



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104893716 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201510306242. 8

(22) 申请日 2015. 06. 05

(71) 申请人 南京邮电大学

地址 210023 江苏省南京市栖霞区文苑路 9 号

(72) 发明人 夏瑞东 俞舟 夏斌

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 汪旭东

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C08G 61/12(2006. 01)

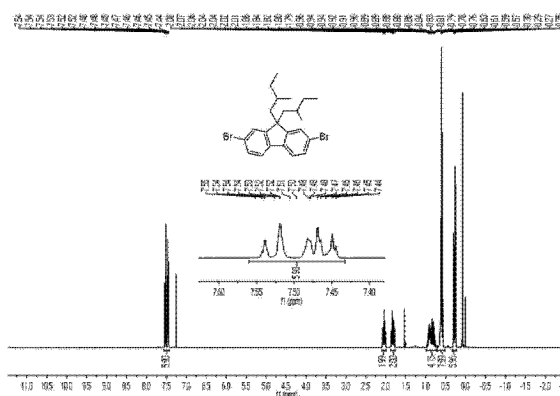
权利要求书2页 说明书10页 附图6页

(54) 发明名称

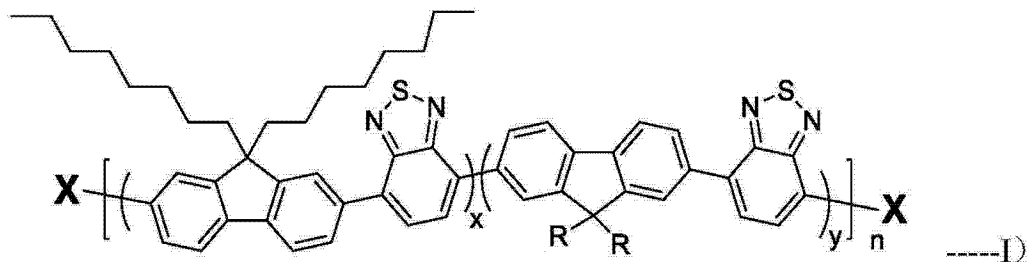
一种高光增益的苐-苯并噻二唑共聚物发光材料

(57) 摘要

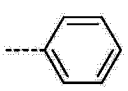
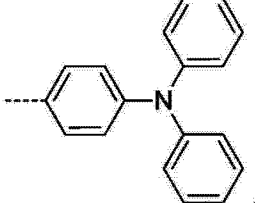
本发明涉及一种高光增益的苐-苯并噻二唑共聚物发光材料和制备方法,属于有机发光材料技术领域。本发明提供一种基于苐-苯并噻二唑绿光材料,它是以苐与苯并噻二唑交替聚合,并在苐基 9 位上进行空间位阻基团的修饰,以改变分子链内的二面角,增大能量传输单元的接触几率,提高电子迁移率,并维持高的发光效率和良好的溶液制备性能,从而可作为低阈值、高迁移率激光材料的应用。

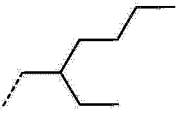
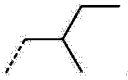
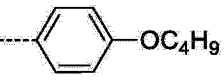


1. 一种高光增益的茚-苯并噻二唑共聚物发光材料,其特征在于:茚与苯并噻二唑交替聚合、并在茚基 9 位上进行不同空间位阻基团的修饰,其通式结构如下式 I 所示:



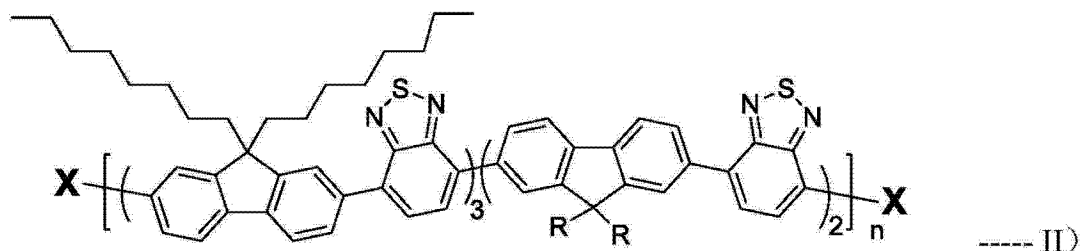
其中, x, y 分别为 9,9-二辛基茚和 9,9-二 R 基茚的投料比,且 $x:y > 1$; X 为封

端基团,为: ; R 为位阻基团,为下列结构中的一种: 

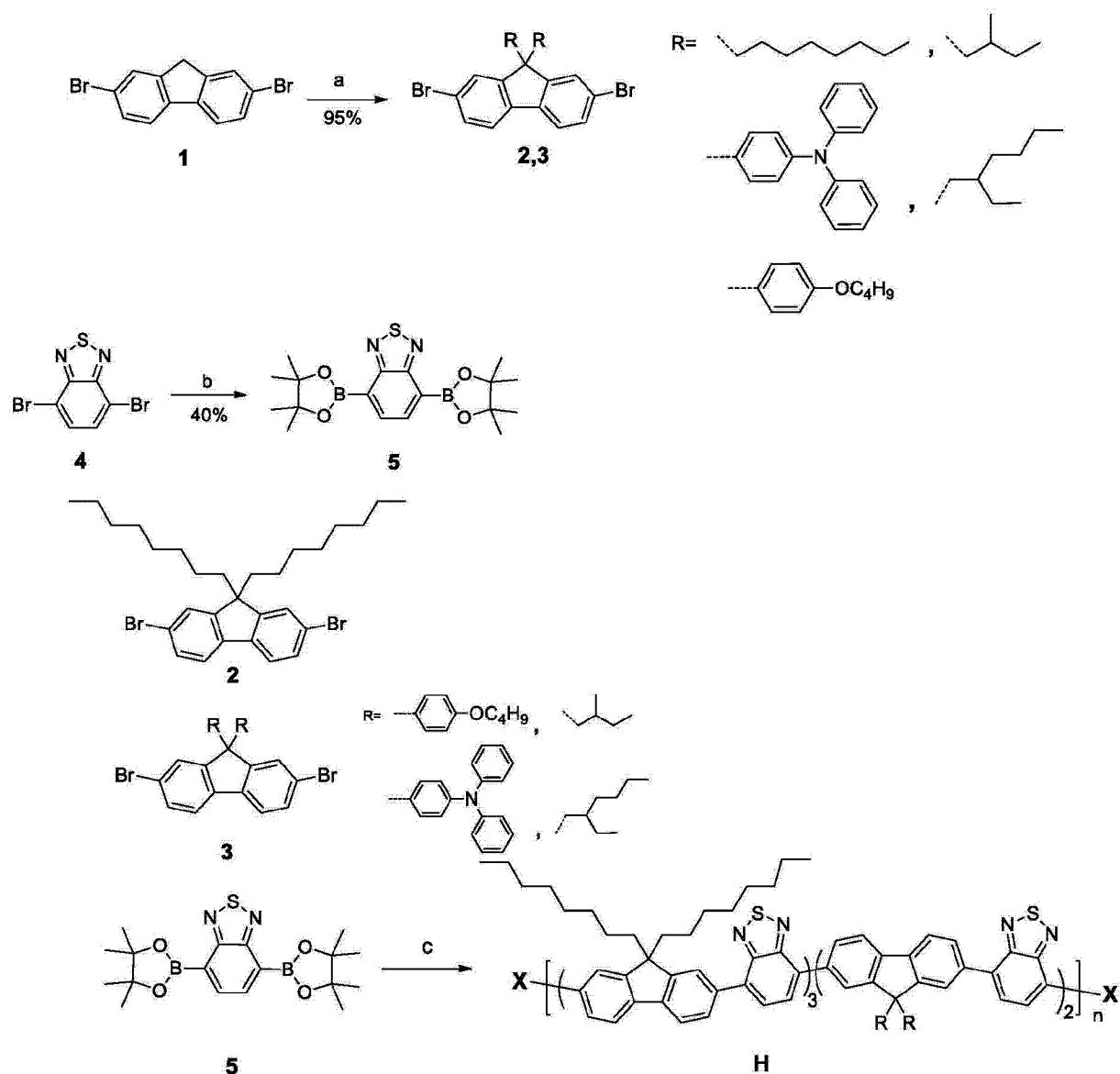
、、 OC_4H_9 ; n 是 9,9-二取代基茚与苯并噻二唑重复单元的

的数目, $1 \leq n \leq 30$, 且为实数。

2. 根据权利要求 1 所述一种高光增益的茚-苯并噻二唑共聚物发光材料,其特征在于: 9,9-二辛基茚和 9,9-二 R 基茚的投料比 $x:y = 3:2$ 时,该材料具有如通式 II 的结构:



3. 一种如权利要求 1 所述一种高光增益的茚-苯并噻二唑共聚物发光材料的制备方法,其特征在于:该制备方法的合成路线如下:



(a) 1-溴辛烷 / 溴代 R 基, 50% KOH 溶液, TBAB, 丙酮, 回流;

(b) 联硼酸频那醇酯, 二氧六环, [1, 1'-双(二苯基膦基)二茂铁] 二氯化钯, 乙酸钾, 100°C ;

(c) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 2M K_2CO_3 溶液, TBAB, THF, 80°C ;

根据反应路线：

步骤1:化合物1溶于丙酮与50%氢氧化钾水溶液的混合溶剂中,在加热回流的条件下与1-溴辛烷/溴代R基反应后,得到化合物2,3;

步骤2:化合物4和联硼酸频那醇酯、乙酸钾溶于二氧六环溶剂中,在[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯作催化剂的条件下,得到化合物5:

步骤3:化合物2,3分别溶于四氢呋喃溶剂中,化合物2,3与化合物5,在四三苯基磷钾做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联聚合反应制得目标化合物主链;

步骤4:在反应经过三天后,加入溴苯封端 6h,之后再加入苯硼酸封端 6h,用甲醇沉降,丙酮索式提取洗去小分子,得到聚合物 H。

一种高光增益的芴-苯并噻二唑共聚物发光材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高光增益的芴-苯并噻二唑共聚物发光材料和制备方法,属于有机发光材料技术领域。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(LED)和光泵浦半导体激光器已经面世,但是,还未达到实际应用阶段,有机电泵浦激光器尚处于实验研究探索阶段。但是,有机激光器,包括以小分子和聚合物材料为工作物质,相对于其它无机激光器,有很多优点,所以它的应用前景很广泛。有机激光器还有制作简单、成本低廉、集成方便等优点,有机激光器的发光波长范围涵盖了整个可见光波段,所以在一些需要准直,相干光亦或是装饰品、光信号传输、放大等方面有着大量的应用潜力。在安全检验、光谱探测、军事和医疗诊断等方面有很大的应用潜力。并且它作为一种新型激光光源,在集成光电子、信息显示和通信和传感器等领域具有潜在应用前景。

[0003] 有机半导体激光器还在研制当中,有机半导体材料主要是由有机分子构成的,而有机分子具有无限的可修饰性,通过改变有机分子的分子构成及元素成分,有机材料的性能可以在很大范围内进行调整,也就更有机会充分接近实际应用的要求。但由于非晶态有机半导体材料中的载流子迁移率相对偏低,导致直接电泵浦的有机半导体激光器至今尚未实现,因此,有机发光材料的迁移率的有效提高,将意味着有机材料以及有机半导体激光器将会有着更加广阔的应用前景。

[0004] 我们在前期的研究工作中开发了一类芴基结构单元的共聚材料,实现了低阈值高迁移率的光致激光器件(Nature Materials 2008, 7, 376-380;)。初步的研究结果显示这些化合物材料是一类非常具有应用潜力的有机激光材料。这些独特的特性使这类具有空间位阻结构材料在实现稳定高效的有机薄膜光电器件如有机电致发光器件(OLEDs)和有机激光等方面具有相当可观的应用前景。

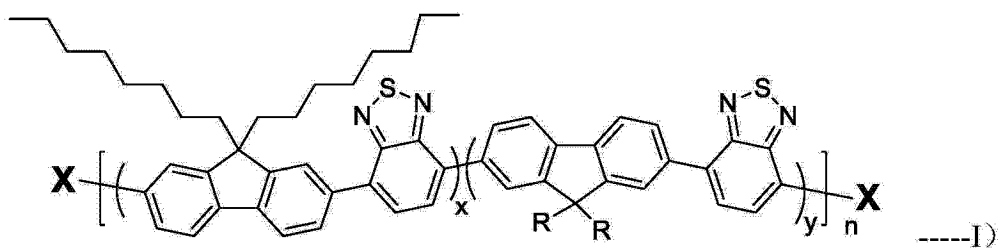
[0005] 为了进一步拓宽这一类材料的光谱覆盖范围,有必要对其分子结构进行设计,以更好地满足实用化的要求。

发明内容

[0006] 本发明解决的技术问题是:提出一种可溶液制备的简单修饰的高光增益的芴-苯并噻二唑共聚物发光材料的和制备方法,使其实现高迁移率、低阈值激光。

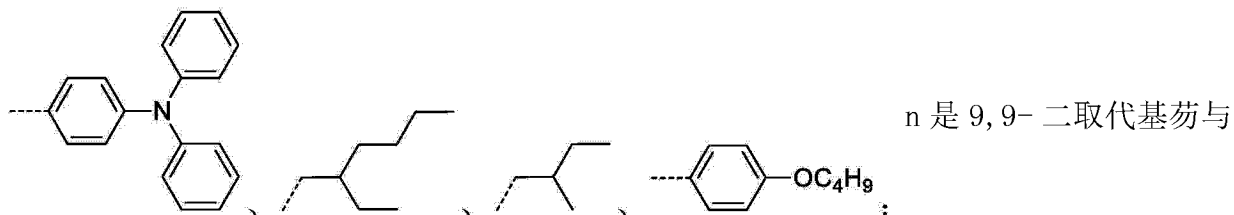
[0007] 为了解决上述技术问题,本发明提出的技术方案是:芴与苯并噻二唑交替聚合、并在芴基9位上进行不同空间位阻基团的修饰,其通式结构如下式I所示:

[0008]



[0009] 其中, x, y 分别为 9,9-二辛基芴 (F8) 和 9,9-二 R 基芴 (FR) 的投料比, 且 $x:y > 1$;

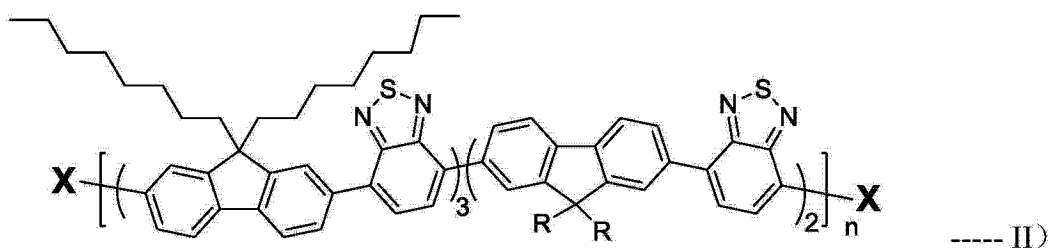
X 为封端基团, 为: ; R 为位阻基团, 为下列结构中的一种:



苯并噻二唑重复单元的数目, $1 \leq n \leq 30$, 且为实数。

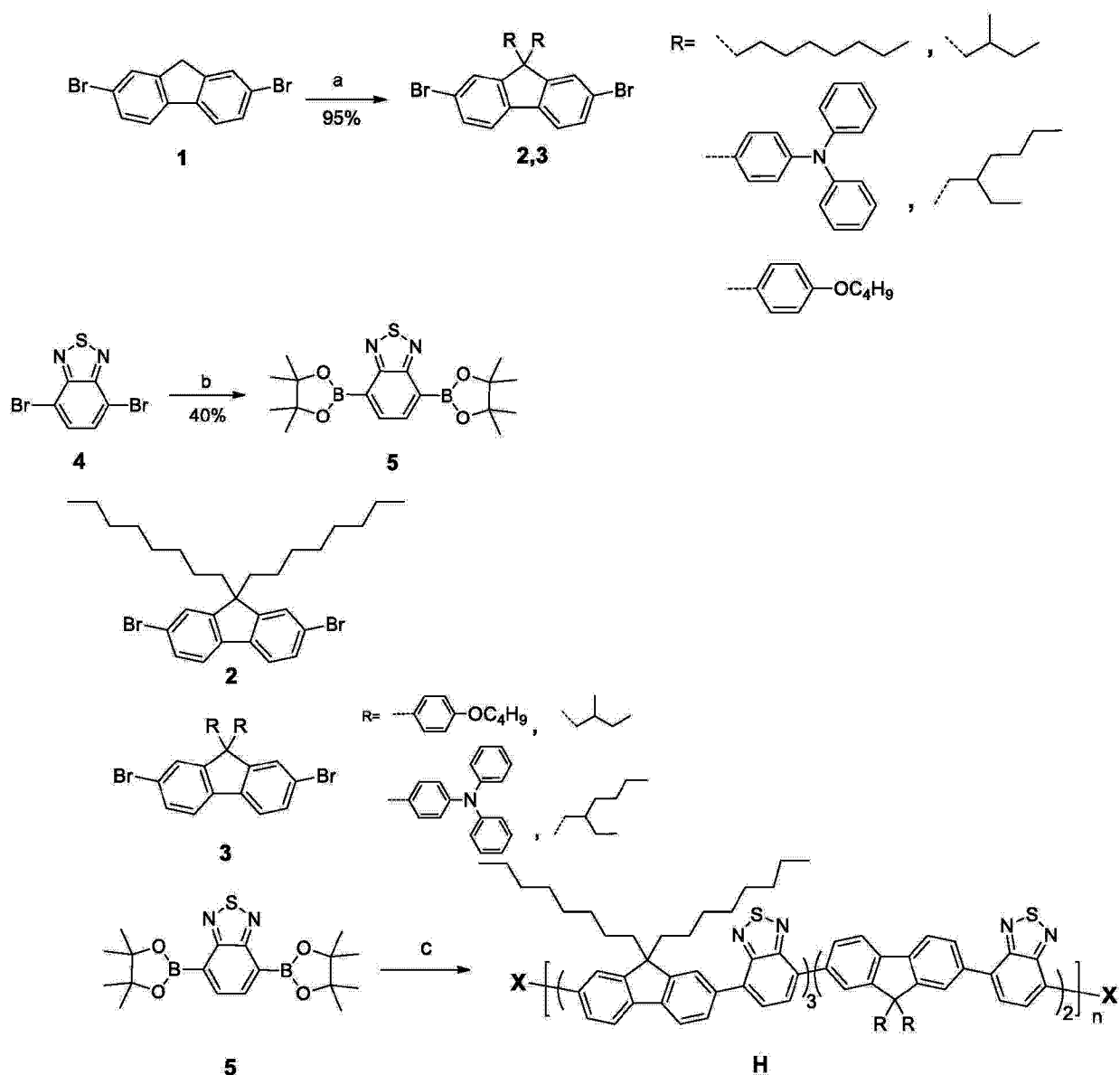
[0010] 优选的, 9,9-二辛基芴 (F8) 和 9,9-二 R 基芴 (FR) 的投料比 $x:y = 3:2$ 时, 该材料具有如通式 II 的结构:

[0011]



[0012] 一种高光增益的芴-苯并噻二唑共聚物发光材料的制备方法, 该制备方法的合成路线如下:

[0013]



[0014] (a) 1- 溴辛烷 / 溴代 R 基, 50% KOH 溶液, TBAB, 丙酮, 回流 ;

[0015] (b) 联硼酸频那醇酯, 二氧六环, [1, 1'- 双 (二苯基膦基) 二茂铁] 二氯化钯, 乙酸钾, 100℃ ;

[0016] (c) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 2M K_2CO_3 溶液, TBAB, THF, 80℃。

[0017] 根据反应路线 :

[0018] 步骤 1 : 化合物 1 溶于丙酮与 50% 氢氧化钾水溶液的混合溶剂中, 在加热回流的条件下与 1- 溴辛烷 / 溴代 R 基反应后, 得到化合物 2, 3。

[0019] 步骤 2 : 化合物 4 和联硼酸频那醇酯、乙酸钾溶于二氧六环溶剂中, 在 [1, 1'- 双 (二苯基膦基) 二茂铁] 二氯化钯作催化剂的条件下, 得到化合物 5。

[0020] 步骤 3 : 化合物 2, 3 分别溶于四氢呋喃溶剂中, 化合物 2, 3 与化合物 5, 在四三苯基膦钯做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联聚合反应制得目标化合物主链。

[0021] 步骤 4 : 在反应经过三天后, 加入溴苯封端 6h, 之后再加入苯硼酸封端 6h, 用甲醇沉降, 丙酮索式提取洗去小分子, 得到聚合物 H。

[0022] 有益效果 :

[0023] 1、本发明提供一种基于茆-苯并噻二唑绿光材料,它是以茆与苯并噻二唑交替聚合、并在茆基 9 位上进行空间位阻基团的修饰,以改变分子链内的二面角,增大能量传输单元的接触几率,提高电子迁移率,并维持高的发光效率和良好的溶液制备性能,从而可作为低阈值、高迁移率激光材料的应用。

[0024] 2、该聚合材料通过在茆的 9 位上引入具有空间位阻的基团,减小分子间相互作用力,降低聚集的可能,合成的聚合物可作为发光材料广泛应用于有机电致发光和激光器件。与蓝光聚合物材料共混,实现有效能量传递,阈值降低,增益提高等优异性能。

[0025] 3、我们在不改变分子共轭性能的前提下,掺杂加入苯并噻二唑使材料发光光谱红移,目标材料发光光谱移至绿光区域,并且其激光性能依旧优异。

[0026] 4、本发明提出的茆与苯并噻二唑交替共聚材料具有分子量可控的特点,通过控制反应的溶剂和反应温度来达到对所得材料分子量的调控。通过常规的索式提取和氧化铝柱的方法可将聚合物分子量集中在一个较小的范围。由于茆结构单元 9 位上具有空间位阻的基团的引入,增大了分子链内二面角大小,使得能量传输单元苯并噻二唑更加裸露,更易进行能量的传输,进而提高了光增益性能。与蓝光聚合物材料共混,实现有效能量传递,阈值降低,增益提高等优异性能。这些独特的特性使这类具有空间位阻结构材料在实现稳定高效的有机薄膜光电器件如有机电致发光器件 (OLEDs) 和有机激光等方面具有显著优异的表现。

附图说明

[0027] 图 1 为实施例一中得到的茆基衍生物材料 F5 的 ^1H NMR 图。

[0028] 图 2 为实施例一中得到的茆基衍生物材料 F8 的 ^1H NMR 图。

[0029] 图 3 为实施例一中得到的苯并噻二唑双硼酸酯 BT 的 ^1H NMR 图。

[0030] 图 4 为 F8BT 与 F8F5BT 的 ^1H NMR 对比图。

[0031] 图 5 为不同批次的【10F5F8BT (投料比 F8:F5:BT = 4:1:5); 15F5F8BT (F8:F5:BT = 3.5:1.5:5); 20F5F8BT (F8:F5:BT = 3:2:5)】茆与苯并噻二唑交替共聚材料 F8F5BT 的在薄膜状态下的紫外吸收与荧光发射光谱图。

[0032] 图 6 为 F8F5BT 材料的紫外吸收、荧光发射和 ASE 峰位图。

[0033] 图 7 为 F8F5BT 与 F8BT 的 ASE 半峰宽对比图。

[0034] 图 8 为 F8F5BT 与 F8BT 的 ASE 峰位对比图。

[0035] 图 9 为 F8F5BT 与 F8BT 的 ASE 能量输出对比图。

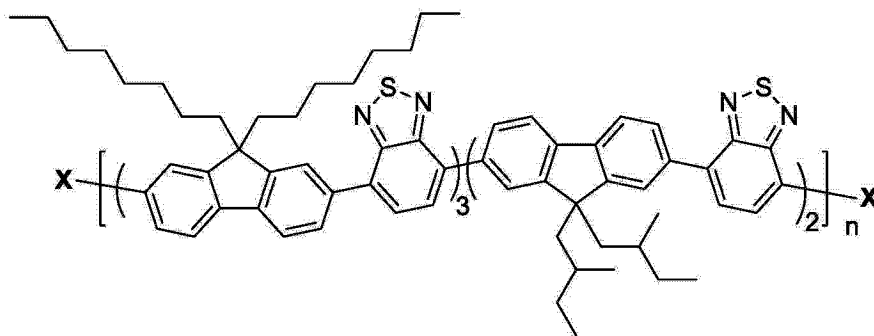
[0036] 图 10 为 F8BT/PFO(上)与 F8F5BT/PFO(下)的紫外吸收、荧光发射和 ASE 峰位对比图。

[0037] 图 11 为 F8BT/PFO 与 F8F5BT/PFO 的 ASE 增益对比图。

具体实施方式

[0038] 实施例一

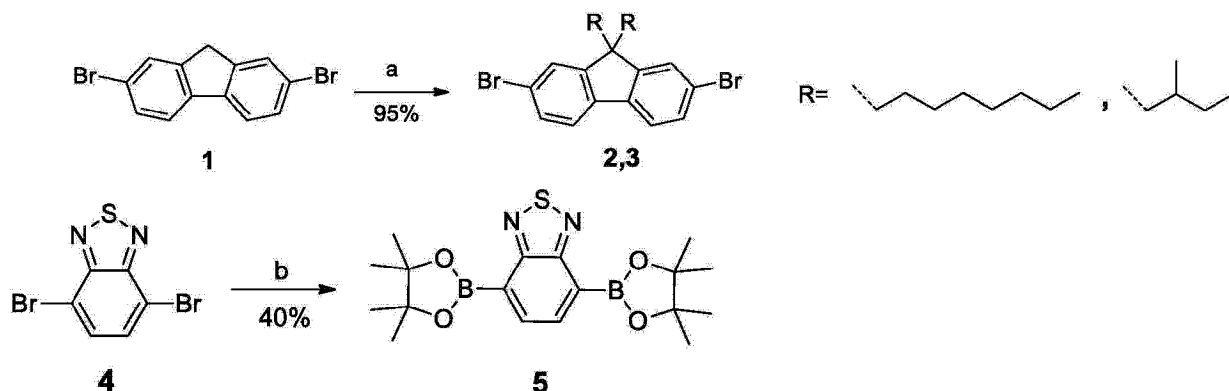
[0039]



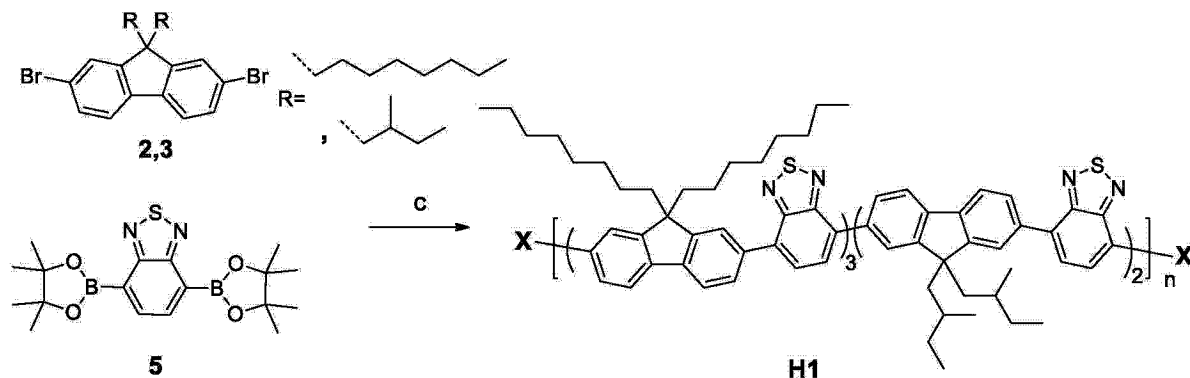
[0040] 目标化合物 H1

[0041] 【实验内容】

[0042]



[0043]



[0044] (a) 1- 溴辛烷 /1- 溴 -2- 甲基丁烷, 50% KOH 溶液, TBAB, 丙酮, 回流 ;

[0045] (b) 联硼酸频那醇酯, 二氧六环, [1, 1'- 双 (二苯基膦基) 二茂铁] 二氯化钯, 乙酸钾, 100℃ ;

[0046] (c) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 2M K_2CO_3 溶液, TBAB, THF, 80℃。

[0047] 根据反应路线 :

[0048] 步骤 1 : 化合物 1 溶于丙酮与 50% 氢氧化钾水溶液的混合溶剂中, 在加热回流的条件下与 1- 溴辛烷 /1- 溴 -2- 甲基丁烷反应后, 得到化合物 2, 3。核磁氢谱表征如图 1, 2。

[0049] 步骤 2 : 化合物 4 和联硼酸频那醇酯、乙酸钾溶于二氧六环溶剂中, 在 [1, 1'- 双 (二苯基膦基) 二茂铁] 二氯化钯作催化剂的条件下, 得到化合物 5。核磁氢谱表征如图 3。

[0050] 步骤 3 : 化合物 2, 3 分别溶于四氢呋喃溶剂中, 化合物 2, 3 与化合物 5, 在四三苯基磷钯做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联聚合反应制得目标化合物主链。

[0051] 步骤4:在反应经过三天后,加入溴苯封端6h,之后再加入苯硼酸封端6h,用甲醇沉降,丙酮索式提取洗去小分子,得到聚合物H1。得到目标产物核磁氢谱与F8BT的核磁氢谱对比图,如图4。说明确实将F5单元引入到了F8BT中,且在烷基峰位处非常明显。

[0052] 对所得到的目标产物进行紫外吸收和荧光发射表征,三个不同投料比例的聚合物进行对比,如图5;对比图显示,不同投料比对最终得到的聚合物的紫外荧光并没有很大的影响,表征得到结果基本很相似。

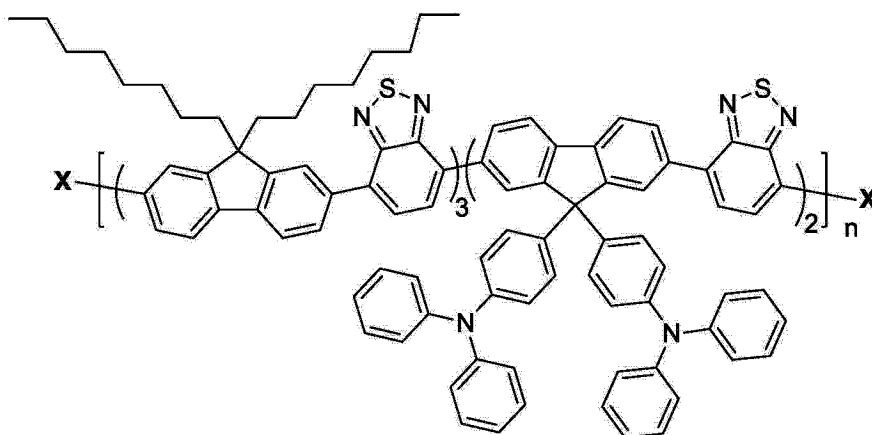
[0053] 对投料比例为 $x:y = 3:2$ 的聚合物进行单独表征,有紫外吸收和荧光发射,并且加上ASE表征图,如图6。

[0054] 对投料比例为 $x:y = 3:2$ 的聚合物与F8BT进行ASE半峰宽,ASE峰位,ASE能量输出对比,分别为图7,8,9。ASE能量输出对比图说明本实施例合成的材料在能量转换效率上要优于市面上商业化材料F8BT。

[0055] 最后,在能量传递和转换效率上,本实施例从蓝光聚合物PFO将能量转换至合成得到的绿光材料,并在同样环境下与F8BT作对比,得到紫外荧光和ASE表征图,如图10;并对这组对比材料进行光增益测试,如图11,结果表明,本实施例合成的材料比F8BT在能量转换传递效率上要优越很多。

[0056] 实施例二

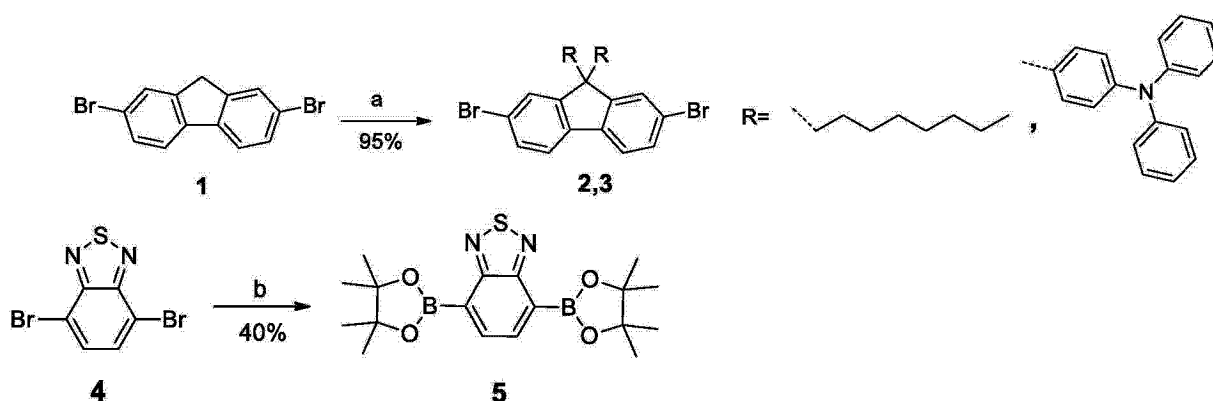
[0057]



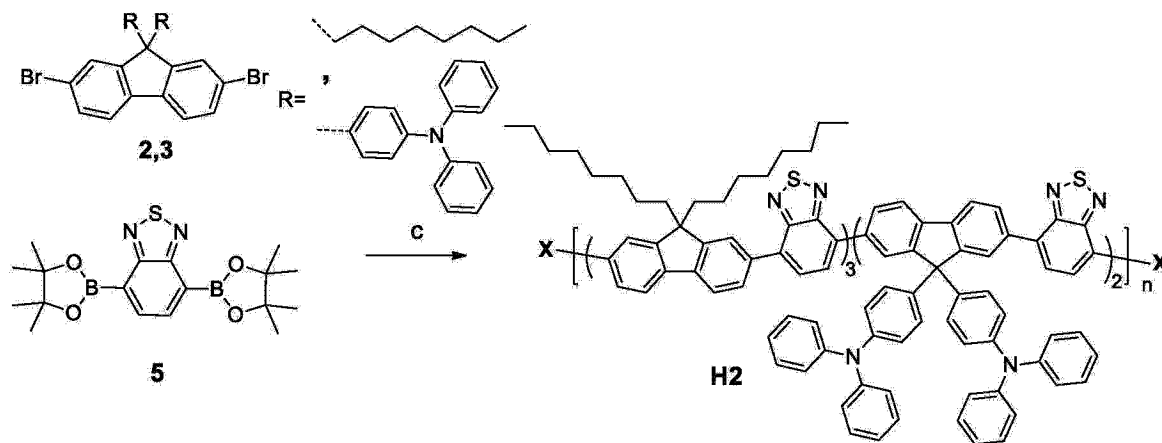
[0058] 目标化合物H2

[0059] 【实验内容】

[0060]



[0061]



[0062] (a) 1-溴辛烷 / 4-溴三苯胺, 50% KOH 溶液, TBAB, 丙酮, 回流;

[0063] (b) 联硼酸频那醇酯, 二氧六环, [1, 1'-双(二苯基膦基)二茂铁] 二氯化钯, 乙酸钾, 100°C;

[0064] (c) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 2M K_2CO_3 溶液, TBAB, THF, 80°C。

[0065] 根据反应路线:

[0066] 步骤 1: 化合物 1 溶于丙酮与 50% 氢氧化钾水溶液的混合溶剂中, 在加热回流的条件下与 1-溴辛烷 / 4-溴三苯胺反应后, 得到化合物 2, 3。

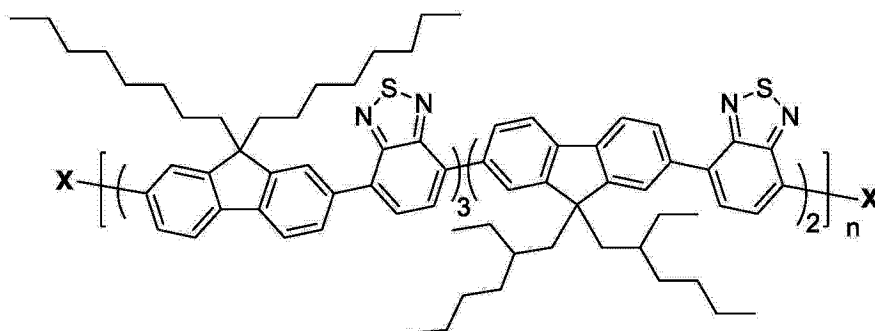
[0067] 步骤 2: 化合物 4 和联硼酸频那醇酯、乙酸钾溶于二氧六环溶剂中, 在 [1, 1'-双(二苯基膦基)二茂铁] 二氯化钯作催化剂的条件下, 得到化合物 5。

[0068] 步骤 3: 化合物 2, 3 分别溶于四氢呋喃溶剂中, 化合物 2, 3 与化合物 5, 在四三苯基膦钯做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联聚合反应制得目标化合物主链。

[0069] 步骤 4: 在反应经过三天后, 加入溴苯封端 6h, 之后再加入苯硼酸封端 6h, 用甲醇沉降, 丙酮索式提取洗去小分子, 得到聚合物 H2。

[0070] 实施例三

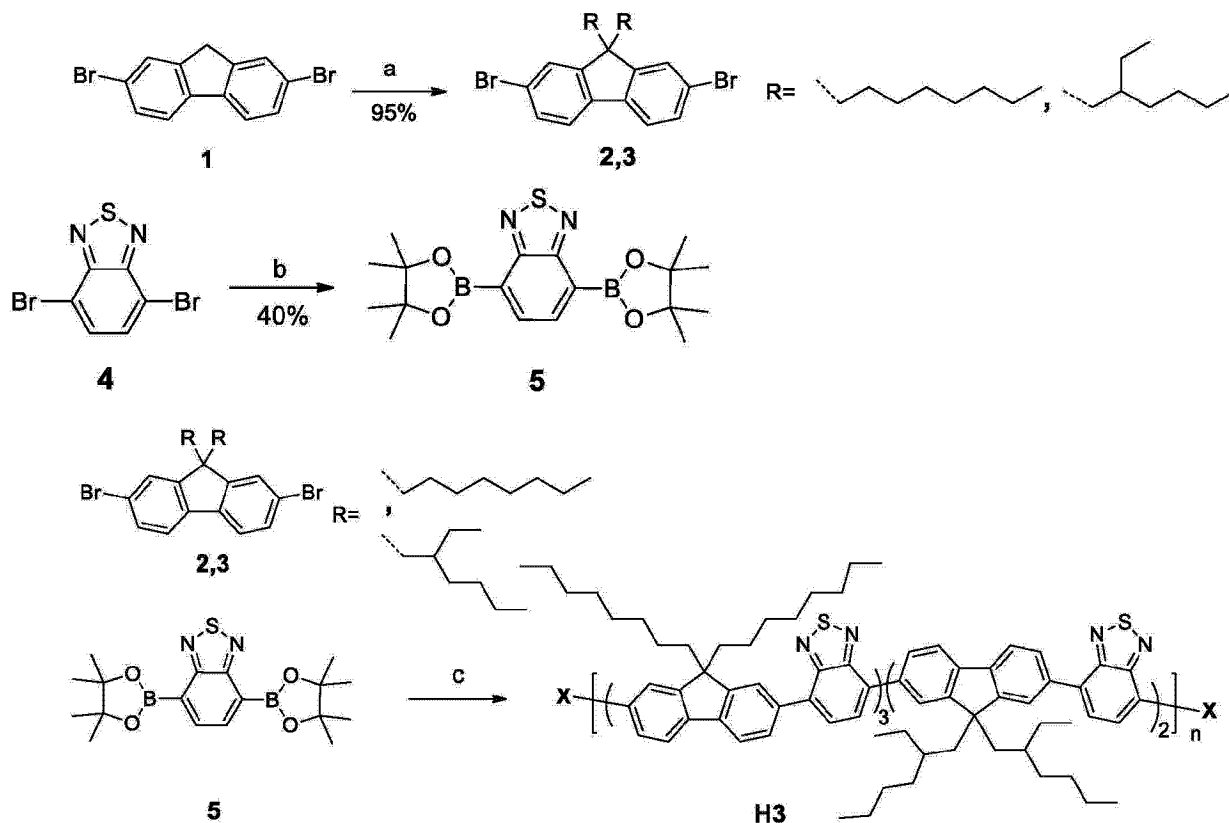
[0071]



[0072] 目标化合物 H3

[0073] 【实验内容】

[0074]



[0075] (a) 1-溴辛烷 / 1-溴-2-乙基己烷, 50% KOH 溶液, TBAB, 丙酮, 回流;

[0076] (b) 联硼酸频那醇酯, 二氧六环, [1, 1'-双(二苯基膦基)二茂铁] 二氯化钯, 乙酸钾, 100℃;

[0077] (c) Pd(PPh₃)₄, 2M K₂CO₃ 溶液, TBAB, THF, 80℃。

[0078] 根据反应路线:

[0079] 步骤 1: 化合物 1 溶于丙酮与 50% 氢氧化钾水溶液的混合溶剂中, 在加热回流的条件下与 1-溴辛烷 / 1-溴-2-乙基己烷反应后, 得到化合物 2, 3。

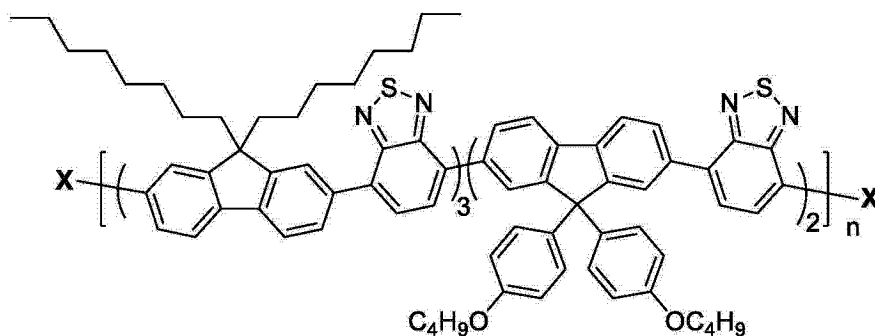
[0080] 步骤 2: 化合物 4 和联硼酸频那醇酯、乙酸钾溶于二氧六环溶剂中, 在 [1, 1'-双(二苯基膦基)二茂铁] 二氯化钯作催化剂的条件下, 得到化合物 5。

[0081] 步骤 3: 化合物 2, 3 分别溶于四氢呋喃溶剂中, 化合物 2, 3 与化合物 5, 在四三苯基磷钯做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联聚合反应制得目标化合物主链。

[0082] 步骤 4: 在反应经过三天后, 加入溴苯封端 6h, 之后再加入苯硼酸封端 6h, 用甲醇沉降, 丙酮索式提取洗去小分子, 得到聚合物 H3。

[0083] 实施例四

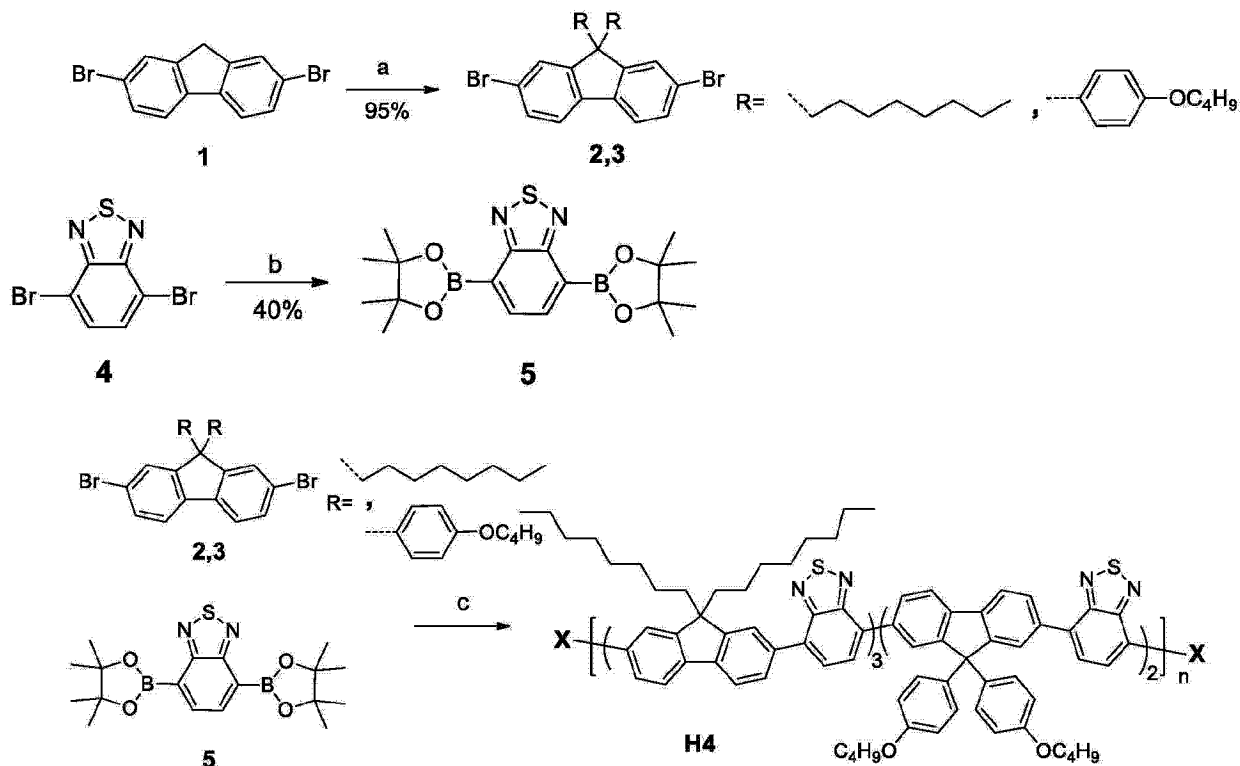
[0084]



[0085] 目标化合物 H4

[0086] 【实验内容】

[0087]



[0088] (a) 溴辛烷 / 4- 正丁氧基溴苯, 50% KOH 溶液, TBAB, 丙酮, 回流 ;

[0089] (b) 联硼酸频那醇酯, 二氧六环, [1, 1'- 双 (二苯基膦基) 二茂铁] 二氯化钯, 乙酸钾, 100℃ ;

[0090] (c) Pd(PPh₃)₄, 2M K₂CO₃溶液, TBAB, THF, 80℃。

[0091] 根据反应路线 :

[0092] 步骤 1 : 化合物 1 溶于丙酮与 50% 氢氧化钾水溶液的混合溶剂中, 在加热回流的条件下与溴辛烷 / 4- 正丁氧基溴苯反应后, 得到化合物 2, 3。

[0093] 步骤 2 : 化合物 4 和联硼酸频那醇酯、乙酸钾溶于二氧六环溶剂中, 在 [1, 1'- 双 (二苯基膦基) 二茂铁] 二氯化钯作催化剂的条件下, 得到化合物 5。

[0094] 步骤 3 : 化合物 2, 3 分别溶于四氢呋喃溶剂中, 化合物 2, 3 与化合物 5, 在四三苯基磷钯做催化剂的条件下发生 Suzuki 偶联聚合反应制得目标化合物主链。

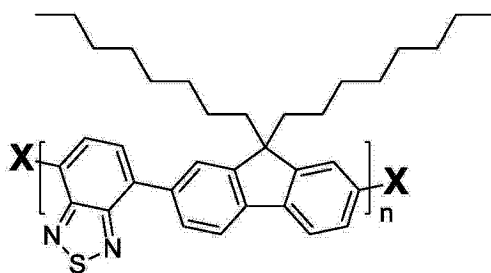
[0095] 步骤 4 : 在反应经过三天后, 加入溴苯封端 6h, 之后再加入苯硼酸封端 6h, 用甲醇

沉降,丙酮索式提取洗去小分子,得到聚合物 H4。

[0096] 【实验结果】

[0097] 该类材料表现出优异的电致发光和激光增益性能及相对高的迁移率(与市面上已经商业化的激光材料 F8BT 对比);与同类材料 F8BT 相比,本发明实现该系列材料与蓝光聚合物材料共混,实现有效能量传递,阈值降低,增益提高等优异性能。在芴的 9 位上引入位阻基团,增大了聚合物链中单元与单元之间的二面角,使得聚合物链更难形成平面结构(平面结构容易聚集发生荧光淬灭);有利于提高材料发光性能的能量传输单元苯并噻二唑更为裸露,能量传输更为高效,表现出更高的光增益系数。可作为有机 LED 材料和激光增益材料广泛应用于有机 LED、光泵浦及电泵浦激光器件和光放大器件。

[0098]



F8BT

[0099] 本发明的不局限于上述实施例所述的具体技术方案,凡采用等同替换形成的技术方案均为本发明要求的保护范围。

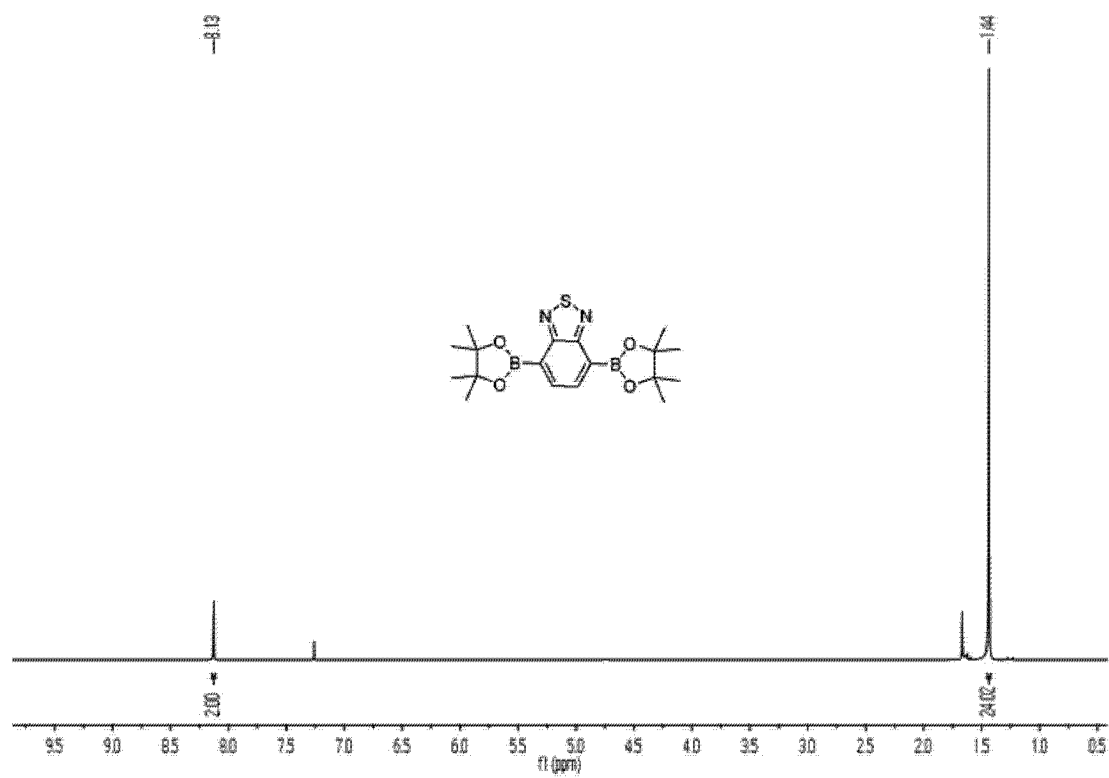


图 3

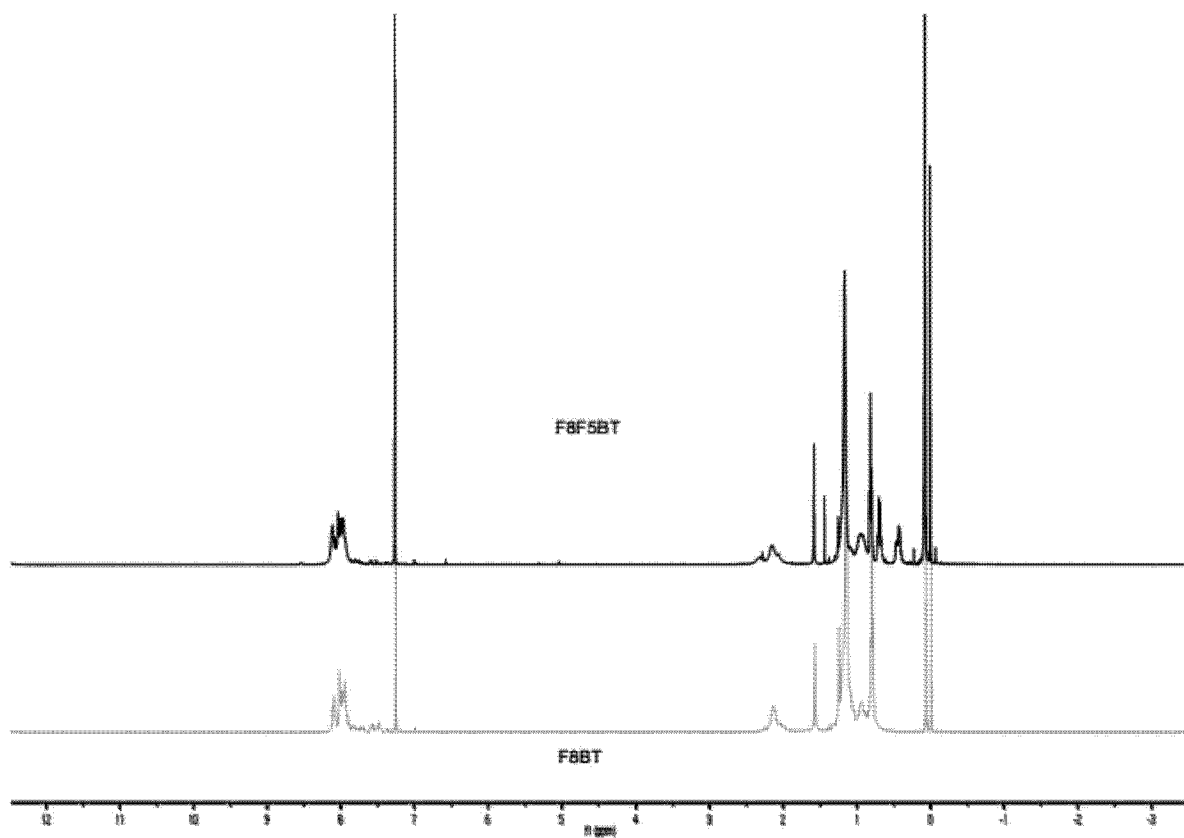


图 4

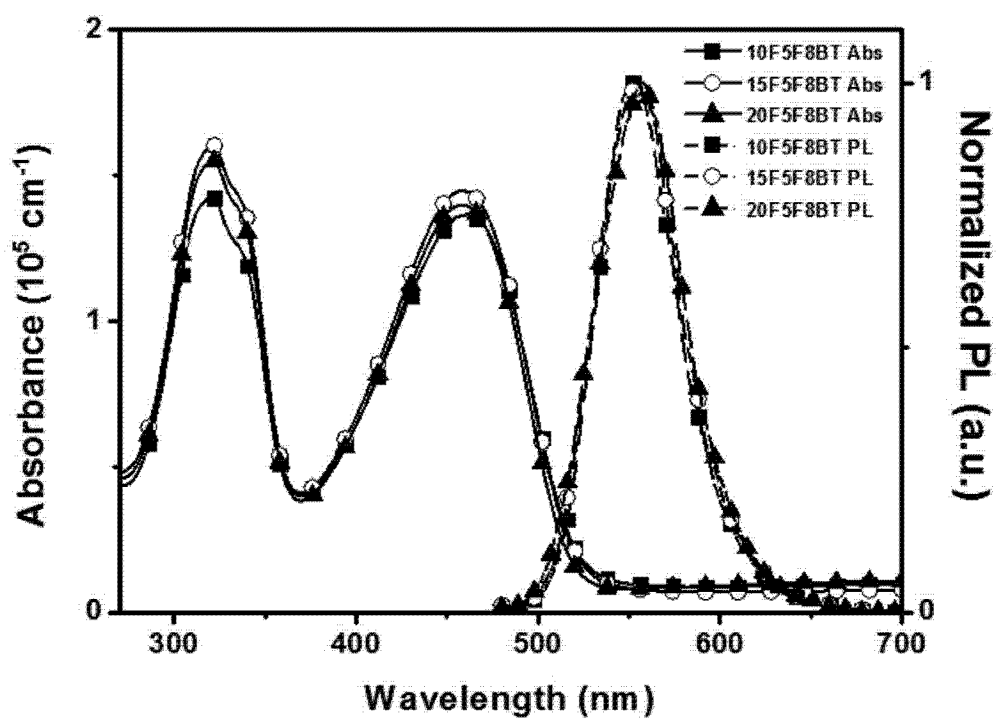


图 5

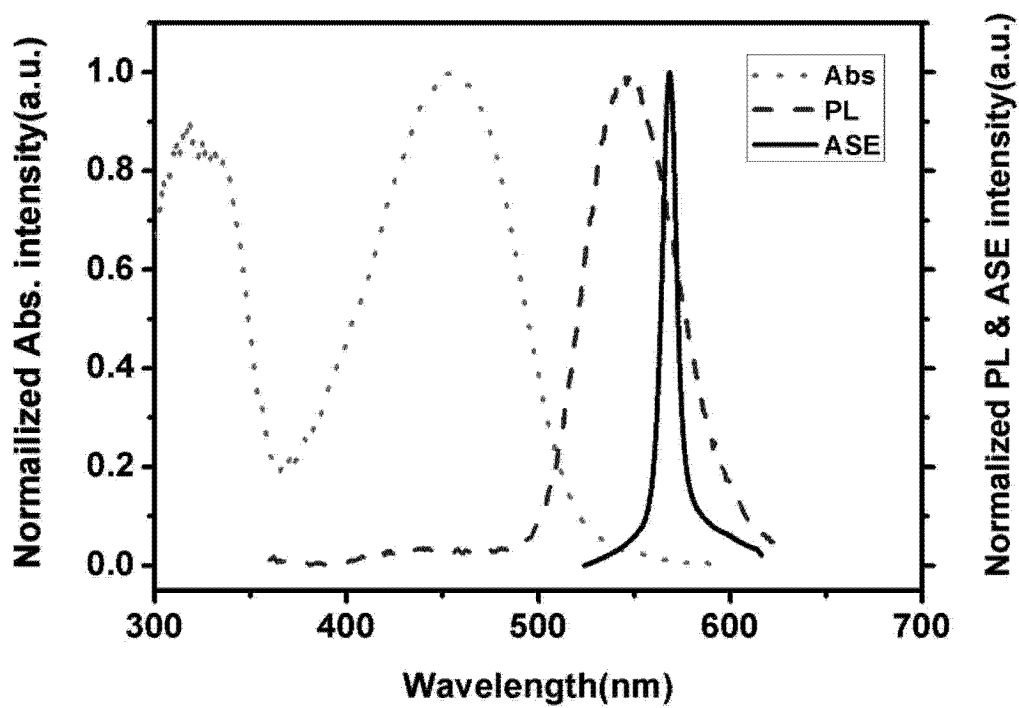


图 6

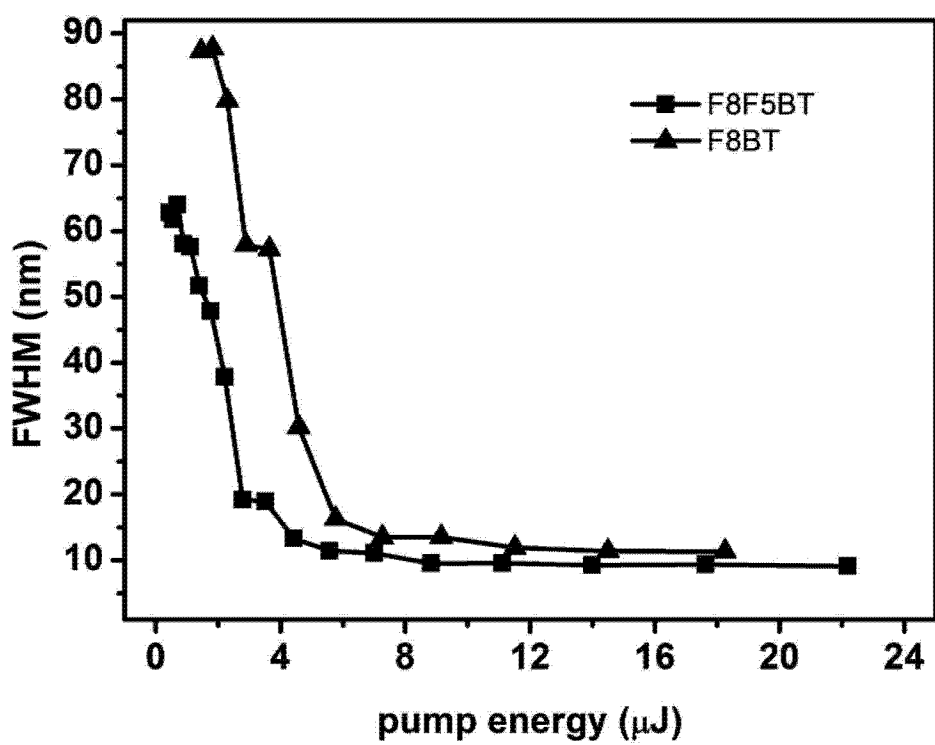


图 7

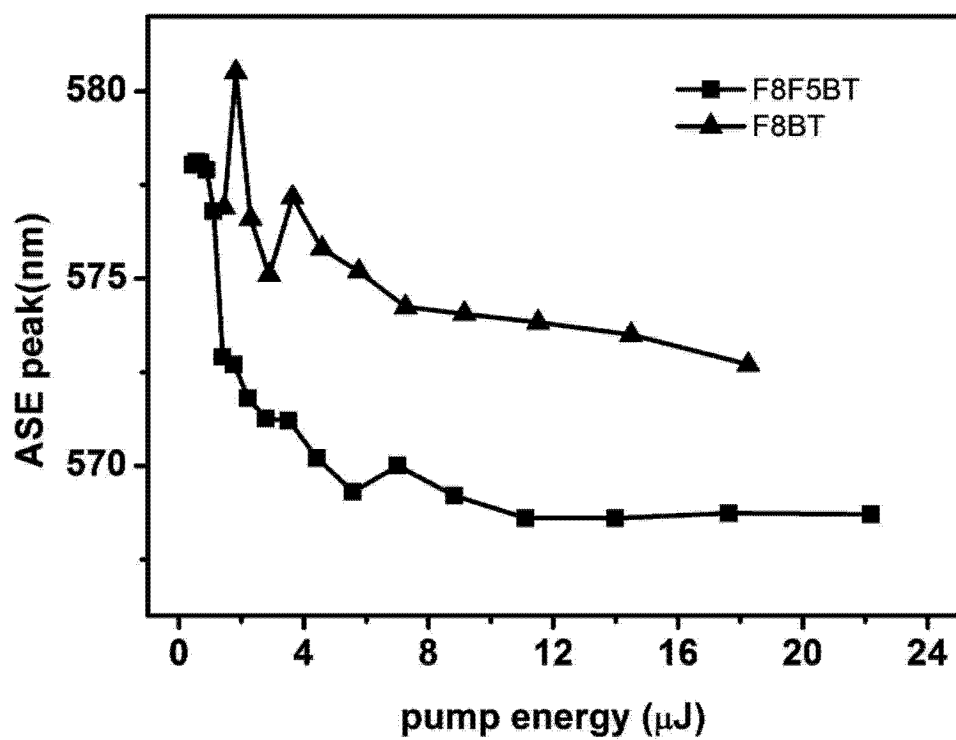


图 8

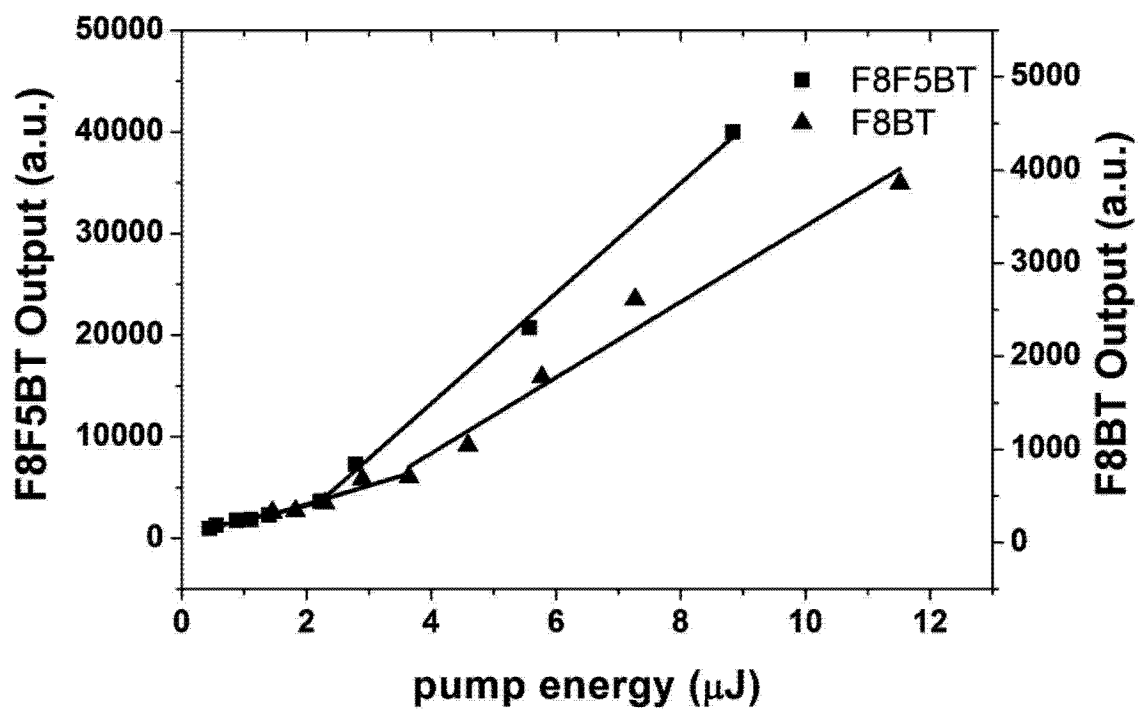


图 9

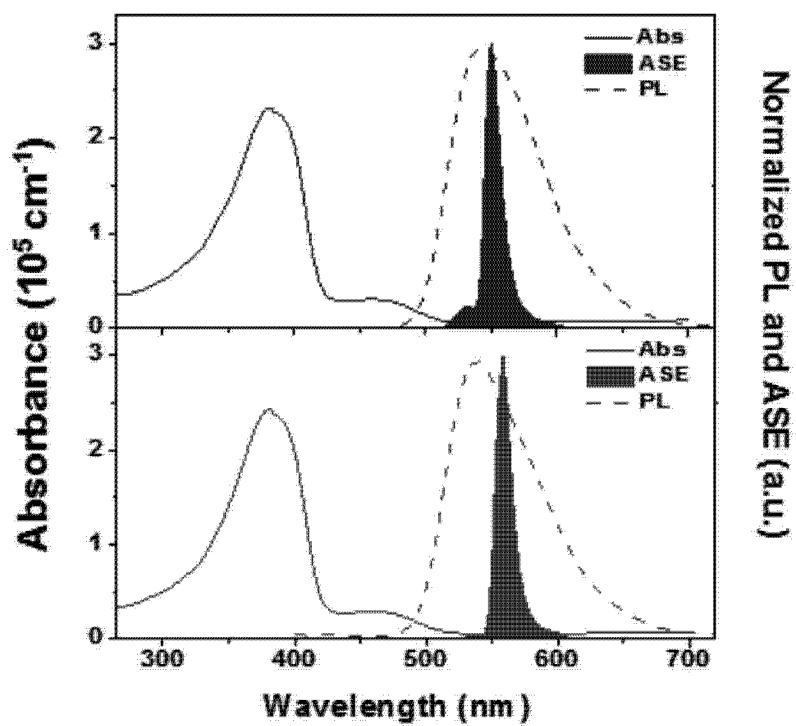


图 10

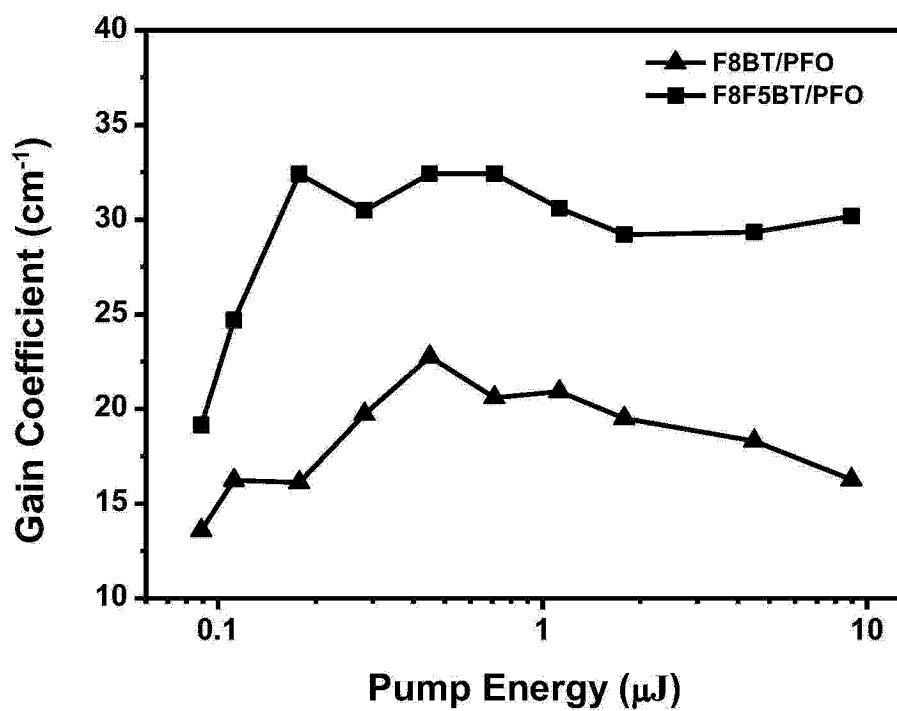


图 11

专利名称(译)	一种高光增益的苐-苯并噻二唑共聚物发光材料		
公开(公告)号	CN104893716A	公开(公告)日	2015-09-09
申请号	CN201510306242.8	申请日	2015-06-05
[标]申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
[标]发明人	夏瑞东 俞舟 夏斌		
发明人	夏瑞东 俞舟 夏斌		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/12		
代理人(译)	汪旭东		
其他公开文献	CN104893716B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种高光增益的苐-苯并噻二唑共聚物发光材料和制备方法，属于有机发光材料技术领域。本发明提供一种基于苐-苯并噻二唑绿光材料，它是以苐与苯并噻二唑交替聚合、并在苐基9位上进行空间位阻基团的修饰，以改变分子链内的二面角，增大能量传输单元的接触几率，提高电子迁移率，并维持高的发光效率和良好的溶液制备性能，从而可作为低阈值、高迁移率激光材料的应用。

