



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410052877.1

[43] 公开日 2005 年 3 月 2 日

[11] 公开号 CN 1587345A

[22] 申请日 2004.7.15

[21] 申请号 200410052877.1

[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 郑 喆

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 陆 飞 沈 云

权利要求书 2 页 说明书 7 页

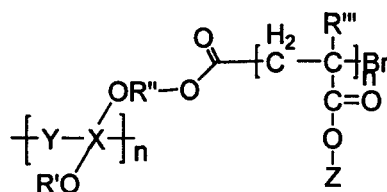
[54] 发明名称 梳状高分子发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明为一类梳状高分子发光材料及其制备方法。本发明以含有电荷传输基团的芳香族化合物为原料，通过有机金属催化反应，合成了一系列梳状结构的共轭共聚物，所得化合物具有良好的发光性能，是一类高效稳定的高分子发光材料。此类高分子化合物较好的解决长链共轭高分子的积聚 (aggregate) 问题，可以使长链共轭高分子在固体时或在旋涂成膜时具有在溶液中相同的单个分子发光特性，如稳定的发光位置、高发光效率等。

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

1、一种化合物，其特征在于分子结构式如下：



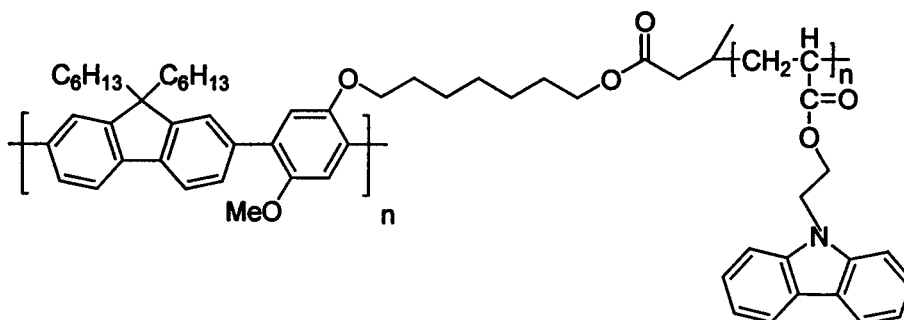
其中，R'、R''与R'''为烷基，X,Y 为任意芳香族分子，Z 为具有空穴或电子传输能力的高分子材料或小分子材料，聚合度 n 可为任意自然数。

2、根据权利要求 1 所说的化合物，其特征在于烷基链 R'、R''与 R'''上含有 N、O 原子以及酰胺键。

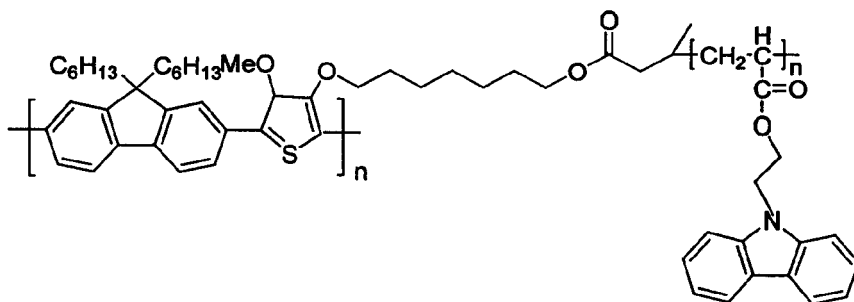
3、根据权利要求 1 所说的化合物，其特征在于 X 及 Y 为吡啶、连吡啶、9, 9-二取代苊基、苯基、对苯乙烯撑、苯炔、噻吩、咔唑中的一种。

4、根据权利要求 1 所说的化合物，其特征在于 Z 为咔唑、DPQ(2,4-diphenylquinoline)、喹啉、噁二唑、TPD、NPD、PBD(2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑)、TAZ、HTM2、八羟基喹啉、Beq2、DPVBi 中的任意一种。

5、根据权利要求 1 所述的化合物，其特征在于，R'为甲基，R''为己基，R'''为氢，Y 为烷基苊，X 为苯环，Z 为咔唑，其结构式如下：



6、根据权利要求 1 所述的化合物，其特征在于，R'为甲基，R''为己基，R'''为氢，Y 为烷基苊，X 为噻吩，Z 为咔唑，其结构式如下：



7、一种如权利要求1所述的化合物的合成方法，其特征在于具体步骤如下：

(一) 2, 7-双硼酸酯-9, 9' —二烷基-芴单体的合成

以 2, 7-二溴代芴为模版, 在碱催化条件下加入 2 倍量溴代烷基合成 9 位双烷基取代的芴:

对 9 位双烷基取代的芴用正丁基锂活化 2, 7 位上的溴, 加入三异丙基硼酸酯合成 2, 7-双硼酸酯-9, 9'-二烷基-芴:

(二) 芳香族单体的合成

以对甲氧基苯酚为模版，在碳酸钾的催化下加入 1 倍量双溴代烷基，合成单溴烷基取代的对甲氧基苯：

对单溴烷基取代的对甲氧基苯用氯化铁活化 3, 6 位上的氢, 加入 2 倍量的液溴, 合成 3, 6-双溴代单溴烷基取代的对甲氧基苯:

以 3, 6-双溴代单溴烷基取代的对甲氧基苯为模版, 加入 2 倍量乙酸, 1 倍量的甲醇, 合成 3, 6-双溴代单羟基烷基取代的对甲氧基苯:

与三甲基氯硅烷反应，得到三甲基硅保护羟基的 3, 6-双溴代单羟基烷基取代的对甲氧基苯；

(三) 聚合物的合成

将三甲基硅保护羟基的 3,6-双溴代单羟基烷基取代的对甲氧基苯和 2,7-双硼酸酯-9,9'-二烷基-芴在甲苯溶剂中,用四三苯基磷钾作为催化剂进行 Suzuki 反应,所得产物经过逐级沉淀和透析膜过滤,得到以共轭连接的芴和芳香基团的共轭聚合物;

(四) 官能团的引发化

将此共轭聚合物在二氯甲烷溶剂中，加入等当量 2-溴异丁基酰溴，所得产物经过逐级沉淀和透析膜过滤，得到聚苄基大分子引发剂：

(五) ATRP 聚合

将聚苄苯大分子引发剂在临二氯苯溶剂中，用氯化亚铜催化，用酯化后的咪唑作为单体，得到梳状结构发光高分子化合物。

梳状高分子发光材料及其制备方法

技术领域

本发明属于电致发光材料技术领域，具体涉及一类梳状高分子发光材料及其制备方法。

背景技术

共轭聚合物经过 20 年的发展，已经成为一门较成熟的综合性的交叉学科。共轭聚合物由于同时具有聚合物的可加工性和柔韧性、以及无机半导体特性或金属导电性，因而具有巨大的潜在商业应用价值。目前，共轭聚合物已被用作柔性显示材料、电极、电磁波屏蔽、抗静电材料、聚合物电池及发光电池、发光二极管、激光材料和磁性材料等。其中在柔性显示材料方面的应用最为广泛。

目前困扰共轭聚合物发光性能提高的主要问题在于，当长链共轭高分子在固态时由于分子链段的过度靠近，存在浓度淬灭和聚集等，导致发射峰变宽或红移，从而使发光效率及发光强度难以提高，进而影响了器件性能的发展。

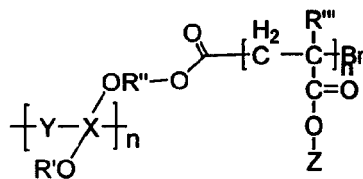
在实现白光高分子发光材料的过程中，利用共轭聚合物混合物的方法，其优点在于：共轭聚合物发光效率高；发光层只一层，易于制作器件；热稳定性、力学性能好。而其问题主要在于，由于高分子链段之间的相互作用，导致发光色纯度差，且发光层内存在不可预料的能量转移，特别是能量较高的蓝光波段，极易与其他能量较低的发光波段发生能量转移，从而影响发光的色纯度以及发光效率。

本发明主要想法是把导电高分子和梳状高分子结合起来，利用梳状高分子在固体和膜中特殊的形态特征与发光高分子的发光特性，引用空间位阻作用，隔离高分子链段之间的相互作用，以改变其性能特点。使器件的空穴注入和发光效率有所改善。

发明内容

本发明的目的在于提出一种光色纯度好、发光效率高的梳状高分子电致发光材料及其制备方法。

本发明提出的梳状高分子电致发光材料，以含有电荷传输的芳香族化合物为原料，采用有金属依化反应合成。该化合物的分子结构如下：



其中, R'、R''与 R'''为烷基, X,Y 为任意芳香族分子, Z 为具有空穴或电子传输能力的高分子材料或小分子材料。

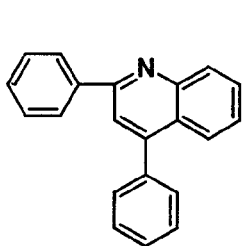
本发明提出的上述化合物的合成方法如下:

本发明中, R'、R''与 R'''为任意长度的烷基;

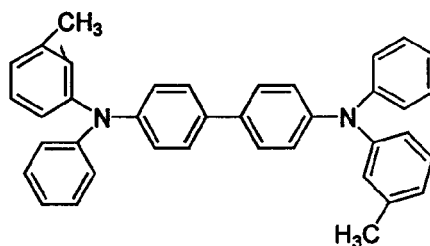
本发明中, 烷基链 R'、R''与 R'''上含有 N、O 原子以及酰胺键。

本发明中, X 及 Y 为吡啶、连吡啶、9, 9-二取代茆基、苯基、对苯乙烯撑、苯炔、噻吩、呋喃中的一种。

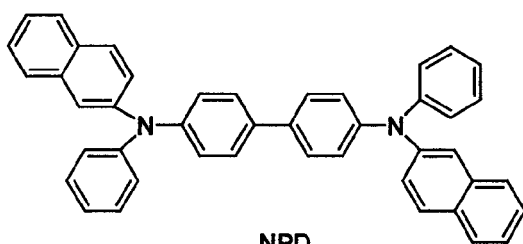
本发明中, Z 为呋喃、DPQ(2,4-diphenylquinoline)、喹啉、噻二唑、TPD、NPD、PBD(2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑)、TAZ、HTM2、八羟基喹啉、Beq2、DPVBi 中的任意一种; 其中, 某些化合物的分子结构式如下:



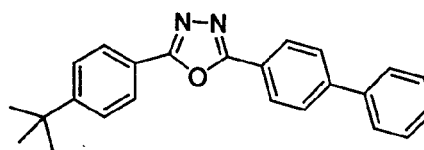
DPQ



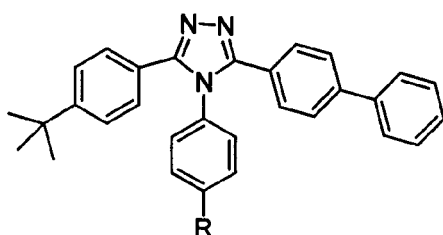
TPD



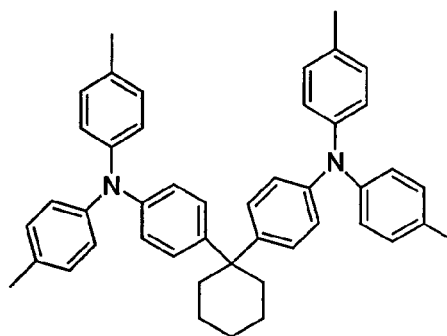
NPD



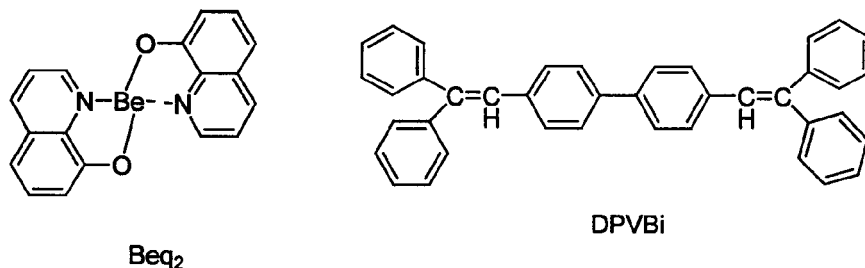
PBD



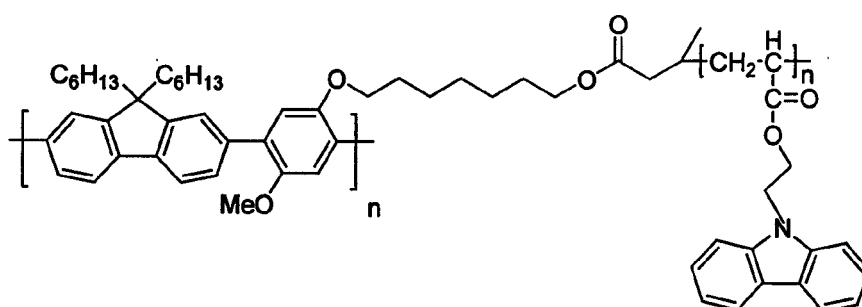
TAZ



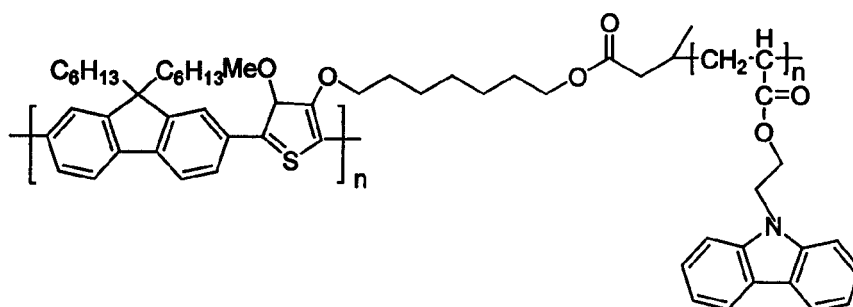
HTM2



上述化合物中，R'为甲基，R''为己基，R'''为氢，Y为烷基苄，X为苯环，Z为咔唑，其结构式如下：



上述化合物中，R'为甲基，R''为己基，R'''为氢，Y为烷基苄，X为苯环，Z为咔唑，其结构式如下：



本发明提出的化合物的合成方法如下：

(一) 2, 7-双硼酸酯-9, 9' -二烷基-苄单体的合成

以 2, 7-二溴代苄为模版，在碱催化条件下加入 2 倍量溴代烷基合成 9 位双烷基取代的苄。

对 9 位双烷基取代的苄用正丁基锂活化 2, 7 位上的溴，加入三异丙基硼酸酯合成 2, 7-双硼酸酯-9, 9' -二烷基-苄。

(二) 芳香族单体的合成

以对甲氧基苯酚为模版，在碳酸钾的催化下加入 1 倍量双溴代烷基，合成单溴烷基取

代的对甲氧基苯。

对单溴烷基取代的对甲氧基苯用氯化铁活化 3, 6 位上的氢, 加入 2 倍量的液溴, 合成 3, 6-双溴代单溴烷基取代的对甲氧基苯。

以 3, 6-双溴代单溴烷基取代的对甲氧基苯为模版, 加入 2 倍量乙酸, 1 倍量的甲醇, 合成 3, 6-双溴代单羟基烷基取代的对甲氧基苯。

续与三甲基氯硅烷反应, 得到三甲基硅保护羟基的 3, 6-双溴代单羟基烷基取代的对甲氧基苯。

(三) 聚合物的合成

将三甲基硅保护羟基的 3, 6-双溴代单羟基烷基取代的对甲氧基苯和 2, 7-双硼酸酯-9, 9'-二烷基-芴在甲苯溶剂中, 用四三苯基磷钼作为催化剂进行 Suzuki 反应, 所得产物经过逐级沉淀和透析膜过滤, 得到以共轭连接的芴和芳香基团的共轭聚合物。

(四) 官能团的引发化

将此共轭聚合物在二氯甲烷溶剂中, 加入等当量 2-溴异丁基酰溴, 所得产物经过逐级沉淀和透析膜过滤, 得到聚芴苯大分子引发剂。

(五) ATRP 聚合(原子转移自由基聚合)

将聚芴苯大分子引发剂在二氯苯溶剂中, 用氯化亚铜催化, 用酯化后的咔唑作为单体, 得到梳状结构发光高分子化合物。

上述所得聚合物分子量在 5000 到 30000 之间, 分子量分布在 2 以下。

由本发明制得的梳状高分子, 其突出优点是由于空间位阻作用, 有效的降低了高分子链段之间的能量转移, 同时较好的解决了长链共轭高分子的积聚 (aggregate) 问题, 可以使长链共轭高分子在固体时或在旋涂成膜时具有在溶液中类似的发光特性, 如发射波长、发光效率等。并在原有的梳状体系中引入电荷传导基团, 从而使体系的电荷传导的效率得到改善。

具体实施方式

为了更好地理解本发明的内容, 下面通过具体实施例进一步说明本发明的技术方案。

实施例 1、含咔唑发光聚合物的制备

1. 2, 7-双硼酸酯-9, 9'-二辛基-芴单体的合成

将 2, 7-二溴代芴 1 和催化量的四丁基氯化铵加入 250ml 的双颈瓶中, 密封, 进行无水无氧处理。然后用针筒注射入 DMSO (二甲亚砜), 加热搅拌。后注射入 50% 的 NaOH 水溶液, 加热到 80°C, 溶液由无色透明溶液变为紫红色溶液。搅拌 5 分钟后, 注射入 1-辛基溴。保持混合物 80°C 回流过夜, 有大量白色固体析出。冷却至室温, 加入 HCl (2.0M) 调

节 pH 值至中性，白色固体消失，有大量气泡产生。待反应完全后，加入 100ml 二氯甲烷萃取，用饱和食盐水洗涤后用无水 MgSO_4 干燥。经过滤，旋转蒸发除去溶剂后，经硅胶柱层析分离（洗脱液为石油醚）后得到淡黄色粘稠液体 2, 7-二溴代-9, 9'-二辛基-芴。

将 2, 7-二溴代-9, 9'-二辛基-芴加入 250ml 双颈瓶中，密封，进行无水无氧处理。然后用针筒注射入 THF（四氢呋喃，无水无氧处理后），搅拌使之溶解，冷却至 -78°C ，加入正丁基锂，搅拌 1 小时后，注射入三异丙基硼酸酯，恢复至室温，溶液由澄清变为白色浑浊溶液，搅拌过夜。然后加入 HCl，白色混浊消失，溶液又变为澄清。倾入大量的去离子水和乙醚，萃取分液。有机层用饱和食盐水洗涤，并用无水 MgSO_4 干燥过夜。经过滤，旋转蒸发除去溶剂后用石油醚配比乙酸乙酯进行柱层析分离。获得淡黄色液体 2, 7-双硼酸酯-9, 9'-二辛基-芴。

将对甲氧基苯酚在碳酸钾的催化下加入双溴代己基，搅拌 24 小时后减压蒸馏，得到 1-(6-溴己基)-4-甲氧基苯。续与液溴反应过夜，得到 1, 4-二溴-2-(6-溴己基)-5-甲氧基苯。

将 1, 4-二溴-2-(6-溴己基)-5-甲氧基苯加入乙酸和甲醇反应过夜，得到 6-(2, 5-双溴-4-甲氧基苯)己基-1-醇。

将 6-(2, 5-双溴-4-甲氧基苯)己基-1-醇与三甲基氯硅烷反应，得到三甲基硅保护羟基的 6-(2, 5-双溴-4-甲氧基苯)己基-1-醇。

2. 聚合以及 ATRP

将三甲基硅保护羟基的 6-(2, 5-双溴-4-甲氧基苯)己基-1-醇和 2, 7-双硼酸酯-9, 9'-二辛基-芴，混合后加入 1.0-1.5% (mol%) 四三苯基磷钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)，然后装入两颈瓶中反复抽真空和充氮气三次，然后加入经用氮气鼓泡除氧的甲苯 10ml 和同样已经除氧的氢氧化钡饱和水溶液，在油浴中加热到 80°C 反应三天然后冷却到室温，分出有机相，水相用甲苯洗两次合并有机相用饱和食盐水洗三次。将反应产物在甲醇中沉淀得到白色沉淀。

将此共轭聚合物在二氯甲烷溶剂中，加入等当量 2-溴异丁基酰溴，所得产物经过逐级沉淀和透析膜过滤，得到聚芴苯大分子引发剂。

将此聚芴苯大分子引发剂和 CuCl 加入反应管中反复抽真空和充氩气三次然后加入临二氯苯和 HMTETA 将反应瓶放入 90°C 的油浴中，然后加入酯化后的卟啉反应过夜后在正己烷中沉淀然通过中性氧化铝柱除去铜盐。得到白色固体。

实施例 2、含喹啉发光聚合物的制备

1. 2, 7-双硼酸酯-9, 9'-二辛基-芴单体的合成

将 2, 7-二溴代苄 1 和催化量的四丁基氯化铵加入 250ml 的双颈瓶中, 密封, 进行无水无氧处理。然后用针筒注射入 DMSO (二甲亚砜), 加热搅拌。后注射入 50% 的 NaOH 水溶液, 加热到 80°C, 溶液由无色透明溶液变为紫红色溶液。搅拌 5 分钟后, 注射入 1-辛基溴。保持混合物 80°C 回流过夜, 有大量白色固体析出。冷却至室温, 加入 HCl (2.0M) 调节 PH 值至中性, 白色固体消失, 有大量气泡产生。待反应完全后, 加入 100ml 二氯甲烷萃取, 用饱和食盐水洗涤后用无水 $MgSO_4$ 干燥。经过滤, 旋转蒸发除去溶剂后, 经硅胶柱层析分离 (洗脱液为石油醚) 后得到淡黄色粘稠液体 2, 7-二溴代-9, 9'-二辛基-苄。

将 2, 7-二溴代-9, 9'-二辛基-苄加入 250ml 双颈瓶中, 密封, 进行无水无氧处理。然后用针筒注射入 THF (四氢呋喃, 无水无氧处理后), 搅拌使之溶解, 冷却至 -78°C, 加入正丁基锂, 搅拌 1 小时后, 注射入三异丙基硼酸酯, 恢复至室温, 溶液由澄清变为白色浑浊溶液, 搅拌过夜。然后加入 HCl, 白色混浊消失, 溶液又变为澄清。倾入大量的去离子水和乙醚, 萃取分液。有机层用饱和食盐水洗涤, 并用无水 $MgSO_4$ 干燥过夜。经过滤, 旋转蒸发除去溶剂后用石油醚配比乙酸乙酯进行柱层析分离。获得淡黄色液体 2, 7-双硼酸酯-9, 9'-二辛基-苄。

将对甲氧基苯酚在碳酸钾的催化下加入双溴代己基, 搅拌 24 小时后减压蒸馏, 得到 1-(6-溴己基)-4-甲氧基苯。续与液溴反应过夜, 得到 1, 4-二溴-2-(6-溴己基)-5-甲氧基苯。

将 1, 4-二溴-2-(6-溴己基)-5-甲氧基苯加入乙酸和甲醇反应过夜, 得到 6-(2, 5-双溴-4-甲氧基苯)己基-1-醇。

将 6-(2, 5-双溴-4-甲氧基苯)己基-1-醇与三甲基氯硅烷反应, 得到三甲基硅保护羟基的 6-(2, 5-双溴-4-甲氧基苯)己基-1-醇。

2. 聚合以及 ATRP

将三甲基硅保护羟基的 6-(2, 5-双溴-4-甲氧基苯)己基-1-醇和 2, 7-双硼酸酯-9, 9'-二辛基-苄, 混合后加入 1.0-1.5% (mol%) 四三苯基磷钯 ($Pd(PPh_3)_4$), 然后装入两颈瓶中反复抽真空和充氮气三次, 然后加入经用氮气鼓泡除氧的甲苯 10ml 和同样已经除氧的氢氧化钡饱和水溶液, 在油浴中加热到 80°C 反应三天然后冷却到室温, 分出有机相, 水相用甲苯洗两次合并有机相用饱和食盐水洗三次。将反应产物在甲醇中沉淀得到白色沉淀。

将此共轭聚合物在二氯甲烷溶剂中, 加入等当量 2-溴异丁基酰溴, 所得产物经过逐级沉淀和透析膜过滤, 得到聚苄苯大分子引发剂。

将此聚苄苯大分子引发剂和 $CuCl$ 加入反应管中反复抽真空和充氮气三次然后加入临

二氯苯和 HMTETA 将反应瓶放入 90℃的油浴中，然后加入酯化后的喹啉反应过夜后在正己烷中沉淀然通过中性氧化铝柱除去铜盐。得到白色固体。

专利名称(译)	梳状高分子发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1587345A	公开(公告)日	2005-03-02
申请号	CN200410052877.1	申请日	2004-07-15
[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 范曲立 郑喆		
发明人	黄维 范曲立 郑喆		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	陆飞 沉云		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明为一类梳状高分子发光材料及其制备方法。本发明以含有电荷传输基团的芳香族化合物为原料，通过有机金属催化反应，合成了一系列梳状结构的共轭共聚物，所得化合物具有良好的发光性能，是一类高效稳定的高分子发光材料。此类高分子化合物较好的解决长链共轭高分子的积聚(aggregate)问题，可以使长链共轭高分子在固体时或在旋涂成膜时具有在溶液中相同的单个分子发光特性，如稳定的发光位置、高发光效率等。

