

[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 200910115532.9

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C08G 61/02 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 27/32 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 11 月 11 日

[11] 公开号 CN 101575508A

[22] 申请日 2009.6.16

[21] 申请号 200910115532.9

[71] 申请人 南昌航空大学

地址 330000 江西省南昌市红谷滩新区丰和
南大道 696 号

[72] 发明人 彭 强

[74] 专利代理机构 南昌洪达专利事务所
代理人 刘凌峰

权利要求书 3 页 说明书 10 页

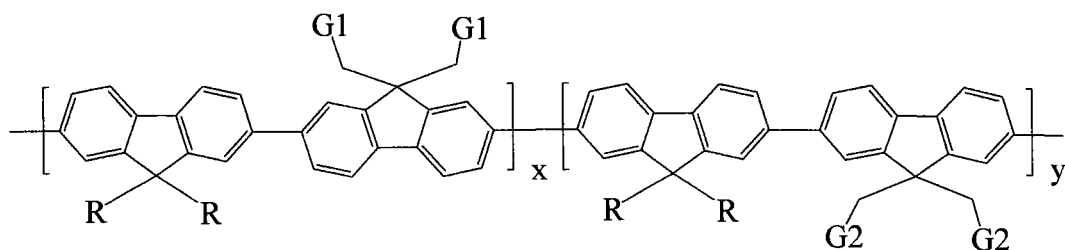
[54] 发明名称

含树枝状功能基团侧链的聚烷基芴高分子蓝色光电材料及其应用

[57] 摘要

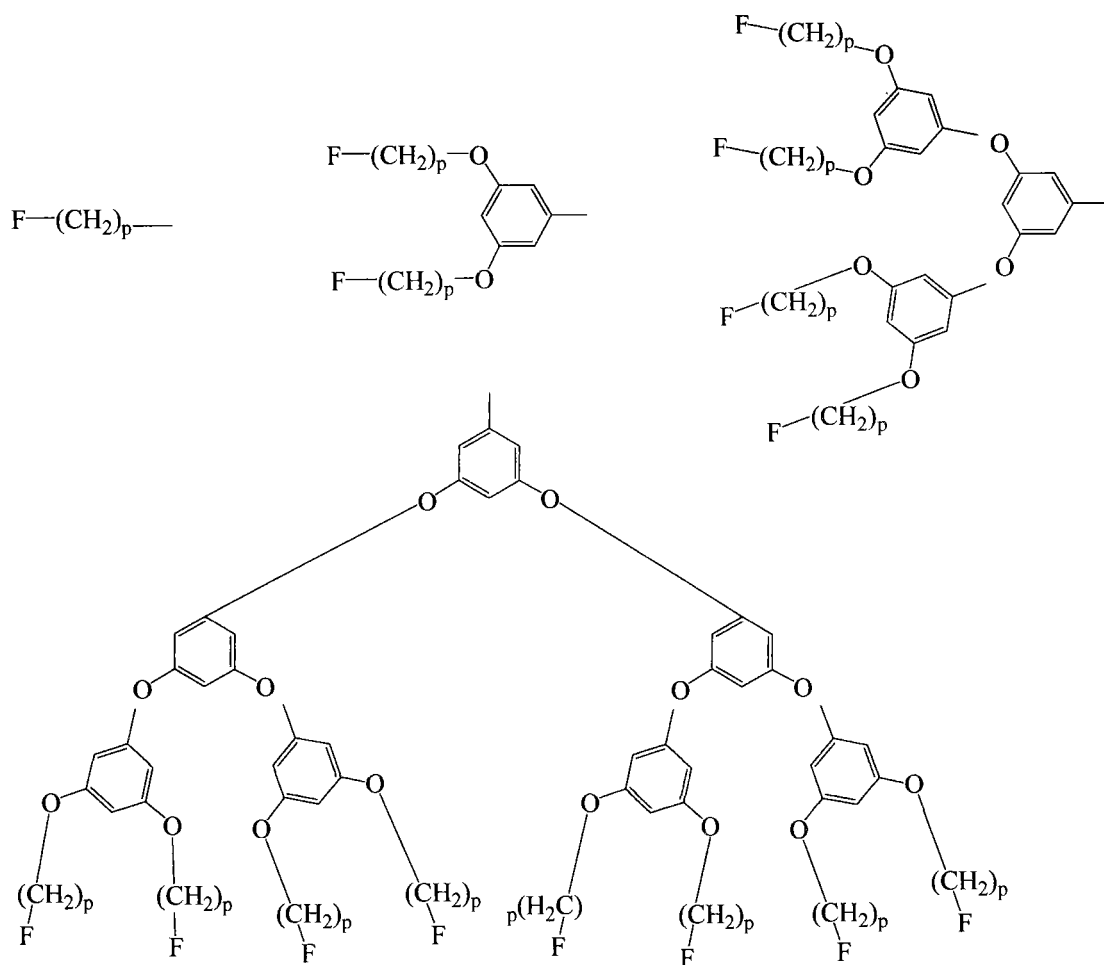
一种含树枝状功能基团侧链的聚烷基芴高分子蓝色光电材料的制备方法，应用 Suzuki 偶联聚合反应，在含无机碱的有机溶剂中，在有机钯催化下，含树枝状侧链单体与芴二硼酸酯共聚单体的投料摩尔比为 $x : y : 1 (x + y = 1)$ ，于 $60 - 150^{\circ}\text{C}$ 下反应 48 - 100 小时制得。本发明的优点是：改善了聚烷基芴类电致发光材料的空穴注入和传输性能，同时由于树枝状侧链的屏蔽效应，有效地避免了线性聚烷基芴类蓝光材料易发生主链聚集而形成激基复合物的缺陷，减弱了主链聚芴被氧化的机会，从而有效抑制了聚烷基芴的长波发射。

1、一种含树枝状功能基团侧链的聚烷基芴高分子蓝色光电材料，其特征是所述的含树枝状功能基团侧链的聚烷基芴高分子蓝色光电材料的化学结构式为：

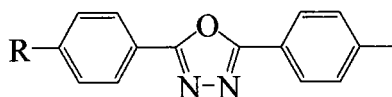
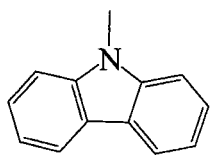


其中, R 为 $H, C_mH_{2m+1}, OC_mH_{2m+1}$

G1 和 G2 选自以下结构单元:



式中, $p=0-10$, F 独立地选自以下结构单元:



式中, R 为 H, C_mH_{2m+1} , OC_mH_{2m+1}

优先 $m=4-8$

优先选 $p=2-8$, 最优选 $p=4-6$, 优选 $M_n=5000-30000$ 。

2、一种权利要求 1 所述的含树枝状功能基团侧链的聚烷基芴高分子蓝色光电材料的制备方法,其特征是:应用 Suzuki 偶联聚合反应,在含无机碱的有机溶剂中, 在有机钯催化下,含树枝状侧链单体与芴二硼酸酯共聚单体的按投料摩尔比任意混合,并含树枝状侧链单体与芴二硼酸酯共聚单体的投料摩尔比之和为 1,于 $60-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 48-100 小时制得。

3、根据权利要求 2 所述的含树枝状功能基团侧链的聚烷基芴高分子蓝色光电材料的制备方法,其特征是所述的有机溶剂为四氢呋喃、苯、甲苯、氯苯的一种或若干种的混合物。

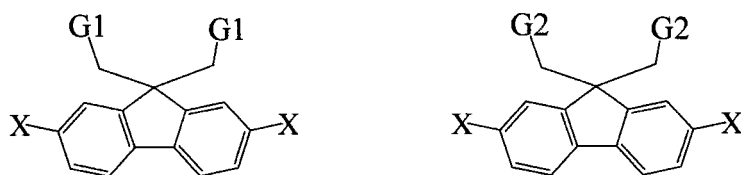
4、根据权利要求 2 所述的含树枝状功能基团侧链的聚烷基芴高分子蓝色光电材料的制备方法,其特征是所述的有机钯为醋酸钯、 $Pd(PPh_3)_4$ 、 $Pd_2(dba)_3$ 的一种或若干种的混合物。

5、根据权利要求 2 所述的含树枝状功能基团侧链的聚烷基芴高分子蓝色光电材料的制备方法,其特征是所述的无机碱为氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铯、碳酸钾、碳酸钠、碳酸铯的一种或若干种的混合物。

6、一种权利要求 1 所述的含树枝状功能基团侧链的聚烷基芴高分子蓝色光电材料的应用,其特征是应用在制备发光二极管、平板显示器发光层基电子、空穴传输层中。

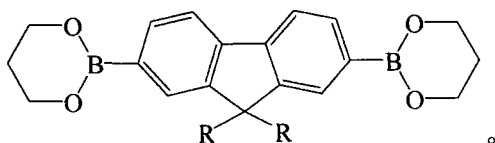
7、根据权利要求 2 所述的含树枝状功能基团侧链的聚烷基芴高分子蓝色

光电材料的制备方法，其特征是所述的含树枝状侧链单体，其分子式为：



式中，X=Cl, Br。

8、根据权利要求 2 所述的含树枝状功能基团侧链的聚烷基茆高分子蓝色光电材料的制备方法，其特征是所述的茆二硼酸酯共聚单体，其分子式为：



9、根据权利要求 1、7、8 所述的含树枝状功能基团侧链的聚烷基茆高分子蓝色光电材料，其特征是所述的 G1、G2 和 R 基可以独立地选自所提供的任意分子结构。

含树枝状功能基团侧链的聚烷基芴高分子蓝色光电材料及其应用 技术领域

本发明涉及一种含树枝状功能基团侧链的聚烷基芴高分子蓝色光电材料及其应用。

背景技术

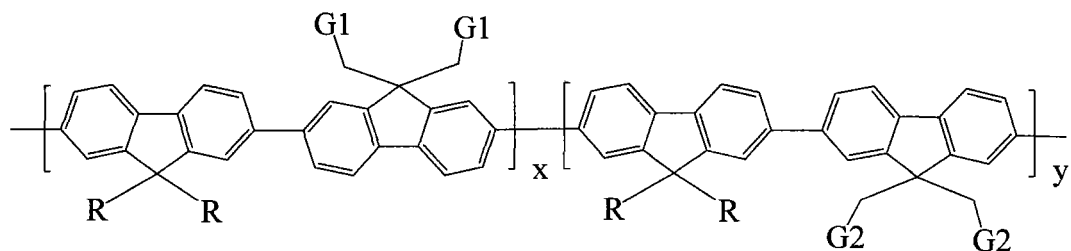
随着信息科学和技术的发展，对于平板显示器性能的要求越来越高。有机电致发光器件由于具有低电压驱动、自主发光、视角宽、效率高和颜色丰富等优点，被誉为第三代平板显示技术。有机电致发光材料是实现有机电致发光显示的关键，一般分为聚合物材料和小分子材料。聚合物电致发光二极管自1990年被英国剑桥大学卡文迪许实验室首次报道以来，发展非常迅速，已接近实用化。聚合物蓝光材料的效率和寿命却一直是一个问题，这是制约全色平板显示的瓶颈。

聚烷基芴类蓝色发光材料由于具有较高的荧光效率、较好的热稳定性和光稳定性，被认为是目前最具有商业化前景的聚合物蓝色电致发光材料。但是聚烷基芴类衍生物由于在芴环的9位易被氧化形成芴酮，而且这类聚合物的主链易发生聚集而形成激基复合物，从而导致发光波长红移，影响发光色纯度。所以对于聚烷基芴的修饰一直没有停止过，科学家们采用多种手段来抑制长波发射，其中树枝状的侧链能有效地避免该类聚合物的长波发射，大大提高发光色纯度和电致发光效率。

发明内容

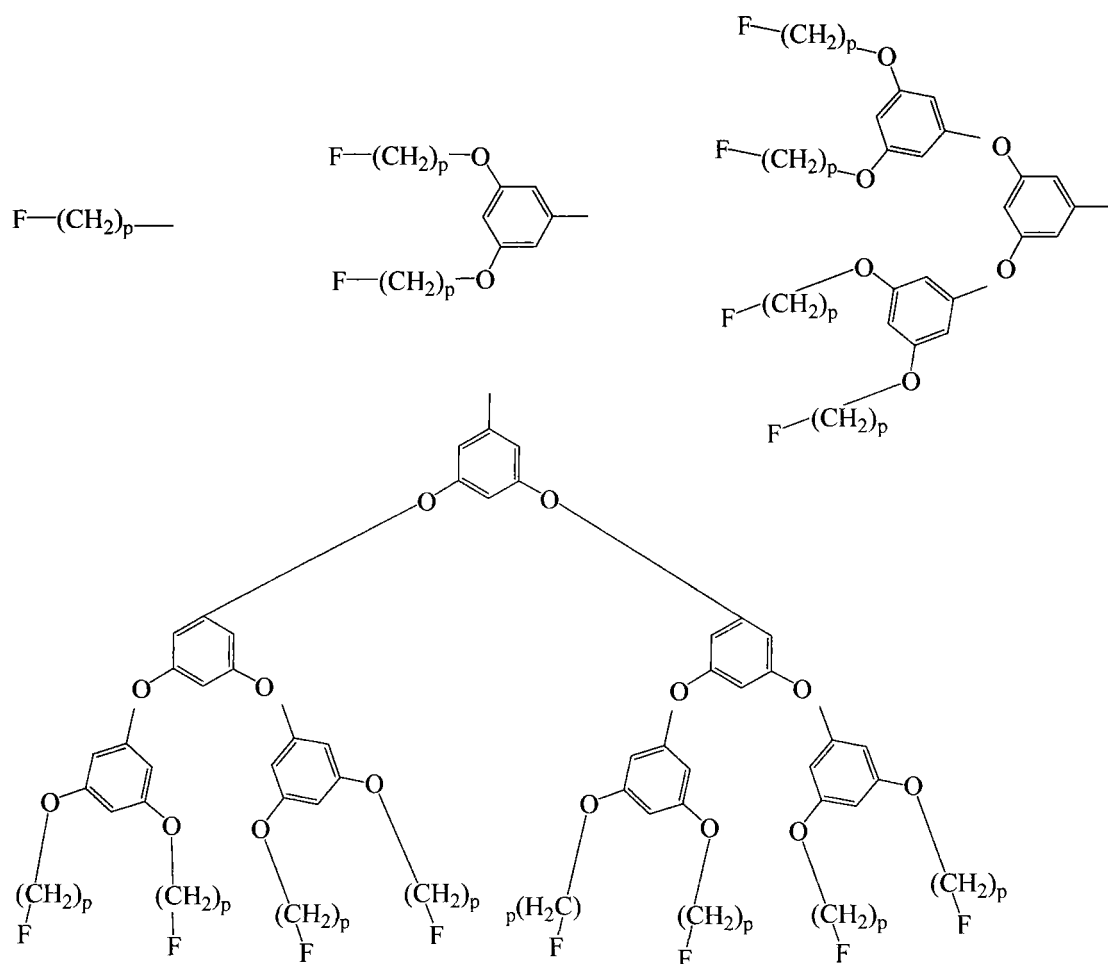
本发明的目的在于提供一种含树枝状功能基团侧链的聚烷基芴高分子蓝色光电材料及其应用，有效地避免了线性聚烷基芴类蓝光材料易发生主链聚集而形成激基复合物的缺陷，减弱了主链聚芴被氧化的机会，从而有效抑制了聚烷基芴的长波发射。

本发明是这样来实现的，所述的含树枝状功能基团侧链的聚烷基芴高分子蓝色光电材料的化学结构式为：

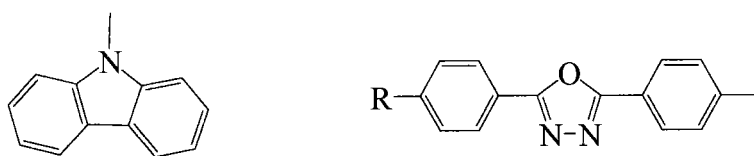


其中，R 为 H, C_mH_{2m+1} , OC_mH_{2m+1}

G1 和 G2 选自以下结构单元：



式中， $p=0-10$ ，F 独立地选自以下结构单元：



式中, R 为 H, C_mH_{2m+1} , OC_mH_{2m+1}

优先 $m=4-8$

所述的聚合物优先选 $p=2-8$, 优选 $p=4-6$, 所述聚合物优选 $M_n=5000-30000$ 。

本发明的制备方法为: 应用 Suzuki 偶联聚合反应, 在含无机碱的有机溶剂中, 在有机钯催化下, 含树枝状侧链单体与茚二硼酸酯共聚单体的按投料摩尔比任意混合, 并含树枝状侧链单体与茚二硼酸酯共聚单体的投料摩尔比之和为 1, 于 $60-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 48-100 小时制得。

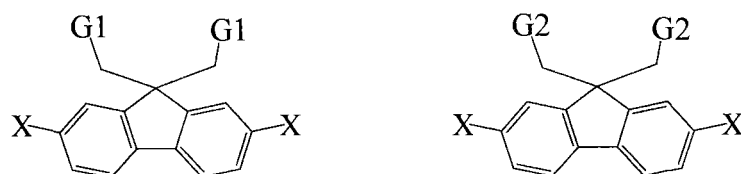
本发明所述的有机溶剂为四氢呋喃、苯、甲苯、氯苯的一种或若干种的混合物。

本发明所述的有机钯为醋酸钯、 $Pd(PPh_3)_4$ 、 $Pd_2(dba)_3$ 的一种或若干种的混合物。

本发明所述的无机碱为氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铯、碳酸钾、碳酸钠、碳酸铯的一种或若干种的混合物。

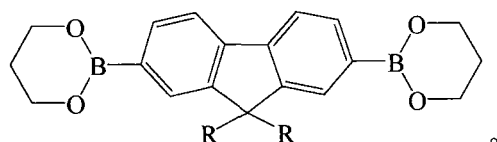
本发明的应用在制备发光二极管、平板显示器发光层基电子、空穴传输层中。

本发明所述的含树枝状侧链单体, 其分子式为:



式中, $X=Cl, Br$ 。

本发明所述的茚二硼酸酯共聚单体, 其分子式为:

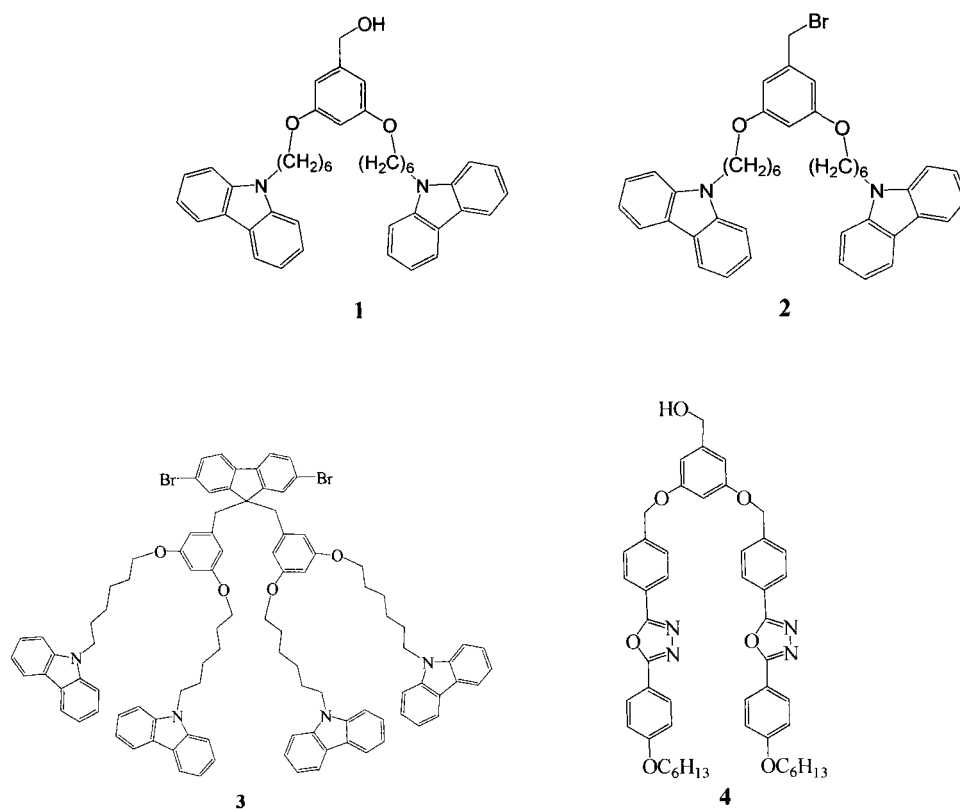


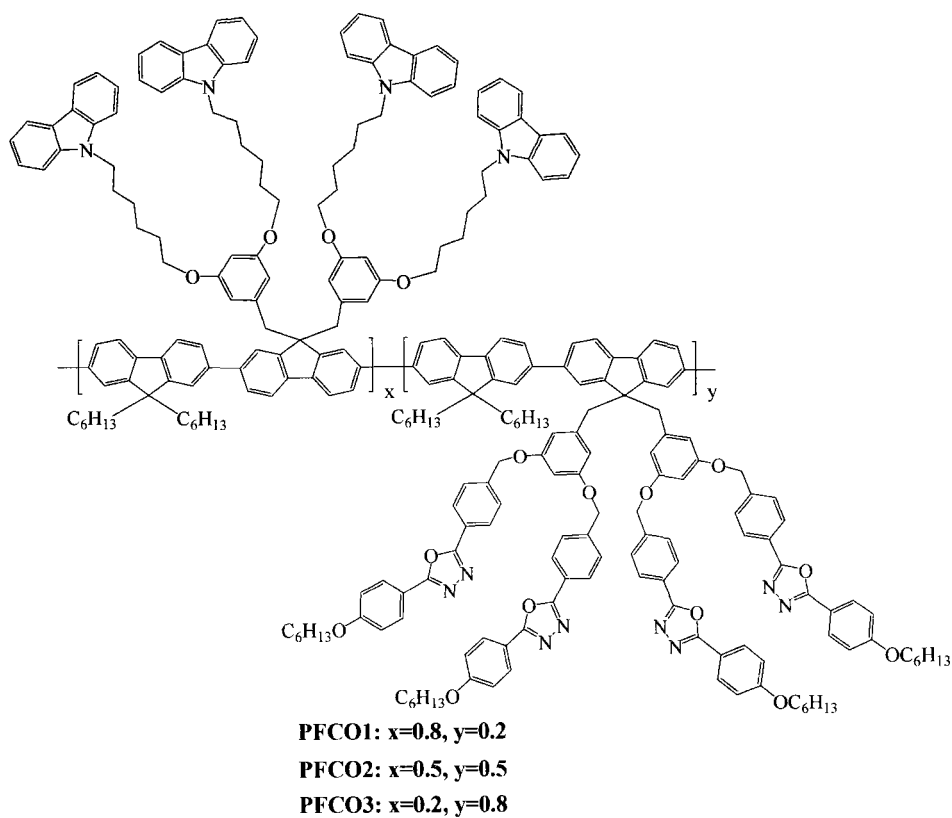
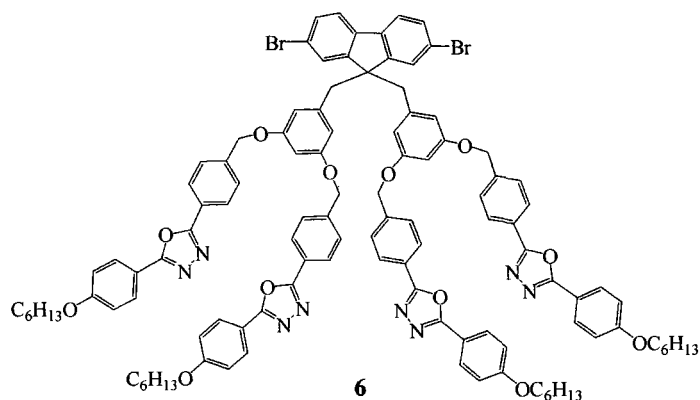
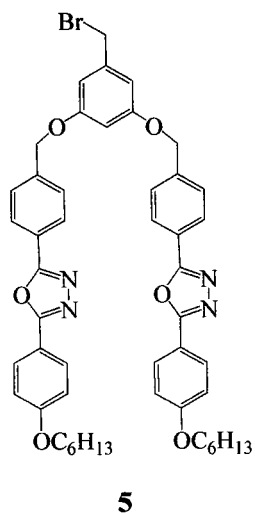
本发明所述的 G1、G2 和 R 基可以独立地选自所提供的任意分子结构。

本发明的优点是：聚合物可用作发射纯正的蓝光和磷光电致发光的主体材料，改善了聚烷基苄类电致发光材料的空穴注入和传输性能，同时由于树枝状侧链的屏蔽效应，有效地避免了线性聚烷基苄类蓝光材料易发生主链聚集而形成激基复合物的缺陷，减弱了主链聚苄被氧化的机会，从而有效抑制了聚烷基苄的长波发射，所述聚合物材料可在电致发光器件、有机场效应晶体管、太阳能电池和生物传感器中获得应用。

具体实施方式

为直观起见，下列实施例中的中间体和聚合物的结构及其所对应的代号 **1**、**2**、**3**、**4**、**5**、**6**、**7**、**8**、**9**、**10**、**PG0**、**PG1**、和 **PPG2** 表示如下。





实施例 1

中间体 1 的合成

在 100 毫升三颈瓶中, 加入 5.16 克 (15.6 毫摩尔) 9-(6-溴己基) 咪唑、1.00 克 (7.1 毫摩尔) 3,5-二羟基苯甲醇、3.68 克 (65 毫摩尔) 无水碳酸钾、0.38 克 (1.42 毫摩尔) 18 冠 6 和 60 毫升无水丙酮形成混合溶液。将反

应混合物在氮气氛围中搅拌回流 60 小时后，自然冷却至室温。减压蒸馏除去溶剂，固体残留物用二氯甲烷和水的混合溶剂提取，合并有机相，用无水硫酸镁干燥，过滤。初产品用柱色谱分离（二氯甲烷为洗脱剂）得纯品，产率 85 %。¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz, δ /ppm): 8.21 (d, 4H), 7.47-7.41 (m, 8H), 7.35 (s, 1H), 7.25-7.20 (m, 4H), 6.51 (s, 2H), 6.26 (s, 1H), 4.66 (s, 2H), 4.39 (t, 4H), 3.88 (t, 4H), 2.10-2.06 (m, 8H), 1.86-1.79 (m, 8H).

实施例 2

中间体 2 的合成

在 50 毫升圆底烧瓶中，加入 2.79 克（4.38 毫摩尔）中间体 1、2.90 克（8.75 毫摩尔）四溴化碳、2.29 克（8.75 毫摩尔）三苯基磷和 25 毫升无水二氯甲烷。将反应混合物在氩气氛围中，室温下搅拌 5 小时后，冷却至室温。减压蒸除溶剂。固体残留物用二氯甲烷作洗脱剂柱色谱分离得浅黄色纯品，产率 90 %。¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz, δ /ppm): 8.16 (d, 4H), 7.49-7.41 (m, 8H), 7.22-7.19 (m, 4H), 6.47 (s, 2H), 6.30 (s, 1H), 4.38-4.21 (m, 6H), 3.86 (t, 4H), 2.10-2.08 (m, 8H), 1.84-1.82 (m, 8H).

实施例 3

中间体 3 的合成

在 100 毫升三颈瓶中，加入 0.154 克（0.48 毫摩尔）2, 7-二溴芴、2.78 毫克（0.01 毫摩尔）四丁基氯化胺和 60 毫升二甲亚砜形成混合溶液，通氩气排氧 10 分钟后加入 2 毫升浓度为 50% 的氢氧化钠溶液。搅拌下向上述溶液中滴加含 0.718 克（1 毫摩尔）中间体 2 的 80 毫升二甲亚砜混合溶液。室温下将反应混合物在氮气氛围中搅拌回流 8 小时后，加入水淬灭反应。混合液用二氯甲烷萃取 3 次，合并有机相，用无水硫酸镁干燥，过滤。初产品用柱色谱分离（二

氯甲烷:石油醚=4:1 为洗脱剂)得纯品,产率 80%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ /ppm): 8.12 (d, 8H), 7.53 (s, 2H), 7.45 (t, 8H), 7.35 (t, 8H), 7.22 (t, 8H), 7.10 (d, 2H), 6.96 (d, 2H), 6.10 (s, 2H), 5.81 (s, 4H), 4.34 (t, 8H), 3.68 (t, 8H), 3.18 (s, 4H), 1.96- 1.72 (m, 32H).

实施例 4

中间体 4 的合成

在 50 毫升圆底烧瓶中,加入 6.48 克(15.6 毫摩尔) 2-对溴甲基苯基-5-对己氧基苯基噁二唑, 1.00 克(7.1 毫摩尔) 3, 5-二羟基苯甲醇、3.68 克(65 毫摩尔) 碳酸钾、0.38 克(1.42 毫摩尔) 18-冠-6 和 60 毫升无水丙酮。将反应混合物在氩气氛围中,回流下搅拌 60 小时后,冷却至室温。减压蒸除溶剂。固体残留物加入大量水后用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,过滤。初产品用柱色谱分离,二氯甲烷作洗脱剂柱色谱分离得浅黄色纯品,产率 82%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ /ppm): 8.16 (d, 4H), 8.06 (d, 4H), 7.56 (d, 4H), 7.28 (s, 1H), 7.05 (d, 4H), 6.72 (s, 2H), 6.50 (s, 1H), 5.21 (s, 4H), 4.70 (s, 2H), 3.90 (t, 4H), 1.89-1.78 (m, 22H).

实施例 5

中间体 5 的合成

0 °C 下在 50 毫升圆底烧瓶中,向含有 0.81 克(1.0 毫摩尔) 中间体 4 的 15 毫升四氢呋喃溶液中慢慢滴加含 0.27 克(1.0 毫摩尔) 三溴化磷的 5 毫升四氢呋喃溶液。将反应混合物在氩气氛围中,回流下搅拌 30 分钟后,冷却至室温。减压蒸除溶剂。固体残留物用乙酸乙酯:二氯甲烷=1:10 的混合溶剂作洗脱剂柱色谱分离得白色纯品,产率 80%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ /ppm): 8.15 (d, 4H), 8.05 (d, 4H), 7.57 (d, 4H), 7.04 (d, 4H), 6.70 (s, 2H), 6.54 (s, 1H), 5.16 (s,

4H), 4.48 (s, 2H), 3.92 (t, 4H), 1.89–1.78 (m, 22H).

实施例 6

中间体 6 的合成

在 100 毫升三颈瓶中，加入 0.154 克（0.48 毫摩尔）2, 7-二溴苄、2.78 毫克（0.01 毫摩尔）四丁基氯化铵和 60 毫升二甲亚砜形成混合溶液，通氩气排氧 10 分钟后加入 2 毫升浓度为 50% 的氢氧化钠溶液。搅拌下向上述溶液中滴加含 0.872 克（1 毫摩尔）中间体 5 的 80 毫升二甲亚砜混合溶液。室温下将反应混合物在氮气氛围中搅拌回流 10 小时后，加入水淬灭反应。混合液用二氯甲烷萃取 3 次，合并有机相，用无水硫酸镁干燥，过滤。初产品用柱色谱分离（二氯甲烷：乙酸乙酯=1:1 为洗脱剂）得纯品，产率 62%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ /ppm): 8.11 (d, 8H), 8.06 (d, 8H), 7.56 (s, 2H), 7.46 (t, 8H), 7.40 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.08 (d, 8H), 6.34 (s, 2H), 5.92 (s, 4H), 4.82 (s, 8H), 4.30 (t, 8H), 3.18 (s, 4H), 1.92- 1.73 (m, 44H).

实施例 7

聚合物 PFCO1 的合成

在 50 毫升圆底烧瓶中，加入 279.5 毫克（0.56 毫摩尔）9, 9-二己基-2, 7-二硼酸丙二醇酯基苄、665.6 毫克（0.448 毫摩尔）中间体 3、218.8 毫克（0.112 毫摩尔）中间体 6、22.5 毫克（0.019 毫摩尔）Pd(PPh₃)₄、25 毫升四氢呋喃和 6 毫升 2M 碳酸钾溶液。将反应混合物在 85-90°C，氩气保护下剧烈搅拌 72 小时。待反应混合物冷却至室温，倒入 200 毫升甲醇和水的混合物（体积比为 10: 1），得纤维状固体，抽滤，用甲醇和水洗涤该固体多次，所得固体用丙酮在索式提取器中反复洗涤得灰色固体，真空干燥制得聚合物 PFCO1。产率为 82%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ /ppm): 8.06-8.00 (m, 9H), 7.85-7.63 (m, 18H), 7.42-7.11

(m, 26H), 6.92 (d, 2H), 6.34 (s, 5H), 6.08 (s, 2.5H), 4.80-4.72 (t, 2H), 4.24-4.16 (t, 8H), 3.92-3.86 (d, 10H), 3.43 (br, 5H), 2.04 (br, 5H), 1.82- 0.71 (m, 70.5H).

实施例 8

聚合物 **PFCO2** 的合成

在 50 毫升圆底烧瓶中，加入 279.5 毫克（0.56 毫摩尔）9, 9-二己基-2, 7-二硼酸丙二醇酯基芴、416.0 毫克（0.28 毫摩尔）中间体 **3**、547.1 毫克（0.28 毫摩尔）中间体 **6**、22.5 毫克（0.019 毫摩尔）Pd(PPh₃)₄、25 毫升四氢呋喃和 6 毫升 2M 碳酸钾溶液。将反应混合物在 85-90°C，氩气保护下剧烈搅拌 72 小时。待反应混合物冷却至室温，倒入 200 毫升甲醇和水的混合物（体积比为 10: 1），得纤维状固体，抽滤，用甲醇和水洗涤该固体多次，所得固体用丙酮在索式提取器中反复洗涤得灰色固体，真空干燥制得聚合物 **PFCO1**。产率为 80%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ /ppm): 8.08-8.01 (m, 24H), 7.86-7.62 (m, 24H), 7.44-7.12 (m, 32H), 6.93 (d, 8H), 6.34 (s, 8H), 6.09 (s, 4H), 4.82-4.73 (t, 8H), 4.26-4.16 (t, 8H), 3.94-3.88 (d, 16H), 3.42 (br, 8H), 2.06 (br, 8H), 1.83- 0.72 (m, 120H).

实施例 9

聚合物 **PFCO3** 的合成

在 50 毫升圆底烧瓶中，加入 279.5 毫克（0.56 毫摩尔）9, 9-二己基-2, 7-二硼酸丙二醇酯基芴、166.4 毫克（0.112 毫摩尔）中间体 **3**、875.4 毫克（0.448 毫摩尔）中间体 **6**、22.5 毫克（0.019 毫摩尔）Pd(PPh₃)₄、25 毫升四氢呋喃和 6 毫升 2M 碳酸钾溶液。将反应混合物在 85-90°C，氩气保护下剧烈搅拌 72 小时。待反应混合物冷却至室温，倒入 200 毫升甲醇和水的混合物（体积比为 10: 1），得纤维状固体，抽滤，用甲醇和水洗涤该固体多次，所得固体用丙酮在索式提取器中反复洗涤得灰色固体，真空干燥制得聚合物 **PFCO1**。产率为 77%。¹H

NMR (CDCl_3 , 400 MHz, δ/ppm): 8.10-8.02 (m, 21H), 7.88-7.61 (m, 12H), 7.45-7.11 (m, 14H), 6.92 (d, 8H), 6.34 (s, 5H), 6.10 (s, 2.5H), 4.80-4.71 (t, 8H), 4.24-4.14 (t, 2H), 3.98-3.90 (d, 10H), 3.43 (br, 5H), 2.05 (br, 5H), 1.85- 0.74 (m, 79.5H).

实施例 10

聚合物电致发光器件的制备

ITO 玻璃经超声波清洗器清洗后, 用氧等离子体处理, ITO 玻璃的方块电阻为 $30\Omega/\square$, 空穴注入层聚合物为 PEDOT, 发光层为本发明所述聚合物, 电子传输层为 TPBI, 阴极电极用 LiF/Al, 空穴注入层及发光层均采用旋涂的方式制作, ITO 和金属电极间施加正向偏压, 发出纯正蓝光, 发光性能如表所示。

器件结构	最大发光波长 (nm)	启亮电压 (V)	外量子效率 (%)
ITO/PEDOT/ PFCO1 /TPBI/LiF/Al	437	6.8	1.03
ITO/PEDOT/ PFCO2 /TPBI/LiF/Al	434	5.5	0.74
ITO/PEDOT/ PFCO3 /TPBI/ LiF/Al	432	6.5	0.52

专利名称(译)	含树枝状功能基团侧链的聚烷基苄高分子蓝色光电材料及其应用		
公开(公告)号	CN101575508A	公开(公告)日	2009-11-11
申请号	CN200910115532.9	申请日	2009-06-16
[标]申请(专利权)人(译)	南昌航空大学		
申请(专利权)人(译)	南昌航空大学		
当前申请(专利权)人(译)	南昌航空大学		
[标]发明人	彭强		
发明人	彭强		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/02 H01L51/56 H01L51/52 H01L51/54 H01L27/32		
代理人(译)	刘凌峰		
其他公开文献	CN101575508B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种含树枝状功能基团侧链的聚烷基苄高分子蓝色光电材料的制备方法，应用Suzuki偶联聚合反应，在含无机碱的有机溶剂中，在有机钯催化下，含树枝状侧链单体与苄二硼酸酯共聚单体的投料摩尔比为 $x:y:1$ ($x+y=1$)，于 $60-150^{\circ}\text{C}$ 下反应 $48-100$ 小时制得。本发明的优点是：改善了聚烷基苄类电致发光材料的空穴注入和传输性能，同时由于树枝状侧链的屏蔽效应，有效地避免了线性聚烷基苄类蓝光材料易发生主链聚集而形成激基复合物的缺陷，减弱了主链聚苄被氧化的机会，从而有效抑制了聚烷基苄的长波发射。

