

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 61/00

C09K 11/06

H05B 33/14

H01L 51/30



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02807198.0

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1216928C

[22] 申请日 2002.3.22 [21] 申请号 02807198.0

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司

[30] 优先权

代理人 王维玉 丁业平

[32] 2001.3.24 [33] DE [31] 10114477.6

[86] 国际申请 PCT/EP2002/003221 2002.3.22

[87] 国际公布 WO2002/077060 德 2002.10.3

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.24

[71] 专利权人 科文有机半导体有限公司

地址 德国法兰克福

[72] 发明人 凯文·特雷彻 海因里希·贝克尔

菲利普·施托赛尔

胡伯特·斯普雷策 奥雷利·法尔寇

阿米尔·帕哈姆 阿尔内·比辛

审查员 唐少华

权利要求书 11 页 说明书 40 页

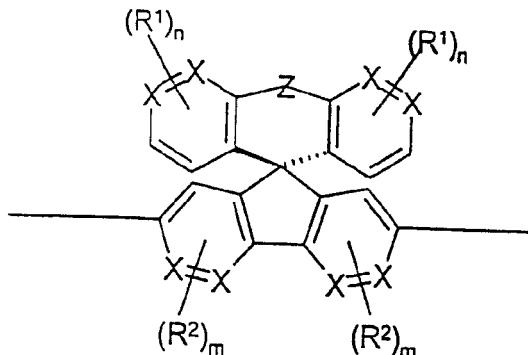
[54] 发明名称 含有螺二芴单元和氟单元的共轭聚合物及其应用

[57] 摘要

本发明涉及含有化学式(I)和化学式(II)的螺二芴单元和氟单元的新聚合物。其中还可以含有其它附加的具有电荷转移特征，穴转移特征和/或电子转移特征的结构元件。这种类型的材料在电子元件中表现出明显改良的特性，尤其是当使用在PLED，特别是作为电致发光材料时，使用才有机集成电路(O-ICs)，有机场效晶体管(OFETs)，有机薄膜晶体管(OTFTs)，有机太阳能电池(O-SCs)或使用在有机激光二极管(O-激光)。

1. 含有化学式（I）的重复单元和化学式（II）的重复单元的共轭聚合物，

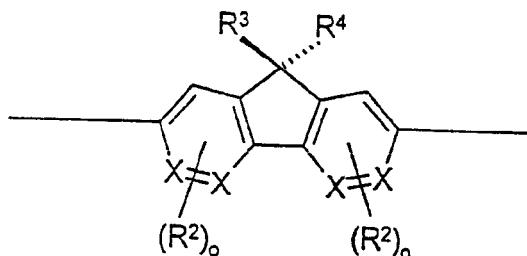
5



10

化学式（I）

15



化学式（II）

20

其中化学式（I）连同化学式（II）重复单元的比例占聚合物所有重复单元的至少为 20%，化学式（I）重复单元和化学式（II）重复单元的比例范围是从 1: 10 到 10: 1，

且符号和参数具有如下的含义：

X 每次出现时相同或者不同，为 CH，CR¹ 或 N，

25

Z 每次出现时相同或者不同，为单独的化学键，CR³R⁴ 基，CR³R⁴-CR³R⁴-基，CR³=CR⁴ 基，O，S，N-R⁵，C=O，C=CR³R⁴ 或者 SiR³R⁴；

30

R¹ 每次出现时相同或者不同，为直链、支链或者环烷基或烷氧基链，其带有 1 到 22 个碳原子以及其中一个或多个不相邻的碳原子可被 N-R⁵、O、S、-CO-O-、O-CO-O 置换，其中一个或者多个 H 原子也可被氟取代，带有 5 到 40 个碳原子的芳基或者芳氧基，其中一

个或者多个碳原子可被 O、S 或 N 置换和可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代，或是 Cl, F, CN, N(R⁵)₂，其中两个或者多个基团 R¹ 可以连接形成环系；

5 R² 每次出现时相同或者不同，为带有 1 到 22 个碳原子的直链、支链或者环烷基或烷氧链，其中一个或多个不相邻的碳原子可被 N-R⁵、O、S、-CO-O-、O-CO-O 置换和其中一个或者多个 H 原子也可被氟取代，带有 5 到 40 个碳原子且其中一个或者多个碳原子可被 O、S 或 N 置换和也可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代的芳基或者芳氨基，或者是 CN；

10 R³, R⁴ 每次出现时相同或者不同，为 H，带有 1 到 22 个碳原子的直链、支链或者环烷基或烷氧链，其中一个或多个不相邻的碳原子可被 N-R⁵、O、S、-CO-O-、O-CO-O 置换和其中一个或者多个 H 原子也可被氟取代，带有 5 到 40 个碳原子且其中一个或者多个碳原子可被 O、S 或 N 置换和也可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代的芳基，或者 CN；两个 R³ 和 R⁴ 也可以连接形成环，但是不形成化学式 (I) 的结构；

15 20 R⁵ 每次出现时相同或者不同，为 H，直链、支链或者环烷基或烷氧链，带有 1 到 22 个碳原子且其中一个或多个不相邻的碳原子可被 O、S、-CO-O-、O-CO-O 置换和其中一个或者多个 H 原子也可被氟取代，带有 5 到 40 个碳原子且其中一个或者多个碳原子可被 O、S 或 N 置换和可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代的芳基；

n 每次出现时相同或者不同，为 0, 1, 2, 3 或 4;

m 每次出现时相同或者不同，为 0, 1, 2, 或 3;

o 每次出现时相同或者不同，为 0, 1, 2, 或 3,

25 前提条件是，当至少有一个化学式 (I) 的单元时，至少一个参数 n 和/或 m 不为 0。

2. 权利要求 1 的聚合物，其特征在于 X=C-H 或 C-R¹。

30 3. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于符号 Z 代表单化学键。

4. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于：

R¹ 每次出现时相同或者不同，为直链、支链或者环烷基或烷氧链，带有 1 到 10 个碳原子和其中一个或者多个 H 原子也可被氟取代，
5 带有 6 到 14 个碳原子的芳基，其可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代。

5. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于：

R¹ 每次出现时相同或者不同，为带有 1 到 8 个碳原子的直链、
支链或者环烷基或烷氧链，或者带有 6 到 10 个碳原子和也可被一个
10 或多个非芳族基团 R 取代的芳基；

n 相同或者不同，为 1 或 2。

6. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于：

R² 每次出现时相同或者不同，为带有 1 到 10 个碳原子的直链、
支链或者环烷基或烷氧链，其中一个或者多个 H 原子也可被氟取代，
15 带有 6 到 14 个碳原子的芳基或者芳氧基，其可被一个或多个非芳族
基团 R¹ 取代，或者 CN；

o,m 每次出现时相同或者不同，为 0 或 1。

20 7. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于：

R² 每次出现时相同或者不同，为直链、支链或者环烷基或烷氧链，带有 1 到 8 个碳原子和其中一个或者多个 H 原子也可被氟取代，
带 16 有 6 到 10 个碳原子的芳基或者芳氧基，其可被一个或多个非芳族
基团 R¹ 取代；

25 o,m 每次出现时相同或者不同，为 0 或 1，出现在聚合物中的
所有重复单元的化学式（I）和（II）中的 o 和 m 为 0 的占至少 50
%。

30 8. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于：

R³, R⁴ 每次出现时相同或者不同，为带有 1 到 10 个碳原子的

直链，支链或者环烷基或烷氧链，其中一个或多个不相邻的碳原子可被 O 置换和其中一个或者多个 H 原子也可被氟取代，带有 5 到 40 个碳原子的芳基，其中一个或者多个碳原子可被 O、S 或 N 置换和可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代。

5

9. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于：

R³, R⁴ 每次出现时相同或者不同，为带有 6 到 14 个碳原子的芳基，其可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代。

10

10. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于：

R³, R⁴ 每次出现时相同或者不同，为带有 6 到 14 个碳原子和可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代的芳基，其中在化学式 (II) 单元中取代基 R³ 和 R⁴ 彼此不同。

15

11. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于还进一步含有与化学式 (I) 和 (II) 结构不同的重复单元。

12. 权利要求 11 的聚合物，其特征在于：其中至少一种其它的重复单元具有电荷运输特征。

20

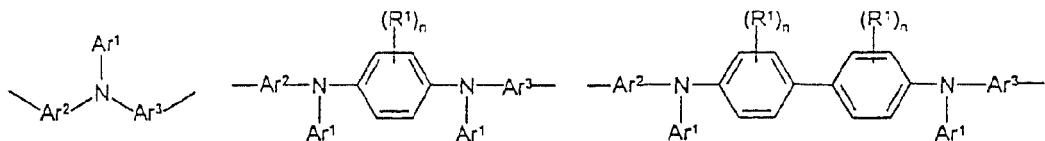
13. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于：其中至少一种其它的重复单元具有空穴运输特征。

25

14. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于，至少存在一种下列的重复单元：三芳基胺衍生物，联苯胺衍生物，四亚芳基-对-苯二胺衍生物，吩噻嗪衍生物，吩噁嗪衍生物，二氢吩噁嗪衍生物，噻噁衍生物，苯并二噁英衍生物，phenoxyathiine 衍生物，咔唑衍生物，薁噁啉衍生物，吡咯衍生物或呋喃衍生物。

30

15. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于含有至少 1%，和不多于 70% 的一种或者多种下述化学式 (III) 到 (XIX) 的结构单元，

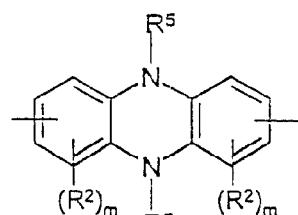
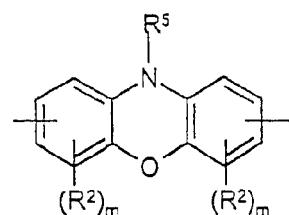
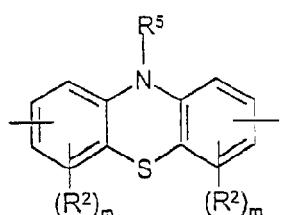


5

化学式 (III)

化学式 (IV)

化学式 (V)

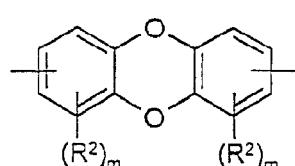
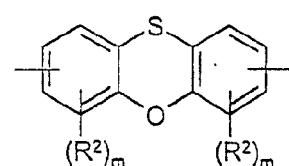
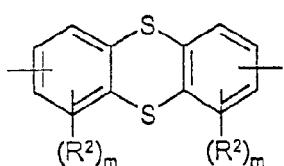


10

化学式 (VI)

化学式 (VII)

化学式 (VIII)

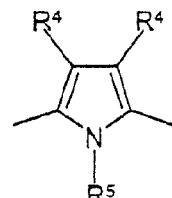
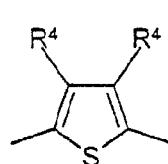
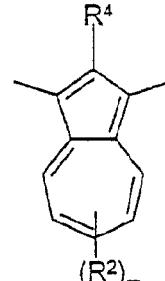
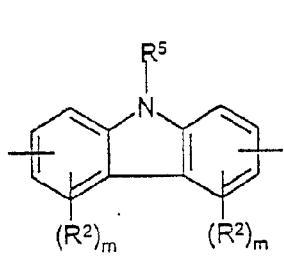


15

化学式 (IX)

化学式 (X)

化学式 (XI)



20

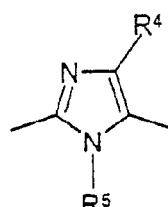
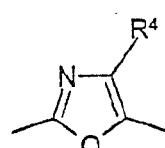
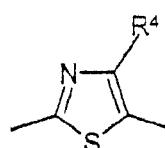
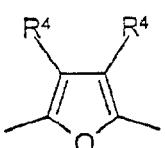
化学式 (XII)

化学式 (XIII)

化学式 (XIV)

化学式 (XV)

25



化学式 (XVI) 化学式 (XVII) 化学式 (XVIII) 化学式 (XIX)

30

其中，符号 R¹ 到 R⁵ 和参数 n 和 m 如同权利要求 1 所定义，其它的符号有如下的含义：

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2, \text{Ar}^3$ 每次出现时相同或者不同，为芳族或者芳杂族烃，带有 2 到 40 个碳原子，也可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代。

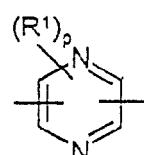
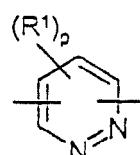
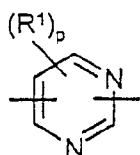
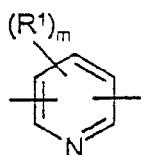
16. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于至少一种其它的重复单元具有电子转移特征。
5

17. 权利要求 16 的聚合物，其特征在于存在至少一种下面的重复单元：吡啶衍生物，嘧啶衍生物，哒嗪衍生物，吡嗪衍生物，噁二唑衍生物，喹啉衍生物，喹喔啉衍生物或吩嗪衍生物。

10

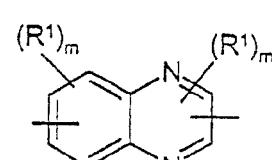
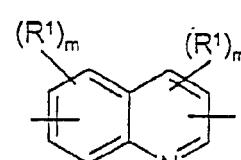
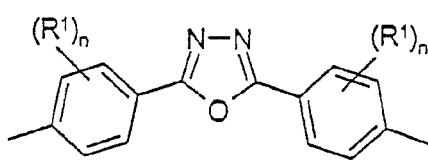
18. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于含有至少 1%，和不多于 70% 的一种或者多种下述化学式 (XX) 到 (XXX) 的结构单元：

15



化学式 (XX) 化学式 (XXI) 化学式 (XXII) 化学式 (XXIII)

20

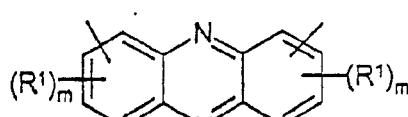


25

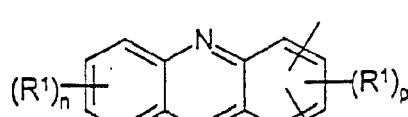
化学式 (XXIV)

化学式 (XXV)

化学式 (XXVI)

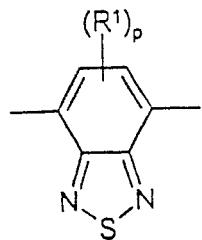


化学式(XXVII)

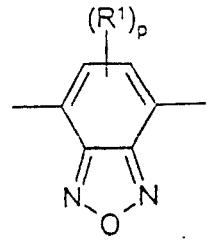


化学式 (XXVIII)

30



5 化学式 (XXIX)



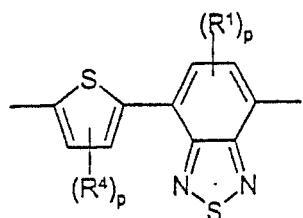
化学式 (XXX)

其中，符号 R¹ 和参数 n 和 m 如同权利要求 1 所定义，参数 p 为 0, 1 或 2，优选为 0 或 1。

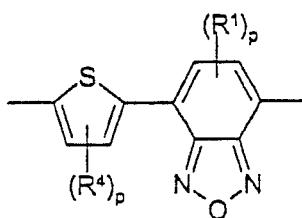
19. 权利要求 11 的聚合物，其特征在于其含有至少一种具有电荷转移特征的其它重复单元和至少一种具有空穴转移特征的其它重复单元。

20. 权利要求 19 的聚合物，其特征在于其含有一种或者多种权利要求 15 定义的化学式 (III) 到 (XIX) 的重复单元，与一种或者多种权利要求 18 定义的化学式 (XX) 到 (XXX) 的重复单元。

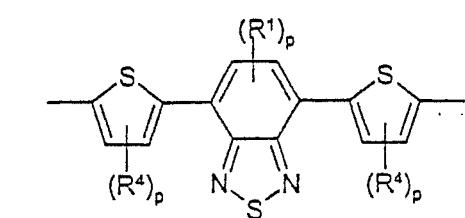
21. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于该聚合物还含有一种或多种化学式(XXXI)到(XXXXV)的结构单元，



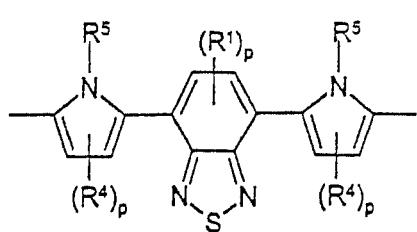
20 化学式 (XXXI)



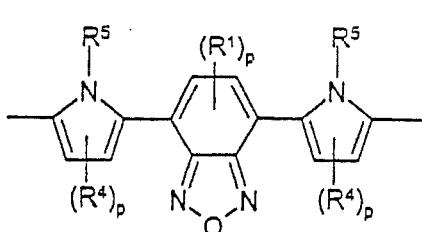
化学式 (XXXII)



化学式 (XXXIII)

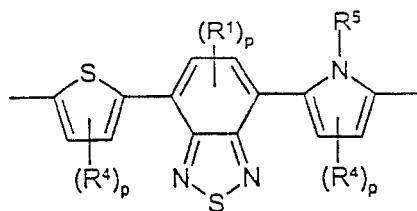


25 化学式 (XXXIV)

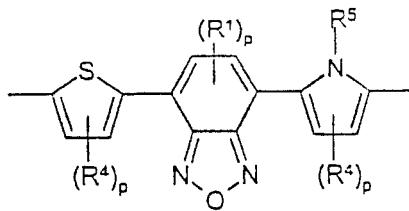


化学式 (XXXV)

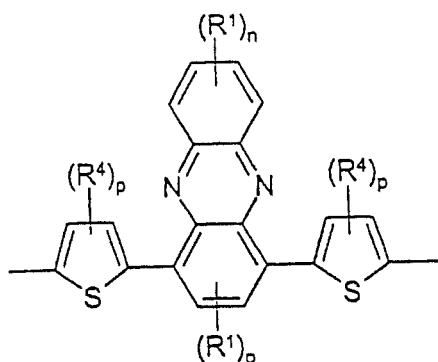
30 化学式 (XXXV)



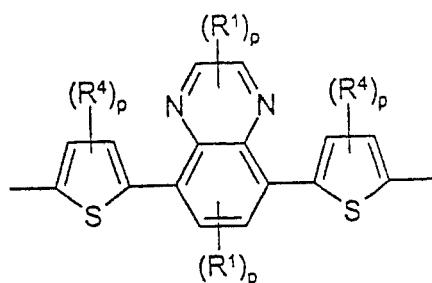
5 化学式 (XXXVI)



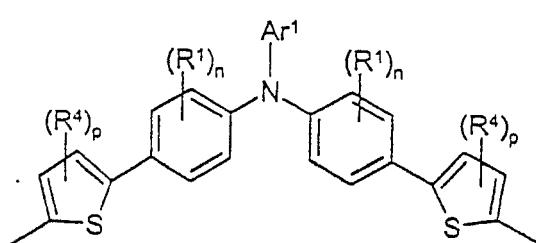
化学式 (XXXVII)



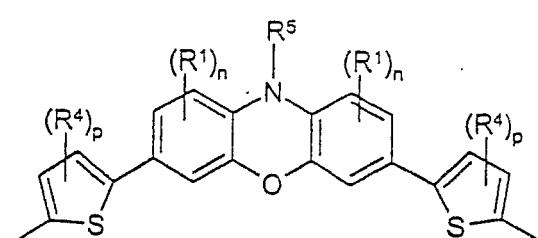
10 化学式 (XXXVIII)



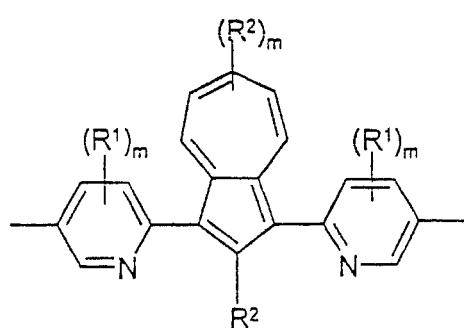
化学式 (XXXIX)



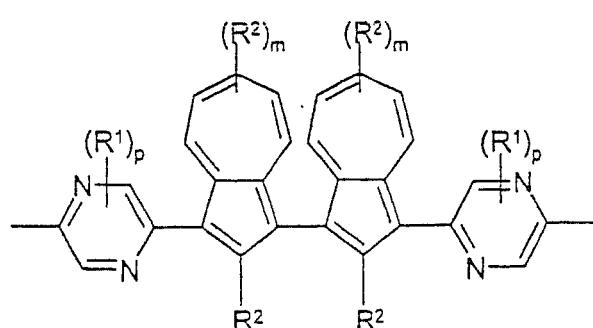
15 化学式 (XXXX)



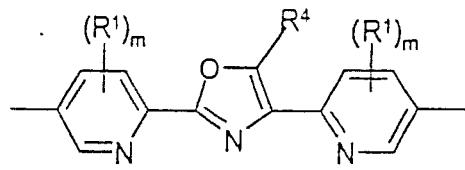
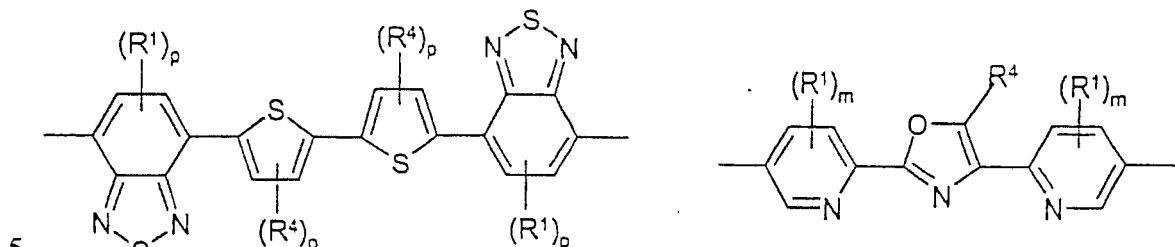
20 化学式 (XXXI)



25 化学式 (XXXXII)



化学式 (XXXXIII)



其中的符号和参数的定义如同权利要求 1 和 18。

22. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其中还含有至少一种另外的芳族

10 或者共轭结构，其对于电荷迁移率没有影响或者影响很小。

23. 权利要求 22 的聚合物，其特征在于其含有 6 到 40 个碳原子的芳族结构或者茋或联苯乙烯基亚芳基衍生物，其可被一个或者多个非芳族基团 R¹ 取代。

15

24. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于其中加入了 1,4-亚苯基，1,4-亚萘基，1,4-或 9,10-蒽亚基，1,6-或 2,7-或 4,9-茋，3,9-或 3,10-茋，2,7-或 3,6-菲，4,4'-联苯基，4,4"-三联苯亚基，4,4'-二-1,1'-亚萘基，4,4'-茋或 4,4"-苯乙烯基亚芳基衍生物。

20

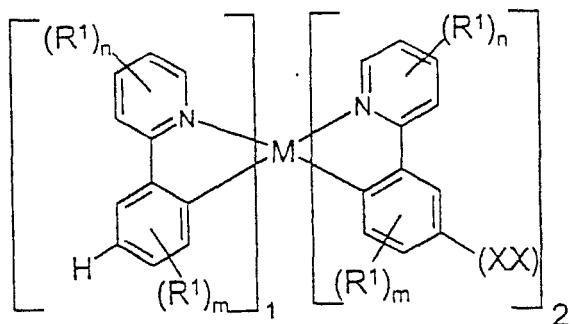
25. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于将有机金属复合物引入主链。

25

26. 权利要求 25 的聚合物，其特征在于包含高价金属铁、钴和三价镍的 d 过渡金属复合物，即钌，锇，铑，铱，钯和铂的复合物。

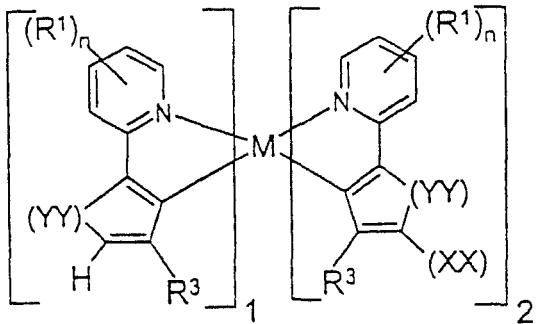
27. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于其中还含有一种或者多种下述化学式(XXXXVI)到(XXXXIX)的重复单元：

5



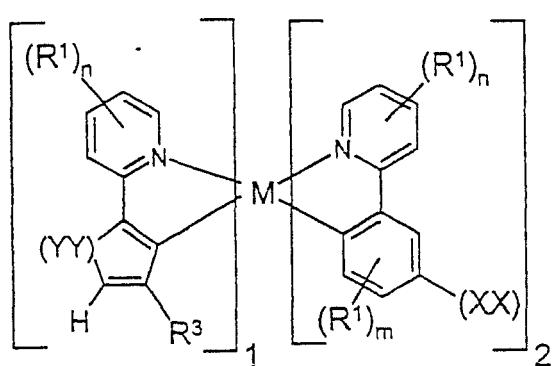
化学式 (XXXXVI)

10



化学式 (XXXXVII)

15



化学式 (XXXXVIII)

化学式 (XXXXIX)

其中符号 R¹ 和 R³ 和参数 n 和 m 定义如同权利要求 1，和
M 为 Rh 或 Ir

20

XX 相当于聚合物的连接点，和

YY 每次出现时相同或者不同，为 O，S 或 Se。

28. 一个或者多个权利要求 1 或 2 的聚合物在 PLED 中的应用，
尤其是作为电子发光材料的应用。

25

29. 具有一种或者多种活性层的 PLED，其中至少一层这种活性
层含有一个或者多个权利要求 1 或 2 的聚合物。

30

30. 一种电子元件（设备），其中含有一个或多个权利要求 1 或
2 的聚合物。

31. 一种有机集成电路（O-IC）,有机场效晶体管（OFET），有机薄膜晶体管（OTFT），有机太阳能电池（O-SC）或有机激光二极管（O-激光器），其特征在于其中含有一个或者多个权利要求 1 或 2
5 的聚合物。

含有螺二芴单元和氟单元的共轭聚合物及其应用

5 基于高分子（有机）发光二极管（PLEDs）的显示器和光学元件商品化的广泛研究已经进行了大约 10 年。其研究由公开于 EP423 283
（WO90/13148）的基本研究所引发。相比于已进入市场的低分子量的
10 有机发光二极管（OLEDs），例如，来自先锋（Pioneer）的具有“有
机显示器”的市售汽车收放音机，PLED 尚未商品化。目前仍然需要
显著的改进以使这些显示器能够真正的与目前垄断市场的液晶显示器
15 （LCDS）竞争或者超过它们。

EP-A-0 423 283, EP-A-0 443 861, WO 98/27136, EP-A-1 025 183
15 和 WO 99/24526 公开了聚芳撑-亚乙烯基衍生物作为共轭聚合物发光
体。

EP-A-0 842 208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026 和
WO 00/46321 公开了聚芴衍生物作为共轭聚合物发光体。

20 EP-A-0 707 020 和 EP-A-0 894 107 公开了聚螺二芴衍生物作为共
轭聚合物发光体。

为了本发明的目的，共轭聚合物为在主链主要含有 sp^2 -杂化碳原子的聚合物，其也可被合适的杂原子置换。这就相当于在主链中交替
25 出现单键或双键。应该提示的是，自然发生缺陷导致共轭中断的不适合
术语“共轭聚合物”。但是，含有相对大量随机插入的非共轭片段
的聚合物不包括在这个限制内。此外，为了本发明申请的目的在主链
含有例如芳基胺单元和/或特殊杂环（即，通过 N-, O-, 或 S-原子共
30 铥）和/或有机金属配合物（即，通过金属原子共轭）的聚合物也同样
被认为共轭。另外，诸如简单的（硫代）醚桥，酯连接和酰胺或二酰

亚胺连接的单元被清楚的定义为非共轭片断。

PLEDs 的通常结构描述在上述提及的专利申请和专利中，下面将进行更详细的解释。其它的确切表达（例如被动矩阵驱动，主动矩阵驱动）也同样已知，但是对于本发明的专利申请的进一步描述并不重要。
5

目前正在检验基于 PLEDs 的单色和全彩显示器的商品化。虽然单色显示器可以通过简单涂布技术（例如，刮胶板涂布，旋转涂布）
10 制造，多彩或者全彩显示器元件可能非常需要使用印刷的方法（例如，喷墨印刷，平板印刷，凹板印刷）。但是所有这些过程都需要可溶性聚合物。
15

上述提及的专利申请中描述的一些共轭聚合物确实表现出所提及用途的良好特征。
20

重要的特征包括下述：

用于 PLEDs 时的高发光和能量效率。

用于 PLEDs 时的长使用寿命。
25

低操作电压。

用于 PLED 时和用于相应设备之前良好的储藏稳定性。
25

在有机溶剂中的良好溶解性，从而进行合适的涂布过程。

明显的实用性以使其有效用于大量生产的产品成为可能。
30

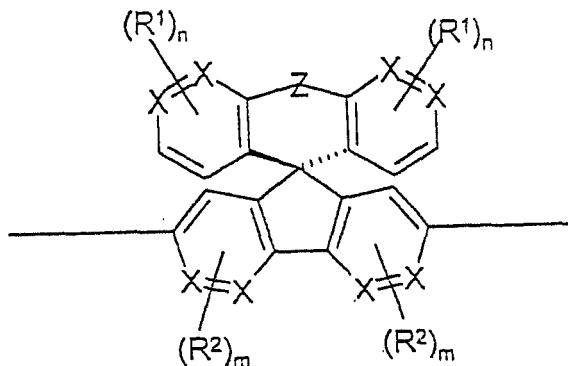
获得不同颜色的能力使制造全彩显示器成为可能。

目前，令人惊奇的发现，一种新类型的共轭聚合物具有非常良好的性能，常常优于上述现有技术。这些聚合物和它们在 PLEDs 中的应用是本发明的主体。

5

本发明提供了含有化学式（I）

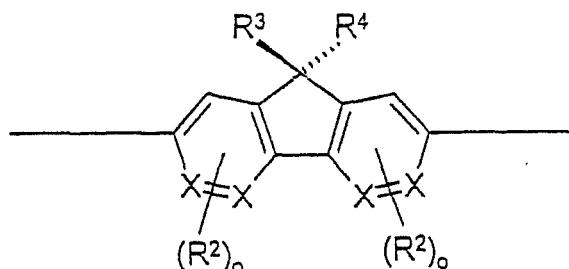
10



15

的单元和化学式（II）

20



25

的单元的共轭聚合物，前提条件是化学式（I）连同化学式（II）的重复单元的比例占了聚合物所有重复单元的至少 20%，优选至少 30%，尤其优选至少 50%，而且化学式（I）重复单体和化学式（II）重复单体的比例范围是从 1: 10 到 10: 1，优选从 1: 5 到 5: 1，尤其优选从 1: 2 到 2: 1，

且符号和参数具有如下的含义：

X 每次出现时相同或者不同，为 CH，CR¹ 或 N，

Z 每次出现时相同或者不同，为单独的化学键，CR³R⁴ 基，

30 CR³R⁴-CR³R⁴-基，CR³=CR⁴ 基，O，S，N-R⁵，C=O，C=CR³R⁴ 或者 SiR³R⁴；

5

R^1 每次出现时相同或不同，为带有 1 到 22 个碳原子的直链、支链或环状的烷基烷氧基链，其中一个或多个碳原子可被 $N-R^5$ 、 O 、 S 、 $-CO-O-$ 、 $O-CO-O$ 置换和其中一个或者多个 H 原子也可被氟取代，带有 5 到 40 个碳原子且其中一个或者多个碳原子可被 O 、 S 或 N 置换和可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代的芳基或芳氧基，或是 Cl 、 F 、 CN 、 $N(R^5)_2$ ，其中两个或多个 R^1 基团也可形成环系；

10

R^2 每次出现时相同或者不同，为带有 1 到 22 个碳原子的直链、支链或者环烷基或烷氧基链，其中一个或多个不相邻的碳原子可被 $N-R^5$ 、 O 、 S 、 $-CO-O-$ 、 $O-CO-O$ 置换的其中一个或者多个 H 原子也可被氟取代，带有 5 到 40 个碳原子且其中一个或者多个碳原子可被 O 、 S 或 N 置换和可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代的芳基或者芳氧基，或者是 CN ；

15

R^3 、 R^4 每次出现时相同或者不同，为 H ，带有 1 到 22 个碳原子的直链、支链或者环烷基链，其中一个或多个不相邻的碳原子可被 $N-R^5$ 、 O 、 S 、 $-CO-O-$ 、 $O-CO-O$ 置换和其中一个或者多个 H 原子也可被氟取代，带有 5 到 40 个碳原子且其中一个或者多个碳原子可被 O 、 S 或 N 取代和也可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代的芳基，或是 CN ；两个基团 R^3 和 R^4 也可以连接形成环，但是不形成化学式 (I) 的结构；

20

R^5 每次出现时相同或者不同，为 H ，直链、支链或者环烷基链，带有 1 到 22 个碳原子且其中一个或多个不相邻的碳原子可被 O 、 S 、 $-CO-O-$ 、 $O-CO-O$ 置换和其中一个或者多个 H 原子也可被氟取代，带有 5 到 40 个碳原子且其中一个或者多个碳原子可被 O 、 S 或 N 置换和也可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代的芳基；

25

n 每次出现时相同或者不同，为 0，1，2，3 或 4，优选 0，1 或 2，尤其优选 1 或 2；

m 每次出现时相同或者不同，为 0，1，2，或 3，优选 0，1 或 2，尤其优选 0 或 1；

30

o 每次出现时相同或者不同，为 0，1，2，或 3，优选 0，1 或 2，尤其优选 0 或 1，

前提条件是，在至少有一个式（I）单元时，至少一个参数 n 和 /或 m 不为 0。

即使在说明书中已经显示，也应该清楚的注意到化学式（I）的 5 单元和化学式（II）的单元的结构均可不对称取代，即在一个单元上可以存在不同的取代基 R¹ 和/或 R²，或者这些可以位于两侧的不同位置。

相应单体的合成已经广泛描述于例如上述专利申请和专利。因此，例如，在聚合物中形成式（I）的结构的单体可以如同 EP 676.461， 10 EP 707.020，EP 894.107 和其引用的文献的方式进行合成。此外，在聚合物中形成化学式（II）的结构的单体可以如同 EP-A-0 842 208， WO 99/54385，WO 00/22026 和其引用的文献的方式进行合成。

15 相比于上述提及的聚螺二芴（其含有化学式（I）而非化学式（II）的单元）和聚芴（其只含有化学式（II）而非化学式（I）的单元），本发明的聚合物具有如下的优点：

20 （1）令人惊奇的发现本发明的聚合物（具有与其相同或者类似的结构）在应用中表现出较高的发光效率（例如参见根据本发明聚合物 P3 的数据相比于那些可比较的聚合物 C1 和 C6；P8 和 C2 的相似性比较；参见 B 部分中的表）。

25 这一点非常重要，因为或者只需消耗较低的能量就能获得相同的亮度，尤其在移动设备中（掌上电脑，寻呼机，PDAs 等的显示器）更加重要，或者消耗相同的能量能获得更大的亮度，其可被用于，例如，发光设备。

30 （2）此外再次直接比较还令人惊奇的发现，本发明的聚合物表现较长的使用寿命（参见如上本发明的聚合物 P3 的数据和那些可比较的聚合物 C1 和 C6，P8 和 C2 的数据的相似性比较；参见 B 部分

中的表)。

(3) 对于可溶性行为而言(例如,一定浓度下的胶凝温度,一定浓度下的粘度),本发明的聚合物相当于或者好于已知的聚合物
5 (比较,例如,本发明的聚合物P8的数据和那些可比较的聚合物C2,P1和P3与C1和C6的相似性比较;P6和C5的相似性比较;参见B部分中的表)

(4) 采用本发明的聚合物时,颜色的适宜性和可达到性相当
10 于现有技术中的聚合物。虽然这不是一个优点,但是,上述(1)到(3)的优点并不伴随着在技术优化中确实频繁发生的副作用。

本发明的聚合物通常含有10到10000,优选从50到5000,尤其
15 优选从50到2000个重复单元。

需要的可溶性可以通过,特别是取代基R¹,R³和/或R⁴来满足。
如果存在R²取代基,对于溶解性也有用。为了满足足够的溶解性,
20 每个重复单元需要在取代基中存在平均至少2个非芳族碳原子。优选至
少4个碳原子,尤其优选至少8个碳原子。这些碳原子也可被O或S
置换。但是,对于特定比例的重复单元,所述重复单元或是化学式(I)
或(II)单元,或是其它结构,也可能不带有其它的非芳族取代基。

为了防止薄膜的形态受到不利影响,优选的在直链中不存在多于
25 12个碳原子的长链取代基,优选不存在多于8个碳原子的取代基,尤
其优选不存在多于6个碳原子的取代。

非芳族碳原子,如说明书中所述,例如R¹,存在于合适的直链,
支链或者环烷基或烷氧基链。

30 根据本发明的聚合物,优选其中的X=C-H或C-R¹。根据本发

明的聚合物，优选其中的符号 Z 代表一个单独的化学键。

此外，根据本发明的聚合物，优选其中的：

5 R¹ 每次出现时相同或者不同，为一直链、支链或者环烷基或烷
氧基链，带有 1 到 10 个碳原子，其中一个或者多个 H 原子也可被氟
取代，或带有 6 到 14 个碳原子以及也可被一个或多个非芳族基团 R¹
取代的芳基。

此外，根据本发明的聚合物，特别优选其中的：

10 R¹ 每次出现时相同或者不同，为带有 1 到 8 个碳原子的直链、
支链或者环烷基或烷氧基链，或者带有 6 到 10 个碳原子的芳基，该
芳基也可被一个或多个非芳族基团 R 取代；

n 相同或者不同，各自为 1 或 2。

15 此外，根据本发明的聚合物，优选其中的：

R² 每次出现时相同或者不同，为带有 1 到 10 个碳原子的直链
或支链或者环烷基或烷氧基链，其中一个或者多个 H 原子也可被氟取
代，带有 6 到 14 个碳原子和也可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代的
芳基或者芳氧基，或是 CN；

20 o,m 相同或者不同，各自为 0 或 1。

此外，根据本发明的聚合物，特别优选其中的：

25 R² 每次出现时相同或者不同，为带有 1 到 8 个碳原子和其中一个
或者多个 H 原子也可被氟取代的直链、支链或者环烷基或烷氧基
链，或带有 6 到 10 个碳原子的芳基或者芳氧基，其也可被一个或多
个非芳族基团 R¹ 取代；

o,m 每次出现时相同或者不同，各自为 0 或 1，o 和 m 在出现在
聚合物中的所有重复单元的化学式 (I) 和 (II) 中为 0 的占至少
50%，优选至少占 70%，更优选至少占 90%。

此外，根据本发明的聚合物，优选其中的：

R³, R⁴ 每次出现时相同或者不同，为带有 1 到 10 个碳原子和其中一个或多个不相邻的碳原子可被 O 置换，及其中一个或者多个 H 原子也可被氟取代的直链、支链或者环烷基或烷氧基链，带有 5 到 40 5 个碳原子且其中一个或者多个碳原子可被 O、S 或 N 置换以及也可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代的芳基。

此外，根据本发明的聚合物，尤其优选其中的：

R³, R⁴ 每次出现时相同或者不同，各自为芳基，其带有 6 到 14 10 个碳原子和也可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代。

此外，根据本发明的聚合物，特别优选其中的：

R³, R⁴ 每次出现时相同或者不同，为带有 6 到 14 个碳原子和也可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代的芳基，且在式 (II) 单元中取代基 R³ 和 R⁴ 彼此不同。具有相同的芳基但是不同基团 R¹ 的取代基，或者在不同位点带有这些取代基的被认为与本发明的目的不同。后面这些优选的条件导致了溶解性特征的显著改善，同时形态特征没有受到不利影响。 15

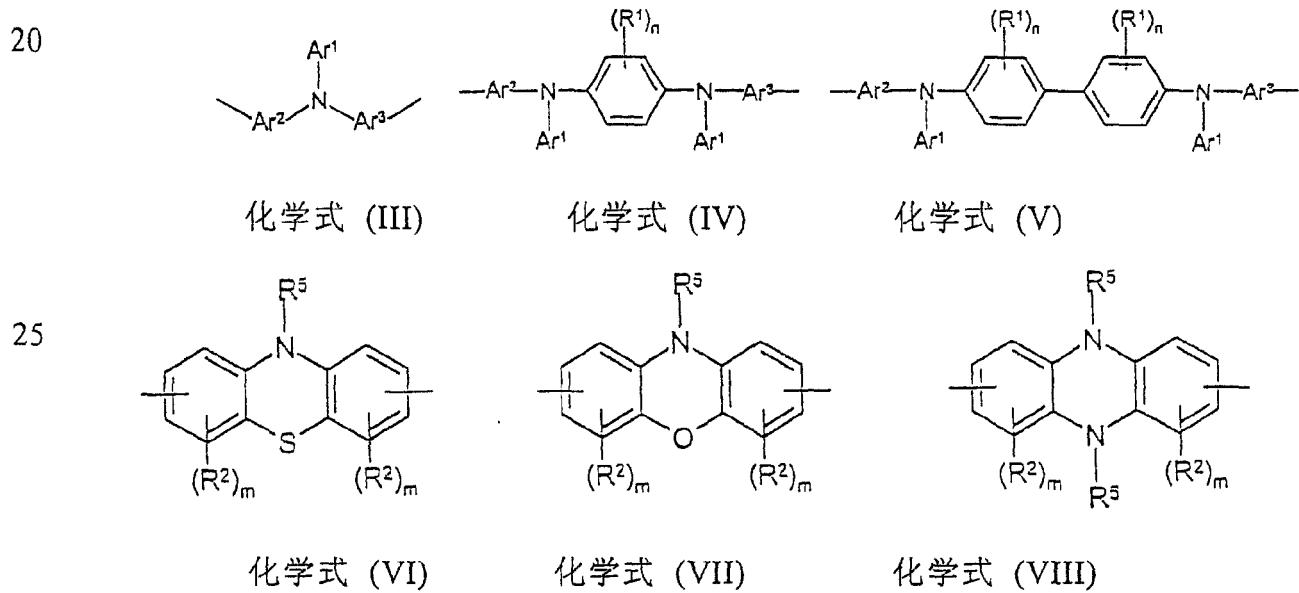
本发明的聚合物本质上为共聚物，含有至少两个不同的重复单元 20 (式 (I) 和 (II))。此外，优选该共聚物进一步含有与化学式 (I) 和 (II) 结构不同的不同重复单元。下面将详细描述这些结构。本发明的共聚物可以含有随机的，交替的或者嵌段结构，或者大量这些结构的交替序列。但是，根据本发明的共聚物，优选其中含有一个或者多个式 (I) 的不同结构，以及一个或多个式 (II) 的不同结构。使用大量的不同重复单元能够调整诸如溶解性、固相形态、色彩等特征。 25

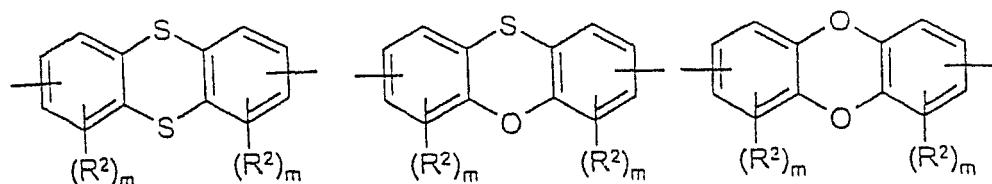
除了那些式 (I) 和 (II) 还含有其它重复单元的优选共聚物，其中至少一种其它的重复单元具有电荷转移特征。

为了本发明申请的目的应用下述重复单元：如果要从这些重复单元生产 HOMOPOLYMERS 或者 HOMOLOGOMERS，在至少一个电荷载体，即电子或者空穴的情况下，这些重复单元较本发明只含有式 (I) 和 (II) 的重复单元的情况有更高的电荷载体迁移率。电荷载体迁移率（测量单位 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ）优选大于至少 10，尤其优选至少 50。

具有空穴迁移特征的重复单元为，例如，三芳基胺衍生物，联苯胺衍生物，四亚芳基-对-苯二胺衍生物，吩噻嗪衍生物，吩噁嗪衍生物，二氢吩噁嗪衍生物，噁噁衍生物，苯并对二噁英衍生物，phenoxythiine 衍生物，咔唑衍生物，薁噁衍生物，吡咯衍生物，呋喃衍生物和进一步具有高 HOMO (HOMO=最高占据分子轨道) 的含 O-, S-, 或 N- 的杂环；这些杂环优选的 HOMO 低于 6.0eV (相对真空水平)，尤其优选低于 5.5eV。

为了本发明聚合物的目的，优选其进一步含有至少一种式 (III) 到 (XIX) 的结构单元。这些结构单元的比例至少 1%，优选至少 5%。最大比例不超过 70%，优选不超过 50%。这些结构单元也可以以随机，交替或者嵌段的方式加入到聚合物中。

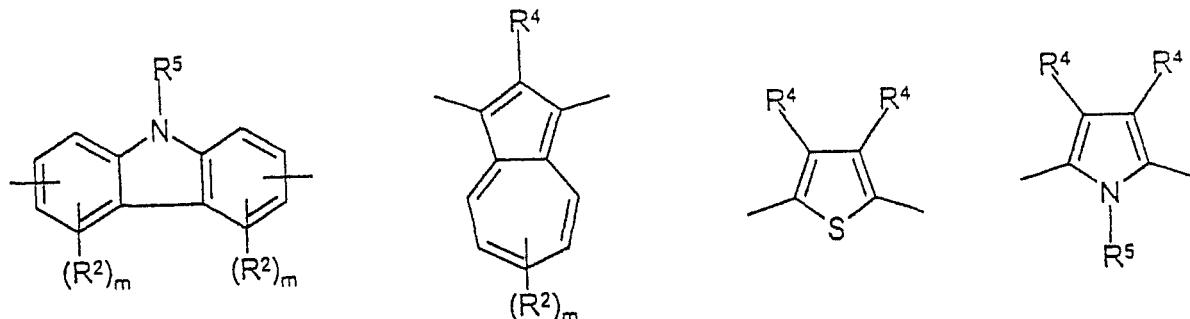




5 化学式 (IX)

化学式 (X)

化学式 (X1)

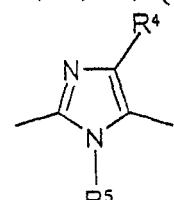
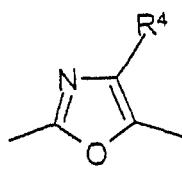
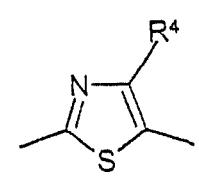
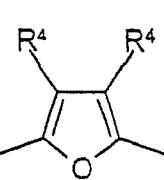


化学式 (XII) 化学式 (XIII) 化学式 (XIV) 化学式 (XV)

• • • • •

• 100 •

81



化学式(XVI) 化学式(XVII) 化学式(XVIII) 化学式(XIX)

式中，符号 R^1 到 R^5 和参数 n 和 m 如同 (I) 和 (II) 所定义。

其它的符号有如下的含义:

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2, \text{Ar}^3$ 每次出现时相同或者不同，为芳族或者芳杂族烃，其带有 2 到 40 个碳原子，也可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代。

Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 优选是取代或未取代的有 6 到 20 个碳原子的芳族烃基，尤其优选合适的苯，萘，蒽或菲衍生物。

25 这些结构引入的方式在很多情况下可直接确定（例如参见，化学式 (III) 到 (V) 和化学式(XIII)到(XIX)）。在其它结构的情况下，根据本发明每种情况存在多种可能性。但是，依然存在优选的引入方式：在含 N 的三环杂环情况下（化学式(VI)到化学式(VIII)），通过氮原子对位（即，在吩噻嗪和吩噻嗪衍生物的情况下：3, 7 位；在二氢吩噻嗪的情况下：2, 7 或者 3, 7 位）的碳原子连接在每种情况都是优
30

选的。类似位点可应用于咔唑衍生物（化学式XII）。此外，在含有O-和/或S-的三环（化学式(IX)到(XI)）情况下相对于杂原子的邻位和对位是优选的。

5 用于加入化学式(III), 化学式(IV)和化学式(V)的结构单元的单体的合成描述于，例如，W098/06773。对于加入化学式(VI), 化学式(VII)和化学式(VIII)的结构单元的单体的合成描述于，例如，M. Jovanovic等人，J. Org. Chem., 1984,49,1905 和 H. J. Shine等人，J. Org. Chem. 1979,44,3310。对于加入化学式(IX)和化学式(X)的结构单元的单体的合成描述于，例如，J. Lovell等人，Tetrahedron, 1996,52,4745, US-A-10 4, 505, 841 和其引用的文献。

15 用于加入化学式(XI)的结构单元的单体的合成描述于，例如，A. D. Kuntsevich等人，Zh. Obshch. Khim., 1994,64,1722 和 A. D. Kuntsevich等人，Dokl. Akad. Nauk, 1993,332,461。

20 多种加入化学式(XII)的结构单元的卤代单体在这些文献中是公知的，其中一些甚至是商品化的。在本发明的申请中列举所有可能的方法是多余的。

25 用于加入化学式(XIII)的结构单元的单体的合成描述于，例如，R. H. Mitchell等人，Org. Prep. Proced. Int., 1997,29,715。

30 多种加入化学式(XIV)的结构单元的卤代单体在这些文献中是公知的，其中一些甚至是商品化的。在本发明的申请中列举所有可能的方法是多余的。

35 用于加入化学式(XV)的结构单元的单体的合成描述于，例如，H. M. Gilow等人，J. Org. Chem., 1981,46,2221 和 G. A. Cordell, J. Org. Chem., 1975,40,3161。

用于加入化学式(XVI)的结构单元的单体的合成描述于，例如，M. A. Keegstra 等人, Synth. Commun., 1990,20,3371 和 R. Sornay 等人, Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, 3,990, 其中一些也是商品化的。

5

一些适合加入化学式(XVII)的结构单元的单体是商品化的。

用于加入化学式(XVIII)的结构单元的单体的合成描述于，例如，JP63-250385。

10

用于加入化学式(XIX)的结构单元的单体的合成描述于，例如，M. El Borai 等人, Pol. J. Chem., 1981,55,1659, 其中一些也是商品化的。

15

此处引用的在聚合物中形成化学式(III)到(XIX)的结构的单体的合成的参考文献主要描述卤代衍生物的合成，优选溴衍生物的合成。本领域的技术人员从它们很容易制备硼酸衍生物或者锡酸盐。此过程可以通过，例如金属化（例如，用镁（格利雅反应）或者锂（例如通过Buli 的方式））然后与合适的硼或者锡衍生物，例如三烷基硼酸酯或卤化三烷基锡反应来完成。但是，很自然的，在过渡金属催化剂的存在下通过与二硼烷反应也从相应的溴化物产生硼酸衍生物。文献中也已知很多其它的方法，并自然的被本领域的技术人员所利用。

20

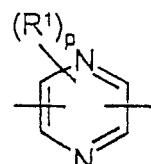
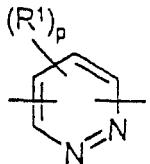
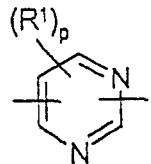
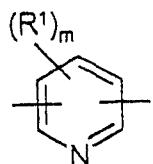
具有电子迁移特征的结构单元为，例如吡啶衍生物，嘧啶衍生物，哒嗪衍生物，吡嗪衍生物，噁二唑衍生物，喹啉衍生物，喹喔啉衍生物，吩嗪衍生物和其它具有低 LUMO (LUMO=最低未占据分子轨道) 和含有 O-, S-, 或 N-的杂环；这些杂环优选 LUMO 大于 2.7eV (相对于真空水平)，尤其优选大于 3.0eV。

30

本发明的聚合物优选进一步含有至少一种化学式(XX)到(XXX)

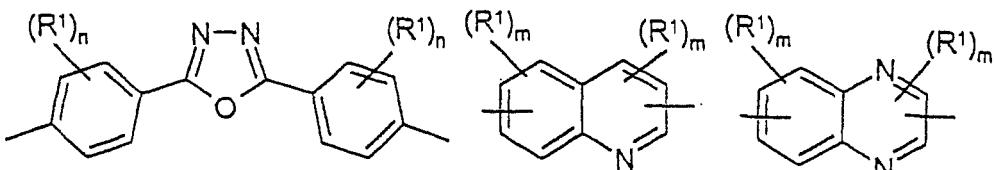
的结构单元。这些结构单元的比例至少 1%，优选至少 5%。最大比例不超过 70%，优选不超过 50%。这些结构单元也可以以随机，交替或者块状的方式加入到聚合物中。

5



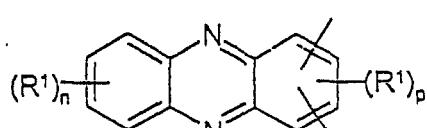
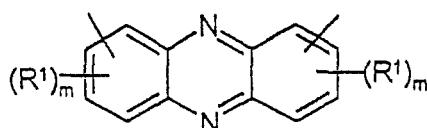
化学式 (XX) 化学式 (XXI) 化学式 (XXII) 化学式 (XXIII)

10



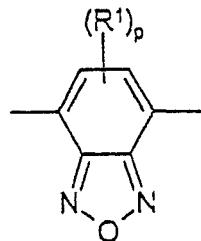
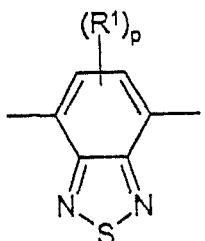
化学式 (XXIV) 化学式 (XXV) 化学式 (XXVI)

15



化学式(XXVII) 化学式 (XXVIII)

20



化学式 (XXIX) 化学式 (XXX)

式中，符号 R¹ 和参数 n 和 m 如同 (I) 和 (II) 所定义，参数 p 为 0, 1 或 2，优选为 0 或 1。

25

这些结构引入的方式在很多情况下可直接确定（例如参见，化学式 (XXIV)，(XXIX)和(XXX)）。在其它结构的情况下，根据本发明，每种情况存在多种可能性。但是，依然存在优选的引入方式：在吡啶衍生物的情况下，优选通过 2, 5, 或 2, 6 位连接；在吡嗪和嘧啶衍生物的情况下，优选通过 2, 5 位连接，在哒嗪衍生物的情况下

30

优选通过 3, 6 位连接。

在双环杂环的情况下，可有多种连接并且是优选的。但是，在喹喔啉的情况下，显然优选通过 5, 8 位连接。

5

在吩嗪的情况下，如所指出的，优选可以通过两个外环连接或者该加入只在一个环内发生。优选位点在碳原子 1, 4 或 2, 3 或 2, 7 或 3, 7 加入。

10

吡啶衍生物(XX)的化学已经研究得很广泛。因此，制备 2,5-和 2,6-二卤代吡啶也同样已知。此处文献可以参考关于杂环化学的大量常规方法。此外，很多化合物也已经商品化。用于加入化学式(XXI)的结构单元单体的合成描述于，例如，Arantz 等人，J. Chem. Soc. C 1971, 1889。

15

用于加入化学式(XXII)的结构单元的单体的合成描述于，例如，Pedrali 等人，J. Org. Synth., 1958, 23, 778。

20

用于加入化学式(XXIII)的结构单元的单体的合成描述于，例如，Ellingson 等人，J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2798。

用于加入化学式(XXIV)的结构单元的单体的合成描述于，例如，Stolle 等人，J. Prakt. Chem., 1904, 69, 480。

25

用于加入化学式(XXV)的结构单元的单体的合成描述于，例如，Metzger, Chem. Ber., 1884, 17, 187 和 A. I. Tochilkin 等人，Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.) 1988, 892。

30

用于加入化学式(XXVI)的结构单元的单体的合成描述于，例如，Calhane 等人，J. Am. Chem. Soc., 1899, 22, 457 和 T. Yamamoto 等人，J.

Am. Chem. Soc., 1996, 118, 3930.

用于加入化学式(XXVII)和(XXVIII)的结构单元的单体的合成描述于，例如，L. Horner 等人，J. Liebigs Ann. Chem., 1955, 597, 1 和 P. R. Buckland 等人，J. Chem. Res. Miniprint, 1981, 12, 4201。

用于加入化学式(XXIX)的结构单元的单体的合成描述于，例如，K. Pilgram 等人，J. Heterocycl. Chem., 1970, 7, 629 和 WO 00/55927。

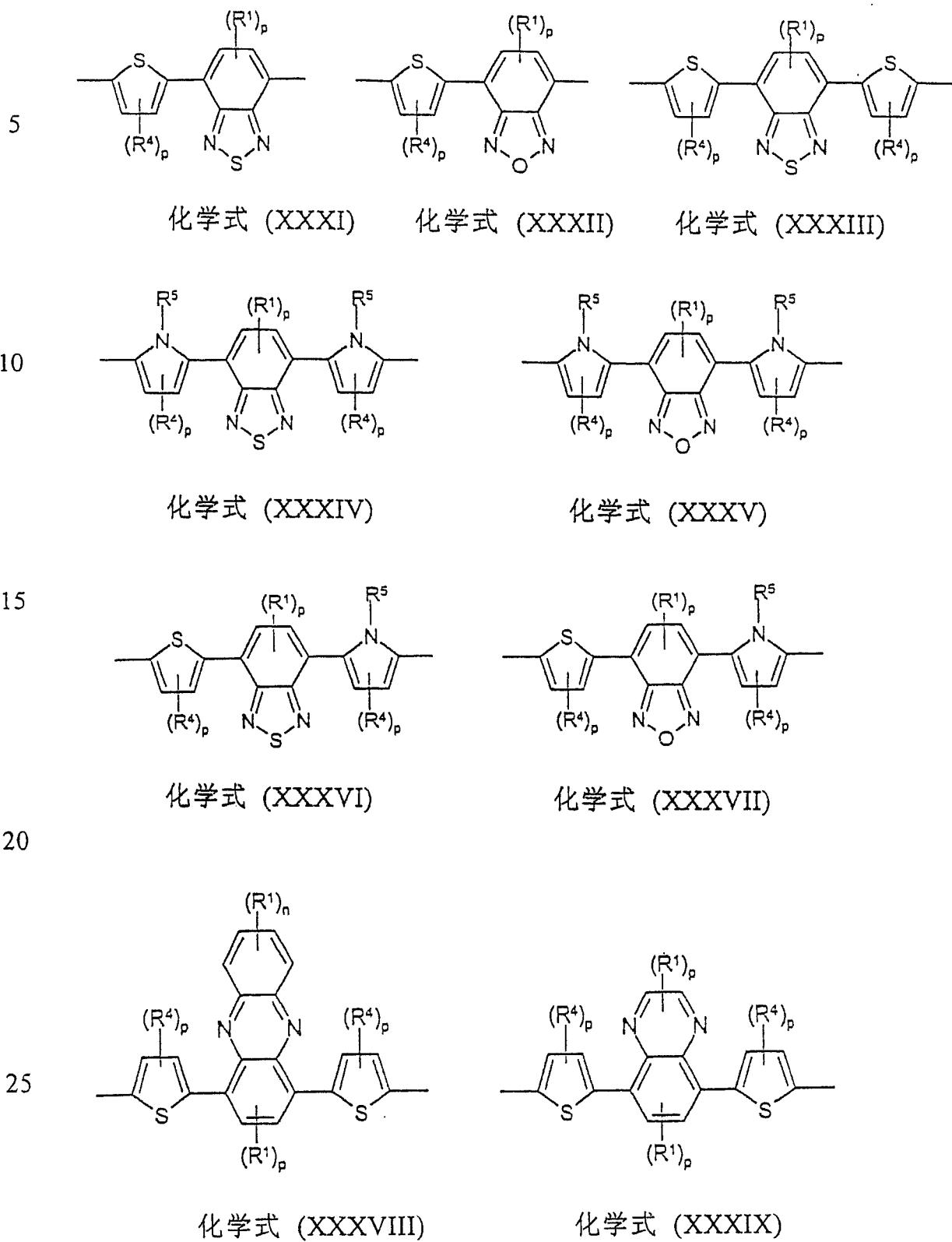
用于加入化学式(XXX)的结构单元的单体的合成描述于，例如，Hammick 等人，J. Chem. Soc., 1931, 3308 和 K. Pilgram 等人，J. Heterocycl. Chem., 1974, 11, 813。

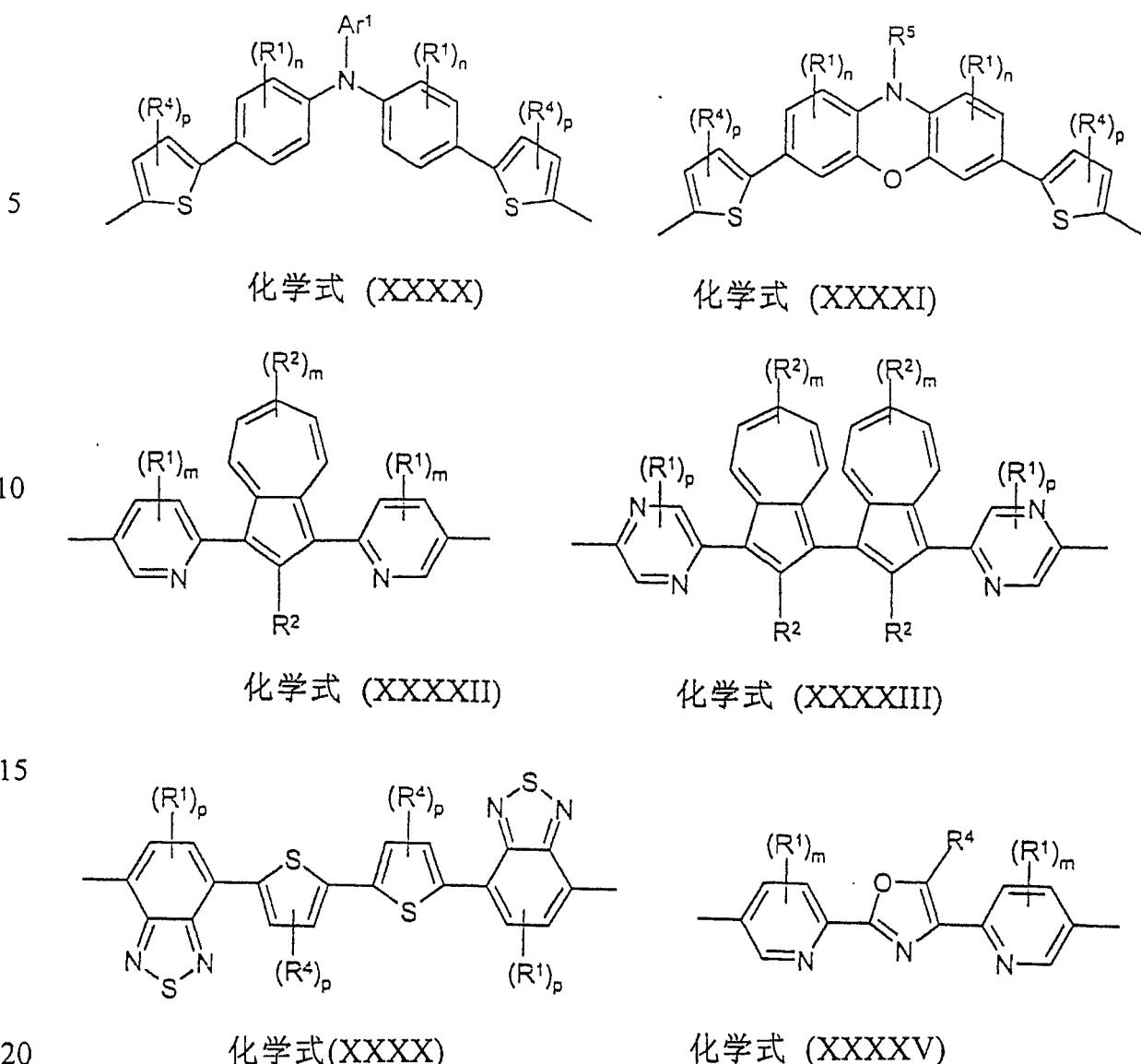
此处引用的合成在聚合物中形成式(XX)到(XXX)结构的单体的参考文献主要描述卤代衍生物的合成，优选溴衍生物的合成。本领域的技术人员也可如上所述，在空穴迁移率提高的单元的情况下，对其进行进一步的转化，例如制备硼酸衍生物或者锡酸盐。

此外，在本发明的聚合物中优选存在空穴迁移率提高的单元和电子迁移率提高的单元。

本发明的聚合物，尤其优选，含有一个或者多个化学式(III)到(XIX)的结构，以及一个或者多个化学式(XX)到(XXX)的结构。

上述对于各部分的比例在这里依然适用。本发明的聚合物尤其优选含有直接连续或者交替存在的空穴迁移率提高的结构和电子迁移率提高的结构的单元，例如化学式(XXXI)到(XXXXV)的情况：





25 化学式(XXXI)到(XXXXV)单体的合成采用化学式(III)到(XXX)的方法通过加入合适的前体进行。应该注意这样一个事实，至少一些这样的合成例子描述在上述专利申请 WO 00/46321 和 WO 00/55927 中。此外，这些类型的结构也报道在例如，H. A. M. Mullekom 等人，Chem. Eur. J., 1998, 4, 1235。也应该指出化学式(XXXI)到(XXXXV)的结构并不限制本发明的范围，适当结合上述结构(III)到(XIX)和(XX)到(XXX)，本领域的技术人员能够从它们很自然的容易的合成，并将它们引入本发明的聚合物中。

5

除了含有化学式(I)和化学式(II)的结构单元，还含有其它结构单元的优选共聚物也包括含有至少一种其它的芳族或者其它在上述基团中不存在的，即对于电荷迁移率没有影响或者影响很小的共轭结构的情况。这样的重复单元可以影响产生聚合物的形态，尤其是发出的颜色。

优选的带有 6 到 40 个碳原子的芳族结构或者芪或联苯乙烯基亚芳基衍生物，其可被一个或者多个非芳族基团 R¹ 取代。

10

尤其优选加入 1,4-亚苯基，1,4-萘，1,4-或 9,10-蒽亚基，1,6-或 2,7-或 4,9-芘，3,9-或 3,10-芘 2,7-或 3,6-菲，4,4'-联苯基，4,4"-三亚苯基，4,4'-二-1,1'-亚萘基，4,4'-芪或 4,4"-二苯乙烯基亚芳基衍生物。

15

很多这种类型的结构在上述文献中是公知的，其中大部分是商品化的。在本发明的申请中列举所有可能的方法是多余的。

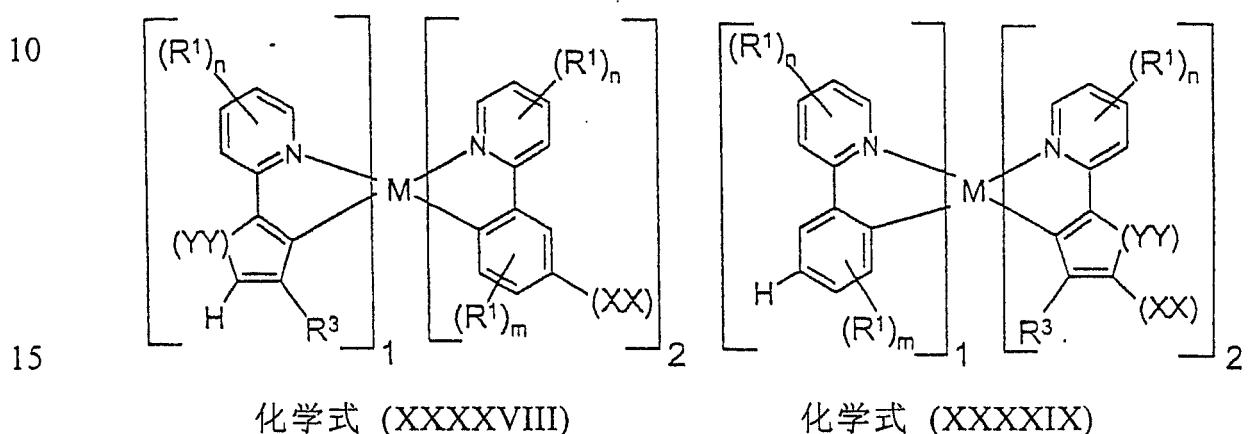
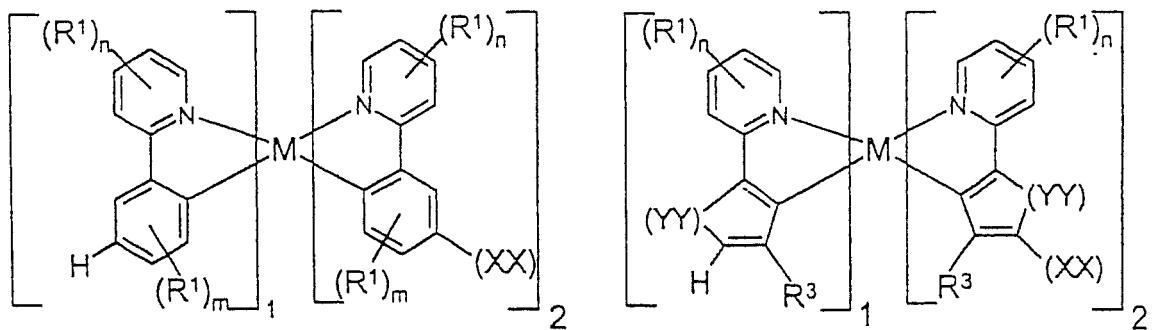
20

除了那些化学式 (I) 和化学式 (II) 的重复单元还含有其它重复单元的优选共聚物也包括其中有有机金属复合物加入主链的情况。尤其优选过渡金属的复合物，更优选铁，钴和三价镍的更高价金属复合物，即钉，锇，铑，铱，钯和铂复合物。这样的复合物常常能够从激发三态发光，常可提高能效率。在低分子量的 OLEDs 中使用这些复合物描述于例如，在 M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6。尚未有关于将这些化合物引入聚合物的报道。合适的单体描述在但是尚未公开的专利申请 DE 10109027.7。这些重复单元对于产生的聚合物的形态，尤其是发出的颜色以及能效率有影响。

25

能够引入本发明的聚合物的复合物的特别优选例子为化学式 (XXXXVI)到(XXXXIX)的化合物。

30



在这些化学式中，符号 R^1 和 R^3 和参数 n 和 m 定义如同化学式(I)和(II)；和

20 M 为 Rh 或 Ir

XX 聚合物的相应连接点

YY 每次出现时相同或者不同，为 O，S 或 Se。

25 这些单体的制备描述在上述提及的非公开专利申请 DE 10109027.7，此处引作本发明公开的参考。

30 本发明的聚合物通常通过将两种或多种至少一种后续形式的化学式(I)结构的单体和至少另一种化学式 (II) 结构的单体聚合进行制备。从原理上讲有大量的不同聚合反应适合本发明的目的，但是下面描述的类型尤其有用。原则上讲，所有这些反应类型都形成 C-C 键连接：

5

(A)通过 SUZUKI 聚合方法：此处，将二卤化物和二硼酸或合适的衍生物，或者相应的单卤代-单硼酸衍生物作为单体，在碱性条件下并在钯催化剂和溶剂存在的条件下偶合。已经多次描述了这种类型的偶合反应产生共轭聚合物。已经有了一系列的建议使得这种反应高效进行并产生高分子量的聚合物：连同其它的反应描述于下列参考文献：(i)EP707.020, (ii)EP842.208, (iii)EP1.025.142, (iv)WO 00/53656, 和(v)其中引用的文献。这些相应的描述作为参考引入本发明申请的说明书。

10

15

20

(B)通过 YAMAMOTO 聚合方法：此处，只利用二卤化物作为单体。在溶剂、镍化合物和碱存在下进行，如果需要，还有还原试剂和其它配体存在。过去已经多次描述了这种类型的偶合反应产生共轭聚合物。已经有了一系列的建议使得这种反应高效进行并产生高分子量的聚合物，连同其它的反应描述于下列参考文献：(i)M. Ueda 等人 ,Macromolecules, 1991,24,2694, (ii)T. Yamamoto 等人 , Macromolecules 1992,25,1214, (iii)T. Yamamoto 等人 , Synth. Met. 1995,69,529-31, (iv)T. Yamamoto 等人 , J. Organometallic Chem. 1992,428,223, (v)I. Colon 等人 , J. Poly. Sci. : Part A : Poly. Chem. 1990,28,367 , (vi)T.Yamamoto 等人 , Macromol. Chem. Phys., 1997,198,341。这些相应的描述作为参考引入本发明申请的说明书。

25

30

(C)通过 STILLE 聚合方法：此处，二卤化物和二锡酸盐，或者相应的单卤代-单锡酸盐衍生物作为单体，在碱性条件下并在钯催化剂和溶剂存在的条件下偶合。已经描述了这种类型的偶合能够产生共轭聚合物。但是并没有像 SUZUKI 或 YAMAMOTO 偶合研究的那样广泛。通过 STILLE 偶合获得的一种共轭聚合物描述在，例如，W. Schorff 等人, J. Opt Soc. Am. B, 1998,15,889。STILLE 反应的可能性和难度连同其它的反应综合描述在：V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott (编辑)"The Stille Reaction", 1998, Verlag : Wiley, New York, N. Y.。这些相应的描述作为参考引入本发明申请的说明书。

聚合（缩聚）完成后，首先合成的聚合物必须从反应介质中分离出来。通常通过在非溶剂中沉淀完成。随后获得的聚合物必须进行纯化，因为低分子量有机不纯物的浓度以及离子浓度或者其它无机不纯物的浓度有时对于聚合物在 PLEDs 中的应用特性有很大的影响。因此，低分子量成分可以显著降低效率也严重影响使用寿命。无机不纯物的存在有类似的影响。合适的纯化方法包括沉淀过程，其中，聚合物多次溶解并沉淀在非溶剂中。在这种情况下，需要将聚合物溶液通过过滤器移去不溶性组分（交联的胶颗粒）和灰尘颗粒。另一种可能性是采用离子交换剂降低离子的浓度。此处，例如，用含有螯合配体的水溶液搅拌聚合物溶液也有用。此外，其它的例如，采用溶剂/非溶剂混合物或采用超临界 CO_2 进行的有机或者无机提取过程对于该情况也有显著的提高。

以这种方式获得的新的聚合物可用于 PLEDs。一般采用如下的常规方法进行，这些常规方法自然的适用于下述各种单独的情况：

*基质（例如，玻璃或者塑料，诸如特殊处理的 PET）用透明的阳极材料进行涂布（例如铟-锡氧化物， ITO）；然后对阳极用适合需要应用的方式进行构建和连接（例如，通过光刻蚀）。在这种情况下可能通过相当复杂的过程首先产生整个基质和合适的电流，从而使得主动矩阵驱动成为可能。

*通常将导体聚合物，例如涂布的聚噻吩或聚苯胺衍生物施用于整个面积或者只施加到活化（阳极）部分。通常通过涂布的过程分散相应的聚合物。下面描述的发光聚合物过程尤其适合该目的。聚合物层厚度改变的范围很大，但是为了实用，一般范围是从 10 到 1000nm，优选从 20 到 500nm。

*依赖于实用性，根据本发明采用聚合物溶液。对于多彩或者全彩显示器元件，在不同的区域选用多种不同的溶液产生合适的颜色。

为了该目的，本发明的聚合物首先单独（也可以采用两种或者多种聚合物的混合物）溶解于溶剂或者溶剂混合物中，然后过滤。因为

有机聚合物和，特别是 PLED 的界面对于氧气和空气的其它成分高度敏感，因此建议在保护性气体的条件下进行该操作。合适的溶剂为芳香族液体，例如甲苯，二甲苯，苯甲醚，氯苯或者其它的溶剂，例如环醚（例如二噁烷，甲基二噁烷）或酰胺，例如 NMP 或 DMF，或者如未公开的专利申请 DE10111633.0 中描述的溶剂混合物。上述的涂布基质可以用这些溶液进行涂布，或者涂布全部区域，例如通过旋转涂布或者刮胶板涂布技术进行，或者以溶解的方式通过印刷的方法进行，例如喷墨印刷，平板印刷，凹板印刷等等。

*如果需要，随后可将电子喷射材料实施到这些聚合物层，例如通过蒸汽沉积或者从溶液，采用已经描述的用于发射聚合物的方法进行。使用的电子喷射材料，例如，可以为低分子量化合物例如三芳基硼烷化合物或者三羟基喹啉酸铝（Alq₃），或者合适的聚合物例如聚吡啶衍生物等等。也可通过适当的涂布将发射聚合物薄层转化为电子喷射层。

*随后通过蒸汽沉积实施到阴极。通常采用真空的过程进行该过程并能够发生该过程，例如，通过热蒸汽沉积或者通过等离子喷涂（喷射）的过程进行。可以实施到整个阴极区域或者以结构化的方式在掩蔽的帮助下进行。低工作功能的金属，例如碱金属、碱土金属和 f 转移金属如 Ca, Mg, Sr, Ba, Yb, Sm, 或铝，或者金属的合金或者其它含有多种金属的多层结构也用作阴极。在多层结构的情况下，也可以伴随使用相对高工作功能的金属，例如 Ag。也优选非常薄的双层电子层（例如，LiF 等）插入到金属和发射聚合物或者电子发射层之间。阴极通常的厚度从 10 到 10000nm，优选从 20 到 1000nm。

*这种方式生产的 PLEDs 或者显示器随后进行连接并进行恰当的胶封然后检查或者使用。

如上所述，本发明的聚合物尤其适合作为以这种方式生产的 PLED 或者显示器的电致发光材料。

为了本发明的目的，电致发光材料为可以作为 PLED 中使用的活

性层。术语“活性层”是指在施加电场发光层的条件下能够发光和/或提高阳性和/或阴性电荷的发射和/或迁移（电荷发射层或电荷迁移层）。

5

因此本发明也提供了本发明的聚合物在 PLED 中的应用，尤其是作为电致发光材料的应用。

本发明同样提供了具有一或者多层活性层的 PLED，其中至少一层活性层含有本发明的一种或者多种聚合物。活性层例如可为发光层和/或迁移层和/或电子发射层。

PLED 用作，例如自动发光显示器元件，例如指示灯，文字数字显示器，多彩或者全彩显示器，信号，以及在光电连接器中。

15

在本发明申请和下面的实施例中，对本发明的聚合物或者本发明聚合物的混合物在 PLEDs 和相应的显示器中的应用进行了详细具体的说明。虽然这限制了该说明书，但是本领域技术人员在不用进行其它创造性步骤的情况下也可以利用本发明的聚合物在其它的电子设备中以进行其他应用，例如用于有机集成电路（O-ICs），有机场效晶体管（OFETs），有机薄膜晶体管（OTFTs），有机太阳能电池（O-SCs）或有机激光二极管（O-激光），这里仅提及了一些应用。本发明通过如下的实施例进行说明并不被其所限制。

部分 A：合成单体：

25

A1：化学式（I）单元的单体（螺环化合物）

实施例 M1/M2：制备 2,7-二溴-2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴和 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴-2,7-二硼酸的乙二醇酯

制备 3,3',4,4'-四(2-甲基丁氧基)联苯

30

229.405g(696.6mmol) 的 3,4- 二 (2- 甲 基 丁 氧 基)-1- 溴 苯 ，

215g(731mmol)3,4-二(2-甲基丁氧基)苯硼酸和202.1g(1.462mol)的K₂CO₃悬浮在800ml的甲苯和800ml的水中，混合物用N₂饱和化处理1小时。随后在保护性气体存在的条件下加入1.74g(1.505mmol)的Pd(PPh₃)₄。混浊、浅黄色的混合物在氮气存在的条件下回流7小时，剧烈搅拌。冷却后，用500ml1%的NaCN浓溶液搅拌有机相。分离各相，有机相用水清洗，用Na₂SO₄干燥，并在旋转蒸发仪上蒸发。产生339g(679.7mmol, 98%)的浅棕色油，根据¹H NMR，纯度为97%，并直接用于后面的反应。

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): 7.05 (s, 2 H, H2/H2'); 7.04 (d, 2 H, H6/H6', J = 8.5); 6.91 (d, 2H, H5/H5', J = 8.6); 3.94-3.77 (m, 8H, OCH₂); 1.98-1.82 (m, 4H, H-C); 1.68-1.58 (m, 4H, CH₂); 1.39-1.25 (m, 4H, CH₂); 1.07-0.93 (m, 24 H, 8 x CH₃).

制备 2-溴-4,5,3',4'-四(2-甲基丁氧基)联苯

339g(679.7) mmol 的 3,3',4,4'-四(2-甲基丁氧基)联苯溶于800ml的乙酸乙酯中。120.98g(679.7mmol)的N-溴丁二酰亚胺以固体的形式在15分钟内保护性气体存在的条件下加入，黑暗条件下，冷却到0-5℃。悬浮液在保护性气体存在的条件下慢慢加热到室温并在室温下用力搅拌4小时。加入500ml的乙酸乙酯和300ml的水，各相分离，每次用100ml的乙酸乙酯提取水相两次，合并的有机相用水洗涤2次，每次50ml，用MgSO₄干燥。获得的油通过硅胶过滤，用己烷洗出。去除溶剂获得361.2g(625.3mmol,92%)的2-溴-4,5,3',4'-四(2-甲基丁氧基)联苯的无色油。

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): 7.10 (s, 1 H, H6); 6.93 (d, 1 H, H6', J = 1.3 Hz); 6.88 (s, 1H, H3); 6.87 (d, 1H, H5', J = 1.4 Hz); 6.38 (s, 1H, H2'); 3.92-3.73 (m, 8H, OCH₂); 1.98-1.84 (m, 4H, H-C); 1.68-1.54 (m, 4H, CH₂); 1.37-1.25 (m, 4H, CH₂); 1.08-0.91 (m, 24 H, 8 x CH₃).

制备 2,7-二溴-2',3',6'7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴 (M1)

5

360g(623.2 mmol)的 2-溴-4,5,3',4'-四(2-甲基丁氧基)联苯溶于 400ml 蒸馏的 THF。15.59g 的(641.89 mmol, 1.03eq)的镁屑和少量的碘结晶在 N₂ 存在的条件下加入反应器。简单加热并加入溶于 THF 的 10% 的起始材料。反应开始后加入其余的原料，加入速率满足反应混合物自身回流同时不进一步加热(1 小时)。混合物继续回流 2 小时，然后加入 100ml 蒸馏的 THF。

10

溶于 800ml 蒸馏 THF 中的 210.64g(623.2 mmol)的 2,7-二溴芴-9-酮悬浮液冷却到 0℃。在 0-5℃逐滴加入 Grignard 溶液到悬浮液中。随后混合物回流 90 分钟。

15

冷却到室温后，755ml 的冰水和 41.7ml 的 HCl (浓度 37%) 的混合物加入到反应混合物，整个混合物搅拌 30 分钟。首先用 NaHCO₃ 溶液(2×30 ml)清洗有机相，然后用水(2×100 ml)清洗有机相，用硫酸钠干燥，在旋转蒸发器上蒸发。产生 530g 的淡棕色油，立即进行下一步的反应。

20

该油与 1250ml 的乙酸和 18.5ml 的浓盐酸反应，在氮气存在的条件下加热到沸腾。10 分钟后，加入 200ml 的乙酸。两小时后，混合物冷却到室温，沉淀的固体过滤掉，首先用 200ml 的乙酸清洗，然后用 200ml 的水清洗并在减压条件下干燥。固体用甲醇搅拌，在干燥箱内 40℃ 干燥过夜。固体用 2-丁酮重结晶两次。产生 329.7g(402.7 mmol, 64%) 的 2,7-二溴-2',3',6'7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴，为无色固体，根据 HPLC (Zorbax SB-C18 3.5 μ m, 4.6×75mm, 90% 甲醇/10% THF, 1ml/min, UV 检测器 230-330 nm) 检测，其纯度>99.8%。

25

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.64 (d, 2 H, H4/5, J = 8.0 Hz); 7.47 (dd, 2 H, H3/6, J = 8.0, 1.9 Hz); 7.19 (d, 2 H, H1/8, J ~ 1.5 Hz); 6.85 (s, 2 H, H4'/5'); 6.12 (s, 2 H, H1'/8'); 3.97-3.83 (m, 4H, 2 × OCH₂); 3.58-3.45 (m, 4H, 2 × OCH₂); 2.02-1.89 (m, 2H, H-C); 1.80-1.70 (m, 2H, H-C); 1.68-1.59 (m, 2H, CH₂); 1.53-1.42 (m, 2H, CH₂); 1.39-1.26 (m, 2H, CH₂); 1.22-1.10 (m, 2H, CH₂); 1.08 (d, 6H, 2 × CH₃, J = 6.7 Hz); 0.95 (pt, 6H, 2 × CH₃, J = 7.4 Hz); 0.93 (d, 6H, 2 × CH₃, J = 6.9 Hz); 0.86 (pt, 6H, 2 × CH₃, J = 7.4 Hz)。

30

5 制备 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴-2,7-二硼酸的乙二醇酯(M2)

10 150g(183mmol)的 2,7-二溴-2',3',6'7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴溶于 500ml 蒸馏 THF。11.2g 的(458mmol)的镁屑在氩气存在的条件下和少量的碘混合，简单加热并与 5% 的起始溶液混合。Grignard 反应开始后，剩下的量逐滴加入，加入的速率满足溶剂自身沸腾。加入完成后，混合物回流另外 3 小时，然后冷却到室温。

15 47.6g(458mmol,51.2ml)的三甲基硼酸酯溶于 300ml 的 THF，随后溶液冷却到-78℃。随后逐滴加入 Grignard 溶液，加入的速率满足温度不超过-60℃。悬浮液加温到室温过夜，并与 250ml 的乙酸乙酯混合。随后加入 600g 的冰水和 15ml 的浓缩 H₂SO₄，混合物搅拌 1 小时。水相用 300ml 的乙酸乙酯提取，用饱和 NaCl 溶液清洗合并的有机相，用 Na₂SO₄ 干燥，在减压条件下蒸发。

20 该固体溶于 600ml 的氯仿，加入 31.7ml(563mmol)的乙二醇和 1.5ml 的浓硫酸，混合物在水分离器上回流总共 10 小时。在减压条件下移去溶剂。在 60ml 水和 540ml 的乙二醇的混合物中悬浮这些物质，然后搅拌 1 小时。

25 过滤混合物，用甲基叔丁基醚清洗残余物。将该物质悬浮于 500ml 的甲基叔丁基醚中并回流 3 小时。混合物静置过夜，滤出固体，用甲基叔丁基醚清洗。固体悬浮在 500ml 的甲基叔丁基醚并回流 2 小时。混合物静置过夜，滤出固体，用甲基叔丁基醚清洗。在减压条件下干燥，产生 85.73g(107.1mmol, 58%)的 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴-2,7-二硼酸的乙二醇酯，为白色固体，根据 HPLC (Zorbax SB-C18 3.5μm, 4.6×75mm, 98%乙腈/2%乙二醇, 1ml/min, UV 检测 230-330

nm), 纯度>99.8%。

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.56 (d, 2 H, H4/5, J = 7.4 Hz); 7.82 (d, 2 H, H3/6, J = 7.6 Hz); 7.20 (s, 2H, H1/8); 7.17 (s, 2H, H4'/5'); 6.07 (br. s, 2H, H1'/8'); 4.27 (s, 8H, 乙二醇); 3.97-3.85 (m, 4H, 2 x OCH₂); 3.53-3.38 (m, 4H, 2 x OCH₂); 2.00-1.89 (m, 2H, C-H); 1.92-1.60 (m, 4H, C-H, CH₂); 1.48-1.38 (m, 2H, CH₂); 1.35-1.27 (m, 2H, CH₂); 1.17-1.07 (m, 2H, CH₂); 1.07 (d, 6H, 2 x CH₃, J = 6.7 Hz); 0.97 (t, 6H, 2 x CH₃, J = 7.5 Hz); 0.93 (d, 6H, 2 x CH₃, J = 6.7 Hz); 0.82 (t, 6H, 2 x CH₃, J = 7.4 Hz).

10

制备 2,7-二溴-2',7'-二叔丁基螺二芴(M3)

200g(579.1mmol)的 2-溴-4,4'-二-叔丁基联苯(该化合物的制备描述于 Org. Prep. Proced. Int. 1983, 15, 271 和 J. Org. Chem. 1979, 44, 3037)溶于 400ml 蒸馏 THF。将 14.55g 的(598.5mmol)的镁屑和少量的碘晶体加入反应器。简单加热并加入溶于 THF 中的 5% 的起始材料。反应开始后, 将剩余的加入, 加入速率满足反应混合物自身回流同时不进一步加热 (1 小时)。混合物继续回流 2 小时, 然后从剩余的镁中倒出液体。溶液冷却到 0°C, 同时用力搅拌, 195.75g(579.1 mmol)在 1l THF 中的 2,7-二溴芴-9-酮在 40 分钟内逐滴加入。移去冰浴, 混合物回流 90 分钟。将该混合物倒入 1800g 冰和 45ml 的浓盐酸, 搅拌直至冰熔化。每次用 30ml 的饱和 NaHCO₃ 溶液(2×30 ml)清洗有机相两次, 然后每次用 100ml 水清洗有机相两次, 用硫酸钠干燥, 蒸发。产生 379g 的淡棕色油, 可直接进行下一步的反应。

15

20

25

30

该油与 800ml 的乙酸和 9.0ml 的浓盐酸在氮气存在的条件下加热到沸腾。两小时后, 混合物冷却, 过滤出沉淀的固体, 首先用 200ml 的乙酸清洗, 然后用 300ml 的水清洗。固体用甲醇搅拌, 过滤并干燥。用 1,4-二噁烷重结晶两次。在 120°C 减压干燥, 产生 229g(390.5mmol, 67%)的 2,7-二溴-2',7'-二-叔丁基螺二芴, 为无色固体, 根据 HPLC (Zorbax SB-C18 3.5 μ m, 4.6 × 75mm, 80% 甲醇/10% THF/5% 水,

1ml/min, UV 检测器 290-320 nm)检测，其纯度>99.8%。

5 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.70 (dd, 2 H, H4/5, J = 8.1, 0.6 Hz); 7.67 (d, 2 H, H4'/5', J = 8.1 Hz); 7.48 (dd, 2H, H3/H6, J = 8.3, 1.8 Hz); 7.41 (dd, 2H, H3'/H6', J = 8.1, 1.6 Hz); 6.83 (d, 2H, H1/8, J = 1.6 Hz); 6.62 (d, 2H, H1'/8', J = 1.3 Hz); 1.18 (s, 18 H, 叔-丁基).

制备 2,7-二-叔丁基-2',7'-二(三甲基甲硅烷基)螺二芴

10 50g(85.2mmol)的 2,7-二溴-2',7'-二-叔丁基螺二芴溶于 400ml 的蒸馏 THF，溶液冷却到-78℃。向其中逐滴加入 85.2ml(213mmol)丁基锂的 2.5M 己烷溶液。在该温度下搅拌混合物 1 小时，在 50ml 蒸馏 THF 中的 23.14g(213mmol,27ml)氯化三甲基甲硅烷慢慢逐滴加入，混合物加热到室温过夜。反应溶液倾入 400ml 的冰水和 7ml 的浓盐酸，水相用 30ml 的乙酸乙酯提取。合并化有机相与 100ml 的乙酸乙酯混合，每次用 100ml 的 NaHCO₃ 溶液清洗有机相三次。用硫酸镁干燥有机相除去溶剂，残余物(61.12g)用乙酸乙酯重结晶。产生 41.82g(73.0 mmol, 86%)的 2',7'-二-叔丁基-2',7'-二(三甲基甲硅烷基)螺二芴，为无色固体，¹H NMR 检测，其纯度>99.8。

20 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.83 (dd, 2 H, H4/5, J = 8.1, 0.7 Hz); 7.72 (d, 2 H, H4'/5', J = 8.0 Hz); 7.51 (dd, 2H, H3/H6, J = 7.5, 1.3 Hz); 7.37 (dd, 2H, H3'/H6', J = 8.0, 1.6 Hz); 6.79 (d, 2H, H1/8, J = 1.6 Hz); 6.72 (d, 2H, H1'/8', J = 1.3 Hz); 1.13 (s, 18 H, 叔-丁基); 0.09 (s, 18 H, CH₃-Si).

25 制备 2',7'-二-叔丁基螺二芴-2,7-二硼酸的乙二醇酯(M4)

30.0g(52.3mmol)的 2',7'-二-叔丁基-2',7'-二(三甲基甲硅烷基)螺二芴在氮气条件下溶于 100ml 的干燥氯甲烷，将溶液冷却到-78℃并与 39.3g(157mmol,3 eq,14.8 ml)的三溴化硼混合。混合物加热到室温过夜，与另外 100ml 的二氯甲烷混合，然后倒入 500ml 的水/40gNaOH。在减压干燥产生白色沉淀。沉淀溶于 150ml 的氯仿，与 10.1ml

(162.9mmol) 的乙二醇和 0.2ml 的 H₂SO₄ 混合并回流 5 小时。通过吸滤过滤掉冷却形成的固体并用氯仿重结晶。产生了 20.1g(35.4mmol,67%) 的 2',7'-二-叔丁基螺二芴-2,7-二硼酸的乙二醇酯，为无色固体，¹H NMR 检测，其纯度>99%。

5

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.90 (dd, 2 H, H4/5, J = 8.1, 0.7 Hz); 7.84 (dd, 2 H, H4'/5', J = 7.5, 1.0 Hz); 7.66 (d, 2H, H3/H6, J = 8.0 Hz); 7.33 (dd, 2H, H3'/H6', J = 8.0, 2.0 Hz); 7.17 (br. s, 2H, H1/8); 6.57 (d, 2H, H1'/8', J = 1.6 Hz); 4.26 (s, 8H, 乙二醇酯); 1.13 (s, 18 H, 叔-丁基),

10

A2: 化学式 (II) 单元的单体 (芴)

实施例 M5/M6: 制备 2,7-二溴-9-(2,5-二甲基苯基)-9-[4-(3,7-二甲基辛氧基)苯基]芴和相应的二硼酸酯

- i) 制备 2,7-二溴-9-(2,5-二甲基苯基)芴-9-醇
- ii) 制备 2,7-二溴-9-(2,5-二甲基苯基)-9-(4-羟基苯基)芴
- iii) 制备 2,7-二溴-9-(2,5-二甲基苯基)-9-[4-(3,7-二甲基辛氧基)苯基]芴(M5)

iv) 2,7-二溴-9-(2,5-二甲基苯基)-9-[4-(3,7-二甲基辛氧基)苯基]芴的 Grignard 反应形成 9-(4-(3,7-二甲基辛氧基)苯基)-9-(2,5-二甲基苯基)芴-2,7-二硼酸的二 (乙二醇) 酯(M6)。

这些单体的制备描述于 WO00/22026

实施例 M7/M8: 制备 2,7-二溴-9-(2',5'-二甲基苯基)-9-[3",4"-二(2-甲基丁氧基)苯基]芴和相应的二硼酸酯

制备 2,7-二溴-9-(2',5'-二甲基苯基)-9-(3",4"-二羟基苯基)芴

99.17g(900.6mmol)的儿茶酚和 200.0g(450.3mmol)的 2,7-二溴-9-(2,5-二甲基苯基)-9-羟基芴溶于 700ml 的甲苯。白色悬浮物加热到 60 °C。加入 2.39g(22.5mmol,1.96ml)的 3-巯基丙酸后，81.7ml 的浓 H₂SO₄(150.4g,1533mmol)在 25 分钟内缓慢逐滴加入，不进一步加热。

30

悬浮液在 60-65 °C 搅拌 2 小时。用吸滤的方式过滤出沉淀的固体，溶

解于 500ml 的乙酸乙酯并用 1200ml 的饱和 Na_2CO_3 溶液搅拌。各相分离，用饱和 Na_2CO_3 溶液摇匀有机相，直到不存在儿茶酚。每次用 200ml 的水摇匀有机相两次，然后在旋转浓缩仪上进行蒸发。利用己烷/乙酸乙酯对残余物进行重结晶。产生 201.2g(375.2mmol,83%)的 2,7-二溴-9-(2',5'-二甲基苯基)-9-(3",4"-二羟基苯基)芴，为无色固体， ^1H NMR 检测，其纯度>99%。

10 ^1H NMR (d6-DMSO, 500 MHz): 8.87 (br. s, 2 H, 2 x OH); 7.90 (d, 2 H, H4/H5, J = 8.1 Hz); 7.59 (dd, 2 H, H3/H6, J = 8.0, 1.6 Hz); 7.41 (d, 2 H, H1, H8, J = 1.5 Hz); 6.98-6.94 (m, 2H, H5', H6'); 6.89 (br. s, 1H, H6'); 6.64 (d, 1H, H3'', J = 8.3 Hz); 6.56 (d, 1H, H6'', J = 2.3 Hz); 6.43 (dd, 1H, H4'', J = 8.3, 2.3 Hz); 2.16 (s, 3H, CH_3 在 C5''); 1.42 (br. s, 3H, CH_3 在 C2'').

15 制备 2,7-二溴-9-(2',5'-二甲基苯基)-9-[3",4"-二(2-甲基丁氧基)苯基]芴 (M7)

20 76.1g(550mmol,2.2eq)经研磨后碳酸钾悬浮在 270ml 干燥二甲基甲酰胺。缓慢加入 134.1g(250mmol)的 2,7-二溴-9-(2,5-二甲基苯基)-9-(3,4-二羟基苯基)-芴，并在 20 分钟内逐滴加入 154.6g(600mmol,2.4eq)的 1-甲苯磺酰氧基-2-甲基丁烷。混合物在 85°C 加热 18 小时。另外加入 25.5g 的碳酸钾和 51.6g(200mmol)的 1-甲苯磺酰氧基-2-甲基丁烷，混合物再加热 30 小时。反应混合物冷却，沉淀的产物用吸滤的方式过滤出，并用己烷清洗。每次用 200ml 的乙醇搅拌白色固体 4 次并干燥。用 1,4-二噁烷重结晶产生 169.3g(197.6mmol,79%)的 2,7-二溴-9-(2',5'-二甲基苯基)-9-[3",4"-二(2 甲基丁氧基)苯基]芴(M7)，为无色固体。

25 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): 7.56 (2 H, H4/H5, J = 8.3 Hz); 7.46 (d, 2 H, H3/H6, J = 8.1 Hz); 7.55-7.35 (br. m, 2 H, H1/H8); 6.98 and 6.93 (2 x d, each 1H, H3'/H4', J = 7.5 Hz), 6.94 (br. s, 1H, H6'); 6.84 (d, 1H, H2'', J = 2.3); 6.65 (d, 1H, H5'', J = 8.3 Hz); 6.52 (dd, 1H, H6'', J = 8.3 2.3 Hz); 3.8-3.6 (m, 4H, OCH_2); 2.21 (s, 3H, CH_3 on C5'); 1.90-1.77 (m, 2H, H-C); 1.60-1.48 (m, 2H, CH_2); 1.47 (br. s, 3H, CH_3 on C2'); 1.30-1.18 (m, 2H, CH_2); 1.01-0.88 (m, 12 H, 4 x CH_3).

制备二(2-叔己基)9-(3",4"-二(2-甲基丁氧基)苯基)-9-(2',5'-二甲基苯基)芴-2,7-二硼酸酯(M8)

92.0g(136mmol)的2,7-二溴-9-[3",4"-二(2-甲基丁氧基)苯基]-9-(2',5'-二甲基苯基)芴溶于250ml的THF。6.96g(286mmol)的Mg加入反应器，加入一刮铲的碘和10%量的起始材料溶液。反应开始后，半小时内逐滴加入剩余的溶液，混合物回流另外3小时。

10

76.0g(408mmol,83.4ml)的异丙醇2-叔己基硼酸酯溶于200ml的THF，然后将溶液冷却到-70℃。在一小时内逐滴加入Grignard溶液，然后在-70℃搅拌混合物3小时，并熔化过夜。

15

在室温下，先加入溶于250ml水的65.34g(62.3ml,1088mmol)乙酸，然后加入200ml的乙酸乙酯。用100ml的水清洗有机相，用MgSO₄干燥然后在旋转浓缩仪上蒸发。产生89.2g的粗产物用正己烷/异丙醇重结晶。产生82.6g(107.2mmol,78%)的固体，根据¹H NMR和HPLC(Zorbax SB-C18 3.5μm, 4.6×75mm, 98%乙腈/2%频那醇, 1ml/min, UV检测230-330 nm)纯度>99.8%。

20

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): 7.92-7.63 (m, 6 H, H-芴); 7.08 (d, 1 H, H2'', J = 2.4); 7.05 (br. s, 1H, H6'); 6.95 and 6.86 (2 × d, each 1H, H3'/H4', J = 7.7), 6.60-6.54 (m, 2H, H5'', H6''); 3.8-3.6 (m, 4H, OCH₂); 2.23 (s, 3H, CH₃-C5'); 1.94-1.77 (m, 2H, C-H); 1.59-1.48 (m, 2H, CH₂); 1.31 (br. s, 3H, CH₃ on C2'); 1.28-1.18 (m, 2H, CH₂); 1.00-0.85 (m, 12 H, 4 × CH₃).

25

实施例 M14/M15：制备2,7-二溴-9,9-二-(2-乙基己基)芴和其相应的二硼酸酯

30

2,7-二溴-9,9-二-(2-乙基己基)芴(M14)和9,9-二-(2-乙基己基)芴-

2,7-二硼酸的二乙醇酯(M15)的制备描述于 WO 00/22027。

A3: 化学式(III)到(V) (三芳基胺, 苯二胺衍生物和四芳基联苯胺)
单元的单体

5

制备 N,N'-二苯基-N,N'-二(4-叔丁基苯基)联苯胺

30.79g(91.53 mmol)的 N,N'-二苯基联苯胺和 42.92g(201.4mmol)的
1-溴-4-叔丁基苯在 N₂ 存在的条件下溶于 600ml 的蒸馏甲苯中, 并在
黑暗条件下进行。然后加入 740.4mg(3.66mmol)的 3-邻甲苯基膦、
412.2mg(1.83 mmol)的乙酸钯和 22.75g(236.5mmol)的 NaOtBu。悬浮物
在 90°C 加热 1 小时。

10

15

冷却到室温后, 通过吸滤作用过滤出形成的沉淀, 用 400ml 1% 的
浓 NaCN 溶液搅拌母液。每次用 200ml 的乙酸乙酯提取水相两次, 合
并的有机相每次用 100ml 的水洗涤两次。用 Na₂SO₄ 干燥有机相, 用
旋转蒸发移去溶剂。获得的固体用己烷搅拌并用乙酸乙酯重结晶。产生
28.98g(48.2mmol, 53%)的 N, N'-二苯基-N, N'-二(4-叔丁基)苯基联苯
胺, 为无色固体, 根据 HPLC (Zorbax SB-C18 3. 5μm, 4.6×75mm, 85%
甲醇/10% THF/5%水, 1 ml/min, UV 检测 280-380 nm), 其纯度> 99.9%。

20

¹H NMR (CDCl₃ + N₂H₄ H₂O, 500 MHz): 7.43 (d 和 FS, 4H, H-芳
族, J = 8.7 Hz) ; 7.32-7.21 (m, 8H, H-芳香族) ; 7.13-7.08 (m, 8H, H-芳香
族)) ; 7.04 (d 和 FS, 4H, H-芳香族), J = 8.6 Hz) ; 7.01-6.96 (m, 2H, H-芳
香族)) ; 1.32 (s, 18H, 叔-丁基)。

25

制备 N,N'-二苯基-N,N-二(4-甲氧苯基)联苯胺

采用类似前面实施例的方法, 10g(29.72 mmol)的 N,N'-二苯基联
苯胺, 12.23g(65.4mmol)的 1-溴-4-甲氧苯与 362mg(1.19mmol)的 3-邻
甲苯基膦, 7.43g(77.4 mmol)的 NaOtBu 和 132mg(0.58mmol)的乙酸钯
在 200ml 的蒸馏甲苯中反应。进行类似的精制, 从己烷重结晶, 产生

30

12.7g(73%)的固体，根据 HPLC(Zorbax SB-C18 3.5 μm, 4.6×75mm, 85% 甲醇/10% THF/5% 水, 1ml/min, UV 检测 280-380 nm), 其纯度>99.8%。

5 ^1H NMR(CDCl₃+N₂H₄·H₂O, 500 MHz): 7.41 (d 和 FS, 4H, H-芳族, J = 8.7 Hz); 7.25-7.20(m, 4H, H-芳族); 7.12-7.05 (m, 12H, H-芳族); 6.98-6.92 (m, 2H, H-芳族); 6.85 (d 和 FS, 4H, H-芳族, J = 8.6 Hz); 3.81 (s, 6H, OCH₃)。

10 制备 N,N'-二(4-溴苯基)-N,N'-二(4-叔丁基苯基)联苯胺(M9)

10.57g(17.59mmol)的 N,N'-二苯基-N, N'-二(4-叔丁基苯基)联苯胺溶于 100ml 的氯仿中，加入一滴水合肼。冷却到 0°C。在 15 分钟内渐渐加入 6.26g(35.18mmol,2eq)的 N-溴代琥珀酰亚胺。在该温度下混合物继续搅拌 20 分钟。通过吸滤作用过滤出形成的沉淀，用 100ml 饱和 Na₂SO₃ 溶液洗涤母液。用 100ml 的氯仿提取水相，合并的有机相每次用 100ml 的水洗涤两次。用 MgSO₄ 干燥有机相。去除溶剂，用乙酸乙酯重结晶，产生 10.45g(13.8mmol,78%)的 N,N'-二(4-溴苯基)-N,N'-二(4-叔丁基苯基)联苯胺，为无色固体，根据 HPLC (Zorbax SB-C18 3.5μm, 4.6 × 75mm, 85% 甲醇/10% THF/5% 水, 1ml/min, UV 检测 280-380 nm)，其纯度>99.8%。

25 ^1H NMR(CDCl₃+N₂H₄*H₂O, 500MHz): 7.43 (d 和 FS, 4H, H-芳香族, J = 8.7 Hz); 7.32 (d 和 FS, 4H, H-芳香族, J = 8.7 Hz); 7.28 (d 和 FS, 4H, H-芳香族, J = 8.7 Hz); 7.09 (d 和 FS, 4H, H-芳香族, J = 8.7 Hz); 7.03 (d 和 FS, 4H, H-芳香族 J = 8.7 Hz); 6.97 (d 和 FS, 4H, H-芳香族, J = 8.7 Hz); 1.32 (s, 18H, 叔丁基)。

制备 N,N'-二(4-溴苯基)-N,N'-二(4-甲氧基苯基)联苯胺(M10)

30 采用类似上面制备的方法，将溶于 350ml 氯仿的 12.6g(22.96mmol)N,N'-二苯基-N,N'-二(4-甲氧基苯基)联苯胺与

10.62g(59.7mmol,2eq)的 N-溴代琥珀酰亚胺反应并利用乙酸乙酯重结晶。产生 9.81g(13.9mmol,60%)的 N,N'-二(4-溴苯基)-N,N'-二(4-甲氧基苯基)联苯胺,为无色固体 M10,根据 HPLC (Zorbax SB-C18 3.5, μ m, 4.6 \times 75mm, 85%甲醇/10%THF/5%水,1ml/min,UV 检测 280-380nm)检测, 5 其纯度>99.5%。

¹H NMR(CDCl₃+N₂H₄ • H₂O, 500MHz): 7.40(d 和 FS, 4H, H-芳香族,J = 9.0Hz); 7.30 (d 和 FS, 4H, H-芳香族, J = 9.0 Hz); 7.07 和 7.05 (2 \times d 和 FS,每 4H, H-芳香族, J~8 Hz); 6.92 (d 和 FS, 4H, H-芳香族, J = 8. 10 7 Hz); 6.85 (d 和 FS, 4H, H-芳香族, J = 8.7 Hz) ; 3.80 (s, 6 H, OCH₃)。

制备 4,4'-二溴三苯胺(M11)

该化合物的合成描述于 DE19.981.010。

15 A4: 化学式(VI)到(XXXXV)单元的单体

制备 4,7-二溴苯并[1,2,5]噻二唑(M12)

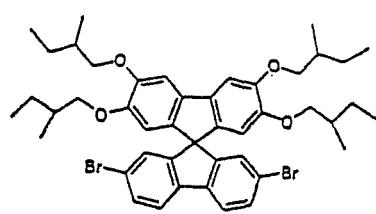
该化合物的制备描述于 J. Heterocycl.Chem.1970,629-633。

20 制备 4,7-二溴苯并呋咱酮 (furazone) (M13)

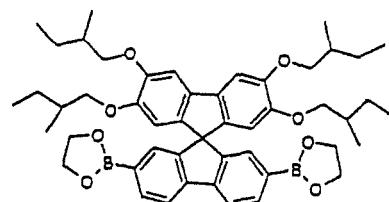
该化合物的制备描述于 J. Chem. Soc. 1931,3308-3311。

为了更好的观察, 此处描述了合成的单体的结构式显示如下。

25

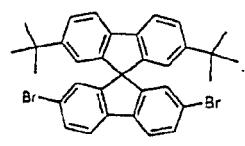


M1



M2

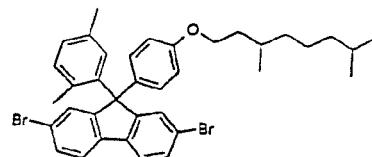
30



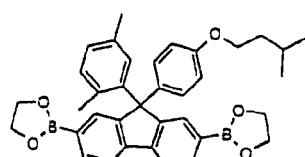
5



M3

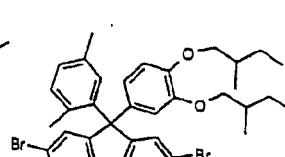


M5

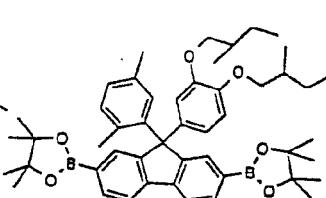


10

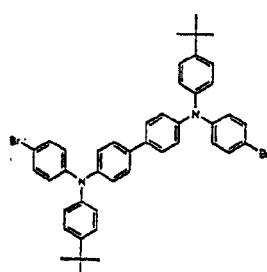
M6



M7

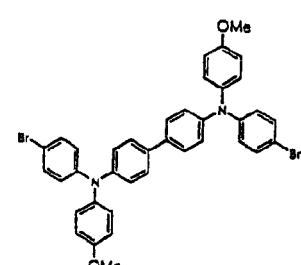


M8

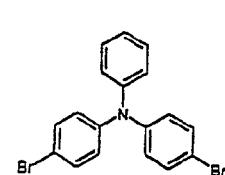


15

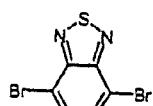
M9



M10

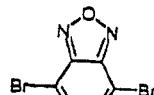


M11

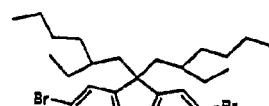


20

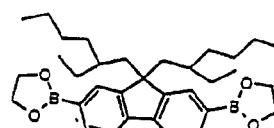
M12



M13



M14



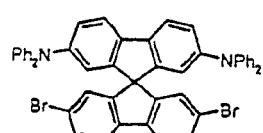
M15

其它的单体通过类似的方法制备，或如上述的参考文献所述制备。这些单体如下：

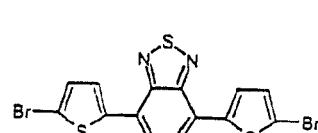
25



M16

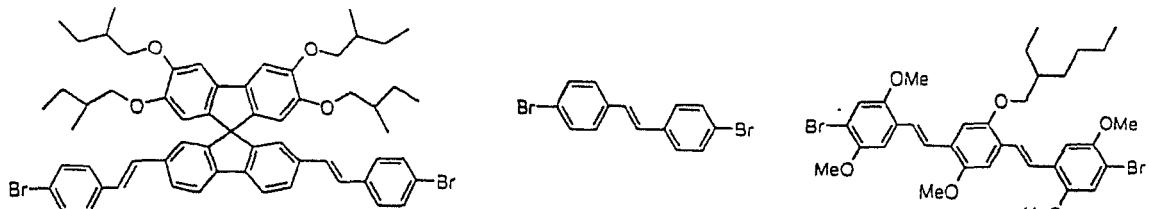


M17



M18

30



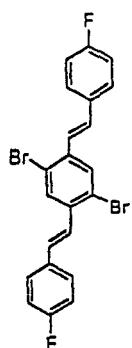
5

M19

M20

M21

10



M22

15

B 部分：制备聚合物

20
25

实施例 P1: 50mol%的 2,7-二溴-2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴(M1), 40 mol%的 2,7-二溴-9-(2',5'-二甲基苯基)-9-[3",4"-二(2-甲基丁氧基)苯基]芴(M7)和 10mol%的 N,N'-二(4-溴)苯基-N,N'-二(4-叔-丁基)苯基联苯胺(M9)通过 Yamamoto 偶合进行共聚(聚合物 P1)

30

25ml 的二甲基甲酰胺和 80ml 的甲苯在氩气下加热到 80°C, 并加入 1.53g(5.57mmol)的 Ni(COD)₂ 和 0.87g(5.57mmol)的 2,2'-联吡啶。30 分钟后, 首先加入 0.379g(3.51mmol,0.43ml)的 1,5-环辛二烯, 然后加入溶于 20ml 甲苯的 0.990g(1.21mmol)的 2,7-二溴-2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴, 0.652g(0.968mmol)的 2,7-二溴-9-(2',5'-二甲基苯基)-9-[3",4"-二(2-甲基丁氧基)苯基]芴和 0.183g(0.242mmol)的 N,N'-二(4-溴)苯基-N,N'-二(4-叔丁基)苯基联苯胺溶液。144 小时后, 冷却混合物, 加入溶于二噁烷的 5ml 盐酸, 反应混合物搅拌 15 分钟。加入 50ml 的氯仿, 混合物搅拌 15 分钟。每次用 100ml 5M 的 HCl 洗涤有机相两次,

并用 100ml 的饱和 NaHCO₃ 溶液洗涤一次。溶液在 450ml 的甲醇中沉淀，通过吸滤过滤掉粗聚合物。每次用 100ml 的 THF/150ml 甲醇再沉淀两次。产生 0.90g(63%)的纤维状淡黄色聚合物 P1。

5

¹H NMR(CDCl₃): 7.8-7.7 (m, 1 H, 螺); 7.7-7.1(m, 10.7 H, 苂, 螺, TAD); 6.6 (br. s, 0.8H, 苂), 6.21 (m, 1H, 螺); 4.0-3.4 (3× m, 5.6 H, OCH₂), 2.16 (s, 1.2 H, CH₃); 1.9-0.7 (m, 烷基 H, 包括在 1.30 的叔-丁基)。

10

GPC: THF; 1 ml/min, Plge10 μ m Mixed-B 2×300×7.5 mm², 35 °C, RI 检测: Mw = 180000 g/mol, Mn = 79000 g/mol.

15

实施例 P2: 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴-2,7-二硼酸乙二醇酯(M2), 2,7-二溴-9-(2',5'-二甲基苯基)-9-[3",4"-二(2-甲基丁氧基)苯基]芴(M7)和 12.5mol% 的 N,N'-二(4-溴苯基)-N,N'-二(4-叔丁基苯基)联苯胺(M9)的乙二醇酯通过 Suzuki 反应的共聚(聚合物 P2)。

20

5.0740g(7.500mmol)的 2,7-二溴-9-(2',5'-二甲基苯基)-9-[3",4"-二(2-甲基丁氧基)苯基]芴, 8.0065g(10.00mmol)的 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴-2,7-二硼酸的乙二醇酯, 1.8966g(2.500mmol)的 N,N'-二(4-溴苯基)-N,N'-二(4-叔丁基苯基)联苯胺, 9.67g(42mmol)的 K₃PO₄ H₂O, 30ml 的甲苯, 15ml 的水和 0.25ml 的乙醇通过将 N₂ 通过混合物的方法脱气 30 分钟。在保护性气体存在的条件下随后加入 175mg(0.15mmol)的 Pd(PPh₃)₄。悬浮物在氮气保护下(温和回流), 于内部温度 87 °C 的条件下用力搅拌。4 天后, 另外加入 0.30g 的 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴-2,7-二硼酸的乙二醇酯。进一步加热 6 小时后, 加入 0.3ml 的溴苯, 混合物再回流 3 小时。

25

30

用 200ml 的甲苯稀释反应溶液, 并用 200ml 的 2% 浓度的 NaCN 水溶液搅拌 3 小时。这段时间内, 混合物逐渐无色。用 H₂O 洗涤有机相, 通过加入 800ml 的乙醇沉淀聚合物。在 40 °C 聚合物溶于 200ml 的

THF1 小时，加入 250ml 的 MeOH 进行沉淀，减压条件下洗涤并干燥。

再次沉淀在 200ml 的 THF/250ml 的甲醇中，吸滤过滤，干燥到恒重。

产生 10.03g(16.7mmol,84 %)的聚合物 P2，为浅黄色固体。

5

¹H NMR(CDCl₃): 7.8-7.7 (m, 1 H, 螺); 7.7-7.1 (m, 10.75 H, 芳, 螺, TAD); 6.6 (br. s, 0.75H, 芳), 6.21 (m, 1H, 螺); 4.0-3.4 (3×m, 5.5 H, OCH₂), 2.16 (s, 1.125 H, CH₃); 1.9-0.7 (m, 烷基 H, 包括在 1.30 的叔丁基)。

10

GPC: THF; 1ml/min, Plgel 10 μ m Mixed-B 2×300×7.5 mm², 35 °C, RI 检测: Mw = 67000g/mol, Mn = 29000g/mol。

15

其它聚合物的制备方法类似于上述的 P1 和 P2 的方法。化学特征列在下表。大量的类似聚合物（每种只含有化学式(I)的单元或者化学式(II)的单元，或者还含有其它的单元）也被制备。它们也显示在表中。所有这些聚合物在 PLEDs 中检测其应用。PLEDs 制备的方法上述已经描述，在部分 C 中将详细描述。

最重要的设备特征（色彩，效率和寿命）也显示在表中。

聚合物 (类型)*	聚合中单体的比例[%]			GPC**			电致发光***			Visco****
	单体 1	单体 2	单体 3	单体 4	M _w (1000g/mo l)	M _n (1000g/mo l)	λ max [nm]	MaxEff [Cd/A]	100Cd/m ² 的电压[V]	
P1(Y)	50%M1	40%M7	10%M9		180	79	468	2.5	4.2	<0°C
P2(S)	50%M2	37.5%M7	12.5%M9		67	29	467	2.3	4.6	<0°C
P3(S)	50%M2	40%M7	10%M9		73	33	466	1.8	5.2	<0°C
P4(S)	50%M2	30%M7	20%M9		95	36	469	1.5	5.8	<0°C
P5(S)	50%M2	10%M7	40%M9		56	24	473	0.4	7.3	<0°C
P6(S)	50%M2	50%M7			79	40	458	0.3	7.3	<0°C
P7(Y)	50%M1	50%M7			170	82	457	0.4	7.1	<0°C
P8(S)	50%M4	40%M7	10%M9		73	34	467	1.9	5.3	10°C
P9(S)	50%M2	40%M7	10%M10		63	29	469	1.6	5.6	<0°C
P10(S)	50%M2	40%M7	10%M11		59	28	466	1.3	6.4	<0°C
P11(S)	50%M2	40%M5	10%M9		78	39	468	1.7	5.5	<0°C
P12(S)	50%M2	40%M7	10%M9		73	33	466	1.8	5.2	<0°C
P13(S)	50%M2	30%M7	10%M9	10%M12	82	38	550	6.5	4.9	<0°C
P14(S)	50%M2	30%M7	10%M9	10%M13	76	32	575	5.9	5.3	<0°C
P15(S)	50%M2	40%M7	10%M22		500	230	455	1.3	6.0	<0°C
P16(S)	50%M2	30%M7	20%M17		750	215	459	1.7	5.5	<0°C
P17(S)	50%M2	30%M7	10%M9	10%M19	450	100	462	4.5	4.0	<0°C
P18(S)	50%M2	30%M7	20%M20		600	200	472	2.8	4.7	<0°C
P19(S)	50%M2	20%M7	10%M9	20%M21	350	110	505	8.6	3.3	<0°C
P20(S)	25%M2	25%M7	10%M9	35%M12, 5%M18	240	60	634	1.6	3.9	<0°C
P21(S)	50%M16	40%M7	10%M9		600	200	443	3.0	5.0	<0°C
V1(S)	50%M2	40%M1	10%M9		66	29	471	1.2	6.3	<0°C
V2(S)†	50%M4	40%M1	10%M9		59	29	468	0.9	7.8	20°C
V3(S)	50%M4	40%M3	10%M9		-	-	-	-	-	>50°C
V4(S)	50%M6	40%M5	10%M9		73	33	471	0.8	6.9	<0°C
V5(S)	50%M8	50%M7	10%M9		85	40	459	0.2	9.5	10°C
V6(S)	50%M8	40%M7			69	30	470	0.5	8.3	5°C

*S = 通过 Suzuki 聚合进行制备(参见 Ex.P2), Y = 通过 Yamamoto 聚合进行制备(参见 Ex.P1)

**用 THF 测定 GPC, 1ml/min, Pige10μm Mixed-B 2 × 300 × 7.5mm², 35°C, 用聚苯乙烯校准 RI 检测器

***制备聚合的 LEDs, 参见 c 部分

****将甲苯中的聚合物溶液(10mg/ml)加热到 60°C, 以 1°C/分钟的速度冷却, 用 Brookfield LVDV-III 流变计(CP-41)测定粘度。以这种方式测定胶体温度, 发生粘度的大幅度提高。#由于较差的溶解性, 从氟苯制备 PLEDs。

部分 C: LEDs 的生产和鉴定:

LEDs 通过下面的常用方法进行生产。根据具体的条件（例如聚合物的粘性和设备中聚合物层的最佳厚度）需要适应每种情况。下面 5 描述的 LEDs 为两层系统，即，基质//ITO//PEDOT//聚合物//阴极。

PEDOT 为聚噻吩衍生物。

生产高效，长使用寿命 LED 的常用方法:

10 ITO 涂布的基质（例如，玻璃支持物，PET 膜）剪切到合适大小后，采用大量的清洗步骤在超声波清洗浴中清洗（例如，肥皂液，微孔水，异丙醇）。

15 将它们通过氮气枪鼓吹进行干燥，保存在干燥机中。在用聚合物涂布前，通过臭氧等离子装置处理大约 20 分钟。制成每种聚合物的溶液（通常溶液的浓度为 4-25mg/ml，例如甲苯、氯苯、二甲苯：环己酮（4: 1）溶液），聚合物通过搅拌在室温下溶解。根据不同的聚合物，有时在 50-70°C 搅拌一定时间较优选。聚合物完全溶解后，溶液通过 5 μm 的过滤器过滤，采用旋转涂布器以不同速度涂布（4000 20 - 6000）。涂布层厚度的改变范围从大约 50 到 300nm。导体聚合物，优选涂布的 PEDOT 或者 PANI，通常在 ITO 前涂布。

25 在聚合物膜上面设置电极。通常采用热蒸汽沉积法进行(Balzer BA360 或者 Pfeiffer PL S 500)。透明 ITO 电极随后作为阳极连接，金属电极（例如，Ba, Yb, Ca）作为阴极连接，以及测定设备的参数。采用描述的聚合物获得的结果列在部分 B 的表中。对于聚合物 P1，在测试聚合物 LED 中的典型 IVL 的特征显示在图 1。

专利名称(译)	含有螺二芴单元和氟单元的共轭聚合物及其应用		
公开(公告)号	CN1216928C	公开(公告)日	2005-08-31
申请号	CN02807198.0	申请日	2002-03-22
[标]申请(专利权)人(译)	科文有机半导体有限公司		
申请(专利权)人(译)	科文有机半导体有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	科文有机半导体有限公司		
[标]发明人	凯文特雷彻 海因里希贝克尔 菲利普施托赛尔 胡伯特斯普雷策 奥雷利法尔寇 阿米尔帕哈姆 阿尔内比辛		
发明人	凯文·特雷彻 海因里希·贝克尔 菲利普·施托赛尔 胡伯特·斯普雷策 奥雷利·法尔寇 阿米尔·帕哈姆 阿尔内·比辛		
IPC分类号	H01L51/50 C07C17/26 C07C25/22 C07C43/225 C08G61/00 C08G61/02 C08G61/12 H01L29/786 H01L51/05 H01L51/30 C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5012 C07C25/22 H01L51/0059 H01L51/0036 Y10S428/917 C07C43/225 C08G61/12 C07C17 /2632 C08G61/02 C07C2103/94 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0508 C07C2103/18 Y02E10/549 C07C2603/18 C07C2603/94		
代理人(译)	王维玉 丁业平		
优先权	10114477 2001-03-24 DE		
其他公开文献	CN1500104A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及含有化学式(I)和化学式(II)的螺二芴单元和氟单元的新聚合物。其中还可以含有其它附加的具有电荷转移特征，穴转移特征和/或电子转移特征的结构元件。这种类型的材料在电子元件中表现出明显改良的特性，尤其是当使用在PLED，特别是作为电致发光材料时，使用才有机集成电路(O-ICs)，有机场效应晶体管(OFETs)，有机薄膜晶体管(OTFTs)，有机太阳能电池(O-SCs)或使用在有机激光二极管(O-激光)。

