



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103265945 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201310194839. 9

(22) 申请日 2013. 05. 23

(73) 专利权人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号

(72) 发明人 范瑞清 周炜 杨玉林 曹文武

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 韩末洙

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07F 3/08(2006. 01)

C07F 3/14(2006. 01)

审查员 张慧慧

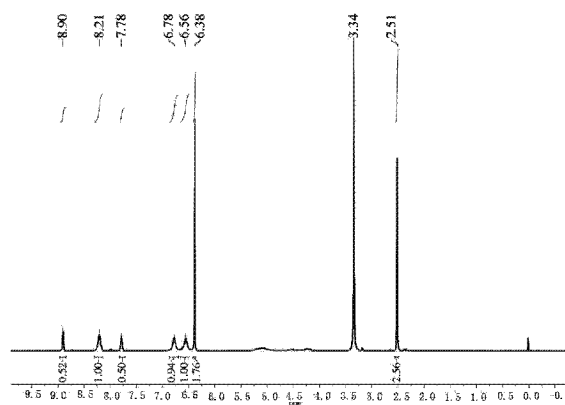
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54) 发明名称

有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉 / 汞配合物的制备方法

(57) 摘要

有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉 / 汞配合物及其制备方法, 它涉及有机发光材料及其制备方法。本发明要解决现有有机白色发光材料的合成工艺复杂、收率低和荧光寿命短的问题。有机白光材料为邻吡啶对苯双亚胺镉配合物 $[N, N' - 二(2-乙酰基吡啶亚甲基) 苯-1, 4-二胺]CdCl_2$ 和邻吡啶对苯双亚胺汞配合物 $[N, N' - 二(2-乙酰基吡啶亚甲基) 苯-1, 4-二胺]HgCl_2$ 。制备: 一、将 $N, N' - 二(2-乙酰基吡啶亚甲基) 苯-1, 4-二胺$ 与 $CdCl_2$ 或 $HgCl_2$ 溶解于甲醇, 加热回流; 二、过滤浑浊反应液, 收集固体粉末; 三、使用甲醇洗涤得到有机白光材料。本发明合成工艺简单, 收率可在 60% 以上, 荧光寿命较长。



1. 有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉配合物的制备方法,其特征在于有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉配合物的制备方法按下列步骤实现:

一、将 32mg 的 N,N' - 二 (2- 乙酰基吡啶亚甲基) 苯 -1,4- 二胺和 37mg 的 CdCl_2 溶解于甲醇中,加热回流 5~7 小时,得到黄色浑浊反应液;二、过滤步骤一得到的黄色浑浊反应液,收集得到固体粉末;三、使用甲醇洗涤固体粉末 3~5 次,得到邻吡啶对苯双亚胺镉配合物。

2. 根据权利要求 1 所述的有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉配合物的制备方法,其特征在于步骤二过滤步骤一得到的黄色浑浊反应液是将黄色浑浊反应液直接倒入布氏漏斗中抽滤。

3. 根据权利要求 1 所述的有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉配合物的制备方法,其特征在于 N,N' - 二 (2- 乙酰基吡啶亚甲基) 苯 -1,4- 二胺的制备方法如下:

一、将 1~3g 的对苯二胺溶于无水乙醇中,然后滴加 2.0~6.0mL 的二乙酰基吡啶,加热回流 5~7 小时,得到黄色浑浊反应液;二、过滤步骤一得到的黄色浑浊反应液,收集得到黄色固体;三、将黄色固体与正己烷混合进行重结晶,得到 N,N' - 二 (2- 乙酰基吡啶亚甲基) 苯 -1,4- 二胺。

4. 有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺汞配合物的制备方法,其特征在于有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺汞配合物的制备方法按下列步骤实现:

一、将 32mg 的 N,N' - 二 (2- 乙酰基吡啶亚甲基) 苯 -1,4- 二胺和 55mg 的 HgCl_2 溶解于甲醇中,加热回流 5~7 小时,得到黄色浑浊反应液;二、过滤步骤一得到的黄色浑浊反应液,收集得到固体粉末;三、使用甲醇洗涤固体粉末 3~5 次,得到邻吡啶对苯双亚胺汞配合物。

5. 根据权利要求 4 所述的有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺汞配合物的制备方法,其特征在于 N,N' - 二 (2- 乙酰基吡啶亚甲基) 苯 -1,4- 二胺的制备方法如下:

一、将 1~3g 的对苯二胺溶于无水乙醇中,然后滴加 2.0~6.0mL 的二乙酰基吡啶,加热回流 5~7 小时,得到黄色浑浊反应液;二、过滤步骤一得到的黄色浑浊反应液,收集得到黄色固体;三、将黄色固体与正己烷混合进行重结晶,得到 N,N' - 二 (2- 乙酰基吡啶亚甲基) 苯 -1,4- 二胺。

有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉 / 汞配合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料及其制备方法。

背景技术

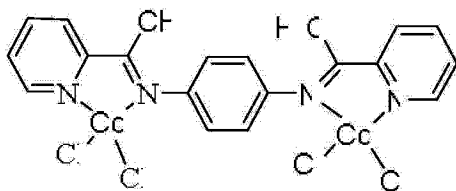
[0002] 金属有机配合物作为配位化学的重要组成部分,在湿法冶金、工业催化、材料化学、环境保护、药物合成、生命科学等诸多方面发挥着巨大作用。具有较强荧光发光能力的金属配合物有着十分重要的潜在应用价值,可开发作为新型发光功能材料。金属有机发光配合物比纯有机配体具有更高的稳定性,并且发光性能易于调控,是一类正在研究中的新型发光材料。配位化合物的结构由中心离子和有机配体两部分组成,其配合物的发光性能与金属离子以及有机配位体的结构特性有关。其中,具有 d^{10} 电子构型金属的 d 轨道充满电子,不能发生 $d-d$ 跃迁,而具有大共轭体系的有机配体与 d^{10} 族金属形成的配合物能发射较强的荧光。然而,近年来对于高性能白光器件的研究,都是通过优化器件的结构或者使用高性能主体材料来实现。因此,开发新型的发光色度高、寿命长和稳定性好的有机小分子白光材料具有重要的研究意义。

发明内容

[0003] 本发明的目的是为了解决现有有机白色发光材料的合成工艺复杂、收率低和荧光寿命短的问题,而提供有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉 / 汞配合物及其制备方法。

[0004] 本发明的有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉配合物,即 $[N, N' - 二(2-乙酰基吡啶亚甲基)苯-1,4-二胺]CdCl_2$,其分子式为 $C_{20}H_{18}N_4CdCl_2$,结构式为:

[0005]

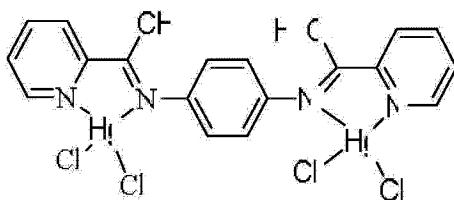


[0006] 本发明有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉配合物的制备方法按下列步骤实现:

[0007] 一、将 20 ~ 40mg 的 $N, N' - 二(2-乙酰基吡啶亚甲基)苯-1,4-二胺$ 和 25 ~ 40mg 的 $CdCl_2$ 溶解于甲醇中,加热回流 5 ~ 7 小时,得到黄色浑浊反应液;二、过滤步骤一得到的黄色浑浊反应液,收集得到固体粉末;三、使用甲醇洗涤固体粉末 3 ~ 5 次,得到邻吡啶对苯双亚胺镉配合物。

[0008] 本发明的有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺汞配合物,即 $[N, N' - 二(2-乙酰基吡啶亚甲基)苯-1,4-二胺]HgCl_2$,其分子式为 $C_{20}H_{18}N_4HgCl_2$,结构式为:

[0009]



[0010] 本发明有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺汞配合物的制备方法按下列步骤实现：

[0011] 一、将 20 ~ 40mg 的 N, N' - 二 (2-乙酰基吡啶亚甲基) 苯 -1, 4-二胺和 30 ~ 70mg 的 HgCl_2 溶解于甲醇中, 加热回流 5 ~ 7 小时, 得到黄色浑浊反应液; 二、过滤步骤一得到的黄色浑浊反应液, 收集得到固体粉末; 三、使用甲醇洗涤固体粉末 3 ~ 5 次, 得到邻吡啶对苯双亚胺汞配合物。

[0012] 通过本发明制备有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉配合物 $[\text{N}, \text{N}' - \text{二} (2\text{-乙酰基吡啶亚甲基}) \text{苯} -1, 4\text{-二胺}] \text{CdCl}_2$ 和邻吡啶对苯双亚胺汞配合物 $[\text{N}, \text{N}' - \text{二} (2\text{-乙酰基吡啶亚甲基}) \text{苯} -1, 4\text{-二胺}] \text{HgCl}_2$ 的方法简单。经荧光光谱测试表明, 在室温下, 这两种化合物分别在 526 ~ 608nm 和 525 ~ 620nm 处发出较强的白色荧光, 荧光寿命分别为 6.64 μs 和 20.41 μs 。制备得到的有机白光材料的收率均在 60% 以上, 同时两种有机白光材料的稳定性较强, 可在空气中长时间放置。

附图说明

[0013] 图 1 是具体实施方式六得到的 N, N' - 二 (2-乙酰基吡啶亚甲基) 苯 -1, 4-二胺配体的晶体结构;

[0014] 图 2 是实施例一制备的 $[\text{N}, \text{N}' - \text{二} (2\text{-乙酰基吡啶亚甲基}) \text{苯} -1, 4\text{-二胺}] \text{CdCl}_2$ 的核磁谱图;

[0015] 图 3 是实施例二制备的 $[\text{N}, \text{N}' - \text{二} (2\text{-乙酰基吡啶亚甲基}) \text{苯} -1, 4\text{-二胺}] \text{HgCl}_2$ 的核磁谱图;

[0016] 图 4 是实施例一制备的 $[\text{N}, \text{N}' - \text{二} (2\text{-乙酰基吡啶亚甲基}) \text{苯} -1, 4\text{-二胺}] \text{CdCl}_2$ 的红外光谱图;

[0017] 图 5 是实施例二制备的 $[\text{N}, \text{N}' - \text{二} (2\text{-乙酰基吡啶亚甲基}) \text{苯} -1, 4\text{-二胺}] \text{HgCl}_2$ 的红外光谱图;

[0018] 图 6 是实施例一制备的 $[\text{N}, \text{N}' - \text{二} (2\text{-乙酰基吡啶亚甲基}) \text{苯} -1, 4\text{-二胺}] \text{CdCl}_2$ 的 CIE1931 色度图;

[0019] 图 7 是实施例二制备的 $[\text{N}, \text{N}' - \text{二} (2\text{-乙酰基吡啶亚甲基}) \text{苯} -1, 4\text{-二胺}] \text{HgCl}_2$ 的 CIE1931 色度图;

[0020] 图 8 是实施例一制备的 $[\text{N}, \text{N}' - \text{二} (2\text{-乙酰基吡啶亚甲基}) \text{苯} -1, 4\text{-二胺}] \text{CdCl}_2$ 的荧光寿命谱图;

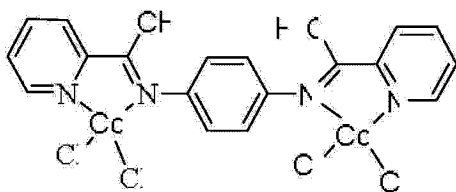
[0021] 图 9 是实施例二制备的 $[\text{N}, \text{N}' - \text{二} (2\text{-乙酰基吡啶亚甲基}) \text{苯} -1, 4\text{-二胺}] \text{HgCl}_2$ 的荧光寿命谱图。

具体实施方式

[0022] 具体实施方式一: 本实施方式有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉配合物, 即 $[\text{N}, \text{N}' - \text{二} (2\text{-乙酰基吡啶亚甲基}) \text{苯} -1, 4\text{-二胺}] \text{CdCl}_2$, 其分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{CdCl}_2$, 结构

式为：

[0023]

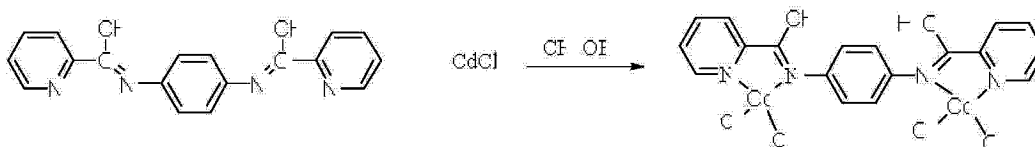


[0024] 具体实施方式二：本实施方式有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉配合物的制备方法按下列步骤实施：

[0025] 一、将 20 ~ 40mg 的 N,N' - 二 (2- 乙酰基吡啶亚甲基) 苯 -1,4- 二胺和 25 ~ 40mg 的 CdCl_2 溶解于甲醇中, 加热回流 5 ~ 7 小时, 得到黄色浑浊反应液 ; 二、过滤步骤一得到的黄色浑浊反应液, 收集得到固体粉末 ; 三、使用甲醇洗涤固体粉末 3 ~ 5 次, 得到邻吡啶对苯双亚胺镉配合物。

[0026] 本实施方式的反应方程式如下：

[0027]

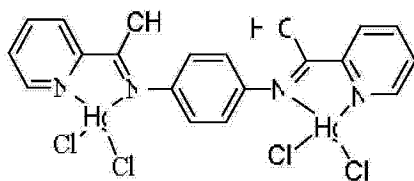


[0028] 本实施方式得到的邻吡啶对苯双亚胺镉配合物 $[\text{N,N}' - \text{二} (2- \text{乙酰基吡啶亚甲基}) \text{苯} -1,4- \text{二胺}] \text{CdCl}_2$ 为黄色粉末, 收率达到 65% 以上。

[0029] 具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式二不同的是步骤二过滤步骤一得到的黄色浑浊反应液是将黄色浑浊反应液直接倒入布氏漏斗中抽滤。其它步骤及参数与具体实施方式二相同。

[0030] 具体实施方式四：本实施方式有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺汞配合物, 即 $[\text{N,N}' - \text{二} (2- \text{乙酰基吡啶亚甲基}) \text{苯} -1,4- \text{二胺}] \text{HgCl}_2$, 其分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{HgCl}_2$, 结构式为：

[0031]

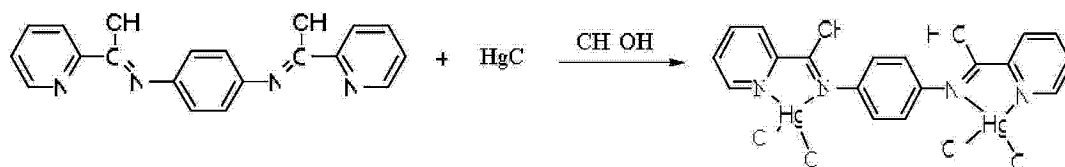


[0032] 具体实施方式五：本实施方式有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺汞配合物的制备方法按下列步骤实施：

[0033] 一、将 20 ~ 40mg 的 N,N' - 二 (2- 乙酰基吡啶亚甲基) 苯 -1,4- 二胺和 30 ~ 70mg 的 HgCl_2 溶解于甲醇中, 加热回流 5 ~ 7 小时, 得到黄色浑浊反应液 ; 二、过滤步骤一得到的黄色浑浊反应液, 收集得到固体粉末 ; 三、使用甲醇洗涤固体粉末 3 ~ 5 次, 得到邻吡啶对苯双亚胺汞配合物。

[0034] 本实施方式的反应方程式如下：

[0035]



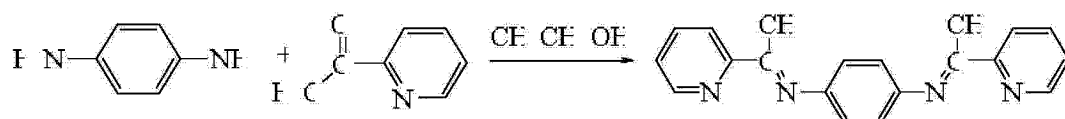
[0036] 本实施方式得到的邻吡啶对苯双亚胺汞配合物 $[N, N' - \text{二}(2\text{-乙酞基吡啶亚甲基})\text{苯}-1,4\text{-二胺}]\text{HgCl}_2$ 为灰绿色粉末, 收率达到 65% 以上。

[0037] 具体实施方式六: 本实施方式与具体实施方式二或五不同的是 $N, N' - \text{二}(2\text{-乙酞基吡啶亚甲基})\text{苯}-1,4\text{-二胺}$ 的制备方法如下:

[0038] 一、将 1 ~ 3g 的对苯二胺溶于无水乙醇中, 然后滴加 2.0 ~ 6.0mL 的二乙酞基吡啶, 加热回流 5 ~ 7 小时, 得到黄色浑浊反应液; 二、过滤步骤一得到的黄色浑浊反应液, 收集得到黄色固体; 三、将黄色固体与正己烷混合进行重结晶, 得到 $N, N' - \text{二}(2\text{-乙酞基吡啶亚甲基})\text{苯}-1,4\text{-二胺}$ 。

[0039] 本实施方式的反应方程式如下:

[0040]



[0041] 本实施方式得到的 $N, N' - \text{二}(2\text{-乙酞基吡啶亚甲基})\text{苯}-1,4\text{-二胺}$ 为黄色单晶晶体, 收率达到 80% 以上。图 1 为 $N, N' - \text{二}(2\text{-乙酞基吡啶亚甲基})\text{苯}-1,4\text{-二胺}$ 配体的晶体结构。

[0042] 实施例一: 本实施例有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉配合物的制备方法按下列步骤实施:

[0043] 一、将 32mg 的 $N, N' - \text{二}(2\text{-乙酞基吡啶亚甲基})\text{苯}-1,4\text{-二胺}$ 和 37mg 的 CdCl_2 溶解于甲醇中, 加热回流 6 小时, 得到黄色浑浊反应液; 二、过滤步骤一得到的黄色浑浊反应液, 收集得到固体粉末; 三、使用甲醇洗涤固体粉末 3 次, 得到邻吡啶对苯双亚胺镉配合物 $[N, N' - \text{二}(2\text{-乙酞基吡啶亚甲基})\text{苯}-1,4\text{-二胺}]\text{CdCl}_2$ 。

[0044] 本实施例得到的邻吡啶对苯双亚胺镉配合物 $[N, N' - \text{二}(2\text{-乙酞基吡啶亚甲基})\text{苯}-1,4\text{-二胺}]\text{CdCl}_2$ 的收率为 65.20%, 其核磁谱图如图 2 所示, 红外光谱图如图 4 所示。图 6 为 $[N, N' - \text{二}(2\text{-乙酞基吡啶亚甲基})\text{苯}-1,4\text{-二胺}]\text{CdCl}_2$ 的 CIE1931 色度图, 标点处坐标 ($X = 0.36, Y = 0.39$), 通过本图可知 $[N, N' - \text{二}(2\text{-乙酞基吡啶亚甲基})\text{苯}-1,4\text{-二胺}]\text{CdCl}_2$ 呈现白色荧光, 最大发射峰波长为范围为 512 ~ 608nm。图 8 为荧光寿命谱图, 可知 $[N, N' - \text{二}(2\text{-乙酞基吡啶亚甲基})\text{苯}-1,4\text{-二胺}]\text{CdCl}_2$ 的荧光寿命为 6.64 μs 。

[0045] 实施例二: 本实施例有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺汞配合物的制备方法按下列步骤实施:

[0046] 一、将 32mg 的 $N, N' - \text{二}(2\text{-乙酞基吡啶亚甲基})\text{苯}-1,4\text{-二胺}$ 和 55mg 的 HgCl_2 溶解于甲醇中, 加热回流 6 小时, 得到黄色浑浊反应液; 二、过滤步骤一得到的黄色浑浊反应液, 收集得到固体粉末; 三、使用甲醇洗涤固体粉末 3 次, 得到邻吡啶对苯双亚胺汞配合物 $[N, N' - \text{二}(2\text{-乙酞基吡啶亚甲基})\text{苯}-1,4\text{-二胺}]\text{HgCl}_2$ 。

[0047] 本实施例得到的邻吡啶对苯双亚胺汞配合物 $[N, N' - \text{二}(2\text{-乙酞基吡啶亚甲基})$

苯-1,4-二胺] HgCl_2 的收率为67.30%,其核磁谱图如图3所示,红外光谱图如图5所示。图7为[N,N'-二(2-乙酰基吡啶亚甲基)苯-1,4-二胺] HgCl_2 的CIE1931色度图,标点处坐标($X=0.36, Y=0.39$),通过本图可知[N,N'-二(2-乙酰基吡啶亚甲基)苯-1,4-二胺] HgCl_2 呈现白色荧光,最大发射峰波长为范围为525~620nm。图9为荧光寿命谱图,可知[N,N'-二(2-乙酰基吡啶亚甲基)苯-1,4-二胺] HgCl_2 的荧光寿命为20.41 μs 。

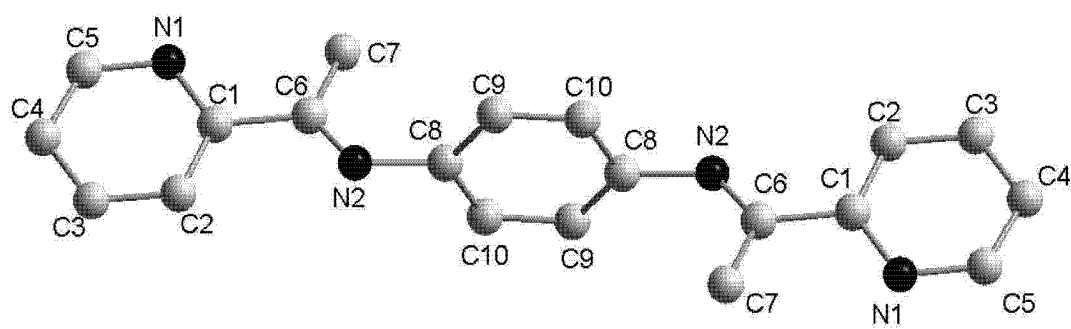


图 1

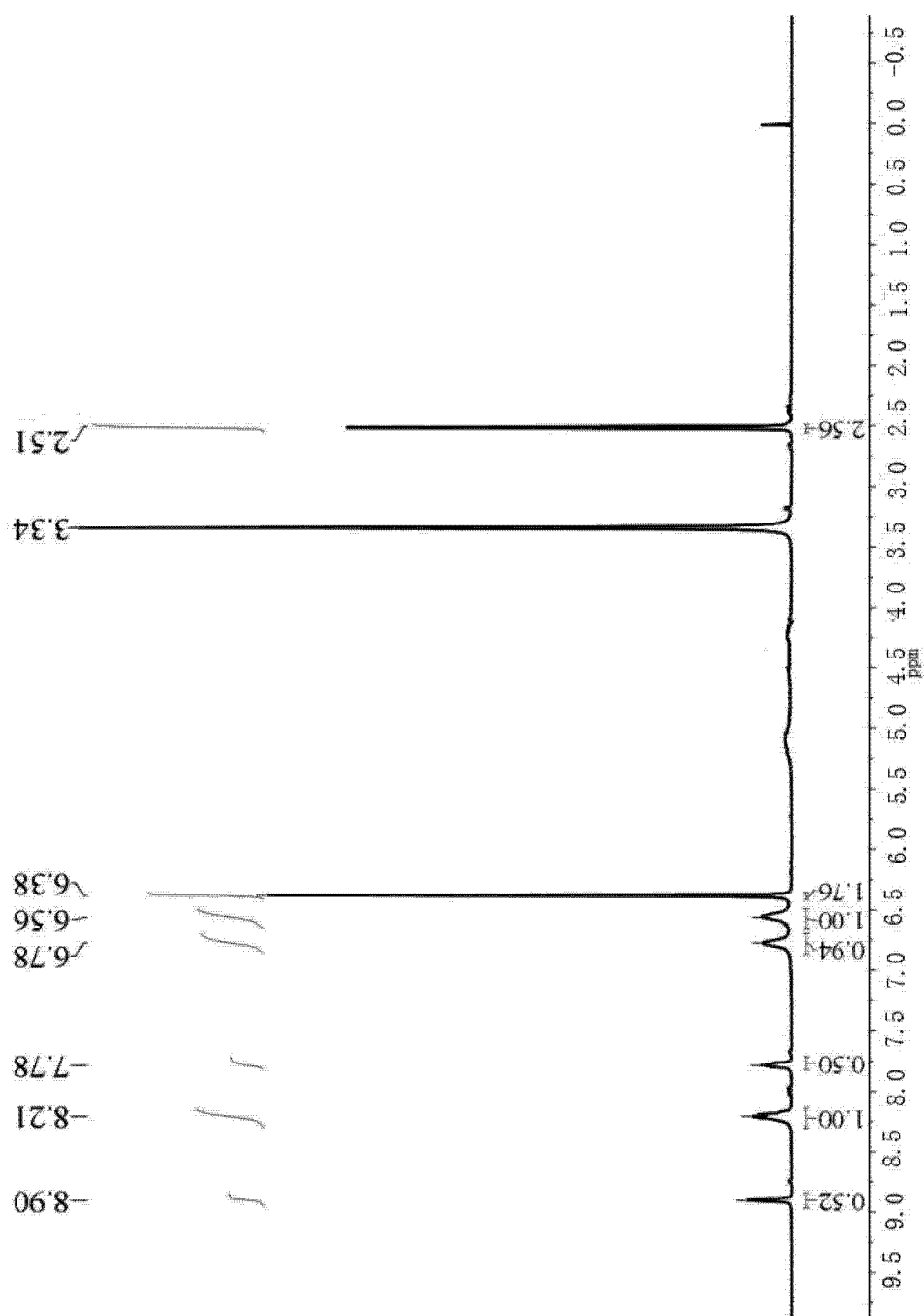


图 2

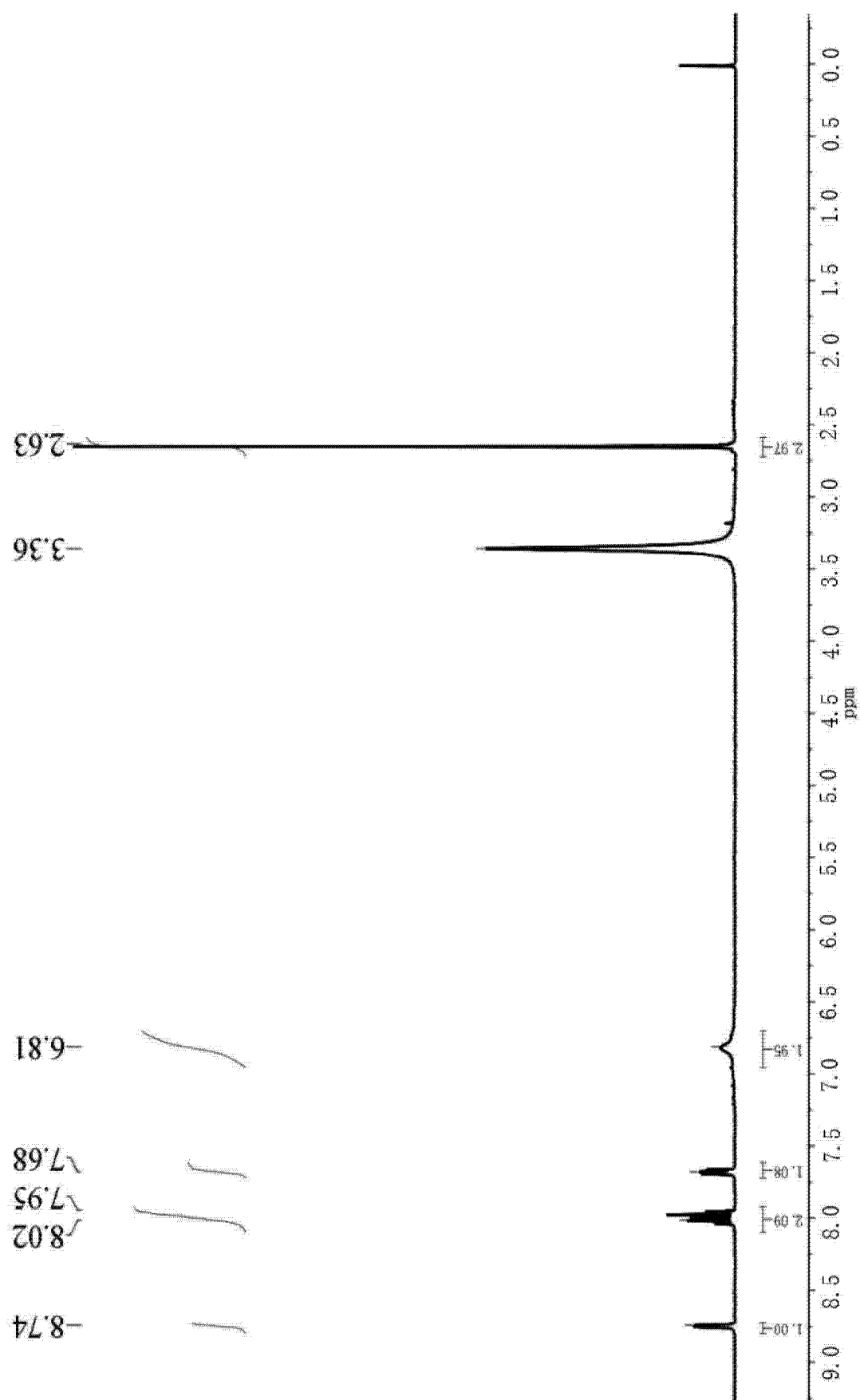


图 3

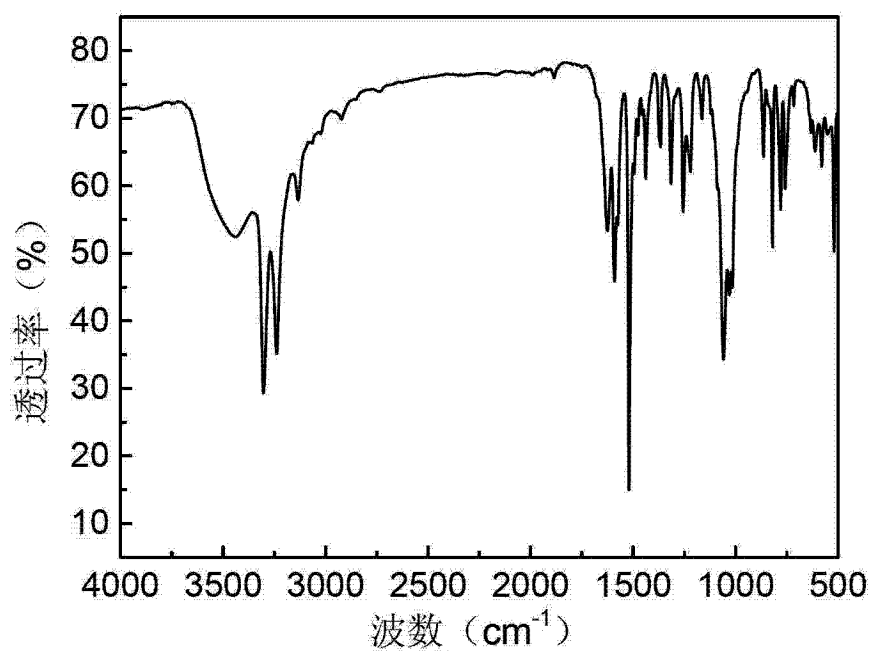


图 4

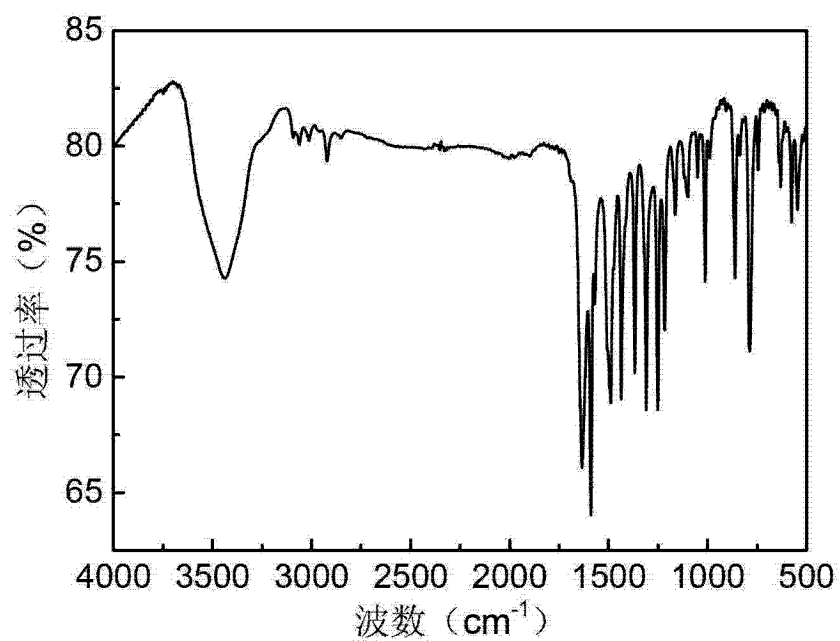


图 5

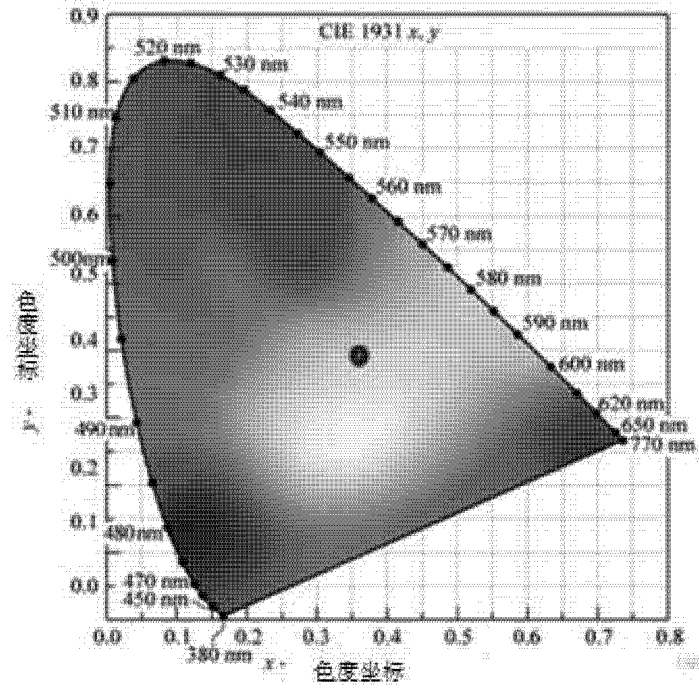


图 6

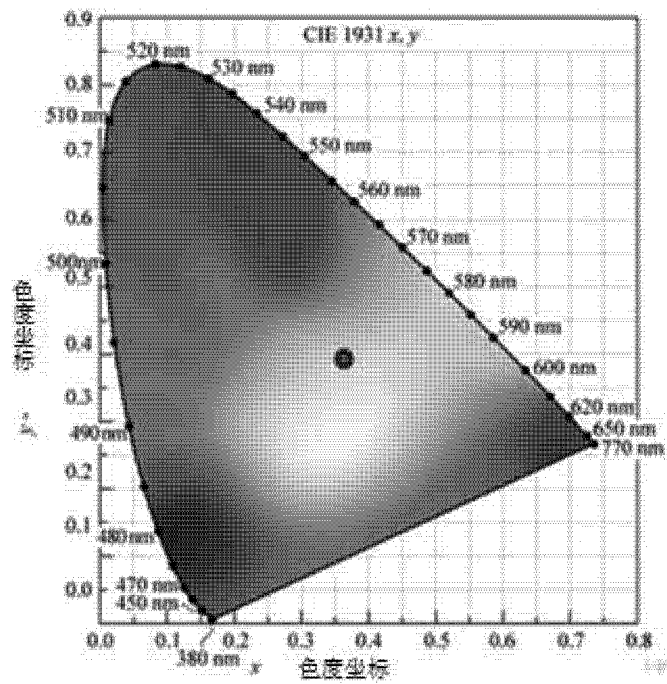


图 7

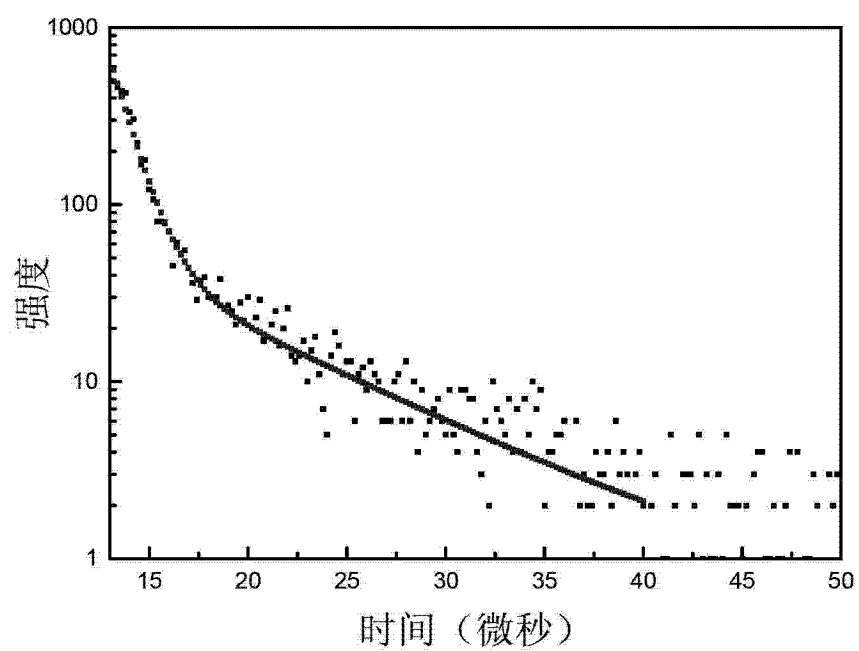


图 8

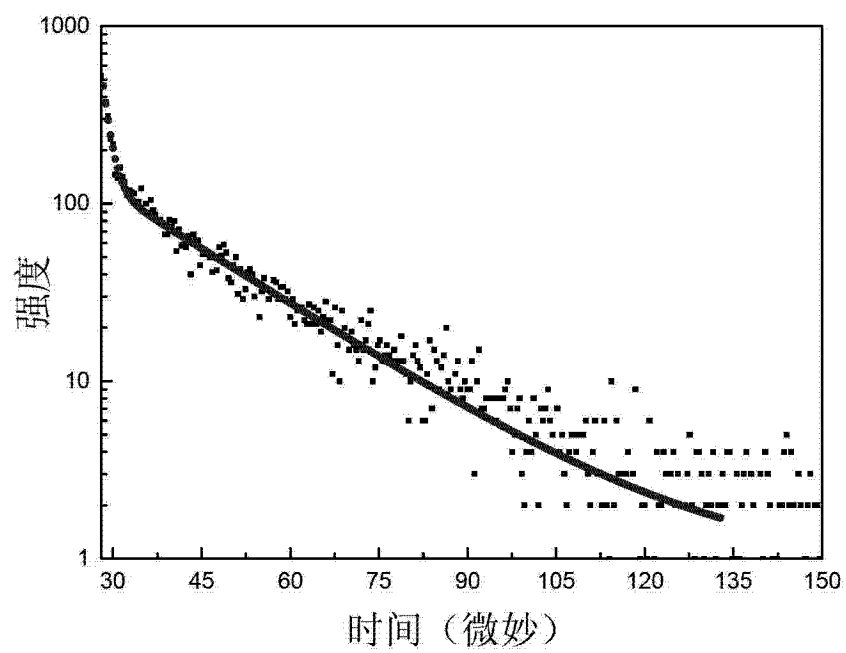


图 9

专利名称(译)	有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉/汞配合物的制备方法		
公开(公告)号	CN103265945B	公开(公告)日	2015-03-11
申请号	CN201310194839.9	申请日	2013-05-23
[标]申请(专利权)人(译)	哈尔滨工业大学		
申请(专利权)人(译)	哈尔滨工业大学		
当前申请(专利权)人(译)	哈尔滨工业大学		
[标]发明人	范瑞清 周炜 杨玉林 曹文武		
发明人	范瑞清 周炜 杨玉林 曹文武		
IPC分类号	C09K11/06 C07F3/08 C07F3/14		
CPC分类号	Y02B20/181		
审查员(译)	张慧慧		
其他公开文献	CN103265945A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

有机白光材料邻吡啶对苯双亚胺镉/汞配合物及其制备方法，它涉及有机发光材料及其制备方法。本发明要解决现有有机白色发光材料的合成工艺复杂、收率低和荧光寿命短的问题。有机白光材料为邻吡啶对苯双亚胺镉配合物[N,N'-(2-乙酰基吡啶亚甲基)苯-1,4-二胺]CdCl₂和邻吡啶对苯双亚胺汞配合物[N,N'-(2-乙酰基吡啶亚甲基)苯-1,4-二胺]HgCl₂。制备：一、将N,N'-(2-乙酰基吡啶亚甲基)苯-1,4-二胺与CdCl₂或HgCl₂溶解于甲醇，加热回流；二、过滤浑浊反应液，收集固体粉末；三、使用甲醇洗涤得到有机白光材料。本发明合成工艺简单，收率可在60%以上，荧光寿命较长。

