

[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] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02817358.9

[43] 公开日 2004 年 12 月 1 日

[11] 公开号 CN 1551895A

[22] 申请日 2002.8.29 [21] 申请号 02817358.9

[30] 优先权

[32] 2001.9.4 [33] DE [31] 10143353.0

[86] 国际申请 PCT/EP2002/009628 2002.8.29

[87] 国际公布 WO2003/020790 德 2003.3.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.4

[71] 申请人 科文有机半导体有限公司

地址 德国法兰克福

[72] 发明人 海因里希·贝克尔 凯文·特雷彻
胡贝特·施普赖策 奥雷利·法尔寇
菲利普·施特塞尔 阿尔内·比辛
阿米尔·帕哈姆 贝恩德·施罗德

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 9 页 说明书 43 页

[54] 发明名称 包含螺二苈单元的共轭聚合物及其
应用

[57] 摘要

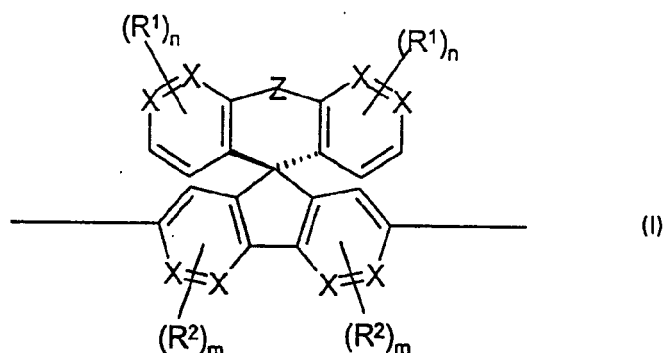
本发明涉及一种包括螺二苈单元的新型共轭聚
合物及其在光电器件中的应用，优选在例如基于聚
合物有机发光二极管的显示器中的应用。

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

1. 一种共轭聚合物，其包括下式(I)的单元和一个或多个选自如下组的单元：

5

10



组1：能显著增加聚合物的空穴注入或传输性质的单元；

组2：能显著增加聚合物的电子注入或传输性质的单元；

组3：包含组1和组2的个别单元的組合的单元；

15

组4：改变发光特性以得到磷光而不是荧光的单元；

其中符号和下标具有以下含义：

X 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为 CH、CR¹或 N；

Z 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为化学单键，
20 CR³R⁴基团、-CR³R⁴-基团、-CR³=CR⁴-基团、O、S、N-R⁵、C=O、
C=CR³R⁴或 SiR³R⁴；

R¹在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为具有1到22个碳原子的直链、支链或环状的烷基链或烷氧基链并且其中一个或多个不相邻碳原子也可被N-R⁵、O、S、-CO-O-、O-CO-O置换，其中一个或多个H原子也可被氟置换；或为具有5到40个碳原子的芳基或芳氧基并且其中一个或多个碳原子也可被O、S或N置换，所述芳基或芳氧基也可被一个或多个非芳族基团R¹取代；或为Cl、F、CN、N(R⁵)₂、N(R⁵)₃⁺，其中两个或多个基团R¹也可一起形成环体系；

R²在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为具有1到22个碳原子的直链、支链或环状的烷基链或烷氧基链并且其中一个或多

个不相邻的碳原子也可被 N-R⁵、O、S、-CO-O-、O-CO-O 置换，其中一个或多个 H 原子也可被氟置换；或为具有 5 到 40 个碳原子的芳基或芳氧基并且其中一个或多个碳原子也可被 O、S 或 N 置换，所述芳基或芳氧基也可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代；或为 CN；

5 R³、R⁴在每次出现时是相同的或不同的，各自为 H、具有 1 到 22 个碳原子的直链、支链或环状的烷基链并且其中一个或多个不相邻的碳原子也可被 N-R⁵、O、S、-CO-O-、O-CO-O 置换，其中一个或多个 H 原子也可被氟置换；或各自为具有 5 到 40 个碳原子的芳基并且其中一个或多个碳原子也可被 O、S 或 N 置换，所述芳基也可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代；或各自为 CN；其中多个相邻的基团 R³ 和/

10 或 R⁴也可一起形成环；

 R⁵在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为 H、具有 1 到 22 个碳原子的直链、支链或环状的烷基链并且其中一个或多个不相邻的碳原子也可被 O、S、-CO-O-、O-CO-O 置换，其中一个或多个 H 原子也可被氟置换；或为具有 5 到 40 个碳原子的芳基并且其中一个或多个碳原子也可被 O、S 或 N 置换，所述芳基也可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代；

15

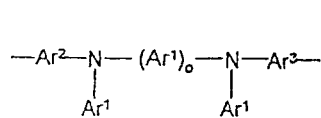
 m 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为 0、1、2 或 3；

20 n 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下分别为 0、1、2、3 或 4；

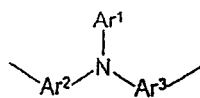
 前提条件是式(I)的重复单元和组 1~4 的单元一起占聚合物中所有重复单元的至少 40%，并且式(I)的重复单元与组 1~4 的单元总数的比为 20:1~1:2。

25

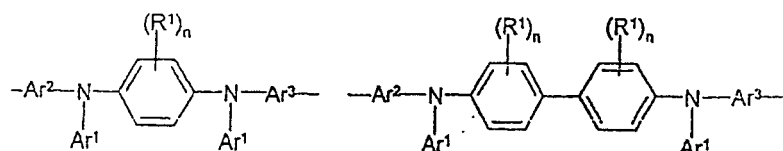
2. 权利要求1的聚合物，其特征在于组1的单元选自下式(II)到 (XIX)的单元：



式 (II)

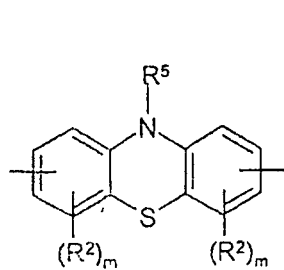


式 (III)

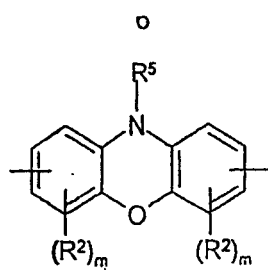


式 (IV)

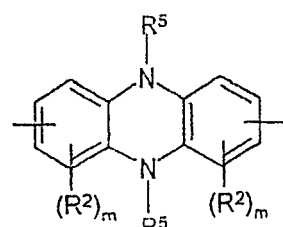
式 (V)



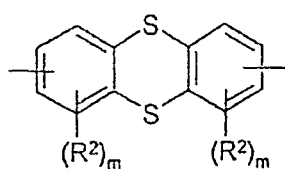
式 (VI)



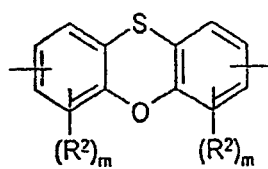
式 (VII)



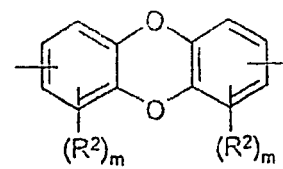
式 (VIII)



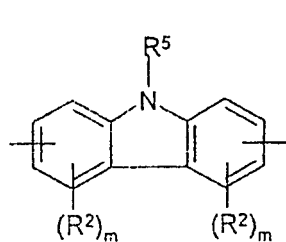
式 (IX)



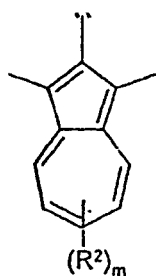
式 (X)



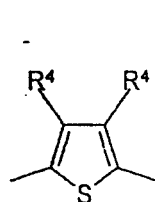
式 (XI)



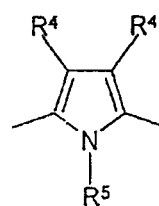
式 (XII)



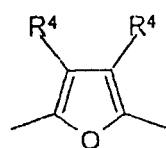
式 (XIII)



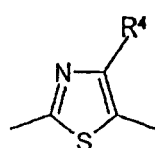
式 (XIV)



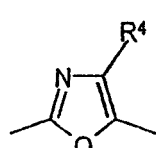
式 (XV)



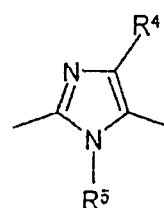
式 (XVI)



式 (XVII)



式 (XVIII)



式 (XIX)

其中符号 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 和下标 n 和 m 与权利要求1的式(I)中定义相同；和

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 在每次出现时是相同的或不同的，为具有2到40个碳原子的芳烃或杂芳烃，其也可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代；

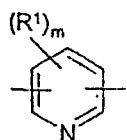
5

o 为1、2或3。

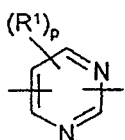
3. 权利要求1和/或2的聚合物，其特征在于组2的单元选自下式(XX)到(XXX)的单元：

10

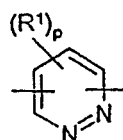
插入 PP50 第二组式和 pp51 第一组式 空 20 行



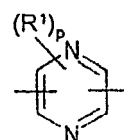
式(XX)



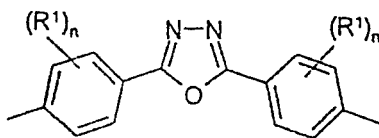
式(XXI)



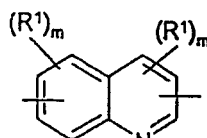
式(XXII)



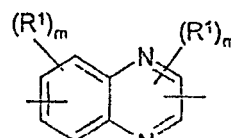
式(XXIII)



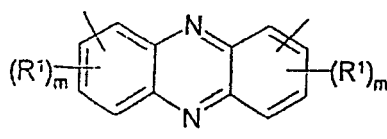
式(XXIV)



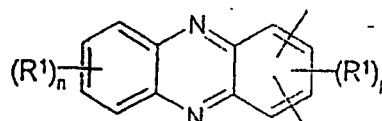
式(XXV)



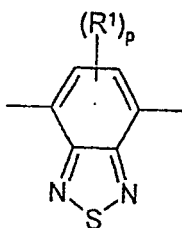
式(XXVI)



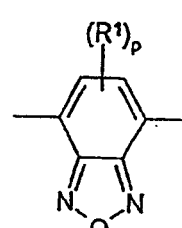
式(XXVII)



式(XXVIII)



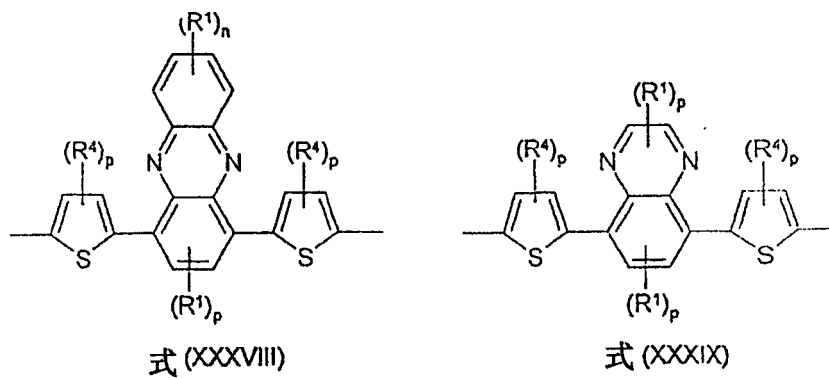
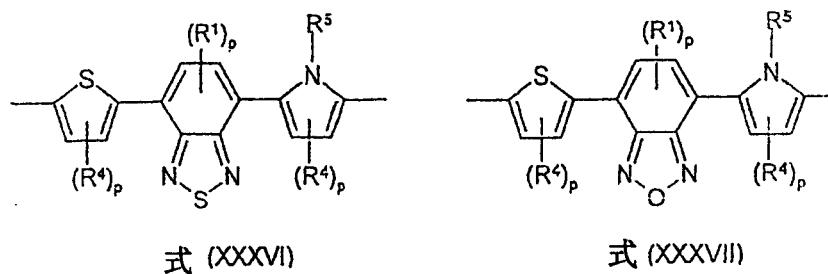
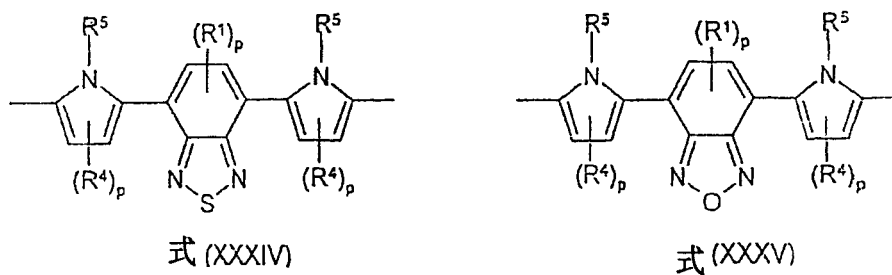
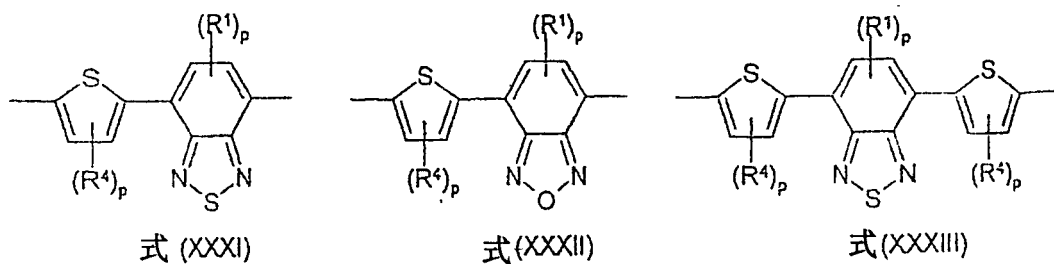
式(XXIX)

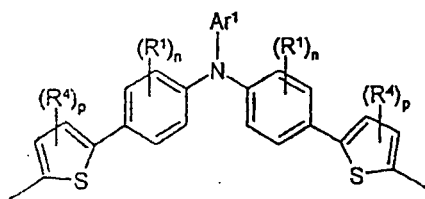


式(XXX)

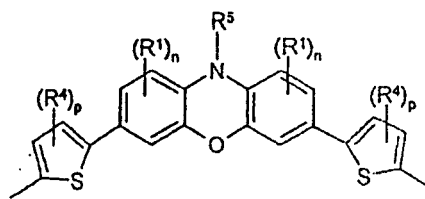
其中符号 R^1 和下标 m 和 n 与权利要求 1 的式(I)中定义相同；和 p 为 0、1 或 2。

4. 权利要求 1-3 一项或多项的聚合物，其特征在于组 3 的单元选自
5 下式(XXXI)到(XXXIX)的单元：

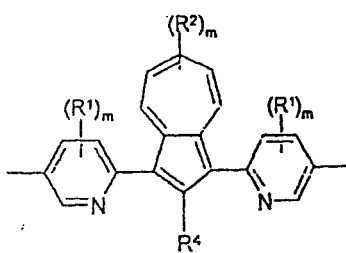




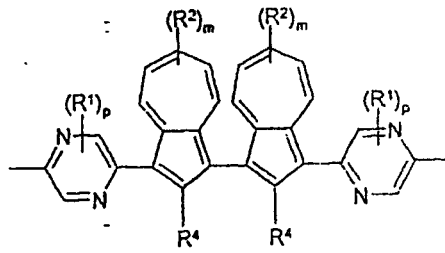
式 (XXXX)



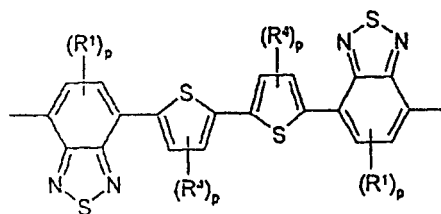
式 (XXXXI)



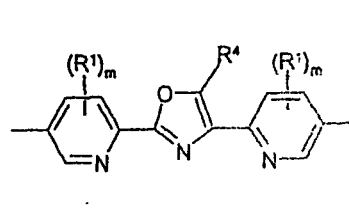
式 (XXXXII)



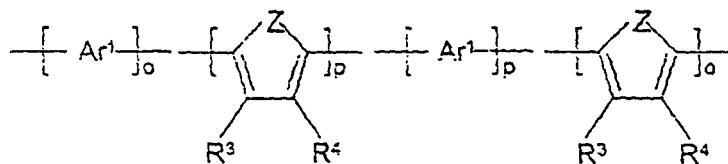
式 (XXXXIII)



式 (XXXXIV)



式 (XXXXV)



式 (XXXXVI)

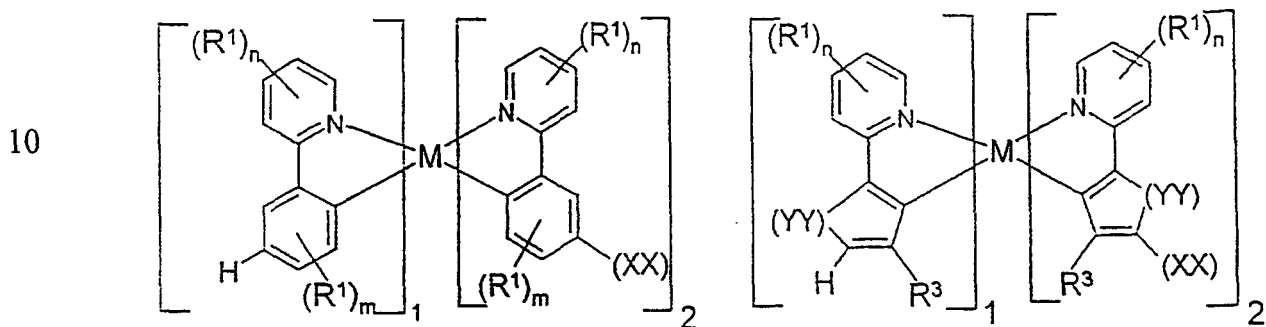
其中符号 Ar^1 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 Z 和下标 m 、 n 和 p 与权利要求1的式(I)中定义相同；和

o 为1、2或3，优选为1或2；

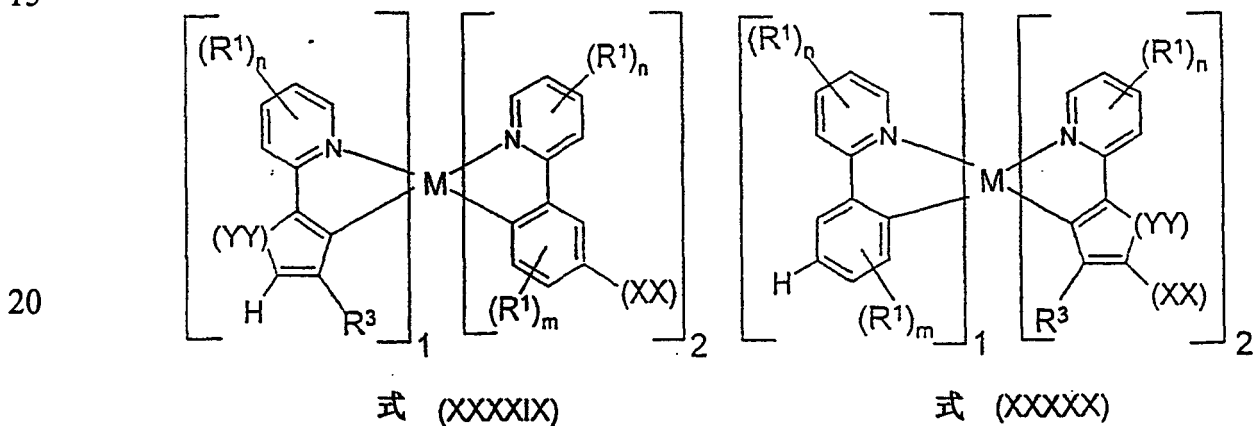
p 为0、1或2，优选为0或1。

5

5. 权利要求1-4一项或多项的聚合物，其特征在于组4的单元选自下式(XXXXVII)到(XXXXX)的单元：



15



其中符号 R^1 、 R^3 和下标 m 和 n 与式(I)中定义相同；和

M 为Rh或Ir；

25

XX 相当于聚合物中的键合点；

YY 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为O、S或Se。

6. 权利要求1-5一项或多项的聚合物，其特征在于其包括式(I)的结构单元和选自组1-4的至少两个基团。

30

7. 权利要求 6 的聚合物，其特征在于存在式(I)的结构单元，和另外存在组 1 和 2、或 1 和 3、或 1 和 4、或 2 和 3、或 2 和 4、或 3 和 4 的单元。

5 8. 权利要求 6 的聚合物，其特征在于存在式(I)的结构单元，和另外存在组 1 和 2 和 3、或 1 和 2 和 4、或 2 和 3 和 4 的结构。

9. 权利要求 1-8 一项或多项的聚合物，其特征在于存在式(I)的结构单元，和另外存在式(II)到(V)的单元及式(XXIV)或(XXVI)到(XXX)的单元。
10

10. 权利要求 1-9 一项或多项的聚合物，其特征在于来自一个组的多于一个的结构单元同时存在。

15 11. 权利要求 1-10 一项或多项的聚合物，其特征在于 $X=C-H$ 或 $C-R^1$ 。

12. 权利要求 1-11 一项或多项的聚合物，其特征在于 Z 表示化学单键。

20

13. 权利要求 1-12 一项或多项的聚合物，其特征在于：

R^1 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为具有 1 到 8 个碳原子的直链或支链的烷基链或烷氧基链；或为具有 6 到 10 个碳原子的芳基，其也被一个或多个非芳族基团 R^1 取代；

25

n 相同或不同，各自为 1 或 2。

14. 权利要求 1-13 一项或多项的聚合物，其特征在于：

R^1 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为具有 1 到 8 个碳原子的直链或支链的烷基链或烷氧基链；或为具有 6 到 10 个碳原子的芳基，其也被一个或多个非芳族基团 R^1 取代；
30

n 相同或不同，各自为 1 或 2。

15. 权利要求 1-14 一项或多项的聚合物，其进一步包括至少一种不属于组 1-4 的另外的芳族结构或其它共轭结构。

5

16. 权利要求 15 的聚合物，其特征在于其包括具有 6 到 40 个碳原子的芳族结构或为芪或双苯乙烯基亚芳基的衍生物，各自可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代。

10

17. 权利要求 15 和/或 16 的聚合物，其特征在于，并入了 1,4-亚苯基、1,4-亚萘基、1,4-或 9,10-亚蒽基、1,6-或 2,7-或 4,9-芘、3,9-或 3,10-菲、2,7-或 3,6-菲、4,4'-亚联苯基、4,4''-亚三联苯基、4,4'-双-1,1'-亚萘基、4,4'-芪或 4,4''-双苯乙烯基亚芳基的衍生物。

15

18. 权利要求 1-17 一项或多项的一种或多种聚合物在 PLED 中，特别是作为电致发光材料的应用。

19. 一种具有一个或多个有源层的 PLED，有源层中的至少一个包括权利要求 1-17 一项或多项所述的一种或多种新型聚合物。

20

20. 一种电子器件，其包括权利要求 1-17 一项或多项所述的一种或多种聚合物。

25

21. 一种有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(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-laser)，其特征在于其包括权利要求 1-17 一项或多项所述的一种或多种聚合物。

30

22. 一种溶液，其在一种或多种溶剂中包括权利要求 1-17 一项或多项所述的一种或多种聚合物。

包含螺二苈单元的共轭聚合物及其应用

5 技术领域

本专利申请涉及新型的共轭聚合物及其在光电装置中的应用，优选在例如基于聚合物有机发光二极管的显示器中的应用。

背景技术

10 对基于聚合物(有机)发光二极管(PLEDs)的显示器和发光元件的商业化已经进行了约 10 年的广泛研究。该开发是以 EP423,283(WO 90/13148)公开的基础开发为基础而完成的。与已被引入市场的低分子量有机发光二极管(OLEDs)相比，正如市售的由 Pioneer 生产的带有“有机显示器”的车载收音机所表明的，PLEDs 仍未引入市场。仍需对这些显示器进行重大的改进以使其具有真正的竞争力或明显优于目前占领市场的液晶显示器(LCDs)。

20 EP-A-0 423 283、EP-A-0 443 861、WO 98 /27136、EP-A-1 025 183 和 WO 99/ 24526 公开了聚亚芳基亚乙烯基衍生物作为共轭聚合物发射体。

EP-A-0 842 208、WO 99 / 54385、WO 00 / 22027、WO 00 / 22026 和 WO 00 / 46321 公开了聚苈衍生物作为共轭聚合物发射体。

25 EP-A-0 707 020 和 EP - A - 0 894 107 公开了聚螺二苈衍生物作为共轭聚合物发射体。

30 对于本发明的目的，共轭聚合物是主链上主要包含 sp^2 杂化碳原子的聚合物，所述碳原子也可被适当的杂原子置换，这相当于主链上的双键和单键交替存在。“主要”是指导致共轭断裂的自然存在的缺

陷不会使术语“共轭聚合物”失效。然而，该术语不包括那些含有相对大量的被有意引入的非共轭片段的聚合物。此外，对于本发明的目的，当主链中存在例如芳胺单元和/或特定的杂环(即，通过 N、O 或 S 原子的共轭)和/或有机金属络合物(即，通过金属原子的共轭)时，也可类似地使用术语“共轭的”。相比之下，诸如简单的(硫)醚桥、酯键、酰胺键或酰亚胺键单元也被清楚地定义为是非共轭片段。

在上述专利申请或专利中公开了 PLEDs 的一般结构，其在下文也有更详细的描述。另外的明确表达(如被动矩阵寻址、主动矩阵寻址)对于本专利申请的进一步描述同样是已知的但不是至关重要的。

目前，正在评价基于 PLEDs 的单色和多色或全色显示器的商业化。虽然可以通过简单的涂布技术(如刮刀涂布、旋转涂布)生产单色显示器，但是多色和全色显示器元件将极可能需要使用印刷方法(如喷墨印刷、胶版印刷、凹版印刷法、丝网印刷法)。然而，所有这些方法都需要使用可溶性聚合物。

上述专利申请公开的一些共轭聚合物对于上述应用显示良好的性能。

重要性能具体如下：

- 当在 PLEDs 中使用时，具有高的发光效率和能量斜率。
- 当在 PLEDs 中使用时，具有长的工作寿命。
- 低的工作电压。
- 当在 PLEDs 中使用时以及被引入到相应的装置之前，具有良好的储存稳定性。
- 在有机溶剂中具有良好的溶解性，从而使得完全有可能使用适当的涂布方法。
- 合理的可获得性，从而有可能实现大量生产的产品的经济使用。
- 得到各种颜色的能力，从而有可能制造全色显示器。

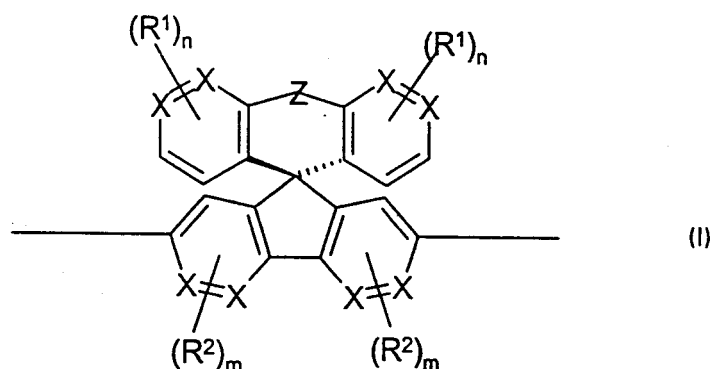
本发明人意外地发现一种改进的、进一步开发的新型种类的共轭聚合物，其具有非常良好的性能，优于上述现有技术的聚合物。这些聚合物及其在 PLEDs 中的应用是本发明的主要内容。

5

发明内容

本发明提供一种共轭聚合物，其包括下式(I)的单元和一个或多个选自如下组的单元：

10



15

组1：能显著增加聚合物的空穴注入或传输性质的单元；

组2：能显著增加聚合物的电子注入或传输性质的单元；

组3：包含组1和组2的个别单元的组合的单元；

组4：改变发光特性以得到磷光而不是荧光的单元；

20

其中符号和下标具有以下含义：

X 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为 CH、CR¹或 N；

25

Z 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为化学单键，CR³R⁴基团、-CR³R⁴-基团、-CR³=CR⁴-基团、O、S、N-R⁵、C=O、C=CR³R⁴或 SiR³R⁴；

30

R¹在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为具有1到22个碳原子的直链、支链或环状的烷基链或烷氧基链并且其中一个或多个不相邻碳原子也可被N-R⁵、O、S、-CO-O-、O-CO-O置换，其中一个或多个H原子也可被氟置换；或为具有5到40个碳原子的芳基或芳氧基并且其中一个或多个碳原子也可被O、S或N置换，所述芳基或芳氧

基也可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代；或为Cl、F、CN、 $N(R^5)_2$ 、 $N(R^5)_3^+$ ，其中两个或多个基团 R^1 也可一起形成环体系；

5 R^2 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为具有1到22个碳原子的直链、支链或环状的烷基链或烷氧基链并且其中一个或多个不相邻的碳原子也可被 $N-R^5$ 、O、S、 $-CO-O-$ 、 $O-CO-O$ 置换，其中一个或多个H原子也可被氟置换；或为具有5到40个碳原子的芳基或芳氧基并且其中一个或多个碳原子也可被O、S或N置换，所述芳基或芳氧基也可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代；或为CN；

10 R^3 、 R^4 在每次出现时是相同的或不同的，各自为H、具有1到22个碳原子的直链、支链或环状的烷基链并且其中一个或多个不相邻的碳原子也可被 $N-R^5$ 、O、S、 $-CO-O-$ 、 $O-CO-O$ 置换，其中一个或多个H原子也可被氟置换；或各自为具有5到40个碳原子的芳基并且其中一个或多个碳原子也可被O、S或N置换，所述芳基也可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代；或各自为CN；其中多个相邻的基团 R^3 和/或 R^4 也可一起形成环；

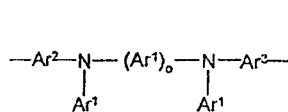
15 R^5 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为H、具有1到22个碳原子的直链、支链或环状的烷基链并且其中一个或多个不相邻的碳原子也可被O、S、 $-CO-O-$ 、 $O-CO-O$ 置换，其中一个或多个H原子也可被氟置换；或为具有5到40个碳原子的芳基并且其中一个或多个碳原子也可被O、S或N置换，所述芳基也可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代；

m 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为0、1、2或3，优选0、1、或2，特别优选0或1；

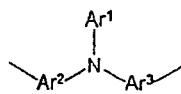
20 n 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下分别为0、1、2、3或4，优选0、1、或2，特别优选1或2；

前提条件是式(I)的重复单元和组1~4的单元一起占聚合物中所有重复单元的至少40%，优选至少60%，特别优选至少80%，并且式(I)的重复单元与组1~4的单元总数的比为20:1~1:2，优选5:1~1:2，特别优选3:1~1:1。

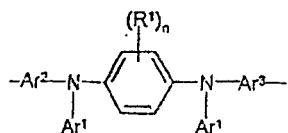
优选的组1的单元为具有下式(II)到(XIX)的单元:



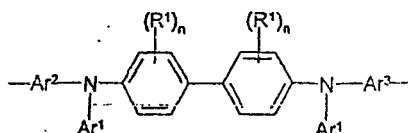
式 (II)



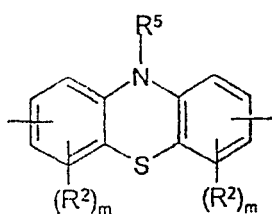
式 (III)



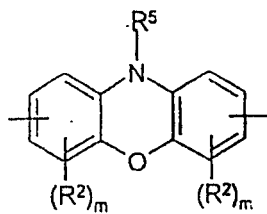
式 (IV)



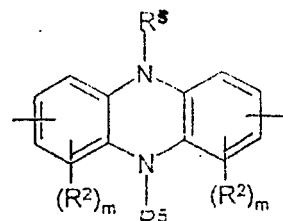
式 (V)



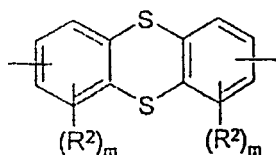
式 (VI)



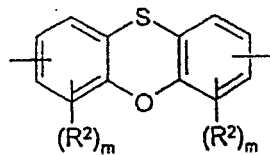
式 (VII)



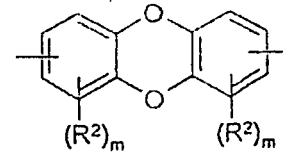
式 (VIII)



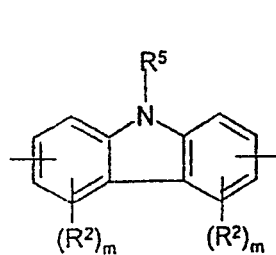
式 (IX)



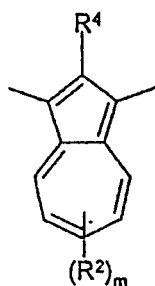
式 (X)



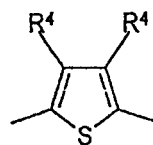
式 (XI)



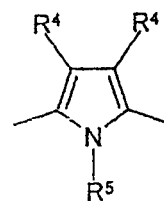
式 (XII)



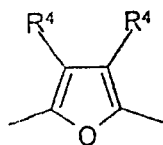
式 (XIII)



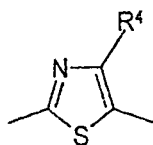
式 (XIV)



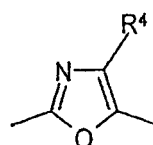
式 (XV)



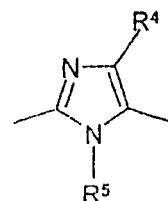
式 (XVI)



式 (XVII)



式 (XVIII)



式 (XIX)

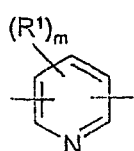
其中符号 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 和下标 n 和 m 与式(I)中定义相同；和

- 5 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 在每次出现时是相同的或不同的，为具有2到40个碳原子的芳烃或杂芳烃并且可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代；优选为具有6到20个碳原子的取代或未取代的芳烃，特别优选为适当的苯、萘、蒽、苝或苝衍生物；

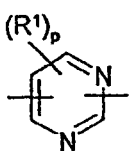
o 为1、2或3，优选1或2。

10

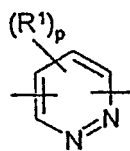
优选的组2的单元为具有下式(XX)到(XXX)的单元：



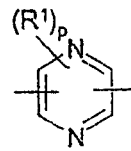
式(XX)



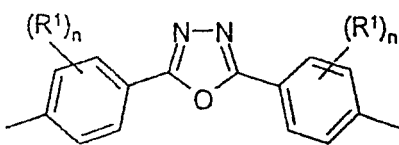
式(XXI)



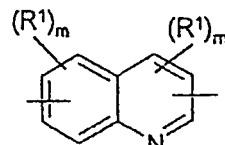
式(XXII)



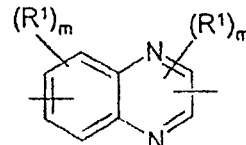
式(XXIII)



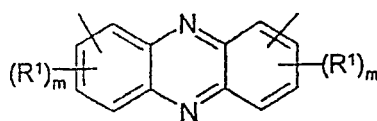
式(XXIV)



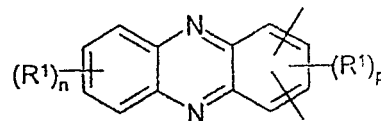
式(XXV)



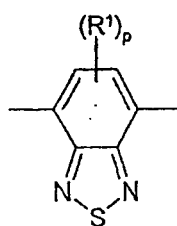
式(XXVI)



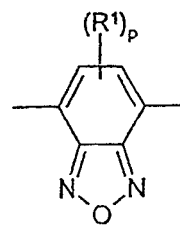
式(XXVII)



式(XXVIII)



式(XXIX)

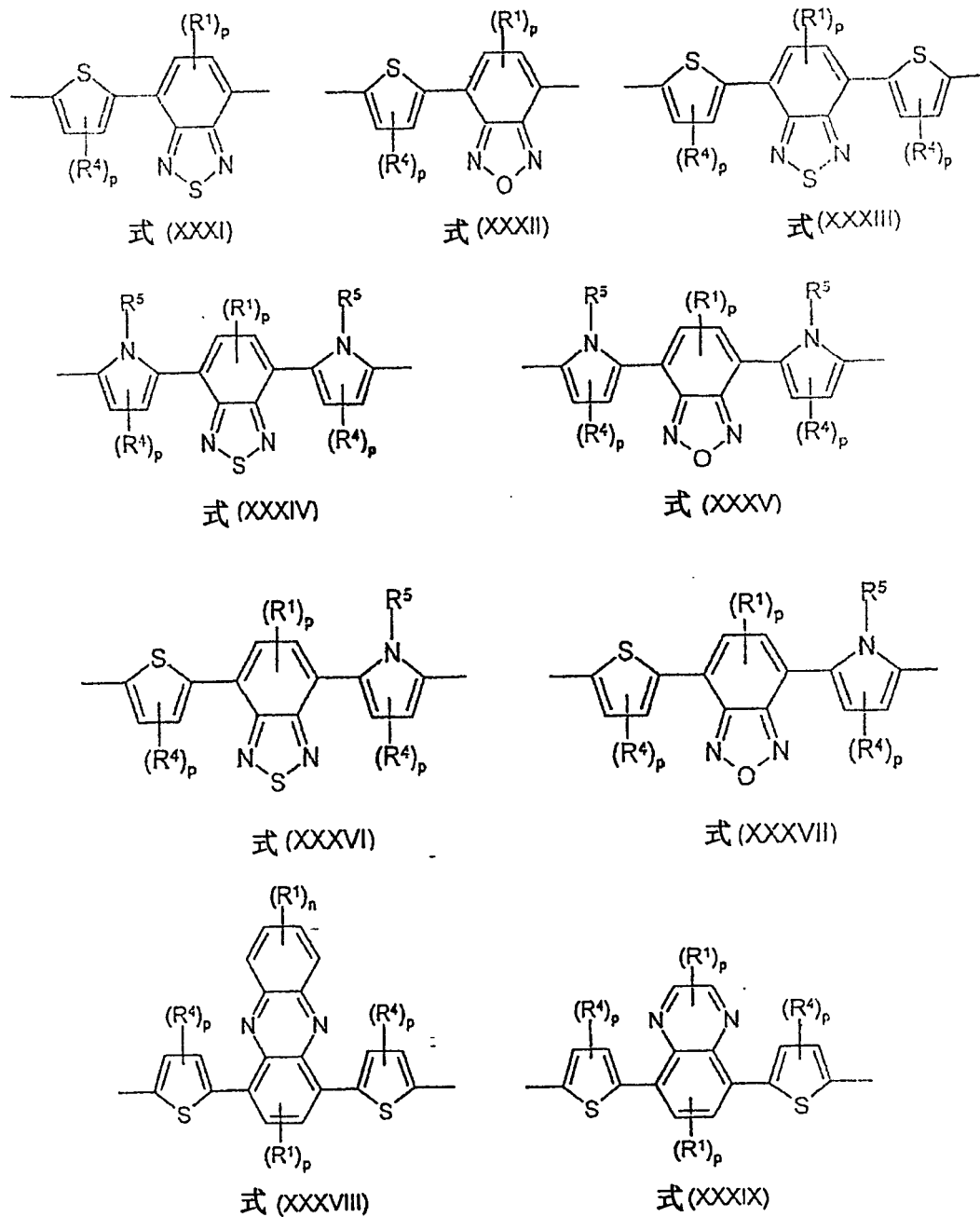


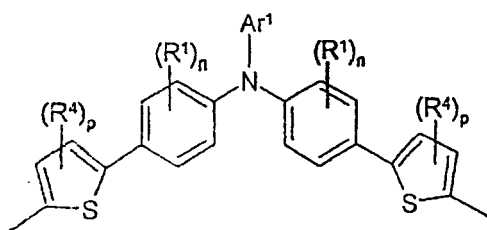
式(XXX)

其中符号 R^1 和下标 m 和 n 与式(I)中定义相同；和
 p 为 0、1 或 2，优选 0 或 1。

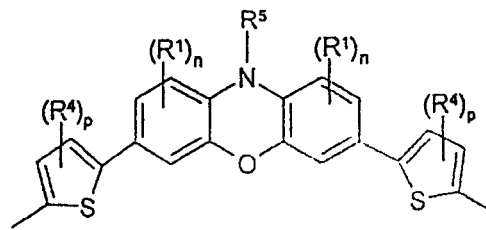
优选的组 3 的单元为具有下式(XXXI)到(XXXIX)的单元：

5

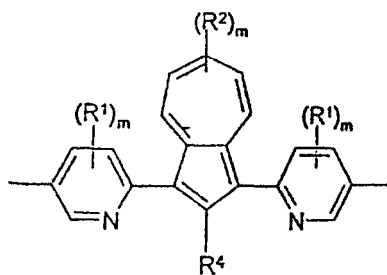




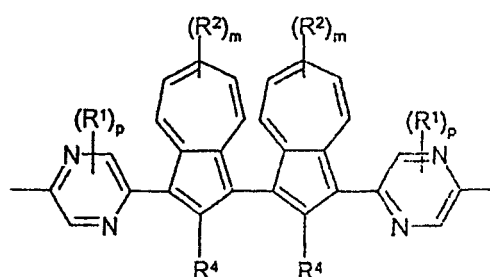
式 (XXXX)



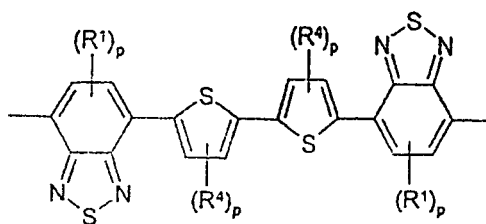
式 (XXXXI)



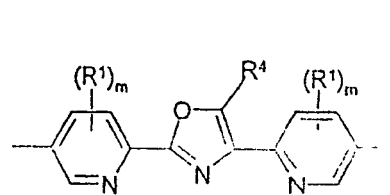
式 (XXXXII)



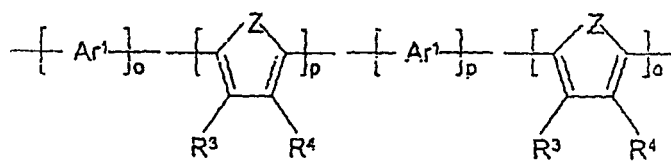
式 (XXXXIII)



式 (XXXXIV)



式 (XXXXV)



式 (XXXXVI)

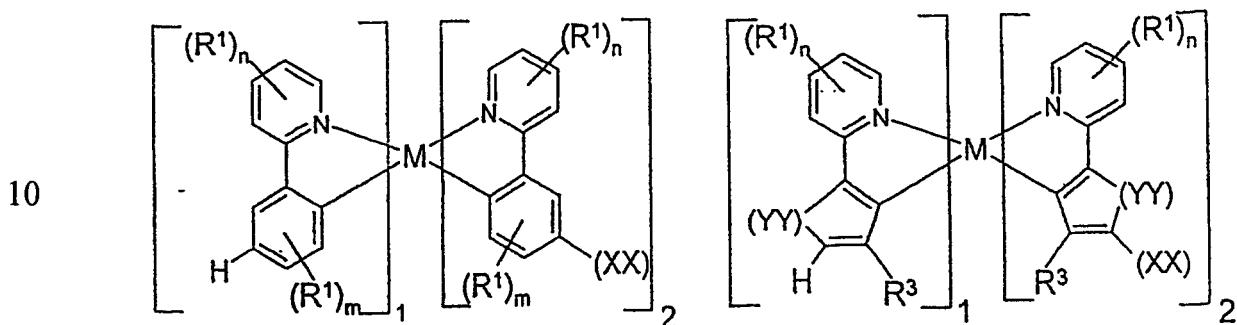
其中符号 Ar^1 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 Z 和下标 m 、 n 和 p 与式(I)中定义相同；和

o 为1、2或3，优选为1或2；

p 为0、1或2，优选为0或1。

5

优选的组4的单元为具有下式(XXXXVII)到(XXXXX)的单元：

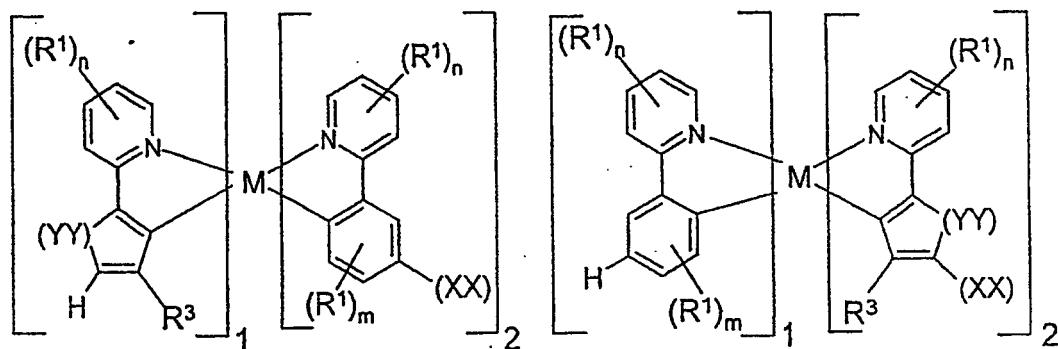


式 (XXXXVII)

式 (XXXXVIII)

15

20



式 (XXXXIX)

式 (XXXXX)

其中符号 R^1 、 R^3 和下标 m 和 n 与式(I)中定义相同；和

M 为Rh或Ir；

XX 相当于聚合物中的键合点；

25

YY 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为O、S或Se。

优选本发明的聚合物为式(I)的结构单元与组 1~4 中的至少两个结构单元一起存在。

30

在这种情况下，特别优选组 1 和 2、或 1 和 3、或 1 和 4、或 2

和 3、或 2 和 4、或 3 和 4 的单元同时存在。

还优选组 1 和 2 和 3、或 1 和 2 和 4、或 2 和 3 和 4 的单元同时存在。

5

同样，特别优选式(II)到(V)的单元和式(XXIV)或(XXVI)到(XXX)的单元同时存在。

另外，同样优选来自一组的多于一个的单元同时存在。因此，优选来自组 1 或组 2 或组 3 或组 4 的至少两个结构单元同时存在。

10

即使在说明书中没有说明，这里明确地声明式(I)的结构单元可被不对称取代，即，不同的取代基 R^1 和/或 R^2 可存在于一个单元上，或这些取代基也可在两侧中每侧的不同位置。

15

相应单体的合成在，例如，上述专利申请和专利中详细描述。

因此，例如，给予聚合物中式(I)结构的单体可通过 EP-A-0676461、EP-A-0707020、EP-A-0894107 及其引用的参考文献中的所述方法合成。

20

本发明的聚合物不同于先前已知的聚螺二芴(如 EP-A-0 707 020 和 EP-A-0 894 107 所述)：虽然这些专利申请描述的聚合物可包括式(I)的结构，但没有提及式(II)到(XXXXX)。尽管公开了含有这些的共聚物，但根据说明书，这些共聚物除了包括式(I)的结构之外，主要包括亚芳基或亚乙烯基结构。结构(II)到(XXXXX)这些组元的存在带来以下惊人的优点：

25

(1)如果存在式(II)到(XIX)的结构，可观察到改善的电荷注入和传输，特别对于空穴而言。在应用中，在给定的电压下，这可导致更高的电流并因此能得到更高的亮度。特别是对于移动式应用(如用于移动

30

电话的显示器、PDAs 等)而言,这是至关重要的,因为这里限制了最高工作电压。

5 为了解详情,参见实施例 P1(比较: C1 - C3); 还有 P2-P19、P21 - P23、P25 - P32、P34 - P41。

10 (2)如果存在式(XX)到(XXX)的结构,对于电子而言可观察到类似的情况,这具有与(1)中所述相似的优点。如果式(II)到(XIX)的结构和式(XX)到(XXX)的结构都存在,能进一步增加效果。为了解详情,参见实施例 P12-P24、P40、P41(比较: C1-C3)。

15 (3)式(XXIX)到(XXXXV)的结构使电子带隙的变化成为可能,因此使得颜色性质可以改变。虽然上述应用中提及的主要是发射蓝光,但使用这些结构同样有可能发射蓝绿光、绿光、黄光、橙光和红光。为了解详情,参见 P12 - P35、P40、P41(比较: C1)。

(4)式(XXXXVII)到(XXXXX)的结构导致发生不同类型的发光(即磷光),这可得到更高的量子效率,因此也有助于相应成分的改进。

20 本发明的聚合物通常具有 10 到 10000 个,优选 50 到 5000 个、特别优选 50 到 2000 个重复单元。

25 特别地,通过取代基 R^1 、 R^3 和/或 R^4 来保证必要的溶解性。如果存在取代基 R^2 ,其也有助于溶解性。为保证充分的溶解性,在取代基中,有必要在每个重复单元中存在平均至少 2 个非芳香的碳原子,优选至少 4 个,特别优选至少 8 个非芳香的碳原子。这些碳原子中的一些也可被 O 或 S 取代。然而,这可表示确定比例的重复单元,即,式(I)到(XXXXX)和其它结构类型的重复单元不另外含有非芳香取代基。

30 为防止膜的形态受损,优选不存在直链形式的碳原子数超过 12

的长链取代基，优选无超过 8 个碳原子，特别优选无超过 6 个碳原子的长链取代基。

5 非芳香碳原子，如 R^1 中所述的，在适当的直链、支链或环状的烷基链或烷氧基链中存在。

优选本发明的聚合物中的 $X = C-H$ 或 $C-R^1$ 。也优选本发明的聚合物中的符号 Z 代表化学单键。

10 另外，优选本发明的聚合物中：

R^1 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为具有 1 到 8 个碳原子的直链或支链的烷基链或烷氧基链；或为具有 6 到 10 个碳原子的芳基，其也可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代。

n 是相同或不同，各自为 1 或 2。

15

此外，特别优选本发明的聚合物中：

R^1 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为具有 1 到 8 个碳原子的直链或支链的烷基链或烷氧基链；或为具有 6 到 10 个碳原子的芳基，其也被一个或多个非芳族基团 R^1 取代；

20 n 是相同或不同的，各自为 1 或 2。

此外，优选本发明的聚合物中：

R^2 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为具有 1 到 10 个碳原子的直链或支链的烷基链或烷氧基链，其中一个或多个 H 原子也可被氟置换；或为具有 6 到 14 个碳原子的芳基或芳氧基，其也可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代，或为 CN；

25

m 是相同或不同的，在各种情况下为 0 或 1。

此外，特别优选本发明的聚合物中：

30 R^2 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为具有 1 到 8

个碳原子的直链或支链烷基链或烷氧基链，其中一个或多个 H 原子也可被氟置换，或为具有 6 到 10 个碳原子的芳基，其也可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代；

5 m 在每次出现时是相同的或不同的，在各种情况下为 0 或 1，其中在聚合物中存在的式(I)或(VI)到(XIII)的所有重复单元中，在至少 50%，优选至少 70%，特别优选至少 90%的单元中，m 等于 0。

也优选本发明的聚合物中：

10 R^3 、 R^4 在每次出现时是相同的或不同的，各自为具有 1 到 10 个碳原子的直链、支链或环状的烷基链并且其中一个或多个不相邻的碳原子也可被 O 置换，其中一个或多个 H 原子也可被氟置换；或各自为 5 到 40 个碳原子的芳基并且其中一个或多个碳原子也可被 O、S 或 N 置换，所述芳基也可被一个或多个芳香基团 R^1 取代。

15 本发明的聚合物本质上是具有至少两种不同重复单元(式(I)的一种，选自式(II)到(XXXXX)的一种)的共聚物。本发明的共聚物具有无规的、交替的或嵌段的结构，或具有以交替的形式存在的许多这些结构。

20 然而，也优选本发明的共聚物具有式(I)的一种或多种不同结构和/或式(II)到(XXXXX)的一种或多种不同结构。

使用多种不同结构的组元使得可以调整各种性质，例如溶解性、固态的形态、颜色、电荷注入和传输性质、热稳定性、电光特性等。

25

本发明的优选聚合物是其中的至少一种结构元素具有电荷传输性质的聚合物。

30 对于本专利申请的目的，这些结构元素如下：如果从这些结构元素生产均聚物或寡聚物，至少对于一种电荷载流子，即电子或空穴而

言，其将具有更高的电荷载流子迁移率，如同只包含式(I)的结构元素的聚合物的情况。电荷载流子迁移率(以 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 为单位进行测量)优选为至少 10 以上的因子，特别优选为至少 50 以上的因子。

- 5 具有空穴传输性质的结构元素为，例如，三芳基胺衍生物、联苯胺衍生物、四亚芳基对亚苯基二胺衍生物、吩噻嗪衍生物、吩𫁇嗪衍生物、二氢吩噻嗪衍生物、噻蒾衍生物、苯并对二氧苊衍生物、phenoxathiine 衍生物、咔唑衍生物、萸衍生物、噻吩衍生物、吡咯衍生物、呋喃衍生物，以及另外的具有高 HOMO(HOMO=最高占据分子轨道)的含有 O、S 或 N 的杂环；优选这些杂环使聚合物的 HOMO
- 10 低于 5.8 eV(相对于真空能级)，特别优选低于 5.5 eV。

- 优选本发明的聚合物进一步包含式(II)到(XXX)中的至少一种结构单元。这些结构元素的比例为至少 1%，优选至少 5%。最大比例为 50
- 15 %，优选 30%。这些结构单元也可以以交替的形式被无规地引入聚合物中或作为聚合物中的嵌段。

- 对于许多这些结构单元，已直接指出了结构并入的方法(参见，例如，式(II)到(V)和式(XIII)到(XIX))。在其它结构的情况中，根据本
- 20 发明，每种情况有多种可能性。然而，在这些情况中，也有优选的的结构并入方式：

- 在含 N 的三环式杂环(式(VI)到式(VIII))的情况中，在各种情况下优选通过氮对位(即，在吩噻嗪和吩𫁇嗪衍生物的情况中：3、7 位；在二氢吩噻嗪衍生物的情况中：2、7 位或 3、7 位)的碳原子键合。类似
- 25 的情况也适用于咔唑衍生物(式 XII)。另一方面，在含 O 和/或 S 的三环(式(IX)到式(XI))的情况中，优选相对于杂原子之一的邻位和对位。在存在不止一个杂环的情况中，有可能仅通过一个环或通过两个环与聚合物键合。

- 30 用于并入式(II)、式(III)、式(VI)和式(V)的结构单元的单体可通过

例如 WO98/06773 所述方法合成。

5 用于并入式(VI)、式(VII)和式(VIII)的结构单元的单体可通过例如 M. Jovanovic 等人在 J. Org. Chem., 1984, 49, 1905 和 H. J. Shine 等人在 J. Org. Chem., 1979, 44, 3310 中所述方法合成。用于并入式(IX)和式(X)的结构单元的单体可通过例如 J. Lovell 等人在 Tetrahedron, 1996, 52, 4745、US-A-4,505,841 及其引用的参考文献中所述方法合成。

10 用于并入式(XI)的结构单元的单体可通过例如 A. D. Kuntsevich 等人在 Zh. Obshch. Khim., 1994, 64,1722 和 A. D. Kuntsevich 等人在 Dokl. Akad. Nauk, 1993, 332,461 中所述方法合成。

15 用于并入式(XII)的结构单元的许多卤代单体从文献已知并且其中一些甚至是市售的。列出的所有可能的方法会超出本发明的范围。

用于并入式(XIII)的结构单元的单体可通过例如 R. H. Mitchell 等人在 Org. Prep. Proced. Int., 1997, 29, 715 中所述方法合成。

20 用于并入式(XIV)的结构单元的许多卤代单体从文献已知并且其中一些甚至是市售的。列出的所有可能的方法会超出本发明的范围。

25 用于并入式(XV)的结构单元的单体可通过例如 H. M. Gilow 等人在 J. Org. Chem., 1981, 46, 2221 和 G.A. Cordell 在 J. Org. Chem., 1975,40,3161 中所述方法合成。

用于并入式(XVI)的结构单元的单体可通过例如 M. A. Keegstra 等人在 Synth. Commun., 1990, 20,3371 和 R.Sornay 等人在 Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, 3, 990 中所述方法合成, 其中一些甚至是市售的。

用于并入式(XVII)的结构单元的一些单体是市售的。

用于并入式(XVIII)的结构单元的单体可通过例如 JP 63-250385 中所述方法合成。

5

用于并入式(XIX)的结构单元的单体可通过例如 M. El Borai 等人在 Pol. J. Chem., 1981, 55,1659 中所述方法合成, 其中一些是市售的。

10 本文所列的用于提供聚合物中式(II)到(XIX)结构的单体的合成参考文献主要描述了卤素衍生物的合成, 优选氯化物的合成。从这些参考文献, 本领域的技术人员能容易地制备例如硼酸衍生物或锡酸盐。这可通过例如金属化(例如通过镁(Grignard 反应)或锂(例如通过 Bu-Li))和随后与适当的硼或锡衍生物反应, 例如与三烷基硼酸酯或卤代三烷基锡反应来实现。然而, 自然也可通过在过渡金属催化剂的存在下使用硼烷和二硼烷从相应的氯化物生产硼酸衍生物。从文献也已知多种
15 其它的方法, 其自然也可被本领域的技术人员使用。

组 2 的结构元素是, 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
20 衍生物和其它的具有低 LUMO(LUMO=最低未占据分子轨道)的含 O、S 或 N 的杂环; 优选这些杂环使聚合物的 LUMO 高于 2.7 eV(相对于真空能级), 特别优选高于 3.0 eV。

优选本发明的聚合物包括式(XX)到(XXX)的至少一种结构单元。
25 这些结构元素的比例为至少 1%, 优选至少 5%。最大比例是 70%, 优选 50%。这些结构单元也可以以交替的形式被无规地引入聚合物中或作为聚合物中的嵌段。

对于许多这些结构单元而言, 已直接指出了结构并入的方法(参见例如式(XXIV)、(XXIX)和式(XXX))。在其它结构的情况中, 根据
30

本发明，每种情况有多种可能性。然而，在这些情况中，也有优选的结构并入方式：

5 在吡啶衍生物的情况中，优选通过 2、5 位或 2、6 位键合；在吡嗪和嘧啶衍生物的情况中，优选通过 2、5 位键合，在哒嗪衍生物的情况中，优选通过 3、6 位键合。

在双环式杂环的情况中，通常有可能有多个键合并且优选多个键合。然而，在喹喔啉的情况中，明确地优选通过 5、8 位键合。

10 在吩嗪的情况中，如所指出的，优选通过两个外环发生键合或只通过一个环并入。因此优选的并入位置为1、4位或2、3位或2、7位或3、7位的碳原子。

15 对吡啶衍生物(XX)的化学性质进行了详细的研究。因此，2,5-和2,6-二卤代吡啶的制备同样是已知的。此处可参考大量有关杂环化学的标准著作。

另外，许多化合物也是市售的。

20 用于并入式(XXI)的结构单元的单体可通过例如 Arantz 等人在 J. Chem. Soc., C 1971,1889 中所述方法合成。

用于并入式(XXII)的结构单元的单体可通过例如 Pedrali 等人在 J. Org. Synth., 1958, 23,778 中所述方法合成。

25 用于并入式(XXIII)的结构单元的单体可通过例如 Ellingson 等人在 J. Am. Chem. Soc., 1949, 2798 中所述方法合成。

30 用于并入式(XXIV)的结构单元的单体可通过例如 Stolle 等人在 J. Prakt. Chem., 1904, 69,480 中所述方法合成。

用于并入式(XXV)的结构单元的单体可通过例如 Metzger 在 Chem. Ber., 1884, 17,187 和 A.I. Tochilkin 等人在 Chem. Heterocycl. Compd.(Engl. Transl), 1988, 892 中所述方法合成。

5

用于并入式(XXVI)的结构单元的单体可通过例如 Calhane 等人在 J. Am. Chem. Soc., 1899, 22, 457 和 T. Yamamoto 等人在 J. Am. Chem. Soc., 1996,118, 3930 中所述方法合成。

10

用于并入式(XXVII)和(XXVIII)的结构单元的单体可通过例如 L. Horner 等人在 J. Liebigs. Ann. Chem., 1955, 597,1 和 P.R. Buckland 等人在 J. Chem. Res., Miniprint, 1981, 4201 中所述方法合成。

15

用于并入式(XXIX)的结构单元的单体可通过例如 K. Pilgram 等人在 J. Heterocycl. Chem., 1970, 7, 629 和 WO 00 / 55927 中所述方法合成。

20

用于并入式(XXX)的结构单元的单体可通过例如 Hammick 等人在 J. Chem. Soc., 1931,3308 和 K. Pilgram 等人在 J. Heterocycl. Chem., 1974, 11, 813 中所述方法合成。

25

此处所列的用于提供聚合物中式(XX)到(XXX)结构的单体的合成参考文献主要描述了卤素衍生物的合成, 优选溴化物的合成。使用这些参考文献作为出发点, 也正如上述的为达到增加空穴稳定性的性质, 本领域的技术人员能容易地进行其它转换, 例如, 得到硼酸衍生物或锡酸盐。

此外, 优选本发明的聚合物中存在组 3 的单元。

30

特别优选本发明的聚合物包含式(II)到(XIX)中的一个或多个结构

和式(XX)到(XXX)中的一个或多个结构。

上述的对各自比例的限制此处继续适用。

5 特别优选本发明的聚合物所包括的单元中，增加空穴迁移率和电子迁移率的结构彼此直接或交替地相随，通常就是这样，例如，对于式(XXXI)到(XXXXV)如此，并且对于式(XXXXVI)的说明稍微更一般化。

10 式(XXXI)到(XXXXVI)的单体可通过在式(III)到(XXX)的说明中所指出的方法，通过适当地组合适当的前体而合成。需要指出的是，至少某些合成例已在上述的专利申请 WO 00/46321 和 WO 00/55927 中给出。这些结构也在例如 H. A. M. Mullekom 等人在 Chem. Eur. J., 1998, 4,1235 中报导。可以指出的是，式(XXXI)到(XXXXVI)的结构绝不构成对本发明的限制，但对于本领域技术人员而言，合成上述结构(III)
15 到(XIX)或(XX)到(XXX)的适合组合以及将这些组合并入本发明的聚合物中自然是简单的。

20 也优选聚合物是已经改变其发光特性从而使得发生磷光而不是荧光的聚合物，具体是当在主链中已并入了有机金属络合物时。在这种情况下，特别优选 d 系过渡金属的络合物，极特别优选铁、钴和镍的三价原子的更高金属的络合物，即，钌、铱、铪、铟、钨和铂的络合物。这些络合物通常能从激发的三线态发光，这通常能增加能量效率。这些络合物在低分子量 OLEDs 中的应用在例如 M.A.Baldo, S.
25 Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest 的 Applied Physics Letters, 1999, 75, 4 - 6 中有所描述。还没有有关这些化合物并入聚合物中的报导。相应的单体在至今未出版的专利申请 DE 10109027.7 中有所描述。这些结构元素对得到的聚合物的发光颜色和能量效率也有实质的影响。

30

能并入本发明的聚合物中的特别优选的络合物的例子为上述式 (XXXXVII)到(XXXXX)的化合物。

5 相应单体的制备在上述未出版的专利申请 DE 10109027.7 中描述，其通过引用被引入本发明中。

除了包括式(I)和式(II)到(XXXXX)的结构元素之外还进一步包括另外的结构元素的优选共聚物还包括这样的聚合物：含有至少一种不属于上述组的其它芳族结构或另外的共轭结构，即，对电荷载流子的迁移性即使有也只有很小影响的结构元素或不是有机金属络合物的结构元素。这些结构元素能影响所得的聚合物的形态和发光颜色。

10

优选的芳族结构具有 6 到 40 个碳原子或为芪或双苯乙烯基亚芳基衍生物，各自可被一个或多个非芳族基团 R^1 取代。

15

特别优选并入 1,4 -亚苯基、1,4-亚萘基、1,4 或 9,10-亚蒎基、1,6 或 2,7 或 4,9-蒽、3,9 或 3,10-蒽、2,7 或 3,6-菲、4,4'-亚联苯基、4,4''-亚三联苯基、4,4-双-1,1'-亚萘基、4,4 '-芪或 4,4'' -双苯乙烯基亚芳基衍生物。

20

这些结构最初在专利申请 EP-A-0 707 020 和 EP-A-0 894 107 提及，但与这些信息相比，其只作为为获得进一步修饰的其它可能性被引入本发明的新型聚合物中。

25 这些结构在文献中广泛已知并且大部分是市售的。列出的所有可能的合成变体将远远超过本专利申请的范围。

本发明的聚合物通常通过两种或多种单体聚合而制备，单体中的至少一种随后给出式(I)的结构以及至少一种给出选自式(II)到(XXXXX)的结构。

30

原则上可以使用相对大量的不同聚合反应，但发现以下所列的反应类型特别有用，原则上，所有这些反应类型都给出 C-C 键合：

5 (A)通过 SUZUKI 方法聚合：这里使用的单体首选双卤代物，次选双硼酸和相应的衍生物或相应的单卤代物-单硼酸衍生物，这些单体在碱性条件下在钯催化剂和溶剂的存在下偶合。这种类型的产生共轭聚合物的反应已经多次描述。有一系列提议可使这种反应有效进行和产生高分子聚合物；这些提议特别在以下参考文献中有所描述：(i)EP 707.020, (ii)EP 842.208,(iii)EP 1.025.142,(iv)WO 00 / 53656 和(v)其中
10 所引用的参考文献。相应的描述通过引用被引入本专利申请中。

(B)通过 YAMAMOTO 方法的聚合：这里只用双卤代物作为单体。在溶剂、镍化合物、可能的话碱、及如果需要的话还原剂、以及另外的配体的存在下进行聚合。这个类型的产生共轭聚合物的反应也被相对
15 频繁地描述。有一些建议可使这些反应有效地进行和产生高分子聚合物；这些提议特别在以下参考文献中描述：(i)M. Ueda 等人的 Macromolecules, 1991, 24, 2694, (ii)T. Yamamoto 等人的 Macromolecules, 1992, 25, 1214, (iii)T. Yamamoto 等人的 Synth. Met., 1995, 69, 529 - 31, (iv)T. Yamamoto 等人的 J. Organometallic Chem. , 1992, 428, 223,
20 (v)I. Colon 等人的 J. Poly. Sci.: Part A : Poly. Chem., 1990,28, 367, (vi)T. Yamamoto 等人的 Macromol. Chem. Phys., 1997, 198, 341。相应的描述通过引用被引入本专利申请中。

(C)通过 STILLE 方法的聚合：此处使用的单体首选双卤代物，次
25 选双锡烷或相应的单卤代物-单锡烷，这些单体在钯催化剂和溶剂存在下，可能的话在碱性条件下，进行聚合。这一类型的产生共轭聚合物的反应在文献中有所描述。然而，该反应并没有像 SUZUKI 或 YAMAMOTO 偶合那样进行相同程度的考查。通过 STILLE 偶合得到共轭聚合物在例如 W. Schorf 等人的 J. Opt Soc. Am., B 1998,15, 889 中
30 有所描述。对 STILLE 反应的可能性和难点的综述特别在 V. Farina., V.

Krishnamurthy, W. J. Scott(编者)的“The Stille Reaction”, 1998, Wiley, New York, N.Y 给出。相应的描述通过引用被引入本专利申请中。

在聚合(缩聚)进行之后, 首先从反应介质中分离出合成的聚合物, 这通常通过非溶剂中沉淀来实现。得到的聚合物随后被纯化, 因为特别是低分子量有机杂质的含量以及离子含量或其它的无机杂质的含量有时对 LEDs 中聚合物的使用性质有非常强的影响。因此, 低分子量组分可显著地降低效率以及引起工作寿命的显著退化。无机杂质的存在具有类似的作用。

适合的纯化方法包括, 首先, 聚合物在非溶剂中反复溶解和沉淀的沉淀过程。使聚合物溶液通过过滤器以分离不溶成分(凝胶粒子)以及尘粒是有利的。另一种可能是使用离子交换剂以降低离子含量。使聚合物溶液与包含如螯合配体的水溶液一起搅拌也是有利的。其它的有机或无机萃取过程, 例如, 使用溶剂/非溶剂混合物, 或使用超临界 CO₂ 在本此也可产生相当大的改进。

由此得到的新型聚合物然后可用于 PLEDs。这通常通过下述的一般方法进行, 不用说, 对于特定情况, 这些方法需要进行适当改进:

● 用透明的阳极材料(例如氧化铟锡, ITO)涂布基材(例如玻璃或塑料, 如特别处理的 PET); 随后根据期望的应用, 将阳极结构化(例如通过光刻)和连接。对首先通过相当复杂的方法来制造整个基材和适当的电路, 从而使得可以进行有源矩阵控制也是可以的。

● 此后, 通常首先对整个面积或只对有源(=阳极)位置施用导电聚合物, 例如掺杂型的聚噻吩或聚苯胺衍生物。这通常通过涂布法进行, 在涂布方法中施用适当的聚合物分散体。原则上所述方法可使用下述发光聚合物用方法进行。聚合物层的厚度可以在宽的范围内变化, 但对于实际应用而言, 将为 10 到 1000 纳米, 优选 20 到 500 纳米。

● 然后根据预定用途施用本发明的聚合物溶液。对于多色或全

色显示器，在不同区域施用多种不同的溶液以产生适当的颜色。用于这个目的的本发明的聚合物首先分别(也建议使用两种或多种聚合物的混合物)溶解在溶剂或溶剂混合物中，可能的话进行机械后处理，随后过滤。由于有机聚合物和特别是 PLED 中的界面有时对氧或空气的其它组分极度敏感，因此建议在保护气下进行这一操作。适当的溶剂包括芳族液体，例如甲苯、二甲苯、苯甲醚、氯苯及其它，例如环醚(例如二氧六环、甲基二氧六环)或酰胺，例如 NMP 或 DMF 以及溶剂混合物，如在未公开的专利申请 DE10111633.0 中所述。

然后可用溶液在上述载体的整个面积上通过例如旋涂技术或刮刀技术进行涂布；或以溶解方式，通过印刷方法例如喷墨印刷、胶版印刷、丝网印刷法、凹版印刷法等进行涂布。上述的这些溶液是新型的，并因此成为本发明的主题。

● 如果需要，可将电子注入材料施用到这些聚合物层上，通过例如气相淀积或从所述的发光聚合物所用方法中所用的溶液施用。作为电子注入材料，可以使用例如低分子量化合物，如三芳基硼化合物或三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)或适当的聚合物，例如聚吡啶衍生物等。也可通过适当的掺杂使发光聚合物薄层转换为电子注入层。

● 然后通过气相淀积施用阴极。这通常通过真空法进行，例如可通过热气相淀积或通过等离子体喷射(喷镀)实现。可在阴极的整个面积上或通过掩膜的方式以结构化的形式施用。作为阴极，通常使用具有低功函的金属，如碱金属、碱土金属和 f 系过渡金属，例如锂、钙、镁、铯、钡、镱、钐或铝或金属合金；或者施用包含多种金属的多层结构。在后一种情况中，也可伴随使用具有相对高功函的金属例如 Ag。还优选在金属和发光聚合物或电子注入层之间引入很薄的电介质层(例如 LiF 等)。阴极通常的厚度为 10 到 10000 纳米，优选 20 到 1000 纳米。

● 随后为由此生产的 PLEDs 或显示器提供适当的电连接和将其包封，然后进行检验或使用。

如上所述，本发明的聚合物特别适合作为以所述方式生产的 PLEDs 或显示器中的电致发光材料。

5 对于本发明的目的，电致发光材料是在 PLED 中能用作有源层的材料。在本文中，有源层是指当施加电场时能够发光(发光层)和/或改善正电荷和/或负电荷的注入和/或传输(电荷注入层或电荷传输层)的层。

10 因此，本发明还提供了本发明的聚合物在 PLED 中的应用，特别是作为电致发光材料的应用。

本发明同样提供了一种具有一个或多个有源层的 PLED，有源层中的至少一个有源层包括本发明的一种或多种聚合物。有源层可以是例如发光层和/或传输层和/或电荷注入层。

15 PLEDs 被用作，例如，自发光的显示元件，例如控制灯、字母数字式显示器、多色或全色显示器、信息信号和用在光电耦合器中。

20 本说明书和以下的实施例描述了本发明的聚合物或本发明的聚合物的混合物在 PLEDs 和相应的显示器中的应用。尽管说明书中有此限制，但本领域的技术人员无需进一步的创造性步骤即可容易地将本发明的聚合物用于其它电子装置中的其它应用，例如用于有机集成电路(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)或有机激光二极管(O-laser)中，以上仅举了几个应用例子。

具体实施方式

30 本发明通过以下实施例说明，但不受其限制。本领域技术人员以所提供的说明书和实施例为基础，不需创造性步骤即可制备其它的本发明的溶液，并采用这些溶液生产层。

A 部分：单体的合成：

A1：用于式(I)单元(螺环化合物)的单体

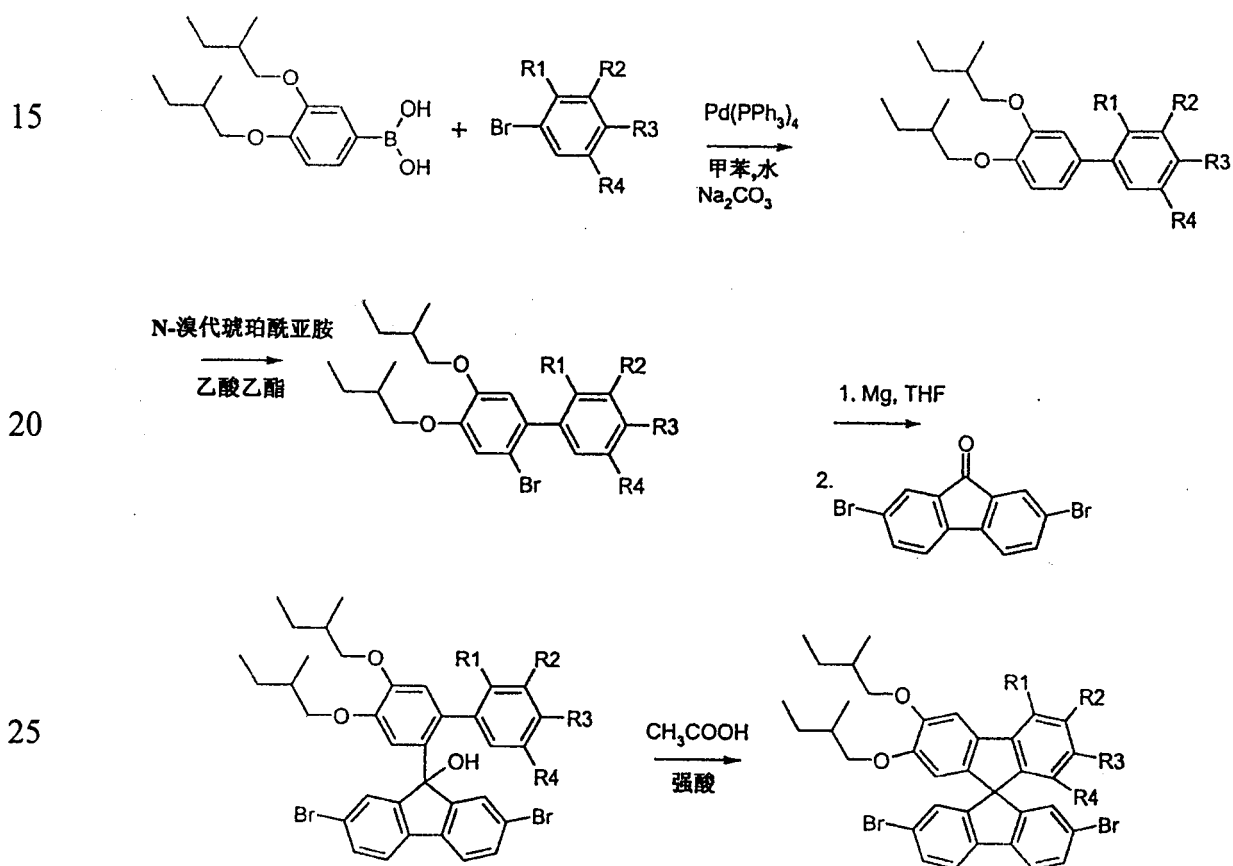
A1.1. 对称螺环单体的制备

- 5 2,7-二溴-2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴(S-SY1)和 2',3',6',7'-
四(2-甲基丁氧基)螺二芴-2,7-二硼酸乙二醇酯(S-SY2)的制备
2,7-二溴-2',7'-二(叔丁基)螺二芴(S-SY3)的制备
2',7'-二(叔丁基)螺二芴-2,7-二硼酸乙二醇酯(S-SY4)的制备
合成方法在未出版的德国专利申请 DE 10114477.6 中有描述。

10

A1.2. 不对称螺环单体的制备

不对称螺环单体的制备按如下路线进行：



下文将详细描述单体 S-US1 的合成；其它的单体可通过类似的方法制备。

5 2,7-二溴-8'-叔丁基-5'-(4''-叔丁基苯基)-2',3'-双(2-甲基丁氧基)螺二芴(S-US1)的制备

5'-叔丁基-2'-(4''-叔丁基苯基)-2,3-双(2-甲基丁氧基)联苯的制备

205.5g(0.595mol)的 2-溴-4,4'-二叔丁基联苯、188.7 g(0.641 mol)的 3,4 -双(2-甲基丁氧基)苯基硼酸和 177.2 g(1.282 mol)的 K_2CO_3 在 840 ml 甲苯和 840 ml H_2O 中悬浮，混合物用 N_2 饱和 1 小时。随后在保护气下加入 1.48 g(1.28 mmol)的 $Pd(PPh_3)_4$ ，混合物在保护气下剧烈搅拌回流约 8 小时，加入 630 ml 的 1 %浓度 NaCN 溶液，并搅拌混合物 2 小时。

15 有机相用水洗三次， Na_2SO_4 干燥，过滤并随后在旋转蒸发器上彻底蒸干。

得到 300.2 g(98%)的淡棕色油， 1H NMR 纯度 97%，直接用于随后的反应。

20 1H NMR($CDCl_3$, 500 MHz): [ppm] = 7.5-7.3(m, 3 H); 7.23(m, 2 H); 7.08(m, 2H); 6.1-6.87(m, 2H); 6.51(d, 1H); 3.87-3.7(m, 2H, OCH_2); 3.44-3.30(m, 2H, OCH_2); 1.88(m, 1H, H-C); 1.71(m, 1H, H-C); 1.62-1.42(m, 2H, CH_2); 1.39(s, 9H $C(CH_3)_3$); 1.29(s, 9H, $C(CH_3)_3$); 1.10-1.33(m, 4H, CH_2); 1.07-0.83(m, 12 H, 4 x CH_3)。

25

2-溴-5'-叔丁基-2'-(4''-叔丁基苯基)-4,5-双(2-甲基丁氧基)联苯的制备

300.2g(0.583 mol)的 5'-叔丁基-2'-(4''-叔丁基苯基)-2,3-双(2-甲基丁氧基)联苯在保护气下溶解于 500 ml 乙酸乙酯中，并冷却到 $0^\circ C$ ，然后加入 103.8 g(0.583 mol)的 N-溴代琥珀酰亚胺，混合物升温至室温，反应在 1 小时之后完成，有机相用水洗三次，干燥，在旋转蒸发器上

蒸发，随后用乙醇重结晶，得到 294.1 g(85%)的无色固体，¹H NMR 纯度>99%，HPLC 纯度 99.7%。

¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz): [ppm] = 7.45-7.35(m, 3 H); 7.19(m, 2 H); 7.06(m, 3H); 6.50(d, 1 H); 3.87-3.70(m, 2H, OCH₂); 3.55-3.25(m, 2H, OCH₂); 1.88(m, 1H, H-C); 1.67(m, 1H, H-C); 1.62-1.42(m, 1H, CH₂); 1.38(s+m, 10H, C(CH₃)₃+1 H); 1.27(s+m, 10H, C(CH₃)₃+1 H); 1.15(m, 1H, CH₂); 1.12(d, 3H, CH₃); 0.95(t, 3H, CH₃); 0.9-0.8(m, 6H, 2 x CH₃)。

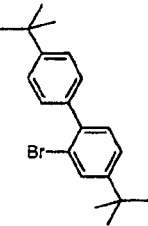
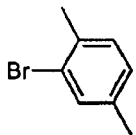
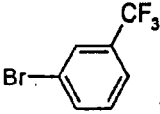
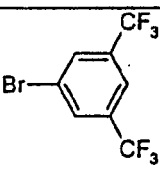
2,7-二溴-8'-叔丁基-5'-(4''-叔丁基苯基)-2',3'-双(2-甲基丁氧基)螺二苄(S-US1)的制备

294 g(0.495 mol)的 2-溴-5'-叔丁基-2'-(4''-叔丁基苯基)-4,5-双(2-甲基丁氧基)联苯溶解于 700 ml 蒸馏 THF 中。在保护气下向烧瓶中加入 12.4 g(0.510 mol)的镁屑和少许碘晶体。短暂地加热混合物，并加入 10%的起始物质在 THF 中的溶液。反应开始之后，加入剩余部分，加入速度要使得反应混合物无需另外引入热量(一小时)。混合物另外回流 3 小时，然后加入另外的 100 ml 蒸馏 THF。189.7 g(561.2 mmol)的 2,7-二溴苄-9-酮在 500 ml 蒸馏 THF 中的悬浮液冷却到 0℃。然后在 0-5℃的温度将 Grignard 溶液滴加到悬浮液中，随后混合物回流 90 分钟。冷却到室温后，反应混合物与 600 ml 冰水、33.2 ml HCl 和 900 ml 乙酸乙酯的混合物混合，有机相用 NaHCO₃ 溶液和水洗两次，然后干燥，在旋转蒸发器上蒸发。在保护气下将得到的淡棕色油与 3000 ml 冰醋酸和 21 ml 37%盐酸一起加热至沸，产生无色固体沉淀。混合物另外加热 2 小时，冷却到室温，抽滤固体并用 1500 ml 乙酸乙酯洗涤。用 2-丁酮进行一次重结晶得到 310.1 g(75%)产品，¹H - NMR 纯度>99.5%，HPLC 纯度 99.8%。

¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz): [ppm] = 7.67(d, 2H); 7.55(d, 2H); 7.53-7.43(m, 5H); 7.26(d, 1H); 6.97(s, 1H); 6.27(s, 1H); 5.60(s, 1H), 3.40-3.21(m, 4H, OCH₂); 1.67-1.55(m, 2H; H-C); 1.42(s+m, 11H, C(CH₃)₃+2H); 1.19-1.01(m, 2H); 1.27(s+m, 10H, C(CH₃)₃+1 H); 1.15(m, 1H, CH₂); 1.12(d, 3H, CH₃); 0.95(t, 3H, CH₃); 0.82(s+m, 21H, 1 x C(CH₃)₃ + 4 x

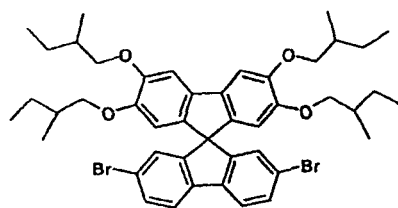
CH₃)。

其它单体在下表中总结：

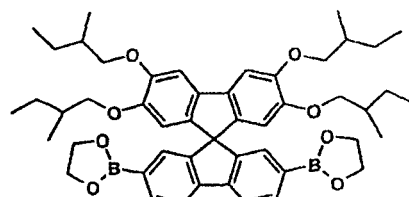
5	单体	起始 芳基溴	上述路线 终点的总 收率 [%]	HPLC 纯度 [%]
10	S-US1		62.5	99.8
	S-US2		60.3	99.6
15	S-US3		27.8	99.8 (两种比例 为约70/30的异 构体的混合物)
20	S-US4		44.2	99.3

为给出总览，按照本文进行制备的式(I)的单体总结如下：

5

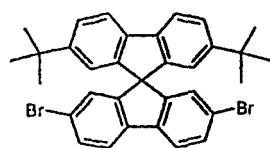


S-SY1

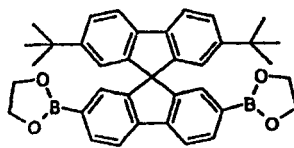


S-SY2

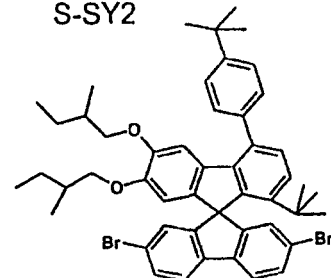
10



S-SY3

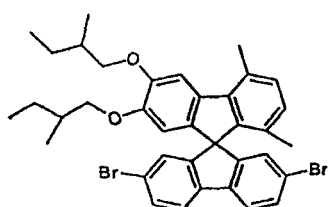


S-SY4

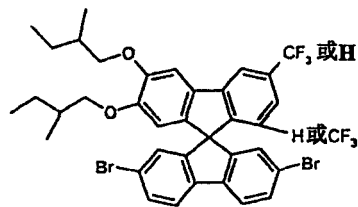


S-US1

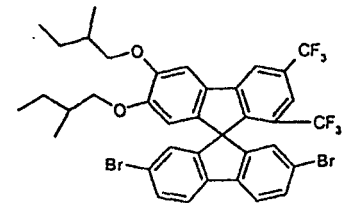
15



S-US2



S-US3



S-US4

A2: 用于式(II)到(V)的单元的单体(三芳基胺、苯二胺衍生物和四芳基联苯胺)

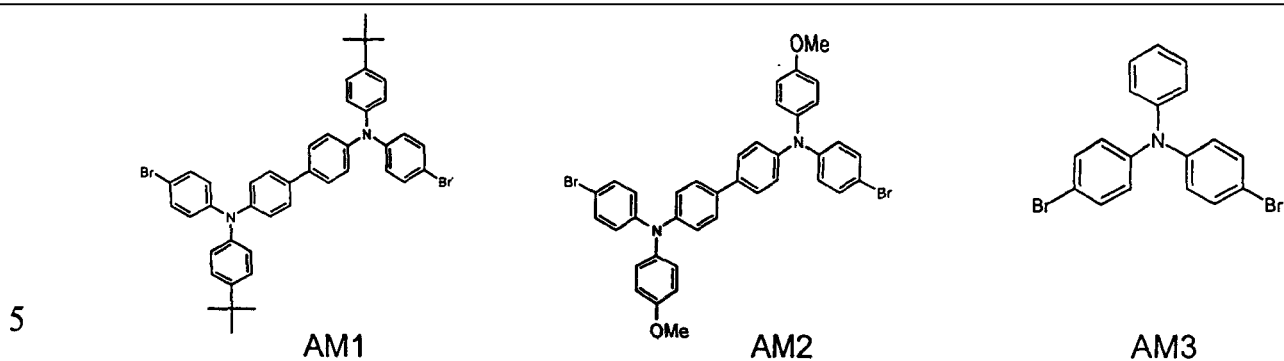
20

N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)联苯胺(AM1)的制备
N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-甲氧基苯基)联苯胺(AM2)的制备
4,4'-二溴三苯胺(AM3)的制备

合成方法在未出版的德国专利申请 DE 10114477.6 中有描述。

25

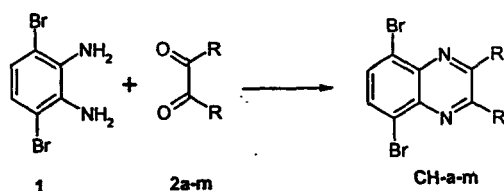
为给出总览, 此处进行的式(II)到(V)的单体的制备总结如下:



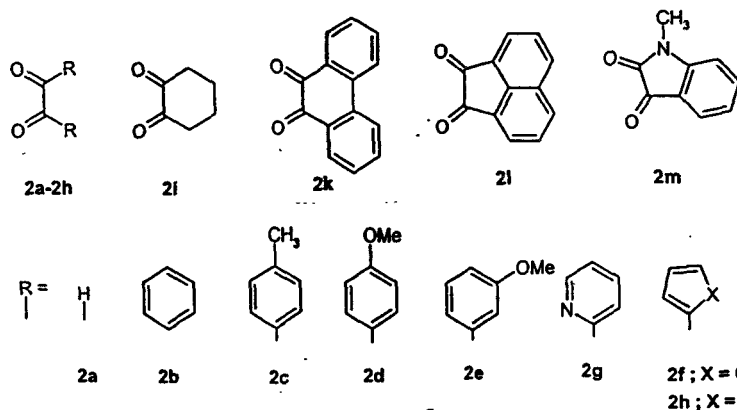
A3: 用于式(XXVI)单元的单体

取代的喹喔啉单体的制备按如下路线进行:

10



15



20

5,8-二溴二苯基喹喔啉(CH-b)的制备

5.3 g(20 mmol)3,6-二溴-1,2 苯二胺、1.4 g(19 mmol)苯偶酰 2b、4.2 g 乙酸钠和 150 ml 冰醋酸的溶液回流 4 小时。滤出沉淀，用 100 ml 水洗，用二氧六环重结晶两次，在 50℃减压干燥得到纯的产品为无色晶体，HPLC 纯度约 99.5%。收率 6.45 g(73%)。

25

^1H NMR(CDCl_3 , 500 MHz): [ppm]= 7.92(s, 2H), 7.67(d, $^3J_{\text{HH}} = 1.67$ Hz, 2H), 6.66(d, $^3J_{\text{HH}} = 1.67$ Hz, 2H), 7.37(m, 6H)。

30

其它的喹喔啉单体 CH-a 和 CH-c 到 CH-m 以类似的方式制备。

单个的喹喔啉单体在上面路线中显示。

A4: 用于式(XXIX)和(XXX)单元的单体

4,7-二溴苯并[1,2,5]噻二唑(N2S-1)的制备

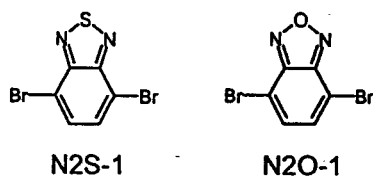
5

4,7-二溴苯并呋喃酮(N2O-1)的制备

合成方法在未出版的德国专利 DE 10114477.6 中有描述。

为给出更好的总览, 式(XXIX)和(XXX)的所述单体如下所示:

10

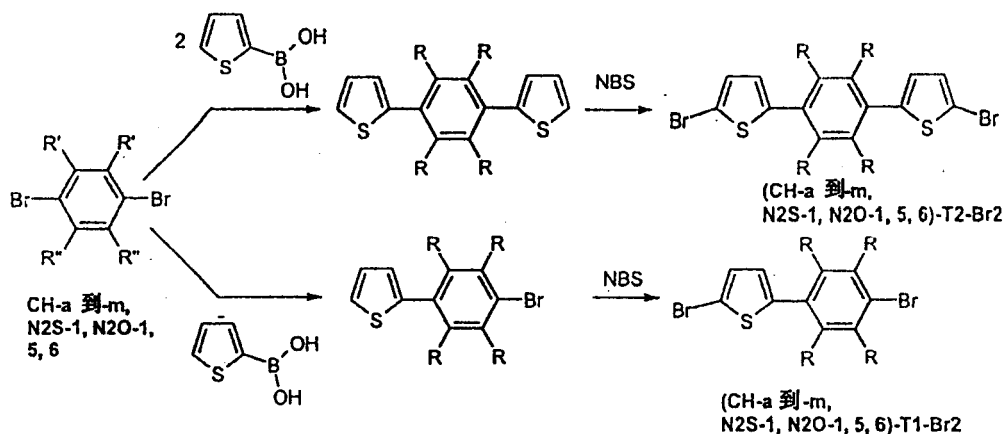


A5: 用于式(XXXI)到(XXXXVI)单元的单体

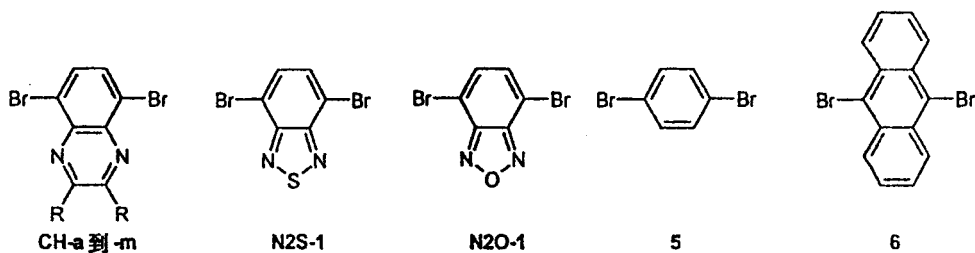
15

这些单体根据如下路线所示制备:

20



25



30

双 4,7-(2'-溴-5'-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑(N2S-1)-T2-Br2 的制备

双 4,7-(噻吩-2-基)-2,1,3-苯并噻二唑的制备

5 13.5 g(11.7 mmol, 0.065 当量)的 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 加入到氮气饱和的由 52.92 g(180 mmol)的 1',4'-二溴-2,1,3-苯并噻二唑、60g(468.9 mmol,2.6 当量)的噻吩-2-硼酸、149 g(702 mmol, 3.9 当量)的 K_3PO_4 、1 升二氧六环和 1 升水组成的混合物中, 悬浮液在 80℃加热 7 小时。然后加入 0.8 g 的 NaCN, 分出水相。有机相用 H_2O 洗两次, 随后 N_2SO_4 干燥。除去溶剂, 残余物用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 重结晶两次得到暗红色针状结晶, 10 HPLC 纯度约 99%, 收率 43 g(80%)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz}): [\text{ppm}] = 8.11(\text{dd}, ^3J_{\text{HH}} = 3.68 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.89(\text{s}, 2\text{H}), 7.46(\text{dd}, ^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.21(\text{dd}, ^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}, 2\text{H})$ 。

双 4,7-(2'-溴-5'-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑(N2S-1)-T2-Br2 的制备

15 在保护气氛和避光条件下, 于室温下用 15 分钟的时间向 7.72 g(25.7 mmol)的双 4,7-(噻吩-2-基)-2,1,3-苯并噻二唑在 770 ml 氯仿中的溶液中加入 9.51 g(54 mmol)的 N-溴代琥珀酰亚胺。混合物搅拌 6 小时, 随后加入 80 ml 饱和 Na_2CO_3 溶液, 分离有机相并用 Na_2SO_4 干燥。除去溶剂之后, 残余物用 DMF/EtOH 重结晶, 在 50℃减压干燥得到 20 浅橙色结晶产品, HPLC 纯度约 99.6%, 收率为 10 g(85%)。

$^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6, 500 \text{ MHz}): [\text{ppm}] = 8.17(\text{s}, 2\text{H}), 7.95(\text{d}, ^3J_{\text{HH}} = 4.2 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.40(\text{d}, ^3J_{\text{HH}} = 4.2 \text{ Hz}, 2\text{H})$ 。

化合物(CH-a 到 CH-m,5,6)-T2-Br2 可类似地制备。

25

4-溴-7-(2'-溴-5'-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑(N2S-1)-T1-Br2 的制备

4-溴-7-(噻吩-2-基)-2,1,3-苯并噻二唑的制备

30 6.75 g(5.85 mmol,0.032 当量)的 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 加入到氮气饱和的由 52.92 g(180 mmol)的 1',4'-二溴-2,1,3-苯并噻二唑、30 g(234.4 mmol, 1.3 当量)的噻吩-2-硼酸、74.5 g(351 mmol, 1.95 当量)的 K_3PO_4 、2 升的二

氧六环和 2 升的水组成的混合物中，悬浮液在 80℃加热 7 小时。然后加入 0.8g NaCN，分离水相。有机相用 H₂O 洗两次，随后用 Na₂SO₄ 干燥。除去溶剂，残余物用 CH₂Cl₂/MeOH 重结晶两次，得到暗红的针状结晶，HPLC 纯度约 99%，收率 30 g(60%)。

5 ¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz): [ppm] = 8.01(d, ³J_{HH} = 3.9Hz, 2H), 7.79(d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 6.64(d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 7.40(dd, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H), 7.12(dd, ³J_{HH} = 5.2, 2H)。

4-溴-7-(2'-溴-5'-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑(N2S-1)-T1-Br2 的制备

10 在保护气氛和避光条件下，于室温下用 15 分钟的时间向 2.93 g(9.9 mmol)的 4-溴-7-(噻吩-2-基)-2,1,3-苯并噻二唑在 250 ml 氯仿和 150 ml 乙酸乙酯的溶液中加入 2.1 g(11.38 mmol)的 N-溴代琥珀酰亚胺，混合物搅拌 6 小时，随后加入 50 ml 饱和 Na₂CO₃ 溶液，分离有机相，用 Na₂SO₄ 干燥，除去溶剂之后，残余物用 DMF/EtOH 重结晶。在 50℃下减压干燥，得到黄橙色结晶形式的二溴化合物，HPLC 纯度约 99.6%，收率 3.2 g(87%)。

15 ¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz): [ppm]= 8.07(d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H), 8.01(d, ³J_{HH} = 7.7, 1H), 7.93(d, ³J_{HH} = 4.0 Hz, 1H), 7.38(d, ³J_{HH} = 4.0Hz, 1H)。

20

化合物(CH-a 到 CH-m,5,6)-T1-Br2 可类似地制备。

A6: 可用于共聚物的其它单体的制备

25 1-(2-乙基己氧基)-4-甲氧基-2,5-双(4-溴-2,5-甲氧基苯乙烯基)苯(MX-1) 的制备

30 10.5 g(19.5 mmol)的 1-(2-乙基己氧基)-4-甲氧基-2,5-亚甲基膦酸酯溶解于 85 ml 干燥 DMF 中，在氮气下与 2.4 g(43 mmol)的 NaOMe 混合，随后加入 10.6 g(43mmol)的 4-溴-2,5-二甲氧基苯甲醛。橙色悬浮液在室温搅拌 5 小时，倾入水中，过滤出黄色沉淀，用甲醇和正己烷洗涤，用甲苯/正己烷重结晶两次。得到 11.8 g(83%)的双(亚苯基亚

乙烯基), 为黄色针状结晶, RP-HPLC 的纯度 99.8%。

^1H NMR(CDCl_3 , 500 MHz): [ppm] = 7.43(m, 4H), 7.18(s, 1 H), 7.17(s, 1H), 7.14(s, 2H), 7.10(s, 2H), 3.97(m, 2H), 3.93(s, 3H), 3.92(s, 3H), 3.91(s, 3H), 3.85(s, 6H), 1.81(m, 1H), 1.61(m, 4H), 1.35(m, 4H), 0.98(t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H), 0.89(t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3H)。

2,3,6,7-四(2-甲基丁氧基)-2',7'-(4-溴苯乙烯基)-9,9'-螺二芴(MX-2)的制备

12.8 g(13.8 mmol)的 2,3,6,7-四(2-甲基丁氧基)-9,9'-螺二芴-2',7'-亚甲基磷酸酯溶解于 60 ml 的干燥 DMF 中, 先后加入 1.7 g 的 NaOMe 和在 20 毫升干燥 DMF 中的 5.6 g(30.4 mmol)的溴代苯甲醛。混合物在 90℃加热 6 小时, 随后倾入水中, 通过抽滤滤出沉淀, 用水、甲醇和正己烷洗, 用甲苯/正己烷重结晶两次。得到黄色片状结晶形式的螺二芴, RP-HPLC 的纯度 99.7%。

^1H NMR(CDCl_3 , 500 MHz): [ppm] = 7.78(d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, 螺环), 7.49(dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, 螺环), 7.40(d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 4H 亚苯基), 7.26(m, 6H, 亚苯基, 螺环), 6.91(2 d, $^3J_{\text{HH}} = 16.1$ Hz, 4H, 烯烃), 6.88(s, 2H, 螺环), 6.2(s, 2H, 螺环), 3.95(m, 4H, CH_2), 3.55(m, 4H, CH_2), 1.95(m, 2H, CH_2), 1.75(m, 2H, CH_2), 1.64(m, 2H, CH), 1.48(m, 2H, CH), 1.34(m, 2H, CH_2), 1.18(m, 2H, CH_2), 1.09(d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 0.99(t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 6H, CH_3), 0.93(d, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, 6H, CH_3), 0.86(t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 6H, CH_3)。

1,4-二溴-2,5-(4-氟苯乙烯基)苯(MX-3)的制备

15.3 g 的 1,4-二溴苯-2,5-亚甲基磷酸酯溶解于 60 ml DMF 中, 加入 3.3 g(60 mmol)的 NaOMe, 随后滴加 7.1 g(57 mmol)NaOMe 在 1 ml DMF 中的溶液并伴随放热。10 分钟之后, 黄色溶液倾入水中, 抽滤过滤黄色毡状固体并用水、甲醇和正己烷洗, 固体用 CHCl_3 重结晶三次, 得到 10 g(70%)的黄色针状结晶, 纯度 99.9%(RP-HPLC)。

^1H NMR(d_2 -四氯乙烷 500 MHz): [ppm] = 7.85(s, 2H, 二溴苯基),

7.53(m, 4H, 亚苯基), 7.28(d, $^3J_{\text{HH}} = 16.1$ Hz, 2H, 烯烃), 7.09(m, 4H, 亚苯基), 7.04(d, $^3J_{\text{HH}} = 16.1$ Hz, 2H, 烯烃)。

2,7-二溴-2',7'-N,N-二苯基氨基-9,9'-螺二芴(MX-4)的制备

5 (A)2,7-二碘-2',7'-二溴-9,9'-螺二芴:

92.0 g(194.1 mmol)的 2,7-二溴螺二芴溶解于 200 ml 的 CHCl_3 中, 然后加入 100.1 g(233 mmol)的双(三氟乙酰氧基)碘代苯和 59.0 g 的 I_2 , 混合物在氮气下在室温搅拌 12 小时。过滤悬浮液, 残余物用 CHCl_3 洗, 然后用 1,4-二氧六环重结晶两次, 得到的二碘化螺二芴为 121.4 g(86%), 纯度>99%(^1H NMR)。

^1H NMR(DMSO-d_6 , 500 MHz): 8.04(d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H), 7.88(d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H), 7.82(dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H), 7.66(dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H), 6.98(d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H), 6.83(d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H)。

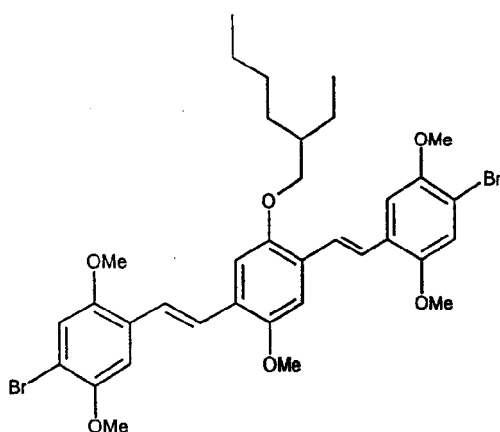
15 (B)2,7-二溴-2',7'-N,N-二苯基氨基-9,9'-螺二芴(MX-4)

30.0 g(41 mmol)的 2,7-二碘-2',7'-二溴-9,9'-螺二芴和 15.1 g(93 mmol)的二苯胺溶解于甲苯, 溶液用 N_2 饱和, 然后连续加入 93 mg(0.41 mmol)的 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、167 mg(0.82 mmol)的三(邻甲基苯基)膦和 11 g(115 mmol)的 NaOtBu , 得到的悬浮液在 70°C 加热 12 小时。然后滴加 20 ml 的 1 %浓度的 NaCN 溶液, 混合物搅拌 2 小时, 抽滤沉淀的固体。固体用 H_2O 和 EtOH 洗, 用甲苯重结晶三次, 得到 21.7 g(65%)的二胺, 为无色晶体, 纯度 99.6%(RP- HPLC)。

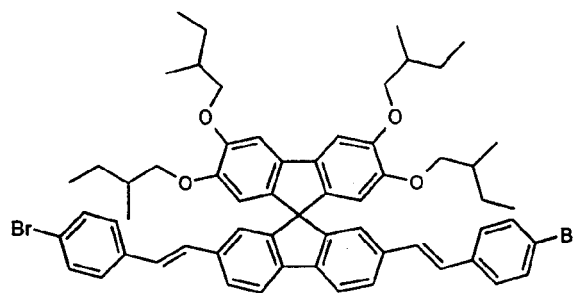
25 ^1H NMR(DMSO-d_6 , 500 MHz): [ppm] = 7.83(m, 4H, 螺环), 7.56(dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, 螺环), 7.18(m, 8H, N-苯基), 6.96(m, 6H, N-苯基, 螺环), 6.88(m, 10H, N-苯基, 螺环), 6.19(d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, 螺环)。

为给出更好的总览, A6 中所述单体如下所示:

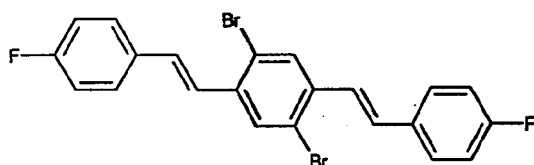
30



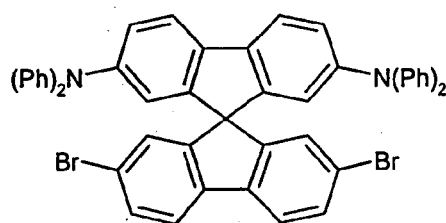
(MX-1)



(MX-2)



(MX-3)



(MX-4)

部分 B: 聚合物的制备

通过 Yamamoto 偶合将 87.5 mol% 的 2,7-二溴-2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴(S-SYI)和 12.5 mol% 的 N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)联苯胺(AM1)共聚(聚合物 P1)

在氩气下把 1.53 g(5.57 mmol)的 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 和 0.87 g(5.57 mmol)的 2,2'-联吡啶引入 Schlenk 容器中, 加入 25 ml 二甲基甲酰胺和 80 ml 甲苯, 混合物在 80℃ 加热。30 分钟之后, 首先加入 0.379 g(3.51 mmol, 0.43 ml)的 1,5-环辛二烯, 然后加入 1.768 g(2.11 mmol)的 2,7-二溴-2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二芴(S-SYI)和 0.183 g(0.242 mmol)的 N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)联苯胺(AM1)在 20 ml 甲苯中的溶液。144 小时之后, 冷却混合物, 加入 5 ml HCl 的二氧六环溶液并把反应混合物搅拌 15 分钟。加入 50 ml 氯仿并把反应混合物搅拌 15 分钟。有机相用 5 M HCl 洗两次(每次 100 毫升), 和用 100 ml 饱和 NaHCO_3

溶液洗一次。溶液在 450 ml 甲醇中沉淀，通过抽滤滤出聚合物粗品。用每次 100 ml THF/150 ml 甲醇再沉淀两次，得到 1.30 g(2.24 mmol, 83%) 的纤维状淡黄色聚合物 P1。

¹H NMR(CDCl₃): [ppm] = 7.7-6.7(m, 9.4H, 螺环, TAD); 6.2-6.0(m, 2H, 螺环); 4.0-3.2(2 x m, 7.2H, OCH₂); 1.9-0.7(m, 烷基氢, 包括在 1.30 处的叔丁基)。

GPC:THF; 1 ml/min, Plgel 10 μ m Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35°C, RI 检测: M_w = 155000 g/mol, M_n = 53000 g/mol。

10 通过 Suzuki 反应，共聚 50 mol% 的 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二苈-2,7-二硼酸乙二醇酯(S-SY2)、40 mol% 的 2,7-二溴-2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二苈(S-SYI)和 10 mol% 的 N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)联苯胺(AM1)(聚合物 P2)

15 通过向 8.0065 g(10.00 mmol)的 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二苈-2,7-二硼酸乙二醇酯(S-SY2)、6.5499 g(8.00 mmol)的 2,7-二溴-2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二苈(S-SYI)、1.5173 g(2.00 mmol)的 N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)联苯胺(AM1)、9.67 g(42 mmol)的 K₃PO₄·H₂O、30 ml 的甲苯、15 ml 的水和 0.25 ml 的乙醇的混合物中通入 N₂ 将其脱气 30 分钟。随后在保护气下加入 175 mg(0.15 mmol)的 Pd(PPh₃)₄。悬浮液在 N₂ 保护下剧烈搅拌，内温 87°C(温和地回流)。4 天之后，加入另外的 0.30 g 的 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二苈-2,7-二硼酸乙二醇酯。另外加热 6 小时之后，加入 0.3 ml 的溴苯，混合物另外回流 3 小时。

25 反应溶液用 200 ml 甲苯稀释，然后与 200 ml 的 2% 浓度 NaCN 水溶液一起搅拌 3 小时。此时混合物变得几乎无色。有机相用 H₂O 洗，和通过滴加到 800 ml 乙醇中沉淀。聚合物在 1 小时内溶解于 200 ml 40 °C 的 THF，用 250 ml MeOH 沉淀，洗涤，并减压干燥。固体用 200 ml THF/ 250 ml 甲醇再沉淀一次，抽滤，干燥到恒重。得到 12.25 g(18.8 mmol, 94%)的聚合物 P2，为淡黄色固体。¹H NMR(CDCl₃): [ppm] = 7.7

30

- 6.7(m, 9.4H, 螺环, TAD); 6.2 - 6.0(m, 2H, 螺环); 4.0 - 3.2(2 x m, 7.2 H, OCH₂); 1.9 - 0.7(m, 烷基 H, 包括 1.30 处的叔丁基)。

GPC : THF; 1 ml/min, PLgel 10 μ m Mixed-B 2x300x7.5 mm², 35 °C, RI 检测: Mw =124 000 g/mol, Mn=39 000 g/mol。

5

实施例 P3

通过 Suzuki 反应共聚 50 mol%的 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二苈-2,7-二硼酸乙二醇酯(S-SY2)、30 mol%的 2,7-二溴-2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二苈(S-SY1)、10mol%的 5,8-二溴二苯基喹啉(CH-b)和 10 mol%的 N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)联苯胺(AM1)(聚合物 P13)

通过向 4.9124 g(6.00 mmol)的 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二苈-2,7-二硼酸乙二醇酯(S-SY2)、8.0065 g(10.00 mmol)的 2,7-二溴-2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二苈(S-SY1)、0.8803 g(2.00 mmol)的 5,8-二溴二苯基喹啉(CH-b)、1.5173 g(2.00 mmol)的 N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)联苯胺(AM1)、9.67 g(42 mmol)的 K₃PO₄·H₂O、30 ml 甲苯、15 ml 水和 0.25 ml 乙醇的混合物中通入 N₂ 将其脱气 30 分钟。随后在保护气下加入 175 mg(0.15 mmol)的 Pd(PPh₃)₄。悬浮液在 N₂ 保护下剧烈搅拌, 内温 87°C(温和地回流)。4 天之后, 加入另外的 0.30 g 的 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二苈-2,7-二硼酸乙二醇酯。另外加热 6 小时之后, 加入 0.3 ml 的溴苯, 混合物另外回流 3 小时。

反应溶液用 200 ml 甲苯稀释, 然后与 200 ml 的 2%浓度 NaCN 水溶液一起搅拌 3 小时。此时混合物变得几乎无色。有机相用 H₂O 洗, 和通过滴加到 800 ml 乙醇中沉淀。聚合物在 1 小时内溶解于 200 ml 40 °C 的 THF 中, 用 250 ml MeOH 沉淀, 洗涤, 并减压干燥。固体用 200 ml THF/ 250 ml 甲醇再沉淀一次, 抽滤, 干燥到恒重, 得到 17.8 g(18.6 mmol, 93%)的聚合物 P13, 为淡黄色固体。

¹H NMR(CDCl₃): [ppm] = 7.8 - 6.7(m, 9.6H, 螺环, TAD); 6.4 - 6.0(m, 2H, 螺环); 4.0 - 3.4(2 x m, 6.4H, OCH₂); 1.9 - 0.7(m, 烷基 H, 包

括 1.30 处的叔丁基)。

GPC : THF; 1 ml/min, PLgel 10 μ m Mixed-B 2x300x7.5 mm², 35°C,
RI 检测:Mw =54 000 g/mol, Mn=22 000 g/mol。

5 实施例 P4

通过 Suzuki 反应(改进方法)共聚 50 mol%的 2',3',6',7'-四(2-甲基
丁氧基)螺二苈-2,7-二硼酸乙二醇酯(S-SY2)、30 mol%的 2,7-二溴-
2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二苈(S-SY1)、10 mol%的 N,N'-双(4-溴
苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)联苯胺(AM1)和 10 mol%的 2,3,6,7-四(2-
10 甲基丁氧基)-2',7'-(4-溴苯乙烯基)-9,9'-螺二苈(MX-2)(聚合物 P35*)

聚合方法如未出版的德国专利申请 DE10159946.3 所述:

通过向 16.0131 g(20.00 mmol)的 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二
苈-2,7-二硼酸乙二醇酯(S-SY2)、9.8249 g(12.00 mmol)的 2,7-二溴-
15 2',3',6',7'-四(2-甲基丁氧基)螺二苈(S-SYI)、3.0346 g(4.00 mmol)的
N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基苯基)联苯胺(AM1)、4.0923 g(4.00
mmol)的 2,3,6,7-四(2-甲基丁氧基)-2',7'-(4-溴苯乙烯基)-9,9'-螺二苈
(MX-2)、19.57 g(85 mmol)的 K₃PO₄·H₂O、250 ml 的甲苯、250 ml 二氧
六环、40 ml 水的混合物中通入氩气将其脱气 30 分钟。随后在保护气
20 下加入 2.25 mg(0.01 mmol)的 PdAc₂ 和 18.3 mg(0.06 mmol)的 P(邻甲苯
基)₃ 在 1 ml 甲苯中的溶液。悬浮液在氩气保护下剧烈搅拌约 5 小时,
温和地回流。此时反应混合物变得粘稠并显示蓝色荧光。随后加入 118
mg(0.4 mmol)的 3,4-双(2-甲基丁氧基)苯基硼酸在 150 ml 甲苯中的溶
液, 混合物另外回流 1 小时。最后加入 165 mg(0.5 mmol)的 3,4-双(2-
25 甲基丁氧基)溴苯在另外 100 ml 甲苯中的溶液, 将混合物另外回流 1
小时。

冷却反应混合物, 分离水相, 随后与 5%浓度的二乙基二硫代氨
基甲酸钠水溶液在 60°C一起搅拌两次(每次 250 ml)。随后与水一起搅
拌三次(每次 250ml), 用 750 ml 的 THF 稀释, 通过添加 2 升甲醇
30

最后沉淀聚合物粗品。通过用 THF 的甲醇溶液(1%浓度溶液)再沉淀两次进行纯化。最后通过 Soxhlet 萃取器用甲醇/ THF(1:1)进行纯化约 48 小时。

5 得到 24.14 g(90%)的聚合物, 为黄色纤维状物。

^1H NMR(CDCl_3): 7.8-6.2(m, 12.6 H, 螺环, 乙烯基, TAD); 4.0-3.3(2 x m, 7.2 H, OCH_2); 1.9-0.7(m, 34.2 H, 烷基 H, 包括 1.25 处的叔丁基).

10 GPC: THF; 1 ml/min, PLgel 10 pm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI 检测: $M_w = 830\,000\text{ g/mol}$, $M_n = 220\,000\text{ g/mol}$.

这个聚合物比表中所列的聚合物 P35(见下表)具有更高的分子量, 聚合物 P35 是通过旧聚合方法制备的。

15 这也使几个性能发生改变; 一些另外的数据:

● 粘度数据:在苯甲醚/邻二甲苯(14 g/l)中的溶液(P35 *): 20.8 mPas(@40s⁻¹); 在 1,2,3,4- 四氢化萘 (8g/l) 中的溶液 (p35 *): 15.8 mPas(@40s⁻¹).

20 ● EL 数据: 最大发光效率: 5.35 Cd / A; 3.8 V @ 100 Cd/m²;颜色: 浅蓝(CIE – 1931: x/ y = 0.18, 0.25);工作寿命(@100 Cd / m²): 4000 h。

25 其它的聚合物通过类似于 P1、P2 和 P13 的合成方法制备。化学性质在下表中汇总。考查所有这些聚合物在 PLEDs 中的使用。生产 PLEDs 的方法如上所述, 并在 C 部分中更详细地描述。最主要的器件性质(颜色、效率和寿命)也列在表中。

聚合物 (类型)*	聚合中单体的比例[%]				GPC**		电致发光***					粘度 ****
	单体 1	单体 2	单体 3	单体 4	Mw(1000 g/mol)	M _n (1000 g/mol)	λ max[nm]	最大发光效 率[Cd/A]	在 100Cd/m ² 时 的电压[V]	EL 颜色	在 100Cd/m ² 时 的寿命[h]	凝胶化 温度 [°C]
P1(Y)	87.5%S-SY1	12.5%AM1			155	53	465	2.7	4.0	蓝色	800	<0°C
P2(S)	50%S-SY2	40%S-SY1	10%AM1		124	39	463	2.8	4.5	蓝色	1250	<0°C
P3(S)	50%S-SY2	40%S-US1	10%AM1		101	41	465	2.6	4.5	蓝色	1150	<0°C
P4(S)	50%S-SY2	40%S-US2	10%AM1		90	40	470	3.0	4.7	蓝色	1550	10°C
P5(S)	50%S-SY2	40%S-US3	10%AM1		115	45	473	3.2	4.2	蓝色	2250	<0°C
P6(S)	50%S-SY2	40%S-US4	10%AM1		87	36	472	2.8	4.5	蓝色	1250	<0°C
P7(S)	50%S-SY2	40%S-SY3	10%AM1		120	46	467	1.9	5.1	蓝色	610	10°C
P8(S)	50%S-SY4	40%S-SY1	10%AM1		110	38	468	1.8	5.3	蓝色	410	15°C
P9(S)	50%S-SY2	40%S-SY1	10%AM2		89	30	470	2.2	5.0	蓝色	900	<0°C
P10(S)	50%S-SY2	40%S-SY1	10%AM3		83	29	465	1.6	5.8	蓝色	800	<0°C
P11(S)	50%S-SY2	40%S-SY1	10%AM1		124	39	463	2.8	4.5	蓝色	1250	<0°C
P12(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%CH-a	98	48	509	6.8	5.8	绿色	3000	<0°C
P13(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%CH-b	77	32	516	7.6	4.6	绿色	4300	<0°C
P14(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%CH-c	99	29	516	5.9	5.8	绿色	2800	<0°C
P15(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%CH-d	110	51	545	6.9	4.7	黄绿色	4000	<0°C
P16(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%CH-e	105	37	527	7.7	3.9	绿色	>5000	<0°C
P17(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%CH-f	120	48	525	6.0	4.9	绿色	2100	<0°C
P18(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%CH-g	29	10	525	3.1	7.1#	绿色	---	~20°C
P19(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%CH-h	91	29	535	6.7	3.8	绿色	>5000	<0°C
P20(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	20%CH-h		87	36	534	6.1	4.1	绿色	4000	<0°C
P21(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%CH-i	124	63	553	6.5	4.8	黄绿色	2500	<0°C
P22(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%CH-k	54	20	541	2.2	5.8	黄绿色	---	~5°C
P23(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%CH-l	111	54	524	5.9	5.1	绿色	1800	<0°C
P24(S)	50%S-SY2	20%S-SY1	20%MX-4	10%CH-b	138	56	516	8.8	3.8	绿色	>5000	<0°C
P25(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%N2S-1	98	37	551	7.1	4.9	黄绿色	1600	<0°C
P26(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%N2O-1	87	39	575	6.2	5.4	黄色	1200	<0°C

聚合物 (类型)*	聚合中单体的比例[%]				GPC**		电致发光***				粘度 ****	
	单体 1	单体 2	单体 3	单体 4	Mw(1000 g/mol)	Mn(1000 g/mol)	λ max[nm]	最大发光效 率[Cd/A]	在 100Cd/m ² 时 的电压[V]	EL 颜色		在 100Cd/m ² 时 的寿命[h]
P27(S)	50%S-SY2	10%AM1	35%N2S-1	5%(N2S-1)-T2-Br2	89	40	632	1.5	3.6	红色	>5000	<0℃
P28(S)	50%S-SY2	10%AM1	35%N2S-1	5%(N2S-1)-T1-Br2	112	45	597	1.6	4.9	橙红色	>5000	<0℃
P29(S)	50%S-SY2	10%AM1	35%N2S-1	5%(CH-b)-T2-Br2	56	20	619	1.5	3.5	红色	>5000	<0℃
P30(S)	50%S-SY2	10%AM1	35%N2S-1	5%(CH-b)-T1-Br2	89	45	590	1.9	3.9	橙红色	>5000	<0℃
P30(S)	50%S-SY2	10%AM1	35%N2S-1	5%(5)-T2-Br2	120	62	560	3.2	4.9	橙黄色	---	<0℃
P32(S)	50%S-SY2	10%AM1	35%N2S-1	5%(6)-T2-Br2	79	30	575	1.0	6.9	橙黄色	---	<0℃
P33(S)	50%S-SY2	10%MX-1	35%N2S-1	5%(N2S-1)-T2-Br2	117	48	642	1.9	3.0	红色	>5000	<0℃
P34(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%MX-1	135	53	520	9.8	3.5	绿色	>5000	<0℃
P35(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%MX-2	102	45	475	4.0	4.2	蓝绿色	2100	<0℃
P36(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%MX-3	65	25	460	2.0	4.4	蓝色	1200	<0℃
P37(S)	50%S-SY2	30%S-SY1	10%AM1	10%MX-4	128	60	468	3.2	4.0	蓝色	2000	<0℃
P38(S)	50%S-SY2	20%S-SY1	10%AM1	20%MX-4	99	39	468	3.2	3.8	蓝色	1900	<0℃
P39(Y)	50%S-SY1	10%AM1	10%MX-4	10%MX-4	176	76	466	3.3	4.0	蓝色	2500	<0℃
P40(S)	50%S-SY2	20%S-SY1	10%AM1	10%MX-4 10%CH-b	112	60	517	10.2	3.0	绿色	>5000	<0℃
P41(S)	50%S-SY2	20%S-SY1	10%AM1	10%MX-1 10%CH-b	122	62	515	11.2	2.9	绿色	>5000	<0℃
V1(S)	50%S-SY2	50%S-SY1			142	62	451	0.1	8.9	蓝色	---	<0℃
V2(S)	50%S-SY2	40%S-SY1	10%MX-1		102	60	518	2.1	9.3	绿色	100h	<0℃
V3(S)	50%S-SY2	25%S-SY1	25%MX-1		99	38	523	2.0	9.2	绿色	80h	<0℃

*S=通过 Suzuki 聚合制备(参考实施例 P2), Y=通过 Yamamoto 聚合制备(参考实施例 P1)

**在 THF 中进行 GPC 测量; 1 ml/min, PLgel 10 μ m Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, 相对聚苯乙烯校准了 RI 检测

***用于聚合物 LEDs 的制备, 参见 C 部分

****将聚合物(10mg/ml)的甲苯溶液加热到 60°C, 以 1°C/分钟冷却, 在 Brookfield LVDV-III 流变仪(CP-41)上测量粘度。在通过这种

方法测定的凝胶化温度下, 粘度急剧增加

由于溶解性差, 从氯苯制造 PLEDs

C 部分: LEDs 的生产和表征:

5 通过下述的一般方法生产 LEDs。在每种单独的情况中自然是采用适应于特定环境的方法(例如,聚合物的粘度和器件中聚合物层的最佳厚度)。下述的 LEDs 在各种情况下均为双层体系,即,基材//ITO//PEDOT//聚合物//阴极。PEDOT 是聚噻吩衍生物,其可得自例如 BAYER AG 生产的 Baytron p™。

生产高效、长寿命 LEDs 的一般方法:

10 在 ITO 涂布基材(例如玻璃载体、PET 膜)被切割为正确尺寸后,在超声波浴(例如,肥皂溶液、Millipore 水、异丙醇)中经过多清洗步骤进行清洗。

15 通过用 N₂ 枪喷吹进行干燥并保存在干燥器中。在涂布聚合物之前,它们用臭氧等离子体装置处理约 20 分钟。制成各聚合物的溶液(通常用 4-25 mg/ml 浓度的如甲苯、氯苯、二甲苯:环己酮(4:1)的溶液)并在室温搅拌溶解。根据聚合物不同,在 50-70℃搅拌一段时间也可能是有利的。当聚合物完全溶解时,溶液通过 5 μm 过滤器过滤,并在不同速度(400-6000)下通过旋涂器进行涂布。通过这种方法生产的涂层的厚度为约 50 到 300 nm。如 EP 1029019 所述使用 Dektak 仪器进行测量。导电聚合物,优选掺杂型的 PEDOT 或 PANI,通常预先施用到(结构化的)ITO 上。

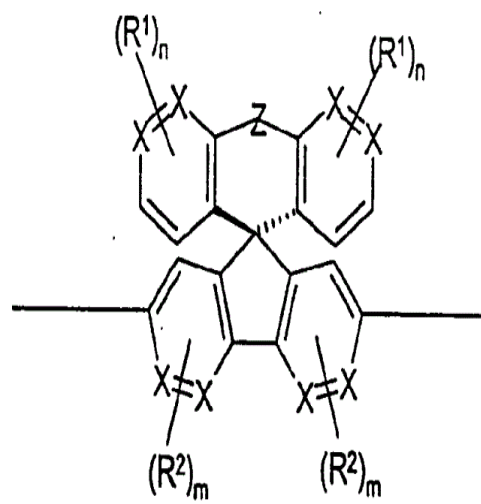
25 然后将电极施用到聚合物膜上。这通常通过热气相淀积(Balzer BA360 或 Pfeiffer PL S 500)进行。然后连接透明的作为阳极的 ITO 电极,连接作为阴极的金属电极(例如 Ba、Yb、Ca),并测定器件参数。

使用所述聚合物得到的结果在 B 部分的表中汇总。

专利名称(译)	包含螺二苈单元的共轭聚合物及其应用		
公开(公告)号	CN1551895A	公开(公告)日	2004-12-01
申请号	CN02817358.9	申请日	2002-08-29
[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	海因里希贝克尔 凯文特雷彻 胡贝特施普赖策 奥雷利法尔寇 菲利普施特塞尔 阿尔内比辛 阿米尔帕哈姆 贝恩德施罗德		
发明人	海因里希·贝克尔 凯文·特雷彻 胡贝特·施普赖策 奥雷利·法尔寇 菲利普·施特塞尔 阿尔内·比辛 阿米尔·帕哈姆 贝恩德·施罗德		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/00 C08G61/02 C08G61/12 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1433 H01L51/0059 C09K11/06 Y10S428/917 C09K2211/1441 C08G61/122 H01L51/5012 C09K2211/18 C09K2211/1425 C09K2211/1416 H01L51/0039 H01L51/0036 C09K2211/1491 Y02E10 /549 C08G61/02 H01L51/0043		
代理人(译)	王维玉 丁业平		
优先权	10143353 2001-09-04 DE		
其他公开文献	CN100422236C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种包括螺二苈单元的新型共轭聚合物及其在光电器件中的应用，优选在例如基于聚合物有机发光二极管的显示器中的应用。



(I)