



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102757781 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201110104510. X

(22) 申请日 2011. 04. 26

(73) 专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号

(72) 发明人 万平玉 罗新荣 陈永梅 吴军宁 张辰

(74) 专利代理机构 北京风雅颂专利代理有限公司 11403

代理人 李弘 李翔

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C08G 77/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2007125043 A1, 2007. 11. 08, 全文.

CN 1280995 A, 2001. 01. 24, 全文.

CN 1284514 A, 2001. 02. 21, 全文.

CN 101173046 A, 2008. 05. 07, 全文.

JinTao Zhang 等. Supramolecular Template-Directed Synthesis of Stable and High-Efficiency Photoluminescence 9,10-Diphenylanthryl-Bridged Ladder Polysiloxane. 《JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART A: POLYMER CHEMISTRY》. 2010, 第 48 卷 (第

11 期), 2491-2497.

JinTao Zhang 等. Supramolecular Template-Directed Synthesis of Stable and High-Efficiency Photoluminescence 9,10-Diphenylanthryl-Bridged Ladder Polysiloxane. 《JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART A: POLYMER CHEMISTRY》. 2010, 第 48 卷 (第 11 期), 2491-2497.

Yin-sheng Lv 等. LADDER SUPERSTRUCTURE-DIRECTED SYNTHESIS OF A WELL-DEFINED m-PHENELENE DII MINO-BRIDGED LADDER POLYMETHYLSILOXANE. 《Chinese Journal of Polymer Science》. 2009, 第 27 卷 (第 4 期), 525-532.

Taoyi Zhang 等. Supramolecular Template-Directed Synthesis of Perfect Phenelenediimino-Bridged Ladder like Polyphenylsiloxanes. 《Chem. Eur. J. 》. 2006, 第 12 卷 (第 13 期), 3630-3635.

Qilong Zhou 等. A Stable and High-Efficiency Blue-Light Emitting Terphenyl-Bridged Ladder Polysiloxane. 《Macromol. Rapid Commun. 》. 2008, 第 29 卷 (第 14 期), 1259-1263. (续)

审查员 陈雅清

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

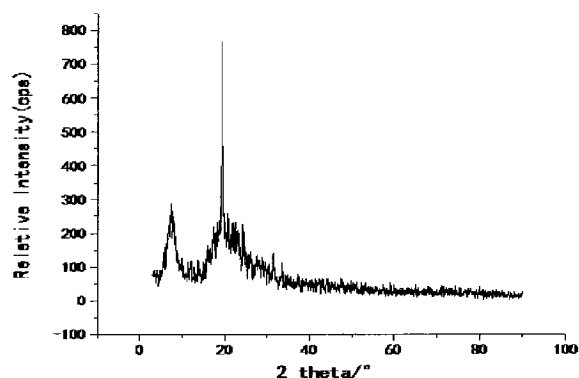
(54) 发明名称

茈桥基梯形聚硅氧烷有机电致发光材料及其合成方法

(57) 摘要

本发明提供一种强荧光性的茈衍生物与聚苯基硅氧烷形成的梯形有机电致发光材料及其制备方法。首先选取强荧光性的茈衍生物作为发光小分子,设计合成出 1,6-二氨基茈;再通过“超分子构筑调控逐步偶联聚合法”以 1,6-二氨基茈为模板剂,将具有三官能团的有机硅单体三氯苯基硅烷偶联成梯形模板单元 (Ph-LS),然后在 1,6-二氨基茈的氢键作用下水解缩合,得到 1,6-二氨基茈桥基梯形聚苯基硅氧烷有机电致发光材料

(Ph-LP)。该聚合物材料可溶于普通溶剂,解决了茈小分子发光材料溶解性差的问题,同时还保持了其强发光性;作为聚合物便于成膜,加工性能良好。



[转续页]

[接上页]

(56) 对比文件

周奇龙等. 超分子构筑调控合成结构规整的梯形聚合物及其应用研究. 《高分子学报》. 2007, (第 10 期), 918-930.

吕银生. 超分子模板调控合成高规整度有机桥基梯形聚硅氧烷. 《北京化工大学硕士学位论文》. 2008, 1-54.

1. 一种茈桥基梯形聚硅氧烷有机电致发光材料的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

将 200ml 的无水甲苯加入到 500ml 干燥三口烧瓶中,抽真空充氩气三次;于氩气保护下,用干燥移液管移取 3.3715ml 的苯基三氯硅烷加入到甲苯溶液中,搅拌;称取 2.3228g 1,6-二氨基茈溶于 100ml 无水甲苯中,再向此溶液中加入 16.8ml 的无水三乙胺,混合均匀;0℃下,用干燥恒压滴液漏斗将此溶液缓慢地滴加到三口烧瓶溶液中,24 小时滴完;反应液在 0℃下继续反应 48 小时;氩气保护下,迅速过滤掉反应中生成的三乙胺盐酸盐,得到超结构 Ph-LS 溶液;

氩气保护下将所得 Ph-LS 溶液,迅速转移至 500ml 三口烧瓶中,搅拌;在恒压滴液漏斗中分别加入 0.36g 去离子水、100ml 无水甲苯 / 无水二氧六环的混合液,体积比为 60 : 40;于 25℃下,将此溶液缓慢地滴加到三口烧瓶中,三乙胺盐迅速生成,24 小时滴完,然后继续反应 24 小时;最后向体系中加入 0.2mL 三甲基氯硅烷进行封端,反应 6 小时,过滤除去三乙胺盐酸盐,得浅黄色透明液体,减压除去溶剂得浅黄色固体,于 60℃真空干燥,所得粗品用环己烷重结晶得产物,收率 70%。

2. 一种茈桥基梯形聚硅氧烷有机电致发光材料,其特征在于,根据权利要求 1 所述的茈桥基梯形聚硅氧烷有机电致发光材料的合成方法制得。

茈桥基梯形聚硅氧烷有机电致发光材料及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及梯形聚硅氧烷有机电致发光材料,特别是以强荧光性的茈衍生物为桥基的梯形聚硅氧烷及其合成方法,属于有机发光材料领域。

背景技术

[0002] 近年来,由于有机发光材料在人们的生活和发光材料领域有广泛的用途,尤其是有机电致发光材料的基础研究及应用得到飞速发展。作为有机 EL 器件的发光材料,要有较高的荧光量子效率且荧光光谱要覆盖整个可见光区域,良好的半导体特性,合适的熔点(200-400℃),且有良好的成膜特性,在薄膜状态下具有良好的稳定性。

[0003] 发光材料按分子大小可分为小分子发光材料和聚合物发光材料。小分子发光材料有更高的电致发光效率及更好的元件性能,其耐久性、亮度及颜色方面的控制较佳。而聚合物电致发光没有小分子纯度高,但聚合物型元件具有易加工成型、易曲性比小分子材料好等优点。在器件的制备工艺方面,小分子器件主要采用真空热蒸发工艺;聚合物器件则采用旋涂覆或喷墨工艺。

[0004] 此外,还有所谓掺杂的聚合物发光材料,即将有机小分子发光材料掺杂到聚合物体系中。然而简单的掺杂效果不佳:一方面,在一定条件下会出现典型的浓度淬灭现象;另一方面,大多数小分子发光材料与聚合物的相容性差,因而难以分散均匀,容易发生相分离。再者,掺杂后的材料透明性变差,且聚合物的力学性能下降,因此难以获得高质量的发光材料。

[0005] 聚硅烷是常见的聚合物基体,在许多方面与 π 共轭聚合物有相似的性质。电荷在 Si-Si 上的离域使电离能降低,空穴迁移率升高,室温下的空穴迁移率约为 10^{-5} - 10^{-4} cm²/eV·s。在侧链上接上取代基可以增强聚硅烷在可见光范围内的灵活性。聚甲基苯基硅氧烷(PMPS)就是典型的有机硅类聚合物空穴传输材料,但是该种含 Si-Si 键主链的聚合物化学稳定性较差。1980 年以来张榕本等提出超分子构筑调控逐步偶联和聚合反应,利用活性基团反应性的差异,在国际上首次合成了具有规整双链结构的氧桥基梯形聚硅氧烷和有机桥基梯形聚倍半硅氧烷。解决了 40 余年来国际高分子化学界人工合成规整梯形聚硅氧烷的难题,处于国际领先水平。规整双链结构的氧桥基梯形聚硅氧烷,包括腰接和端接两种类型。高规整性的有机桥基梯形聚硅氧烷可溶于普通溶剂,便于制成薄膜,加工性能极好。

[0006] 茈小分子及其衍生物作为一个大稠环,有很高的荧光量子效率和深蓝光发射,从器件上讲,它能够提高材料的迁移率和空穴注入的性能。茈及其衍生物的这些性质使得它们很有希望成为高发光效率的光电材料,但茈衍生物的溶解性及机械性能较差,使得其在发光材料领域的应用受到限制。

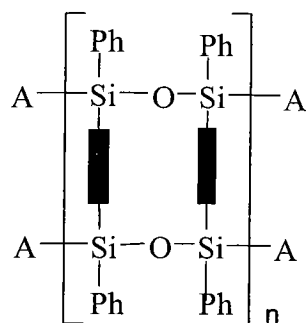
发明内容

[0007] 为了克服有机发光材料领域存在的上述问题,本发明提出以茈衍生物为桥基的梯形聚硅氧烷电致发光材料。

[0008] 本发明提供的芘桥基梯形聚硅氧烷,其中以芘衍生物(如:1,6-二氨基芘)作为梯撑。

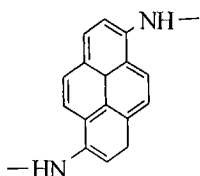
[0009] 结构示意图如下:

[0010]



[0011] 其中——代表发光基 1,6-二氨基芘基,结构式如下:

[0012]



[0013] 本发明所述的芘桥基梯形聚硅氧烷合成方法,至少包含以下两个步骤:(1)单体的合成;(2)单体的水解、缩合。

[0014] 其中单体合成步骤将强荧光性芘衍生物与有机硅氧烷键合,芘衍生物至少在对位上含有两个活性官能团;有机硅氧烷至少含有一个可以与芘衍生物活性官能团发生键合反应的官能团。

[0015] 单体的合成阶段:以甲苯作溶剂,三乙胺为催化剂,氩气保护下,1,6-二氨基芘、三氯苯基硅烷以 2:1 的比例反应,有机硅单体三氯苯基硅烷偶联成梯形模板单元(Ph-LS)。

[0016] 水解与缩合阶段:以三乙胺为催化剂,模板单元(Ph-LS)在 1,6-二氨基芘的氢键调控作用下水解缩合,用 ClSiMe_3 封端得终产物 Ph-LP。

[0017] 上述反应中,1,6-二氨基芘桥基梯形聚苯基硅氧烷(Ph-LP)纯品是由 1,6-二氨基芘桥基梯形聚苯基硅氧烷(Ph-LP)粗品经环己烷多次重结晶得到。

[0018] 本发明中超分子模板是合成高规整度有机桥基梯形聚苯基硅氧烷得到关键,因此自组装过程中要保证做到绝对隔水,所用溶剂、试剂瓶反应前均经除水、干燥处理,反应过程中通氩气保护。反应选用极性较小的甲苯(Toluene)作溶剂,有利于超分子间氢键起作用,同时加入弱极性溶剂 1,4-二氧六环(DOX)以提高单体的溶解度,保证反应在均相体系中进行;加入三乙胺(TEA)做催化剂,可将体系中生成的 HCl 及时吸收,加快反应的同时又能保证 Si-N 键不被 HCl 破坏,保持聚合物的规整度。同时,整个过程中,反应液的滴加速度要非常缓慢,速度过快将导致交联或枝化,也会影响聚合的规整度。

附图说明

[0019] 图 1. 实施例 1 中 1,6-二氨基芘的荧光谱图。

[0020] 图 2. 实施例 1 制得的芘桥基苯基梯形聚硅氧烷电致发光材料 Ph-LP 的 XRD 图谱。

具体实施方式

[0021] 实施例 1：

[0022] 将 200ml 的无水甲苯加入到 500ml 干燥三口烧瓶中，抽真空充氩气三次。于氩气保护下，用干燥移液管移取 3.3715ml 的苯基三氯硅烷加入到甲苯溶液中，搅拌。称取 2.3228g 1,6-二氨基茈溶于 100ml 无水甲苯中，再向此溶液中加入 16.8ml 的无水三乙胺，混合均匀。0℃下，用干燥恒压滴液漏斗将此溶液缓慢地滴加到三口烧瓶溶液中，24 小时滴完。反应液在 0℃下继续反应 48 小时。氩气保护下，迅速过滤掉反应中生成的三乙胺盐酸盐，得到超结构 Ph-LS 溶液。

[0023] 氩气保护下将所得 Ph-LS 溶液，迅速转移至 500ml 三口烧瓶中，搅拌。在恒压滴液漏斗中分别加入 0.36g 去离子水、100ml 无水甲苯 / 无水二氧六环的混合液 (60/40)。于 25℃下，将此溶液缓慢地滴加到三口烧瓶中，可以看到三乙胺盐迅速生成，24 小时滴完，然后继续反应 24 小时。最后向体系中加入 0.2mL 三甲基氯硅烷进行封端，反应 6 小时，过滤除去三乙胺盐酸盐，得浅黄色透明液体，减压除去溶剂得浅黄色固体，于 60℃真空干燥，所得粗品用环己烷重结晶得产物，收率 70%。

[0024] 实施例 2：

[0025] 将 200ml 的无水甲苯加入到 500ml 干燥三口烧瓶中，抽真空充氩气三次。于氩气保护下，用干燥移液管移取 3.3715ml 的苯基三氯硅烷加入到甲苯溶液中，搅拌。称取 2.3228g 1,6-二氨基茈溶于 100ml 无水甲苯中，再向此溶液中加入 16.8ml 的无水三乙胺，混合均匀。25℃下，用干燥恒压滴液漏斗将此溶液缓慢地滴加到三口烧瓶溶液中，48 小时滴完。反应液在 25℃下继续反应 48 小时。

[0026] 在恒压滴液漏斗中分别加入 0.36g 去离子水、100ml 无水甲苯 / 无水二氧六环的混合液 (60/40)。于 25℃下，将此溶液缓慢地滴加到三口烧瓶中，可以看到三乙胺盐迅速生成，24 小时滴完，然后继续反应 48 小时。最后向体系中加入 0.2mL 三甲基氯硅烷进行封端，反应 6 小时，过滤除去三乙胺盐酸盐，得浅黄色透明液体，减压除去溶剂得浅黄色固体，于 60℃真空干燥，所得粗品用环己烷重结晶得产物，收率 59%。

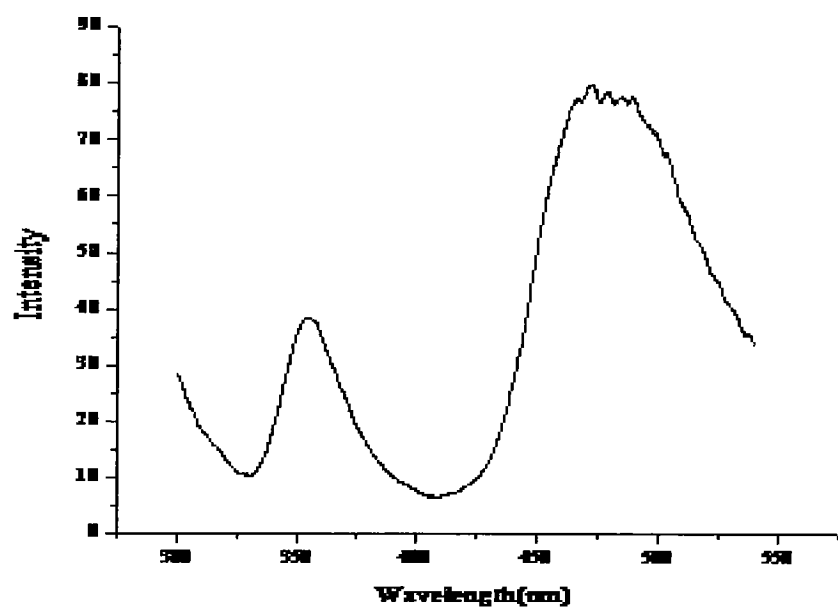


图 1

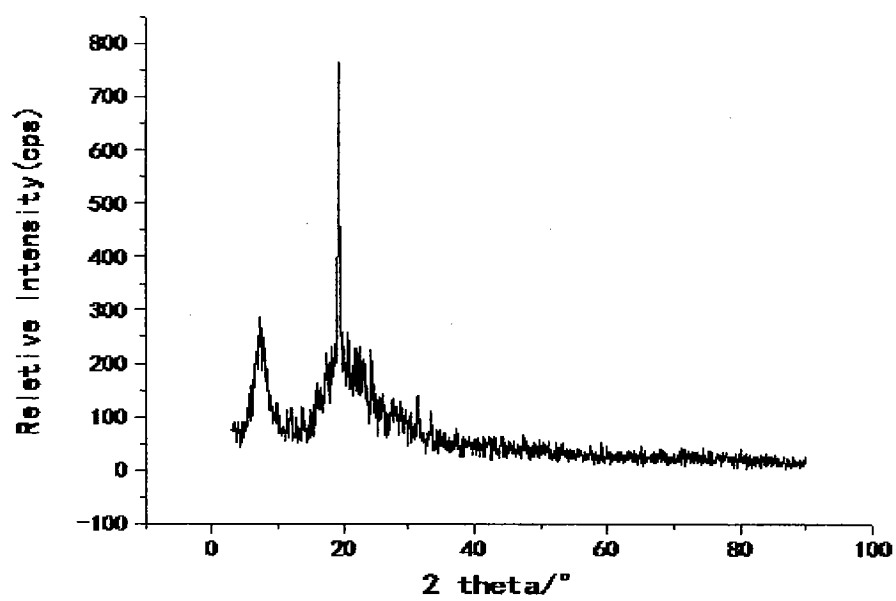


图 2

专利名称(译)	苊桥基梯形聚硅氧烷有机电致发光材料及其合成方法		
公开(公告)号	CN102757781B	公开(公告)日	2014-03-26
申请号	CN201110104510.X	申请日	2011-04-26
[标]申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
当前申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
[标]发明人	万平玉 罗新荣 陈永梅 吴军宁 张辰		
发明人	万平玉 罗新荣 陈永梅 吴军宁 张辰		
IPC分类号	C09K11/06 C08G77/26		
代理人(译)	李弘 李翔		
其他公开文献	CN102757781A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种强荧光性的苊衍生物与聚苯基硅氧烷形成的梯形有机电致发光材料及其制备方法。首先选取强荧光性的苊衍生物作为发光小分子，设计合成出1,6-二氨基苊；再通过“超分子构筑调控逐步偶联聚合”以1,6-二氨基苊为模板剂，将具有三官能团的有机硅单体三氯苯基硅烷偶联成梯形模板单元(Ph-LS)，然后在1,6-二氨基苊的氢键作用下水解缩合，得到1,6-二氨基苊桥基梯形聚苯基硅氧烷有机电致发光材料(Ph-LP)。该聚合物材料可溶于普通溶剂，解决了苊小分子发光材料溶解性差的问题，同时还保持了其强发光性；作为聚合物便于成膜，加工性能良好。

