



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108424767 A

(43)申请公布日 2018.08.21

(21)申请号 201810588295.7

(22)申请日 2018.06.08

(71)申请人 广州工程技术职业学院  
地址 510725 广东省广州市环市东路465号

(72)发明人 谢鹏波 袁宁宁 李善吉 欧阳英

(74)专利代理机构 北京国坤专利代理事务所  
(普通合伙) 11491

代理人 赵红霞

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 215/30(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

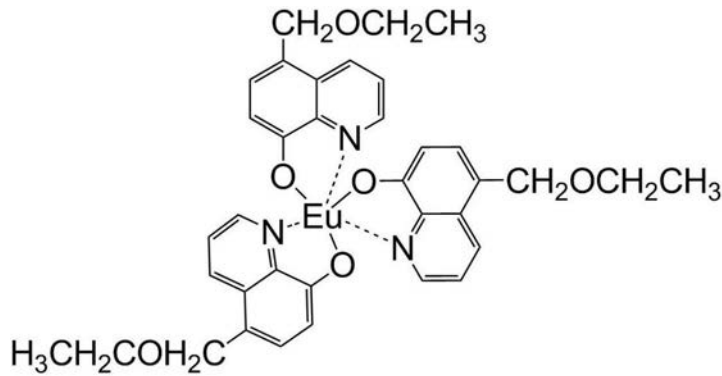
基于5-取代8-羟基喹啉铈配合物红光材料及制备方法

(57)摘要

本发明属于有机发光材料技术领域,公开了一种基于5-取代8-羟基喹啉铈配合物红光材料及制备方法,本发明以8-羟基喹啉和多聚甲醛为原料通过一系列反应对8-羟基喹啉结构的5位进行修饰得到5-取代8-羟基喹啉为配体。此配体的特点是增加了配体和配合物的在有机溶剂中的溶解性能,有利于红光材料发光器件的涂膜性能;同时,具有良好的热稳定性。因此,对合成性能良好的8-羟基喹啉类红光配合物发光材料提供了新的途径。



1. 一种基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料,其特征在于,所述基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料为:



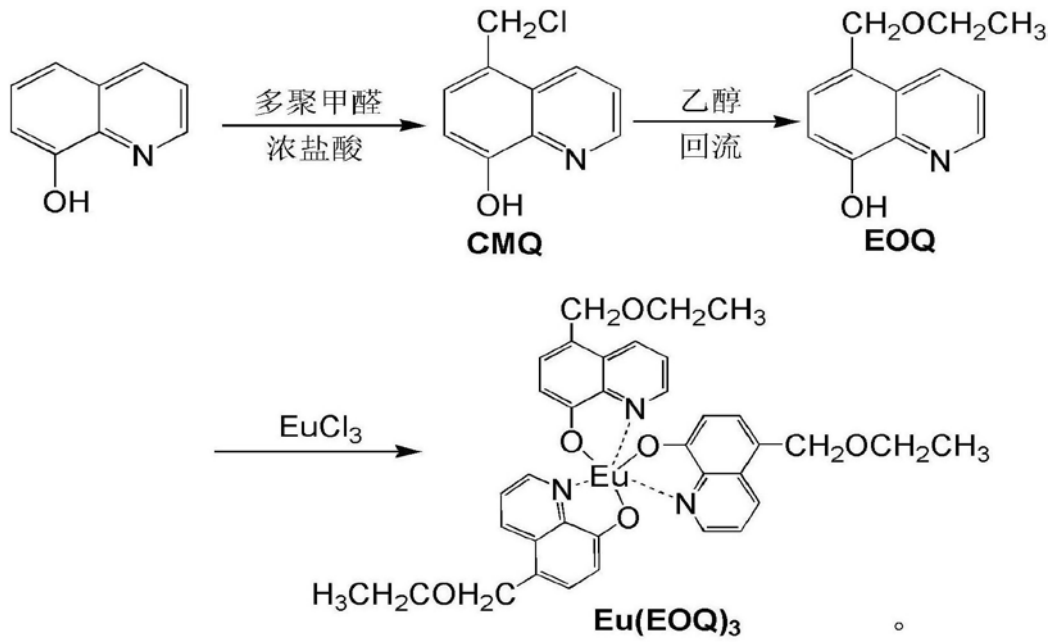
2. 一种如权利要求1所述基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料的制备方法,其特征在于,所述基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料的制备方法包括以下步骤:

步骤一,合成5-氯甲基-8-羟基喹啉,称取5.00g 8-羟基喹啉,1g多聚甲醛和量取10ml浓盐酸于250ml三颈烧瓶中,升温至80℃,磁力搅拌下反应6h,停止反应,静置冷却后抽滤,用丙酮洗涤3-4次,80℃下真空干燥得黄色粉末状固体,称5.61g,产率为86.84%;熔点大于300℃;

步骤二,合成5-乙氧甲基-8-羟基喹啉,称取5.00g 5-氯甲基-8-羟基喹啉和量取50ml无水乙醇于三颈烧瓶中,将称好的CMQ加入到三颈烧瓶,再加入50ml无水乙醇溶解,并加热搅拌回流2h;将反应所得产物倒入125ml的蒸馏水中;称取6g碳酸钠固体于67.2ml的蒸馏水中溶解得到10%碳酸钠溶液;用10%碳酸钠溶液去中和反应液,得到悬浮状沉淀物,抽滤,真空干燥得粗产物;

步骤三,合成5-乙氧甲基-8-羟基喹啉铕,称取3.00g 5-乙氧甲基-8-羟基喹啉溶于60ml无水乙醇中,经加热搅拌后完全溶解后,制成1#溶液;已制取的氯化铕溶液为2#溶液;将1.20g的氢氧化钠溶于60ml蒸馏水中,制得3#溶液;将1#溶液加入到2#溶液中,搅拌大约30min后,将3#溶液缓慢滴加入1#溶液和2#溶液的混合液中,至溶液pH为9,有橙黄色沉淀析出,抽滤,先用无水乙醇,再用蒸馏水冲洗滤饼3次后,真空干燥,得到9.20g橙黄色粉末Eu(EQ)<sub>3</sub>,产率82%,熔点大于300℃。

3. 如权利要求2所述的基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料的制备方法,其特征在于,所述基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料的制备方法的合成路线为:



4. 一种由权利要求1所述基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料的制备的红光材料发光器件。

## 基于5-取代8-羟基喹啉铈配合物红光材料及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机发光材料技术领域,尤其涉及一种基于5-取代8-羟基喹啉铈配合物红光材料及制备方法。

### 背景技术

[0002] 目前,业内常用的现有技术是这样的:以有机发光材料作为发射层材料的有机电致发光器件的研究越来越引起人们的关注。8-羟基喹啉及其衍生物是优良的电子传输材料,近几年研究表明,可以通过修饰8-羟基喹啉的结构,得到不同的发光波长,甚至发白光材料;对8-羟基喹啉环上的2、5位或是7位进行结构修饰,改变HOMO与LUMO间的能隙差,从而达到调控发光波长的目的,增加了材料的热稳定性,具有广阔的商业化前景。然而,现在以8-羟基喹啉及其衍生物为配体的配合物大多是发绿光的铝配合物和发蓝光的锌配合物,限制了8-羟基喹啉及其衍生物配体的应用范围,因为发光的颜色不能用来制备红光或其它发光颜色器件的制备。目前,查找文献资料后,尚未发现有8-羟基喹啉及其衍生物为配体的发红光的铈配合物。

[0003] 综上所述,现有技术存在的问题是:现在以8-羟基喹啉及其衍生物为配体的配合物大多是发绿光的铝配合物和发蓝光的锌配合物,限制了8-羟基喹啉及其衍生物配体的应用范围;尚未发现有8-羟基喹啉及其衍生物为配体的发红光的铈配合物。

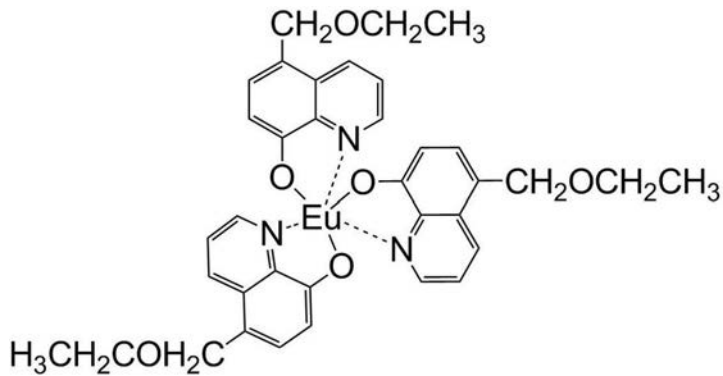
[0004] 解决上述技术问题的难度和意义:要解决上述技术问题,其难度在于怎么在8-羟基喹啉的5位引入烷氧甲基,并且有效地与稀土离子铈配位生成红光材料。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术存在的问题,本发明提供了一种基于5-取代8-羟基喹啉铈配合物红光材料及制备方法。

[0006] 本发明是这样实现的,首先以8-羟基喹啉和多聚甲醛为原料,通过Blanc氯甲基化反应,在8-羟基喹啉的5位引入氯甲基,再用8-羟基喹啉5-氯甲基为原料,加入乙醇,通过亲核取代反应生成5-乙氧甲基-8-羟基喹啉;然后以这个配体为原料,与稀土三氯化铈反应生成5-乙氧甲基-8-羟基喹啉铈配合物,一种基于5-取代8-羟基喹啉铈配合物红光材料,这种红光材料是一种可用于制备发光器件的发光材料,所述基于5-取代8-羟基喹啉铈配合物红光材料为:

[0007]



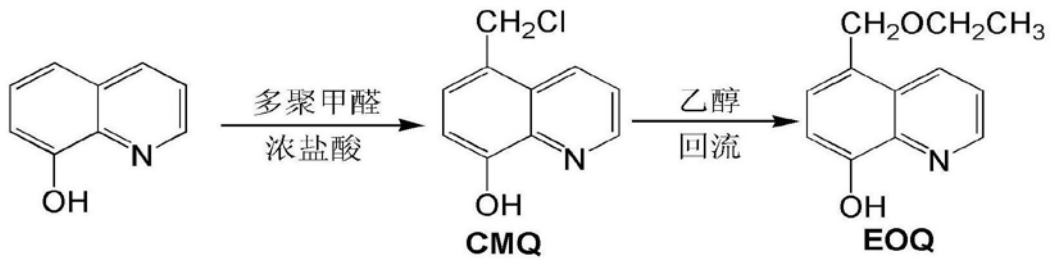
[0008] 本发明的另一目的在于提供一种所述基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料的制备方法,所述基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料的制备方法包括以下步骤:

[0009] 步骤一,合成5-氯甲基-8-羟基喹啉,称取5.00g 8-羟基喹啉,1g多聚甲醛和量取10ml浓盐酸于250ml三颈烧瓶中,升温至80℃,磁力搅拌下反应6h,停止反应,静置冷却后抽滤,用丙酮洗涤3-4次,80℃下真空干燥得黄色粉末状固体,称5.61g,产率为86.84%;熔点大于300℃;

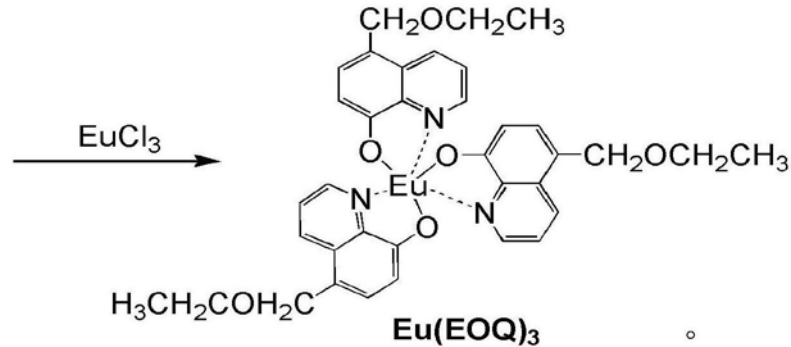
[0010] 步骤二,合成5-乙氧甲基-8-羟基喹啉,称取5.00g 5-氯甲基-8-羟基喹啉和量取50ml无水乙醇于三颈烧瓶中,将称好的CMQ加入到三颈烧瓶,再加入50ml无水乙醇溶解,并加热搅拌回流2h;将反应所得产物倒入125ml的蒸馏水中;称取6g碳酸钠固体于67.2ml的蒸馏水中溶解得到10%碳酸钠溶液;用10%碳酸钠溶液去中和反应液,得到悬浮状沉淀物,抽滤,真空干燥得粗产物;

[0011] 步骤三,合成5-乙氧甲基-8-羟基喹啉铕,称取3.00g 5-乙氧甲基-8-羟基喹啉溶于60ml无水乙醇中,经加热搅拌后完全溶解后,制成1<sup>#</sup>溶液;已制取的氯化铕溶液为2<sup>#</sup>溶液;将1.20g的氢氧化钠溶于60ml蒸馏水中,制得3<sup>#</sup>溶液;将1<sup>#</sup>溶液加入到2<sup>#</sup>溶液中,搅拌大约30min后,将3<sup>#</sup>溶液缓慢滴加入1<sup>#</sup>溶液和2<sup>#</sup>溶液的混合液中,至溶液pH为9,有橙黄色沉淀析出,抽滤,先用无水乙醇,再用蒸馏水冲洗滤饼3次后,真空干燥,得到9.20g橙黄色粉末Eu(EQ)<sub>3</sub>,产率82%,熔点大于300℃。

[0012] 进一步,所述基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料的制备方法的合成路线为:



[0013]



[0014] 本发明的另一目的在于提供一种由所述基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料的制备的红光材料发光器件。

[0015] 综上所述,本发明的优点及积极效果为:本发明以8-羟基喹啉和多聚甲醛为原料通过一系列反应对8-羟基喹啉结构的5位进行修饰得到5-取代8-羟基喹啉为配体。此配体的特点是增加了配体和配合物的在有机溶剂中的溶解性能,实验表明,在室温下,此配合物能溶于如甲醇,乙醇,DMSO,DMF,乙酸乙酯,氯仿等很多有机溶剂,这些性质有利于红光材料发光器件的涂膜性能;另外,以280nm为激发波长,此配合物在610nm处发射特征红光;同时,此配合物熔点大于300℃,具有良好的热稳定性。因此,对合成性能良好的8-羟基喹啉类红光配合物发光材料提供了新的途径。

### 附图说明

[0016] 图1是本发明实施例提供的基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料的制备方法流程图。

[0017] 图2是本发明实施例提供的目标配合物 $\text{Eu}(\text{EOQ})_3$ 的红外光谱图。

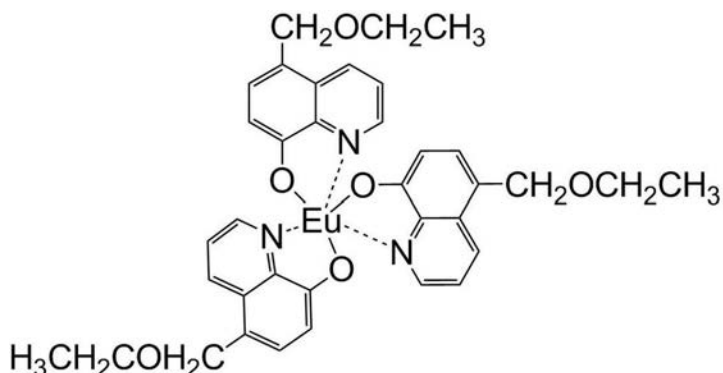
[0018] 图3是本发明实施例提供的目标配合物 $\text{Eu}(\text{EOQ})_3$ 的荧光光谱图( $\lambda_{\text{ex}}=280\text{nm}$ )。

### 具体实施方式

[0019] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0020] 本发明实施例提供的基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料为:

[0021]



[0022] 如图1所示,本发明实施例提供的基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料的制备方法包括以下步骤:

[0023] S101:合成5-氯甲基-8-羟基喹啉 (CMQ),称取5.00g 8-羟基喹啉,1g多聚甲醛和量取10ml浓盐酸于250ml三颈烧瓶中,升温至80℃,磁力搅拌下反应6h,停止反应,静置冷却后抽滤,用丙酮洗涤3-4次,80℃下真空干燥得黄色粉末状固体,称5.61g,产率为86.84%。熔点大于300℃;

[0024] S102:2合成5-乙氧甲基-8-羟基喹啉 (EOQ),称取5.00g CMQ (CMQ为5-氯甲基-8-羟基喹啉)和量取50ml无水乙醇于三颈烧瓶中,将称好的CMQ加入到三颈烧瓶,再加入50ml无水乙醇溶解,并加热搅拌回流2h;将反应所得产物缓慢倒入125ml的蒸馏水中。称取6g碳酸钠固体于67.2ml的蒸馏水中溶解得到10%碳酸钠溶液。用10%碳酸钠溶液去中和反应液,得到悬浮状沉淀物,抽滤,真空干燥得粗产物。粗产物用正己烷重结晶得针状淡绿色晶体EOQ,产量为3.20g,产率为59.70%,熔点170℃;

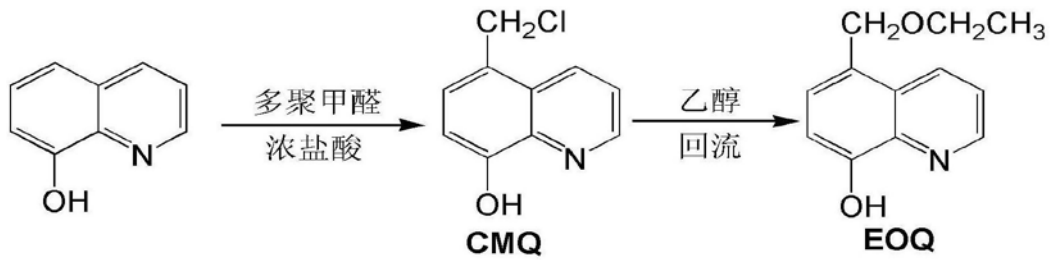
[0025] S103:合成5-乙氧甲基-8-羟基喹啉铕 (Eu (EOQ)<sub>3</sub>),称取3.00gEOQ (5-乙氧甲基-8-羟基喹啉)溶于60ml无水乙醇中,经充分加热搅拌后完全溶解后,制成1<sup>#</sup>溶液;已制取的氯化铕溶液为2<sup>#</sup>溶液;将1.20g的氢氧化钠溶于60ml蒸馏水中,制得3<sup>#</sup>溶液。将1<sup>#</sup>溶液缓慢加入到2<sup>#</sup>溶液中,搅拌大约30min后,将3<sup>#</sup>溶液缓慢滴加入1<sup>#</sup>溶液和2<sup>#</sup>溶液的混合液中,至溶液pH为9,此时可以看到有橙黄色沉淀析出,抽滤,先用无水乙醇,再用蒸馏水冲洗滤饼3次后,真空干燥,得到9.20g橙黄色粉末Eu (EOQ)<sub>3</sub>,产率82%,熔点大于300℃。

[0026] 在步骤S101中:元素分析实测值(% ,计算值,C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>ClNO):C,62.00 (62.03),H,4.15 (4.16),N,7.22 (7.23);EI MS m/z 194 (M<sup>+</sup>)。

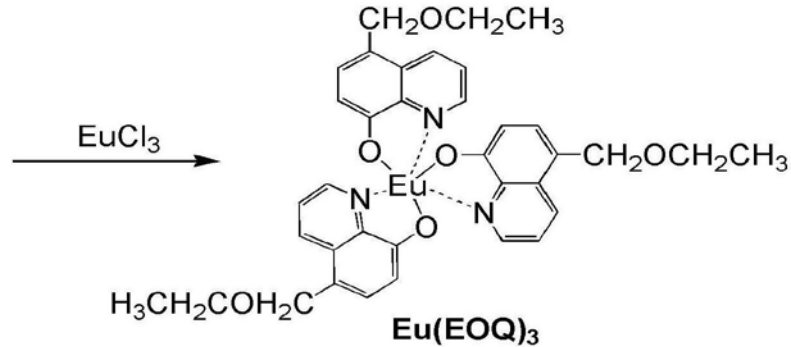
[0027] 在步骤S102中:元素分析实测值(% ,计算值,C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>):C,70.880 (70.92),H,6.45 (6.45),N,6.88 (6.89);EI MS m/z 204 (M<sup>+</sup>)。

[0028] 在步骤S103中:元素分析实测值(% ,计算值,C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>EuN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>):C,56.890 (56.99),H,20.01 (20.03),N,5.53 (5.54);EI MS m/z 759 (M<sup>+</sup>)。

[0029] 本发明实施例提供的基于5-取代8-羟基喹啉铕配合物红光材料的制备方法的合成路线为:



[0030]



[0031] 下面结合测试对本发的应用效果作详细的描述。

[0032] 1. 发明产物的红外光谱分析

[0033] 采用KBr压片,用傅里叶红外光谱仪对发明产物Eu(EOQ)<sub>3</sub>进行红外分析,结果如图2所示。

[0034] 从图2可知:3422.9cm<sup>-1</sup>为羟基的伸缩振动峰,可能是在产物的制备过程中,产物的干燥不完全所致;2973.4cm<sup>-1</sup>为甲基的伸缩振动;2860.6cm<sup>-1</sup>为亚甲基的伸缩振动峰;1566.1cm<sup>-1</sup>,1506.3cm<sup>-1</sup>,1468.7cm<sup>-1</sup>为苯环的特征吸收峰;786.6cm<sup>-1</sup>,832.1cm<sup>-1</sup>是1,2,3苯环对位取代。1322.3cm<sup>-1</sup>为C-N的伸缩振动;1285cm<sup>-1</sup>和1248cm<sup>-1</sup>为C-O伸缩振动峰;1086.2cm<sup>-1</sup>可以判断为脂肪醚的C-O-C伸缩振动峰。由以上的分析得所得产物与目标产物结构相符。

[0035] 2. 目标产物的荧光光谱

[0036] 用280nm作为激发波长,在PE-LS55型荧光光谱仪进行了荧光测试,结果如图3所示。5-乙氧甲基-8-羟基喹啉铕在525nm处的荧光强度强,属于配体的峰;在610nm处出现小峰,属于稀土金属铕离子的荧光强度。在610nm处出现的峰较弱,可能是荧光猝灭的缘故。

[0037] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

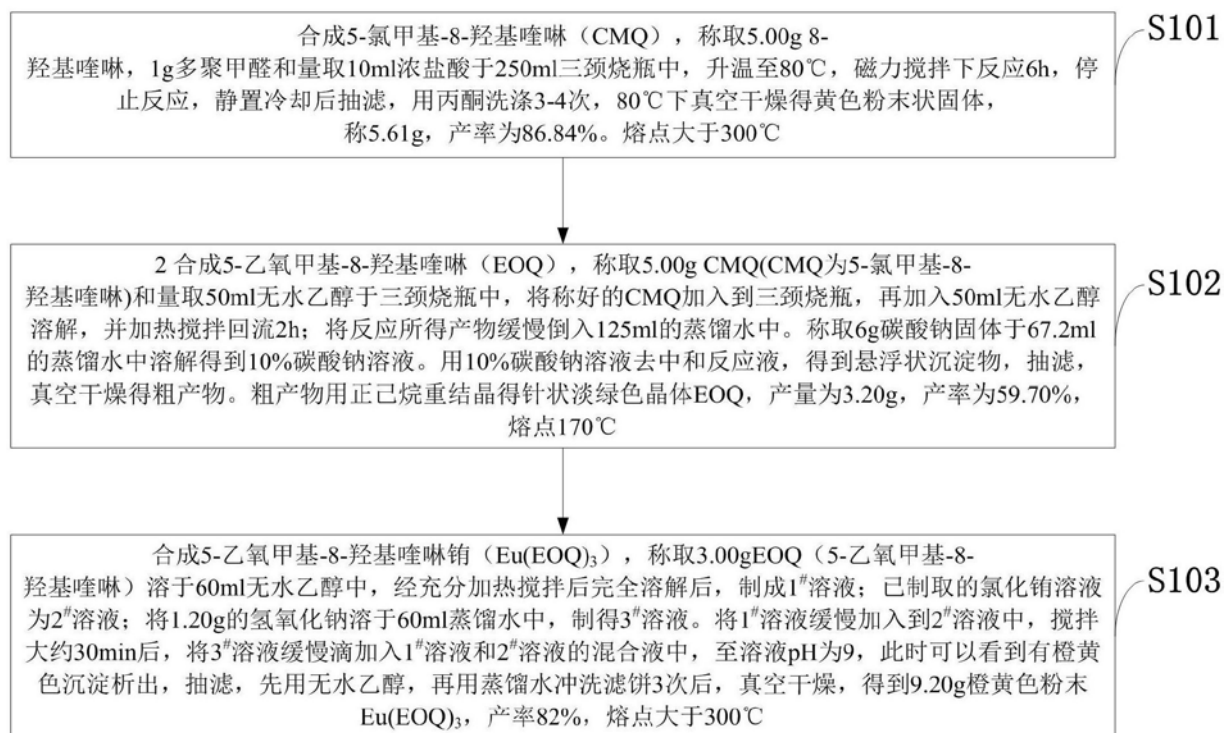


图1

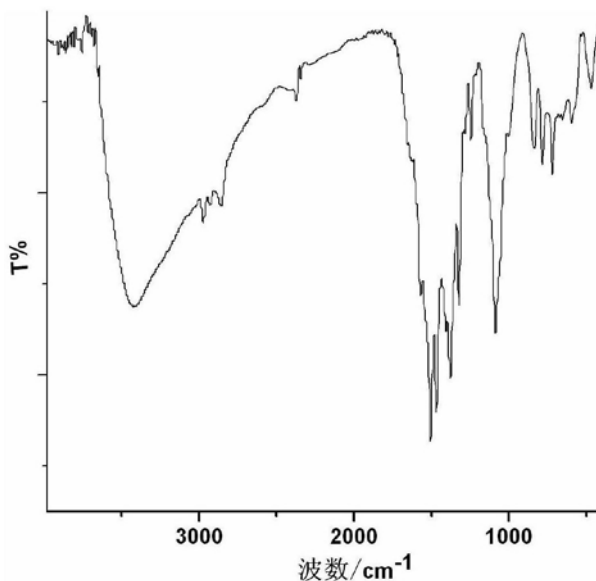


图2

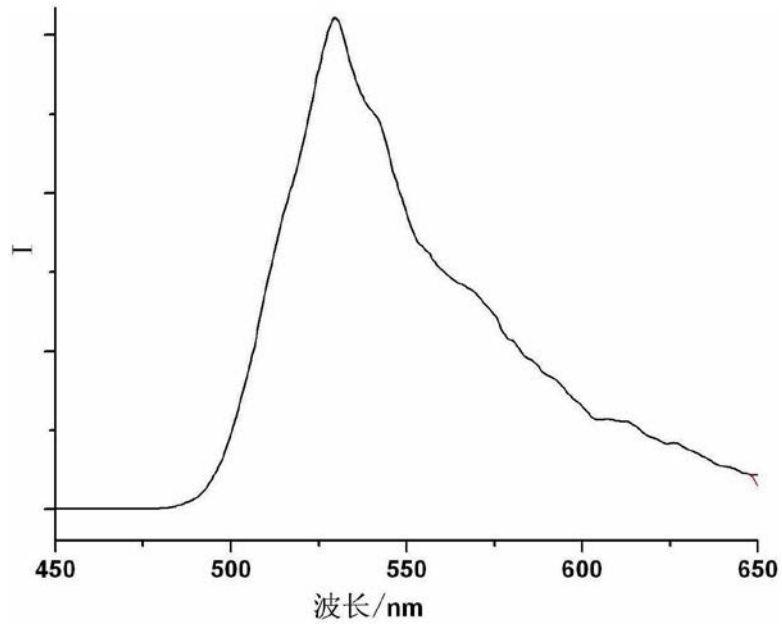


图3

专利名称(译)	基于5-取代8-羟基喹啉钬配合物红光材料及制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN108424767A</a>	公开(公告)日	2018-08-21
申请号	CN201810588295.7	申请日	2018-06-08
[标]申请(专利权)人(译)	广州工程技术职业学院		
申请(专利权)人(译)	广州工程技术职业学院		
当前申请(专利权)人(译)	广州工程技术职业学院		
[标]发明人	谢鹏波 袁宁宁 李善吉 欧阳英		
发明人	谢鹏波 袁宁宁 李善吉 欧阳英		
IPC分类号	C09K11/06 C07D215/30 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07D215/30 C09K11/06 C09K2211/182 H01L51/0089 H01L51/50		
代理人(译)	赵红霞		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明属于有机发光材料技术领域，公开了一种基于5-取代8-羟基喹啉钬配合物红光材料及制备方法，本发明以8-羟基喹啉和多聚甲醛为原料通过一系列反应对8-羟基喹啉结构的5位进行修饰得到5-取代8-羟基喹啉为配体。此配体的特点是增加了配体和配合物的在有机溶剂中的溶解性能，有利于红光材料发光器件的涂膜性能；同时，具有良好的热稳定性。因此，对合成性能良好的8-羟基喹啉类红光配合物发光材料提供了新的途径。

