



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410017388.2

[43] 公开日 2005 年 1 月 12 日

[11] 公开号 CN 1563266A

[22] 申请日 2004.4.1

[21] 申请号 200410017388.2

[71] 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 黄 维 赵 雷 温贵安 张志坚
张 宇

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 陆 飞 盛志范

权利要求书 2 页 说明书 6 页

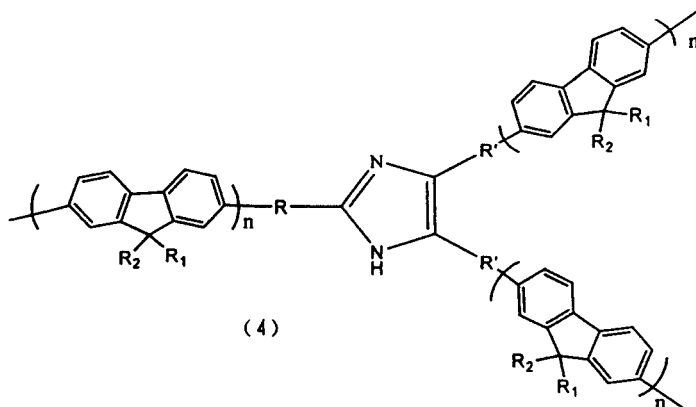
[54] 发明名称 一种具有纳米结构的有机光电材料
及其制备方法

[57] 摘要

本发明为一种具有纳米结构的有机发光材料及其制备方法。具体是先设计、合成了具有热稳定性、发光性能综合优化具有 Y 型结构的有机小分子发光材料。再将合成的目标化合物用微乳液法使其在聚合物体系中能得以均匀的分散,形成薄膜等体材;得到具有新型特性的有机纳米光电功能材料。本发明材料热稳定性好,光电性能优越,具有广泛的应用前景。

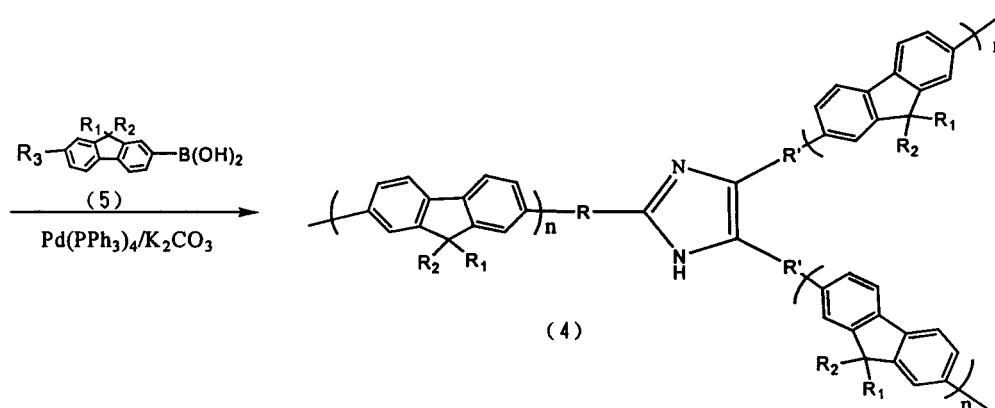
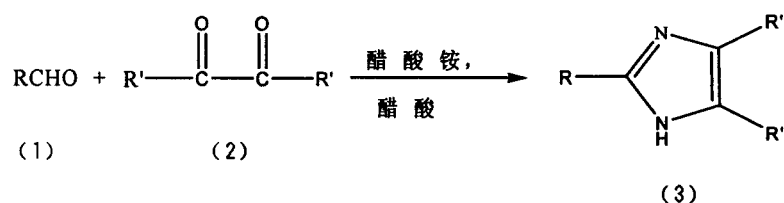
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种有机小分子发光材料，其特征在于为 Y 型结构，具体化学结构式如下：



其中 R 为苯基、苄基或联苄基、对溴苯基、对溴苄基、2-溴联苄基，R' 为苯基、苄基、对溴苯基、对溴苄基，R₁, R₂ 为 C₁-C₃₂ 的烷基，R₃ 为 H 或 Br，n 为 1-4。

2、一种如权利要求所述有机小分子发光材料的制备方法，其特征在于利用咪唑和苄或苄-苄苯体系，采用有机合成的方法，具体的合成路线如下：



上述合成路线的步骤是以醛(1)、二酮(2)和醋酸铵为反应物，在冰乙酸中加热回流，反应生成咪唑衍生物(3)；含溴的化合物(3)与化合物(5)在 Pd 催化剂的作用采用 Suzuki 反应生成目标化合物(4)。

3、一种具有纳米结构的光电功能材料，其特征在于将权利要求 1 所述的有机小分子发光材料使用微乳液法使其在聚合体系中均匀分散，形成薄膜，制备得到具有纳米结构的

光电功能材料，该材料能发出稳定的蓝光，有机微粒的尺寸为 100-400nm。

4、一种如权利要求 3 所述的具有纳米结构的光电功能材料的制备方法，其特征在于将所述有机小分子发光材料，使用微乳液法使其在聚合体系中均匀分散，并形成薄膜；其乳化体系中，选用可反应表面活性剂或具有共轭结构的两亲性聚合物表面活性剂作为乳化剂。

一种具有纳米结构的有机光电材料及其制备方法

技术领域

本发明属于有机发光材料技术领域，具体涉及一种具有纳米结构的有机光电材料及其制备方法。

背景技术

随着信息技术的快速发展，微纳电子器件如有机场效应晶体管(FET)、有机/高分子电致发光二极管(OLED)、有机光伏电池、有机激光器、有机光导纤维、有机化学与生物传感器、有机纳米信息存储器等相继出现，并日益扮演着十分重要的角色。以显示技术为例，自从1987年美国柯达公司首先发表了用有机材料制作发光二极管、1990年英国剑桥大学报道了低电压下高分子电致发光的现象以来，OLED技术发展十分迅速。与液晶显示相比，这种全新的显示技术具有更薄更轻、主动发光(即不需要背光源)、广视角、高清晰、响应快速、能耗低、低温和抗震性能优异、潜在的低制造成本以及柔性和环保设计等信息显示和器件制造所要求的几乎所有优异特征，被认为是下一代显示技术。

将纳米技术应用于发光材料而制得的纳米发光材料，是介于宏观和微观之间的纳米态发光物质，它与常规的发光材料相比出现了许多新的发光特性。有机纳米发光材料的研究最早是日本的Nakanishi课题组提出的^[1]，他们制备了二萘嵌苯、聚二乙炔纳米晶，发现其发光性能强烈依赖于纳米颗粒的粒径大小。Yao课题组分别报道了一系列吡啶啉衍生物有机纳米晶^[2,3,4]。对同结构不同尺寸大小的纳米晶的发光性能进行了研究，指出发光性能的变化取决于其粒子的尺寸的大小，即表明纳米粒子的尺寸效应在发光性能的变化上起着关键的作用。对DPP纳米材料的发光性能的研究发现其具有多重发光性能，分别来自萘和吡啶啉基团以及萘和吡啶啉之间形成的电荷转移复合物。同时还发现通过调整激发波长或调整纳米粒子的粒径大小，可以使纳米微粒的发光颜色可以在近紫外到绿色范围内变化。这一可以通过调整纳米微粒的尺寸来调整材料发光颜色的特性在显示器件上有着潜在的应用价值。

Park等^[5]在2002年报道了具有较强荧光发射的有机纳米微粒CN-MBE，在溶液中只有很弱的荧光，但将其制备成荧光有机纳米微粒后，其荧光强度是其溶液的700倍。对这一现象的解释作者认为是由于在纳米颗粒中分子间的共平面性的协同作用以及纳米微粒J-型聚集体的形成(可以阻止激子的形成)所造成的。同时还报道了CN-MBE纳米颗粒在有机

气氛中具有荧光开关性能。Lee 等^[6]2002 年报道了以 POPOP 和芘作为有机发光体, 在阳极氧化铝基底上制备了有机纳米线, 研究了其发光性能, 发现其发光性能决定于其纳米线的直径大小。Jang 等^[7]在 2003 年用微乳液法制备了芘-聚吡咯的核-壳结构的纳米复合物, 其粒径在 10nm 左右, 对其发光性能做了分析, 指出随着芘的含量增大, 纳米复合颗粒的发光从紫色到蓝色发生变化。Suzanne 等^[8]在 2003 年报道了用树枝形聚合物 PAMAM 做模板形成有机发光微晶 NBD-C8, 作者只报道了制备方法并与再沉淀法制备的纳米微晶做了比较, 没有报道其发光性能。Zhu 等^[9]在 2003 年报道了用固相有机反应热蒸发的方法制备了有机小分子蒽的纳米线和有机小分子芘的纳米管, 研究表明这两种具有一维纳米结构的有机发光材料的发光性能决定于其维度。同时对其微结构进行了分析并简单的研究了结构与性能的关系, 认为在这种纳米线(管)的结构中临近的两个分子之间存在很强的作用, 造成发光性能发生变化, 其发射光谱和吸收光谱与其纳米粒子的发光有着明显的不同。Matti 等^[10]人在 2003 年报道用微乳液的方法制备了有机荧光染料 Nile 红的纳米微粒, 然后用压电喷墨印刷(Ink-jet Printing)技术直接将含有有机纳米粒子的微乳液印刷在基板上, 形成由有机纳米发光微粒组成的发红光($\lambda_{\max}=593\text{nm}$)的“Microemulsion”图案。

分析上述报道可以看出具有纳米结构的有机材料在光电材料领域, 尤其是在电致发光、光致发光材料上具有很大的应用潜力。但有机纳米微粒的热的不稳定性和差的机械力学性能没有得到有效的改善; 有机纳米发光微粒的聚集态结构以及如何避免有机纳米微粒的团聚而形成功能性体材如薄膜等方面仍没有突破, 虽然有报道用微乳液法制备, 但体系中的乳化剂的残留将直接影响其发光性能。为此, 要使具有纳米结构的有机材料在光电材料领域得以应用, 首先就必须解决两个关键性问题, 一是要设计合成具有热稳定性、发光性能综合优化的, 适合于制备纳米微粒的有机小分子发光材料, 其次是制备出既能均匀分散有机纳米微粒又不影响其发光性能的体材而应用于器件的制备。

参考文献

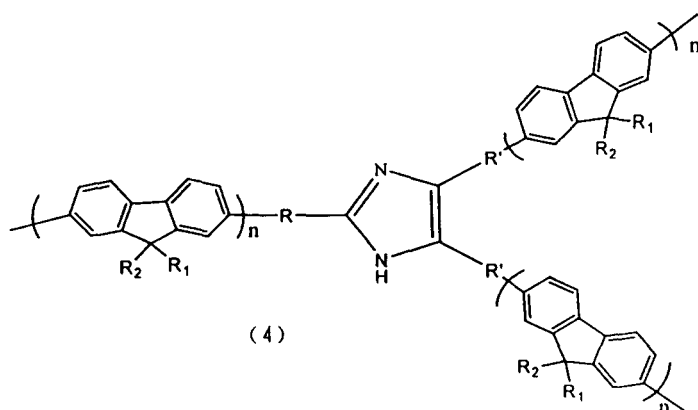
- [1] H. Kasai, H. Kamatani, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi. Size-dependent colors and luminescence of organic microcrystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996,35: L221-L223
- [2] H. B. Fu, J. N. Yao, et al.. Size effect on the optical properties of organic nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123:1434-1439
- [3] H. B. Fu, B. H. Loo, D. B. Xiao, R. M. Xie, et al.. Multiple Emissions from 1, 3-Diphenyl-5-pyrenyl-2-pyrazoline Nanoparticles: Evolution from Molecular to Nanoscale to Bulk materials. *Angew. chem. Int. Ed.*, 2002, 6 (41): 962-965
- [4] D. B. Xiao, L. Lu, W. S. Yang, et al.. Size-tunable emission from 1,3-diphenyl-5-

- (2-anthryl)-2-pyrazo-line nanoparticles. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 6740-6745
- [5] B. K. An, S. K. Kwon, S. D. Jung, and S. Y. Park. Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 14410-14415
- [6] J. K. Lee, W. K. Koh, W. S. Chae, and Y. Y. Kim. Novel synthesis of organic nanowires and their optical properties. Chem. Commun., 2002, 138-139
- [7] J. Jang, and J. H. Oh. Facile fabrication of photochromic dye-conducting polymer core-shell nanomaterial and their photoluminescence. Adv. Mater., 2003, 12 (15): 977-980
- [8] B. Frank, L. Dominique, and F. F. Suzanne. Dendrimer-tuned formation of luminescent organic microcrystals. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 6244-6253
- [9] H. B. Liu, Y. L. Li, S. Q. Xiao, D. B. Zhu, et al.. Synthesis of organic one-dimensional nanomaterials by solid-phase reaction. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 10794-10795
- [10] Shlomo Magdassi, and Matti Ben Moshe. Patterning of organic nanoparticles by ink-jet printing of microemulsions. Langmuir, 2003, 19: 939-942

发明内容

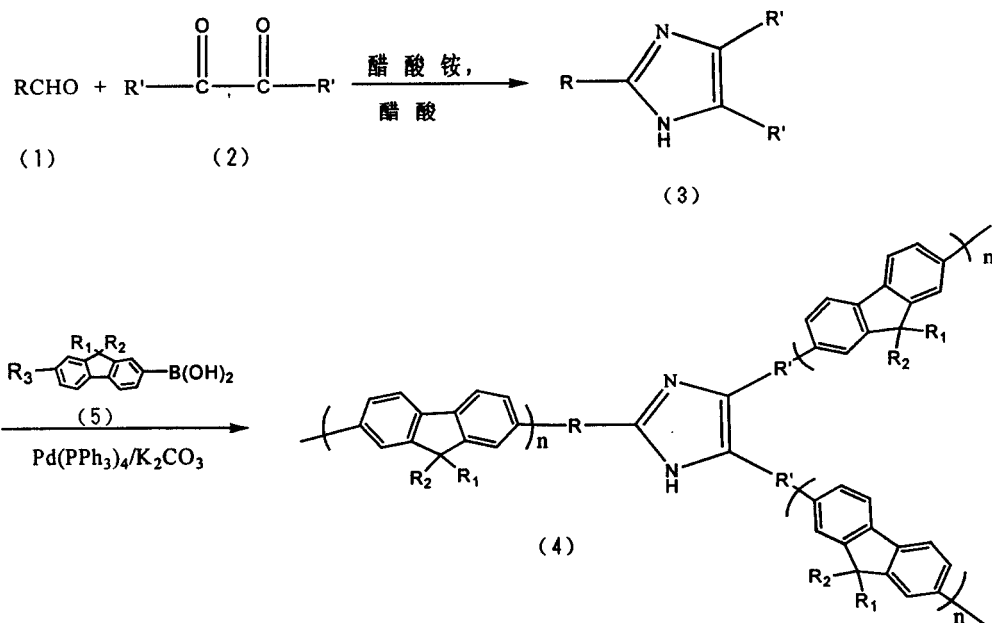
本发明的目的在于提出一种具有热稳定性、发光性能综合优化的, 适合于制备纳米微粒的有机小分子发光材料, 以及由该有机小分子发光材料制备获得具有纳米结构的有机光电材料, 并且提出这些材料制备方法。

本发明提出的有机小分子发光材料, 具有 Y 型结构, 其化学结构式如下:



其中, 含溴的化合物 (3) 与化合物 (5) 在 Pd 催化剂的作用采用 Suzuki 反应生成化合物 (4), 其中 R 为苯基、苄基或联苄基、对溴苯基、对溴苄基、2-溴联苄基, R' 为苯基、苄基、对溴苯基、对溴苄基。R₁, R₂ 为 C₁-C₃₂ 的烷基, R₃ 为 H 或 Br, n 为 1-4。

上述有机小分子发光材料, 可利用具有良好热稳定性的咪唑和具有良好发光性能的苄或苄-苯体系通过有机合成的方法制备获得。具体的合成路线如下:



上述合成路线的步骤是以醛(1)、二酮(2)和醋酸铵为反应物，在冰乙酸中加热回流，反应生成咪唑衍生物(3)；含溴的化合物(3)与化合物(5)在Pd催化剂的作用采用Suzuki反应生成目标化合物(4)。其中R为苯基、苄基或联苄基、对溴苯基、对溴苄基、2-溴联苄基，R'为苯基、苄基、对溴苯基、对溴苄基。其 R_1, R_2 为 C_1-C_{32} 的烷基， R_3 为H或Br, n 为1-4。

由于咪唑环属于共轭的芳香性富电子杂环，与苄或苄-苯体系相连形成具有共轭结构的有机小分子和有机寡聚物，有利于提高其发光性能；同时由于咪唑环具有高的裂解温度，引入到有机发光材料中有利于提高有机体系的热稳定性，达到热稳定性和光电性能的综合优化；合成的目标化合物具有Y型结构，有利于降低在凝聚态中分子之间的相互作用。

本发明还将上述有机小分子发光材料使用微乳液法使其在聚合体系中均匀分散，形成薄膜，制备得到具有纳米结构的光电功能材料，该材料能发出稳定的蓝光，有机微粒的尺寸为100-400nm。

本发明中，制备具有纳米结构的光电功能材料时，其中乳液体系中可选具有光电特性的大分子作为乳化剂，选用可反应性表面活性剂（对苯乙烯磺酸钠等）或具有共轭结构的两亲性聚合物作为表面活性剂，以解决体系中乳化剂的残留而影响其性能。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明进行进一步说明

实施例1

2-(9,9'-二辛基苄基)-4,5-二-苯基咪唑(R为苄基, R'为苯基)。具体合成路线：将9,9'-

二辛基-2-萘醛，苯偶酰和醋酸铵加入冰乙酸中，加热回流，反应2小时，将反应物倒入冰水中，用氨水中和至弱碱性，过滤，用硅胶柱分离，二氯甲烷为洗脱剂，产率为72%。

用热失重和差热分析测定其裂解温度为396℃，荧光发光波长为403nm。用微乳液法将其制备成具有150nm的有机纳米微粒，选用的乳化剂为反应性乳化剂对苯乙烯磺酸钠，再引发其聚合，将有机纳米微粒均匀的分散到聚合物体系中，形成具有发光性能的乳胶膜。通过性能测试发现其能发稳定的蓝光，波段在450nm左右。通过调整胶束的大小来调整有机小分子的尺寸大小，分别形成粒径为150-300nm的有机纳米微粒，发现其发光波段发生明显的红移。

实施例2

合成2-(9,9'-二辛基芴基)-4,5-二-(9,9'-二辛基芴基)咪唑(R为芴基，R'为苯基)。具体合成路线：将2-(9,9'-二辛基芴基)-4,5-二-苯基咪唑、硼酸芴、Pd(PPh₃)₄在无水无氧条件下加入无水THF中，加入碳酸氢钠溶液，加热回流2天，冷却至室温，加入石油醚，油层用饱和食盐水洗涤数次，用无水硫酸镁干燥过夜，过柱分离，二氯甲烷为洗脱剂，产率为58%。

用热失重和差热分析测定其裂解温度为400℃，荧光发光波长为438nm。用微乳液法将其制备成具有150nm的有机纳米微粒，选用的乳化剂为反应性乳化剂对苯乙烯磺酸钠，再引发其聚合，将有机纳米微粒均匀的分散到聚合物体系中，形成具有发光性能的乳胶膜。通过性能测试发现其能发稳定的蓝光，波段在460nm左右。通过调整胶束的大小来调整有机小分子的尺寸大小，分别形成粒径为150-300nm的有机纳米微粒，发现其发光波段发生明显的红移。

实施例3

2-(三-9,9'-二辛基芴基)-4,5-二-苯基咪唑(R为三联芴基，R'为苯基)，用2-(9,9'-二辛基芴基)-4,5-二-苯基咪唑、硼酸芴为原料，其它如实施例2，合成了目标化合物。

用热失重和差热分析测定其裂解温度为386℃，荧光发光波长为445nm。用微乳液法将其制备成具有150nm的有机纳米微粒，选用的乳化剂为反应性乳化剂对苯乙烯磺酸钠，再引发其聚合，将有机纳米微粒均匀的分散到聚合物体系中，形成具有发光性能的乳胶膜。通过性能测试发现其能发稳定的蓝光，波段在465nm左右。通过调整胶束的大小来调整有机小分子的尺寸大小，分别形成粒径为150-300nm的有机纳米微粒，发现其发光波段发生明显的红移。

实施例4

2-(4-(9,9'-二辛基芴基)苯基)-4,5-二-(4,4'-(9,9'-二辛基芴基)苯基)咪唑(R为苯基，

R'为苯基)(n=1)。用 2-(4-溴-苯基)-4,5-二-(4,4'-溴-苯基)咪唑、硼酸苄为原料,其它如实施例 2,合成了目标化合物。

实施例 5

2-(4-二(9,9'-二辛基苄基)苯基)-4,5-二-(4,4'-二(9,9'-二辛基苄基)苯基)咪唑(R为苯基,R'为苯基)(n=2)。反应原料实例 4 的目标化合物,其它如实施例 4。

实施例 6

2-(4-三(9,9'-二辛基苄基)苯基)-4,5-二-(4,4'-三(9,9'-二辛基苄基)苯基)咪唑(R为苯基,R'为苯基)(n=3)。反应原料实例 5 的目标化合物,其它如实施例 4。

实施例 7

2-(4-四(9,9'-二辛基苄基)苯基)-4,5-二-(4,4'-四(9,9'-二辛基苄基)苯基)咪唑(R为苯基,R'为苯基)(n=4)。反应原料实例 6 的目标化合物,其它如实施例 4。

专利名称(译)	一种具有纳米结构的有机光电材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1563266A	公开(公告)日	2005-01-12
申请号	CN200410017388.2	申请日	2004-04-01
[标]申请(专利权)人(译)	复旦大学		
申请(专利权)人(译)	复旦大学		
当前申请(专利权)人(译)	复旦大学		
[标]发明人	黄维 赵雷 温贵安 张志坚 张宇		
发明人	黄维 赵雷 温贵安 张志坚 张宇		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	陆飞		
其他公开文献	CN1325478C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明为一种具有纳米结构的有机发光材料及其制备方法。具体是先设计、合成了具有热稳定性、发光性能综合优化具有Y型结构的有机小分子发光材料。再将合成的目标化合物用微乳液法使其在聚合物体系中能以均匀的分散，形成薄膜等体材；得到具有新型特性的有机纳米光电功能材料。本发明材料热稳定性好，光电性能优越，具有广泛的应用前景。

