

[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 200610043370.9

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 10 月 11 日

[11] 公开号 CN 1844302A

[22] 申请日 2006.3.28

[21] 申请号 200610043370.9

[71] 申请人 青岛科技大学

地址 266042 山东省青岛市李沧区郑州路 53 号

[72] 发明人 杨文君 陈 宁 徐 俊 王晓燕
王晓庆

[74] 专利代理机构 青岛联智专利商标事务所有限公司

代理人 宫乃斌

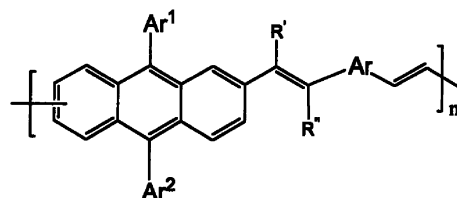
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 2 页

[54] 发明名称

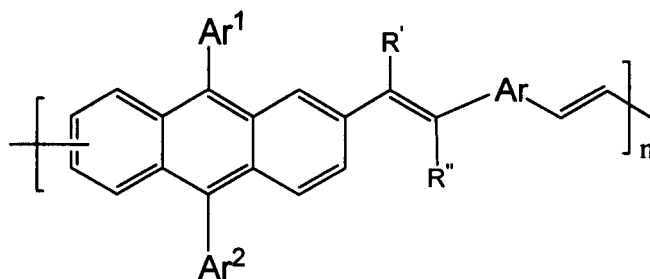
聚(2,6)-及聚(2,7)-蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料及其制备方法

[57] 摘要

一种聚(2,6)-及聚(2,7)-蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料及其制备方法。它是 2,6-及 2,7-蒽基乙烯结构单元构成的共轭聚合物,结构式中的 Ar^1 , Ar^2 和 Ar 分别是 6 到 46 个碳原子的芳基或取代芳基,或分别是 4 到 36 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基;或者 Ar^1 , Ar^2 分别是氢原子、氰基、卤原子、1 到 20 个碳原子的烷氧基、二烷氨基、烷硅基或烷硫基; R' 和 R'' 各自分别是氢原子和氰基,或一个为氢原子另一个为氰基。方法为碱催化下的 Gilch 聚合、Heck 偶合或 Wittig 反应。它有良好的溶解性、效率和热稳定性,发光颜色可通过引入的 Ar^1 , Ar^2 , 特别是 Ar 基团来调节。其它电光性能也可以用 Ar 基团,包括 Ar^1 , Ar^2 的变化调节。可广泛应用于电致发光装置中。

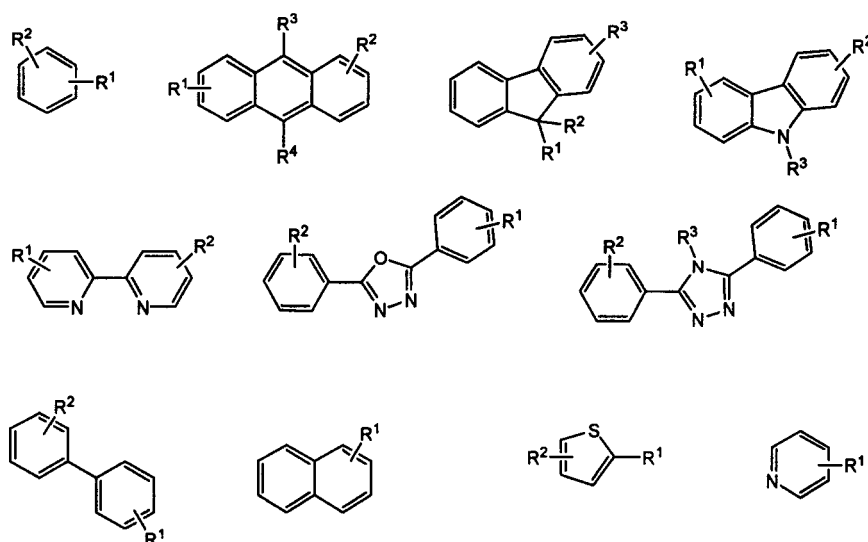


1. 一种聚(2,6)-及聚(2,7)-蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料,其特征在
于它是 2,6-及 2,7-蒽基乙烯结构单元构成的共轭聚合物,具有下面之结构式
I:



其中 Ar¹, Ar² 和 Ar 各自分别是 6 到 46 个碳原子的芳基或取代芳基; 或者 Ar¹, Ar² 和 Ar 各自分别是 4 到 36 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基; 或者 Ar¹, Ar² 各自分别是氢原子、氰基、卤原子、1 到 20 个碳原子的烷氧基、二烷氨基、烷硅基或烷硫基; R' 和 R'' 各自分别是氢原子和氰基, 或一个为氢原子另一个为氰基。

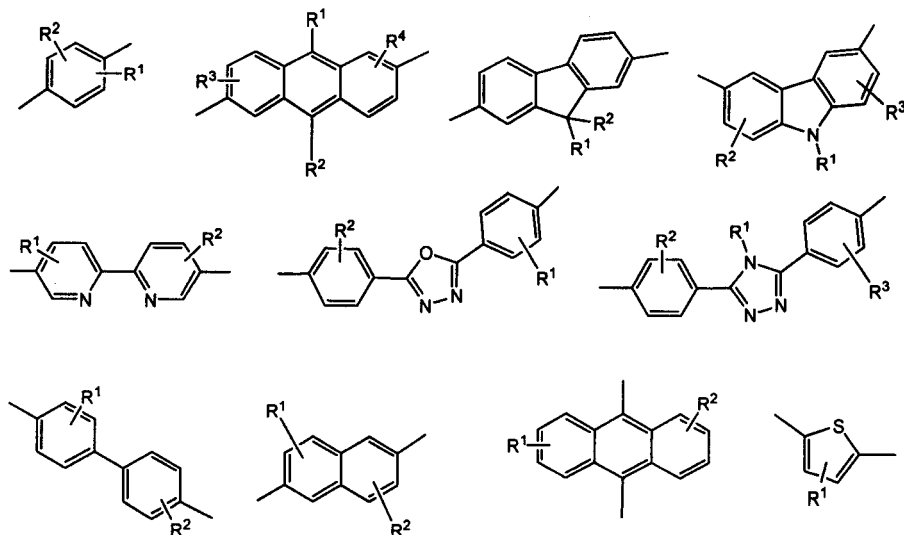
2. 按照权利要求 1 所述的聚(2,6-)及聚(2,7)-蒽基乙烯衍生物构成
发光层的电致发光材料,其特征在 Ar¹, Ar² 各自代表下列结构式之一或它
们的组合:



其中: 取代基 R¹, R², R³, R⁴ 可以是氢、氰基、卤原子; 或者 1 到 20 个
碳原子的烷氧基、二烷氨基、烷硫基或烷硅基; 或者 R¹, R², R³ 是 6-36 个碳

原子的芳基或取代芳基，或者 4 到 36 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的聚(2, 6-)及聚 2, 7-蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料，其特征在于其中 Ar 代表下列结构式之一或它们的组合：



其中：取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 可以是氢、氰基、卤原子；或者 1 到 20 个碳原子的烷氧基、二烷氨基、烷巯基或烷硅基；或者 R^1 、 R^2 、 R^3 是 6-36 个碳原子的芳基或取代芳基，或者 4 到 36 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基。

4. 一种按照权利要求 1 所述的聚(2, 6-)及聚 2, 7-蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料的制备方法，其特征在于可以用碱催化下的 Gilch 聚合、Heck 偶合或 Wittg 反应方法制备。

聚(2,6)-及聚(2,7)-噻基乙烯衍生 物作为电致发光材料及其制备方法

技术领域

本发明属于电致发光材料技术领域,更明确地说涉及聚(2,6-)及聚2,7-噻基乙烯衍生物作为电致发光材料及其制备方法。

背景技术

自1990年J. H. Burroughes等(J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes “Light-emitting diodes based on conjugated polymers”, Nature 347, 539)发表PPV可作为聚合物电致发光材料以来,聚合物电致发光材料及其器件的研究和开发成为热点。发光二极管(LED)是电致发光装置的典型代表,它能在外加电场作用下发射可见光。目前,有机聚合物和有机小分子已被用来制造发光二极管,有机材料制造的发光二极管具有优于其它技术的几个优点,如更简单的制造工艺、低工作电压和制造大面积、全彩色显示器的可能性。有机聚合物还能提供优于有机小分子的重要加工优点,特别是对于大面积或可挠曲电致发光显示器,借助溶液浇铸方法很容易地制备高质量的聚合物膜。

共轭聚合物是一类沿着聚合物主链有伸展 π 键共轭而成的高分子。在光或电场作用下,它们的 π 电子可以发生离域或激发,产生的电子和空穴复合释放的能量可以转化为光的形式。为了提高聚合物溶解性,二烷氧基取代的PPV如MEH-PPV,聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯基乙烯]已经被开发出来(F. Wudl et al., US Patent No. 5 189 136 (1993))。为了改进器件性能,已通过器件结构、阴极材料选择和材料化学与物理改性等提高了电致发光效率。已被研究的其它共轭聚合物主要有聚二烷基苄(Y. Ohmori et al., Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 1991, 20, L1941)、聚噻吩(Y. Ohmori et al., Solid State Commun. 1991, 80, 605)、聚对苯(PPP)(G. Grem et al., Adv. Mater. 1992, 4, 36)等。

电致发光装置主要由阴极、阳极和发光层组成。电致发光是由于阴极注入的电子和阳极注入的空穴在发光材料层中进行电子-空穴对复合而引起

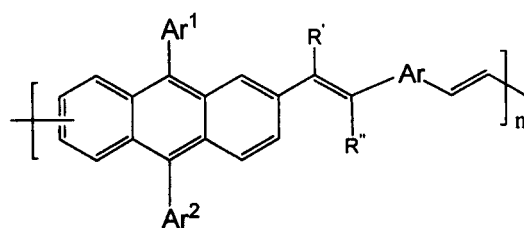
的。高效的光输出既有赖于有效和高荧光性材料，也有赖于制备良好溶解性的高分子量聚合物以获得高质量的聚合物膜。蒽是高荧光性高热稳定性的稠环芳烃分子，郑世莺等用 9, 10-二芳基蒽有机小分子衍生物作为发光材料制备高效光输出和高操作稳定性电致发光装置（美国专利 US-5, 935, 721 和 US-5, 972, 247），在 2003 年公开的中国专利 CN 1407054A 中，郑世莺等通过芳香族二硼酸酯和芳香族二溴化物在钯催化下进行 Suzuki 偶联反应，制备了蒽基聚合物（聚蒽）作为发光材料的电致发光装置。作为一个类比，这些蒽基聚合物相当于苯基聚合物中的聚苯（PPP），而本发明中的蒽基聚合物则相当于苯基聚合物中的 PPV 和 MEH-PPV，这些蒽基聚合物（聚蒽基乙烯）是采用 Gilch 聚合或 Heck 偶合或 Wittg 反应制备的，优选 Gilch 聚合方法制备高分子量的蒽基聚合物。

发明内容

本发明的目的，在于提供一种聚（2, 6-）及聚（2, 7）-蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料及其制备方法。它不但是提供用于聚合物电致发光装置的新型蒽基发光聚合物材料，并且提供不同能带隙的发光聚合物，这些聚 2, 6-或 2, 7-蒽基乙烯均聚物或含有这些蒽基乙烯结构单元的共聚物，能发射较宽的颜色范围。

本发明所提供的电致发光材料具有包括良好的溶解性、效率和热稳定性等很多优点。聚合物的发光颜色可以容易地通过引入所需的 Ar^1 , Ar^2 ，特别是 Ar 基团来调节。而且，其它电光性能也可以用 Ar 基团，包括 Ar^1 , Ar^2 基团的变化来进行调节。本发明的材料可用于制作电致发光装置，也可以用作其它光电材料的主体材料。

为了达到上述目的，本发明聚（2, 6-）及聚 2, 7-蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料是含有 2, 6 及 2, 7-蒽基乙烯结构单元的共轭聚合物，具有下面之结构式 I：

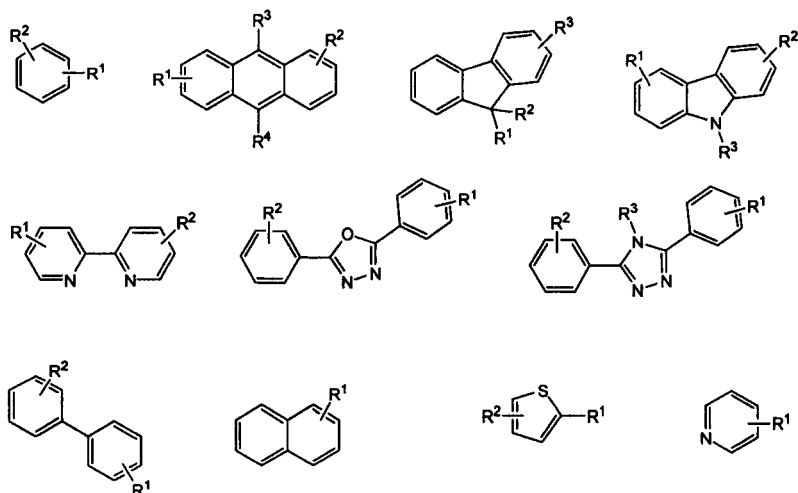


结构式 I

其中 Ar^1 , Ar^2 和 Ar 各自分别是 6 到 46 个碳原子的芳基或取代芳基; 或者 Ar^1 , Ar^2 和 Ar 各自分别是 4 到 36 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基; 或者 Ar^1 , Ar^2 各自分别是氢原子、氰基、卤原子、1 到 20 个碳原子的烷氧基、二烷氨基、烷硅基或烷硫基; R' 和 R'' 各自分别是氢原子和氰基, 或一个为氢原子另一个为氰基。

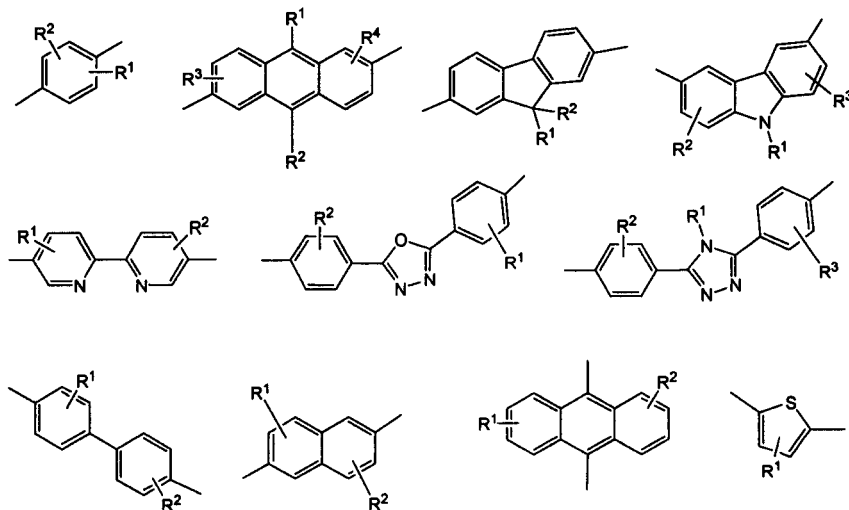
Ar 基团, 包括 Ar^1 , Ar^2 基团的引入, 有如下特征: 进一步提高聚合物的溶解性; 获得平衡的电子-空穴注入和电荷载体的复合; 改进电子或空穴的传输能力; 改进聚合物的发光颜色。

结构式 I 中 Ar^1 , Ar^2 各自代表下列结构式之一或它们的组合:



其中: 取代基 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 可以是氢、氰基、卤原子; 或者 1 到 20 个碳原子的烷氧基、二烷氨基、烷硫基或烷硅基; 或者 R^1 , R^2 , R^3 是 6-36 个碳原子的芳基或取代芳基, 或者 4 到 36 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基。

结构式 I 中 Ar 代表下列结构式之一或它们的组合:



其中：取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 可以是氢、氰基、卤原子；或者 1 到 20 个碳原子的烷氧基、二烷氨基、烷巯基或烷硅基；或者 R^1 、 R^2 、 R^3 是 6-36 个碳原子的芳基或取代芳基，或者 4 到 36 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基。

结构式 I 所述的聚(2, 6-)及聚 2, 7-蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料的制备方法，可以用碱催化下的 Gilch 聚合、Heck 偶合或 Wittg 反应等方法制备。

聚合方法和用于本发明的所得聚合物的分子量仅仅是说明性的。聚合物可以用碱催化下的 Gilch 聚合、Heck 偶合及 Wittg 反应等方法制备。示例性的聚合物和单体合成技术路线及其表征在实施例 1 中。这些仅仅是说明性的，只要制备的聚合物满足以下通式的任何单体和聚合方法都可以使用。

本发明提供了如结构式 I 所示的含有 2, 6-或 2, 7-蒽基乙烯结构单元并具有良好的溶解性和热稳定性的蒽基发光共轭聚合物，聚合物主链中的刚性生色团增加了聚合物骨架的刚性，并且提高了热性能。含有这些生色团的聚合物是高荧光的和高效的发光材料。结构式 I 所示的聚合物是采用 Gilch 聚合或 Heck 偶合或 Wittg 反应制备的。2, 6(2, 7)-蒽基乙烯均聚物或其共聚物优选 Gilch 聚合。这也仅仅是说明性的，只要制备的聚合物满足结构式 I 所示结构的任何单体和聚合方法都可以使用。

本发明提供了一种聚(2, 6-)及聚 2, 7-蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料及其制备方法。它不但是提供用于聚合物电致发光装置的新型蒽基发光聚合物材料，并且提供不同能带隙的发光聚合物，这些聚 2, 6-或 2, 7-蒽基乙烯均聚物或含有这些蒽基乙烯结构单元的共聚物，能发射较宽的颜色范围。

本发明所提供的电致发光材料具有包括良好的溶解性、效率和稳定性等很多优点。聚合物的发光颜色可以容易地通过引入所需的 Ar^1 、 Ar^2 ，特别是 Ar 基团来调节。而且，其它电光性能也可以用 Ar 基团，包括 Ar^1 、 Ar^2 基团的变化进行调节。本发明的材料也可以用作其它光电材料的主体材料。

本发明提供的蒽基聚合物已被用在电致发光装置中。该装置由一个阳极、一个阴极和一个置于阳极和阴极之间的聚合物发光层构成。它们可以是多层结构、双层结构和单层结构，如：在透明阳极和金属阴极之间有一个发射层，发射层既是电致发光介质也是电荷载体层，这样的电致发光装置为单

层结构，可以使用本发明的聚合物作发射层。

双层结构电致发光装置，包括一个靠近阳极层的空穴传输层和一个靠近空穴传输层的电子传输层，电子传输层也是产生电致发光的发射层，阴极靠近电子传输层。空穴传输层和电子传输层一起构成电致发光介质，此装置可以使用本发明的聚合物作发射层。

多层结构电致发光装置的电致发光介质由空穴传输层、发射层和电子传输层一起构成，空穴传输层靠近阳极，电子传输层靠近阴极，在空穴传输层和电子传输层之间有一个发射层。发射层产生电致发光，此装置可以使用本发明的聚合物作发射层。

上述结构描述仅仅用于说明本发明，发射层的厚度可以在 10-1000 nm 内变化。

附图说明

图 1 表示聚合物 4 的吸收、发射、光致发光光谱。

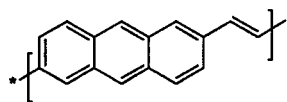
图 2 表示聚合物 20 的吸收、发射、光致发光光谱。

图 3 表示由聚合物 4 和聚合物 20 制造的单层电致发光装置的电致发光光谱。

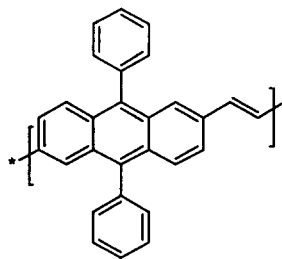
图 4 为本发明电致发光材料的结构式通式。

具体实施方式示例

实施例 1。一种聚（2，6-）及聚 2，7-蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料，其结构式见下列之聚合物 1。



聚合物 1

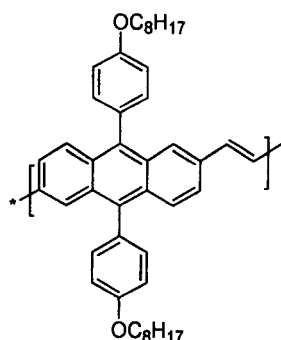


聚合物 2

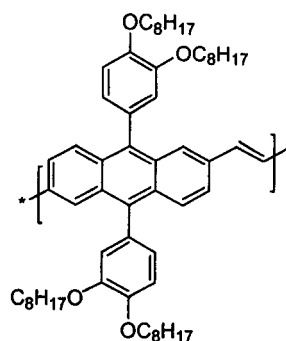
实施例 2。一种聚（2，6-）及聚 2，7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光材料，其结构式见上列之聚合物 2。

实施例 3。一种聚（2，6-）及聚 2，7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光

材料，其结构式见下列之聚合物 3。



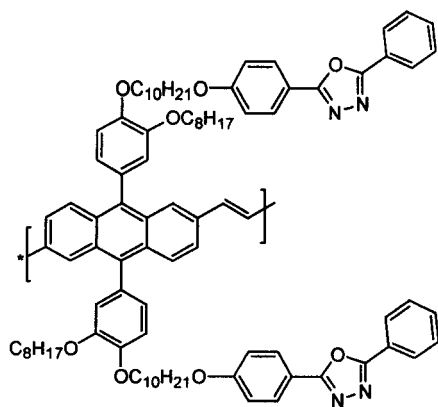
聚合物 3



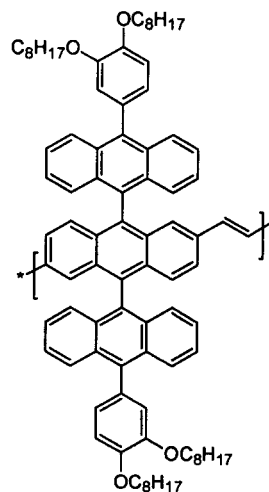
聚合物 4

实施例 4。一种聚(2,6-)及聚2,7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光材料，其结构式见上列之聚合物 4。

实施例 5。一种聚(2,6-)及聚2,7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光材料，其结构式见下列之聚合物 5。



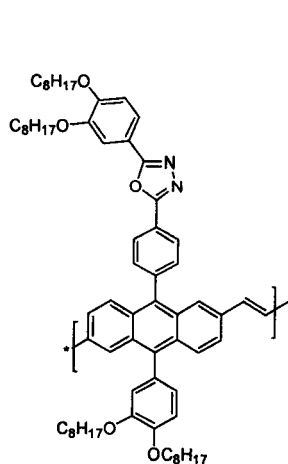
聚合物 5



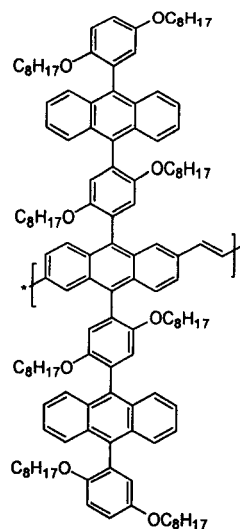
聚合物 6

实施例 6。一种聚(2,6-)及聚2,7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光材料，其结构式见上列之聚合物 6。

实施例 7。一种聚(2,6-)及聚2,7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光材料，其结构式见下列之聚合物 7。



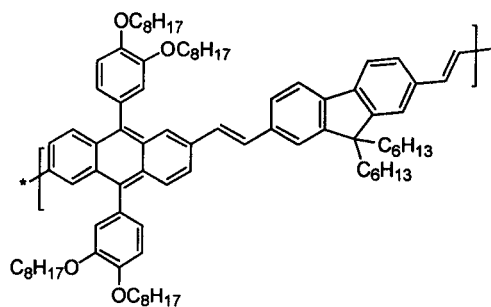
聚合物 7



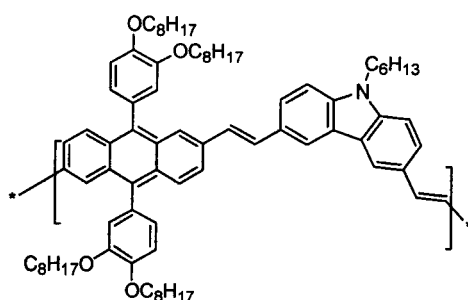
聚合物 8

实施例 8。一种聚(2, 6-)及聚 2, 7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光材料, 其结构式见上列之聚合物 8。

实施例 9。一种聚(2, 6-)及聚 2, 7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光材料, 其结构式见下列之聚合物 9。



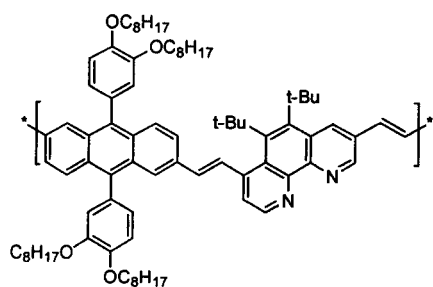
聚合物 9



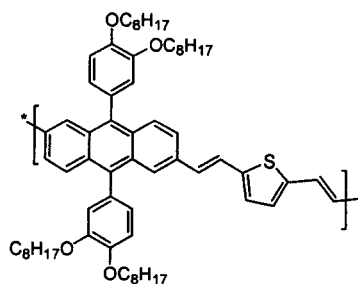
聚合物 10

实施例 10。一种聚(2, 6-)及聚 2, 7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光材料, 其结构式见上列之聚合物 10。

实施例 11。一种聚(2, 6-)及聚 2, 7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光材料, 其结构式见下列之聚合物 11。



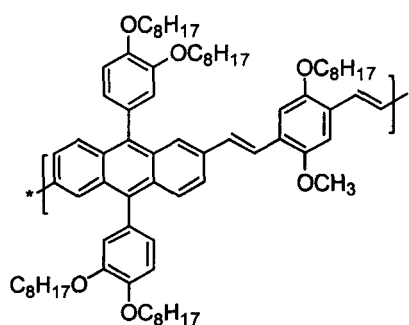
聚合物 11



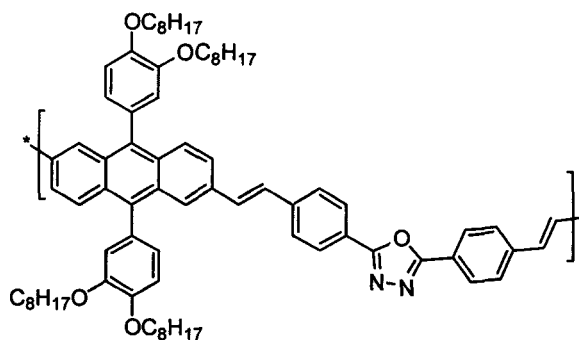
聚合物 12

实施例 12。一种聚(2,6-)及聚 2,7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光材料,其结构式见上列之聚合物 12。

实施例 13。一种聚(2,6-)及聚 2,7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光材料,其结构式见下列之聚合物 13。



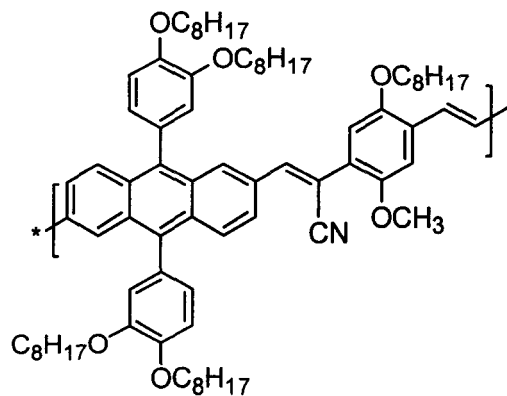
聚合物 13



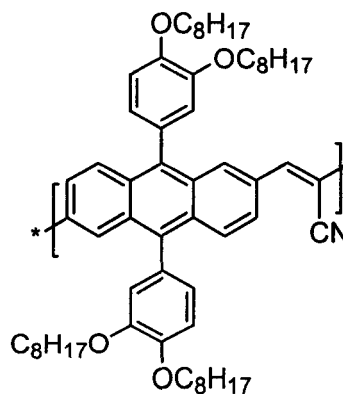
聚合物 14

实施例 14。一种聚(2,6-)及聚 2,7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光材料,其结构式见上列之聚合物 14。

实施例 15。一种聚(2,6-)及聚 2,7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光材料,其结构式见下列之聚合物 15。



聚合物 15

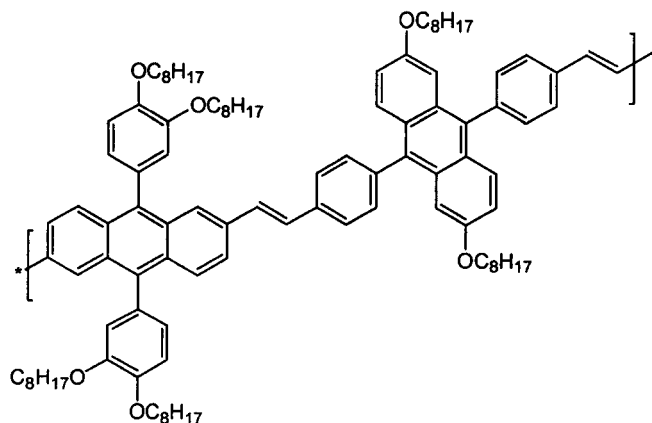


聚合物 16

实施例 16。一种聚(2,6-)及聚 2,7-蒽基乙烯衍生物构成的电致发光材料,其结构式见上列之聚合物 16。

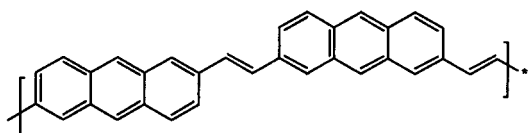
实施例 17。一种聚(2,6)-蒽基乙烯及聚(2,7)-蒽基乙烯衍生物构成的

电致发光材料，其结构式见下列之聚合物 17。



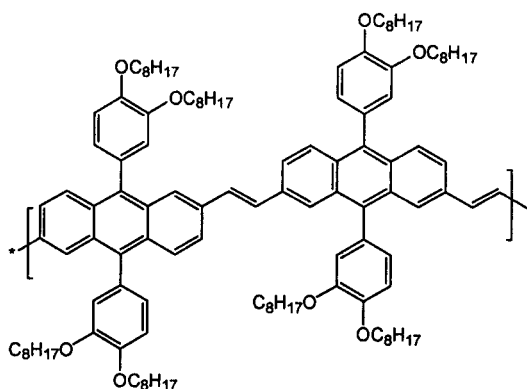
聚合物 17

实施例 18。一种聚(2,6-)及聚 2,7-蒽基乙烯衍生物构作为电致发光材料，其结构式见下列之聚合物 18。



聚合物 18

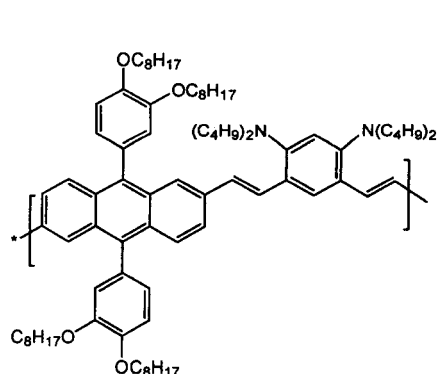
实施例 19。一种聚(2,6-)及聚 2,7-蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料，其结构式见下列之聚合物 19。



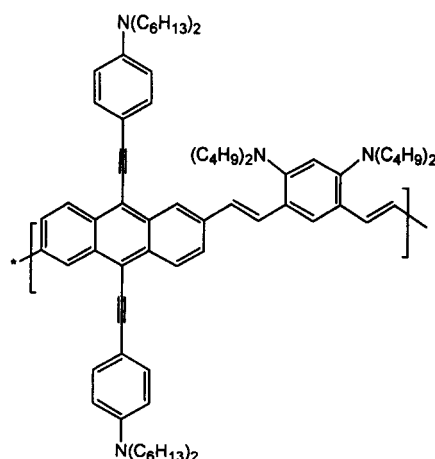
聚合物 19

实施例 20。一种聚(2,6-)及聚 2,7-蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料，其结构式见下列之聚合物 20。

实施例 21。一种聚(2,6-)及聚 2,7-蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料，其结构式见下列之聚合物 21。



聚合物 20



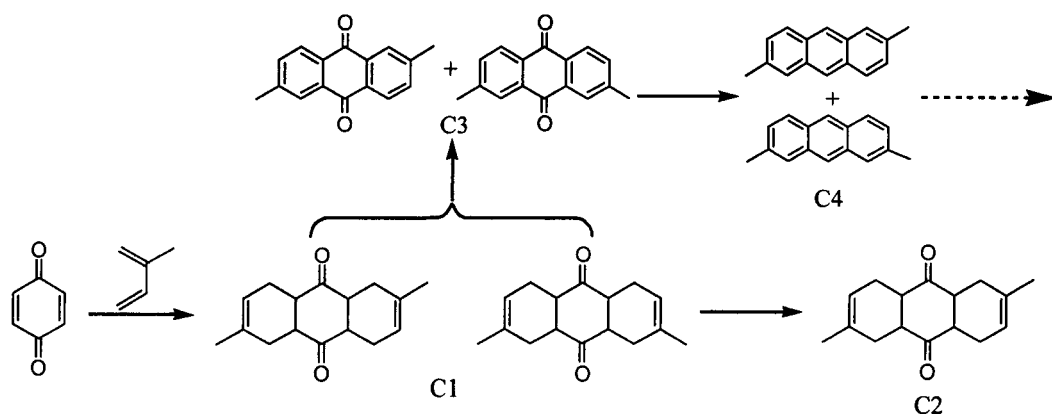
聚合物 21

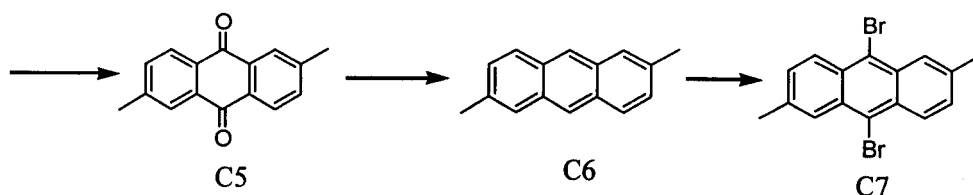
上述实施例 1~21 可广泛应用于制作电致发光装置。优选的电致发光装置结构是单发光层结构，它包括一个阳极、一个阴极和单层电致发光介质。这个电致发光层既是发射层，也能够传输电子和空穴。此层可以包括以上实施例 1~21 聚合物中的一种或多种聚合物的混合物；或用一种或多种荧光染料、磷光材料或其它发光材料掺杂的本发明之聚合物。

实施例 1~21 的电致发光材料具有包括良好的溶解性、高的发光效率和高的热稳定性等很多优点。聚合物的发光颜色可以容易地通过引入所需的 Ar^1 , Ar^2 , 特别是 Ar 基团来调节。而且，其它电光性能也可以用 Ar 基团，包括 Ar^1 , Ar^2 基团的变化进行调节。本发明的材料也可以用作其它光电材料的主体材料。

上面提及的聚合物可以通过旋转涂覆或喷墨打印聚合物溶液的方法沉积成高质量的透明膜，优选旋转涂覆技术和单电致发光介质层。

示例性的单体和聚合物合成路线如方案 1-3 及其说明：





方案 1

方案 1 中化合物 C1 由 1, 4-对苯醌 35 克、异戊二烯 80 毫升和乙醇 350 毫升加入 1000 毫升单口烧瓶中, 剧烈加热搅拌回流反应 30-40 小时后在冰水中冷却, 过滤得白色固体结晶物 C1, 收率 68 %。

化合物 C2 由 C1 经乙醇重结晶二次得到。

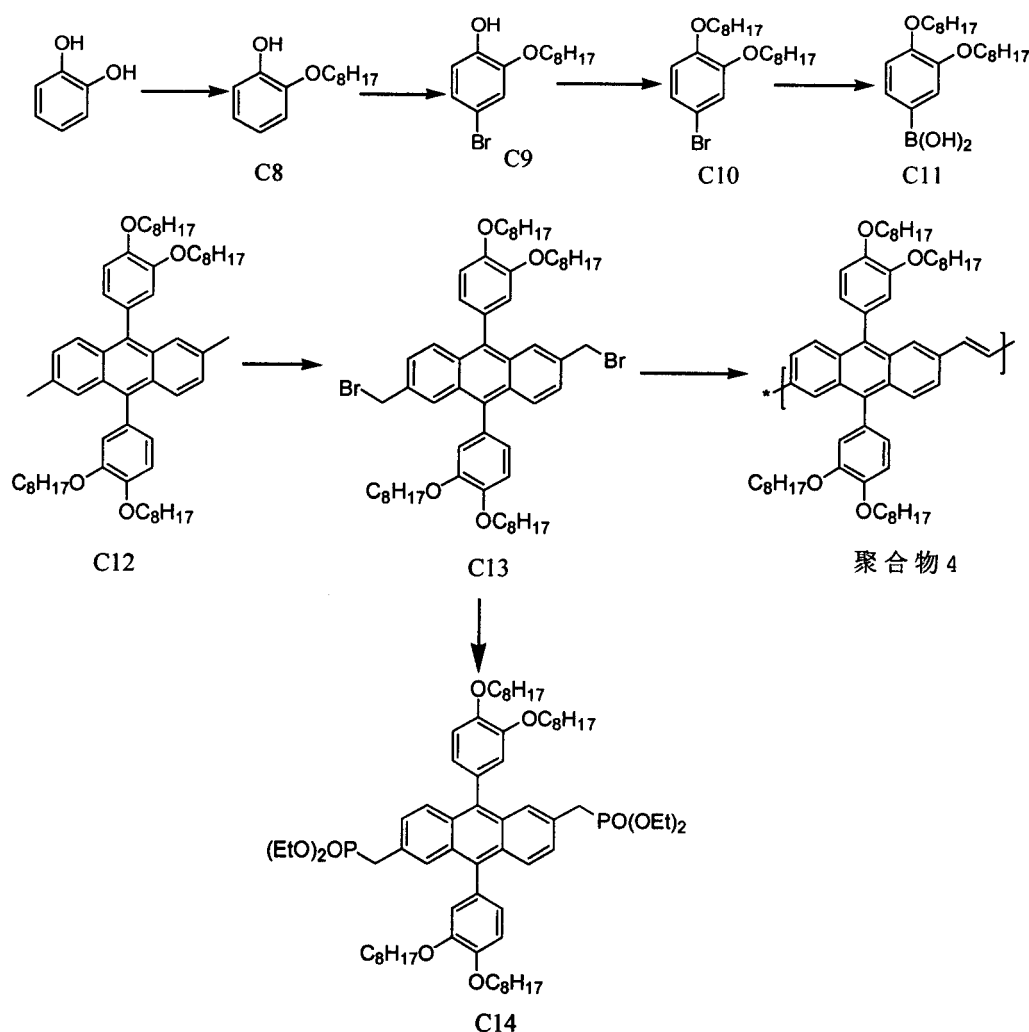
化合物 C3 由 C1 溶于 4%KOH 后在鼓入空气下于 40-50 °C 度反应 8 小时, 产物用乙醇滤洗, 干燥给出, 收率 91 %, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.18 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 8.08 (s, 2H), 7.58 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 2.53 (s, 6H);

化合物 C4 由化合物 C3 之 15 克加入 200 毫升氨水中, 再加入 0.05-0.15 克硫酸铜和 10 克锌粉, 搅拌该混合物并升温至 80°C 反应 6 小时。冷却过滤并水洗, 固体物用丙酮浸取, 浸取液蒸干后加入丙醇溶解, 溶液用盐酸酸化, 过滤并用甲醇滤洗, 干燥得到, 产率 67 %, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.33 (s, 1H), 8.27 (s, 2H), 8.21 (s, 1H), 7.89 (d, 4H, $J = 9.0$ Hz), 7.73 (d, 4H, $J = 9.0$ Hz), 7.28 (dd, 4H, $J_1 = 9.0$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz), 2.54 (s, 12H);

化合物 C5 按化合物 C3 方法制备, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.18 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 8.08 (s, 2H), 7.58 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 2.53 (s, 6H);

化合物 C6 按化合物 C4 方法制备, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.27 (s, 2H), 7.88 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 7.73 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 7.28 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 2.54 (s, 6H);

化合物 C7 由化合物 C6 之 2.1 克 (10.2 mmol) 溶于 30 毫升二氯甲烷后滴加到含有 1.1 毫升 3.3 克 (20.6) 溴的 200 毫升二氯甲烷中, 常温搅拌反应 2 小时后除去溶剂, 加入甲醇搅拌过滤, 干燥得到 (收率 94 %) 3.5 克, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.42 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 8.28 (s, 2H), 7.42 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 2.60 (s, 6H).



方案 2

方案 2 中化合物 C8: 邻苯二酚 11.1 克、2-乙基己基溴 17.5 克、碳酸钾 20 克加入 100 毫升 DMF 中, 80 °C 下搅拌反应 16 小时后用乙醚萃取, 水洗三次, 有机相用硫酸镁干燥后除去溶剂, 干燥得到 (含有少量二取代物, 收率 73 %) 15.2 克, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6.94 (d, 2H, $J=9.0$ Hz), 6.85 (m, 3H), 5.61 (s, 1H), 3.93 (d, 2H, $J=6.0$ Hz), 1.77 (m, 1H), 1.48 (m, 4H), 1.33 (m, 4H), 0.94 (m, 6H);

化合物 C9 由化合物 C8 之 9.6 克 (43.2 mmol) 溶于干燥的 80 毫升 DMF 中, NBS 7.7 克 (43.2 mmol) 溶于 30 毫升 DMF, 将两溶液于 0 °C 搅拌混合, 反应 2 小时后加入水, 用乙醚萃取, 水洗三次后蒸出溶剂得到 (收率 92 %) 12 克, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6.97 (m, 2H), 6.80 (d, 1H, $J=9.0$ Hz), 5.54 (s, 1H), 3.90 (d, 2H, $J=6.0$ Hz), 1.77 (m, 1H), 1.45 (m, 4H), 1.33 (m, 4H), 0.94 (m, 6H);

化合物 C10 由化合物 C9 之 8.3 克、2-乙基己基溴 6.5 克、碳酸钾 7 克加入 70 毫升 DMF 中, 80 °C 下搅拌反应 16 小时后用乙醚萃取, 水洗三次,

硫酸镁干燥后除去溶剂，加入甲醇搅拌过滤，干燥得到（收率 85 %） 9.7 克，¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) , δ (ppm): 6.80 (d, 1H, J = 9.0 Hz), 6.72 (s, 1H), 6.68 (d, 1H, J = 9.0 Hz), 3.85 (m, 4H), 2.54 (t, 2H, J = 7.5 Hz), 1.75 (m, 2H), 1.50 (m, 8H), 1.34 (m, 8H), 0.94 (m, 12H);

化合物 C11: 在氮气保护下，将化合物 C10 之 7.5 克 (18.2 mmol) 溶于无水 50 毫升 THF 并置于干冰-丙酮浴中，滴加 13 毫升正丁基锂 (1.6 M 正己烷溶液)，搅拌反应 1 小时后加入 3 毫升三甲基硼酸酯，10 分钟后升至室温继续搅拌反应 10 小时，再加入 2M 盐酸终止反应后用乙醚萃取，水洗三次，硫酸镁干燥后除去溶剂，经柱色谱（乙酸乙酯/正己烷）分离后得到（收率 71 %） 4.8 克，¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) , δ (ppm): 7.82 (d, 1H, J = 9.0 Hz), 7.68 (s, 1H), 6.90 (d, 1H, J = 9.0 Hz), 4.01 (d, 2H, J = 6.0 Hz), 3.96 (d, 2H, J = 6.0 Hz), 1.81 (m, 4H), 1.52 (m, 8H), 1.36 (m, 8H), 0.94 (m, 12H).

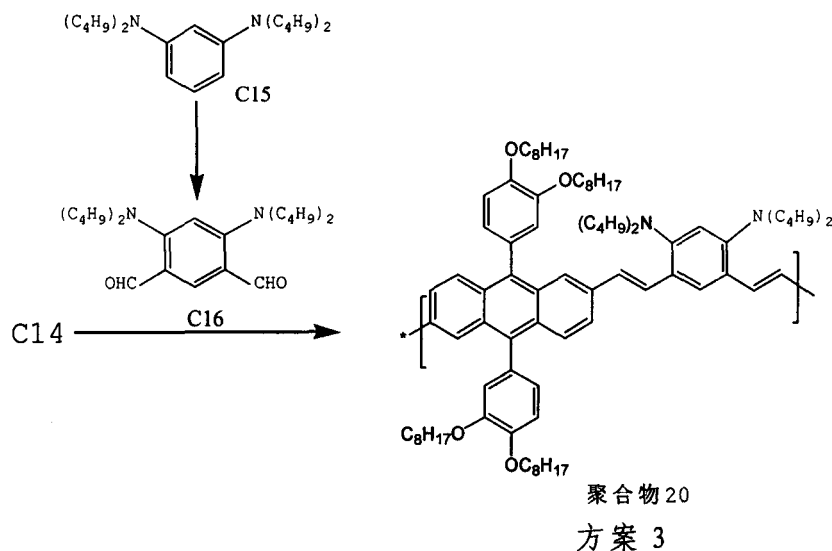
化合物 C12: 在氮气保护下，将装有化合物 C11 4.6 克 (12 mmol)、化合物 C7 1.82 克 (5 mmol)、四-(三苯基磷) 钯 0.82 克 (0.71 mmol) 的双口烧瓶中加入甲苯 50 毫升和 60 毫升 2M 碳酸钠水溶液，加热回流搅拌反应 24 小时后分出有机层，硫酸镁干燥后除去溶剂，经柱色谱（二氯甲烷/正己烷）分离后得到（收率 92 %） 4.0 克，¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) , δ (ppm): 7.66 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 7.50 (s, 2H), 7.17 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 7.11 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 6.97 (m, 4H), 4.04 (d, 4H, J = 6.0 Hz), 3.85 (d, 4H, J = 6.0 Hz), 2.41 (s, 6H), 1.88 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.48 (m, 16H), 1.33 (m, 16H), 0.97 (m, 24H);

化合物 C13: 在氮气保护下，将化合物 C12 之 3.2 克 (3.6 mmol)、NBS 1.4 克 (7.9 mmol)、BP096 毫克 (0.4 mmol) 溶于 80 毫升四氯化碳，回流搅拌反应 3 小时后除去溶剂，残余物经短柱色谱（二氯甲烷/正己烷）分离后得到（收率 73 %） 2.7 克，¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) , δ (ppm): 7.78 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 7.72 (s, 2H), 7.36 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 7.10 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 6.94 (m, 4H), 4.56 (s, 4H), 4.04 (d, 4H, J = 6.0 Hz), 3.85 (d, 4H, J = 6.0 Hz), 1.88 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.51 (m, 16H), 1.37 (m, 16H), 0.97 (m, 24H).

化合物 C14 由化合物 C13 之 1.5 克加入 7 毫升三乙氧基磷 (P(OC₂H₅)₃) 中回流反应 6 小时后减压除去溶剂，粗产物经短柱色谱（乙酸乙酯/正己烷）分离后得到（收率 68 %） 1.1 克，¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) , δ (ppm): 8.44 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 8.30 (s, 2H), 7.78 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 7.37 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 6.64 (m, 4H), (s, 4H), 4.14 (m, 8H), 4.07 (m, 8H), 3.32 (d, 4H, J = 21.0 Hz), 1.88 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.51 (m, 16H), 1.37 (m, 16H),

1.30 (t, 12H, $J = 6.0$ Hz), 0.97 (m, 24H);

聚合物 4 的合成由化合物 C13 之 0.48 克 (0.47 mmol) 和对叔丁基苄基溴 53 毫克 (0.24 mmol) 置于 250 毫升干燥单口烧瓶中, 用反口胶塞封闭后用氮气置换, 导入约 70 毫升无水 THF 后置于冰水浴中, 在搅拌下用注射器缓慢加入 4 毫升 1M 叔丁醇钾四氢呋喃溶液, 搅拌反应 4 小时后混合物倒入大量甲醇中沉淀聚合物, 过滤并用甲醇/水 (2:1)、甲醇洗, 真空干燥的聚合物溶于氯仿经甲醇重沉淀二次, 得到 0.23 克, 凝胶渗透色谱 (GPC, 淋洗剂 THF, 标准物为聚苯乙烯) 分析表明聚合物重均分子量为 207000, 多分散度 4.3, 热分析表明聚合物起始热分解温度为 385 °C, 在 385 °C 之前没有观察到玻璃化转变温度。



方案 3 中化合物 C15 由间苯二氨 2.2 克和过量的三丁基磷酸酯 (PO (OC_4H_9)₃) 在 180 °C 回流反应 12 小时后, 该混合物经柱色谱 (乙酸乙酯/正己烷) 分离得到 (收率 80 %) 5.4 克, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) , δ (ppm): 7.01 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz), 6.05 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 6.01 (s, 1H), 3.16 (t, 8H, $J = 6.0$ Hz), 1.84 (m, 8H), 1.45 (m, 8H), 0.92 (t, 12H, $J = 7.5$ Hz);

化合物 C16 由化合物 15 之 3.5 克溶于经氢化钙上蒸馏的 DMF 后, 缓慢加入三氯氧磷 2.5 毫升, 常温搅拌反应 3 小时后, 加入水用二氯甲烷萃取, 水洗三次, 蒸出溶剂后经柱色谱 (乙酸乙酯/正己烷) 分离得到 (收率 85 %) 3.5 克, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) , δ (ppm): 9.80 (s, 2H), 8.11 (s, 1H), 6.28 (s, 1H), 3.21 (t, 8H, $J = 6.0$ Hz), 1.88 (m, 8H), 1.47 (m, 8H), 0.92 (t, 12H, $J = 7.5$ Hz);

聚合物 20 的合成：将化合物 C14 之 0.5001 克 (0.4372 mmol) 和化合物 C16 之 0.1700 克 (0.4372 mmol) 分别置于两个 50 毫升干燥单口烧瓶中，用反口胶塞封闭后用氮气置换，各导入约 10 毫升无水 THF 后，将盛有化合物 C14 的单口烧瓶置于干冰丙酮浴中，在搅拌下用注射器缓慢加入 0.7 毫升 1.5M 的 LDA 环己烷溶液，搅拌反应 1 小时后将化合物 C16 溶液用注射器缓慢加入，继续搅拌反应 30 分钟后置于室温反应 5 小时，再加入微量的对二甲基氨基苯甲醛后反应 2 小时，用少量水终止后用二氯甲烷-水萃取，有机相用无水硫酸钠干燥，过滤后倒入甲醇中沉淀，重沉淀三次后真空干燥得到 0.46 克聚合物 20，凝胶渗透色谱 (GPC，淋洗剂 THF，标准物为聚苯乙烯) 分析表明聚合物的重均分子量和多分散度分别为 42000 和 1.95，热分析表明聚合物起始热分解温度为 370 度，在 370 度之前没有观察到玻璃化转变温度。

本发明的单聚合物薄膜发光层的电致发光装置按照下面的程序构建：

涂有铟-锡氧化物 (ITO) 的玻璃基质依次用洗涤剂、蒸馏水和乙醇洗后，暴露于紫外光和臭氧中几分钟。PEDOT+PSS (Bayer) 水分散液旋转涂覆在 ITO 上形成 100nm 厚度膜，在 105 °C 下干燥 10 分钟。接着将经 0.25 μ m PTFE 过滤器过滤的聚合物溶液 (6 毫克/毫升的氯仿溶液) 旋转涂覆在其上面形成厚度约 80nm 的聚合物膜。在聚合物膜上面于 5×10^{-4} Pa 下热沉积约 200 nm Ba，再热沉积 150 nm Al，器件结构如 ITO/ PEDOT+PSS/聚合物膜/Ba/Al。测试工作在室温下于通常环境中进行。

图 1 是聚合物 4 在甲苯溶液中吸收和发射光谱及膜状态下发射光谱。

图 2 是聚合物 20 在甲苯溶液中吸收和发射光谱及膜状态下发射光谱。

图 3 是聚合物 4 和 20 的单层器件的电致发光光谱。

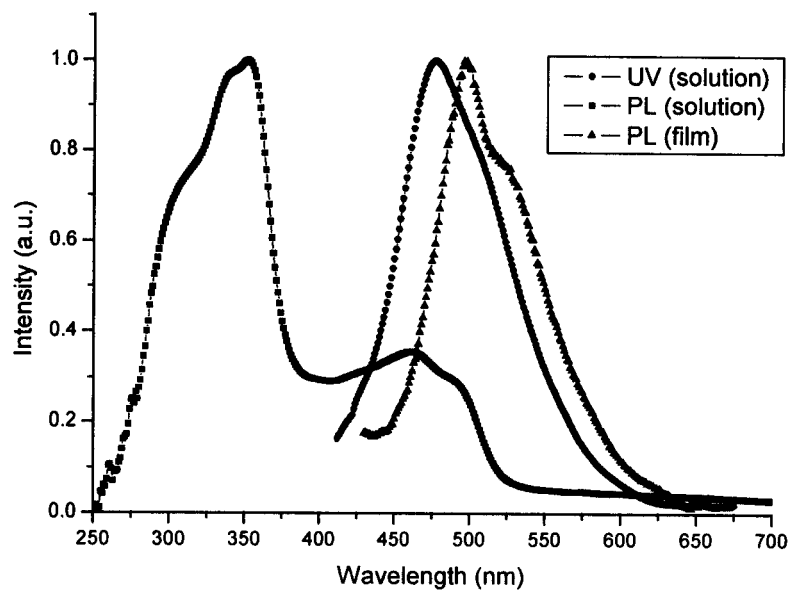


图 1

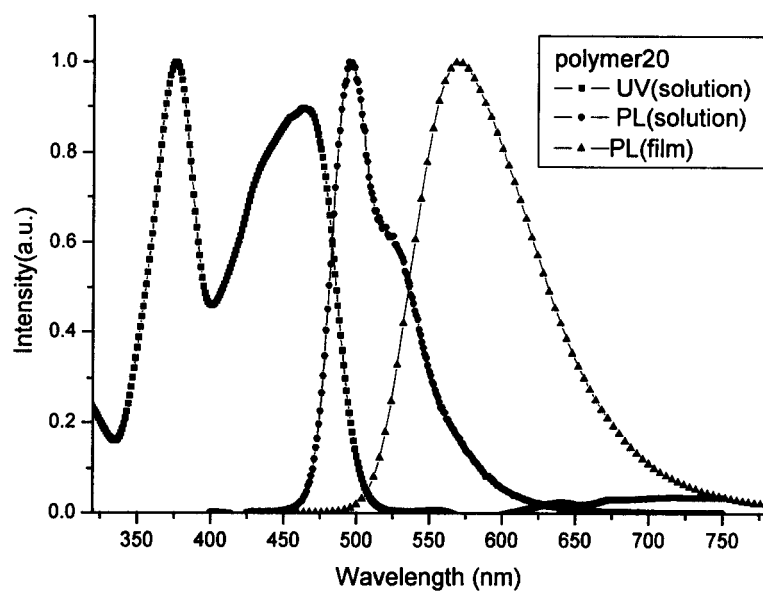


图 2

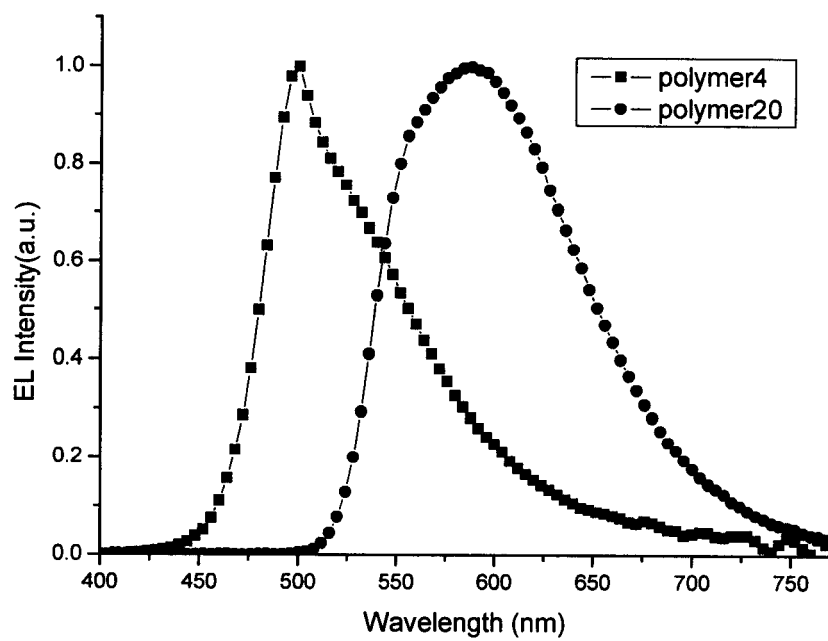


图 3

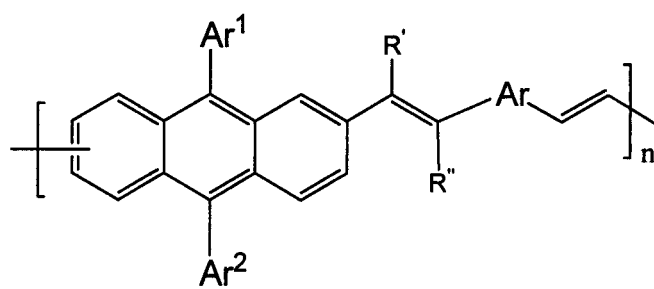


图 4

专利名称(译)	聚(2,6) - 及聚(2,7) - 蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1844302A	公开(公告)日	2006-10-11
申请号	CN200610043370.9	申请日	2006-03-28
[标]申请(专利权)人(译)	青岛科技大学		
申请(专利权)人(译)	青岛科技大学		
当前申请(专利权)人(译)	青岛科技大学		
[标]发明人	杨文君 陈宁 徐俊 王晓燕 王晓庆		
发明人	杨文君 陈宁 徐俊 王晓燕 王晓庆		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	Y02P20/124		
其他公开文献	CN100489008C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种聚(2, 6) - 及聚(2, 7) - 蒽基乙烯衍生物作为电致发光材料及其制备方法。它是2, 6 - 及2, 7 - 蒽基乙烯结构单元构成的共轭聚合物, 结构式中的Ar¹, Ar²和Ar分别是6到46个碳原子的芳基或取代芳基, 或分别是4到36个碳原子的杂芳基或取代杂芳基; 或者Ar¹, Ar²分别是氢原子、氰基、卤原子、1到20个碳原子的烷氧基、二烷基氨基、烷硅基或烷硫基; R'和R''各自分别是氢原子和氰基, 或一个为氢原子另一个为氰基。方法为碱催化下的Gilch聚合、Heck偶合或Wittg反应。它有良好的溶解性、效率和热稳定性, 发光颜色可通过引入的Ar¹, Ar², 特别是Ar基团来调节。其它电光性能也可以用Ar基团, 包括Ar¹, Ar²的变化调节。可广泛应用于电致发光装置中。

