



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109749736 A

(43)申请公布日 2019.05.14

(21)申请号 201811562796.4

(22)申请日 2018.12.20

(71)申请人 江苏第二师范学院(江苏省教育科学
学研究院)

地址 210013 江苏省南京市鼓楼区北京西
路77号

(72)发明人 黄斌 花书贵 张颖 赵强

(74)专利代理机构 南京众联专利代理有限公司
32206

代理人 卢倩

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 471/06(2006.01)

G01N 21/64(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图2页

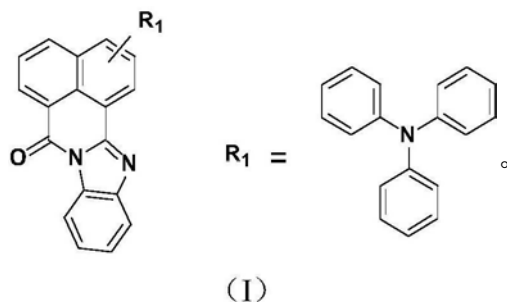
(54)发明名称

一种压致发光材料及制备方法和应用

(57)摘要

本发明属于有机发光材料技术领域,具体涉及一种压致发光材料及制备方法和应用,本发明制备了两种基于三苯胺取代苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮的压致发光材料:3-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮和4-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮;本发明制备的两种材料,在外界刺激如摩擦、加热和溶剂熏蒸作用下,其荧光颜色发生明显改变,具有压致发光性能,可应用于检测、化学传感领域。

1. 一种压致发光材料,其特征在于,所述材料为3-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮或4-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮,其结构式如式(I)所示:



2. 如权利要求1所述的压致发光材料,其特征在于,所述3-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮的单晶结构参数为:单斜晶系,空间群 $P2_1/c$,晶轴 $a = 8.695(4) \text{ \AA}$, $b = 7.797(4) \text{ \AA}$, $c = 38.172(18) \text{ \AA}$,晶面间夹角 $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.38(4)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$,单位晶格体积($V_{\text{单位晶格}}$)为 $2521.4(19) \text{ \AA}^3$,晶格中的分子数(Z)为4,密度(d)为 1.353 Mg/m^3 ;所述4-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮的单晶结构参数为:单斜晶系,空间群 $P2_1/c$,晶轴 $a = 8.803(18) \text{ \AA}$, $b = 7.817(16) \text{ \AA}$, $c = 37.849(8) \text{ \AA}$,晶面间夹角 $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.67(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V_{\text{单位晶格}}$ 为 $2604.3(9) \text{ \AA}^3$,晶格中的分子数(Z)为4,密度(d)为 1.310 Mg/m^3 。

3. 一种压致发光材料的制备方法,其特征在于,包含以下步骤:

将3-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮或4-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮,分别与三苯胺-4-硼酸发生偶联反应得到3-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮或4-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮。

4. 如权利要求3所述的压致发光材料的制备方法,其特征在于,所述偶联反应在四(三苯基磷)钯、碳酸钾、乙醇、甲苯和水的存在下进行。

5. 如权利要求4所述的压致发光材料的制备方法,其特征在于,所述3-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮、三苯胺-4-硼酸、四(三苯基磷)钯、碳酸钾、乙醇、甲苯、水的摩尔比为 $1:1 \sim 2:0.1 \sim 0.2:2 \sim 4:30 \sim 100:30 \sim 100:50 \sim 200$;

所述4-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮、三苯胺-4-硼酸、四(三苯基磷)钯、碳酸钾、乙醇、甲苯、水的摩尔比为 $1:1 \sim 2:0.1 \sim 0.2:2 \sim 4:30 \sim 100:30 \sim 100:50 \sim 200$ 。

6. 如权利要求4所述的压致发光材料的制备方法,其特征在于,所述偶联反应的具体步骤为:

将3-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮或4-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮,分别与三苯胺-4-硼酸、四(三苯基磷)钯、碳酸钾、乙醇、甲苯和水混合均匀,在 N_2 保护下发生偶联反应,回流反应,制得压致发光材料。

7. 如权利要求6所述的压致发光材料的制备方法,其特征在于,所述偶联反应,回流反应结束后,通过过滤、重结晶纯化产物。

8. 一种压致发光材料的转化方法, 其特征在于, 所述转发方法为:

将3-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮或4-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮的黄色晶体碾磨后, 黄色晶体转变成红色粉末;

将所述红色粉末在150℃加热30s或用烷烃蒸气熏蒸, 转变为黄色晶体。

9. 如权利要求8所述的压致发光材料的转化方法, 其特征在于, 所述烷烃为正戊烷、正己烷、正庚烷或石油醚。

10. 如权利要求1-9任一项所述的压致发光材料在检测或化学传感中的应用。

一种压致发光材料及制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机发光材料技术领域,具体涉及基于苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮衍生物的压致发光材料及制备方法和应用。

背景技术

[0002] 压致发光是在外界刺激如外力(如碾磨、压力、刮擦等)、加热和溶剂熏蒸等作用下,荧光材料的发光颜色发生明显改变的现象。压致发光材料在发光器件、传感器、检测等领域具有广阔的应用前景。目前已经报道的具有压致发光性能的材料有:蒽衍生物、四苯乙烯衍生物、吩噻嗪衍生物、蒽醌衍生物和含硼有机物等。(E.Ubba,et al.Chem.-Asian J., 2018,13,3106)

[0003] 苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮是一种萘酰亚胺衍生物,具有较强的吸电子能力,可作为电子给体用于发光材料的设计中。(W.Jiang,et al.Dyes Pigments, 2009,80,279)但是,截止目前,基于苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮衍生物的压致发光材料还未见报道。

发明内容

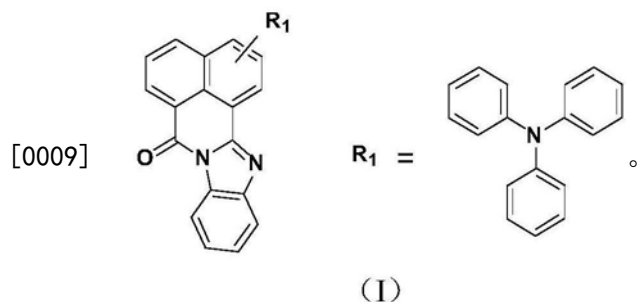
[0004] 本发明第一目的是提供一种基于苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮衍生物的压致发光材料。

[0005] 本发明第二目的是提供所述基于苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮衍生物的压致发光材料的制备方法。概括性地说,3-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮或4-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮,分别与三苯胺-4-硼酸发生偶联反应得到。

[0006] 本发明第三目的是提供一种基于苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮衍生物的应用,概括性地说,两种基于三苯胺取代苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮的压致发光材料,在碾磨、加热或烷烃蒸气熏蒸下,其荧光发射波长发生明显改变,可以应用于检测、温度传感等领域。

[0007] 为了实现本发明的第一发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种压致发光材料,所述材料为3-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮或4-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮,其结构式如式(I)所示:



[0010] 优选地,所述3-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮的单晶结构参数为:单斜晶系,空间群 $P2_1/c$,晶轴 $a = 8.695(4) \text{ \AA}$, $b = 7.797(4) \text{ \AA}$, $c = 38.172(18) \text{ \AA}$,晶面间夹角 $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.38(4)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$,单位晶格体积($V_{\text{单位晶格}}$)为 $2521.4(19) \text{ \AA}^3$,晶格中的分子数(Z)为4,密度(d)为 1.353 Mg/m^3 ;

[0011] 所述4-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮的单晶结构参数为:单斜晶系,空间群 $P2_1/c$,晶轴 $a = 8.803(18) \text{ \AA}$, $b = 7.817(16) \text{ \AA}$, $c = 37.849(8) \text{ \AA}$,晶面间夹角 $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.67(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V_{\text{单位晶格}}$ 为 $2604.3(9) \text{ \AA}^3$,晶格中的分子数(Z)为4,密度(d)为 1.310 Mg/m^3 。

[0012] 为了实现本发明的第二发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0013] 一种压致发光材料的制备方法,包含以下步骤:

[0014] 将3-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮或4-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮,分别与三苯胺-4-硼酸发生偶联反应得到3-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮或4-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮。

[0015] 优选地,所述偶联反应在四(三苯基磷)钯、碳酸钾、乙醇、甲苯和水的存在下进行。

[0016] 优选地,所述3-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮、三苯胺-4-硼酸、四(三苯基磷)钯、碳酸钾、乙醇、甲苯、水的摩尔比为 $1:1 \sim 2:0.1 \sim 0.2:2 \sim 4:30 \sim 100:30 \sim 100:50 \sim 200$;

[0017] 所述4-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮、三苯胺-4-硼酸、四(三苯基磷)钯、碳酸钾、乙醇、甲苯、水的摩尔比为 $1:1 \sim 2:0.1 \sim 0.2:2 \sim 4:30 \sim 100:30 \sim 100:50 \sim 200$ 。

[0018] 优选地,所述偶联反应的具体步骤为:

[0019] 将3-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮或4-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮,分别与三苯胺-4-硼酸、四(三苯基磷)钯、碳酸钾、乙醇、甲苯和水混合均匀,在 N_2 保护下发生偶联反应,回流反应,制得压致发光材料。

[0020] 优选地,所述偶联反应,回流反应结束后,通过过滤、重结晶纯化产物。

[0021] 为了实现本发明的第三发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0022] 压致发光材料的转化方法:

[0023] 将3-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮或4-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮的黄色晶体碾磨后,黄色晶体转变成红色粉末;

[0024] 将所述红色粉末在 150°C 加热30s或用烷烃蒸气熏蒸,转变为黄色晶体。

[0025] 优选地,所述烷烃为正戊烷、正己烷、正庚烷或石油醚。

[0026] 上述压致发光材料可用于检测或化学传感。

[0027] 相对于现有技术,本发明的优点如下,

[0028] (1) 本发明的基于苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮衍生物的压致发光材料,合成路线短,制备方法简单可行,易于大规模制备。

[0029] (2) 本发明制备的基于苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮衍生物的压

致发光材料晶体, 在外界刺激如碾磨、加热和烷烃蒸气熏蒸作用下, 其荧光颜色发生明显改变, 并且可相互转化, 具有压致发光的性质, 可以用于检测、化学传感等领域。

附图说明

[0030] 图1为3-(4-二苯氨基苯基) 苯并[d,e] 苯并[4,5]咪唑[2,1-a] 异喹啉-7-酮黄色单晶的晶胞堆积图;

[0031] 图2为4-(4-二苯氨基苯基) 苯并[d,e] 苯并[4,5]咪唑[2,1-a] 异喹啉-7-酮黄色单晶的晶胞堆积图;

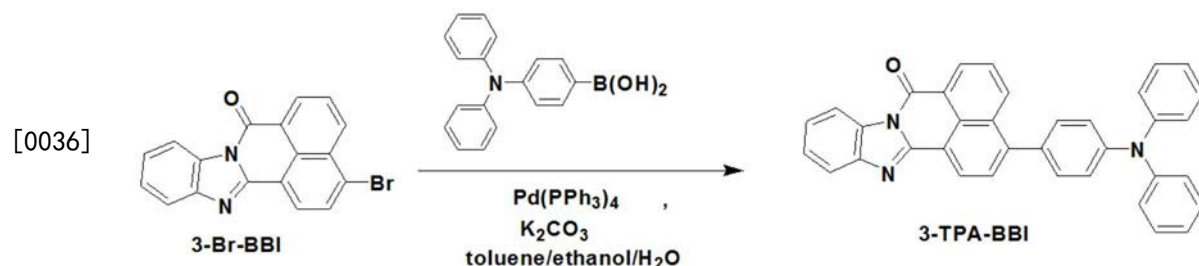
[0032] 图3为3-(4-二苯氨基苯基) 苯并[d,e] 苯并[4,5]咪唑[2,1-a] 异喹啉-7-酮的荧光光谱图;

[0033] 图4为4-(4-二苯氨基苯基) 苯并[d,e] 苯并[4,5]咪唑[2,1-a] 异喹啉-7-酮的荧光光谱图。

具体实施方式

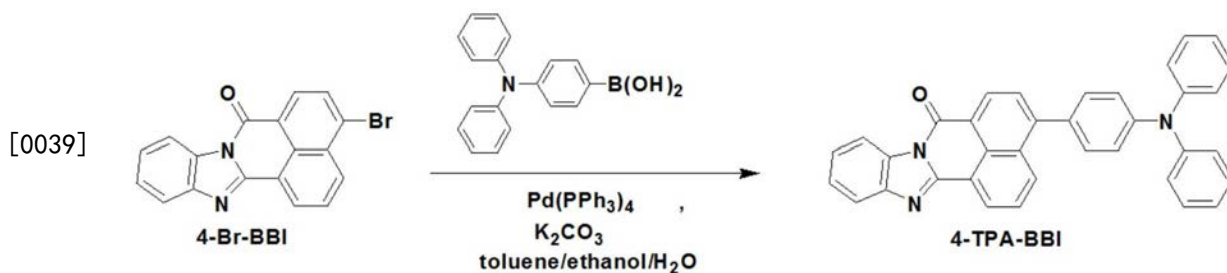
[0034] 本发明所用的原材料均从安耐吉化学试剂公司购得。荧光发射光谱采用Edinburgh公司的FLS 980荧光光谱仪在室温下测定, 激发波长为400nm, 扫描波长范围430~800nm; 单晶X射线衍射测试在Bruker公司生产的D8Venture X射线衍射仪上进行。

[0035] 实施例1: 3-(4-二苯氨基苯基) 苯并[d,e] 苯并[4,5]咪唑[2,1-a] 异喹啉-7-酮 (3-TPA-BBI) 的制备



[0037] 3-溴苯并[d,e] 苯并[4,5]咪唑[2,1-a] 异喹啉-7-酮 (3-Br-BBI) (3.48g, 10mmol)、三苯胺-4-硼酸 (2.89g, 10mmol)、四(三苯基磷) 钯 (1.146g, 1mmol)、碳酸钾 (2.72g, 20mmol)、乙醇40mL、甲苯100mL和水10mL混合均匀, 在 N_2 保护下发生偶联反应, 回流反应24h, 冷却到室温, 过滤, 滤饼用体积比二氯甲烷:乙醇=1:1~1:3重结晶, 得到压致发光材料3-TPA-BBI为黄色晶体, 收率65%。单晶结构参数: 单斜晶系, 空间群 $\text{P}2_1/\text{c}$, 晶轴 $a = 8.695(4) \text{ \AA}$, $b = 7.797(4) \text{ \AA}$, $c = 38.172(18) \text{ \AA}$, 晶面间夹角 $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.38(4)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, 单位晶格体积 ($V_{\text{单位晶格}}$) 为 $2521.4(19) \text{ \AA}^3$, 晶格中的分子数 (Z) 为4, 密度 (d) 为 1.353 Mg/m^3 。如附图1所示。

[0038] 实施例2: 4-(4-二苯氨基苯基) 苯并[d,e] 苯并[4,5]咪唑[2,1-a] 异喹啉-7-酮 (4-TPA-BBI) 的制备



[0040] 4-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮(4-Br-BBI) (3.48g, 10mmol)、三苯胺-4-硼酸(2.89g, 10mmol)、四(三苯基磷)钯(1.146g, 1mmol)、碳酸钾(2.72g, 20mmol)、乙醇40mL、甲苯100mL和水10mL混合均匀,在N₂保护下发生偶联反应,回流反应24h,冷却到室温,过滤,滤饼用体积比二氯甲烷:乙醇=1:1~1:3重结晶,得到压致发光材料4-TPA-BBI为黄色晶体,收率71%。单晶结构参数:单斜晶系,空间群P2₁/c,晶轴 $a = 8.803(18) \text{ \AA}$, $b = 7.817(16) \text{ \AA}$, $c = 37.849(8) \text{ \AA}$, 晶面间夹角 $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.67(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V_{\text{单晶格}}$ 为2604.3(9) $\text{\AA}^3$, Z为4,密度(d)为1.310Mg/m³。如附图2所示。

[0041] 实施例3:3-TPA-BBI黄色晶体与红色粉末相互转变

[0042] 激发波长为400nm时,3-TPA-BBI黄色晶体的荧光发射波长为548nm,用钢勺碾磨,3min内黄色晶体转变成红色粉末,荧光发射波长红移到594nm;红色粉末在150℃加热30s或用烷烃蒸气熏蒸30s,又转变为黄色晶体,荧光发射波长恢复到594nm。如附图3所示。所述烷烃为正戊烷、正己烷、正庚烷或石油醚(沸程60~90℃)。

[0043] 实施例4:4-TPA-BBI黄色晶体与红色粉末相互转变

[0044] 激发波长为400nm时,3-TPA-BBI黄色晶体的荧光发射波长为536nm,用钢勺碾磨,3min内黄色晶体转变成红色粉末,荧光发射波长红移到585nm;红色粉末在150℃加热30s或用烷烃蒸气熏蒸30s,又转变为黄色晶体,荧光发射波长恢复到536nm。如附图4所示。所述烷烃为正戊烷、正己烷、正庚烷或石油醚(沸程60~90℃)。

[0045] 实施例5:

[0046] 3-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮(3-Br-BBI) (3.48g, 10mmol)、三苯胺-4-硼酸(5.78g, 20mmol)、四(三苯基磷)钯(2.292g, 2mmol)、碳酸钾(5.44g, 40mmol)、乙醇60mL、甲苯150mL和水20mL混合均匀,在N₂保护下发生偶联反应,回流反应24h,冷却到室温,过滤,滤饼用体积比二氯甲烷:乙醇=1:1~1:3重结晶,得到压致发光材料3-TPA-BBI为黄色晶体,收率35%。

[0047] 实施例6:

[0048] 4-溴苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮(3-Br-BBI) (3.48g, 10mmol)、三苯胺-4-硼酸(5.78g, 20mmol)、四(三苯基磷)钯(2.292g, 2mmol)、碳酸钾(5.44g, 40mmol)、乙醇60mL、甲苯150mL和水20mL混合均匀,在N₂保护下发生偶联反应,回流反应24h,冷却到室温,过滤,滤饼用体积比二氯甲烷:乙醇=1:1~1:3重结晶,得到压致发光材料3-TPA-BBI为黄色晶体,收率37%。

[0049] 对比例1:

[0050] 用钢勺碾磨苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮晶体,荧光发射波长没有变化。

[0051] 对比例2:

[0052] 用烷烃蒸气熏蒸苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮晶体30s, 荧光发射波长没有变化。

[0053] 对比例3:

[0054] 苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮晶体在150℃加热30s, 荧光发射波长没有变

[0055] 需要说明的是上述实施例仅仅是本发明的较佳实施例, 并没有用来限定本发明的保护范围, 在上述基础上做出的等同替换或者替代均属于本发明的保护范围。

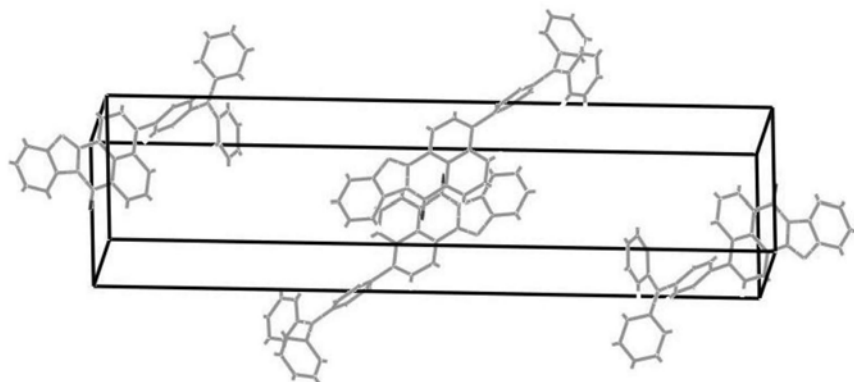


图1

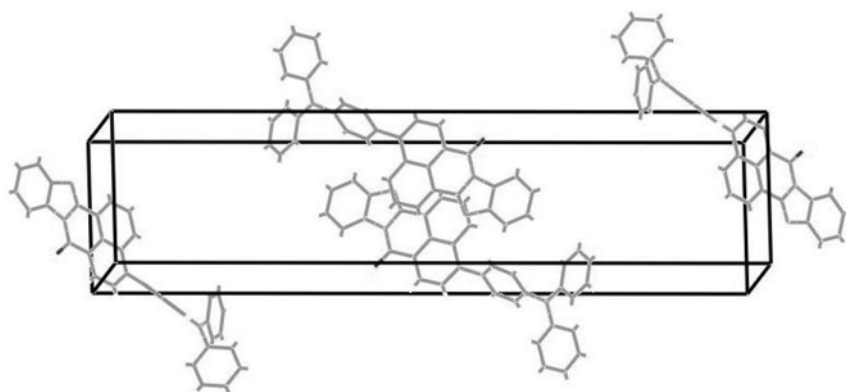


图2

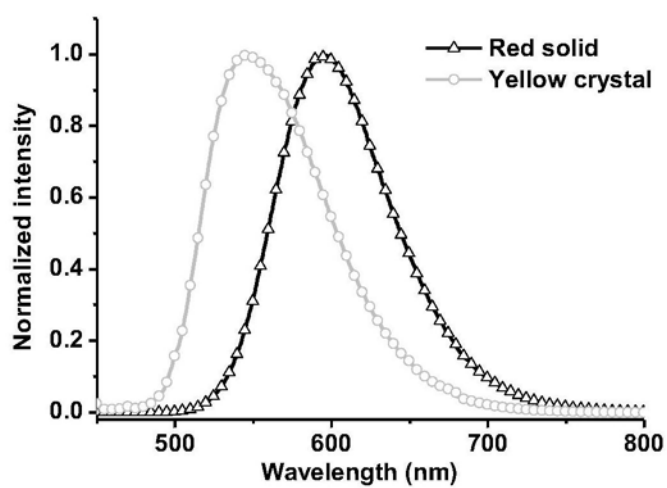


图3

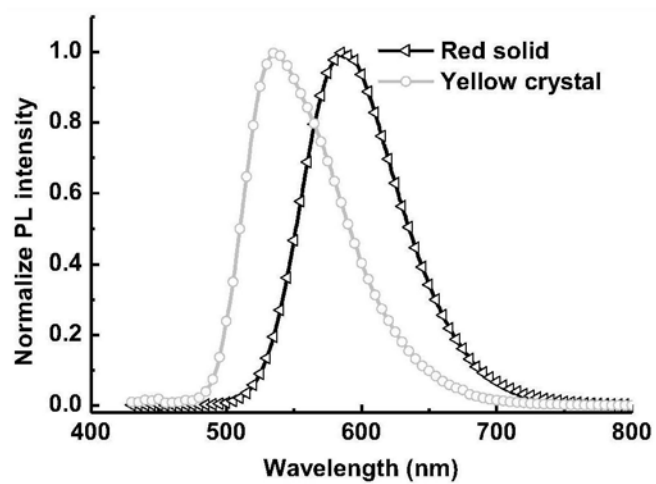


图4

专利名称(译)	一种压致发光材料及制备方法和应用		
公开(公告)号	CN109749736A	公开(公告)日	2019-05-14
申请号	CN201811562796.4	申请日	2018-12-20
[标]发明人	黄斌 花书贵 张颖 赵强		
发明人	黄斌 花书贵 张颖 赵强		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/06 G01N21/64		
代理人(译)	卢倩		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机发光材料技术领域，具体涉及一种压致发光材料及制备方法和应用，本发明制备了两种基于三苯胺取代苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮的压致发光材料：3-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮和4-(4-二苯氨基苯基)苯并[d,e]苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异喹啉-7-酮；本发明制备的两种材料，在外界刺激如摩擦、加热和溶剂熏蒸作用下，其荧光颜色发生明显改变，具有压致发光性能，可应用于检测、化学传感领域。

