

[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 200510029515.5

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 2 月 22 日

[11] 公开号 CN 1737080A

[22] 申请日 2005.9.8

[21] 申请号 200510029515.5

[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 冯嘉春 韦 玮

[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 10 页 附图 2 页

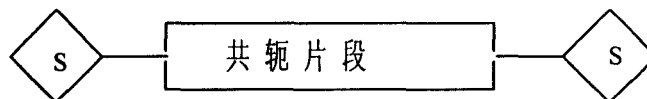
[54] 发明名称

一类茆的寡聚物电致发光材料及其合成方法

[57] 摘要

本发明属电致发光材料技术领域，具体为一类茆的寡聚物材料及其合成方法。以茆或葱作为主要构筑单元得到一系列具有不同共轭长度的共轭片段，并用各种具有线形或支化结构的基团封端后，就得到该类电致发光材料。该类材料可用于制备性能优异的有机电致发光器件，也可用于其它诸如光伏电池、信息存储器、薄膜晶体管等有机光电器件。

1、一类茆的寡聚物电致发光材料，其特征在于以茆或葱作为主要构筑单元的具有不同长度共轭单元的共轭片段，用具有线形或支化结构的基团封端得到，其一般结构式表示如下：



其中，共轭片段以及封端基团 S 均由一些共轭芳香环组成。

2、根据权利要求 1 所述的电致发光材料，其特征在于所述共轭片段主要由茆或葱组成。

3、根据权利要求 1 所述的电致发光材料，其特征在于所述的封端基团 S 是茆的衍生物，或者是吡啶、2, 4-二氟苯，或者是上述两类芳香环的不同组合。

4、根据权利要求 1 所述的电致发光材料，其特征在于所述的共轭片段的重复单元数目在 1-3 之间。

5、根据权利要求 1 所述的电致发光材料，其特征在于中所述的共轭片段以及封端基团 S 上，含有能改善材料溶解性以及取代茆 9 位碳上活泼氢的长链烷烃，该长链基团的碳原子数目为 4。

6、一种如权利要求 1 所述的寡聚物电致发光材料的合成方法，其特征在于具体步骤如下：先合成出含有活性端基溴的共轭片段，再合成出同样含活性端基溴的封端基团 S，然后通过丁基锂将封端基团 S 的溴转化为硼酸，最后通过茆的活性端溴与封端基团 S 的硼酸化产物进行 Suzuki 偶联反应，即得到目标寡聚物。

7、一种如权利要求 1 所述的有机电致发光材料在制备有机电致发光器件中的应用。

8、一种如权利要求 1 所述的有机电致发光材料在制备光伏电池、信息存储器、薄膜晶体管等有机光电器件中的应用。

一类茱的寡聚物电致发光材料及其合成方法

技术领域

本发明属于有机信息功能材料技术领域,具体涉及一类茱的寡聚物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、茱、咔唑、对苯乙炔撑、噻吩以及它们的衍生物等。聚茱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。

聚茱最早是由 Fukuda 等人用三氯化铁氧化偶联茱得到,得到的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,在茱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。他们通过 Suzuki 反应得到的聚茱分子量高,支化度小,且分子量分布比较窄。其中发绿光聚茱发光二极管可以在峰效率为 22 lm/W, 驱动电压小于 6 V 的情况下,连续发光超过 10000 cd/m²。

茱及其衍生物能成为发光材料的研究热点,这主要是由于茱较宽的能隙、较高的发光效率等特点。但是茱的电子亲合性小,且聚茱的溶解性有限。茱的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。为了改善茱的综合电致发光性能,目前主要采用制备小分子茱荧光材料、在茱上引入不同的侧基后聚合制备茱均聚物、茱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。在材料合成的过程中常用的反应有 Suzuki 反应、Yamamoto 反应、Wittig 反应以及 Stille 反应等,其中又以 Suzuki 反应由于无毒无害,条件易于控制而用得较多。由于有机电致发光现象被发现时间较短,有关材料发光的基础理论尚没有建立完全,这使得有机电致发光材料的研究过程中会遇到不少的变数。高分子

材料由于结构具有多分散性的特点,无论从实验的可操作性,最终产物的纯化方面以及表征等方面都具有不可预见的可变性,这使得研究结果的重复性不好,有时竟会出现自相矛盾的结果。而有机小分子的电致发光材料结构明确,材料的性能与结构之间的正交关系直接,实验也比较容易控制,可以得到纯度很高的材料。此外,该类材料在溶解性以及可加工性等方面具有高分子发光材料所不可替代的优势,因此合成具有各种结构的苝类寡聚物电致发光材料就成为一种很重要的研究手段。

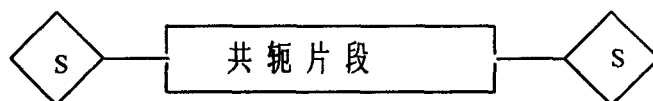
参考文献:

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51 (12): 913-920
- [2] Avilov I, Marsal P, Beljonne D. *Adv. Mater.*, **2004**, 16 (18): 1624-1629
- [3] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, et al. *Nature.*, **1999**, 397 (6715): 121-123
- [4] Berggren M, Inganäs D, Gustafsson G, et al. *Nature.*, **1994**, 372 (6588): 444-445.
- [5] Granström M, Inganäs O. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68 (26): 147-152
- [6] Andersson M R, Thomas O, Mammø W, et al. *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9 (9): 1933-1938
- [7] Fukuda K, Sawaka K, Yoshino J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.*, **1993**, 31 (12): 2465-2469

发明内容

本发明的目的在于提出一种结构明确,反应可控的苝寡聚物电致发光材料及其合成方法。

本发明提出的苝的寡聚物电致发光材料,是以苝或蒽作为主要构筑单元合成一系列不同长度共轭单元的共轭片段,并用具有线形或支化结构的基团封端后得到。其一般结构式表示如下:



其中,共轭片段以及封端基团 S 均是由一些共轭的苯、苝、吡啶或者其他芳香环组成,也可以是上述基团的任意组合构成。共轭片段的重复单元数目一般在 1-3 之间。共轭片段以及封端基团 S 上,还可含有能改善材料溶解性以及取代苝 9 位碳上活泼氢的长链烷基,该长链基团的碳原子数目为 4。

本发明所述的寡聚物的合成方法为:先合成出含有活性端基溴的共轭片段。再合成出

同样含端基溴的封端基团 S, 然后通过丁基锂将封端基团 S 中芳环上的溴转化为硼酸化的产物; 最后通过茚的活性端基溴与封端基团 S 的硼酸化产物进行 Suzuki 偶联反应即得到目标寡聚物材料。

本发明合成的茚的寡聚物具体优良的电致发光特性, 可用于有机电致发光器件的制备, 也可用于有机光电器件, 如光伏电池、信息存储器、薄膜晶体管等的制备。

附图说明

图1为 9-溴-茚的¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm,)图谱。

图2为 2-(4-乙酰苯)-9,9-二丁基茚的¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm) 图谱。

图3为化合物 4 的¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm) 图谱。

图4为化合物 4 的飞行时间质谱(MALDI-TOF)图谱(分子离子峰: 理论值: 939.11, 实验值: 939.2)。

以下通过若干实施例对本发明所涉及材料合成的具体实施方式做进一步说明, 但实施例不限制本发明的涵盖范围。

一: 共轭片段的合成:

实施例 1

选取 2, 7-二溴-9, 9-二丁基茚以及 9, 9-二丁基茚的双硼酸化产物, 以三苯基磷钯(0) 配合物/碳酸钠为复合催化剂、以甲苯为溶剂, 在温度为 90℃下进行 Suzuki 反应, 就可以得到硅烷双保护的三联茚产品, 产率约 50%。双保护的三联茚通过用 ICl 去保护, 就可得到目标双碘代共轭片段。具体的实验条件为:

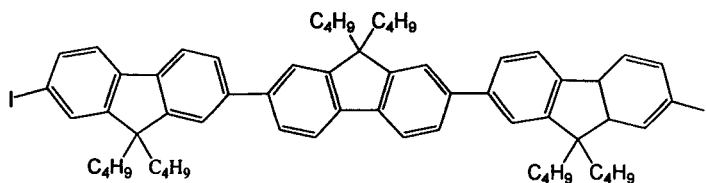
1: 在装有磁子以及氮气导管的 50 毫升的双颈瓶中加入 1.7 克的 9, 9-二丁基-2, 7-二溴茚, 无水无氧处理, 用干燥的注射器加入 25 毫升无水无氧四氢呋喃溶解反应物, 搅拌后将双颈瓶加入干冰-丙酮浴。待温度稳定到-78℃后, 在 30 分钟内慢慢滴入 1.6 M 的丁基锂液体 2.5 毫升, 在-78℃下连续搅拌反应 1 个小时后, 用干燥过的注射器一次性快速注入 0.6 毫升的三甲基氯硅烷。撤去丙酮干冰浴, 缓慢升高温度到室温后连续搅拌反应 1 个小时。加入大量的水, 淬灭反应后用石油醚萃取, 干燥分离得到有机相, 旋蒸后得到呈淡黄色的液体。以石油醚为洗脱剂进行柱层析, 得到无色透明液体, 一般产率可以达到 90%以上。

2: 将上述得到的 1.6 克三甲基硅单保护的 9,9-二丁基茚溶解于 25 毫升的无水无氧的四氢呋喃中, 其余操作同上, 在加入 1.3 毫升的三异丙基硼酸酯后, 在室温下连续搅拌反应 24 个小时后得到白色乳状液体。用过量的 2.0 M 的盐酸淬灭反应后, 用适量的乙

醚萃取，分离，干燥，旋蒸除去溶剂后得到粘稠固体。以体积比为 4:1 的石油醚乙酸乙酯混合液为洗脱剂进行柱层析，即得到一定量纯的白色固体。

3: 将 1.9 克 2,7-二溴-9,9-二丁基-芴以及 3.83 克单保护硼酸化的 9,9-二丁基芴加入到装有搅拌磁子、球形冷凝管以及氮气导管的 250 毫升的三颈瓶中，密封进行无水无氧操作并做避光处理。在手套箱内加入适量的三苯基磷钨（0）催化剂，用注射器加入 150 毫升的甲苯以及 25 毫升的 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 小时。反应后用二氯甲烷萃取，分离，干燥，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 2.16 克双保护的三联芴溶于 50 毫升的四氯化碳中，在冰盐浴条件下滴入 1.0M 的氯化碘正己烷溶液 3 毫升，搅拌反应半个小时后，将反应物搅拌下倒入到大量质量浓度为 5% 的硫代硫酸钠水溶液中至反应物无色。二氯甲烷萃取，有机相水洗涤，无水硫酸钠干燥，用甲醇洗涤得到双碘代三联芴（化合物 1）。将双碘代三联芴避光密封保存备用。双碘代三联芴的结构式如下：

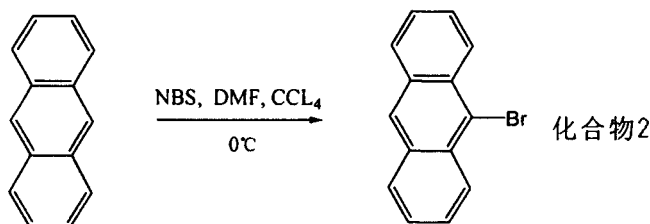


化合物 1

实施例 2

在装有磁子以及氮气导管的 50 毫升双颈瓶中加入 0.83 克蒽，无水无氧处理后氮气保护，用注射器注入四氯化碳 12 毫升。避光处理后将双颈瓶转移到冰盐浴中。用恒压漏斗将溶有 0.83 克 NBS 的二甲基甲酰胺溶液 10 毫升慢慢滴加到反应液中。缓慢升温到室温，连续搅拌反应 7 小时后，用亚硫酸钠溶液洗涤氯仿萃取，用无水硫酸钠干燥有机相，用石油醚进行柱层析纯化后得 1.08 克黄色针状晶体，即 9-溴-蒽（化合物 2），

其结构式以及反应步骤为：

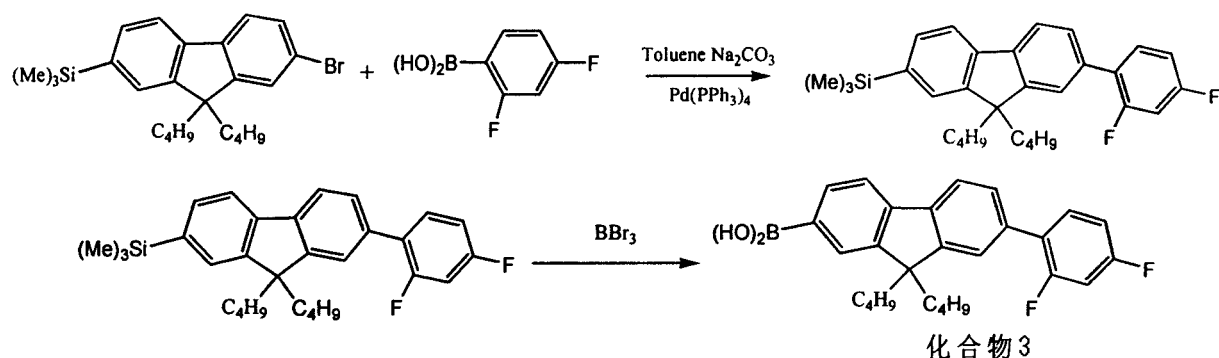


实施例 3

将 4.4 克 2-溴 7-三甲基硅烷-9,9-二丁基芴以及 1.68 克 2,4-二氟苯硼酸混合于装有磁

子,球形冷凝管以及氮气导管的 50 毫升双颈瓶,密封进行无水无氧操作后氮气保护下避光处理。在手套箱内加入适量的三苯基磷钯催化剂,用注射器加入 27 毫升的无氧处理的甲苯以及 16 毫升的 2 M 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 小时。反应完后用二氯甲烷萃取,分离,干燥,以石油醚为洗脱剂柱层析,得到(9,9-二丁基-2-(2,4-二氟苯)-7-三甲基硅-茱白色茱固体。将得到的(9,9-二丁基-2-(2,4-二氟苯)-7-三甲基硅-茱白色茱固体溶于干燥的 20 毫升的二氯甲烷中,氮气保护。在干冰丙酮浴中慢慢用恒压漏斗将三溴化硼液体 5 毫升滴加到混合物中,在-78℃下连续搅拌反应 1 小时,升高温度,连续搅拌反应 7 个小时。将混合物在激烈搅拌情况下慢慢加入到质量浓度为 10%的氢氧化钾溶液中,乙醚萃取,干燥,再依次用石油醚以及乙酸乙酯为洗脱剂进行柱层析,得到白色的硼酸化产物(化合物 3),即 2-硼酸-7(2,4-二氟苯)-9,9-二丁基-茱。

其反应步骤如下:

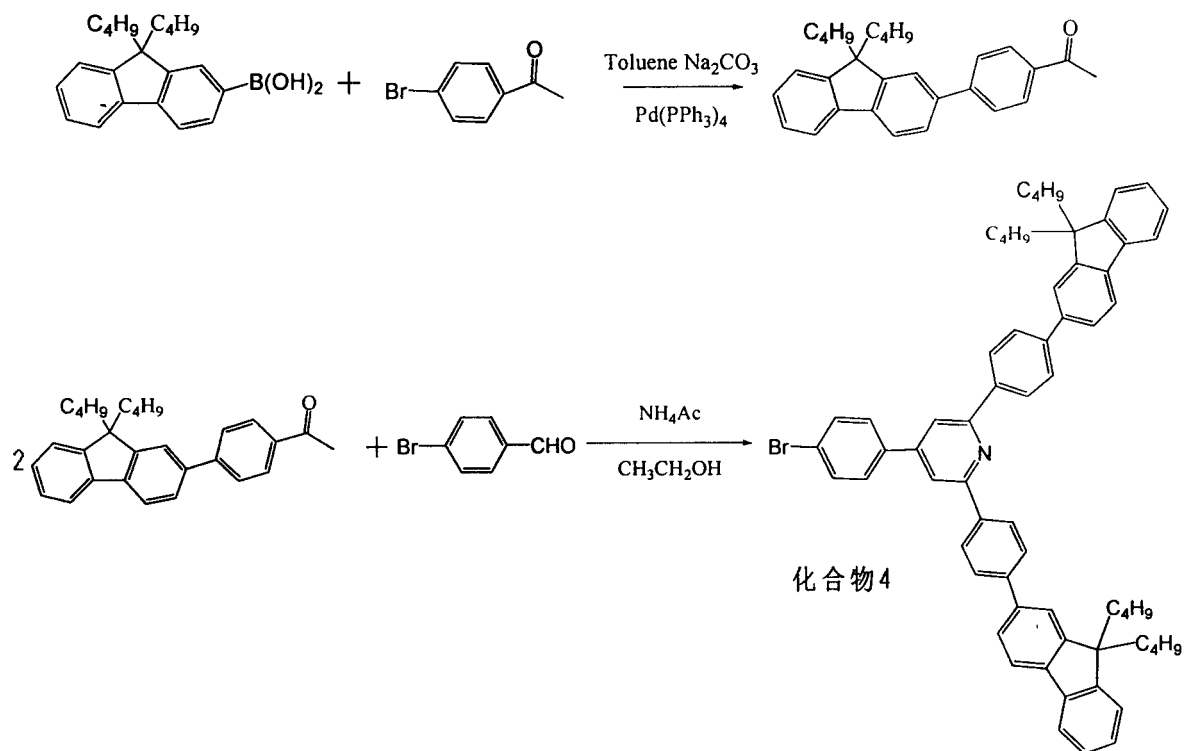


二: 封端基团 S 的合成:

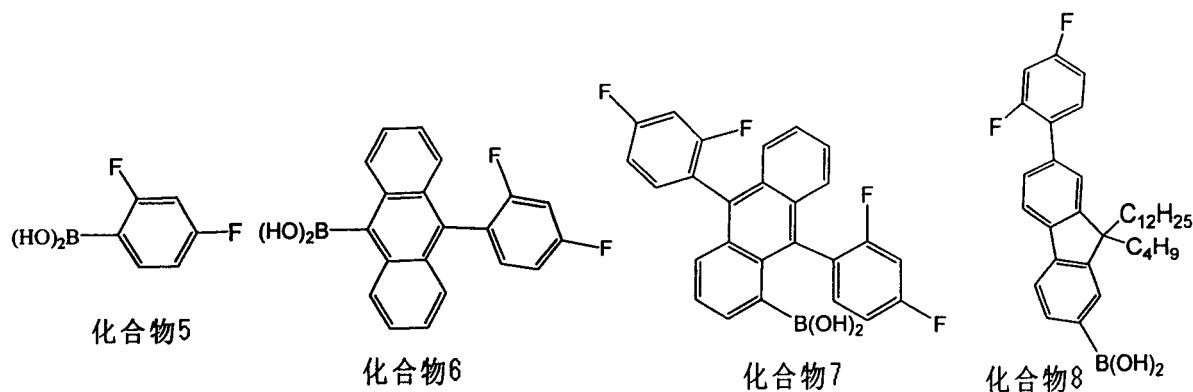
实施例 4

按照实施例 3 的 Suzuki 反应的操作程序,选取 2-硼酸-9,9-二丁基茱以及对溴苯乙酮,以三苯基磷钯(0)配合物/碳酸钠为复合催化剂,以甲苯溶剂在 90℃下进行 Suzuki 反应,可以顺利合成 1-(4-(9,9-二丁基茱)苯)乙酮。将得到的 0.5 克 4-(9,9-二丁基茱)苯乙酮,0.23 克对溴苯甲醛,10 毫升四氢呋喃以及一定量质量浓度为 2%的氢氧化钠水溶液在在氮气保护下,先在室温下连续搅拌反应 1 小时,将温度升高到 60℃,继续搅拌反应 10 小时,得到悬浮于溶液体系的黄色固体。过滤,大量的水洗,自然风干得到黄色固体。将得到的黄色固体与等摩尔量的对溴苯乙酮以及适量的氢氧化钠固体在研钵中连续研磨反应 2 小时。将得到的黄色固体与过量的乙酸铵在乙醇溶液中连续搅拌回流反应 12 小时,过滤,用乙醇洗涤,得到黄色固体。用石油醚/二氯甲烷混合溶剂(2:1)进行柱层析,得到浅黄色固体(化合物 4)。

结构式和反应步骤如下：



按照以上所述的溴化，硼酸化以及Suzuki反应步骤，可以合成以下封端化合物：

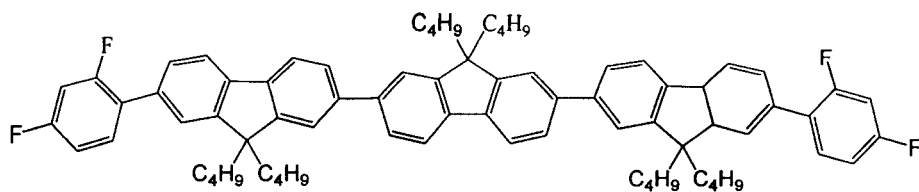


三：茈的寡聚物材料的合成：

实施例 5-11

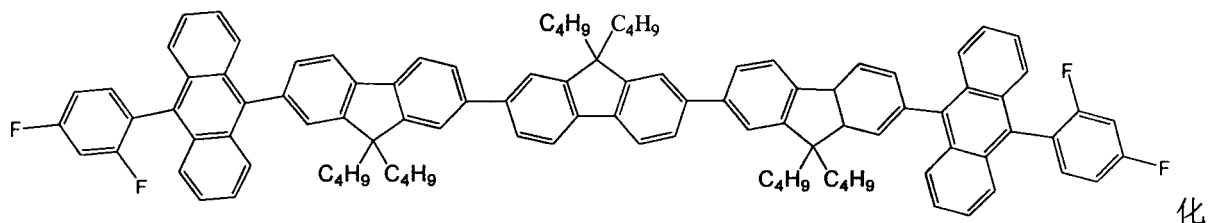
选取以上的共轭片段以及封端基团 S，通过后续的硼酸化反应得到活性片段，按照实施例 3 所述的 Suzuki 反应的操作程序，将这些共轭片段与封端基团 S 进行不同组合偶联，即得到本发明所包括的部分寡聚物电致发光材料。具体的实验条件可以参照实施例 1，2，3 以及 4 所述方法进行。

将化合物 1 与化合物 5 进行 Suzuki 偶联，得到如下材料：



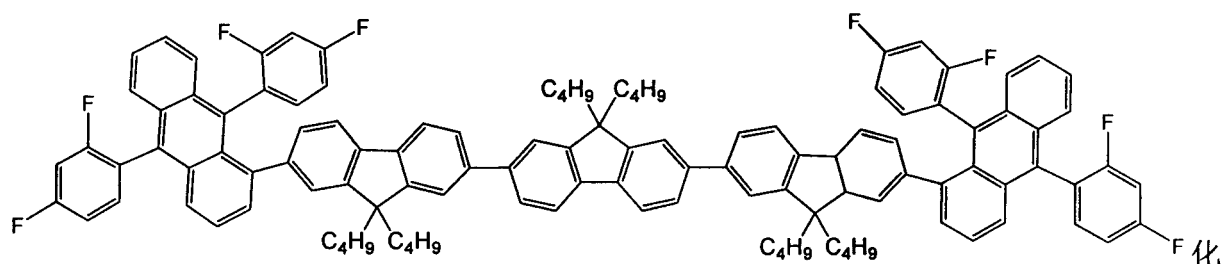
化合物 9

将化合物 1 与化合物 6 进行 Suzuki 偶联, 得到如下材料:



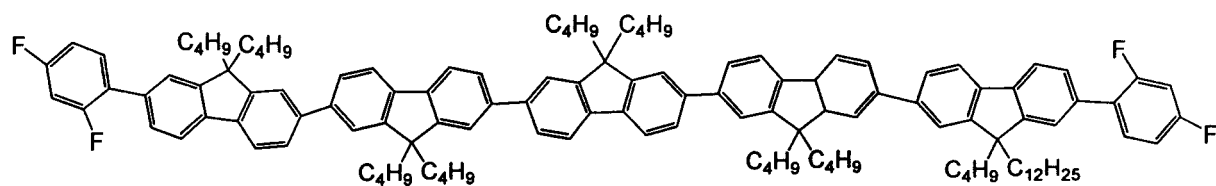
化合物 10

将化合物 1 与化合物 7 进行 Suzuki 偶联, 得到如下材料:



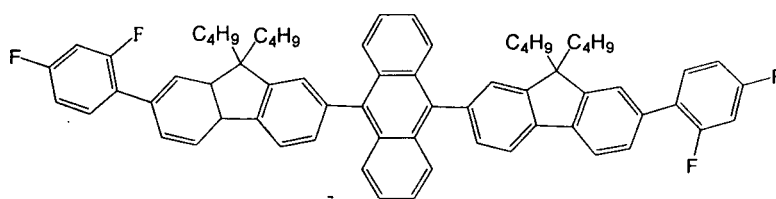
化合物 11

将化合物 1 与化合物 8 进行 Suzuki 偶联, 得到如下材料:



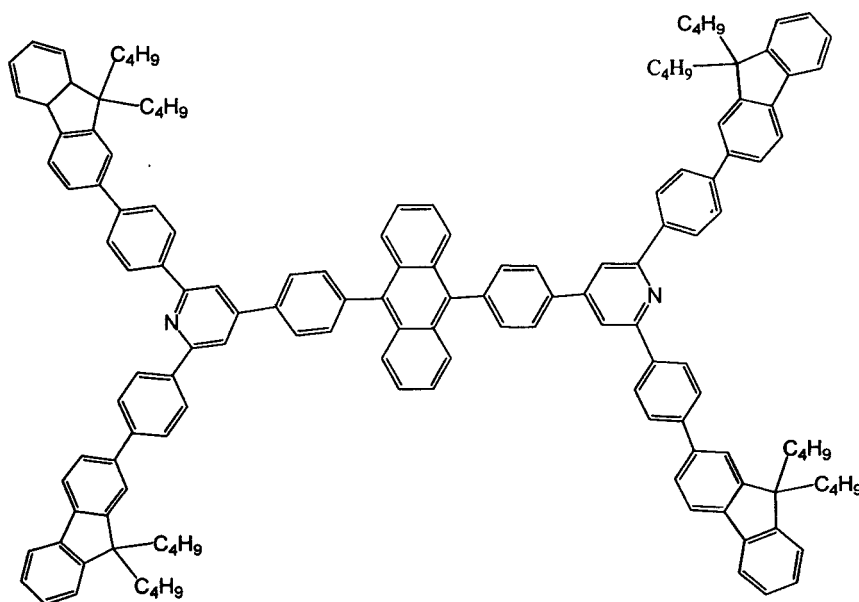
化合物 12

将化合物 1 继续进行溴化后得到 9,10-二溴-蒽, 然后将 9,10-二溴-蒽与化合物 8 进行 Suzuki 偶联, 得到如下材料:



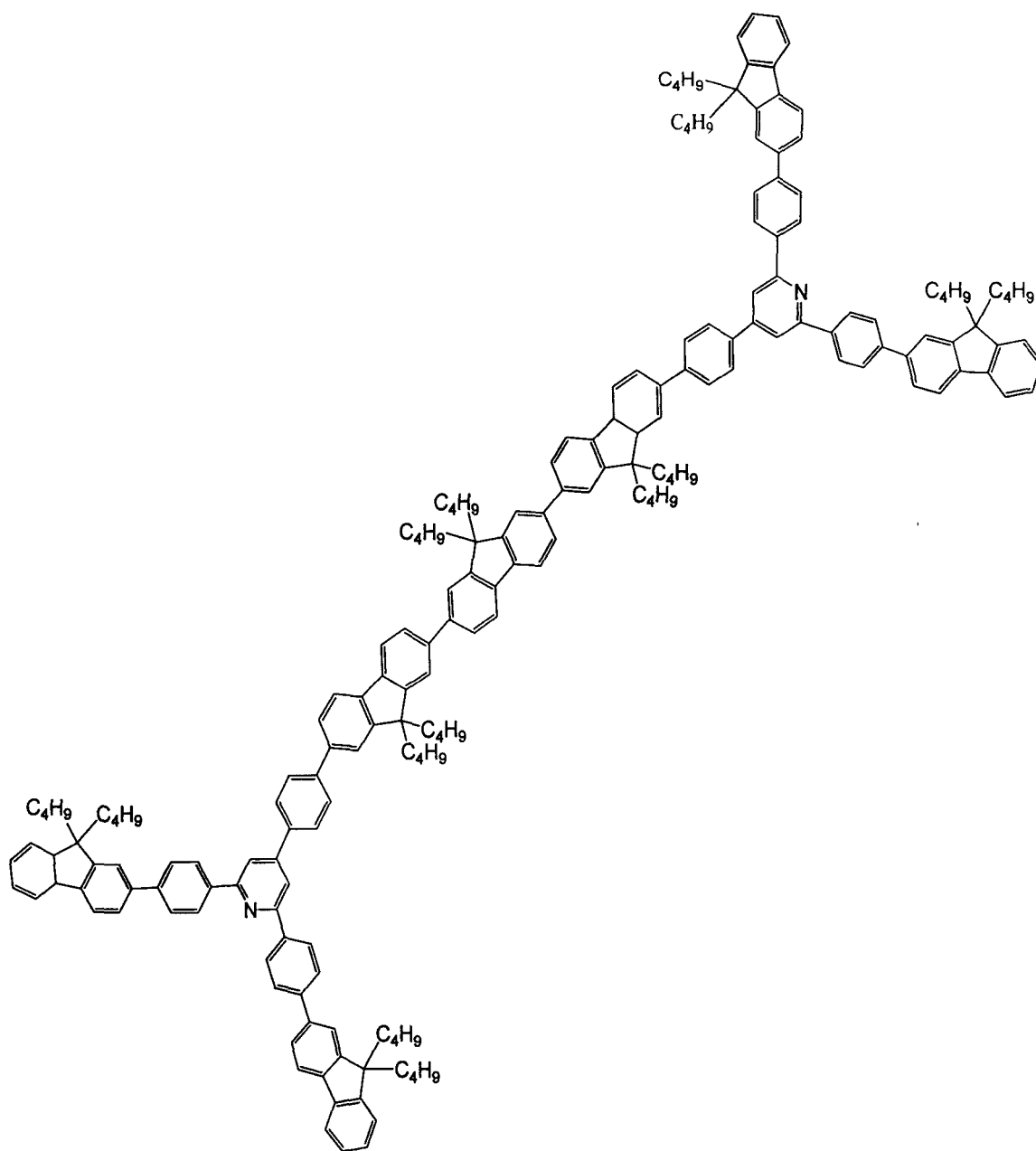
化合物 13

将 9,10-二溴-蒽进行硼酸化后得到 9,10-二硼酸-蒽，将 9,10-二硼酸-蒽与化合物 4 进行 Suzuki 偶联，得到如下材料：



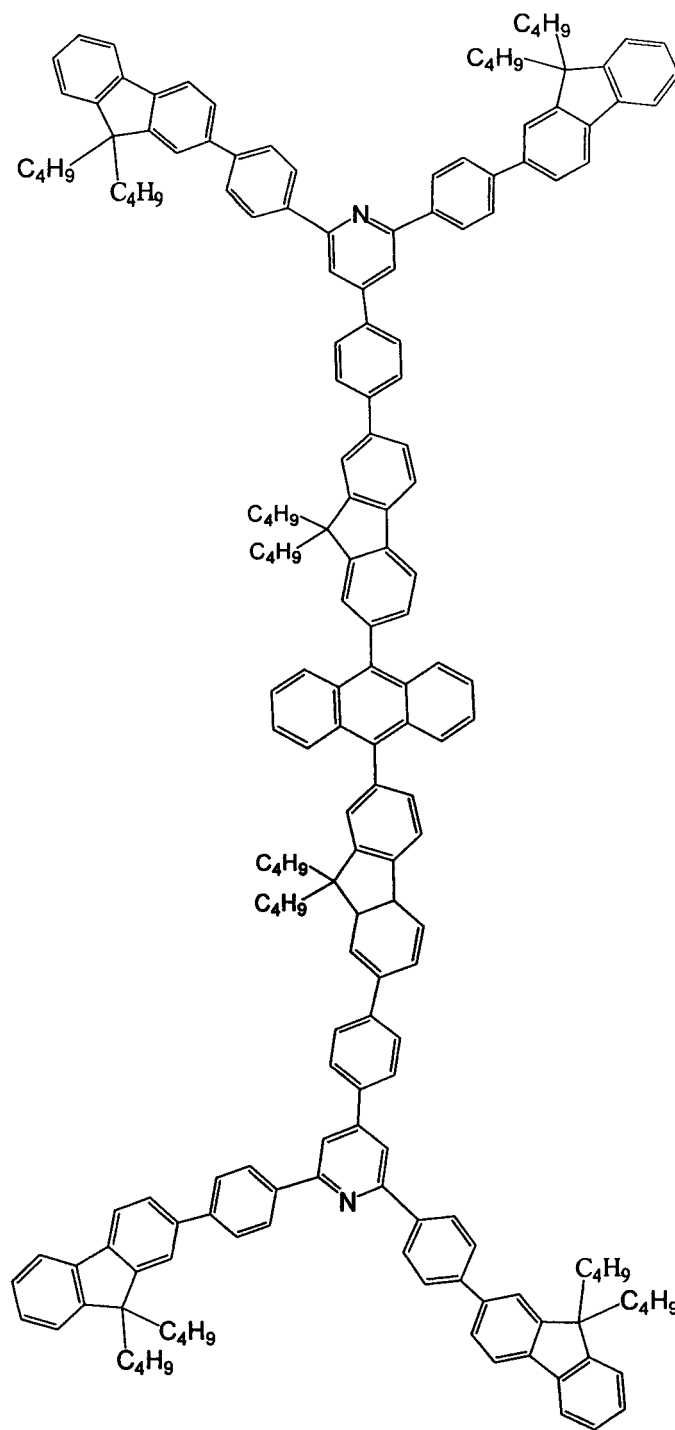
化合物 14

将化合物 1 进行硼酸化, 得到双硼酸化的三联苄。将得到的双硼酸化三联苄与化合物 4 进行 Suzuki 偶联, 得到如下材料:



化合物 15

将 9,10-二硼酸-蒽与 2-3 甲基硅-7-溴-9,9-二丁基-苄以及化合物 4 进行分步 Suzuki 偶联, 得到如下材料:



化合物 16

上述茆的寡聚物材料，均具有良好的电致发光特性，可用于制备有机电致发光器件，或者用于制备其他有机光电器件等。

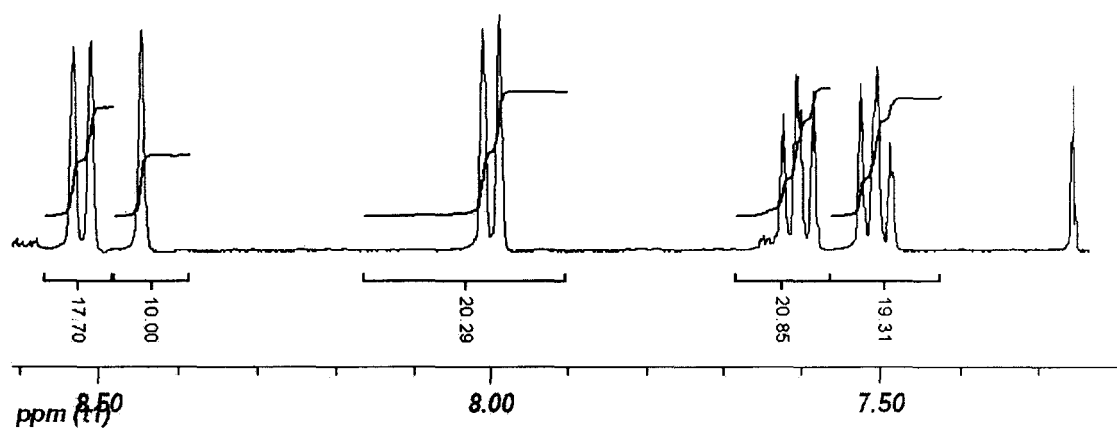


图1

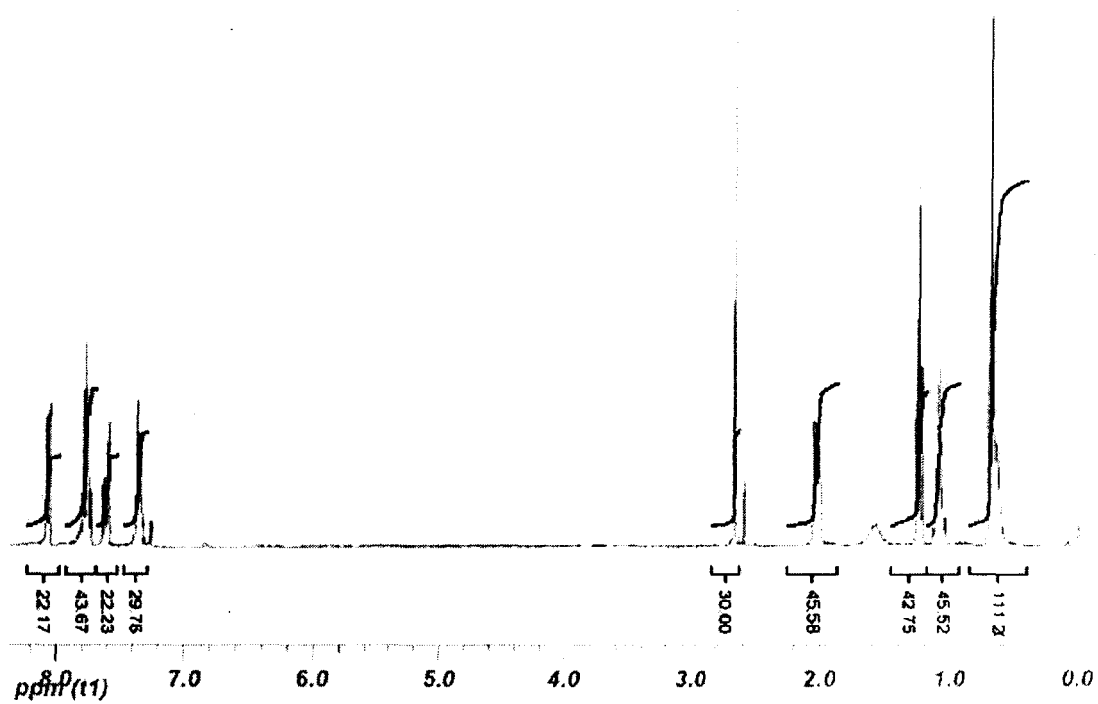


图2

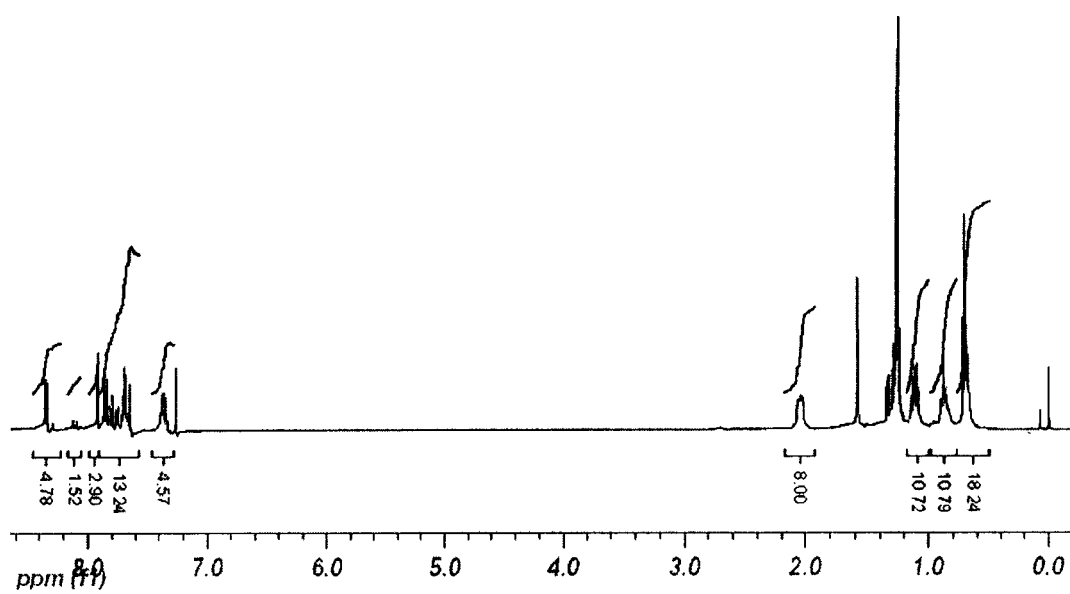


图3

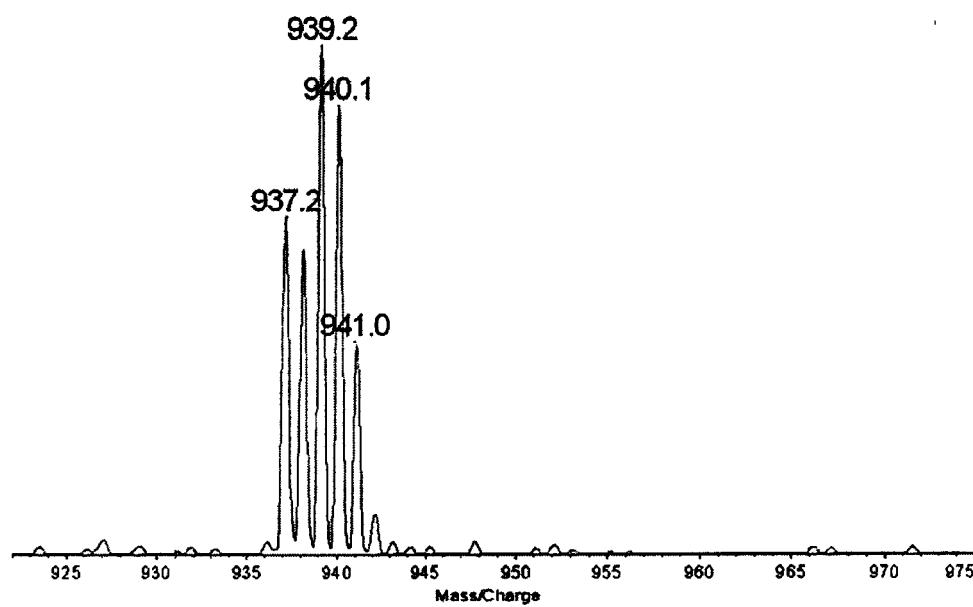


图4

专利名称(译)	一类苋的寡聚物电致发光材料及其合成方法		
公开(公告)号	CN1737080A	公开(公告)日	2006-02-22
申请号	CN200510029515.5	申请日	2005-09-08
[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 冯嘉春 韦玮		
发明人	黄维 姜鸿基 冯嘉春 韦玮		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	陆飞		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属电致发光材料技术领域，具体为一类苋的寡聚物材料及其合成方法。以苋或蒽作为主要构筑单元得到一系列具有不同共轭长度的共轭片段，并用各种具有线形或支化结构的基团封端后，就得到该类电致发光材料。该类材料可用于制备性能优异的有机电致发光器件，也可用于其它诸如光伏电池、信息存储器、薄膜晶体管等有机光电器件。

