



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101580709 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 23

(21) 申请号 200910040043. 1

1-10.

(22) 申请日 2009. 06. 05

WO 2009/066808 A1, 2009. 05. 28, 权利要求

1-7.

(73) 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

乔智等. “吡咯并吡咯二酮三元共聚物的合成及其发红光性能研究”. 《2009 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集(下册)》. 2009, 第 469 页.

(72) 发明人 曹德榕 乔智 林水木

审查员 韩晓洁

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 何淑珍

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C08G 61/12 (2006. 01)

H01L 27/32 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101007943 A, 2007. 08. 01, 权利要求 1,
实施例 1.

CN 101481612 A, 2009. 07. 15, 权利要求

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

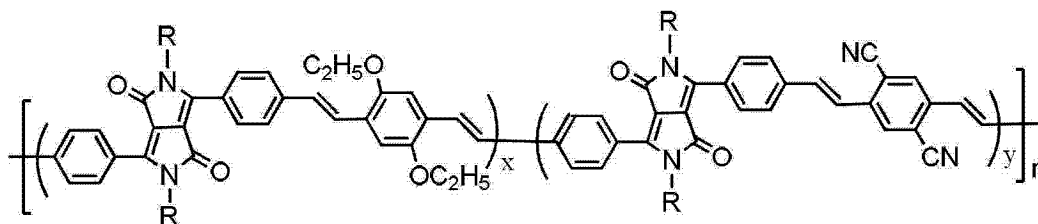
(54) 发明名称

吡咯并吡咯二酮类共聚物电致红光材料及其
制法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种吡咯并吡咯二酮类共聚物电致红光材料及其制法和应用, 将吡咯并吡咯二酮 (DPP)、对苯二酚醚、对二氰基苯结构单元引入到聚合物主链中, 制备出系列共聚物电致发光材料 (PCA)。本发明的共聚物同时具有优良的空穴与电子传输性能, 可应用于制备聚合物红色电致发光器件 (PLED)。本发明制备的 DPP 类共聚物作为红色电致发光材料, 不仅具有溶解性好, 能够容易旋涂成高质量的有机薄膜, 而且具有较高的发光效率, 较高的亮度, 良好的载流子迁移率, 较好的色纯度, 能够发出纯正的饱和红光, 器件驱动电压低、稳定性好等优点。

1. 吡咯并吡咯二酮类共聚物电致红光材料,其特征在于,具有如下化学结构式:



其中,R为碳原子数为1~10的直链烷基或支链烷基,n的范围为5~15;所述的x与y的摩尔比例为x:y=10:40、25:25或40:10。

2. 根据权利要求1的吡咯并吡咯二酮类共聚物电致红光材料,其特征在于:所述的R为正己基、2-乙基己基或正辛基。

3. 根据权利要求2的吡咯并吡咯二酮类共聚物电致红光材料,其特征在于,所述的R为正辛基。

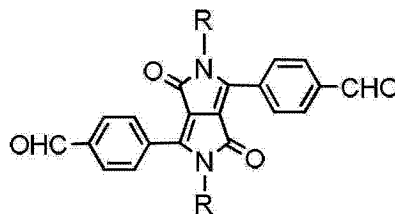
4. 一种权利要求1所述的吡咯并吡咯二酮类共聚物电致红光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

以下以摩尔份数计:

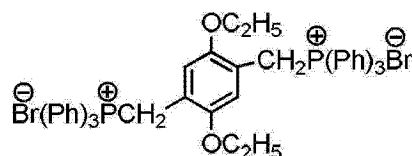
(1) 向170份乙醇与125份三氯甲烷组成的混合溶剂中加入1份化合物(4);

(2) 保持化合物(5)和(6)的总量是1份,加入步骤(1)的反应液,使得化合物(4)的摩尔数与化合物(5)和(6)的总摩尔量的比例为x:y;

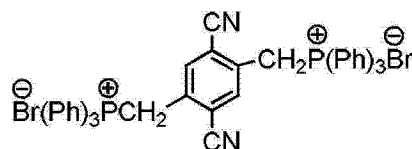
(3) 向步骤(2)的反应液中加入2.5份乙醇钠溶液,室温搅拌反应24h,分离纯化;所述化合物(4)为



所述化合物(5)为



所述化合物(6)为



所述的x与y的摩尔比例为x:y=10:40、25:25或40:10。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述的分离纯化是反应结束后向反应液中倒入过量甲醇使聚合物以沉淀的形式析出,过滤;将所得沉淀重新溶于三氯甲烷,在甲醇中析出沉淀,过滤,将所得粗产物在索氏提取器中用甲醇洗涤24h,真空干燥后得到纯净的产物。

6. 一种权利要求1-3之一所述的吡咯并吡咯二酮类共聚物电致红光材料在聚合物电

致发光显示器的应用。

吡咯并吡咯二酮类共聚物电致红光材料及其制法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电致发光材料,具体涉及吡咯并吡咯二酮类共聚物电致红光材料及其制法和应用。

背景技术

[0002] 由于尚未找到能有效发白光的有机材料,目前的 PLED 技术是基于红、绿、蓝三原色叠加实现的,因此能否找到效率高、亮度大、色度纯、寿命长的电致红、绿、蓝三原色材料至关重要,高性能的绿光、蓝光材料已经可以满足 PLED 技术的要求,但红光材料相对缺乏,已经严重制约了 PLED 的发展 [孙晓波,刘云圻,于贵,等. 科学通报,2003,48(23):2402]。

[0003] 导致红光材料匮乏的主要原因有以下几个方面:(1) 红色发光材料的带隙能必须足够窄,否则容易出现短波长的杂光。所以必须通过精确的分子结构设计才能得到饱和红光发射。(2) 红光材料在固体薄膜状态时由于具有较强的 $\pi-\pi$ 相互作用或者具有较强的电荷转移特性常会发生浓度猝灭效应,导致器件的发光效率低下。(3) 大多数红光材料都以掺杂的形式制备 PLED 器件,但掺杂体系必须在色纯度和发光效率间寻求平衡,两种竞争因素的相互制约使得器件难以达到色纯度和发光效率俱佳的状态。(4) 红光材料激发态与激态之间的能级差距较小,激发态染料分子的非辐射失活较为显著,所以红光材料一般都难以达到较高的荧光量子效率。

[0004] 吡咯并吡咯二酮类衍生物(DPPs)是已经商业化的高性能红光颜料,但将其应用于电致发光材料领域则是近几年的事,目前关于这方面的研究所报道的文献还非常少,尤其是把 DPPs 做成聚合物应用于 PLED 器件更是鲜有报道。Kaul 等制备了具有吩噻嗪-DPP 结构的染料(Kaul, Bansilal; Piastra, Bruno; Plug, Carsten; et al. Hybrid organic pigments, their production and their use. EP 1046681); TURBIEZ 等制备了 DPP 聚合物半导体材料(TURBIEZ, Mathieu G. R.; et al. DIKETOPYRROLOPYRROLE POLYMERS AS ORGANIC SEMICONDUCTORS, WO/2008/000664)。但是,所制备的 PLED 器件存在外量子效率不高、色纯度差等问题。

[0005] 本发明把 DPP、对二氰基苯和对二烷氧基苯结合在同一聚合物中,制备出系列共聚物 PCA。共聚物 PCA 作为发光层具有较为平衡的空穴与电子传输性能,提高了激子的复合几率,显著增加了电致发光材料的效率与亮度。

发明内容

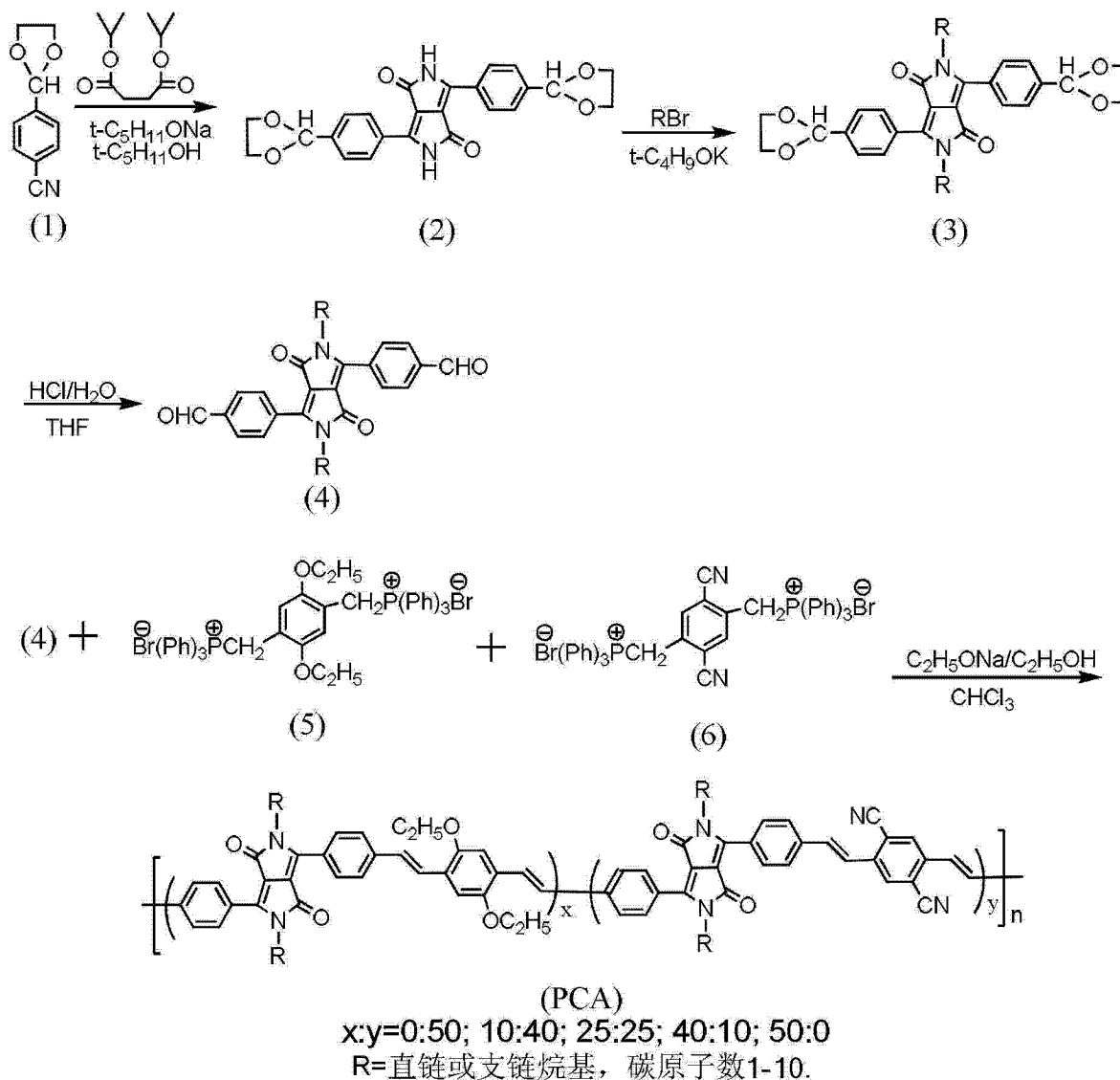
[0006] 本发明的目的在于克服现有技术的缺点,提供一种吡咯并吡咯二酮类共聚物电致红光材料及其制法和应用。本发明的聚合物电致发光材料性能优异,具有良好的空穴和电子传输能力,可以作为红色电致发光材料在 PLED 中得到应用。本发明把具有优异电子传输性能的吡咯并吡咯二酮衍生物和对二氰基苯以及具有极佳空穴传输性能的对二烷氧基苯结合在同一聚合物中,使聚合物作为发光层具有较为平衡的空穴与电子传输性能,并且通过调节对二氰基苯与对二烷氧基苯的含量可以使载流子达到最佳的平衡状态,从而提高了

激子的复合几率,进一步显著增加了电致发光材料的效率与亮度。

[0007] 本发明中用核磁共振与元素分析表征了聚合物的化学结构,用紫外吸收光谱和荧光光谱研究了这些聚合物的光物理性质。用 PLED 器件测试了这些聚合物的电致发光性质,得出本发明的聚合物应用于红色电致发光聚合物材料有很大应用价值。

[0008] 吡咯并吡咯二酮类共聚合物 (PCA) 的合成路线如下式所示:

[0009]



[0010] 以下所有合成步骤均以摩尔份数计算,

[0011] 化合物 (2) 的制备方法如下:

[0012] (1) 向 23 份叔戊醇中加入 4 份金属钠和 0.03 份三氯化铁, 100℃ 搅拌反应 1h;

[0013] (2) 向步骤 (1) 的反应液中加入 2.5 份化合物 (1), 然后加入 1 份丁二酸二异丙酯, 100℃ 搅拌反应 24h;

[0014] (3) 将步骤 (2) 所得反应混合物加入到 16 份冰醋酸与 390 份甲醇所组成的混合溶剂中;

[0015] (4) 过滤步骤 (3) 所得到的沉淀物, 并用甲醇与水反复洗涤。

[0016] 化合物 (3) 的制备方法如下:

[0017] (1) 向 100 份 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中加入 1 份化合物 (2) 和 2.2 份叔丁醇钾,

60℃搅拌反应 1 小时；

[0018] (2) 向步骤 (1) 的反应液中滴加 6 份溴代正辛烷, 60℃搅拌反应 24 小时; 冷却至室温, 加入适量乙酸乙酯, 过滤。滤液水洗三次, 有机层用无水硫酸镁干燥。粗产品经柱层析分离后再用二氯甲烷 / 甲醇重结晶后得到纯净物。

[0019] 化合物 (4) 的合成方法如下:

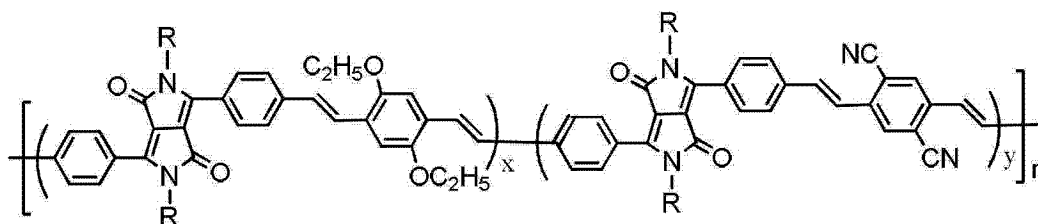
[0020] (3) 向 62 份四氢呋喃与 10 份盐酸溶液组成的混合溶剂中加入 1 份化合物 (3), 60℃搅拌反应 2 小时;

[0021] (4) 步骤 (1) 的反应液冷却至室温后, 加入适量乙酸乙酯, 水洗三次, 有机层用无水硫酸镁干燥。粗产品用二氯甲烷 / 甲醇重结晶。

[0022] 本发明目的通过以下技术方案来实现:

[0023] 吡咯并吡咯二酮类共聚物电致红光材料, 具有如下化学结构式:

[0024]



[0025] 其中, R 为碳原子数为 1 ~ 10 的直链烷基或支链烷基, n 的范围为 5 ~ 15。

[0026] 所述的 R 为正己基、2-乙基己基或正辛基。

[0027] 所述的 R 为正辛基。

[0028] 所述的 x 与 y 的摩尔比例为 x:y=0:50、10:40、25:25、40:10 或 50:0, 所述的 x 与 y 的摩尔比例为 0:50 或 50:0 时, 共聚物为二元共聚物, 其余为三元共聚物。

[0029] 一种所述的吡咯并吡咯二酮类共聚物 (PCA) 电致红光材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0030] 以下以摩尔份数计:

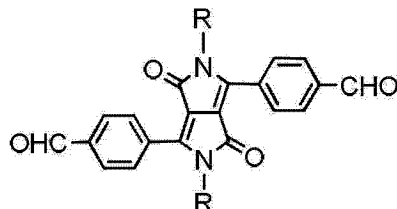
[0031] (1) 向 170 份乙醇与 125 份三氯甲烷组成的混合溶剂中加入 1 份化合物 (4);

[0032] (2) 保持化合物 (5) 和 (6) 的总量是 1 份, 加入步骤 (1) 的反应液, 使得化合物 (4) 的摩尔数与化合物 (5) 和 (6) 的总摩尔量的比例为 x:y;

[0033] (3) 向步骤 (2) 的反应液中加入 2.5 份乙醇钠溶液, 室温搅拌反应 24h, 分离纯化;

[0034] 所述化合物 (4) 为

[0035]



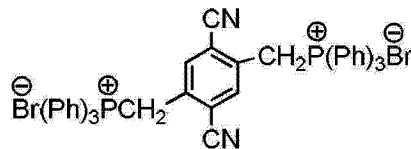
[0036] 所述化合物 (5) 为

[0037]



[0038] 所述化合物 (6) 为

[0039]



[0040] 所述的 R 为正己基、2-乙基己基或正辛基；所述的 x 与 y 的摩尔比例为 x:y=10:40、25:25 或 40:10。

[0041] 所述的分离纯化是反应结束后向反应液中倒入过量甲醇使聚合物以沉淀的形式析出，过滤；将所得沉淀重新溶于三氯甲烷，在甲醇中析出沉淀，过滤，将所得粗产物在索氏提取器中用甲醇洗涤 24h，真空干燥后得到纯净的产物。

[0042] 所述的吡咯并吡咯二酮类共聚物电致红光材料在聚合物电致发光显示器的应用。

[0043] 本发明相对于现有技术具有的的优点及有益效果：

[0044] 1、本发明方法制备得到的一系列聚合物既具有优异的空穴传输能力，又拥有良好的电子传输能力。

[0045] 2、通过三元共聚的方式可以轻易实现空穴与电子传输性能的调节，使载流子的运输呈现极佳的平衡状态。

[0046] 3、合成的一系列聚合物都具有很好的溶解性能，易溶于一般的有机溶剂。所以在制备聚合物电致发光层时容易旋涂成高质量的有机薄膜，并且有利于器件的稳定。

[0047] 4、所有的聚合物都呈现饱和红光发射。最大电致发光峰位于 646-658nm，色度坐标都非常接近标准红色坐标 (0.66, 0.34)。

[0048] 5、本发明制备的几种聚合物在电致发光性能上有了显著的提高。性能最优的一个三元共聚物亮度达到 582cd/m²，外量子效率达到 0.19%，而目前的文献报道中，把 DPP 类聚合物用作电致红光材料所能达到的最好性能是亮度为 153cd/m²，外量子效率为 0.13%。

[0049] 6、所有共聚物都是通过反应条件温和的维蒂希反应生成，室温下用乙醇钠催化即可，无需高温与贵重的催化剂，实验操作极其简单。

附图说明

[0050] 图 1 为聚合物的固体薄膜光致发光光谱；

[0051] 图 2 为共聚物的 EL 发光光谱。

具体实施方式

[0052] 下面提供具体实施例进一步阐述本发明的技术方法，但本发明不限于实施例。

[0053] 实施例 1

[0054] 3,6-二(4-苯甲醛乙二醇缩醛)吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮的制备（简称化合物 2）

[0055] 金属钠 (1.472mg, 64mmol)，无水三氯化铁 (74mg, 0.455mmol) 加入到干燥的 40ml

叔戊醇中, 100℃下恒温反应 1h 至钠完全溶解。向反应体系中加入对氰基苯甲醛乙二醇缩醛 (7g, 40mmol), 然后缓慢滴加丁二酸二异丙脂 (3.232g, 16mmol, 预先溶于 20ml 叔戊醇), 反应体系逐渐变为深红色粘稠状, 注意加强搅拌。滴加完毕后在 100℃下继续恒温反应 24h, 有大量红色固体生成。冷却至室温后, 将反应混合物倒入 16ml 冰醋酸与 200ml 甲醇的混合溶剂中, 静止数小时后过滤反应所得混合物, 用甲醇与水反复洗涤滤质, 真空干燥后得到深红色固体 3.871g (产率 56%, 按丁二酸二异丙脂计算)。熔点 >300℃。Anal. Calcd for $C_{24}H_{20}N_2O_6$: C, 66.66; H, 4.63; N, 6.48. Found: C, 66.52, H, 4.67, N, 6.47.

[0056] 实施例 2

[0057] 2, 5-二辛基-3, 6-二(4-苯甲醛乙二醇缩醛)吡咯并[3, 4-c]吡咯-1, 4-二酮的制备 (简称化合物 3)

[0058] 将化合物 (2) (3.456g, 8mmol)、叔丁醇钾 (1.975g, 17.2mmol) 加入到 80ml 干燥后的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, 60℃搅拌 1h, 然后缓慢滴加溴代正辛烷 (9.264g, 48mmol, 预先溶于 20ml NMP 中)。60℃下恒温反应 24h, 冷却至室温, 过滤, 向滤液加入 50ml 乙酸乙酯, 水洗三次, 并用无水 $MgSO_4$ 干燥, 过滤, 旋转蒸发除去溶剂, 粗产品通过柱层析分离 (硅胶, 乙酸乙酯/石油醚为 1:5)。所得固体用二氯甲烷/甲醇重结晶得 2.414g 橙色晶体 (产率 46%)。m. p. = 130-131℃。 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 7.81 (d, 4H), 7.62 (d, 4H), 5.87 (s, 1H), 4.14-4.04 (m, 8H), 3.70 (t, 4H), 1.54 (br, 4H), 1.21 (br, 20H), 0.82 (t, 6H)。Anal. Calcd for $C_{40}H_{52}N_2O_6$: C, 73.17; H, 7.93; N, 4.27. Found: C, 73.08, H, 7.94, N, 4.23.

[0059] 实施例 3

[0060] 2, 5-二辛基-3, 6-二(4-苯甲醛基)吡咯并[3, 4-c]吡咯-1, 4-二酮的制备 (简称化合物 4)

[0061] 将化合物 (3) (1.968g, 3mmol) 加入到 30ml 四氢呋喃与 15ml 盐酸溶液 (2mol/l) 的混合溶剂中, 60℃反应 2h。冷却至室温, 加入 30ml 乙酸乙酯, 水洗三次, 有机层用无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋转蒸发除去溶剂, 所得粗产品用二氯甲烷/甲醇重结晶得 1.67g 紫黑色固体 (产率 98%)。m. p. = 128-130℃。 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ 10.08 (s, 2H), 8.03-7.94 (m, 8H), 3.74 (t, 4H), 1.54 (br, 4H), 1.18 (br, 20H), 0.82 (t, 6H)。Anal. Calcd for $C_{36}H_{44}N_2O_4$: C, 76.02; H, 7.75; N, 4.93. Found: C, 76.10, H, 7.85, N, 4.97.

[0062] 实施例 4

[0063] 聚合物 (PCA) 制备的一般方法: 室温下, 将单体 (4) (284mg, 0.5mmol) 及按照一定配比的单体 (5) 和 (6) 加入到 5ml 无水乙醇和 5ml 三氯甲烷的混合溶剂中, 搅拌溶解后, 向反应体系中缓慢滴加 5ml 乙醇钠/乙醇溶液 (0.25mol/l), 滴加完毕后, 室温反应 24h。加入过量的甲醇, 使聚合物以沉淀的形式析出, 过滤, 用甲醇洗涤。然后将聚合物重新溶于三氯甲烷, 加入过量甲醇析出沉淀。最后在索氏提取器中用甲醇洗涤聚合物 24h, 真空干燥后得到深红色固体产品。5 种聚合物的原料配比、产率和分子量见表 1

[0064] 表 1

[0065]

共聚物	(4)/mmol	(5)/mmol	(6)/mmol	产率	重均分子量 (M_w)	数均分子量 M_n	多分散性 (PDI)
PCA0	0.5	0	0.50	83.2	6947	4724	1.47
PCA10	0.5	0.10	0.40	78.3	5887	3598	1.64
PCA25	0.5	0.25	0.25	76.1	9511	4924	1.93
PCA40	0.5	0.40	0.10	65.4	15270	7911	1.93
PCA50	0.5	0.50	0	54.7	17374	11145	1.56

[0066] 以下是聚合物的核磁共振氢谱。

[0067] PCA0: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ 7.92–6.59 (m, 14H, Ar-H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 3.72 (br, 4H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$), 1.54 (br, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.17 (br, 20H, $-\text{CH}_2-$), 0.82 (br, 6H, $-\text{CH}_3$).

[0068] PCA10: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ 7.93–6.59 (m, 14H, Ar-H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.09–3.72 (m, 4.8H, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{N}-\text{CH}_2-$), 1.55–0.82 (m, 31.2H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$).

[0069] PCA25: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ 8.00–6.59 (m, 14H, Ar-H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.09–3.73 (m, 6H, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{N}-\text{CH}_2-$), 1.56–0.82 (m, 33H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$).

[0070] PCA40: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ 7.92–6.58 (m, 14H, Ar-H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.09–3.72 (m, 7.2H, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{N}-\text{CH}_2-$), 1.57–0.80 (m, 34.8H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$).

[0071] PCA50: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ 8.00–6.58 (m, 14H, Ar-H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.10–3.71 (m, 8H, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{N}-\text{CH}_2-$), 1.59–0.81 (m, 36H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$).

[0072] 表 2

[0073]

共聚物	溶液, $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$		薄膜, $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$		薄膜 $\eta_{\text{PL}}(\%)$
	紫外	光致发光	紫外	光致发光	
PCA0	244, 282, 340, 505	590	288, 522	630, 666	2.39
PCA10	247, 280, 335, 509	597	290, 530	638, 670	2
PCA25	247, 280, 339, 520	606, 658	290, 530	638, 670	2.29
PCA40	247, 280, 339, 520	607, 658	290, 530	638, 668	2.65
PCA50	244, 340, 415, 524	608, 660	294, 340, 417, 525	638, 670	2.56

[0074] 图 1 给出了五种聚合物的光致发光 (PL) 光谱, 表 2 总结了聚合物的光物理性质。由图 1 与表 2 可知, 所有共聚物对波长 245–525nm 的光波具有宽泛的吸收, 共聚物呈薄膜状态的光致发光峰位于 630–670nm, 它们的发光波长均在红光区, 是优良的光致发红光材料。

[0075] 实施例 5

[0076] 聚合物的电致发光性质

[0077] 所有聚合物均采用 ITO/PEDOT/Polymer/Ba/Al 的器件结构测量它们的电致发光性能。性能指标只是初步的评价, 经过优化后的器件完全有可能达到更好的效果。5 种共聚物的电致发光 (EL) 光谱见图 2, 聚合物的电致发光性质总结在表 3 中。

[0078] 表 3

	共聚物	电致发光	色度坐标	启亮电压	最大亮度	最大外量子效率
		$\lambda_{\max}$ (nm)	(x,y)	(V)	(cd/m ²)	(%)
[0079]	PCA0	646	(0.67,0.32)	4.5	100	0.03
	PCA10	656	(0.67,0.31)	3.5	271	0.08
	PCA25	650	(0.68,0.31)	3.5	295	0.10
	PCA40	658	(0.69,0.30)	4.3	582	0.19
	PCA50	648	(0.67,0.31)	3.4	60	0.02

[0080] 由表 3 可知,系列共聚物的 EL 发光峰位于 646-658nm 之间的红光区域,所有共聚物的 CIE 色度坐标都非常接近国际标准红色坐标 (0.66, 0.34),这表明共聚物都能发射纯正的红光。所有共聚物都具有较低的启亮电压 (3.4-4.5V)。其中聚合物 PCA40 电致发光性能最为优越,其最大亮度为 582cd/m²,最大外量子效率为 0.19%,启亮电压为 4.3V。

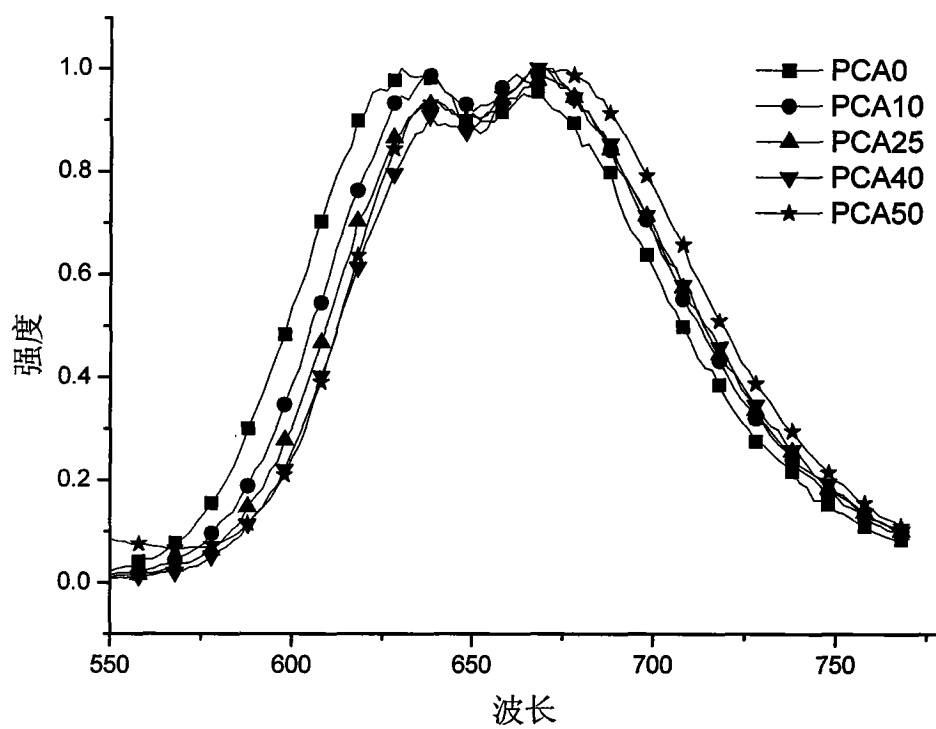


图 1

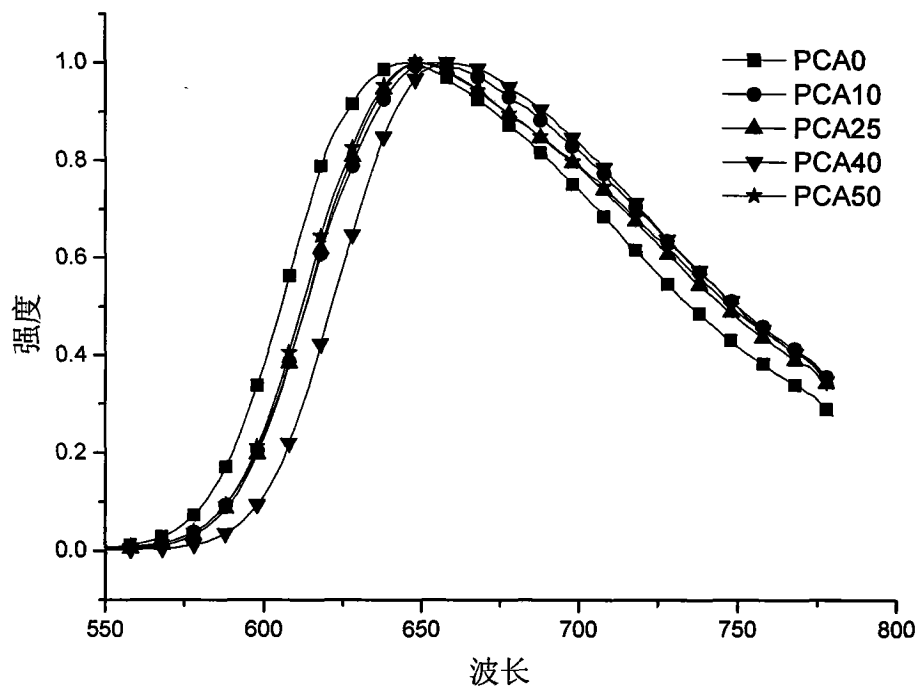


图 2

专利名称(译)	吡咯并吡咯二酮类共聚物电致红光材料及其制法和应用		
公开(公告)号	CN101580709B	公开(公告)日	2013-01-23
申请号	CN200910040043.1	申请日	2009-06-05
[标]申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
[标]发明人	曹德榕 乔智 林水木		
发明人	曹德榕 乔智 林水木		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/12 H01L27/32		
代理人(译)	何淑珍		
其他公开文献	CN101580709A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种吡咯并吡咯二酮类共聚物电致红光材料及其制法和应用，将吡咯并吡咯二酮(DPP)、对苯二酚醚、对二氰基苯结构单元引入到聚合物主链中，制备出系列共聚物电致发光材料(PCA)。本发明的共聚物同时具有优良的空穴与电子传输性能，可应用于制备聚合物红色电致发光器件(PLED)。本发明制备的DPP类共聚物作为红色电致发光材料，不仅具有溶解性好，能够容易旋涂成高质量的有机薄膜，而且具有较高的发光效率，较高的亮度，良好的载流子迁移率，较好的色纯度，能够发出纯正的饱和红光，器件驱动电压低、稳定性好等优点。

