



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104211914 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201310206523. 7

H01L 51/30 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 05. 29

H01L 51/46 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 管榕 李满园

(74) 专利代理机构 深圳市隆天联鼎知识产权代
理有限公司 44232

代理人 刘抗美 刘耿

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006. 01)

C07D 519/00 (2006. 01)

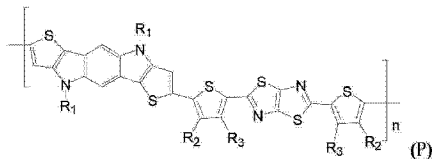
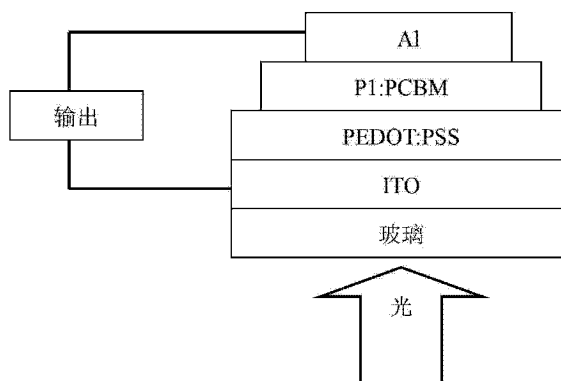
权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

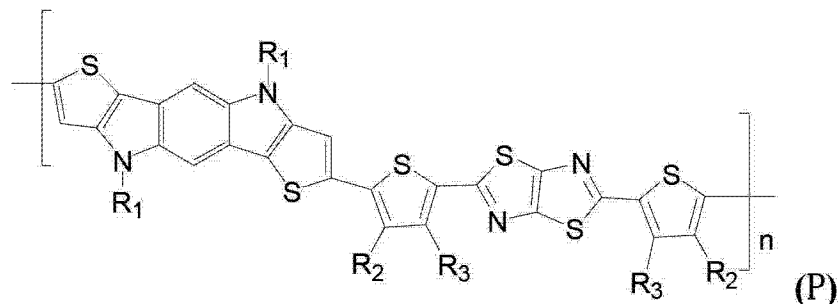
共轭聚合物及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及一种具有下述通式 (P) 的共轭聚合物: 其中 R_1 为 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, R_2 、 R_3 分别为 H 或 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, n 为 5 ~ 60 之间的自然数。本发明的共轭聚合物本发的共轭聚合物噻唑是一个接受电子的杂环, 其具有吸电子的亚胺氮 (C=N)。而噻唑并 [5, 4-d] 噻唑单元更是作为一种具有强吸电子能力的优良受体单元, 在光电材料中的应用非常广泛。噻唑并 [5, 4-d] 噻唑单元本身的刚性和共平面稠环结构使得它具有高度拓展的 π 体系和强的 π 电子堆积, 加上其较高的载流子迁移率, 使其在有机发光二极管, 有机太阳能电池、场效应晶体管等光电材料中有着广泛的应用。



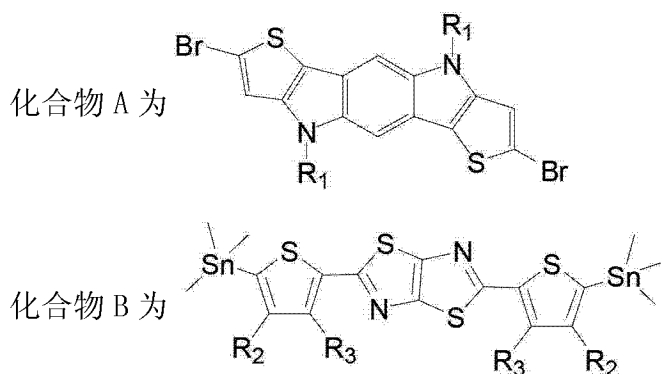
1. 下述通式 (P) 的共轭聚合物：



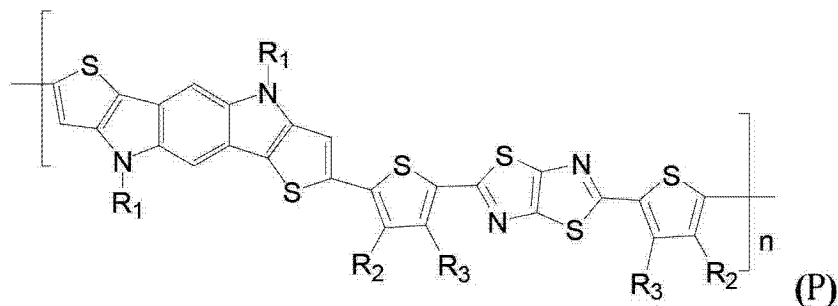
其中, R_1 为 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, R_2 、 R_3 分别为 H 或 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, n 为 5 ~ 60 之间的自然数。

2. 一种共轭聚合物的制备方法, 该方法包括以下步骤：

a) 提供如下化合物 A 和 B；



b) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 A 与所述化合物 B 以摩尔比 1:1.1 ~ 1.5 加入到有机溶剂中, 溶解后加入催化剂, 再于 60 ~ 120℃ 下进行 Stille 耦合反应 24 ~ 72 小时, 分离提纯, 得到共轭聚合物 (P)；



其中, R_1 为 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, R_2 、 R_3 分别为 H 或 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, n 为 5 ~ 60 之间的自然数。

3. 根据权利要求 2 所述的共轭聚合物的制备方法, 其特征在于, 所述催化剂为四(三苯基膦)钯或双(三苯基膦)二氯化钯; 所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 0.0001 ~ 0.05:1。

4. 根据权利要求 2 所述的共轭聚合物的制备方法, 其特征在于, 所述催化剂为有机钯与有机膦配体的混合物, 所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 0.0001 ~ 0.05:1。

5. 根据权利要求 4 所述的共轭聚合物的制备方法, 其特征在于, 所述有机钯与有机膦配体的摩尔比为 1:2 ~ 20, 所述有机钯为三(二亚苄基丙酮)二钯, 所述有机膦配体为三(邻甲基苯基)膦。

6. 根据权利要求 2 所述的共轭聚合物的制备方法, 其特征在于, 所述惰性气体氛围中

的惰性气体为氮气、氩气中的一种或两种。

7. 根据权利要求2所述的共轭聚合物的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或甲苯中的一种。

8. 根据权利要求2所述的共轭聚合物的制备方法,其特征在于,所述分离提纯步骤如下:将所述Stille耦合反应得到的反应液通过减压蒸除过量的溶剂,再滴加到甲醇中进行沉降,抽滤后用甲醇洗涤,干燥后依次通过氧化铝的柱层析和氯仿的淋洗,再蒸除去有机溶剂,经甲醇沉降后抽滤,将所得的固体用丙酮进行索氏提取,再经甲醇沉降后抽滤,得到所述共轭聚合物。

9. 根据权利要求2所述的共轭聚合物的制备方法,其特征在于,化合物A采用如下步骤制得:

1) 合成2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)

在惰性气体氛围下,在反应瓶中依次加入氯化锂,2,5-二溴-1,4-二碘苯(a),钯催化剂,氯化亚铜,3-溴噻吩类锡化合物(b),反应溶剂;反应物在室温下搅拌1~2h后,再升温至50~55℃下反应3~4h;冷却至室温,反应生成的固体物经过滤后得到粗产物2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)(c),;其中,所述2,5-二溴-1,4-二碘苯(a)与3-溴-2-三甲基锡噻吩(b)的摩尔比为1:1.1~1.5,2,5-二溴-1,4-二碘苯与氯化锂、氯化亚铜的摩尔比分别为1:6~1:6.2和1:5~1:5.2,钯催化剂为Pd(PPh₃)₂Cl₂或Pd(PPh₃)₄,用量为2,5-二溴-1,4-二碘苯摩尔用量的0.01%~5%倍,溶剂为四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、甲苯中的一种;

2) 合成N-烷基化的吡咯吡啶并二噻吩类衍生物

在惰性气体氛围下,依次将2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)(c),叔丁醇钠,2,2'-双(二苯膦基)-1,1'-联萘,烷基胺和钯催化剂加入到溶剂中溶解后,搅拌回流反应2~3h,冷却至室温,过滤去除反应固体物,得到的滤液萃取后得有机相,有机相经饱和食盐水洗后,干燥,过滤,旋蒸除大量有机溶剂后,经硅胶柱层析分离提纯得到N-烷基化的吡咯吡啶并二噻吩类衍生物(d);其中,2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)与胺的摩尔比为1:3~4;叔丁醇钠与2,2'-双(二苯膦基)-1,1'-联萘分别为2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)用量的5~8倍,0.2~0.3倍;所述钯催化剂为Pd(PPh₃)₂Cl₂、Pd₂(dba)₃或Pd(PPh₃)₄,用量为2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)摩尔用量的5%~10%倍,溶剂为对二甲苯、甲苯中的一种;

3) 合成N-烷基化的吡咯吡啶并二噻吩类衍生物的溴化

在惰性气体氛围下,将吡咯吡啶并二噻吩类衍生物(d)的四氢呋喃或者N,N-二甲基甲酰胺溶液冷却至-78℃,将N-溴代丁二酰亚胺用四氢呋喃或N,N-二甲基甲酰胺溶解后从恒压滴液漏斗中缓慢滴加入反应瓶中;吡咯吡啶并二噻吩类衍生物与N-溴代丁二酰亚胺的摩尔比为1:2.2~3;滴加完毕,继续搅拌反应0.5~1h,用水进行淬灭反应,反应液用二氯甲烷萃取后,干燥,经硅胶柱层析分离提纯得到所述化合物A。

10. 一种权利要求1至9任一项所述的共轭聚合物在有机电致发光器件、有机场效应晶体管、有机太阳能电池器件、有机光存储器件、有机非线性材料或有机激光器中的应用。

共轭聚合物及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料领域,尤其涉及一种共轭聚合物。本发明还涉及该共轭聚合物的制备方法与应用。

背景技术

[0002] 有机太阳能电池由于具有无机太阳能电池无法比拟的一些优点,如成本低廉,制作工艺简单,产品重量轻,可大面积柔性制备等优点,使其作为一种具有潜力的可再生能源受到人们的广泛关注。在过去的十年里,有机太阳能电池的性能有了稳步提高,能量转换效率已接近 10%。尽管有机太阳能电池的能量转换效率得到了大幅提高,但到目前为止,有机太阳能电池的光电转换效率比无机太阳能电池还是要低很多。因此,要想实现有机太阳能电池的商业化,开发新型的有机半导体材料对于提高有机太阳能电池的效率具有重要意义。

[0003] 由于近年来在共轭聚合物的设计和器件制造工艺上的进步,聚合物太阳能电池的效率已取得很大提高。聚合物太阳能电池未来面临的挑战之一就是合成新型的 P- 型共轭聚合物,它需要具备以下特点:(a) 良好的溶解性,有利于溶剂加工,实现工业化生产;(b) 对整个太阳光光谱有宽而强的吸收;(c) 高的载流子迁移率,有利于载流子传输。其中如何拓宽聚合物材料的光吸收范围,使其光吸收范围最大程度地覆盖整个太阳光光谱将是研究的重点。在半导体聚合物骨架中选择合适的单体,有利于将聚合物的光吸收范围拓宽到红外、近红外光区。其中的策略之一是在聚合物骨架中引入富电子的给体单元和缺电子的受体单元。通过给受体中这种“推-拉电子”的相互作用,降低共轭聚合物的能隙,使其吸收带向红外及近红外低能波段移动。

[0004] 苯并 [1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩是一类很有前途的给体单元,其在有机电子等领域的应用,特别是在有机聚合物太阳能电池方面已得到广泛研究。目前,吴宏滨等人制得的基于苯并 [1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩的聚合物倒置太阳能电池,以 9.2% 的能量转换效率刷新了聚合物太阳能电池的最高记录(参考文献:Nature Photonics, 2012, 190)。由于苯并 [1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩类单体具有很好的对称性和平面性,因此基于它的聚合物具有良好的载流子迁移率。而吡咯吲哚并二噻吩类单元是基于苯并 [1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩的衍生物,是一类强的电子给体材料。

[0005] 吡咯吲哚并二噻吩类单元在保持苯并 [1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩很好的对称性和平面性的同时,增加了单体的共轭程度,有利于载流子的迁移。吡咯吲哚并二噻吩类单元结构独特—它具有一种梯形环并五苯的结构单元。这种结构具有大的共轭平面性,一方面有效地降低了聚合物的带宽,另一方面这种共平面结构使得载流子在分子骨架之间转移变得更加容易,大大提高了载流子迁移率。在并五苯这种梯形共轭结构单元中引入氮、硫等杂原子,可以显著改变聚合物材料的带隙及吸光性能。其中, N- 烷基化有利于提高单体的溶解性,从而改善了材料的加工性能。同时,由于它的这种刚性平面结构,使其具有较好的热稳定性和环境稳定性,因此这类杂环并五苯是一类很有前途的材料,其在有机电子等领域的

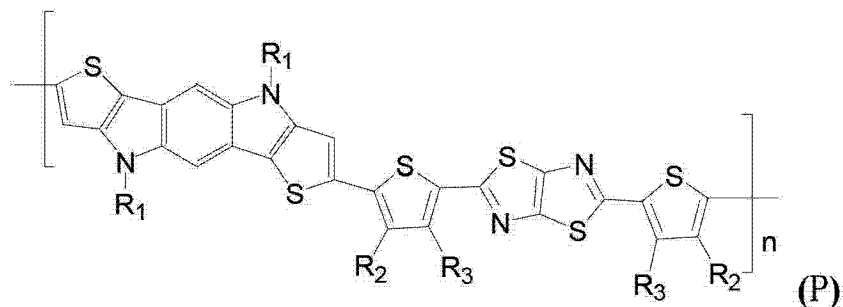
应用已得到广泛研究。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于解决上述现有技术存在的问题和不足,提供一种共轭聚合物,以及该共轭聚合物的制备方法以及应用。

[0007] 本发明针对上述技术问题而提出的技术方案为:下述通式(P)的共轭聚合物:

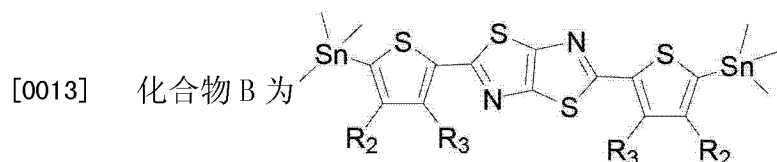
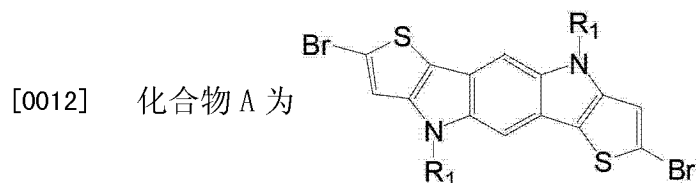
[0008]



[0009] 其中, R_1 为 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, R_2 、 R_3 分别为 H 或 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, n 为 5 ~ 60 之间的自然数。

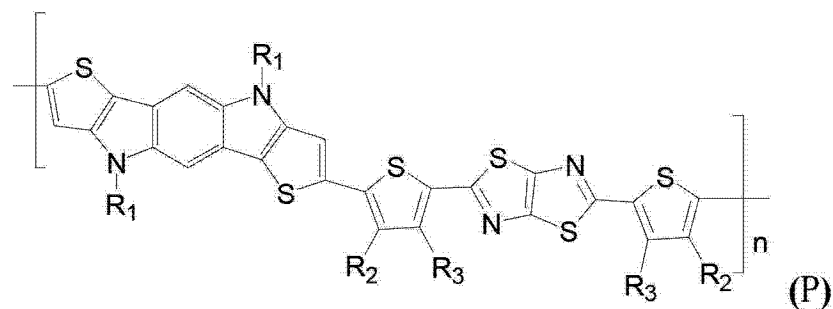
[0010] 一种共轭聚合物的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0011] a) 提供如下化合物 A 和 B;



[0014] b) 在惰性气体氛围下,将所述化合物 A 与所述化合物 B 以摩尔比 1:1.1 ~ 1.5 加入到有机溶剂中,溶解后加入催化剂,再于 60 ~ 120℃ 下进行 Stille 耦合反应 24 ~ 72 小时,分离提纯,得到共轭聚合物 (P);

[0015]



[0016] 其中, R_1 为 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, R_2 、 R_3 分别为 H 或 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, n 为 5 ~ 60 之间的自然数。

[0017] 所述催化剂可以为四(三苯基膦)钯或双(三苯基膦)二氯化钯;或者

[0018] 所述催化剂还可以为有机钯与有机膦配体的混合物,所述有机钯与有机膦配体的摩尔比为 1:2 ~ 20,所述有机钯为三(二亚苄基丙酮)二钯,所述有机膦配体为三(邻甲基苯基)膦。

[0019] 所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 0.0001 ~ 0.05:1。

[0020] 所述惰性气体氛围中的惰性气体为氮气、氩气中的一种或两种。

[0021] 所述有机溶剂为四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或甲苯中的一种。

[0022] 所述分离提纯步骤如下:将所述 Stille 耦合反应得到的反应液通过减压蒸除过量的溶剂,再滴加到甲醇中进行沉降,抽滤后用甲醇洗涤,干燥后依次通过氧化铝的柱层析和氯仿的淋洗,再蒸除去有机溶剂,经甲醇沉降后抽滤,将所得的固体用丙酮进行索氏提取,再经甲醇沉降后抽滤,得到所述共轭聚合物。

[0023] 化合物 A 采用如下步骤制得:

[0024] 1) 合成 2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)

[0025] 在惰性气体氛围下,在反应瓶中依次加入氯化锂,2,5-二溴-1,4-二碘苯(a),钯催化剂,氯化亚铜,3-溴噻吩类锡化合物(b),反应溶剂;反应物在室温下搅拌 1 ~ 2h 后,再升温至 50~55℃ 下反应 3 ~ 4h;冷却至室温,反应生成的固体物经过滤后得到粗产物 2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)(c),;其中,所述 2,5-二溴-1,4-二碘苯(a)与 3-溴-2-三甲基锡噻吩(b)的摩尔比为 1:1.1 ~ 1.5,2,5-二溴-1,4-二碘苯与氯化锂、氯化亚铜的摩尔比分别为 1:6 ~ 1:6.2 和 1:5 ~ 1:5.2,钯催化剂为 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 或 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,用量为 2,5-二溴-1,4-二碘苯摩尔用量的 0.01%-5% 倍,溶剂为四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲苯中的一种;

[0026] 2) 合成 N-烷基化的吡咯吡啶并二噻吩类衍生物

[0027] 在惰性气体氛围下,依次将 2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)(c),叔丁醇钠,2,2'-双(二苯膦基)-1,1'-联萘(BINAP),烷基胺和溶钯催化剂加入到溶剂中溶解后,搅拌回流反应 2 ~ 3h,冷却至室温,过滤去除反应固体物,得到的滤液萃取后得有机相,有机相经饱和食盐水洗后,干燥,过滤,旋蒸除大量有机溶剂后,经硅胶柱层析分离提纯得到 N-烷基化的吡咯吡啶并二噻吩类衍生物(d);其中,2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)与胺的摩尔比为 1:3 ~ 4;叔丁醇钠与 BINAP 分别为 2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)用量的 5 ~ 8 倍,0.2 ~ 0.3 倍;所述钯催化剂为 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 或 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,用量为 2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)摩尔用量的 5%-10% 倍,溶剂为对二甲苯、甲苯中的一种,优选对二甲苯;

[0028] 3) 合成 N-烷基化的吡咯吡啶并二噻吩类衍生物的溴化

[0029] 在惰性气体氛围下,将吡咯吡啶并二噻吩类衍生物(d)的四氢呋喃或者 DMF 溶液冷却至 -78℃,将 N-溴代丁二酰亚胺用四氢呋喃或 DMF 溶解后从恒压滴液漏斗中缓慢滴加入反应瓶中;吡咯吡啶并二噻吩类衍生物与 N-溴代丁二酰亚胺的摩尔比为 1:2.2 ~ 3;滴加完毕,继续搅拌反应 0.5 ~ 1h,用水进行淬灭反应,反应液用二氯甲烷萃取后,干燥,经硅胶柱层析分离提纯得到所述化合物 A。

[0030] 本发明还涉及上述共轭聚合物在有机电致发光器件、有机场效应晶体管、有机太阳能电池器件、有机光存储器件、有机非线性材料或有机激光器中的应用。

[0031] 与现有技术相比,本发明的共轭聚合物噻唑是一个接受电子的杂环,其具有吸电子的亚胺氮(C=N)。而噻唑并[5,4-d]噻唑单元更是作为一种具有强吸电子能力的优良受体单元,在光电材料中的应用非常广泛。噻唑并[5,4-d]噻唑单元本身的刚性和共平面稠环结构使得它具有高度拓展的 π 体系和强的 π 电子堆积,加上其较高的载流子迁移率,使其在有机发光二极管,有机太阳能电池、场效应晶体管等光电材料中有着广泛的应用。

附图说明

[0032] 图 1 是应用本发明共轭聚合物的有机太阳能电池器件的结构图。

[0033] 图 2 是应用本发明共轭聚合物的有机电致发光器件的结构图。

[0034] 图 3 是应用本发明共轭聚合物的有机场效应晶体管器件的结构图。

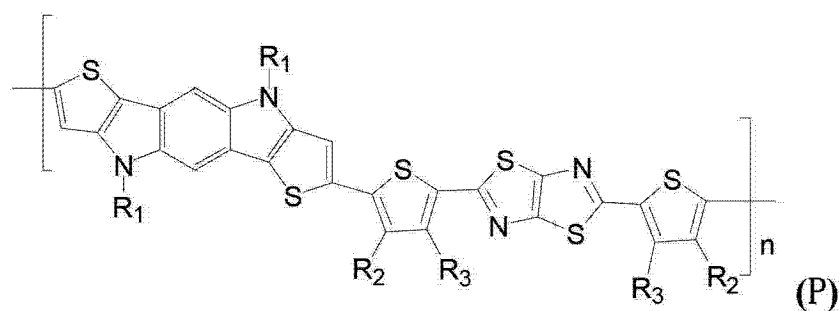
具体实施方式

[0035] 以下结合实施例,对本发明予以进一步地详尽阐述。

[0036] 本发明的共轭聚合物具有以下通式 (P) :

[0037] 本发明针对上述技术问题而提出的技术方案为 :

[0038]

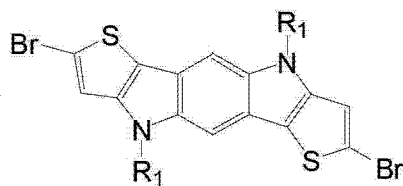


[0039] 其中, R_1 为 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, R_2 、 R_3 分别为 H 或 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, n 为 5 ~ 60 之间的自然数。

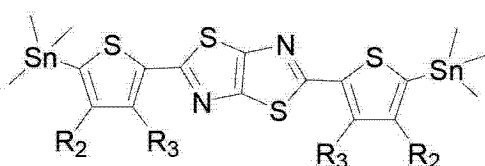
[0040] 一种共轭聚合物的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0041] a) 提供如下化合物 A 和 B;

[0042] 化合物 A 为

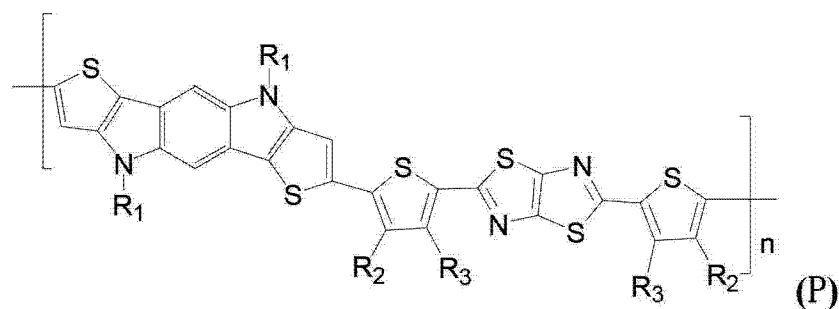


[0043] 化合物 B 为



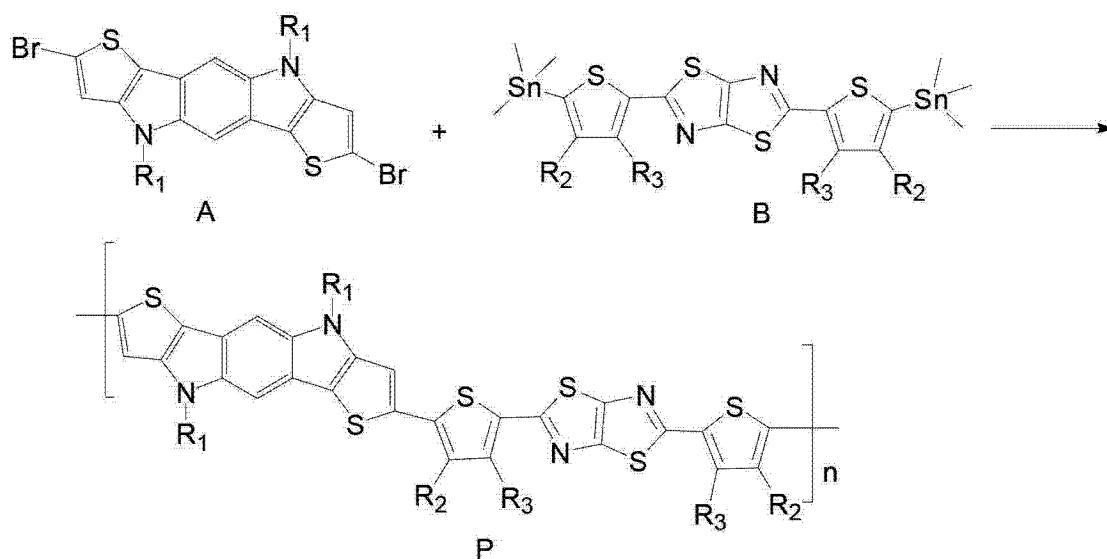
[0044] b) 在惰性气体氛围下,将所述化合物 A 与所述化合物 B 以摩尔比 1:1.1 ~ 1.5 加入到有机溶剂中,溶解后加入催化剂,再于 60 ~ 120℃ 下进行 Stille 耦合反应 24 ~ 72 小时,分离提纯,得到共轭聚合物 (P);

[0045]



[0046] 其中, R_1 为 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, R_2 、 R_3 分别为 H 或 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基, n 为 5 ~ 60 之间的自然数。具体反应式为:

[0047]



[0048] 所述催化剂可以为四(三苯基膦)钯或双(三苯基膦)二氯化钯;或者

[0049] 所述催化剂还可以为有机钯与有机膦配体的混合物,所述有机钯与有机膦配体的摩尔比为 1:2 ~ 20,所述有机钯为三(二亚苄基丙酮)二钯,所述有机膦配体为三(邻甲基苯基)膦。

[0050] 所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 0.0001 ~ 0.05:1。

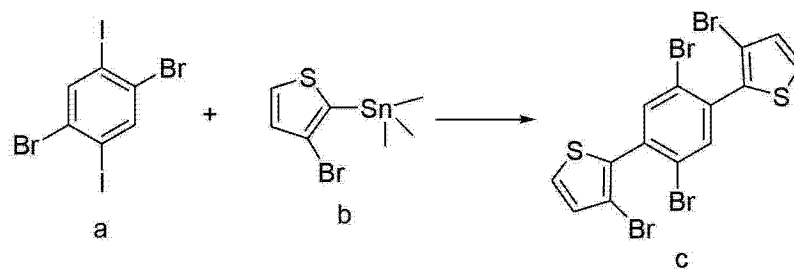
[0051] 所述惰性气体氛围中的惰性气体为氮气、氩气中的一种或两种。所述有机溶剂为四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺或甲苯中的一种。

[0052] 上述步骤 b) 中的萃取提纯的具体步骤如下:将 Stille 耦合反应得到的反应液通过减压蒸除过量的溶剂,再滴加到甲醇中进行沉降,抽滤后用甲醇洗涤,干燥后依次通过氧化铝的柱层析和氯仿的淋洗,再蒸除去有机溶剂,经甲醇沉降后抽滤,将所得的固体用丙酮进行索氏提取,再经甲醇沉降后抽滤,得到所述共轭聚合物。

[0053] 此外,化合物 A 的制备包括如下步骤:

[0054] 1) 合成 2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)

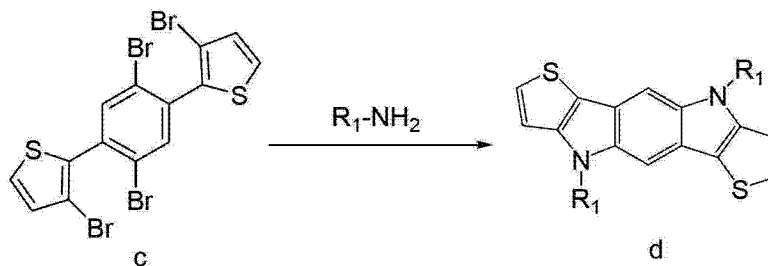
[0055]



[0056] 在惰性气体氛围下(惰性气体包括氮气,氩气等),在反应瓶中依次加入氯化锂,2,5-二溴-1,4-二碘苯(a),钯催化剂,氯化亚铜,3-溴噻吩类锡化合物(b),反应溶剂。反应物在室温下搅拌1~2h后,再升温至50~55℃下反应3~4h。冷却至室温,反应生成的固体物经过滤后得到粗产物c,其中所述2,5-二溴-1,4-二碘苯(a)与3-溴-2-三甲基锡噻吩(b)的摩尔比为1:1.1~1.5,2,5-二溴-1,4-二碘苯(a)与氯化锂、氯化亚铜的摩尔比分别为1:6~6.2和1:5~5.2,钯催化剂为 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 或 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,用量为a摩尔用量的0.01%~5%倍,所述溶剂为四氢呋喃、DMF、甲苯中的一种。

[0057] 2) 合成N-烷基化的吡咯咪唑并二噻吩类衍生物(Buchwald-Hartwig 偶联反应)

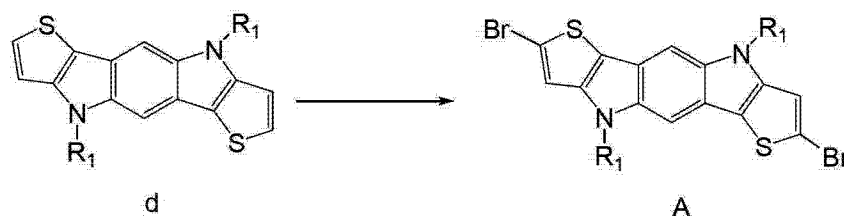
[0058]



[0059] 在惰性气体氛围下(惰性气体包括氮气,氩气等),依次加入2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)(c),叔丁醇钠,2,2'-双(二苯膦基)-1,1'-联萘(BINAP),烷基胺和溶剂,钯催化剂和溶剂。搅拌回流反应2~3h,冷却至室温,过滤去除反应固体物,得到的滤液萃取后得有机相,有机相经饱和食盐水洗后,干燥,过滤,旋蒸除大量有机溶剂后,经硅胶柱层析分离提纯得到化合物A。其中,2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)(c)与胺的摩尔比为1:3~1:4;叔丁醇钠与BINAP分别为化合物(c)用量的5~8倍和0.2~0.3倍;所述钯催化剂为 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 或 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,用量为c摩尔用量的5%~10%倍,溶剂为对二甲苯/甲苯中的一种,优选对二甲苯。

[0060] 3) 合成N-烷基化的吡咯咪唑并二噻吩类衍生物的溴化(A)

[0061]



[0062] 在惰性气体氛围下(惰性气体包括氮气,氩气等),将吡咯咪唑并二噻吩类衍生物(d)的四氢呋喃/DMF溶液冷却至-78℃,将N-溴代丁二酰亚胺(NBS)用四氢呋喃/DMF溶解后从恒压滴液漏斗中缓慢滴加入反应瓶中(d与NBS的摩尔比为1:2.2~3)。滴加完毕,

继续搅拌反应 0.5 ~ 1h, 用水进行淬灭反应。反应液用二氯甲烷萃取后, 干燥, 经硅胶柱层析分离提纯得到化合物 A。

[0063] 化合物 B, 参考文献 J. Phys. Chem. C2010, 114, 16843 - 16848 制备, 也可以在苏州纳凯科技有限公司购买获得。

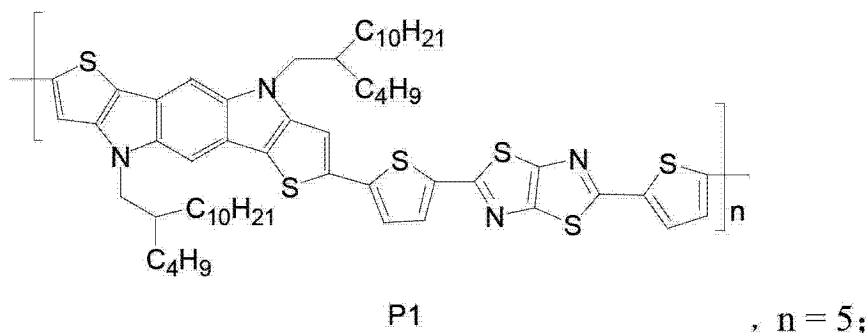
[0064] 本发明还涉及上述共轭聚合物在有机电致发光器件、有机场效应晶体管、有机太阳能电池器件、有机光存储器件、有机非线性材料或有机激光器中的应用。

[0065] 以下以实施例对本发明的共轭聚合物的制备步骤进行具体说明:

[0066] 实施例 1

[0067] 本实施例中公开的共轭聚合物具体为化合物 P1, 结构式如下:

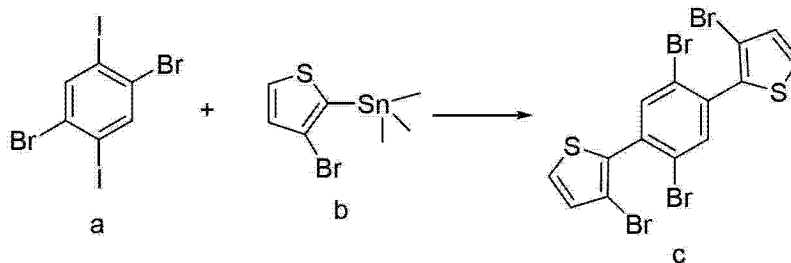
[0068]



[0069] 一、化合物 A1 的制备

[0070] 1) 合成 2, 2' - (2, 5- 二溴 -1, 4- 苯基) 二(3- 溴噻吩)

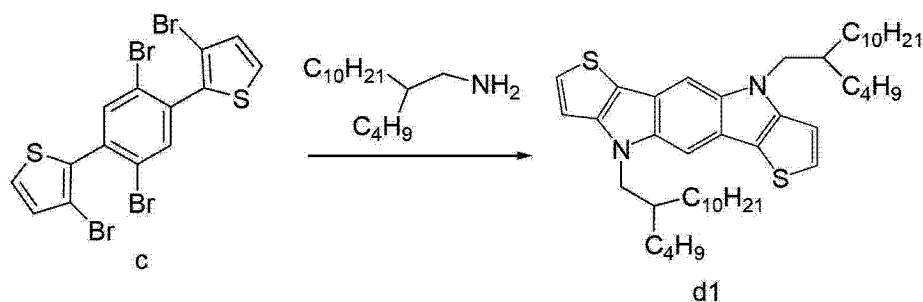
[0071]



[0072] 在氮气保护下, 在反应瓶中依次加入 2.54g(60mmol) 氯化锂, 4.8g(10mmol) 2, 5- 二溴 -1, 4- 二碘苯(a), 287.5mg(0.25mmol) Pd(PPh₃)₄, 5g(50mmol) 氯化亚铜, 3.59g(11mmol) 3- 溴 -2- 三甲基锡噻吩(b) 和 60ml 四氢呋喃。反应物在室温下搅拌 1h 后, 再升温至 50℃ 下反应 3h。冷却至室温, 反应生成的固体物经过滤后得到粗产物 c, 即 2, 2' - (2, 5- 二溴 -1, 4- 苯基) 二(3- 溴噻吩), 产率 40%, MS(EI) m/z: 558(M⁺);

[0073] 2) 合成化合物 d1

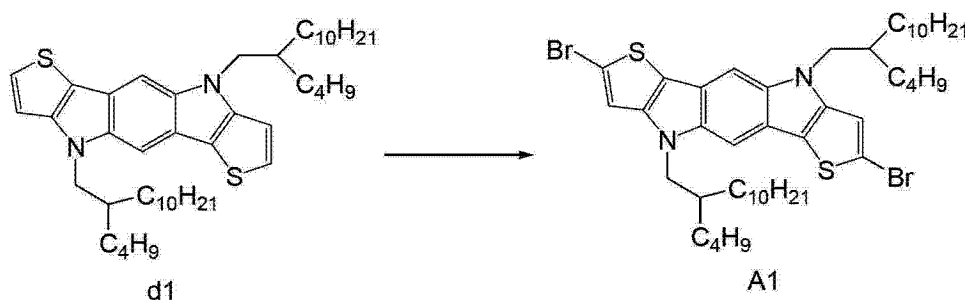
[0074]



[0075] 在氩气保护下,依次加入 558mg(1mmol) 2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-噻吩)(c),768mg(8mmol)叔丁醇钠,124mg(0.2mmol) 2,2'-双(二苯膦基)-1,1'-联萘(BINAP),724.5mg(3mmol) 2-丁基十二烷基胺,57.8mg(0.05mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和 70ml 对二甲苯。搅拌并加热至 138℃回流反应 2h,冷却至室温,过滤去除反应固体物,得到的滤液用二氯甲烷萃取后得有机相,经饱和食盐水洗后,用 MgSO_4 干燥,过滤,旋蒸除大量有机溶剂后,经硅胶柱层析分离提纯得到化合物 d1,洗脱剂为正己烷/二氯甲烷=8/1 (v/v),产率 70%,MS(EI) m/z : 717 (M^+);

[0076] 3) 合成单体化合物 A1

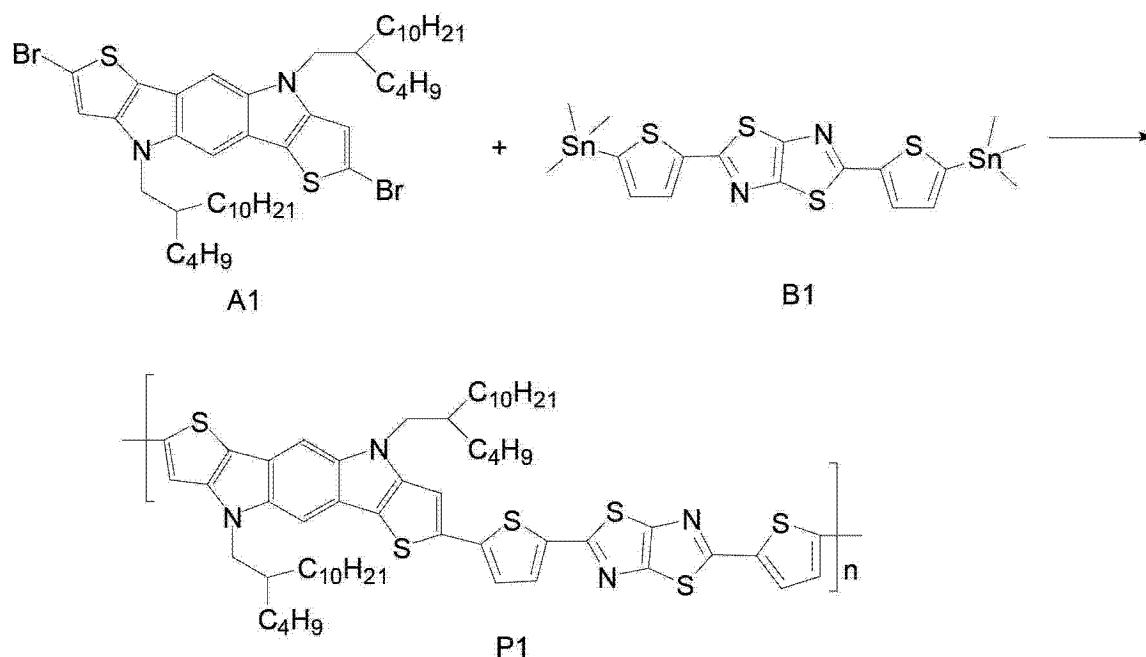
[0077]



[0078] 在氩气氛围下,将 717mg(1mmol) 化合物(d1)加入至 50ml 无水四氢呋喃中,搅拌溶解并将溶液冷却至 -78℃,将 391.6mg(2.2mmol) NBS 用四氢呋喃溶解后从恒压滴液漏斗中缓慢滴加入反应瓶中。滴加完毕,继续搅拌反应 0.5h,用少量蒸馏水进行淬灭反应。反应液用二氯甲烷萃取后,有机相经 MgSO_4 干燥,过滤,旋蒸除大量溶剂,经硅胶柱层析分离提纯得到化合物 A1,洗脱剂为正己烷,产率 40%,MS(EI) m/z : 875 (M^+)。

[0079] 二、共轭聚合物(P1)的制备

[0080]



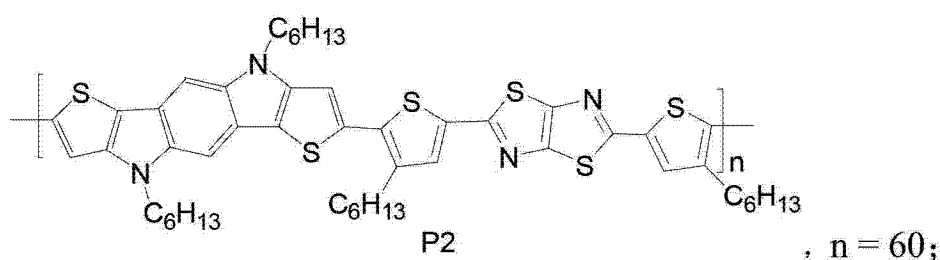
[0081] 在氮气保护下,将 1.75g (2.0mmol) 的 A1 和 1.39g (2.2mmol) 的 2,5-二(5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑(B1)加入到 80ml 干燥的甲苯中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,再迅速加入 0.23mg (0.0002mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化剂,鼓泡 1h 除去残留的氧气,110℃ 下回流反应 24h,将混合液减压蒸除过量的甲苯,再滴加到甲醇中进行沉降。抽滤后用甲醇洗涤,再干燥。然后依次通过氧化铝的柱层析和氯仿的淋洗,再蒸除去有机溶剂,再用甲醇沉降后抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天。再经甲醇沉降后抽滤,在真空泵下抽过夜得到产物 P1。

[0082] Molecular weight (GPC, THF, R. I): $M_n=5100$, 分散系数 $M_w/M_n=2.6$ 。

[0083] 实施例 2

[0084] 本实施例中公开的共轭聚合物具体为化合物 P2, 结构式如下:

[0085]



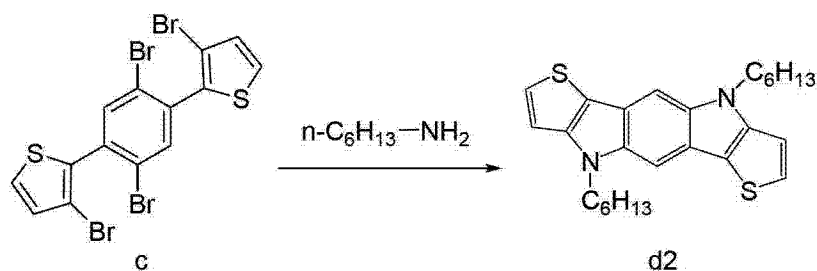
[0086] 一、化合物 A2 的制备

[0087] 1) 合成 2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)

[0088] 在氮气保护下,在反应瓶中依次加入 2.63g (62mmol) 氯化锂, 4.8g (10mmol) 2,5-二溴-1,4-二碘苯(a), 0.7mg (0.001mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 5.15g (52mmol) 氯化亚铜, 4.89g (15mmol) 3-溴-2-三甲基锡噻吩(b)和 60ml 的 DMF。反应物在室温下搅拌 2h 后,再升温至 55℃ 下反应 4h。冷却至室温,反应生成的固体物经过滤后得到粗产物 c, 即 2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩), 产率 39%, MS (EI) $m/z: 558 (M^+)$; (反应式同实施例 1)

[0089] 2) 化合物 d2 的合成

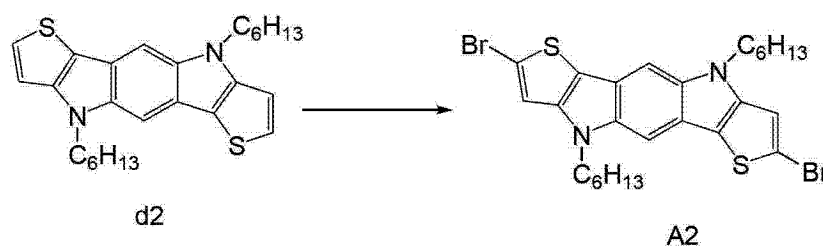
[0090]



[0091] 在氮气保护下,依次加入 558mg (1mmol) 2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-噻吩) (c), 480mg (5mmol) 叔丁醇钠, 187mg (0.3mmol) 2,2'-双(二苯膦基)-1,1'-联萘 (BINAP), 404mg (4mmol) 己胺, 70.2mg (0.1mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 70ml 对二甲苯。搅拌并加热至 138℃ 回流反应 3h, 冷却至室温, 过滤去除反应固体物, 得到的滤液用二氯甲烷萃取后得有机相, 经饱和食盐水洗后, 用 MgSO_4 干燥, 过滤, 旋蒸除大量有机溶剂后, 经硅胶柱层析分离提纯得到化合物 d2, 洗脱剂为正己烷 / 二氯甲烷 = 10/1, 产率 72%, $\text{MS}(\text{EI}) m/z: 437 (\text{M}^+)$;

[0092] 3) 化合物 A2 的合成

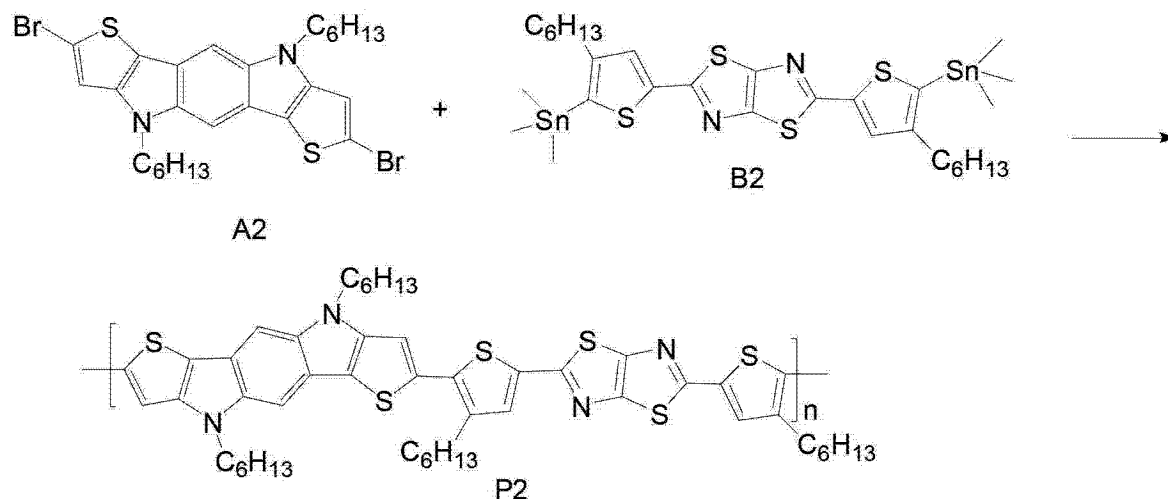
[0093]



[0094] 在氩气氛围下, 将 437mg (1mmol) 化合物 (d2) 加入至 50ml 干燥 DMF 中, 搅拌溶解并将溶液冷却至 -78℃, 将 534mg (3mmol) NBS 用 DMF 溶解后从恒压滴液漏斗中缓慢滴加入反应瓶中。滴加完毕, 继续搅拌反应 1h, 用少量蒸馏水进行淬灭反应。反应液用二氯甲烷萃取后, 有机相经 MgSO_4 干燥, 过滤, 旋蒸除大量溶剂, 经硅胶柱层析分离提纯得到化合物 A2, 洗脱剂为正己烷, 产率 41.6%, $\text{MS}(\text{EI}) m/z: 594 (\text{M}^+)$;

[0095] 二、共轭聚合物(P2)的制备

[0096]



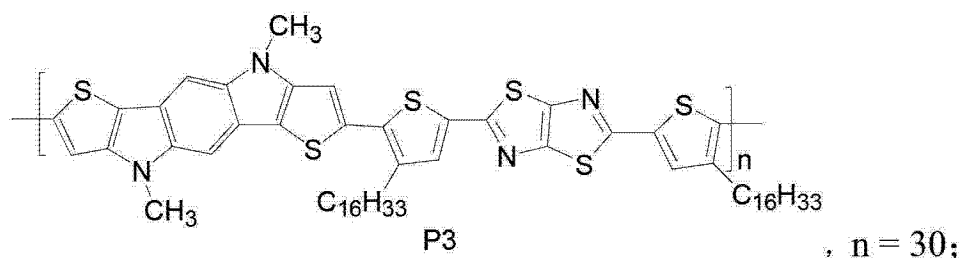
[0097] 在氩气保护下,将 1.19g(2.0mmol) 的化合物 A2 和 1.92g(2.4mmol) 2,5-二(4-己基-5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑(B2)加入到 80ml 干燥的 DMF 中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,再迅速加入 28mg(0.04mmol)Pd(PPh₃)₂Cl₂ 催化剂,鼓泡 1h 除去残留的氧气,80℃下回流反应 48h,将混合液减压蒸除过量的 DMF,再滴加到甲醇中进行沉降。抽滤,甲醇洗涤,干燥。然后通过氧化铝的柱层析,氯仿淋洗。蒸除去有机溶剂,甲醇沉降。抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天。甲醇沉降,抽滤。真空泵下抽过夜得到产物。

[0098] Molecular weight(GPC, THF, R. I):Mn=54420, M_w/M_n=1.8)。

[0099] 实施例 3

[0100] 本实施例中公开的共轭聚合物具体为化合物 P3,结构式如下:

[0101]



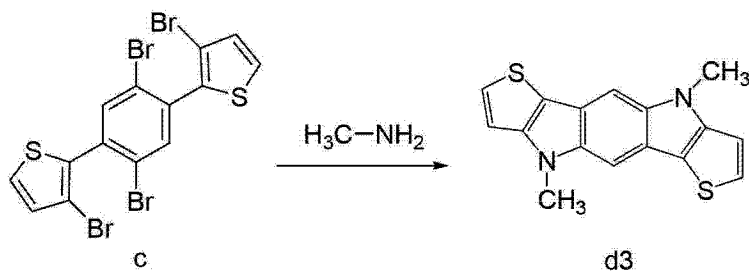
[0102] 一、化合物 A3 的制备

[0103] 1) 合成 2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)

[0104] 在氮气保护下,在反应瓶中依次加入 2.59g(61mmol)氯化锂,4.8g(10mmol)2,5-二溴-1,4-二碘苯(a),578mg(0.5mmol)Pd(PPh₃)₄,5.05g(51mmol)氯化亚铜,3.91g(12mmol)3-溴-2-三甲基锡噻吩(b)和 60ml 甲苯。反应物在室温下搅拌 1.5h 后,再升温至 52℃下反应 3.5h。冷却至室温,反应生成的固体物经过滤后得到粗产物 c,即 2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩),产率 42%,MS(EI)m/z:558(M⁺);

[0105] 2) 合成化合物 d3

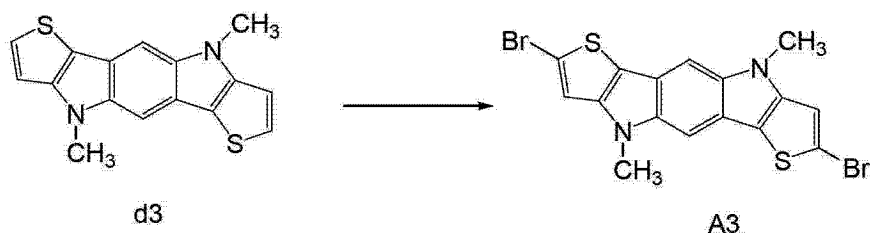
[0106]



[0107] 在氮气保护下,依次加入 558mg(1mmol)2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)(c),672mg(7mmol)叔丁醇钠,156mg(0.25mmol)2,2'-双(二苯膦基)-1,1'-联萘(BINAP),108.5mg(3.5mmol)甲胺,73.3mg(0.08mmol)Pd2(dba)₃和 70ml 甲苯。搅拌并加热至 112℃回流反应 2.5h,冷却至室温,过滤去除反应固体物,得到的滤液用二氯甲烷萃取后得有机相,经饱和食盐水洗后,用 MgSO₄ 干燥,过滤,旋蒸除大量有机溶剂后,经硅胶柱层析分离提纯得到化合物 d3,洗脱剂为正己烷/二氯甲烷=10/1,产率 71.2%,MS(EI)m/z:296(M⁺);

[0108] 3) 合成化合物 A3

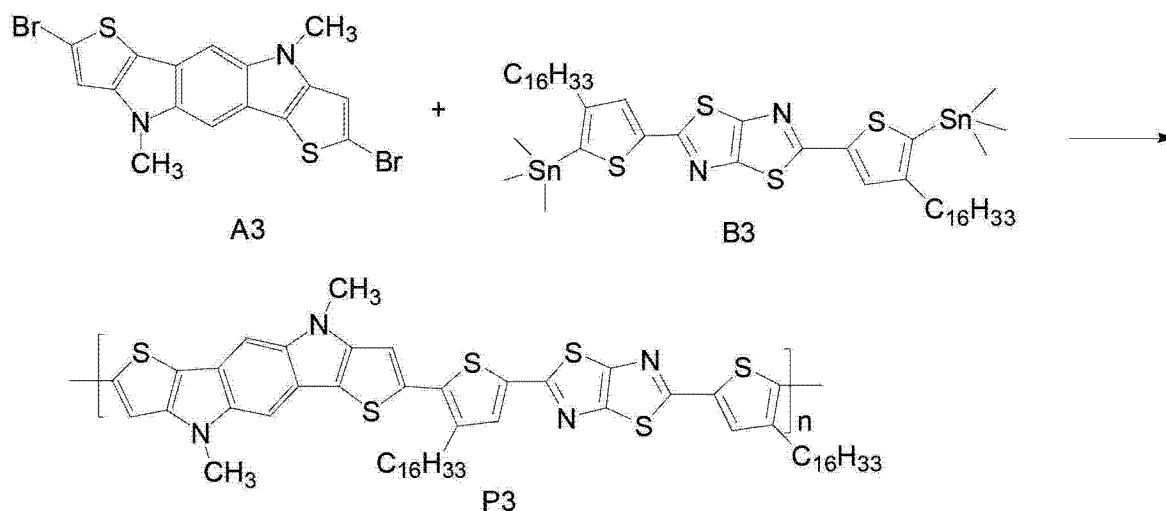
[0109]



[0110] 在氩气氛围下,将 296mg(1mmol) 化合物(d3)加入至 40ml 干燥四氢呋喃中,搅拌溶解并将溶液冷却至 -78°C ,将 445mg(2.5mmol) NBS 用四氢呋喃溶解后从恒压滴液漏斗中缓慢滴加入反应瓶中。滴加完毕,继续搅拌反应 0.6h,用少量蒸馏水进行淬灭反应。反应液用二氯甲烷萃取后,有机相经 MgSO_4 干燥,过滤,旋蒸除大量溶剂,经硅胶柱层析分离提纯得到化合物 A3,洗脱剂为正己烷,产率 40.2%,MS(EI) m/z :454 (M^+)。

[0111] 二、共轭聚合物(P3)的制备

[0112]



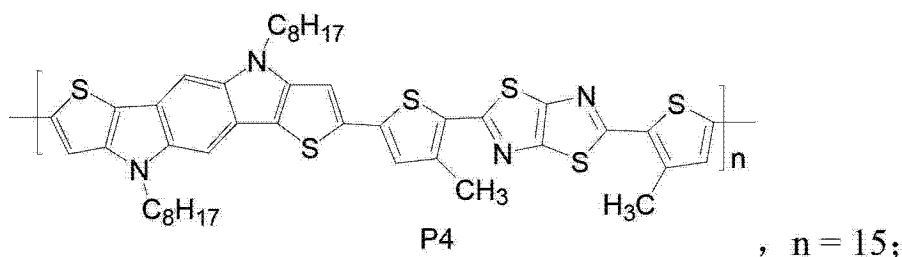
[0113] 在氩气保护下,将 0.91g(2.0mmol) A3 和 3.24g(3.0mmol) 2,5-二(4-十六烷基-5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑(B3)加入到 80ml 干燥的 THF 中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,再迅速加入 91.6mg(0.1mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和 60.8mg(0.2mmol) $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 催化剂,鼓泡 1h 除去残留的氧气, 60°C 下回流反应 72h,将混合液减压蒸除过量的 THF,再滴加到甲醇中进行沉降。抽滤,甲醇洗涤,干燥。然后通过氧化铝的柱层析,氯仿淋洗。蒸除去有机溶剂,甲醇沉降。抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天。甲醇沉降,抽滤。真空泵下抽过夜得到产物。

[0114] Molecular weight(GPC, THF, R. I): $M_n=31440$, $M_w/M_n=1.91$ 。

[0115] 实施例 4

[0116] 本实施例中公开的共轭聚合物具体为化合物 P4,结构式如下:

[0117]

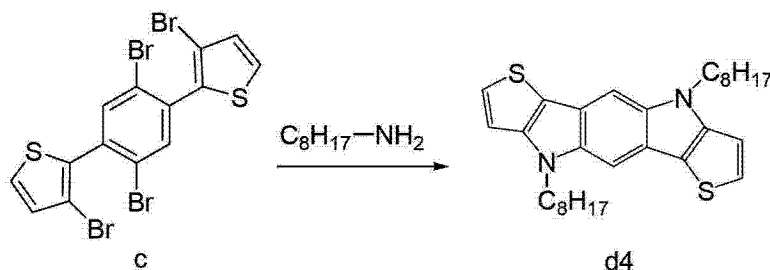


[0118] 一、化合物 A4 的制备

[0119] 1) 在氮气保护下, 在反应瓶中依次加入 2.59g(61mmol) 氯化锂, 4.8g(10mmol) 2,5-二溴-1,4-二碘苯(a), 578mg(0.5mmol) Pd(PPh₃)₄, 5.05g(51mmol) 氯化亚铜, 3.91g(12mmol) 3-溴-2-三甲基锡噻吩(b), 60ml 甲苯。反应物在室温下搅拌 1.5h 后, 再升温至 52℃ 下反应 3.5h。冷却至室温, 反应生成的固体物经过滤后得到粗产物 c, 即 2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩), 产率 42%, MS(EI) m/z: 558 (M⁺);

[0120] 2) 合成化合物 d4

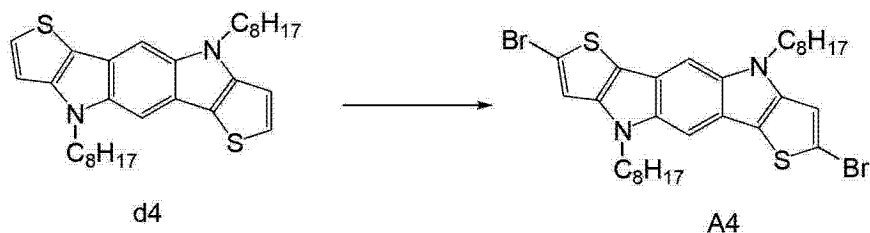
[0121]



[0122] 在氩气保护下, 依次加入 558mg(1mmol) 2,2'-(2,5-二溴-1,4-苯基)二(3-溴噻吩)(c), 768mg(8mmol) 叔丁醇钠, 124mg(0.2mmol) 2,2'-双(二苯膦基)-1,1'-联萘(BINAP), 387mg(3mmol) 辛酸, 57.8mg(0.05mmol) Pd(PPh₃)₄ 和 70ml 对二甲苯。搅拌并加热至 138℃ 回流反应 2h, 冷却至室温, 过滤去除反应固体物, 得到的滤液用二氯甲烷萃取后得有机相, 经饱和食盐水洗后, 用 MgSO₄ 干燥, 过滤, 旋蒸除大量有机溶剂后, 经硅胶柱层析分离提纯得到化合物 d1, 洗脱剂为正己烷/二氯甲烷=10/1, 产率 72%, MS(EI) m/z: 493 (M⁺);

[0123] 3) 合成化合物 A4

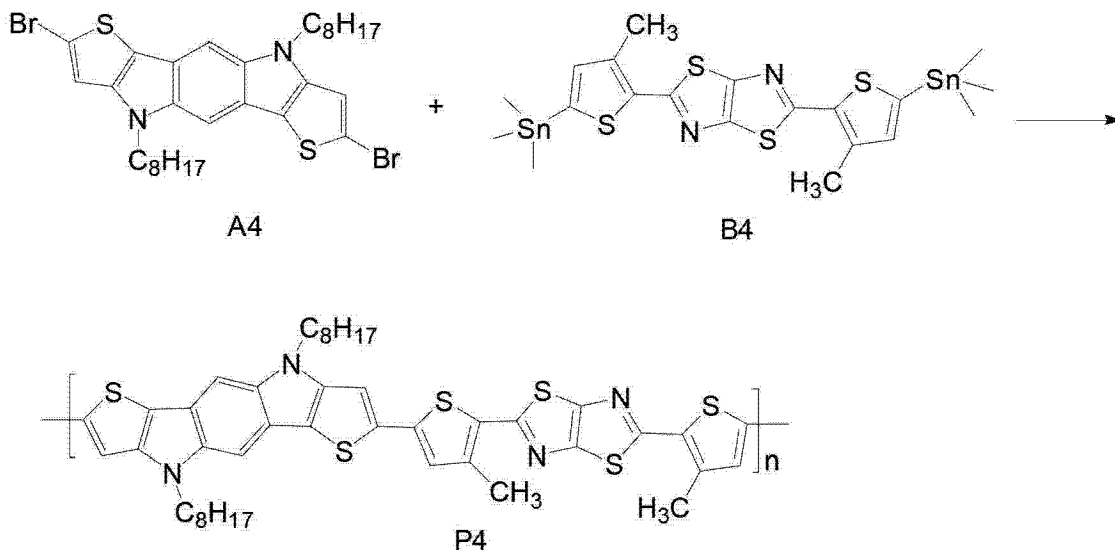
[0124]



[0125] 在氮气氛围下, 将 493mg(1mmol) 化合物(d4) 加入至 45ml 干燥四氢呋喃中, 搅拌溶解并将溶液冷却至 -78℃, 将 391.6mg(2.2mmol) NBS 用四氢呋喃溶解后从恒压滴液漏斗中缓慢滴加入反应瓶中。滴加完毕, 继续搅拌反应 0.5h, 用少量蒸馏水进行淬灭反应。反应液用二氯甲烷萃取后, 有机相经 MgSO₄ 干燥, 过滤, 旋蒸除大量溶剂, 经硅胶柱层析分离提纯得到化合物 A4, 洗脱剂为正己烷, 产率 45%, MS(EI) m/z: 651 (M⁺)。

[0126] 二、共轭聚合物(P4)的制备

[0127]



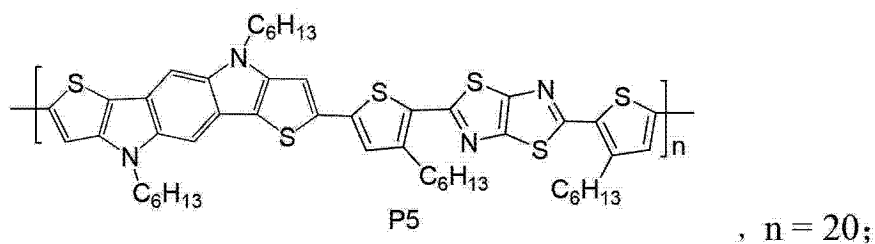
[0128] 在氩气和氮气混合气体的保护下,将 1.30g(2.0mmol)A4 和 1.45g(2.2mmol)2,5-二(3-甲基-5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑(B4)加入到 75ml 干燥的 THF 中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,再迅速加入 91.6mg(0.1mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ /608mg(2mmol) $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 催化剂,鼓泡 1h 除去残留的氧气,60℃下回流反应 36h,将混合液减压蒸除过量的 THF,再滴加到甲醇中进行沉降。抽滤,甲醇洗涤,干燥。然后通过氧化铝的柱层析,氯仿淋洗。蒸除去有机溶剂,甲醇沉降。抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天。甲醇沉降,抽滤。真空泵下抽过夜得到产物。

[0129] Molecular weight(GPC, THF, R. I): $M_n=12345$, $M_w/M_n=2.2$ 。

[0130] 实施例 5

[0131] 本实施例中公开的共轭聚合物具体为化合物 P5,结构式如下:

[0132]

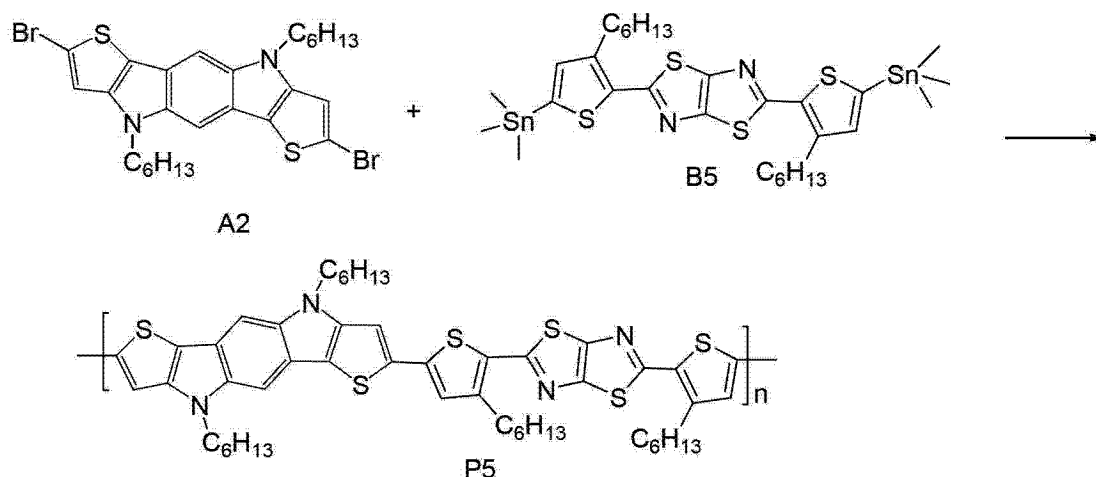


[0133] 一、化合物 A5 的制备

[0134] 与实施例 2 的步骤一相同。

[0135] 二、共轭聚合物(P5)的制备

[0136]



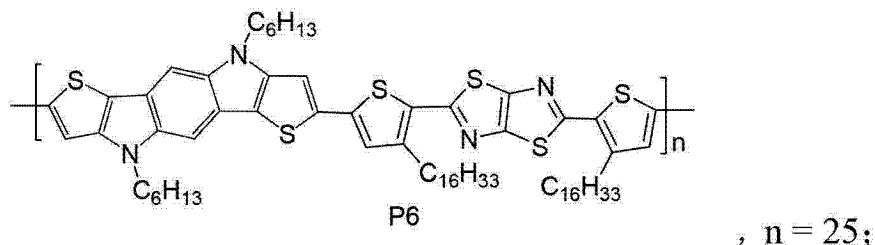
[0137] 在氩气保护下,将 1.19g (2.0mmol) 的化合物 A2 和 1.92g (2.4mmol) 2,5-二(3-己基-5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑(B5)加入到 80ml 干燥的 DMF 中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,再迅速加入 28mg (0.04mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 催化剂,鼓泡 1h 除去残留的氧气,80℃下回流反应 48h,将混合液减压蒸除过量的 DMF,再滴加到甲醇中进行沉降。抽滤,甲醇洗涤,干燥。然后通过氧化铝的柱层析,氯仿淋洗。蒸除去有机溶剂,甲醇沉降。抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天。甲醇沉降,抽滤。真空泵下抽过夜得到产物。

[0138] Molecular weight (GPC, THF, R. I): $M_n=18140$, $M_w/M_n=2.1$ 。

[0139] 实施例 6

[0140] 本实施例中公开的共轭聚合物具体为化合物 P6, 结构式如下:

[0141]

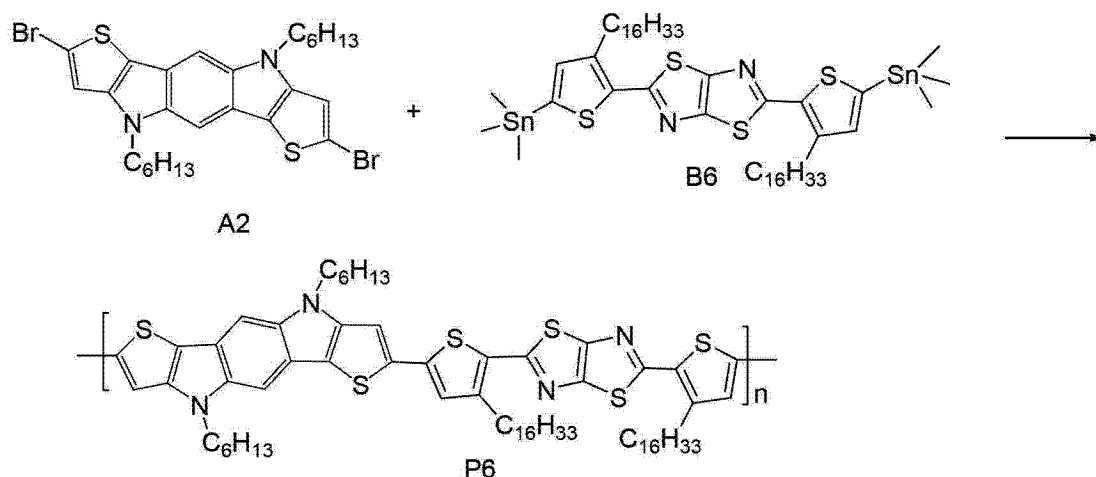


[0142] 二、化合物 A6 的制备

[0143] 与实施例 2 的步骤一相同。

[0144] 二、共轭聚合物(P6)的制备

[0145]



[0146] 在氩气保护下,将 1.19g(2.0mmol) 的化合物 A2 和 3.24g(3.0mmol) 2,5-二(3-十六烷基-5-三甲基锡-2-噻吩)噻唑并[5,4-d]噻唑(B6)加入到 80ml 干燥的 DMF 中,鼓泡 0.5h 除去残留的氧气,再迅速加入 28mg(0.04mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 催化剂,鼓泡 1h 除去残留的氧气,80℃ 下回流反应 48h,将混合液减压蒸除过量的 DMF,再滴加到甲醇中进行沉降。抽滤,甲醇洗涤,干燥。然后通过氧化铝的柱层析,氯仿淋洗。蒸除去有机溶剂,甲醇沉降。抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天。甲醇沉降,抽滤。真空泵下抽过夜得到产物。

[0147] Molecular weight(GPC, THF, R. I): $M_n=29700$, $M_w/M_n=2.0$ 。

[0148] 实施例 7

[0149] 本实施例为有机太阳能电池,其活性层采用实施例 1 制得的共轭聚合物作为活性层的电子给体材料(用 P1 表示)。

[0150] 制备方法为:

[0151] 1、选用 ITO 玻璃,其中,ITO 为阳极,玻璃为基底;ITO 玻璃经过超声波清洗后,用氧-Plasma 处理 ITO 表面;ITO 是方块电阻为 10-20 Ω 的氧化铟锡;

[0152] 2、采用旋涂工艺,在 ITO 表面上旋涂上 PEDOT:PSS(冒号“:”表示相互掺杂混合)作为阳极修饰层;PEDOT 为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩),PSS 为聚(苯乙烯磺酸);

[0153] 3、采用旋涂工艺,以本实施例 1 中的共轭聚合物(P1)作为电子给体材料,PCBM 作为电子受体材料,在阳极修饰层表面制备活性层;活性层表示为 P1:PCBM,冒号为掺杂;

[0154] 4、最后在活性层表面通过真空蒸镀技术制备铝阴极;

[0155] 待上述工艺完成后,即得到本实施例中的有机太阳能电池器件,如图 1 所示,该有机太阳能电池器件的结构表示为:玻璃/ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Al;其中,斜杆表示层状结构。

[0156] 实施例 8

[0157] 本实施例为有机电致发光器件,其发光层采用实施例 2 制得共轭聚合物(用 P2 表示)。

[0158] 图 2 为有机电致发光器件的结构图,其结构依次为:ITO/P2/LiF/Al;其中,斜杆表示层状结构。

[0159] 具体制备方法为:

[0160] 1、选用 ITO 玻璃,其中,ITO 为阳极,玻璃为基底;ITO 玻璃经过超声波清洗后,用氧-Plasma 处理 ITO 表面;ITO 是方块电阻为 10-20 Ω 的氧化铟锡;

[0161] 2、通过旋涂工艺,在ITO层表面旋涂P2制备发光层;

[0162] 3、再在此发光层上真空蒸镀LiF,作为缓冲层;

[0163] 4、最后蒸镀金属Al,作为器件的阴极;

[0164] 待上述工艺完成后,即得到本实施例中的有机电致发光器件,如图2所示,其结构表示为:玻璃/ITO/P2/LiF/Al;其中,斜杆表示层状结构。

[0165] 实施例9

[0166] 本实施例为有机场效应晶体管,其有机半导体层采用实施例3制得的共轭聚合物(用P3表示)。

[0167] 如图3所示,该有机场效应晶体管包括硅衬底、绝缘层、有机半导体层、源电极和漏电极。

[0168] 该有机场效应晶体管的制备方法为:采用高掺杂的硅片Si作为衬底,以500nm厚的SiO₂作为绝缘层,并用十八烷基三氯硅烷(OTS)对其进行修饰,然后利用旋转涂敷技术将实施例3制得的共轭聚合物(P3)制备在OTS修饰的SiO₂层上面,最后形成两电极分别作为源电极S和漏电极D,得到有机场效应晶体管。

[0169] 需要说明的是,本发明的共轭聚合物还可应用于有机光存储器件、有机非线性材料或有机激光器等其他技术领域。

[0170] 上述内容,仅为本发明的较佳实施例,并非用于限制本发明的实施方案,本领域普通技术人员根据本发明的主要构思和精神,可以十分方便地进行相应的变通或修改,故本发明的保护范围应以权利要求书所要求的保护范围为准。

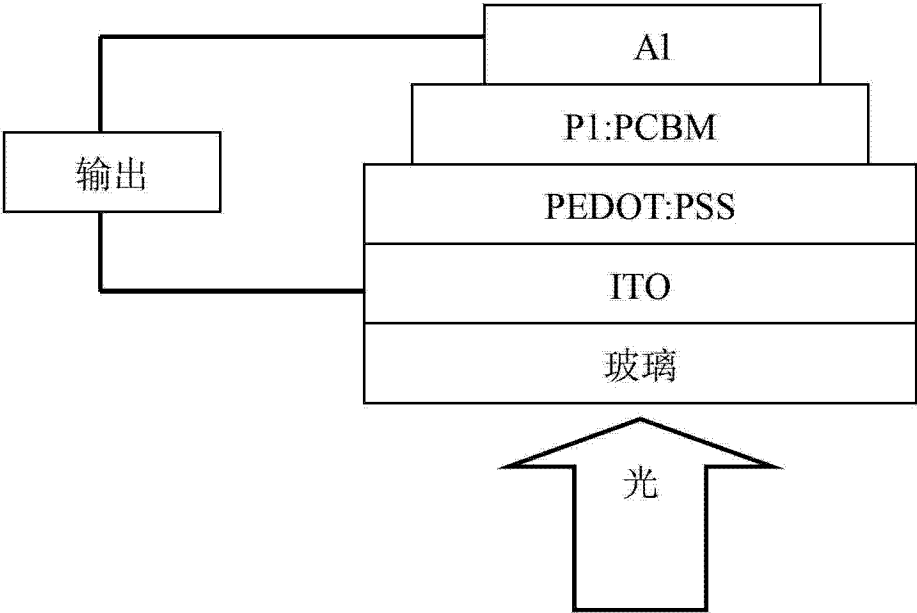


图 1

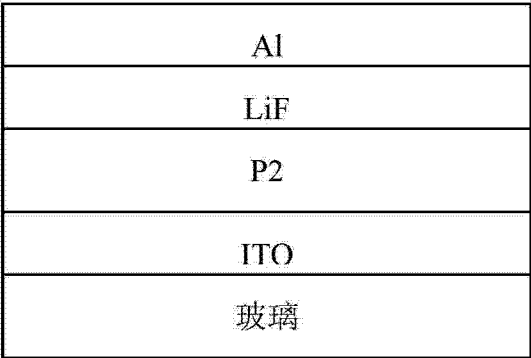


图 2

S		D
P3		
OTS		
SiO ₂		
Si		

图 3

专利名称(译)	共轭聚合物及其制备方法与应用		
公开(公告)号	CN104211914A	公开(公告)日	2014-12-17
申请号	CN201310206523.7	申请日	2013-05-29
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 管榕 李满园		
发明人	周明杰 管榕 李满园		
IPC分类号	H01L51/46 C07D519/00 H01L51/54 C08G61/12 H01L51/30		
CPC分类号	Y02E10/549		
代理人(译)	刘耿		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种具有下述通式(P)的共轭聚合物：其中R1为C1~C16烷基，R2、R3分别为H或C1~C16烷基，n为5~60之间的自然数。本发明的共轭聚合物本发明的共轭聚合物噻唑是一个接受电子的杂环，其具有吸电子的亚胺氮(C=N)。而噻唑并[5,4-d]噻唑单元更是作为一种具有强吸电子能力的优良受体单元，在光电材料中的应用非常广泛。噻唑并[5,4-d]噻唑单元本身的刚性和共平面稠环结构使得它具有高度拓展的π体系和强的π电子堆积，加上其较高的载流子迁移率，使其在有机发光二极管，有机太阳能电池、场效应晶体管等光电材料中有着广泛的应用。

