

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510111829. X

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 6 月 21 日

[11] 公开号 CN 1789370A

[22] 申请日 2005.12.22

[21] 申请号 200510111829. X

[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 范曲立 浦侃裔

[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 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

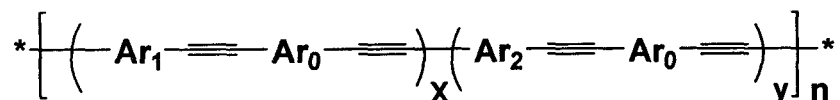
[54] 发明名称

含有多面体倍半硅烷的聚合物发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于光电材料技术领域，具体为一系列含有多面体倍半硅烷的新型的聚芳基乙炔型发光材料及其制备方法。本发明以茈、噻酚、苯、苯炔、呋唑等共轭单体，以及各种类型的多面体倍半硅烷为原料，通过金属催化等有机反应，合成了一系列含有多面体倍半硅烷的聚合物发光材料，该材料为有机/无机杂化纳米材料。由于具有无机硅氧笼状骨架结构的多面体倍半硅烷的存在，有效的阻止了聚集体的形成，并赋予了有机聚合物材料杰出的热稳定性和光谱稳定性。因此，所得到的新型有机/无机杂化发光材料具有高的量子效率和发光热稳定性。该类材料可用于制备有机发光二极管等电子器件。

1、一种含有多面体倍半硅烷的聚芳基乙炔型发光材料，其特征在于该聚合物的化学结构式如下所示：

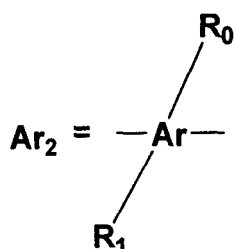


其中，x 为任意数值，y 为不等于零的任意数值；

Ar₀ 为有各种取代基或没有取代基的吡啶、9,9-二取代茚基、呋唑、三苯胺、苯基、噻吩、吡咯中的一种；

Ar₁ 为有各种取代基或没有取代基的吡啶、9,9-二取代茚基、呋唑、三苯胺、苯基、噻吩、吡咯中的一种；Ar₂ 为二卤代的含有多面体半硅烷的芳香族化合物；

Ar₂ 化学结构式如下：



这里，Ar 为吡啶、茚基、呋唑、苯基、噻吩、吡咯中的一种，

R₁ 为氢原子、任意长度的烷基、任意长度的烷氧基中的一种，R₀ 为任意类的多面体倍半硅烷。

2、根据权利要求 1 所述的发光材料，其特征在于所述 Ar₂ 中，当 Ar 为茚基时，R₁ 为氢原子、任意长度的烷基、任意长度的烷氧基、多面体倍半硅烷中的一种。

3、根据权利要求 1 所述的发光材料，其特征在于所述多面体倍半硅烷包括完全缩合多面体倍半硅烷和不完全缩合多面体倍半硅烷，其中完全缩合多面体倍半硅烷包括六面体倍半硅烷、八面体倍半硅烷、十面体倍半硅烷。

4、根据权利要求 1 所述的发光材料的合成方法，其特征在于步骤如下：

以二炔代 Ar₀，二溴代或二碘代 Ar₁ 和二卤代的含有多面体倍半硅烷的 Ar₂ 为原料，进行 Sonagashira 偶合反应，再经过索氏提取等纯化步骤，即得到目标聚合物；其中，通过二卤代芳香族化合物和具有活性官能团的多面体倍半硅烷进行偶联反应得到。

含有多面体倍半硅烷的聚合物发光材料及其制备方法

技术领域

本发明属于光电新材料与技术领域，具体涉及一种含有多面体倍半硅烷的聚合物发光材料及其制备方法。

技术背景

有机共轭聚合物由于在电子器件，如聚合物发光二极管、聚合物发光电池、太阳能电池、有机场效应管和化学生物传感等方面的潜在应用而被广泛的研究。但是，共轭聚合物的本身的有机材料性质使得这种材料的热稳定性差，在应用到电子器件中时严重影响器件的使用寿命；此外，共轭聚合物在固态时容易形成集聚体、激基缔合物等低能量受体，导致发光颜色不纯，器件效率低下。共轭聚合物材料本身的这些弊端阻碍了共轭聚合物电子器件的商业化应用。

最近，很多方法被尝试用来改善上述所提及的共轭聚合物发光材料的弊端。其中，最具代表性的就是共混，把共轭聚合物发光材料与一些玻璃化转变温度较高的聚合物进行共混。振奋人心的是，共轭聚合物与无机云母片的共混物制备得到的电致发光器件具有纯的发光颜色，高的量子效率和较长的器件寿命。这就预示着通过与无机材料共混来弥补有机共轭聚合物材料本身的缺点是可行的。但是，共混不可避免的带来了相分离，这从一定程度上又破坏了材料内部的激子和电荷的有效传递，从而使得电子器件性能降低。

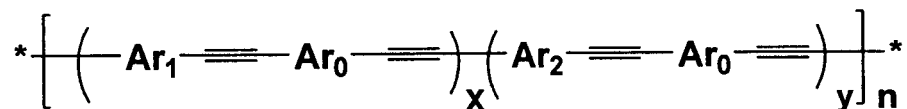
多面体倍半硅烷（polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS）是一种新颖的有机/无机杂化纳米构件（nanobuilding blocks, NBs）。它具有无机的硅氧笼状骨架，表面由有机取代基覆盖，这使得它具有很好的聚合物相容性、生物相容性和其他一些表面相容性。一个多面体倍半硅烷分子的尺寸与硅氧数目以及表面的有机取代基有关，一般在 1-3 纳米之间。近十多年来有关含有多面体倍半硅烷的聚合物的研究显示，把多面体倍半硅烷这种具有无机内核笼状结构的纳米构件通过共价键的形式引入到聚合物基体后，得到杂化纳米材料具有高的机械性能和物理性，尤其是环境稳定性。正是因为多面体倍半硅烷拥有如此多的优点，其作为有机/无机杂化纳米构件在聚合物中的应用正在被迅速开拓。

发明内容

本发明目的在于提供一种热稳定性好，量子效率高的聚合物发光材料及其制备方法。

本发明把多面体倍半硅烷引入到聚芳基乙炔（Polyaryleneethynyls, PAEs）体系中，得到了一种新的聚合物发光材料，该材料是一种有机/无机杂化纳米材料。由于具有无机特

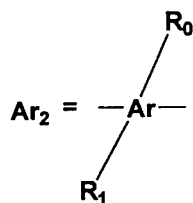
性的多面体倍半硅烷的存在, 该材料具有高的热稳定性和量子效率, 可用于制备有机发光二极管等电子器件。该聚合物的化学结构如下:



该聚合物是由二炔代 Ar_0 , 二溴代或二碘代 Ar_1 和二卤代的含有多面体倍半硅烷 Ar_2 进行 Sonagashira 聚合反应, 经过索氏提取等纯化步骤所得。

其中, Ar_0 为有各种取代基或没有取代基的吡啶、9, 9-二取代茚基、苯基、噻吩、吡咯中的一种; Ar_1 为有各种取代基或没有取代基的吡啶、9, 9-二取代茚基、苯基、噻吩、吡咯中的一种; Ar_2 为各种类型的多面体倍半硅烷取代的吡啶、茚基、呋唑、苯基、噻吩、吡咯中的一种。x 为任意数值, y 为不等于零的任意数值。

该聚合物含有多面体倍半硅烷 Ar_2 , 其化学结构是如下:



其中, Ar 为吡啶、茚基、呋唑、苯基、噻吩、吡咯中的一种; R_1 为氢原子、任意长度的烷基、任意长度的烷氧基中的一种。此外, 当 Ar 为茚基时, R_1 为氢原子、任意长度的烷基、任意长度的烷氧基、多面体倍半硅烷中的一种; R_0 为任意类的多面体倍半硅烷, 包括完全缩合多面体倍半硅烷和不完全缩合多面体倍半硅烷, 其中完全缩合多面体倍半硅烷又包括六面体倍半硅烷、八面体倍半硅烷、十面体倍半硅烷等。

本发明提出的聚合物的制备方法如下:

由二炔代 Ar_0 , 二溴代或二碘代 Ar_1 和二卤代的含有多面体倍半硅烷 Ar_2 为原料, 进行 Sonagashira 偶合反应, 再经过索氏提取等纯化步骤, 最终制得所述聚合物。

其中, Ar_1 是通过常规的芳香族化合物的二卤代反应得到。

在钯催化剂和碘化亚铜作为催化剂存在的条件下, 二卤代芳香族化合物和三甲基硅炔进行 Sonagashira 偶合反应, 然后在碱性条件下脱保护, 就可以得到二炔代 Ar_0 。

Ar_2 是通过二卤代芳香族化合物和具有活性官能团的多面体倍半硅烷进行偶联反应得到。

上述方法中, 具体是将三种反应化合物与三苯基磷钯和碘化亚铜溶解于四氢呋喃和二异丙胺的混合溶液中, 加热至 60-80℃, 反应 12-48 小时, 反应结束后, 将反应混合液倒入水中, 用氯仿萃取; 有机相溶液减压旋干, 再用氯仿溶解, 在甲醇中沉降, 即得到含有多

面体半硅烷的新型聚合物。

由于具有无机特性的多面体倍半硅烷的存在，不仅使得本发明材料具有高的热稳定性，而且大体积的多面体倍半硅烷在聚合物中以侧链形式的存在方式使得聚合物链间距离变大，减小了基激湍合物和集聚体形成的可能性，从而提高了材料发光效率。此外，多面体倍半硅烷的存在使得该材料在被用于器件时表现出优越的光谱稳定性。因此，该材料可用于制备高效稳定的有机发光二极管等电子器件。

附图说明

图 1 是本发明中合成的含有多面体倍半硅烷的发光聚合物退火前后的荧光发射谱图。

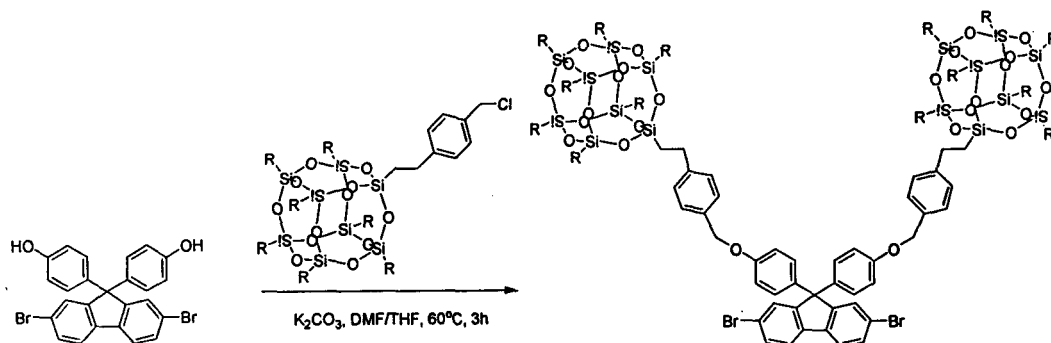
具体实施方式

为了更好地理解本发明专利的内容，以下通过具体的实施例对本发明进行进一步说明，但需要指出的是，这并不是限制本发明的范围。

实施例 1.

Poly[9,9'-dioctylfluorene-2,7-yleneethylene-co-diPOSSfluorene-2,7-yleneethylene]的合成

首先，合成本发明所特有的新颖的含有多面体倍半硅烷的聚合物单体。其反应方程式如下：



将 2,7-dibromo-9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene (1)、带有苯氯官能团的多面体倍半硅烷和碳酸钾，溶解在 DMF 和四氢呋喃的混合溶剂中，加热至 $60^\circ C$ ，搅拌 2-4 个小时。反应结束后，将反应混合物倒入大量水中，用乙酸乙酯萃取，选蒸后得到的黄色固体，用氯仿和石油醚为洗脱液进行柱层析分离，得到白色产物，2,7-Dibromo-9,9'-diPOSSfluorene (2)。

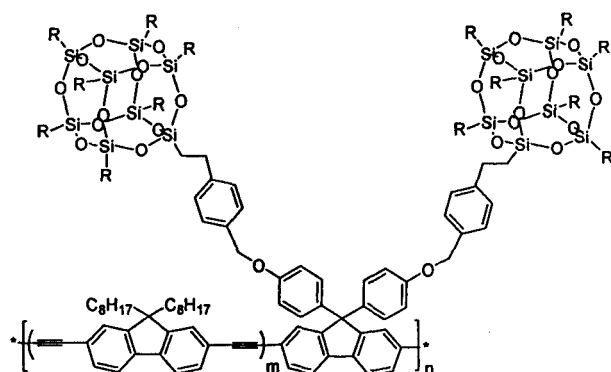
再则，合成其它的聚合单体。

将 fluorene (3) 溶解于无水无氧 THF 中，在 $-78^\circ C$ 下滴加入 1.6M 的正丁基锂试剂，反应 1 小时后，加入溴代正丁烷。室温下反应 3 小时。加入大量的水终止反应，并用 CH_2Cl_2 萃取，用饱和食盐水洗涤，再用无水硫酸钠干燥。旋干溶剂后得到无色固体 9,9'-二辛基芴 (4)。

将 CuBr_2 溶解于水中，加入氧化铝粉末，把水旋干，并在真空烘箱内 90°C 干燥，制得分散在氧化铝粉末上的 CuBr_2 。将 9,9'-二辛基芴(4)和吸附了 CuBr_2 的氧化铝粉末的烧瓶中加入 CCl_4 ，加热回流 24 小时。过滤除去固体粉末，将溶液减压旋干，粗产物经过柱分离得到白色固体 2,7-二溴-9,9'-二辛基芴 (5)。

将 2,7-二溴-9,9'-二辛基芴 (5) 和三苯基磷钯和碘化亚铜溶解在二异丙胺中，在氮气保护下加入三甲基硅炔， 70°C 反应 6 小时，将反应溶液减压旋干，得到的棕色油状物质经过柱分离后得到白色固体。将此白色固体溶解在 THF 中，再慢慢加入甲醇和 50% 的氢氧化钠混合溶液，反应 2 小时。将此混合液减压旋干，经过柱分离后得到淡黄色固体，为产物 2,7-二乙炔基-9,9'-二辛基芴 (6)。

最后，再进行 Sonagashira 缩合聚合反应。将中间化合物(2)、(5)、(6)、三苯基磷钯和碘化亚铜，溶解在四氢呋喃和二异丙胺的混合溶液中，加热至 70°C 反应 1 至 2 天。反应结束后，将反应混合液倒入水中，用氯仿萃取。有机相溶液减压旋干得到棕色固体，用少量氯仿溶解，在甲醇中沉降得到含有多面体倍半硅烷的新型聚合物。化学结构式如下：

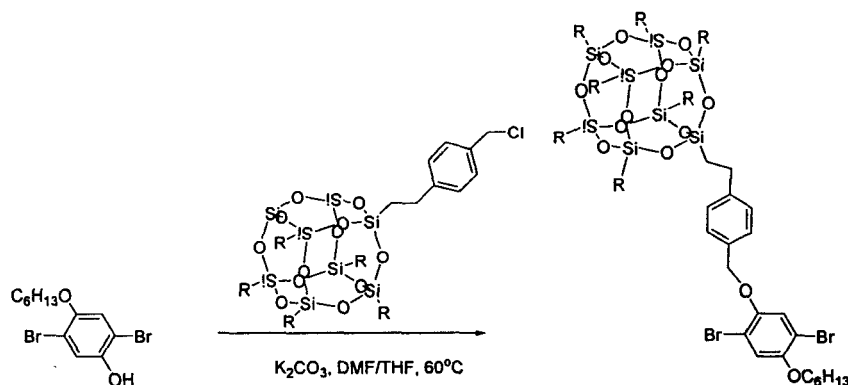


该聚合物在固态时具有高的发光量子效率，与均聚物聚芴基乙炔相比，固态发光量子效率提高了 10%。此外，它还具有优越的固态光谱稳定性。如附图 1 所示。

实施例 2

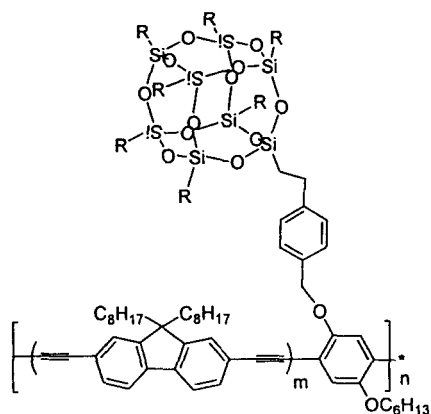
Poly[9,9'-dioctylfluorene-2,7-yleneethyne-co-POSS-phenylene]的合成

首先，合成本发明所特有的新颖的含有多面体倍半硅烷的聚合物单体。其反应方程式如下：



将 2,5-dibromo-4-(hexyloxy)phenol (7)、带有苄氯官能团的多面体倍半硅烷和碳酸钾，溶解在 DMF 和 THF 的混合溶剂中，加热至 60℃，搅拌 2-4 个小时。反应结束后，将反应混合物倒入大量水中，用乙酸乙酯萃取，减压旋干得到的黄色固体用氯仿和石油醚为走出液进行柱层析分离，得到白色产物，1,4-dibromo-2-hexyloxy-5-POSSbenzene (8)。化合物 (5)、(6) 的制备步骤同实施例 1。

进行 Sonagashira 缩合聚合反应。将化合物(8)、(5)、(6)、三苯基磷钯和碘化亚铜溶解在四氢呋喃和二异丙胺的混合溶液中，加热至 70℃ 反应 1 至 2 天。反应结束后，将反应混合液倒入水中，用氯仿萃取。有机相溶液减压旋干得到棕色固体，用少量氯仿溶解，在甲醇中沉降得到含有多面体倍半硅烷的新型聚合物。化学结构式如下：



该聚合物具有高的发光量子效率，与均聚物相比，固态发光量子效率提高了 15%。此外，它的固态光谱稳定性也有所提高。

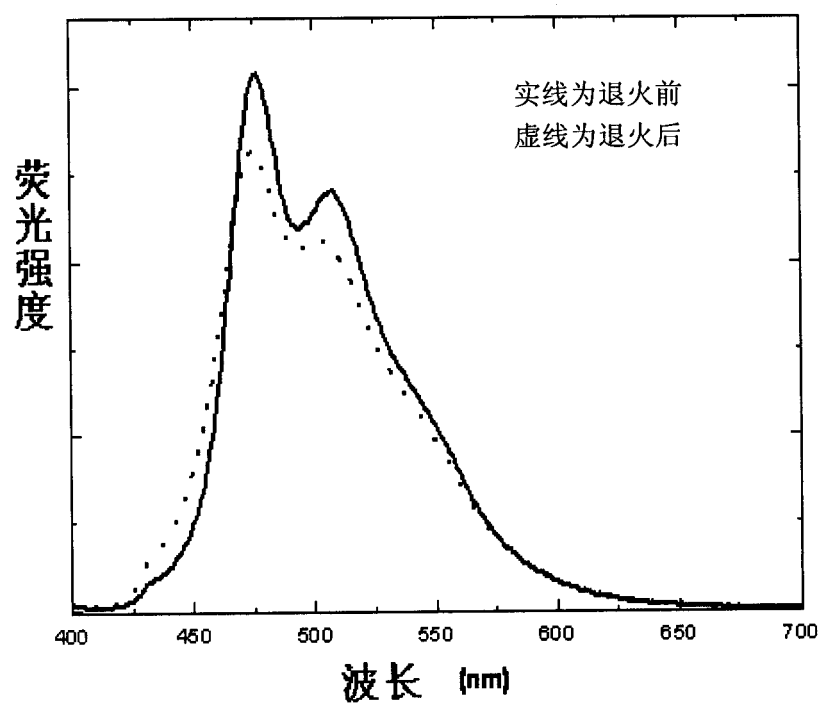


图 1

专利名称(译)	含有多面体倍半硅烷的聚合物发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1789370A	公开(公告)日	2006-06-21
申请号	CN200510111829.X	申请日	2005-12-22
[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)	复旦学报		
[标]发明人	黄维 范曲立 浦侃裔		
发明人	黄维 范曲立 浦侃裔		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
代理人(译)	陆飞		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于光电材料技术领域，具体为一系列含有多面体倍半硅烷的新型的聚芳基乙炔型发光材料及其制备方法。本发明以茚、噻酚、苯、苯炔、呋唑等共轭单体，以及各种类型的多面体倍半硅烷为原料，通过金属催化等有机反应，合成了一系列含有多面体倍半硅烷的聚合物发光材料，该材料为有机/无机杂化纳米材料。由于具有无机硅氧笼状骨架结构的多面体倍半硅烷的存在，有效的阻止了聚集体的形成，并赋予了有机聚合物材料杰出的热稳定性和光谱稳定性。因此，所得到的新型有机/无机杂化发光材料具有高的量子效率和发光热稳定性。该类材料可用于制备有机发光二极管等电子器件。

