



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104130772 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201410380562. 3

(22) 申请日 2014. 08. 05

(71) 申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

(72) 发明人 姚荣迁 符长平 毛宇 郑鸿飞
冯祖德

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所
(普通合伙) 35200

代理人 刘勇

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 7/08 (2006. 01)

C08G 61/12 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书5页 附图1页

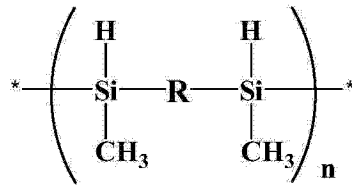
(54) 发明名称

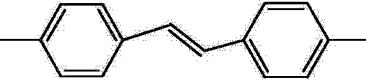
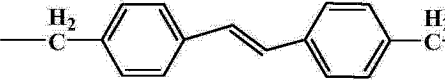
一种主链芳基共轭有机发光材料及其制备方法

(57) 摘要

一种主链芳基共轭有机发光材料及其制备方法,涉及有机发光材料。将镁粉加入有机溶剂中,在惰性气体保护下,磁子搅拌下升温激活,然后加入溴代芳香类单体,用冰水将反应系统温度降至室温,在惰性气体保护下,磁子搅拌反应,得到格氏溶液;将二氯甲基硅烷单体加入格氏溶液中,在惰性气体保护下反应,加入醇类有机溶剂搅拌,过滤,在滤液中加入正己烷,分液,将正己烷溶液负压下旋蒸,真空干燥,得到单体;将所得单体与催化剂混合,在惰性气体保护下升温反应,然后冷却至室温,得到淡黄色固体,即主链芳基共轭有机发光材料。提高了抗氧化交联、抗紫外老化和热稳定性能,表现出较强的发光性能。

1. 一种主链芳基共轭有机发光材料及其制备方法,其特征在于所述主链芳基共轭有机发光材料的结构通式如下:



其中 R 为  或  中的一种;

种;

n 为聚合度, n 为 ≥ 1 的正整数。

2. 如权利要求 1 所述一种主链芳基共轭有机发光材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 格氏溶液的制备

将镁粉加入有机溶剂中,在惰性气体保护下,磁子搅拌下升温激活,然后加入溴代芳香类单体,用冰水将反应系统温度降至室温,在惰性气体保护下,磁子搅拌反应,得到格氏溶液;

2) 单体的合成

将二氯甲基硅烷单体加入格氏溶液中,在惰性气体保护下反应,加入醇类有机溶剂搅拌,过滤,在滤液中加入正己烷,分液,将正己烷溶液负压下旋蒸,真空干燥,得到单体;

3) 聚合反应制备主链芳基共轭有机发光材料

将步骤 2) 所得单体与催化剂混合,在惰性气体保护下升温反应,然后冷却至室温,得到淡黄色固体,即主链芳基共轭有机发光材料。

3. 如权利要求 2 所述一种主链芳基共轭有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述有机溶剂为四氢呋喃;所述惰性气体最好为氩气。

4. 如权利要求 2 所述一种主链芳基共轭有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述升温激活的温度为 $40 \sim 60^\circ\text{C}$,升温激活的时间为 $0.5 \sim 1\text{h}$ 。

5. 如权利要求 2 所述一种主链芳基共轭有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述镁粉与溴代芳香类单体的摩尔比为 $(1 \sim 3) : 1$,最好为 $2 : 1$ 。

6. 如权利要求 2 所述一种主链芳基共轭有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述反应的时间为 $5 \sim 10\text{h}$ 。

7. 如权利要求 2 所述一种主链芳基共轭有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 2) 中,所述二氯甲基硅烷单体与步骤 1) 中的溴代芳香类单体的摩尔比为 $1 : (2 \sim 3)$,最好为 $1 : 2$ 。

8. 如权利要求 2 所述一种主链芳基共轭有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 2) 中,所述惰性气体为氩气,所述室温下反应的时间为 $10 \sim 15\text{h}$;所述醇类有机溶剂最好为甲醇、乙醇;所述搅拌的时间最好为 $1 \sim 2\text{h}$ 。

9. 如权利要求 2 所述一种主链芳基共轭有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 3) 中,所述催化剂与步骤 2) 所得单体的质量比为 $(1 \sim 2) : 100$,最好是 $1 : 100$;所述

催化剂最好为 Grubbs II 催化剂 ;所述惰性气体最好为氩气,氩气的流量最好为 30 ~ 40ml/min。

10. 如权利要求 2 所述一种主链芳基共轭有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 3) 中,所述升温反应的温度为 50 ~ 70°C,升温反应的时间为 5 ~ 8h。

一种主链芳基共轭有机发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机发光材料,尤其是涉及一种主链芳基共轭有机发光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 有机发光材料由于其驱动电压低、亮度高、发光效率高以及易实现大面积彩色显示等优点吸引着人们越来越多的注意,已经成为当前国际上的研究热点。但发光材料的光效、寿命以及稳定性等距商业化应用的要求还远。因此人们期望通过对有机小分子材料、有机高分子材料和金属有机配合物发光材料进行研究,希望在材料的光效、寿命和稳定性等方面有所突破。

[0003] 自从 1990 年英国剑桥大学的 J. H. Burroughs 等报道了采用聚对苯撑乙炔 (PPV) 薄膜制备发光器件后,此领域在短短十几年中迅速发展,目前已报道的高聚物发光材料的发光范围已经覆盖了整个的可见光区。有机高分子发光器件的制备已接近商业化水平。

[0004] 有机发光材料与无机发光材料相比,具有选材范围广、发光亮度高、效率高、能耗低、响应速度快、宽视角、超轻薄、易集成以及可以大面积柔性显示等特点,有望成为新一代柔性大平板显示技术的核心部件,因而是当前光、电信息功能材料研究领域的热点之一。

[0005] 有机化合物能否发光,它们的发光波长以及发光效率如何主要决定于化合物的化学结构。荧光通常发生在具有刚性平面和 π 电子的共轭体系的分子中。因此,提高分子结构中 π 电子的共轭程度以及平面度是提高分子荧光效率的一种方法。

[0006] 共轭链的长短对有机物的发光也有着重要的影响。分子中不饱和双键和芳香环数目的不同,使得 π 电子共轭程度和分子平面度就不一样,从而导致发光效率和发光波长也不一样。研究发现,共轭链越长,荧光效率就越高,荧光波长也就越红移。

[0007] 中国专利 CN 1693415 A 提供了一种能量转移型聚(对苯撑乙烯)累高分子发光材料及其制备方法。将具有长波发射的共轭高分子齐聚体和具有短波发射的共轭高分子齐聚体,通过 Wittig 反应交替或无规共聚合共聚到高分子主链,构造出主链含有两种或两种以上发光基元,且被醚氧键完全隔离的 PPV 类高分子发光材料。通过醚氧键作为连接基元和隔离基团,调控每类发光基元的共轭长度,实施不同发光基元的有效隔离,同时实现不同发光基元的独立发光,为不同发光基元之间实现能量转移创造分子结构条件,继而达到提高荧光量子效率的目的。主要步骤为:将芳香双醛单体和芳香双磷盐单体溶解在无水三氯甲烷中,加入适量乙醇钠溶液,在氮气保护下电磁搅拌反应 2 ~ 12h,二氯甲烷萃取,稀盐酸洗涤,氨水洗涤,水洗涤,无水硫酸钠干燥,旋蒸,甲醇中沉淀,丙酮抽提,真空干燥获得高分子发光材料。但此方法合成的发光材料热稳定性较差,成膜性不好,合成步骤和操作时间过长,难以进行工业化生产。

[0008] 中国专利 CN 101613477 A 提供了一种主链含萘衍生物的共轭聚合物发光材料的制备方法。以萘衍生物为芳香单体,采用化学氧化聚合方法获得均聚物发光材料;或者选用两种不同的芳香单体,采用化学氧化聚合方法获得共聚物发光材料。主要步骤为:将萘的衍

生物单体或两种不同的芳香单体、氧化剂和有机溶剂混合,在氩气、氮气或空气气氛下,于 0 ~ 100℃ 反应 8 ~ 72h,反应混合物经过分离纯化得到所述的主链含萘衍生物的共轭聚合物发光材料。但该方法合的发光材料热稳定性较差,反应条件不易控制,反应时间较长,难以进行工业化生产。

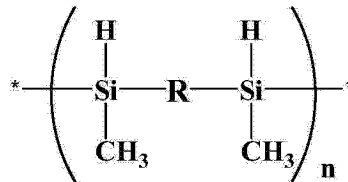
[0009] 近年来,人们对硅基材料的发光性质进行了广泛而深入的研究,这些研究不仅包括无机材料,也包括有机硅聚合物。

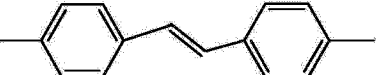
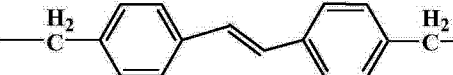
发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供可解决现有有机发光材料存在的稳定性较差、成膜性不好、综合发光效率低、发光波长区域有限以及具有温度淬灭特性等问题的一种主链芳基共轭有机发光材料及其制备方法。

[0011] 所述主链芳基共轭有机发光材料的结构通式如下:

[0012]



[0013] 其中 R 为  或  等中

的一种;

[0014] n 为聚合度, n 为 ≥ 1 的正整数。

[0015] 所述主链芳基共轭有机发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0016] 1) 格氏溶液的制备

[0017] 将镁粉加入有机溶剂中,在惰性气体保护下,磁力搅拌下升温激活,然后加入溴代芳香类单体,用冰水将反应系统温度降至室温,在惰性气体保护下,磁力搅拌反应,得到格氏溶液;

[0018] 2) 单体的合成

[0019] 将二氯甲基硅烷单体加入格氏溶液中,在惰性气体保护下反应,加入醇类有机溶剂搅拌,过滤,在滤液中加入正己烷,分液,将正己烷溶液负压下旋蒸,真空干燥,得到单体;

[0020] 3) 聚合反应制备主链芳基共轭有机发光材料

[0021] 将步骤 2) 所得单体与催化剂混合,在惰性气体保护下升温反应,然后冷却至室温,得到淡黄色固体,即主链芳基共轭有机发光材料。

[0022] 在步骤 1) 中,所述有机溶剂可选自四氢呋喃 (THF) 等,所述惰性气体最好为氩气,所述升温激活的温度最好为 40 ~ 60℃,升温激活的时间最好为 0.5 ~ 1h,所述镁粉与溴代芳香类单体的摩尔比可为 (1 ~ 3) : 1,最好为 2 : 1;所述反应的时间最好为 5 ~ 10h。

[0023] 在步骤 2) 中,所述二氯甲基硅烷单体与步骤 1) 中的溴代芳香类单体的摩尔比可为 1 : (2 ~ 3),最好为 1 : 2;所述惰性气体最好为氩气,所述室温下反应的时间最好为 10 ~ 15h,所述醇类有机溶剂最好为甲醇、乙醇等,所述搅拌的时间最好为 1 ~ 2h。

[0024] 在步骤 3) 中,所述催化剂与步骤 2) 所得单体的质量比可为 (1 ~ 2) : 100,最好是 1 : 100 ;所述催化剂最好为 Grubbs II 催化剂 ;所述惰性气体最好为氩气,氩气的流量最好为 30 ~ 40ml/min ;所述升温反应的温度最好为 50 ~ 70℃,升温反应的时间最好为 5 ~ 8h。

[0025] 与现有技术比较,本发明的有益效果如下 :

[0026] 本发明是以二氯甲基硅烷单体和溴代芳香类单体为原料,通过格氏反应,聚合反应获得主链芳基共轭有机发光材料。本发明采用芳香基团 R 取代了体系中碳,在体系中形成芳基共轭结构,提高了抗氧化交联、抗紫外老化和热稳定性能,表现出较强的发光性能,具体有如下突出优点 :

[0027] (1) 材料主体为二氯甲基硅烷和溴代芳香类单体,材料易得,制备工艺与一般有机荧光材料相比具有简单易行,可工业化生产等优点。

[0028] (2) 合成的产物易溶解于二氯甲烷、四氢呋喃、二甲苯等有机溶剂,适合各种涂覆成型工艺。

[0029] (3) 合成的产物在 350nm 紫外光的激发下,在 430nm 左右有蓝紫光发射,发光效率高,发射纯度高,无杂峰。

[0030] (4) 合成的产物有很好的抗氧化交联、抗紫外老化和热稳定性能。

附图说明

[0031] 图 1 为红外 (FT-IR) 谱图。在图 1 中,横坐标为波数 (Wavenumbers/cm⁻¹) ;曲线 a 为针对实施例 1 中步骤 3) 的产物,曲线 b 为针对实施例 2 中步骤 3) 的产物。

[0032] 图 2 为荧光 (PL) 光谱图。在图 2 中,横坐标为发射波长 (nm),纵坐标为相对强度 (a. u),激发波长 (Ex) 为 350nm ;曲线 a 为针对实施例 1 中步骤 3) 的产物,曲线 b 为针对实施例 2 中步骤 3) 的产物。

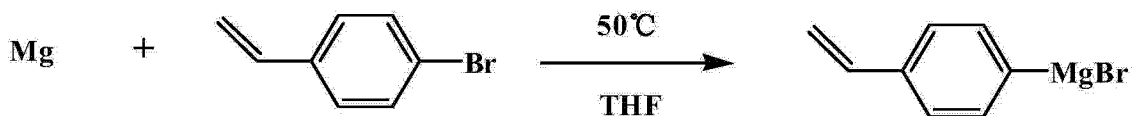
具体实施方式

[0033] 以下实施例将结合附图对本发明作进一步的说明。

[0034] 实施例 1

[0035] 1) 将 2.4g (0.1mol) 镁粉加入装有 40ml THF 的容器中,在氩气保护,磁子搅拌下,50℃ 激活 30min。然后加入 6.5ml (0.05mol) 4- 溴代苯乙烯溶液,用冰水将反应系统温度迅速降至室温,在氩气保护,磁子搅拌下,反应 6h,得到格氏溶液。

[0036]



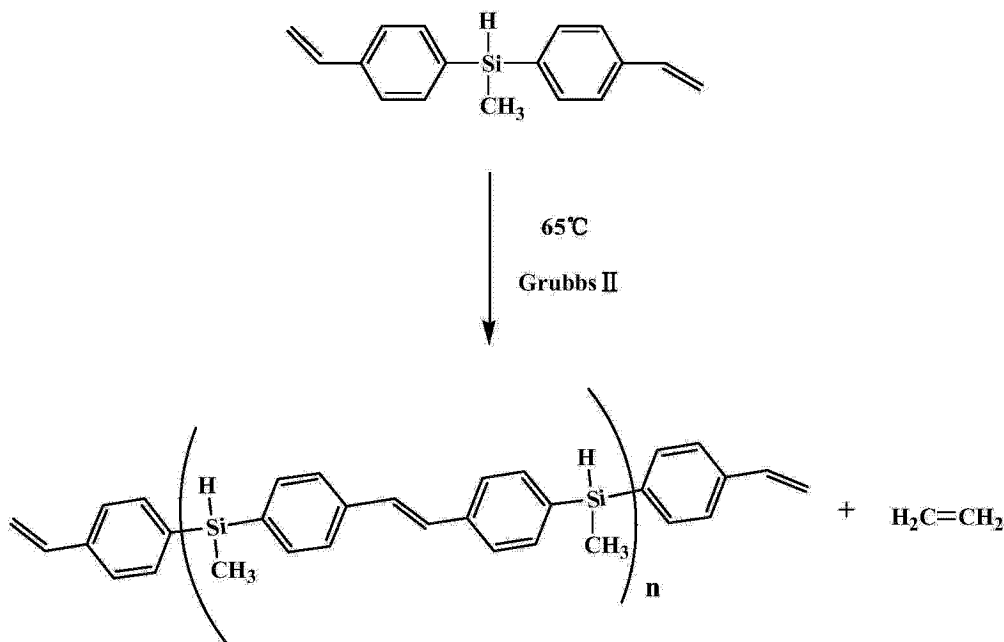
[0037] 2) 将 2.5ml (0.025mol) 二氯甲基硅烷溶液加入装有步骤 1) 制备的格氏溶液的容器中,在氩气保护,磁子搅拌,室温下反应 12h。然后加入 20ml 甲醇继续搅拌 1h,过滤,在滤液中加入 20ml 正己烷,分液,取正己烷溶液加入单口烧瓶中,负压下旋蒸,真空干燥,最后得到单体。

[0038]



[0039] 3) 取 0.5g 步骤 2) 中合成的单体和 5mg Grubbs II 催化剂均匀混合, 置于容器底部。整个体系抽换气三次, 充氩气保护, 保持氩气流量为 30ml/min。65℃ 反应 6h。自然冷却至室温, 最后得到淡黄色固体, 即主链芳基共轭有机发光材料。

[0040]

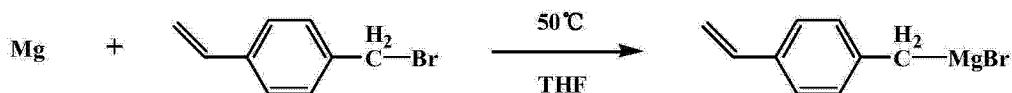


[0041] 4) 将步骤 3) 中固体产物经进一步研碎, 放入 F7000 荧光光谱仪进行光致发光性能表征 (见图 2 中曲线 a): 在 350nm 的紫外光激发下, 产物在波长为 430nm 左右有强度较高、纯度较好的蓝紫光发射。产物的红外谱图 (见图 1 中曲线 a) 显示, 体系中存在硅氢、硅甲基和芳香基团。

[0042] 实施例 2

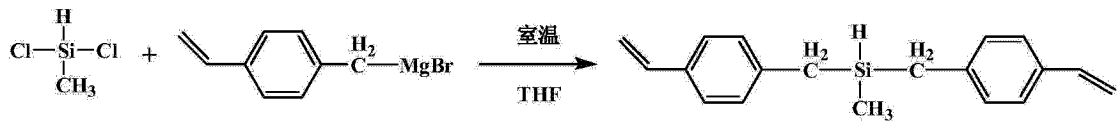
[0043] 1) 将 2.4g (0.1mol) 镁粉加入装有 40ml THF 的容器中, 在氩气保护, 磁子搅拌下, 50℃ 激活 30min。然后加入 7ml (0.05mol) 4-溴甲基苯乙烯溶液, 用冰水将反应系统温度迅速降至室温, 在氩气保护, 磁子搅拌下, 反应 6h, 得到格氏溶液。

[0044]



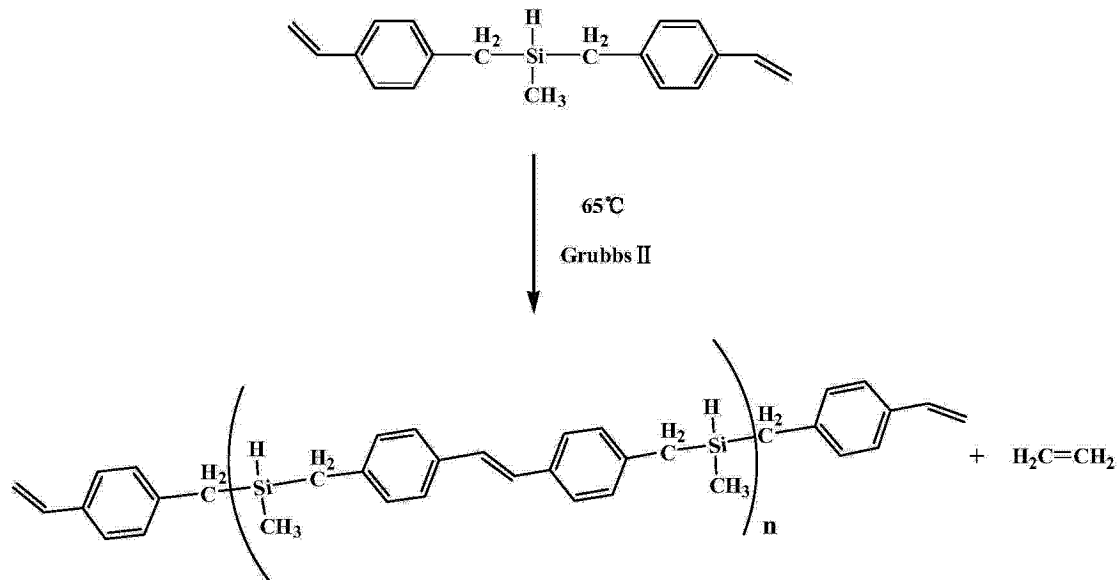
[0045] 2) 将 2.5ml (0.025mol) 二氯甲基硅烷溶液加入装有步骤 1) 制备的格氏溶液的容器中, 在氩气保护, 磁子搅拌, 室温下反应 12h。然后加入 20ml 甲醇继续搅拌 1h, 过滤, 在滤液中加入 20ml 正己烷, 分液, 取正己烷溶液加入单口烧瓶中, 负压下旋蒸, 真空干燥, 最后得到单体。

[0046]



[0047] 3) 取 0.5g 步骤 2) 中合成的单体和 5mg Grubbs II 催化剂均匀混合, 置于容器底部。整个体系抽换气三次, 充氩气保护, 保持氩气流量为 30ml/min, 65°C 反应 6h。自然冷却至室温, 最后得到淡黄色固体, 即主链芳基共轭有机发光材料。

[0048]



[0049] 4) 将步骤 3) 所得固体产物经进一步研碎, 放入 F7000 荧光光谱仪进行光致发光性能表征 (见图 2 中曲线 b): 在 350nm 的紫外光激发下, 产物在波长为 430nm 左右有强度较高、纯度较好的蓝紫光发射。产物的红外谱图 (见图 1 中曲线 b) 显示, 体系中存在硅氢、硅甲基、碳硅碳结构和芳香基团。

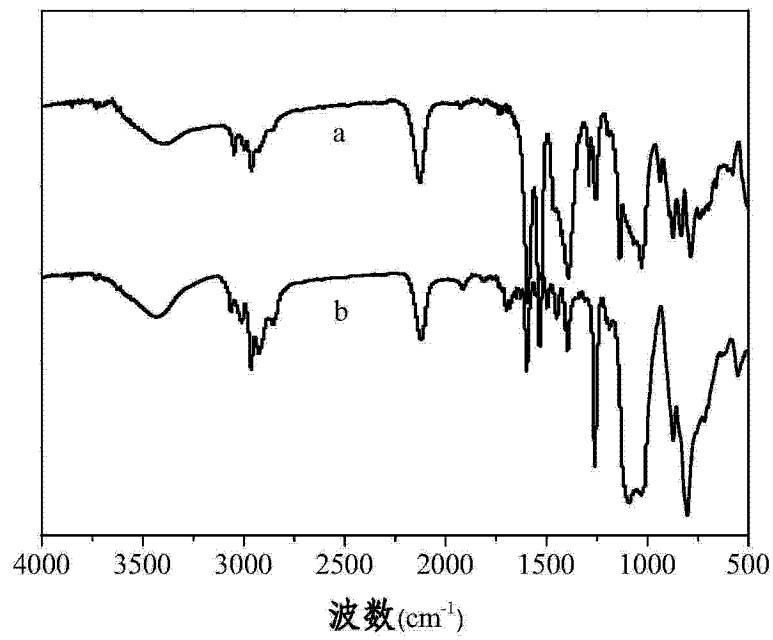


图 1

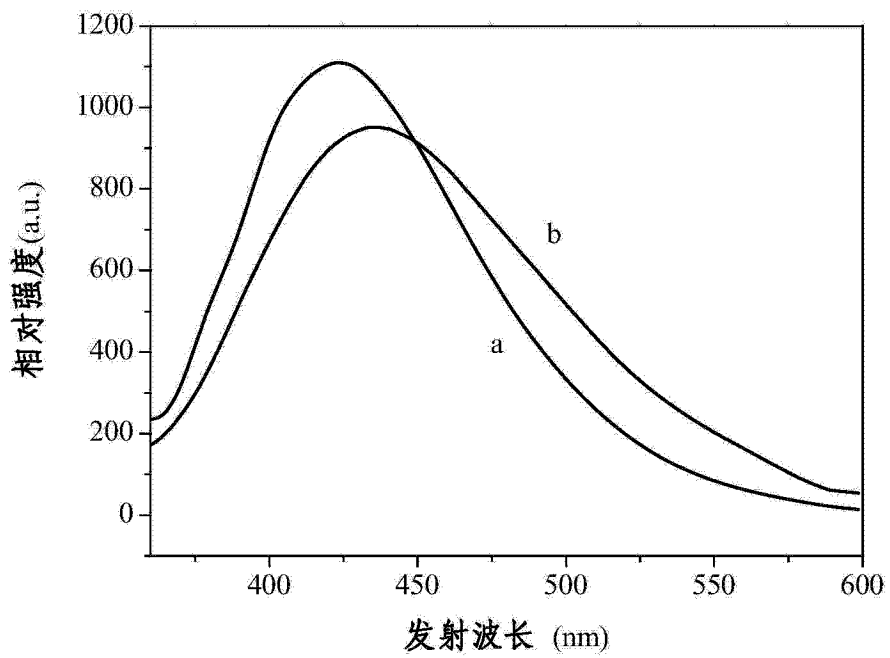


图 2

专利名称(译)	一种主链芳基共轭有机发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN104130772A	公开(公告)日	2014-11-05
申请号	CN201410380562.3	申请日	2014-08-05
[标]申请(专利权)人(译)	厦门大学		
申请(专利权)人(译)	厦门大学		
当前申请(专利权)人(译)	厦门大学		
[标]发明人	姚荣迁 符长平 毛宇 郑鸿飞 冯祖德		
发明人	姚荣迁 符长平 毛宇 郑鸿飞 冯祖德		
IPC分类号	C09K11/06 C07F7/08 C08G61/12		
代理人(译)	刘勇		
其他公开文献	CN104130772B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种主链芳基共轭有机发光材料及其制备方法，涉及有机发光材料。将镁粉加入有机溶剂中，在惰性气体保护下，磁子搅拌下升温激活，然后加入溴代芳香类单体，用冰水将反应系统温度降至室温，在惰性气体保护下，磁子搅拌反应，得到格氏溶液；将二氯甲基硅烷单体加入格氏溶液中，在惰性气体保护下反应，加入醇类有机溶剂搅拌，过滤，在滤液中加入正己烷，分液，将正己烷溶液负压下旋蒸，真空干燥，得到单体；将所得单体与催化剂混合，在惰性气体保护下升温反应，然后冷却至室温，得到淡黄色固体，即主链芳基共轭有机发光材料。提高了抗氧化交联、抗紫外老化和热稳定性能，表现出较强的发光性能。

