[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
*C08G 73/00 (2006.01)*
*C08G 61/00 (2006.01)*
*H05B 33/14 (2006.01)*

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380106997.9

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100516118C

[22] 申请日 2003.11.24
[21] 申请号 200380106997.9
[30] 优先权
[32] 2002.12.19 [33] US [31] 10/324,270
[86] 国际申请 PCT/US2003/037532 2003.11.24
[87] 国际公布 WO2004/060970 英 2004.7.22
[85] 进入国家阶段日期 2005.6.20
[73] 专利权人 陶氏环球技术公司
地址 美国密歇根
[72] 发明人 米切尔·因巴斯卡拉 陈 扬
S·盖纳 M·L·哈达克 万 中
D·M·威尔士 吴卫希
[56] 参考文献
US5879821A 1999.3.9
JP2002069161A 2002.3.8
EP1149827A1 2001.10.31
US5874179A 1999.2.23
审查员 李 丽
[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 陈长会

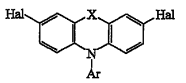
权利要求书 2 页 说明书 32 页

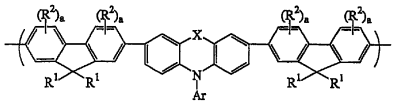
[54] 发明名称

# 三环芳基胺单体及其聚合物和器件

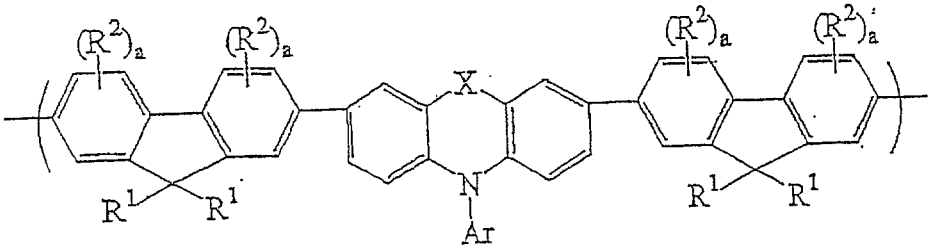
[57] 摘要

本发明涉及式(I)的化合物，其中 X 为 O、S、$SO_2$、$C(R^3)_2$、$N-R^3$或 $Si(R^3)_2$，其中 $R^3$为取代或未取代 $C_6 \sim C_{40}$芳基、$C_6 \sim C_{24}$芳烷基、$C_1 \sim C_{24}$烷基；而 Ar 为取代或未取代 $C_6 \sim C_{40}$芳基或杂芳基；而 Hal 为 Br、Cl 或 I。该化合物用作包含式(II)重复单元的半导体聚合物的前体。该聚合物用作光致发光器件和场效应晶体管的中间层。与具有其它电荷转移基团如非环三芳基胺的聚芴相比，在芴基光电聚合物主链中包含三环芳基胺可改善低电压时的导电性以及提供高的器件效率。


(I)


(II)

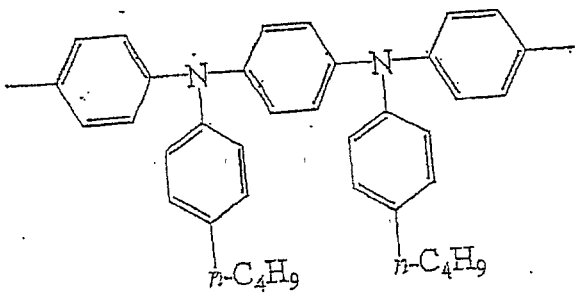
1．一种聚合物，它包括具有式 I 重复单元的骨架：



其中 $R^1$ 在每种情形下独立地为 H、$C_{1-40}$ 烃基或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的 $C_{3-40}$ 烃基，或两个 $R^1$ 都与芴上的 9-碳一起形成含有一个或多个 S、N 或 O 原子的 $C_{5-20}$ 环结构；$R^2$ 在每种情形下独立地为 $C_{1-20}$ 烃基、$C_{1-20}$ 烃基氧、硫醚、$C_{1-20}$ 烃基氧羰基、$C_{1-20}$ 烃羰基氧或氰基；a 在每种情形下独立地为 0 或 1；X 为 O、S、$SO_2$、$C(R^3)_2$、N-$R^3$、$Si(R^3)_2$，其中 $R^3$ 为取代或未取代的 $C_6$～$C_{40}$ 芳基、$C_6$～$C_{24}$ 芳烷基或 $C_1$～$C_{24}$ 烷基；而 Ar 为取代或未取代的 $C_6$～$C_{40}$ 芳基或杂芳基，其中所述聚合物的重均分子量为 10000 道尔顿或更大。

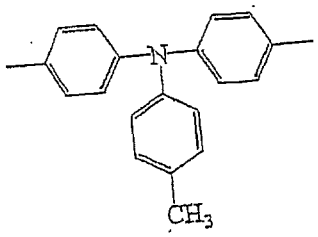
2．如权利要求 1 所述的聚合物，其中 a 为 0；$R^1$ 在每种情形下独立地为正-己基、正-辛基、正-己基氧苯基、4-乙氧乙氧苯基、苯基或联苯基，X 为 S 或 O，而 Ar 为 4-烷基苯基、4-烷氧苯基或 4-氨基苯基。

3．如权利要求 1 或 2 所述的聚合物，还包括下式的重复单元：



4. 如权利要求 1～2 中任一项所述的聚合物，还包括苯并噻二唑、二噻吩苯并噻二唑或它们两者的重复单元。

5. 如权利要求 1～2 中任一项所述的聚合物，还包括下列结构的三芳基胺的重复单元：




6. 如权利要求 1～2 中任一项所述的聚合物，其中 Ar 为 4-正丁基苯基、(9,9-二丁基)-2-芴基、甲氧苯基、乙氧苯基或 4-二甲苯基氨基苯基。

7. 一种组合物，它包括权利要求 1～6 中任一项所述的聚合物、用于所述聚合物的溶剂和任选至少一种另外的共轭聚合物。

8. 一种电致发光器件，它包括安置在阳极和阴极之间的权利要求 1～7 中任一项所述聚合物的膜，所述膜在施加的电压下发射出透射穿过器件透明外部的可见光。

9. 一种器件，它包括权利要求 1～7 中任一项所述的聚合物，所述聚合物用作场效应晶体管的半导体层。

# 三环芳基胺单体及其聚合物和器件

## 技术领域

本发明涉及三环芳基胺单体、由该单体制备的聚合物和组合物以及包含该聚合物和组合物的膜的电子器件。

## 背景技术

已知芴基共轭聚合物具有光电性质。例如，以下几个报道都表明芴均聚物能发射蓝光：A. W. Grice; D. D. C. Bradley, M. T. Bernius; M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo; Appl. Prep. Lett. 1998, 73, Y. Young 和 Q. Pei; J. Appl. Prep. 81, 3294 (1997)。

人们试图对包含芴的聚合物进行改性以增加器件效率。人们也试图在聚芴基的器件发射中控制不希望有的红移。

WO 01/81294 Al 教导了用电荷转移的三环芳基胺封端的芴聚合物。该文献表明用至少一种电荷转移部分(moiety)封端是有优势的。所声称的优势包括更高的效率和颜色稳定性，而且没有改变聚芴聚合物主链的电子性质。该文献也表明这些包括在聚芴主链中掺入化学部分(chemical moiety)或与其它单体共聚合的方法不可避免地改变了主链的基本性质。

美国专利 5,874,179 (Kreuder 等)教导了基于带有含氮共聚单体的聚亚苯基亚乙烯基的光电聚合物。此外，Kreuder 还教导了芴可以是在聚亚苯基亚乙烯基基的聚合物中含氮稠环结构的一部分。

美国专利 5,879,821 (Hsieh)教导了含两个三环芳基胺的重复单元的聚合物，所述两个三环芳基胺结合在一起或安置在二价原子或部分“G”任一侧上的双结构内。G 可以是 O、S、N-苯基；1,2-亚乙烯基、乙炔；对-亚苯基；间-亚苯基；邻-亚苯基或-CH=CH-苯基-CH=CH-。

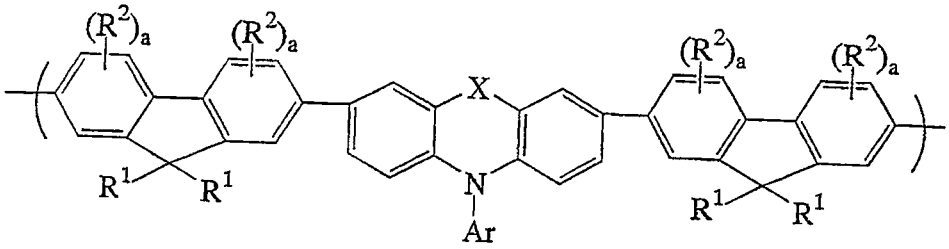
对于表现良好导电性的光电材料和器件，仍然需要改善效率、发射各

种颜色的光并在低电压驱动时具有高亮度。

令人惊奇地，本发明人发现与具有其它电荷迁移基团如非环三芳基胺的聚芴相比，在芴基光电聚合物主链中包含三环芳基胺可以改善在低电压时的导电性以及高的器件效率。

发明内容

因此，在第一实施方案中，本发明为含有式 I 的重复单元的聚合物。



式 I

其中 $R^1$ 在每种情形下独立地为 H、$C_{1-40}$ 烃基或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的 $C_{3-40}$ 烃基，或两个 $R^1$ 都与在芴上的 9-碳一起形成含有一个或多个 S、N 或 O 原子的 $C_{5-20}$ 环结构；

$R^2$ 在每种情形下独立地为 $C_{1-20}$ 烃基、$C_{1-20}$ 烃氧基、硫醚、$C_{1-20}$ 烃氧羰基、$C_{1-20}$ 烃羰基氧或氰基；

a 在每种情形下独立地为 0 或 1；

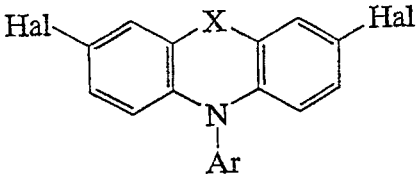
X 为 O、S、$SO_2$、$C(R^3)_2$、$N\text{-}R^3$、$Si(R^3)_2$，其中 $R^3$ 为取代或未取代的 $C_6$～$C_{40}$ 芳基、$C_6$～$C_{24}$ 芳烷基或 $C_1$～$C_{24}$ 烷基。优选 $R^3$ 为 $C_6$～$C_{24}$ 芳基、更优选 $R^3$ 为 $C_6$～$C_{24}$ 芳烷基。

Ar 为取代或未取代的 $C_6$～$C_{40}$ 芳基或杂芳基，优选 $C_6$～$C_{24}$，最优选 $C_6$～$C_{14}$。

另一个方面，本发明为含有本发明聚合物膜的电致发光器件，它位于阳极和阴极之间，以使在施加电压下该膜发射能透过该器件的透明外部的可见光。

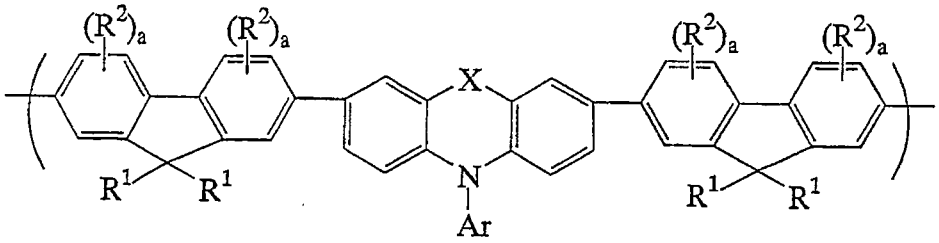
另一方面，本发明为含有作为用于场效应晶体管的半导体层安置的本发明聚合物的器件。

另一方面，本发明为下式的组合物：



其中 X 为 O、S、$SO_2$、$C(R^3)_2$、N-$R^3$ 或 $Si(R^3)_2$，其中 $R^3$ 为取代或未取代的 $C_6$～$C_{40}$ 芳基、$C_6$～$C_{40}$ 芳烷基或 $C_1$～$C_{24}$ 烷基；而 Ar 为取代或未取代的 $C_6$～$C_{40}$ 芳基或杂芳基；而 Hal 为 Br、Cl 或 I。优选 Hal 为 Cl 或 Br，更优选为 Br。

在优选实施方案中，本发明为含有式 I 重复单元的聚合物：



式 I

其中 $R^1$ 在每种情形下独立地为 H、$C_{1-40}$ 烃基或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 杂原子的 $C_{3-40}$ 烃基。备选地，两个 $R^1$ 都与在芴上的 9-碳一起形成 $C_{5-20}$ 脂肪族或芳香族环结构或可以含有一个或多个 S、N 或 O 杂原子的 $C_{4-20}$ 脂肪族或芳香族环结构；优选 $R^1$ 为 $C_{1-12}$ 烷基、$C_{6-10}$ 芳基、$C_{6-40}$ 烃基氧芳基或烷基取代的芳基、$C_{4-16}$ 烃基羧酸酯或 $C_{9-16}$ 芳基三烷基甲硅烷氧基部分。更优选 $R^1$ 为正-己基、正-辛基、正-己基氧苯基、4-乙氧乙氧苯基、苯基或联苯基；最优选 $R^1$ 为正-己基、正-辛基、正-己基氧苯基或 4-乙氧

乙氧苯基。

在两个 $R^1$ 与芴环上的 9-碳原子形成环结构的实施方案中，所形成的环结构优选为 $C_{5-20}$ 直-或支化-环结构或含有一个或多个 S、N 或 O 中的杂原子的 $C_{4-20}$ 直链或支链环结构；还更优选 $C_{5-10}$ 脂肪族或芳香族环或含有一个或多个 S 或 O 的 $C_{4-10}$ 脂肪族或芳香族环；最优选 $C_{5-10}$ 环烷基或含氧的 $C_{4-10}$ 环烷基。

$R^2$ 在每种情形下独立地为 $C_{1-20}$ 烃基、$C_{1-20}$ 氢羧基氧、$C_{1-20}$ 硫醚、$C_{1-20}$ 烃氧羰基、$C_{1-20}$ 烃羰基氧或氰基；$R^2$ 优选 $C_{1-12}$ 烷基、$C_{6-10}$ 芳基或烷基取代芳基、$C_{6-10}$ 芳氧基或烷基取代芳氧基、$C_{1-12}$ 烷氧羰基、$C_{6-10}$ 芳氧羰基或烷基-取代的芳氧羰基、$C_{1-12}$ 烷氧基、$C_{1-12}$ 烷基羰基氧、$C_{6-10}$ 芳基羰基氧或烷基-取代的芳基羰基氧、氰基或 $C_{1-20}$ 烷硫基。

“a”在每种情形下独立地为 0～1。优选 a 为 0。

此处使用的术语“烃基”指的是单价芳香族、脂肪族或脂环族基团或它们的结合。

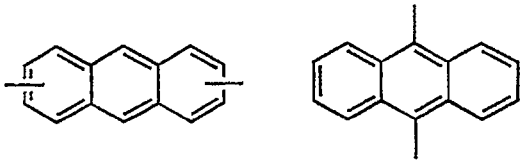
X 优选为 O、S、$SO_2$、$C(R^3)_2$、$N\text{-}R^3$、$Si(R^3)_2$。

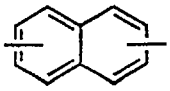
$R^3$ 为取代或未取代的 $C_6$～$C_{40}$ 芳基、$C_6$～$C_{24}$ 芳烷基或 $C_1$～$C_{24}$ 烷基。优选 $R^3$ 为 $C_6$～$C_{24}$ 芳基、更优选 $R^3$ 为 $C_6$～$C_{24}$ 芳烷基。

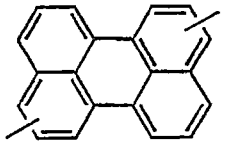
Ar 为取代或未取代的 $C_6$～$C_{40}$ 芳基或杂芳基。合适的 Ar 基包括苯基、烷基化苯基、9,9-二烷基-2-芴基、蒽基、苯蒽基、芘基、吡啶基、异喹啉基、喹啉基、三嗪基、三唑基、苯并三唑基、或菲啶基。

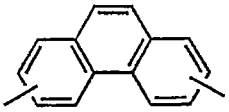
在优选实施方案中，存在有包含空穴传输部分、电子传输部分和/或光发射部分的其它共轭单元。这些其它共轭单元用于使电荷注入、电荷输送、电致发光器件效率和寿命中的一个或多个最优化。其它单元包括如下单元：

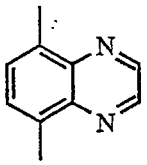


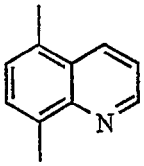


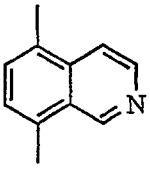


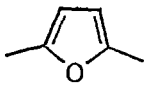


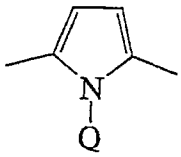


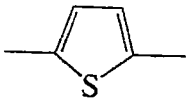

N
N

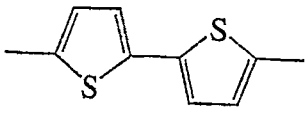

N

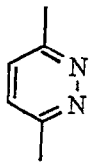

N

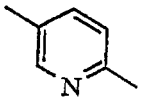


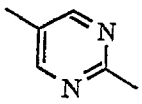


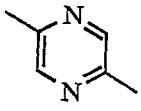


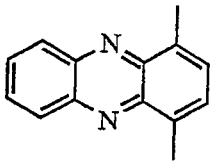


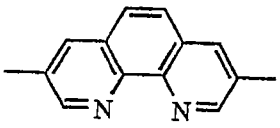


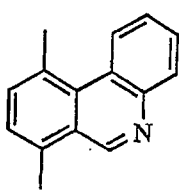


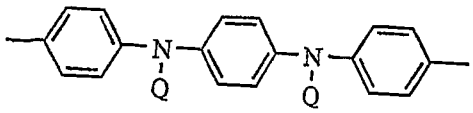


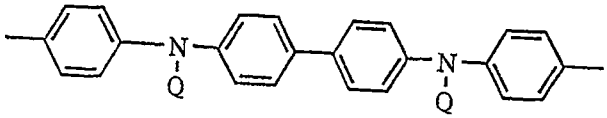


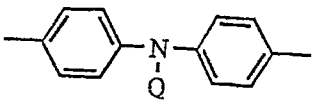


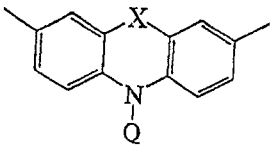


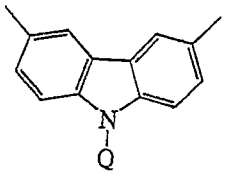


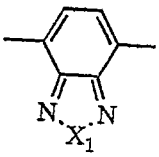


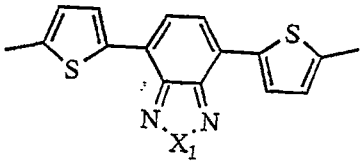


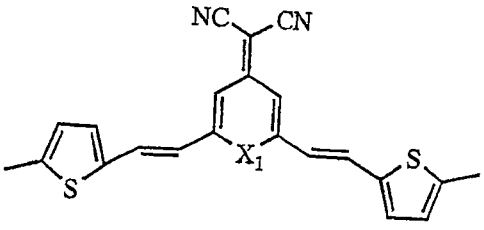


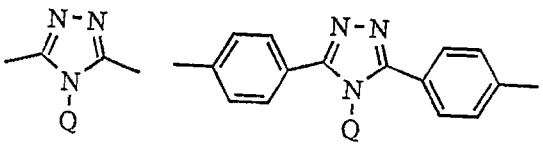


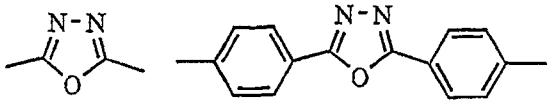


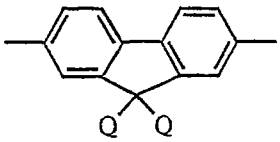


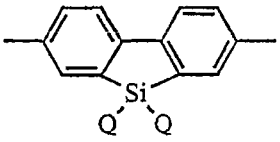


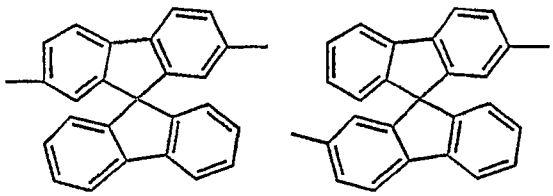


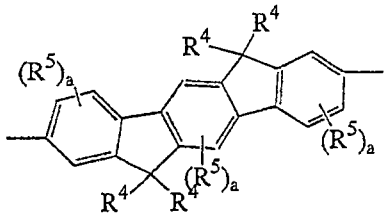


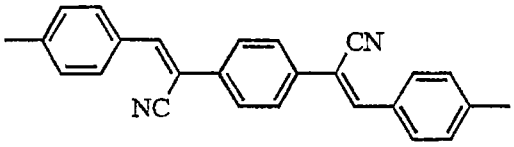


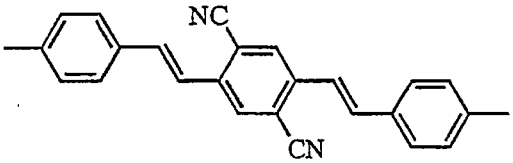

Q
Q

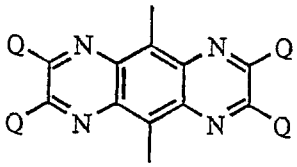

Si
Q
Q




R4
R4
(R5)a
(R5)a
(R5)a
R4
R4


CN
NC


NC
CN


Q
N
N
Q
Q
N
N
Q

其中共轭单元可以含取代基，该取代基在每种情形下独立地为 $C_{1-20}$ 烃基、$C_{1-20}$ 氢羧基氧、$C_{1-20}$ 硫醚、$C_{1-20}$ 氢羧基羧基(hydrocarboxycarboxyly)、$C_{1-20}$ 烃基羰基氧、氰基或氟基团。

$X_1$ 为 O 或 S;

Q 为 R 或 Ar;

R 为 $C_1$～$C_{20}$;

$R^4$ 在各种情况下独立地为 H、$C_{1-40}$ 烃基或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的 $C_{3-40}$ 烃基或者两个 $R^4$ 与和这两个 $R^4$ 结合的碳可以一起形成 $C_{5-20}$ 环结构，该环结构可以含有一个或多个 S、N 或 O 原子。$R^5$ 独立地为 $C_{1-20}$ 烃基、$C_{1-20}$ 烃基氧、$C_{1-20}$ 硫醚、$C_{1-20}$ 烃基氧羰基、$C_{1-20}$ 烃基羰基氧或氰基。

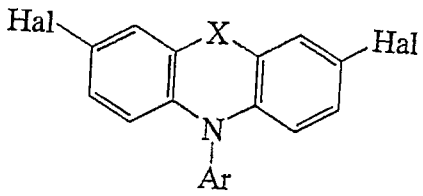
本发明的聚合物优选重均分子量为 10,000 道尔顿 或 更大, 更优选 20,000 道尔顿 或 更大, 还更优选 50,000 道尔顿 或 更大; 优选 1,000,000 道尔顿 或 更小, 更优选 500,000 道尔顿 或 更小, 最优选 400,000 道尔顿。分子量是使用聚苯乙烯为内标利用凝胶渗透色谱测定的。

该聚合物的多分散性(Mw/Mn) 优选表现为 10 或更小，更优选为 5 或更小，还更优选为 4 或更小，并最优选为 3 或更小。

本发明聚合物和共聚物混合物在稀溶液或固体状态表现出强烈的光致发光。当该材料暴露于 360～500 纳米(nm)波长的光时，该材料发射 400-700 nm 波长的光。更优选地，该材料吸收 380-450 nm 波长的光，发射 420-680nm 波长的光。

本发明聚合物可以由用于制备芳香族化合物的任何已知偶合反应组装。优选，使用 Suzuki 耦合反应。Suzuki 反应是利用二硼化芳香族部分和二卤化芳香族部分耦合芳香族化合物。该反应可以制备长链、高分子量聚合物。此外，通过控制加入顺序，可以制备无规或嵌段共聚物。

优选地，Suzuki 反应用二硼化芴单体或二硼化取代芴单体和具有下式的二卤化共轭单体开始：




其中，X 为 O、S、$SO_2$、$C(R^3)_2$、$N\text{-}R^3$、$Si(R^3)_2$，优选 O 或 S；Ar 如前面所定义那样并优选 4-烷基苯基、4-烷氧基苯基、4-氨基苯基。更优选 Ar 为 4-正丁基苯基、(9,9-二丁基)-2-芴基、甲氧苯基、乙氧苯基、或 4-二甲苯基氨基苯基。

任选地，可以使用其它二卤化共轭单体。该聚合物结构将具有结构芴共轭单体、芴共轭单体等。

任选地，也可以使用共轭二卤化部分如苯二胺、取代苯二胺、联苯胺、取代联苯胺、三芳基胺、取代三芳基胺、苯并噻唑、噻吩、二-噻吩-苯并噻唑、二氰基乙烯撑吡喃或噻喃的二卤化形式。

Suzuki 方法在美国专利 5,777,070 中有教导，该内容特别并入此处以供参考。

对于制备本发明聚合物的 Suzuki 反应，甲苯和二甲苯为优选溶剂。溶于水中的碳酸钠为优选碱，四(三苯基膦)钯为优选催化剂，而相转移催化剂优选使用季铵盐以加速反应，以便在短时间周期内获得高分子量。

在氮原子上未取代的三环胺通常从包括 Aldrich Chemical Company 的众多商家中购买。芳基取代的三环胺通过 N-未取代前体与溴化或碘化芳基或取代芳基化合物反应制备。二芳基胺与溴芳基或碘芳基或取代溴或碘芳基的比例为 1：(1.2-2)。这些材料在催化剂参与下反应。该催化剂优选乙酸钯和三-邻甲苯基膦。碱优选使用叔丁醇钠。这些材料在甲苯中加热并在 80～110°C 回流 15 小时。溶液冷却。三环胺被分离出来，然后用本领域普通技术人员熟知的溴化技术溴化。最优选的溴化试剂为在诸如 DMF、二氯甲烷等之类溶剂中的 N-溴琥珀酰亚胺。

本发明的另一个方面是涉及聚合物的混合物。该混合物包括与至少一个其它共轭聚合物混合并含式(I)或者式(I)和式(II)重复单元的聚合物。此处使用的术语“共轭聚合物”表示具有重叠π（pi）轨道的骨架的聚合物。在该混合物中可以使用的共轭聚合物包括聚芴、聚(亚芳基亚乙烯基)、聚亚苯基、聚茚并芴和聚噻吩，包括这些共轭聚合物中任一种的均聚物、共聚物或取代均聚物和/或共聚物。

优选聚合物由至少10%含式I或者式I与式II的单元的聚合物以及90%其它共轭聚合物构成。优选该共轭聚合物的能带隙比含式I或式I与式II的单元的聚合物的能带隙窄。最优选聚合物混和物具有高的光致发光和电致发光效率。可以任选加入其它添加剂如粘度改性剂、抗氧化剂和涂层改善剂。另外，也可以配置由两种或更多种具有相似组分但不同分子量的低分散性聚合物构成的混合物。

本发明的另一个方面是由本发明的聚合物形成的膜。该膜可用于聚合发光二极管、光生伏打电池和场效应晶体管。优选该膜用作发射层或电荷载体输送层。该膜也可以用作电子器件的保护涂层和用作荧光涂层。该膜或涂层的厚度根据用途决定。

通常，该膜的厚度可以为 0.005～200 μm。当涂层用作荧光涂层时，涂层或膜厚度为 50～200 μm。当涂层用作电子保护层时，该涂层厚度可以为 5～20 微米。当涂层用于聚合发光二极管时，所形成层的厚度为0.005～0.2 微米。本发明聚合物形成良好针孔并且无缺陷的膜。

该膜可以通过将本发明另一个实施方案的聚合物组合物涂敷而快速形成，其中该组合物包括聚合物和至少一种有机溶剂。优选溶剂为脂肪族烃、氯化烃、芳香族烃、酮、醚以及它们的混合物。可以使用的其它溶剂包括1,2,4-三甲基苯、1,2, 3, 4-四甲基苯、戊基苯、1,3,5-三甲基苯、异丙基苯、甲基·异丙基苯、环己基苯、二乙基苯、1,2,3,4-四氢化萘、十氢化萘、2,6-二甲基吡啶、2-氟-间-二甲苯, 3-氟-邻-二甲苯、2-氯苯并三氟化物、二甲基甲酰胺、2-氯-6-氟甲苯、2-氟苯甲醚、苯甲醚、2,3-二甲基吡嗪、4-氟苯甲醚、3-氟苯甲醚、3-三氟-甲基苯甲醚、2- 甲基苯甲醚、苯乙醚、4-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、4-氟-3-甲基苯甲醚、2-氟苄腈、4-氟藜芦醚、2,6-二甲基苯甲醚、3-氟苄腈、2,5-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、苄腈、

3,5-二甲基苯甲醚、N,N-二甲基苯胺、苯甲酸乙酯、1-氟-3,5-二甲氧基苯、1-甲基萘、N-甲基吡咯烷酮、3-氟苯并三氟化物、苯并三氟化物、苯并三氟化物、二聚碳(diosane)、三氟甲氧基苯,4-氟苯并三氟化物、3-氟吡啶、甲苯、2-氟甲苯、2-氟苯并三氟化物、3-氟甲苯,4-异丙基联苯基、苯基醚、吡啶、4-氟甲苯,2,5-二氟甲苯、1-氯-2,4-二氟苯、2-氟吡啶、3-氯氟苯、3-氯氟苯、1-氯-2,5-二氟苯、4-氯氟苯、氯苯、邻-二氯苯、2-氯氟苯、对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯或邻-、间-和对-同分异构体的混合物。优选这些溶剂具有较低极性。高沸点和溶剂混合物更适用于油墨注射，但二甲苯和甲苯最适用于旋涂。

优选该溶液含有1～5%的聚合物，该聚合物包含式I的重复单元，和/或包含式I重复单元和式II的重复单元。

膜可以通过本领域熟知方式制备，该熟知方式包括旋涂、喷涂、浸涂、辊涂、胶印、油墨喷印、丝网印刷、压印涂敷或手术刀片法。

在优选实施方式中，本发明为这样的组合物，它含有在溶剂中的本发明聚合物或聚合物混合物。可以使用的溶剂包括甲苯、二甲苯、二甲苯的邻-、间-、对-同分异构体的混合物、1,3,5-三甲基苯、二乙基苯、乙基苯或苯衍生物或更高取代程度。优选地，该溶液含有0.1～10重量%的组合物。对于薄涂层，优选组合物含有0.5～5.0重量%的该组份。组合物通过满意方法施用到合适基材上，再使溶剂蒸发。残余溶剂可以通过真空、加热和/或通过用惰性气体如氮气吹扫除去。

除光致发光之外，本发明聚合物还表现出强电致发光。因此，本发明的另一个方面涉及有机电致发光(EL)器件，该器件具有含本发明聚合物的膜。相对于其中电致发光聚合物膜没有包括含三环胺的重复单元的器件，基于本发明聚合物的EL器件表现出提高的效率。优选地，当向本发明EL器件施加优选20伏或更低电压、更优选10伏或更低电压、最优选6伏或更低电压时，该器件会发光。

有机EL器件通常由在阳极和阴极之间夹心的有机膜构成。当正偏压施用到该器件时，空穴从阳极注入有机膜中，而电子从阴极注入有机膜中。空穴和电子的复合可以使激子增加，该激子可以通过释放光子而辐射衰减到基态。

实际上，阳极因为其需要导电性和透明性而通常为锡和铟的混合氧化物。该混合氧化物(ITO)沉积在透明基材如玻璃或塑料上，以使有机膜发射的光可以被观察到。该有机膜可以是几个单层形成的复合层，而其中每个单层都是为独特功能而设计的。因为空穴从阳极注入，因此阳极附近的层应该具有输送空穴的功能。同样，阴极附近的层应该具有输送电子的功能性。在许多方面，电子或空穴输送层也可以作为发射层。在某些情况下，单层也可以表现出输送空穴和电子以及发射光的组合功能。

金属阴极可以通过热蒸发或通过溅射而沉积。阴极的厚度可以为 1～10,00 nm。优选金属为钙、镁、铟、铝和钡。碱或碱土金属卤化物例如 LiF, NaF, CsF 或 RbF 的薄层(1-10nm) 可以用作在光发射聚合物和阴极、钙、钡或镁之间的缓冲层。这些金属的合金也可以使用。优选含有 1～5%锂的铝合金以及含有至少 80%镁的镁合金。

在优选实施方案中，电致发光器件至少包括一个空穴注入聚合物膜(例如，PEDOT 膜)和光发射聚合物膜，该光发射聚合物膜由安置在阳极材料和阴极材料之间的本发明复合物构成，以使在施用电压情况下，当器件向前倾斜时，空穴自阳极材料通过注入聚合物膜注入光发射聚合物中，而电子自阴极材料注入光发射聚合物膜中，从而导致光发射层发光。在另一个优选实施方案中，安置有空穴输送聚合物层，以使最接近于阳极的层具有最低的氧化电势，而邻层逐渐具有更高氧化电势。通过这些方法，可以制备每单位电压具有较高光输出的电致发光器件。

本发明的另一个实施方案涉及光电池，该光电池包括一个或多个本发明聚合物，其中聚合物以单层膜或多层膜出现，其总厚度的范围为 10～1000 nm，优选 25～500nm，最优选 50～300 nm。当使用两个或更多个聚合物时，这些聚合物可以分别沉积成不同的层或由含所需聚合物的混合物的溶液沉积成一个层。

“光电池”表示能够将入射光能转变成电能的一类光电子器件。光电池的实例为光电器件、太阳能电池、光二极管和光探测器。光电池通常包括沉积在透明基材上的透明或半透明第一电极。然后，第一电极上形成聚合物膜，即，依序，覆盖上第二电极。穿过基材和第一电极的入射光被聚合物膜转变成能够在合适环境下离解成电子和空穴的激子，因而产生了电

流。

本发明的另一实施方案涉及金属-绝缘体-半导体场效应晶体管，该晶体管包括用作半导体聚合物的一个或多个本发明聚合物。场效应晶体管包括 5 个元件。第一个元件为绝缘层。该绝缘层为具有第一面和第二面的电绝缘体。第二个元件为门。该门为电绝缘体。门邻接绝缘体的第一面放置。

第三个元件为半导体层。该半导体层包括含有芴或取代芴重复单元的聚合物，该重复单元是将芴或取代芴结合到三环芳基胺上，该三环芳基胺再结合到芴或取代芴上，然后芴或取代芴再结合到共轭部分上。半导体层具有第一面、第二面、第一末端和第二末端，而该半导体层的第二面被连接到绝缘体层的第二面上。聚合物沉积到绝缘体上，其中该聚合物以单层膜或作为多层膜出现，该膜的总厚度为 10～1000 nm，优选 25～500 nm，最优选 50～300nm。

场效应晶体管的第四个元件为源极。该源极为电导体。该源极是与半导体层的第一末端电接触的。

第五元件为漏极。该漏极为电导体。该漏极与半导体层的第二末端电接触。施用到门极上的负偏压会导致在连接源极和漏极的半导体层中形成空穴传导通道。施用到门极上的正偏压会导致在半导体层中形成电子导电通道。

至于电致发光器件，含有半导体层的聚合物膜可以通过诸如旋涂、辊涂、浸涂、喷涂和手术刀刮涂之类的溶剂基处理技术和油墨喷印而形成。当施用两种或更多种聚合物时，这些聚合物可以分别沉积成为不同的层或者由含有所需聚合物的混合物的溶液沉积成一个层。

两个电极(源极和漏极)连接到半导体聚合物以及在绝缘体相反表面上的第三电极(门极)上。如果半导体聚合物为空穴输送(即，大多数载体为正的空穴)，那么施用负直流电压到门电极上引起在聚合物绝缘体界面附近的空穴累积，从而形成了电流在源极和漏极之间可以流动的导电通道。该晶体管处于“开”状态。反向门电压会导致累积区域中的空穴损耗以及电流中止。晶体管处于“关”状态。

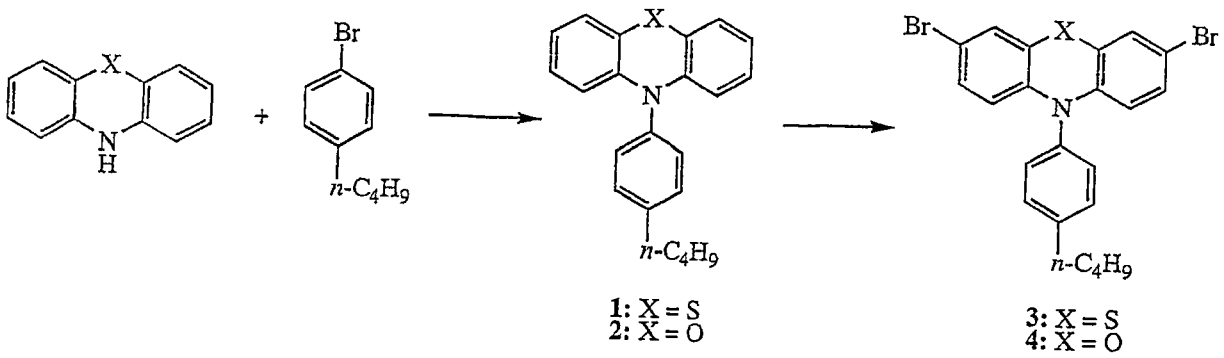
实施例

下列实施例只是用于解释目的，而不是用于限制权利要求的范围。

实施例 1

二溴三环芳基胺的合成

图 1. N-(4-丁基苯基)吩噻嗪和酚噁嗪化合物的合成




1: X = S
2: X = O

3: X = S
4: X = O

a)$Pd(OCOCH_3)_2$、三-邻-苯甲基膦、叔-$BuONa^+$、甲苯、回流

b)N-溴琥珀酰亚胺、$CH_2C1_2$、0°C-室温

**N-(4-正-丁基苯基) 酚噻嗪(1: X=S)**

向装备有悬吊搅拌器(overhead stirrer)、回流冷凝器和氮气管的 2 升三口圆底烧平中，充入 0.948 g (4.216 mmol)乙酸钯、2.647 g (8.746 mmol)三-邻-甲苯基膦和 50 ml 甲苯。该混合物在环境温度中搅拌 20 分钟，直到形成橙红色溶液。此时，加入酚噻嗪 (19.93 g, 100 mmol)、1 溴-4-丁基苯 (23.6 g, 110 mmol) 和叔丁醇钠 (10.71 g, 100 mmol) 以及 1000 mL 甲苯。反应置于油浴中，并加热回流 15 小时。取出样品进行 HPLC，以确定所有起始原料都反应完毕。可以观察到主要峰的保留时间为 8.6 分钟。冷却溶液，加入 15mL 浓盐酸。溶液再搅拌 1 小时。然后，该溶液通过中性氧化铝柱(750 g)。柱子用甲苯洗涤。使用旋转蒸发器除去溶剂，获得黄色固体。该固体用甲苯/MeOH 进行重结晶。获得 19.6 g 纯度为 99%的固体。产率为 60.6%。MS：331。$^1$H NMR (DMSO) δ 0.92 (t, 3H), 1.36 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 2.73 (t, 2H), 6.13 (d, 2H), 6.87 (m, 4H), 7.05 (d, 2H), 7.30 (d, 2H), 7.47 (d, 2H)。

**N-(4-正丁基苯基) 酚噁嗪 (2: X=O)**

本化合物基本上根据上述用于制备 **1** 的步骤制备。粗产物用甲苯/MeOH 进行重结晶，获得 8.1g 纯度为～100%的发亮白色固体。产率为 51.24%。

**3,7-二溴-N- (4-正-丁基苯基) 酚噻嗪 (3: X=S)**

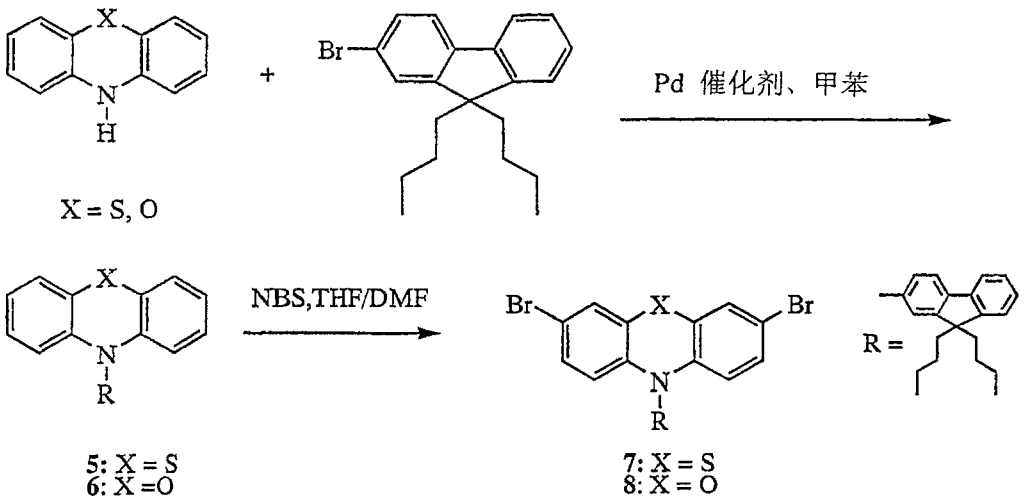
向装备有悬吊搅拌器、回流冷凝器和氮气管的 500 mL 三口圆底烧平中，充入 **1** (9.1 g, 27.5 mmol) 和 140 mL 二氯甲烷。该溶液保持在冰浴中。向该搅拌混合物中，用注射器在 10 分钟之内逐滴加入在 20 mL 二甲基甲酰胺("DMF")中的 N-溴琥珀酰亚胺(10.26 g, 57.0 mmol)的溶液。反应混合物回到室温并搅拌 2 小时。取出样品进行 HPLC，以确定所有起始原料(8.6 分钟)都反应完毕。可以观察到主要峰的保留时间为 10.3 分钟。反应混合物用 200mL 2N HCl 洗涤三次，然后用 200 mL 水洗涤两次，直到水层为中性。有机部分用 $Na_2SO_4$ 干燥。过滤 $Na_2SO_4$ 后，溶液通过中性氧化铝柱。该柱子用甲苯洗涤。使用旋转蒸发器除去溶剂，获得纯度为 96.7%的浅黄色固体。在用己烷进行三次重结晶后，获得 5.6 g (41.2%)纯度为 99.5%的最终产物。MS：487。$^1$H NMR (DMSO) δ 0.95 (t, 3H), 1.36 (m, 2H), 1.62(m, 2H), 2.75 (t, 2H), 5.97 (d, 2H), 7.08 (dd, 2H), 7.26 (m 4H), 7.48 (d, 2H)。

**3, 7-二溴-N-(4-正丁基苯基)酚噁嗪 (4: X=O)**

本化合物基本上根据上述用于制备 **3** 的步骤制备。粗产物用甲苯/甲醇进行重结晶，获得 5.1g 纯度为 99.8%的白色发亮固体。产率为 85%。

**实施例 2**

图 2. 芴单元作为侧基的酚噻嗪和酚噁嗪化合物的合成




**N-(9, 9-二-正丁基芴)酚噻嗪 (5: X=S)**

乙酸钯(180 mg, 0.81 mmol)、三-邻-甲苯基膦(530 mg, 1.74 mmol) 和甲苯(12 mL)的混合物在环境温度搅拌 30 分钟，直到形成均相黄色溶液为止。该反应混合物覆盖在氮气下。向该混合物中加入酚噻嗪(3.99 g, 20 mmol)、2-溴-9,9-二丁基芴(7.85 g, 22 mmol)、叔丁醇钠(2.88 g, 30 mmol)以及更多的甲苯 (175 mL)。将该反应容器置于油浴中，并加热到回流过夜。HPLC 表明该反应不完全。向该反应烧瓶中加入另外 800 mg 的 2-溴-9,9-二丁基芴。混合物再回流 6 小时。然后，混合物冷却到环境温度，用盐酸(10 mL)处理，通过中性氧化铝柱(Brockman Activity I)并用甲苯洗脱。减压下用旋转蒸发仪除去溶剂。粗产物用甲苯/乙醇重结晶。最终，获得 4.75 g(50%)产物。HPLC 分析表明产物纯度为 98%。$^1$HNMR 与结构一致。$^1$H NMR (THF) δ 8.02 (d, 1H), 7.82 (m, 1H), 7.5-7. 3 (m, 5H), 6.98(m, 2H), 6.79 (m, 4H), 6.25 (m, 2H), 2.07 (m, 4H), 1.12 (m, 4H), 0.69 (m, 10H)。

**N- (9, 9-二-正丁基芴)酚噁嗪 (6: X=O)**

该化合物基本上根据合成 **5** 的步骤制备。酚噁嗪用于代替酚噻嗪。获得 14.9 g (64 %)产物 6。HPLC 分析表明该产物纯度为 98%。NMR 与该结构一致。$^1$H NMR (THF) δ 8.00 (d, 1H), 7.82 (m, 1H), 7.5-7. 3 (m, 5H), 6.62 (m, 6H), 6.00 (m, 2H), 2.07 (m, 4H), 1.10 (m, 4H), 0.69 (m, 10H)。

**3,7-二溴-N- (9, 9-二-正丁基芴)酚噻嗪 (7: X=S)**

向装备有搅拌棒的 500 mL 烧瓶中，加入 4.28 g (9mmol) **5**、40 mL DMF 和 40 mL 四氢呋喃("THF")。该混合物用氮气覆盖。在 0°C 向该混合物中缓慢滴入 3.20 g (18 mmol) NBS(在 10mL DMF)中。该混合物可以加热到室温并搅拌 6 小时。向该反应混合物中加入 200 mL $H_2O$/EtOH (1: 1)。析出白色固体。所得混合物过滤。所得固体用热异丙醇和 $CH_3CN$ 洗涤。该粗产物从 $CH_2Cl_2$/$CH_3CN$ 中重结晶两次。获得 2 g (35 %)的浅黄色固体产物。HPLC 分析表明该产物纯度为 99%。$^1$HNMR 和质谱都与该结构一致。$^1$H NMR (THF) δ 8.02 (d, 1H), 7.84(m, 1H), 7.5-7. 3 (m, 6H), 7.18(m, 2H), 6.74 (m, 2H), 6.10(m, 2H), 2.07 (m, 4H), 1.12(m, 4H), 0.69 (m,10H)。

**3,7-二溴-N-(9, 9-二-正丁基芴) 酚噁嗪 (8: X=O)**

该化合物基本根据为 7 描述的方法制备。酚噁嗪代替酚噻嗪。获得 12.2 g (66%)的产品。HPLC 分析表明该产物的纯度为 99%。$^1$HNMR 和质谱都与该结构一致。$^1$H NMR (THF) δ 8.02 (d,1H), 7.83 (m, 1H), 7.5- 7.3 (m, 6H), 6.88 (m,1H), 6.75 (m, 2H), 5.90 (d, 2H), 2.06 (m, 4H), 1.12 (m, 4H), 0.69(m, 10H)。

**实施例 3**

**制备发射蓝光的聚合物 1**

向装备有搅拌轴、玻璃塞子和回流冷凝器的 250mL 三口圆底烧瓶中加入 2,7-二(1,3,2-二氧杂硼烷(dioxaborolan)-2-基)-9,9-二己基芴(3.554 g, 7.4857 mmol)、2,7-二溴-9,9-二己基芴(3.074 g, 6.2381 mmol)、3,7-二溴-N-(4-正丁基苯基)酚噻嗪(0.193 g, 0.3669 mmol)、2,7-二溴-9,9-二联苯基芴(0.231 g, 0.3669 mmol)和 N, N'-二(4-溴苯基)-N, N'-二(4-正丁基苯基)苯二胺(0.253 g, 0.3669 mmol)、Aliquat 336®相转移试剂(1.21 g)、四(三苯基膦)钯(10.9 mg)和 50 mL 甲苯。固体可以溶解在甲苯中，然后向该溶液中加入 15.5 mL 2M $Na_2CO_3$ 溶液。该混合物的总体积为 65.5 mL。整个体系通过回流冷凝器与氮气管连接，以使在反应持续过程中氮气的动态层（dynamic blanket）都

在溶液上面。所有的固体在 4 小时又 5 分钟内溶解在溶液中。聚合反应在 100°C 进行 5 小时又 25 分钟。聚合后，加入 0.202 g 苯基硼酸使反应封端，随后加入 20mL 甲苯。在 100°C 搅拌过夜后，反应容器冷却到 84°C，直接向该聚合物溶液中加入 3 g 二乙基二硫氨基甲酸钠盐三水合物水溶液，随后加入 30mL 水。反应可以搅拌 5 小时，然后从油浴中取出并冷却。该聚合物溶液转移到 2 L 分液漏斗中并静止 15 分钟。在水层从聚合物溶液中分离出来后，该聚合物溶液用 2%的乙酸溶液(100mL)洗涤两次，再用水(100mL)洗涤两次。然后，该聚合物溶液通过硅藻土、硅胶、碱性氧化铝和硅藻土的柱子。然后该柱子用温热甲苯(聚合物溶液体积的 2X)洗脱。所分离的聚合物置于 55°C 真空烘箱中干燥过夜。粗聚合物重新溶解在甲苯(3 % wt/vol 溶液)中，并用过量甲醇重新析出。过滤收集聚合物，并在 55°C 真空烘箱中干燥过夜。收集到总共 3.95 g 的聚合物；$\eta_{inh}$ = 2.07 dL/g(THF,25 °C, 0.5 g/dL); Mw：234、723；PDI (多分散性指数)：3.182。

制备发射蓝光的聚合物 2

向装备有悬吊搅拌器和冷凝器的 250 mL 三口烧瓶中放入 9,9-二己基芴-2, 7-硼酸乙二醇酯(～99.9 %, 3.518 g, 7.408 mmol)、2,7-二溴-9,9-二己基芴(～99.9%, 3.043 g, 6.174 mmol)、N,N'-二(4-正丁基苯)-N,N'-二(4-溴苯基)-1,4-苯二胺(～98.8 %, 0.251 g, 0.363 mmol)、3, 7-二溴-N-(9, 9-二-正丁基芴)酚噻嗪(～99%, 0.233 g, 0.363 mmol)、2,7-二溴-9,9-二联苯基芴(～100 %, 0.228 g, 0.363 mmol)、甲苯(50 mL)、Aliquat 336 相转移试剂、(1.07 g, 2.600 mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(7.6 mg, 0.007 mmol)和 2M 碳酸钠水溶液(15 mL)。该体系用氮气吹扫。混合物轻度回流过夜。在聚合结尾时可观察到粘稠混合物。为终止聚合，加入 0.2 g 苯硼酸(溶解在 2 mL THF 中)和 50 mL 甲苯，反应继续进行 8 小时多点的时间。冷却后，该混合物用甲苯稀释，并转移到分液漏斗中。除去水相，用水洗涤有机相。然后，甲苯层转移到 500mL 三口烧瓶中，加入二乙基二硫氨基甲酸钠三水合物的水溶液(DDC, 3g, 在 30 水中)。该混合物在～88°C 搅拌过夜。除去水层。有机相用 2% AcOH 和水洗涤，然后通过硅藻土、硅胶和碱性氧化铝的柱子，并用甲苯洗脱。洗出液用旋转蒸发器浓缩。聚合物从甲醇/水中沉析出来，并在 45°C

真空干燥。粗聚合物在甲苯中加热重新溶解，然后用甲醇沉析出来。该聚合物过滤，并用甲醇洗涤。45°C 真空干燥过夜，获得 3.8 克（76%）的聚合物：$\eta_{inh}$=2.93 dL/g (THF, 25°C, 0.5 g/dL)。

**制备发射蓝光的聚合物 3**

向装备有搅拌轴、玻璃塞子和回流冷凝器的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入 9,9-二辛基芴-2,7-硼酸乙二醇酯(3.089 g, 5.8186 mmol)、3, 7-二溴-N-(4-正丁基苯基)酚噁嗪(0.545 g, 4.6088 mmol)、2,7-二溴-9,9-二(4-己基氧苯基)芴(3.134g, 4.6088 mmol)和 Aliquot 336 (1.14 g, 2.0619 mmol)和 35 mL 甲苯。使固体溶解在甲苯中，并加入 14 mL 2M $Na_2CO_3$ 溶液。加入四(三苯基膦)钯(6.9 mg, 0.0056 mmol)，并用 15mL 甲苯洗涤。接着，整个系统通过回流冷凝器与氮气管连接，以便在整个反应过程中氮气动态层都在溶液上面。反应由搅拌开始。由于是弯曲棒，因此，搅拌不平稳，且固体溅满整个烧瓶。替换搅拌棒。部分固体被往下推，并在 110°C 以 640 RPM 搅拌。在四个小时又 50 分钟之后，一些固体回流到溶液中。用刮刀将更多一些固体往下压。然后加入 35 mg 9,9-二辛基芴-2,7-硼酸乙二醇酯和 2 mg 四(三苯基膦)钯和 10 mL 甲苯。该混合物在 110°C 以 700 RPM 搅拌。30 分钟之后，反应出现凝胶。聚合反应通过加入 0.52 g 溴苯进行封端，随后加入 25mL 甲苯和 40 ml THF。颜色由褐色转变成蓝色。然后，该反应以 340 RPM 搅拌，然后 110°C 过夜。第二天早晨，反应由 GPC 取样。Mw 为 560,000。反应用 0.58g 的苯基硼酸封端，然后加入 20 mL 四氢呋喃。然后，该反应以 300 RPM 搅拌。在 105°C 搅拌 14 小时后，反应容器冷却到 84°C，并直接向该聚合物中加入二乙基二硫氨基甲酸钠盐三水合物水溶液。然后，加入 40 mL 水。使该反应搅拌过夜。在加入 100mL 甲苯之后，反应从油浴中取出并冷却(整个有机体积为 200 mL)。然后，聚合物溶液转移到 2L 分液漏斗中，并静置 15 分钟。在水层从聚合物溶液中分离之后，该聚合物溶液用 2%的乙酸(4 X 250 mL)、水(4 x 250 mL)洗涤，然后沉析到 2.5 L 甲醇中。过滤出纤维状聚合物，并且干燥过夜。该聚合物溶解在 150 mL 甲苯中，然后通过碱性氧化铝(3 英寸)-硅胶(3 英寸)柱子(该柱子在使用之前用 1L 甲苯洗涤)。柱子用 1.5L 甲苯洗涤。收集聚合物沉淀物，并

在 60°C 旋转蒸发器中干燥 1 小时。然后在 150mL 甲苯中重新溶解，并第三次沉析入 2.5 L 甲醇中。该纤维状聚合物在 55°C 烘箱中干燥过夜。总聚合物收集了 4.3g; $\eta_{inh}$= 2.52 dL/g (THF, 25 5°C, 0.5g/dL); Mw: 669,000; PDI (多分散性指数)：3.40。

**制备发射蓝光的聚合物 4**

向装备有悬吊搅拌器和与氮气管连接的回流冷凝器的 500mL 三口圆底烧瓶，填充 2,7-二(1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)-9,9-二己基芴(6.037 g, 12.73 mmol, 2 mol % 过量)、2,7-二溴-9,9-二己基芴(4.914 g, 9.98 mmol)、POZ, (0.591 g, 1.25 mmol)、1,4-二溴-2,5-二氟苯(0.339 g, 1.25 mmol)、Aliquat 336 相转移试剂(1.5 g)和甲苯 (125 mL)。混合物搅拌，直到观察到均相溶液为止。向溶液中加入含水碳酸钠(2 M, 30 mL)，该体系进行搅拌并用氮气吹扫 10 分钟。加入四(三苯基膦)钯(14.7 mg, 0.1 mol %)，搅拌反应，并在 95°C 油浴中加热 6 小时，产生非常粘稠的黄色混合物。该混合物用 100mL 甲苯稀释，并加入溶解在 15mlTHF 中的 1.0g 苯基硼酸，并将该混合物搅拌过夜。该混合物用 250 mL 甲苯稀释，转移到 1L 烧瓶中，与二乙基二硫氨基甲酸钠盐三水合物水溶液(15 g/300 mL)在 80°C 搅拌 24 小时。分离水层，用热稀乙酸(2 %, 3 x 300 mL)和热水(1 x 300 mL)洗涤甲苯层。该聚合物用甲醇(3.0 L)沉析，过滤收集并用甲醇洗涤。产物转移到 2L 圆底烧瓶中，而残余甲醇在旋转蒸发器上真空除去。该固体溶解在 800 mL 甲苯中，并通过紧密堆积有硅胶(4 x 8 cm)、碱性氧化铝(1 x 8 cm)并且用滤纸盖住的柱子。收集含有聚合物的馏分，体积减小到～400mL。聚合物从甲醇中沉析出来，并用甲醇洗涤。再进行一次溶解、沉析过程，然后该聚合物在真空烘箱中干燥过夜以产生 6.3 g (79%)的浅黄色纤维材料。$\eta_{inh}$= 2.15 dL/g(THF, 25 °C, 0.5 g/dL), Mw 250,900, Mn 92,800, PDI (多分散性指数)：2.7; Tg = 117.64 °C。

**制备发射黄色光的聚合物 5**

向装备有悬吊搅拌器和与氮气管连接的回流冷凝器的 250mL 三口圆底烧瓶中，填充 2,7-二(1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)-9,9-二辛基芴(99.7%, 7.26

mmol, 3.864 g)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(99.8%, 5.69 mmol, 1.678 g)、3,7-二溴-N-(4-正丁基苯基)酚噻嗪(99.0%, 1.42 mmol, 0.704 g)、含水碳酸钠(2M,15mL)、Aliquat 336 相转移试剂(1 g, Aldrich)、四(三苯基膦)钯催化剂(7.7 mg, 0.10 mol %, Strem)和甲苯 (40 mL, Fisher HPLC 等级)。该反应在 105°C 油浴中搅拌并加热回流 15 小时。加入 10mL 甲苯，反应再加热 1 小时。可观察到橙色粘稠溶液。此时，加入苯基硼酸(0.6 g, Aldrich)、甲苯(10 mL)和 THF (10 mL)，并在 93°C 继续搅拌另外 8 小时。冷却到 60°C 之后，有机层分离并用水洗涤(2 x 100 mL)。然后，该溶液与二乙基二硫氨基甲酸钠盐三水合物的水溶液(5 %, 60mL)在 82°C 搅拌 18 小时。冷却之后，水相分离，有机溶液用 2 %乙酸(3 x 200 mL)和水(2 x 200 mL)洗涤。有机层通过紧密堆积的硅藻土(1")-氧化铝、碱性(1")-硅胶(3")-硅藻土(1")的柱子，用甲苯洗脱(该柱子在使用之前用 1L 甲苯洗涤)。收集含有聚合物的馏分，所得溶液体积通过旋转蒸发器浓缩到～100mL。聚合物从甲醇/水(2 L/100 mL)中沉析，过滤收集并在 55°C 真空烘箱中干燥 4 小时。聚合物溶解在甲苯(150 mL)中，然后用甲醇沉析(2 L)。收集产物，用甲醇洗涤并在 55°C 真空烘箱中干燥过夜以产生橙黄色纤维材料。获得 3.2 g (80%)聚合物：$\eta_{inh}$ = 1.31 dL/g(THF, 25 °C, 0.5g/dL)；Mw： 143,000；PDI (多分散性指数)：2；DSC 测定表明 Tg 为 129 °C。

**制备发射红光的聚合物 6**

向装备有悬吊搅拌器和与氮气管连接的回流冷凝器的 250mL 三口圆底烧瓶中，填充 2,7-二(1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)-9,9-二辛基芴(99.7 %, 6,59 mmol, 3.506 g)、4,7-二溴-2, 1,3-苯并噻二唑(99.8 %, 3.83 mmol, 1.128 g)、3,7-二溴-N-(4-正丁基 苯基)酚噻嗪(99.0 %, 0.479 mmol, 0.236 g)、2,7-二溴-9, 9-二辛基芴(100 %, 1.915 mmol, 1.049 g)、4,7-二(2-溴-5-硫苯基) 苯并噻二唑(99.4 %, 0.2394 mmol, 0.111 g)、含水碳酸钠(2 M, 14 mL)、Aliquat336® 相转移试剂(商品名为 Henkel, 0.95 g, Aldrich)、四(三苯基膦)钯催化剂(7.4 mg, 0.10 mol%,Strem)和甲苯(40 mL, Fisher HPLC 等级)。反应在 102°C 油浴中搅拌并加热回流 15 小时。加入 20mL 甲苯，该反应再加热 1 小时又 45 分钟。观察到红橙色粘稠溶液。此时，加入苯基硼酸(0.68 g, Aldrich)和

THF (20 mL)，并 93°C 再搅拌另外 8 小时。冷却到 60°C 之后，有机层分离，并用水(2 x 100 mL)洗涤。然后，该溶液与二乙基二硫氨基甲酸钠盐三水合物水溶液(5 %, 60 mL)在 81°C 搅拌 18 小时。冷却之后，水相分离，有机溶液用 2%乙酸(3 x 200 mL)和水(2 x 200 mL)洗涤。有机层通过紧密堆积的硅藻土(1")-氧化铝、碱性(1")-硅胶(3")-硅藻土(1")的柱子，并用甲苯洗脱。(该柱子在使用之前用 1L 甲苯洗涤)。收集含有聚合物的馏分，所得溶液体积用旋转蒸发器浓缩至约 150mL。聚合物从甲醇/水(2 L/100 mL)中沉析出来，通过过滤收集并在 55°C 真空烘箱中干燥 4 小时。该聚合物溶解在甲苯(150 mL)中，并用甲醇(2 L)沉析出来。产物收集，用甲醇洗涤并在 55°C 真空烘箱中干燥过夜，形成橙红色纤维材料。获得 3.31 g (83%)聚合物：$\eta_{inh}$ =2.35 dL/g (THF, 25 °C, 0.5g/dL) ; Mw: 333,000 ; PDI (多分散性指数)：2.58 ; DSC 测定表明 Tg 为 106 °C。

**制备发射绿光的聚合物 7**

向装备有悬吊搅拌器和与氮气管连接的回流冷凝器的 500mL 三口圆底烧瓶中，填充 2,7-二(1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)-9,9-二辛基芴(1.84 g, 3.44 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(1.01 g, 3.44 mmol)、含水碳酸钠(2 M, 5.0 mL)、DI 水(3.0 mL)、Aliquat 336®相转移试剂(0.3 g)、四(三苯基膦)钯(3.0 mg)和甲苯(40 mL)。反应在 95°C 油浴中搅拌并加热 16 小时。观察到红橙色溶液。向反应中加入 2,7-二(1,3,2-dioxaborloan-2-基) -9,9-二己基芴(7.43 g, 15.7 mmol)、2,7-二溴-9, 9-二己基芴(5.78 g, 11.73 mmol)和 N-(4-丁基苯基)-3,7-二溴酚噻嗪(1.78 g, 3.63 mmol)、含水碳酸钠(2 M, 31 mL)、Aliquat 336 相转移试剂(2.5 g)和四(三苯基膦)钯(14 mg)和甲苯(100 mL)。使反应持续 8 小时，可观察到非常粘稠的材料。加入溴苯(0.32 g)和甲苯(50 mL)。持续搅拌 4 小时。加入苯基硼酸(1.22 g)，然后加入并继续搅拌另外 14 小时。冷却后，该混合物用甲苯(200 mL)稀释，并转移到 2 L 三口圆底烧瓶中。水层分离，有机层转移到三口圆底烧瓶中。然后，溶液与二乙基二硫氨基甲酸钠盐三水合物水溶液(5 %, 250 mL)在 80°C 搅拌 8 小时。冷却之后，水相分离，有机溶液用水(3 x 300 mL)洗涤，然后 1%的 AcOH (3 x 300 mL)洗涤。水残余通过旋转蒸发共沸。溶液的体积调整到 350mL，聚合物

用甲醇(3 L)沉析，并过滤收集。粗聚合物用轻度加热溶解在甲苯(500 mL)中。然后，该溶液通过硅胶柱子，并用甲苯洗脱。收集含有聚合物的馏分，溶液体积浓缩到350mL。聚合物从甲醇(3 L)中沉析出来，并过滤收集。聚合物重新溶解在甲苯 (300 mL)中，并再次用甲醇(3 L)沉析。产物用甲醇洗涤，并在60°C真空烘箱中干燥过夜以形成11.88 g (99%)黄色纤维材料。特性粘度$\eta_{inh}$=3.52 dL/g (THF, 25 °C, 0.5 g/dL), Tg=120.30 °C。

**制备发射白光的聚合物8**

向装备有回流冷凝器和悬吊搅拌器的 1L 三口圆底烧瓶中，加入下列单体：9,9-二辛基芴-2,7-硼酸乙二醇酯(13.627 g, 25.692mmol)、2,7-二溴-9,9-二辛基芴(12.403 g, 22.615 mmol)、3,7-二溴-N-(4-正丁基苯基)-酚噁嗪(0.595 g, 1.256 mmol)、4,7-二溴-2, 1, 3-苯并噻二唑(8.2 mg, 0.028 mmol)、4,7-二(5-溴-2-噻酚基)-2,1,3-苯并噻二唑(1.2 mg, 0.003 mmol)、NN'-二(4-溴苯基)-N,N'-二-(9,9-二丁基)芴-1, 4-苯二胺(1.220 g, 1.256 mmol)和双(4-溴苯基)-4-甲基苯胺(1.1 mg, 0.003 mmol)。加入0.74M在甲苯中的Aliquat 336相转移剂®溶液(10.8 mL)，随后加入190mL甲苯。在加入$Pd(PPh_3)_4$催化剂之后，混合物在油浴(105 °C)中搅拌15分钟，直到所有单体溶解为止。加入碳酸钠(2.0 M, 48 mL)的水溶液，并且反应在油浴(105 °C)中搅拌16.5小时。然后，加入苯基硼酸(1.0 g)，并且该反应搅拌7小时。除去含水层，并用水(100 mL)洗涤有机层。有机层放回到反应烧瓶中，加入5.0 g二乙基二硫-氨基甲酸钠和50mL水。反应在油浴(85°C)中搅拌16小时。除去含水层，有机层用水(3 X 100 ml)洗涤，然后通过硅胶和碱性氧化铝的柱子。甲苯/聚合物溶液然后沉析到甲醇中(两次)，该聚合物在60°C真空下干燥。产量=10.37 g (56.1%) Mw = 167,000；$M_W/M_n$ = 2.4。

**制备发射白光的聚合物9**

向装备有回流冷凝器和悬吊搅拌器的 1L 三口圆底烧瓶中，加入下列单体：9,9-二辛基芴-2, 7-硼酸乙二醇酯 (3.541 g, 6.677 mmol)、2,7-二溴-9,9-二辛基芴(2.7786 g, 5.066 mmol)、3,7-二溴-N-(4-正丁基苯基)-酚噻嗪(0.6969 g, 1.473 mmol)、4,7-二(5-溴-2-噻酚基)-2,1,3-苯并噻二唑 (3.0 mg,

0.007 mmol)。加入 0.74M 在甲苯中的 Aliquat 336®相转移剂溶液(2.9 mL)，随后加入 100mL 甲苯。在加入 $Pd(PPh_3)_4$ 催化剂(7.6 mg)之后，混合物在油浴(105 °C)中搅拌 15 分钟，直到所有单体溶解为止。加入碳酸钠的水溶液(2.0 M, 13 mL)，并且反应在油浴(105 °C)中搅拌 22 小时。然后，加入苯基硼酸(0.5 g)，并且反应搅拌 7 小时。除去含水层，并用水(100 mL)洗涤有机层。有机层放回到反应烧瓶中，加入 2.0 g 二乙基二硫氨基甲酸钠和 50mL 水。反应在油浴(85°C)中搅拌 15 小时。除去含水层，有机层用水(3 X 100 ml)洗涤，然后通过硅胶和碱性氧化铝的柱子。甲苯/聚合物溶液然后沉析到甲醇中(两次)，该聚合物在 60°C 真空下干燥。产量=3.01 g (60.2%) $M_w$= 80,445 ;Mw/Mn = 2.4。

制备发射蓝光的聚合物 10

向装备有悬吊搅拌器和冷凝器的 250mL 三口圆底烧瓶中，放入 9,9-二辛基芴-2,7-硼酸乙二醇酯(99.9 %, 3.105 g, 5.850 mmol)、2,7-二溴-9, 9-二(4'-乙氧乙氧苯基)芴(99.6 %, 3.415 g, 5.213 mmol)、3,7-二溴-N-(4-正丁基苯基)酚噁嗪(99.9 %, 0.274 g, 0.5792 mmol)、甲苯(50 mL)、Aliquat 336 相转移试剂(0.86 g)、反-二氯二-(三苯基膦)-钯(II) (3.8 mg)和 2M 含水碳酸钠溶液(12 mL)。该体系用氮气吹扫。该混合物轻度回流(105 °C)～2.5 小时，直到观察到粘稠混合物为止。为终止聚合反应，加入在 THF 中的 0.2 g 苯基硼酸和 10mL 甲苯。该混合物回流 16 小时。加入二乙基二硫氨基甲酸钠三水合物的水溶液(DDC, 3.5 g，在 35 mL 水中)。该混合物在～84°C 和氮气下搅拌 5 小时。该混合物转移到分液漏斗中，并除去水层。有机相用 2 % 乙酸(aq)洗涤两次，以及用温热蒸馏水洗涤三次，再通过硅藻土(~1")、硅胶(~3")和碱性氧化铝(~1")的柱子，并用甲苯洗脱。稀聚合物溶液在旋转蒸发器上浓缩成～2 重量%溶液。聚合物用甲醇/水沉析，并在 55°C 真空干燥。粗聚合物用加热重新溶解在甲苯(CMOS 等级)中，并用甲醇(CMOS 等级)进行第二次沉析。聚合物过滤，用甲醇(CMOS 等级)洗涤，并在 55°C 真空烘箱中干燥过夜。获得 3.5 g (70%)的聚合物：Mw = 281,000 ; PDI (多分散性指数) = 2.2。

电致发光器件的制备和性能

电致发光器件通过下列步骤制备：清洁 ITO (氧化铟锡)-涂敷的玻璃基材，涂敷上聚乙烯二氧噻酚(PEDOT)和发光聚合物的适当二甲苯溶液。干燥之后，在发光聚合物膜上气相沉积阴极金属(钙)。

表 1 列出在亮度为 1000Cd/$m^2$ 时的器件操作参数以及根据式 L/(10J)(L 为 1000 Cd/$m^2$)获得的光效率 Cd/A 的结果。偏压(V)是亮度为 1000Cd/$m^2$ 时获得的电压；类似地，电流密度(J)为在 1000Cd/$m^2$ 时器件每单位面积上的电流，并且以 mA/$cm^2$ 表示。最大亮度 Cd/$m^2$、效率和 CIE (1931)彩色坐标在表 2 示出。

表 3、4、5 和 6 对比了含有本发明聚合物的器件的电流密度和含具有三芳基胺而不是三环胺重复单元的类似聚合物的器件的电流密度。表 3、4、5 和 6 中出现的数据表明在重复单元中含有三环芳基胺的聚合物有更好的导电性，并与包括三芳基胺但不含三环芳基胺的聚合物相比可改善器件效率。

作为规定，在表 3、4、5 和 6 所描述的聚合物表现出结合到另外的共轭部分上的芴单元。该规定应该意味着芴基部分存在于任何作为重复单元部分出现的共轭部分的两侧上。

表 1：在亮度为 1000 $Cd/m^2$ 时的 EL 性能数据(ITO/PEDOT/发光聚合物/Ca/Al)

| 聚合物实施例 | 电压(V) | 电流密度 J（$mA/cm^2$） | 光效率(Cd/A) |
|---|---|---|---|
| 聚合物 1(蓝光) | 9.67 | 33.80 | 2.98 |
| 聚合物 2(蓝光) | 9.50 | 32.65 | 3.01 |
| 聚合物 3(蓝光) | 7.07 | 67.04 | 1.53 |
| 聚合物 4(蓝光) | 8.22 | 93.50 | 1.09 |
| 聚合物 5(黄光) | 7.97 | 218.1 | 0.46 |
| 聚合物 6(红光) | 8.75 | 199.9 | 0.50 |
| 聚合物 7(绿光) | 4.51 | 38.61 | 2.59 |
| 聚合物 8(白光) | 8.15 | 23.78 | 4.21 |
| 聚合物 9(白光) | 9.8 | 176 | 0.56 |
| 聚合物 10*(蓝光) | 7.27 | 20.72 | 4.83 |

*使用 Ba/Al 作为阴极的器件数据

表 2

| 聚合物 | 最大亮度($Cd/m^2$) | 效率 (Cd/A @200 $Cd/m^2$) | 色彩坐标 CIE（1931）（X,Y） |
|---|---|---|---|
| 聚合物 1 | 9,179 | 3.11 | 0.18, 0.34 |
| 聚合物 2 | 9,952 | 3.00 | 0.17, 0.31 |
| 聚合物 3 | 8,909 | 0.96 | 0.15, 0.21 |
| 聚合物 4 | 5,916 | 0.68 | 0.15, 0.18 |
| 聚合物 5 | 1,445 | 0.47 | 0.54, 0.46 |
| 聚合物 6 | 1,580 | 0.68 | 0.67, 0.33 |
| 聚合物 7 | 12,957 | 2.19 | 0.42, 0.56 |
| 聚合物 8 | 15,600 | 3.9 | 0.26, 0.36 |
| 聚合物 9 | 2,400 | 0.38 | 0.31, 0.38 |
| 聚合物 10* | 4,143@102mA/cm$^2$ | 5.28 | 0.15, 0.24 |

*使用 Ba/Al 作为阴极的器件数据

表 3：

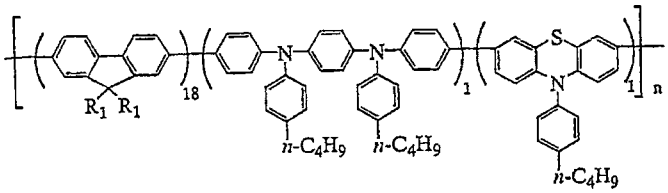
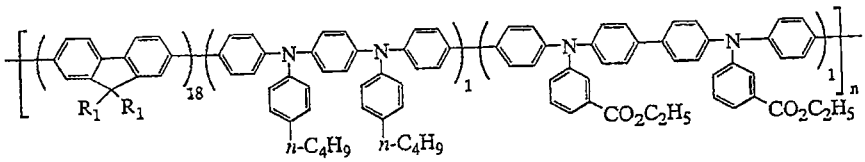
| 聚合物 | 电流密度 ma/cm$^2$@ 8V | 电流密度 ma/cm$^2$@ 10V |
|---|---|---|
|  R1=己基或联苯基 | 29.8 | 104.1 |
|  R1=己基或联苯基 | 8.0 | 44.3 |

表 4：

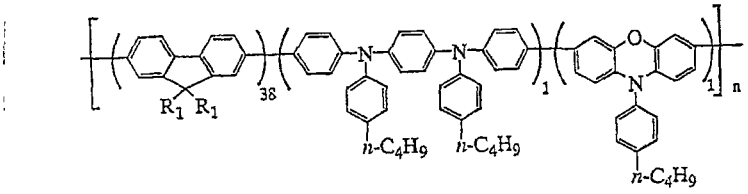
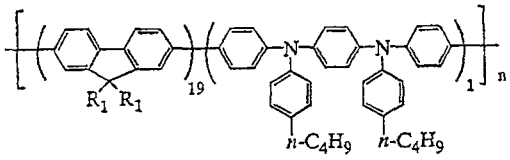
| 聚合物 | 电流密度 ma/cm$^2$@ 8V | 电流密度 ma/cm$^2$@ 10V |
|---|---|---|
|  R1=辛基 | 27.6 | 91.0 |
|  R1=辛基 | 2.3 | 11.8 |

表 5：

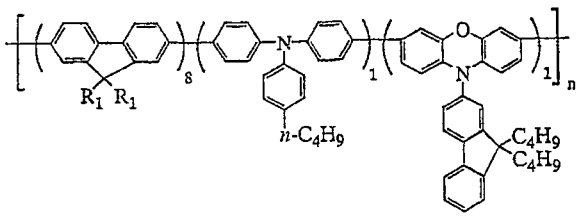
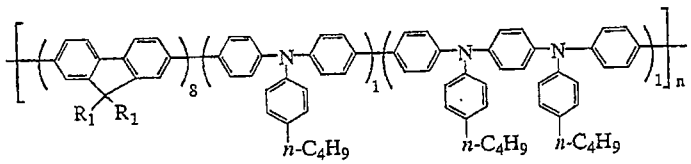
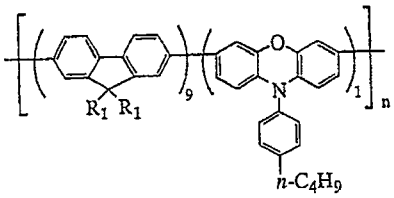
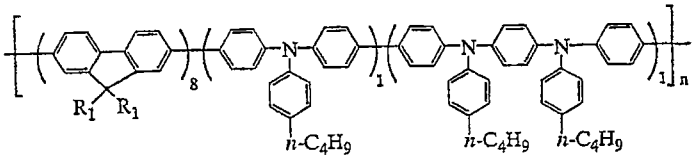
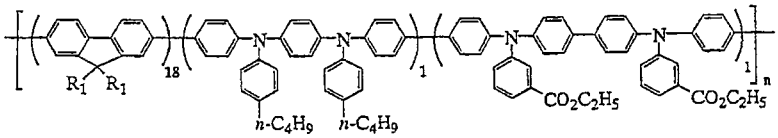
| 聚合物 | 电流密度 ma/cm²@ 8V | 电流密度 ma/cm²@ 10V |
|---|---|---|
|  R1=辛基或苯基 | 68.7 | 194.9 |
|  R1=辛基或苯基 | 47.0 | 126.0 |

表 6：

| 聚合物 | 电流密度 ma/cm$^2$ @8V | 电流密度 ma/cm$^2$ @10V |
|---|---|---|
|  R1=辛基 | 194.9 | 332.0 |
|  R1=辛基或苯基 | 46.0 | 131.7 |
|  R1=己基或联苯基 | 8.0 | 44.3 |