

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410011312.9

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1295298C

[22] 申请日 2004.12.8

[21] 申请号 200410011312.9

[73] 专利权人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王利祥 刘 俊 程延祥 耿延候

[56] 参考文献

JP2003221579A 2003.8.8 C09K11/06

CN1381543A 2002.11.27 C09K11/06

CN1275604A 2000.12.6 C09K11/069

CN1421470A 2003.6.4 C08F34/00

CN1551694A 2004.12.1 C09K11/06

KR2002013222A 2002.2.20 C09K11/06

审查员 贺 芳

权利要求书 6 页 说明书 18 页 附图 1 页

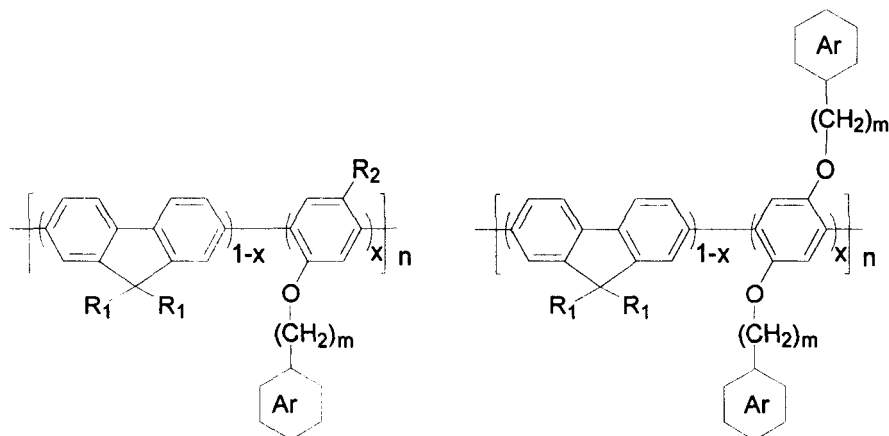
[54] 发明名称

蓝色电致发光高分子材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及蓝色电致发光高分子材料及其制备方法。基于深蓝色高分子可以向蓝光或蓝绿光荧光染料分子发生有效能量转移的物理思想,将具有高荧光量子效率的蓝光或蓝绿光荧光染料分子化学接枝到深蓝色高分子母体,分子水平分散,通过调节蓝光或蓝绿光荧光染料分子在深蓝色高分子母体的相对含量,实现深蓝色高分子向蓝光或蓝绿光荧光染料分子的部分或完全能量转移,增强蓝光或蓝绿光荧光染料分子基元发光,继而实现高分子材料的纯蓝色电致发光,构造出一类分子分散型蓝色电致发光高分子材料。

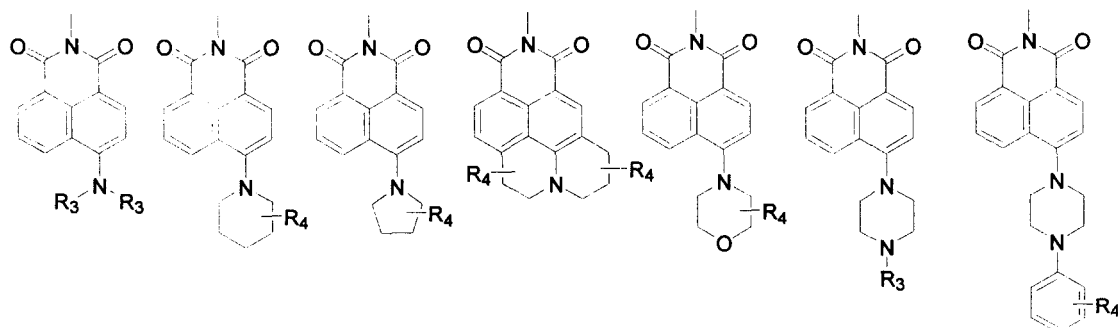
1. 一类蓝色电致发光高分子材料, 其特征在于具有如下两种结构中的一种:



其中: R_1 为己基、辛基、碳原子数为 1—10 的烷基取代的苯基、4—(二苯基氨基)苯基; R_2 为氢或碳原子数为 1—10 的烷基或烷氧基;

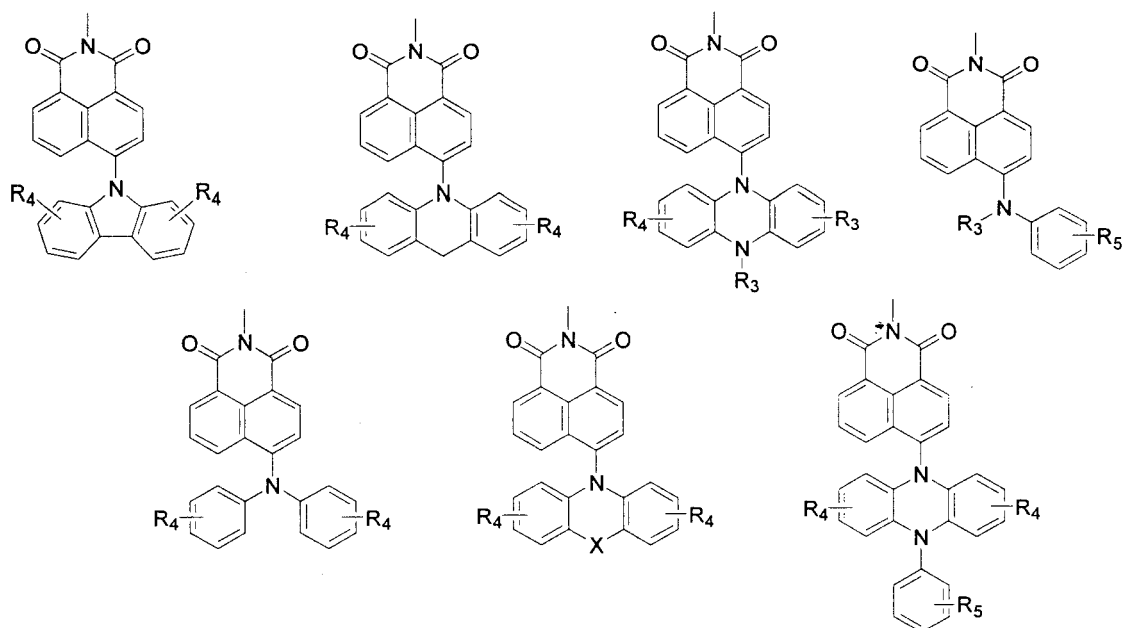
Ar 为萘酰亚胺衍生物基元, 具有如下结构单元中的一种或两种:

第 (I) 类: 4 位二烷基氨基取代的萘酰亚胺基元



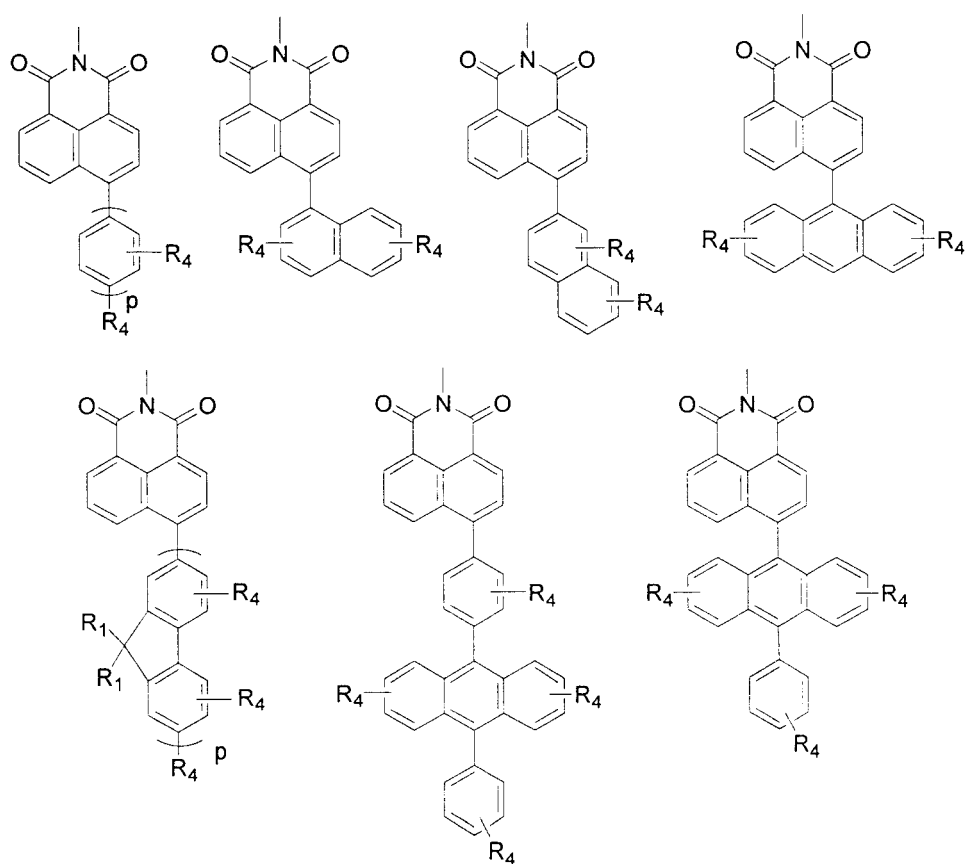
其中, R_3 为氢或碳原子数为 1—10 的烷基, R_4 为氢、碳原子数为 1—10 的烷基, 烷氧基, 二烷基氨基、硝基、腈基、氨基或二苯基氨基;

第 (II) 类: 4 位二芳基氨基取代的萘酰亚胺基元



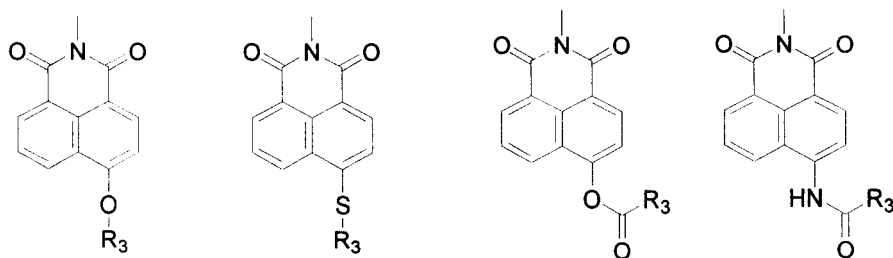
其中，X 为氧原子或硫原子；

第(III)类：4位碳原子取代的萘酰亚胺基元



其中， $1 \leq p \leq 5$ ；

第(IV)类: 4位其他杂原子取代的萘酰亚胺基元

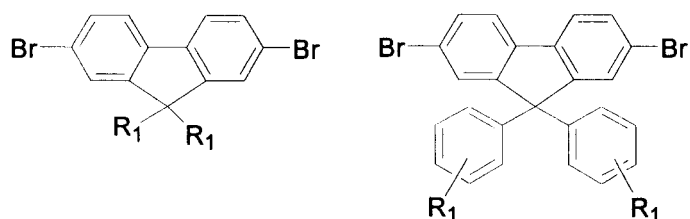


x 为萘酰亚胺衍生物基元的含量, 满足 $0 < x \leq 1$, $m=1-20$, $n=1-300$ 。

2. 制备如权利要求 1 所述蓝色电致发光高分子材料的方法, 涉及三种单体和一种共聚合反应:

(1). 2,7-双溴代芴及其衍生物单体的制备

2,7-双溴代芴及其衍生物单体的结构通式为:



2,7-双溴代芴及其衍生物单体包括两类: 9,9-二烷基-2,7-双溴代芴单体和 9,9-二芳基-2,7-双溴代芴单体, 其制备方法分别如下:

1) 9,9-二烷基-2,7-双溴代芴单体的制备

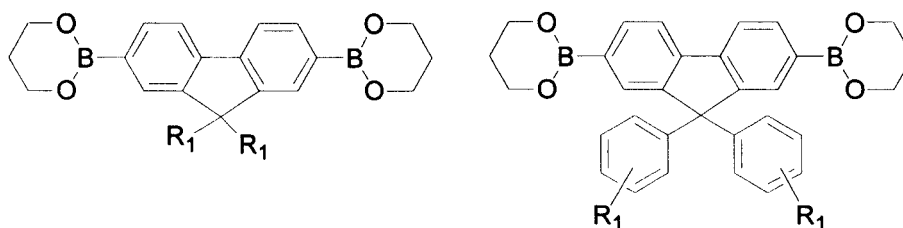
将 2,7-二溴代芴和过量的溴代烷烃溶于甲苯中, 再加入氢氧化钠水溶液, 在氮气保护下反应, 将反应产物倒入水中, 分离有机相, 反复水洗数次后, 干燥、浓缩, 重结晶, 获得 9,9-二烷基-2,7-二溴代芴;

2) 9,9-二芳基-2,7-二溴代芴单体的制备

首先, 将 2,7-二溴代芴酮溶于乙醚中, 在氮气保护下加入芳基格氏试剂, 回流反应, 制备出 9-羟基-9-芳基-2,7-二溴代芴, 将 9-羟基-9-芳基-2,7-二溴代芴缓慢滴到芳烃的硫酸溶液中, 回流反应, 将反应产物倒入水中, 分离有机相, 反复水洗数次后, 干燥、浓缩, 重结晶, 获得 9,9-二芳基-2,7-二溴代芴;

(2). 2,7-二硼酸酯芴及其衍生物单体的制备

2,7-二硼酸酯芴及其衍生物单体的结构通式为:



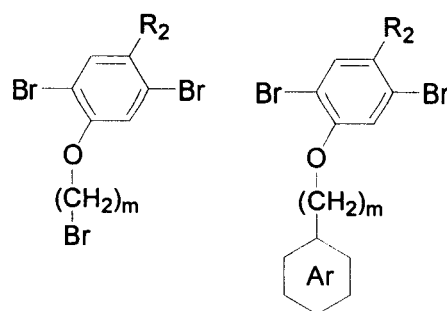
2,7-二硼酸酯芴及其衍生物单体的制备方法如下:

将正丁基锂在 $-78-0^{\circ}\text{C}$ 下加入到9,9-二取代-2,7-二溴代芴的四氢呋喃溶液中, 搅拌反应, 在 $-78-0^{\circ}\text{C}$ 下加入过量的硼酸三甲酯, 室温搅拌反应, 将反应混合物倒入水中, 分离有机相, 反复水洗数次后, 干燥、浓缩, 得到的产物用甲苯溶解, 再加入摩尔比为 2-3 倍的 1,3-丙二醇, 回流, 将反应产物倒入水中, 分离有机相, 反复水洗数次后, 干燥、浓缩, 乙醇重结晶, 获得 2,7-二硼酸酯芴及其衍生物;

(3). 双溴代萘酰亚胺衍生物单体的制备

双溴代萘酰亚胺衍生物单体主要包括双溴代苯单萘酰亚胺衍生物单体和双溴代苯双萘酰亚胺衍生物单体;

1) 双溴代苯单萘酰亚胺衍生物单体, 其结构如下式中右式所示

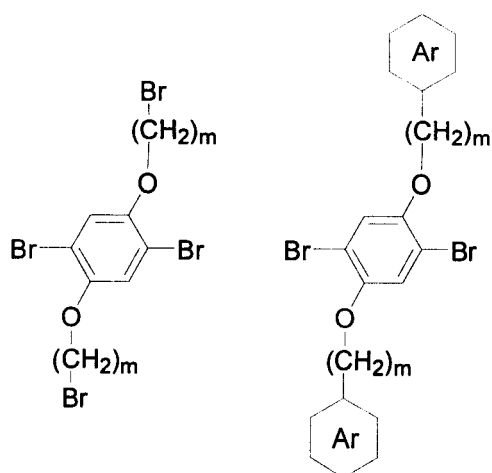


其中 Ar 为萘酰亚胺衍生物基元;

双溴代苯单萘酰亚胺衍生物单体的制备方法如下:

首先, 将 2-羟基-5-取代-1,4-二溴苯与摩尔比为 1—3 倍的碳原子数为 m 的双溴代烷烃溶于无水乙醇中, 在摩尔比为 1—10 倍的氢氧化钾存在下回流 2—10 小时, 制备出如上式中左式所示结构的 2-(m-溴代烷氧基)-5-取代-1,4-二溴苯, 将萘酰亚胺衍生物 Ar 溶于二甲基亚砜中, 加入摩尔比为 1—10 倍的氢氧化钠, 然后加入摩尔比为 0.5—5 倍的 2-(m-溴代烷氧基)-5-取代-1,4-二溴苯, 在 20—150℃温度下反应 1—24 小时后, 用水终止反应, 分离有机相, 反复水洗数次后, 干燥、浓缩, 柱分离, 获得双溴代苯单萘酰亚胺衍生物单体;

2) 双溴代苯双萘酰亚胺衍生物单体, 其结构如下式中右式所示



其中 Ar 为萘酰亚胺衍生物基元；

双溴代苯双萘酰亚胺衍生物单体的制备方法如下：

首先，将 2, 5-二羟基-1, 4-二溴苯与摩尔比为 2—10 倍的链节数为 m 的双溴代烷烃溶于无水乙醇中，在摩尔比为 2—10 倍的氢氧化钾存在下回流 2—10 小时，制备出如上式中左式所示结构的 2, 5-二(m-溴代烷氧基)-1, 4-二溴苯，将萘酰亚胺衍生物 Ar 溶于二甲基亚砜中，加入摩尔比为 0.5—10 倍的氢氧化钠，然后加入摩尔比为 0.1—0.5 倍的 2, 5-二(m-溴代烷氧基)-1, 4-二溴苯在 20—150℃ 温度下反应 1—5 天后，用水终止反应，分离有机相，反复水洗数次后，干燥、浓缩，柱分离，获得双溴代苯双萘酰亚胺衍生物单体；

(4) 蓝色电致发光高分子材料的制备

蓝色电致发光高分子材料的制备采用 Suzuki 聚合反应，其制备方法如下：

将 2, 7-双硼酸酯苄衍生物单体、0.00001—1 摩尔比的双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体、0—1 摩尔比的 2, 7-双溴代苄衍生物单体溶解在甲苯中，然后加入摩尔比为 2—10 倍的 2.0M 碳酸钾水溶液；在氮气保护和 50—100 °C 温度下，加入 0.0005—0.1 摩尔比的四（三苯基膦）合钯，0—0.5 摩尔比的 Aliquat 336，反应 24—120 小时后，经氯仿萃取、水洗、干燥、浓缩，甲醇沉降、溶剂抽提、真空干燥，最后获得纤维状高分子材料。

蓝色电致发光高分子材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及蓝色电致发光高分子材料及其制备方法。

背景技术

自1990年英国剑桥大学的Burroughs等人首次报导聚(对苯撑乙烯)的电致发光现象以来,高分子电致发光材料与器件由于具有工艺简单、成本低廉、易于实现大屏幕显示和柔性显示等突出特点受到学术界和产业界的广泛关注和竞相投入。为了实现高分子发光的全色显示,迫切需要开发能够发射红绿蓝三基色的电致发光高分子材料。目前,红光和绿光高分子材料已经达到了实用化的要求,而蓝光高分子材料的各项指标,包括色坐标、效率、寿命,离实用化尚有较大的差距,因此,成为制约高分子发光显示屏产业化的主要瓶颈之一。

聚芴及其衍生物是蓝光高分子的典型代表,具有很好的光、热和化学稳定性,被认为是最具有应用潜力的高分子蓝光材料之一。为了提高聚芴及其衍生物器件的电致发光效率,通常采取在聚合物的主链或端基上引入载流子传输单元,通过实现电致发光器件的载流子平衡,达到提高其电致发光效率的目的。例如:美国Dow Chemical公司通过在聚芴的主链中引进具有空穴传输性能的二芳胺单元,获得了电致发光效率为 2.82cd/A 的蓝光聚芴类高分子材料

(Microelectronics Journal, 35, 343-348, 2004)。德国 U. Scherf 研究小组制备出三芳胺单元封端的聚芴高分子发光材料, 其电致发光效率可达 1.1cd/A (Advanced Materials 13, 565-570, 2001)。

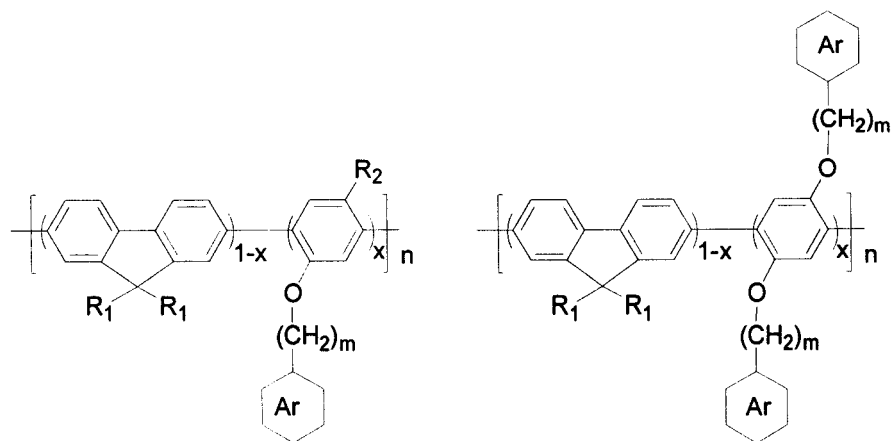
发明内容

本发明的目的是提供一类蓝色电致发光高分子材料;

本发明的另一目的是提供一种蓝色电致发光高分子材料的制备方法。

本发明基于深蓝色高分子可以向蓝光或蓝绿光荧光染料分子发生有效能量转移的物理思想, 将具有高荧光量子效率的蓝光或蓝绿光荧光染料分子化学接枝到深蓝色高分子母体, 实现蓝光或蓝绿光荧光染料分子在深蓝色高分子母体中的分子水平分散, 通过调节蓝光或蓝绿光荧光染料分子在深蓝色高分子母体的相对含量, 实现深蓝色高分子向蓝光或蓝绿光荧光染料分子的部分或完全能量转移, 增强蓝光或蓝绿光荧光染料分子发光, 继而实现高分子材料的纯蓝色电致发光, 构造出一类分子分散型蓝色电致发光高分子材料。

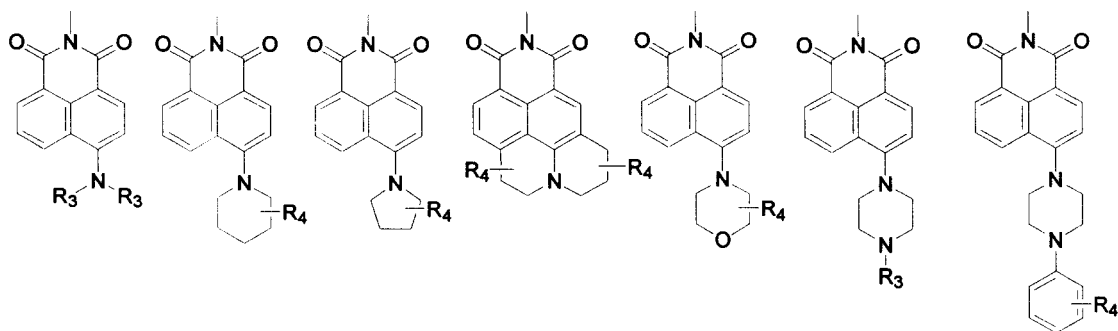
本发明所提供的分子分散型蓝色电致发光高分子材料具有如下两种结构中的一种:



其中： R_1 为己基、辛基、碳原子数为1-10的烷基取代的苯基、4-(二苯基氨基)苯基； R_2 为氢或碳原子数为1-10的烷基或烷氧基；

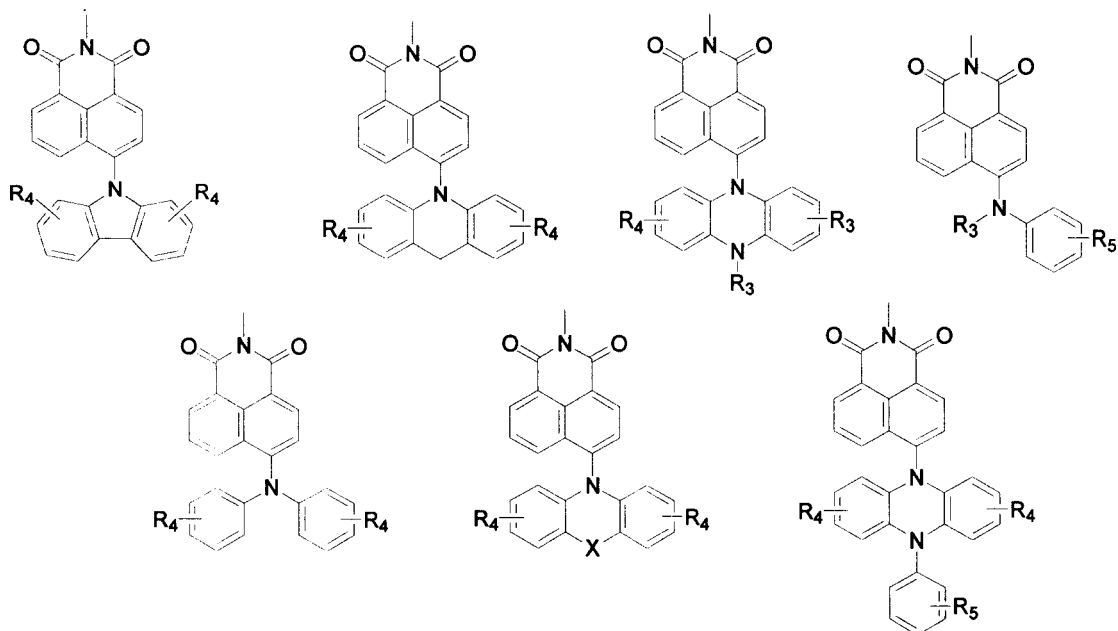
Ar为萘酰亚胺衍生物基元，具有如下结构单元中的一种或两种：

第(I)类：4位二烷基氨基取代的萘酰亚胺基元



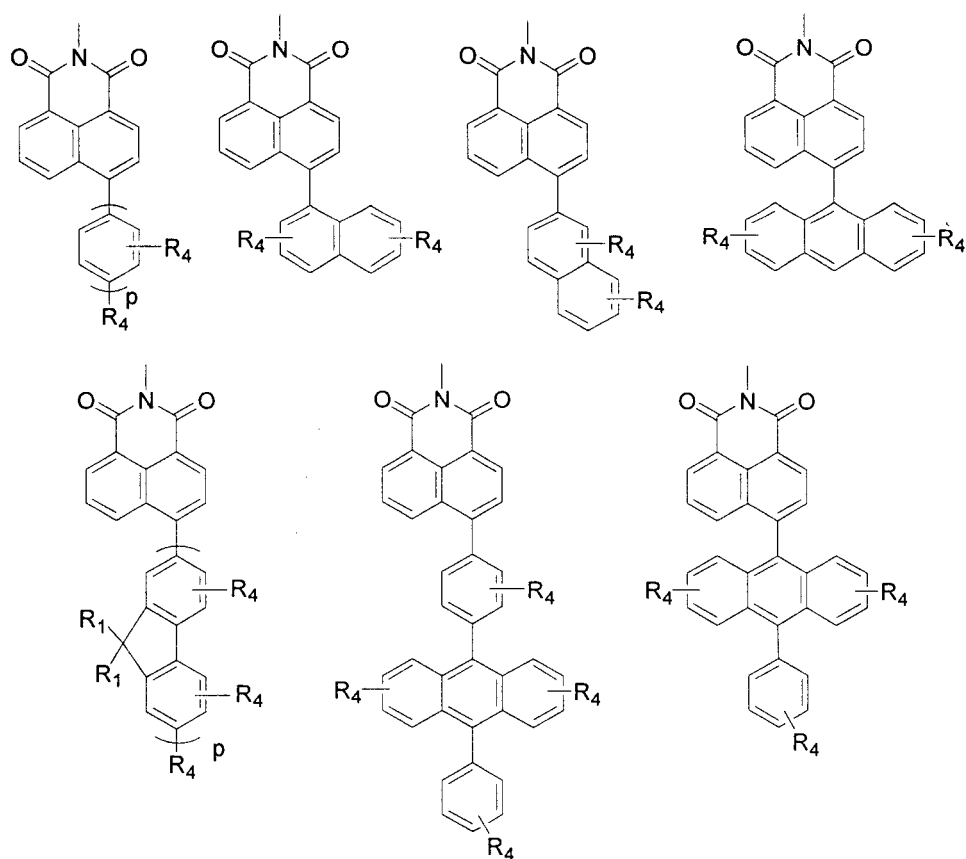
其中， R_3 为氢或碳原子数为1-10的烷基， R_4 为氢、碳原子数为1-10的烷基，烷氧基，二烷基氨基、硝基、腈基、氨基或二苯基氨基；

第(II)类：4位二芳基氨基取代的萘酰亚胺基元



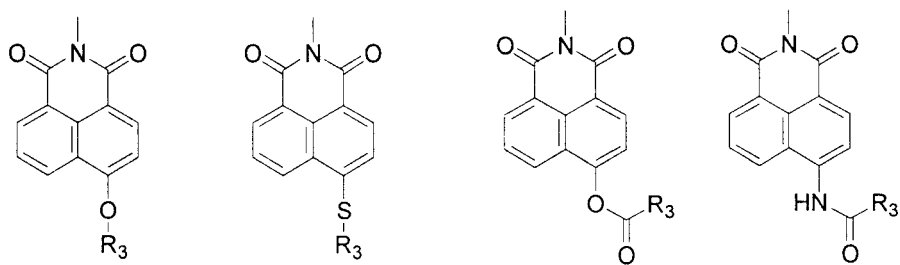
其中，X为氧原子或硫原子；

第(III)类：4位碳原子取代的萘酰亚胺基元



其中, $1 \leq p \leq 5$;

第(IV)类: 4位其他杂原子取代的萘酰亚胺基元

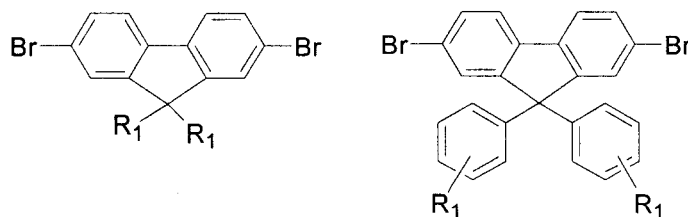


x 为萘酰亚胺基元含量, 满足 $0 < x \leq 1$, $m=1-20$, $n=1-300$;

本发明提供的蓝色电致发光高分子材料的制备方法主要涉及三种单体和一种共聚合反应:

(1). 2,7-双溴代芴及其衍生物单体的制备

2,7-双溴代芴及其衍生物单体的结构通式为:



2,7-双溴代茱及其衍生物单体包括两类：9,9-二烷基-2,7-双溴代茱单体和 9,9-二芳基-2,7-双溴代茱单体，其制备方法分别如下：

1) 9,9-二烷基-2,7-双溴代茱单体的制备

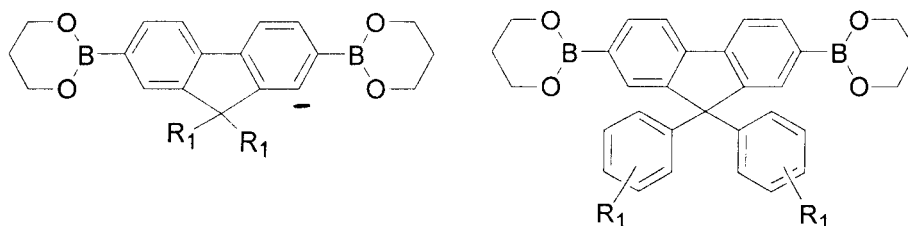
将 2,7-二溴代茱和过量的溴代烷烃溶于甲苯中，再加入氢氧化钠水溶液，在氮气保护下反应，将反应产物倒入水中，分离有机相，反复水洗数次后，干燥、浓缩，重结晶，获得 9,9-二烷基-2,7-二溴代茱；

2) 9,9-二芳基-2,7-双溴代茱单体的制备

首先，将 2,7-二溴代茱酮溶于乙醚中，在氮气保护下加入芳基格氏试剂，回流反应，制备出 9-羟基-9-芳基-2,7-二溴代茱，将 9-羟基-9-芳基-2,7-二溴代茱缓慢滴到芳烃的硫酸溶液中，回流反应，将反应产物倒入水中，分离有机相，反复水洗数次后，干燥、浓缩，重结晶，获得 9,9-二芳基-2,7-二溴代茱。

(2). 2,7-双硼酸酯茱及其衍生物单体的制备

2,7-双硼酸酯茱及其衍生物单体的结构通式为：



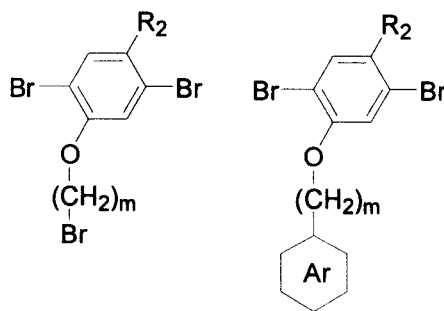
2,7-双硼酸酯茱及其衍生物单体的制备方法如下:

将正丁基锂在 $-78-0^{\circ}\text{C}$ 下加入到9,9-二取代-2,7-二溴代茱的四氢呋喃溶液中,搅拌反应,在 $-78-0^{\circ}\text{C}$ 下加入过量的硼酸三甲酯,室温搅拌反应,将反应混合物倒入水中,分离有机相,反复水洗数次后,干燥、浓缩,得到的产物用甲苯溶解,再加入摩尔比为2-3倍的1,3-丙二醇,回流,将反应产物倒入水中,分离有机相,反复水洗数次后,干燥、浓缩,乙醇重结晶,获得2,7-双硼酸酯茱及其衍生物。

(3). 双溴代萘酰亚胺衍生物单体的制备

双溴代萘酰亚胺衍生物单体主要包括双溴代苯单萘酰亚胺衍生物单体和双溴代苯双萘酰亚胺衍生物单体:

1) 双溴代苯单萘酰亚胺衍生物单体,其结构如下式中右式所示



其中 Ar 为萘酰亚胺衍生物基元;

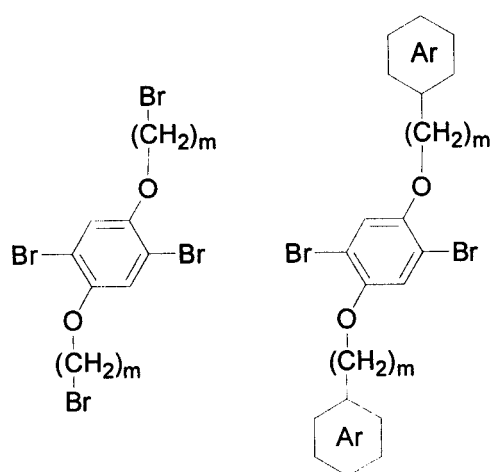
双溴代苯单萘酰亚胺衍生物单体的制备方法如下:

首先,将2-羟基-5-取代-1,4-二溴苯与摩尔比为1-3倍的碳原子数为m的双溴代烷烃溶于无水乙醇中,在摩尔比为1-10倍的氢氧化钾存在下回流2-10小时,制备出如上式中左式所示结构的2-(m-溴代烷氧基)-5-取代-1,4-二溴苯,将萘酰亚胺衍生物 Ar 溶于二甲

基亚砷中, 加入摩尔比为 1-10 倍的氢氧化钠, 然后加入摩尔比为 0.5—5 倍的 2-(m-溴代烷氧基)-5-取代-1,4-二溴苯, 在 20-150℃温度下反应 1-24 小时后, 用水终止反应, 分离有机相, 反复水洗数次后, 干燥、浓缩, 柱分离, 获得双溴代苯单萘酰亚胺衍生物单体。

2) 双溴代苯双萘酰亚胺衍生物单体, 其结构如下式中右式所示

示



其中 Ar 为萘酰亚胺衍生物基元;

双溴代苯双萘酰亚胺衍生物单体的制备方法如下:

首先, 将 2,5-二羟基-1,4-二溴苯与摩尔比为 2—10 倍的链节数为 m 的双溴代烷烃溶于无水乙醇中, 在摩尔比为 2—10 倍的氢氧化钾存在下回流 2—10 小时, 制备出如上式中左式所示结构的 2,5-二(m-溴代烷氧基)-1,4-二溴苯, 将萘酰亚胺衍生物 Ar 溶于二甲基亚砷中, 加入摩尔比为 0.5-10 倍的氢氧化钠, 然后加入摩尔比为 0.1—0.5 倍的 2,5-二(m-溴代烷氧基)-1,4-二溴苯在 20-150℃温度下反应 1-5 天后, 用水终止反应, 分离有机相, 反复水洗数次后, 干燥、浓缩, 柱分离, 获得双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体。

(4) 蓝色电致发光高分子材料的制备

蓝色电致发光高分子材料的制备采用 Suzuki 聚合反应，其制备方法如下：

将 2, 7-双硼酸酯苄衍生物单体、0.00001—1 摩尔比的双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体、0—1 摩尔比的 2, 7-双溴代苄衍生物单体溶解在甲苯中，然后加入摩尔比为 2—10 倍的 2.0M 碳酸钾水溶液。在氮气保护和 50—100 °C 温度下，加入 0.0005—0.1 摩尔比的四（三苯基膦）合钯，0—0.5 摩尔比的 Aliquat 336，反应 24—120 小时后，经氯仿萃取、水洗、干燥、浓缩，甲醇沉降、溶剂抽提、真空干燥，最后获得纤维状高分子材料。

说明书附图

图 1 是蓝色电致发光高分子的固态吸收光谱和荧光发射光谱。

图 2 是基于蓝色电致发光高分子的单层器件，结构为 ITO/PEDOT/蓝色电致发光高分子/Ca/Al 的电致发光光谱。

从图 1 中可以看出，该材料的最大吸收波长在 392nm；其荧光发射光谱有三个峰，分别在 430nm, 450nm, 467nm, 这三个峰的强度基本相同；从图 2 中可以看出，该材料的电致发光光谱的峰值在 467nm, 并且 428nm 还有一个肩峰。

具体实施方式

实施例 1：2-(2-(4-氨基-1,8-萘酰亚胺-9-基)乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯的合成

在氮气气氛保护下，将 2.12g(10mmol) 4-氨基-1,8-萘酰亚胺溶于 60 毫升二甲基亚砜，再向溶液中加入 0.56g (10 mmol) 粉末化的氢氧化钾，电磁搅拌下于 120℃ 反应十分钟，再向体系中逐渐加入

4.59g (10 mmol) 2-(2-溴乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯, 反应 14 小时, 氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 浓缩, 柱色谱分离产物, 得到纯中间产物 2-(2-(4-氨基-1,8-萘酰亚胺-9-)乙氧基-1-)-5-己氧基-1,4-二溴苯 3.59g, 产率 61%。

实施例 2: 2-(2-(4-二甲基氨基-1,8-萘酰亚胺-9-)乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯的合成

在氮气气氛保护下, 将 0.590g (1mmol) 2-(2-(4-氨基-1,8-萘酰亚胺-9-)乙氧基-1-)-5-己氧基-1,4-二溴苯溶于 30 毫升二甲基亚砜, 再向溶液中加入 0.12g (3mmol) 60%的氢化钠, 电磁搅拌下于 60℃反应 10 分钟, 然后向体系中加入 2.840g (20mmol) 碘甲烷, 反应 3 小时, 氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到纯中间产物 2-(2-(4-二甲基氨基-1,8-萘酰亚胺-9-)乙氧基-1-)-5-己氧基-1,4-二溴苯 0.506g, 产率 82%。

实施例 3: 2,5-二(6-(4-氨基-1,8-萘酰亚胺-9-)己氧基)-1,4-二溴苯的合成

在氮气气氛保护下, 将 1.06g (5mmol) 4-氨基-1,8-萘酰亚胺溶于 60 毫升二甲亚砜, 再向溶液中加入 0.84g (15mmol) 粉末化的氢氧化钾, 电磁搅拌下于 30℃反应十分钟, 再向体系中逐渐加入 1.366g (2.3 mmol) 2,5-二(6-溴己氧基)-1,4-二溴苯, 反应 14 小时, 氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到纯中间产物 2,5-二(6-(4-氨基-1,8-萘酰亚胺-9-)己氧基-1-)-1,4-二溴苯 1.027g, 产率 48%。

实施例 4: 2, 5-二(6-(4-二癸基氨基-1, 8-萘酰亚胺-9-) 己氧基)-1, 4-二溴苯的合成

在氮气气氛保护下, 将 0.856g (1mmol) 2, 5-二(6-(4-氨基-1, 8-萘酰亚胺-9-) 己氧基-1-)-1, 4-二溴苯溶于 30 毫升二甲基亚砜, 再向溶液中加入 0.201g (5mmol) 60%的氢化钠, 电磁搅拌下于 60℃反应 10 分钟, 然后向体系中加入 2.21g (10mmol) 1-溴癸烷, 反应 3 小时, 氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到纯中间产物 2, 5-二(6-(4-二癸基氨基-1, 8-萘酰亚胺-9-) 己氧基-1-)-1, 4-二溴苯 0.397g, 产率 28%。

实施例 5: 4-(9, 9-二己基芴基-2-)-1, 8-萘酰亚胺的合成

在氮气气氛保护下, 将 20.79g (55mmol) 9, 9-二己基芴基-2-一硼酸, 13.80g (50mmol) 4-溴-1, 8-萘酰亚胺, 13.80g (100mmol) 碳酸钾, 50ml 水, 200ml 甲苯, 0.231g (0.02 mmol) 四(三苯基膦)合钯的混合物在 80℃搅拌反应 3 小时, 氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 除去溶剂后用乙酸乙酯重结晶, 得到纯中间产物 4-(9, 9-二己基芴基-2-)-1, 8-萘酰亚胺 16.66g, 产率 63%。

实施例 6: 2-(6-(4-(9, 9-二己基芴基-2)-1, 8-萘酰亚胺-9-) 己氧基)-5-己氧基-1, 4-二溴苯的合成

在氮气气氛保护下, 将 5.29g (10.00mmol) 4-(9, 9-二己基芴基-2-)-1, 8-萘酰亚胺溶于 140 毫升二甲基亚砜, 再向溶液中加入 5.6g (100.0mmol) 粉末化的氢氧化钾, 电磁搅拌下于 30℃反应十分

钟，再向体系中逐渐加入 2.376g(4.00mmol) 2-(6-溴己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯，反应 14 小时，氯仿萃取后反复洗涤，干燥，过滤，柱色谱分离产物，得到纯中间产物 2-(6-(4-(9,9-二己基苄基-1)-1,8-萘酰亚胺-9-己氧基-1)-5-己氧基-1,4-二溴苯 2.196 g，产率 57%。

实施例 7：4-(吡啶基-N)-1,8-萘酰亚胺的合成

在氮气气氛保护下，将 2.76 g(10 mmol)4-溴-1,8-萘酰亚胺，5.01g (30 mmol)吡啶，4.14g (30 mmol)无水碳酸钾，0.095g(0.5 mmol)碘化亚铜，0.03g 18-冠-6，3 ml DMPU 的混合物在 150℃搅拌反应 20 小时。甲苯萃取产物，酸洗，氨水洗，水洗多次，干燥，过滤，除去溶剂后用氯仿重结晶，得到纯中间产物 4-(吡啶基-N)-1,8-萘酰亚胺 0.869g，产率 24%。

实施例 8：2-(2-(4-(吡啶基-N)-1,8-萘酰亚胺-9-乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯的合成

在氮气气氛保护下，将 0.362 g (1 mmol) 4-(吡啶基-N)-1,8-萘酰亚胺溶于 10 毫升二甲亚砜，再向溶液中加入 0.414g (3.0 mmol) 粉末化的氢氧化钾，电磁搅拌下于 50℃反应十分钟，再向体系中逐渐加入 0.459g (1.0mmol) 2-(2-溴乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯，反应 14 小时，氯仿萃取后反复洗涤，干燥，过滤，柱色谱分离产物，得到纯中间产物 2-(2-(4-(吡啶基-N)-1,8-萘酰亚胺-9-乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯 0.274 g，产率 37%。

实施例 9：2-(2-(4-甲氧基-1,8-萘酰亚胺-9-乙氧基)-5-

己氧基-1,4-二溴苯的合成

在氮气气氛保护下,将 2.27g(10.0mmol)4-甲氧基-1,8-萘酰亚胺溶于 60 毫升二甲基亚砜,再向溶液中加入 2.07g(15.0mmol)粉末化的氢氧化钾,电磁搅拌下于 50℃反应十分钟,再向体系中逐渐加入 2.754g(6.0mmol)2-(2-溴乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯,反应 14 小时,氯仿萃取后反复洗涤,干燥,过滤,柱色谱分离产物,得到纯中间产物 2-(2-(4-甲氧基-1,8-萘酰亚胺-9-)乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯 2.58 g,产率 71%。

实施例 10: 4-(4-甲氧基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

在氮气气氛保护下,将 15.10g (100 mmol)4-甲氧基苯基硼酸,24.80g (90 mmol)4-溴-1,8-萘酰亚胺,41.4g(300mmol)碳酸钾,150ml 水,300ml 甲苯,2.31g(2.0 mmol)四(三苯基膦)合钯的混合物在 50℃搅拌反应 3 小时,氯仿萃取后反复洗涤,干燥,过滤,除去溶剂后用乙酸乙酯重结晶,得到纯中间产物 4-(4-甲氧基苯基)-1,8-萘酰亚胺 10.6g,产率 39%。

实施例 11: 2,5-二(10-(4-(4-甲氧基苯基)-1,8-萘酰亚胺-9-)癸氧基)-1,4-二溴苯的合成

在氮气气氛保护下,将 0.606g (2.0mmol)4-(4-甲氧基苯基)-1,8-萘酰亚胺溶于 5 毫升二甲亚砜,再向溶液中加入 1.68g (3.0mmol)粉末化的氢氧化钾,电磁搅拌下于 50℃反应十分钟,再向体系中逐渐加入 0.565g(0.8mmol)2,5-二(10-溴癸氧基)-1,4-二溴苯,反应 14 小时,氯仿萃取后反复洗涤,干燥,过滤,柱色谱

分离产物，得到纯中间产物 2, 5-二(10-(4-(4-甲氧基苯基)-1, 8-萘酰亚胺-9-氧基)-1, 4-二溴苯 0.16 g. 产率 17%。

实施例 12:

在氮气保护下，向反应瓶中加入 0.2736g (0.499mmol) 9, 9-二辛基-2, 7-二溴代芴，0.2792g (0.5mmol) 9, 9-二辛基-2, 7-(三亚甲基硼酸酯基)芴，0.0007g (0.001mmol) 2-(2-(4-二甲基氨基-1, 8-萘酰亚胺-9-氧基)-5-己氧基)-1, 4-二溴苯，0.4140g (3.0mmol) 碳酸钾，1.5mL 水，7mL 甲苯，0.008g Aliquat 336 的混合物，在 80 °C 反应十分钟，然后向反应瓶中加入 0.0115g (0.01mmol) 四(三苯基膦)合钯，100 °C 搅拌反应 12 小时，反应混合物用氯仿溶解，三氯化铁水溶液洗一次，水洗多次，干燥，浓缩，然后用甲醇沉降三次，将产物置于索氏提取器，用丙酮抽提 24 小时，然后用氯仿溶解后在甲醇中沉降。产物真空干燥得淡黄色固体 0.253g，产率 65%。产物性能如下：数均分子量为 32,000，重均分子量为 62,000。将该聚合物在石英基底上旋涂所成的膜吸收光谱和荧光光谱见图 1。

单层器件（器件结构为：ITO/PEDOT/Polymer/Ca/Al）的组装条件为：采用预先清洗的 ITO 玻璃为阳极，随后旋涂一层导电高分子—聚噻吩衍生物（PEDOT）(50nm)。PEDOT 修饰后的 ITO 在 150 °C 下真空干燥 3 小时后，将浓度为 10 毫克/毫升聚合物的氯仿溶液在转速 1500 转/分钟的条件下载涂在 ITO 表面。随后，在高真空的条件下，蒸镀 10 nm 的金属钙和 100 nm 的金属铝。单层电致发光器件性能如下：启动电压 3.8 伏，最大亮度 8700cd/m²，最大电致发光效率为

4.2cd/A, 其电致发光光谱见图2, 它的色坐标(0.14, 0.17)。

实施例13:

在氮气保护下, 向反应瓶中加入0.2194g(0.4mmol)9, 9-二辛基-2, 7-二溴代芴, 0.2792g(0.5mmol)9, 9-二辛基-2, 7-(三亚甲基硼酸酯基)芴, 0.0617g(0.1mmol)2-(2-(4-二甲基氨基-1, 8-萘酰亚胺-9-乙氧基)-5-己氧基-1, 4-二溴苯), 0.138g(1.0 mmol)碳酸钾, 0.5ml 水, 5ml 甲苯, Aliquat 336 的混合物, 在80℃反应十分钟, 然后向反应瓶中加入0.0230g(0.02mmol)四(三苯基膦)合钯, 回流反应12小时, 反应混合物用氯仿溶解, 二氯化锡水溶液洗一次, 水洗多次, 干燥, 浓缩, 然后用甲醇沉降三次, 将产物置于索氏提取器, 用丙酮抽提24小时, 然后用氯仿溶解后在甲醇中沉降。产物真空干燥得淡黄色固体0.190g, 产率41%。产物性能如下: 数均分子量为32, 000, 薄膜紫外最大吸收为392nm, 固态荧光发射峰值为485nm。

单层器件组装条件同实施例12。单层电致发光器件性能如下: 启动电压11.6伏, 最大亮度541cd/m², 最大电致发光效率为0.68cd/A, 色坐标为(0.20, 0.38)。

实施例14:

在氮气保护下, 向反应瓶中加入0.2792g(0.5mmol)9, 9-二辛基-2, 7-(三亚甲基硼酸酯基)芴, 0.3085g(0.5mmol)2-(2-(4-二甲基氨基-1, 8-萘酰亚胺-9-乙氧基)-5-己氧基-1, 4-二溴苯), 0.138g(1.0 mmol)碳酸钾, 0.5ml 水, 5ml 甲苯, Aliquat 336 的混合物, 在80℃反应十分钟, 然后向反应瓶中加入0.0023g(0.002mmol)

四（三苯基膦）合钯，回流反应 12 小时，反应混合物用氯仿溶解，二氯化锡水溶液洗一次，水洗多次，干燥，浓缩，然后用甲醇沉降三次，将产物置于索氏提取器，用丙酮抽提 24 小时，然后用氯仿溶解后在甲醇中沉降。产物真空干燥得淡黄色固体 0.1732g，产率 41%。产物性能如下：数均分子量为 22,000，薄膜紫外最大吸收为 392nm，固态荧光发射峰值为 515nm。

单层器件组装条件同实施例 12。单层电致发光器件性能如下：启动电压 9.6 伏，最大亮度 1032cd/m²，最大电致发光效率为 0.99cd/A，色坐标为(0.26, 0.62)。

实施例 15:

在氮气保护下，向反应瓶中加入 0.2714g(0.49mmol)9, 9-二辛基-2, 7-二溴代芴，0.2792g (0.5mmol)9, 9-二辛基-2, 7-（三亚甲基硼酸酯基）芴，0.0153g(0.01mmol) 2, 5-二(6-(4-二癸基氨基-1, 8-萘酰亚胺-9-己氧基)-1, 4-二溴苯，2mL2M 碳酸钾水溶液，6ml 甲苯，0.008g Aliquat 336 的混合物，在 80℃反应十分钟，然后向反应瓶中加入 0.0230g(0.02mmol)四（三苯基膦）合钯，50℃搅拌反应 120 小时，反应混合物用氯仿溶解，水洗多次，干燥，浓缩，然后用甲醇沉降三次，将产物置于索氏提取器，用丙酮抽提 24 小时，然后用氯仿溶解后在甲醇中沉降。产物真空干燥得淡黄色固体 0.208g，产率 53%。产物性能如下：数均分子量为 18,000，薄膜紫外最大吸收为 380nm，固态荧光发射峰值为 450nm。

单层器件组装条件同实施例 12。单层电致发光器件性能如下：

启动电压 5.2 伏，最大亮度 13500cd/m^2 ，最大电致发光效率为 3.9cd/A ，色坐标为 (0.17, 0.17)。

实施例 16:

在氮气保护下，向反应瓶中加入 0.2715g (0.495mmol) 9, 9-二辛基-2, 7-二溴代芴，0.2792g (0.5mmol) 9, 9-二辛基-2, 7-（三亚甲基硼酸酯基）芴，0.0048g (0.005mmol) 2-(6-(4-(9, 9-二己基芴基-2)-1, 8-萘酰亚胺-9-己氧基)-5-己氧基-1, 4-二溴苯，2mL 2M 碳酸钾水溶液，10mL 甲苯，0.13g Aliquat 336 的混合物，在 80°C 反应十分钟，然后向反应瓶中加入四（三苯基磷）合钼， 90°C 搅拌反应 48 小时，然后 60°C 搅拌反应 24 小时。反应混合物用氯仿溶解，水洗多次，干燥，浓缩，然后用甲醇沉降三次，将产物置于索氏提取器，用丙酮抽提 24 小时。然后用氯仿溶解，在甲醇中沉降，产物真空干燥得淡黄色固体 0.2068g，产率 55%。产物性能如下：数均分子量为 28,000，薄膜紫外最大吸收为 392nm，固态荧光发射峰值为 434nm。

单层器件组装条件同实施例 12。单层电致发光器件性能如下：启动电压 3.4 伏，最大亮度 1430cd/m^2 ，最大电致发光效率为 0.9cd/A ，色坐标为 (0.16, 0.10)。

实施例 17

在氮气保护下，向反应瓶中加入 0.2467g (0.4498mmol) 9, 9-二辛基-2, 7-二溴代芴，0.2792g (0.5mmol) 9, 9-二辛基-2, 7-（三亚甲基硼酸酯基）芴，0.0002g (0.0002mmol) 2-(2-(4-(咔唑基-

N-1,8-萘酰亚胺-9-乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯, 1.38g (10mmol) 碳酸钾, 5mL 水, 5mL 甲苯, 0.0005g Aliquat 336 的混合物, 在 80℃反应十分钟, 然后向反应瓶中加入四(三苯基膦)合钯, 90℃搅拌反应 96 小时, 反应混合物用氯仿溶解, 水洗多次, 干燥, 浓缩, 然后用甲醇沉降三次, 将产物置于索氏提取器, 用丙酮抽提 24 小时, 然后用氯仿溶解后在甲醇中沉降。产物真空干燥得淡黄色固体, 产率。产物性能如下: 数均分子量为 28,000, 薄膜紫外最大吸收为 392nm, 固态荧光发射峰值为 460nm。

单层器件组装条件同实施例 12。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 3.5 伏, 最大亮度 6660cd/m², 最大电致发光效率为 3.00cd/A, 色坐标为(0.14, 0.19)。

实施例 18:

在氮气保护下, 向反应瓶中加入 0.2731g(0.498mmol)9,9-二辛基-2,7-二溴代芴, 0.2792g(0.5mmol)9,9-二辛基-2,7-(三亚甲基硼酸酯基)芴, 0.0012g(0.002mmol)2-(2-(4-甲氧基-1,8-萘酰亚胺-9-乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯, 0.414g(3.0mmol)碳酸钾, 1.5mL 水, 7mL 甲苯, 0.005g Aliquat 336 的混合物, 在 80℃反应十分钟, 然后向反应瓶中加入四(三苯基膦)合钯, 90℃搅拌反应 72 小时, 反应混合物用氯仿溶解, 水洗多次, 干燥, 浓缩, 然后用甲醇沉降三次, 将产物置于索氏提取器, 用丙酮抽提 24 小时, 然后用氯仿溶解后在甲醇中沉降。产物真空干燥得淡黄色固体 0.163g, 产率 42%。产物性能如下: 数均分子量为 21,000, 薄膜紫外

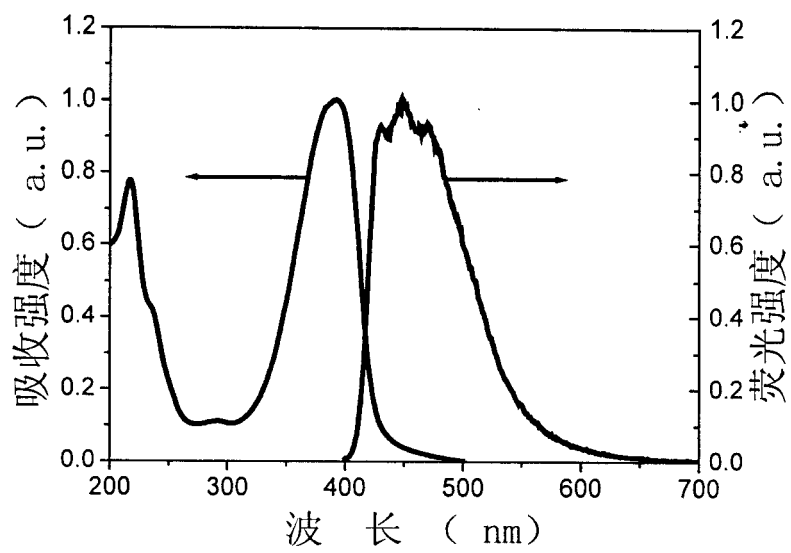
最大吸收为 392nm, 固态荧光发射峰值为 468nm。

单层器件组装条件同实施例 12. 单层电致发光器件性能如下:
启动电压 3.8 伏, 最大亮度 7230cd/m², 最大电致发光效率为
3.20cd/A, 色坐标为(0.15, 0.19)。

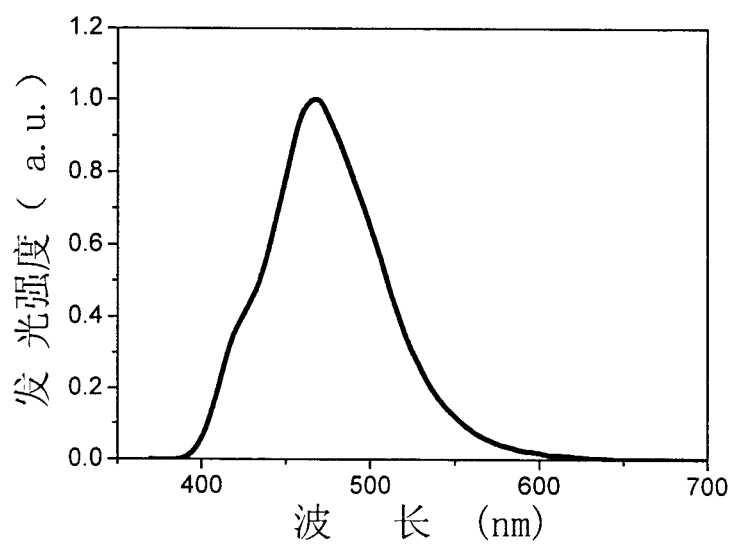
实施例 19:

在氮气保护下, 向反应瓶中加入 0.2192g(0.4mmol) 9, 9-二辛基-2, 7-二溴代芴, 0.2792g(0.5mmol) 9, 9-二辛基-2, 7-(三(三甲基硼酸酯基)芴), 0.1151g(0.1mmol) 2, 5-二(10-(4-(4-甲氧基苯基))-1, 8-萘酰亚胺-9-基)-1, 4-二溴苯, 0.414g(3mmol) 碳酸钾, 1.5mL 水, 5mL 甲苯, 0.08g Aliquat 336 的混合物, 在 80℃反应十分钟, 然后向反应瓶中加入 0.115g(0.01mmol) 四(三苯基膦)合钯, 90℃搅拌反应 12 小时, 反应混合物用氯仿溶解, 水洗多次, 干燥, 浓缩, 然后用甲醇沉降三次, 将产物置于索氏提取器, 用丙酮抽提 24 小时, 然后用氯仿溶解后在甲醇中沉降。产物真空干燥得淡黄色固体 0.323 g, 产率 72%。产物性能如下: 数均分子量为 26,000, 薄膜紫外最大吸收为 392nm, 固态荧光发射峰值为 498nm。

单层器件组装条件同实施例 16. 单层电致发光器件性能如下:
启动电压 3.8 伏, 最大亮度 2230cd/m², 最大电致发光效率为
1.40cd/A, 色坐标为(0.25, 0.47)。



附图 1



附图 2

专利名称(译)	蓝色电致发光高分子材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1295298C	公开(公告)日	2007-01-17
申请号	CN200410011312.9	申请日	2004-12-08
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
[标]发明人	王利祥 刘俊 程延祥 耿延候		
发明人	王利祥 刘俊 程延祥 耿延候		
IPC分类号	C09K11/06		
其他公开文献	CN1635047A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及蓝色电致发光高分子材料及其制备方法。基于深蓝色高分子可以向蓝光或蓝绿光荧光染料分子发生有效能量转移的物理思想，将具有高荧光量子效率的蓝光或蓝绿光荧光染料分子化学接枝到深蓝色高分子母体，分子水平分散，通过调节蓝光或蓝绿光荧光染料分子在深蓝色高分子母体的相对含量，实现深蓝色高分子向蓝光或蓝绿光荧光染料分子的部分或完全能量转移，增强蓝光或蓝绿光荧光染料分子基元发光，继而实现高分子材料的纯蓝色电致发光，构造出一类分子分散型蓝色电致发光高分子材料。

