



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410054196.9

[43] 公开日 2005 年 5 月 11 日

[11] 公开号 CN 1613961A

[22] 申请日 2004.9.1

[21] 申请号 200410054196.9

[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 姜鸿基 温贵安 冯嘉春

[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 6 页 说明书 16 页

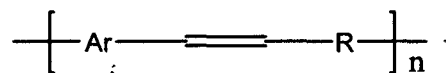
[54] 发明名称 一种含有联芴片段的有机电致发光材料及其合成方法

[57] 摘要

本发明涉及一种含有联芴片段的有机电致发光材料及其合成方法。该材料的制备方法为，在共轭可聚合单体上面连接含有不同长度 p 型、n 型或者 p-n 双嵌段的以联芴为主的侧基，用各种具有特定功能的基团封端得到目标单体，再聚合，就得到具有含有联芴片段的有机电致发光材料。该类材料主要用于制备性能优异的有机电致发光器件，同样也可用于其他诸如光伏电池、信息存储器、薄膜晶体管等有机光电器件。

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

1、一种含有联苄片段的有机电致发光材料，其特征在于 j 以联苄片段作为主要组成部分，在连续连接的线性高分子主链上面引入非直线共轭片段，形成主链的共轭结构部分被打断的聚合物，其结构式为：



其中，Ar 是下述单元之一种：苄、双联苄、三联苄、乙烯或者噁二唑的苯类衍生物；R 是由片段、间隔基团、端基 X 组成。

2、根据权利要求 1 所述的有机电致发光材料，其特征在于所述单元 R 由苄及其衍生物、噻吩、呋喃、对苯乙烯，以及噁二唑、噻唑、苯并噻唑、苯并吡啶、喹啉、羟基喹啉及其衍生物中的一种或几种构成。

3、根据权利要求 1 所述的有机电致发光材料，其特征在于所述单元 R 由在三联苄中间苄的 9 位上通过与对溴苯甲醛的反应以及后续反应得到。

4、根据权利要求 1 所述的有机电致发光材料，其特征在于所述的端基由含噻唑、苯环以及呋喃或者含有三氟甲基的苯类衍生物基团组成。

5、根据权利要求 1 所述的有机电致发光材料，其特征在于所述共聚单体 Ar 与 R 上还含有改善材料溶解性的长链烷烃。

6、一种如权利要求 1 所述有机电致发光材料的制备方法，其特征在于在共轭可聚合单体上面连接含有不同长度 p 型、n 型或者 p-n 双嵌段的以联苄片段为主的侧基，用具有特定功能的基团封端得到共聚单体，再经过聚合反应，就得到具有联苄片段结构的有机电致发光材料。

7、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于合成路线为下述之一种：

路线 I，先合成带有不同侧基的三联苄片段的单体，然后在三氯甲烷中通过 Wittig 或者在叔丁醇钠催化下的苯甲基溴的 Glaser 缩合反应，将上述单体聚合成为高聚物，再经过纯化，即可得到目标化合物；

路线 II，先通过 wittig 反应或者 Suzuki 反应合成含有可进一步功能化基团的高分子材料，然后通过进一步的功能化反应和纯化，即可得到目标聚合物材料。

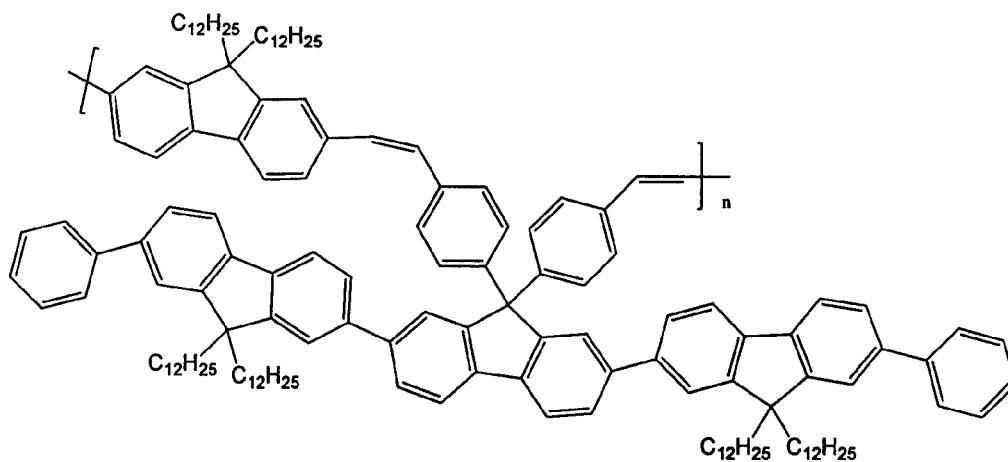
8、如权利要求 1 所述的化合物作为有机电致发光材料，在制备有机电致发光器件中的应用。

9、如权利要求 1 所述的化合物作为有机电致发光材料，在制备光伏电池、信息存储

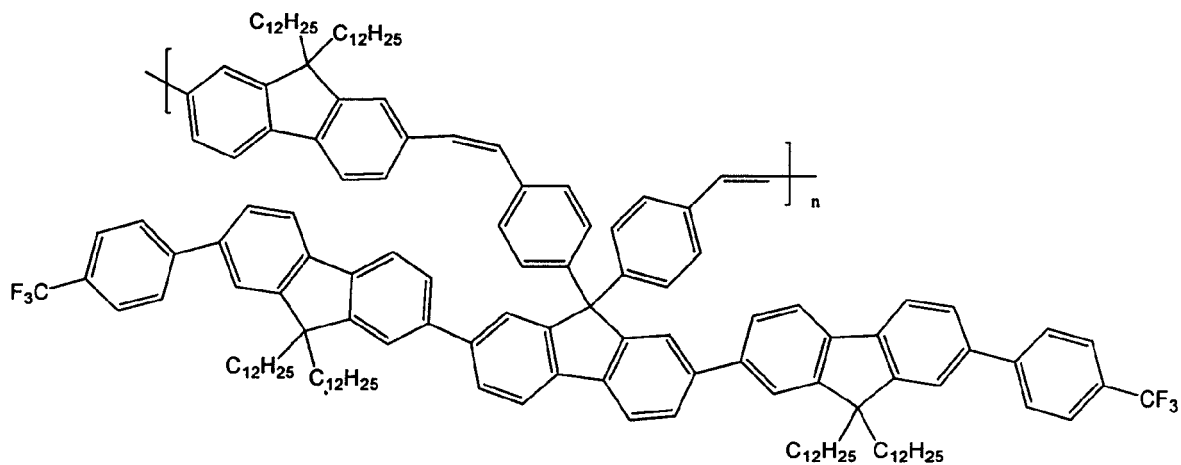
器、薄膜晶体管中的应用。

10、根据权利要求 1 所述的有机电致发光材料，其特征在于该材料为下述化合物之一种：

(1) 化合物 1，其结构式为：



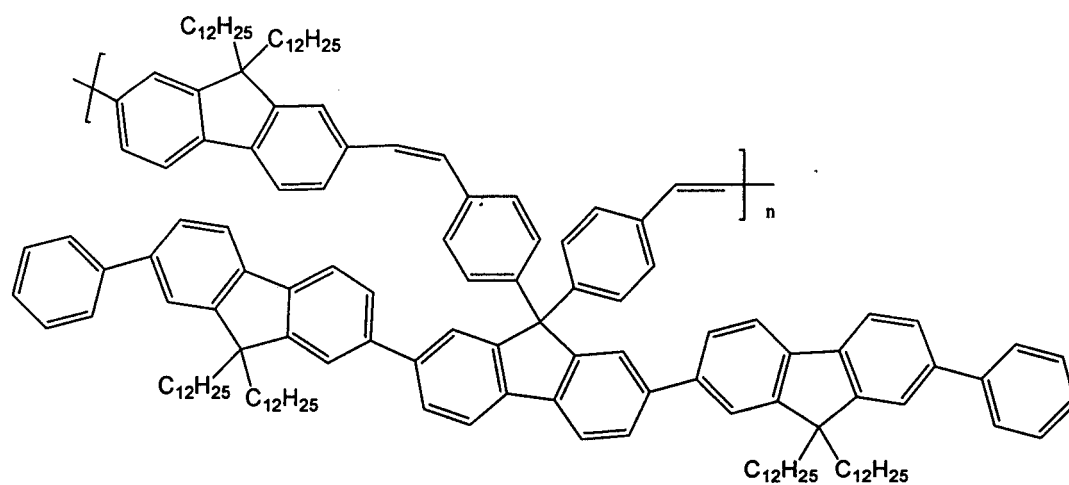
(2) 化合物 2，其结构式为：



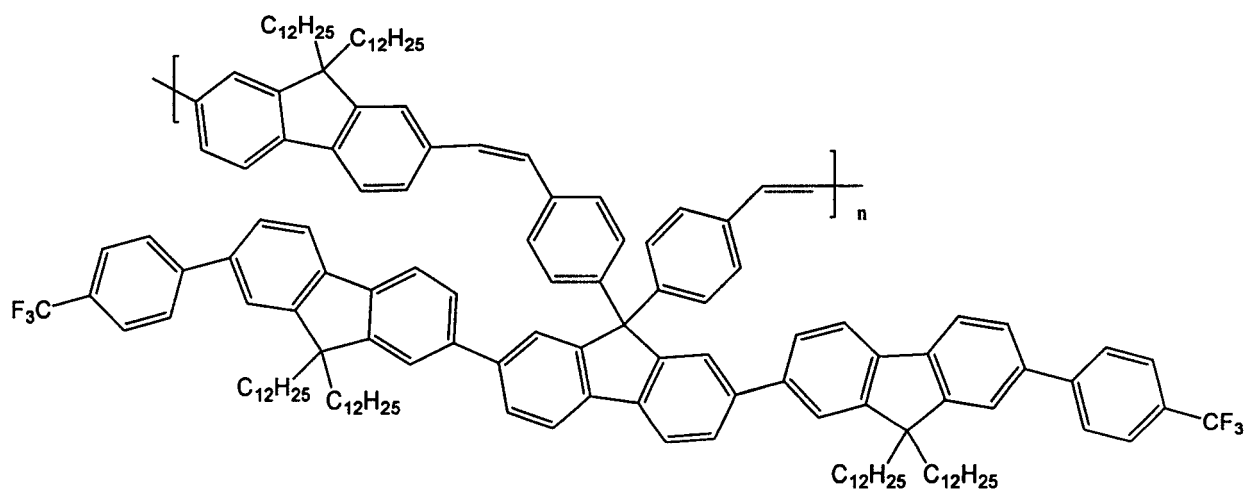
(3) 化合物 3，其结构式为：

种:

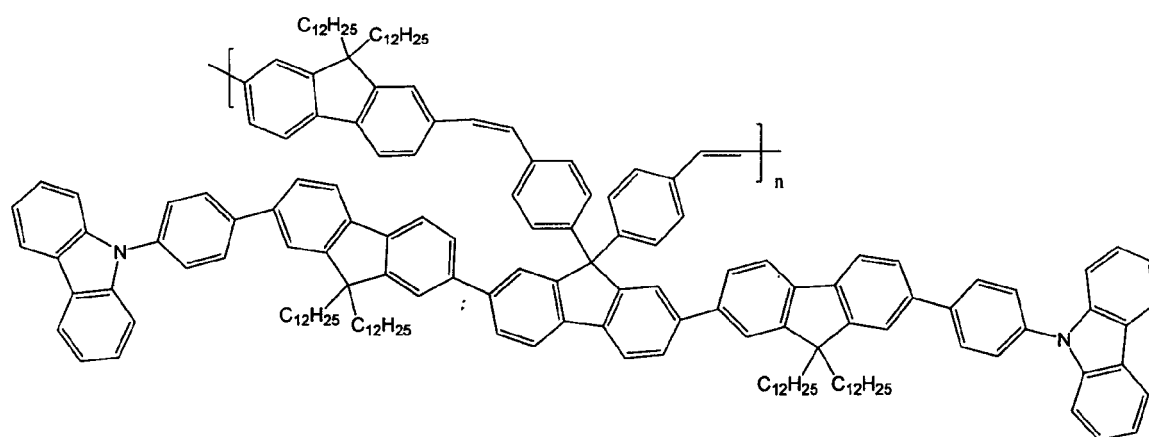
(1) 化合物 1, 其结构式为:



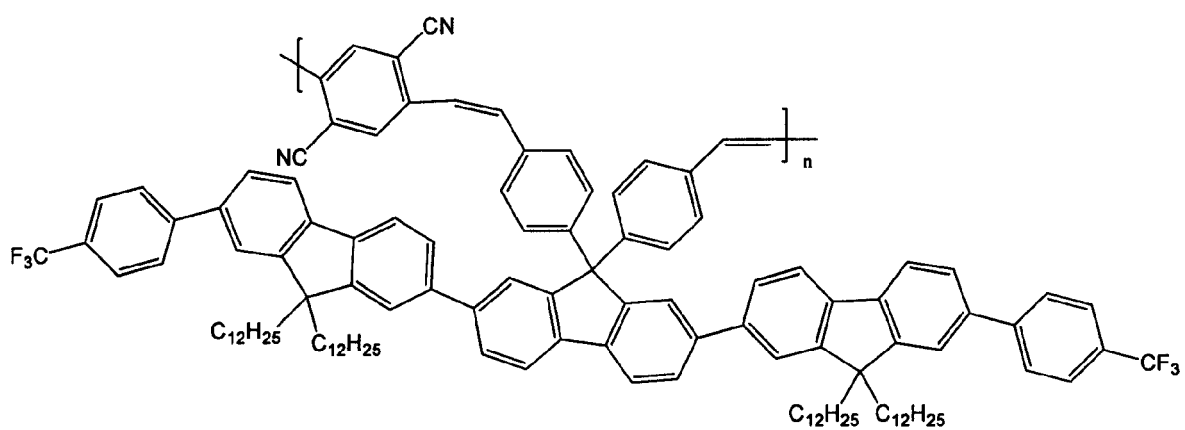
(2) 化合物 2, 其结构式为:



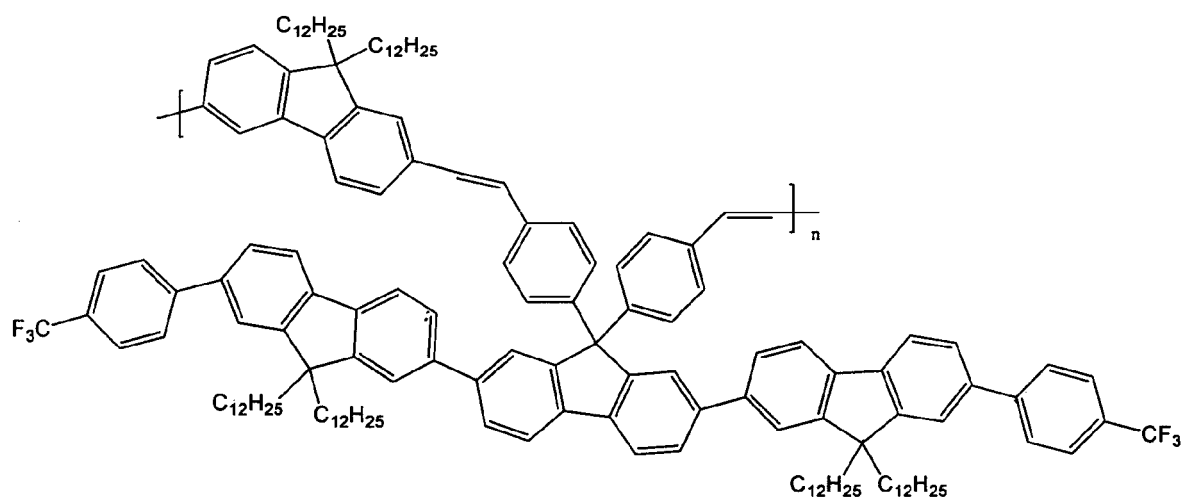
(3) 化合物 3, 其结构式为:



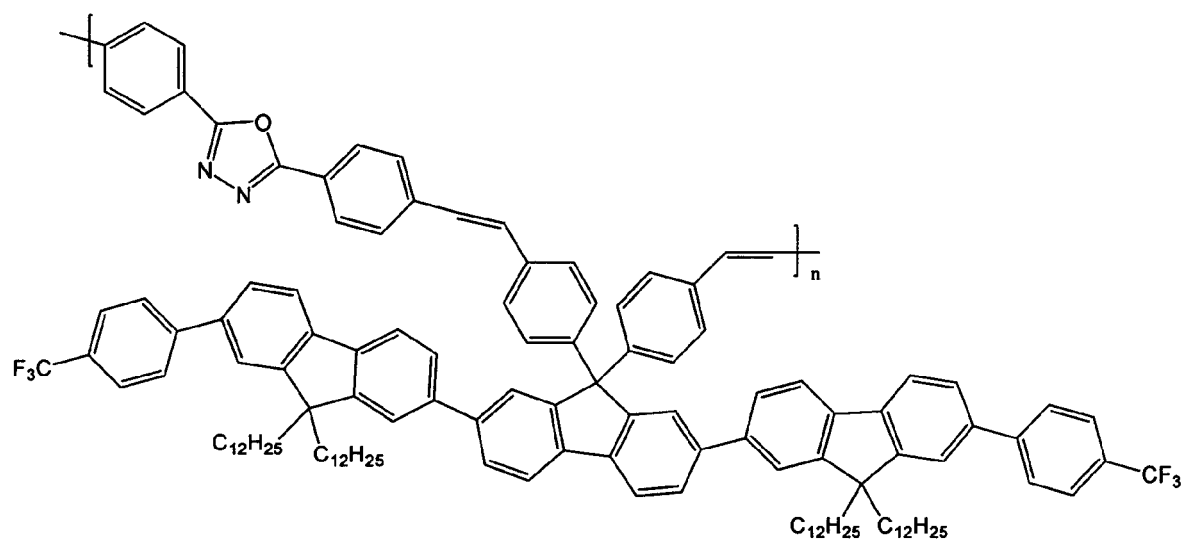
(4)化合物 4, 其结构式为:



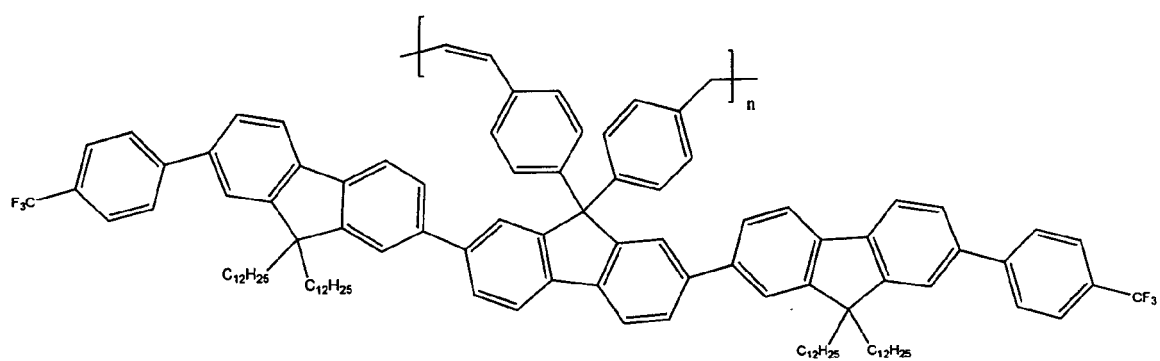
(5)化合物 5, 其结构式为:



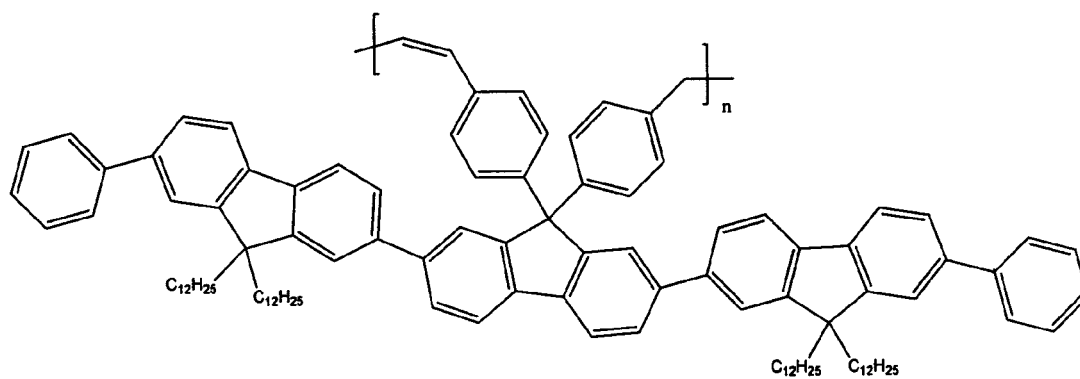
(6)化合物 6，其结构式为：



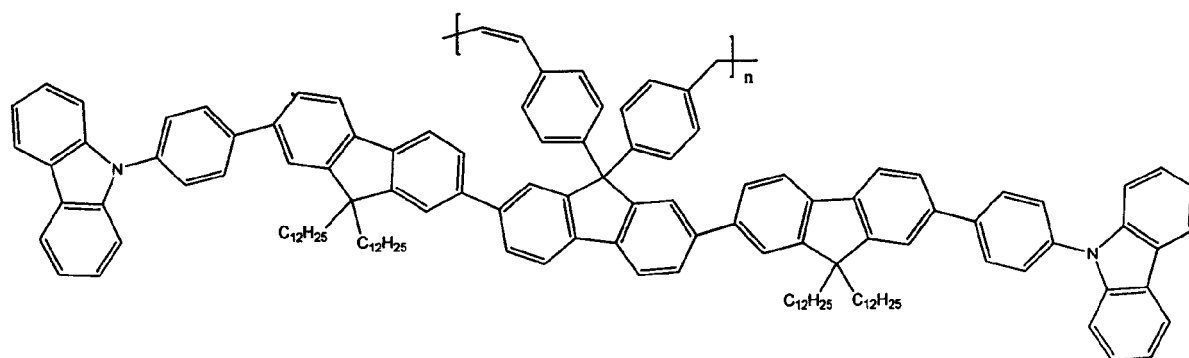
(7)化合物 7，其结构式为：



(8)化合物 8，其结构式为：



(9)化合物 9，其结构式为：



一种含有联苸片段的有机电致发光材料及其合成方法

技术领域

本发明属于有机电致发光材料技术领域，具体涉及一种含有联苸片段的有机电致发光材料及其合成方法。

背景内容

有机/高分子电致发光器件(Organic/Polymer Light-Emitting Device, OLED/PLED)是当前科学研究的热点前沿之一，以它制成的显示器具有高画质，屏幕大小可随意调整，能耗低，质轻而薄，采用柔性高分子基底可折叠，加工成本低等优点，从而代表了未来显示技术的发展趋势。在有机电致发光显示器中，要实现大面积全彩色显示，必须有稳定的红、绿和蓝三基色。但是目前只有红色和绿色才具有商业开发所必需的发光效率和寿命，实现材料蓝光发射的高稳定、高效率目前还是一个难题。常见的用于制备有机电致发光二极管的材料有苯、苸、咔唑、对苯乙炔撑、噻吩以及它们的衍生物等。聚苸是一种具有刚性平面联苯单元结构的化合物，可以通过环上有限的几个反应点，特别是9号位上的碳，得到一系列衍生物。

聚苸最早是由 Fukuda 等人用三氯化铁氧化偶联苸得到，该聚合物由于分子量低、支化比较严重，并且由于残留的铁离子强烈吸收激子，最终导致聚合物材料无法发光而没有实用价值。后来经过不断的改进，在苸的聚合物制备上取得了长足的进步。其中最具开拓性的工作是 Suzuki 等人完成的。他们得到的聚苸分子量高，支化度小，且分子量分布比较窄。其中发绿光聚苸发光二极管可以在峰效率为 22 cm/W，驱动电压小于 6V 的情况下，连续发光超过 10000 cd/m²。

为了使蓝光材料能早日满足实用化的需要，各国科学家在有机蓝光材料的合成与性能研究方面投入了大量的人力与物力。苸作为一种传统意义上的蓝光材料更是倍受各方面的青睐。苸及其衍生物能成为发光材料的研究热点，这主要是由于苸较宽的能隙、较高的发光效率等特点。但是苸的电子亲合性小，且聚苸的溶解性有限。苸的9号位碳原子又比较容易氧化而成为羰基，这对电子、空穴复合所产生的激子易形成“陷阱”而有一定的“淬灭”作用，会降低器件的发光寿命。为了改善苸的综合电致发光性能，目前主要采用制备小分子苸荧光材料、在苸上引入不同的侧基后聚合制备苸均聚物、苸单体与其他单体共聚

以及制备由茱衍生而来的树枝状聚合物等方法。常用的反应方式有 Suzuki 反应、Yamamoto 反应、Wittig 反应以及 Stille 反应等，其中又以 Suzuki 反应以及 Wittig 反应应用的较多。

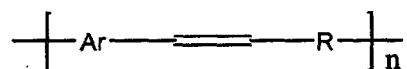
发明内容

本发明的目的在于提出一种发光效率高，并能改善器件性能的含有联茱片段的有机电致发光材料及其制备方法。

本发明提出一种含有联茱片段的有机电致发光材料及其合成方法，并用于制备相应的发光二极管。材料的制备方法为，在共轭可聚合单体上面连接含有不同长度 p 型、n 型或者 p-n 双嵌段的以联茱片段为主的侧基，用具有特定功能的基团封端得到共聚单体，再经过聚合反应，就得到具有联茱片段结构的有机电致发光材料。

为了改善该类有机高分子材料的溶解性，以及提高材料的热稳定性，在侧基上面引入一定量间隔基团，例如烷基、苯环等，或者是它们的衍生物。两者可以相同，也可以不同。

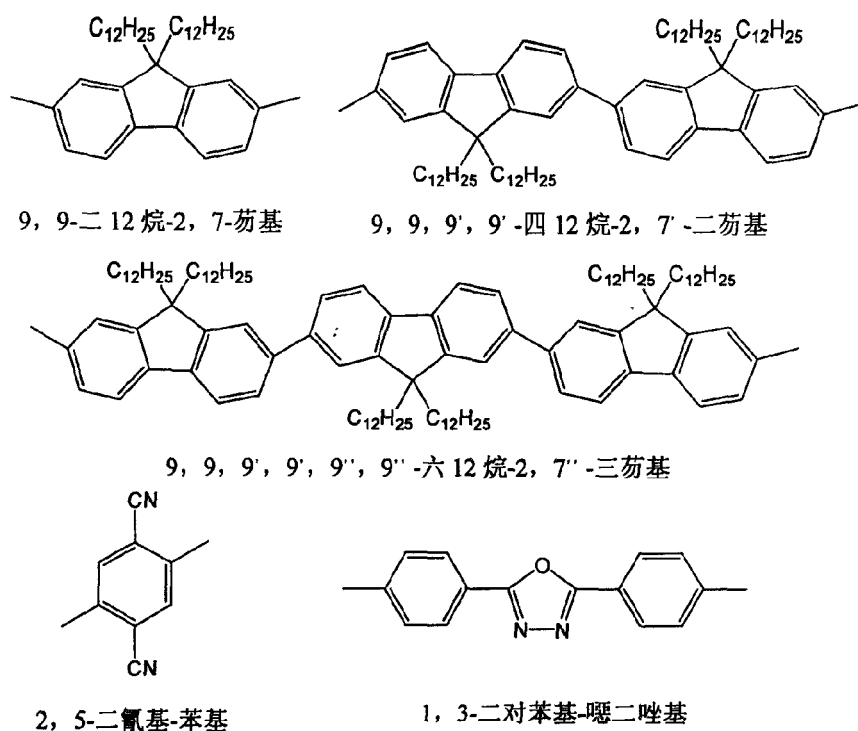
本发明提出的以含有联茱片段的有机电致发光材料，是以联茱片段为主要组成部分，在连续连接的线性高分子主链上引入非直线共轭片段，成为主链的共轭结构部分被打断的聚合物。该类材料的结构可以表示为：



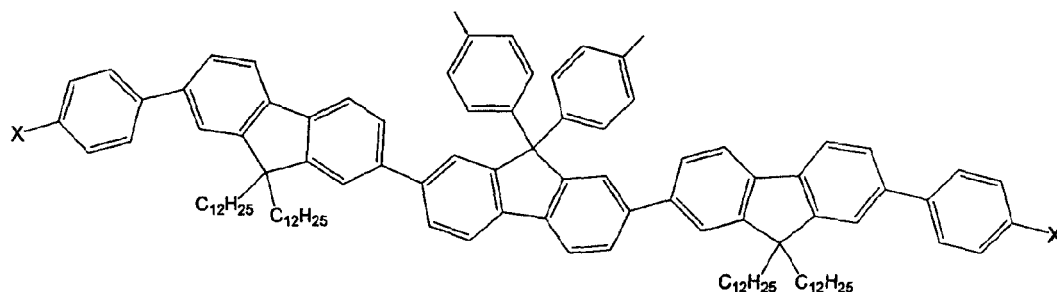
其中，Ar 可以是下述单元之一种：茱、双联茱、三联茱、乙烯或者噁二唑的苯类衍生物等；R 不是指一个单个，而是由片段、间隔基团、端基 X 组成。具体来说，R 可以由茱及其衍生物、噻吩、呋喃、对苯乙烯等对空穴传输能力好的单体，以及噁二唑、噻唑、苯并噻唑、苯并吡啶、喹啉、羟基喹啉及其衍生物等对电子传输能力好的单体中的一种或几种构成。端基可以是空间位阻大的基团，包括噁二唑、苯环以及对空穴具有较好传输性能的二苯胺，或者含有氰基的苯类衍生物等。

本发明的上述片段中，可以三联茱为主要组成部分。它可由三联茱中间茱的 9 位上通过与对溴苯甲醛的反应而得到。

本发明的上述单体中含噻唑以及三氟甲基的苯类衍生物等属于缺电子类片段(即 n 型)，含呋喃的苯类衍生物以及茱类属于富电子类片段(即 p 型)。具体而言，本发明的单元 Ar 可取下述片段之一种：(I) 9, 9-二(12 烷-2, 7-茱基)，(II) 9, 9, 9', 9'-四(12 烷-2, 7'-二茱基)，(III) 9, 9, 9', 9', 9'', 9''-六(12 烷-2, 7''-三茱基)，(IV) 2, 5-二氟基-苯基，(V) 1, 3-二对苯基-噻二唑基。其结构式分别为如下所示：



本发明中，单元 R 可采用 9,9, 9', 9''-四 12 烷-9', 9'', -二-1,4 苯-2,7''-二 X-三茚基，其结构式如下式所示：



9, 9, 9', 9''-四 12 烷-9', 9'', -二-1, 4 苯-2, 7''-二 X-三茚基

其中的 X 可以是以下基团之一：氢基、三氟甲基、N-呋唑基、3-4 叔丁基苯-噁二唑基等。

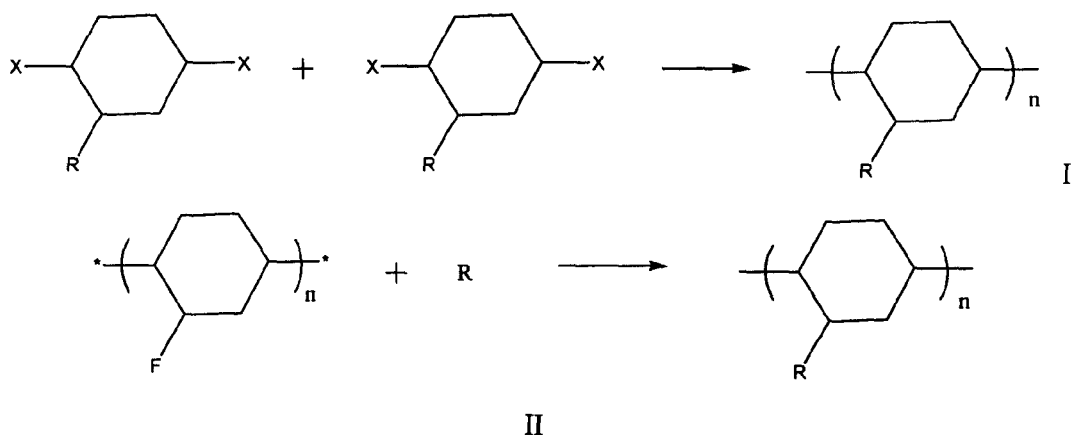
改变主链组成以及三联茚片段上的侧基就得到一系列不同的有机电致发光材料。

本发明提出的有机电致发光材料的制备方法可分为 2 种合成工艺路线：

路线 I，先合成带有不同侧基的三联茚片段的单体，然后在三氯甲烷中通过 Wittig 或者在叔丁醇钠催化下的苯甲基溴的 Glaser 缩合反应，将上述单体聚合成为高聚物，再经过纯化，即可得到目标化合物。

路线 II，先通过 wittig 反应或者 Suzuki 反应合成含有可进一步功能化基团的高分子材料，然后通过进一步的功能化反应和纯化；即可得到目标聚合物材料。

两种方法的合成路线分列如下：



具体实施方式

以下通过若干实施例对本发明做进一步说明，但实施例不限制本发明的涵盖范围：

实施例 1

选取 2, 7-二碘三联苄以及其他苯类小分子衍生物，以三苯基磷钯 (0) 配合物/碳酸反应，就可到目标化合物 1。具体的合成方法为：

1：在装有磁子以及氮气导管的 50mL 双颈瓶中加入 2.6 克的 9, 9-2 十二烷-2, 7-二溴苄，无水无氧处理，用干燥过的注射器加入 25mL 无水无氧的四氢呋喃溶解，搅拌。加入干冰-丙酮浴，待温度稳定到-78℃后，在 30 分钟内慢慢滴入 1.6 M 的丁基锂 2.5mL，在-78℃下连续搅拌反应 1 个小时后，用干燥过的注射器一次加入 0.6mL 的三甲基氯硅烷，撤去丙酮浴，在室温下连续搅拌反应 1 个小时。加入大量的水淬灭反应后用石油醚萃取干燥分离得到有机相，旋蒸得到呈淡黄色的液体，用石油醚为洗脱剂进行柱层析就可以得到无色透明液体，一般产率可以达到 90% 以上。

2：将上述得到的 2.38 克的单保护的苄产品溶于 25mL 的四氢呋喃中，其余操作同上，在加入 1.3mL 的三异丙基硼酸酯以后，在室温下连续搅拌反应 24 个小时以后得到白色乳状液体，用大量水淬灭反应以后，用适量的乙醚萃取分离干燥以后，旋蒸除溶剂后得到粘稠液体。以体积比为 2：1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为洗脱剂进行柱层析就可以得到一定量的白色固体。

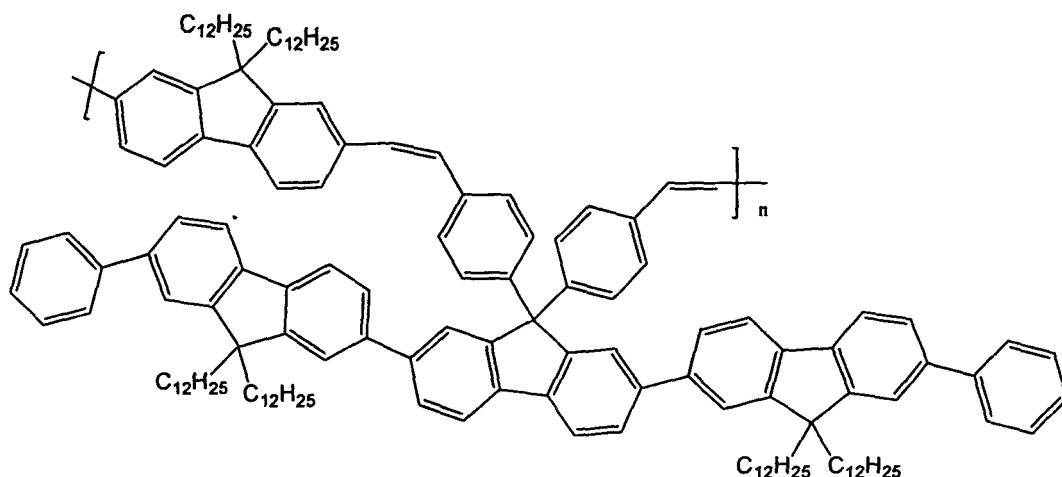
3：将 1.9 克 2, 7-二溴苄酮以及 7.1 克单保护硼酸化苄加入到装有搅拌磁子，球形冷凝管的以及氮气导管的 250mL 的三颈瓶中，密封进行无水无氧操作。在手套箱内加入适量的三苯基磷钯催化剂，避光处理，用注射器加入 150 mL 的甲苯以及 25mL 的 2M 的碳

酸钠水溶液，在 90℃的油浴中，氮气保护下连续搅拌反应 48 个小时。反应完以后用二氯甲烷萃取分离干燥后，以石油醚为洗脱剂柱层析得到双保护的白色三联芴固体。

4：将上述得到的 2.88 克三联芴溶于 50mL 的四氯化碳中，在冰盐浴下滴入 1.0M 的氯化碘正己烷溶液 3mL，搅拌反应半个小时后，将反应物倒入大量质量浓度为 5%的硫代硫酸钠至反应物无色。二氯甲烷萃取洗涤干燥以后，用甲醇洗涤可以得到双碘代的三联芴。

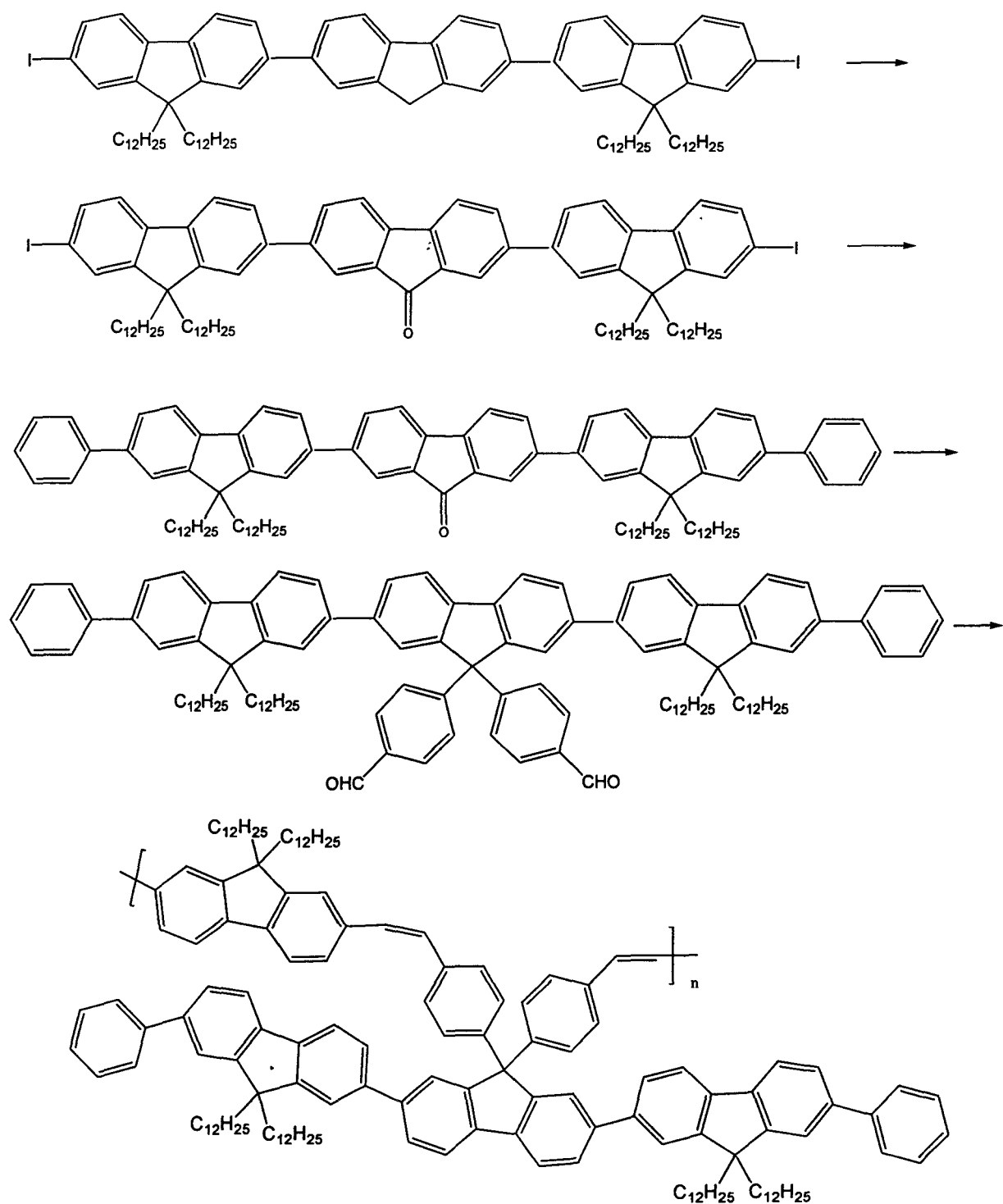
5：将按照上述方法得到的含不同侧基的硼酸化产物与得到的双碘代的三联芴酮进行 Suzuki 反应就可以得到中间含芴酮的片段。5：按照步骤 1 用 4-氧杂丁基的 1-溴苯甲醛得到锂代单保护苯甲醛，将一定量的溶于无水无氧处理过的四氢呋喃的 2, 7-二溴芴酮，室温搅拌反应过夜。分离提纯以后，以四氯乙烷为熔剂，在氮气保护下，用三氟甲磺酸为催化剂，室温搅拌反应 40 分钟后加水淬灭反应，用体积比为 8: 1 的石油醚二氯甲烷混合液为洗脱剂柱层析就可以得到纯的双醛单体。

6：将自备的 2, 7-二溴甲基-9, 9 二 12 烷基芴与等摩尔的亚磷酸三乙酯在氯仿中加热回流搅拌反应 3 个小时，蒸除溶剂以后，用甲苯重结晶，将所得晶体在 110℃烘箱中干燥 1 小时后放于干燥器中待用。7：将严格等摩尔比的双醛单体与步骤 6 所得磷溴化物以二甲基甲酰胺为溶剂，在装有搅拌磁子、滴液漏斗及回流冷凝管的三口瓶中，在激烈搅拌下，将一定量的新作的乙醇钠溶液慢慢滴入反应液中，保持微沸。滴加完毕以后继续搅拌反应 1 个小时，用甲醇洗涤沉淀后得到目标聚合物。



化合物 1

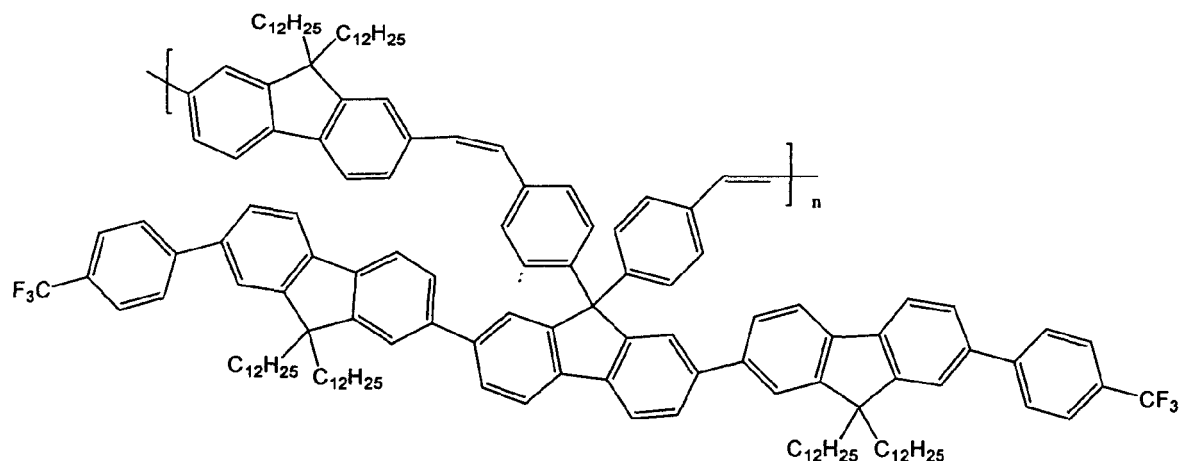
具体的合成步骤为：



实施例 2

其他同实施例 1，以 2, 7'-二碘三联芴为骨架，通过其以 4-三氟甲基溴苯在三苯基磷钯 (0) 配合物/碳酸钠为复合催化剂、以甲苯溶剂在温度 90°C 下进行的 Suzuki 反应，制备出一系列的片段，产率约 78%。然后通过亚磷酸三乙酯与溴代甲基反应生成的磷叶立德

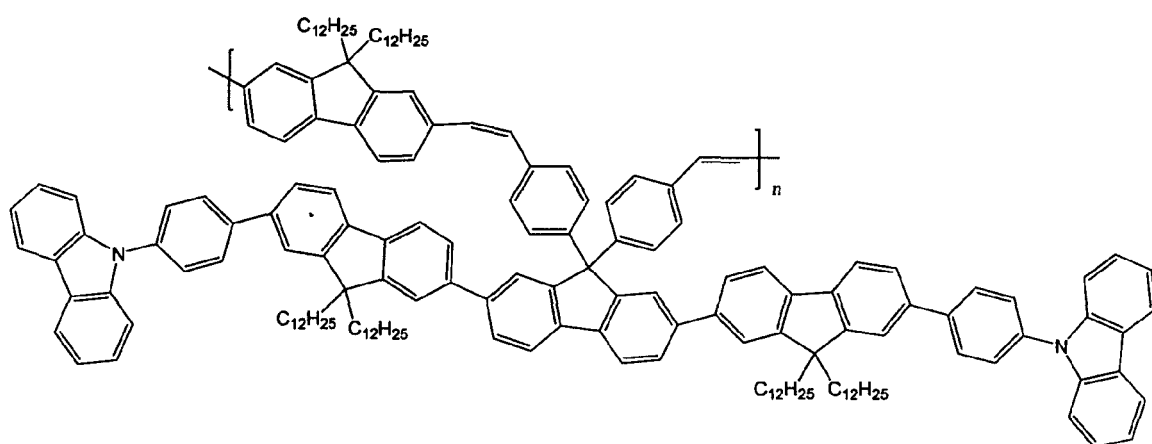
与醛的 Wittig 缩合反应就可以得到目标化合物 2。



化合物 2

实施例 3

其他同实施例 1，以 2, 7'-二碘三联茚为骨架，通过其以 4 吡啶化溴苯在三苯基磷钯 (0) 配合物/碳酸钠为复合催化剂、以甲苯溶剂在温度 90°C 下进行的 Suzuki 反应，制备出一系列的片段，产率约 78%。然后通过亚磷酸三乙酯与溴代甲基反应生成的磷叶立德与醛的 Wittig 缩合反应就可以得到目标化合物 3。

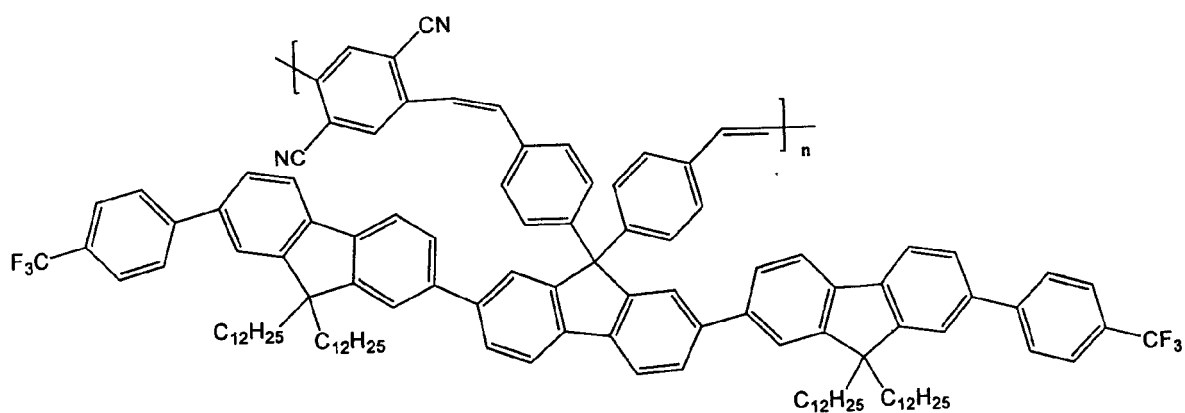


化合物 3

实施例 4

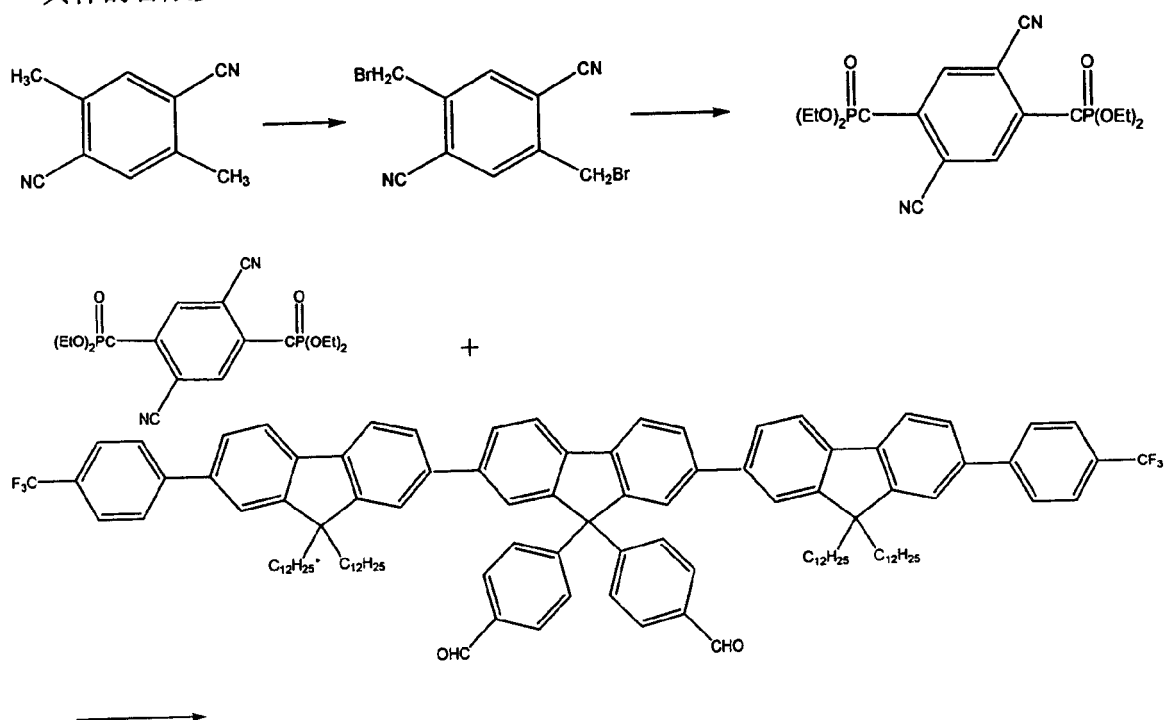
选取 2, 7-二溴茚以及其他茚的小分子衍生物，在三苯基磷钯 (0) 配合物/碳酸钠为催化剂、温度在 90°C 下进行 Suzuki 反应，制备出一系列的片段，产率约 78%。然后通过含二醛基的联三茚片段与亚磷酸化的 1, 4-二甲基, 2, 5-二氰基苯的 Wittig 反应，就可以

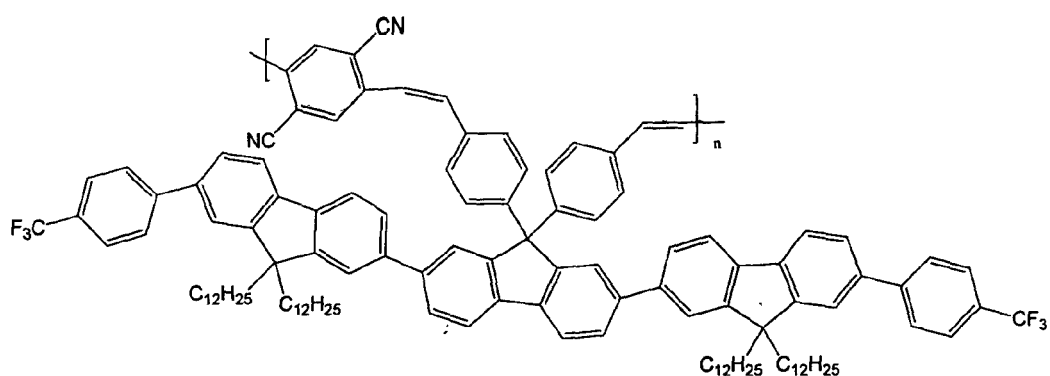
得到目标寡聚物 4。



化合物 4

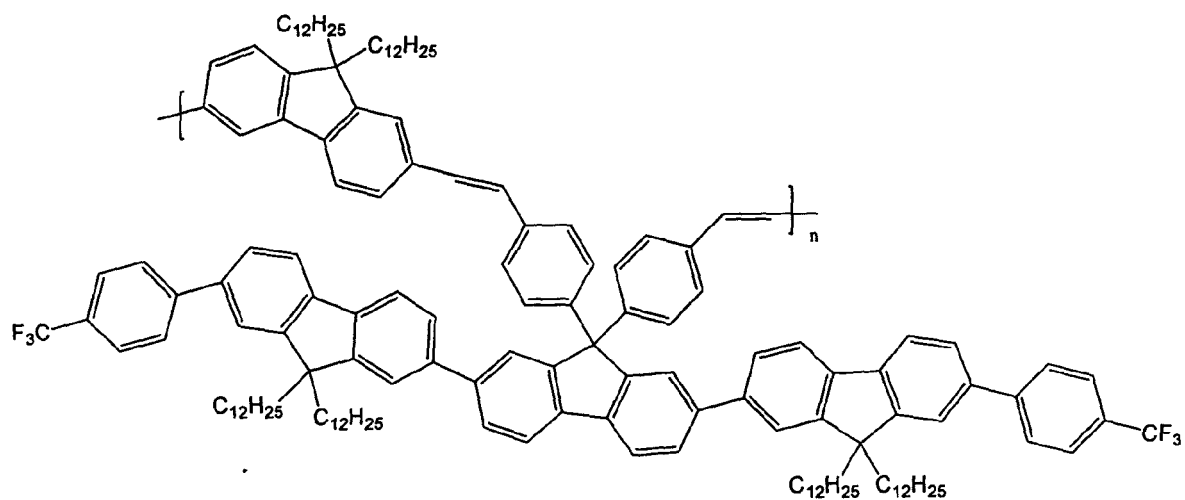
具体的合成步骤为：





实施例 5

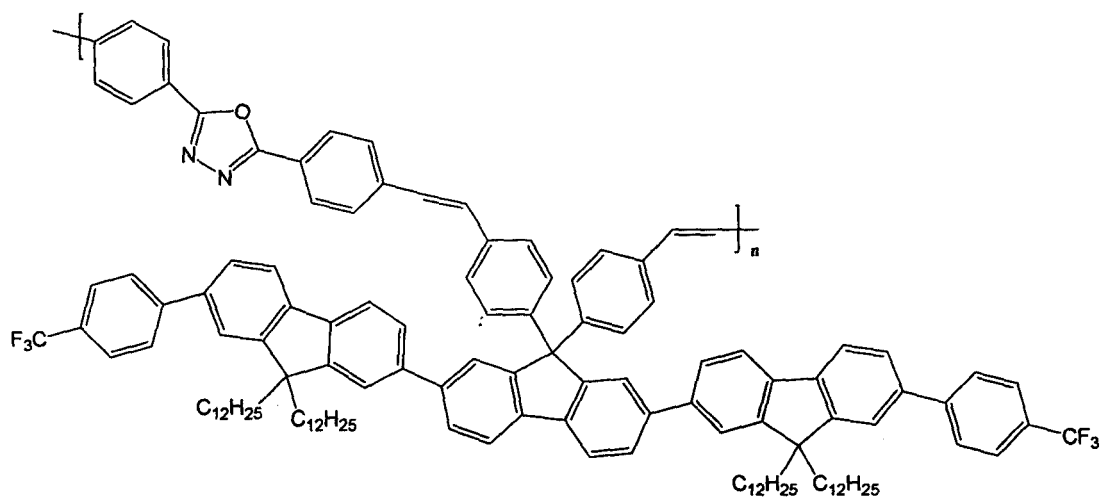
其他同实施例 4，然后通过含二醛基的联三芴片段与亚磷酸化的 2,7-二溴甲基, 9,9-十二芴的 Wittig 反应，就可以得到目标寡聚物 5。



化合物 5

实施例 6

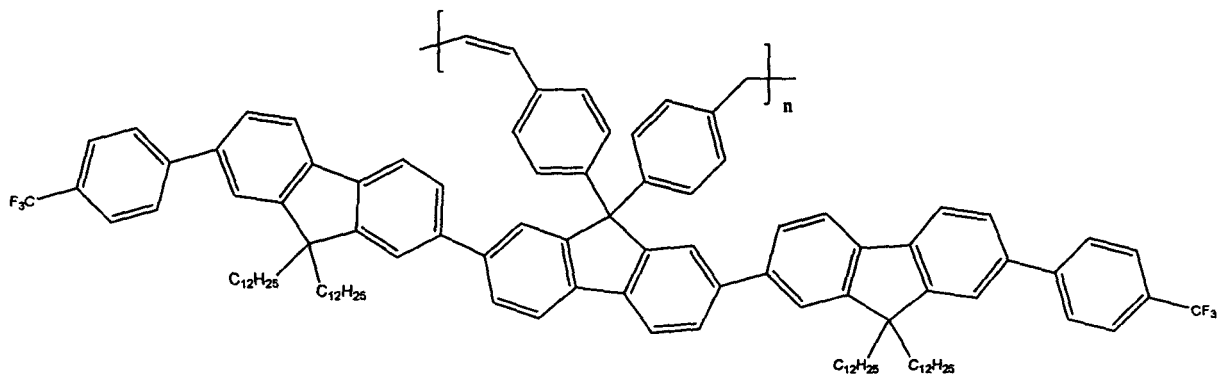
其他同实施例 4，然后通过含二醛基的联三芴片段与亚磷酸化的含噁二唑的联苯单元的 Wittig 反应，就可以得到目标寡聚物 6。



化合物 6

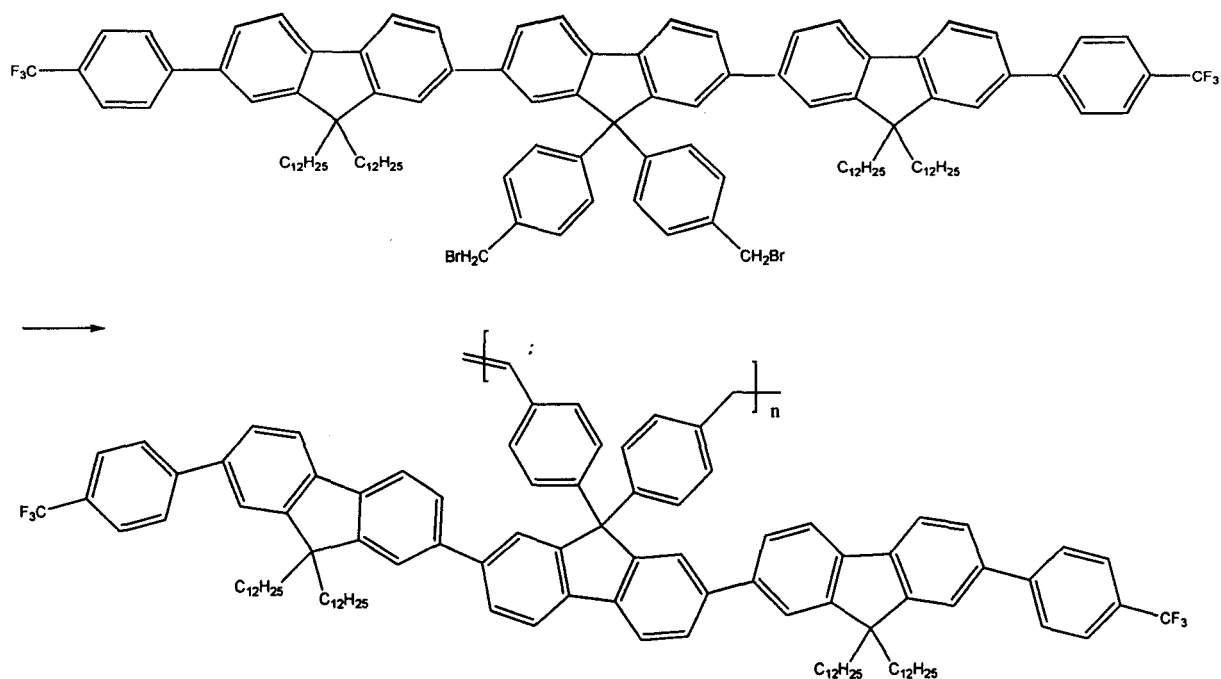
实施例 7

选取 4-三氟甲基苯代三联芴作为反应母体，通过格氏反应以及后续的 NBS 溴化反应就可以得到单体，将上述单体在叔丁醇钠催化下的 Gluch 反应就可以均聚得到目标化合物 7。



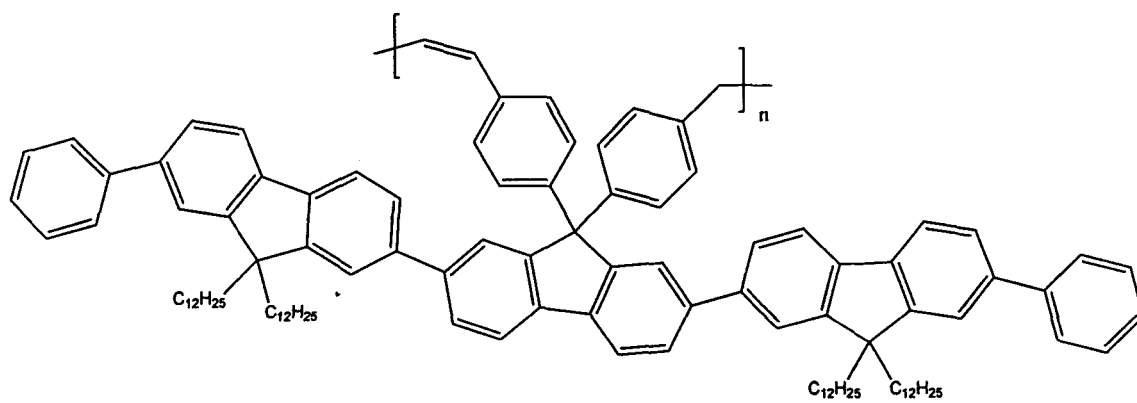
化合物 7

具体的合成步骤为：



实施例 8

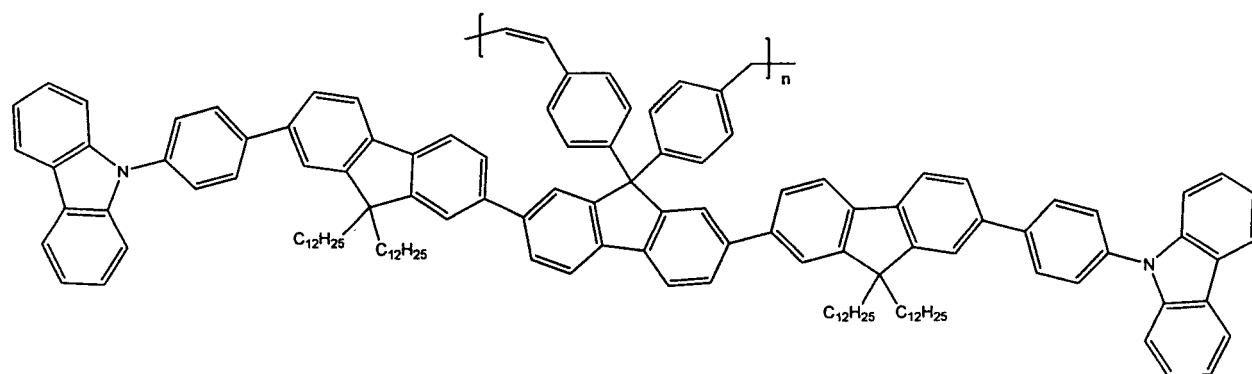
其他同实施例 7，选取苯代三联苄作为反应母体，通过格氏反应以及后续的 NBS 溴化反应就可以得到单体，将上述单体在叔丁醇钠催化下的 Gluch 反应就可以均聚得到目标化合物 8。



化合物 8

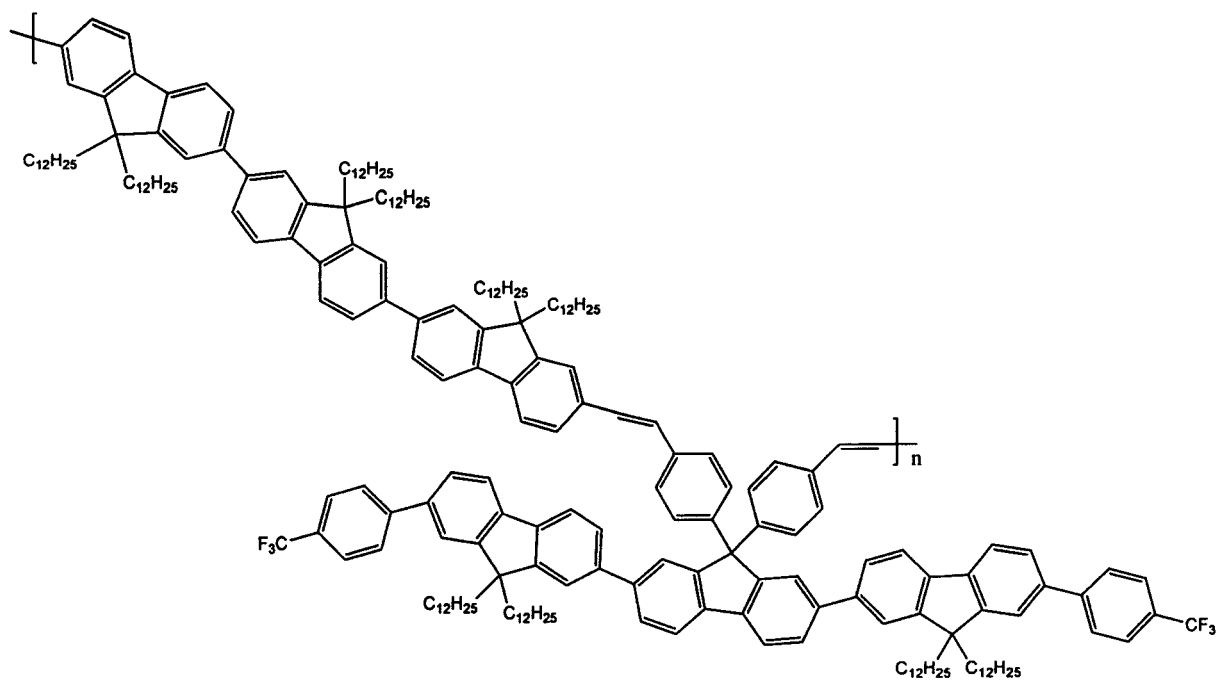
实施例 9

其他同实施例 7，选取 4-咔唑取代的三联苄作为反应母体，通过格氏反应以及后续的 NBS 溴化反应就可以得到单体，将上述单体在叔丁醇钠催化下的 Gluch 反应均聚就可以得到目标化合物 9。

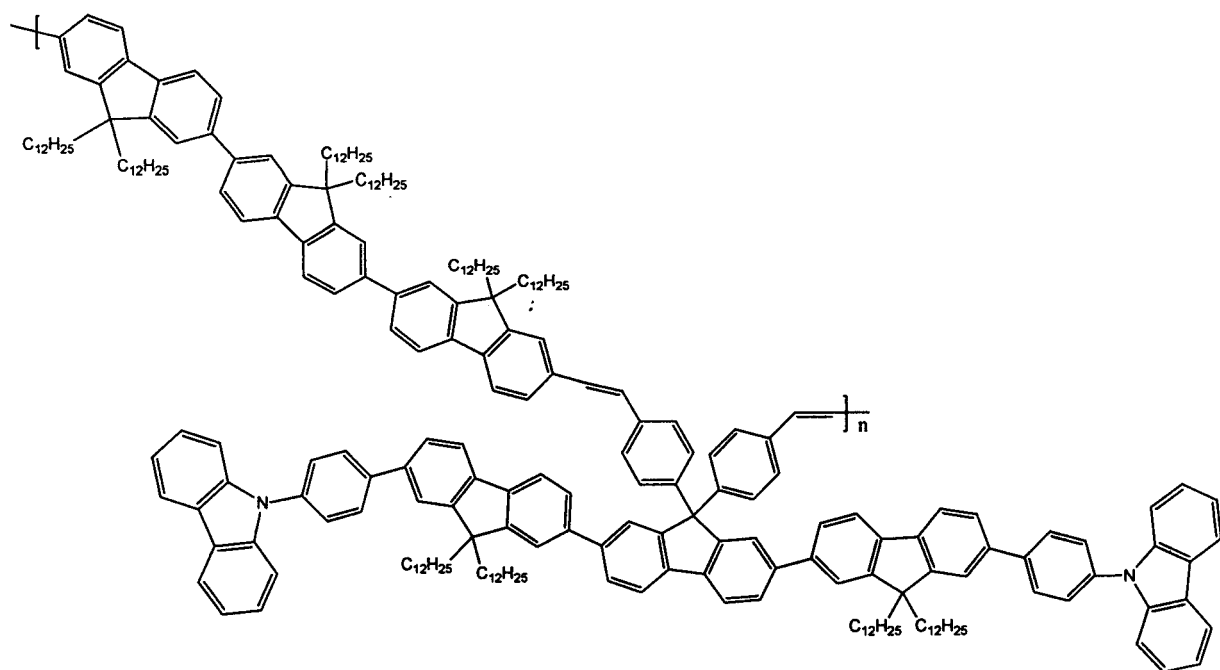


化合物 9

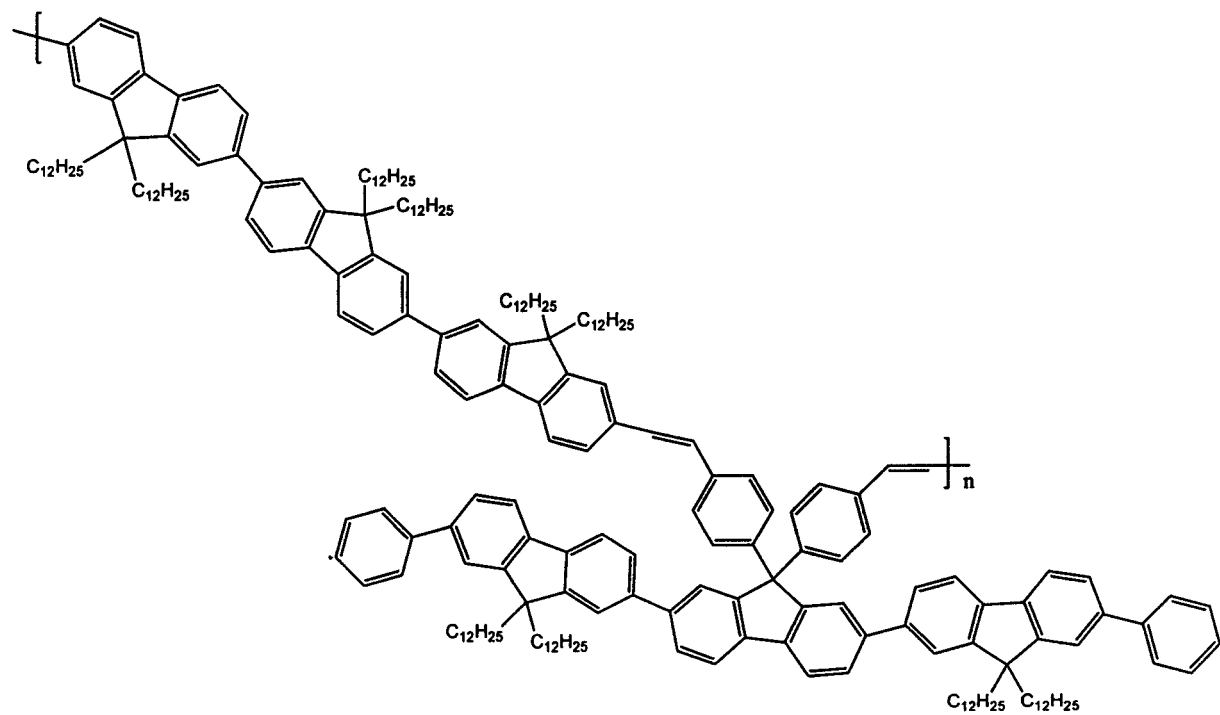
为了进一步明确本发明专利所提出材料涵盖范围, 该类材料的其他一些结构可以简单表示以下:



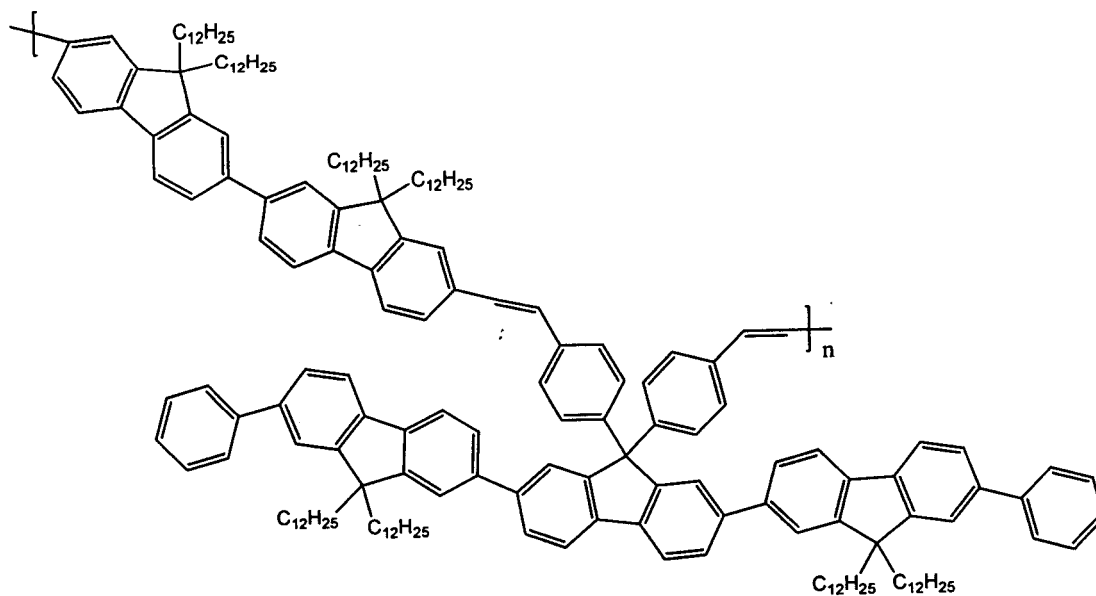
化合物 10



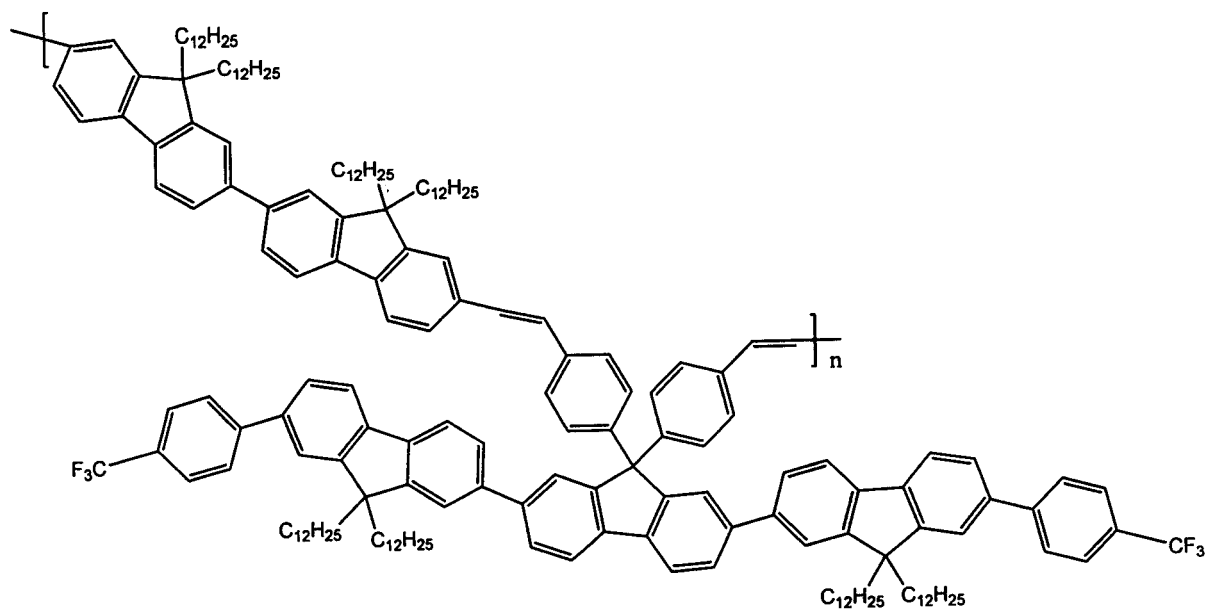
化合物 11



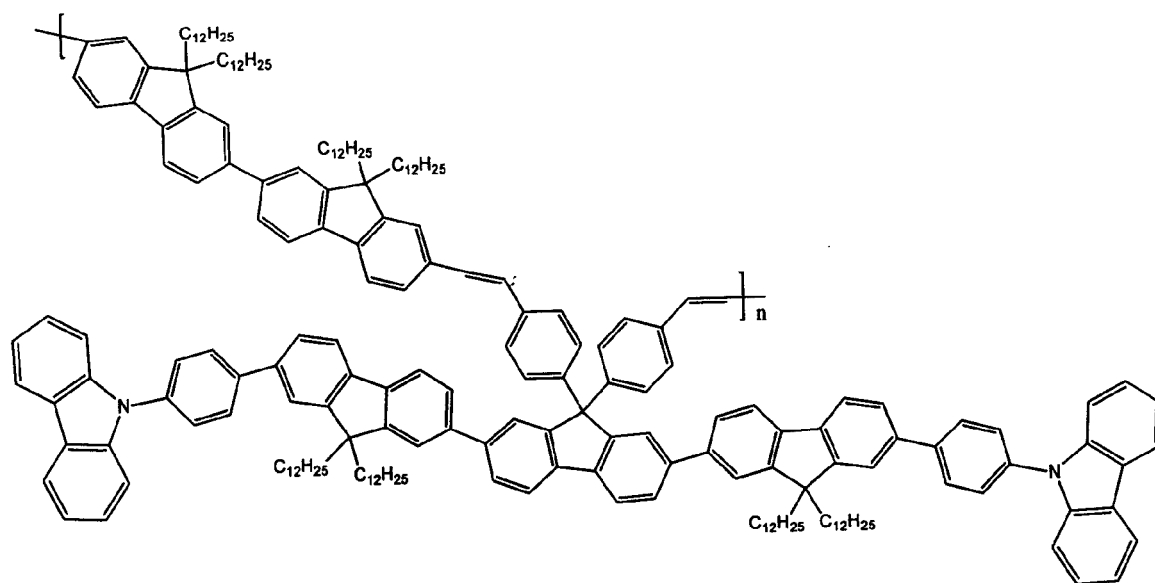
化合物 12



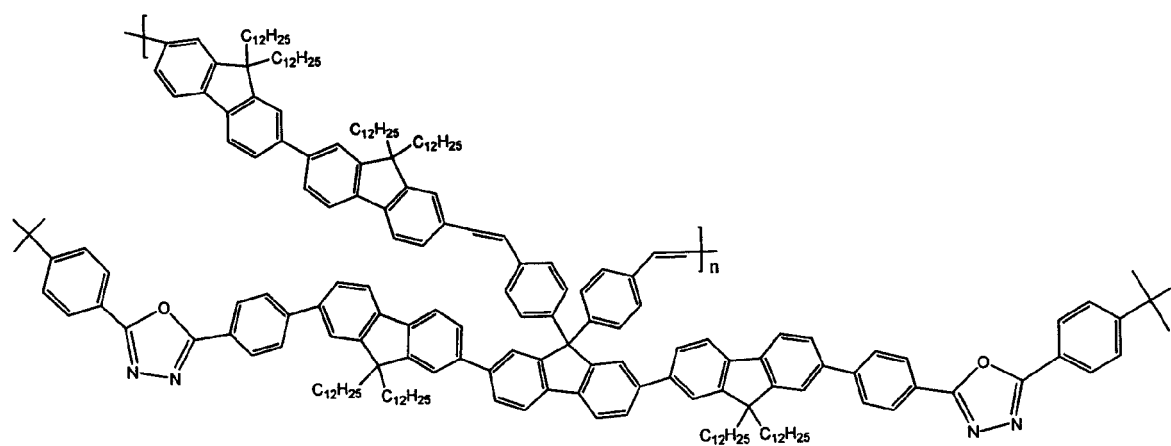
化合物 13



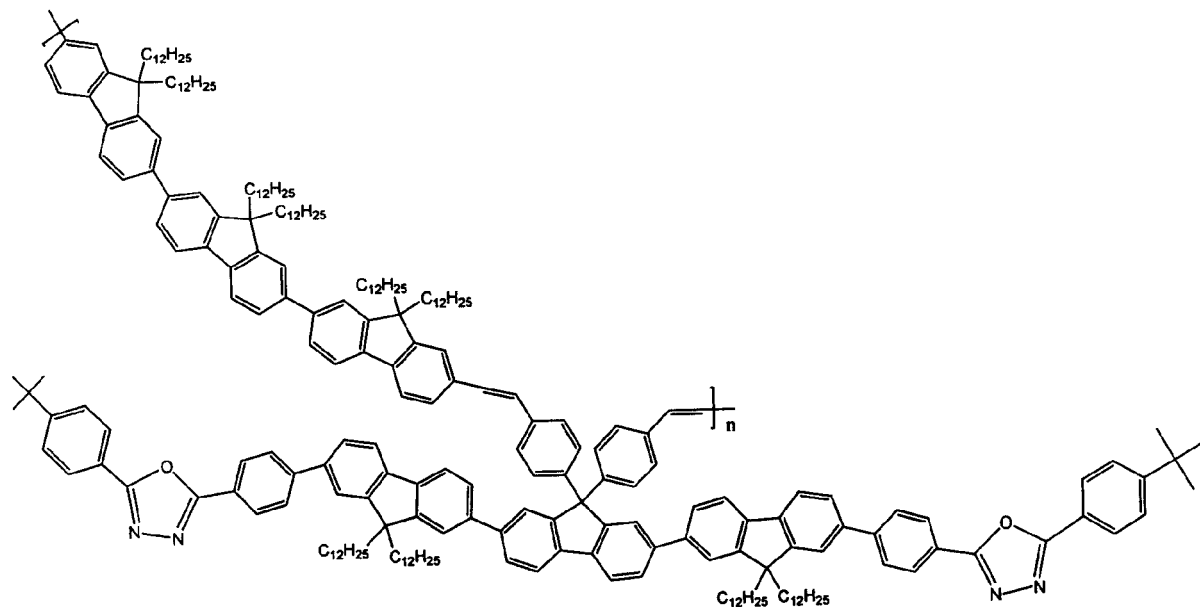
化合物 14



化合物 15



化合物 16



化合物 17

合成方法可以参考实施例 1 所述方法进行。

专利名称(译)	一种含有联芴片段的有机电致发光材料及其合成方法		
公开(公告)号	CN1613961A	公开(公告)日	2005-05-11
申请号	CN200410054196.9	申请日	2004-09-01
[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 姜鸿基 温贵安 冯嘉春		
发明人	黄维 姜鸿基 温贵安 冯嘉春		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	陆飞 沉云		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种含有联芴片段的有机电致发光材料及其合成方法。该材料的制备方法为，在共轭可聚合单体上面连接含有不同长度p型、n型或者p - n双嵌段的以联芴为主的侧基，用各种具有特定功能的基团封端得到目标单体，再聚合，就得到具有含有联芴片段的有机电致发光材料。该类材料主要用于制备性能优异的有机电致发光器件，同样也可用于其他诸如光伏电池、信息存储器、薄膜晶体管等有机光电器件。

