

[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 200510119032.4

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100489057C

[22] 申请日 2005.11.29

[21] 申请号 200510119032.4

[73] 专利权人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王利祥 江国新 耿延候 谢志元
程延祥

[56] 参考文献

CN1421470A 2003.6.4

CN1275604A 2000.12.6

JP2003-45664A 2003.2.14

CN1407053A 2003.4.2

US6169163B1 2001.1.2

审查员 肖 威

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 4 页 说明书 36 页 附图 3 页

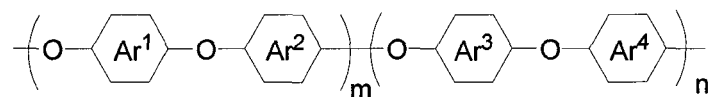
[54] 发明名称

蓝色聚芳醚高分子电致发光材料及其制备方法

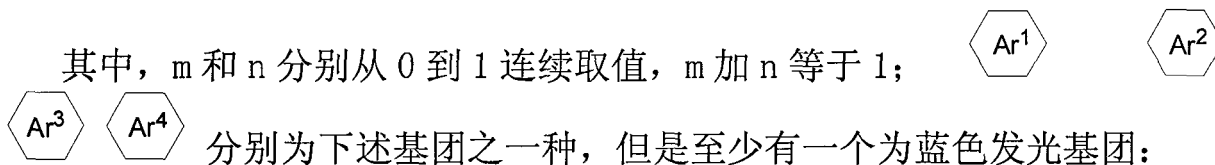
[57] 摘要

本发明涉及蓝色聚芳醚高分子电致发光材料及其制备方法,属于光电子材料技术领域。本发明制备方法提供了在聚合物侧链引入结构确定的齐聚体发光基团的聚芳醚类非共轭聚合物。该聚合物同时结合小分子和聚合物的优点,即小分子纯度高,发光基团结构确定,聚合物可旋涂做器件,同时又避免较低的玻璃化转变温度;本发明选择了主链为聚芳醚结构的发光聚合物作为目标材料,它的特点是发光结构明确不受聚合物主链影响,聚合速度快,易提纯,分子量高,玻璃化转变温度高,可实现高分子发光的全色显示大屏幕显示和柔性显示。

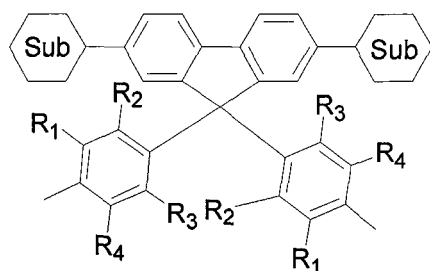
1. 蓝色聚芳醚高分子电致发光材料, 其特征在于, 该聚合物结构通式如下:



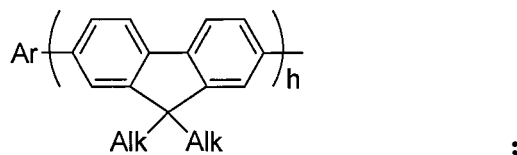
其中, m 和 n 分别从 0 到 1 连续取值, m 加 n 等于 1;



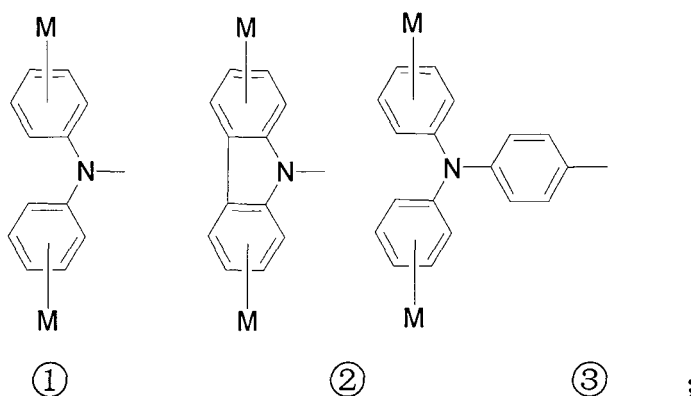
(1) 蓝色发光基团: 由齐聚体构成, 其结构通式如下:



其中, R_1 为氢, 三氟甲基, 氟; R_2 、 R_3 、 R_4 分别为氢, 氟;  是下述结构, h 取值为 1 或 2:



Alk 为烷基链; Ar 为氢或者烷氧基链, 或为下列①、②、③基团之一:

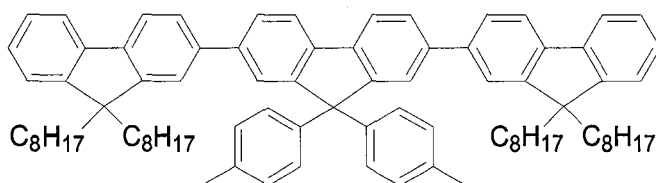


M 为氢或烷基链;

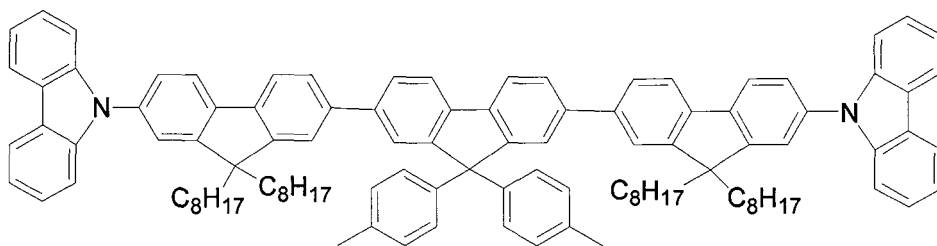
(2) 空穴或电子传输基团：包括常用的噁二唑(oxadiazole)，三芳胺，三唑传输基团；

(3) 惰性连接基团：任何可用于聚合的非发光或传输载流子的有机基团。

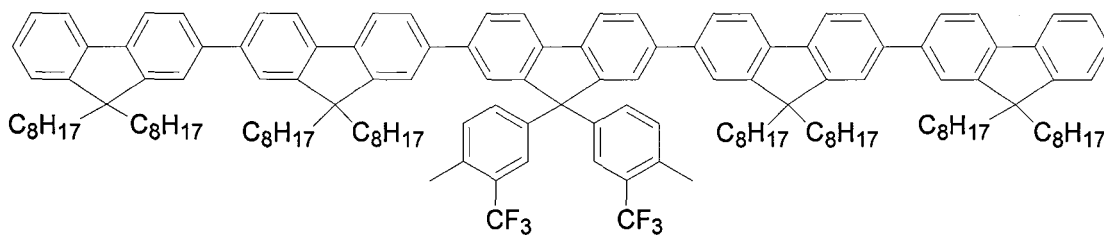
2、如权利要求 1 所述的蓝色聚芳醚高分子电致发光材料，其特征在于，所述的蓝色发光基团选择下述结构通式的基团：



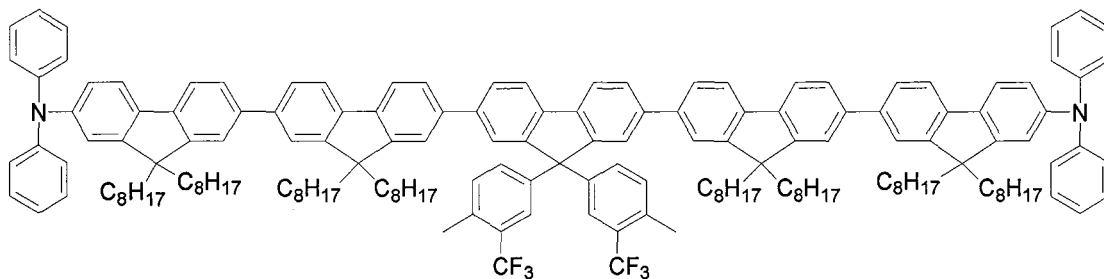
Blue 1



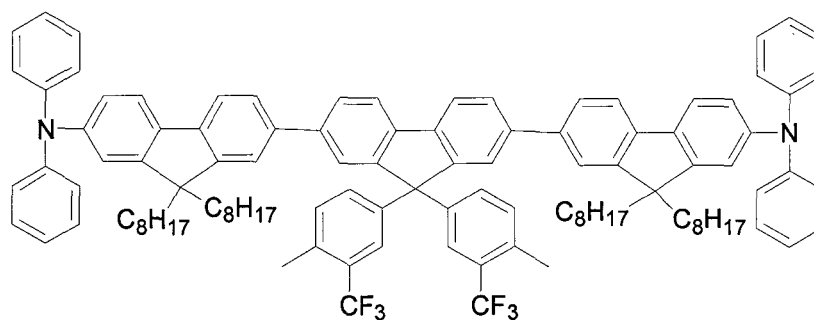
Blue 2



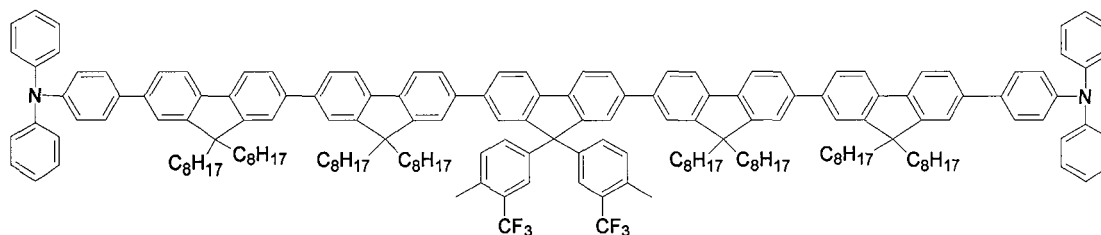
Blue 3



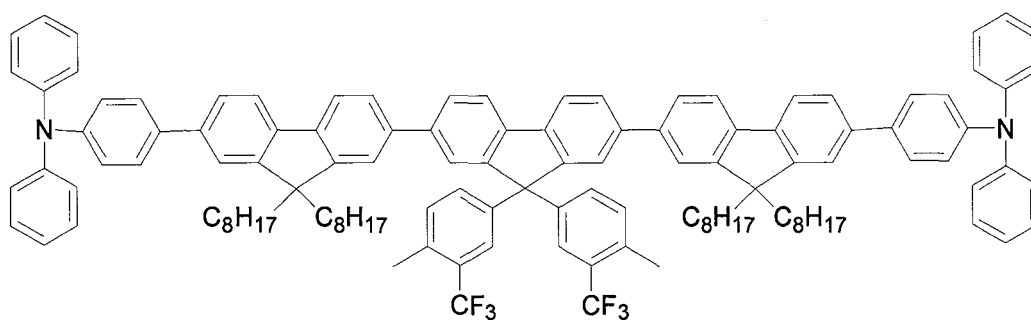
Blue 4



Blue 5



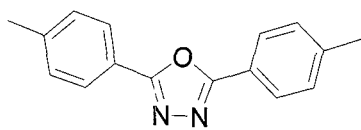
Blue 6



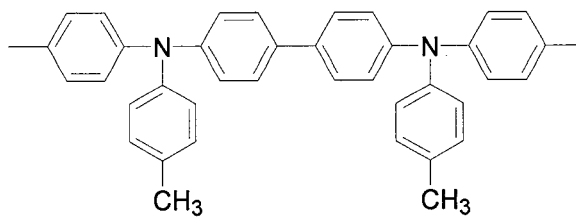
Blue 7

3、如权利要求 1 或 2 所述的蓝色聚芳醚高分子电致发光材料,其特征在于所述的蓝色聚芳醚高分子电致发光材料的数均分子量为 2,000-1,000,000。

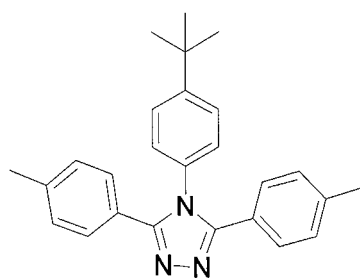
4、如权利要求 1 所述的蓝色聚芳醚高分子电致发光材料, 其特征在于所述的(2)空穴或电子传输基团: 选择下述结构通式(i)、(ii)或(iii)的传输基团:



(i)

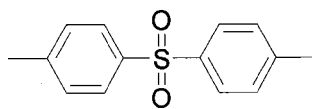


(ii)

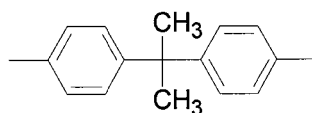


(iii)。

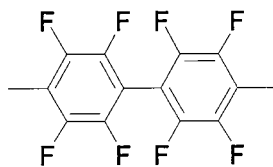
5、如权利要求1所述的蓝色聚芳醚高分子电致发光材料，其特征在于所述的(3)惰性连接基团，选择：双苯砜基(I)、双酚A基(II)、全氟联苯(III)



(I)



(II)



(III)。

蓝色聚芳醚高分子电致发光材料及其制备方法

发明领域

本发明涉及蓝色聚芳醚高分子电致发光材料及其制备方法，属于光电子材料技术领域。

发明背景

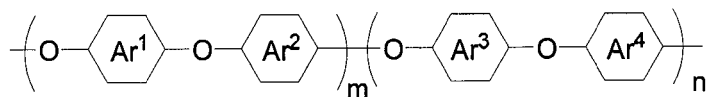
自1990年英国剑桥大学的Burroughs等人首次报导聚(对苯撑乙烯)的电致发光现象以来，高分子电致发光材料与器件由于具有工艺简单、成本低廉、易于实现大屏幕显示和柔性显示等突出特点受到学术界和产业界的广泛关注和竞相投入。为了实现高分子发光的全色显示，迫切需要开发能够发射红绿蓝三基色的电致发光高分子材料。目前，红光和绿光高分子材料已经达到了实用化的要求，而蓝光高分子材料的各项指标，包括色坐标、效率、寿命，离实用化尚有较大的差距，因此，成为制约高分子发光显示屏产业化的主要瓶颈之一。

有机电致发光，无论小分子还是共扼聚合物材料都有自身的局限性。小分子提纯容易，但需要蒸馏，设备昂贵复杂，而且小分子容易结晶，从而影响器件寿命；高分子共扼聚合物通常采用含有金属催化剂的体系聚合得到，所以不容易提纯，而且一般玻璃化转变温度较低，影响稳定性。尤其在蓝光领域，聚芴及其衍生物是发蓝色光高分子材料的典型代表，被认为是最具有应用潜力的高分子蓝光材料之一。但是它在存在电致发光光谱不稳定的致命缺陷，在长波方向会有绿光峰出现，导致颜色失真。

发明内容

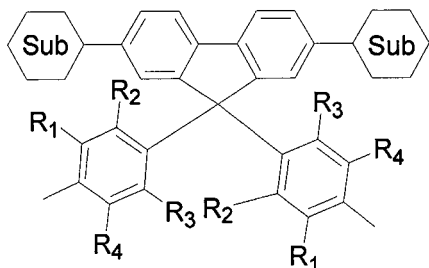
为了结合小分子和聚合物的优点，即小分子纯度高，发光核结构确定，聚合物可旋涂做器件，同时又避免较低的玻璃化转变温度，故发明人选择了以齐聚物为侧链发光单元，以醚氧键为主链联接基元的非共扼聚芳醚类有机电蓝色致发光高分子材料及其合成方法。主链为聚芳醚结构的发光聚合物作为目标材料，它的特点是发光结构明确，聚合快，易提纯，分子量高，玻璃化转变温度高。

本发明提出的是一种非共扼聚合物电致发光材料，其聚合物结构通式如下：

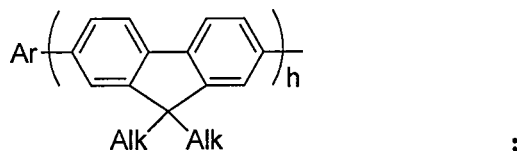


其中, m 和 n 分别从 0 到 1 连续取值, m 加 n 等于 1, Ar^1 Ar^2 Ar^3 Ar^4 分别为下述基团之一, 但是至少有一个为蓝色发光基团:

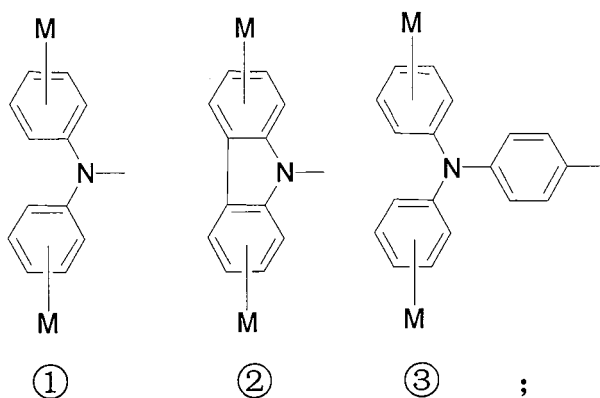
蓝色发光基团: 由齐聚体构成, 其结构通式如下:



其中, R_1 为氢, 三氟甲基, 氟; R_2 、 R_3 、 R_4 分别为氢, 氟; Sub 是下述结构, h 取值为 1 或 2:

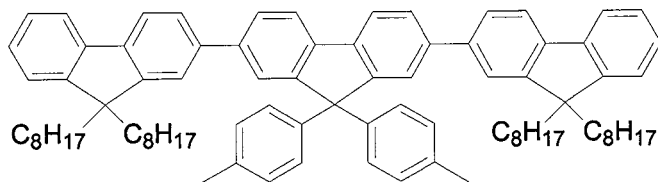


Alk 为烷基链; Ar 为氢或者烷氧基链, 或为下列①、②、③基团之一:

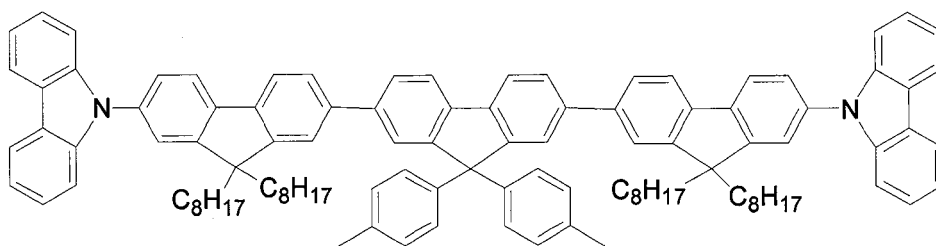


M 为氢或烷基链;

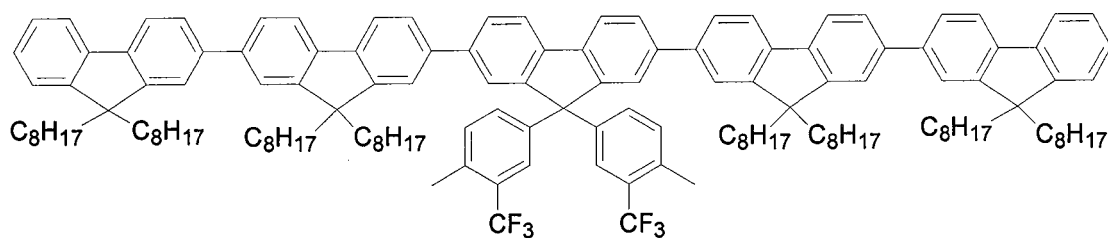
本发明的蓝色发光基团优先选择下述结构通式基团:



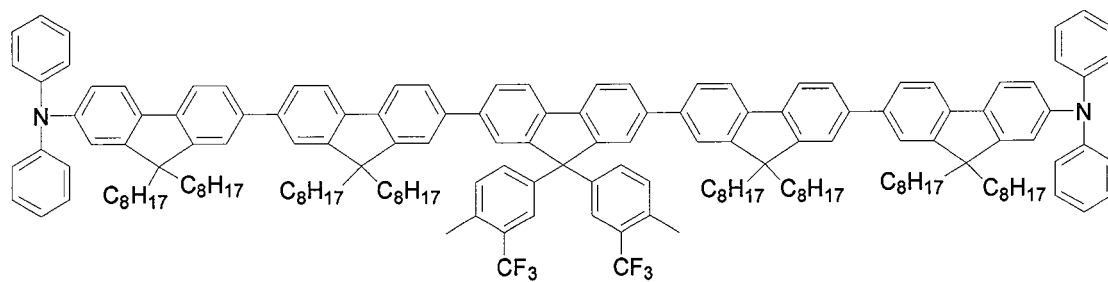
Blue 1



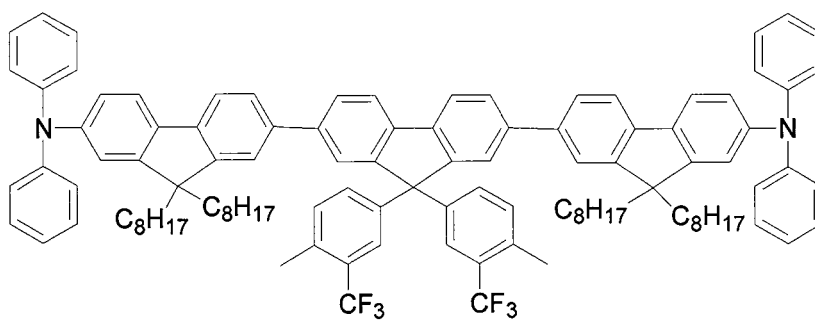
Blue 2



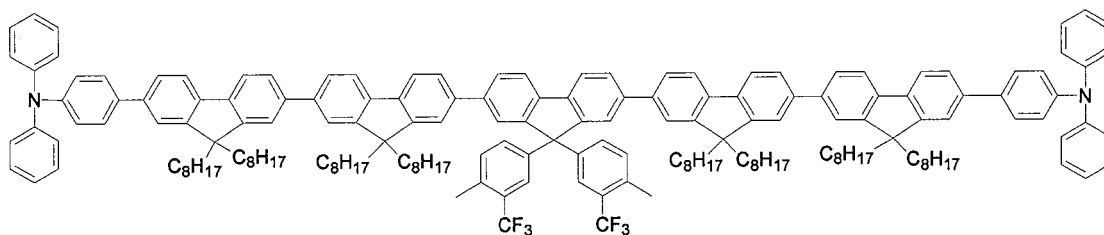
Blue 3



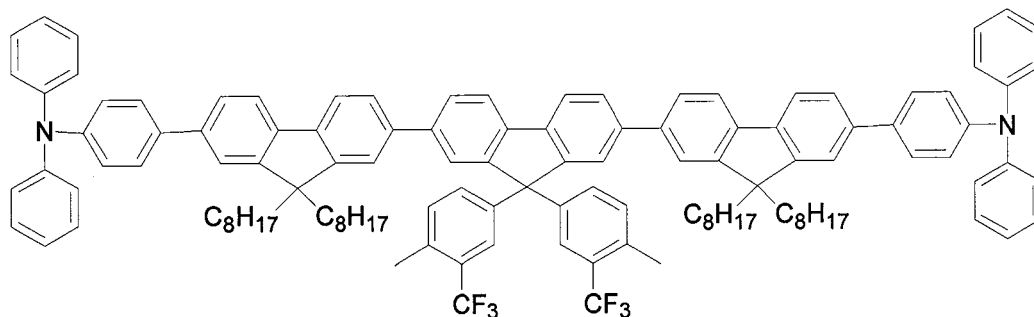
Blue 4



Blue 5



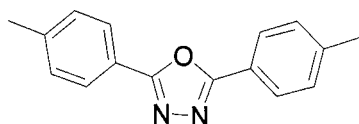
Blue 6



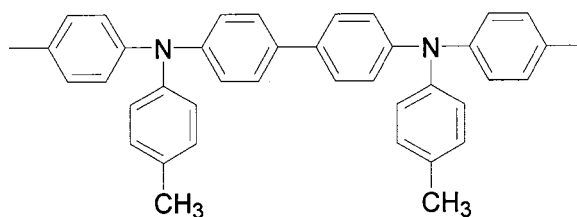
Blue 7

需要指出的是上述发光基团作为独立发光结构挂在聚合物侧链, 因此其发光特性不受聚合物主链结构的影响, 很好的保持了小分子结构和发光性能确定的特征。

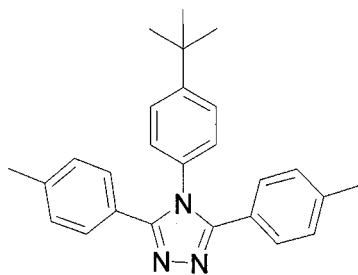
(2) 空穴或电子传输基团: 包括常用的噁二唑(oxadiazole), 三芳胺, 三唑传输基团, 优先选择下述结构通式(i)、(ii)或(iii)的传输基团:



(i)

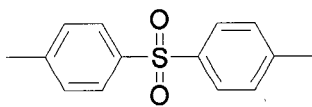


(ii)

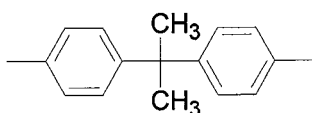


(iii);

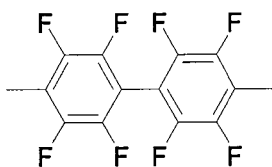
(3) 惰性连接基团: 任何可用于聚合的非发光或传输载流子的有机基团, 优先选择下述结构通式的惰性连接基团: 双苯砜基(I)、双酚A基(II)、全氟联苯基(III):



(I)



(II)



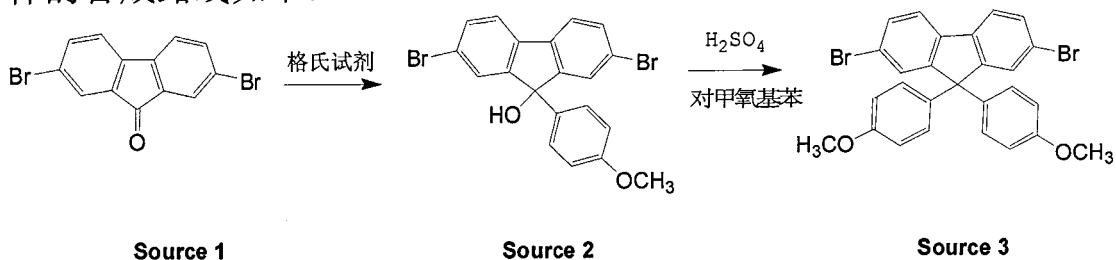
(III)。

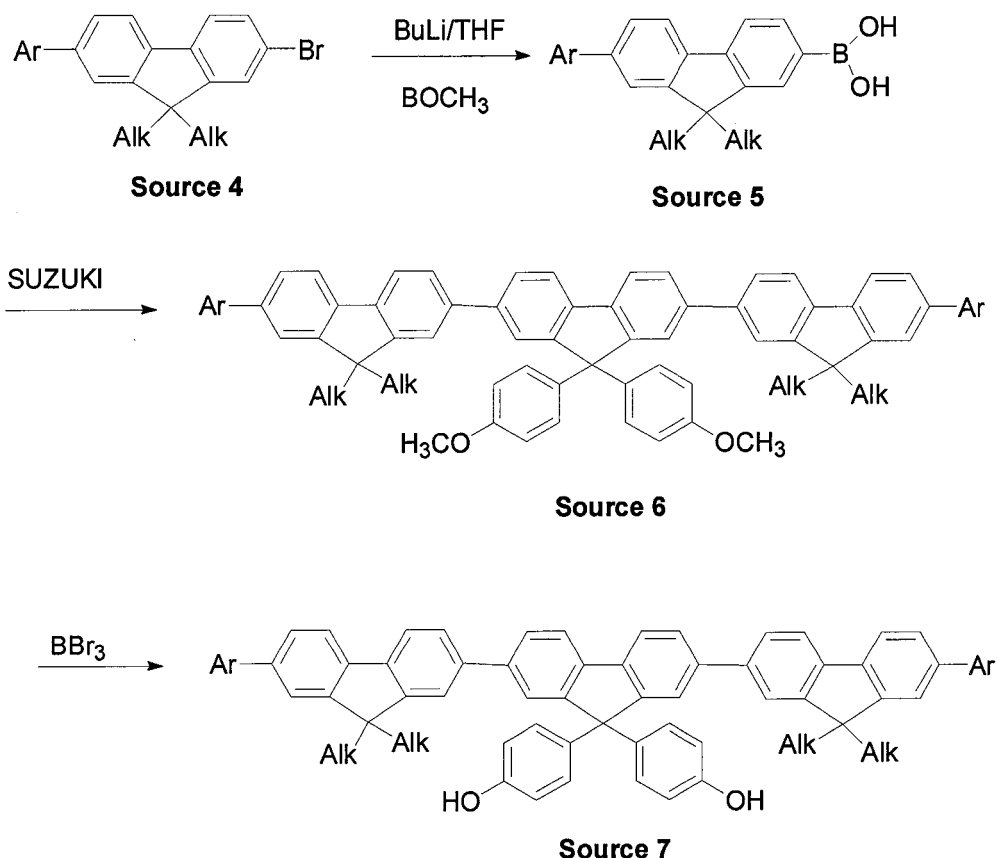
所述的高分子化合物的数均分子量为 2,000-1,000,000。

本发明提供的聚芳醚非共扼蓝色电致发光高分子材料的制备方法, 包括 (1) 酚单体合成、(2) 氟单体合成和 (3) 聚合反应制备蓝色聚芳醚高分子电致发光材料。

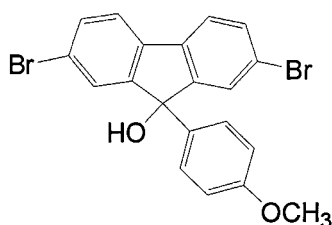
(1). 酚单体的合成:

酚单体的合成路线如下:





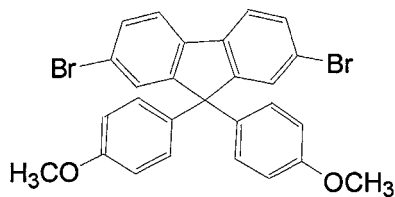
①. 9-(4-甲氧基苯)-2,7-二溴-9-羟基芴



Source 2

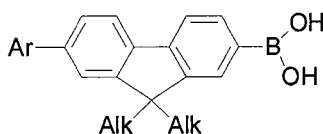
的制备的步骤和条件为：在滴液漏斗中加入对溴苯甲醚（5.1g，27 mmol）和 50ml 的无水乙醚，往 100ml 的反应瓶中加入 0.7g 镁粉，在格式试剂引发后，慢慢滴加溶液并保持微沸，滴完后，加热回流 3 小时，然后冷却到室温，慢慢加入 5g 2,7-二溴代芴酮 Source1 固体，加完后加热回流 3 小时，待反应冷却后缓慢倒入水中，用大量乙醚萃取，干燥，浓缩，最后用石油醚/二氯甲烷体积比为 5:2 进行柱分离即得 9-(4-甲氧基苯)-2,7-二溴-9-羟基芴。产率：92%。

②. 2,7-二溴-9,9-二-(4-甲氧基苯)-芴

**Source 3**

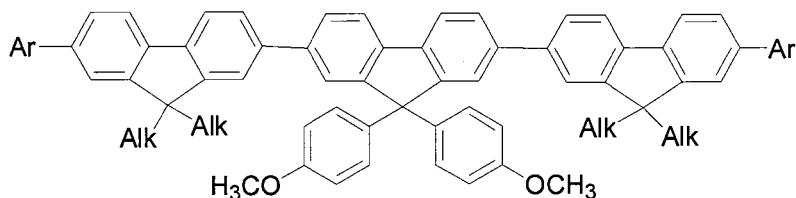
的制备的步骤和条件为：10 mmol 9-(4-甲氧基苯)-2,7-二溴-9-羟基芴 Source2 溶解在 9ml 干燥的苯甲醚中，然后慢慢滴加入 2ml 浓硫酸和 9ml 苯甲醚的混合物中，反应体系呈红棕色；滴完后在 100 °C 回流 90 分钟；待反应冷却后缓慢倒入水中，倒入 K₂CO₃ 水溶液，二氯甲烷萃取，MgSO₄干燥，浓缩，上硅胶柱色谱分离，淋洗剂为石油醚/二氯甲烷 体积比为 5:2，即得 2,7-二溴-9,9-二-(4-甲氧基苯)-芴。产率：78%。

③. 化合物 Source 5 的制备：

**Source 5**

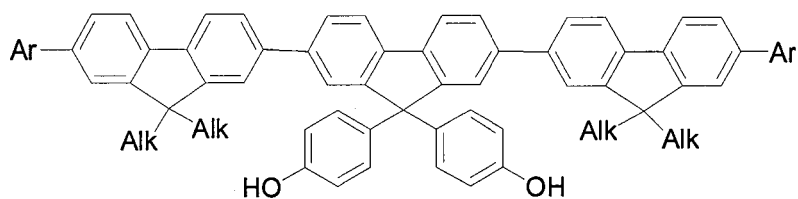
在容器中加入原料 Source 4 为 1 毫摩尔，Alk 为烷基链，加入无水四氢呋喃，-78 摄氏度下，滴加 1 毫摩尔丁基锂，1 小时后，加入 2 毫摩尔硼酸三甲酯，1 小时后加入 4 毫升 2M 盐酸，半小时后萃取，过柱分离得产物 Source 5；

④. 化合物 Source 6

**Source 6**

的合成步骤和条件为：将 1 摩尔 2,7-二溴-9,9-二-(4-甲氧基苯)-芴 Source 3 和 2-3 摩尔的 Source 5 用 Suzuki 偶联，柱分离得 Source 6，Alk 为烷基链；

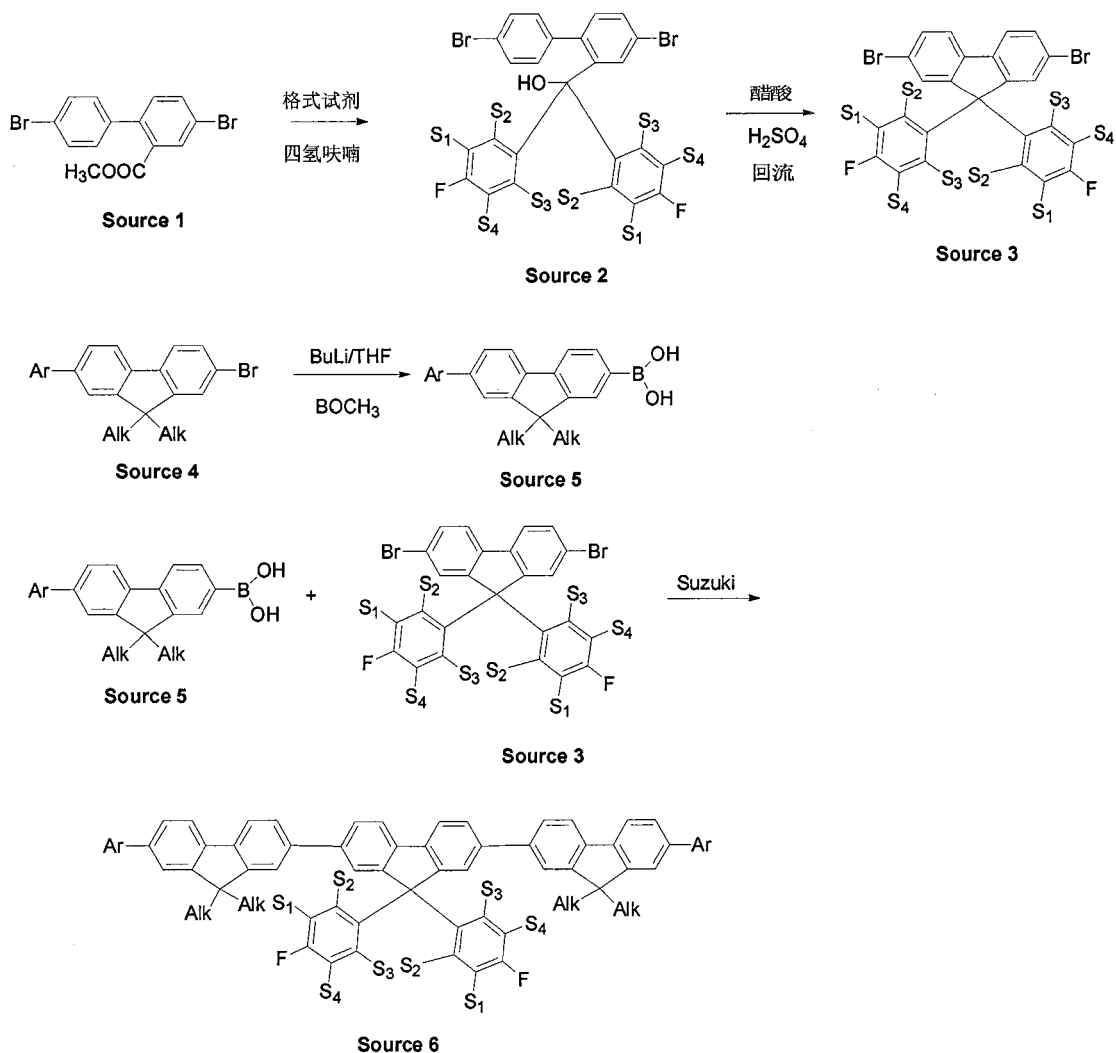
⑤. 化合物 Source 7 的合成：

**Source 7**

将 Source6 溶解在二氯甲烷中,用 1-2 摩尔三溴化硼(BBr_3)脱保护得最终酚单体 Source 7, Alk 为烷基链。

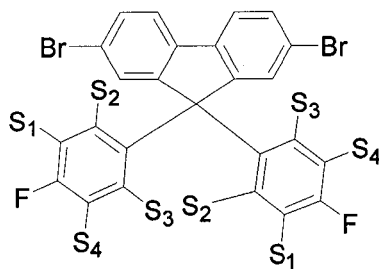
(2) 氟单体的合成:

氟单体的合成路线如下:



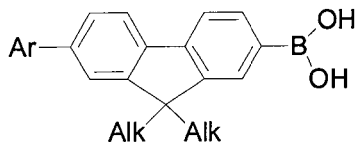
其中取代基 S_1 为三氟甲基, 氟或氢, S_2 、 S_3 、 S_4 分别为氢, 氟, Alk 为烷基链。

①. 化合物 Source 3 的制备:

**Source 3**

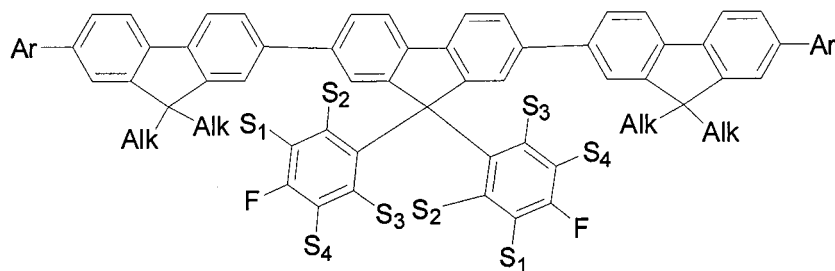
将带有 S_1 , S_2 , S_3 , S_4 取代基的溴代氟苯 6g, 24.0 mmol 的格式试剂加入 1.5 g, 4.0 mmol 的 2-(4-溴苯基)-5-溴苯甲酸甲酯 1 回到室温, 回流半小时, 萃取, 干燥, 柱分离得产物 2, 将产物 2 加入 10% 硫酸体系中回流 3 小时得到产物 Source 3, 其中, S_1 为氢、三氟甲基或氟, S_2 , S_3 , S_4 分别为氢, 氟。

②. 化合物 Source 5 的制备:

**Source 5**

在容器中加入原料 Source 4 为 1 毫摩尔, Alk 为烷基链, 加入无水四氢呋喃, -78 摄氏度下, 滴加 1 毫摩尔丁基锂, 1 小时后, 加入 2 毫摩尔硼酸三甲酯, 1 小时后加入 4 毫升 2M 盐酸, 半小时后萃取, 过柱分离得产物 Source 5。

③. 氟单体 Source 6:

**Source 6**

的合成步骤和条件为: 将 1 摩尔 Source 3 和 2-3 摩尔的 Source 5 用 Suzuki 偶联, 柱分离得氟单体 Source 6, Alk 为烷基链, S_1 为氢、三氟甲基或氟, S_2 , S_3 , S_4 分别为氢, 氟。

(3) 聚合反应制备蓝色聚芳醚高分子电致发光材料:

往容器中加入 1 摩尔酚单体、1-1.2 摩尔氟单体、甲苯、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 或二甲亚砜 (DMSO), 甲苯与二甲亚砜或 N,N-二甲基乙酰胺

胺的体积比等于 1-2；酚单体和氟单体的质量和与甲苯和、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc)或二甲亚砜(DMSO)的体积和的比为 0.1-0.5g/ml, 还加入 1-5 摩尔 K_2CO_3 ；反应先在 120-180℃下进行 1-4 小时以除去水，然后反应升到 160 -200℃继续反应 3-20 小时，再溶入氯仿或者二氯甲烷，水洗至中性，干燥，浓缩成粘稠液体后，在甲醇中沉降，如此反复三次，得到蓝色聚芳醚高分子电致发光材料。

本发明的聚合物即蓝色聚芳醚高分子电致发光材料的分子量及其分布，热力学性能，光谱特征，电致发光特性的基本性能表征如下：

表一 实施例 1-4 中聚合物的基本表征

聚合物名称	数均分子量	分散系数	玻璃化转变温度 (°C)	热分解温度 (°C)	溶液中紫外可见光谱 (nm)	薄膜中紫外可见光谱 (nm)	溶液中光致发光光谱 (nm)	薄膜中光致发光光谱 (nm)
P3FSF	104269	1.65	123	400	351	353	400,417,444	409,426
P3FOXD	21083	2.20	123	400	351, 317	353,318	400,417,444	409,426
PCATFSF	55215	1.43	164	400	294,363	296,365	407,428,458	438
PCATFOXD	23659	2.25	164	400	294,363,317	296,365,318	407,428,458	438

表二 实施例 5-8 中聚合物的基本表征

聚合物名称	数均分子量 ($\times 10^4$)	分散系数	玻璃化转变温度 (°C)	热分解温度 (°C) ^b	紫外可见光谱 (nm) ^c		光致发光光谱	
					溶液	薄膜	溶液	薄膜
P3F	1.92	1.45	108	415	349	349	397, 417	403, 423
P5F	2.71	1.33	83	390	370	375	414, 435	420, 440
P2A3F	1.20	1.31	124	411	391	392	437	452
P2A5F	3.46	1.49	97	389	387	388	430	441

本发明实现了结合小分子和聚合物的优点，即小分子纯度高，发光核结构确定，聚合物可旋涂做器件，同时又避免较低的玻璃化转变温度，发明人选择了以齐聚物为侧链发光单元，以醚氧键为主链联接基元的非共轭聚芳醚

类有机电蓝色致发光高分子材料及其合成方法,主链为聚芳醚结构的发光聚合物作为目标材料,它的特点是发光结构明确,聚合快,易提纯,分子量高,玻璃化转变温度高,可实现高分子发光的全色显示大屏幕显示和柔性显示等。

附图说明

图1 是实施例1和实施例3中聚合物的电致发光光谱

图2 是实施例1-4中聚合物的电致发光性能曲线

图3 是实施例6-8中聚合物的电致发光光谱

图4 是实施例6中聚合物的电致发光性能曲线

图5 是实施例8中聚合物的电致发光性能曲线

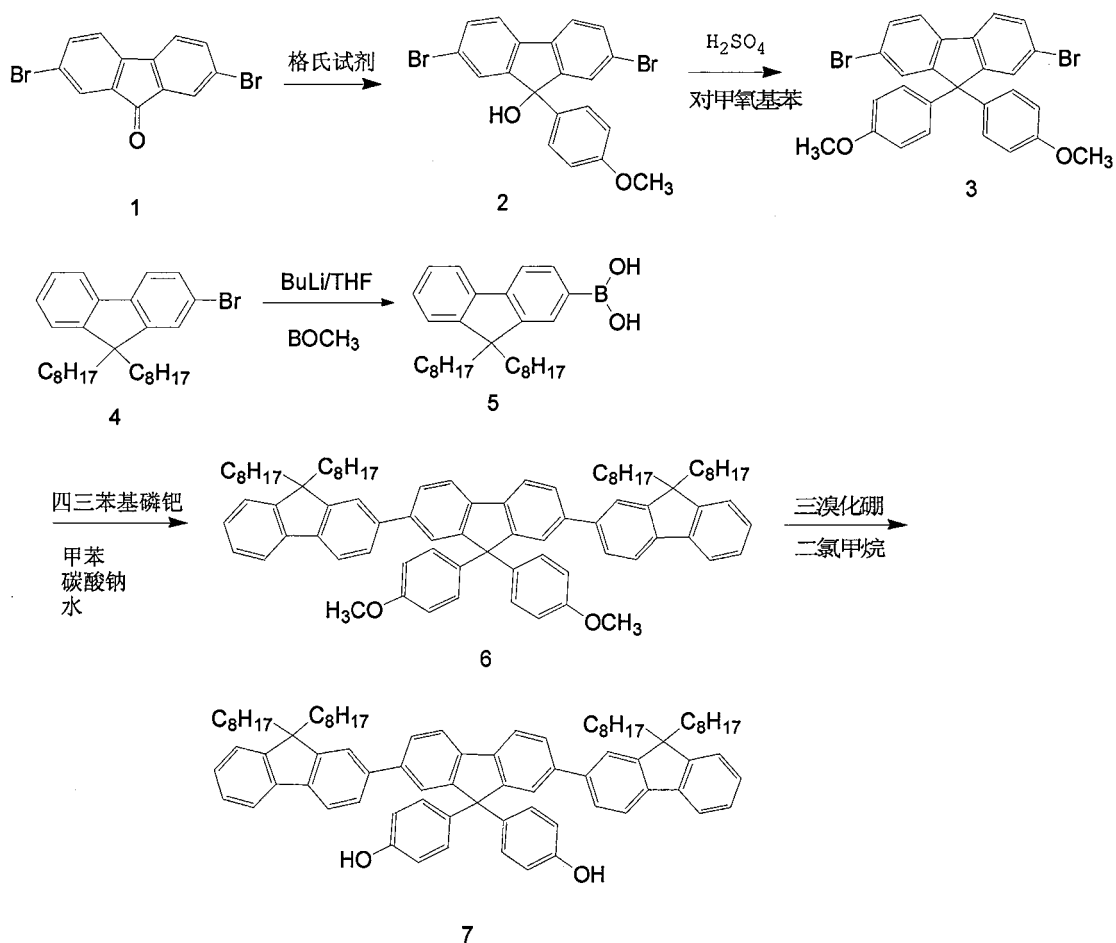
图6 是实施例7中聚合物的电致发光性能曲线

具体实施方式

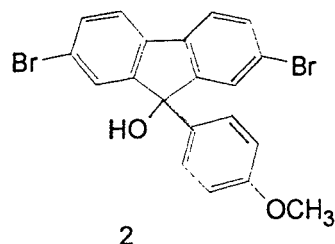
实施例1

(一)、 酚单体的合成:

酚单体的合成的技术路线如下:

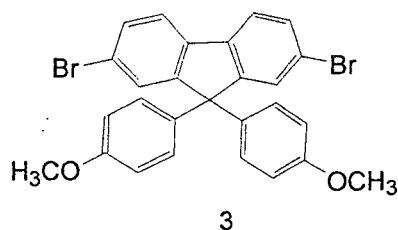


①. 9-(4-甲氧基苯)-2,7-二溴-9-羟基芴的制备:



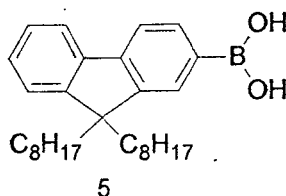
在滴液漏斗中加入对溴本甲醚 (5.1g, 27 mmol) 和 50ml 的无水乙醚, 往 100ml 的反应瓶中加入 0.7g 镁粉, 在格式试剂引发后, 慢慢滴加溶液并保持微沸, 滴完后, 加热回流 3 小时, 然后冷却到室温, 慢慢加入 5g 2,7-二溴代芴酮 1 固体, 加完后加热回流 3 小时, 待反应冷却后缓慢倒入水中, 用大量乙醚萃取, 干燥, 浓缩, 最后用 PE/DCM 体积比为 5:2 柱分离。得到 9-(4-甲氧基苯)-2,7-二溴-9-羟基芴。(产率: 92%)。

②. 2,7-二溴-9,9-二-(4-甲氧基苯)-芴的制备:



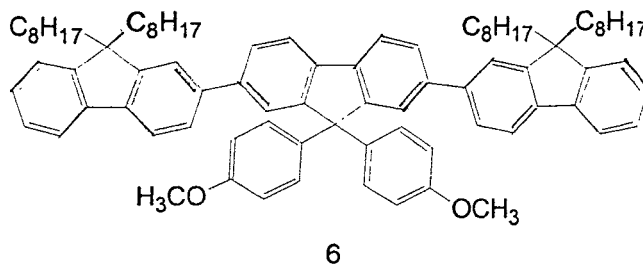
10 mmol 9-(4-甲氧基苯)-2,7-二溴-9-羟基芴 2 溶解在 9ml 干燥的苯甲醚中, 然后慢慢滴加入 2ml 浓硫酸和 9ml 苯甲醚的混合物中, 反应体系呈红棕色。滴完后在 100 °C 回流 90 分钟。待反应冷却后缓慢倒入水中, 倒入 K₂CO₃ 水溶液, 二氯甲烷萃取, MgSO₄ 干燥, 浓缩, 上硅胶柱色谱分离, 淋洗剂为石油醚/二氯甲烷体积比为 5:2, 得到 2,7-二溴-9,9-二-(4-甲氧基苯)-芴。(产率: 78%)。

③. 9,9-二辛烷基-2-芴基硼酸的制备:



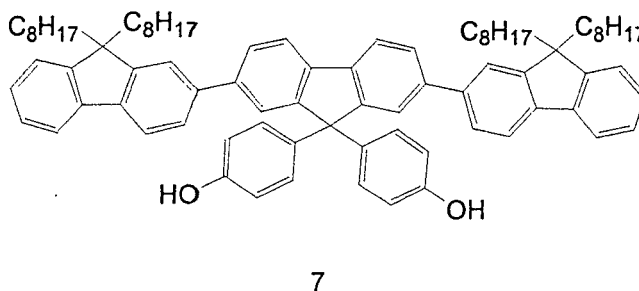
在容器中加入原料 9,9-二辛烷基-2-溴代芴 4 (1 毫摩尔), 加入无水四氢呋喃, -78 摄氏度下, 滴加 1 毫摩尔丁基锂, 1 小时后, 加入 2 毫摩尔硼酸三甲酯, 1 小时后加入 4 毫升 2M 盐酸, 半小时后萃取, 过柱分离得产物 5。

④. 2,7-二(9,9-二辛烷基-2-茚基)-9,9-二-4-苯甲氧基茱的制备:



这个化合物是由②制备的2,7-二溴-9,9-二-(4-甲氧基苯)-茱和③制备的9,9-二辛烷基-2-茱硼酸用 Suzuki 反应合成得到,并用 PE/EA 体积比为 40:1 的淋洗剂柱色谱分离。得到 2,7-二(9,9-二辛烷基-2-茉基)-9,9-二-4-苯甲氧基茉。(产率: 80%)。

⑤. 2,7-二(9,9-二辛烷基-2-茉基)-9,9-二-4-苯酚基-茉的制备:

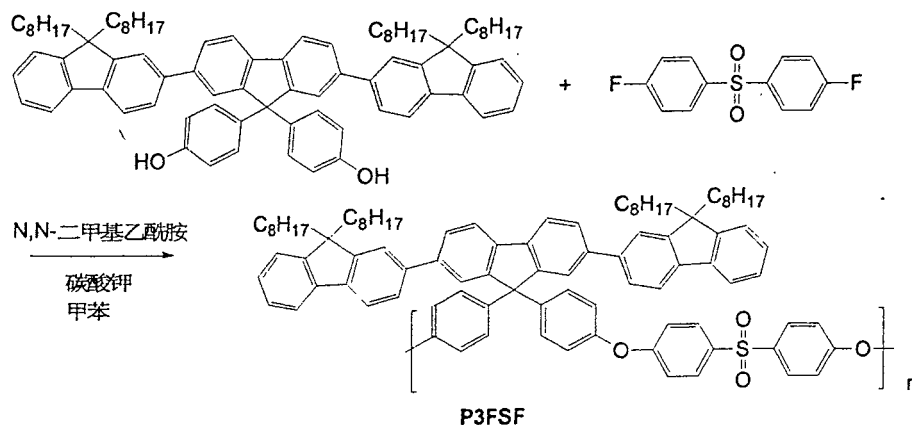


在 0°C 下, 20mmol 的 1.0M 的三溴化硼二氯甲烷溶液慢慢滴入④制备的 2,7-二(9,9-二辛烷基-2-茉基)-9,9-二-4-苯甲氧基茉 6 的二氯甲烷溶液, 然后搅拌过夜。柱分离得到酚单体 2,7-二(9,9-二辛烷基-2-茉基)-9,9-二-4-苯酚基-茉。(产率: 98%)

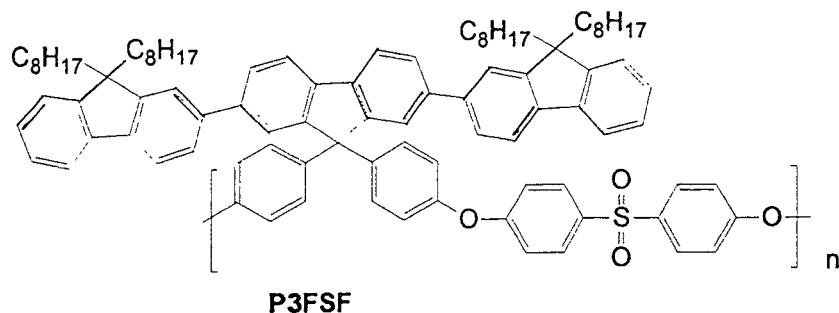
(二)、氟单体来源: 商业采购。

(三)、聚合反应制备蓝色聚芳醚高分子电致发光材料(即合成聚合物 P3FSF):

合成聚合物 P3FSF 的路线:



合成聚合物 P3FSF 的步骤和条件:



10ml 反应瓶中加入 0.5mmol 酚单体, 0.5mmol 对氟二苯砜和 5ml 甲苯, 5mlDMSO 及过量的 K_2CO_3 (0.166g, 1.2 mmol)。反应先在 $140^\circ C$ 下停留 1 小时以除去水。然后反应升到 $160^\circ C$ 继续反应 20 小时。反应完后, 溶入氯仿, 水洗致中性, 干燥, 浓缩到大约 5ml 左右, 在甲醇中沉降, 如此反复三遍, 得到白色聚合物 P3FSF 即蓝色聚芳醚高分子电致发光材料。(产率: 70%)

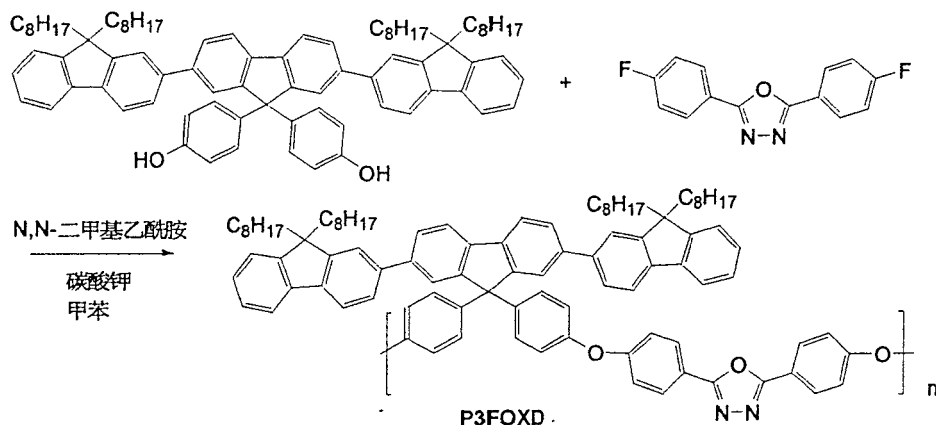
实施例 2

(一)、酚单体的合成: 同实施例 1;

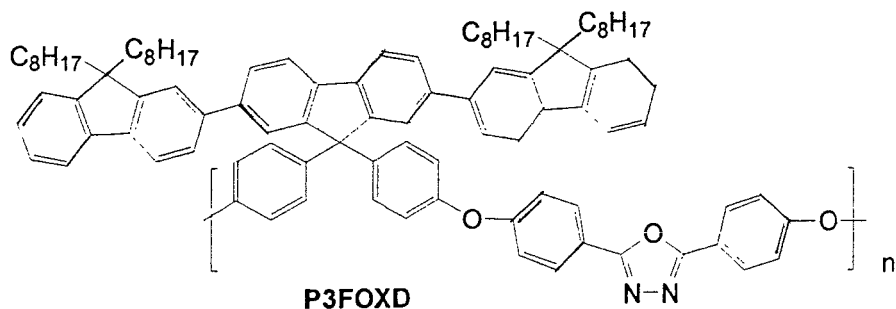
(二)、氟单体合成路线: 合成同文献 《Shiao-Wen Hwang; Yun Chen, *Macromolecules* 2002, **35**, 5438-5443》;

(三)、聚合反应制备蓝色聚芳醚高分子电致发光材料(即合成聚合物 P3FOX D):

合成聚合物 P3FOX D 的路线:



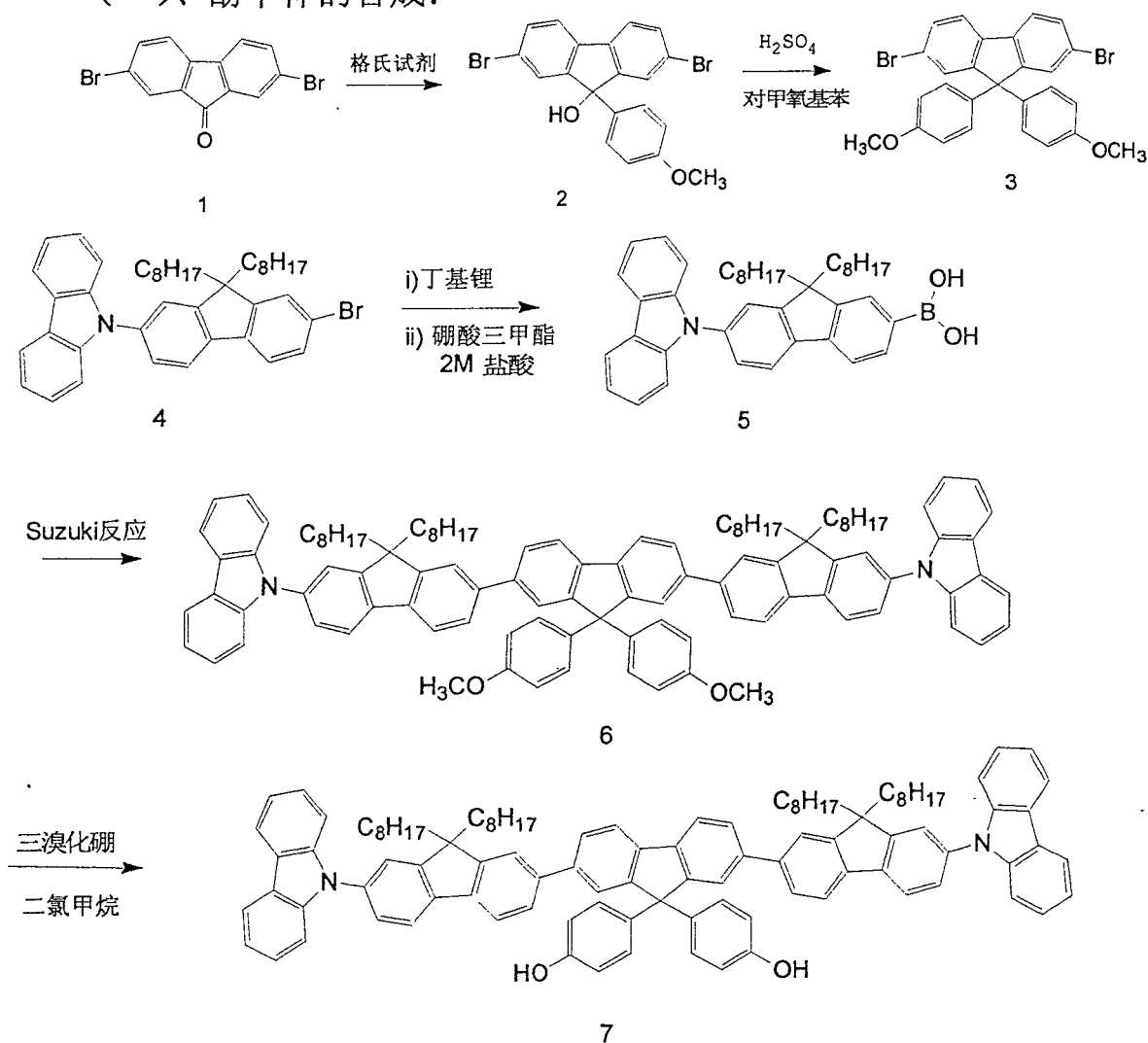
合成聚合物 P3FOX D:



的步骤和条件: 10ml 反应瓶中加入 0.5mmol 酚单体, 0.5mmol 氟单体和 5ml 甲苯, 5mlDMAc 及过量的 K_2CO_3 (0.166g, 1.2 mmol)。反应先在 $140^\circ C$ 下停留 1 小时以除去水。然后反应升到 $160^\circ C$ 继续反应 20 小时。反应完后, 溶入氯仿, 水洗致中性, 干燥, 浓缩到大约 5ml 左右, 在甲醇中沉降, 如此反复三遍, 得到白色聚合物 P3FOXO 即蓝色聚芳醚高分子电致发光材料。(产率: 70%)

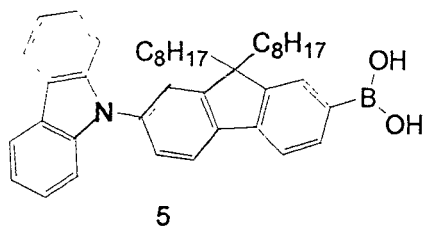
实施例 3

(一)、酚单体的合成:



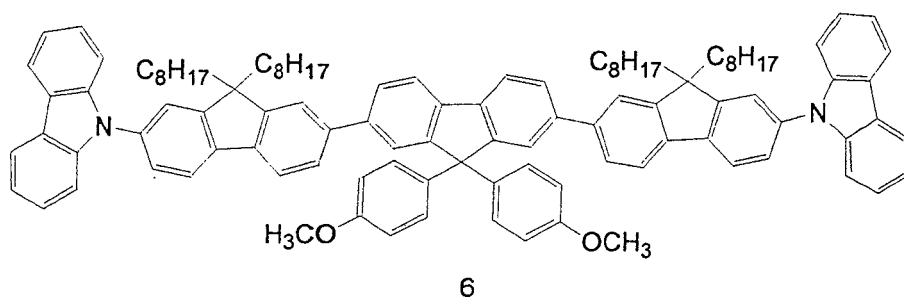
①. 2,7-二溴-9,9-二-(4-甲氧基苯)-芴3的合成同实施例1。

②. 2-N-咔唑-9,9-二辛烷芴-7-硼酸的制备:



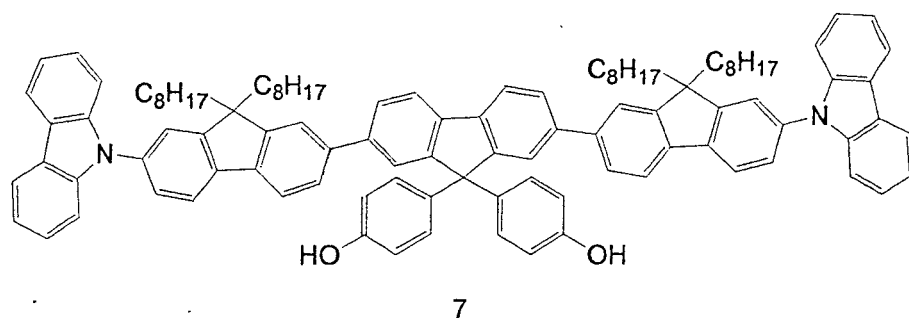
在容器中加入原料 2-N-咔唑-7-溴-9,9-二辛烷芴 4 (1 毫摩尔), 加入无水四氢呋喃, -78 摄氏度下, 滴加 1 毫摩尔丁基锂, 1 小时后, 加入 2 毫摩尔硼酸三甲酯, 1 小时后加入 4 毫升 2M 盐酸, 半小时后萃取, 过柱分离得产物 5。

③. 2,7-二(2-N-咔唑-9,9-二辛烷-7-芴基)-9,9-二-4-甲氧基苯芴的制备:



这个化合物是用 Suzuki 反应由 2,7-二溴-9,9-二-(4-甲氧基苯)-芴 3 (施实例 1) 和 2-N-咔唑-9,9-二辛烷芴硼酸 5 合成得到, 体积比为 40:1 的石油醚/乙酸乙酯作为淋洗剂柱分离得到产物 6。(产率: 80%)

④. 2,7-二(2-N-咔唑-9,9-二辛烷-7-芴基)-9,9-二-4-苯酚芴的制备:

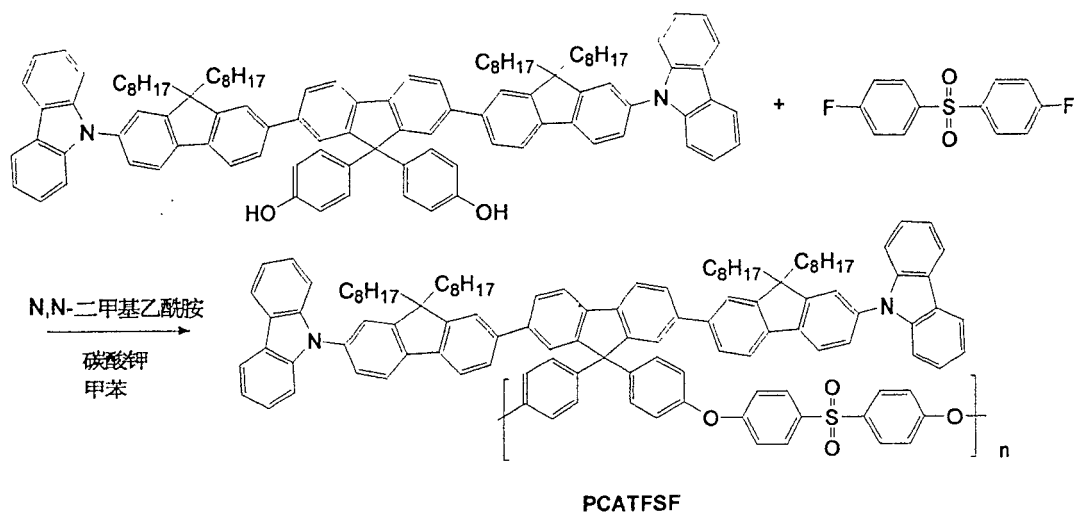


在 0°C 下, 20mmol 的 1.0M 的三溴化硼二氯甲烷溶液慢慢滴入 2,7-二(2-N-咔唑-9,9-二辛烷-7-芴基)-9,9-二-4-甲氧基苯芴 6 的二氯甲烷溶液, 然后搅拌过夜。用二氯甲烷/石油醚体积比为 5:1 柱分离。(产率: 98%)

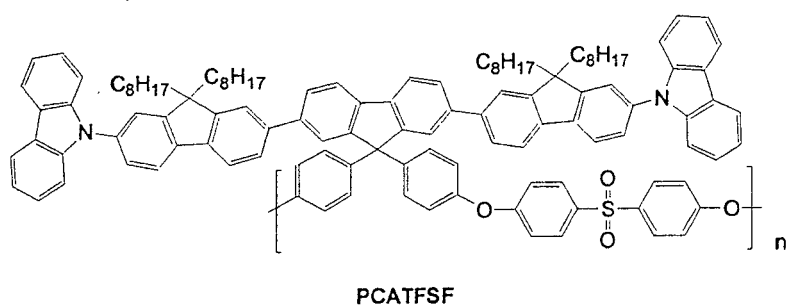
(二)、氟单体来源： 商业采购。

(三)、聚合反应制备 蓝色聚芳醚高分子 电致发光材料（即合成聚合物 PCATFSF）：

合成聚合物 PCATFSF 的路线如下：



合成聚合物 PCATFSF：



的步骤和条件：10ml 反应瓶中加入 0.5mmol 酚单体，0.5mmol 对氟二苯砜和 5ml 甲苯，5ml DMSO 及过量的 K_2CO_3 (0.166g, 1.2 mmol)。反应先在 140 °C 下停留 1 小时以除去水。然后反应升到 160 °C 继续反应 20 小时。反应完后，溶入氯仿，水洗致中性，干燥，浓缩到大约 5ml 左右，在甲醇中沉降，如此反复三遍，得到白色聚合物 PCATFSF 即蓝色聚芳醚高分子电致发光材料。（产率： 70%）

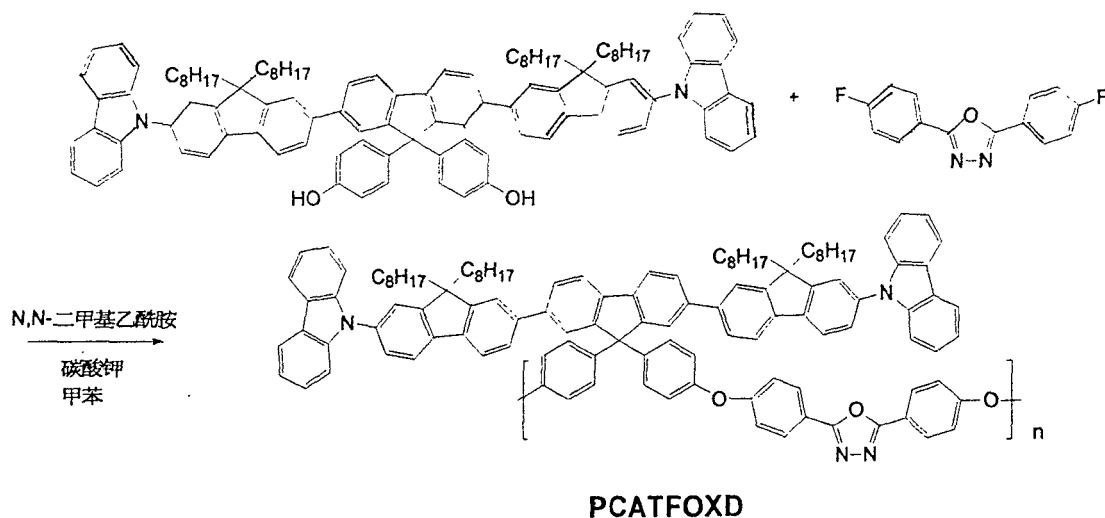
实施例 4

(一)、酚单体的合成： 同实施例 3

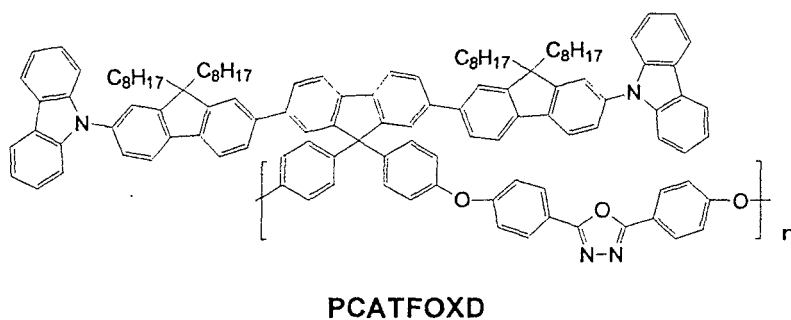
(二)、氟单体合成路线： 同实施例 2

(三)、聚合反应制备 蓝色聚芳醚高分子 电致发光材料（即合成聚合物 PCATFOX）：

合成聚合物 PCATFOX D 的路线如下:



合成聚合物 PCATFOX D:

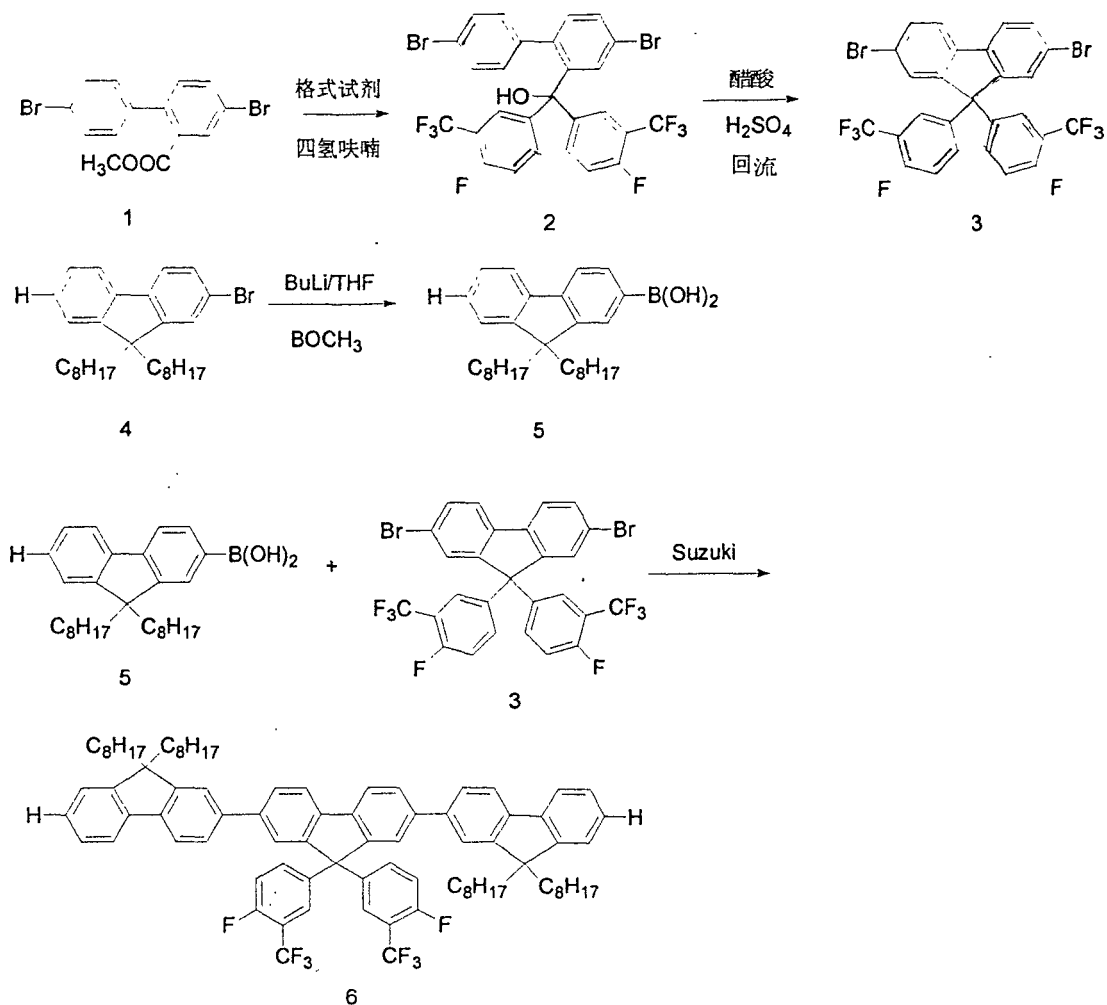


的步骤和条件: 10ml 反应瓶中加入 0.5mmol 酚单体, 0.5mmol 氟单体和 5ml 甲苯, 5ml DMSO 及过量的 K_2CO_3 (0.166g, 1.2 mmol)。反应先在 140 °C 下停留 1 小时以除去水。然后反应升到 160 °C 继续反应 20 小时。反应完后, 溶入氯仿, 水洗致中性, 干燥, 浓缩到大约 5ml 左右, 在甲醇中沉降, 如此反复三遍, 得到白色聚合物 PCATFOX D 即蓝色聚芳醚高分子电致发光材料。(产率: 70%)

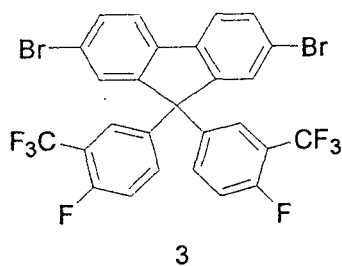
实施例 5:

(一)、酚单体的合成: 商业采购

(二)、氟单体的合成:

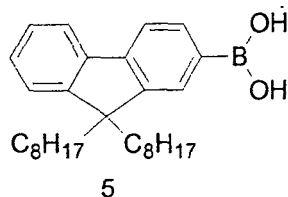


①. 2, 7-二溴-9, 9-二(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴的制备:



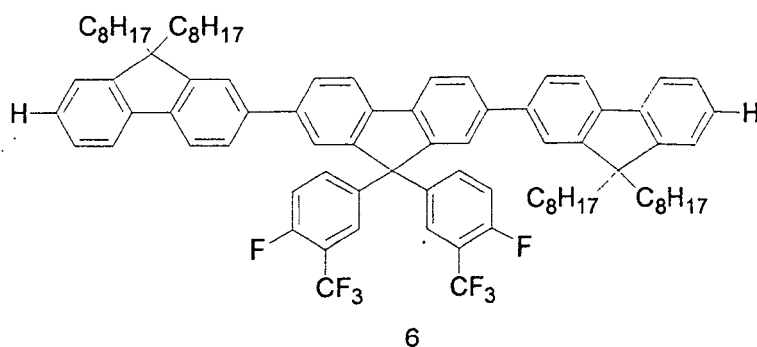
5-溴-2-氟苯三氟化物 (6g, 24.0 mmol) 的格式试剂加入 2-(4-溴苯基)-5-溴苯甲酸甲酯 1(1.5 g, 4.0 mmol) 回到室温, 回流半小时, 萃取, 干燥, 柱分离得产物 2, 将产物 2 加入 10%硫酸体系中回流 3 小时得到产物 3。

②. 9,9-二辛烷基-2-芴基硼酸的制备:



在容器中加入原料 9,9-二辛烷基-2-溴代芴 4 (1 毫摩尔), 加入无水四氢呋喃, -78°C 下, 滴加 1 毫摩尔丁基锂, 1 小时后, 加入 2 毫摩尔硼酸三甲酯, 1 小时后加入 4 毫升 2M 盐酸, 半小时后萃取, 过柱分离得产物 5。

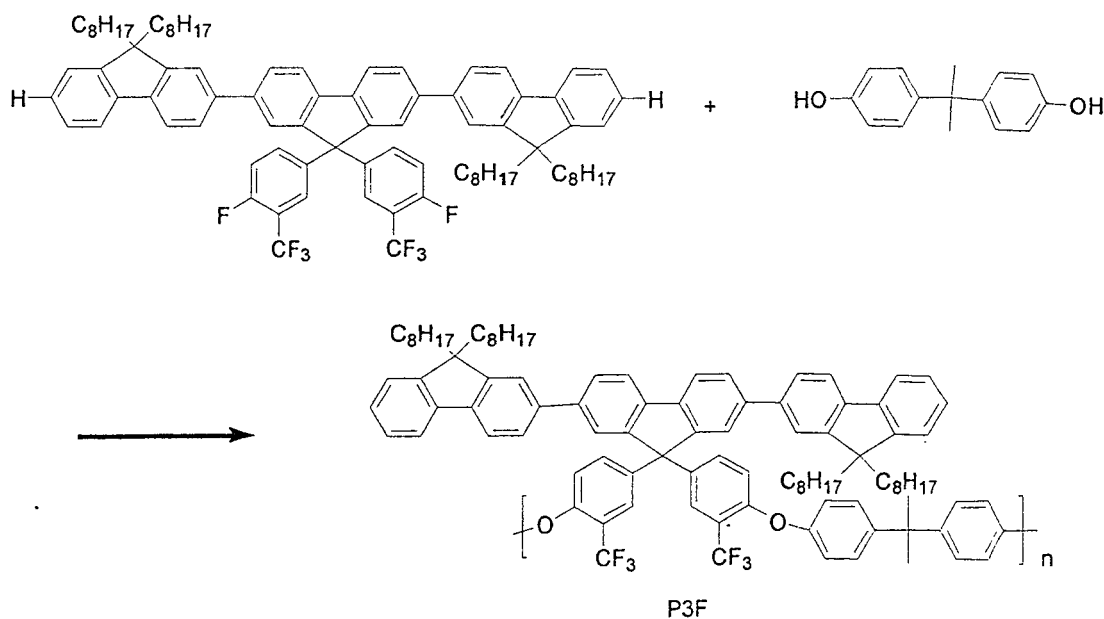
③. 2,7-二(9,9-二辛烷基-2-芴基)-9,9-(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴的制备:



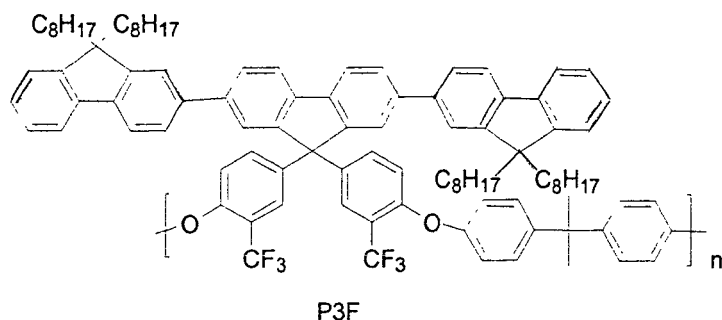
将甲苯和 2.0M K_2CO_3 的水溶液 (15 倍, 甲苯/水 3: 2) 加入到装有 1 摩尔 2,7-二溴-9,9-二(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴 3 的圆底烧瓶中, 加入芴的单硼酸 5 (2.2 倍), 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3 mol %)。反应在 80°C 下过夜, 然后萃取, 干燥, 柱分离。

(三)、聚合反应制备蓝色聚芳醚高分子电致发光材料 (即合成聚合物 P3F):

合成聚合物 P3F 的路线如下:



合成聚合物 P3F:

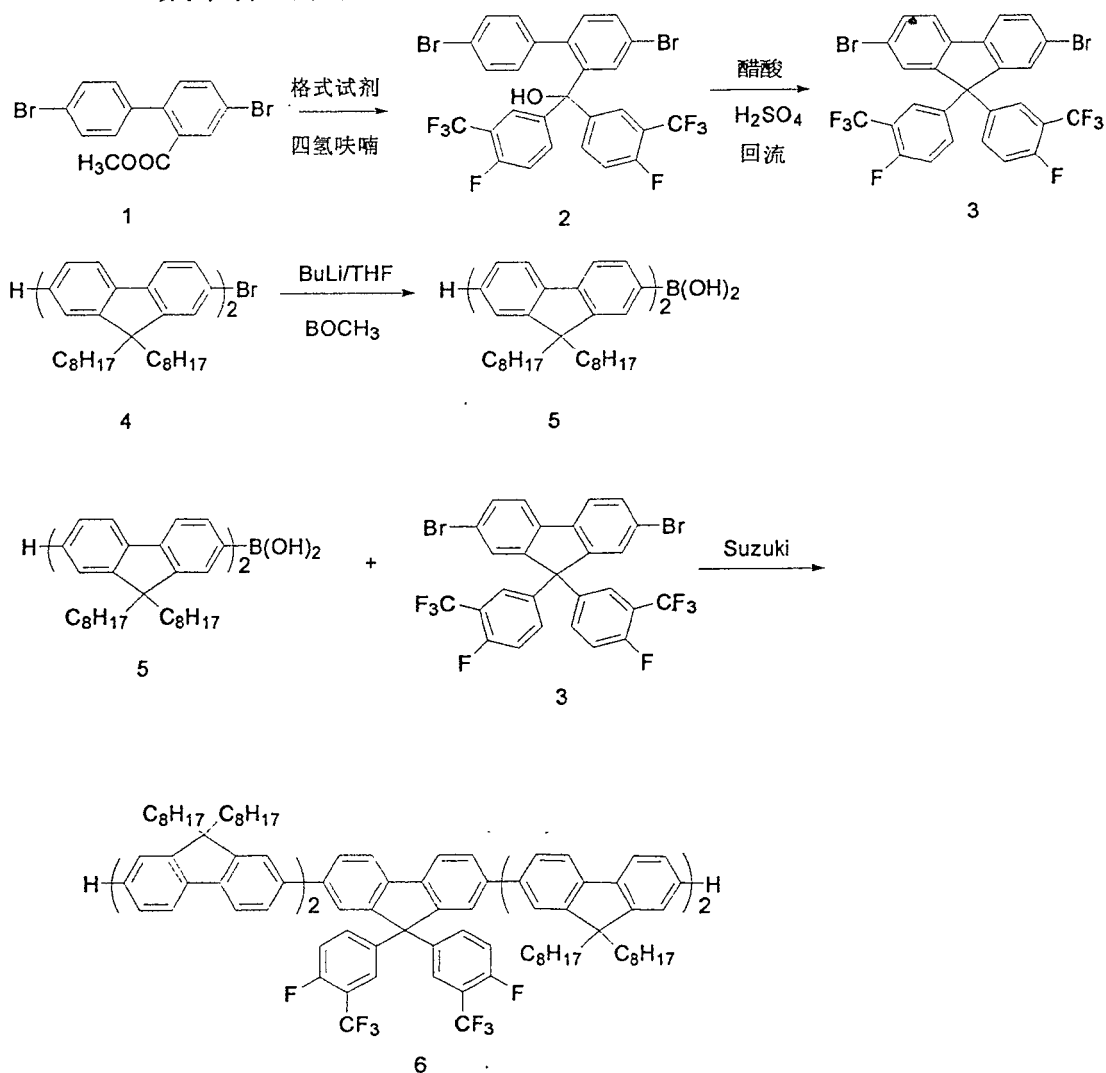


的合成的步骤和条件: 10ml 反应瓶中加入 0.5mmol 酚单体, 0.5mmol 氟单体和 5ml 甲苯, 5ml DMSO 及过量的 K_2CO_3 (0.166g, 1.2 mmol)。反应先在 $140^\circ C$ 下停留 1 小时以除去水。然后反应升到 $160^\circ C$ 继续反应 20 小时。反应完后, 溶入氯仿, 水洗致中性, 干燥, 浓缩到大约 5ml 左右, 在甲醇中沉降, 如此反复三遍, 得到白色聚合物 P3F 即蓝色聚芳醚高分子电致发光材料。(产率: 70%)

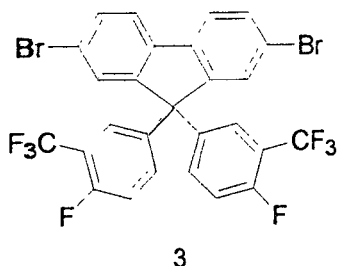
实施例 6

(一)、酚单体的合成: 商业采购

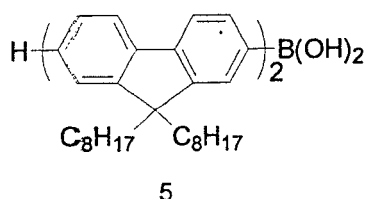
(二)、氟单体的合成:



- ① 2, 7-二溴-9, 9-二(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴的制备:
同实施例 5。

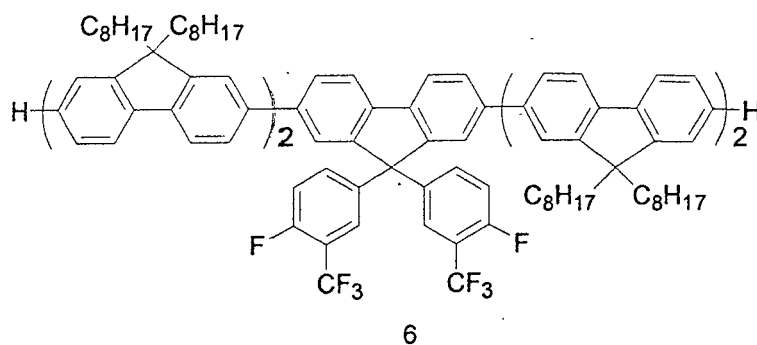


- ② 2-(9, 9-二辛基-2-芴基)-9, 9-二辛基-芴-7-硼酸的制备:



在容器中加入原料 2-(9, 9-二辛基-2-芴基)-9, 9-二辛基-7-溴-芴 4 (1 毫摩尔), 加入无水四氢呋喃, -78 摄氏度下, 滴加 1 毫摩尔丁基锂, 1 小时后, 加入 2 毫摩尔硼酸三甲酯, 1 小时后加入 4 毫升 2M 盐酸, 半小时后萃取, 过柱分离得产物 5。

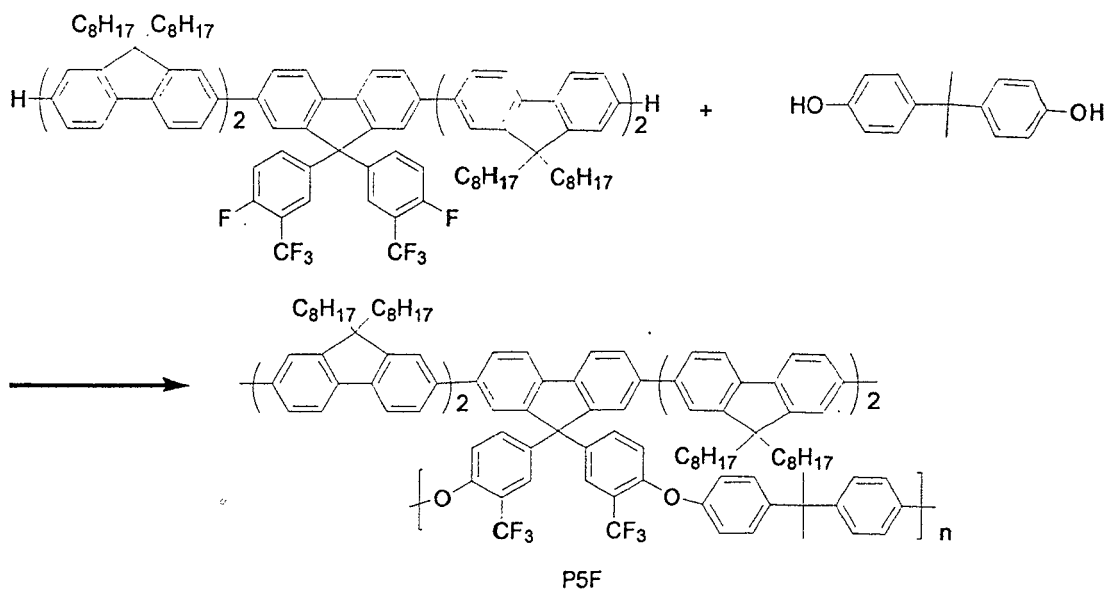
- ③ 2, 7-二[2-(9, 9-二辛烷基-2-芴基)-9, 9-二辛烷基-7-芴基]-9, 9-(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴的制备:



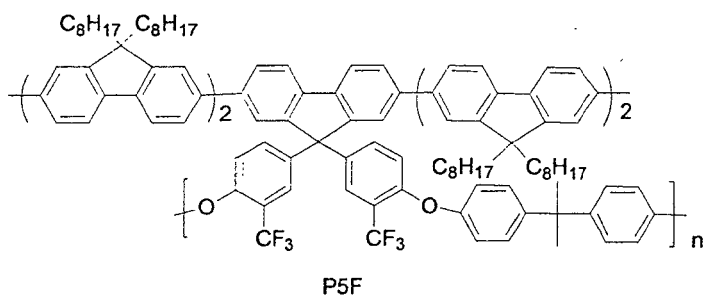
将甲苯和 2.0M K_2CO_3 的水溶液 (15 倍, 甲苯/水 3: 2) 加入到装有 1 摩尔的 2, 7-二溴-9, 9-二(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴 3 的圆底烧瓶中, 加入 2-(9, 9-二辛基-2-芴基)-9, 9-二辛基-芴-7-硼酸 5 (2.2 倍), 和 $Pd(PPh_3)_4$ (3 mol %)。反应在 80 °C 下过夜, 然后萃取, 干燥, 柱分离。

(三)、聚合反应制备 蓝色聚芳醚高分子 电致发光材料 (即聚合物 P5F 的合成):

合成聚合物 P5F 的路线如下:



聚合物 P5F:

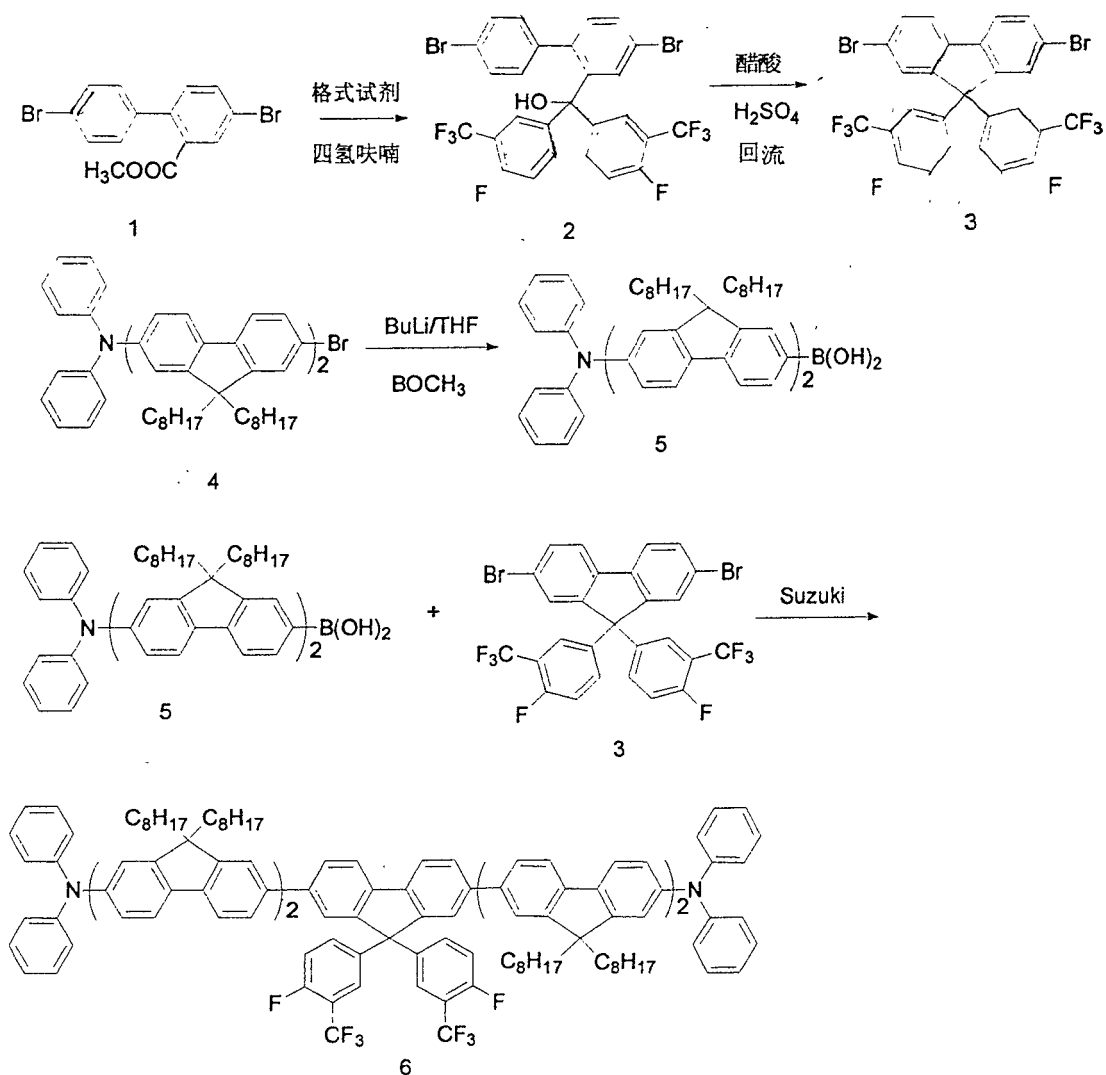


的合成的步骤和条件: 10ml 反应瓶中加入 0.5mmol 酚单体, 0.5mmol 氟单体和 5ml 甲苯, 5ml DMSO 及过量的 K_2CO_3 (0.166g, 1.2 mmol)。反应先在 $140^\circ C$ 下停留 1 小时以除去水。然后反应升到 $160^\circ C$ 继续反应 20 小时。反应完后, 溶入氯仿, 水洗致中性, 干燥, 浓缩到大约 5ml 左右, 在甲醇中沉降, 如此反复三遍, 得到聚合物 P5F 即蓝色聚芳醚高分子电致发光材料。 (产率: 70%)

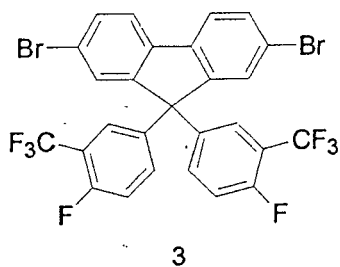
实施例 7

(一)、酚单体的合成: 商业采购

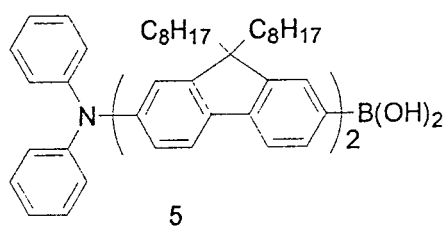
(二) 氟单体的合成:



- ①. 2, 7-二溴-9, 9-二(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴的制备:
同实施例 5。

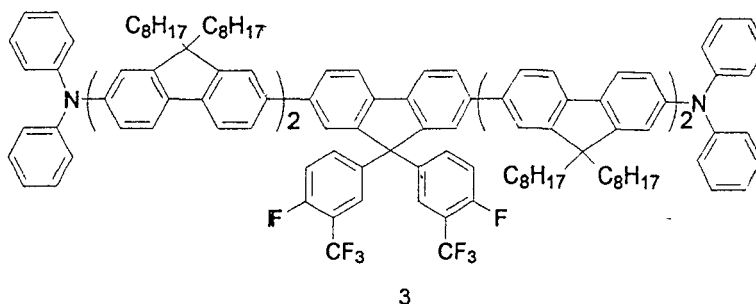


- ②. 2-[2-(N,N-二苯基胺基)-9,9-二辛烷基-7-芴基]-9,9-二辛烷基-芴-7-硼酸的制备:



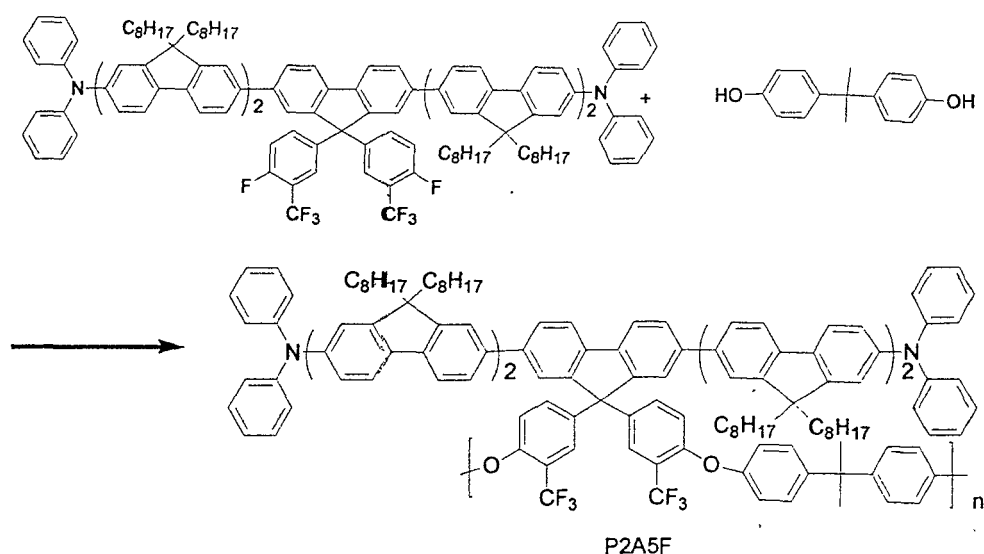
在容器中加入原料 2-[2-(N,N-二苯基氨基)-9,9-二辛烷基-7-苄基]-9,9-二辛烷基-7-溴-苄 4 (1 毫摩尔), 加入无水四氢呋喃, -78 摄氏度下, 滴加 1 毫摩尔丁基锂, 1 小时后, 加入 2 毫摩尔硼酸三甲酯, 1 小时后加入 4 毫升 2M 盐酸, 半小时后萃取, 过柱分离得产物 5。

③. 2,7-二{2-[2-(N,N-二苯基氨基)-9,9-二辛烷基-7-苄基]-9,9-二辛烷基-7-苄基}-9,9-(3-三氟甲基-4-氟苯基)苄的制备:

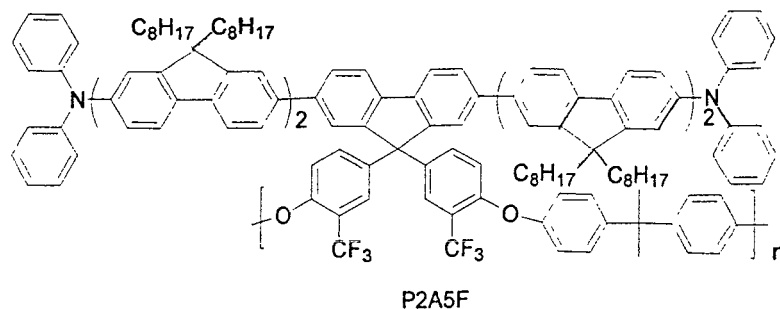


将甲苯和 2.0M K_2CO_3 的水溶液 (15 倍, 甲苯/水 3: 2) 加入到装有 1 摩尔的 2,7-二溴-9,9-二(3-三氟甲基-4-氟苯基)苄 3 的圆底烧瓶中, 加入 2-[2-(N,N-二苯基氨基)-9,9-二辛烷基-7-苄基]-9,9-二辛烷基-7-硼酸 5 (2.2 倍), 和 $Pd(PPh_3)_4$ (3 mol %). 反应在 80 °C 下过夜, 然后萃取, 干燥, 柱分离。

(三)、聚合反应制备蓝色聚芳醚高分子电致发光材料(即聚合物 P2A5F 的合成):
合成聚合物 P2A5F 的路线如下:



聚合物 P2A5F:

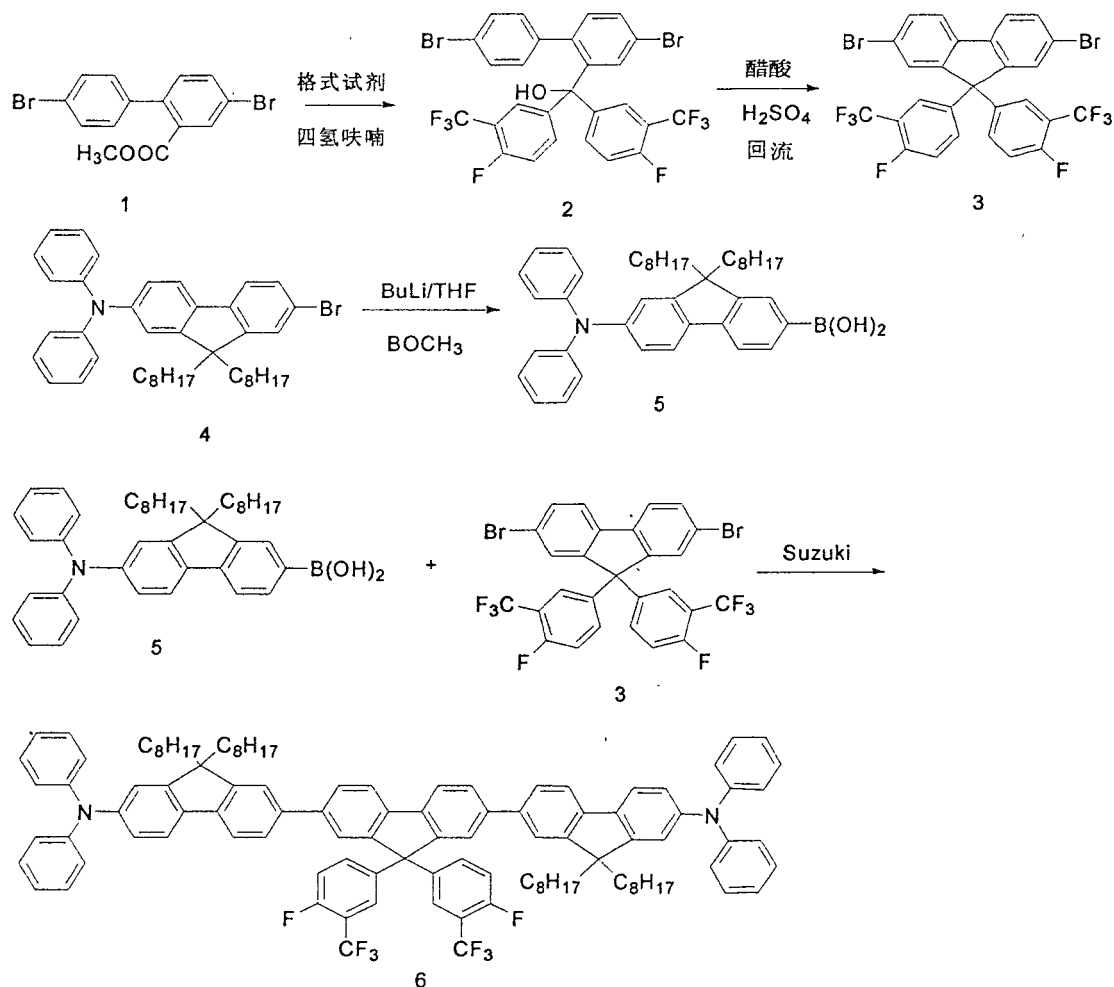


的合成步骤和条件：10ml 反应瓶中加入 0.5mmol 酚单体，0.5mmol 氟单体和 5ml 甲苯，5ml DMSO 及过量的 K_2CO_3 (0.166g, 1.2 mmol)。反应先在 $140^\circ C$ 下停留 1 小时以除去水。然后反应升到 $160^\circ C$ 继续反应 20 小时。反应完后，溶入氯仿，水洗致中性，干燥，浓缩到大约 5ml 左右，在甲醇中沉降，如此反复三遍，得到聚合物 P2A5F 即蓝色聚芳醚高分子电致发光材料。（产率：70%）

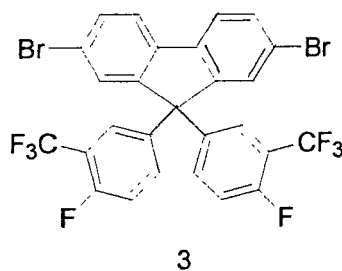
实施例 8

（一）、酚单体的合成：商业采购

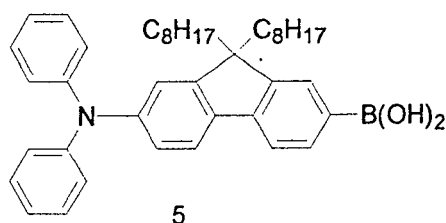
（二）、氟单体的合成：



- ① 2, 7-二溴-9, 9-二(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴的制备:
同实施例 5。

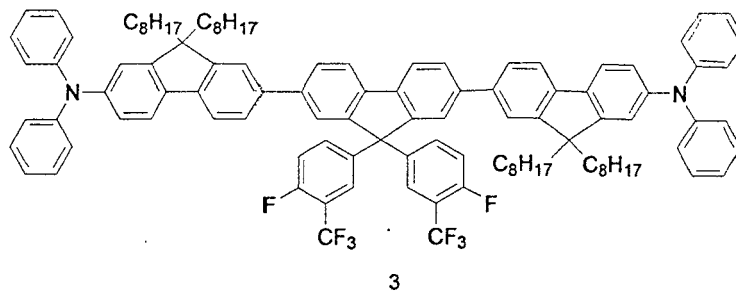


- ②. 2-(N,N-二苯基氨基)-9,9-二辛烷基-芴-7-硼酸的制备:



在容器中加入原料 2-(N,N-二苯基氨基)-9,9-二辛基-7-溴-芴 4 (1 毫摩尔), 加入无水四氢呋喃, -78 摄氏度下, 滴加 1 毫摩尔丁基锂, 1 小时后, 加入 2 毫摩尔硼酸三甲酯, 1 小时后加入 4 毫升 2M 盐酸, 半小时后萃取, 过柱分离得产物 5。

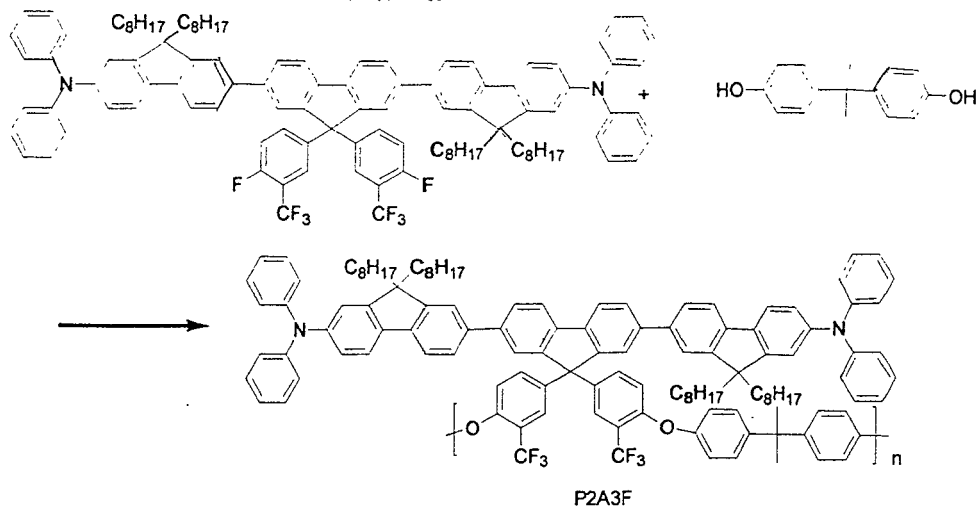
- ③. 2,7-二[2-(N,N-二苯基氨基)-9,9-二辛烷基-7-芴基]-9,9-(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴的制备:



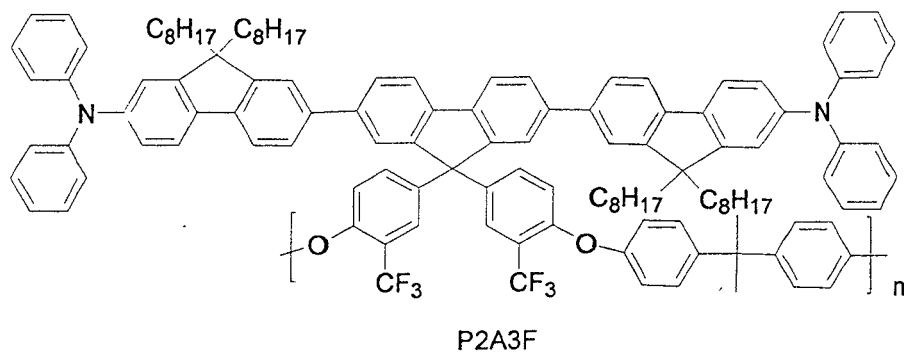
将甲苯和 2.0M K_2CO_3 的水溶液 (15 倍, 甲苯/水 3: 2) 加入到装有 1 摩尔的 2,7-二溴-9,9-二(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴 3 的圆底烧瓶中, 加入 2-(N,N-二苯基氨基)-9,9-二辛烷基-芴-7-硼酸 5 (2.2 倍), 和 $Pd(PPh_3)_4$ (3 mol %)。反应在 80 °C 下过夜, 然后萃取, 干燥, 柱分离。

(三)、聚合反应制备 蓝色聚芳醚高分子 电致发光材料 (即聚合物 P2A3F 的合成):

合成聚合物 P2A3F 的路线如下:



聚合物 P2A3F:

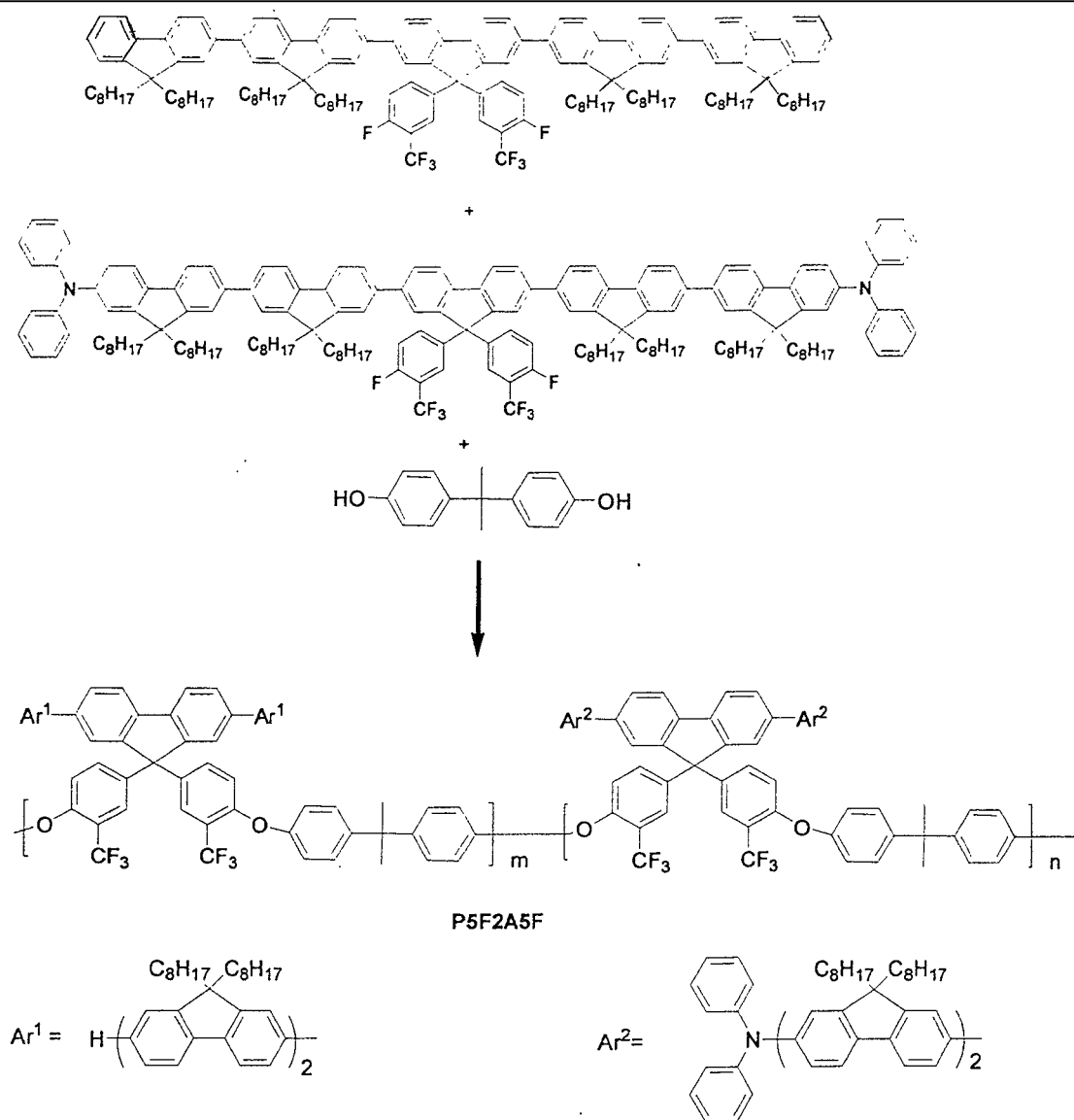


的合成步骤和条件: 10ml 反应瓶中加入 0.5mmol 酚单体, 0.5mmol 氟单体和 5ml 甲苯, 5ml DMSO 及过量的 K_2CO_3 (0.166g, 1.2 mmol)。反应先在 $140^\circ C$ 下停留 1 小时以除去水。然后反应升到 $160^\circ C$ 继续反应 20 小时。反应完后, 溶入氯仿, 水洗致中性, 干燥, 浓缩到大约 5ml 左右, 在甲醇中沉降, 如此反复三遍, 得到聚合物 P2A3F 即蓝色聚芳醚高分子电致发光材料。(产率: 70%)

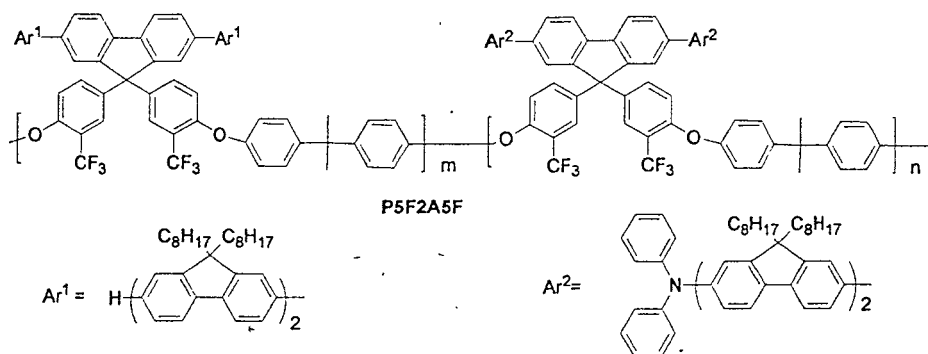
实施例 9

- (一)、酚单体的合成: 商业采购
- (二)、氟单体的合成: 同实施例 6 和实施例 7
- (三)、聚合反应制备 蓝色聚芳醚高分子 电致发光材料 (即聚合物 P5F2A5F):

聚合反应制备 蓝色聚芳醚高分子电致发光材料的路线如下:



聚合反应制备蓝色聚芳醚高分子电致发光材料:



的合成步骤和条件如下: 2,7-二[2-(9,9-二辛烷基-2-苄基)-9,9-二辛烷基-7-苄基]-9,9-(3-三氟甲基-4-氟苯基)苄(0.43mmol)和2,7-二{2-[2-(N,N-二苯基胺基)-9,9-二辛烷基-7-苄基]-9,9-二辛烷基-7-苄基}-9,9-(3-三氟甲基-4-氟

苯基) 芴(0.12mmol)加入到20ml 反应瓶中, 并加入0.5mmol 双酚A 单体, DMAc 及过量的 K_2CO_3 (0.166g, 1.2 mmol)。反应先在 $140^\circ C$ 下停留1 小时以除去水。然后反应升到 $180^\circ C$ 继续反应3 小时。反应完后, 溶入氯仿, 水洗致中性, 干燥, 浓缩到大约 5ml 左右, 在甲醇中沉降, 如此反复三遍, 得到微黄聚合物 P5F2A5F 即蓝色聚芳醚高分子电致发光材料。(产率: 70%)。

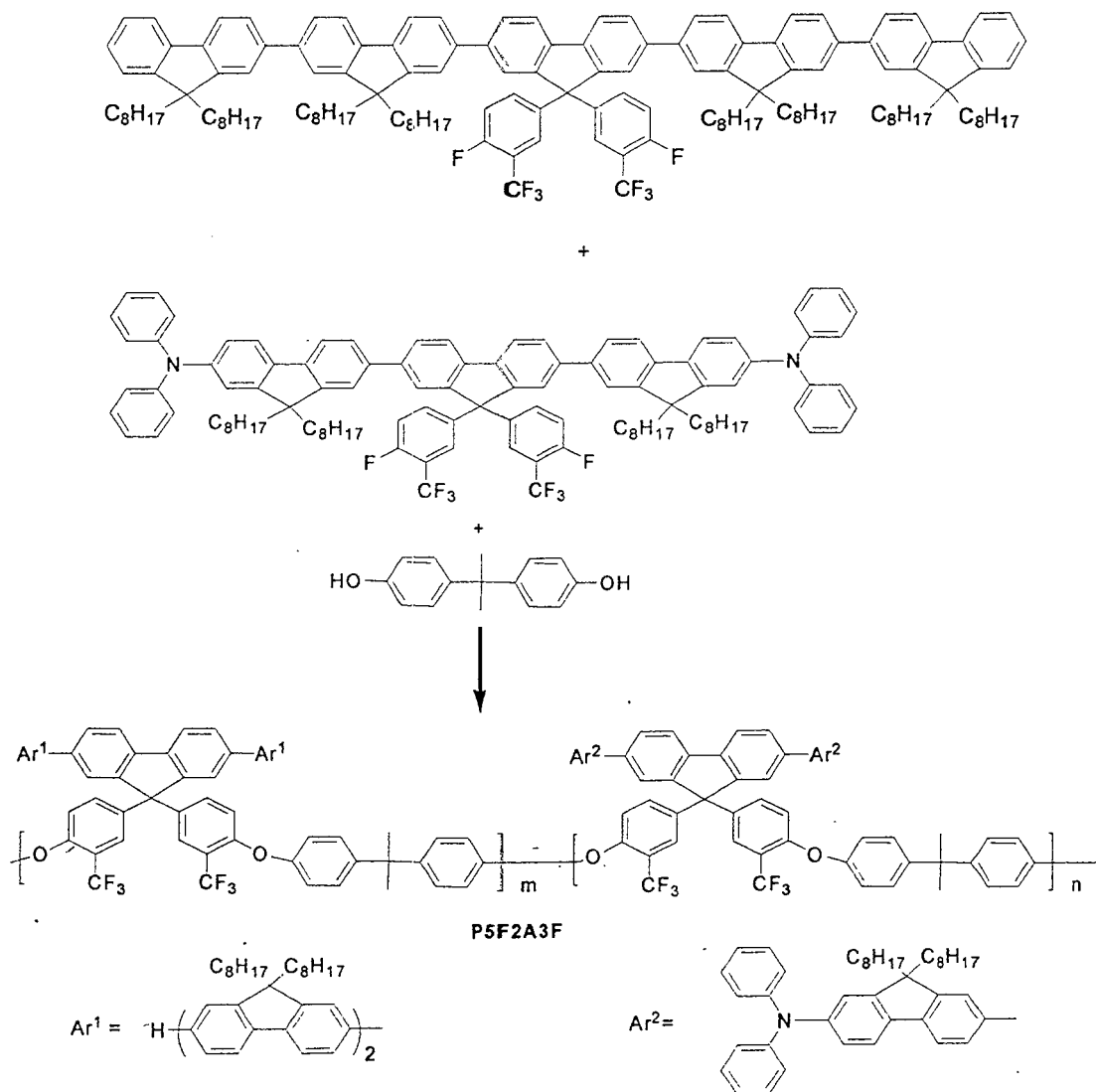
实施例 10

(一)、酚单体的合成: 商业采购

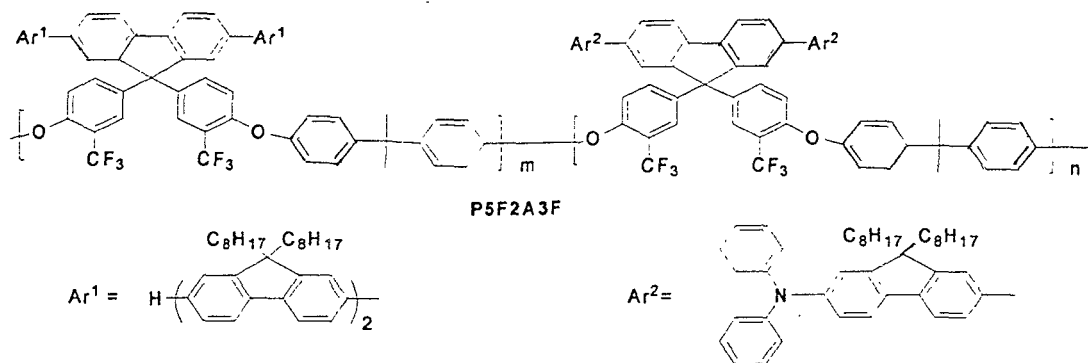
(二)、氟单体的合成: 同实施例 6 和实施例 8

(三)、聚合反应制备蓝色聚芳醚高分子电致发光材料(即聚合物 P5F2A3F):

聚合反应制备 蓝色聚芳醚高分子电致发光材料的路线如下:



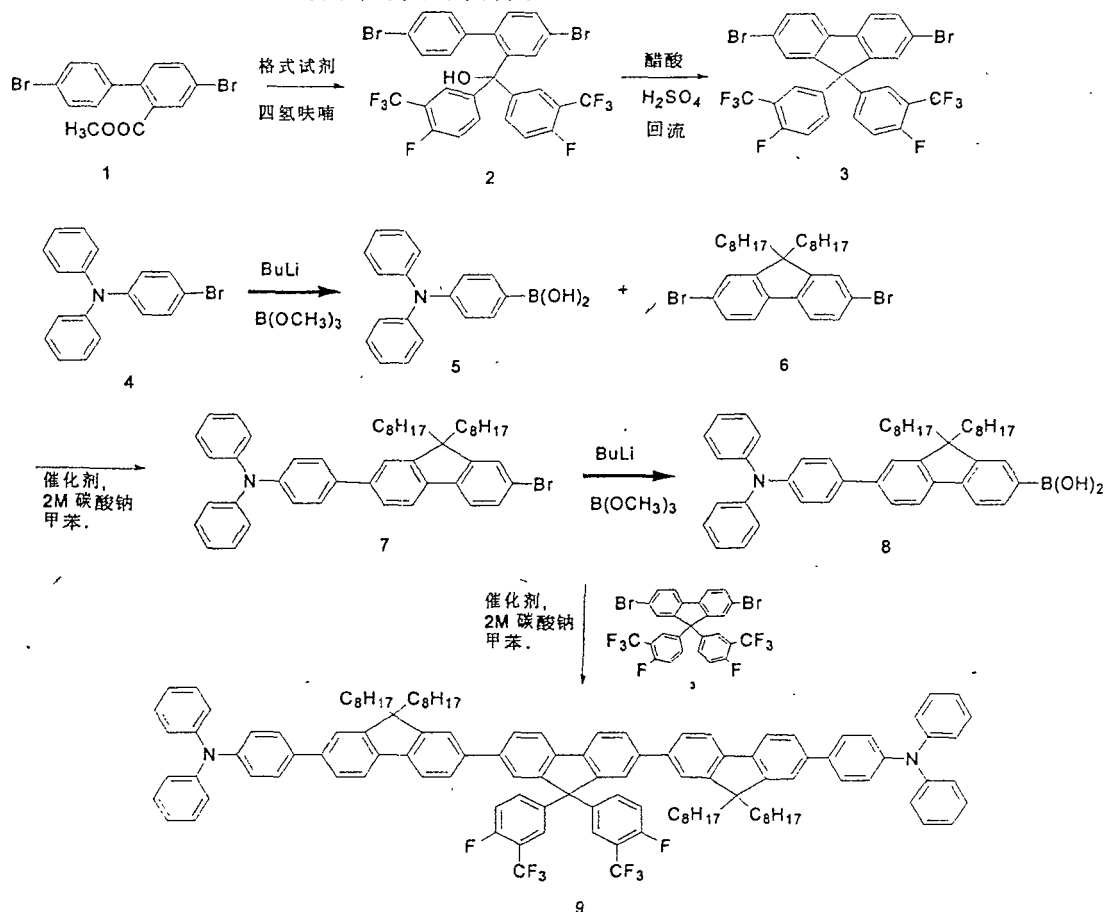
聚合反应制备蓝色聚芳醚高分子 电致发光材料:



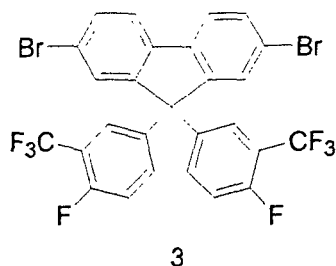
的合成步骤和条件如下：2, 7-二[2-(9, 9-二辛烷基-2-苄基)-9, 9-二辛烷基-7-苄基]-9, 9-(3-三氟甲基-4-氟苯基) 芴(0.25mmol) 和 2, 7-二[2-(N, N-二苯基胺基)-9, 9-二辛烷基-7-苄基]-9, 9-(3-三氟甲基-4-氟苯基) 芴的制备(0.15mmol)加入到 15ml 反应瓶中；并加入 0.5mmol 双酚 A 单体, DMSO 及过量的 K_2CO_3 (0.166g, 1.2 mmol)。反应先在 $140^\circ C$ 下停留 1 小时以除去水。然后反应升到 $170^\circ C$ 继续反应 20 小时。反应完后，溶入氯仿，水洗致中性，干燥，浓缩到大约 5ml 左右，在甲醇中沉降，如此反复三遍，得到微黄聚合物 P5F2A3F 即蓝色聚芳醚高分子电致发光材料。（产率：70%）。

实施例 11：（一）、酚单体的合成：商业采购

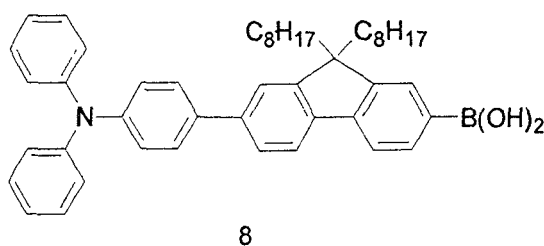
（二）、氟单体的合成：



①. 2, 7-二溴-9, 9-二(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴的制备: 同实施例 5。



②. 2-(4-(N,N-二苯基胺基)苯基)-9,9-二辛基芴-7-硼酸的制备:

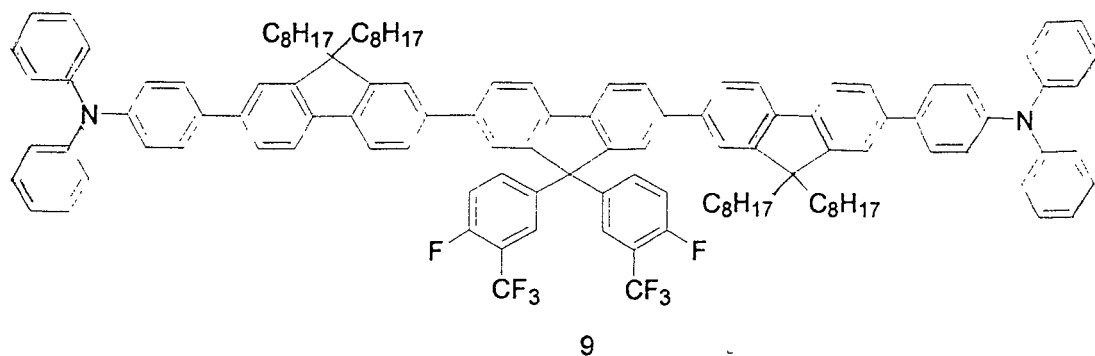


首先, 将 1 摩尔单溴三苯胺 4 溶于四氢呋喃 (THF) 中
-78°C 下加入 1-1.2 摩尔丁基锂 (BuLi), 再滴加 1-2 摩尔硼酸三甲酯 (BOCH₃),
酸化后柱分离, 得到单硼酸产物 5。

然后, 将 1 摩尔三苯胺单硼酸 2 和 2-3 摩尔的 9, 9-二辛基 2, 7-二溴
芴 6 用 Suzuki 偶联得 7。

在容器中加入原料 2-(N,N-二苯基胺基)-9,9-二辛基-7-溴-芴 7 (1
毫摩尔), 加入无水四氢呋喃, -78 摄氏度下, 滴加 1 毫摩尔丁基锂, 1 小
时后, 加入 2 毫摩尔硼酸三甲酯, 1 小时后加入 4 毫升 2M 盐酸, 半小时后萃
取, 过柱分离得产物 8。

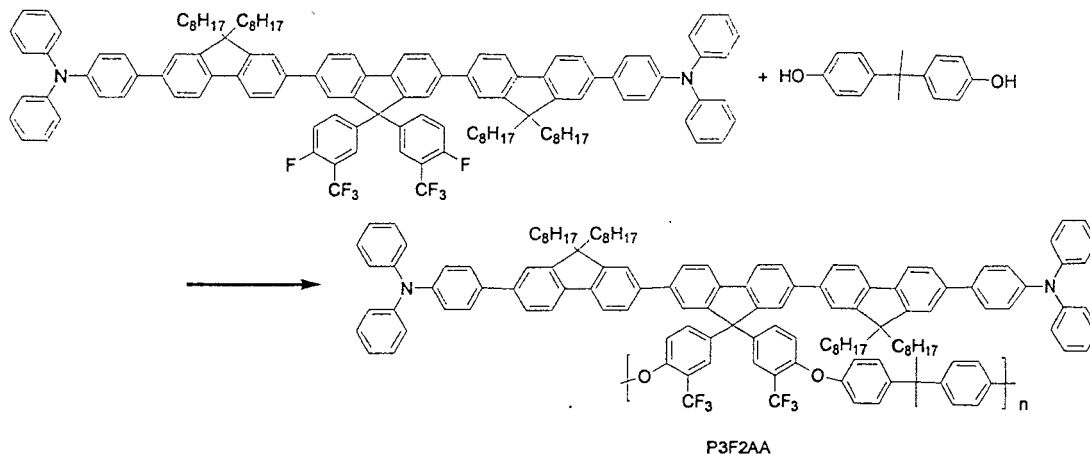
③. 2, 7-二[2-(4-(N,N-二苯基胺基)苯基)-9,9-二辛基-7-芴基]-9,9-
(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴的制备:



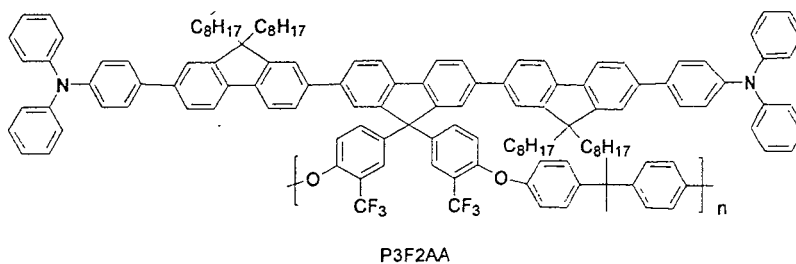
将甲苯和 2.0M K_2CO_3 的水溶液 (15 倍, 甲苯/水 3: 2) 加入到装有 1 摩尔的 2, 7-二溴-9, 9-二 (3-三氟甲基-4-氟苯基) 芴 3 的圆底烧瓶中, 加入 2-(4-(N, N-2 苯基氨基) 苯基)-9, 9-二辛基芴-7-硼酸 8 (2.2 倍), 和 $Pd(PPh_3)_4$ (3 mol %)。反应在 80 °C 下过夜, 然后萃取, 干燥, 柱分离。

(三)、聚合反应制备 蓝色聚芳醚高分子 电致发光材料 (即合成聚合物 P3F2AA):

合成聚合物 P3F2AA 的路线如下:



聚合反应制备 蓝色聚芳醚高分子 电致发光材料 (即聚合物 P3F2AA):

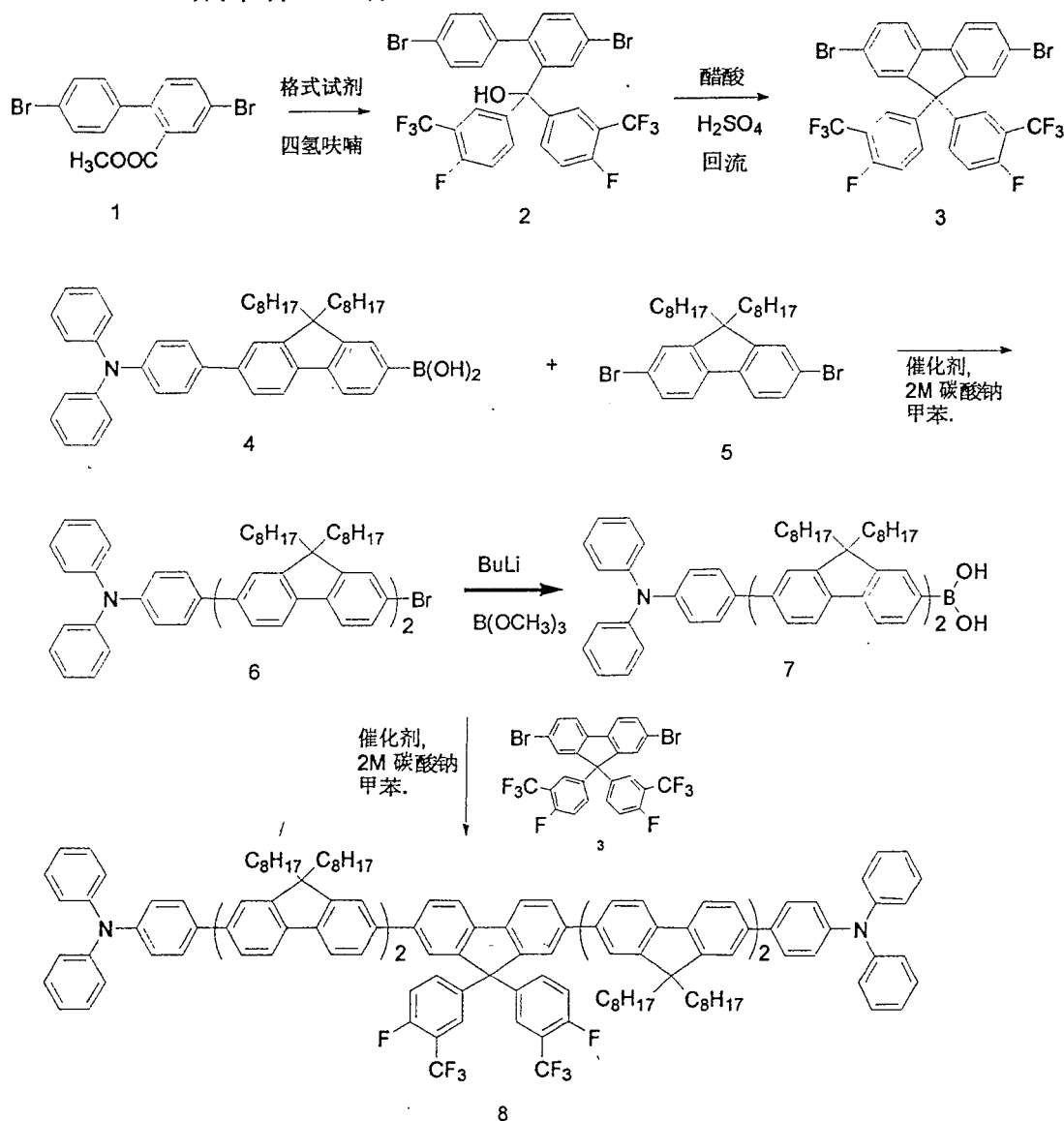


的合成步骤和条件如下: 10ml 反应瓶中加入 0.5mmol 酚单体, 0.5mmol 氟单体和 5ml 甲苯, 5ml DMSO 及过量的 K_2CO_3 (0.166g, 1.2 mmol)。反应先在 $140^\circ C$ 下停留 1 小时以除去水。然后反应升到 $160^\circ C$ 继续反应 20 小时。反应完后, 溶入氯仿, 水洗致中性, 干燥, 浓缩到大约 5ml 左右, 在甲醇中沉降, 如此反复三遍, 得到聚合物 P3F2AA 即蓝色聚芳醚高分子电致发光材料。(产率: 70%)

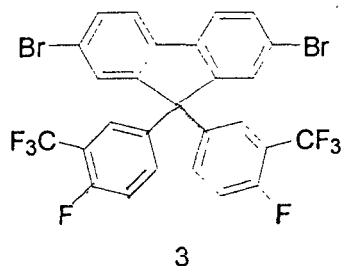
实施例 12

(一)、酚单体的合成: 商业采购

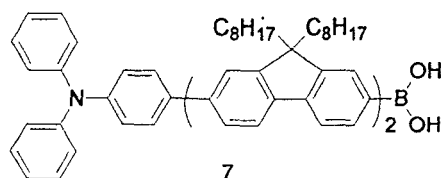
(二)、氟单体的合成:



①. 2, 7-二溴-9, 9-二(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴的制备: 同实施例 5。



②. 2-[2-(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-9,9-二辛烷基-7-芴基]-9,9-二辛基芴-7-硼酸:

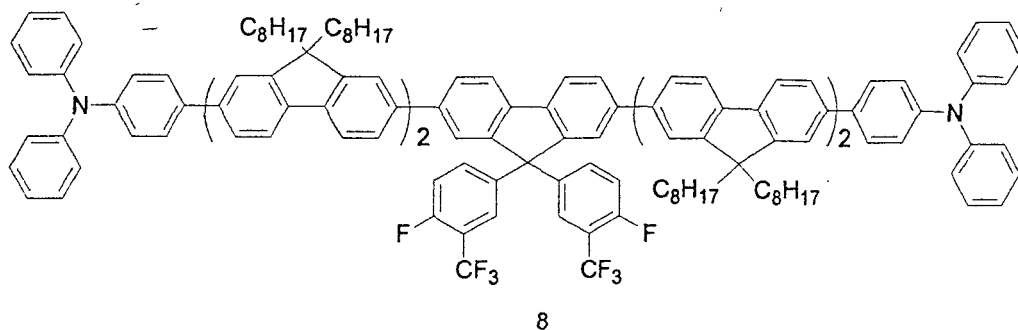


首先, 按照实施例 11 得到 2-(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-9,9-二辛基芴-7-硼酸 4。

然后, 将 1 摩尔 2-(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-9,9-二辛基芴-7-硼酸 4 和 1.6 摩尔的 9,9-二辛基 2,7-二溴芴 5 用 Suzuki 偶联得 6。

在容器中加入原料 2-[2-(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-9,9-二辛烷基-7-芴基]-9,9-二辛基-7-溴-芴 6 (1 毫摩尔), 加入无水四氢呋喃, -78 摄氏度下, 滴加 1 毫摩尔丁基锂, 1 小时后, 加入 2 毫摩尔硼酸三甲酯, 1 小时后加入 4 毫升 2M 盐酸, 半小时后萃取, 过柱分离得产物 7。

③. 2,7-二{2-[2-(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-9,9-二辛烷基-7-芴基]-9,9-二辛烷基-7-芴基}-9,9-(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴的制备:

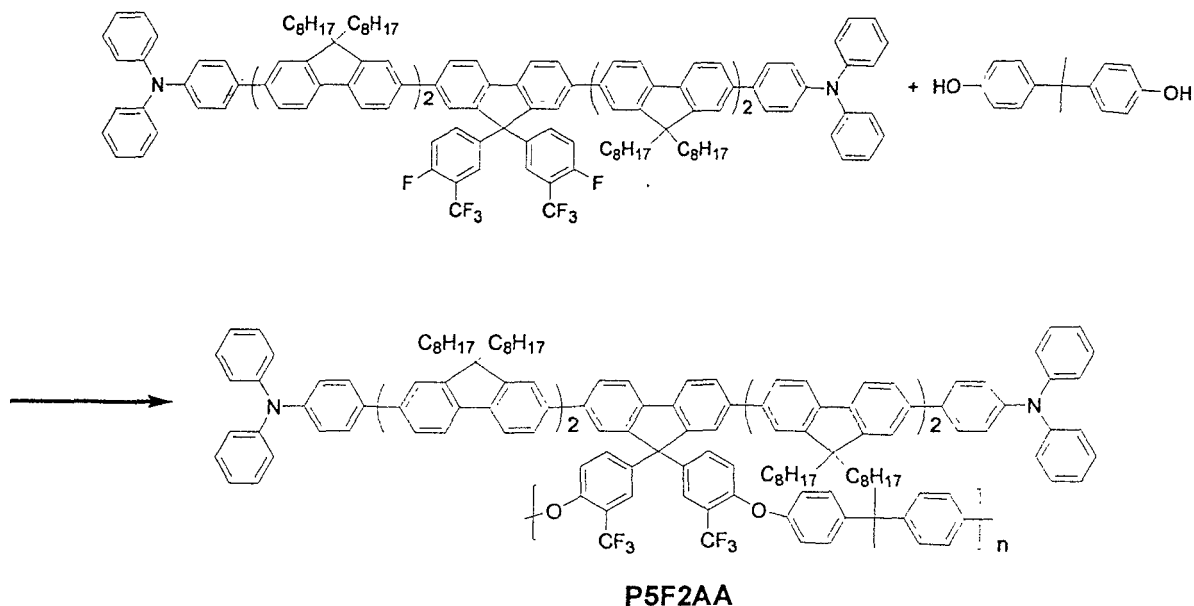


将甲苯和 2.0M K_2CO_3 的水溶液 (15 倍, 甲苯/水 3: 2) 加入到装有 1 摩尔的 2,7-二溴-9,9-二(3-三氟甲基-4-氟苯基)芴 3 的圆底烧瓶中,

加入 2-[2-(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-9,9-二辛烷基-7-苄基]-9,9-二辛基苄-7-硼酸 7 (2.2 倍), 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3 mol %)。反应在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下过夜, 然后萃取, 干燥, 柱分离。

(三)、聚合反应制备 蓝色聚芳醚高分子电致发光材料 (即合成聚合物 P5F2AA):

合成聚合物 P5F2AA 的路线如下:



聚合反应制备聚合物 P5F2AA 的合成步骤和条件如下: 10ml 反应瓶中加入 0.5mmol 酚单体, 0.5mmol 氟单体和 5ml 甲苯, 5ml DMSO 及过量的 K_2CO_3 (0.166g, 1.2 mmol)。反应先在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下停留 1 小时以除去水。然后反应升到 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 继续反应 20 小时。反应完后, 溶入氯仿, 水洗致中性, 干燥, 浓缩到大约 5ml 左右, 在甲醇中沉降, 如此反复三遍, 得到聚合物 P5F2AA 即 蓝色聚芳醚高分子电致发光材料。 (产率: 70%)。

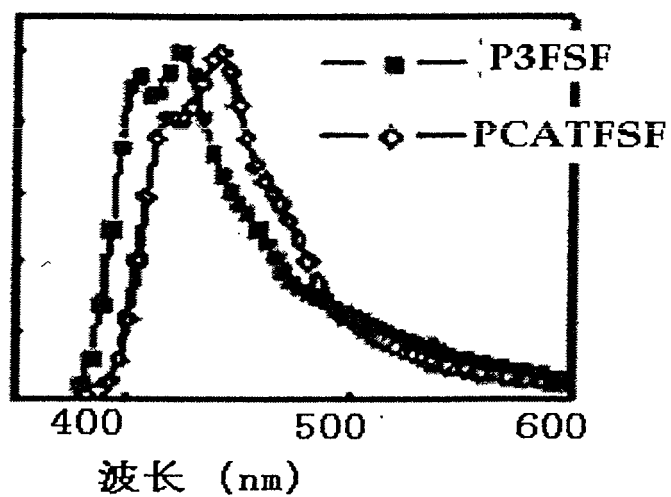


图 1

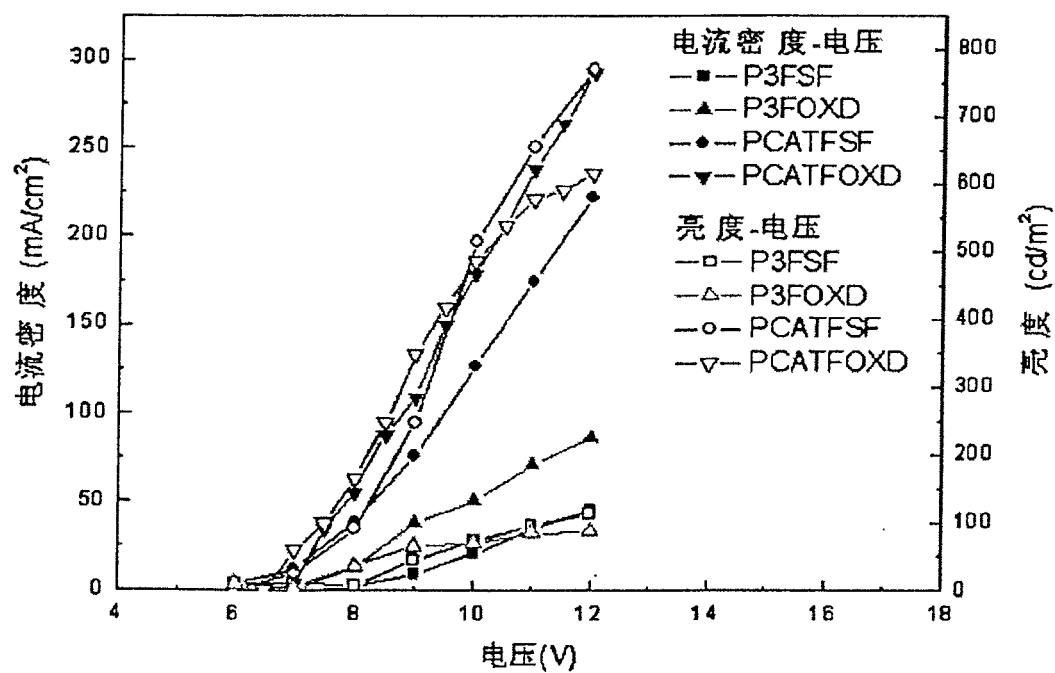


图 2

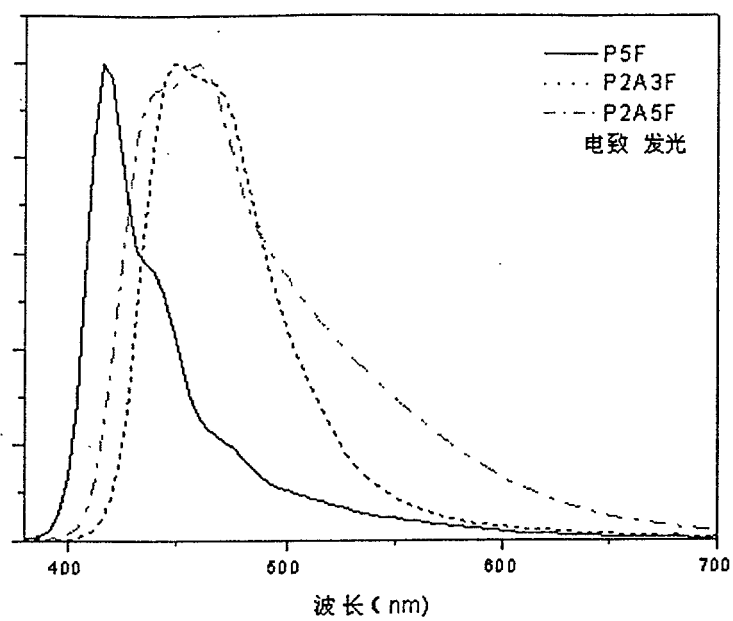


图 3

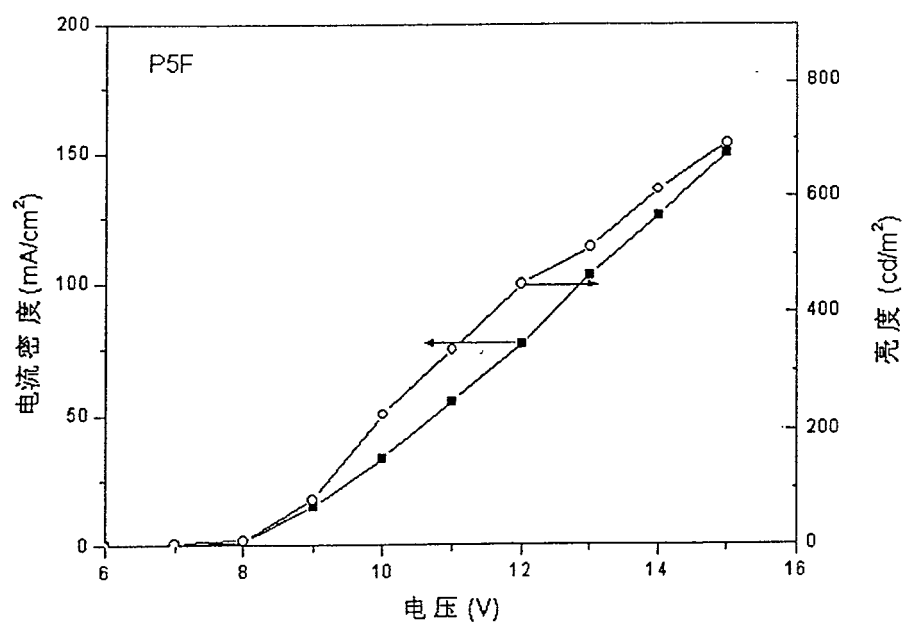


图 4

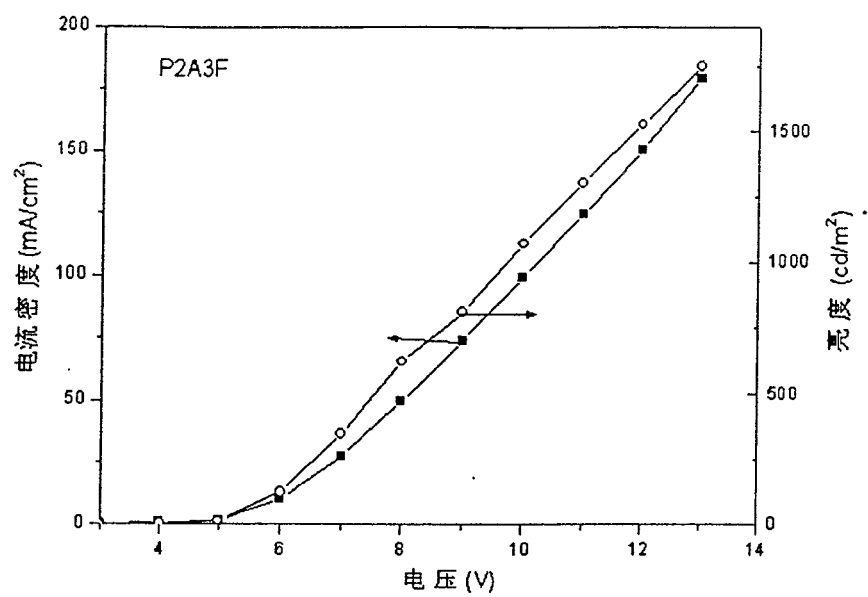


图 5

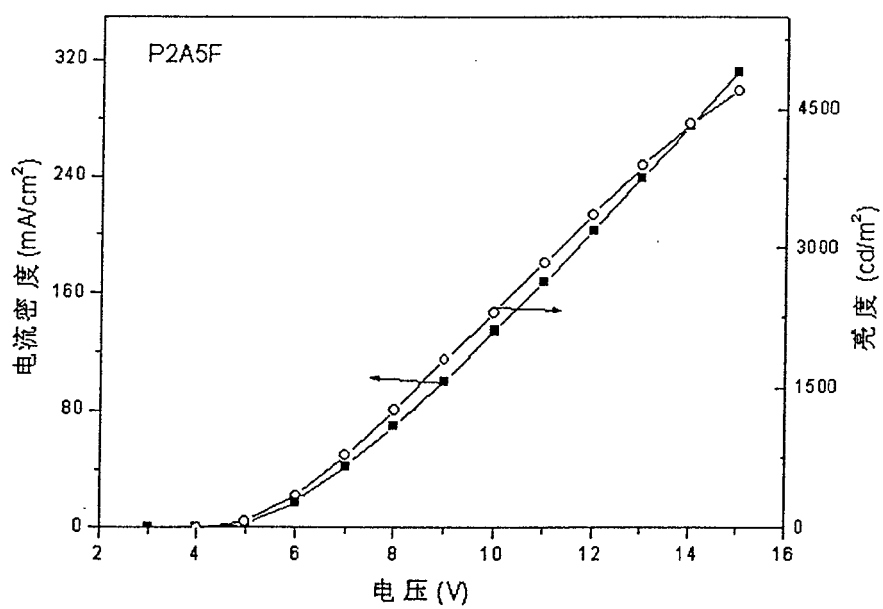


图 6

专利名称(译)	蓝色聚芳醚高分子电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN100489057C	公开(公告)日	2009-05-20
申请号	CN200510119032.4	申请日	2005-11-29
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
[标]发明人	王利祥 江国新 耿延候 谢志元 程延祥		
发明人	王利祥 江国新 耿延候 谢志元 程延祥		
IPC分类号	C09K11/06		
审查员(译)	肖威		
其他公开文献	CN1800296A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及蓝色聚芳醚高分子电致发光材料及其制备方法,属于光电子材料技术领域。本发明制备方法提供了在聚合物侧链引入结构确定的齐聚体发光基团的聚芳醚类非共轭聚合物。该聚合物同时结合小分子和聚合物的优点,即小分子纯度高,发光基团结构确定,聚合物可旋涂做器件,同时又避免较低的玻璃化转变温度;本发明选择了主链为聚芳醚结构的发光聚合物作为目标材料,它的特点是发光结构明确不受聚合物主链影响,聚合速度快,易提纯,分子量高,玻璃化转变温度高,可实现高分子发光的全色显示大屏幕显示和柔性显示。

