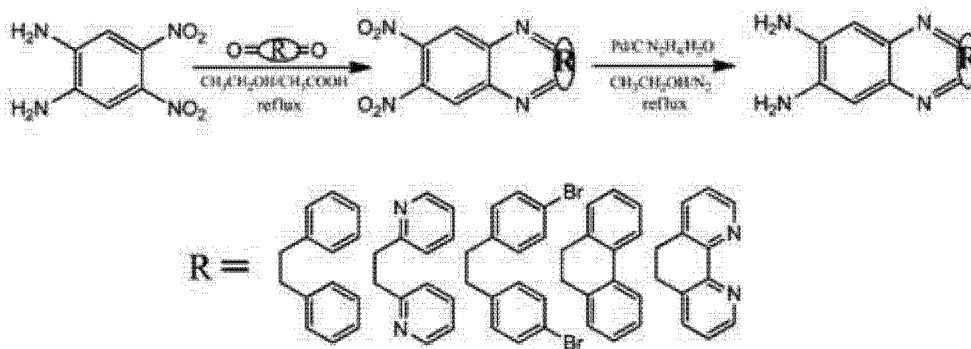
[0005] 本发明所要解决的技术问题提供一种基于喹喔啉二胺骨架的有机发光材料以及其制备方法,该发光材料可作为新型有机发光材料,供后续发光材料的研究。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明所采取的技术方案是:一种基于喹喔啉二胺骨架的有机发光材料,其在不同的溶剂中能够发出不同的光,其结构式为:



该基于喹喔啉二胺骨架的有机发光材料,其制备方法为:

它是由不同取代基的邻位二酮和 4,5-二硝基邻苯二胺进行缩合反应然后进一步还原而得,具体反应方程式如下:



其制备方法为:

(1)、将苯环取代基邻位二酮与 4,5-二硝基邻苯二胺按照摩尔比为 1:1 的比例投料;

(2)、加入溶剂后,加热回流,搅拌,冷却,过滤,将滤饼重结晶得到中间产物。

[0007] (3)、中间产物加入催化剂后和还原剂后,加热回流,搅拌,冷却,过滤,将滤液减压蒸馏得到最终产物。

[0008] 在上述制备方法中,其中:

步骤(2)所述的溶剂为甲醇、乙醇、乙酸中的一种,所属的加热回流时间为 4 小时。

[0009] 步骤(2)所述的重结晶是采用热水或有机溶剂,其中有机溶剂为乙醇、丙酮或二氯甲烷。

[0010] 步骤(3)所述的催化剂为 Pd/C (钯碳催化剂),还原剂为水合肼,其中所用有机溶剂为乙醇或甲醇,加热回流时间为 6 个小时。

[0011] 本发明所制备的一种基于喹喔啉二胺骨架的有机发光材料,其化学性质为:

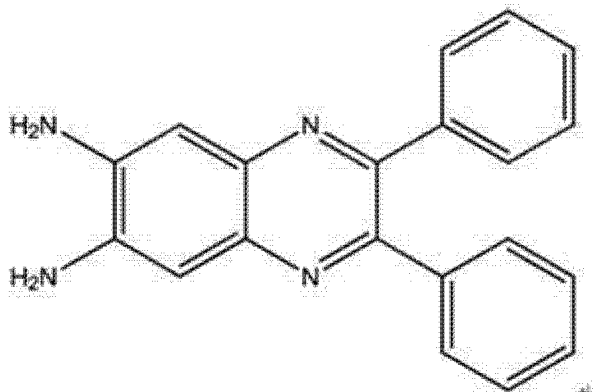
在水、甲醇、乙醇、二氯甲烷或三氯甲烷中溶解,在紫外灯下看到溶液会发出绿色的荧光,紫外灯波长为 365nm;在丙酮、乙腈、丁酮或丙腈中溶解,在紫外灯下看到溶液会发出蓝色的荧光,紫外灯波长为 365nm。

[0012] 本发明采用上述技术方案所制备的一种基于喹喔啉二胺骨架的有机发光材料,其可以作为新型有机发光材料,在合成过程中部分选用对环境友好的合成路线,不仅成本低廉、操作简捷,而且有利于对环境的保护,属于绿色化学的范畴。

具体实施方式

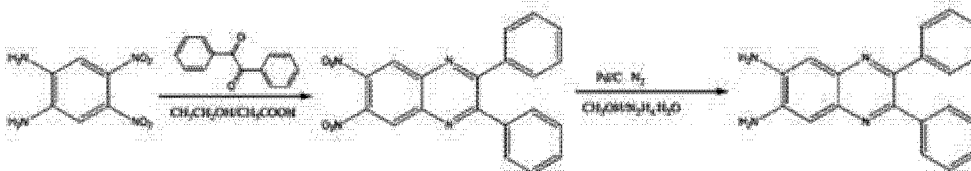
[0013] 实施例 1

本一种基于喹喔啉二胺骨架的化合物,其名称及结构式如下:



2,3-二(2-苯基)喹喔啉-6,7-二胺

它采用的原料是二苯基乙二酮和 4,5-二硝基邻苯二胺,具体的反应方程式如下:



具体的合成步骤为:将二苯基乙二酮与 4,5-二硝基邻苯二胺按 1:1 的比例取料,并将二苯基乙二酮投入到 50 mL 乙醇中,将 4,5-二硝基邻苯二胺溶解于少量乙醇中,然后滴加到二苯基乙二酮的乙醇溶液中。催化剂选用 2 mL 的 CH_3COOH ,加热搅拌回流,4h 后,过滤,烘干,用乙醇重结晶,得到咖啡色固体 6,7-二硝基-2,3-二(2-苯基)喹喔啉。将 6,7-二硝基-2,3-二(2-苯基)喹喔啉 1 克溶解到 300mL 乙醇中,缓慢滴加 8mL 水合肼,催化剂选用 0.3 克 的 Pd/C ,加热搅拌回流,6h 后,过滤,将滤液减压蒸馏得到最终产物 2,3-二(2-苯基)喹喔啉-6,7-二胺。

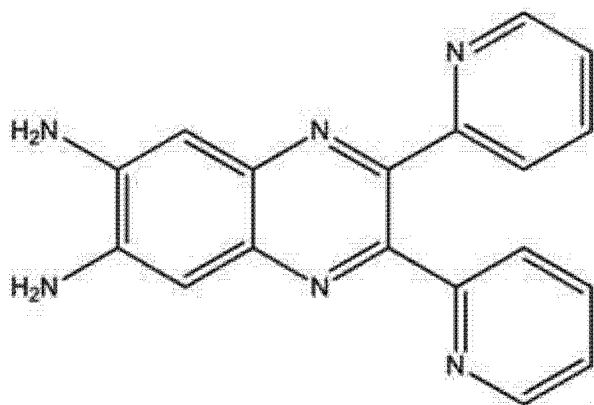
[0014] 2,3-二(2-苯基)喹喔啉-6,7-二胺光学性质测定方法包括以下步骤:

(1)分别配制 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2,3-二(2-苯基)喹喔啉-6,7-二胺的甲醇溶液和丙酮溶液。

[0015] (2) 将配制好的溶液放在紫外灯 365nm 波长下可以看到溶液发出不同的荧光: 2,3-二(2-苯基)喹喔啉-6,7-二胺的甲醇溶液在紫外灯下发出绿色荧光,2,3-二(2-苯基)喹喔啉-6,7-二胺的丙酮溶液在在紫外灯下发出蓝色荧光。

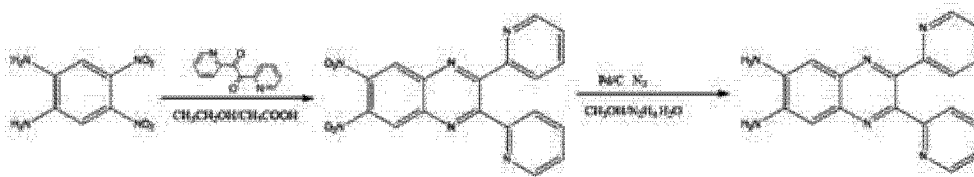
[0016] 实施例 2

一种季戊四醇类手性螺环化合物,其名称及结构式如下:



2,3-二(2-吡啶基)喹喔啉-6,7-二胺

它采用的原料是二吡啶基乙二酮和 4,5-二硝基邻苯二胺,具体的反应方程式如下:



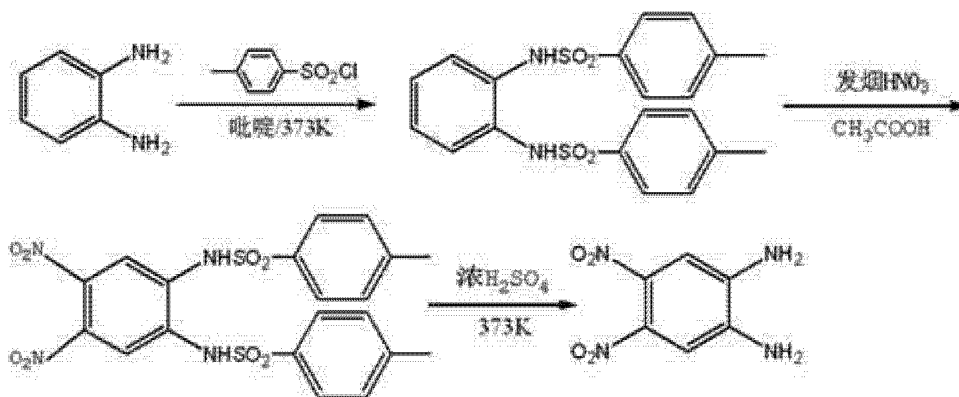
具体的合成步骤为:将二吡啶基乙二酮与 4,5-二硝基邻苯二胺按 1:1 的比例取料,并将二吡啶基乙二酮投入到 50 mL 乙醇中,将 4,5-二硝基邻苯二胺溶解于少量乙醇中,然后滴加到二吡啶基乙二酮的乙醇溶液中。催化剂选用 2 mL 的 CH_3COOH ,加热搅拌回流,6h 后,过滤,烘干,用乙醇重结晶,得到咖啡色固体 6,7-二硝基-2,3-二(2-吡啶基)喹喔啉。将 6,7-二硝基-2,3-二(2-吡啶基)喹喔啉 1 克溶解到 300mL 乙醇中,缓慢滴加 8mL 水合肼,催化剂选用 0.3 克 的 Pd/C ,加热搅拌回流, 4h 后,过滤,将滤液减压蒸馏得到最终产物 2,3-二(2-吡啶基)喹喔啉-6,7-二胺。

[0017] 2,3-二(2-吡啶基)喹喔啉-6,7-二胺光学性质测定方法包括以下步骤:

(1)分别配制 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2,3-二(2-吡啶基)喹喔啉-6,7-二胺的甲醇溶液和丙酮溶液。

[0018] (2)将配制好的溶液放在紫外灯 365nm 波长下可以看到溶液发出不同的荧光:2,3-二(2-吡啶基)喹喔啉-6,7-二胺的甲醇溶液在紫外灯下发出绿色荧光,2,3-二(2-吡啶基)喹喔啉-6,7-二胺的丙酮溶液在在紫外灯下发出蓝色荧光。

[0019] 在上述实施例中,4,5-二硝基邻苯二胺是以邻苯二胺为原料合成而得,具体的反应方程式如下:



具体合成包括以下步骤：将邻苯二胺与甲苯磺酰氯按照摩尔比 1 :2 的比例溶于吡啶中，加热，反应 5h 后停止加热，冷却，处理粗产品得到 1,2-二(对甲苯磺酰胺基)苯；将 1,2-二(对甲苯磺酰胺基)苯溶于冰醋酸中，升温至 60℃，向该体系中缓慢滴加混酸溶液滴加完毕后继续反应 30 分钟，冷却，抽滤得到中间产物 4,5-二硝基-1,2-二(对甲苯磺酰胺基)苯；4,5-二硝基-1,2-二(对甲苯磺酰胺基)苯加入浓硫酸摇匀，水浴加热 4 个小时，冷却，将反应物倒入蒸馏水中，加入 NaHCO₃ 的饱和溶液直到整个体系显示弱酸性，过滤，干燥后得到 4,5-二硝基邻苯二胺。

专利名称(译)	一种基于喹啉二胺骨架的有机发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN103450885A	公开(公告)日	2013-12-18
申请号	CN201310307703.4	申请日	2013-07-22
[标]申请(专利权)人(译)	南阳师范学院		
申请(专利权)人(译)	南阳师范学院		
[标]发明人	赵强 毕冬琴 于林涛 张旭 毛武涛		
发明人	赵强 毕冬琴 于林涛 张旭 毛武涛		
IPC分类号	C09K11/06 C07D241/42 C07D401/14		
代理人(译)	杨士钧		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提出了一种基于喹啉二胺骨架的有机发光材料以及其制备方法，该发光材料在不同的溶剂中能够发出不同的光，其结构式为它是由不同取代基的邻位二酮和4,5-二硝基邻苯二胺进行缩合反应然后进一步还原而得到，该发光材料可以作为新型有机发光材料，在合成过程中部分选用对环境友好的合成路线，不仅成本低廉、操作简捷，而且有利于对环境的保护，属于绿色化学的范畴。

