



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101481612 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200910046226. 4

(22) 申请日 2009. 02. 16

(73) 专利权人 上海复旦天臣新技术有限公司
地址 200433 上海市杨浦区国泰路 127 弄 1 号楼 5 楼

(72) 发明人 徐良衡 高芸 徐雪雯 姚红兵

(74) 专利代理机构 上海金盛协力知识产权代理有限公司 31242
代理人 罗大忱

Copolymers Based on Dihexylfluorene and 2 - {2, 6-Bis[2-(4-diphenylaminophenyl) vinyl] pyran-4-ylidene} malononitrile Units.

《Journal of Polymer Science: Part A》. 2006, 第 44 卷 (第 12 期), 3729-3737.

乔智, 曹德榕. 电致发光聚合物材料的研究进展. 《高分子材料科学与工程》. 2009, 第 25 卷 (第 1 期), 161-164.

审查员 朱莹

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101168662 A, 2008. 04. 30, 说明书第 2 页第 3 段至第 6 页第 4 段.

WO 02/20694 A1, 2002. 03. 14, 说明书第 5 页最后 1 段至第 17 页第 2 段.

JOO HYUN KIM, et al. Electroluminescent

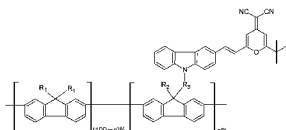
权利要求书 3 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

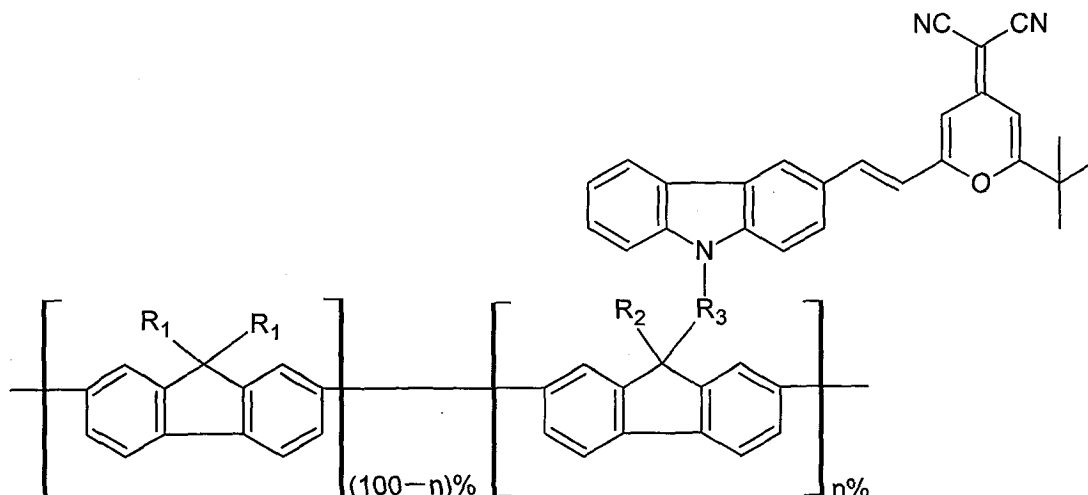
红光电致发光聚合物及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种红光电致发光聚合物及其制备方法和应用, 所述的红光电致发光聚合物, 分子中内含荧光基团, 其主体发光材料将能量传递给分子内的荧光基团, 能量传输更有效, 而且荧光基团被共价键固定在高分子链上, 不会结晶, 具有良好的成膜性能、良好的热稳定性及较高的发光性能。无规共聚结构通式如下:



1. 红光电致发光聚合物,其特征在于,具有如下式(I)所示的无规共聚结构:



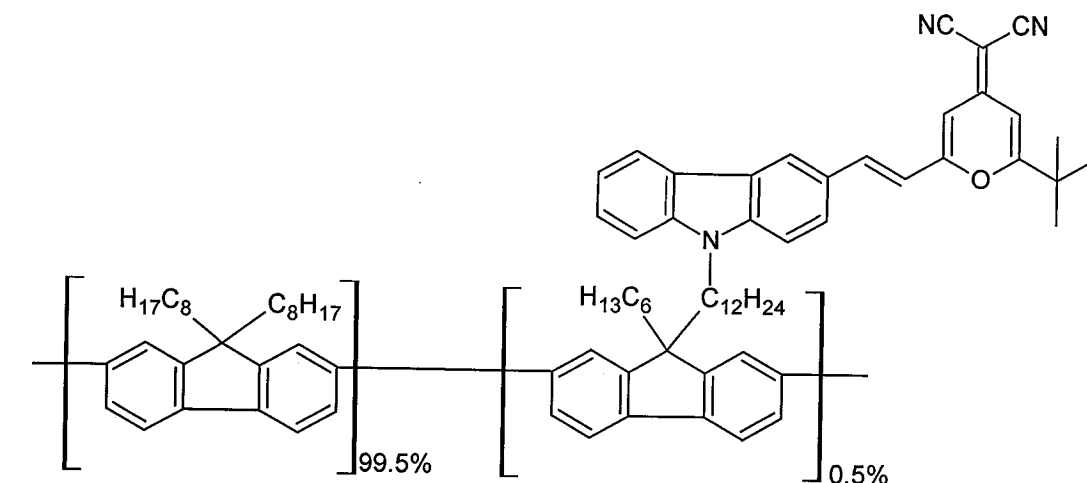
其中, R_1 为 C_4-C_{12} 烷基; R_2 为 C_4-C_{12} 烷基; R_3 为 C_4-C_{18} 烷基直链; n 为侧链含吡喃衍生物荧光基团的烷基苄单元在主链重复单元中的摩尔百分含量,范围为 $0.1 \sim 10$,重均分子量 $18000 \sim 28000$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的红光电致发光聚合物,其特征在于,其中, R_1 为 C_6-C_{10} 烷基; R_2 为 C_6-C_{10} 烷基; R_3 为 C_6-C_{12} 烷基直链; $n = 0.2 \sim 8$ 。

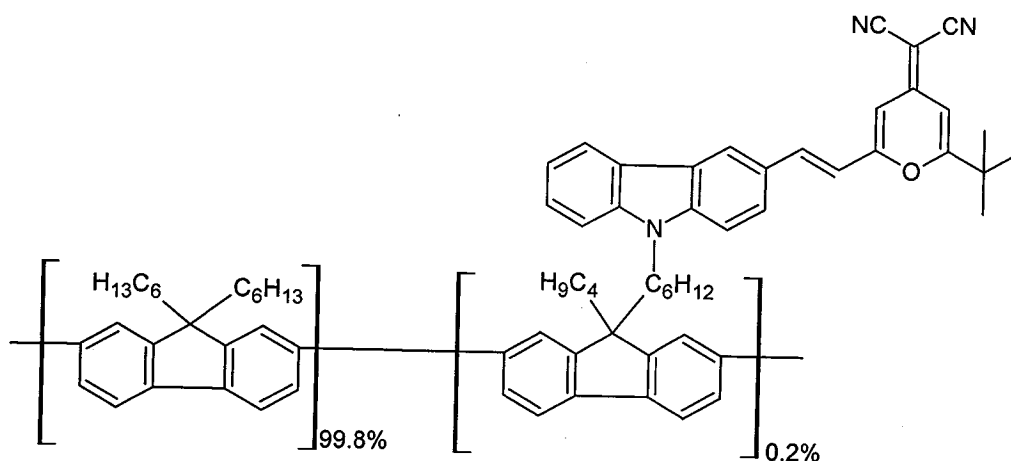
3. 根据权利要求 1 所述的红光电致发光聚合物,其特征在于,其中, R_1 为辛基; R_2 为己基或辛基; R_3 为己基或十二烷基直链; $n = 0.3 \sim 3$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的红光电致发光聚合物,其特征在于, $n = 0.5 \sim 1$ 。

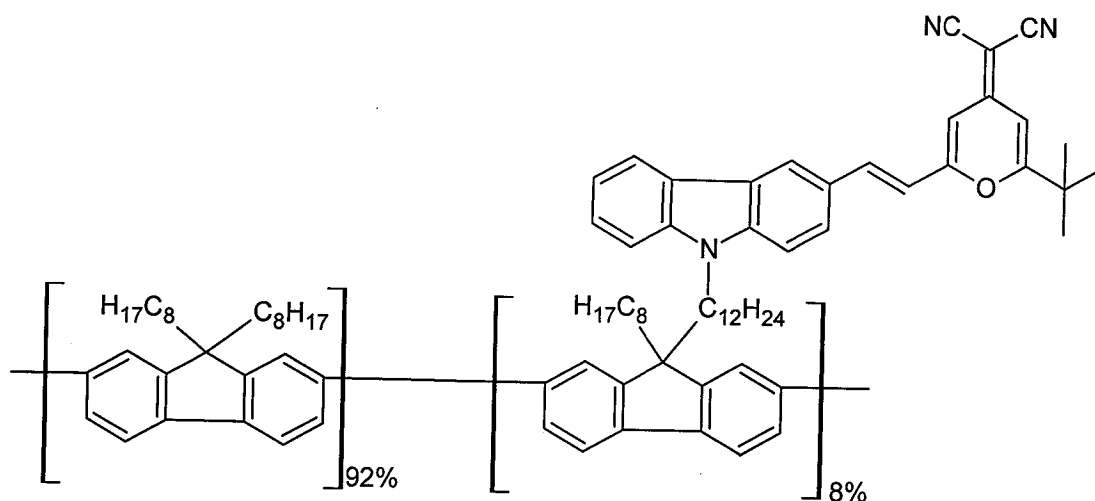
5. 根据权利要求 1 所述的红光电致发光聚合物,其特征在于,所述无规共聚聚合物为:



或



或



6. 制备权利要求 1~5 任一项所述的红光电致发光聚合物的方法,其特征在于,包括如下步骤:

将式 (II)、式 (III) 和式 (IV) 所示的化合物,氮气保护下,在有机溶剂和碳酸钾水溶液的混合溶液中,催化剂的存在下,80℃-110℃反应 24-72 小时,然后从反应产物中收集目标产物电致发光聚合物 (I);

所述的碳酸钾水溶液的浓度为 0.5-2M;

所述的催化剂为四(三苯基磷)钼;

反应通式如下:

红光电致发光聚合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种分子内含红光荧光基团的电致发光聚合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 自从 1990 年英国剑桥大学的 Burroughs 等人首次报道聚(对苯撑乙烯)(PPV)的电致发光现象以来,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。电致发光是电能转化为光能的过程,这个过程可以概括为以下五个步骤:载流子的注入(电子和空穴分别从阴极和阳极注入);载流子的传输(注入的电子和空穴在聚合物层内传输);载流子的复合与激子的形成(迁移的电子和空穴相遇复合形成激子);激子的迁移;和激子发生辐射衰减而发光。目前已经开发出具有代表性的电致发光聚合物材料包括:绿光材料如聚苯乙炔撑(PPV),红光材料如聚噻吩(PTh)及聚烷氧基苯乙炔撑,蓝光材料如聚芴(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)等的导电聚合物或其共聚物。中国专利申请号 200410053856.1 中描述了一种聚对苯乙炔衍生物、其制备方法及应用,该专利提供的技术,由于载流子传输效率低的原因,还存在发光效率较低的缺陷。

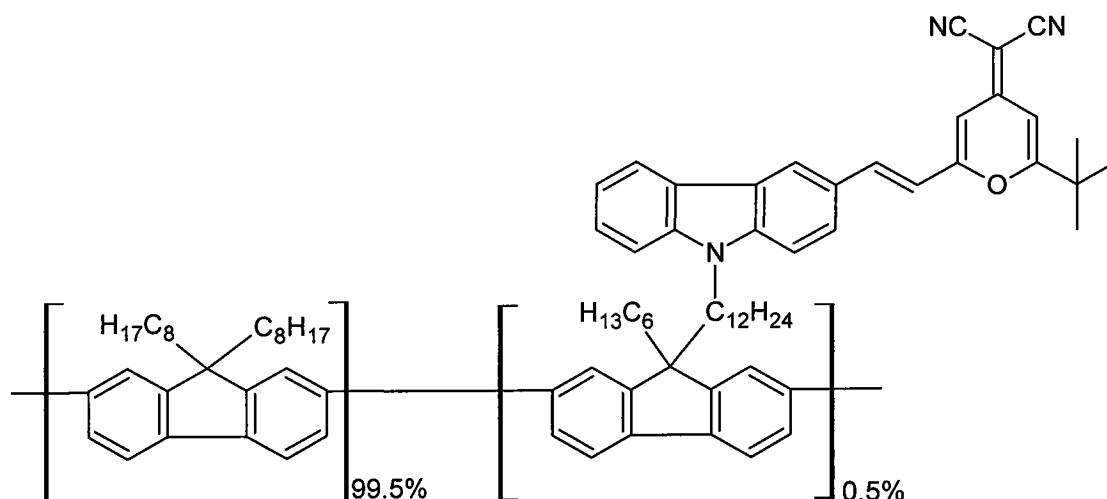
[0003] 在电致发光器件中,电致发光聚合物材料是器件的核心,其性能不只决定了器件的发光颜色和效率,而且影响器件的寿命。一种高性能的电致发光材料,它应该具有以下特点:具有较高的固态荧光量子效率;具有较好的载流子注入和传输性能;良好的成膜加工性;良好的热稳定性及化学稳定性。在常见的红光电致发光聚烷氧基苯乙炔撑材料中,由于载流子复合能级与发光能级不匹配,从而导致材料发光效率较低,影响了材料的性能。

[0004] 发明内容

[0005] 本发明的目的是公开一种红光电致发光聚合物及其制备方法和应用,以克服现有技术存在的上述缺陷。

[0006] 本发明提供的红光电致发光聚合物,具有如下式(I)所示的无规共聚结构,除特别说明外,下文中的分子结构内百分比均为聚合物分子内各重复单元的摩尔百分比:

[0007]



(I)

[0008] 其中, R_1 为 C_4-C_{12} 烷基, 优选 C_6-C_{10} 烷基, 更优选辛基;

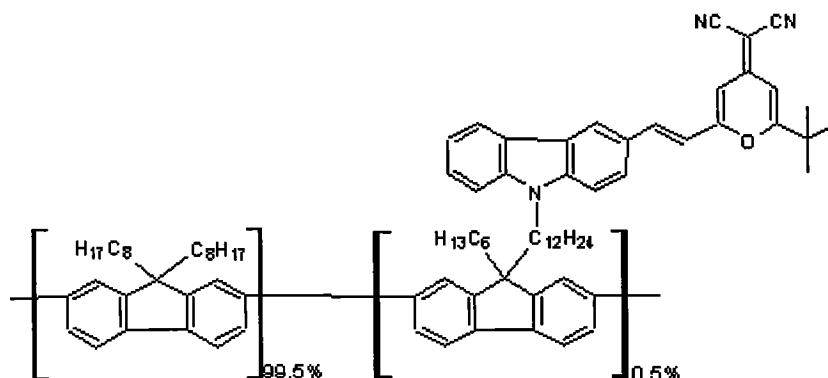
[0009] R_2 为 C_4-C_{12} 烷基, 优选 C_6-C_{10} 烷基, 更优选己基或辛基;

[0010] R_3 为 C_4-C_{18} 烷基直链, 优选 C_6-C_{12} 烷基直链, 更优选己基或十二烷基直链;

[0011] n 为侧链含吡喃衍生物荧光基团的烷基苄单元在主链重复单元中的摩尔百分含量, 范围为 $0.1 \sim 10$, 优选 $0.2 \sim 8$, 比较优选 $0.3 \sim 3$, 更优选 $0.5 \sim 1$, 重均分子量 $18000 \sim 28000$;

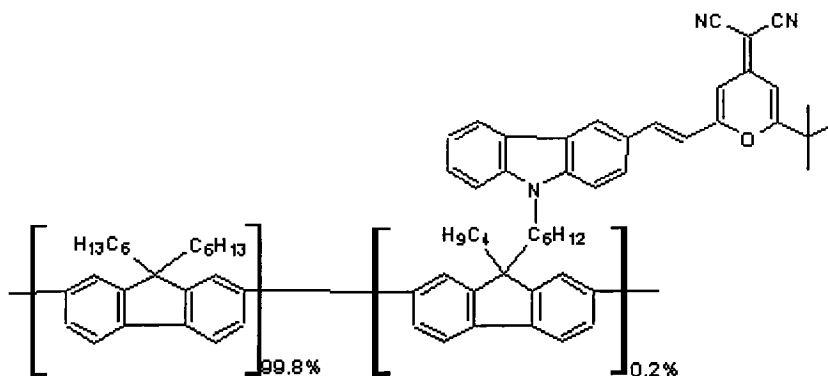
[0012] 优选的无规共聚聚合物为:

[0013]



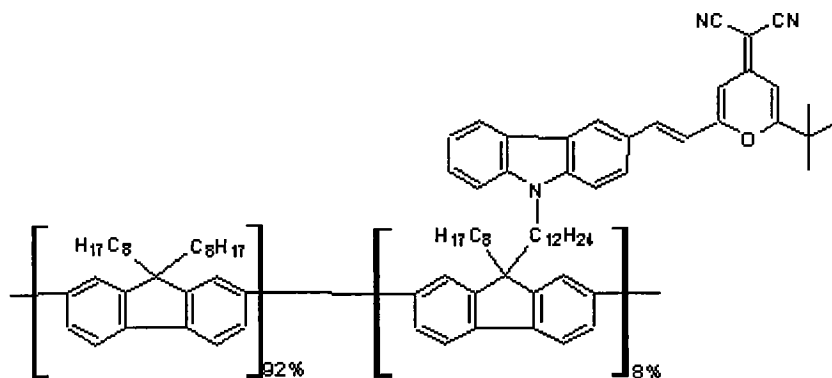
[0014] 或

[0015]



[0016] 或

[0017]



[0018] 本发明的红光电致发光聚合物的制备方法,包括如下步骤:

[0019] 将式(II)、式(III)和式(IV)所示的化合物,氮气保护下,在有机溶剂和碳酸钾水溶液的混合溶液中,催化剂的存在下,80°C-110°C反应24-72小时,然后从反应产物中收集目标产物电致发光聚合物(I);

[0020] 所述的有机溶剂选为甲苯

[0021] 所述的催化剂优选为四(三苯基磷)钼;

[0022] 所述的碳酸钾水溶液的浓度为0.5-2M;

[0023] 化合物(II)、式(III)和式(IV)的摩尔比为:

[0024] (II):(III):(IV)=100:(100-X):X,其中X为0.2~20;

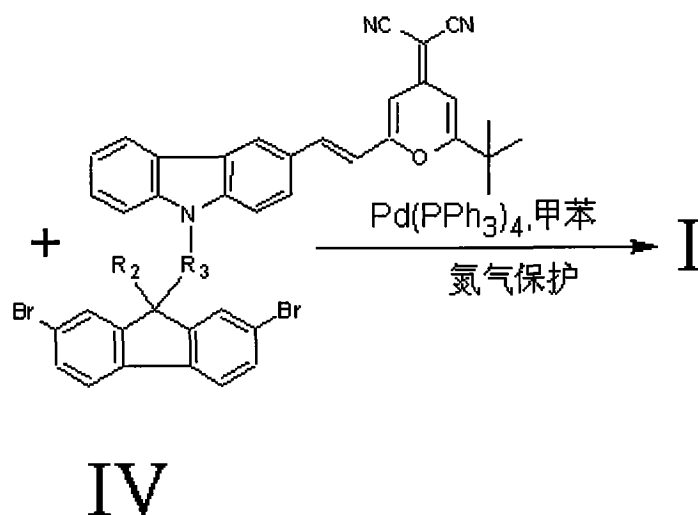
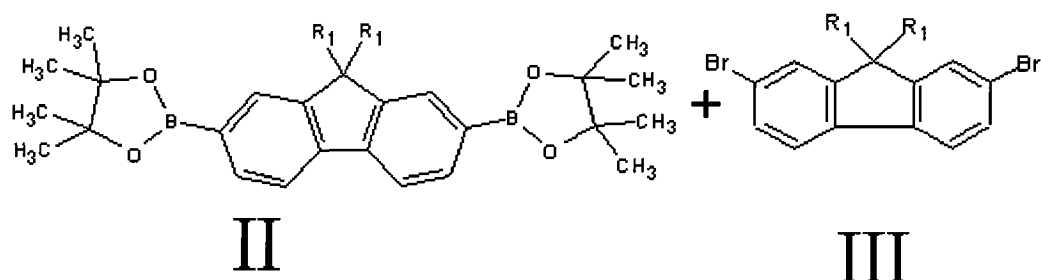
[0025] 化合物(II)与四(三苯基磷)钼的摩尔比为1000:1~10;

[0026] 化合物(II)的质量(单位:克)与甲苯的体积(单位:毫升)的比例为1:30-1:100;

[0027] 碳酸钾与化合物(II)摩尔比为4~20:1;

[0028] 反应通式如下:

[0029]



[0030] R_1 、 R_2 和 R_3 的定义同上。

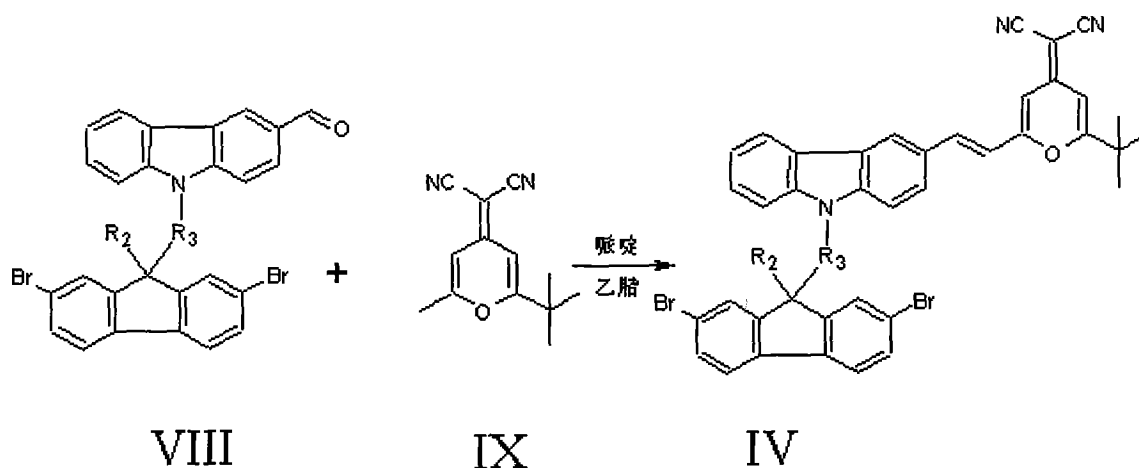
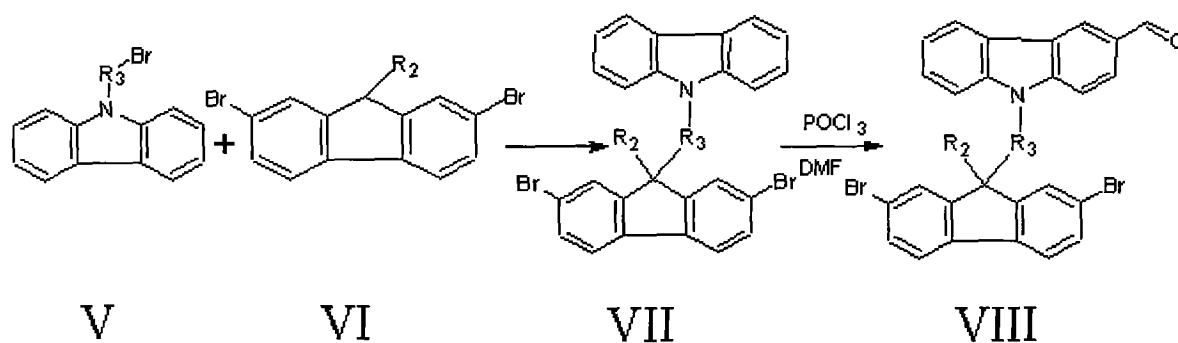
[0031] 其中,化合物 (II) 可参照 *Macromolecules*, Vol. 30, No. 25, 1997, 7688 页报道的方法制备;

[0032] 化合物 (III) 可参照 *Macromolecules*, Vol. 30, No. 25, 1997, 7687 页报道的方法制备,或采用市售产品,如北京阿格蕾雅科技发展公司公司的产品;

[0033] 式 (IV) 所示的化合物合成方法如下:

[0034] 反应通式:

[0035]



[0036] (1) 化合物 VII 的合成：

[0037] 以式 (V) 和式 (VI) 所示的化合物为原料，以甲苯为溶剂，加入浓度为 10M 的氢氧化钠水溶液及催化剂四丁基溴化铵，在 80-110℃ 下反应 24-72 小时，反应结束，收集反应产物中的式 (VII) 的化合物，包括如下步骤：分出甲苯层，水洗，减压蒸除溶剂，以正己烷为流动相过硅胶柱层析得产物 VII；

[0038] 化合物 (V) 和化合物 (VI) 的摩尔比为 (V) : (VI) = 1 : 0.8 ~ 1.2；

[0039] 化合物 (V) 与四丁基溴化铵的摩尔比为 1000 : 5 ~ 50；

[0040] (V) 的质量 (单位：克) 与甲苯的体积 (单位：毫升) 之间的比例为 1 : 30-1 : 100，氢氧化钠水溶液体积 (单位：毫升) 与化合物 V 的质量 (单位：克) 之间的比例为 4 ~ 10 : 1；

[0041] 化合物 (V) 可采用 *Macromolecules*, Vol. 39, No. 1, 2006, 350 页文献报道的方法制备；

[0042] 化合物 (VI) 可采用 *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, 325 页报道的方法制备；

[0043] (2) 化合物 (VIII) 的合成：

[0044] 将步骤 (1) 的产物 (VII)、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和氧氯化磷 (POCl₃) 在溶剂 1, 2-二氯乙烷中，氮气保护下，在 60℃ -80℃ 下反应 2-12 小时，然后从反应产物中收集化合物 (VIII)；

[0045] (VII) 与 DMF 的摩尔比为：(VII) : DMF = 1 : 0.5 ~ 1.5；

[0046] (VII) 与 POCl_3 的摩尔比为 : (VII) : $\text{POCl}_3 = 1 : 0.5 \sim 1.5$;

[0047] (VII) 的质量 (单位 : 克) 与 1,2- 二氯乙烷的体积 (单位 : 毫升) 比例为 : 1 : 10-1 : 100 ;

[0048] (3) 化合物 (IV) 的合成 :

[0049] 将化合物 (VIII) 和化合物 (IX) 在溶剂乙腈中, 以哌啶为催化剂, 在 60-80°C 下反应 6-12 小时, 然后从反应产物中收集化合物 (IV) ;

[0050] 化合物 (VIII) 与化合物 (IX) 的摩尔比为 VII : IX = 1 : 0.5 ~ 1.5 ;

[0051] 化合物 (VIII) 与哌啶的摩尔比为 1000 : 5 ~ 50 ;

[0052] 哌啶的质量 (单位 : 克) 与乙腈的体积 (单位 : 毫升) 的比例为 1 : 10-1 : 100 ;

[0053] 本发明合成的红光电致发光聚合物, 可用于制备光电装置, 所述光电装置, 其中包含本发明的电致发光聚合物, 所述光电装置可以选自电致发光器件、光伏打电池、场致晶体管、发光二极管或光电化学电池, 如中国专利 CN200410053856.1 报道的光电装置。

[0054] 本发明的红光电致发光聚合物, 分子中内含荧光基团, 其主体发光材料将能量传递给分子内的荧光基团, 能量传输更有效, 而且荧光基团被共价键固定在高分子链上, 不会结晶, 具有良好的成膜性能、良好的热稳定性及较高的发光性能。

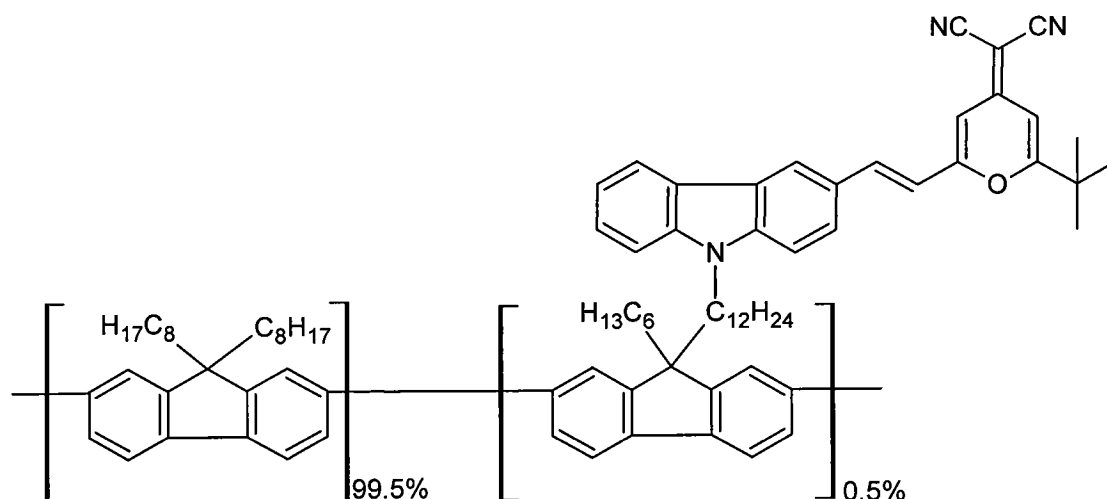
具体实施方式

[0055] 下面将结合实施例进一步说明本发明, 但实施例并不意味着限制本发明的保护范围。在下述实施例中, 百分比均为摩尔百分比, 除非另有说明。

[0056] 实施例 1, 红光电致发光聚合物 A 的合成

[0057] 该无规共聚聚合物的结构如下式所示 :

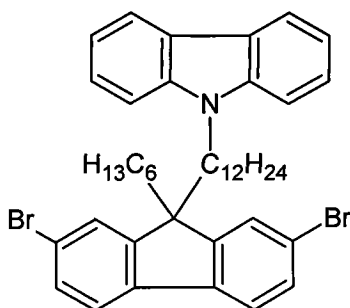
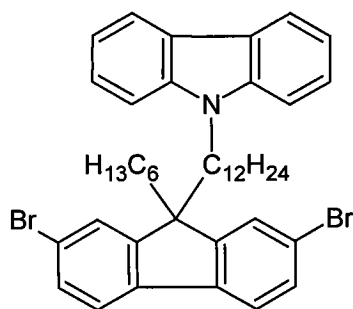
[0058]



[0059] 合成步骤如下 :

[0060] (1) 化合物 9-己基-9-[12-(N-咪唑基)-十二烷基]-2,7-二溴芴的合成 : 该化合物的结构如下所示 :

[0061]



[0062] 将 40.8g(100mmol)9-己基-2,7-二溴芴(按文献 Journal of Materials Chemistry, 2008, 18, 325 页中方法合成)、41.4g(100mmol)9-(12-溴代十二烷基)咪唑(按文献 Macromolecules, Vol. 39, No. 1, 2006, 350 页中方法合成)溶于 2400ml 甲苯中,加入 280ml 10M 的氢氧化钠水溶液,加入 0.8g(2.5mmol)四丁基溴化铵,机械搅拌,在 90℃下反应 36 小时。反应结束,分出甲苯层,水洗,减压蒸除溶剂,以正己烷为流动相过硅胶柱层析得产物。

[0063] 元素分析(质量百分比):C:69.54% H:6.92% N:1.83% Br:21.43%

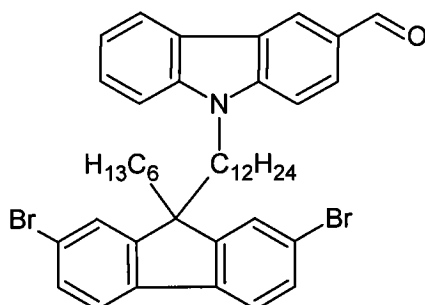
[0064] 理论值(质量百分比):C:69.63% H:6.88% N:1.89% Br:21.59%

[0065] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8.08 (m, 2H), 7.49 (m, 2H), 7.42 (m, 6H), 7.30 (d, 2H), 7.22 (m, 2H), 4.17 (d, 2H), 2.04 (s, 3H), 1.69 ~ 0.54 (m, 34H)。

[0066] (2) 化合物 9-己基-9-[12-[N-(3-醛基)咪唑基]-十二烷基]-2,7-二溴芴的合成:

[0067] 该化合物的结构如下所示:

[0068]



[0069] 上述步骤(1)的产物 37g(50mmol)、3.65g(50mmol)N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、7.65g(50mmol)氧氯化磷(POCl_3),溶于 1850ml 1,2-二氯乙烷中,于氮气保护下在 70℃下搅拌反应 6 小时。反应结束后冷却,以重量浓度为 5% 的 NaHCO_3 水溶液洗至中性,分去水层,减压蒸除溶剂,以正己烷为流动相过硅胶柱层析得产物。

[0070] 元素分析 (质量百分比) :C :68.58% H :6.56% N :1.92% Br :20.66%

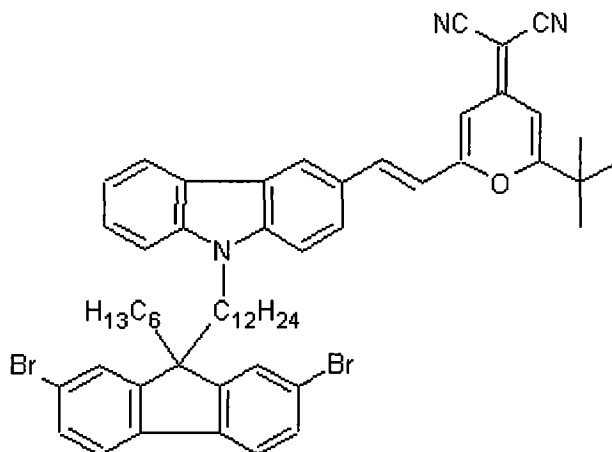
[0071] 理论值 (质量百分比) :C :68.66% H :6.63% N :1.82% Br :20.81%

[0072] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$:10.04(s, 1H), 8.60(s, 1H), 8.15(d, 1H), 7.99(d, 1H), 7.50(m, 2H), 7.44(m, 2H), 7.38(m, 2H), 7.33(m, 2H), 7.26(m, 2H), 4.19(d, 2H), 2.17(s, 3H), 1.88 ~ 0.46(m, 34H)。

[0073] (3) 红光荧光单体的合成 :

[0074] 该化合物的结构如下所示 :

[0075]



[0076] 上述步骤 (2) 的产物 7.7g (10mmol)、2.14g (10mmol) 2-(2-叔丁基-6-甲基-4-吡喃亚基)丙二腈 (北京阿格蕾雅科技发展有限公司产品) 溶于 350ml 乙腈中, 加入 22mg (0.25mmol) 哌啶作催化剂, 在 70℃ 下搅拌反应 8 小时。反应结束后冷却, 减压蒸除溶剂, 以正己烷为流动相过硅胶柱层析得产物。

[0077] 元素分析 (质量百分比) :C :70.65% H :6.55% N :4.22% Br :16.81%

[0078] 理论值 (质量百分比) :C :70.81% H :6.52% N :4.35% Br :16.56%

[0079] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$:7.86(m, 2H), 7.81(m, 6H), 7.70(m, 2H), 6.95(m, 2H), 6.22(d, 1H), 6.13(d, 1H), 5.90(q, 1H), 5.86(q, 1H), 4.10(d, 2H), 1.94(s, 3H), 1.63 ~ 0.59(m, 43H)。

[0080] (4) 电致发光聚合物 A 的合成 :

[0081] 上述步骤 (3) 的产物 9.65mg (0.01mmol)、542.5mg (0.99mmol) 2,7-二溴-9,9-二辛基芴 (按文献 *Macromolecules*, Vol. 30, No. 25, 1997, 7687 页中方法合成)、642mg (1.00mmol) 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-氧杂硼烷-2_基)-9,9-二辛基芴 (按文献 *Macromolecules*, Vol. 30, No. 25, 1997, 7688 页中方法合成) 溶于 35ml 甲苯中, 于氮气保护下加入 5ml 2M 的碳酸钾水溶液及 5.8mg (0.005mmol) 四(三苯基磷)钯, 搅拌, 保持氮气保护在 90℃ 下进行聚合反应 36 小时。

[0082] 反应结束后, 于甲醇中沉降, 过滤, 真空干燥; 再溶于 20 倍质量的甲苯中, 于甲醇中沉降, 过滤, 真空干燥, 如此重复三次得产物电致发光聚合物 (A)。

[0083] 元素分析 (质量百分比) :C :89.67% H :10.21% N :0.04%

[0084] 理论值 (质量百分比) :C :89.64% H :10.28% N :0.05%

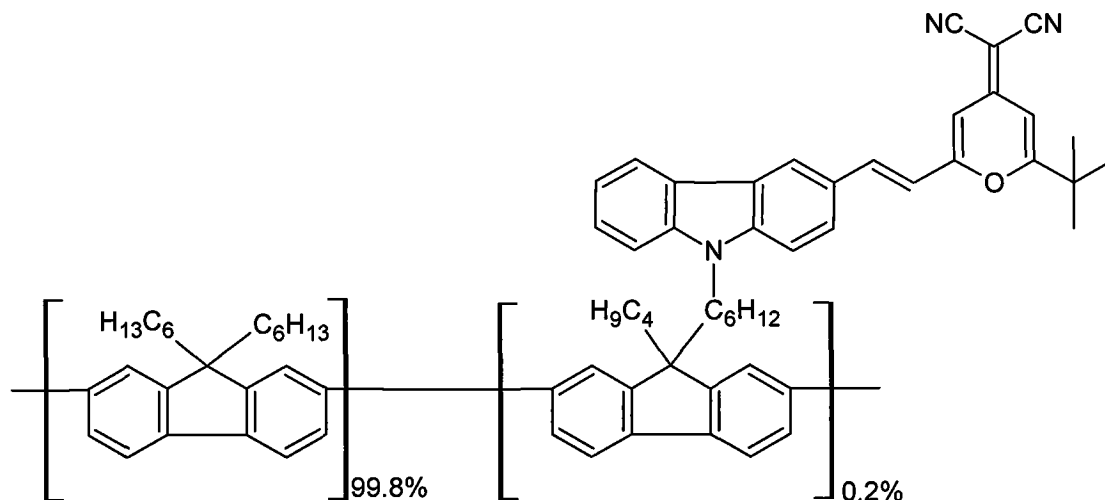
[0085] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$:7.63(m, 2H), 7.49(m, 2H), 7.40(m, 2H), 1.95-1.89(m, 4H), 1.26-1.11(m, 20H), 0.80(t, 6H), 0.61(m, 4H)

[0086] GPC 测试 :重均分子量 28000, 分散度 1.4。

[0087] 实施例 2, 红光电致发光聚合物 B 的合成

[0088] 该无规共聚聚合物的结构如下式所示 :

[0089]

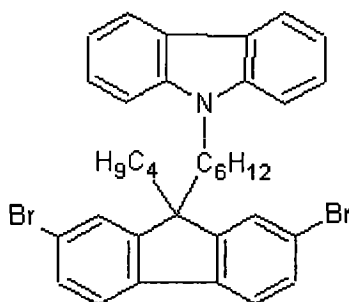


[0090] 合成步骤如下 :

[0091] (1) 化合物 9-丁基-9-[6-(N-咔唑基)-己基]-2,7-二溴芴的合成

[0092] 该化合物的结构如下所示 :

[0093]



[0094] 38g(100mmol)9-丁基-2,7-二溴芴 (按文献 Journal of Materials Chemistry, 2008, 18, 325 页中方法合成: 用 1-溴代丁烷代替文献中 1-溴代己烷)、33g(100mmol)9-(6-溴代己基)咔唑 (按文献 Macromolecules, Vol. 39, No. 1, 2006, 350 页中方法合成: 用 1,6-二溴己烷代替文献中 1,12-二溴代十二烷) 溶于 1000ml 甲苯中, 加入 150ml 10M 的氢氧化钠水溶液, 加入 0.16g(0.5mmol) 四丁基溴化铵, 机械搅拌, 在 80°C 下反应 72 小时。反应结束, 分出甲苯层, 水洗, 减压蒸除溶剂, 以正己烷为流动相过硅胶柱层析得产物。

[0095] 元素分析 (质量百分比) : C : 66.69% H : 5.45% N : 2.12% Br : 25.60%

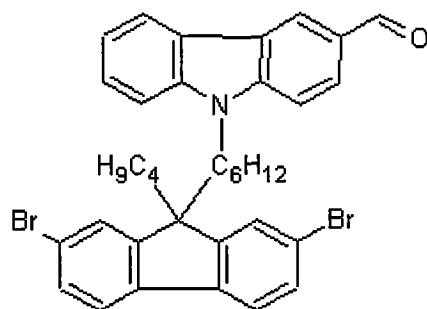
[0096] 理论值 (质量百分比) : C : 66.77% H : 5.56% N : 2.23% Br : 25.44%

[0097] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8.08 (m, 2H), 7.47 (m, 2H), 7.41 (m, 6H), 7.30 (d, 2H), 7.22 (m, 2H), 4.18 (d, 2H), 2.04 (s, 3H), 1.70 ~ 0.57 (m, 16H)。

[0098] (2). 化合物 9-丁基-9-[6-[N-(3-醛基)咔唑基]-己基]-2,7-二溴芴的合成

[0099] 该化合物的结构如下所示 :

[0100]



[0101] 上述步骤 (1) 的产物 31.5g (50mmol)、2.20g (30mmol) N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、4.59g (30mmol) 氧氯化磷 (POCl_3), 溶于 350ml 1,2-二氯乙烷中, 于氮气保护下在 60°C 下搅拌反应 12 小时。反应结束后冷却, 以 5% NaHCO_3 水溶液洗至 pH 中性, 分去水层, 减压蒸除溶剂, 以正己烷为流动相过硅胶柱层析得产物。

[0102] 元素分析 (质量百分比): C:65.68% H:5.25% N:2.23% Br:24.28%

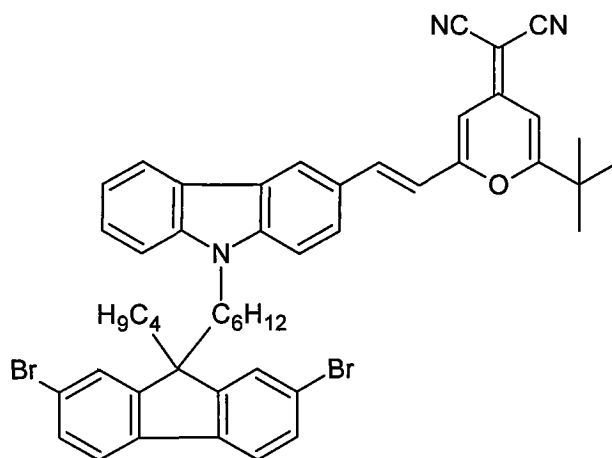
[0103] 理论值 (质量百分比): C:65.75% H:5.33% N:2.13% Br:24.35%

[0104] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 10.02 (s, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.14 (d, 1H), 7.98 (d, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.39 (m, 2H), 7.32 (m, 2H), 7.26 (m, 2H), 7.21 (m, 2H), 4.22 (d, 2H), 2.17 (s, 3H), 1.89 ~ 0.42 (m, 16H)。

[0105] (3) 红光荧光单体的合成:

[0106] 该化合物的结构如下所示:

[0107]



[0108] 上述步骤 (2) 的产物 6.57g (10mmol)、1.28g (6mmol) 2-(2-叔丁基-6-甲基-4-吡喃亚基)丙二腈 (北京阿格蕾雅科技发展有限公司产品) 溶于 80ml 乙腈中, 加入 5.2mg (0.06mmol) 哌啶作催化剂, 在 60°C 下搅拌反应 12 小时。反应结束后冷却, 减压蒸除溶剂, 以正己烷为流动相过硅胶柱层析得产物。

[0109] 元素分析 (质量百分比): C:68.87% H:5.45% N:4.85% Br:18.91%

[0110] 理论值 (质量百分比): C:68.93% H:5.51% N:4.92% Br:18.76%

[0111] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 7.87 (m, 2H), 7.82 (m, 6H), 7.70 (m, 2H), 7.01 (m, 2H), 6.22 (d, 1H), 6.13 (d, 1H), 5.91 (q, 1H), 5.86 (q, 1H), 4.10 (d, 2H), 2.04 (s, 3H), 1.64 ~ 0.61 (m, 25H)。

[0112] (4) 电致发光聚合物 B 的合成

[0113] 上述步骤 (3) 的产物 3.41mg (0.004mmol)、490mg (0.996mmol) 2,7-二溴-9,9-二己基芴 (按文献 *Macromolecules*, Vol. 30, No. 25, 1997, 7687-7688 页中方法合成: 用 1-溴

代己烷代替文献中 1- 溴代辛烷)、586mg(1.00mmol) 2,7- 双(4,4,5,5- 四甲基-1,3,2 二氧杂硼烷-2_基)-9,9- 二己基芴(按文献 *Macromolecules*, Vol. 30, No. 25, 1997, 7687-7688 页中方法合成:用 1- 溴代己烷代替文献中 1- 溴代辛烷)溶于 20ml 甲苯中,于氮气保护下加入 8ml 0.5M 的碳酸钾水溶液及 2.3mg(0.002mmol) 四(三苯基磷)钼,搅拌,保持氮气保护在 80°C 下进行聚合反应 72 小时。

[0114] 反应结束后于甲醇中沉降,过滤,真空干燥;再溶于 20 倍质量的甲苯中,于甲醇中沉降,过滤,真空干燥,如此重复三次得产物电致发光聚合物(B)。

[0115] 元素分析(质量百分比):C:90.23% H:9.58% N:0.03%

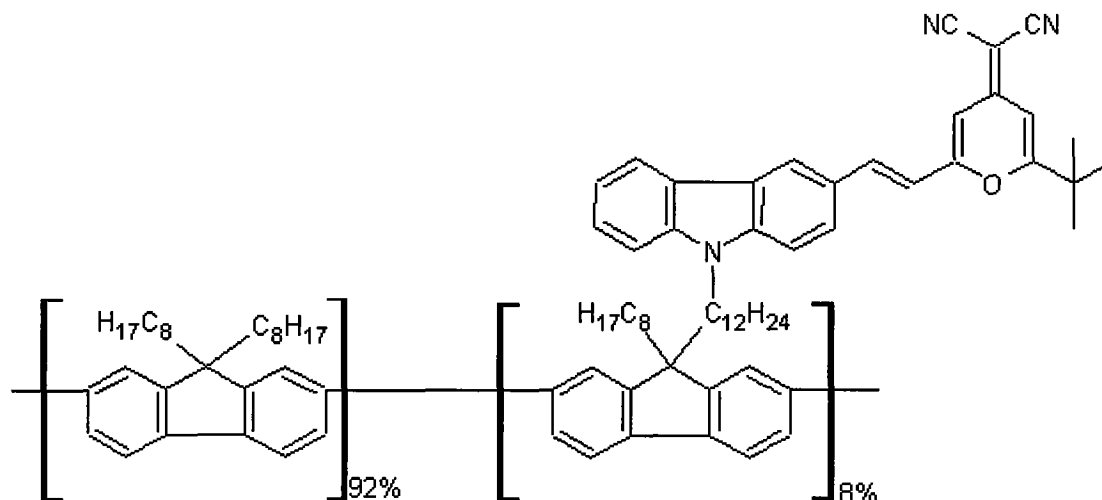
[0116] 理论值(质量百分比):C:90.33% H:9.63% N:0.03%

[0117] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 7.65(m, 2H), 7.52(m, 2H), 7.45(m, 2H), 1.95-1.85(m, 4H), 1.18-1.00(m, 12H), 0.78(t, 6H), 0.56(m, 4H)

[0118] GPC 测试:重均分子量 23000, 分散度 1.6。

[0119] 实施例 3 红光电致发光聚合物 C 的合成:

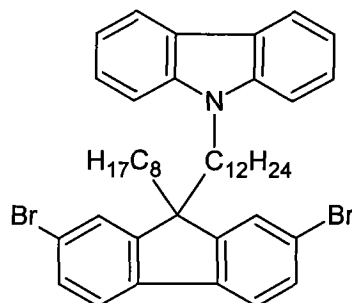
[0120]



[0121] 合成步骤如下

[0122] 1、化合物 9-辛基-9-[12-(N-咪唑基)-十二烷基]-2,7-二溴芴的合成该化合物的结构如下所示:

[0123]



[0124] 43.6g(100mmol) 9-辛基-2,7-二溴芴(按文献 *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, 325 页中方法合成:用 1- 溴代辛烷代替文献中 1- 溴代己烷)、42.8g(100mmol) 9-(12- 溴代十二烷基)咪唑(按文献 *Macromolecules*, Vol. 39, No. 1, 2006, 350 页中方法合成)溶于 4000ml 甲苯中,加入 400ml 10M 的氢氧化钠水溶液,加入

1.61g (5mmol) 四丁基溴化铵, 机械搅拌, 在 110℃ 下反应 24 小时。反应结束, 分出甲苯层, 水洗, 减压蒸除溶剂, 以正己烷为流动相过硅胶柱层析得产物。

[0125] 元素分析 (质量百分比): C:70.26% H:7.02% N:1.68% Br:20.85%

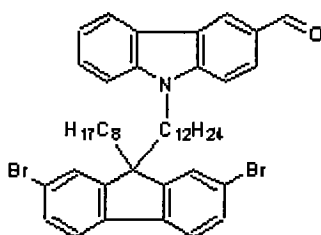
[0126] 理论值 (质量百分比): C:70.16% H:7.15% N:1.81% Br:20.78%

[0127] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8.09 (m, 2H), 7.48 (m, 2H), 7.42 (m, 6H), 7.30 (d, 2H), 7.20 (m, 2H), 4.138 (d, 2H), 2.04 (s, 3H), 1.69 ~ 0.57 (m, 36H)。

[0128] (2) 化合物 9-辛基-9-[12-[N-(3-醛基)咪唑基]-十二烷基]-2,7-二溴芴的合成:

[0129] 该化合物的结构如下所示:

[0130]



[0131] 上述步骤 (1) 的产物 38.5g (50mmol)、5.11g (70mmol) N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、10.71g (70mmol) 氧氯化磷 (POCl_3), 溶于 3500ml 1,2-二氯乙烷中, 于氮气保护下在 80℃ 下搅拌反应 2 小时。反应结束后冷却, 以重量浓度为 5% 的 NaHCO_3 水溶液洗至中性, 分去水层, 减压蒸除溶剂, 以正己烷为流动相过硅胶柱层析得产物。

[0132] 元素分析 (质量百分比): C:72.10% H:6.73% N:1.87% Br:19.98%

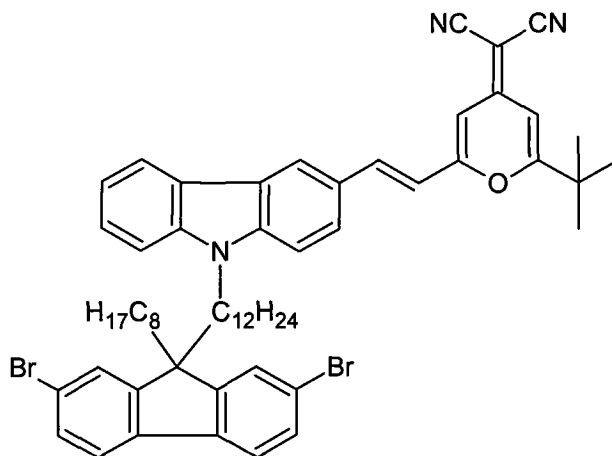
[0133] 理论值 (质量百分比): C:72.20% H:6.89% N:1.75% Br:20.06%

[0134] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 10.13 (s, 1H), 8.60 (s, 1H), 8.16 (d, 1H), 7.99 (d, 1H), 7.51 (m, 2H), 7.42 (m, 2H), 7.34 (m, 2H), 7.28 (m, 2H), 7.22 (m, 2H), 4.23 (d, 2H), 2.17 (s, 3H), 1.92 ~ 0.59 (m, 36H)。

[0135] (3). 红光荧光单体的合成:

[0136] 该化合物的结构如下所示:

[0137]



[0138] 上述步骤 (2) 的产物 8.0g (10mmol)、3.21g (15mmol) 2-(2-叔丁基-6-甲基-4-吡喃亚基)丙二腈 (北京阿格蕾雅科技发展有限公司产品) 溶于 700ml 乙腈中, 加入 43.5mg (0.5mmol) 哌啶作催化剂, 在 80℃ 下搅拌反应 6 小时。反应结束后冷却, 减压蒸除溶

剂,以正己烷为流动相过硅胶柱层析得产物。

[0139] 元素分析(质量百分比):C:71.12% H:6.55% N:4.32% Br:16.18%

[0140] 理论值(质量百分比):C:71.23% H:6.74% N:4.22% Br:16.10%

[0141] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$:7.82(m,2H),7.77(m,6H),7.68(m,2H),7.00(m,2H),6.22(d,1H),6.15(d,1H),5.90(q,1H),5.86(q,1H),4.11(d,2H),2.06(s,3H),1.67~0.64(m,45H)。

[0142] (4) 电致发光聚合物 C 的合成:

[0143] 上述步骤(3)的产物 159mg(0.16mmol)、426mg(0.88mmol)2,7-二溴-9,9-二辛基芴(按文献 *Macromolecules*, Vol. 30, No. 25, 1997, 7687 页中方法合成)、642mg(1.00mmol)2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2_基)-9,9-二辛基芴(按文献 *Macromolecules*, Vol. 30, No. 25, 1997, 7688 页中方法合成)溶于 60ml 甲苯中,于氮气保护下加入 20ml 1M 的碳酸钾水溶液及 11.6mg(0.01mmol)四(三苯基磷)钼,搅拌,保持氮气保护在 110°C 下进行聚合反应 24 小时。

[0144] 反应结束后于甲醇中沉降,过滤,真空干燥;再溶于 20 倍质量的甲苯中,于甲醇中沉降,过滤,真空干燥,如此重复三次得产物电致发光聚合物(C)。

[0145] 元素分析(质量百分比):C:88.87% H:9.83% N:0.83%

[0146] 理论值(质量百分比):C:88.95% H:9.95% N:0.79%

[0147] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$:7.81(m,5H),7.79(m,14H),7.68(m,5H),7.00(m,5H),6.22(m,2H),6.15(m,2H),5.93(m,2H),5.86(m,2H),4.08(m,5H),2.15(m,1H),2.06(s,7H),1.69~0.57(m,89H)。

[0148] GPC 测试:重均分子量 18000,分散度 1.8。

[0149] 实施例 4,制作电致发光的夹层器件

[0150] 制备夹层结构的薄膜元件,其各层的次序如下:ITO 阳极/PEDOT:PSS/电致发光聚合物材料/Ba/Al。制作方法主要包括如下步骤:将 ITO(氧化铟锡)清洗干燥后,在上面旋涂厚度为 80-100nm 的 PEDOT:PSS(聚(3,4-亚乙基二氧噻吩:聚(苯乙烯磺酸酯),Bayer 公司的 BAYTRON[®] P AL4083 产品),于 200°C 干燥 15 分钟,然后再旋涂厚度为 70-100nm 的电致发光聚合物材料,然后在 3×10^{-4} Pa 真空度下蒸镀厚度为 10nm 的 Ba 及厚度为 200nm 的 Al。其中所使用的电致发光聚合物材料分别为实施例 1、2、3 制备的发光材料,对比实施例 1 为根据美国专利 US5189136 合成的 MEH-PPV(聚(2-甲氧基-5-异辛氧基)苯乙炔,分子量 200000,分散度 1.8)。基材为玻璃,发光区域 0.09cm^2 ,旋涂发光材料所用溶剂都是 THF。

[0151] 测定各个电致发光的夹层器件的发光性能,数据列于下表:

[0152]

| | 电致发光峰 λ (nm) | 启动电压 (V) | 最大亮度 (cd/m ²) | 最大发光效率 (lm/w) |
|-------|-------------------------|-------------|------------------------------|------------------|
| 实施例 1 | 610 | 4.5 | 13850 | 5.1 |
| 实施例 2 | 600 | 4.8 | 11310 | 4.3 |
| 实施例 3 | 610 | 5.0 | 8730 | 3.6 |

| | | | | |
|---------|-----|-----|------|-----|
| 对比实施例 1 | 586 | 7.2 | 1300 | 0.8 |
|---------|-----|-----|------|-----|

[0153] 其中数据由电脑联机的 Keithley Source 2400 和 PR650 光谱仪构成的系统测得。

[0154] 从上面的结果可以看出,与对比例相比,采用本发明的电致发光聚合物材料制作的发光器件的最大亮度及发光效率都有了明显提高。

[0155] 上面的描述和实例公开了本发明的几种方法和材料,但本发明不限于上述的具体实例,它包括本发明权利要求书中所限定的本发明的精神和范围内的所有改进和变化

| | | | |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 红光电致发光聚合物及其制备方法和应用 | | |
| 公开(公告)号 | CN101481612B | 公开(公告)日 | 2011-12-07 |
| 申请号 | CN200910046226.4 | 申请日 | 2009-02-16 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 上海复旦天臣新技术有限公司 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 上海复旦天臣新技术有限公司 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 上海复旦天臣新技术有限公司 | | |
| [标]发明人 | 徐良衡 高芸 徐雪雯 姚红兵 | | |
| 发明人 | 徐良衡 高芸 徐雪雯 姚红兵 | | |
| IPC分类号 | H01L51/54 C09K11/06 | | |
| 审查员(译) | 朱莹 | | |
| 其他公开文献 | CN101481612A | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | |

摘要(译)

本发明公开了一种红光电致发光聚合物及其制备方法和应用，所述的红光电致发光聚合物，分子中内含荧光基团，其主体发光材料将能量传递给分子内的荧光基团，能量传输更有效，而且荧光基团被共价键固定在高分子链上，不会结晶，具有良好的成膜性能、良好的热稳定性及较高的发光性能。无规共聚结构通式如下：

