

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510021878.4

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100372909C

[22] 申请日 2005.10.18

[21] 申请号 200510021878.4

[73] 专利权人 电子科技大学

地址 610054 四川省成都市建设北路二段
四号

[72] 发明人 唐先忠 蒋亚东 王 涛

[56] 参考文献

US4170588A 1979.10.9

不对称方酸菁的合成、性质和应用. 袁德
其等. 化学研究与应用, 第 8 卷第 2 期. 1996

方酸吗啉内鎓盐的合成. 李元勋等. 精细
化工, 第 22 卷第 9 期. 2005

审查员 张春艳

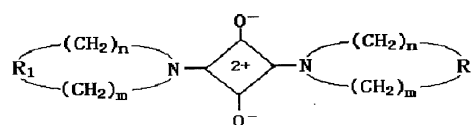
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称

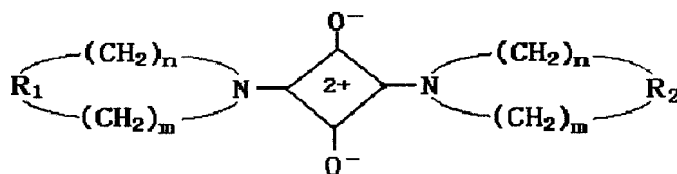
氨基取代方酸内鎓盐有机电致发光材料的制
备方法

[57] 摘要

氨基取代方酸内鎓盐有机电致发光材料的制备方法, 属于材料技术领域, 特别是涉及有机电致发光材料的制备方法。本发明所制备的氨基取代方酸内鎓盐有机电致发光材料, 其主体材料—氨基取代方酸内鎓盐的结构式为见右式。利用方酸与胺作原料, 经水或有机溶剂溶解后加热至回流温度下搅拌反应 8-24 小时, 然后冷却过滤, 将过滤所得固体产物经洗涤、过滤抽干、真空干燥后即得到氨基取代方酸内鎓盐有机电致发光材料。本发明提供的氨基取代方酸内鎓盐有机电致发光材料抗老化性能好, 不易失效, 使用寿命长, 其制备方法简单, 反应一步完成, 反应条件温和易控, 操作容易, 成本低廉, 且无毒、无环境污染。本发明制备的氨基取



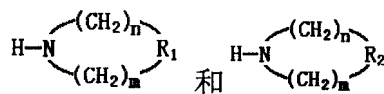
1、氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料的制备方法,该方法所制备的有机电致发光材料是一种主体材料由氨基取代方酸内鎗盐构成的有机粉末状材料,所述氨基取代方酸内鎗盐的结构式为:



其中 $n=1\sim3$, $m=1\sim3$; R_1 为 O 、 NH 、 NCH_3 、 NCH_2CH_3 、 $NCH_2CH_2CH_3$ 、 $NCH(CH_3)_2$ 、 CH_2 、 $CHCH_3$ 、 $CHCH_2CH_3$ 、 $CHCH_2CH_2CH_3$ 、 $CHCH(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(C_2H_5)_2$; R_2 为 O 、 NH 、 NCH_3 、 NCH_2CH_3 、 $NCH_2CH_2CH_3$ 、 $NCH(CH_3)_2$ 、 CH_2 、 $CHCH_3$ 、 $CHCH_2CH_3$ 、 $CHCH_2CH_2CH_3$ 、 $CHCH(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(C_2H_5)_2$;

包括以下步骤:

步骤1. 配制方酸与胺的混合溶液,将胺和方酸溶解在适量水或水和有机溶剂的混和溶剂中,其中胺与方酸的摩尔比大于2.4,若不能完全溶解则加入用量为反应物之一胺的1~10wt%的相转移催化剂18-冠-6;所述胺的结构式为:



其中, $n=1\sim3$, $m=1\sim3$; R_1 是 O 、 NH 、 NCH_3 、 NCH_2CH_3 、 $NCH_2CH_2CH_3$ 、 $NCH(CH_3)_2$ 、 CH_2 、 $CHCH_3$ 、 $CHCH_2CH_3$ 、 $CHCH_2CH_2CH_3$ 、 $CHCH(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 或 $C(C_2H_5)_2$; R_2 是 O 、 NH 、 NCH_3 、 NCH_2CH_3 、 $NCH_2CH_2CH_3$ 、 $NCH(CH_3)_2$ 、 CH_2 、 $CHCH_3$ 、 $CHCH_2CH_3$ 、 $CHCH_2CH_2CH_3$ 、 $CHCH(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 或 $C(C_2H_5)_2$;

步骤2. 加热反应,将步骤1. 所得混合溶液加热至回流温度并在该温度下搅拌反应8~24小时;

步骤3. 冷却过滤,将步骤2. 所得反应液静置,自然冷却至室温,析出固体物,然后过滤;

步骤4. 洗涤、过滤抽干,将步骤3. 过滤所得的固体物依次用水和乙醇洗涤并过滤抽干;

步骤5. 真空干燥,将步骤4. 中经洗涤、过滤抽干所得的固体物在30~60℃温度下真空干燥即得本发明所制备的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料。

2、根据权利要求1所述的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料的制备方法,其特征是,为了提高产率,步骤3. 中经过过滤后的滤液在冷却至0℃还可析出少量固体,冷却过滤所得的固体物与室温下过滤所得的固体物合并后经步骤4. 和步骤5. 后制得本发明所述的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料。

3、根据权利要求2所述的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料的制备方法,其特征是,所述冷却方式是冰箱冷却或冰盐浴冷却。

4、根据权利要求1所述的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料的制备方法，其特征是，步骤1.中使用的适量溶剂以控制固含量在10~80wt%。

5、根据权利要求1所述的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料的制备方法，其特征是，步骤1.中使用的有机溶剂是乙醇、丙醇、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚。

6、根据权利要求1所述的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料的制备方法，其特征是，步骤1.中若使用水与有机溶剂的混和溶剂，则水与有机溶剂的比例为体积比1:1~3:1。

氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料的制备方法

技术领域

氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料的制备方法，属于材料技术领域，特别是涉及有机电致发光材料及制备方法。

背景技术

有机电致发光材料具有驱动电压低（可与集成电路电压相匹配）、响应时间短、发光亮度和发光效率高以及易于调制颜色实现全色显示、重量轻、柔性强、易于加工等无机电致发光材料和液晶显示材料所无法比拟的特点，可用作便携式超薄小型电视机、电脑显示器、新一代手机显示屏、大型平面壁挂式显示器、户外广告显示牌以及广场和运动场所的信息板、各种户外路标以及各种军用仪器仪表显示器等。因此，近年来有机电致发光材料的研究受到广泛重视，发展非常迅速。

方酸内鎗盐分子中有一个典型的缺电子中心，这一特殊结构使其具有电荷传输功能。据文献（感光科学与光化学，1995，3，193～199；化学物理学报，1998，5，444～449；四川大学学报（自然科学版），1999，5，907～912）报道，苯环取代的方酸内鎗盐的光致发光波长大都在可见光范围内。

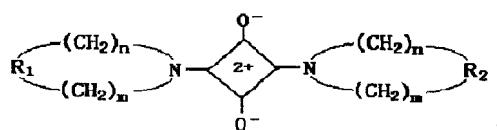
方酸内鎗盐的制备方法虽有报道，但多使用有机溶剂，如文献[有机化学，1994，14，417～421；四川大学学报（自然科学版），1999，4，803～806；有机化学，2000，4，542～546；染料工业，2002，6，11～13等]均以苯、正丁醇、二甲亚砜等为溶剂。

目前已见报道的各种有机电致发光材料的制备方法普遍存在两个严重缺陷，一是反应步骤多、制备工艺复杂、大量使用有机溶剂等，不仅使得材料价格昂贵导致显示器的生产成本极高，而且对操作人员有毒害，废弃溶剂还造成环境污染；二是易老化失效，导致显示器使用寿命短。因此，研究与开发制备工艺简单、价格低廉、不易老化的新型有机电致发光材料具有非常重要的意义。

发明内容

本发明的目的就是提供氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料的制备方法。按照本发明得到的有机电致发光材料，抗氧化能力强、性能稳定；其制备工艺简单、反应步骤少、操作容易、价格低廉，且无毒环保。

本发明提供的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料，是一种主体材料由氨基取代方酸内鎗盐构成的有机粉末状材料，所述氨基取代方酸内鎗盐的结构式为：



其中 $n=1\sim3$, $m=1\sim3$; R_1 为O、NH、NCH₃、NCH₂CH₃、NCH₂CH₂CH₃、NCH(CH₃)₂、CH₂、CHCH₃、CHCH₂CH₃、CHCH₂CH₂CH₃、CHCH(CH₃)₂、C(CH₃)₂、C(C₂H₅)₂等; R_2 为O、NH、NCH₃、NCH₂CH₃、NCH₂CH₂CH₃、NCH(CH₃)₂、CH₂、CHCH₃、CHCH₂CH₃、CHCH₂CH₂CH₃、CHCH(CH₃)₂、C(CH₃)₂、C(C₂H₅)₂等。

本发明提供的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤1. 配制方酸与胺的混合溶液。将一定摩尔比的胺和方酸溶解在适量水或水和有机溶剂的混和溶剂中，若不能完全溶解可加少量相转移催化剂18-冠-6。相转移催化剂18-冠-6的用量为反应物之一胺的1~10wt%。

步骤2. 加热反应。将步骤1. 所得混合溶液加热至回流温度并在该温度下搅拌反应8~24小时。

步骤3. 冷却过滤。将步骤2. 所得反应液静置，自然冷却至室温，析出固体物，然后过滤。

步骤4. 洗涤、过滤抽干。将步骤3. 过滤所得的固体物依次用水和乙醇洗涤并过滤抽干。

步骤5. 真空干燥。将步骤4. 中经洗涤、过滤抽干所得的固体物在30~60℃温度下真空干燥即得本发明提供的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料。

为了提高产率，步骤3. 中经过过滤后的滤液在冷却至0℃还可析出少量固体，冷却过滤所得的固体物可与室温下过滤所得的固体物合并后经步骤4. 和步骤5. 后制得本发明所述的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料。其中，冷却方式可以是冰箱冷却或冰盐浴冷却。

步骤1. 中使用的胺与方酸的摩尔比大于2.4。

步骤1. 中使用的适量溶剂以控制固含量在10~80wt%为宜。

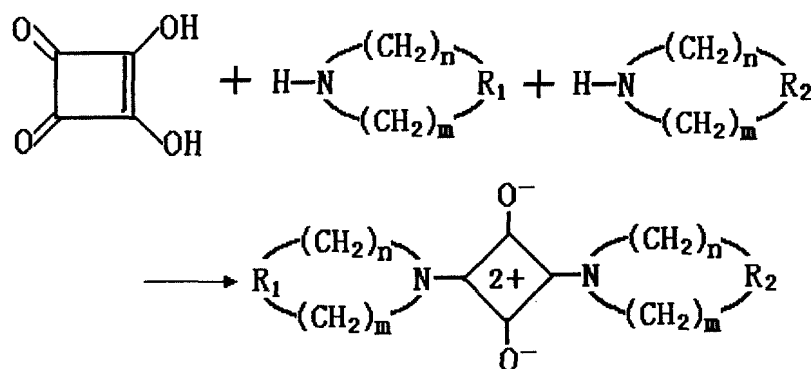
步骤1. 中使用的有机溶剂可以是乙醇、丙醇、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚等有机溶剂。

步骤1. 中若使用水与有机溶剂的混和溶剂，则水与有机溶剂的比例为体积比1~3:1为宜。

步骤1. 中使用的相转移催化剂为18-冠-6等冠醚类化合物，其用量为反应物之一胺的

1~10wt%为宜。

本发明氨基取代制备方酸内鎗盐有机电致发光材料的原理可表示为：



其中 $n=1\sim3$, $m=1\sim3$; R_1 为O、NH、 NCH_3 、 NCH_2CH_3 、 $NCH_2CH_2CH_3$ 、 $NCH(CH_3)_2$ 、 CH_2 、 $CHCH_3$ 、 $CHCH_2CH_3$ 、 $CHCH_2CH_2CH_3$ 、 $CHCH(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(C_2H_5)_2$ 等; R_2 为O、NH、 NCH_3 、 NCH_2CH_3 、 $NCH_2CH_2CH_3$ 、 $NCH(CH_3)_2$ 、 CH_2 、 $CHCH_3$ 、 $CHCH_2CH_3$ 、 $CHCH_2CH_2CH_3$ 、 $CHCH(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(C_2H_5)_2$ 等。

由于苯环取代方酸内鎗盐光致发光的波长大都在可见光范围之内, 理论估计氨基取代方酸内鎗盐可能具有电致发光的特性, 本发明正是基于这种理论认识, 并经实践证明方酸内鎗盐具有有机电致发光特性。用旋转涂膜法和真空蒸镀法制成如图3所示结构的测试样, 其电致发光光谱如图4所示。

方酸内鎗盐是盐类, 属缺电子体系, 不易被氧化, 所以本发明提供的方酸内鎗盐有机电致发光材料抗老化性能好, 不易失效, 使用寿命长; 本发明提供的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料的制备方法极其简单, 反应一步完成, 反应条件温和易控制, 操作容易, 可以以水作溶剂, 所以成本低廉, 且无环境污染, 对操作人员无毒无害。

附图说明

图1为本发明所述的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料的主体材料—氨基取代方酸内鎗盐的结构示意图。

图2为本发明所述的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料的制备方法流程图示意图。

图3为用旋转涂膜法和真空蒸镀法制成的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料测试样品示意图, 其中, 1是上电极, 2是本发明所述的方酸内鎗盐有机电致发光材料, 3是透明下电极。

图4为图3所示样品的电致发光光谱图。

具体实施方式

以下的实施方式是对本发明所述的氨基取代方酸内鎗盐有机电致发光材料的制备方法的进一步说明，而不是限制本发明的范围。

具体实施方式1:

在装有搅拌器、回流冷凝器的100ml三口烧瓶中加入11.4克方酸、26ml吗啉和20ml水，加热回流，搅拌反应8h，自然冷却，然后冰水冷却，析出沉淀。过滤，依次用冰水和无水乙醇洗涤，抽干，真空干燥得方酸吗啉内鎗盐23.3克。

具体实施方式2:

在装有搅拌器、回流冷凝器的100ml三口烧瓶中加入11.4克方酸、19ml四氢吡咯、10ml水和10ml乙醇，加热回流，搅拌反应10h，自然冷却析出沉淀，过滤。滤液冰水冷却，析出沉淀，过滤。合并滤饼，依次用冰水和无水乙醇洗涤，抽干，真空干燥得方酸四氢吡咯内鎗盐20.7克。

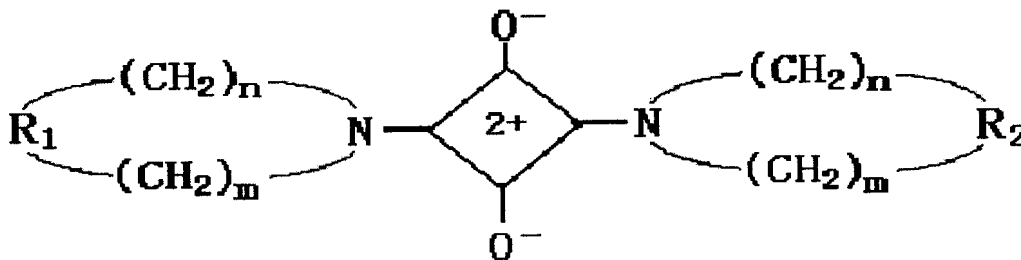


图 1

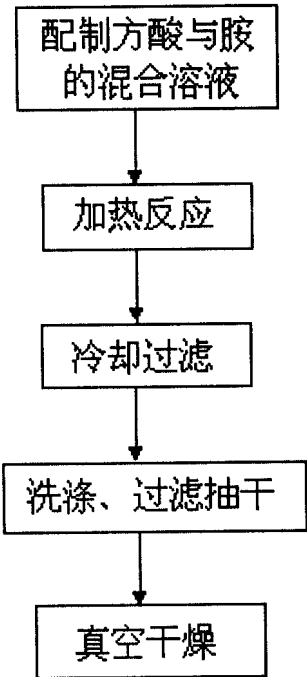


图 2

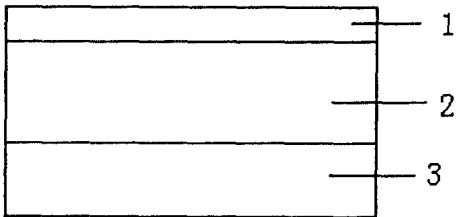


图 3

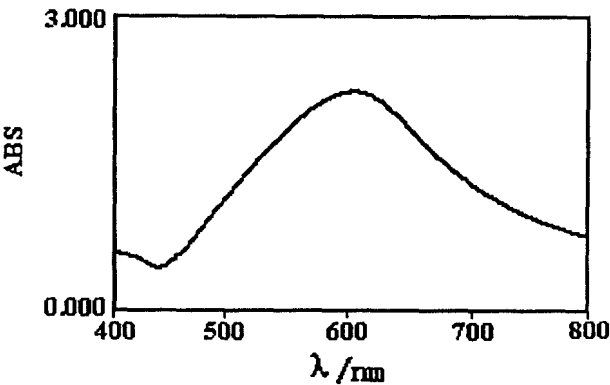


图 4

专利名称(译)	氨基取代方酸内鎓盐有机电致发光材料的制备方法		
公开(公告)号	CN100372909C	公开(公告)日	2008-03-05
申请号	CN200510021878.4	申请日	2005-10-18
[标]申请(专利权)人(译)	电子科技大学		
申请(专利权)人(译)	电子科技大学		
当前申请(专利权)人(译)	电子科技大学		
[标]发明人	唐先忠 蒋亚东 王涛		
发明人	唐先忠 蒋亚东 王涛		
IPC分类号	C09K11/06		
审查员(译)	张春艳		
其他公开文献	CN1760323A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

氨基取代方酸内鎓盐有机电致发光材料的制备方法，属于材料技术领域，特别是涉及有机电致发光材料的制备方法。本发明所制备的氨基取代方酸内鎓盐有机电致发光材料，其主体材料—氨基取代方酸内鎓盐的结构式为见右式。利用方酸与胺作原料，经水或有机溶剂溶解后加热至回流温度下搅拌反应8-24小时，然后冷却过滤，将过滤所得固体产物经洗涤、过滤抽干、真空干燥后即得到氨基取代方酸内鎓盐有机电致发光材料。本发明提供的氨基取代方酸内鎓盐有机电致发光材料抗老化性能好，不易失效，使用寿命长，其制备方法简单，反应一步完成，反应条件温和易控，操作容易，成本低廉，且无毒、无环境污染。本发明制备的氨基取代方酸类鎓盐在各种有机电致发光显示器中将有非常广阔的应用前景。

