



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102627962 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 14

(21) 申请号 201210066723. 2

(22) 申请日 2012. 03. 14

(73) 专利权人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街 79 号

(72) 发明人 许并社 徐阳 武钰铃 王华
苗艳勤 高志翔 许慧侠

(74) 专利代理机构 太原华弈知识产权代理事务
所 14108

代理人 李毅

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C08G 61/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102120815 A, 2011. 07. 13, 说明书第 5-6 页.

CN 101928276 A, 2010. 12. 29, 全文.

EP 1213336 A2, 2002. 12. 06, 全文.

US 2004260047 A1, 2004. 12. 23, 全文.

审查员 周劫聪

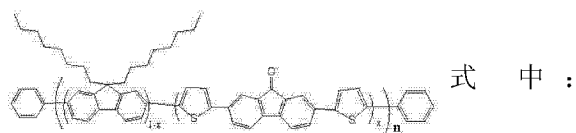
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种有机电致橙红光材料及其制备方法

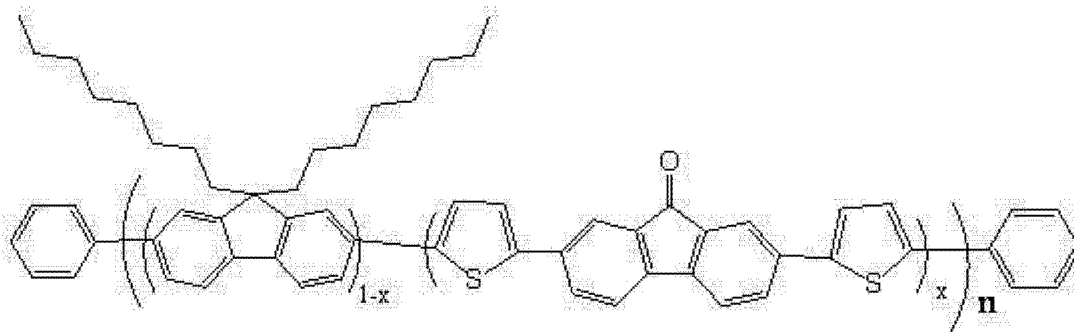
(57) 摘要

一种有机电致橙红光材料, 是具有下述结构通式的聚合物:



$x = 0.01 \sim 0.5$ 。其制备方法是将 2, 7- 双 (4, 4, 5, 5- 四甲基 -1, 3, 2- 二氧杂硼烷 - 二基) -9, 9- 二辛基芴、2, 7- 二溴 -9, 9- 二辛基芴和 2, 7- 二 (5- 溴 -2- 噻吩) -9- 芴酮按照 100 : 0 ~ 98 : 2 ~ 100 的摩尔比混合, 加入四 (三苯基磷) 合钯和甲基三辛基氯化铵, 在甲苯和 2mol/L 碳酸钠溶液中, 60 ~ 120℃ 氮气保护条件下回流搅拌反应得到。以本发明的有机电致橙红光材料制成的结构为 ITO/PEDOT/ 本发明橙红光材料 /Ca/Al 的器件电致发橙红光, 电致发光光谱具有明显的橙红光峰。

1. 一种有机电致橙红光材料的制备方法,其特征是将反应物 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴、2,7-二溴-9,9-二辛基芴和 2,7-二(5-溴-2-噻吩)-9-芴酮按照 100 : 0 ~ 98 : 2 ~ 100 的摩尔比混合,再加入占反应物总摩尔数 0.5 ~ 5% 的四(三苯基磷)合铯和占反应物总摩尔数 0.5 ~ 5% 的甲基三辛基氯化铵,按照每克反应物 10 ~ 100mL 的比例加入甲苯,及甲苯体积 30 ~ 100% 的 2mol/L 碳酸钠溶液,在 60 ~ 120℃ 氮气保护条件下回流搅拌反应 12 ~ 48h,得到含有有机电致橙红光材料的反应溶液,其中有机电致橙红光材料的结构通式为:



式中:

$$x = 0.01 \sim 0.5。$$

2. 根据权利要求 1 所述的有机电致橙红光材料的制备方法,其特征是以 40cm³/min 的速度向反应体系中通入氮气。

3. 根据权利要求 1 所述的有机电致橙红光材料的制备方法,其特征是将得到的反应溶液倒入甲醇中搅拌 5 ~ 25min 析出沉淀,过滤得到暗红色固体;将暗红色固体加入 2mol/L 的盐酸溶液中搅拌溶解,然后以氯仿萃取,分离并收集有机相得到红色溶液;向红色溶液中加入去离子水,搅拌 5 ~ 25min,萃取分离,重复进行 3 次,收集红色液体有机相;在空气中挥发溶剂后得暗红色固体,然后将暗红色固体置于索氏提纯器中,以丙酮提纯 12 ~ 24h 后,于 50 ~ 75℃ 真空干燥箱中干燥 4 ~ 8h,得到有机电致橙红光材料。

一种有机电致橙红光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光材料技术领域,涉及一种有机电致发光材料,具体涉及一种可以发橙红光的电致发光聚合物材料,以及该有机电致发光材料的制备方法。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(OLED)是一种新型的平面显示器件,具有节能、响应速度快、颜色稳定、环境适应性强、无辐射、寿命长、质量轻、厚度薄等特点。

[0003] 1990年,英国剑桥大学的 Burroughs 等人首次报道了聚(对苯撑乙烯)(PPV)的电致发光现象。由于具有工艺简单、易于实现大屏幕显示和柔性显示等特点,人们对电致发光聚合物材料和器件产生了较大的兴趣,并且在这个领域进行了一系列深入的研究。目前已开发出具有代表性的电致发光聚合物材料包括:绿光材料如聚苯撑乙烯(PPV),红光材料如聚噻吩(PTh)及聚烷氧基苯撑乙烯,蓝光材料如聚茱(PF)及其衍生物,还包括如聚乙炔、聚苯胺(PANi)、聚对苯(PPP)、聚呋喃、聚乙烯吡唑(PVCz)等半导体聚合物或其共聚物。

[0004] 目前,红光发光材料主要通过主体材料中掺杂红光染料来实现,掺杂材料主要有吡喃腈衍生物、卟啉化合物、稀土化合物、铱配合物等,但存在纯度低、发光效率低、稳定性差等弊端,使工业化应用受到很大局限。

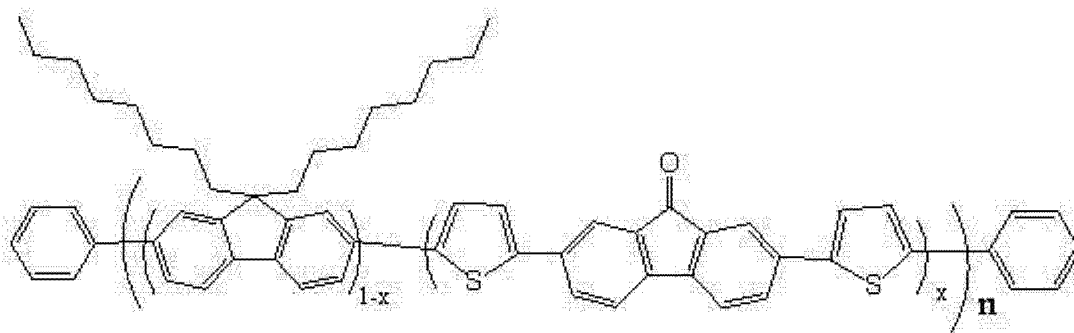
[0005] 为解决上述问题,人们采用了改变器件结构的方式来提高发光亮度与效率。虽然器件性能得到了改善,但由于 OLED 层数较多,制作工艺复杂,起亮电压高,发光效率低。也有采用单发光层掺杂结构的方案,但染料掺杂的浓度很难做到精确定量,而且由于掺杂带来的相分离和界面劣化会降低器件的使用寿命。因此,最理想的解决途径是合成出单分子橙红光有机电致发光材料,用来制作单发光层结构器件,不仅能够提高器件的发光效率,而且可以大大简化制作工艺并降低生产成本。

发明内容

[0006] 本发明的目的就是针对现有技术的不足,提供一种有机电致橙红光材料,以及该橙红光材料的制备方法。

[0007] 本发明的有机电致橙红光材料是具有下述结构通式的聚合物:

[0008]



[0009] 式中:

[0010] $x = 0.01 \sim 0.5$ 。

[0011] 本发明有机电致橙红光材料的制备方法如下：

[0012] 将反应物 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴、2,7-二溴-9,9-二辛基芴和 2,7-二(5-溴-2-噻吩)-9-芴酮按照 100 : 0 ~ 98 : 2 ~ 100 的摩尔比混合,再加入占反应物总摩尔数 0.1 ~ 5% 的四(三苯基磷)合铍和占反应物总摩尔数 0.1 ~ 5% 的甲基三辛基氯化铵,按照每克反应物 10 ~ 100mL 的比例加入甲苯,及甲苯体积 30 ~ 100% 的 2mol/L 碳酸钠溶液,在 60 ~ 120℃ 氮气保护条件下回流搅拌反应 12 ~ 48h,得到含有本发明有机电致橙红光材料的反应溶液。

[0013] 其中,是以 40cm³/min 的速度向反应体系中通入氮气。

[0014] 本发明得到的反应溶液还需要进行进一步的提纯,其一种典型的提纯方法是:将得到的反应溶液倒入甲醇中搅拌 5 ~ 25min 析出沉淀,过滤得到暗红色固体;将暗红色固体加入 2mol/L 的盐酸溶液中搅拌溶解,然后以氯仿萃取,分离并收集有机相得到红色溶液;向红色溶液中加入去离子水,搅拌 5 ~ 25min,萃取分离,重复进行 3 次,收集红色液体有机相;在空气中挥发溶剂后得暗红色固体,然后将暗红色固体置于索氏提纯器中,以丙酮提纯 12 ~ 24h 后,于 50 ~ 75℃ 真空干燥箱中干燥 4 ~ 8h,得到本发明有机电致橙红光材料,即二辛基芴和 2,7-二(2-噻吩)-9-芴酮的共聚物。

[0015] 当然,本发明有机电致橙红光材料的纯化方法并不局限于此,任何可以纯化本发明有机电致橙红光材料的方法,比如重结晶、柱层析等方法,都可以采用。

[0016] 本发明得到的有机电致橙红光材料为橙红色固体粉末,易溶于常用有机溶剂,如氯仿、甲苯、四氢呋喃等;该物质热稳定性良好,热分解温度在 400 ~ 420℃ 之间。

[0017] 以本发明的有机电致橙红光材料制成的结构为 ITO/PEDOT/ 本发明橙红光材料 / Ca/Al 的器件电致发橙红光,电致发光光谱具有明显的橙红光峰。

[0018] 本发明的有机电致橙红光材料通过分子内能量传递得到橙红光发射,可以避免掺杂带来的相分离和界面劣化,使器件的发光颜色更稳定。

[0019] 由于有机电致发光是主动发光,因此显示屏的视角一般可以达到 170°,具有较宽的视角,从侧面也不会失真。

[0020] 以本发明有机电致橙红光材料制造的聚合物发光器件能够在不同材质的基板上制造,甚至可以将电路印刷在弹性材料上——做成能弯曲的柔软显示器。本发明有机电致橙红光材料相比 LCD 没有污染环境的重金属,节能环保,是理想的照明和显示屏材料。

附图说明

[0021] 图 1 为实施例 1 得到的有机电致橙红光材料的电致发光光谱图。

[0022] 图 2 为实施例 1 得到的有机电致橙红光材料薄膜的原子力显微镜图片。

[0023] 图 3 为实施例 1 得到的有机电致橙红光材料的热重分解曲线。

[0024] 图 4 为实施例 2 得到的有机电致橙红光材料的电致发光光谱图。

[0025] 图 5 为实施例 3 得到的有机电致橙红光材料的电致发光光谱图。

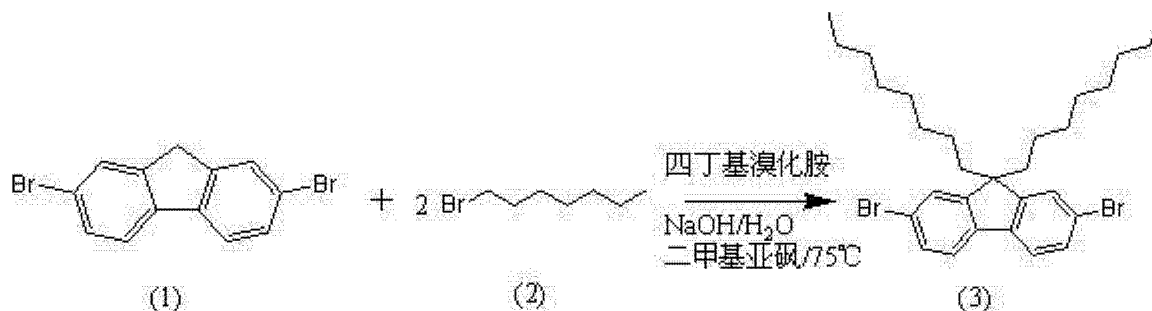
具体实施方式

[0026] 实施例 1:合成 2,7-二(2-噻吩)-9-芴酮占聚合物总摩尔量 10% ($x = 0.1$) 的

有机电致橙红光材料

[0027] 1) 2, 7- 二溴 -9, 9- 二辛基芴的合成

[0028]



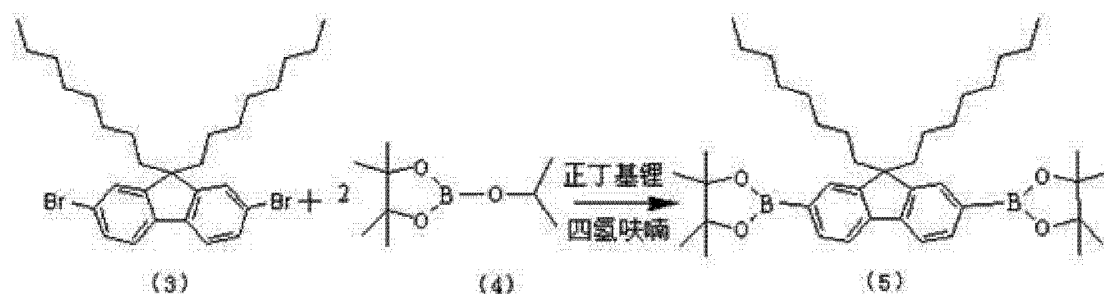
[0029] 将二甲基亚砜 200mL、2, 7- 二溴芴 14g 加入三口烧瓶中, 搅拌使 2, 7- 二溴芴溶解, 升温至 75℃, 加入四丁基溴化铵 0. 12g、50wt% 氢氧化钠溶液 50mL, 搅拌使完全溶解, 加入 1- 溴辛烷 20g, 搅拌反应 24h, 得到混合溶液;

[0030] 将混合溶液用 100mL 乙酸乙酯稀释, 以去离子水洗涤 3 次, 每次加水 50mL, 搅拌洗涤 25min, 萃取得到浅黄色有机相溶液;

[0031] 向浅黄色溶液中加入 30g 干燥剂无水硫酸镁, 搅拌 25min, 过滤得到浅黄色液体; 将浅黄色液体置于硅胶层析柱上, 以正己烷为淋洗剂进行洗脱, 收集无色透明部分的洗脱液, 待有机溶剂挥发后得到 2, 7- 二溴 -9, 9- 二辛基芴白色晶体 10g。

[0032] 2) 2, 7- 双 (4, 4, 5, 5- 四甲基 -1, 3, 2- 二氧杂硼烷 - 二基) -9, 9- 二辛基芴的合成

[0033]



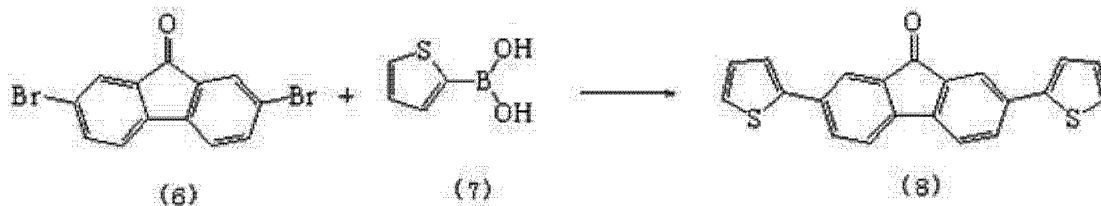
[0034] 将 2, 7- 二溴 -9, 9- 二辛基芴 10g 溶于 150mL 四氢呋喃中, 倒入三口烧瓶中, 置于 -78℃ 的液氮 + 丙酮混合冰冻冷却液上, 用抽液针管滴入 2. 5mol/L 正丁基锂己烷溶液 15mL, 同时以 40cm³/min 的速度输入氮气, 在氮气气氛下反应 90min, 快速加入 2- 异丙氧基 -4, 4, 5, 5- 四甲基 -1, 3, 2- 二氧杂硼烷 10g, 液氮 200mL, 保持 90min, 升温到 20℃ 反应 24h, 得到反应混合物;

[0035] 将反应混合物倒入 100mL 去离子水中, 以 100mL 乙醚萃取, 分离并收集有机相, 加入 10wt% 氯化钠溶液 50mL, 搅拌 25min, 萃取分离, 重复进行 3 次; 继续用 50mL 去离子水洗涤有机相, 搅拌 25min, 萃取分离, 重复进行 3 次, 最后得到浅黄色溶液;

[0036] 向浅黄色溶液中加入 30g 干燥剂无水硫酸镁, 搅拌 25min, 过滤得到浅黄色液体; 将浅黄色液体置于硅胶层析柱上, 以正己烷: 乙酸乙酯 = 93 : 7 (V/V) 的淋洗剂进行洗脱, 收集有淡蓝色荧光的无色透明洗脱液, 待有机溶剂挥发后得到 2, 7- 双 (4, 4, 5, 5- 四甲基 -1, 3, 2- 二氧杂硼烷 - 二基) -9, 9- 二辛基芴白色油状物 7. 6g。

[0037] 3) 2, 7- 二 (2- 噻吩) -9- 芴酮的合成

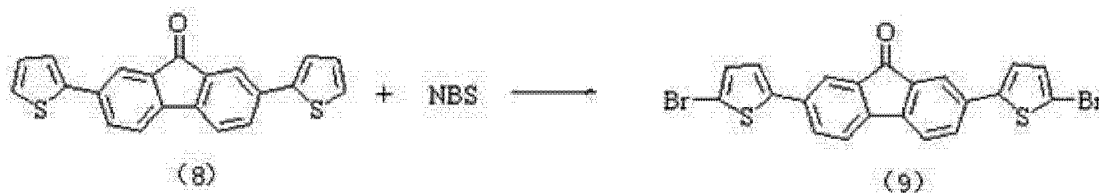
[0038]



[0039] 将 2,7-二溴茱萸酮 2.4g、2-噻吩硼酸 2g 和 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂 50mL 加入至反应容器内, 室温搅拌至完全溶解, 再加入 1.9g 无水 Na_2CO_3 、93.75mg $\text{Pd}(\text{pPh}_3)_4$ 和 50mL DMF, 加热至 100°C 搅拌 12h。反应完成后, 将溶液倒入 200mL 冰水中, 有大量橙红色絮状沉淀析出, 抽滤并用 50mL 甲醇和 50mL 无水乙醚分别洗涤滤饼, 最后滤饼用硅胶 / 氯仿柱层析, 得到 2,7-二(2-噻吩)-9-茱萸酮红色粉末 1.8g。

[0040] 4) 2,7-二(5-溴-2-噻吩)-9-茱萸酮的合成

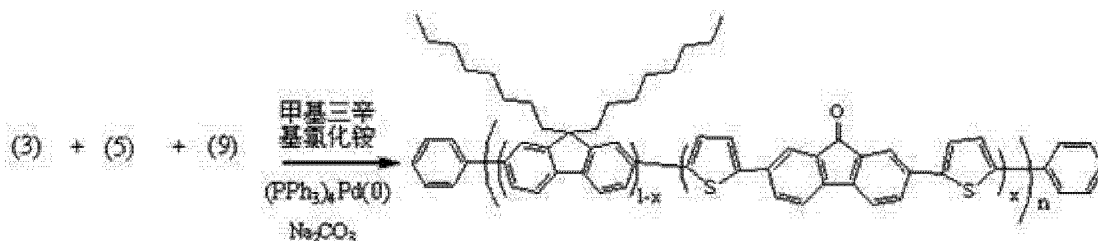
[0041]



[0042] 将 2,7-二(2-噻吩)-9-茱萸酮 0.345g、过氧苯甲酰 20mg 加入三口烧瓶中, 加入 DMF 40mL; 将 0.392g N-溴代丁二酰亚胺 (NBS) 溶于 10mL DMF 中, 加入到恒压滴液漏斗中, 缓慢滴加至三口烧瓶内, 室温搅拌 12h。将反应溶液倒入 300mL 去离子水中, 有大量深草莓红色沉淀析出, 加入 10mL 盐酸洗涤 10min; 再加入 100mL 三氯甲烷进行萃取, 将得到的三氯甲烷溶液用 10wt% 亚硫酸氢钠水溶液 100mL 二次萃取, 然后用 500mL 水洗涤三氯甲烷, 洗 3 次, 最后用无水硫酸镁干燥有机溶剂, 并真空旋转蒸发溶剂, 得到的粉末重结晶后得到深紫红色带有光泽的 2,7-二(5-溴-2-噻吩)-9-茱萸酮粉末 0.32g。

[0043] 5) 目标产物的合成

[0044]



[0045] 式中: $x = 0.1$ 。

[0046] 在三口烧瓶中依次加入 2,7-二溴-9,9-二辛基茱 0.8mmol (0.439g), 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧化杂硼烷-二基)-9,9-二辛基茱 1mmol (0.478g), 2,7-二(5-溴-2-噻吩)-9-茱萸酮 0.2mmol (0.100g), 然后加入四(三苯基磷)合钯 0.023g, 甲苯 10mL, 甲基三辛基氯化铵 1mL, 2mol/L 碳酸钠溶液 30mL, 以 $40\text{cm}^3/\text{min}$ 的速度通入氮气, 升温至 80°C , 加热搅拌回流反应 48h;

[0047] 将反应溶液倒入甲醇中搅拌 25min, 析出沉淀, 过滤, 得到暗红色固体; 向暗红色固体中加入 2mol/L 盐酸溶液 200mL, 搅拌, 再加入 50mL 氯仿, 萃取, 收集有机相得到红色液

体;将 50mL 去离子水加入红色液体中,搅拌 25min,萃取分离,重复进行 3 次,收集有机相,置于索氏提纯器中,以丙酮提纯 24h,放入真空干燥箱中,在 75℃下干燥 8h,得到红色固体 0.64g,产率 83%。

[0048] 本实施例得到的有机电致橙红光材料聚合物的数均分子量为 9100,重均分子量为 19100。

[0049] 将该聚合物溶于甲苯溶液中(聚合物浓度 10g/L),在 ITO 玻璃上旋涂成膜,制作成结构为 ITO/PEDOT/ 本实施例橙红光材料 /Ca/Al 的有机电致发光器件。该聚合物薄膜的电致发光光谱见图 1,纵坐标为发光强度,横坐标为波长。由图 1 可知:产物发光光谱的发射峰位于 608 nm,产物发橙红光,色坐标为 (0.53,0.43)。

[0050] 将浓度 10g/L 的聚合物甲苯溶液以 2000 转 / 分钟的转速在石英玻璃上旋涂成膜后,在扫描电子显微镜下得到图 2 所示的聚合物薄膜原子力显微镜照片。从图 2 中可以看出,得到的聚合物薄膜致密均匀,表面粗糙度小,成膜性能良好。

[0051] 图 3 为聚合物薄膜的热重分解曲线图,薄膜测试的保护气和吹扫气都为 Ar 气,气体流量分别为 10mL/min,升温速率为 10℃ /min。从图 3 中可知,其分解温度为 420℃,热稳定性良好。

[0052] 实施例 2:合成 2,7-二(2-噻吩)-9-芴酮占聚合物总摩尔量 5% ($x = 0.05$) 的有机电致橙红光材料

[0053] 在三口烧瓶中依次加入 2,7-二溴-9,9-二辛基芴 0.9mmol (0.494g),2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴 1mmol (0.478g),2,7-二(5-溴-2-噻吩)-9-芴酮 0.1mmol (0.050g),然后加入四(三苯基磷)合钼 0.023g,甲苯 10mL,甲基三辛基氯化铵 1mL,2mol/L 碳酸钠溶液 30mL,以 40cm³/min 的速度通入氮气,升温至 80℃,加热搅拌回流反应 48h;

[0054] 将反应溶液倒入甲醇中搅拌 25min,析出沉淀,过滤,得到橙红色固体;向橙红色固体中加入 2mol/L 盐酸溶液 200mL,搅拌,再加入 50mL 氯仿,萃取,收集有机相得到红色液体;将 50mL 去离子水加入红色液体中,搅拌 25min,萃取分离,重复进行 3 次,收集有机相,置于索氏提纯器中,以丙酮提纯 24h,放入真空干燥箱中,在 75℃下干燥 8h,得到橙红色固体 0.52g,产率 68%。

[0055] 产物的数均分子量为 8500,重均分子量为 11900。图 4 所示为实施例 2 产物的电致发光光谱图。由图 4 可知:产物发光光谱的发射峰位于 588 nm,产物发橙红光,色坐标为 (0.52,0.45)。

[0056] 实施例 3:合成 2,7-二(2-噻吩)-9-芴酮占聚合物总摩尔量 1% ($x = 0.01$) 的有机电致橙红光材料

[0057] 在三口烧瓶中依次加入 2,7-二溴-9,9-二辛基芴 0.98mmol (0.537g),2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴 1mmol (0.478g),2,7-二(5-溴-2-噻吩)-9-芴酮 0.02mmol (0.010g),然后加入四(三苯基磷)合钼 0.023g,甲苯 10mL,甲基三辛基氯化铵 1mL,2mol/L 碳酸钠溶液 30mL,以 40cm³/min 的速度通入氮气,升温至 80℃,加热搅拌回流反应 48h;

[0058] 将反应溶液倒入甲醇中搅拌 25min,析出沉淀,过滤,得到暗红色固体;向暗红色固体中加入 2mol/L 盐酸溶液 200mL,搅拌,再加入 50mL 氯仿,萃取,收集有机相得到红色液

体 ;将 50mL 去离子水加入红色液体中,搅拌 25min,萃取分离,重复进行 3 次,收集有机相,置于索氏提纯器中,以丙酮提纯 24h,放入真空干燥箱中,在 75℃下干燥 8h,得到淡橙色固体 0.59g,产率 77%。

[0059] 产物的数均分子量为 10100,重均分子量为 17200。图 5 所示为实施例 3 产物的电致发光光谱图。由图 5 可知 :产物的发光光谱位于 572nm,产物发橙红光,色坐标为(0.47, 0.50)。

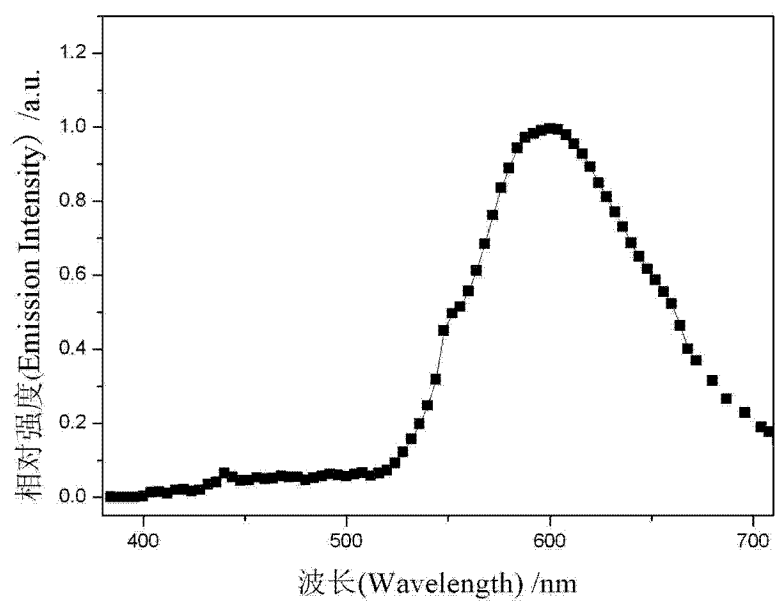


图 1

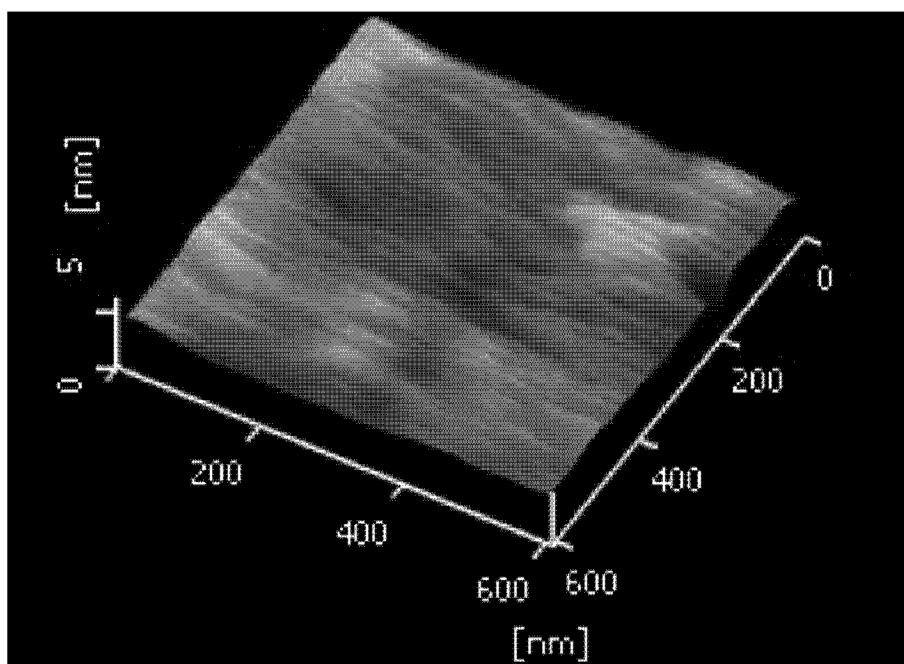


图 2

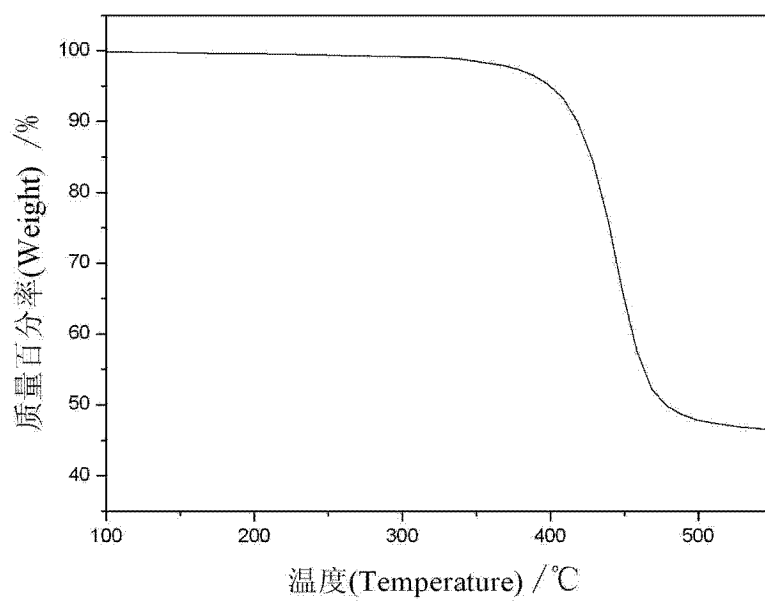


图 3

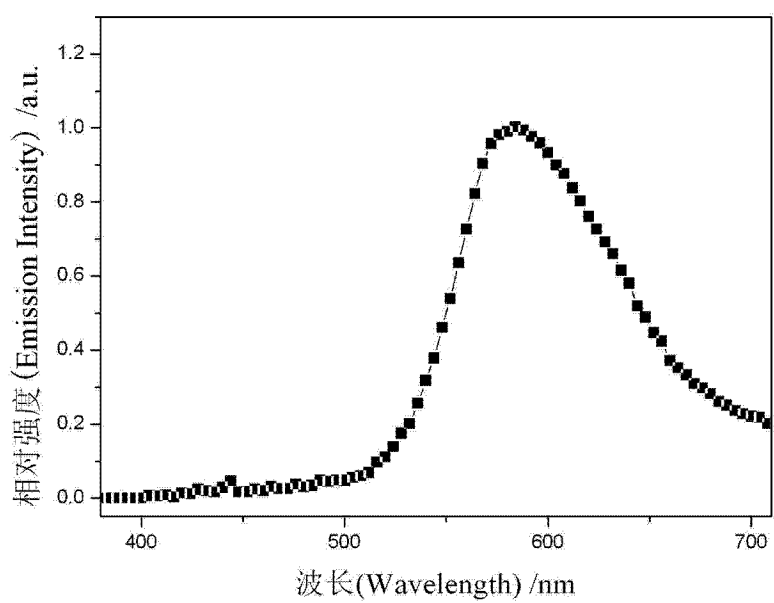


图 4

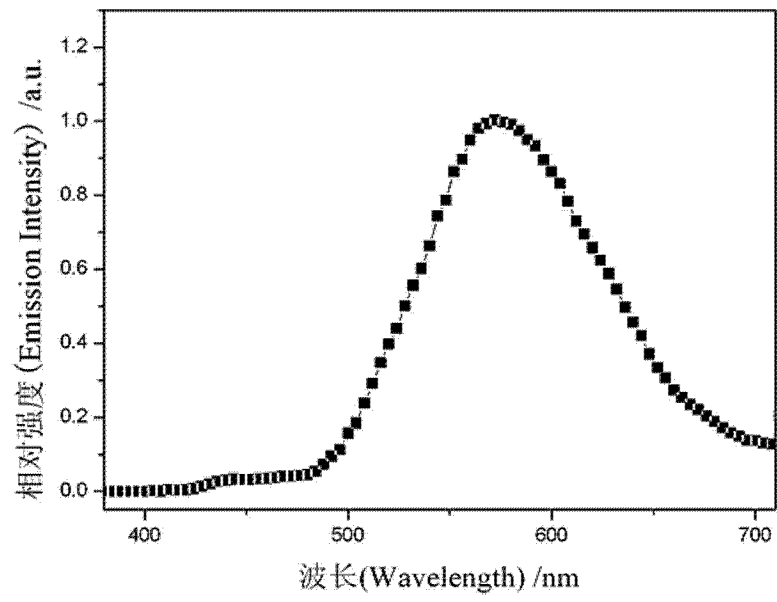


图 5

专利名称(译)	一种有机电致橙红光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN102627962B	公开(公告)日	2014-05-14
申请号	CN201210066723.2	申请日	2012-03-14
[标]申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	太原理工大学		
[标]发明人	许并社 徐阳 武钰铃 王华 苗艳勤 高志翔 许慧侠		
发明人	许并社 徐阳 武钰铃 王华 苗艳勤 高志翔 许慧侠		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/12		
代理人(译)	李毅		
其他公开文献	CN102627962A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机电致橙红光材料，是具有下述结构通式的聚合物：式中： $x=0.01\sim 0.5$ 。其制备方法是将2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴、2,7-二溴-9,9-二辛基芴和2,7-二(5-溴-2-噻吩)-9-芴酮按照100:0~98:2~100的摩尔比混合，加入四(三苯基磷)合钨和甲基三辛基氯化铵，在甲苯和2mol/L碳酸钠溶液中，60~120℃氮气保护条件下回流搅拌反应得到。以本发明的有机电致橙红光材料制成的结构为ITO/PEDOT/本发明橙红光材料/Ca/Al的器件电致发橙红光，电致发光光谱具有明显的橙红光峰。

