



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104531137 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201410843655. 5

(22) 申请日 2014. 12. 30

(71) 申请人 西华大学

地址 610000 四川省成都市金牛区土桥金周
路 999 号

(72) 发明人 钟柳 毛飞飞 王小宁 林羿成
刘治国

(74) 专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11371

代理人 栾波

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 233/64(2006. 01)

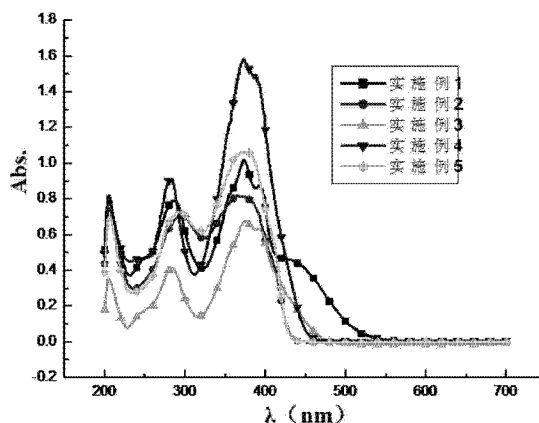
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

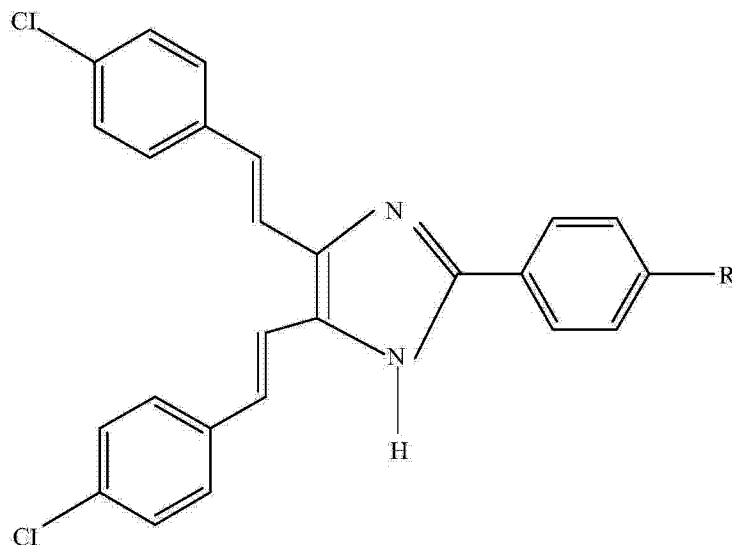
咪唑类荧光发射有机发光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种咪唑类荧光发射有机发光材料及其制备方法和应用,涉及有机发光材料技术领域。该材料的制备方法包括将 4- 氯苯甲醛和哌啶溶于无水乙醇 / 甲醇中,加热至回流后在其中加入 2,3- 丁二酮,并继续回流,将反应混合物冷却至室温,使其析出固体物质,并将其依次经过减压抽滤以及重结晶后得到 1,6- 二(4- 氯苯基)-1,5- 己二烯-3,4- 丁二酮(化合物 II);将化合物 II、对位取代苯甲醛以及乙酸铵溶于冰乙酸中,加热并进行回流反应后将反应液冷却至室温后加入到冰水中,调 pH 为中性,析出初产物;并依次进行减压抽滤、水洗以及重结晶。本发明提供的这种荧光发射材料丰富了咪唑类化合物荧光发射有机发光材料的种类。



1. 一种咪唑类荧光发射有机发光材料,其特征在于,其结构通式为:



其中, R 为 NO_2 、 CHO 、 CN 、 H 、 OH 、 OCH_3 、 CH_3 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 中的任一种。

2. 根据权利要求 1 所述的咪唑类荧光发射有机发光材料,其特征在于,所述 R 为: H 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_3 中的任一种。

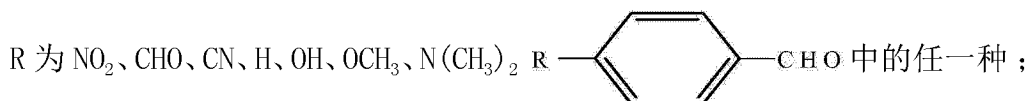
3. 一种根据权利要求 1 所述的咪唑类荧光发射有机发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1)、将 4-氯苯甲醛和哌啶溶于无水乙醇/甲醇中,加热至回流后在其中加入 2,3-丁二酮,并继续回流,得到反应混合物;

2)、将所述反应混合物冷却至室温,使其析出固体物质,并将所述固体物质依次经过减压抽滤以及重结晶后得到 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-丁二酮;

3)、将所述 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-丁二酮、对位取代苯甲醛以及乙酸铵溶于冰乙酸中,加热并进行回流反应后将反应液冷却至室温后加入到冰水中,并用碱液将其 pH 调至 6.8-7.2,析出初产物;

其中,所述对位取代苯甲醛的结构式为:



4)、将所述初产物依次进行减压抽滤、水洗以及重结晶,得到终产物。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,在步骤 1) 中:所述 4-氯苯甲醛、所述 2,3-丁二酮以及所述哌啶的摩尔比为 2:(0.9~1):(0.01~0.1);

和/或

在步骤 3) 中:所述 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-丁二酮、所述对位取代苯甲醛以及所述乙酸铵的摩尔比为 1:(1~1.1):(9~16)。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的制备方法,其特征在于,在步骤 1) 中:所述加热的温度为:50~80℃。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,在步骤 1) 中:所述继续回流的时间为:6~8 小时。

7. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,在步骤 1) 中;
在所述加热以及所述继续回流的过程中均对反应液进行搅拌。

8. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,在步骤 1) 中;
所述 2,3- 丁二酮采用滴加的方式加入到溶有所述 4- 氯苯甲醛和哌啶的无水乙醇 / 甲醇中,且滴加的时间为 25 ~ 45 分钟。

9. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,在步骤 3) 中;
所述回流反应的时间为 3 ~ 16 小时。

10. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,在步骤 3) 中;
所述冰水的温度为 : $-5 \sim 5^{\circ}\text{C}$;
所述碱液包括 :氨水、质量浓度为 5 ~ 10% 氢氧化钠水溶液或质量浓度为 5 ~ 10% 的氢氧化钾水溶液中的任意一种。

咪唑类荧光发射有机发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料技术领域,具体而言,涉及一种咪唑类荧光发射有机发光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 有机发光材料广泛应用于有机固体激光器、有机光伏电池和有机荧光传感器等领域。有机发光材料具有响应速度快、存储密度高、价格相对低廉等特点,同时还具有种类繁多、可调性好、色彩丰富、色纯度高、分子设计相对比较灵活等优点,已逐渐成为新一代光电信息材料,特别是满足各种信息显示要求的有机发光材料的发展尤为迅速。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,同时也是一项具有挑战性和重要意义的工作。

[0003] 咪唑类化合物是一类重要的五元杂环化合物,广泛应用于医药(抗菌、抗癌)、杀菌、荧光增白剂、激光染料、荧光探针、双光子吸收、电致发光器件、光伏电池等方面。近年来,芳基取代咪唑类化合物的合成、光电特性及应用研究引起了人们的关注,包括三芳基咪唑化合物、单芳乙烯基咪唑化合物、二芳乙烯基咪唑化合物和三芳乙烯基咪唑化合物。

[0004] 相关技术中,研究较多的化合物大多为三芳基咪唑荧光发射有机发光材料。2012年,相关研究合成了系列二(9-蒎基)及二(2-噻吩基)取代乙烯基咪唑荧光发射有机发光材料,同年,还合成了二(3,4,5-三甲氧苯基)取代乙烯基咪唑荧光发射有机发光材料,2013年,CN103409134 A报道了一种三芳乙烯基咪唑双荧光发射有机发光材料。

[0005] 但是,上述的所举的咪唑类荧光发射有机发光材料品种少,成本较高,仍不能满足医药、荧光增白剂、激光染料、荧光探针、双光子吸收、电致发光器件以及光伏电池等领域的应用需求;因此,开发和制备新型的咪唑类荧光发射有机发光材料极为迫切。

[0006] 有鉴于此,特提出本发明。

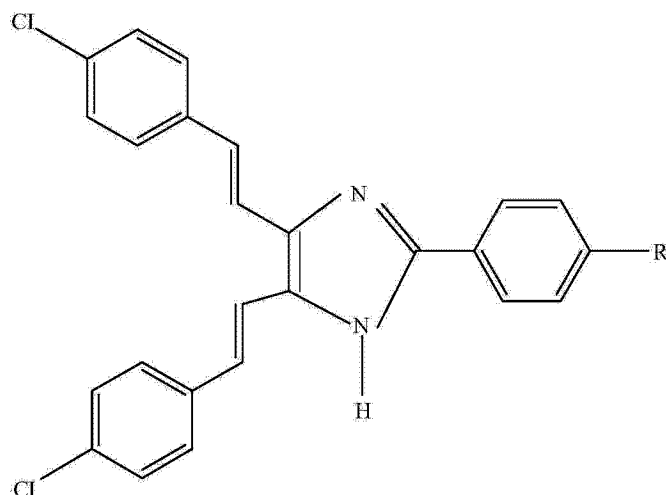
发明内容

[0007] 本发明的第一目的在于提供一种新型的咪唑类荧光发射有机发光材料,该材料丰富了咪唑类荧光发射材料的种类,可以满足医药、荧光增白剂、激光染料、荧光探针、双光子吸收、电致发光器件以及光伏电池等领域的应用需求。本发明的第二目的在于提供一种所述的咪唑类荧光发射有机发光材料的制备方法,该方法简单易行、操控方便。

[0008] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0009] 本发明提供了一种咪唑类荧光发射有机发光材料,其结构通式为:

[0010]



[0011] 其中, R 为 NO_2 、 CHO 、 CN 、 H 、 OH 、 OCH_3 、 CH_3 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 中的任一种。

[0012] 本发明提供的这种咪唑类荧光发射有机发光材料, 将卤素引入芳乙烯基中, 将不同取代基引入咪唑的 2- 位芳基中所形成的咪唑类共轭体系中, 并得到新型的咪唑类荧光发射有机发光材料; 该化合物丰富了咪唑类化合物荧光发射有机发光材料的种类, 可弥补有机发光材料领域中, 咪唑类化合物不能满足应用需求的缺陷。此外, 该化合物结构稳定, 易于保存; 其具有一个闭合的大 π 键, 其 N 原子的 sp^2 轨道上有一对孤对电子, 属于非中心对称结构, 共轭的供、吸电子集团, 分子内能发生电荷转移。因此, 其在具有芳香性的基础上, 既显弱酸性, 又能显弱碱性, 因而具有发生特殊化学反应的特性 (如具有配位络合和电子、质子的传递等优良性能), 因此, 可广泛的应用到化学传感器、有机电致发光材料、染料敏化太阳能电池等领域中。

[0013] 可选的, 所述 R 为: H 、 CH_3 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 中的任一种。

[0014] 所述的咪唑类荧光发射有机发光材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0015] 1)、将 4- 氯苯甲醛和哌啶溶于无水乙醇 / 甲醇中, 加热至回流后在其中加入 2, 3- 丁二酮, 并继续回流, 得到反应混合物;

[0016] 2)、将所述反应混合物冷却至室温, 使其析出固体物质, 并将所述固体物质依次经过减压抽滤以及重结晶后得到 1,6- 二 (4- 氯苯基)-1,5- 己二烯-3,4- 丁二酮;

[0017] 3)、将所述 1,6- 二 (4- 氯苯基)-1,5- 己二烯-3,4- 丁二酮、对位取代苯甲醛以及乙酸铵溶于冰乙酸中, 加热并进行回流反应后将反应液冷却至室温后加入到冰水中, 并用碱液将其 pH 调至 6.8-7.2, 析出初产物;

[0018] 其中, 所述对位取代苯甲醛的结构式为: $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$, R 为 NO_2 、 CHO 、 CN 、

H 、 OH 、 OCH_3 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 中的任一种;

[0019] 4)、将所述初产物依次进行减压抽滤、水洗以及重结晶, 得到终产物。

[0020] 可选的, 在步骤 1) 中: 所述 4- 氯苯甲醛、所述 2,3- 丁二酮以及所述哌啶的摩尔比为 2 : (0.9 ~ 1) : (0.01 ~ 0.1);

[0021] 和 / 或

[0022] 在步骤 3) 中: 所述 1,6- 二 (4- 氯苯基)-1,5- 己二烯-3,4- 丁二酮、所述对位取代苯甲醛以及所述乙酸铵的摩尔比为 1 : (1 ~ 1.1) : (9 ~ 16)。

- [0023] 可选的,在步骤 1) 中 ;
- [0024] 所述加热的温度为 :50 ~ 80℃。
- [0025] 可选的,在步骤 1) 中 ;
- [0026] 所述继续回流的时间为 :6-8 小时。
- [0027] 可选的,在步骤 1) 中 ;
- [0028] 在所述加热以及所述继续回流的过程中均对反应液进行搅拌。
- [0029] 可选的,在步骤 1) 中 ;
- [0030] 所述 2,3- 丁二酮采用滴加的方式加入到溶有所述 4- 氯苯甲醛和哌啶的无水乙醇 / 甲醇中,且滴加的时间为 25 ~ 45 分钟。
- [0031] 可选的,在步骤 3) 中 ;
- [0032] 所述回流反应的时间为 3 ~ 16 小时。
- [0033] 可选的,在步骤 3) 中 ;
- [0034] 所述冰水的温度为 : -5 ~ 5℃ ;
- [0035] 所述碱液包括 : 氨水、质量浓度为 5 ~ 10% 氢氧化钠水溶液或质量浓度为 5 ~ 10% 的氢氧化钾水溶液中的任意一种。
- [0036] 与现有技术相比,本发明的有益效果为 :
- [0037] (1)、本发明的咪唑类荧光发射有机发光材料,将卤素引入芳乙烯基中,将不同取代基引入咪唑的 2- 位芳基中所形成的咪唑类共轭体系中,并得到新型的咪唑类荧光发射有机发光材料 ; 该化合物丰富了咪唑类化合物荧光发射有机发光材料的种类,可弥补有机发光材料领域中,咪唑类化合物不能满足应用需求的缺陷。
- [0038] (2)、本发明的咪唑类荧光发射有机发光材料,该化合物结构稳定,易于保存 ; 其具有一个闭合的大 π 键,其 N 原子的 SP^2 轨道上有一对孤对电子,属于非中心对称结构,共轭的供、吸电子集团,分子内能发生电荷转移。因此,其在具有芳香性的基础上,既显弱酸性,又能显弱碱性,因而具有发生特殊化学反应的特性 (如具有配位络合和电子、质子的传递等优良性能)。
- [0039] (3)、本发明的咪唑类荧光发射有机发光材料的制备方法简单易行,反应条件易于控制。

附图说明

- [0040] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,以下将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。
- [0041] 图 1 为本发明实施例 1-5 提供的咪唑类荧光发射有机发光材料的紫外吸收图谱 ;
- [0042] 图 2-6 分别为本发明实施例 1-5 提供的咪唑类荧光发射有机发光材料在 DMF 中的荧光发射光谱图。

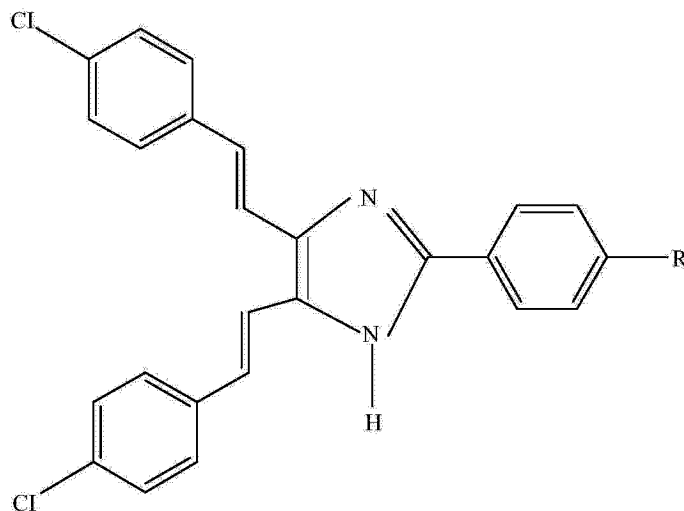
具体实施方式

[0043] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为

可以通过市售购买获得的常规产品。

[0044] 本发明提供了一种咪唑类荧光发射有机发光材料,其结构式为:

[0045]



[0046] 其中,R 为 NO_2 、 CHO 、 CN 、 H 、 OH 、 OCH_3 、 CH_3 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 中的任一种。优选的,所用的取代基 R 为 NO_2 、 CHO 、 CN 、 OCH_3 中的一种或多种。

[0047] 本发明还提供的上述的咪唑类荧光发射有机发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0048] 步骤 101:将 4-氯苯甲醛和哌啶溶于无水乙醇/甲醇中,加热至回流后在其中加入 2,3-丁二酮,并继续回流,得到反应混合物;

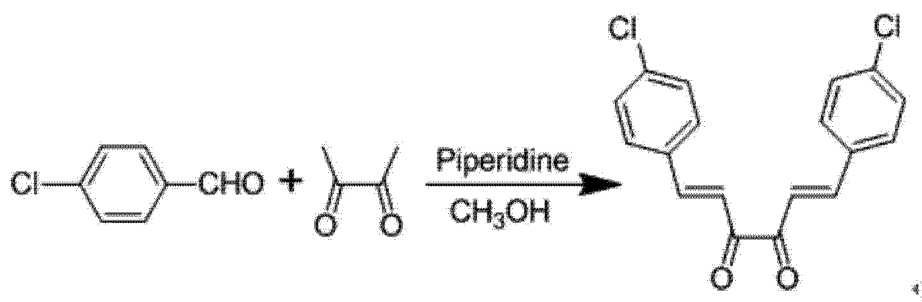
[0049] 在步骤 101 中,为了使得三种反应物易于发生反应,且尽可能的使得反应充分,优选的,所述 4-氯苯甲醛、所述 2,3-丁二酮以及所述哌啶的摩尔比为 $2:(0.9 \sim 1):(0.01 \sim 0.1)$;此外,为了使得 4-氯苯甲醛和哌啶易溶,优选的,溶剂为甲醇或无水乙醇中的任一种;为了使得反应速度加快,并且提高反应混合物的产量,优选的,加热的温度控制在 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 之间,继续回流的时间为 6-8 小时;同时,还可在加热以及所述继续回流的过程中均对反应液进行搅拌,以使得反应物充分反应。

[0050] 另外,2,3-丁二酮由于其参加反应的速度较慢,且在高温下易燃,因此,优选采用滴加的方式加入到溶有所述 4-氯苯甲醛和哌啶的无水乙醇/甲醇中,且滴加的时间控制在 25 ~ 45 分钟。

[0051] 步骤 102:将所述反应混合物冷却至室温,使其析出固体物质,并将所述固体物质依次经过减压抽滤以及重结晶后得到 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-丁二酮;

[0052] 在上述步骤 101 与 102 中,1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-丁二酮合成反应的路径为:

[0053]

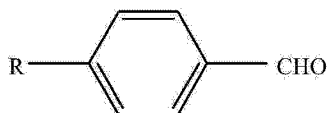


[0054] 步骤 103:将所述 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-丁二酮、对位取代苯甲醛以及乙酸铵溶于冰乙酸中,加热并进行回流反应后将反应液冷却至室温后加入到冰水中,并用碱液将其 pH 调至 6.8-7.2,析出初产物,得到粗品。

[0055] 优选的,该步骤中,所述 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-丁二酮、所述对位取代苯甲醛以及所述乙酸铵的摩尔比为 1:(1~1.1):(9~16);具有该摩尔比的反应物,其会保证反应充分,进而提高产物产率。另外,为了进一步的实现充分反应,优选的,该步骤中回流反应的时间为 3~16 小时。

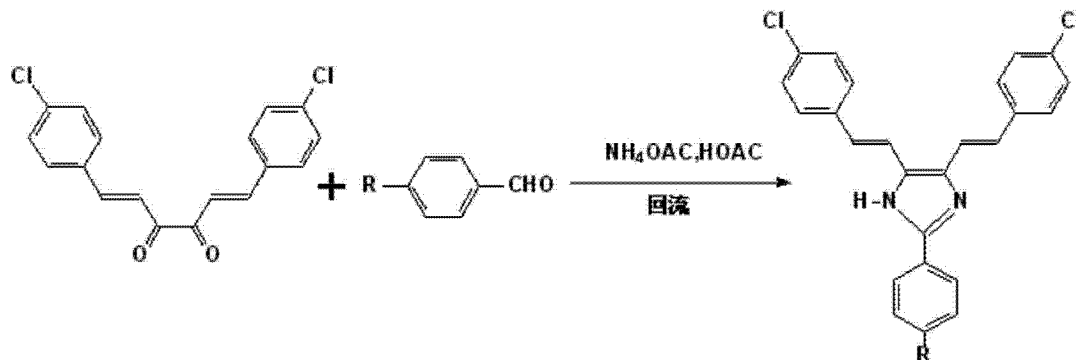
[0056] 此外,冰水的温度为:-5~5℃;而且优选的碱液为:氨水、质量浓度为 5~10%氢氧化钠水溶液或质量浓度为 5~10%的氢氧化钾水溶液中的任意一种;对于对位取代苯甲醛,其结构式为:

[0057]



[0058] 其中,R 为 NO₂、CHO、CN、H、OH、OCH₃、N(CH₃)₂中的任一种。

[0059]



[0060] 步骤 104:将所述初产物依次进行减压抽滤、水洗以及重结晶,得到终产物。

[0061] 在该步骤中,水洗的次数优选为 3-5 次,且重结晶用乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂进行,真空干燥后,得到终产物。

[0062] 接下来,结合以上的内容,对本发明的咪唑类荧光发射有机发光材料的制备方法(不同的方法对应不同的产物)举出了以下具体的实施例:

[0063] 实施例 1

[0064] 本发明实施例提供的咪唑类荧光发射有机发光材料制备方法包括:

[0065] 在装有机机械搅拌、加热回流和恒压低液漏斗的干燥反应器中加入 4-氯苯甲醛(0.3mol)和哌啶(0.015mol),以及无水乙醇 400mL,搅拌,并于 50℃加热至回流,然后 30-40

分钟内从恒压漏斗向该溶液中滴加 2,3-丁二酮 (0.15mol),加毕;搅拌下继续回流反应 6 小时,得到反应混合物。将反应混合物冷却至室温,析出黄色固体物质,减压抽滤后用无水乙醇洗涤三次,以乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂重结晶,真空下干燥得到橙红色 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮(化合物 II)晶体。其中,化合物 II 的产率为 18.5%,熔点为 214-216℃。

[0066] 在安装有机械搅拌、加热回流的干燥反应器中加入 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮(化合物 II,0.01mol)、对硝基苯甲醛(0.01mol)和乙酸铵(0.1mol),以及 350mL 冰乙酸,搅拌下加热至回流,并反应 10 小时,将得到的反应液冷却至室温,搅拌下加入 5℃的冰水中,再用氨水调节至 pH = 7,析出初产物;将所得初产物进行减压抽滤后,用水洗涤 5 次,真空干燥后再用乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂重结晶,再进行真空干燥,得到 2-对硝基苯基-4,5-二[2-(4-氯苯基)乙烯基]咪唑(化合物 I)。其中,化合物 I 的收率 65%,熔点为 242-245℃。

[0067] ^1H NMR(DMSO- d_6 /TMS), δ : 12.084(s, 1H), 8.426-8.397(d, J = 8.7Hz, 2H), 8.299-8.274(d, J = 8.5Hz, 2H), 7.725-7.697(d, J = 8.4Hz, 4H), 7.629-7.576(d, J = 15.9Hz, 2H), 7.431-7.403(d, J = 8.4, 4H), 7.332-7.279(d, J = 15.6Hz, 2H); ESI-MS m/z: 462.3。

[0068] 以 DMF 做溶剂,配置成浓度为 $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 测定荧光性能见图 2。

[0069] 实施例 2

[0070] 本发明实施例提供的咪唑类荧光发射有机发光材料的制备方法包括:

[0071] 在装有机械搅拌、加热回流和恒压低液漏斗的干燥反应器中加入 4-氯苯甲醛(2mol)和哌啶(0.05mol),以及无水乙醇 400mL,搅拌,并于 55℃加热至回流,然后 35-40 分钟内从恒压漏斗向该溶液中滴加 2,3-丁二酮(0.9mol),加毕;搅拌下继续回流反应 6 小时,得到反应混合物。将反应混合物冷却至室温,析出黄色固体物质,减压抽滤后用无水乙醇洗涤四次,以乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂重结晶,真空下干燥得到橙红色 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮(化合物 II)晶体。其中,化合物 II 的产率为 19.2%,熔点为 214-216℃。

[0072] 在安装有机械搅拌、加热回流的干燥反应器中加入 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮(化合物 II,0.1mol)、对羟基苯甲醛(0.11mol)和乙酸铵(1.5mol),以及 3500mL 冰乙酸,搅拌下加热至回流,并反应 10 小时;将得到的反应液冷却至室温,搅拌下加入 0℃的冰水中,再用 6.0%氢氧化钠水溶液调节至 pH = 7,析出初产物;将所得初产物进行减压抽滤后,用水洗涤 4 次,真空干燥后再用乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂重结晶,再进行真空干燥,得到 2-对羟基苯基-4,5-二[2-(4-氯苯基)乙烯基]咪唑(化合物 I)。其中,化合物 I 的收率 72.5%,熔点为 270-271℃。

[0073] ^1H -NMR(DMSO)- d_6 /TMS): δ 12.236(s, 1H), 9.838(s, 1H), 7.953-7.924(d, J = 8.7Hz, 2H), 7.736-7.707(d, J = 8.7Hz, 4H), 7.625-7.572(d, J = 16.8Hz, 2H), 7.434(s, 4H), 7.174-7.120(d, J = 16.2Hz, 2H), 6.906-6.876(d, J = 9Hz, 2H); ESI-MS m/z: 432.3。

[0074] 以 DMF 做溶剂,配置成浓度为 $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 测定荧光性能见图 3,图 3 中,在 200-300 纳米时,呈平缓的曲线为发射光谱。

[0075] 实施例 3

[0076] 本发明实施例提供的咪唑类荧光发射有机发光材料的制备方法包括：

[0077] 在装有机械搅拌、加热回流和恒压低液漏斗的干燥反应器中加入 4-氯苯甲醛 (0.3mol) 和哌啶 (0.015mol)，以及无水乙醇 400mL，搅拌，并于 60℃ 加热至回流，然后 35-40 分钟内从恒压漏斗向该溶液中滴加 2,3-丁二酮 (0.15mol)，加毕；搅拌下继续回流反应 6 小时，得到反应混合物。将反应混合物冷却至室温，析出黄色固体物质，减压抽滤后用无水乙醇洗涤四次，以乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂重结晶，真空下干燥得到橙红色 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮（化合物 II）晶体。其中，化合物 II 的产率为 18.5%，熔点为 214-216℃。

[0078] 在装有机械搅拌、加热回流的干燥反应器中加入 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮（化合物 II, 0.01mol）、对苯二甲醛 (0.01mol) 和乙酸铵 (0.12mol)，以及 3500mL 冰乙酸，搅拌下加热至回流，并反应 9 小时；将得到的反应液冷却至室温，搅拌下加入 1℃ 的冰水中，再用 5.0% 氢氧化钾调节至 pH = 7，析出初产物；将所得初产物进行减压抽滤后，用水洗涤 5 次，真空干燥后再用乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂重结晶，再进行真空干燥，得到 2-对甲酰基苯基-4,5-二[2-(4-氯苯基)乙烯基]咪唑（化合物 I）。其中，化合物 I 的收率 60.2%，熔点为 242-245℃。

[0079] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6/\text{TMS}$): δ 10.060 (s, 1H), 8.350-8.377 (d, $J = 8.1\text{Hz}$, 2H), 8.053-8.080 (d, $J = 8.1\text{Hz}$, 2H), 7.720-7.748 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 4H), 7.616-7.670 (d, $J = 16.2\text{Hz}$, 2H), 7.445-7.443 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 4H), 7.333-7.386 (d, $J = 16.2\text{Hz}$, 2H); ESI-MS m/z : 646.4 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 。

[0080] 以 DMF 做溶剂，配置成浓度为 $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 测定荧光性能见图 4，图 4 中，在 200-400 纳米时，呈平缓的曲线为发射光谱。

[0081] 实施例 4

[0082] 本发明实施例提供的咪唑类荧光发射有机发光材料的制备方法包括：

[0083] 在装有机械搅拌、加热回流和恒压低液漏斗的干燥反应器中加入 4-氯苯甲醛 (0.3mol) 和哌啶 (0.015mol)，以及无水乙醇 400mL，搅拌，并于 65℃ 加热至回流，然后 30-40 分钟内从恒压漏斗向该溶液中滴加 2,3-丁二酮 (0.15mol)，加毕；搅拌下继续回流反应 6 小时，得到反应混合物。将反应混合物冷却至室温，析出黄色固体物质，减压抽滤后用无水乙醇洗涤三次，以乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂重结晶，真空下干燥得到橙红色 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮（化合物 II）晶体。其中，化合物 II 的产率为 18.5%，熔点为 214-216℃。

[0084] 在装有机械搅拌、加热回流的干燥反应器中加入 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮（化合物 II, 0.01mol）、对氰基苯甲醛 (0.01mol) 和乙酸铵 (0.1mol)，以及 100mL 冰乙酸，搅拌下加热至回流，并反应 7 小时，将得到的反应液冷却至室温，搅拌下加入 2℃ 的冰水中，再用 5.0% 氢氧化钾水溶液调节至 pH = 7，析出初产物；将所得初产物进行减压抽滤后，用水洗涤 5 次，真空干燥后再用石油醚，乙酸乙酯洗涤数次，再进行真空干燥，得到棕黄色 2-对氰基苯基-4,5-二[2-(4-氯苯基)乙烯基]咪唑（化合物 I）；化合物 I 的收率 60.2%；熔点为 282-283℃。

[0085] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6/\text{TMS}$): δ 12.770 (s, 1H), 8.295-8.266 (d, $J = 8.7\text{Hz}$, 2H), 8.012-7.984 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 2H), 7.762-7.733 (d, J

= 8.7 Hz, 4H), 7.673-7.620 (d, J = 15.9 Hz, 2H), 7.488-7.460 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.356-7.304 (d, J = 15.6 Hz, 2H); ESI-MS m/z: 441.3 (M+H)⁺。

[0086] 以 DMF 做溶剂, 配置成浓度为 5×10^{-5} M 测定荧光性能见图 5, 图 5 中, 在 200-400 纳米时, 呈平缓的曲线为发射光谱。

[0087] 实施例 5

[0088] 本发明实施例提供的咪唑类荧光发射有机发光材料的制备方法包括:

[0089] 在装有机械搅拌、加热回流和恒压低液漏斗的干燥反应器中加入 4-氯苯甲醛 (0.3 mol) 和哌啶 (0.015 mol), 以及无水乙醇 400 mL, 搅拌, 并于 65°C 加热至回流, 然后 35-40 分钟内从恒压漏斗向该溶液中滴加 2,3-丁二酮 (0.15 mol), 加毕; 搅拌下继续回流反应 8 小时, 得到反应混合物。将反应混合物冷却至室温, 析出黄色固体物质, 减压抽滤后用无水乙醇洗涤三次, 以乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂重结晶, 真空下干燥得到橙红色 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮 (化合物 II) 晶体。其中, 化合物 II 的产率为 18.5%, 熔点为 214-216°C。

[0090] 在安装有机机械搅拌、加热回流的干燥反应器中加入 1,6-二(4-氯苯基)-1,5-己二烯-3,4-二酮 (化合物 II, 0.005 mol)、对甲氧基苯甲醛 (0.005 mol) 和乙酸铵 (0.05 mol), 以及 50 mL 冰乙酸, 搅拌下加热至回流, 并反应 8 小时, 减压旋蒸部分乙酸, 将得到的反应液冷却至室温, 搅拌下加入 1°C 的冰水中, 再用 5.0% 氢氧化钾水溶液调节至 pH = 7, 析出初产物; 将所得初产物进行减压抽滤后, 用水洗涤 5 次, 真空干燥后再用再二氯甲烷重结晶, 再进行真空干燥, 得到黄色 2-对甲氧基苯基-4,5-二[2-(4-氯苯基)乙烯基]咪唑 (化合物 I)。其中, 化合物 I 的收率为 74.2%; 熔点为 128-130°C。

[0091] ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆/TMS): δ: 12.330 (s, 1H), 8.070-8.040 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.751-7.569 (m, 6H), 7.469-7.440 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.435-7.407 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 3.840 (s, 3H)。

[0092] 以 DMF 做溶剂, 配置成浓度为 5×10^{-5} M 测定荧光性能见图 6。

[0093] 表 1 R 分别为 H、CH₃ 和 N(CH₃)₂ 化合物的紫外、激发和发射光谱数据

[0094]

化合物	$\lambda_{\max}$ (nm)	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)
R = H	278.6	278.0	457.0
	360.5	310.0	
		423.1	
R = CH ₃	323.1	278.5	450.0
	377.0	313.9	
		427.7	
R = N(CH ₃) ₂	280.0	280.0	505.0
	369.3	349.2	
		447.7	

[0095] 通过表 1 以及图 1-6 可以看出,本发明提供的这种咪唑类荧光发射有机发光材料,其荧光波谱覆盖范围较广,具有潜在应用价值。

[0096] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下可以作出许多其它的更改和修改。因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。

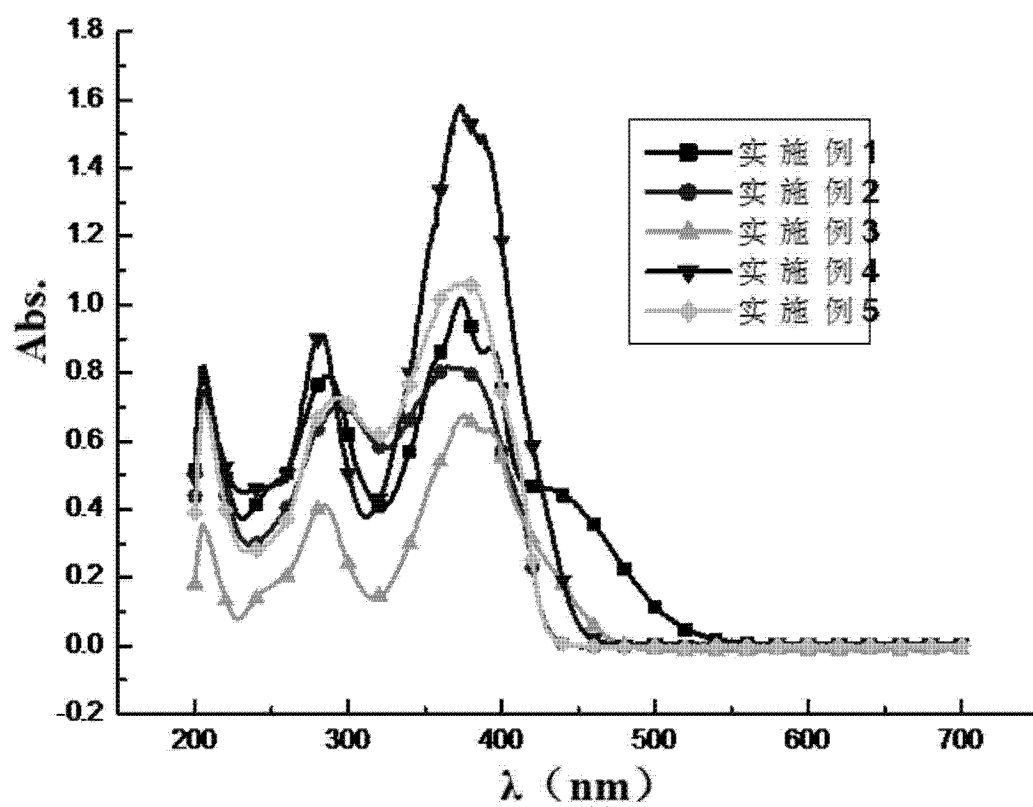


图 1

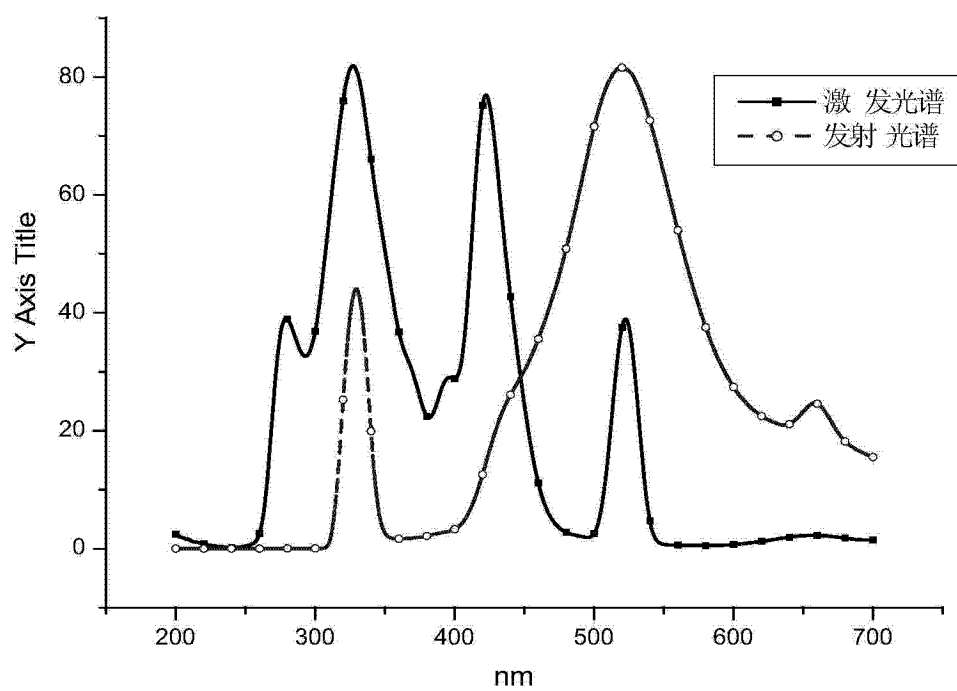


图 2

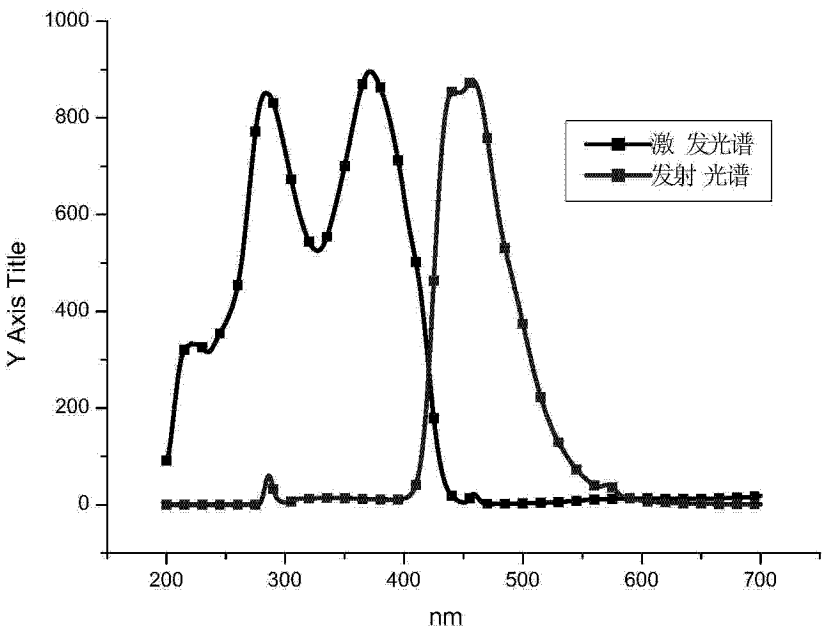


图 3

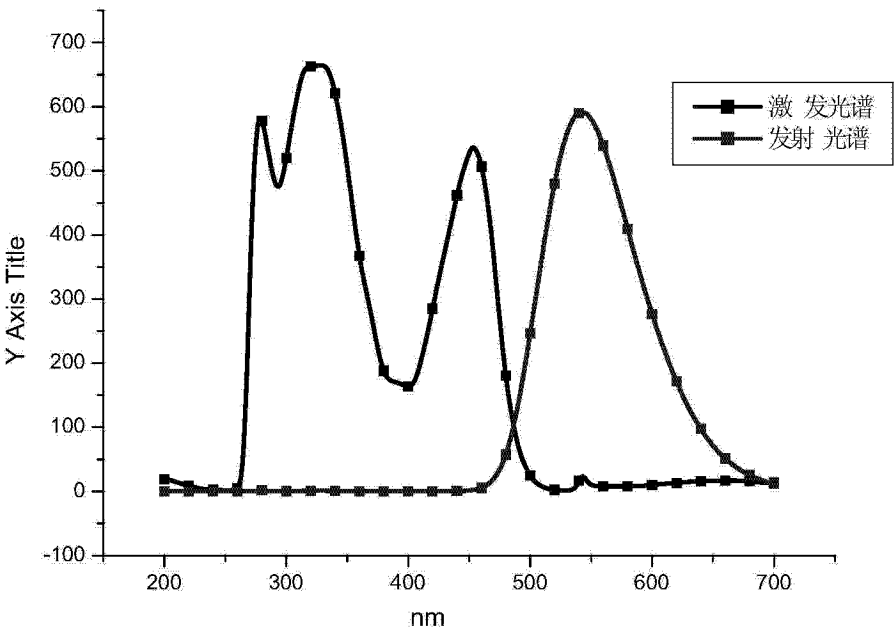


图 4

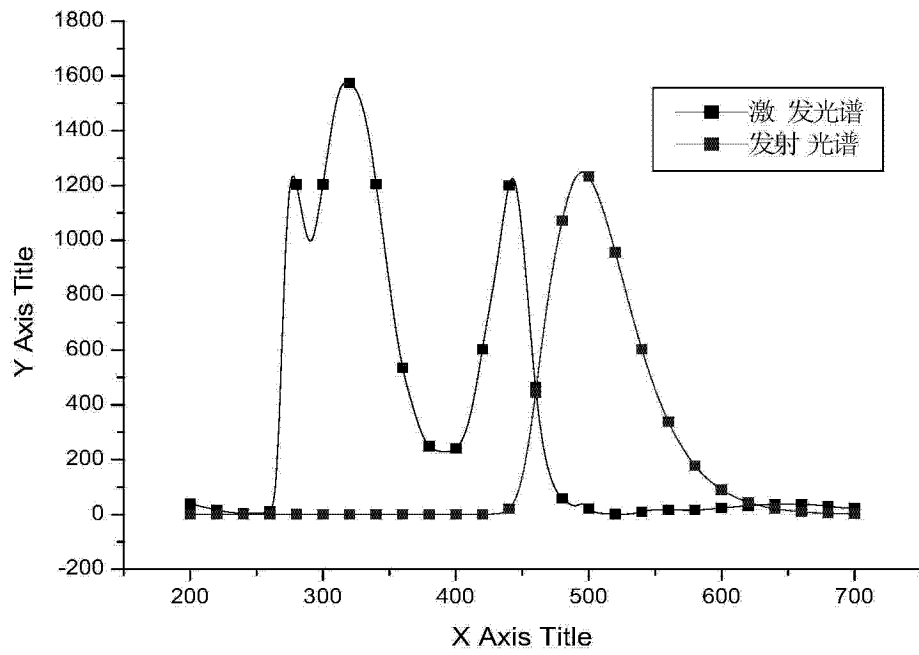


图 5

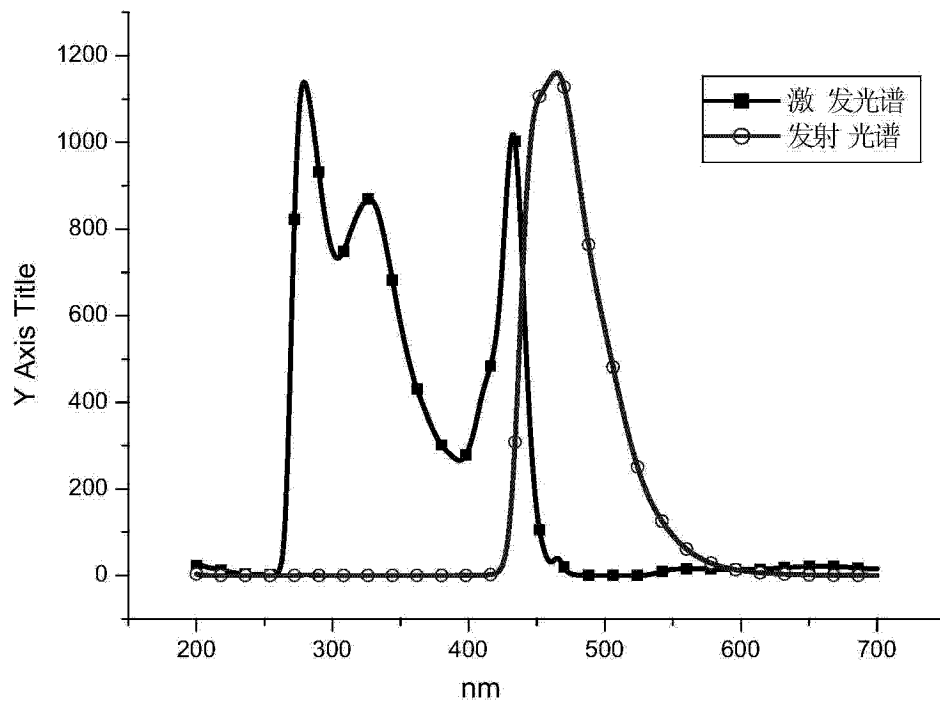


图 6

专利名称(译)	咪唑类荧光发射有机发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN104531137A	公开(公告)日	2015-04-22
申请号	CN201410843655.5	申请日	2014-12-30
[标]申请(专利权)人(译)	西华大学		
申请(专利权)人(译)	西华大学		
当前申请(专利权)人(译)	西华大学		
[标]发明人	钟柳 毛飞飞 王小宁 林羿成 刘治国		
发明人	钟柳 毛飞飞 王小宁 林羿成 刘治国		
IPC分类号	C09K11/06 C07D233/64		
代理人(译)	栾波		
其他公开文献	CN104531137B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种咪唑类荧光发射有机发光材料及其制备方法和应用，涉及有机发光材料技术领域。该材料的制备方法包括将4-氯苯甲醛和哌啶溶于无水乙醇/甲醇中，加热至回流后在其中加入2, 3-丁二酮，并继续回流，将反应混合物冷却至室温，使其析出固体物质，并将其依次经过减压抽滤以及重结晶后得到1, 6-二(4-氯苯基)-1, 5-己二烯-3, 4-丁二酮(化合物II)；将化合物II、对位取代苯甲醛以及乙酸铵溶于冰乙酸中，加热并进行回流反应后将反应液冷却至室温后加入到冰水中，调pH为中性，析出初产物；并依次进行减压抽滤、水洗以及重结晶。本发明提供的这种荧光发射材料丰富了咪唑类化合物荧光发射有机发光材料的种类。

