

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810156533.3

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07C 25/18 (2006.01)

C07D 213/26 (2006.01)

C07D 213/24 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 3 月 11 日

[11] 公开号 CN 101381601A

[22] 申请日 2008.9.28

[21] 申请号 200810156533.3

[71] 申请人 南京邮电大学

地址 210003 江苏省南京市新模范马路 66 号

[72] 发明人 黄 维 姜鸿基 陈润锋

[74] 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司

代理人 叶连生

权利要求书 1 页 说明书 10 页

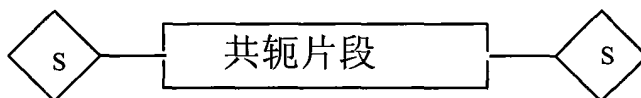
[54] 发明名称

一种寡聚物电致蓝光材料及其合成方法

[57] 摘要

一种寡聚物电致蓝光材料是先以芴或蒽作为主要构筑单元合成一系列具有不同共轭长度的母体，然后用各种具有线形或支化结构的基团对其封端得到该类寡聚物电致蓝光材料，所述寡聚物的合成步骤为：先得到含有活性端基溴的共轭片段，再得到同样含活性端基溴的封端基团 S，通过丁基锂将封端基团 S 的活性端基溴转化为硼酸基团，共轭片段两端的活性端基溴与硼酸化中间体通过 Suzuki 偶联反应得到该类寡聚物电致蓝光材料。 该类材料主要用于制备高效稳定的有机电致蓝光器件，也可用于其他诸如光伏太阳能电池、信息存储器、薄膜晶体管等其他有机电子学器件。

1. 一种寡聚物电致蓝光材料，其特征在于以苐或蒽作为主要片段合成具有不同共轭长度的母体，然后用具有线形或支化结构基团封端后得到一系列苐的寡聚物电致蓝光材料，所述寡聚物分子的一般结构式可表示如下：



其中，共轭片段以及封端基团 S 均由可发光的共轭芳香环组成。

2. 根据权利要求 1 所述寡聚物电致蓝光材料，其特征在于所述封端基团 S 是由苐及其衍生物、吡啶、2, 4-二氟苯、或上述这些芳香环之间的组合。

3. 根据权利要求 1 所述寡聚物电致蓝光材料，其特征在于所述共轭片段中重复单元的数目在 1~3 之间。

4. 根据权利要求 1 所述寡聚物电致蓝光材料，其特征在于所述共轭片段和封端基团 S 上，还含有改善材料溶解性的取代苐 9 位碳上活泼氢的长链丁烷取代基。

5. 根据权利要求 1 所述寡聚物电致蓝光材料，其特征在于所述寡聚物的合成方法为：先得到含有活性端基溴的共轭片段，再得到同样含活性端基溴的封端基团 S，通过丁基锂将封端基团 S 的活性端基溴转化为硼酸基团，共轭片段两端的活性端溴与硼酸化的反应中间体通过 Suzuki 偶联反应就得到苐的寡聚物电致蓝光材料。

6. 根据权利要求 1 所述寡聚物电致蓝光材料，其特征在于该材料主要用于制备高效稳定的有机电致蓝光器件，也可用于制备光伏太阳能电池、信息存储器、薄膜晶体管。

一种寡聚物电致蓝光材料及其合成方法

技术领域

本发明属于有机光电功能材料技术领域，具体涉及一种寡聚物电致蓝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之一，以其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达到商业开发所需的发光效率和寿命，实现蓝光材料的稳定、高效率发射目前还是一个难题。常见的用于制备有机电致蓝光二极管的材料有苯、芴、咔唑、对苯乙炔撑以及它们的衍生物等。芴是一种具有刚性平面联苯结构的化合物，可以通过在芴环 2, 7 和 9 位等几个有限的反应点上引入各种基团来合成一系列衍生物。

聚芴最早是由 Fukuda 等人用三氯化铁氧化偶联芴合成，但是所得聚合物由于分子量低、支化比较严重，并且由于残留铁离子强烈吸收激子，最终导致聚合物无法发光而没有实用价值。后来经过不断改进，在芴的聚合物制备上取得了长足进步。其中最具开拓性的工作是由 Suzuki 等人完成的。他们得到的聚芴分子量高，支化度小，且分子量分布比较窄。由聚芴制备的电致绿光二极管可以在峰效率为 22 cmW^{-1} ，驱动电压小于 6V 的情况下，发光亮度持续超过 10000 cdm^{-2} 。

芴及其衍生物能成为电致发光材料的研究热点，主要是由于芴具有较宽的能隙、较高的发光效率和比较好的热稳定性等优点。但是芴的电子亲合性差，且聚芴的溶解性有限。芴的 9 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“淬灭”作用，结果会降低器件的发光寿命。为了改善芴的综合电致蓝光性能，目前主要采用制备小分子芴

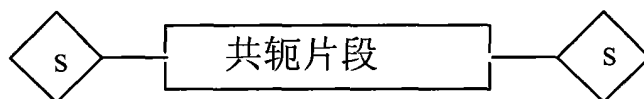
类寡聚物光电功能材料、在茚单元上引入不同的侧基后制备茚的均聚物、茚 9 位碳原子的杂原子化、不同封端基将聚茚衍生物封端、茚单体与其他单体共聚以及制备由茚衍生而来的树枝状聚合物等方法。在材料合成过程中常用的反应有 Suzuki 反应、Yamamoto 反应、Wittig 反应以及 Stille 反应等,其中又以 Suzuki 反应应用比较普遍。总结起来,由于有机电致发光现象被发现的时间比较短,有机共轭材料发光的基础理论尚没有完全建立,这使在有机电致发光材料的研究过程中会存在不少的变数。另一方面,高分子材料由于结构上具有多分散性特点,无论从实验的可操作性、最终产物的纯化以及材料性能表征等方面都具有不可预见的可变性,这使研究结果的重复性不好,有时竟会出现自相矛盾的结果。而寡聚物有机电致发光材料的结构明确,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,该类材料在溶解性和可加工性等方面具有高分子发光材料所不可比拟的优势,因此合成具有各种结构的寡聚物电致发光材料就成为一种研究有机光电功能材料的发光机理,开发高效稳定电致蓝光材料的重要手段。

发明内容

技术问题: 本发明的目的在于提供一种寡聚物电致蓝光材料及其合成方法。本发明所涉及寡聚物电致蓝光材料在构筑高效稳定电致蓝光器件方面有很好的应用。

技术方案: 通过以茚或蒽作为主要构筑单元,得到一系列具有不同共轭长度的母体,然后用各种具有线形或支化结构的基团将其封端后,得到一种寡聚物电致蓝光材料。

该类茚的寡聚物分子的一般式可表示如下:



其中,共轭片段以及封端基团 S 是由一些共轭的苯、茚,吡啶以及其他芳香环为主,可以是上述基团之间的组合。共轭片段的重复单元数目一般在 1~3 之间。共轭片段和封端基团 S 上,还含有改善材料溶解性以及取代茚 9 位碳上活泼氢的长链丁烷脂肪烃。

本发明所述寡聚物的一般合成步骤为:先得到含有端基溴的共轭片段。再

得到同样含有端基活性溴的封端基团 S，通过丁基锂将封端基团 S 的端基溴转化为硼酸化活性产物，最后通过茚活性端溴与硼酸化活性产物之间的后续 Suzuki 偶联反应就可以得到该类茚的寡聚物电致蓝光材料。

该材料主要用于制备高效稳定的有机电致蓝光器件，也可用于制备光伏太阳能电池、信息存储器、薄膜晶体管等。

有益效果：该类寡聚物蓝光分子具有支化结构，能阻止分子链之间激基缔合物的形成。寡聚物分子是经过一系列纯化步骤而得到，材料的纯度高，有效避免了茚酮的产生，使材料能发射高色纯度的蓝光。因此，本发明所涉及茚的寡聚物电致蓝光材料在构筑高效稳定电致蓝光器件方面有很好的应用。

具体实施方式

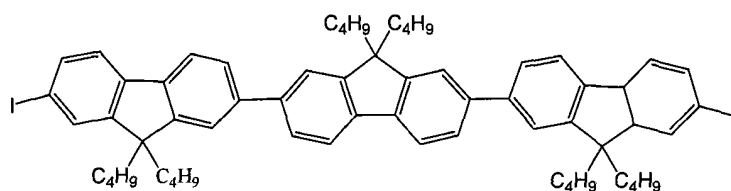
以下通过若干实施例对本发明专利做进一步说明，实施例不限制本专利的涵盖范围：

一：共轭片段的合成：

实施例 1

选取 2, 7-二溴-9, 9-二丁烷茚和三甲基硅烷保护的 9, 9-二丁烷茚的硼酸化产物，以四（三苯基磷）钨（0）/碳酸钠水溶液为复合催化剂、甲苯为溶剂，在温度为 90°C 下进行 Suzuki 反应，就可以得到双保护的三联茚产品，产率约 50%。三甲基硅烷双保护的三联茚用碘化氯去保护，就可到目标双碘代共轭片段。具体的实验条件为：1：在装有磁子和氮气导管的 50 毫升双颈瓶中加入 1.7 克的 9, 9-二丁基-2, 7-二溴茚，无水无氧处理，用干燥过的注射器注入 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°C 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°C 下连续搅拌反应 1 小时后，用干燥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，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，旋蒸后得到淡黄色的液体。以石油醚为洗脱剂进行柱层析得到无色透明液体，一般产率在 90% 以上。2：将上述得到的 1.6 克单保护的茚溶于 25 毫升的四氢呋喃中，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。用过量的 2.0M 的盐酸淬灭反应后，用适量的乙醚萃取分离干燥以后，

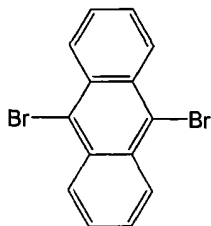
旋蒸除去溶剂后得到粘稠固体。以体积比为 4:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为洗脱剂进行柱层析就可以得到一定量的白色固体。3: 将 1.9 克 2, 7-二溴-9, 9-二丁基-芴以及 3.83 克单保护硼酸化芴加入到装有搅拌磁子, 球形冷凝管以及氮气导管的 250 毫升的三颈瓶中, 密封进行无水无氧操作并做避光处理。在手套箱内加入适量的四(三苯基磷)钼(0)催化剂, 用注射器加入 150 毫升的甲苯以及 25 毫升 2M 的碳酸钠水溶液, 在 90°C 的油浴中, 氮气保护下连续搅拌反应 48 个小时。反应结束后用二氯甲烷萃取分离干燥后, 以石油醚为洗脱剂柱层析得到双保护的白色三联芴固体。4: 将上述得到的 2.16 克双保护的三联芴溶解于 50 毫升的四氯化碳中, 在冰-盐浴条件下滴入 1.0M 氯化碘的正己烷溶液 3 毫升, 搅拌反应半个小时后, 将反应物倒入大量质量浓度为 5% 的硫代硫酸钠水溶液中搅拌反应至反应物无色。二氯甲烷萃取有机相、水洗涤、无水硫酸钠干燥后, 用甲醇洗涤得到双碘代的三联芴。将得到的双碘代三联芴避光保存备用。



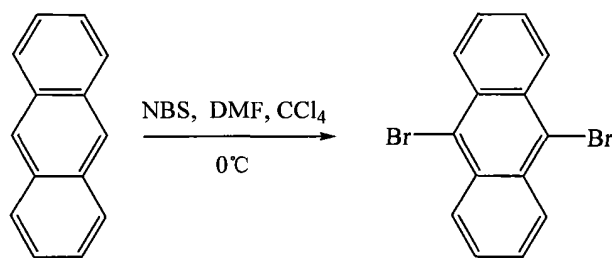
寡聚物 1

实施例 2

在装有磁子和氮气导管的 50 毫升双颈瓶中加入 0.83 克的蒽。将反应容器进行无水无氧处理后氮气保护, 用干燥的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 10 毫升溶有 0.83 克 NBS 的二甲基甲酰胺溶液慢慢滴加到反应液中。缓慢升高温度到室温, 连续搅拌反应 7 个小时后, 用亚硫酸钠溶液洗涤, 氯仿萃取后, 无水硫酸钠干燥有机相后, 用石油醚进行柱层析纯化产物得到黄色针状晶体 3.1 克。

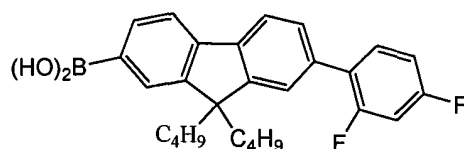


寡聚物 2

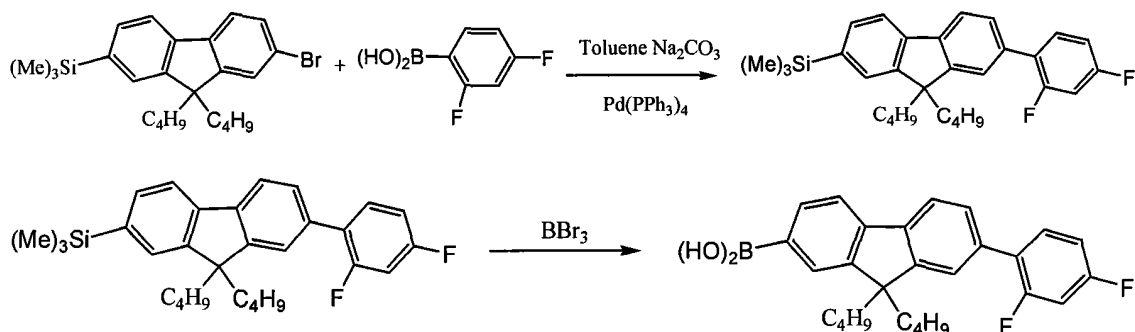


实施例 3

将 4.4 克 2-溴-7-三甲基硅-9,9-二丁基芴以及 1.68 克 2,4-二氟苯硼酸混合后加入装有磁子和氮气导管的 50 毫升双颈瓶中,密封进行无水无氧操作后氮气保护并作避光处理。在手套箱内加入适量的四(三苯基磷)钯(0),用注射器加入 27 毫升甲苯以及 16 毫升 2M 碳酸钠水溶液,在 90°C 的油浴中,氮气保护下连续搅拌反应 48 个小时。反应完全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 2-(2,4-二氟苯)-7-三甲基硅-9,9-二丁基-芴白色芴固体。将得到的 2-(2,4-二氟苯)-7-三甲基硅-9,9-二丁基-芴白色芴固体加入到干燥的 20 毫升二氯化碳中,氮气保护。在干冰-丙酮浴中慢慢滴加入三溴化硼液体 5 毫升到混合物中,在 -78°C 下连续搅拌反应 1 小时后,将混合物在激烈搅拌下倒入质量浓度为 10% 的氢氧化钾水溶液中,乙醚萃取干燥后依次用石油醚和乙酸乙酯为洗脱剂柱层析得到白色硼酸化产物。



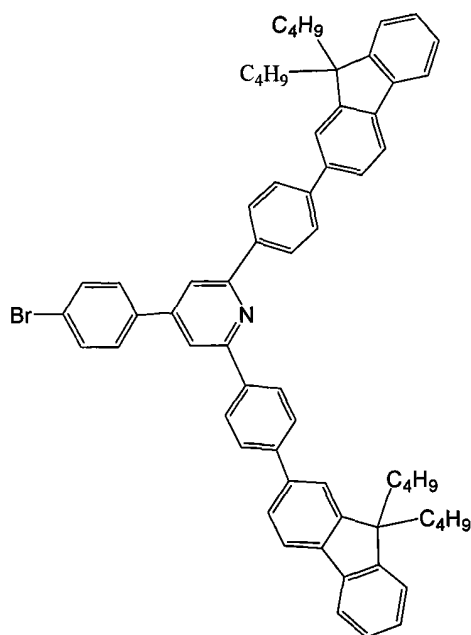
寡聚物 3



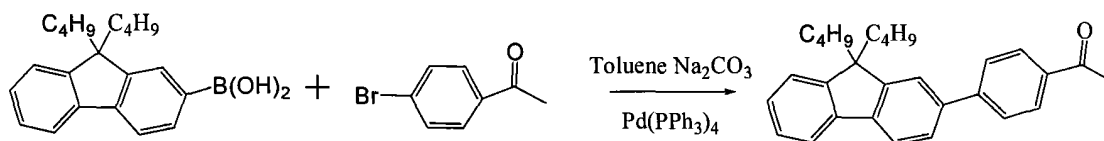
二：封端基团 S 的合成：

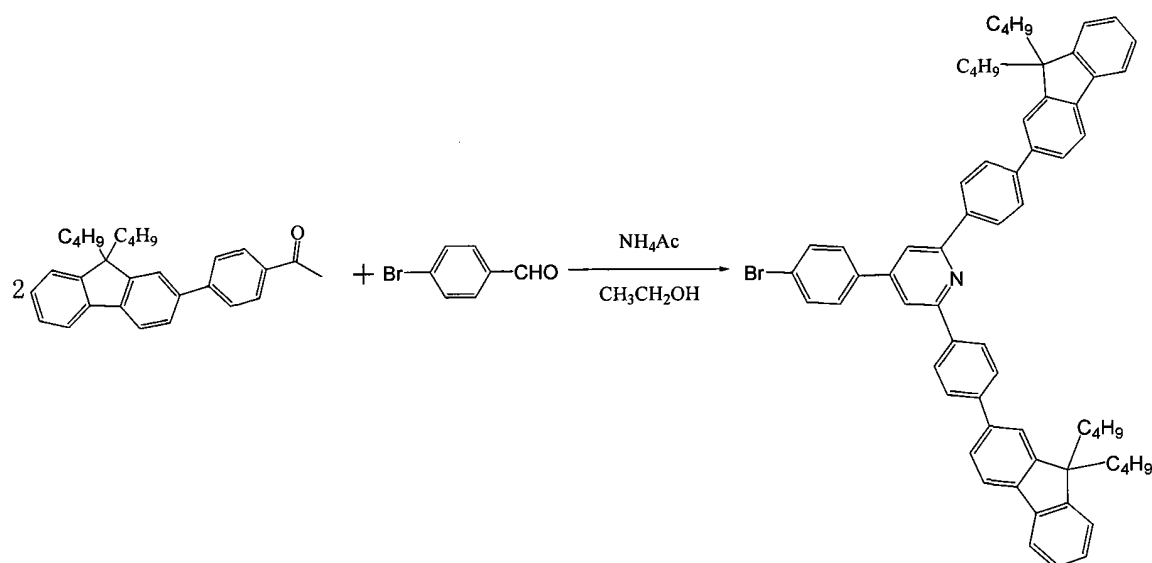
实施例 4

按照实施例 3 所述 Suzuki 反应操作程序, 选取 2-硼酸-9, 9-二丁基芴以及对溴苯乙酮, 以四(三苯基磷)钯(0)/碳酸钠水溶液为复合催化剂、以甲苯溶剂, 在 90°C 下进行 Suzuki 反应, 顺利合成 1-(4-(9, 9-二丁基芴)苯)乙酮。将得到的 0.5 克 1-(4-(9, 9-二丁基芴)苯)乙酮, 0.23 克对溴苯甲醛, 10 毫升的四氢呋喃以及质量浓度为 2% 的氢氧化钠水溶液在氮气保护下, 先在室温下连续搅拌反应一个小时后将温度升高到 60°C 后继续搅拌反应 10 个小时后得到悬浮于溶液体系的黄色固体。过滤后大量水洗后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 个小时。将得到的黄色固体与过量乙酸铵在一定量的乙醇溶液中连续搅拌回流反应 12 个小时, 过滤后用乙醇洗涤得到的黄色固体。用石油醚/二氯甲烷混合溶剂进行柱层析后得到红棕色固体。



寡聚物 4

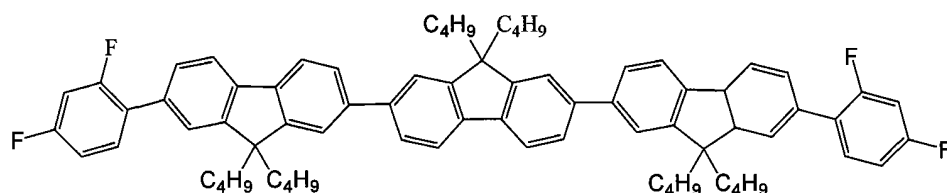




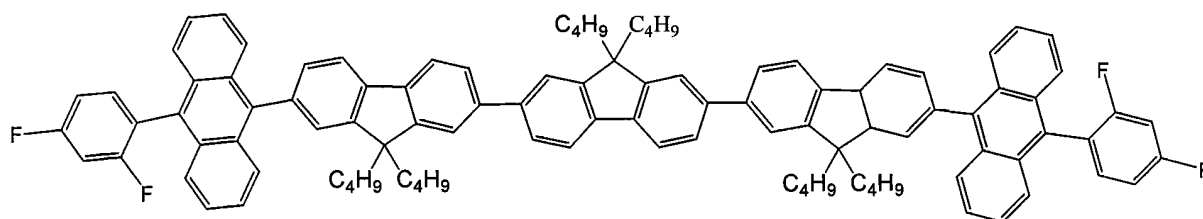
三：芴的寡聚物材料的合成：

实施例 5-13

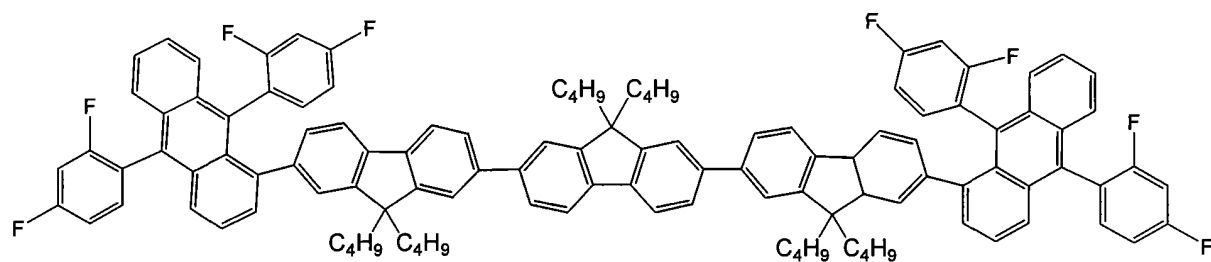
选取以上共轭片段以及封端基团 S，通过后续的硼酸化反应后得到的活性片段，按照实施例 3 所述 Suzuki 反应操作程序通过共轭片段与封端基团 S 之间的不同组合偶联就可以得到部分芴的寡聚物电致蓝光材料。具体的实验条件可以参照实施例 1, 2 以及 3 所述方法进行。



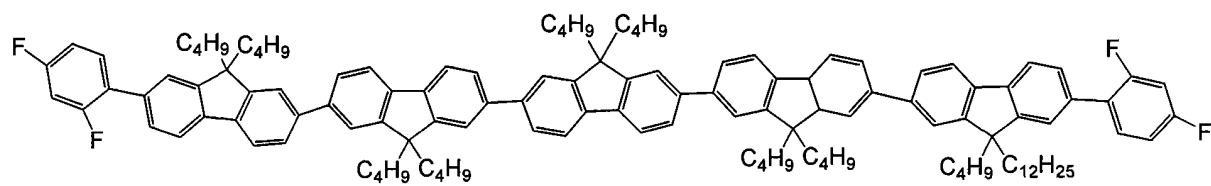
寡聚物 5



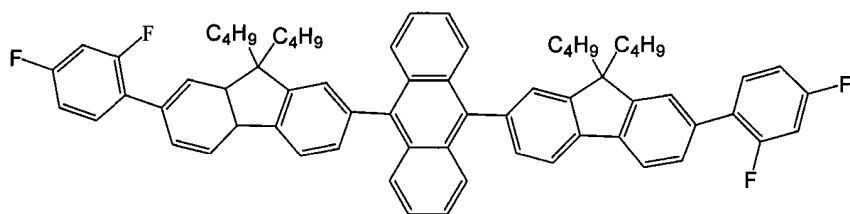
寡聚物 6



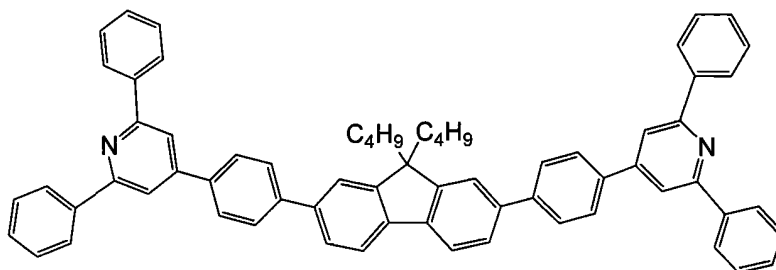
寡聚物 7



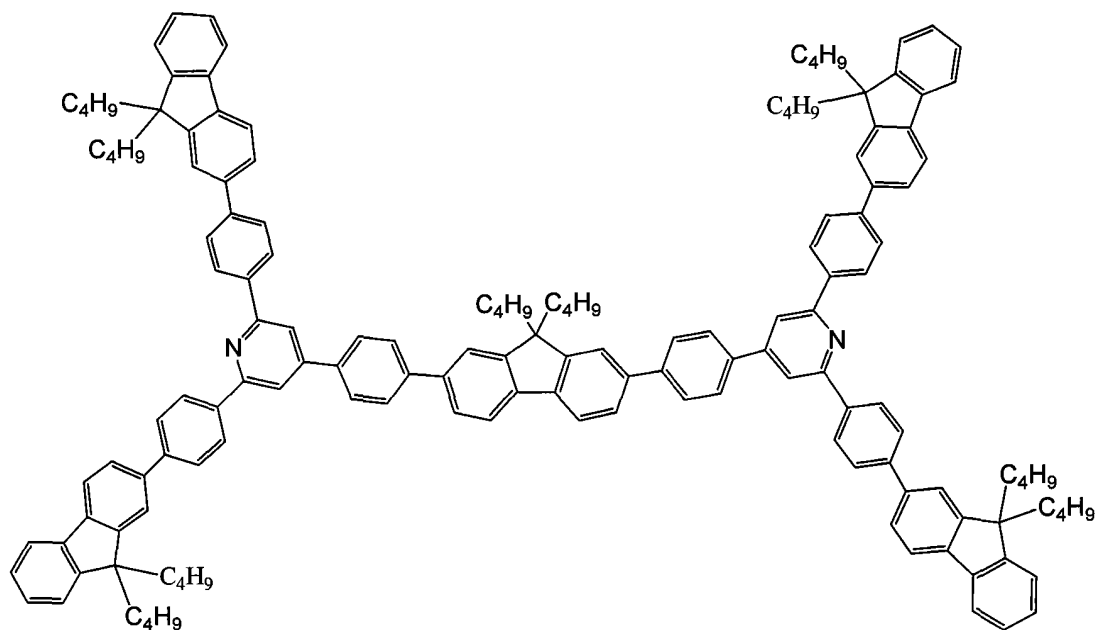
寡聚物 8



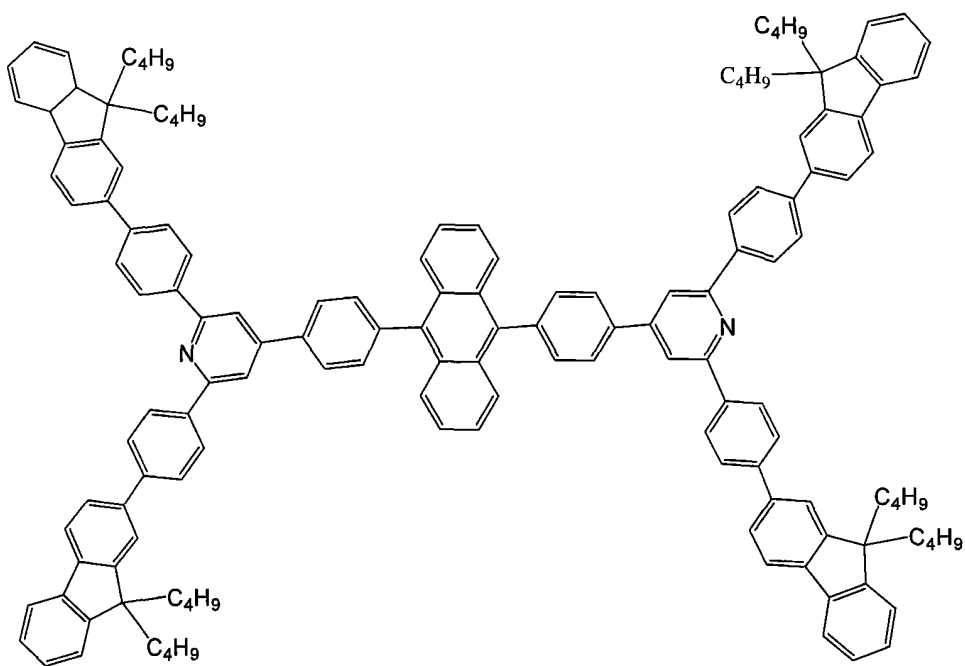
寡聚物 9



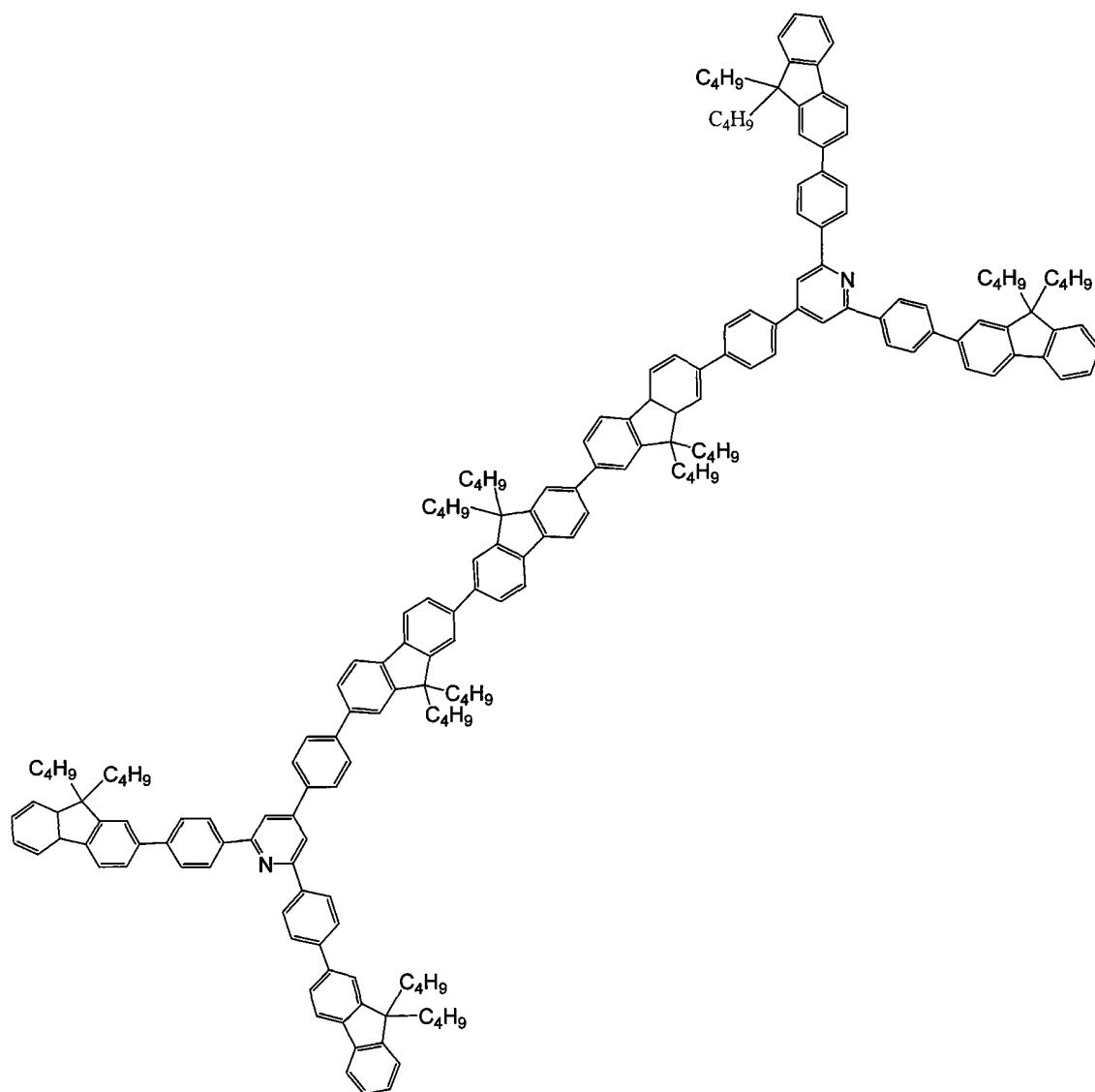
寡聚物 10



寡聚物 11



寡聚物 12



寡聚物 13。

专利名称(译)	一种寡聚物电致蓝光材料及其合成方法		
公开(公告)号	CN101381601A	公开(公告)日	2009-03-11
申请号	CN200810156533.3	申请日	2008-09-28
[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	黄维 姜鸿基 陈润锋		
发明人	黄维 姜鸿基 陈润锋		
IPC分类号	C09K11/06 C07C25/18 C07D213/26 C07D213/24 H01L51/54 H01L51/00		
代理人(译)	叶连生		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种寡聚物电致蓝光材料是先以芴或蒽作为主要构筑单元合成一系列具有不同共轭长度的母体，然后用各种具有线形或支化结构的基团对其封端得到该类寡聚物电致蓝光材料，所述寡聚物的合成步骤为：先得到含有活性端基溴的共轭片段，再得到同样含活性端基溴的封端基团S，通过丁基锂将封端基团S的活性端基溴转化为硼酸基团，共轭片段两端的活性端基溴与硼酸化中间体通过Suzuki偶联反应得到该类寡聚物电致蓝光材料。该类材料主要用于制备高效稳定的有机电致蓝光器件，也可用于其他诸如光伏太阳能电池、信息存储器、薄膜晶体管等其他有机电子学器件。

