



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103555320 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 05

(21) 申请号 201310509066. 9

(22) 申请日 2013. 10. 25

(71) 申请人 泰山学院

地址 271000 山东省泰安市迎宾大道中段

(72) 发明人 孙一峰 吴仁涛 侯现明 郑泽宝

马世营 段文增 何国芳

(74) 专利代理机构 泰安市泰昌专利事务所

37207

代理人 姚德昌

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 9/6574 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

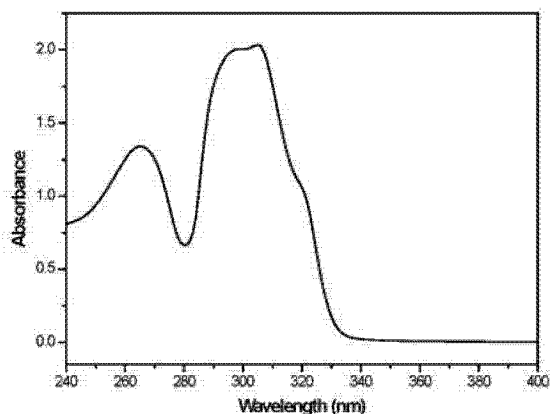
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

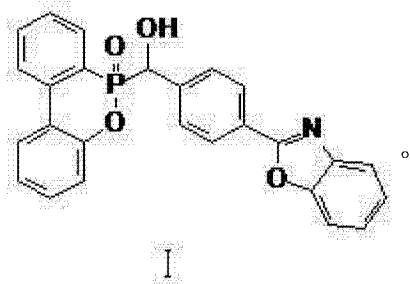
一种磷杂菲基苯并噁唑类紫外发光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种式 I 所示的磷杂菲基苯并噁唑类紫外发光材料及其制备方法。本发明将二种功能性结构单元苯并噁唑和磷杂菲基团经有效结合,形成了一种磷杂菲功能化的苯并噁唑类有机发光分子。本发明所述的发光材料可由 4-(2-苯并噁唑基)苯甲醛和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物反应得到。本发明的制备方法,原料易得,操作简单,合成方便,容易纯化,得到的磷杂菲基苯并噁唑化合物结构稳定,表现出紫外发光特性,在发光器件、荧光增白、防伪材料或荧光敏感等领域具有潜在应用价值。本发明拓展了苯并噁唑和磷杂菲类化合物的研究领域。



1. 一种式 I 所示的磷杂菲基苯并噁唑类紫外发光材料：



2. 一种权利要求 1 所述的磷杂菲基苯并噁唑类紫外发光材料的制备方法,其特征在
于将摩尔比为 1:1 ~ 1.2 的 4-(2- 苯并噁唑基) 苯甲醛和 9, 10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂
菲 -10- 氧化物(DOPPO)溶于有机溶剂中,在氮气保护下,搅拌回流反应 5~9 小时,得到目标
产物。
3. 根据权利要求 2 所述的磷杂菲基苯并噁唑类紫外发光材料的制备方法,其特征在
于,所述有机溶剂为甲苯或二甲苯,或乙苯或氯苯。
4. 权利要求 1 所述的磷杂菲基苯并噁唑类紫外发光材料的应用。
5. 根据权利要求 4 所述的磷杂菲基苯并噁唑类紫外发光材料的应用,其特征在在于用于
发光器件、荧光增白、防伪材料或荧光敏感。

一种磷杂菲基苯并噁唑类紫外发光材料及其制备方法

[0001] 技术领域：

本发明属于有机发光材料技术领域，具体涉及一种磷杂菲基苯并噁唑类紫外发光材料及其制备方法。

[0002] 背景技术：

有机发光材料广泛应用于有机电致发光器件、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] 目前，有机发光材料研究的一个热点问题就是如何改进材料的固态发射性能，因为多数情况下，有机发光材料往往在稀溶液中显示出强的荧光，而在固态或聚集态时则仅有较弱的荧光或几乎不发光，所以研究开发强的固态荧光发射材料成为当前光电材料领域的一个极为重要的课题。

[0004] 紫外有机发光技术因具有面发光、低驱动电压、高发光效率、低制备成本等诸多优势，可应用于显示、光刻、生物、固态白光光源、仪器分析及信息存储等多个领域，具有广阔的应用前景。但是，目前涉及紫外有机发光材料的研究较少，并且存在紫外发光材料种类少、发光效率不高、器件寿命较低等问题。

[0005] 苯并噁唑类化合物是一类重要的杂环化合物，广泛应用于医药、荧光增白剂、激光染料、荧光探针、电致发光器件等方面。9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物是近年来开发的新型无卤阻燃材料，因其良好的阻燃特性和溶解性能正在受到广泛的关注，并开展了广泛的研究，但是，有关DOPO及其衍生物的研究往往仅限于阻燃材料领域(如中国专利CN101376665A, CN102757579A, CN103044708A等)，而作为光学材料的研究较少，特别是对其衍生物固态发光特性的研究更少。中国专利CN101679851A公开了一类磷杂菲化合物及其在发光二极管中的应用，但这类化合物制备步骤较多，工艺复杂，不易提纯，较难于工业化推广生产。

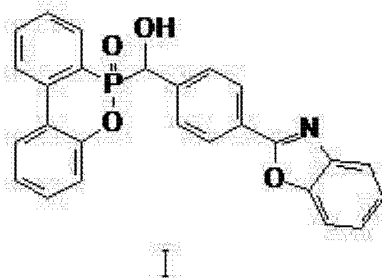
[0006] 再者，通过将两种功能性结构单元苯并噁唑和磷杂菲基团经简单、有效结合，形成磷杂菲功能化的苯并噁唑类有机化合物，并考察其发光特性，在现有技术中尚未见报道。

[0007] 发明内容：

本发明的目的之一在于提供一种磷杂菲基苯并噁唑类紫外发光材料。

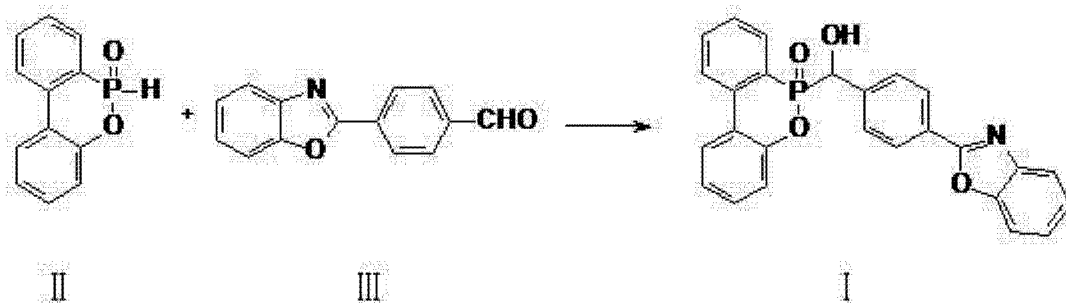
[0008] 本发明是通过以下技术方案实现的：

一种磷杂菲基苯并噁唑类紫外发光材料的结构如式 I 所示：



本发明的另一目的是提供上述紫外发光材料的制备方法。

[0009] 本发明所述的有机发光材料的合成路线如下：



将摩尔比为 1:1 ~ 1.2 的 4-(2-苯并噁唑基)苯甲醛(化合物III)和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)(化合物II)溶于有机溶剂中,在氮气保护下,搅拌回流反应 5~9 小时,得到目标产物。

[0010] 所述有机溶剂为甲苯或二甲苯,或乙苯或氯苯。

[0011] 本发明通过将两种功能性结构单元苯并噁唑和磷杂菲基团经有效结合,形成了一种磷杂菲功能化的苯并噁唑类有机化合物。由于苯并噁唑结构单元是一个重要的发色团,含有这种结构单元的有机分子具有良好的光学特性和广泛的应用价值;另一方面,磷杂菲则是一个具有优异阻燃特性的基团,含有这种结构单元的化合物是一类新型无卤阻燃材料。因此,本发明的磷杂菲基苯并噁唑化合物兼具阻燃与发光两种特性,是一类新型功能发光材料。

[0012] 本发明在分子中引入了磷杂菲基团,由于该基团是非平面性杂环,因此能有效减少高浓度时分子间的相互作用,防止浓度猝灭;同时也可抑制材料的结晶化,降低结晶度,从而具有良好的成膜性能。

[0013] 本发明的磷杂菲基苯并噁唑化合物具有良好的溶解性和热稳定性,而且在溶液中和固态情况下均具有良好的紫外荧光发射特性。该有机发光材料,在四氢呋喃溶液中呈现出紫外发射特性,其荧光发射峰位于 348 nm;固态时,在 270 nm 光激发下,其荧光发射峰为 374 nm。该发光材料在发光器件、荧光增白、防伪材料、荧光敏感及无卤阻燃材料等领域具有潜在应用价值。同时,该化合物提供了一种获得紫外发光材料的新途径,拓展了苯并噁唑和磷杂菲类化合物的研究领域。

[0014] 本发明提出的方法,原料易得,操作简单,合成方便,容易纯化,溶剂可回收利用,适宜于工业生产。同时,由于所选原料为荧光增白剂和阻燃剂产业的中间体,因此,又为相关产业的综合开发利用、产业升级找到了一条新的有效途径。

[0015] 附图说明：

图 1 是实施例 1 得到的化合物在四氢呋喃溶液中的紫外吸收光谱图；

图 2 是实施例 1 得到的化合物在四氢呋喃溶液中的激发和发射光谱图；

图 3 是实施例 1 得到的化合物的固态荧光光谱图。

[0016] 具体实施方式：

以下是对本发明的进一步说明,而不是对本发明的限制。

[0017] 实施例 1:磷杂菲基苯并噁唑化合物(化合物 I)的制备

将 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)(化合物 II)(0.01 mol)和

4-(2- 苯并噁唑基) 苯甲醛(化合物III) (0.01 mol)溶于 30 毫升甲苯中,在氮气保护下,搅拌回流反应 6 小时,冷却至室温后,析出白色固体,减压抽滤,粗产品用甲苯-甲醇混合溶剂重结晶,真空干燥,得到目标产物,产率为 62 %。熔点 206~208 °C。

[0018] ^1H NMR (300 MHz, DMSO/TMS) δ : 5.36 (d, J = 13.5 Hz, 1H), 5.55 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.51-6.66 (m, 2H), 7.14-7.29 (m, 6H), 7.42-7.62 (m, 12H), 7.79-7.84 (m, 6H), 8.00-8.24 (m, 8H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO/TMS) δ : 70.56, 70.94, 72.08, 72.47, 110.91, 119.39, 119.47, 119.56, 119.64, 119.79, 121.07, 121.19, 121.43, 123.06, 123.47, 123.59, 123.74, 123.86, 124.10, 124.34, 124.89, 125.28, 125.54, 126.68, 126.73, 126.76, 127.78, 127.84, 128.03, 128.17, 128.20, 128.41, 128.58, 128.86, 130.53, 130.71, 130.99, 131.65, 133.63, 133.79, 136.14, 136.21, 141.05, 141.19, 141.49, 150.02, 150.15, 150.18, 162.11. ^{31}P NMR (121 MHz, DMSO) δ : 30.69. ESI-MS m/z : 438.0 (M-H)⁻, 或 440.1 (M+H)⁺。

[0019] 实施例 2 :磷杂菲基苯并噁唑化合物(化合物 I) 的制备

按实施例 1 的方法得到,不同的是,4-(2- 苯并噁唑基) 苯甲醛(化合物III)和 9,10- 二氢-9- 氧杂-10- 磷杂菲-10- 氧化物(DOPO)(化合物 II)的摩尔比为 1 : 1.2,产率为 65%。

[0020] 实施例 3 :磷杂菲基苯并噁唑化合物(化合物 I) 的荧光性能测试

将实施例 1 得到的化合物 I 配制成浓度为 6×10^{-5} M 四氢呋喃溶液,用 1 厘米样品池在 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。同时测定固态发光光谱,激发波长为 270 nm,结果见图 3。

[0021] 由图 1 可知,实施例 1 得到的化合物 I 分子在 240 nm ~ 360 nm 波段有二个明显的吸收带,峰位分别是 265 nm 及 305 nm,而在大于 360 nm 波段无明显吸收。由图 2 可知,实施例 1 得到的化合物 I 分子在四氢呋喃溶液中的最大激发波长为 318 nm,其荧光发射峰位于 348 nm,为紫外发光。由图 3 可知,实施例 1 得到的化合物 I 的固体粉末,在波长为 270 nm 的光激发下,呈现强的紫外光发射,其发射峰为 374 nm。

[0022] 结果说明,该化合物在溶液中和固态时均具有紫外发光特性。该化合物不仅提供了一种获得紫外发光材料的新途径,而且也可以通过分子设计和结构改造,来获得不同波长的发光材料。因此,该化合物能够成为一种新型的分子骨架,用于开发新型高效有机发光材料。

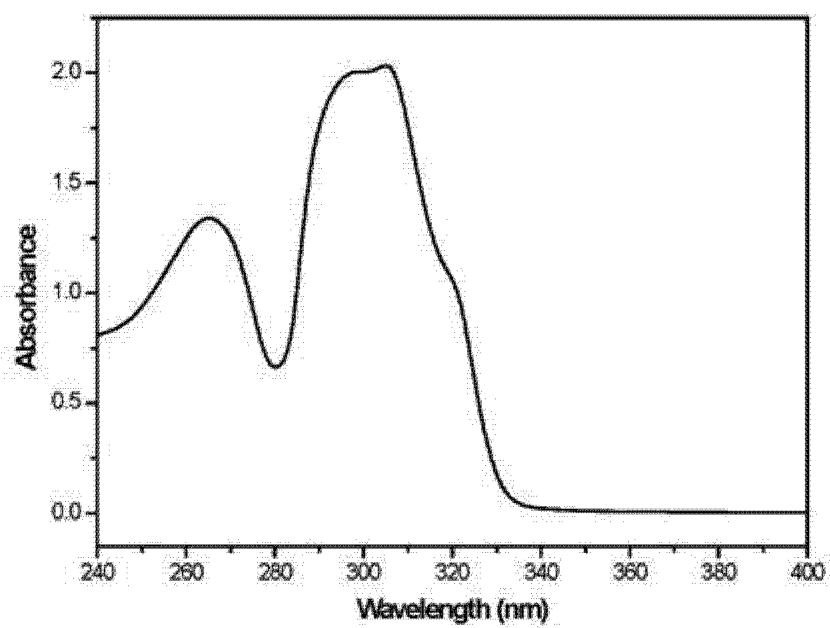


图 1

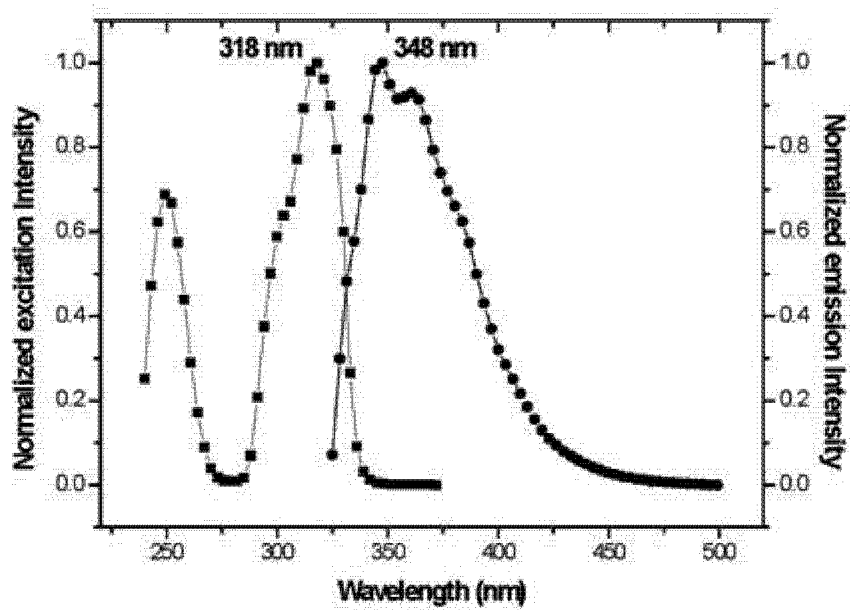


图 2

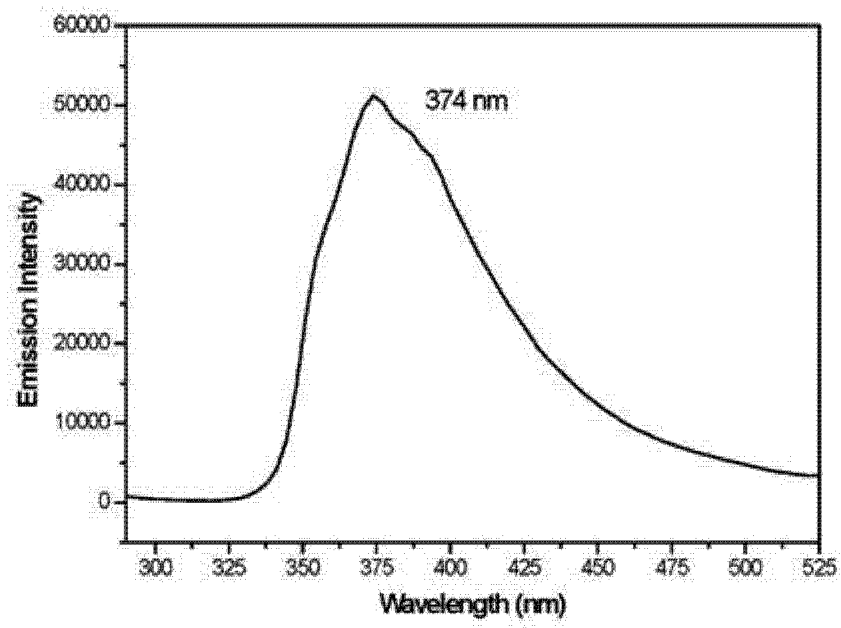


图 3

专利名称(译)	一种磷杂菲基苯并噻唑类紫外发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN103555320A	公开(公告)日	2014-02-05
申请号	CN201310509066.9	申请日	2013-10-25
[标]申请(专利权)人(译)	泰山学院		
申请(专利权)人(译)	泰山学院		
当前申请(专利权)人(译)	泰山学院		
[标]发明人	孙一峰 吴仁涛 侯现明 郑泽宝 马世营 段文增 何国芳		
发明人	孙一峰 吴仁涛 侯现明 郑泽宝 马世营 段文增 何国芳		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/6574 H01L51/54		
其他公开文献	CN103555320B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种式I所示的磷杂菲基苯并噻唑类紫外发光材料及其制备方法。本发明将二种功能性结构单元苯并噻唑和磷杂菲基团经有效结合，形成了一种磷杂菲功能化的苯并噻唑类有机发光分子。本发明所述的发光材料可由4-(2-苯并噻唑基)苯甲醛和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物反应得到。本发明的制备方法，原料易得，操作简单，合成方便，容易纯化，得到的磷杂菲基苯并噻唑化合物结构稳定，表现出紫外发光特性，在发光器件、荧光增白、防伪材料或荧光敏感等领域具有潜在应用价值。本发明拓展了苯并噻唑和磷杂菲类化合物的研究领域。

