

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 73/06

C09K 11/06



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01139776.4

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1139617C

[22] 申请日 2001.11.30 [21] 申请号 01139776.4

[71] 专利权人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一街 2 号

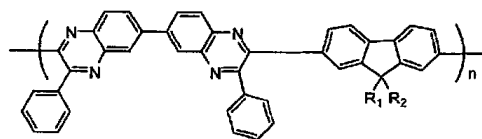
[72] 发明人 占肖卫 刘云圻 朱道本

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称 含喹喔啉的共轭高聚物及其应用

[57] 摘要

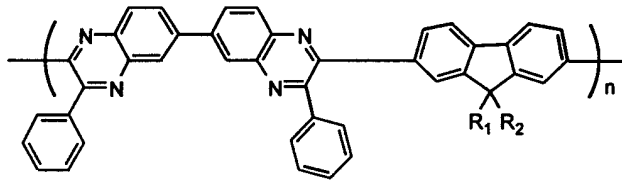
本发明公开了一类含喹喔啉的具有优秀电子注入和传输能力的共轭高聚物及其作为蓝色电致发光材料在有机平面显示器件中的应用。其通式如下，其中 R₁ 和 R₂ 为正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基或正癸基；优选为正己基、正辛基或 2-乙基己基；最优选为 2-乙基己基。该聚合物溶解性、热稳定性、电子传输性等好。



$M_w = 81000 - 100000$

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 含喹喔啉的共轭高聚物，其通式如下：



$$M_w = 81000 - 100000$$

5 R_1 和 R_2 为正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基或正癸基。

2. 根据权利要求 1 的含喹喔啉的共轭高聚物，其特征在于：所述 R_1 和 R_2 为正己基、正辛基或 2-乙基己基。

3. 根据权利要求 1 的含喹喔啉的共轭高聚物，其特征在于：所述 R_1 和 R_2 为 2-乙基己基。

10 4. 权利要求 1 的含喹喔啉的共轭高聚物作为蓝色电致发光材料的应用。

5. 权利要求 1 的含喹喔啉的共轭高聚物作为蓝色电致发光材料在有机平面显示器件中的应用。

含喹喔啉的共轭高聚物及其应用

5 技术领域:

本发明涉及一类含喹喔啉的共轭高聚物及其作为蓝色电致发光材料在有机平面显示器件中的应用。

背景技术:

10 自 1987 年美国柯达公司 (Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913) 和 1990 年英国剑桥大学 (Burroughes, J. H.; Jones, C. A.; Friend, R. H. *Nature* 1990, 335, 137) 分别推出高效有机和聚合物电致发光器件 (LED) 以来, 在材料科学和信息技术领域引起了全世界范围内的国际竞争—有机高分子全色平面显示材料与器件。其自发光、高
15 亮度、高效率、低压直流驱动、低成本、无视角依赖、快响应速度、薄、轻、柔性好、大面积和全色显示等优点给现代显示技术展现了辉煌的前景。该领域吸引着许多国家不同学科的科学家以及越来越多的研究机构 and 公司的关注和投入。目前, 不少原型器件已研制成功甚至进入实用化阶段。2005 年以前, 有机聚合物发光二极管的市场预计有 35 亿美元。
20 彩色显示是有机 LED 追求的重要目标, 红绿蓝三基色器件对于实现彩色显示都非常重要。目前, 高效的纯蓝光和红光材料和器件很少。另外, 高效率的电致发光器件是通过有效的电荷注入和平衡的电荷传输实现的。但是绝大部分有机聚合物发光材料的空穴注入和传输能力强于电子的注入和传输。因此, 开发具有稳定掺杂特性和优秀电子注入和传输
25 能力的共轭聚合物尤为重要。

聚芴由于其主链含有刚性共平面的联苯单元而显示有趣和独特的化学和物理性质, 在较远的 9 位置可以接取代基, 这样可以改善它的加工性和溶解性而不增加骨架上的立体位阻, 也不改变有效的共轭度, 同时可以控制链间的相互作用, 减少激基缔合物的形成。近年来, 聚芴及其
30 衍生物由于它们的好的稳定性和高的荧光量子产率而成为最引人注目的蓝色电致发光材料 (Yang, Y.; Pei, Q. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 7416)。但是, 刚性共平面的芴环间的 π 电子相互作用强, 聚芴容易聚集或易形成激基缔合物, 导致发光谱带加宽、红移、浓度淬灭等现象发生, 大大降低蓝光器件的操作性能。

聚喹喔啉是 n-型的共轭聚合物，它们热稳定性和氧化稳定性好，机械性能和成膜性能优秀，是较好的电子传输材料和发光材料（Jandke, M.; Strohmriegl, P.; Berleb, S.; Werner, E.; Brütting, W. *Macromolecules* 1998, 31, 6434）。然而，绝大部分聚喹喔啉不溶于一般的有机溶剂，溶液加工性不好。

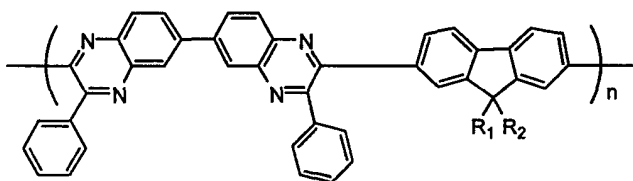
目前，聚芴类的电子传输材料缺乏，没有文献和专利报道芴和喹喔啉的共聚物及其在有机电致发光中的应用。

发明内容：

10 本发明的目的在于提供一类含喹喔啉的具有优秀电子注入和传输能力的共轭高聚物及其作为蓝色电致发光材料在有机平面显示器件中的应用。

15 本发明把喹喔啉的优秀的电子传输性能及聚芴的高效蓝光发射性能结合在同一聚合物内，用缩合路线制备了一系列全新的 n-型芴和喹喔啉共聚物。用元素分析、红外光谱、核磁共振表征了聚合物的化学结构，用凝胶渗透色谱测定了它们的分子量，用热重分析和差热分析测试了聚合物的热稳定性，用循环伏安表征了它们的电化学性质，用紫外吸收光谱和荧光光谱研究了这些聚合物的光物理性质。实验结果表明这些共聚物是综合性能优良的电子传输材料和蓝色电致发光材料。

20 本发明的含喹喔啉的共轭高聚物，其通式如下：



$$M_w = 81000 - 100000$$

R_1 和 R_2 为正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基或正癸基；优选为正己基、正辛基或 2-乙基己基；最优选为 2-乙基己基。

25 本发明主要优点在于：

1. 用缩合路线制备了喹喔啉和芴共聚物。
2. 合成的聚合物溶解性好，在氯仿和四氢呋喃等有机溶剂中可溶。
3. 热稳定性好，起始热分解温度超过 415°C，玻璃化转变温度超过 208°C。

4. 电子传输性好, 最低未占有轨道 (LUMO) 能级较低, 低于 -3.35eV 。
5. 所有的聚合物均为蓝色电致发光材料, 发射波长在 $450-460\text{nm}$ 之间。

5 附图说明:

图 1 为聚合物 P-1 合成路线

图 2 为聚合物 P-1 循环伏安曲线

图 3 为聚合物 P-1 薄膜紫外吸收和发光光谱

10 具体实施方式:

合成路线如图 1 所示。

(1) 9,9-二(2-乙基己基)芴 (简称化合物 2)

250mL 三口瓶中加入 30mmol (4.98g) 芴 (化合物 1), 抽真空充氩气 30min, 注入 95mL 乙醚, 用液氮-丙酮冷却至 -78°C , 滴加 30mmol (18.75mL) 1.6M 正丁基锂正己烷溶液。2h 后加入 30mmol (5.79g) 2-乙基己基溴-5mL Et_2O , 反应混合液在 $-78-20^{\circ}\text{C}$ 搅拌 4h。加 100mL 去离子水洗, 用 50mL 乙醚萃取, 油层用无水 MgSO_4 干燥, 抽去溶剂, 冷冻干燥得淡黄色油状物(10.76g, 92%)。Anal. Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{42}$: C, 89.16; H, 10.84. Found: C, 88.67; H, 10.98%. m/z (EI) 390 (M^+). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.64 (d, 2H), 7.33 (d, 2H), 7.23 (dd, 4H), 1.96 (br, 4H), 1.26 (s, 2H), 0.88-0.63 (m, 22H), 0.47 (t, 6H).

(2) 2,7-二溴-9,9-二(2-乙基己基)芴 (简称化合物 3)

500mL 锥形瓶中加入 64mmol (25g) 化合物 2 和 64mg 碘, 再加入 160mL CH_2Cl_2 , 用冰浴冷却, 在避光下滴加 128mmol (21g) 溴-50mL CH_2Cl_2 约 0.5h, 接着在室温下搅拌 24h。向反应混合液中加入 60mL 20% KOH 水溶液, 红色褪去。有机层分离, 水洗, 无水 MgSO_4 干燥, 抽去溶剂, 冷冻干燥, 得橙色油状物 (31g, 90%)。Anal. Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{Br}_2$: C, 63.51; H, 7.35. Found: C, 63.22; H, 7.47%. m/z (EI) 548 (M^+). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ 7.71 (d, 2H), 7.48 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), 1.96 (br, 4H), 1.26 (s, 2H), 0.88-0.60 (m, 22H), 0.51 (t, 6H).

(3) 9,9-二(2-乙基己基)-2,7-二(苯乙炔基)芴 (简称化合物 4)

50mL 三口瓶中加入 4mmol (2.2g) 化合物 3、0.10mmol (70mg) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、0.20mmol (38.0mg) CuI , 充氮气 30min, 注入 30mL

淋洗，得黄褐色油状物 (2.1g, 87.3%)。Anal. Calcd for $C_{45}H_{50}$: C, 91.47; H, 8.53. Found: C, 91.05; H, 8.68%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.69 (d, 2H), 7.58 (m, 8H), 7.38 (m, 2H), 7.28 (d, 2H), 7.20 (d, 2H), 2.05 (d, 4H), 1.32 (s, 2H), 0.94–0.75 (m, 22H), 0.59 (t, 6H). m/z (EI) 590 (M^+). FT-IR (KBr): ν 2958, 2926, 2857, 1597, 1493, 1462, 1378, 822, 755, 690 cm^{-1} .

(4) 9,9-二(2-乙基己基)-2,7-二(苯氧乙酰基)芴 (简称化合物 5)

100mL 圆底瓶中加入 4mmol (2.4g) 化合物 4、用 20mL CH_2Cl_2 溶解，再加入 0.8g $NaHCO_3$ 、4.0g $KMnO_4$ 、200mg Bu_4NBr 、40mL H_2O ，室温搅拌 48h，加 6g $NaHSO_3$ 和 3.0mL HCl ，还原过量的氧化剂，再加 CH_2Cl_2 萃取，水洗，油层用无水 $MgSO_4$ 干燥，抽干，冷冻干燥，得淡黄色半固体 (2.6g, 97%)。Anal. Calcd for $C_{45}H_{50}O_4$: C, 82.53; H, 7.70. Found: C, 82.08; H, 7.68%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.06 (m, 4H), 7.92 (m, 2H), 7.82 (m, 2H), 7.57 (m, 4H), 7.47–7.38 (m, 4H), 1.98 (d, 4H), 1.18 (s, 2H), 0.81–0.57 (m, 22H), 0.36 (t, 6H). m/z (EI) 654 (M^+). FT-IR (KBr): ν 2959, 2928, 2872, 2858, 1671, 1601, 1579, 1452, 1319, 1206, 1162, 889, 750, 715, 689, 649 cm^{-1} .

(5) 聚[2,7-9,9-二(2-乙基己基)芴-*alt*-2,2'-6,6'-二(3-苯基喹啶啉)] (简称聚合物 P-1)

50mL 三口瓶中加入 1.0mmol (654mg) 化合物 5、1.0mmol (214mg) 3,3',4,4'-联苯四胺 (化合物 6)、4mL 间甲酚，充氮气脱气 30 分钟，升温至 100°C，搅拌 48 小时，冷至室温，滴入 100mL 甲醇中沉淀。把所得的固体再溶于少量间甲酚，微过滤，滴入 100mL 甲醇中沉淀，经甲醇抽提得淡黄色粉末 (600mg, 75%)。Anal. Calcd for $(C_{57}H_{56}N_4)_n$: C, 85.89; H, 7.08. Found: C, 85.35; H, 7.18%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.72 (m, 2H), 8.41 (m, 4H), 7.87 (m, 2H), 7.64 (m, 6H), 7.41 (m, 8H), 2.00 (d, 4H), 1.26 (s, 2H), 1.02–0.62 (m, 28H). FT-IR (KBr): ν 3060, 2957, 2925, 2856, 1733, 1613, 1537, 1463, 1383, 1342, 1261, 1193, 1059, 1029, 827, 805, 769, 697 cm^{-1} .

在氯仿和四氢呋喃等有机溶剂中溶解性好。重均分子量 M_w 81400，分子量分布 2.9。起始热分解温度 415°C，玻璃化转变温度 208°C。

(6) 电化学性质

电化学循环伏安 (CV) 实验在计算机控制的 EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 283 伏安分析仪上完成，采用三电极体系，将聚合物涂

在氯仿和四氢呋喃等有机溶剂中溶解性好。重均分子量 M_w 81400，分子量分布 2.9。起始热分解温度 415°C，玻璃化转变温度 208°C。

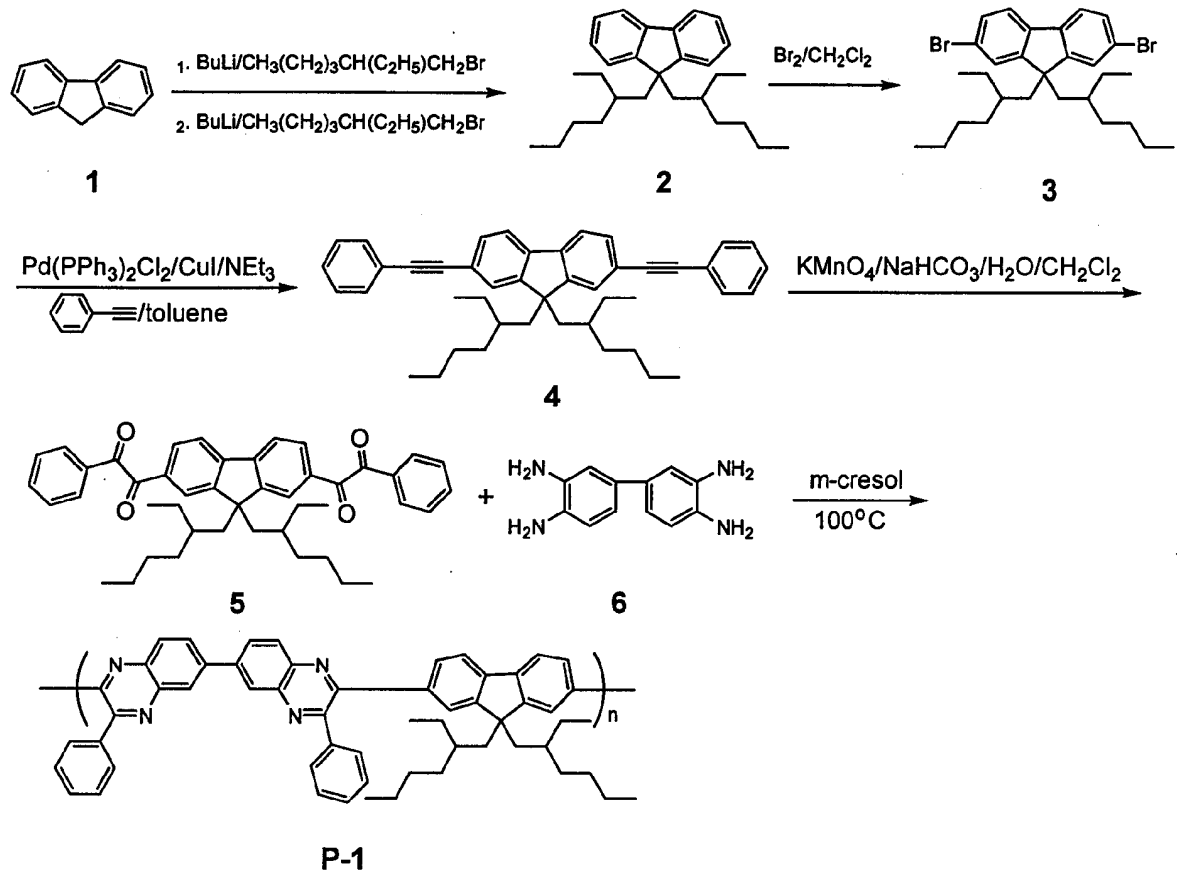
(6) 电化学性质

5 电化学循环伏安 (CV) 实验在计算机控制的 EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 283 伏安分析仪上完成，采用三电极体系，将聚合物涂在铂电极上作为工作电极，Ag/Ag⁺ 为参比电极，铂丝为对电极，无水乙腈做溶剂，(C₄H₉)₄NPF₆ 为支持电解质。聚合物 P-1 的 CV 曲线见图 2。按照文献方法 (Pommerehne, J.; Vestweber, H.; Guss, W.; Mahrt, R. F.; Bassler, H.; Porsch, M.; Daub, J. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 551)，用二茂铁 (FOC) 10 作基准可计算它的 LUMO 能级。P-1 的 LUMO 能级为 -3.35eV，比著名的电子传输材料 2-(4-联苯基)-5-(4-特丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PBD) 的 LUMO 能级 (-2.4eV) 还要低得多，因此它们是很好的电子传输材料。

(7) 发光性质

15 图 3 给出了聚合物 P-1 的固体薄膜紫外吸收 (UV) 和光致发光 (PL) 光谱，它的最大吸收峰为 402nm，由吸收光谱算得的带隙为 2.80eV。大的带隙是蓝色发光材料的前提条件。

20 聚合物薄膜在紫外灯照射下发出强蓝光。它的最大发射峰为 455nm，半峰宽为 80nm，很窄，说明蓝光的色纯度很好。因此它们是很有前途的蓝光材料。



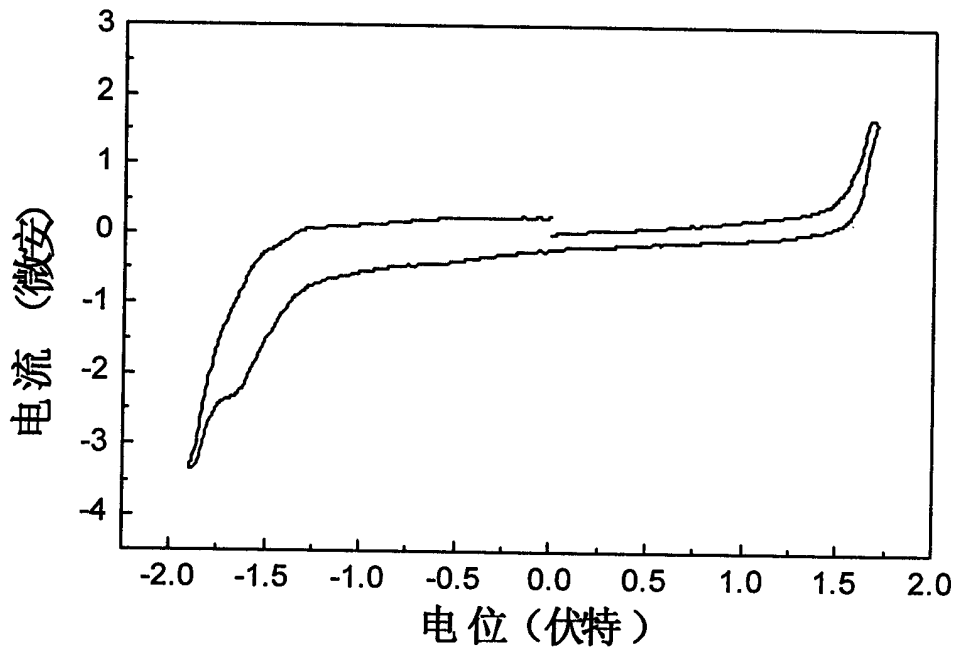


图 2

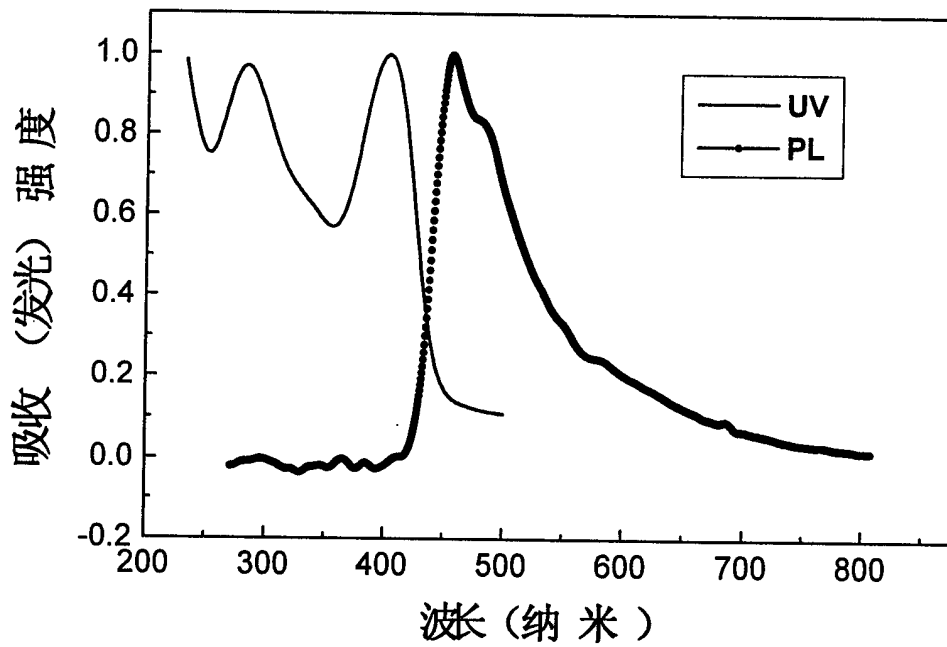


图 3