



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1947275 B

(45) 授权公告日 2011. 08. 03

(21) 申请号 200580013206. 7
 (22) 申请日 2005. 04. 26
 (30) 优先权数据
 102004020298. 2 2004. 04. 26 DE
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2006. 10. 26
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/EP2005/004448 2005. 04. 26
 (87) PCT申请的公布数据
 W02005/104264 DE 2005. 11. 03
 (73) 专利权人 默克专利有限公司
 地址 德国达姆施塔特
 (72) 发明人 阿恩·比辛 苏珊·霍伊恩
 西尔克·蒂尔克 科琳娜·莱斯克
 (74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
 责任公司 11219
 代理人 郭国清 樊卫民

C07F 5/02 (2006. 01)
C07C 211/60 (2006. 01)
C07C 25/24 (2006. 01)
 (56) 对比文件
 CN 1421475 A, 2003. 06. 04, 全文.
 EP 1329474 A1, 2003. 07. 23, 全文.
 CHARLES K. BRADSHER, LEO E. BEAVERS, N.
 TOKURA. Aromatic Cyclodehydration. XX
 XIII. 2, 7-Disubstituted Phenanthrene
 s. JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL
 SOCIETY 78. 1956, 783196-3198.
 LEE C. WASHBURN, D. E. Potential
 antimalarials. 8. Some 10-substituted 9-Phe
 nanthrenemethanols. JOURNAL OF MEDICINAL
 CHEMISTRY 17 7. 1974, 17(7), 676-682.
 WELDON G. BROWN, BEN A. BLUESTEIN.
 Conversion of 2, 7-Dibromofluorene
 to 2, 7-Dibromophenanthrene.
 JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL
 SOCIETY 65. 1943, 651235-1236.

审查员 季茂源

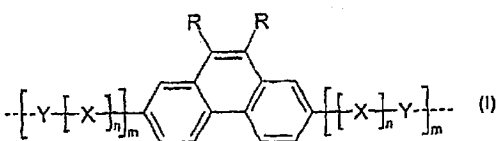
(51) Int. Cl.
H01L 51/30 (2006. 01)
C09K 11/06 (2006. 01)
H05B 33/14 (2006. 01)
C08G 61/02 (2006. 01)
C08G 61/12 (2006. 01)
C08L 65/00 (2006. 01)
C07C 25/22 (2006. 01)

权利要求书 5 页 说明书 17 页

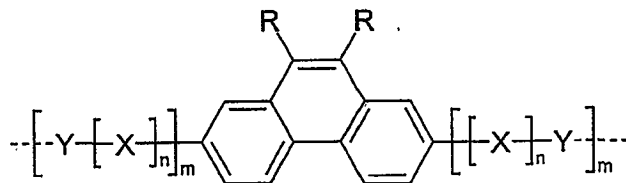
(54) 发明名称
 电致发光聚合物和其用途

(57) 摘要
 本发明涉及一种包含通式 (I) 新颖结构单
 元的聚合物。本发明的材料当用于聚合有机发
 光二极管中时显示出提高的效率和更长的寿命。

CN 1947275 B



1. 包含至少 5mol% 通式 (1) 单元的聚合物,



通式 (1)

其中所用的符号和标记具有以下含义:

R 在每一次出现中,相同或者不同地是:

H,

具有 1-40 个碳原子的直链、支链或环状的烷基链,该烷基链任选被 R¹ 取代,并且其中,一个或多个非相邻的碳原子也任选被 N-R¹、O、S、O-CO-O、CO-O、-CR¹=CR¹- 或者 -C≡C- 替代,条件是杂原子不直接结合到菲单元上,并且其中,一个或多个 H 原子也任选被 F、Cl、Br、I 或 CN 替代,或

具有 2-40 个碳原子的芳族或杂芳族环状体系,该环状体系也任选被一个或多个基团 R¹ 取代;

此处两个基团 R 也任选彼此形成另外的单环或者多环的脂族环状体系;条件是两个基团 R 中至少有一个不为 H;

X 在每一次出现中,相同或者不同地是:

-CR¹=CR¹-、-C≡C- 或 N-Ar;

Y 在每一次出现中,相同或者不同地是:

具有 2-40 个碳原子的二价芳族或者杂芳族环状体系,其任选被一个或多个基团 R¹ 取代或者任选是未取代的;

R¹ 在每一次出现中,相同或者不同地是:

H,

具有 1-22 个碳原子的直链、支链或环状的烷基链或烷氧基链,其中,一个或多个非相邻的碳原子也任选被 N-R²、O、S、O-CO-O、CO-O、-CR²=CR²-、-C≡C- 替代,并且其中,一个或多个 H 原子也任选被 F、Cl、Br、I 或 CN 替代,或

具有 5-40 个碳原子的芳基、杂芳基、芳氧基或杂芳氧基,其也任选被一个或多个非芳香性的基团 R¹ 取代;

此处两个或更多个基团 R¹ 彼此或与 R 也任选形成环状体系;或者 F、Cl、Br、I、CN、N(R²)₂、Si(R²)₃ 或 B(R²)₂;

R² 在每一次出现中,相同或者不同地是:

H,或者

具有 1-20 个碳原子的脂族烃或者芳族烃基团;

Ar 在每一次出现中,相同或者不同地是:

具有 2-40 个碳原子的一价芳族或者杂芳族环状体系,其任选被基团 R¹ 取代或者任选是未取代的;

n 在每一次出现中,相同或者不同地是:

0 或者 1;

m 在每一次出现中,相同或者不同地是:

0、1 或者 2;

此处虚线键表示聚合物中的连接;此处虚线不代表甲基。

2. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于,所述聚合物是共轭或者部分共轭的聚合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,除通式 (1) 的单元以外,所述聚合物还包含其它结构单元,其中所述其它结构单元能够增加空穴注入性质、空穴传输性质或者空穴注入性质和空穴传输性质二者,所述其它结构单元选自如下种类:三芳胺、联苯胺、四芳基对苯二胺、三芳基膦、吩噻嗪、吩噁嗪、二氢吩噻、噻葱、二苯并对二噁英、吩噁嗪或吩噻嗪、咪唑、莫、噻吩、吡咯和呋喃衍生物以及其它含 O、S 或 N 的具有高最高占有分子轨道的杂环。

4. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,除通式 (1) 的单元以外,所述聚合物还包含其它结构单元,其中所述其它结构单元能够增加电子注入性质、电子传输性质或者电子注入性质和电子传输性质二者,所述其它结构单元选自如下种类:吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、噁二唑、喹啉、喹喔啉、苯并噻二唑和吩噻嗪衍生物、以及三芳基硼烷和其它含 O、S 或 N 的具有低的最低空分子轨道的杂环。

5. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,除通式 (1) 的单元以外,所述聚合物还包含其它结构单元,其中所述其它结构单元是权利要求 3 的单个单元和权利要求 4 的单个单元的组合。

6. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,除通式 (1) 的单元以外,所述聚合物还包含其它结构单元,其中所述其它结构单元改变发光特性以致能够获得电致磷光而不是电致荧光。

7. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,除通式 (1) 的单元以外,所述聚合物还包含其它结构单元,其中所述其它结构单元改善从单重态到三重态的跃迁,选自如下种类:咪唑和桥接咪唑二聚物单元、酮、氧化膦、亚砷、砷和硅烷衍生物。

8. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,除通式 (1) 的单元以外,所述聚合物还包含其它结构单元,其中所述其它结构单元选自如下种类:1,4-亚苯基、1,4-亚萘基、1,4-或者 9,10-亚蒽基、1,6-或者 2,7-或者 4,9-亚芘基、3,9-或者 3,10-亚芘基、4,4'-亚联苯基、4,4''-亚三苯基、4,4'-二-1,1'-亚萘基、4,4'-亚二苯乙炔基、4,4'-亚芪基或者 4,4''-二苯乙烯基亚芳基衍生物。

9. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,除通式 (1) 的单元以外,所述聚合物还包含其它结构单元,其中所述其它结构单元通常用作主链,选自如下种类:4,5-二氢芘衍生物、4,5,9,10-四氢芘衍生物、芴衍生物、9,9'-螺二芴衍生物、9,10-二氢菲衍生物、5,7-二氢二苯并噁庚英衍生物、以及顺式的和反式的茛并芴衍生物。

10. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,所述通式 (1) 单元的比例至少为 10mol%。

11. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,除通式 (1) 的单元以外,所述聚合物还包含其它结构单元,这些结构单元之一选自空穴导电单元类,这些结构单元的另外的种类是发光单元。

12. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,所述符号 R,在每一次出现中,相同或

者不同地,代表

具有 2-15 个碳原子的直链、支链或者环状烷基链,其中,一个或多个非相邻的碳原子也任选被 $N-R^1$ 、 O 、 S 、 $O-CO-O$ 、 $CO-O$ 、 $-CH=CH-$ 或者 $-C\equiv C-$ 替代,条件是杂原子不直接结合到菲单元上,并且其中,一个或多个 H 原子也任选被 F 或者 CN 替代,或者

具有 4-20 个碳原子的芳族或者杂芳族基团,其也任选被一个或多个非芳基 R^1 取代; 此处两个基团 R 也任选一起形成另外的单环或者多环的芳族或者脂族环状体系。

13. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,所述符号 X,在每一次出现中,相同或者不同地,代表 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 或者 $N-Ar$ 。

14. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,所述符号 Y,在每一次出现中,相同或者不同地,代表具有 4-25 个碳原子的二价芳族或者杂芳族环状体系,其任选被一个或多个基团 R^1 取代。

15. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,所述符号 Ar,在每一次出现中,相同或者不同地,代表具有 4-25 个碳原子的一价芳族或者杂芳族环状体系,其任选被 R^1 取代或者任选是未取代的。

16. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,所述符号 m,在每一次出现中,相同或者不同地,代表 0 或者 1。

17. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,所述聚合物包含通式 (1) 单元作为主链,以下适用: n 在每一次出现中等于 0。

18. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,所述聚合物包含通式 (1) 的单元作为空穴传输单元,以下适用:

n 在每一次出现中,相同或者不同地是,0 或者 1,其中至少一个 $n = 1$;

m 在每一次出现中,相同或者不同地是,0、1 或者 2,其中如果相应的 $n = 1$ 则 m 不等于 0;

X 在每一次出现中是 $N-Ar$ 。

19. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,所述聚合物包含通式 (1) 的单元作为发光体,以下适用:

n 在每一次出现中,相同或者不同地是,0 或者 1,其中至少一个 $n = 1$;

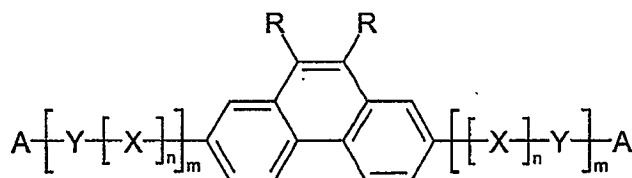
m 在每一次出现中,相同或者不同地是,0、1 或者 2,其中如果相应的 $n = 1$ 则 m 不等于 0;

X 在每一次出现中,相同或者不同地是, $-CR^1 = CR^1-$ 、 $-C\equiv C-$ 或者 $N-Ar$,其中至少一个 X 等于 $-CR^1 = CR^1-$ 或者 $-C\equiv C-$ 。

20. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,所述通式 (1) 的单元在菲单元的 9, 10- 位被对称取代。

21. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物,其特征在于,所述聚合物通过 SUZUKI 聚合, YAMAMOTO 聚合, STILLE 聚合或者 HARTWIG-BUCHWALD 聚合制备。

22. 一种通式 (2) 的双官能的单体化合物,



通式 (2)

其特征在于,两个官能团A,在每一次出现中相同或者不同的,在C-C或者C-N键合反应条件下共聚;符号和标记R、X、Y、n和m具有以下含义:

R在每一次出现中,相同或者不同地是:

H,

具有1-40个碳原子的直链、支链或环状的烷基链,该烷基链任选被 R^1 取代,并且其中,一个或多个非相邻的碳原子也任选被 $N-R^1$ 、O、S、O-CO-O、CO-O、 $-CR^1 = CR^1-$ 或者 $-C \equiv C-$ 替代,条件是杂原子不直接结合到菲单元上,并且其中,一个或多个H原子也任选被F、Cl、Br、I或CN替代,或

具有2-40个碳原子的芳族或杂芳族环状体系,该环状体系也任选被一个或多个基团 R^1 取代;

此处两个基团R也任选彼此形成另外的单环或者多环的脂族环状体系;条件是两个基团R中至少有一个不为H;

X在每一次出现中,相同或者不同地是:

$-CR^1 = CR^1-$ 、 $-C \equiv C-$ 或 $N-Ar$;

Y在每一次出现中,相同或者不同地是:

具有2-40个碳原子的二价芳族或者杂芳族环状体系,其任选被一个或多个基团 R^1 取代或者任选是未取代的;

R^1 在每一次出现中,相同或者不同地是:

H,

具有1-22个碳原子的直链、支链或环状的烷基链或烷氧基链,其中,一个或多个非相邻的碳原子也任选被 $N-R^2$ 、O、S、O-CO-O、CO-O、 $-CR^2 = CR^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 替代,并且其中,一个或多个H原子也任选被F、Cl、Br、I或CN替代,或

具有5-40个碳原子的芳基、杂芳基、芳氧基或杂芳氧基,其也任选被一个或多个非芳香性的基团 R^1 取代;

此处两个或更多个基团 R^1 彼此或与R也任选形成环状体系;或者

F、Cl、Br、I、CN、 $N(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_3$ 或 $B(R^2)_2$;

R^2 在每一次出现中,相同或者不同地是:

H,或者

具有1-20个碳原子的脂族烃或者芳族烃基团;

Ar在每一次出现中,相同或者不同地是:

具有2-40个碳原子的一价芳族或者杂芳族环状体系,其任选被基团 R^1 取代或者任选是未取代的;

n在每一次出现中,相同或者不同地是:

0或者1;

m 在每一次出现中,相同或者不同地是:

0、1 或者 2。

23. 根据权利要求 22 的双官能的单体化合物,其特征在于,A 选自 Cl、Br、I、O- 甲苯磺酸酯、O- 三氟甲磺酸酯、O-SO₂R²、B(OR²)₂ 和 Sn(R²)₃,其中两个或多个基团 R² 彼此也任选形成环状体系。

24. 根据权利要求 22 或 23 的双官能的单体化合物,其特征在于,所述 C-C 键合反应选自 SUZUKI 偶合,YAMAMOTO 偶合和 STILLE 偶合类型,或者其特征在于,所述 C-N 键合反应为 HARTWIG-BUCHWALD 偶合。

25. 一种具有一个或多个活性层的有机电子元件,其特征在于,这些活性层中的至少一个包括一种权利要求 1-21 任一项的聚合物。

26. 根据权利要求 25 的有机电子元件,其特征在于,它是聚合发光二极管、有机集成电路、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机太阳能电池、有机的场猝熄器件或者有机激光器二极管。

27. 根据权利要求 26 的有机电子元件,其特征在于,它是聚合发光二极管。

电致发光聚合物和其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及电致发光聚合物和其用途。

背景技术

[0002] 对基于聚合（有机）发光二极管（PLEDs）的显示器和照明元件的商业化的研究已经广泛地开展了约 13 年。该开发工作源于公开在 W090/13148 中的基础研究。虽然简单但第一个产品（PHILIPS N. V. 剃刀上小的显示器）已经上市有一小段时间了。然而，仍需要显著改进使用的材料以使这些显示器成为目前主宰市场的液晶显示器（LCDs）的真正竞争者。

[0003] 为产生所有的三种发光颜色，必要的是使特定的共聚单体共聚为相应的聚合物（参看，例如 W0 00/46321, W0 03/020790 和 W002/077060）。因此，从发蓝色的基础聚合物（“主链”）开始，那么通常可以产生另外两种原色即红色和绿色。

[0004] 已经提出或者开发出许多类别的材料作为全色显示元件的聚合物。因此，开始考虑聚芴衍生物；此外，聚螺二芴、聚二氢菲和聚茛苈衍生物也是可能的。包含两种首次提到的结构单元的组的聚合物也已经提出。通常，包含聚对苯（PPP）作为结构单元的聚合物可以用于诸如此类的用途。

[0005] 有时现有技术的聚合物在 PLEDs 使用中已经显示良好的性质。尽管已经实现了进展，然而，这些聚合物仍不能满足用于高质量应用场合时对它们的要求。特别是，发绿色和尤其是发蓝色的聚合物的寿命对于许多应用场合仍不够，发红光聚合物的效率也存在同样的问题。此外，现有技术中发蓝色的许多聚合物的发光颜色仍不是足够地深蓝。

[0006] 令人惊讶的，现在发现一种新颖类别的聚合物具有优于上述现有技术的良好性质。因此本发明涉及这些聚合物和其在 PLEDs 中的用途。取决于取代方式，所述新颖的结构单元特别适合作为聚合物骨架，但也可作为空穴导体，电子导体或者发光体。

[0007] 在电致发光聚合物中使用菲偶尔已经笼统地提到，例如在 W0 02/077060, W0 03/020790 和 W0 05/014689 中。然而，其中仅仅用概括性术语列出，除实际的聚合物骨架之外，这些结构单元，像大量的其他单体一样，也可以存在作为可能的其他元件。没有描述这些单元特别的优点。另外，仅仅笼统地描述，这些单元可被非芳香取代基取代或者未取代。然而，使用未取代的菲单元导致聚合物不溶解，因此这些单元最多以非常小的比例使用。然而，从这些描述中不清楚，哪一个取代基是特别适合的，这些取代基应该优选结合在哪一个菲单元位置。从其中同样不能清楚得知，新颖的结构单元特别适于在所述聚合物中以更高比例使用，因为在现有技术中，它们仅仅被提到作为共聚单体以相对小的比例使用。因此，同样对于本领域普通技术人员不清楚的是，这些单元如何有利地用于电致发光聚合物中。未取代的菲单元或者依照要求取代的菲单元的一般性提及因此应该被认为是一种偶然性的公开。

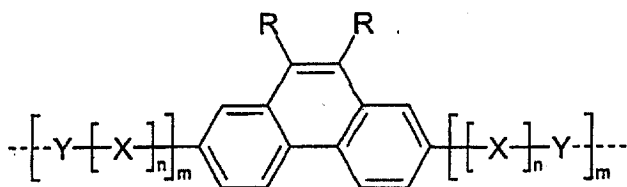
[0008] 在 9- 或者 9,10- 位菲单元的取代，和在所述聚合物中 2,7- 位的连接，与在菲单元的其他位置的取代相比较，被证明是令人惊讶的特别有利。这种优选不仅可以通过在这

些位置取代的单元的特别良好的合成方便性,而且可以通过更好的光学和电子特性得以解释。

发明内容

[0009] 本发明涉及一种包含至少 5mol%, 优选至少 10mol%, 特别优选至少 30mol%, 非常特别优选至少 50mol% 通式 (1) 单元的聚合物,

[0010]



[0011] 通式 (1)

[0012] 其中使用的所述符号和标记具有以下含义:

[0013] R 在每一次出现中, 相同或者不同地是: H, 具有 1-40 个碳原子的直链、支链或环状的烷基链, 或具有 2-40 个碳原子的芳族或杂芳族环状体系, 或多个这些体系的组合:

[0014] 所述烷基链能够被 R¹ 取代, 并且, 其中, 一个或多个非相邻的碳原子也能够被 N-R¹、O、S、O-CO-O、CO-O、-CR¹ = CR¹- 或者 -C ≡ C- 取代, 条件是杂原子不直接结合到菲单元上, 其中, 一个或多个 H 原子也能够被 F、Cl、Br、I 或 CN 取代;

[0015] 所述芳族或者杂芳族环状体系能够被一个或多个基团 R¹ 取代;

[0016] 此处两个基团 R 也能够彼此形成另外的单环或者多环的脂族环状体系; 条件是两个基团 R 中至少有一个不为 H;

[0017] X 在每一次出现中, 相同或者不同地是: -CR¹ = CR¹-、-C ≡ C- 或 N-Ar;

[0018] Y 在每一次出现中, 相同或者不同地是: 具有 2-40 个碳原子的二价芳族或者杂芳族环状体系, 其可被一个或多个基团 R¹ 取代或者未取代;

[0019] R¹ 在每一次出现中, 相同或者不同地是: H, 具有 1-22 个碳原子的直链、支链或环状的烷基链或烷氧基链, 或具有 5-40 个碳原子的芳基、杂芳基、芳氧基或杂芳氧基:

[0020] 对于所述烷基链或烷氧基链, 其中, 一个或多个非相邻的碳原子也能够被 N-R²、O、S、O-CO-O、CO-O、-CR² = CR²-、-C ≡ C- 取代, 其中, 一个或多个 H 原子也能够被 F、Cl、Br、I 或 CN 取代;

[0021] 所述芳基、杂芳基、芳氧基或杂芳氧基也能够被一个或多个非芳基 R¹ 取代;

[0022] 此处两个或更多个基团 R¹ 彼此和 / 或与 R 也能够形成环状体系; 或者 F、Cl、Br、I、CN、N(R²)₂、Si(R²)₃ 或 B(R²)₂;

[0023] R² 在每一次出现中, 相同或者不同地是: H 或者具有 1-20 个碳原子的脂族烃或者芳族烃基团;

[0024] Ar 在每一次出现中, 相同或者不同地是: 具有 2-40 个碳原子的一价芳族或者杂芳族环状体系, 其可被基团 R¹ 取代或者未取代;

[0025] n 在每一次出现中, 相同或者不同地是: 0 或者 1;

[0026] m 在每一次出现中, 相同或者不同地是: 0、1 或者 2;

[0027] 此处通式 (1) 中的虚线键如在所有的其它通式中一样表示聚合物中的连接; 此处

它不代表甲基。

[0028] 尽管从描述中显而易见,但应该再一次明确指出此处的通式(1)结构单元可以是非对称取代,即不同的取代基 R 或者 R¹ 可以存在于一个单元中,或者取代基 X 和 Y,如果存在,是不同的或者仅在一侧出现。

[0029] 对于本发明的目的,芳族或者杂芳族环状体系的意思是指不必仅仅包含芳族或者杂芳族基团的体系,相反,其中多个芳族或者杂芳族基团也可以被短的非芳香单元(< 10%的不同于H的原子,优选< 5%的不同于H的原子)间断,比如 sp³-杂化的 C、O、N 等等。因此,例如体系比如 9,9'-螺二芴,9,9-二芳基芴,三芳胺等等,因此同样意欲被理解为芳族环状体系。此处芳族环状体系包含至少 6 个碳原子,杂芳族环状体系包含至少 2 个碳原子和至少一个杂原子,该杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S,条件是碳原子和杂原子的总和至少为 5。

[0030] 对于本发明的目的,C₁-C₄₀-烷基是特别优选的,其中,另外,单个 H 原子或者 CH₂ 基团可被上述提到的基团取代,C₁-C₄₀-烷基意思是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、正己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或者辛炔基。C₁-C₄₀-烷氧基特别优选认为意思是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基或者 2-甲基丁氧基。C₂-C₂₄ 芳基或者杂芳基,根据用途可以是一价或者二价,在每一情况下同样可以被上述提到的基团 R¹ 取代,可以通过任何希望的位置与所述芳族或者杂芳族基团连接,特别认为意思是指源自于如下的基团:苯、萘、蒽、菲、芘、屈、茈、荧蒽、丁省、戊省、苯并茈、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡唑、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、吡啶、吩噻、萘吩、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶、和苯并噻二唑。此外,芳族环状体系特别认为意思是指,亚联苯基、亚三苯基、芴、螺二芴、二氢菲、二氢茈、四氢茈、或者顺式的或者反式的茛并芴。

[0031] 本发明的一个方面涉及共轭聚合物。本发明的其他方面涉及非共轭聚合物。本发明另外其他的方面涉及部分共轭聚合物。优选共轭或者部分共轭聚合物。

[0032] 对于本发明的目的,共轭聚合物是在主链中主要包含 sp²-杂化碳原子的聚合物,所述的碳原子也可以被相应的杂原子取代。在最简单的情况下,这意思是指在所述主链中交替存在双键和单键。“主要”的意思是指存在导致共轭中断但并不影响术语“共轭聚合物”的天然缺陷。此外,如果有下述情况,术语共轭同样用于该申请本文中,例如,芳基胺单元和 / 或特定的杂环(即通过 N、O 或者 S 原子共轭)和 / 或有机金属络合物(即通过金属原子共轭)存在于所述主链中。相反,单元比如简单的烷基桥、(含硫的)醚、酯、酰胺或者酰亚

胺键明确定义为非共轭链段。部分共轭聚合物意思是指其中在主链中相对长的共轭段被非共轭段所间断的聚合物,或者在主链为非共轭的聚合物的侧链中包含相对长的共轭段的聚合物。

[0033] 除通式 (1) 的单元以外,本发明的聚合物还可以包含其他的结构单元。这些尤其是如在 WO 02/077060 和 WO 05/014689 中公开和广泛列出的那些。所述其他的结构单元例如来源于如下所述的类别:

[0034] 类 1:可增加聚合物空穴注入和 / 或传输特性的单元;

[0035] 类 2:可增加聚合物电子注入和 / 或传输特性的单元;

[0036] 类 3:类 1 和类 2 单个单元的组合的单元;

[0037] 类 4:改变发光特性到如此程度以致于获得电致磷光而不是电致发光的单元;

[0038] 类 5:改善从单重态到三重态跃迁的单元;

[0039] 类 6:影响所得聚合物的形态或者也影响发光颜色的单元;

[0040] 类 7:通常用作主链的单元。

[0041] 根据本发明优选的聚合物是其中至少一个结构单元具有电荷传输特性的那些,即包含来自类 1 和 / 或类 2 单元的那些。

[0042] 来自类 1 的结构单元具有空穴传输特性,例如是三芳胺、联苯胺、四芳基对苯二胺、三芳基膦、吩噻嗪、吩噻啉、二氢吩噻啉、噻蒎、二苯并对二噻英、吩噻啉或吩噻啉 (phenoxathiyn) 、咪唑、萹、噻吩、吡咯、和咪喃衍生物,以及其他的具有高 HOMO (HOMO = 最高占有分子轨道) 的含 O⁻、S⁻ 或者 N⁻ 的杂环;这些芳基胺和杂环优选导致聚合物的 HOMO 大于 -5.8eV (相对自由能级),特别优选大于 -5.5eV。

[0043] 来自类 2 的结构单元具有电子传输性质,例如是吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、噁二唑、喹啉、喹啉啉、苯并噻二唑、和吩噻啉衍生物,以及三芳基硼烷和其他的具有低 LUMO (LUMO = 最低空分子轨道) 的含 O⁻、S⁻ 或者 N⁻ 的杂环;这些单元优选导致聚合物的 LUMO 小于 -2.7eV (相对自由能级),特别优选小于 -3.0eV。

[0044] 本发明的聚合物可以优选包含来自类 3 的单元,其中增加空穴迁移率的结构和增加电子迁移率的结构 (即来自类 1 和 2 的单元) 彼此直接结合。这些单元中的一些可以作为发光体,使发光颜色改变为绿色、黄色或者红色;因此它们的用途例如适合于由最初发蓝色光的聚合物产生出其它的发光颜色。

[0045] 根据类 4 的结构单元是甚至在室温下也能够由三重态中高效率发光的那些,即显示电致磷光而不是电致荧光,它们通常实现能量效率的增加。适于本发明目的的首先是包含原子序数大于 36 的重原子的化合物。特别适合的是满足上述条件的包含 d 或者 f 过渡金属的化合物。此处非常特别优选包含族 8-10 的元素 (Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt) 相应的结构单元。此处用于本发明聚合物的适合的结构单元例如是描述在申请说明书 WO 02/068435、WO 02/081488、EP 1239526 和 W004/026886 中的各种络合物。相应的单体描述于 WO 02/068435 和未公开的申请 DE 10350606.3 中。

[0046] 类 5 的结构单元是改善从单重态到三重态跃迁的那些,其用于负载类 4 的结构单元,改善这些结构单元的磷光性质。特别适于该目的是咪唑和桥接咪唑二聚物单元,如描述于 WO 04/070772 和 W004/113468 中。同样适于该目的是酮、氧化膦、亚砷和类似的化合物,如描述于未公开的申请 DE10349033.7 中。

[0047] 来自类 6 的结构单元影响聚合物的形态或者也影响发光颜色,除如上所述的那些以外,它们还是具有至少一个另外的芳香或者另外的共轭结构的那些,它们不属于上述种类,即,它们对电荷载体迁移率仅有很小影响,它们不是有机金属络合物,或者它们对单重态-三重态跃迁没有影响。该类型结构单元可以影响所得聚合物的形态,而且影响发光颜色。取决于单元,它们因此同样可用作发光体。此处优选具有 6-40 个碳原子的芳族结构,或者同样优选二苯乙炔、芪或者二苯乙烯基亚芳基衍生物,每个可被一个或多个基团 R^1 取代。此处特别优选包含 1,4-亚苯基、1,4-亚萘基、1,4-或者 9,10-亚蒽基、1,6-或者 2,7-或者 4,9-亚芘基、3,9-或者 3,10-二亚芘基、4,4'-亚联苯基、4,4''-亚三苯基、4,4'-二-1,1'-亚萘基、4,4'-亚二苯乙炔基、4,4'-亚芪基、或者 4,4''-二苯乙烯基亚芳基衍生物。

[0048] 类 7 的结构单元是包含具有 6-40 个碳原子芳族结构的单元,它们通常用作聚合物骨架。这些例如是 4,5-二氢芘衍生物、4,5,9,10-四氢芘衍生物、芴衍生物、9,9'-螺二芴衍生物、9,10-二氢菲衍生物、5,7-二氢二苯并噁庚英 (5,7-dihydrodibenzooxepine) 衍生物、和顺式的和反式的茚并芴衍生物。然而,因为通式 (1) 单元的比例非常特别优选至少 50mol%,因此此处不优选使用这些结构单元作为主要的聚合物骨架。

[0049] 优选地,本发明聚合物,除通式 (1) 的结构单元以外,还同时包含选自类 1-7 的一个或多个单元。同样可以优选的是来自一个类的多于一个的结构单元可以同时存在。

[0050] 通式 (1) 单元的比例优选至少为 10mol%,特别优选至少 30mol%,非常特别优选至少 50mol%。该优选适用于特别是如果通式 (1) 单元是聚合物骨架的情况。在其它功能的情况下,可以优选其它的比例,例如在电致发光聚合物中的空穴导体或者发光体情况下,比例约为 5-20mol%。对于其它的应用场合,例如用于有机晶体管,优选的比例又可以不同,例如在空穴导电单元或者电子导电单元的情况下,可最高达 100mol%。

[0051] 优选地,本发明聚合物,除通式 (1) 结构单元之外,还包含至少一个上述类别的结构单元。特别优选来自如上所述的那些不同类别的至少两个结构单元。非常特别优选,这些结构单元之一选自空穴导电单元,其他类是发光单元,其中这两种功能(空穴导电和发光)也可以通过相同的单元来实现。

[0052] 通式 (1) 的单元同样特别适于合成发白色光的共聚物。这些优选包含足够小比例的发绿色和发红光单元,得到总的白色发光。可以合成发白色光共聚物的方法详细描述于未公开的申请 DE 10343606.5 中。

[0053] 本发明的聚合物优选具有 10-10,000,特别优选 50-5000,非常特别优选 50-2000 个重复单元。

[0054] 特别是通过通式 (1) 单元及任选其他存在的单元上的取代基 R 或者 R^1 来保证所述聚合物所需的溶解度。如果存在其他取代基,这些同样促进溶解度。

[0055] 为了保证足够的溶解度,优选的是在每个重复单元的取代基中含有平均至少 2 个非芳香的碳原子。此处优选至少 4 个,特别优选至少 6 个碳原子。一些碳原子也可以被 O 或者 S 取代。然而,这种情况完全可能意味着特定比例的重复单元不携带任何其他非芳香取代基。

[0056] 为了避免损害薄膜的形态,优选的是在直链中没有多于 12 个碳原子的长链取代基,优选没有多于 8 个碳原子,特别优选没有多于 6 个碳原子的长链取代基。

[0057] 非芳香碳原子例如象在通式 (1) R 和 R¹ 的描述中, 存在于相应的直链、支链或者环状的烷基或烷氧基链中。

[0058] 优选地, 本发明的聚合物, 其中符号 R, 相同或者不同地, 在每一次出现中, 代表具有 2-15 个碳原子的直链、支链或者环状烷基链, 或者具有 4-20 个碳原子的芳族或者杂芳族基团, 或者多个这些体系的组合; 对于所述烷基链, 其中, 一个或多个非相邻的碳原子也能够被 N-R¹、O、S、O-CO-O、CO-O、-CH = CH- 或者 -C ≡ C- 取代, 条件是杂原子不直接结合到菲单元上, 其中, 一个或多个 H 原子也能够被 F 或者 CN 取代; 所述芳族或者杂芳族基团也能够被一个或多个非芳基 R¹ 取代。此处两个基团 R 可以一起形成另外的单环或者多环的脂族环状体系。R, 相同或者不同地, 在每一次出现中, 特别优选代表具有 4-8 个碳原子的直链、支链或者环状烷基链, 特别优选支链烷基链, 其中, 一个或多个非相邻的碳原子也能够被 N-R¹、O、S、-CR¹ = CR¹- 或者 -C ≡ C- 取代, 条件是这些不直接与菲单元邻接, 其中, 一个或多个 H 原子也能够被 F 取代; 或者代表具有 5-10 个碳原子的芳基或者杂芳基基团, 其可被 R¹ 取代或者未取代; 此处两个基团 R 可以一起形成另外的单环或者多环的环状体系。

[0059] 此外优选本发明的聚合物, 其中符号 X, 相同或者不同地, 在每一次出现中代表 -CH = CH-、-C ≡ C- 或者 N-Ar。

[0060] 此外优选本发明的聚合物, 其中符号 Y, 相同或者不同地, 在每一次出现中代表具有 4-25 个碳原子的二价芳族或者杂芳族环状体系, 其可被一个或多个基团 R¹ 取代。Y, 相同或者不同的, 在每一次出现中, 特别优选代表具有 6-16 个碳原子的二价芳族或者杂芳族环状体系, 或者螺二芴, 每个均可被一个或多个非芳族基团 R¹ 取代。

[0061] 此外优选本发明的聚合物, 其中符号 Ar, 相同或者不同的地在每一次出现中代表具有 4-25 个碳原子的一价芳族或者杂芳族环状体系, 其可被一个或多个基团 R¹ 取代或者未取代。Ar, 相同或者不同的, 在每一次出现中, 特别优选代表具有 4-16 个碳原子的一价芳基或者杂芳基基团, 其可被非芳族基团 R¹ 取代。

[0062] 此外优选本发明的聚合物, 其中符号 m, 相同或者不同地, 在每一次出现中, 是 0 或者 1。

[0063] 取决于取代方式, 通式 (1) 的单元适于聚合物不同的功能。因此, 它们可以优选用作 (电子导电) 聚合物骨架, 空穴导体或者发光体。特别是通过取代基 X 和 Y 描述了哪一个化合物特别适于哪一种功能。取代基 R 同样对通式 (1) 单元的电子性质产生影响。

[0064] 因此, 以下优选适合作为聚合物骨架的用途:

[0065] n 在每一次出现中等于 0,

[0066] 即, 它是纯芳香性结构单元。

[0067] 以下优选适合通式 (1) 单元作为空穴迁移单元的用途:

[0068] n 在每一次出现中, 相同或者不同的, 是 0 或者 1, 其中至少一个 n = 1;

[0069] m 在每一次出现中, 相同或者不同的, 是 0、1 或者 2, 其中如果相应的 n = 1 则 m 不等于 0;

[0070] X 在每一次出现中是 N-Ar;

[0071] 即, 它们是菲的三芳胺衍生物。

[0072] 此外, 如果符号 n = 0, 如果至少一个基团 R (或者结合到 R 上的基团 R¹) 包含至少一个二芳基胺基团, 那么也可以使用通式 (1) 单元作为空穴传输单元。

[0073] 以下优选适合于通式 (1) 单元作为发光体的用途：

[0074] n 在每一次出现中,相同或者不同的,是 0 或者 1,其中至少一个 $n = 1$ ；

[0075] m 在每一次出现中,相同或者不同的,是 0、1 或者 2,其中如果相应的 $n = 1$ 则 m 不等于 0；

[0076] X 在每一次出现中,相同或者不同的,是 $-CR^1 = CR^1-$ 、 $-C \equiv C-$ 或者 $N-Ar$,其中至少一个 X 等于 $-CR^1 = CR^1-$ 或者 $-C \equiv C-$,

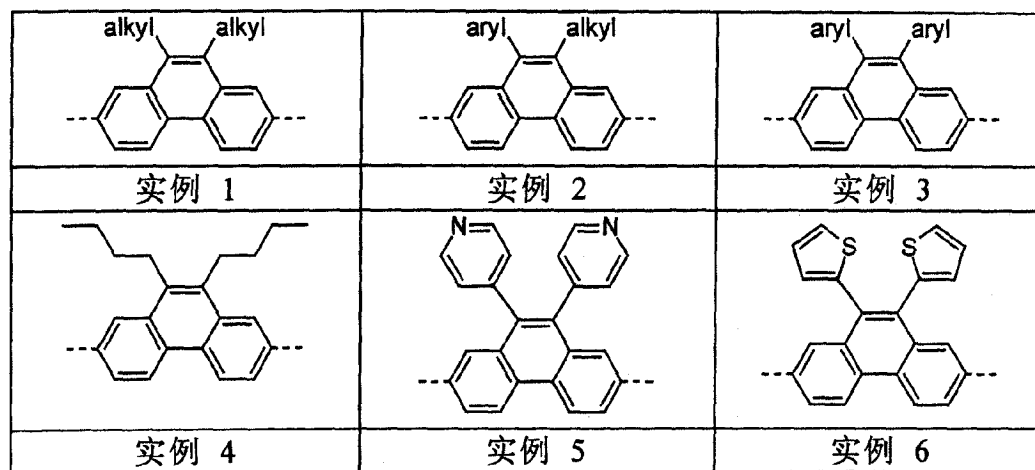
[0077] 即,它们是在最广义上的二芳基亚乙烯基或者二芳基乙炔基衍生物,其也可以另外包含三芳胺单元。

[0078] 此外,如果符号 $n = 0$,如果至少一个基团 R (或者结合到 R 上的基团 R^1) 包含至少一个二芳基亚乙烯基或者二芳基乙炔基团,那么也可以使用通式 (1) 单元作为发光单元。

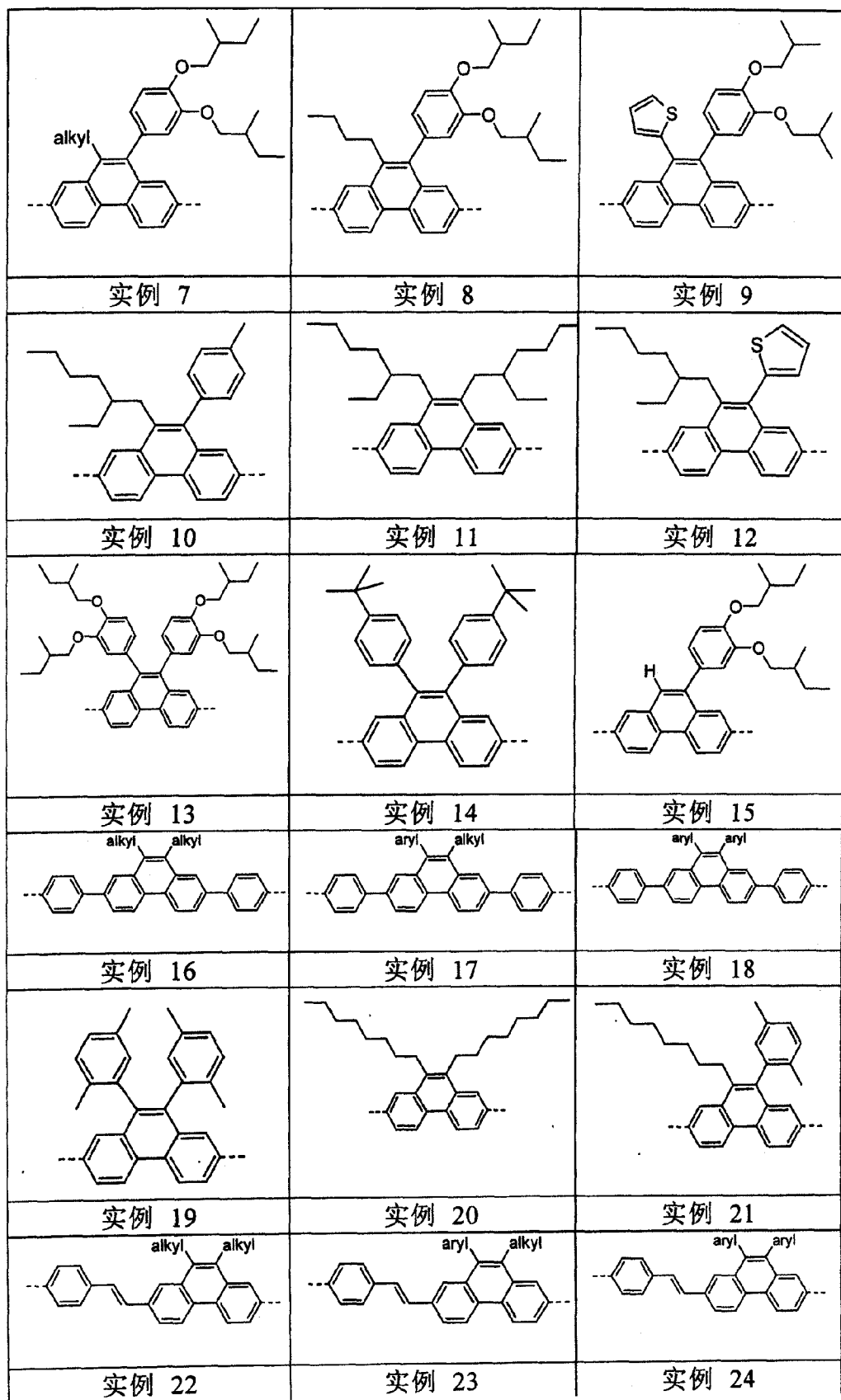
[0079] 此外优选在菲单元 9,10-位置被对称取代的通式 (1) 单元。这种优选可通过所述单体更好的合成方便性得以解释。因此对于通式 (1) 单元中所有的 R 优选是相同的,而且特别优选还是相同取代的。这种优选并不排除取代基 X 和 Y 仅在一侧的情况或者取代基 X 和 Y 不相同的情况。

[0080] 通式 (1) 优选单元的例子是实施例 1-36 所示的结构,其中在每一情况下聚合物通过菲单元的 2,7-位置实现连接,如通过虚线键所示。为更清楚起见,通常未示出基团 R 上可能的取代基。此处烷基通常代表脂族烷基,芳基通常代表芳族或者杂芳族体系,如对于 R 的描述。此处实例 1-21 是主链单元的例子,实例 22-33 是发光单元的例子,实例 34-36 是空穴导电单元的例子。

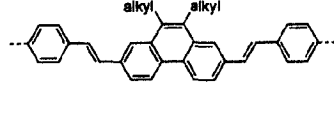
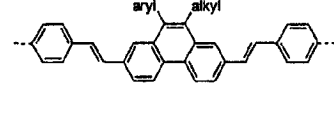
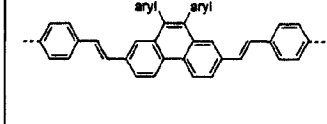
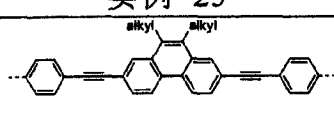
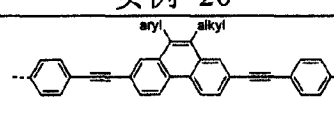
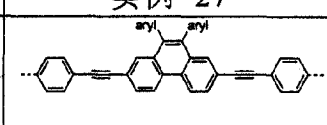
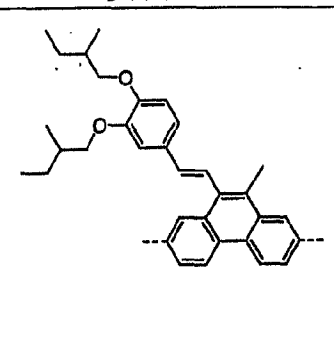
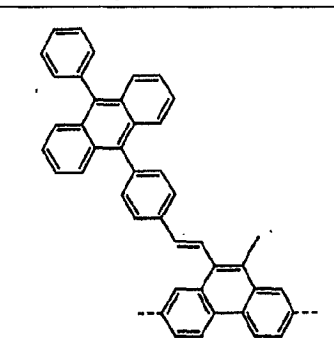
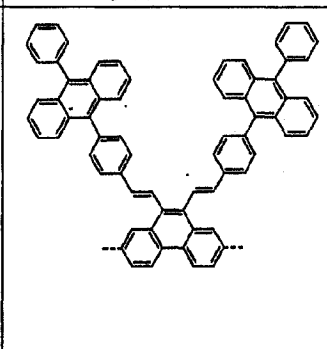
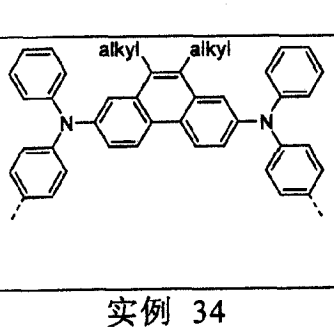
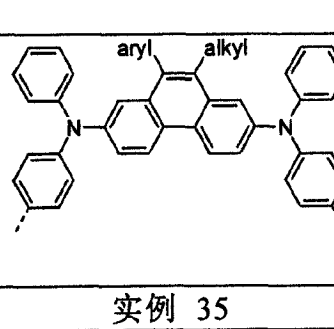
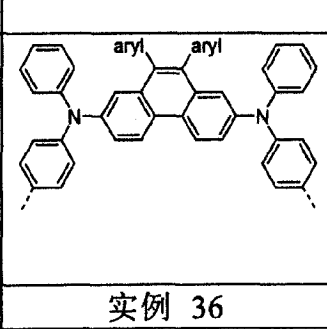
[0081]



[0082]



[0083]

		
实例 25	实例 26	实例 27
		
实例 28	实例 29	实例 30
		
实例 31	实例 32	实例 33
		
实例 34	实例 35	实例 36

[0084] 本发明的聚合物是均聚物或者共聚物。

[0085] 除通式 (1) 的一种或多种结构以外, 本发明共聚物可能具有一种或多种其他的结构, 优选上述提到的类 1-7。

[0086] 本发明共聚物可以具有无规、交替或者嵌段状结构, 或者也可以具有多个交替的这些结构。其中可以获得具有嵌段状结构共聚物的方法详细描述于例如 WO 05/014688 中。

[0087] 使用多个不同的结构单元能够调节比如溶解度、固相形态、颜色、电荷注入和传输特性、温度稳定性、光电特性等性质。

[0088] 本发明的聚合物通过一种或多种类型的单体聚合制备, 其中至少一种单体导致聚合物通式 (1) 的单元。原则上有许多相应的聚合反应。然而, 导致 C-C 或者 C-N 键合的几种类型证明在本发明中是特别成功的:

[0089] (A) SUZUKI 聚合;

[0090] (B) YAMAMOTO 聚合;

[0091] (C) STILLE 聚合;

[0092] (D) HARTWIG-BUCHWALD 聚合。

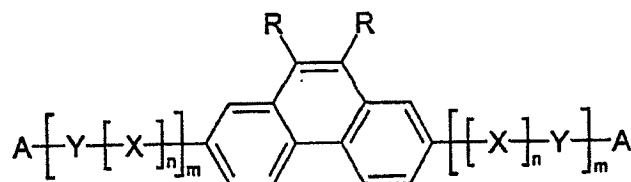
[0093] 通过这些方法进行的聚合和从反应介质分离和提纯聚合物的方法详细描述于 WO

04/037887 中。

[0094] 导致本发明聚合物通式 (1) 结构单元的单体是菲衍生物,其在 9- 和 / 或 10- 位适当取代,并在 2,7- 位 (或者如果存在的话,在 Y 上的适当位置) 具有适当的官能度以将这种单体单元引入所述聚合物中。这些单体是新颖的,因此同样是本发明的主题。

[0095] 此外本发明涉及通式 (2) 所示的双官能的单体化合物:

[0096]



[0097] 通式 (2)

[0098] 其特征在于,两个官能团 A,相同或者不同的,在 C-C 或者 C-N 键合反应条件下进行共聚;其他符号和标记具有如通式 (1) 相同的含义。

[0099] A 优选选自 Cl、Br、I、O- 甲苯磺酸酯、O- 三氟甲磺酸酯、O-SO₂R²、B(OR²)₂ 和 Sn(R²)₃, 特别优选选自 Br、I 和 B(OR²)₂, 其中 R² 具有如上所述相同的含义,其中两个或多个基团 R² 也可以彼此形成环状体系。

[0100] 所述 C-C 键合反应优选选自 SUZUKI 偶合, YAMAMOTO 偶合和 STILLE 偶合类型;所述 C-N 键合反应优选为 HARTWIG-BUCHWALD 偶合。

[0101] 如上所述的对于通式 (1) 结构单元相同的优选同样适合于通式 (2) 的双官能的单体化合物。

[0102] 优选地,可以不将本发明的聚合物作为纯物质使用,而是作为与任何所需的其他聚合的、低聚的、枝晶的或者低分子量的物质一起的混合物(掺合物)使用。这些可以改善例如电子性质,影响单重态到三重态的跃迁,或者从单重态或者三重态其本身发光。然而,电子惰性物质也是适当的,例如为了影响成形高分子膜的形态或者聚合物溶液的粘度。因此,本发明也涉及这种类型的混合物。

[0103] 此外,本发明涉及根据本发明的一种或多种聚合物或者掺合物在一种或多种溶剂中的溶液和制剂。制备聚合物溶液的方法例如描述在 WO 02/072714、WO 03/019694 和在其中列举的文献中。这些溶液例如通过表面涂敷方法(例如旋涂)或者印刷方法(例如喷墨印刷)可用于形成薄的聚合物层。

[0104] 本发明的聚合物可用于 PLEDs。这些包含阴极、阳极、发光层和任选的其他层,比如优选空穴注入层,及任选的在所述空穴注入层和所述发光层之间的中间层。生产 PLEDs 的方法作为一般的工艺详细描述于 WO 04/037887 中,但对于具体情况对该方法应该进行相应地改造。

[0105] 如上所述的,本发明聚合物非常特别适合作为以这种方法生产的 PLEDs 或者显示器的电致发光材料。

[0106] 对于本发明的目的,电致发光材料被认为是可以用作 PLED 中的活性层的材料。活性层意思是指,一经施加电场就能够发射光的层(发光层),和 / 或意思是指它可改善正电荷和 / 或负电荷的注入和 / 或传输(电荷注入或者电荷传输层)。它也可以是空穴注入层和发光层之间的中间层。

[0107] 因此本发明也涉及本发明聚合物在 PLED 中的用途,特别是作为电致发光材料的用途。

[0108] 本发明因此同样涉及具有一个或多个活性层的 PLED,其中这些活性层中至少一个包括本发明的一种或多种聚合物。所述活性层例如可以是发光层和 / 或传输层和 / 或电荷注入层和 / 或中间层。

[0109] 本发明聚合物相对于在此列举作为最接近现有技术的描述于 W003/020790 中的聚螺二芴和描述于 WO 02/077060 的聚芴具有以下令人惊讶的优点:

[0110] (1) 已经发现本发明聚合物(在其它方面具有相同或者类似组成的情况下)在使用中具有更高的发光效率。这特别适合显示蓝色发光的共聚物。这是十分重要的,因为由此可以以较低的能量消耗实现相同的亮度,这特别是在依赖可再充电电池和标准电池的移动式应用(移动电话、传呼机、PDA 等等的显示器)中是非常重要的。相反,对于相同的能量消耗可以获得更大的亮度,这例如对于照明应用场合是令人感兴趣的。

[0111] (2) 此外令人惊讶地发现,同样在直接比较中,本发明的聚合物具有更长的操作寿命,特别是在发绿色和发蓝色光的 PLEDs 情况下。

[0112] (3) 与现有技术相比较,本发明的聚合物具有相同或者更好的色彩的可达性和可实现性。特别是在发蓝色光聚合物情况下,观察到改善的颜色区域和更多饱和的蓝色发光。

[0113] (4) 甚至不使用电子导电共聚单体,本发明聚合物也是良好的电子导体。至今难以实现聚合物的电子导电性质,因为现有技术的许多电子导体对于高端应用场合不是足够地稳定。

[0114] (5) 因为通式(1)本身新颖的聚合物主链导致深蓝色发光,因此可以容易地在所述聚合物中引入仍导致蓝色发光的发光单元。这使得可以容易地区分聚合物中的电荷传输性质和发光性质。不希望被某种理论束缚,我们相信为了得到稳定的聚合物这是必需的。然而,至今这仅仅是可能的,具有很大的困难,因为所述聚合物骨架本身总也同时发光。

[0115] 本发明申请文本以及以下的实施例涉及在 PLEDs 和相应的显示器中使用本发明的聚合物或者掺合物。不管描述的限制,本领域普通技术人员可以在不需要其他创造性劳动的情况下,使用本发明的聚合物另外用于其它的电子器件中,仅提及几个应用场合,例如有机集成电路(O-ICs),有机场效应晶体管(O-FETs),有机薄膜晶体管(O-TFTs),有机太阳能电池(O-SCs),有机场猝熄器件(O-FQDs)或者有机激光二极管(O-lasers)。

[0116] 本发明同样涉及本发明的聚合物在相应器件中的用途和这些器件本身。

[0117] 此外所做的说明同样适于相应的低聚物或者树枝状聚合物。本发明同样涉及于此。

具体实施方式

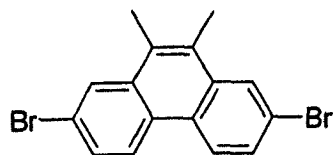
[0118] 通过以下实施例更详细地阐明本发明,但不希望限制于此。

[0119] 实施例:

[0120] 实施例 1:2,7-二溴-9,10-二甲基菲的合成(本发明的单体实例 1)

[0121] a)2,7-二溴-9,10-二羟基-9,10-二甲基-9,10-二氢菲的合成

[0122]

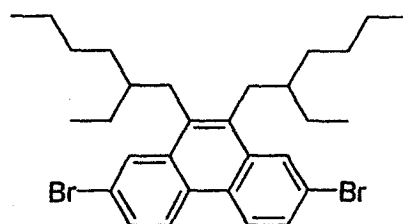


[0135] 43.4g(113mmol) 的 2,7-二溴-9-羟基-10,10-二甲基-9,10-二氢菲悬浮在 610ml 的乙酸中。加入在乙酸中的 3.5ml 的 780mg 的碘和 HBr, 加热悬浮液到回流。所述混合物放置冷却搅拌过夜。用抽吸过滤去残余物, 用水和甲醇洗涤, 得到 35.8g (理论值的 87.0%) 的产品。

[0136] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: [ppm] 8.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7\text{Hz}$, 2H), 8.21 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7\text{Hz}$, 2H), 7.68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.7\text{Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7\text{Hz}$, 2H), 2.67 (s, 6H).

[0137] 实施例 2 : 2,7-二溴-9,10-双(2-乙基己基)菲的合成 (本发明的单体实例 2)

[0138]

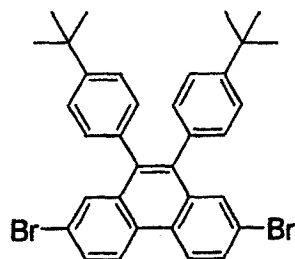


[0139] 类似实施例 1 进行合成, 使用 2-乙基己基氯化镁代替甲基氯化镁。

[0140] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: [ppm] 8.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7\text{Hz}$, 2H), 8.25 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3\text{Hz}$, 2H), 7.67 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7\text{Hz}$, 2H), 3.11 (m, 4H), 1.68 (m, 2H), 1.26 (m, 16H), 0.88 (m, 12H).

[0141] 实施例 3 : 2,7-二溴-9,10-双(4-叔丁基苯基)菲的合成 (本发明单体实例 3)

[0142]

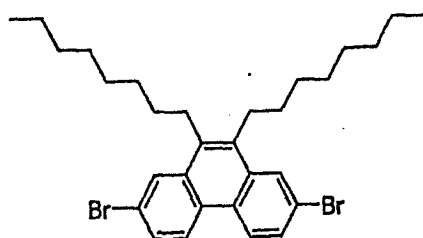


[0143] 类似实施例 1 进行合成, 使用 4-叔丁基苯基氯化镁代替甲基氯化镁。通过从甲苯和从氯苯中反复重结晶提纯产品。

[0144] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: [ppm] 8.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{Hz}$, 2H), 7.84 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{Hz}$, 2H), 7.73 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{Hz}$, 2H), 7.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4\text{Hz}$, 4H), 7.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7\text{Hz}$, 4H), 1.27 (s, 18H).

[0145] 实施例 4 : 2,7-二溴-9,10-双(正辛基)菲的合成 (本发明单体实例 4)

[0146]

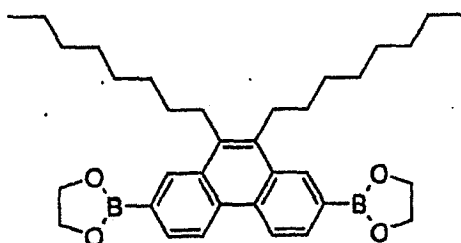


[0147] 类似实施例 1 进行合成,使用由 1-辛基溴化物制备的格利雅试剂代替甲基氯化镁。所述产品通过从甲醇 / 丙酮中反复重结晶提纯。

[0148] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] 8.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{Hz}$, 2H), 8.18 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{Hz}$, 2H), 7.67 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{Hz}$, 2H), 3.01 (m, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.54 (m, 4H), 1.43 (m, 4H), 1.32 (m, 12H), 0.91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{Hz}$, 6H)。

[0149] 实施例 5: 2,7-双(硼酸乙二醇酯)-9,10-双(正辛基)菲的合成(本发明单体实例 5)

[0150]

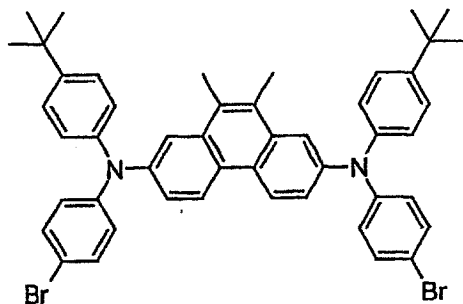


[0151] 由 34.4g (61.4mmol) 的 EM 4 和 3.14g (129.1mmol) 制备的在 200ml 干 THF 中的格利雅试剂溶液,在 -75°C 下逐滴加入到 20.6ml (184.2mmol) 硼酸三甲酯在 70ml 干 THF 的溶液中,混合物在 -75°C 下搅拌 3h 然后到达室温。所述悬浮液用乙酸乙酯、10ml 冰醋酸和水稀释,分离出有机相,用水洗涤两次,用硫酸钠干燥,除去溶剂。残留的固体悬浮在甲苯中,加入 6.8ml (368.4mmol) 的无水乙二醇,悬浮液在剧烈沸腾下在水分离器上加热 2h。再一次除去溶剂,从乙酸乙酯中重结晶残余物到纯度为 99.9%。

[0152] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] 8.74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{Hz}$, 2H), 8.62 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{Hz}$, 2H), 7.97 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{Hz}$, 2H), 4.46 (s, 8H), 3.20 (m, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.59 (m, 4H), 1.44 (m, 4H), 1.32 (m, 12H), 0.91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{Hz}$, 6H)。

[0153] 实施例 6: N, N' - 双(4-溴苯基)-N, N' - 双(4-叔丁基苯基)-9,10-二甲基菲-2,7-二胺的合成(本发明单体实例 6)

[0154]



[0155] a) N, N' - 联苯基 -N, N' - 双(4-叔丁基苯基)-9,10-二甲基菲-2,7-二胺

[0156] 脱气的 30.75g(84.5mmol) 的 2,7-二溴-9,10-二甲基菲和 36.0g(162mmol) 的 4-叔丁基苯基苯基胺(合成描述于 J. Org. Chem. 2003, 68, 452) 在 250ml 甲苯中的溶液,用 N_2 饱和 1h。首先,加入 313mg(1.55mmol) 的 $P(tBu)_3$, 然后加入 173mg(0.76mmol) 的 $Pd(OAc)_2$ 到所述溶液中;随后加入固态的 9.7g(101mmol) 的 $NaOtBu$ 。所述反应混合物在回流下加热 5 小时。冷却到室温之后,小心加入 1.4g 的 $NaCN$ 和 70ml 的水。用 $4 \times 100ml$ 的 H_2O 洗涤有机相,用硫酸镁干燥,在减压下除去溶剂。

[0157] 用硅胶色谱纯化得到黄色油。HPLC 纯度为 99.2%,产率为 59g(理论值的 99%)。

[0158] ^1H-NMR ($DMSO-d_6$, 500MHz): 1.33(s, 18H), 2.34(s, 6H), 6.97-7.89(m, 10H), 7.95(d, $J = 8.36Hz$, 2H), 7.25(d, $J = 8.7Hz$, 2H), 7.30(t, $J = 7.7Hz$, 4H), 7.36(d, $J = 8.7Hz$, 4H), 7.59(d, $J = 2.3Hz$, 2H)。

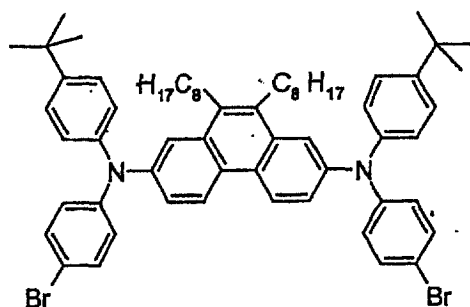
[0159] b) N,N' -双(4-溴苯基)- N,N' -双(4-叔丁基苯基)-9,10-二甲基菲-2,7-二胺(实例 6)

[0160] 30g(54.9mmol) 的 N,N' -联苯基- N,N' -双(4-叔丁基苯基)-9,10-二甲基菲-2,7-二胺首先引入在 600ml 的 THF 中。溶解在 400ml THF 中的 19.03g(106.0mmol) NBS 的溶液,随后逐滴在 $0^\circ C$ 下避光加入,混合物放置到室温,并搅拌另外 4h。600ml 的水随后加入到所述混合物中,所述混合物用 $CHCl_2$ 萃取。用 $MgSO_4$ 干燥有机相,在减压下除去溶剂。用热的己烷搅拌洗涤产品,通过抽吸过滤,得到 35.1g(理论值的 94.3%) 的无色固体,从乙酸乙酯中反复重结晶之后, HPLC 纯度为 99.9%。

[0161] ^1H-NMR ($DMSO-d_6$, 500MHz): 1.30(s, 18H), 2.51(s, 6H), 6.85(d, $J = 8.7Hz$, 2H), 6.96(d, $J = 8.7Hz$, 3H), 7.09(d, $J = 8.7Hz$, 3H), 7.25(d, $J = 8.76Hz$, 2H), 7.39(d, $J = 8.7Hz$, 4H), 7.45(d, $J = 8.7Hz$, 4H), 7.68(m, 2H), 8.61(d, $J = 8.8Hz$, 2H)。

[0162] 实施例 7: N,N' -双(4-溴苯基)- N,N' -双(4-叔丁基苯基)-9,10-双(正辛基)菲-2,7-二胺的合成(本发明单体实例 7)

[0163]



[0164] a) N,N' -联苯基- N,N' -双(4-叔丁基苯基)-9,10-双(正辛基)菲-2,7-二胺

[0165] 类似实施例 6a) 进行合成,其中使用的原料是 47.3g(84.5mmol) 的 2,7-二溴-9,10-双(正辛基)菲。用硅胶色谱纯化得到黄色油。HPLC 纯度为 99.2%,产率为 50g(理论值的 91%)。

[0166] ^1H-NMR ($DMSO-d_6$, 500MHz): 0.91(t, $J = 6.7Hz$, 6H), 1.34(s, 18H), 1.36-1.45(m, 12H), 1.47(m, 4H), 1.58(m, 4H), 1.69(m, 4H), 3.09(t, $J = 8.3Hz$, 4H), 6.96-7.88(m, 10H), 7.96(d, $J = 8.35Hz$, 2H), 7.23(d, $J = 8.7Hz$, 2H), 7.30(t, $J = 7.7Hz$, 4H), 7.36(d, $J = 8.7Hz$, 4H), 7.59(d, $J = 2.3Hz$, 2H)。

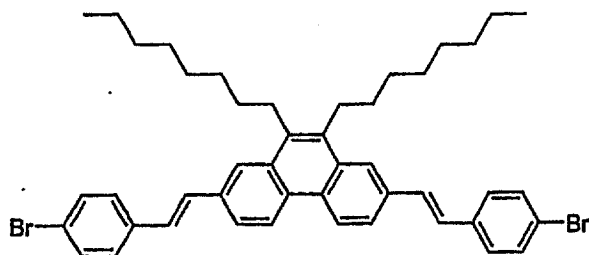
[0167] b)N,N' -双(4-溴苯基)-N,N' -双(4-叔丁基苯基)-9,10-双(正辛基)菲-2,7-二胺(实例7)

[0168] 类似实施例6b)进行合成,其中使用的原料是55.3g(54.9mmol)的N,N' -联苯基-N,N' -双(4-叔丁基苯基)-9,10-双(正辛基)菲-2,7-二胺。从乙酸乙酯中反复重结晶之后得到HPLC纯度为99.9%的无色固体76.1g(理论值的90.3%)。

[0169] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 ,500MHz):0.92(t, $J = 6.7\text{Hz}$,6H),1.33(s,18H),1.36-1.45(m,12H),1.48(m,4H),1.58(m,4H),1.70(m,4H),3.10(t, $J = 8.3\text{Hz}$,4H),6.85(d, $J = 8.7\text{Hz}$,2H),6.96(d, $J = 8.7\text{Hz}$,3H),7.09(d, $J = 8.7\text{Hz}$,3H),7.25(d, $J = 8.76\text{Hz}$,2H),7.39(d, $J = 8.7\text{Hz}$,4H),7.45(d, $J = 8.7\text{Hz}$,4H),7.68(m,2H),8.61(d, $J = 8.8\text{Hz}$,2H)。

[0170] 实施例8:2,7-双[2-(4-溴苯基)乙烯基]-9,10-二辛基菲(本发明单体实例8)

[0171]



[0172] 从实例4开始,通过类似于制备实例5制得格利雅试剂,随后与10当量的DMF反应,来进行制备。酸处理、萃取并除去溶剂之后,获得的醛,通过 $^1\text{H-NMR}$ 表征之后,转变为二芪而不需要另外的纯化:

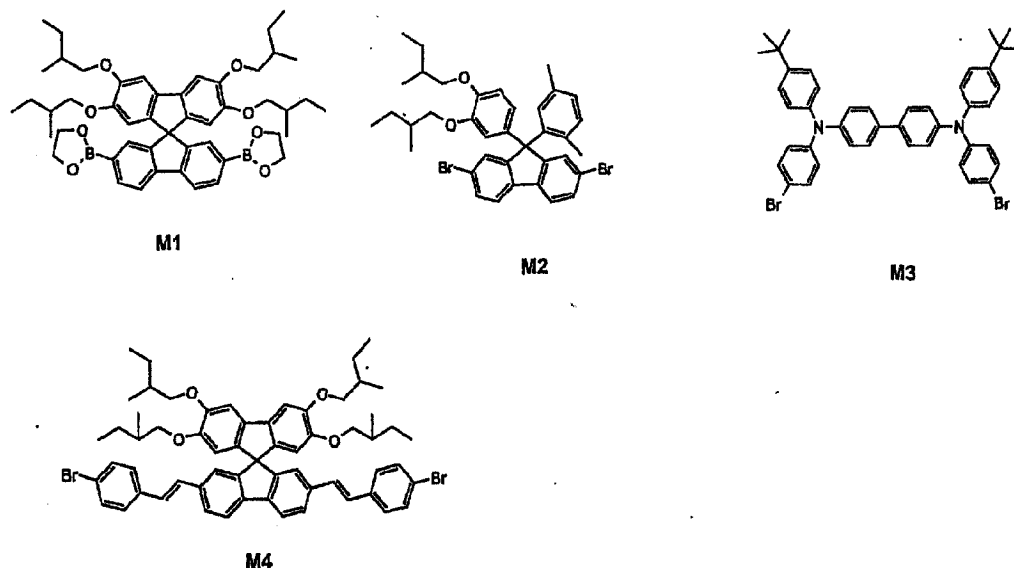
[0173] 10.7g(35mmol)的(4-溴苄基)膦酸二乙酯溶解在100ml干DMF中,在约 5°C 在保护气体下加入6.7g(70mmol)的 NaO^tBu ,在 5°C 下搅拌30分钟之后,在最高 5°C 下加入菲二乙醛(der Phenanthrenbisaldehyd)(7.3g,159mmol),随后所述混合物在 5°C 下搅拌1h。为处理,逐滴加入20ml 4M HCl和50ml甲醇,用抽吸过滤除去所得沉淀,从甲苯中重结晶到纯度为99.8%。

[0174] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):[ppm]8.64(d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{Hz}$,2H),8.29(d, $^4J_{\text{HH}} = 1.0\text{Hz}$,2H),7.77(dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0\text{Hz}$,2H),7.33(d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4\text{Hz}$,4H),7.25(d, $^3J_{\text{HH}} = 16\text{Hz}$,2H),7.11(d, $^3J_{\text{HH}} = 16\text{Hz}$,2H),7.03(d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4\text{Hz}$,4H),3.25(m,4H),1.75(m,4H),1.62(m,4H),1.45(m,4H),1.32(m,12H),0.91(t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{Hz}$,6H)。

[0175] 实施例9:聚合物P1-P3和对比的聚合物C1

[0176] 如描述于WO 03/048225中的方法合成聚合物。使用的另外的单体(除了已经如上所述的那些)如下:

[0177]



[0178] 使用所有的聚合物（根据描述于 WO 04/037887 中一般的步骤）构成 PLEDs。所述聚合物的组成和电致发光测量结果显示于表 1 中：

[0179]

聚合物	组成	效率	电压	颜色
P1	50% M1, 30% M2, 10% M4, 10%实例 6	4.1cd/A	3.7V	0.16/0.26
P2	50% M1, 30% M2, 10%实例 8, 10% M3	4.1cd/A	4.0V	0.18/0.28
P3	50% M1, 30% M2, 10%实例 8, 10%实例 6	4.1cd/A	4.1V	0.19/0.31
C1	50% M1, 30% M2, 10% M4, 10% M3	4.1cd/A	4.4V	0.19/0.33

[0180] 表 1：本发明一些聚合物和对比聚合物的 EL 数据（此处效率代表最大效率，电压是亮度为 100cd/m² 需要的电压，颜色以 CIE x/y 坐标表示）。

[0181] 所有的聚合物显示蓝色发光并具有可比的效率。此处本发明聚合物的电压低于现有技术对比聚合物的电压。另外，本发明聚合物显示出比现有技术对比聚合物更深蓝色的发光，因此更适于应用。在 P1-P3 情况下比在 C1 情况下寿命高约 5-10%。

[0182] 实施例 10：聚合物 P4 和对比聚合物 C1

[0183] 本发明聚合物 P4 包括 50mol% 的实例 5、30mol% 的 M2、10mol% 的 M3 和 10mol% 的 M4。对比聚合物 C1 包括单体 M1 代替本发明的单体。使用两种聚合物（根据描述于 WO 04/037887 中的一般步骤）构成 PLEDs。本发明聚合物 P4 显示蓝色发光，效率为 4.3cd/A，对比聚合物的效率为 4.1cd/A。本发明聚合物 P4 对于 100cd/m² 需要的电压为 4.3V，而使用对比聚合物 C1 对于相同的亮度需要的电压为 4.4V。另外，P4 (CIE x/y 为 0.18/0.30) 显示出比 C1 (CIE x/y 为 0.19/0.33) 更深蓝色的发光，因此比现有技术对比聚合物更适于应用。在 P4 情况下比在 C1 情况下寿命高约 30%。