



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201120064 A1

(43) 公開日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：099120191

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 21 日

(51) Int. Cl. :

C08F20/36 (2006.01)

C08G61/08 (2006.01)

C08F12/14 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30) 優先權：2009/06/24

美國

61/220,116

(71) 申請人：喬治亞工業研究股份有限公司(美國) GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION
(US)

美國

(72) 發明人：張亞東 ZHANG, YADONG (US)；渚尼格 卡洛斯 ZUNIGA, CARLOS (US)；德
希斯 蓋爾 DESHAYES, GAELLE (BE)；里洛伊 茱莉 LEROY, JULIE (BE)；巴
洛 史蒂芬 BARLOW, STEPHEN (GB)；馬德 賽斯 MARDER, SETH (US)；金
松俊 KIM, SUNG-JIN (KR)；奇帕蘭 巴納德 KIPPELEN, BERNARD (FR)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：21 共 141 頁

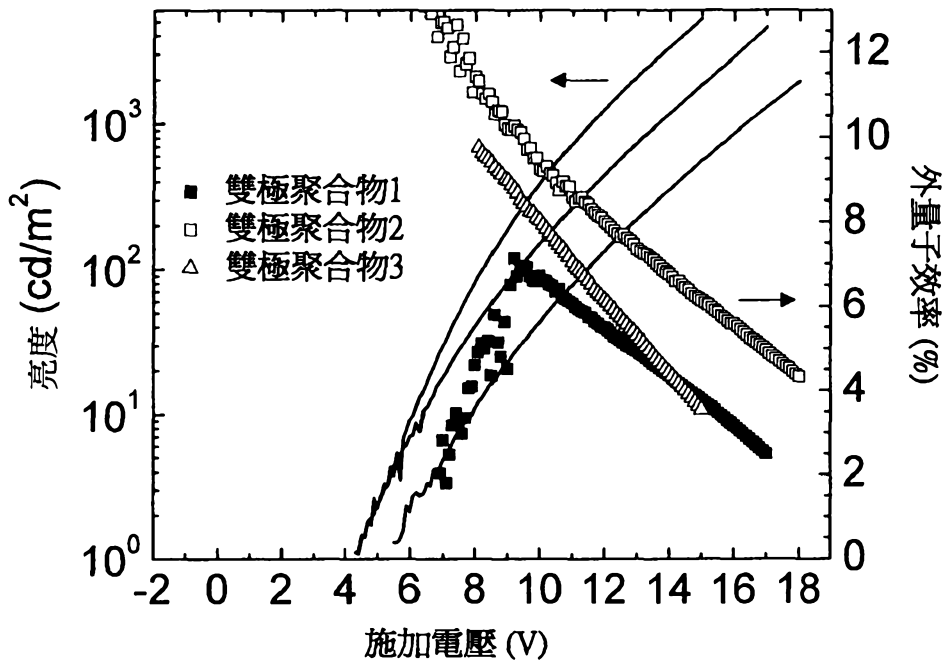
(54) 名稱

磷光客體發射體用的聚合型雙極性主體

POLYMERIC AMBIPOLAR HOSTS FOR PHOSPHORESCENT GUEST EMITTERS

(57) 摘要

在此揭露並且描述的該等發明描述了涉及用於客體磷光金屬錯合物的聚合物的雙極性主體材料，該等金屬錯合物一起形成了有機發光二極體(OLED)的發射層。在此還描述了自新穎的單體雙極性材料製造雙極性聚合物或共聚物的方法，正如包括該等發明的材料的出乎意料地有效的 OLED 裝置。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201120064 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：099120191

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 21 日

(51)Int. Cl.：

C08F20/36 (2006.01)

C08G61/08 (2006.01)

C08F12/14 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/24

美國

61/220,116

(71)申請人：喬治亞工業研究股份有限公司(美國) GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION
(US)

美國

(72)發明人：張亞東 ZHANG, YADONG (US)；渚尼格 卡洛斯 ZUNIGA, CARLOS (US)；德
希斯 蓋爾 DESHAYES, GAELLE (BE)；里洛伊 茱莉 LEROY, JULIE (BE)；巴
洛 史蒂芬 BARLOW, STEPHEN (GB)；馬德 賽斯 MARDER, SETH (US)；金
松俊 KIM, SUNG-JIN (KR)；奇帕蘭 巴納德 KIPPELEN, BERNARD (FR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：21 共 141 頁

(54)名稱

磷光客體發射體用的聚合型雙極性主體

POLYMERIC AMBIPOLAR HOSTS FOR PHOSPHORESCENT GUEST EMITTERS

(57)摘要

在此揭露並且描述的該等發明描述了涉及用於客體磷光金屬錯合物的聚合物的雙極性主體材料，該等金屬錯合物一起形成了有機發光二極體(OLED)的發射層。在此還描述了自新穎的單體雙極性材料製造雙極性聚合物或共聚物的方法，正如包括該等發明的材料的出乎意料地有效的 OLED 裝置。

六、發明說明：

政府許可權利的聲明

諸位發明人受到了藉由美國國家科學基金會的 STC 計畫以協議書號 DMR-020967 以及海軍研究所藉由 MURI 計畫，合同鑒定號 68A-1060806 的部分資金支援。聯邦政府可以在本發明中保有某些許可的權利。

相關申請

本申請要求了 2009 年 6 月 24 日提交的美國臨時申請號 61,220,116 的優先權。在前申請的全部揭露內容藉由引用以其全文結合在此。

【發明所屬之技術領域】

在此揭露並且描述的該等發明涉及聚合物的雙極性主體材料，該等主體材料可以將所有的電子、電洞、和 / 或激發子傳輸到客體磷光材料中以便形成有機發光二極體（OLED）的發射層。在此還描述了自新穎的單體雙極性材料、以及雙極性小分子製造雙極性聚合物或共聚物的方法，正如包括雙極性主體材料的出乎意料地有效的 OLED 的裝置。

【先前技術】

鑒於有機發光二極體（OLED）在全色平板顯示器以及固態照明中的潛在應用，已經針對它們的合成進行了相

當可觀的研究。這樣的 OLED 經常包括一發光層，該發光層包括一種發光材料作為一客體，分散在和/或溶解在主體/載體材料的一混合物中，該等主體/載體材料能夠將電洞、電子、和/或激發子傳輸到與發光客體相接觸。這種發光客體受電子、電洞、和/或激發子所激發，並且然後發光。該發光層典型地佈置在一陽極和陰極之間。單層 OLED 裝置係已知的，但是由於多種原因典型地顯示出非常低的量子效率。效率在某些情況下藉由在 OLED 裝置中使用材料的附加層而顯著地提高了，例如包括其特性對於將電洞傳輸到與發射層相接觸最佳的一種材料的一另外的層，和/或包括其特性對於將電子帶至與傳輸層相接觸最佳的一種材料的一另外的電子傳輸層。當施加跨過 OLED 裝置的電壓/電流時，電洞和電子傳遞藉由中間層並且進入發射層，在此它們相結合以形成激發子和/或刺激發光客體材料的激發態的形成。

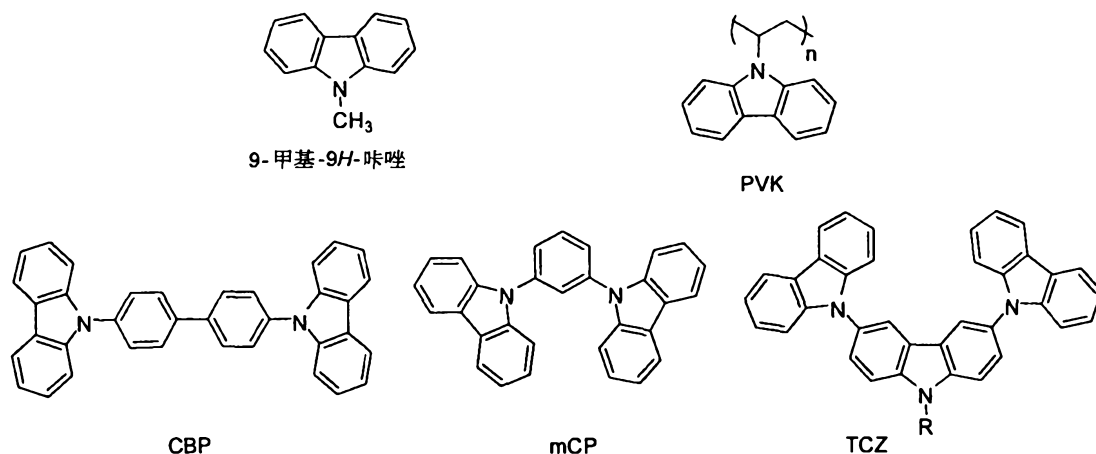
發光客體材料可以是從一單線態激發態發射的螢光材料或從一個三線態激發態發射光的磷光材料。儘管磷光三線態發射體可以潛在地產生與單線態螢光發射體相比顯著增強的量子效率，從三線態發射的材料的使用強加了對 OLED 裝置的其他材料的附加要求。在磷光 OLED 中，為了降低經常與較長的激發子壽命和三線態-三線態毀滅等相關的激發態的淬滅，發射層是三線態客體發射體典型地作為客體插入到主體材料中。所有材料都應被選擇為優化來自電極的電荷的注入效率，該等電荷處於電洞、電子、

以及單線態和三線態激發子結構的形式，它們由主體材料盡可能有效地傳遞到發光客體材料中。

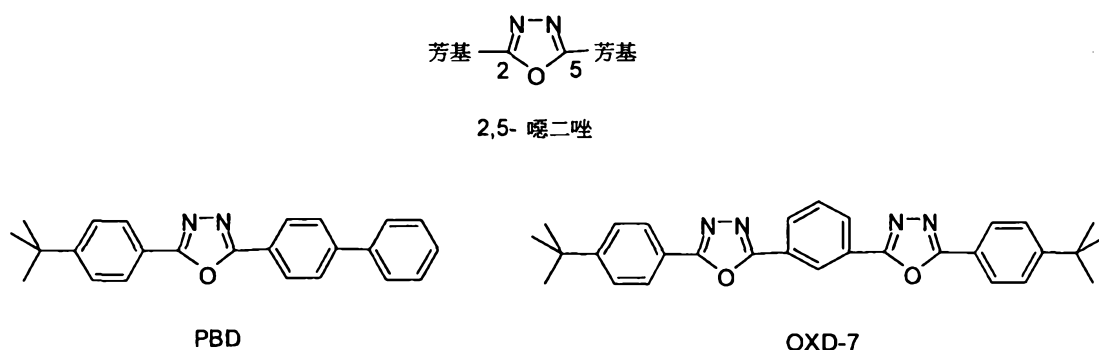
爲了將從主體材料至客體磷光體的能量傳遞最小化，在主體中攜帶電洞和/或電子的材料的單線態以及三線態的能量都應該高於客體磷光體的對應的單線態以及三線態的能量。參見圖 1。另外，主體材料的結合長度應該受到限制，以便提供高於客體磷光體的一單線態能量水準。當設計還提供所希望的大的電荷（電洞和/或電子）傳輸遷移率的主體分子時，這種三線態能量的要求變得特別具有挑戰性。

因此，發展用於傳輸電洞、電子、以及激發子的有效的主體材料與發展用於生產有效的 OLED 的客體磷光體一樣重要。

已經報告了具有良好的短期發光和效率的高性能磷光 OLED，但是大多數此類現有技術的裝置一直是藉由小分子電子或電洞傳輸材料的昂貴的多層真空熱蒸發來製造的以提供多層 OLED 裝置，如圖 2 所示。例如，包括咔唑的主體材料已經用作 OLED 應用中的電洞運輸體和/或電子阻擋材料。已知的小分子基於咔唑的電洞攜帶材料的例子在以下示出。聚合物咔唑類例如 PVK 還已知被用於 OLED 裝置的帶電洞的層中。



類似地，小分子 2,5-二芳基噁二唑例如以下那些（PBD 和 OXD-7）係已知的作為合適的電子攜帶材料用於製造用於 OLED 裝置的電子攜帶層。還報告了基於聚合物噁二唑的電子傳輸聚合物，例如像 2008 年 12 月 19 日提交的 PCT 申請序號 PCT/EP/2008 068119，它要求了 2007 年 12 月 21 日提交的美國臨時申請 61/015777 的優先權，藉由引用這兩者的揭露內容（涉及對製備所揭露的聚合物有用的單體噁二唑）將它們結合在此。



另外，使用攜帶電洞和攜帶電子的材料的“雙極性”混合物來形成用於多層 OLED 的發射層中的磷光客體的混合主體材料係已知的。儘管如此，在它們的發射層中基於攜帶電洞以及攜帶電子的材料的混合物（無論是否基於小分子和/或聚合物的混合物）的裝置趨於經受相分離、不希

望的部分結晶、和/或以其他方式當經受延長的裝置加熱時降解，從而降低 OLED 裝置的效率和/或隨時間的壽命。

因此，在本領域仍然存在著對改進的“雙極性”主體材料的需要，該等主體材料可以有效地將電洞、電子、和/或激發子傳輸至與發射層相接觸而不經受相分離、結晶、或熱的或化學的降解。此外，如果一單線“雙極性”非晶相的以及聚合物的主體材料可以用來將電洞、電子和/或激發子傳輸至與磷光客體相接觸，則有可能的是多層 OLED 裝置的一個或多個攜帶電子或攜帶電洞的層可以被省略，從而簡化裝置的設計以及製造，並且降低製造成本，尤其是如果高成本的真空沉積技術可以用更低成本的溶液處理技術代替時。

為此，針對了以下描述的雙極性聚合物、共聚物、以及用於其製備的材料和方法的不同實施方式。

【發明內容】

在此揭露的不同發明和/或它們的實施方式涉及並且包括“雙極性”聚合物、“雙極性”共聚物以及具有結合在其上的攜帶電洞和攜帶電子的基團兩者的雙極性小分子，以及該等雙極性聚合物、共聚物、和/或小分子作為用於將電洞、電子、和/或激發子攜帶至與客體光激發子相接觸的用途，用於電子裝置的發射層中的用途（例如作為有機發光二極體）。

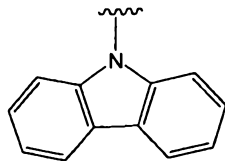
在此描述和/或要求的該等發明的某些實施方式涉及“雙極性”均聚物或共聚物，它們具有至少一個攜帶電洞的基團以及結合到均聚物或共聚物主鏈的同一亞單元上的至少一個攜帶電子的基團。一種相關的但是不同類別的雙極性共聚物具有攜帶電洞的基團以及結合到該聚合物或共聚物主鏈的不同亞單元上的攜帶電子的基團。該等類別的雙極性均聚物和共聚物中有多種是在常見的有機溶劑中迅速可溶的，並且因此可以容易地在溶液中進行處理（藉由如旋塗或印製的方法）以製造有機電子裝置中的層（例如，當與磷光金屬錯合物共沉積時，OLED裝置的發射層）。

衍生自可聚合的單體的多種不同類型的聚合物和/或共聚物主鏈可以用來製造在此描述的均聚物和共聚物，包括，例如聚合的苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、以及類似物、環氧化物、用於形成聚酯的羧基酸、用於形成聚醯胺的氨基酸、用於形成聚異氰酸酯的異氰化物，以及類似物，連同開環易位聚合反應（ROMP）的聚合的環烯烴，例如聚降冰片烯基聚合物主鏈。

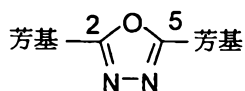
另外，在此所描述的和/或要求的該等發明的某些實施方式涉及“雙極性”“小分子”，它們具有至少一個攜帶電洞的基團以及至少一個攜帶電子的基團，該等基團可以進行溶液處理亦或真空昇華來形成有機電子裝置。

結合到和/或連接到雙極性單體、聚合物、共聚物、和/或小分子上的合適的攜帶電洞的基團的例子包括但不限於具有以下所示的基本吡啶環結構的、被不同取代的吡

唑基團：

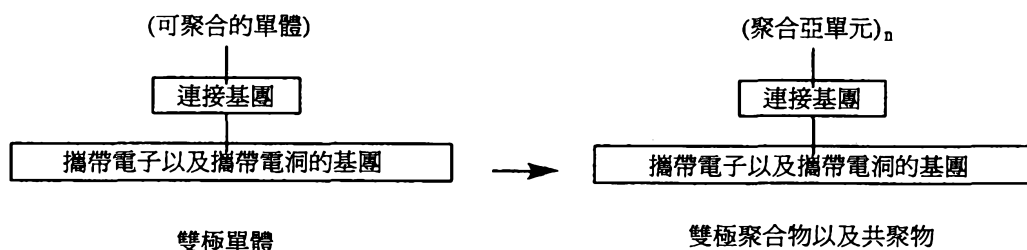


結合到和/或連接到雙極性小分子、單體、聚合物和/或共聚物上的合適的攜帶電子的基團的例子包括但不限於被不同取代的 2,5-二芳基-1,3,4-噁二唑基團（以下通常稱為“噁二唑”基團）。關於合適的咪唑以及噁二唑基團的另外的細節在以下提供。



2,5-二芳基-噁二唑

在許多實施方式中，本發明涉及單體、聚合物或共聚物，其中至少一聚合物或共聚物亞單元連接到至少一個咪唑基團上以及還有至少一個噁二唑基團上。參見以下附圖。



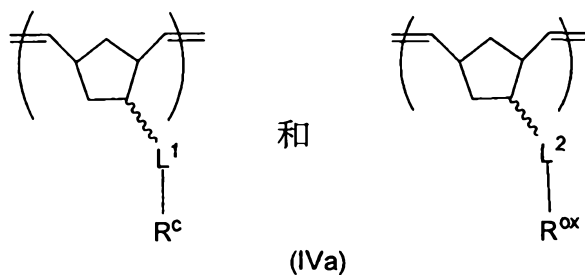
為了提供非限制性的實例，該等發明的某些實施方式涉及在它們的聚合物主鏈中具有至少一個（或多個）聚合的苯乙烯（即，類別（I））、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯（類別（II））、或降冰片烯（類別（III））亞單元的雙極性聚合物或共聚物，其中該等聚合物或共聚物亞單元中

至少一些連接到至少一個咪唑基團以及還有至少一個噁二唑基團上。

在另外的實施方式中，一不同類別（IV）的雙極性降冰片烯基共聚物包括攜帶電洞的基團例如咪唑以及攜帶電子的基團例如像連接到該聚合物或共聚物主鏈內不同的降冰片烯基亞單元上的噁二唑基團。類別（IV）的雙極性降冰片烯基共聚物還可以包括可隨意的另外的亞單元，該等亞單元衍生自多種多樣的另外的可聚合單體。在此類實施方式中，在此描述的雙極性共聚物可以包括：

- a. 至少一種第一降冰片烯基亞單元，該第一降冰片烯基亞單元連接到至少一個可隨意取代的咪唑基團上；以及
- b. 至少一種第二降冰片烯基亞單元，該第二降冰片烯基亞單元連接到一可隨意取代的 2-苯基-5-苯基-1,3,4-噁二唑基團上；以及
- c. 可隨意的一個或多個另外的聚合物亞單元。

例如，在某些實施方式中，以下直接示出的類別（IVa）的雙極性共聚物係降冰片烯基共聚物，該等共聚物具有的至少一些亞單元帶有以下所示的每種結構：



其中

- a. L^1 和 L^2 係獨立選擇的 C_1 - C_{20} 有機連接基團，
- b. R^o 包括至少一個咪唑基團，並且
- c. R^{ox} 包括至少一個 2-苯基-5-苯基-1,3,4-噁二唑基團。

如以上所揭露的，發明的共聚物（包括類別（I）、（II）、（III）和（IV）的共聚物）如所希望的可以包括一個或多個另外的共聚物亞單元。在某些此類實施方式中，該等另外的共聚物亞單元可以包括至可交聯的基團、或發光基團的多個連接，例如合適的有機磷光體或有機磷光金屬錯合物。

該等發明的雙極性聚合物以及共聚物可以用多種聚合反應方法中的任一種來製備，該等方法鑒於在此的揭露內容對熟習該項技術者係明顯的。例如，可以藉由一種方法來製備降冰片烯基共聚物，其中，一些亞單元連接到咪唑基團上並且其他亞單元連接到噁二唑亞單元上，該方法包括以下步驟

- a. 將以下物質進行混合：
 - i. 至少一種第一降冰片烯單體，該第一降冰片烯單體包括連接到一個咪唑基團上的一個降冰片烯基團；以及
 - ii. 至少一種第二降冰片烯基單體，該第二降冰片烯單體包括連接到一種可隨意取代的 2-苯基-5-苯基-1,3,4-噁二唑基團上的一個降冰片烯基團；以及
 - iii. 可隨意地一種或多種另外的可隨意取代的降

冰片烯單體；並且

b. 將降冰片烯單體的混合物在一 ROMP 催化劑的存在下進行聚合，以產生該共聚物。

在其他實施方式中，包括亞單元（該等亞單元各自連接到一個咪唑亞單元以及一個噁二唑亞單元兩者上）的雙極性共聚物可以藉由聚合反應（在某些情況下自由基聚合在其他情況下活性聚合）或合適的單體化合物（例如取代的苯乙烯單體（Ia），取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體（IIa）或取代的降冰片烯單體（IIIa））的共聚反應進行製備。

在此揭露的該等發明的其他實施方式涉及用於製備化合物（Ia）、（IIa）或（IIIa）的方法，連同用於它們的合成的某些新穎的中間體。

對於以上廣義上概括的不同的雙極性聚合物以及共聚物以及用於其製備的方法和材料的較佳的實施方式的進一步詳細說明將在以下詳細說明部分提供。

發明詳細說明

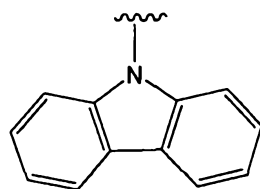
在此揭露的不同的發明和/或它們的實施方式涉及並且包括“雙極性”聚合物以及共聚物，它們結合到和/或連接到攜帶電洞以及攜帶電子的基團上。該等雙極性聚合物和/或共聚物係作為發光客體的主體材料有用的，並且能夠將電洞、電子和激發子攜帶至與客體相接觸。包括在此描

述的聚合物和/或共聚物的結合的主體/客體對於製造電子裝置例如有機發光二極體（OLED）的發射層有用。

雙極性小分子、可聚合的單體、和/或聚合物或共聚物

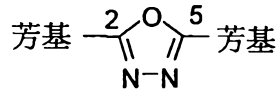
在此描述和/或提出申請專利範圍的該等發明的某些實施方式涉及“雙極性”小分子、可聚合的單體、以及具有聚合物亞單元的聚合物和/或共聚物，該等亞單元各自具有至少一個攜帶電洞的基團以及結合到和/或鍵合入或連接到其上的至少一個傳輸電子的基團。

至少一個並且有時多個攜帶電洞的基團化學地和/或共價地結合到雙極性小分子、可聚合的單體中、和/或連接到聚合物以及共聚物鏈的亞單元上。結合到和/或連接到聚合物亞單元上的合適的攜帶電洞的基團的例子包括但不限於具有以下所示的基礎環結構的、被不同取代的咪唑基團：



咪唑環

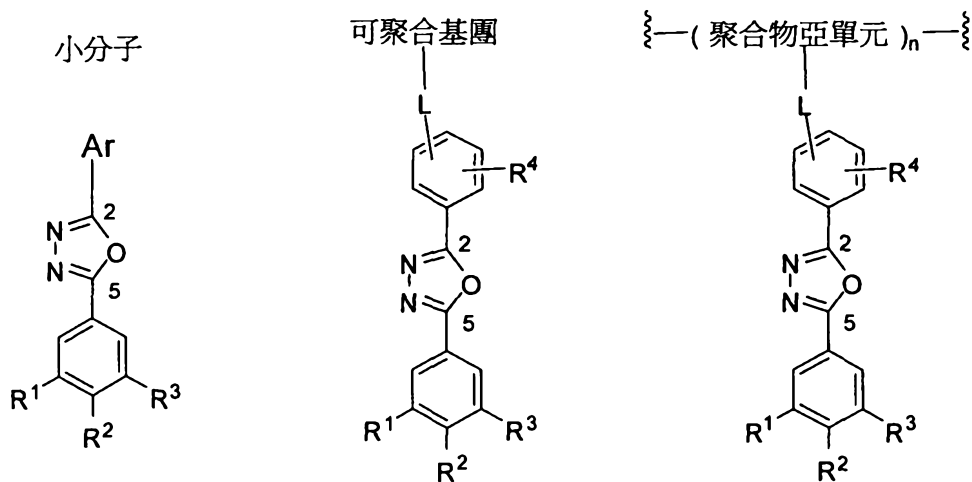
還結合到雙極性小分子以及可聚合的單體中的、和/或連接到聚合物和/或共聚物骨架上的合適的傳輸電子的基團的例子包括但不限於被不同取代的 2,5-二芳基-1,3,4-噁二唑基團（如以下所示並且典型地在此稱為“噁二唑”基團）。



2,5-二芳基-噁二唑

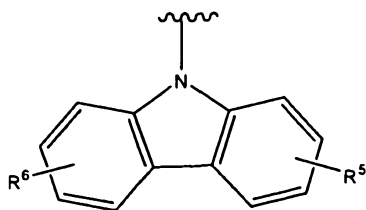
在許多實施方式中，本發明的雙極性小分子、可聚合的單體、和/或聚合物和/或共聚物包括至少一個可隨意取代的咪唑基團以及至少一個可隨意取代的 2,5-二芳基-1,3,4-噁二唑基團。

因此，在許多實施方式中，在此描述和/或提出申請專利範圍的該等發明涉及雙極性小分子、可聚合的單體以及由其衍生的聚合物以及共聚物，它們包括傳輸電子的 1,5-二芳基-1,3,4-噁二唑基團，如以下所示，該基團鍵合到一個咪唑基團上並且還連接至一個芳基或雜芳基“Ar”基團、一個可聚合的基團、或由其衍生的一聚合物或共聚物上：



其中 Ar 係可隨意取代的芳基或雜芳基的基團，n 係一整數，該整數表示聚合物亞單元的數目，L 係將該單體可聚合的基團或一個或多個聚合物亞單元連接到噁二唑基

團的 2-苯基環上的一連接基團，並且 R^1 、 R^2 和 R^3 基團中至少之一係具有以下結構的可隨意取代的咪唑基團

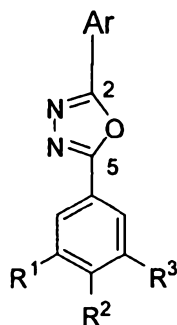


其中其餘 R^1 、 R^2 、 R^3 以及可隨意的 R^4 、 R^5 、和 R^6 的基團的不同實施方式在以下描述。

該等雙極性小分子、單體以及由其衍生的聚合物或共聚物可以出乎意料地作為電洞和/或電子傳輸化合物和/或形成和傳輸激發子的化合物有效並且可以用來製造高度有效的並且穩定的 OLED 裝置。此外，該等雙極性小分子、單體和/或由其衍生的聚合物或共聚物出乎意料地具有更優異的物理特性，例如高的溶解度以及可加工性、和/或在 OLED 操作過程中高的耐結晶性和/或耐熱降解性。

雙極性小分子

在某些實施方式中。在此描述和/或提出申請專利範圍的該等發明包括某些雙極性“小分子”，例如含有鍵合到一個 1,3,4-噁二唑基團上（有一個或多個咪唑基團結合到其上）的一可隨意取代的芳基或雜芳基基團的化合物，該化合物具有以下化學式：

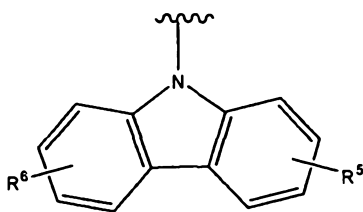


其中

a. Ar 係 C₁-C₃₀ 芳基或雜芳基的基團，可隨意地包括一至五個取代基；

b. R¹、R² 和 R³ 基團中至少一個係一可隨意取代的咪唑基團，並且其餘的 R¹、R² 或 R³ 基團獨立地選自氫、氟化物、氰基、或一個烷基、全氟烷基、醇化物、以及全氟醇鹽的基團，以及可隨意地一個或多個另外的可隨意取代的咪唑基團；

其中該等可隨意取代的咪唑基團具有以下結構

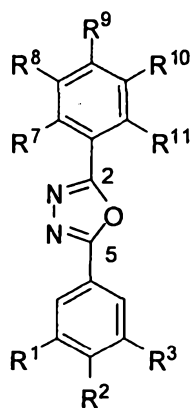


其中 R⁵ 和 R⁶ 可以獨立地選自氫、氟化物、氰基、以及選自烷基、全氟烷基、醇化物以及全氟醇鹽類的一有機基團。

以上該的雙極性小分子包括一 Ar 基團，該基團可以是一芳基或雜芳基的基團，可隨意地由一至五個取代基取代。可以使用任何合適的可隨意的芳基或雜芳基基團，例如像可隨意取代的苯基、聯苯基、萘基、苄基、蔥基、吡

啖基、聯吡啖基、噻吩基 (thiophenyl)、呋喃基或吡咯基的基團。在許多實施方式中，可隨意取代的芳基或雜芳基的基團可以是 C_1-C_{30} 、 C_2-C_{20} 、或 C_5-C_{20} 基團，包括該等可隨意的取代基。該等可隨意的取代基可以獨立地選自不可聚合的基團，例如氫、羥基、氟化物、氰基、或 C_1-C_{20} 烷基、全氟烷基、醇化物或全氟醇鹽的基團。

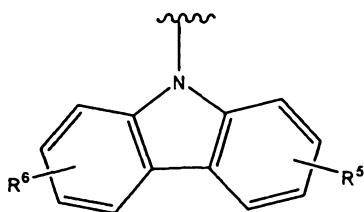
該等發明的某些實施方式涉及具有以下結構的小分子



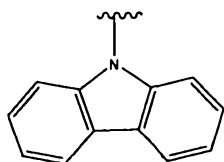
其中， R^7-R^{11} 獨立地選自氫、氟化物、氰基以及 C_1-C_{20} 烷基、全氟烷基、醇化物或全氟醇鹽的基團。

在以上所描述的雙極性小分子（連同可聚合的單體、聚合物以及共聚物）的許多實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 基團中至少一個係一可隨意取代的咪唑基團，並且其餘的 R^1 、 R^2 或 R^3 基團獨立地選自氫、氟化物、氰基、或 C_1-C_6 烷基、全氟烷基、醇化物、以及全氟醇鹽的基團，以及可隨意地一個或多個另外的可隨意取代的咪唑基團。

第一可隨意取代的咪唑基團、連同結合到該第一咪唑基團上的任何另外的可隨意取代的咪唑基團二者均可以具有以下結構

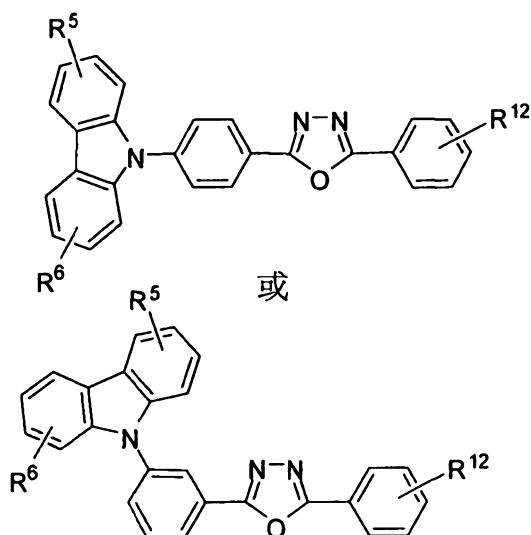


其中 R^5 和 R^6 獨立地選自氫、氟化物、氰基、以及選自烷基、全氟烷基、醇化物以及全氟醇鹽類的 C_1-C_6 有機基團；在某些實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 基團之一包括可隨意取代的咪唑基團，並且其餘的 R^1 、 R^2 和 R^3 基團係氫。在其他相關的實施方式中， R^1 和 R^2 基團之一具有以下未取代的結構



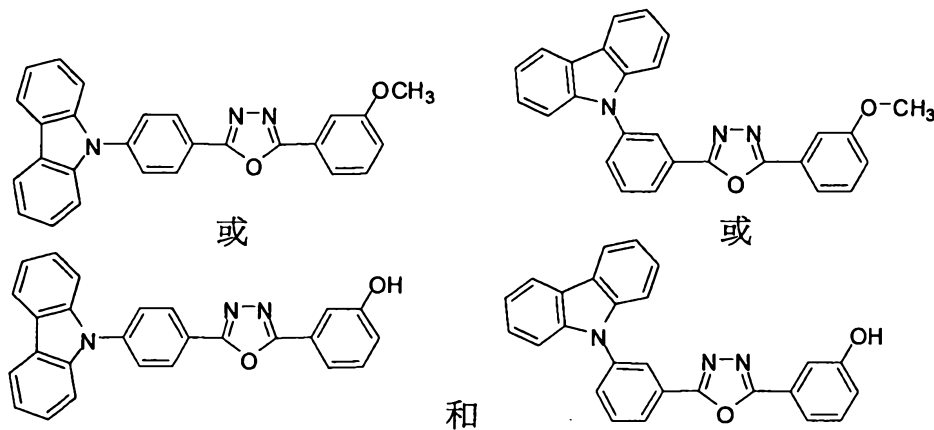
並且其餘的 R^1 、 R^2 或 R^3 基團係氫。

這樣的“單咪唑”化合物的實例包括具有以下結構的化合物

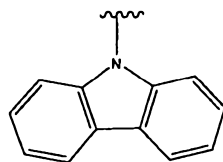


其中 R^5 、 R^6 和 R^{12} 獨立地選自氫、氟化物、氫氧化物

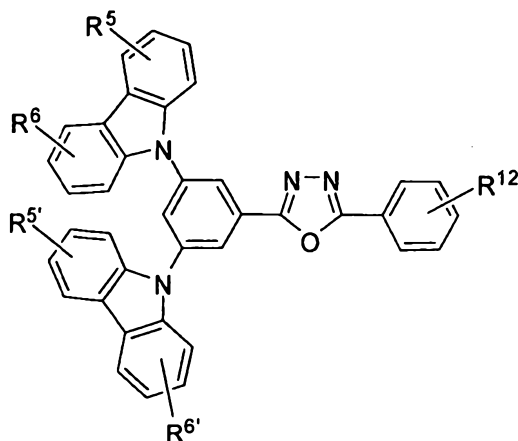
、氰基、以及選自烷基、全氟烷基、醇化物以及全氟醇鹽類的 C_1-C_6 有機基團；具有該等結構的化合物種類的例子（它們的合成在以下實例中描述）包括



在其他實施方式中 R^1 和 R^3 基團均具有以下結構

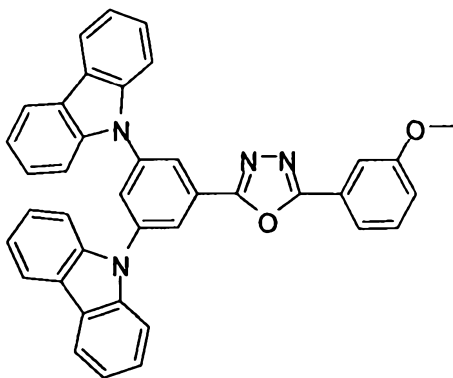


並且 R^2 係氫。這樣的化合物的實例包括具有以下結構的化合物



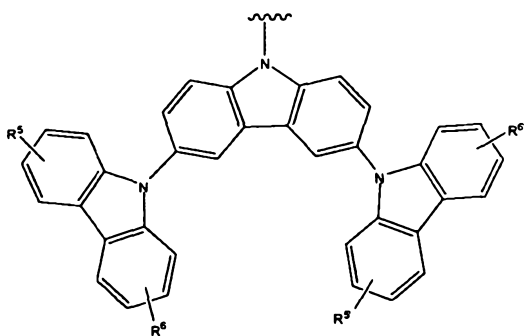
其中 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^6 、 $R^{6'}$ 和 R^{12} 獨立地選自氫、氟化物、氰基、以及選自烷基、全氟烷基、醇化物以及全氟醇鹽類的 C_1-C_6 有機基團；其合成在以下實例中描述的化合物種類

的例子包括

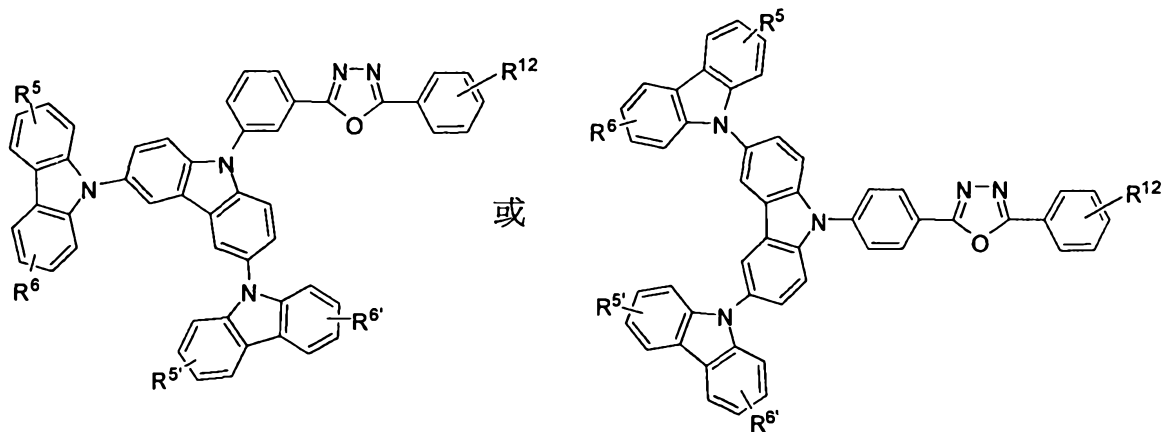


這種小分子化合物已經用來形成幾種 OLED 中非常高效的發射層，參見實例 7 以及圖 17-19。

在又另一相關的實施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 基團之一首先是可隨意取代的的咪唑基團（該咪唑基團具有連接在其上的“另外的”可隨意取代的咪唑基團），例如像具有以下結構的“三咪唑”基團。



並且其餘的基團 R^1 、 R^2 或 R^3 係氫。這樣的化合物的實例包括具有以下結構的化合物



其中 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^5 、 $R^{6'}$ 、和 R^{12} 獨立地選自氫、氟化物、氰基、以及選自烷基、全氟烷基、醇化物以及全氟醇鹽類的 C_1 - C_6 有機基團；

在可隨意取代的咪唑基團的許多實施方式中， R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^6 和 $R^{6'}$ 係氫或三級丁基。

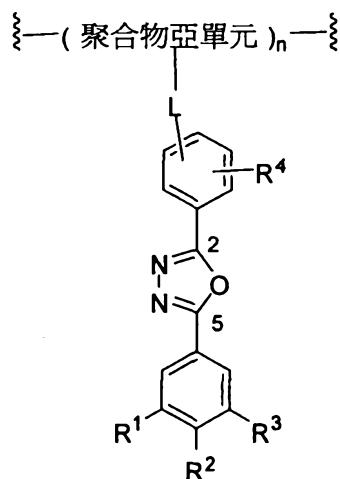
以上描述的許多雙極性小分子係在高真空中可昇華的亦或是在常見的有機溶劑中迅速可溶的，並且因此可以容易地進行處理以形成在有機電子裝置中有用的化合物（尤其是當與磷光體進行混合和/或共沉積時）以形成有機發光二極體的發射層。

此外，以上描述的許多雙極性小分子尤其是在它們的 Ar 環上具有羥基或甲氧基取代基的那些，可以用作以下描述的雙極性單體、聚合物或共聚物的合成先質。應該理解的是，以上關於噁二唑基團、咪唑基團或它們的 R^1 - R^{11} 取代基的任何揭露內容還旨在適用於以下關於雙極性分子、聚合物、或共聚物的傳授內容。

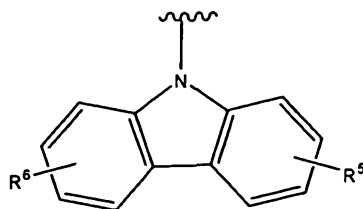
類別 (I)、(II)、和 (III) 的雙極性聚合物

在此描述和/或提出申請專利範圍的許多實施方式涉及及連接到包括噁二唑和呋唑基團兩者的雙極性基團上的“雙極性”可聚合單體、以及聚合物和/或共聚物。

許多類型的聚合物和/或共聚物亞單元可以結合到具有與以上描述的那些雙極性小分子等效的結構的雙極性基團上。例如，可以使用包括衍生自苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、降冰片烯的亞單元的聚合物主鏈以及類似物，只要該等聚合的鏈耐受在電子裝置（例如 OLED）的操作過程中存在的、被電洞氧化以及被電子還原兩者。為了提供說明性的並且非限制性的實例，“雙極性”聚合物和/或共聚物典型地具有至少一個具有以下所示結構的亞單元：

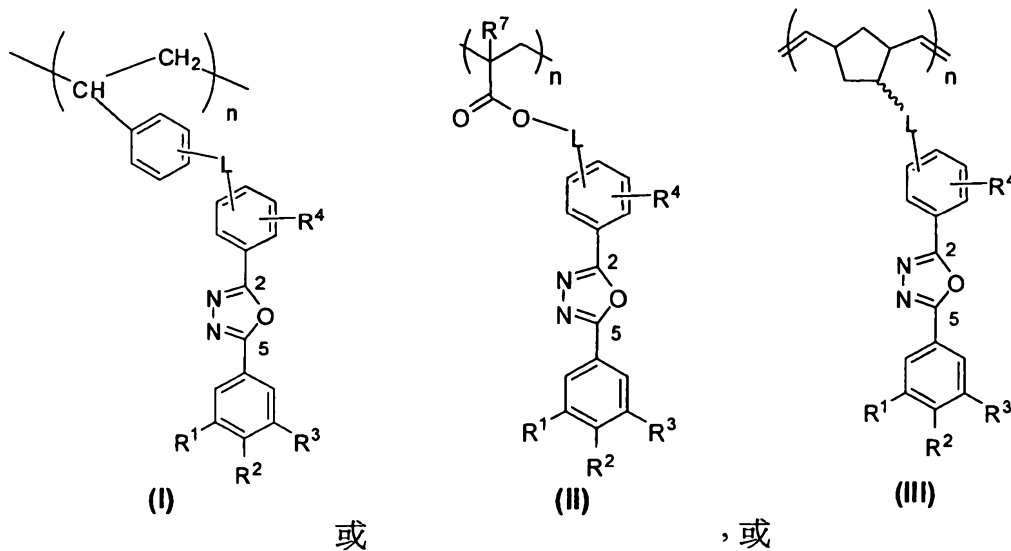


其中 Ar 係一可隨意取代的芳基或雜芳基的基團，n 係一正整數，該整數表示聚合物亞單元的數目，L 係將該單體可聚合的基團或一個或多個聚合物亞單元連接到噁二唑基團的 2-苯基環上的一連接基團，並且 R¹、R² 和 R³ 基團至少之一係具有以下結構的可隨意取代的呋唑基團

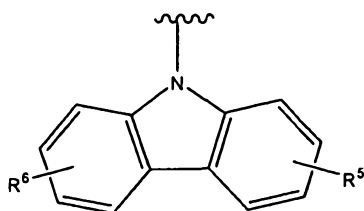


其中其餘 R^1 、 R^2 、 R^3 以及可隨意的 R^4 、 R^5 、和 R^6 的基團的不同實施方式在以下描述。

這樣的聚合物和共聚物可以包括具有以下所示的化學式 (I)、(II)、或 (III) 的至少一種聚合的苯乙烯基、丙烯醯基或甲基丙烯醯基、或降冰片烯基的亞單元：

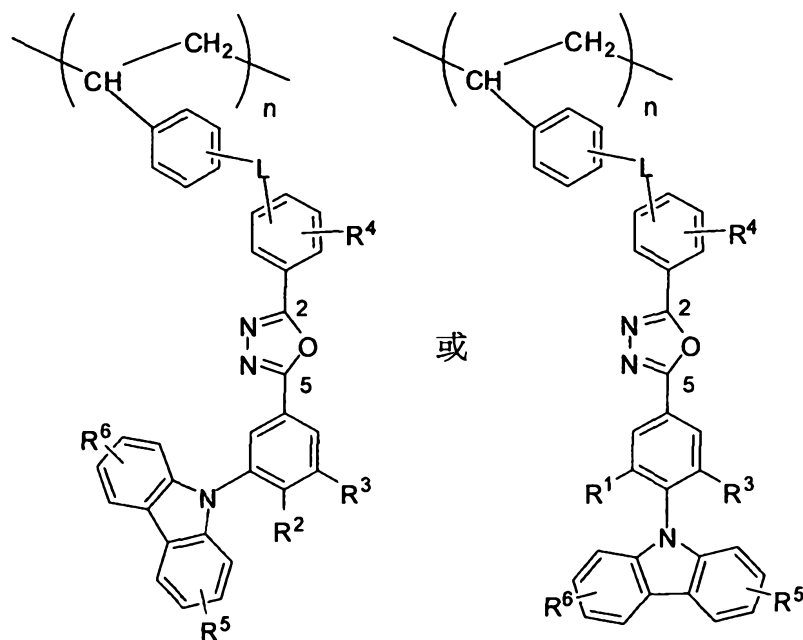


其中 n 係一整數，該整數表示聚合物亞單元的數目， L 係將苯乙烯基、丙烯醯基或甲基丙烯醯基、或降冰片烯基的亞單元連接到噁二唑基團的 2-苯基環上的一連接基團，並且 R^1 、 R^2 和 R^3 基團至少之一係具有以下結構的可隨意取代的咪唑基團

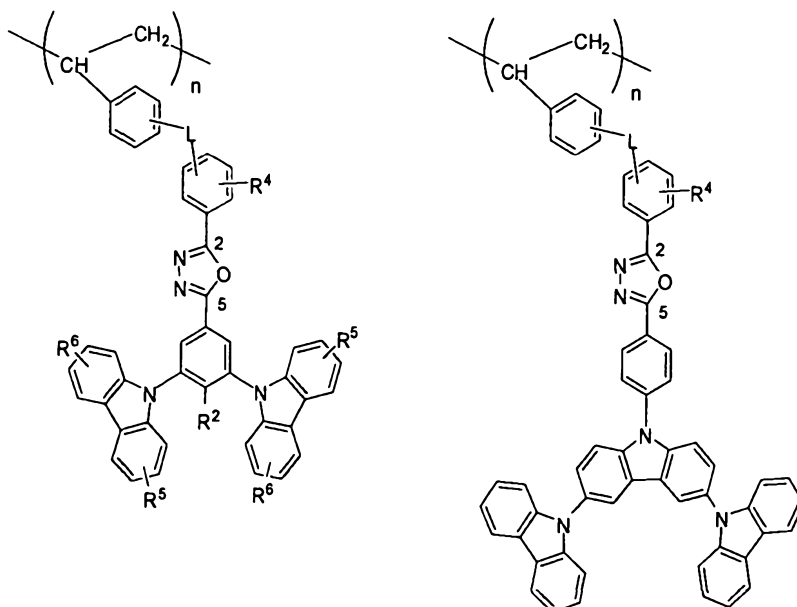


其中其餘 R^1 、 R^2 、 R^3 、以及可隨意的 R^4 、 R^5 、和 R^6 基團的個性特徵在以上和以下進行描述並且 R^7 係氫（丙烯酸酯基團）或甲基（甲基丙烯酸酯）的基團。

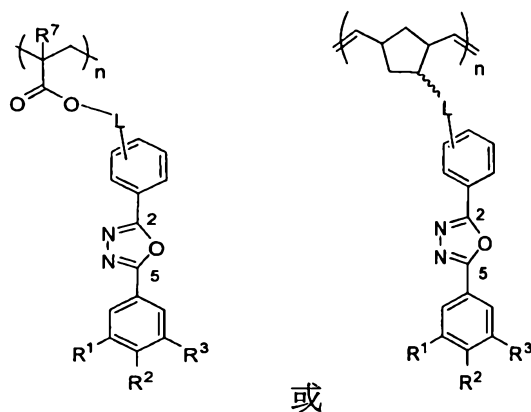
例如，僅具有一個咪唑基團的化學式（I）的苯乙烯基化合物可以具有以下示出的異構體結構之一：



其餘的具有化學式（I）、（II）或（III）的化合物的 R^1 、 R^2 或 R^3 基團可以獨立地選自氫以及不同的其他取代基，如在以上和以下進一步描述的，包括一另外的並且可隨意取代的咪唑基團。如果另外的可隨意取代的咪唑基團存在的話，則這樣一聚合的苯乙烯衍生物可以具有帶有如以下所示的那些示例性結構的亞單元：



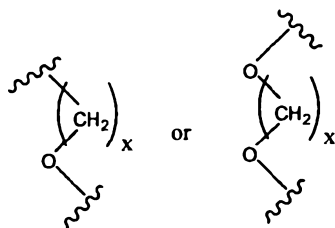
類似的聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、和/或聚降冰片烯基聚合物可以具有帶有以下結構的至少一個亞單元：



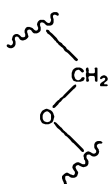
具有化學式 (I) 、 (II) 、 或 (III) 的具有一個或多個亞單元的聚合物或共聚物可以具有廣泛不同數目的總的亞單元，如下標 n 所定義的，它可以是在 1 和 1000 之間的任何整數。在某些實施方式中， n 係在 5 和 500 之間或約 20 和 5000 之間的一整數。具有化學式 (I) 、 (II) 、 或 (III) 的、具有一個或多個亞單元的共聚物可以是無規或嵌段共聚物，在此的附圖和/或“ n ”下標不應被解釋為表示該等化合物係否是無規或嵌段共聚物，除非清楚地作

出了相反的指示。

具有化學式 (I) 、 (II) 或 (III) 的聚合物亞單元的“L”基團將該聚合物或共聚物主鏈的亞單元連接到噁二唑基團的 2-苯基環上。L 可以是任何共價地並且穩定地將該聚合物或共聚物主鏈連接到噁二唑基團的 2-苯基環上的任何化學基團，例如無機原子或基團，例如氧或硫原子、硫酸根、砷、或亞砷的基團，等，但是在許多實施方式中，L 係 C₁-C₂₀ 有機基團、或較佳的是 C₁-C₄ 或 C₁-C₁₀ 有機基團，該基團可以可隨意地包括雜原子，例如鹵素（尤其是氟）、O、N、或 S。較佳的是該 L 連接基團有效地耐受在 OLED 裝置的操作條件下被電洞氧化或被電子還原。L 基團的例子係亞烷基、或亞烷氧基的基團，例如像，其中 L 具有以下結構：

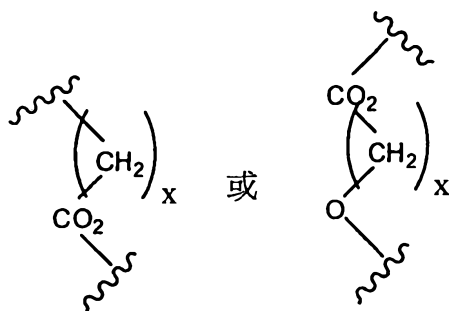


其中 x 係從 1 至 20 或從 1 至 12 或從 1 至 4 的一整數。在某些實施方式中，L 係具有以下結構的一個亞甲基氧基基團：



L 基團的另外的例子包括如以下所說明的那些亞烷基

酯基團：



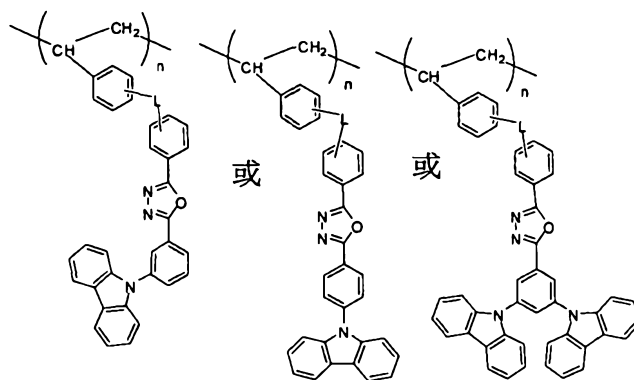
其中 x 係從 1 至 20 或從 1 至 12 或從 1 至 4 的一整數

對於具有化學式 (I) 和 (II) 的化合物，可隨意的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 / 或 R^6 取代基的個性特徵可以在很大程度上不同，並且可以包括無機取基例如氫或鹵素（尤其是氟）、或 C_1 - C_{20} 有機基團、 C_1 - C_{12} 有機基團、或 C_1 - C_6 有機基團。較佳的有機基團的例子包括烷基、氟基、全氟烷基、醇化物或全氟醇鹽的基團。

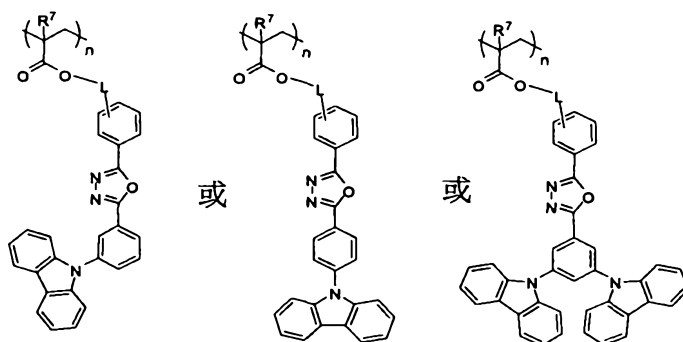
聚合物以及共聚物的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 / 或 R^7 基團的不同實施方式可以是與以上所描述與雙極性小分子相關的那些取代基的不同實施方式中的任何一個相同的。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、和 R^6 取代基的個性特徵還可以合理地進行改變以便“微調”該等聚合物和 / 或共聚物的物理和電子特性以說明優化電洞、電子、和 / 或電洞至一 OLED 裝置的發射層中的發光主體的有效傳輸和 / 或提供改進的物理特性和 / 或成本降低的溶液處理、和 / 或在 OLED 構造過程中的聚合物的應用、和 / 或最小化不希望的結晶、相分離、和 / 或裝置操作過程中的熱降解。

具有化學式 (II) 的聚合物和 / 或共聚物的主鏈的 R^7 取代基可以是以上揭露的任何取代基，但是在許多實施方式中是氫（衍生自丙烯酸酯的聚合物或共聚物）或 CH_3 （衍生自甲基丙烯酸酯的聚合物或共聚物）。

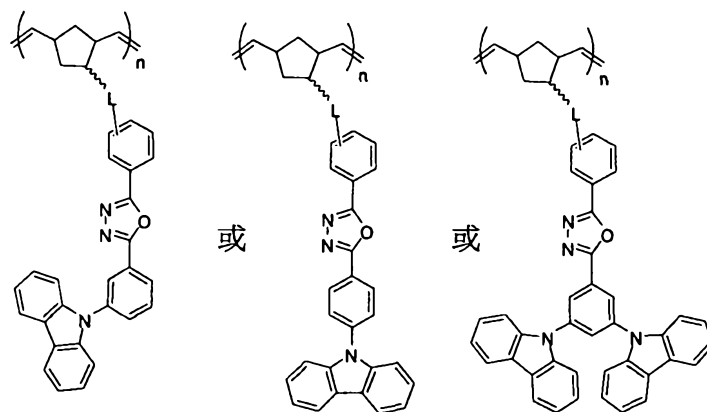
在某些實施方式中，本發明涉及基於苯乙烯的聚合物或共聚物，它們具有至少一個具有以下結構的亞單元



在其他實施方式中，本發明涉及基於聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯的聚合物或共聚物，它們具有至少一個具有以下結構的亞單元



在其他實施方式中，本發明涉及聚降冰片烯基的聚合物或共聚物，它們具有至少一個具有以下結構的亞單元



類別 (IV) 的雙極性共聚物

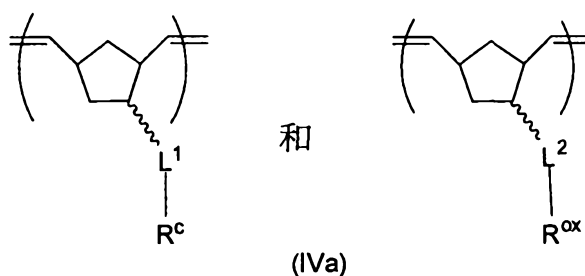
在此描述的該等發明的另外的實施方式中，一不同類別 (IV) 的雙極性共聚物包含攜帶電洞的基團例如咪唑以及攜帶電子的基團例如連接到在共聚物鏈中的不同共聚物亞單元上的噁二唑基團。類別 (IV) 的共聚物可以包含另外的並且可隨意的衍生自多種多樣的另外的可聚合單體的聚合的亞單元，包括不同的、較佳的取代的乙烯基、苯乙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、和/或降冰片烯基單體，它們可以連接到發光基團上，例如發光金屬錯合物。在此類實施方式中，在此描述的類別 (IV) 的雙極性共聚物可以包括

a. 至少一種第一降冰片烯基亞單元，該第一降冰片烯基亞單元連接到至少一個可隨意取代的咪唑基團上；以及

b. 至少一種第二降冰片烯基亞單元，該第二降冰片烯基亞單元連接到一可隨意取代的 2-苯基-5-苯基-1,3,4-噁二唑基團上；以及

c. 可隨意的一個或多個另外的聚合物亞單元。

例如，在某些實施方式中，以下直接示出的類別（IVa）的雙極性降冰片烯基共聚物所具有的至少一些亞單元帶有以下所示的每種結構：



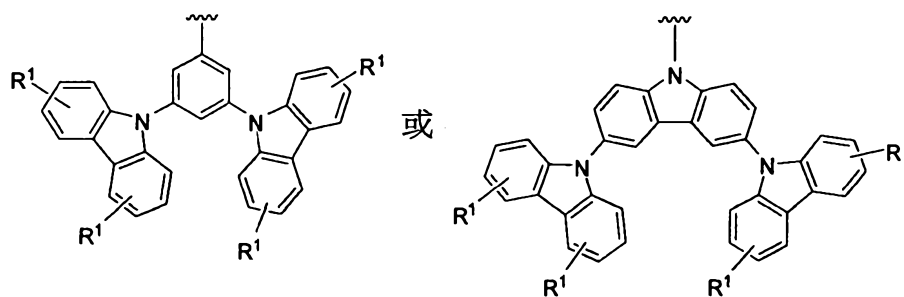
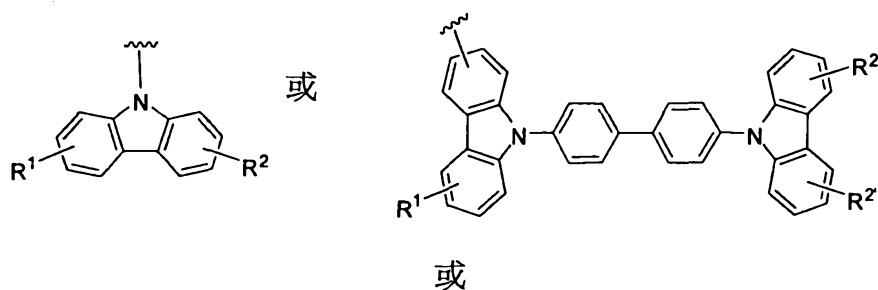
其中

- a. L^1 和 L^2 係獨立選擇的 C_1-C_{20} 有機連接基團，
- b. R^c 包括至少一個可隨意取代的咪唑基團，並且
- c. R^{ox} 包括至少一個可隨意取代的 2-苯基-5-苯基-1,3,4-噁二唑基團。

對於 L^1 和 L^2 基團可能的結構、以及可能的取代基（可隨意取代的咪唑基團以及可隨意取代的 2-苯基-5-苯基-1,3,4-噁二唑基團）可以與以上對於化合物類別（I）、（II）和（III）的類似取代基所描述的相同。用於製造類別（IVa）的共聚物的合適的咪唑或噁二唑單體的一些例子在以下提供，並且另外的實例揭露在以下檔中：2008 年 12 月 19 日提交的 PCT 申請序號 PCT/EP/2008 068119（要求了 2007 年 12 月 21 日提交的美國臨時申請序號 61/015777 的優先權），以及 2008 年 12 月 19 日提交的 PCT 申請序號 PCT/EP/2008 068124（要求了 2007 年 12 月

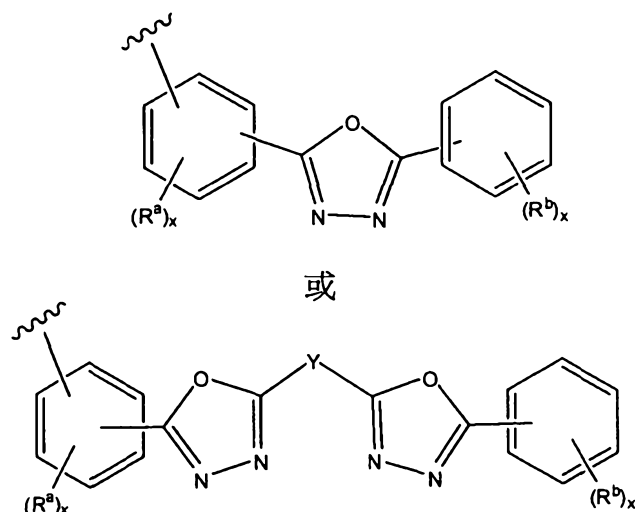
20 日提交的美國臨時申請序號 61/015641 的優先權)，兩者均藉由引用結合在此。

例如， R^c 卟啉基團可以具有例如以下所示出的那些示例性的結構：



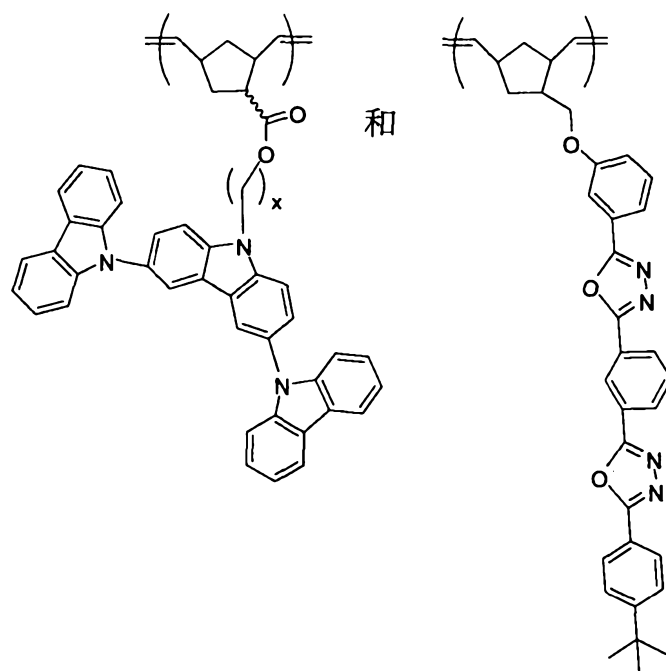
其中 R^1 獨立地選自氫、氟化物、以及選自烷基、氨基、全氟烷基、醇化物以及全氟醇鹽類的 C_1-C_6 有機基團。

例如， R^{ox} 卟啉基團可以具有例如以下所示出的那些示例性的結構：



其中 Y 係一個芳基，包括苯基，並且每個可隨意的 R^a 或 R^b 基團係獨立地選自氫、氟化物或一個或多個 C_{1-20} 烷基、氰基、全氟烷基、烷氧基、或全氟烷氧基的基團，並且每個 x 係獨立選擇的整數 0、1、2、3 或 4。

這樣的雙極性共聚物的具體例子可以包括至少一些具有以下所示結構的亞單元



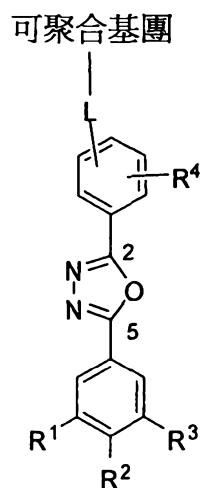
其中 x 係從 1 到 20 的一整數。

如以上所揭露的，類別 IV 的共聚物如所希望的還可

以包括一個或多個另外的聚合物亞單元。在某些此類實施方式中，該等另外的單體可以包括至發光基團（例如合適的有機磷光體或有機磷光金屬錯合物）的連接。連接到磷光的銥錯合物上的合適的降冰片烯的揭露內容可以在 2009 年 2 月 26 日公佈的 PCT 公開 WO 2009/026235 中找到，藉由引用該公開物的揭露內容（關於降冰片烯連接的磷光的銥和類似金屬的此類錯合物的揭露內容）而將其結合在此。

可聚合的雙極性單體

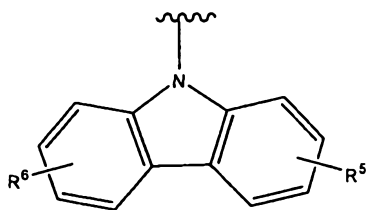
在某些方面，在此描述的發明涉及雙極性單體，該等單體包括連接到攜帶電洞和攜帶電子的基團兩者上的一可聚合的基團。例如，在某些實施方式中，該等發明涉及一單體，該單體包括連接到 2-苯基-5-苯基-1,3,4-噁二唑上（它具有一個或多個結合到其上的咪唑基團）的一可聚合的基團，該單體具有以下化學式：



其中

a. L 係將可聚合的基團連接到噁二唑基團的 2-苯基環上的 C_1-C_{20} 有機基團；

b. R^1 、 R^2 和 R^3 基團中的至少一個係一可隨意的取代的咪唑基團，並且其餘的 R^1 、 R^2 或 R^3 基團獨立地選自氫、氟化物、 C_1-C_6 烷基、氰基、全氟烷基、醇化物、或全氟醇鹽的基團，以及可隨意地一個或多個另外的可隨意取代的咪唑基團；其中該可隨意取代的咪唑基團具有以下結構



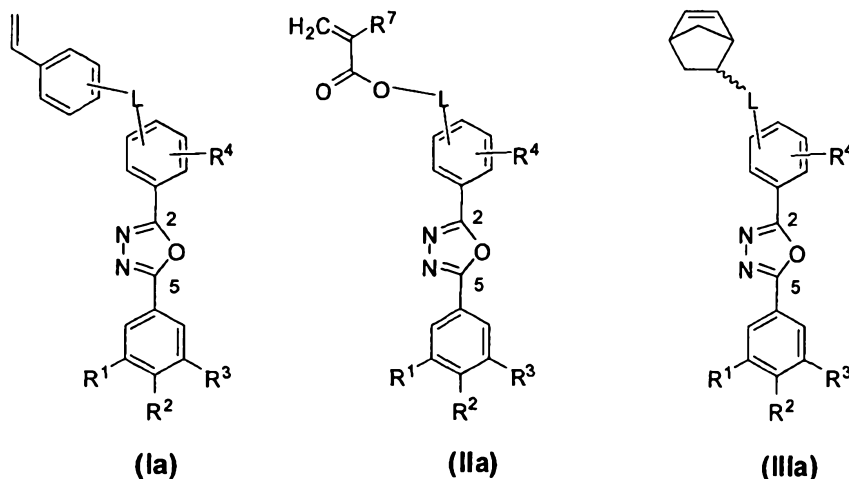
其中 R^5 和 R^6 獨立地選自氫、氟化物、以及選自烷基、氰基、全氟烷基、醇化物以及全氟醇鹽類的 C_1-C_6 有機基團；

c. R^4 選自氫、氟化物、以及 C_1-C_6 烷基、全氟烷基、醇化物或全氟醇鹽的基團。

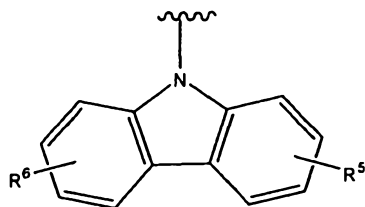
此類單體以及由其衍生均聚物和共聚物係作為主體材料用於的，該等主體材被用來製造 OLED 裝置的反射層並且能夠將電洞、電子、和/或激發子傳輸到與客體發光材料相接觸，以便激發和/或誘導來自此類客體發光材料的發光。

因此，在某些實施方式中在此揭露的發明包括取代的苯乙烯單體 (Ia)，取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體 (IIa)，或取代的降冰片烯單體 (IIIa)，它們的結構在

以下示出：

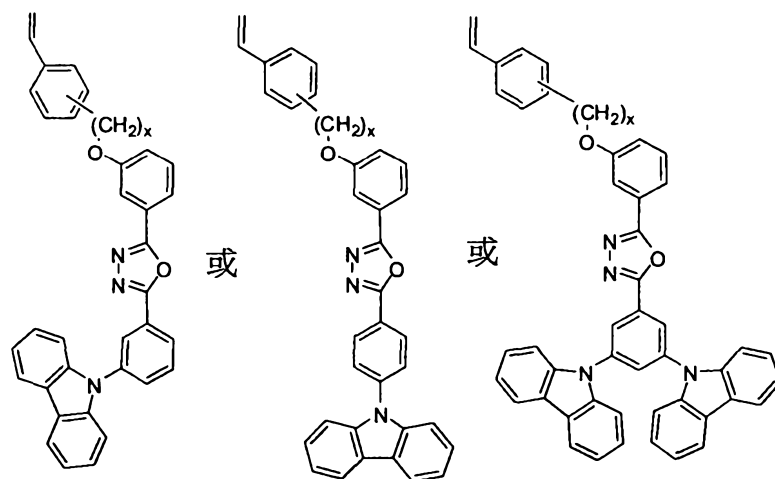


其中 R^1 、 R^2 和 R^3 基團中的一個或兩個係具有以下結構的一可隨意取代的咪唑基團



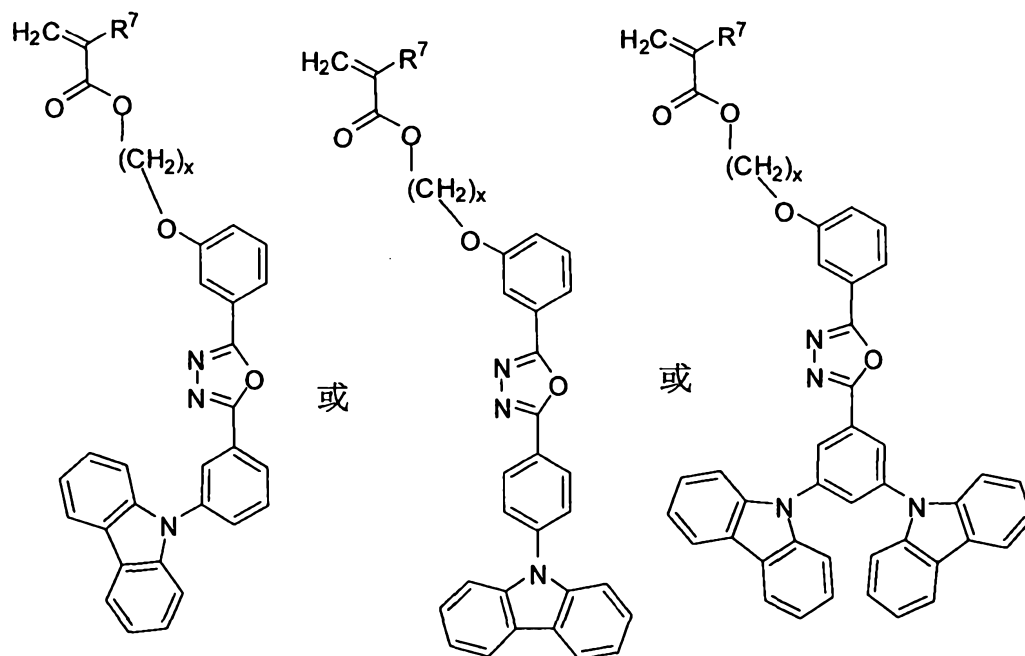
並且其中，下標 n 以及具有化學式 (Ia)、(IIa) 或 (IIIa) 的一種或全部化合物的 L 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 / 或 R^7 基團可以具有與以上描述的對應的雙極性小分子、或聚合物、或共聚物亞單元 (I)、(II)、或 (III) 相關的上述任何含義。

具有化學式 (Ia) 的可聚合的雙極性單體苯乙烯化合物的具體例子包括具有以下結構的化合物：



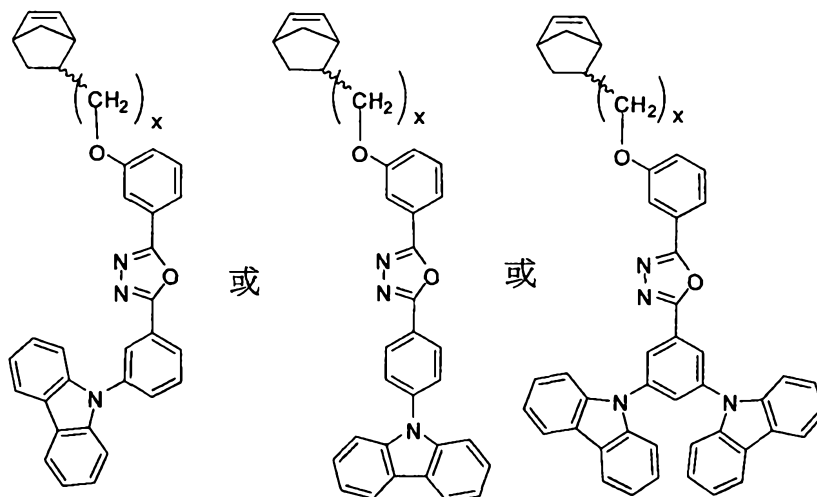
其中 x 係在 1 和 20 之間或 1 和 10 之間的一整數。

具有化學式 (IIa) 的可聚合的雙極性單體丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物的具體例子包括具有以下結構的化合物：



其中 R^7 可以是氫或 CH_3 。

具有化學式 (IIa) 的可聚合的雙極性單體降冰片烯化合物的具體例子包括具有以下結構的化合物：



用於以上酚類雙極性單體的咪唑/噁二唑先質的合成的通用方案在此處所附的圖 3-8 中用圖表表示，並且此類合成的具體例子在以下提供。這種“雙極性”先質化合物係新穎的，並且如果對該酚類基團適當地進行改變以增加其對氧化或還原的耐受時（藉由附著合適的“保護基團”，例如烷基、芳基、醯基、等），所產生的中間體化合物可以被轉化成作為用於生產 OLED 的小分子主體材料係有用的。此類材料可以具有提供一單一主體材料的出乎意料的特性，該材料能夠將電洞、電子、和/或激發子傳輸到與其他客體材料例如發光客體材料相接觸。

此外，在圖 3-5 中所揭露的酚類咪唑/噁二唑先質化合物可以化學地連接到不同的可聚合的單體基團上，例如苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、以及降冰片烯，如在圖 6-8 中所揭露並且確切地在以下進行例證。

單體 (Ia)、(IIa)、和 (IIIa) 的均聚反應

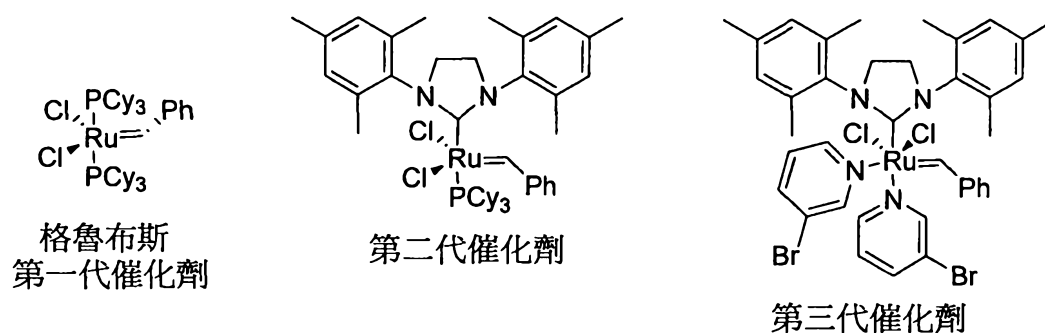
單體 (Ia)、(IIa)、和 (IIIa) 的九個例子的均聚

反應如在表 9-11 中所揭露的而進行並且在實例 3 中進行例證。六種均聚物係使用 AIBN 作為熱自由基引發劑藉由基於苯乙烯（圖 9a）以及甲基丙烯酸酯（圖 9b）可聚合的雙極性單體的自由基聚合反應製備的。對於甲基丙烯酸酯所使用的引發劑濃度係 1.5 %（莫耳比）並且對於苯乙烯莫耳比係 2.5%。對於甲基丙烯酸酯聚合反應，在 60°C 下在 3 天的聚合反應之後可以獲得高的產率（超過 90%）。對於苯乙烯聚合反應，在 60°C 下在 3 天的聚合反應之後可以獲得低的產率（超過 46%）。然而，7 天的聚合反應之後以良好的產率（大於 80%）獲得了聚合物。將所有產生的聚合物藉由多次的溶解/沉澱進行純化。CH₂Cl₂/乙醇被用於聚甲基丙烯酸酯和聚降冰片烯的純化並且 CH₂Cl₂/丙酮被用於聚苯乙烯的純化。所有的聚合物用 ¹H-NMR、EA 和 GPC 進行表徵。

三種均聚物使用具有化學式（IIIa）的三種單體的 ROMP 聚合反應使用 1%莫耳比的格魯布斯催化劑第一代作為催化劑來進行製備。（參見實例 4 和圖 10）

在本領域熟知的是：環烯烴，包括降冰片烯可藉由開環易位聚合（ROMP）而聚合，它係一活性聚合方法，從而生成具有受控分子量、低多分散性的聚合物，並且它還允許容易形成無規或嵌段共聚物。參見，例如 Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 3013; T. M. Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 18; *Olefin Metathesis 和 Metathesis Polymerization, 2nd Ed.*; Ivin,

J., Mol, I. C., Eds.; Academic: New York, 1996; 和 *Handbook of Metathesis, Vol. 3-Application in Polymer Synthesis*; Grubbs, R. H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003, 其中每一份分別藉由對其關於 ROMP 聚合反應的方法以及催化劑的傳授內容進行引用而結合在此。熟習該項技術者通常使用的催化劑（還稱為引發劑）包括 Grubb's 鈱催化劑（以下）。



基於鈱的 ROMP 引發劑係高度官能團耐受的，從而允許連接到螢光和磷光金屬錯合物的降冰片烯單體的聚合作用。ROMP 聚合反應還可以使用鉬或鎢催化劑進行，例如由 Schrock (*Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, 2nd Ed.*; Ivin, J., Mol, I. C., Eds.; Academic: New York, 分別藉由對關於用於 ROMP 聚合反應的鉬或鎢催化劑的傳授內容進行引用而將它們結合在此) 所描述的那些。

呋啶以及噁二啶單體的共聚反應以產生具有化學式 (IV) 的共聚物

因此，在某些實施方式中，該等發明涉及用於製備類

別 (IV) 的降冰片烯基共聚物的方法，該方法包括以下步驟

a. 將以下物質進行混合：

i. 至少一種第一降冰片烯單體，該第一降冰片烯單體包括連接到一個咪唑基團上的一個降冰片烯基團；以及

ii. 至少一種第二降冰片烯基單體，該第二降冰片烯單體包括連接到一可隨意取代的 2-苯基-5-苯基-1,3,4-噁二唑基團上的一個降冰片烯基團；以及

iii. 可隨意地一種或多種另外的可隨意取代的降冰片烯單體；並且

b. 將降冰片烯單體的混合物在一 ROMP 催化劑的存在下進行聚合，以產生該共聚物。

連接到一個三聚的咪唑基團上的一種降冰片烯基單體可以與連接到一種噁二唑單體上的降冰片烯基單體藉由以下實例 4 中所描述的開環複分解反應進行共聚以形成一類別 (IV) 的共聚物。該聚合物係使用莫耳比 1:1 的單體來合成的。沒有採取控制聚合物形態的步驟，因此該共聚物可能是無規的儘管沒有得到關於單體的反應比的資訊，該等會導致具有與無規不同的形態的一共聚物的形成的期望。該共聚物係藉由使用甲醇的多次再沉澱進行純化來獲得的。0.261 g (53.4%分離的產率) 的一光亮的奶油色的粉末。在 CDCl_3 中可溶的粉末的 ^1H NMR (參見圖 11) 與起始單體的一種共聚物的結構是一致的。該共聚物還可以藉

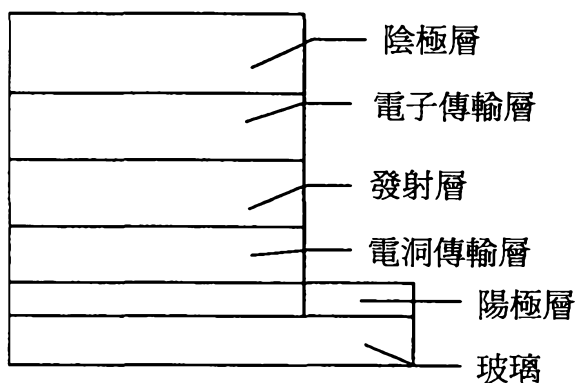
由凝膠滲透色譜法以及元素分析成功地進行表徵。

應該注意的是次而立共聚反應還可以在其他降冰片烯基共單體的存在下進行，該等共單體連接到其他官能團上，例如用來誘導聚合物的光致交聯反應的肉桂酸酯基團，或磷光“客體”基團（例如 3d 排過渡金屬的錯合物）。

包括雙極性聚合物和共聚物的有機電子裝置

該等發明的某些方面涉及新穎的有機電子裝置，包括發光二極體和 OLED 裝置，它們包括以上所描述的不同的雙極性化合物、均聚物、共聚物。如以下進一步詳細說明的，不同的雙極性化合物、均聚物、共聚物在常見的有機溶劑中是迅速可溶的並且可以與作為客體磷光發射體使用的化合物進行混合，並且將混合物溶液進行處理和/或旋塗到合適的基片上以形成 OLED 裝置的發射層。

在某些實施方式中，發光二極體和/或 OLED 裝置包括一陽極層、一電洞傳輸層、一發射層、一電子傳輸層以及一陰極層。此類裝置在以下簡圖進行了說明：



OLED 裝置

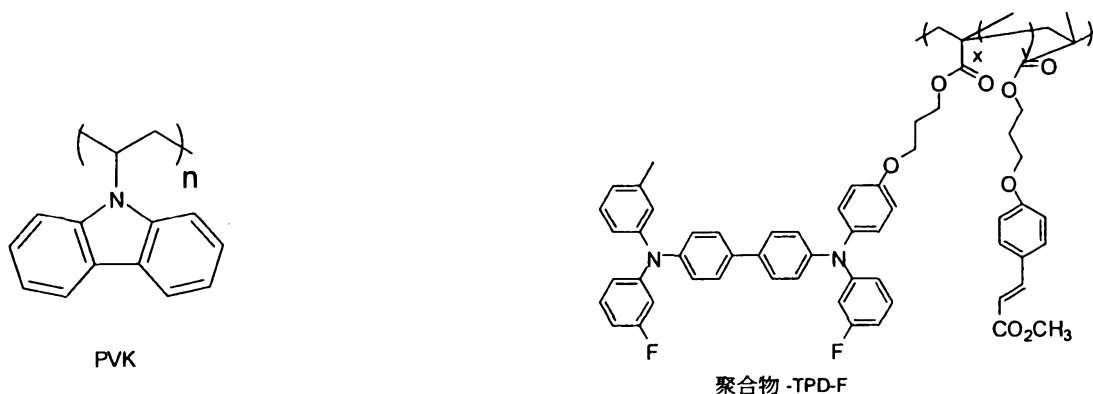
因此，在此揭露的 OLED 裝置的多個實施方式中，OLED 裝置包括以下多個層：

- a. 一陽極層，
- b. 一電洞傳輸層，
- c. 一發射層，
- d. 一電子傳輸層，以及
- e. 一陰極層。

在此揭露的 OLED 裝置的多個實施方式中，該發射層包括至少一種化合物。

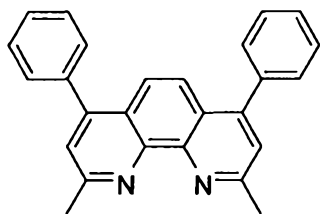
銦錫氧化物 (ITO) 係用於陽極層的合適材料的一例子，並且經常藉由真空沉積到一惰性以及透明的基片例如玻璃之上一個層上來施用。

許多材料潛在地作為電洞傳輸層有用，包括單體或聚合的咪唑化合物，例如聚乙烯基咪唑 (PVK)。聚-TPD-F (以下所示的結構，參見 Zhang, et al., *Synthesis* 2002, 1201 和 Domercq, et al., *Chem. Mater.* 2003, 15, 1491, 兩者均藉由引用以其全文結合在此) 係尤其有用的，因為它係光致可交聯的並且可以用來生產光印花的電洞傳輸層。

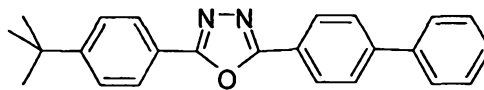


許多材料適合作為電子傳輸和/或電洞阻擋材料，例

如浴銅靈 (BCP=2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、BCP 或以下所示的結構)，它們可以藉由真空/熱沉積技術迅速地施用到裝置上。



BCP



PBD

許多材料可以適合作為陰極層，一例子係氟化鋰 (LiF) 作為一種電子注入材料與用一真空沉積的鋁層塗覆相結合。

如以上已經注意到的，該等發明的雙極性聚合物或共聚物可以傳輸電洞以及電子，並且因此其功能為一用於磷光客體 (例如熟知的銻錯合物例如 Ir(ppy) (ppy=2-苯基吡啶) 以及以下舉例的鉑錯合物) 有效的主體。

還值得注意的是，該等發明的雙極性聚合物或共聚物可以傳輸電洞和電子兩者，並且因此還可以潛在地用作對電洞傳輸層中的電洞傳輸材料、或電子傳輸層中的電子傳輸材料的一替代物。當裝置的發射層包括該等發明的雙極性聚合物或共聚物時，有可能簡單地省略電洞或電子傳輸層。

OLED 裝置的發光特性

包括該等發明的雙極性聚合物或共聚物作為用於鉑以及銻錯合物 (作為磷光客體) 的客體的多個示例性的

OLED 裝置在以下實例中進行了描述，該等實例描述了對於那些示例性裝置所測量的具體的光致發光特性。參見實例 5 和 6，以及圖 12-16。在大多數的實例中，由使用不同的主體聚合物（如圖 5 所示）製造了相同的裝置結構。

【實施方式】

實例

以上描述的不同發明進一步藉由以下具體實例進行了說明，該等實例並非旨在以任何方式被解釋為是對在此所附的發明揭露內容或申請專利範圍的範圍施加限制。相比之下，應該清楚地理解到，手段可能必須是不同的其他實施方式、變更以及它們的等效物，閱讀了在此的說明之後，該等實施方式、變更、及其等效物可以自身呈現給熟習該項技術者而無需背離本發明的精神或所附的申請專利範圍的範圍。

總括的 - 所有使用空氣以及濕氣敏感性中間產物以及化合物的實驗都是在惰性環境下使用標準的 Schlenk 技術來進行的。NMR 光譜記錄在一 400 MHz 的 Varian 汞光譜儀或一 400 MHz Bruker AMX 400 上並且參比剩餘的質子溶劑。紫外 - 可見吸收光譜記錄在 Varian Cary 5E UV-vis-NIR 分光光度計上，而溶液以及薄膜 PL 譜記錄在一 Fluorolog III ISA 分光螢光計上。壽命測量使用具有 PTI GL-3300 氮雷射器的 PTI 模型 C-72 螢光鐳射分光光度計進行。循環伏安圖在電腦控制的一台 BAS 100B 電化學分

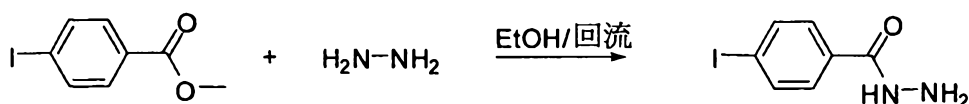
析器上獲得，並且使用在四正丁基六氟磷酸鉍溶液（0.1 M）的去氧的 DMF 溶液中在氮氣流下進行測量。玻璃質碳用作工作電極，Pt 線作為對電極，並且用 AgCl 陽極化的 Ag 線作為准參比電極。電位參比了使用二茂鐵作為內標的鈰鐵/二茂鐵（ $\text{FeCp}_2^{+/0}$ ）對。凝膠滲透色譜法（GPC）分析使用連接到一 Waters 2414 折射率檢測器上的 Waters 1525 二元泵來進行，其中二氯甲烷作為美國聚合物標準 10 μm 粒徑的線性混合床填充柱的洗脫液。用於所有測量的流速係 1 ml/min，並且 GPC 係由聚（苯乙烯）標準物來校準。差示掃描熱量法（DSC）資料使用 Seiko model DSC 220C 來收集。熱重量分析（TGA）資料使用 Seiko model TG/DTA 320 來收集。對於鉑和鈳的電感耦合電漿-質譜法（ICP-MS）由 Bodycote Testing Group 提供。 ^1H -NMR 以及 ^{13}C -NMR 光譜（300 MHz ^1H NMR、75 MHz ^{13}C NMR）使用 Varian Mercury Vx 300 光譜儀獲得。所有光譜都參比殘餘的質子溶劑。所使用的縮寫包括單峰（s）、雙峰（d）雙峰的雙峰（dd）、三峰（t）、雙峰的三峰（td）以及未辨別出的多重峰（m）。質譜分析由 Georgia Tech Mass Spectrometry Facility 提供。對於聚合物而言所發生的熱降解藉由熱重量分析（TGA）使用 Shimadzu TGA-50 來測量。紫外/可見吸收的測量使用 Shimadzu UV-2401 PC 記錄分光光度計進行。發射測量使用 Shimadzu RF-5301 PC 螢光分光光度計獲得。壽命測量使用具有 PTI GL-3300 氮雷射器的 PTI 模型 C-72 螢光鐳射分光光度計

進行。對於 C、H 和 N 的元素分析使用 Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400 進行。對於鈹的元素分析由 Galbraith Laboratories 提供。

除非另外注明，所提及的試劑以及溶劑購自熟知的商業來源例如 Sigma-Aldrich of Milwaukee Wisconsin 或 Acros Organics of Geel Belgium，並且如它們接收時那樣使用而無需進一步純化。

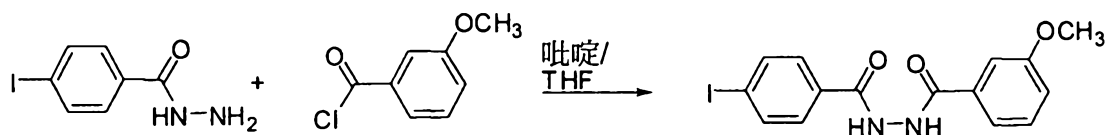
實例 1-合成雙極性單體的先質（參見圖 3-5）

4-碘代苯並醯肼的合成：



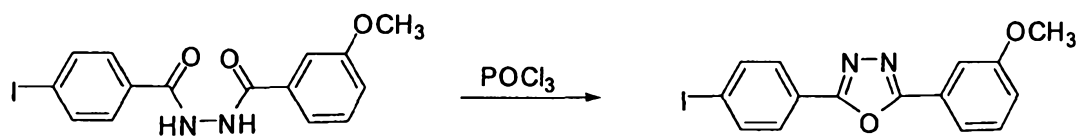
向乙醇（180.0 ml）中的 4-碘代苯甲酸甲酯（30.0 g，114 mmol）中加入水合肼（30.0 g，599 mmol）。將該反應混合物回流 22.5 小時。停止加熱並且然後加入水（300.0 ml）。冷卻到室溫之後，出現了白色固體。藉由過濾收集該白色固體產物。將產物用水洗滌並且在真空下乾燥。最終獲得了純的白色固體產物 26.0 g（86.7%）。¹H NMR（400 MHz，DMSO-d₆，δ）：9.84（s，1 H，NH），7.82（d，J=8.4 Hz，2 H），7.59（d，J=8.4 Hz，2 H），4.50（s，2 H，NH₂）。

N'-（4-碘代苯甲醯基）-3-甲氧基苯並醯肼的合成：



在 0°C 在氮氣下，向乾燥的 THF (80.0 ml) 中的 4-碘代苯並醯肼 (5.0 g, 19.1 mmol) 溶液中緩慢加入 3-甲氧基苯甲醯氯 (3.5 g, 20.5 mmol)。在加入 3-甲氧基苯甲醯氯的過程中，出現了白色的固體。加入 3-甲氧基苯甲醯氯之後，將反應加溫到室溫。將反應混合物在室溫下攪拌 18 小時並且然後加入吡啶 (5.0 ml) 並且再攪拌 2h。向該反應混合物中加入水 (300.0 ml)。藉由過濾獲得並且收集該白色固體。真空下乾燥之後，產物作為白色粉末以 7.2 g (94.7%) 獲得。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ) : 鎮 10.60 (s, 1 H, NH), 10.52 (s, 1 H, NH), 7.91 (d, J=8.0 Hz, 2 H), 7.68 (d, J=8.0 Hz, 2 H), 7.50 (d, J=8.0 Hz, 1 H), 7.45 (d, J=2.4 Hz, 1 H), 7.41 (d, J=8.0 Hz, 1 H), 7.15 (dd, J₁=8.0 Hz, J₂=2.4 Hz, 1 H), 3.81 (s, 3 H, OCH₃)。

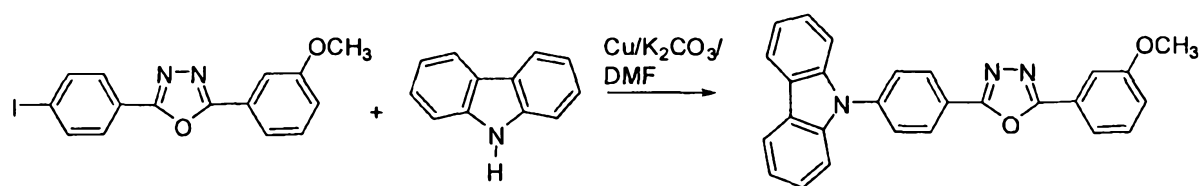
2-(4-碘代苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑的合成：



將 N'-(4-碘代苯甲醯基)-3-甲氧基苯並醯肼 (7.0 g, 17.67 mmol) 懸浮在 POCl₃ (40.0 ml) 中並且開始加熱。將反應保持在 100°C。在加熱過程中將起始材料的白色固體溶解在一澄清的溶液中並且將反應用薄層色譜分析法進行監控。1h 之後，將反應混合物降低到室溫並且小心地滴入冰水 (500.0 ml) 中。將沉澱出的白色固體藉由過濾

收集並且用水洗滌。乾燥之後，將粗產品藉由矽膠柱色譜使用比例為 25:1 的二氯甲烷和乙酸乙酯洗脫來進行純化。溶劑蒸發之後，白色固體從丙酮/水中重結晶出並且最終在真空中乾燥。純的產物作為白色固體以 5.8 g (86.8%) 的產率獲得。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.86 (d, J=8.4 Hz, 2 H), 7.83 (d, J=8.4 Hz, 2 H), 7.67 (dt, J₁=8.0 Hz, J₂=1.2 Hz, 1 H), 7.63 (m, 1 H), 7.42 (t, J=8 Hz, 1 H), 7.07 (m, 1 H), 3.88 (s, 3 H, OCH₃)。 ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ): 164.66, 164.00, 159.92, 138.32, 130.23, 128.21, 124.73, 123.26, 119.29, 118.26, 111.56, 98.60, 55.52。

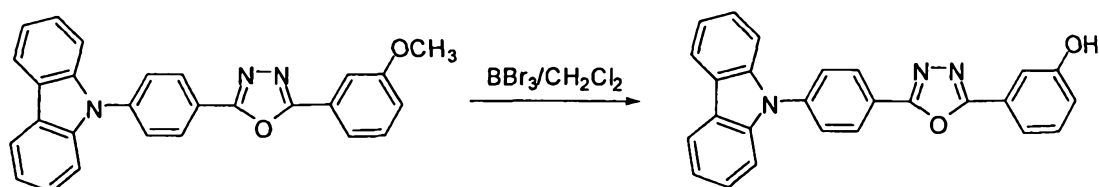
2-(4-咪唑-9-基苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑的合成：



向 2-(4-碘代苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑 (3.0 g, 7.93 mmol)，咪唑 (1.5 g, 8.97 mmol)、Cu (2.0 g, 31.47 mmol) 在 DMF (20.0 ml) 的溶液中在氮氣和攪拌下加入碳酸鉀 (4.0 g, 28.94 mmol)。啟動加熱。反應在 150°C 進行 4 h。冷卻之後，將反應混合物過濾。用 THF 仔細洗滌固體殘留物。將 THF 從合併的過濾溶液中蒸發。加入水 (200.0 ml)，藉由過濾獲得黃色固體產物。該粗產物藉由矽膠柱色譜法使用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9.5:0.5) 作為洗脫液純化。溶劑蒸發之後，白色固體

從丙酮/水中重結晶出並且最終在真空中乾燥。純的產物作為白色固體以 3.2 g (96.7%) 的產率獲得。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ) : 8.38 (m, 2 H), 8.16 (d, $J=8.0$ Hz, 2 Hz), 7.81-7.72 (m, 4 H), 7.52-7.43 (m, 5 H), 7.33 (m, 2 H), 7.12 (m, 1 H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 164.72, 164.02, 159.99, 140.90, 140.21, 130.28, 128.58, 127.21, 126.21, 124.88, 123.76, 122.40, 120.57, 120.48, 119.33, 118.29, 111.61, 109.68, 94.23, 55.55。[M] $^+$ 對於 $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ 計算係 417.2, 發現係 417.1。

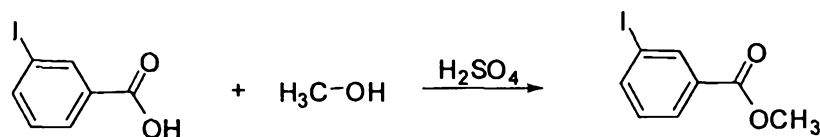
3-(5-(4-咪唑-9-基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基) 酚的合成：



向 2-(4-咪唑-9-基苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑 (1.0 g, 2.40 mmol) 在二氯甲烷 (10.0 ml) 的溶液中在 -78°C (乾冰/丙酮) 下在氮氣中滴加 BBr_3 (10.0 ml, 1 M 在二氯甲烷中)。加入 BBr_3 溶液之後，將反應升高至室溫並且在室溫下保持 5h。將反應混合物傾倒入冰水 (50.0 ml) 中。二氯甲烷在減壓下蒸發。藉由過濾收集白色固體。真空乾燥之後，作為白色固體的產物以 0.97 g (100%) 的產率獲得。 ^1H NMR (400 MHz, 丙酮- d_6 , δ) : 8.91 (s, 1 H, OH), 8.48 (m, 2 H), 8.24 (dt, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=1.2$ Hz, 2 H), 7.91 (m, 2 H), 7.71 (t,

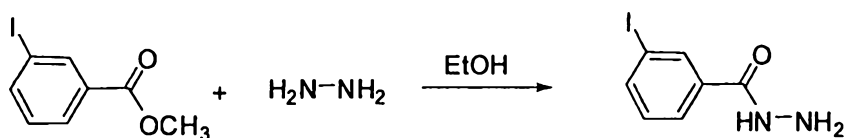
$J=1.2$ Hz, 1 H), 7.69 (t, $J=1.6$ Hz, 1 H), 7.56 (d, $J=0.8$ Hz, 1 H), 7.54 (t, $J=0.8$ Hz, 1 H), 7.46 (m, 3 H), 7.32 (m, 2 H), 7.12 (m, 1 H), 3.93 (s, 3 H, OCH₃)。 ¹³C NMR (100 MHz, 丙酮 -d₆, δ) : 165.43, 164.72, 158.87, 141.48, 141.12, 131.44, 129.41, 128.23, 127.17, 126.04, 124.56, 123.65, 121.43, 121.26, 119.88, 118.89, 114.18, 110.62。 MS-EI (m/z) : [M]⁺對於 C₂₆H₁₇N₃O₂ 計算係 403.1, 發現係 403.1。

3-碘代苯甲酸甲酯的合成：



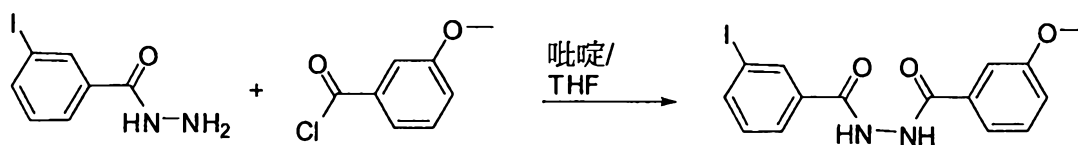
向 3-碘代苯甲酸 (50.0 g, 0.202 mol) 在甲醇 (300.0 ml) 的一溶液中加入 H₂SO₄ (1.0 ml)。加熱該反應混合物至回流。回流 24h 之後，停止加熱。將該反應冷卻至室溫。加入水 (400.0 ml)，將該產物用乙酸乙酯 (2 x 300.0 ml) 萃取。有機層使用 20% 的 NaHCO₃ 水溶液並且接著用水洗滌。除去乙酸乙酯後，粗產物從乙醇/水中藉由重結晶進行純化。真空乾燥之後，最終獲得了白色固體產物 51.0 g (96.5%)。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ) : 8.35 (t, $J=1.6$ Hz, 1 H), 7.97 (dt, $J_1=8.4$ Hz, $J_2=1.6$ Hz, 1 H), 7.85 (dt, $J_1=8.4$ Hz, $J_2=1.6$ Hz, 1 H), 7.14 (t, $J=8.4$ Hz, 1 H), 3.89 (s, 3 H, OCH₃)。 ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ) : 165.56, 141.70, 138.42, 131.93, 130.03, 128.70, 93.76, 52.38。

3-碘代苯並醯肼的合成：



向乙醇 (120.0 ml) 中的 3-碘代苯甲酸甲酯 (25.0 g, 95.41 mmol) 中加入水合肼 (50.0 ml)。將該反應混合物回流 18 小時。停止加熱並且然後加入水 (300.0 ml)。冷卻到室溫之後，出現了白色固體。藉由過濾收集該白色固體產物。將產物用水洗滌並且在真空下乾燥。最終獲得了白色固體產物 23.0 g (92.0%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ) : 9.85 (s, br, 1 H, NH), 8.14 (t, J=1.6 Hz, 1 H), 7.85 (m, 1 H), 7.82 (m, 1 H), 7.25 (t, J=8.0 Hz, 1 H), 4.50 (s, 2 H, NH₂)。 ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ) : 168.54, 155.38, 129.54, 126.72, 125.57, 34.90, 31.07。

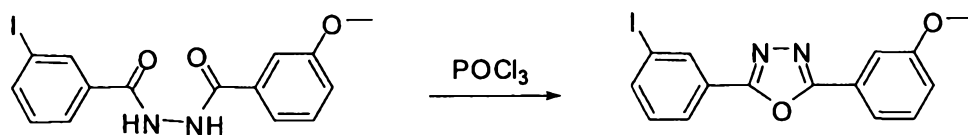
3-碘-N'-(3-甲氧基苯甲醯基)苯並醯肼的合成：



向在乾燥的 THF/DMF (100.0 ml : 10.0 ml) 中的 3-碘代苯並醯肼 (10.0 g, 38.16 mmol) 的溶液中在 0°C 下在氮氣下緩慢加入 3-甲氧基苯甲醯氯 (7.0 g, 42.03 mmol)。在加入 3-甲氧基苯甲醯氯的過程中，出現了白色的固體。加入 3-甲氧基苯甲醯氯之後，允許將反應加溫到室溫。將反應混合物在室溫下攪拌 19 小時並且然後加入吡啶

(20.0 ml) 並且再攪拌 45 min。向該反應混合物中加入水 (300.0 ml)。藉由過濾獲得並且收集該白色固體並且將其用水洗滌。真空下乾燥之後，產物作為白色粉末以 12.4 g (82.0%) 獲得。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ) : 10.62 (s, 1 H, NH), 10.56 (s, 1 H, NH), 8.25 (t, J=1.6 Hz, 1 H), 7.96 (d, J=8.0 Hz, 1 H), 7.91 (d, J=8.0 Hz, 1 H), 7.49 (d, J=8.0 Hz, 1 H), 7.45 (d, J=2.4 Hz, 1 H), 7.41 (d, J=8.0 Hz, 1 H), 7.34 (t, J=8.0 Hz, 1 H), (dd, J₁=8.0 Hz, J₂=2.4 Hz, 1 H), 3.81 (s, 3 H, OCH₃)。

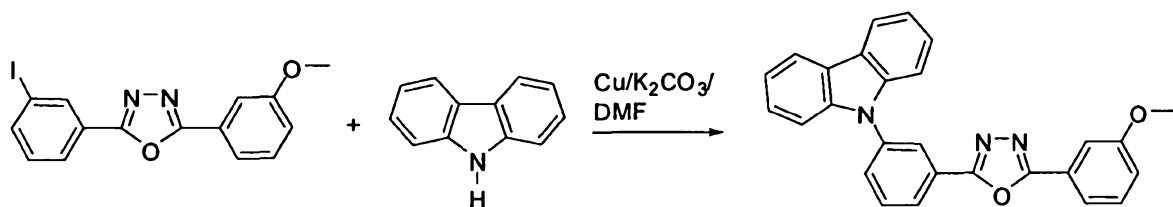
2-(3-碘代苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑的合成：



將 3-碘-N'-(3-甲氧基苯甲醯基)-苯並醯肼 (11.0 g, 27.77 mmol) 懸浮在 POCl₃ (60.0 ml) 中並且開始加熱。加熱過程中，將起始材料的白色固體溶解入一澄清的溶液中。將反應保持在 100°C 下並且反應藉由薄層色譜分析法進行監控。2h 之後，將反應混合物降低到室溫並且小心地滴入冰水 (1,000.0 ml) 中。將沉澱出的白色固體藉由過濾收集並且用水洗滌。乾燥之後，將粗產品藉由矽膠柱色譜使用比例為 9.5:0.5 的二氯甲烷和乙酸乙酯洗脫來進行純化。溶劑蒸發之後，白色固體從丙酮/水中重結晶出並且最終在真空中乾燥。純的產物作為白色固體以 6.4 g

(61.0%) 的產率獲得。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.47 (t, $J=1.6$ Hz, 2 H), 8.12 (dt, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=1.6$ Hz, 1 H), 7.88 (m, 1 H), 7.70 (dt, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=1.6$ Hz, 1 H), 7.67 (m, 1 H), 7.45 (t, $J=8.0$ Hz, 1 H), 7.28 (t, $J=8.0$ Hz, 1 H), 7.10 (m, 1 H), 3.92 (s, 3 H, OCH_3)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 164.79, 163.07, 159.94, 140.58, 135.46, 130.68, 130.26, 126.03, 125.68, 124.69, 119.36, 118.36, 111.59, 94.39, 55.56。

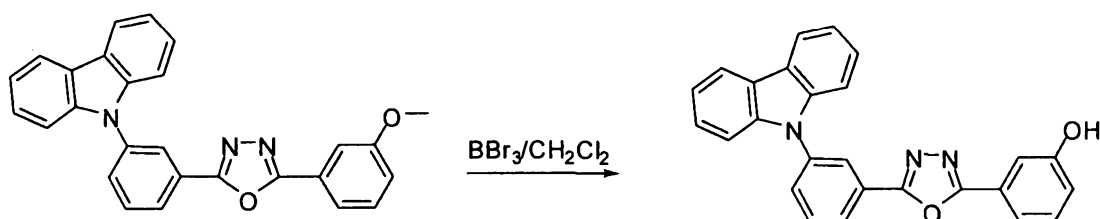
2-(3-咪唑-9-基苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑的合成:



向 2-(3-碘代苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑 (3.0 g, 7.93 mmol)、咪唑 (1.5 g, 8.97 mmol)、Cu (2.0 g, 31.47 mmol) 在 DMF (20.0 ml) 的溶液中在氮氣和攪拌下加入碳酸鉀 (4.0 g, 28.94 mmol)。啟動加熱。反應在 150°C 下進行 5 h。冷卻之後，將反應混合物過濾。用 THF 仔細洗滌該固體殘留物。將 THF 從合併的過濾溶液中蒸發出。加入水 (150.0 ml)，藉由過濾獲得棕色固體產物。藉由矽膠柱色譜法將粗產物使用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9.5:0.5) 作為洗脫液純化。蒸發溶劑之後，白色固體從丙酮/甲醇中重結晶出並且最終在真空中乾燥。純的產物作為白色固體以 3.15 g (95.4%) 的產率獲得。 ^1H

NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ) : 8.34 (m, 1 H) , 8.27 (m, 1 Hz) , 8.18 (m, 2 H) , 7.78 (m, 2 H) , 7.71-7.65 (m, 2 H) , 7.46-7.41 (m, 5 H) , 7.36-7.31 (m, 2 H) , 7.09 (m, 1 H) , 3.89 (s, 3 H, OCH_3) 。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 164.85, 163.84, 159.96, 140.60, 138.70, 130.85, 130.32, 130.25, 126.19, 125.84, 125.40, 124.72, 123.55, 120.45, 120.37, 119.39, 118.44, 111.52, 109.55, 55.55 。 $[\text{M}]^+$ 對於 $\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ 計算係 417.2 , 發現係 417.1 。

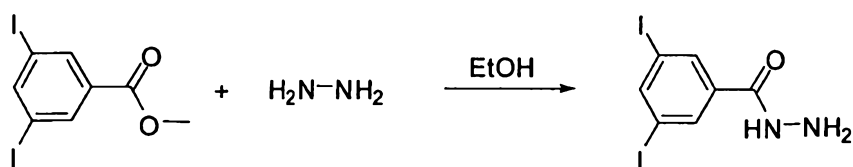
3- (5- (3-咪唑 -9-基苯基) -1,3,4-噁二唑 -2-基) 酚的合成 :



向 2- (3-咪唑 -9-基苯基) -5- (3-甲氧基苯基) -1,3,4-噁二唑 (3.0 g, 7.2 mmol) 在二氯甲烷 (20.0 ml) 中的溶液中在 -78°C (乾冰 / 丙酮) 下在氮氣下滴加 BBr_3 (30.0 ml, 1 M 在二氯甲烷中) 。加入 BBr_3 溶液之後 , 將反應升高至室溫並且在室溫下保持 6h 。將反應混合物傾倒入冰水 (100.0 ml) 中 。二氯甲烷在減壓下蒸發 。藉由過濾收集該白色固體 。真空乾燥之後 , 作為白色固體的產物以 2.9 g (100%) 的產率獲得 。 ^1H NMR (400 MHz, 丙酮- d_6 , δ) : 8.89 (s, br, 1 H, OH) , 8.41 (m, 1 H) , 8.34 (m, 1 H) , 8.26 (m, 2 H) , 7.92 (m, 2 H) , 7.66 (m, 2 H

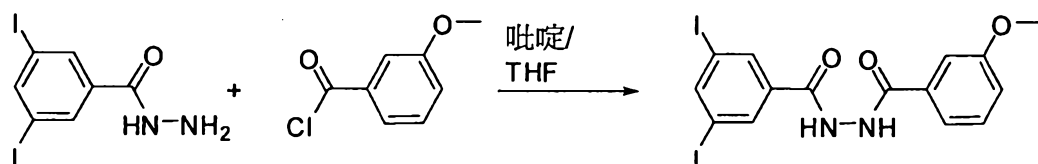
) , 7.53-7.41 (m, 5 H) , 7.33 (m, 2 H) , 7.10 (m, 1 H)
 • MS-EI (m/z) : [M] ⁺ 對於 C₂₆H₁₇N₃O₂ 計算係 403.1 ,
 發現係 403.1 。

3,5-二碘代苯並醯肼的合成：



在攪拌下向乙醇 (70.0 ml) 中的 3,5-二碘代苯甲酸甲酯 (5.0 g , 12.89 mmol) 中加入水合肼 (20.0 ml) 。加熱過程中，出現了白色固體。將反應在 50°C 保持 1 h 。停止加熱並且然後加入水 (100.0 ml) 。冷卻到室溫下之後，藉由過濾收集白色固體。將產物用水洗滌並且在真空下乾燥。最終獲得了白色固體產物 4.6 g (92.0%) 。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ) : 9.92 (s, 1 H, NH) , 8.22 (t, J=1.6 Hz, 1 H) , 8.12 (d, J=1.6 Hz, 2 H) , 4.53 (s, 2 H, NH₂) 。

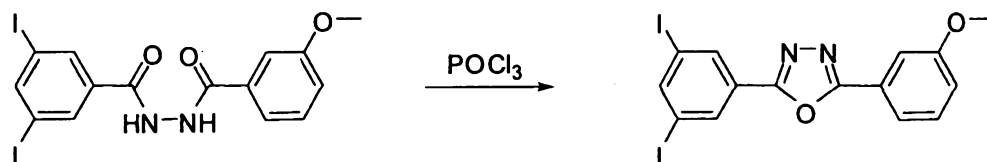
3,5-二碘 -N'- (3-甲氧基苯甲醯基) 苯並醯肼：



向 3,5-二碘代苯並醯肼 (4.5 g , 11.60 mmol) 在乾燥的 THF/DMF (100.0 ml : 24.0 ml) 的溶液中在 0°C 下在氮氣下緩慢加入 3-甲氧基苯甲醯氯 (2.2 g , 12.90 mmol) 。加入 3-甲氧基苯甲醯氯之後，將反應加溫到室溫。將反應混合物在室溫下攪拌 19 小時並且然後加入吡啶 (5.0 ml)

並且再攪拌 1h。向該反應混合物中加入水 (300.0 ml)。藉由過濾獲得並且收集該白色固體。真空下乾燥之後，產物作為白色粉末以 5.05 g (83.3%) 獲得。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ) : 10.72 (s, 1 H, NH), 10.62 (s, br, 1 H, NH), 8.33 (t, J=1.6 Hz, 1 H), 8.23 (d, J=1.6 Hz, 2 H), 7.50-7.41 (m, 3 H), 7.15 (m, 1 H), 3.81 (s, 3 H, OCH₃)。

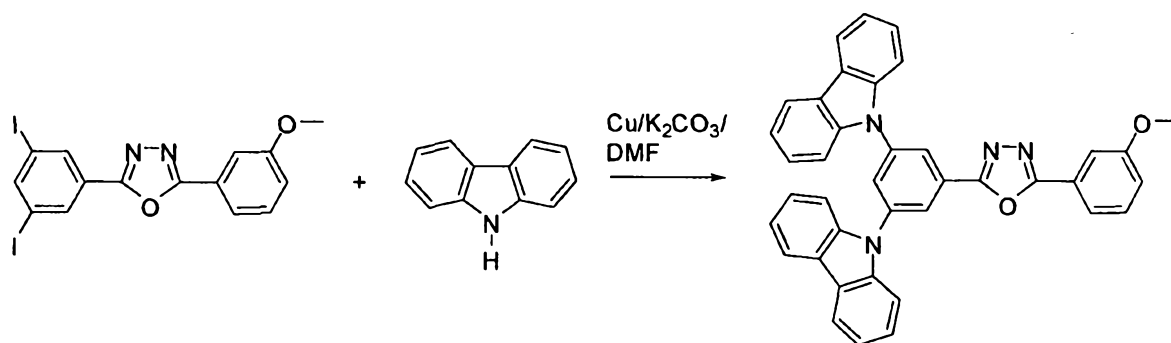
2-(3,5-二碘代苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑的合成：



將 3,5-二碘-N'- (3-甲氧基苯甲酰基) 苯並醯肼 (5.0 g, 9.58 mmol) 懸浮在 POCl₃ (50.0 ml) 中並且開始加熱。加熱過程中，將起始材料的白色固體溶解入一澄清的溶液中 (130°C)。將反應保持在 100°C 並且反應藉由薄層色譜分析法進行監控。5h 之後，將反應混合物降低到室溫並且小心地滴入冰水 (1000.0 ml) 中。將沉澱出的白色固體藉由過濾收集並且用水洗滌。乾燥之後，將粗產品藉由矽膠柱色譜使用 9.5:0.5 之比的二氯甲烷和乙酸乙酯洗脫來進行純化。溶劑蒸發之後，白色固體從丙酮/水中重結晶出並且最終在真空中乾燥。純的產物作為白色固體以 3.4 g (70.8%) 的產率獲得。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ) : 8.43 (dd, J₁=1.6 Hz, J₂=0.8 Hz, 2 H), 8.23 (t, J=1.6

Hz, 1 H), 7.71 (d, $J=8.0$ Hz, 1 H), 7.66 (m, 1 H), 7.46 (t, $J=8.0$ Hz, 1 H), 7.12 (dd, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=2.4$ Hz, 1 H), 3.92 (s, 3 H, OCH₃)。 ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, ()) : 165.06, 161.67, 159.98, 148.05, 134.63, 130.31, 126.95, 124.44, 119.44, 118.56, 111.66, 94.98, 55.59。

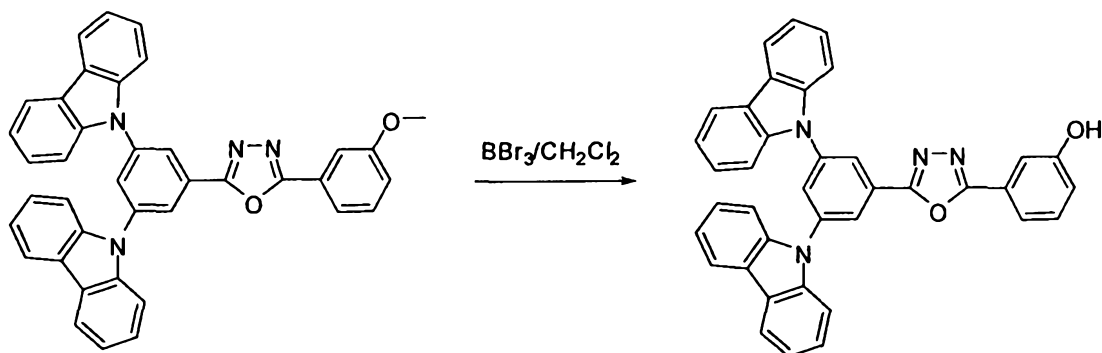
2-(3,5-二咪唑-9-基苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑的合成：



向 2-(3,5-二碘代苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑 (1.0 g, 1.98 mmol), 咪唑 (1.0 g, 5.98 mmol)、Cu (4.0 g, 62.95 mmol) 在 DMF (20.0 ml) 的溶液中在氮氣和攪拌下加入碳酸鉀 (6.0 g, 43.41 mmol)。啟動加熱。反應在 150°C 下進行 5 h。冷卻之後，將反應混合物過濾。用 THF 仔細洗滌該固體殘留物。將 THF 從合併的過濾溶液中蒸發。加入水 (150.0 ml)，藉由過濾獲得棕色固體產物。該粗產物藉由矽膠柱色譜法使用甲苯/乙酸乙酯 (9.7:0.3) 作為洗脫液純化。溶劑蒸發之後，白色固體從 THF/甲醇中重結晶出並且最終在真空中乾燥。純的產物作為白色固體以 0.99 g (86.1%) 的產率獲得。¹H

NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ) : 8.47 (d, $J=2.4$ Hz, 2 H) ,
 8.16 (d, $J=8.0$ Hz, 4 H) , 8.01 (t, $J=1.6$ Hz, 1 H) ,
 7.69-7.64 (m, 2 H) , 7.58 (d, $J=8.0$ Hz, 4 H) , 7.45 (m,
 4 H) , 7.41 (t, $J=8.0$ Hz, 1 H) , 7.34 (m, 4 H) , 7.08 (m,
 1 H) , 3.87 (s, 3 H, OCH_3) 。 ^{13}C NMR (100 MHz,
 CDCl_3 , δ) : 164.72, 164.02, 159.99, 140.90, 140.21,
 130.28, 128.58, 127.21, 126.21, 124.88, 123.76, 122.40,
 120.57, 120.48, 119.33, 118.29, 111.61, 109.68, 94.23,
 55.55. $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$, 582.2, found 582.2.
 Anal. Calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 80.39; H, 4.50; N, 9.62.
 Found: C, 80.32; H, 4.41; N, 9.60 。

3- (5- (3,5-二咪唑 -9-基 苯基) -1,3,4-噁二唑 -2-基)
 酚的合成 :

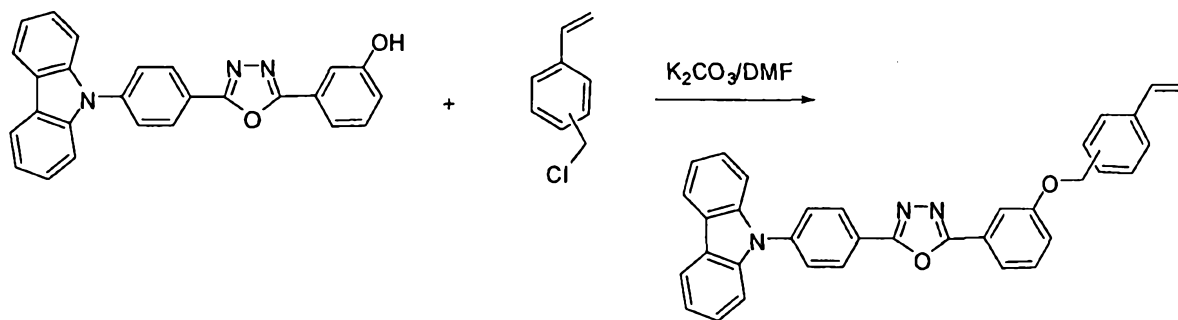


向 2- (3,5-二咪唑 -9-基 苯基) -5- (3-甲氧基 苯基) -
 1,3,4-噁二唑 (0.95 g, 1.63 mmol) 在二氯甲烷 (20.0 ml)
) 中的溶液中在 -78°C (乾冰 / 丙酮) 下在氮氣中滴加 BBr_3
 (7.0 ml, 1 M 在二氯甲烷中) 。加入 BBr_3 溶液之後，將
 反應升高至室溫並且在室溫下保持 5.5h。將反應混合物傾
 倒入冰水 (70.0 ml) 中。二氯甲烷在減壓下蒸發。藉由過

濾收集該白色固體。真空乾燥之後，作為白色固體的產物以 0.92 g (98.9%) 的產率獲得。 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 10.01 (s, br, 1 H, OH), 8.46 (d, $J=1.6$ Hz, 2 H), 8.28 (d, $J=8.0$ Hz, 4 H), 8.17 (t, $J=1.6$ Hz, 1 H), 7.66 (d, $J=8.0$ Hz, 4 H), 7.59 (d, $J=8.0$ Hz, 1 H), 7.50 (m, 5 H), 7.34 (m, 5 H), 7.00 (dd, $J_1=8.4$ Hz, $J_2=2.4$ Hz, 1 H)。MS-EI (m/z): $[\text{M}]^+$ 對於 $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ 計算係 568.2, 發現係 568.2。

實例 2-合成雙極性單體 (參見圖 6-8)

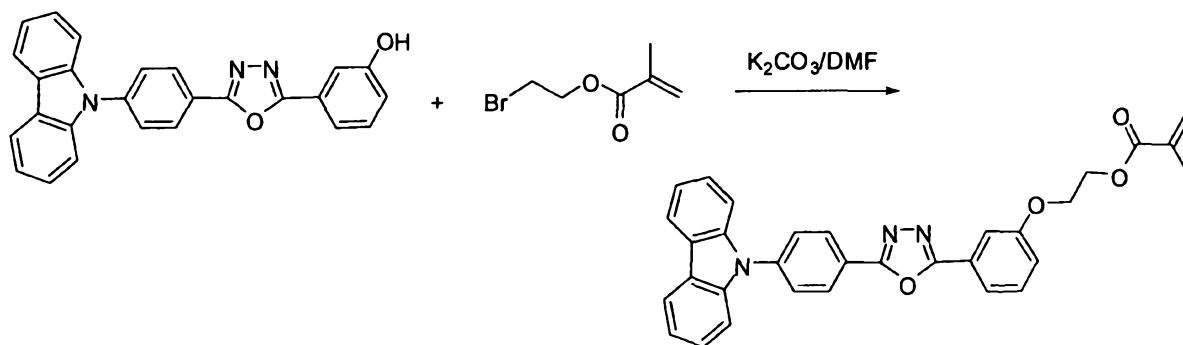
2-(4-咪唑-9-基苯基)-5-(3-(4-乙烯基苄氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑混合有 2-(4-咪唑-9-基苯基)-5-(3-(3-乙烯基苄氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑的合成:



向 DMF (20.0 ml) 中的 3-(5-(4-咪唑-9-基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (1.0 g, 2.48 mmol) 以及 1-(氯甲基)-4-乙烯基苯 / 1-(氯甲基)-3-乙烯基苯 (1:1) (0.4 g, 2.62 mmol) 溶液中在室溫下在攪拌下加入 K_2CO_3 (4.0 g, 28.94 mmol)。該反應在室溫下進行 23 h。加入水 (100.0 ml)。經過濾得到一棕色固體產物。將該粗產物藉由矽膠柱色譜法使用二氯甲烷作為洗脫液純化。除去

溶劑之後，白色固體產物從 THF/甲醇/水中重結晶出。經過過濾得到一純的白色固體產物。真空乾燥之後，得到 1.16 g (89.9%) 為白色固體的產物。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.36 (d, $J=8.4$ Hz, 2 H), 8.14 (d, $J=8.0$ Hz, 2 H), 7.80-7.75 (m, 4 H), 7.52-7.30 (m, 11 H), 7.19 (m, 1 H), 6.78-6.69 (m, 1 H, C=C-H), 5.81-5.74 (m, 1 H, C=C-H), 5.30-5.25 (m, 1 H, C=C-H), 5.16 (s, 1 H, 0.5 x OCH_2), 5.15 (s, 1 H, 0.5 x OCH_2)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 164.76, 163.97, 159.54, 140.86, 140.20, 136.94, 132.34, 130.22, 128.55, 127.18, 126.20, 124.79, 123.75, 122.40, 120.55, 120.45, 119.10, 118.66, 112.26, 109.67, 68.31, 49.53, 45.37, 42.48, 38.65, 34.67, 32.38, 29.18, 28.37, 26.24. $[\text{M}]^+$ 對 $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ 計算係 519.2, 發現係: 519.2. 對 $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ 分析計算係: C, 80.90; H, 4.85; N, 8.09. 發現係: C, 80.61; H, 4.87; N, 8.05。

2-(3-(5-(4-咪唑-9-基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯氧基)乙基甲基丙烯酸酯的合成:

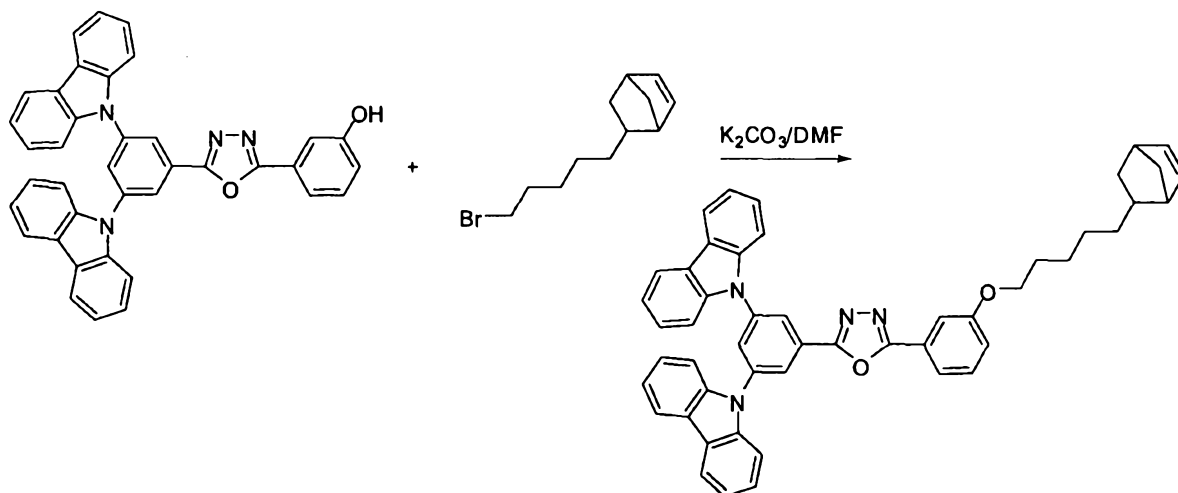


向 DMF (20.0 ml) 中的 3-(5-(4-咪唑-9-基苯基)-

1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (1.0 g, 2.48 mmol) 以及 2-溴乙基甲基丙烯酸酯 (0.5 g, 2.59 mmol) 的溶液中在室溫下在攪拌下加入 K_2CO_3 (4.0 g, 28.94 mmol)。該反應在室溫下進行 23.5 h。加入水 (100.0 ml)。經過濾得到一棕色固體產物。該粗產物藉由矽膠柱色譜法使用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9.7:0.3) 作為洗脫液純化。除去溶劑後，將一白色玻璃樣固體產物溶解在丙酮中。將丙酮溶液在攪拌下緩慢地滴加到甲醇 (60.0 ml) 中。加入丙酮溶液之後，向該溶液中加入水 (30.0 ml)。藉由過濾獲得並且收集該白色固體產物。真空乾燥之後，得到 0.98 g (76.6%) 為白色固體的產物。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.37 (d, $J=8.0$ Hz, 2 H), 8.14 (dd, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=0.8$ Hz, 2 H), 7.78-7.72 (m, 4 H), 7.50-7.41 (m, 5 H), 7.31 (m, 2 H), 7.12 (dd, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=2.4$ Hz, 1 H), 6.16 (d, $J=0.4$ Hz, 1 H, C=C-H), 5.59 (t, $J=0.8$ Hz, 1 H, C=C-H), 4.55 (t, $J=4.8$ Hz, 2 H, OCH_2), 4.33 (t, $J=4.8$ Hz, 2 H, OCH_2), 1.96 (s, 3 H, CH_3)。 ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ): 167.28, 164.57, 164.06, 140.94, 140.22, 135.89, 130.40, 128.59, 127.21, 126.21, 124.97, 123.78, 122.34, 120.58, 120.47, 119.79, 118.74, 112.47, 109.87, 66.22, 62.86, 18.30。 $[M]^+$ 對於 $C_{32}H_{25}N_3O_4$ 計算係 515.2，發現係 515.2。對 $C_{32}H_{25}N_3O_4$ 計算分析：C, 74.55; H, 4.89; N, 8.15。發現係 C, 74.29; H, 4.79; N, 8.13。

2-(3,5-二咪唑-9-基苯基)-5-(3-(5-(雙環[2,2,1

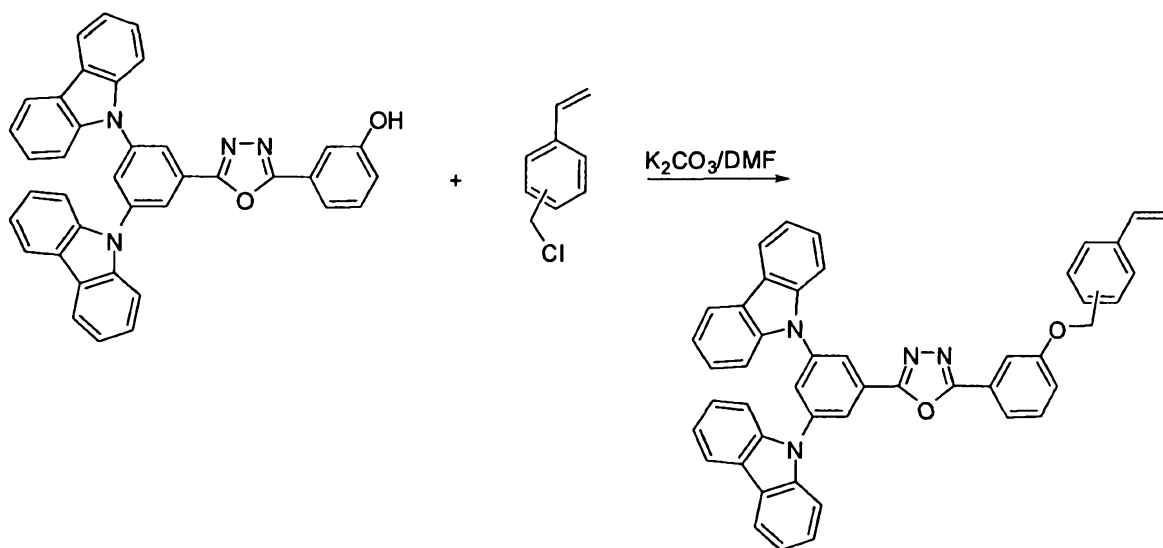
3-(5-(3,5-二吡唑-9-基)苯基)-1,3,4-噁二唑的合成：



向 DMF (10.0 ml) 中的 3-(5-(3,5-二吡唑-9-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (0.90 g, 2.23 mmol) 以及 5-(溴甲基)雙環[2,2,1]庚-2-烯 (0.74 g, 3.04 mmol) 的溶液中在室溫下在攪拌下加入 K_2CO_3 (5.0 g, 36.18 mmol)。該反應在室溫下進行 24 h。加入水 (150.0 ml)。經過濾得到棕色半固體產物。該粗產物藉由矽膠柱色譜法使用甲苯/乙酸乙酯 (9.5:0.5) 作為洗脫液純化。除去溶劑之後，得到了玻璃狀的固體。向該玻璃狀固體中加入丙酮 (3.0 ml)，開始時固體消失。然而，幾分鐘之後，白色固體出現。將水中的甲醇 (90%) 在攪拌下加入丙酮溶液中。經過濾得到白色固體產物。真空乾燥之後，得到 0.99 g (78.6%) 為白色固體的產物。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.48 (d, $J=1.6$ Hz, 2 H), 8.17 (d, $J=8.0$ Hz, 4 Hz), 8.02 (t, $J=1.6$ Hz, 1 H), 7.68-7.58 (m, 6 H), 7.50-7.33 (m, 9 H), 7.07 (dd, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=2.0$ Hz, 1 H), 6.09 (q, $J=2.8$ Hz, 0.7 H, 內), 6.08 (q, $J=2.8$ Hz, 0.3 H, 外), 6.00 (q, $J=2.8$ Hz, 0.3 H, 外), 5.90 (q,

$J=2.8$ Hz, 0.7 H, 內), 4.00 (t, $J=6.4$ Hz, 2 H, OCH_2), 2.74 (s, br, 1.7 H), 2.49 (s, br, 0.3 H), 1.96 (m, 1H), 1.81 (m, 2.5 H), 1.46-1.03 (m, 7.5 H), 0.47 (m, 1 H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 165.24, 163.26, 159.58, 140.47, 140.31, 136.91, 132.33, 130.23, 128.02, 127.42, 126.42, 124.44, 123.81, 123.72, 120.79, 120.59, 119.25, 118.96, 112.29, 109.52, 68.34, 49.52, 45.37, 42.48, 38.64, 34.63, 32.37, 29.13, 28.34, 26.20。 $[\text{M}]^+$ 對於 $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$ 計算係 730.3, 發現係 730.4。對 $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$ 計算分析: C, 82.16; H, 5.79; N, 7.67。發現係 C, 82.31; H, 5.77; N, 7.68。

2-(3,5-二吡啶-9-基苯基)-5-(3-(4-乙炔基苄氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑混合 2-(3,5-二吡啶-9-基苯基)-5-(3-(3-乙炔基苄氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (1:1) 的合成:

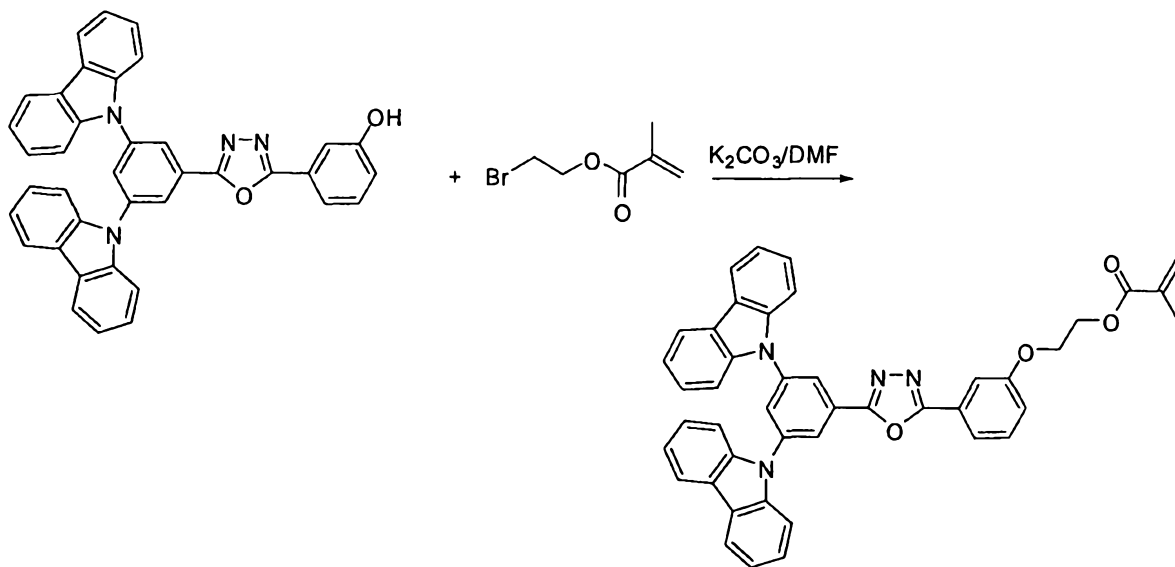


向 3-(5-(3,5-二吡啶-9-基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (0.7 g, 1.23 mmol) 和 1-(氯甲基)-4-乙炔基苯

/1-(氯甲基)-3-乙烯基苯(1:1)(0.2 g, 1.31 mmol) 在 DMF (20.0 ml) 的溶液中在室溫下在攪拌下加入 K_2CO_3 (2.0 g, 14.47 mmol)。該反應在室溫下進行 21 h。加入水 (100.0 ml)。經過濾獲得棕色固體產物並且用甲醇洗滌。該產物藉由矽膠柱色譜法使用二氯甲烷/己烷 (7:3) 作為洗脫液純化。除去溶劑後，將一白色玻璃樣固體產物溶解在二氯甲烷中。將溶液在攪拌下加入甲醇 (100.0 ml) 中。藉由過濾獲得並且收集該白色固體產物。真空乾燥之後，得到 0.74 g (88.1%) 為白色固體的產物。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.46 (d, $J=2.0$ Hz, 2 H), 8.17 (dd, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=0.8$ Hz, 4 H), 8.01 (t, $J=2.0$ Hz, 1 H), 7.73-7.69 (m, 2 H), 7.58 (d, $J=8.0$ Hz, 4 H), 7.49-7.28 (m, 13 H), 7.16 (m, 1 H), 6.71-6.62 (m, 1 H, C=C-H), 5.75-5.68 (m, 1 H, C=C-H), 5.24-5.20 (m, 1 H, C=C-H), 5.11 (s, 1 H, 0.5 x OCH_2), 5.10 (s, 1 H, 0.5 x OCH_2)。 ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ): 165.10, 163.28, 159.09, 140.49, 140.31, 137.97, 136.54, 136.42, 136.28, 135.74, 130.38, 128.82, 127.70, 127.38, 126.88, 126.43, 125.98, 125.32, 124.56, 123.83, 123.72, 120.81, 120.60, 119.79, 119.31, 114.38, 114.22, 112.73, 109.52, 70.19, 70.02。 $[M]^+$ 對於 $C_{47}H_{32}N_4O_2$ 計算係 684.3，發現係 684.2。對 $C_{47}H_{32}N_4O_2$ 計算分析：C, 82.44; H, 4.71; N, 8.18。發現係 C, 82.18; H, 4.71; N, 8.20。

2-(3-(5-(3,5-二吡啶-9-基苯基))-1,3,4-噁二唑-2-

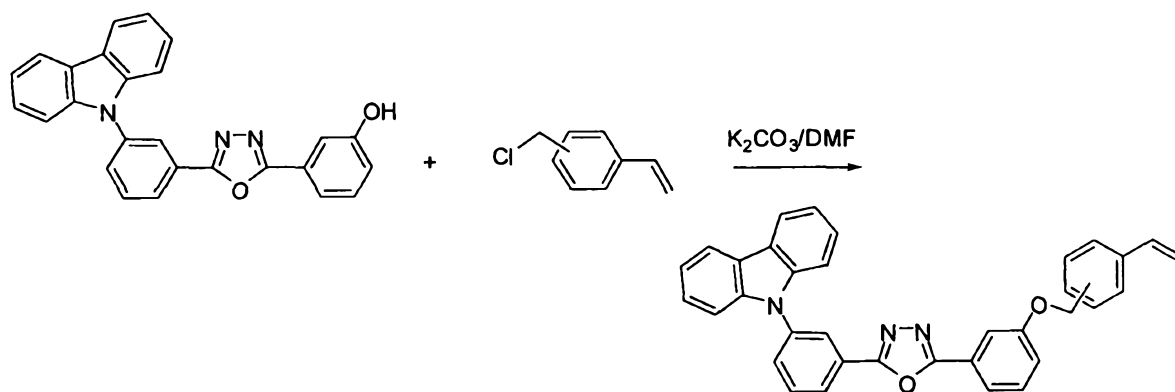
基) 苯氧基) 乙基甲基丙烯酸酯的合成：



向 3-(5-(3,5-二呋唑-9-基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基) 苯酚 (0.7 g, 1.23 mmol) 以及 2-溴乙基甲基丙烯酸酯 (0.25 g, 1.30 mmol) 在 DMF (20.0 ml) 中的溶液中在室溫下在攪拌下加入 K_2CO_3 (2.0 g, 14.47 mmol)。該反應在室溫下進行 21 h。加入水 (100.0 ml)。經過濾獲得棕色固體產物並且用甲醇洗滌。該粗產物藉由矽膠柱色譜法使用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9.5:0.5) 作為洗脫液純化。除去溶劑後，將一白色玻璃樣固體產物溶解在 THF (10.0 ml) 中。將甲醇 (120.0 ml) 加入 THF 溶液中。藉由過濾獲得並且收集該白色固體產物。真空乾燥之後，得到 0.7 g (83.3%) 為白色固體的產物。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.47 (d, $J=1.6$ Hz, 2 H), 8.16 (d, $J=8.0$ Hz, 4 Hz), 8.01 (d, $J=1.6$ Hz, 1 H), 7.71 (dt, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=1.6$ Hz, 1 H), 7.67 (m, 1 H), 7.57 (d, $J=8.4$ Hz, 4 H), 7.49-7.40 (m, 5 H), 7.34 (m, 4 H), 7.10 (m, 1 H), 6.11 (t, $J=1.2$ Hz, 1 H), 5.55 (m, 1 H), 4.49 (t,

$J=4.4$ Hz, 2 H, OCH_2), 4.29 (t, $J=4.4$ Hz, 2 H, OCH_2), 1.92 (t, $J=1.2$ Hz, 3 H, CH_3)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 167.24, 165.05, 163.35, 159.01, 140.51, 140.32, 135.85, 130.43, 128.12, 127.36, 126.43, 126.16, 124.60, 123.84, 123.77, 120.82, 120.61, 119.95, 119.09, 112.50, 109.52, 66.24, 62.81, 18.26。 $[\text{M}]^+$ 對於 $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ 計算係 680.2.2, 發現係 680.2。對 $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ 計算分析: C, 77.63; H, 4.74; N, 8.23。發現係 C, 77.49; H, 4.69; N, 8.21。

2-(3-咪唑-9-基苯基)-5-(3-(4-乙炔基苄氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑混合有 2-(3-咪唑-9-基苯基)-5-(3-(3-乙炔基苄氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (1:1) 的合成:

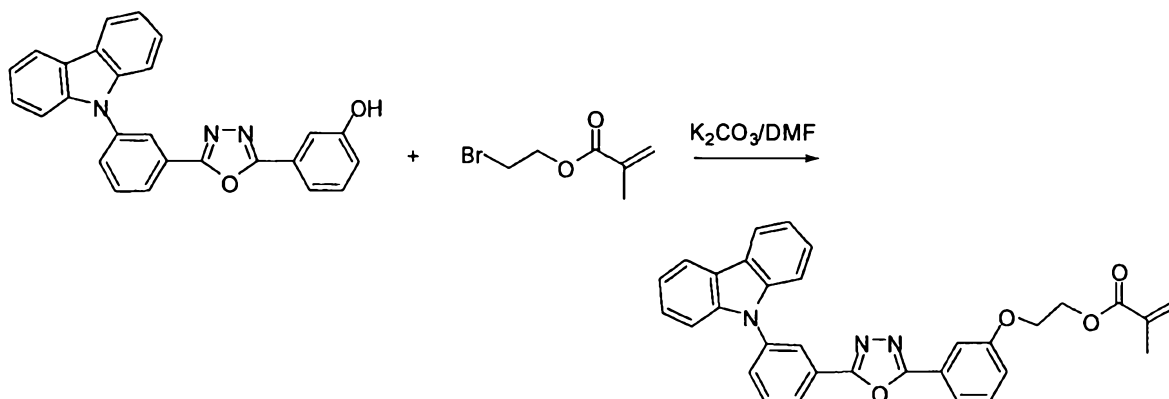


向 DMF (20.0 ml) 中的 3-(5-(3-咪唑-9-基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基) 苯酚 (1.0 g, 2.48 mmol) 以及 1-(氯甲基)-4-乙炔基苯 / 1-(氯甲基)-3-乙炔基苯 (1:1) (0.5 g, 3.28 mmol) 溶液中在室溫下在攪拌下加入 K_2CO_3 (4.0 g, 28.94 mmol)。該反應在室溫下進行 17 h。加入水 (100.0 ml)。經過濾得到一棕色固體產物。該粗產物藉由矽膠柱色譜法使用二氯甲烷 / 乙酸乙酯 (9.5:0.5) 作

為洗脫液純化。除去溶劑之後，得到了白色玻璃狀的固體產物。藉由過濾從水中獲得並且收集該白色固體產物。真空乾燥之後，得到 1.17 g (95.1%) 為白色固體的產物。

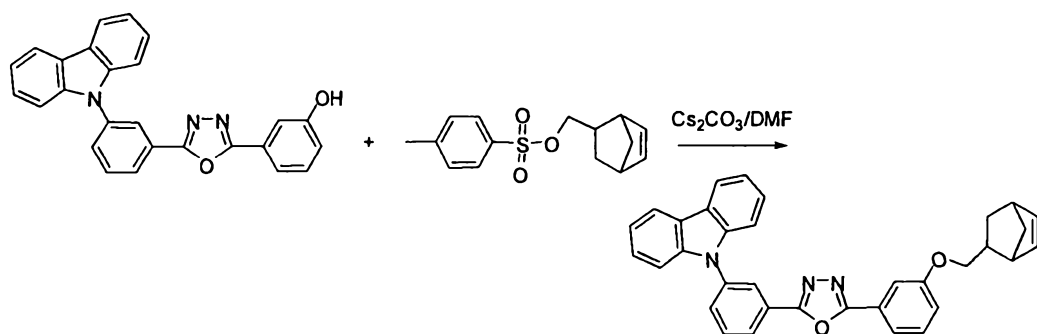
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.32 (m, 1 H), 8.25 (m, 1 H), 8.16 (dd, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=1.2$ Hz, 2 H), 7.80-7.69 (m, 4 H), 7.47-7.25 (m, 11 H), 7.12 (m, 1 H), 6.73-6.64 (m, 1 H, C=C-H), 5.77-5.70 (m, 1 H, C=C-H), 5.23-5.22 (m, 1 H, C=C-H), 5.12 (s, 1 H, 0.5 x OCH_2), 5.11 (s, 1 H, 0.5 x OCH_2)。 $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 164.79, 163.85, 159.07, 140.61, 138.72, 137.97, 137.50, 136.58, 136.45, 136.30, 135.78, 130.85, 130.34, 128.83, 127.74, 126.92, 126.46, 126.20, 125.99, 125.83, 125.41, 125.35, 124.75, 123.56, 120.45, 120.38, 119.70, 119.66, 119.06, 114.40, 114.22, 112.69, 109.55, 70.17, 70.01。 $[\text{M}]^+$ 對於 $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ 計算係 519.2，發現係 519.2。對 $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ 計算分析：C, 80.90; H, 4.85; N, 8.09。發現係 C, 80.69; H, 4.82; N, 8.02。

2-(3-(5-(3-咪唑-9-基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯氧基)乙基甲基丙烯酸酯的合成：



向 DMF (15.0 ml) 中的 3-(5-(3-咪唑-9-基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基) 苯酚 (0.80 g, 1.98 mmol) 以及 2-溴乙基甲基丙烯酸酯 (0.40 g, 2.07 mmol) 的溶液中在室溫下在攪拌下加入 K_2CO_3 (4.0 g, 28.94 mmol)。該反應在室溫下進行 21 h。加入水 (100.0 ml)。經過濾得到棕色固體產物。該粗產物藉由矽膠柱色譜法使用二氯甲烷/乙酸乙酯 (9.5:0.5) 作為洗脫液純化。除去溶劑之後，將甲醇 (120.0 ml) 加入這個玻璃狀固體中。除去甲醇之後，藉由過濾從水中獲得並且收集該白色固體產物。真空乾燥之後，得到 0.78 g (76.4%) 為白色固體的產物。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.34 (m, 1 H), 8.26 (m, 1 H), 8.15 (dd, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=0.8$ Hz, 2 H), 7.78-7.66 (m, 4 H), 7.42 (m, 5 H), 7.31 (m, 2 H), 7.10 (m, 1 H), 6.12 (t, $J=1.2$ Hz, 1 H), 5.56 (m, 1 H), 4.51 (m, 2 H, OCH_2), 4.27 (m, 2 H, OCH_2), 1.93 (t, $J=1.2$ Hz, 3 H, CH_3)。 ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ): 167.25, 164.71, 163.88, 158.97, 140.61, 138.73, 135.86, 130.86, 130.37, 126.19, 125.85, 125.78, 125.43, 124.80, 123.56, 120.45, 120.37, 119.85, 118.88, 112.42, 109.54, 66.21, 62.84, 18.27。 $[M]^+$ 對於 $C_{32}H_{25}N_3O_4$ 計算係 515.2，發現係 515.2。對 $C_{32}H_{25}N_3O_4$ 計算分析：C, 74.55; H, 4.89; N, 8.15。發現係 C, 74.26; H, 4.83; N, 8.03。

2-(3-咪唑-9-基苯基)-5-(3-(5-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑)的合成：

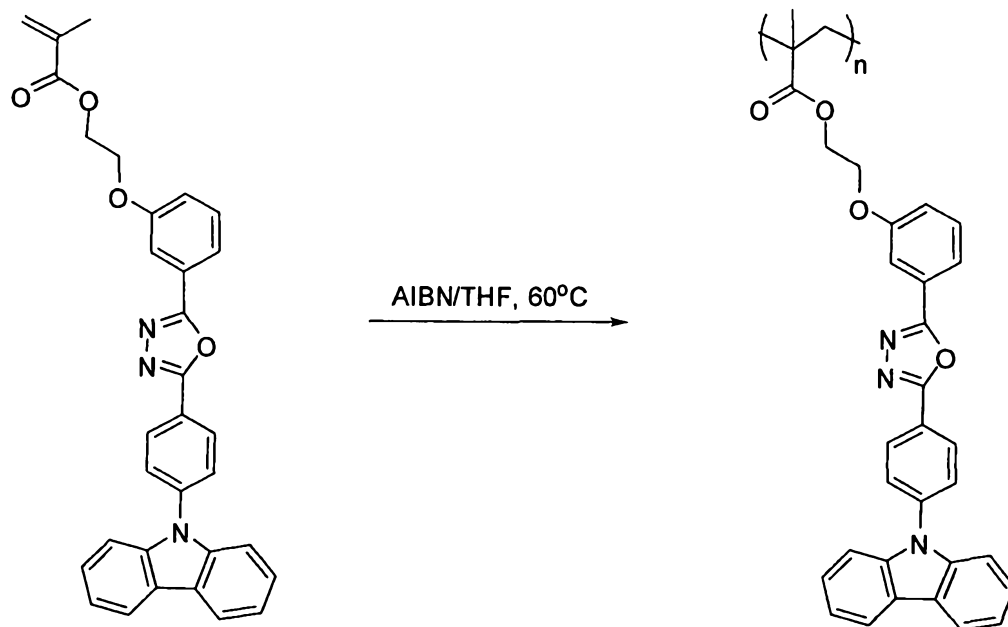


向 3- (5- (3-咪唑 -9-基 苯基) -1,3,4-噁二唑 -2-基) 苯酚 (1.0 g , 2.48 mmol) 以及 雙環 [2,2,1] 庚 -5-烯 -2-基 甲基 -4-甲基 苯磺酸酯 (0.8 g , 2.93 mmol) 在 DMF (20.0 ml) 中的溶液中在室溫下在攪拌下加入 Cs_2CO_3 (1.6 g , 4.91 mmol) 。將反應加熱到 100°C 並且在此溫度下進行 3 h 。停止加熱，然後將反應混合物冷卻到室溫。加入水 (120.0 ml) 。經過濾得到棕色固體產物。該粗產物藉由矽膠柱色譜法使用甲苯 / 乙酸乙酯 (9.5:0.5) 作為洗脫液純化。除去溶劑之後，得到了玻璃狀的固體。將玻璃狀固體溶解到丙酮中並且在攪拌下將丙酮溶液加入甲醇 / 水 (100.0 ml) (75:25) 中，藉由過濾獲得並且收集白色固體。真空乾燥之後，得到 1.07 g (84.9%) 為白色固體的產物。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ) : 8.34 (t, $J=1.2$ Hz, 1 H) , 8.27 (m, 1 Hz) , 8.17 (d, $J=8.0$ Hz, 2 H) , 7.81-7.76 (m, 2 H) , 7.70-7.61 (m, 2 H) , 7.46-7.31 (m, 7 H) , 7.07 (m, 1 H) , 6.19-5.95 (m, 2 H, C=C-H) , 4.10 (dd, $J_1=8.8$ Hz, $J_2=6.0$ Hz, 0.6 H, 0.3 x OCH_2) , 3.92 (t, $J=8.8$ Hz, 0.4 H, 0.2 x OCH_2) , 3.78 (dd, $J_1=8.8$ Hz, $J_2=6.0$ Hz, 0.4 H, 0.2 x OCH_2) , 3.62 (t, $J=8.8$ Hz, 0.6 H,

0.3 x OCH₂) , 3.05 (s, br, 0.4 H) , 2.86 (m, br, 1.6 H) ,
2.57 (m, 1H) , 1.92 (m, 1 H) , 1.50-1.24 (m, 3 H) ,
0.65 (m, 1 H) 。 ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ) :
164.91, 163.81, 163.83, 159.55, 140.62, 138.71, 137.65,
136.88, 136.36, 132.26, 130.83, 130.31, 130.28, 130.21,
130.16, 126.19, 125.85, 125.42, 124.68, 124.63, 123.56,
120.45, 120.37, 119.23, 119.13, 118.84, 118.81, 112.28,
112.23, 109.55, 72.55, 71.75, 49.41, 45.04, 43.86, 43.68,
42.21, 41.58, 38.52, 38.30, 29.60, 28.98 。 [M] ⁺ 對於
C₃₄H₂₇N₃O₂ 計算係 509.2 , 發現係 509.2 。 對 C₃₄H₂₇N₃O₂
計算分析 : C, 80.13; H, 5.35; N, 8.25 。 發現係 C, 80.00;
H, 5.33; N, 8.19 。

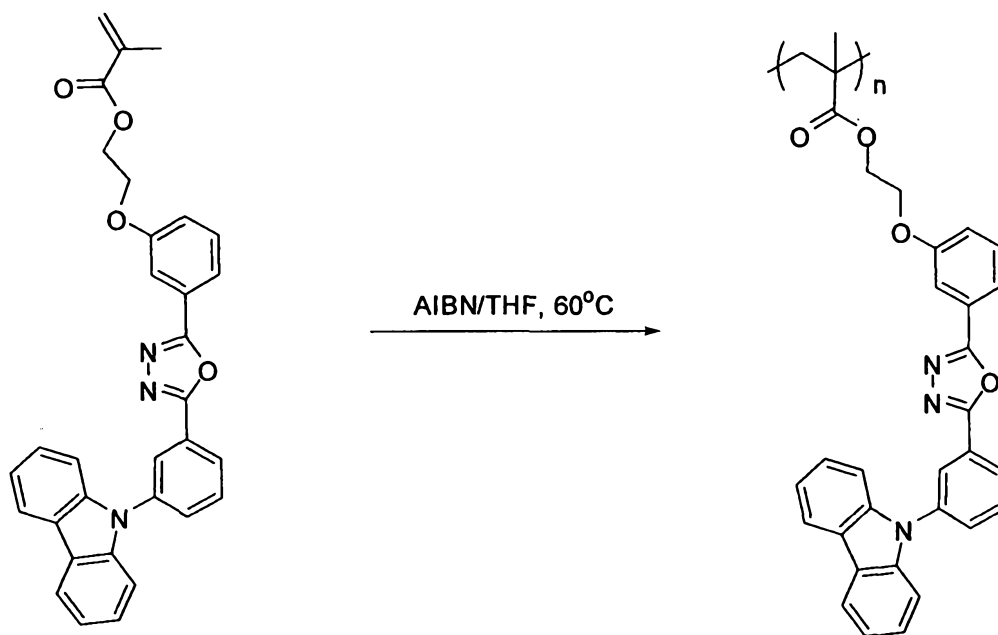
實例 3-合成雙極性均聚物 (參見圖 9-10)

聚 (2- (3- (5- (4-咪唑 -9-基苯基) -1,3,4-噁二唑 -2-
基) 苯氧基) 乙基甲基丙烯酸酯 (“雙極性 - 聚合物 1” (“Ambi-Polymer 1”)) 的合成 :



向一 Schlenk 燒瓶中裝入 2- (3- (5- (4-呋啶 -9-基苯基) - 1,3,4-噁二唑 -2-基) 苯氧基) 乙基甲基丙烯酸酯 (0.5 g , 0.97 mmol) 、 AIBN (2.5 mg , 0.015 mmol) 以及乾 THF (4.0 ml) 。聚合反應的混合物使用氮氣吹掃 (除去氧) ，在氮氣下牢固地密封並且加熱到 60°C 。聚合反應在 60°C 在攪拌下進行 72 h 。冷卻到室溫之後，將聚合物用乙醇進行沉澱。藉由過濾收集白色聚合物沉澱，將其溶解在二氯甲烷中，並且用乙醇再次沉澱。將這種溶解 / 沉澱步驟重複三次以上。收集的聚合物在真空下乾燥。真空乾燥之後，得到 0.47 g (92.2 %) 為白色固體的聚合物。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ) : 8.01 (s, br) , 7.94 (s, br) , 7.43 (m, br) , 7.23 (m, br) , 7.13 (m, br) , 6.89 (m, br) , 4.12 (m, br) , 1.97 (s, br) , 1.00 (m, br) 。 GPC (CHCl₃) : M_w=150000 , M_n=21000 , PDI=7.1 。對 C₃₂H₂₅N₃O₄ 計算分析 : C, 74.55; H, 4.89; N, 8.15 。發現係 : C, 73.64; H, 4.80; N, 7.94 。

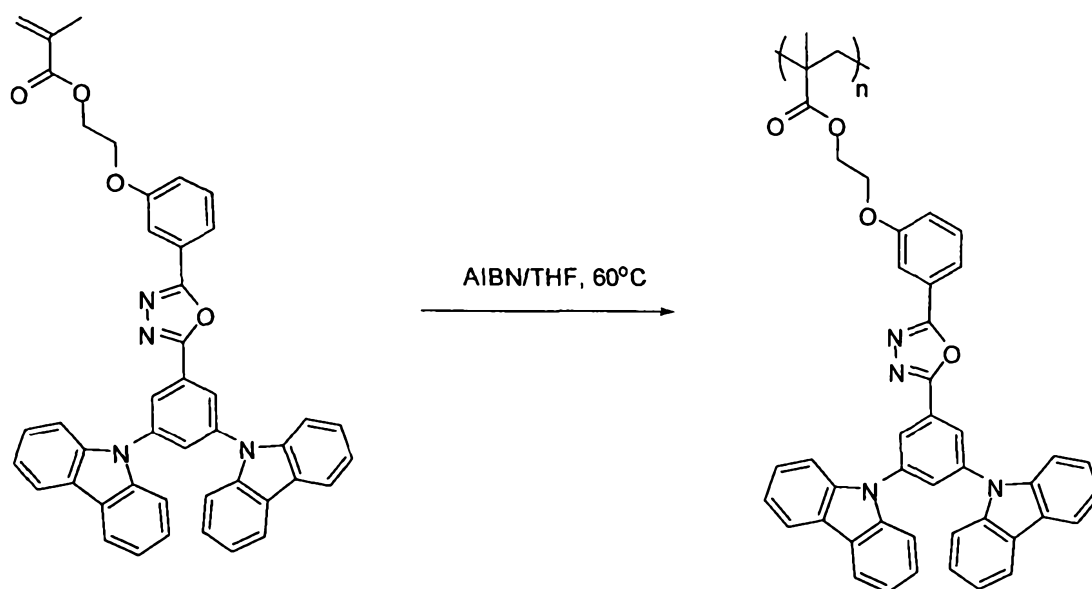
聚 (2- (3- (5- (3-咪唑 -9-基 苯基) -1,3,4-噁二唑 -2-基) 苯氧基) 乙基 甲基 丙烯酸酯 (“雙極性 - 聚合物 2”) 的合成 :



向一 Schlenk 燒瓶中裝入 2- (3- (5- (3-咪唑 -9-基 苯基) -1,3,4-噁二唑 -2-基) 苯氧基) 乙基 甲基 丙烯酸酯 (0.5 g , 0.97 mmol) 、 AIBN (2.5 mg , 0.015 mmol) 以及乾 THF (6.0 ml) 。聚合反應混合物使用氮氣吹掃 (除去氧) ，在氮氣下牢固地密封並且加熱到 60°C 。聚合反應在 60°C 在攪拌下進行 73 h 。冷卻到室溫之後，將聚合物用乙醇進行沉澱。藉由過濾收集白色聚合物沉澱，將其溶解在二氯甲烷中，並且用乙醇再次沉澱。將這種溶解 / 沉澱步驟重複三次以上。收集的聚合物在真空下乾燥。真空乾燥之後，得到 0.46 g (92.0 %) 為白色固體的聚合物。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ) : 8.06 (s, br) , 7.93 (m, br) , 7.44 (s, br) , 7.22 (m, br) , 7.10 (s, br) , 6.81 (m, br) , 4.04 (m, br) , 1.82 (s, br) , 1.00 (m, br) 。 GPC (

CHCl_3) : $M_w=103000$, $M_n=15000$, $\text{PDI}=6.9$ 。 對 $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$ 計算分析 : C, 74.55; H, 4.89; N, 8.15 。 發現係 : C, 73.95; H, 4.72; N, 8.02 。

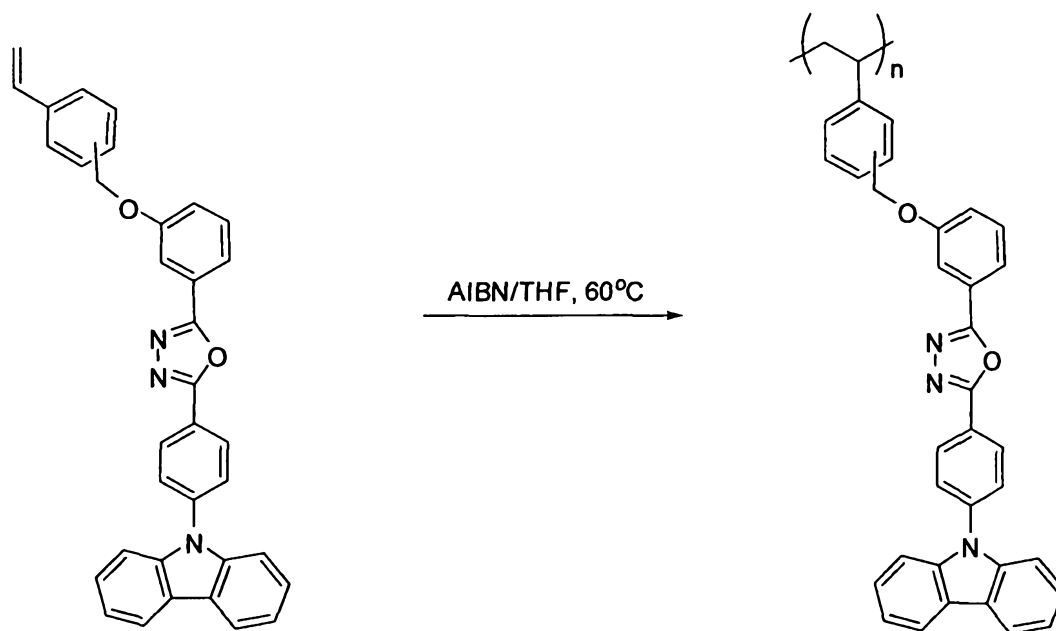
聚 (2- (3- (5- (3,5-二咪唑 -9-基 苯基) -1,3,4-噁二唑 -2-基) 苯氧基) 乙基 甲基 丙烯酸 酯 (“ 雙極性 - 聚合物 3 ”) 的 合成 :



向一 Schlenk 燒瓶中裝入 2- (3- (5- (3,5-二咪唑 -9-基 苯基) -1,3,4-噁二唑 -2-基) 苯氧基) 乙基 甲基 丙烯酸 酯 (0.5 g , 0.73 mmol) 、 AIBN (2.0 mg , 0.012 mmol) 以及 乾 THF (5.0 ml) 。 聚合反應混合物使用氮氣吹掃 (除去氧) ， 在氮氣下牢固地密封並且加熱到 60°C 。 聚合反應在 60°C 在攪拌下進行 72 h 。 冷卻到室溫之後，將聚合物用乙醇進行沉澱。藉由過濾收集白色聚合物沉澱，將其溶解在二氯甲烷中，並且用乙醇再次沉澱。將這種溶解 / 沉澱步驟重複三次以上。收集的聚合物在真空下乾燥。真空乾燥之後，得到 0.46 g (92.0 %) 為白色固體的聚合物。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ) : 8.10 (s, br) , 7.82 (s, br) , 7.62 (s, br) , 7.31 (m, br) , 7.23 (m, br) , 7.17 (s, br) , 7.04 (s, br) , 6.78 (m, br) , 3.90 (m, br) , 1.73 (m, br) , 0.81 (m, br) 。 GPC (CHCl_3) : $M_w=140000$, $M_n=19000$, $\text{PDI}=7.4$ 。 對 $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ 計算分析 : C, 77.63; H, 4.74; N, 8.23 。 發現係 : C, 77.12; H, 4.63; N, 8.16 。

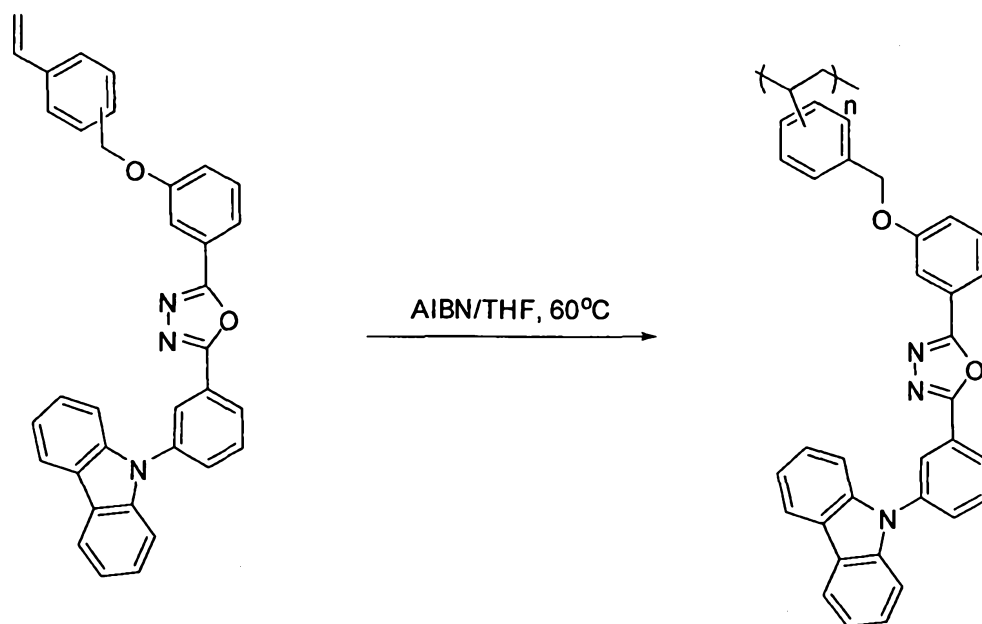
聚 (2- (4-咪唑 -9-基苯基) -5- (3- (4-乙烯基苄氧基) 苯基) -1,3,4-噁二唑 - 2- (4-咪唑 -9-基苯基) -5- (3- (3-乙烯基苄氧基) 苯基) -1,3,4-噁二唑 (1:1) 的合成 :



向 Schlenk 燒瓶中裝入 2- (4-咪唑 -9-基苯基) -5- (3- (4-乙烯基苄氧基) 苯基) -1,3,4-噁二唑 混合有 2- (4-咪唑 -9-基苯基) -5- (3- (3-乙烯基苄氧基) 苯基) -1,3,4-噁二唑 (1:1) (0.5 g , 0.96 mmol) 、 AIBN (3.95 mg , 0.024 mmol) 以及乾 THF (12.0 ml) 。 聚合反應混合物使用氮氣吹掃 (除去氧) , 在氮氣下牢固地密封並且加熱到 60°C 。 聚合反應在 60°C 在攪拌下進行 72 h 。 冷卻到室溫

之後，將聚合物用乙醇進行沉澱。藉由過濾收集白色聚合物沉澱，將其溶解在二氯甲烷中，並且用丙酮再次沉澱。將這種溶解/沉澱（二氯甲烷/丙酮）步驟重複三次以上。收集的聚合物在真空下乾燥。真空乾燥之後，得到 0.23 g（46.0 %）為白色固體的聚合物。 $^1\text{H-NMR}$ （400 MHz, CDCl_3 , δ ）: 8.00（m, br）, 7.45（s, br）, 7.28（m, br）, 7.15（s, br）, 6.85（s, br）, 4.81（m, br）, 2.05 - 1.00（m, br）。GPC（ CHCl_3 ）: $M_w=73000$, $M_n=28000$, PDI=2.6。對 $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ 計算分析: C, 80.90; H, 4.85; N, 8.09。發現係: C, 80.30; H, 4.73; N, 8.10。

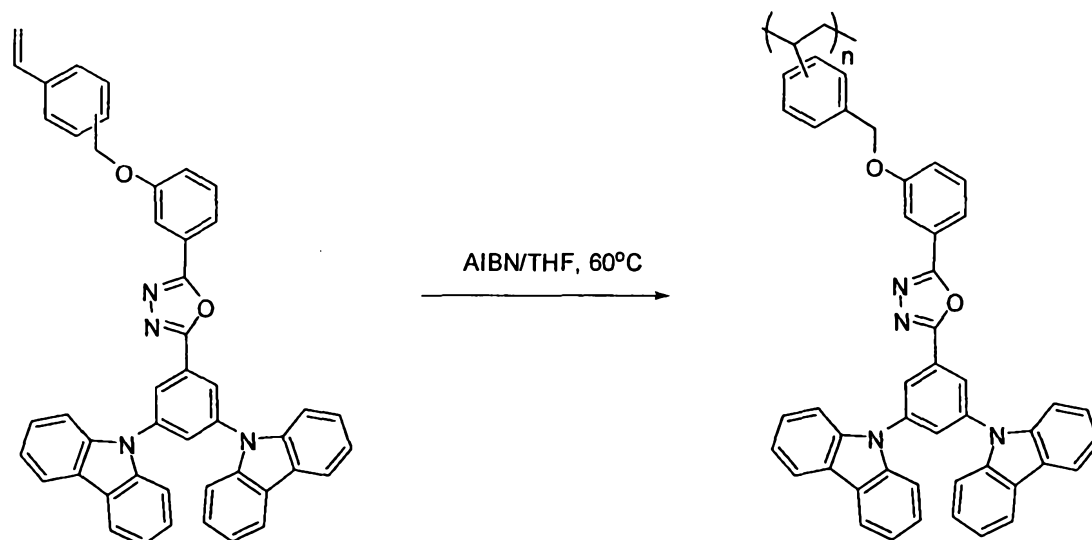
聚（2-（3-咪唑-9-基苯基）-5-（3-（4-乙烯基苄氧基）苯基）-1,3,4-噁二唑 - 2-（3-咪唑-9-基苯基）-5-（3-（3-乙烯基苄氧基）苯基）-1,3,4-噁二唑（1:1）的合成：



向 Schlenk 燒瓶中裝入 2-（3-咪唑-9-基苯基）-5-（3-（4-乙烯基苄氧基）苯基）-1,3,4-噁二唑混合有 2-（3-咪唑-9-基苯基）-5-（3-（3-乙烯基苄氧基）苯基）-1,3,4-噁二唑

(1:1) (0.5 g , 0.96 mmol) 、 AIBN (3.95 mg , 0.024 mmol) 以及乾 THF (7.0 ml) 。聚合反應混合物使用氮氣吹掃 (除去氧) ，在氮氣下牢固地密封並且加熱到 60°C 。聚合反應在 60°C 下在攪拌下進行 7 天。冷卻到室溫之後，將混合物用丙酮沉澱。藉由過濾收集白色聚合物沉澱，將其溶解在二氯甲烷中，並且用丙酮再次沉澱。將這種溶解 / 沉澱步驟重複三次以上。收集的聚合物在真空下乾燥。真空乾燥之後，得到 0.44 g (88.0 %) 為白色固體的聚合物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ) : 8.09 (s, br) , 7.96 (s, br) , 7.46 (m, br) , 7.25 (m, br) , 7.14 (s, br) , 7.03 (m, br) , 6.81 (m, br) , 6.42 (m, br) , 4.71 (m, br) , 2.00-1.00 (m, br) 。 GPC (CHCl_3) : $M_w=81000$, $M_n=21000$, $\text{PDI}=4.0$ 。對 $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ 計算分析 : C, 80.90; H, 4.85; N, 8.09 。發現係 : C, 80.66; H, 4.76; N, 8.06 。

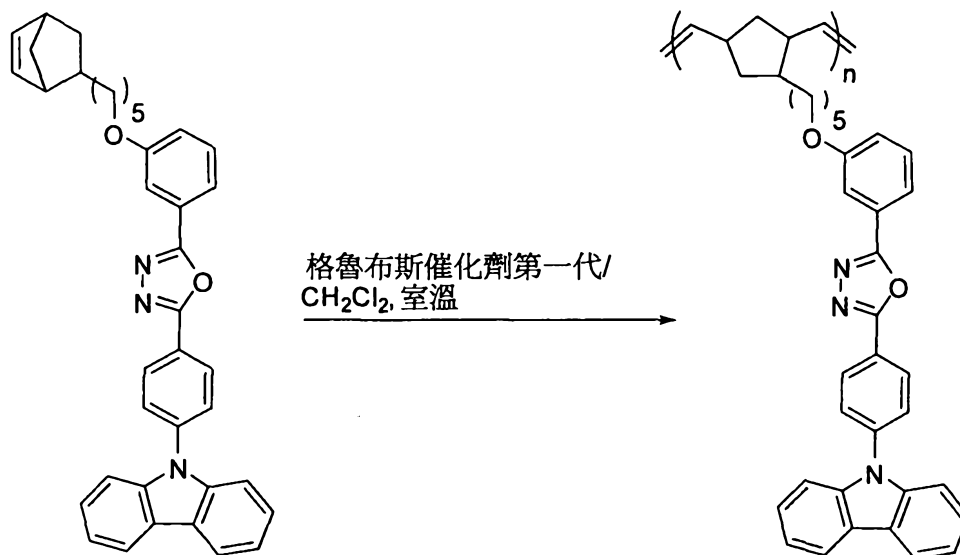
聚 (2- (3,5-二吡啶 -9-基苯基) -5- (3- (4-乙炔基苄氧基) 苯基) -1,3,4-噁二唑 - 2- (3,5-二吡啶 -9-基苯基) -5- (3- (3-乙炔基苄氧基) 苯基) -1,3,4-噁二唑 (1:1) 的合成 :



向 Schlenk 燒瓶中裝入 2- (3,5-二咪唑 -9-基苯基) -5- (3- (4-乙炔基苄氧基) 苯基) -1,3,4-噁二唑混合有 2- (3,5-二咪唑 -9-基苯基) -5- (3- (3-乙炔基苄氧基) 苯基) -1,3,4-噁二唑 (1:1) (0.5 g , 0.73 mmol) 、 AIBN (3.0 mg , 0.018 mmol) 以及乾 THF (7.0 ml) 。聚合反應混合物使用氮氣吹掃 (除去氧) ，在氮氣下牢固地密封並且加熱到 60°C 。將聚合反應在 60°C 下在攪拌下進行 7 天。冷卻到室溫之後，將混合物用丙酮沉澱。藉由過濾收集白色聚合物沉澱，將其溶解在二氯甲烷中，並且用丙酮再次沉澱。將這種溶解 / 沉澱步驟重複三次以上。收集的聚合物在真空下乾燥。真空乾燥之後，得到 0.42 g (84.0 %) 為白色固體的聚合物。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ) : 8.10 (s, br) , 7.86 (s, br) , 7.67 (s, br) , 7.35 (s, br) , 7.21 (m, br) , 7.08-6.60 (m, br) , 6.30 (m, br) , 4.62 (m, br) , 2.00-1.00 (m, br) 。 GPC (CHCl₃) : M_w=68000 , M_n=17000 , PDI=4.0 。對 C₄₇H₃₂N₄O₂ 計算分析 : C, 82.44; H, 4.71; N, 8.19 。發現係 : C, 82.29; H, 4.63; N,

8.19。

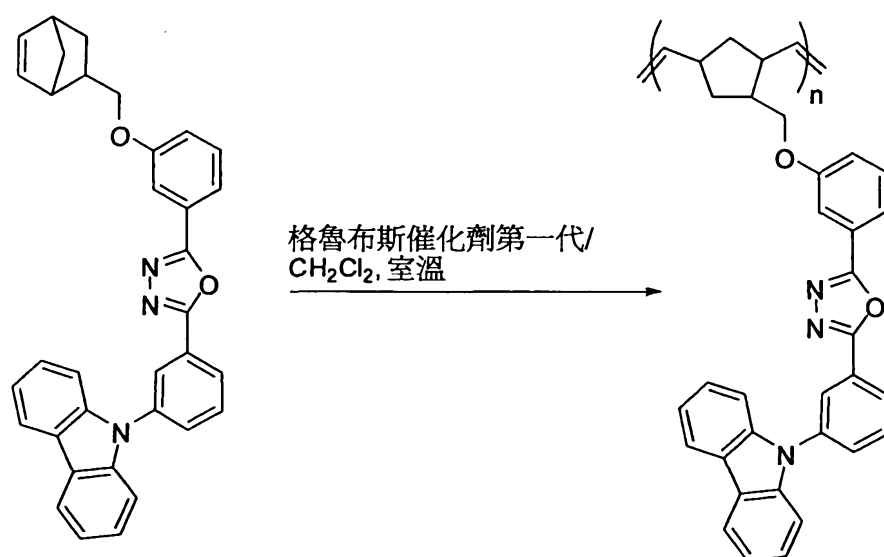
聚（2-（4-咪唑-9-基苯基）-5-（3-（5-（雙環〔2,2,1〕庚-5-烯-2-基）戊氧基）苯基）-1,3,4-噁二唑）的合成：



向二氯甲烷（8.0 ml）中的 2-（4-咪唑-9-基苯基）-5-（3-（5-（雙環〔2,2,1〕庚-5-烯-2-基）戊氧基）苯基）-1,3,4-噁二唑（0.5 g，0.883 mmol）溶液中在室溫下並且在攪拌下在手套箱中加入在二氯甲烷（1.0 ml）中的格魯布斯催化劑第一代（7.2 mg，0.0088 mmol）。聚合反應在室溫下進行 22 h。將聚合反應混合物從手套箱中取出。在攪拌下加入乙基乙烯基醚（2.0 ml）。攪拌 60 min 之後，將聚合物使用乙醇（100.0 ml）沉澱。藉由過濾收集灰白色聚合物沉澱，將其溶解在二氯甲烷中，並且用乙醇再次沉澱。將這種溶解/沉澱步驟重複兩次以上。最終收集的聚合物在真空下乾燥。真空乾燥之後，得到 0.41 g（82.0%）為灰白色固體的聚合物。¹H-NMR（400 MHz, CDCl₃, δ）：8.28（s, br），8.08（m, br），7.68（m, br），7.38（m, br），7.28（m, br），7.02（m, br），5.26（m, br），

3.96 (m, br), 2.87 (m, br), 2.72 (m, br), 2.51 (m, br), 2.37 (m, br), 1.85 (m, br), 1.75 (m, br), 1.41 (m, br), 1.26 (m, br), 1.12 (m, br)。GPC (CHCl₃) : M_w=150000, M_n=52000, PDI=2.9。對 C₃₈H₃₅N₃O₂ 計算分析 : C, 80.68; H, 6.24; N, 7.43。發現係 : C, 79.87; H, 6.16; N, 7.30。

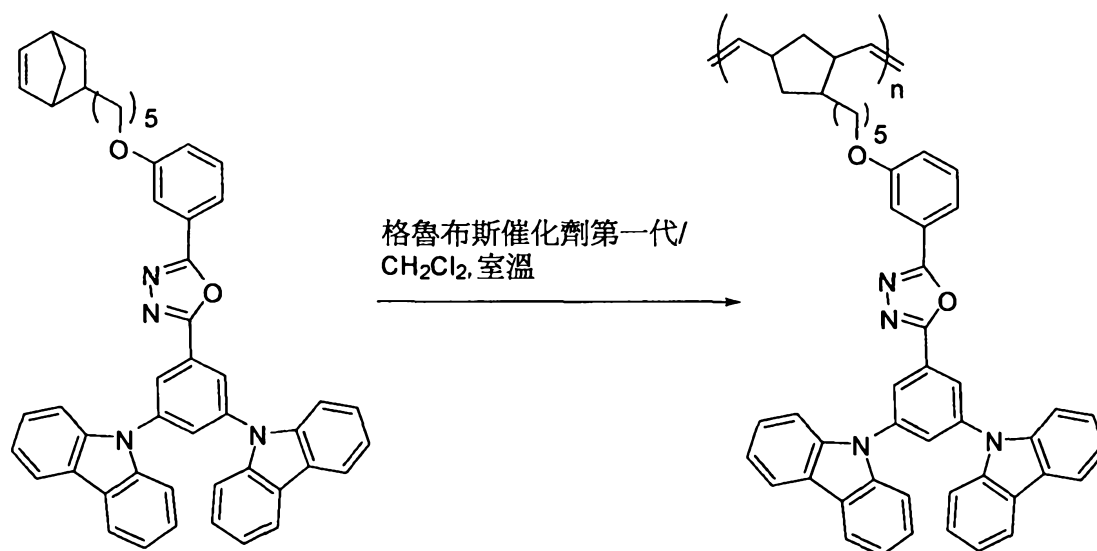
聚 (2- (3-咪唑 -9-基 苯基) -5- (3- (5- (雙環 [2,2,1] 庚 -5-烯 -2-基 甲氧基) 苯基) -1,3,4-噁二唑) 的 合 成 :



向二氯甲烷 (9.0 ml) 中的 2- (3-咪唑 -9-基 苯基) -5- (3- (5- (雙環 [2,2,1] 庚 -5-烯 -2-基 甲氧基) 苯基) -1,3,4-噁二唑) (0.5 g, 0.981 mmol) 溶液中在室溫下並且在攪拌下在手套箱中加入在二氯甲烷 (1.0 ml) 中的格魯布斯催化劑第一代 (8.05 mg, 0.0098 mmol) 。聚合反應在室溫下進行 22 h 。將聚合反應混合物從手套箱中取出。在攪拌下加入乙基乙烯基醚 (2.0 ml) 。攪拌 30 min 之後，將聚合物使用乙醇進行沉澱。藉由過濾收集灰白色聚合物沉澱，將其溶解在二氯甲烷中，並且用乙醇再次沉澱。將這種

溶解/沉澱步驟重複兩次以上。最終收集的聚合物在真空下乾燥。真空乾燥之後，得到 0.38 g (76.0 %) 為灰白色固體的聚合物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.26 (s, br), 8.08 (s, br), 7.66 (s, br), 7.57 (m, br), 7.36 (s, br), 7.26 (s, br), 6.96 (m, br), 5.34 (m, br), 3.74 (m, br), 2.65 (m, br), 2.42 (m, br), 1.90 (m, br), 1.20 (m, br)。GPC (CHCl_3): $M_w=190000$, $M_n=73000$, PDI=2.6。對 $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$ 計算分析: C, 80.13; H, 5.34; N, 8.11。發現係: C, 79.55; H, 5.22; N, 8.11。

聚(2-(3,5-二咪唑-9-基苯基)-5-(3-(5-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基)戊氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑)的合成:

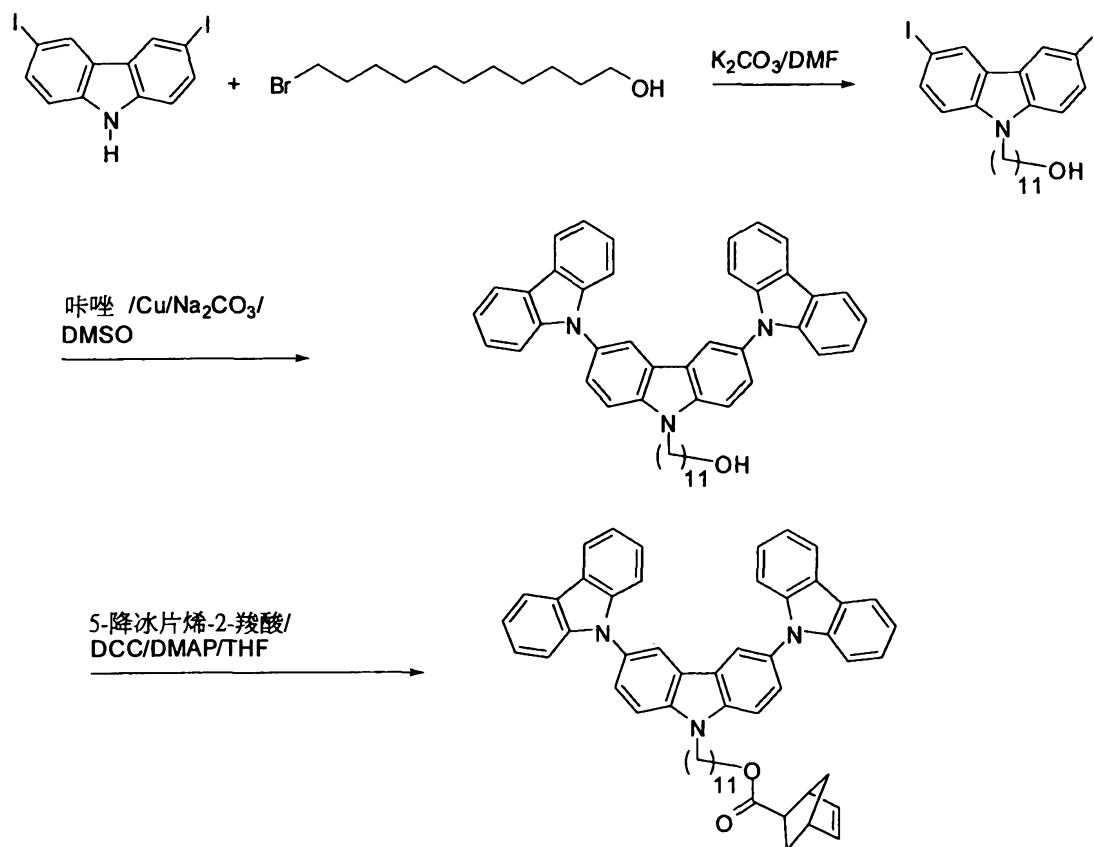


向二氯甲烷 (6.0 ml) 中的 2-(3,5-二咪唑-9-基苯基)-5-(3-(5-(雙環[2,2,1]庚-5-烯-2-基)戊氧基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (0.5 g, 0.684 mmol) 溶液中在室溫下並且在攪拌下在手套箱中加入在二氯甲烷 (1.0 ml) 中的格魯布斯催化劑第一代 (5.6 mg, 0.0068 mmol)。聚合反應在

室溫下進行 22 h。將聚合反應混合物從手套箱中取出。在攪拌下加入乙基乙氧基醚 (2.0 ml)。攪拌 30 min 之後，將聚合物使用乙醇進行沉澱。藉由過濾收集灰白色聚合物沉澱，將其溶解在二氯甲烷中，並且用乙醇再次沉澱。將這種溶解 / 沉澱步驟重複兩次以上。最終收集的聚合物在真空下乾燥。真空乾燥之後，得到 0.38 g (76.0%) 為灰白色固體的聚合物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ) : 8.39 (s, br) , 8.07 (s, br) , 7.91 (s, br) , 7.53 (d, br) , 7.39 (s, br) , 7.25 (s, br) , 6.94 (m, br) , 5.21 (m, br) , 3.87 (m, br) , 2.85 (m, br) , 2.69 (m, br) , 2.47 (m, br) , 2.32 (m, br) , 1.80 (m, br) , 1.66 (m, br) , 1.25 (m, br) , 1.06 (m, br) 。 GPC (CHCl_3) : $M_w=160000$, $M_n=61000$, $\text{PDI}=2.6$ 。對 $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$ 計算分析 : C, 82.16; H, 5.79; N, 7.67。發現係 : C, 81.17; H, 5.74; N, 7.58。

實例 4-類型 (IV) 的雙極性共聚物的合成

聚 [11- (6- (9H-吡啶 -9-基) -9H-3,9'-二吡啶 -9-基) 十一烷基二環 [2.2.1] 庚 -5-烯 -2-羧酸酯] 的合成



步驟 1：11-（3,6-二碘-9H-咔唑-9-基）十一烷-1-醇：
 向 3,6-二碘咔唑（10.0 g，23.87 mmol）和 11-溴-1-十一
 烷醇（7.0 g，27.87 mmol）在 DMF（100.0 ml）中的一溶
 液中加入 K_2CO_3 （32.0 g，231.33 mmol）。該反應在室溫
 下進行 24 h。加入水（300 ml）。過濾該沉澱物。將該粗
 產物藉由矽膠柱用己烷/乙酸乙酯（7:3）作為溶劑進行純
 化。得到 12.4 g（87.9 %）為白色固體的純產物。 1H -
 NMR（ $CDCl_3$ ，TMS，500 MHz）： δ 堯 = 8.32（d，2
 Harom， $J=1.5$ Hz），7.71（dd，2 Harom， $J_1=1.5$ Hz， $J_2=8.5$
 Hz），7.16（dd，2 Harom， $J_1=1.5$ Hz， $J_2=8.5$ Hz），4.21（
 t，2 H， NCH_2 ），3.64（m，2 H， OCH_2 ），3.41（t，1 H，OH
 ），1.81（m，4 H，2 x CH_2 ），1.54（m，4 H，2 x CH_2 ），
 1.30（m，10 H，5 x CH_2 ）ppm。

步驟 2：11-（6-（9H-咪唑-9-基）-9H-3,9'-二咪唑-9-基）十一烷-1-醇：向 11-（3,6-二碘-9H-咪唑-9-基）十一烷-1-醇（8.0 g，13.6 mmol）、咪唑（6.8 g，40.7 mmol）在 DMSO（50.0 ml）的一溶液中加入 Cu（10.0 g，157.38 mmol）和 Na_2CO_3 （30.0 g，283.05 mmol）。將反應在 180°C 下攪拌 12 h。將不可溶的無機鹽藉由過濾除去並且用 THF 洗滌。除去 THF 後，加入水（250.0 ml）。藉由過濾收集該沉澱物並藉由矽膠柱使用甲苯/乙酸乙酯（7:3）作為溶劑進行純化。得到 8.1 g（91.0%）為白色固體的產物。 ^1H （300MHz, CDCl_3 ）： δ 8.13-8.24（m, 5H），7.63-7.71（m, 4H），7.22-7.43（m, 13H），4.49（t, $J=6.98$ Hz, 2H），3.62（t, $J=6.34$ Hz, 2H），2.05（p, $J=7.28$ Hz, 2H），1.23-1.77（m, 18H），1.18（s, 1H）。 ^{13}C { ^1H }（75MHz, CDCl_3 ）： δ 142.09, 140.42, 129.54, 126.19, 126.08, 123.62, 123.35, 123.33, 120.51, 120.07, 119.85, 110.34, 109.97, 63.31, 43.94, 33.02, 29.82, 29.79, 29.71, 29.66, 29.43, 27.66, 25.98。EI-MS（ m/z ）： M^+ 對於 $\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}$ 計算係 667.36，發現係 667.4。元素分析，對於 $\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}$ 計算係 C, 84.52; H, 6.79; N, 6.29。發現係：C, 84.37; H, 6.74; N, 6.29。

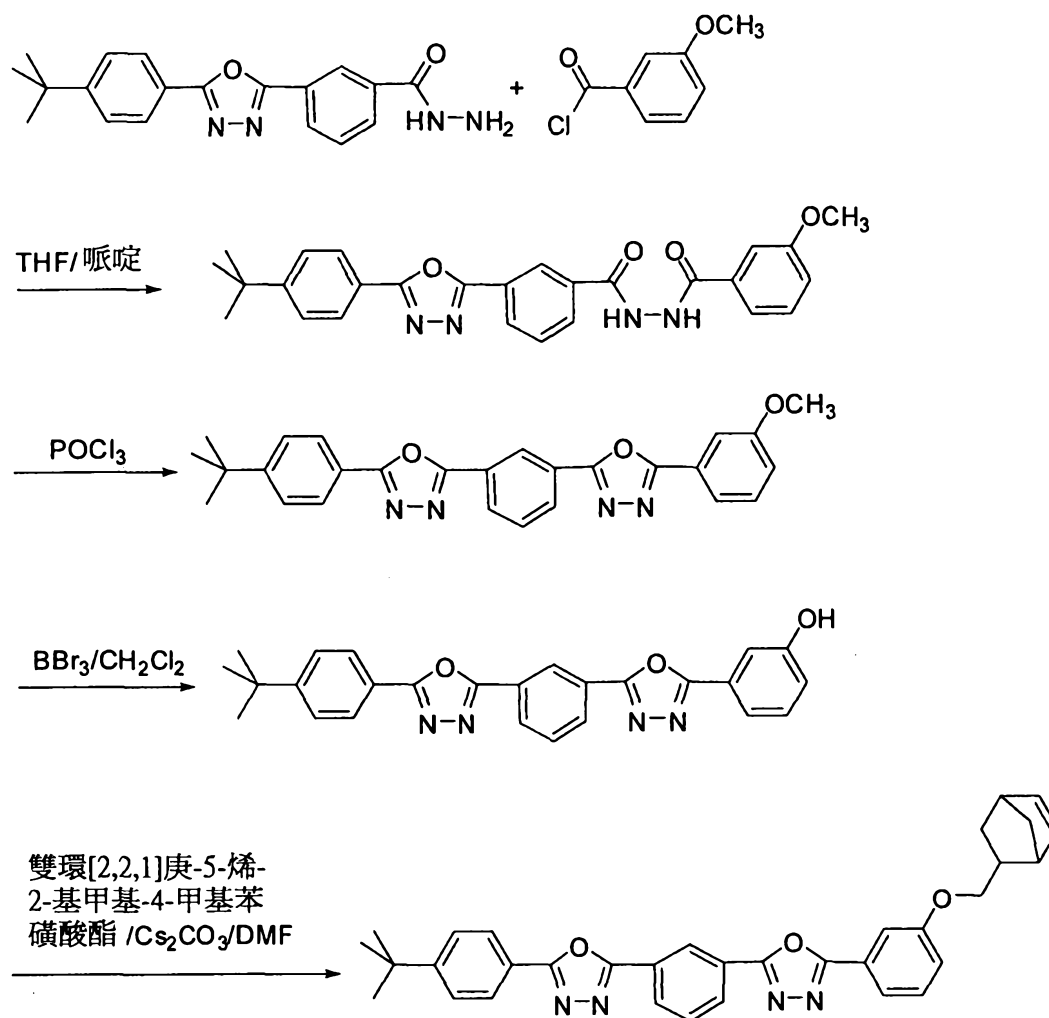
步驟 3：11-（6-（9H-咪唑-9-基）-9H-3,9'-二咪唑-9-基）十一烷基二環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-羧酸酯的合成：將步驟 2 中製備的純化的產物（0.501g，0.75 mmol）、5-降冰片烯-2-羧酸（0.235g，1.70 mmol）和 10mL 的乾 THF

合併在一圓底燒瓶內（在攪拌下），並在冰浴中冷卻 20 分鐘。稱量（在稱量紙上）DCC（0.17g，0.82 mmol）和 DMAP（0.02g，0.16 mmol）並加至該反應燒瓶中。隨後將該燒瓶從冰浴中取出並允許加熱至室溫。該反應繼續過夜進行 18 小時。第二天，TLC 顯示存在起始材料，因此，向該反應瓶內加入更多的 DCC（0.10g，0.48 mmol）。4 小時之後，TLC 仍顯示存在起始材料。向該燒瓶中加入另外的 5-降冰片烯-2-羧酸（0.02g，0.14 mmol）和 DCC（0.04g，0.19 mmol）並且允許該反應過夜繼續進行 18 小時。第二天，TLC 仍顯示存在起始材料，因此停止該反應。過濾該反應物以除去不可溶的 DCC 副產物並且將該濾液旋轉蒸發以給出白色沉澱物。將該沉澱物用甲醇從丙酮中重結晶（2 次）但該起始材料雜質仍有（如 TLC 所觀察到的）。用柱色譜法（矽膠、己烷：乙酸乙酯=8:2）來純化該產物接著用甲醇從丙酮中重結晶並且真空乾燥過夜。溶劑污染（如 ^1H NMR 觀察到的）要求用甲醇從二氯甲烷中另外的重結晶。該純化的產物藉由真空過濾收集並在一真空乾燥箱內於 60°C 下乾燥過夜（16 小時）以給出一白色粉末（0.42g，71.2%）。

^1H （300MHz， CDCl_3 ）： δ 1.22-1.69（m，18H），1.83-1.96（m，1H），2.05（p， $J=7.4$ Hz，2H），2.17-2.25（m，1H），2.86-2.98（m，1H），3.03（s，1H），3.19（s，1H），5.88-5.94（m，1H），6.07-6.22（m，1H），7.16-7.50（m，13H），7.66（m，4H），8.13-8.24（m，5H）。 ^{13}C { ^1H }（

75MHz, CDCl_3) : δ 175.11, 142.10, 138.29, 137.99, 132.59, 129.53, 126.20, 126.08, 126.06, 123.35, 123.33, 120.54, 120.52, 119.85, 110.34, 109.94, 64.55, 49.86, 45.96, 43.60, 42.77, 29.80, 29.76, 29.74, 29.48, 29.46, 29.44, 29.40, 28.91, 27.69, 26.19。EI-MS (m/z) : M^+ 對於 $\text{C}_{55}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{O}_2$ 計算係 787.41, 發現係 787.4。元素分析, 對於 $\text{C}_{55}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{O}_2$, 計算係 : C, 83.83; H, 6.78; N, 5.33。發現係 : C, 83.70; H, 6.72; N, 5.28。

二噁二唑單體 2-(3-(二環[2,2,1]庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(3-(5-(4-三級丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑的合成: 以下合成以及包括連接到降冰片烯基基團上的噁二唑基團的類似單體的類似合成已經在之前在 2008 年 12 月 19 日提交的 PCT 申請序號 PCT/EP/2008 068119 中進行了報告, 該申請的揭露內容藉由引用以其全文結合在此。



步驟 1：3-（5-（4-三級丁基苯基）-1,3,4-噁二唑-2-基）-N'-（3-甲氧基苯甲醯基）苯並醯肼：向 3-（5-（4-三級丁基苯基）-1,3,4-噁二唑-2-基）苯並醯肼（1.5 g，4.46 mmol）在乾的四氫呋喃（50.0 ml）以及 DMF（5.0 ml）中的溶液中在室溫下在氮氣下緩慢加入 3-甲氧基苯甲醯氯（0.8 g，4.69 mmol）。在加入 3-甲氧基苯甲醯氯的過程中，出現了白色固體。將反應混合物在室溫下攪拌 21 小時並且然後加入吡啶（10.0 ml）並且再攪拌另一小時。然後向該反應混合物中加入水（300.0 ml）。藉由過濾收集白色固體並且在真空下乾燥過夜並且提供了 1.9 g（

90.4%) 的產率。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ) : 10.83 (s, br, 1 H, NH), 10.64 (s, br, NH), 8.66 (s, 1 H), 8.34 (d, 1 H, J=7.6 Hz), 8.17 (d, 1 H, J=7.6 Hz), 8.07 (d, 2 H, J=8.0 Hz), 7.80 (t, 1 H, J=7.6 Hz), 7.65 (d, 2 H, J=8.0 Hz), 7.54-7.43 (m, 3 H), 7.17 (d, 1 H, J=8.0 Hz), 3.83 (s, 3 H, OCH₃), 1.33 (s, 9 H, 3 x CH₃) ppm。

步驟 2：2-(4-三級丁基苯基)-5-(3-(5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑：將 3-(5-(4-三級丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)-N'-(3-甲氧基-苯甲醯基)苯並噁肼加入 POCl₃ (15.0 ml) 中。將該反應加熱至 90°C 並在該溫度下保持 4 小時。冷卻到室溫後，將該反應混合物緩慢滴入冰水 (300.0 ml) 中。藉由過濾收集所形成的白色固體。將粗產物乾燥並且藉由矽膠柱用比例為 (9:1) 的二氯甲烷/乙酸乙酯作為洗脫液純化。除去溶劑之後，以 1.18 g (70.2%) 的產率獲得了白色固體產物。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.86 (t, 1 H, J=1.6 Hz), 8.34 (dt, 2 H, J₁=7.6 Hz, J₂=1.6 Hz), 8.11 (d, 2 H, J=8.4 Hz), 7.73 (m, 3 H), 7.57 (d, 2 H, J=8.4 Hz), 7.47 (t, 1 H, J=7.6 Hz), 7.32 (dd, 1 H, J₁=7.6 Hz, J₂=1.6 Hz), 3.93 (s, 3 H, OCH₃), 1.39 (s, 9 H, 3 x CH₃) ppm。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 165.11, 164.94, 163.62, 163.34, 159.95, 155.64, 130.26, 129.97, 129.74, 126.89, 126.10, 125.10, 124.92, 124.90,

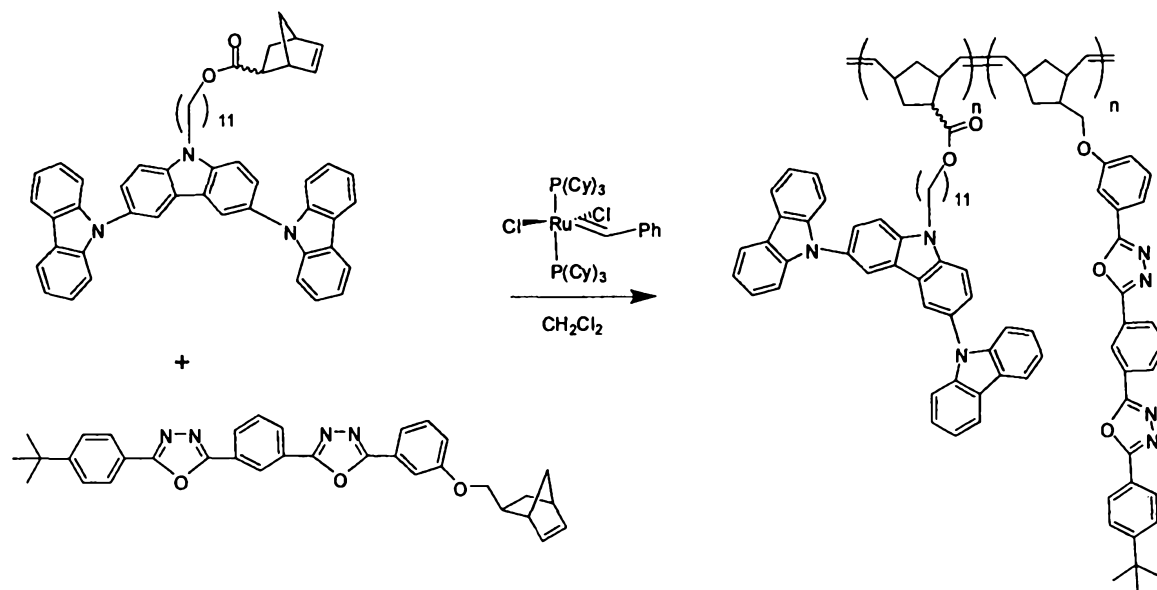
124.65, 120.70, 119.42, 118.42, 111.60, 55.56, 35.10, 31.08 ppm。MS-EI (m/z) : [M]⁺ 對於 C₂₈H₂₄N₄O₄ 計算係 452.2, 發現係 452.2。

步驟 3: 3-(5-(3-(5-(4-三級丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (YZ-I-269) : 向 2-(4-三級丁基苯基)-5-(3-(5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑 (1.0 g, 2.21 mmol) 在二氯甲烷 (30.0 ml) 中的溶液中在 -78°C (乾冰/丙酮) 下在氮氣下滴加 BBr₃ (16.0 ml, 1 M 在二氯甲烷中)。加入 BBr₃ 溶液之後, 將反應升高到室溫並且在室溫下保持 7 小時。將反應混合物傾倒入冰水 (150.0 ml) 中。二氯甲烷在減壓下蒸發。藉由過濾收集白色固體。真空乾燥之後, 以 0.98 g (100%) 的產率獲得了白色固體產物。δ: 10.02 (s, 1 H), 8.68 (s, 1 H), 8.31 (m, 2 H), 8.07 (d, 2 H, J=8.4 Hz), 7.86 (t, 1 H, J=8.0 Hz), 7.63 (d, 2 H, J=8.4 Hz), 7.58 (d, 1 H, J=7.6 Hz), 7.53 (s, 1 H), 7.42 (t, 1 H, J=7.6 Hz), 7.03 (dd, 1 H, J₁=7.6 Hz, J₂=1.6 Hz), 1.32 (s, 9 H, 3 x CH₃) ppm。

步驟 4: 2-(3-(二環 [2,2,1] 庚-5-烯-2-基甲氧基)苯基)-5-(3-(5-(4-三級丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑的合成: 向 3-(5-(3-(5-(4-三級丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯酚 (0.92 g, 2.10 mmol) 以及二環 [2,2,1] 庚-5-烯-2-基甲基 4-甲基苯磺酸酯 (1.6 g, 5.75 mmol) 在 DMF

(45.0 ml) 中的溶液中在室溫下在氮氣中加入 Cs_2CO_3 (4.5 g , 13.81 mmol) 。該反應在 100°C 下進行 2 小時。冷卻到室溫之後，向反應混合物中加入水 (100.0 ml) 。藉由過濾收集棕色固體沉澱並且用甲醇洗滌並且然後在真空下乾燥。將粗產物藉由矽膠柱用二氯甲烷 / 乙酸乙酯 (9.3:0.7) 作為溶劑純化。除去溶劑之後，藉由從二氯甲烷 / 甲醇中重結晶以 0.97 g (85.1%) 的產率獲得了純的白色產物。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.86 (m, 1 H) , 8.34 (dd, 2 H, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=1.6$ Hz) , 8.11 (d, 2 H, $J=8.4$ Hz) , 7.73 (m, 2 H) , 7.67 (m, 1 H) , 7.58 (d, 2 H, $J=8.4$ Hz) , 7.45 (m, 1 H) , 7.12 (m, 1 H) , 6.22-5.99 (m, 2 H, C=C-H, 內和外) , 4.17 - 3.64 (m, 2 H, OCH_2 , 內和外) , 3.09 (s, br) , 2.91 (m, br) , 2.61 (m, br) , 1.95 (m) , 1.52 (m) , 1.39 (s, 9 H, 3 x CH_3) , 1.40 - 1.23 (m) , 0.68 (m) ppm 。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 165.14, 163.65, 163.38, 159.57, 155.67, 137.68, 136.90, 136.38, 132.29, 130.26, 129.99, 129.77, 129.71, 126.92, 126.13, 125.13, 124.98, 124.94, 124.61, 120.73, 119.31, 119.22, 118.90, 112.29, 72.57, 71.78, 49.42, 45.06, 43.87, 43.69, 42.23, 41.60, 38.54, 38.32, 35.12, 31.10, 29.62, 28.99 ppm 。 MS (m/z) : [M+1] $^+$ 對於 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3$ 計算係 545.3 , 發現係 545.2 。對 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3$ 計算分析 : C, 74.98; H, 5.92; N, 10.29 。發現係 : C, 74.77; H, 6.02; N, 10.27 。

降冰片烯基三咪唑以及降冰片烯基二噁二唑單體的共聚反應以形成類別 (IV) 的共聚物



將 2- (3- (二環 [2,2,1] 庚 -5- 烯 -2- 基 甲 氧 基) 苯 基) -5- (3- (5- (4- 三 級 丁 基 苯 基) -1,3,4- 噁 二 唑 -2- 基) 苯 基) -1,3,4- 噁 二 唑 單 體 (0.201 g , 0.37 mmol) 以 及 11- (6- (9H- 咪 唑 -9- 基) -9H-3,9'- 二 咪 唑 -9- 基) 十 一 烷 基 二 環 [2.2.1] 庚 -5- 烯 -2- 羧 酸 酯 (0.288 g , 0.37 mmol) 稱 重 加 入 一 大 瓶 中 。 稱 量 格 魯 布 斯 第 一 代 催 化 劑 (0.0076 g , 9.2×10^{-3} mmol) 裝 進 單 獨 的 小 瓶 內 。 將 該 大 瓶 和 小 瓶 都 放 入 一 手 套 箱 中 。 將 6.0 mL 乾 CH_2Cl_2 加 入 含 有 該 等 單 體 的 大 瓶 中 。 將 1.0 mL 的 乾 CH_2Cl_2 加 入 含 有 格 魯 布 斯 第 一 代 催 化 劑 的 小 瓶 中 並 且 將 溶 液 迅 速 加 入 該 單 體 溶 液 中 。 將 另 外 的 1.0 mL 的 CH_2Cl_2 加 入 催 化 劑 小 瓶 (用 於 洗 滌) 中 並 且 將 溶 液 轉 移 到 單 體 大 瓶 中 。 允 許 該 聚 合 反 應 繼 續 過 夜 進 行 20 小 時 。 將 反 應 混 合 物 濃 縮 (在 真 空 中) 並 且 用 3.0 mL 乙 基 乙 烯 基 醚 淬 滅 (在 手 套 箱 之 外) , 然 後 轉 移 至 (逐 滴

) 40.0 mL 的甲醇中來沉澱該聚合物。然後將該聚合物真空過濾並且用最小量 (< 3.0 mL) 的 CH_2Cl_2 重新溶解。然後將該溶液加入 (逐滴) 30.0 mL 甲醇中來沉澱聚合物。分離、溶解並且真空過濾聚合物的程式再重複三次重複過程以便純化聚合物。將最終產物在真空下乾燥以給出一白色/灰白色粉末 (0.261g, 53.4%)。 ^1H (300MHz, CDCl_3) : δ 8.66-8.83 (br, 1H), 7.94-8.29 (br, 6H), 7.44-7.74 (br, 6H), 6.91-7.44 (br, 13H), 5.08-5.47 (br, 2H), 4.24-4.51 (br, 2H), 3.67-4.08 (br, 4H), 1.82-3.23 (br, 7H), 1.00-1.82 (br, 27H)。元素分析計算 C, 79.41; H, 6.35; N, 7.81。發現係 : C, 78.74; H, 6.43; N, 7.24。凝膠滲透色譜法 (THF) : $M_w=261,000$; $M_n=68,000$; $\text{PDI}=3.813$ 。

實例 5-包括雙極性單體均聚物的 OLED 裝置

, 多層 OLED 裝置係如以下概括描述的使用在此所描述的雙極性均聚物的溶液以及一種已知的單體磷光銻錯合物製備以形成 OLED 裝置的發射層 (如以下進一步所描述) 而製備的。

在使用類別 (I)、(II) 或 (III) 的雙極性均聚物的實例中, 35 nm 厚的聚-TPD-F 的電洞注入以及電洞傳輸層典型地藉由旋塗到一預清洗過的 ITO 基片上、然後將這一電洞傳輸層進行光交聯而形成的。在交聯的電洞傳輸層上, 將在此描述的雙極性聚合物中其中一種的 40 nm 厚的

發射層使用 10 wt% 的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 進行摻雜並且藉由旋塗進行塗覆。然後，將發射層用 BCP 的 40 nm 厚的層藉由熱致蒸發來封蓋，BCP 用作電洞阻擋和電子傳輸層。最後，將 2.5 nm 的 LiF 作為電子注入層以及 200 nm-厚的鋁陰極真空沉積到 BCP 的頂部上。

對於該電洞傳輸層，將 10 mg 的聚-TPD-F 溶解在 1.0 ml 蒸餾並脫氣的甲苯中。對於發射層，將雙極性甲基丙烯酸酯均聚物聚(2-(3-(5-(4-咪唑-9-基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯氧基)甲基丙烯酸乙酯)，即，“雙極性聚合物 1”；聚(2-(3-(5-(3-咪唑-9-基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯氧基)乙基甲基丙烯酸酯)，即，“雙極性聚合物 2”；以及聚(2-(3-(5-(3,5-二咪唑-9-基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基)苯氧基)乙基甲基丙烯酸酯)，即，“雙極性聚合物 3”這三種單獨的溶液藉由將 9.4 mg 的聚合物以及 0.6 mg 的面式-三(2-苯基吡啶-N,C2')合銻 [$\text{Ir}(\text{ppy})_3$] 溶解在 1.0 ml 的蒸餾過的並且脫氣的氯苯中來製備。所有溶液均在惰性氣氛下製備並攪拌過夜。

將 35 nm 厚的電洞傳輸材料的膜旋塗在(以 1500 rpm 進行 60s，加速度 10,000)空氣電漿處理的銦錫氧化物(ITO)塗覆的玻璃基質上，具有 20 Ω /平方的薄層電阻(Colorado Concept Coatings, L.L.C.)。用功率密度為 0.7 mW/cm^2 的標準寬頻 UV 燈將薄膜光致交聯 1.0 分鐘。隨後，摻雜 6.0% (重量比) 的綠色磷光化合物 ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) 的、40 nm 厚的雙極性聚合物膜從其溶液中旋塗到交聯的

電洞傳輸層（以 1000 rpm 進行 60s，加速度 10,000）的頂部。對於該電洞阻擋層，首先用梯度區域昇華法純化浴銅靈（2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉，BCP），然後以 0.4 Å/s 的速率並且在低於 1×10^{-7} 托的壓力下將 40 nm 的一薄膜熱蒸鍍到該發射層上。

最後，在低於 1×10^{-6} 托的壓力下，分別以 0.1 Å/s 和 2 Å/s 的速率，真空沉積 2.5 nm 作為一電子注入層的氟化鋰（LiF）和一個 200 nm 厚的鋁陰極。使用一蔭罩蒸發該金屬，以形成每個基質面積為 0.1 cm^2 的五個器件。在製造過程中任何時候都未將器件暴露於大氣條件下。在將該金屬陰極在惰性氣氛下沉積後且沒有將該等裝置暴露于空氣中時立即進行試驗。

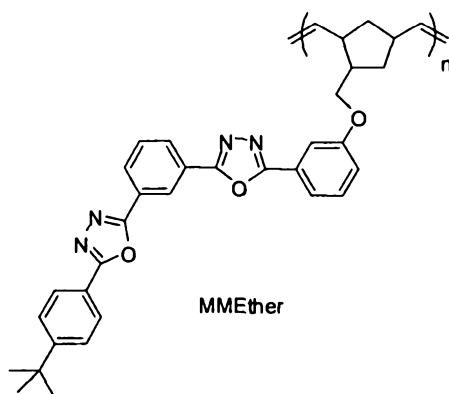
雙極性均聚物作為主體的比較：

圖 12 示出了對於三種雙極性聚合物，雙極性聚合物 1、雙極性聚合物 2、以及雙極性聚合物 3 的發光對比施加電壓以及外量子效率對比施加電壓的特徵。具有雙極性聚合物 1 以及雙極性聚合物 1 的裝置示出了低的接通電壓，約 4.5 V，並且具有雙極性聚合物 2 的裝置具有的接通電壓為約 5.5 V。在該等裝置中獲得的外量子效率對於雙極性聚合物 3 在 100 cd/m^2 下是約 10%，對於雙極性聚合物 2 在 100 cd/m^2 下是約 9% 並且對於雙極性聚合物 1 在 100 cd/m^2 下至少是約 7%。所有裝置的發光能以超過幾千 cd/m^2 來獲得。基於接通電壓、發光以及外量子效率的資料，雙極性聚合物 3 可論證地給出了在這三種主體聚合物

中最好的性能。

包括具有已知的混合電洞攜帶以及電子攜帶主體的雙極性聚合物 3 的 OLED 裝置的比較：我們之前的最好的 OLED 裝置使用了發射層主體材料，該等主體材料包括 PVK 聚吡啶電洞載體，摻雜 30% 或更多的 PBD 或 OXD-7 作為小分子電子載體，連同小分子的 3d 排的過渡金屬錯合物作為磷光體客體。

圖 13 比較了 OLED 裝置的結果，包括將使用雙極性聚合物 3 與使用一 PVK : PBD 的混合物或一 PVK : MMEther 的裝置所獲得的結果進行比較的結果，其中 MMEther 中存在具有以下所示結構的聚噁二唑：

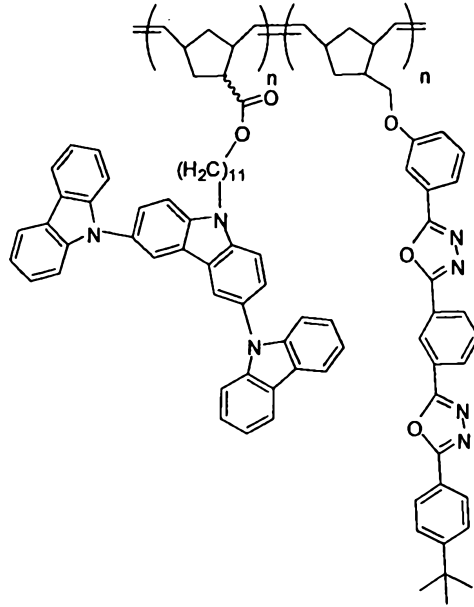


使用雙極性聚合物 3 的 OLED 裝置給出了與兩種基於混合的主體材料可比的結果，但是有可能在加熱和 / 或長期使用中穩定得多。

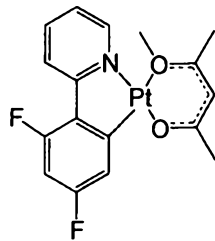
加入另外的電洞或電子載體對包括雙極性聚合物 2 的 OLED 裝置的影響：圖 14 示出了加入另外的電洞載體材料 (PVK) 或電子載體材料 (PBD) 降低了包括雙極性聚合物 2 的 OLED 裝置的性能。

實例 6-包括類別 (IV) 的雙極性共聚物的 OLED 裝置

一種 OLED 裝置使用具有以下所示結構的類別 (IV) 的雙極性共聚物主體材料來製備，以形成發射層。



對於裝置製造的總的實驗細節在以上更早地進行了描述。對於發射層，將一個 50 nm 的層從氯苯溶液 (10 mg/ml) 中使用以上所說明的雙極性主體共聚物以及之前熟知的 F-Pt 發射體錯合物 (結構在以下示出) 以重量比 9:1 來旋塗。



F-Pt

使用雙極性聚合物的 OLED 裝置的電致發光光譜在圖 15a 中示出。OLED 的 EL 光譜示出了跨越整個可見光譜的發射，它給出了在近白色區的 CIE 座標以及一高 90 的

CRI。對於 WOLED 裝置的 CIE 座標在圖 15b 中示出，如在色座標圖表中藉由箭頭所表示。可見，所觀察到的 CIE 座標 (0.38, 0.36) 接近於白色座標 (0.33, 0.33)。在此還值得注意的是，使用比先前僅使用電洞傳輸均聚物的裝置（該等裝置對於接近白色的發射要求大約 18% 的摻雜水準）少 10%（重量百分比）的 FpT 摻雜劑獲得了這種白色發射的水準。

對於具有雙極性主體的 WOLED 的電流密度-電壓 ($J-V$) 特徵在圖 16a 中示出。對於相應裝置的發光以及 EQE 曲線在圖 16b 中示出。就效率而言，WOLED 裝置示出了 $0.3 \pm 0.1\%$ 的 EQE (1 ± 1 cd/A)。

實例 7-包括雙極性小分子電洞以及電子載體的 OLED 裝置

使用小分子雙極性化合物 2-(3,5-二吡啶-9-基苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑（其合成在實例 1 中進行了詳述）以及已知的磷光體銥錯合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ （以形成發射層）來製造 OLED 裝置。

對於該電洞傳輸層，將 10 mg 的 PVK 溶解在 1 ml 蒸餾並脫氣的甲苯中。將 35 nm 厚的電洞傳輸材料的膜旋塗在 (60s@1500 rpm, 加速度 10,000) 空氣電漿處理的銦錫氧化物 (ITO) 塗覆的玻璃基質上，具有 $20\Omega/\text{平方}$ 的薄層電阻 (Colorado Concept Coatings, L.L.C.)。對於發射層，使濃度為 6% 的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 共蒸發到 20-nm 厚的 2-(3,5-二吡啶-9-基苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑

膜中。對於電洞阻擋層以及電子傳輸層，將 BCP 在低於 1×10^{-6} 托的壓力下以 0.4 \AA/s 的速度分別進行沉積。最後，在低於 1×10^{-6} 托的壓力下，分別以 0.1 \AA/s 和 2 \AA/s 的速率，真空沉積 2.5 nm 作為一電子注入層的氟化鋰 (LiF) 和一個 200 nm 厚的鋁陰極。使用一蔭罩蒸發該金屬，以形成每個基質面積為 0.1 cm^2 的五個器件。在該金屬陰極在惰性氣氛下沉積後且沒有將裝置暴露于空氣中時立即進行試驗。

以上參比裝置的電流-電壓特徵在圖 17a 中示出。光輸出以及外量子效率作為電壓的函數在圖 17b 中示出。以上所參比的裝置顯示出了在 100 cd/m^2 和 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 的光輸出水準上分別為 12.4% 和 10.1% 的外量子效率。

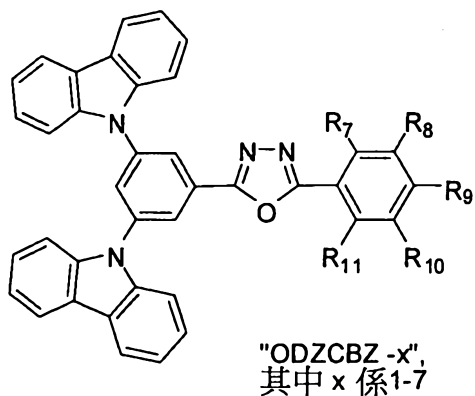
還如以上已描述的構造（五個裝置的每一個）並且測試了另外的其他方面類似的 OLED 裝置（除利用 6% 的已知的藍綠發射體銻 (III) 雙 [(4,6-二-氟苯基) -吡啶 - N, C2] 吡啶甲酸鹽 (FIrpic) 的分散體，共蒸發到 2- (3,5-二吡啶-9-基苯基) -5- (3-甲氧基苯基) -1,3,4-噁二唑上，與作為電洞傳輸層的 PVK 或 TCZ 一起來提供發射層。PVK 裝置的電流-電壓特性在圖 18a 中示出，並且光輸出以及外量子效率作為電壓的函數在圖 18b 中示出。PVK 裝置的電流-電壓特性在圖 19a 中示出，並且光輸出以及外量子效率作為電壓的函數在圖 19b 中示出。

實例 7a-一系列 2- (3,5-二吡啶-9-基苯基) -5- (取代的 -

苯基) -1,3,4-噁二唑的合成以及表徵

爲了作爲一用於具有多個發射波長的的不同發射體錯合物的合適的主體材料使用，在此所揭露的噁二唑吡啶 (“ODZCBZ”) 的最低三線態 LUMO 軌道的能量，如已經藉由在以上實例 7 中的 2-(3,5-二吡啶-9-基苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑例證的，應該是合理地可細調的，以便與不同發射體錯合物的能量適當地相配。因此，諸位申請人合成了一系列的七種被不同取代的 2-(3,5-二吡啶-9-基苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑類似物 (即，“ODZCBZ-x”化合物，其中 x 係 1-7)，如在以下附圖中圖 20 以及以下所示的表 1 中所示。

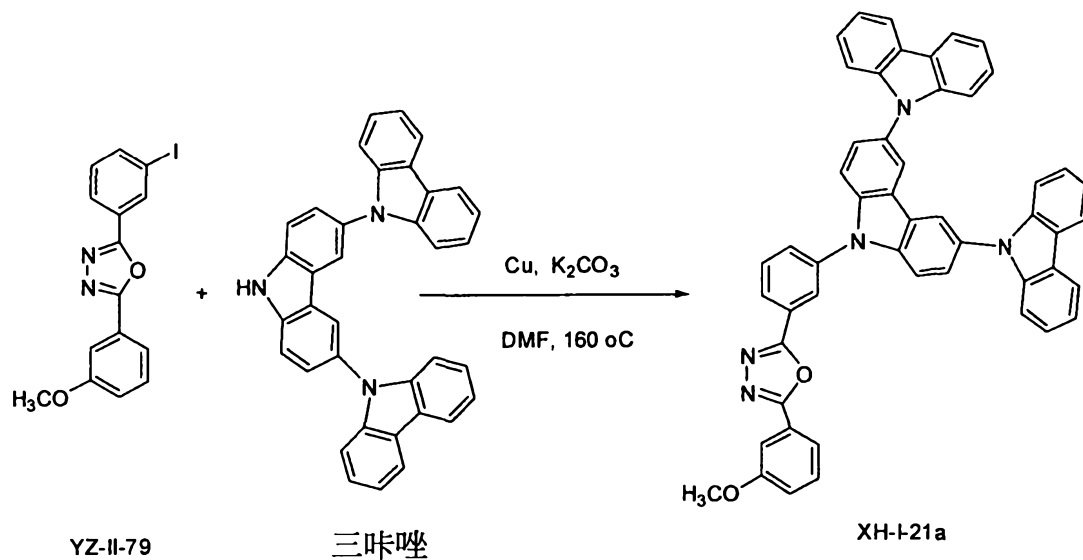
表 1，“ODZCBZ-x”雙極性小分子的還原電勢



編號	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	E _{1/2} ^{0/-1}
ODZCBZ-1	-F	-F	-F	-F	-F	-2.05 V
ODZCBZ-2	-H	-H	-F	-H	-H	-2.38 V
ODZCBZ-3	-H	-H	-H	-H	-H	--2.37 V
ODZCBZ-4	-H	-H	-CF ₃	-H	-H	-1.50 V
ODZCBZ-5	-H	-H	-CH ₃	-H	-H	--2.41 V
ODZCBZ-6	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	-2.25 V
ODZCBZ-7	-H	-H	-H	-CF ₃	-H	-2.29 V

對於每個 ODZCBZ-x 化合物的循環伏安 (CV) 測量係在 THF 中使用 0.1 M 的 (n-Bu)₄NPF₆，用 Pt 線對電極；Ag/AgCl 參比電極；以及 50 mV/s 的掃描速度，使用二茂鐵作為內標物來進行的。ODZCBZ-x 化合物示出了在表 1 中所示的實驗電勢下在約 -1.5 和 -2.5 伏特之間對比二茂鐵的可逆還原。在對位元“R⁹”處強吸電子取代基 (F、CF₃) 的存在似乎值得注意地降低了還原電勢。

實例 8. 2-(3-(6-(9H-咪唑-9-基)-9H-3,9'-二咪唑-9-基)苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑的合成以及表徵。



將 2- (3-碘代苯基) -5- (3-甲氧基苯基) -1,3,4-噁二唑 (1.023 g , 2.82 mmol , 參見製備實例 1) 以及三咪唑 (1.386 g , 2.79 mmol , 參見 Xing 等人的 *Sensors and Actuator*, B 114 (2006) 28-31 用於製備) 在 N_2 下加入 DMF (25 mL) 中。然後將 Cu (1.790 g , 28.17 mmol) 和 K_2CO_3 (3.870 g , 28.00 mmol) 加入並且將反應混合物加熱到 160°C , 持續 24 小時。將反應混合物冷卻到室溫並且然後倒入 THF (150 mL) 中 , 攪拌 1 h 。過濾掉所有固體之後 , 藉由旋轉蒸發將濾液濃縮。然後將水 (100 mL) 加入濃縮的濾液中並且粗製的產物沉澱並且藉由過濾收集。然後將粗製的產物乾燥並且藉由矽膠柱色譜法 (甲苯 , 然後甲苯 : 乙酸乙酯 = 9:1) 進行乾燥和純化。除去柱色譜溶劑之後 , 將產物再溶解並且在丙酮中再沉澱以給出一白色固體 (0.870 g , 42%) , 2- (3- (6- (9H-咪唑 -9-基) -9H-3,9'-二咪唑 -9-基) 苯基) -5- (3-甲氧基苯基) -1,3,4-噁二唑。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz , CDCl_3) : δ (ppm) : 8.52 (t , $J=1.6$

Hz, br, 1H), 8.35 (dt, $J_1=7.2$ Hz, $J_2=1.6$ Hz, br, 1H), 8.29 (d, $J=2.0$ Hz, 2H), 8.15 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.94 (dt, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=1.6$ Hz, br, 1H), 7.91 (q, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J=8.0$ Hz, br, 1H), 7.67 (t, $J=8.8$ Hz, br, 4H), 7.64 (dd, $J_1=8.8$ Hz, $J_2=2.0$ Hz, 1H), 7.45 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J=7.6$ Hz, 8H), 7.27 (七重峰, $J=4.0$ Hz, 4H), 7.11 (dd, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=2.4$ Hz, 1H), 3.90 (s, 3H)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 165.03, 163.70, 160.02, 141.68, 140.44, 138.21, 131.26, 130.82, 130.40, 130.34, 126.52, 126.27, 125.92, 125.59, 124.70, 124.21, 123.17, 120.31, 119.86, 119.75, 119.42, 118.37, 111.83, 111.15, 109.65, 99.96。元素分析對於 C₅₁H₃₃N₅O₂ 計算: C, 81.91; H, 4.45; N, 9.36。發現係 C, 81.61; H, 4.25; N, 9.30。ESI-Accurate Mass (m/z): [M⁺] 對於 C₅₁H₃₃N₅O₂ 計算: 747.26, 748.27。發現係 748.2759。

紫外-可見 (CH₂Cl₂, r.t.): 342 nm, 293 nm, 238 nm ($\epsilon=1.39 \times 10^5$ mol⁻¹·L·cm⁻¹)。DSC: T_g=154 °C。TGA: 在 467°C 失重 5%。CV (對比二茂鐵): E_{1/2}^{0/-1}= -2.5 V (THF, r.t.), E_{1/2}^{0/+1}= 0.53 V (CH₂Cl₂, r.t.), E_{1/2}^{+1/+2}= 0.77 V (CH₂Cl₂, r.t.)

藉由已經描述的相同程式來製造包括含有 6% 的 Ir (ppy) 共沉積的 2-(3-(6-(9H-咪唑-9-基)-9H-3,9'-二咪唑-9-基)苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑的發

射層的 OLED 裝置以生產具有以下構造的 OLED 裝置：
ITO/PVK (40 nm) / [6% Ir (ppy) / 3- 2- (3- (6- (9H-
咪唑 -9-基) -9H-3,9'-二咪唑 -9-基) 苯基) -5- (3-甲氧基
苯基) -1,3,4-噁二唑 (20nm) / BCP (40 nm) / LiF/Al。

以上參比裝置的電流-電壓特性在圖 21a 中示出，並且光輸出以及外量子效率作為電壓的函數在圖 21b 中示出。以上參比裝置顯示出了分別在 100 cd/m^2 和 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 的光輸出水準上的 10.5 % 和 9.5% 的外量子效率。

結論

以上的說明、實例以及資料提供了對該等發明的不同組合物和裝置以及用於生產它們的方法和用途的示例性的描述。鑒於該等揭露內容，熟習該項技術者能夠想像出在此揭露或提出申請專利範圍的該等發明的多個另外的實施方式或子實施方式將是顯而易見的，並且可以作出該等實施方式而無需背離在此揭露的該等發明的精神以及範圍。以下所附的申請專利範圍定義了該等實施方式中的一些。

【圖式簡單說明】

圖 1 示出了對於在 OLED 裝置的發射層中所使用的主體以及客體材料兩者的 HOMO 和 LUMO 以及它們對應的單線態以及三線激發態的能量的示意圖，並且示出了它們如何可以進行匹配以產生良好的、至磷光客體的能量傳遞，或錯配以提供能量耗散的路徑。

圖 2 示出了多層 OLED 裝置的一常見的物理構造。

圖 3 揭露了用於合成包括一個咪唑以及一個噁二唑基團兩者的雙極性化合物的某些“直鏈”異構體的通用方案，該等異構體可以作為雙極性單體的合成先質，如另外在此進一步說明的並且確切地在實例 1 中例證。

圖 4 揭露了用於合成包括一個咪唑以及一個噁二唑基團兩者的雙極性化合物的某些“非直鏈”異構體的通用方案，該等異構體可以作為雙極性單體的合成先質使用，如另外在此進一步說明並且確切地在實例 1 中例證的。

圖 5 揭露了用於合成包括兩個咪唑以及一個噁二唑基團兩者的雙極性化合物的通用方案，該等異構體可以作為雙極性單體的合成先質使用，如另外在此進一步說明並且確切地在實例 1 中例證的。

圖 6 示意性地揭露了用於將可聚合的降冰片烯基、苯乙烯基、或甲基丙烯醯基連接到圖 3 的雙極性先質化合物上以形成通式 (Ia)、(IIa) 和 (IIIa) 之內的化合物的合成方案。

圖 7 示意性地揭露了用於將可聚合的降冰片烯基、苯乙烯基、或甲基丙烯醯基連接到圖 4 的該雙極性先質化合物上以形成通式 (Ia)、(IIa) 和 (IIIa) 的化合物的合成方案。

圖 8 示意性地揭露了用於將可聚合的降冰片烯基、苯乙烯基、或甲基丙烯醯基連接到圖 5 的雙極性先質化合物上以形成通式 (Ia)、(IIa) 和 (IIIa) 之內的化合物的

合成方案。

圖 9a 示意性地說明了藉由類別 (Ia) 的雙極性單體的苯乙烯連接的自由基聚合反應來製備類別 (I) 的三種雙極性均聚物。圖 9b 示意性地說明了藉由類別 (IIa) 的三種不同的、甲基丙烯酸酯連接的單體的自由基聚合反應來製備類別 (II) 的三種雙極性均聚物。

圖 10 示例性地說明了如藉由基於降冰片烯基的類別 (IIIa) 的單體的 ROMP 引發的聚合反應而進行的製備三種類別 (III) 的雙極性均聚物。參見實例 3。

圖 11a 說明了在實例 4 中所描述的、產生一類別 (IV) 的共聚物的 ROMP 共聚反應。圖 11b 示出了藉由圖 11a 的共聚反應製備的類別 (IV) 的雙極性共聚物的 ^1H NMR 光譜。參見實例 4。

圖 12 示出了 OLED 裝置的發光和外量子效率對比電壓性能，該等裝置具有包括三種類別 (II) 的雙極性聚合物作為主體材料以及一磷光的銻錯合物作為客體的多個發射層。參見實例 5。

圖 13 對具有包括類別 (II) 的雙極性聚合物作為主體材料的 OLED 裝置與具有包括攜帶電洞和電子的材料的混合物的兩種替代主體材料的 OLED 裝置的發光和外量子效率對比電壓性能進行了比較。參見實例 5。

圖 14 對具有包括在此描述的類別 (II) 的雙極性聚合物之一作為主體材料的 OLED 裝置與使用了兩種替代主體材料（該等主體材料還包括所加入的攜帶電洞或電子的材

料) 的 OLED 裝置的發光和外量子效率對比電壓性能進行了比較。參見實例 5。

圖 15a 示出了包括如在實例 4 中所描述的類別 (IV) 的雙極性共聚物的 OLED 裝置的電致發光光譜。圖 15b 示出了來自圖 15a 的 OLED 裝置的發射的 CIE 圖，它示出了從 OLED 發出的光幾乎是白色的。參見實例 6。

圖 16a 與 16b 示出了 OLED 裝置的發光和外量子效率對比電壓性能，該等裝置具有包括類別 (IV) 的雙極性聚合物作為主體材料以及一磷光的鉑錯合物作為客體的多個發射層。參見實例 6。

圖 17a 示出了一 OLED 裝置的電流密度對比電壓的特性，該裝置包括含有 2-(3,5-二吡啶-9-基苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑作為攜帶電洞和電子的主體以及 Ir(ppy)₃ 作為發射客體的一發射層，如在實例 7 中所描述的。圖 17b 示出了該 OLED 裝置的發光和外量子效率對比電壓性能。

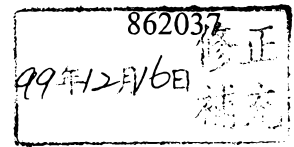
圖 18a 示出了一 OLED 裝置的電流密度對比電壓的特性，該裝置包括含有 2-(3,5-二吡啶-9-基苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑作為攜帶電洞和電子的主體並且 FIrpic 作為發射客體的一發射層、以及 PVK 作為電洞傳輸層，如在實例 7a 中所描述的。圖 18b 示出了 OLED 裝置的發光和外量子效率對比電壓性能。

圖 19a 示出了一 OLED 裝置的電流密度對比電壓的特性，該裝置包括含有 2-(3,5-二吡啶-9-基苯基)-5-(3-甲

氧基苯基) -1,3,4-噁二唑和 6%的 FIrpic 作為發射客體的一發射層、以及 TCZ 作為電洞傳輸層，如在實例 7a 中所描述的。圖 19b 示出了 OLED 裝置的發光和外量子效率對比電壓性能。

圖 20 示出了用於製造在實例 7a 中所報告的一系列 2-(3,5-二呋唑-9-基苯基)-5-(取代的-苯基)-1,3,4-噁二唑的一通用合成方案。

圖 21a 示出了一 OLED 裝置的電流密度對比電壓的特性，該裝置包括含有 2-(3-(6-(9H-呋唑-9-基)-9H-3,9'-二呋唑-9-基)苯基)-5-(3-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑和 6%的 FIrpic 作為發射客體的一發射層，以及 PVK 作為一電洞傳輸層，如在實例 8 中所描述的。圖 21b 示出了該 OLED 裝置的發光和外量子效率對比電壓性能。



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99120191

C08F 20/36 (2006.01)

※申請日：99年06月21日

※IPC分類：

C08G 6/08 (2006.01)

C08F 14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C09K 1/06 (2006.01)

磷光的客體發射體用的聚合型雙極性主體

H01L 51/50 (2006.01)

Polymeric ambipolar hosts for phosphorescent guest emitters

二、中文發明摘要：

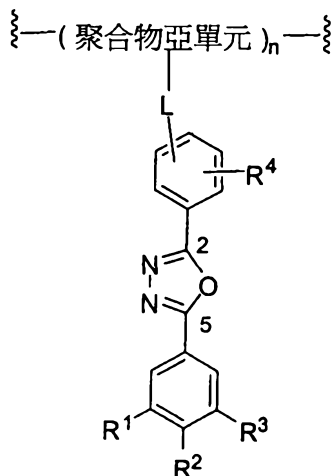
在此揭露並且描述的該等發明描述了涉及用於客體磷光金屬錯合物的聚合物的雙極性主體材料，該等金屬錯合物一起形成了有機發光二極體(OLED)的發射層。在此還描述了自新穎的單體雙極性材料製造雙極性聚合物或共聚物的方法，正如包括該等發明的材料的出乎意料地有效的OLED裝置。

三、英文發明摘要：

The inventions describe disclosed and described herein relate to polymeric ambipolar host materials for guest phosphorescent metal complexes which together can form emission layers of organic light emitting diodes (OLEDs). Methods of making the ambipolar polymers or copolymers from novel monomeric ambipolar materials are also described, as are unexpectedly efficient OLED devices containing the materials of the inventions.

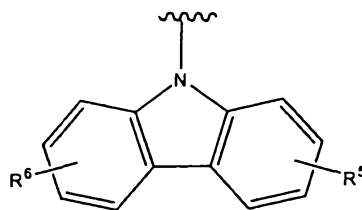
七、申請專利範圍：

1. 一種聚合物或共聚物，包括具有以下化學式的至少一個聚合物亞單元：



其中

- a) n 係 1 或一更大的正整數；
- b) L 係將可聚合之基團連接到噁二唑基團的 2-苯基環上之 C_1-C_{20} 有機基團；
- c) R^1 、 R^2 和 R^3 基團中的至少一個係可隨意的取代之咪唑基團，並且其餘的 R^1 、 R^2 或 R^3 基團獨立地選自氫、氟化物、 C_1-C_6 烷基、氰基、全氟烷基、醇化物、或全氟醇鹽之基團，以及可隨意地一個或多個另外的可隨意取代之咪唑基團；其中該可隨意取代之咪唑基團具有以下結構



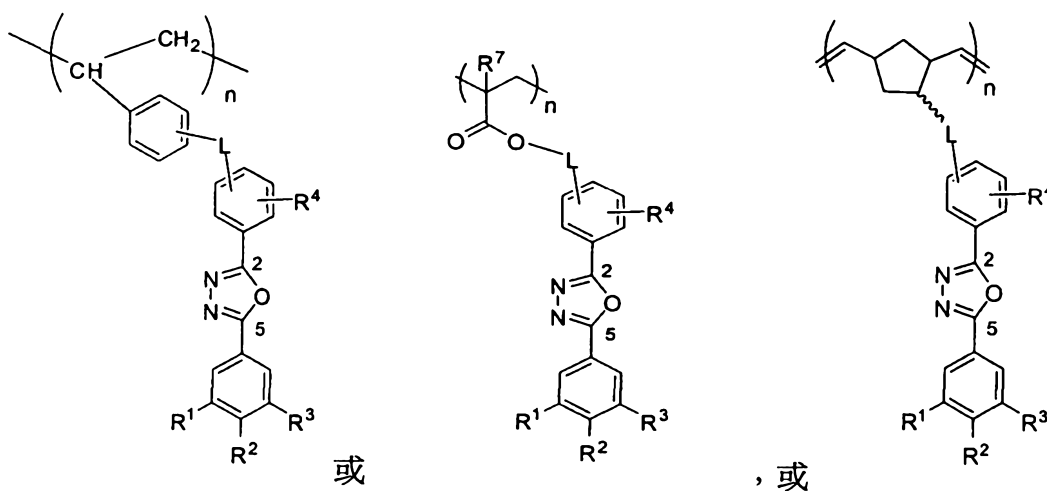
其中 R^5 和 R^6 獨立地選自氫、氟化物、以及選自烷基、

氟基、全氟烷基、醇化物以及全氟醇鹽類之 C_1-C_6 有機基團；

d) R^4 選自氫、氟化物、以及 C_1-C_6 烷基、全氟烷基、醇化物或全氟醇鹽之基團。

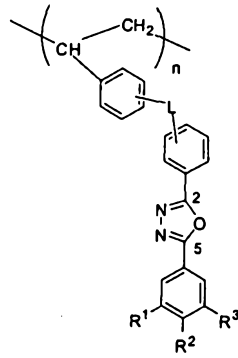
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物或共聚物，其中該聚合物亞單元包括一種聚合的苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或降冰片基亞單元。

3. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物或共聚物，其中該聚合物亞單元具有以下結構

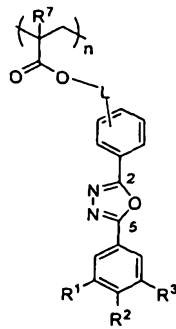


4. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之聚合物或共聚物，其中 R^4 係氫。

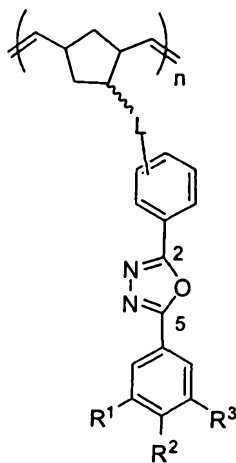
5. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之聚合物或共聚物，其中該聚合物或共聚物具有至少一個具有以下結構之亞單元



6. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之聚合物或共聚物，其中該聚合物或共聚物具有至少一個具有以下結構之亞單元



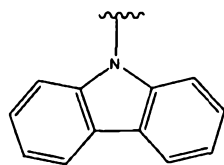
7. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之聚合物或共聚物，其中該聚合物或共聚物具有至少一個具有以下結構之亞單元



8. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之聚合物或共

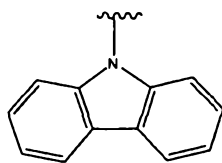
聚物，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 基團之一包括可隨意取代之咪唑基團，並且其餘的基團 R^1 、 R^2 或 R^3 係氫。

9. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之聚合物或共聚物，其中 R^1 和 R^2 基團之一具有以下結構



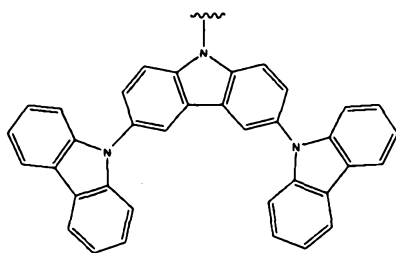
並且其餘的基團 R^1 、 R^2 或 R^3 係氫。

10. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之聚合物或共聚物，其中 R^1 和 R^3 基團均具有以下結構



並且 R^2 係氫。

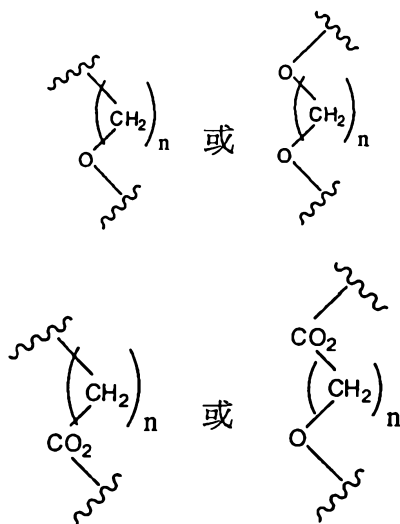
11. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之聚合物或共聚物，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 基團之一係具有以下結構之可隨意取代之咪唑基團



並且其餘的基團 R^1 、 R^2 或 R^3 係氫。

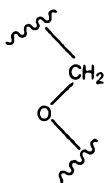
12. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之聚合物或共聚物，其中 L 係亞烷基或亞烷氧基之基團。

13. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之聚合物或共聚物，其中 L 具有以下結構

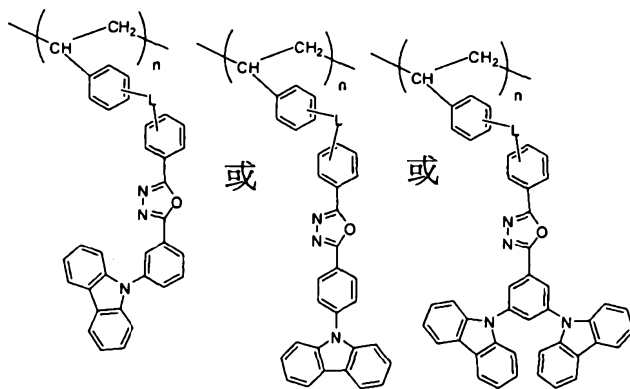


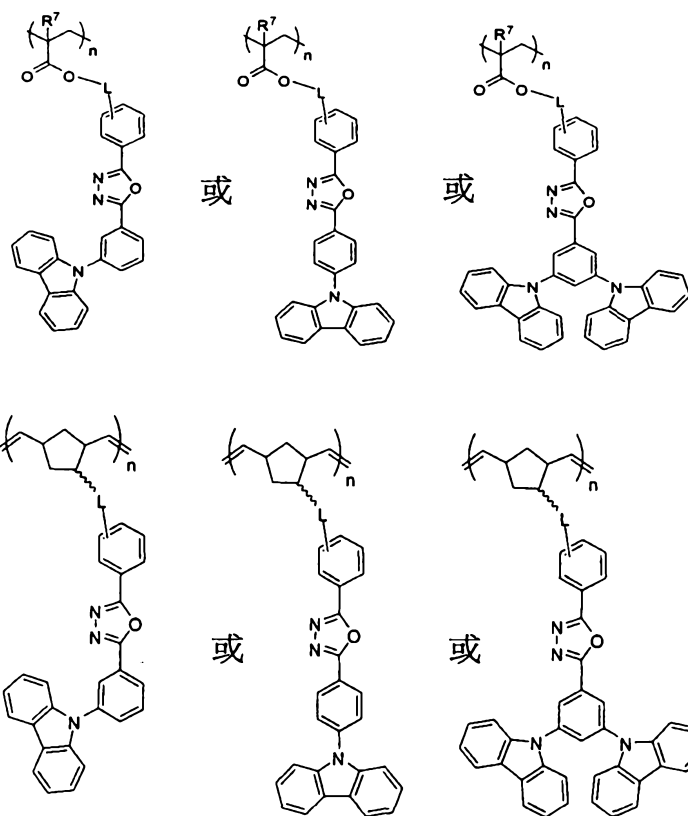
其中 n 係從 1 到 20 之整數。

14. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之聚合物或共聚物，其中 L 具有以下結構



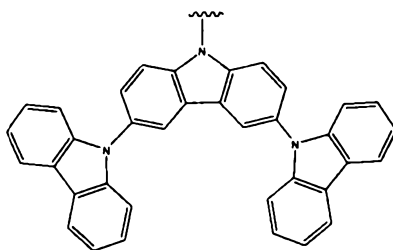
15. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物或共聚物，其中該聚合物或共聚物具有至少一個具有以下結構之亞單元





16. 如申請專利範圍第 1-3 項中任一項之聚合物或共聚物，其中

R^1 、 R^2 和 R^3 基團之一係具有以下結構的可隨意取代之咪唑基團



並且其餘的基團 R^1 、 R^2 或 R^3 係氫。

17. 一種裝置，包括至少一種如申請專利範圍第 1-16 項之聚合物或共聚物。

18. 如申請專利範圍第 17 項之裝置，該裝置係發光二極體。

19. 如申請專利範圍第 18 項之裝置，其中該發光二極體包括以下多個層：

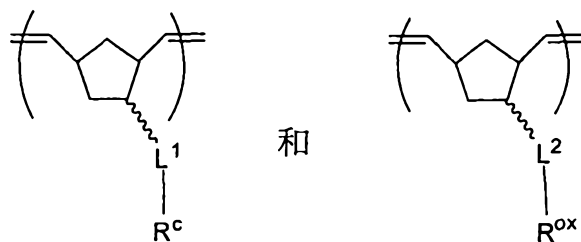
- a) 陽極層，
- b) 電洞傳輸層，
- c) 發射層，
- d) 電子傳輸層，以及
- e) 陰極層。

20. 如申請專利範圍第 19 項之裝置，其中該發射層包括至少一些該聚合物或共聚物。

21. 一種共聚物，至少包括

- a) 至少一種第一降冰片烯基亞單元，該亞單元連接到至少一個可隨意取代之咪唑基團上；以及
- b) 至少一種第二降冰片烯基亞單元，該亞單元連接到可隨意取代之 2-苯基-5-苯基-1,3,4-噁二唑基團上；以及
- c) 可隨意的一個或多個另外的聚合物亞單元。

22. 如申請專利範圍第 21 項之共聚物，至少包括具有以下結構的一些亞單元

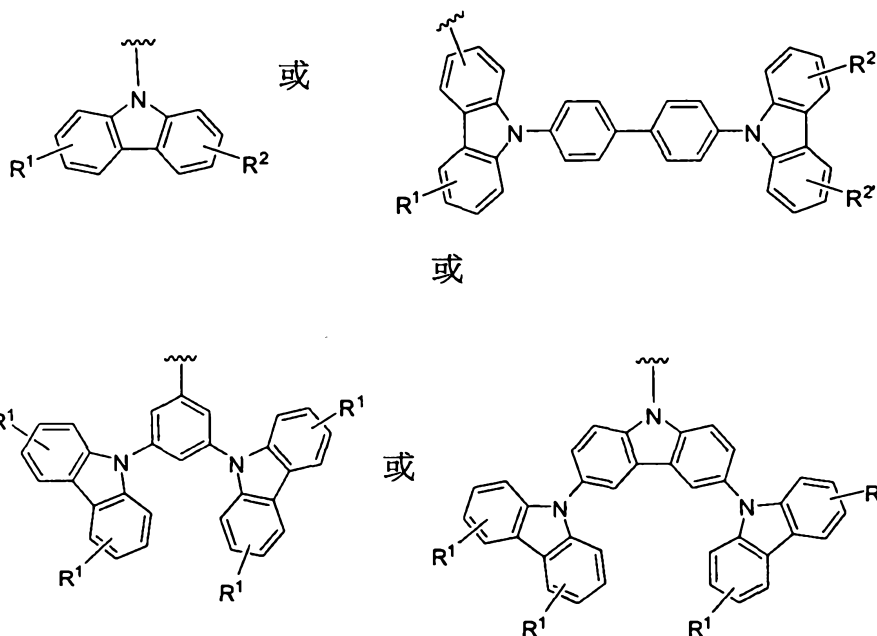


其中

- a) L^1 和 L^2 係獨立選擇的 C_1-C_{20} 有機連接基團，
- b) R^c 包括至少一個咪唑基團，並且

c) R^{ox} 包括至少一個 2-苯基-5-苯基-1,3,4-噁二唑基團。

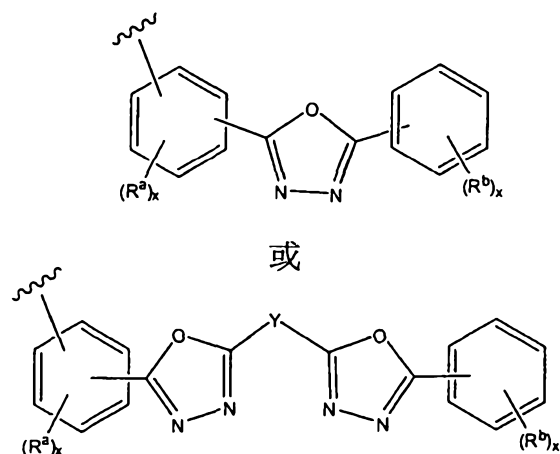
23. 如申請專利範圍第 22 項之共聚物，其中 R^o 具有選自以下各項的一結構



其中 R^1 、 R^2 、和 $R^{2'}$ 各自獨立地選自氫、氟化物、以及選自烷基、全氟烷基、醇化物以及全氟醇鹽類之 C_1-C_6 有機基團。

24. 如申請專利範圍第 23 項之共聚物，其中每個 R^1 、 R^2 、和 $R^{2'}$ 係氫。

25. 如申請專利範圍第 22 項之共聚物，其中 R^{ox} 基團具有選自以下結構的一結構



其中

每個可隨意的 R^a 或 R^b 基團係獨立地選自氫、氟化物或一個或多個 C_{1-20} 烷基、全氟烷基、烷氧基、或全氟烷氧基之基團，並且每個 x 係獨立選擇的整數 0、1、2、3 或 4。

26. 如申請專利範圍第 25 項之共聚物，其中 R^a 係氫並且至少一個 R^b 係三級丁基並且所有其餘的 R^b 係三級丁基。

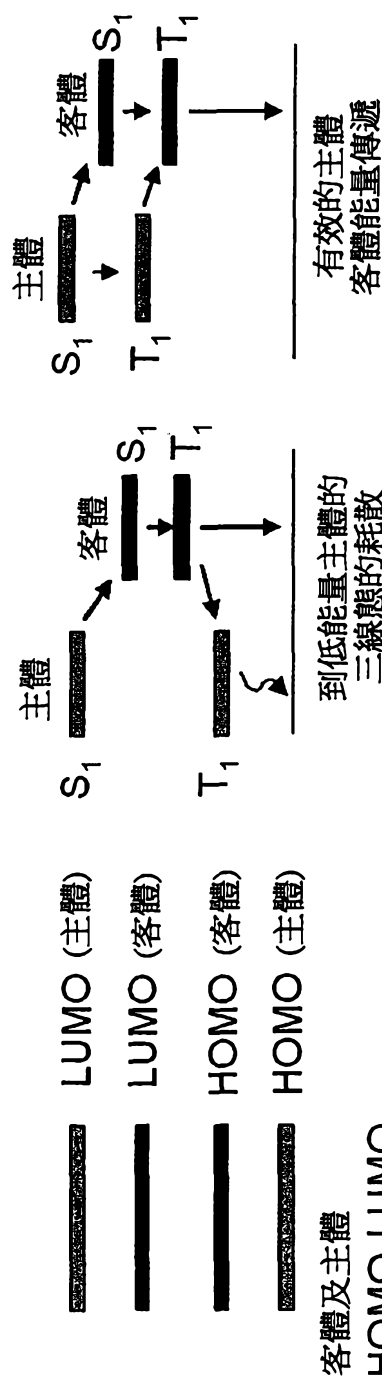


圖1

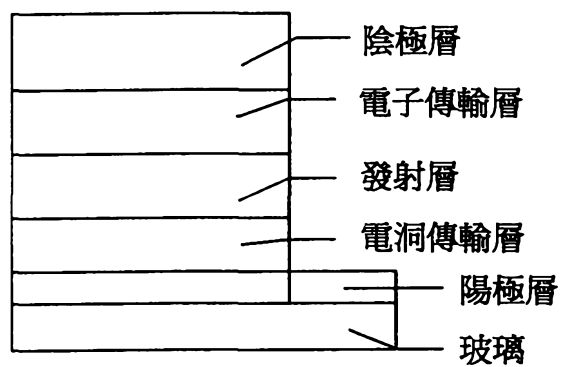


圖2

典型的OLED裝置的多層構造

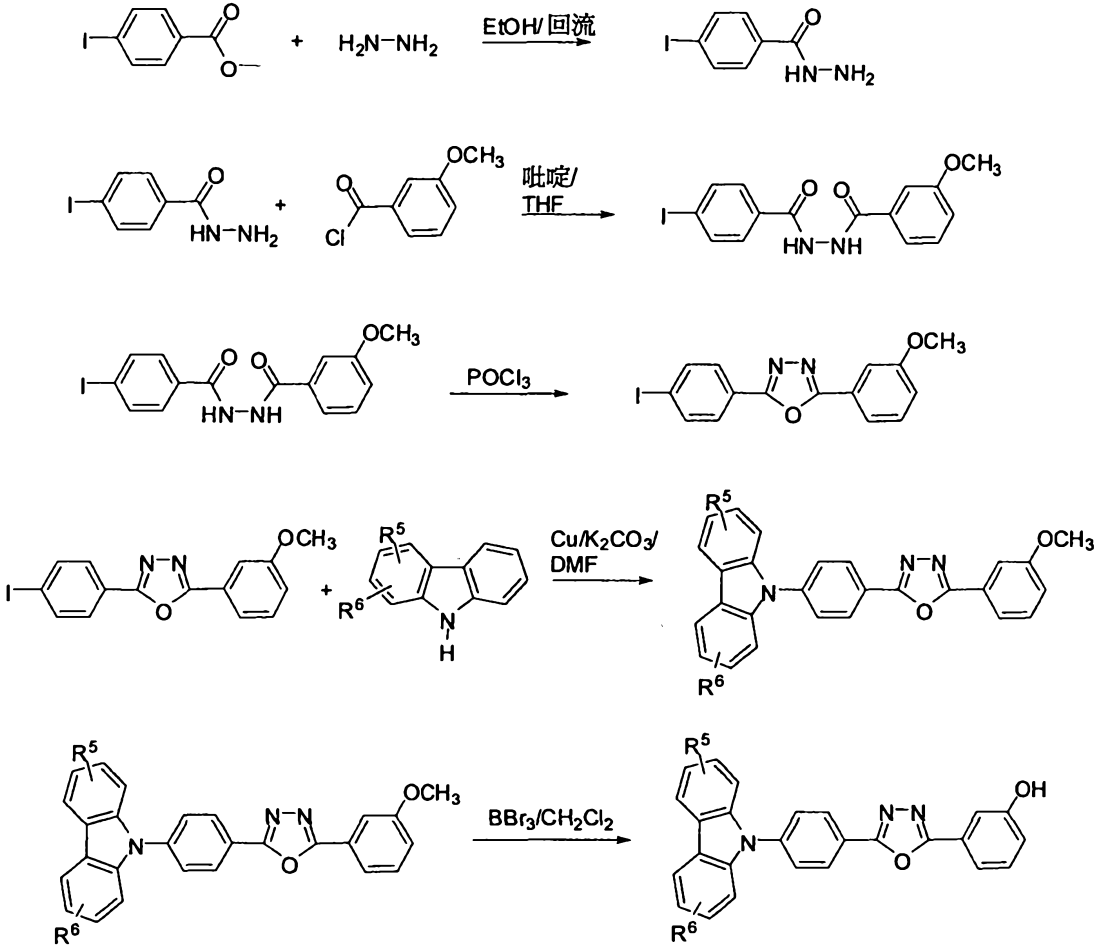


圖3

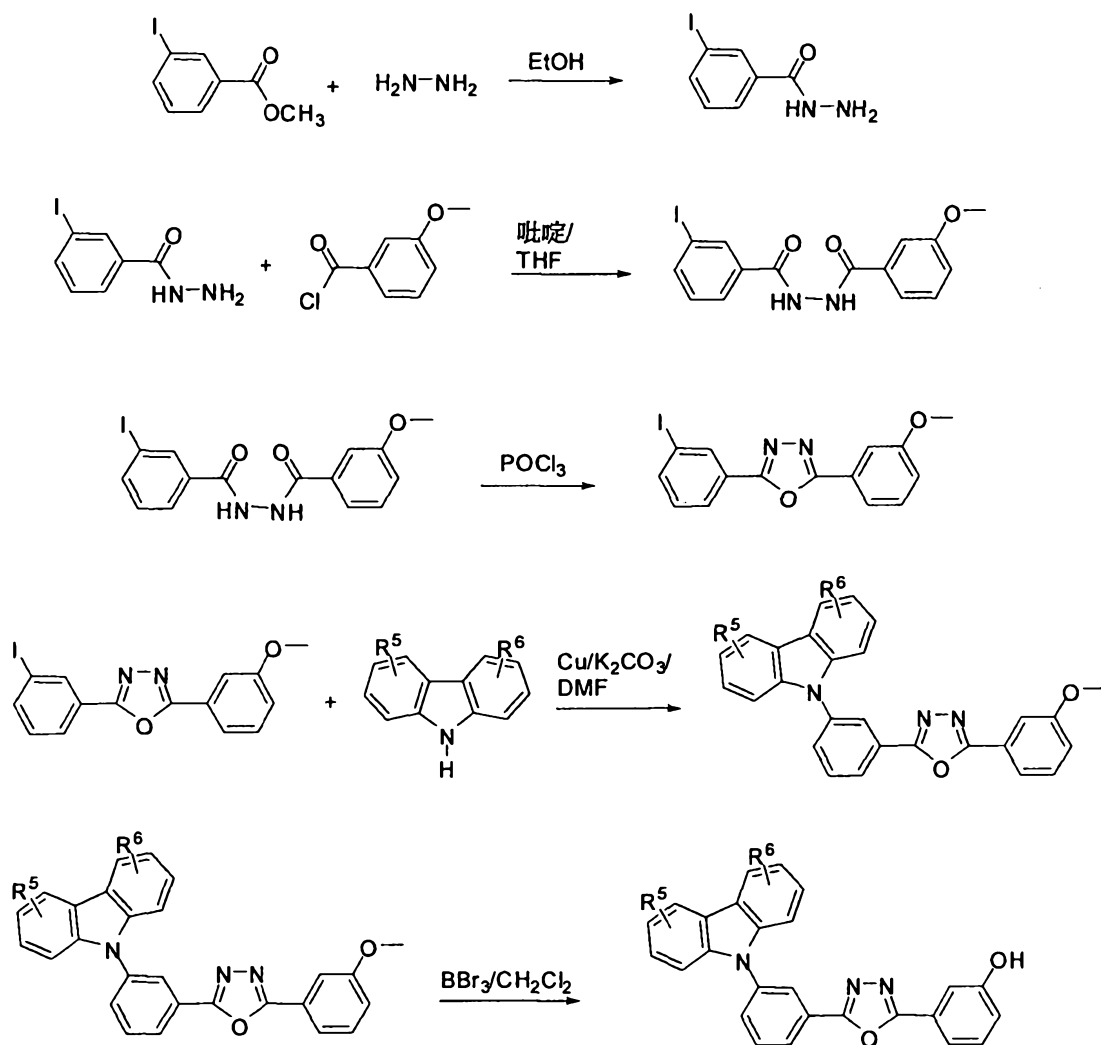


圖4

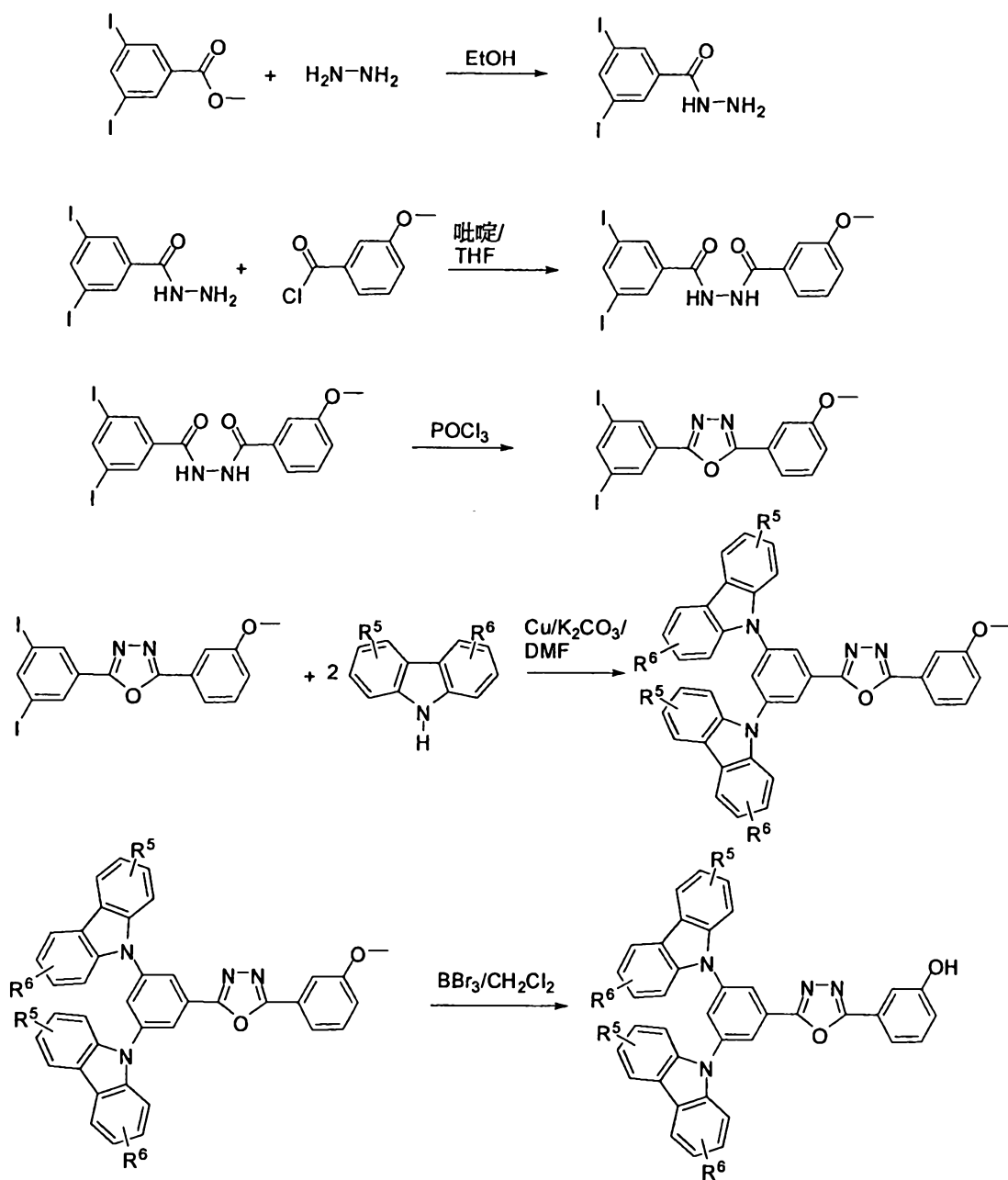


圖5

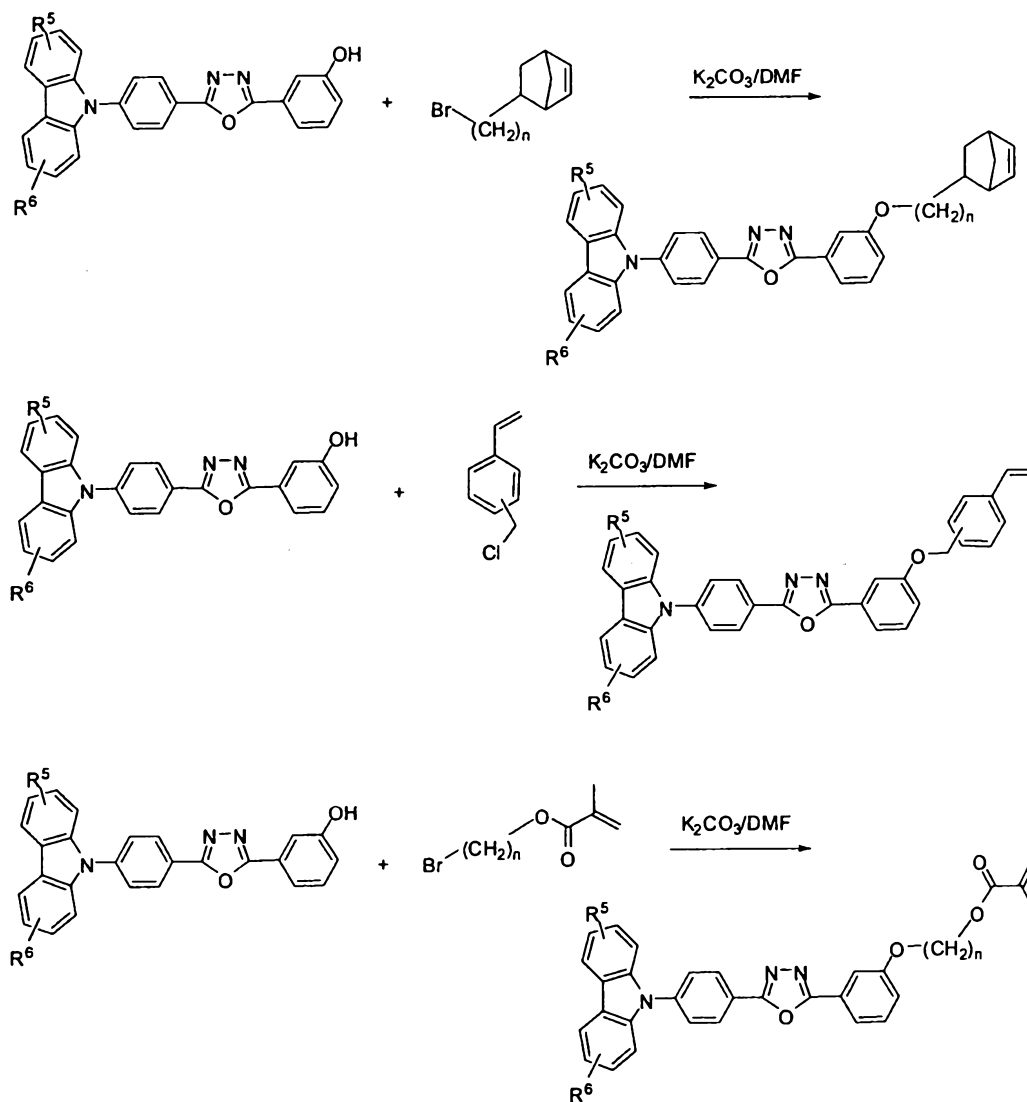


圖 6

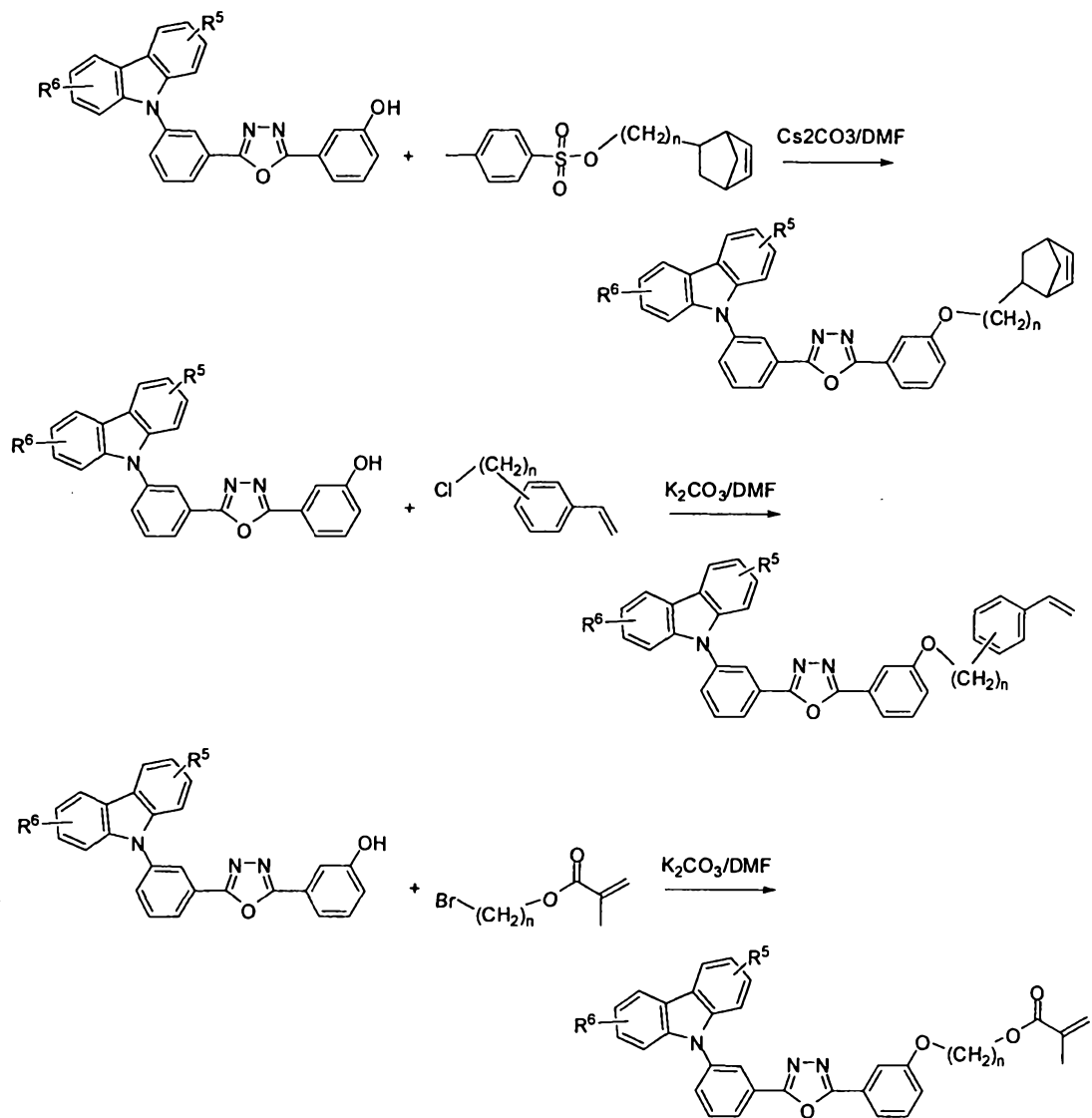


圖7

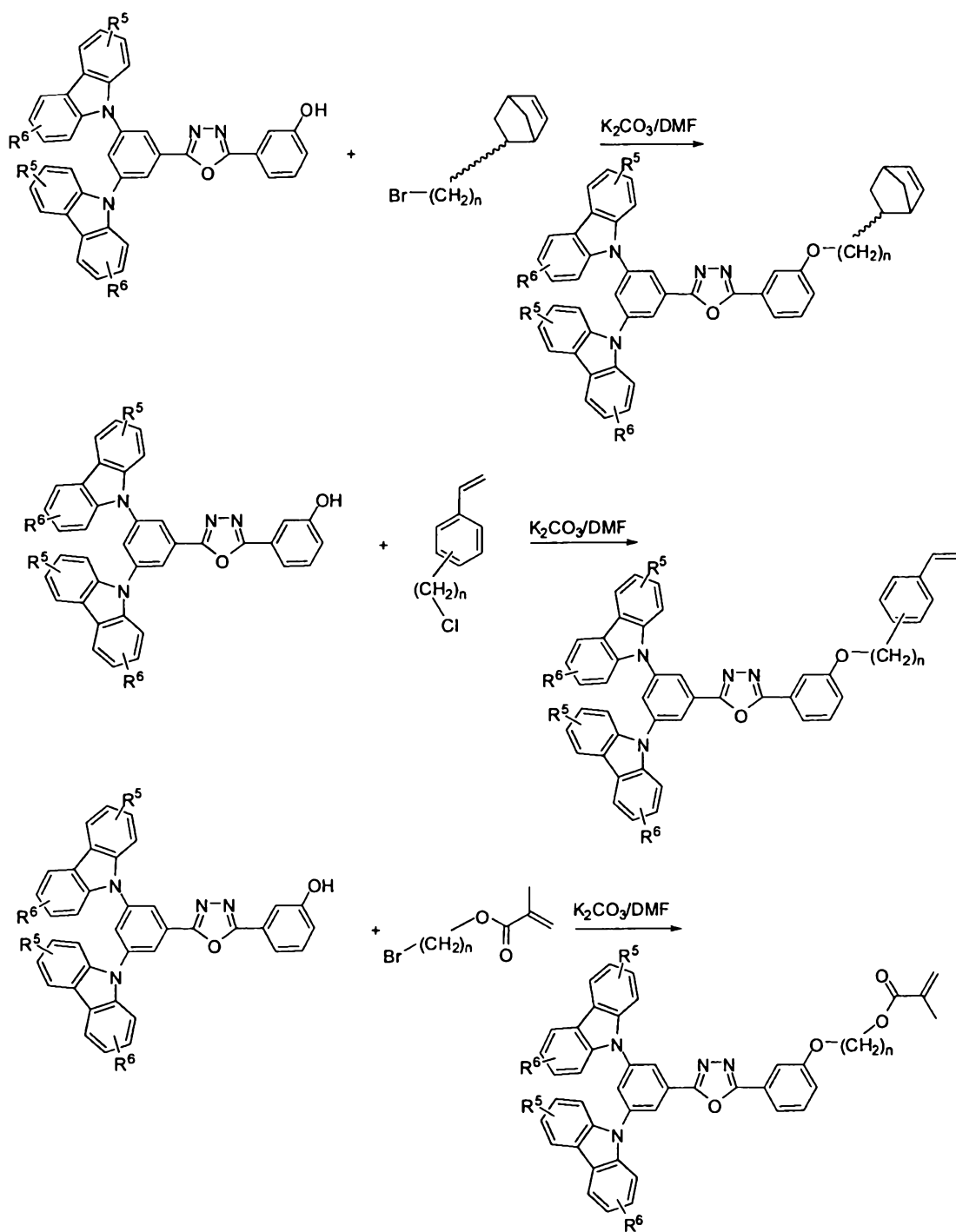


圖 8

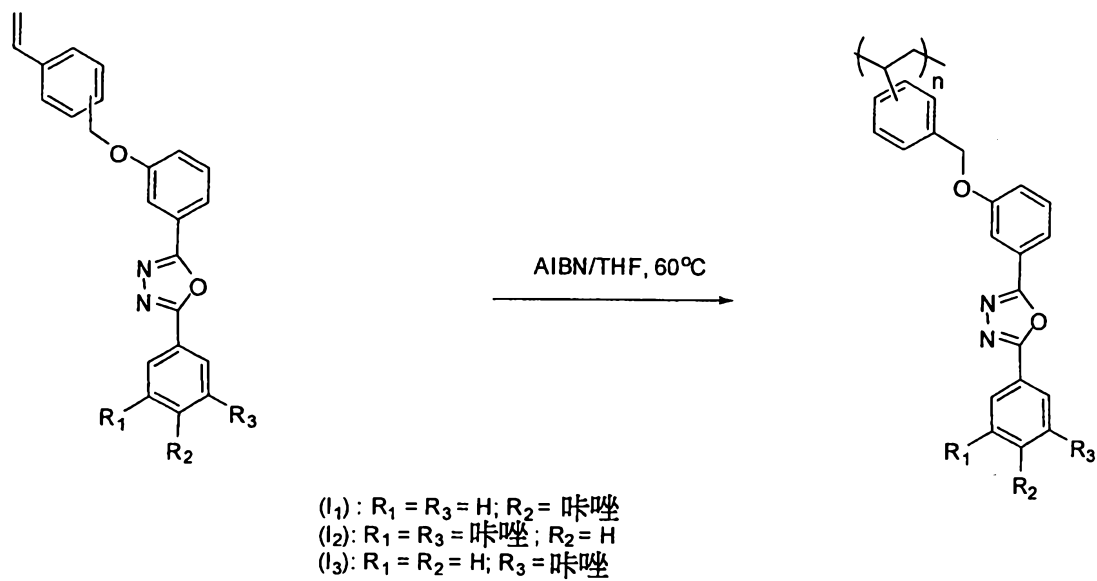


圖 9a

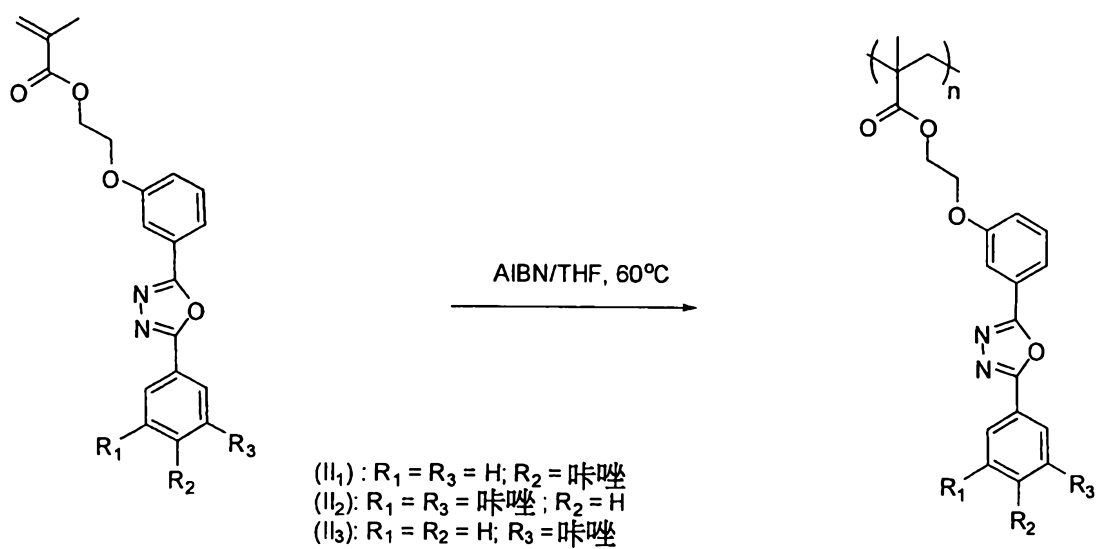


圖 9b

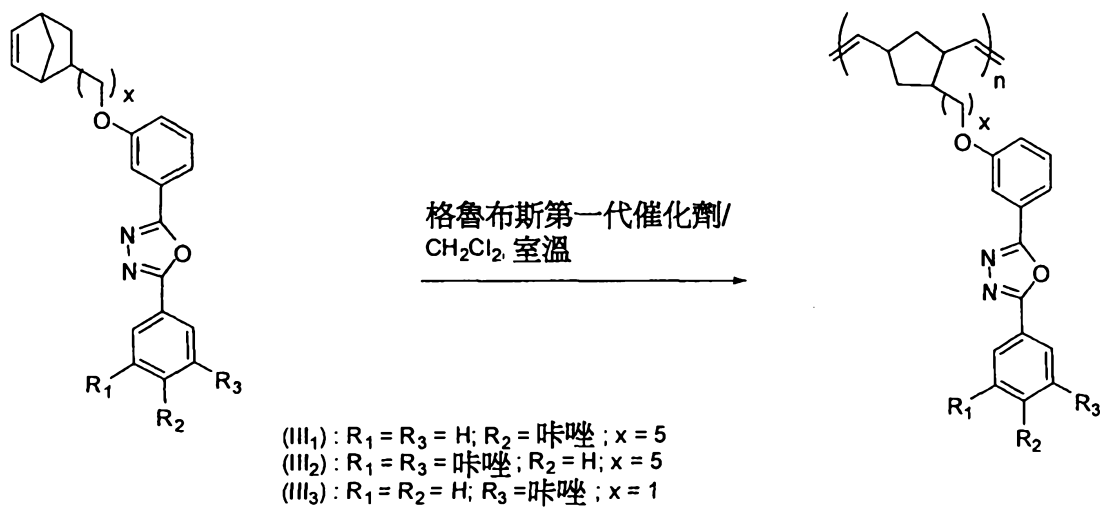


圖 10

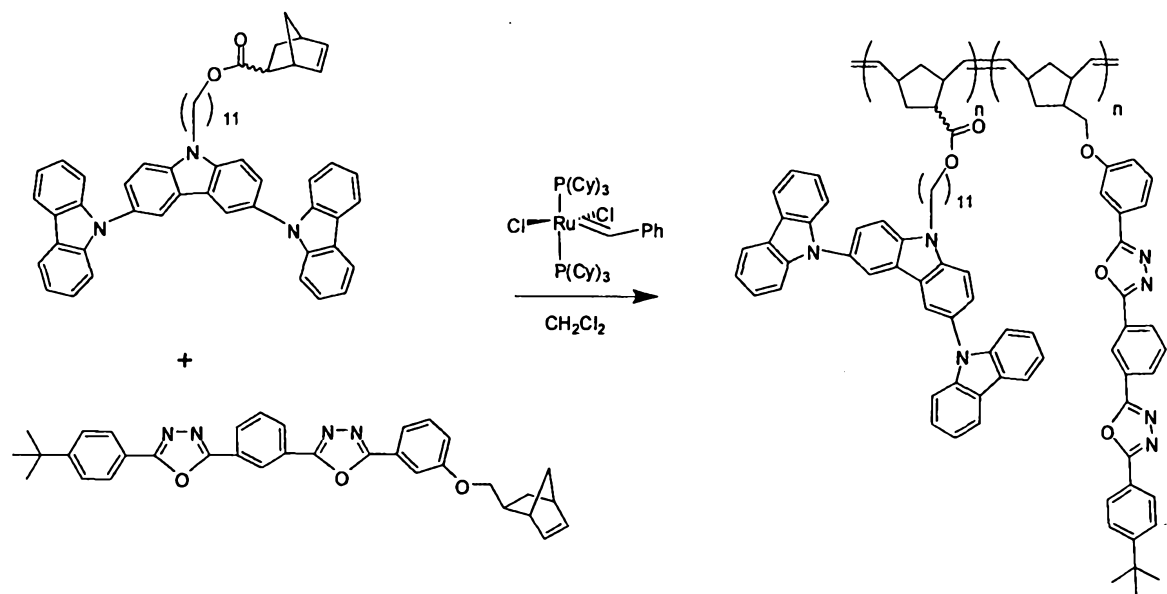


圖 11a

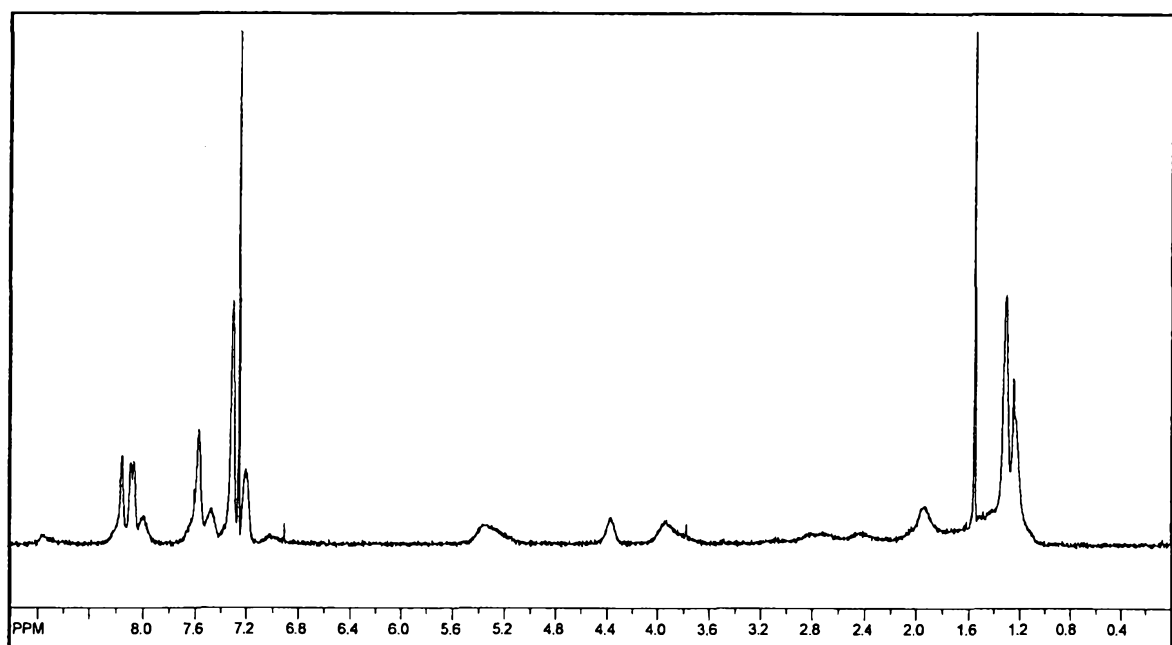


圖 11b

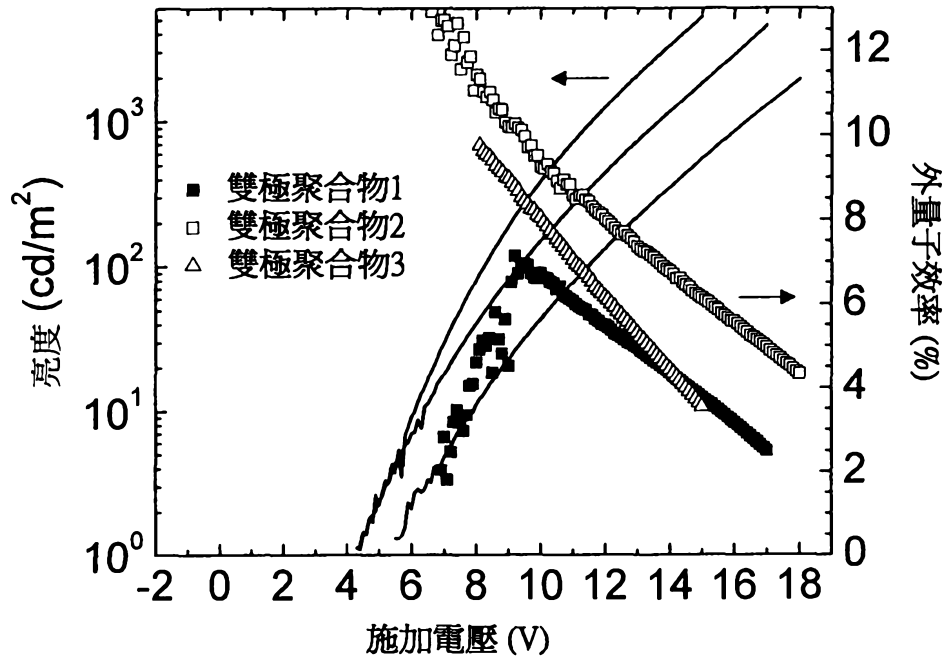


圖12

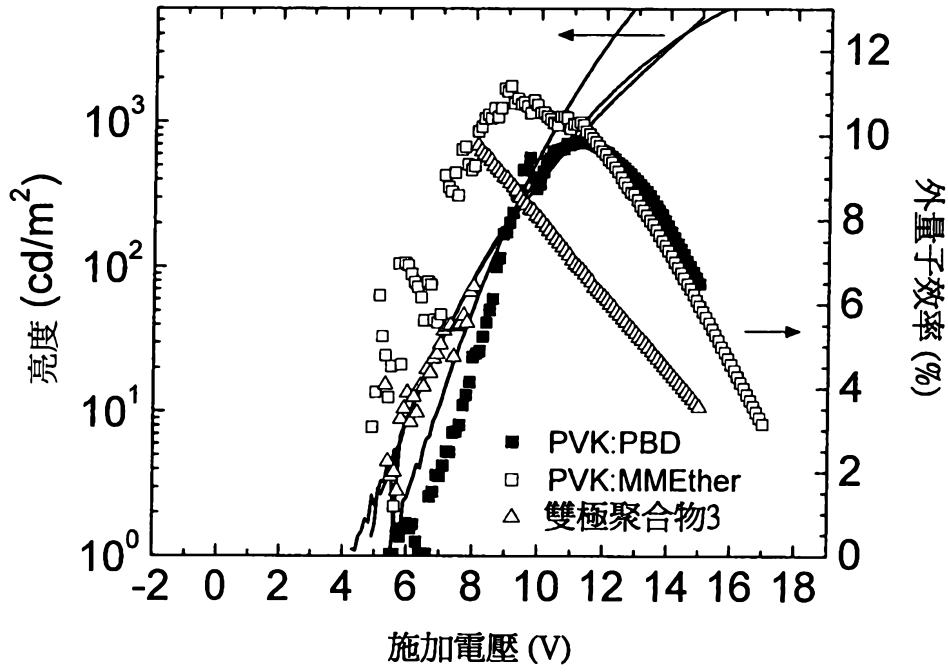


圖 13

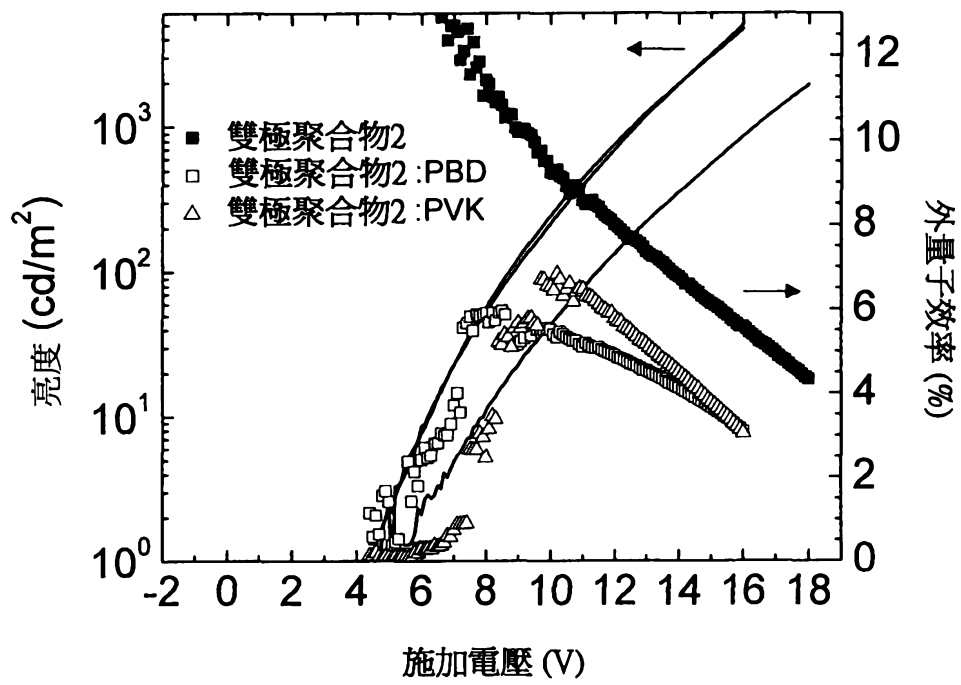


圖14

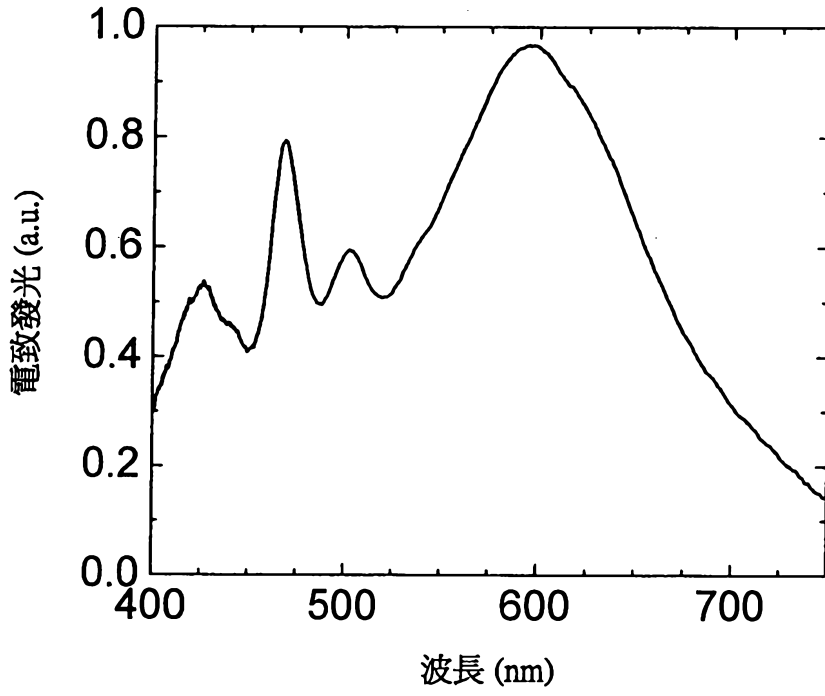


圖 15a

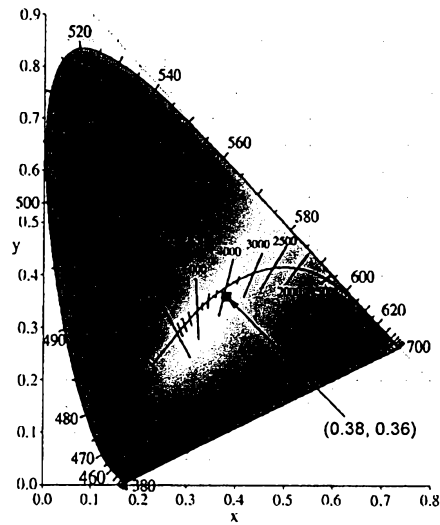


圖 15b

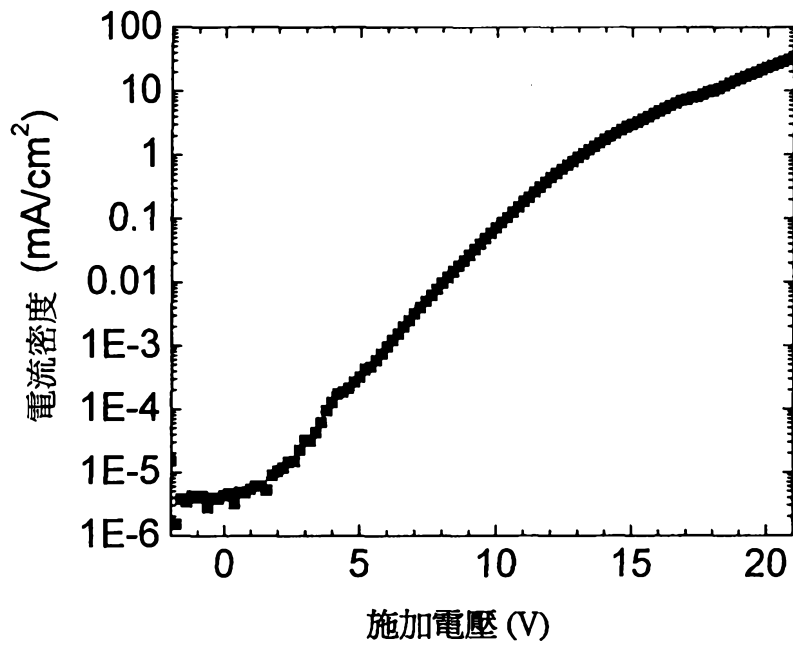


圖 16a

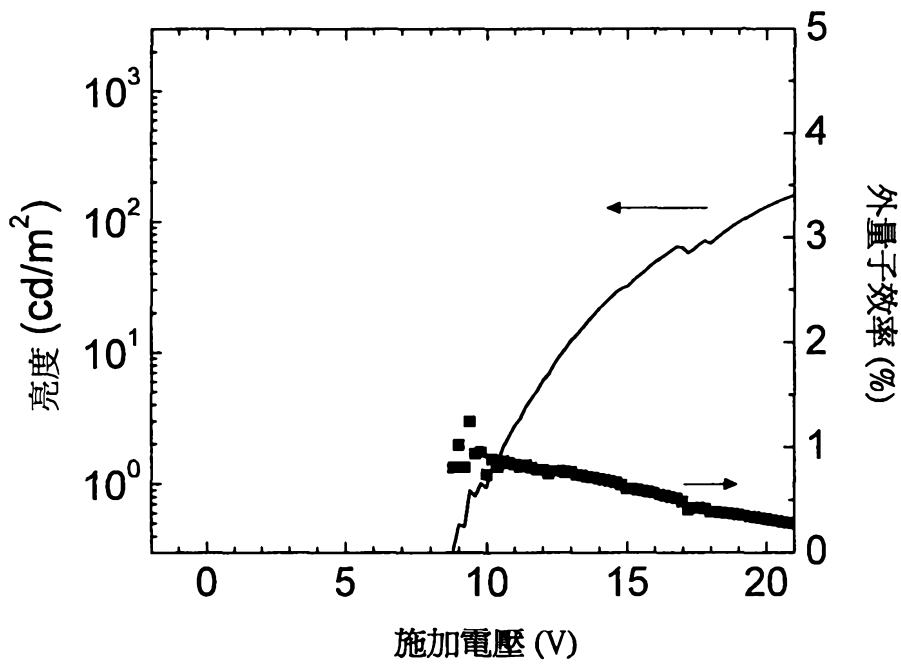


圖 16b

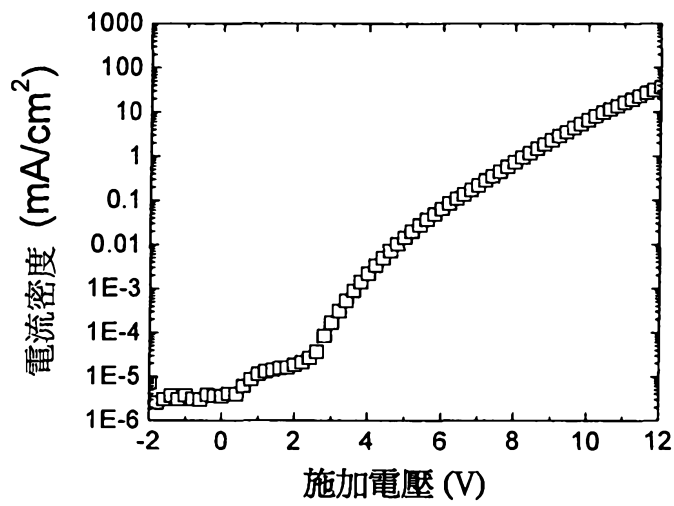


圖 17a

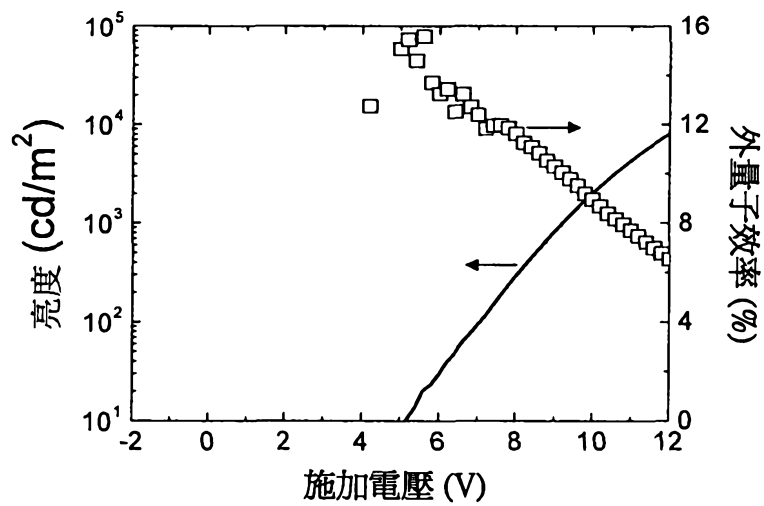


圖 17b

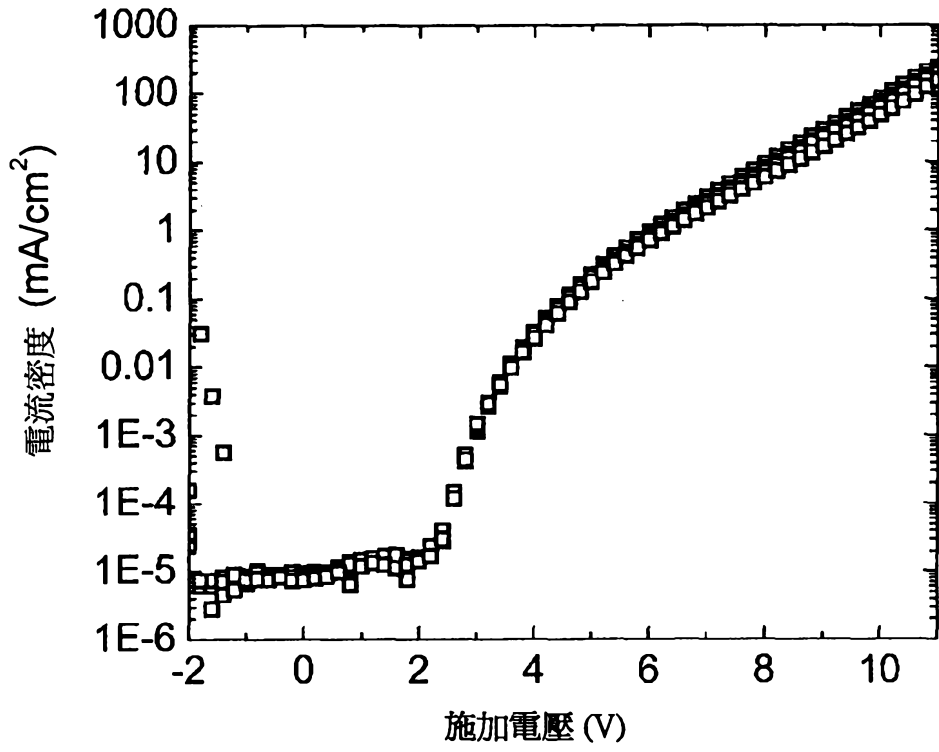


圖 18a

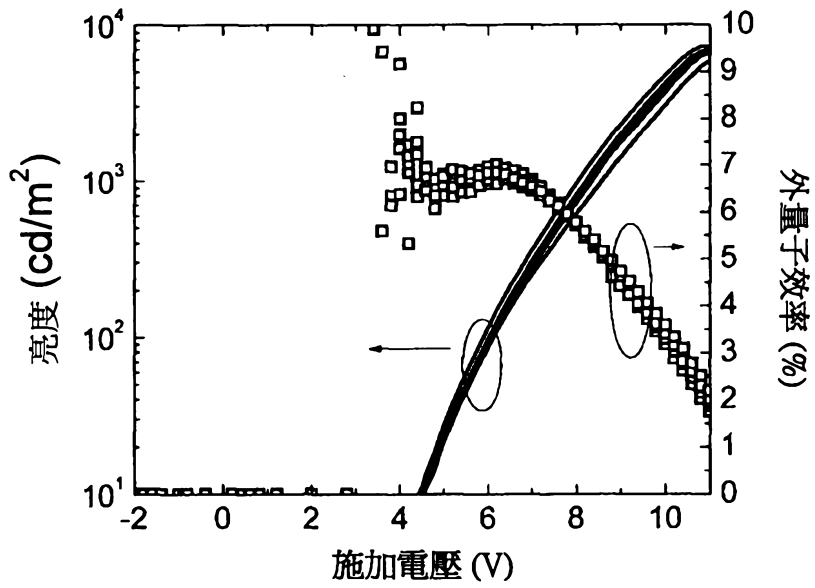


圖 18b

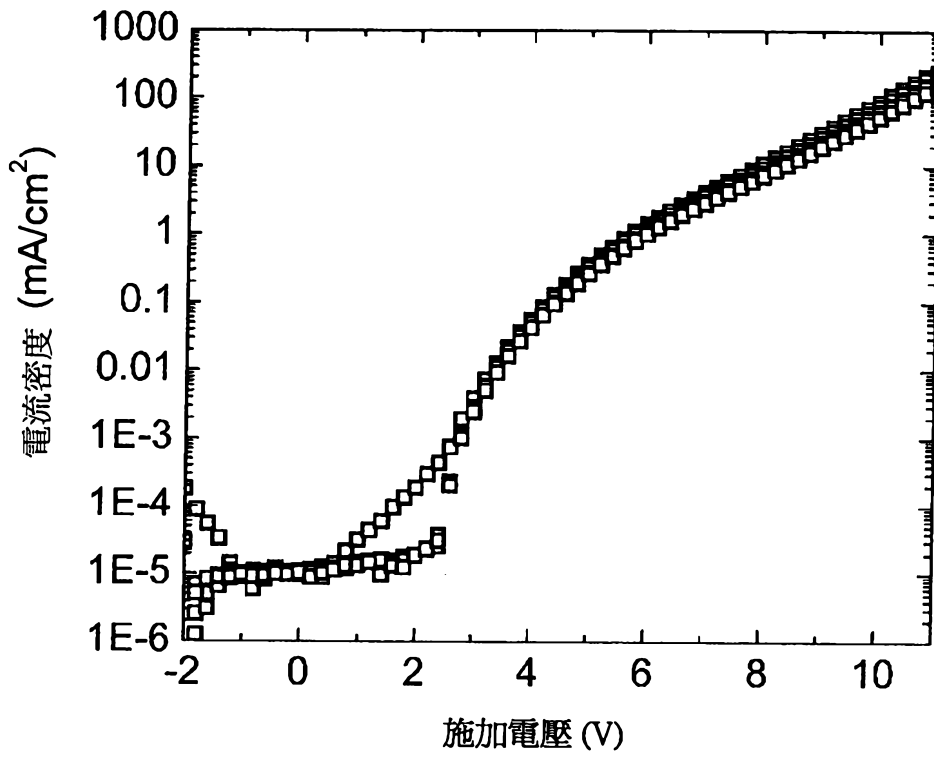


圖 19a

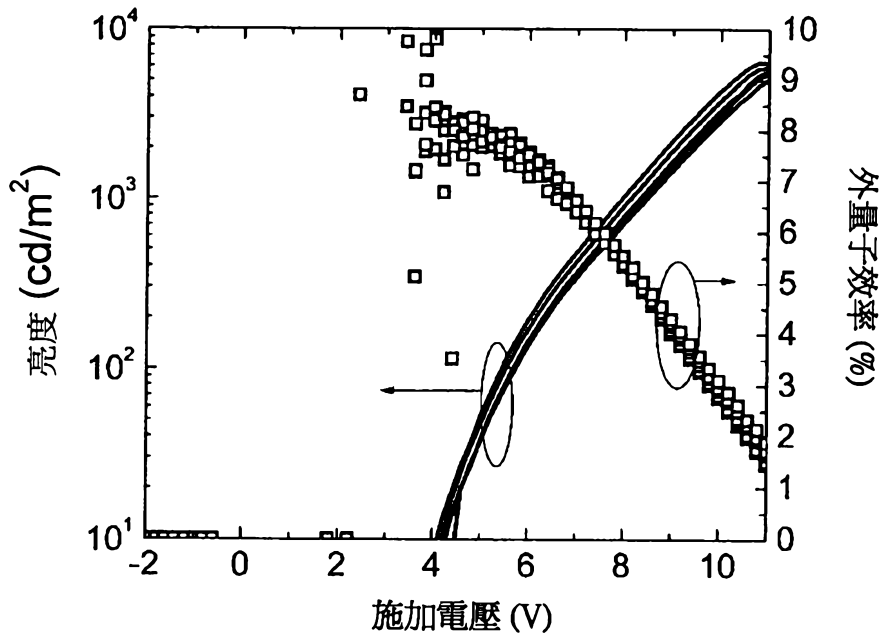


圖 19b

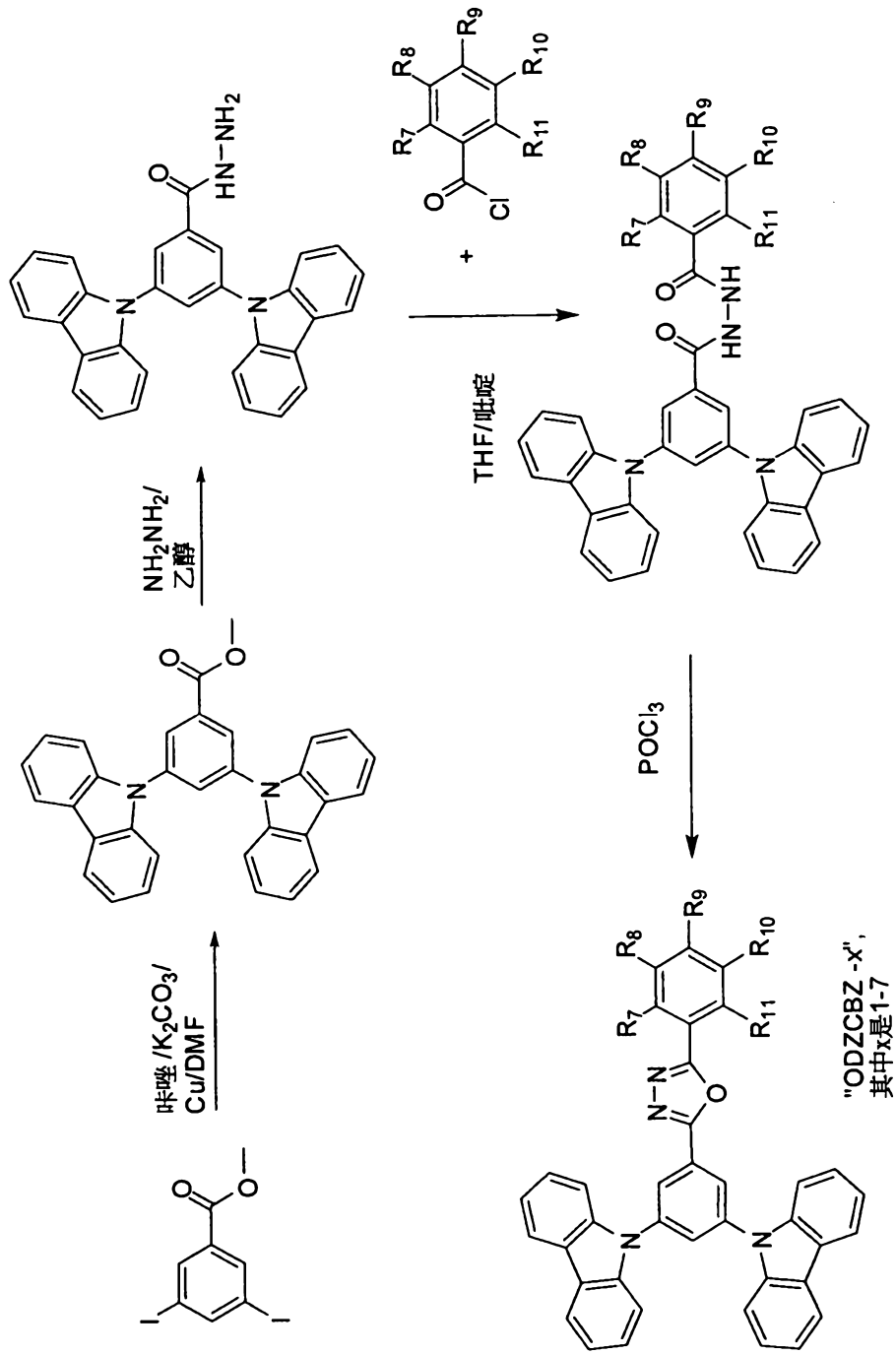


圖20

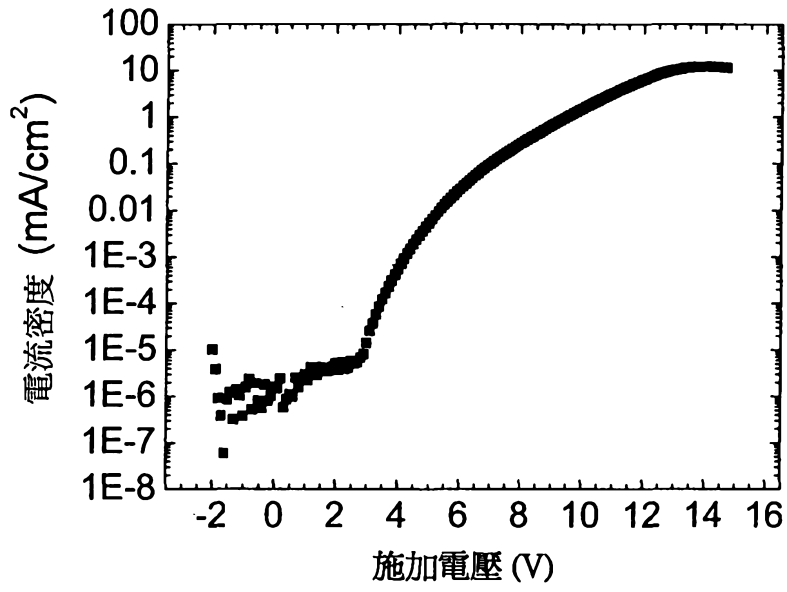


圖21a

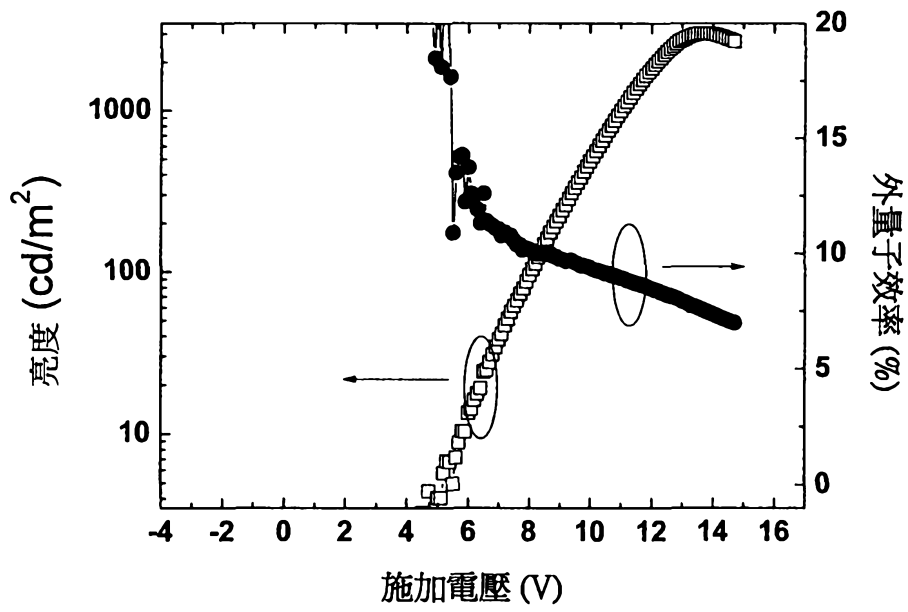


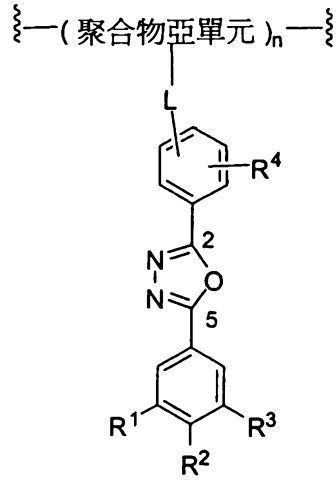
圖21b

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(12)圖。

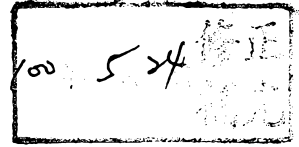
(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)



※申請案號：99120191

※申請日：99年06月21日

※IPC分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

磷光客體發射體用的聚合型雙極性主體

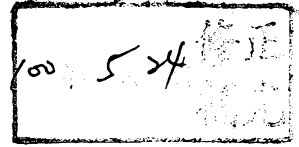
Polymeric ambipolar hosts for phosphorescent guest emitters

二、中文發明摘要：

在此揭露並且描述的該等發明描述了涉及用於客體磷光金屬錯合物的聚合物的雙極性主體材料，該等金屬錯合物一起形成了有機發光二極體(OLED)的發射層。在此還描述了自新穎的單體雙極性材料製造雙極性聚合物或共聚物的方法，正如包括該等發明的材料的出乎意料地有效的OLED裝置。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)



※申請案號：99120191

※申請日：99年06月21日

※IPC分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

磷光客體發射體用的聚合型雙極性主體

Polymeric ambipolar hosts for phosphorescent guest emitters

二、中文發明摘要：

在此揭露並且描述的該等發明描述了涉及用於客體磷光金屬錯合物的聚合物的雙極性主體材料，該等金屬錯合物一起形成了有機發光二極體(OLED)的發射層。在此還描述了自新穎的單體雙極性材料製造雙極性聚合物或共聚物的方法，正如包括該等發明的材料的出乎意料地有效的OLED裝置。