

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F112/32
C09K 11/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510078226.4

[43] 公开日 2005 年 11 月 2 日

[11] 公开号 CN 1690095A

[22] 申请日 2003.5.15

[21] 申请号 200510078226.4

分案原申请号 03131075.3

[71] 申请人 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 孙宏浩 程延祥 梅崇余

权利要求书 2 页 说明书 11 页

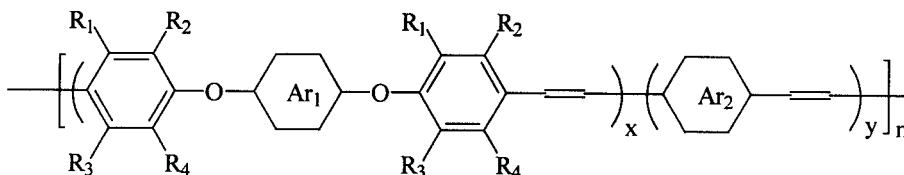
[54] 发明名称 能量转移型聚(对苯撑乙烯)类高分子发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种能量转移型聚(对苯撑乙烯)类高分子发光材料及其制备方法。将具有长波发射的共轭高分子齐聚体和具有短波发射的共轭高分子齐聚体,通过 Wittig 反应交替或无规共聚合共聚到高分子主链,构造出主链含有两种或两种以上发光基元,且被醚氧键完全隔离的 PPV 类高分子发光材料,其中: R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 选自氢、烷基、烷氧基、芳基; R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同。x 和 y 为发光基元含量。

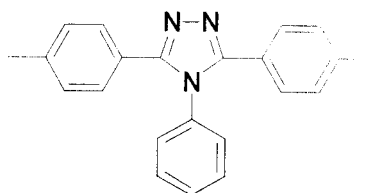
ISSN 1008-4274

1. 一种能量转移型聚(对苯撑乙烯)类高分子发光材料, 其特征在于具有如下结构:

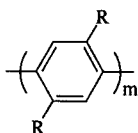


其中: R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自氢、烷基、烷氧基、苯基或萘基, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同; x 和 y 为发光基元含量, 满足 $0 < x < 1, 0 < y < 1, x + y = 1, n \geq 1$; 其中烷基链长为 1-18, 烷氧基链长为 1-18;

Ar_1 选自如下结构单元中的一种,



Ar_2 选自如下结构单元,

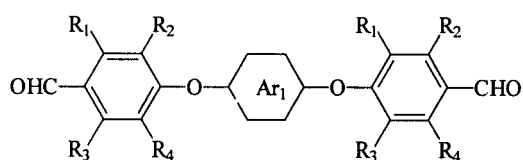


其中 $m = 1$ 或 2 , R 选自氢、烷基、烷氧基, 其中烷基链长为 1-18, 烷氧基链长为 1-18。

2. 一种如权利要求 1 所述的能量转移型聚(对苯撑乙烯)类高分子发光材料的制备方法如下:

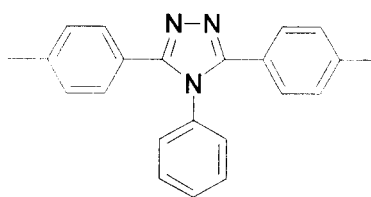
将等摩尔的芳香 Ar_1 双醛单体和芳香 Ar_2 双磷盐单体溶解在无水

三氯甲烷中，然后滴加摩尔比为 2-6 倍量的新制乙醇钠溶液，在氮气保护下电磁搅拌反应 2-12 小时，随后采用 0.1N 盐酸终止反应，采用二氯甲烷萃取分离，收集有机相并用 0.1N 稀盐酸洗涤三次，0.1N 氨水洗涤三次，最后用水洗涤数次，有机相经无水硫酸钠干燥后，采用旋转蒸发进行浓缩，在甲醇中沉降获得高分子发光材料粗产品，将高分子粗产品用丙酮抽提后，分别采用氯仿和甲醇进行溶解、沉降三次，真空干燥后得到精制高分子发光材料；其中所述的芳香 Ar_1 双醛单体为：

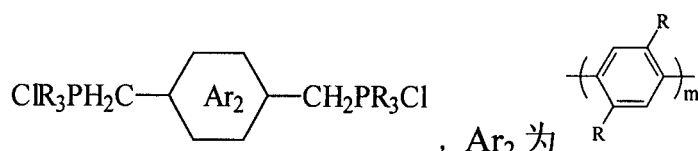


其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自氢、烷基、烷氧基、苯基或萘基， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同；其中烷基链长为 1-18，烷氧基链长为 1-18；

Ar_1 选自如下结构单元中的一种，



其中所述的芳香 Ar_2 双磷盐单体为，



， Ar_2 为 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})_2$ ；其中 R 选自氢、烷基、烷氧基， $m=1$ 或 2，其中烷基链长为 1-18，烷氧基链长为 1-18。

能量转移型聚(对苯撑乙烯)类高分子发光材料及其制备方法

本申请是申请号为“03131075.3”、申请日为“2003年5月15日”、发明名称为“能量转移型聚(对苯撑乙烯)类高分子发光材料及其制备方法”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及能量转移型聚(对苯撑乙烯)类高分子发光材料及其制备方法，属于光电子材料与技术领域。

技术背景

在分子电致发光领域中，开发高效高分子发光材料体系是材料研究的永恒主题，发展提高高分子发光材料荧光量子效率的有效方法是世界各国材料科学工作者的不懈追求目标。

自1990年英国剑桥大学的Burroughs等人首次报导共轭聚合物—聚(对苯撑乙烯)(PPV)的电致发光现象以来，相继开发出聚苯撑(PPP)、聚烷基芴(PAF)、聚噻吩(PAT)等具有代表性的高分子发光材料体系，大大推进了高分子发光材料的研究进程和实用化进程。

关于提高高分子发光材料荧光量子效率的方法主要包括：分子扭曲减少分子聚集、分子包裹减弱分子聚集、分子内能量转移增强发光等实施措施。例如：H. Spreitzer等(Adv. Mater., 10, 1340, 1998; PCT Patent Application, WO 98/27136, 1996)采用分子扭曲方法制备了高效

绿光 PPV 类高分子发光材料，其发光效率高达 10cd/A；Schlueter 等（*Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 2370, 1999; *Macromolecules*, 33, 2688, 2000）采用 dendrimer 大尺寸侧基作为隔离基团，设计与合成出分子隔离型蓝光高分子发光材料；H.L. Anderson 等（*Nature Materials*, 1, 160, 2002）采用大尺寸环状化合物作为绝缘分子导线，制备出分子包裹型高分子发光材料，为发展高效高分子发光材料开辟了新途径。

分子间能量转移是高分子电致发光的普遍现象，通常导致短波长发光淬灭和长波长发光增强，即发生短波长发光基元向长波长发光基元的能量转移。因此，被认为是提高高分子电致发光器件效率的有效方法，广泛应用于共混型高分子电致发光器件制作。中国专利，02116046.5 和 02118729.0 基于不同发光基元在一定条件下可以发生能量转移，将两类发光基元共聚到高分子主链和侧链，分别制备出主链向侧链能量转移和侧链向主链能量转移的高分子发光材料，为开发高效高分子发光材料提供了新途径。

发明内容

本发明的目的是提供一种能量转移型聚(对苯撑乙烯)类高分子发光材料；

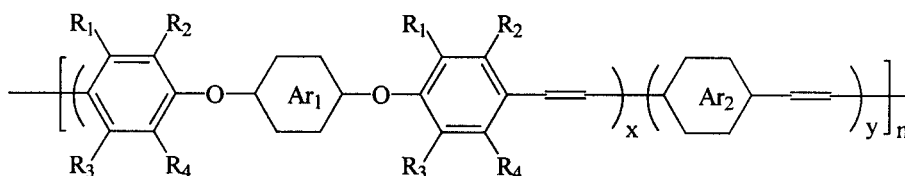
本发明的另一目的是提供一种能量转移型聚(对苯撑乙烯)类高分子发光材料的制备方法。

本发明将分子间能量转移作为提高高分子发光材料荧光量子效率的有效途径的物理思想应用到材料的分子设计，使能量转移发生在高分子链内的不同链段即分子内之间，设计与合成主链含有不同发光

基元，且被醚氧键完全隔离的聚(对苯撑乙烯)类高分子发光材料，提供一种不同发光基元共存，且不同发光基元之间可以在分子内发生能量转移的聚(对苯撑乙烯)类高分子发光材料的制备方法。

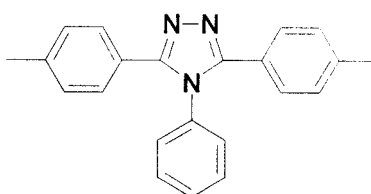
本发明将具有长波发射的共轭高分子齐聚体和具有短波发射的共轭高分子齐聚体，通过 Wittig 反应交替和无规共聚合共聚到高分子主链，构造出主链含有两种或两种以上发光基元的能量转移型聚(对苯撑乙烯)类高分子发光材料。通过醚氧键作为连接基元和隔离基团，调控每类发光基元的共轭长度，实施不同发光基元的有效隔离，同时实现不同发光基元的独立发光，为不同发光基元之间实现能量转移创造分子结构条件，继而达到提高荧光量子效率的目的。

本发明提供的能量转移型聚(对苯撑乙烯)类高分子发光材料具有如下结构：

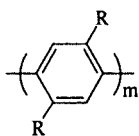


其中： R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自氢、烷基、烷氧基、苯基或萘基， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不同； x 和 y 为发光基元含量，满足 $0 < x < 1, 0 < y < 1, x + y = 1, n \geq 1$ ；其中烷基链长为 1—18，烷氧基链长为 1—18；

Ar_1 选自如下结构单元中的一种，



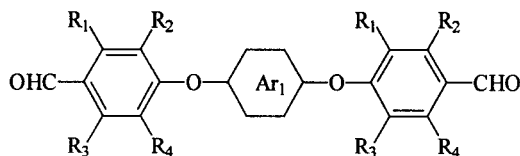
Ar₂ 选自如下结构单元，



其中 $m = 1$ 或 2 , R 选自氢、烷基、烷氧基, 其中烷基链长为 1-18, 烷氧基链长为 1-18。

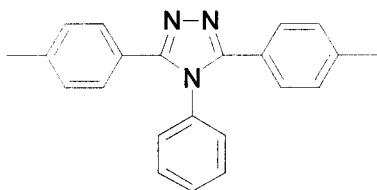
所述的能量转移型聚(对苯撑乙烯)类高分子发光材料的制备方法如下:

将等摩尔的芳香 Ar₁ 双醛单体和芳香 Ar₂ 双磷盐单体溶解在无水三氯甲烷中, 然后滴加摩尔比为 2-6 倍量的新制乙醇钠溶液, 在氮气保护下电磁搅拌反应 2-12 小时, 随后采用 0.1N 盐酸终止反应, 采用二氯甲烷萃取分离, 收集有机相并用 0.1N 稀盐酸洗涤三次, 0.1N 氨水洗涤三次, 最后用水洗涤数次, 有机相经无水硫酸钠干燥后, 采用旋转蒸发进行浓缩, 在甲醇中沉降获得高分子发光材料粗产品, 将高分子粗产品用丙酮抽提后, 分别采用氯仿和甲醇进行溶解、沉降三次, 真空干燥后得到精制高分子发光材料; 其中所述的芳香 Ar₁ 双醛单体为:

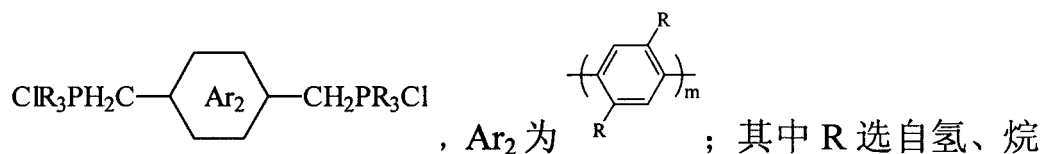


其中 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 独立地选自氢、烷基、烷氧基、苯基或萘基, R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 相同或不同; 其中烷基链长为 1-18, 烷氧基链长为 1-18;

Ar₁ 选自如下结构单元中的一种,



其中所述的芳香 Ar₂ 双磷盐单体为，



具体实施方式

实施例 1: 1, 4-二氯甲基苯基三丁基磷盐的合成

将 1, 4-二苄氯 17.5g(100mmol)和三丁基磷 60.6g(300mmol)溶于 30ml N, N-二甲基甲酰胺, 在氮气保护和 120℃温度下回流 12 小时, 冷却后倒入大量的乙醚中, 反复用乙醚洗涤, 过滤干燥得到白色固体, 收率约 90%。

实施例 2: 1, 3-二氯甲基苯基三丁基磷盐的合成

采用 1, 3-二苄氯 17.5g(100mmol)代替 1, 4-二苄氯, 其余的步骤同实施例 1, 收率约 90%。

实施例 3: 2, 5-二氯甲基噻吩基三丁基磷盐的合成

将 2, 5-二氯甲基噻吩 18.0g(100mmol)和三丁基磷 60.6g(300mmol)溶于 30ml N,N-二甲基甲酰胺, 在氮气保护和 120 度温度下回流 12 小时, 冷却后倒入大量的乙醚中, 反复用乙醚洗涤, 过滤干燥得到淡黄色固体, 收率约 85%。

实施例 4: 4,4'-二氯甲基联苯基三丁基磷盐的合成

采用 4,4'-二氯甲基联苯 25.1g(100mol)代替 1, 4-二苄氯, 其余的

步骤同实施例 1，得到白色的固体，收率约 90%。

实施例 5: 2,5-二(4-三丁基磷基氯代甲基苯基)-1,3,4-噁二唑的合成

采用 2,5-二(4-氯甲基苯基)-1,3,4-噁二唑 31.9g(100mmol)代替 1，4-二苄氯，其余步骤同实施例 1，得到淡黄色固体，收率约 80%。

实施例 6: 4-苯基-3,5-二(4-三丁基磷盐基氯代甲基苯基)-1,2,4-三唑的合成

采用 4-苯基-3,5-二(4-氯甲基苯基)-1,2,4-三唑 39g(100mmol)代替 1，4-二苄氯，其余步骤同实施例 1，得到浅绿色固体，收率约 73%。

实施例 7: 2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-二(2'-((3',5'-二甲氧基)-4'-羟基苯基)乙烯基)苯的合成:

在氮气保护下，将 60%氢化钠 4.8g(200mmol)溶于无水 50ml DMF，随后在电磁搅拌下缓慢滴加 2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-二(丁氧基磷酸脂基)二甲苯 13.0g(20mmol)的 DMF 溶液 50ml，混合物在室温反应 6 小时。然后缓慢滴加 3,5-二甲氧基对羟基苯甲醛 7.5g(41mmol)的 DMF 溶液，氮气保护下室温继续反应约 12 小时。最后反应用 100ml 1N 稀盐酸进行终止，形成的黄色沉淀经过滤、萃取、干燥，柱色谱分离，淋洗液为乙酸乙酯:石油醚 (V/V)=1:1，得到亮黄色固体 9.7g，收率为 83%。

实施例 8: 2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-二(2'-(4'-羟基苯基)乙烯基)苯的合成:

采用对羟基苯甲醛 5.0g(41mmol)代替 3，5-二甲氧基对羟基苯甲醛。其余步骤同实施例 7，获得黄色固体 10.8g，收率 80%。

实施例 9: 1,4-二(2'-((3',5'-二甲氧基)-4'-羟基苯基)乙烯基)苯的合成:

在氮气保护下,将 40ml 1,4-二(丁氧基磷酸脂基)二甲苯 9.8g(20mmol)的 DMF 溶液逐渐滴加含 60%氢化钠 4.8g(200mmol)的 50ml DMF 溶液中,电磁搅拌下于室温反应 24 小时。随后加入 3,5-二甲氧基对羟基苯甲醛 7.5g (41mmol)的 DMF 溶液 50ml,继续反应 12 小时。反应产物用稀盐酸终止后,经过滤、干燥、柱分离,得到亮黄色的强荧光固体 8.5g,收率为 82%。

实施例 10: 2,5-二己氧基-1,4-二(2'-((3',5'-二甲氧基)-4'-羟基苯基)乙烯基)苯的合成:

将 2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-二(丁氧基磷酸脂基)二甲苯替换为 2,5-二己氧基-1,4-二(丁氧基磷酸脂基)二甲苯 13.8g(20mmol),其余步骤同实施例 7,得到淡黄色固体 11.8g,收率为 80%。

实施例 11: 1,4-二(2'-((3',5',-二甲氧基)-4'-(4'-甲醛基苯氧基)苯基)乙烯基)苯的制备:

将 1,4-二(2'-((3',5',-二甲氧基)-4'-羟基苯基)乙烯基)苯 4.3g(10mmol),对氟苯甲醛 5.0g (40mmol),无水碳酸钾 2.7g(20mmol)溶于 50ml N,N-二甲基甲酰胺中,在氮气保护下回流 24 小时。反应产物用甲醇沉淀后,经过滤,蒸馏水洗涤,干燥,柱分离(淋洗液为二氯甲烷)得到黄色固体 5.0g,收率 80%。

实施例 12: 3-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-二(2'-((3',5',-二甲氧基)-4'-(4'-甲醛基苯氧基)苯基)乙烯基)苯的合成

将 3-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1, 4-二(2'-(3', 5', -二甲氧基-4'-羟基苯基)乙烯基)苯 6.0g(10mmol), 对氟苯甲醛 5.0g(40mmol), 无水碳酸钾 2.7g(20mmol)溶于 50ml N,N-二甲基甲酰胺中, 在氮气保护下回流 24 小时。反应产物用甲醇沉淀后, 经过滤, 蒸馏水洗涤, 干燥, 柱分离, 得到黄色产物 6.4g, 收率 82%。

实施例 13: 高分子发光材料 P1 的合成与表征:

将 1, 4-二氯甲基苯基三丁基磷盐 0.29g (0.5mmol), 2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1, 4-二(2'-(3', 5'-二甲氧基-4'-(4'-甲醛基苯氧基)苯基)乙烯基)苯 0.40g (0.5mmol) 溶于 10ml 无水三氯甲烷中, 然后滴加乙醇钠的乙醇溶液 0.3N(3ml), 在氮气保护下反应 5 小时。反应产物用稀盐酸终止, 经二氯甲烷萃取、0.1N 稀盐酸三次洗涤, 0.1N 氨水三次洗涤, 水数次洗涤后, 经干燥、浓缩, 甲醇沉降三次, 丙酮热抽提, 真空干燥, 得到纤维状的黄色产物, 收率 70%。重均分子量: 3.8×10^4 , 数均分子量 2.0×10^4 ; 薄膜状态下荧光光谱最大发光峰位在 500nm。

单层器件(器件结构为: ITO/PEDOT/P1/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)(100nm)。PEDOT 修饰后的 ITO 在 100℃下真空干燥 1 小时后, 将浓度为 10 毫克/毫升 P1 的氯仿溶液在转速 1500 转/分钟条件下旋涂在 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。单层器件性能如下: 启动电压 8.8 伏, 最大亮度 $190\text{cd}/\text{m}^2$, 最大电致发光效率为 $0.042\text{cd}/\text{A}$, 电致发光最大发光峰位 505nm。

实施例 14: 高分子发光材料 P2 的合成与表征

将 2,5-二(4-三丁基膦基氯代甲基苯基)-1,3,4-噁二唑 1.36g (1.88mmol) 和 3-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-二(2'-(3',5',-二甲氧基-4'-(4'-甲酰基苯氧基)苯基)乙烯基)苯 1.50g(1.88mmol)溶于 50 毫升氯仿中, 其余步骤同实施例 13, 得到纤维状黄色固体, 收率 60%。重均分子量 4.0×10^4 , 数均分子量 2.0×10^4 ; 薄膜状态下荧光光谱最大发光峰位在 500nm。

单层器件组装条件同实施例 13。单层器件性能如下: 启动电压 7.0 伏, 最大亮度 450cd/m^2 , 最大电致发光效率为 0.07cd/A , 电致发光最大发光峰位 501nm。

实施例 15: 高分子发光材料 P3 的合成与表征

将 2,5-二(4-三丁基膦基氯代甲基苯基)-1,3,4-噁二唑 0.68g(0.935mmol)和 3-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-二(2'-(3',5',-二甲氧基-4'-(4'-甲酰基苯氧基)苯基)乙烯基)苯 1.50g (1.87mmol)和 1,4-二氯甲苯基三丁基磷盐 0.5g(0.935mmol)溶于 50 毫升氯仿中, 其余步骤同实施例 13, 获得纤维状黄色固体, 收率 70%。重均分子量 3.5×10^4 , 数均分子量 2.9×10^4 ; 薄膜状态下荧光光谱最大发光峰位在 500nm。

单层器件组装条件同实施例 13。单层器件性能如下: 启动电压 7.3 伏, 最大亮度 625cd/m^2 , 最大电致发光效率为 0.18cd/A , 电致发光最大发光峰位 501nm。

实施例 16: 高分子发光材料 P4 的合成与表征

将 2,5-二(4-三丁基膦基氯代甲基苯基)-1,3,4-噁二唑 0.72g (1mmol) 和 3-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-二(2'-(3',5',-二甲氧基-4'-(4'-甲酰基苯氧基)苯基)乙烯基)苯 0.80g(1mmol) 溶于 50 毫升氯仿中, 滴加 0.5N 乙醇钠乙醇溶液 1.5ml。其余步骤同实施例 13, 获得纤维状淡黄

色固体，收率约 73%。重均分子量为 3.1×10^4 ，数均分子量为 2.3×10^4 ，薄膜状态下荧光光谱最大发光峰位在 500nm。

单层器件的组装条件同实施例 13，单层器件的评价结果如下：启动电压 7 伏，最大亮度 1250cd/m^2 ，最大电致发光效率为 0.30cd/A 。

实施例 17：高分子发光材料 P5 的合成与表征

将 4-苯基-3,5-二(4-三丁基磷盐基氯代甲基苯基)-1,2,4-三唑 0.20g(0.25mmol)，1,4-二氯甲苯基三丁基磷盐 0.58g (1.0mmol)和 3-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-二(2'-(3',5',-二甲氧基-4'-(4'-甲醛基苯氧基)苯基)乙烯基)苯 1.0g(1.25mmol)溶于 50 毫升氯仿中，其余步骤同实施例 13，获得纤维状黄色固体，收率 74%。重均分子量 2.6×10^4 ，数均分子量为 1.5×10^4 。薄膜状态下荧光光谱最大发光峰位在 500nm。

单层器件组装条件同实施例 13。单层器件性能如下：启动电压 7.8 伏，最大亮度 131cd/m^2 ，最大电致发光效率为 0.089cd/A ，电致发光最大发光峰位 502nm。

实施例 18：高分子发光材料 P6 的合成与表征

将 4-苯基-3,5-二(4-三丁基磷盐基氯代甲基苯基)-1,2,4-三唑 0.50g(0.63mmol)，1,4-二氯甲苯基三丁基磷盐 0.36g(0.63mmol)和 3-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-二(2'-(3',5',-二甲氧基-4'-(4'-甲醛基苯氧基)苯基)乙烯基)苯 1.0g(1.25mmol)溶于 50 毫升氯仿中，其余步骤同实施例 13，获得纤维状黄色固体，收率 82%。重均分子量 2.2×10^4 ，数均分子量为 1.3×10^4 。薄膜状态下荧光光谱最大发光峰位在 500nm。

单层器件组装条件同实施例 13。单层器件性能如下：启动电压 7.3 伏，最大亮度 338cd/m^2 ，最大电致发光效率为 0.20cd/A ，电致发光最大发光峰位 503nm。

实施例 19: 高分子发光材料 **P7** 的合成与表征

将 4-苯基-3,5-二(4-三丁基磷盐基氯代甲基苯基)-1,2,4-三唑 0.50g(0.63mmol)和 3-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-二(2'-(3',5'-二甲氧基-4'-(4'-甲醛基苯氧基)苯基)乙烯基)苯 0.50g(0.63mmol)溶于 50 毫升氯仿中,其余步骤同实施例 13,获得纤维状黄色固体,收率 77%。重均分子量为 2.5×10^4 ,数均分子量为 1.4×10^4 。薄膜状态下荧光光谱最大发光峰位在 500nm。

单层器件组装条件同实施例 13。单层器件性能如下:启动电压 6.3 伏,最大亮度 256cd/m^2 ,最大电致发光效率为 0.19cd/A ,电致发光最大发光峰位 501nm。

实施例 20: 高分子发光材料 **P8** 的合成与表征

采用 1,3-二氯甲苯基三丁基磷 0.29g(0.5mmol)代替 1,4-二氯甲苯基三丁基磷,其余步骤同实施例 13,获得纤维状黄色产物,收率 81%。重均分子量: 5.2×10^4 ,数均分子量: 2.3×10^4 ,薄膜状态下荧光光谱最大发光峰位 500nm。

单层器件组装条件同实施例 13。单层器件性能如下:启动电压 8.8 伏,最大亮度 800cd/m^2 ,最大电致发光效率为 0.53cd/A ,电致发光最大发光峰位 503nm。