

1、一种发蓝光的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍的制取方法，其特征在于：
制取方法如下：

I、精选化学物质原料

对制取所需的化学物质原料进行精选，并进行纯度控制：

水杨酸： 固态晶体	≥96%
邻氨基硫酚： 液体	98%
甲苯： 液体	99.5%
三氯化磷： 液体	≥95.5%
五氧化二磷： 固体	99.5%
三乙胺： 液体	99.0%
无水乙醇： 液体	≥99.7%
甲醇： 液体	99.5%
去离子水： 液体	99.999%
氮气： 气体	99.9%
四水合硫酸铍： 固体	≥99%

II、制备 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑

1)、溶解水杨酸

(1) 在四口烧瓶中进行，并在电热套上加热；

(2) 首先将水杨酸 $6.3\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 与邻氨基硫酚 $5\text{ml} \pm 0.1\text{ml}$ 置于四口烧瓶中，加入甲苯 $80\text{ml} \pm 3\text{ml}$ ，加热并搅拌使水杨酸溶解，加热温度为 $55^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ ，溶解时间为 $10\text{min} \pm 2\text{min}$ ，同时向四口烧瓶通入氮气，氮气输入速度为 $0.5\text{cm}^3/\text{min}$ ，输入时间 $10\text{min} \pm 2\text{min}$ ，同时冷凝管进行水冷凝回流循环冷却，水杨酸完全溶解后停止加热；

2)、加入催化剂三氯化磷，化合反应

(1) 四口烧瓶中的水杨酸溶解后成水杨酸+邻氨基硫酚+甲苯溶液；

(2) 通过分液漏斗向四口烧瓶中缓慢滴入催化剂三氯化磷 $4\text{ml} \pm 0.1\text{ml}$ ，滴入速度为 $0.67\text{滴}/\text{min}$ ，滴入时间为 $60\text{min} \pm 3\text{min}$ ；

(3) 边滴入边进行搅拌；

(4) 水流冷凝管进行冷凝回流循环冷却，同时将四口烧瓶固定在水温 $5^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的水箱上面进行冷却；

(5) 在滴加三氯化磷的过程中, 将会释放出氯化氢气体, 并由冷凝管排出;

(6) 在滴加完催化剂三氯化磷后, 开始对反应溶液进行加热, 加热温度为 $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 并继续进行搅拌, 溶液呈粘稠状;

(7) 滴加三氯化磷完成后, 持续在加热状态下搅拌 $150\text{min} \pm 5\text{min}$, 使混合溶液反应完全, 至溶液澄清;

(8) 冷却: 将澄清的混合溶液置于专用容器中, 在洁净环境、常温 $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$, 自然冷却;

(9) 真空抽滤: 将冷却后的澄清混合溶液置于抽滤瓶上部的布氏漏斗中的三层定性滤纸上, 进行真空抽滤, 滤纸上留存的滤饼即为产物 2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑 BTZ;

(10) 用甲苯洗涤滤饼产物: 将滤饼置于洗涤容器中, 然后加入甲苯 $80\text{ml} \pm 3\text{ml}$, 用磁力搅拌器进行搅拌洗涤;

(11) 过滤: 将洗涤后的混合溶液置于抽滤瓶上的漏斗中, 用定性滤纸进行过滤, 留下产物滤饼;

(12) 干燥: 将洗涤、过滤后的产物滤饼置于真空干燥箱中, 进行干燥处理, 温度为 $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 干燥时间 $40\text{min} \pm 3\text{min}$, 得产物 8.1g;

(13) 重结晶提纯:

将洗涤、真空抽滤、干燥后的 2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑 BTZ, 置于三口烧瓶中, 加入无水乙醇 $80\text{ml} \pm 3\text{ml}$, 使其完全溶解, 置放 $720\text{min} \pm 10\text{min}$, 至无色透明的针状单晶体物质析出, 将溶液倒入内有三层定性滤纸的布氏漏斗中, 将布氏漏斗插入抽滤瓶上, 无水乙醇废液抽至抽滤瓶中, 滤纸上留存产物滤饼;

(14) 二次烘干: 将重结晶、真空抽滤后的产物收集至专用容器中, 置于干燥皿的底部储存并干燥, 并加入干燥剂五氧化二磷 $200\text{g} \pm 5\text{g}$;

III、合成 2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$

1)、原料混合

2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑 BTZ $2.50\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 加入三口烧瓶中, 然后加入甲醇 $60\text{ml} \pm 1\text{ml}$, 用磁力搅拌器搅拌使其溶解, 得到 2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑+甲醇混合溶液;

2)、加热, 溶解

将三口烧瓶置于电热套上加热, 加热温度为 $60^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$, 加热时间为 30min

±3min, 边加热边搅拌, 使混合液溶解, 然后停止加热;

3)、施碱, 加入三乙胺

通过分液漏斗向三口烧瓶滴入三乙胺 7ml±0.5ml, 滴速为 7 滴/min, 滴入时间为 10min±0.5min, 以调节混合溶液的酸碱度, 其酸碱度 pH 值=10, 偏碱性;

4)、制备四水合硫酸铍溶液

在专用容器中, 置放四水合硫酸铍 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.973g±0.01g, 然后加入去离子水 20ml±1ml, 用磁力搅拌器搅拌 30min±2min, 使其溶解, 成四水合硫酸铍 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液;

5)、滴加四水合硫酸铍水溶液

将四水合硫酸铍水溶液置于分液漏斗中, 缓慢的滴入三口烧瓶中, 与加入三乙胺施碱后的 2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑+甲醇溶液混合, 边滴入边搅拌, 滴入速度为 10 滴/min, 滴入时间为 20min±1min, 滴加完毕后, 在常温 $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 下, 继续搅拌 180min±5min, 使其反应, 得反应溶液, 反应溶液中生成黄色沉淀物;

6)、真空抽滤

将反应后的溶液置于真空抽滤瓶上部的内有三层定性滤纸的抽滤漏斗中, 开启真空抽滤泵, 废液及副产物抽至抽滤瓶中, 产物滤饼留在滤纸上, 即黄色粉末产物;

7)、洗涤

收集定性滤纸上的黄色粉末产物置于专用洗涤容器中, 然后加入去离子水 40ml±2ml, 用磁力搅拌器搅拌洗涤 30min±3min, 成混合液;

8)、二次真空抽滤

将洗涤的黄色粉末产物与去离子水的混合液, 置于抽滤瓶上部的内有三层定性滤纸的布氏漏斗中, 开启真空抽滤泵, 去离子水及废液抽至抽滤瓶中, 黄色粉末状产物留在定性滤纸上;

9)、烘干

将二次真空抽滤的黄色粉末产物收集于专用容器中, 然后置于真空干燥箱中烘干, 烘干温度为 $100^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$, 烘干时间为 40min±3min;

10)、重结晶提纯三次

将洗涤、真空抽滤、烘干得到的黄色粉末产物置于三口烧瓶中, 并置于电热套上, 加入甲醇 40ml±2ml, 用磁力搅拌器进行搅拌, 加热温度为 $64.7^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 使甲醇

混合液沸腾，恒温 $30\text{min} \pm 2\text{min}$ ，边加热边搅拌，然后停止加热；

真空抽滤：趁热将甲醇混合液倒入内有三层定性滤纸的布氏漏斗中，将布氏漏斗插入真空抽滤瓶上，用真空泵进行抽滤，产物留在定性滤纸上，甲醇废液及副产物抽至抽滤瓶中；

重结晶提纯处理重复进行三次，定性滤纸上的产物即为 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 黄色粉末；

11)、再次烘干

经三次重结晶提纯处理的 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 黄色粉末收集于专用容器中，置于真空干燥箱中，再次进行烘干，温度为 $80^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ ，烘干时间为 $60\text{min} \pm 3\text{min}$ ，烘干后即得到高纯度的发蓝光的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 黄色粉末；

IV、检测、化验、分析、表征

对制取得到的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 黄色粉末要进行结构分析、发光性能、色纯度及色坐标的检测、分析、表征，用红外光谱仪进行结构分析，用光谱辐射分析仪进行发光性能及色纯度分析；

V、储存

对制取得到的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 黄色粉末置于棕色透明的圆口玻璃容器中，密闭避光储存，置于阴凉干燥环境中，储存温度为 $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ ，要防水、防潮、防火、防晒、防酸碱侵蚀，并要采取铍毒防护措施。

2、根据权利要求 1 所述的发蓝光的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍的制取方法，其特征在于：所述的制备 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ，滴加三氯化磷 PCl_3 的速度为 $0.67\text{滴}/\text{min}$ ，滴入时间 $60\text{min} \pm 2\text{min}$ ，剧烈搅拌，水箱加速冷却，水箱温度 $5^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ，在滴加完三氯化磷后，升温至 $80^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ ，持续搅拌 $150\text{min} \pm 5\text{min}$ ，然后自然冷却至 $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 。

发蓝光的 2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑螯合铍的制取方法

技术领域

本发明是一种发蓝光的 2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑螯合铍的制取方法, 属有机电致发光材料、苯并噻唑类有机金属络合物及制备方法的技术领域。

背景技术

有机电致发光材料, 有机小分子金属络合物具有发光效率高、易于提纯、易于真空蒸镀等特点, 已广泛应用于工业及发光领域, 有机小分子材料主要有 8-羟基喹啉类、希夫碱类、苯并噻唑类、稀土金属络合物类。

苯并噻唑类金属络合物由于具有良好的发光性能、优良的电子传输特性, 已引起研究者的广泛关注。

白光一直是发光技术领域研究的热点, 为实现白光, 制备出稳定的蓝光材料是至关重要的。

苯并噻唑类金属络合物 2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 在紫外光激发下具有极强的蓝色荧光, 很容易蒸镀成膜, 具有很好的使用价值。

铍是最轻的金属之一, 呈浅灰色, 1879 年从绿柱石中发现, 1928 年首次还原出金属铍, 由于它具有剧毒性, 一直在应用中受到限制, 二十世纪五十年代随着铍毒防护问题的解决, 铍的应用才得到发展, 铍在原子能、电子工业、火箭、宇宙航天航空工业等尖端技术领域得到应用。

目前, 苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 的制取方法较少, 大都在探讨研究试验中, 一些试验数据还不够稳定, 产物纯度较低、产收率不高, 一些试验、工艺方法还不够成熟和理想, 还存在很多不足。

发明内容

发明目的

本发明的目的就是针对背景技术的不足, 采用一种新的制备方法和合成技术, 采用两步制取法, 先合成 2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑, 再合成 2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑螯合铍, 通过制备溶液、洗涤、过滤、干燥、加热升温、化学反应、重结晶提纯, 得到高纯度的 2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑螯合铍产物。

技术方案

本发明使用的化学物质材料为水杨酸、邻氨基硫酚、四水合硫酸铍、甲苯、三氯化磷、五氧化二磷、三乙胺、无水乙醇、甲醇、去离子水、氮气，其组合配比量是：以克、毫升、厘米³为计量单位

水杨酸：	C ₇ H ₆ O ₃	6.3g±0.01g
邻氨基硫酚：	C ₆ H ₇ NS	5ml±0.1ml
甲苯：	C ₆ H ₅ OH	160ml±3ml
三氯化磷：	PCl ₃	4ml±0.1ml
五氧化二磷：	P ₂ O ₅	200g±5g
三乙胺：	(C ₂ H ₅) ₃ N	7ml±0.5ml
无水乙醇：	CH ₃ CH ₂ OH	80ml±3ml
甲醇：	CH ₃ OH	180ml±5ml
去离子水：	H ₂ O	60ml±3ml
氮气：	N ₂	30cm ³ ±1cm ³
四水合硫酸铍：	BeSO ₄ ·4H ₂ O	0.973g±0.01g

制取方法如下：

I、精选化学物质原料

对制取所需的化学物质原料进行精选，并进行纯度控制：

水杨酸：	固态晶体	≥96%
邻氨基硫酚：	液体	98%
甲苯：	液体	99.5%
三氯化磷：	液体	≥95.5%
五氧化二磷：	固体	99.5%
三乙胺：	液体	99.0%
无水乙醇：	液体	≥99.7%
甲醇：	液体	99.5%
去离子水：	液体	99.999%
氮气：	气体	99.9%
四水合硫酸铍：	固体	≥99%

II、制备 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑

1)、溶解水杨酸

(1) 在四口烧瓶中进行，并在电热套上加热；

(2) 首先将水杨酸 $6.3\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 与邻氨基硫酚 $5\text{ml} \pm 0.1\text{ml}$ 置于四口烧瓶中，加入甲苯 $80\text{ml} \pm 3\text{ml}$ ，加热并搅拌使水杨酸溶解，加热温度为 $55^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ ，溶解时间为 $10\text{min} \pm 2\text{min}$ ，同时向四口烧瓶通入氮气，氮气输入速度为 $0.5\text{cm}^3/\text{min}$ ，输入时间 $10\text{min} \pm 2\text{min}$ ，同时冷凝管进行水冷凝回流循环冷却，水杨酸完全溶解后停止加热；

2)、加入催化剂三氯化磷，化合反应

(1) 四口烧瓶中的水杨酸溶解后成水杨酸+邻氨基硫酚+甲苯溶液；

(2) 通过分液漏斗向四口烧瓶中缓慢滴入催化剂三氯化磷 $4\text{ml} \pm 0.1\text{ml}$ ，滴入速度为 $0.67\text{滴}/\text{min}$ ，滴入时间为 $60\text{min} \pm 3\text{min}$ ；

(3) 边滴入边进行搅拌；

(4) 水流冷凝管进行冷凝回流循环冷却，同时将四口烧瓶固定在水温 $5^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的水箱上面进行冷却；

(5) 在滴加三氯化磷的过程中，将会释放出氯化氢气体，并由冷凝管排出；

(6) 在滴加完催化剂三氯化磷后，开始对反应溶液进行加热，加热温度为 $80^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ，并继续进行搅拌，溶液呈粘稠状；

(7) 滴加三氯化磷完成后，持续在加热状态下搅拌 $150\text{min} \pm 5\text{min}$ ，使混合溶液反应完全，至溶液澄清；

(8) 冷却：将澄清的混合溶液置于专用容器中，在洁净环境、常温 $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ ，自然冷却；

(9) 真空抽滤：将冷却后的澄清混合溶液置于抽滤瓶上部的布氏漏斗中的三层定性滤纸上，进行真空抽滤，滤纸上留存的滤饼即为产物 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ；

(10) 用甲苯洗涤滤饼产物：将滤饼置于洗涤容器中，然后加入甲苯 $80\text{ml} \pm 3\text{ml}$ ，用磁力搅拌器进行搅拌洗涤；

(11) 过滤：将洗涤后的混合溶液置于抽滤瓶上的漏斗中，用定性滤纸进行过滤，留下产物滤饼；

(12) 干燥：将洗涤、过滤后的产物滤饼置于真空干燥箱中，进行干燥处理，温度为 $70^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ，干燥时间 $40\text{min} \pm 3\text{min}$ ；可得产物 8.1g ；

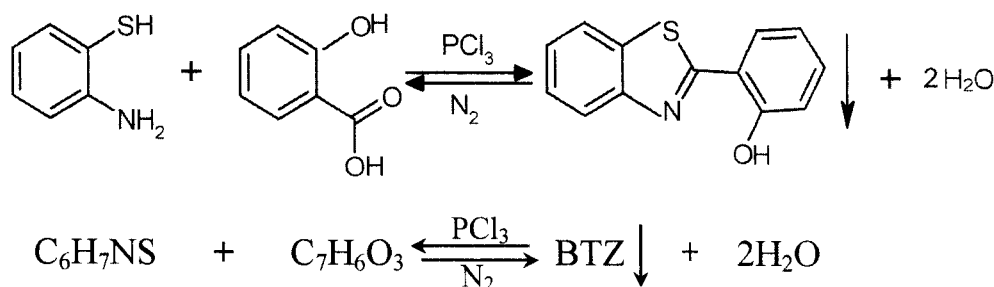
(13) 重结晶提纯：

将洗涤、真空抽滤、干燥后的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ，置于三口烧瓶中，加入无水乙醇 80ml±3ml，使其完全溶解，置放 720min±10min，至无色透明的针状单晶体物质析出，将溶液倒入内有三层定性滤纸的布氏漏斗中，将布氏漏斗插入抽滤瓶上，无水乙醇废液抽至抽滤瓶中，滤纸上留存产物滤饼；

(14) 二次烘干：将重结晶、真空抽滤后的产物收集至专用容器中，置于干燥皿的底部储存并干燥，并加入干燥剂五氧化二磷 200g±5g；

3)、化学反应

在溶有水杨酸、邻氨基硫酚的甲苯混合溶液中，加入催化剂三氯化磷，将进行化学反应，反应式如下：



式中：

SH——硫氢根

NH₂——氨基

OH——羟基

O——氧

S——硫

N——氮

BTZ——2-(2-羟基苯基)苯并噻唑

III、合成 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 Be(BTZ)₂

1)、原料混合

将 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ 2.50g±0.01g 加入三口烧瓶中，然后加入甲醇 60ml±1ml，用磁力搅拌器搅拌使其溶解，得到 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑+甲醇混合溶液；

2)、加热，溶解

将三口烧瓶置于电热套上加热，加热温度为 $60^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ，加热时间为 $30\text{min} \pm 3\text{min}$ ，边加热边搅拌，使混合液溶解，然后停止加热；

3)、施碱，加入三乙胺

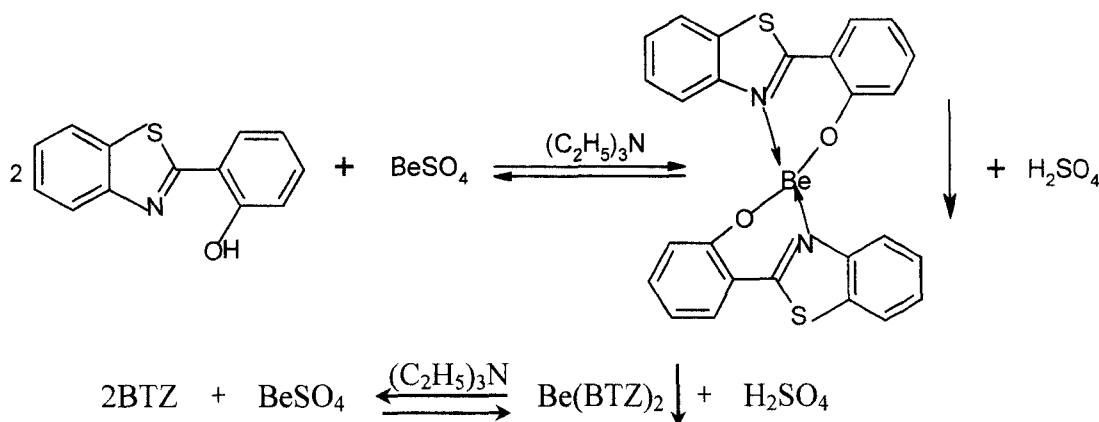
通过分液漏斗向三口烧瓶滴入三乙胺 $7\text{ml} \pm 0.5\text{ml}$ ，滴速为 7 滴/min，滴入时间为 $10\text{min} \pm 0.5\text{min}$ ，以调节混合溶液的酸碱度，其酸碱度 pH 值=10，偏碱性；

4)、制备四水合硫酸铍溶液

在专用容器中，置放四水合硫酸铍 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0.973\text{g} \pm 0.01\text{g}$ ，然后加入去离子水 $20\text{ml} \pm 1\text{ml}$ ，用磁力搅拌器搅拌 $30\text{min} \pm 2\text{min}$ ，使其溶解，成四水合硫酸铍 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液；

5)、滴加四水合硫酸铍水溶液

将四水合硫酸铍水溶液置于分液漏斗中，缓慢的滴入三口烧瓶中，与加入三乙胺施碱后的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑+甲醇溶液混合，边滴入边搅拌，滴入速度为 10 滴/min，滴入时间为 $20\text{min} \pm 1\text{min}$ ，滴加完毕后，在常温 $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 下，继续搅拌 $180\text{min} \pm 5\text{min}$ ，使其反应，得反应溶液，反应溶液中生成黄色沉淀物，化学反应式如下：



式中：

BeSO_4 ——硫酸铍

Be——铍

H_2SO_4 ——硫酸

6)、真空抽滤

将反应后的溶液置于真空抽滤瓶上部的内有三层定性滤纸的抽滤漏斗中，开启真空抽滤泵，废液及副产物抽至抽滤瓶中，产物滤饼留在滤纸上，即黄色粉末产物；

7)、洗涤

收集定性滤纸上的黄色粉末产物置于专用洗涤容器中,然后加入去离子水 40ml \pm 2ml,用磁力搅拌器搅拌洗涤 30min \pm 3min,成混合液;

8)、二次真空抽滤

将洗涤的黄色粉末产物与去离子水的混合液,置于抽滤瓶上部的内有三层定性滤纸的布氏漏斗中,开启真空抽滤泵,去离子水及废液抽至抽滤瓶中,黄色粉末状产物留在定性滤纸上;

9)、烘干

将二次真空抽滤的黄色粉末产物收集于专用容器中,然后置于真空干燥箱中烘干,烘干温度为 100 $^{\circ}$ C \pm 3 $^{\circ}$ C,烘干时间为 40min \pm 3min;

10)、重结晶提纯三次

将洗涤、真空抽滤、烘干得到的黄色粉末产物置于三口烧瓶中,并置于电热套上,加入甲醇 40ml \pm 2ml,用磁力搅拌器进行搅拌,加热温度为 64.7 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C,使甲醇混合液沸腾,恒温 30min \pm 2min,边加热边搅拌,然后停止加热;

真空抽滤:趁热将甲醇混合液倒入内有三层定性滤纸的布氏漏斗中,将布氏漏斗插入真空抽滤瓶上,用真空泵进行抽滤,产物留在定性滤纸上,甲醇废液及副产物抽至抽滤瓶中;

重结晶提纯处理重复进行三次,定性滤纸上的产物即为 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 黄色粉末;

11)、再次烘干

经三次重结晶提纯处理的 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 黄色粉末收集于专用容器中,置于真空干燥箱中,再次进行烘干,温度为 80 $^{\circ}$ C \pm 3 $^{\circ}$ C,烘干时间为 60 min \pm 3min,烘干后即得到高纯度的发蓝光的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 黄色粉末。

IV、检测、化验、分析、表征

对制取得到的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 黄色粉末要进行结构分析、发光性能、色纯度及色坐标的检测、分析、表征,用红外光谱仪进行结构分析,用光谱辐射分析仪进行发光性能及色纯度分析。

V、储存

对制取得到的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 黄色粉末置于棕色透明的圆口玻璃容器中,密闭避光储存,置于阴凉干燥环境中,储存温度为 20 $^{\circ}$ C \pm 3 $^{\circ}$ C,

要防水、防潮、防火、防晒、防酸碱侵蚀，并要采取铍毒防护措施。

所述的制备 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ ，是以水杨酸、邻氨基硫酚、四水合硫酸铍为原料、以甲苯、甲醇为溶剂、以三氯化磷为催化剂、以五氧化二磷为干燥剂、以三乙胺为酸碱度 pH 值调节剂、以无水乙醇、甲醇为重结晶溶剂、以去离子水为四水合硫酸铍的溶剂、以去离子水、甲苯为洗涤剂、以惰性气体—氮气为保护气体。

所述的制备 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ，滴加三氯化磷 PCl_3 的滴入速度为 0.67 滴/min，滴入时间 $60\text{min} \pm 2\text{min}$ ，剧烈搅拌，水箱加速冷却，水箱温度 $5^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ，在滴加完三氯化磷后，升温至 $80^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ ，持续搅拌 $150\text{min} \pm 5\text{min}$ ，然后自然冷却至常温 $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 。

所述的制备 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ ，滴加四水合硫酸铍水溶液，滴入速度为 10 滴/min，滴加时间为 $20\text{min} \pm 1\text{min}$ ，在常温 $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 下进行反应，持续搅拌 $180\text{min} \pm 5\text{min}$ 。

所述的制备 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ，水杨酸、邻氨基硫酚、甲苯的混合、溶解、搅拌是在加热状态下、氮气保护下、水冷凝回流下进行的，加热温度为 $55^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ ，时间为 $10\text{min} \pm 2\text{min}$ ，氮气输入速度为 $0.5\text{cm}^3/\text{min}$ 。

有益效果

本发明与背景技术相比具有明显的先进性，采用了全新的制备工艺流程，先对所用的化学物质进行精选，并进行纯度控制，然后分两阶段进行制取，首先制备合成 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ，然后再合成 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ ，产物在制备过程中，第一阶段在溶有水杨酸与邻氨基硫酚的甲苯混合溶液中，加入催化剂三氯化磷使其进行化学反应，然后进行冷却、真空抽滤、干燥、重结晶提纯，制得 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ 无色透明的针状单晶体，第二阶段以 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ、四水合硫酸铍 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料，以甲醇为溶剂，并加入三乙胺进行施碱，使其溶解、反应，经真空抽滤、洗涤、烘干、重结晶提纯三次，最终得到高纯度的、

发蓝光的黄色粉末状的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 产物, 该制取方法使用设备少、工艺流程短、产率高, 可达 85%、蓝光色纯度好, 可达 0.7497, 是十分理想的制取 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 的方法, 此蓝光材料可用于军事工业、电子工业及发光技术领域。

附图说明

图 1 为制备工艺流程图

图 2 为合成 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ 状态图

图 3 为合成 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 状态图

图 4 为 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 红外光图谱

图 5 为 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 蓝光色坐标图

图 6 为 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 光致发光图谱

图 7 为 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 荧光激发光谱图

图中所示, 件号清单如下:

1、电热套, 2、温度显示屏, 3、四口烧瓶, 4、氮气瓶, 5、氮气阀, 6、氮气 7、氮气输入管, 8、分液漏斗 9、磁力搅拌器, 10、冷凝管, 11、进水口, 12、出水口, 13、橡皮塞, 14、橡皮塞, 15、橡皮塞, 16, 橡皮塞, 17、电热套, 18、三氯化磷液体, 19、氮气和氯化氢气体, 20、三口烧瓶, 21、温度显示屏, 22、分液漏斗, 23、磁力搅拌器, 24、分液漏斗, 25、甲醇+2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ 混合液, 26、四水合硫酸铍+去离子水混合液, 27、三乙胺, 28、水杨酸+邻氨基硫酚+甲苯混合溶液, 29、橡皮塞, 30、橡皮塞, 31、橡皮塞, 32、出气口。

实施方式

以下结合附图对本发明作进一步说明:

图 1 所示, 是制取 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 工艺流程图, 要严格按照工艺流程和工艺数值进行, 按序操作。

对制备所需的化学物质材料要严格精选, 并进行纯度、含量控制, 避免过多杂质介入, 防止发生副反应, 以免影响产物的纯度和发光性能。

对化学反应使用的化学物质材料, 要严格用电子秤称量, 确保化学反应按摩尔比精确进行, 以优化反应参数, 避免不必要的浪费。

溶解水杨酸+邻氨基硫酚+甲苯是在加热温度为 $55^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 状态下进行, 要在氮气

的全程保护下，因为邻氨基硫酚结构中含有氨基，极易被氧化，惰性气体——氮气可有效防止氧化的发生。

催化剂三氯化磷的加入将会发生剧烈反应，需要进行快速的搅拌，并用水箱进行加速冷却。

在制备 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ 的过程中要进行产物的真空抽滤、洗涤、过滤、干燥、重结晶提纯，得到 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ 产物。

合成 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 产物是以 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ、四水合硫酸铍为原料、以甲醇、去离子水为溶剂，要在 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ 混合溶液中施碱，加入三乙胺，调节酸碱度，pH 值为 10，偏碱性，然后滴入四水合硫酸铍的水溶液，使其进行化学反应，得到产物，经真空抽滤、烘干、重结晶提纯三次，最终得到产物——高纯度的发蓝光的 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 黄色粉末。

在制备 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 时，使用的化学物质原料是在预先设置的数值范围内确定的，以克、毫升、厘米³为计量单位，当进行工业化制取时，以千克、升、米³为计量单位。

四水合硫酸铍 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是剧毒材料，实验中一定要进行防毒保护，操作中操作人员要穿防毒服，戴防毒手套，戴防毒面具，实验设备要具有防毒功能，不能有毒性泄漏。

在制备过程中所使用的四口烧瓶、三口烧瓶、电热套、容器、储存器皿、真空干燥箱、干燥皿、真空抽滤瓶、布氏漏斗、定性滤纸、磁力搅拌器、重结晶提纯设备等要保持洁净，不得有杂质介入，以防生成副产物。

催化剂三氯化磷在反应中起着十分重要的作用，而且会释放出热，在滴加完催化剂以后要使温度上升至 $80^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ，回流搅拌 $150\text{min} \pm 5\text{min}$ ，得到的 BTZ 产物不会出现荧光淬灭现象，为最佳反应温度。

图 2 所示，是合成 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ 状态图，合成是在四口烧瓶中进行的，电热套 1 的右上部为温度显示屏 2，中部为四口烧瓶 3，四口烧瓶 3 的上部从左至右并排设置氮气输入管 7、分液漏斗 8、磁力搅拌器 9、冷凝管 10，分别由橡皮塞 13、14、15、16 固定密封，氮气输入管 7 连接氮气瓶 4，氮气阀 5、内部为氮气 6，分液漏斗 8 内放三氯化磷液体 18，冷凝管 10 的左上部为进水口 11、右下部为出水口 12、

上部为出气口 32、氮气和氯化氢气体 19，氮气输入管 7、分液漏斗 8、磁力搅拌器 9、冷凝管 10 均插入四口烧瓶 3 中，四口烧瓶 3 中盛放水杨酸+邻氨基硫酚+甲苯混合溶液 28。

图 3 所示，是合成 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 状态图，合成是在三口烧瓶中进行的，电热套 17 的上部为三口烧瓶 20，三口烧瓶 20 的上部由左至右并排设置分液漏斗 22、磁力搅拌器 23、分液漏斗 24，分别由橡皮塞 29、30、31、固定密封，分液漏斗 22 内为四水合硫酸铍水溶液 26，分液漏斗 24 内为三乙胺 27，三口烧瓶 20 内为 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ+甲醇混合液 25，电热套 17 的左上部为温度显示屏 21。

图 4 所示，是 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 的红外光谱图，纵坐标为透过率，横坐标为波数，单位为 cm^{-1} ，其中 3060cm^{-1} 的尖峰，对应苯环内的碳-氢键的伸缩振动峰，其中 1547cm^{-1} 、 1493cm^{-1} 、 1426cm^{-1} 为碳=碳伸缩振动峰， 1608cm^{-1} 为氮-氧共价键伸缩振动峰， 668cm^{-1} 、 607cm^{-1} 的振动峰为铍-氧离子键的伸缩振动吸收峰。

图 5 所示，是 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 的蓝光色坐标图，纵横坐标相交处为 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 的色坐标，其中 $X=0.1439$ 、 $Y=0.1720$ 、蓝光色纯度为 0.7491，为高亮度的光致蓝光发射材料。

图 6 所示，是 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 在 365nm 的紫外光激发下得到的蓝光光致发光图谱，横坐标为波长，单位为 nm，纵坐标为相对强度指数，可以看到 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 的特征发光峰为 465nm。

图 7 所示，是 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 的荧光激发光谱，横坐标为波长，单位为 nm，纵坐标为相对强度指数，其中图线 a 为激发图谱，图线 b 为发射图谱，最佳激发波长为 436nm，最佳发射波长为 454nm；

实施例 1

各制取设备处于准工作状态；

精选化学物质原料，并进行纯度控制；

制备 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ：

称取水杨酸 $6.3\text{g} \pm 0.01\text{g}$ ，邻氨基硫酚 $5\text{ml} \pm 0.1\text{ml}$ ，甲苯 $80\text{ml} \pm 3\text{ml}$ 进行混合溶解、搅拌，加热 $55^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ ，时间 $10\text{min} \pm 2\text{min}$ ，氮气保护，充氮气速度为 $0.5\text{cm}^3/\text{min}$ ，水

冷凝回流冷却；

滴入催化剂三氯化磷 PCl_3 4ml \pm 0.1ml，速度 0.67 滴/ min，时间 60 min \pm 3min，快速搅拌，水箱加速冷却，水箱温度 5 $^\circ\text{C}$ \pm 1 $^\circ\text{C}$ ，释放氯化氢气体，滴完加热至 80 $^\circ\text{C}$ \pm 5 $^\circ\text{C}$ ，持续搅拌 150min \pm 5min，然后自然冷却至 20 $^\circ\text{C}$ \pm 3 $^\circ\text{C}$ ，化合反应；

真空抽滤：三层定性滤纸，产物滤饼，滴入过程中进行化学反应；

洗涤：甲苯 80ml \pm 3ml，搅拌；

过滤：定性滤纸过滤，留存产物滤饼；

干燥：真空干燥箱，70 $^\circ\text{C}$ \pm 5 $^\circ\text{C}$ ，40min \pm 3min，得产物 8.1g；

重结晶提纯：无水乙醇 80ml \pm 3ml，2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ 8.1g，放置 720min \pm 10min，溶液中析出无色透明的针状单晶体产物 BTZ；

干燥皿干燥：五氧化二磷 200 g \pm 5g，产物 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ；

合成 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ ：

称取 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ 2.5g \pm 0.01g、甲醇 60ml \pm 1ml，三口烧瓶中混合搅拌，加热溶解，温度 60 $^\circ\text{C}$ \pm 3 $^\circ\text{C}$ ，时间 30min \pm 3min；

施碱：滴入三乙胺 7ml \pm 0.5ml，滴速 7 滴/min，时间 10min \pm 0.5min，pH 值=10，偏碱性；

制备四水合硫酸铍 $\text{BeSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液：四水合硫酸铍 0.973g \pm 0.01g，去离子水 20ml \pm 1ml，搅拌 30min \pm 2min，成混合溶液；

滴加四水合硫酸铍 $\text{BeSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液：向盛有 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑 BTZ+甲醇的三口烧瓶中滴入 $\text{BeSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液，滴速 10 滴/min，时间 20min \pm 1min，在常温 20 $^\circ\text{C}$ \pm 3 $^\circ\text{C}$ 下进行反应，持续搅拌 180min \pm 5min，化合反应；

真空抽滤：三层定性滤纸，留存黄色粉末；

洗涤：去离子水 40ml \pm 2ml，搅拌 30min \pm 3min；

二次抽滤：抽滤瓶中进行，得到黄色粉末产物；

烘干：真空干燥箱 100 $^\circ\text{C}$ \pm 5 $^\circ\text{C}$ ，时间 40min \pm 3min；

重结晶提纯三次：黄色粉末+甲醇 40ml \pm 2ml，加热至沸腾 64.7 $^\circ\text{C}$ \pm 2 $^\circ\text{C}$ ，恒温 30min \pm 2min；

真空抽滤：重结晶后趁热进行真空抽滤，留存黄色粉末滤饼；

二次烘干：真空干燥箱 80 $^\circ\text{C}$ \pm 3 $^\circ\text{C}$ ，时间 60min \pm 3min，得到高纯度的发蓝光的 2-

(2-羟基苯基) 苯并噻唑螯合铍 $\text{Be}(\text{BTZ})_2$ 黄色粉末产物，从而完成了制备的全过程。

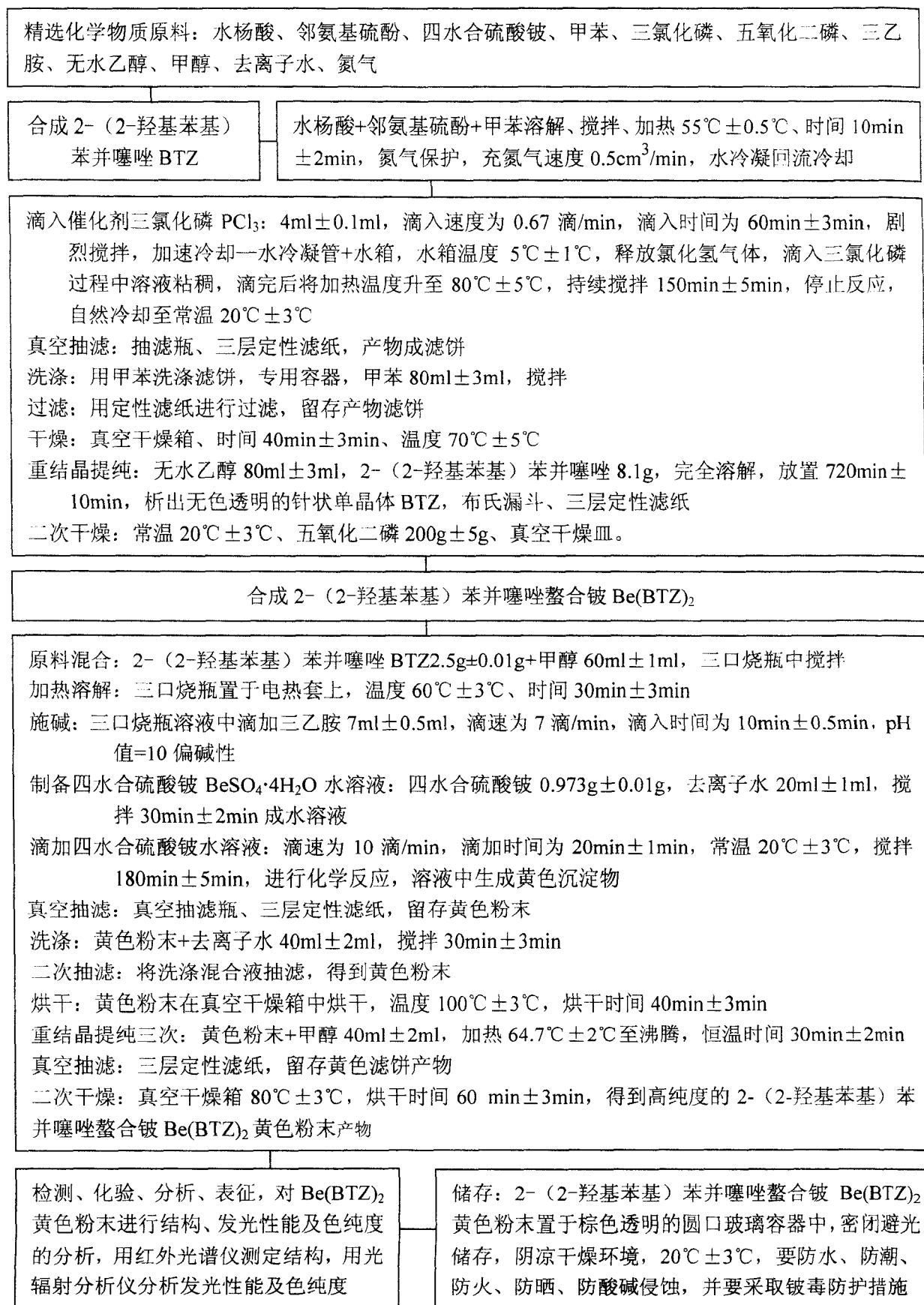


图 1

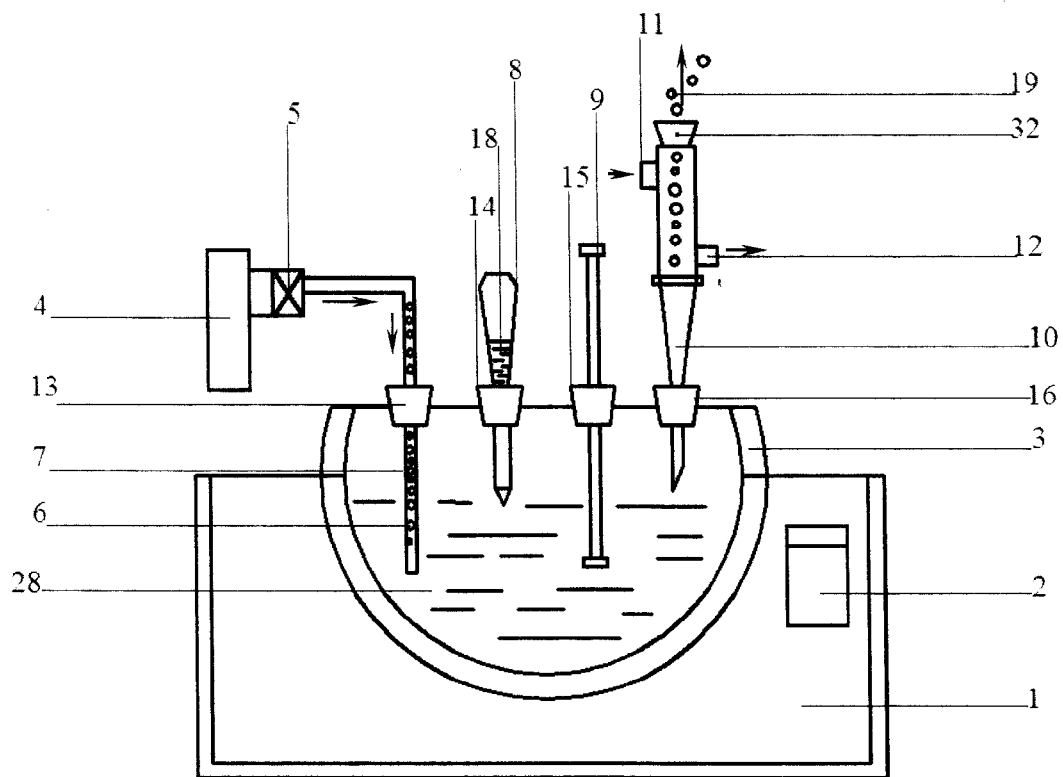


图 2

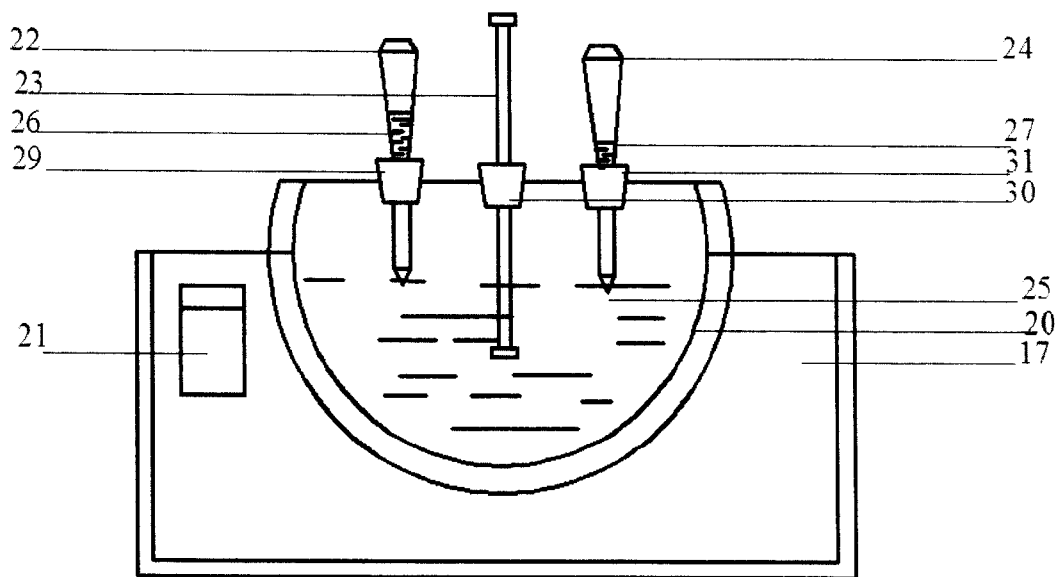


图 3

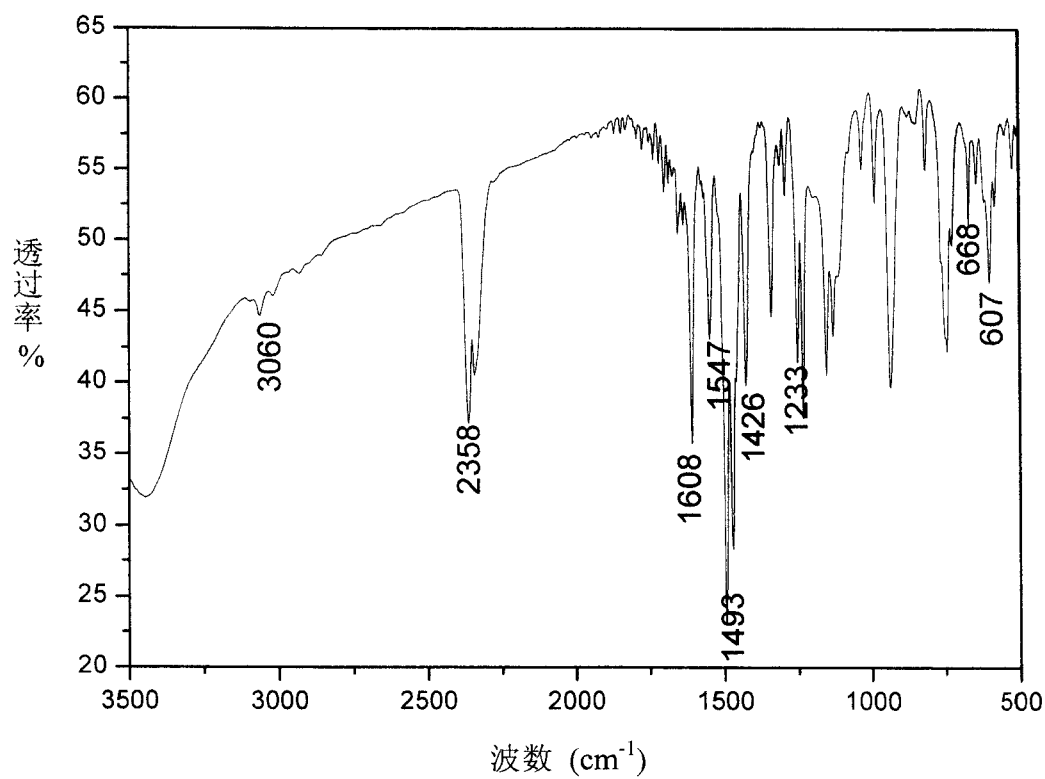


图 4

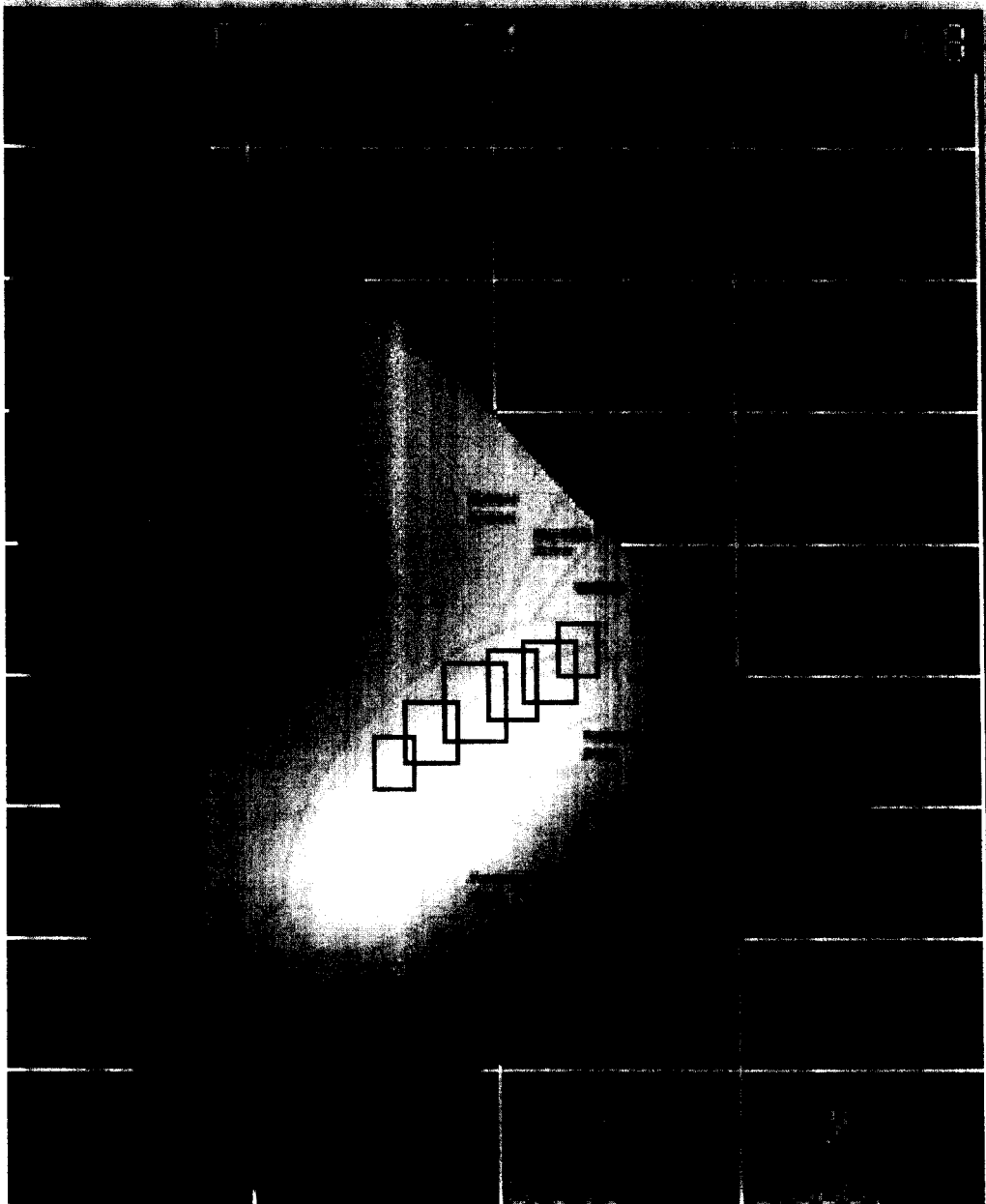


图 5

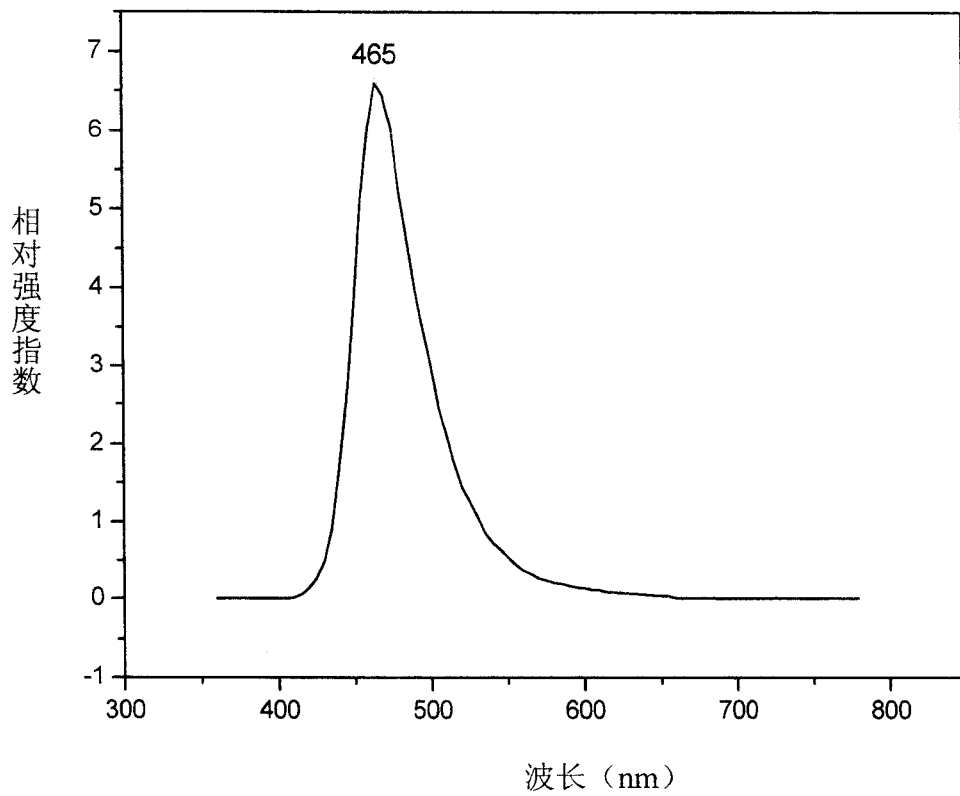


图 6

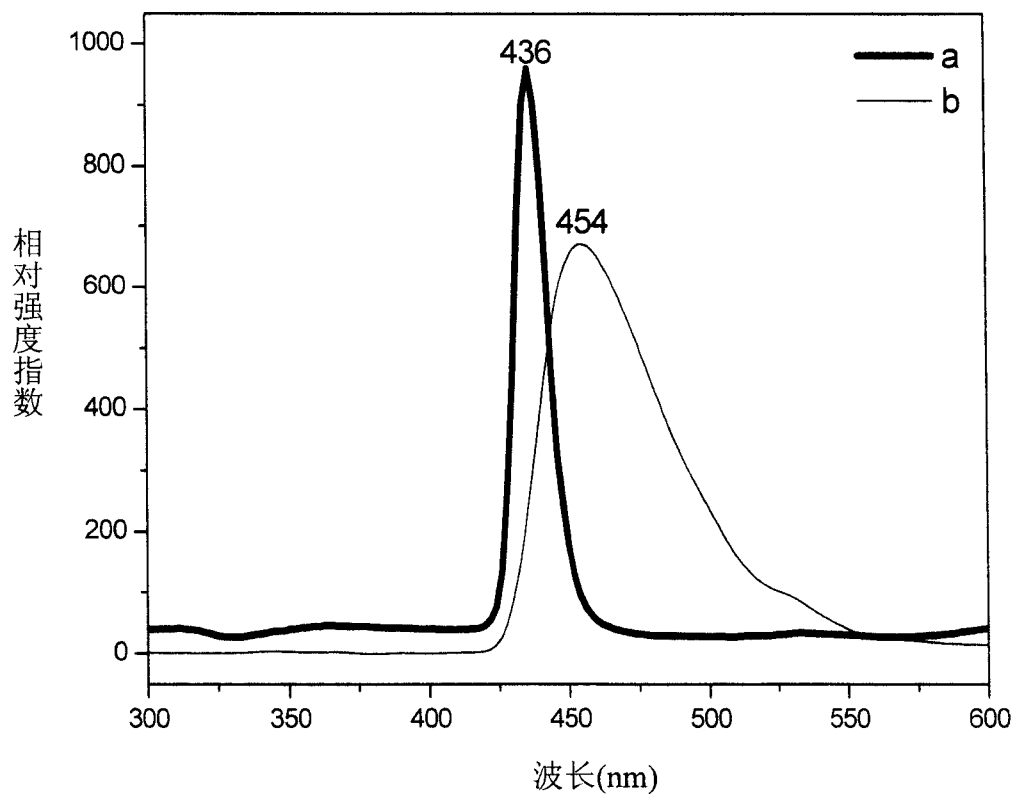


图 7