

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610036221. X

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
H01L 31/055 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 6 月 6 日

[11] 公开号 CN 1974709A

[22] 申请日 2006.6.30

[21] 申请号 200610036221. X

[71] 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路 381 号

[72] 发明人 杨 伟 张 勇 王 磊 许运华
彭俊彪 曹 镛

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司
代理人 何淑珍

权利要求书 12 页 说明书 41 页 附图 4 页

[54] 发明名称

含极性基团电磷光共轭聚合物及其应用

[57] 摘要

本发明涉及含极性基团电磷光共轭聚合物及其应用。所述共轭聚合物由共轭结构单元和金属配合物组成，其中，部分共轭单元中含有极性基团或离子基团侧链。所述共轭聚合物除具有发光功能外，还有优异的阴极界面修饰特性，可以直接用高功函数的各种性质稳定金属为阴极，性能达到或超过常用低功函数金属阴极器件。用其超薄膜来修饰高功函数阴极金属和各种发光波长的有机电致发光材料界面，可使光电器件不受金属阴极功函数的影响，得到与低功函数金属阴极相同或更高的量子效率。采用本发明的共轭聚合物可以开发具有各种结构和功能的多层器件，应用于有机/高分子发光器件、信息显示和太阳能光伏电池技术中。

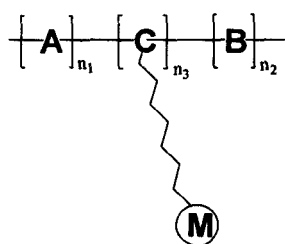
1、一种含极性基团电磷光共轭聚合物，其特征在于由共轭结构单元和金属配合物组成，其中，部分共轭单元中含有极性基团或离子基团侧链；

所述含极性基团侧链的共轭结构单元在共轭聚合物的主链或端基，其摩尔百分数为共轭聚合物的5~95%；

所述金属配合物在共轭聚合物的主链或侧链；

所述含极性基团或离子基团侧链的共轭结构单元为取代烷基或烷氧基侧链含胺基、季铵盐基、腈基、羧基、磺酸基、磷酸基的对苯、咔唑、芴、对苯撑乙炔。

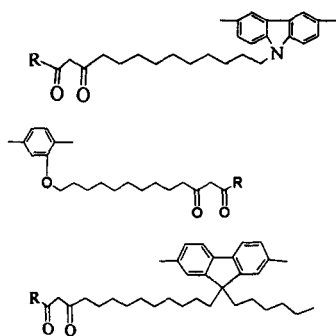
2、根据权利要求1所述的含极性基团电磷光共轭聚合物，其特征在于所述的共轭聚合物具有如下化学结构式：



其中，A为共轭结构单元；B为侧链含胺基、季铵盐基、腈基、羧基、磺酸基或磷酸基极性基团的共轭结构单元； n_1 , n_2 , n_3 为自然数；

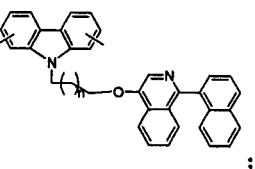
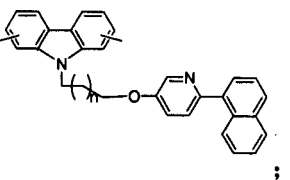
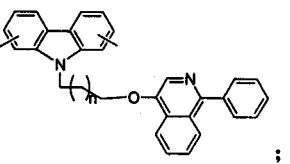
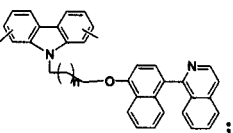
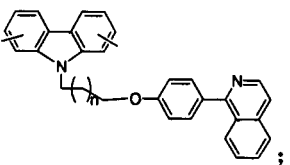
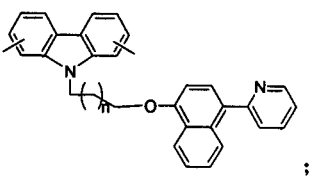
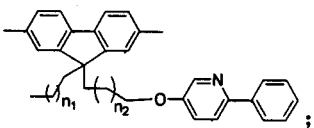
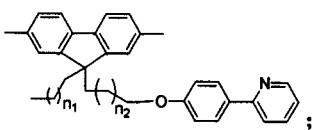
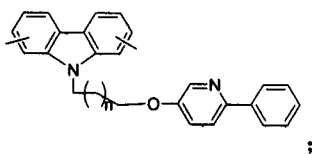
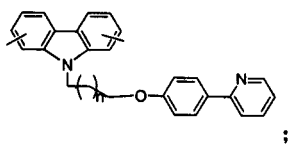
所述的C为含金属配体的共轭结构单元，具有以下化学结构式：

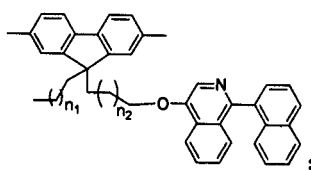
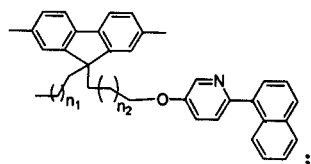
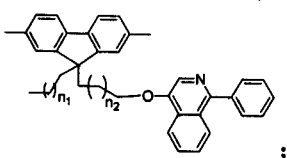
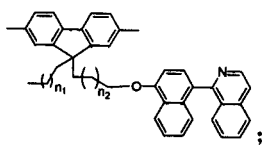
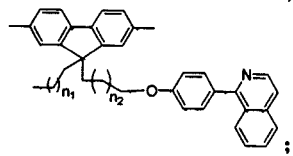
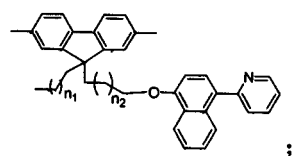
1) β -二酮配体



式中： $R = -CH_3, -CF_3$.

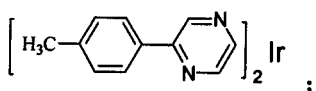
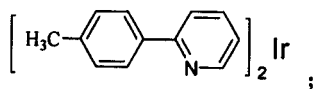
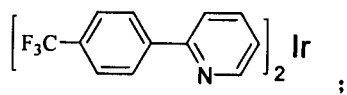
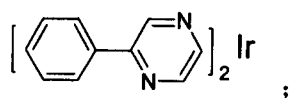
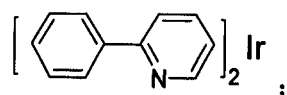
2) 单齿配体

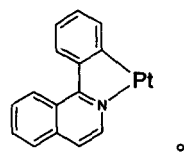
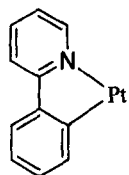
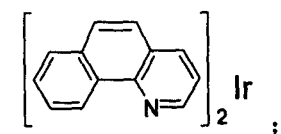
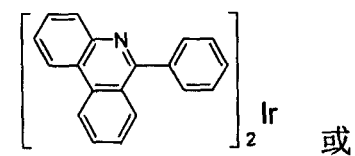
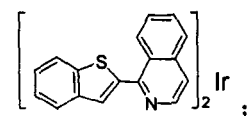
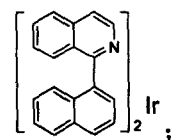
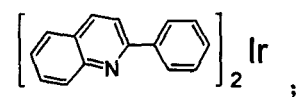
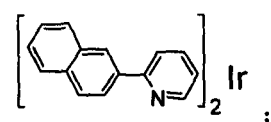
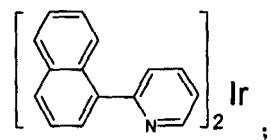
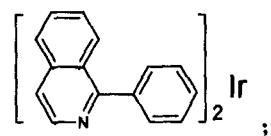
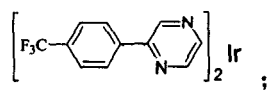




其中, n_1, n_2 为 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基 ;

所述的 M 为金属铱或铂配合物, 具有以下化学结构式:





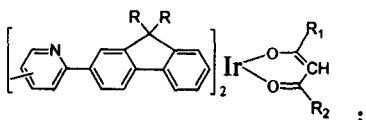
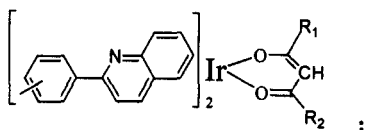
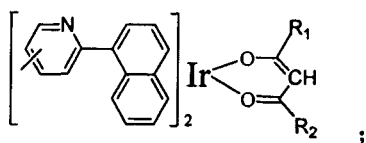
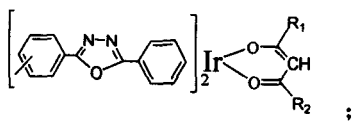
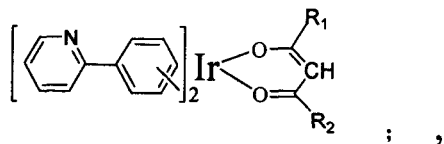
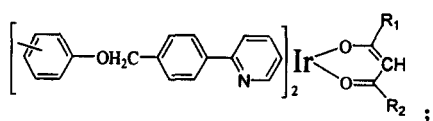
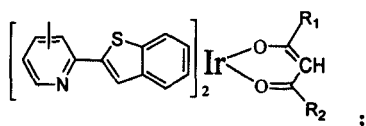
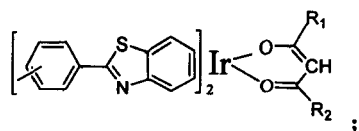
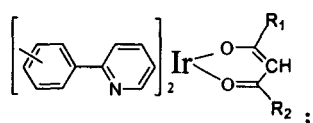
3、根据权利要求1所述含极性基团电磷光共轭聚合物，其特征在于所述的共轭聚合物具有如下

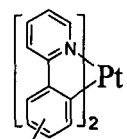
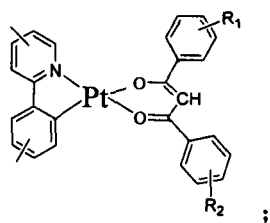
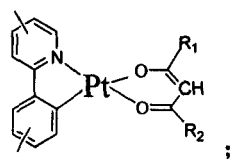
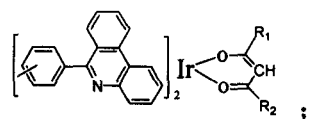
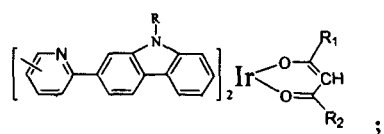
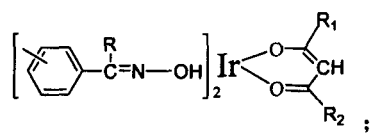
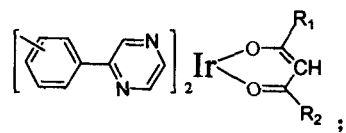
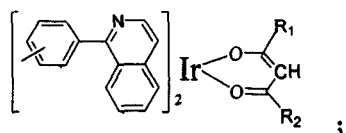
化学结构式:



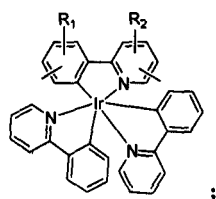
其中, A 为共轭结构单元; B 为侧链含胺基、季铵盐基、腈基、羧基、磺酸基或磷酸基极性基团的共轭结构单元; n_1 , n_2 , n_3 为自然数;

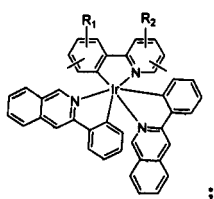
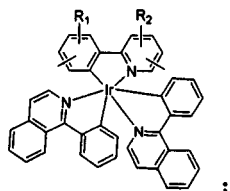
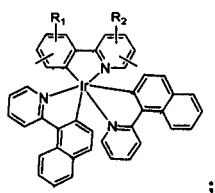
所述 M 为金属铱、铂或钌配合物, 具有如下化学结构式;



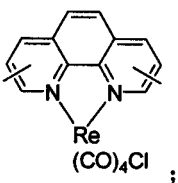
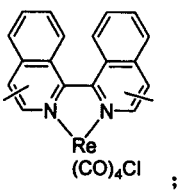
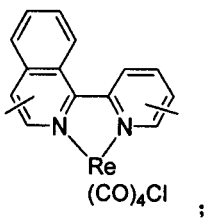
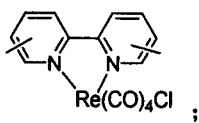


其中：**R-** 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烷基； $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ；

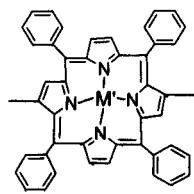




其中: R₁=R₂= 氢, 苯基, 苄基或卟啉基;

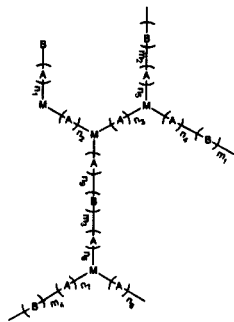


或:



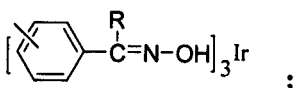
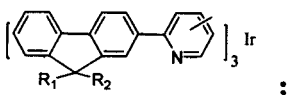
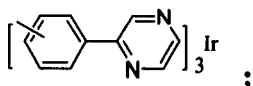
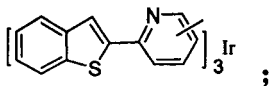
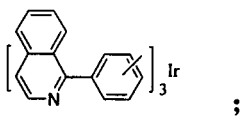
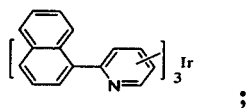
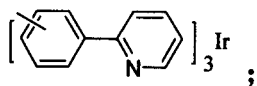
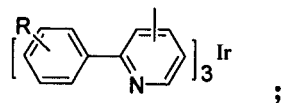
， 其中，M' 为 Pt、Zn 或 Cu。

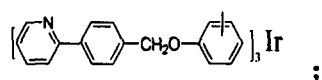
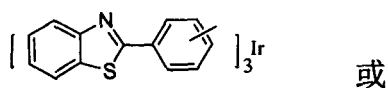
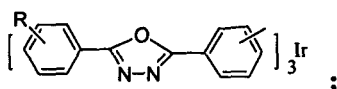
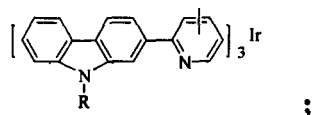
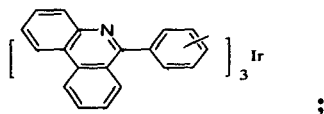
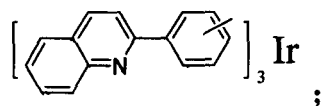
4、根据权利要求 1 所述的含极性基团电磷光共轭聚合物，其特征在于所述的聚合物为具有如下化学结构式的超支化共轭聚合物：



其中，A 为共轭结构单元；B 为侧链含胺基、季铵盐基、腈基、羧基、磺酸基或磷酸基极性基团的共轭结构单元； n_1 ， n_2 ， n_3 为自然数；

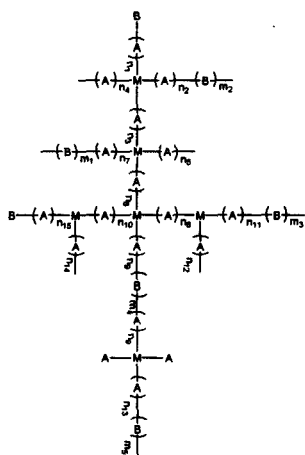
所述的 M 为具有以下化学结构式的铱金属配合物：





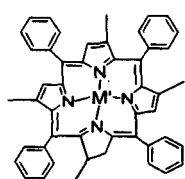
其中, R 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基或烷氧基的侧链。

5、根据权利要求 1 所述性的含极性基团电磷光共轭聚合物, 其特征在于所述的共轭聚合物为具有如下化学结构式的超支化共轭聚合物:

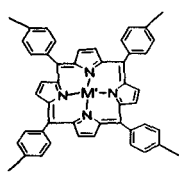


其中: A 为共轭结构单元; B 为侧链含胺基、季铵盐基、腈基、羧基、磺酸基或磷酸基极性基团的共轭结构单元; n_1, n_2, n_3 为自然数;

所述的 M 为金属 Pt、Zn 或 Cu 卟啉配合物; 具有以下化学结构式的金属卟啉配合物:

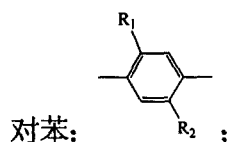
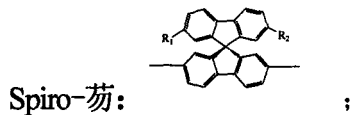
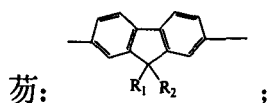
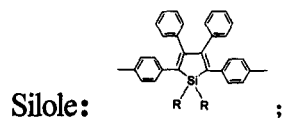
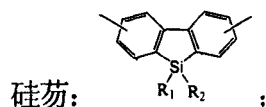


或



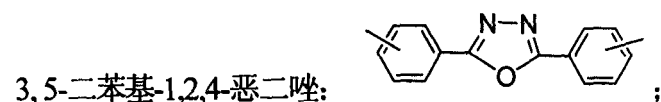
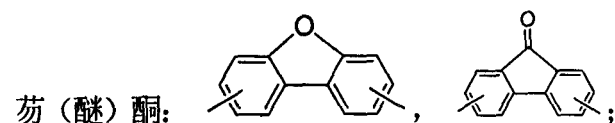
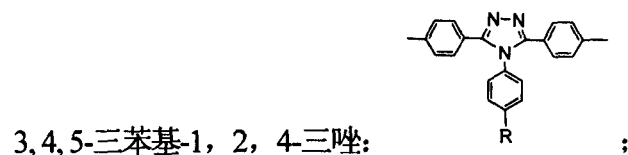
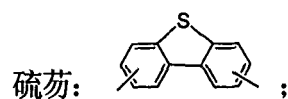
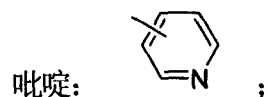
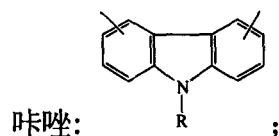
; M' 为 Pt、Zn 或 Cu。

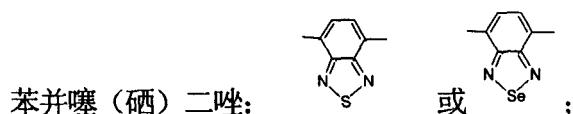
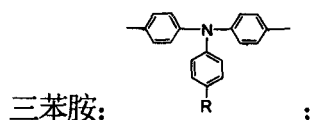
6、根据权利要求 1—5 之一所述的含极性基团电磷光共轭聚合物，其特征在于共轭结构单元 A 具有以下一种或多种结构：



其中， R_1 ， R_2 为 $C_4 \sim C_{10}$ 的烷基或烷氧基的侧链。

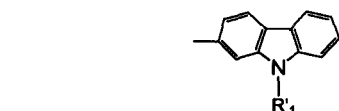
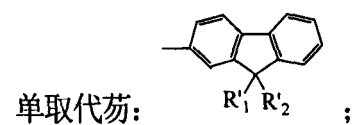
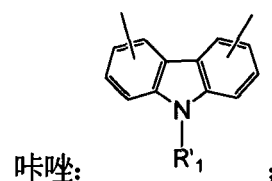
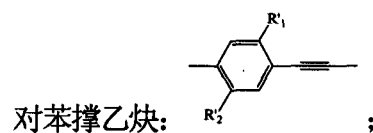
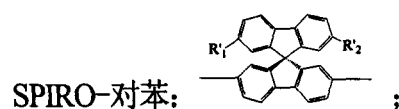
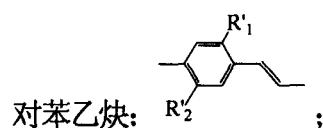
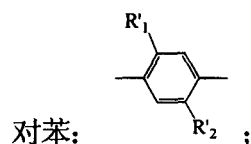
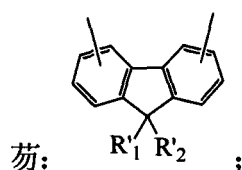
含有硫、氮、氧芳杂环结构单元：





其中, R- 为 H, 或 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基。

7、根据权利要求 1—5 之一所述含极性基团电磷光共轭聚合物, 其特征在于侧链含极性基团或离子基团的共轭结构单元 B 具有以下一种或多种结构:



其中: R'_1 、 R'_2 为含胺基、季铵盐基、腈基、羧基、磺酸基、磷酸基的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷(或烷氧)基。

8、权利要求 1—7 之一所述的含极性基团电磷光共轭聚合物的应用，其特征在于用其有机溶液通过旋涂、喷墨打印或印刷方法制备发光器件的发光层，所述发光器件的阴极采用高功函数大于 3.6 电子伏特的稳定金属铝、铜、银、铟、镍、铅、锡、碳、石墨或它们的合金。

9、权利要求 1—7 之一所述的含极性基团电磷光共轭聚合物的应用，其特征在于用其水溶液或甲醇有机极性溶液通过旋涂、喷墨打印或印刷方法涂覆于发光层上制备发光器件的阴极界面修饰层，厚度为 1-30 纳米，所述发光器件的阴极采用功函数大于或等于 3.6 电子伏的稳定金属铝、铜、银、铟、镍、铅、锡、碳、石墨或它们的合金。

10、权利要求 1—7 之一所述的含极性基团电磷光共轭聚合物在制备太阳能光伏电池活性层中的应用。

含极性基团电磷光共轭聚合物及其应用

技术领域

本发明涉及含极性基团电磷光共轭聚合物，具体是共轭单元侧链含极性基团或离子基团的金属配合物的共轭聚合物。

本发明还涉及含极性基团电磷光共轭聚合物在制备发光二极管、平板显示器发光层、阴极界面修饰层以及太阳能光伏电池活性层中的应用。

背景技术

自 1977 年日本科学家白川英树发现聚乙炔导电以来，这种被称为“第四代高分子材料”的导电聚合物以其突出的光电性能吸引了众多科学家进行研究。与具有相同或相近用途的无机材料相比，导电高分子具有密度低、易加工等优点。由于这类材料结构的共轭特性，使它能传输电荷、受激发光、从而能够或可能在许多电子或光电子器件上得到应用，如高分子发光二极管、光伏打电池、场效应管等。潜在的应用前景和广泛的应用领域促使科学家竞相研究这类具有光电活性的共轭材料，如聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚芴等。

当电子从成键轨道跃迁至反键轨道时（ $\pi-\pi^*$ 跃迁），带有芳环或杂环结构的高分子通常吸收波长 300-500 纳米的光，当从反键轨道跃迁至成键轨道时释放出能量，通常发出可见区内相应波长的光子，这就是发光高分子材料。近十年里，人们开发了数量众多的发光聚合物。要制作可商品化的发光器件，材料的发光量子效率、工作电压(功耗)、器件的长期使用稳定性等必须优化。人们一直在努力寻求改善和提高发光二极管性能的方法、开发具有高量子效率，色纯度好，长期稳定性好的发光聚合物。

有机/高分子电致发光器件(O/PLED)的发光效率远低于理论值，其中三线态激子的能量得不到利用是主要原因 [Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* 1998, 395, 151.]。有机/高分子电致磷光器件，通过电磷光主体与客体的能量转移，可以利用三线态激子的能量而发光，从而提高器件的发光效率。由于制作简单、

易于实现低能耗的大面积显示, 高分子电磷光材料倍受关注。和电磷光客体掺杂在聚合物主体的发光材料相比, 通过接枝、共聚将电磷光客体接在大分子链上, 可以实现分子内和分子间的能量转移、有效抑制三线态激子的自淬灭、提高材料的稳定性。因此, 对新型电磷光聚合物的设计和合成具有重要的现实意义。

陈寿安等(J. Am. Chem. Soc. 2003, 125 (3):636-637)利用在 2, 7-二溴烷基芴的侧链间位二酮结构配位形成铱的双环配合物, 然后与其他单体共聚, 将电磷光客体挂在大分子链上。高分子电磷光聚合物的合成及研究, 目前多为将电磷光客体接在大分子侧链上。这种体系的物化性能与电磷光客体掺杂体系十分类似, 相当于在掺杂客体 and 主体之间用一烷基链相连。NHK(WO 03018653)也做了类似工作。他们将红、绿、蓝三种电磷光客体挂在非共轭聚合物 PVK 的侧链上得到了红、绿、蓝三色电磷光聚合物。Homles 等(WO 03/091355 A2)利用 A-B 型单体的 Suzuki 缩聚反应得到了带有两个长链的配合物。以上发明的一个共同特点是电磷光共轭聚合物均由非极性共轭结构单元组成。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的不足, 提供一种共轭大分子侧链或端基含极性基团的电磷光共轭聚合物。该电磷光聚合物有优异的界面修饰特性, 可以直接用高功函数(大于 3.6 电子伏特)的各种性质稳定金属(如铝, 金等)为阴极, 用本发明的共轭聚合物制备的发光器件性能可达到通常以低功函数金属(如钡, 钙)做阴极器件的性能。图 1 为本发明的有机/高分子发光二极管由: 稳定金属阴极 1、发光层 2、空穴注入层 3、阳极 4、衬底 5 依次层叠构成, 所述的发光层采用含极性基团的电磷光共轭聚合物。

本发明的另一个目的是提供所述含极性基团电磷光共轭聚合物的应用, 包括用其超薄膜(1-30 纳米)来修饰高功函数阴极金属(如铝, 金等)和各种发光波长的有机电致发光(电磷光, 电荧光)材料界面, 可使光电器件不受金属阴极功函数的影响, 可以得到与低功函数金属阴极相同的量子效率。图 2 为本发明的以稳定金属为阴极、含极性基团电磷光共轭聚合物为阴极界面修饰层的聚合物发光二极管由: 稳定金属阴极 1、发光层(电磷光, 电荧光)2、空穴注入层 3、阳极 4、衬底 5、阴极界面修饰层 6 依次层叠构成, 所述的阴极界面修饰层采用含极性基团的电磷光共轭聚合物。

由于这种电磷光共轭聚合物的水(醇)溶性的特点, 而常用发光高分子材料一般不溶于此类溶

剂,因此在构筑多层器件时电子注入层与发光层之间不会发生混溶现象,使得该材料可以“器件工程”的方式,对基于溶液加工的有机光电器件进行性能优化,开发各种结构和功能的多层器件,在有机/高分子发光显示和太阳能光伏电池技术中有潜在的应用价值。

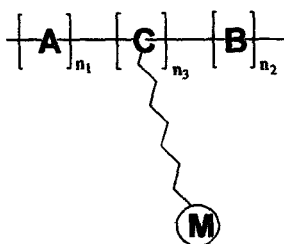
本发明的含极性基团电磷光共轭聚合物,由共轭结构单元和金属配合物组成,其中,部分共轭单元中含有极性基团或离子基团侧链;

所述含极性基团侧链的共轭结构单元在共轭聚合物的主链或端基,其摩尔百分数为共轭聚合物的5~95%;

所述金属配合物在共轭聚合物的主链或侧链;

所述含极性基团或离子基团侧链的共轭结构单元为取代烷基或烷氧基侧链含胺基、季铵盐基、腈基、羧基、磺酸基、磷酸基的对苯、咔唑、茱、对苯撑乙炔。

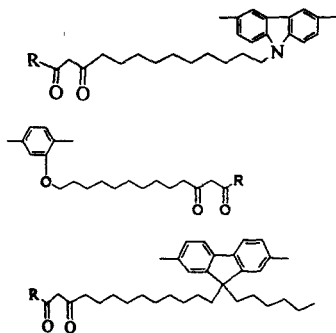
所述的共轭聚合物具有如下化学结构式:



其中, A 为共轭结构单元; B 为侧链含胺基、季铵盐基、腈基、羧基、磺酸基或磷酸基极性基团的共轭结构单元; n_1 , n_2 , n_3 为自然数;

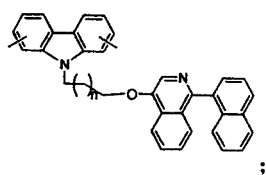
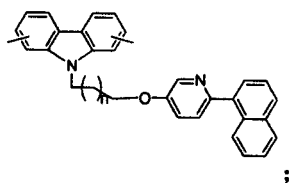
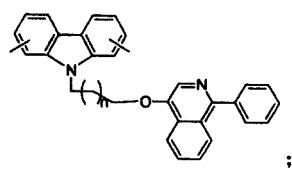
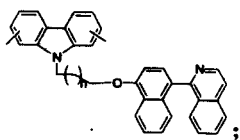
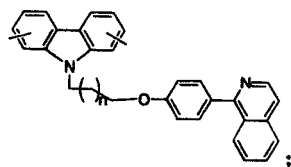
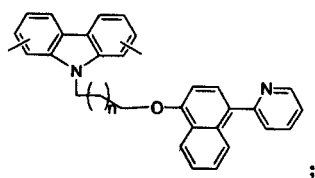
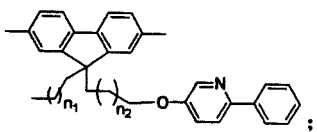
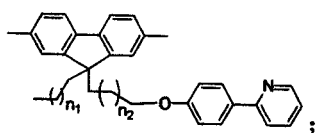
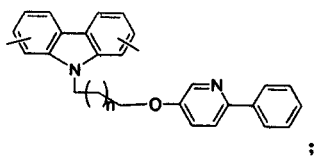
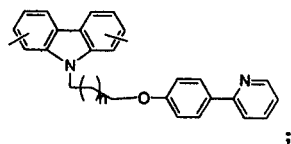
所述的 C 为含金属配体的共轭结构单元,具有以下化学结构式:

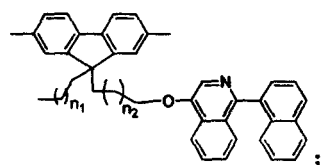
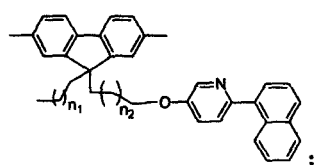
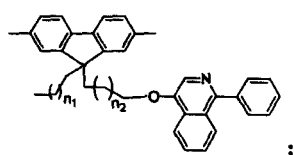
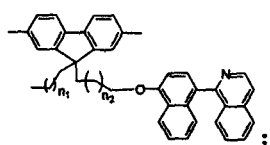
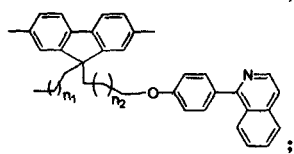
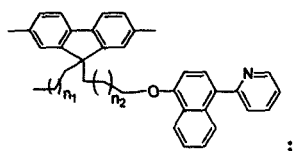
1) β -二酮配体



式中: $R = -CH_3, -CF_3$.

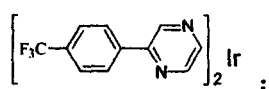
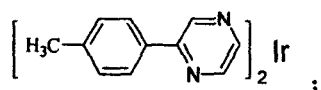
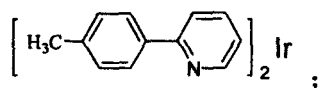
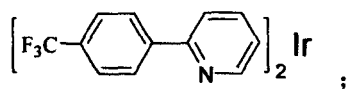
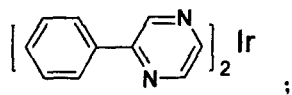
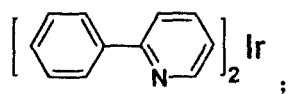
2) 单齿配体

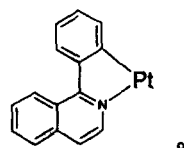
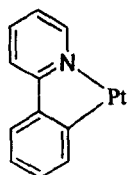
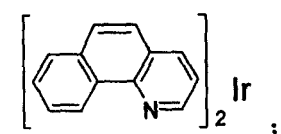
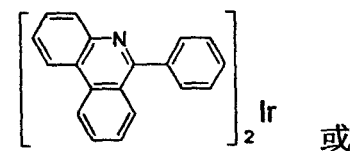
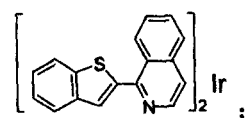
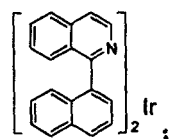
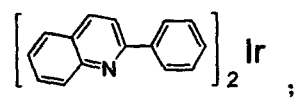
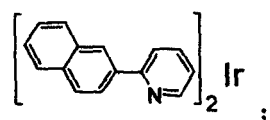
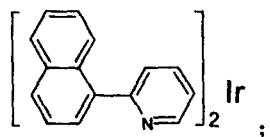
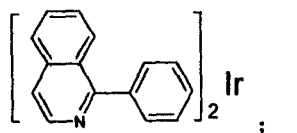




其中, n_1, n_2 为 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基;

所述的 M 为金属铱或铂配合物, 具有以下化学结构式:





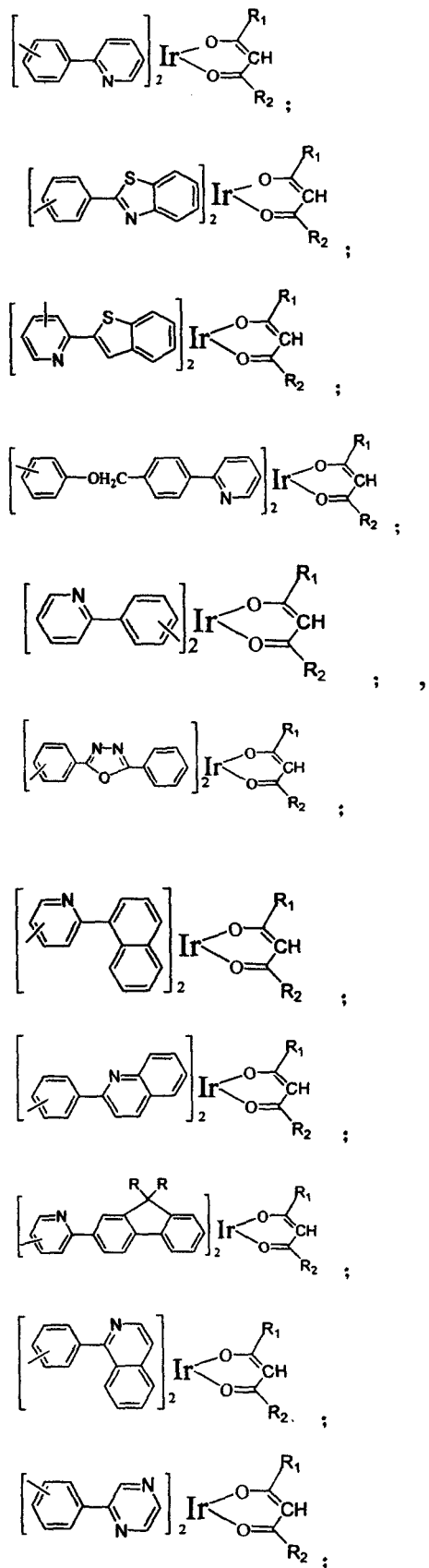
所述的共轭聚合物具有如下化学结构式:

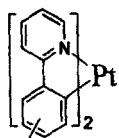
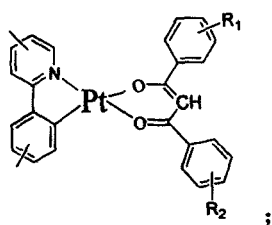
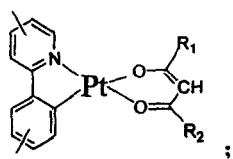
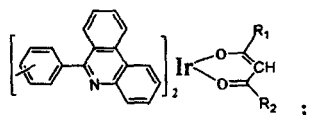
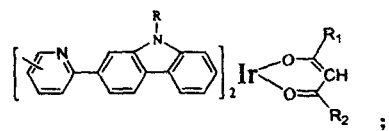
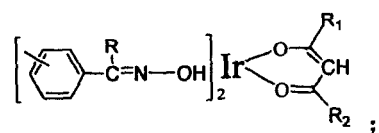


其中, A 为共轭结构单元; B 为侧链含胺基、季铵盐基、腈基、羧基、磺酸基或磷酸基极性基团

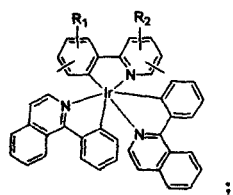
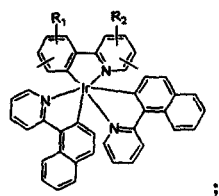
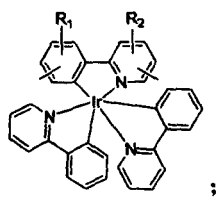
的共轭结构单元； n_1 , n_2 , n_3 为自然数；

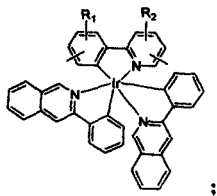
所述M为金属铱、铂或铑配合物，具有如下化学结构式；



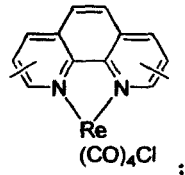
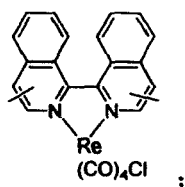
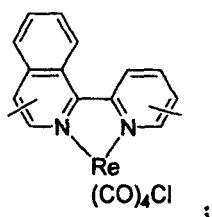
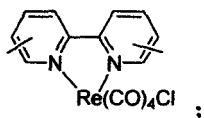


其中: R- 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烷基; $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

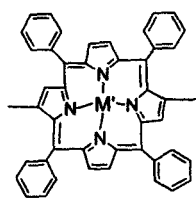




其中: $R_1 = R_2 =$ 氢, 苯基, 苄基或呋唑基;

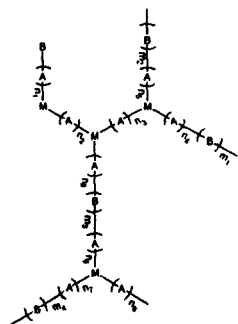


或



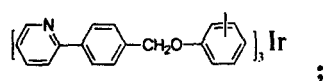
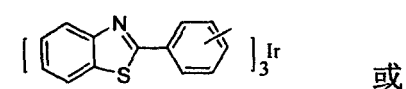
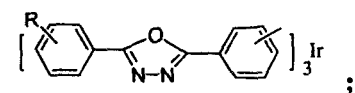
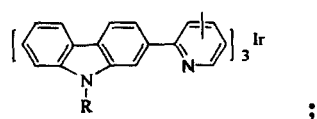
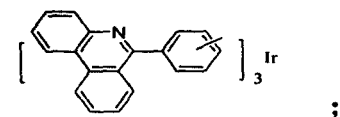
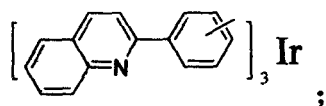
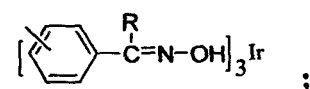
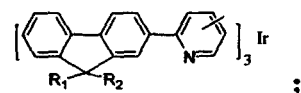
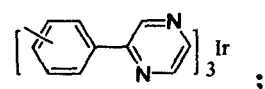
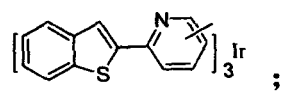
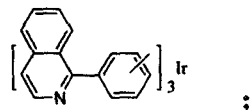
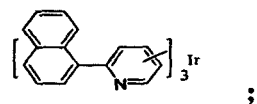
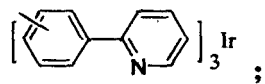
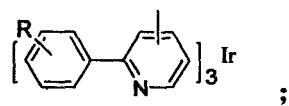
其中, M' 为 Pt、Zn 或 Cu。

所述的聚合物为具有如下化学结构式的超支化共轭聚合物:



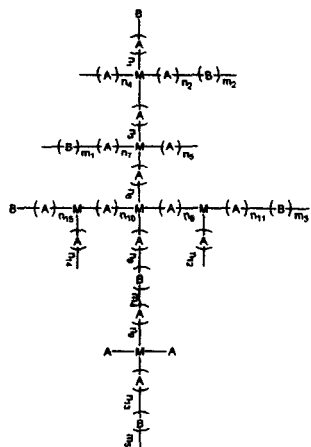
其中, A 为共轭结构单元; B 为侧链含胺基、季铵盐基、腈基、羧基、磺酸基或磷酸基极性基团的共轭结构单元; n_1, n_2, n_3 为自然数;

所述的M为具有以下化学结构式的铱金属配合物:



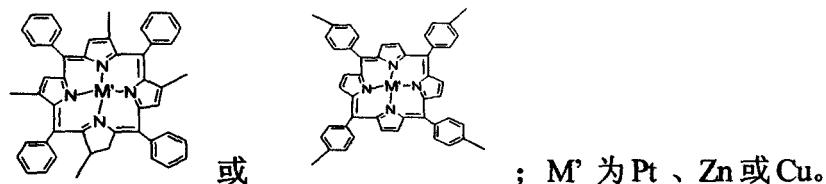
其中, R 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基或烷氧基的侧链。

所述的共轭聚合物为具有如下化学结构式的超支化共轭聚合物:

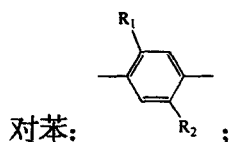
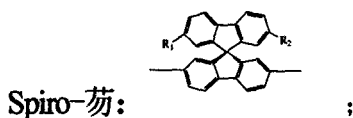
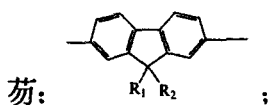
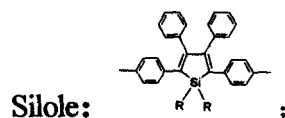
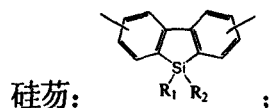


其中：A 为共轭结构单元；B 为侧链含胺基、季铵盐基、腈基、羧基、磺酸基或磷酸基极性基团的共轭结构单元； n_1 , n_2 , n_3 为自然数；

所述的 M 为金属 Pt、Zn 或 Cu 卟啉配合物；具有以下化学结构式的金属卟啉配合物：

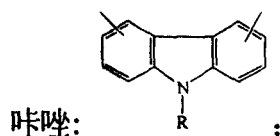


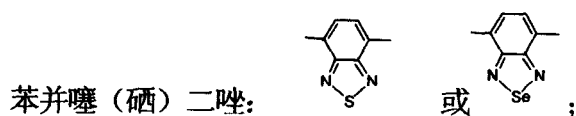
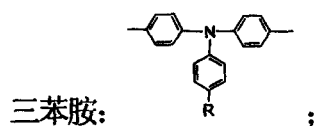
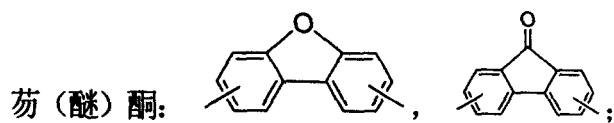
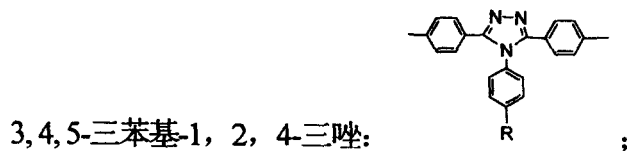
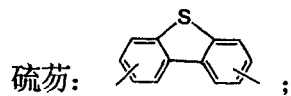
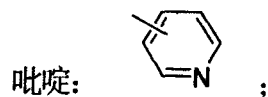
共轭结构单元 A 具有以下一种或多种结构：



其中， R_1 , R_2 为 $C_4 \sim C_{10}$ 的烷基或烷氧基的侧链。

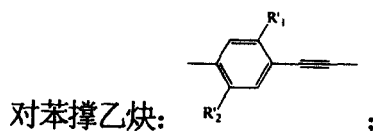
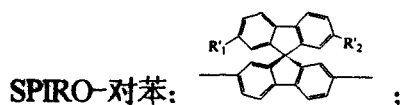
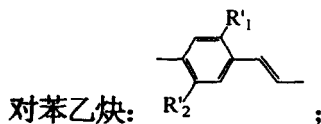
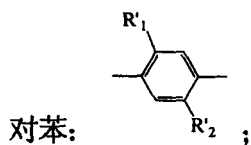
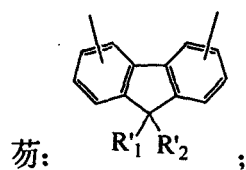
含有硫、氮、氧芳杂环结构单元：

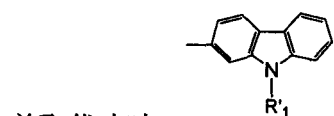
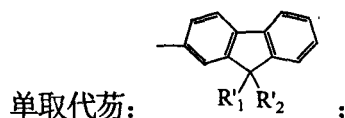
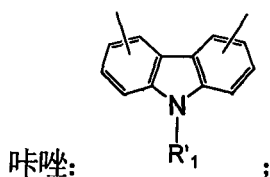




其中, R- 为 H, 或 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基。

侧链含极性基团或离子基团的共轭结构单元 B 具有以下一种或多种结构:





其中: R'_1 、 R'_2 为含胺基、季铵盐基、腈基、羧基、磺酸基、磷酸基的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷(或烷氧)基。

所述的含极性基团电磷光共轭聚合物可用作发光器件的发光层,即用其有机溶液通过旋涂、喷墨打印或印刷方法制备发光器件的发光层,所述发光器件的阴极则可采用高功函数(大于 3.6 电子伏特)的各种性质稳定金属如铝、铜、银、铟、镍、铅、锡、碳、石墨及其合金为阴极,得到的发光器件性能可以达到或超过常用低功函数金属(如钡、或钙)阴极器件的性能。

所述的含极性基团电磷光共轭聚合物可用作发光器件的阴极界面修饰层,即用其水溶液或甲醇(DMSO)等有机极性溶液通过旋涂、喷墨打印或印刷方法涂覆于发光层上制备发光器件的阴极界面修饰层,厚度为 1-30 纳米,所述发光器件的阴极采用功函数大于(或等于)3.6 电子伏的稳定金属如铝、铜、银、铟、镍、铅、锡、碳、石墨及其合金。用阴极界面修饰层来修饰高功函数阴极金属和各种发光波长的有机电致发光(电磷光、或电荧光)材料界面,其光电器件不受金属阴极功函数的影响,可以得到与低功函数金属阴极同样或更高的量子效率。

所述的含极性基团电磷光共轭聚合物可用于制备太阳能光伏电池活性层。

本发明与现有技术相比具有如下优点

1、由本发明合成的电磷光共轭聚合物制作的器件可用铝、金等高功函数稳定金属作为阴极,可以得到与低功函数金属阴极同样的发光效率。

2、含极性基团电磷光聚合物可溶解于水或甲醇等极性溶剂中,而常规发光聚合物一般不溶于此类溶剂中,因此在构筑多层器件时阴极界面修饰层与发光层之间不会发生混溶现象。

3、本发明所合成的含极性基团电磷光聚合物作为阴极界面修饰材料,对红、绿、蓝三色发光(电

磷光、电荧光) 聚合物都可以实现优异的阴极界面修饰。

4、由于铝等高功函数金属具有优异的空气及水汽稳定性, 用本发明所合成的含极性基团电磷光聚合物修饰高功函数金属阴极界面, 组成的复合阴极在空气中的加工稳定性好, 因此器件本身的稳定性也大大提高, 在聚合物发光显示和聚合物太阳能电池中有潜在的应用价值。

附图说明

图1是本发明的以稳定金属为阴极的含极性基团电磷光共轭聚合物发光二极管的结构示意图;

图2是本发明的以稳定金属为阴极、含极性基团电磷光共轭聚合物为阴极界面修饰层的聚合物发光二极管的结构示意图;

图3是聚[9, 9-二(N, N-二甲基胺丙基) 芴-alt-N-己基咔唑-co-铱(苯基吡啶)] (PFN-CzIrPpy1) 分别用铝或钡作阴极器件的发光亮度及发光外量子效率曲线图;

图4是聚[9, 9-二(N, N-二甲基胺丙基) 芴-alt-9, 9-二(n-辛基) 芴-co-3, 6-(11, 13-二酮-14-三氟-十四烷基)-咔唑铱(苯基-异喹啉)] 甲基溴季胺盐 (PFN⁺Br⁻-IrIQp1) 分别用铝或钡作阴极器件的发光亮度及发光外量子效率曲线图;

图5是聚[9, 9-二(N, N-二甲基胺丙基) 芴-alt-9, 9-二(n-辛基) 芴-co-2, 7, 12, 17-(5, 10, 15, 20-四苯基)-卟啉铂] (PFN-TPPt) 分别用铝或钡作阴极器件的发光亮度及发光外量子效率曲线图;

图6是聚[9, 9-二(N, N-二甲基胺丙基) 芴-alt-9, 9-二(n-辛基) 芴-co-铱(苯基吡啶)] (PFN-PpyIrPpy5) 分别用金或钡作阴极器件的发光亮度及发光外量子效率曲线图;

图7是聚[9, 9-二(N, N-二甲基胺丙基) 芴-alt-9, 9-二(n-辛基) 芴-co-3, 6-(11, 13-二酮-14-三氟-十四烷基)-咔唑铱(苯基-异喹啉)] (PFN-IrIQp1) 分别用金或钡作阴极器件的发光亮度及发光外量子效率曲线图;

图8是聚[9, 9-二(n-辛基) 芴-co-铱(1-萘基吡啶)] (PF-Ir1-NPy1) 用铝作阴极, 有(或无)P1界面层器件的发光亮度及发光外量子效率曲线图;

图9是PFO用铝作阴极, 有(或无)P7界面层器件的发光亮度及发光外量子效率曲线图;

图10是P-PPV用铝作阴极, 有(或无)P2界面层器件的发光亮度及发光外量子效率曲线图;

图11是PFO-DBT15用金作阴极, 有(或无)P1界面层器件的发光亮度及发光外量子效率曲线图;

图 12 是 P-PPV 用金作阴极, 有(或无)P3 界面层器件的发光亮度及发光外量子效率曲线图。

具体实施方式

一) 以下实例为对本发明所提出的单体之说明, 但本发明将不限于所列之例。

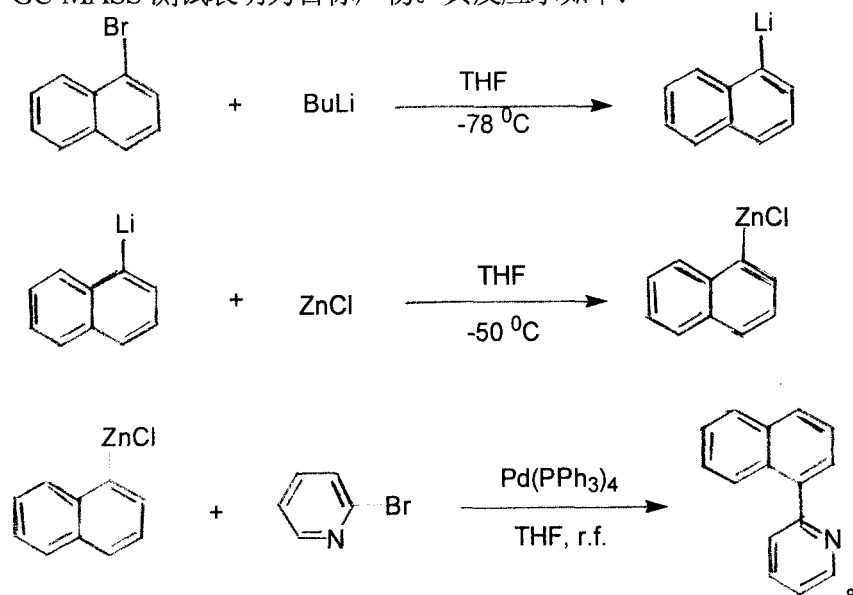
侧链型配合物单体的合成

1. 配体合成

实施例 1 2-萘基吡啶

按“无机化学”报道的方法 [Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E.; Inorg. Chem. 2001, 40, 1704-1711] 合成。

将 3.5 g 无水氯化锌、0.9 g 四(三苯基磷)合钯(0)、5.2 g α -溴代萘在手套箱中称量, 并分别注入 25、25、35 ml 的 THF 配成溶液。带有恒压漏斗、温度计的 500 ml 的三口烧瓶, 密封并通氮气保护。抽取 20 ml BuLi, 再加入 20 ml THF, 用液氮冷却到 -78°C 后, 开始滴加 BuLi 的 THF 溶液, 滴加约 30 min, 并在 -78°C 下继续反应 40 min。然后在 -70°C 下从恒压漏斗中滴加氯化锌的 THF 溶液, 大约滴加 30 min。逐步升温到室温后, 反应 30 min。在室温相继加入 0.49 g 四(三苯基磷)合钯(0)和 2-溴吡啶的 THF 溶液。滴加完毕后, 在室温中反应 20 个小时。反应结束后, 将溶剂蒸干, 产物用水和乙酸乙酯萃取。有机层依次用水和饱和食盐水洗至中性, 用无水硫酸镁干燥。过滤后的乙酸乙酯用旋转蒸发仪蒸去, 产物用正己烷重结晶, 即得到淡黄色晶体 3.5 g, 产率为 70 %。 ^1H NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。其反应示如下:

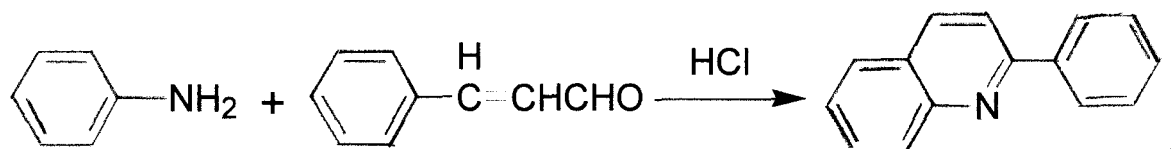


实施例 2 2-苯基喹啉:

按《〈现代化学试剂手册〉》(1988), 449 公开的方法制备 2-苯基喹啉:

在 100 ml 三口烧瓶中, 加入 9.3 g 苯胺 (0.1 mol) 和 18 ml 37% 的浓盐酸和 13.2 g (0.1 mol) 肉桂醛,

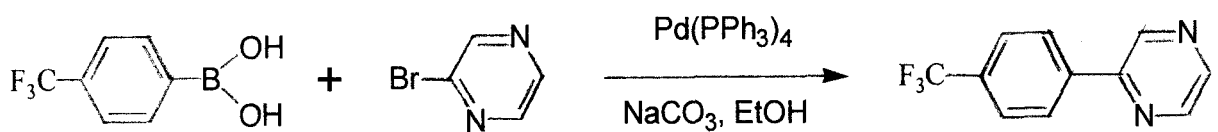
得血红色反应液。油浴控温于130-135⁰C, 搅拌回流3 h.冷却至室温。加入由2.0g 亚硝酸钠与38ml 水的溶液, 升温至80⁰C, 搅匀以出去未反应的苯胺。然后用氢氧化钠中和反应混合物至pH=10, 乙醚萃取得棕黑色溶液。用无水硫酸镁干燥萃取液, 过滤回收乙醚, 得棕黑色粘稠粗产物5.0g。柱分离, 展开剂为乙醚: 石油醚=2: 1, 得棕红色固体, 正己烷重结晶得黄色针状晶体2.5g。mp 78-79⁰C, 产率15%。¹H NMR和GC-MASS测试表明为目标产物。其反应示如下:



实施例3 1-苯基(4'-三氟甲基)嘧啶

按(J. Organometal.Chem.1999, 576, 148)公开的方法制备。

在手套箱中称量 1.0g 四(三苯基磷)合钯(0)和 5.0g 2-溴代嘧啶于 250 ml 三口烧瓶中, 加入 100 ml 甲苯溶解。称取 5.5 克 4-三氟甲基苯硼酸于恒压漏斗中, 加入 15 ml 乙醇溶解。滴加 4-三氟甲基苯硼酸的乙醇溶液, 约 10 min 滴加完毕, 室温反应 30 min 后。加入 5.0 g 2 M 的 Na₂CO₃ 溶液, 5 min 滴加完毕。将反应混合液置于油浴中升温至回流。回流 12 h 停止反应, 用 CH₂Cl₂ 萃取, 水洗后加无水硫酸镁干燥。过滤后 CH₂Cl₂ 用旋转蒸发仪蒸去, 产物色谱柱分离提纯后得黄绿色固体 3.5 g, 产率为 75 %。¹H NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。其反应示如下:



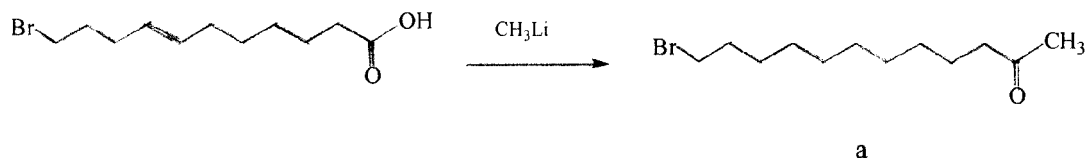
2. β-二酮合成

咪唑类 β-二酮的合成

实施例4 (1) 11-溴代-2-十二烷基酮

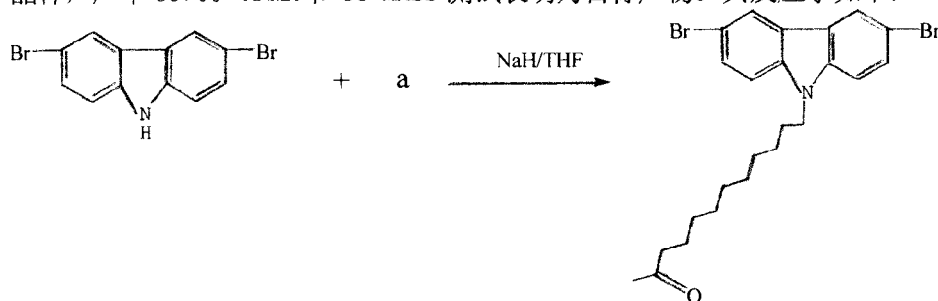
按(J. Am. Chem. Soc. 125(2003), 636)公开的方法制备。

将10g (37.7 mmol) 11-溴代十一酸溶解在300 ml THF中, 冷却到-78⁰C, 滴加47ml (75.4 mmol, 1.6M) CH₃Li的二乙醚溶液, 约30min滴加完。反应液在-78⁰C反应2h后自然升温0⁰C。用饱和的氯化铵溶液终止反应后用乙醚萃取。水洗后加无水硫酸镁干燥乙醚层, 过滤、浓缩柱分离后得7g 无色液体11-溴代-2-十二烷基酮(a)。产率70%。¹H NMR和GC-MASS测试表明为目标产物。其反应示如下:



实施例5 (2) 3, 6-(11-十二烷基酮)二溴咔唑的制备

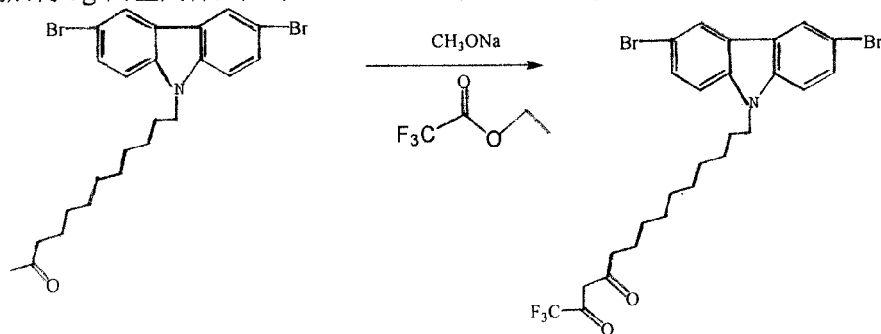
在氮气保护下, 于 250 毫升烧瓶中加入 60% 的氢化钠 (1.104 克, 27.6 毫摩尔) 和 25 毫升四氢呋喃, 边搅拌边滴加溶于 25 毫升四氢呋喃的 3, 6-二溴咔唑 (5.6 克, 17.2 毫摩尔) 溶液, 此时有小气泡生成, 溶液也由灰白色变淡绿色, 常温搅拌一段时间后, 将反应温度升至溶液回流, 加入 4.5 克 (17.2 毫摩尔) 11-溴代-2-十二酮, 在回流下反应 24 小时, 结束反应。蒸去溶剂, 加入二氯甲烷和水进行萃取, 用水洗涤有机层 4 次, 加入无水硫酸镁干燥, 除去溶剂, 用乙醇重结晶得白色晶体, 产率 60%。¹HNMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。其反应示如下:



实施例6 (3) 3, 6-(11, 13-二酮-13-三氟甲基-十二烷基)二溴咔唑

按 (J. Am. Chem. Soc. 125(2003), 636) 公开的方法制备。

将 8g 3, 6-(11-十二烷基酮)二溴咔唑溶解在 120ml 甲基正丁基醚中, 升温至回流。加入 5g 甲醇钠的乙醇 (10ml) 溶液, 回流 1h。滴加 20ml 三氟乙酸乙酯, 约 10min 滴加完, 回流 12h。加入冰水和稀乙酸酸化至 pH=6。乙醚萃取后用饱和的 NaHCO₃ 溶液中和加无水硫酸镁干燥, 过滤、浓缩柱分离后得 5g 白色固体, 产率 60%。¹HNMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。其反应示如下:



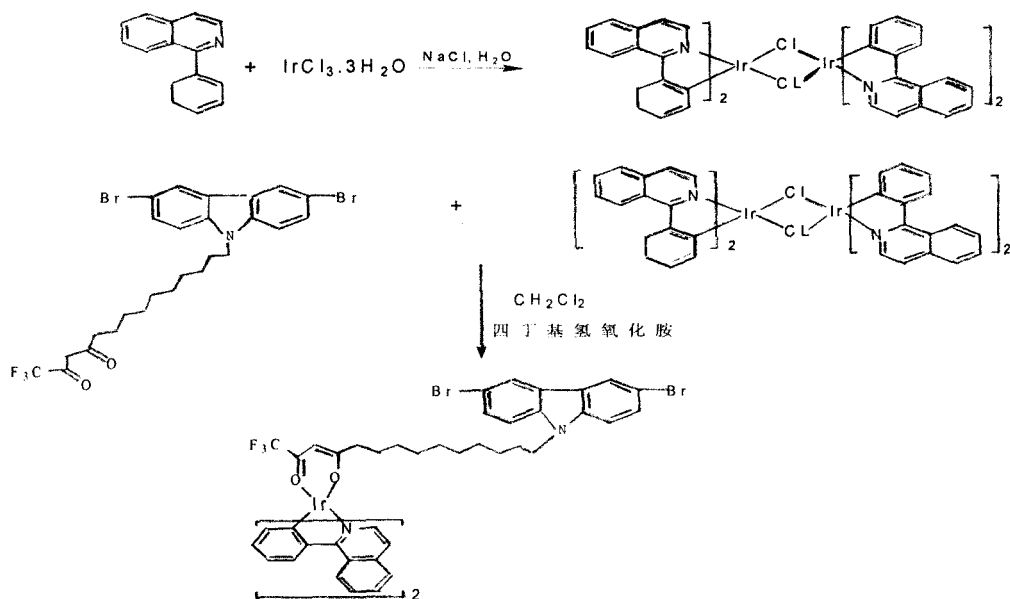
3. 铈配合物单体制备

实施例7 以咔唑类 β-二酮为例

按 (Bull. Chem. Soc. Jap. 47(1974), 767) 和 (Inorg. Chem. 40 (2001), 1704) 公开的方法制备。
将 1-苯基异喹啉 (0.5 mmol) 与三氯化铈的水合物 (176mg, 1mmol) 溶于 15ml 乙二醇二乙醚中,

通氮气 0.5 小时, 加入 5ml 蒸馏水和 100mg NaCl, 置于油浴中升温, 回流 28 小时, 冷却过滤得 300m 目标产物桥联二聚体。

将 3, 6-(11, 13-二酮-14-三氟-十四烷基)二溴吡啶 500mg 与 100mg 铱的桥联二聚体溶解于 30ml 二氯甲烷中, 加入 1.2g 四丁基氢氧化胺。回流 12 小时, 冷却除去溶剂, 粗产物用层析柱分离后得 150mg 铱配合物单体。其反应式如下:



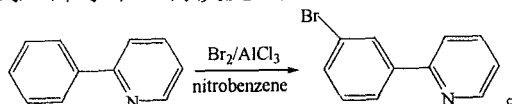
主链型配合物单体的合成

1. 主链型配体的合成

实施例 8 2-(3'-溴-苯基)-吡啶

参考专利 U. S. Patent 4,554,352。

在带有恒压漏斗、温度计的 500ml 的三口烧瓶中加入 2-苯基吡啶 (1 摩尔)、无水三氯化铝 (1.2 摩尔)、硝基苯 (4.9 摩尔), 在氮气保护下加热至 85-95℃。液溴 (1.2 摩尔) 缓慢滴入混合溶液中, 在 85-95℃ 反应 12 小时。反应混合液倒入碎冰中, 将溴洗去后, 产物用柱层析法提纯, 得到白色针状固体。



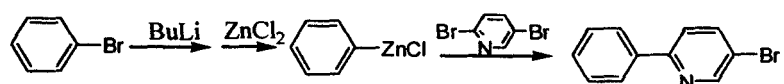
实施例 9 5-溴-2-苯基吡啶

参照 Inorg. Chem. 2001, 40, 1704-1711 报道的方法。

在手套箱中称量无水氯化锌 6.48 克、四(三苯基磷)合钯 0.49 克、2,5-二溴吡啶 5.5 克, 并分别注入 25、25、35ml 的 THF 配成溶液。

带有恒压漏斗、温度计的 500ml 的三口烧瓶中加入 BuLi 31.3ml、THF 20ml。液氮冷却到 -78℃ 后, 开始滴加含有溴苯 5ml / THF (25ml) 溶液, 并在 -70℃ 下继续反应 40 min。然后在 -70℃ 下从

恒压漏斗中滴加氯化锌/THF 溶液。逐步升温到室温后, 反应 30 min。在室温依次加入四(三苯基磷)合钼 0.49 克 /THF 溶液和 2,5-二溴吡啶 5.5 克/THF 溶液。滴加完毕后, 在室温下反应 20 小时。反应结束后将溶剂蒸干, 产物用水/乙酸乙酯萃取。有机层依次用水、饱和食盐水洗至中性, 无水硫酸镁干燥、过滤。蒸馏乙酸乙酯, 固体产物用正己烷重结晶, 得到淡黄色晶体 3.49 克, 产率为 64%。¹HNMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。



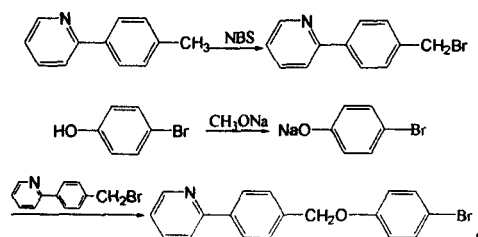
实施例 10 2-[4-(4-溴-苯氧基甲基)-苯基]吡啶

(1) 2-(对溴甲基苯基)-吡啶

在装有温度计、回流冷凝管的 250ml 的三口瓶中, 加入 2-(对甲基苯基)-吡啶 3.4 克 (20 mmol)、溴代丁二酰亚胺(NBS) 4.3 克 (24mmol)、BPO 40 毫克 和四氯化碳 100ml。加热至回流, 反应 2 小时。冷却、过滤。溶液部分收集后, 将溶剂蒸出。产物用 300-400 目硅胶过柱, 淋洗剂为石油醚: 乙酸乙酯 = 4: 1 的混合溶剂。将溶剂蒸干, 得到白色晶体 3 克, 产率为 60%。

(2) 目标产物的合成

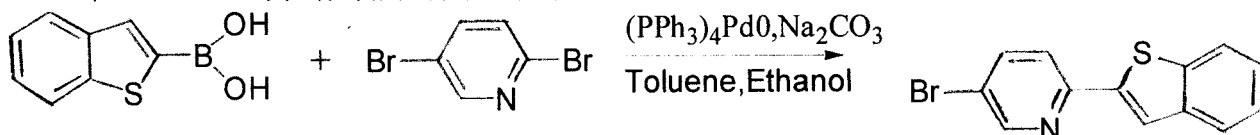
在装有温度计、回流冷凝管、恒压漏斗的 250ml 的四口烧瓶中加入对溴苯酚 2.3 克(13.4 mmol)、甲醇钠 0.8 克(14.8 mmol)和无水乙醇 50ml。加热回流一小时后, 缓慢滴加 2-(对溴甲基)-苯基-吡啶 4 克 (16 mmol)/氯仿 (30 ml) 溶液。滴加完后, 温度下降但仍回流。在下降后的回流温度下继续反应 8 小时。反应结束后, 将溶剂蒸干, 产物用二氯甲烷/水萃取。有机层依次用氢氧化钠水溶液、蒸馏水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。蒸馏后产物用乙醇重结晶, 得白色絮片状晶体 3.5 克, 产率为 76%。¹HNMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。



实施例 11 5-溴-2-苯并噻吩吡啶

按 J. Organometal.Chem.1999, 576, 148 公开的方法制备。

2.37 克 2, 5-二溴吡啶、1.78 g 苯并噻吩硼酸和 0.1 克四（三苯基磷）合钯（0）放入 250 ml 三口烧瓶中，加入 100 ml 甲苯和 20ml 乙醇溶解，室温反应 30 min 后。加入 2.0 g 2 M 的 Na_2CO_3 溶液，5 min 滴加完毕。将反应混合液置于油浴中升温至回流。回流 12 h 停止反应，用 CH_2Cl_2 萃取，水洗后加无水硫酸镁干燥。过滤后 CH_2Cl_2 用旋转蒸发仪蒸去，产物色谱柱分离提纯后得白色固体。 ^1H NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。其反应示如下：



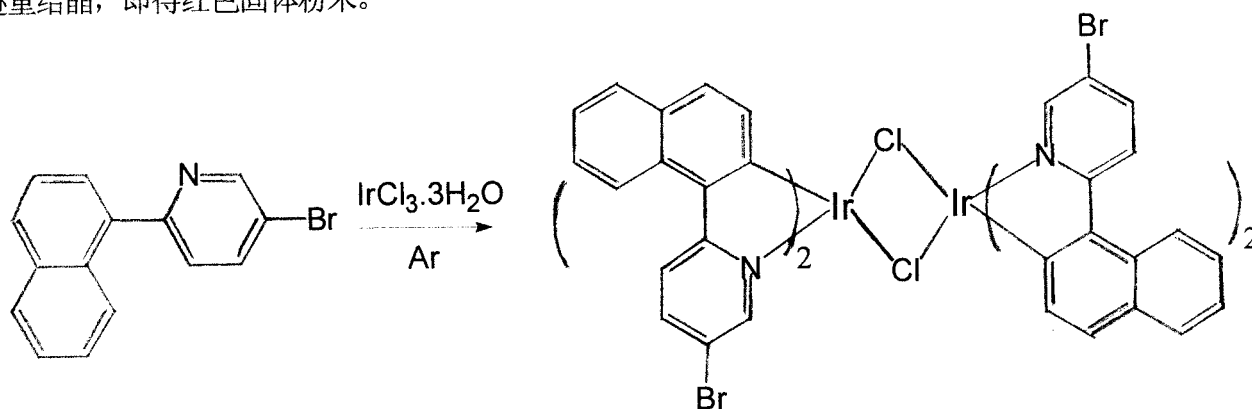
2. 主链型配合物单体合成

实施例 12 二（5-溴-2-萘基吡啶）乙酰丙酮合铱

参照 *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1704 合成。

（1）四（5-溴-2-萘基吡啶）（ μ -二氯）合铱（桥联配合物）：

将装有回流冷凝管、温度计的 100ml 的三口烧瓶用生胶带密封后，进入手套箱称量药品。将 178mg（0.56mmol）三合三氯化铱、480mg（1.68mmol）5-溴-2-萘基吡啶、100 mg 无水氯化钠加入三口瓶中，然后密封好，从手套箱取出。整个体系氩气保护，注射 15ml 乙二醇单乙醚和 5ml 蒸馏水，加热至回流后，反应 24 个小时。冷却后即有红色固体析出。抽滤后，用水洗、甲醇洗，烘干后，用石油醚重结晶，即得红色固体粉末。

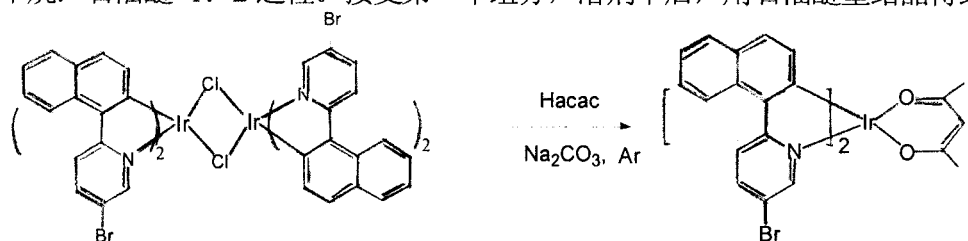


。

（2）桥联配合物与乙酰丙酮的配位反应：

在装有回流冷凝管、温度计的 50ml 的三口烧瓶中，将 478 mg（0.078 mmol）的四（5-溴-2-萘基吡啶）（ μ -二氯）合铱、22 mg（0.22 mmol）的乙酰丙酮、10.9 mg（0.1 mmol）的无水碳酸钠溶于 10ml 乙二醇单乙醚中，磁力搅拌 2-3 小时通氩脱氧后，加热回流后，反应 16 个小时。反应结束后冷却到室温。减压抽出部分溶剂，加 5ml 水即有红色固体析出，抽滤后，水洗、醇洗。固体干燥后，

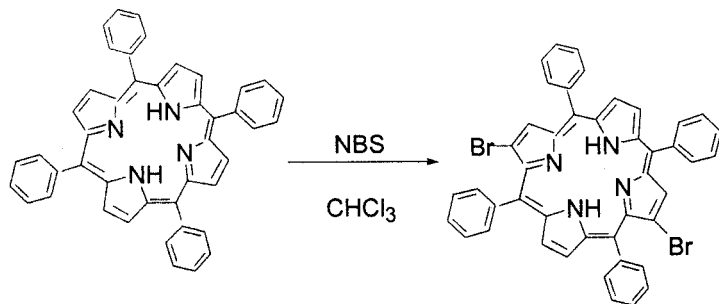
用二氯甲烷:石油醚=1:2过柱。接受第一个组分,溶剂干后,用石油醚重结晶得红色固体。



实施例 13 2,13-二溴-5,10,15,20-四苯基卟啉

参照 (Callor, par H. J. Bul. Soc. Chim. France 1974, 7-8, 1492-1496) 方法的合成。

在 500ml 单口瓶中加入 1 克四苯基卟啉 (TPP), 300ml 氯仿和 0.58 克 NBS, 回流 1 小时后冷至室温, 加入少量的吡啶, 减压下将溶液浓缩后倒入甲醇中沉淀, 过滤。得到的固体用 CH_2Cl_2 /甲醇重结晶, 然后用 300-400 目的硅胶/苯:环己烷(体积比 1:1)柱层析。产率:63%。

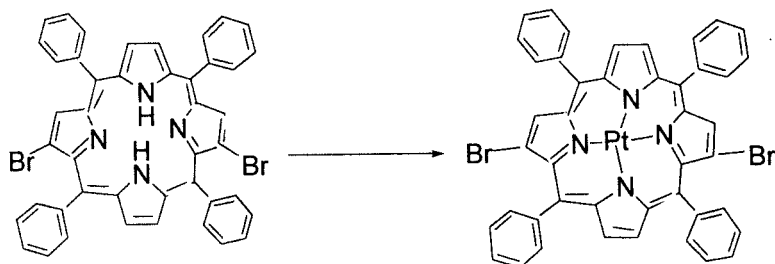


实施例 14 2,13-二溴-5,10,15,20-苯基卟啉锌(铜)的合成

在 100ml 三口瓶中, 氩气保护下加入 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.9 克、甲醇 50ml。缓慢滴加 2,13-二溴-5,10,15,20-苯基卟啉 1 克/氯仿溶液。在室温下反应 5 小时。将反应液中的溶剂蒸干, 产物用 300-400 目硅胶/二氯甲烷柱层析, 甲醇重结晶。

实施例 15 2,13-二溴-5,10,15,20-四苯基卟啉铂(II)的合成

在 100ml 三口瓶中, 氩气保护下加入 0.6 克 PtCl_2 , 10ml 苯腈, 在 100°C 反应 1 小时后, 加入 0.2 克 2,13-二溴四苯基卟啉和 5ml 苯腈溶液, 在 190°C 反应 10 小时后冷至室温, 将反应的溶液倒入甲醇中得到红色沉淀。过滤后用 300-400 目硅胶/甲苯柱层析, 然后用 CH_2Cl_2 /甲醇重结晶。产率: 45%。

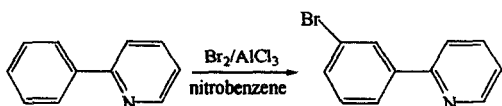


二) 以下通过实施例对三环配体以及四环卟啉配体的合成作进一步的说明, 但以下实例为对本

发明所提出的配体的合成之说明, 本发明将不限于所列之例。

实施例 16 2-(3'-溴-苯基)-吡啶的合成参考专利 [Paul F. Ranken, Baton La.Rouge, U. S. Patent 4,554,352]

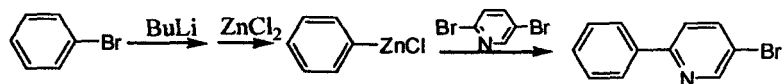
在带有恒压漏斗、温度计的500ml的三口烧瓶中加入2-苯基吡啶(1摩尔)、无水三氯化铝(1.2摩尔)、硝基苯(4.9摩尔), 在氮气保护下加热至85-95℃。液溴(1.2摩尔)缓慢滴入混合溶液中, 在85-95℃反应12小时。反应混合液倒入碎冰中, 将溴洗去后, 产物用柱层析法提纯, 得到白色针状固体。



实施例 17 5-溴-2-苯基吡啶的合成参照[Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E.; Inorganic Chemistry. 2001, 40, 1704-1711] 报道的方法

在手套箱中称量无水氯化锌 6.48 克、四(三苯基磷)合钯 0.49 克、2,5-二溴吡啶 5.5 克, 并分别注入 25、25、35ml 的 THF 配成溶液。

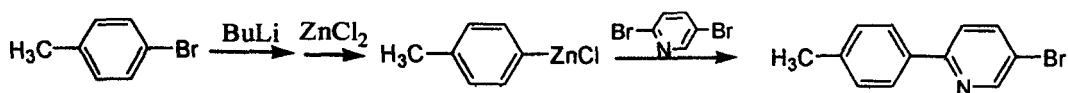
带有恒压漏斗、温度计的 500ml 的三口烧瓶中加入 BuLi 31.3ml、THF 20ml。液氮冷却到 -78℃ 后, 开始滴加含有溴苯 5ml / THF (25ml) 溶液, 并在 -70℃ 下继续反应 40 min。然后在 -70℃ 下从恒压漏斗中滴加氯化锌/THF 溶液。逐步升温到室温后, 反应 30 min。在室温依次加入四(三苯基磷)合钯 0.49 克 / THF 溶液和 2,5-二溴吡啶 5.5 克/THF 溶液。滴加完毕后, 在室温下反应 20 小时。反应结束后将溶剂蒸干, 产物用水/乙酸乙酯萃取。有机层依次用水、饱和食盐水洗至中性, 无水硫酸镁干燥、过滤。蒸馏乙酸乙酯, 固体产物用正己烷重结晶, 得到淡黄色晶体 3.49 克, 产率为 64%。¹H NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。



实施例 18 5-溴-2-(4'-甲基苯基)-吡啶的合成反应步骤如实施例 2

原料中的溴苯换成对溴甲苯, 最后得淡黄色粉末 3.58 克,

产率为 60.8%。¹H NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。



实施例 19 2-[4-(4-溴-苯氧基甲基)-苯基]吡啶的合成

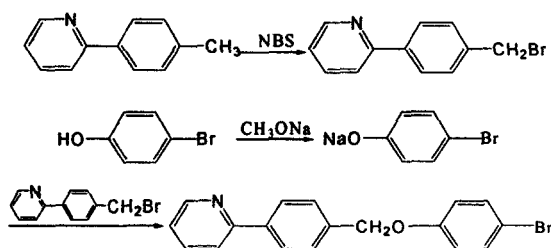
(1) 2-(对溴甲基苯基)-吡啶的合成

在装有温度计、回流冷凝管的 250ml 的三口瓶中, 加入 2-(对甲基苯基)-吡啶 3.4 克 (20 mmol)、溴代丁二酰亚胺(NBS) 4.3 克 (24mmol)、BPO 40 毫克 和四氯化碳 100ml。加热至回流, 反应 2 小时。冷却、过滤。溶液部分收集后, 将溶剂蒸出。产物用 300-400 目硅胶过柱, 淋洗剂为石油醚: 乙酸乙酯 = 4: 1 的混合溶剂。将溶剂蒸干, 得到白色晶体 3 克, 产率为 60 %。

(2) 目标产物的合成

在装有温度计、回流冷凝管、恒压漏斗的 250ml 的四口烧瓶中加入对溴苯酚 2.3 克(13.4 mmol)、甲醇钠 0.8 克(14.8 mmol)和无水乙醇 50ml。加热回流一小时后, 缓慢滴加 2-(对溴甲基)-苯基-吡啶 4 克 (16 mmol)/氯仿 (30 ml) 溶液。滴加完后, 温度下降但仍回流。在下降后的回流温度下继续反应 8 小时。反应结束后, 将溶剂蒸干, 产物用二氯甲烷/水萃取。有机层依次用氢氧化钠水溶液、蒸馏水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。蒸馏后产物用乙醇重结晶, 得白色絮片状晶体 3.5 克, 产率为 76 %。

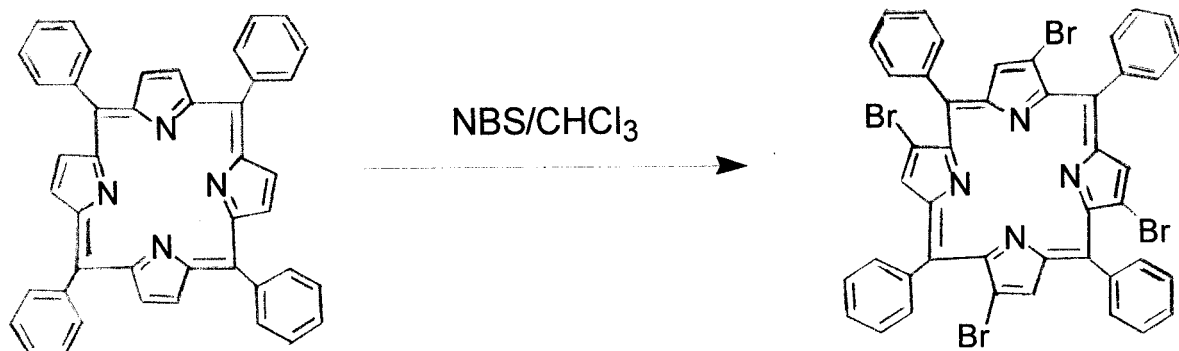
¹H NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。



实施例 20

2, 7, 12, 17-四溴-5, 10, 15, 20-四苯基卟啉的合成参照[Callor, par H. J. Bul. Soc. Chim. France 1974, 7-8, 1492-1496]方法。

在 500 ml 三口瓶中加入 5, 10, 15, 20-四苯基卟啉(TPP) 1 克、氯仿 300 ml 和 NBS 1.8 克。回流 1 小时后冷至室温。加入少量的吡啶, 溶液浓缩后倒入甲醇中沉淀、过滤。得到的固体用二氯甲烷/甲醇重结晶, 然后用 300-400 目的硅胶/苯: 环己烷(体积比 1:1)柱层析。产率: 80%。

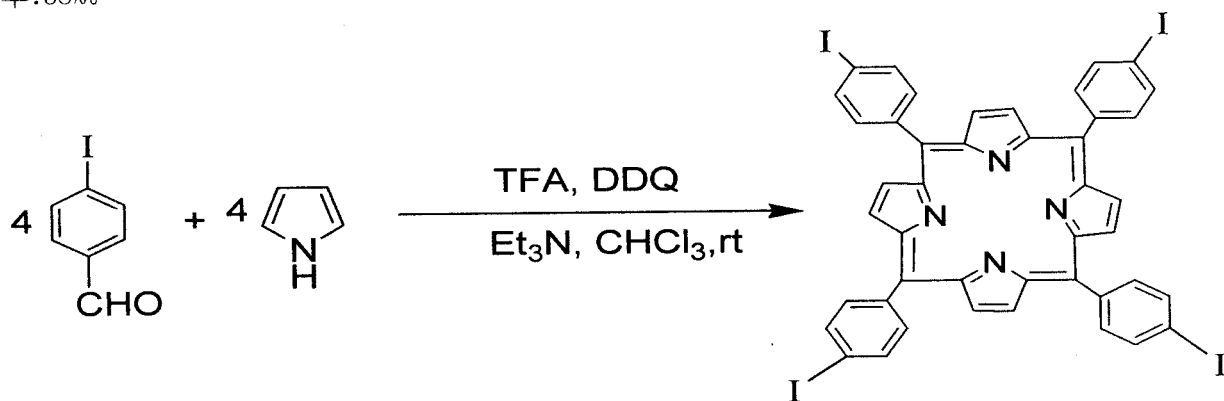


实施例 21

5, 10, 15, 20-四(p-溴(碘、氯)-苯基)-卟啉的合成参照[Z.P. Fei, B.S. Li, Z. S. Bo, R.Lu, Organic Letter 2004, 6(25), 4703-4706]方法。

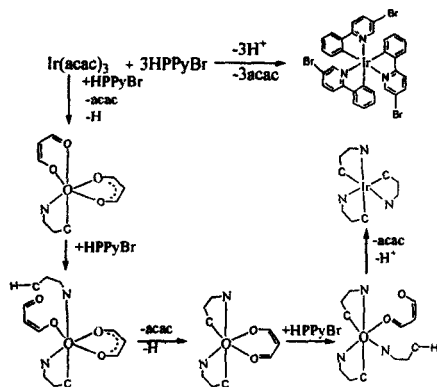
以 5, 10, 15, 20-四(p-碘-苯基)-卟啉的合成为例予以说明

在 250 ml 三口瓶中加入 4-碘苯甲醛 0.3 克 (1.29 毫摩尔)、吡咯 0.091 克 (1.36 毫摩尔)，用氯仿 130 毫升溶解。小心脱气后，加入三氟乙酸 0.15 毫升 (1.94 毫摩尔)。在室温下搅拌 16 小时后，加入 DDQ 0.323 毫克 (1.42 毫摩尔)，继续反应 7 小时后，再加入三乙胺 0.27 毫升 (1.94 毫摩尔)。反应混合液经柱分离，得粗产物。进一步过硅胶柱 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane} = 1:4 \text{ v/v}$)，得精品。产率:38%。



三) 通过以下实例对三环铱配合物以及四环卟啉配合物单体的合成作进一步说明。以下实例为本发明所提出的配合物单体之说明，但本发明将不限于所列之例。

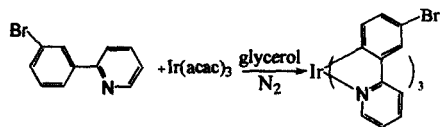
1) 以上所涉及结构的三环配体通过三环铱金属配位反应得到带有三个可聚合活性基团的配合物。配位反应已有文献报道(I.D.Parker. et al., J. Appl. Phys. 1994,75:1656-1666; K.Dedeian, P.I.Djurovich, F.O.Garces, et al. Inorg. Chem. 1991,30:1685-1687)。最常用的是用甘油做溶剂和三乙酰丙酮合铱反应的方法，示例如下：



反应所用的溶剂为甘油。此反应优点是一次反应，步骤少，后处理也较简单。缺点是在甘油的回流温度（270-280℃）下，容易发生配体和原料 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 的氧化、分解反应。表现为即使在氮气保护下进行，也有可能出现黑色焦油状物质。因此我们进行了不同温度下的条件实验。发现在回流温度下，容易发生原料的氧化、分解；反应温度低于 200℃，目标产物很难生成。反应温度控制在 220℃ 左右较佳。

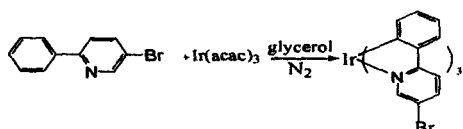
实施例 22 三[2-(3-溴苯)基吡啶]合铱 $\text{Ir}(\text{BrPpy})_3$ 的合成

在装有冷凝管、温度计 100ml 的三口烧瓶中加入脱水甘油 15ml，整个体系用氩气保护。然后加入三(乙酰丙酮合铱) 0.1 克(0.2mmol)和 2-(3-溴苯)基吡啶 0.28 克(1.2mmol)。搅拌、加热使温度保持在 220℃ 左右，继续反应 12 小时。冷却到室温，加入盐酸溶液（1M）40ml。搅匀有固体生成，抽滤后所得固体用水和甲醇洗涤。干燥后得暗绿色固体粉末。用 200-300 目硅胶过柱，淋洗剂为二氯甲烷。将溶剂蒸干后得到黄色固体粉末 80 毫克。 ^1H NMR 和元素分析测试表明为目标产物。



实施例 23 三(5-溴-2-苯基吡啶)合铱 $\text{Ir}(\text{PPyBr})_3$ 的合成

反应同实施例 7

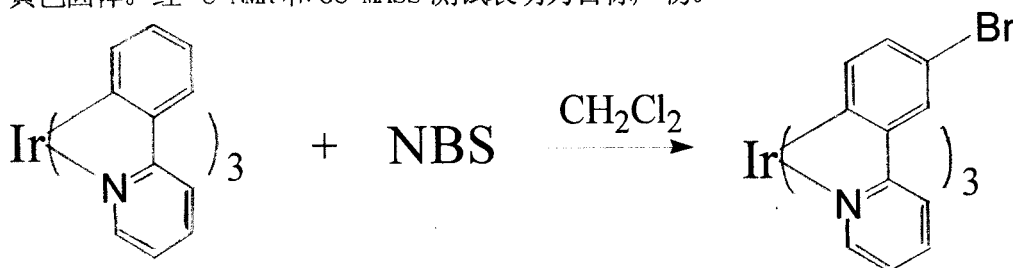


实施例 24 参照文献 [C. Coudret., S. Frayssé, J-P. Launay; Chem. Commun.1998, 663], 三环配合物

用溴代丁二酰亚胺（NBS）溴化可得到带溴原子的三环配合物单体。

以三环配合物三(2-苯基吡啶)合铱的溴化为例予以说明:

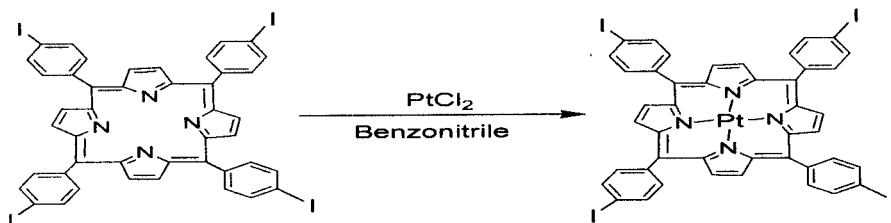
在三口烧瓶中加入一摩尔当量的配合物,并溶于二氯甲烷中。加入四摩尔当量的 NBS。在室温下避光搅拌 24 小时后蒸去溶剂。丙酮洗后,用二氯甲烷:石油醚=1:1 过硅胶柱。蒸馏、干燥,得淡黄色固体。经 ^{13}C NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。



2) 四环卟啉配合物 (Pt、Zn、Cu)合成参照[Callor, par H. J. Bul. Soc. Chim. France 1974, 7-8, 1492-1496]方法。

实施例 25 5, 10, 15, 20-四(p-碘苯基)-卟啉铂的合成

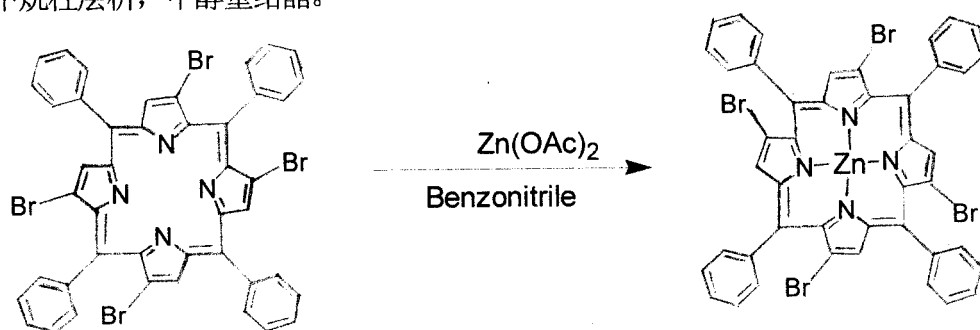
在 100ml 三口瓶中,氩气保护下加入 PtCl_2 0.6 克,苯腈 10ml。在 100°C 下反应 1 小时后,加入 5, 10, 15, 20-四(p-碘苯基)-卟啉 0.2 克/苯腈溶液 5ml。在 190°C 下反应 10 小时后冷至室温。将反应液倒入甲醇中得到红色沉淀。过滤后用 300-400 目硅胶/甲苯柱层析,然后用 CH_2Cl_2 /甲醇重结晶。产率: 45%。



实施例 26 2, 7, 12, 17-四溴-5, 10, 15, 20-苯基卟啉锌(铜)的合成

以 2, 7, 12, 17-四溴-5, 10, 15, 20-苯基卟啉锌的合成作为例子说明

在 100ml 三口瓶中,氩气保护下加入 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.9 克、甲醇 50ml。缓慢滴加 2, 7, 12, 17-四溴-5, 10, 15, 20-苯基卟啉 1 克/氯仿溶液。在室温下反应 5 小时。将反应液中的溶剂蒸干,产物用 300-400 目硅胶/二氯甲烷柱层析,甲醇重结晶。



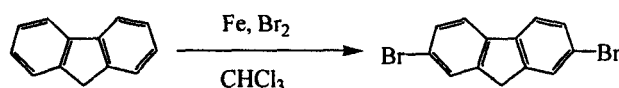
四) 通过以下实例对配合物单体之外的其他共轭单体的合成作进一步的说明。

以下实例将对本发明所提出的单体之说明, 但本发明将不限于所列之例。

实施例 27 2, 7-二溴芴的制备

按世界专利 (WO 99 05184) 和 Chem. Mater. 11 (1997), 11083 的方法制备:

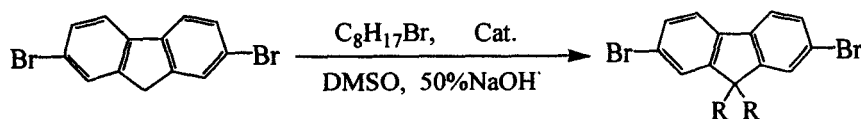
在 250 毫升三口瓶中, 加入芴 16.6 克 (0.1 摩尔)、铁粉 88 毫克 (1.57 毫摩尔)、三氯甲烷 100 毫升。冰水浴冷却, 滴加溴 35.2 克 (0.22 摩尔) / 三氯甲烷混合溶液 35 毫升。滴加时瓶内温度不超过 5°C。反应完毕, 过滤、氯仿重结晶, 得白色晶体 26.9 克, 产率 83%。¹³C NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。



实施例 28 2, 7-二溴-9, 9-二烷基取代芴的制备

以制备 2, 7-二溴-9, 9-二正辛基芴为例予以说明

在三口瓶中加入 2, 7-二溴芴 9.7 克 (0.03 摩尔)、苄基三乙基氯化铵 0.07 克 (0.3 毫摩尔)、二甲基亚砜 90 毫升、45 毫升氢氧化钠水溶液 (50%)。室温下剧烈搅拌形成悬浮液。缓慢滴加 1-溴正辛烷 12.5 克 (65 毫摩尔), 继续搅拌 3 小时后, 用乙醚萃取。用饱和氯化钠水溶液洗涤乙醚相, 无水硫酸镁干燥。蒸去溶剂, 产物用石油醚作洗脱剂柱层析提纯, 得白色结晶。¹³C NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。

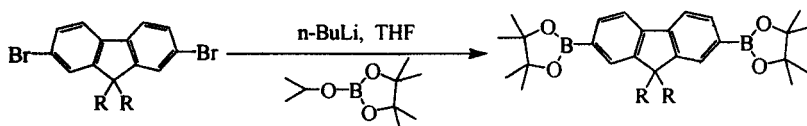


实施例 29 9, 9-二烷基取代-2, 7-二硼酸酯芴的制备

按 Macromolecules 30 (1997) 7686 公开的方法, 以 9, 9-二正辛基-2, 7-二硼酸酯芴的制备为例予以说明。

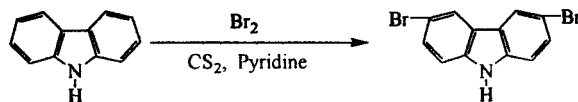
在 500 毫升三口烧瓶中加入 2, 7-二溴-9, 9-二正辛基芴 5.6 克 (10.22 毫摩尔)、无水四氢呋喃 130 毫升。氩气保护下于 -78°C 时滴加正丁基锂/正己烷溶液 (1.6M) 20 毫升 (32 毫摩尔), 在 -78°C 下搅拌 2 小时。随后快速加入 2-异丙氧基-4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-乙二氧基硼酸酯 25 毫升

(123 毫摩尔), 在 -78°C 下继续搅拌 2 小时。反应混合物逐渐升至室温, 搅拌反应 36 小时。将反应混合物倒入乙醚/水中, 用乙醚萃取、NaCl 水溶液洗涤、无水硫酸镁干燥。蒸去溶剂, 残余物用四氢呋喃/甲醇重结晶, 进一步用硅胶柱层析提纯(石油醚: 乙酸乙酯=9: 1 为洗脱剂), 得白色固体。 ^1H NMR、GC-MASS 分析表明所得为目标产物。



实施例 30 3, 6-二溴吡啶的制备

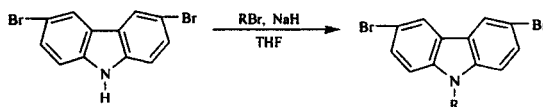
在 500 毫升三口烧瓶中加入吡啶 13 克 (75 毫摩尔)、二硫化碳 300 毫升和无水吡啶 24 毫升。用冰水冷却, 在 0°C 下缓慢滴加液溴 28 克 (177 毫摩尔)/二硫化碳溶液 (75 毫升)。滴完后撤去冷却装置, 逐渐升温至 15°C 。保持 15°C 下搅拌 4 小时。将反应液倒入 400 毫升稀盐酸中, 有淡黄色沉淀生成。过滤、用稀氢氧化钠溶液洗涤 3 次, 再用蒸馏水洗涤至中性、加入无水硫酸镁干燥。产物用乙醇重结晶、烘干, 得白色针状晶体, 产率 83%。 ^1H NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。



实施例 31 3, 6-二溴-N-2-乙基己基吡啶的制备

以 3, 6-二溴-N-2-乙基己基吡啶的制备为例予以说明

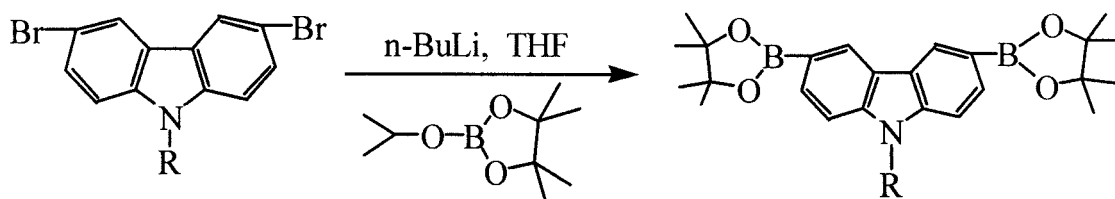
在 250 毫升烧瓶中于氮气保护下加入氢化钠 (60%) 1.2 克 (27.6 毫摩尔)、四氢呋喃 25 毫升。缓慢滴加 3, 6-二溴吡啶 5 克 (15.4 毫摩尔)/四氢呋喃溶液 (25 毫升)。此时有小气泡生成, 溶液也由灰白色变淡绿色。室温下搅拌 2 小时后, 将温度升至溶液回流温度。加入 1-溴-2-乙基己烷 5 克 (25.2 毫摩尔), 回流反应 24 小时。蒸去溶剂, 加二氯甲烷/水萃取。用蒸馏水洗涤有机层、无水硫酸镁干燥。除去溶剂, 得淡黄色粘稠状液体。产物用乙酸乙酯/石油醚 (1:10) 作洗脱剂柱层析, 得白色晶体, 产率 75%。 ^1H NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。



实施例 32 N-烷基取代-3, 6-二硼酸酯吡啶的制备

以制备 3, 6-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼酸酯)-N-(2'-乙基己基)吡啶为例予以说明

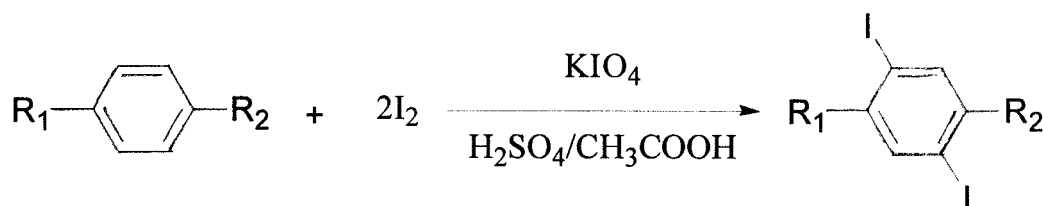
在三口烧瓶中加入 3, 6-二溴-N-2-乙基己基吡唑 4.5 克 (10.3 毫摩尔)、四氢呋喃 80 毫升。将反应液冷却至 -78℃, 缓慢滴加正丁基锂 (2M) 24 毫升 (48 毫摩尔), 在 -78℃ 下继续搅拌 2 小时。然后一次性加入 2-异丙氧基-(4,4,5,5-四甲基)-1,3,2-乙二氧基硼酸酯 25 毫升 (123 毫摩尔), 在 -78℃ 搅拌 2 小时。将温度升至室温反应 36 小时。用乙醚萃取, 饱和食盐水洗涤 4 次、用无水硫酸镁干燥。蒸馏除去溶剂, 产物用乙酸乙酯/石油醚 (1:9) 为洗脱剂柱层析提纯, 得白色晶体, 产率 45%。¹H NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。



实施例 33 2, 5-二碘-(1,4-二烷基取代)-苯的制备

以制备 2, 5-二碘-(1-甲基-4-正辛基)-苯为例予以说明

在 250ml 三口烧瓶中加入 1-甲基-4-正辛基苯 9 克、高碘酸钾 10 克、碘 12 克、冰醋酸 100ml、浓硫酸 4ml 和蒸馏水 8ml。搅拌、加热, 在 90℃ 下反应 24 小时。反应结束后把产物倒入 200ml 亚硫酸钠水溶液 (30%) 中搅拌 30-90 分钟。过滤、加蒸馏水洗涤数次除去无机盐, 然后用无水乙醇重结晶, 得粗产物。用石油醚作洗脱剂, 硅胶柱层析提纯, 得白色结晶, ¹H NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。

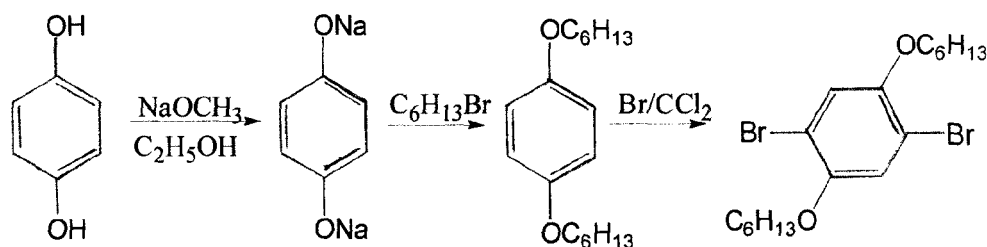


实施例 34 2, 5-二溴-(1,4-二己氧基)-苯制备

1) 在 250ml 三口烧瓶中加入对苯二酚 6.6 克、甲醇钠 10 克、无水乙醇 50ml, 加热至回流。一小时后, 缓慢滴加 1-溴-正己烷 37.6 克, 回流反应 10 小时。反应结束后将溶剂蒸干, 产物用乙醚和水萃取。有机层用蒸馏水洗至中性, 无水硫酸镁干燥过夜。蒸馏后产物用乙醇重结晶, 得白色片状晶体 15 克, 产率为 75%。

2) 在 250ml 三口烧瓶中加入对二己氧基苯 10.6 克、CCl₄ 100ml, 搅拌、溶解。缓慢滴加液溴 4.8ml / CCl₄ (50 ml) 溶液。在室温下反应 20 小时后, 反应液倒入 80 ml 氢氧化钠水溶液 (10%) 中终止反应。用乙醚萃取, 有机层用碱洗、水洗至中性, 无水硫酸镁干燥过夜。蒸出溶剂, 产物用乙

醇重结晶，得白色晶体 14 克，产率为 85 %。¹H NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。



实施例 35 2, 5-(1, 4-二己氧基) 苯-二硼酸丙酯的制备

1) 在 250ml 三口烧瓶中加入 2, 5-二溴-(1, 4-二己氧基) 苯 4.36 克 (10 毫摩尔)、无水四氢呋喃 130 毫升。在氩气保护下，于 -78℃ 时缓慢滴加正丁基锂/正己烷溶液 (1.6 M) 15 毫升 (24 毫摩尔)。反应混合物在 -78℃ 下搅拌 2 小时，随后快速加入硼酸三甲酯 15 毫升 (130 毫摩尔)，在 -78℃ 下继续搅拌 2 小时。将反应混合物逐渐升至室温，搅拌反应 36 小时。随后在 0-5℃ 下，向反应混合物中滴加浓盐酸 50 毫升，继续反应 24 小时。反应混合物用乙醚萃取、NaCl 水溶液洗涤、无水硫酸镁干燥。蒸去溶剂，得到 2, 5-(1, 4-二己氧基) 苯-二硼酸。在丙酮/盐酸中重结晶后为白色固体 1.4 克，产率为 34 %。

2) 在 250ml 三口烧瓶中加入 2, 5-(1, 4-二己氧基) 苯-二硼酸 3.7 克 (10 毫摩尔)、丙二醇 2.3 克 (30 毫摩尔)、甲苯 100 毫升。加热溶解，在 110℃ 下回流反应 24 小时后，缓慢升温至 130-150℃，蒸馏分水。产物用硅胶柱层析提纯 (乙酸乙酯: 石油醚 = 1: 15 为洗脱剂)，得到一种白色结晶。¹H NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。

五) 以下实例将对本发明所提出的 B 组分单体进行说明，但本发明将不限于所列之例。

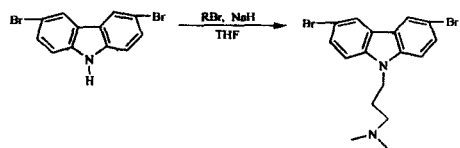
实施例 36 3, 6-二溴-N-胺基取代-咪唑的制备

以 3, 6-二溴-N-2-N, N-二甲基胺丙基-咪唑的制备为例予以说明

在 250ml 三口瓶中分别加入 60ml DMSO、4 g (12 mmol) 3, 6-二溴咪唑、80 mg 四丁基溴化铵，搅拌均匀后滴加入 4ml 50% NaOH 水溶液，继续反应 30 min，然后滴加入 10ml 已经用 NaOH 中和过的含有 6g (38 mmol) N, N-二甲基氯丙胺盐酸盐的水溶液。反应 6 h 后，向反应体系中加入 50ml 水，溶解掉反应中生成的盐后，用 300ml 乙醚分三次萃取反应液，有机相用饱和食盐水洗涤三次后，用无水硫酸钠干燥，减压蒸出溶剂，粗产物在甲醇和水的混合溶剂中重结晶后得到白色针状固体，产率 51%。¹H NMR 和 ¹³C NMR 测试表明为目标产物 3, 6-二溴-N, N-二甲基胺丙基-咪唑。

3, 6-二溴-N-胺基取代咪唑中取代基包括: N, N-二甲基胺丙基、N, N-二甲基胺乙基、N, N-二甲基胺

己基、N,N-二乙基胺乙基等，但不限于此。

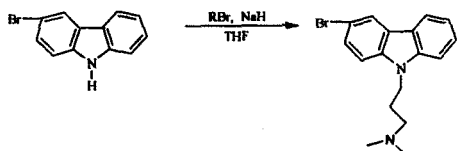


实施例 37 3-溴-N-胺基取代-咔唑的制备

以 3-溴-N-2,N,N-二甲基胺丙基-咔唑的制备为例予以说明

在 250mL 三口瓶中分别加入 60mL DMSO、3g (12 mmol) 3-溴咔唑、80 mg 四丁基溴化铵，搅拌均匀后滴加入 4mL 50% NaOH 水溶液，继续反应 30 min，然后滴加入 10mL 已经用 NaOH 中和过的含有 6g (38 mmol) N,N-二甲基氯丙胺盐酸盐的水溶液。反应 6 h 后，向反应体系中加入 50mL 水，溶解掉反应中生成的盐后，用 300 mL 乙醚分三次萃取反应液，有机相用饱和食盐水洗涤三次后，用无水硫酸钠干燥，减压蒸出溶剂，粗产物在甲醇和水的混合溶剂中重结晶后得到白色针状固体，产率 46%。¹H NMR 和 ¹³C NMR 测试表明为目标产物 3-溴-N,N-二甲基胺丙基-咔唑。

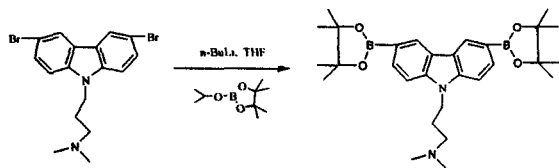
3-溴-N-胺基取代咔唑中取代基包括：N,N-二甲基胺丙基，N,N-二甲基胺乙基，N,N-二甲基胺己基，N,N-二乙基胺乙基等，但不限于此。



实施例 38 N-胺基取代-3,6-二硼酸酯咔唑的制备

以制备 3,6-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼酸酯)-N,N-二甲基胺丙基-咔唑为例予以说明

在三口烧瓶中加入 3,6-二溴-N,N-二甲基胺丙基-咔唑 4 克 (10 毫摩尔)、四氢呋喃 80 毫升。将反应液冷却至 -78℃，缓慢滴加正丁基锂 (2M) 24 毫升 (48 毫摩尔)，在 -78℃ 下继续搅拌 2 小时。然后一次性加入 2-异丙氧基-(4,4,5,5-四甲基)-1,3,2-乙二氧基硼酸酯 25 毫升 (123 毫摩尔)，在 -78℃ 搅拌 2 小时。将温度升至室温反应 36 小时后，用乙醚萃取，饱和食盐水洗涤 4 次、用无水硫酸镁干燥。蒸馏除去溶剂，产物用乙酸乙酯/石油醚 (1:9) 为洗脱剂柱层析提纯，得白色晶体，产率 45%。¹H NMR 和 GC-MASS 测试表明为目标产物。

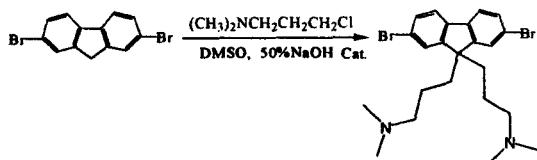


实施例 39: 9 位带有含胺基功能团侧链的二溴茈的制备

以制备 2, 7-二溴 - 9, 9-双 (N,N-二甲基胺丙基) 茈为例予以说明。

在 250mL 三口瓶中分别加入 60ml DMSO、4g (12 m mol) 2,7 -二溴茈、80 mg 四丁基溴化铵, 搅拌均匀后滴加入 4mL 50% NaOH 水溶液, 继续反应 30 min, 然后滴加入 10mL 已经用 NaOH 中和过的含有 6g (38 m mol) N,N-二甲基氯丙胺盐酸盐的水溶液。反应 6 h 后, 向反应体系中加入 50ml 水, 溶解掉反应中生成的盐后, 用 300 mL 乙醚分三次萃取反应液, 有机相用饱和食盐水洗涤三次后, 用无水硫酸钠干燥, 减压蒸出溶剂, 粗产物在甲醇和水的混合溶剂中重结晶后得到白色针状固体, 产率 51%。¹HMR 和 ¹³CNMR 测试表明为目标产物 2, 7 -二溴 - 9, 9-双 (N,N-二甲基胺丙基) 茈。

2, 7-二溴-9, 9-二胺基取代茈中取代基包括: N,N-二甲基胺丙基, N,N-二甲基胺乙基, N,N-二甲基胺己基, N,N-二乙基胺乙基等, 但不限于此。

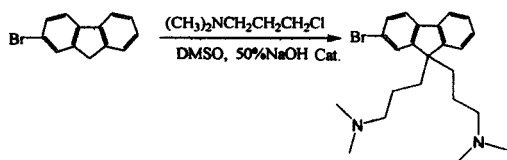


实施例 40: 9 位带有含胺基功能团侧链的单溴茈的制备

以制备 2-溴-9, 9-双 (N,N-二甲基胺丙基) 茈为例予以说明。

在 250mL 三口瓶中分别加入 60ml DMSO、3g (12 m mol) 单溴茈、80 mg 四丁基溴化铵, 搅拌均匀后滴加入 5mL 50% NaOH 水溶液, 继续反应 30 min, 然后滴加入 10mL 已经用 NaOH 中和过的含有 6g (38 m mol) N,N-二甲基氯丙胺盐酸盐的水溶液。反应 6 h 后, 向反应体系中加入 50ml 水, 溶解掉反应中生成的盐后, 用 300 mL 乙醚分三次萃取反应液, 有机相用饱和食盐水洗涤三次后, 用无水硫酸钠干燥, 减压蒸出溶剂, 粗产物在甲醇和水的混合溶剂中重结晶后得到白色针状固体, 产率 48%。¹HMR 和 ¹³CNMR 测试表明为目标产物 2 -二溴 - 9, 9-双 (N,N-二甲基胺丙基) 茈。

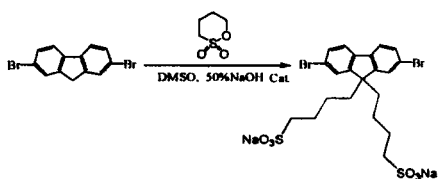
2 -二溴-9, 9-二胺基取代茈中取代基包括: N,N-二甲基胺丙基, N,N-二甲基胺乙基, N,N-二甲基胺己基, N,N-二乙基胺乙基等, 但不限于此。



实施例 41： 9 位带有含磺酸基功能团侧链的二溴茚制备

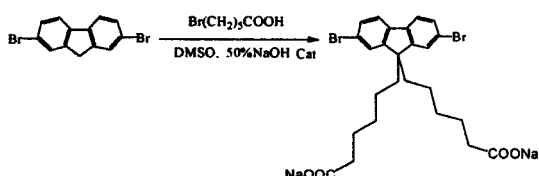
以制备 2,7-二溴-9,9-双（磺酸钠丁基）茚为例予以说明。

在 500ml 三口瓶中，把 15g 二溴茚溶于 45ml DMSO 中。再加入 1.2g 四丁基溴化胺和 15ml 50% 的 NaOH 水溶液。溶液很快变为橙红色，呈凝胶态，加热后反应 1 小时。把 18g 1,4-Butanesultone 和 15ml DMSO 用恒压漏斗滴入三口瓶中，大约一小时滴完。反应一天后，停止搅拌，反应结束。在三口瓶中加入少量丙酮后，抽滤。抽滤后得到的固体在丙酮和水的混合溶剂中重结晶后得到白色固体，最后将得到的产物真空干燥，产率：73%。¹H NMR 和 ¹³C NMR 测试表明为目标产物 2,7-二溴-9,9-双（磺酸钠丁基）茚。2,7-二溴-9,9-二磺酸基取代茚中取代基包括：磺酸钠丙基，磺酸钾丙基，磺酸钠丁基，磺酸钾丁基等，但不限于此。



实施例 42： 9 位带有含羧酸基功能团侧链的二溴茚制备

以制备 2,7-二溴-9,9-双（羧酸钠戊基）茚为例予以说明。在 500ml 三口瓶中，把 15g 二溴茚溶于 45ml DMSO 中。再加入 1.2g 四丁基溴化胺和 15ml 50% 的 NaOH 水溶液。溶液很快变为橙红色，呈凝胶态，加热后反应 1 小时。慢慢加入过量的 6-溴代己酸，反应在常温下搅拌一天后，停止搅拌，加入大量丙酮，滤出生成的沉淀，将粗品在水和丙酮的混合溶剂中重结晶后即得目标产物。

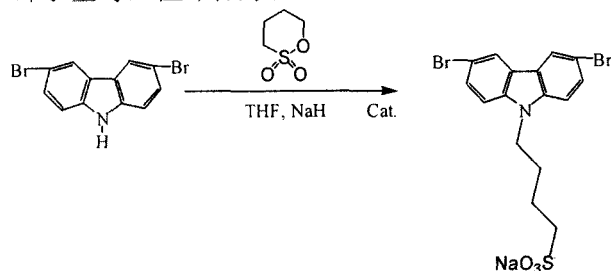


实施例 43： 带有含磺酸基功能团侧链的二溴呋唑的制备

以制备 3,6-二溴-N-4-磺酸钠基丁基呋唑为例予以说明。在氮气保护下，于 250 毫升烧瓶中加入 60% 的氢化钠（1.104 克，27.6 毫摩尔）和 25 毫升四氢呋喃，边搅拌边滴加溶于 25 毫升四氢呋喃的

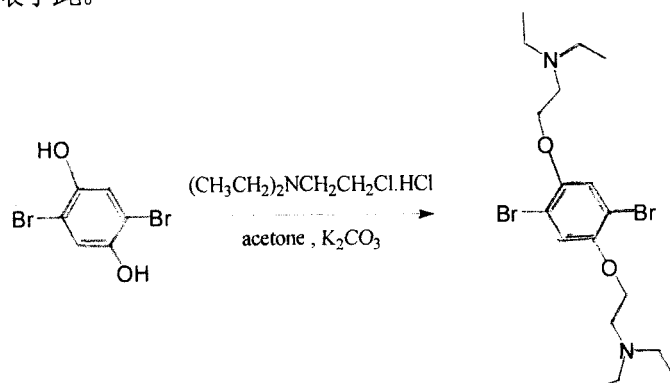
3, 6-二溴吡啶（5 克，15.4 毫摩尔）溶液，此时有小气泡生成，溶液也由灰白色变淡绿色，常温搅拌一段时间后，将反应温度升至溶液回流，加入过量的 1, 4-Butanesultone，在回流下反应 24 小时，结束反应。将反应液过滤后得到的沉淀在水中重结晶后即得目标产物。

含磺酸基功能团侧链的二溴吡啶的侧联取代基包括：磺酸钠丙基，磺酸钾丙基，磺酸钠丁基，磺酸钾丁基等，但不限于此。



实施例 44：带有含胺基功能团侧链的对二溴苯的制备

以制备 2, 5-双（3-[N,N-二乙基胺基]-1-氧丙基-1, 4-二溴苯为例予以说明。按“大分子”（Macromolecules）30（1997）7686 公开的方法制备 2, 5-双（3-[N,N-二乙基胺基]-1-氧丙基-1, 4-二溴苯。500ml 的园底烧瓶中，加入的无水碳酸钾（72g, 521mmol），2-氯三乙胺盐酸盐（22.56g, 131mmol）以及 300ml 的丙酮，边搅拌边通氮气鼓泡 15 分钟后，加入 2, 5-二溴氢化醌（15g, 56mmol），继续氮气鼓泡 15 分钟后，加热回流两天。加入 300ml 的水溶去反应体系中的盐，用乙醚萃取生成的产物，萃取后的有机相用氢氧化钠稀溶液，水以及盐水系过后，无水硫酸镁干燥，蒸去溶剂，残余物用甲醇和水重结晶，得到产物。¹HMR, ¹³C NMR, 及元素分析表明所得为目标产物 2, 5-双（3-[N,N-二乙基胺基]-1-氧丙基-1, 4-二溴苯。带有含胺基功能团侧链的对二溴苯中带胺基的侧链包括 N,N-二甲基胺丙基、N,N-二甲基胺乙基、N,N-二甲基胺己基、N,N-二乙基胺乙基等，但不限于此。



六）通过如下实施例对含极性基团的电磷光聚合物合成作进一步说明，但本发明将不限于所列之例

实施例 45：侧链带有胺基功能团的聚合物制备

取 9, 9-二取代-2, 7-芴二硼酸酯 1 毫摩尔、带有胺基的二溴化合物单体 0.9 毫摩尔, 0.01 毫摩尔带有胺基的单溴芴和适量(0.0001-0.1 毫摩尔) 的含金属配合物单体。在氮气保护下溶于 20 毫

升甲苯和四氢呋喃的混合溶剂中，三苯基磷钡 7-8 毫克，2M 碳酸钠水溶液 5 毫升。混合物加热至回流，搅拌反应 48 小时。将反应混合物冷却，在搅拌下慢慢倾入 1 升甲醇溶液中，过滤，收集沉淀出的粉末状或纤维状聚合物。用 300 毫升甲醇洗涤，干燥。然后溶于 150 毫升甲苯中，采用硅胶柱层析，用甲苯/THF 作洗脱剂提纯。浓缩洗脱液，在搅拌下慢慢倾入 1 升甲醇溶液中，过滤出沉淀物，在真空下干燥得共聚物。

实施例 46：侧链带有季铵盐基功能团的聚合物的制备

取带有胺基的聚合物 100mg，加入 40ml 的 THF 及 10ml 的 DMSO 后再加入过量的溴乙烷或碘甲烷，反应体系在 50℃下反应 5 天，减压蒸馏除去大部分的 THF 及未反应完全的溴乙烷或碘甲烷，加入 80ml 的乙酸乙酯或丙酮沉淀产物，离心分离并用氯仿、四氢呋喃洗涤后在 50℃下真空干燥得到产物。

实施例 47：侧链带有磺酸盐基功能团的聚合物的制备

带有磺酸基的二溴化合物单体 5 毫摩尔、1, 4-二苯硼酸酯 4.5 毫摩尔、适量的(0.0005-0.5 毫摩尔)的含金属配合物单体、25mg 醋酸钡，溶于 50mlDMF、80mlPH=10 的缓冲溶液中，反应在 Ar 气保护下，回流 3 天。然后冷却到室温，将反应液在丙酮中沉淀，粗品溶于水后，用截止分子量为 3500 的膜透析三天。然后再在丙酮中沉淀真空干燥后得到灰白色固体产物。

实施例 48：侧链带有羧酸盐基功能团的聚合物的制备

带有羧酸基的二溴化合物单体 5 毫摩尔、1, 4-二苯硼酸 < 4.5 毫摩尔、适量(0.0005-0.5 毫摩尔)的含金属配合物单体。25mg 醋酸钡，溶于 50mlDMF、80mlPH=10 的缓冲溶液，反应在 Ar 气保护下，回流 3 天。然后冷却到室温，将反应液在丙酮中沉淀，粗品溶于水后，用截止分子量为 3500 的膜透析三天。然后再在丙酮中沉淀真空干燥后得到灰白色固体产物。

侧链带有胺基功能团的超支化聚合物制备

实施例 49 侧链带胺基功能团的咪唑类含铈配合物的超支化聚合物制备

在 250ml 三口烧瓶中加入 N-胺基取代-3, 6-二硼酸酯咪唑(3, 6-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼酸酯)-N,N-二甲基胺丙基-咪唑) 5 毫摩尔、带有胺基的二溴化合物单体 (3, 6-二溴-N-2-N,N-二甲基胺丙基-咪唑) < 4.5 毫摩尔和适量(0.0005-0.5 毫摩尔)的三环配合物单体、三苯基磷钡 70 毫克。在氮气保护下注入甲苯 30 毫升、相转移催化剂 (ALIQAT 336) 2 毫升、碳酸钠水溶液 (2M) 20 毫

升。混合物加热至回流，搅拌反应 48 小时。然后依次加入 0.5 克苯硼酸、1 毫升溴苯封端，再分别继续反应 18 小时。将反应混合物冷却，在搅拌下缓慢倾入甲醇 1 升中。过滤、收集沉淀出的粉末状或纤维状聚合物。用甲醇洗涤、干燥。产物用硅胶柱层析，甲苯/THF 作洗脱剂提纯。浓缩洗脱液，在搅拌下慢慢倾入 1 升甲醇中。过滤、真空干燥得共聚物。

实施例 50 侧链带胺基功能团的卟啉铂超支化聚合物制备

取 9,9-二取代-2,7-茚二硼酸酯 5 毫摩尔、带有胺基的二溴茚单体 < 4.5 毫摩尔和适量 (0.0005-0.5 毫摩尔) 的含卟啉铂配合物单体 (2,7,12,17-四溴-(5,10,15,20-四苯基)-卟啉铂以不同的配比在氮气保护下溶于 60 毫升甲苯和四氢呋喃的混合溶剂中，加入三苯基磷钼 40-50 毫克，2M 碳酸钠水溶液 20 毫升。混合物加热至回流，搅拌反应 48 小时。然后分别加入 0.2 克 9,9-二取代-2-茚单硼酸酯、5 毫升溴苯封端，再分别继续反应 18 小时。将反应混合物冷却，倾入甲醇溶液中、过滤，收集沉淀出的粉末状或纤维状聚合物。在真空下干燥得共聚物。

以下示例为对本发明所提出的发光材料所制作器件与特性之说明，但本发明将不限于所列之例。

五) 聚合物电致发光器件的制备

实施例 51 ITO 玻璃经过超声波清洗后，用氧等离子处理，ITO 玻璃的方块电阻为 $10\ \Omega/\square$ 。空穴注入层聚合物为 PEDT 或 PVK，发光层采用以上所合成聚合物，还可以增加电子传输层。发光聚合物可以与电子传输材料共混如 PBD。空穴注入层和聚合物发光层均采用旋涂的方式制作。阴极电极分别采用金属钡，铝和金等。在 ITO 和金属电极间施加正偏压的情况下器件发光。表 1 给出了分别以钡或铝为接触阴极，以下列含极性基团电磷光聚合物为发光层的各种器件的发光性能，其中外量子效率的数据对应发光亮度为 $100\ \text{cd/m}^2$ 。这些含极性基团电磷光聚合物分别为：聚 [9,9-二 (N,N-二甲基胺丙基) 茚-alt-9,9-二 (n-辛基) 茚-co-3,6- (11,13-二酮-14-三氟-十四烷基)-吡嗪铱 (苯基-异喹啉)] (PFN-IrIQp) (P1)、聚 [9,9-二 (N,N-二甲基胺丙基) 茚-alt-9,9-二 (n-辛基) 茚-co-3,6- (11,13-二酮-14-三氟-十四烷基)-吡嗪铱 (苯基-异喹啉)] 甲基溴季胺盐 (PFN⁺BrIrIQp) (P2)、聚 [9,9-二 (N,N-二甲基胺丙基) 茚-alt-9,9-二 (n-辛基) 茚-co-铱 (苯基吡啶)] (PFN-PpyIrPpy) (P3)、聚 [9,9-二 (N,N-二甲基胺丙基) 茚-alt-N-己基吡嗪-co-铱 (苯基吡啶)] (PFN-CzIrPpy) (P4)、聚 [9,9-二 (N,N-二甲基胺丙基) 茚-alt-9,9-二 (n-辛基) 茚-co-铱 (萘基吡啶)] (PFN-Ir1-Npy)

(P5)、聚[N-(N,N-二甲基胺丙基) 吡啶-co-铱(甲基-苯基吡啶)] (PCzN-IrmPpy) (P6)、聚 [9, 9-二(双(丁基磺酸钠) 芴-alt-9, 9-二辛基芴-co-铱(萘基吡啶))] (PFSO₃Na-IrNPY) (P7)、聚[9, 9-二(N,N-二甲基胺丙基) 芴-alt-9, 9-二(n-辛基) 芴-co-2, 7, 12, 17-(5, 10, 15, 20-四苯基)-卟啉铂] (PFN-TPPt) (P8)、聚[9, 9-二(N,N-二甲基胺丙基) 芴-alt-9, 9-二(n-辛基) 芴-co-四苯基联吡啶铱氯化物] (PFN-Re) (P9)。

表 1 分别以钡或铝为阴极的含极性基团电磷光聚合物器件的发光性能*

发光层	阳极缓冲层	阴极	起亮电压 (伏特)	外量子效率 (%)	最大亮度 (毫/平方米)
PNCzN-IrmPpy-1 (绿光)	PVK	铝	5.8	0.10	646
参考例	PVK	钡/铝	8.6	0.05	49
PCzN-IrmPpy-1					
PFN-IrIqP-05 (红光)	PVK	铝	15	1.6	200
参考例	PVK	钡/铝	13	1.8	190
PFN-IrIqP-05					
PFN-Ir1-Npy-1 (红光)	PVK	铝	14	0.7	146
参考例	PVK	钡/铝	15	0.8	150
PFN-Ir1-Npy-1					
PFN-CzIrPpy-1 (黄光)	PVK	铝	20	0.2	360
参考例	PVK	钡/铝	22	0.12	67
PFN-CzIrPpy-1					
PFN-PpyIrPpy-2 (橙红)	PVK	铝	12	0.43	252
参考例	PVK	钡/铝	12	0.45	229
PFN-PpyIrPpy-2					
PFN ⁺ Br ⁻ -IrIqP-05 (红光)	PVK	铝	5.5	0.69	246
参考例	PVK	钡/铝	6.6	0.19	123
PFN ⁺ Br ⁻ -IrIqP-05					
PFN-TPPt-5 (红光)	PVK	铝	18	0.23	18
参考例	PVK	钡/铝	22	0.25	19
PFN-TPPt-5					

*器件结构分别为 IT0/PEDOT/PVK/P1-P8/Ba/Al 或 IT0/PEDOT/PVK/P1-P8/Al

由表 1 可以看出，直接用高功函数铝为阴极、含极性基团电磷光聚合物为发光层器件的性能达到或超过相应低功函数金属钡作阴极的器件性能，具体数据可参见图 3-5。

表 2 给出了分别以钡或金为接触阴极，基于上述含极性基团电磷光聚合物器件的发光性能。

表 2 以钡或金为阴极的含极性基团电磷光聚合物器件的发光性能*

发光层	阳极缓冲层	阴极	起亮电压 (伏特)	外量子效率 (%)	最大亮度 (cd/平方米)
PFN-PpyIrPpy10 (红光)	PVK	金	15.6	0.57	500
参考例 PFN-PpyIrPpy10	PVK	钡/铝	10.0	0.46	391
PFN ⁺ Br ⁻ -PpyIrPpy10 (红光)	PVK	金	12.0	0.02	47
参考例 PFN ⁺ Br ⁻ -PpyIrPpy10	PVK	钡/铝	14.5	0.02	50
PFN-IriQp-1 (红光)	PVK	金	15.0	1.6	361
参考例 PFN-IriQp-1	PVK	钡/铝	13.0	1.8	190
PFSO ₃ Na-Ir1-NPy-1 (红光)	PVK	金	14.0	0.2	58
参考例 PFSO ₃ Na-Ir1-NPy-1	PVK	钡/铝	12.3	0.3	85

*器件结构: ITO/PEDOT/PVK/P1-P7/Ba/Al 或 ITO/PEDOT/PVK/P1-P7/Au

由表 2 可以看出, 直接用高功函数金为阴极、含极性基团电磷光聚合物为发光层器件的性能达到或超过相应低功函数金属钡为阴极的器件性能, 具体数据可参见图 6-7。

六) 聚合物作阴极界面修饰材料

以聚 [9, 9-二 (N,N-二甲基胺丙基) 芴-alt-9, 9-二 (n-辛基) 芴-co-3, 6- (11, 13-二酮-14-三氟-十四烷基) -咪唑铈 (苯基-异喹啉)] 共聚物 (PFN-IriQp) (P1) 举例说明. 在发光层上旋涂含极性基团磷光聚合物 (P1) 甲醇溶液作为阴极界面修饰层, 在界面层 (P1) 上真空蒸镀覆盖以铝或金作为复合阴极, 制作聚合物发光二极管. 对比单层结构 (ITO 阳极/发光聚合物/Ba/Al 阴极), 采取多层结构——在发光聚合物和高功函数金属如铝 (或金) 之间旋涂一层含极性基团电磷光聚合物 (P1)【ITO 阳极/发光聚合物/P1/Al (或 Au) 阴极】时, 将使发光效率得以改善。

实施例 52

ITO 导电玻璃, 方块电阻~10 Ω/□, 预切割成 15mm×15mm 方片。依次用丙酮、微米级半导体专用洗涤剂、去离子水、异丙醇超声清洗, 氮气吹扫后置于恒温烘箱备用。使用前, ITO 净片在氧等离子体刻蚀仪中以等离子体轰击 10 分钟。选用 PVK 购自 Aldrich 公司, 以四氟

乙烷配制溶液。PEDOT:PSS 水分散液（约 1%）购自 Bayer 公司。缓冲层以匀胶机（KW-4A）高速旋涂，厚度由溶液浓度与转速决定，用表面轮廓仪（Tritek 公司 Alpha-Tencor500 型）实测监控。成膜后于恒温真空烘箱中驱除溶剂残余、坚膜。

发光聚合物于瓶中称量后，转入氮气保护成膜专用手套箱（VAC 公司），在甲苯中溶解，以 0.45 微米过滤器过滤。聚合物发光层最佳厚度为 70~90 纳米。膜厚用表面轮廓仪测定。将 P1 在甲醇（加入少量乙酸）中溶解，配制成 0.04%、0.2% 两种浓度的溶液。用匀胶机上在发光高分子层上生成一薄层 P1 聚合物，其厚度用 0.04%、0.2% 浓度时分别为 3 和 20 纳米。铝或金电极蒸镀在真空镀膜机中真空度达到 3×10^{-4} Pa 以下时完成。镀膜速率与各层电极之厚度由石英振子膜厚监测仪（STM-100 型, Sycon 公司）实时监控。器件发光区域由掩模与 ITO 交互覆盖的区域确定为 0.15 平方厘米。制备过程均在提供氮气惰性氛围的手套箱内进行器件的电流-电压特性，发光的强度和外量子效率由 Keithley236 电流电压源-测量系统 & 一个经校正的硅光二极管测得。

以聚[2-甲氧基-(5-(2-乙基-己基氧))-1,4-苯乙炔] (MEH-PPV) (P10)、聚[2-(4-(2-乙基-己基氧)苯基)-1,4-苯乙炔] (P-PPV) (P11)、聚[9,9'-二(n-辛基)芴] (PFO) (P12)、聚[9,9'-二(n-辛基)芴-co-4,7-噻吩-2,1,3-苯并噻二唑] (PFO-DBT) (P13)、聚[9,9'-二(n-辛基)芴-co-铱(1-萘基吡啶)] (PF-Ir1-NPy) (P14) 等为发光层，以含极性基团磷光聚合物 (P1-P9) 为阴极修饰层，分别以高功函数金属铝或金作阴极，制备了一系列发光二极管。在制作多层器件的过程当中，待上一层聚合物薄膜充分干燥后，再以旋转涂布的方式生长其它功能层薄膜。对厚度小于 5nm 的薄膜，通过轮廓仪和紫外-可见光吸收测量进行拟合确定。表 3 给出了分别以铝或金为阴极，以含极性基团电磷光聚合物薄层为界面修饰层，以上述发光聚合物 (P10-P14) 为发光层的器件性能，同时也给出直接以高功函数金属铝或金为阴极的器件性能作为参照例。表 4 给出以含离子基团磷光聚合物修饰阴极界面的器件发光性能。

表 3 含极性基团磷光聚合物修饰阴极界面的器件发光性能*

发光层	界面修饰层	阴极	起亮电压 (伏特)	外量子效率 (%)	最大亮度 (毫/平方米)
MEH-PPV (桔红光)	PFN-IrIQp-05	铝	2	0.18	2400

参照例 MEH-PPV	—	铝	3	0.01	16
P-PPV (绿光)	PFN-IrIQp-05	铝	3	5.7	9650
参照例 P-PPV	—	铝	5	0.5	315
PFO (兰光)	PFN-IrIQp-05	铝	5	0.8	1060
参照例 PFO	—	铝	11	0.13	430
PF-Ir1-NPy-1 (红光)	PFNIrIQp-05	铝	4	2.8	1077
参照例 PF-Ir1-NPy-1	—	铝	8	0.1	48
P-PPV	PFN-Re-5	铝	5	4.46	2302
参照例 P-PPV	—	铝	5	2.82	2000
PFO-DBT-15 (红光)	PFN-Re-5	铝	6	1.2	550
参照例 PFO-DBT-15	—	铝	7	0.78	530
PFO-DBT-15	PFN-IrIQp-1	金	10	1.2	1052
参照例 PFO-DBT-15	—	金	17	0.06	30
P-PPV (绿光)	PFN-PpyIrPpy-10	金	5	1.7	12602
参照例 P-PPV	—	金	6	0.003	26
PFO (兰光)	PFN-IrIQp-1	金	10	0.52	617
参照例 PFO	—	金	18	0.02	25

*器件结构: ITO/PEDOT/P10-P14/P1(或 P3、P9)/Al 或 ITO/PEDOT/P10-P14/(或 P3、P9)/Au

由表 3 可以看出, 以高功函数铝或金作阴极、含极性基团电磷光聚合物 (P1、P3、P9) 为界面修饰层, 发光聚合物 (P10-P14) 为发光层器件的性能显著增强 (对照直接以高功函数金属为阴极的参照例), 具体数据可参见图 8、图 11-12。

表 4 含离子基团磷光聚合物修饰阴极界面的器件发光性能*

发光层	电子注入层	阴极	起亮电压 (伏特)	外量子效率 (%)	最大亮度 (毫/平方米)
-----	-------	----	--------------	--------------	-----------------

MEH-PPV (桔红光)	PFN^+Br^- -IrIQp-05	铝	3	0.4	2358
参照例 MEH-PPV	—	铝	6	0.005	44
P-PPV (绿光)	PFN^+Br^- -IrIQp-05	铝	3	3.4	11000
参照例 P-PPV	—	铝	5	0.02	178
PFO (兰光)	PFN^+Br^- -IrIQp-05	铝	6	1	920
参照例 PFO	—	铝	13	0.08	249
PF-Ir1-NPy-1 (红光)	$\text{PFSO}_3\text{Na-Ir1-NPy-1}$	铝	5	3.8	1060
参照例 PF-Ir1-NPy-1	—	铝	8	0.1	48
MEH-PPV	$\text{PFSO}_3\text{Na-Ir1-NPy-1}$	铝	3	0.6	—
参照例 MEH-PPV	—	铝	3	0.01	16
P-PPV (绿光)	$\text{PFSO}_3\text{Na-Ir1-NPy-1}$	铝	4	0.8	1115
参照例 P-PPV	—	铝	5	0.5	315
PFO (兰光)	$\text{PFSO}_3\text{Na-Ir1-NPy-1}$	铝	5	1.9	4500
参照例 PFO	—	铝	11	0.13	430
PFO-DBT-15 (红光)	PFN^+Br^- -IrIQp-05	金	9	0.9	918
参照例 PFO-DBT-15	—	金	17	0.06	30
P-PPV (绿光)	$\text{PFSO}_3\text{Na-Ir1-NPy-1}$	金	14	0.13	362
参照例 P-PPV	—	金	6	0.003	26
PFO (兰光)	$\text{PFSO}_3\text{Na-Ir1-NPy-1}$	金	15	0.21	231
参照例 PFO	—	金	18	0.02	25

*器件结构: ITO/PEDOT/P11-P14/P2(或P7)/Al 或 ITO/PEDOT/P11-P14/P2(或P7)/Au

由表 4 看出, 以高功函数铝或金作阴极、含离子基团磷光聚合物为界面修饰层, 以上述发光聚合物 (P10-P14) 为发光层器件的性能显著增强 (对照直接以高功函数金属为阴极的参照例), 见图 9—10。

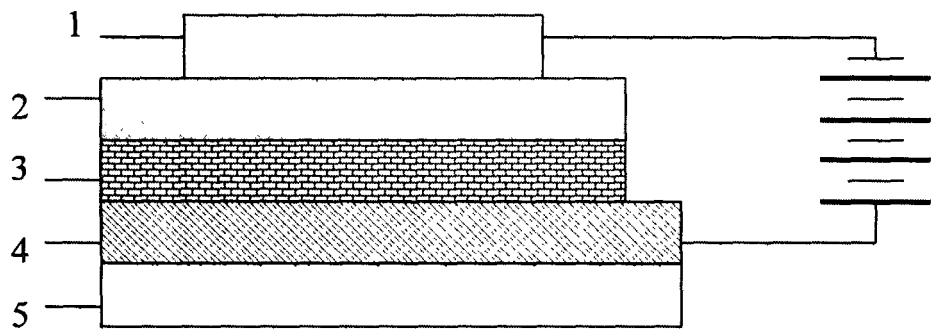


图 1

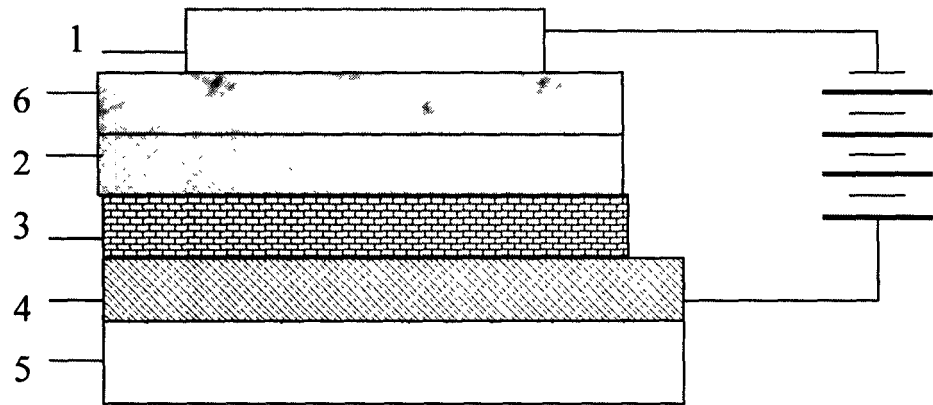


图 2

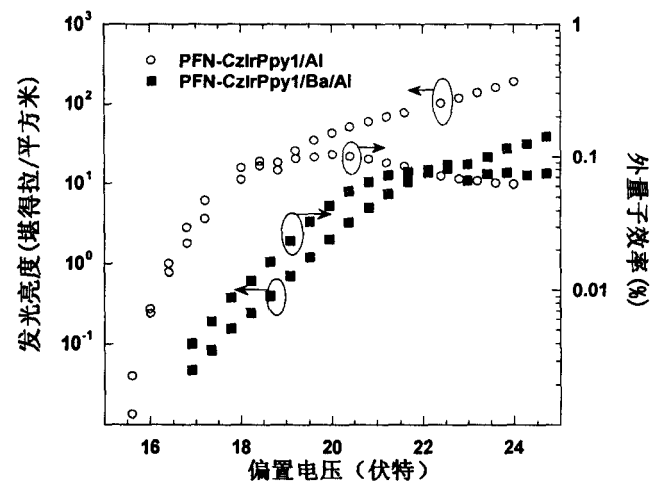


图 3

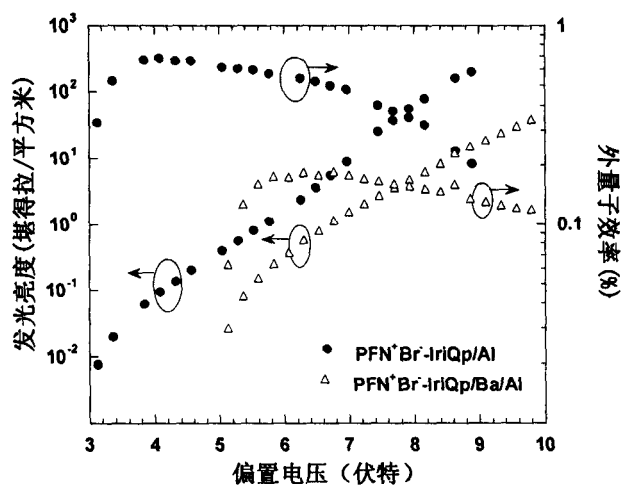


图 4

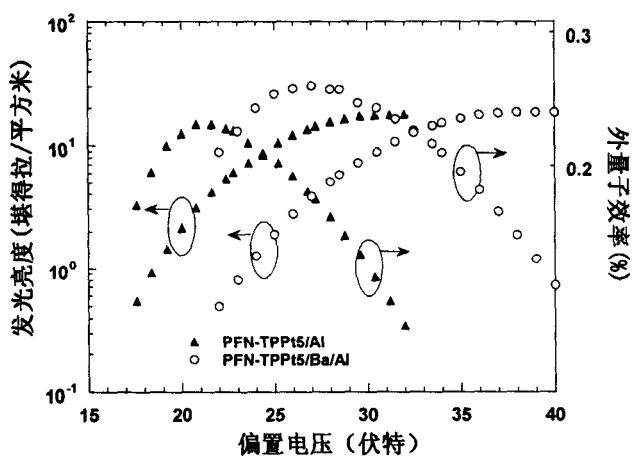


图 5

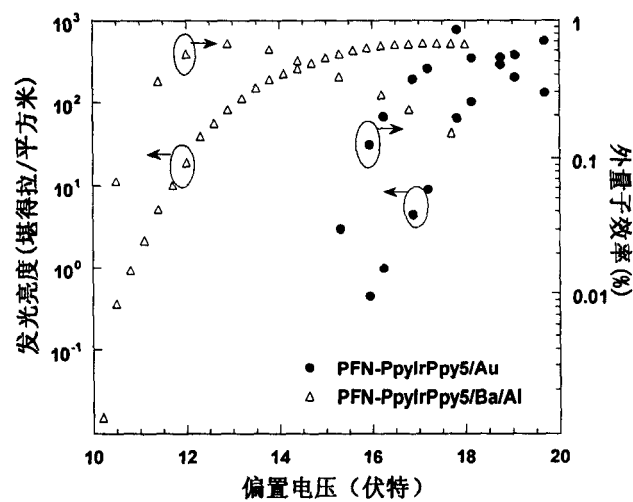


图 6

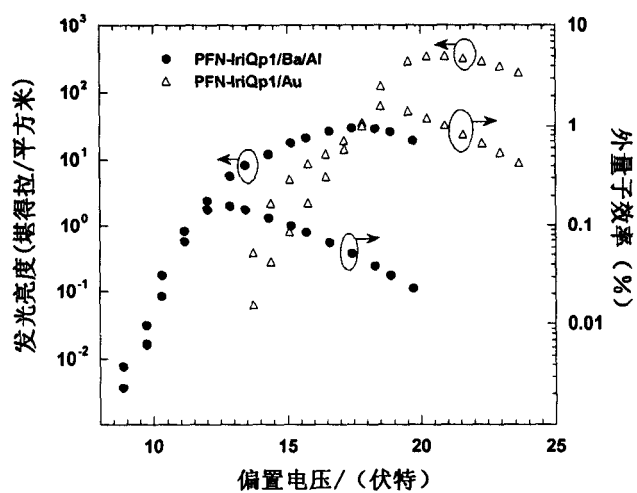


图 7

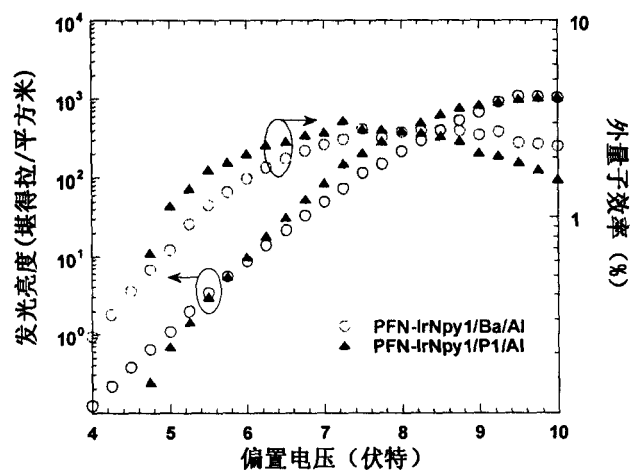


图 8

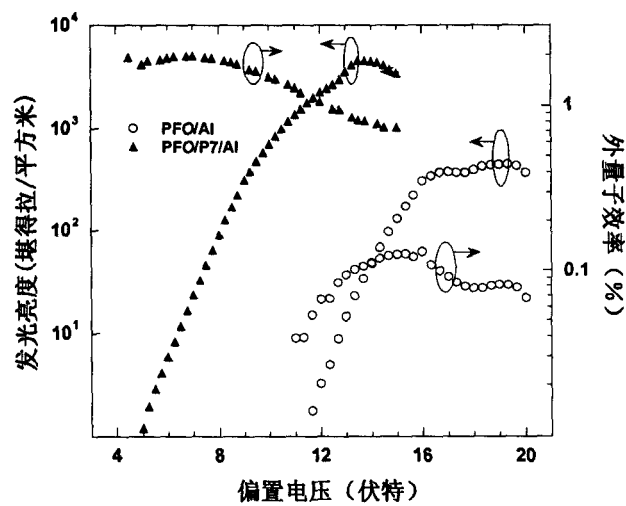


图 9

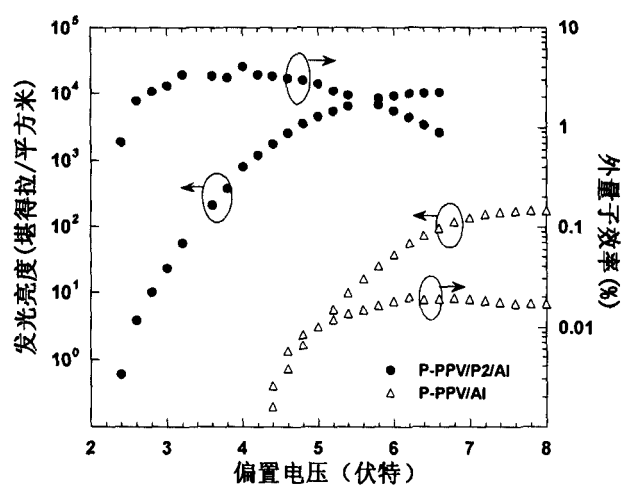


图 10

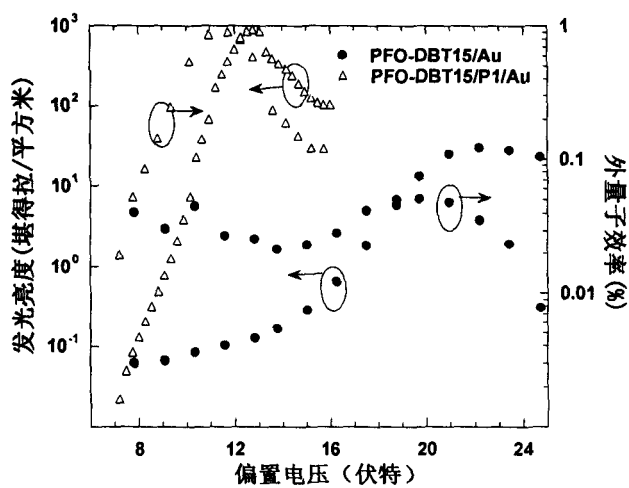


图 11

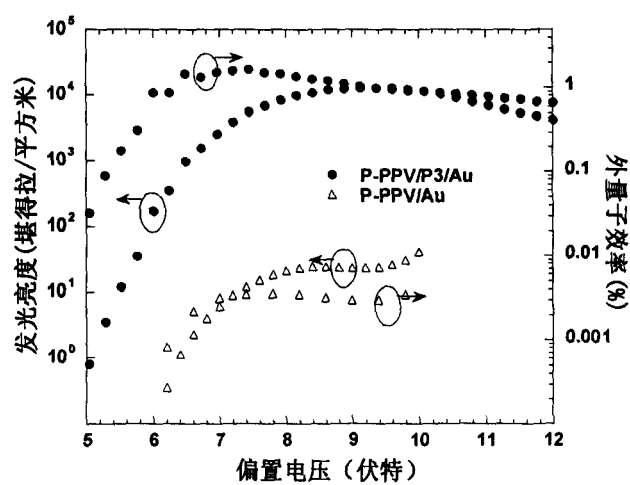


图 12

专利名称(译)	含极性基团电磷光共轭聚合物及其应用		
公开(公告)号	CN1974709A	公开(公告)日	2007-06-06
申请号	CN200610036221.X	申请日	2006-06-30
[标]申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
[标]发明人	杨伟 张勇 王磊 许运华 彭俊彪 曹镛		
发明人	杨伟 张勇 王磊 许运华 彭俊彪 曹镛		
IPC分类号	C09K11/06 H01L31/055		
CPC分类号	Y02E10/50 Y02E10/52		
代理人(译)	何淑珍		
其他公开文献	CN1974709B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及含极性基团电磷光共轭聚合物及其应用。所述共轭聚合物由共轭结构单元和金属配合物组成，其中，部分共轭单元中含有极性基团或离子基团侧链。所述共轭聚合物除具有发光功能外，还有优异的阴极界面修饰特性，可以直接用高功函数的各种性质稳定金属为阴极，性能达到或超过常用低功函数金属阴极器件。用其超薄膜来修饰高功函数阴极金属和各种发光波长的有机电致发光材料界面，可使光电器件不受金属阴极功函数的影响，得到与低功函数金属阴极相同或更高的量子效率。采用本发明的共轭聚合物可以开发具有各种结构和功能的多层器件，应用于有机/高分子发光器件、信息显示和太阳能光伏电池技术中。

