

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055949.1

[51] Int. Cl.

C07C 225/22 (2006.01)

C07C 221/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

[43] 公开日 2008年2月20日

[11] 公开号 CN 101125820A

[22] 申请日 2007.8.10

[21] 申请号 200710055949.1

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路16号

[72] 发明人 李斌 张黎明 李文连 雷炳富

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所  
代理人 赵炳仁

权利要求书2页 说明书6页

[54] 发明名称

用于光颜色转换材料的三苯胺衍生物及其制备方法和用途

[57] 摘要

本发明用于光颜色转换材料的三苯胺衍生物及其制备方法和用途,属于有机发光材料技术领域。该三苯胺衍生物,其结构式为(3-(4-二苯胺基)苯基-1-苯丙-2-烯基-1-酮),IUPAC命名为:3-(4-(diphenylamino)phenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one,以4-N,N-二苯基氨基苯甲醛和苯乙酮作为原料,在路易斯碱存在的条件下,在醇类溶剂中回流,冷却,过滤,经重结晶或柱色谱分离方法得到纯品。通过核磁共振确认其结构。通过差式扫描量热法、激发发射光谱、吸收光谱数据得到三苯胺衍生物一系列性质:该化合物的热稳定性好,有较好的透过率,光致发光效率较高,达到0.44。用该化合物制成的薄膜在背底蓝光的照射下可以将部分蓝光转换成黄光,剩余的蓝

光与这部分黄光可以组成白光发射,色温为5700K,接近正午日光的色温。

1、一种用于光颜色转换材料的三苯胺衍生物，其特征在于结构式是 3-(4-二苯胺基)苯基-1-苯丙-2-烯基-1-酮，而 IUPAC 命名为：  
3-(4-(diphenylamino) phenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one。

2、一种用于光颜色转换材料的三苯胺衍生物的制备方法，其特征在于：4-*N, N*-二苯基氨基苯甲醛和苯乙酮作为原料，在路易斯碱存在的条件下，在醇类溶剂中回流，冷却，过滤，经重结晶或柱色谱分离方法得到纯品，即 3-(4-二苯胺基)苯基-1-苯丙-2-烯基-1-酮。

3、根据权利要求 2 所述的用于光颜色转换材料的三苯胺衍生物制备方法，其特征在于：所述原料 4-*N, N*-二苯基氨基苯甲醛和苯乙酮均为分析纯或更高级别的纯度，其摩尔比为 1: 1。

4、根据权利要求 2 所述的用于光颜色转换材料的三苯胺衍生物制备方法，其特征在于：路易斯碱为碱金属氢氧化物及其氢化物或碱土金属氢氧化物及其氢化物。

5、根据权利要求 2 所述的可用于光颜色转换材料的三苯胺衍生物制备方法，其特征在于，反应中的催化剂——铜粉可以换为等物质的量的氯化亚铜与 1,10-菲罗啉混合物。

6、根据权利要求 2 所述的可用于光颜色转换材料的三苯胺衍生物制备方法，其特征在于，所有原料均溶解于醇类溶剂中，并回流而得到产物。

7、根据权利要求 2 所述的可用于光颜色转换材料的三苯胺衍生物制备方法，其特征在于通过在醇类溶剂中重结晶或通过柱色谱分离

方法得到纯品。

8、光颜色转换材料的用途--用三苯胺衍生物制备光颜色转换薄膜的方法，其特征在于：制备三苯胺衍生物的二氯甲烷溶液，用量比为——3-(4-(diphenylamino) phenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one (3-(4-二苯胺基) 苯基-1-苯丙-2-烯基-1-酮) : 聚乙二醇-6000: 二氯甲烷= 1 g : 100 g : 1000 ml。搅拌数分钟，然后移取上述溶液，以石英基片为基质，提拉法制备薄膜。

## 用于光颜色转换材料的三苯胺衍生物及其制备方法和用途

### 技术领域

本发明涉及一种可用于光颜色转换材料的三苯胺衍生物及其制备方法和用途，属于有机发光材料领域。

### 背景技术

自从 1994 年 Nakamura 第一次制备出 InGaN 蓝光二极管之后，人们就投入大量的精力用于白光二极管的研发。白光二极管在固体照明领域中有诸多优点，如高效率，低能耗，高可靠性以及寿命长等。Nichia 等人早期提出，白光二极管通常是由近紫外二极管及黄光发射材料组成的。科研工作者已经开发了很多可以应用于白光二极管的磷光体，但是研究工作主要集中在无机发光材料如 YAG:Ce<sup>3+</sup>。将无机发光材料用于实际应用还存在一些缺点急需改进，如高成本，发光颜色难于调制及与封装剂的相分离等。然而，有机发光材料展示出诱人的前景，如：低成本，易于合成，发光颜色可调。有机发光材料通常由于 $\pi-\pi^*$ 的存在而在近紫外及紫外区有较强的吸收，并且，发光颜色也可以通过分子设计及结构修饰而改变。与无机发光材料不同，有机发光材料由于在有机溶剂中有很好的溶解度，因而可以在封装剂中实现分子级别的分散。有机分子发光是激发态分子的电子从最低空轨道向最高占有轨道跃迁引起的。因而，有机发光材料相比于无机发光材料来说，还有另外一个优点，就是发光颜色不会受发光材料本身尺寸

的影响。

为了实现上述提及的优点，本专利设计及合成了含有大的共轭体系的三苯胺衍生物。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种可用于光颜色转换材料的三苯胺衍生物及其制备方法和用途，三苯胺衍生物其结构式为(3-(4-二苯胺基)苯基-1-苯丙-2-烯基-1-酮)，其 IUPAC 命名为：3-(4-(diphenylamino)phenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one。以 4-N, N-二苯基氨基苯甲醛和苯乙酮作为原料，在路易斯碱存在的条件下，在醇类溶剂中回流，冷却，过滤，经重结晶或柱色谱分离方法得到纯品，并且，将该黄色光致发光材料制成颜色转换薄膜并获得白光。

路易斯碱为碱金属氢氧化物及其氢化物或碱土金属氢氧化物及其氢化物。

为实现上述目的，本发明提供的有机黄色光致发光材料为三苯胺衍生物 3-(4-(diphenylamino) phenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one, (3-(4-二苯胺基)苯基-1-苯丙-2-烯基-1-酮)。通过乌尔曼反应首先合成三苯胺，然后制成 4-N, N-二苯基氨基苯甲醛，然后在路易斯碱（氢氧化钠作碱）的条件下，通过与苯乙酮在甲醇体系回流 10 小时而得到产物。该产物经核磁共振数据确认其就是目标化合物。通过差式扫描量热法测定其熔点为 130 度。由于用于照明的白光二极管通常工作在常温下，因此，该化合物的热稳定性使其可以应用于实际的照明中。通过对该化合物的吸收光谱及激发发射光谱的分析，我们发现该化合物

的光致发光最佳激发波长为 465 nm，与商业蓝光二极管的发射波长恰巧吻合，也就是说该化合物可以被市售蓝光二极管有效激发。通过进一步的分析，我们发现该化合物的最大吸收值所对应的波长是 420 nm，也就是说当背底蓝光照射该化合物时，蓝光只有部分被吸收，大部分蓝光依然会透射通过化合物。该化合物吸收部分蓝光，并将其高效的转换成黄光，背底透射过来的蓝光与黄光混合，就会形成白光。为了解释最大吸收波长与最佳激发波长不一致的实验现象，我们利用 Gaussian 98 程序对该化合物的分子轨道进行了分析，结果表明，最佳激发波长所对应的吸收是电荷转移跃迁引起的吸收，而最大吸收值对应的吸收是 $\pi$ - $\pi^*$ 跃迁的吸收，后者的摩尔吸光系数是前者的 1000 倍以上，导致上述实验现象。作为光颜色转换材料的一个必备条件就是转换效率要高，因此，我们测量了该化合物的光致发光效率，通过对其激发发射及吸收数据的分析，我们计算出该化合物在 465 nm 激发光的照射下，其光致发光效率为 0.44，因此，通过该材料可以获得高效的黄色发光。

我们又通过对该化合物的吸收光谱数据作进一步的分析表明，该化合物的发光是直接带隙跃迁，这也说明了该化合物高效发光的原因。

我们将 0.01 g 该化合物与 1 g 聚乙二醇-6000 溶于 10 ml 二氯甲烷中，制成溶液，然后用提拉法制成颜色转换薄膜，该薄膜在背底蓝光的照射下可以发出明亮的白光，我们用光谱仪对其光谱进行分析，发现该白光光谱是由背底蓝光及目标化合物产生的黄色发光所组成的，色坐

标为  $X = 0.30$ ,  $Y = 0.33$ , 接近于自然白光, 通过计算我们得到该白光的色温为 5700 K, 与日光的色温很接近。通过以上的数据我们得出结论, 目标化合物是一个非常好的可以应用于实际固体照明领域的黄光转换材料。

通过核磁共振确认其结构。通过差式扫描量热法、激发发射光谱、吸收光谱数据得到该化合物的一系列性质, 本发明三苯胺衍生物具有以下优点:

- 1、该化合物的热稳定性较高, 可以用于实际应用。
- 2、该化合物可以被蓝光二极管有效激发并且对激发光有较好的透过率。
- 3、该化合物的光致发光效率较高, 达到 0.44。
- 4、该化合物受光子激发时的跃迁是直接跃迁, 因而产生高效黄色光发射。
- 5、将该化合物分散于聚乙二醇中形成均匀致密的薄膜, 在背底蓝光的照射下可以将部分蓝光转换成黄光, 剩余的蓝光与这部分黄光可以组成白光发射 ( $CIE X = 0.30, Y = 0.33$ ) 色温为 5700 K, 接近正午日光的色温。

#### 具体实施方式:

一、3-(4-(diphenylamino) phenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one (3-(4-二苯胺基) 苯基-1-苯丙-2-烯基-1-酮) 的制备:

步骤 1: 取二苯胺 6.67 克, 碘苯 6.4 克, 铜粉 2.6 克, 氢化钠 2.4 克, 甲苯 40 毫升, 放入三颈瓶中, 氮气气氛下于 85 度搅拌一小时,

然后 120 度回流 18 小时。冷却后，过滤，减压除掉甲苯，残余物柱色谱分离得到白色纯品三苯胺 7.4 克。

将上述反应中的催化剂——铜粉换为等物质的量的氯化亚铜与 1,10-菲罗啉混合物，其他投料量保持不变，在甲苯体系中回流 36—48 小时，也可得到三苯胺。

将上述反应中的碱——氢化钠换为 6 倍量的氢氧化钾（与二苯胺物质的量之比），在甲苯体系中回流 36—48 小时，也可得到三苯胺。

步骤 2：4-N, N-二苯基氨基苯甲醛的制备：

冰水冷却下，将 1.9 毫升三氯氧磷滴入 3.1 毫升 N,N-二甲基甲酰胺，搅拌 1 小时，然后室温下搅拌 1 小时。将 5 克三苯胺溶于二氯乙烷形成的溶液加入上述混合物中，90 度反应两小时。冷却后，倒入冷水中，用氢氧化钠中和至中性，然后用氯仿萃取，减压除掉溶剂，残余物柱色谱法分离得到 3 克黄色粉末，即为 4-N, N-二苯基氨基苯甲醛。

将 1.9 毫升三氯氧磷滴入 3.1 毫升 N,N-二甲基甲酰胺的混合物在冰水浴中搅拌 3 小时或于室温下搅拌两小时，其他条件不变，也可得 4-N, N-二苯基氨基苯甲醛。

步骤 3：3-（4-二苯胺基）苯基-1-苯丙-2-烯基-1-酮的制备：

取 0.546 克实施例 2 所得粉末，0.08 克氢氧化钠，溶于 30 毫升水及 25 毫升甲醇的混合液中，加入 0.24 克苯乙酮，90 度反应 4 小时，冷却后，过滤，用大量水冲洗，并于室温干燥，得 0.6 克黄色粉末，即为 3-（4-二苯胺基）苯基-1-苯丙-2-烯基-1-酮。



将上述反应中的溶剂——30 毫升水及 25 毫升甲醇的混合液替换为 50 毫升甲醇，回流 4 小时，反应完毕后倒入水中，其他处理条件变，也可得到 3-(4-二苯胺基) 苯基-1-苯丙-2-烯基-1-酮。

## 二、光颜色转换材料的用途——颜色转换薄膜的制备方法：

制备三苯胺衍生物的二氯甲烷溶液，用量比为——  
3-(4-(diphenylamino) phenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one(3-(4-二苯胺基) 苯基-1-苯丙-2-烯基-1-酮) : 聚乙二醇-6000: 二氯甲烷= 1 g : 100 g : 1000 ml。搅拌数分钟，然后移取上述溶液，以石英基片为基质，提拉法制备薄膜。室温干燥得黄色均匀致密的颜色转换薄膜。在 465 nm 背底光的照射下，该薄膜可发出明亮的视觉白光。色坐标为  $X = 0.30$ ,  $Y = 0.33$ 。色温为 5700 K。

尽管上述实施方案已经详细说明了本发明，但本领域的技术人员或者研究人员可以进行各种变换而不会脱离如所附权利要求所述的本发明专利的范围。