



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104164230 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201410403668. 0

(22) 申请日 2014. 08. 15

(71) 申请人 宋宝驹

地址 300000 天津市河西区绍兴道四化里
43-304

申请人 徐红珠

(72) 发明人 宋宝驹 徐红珠

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理
有限公司 11246

代理人 龚燮英

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 311/74 (2006. 01)

C07D 401/06 (2006. 01)

C07D 417/06 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

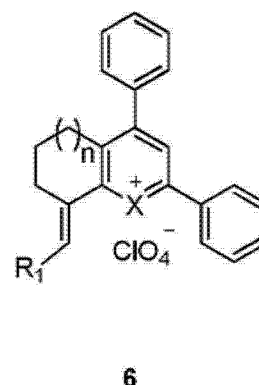
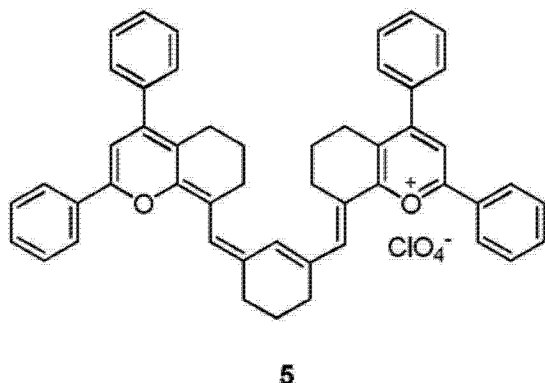
(54) 发明名称

一种新型近红外有机发光材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种新型近红外有机发光材料的制备方法,步骤如下:A. 将 2- 甲基环己酮或环己酮或环戊酮、苯丙烯酰苯、固体氢氧化钾和苄基三乙基氯化铵,室温搅拌制得化学通式 4 ;B. 将化学通式 4 与 R_1-CHO 混合制的化学通式 6,或将化合物 4a 与 5 倍量 1,4- 二氢 -2,6- 二甲氧基苯混合制得化合物 5。化合物经重结晶纯化后收率均大于 80%,远高于文献收率。本发明的方法具有工艺设计合理、收率高、经济可行的优点。

1. 一种有机吡喃鎓或吡啶鎓类发光材料的化学通式如下：



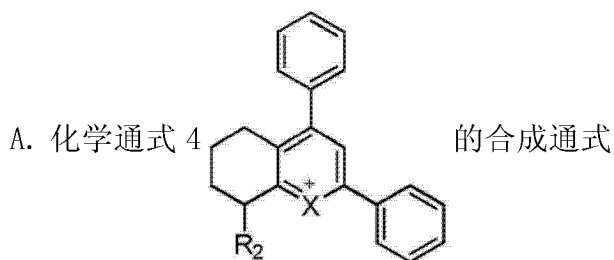
其中X为氧或氮甲基;R₁为8-(5-(6,7-二氢-2,4-二苯基-5H-1-苯并吡喃-8-基)-2,4-三甲烯基-2,4-戊二烯亚基)或2-(3-甲基苯并噻唑)乙烯基或2-(3-甲基苯并噁唑)乙烯基或2-(1,3,3-三甲基吡啶)乙烯基或3-甲氧基-4-羟基苯基或4-羟基苯基或苯基其中的任意一种;n为0或1。

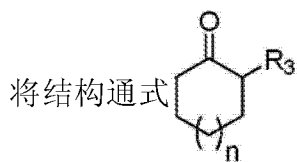
2. 根据权利要求 1 所述的有机吡喃鎓或吡啶鎓类发光材料,其特征在于:所述 X 为氧, R₁ 为 8-(5-(6, 7-二氢-2, 4-二苯基-5H-1-苯并吡喃-8-基)-2, 4-三甲烯基-2, 4-戊二烯亚基)或 2-(3-甲基苯并噻唑)乙烯基或 2-(3-甲基苯并噁唑)乙烯基或 2-(1, 3, 3-三甲基吲哚)乙烯基或 3-羟基-4-甲氧基苯基或 4-甲氧基苯基或 4-羟基苯基或苯基其中的任意一种;n 为 1。

3. 根据权利要求1所述的有机吡喃鎓或吡啶鎓类发光材料,其特征在于:所述X为氮甲基,R₁为8-(5-(6,7-二氢-2,4-二苯基-5H-1-苯并吡喃-8-基)-2,4-三甲烯基-2,4-戊二烯亚基)或2-(3-甲基苯并噻唑)乙烯基或2-(3-甲基苯并噁唑)乙烯基或2-(1,3,3-三甲基吲哚)乙烯基或3-羟基-4-甲氧基苯基或4-甲氧基苯基或4-羟基苯基或苯基其中的任意一种;n为1。

4. 根据权利要求1所述的有机吡喃鎓或吡啶鎓类发光材料,其特征在于:所述X为氮甲基,R₁为8-(5-(6,7-二氢-2,4-二苯基-5H-1-苯并吡喃-8-基)-2,4-三甲烯基-2,4-戊二烯亚基)或2-(3-甲基苯并噻唑)乙烯基或2-(3-甲基苯并噁唑)乙烯基或2-(1,3,3-三甲基吲哚)乙烯基或3-羟基-4-甲氧基苯基或4-甲氧基苯基或4-羟基苯基或苯基其中的任意一种;n为0。

5. 一种权利要求 1 所述的有机吡喃鎓或吡啶鎓类发光材料的制备方法,包括如下步骤:

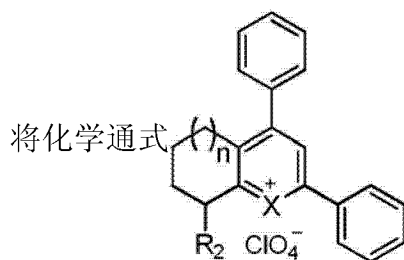




苯丙烯酰苯、固体氢氧化钾和苄基三乙基氯化铵摩尔比 20 : 10 :

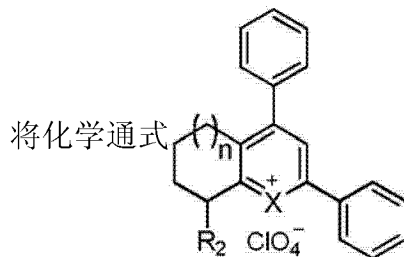
1.2 : 1.2 混合, 其中 n 为 0 或 1, R_3 为氢原子或甲基, 室温搅拌反应 3-4 小时, 然后反应液用氯仿萃取, 萃取液用 Na_2SO_4 干燥, 真空蒸出溶剂后, 母液用四氯化碳 / 己烷 (3:1) 溶液搅拌混合, 析出沉淀, 过滤后获得几乎无色的固体产品 4-1, 收率 80-90%。将产品 4-1 溶于二氯甲烷, 加入摩尔比 1.1 倍甲氨和乙腈的混合液形成红色反应混合液, 反应 12 小时, 然后减压浓缩反应混合液成糊状, 再加入无水乙醚, 使糊状产物与乙醚混合均匀, 过滤。滤饼用冰无水乙醇洗涤, 干燥后用无水乙醇重结晶得产品, 收率 90% ;

B. 化学通式 5 或 6 的合成通式



溶于少量吡啶中, 其中 X 为氧, R_2 为甲基, n 为 1, 再加 5 倍

量 1,4-二氢-2,6-二甲氧基苯混合后, 升温至互溶, 形成反应混合物后, 继续搅拌 10-15 分钟。依次把无水吡啶, 三乙胺分别加入反应混合液中, 继续搅拌回流 10-15 分钟。停止加热后, 将含高氯酸钠的乙醇溶液加到反应液中, 再搅拌 10 分钟, 降温后有沉淀析出, 过滤, 用无水乙醇洗涤滤饼, 干燥后用硝基甲烷重结晶, 获深黑色有光泽粉末化合物 5, 收率 85% ;



加乙酸中, 其中 X 为氧或者氮甲基, n 为 0 或 1, R_2 为氢原

子或甲基, 搅拌形成反应混合溶液。然后把配好 $R_1\text{-CHO}$, 乙酸的溶液加到上述反应混合液中, 再滴加硫酸, 回流 30 分钟, 冷却后过滤沉淀。滤饼用冷乙酸洗涤后干燥, 乙酸重结晶后获产品 6, 收率 80-85%。

一种新型近红外有机发光材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机发光材料的制备方法,尤其涉及一种有机吡喃鎓或吡啶鎓类发光材料的制备方法。

背景技术

[0002] 生命科学飞速发展,与分子识别技术密不可分。分子识别是超分子体系的基本功能之一,将分子之间微观变化及相互作用通过荧光信号传导出来的分子,称为荧光化学传感器分子。由于这类传感器分子具有灵敏度高、选择性好、响应时间短等优越性。因此在基因测序、基因表达、蛋白质标记、以及细胞内成分的位置和动态情况的跟踪,并对细胞进行识别和分类等方面得到广泛的应用。

[0003] 在有机光电子学和红外光导纤维领域,如非线性光学、光学倍频、双光子吸收、信息储存、电致发光、固态或有机薄膜受激辐射发光等方面,都必须以高效率的发光工作物质为基础。

[0004] 目前已商品化的有机发光化合物的吸收和发射波长大多集中在紫外和可见光谱范围(350–650nm),然而能在具有高度穿透性的近红外(650–1000nm)生物组织“窗口”波长范围内使用的产品很少,特别是在1000nm以上光谱区可用于上转换的有机工作物质就更为稀少。由于生物组织在紫外及可见谱区内(350–650nm)对光的高散射和高吸收性,当用荧光技术检测时会显出一定强度的自发荧光,严重干扰并大幅降低检测的灵敏度,从而严重制约荧光技术在生物体内的应用。科学界普遍认为,只有在近红外生物组织“窗口”波长光谱区,以近红外有机发光材料为工作物质的荧光分析技术,才能真正在组织细胞体内得到充分的应用。因为生物组织在近红外“窗口”区吸收小,荧光背景干扰,可以忽略不计,所以检测时具有极高的灵敏度。

[0005] 红外及近红外有机发光材料是近十年发展起来的超分子化学领域的高端技术产品,种类奇缺,价格昂贵。发明更合理的合成方法,开发更低成本的工艺路线是该专利的主要目的。

[0006] 目前已经开发出多种稳定的红外吸收七甲川吡喃鎓染料(heptamethine pyrylium dyes)。8-[5-(6,7-二氢-2,4-二苯基-5H-1-苯并吡喃-8-基)-2,4-三甲烯基-2,4-戊二烯亚基]-5,6,7,8-四氢-2,4-二苯基-1-苯并吡喃鎓高氯酸盐就是其中一种,最大吸收波长为1090nm,该化合物可以用作非线性光学、光学倍频、激光、双光子吸收、生物荧光分析等现代高端技术领域常用的工作物质和基础有机发光材料。文献J. Org. Chem., Vol. 42, No. 5, 1977, 885–888公开了一种合成8-[5-(6,7-二氢-2,4-二苯基-5H-1-苯并吡喃-8-基)-2,4-三甲烯基-2,4-戊二烯亚基]-5,6,7,8-四氢-2,4-二苯基-1-苯并吡喃鎓高氯酸盐的方法,该方法中的中间体2的产率很低,最高为10%,导致整体收率较低,从而影响其扩大化生产。

[0007] 相比之下,传统工艺的吡喃鎓发光材料无论是无取代基的五元或六元脂环烯类的缩合剂、相关发光化合物分子的端基,以及相缩合后的最终产品均存在合成工艺不完善、收

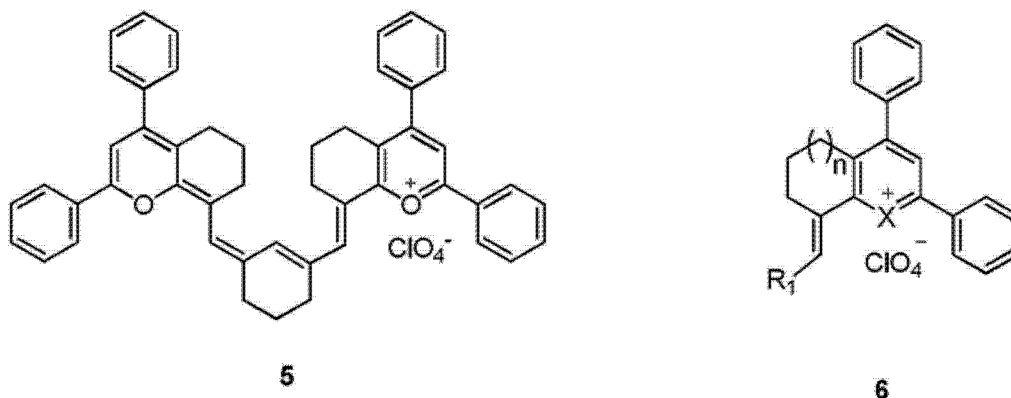
率低等缺点。在参考前人研究的基础上,发明新的吡喃鎓类化合物合成方法,使生产制造工艺更合理,有效降低成本是本发明的要点。因此,需要寻找更经济、收率更高的合成工艺,而本发明解决了该技术问题。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种新型近红外有机类发光材料的制备方法,主要是吡喃鎓或吡啶鎓类发光材料的制备方法。

[0009] 一种有机吡喃鎓或吡啶鎓类发光材料的化学通式如下:

[0010]



[0011] 其中 X 为氧或氮甲基; R_1 为 8-(5-(6,7-二氢-2,4-二苯基-5H-1-苯并吡喃-8-基)-2,4-三甲烯基-2,4-戊二烯亚基)或 2-(3-甲基苯并噻唑)乙烯基或 2-(3-甲基苯并噻唑)乙烯基或 2-(1,3,3-三甲基吡咯)乙烯基或 3-甲氧基-4-羟基苯基或 4-羟基苯基或苯基其中的任意一种; n 为 0 或 1。

[0012] 所述 X 为氧, R_1 为 8-(5-(6,7-二氢-2,4-二苯基-5H-1-苯并吡喃-8-基)-2,4-三甲烯基-2,4-戊二烯亚基)或 2-(3-甲基苯并噻唑)乙烯基或 2-(3-甲基苯并噻唑)乙烯基或 2-(1,3,3-三甲基吡咯)乙烯基或 3-羟基-4-甲氧基苯基或 4-甲氧基苯基或 4-羟基苯基或苯基其中的任意一种; n 为 1。

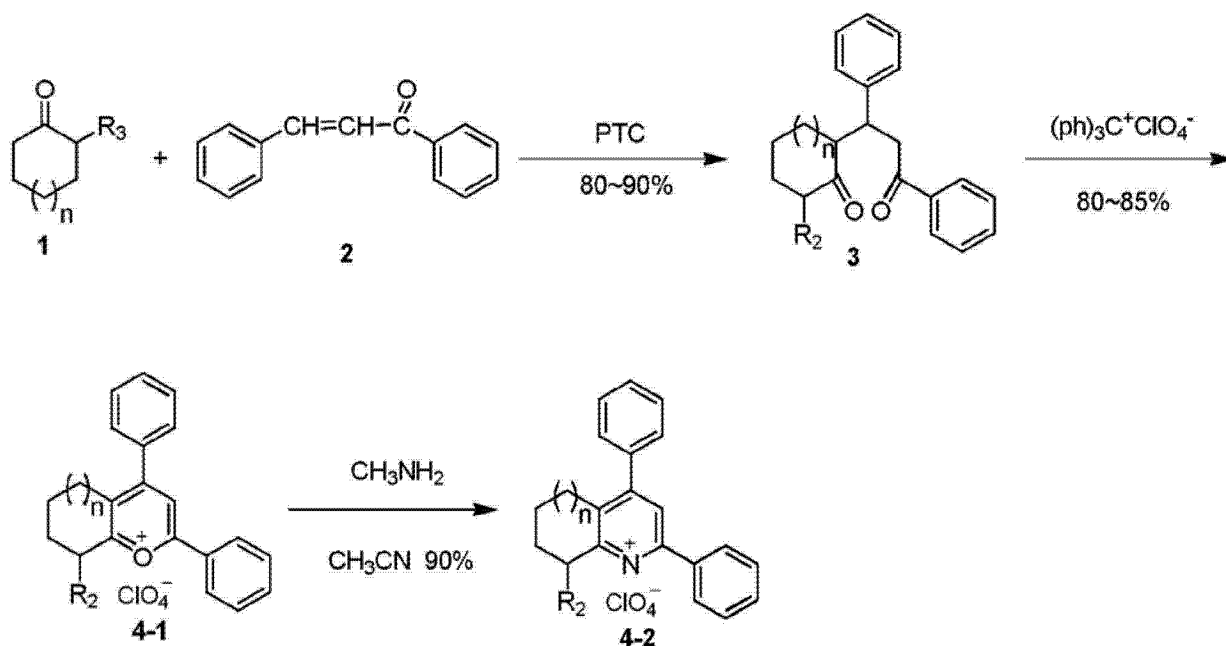
[0013] 所述 X 为氮甲基, R_1 为 8-(5-(6,7-二氢-2,4-二苯基-5H-1-苯并吡喃-8-基)-2,4-三甲烯基-2,4-戊二烯亚基)或 2-(3-甲基苯并噻唑)乙烯基或 2-(3-甲基苯并噻唑)乙烯基或 2-(1,3,3-三甲基吡咯)乙烯基或 3-羟基-4-甲氧基苯基或 4-甲氧基苯基或 4-羟基苯基或苯基其中的任意一种; n 为 1。

[0014] 所述 X 为氮甲基, R_1 为 8-(5-(6,7-二氢-2,4-二苯基-5H-1-苯并吡喃-8-基)-2,4-三甲烯基-2,4-戊二烯亚基)或 2-(3-甲基苯并噻唑)乙烯基或 2-(3-甲基苯并噻唑)乙烯基或 2-(1,3,3-三甲基吡咯)乙烯基或 3-羟基-4-甲氧基苯基或 4-甲氧基苯基或 4-羟基苯基或苯基其中的任意一种; n 为 0。

[0015] 一种有机吡喃鎓或吡啶鎓类发光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0016] A. 化学通式 4 的合成通式

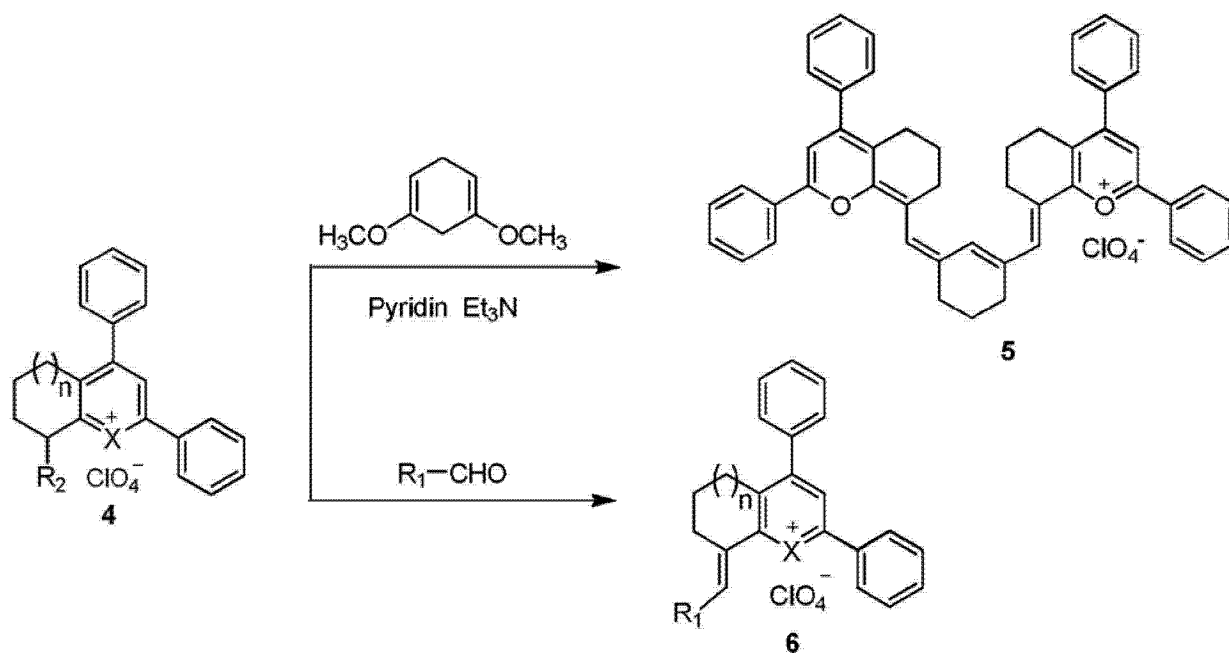
[0017]



[0018] 将结构通式 1、苯丙烯酰苯、固体氢氧化钾和苄基三乙基氯化铵摩尔比 20 : 10 : 1.2 : 1.2 混合, 其中 n 为 0 或 1, R_2 为氢原子或甲基, 室温搅拌反应 3-4 小时, 然后反应液用氯仿萃取, 萃取液用 Na_2SO_4 干燥, 真空蒸出溶剂后, 母液用四氯化碳 / 己烷 (3:1) 溶液搅拌混合, 析出沉淀, 过滤后获得几乎无色的固体产品 4-1, 收率 80-90%。将产品 4-1 溶于二氯甲烷, 加入摩尔比 1.1 倍甲氨和乙腈的混合液形成红色反应混合液, 反应 12 小时, 然后减压浓缩反应混合液成糊状, 再加入无水乙醚, 使糊状产物与乙醚混合均匀, 过滤。滤饼用冰无水乙醇洗涤, 干燥后用无水乙醇重结晶得产品, 收率 90%。

[0019] B. 化学通式 5 或 6 的合成通式

[0020]



[0021] 将化学通式 4 溶于少量吡啶中, 其中 X 为氧, R_2 为甲基, n 为 1, 再加 5 倍量 1, 4-二氢-2, 6-二甲氧基苯混合后, 升温至互溶, 形成反应混合物后, 继续搅拌 10-15 分钟。依次

把无水吡啶,三乙胺分别加入反应混合液中,继续搅拌回流 10-15 分钟。停止加热后,将含高氯酸钠的乙醇溶液加到反应液中,再搅拌 10 分钟,降温后有沉淀析出,过滤,用无水乙醇洗涤滤饼,干燥后用硝基甲烷重结晶,获深黑色有光泽粉末化合物 5,收率 85%。

[0022] 将化学通式 4 加乙酸中,其中 X 为氧或者氮甲基, n 为 0 或 1, R_2 为氢原子,搅拌形成反应混合溶液。然后把配好 R_1 -CHO (R_1 为 3-羟基-4-甲氧基苯基或 4-甲氧基苯基或 4-羟基苯基或苯基),乙酸的溶液加到上述反应混合液中,再滴加硫酸,回流 30 分钟,冷却后过滤沉淀。滤饼用冷乙酸洗涤后干燥,乙酸重结晶后获产品 6 (R_1 为 3-羟基-4-甲氧基苯基或 4-甲氧基苯基或 4-羟基苯基或苯基),收率 80-85%。

[0023] 将化学通式 4 溶于异丙醇/乙腈 (1:1) 溶液中,其中 X 为氧或者氮甲基, n 为 0 或 1, R_2 为氢原子,搅拌形成反应混合液。再加入 R_1 -CHO (R_1 为 2-(3-甲基苯并噻唑)-乙醛或 2-(3-甲基苯并噻唑)-乙醛或 2-(1,3,3-三甲基吡啶)-乙醛),搅拌 15-30 分钟后,冷却,过滤沉淀。滤饼用冰无水乙醇和冰无水乙醚分别洗涤,干燥,无水乙醇重结晶,获产品 6 (R_1 为 2-(3-甲基苯并噻唑)-乙醛或 2-(3-甲基苯并噻唑)-乙醛或 2-(1,3,3-三甲基吡啶)-乙醛),收率 90-95%。

具体实施方式

[0024] 下面实施例用于进一步详细说明本发明,但不以任何形式限制本发明。

[0025] 实施例 1

[0026] 8-[5-(6,7-二氢-2,4-二苯基-5H-1-苯并吡喃-8-基)-2,4-三甲烯基-2,4-戊二烯亚基]-5,6,7,8-四氢-2,4-二苯基-1-苯并吡喃鎓高氯酸盐化合物 (5) 的合成

[0027] 2,4-二苯基-8-甲基-5,6,7,8-四氢-1-苯并吡喃鎓高氯酸盐 4a (其中 X 为氧, n 为 1, R_2 为甲基) (1mmol), 先溶于少量吡啶中,再加 1,4-二氢-2,6-二甲氧基苯 (5mmol) 混合后,升温至互溶,形成反应混合物后,继续搅拌 10-30 分钟。依次把无水吡啶 5ml,三乙胺 (5mmol) 分别加入反应混合液中,继续搅拌回流 10-30 分钟。停止加热后,将含高氯酸钠的乙醇溶液加到反应液中,再搅拌 10 分钟,降温后有沉淀析出,过滤,用无水乙醇洗涤滤饼,干燥后用硝基甲烷重结晶,获深黑色有光泽粉末,收率 85%。熔点 290-291℃,分解 (硝基甲烷)。

[0028] 元素分析: $C_{50}H_{43}ClO_6$ 计算值% :C77.5 ;H5.6

[0029] 测试值% :C77.4 ;H5.4

[0030] 实施例 2

[0031] 8-(4-甲氧基亚苄基)-5,6,7,8-四氢-2,4-二苯基-1-苯并吡喃鎓高氯酸盐 (6a) 的合成

[0032] 将 2,4-二苯基-5,6,7,8-四氢-1-苯并吡喃鎓高氯酸盐 4b (其中 X 为氧, n 为 1, R_2 为氢) (4mmol) 加乙酸 8ml 中,搅拌形成反应混合溶液。然后把配好的 4-甲氧基苯甲醛 (4mmol),乙酸 3ml 的溶液加到上述反应混合液中,再滴加硫酸 0.7-1ml,回流 30-50 分钟,冷却后过滤沉淀。滤饼用冷乙酸洗涤后干燥,乙酸重结晶后获产品,收率 85%。熔点: 223-224℃。

[0033] 元素分析: $C_{29}H_{25}ClO_6$ 计算值% :C68.98 ;H4.96

[0034] 测试值% :C69.03 ;H5.04

[0035] 参照本实施例中所述化合物 6a 的合成方法,分别以 3- 甲氧基 -4 羟基苯甲醛、对羟基苯甲醛、苯甲醛代替 4- 甲氧基苯甲醛进行反应,得到化合物 6b、6c、6d。

[0036] 实施例 3

[0037] 1- 甲基 -2, 4- 二苯基 -8-[2-(1, 3, 3- 三甲基二氢吡啶 -2- 亚基) 乙烯基] -5, 6, 7, 8- 四氢喹啉鎓高氯酸盐 (6e) 的合成

[0038] 在搅拌条件下,于异丙醇和乙腈 (体积比 1:1) 的混合溶液中,加入 2, 4- 二苯基 -5, 6, 7, 8- 四氢 -1- 苯并吡喃鎓高氯酸盐 4c (其中 X 为氮甲基, n 为 1, R₂ 为氢) (2.5mmol), 然后加热至溶解形成反应混合液,再加 (1, 3, 3- 三甲基 -1, 3- 二氢 -吡啶 -2- 亚基) - 乙醛 (2.5mmol), 搅拌 15-30 分钟后,过滤产物沉淀。滤饼用冰无水乙醇和冰无水乙醚分别洗涤,干燥后用无水乙醇重结晶, 收率 95%, 熔点 203-204℃。

[0039] 元素分析 :C₃₅H₃₅ClN₂O₄ 计算值% :Cl16.1 ;N4.8

[0040] 测试值% :Cl16.1 ;N5.0

[0041] 参照本实施例中所述化合物 6e 的合成方法,分别 (3- 甲基 -3 氢 - 苯并噻唑 -2- 亚基) - 乙醛、(3- 甲基 -3 氢 - 苯并噻唑 -2- 亚基) - 乙醛以进行反应,得到化合物 6f、6g。

[0042] 实施例 4

[0043] 3- 甲基 -2- {2-(2, 4- 二苯基 -5, 6, 7, 8- 四氢环己二烯并 [b] 吡喃 -7- 基) 乙烯基} - 苯并噻唑鎓高氯酸盐 6h 的合成

[0044] 在搅拌条件下,于异丙醇和乙腈 (体积比 1:1) 的混合溶液中,将 2, 4- 二苯基 -5, 6, 7, 8- 四氢 -1- 苯并吡喃鎓高氯酸盐 4b (其中 X 为氧, n 为 1, R₂ 为氢) (2.5mmol) 相混合,然后加热至溶解形成反应混合液,再加 (3- 甲基 -3 氢 - 苯并噻唑 -2- 亚基) - 乙醛 (2.5mmol), 搅拌 15-30 分钟后,过滤产物沉淀。滤饼用冰无水乙醇和冰无水乙醚分别洗涤,干燥后用无水乙醇重结晶获产物 6h, 收率 90%, 熔点 269-270℃。

[0045] 元素分析 :C₃₁H₂₆O₅NC1S 计算值% :C66.49 ;H4.64

[0046] 测试值% :C66.70 ;H4.63

[0047] 参照本实施例中所述化合物 6h 的合成方法,分别 (3- 甲基 -3 氢 - 苯并噻唑 -2- 亚基) - 乙醛、(1, 3, 3- 三甲基 -1, 3- 二氢 -吡啶 -2- 亚基) - 乙醛以进行反应,得到化合物 6i、6j。

[0048] 实施例 5

[0049] 2, 4- 二苯基 -8-[2-(1, 3, 3- 三甲基 - 二氢吡啶 -2- 亚基) 乙烯基] -6, 7- 二氢 -5H- 环戊二烯并 [b] 吡喃鎓高氯酸盐 6k 的合成

[0050] 在搅拌条件下,于异丙醇和乙腈 (体积比 1:1) 的混合溶液中,加入 6, 7- 二氢 -2, 4- 二苯基 -5H- 环戊二烯并 [b] 吡喃鎓高氯酸盐 4d (其中 X 为氧, n 为 0, R₂ 为氢) (2.5mmol), 然后加热至溶解形成反应混合液,再加 (1, 3, 3- 三甲基 -1, 3- 二氢 -吡啶 -2- 亚基) - 乙醛 (2.5mmol), 搅拌 15-30 分钟后,过滤产物沉淀。滤饼用冰无水乙醇和冰无水乙醚分别洗涤,干燥后用无水乙醇重结晶, 获得产品 6k, 收率 95%, 熔点 245-247℃。

[0051] 元素分析 :C₃₃H₃₀ClNO₅ 计算值% :Cl16.2 ;N2.5

[0052] 测试值% :Cl16.5 ;N2.6

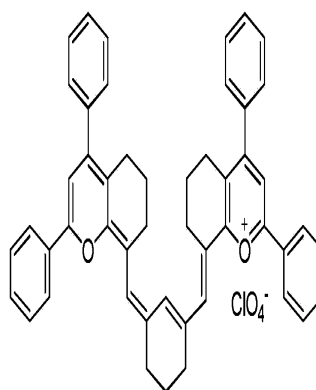
[0053] 参照本实施例中所述化合物 6k 的合成方法,分别 (3- 甲基 -3 氢 - 苯并噻唑 -2- 亚基) - 乙醛、(3- 甲基 -3 氢 - 苯并噻唑 -2- 亚基) - 乙醛以进行反应,得到化合物 6l、6m。

[0054] 以上对本发明的一个实施例进行了详细说明,但所述内容仅为本发明的较佳实施例,不能被认为用于限定本发明的实施范围。凡依本发明申请范围所作的均等变化与改进等,均应仍归属于本发明的专利涵盖范围之内。

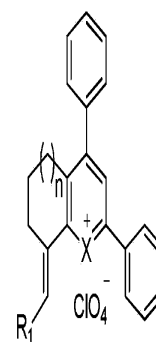
专利名称(译)	一种新型近红外有机发光材料的制备方法		
公开(公告)号	CN104164230A	公开(公告)日	2014-11-26
申请号	CN201410403668.0	申请日	2014-08-15
[标]申请(专利权)人(译)	宋宝驹 徐红珠		
申请(专利权)人(译)	宋宝驹 徐红珠		
当前申请(专利权)人(译)	宋宝驹 徐红珠		
[标]发明人	宋宝驹 徐红珠		
发明人	宋宝驹 徐红珠		
IPC分类号	C09K11/06 C07D311/74 C07D401/06 C07D417/06		
其他公开文献	CN104164230B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种新型近红外有机发光材料的制备方法，步骤如下：A. 将2-甲基环己酮或环己酮或环戊酮、苯丙烯酰苯、固体氢氧化钾和苄基三乙基氯化铵，室温搅拌制得化学通式4；B. 将化学通式4与R¹-CHO混合制的化学通式6，或将化合物4a与5倍量1,4-二氢-2,6-二甲氧基苯混合制得化合物5。化合物经重结晶纯化后收率均大于80%，远高于文献收率。本发明的方法具有工艺设计合理、收率高、经济可行的优点。



5



6