

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/06

H05B 33/14



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96197502.4

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1125865C

[22] 申请日 1996.9.3 [21] 申请号 96197502.4
 [30] 优先权
 [32] 1995.9.4 [33] DE [31] 19532574.5
 [32] 1995.9.27 [33] DE [31] 19535938.0
 [86] 国际申请 PCT/EP96/03852 1996.9.3
 [87] 国际公布 WO97/09394 德 1997.3.13
 [85] 进入国家阶段日期 1998.4.8
 [71] 专利权人 联邦德国赫彻斯特研究技术两合公司
 地址 联邦德国法兰克福
 [72] 发明人 W·科雷德尔 H-H·霍罗德
 H·罗斯特
 审查员 郑红蕾

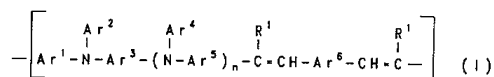
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
 商标事务所
 代理人 黄泽雄

权利要求书 5 页 说明书 27 页

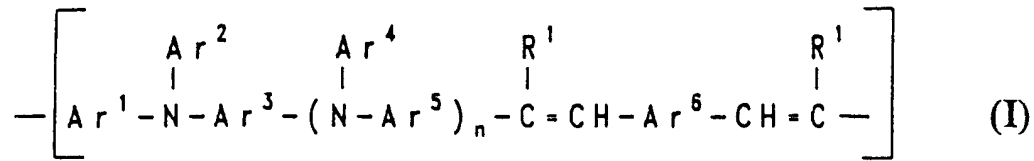
[54] 发明名称 作为电致发光材料的含有三芳基胺单元的聚合物

[57] 摘要

一种含有一种或多种聚合物的电致发光材料，这些聚合物含有通式(I)的结构单元，其中，各符号的含义如下：Ar¹，Ar²，Ar³，Ar⁴，Ar⁵，Ar⁶为相同或不同的单环和/或多环芳基和/或杂芳基基团，它们可通过一个或多个桥被连接和/或被缩合，并且可以是取代的或非取代的，其中每一Ar¹，Ar³，Ar⁵和Ar⁶为二价的，每一Ar²和Ar⁴为一价的；R¹为H，具有1至22个碳原子的烃基，这些烃基可以是非取代的或取代的，优选被F取代，并且可含有杂原子，优选O，或者R¹为Ar⁷，其中Ar⁷独立于Ar¹⁻⁶具有Ar¹⁻⁶的定义；n为0，1或2。虽然聚合物为非共轭的，但本发明的电致发光材料尤其具有低的电致发光阈电压和高效率。



1. 一种含有一种或多种聚合物的电致发光材料, 这些聚合物由下述通式(I)的结构单元组成,



其中, 各符号的含义如下:

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2, \text{Ar}^3, \text{Ar}^4, \text{Ar}^5, \text{Ar}^6$ 为相同或不同的单环和/或多环芳基和/或杂芳基基团, 它们可通过一个或多个桥被连接和/或被缩合, 并且可以是取代的或非取代的, 其中每一 $\text{Ar}^1, \text{Ar}^3, \text{Ar}^5$ 和 Ar^6 为二价的, 每一 Ar^2 和 Ar^4 为一价的;

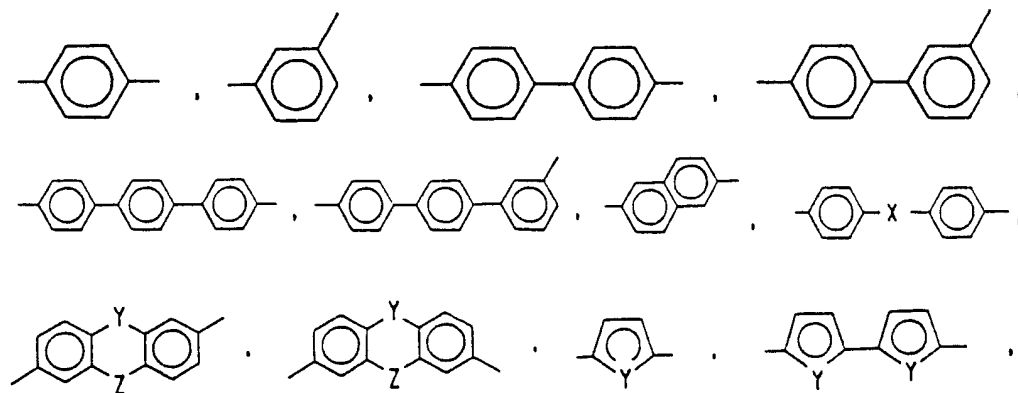
R^1 为 H, 具有 1 至 22 个碳原子的烃基, 这些烃基可以是非取代的或取代的, 并且可含有杂原子, 或者 R^1 为 Ar^7 , 其中 Ar^7 独立于 Ar^{1-6} 具有 Ar^{1-6} 的定义; n 为 0, 1 或 2。

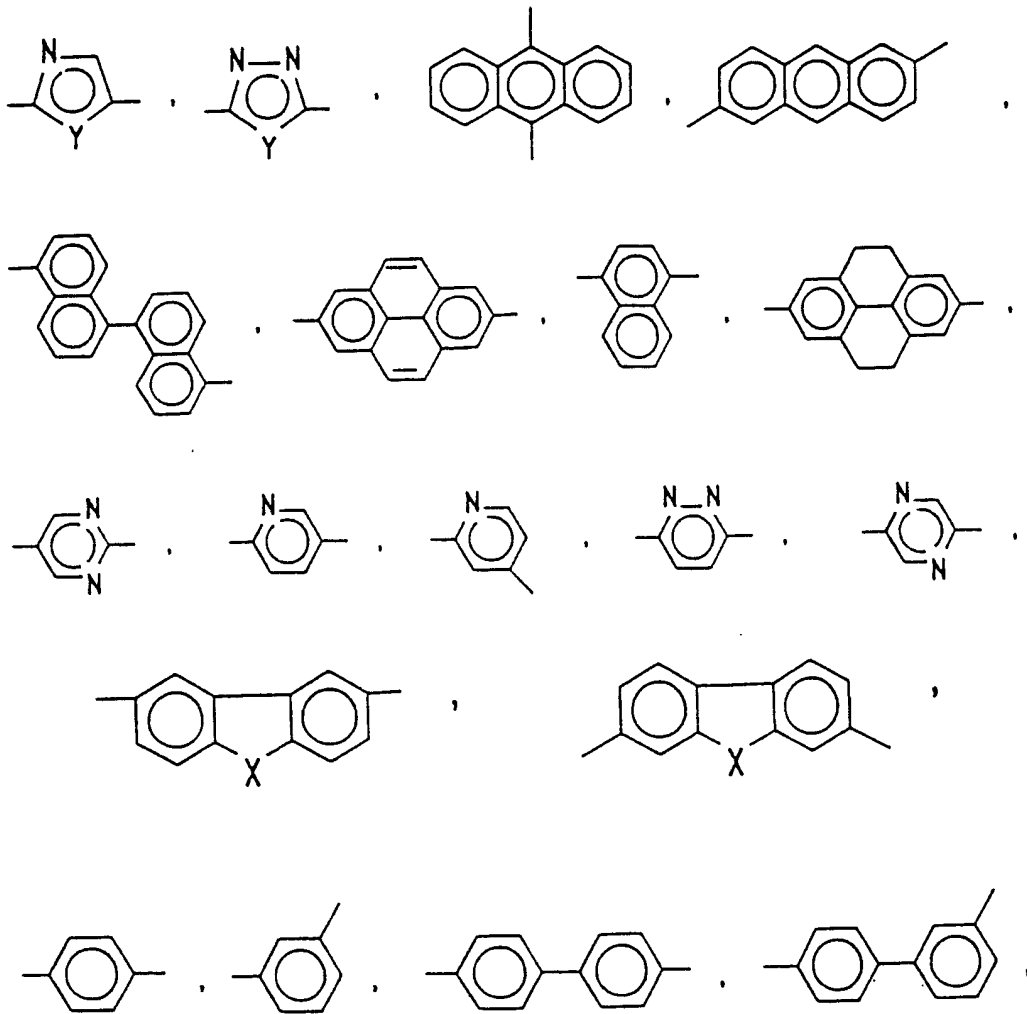
2. 权利要求 1 的电致发光材料, 其中聚合物含有 2 至 1000 个通式(I)的结构单元。

3. 权利要求 1 或 2 的电致发光材料, 其中聚合物含有不同的通式(I)的结构单元。

4. 权利要求 1 或 2 的电致发光材料, 其中通式(I)中的各符号的含义如下:

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^3, \text{Ar}^5, \text{Ar}^6$ 为相同或不同的下述基团,





Ar^2 , Ar^4 与 Ar^1 , Ar^3 , Ar^5 , Ar^6 相同或不同, 并如 Ar^1 , Ar^3 , Ar^5 , Ar^6 的定义, 其中连于聚合物的两个可能的点, 在每一种情况下仅出现一个;

Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^6 可相同地或不同地被一个或多个 R^2-R^7 基团所取代;

X , Z 相同或不同, 并且为单键, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-CR^2R^3-$, $-CR^1=CR^5-$ 或 CHR^6-CHR^7- ;

Y 为 $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$ 或 $-NR^8-$;

R^1 为 H, 具有 1 至 22 个碳原子的烃基或 Ar^7 , 其中 Ar^7 如 Ar^1 至 Ar^6 的定义;

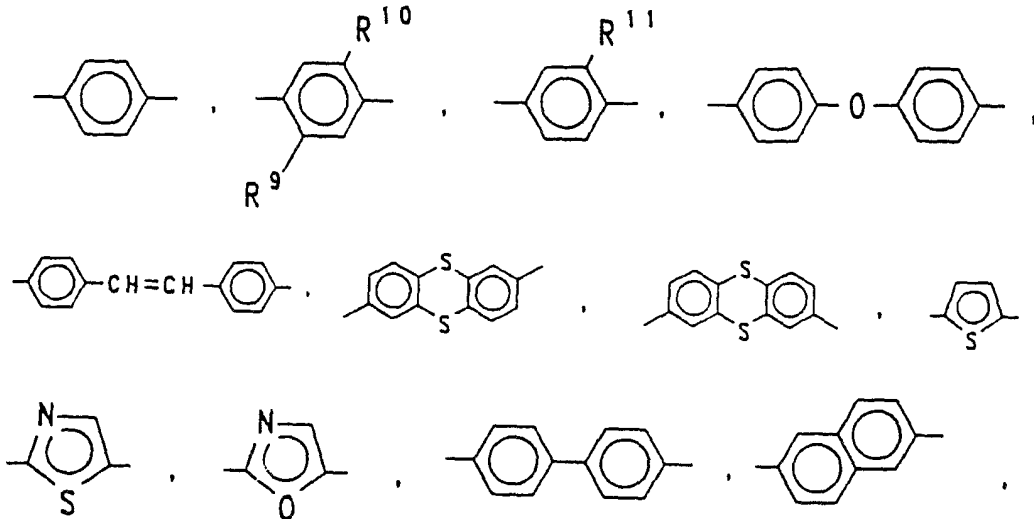
R^2-R^7 相同或不同, 并且每一个为 H, 具有 1 至 22 个碳原子的烷基, 其中一个或两个非相邻的 CH_2 基团也可以被 $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-OC-$, $-Si(CH_3)_2-$ 取代, $-CF_3$, $-Ph$, $-OPh$, $-S-Ph$, $-SO-Ph$, $-SO_2-Ph$, F, Cl, Br, I 或 $-CN$;

R^8 与 R^1 相同或不同, 并如 R^1 定义;

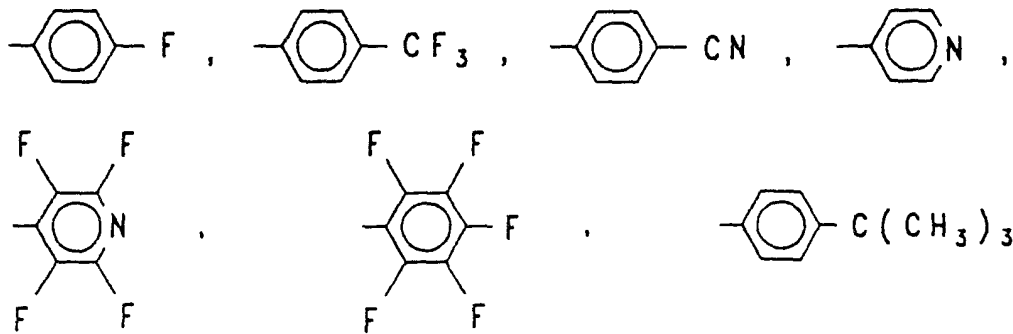
n 为 0, 1 或 2。

5. 权利要求 1 或 2 的电致发光材料, 其中通式(I)中的各符号的含义如下:

Ar^1, Ar^3, Ar^5, Ar^6 为相同或不同的



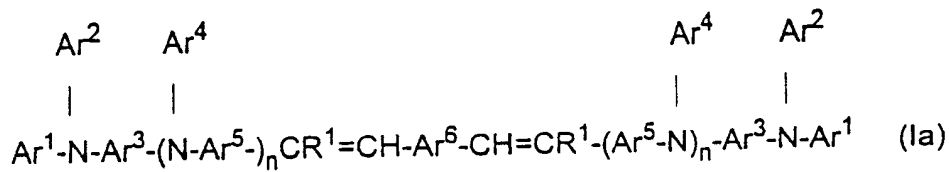
Ar^2, Ar^4 相同或不同, 并如 Ar^1, Ar^3, Ar^5, Ar^6 的定义, 但连于聚合物的两个可能的点, 仅出现一个, 或者为



$R^9 - R^{11}$ 相同或不同, 并且每一个为 F, Cl, 具有 1 至 22 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基。

6. 权利要求 1 或 2 的电致发光材料, 其中通式(I)中, Ar^1 和 Ar^3 具有相同的含义, 以及 Ar^2 和 Ar^4 具有相同的含义。

7. 权利要求 1 或 2 的电致发光材料, 除由通式(I)的结构单元组成的一种或多种聚合物外, 还含有一种或多种通式(Ia)的化合物,



其中，各符号的含义如下：

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2, \text{Ar}^3, \text{Ar}^4, \text{Ar}^5, \text{Ar}^6$ 为相同或不同的单环和/或多环芳基和/或杂芳基基团，它们可通过一个或多个桥被连接和/或被缩合，并且可以是取代的或非取代的，其中每一 $\text{Ar}^1, \text{Ar}^3, \text{Ar}^5$ 和 Ar^6 为二价的，每一 Ar^2 和 Ar^4 为一价的；

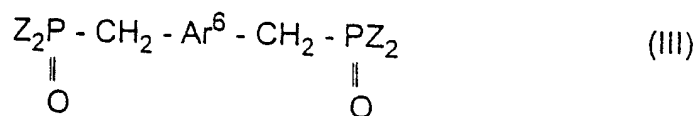
R^1 为 H，具有 1 至 22 个碳原子的烃基，这些烃基可以是非取代的或取代的，并且可含有杂原子，或者 R^1 为 Ar^7 ，其中 Ar^7 独立于 Ar^{1-6} 具有 Ar^{1-6} 的定义；
 n 为 0, 1 或 2。

8. 权利要求 1 至 6 任一项的聚合物作为电致发光材料的应用。

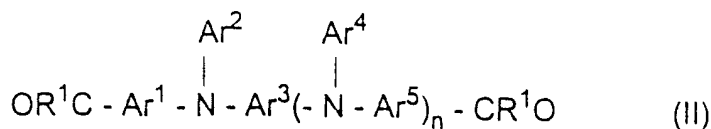
9. 权利要求 1 至 6 任一项的聚合物作为空穴导体的应用。

10. 一种权利要求 1 至 6 任一项的电致发光材料的制备方法，它包括

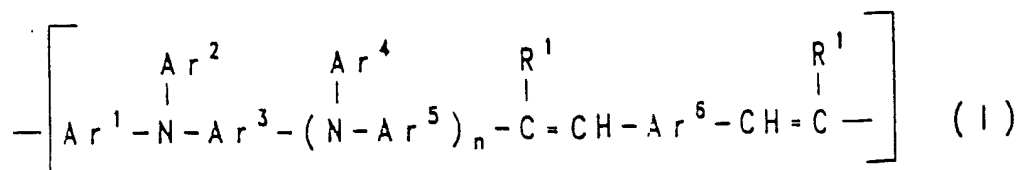
a) 在碱性缩合试剂的作用下，使通式(III)的有机磷化合物



与通式(II)的二元醛或二元酮



进行缩合，以得到由通式(I)结构单元组成的聚合物，



其中各符号的含义如下:

$Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4, Ar^5, Ar^6$ 为相同或不同的单环和/或多环芳基和/或杂芳基基团, 它们可通过一个或多个桥被连接和/或被缩合, 并且可以是取代的或非取代的, 其中每一 Ar^1, Ar^3, Ar^5 和 Ar^6 为二价的, 每一 Ar^2 和 Ar^4 为一价的;

R^1 为 H, 具有 1 至 22 个碳原子的烃基, 这些烃基可以是非取代的或取代的, 并且可含有杂原子, 或者 R^1 为 Ar^7 , 其中 Ar^7 独立于 Ar^{1-6} 具有 Ar^{1-6} 的定义如上;

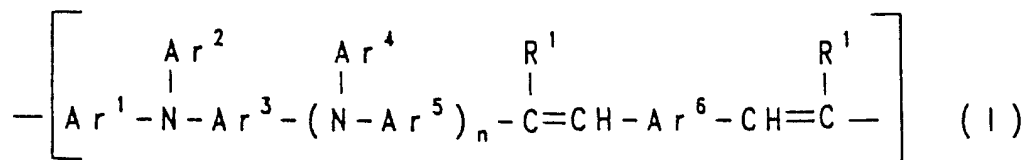
n 为 0, 1 或 2; 以及

b) 将所得的由通式(I)结构单元组成的聚合物以膜的形式涂在基质上。

11. 权利要求 10 的制备方法, 其中所述基质含有其它层。

12. 一种含有一个或多个活性层的电致发光装置, 其中这些活性层中的至少一个为根据权利要求 1 至 6 任一项的电致发光材料。

13. 一种由通式(I)结构单元组成的聚合物,



其中各符号的含义如下:

$Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4, Ar^5, Ar^6$ 为相同或不同的单环和/或多环芳基和/或杂芳基基团, 它们可通过一个或多个桥被连接和/或被缩合, 并且可以是取代的或非取代的, 其中每一 Ar^1, Ar^3, Ar^5 和 Ar^6 为二价的, 每一 Ar^2 和 Ar^4 为一价的;

R^1 为 H, 具有 1 至 22 个碳原子的烃基, 这些烃基可以是非取代的或取代的, 并且可含有杂原子, 或者 R^1 为 Ar^7 , 其中 Ar^7 独立于 Ar^{1-6} 具有 Ar^{1-6} 的定义;
 n 为 0, 1 或 2。

作为电致发光材料的含有三芳基胺单元的聚合物

对许多应用领域，主要是显示元件，VDU技术和照明工程来说，工业上非常需要大面积的固态光源。现在没有任何一种现有技术可完全满足这些光源所提出的要求。

电致发光(EL)材料和装置如发光二极管(LED)，作为通常的显示和照明元件如白炽灯，气体放电管和非自发光液晶显示元件的替代物，已经使用了一段时间。

DE-2545784(对应于US-A 3995299)公开了一种具有发射源的电致发光装置，该发射源含有一无定形或主要为无定形聚合物材料的层(该聚合物材料具有适当的电荷流动性和较低的电离电势)，一个强的电子给体，一个强的电子受体和优选地至少一种发光添加剂，并还有一些电线接头，通过它们电流可通过层的厚度，以激发辐射。

所用的聚合物材料为共轭聚合物，如聚(对-亚苯基亚乙烯基)(例如参见WO-A90/13148)，也可以是非共轭聚合物(例如参见 I.Sokolik 等的 J.Appl.Phys.1993,74,3584)，对于共轭材料来说，通常其优点是电荷载体的流动性高，因此其效率较好，并且其阈电压较低。

除基于聚合物的装置外，低分子量的有机电致发光装置也已被公知了一段时间。Saito等(Appl. Phys. Lett. 1990,56,799)描述了这样的含有作为发光层的三芳基胺 1,2-二苯乙烯的装置。

尽管使用这些材料已取得了良好的结果，但这些化合物的性能仍可能有相当大的改进。

此外，由于电致发光材料的发展，尤其是那些基于聚合物的电致发光材料，绝不能被认为是已经终结了，照明和显示装置的生产商对这类装置的许多电致发光材料很感兴趣。

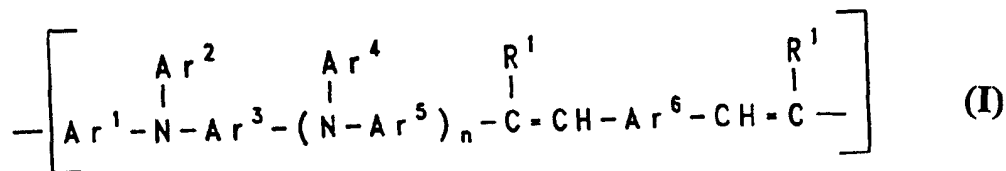
这尤其是因为，对于电致发光材料的质量，只有电致发光材料和装置的其它组分的相互作用才能得出最后的结论。

因此本发明的目的是提供新的电致发光材料，它们适用于照明或显示装置，并可提高这些装置的性能。

现已惊奇地发现，一些含有三芳基胺单元的聚合物特别适用于作电致发光材料。

这些化合物中的一些被公知为电照相成象法中的光敏组分和电光敏染料的敏化剂(US-A4323203)，但是却未由此引出它们作为电致发光材料的适用性。

据此本发明提供了一种含有一种或多种聚合物的电致发光材料，这些聚合物含有下述通式(I)的结构单元，



其中，各符号的含义如下：

Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^6 为相同或不同的单环和/或多环芳基和/或杂芳基基团，它们可通过一个或多个，优选一个桥被连接和/或被缩合，优选地具有4至400，更优选4至100，特别优选4至20个碳原子，并且可以是取代的或非取代的，其中每一 Ar^1 , Ar^3 , Ar^5 和 Ar^6 为二价的，每一 Ar^2 和 Ar^4 为一价的；

R^1 为H，具有1至22个碳原子的烷基，这些烷基可以是非取代的或取代的，优选地被F取代，并且可含有杂原子，优选O，或者 R^1 为 Ar^7 ，其中 Ar^7 独立于 Ar^{1-6} 具有 Ar^{1-6} 的定义；

n 为0，1或2，优选0或1，特别优选0。

优选由通式(I)的结构单元组成的聚合物。尽管聚合物为非共轭的，但本发明的电致发光材料尤其具有低的电致发光阈电压和高效率。此外，在多层结构中，它特别适于作空穴导体层的一种组分。

出于本发明的目的，电致发光材料是在电致发光装置中可用作活性层的材料。活性层意味着该层在电场中时可发光(发光层)，和/或它可提高正电荷和/或负电荷的注入和/或迁移(电子注入或电子迁移层)。

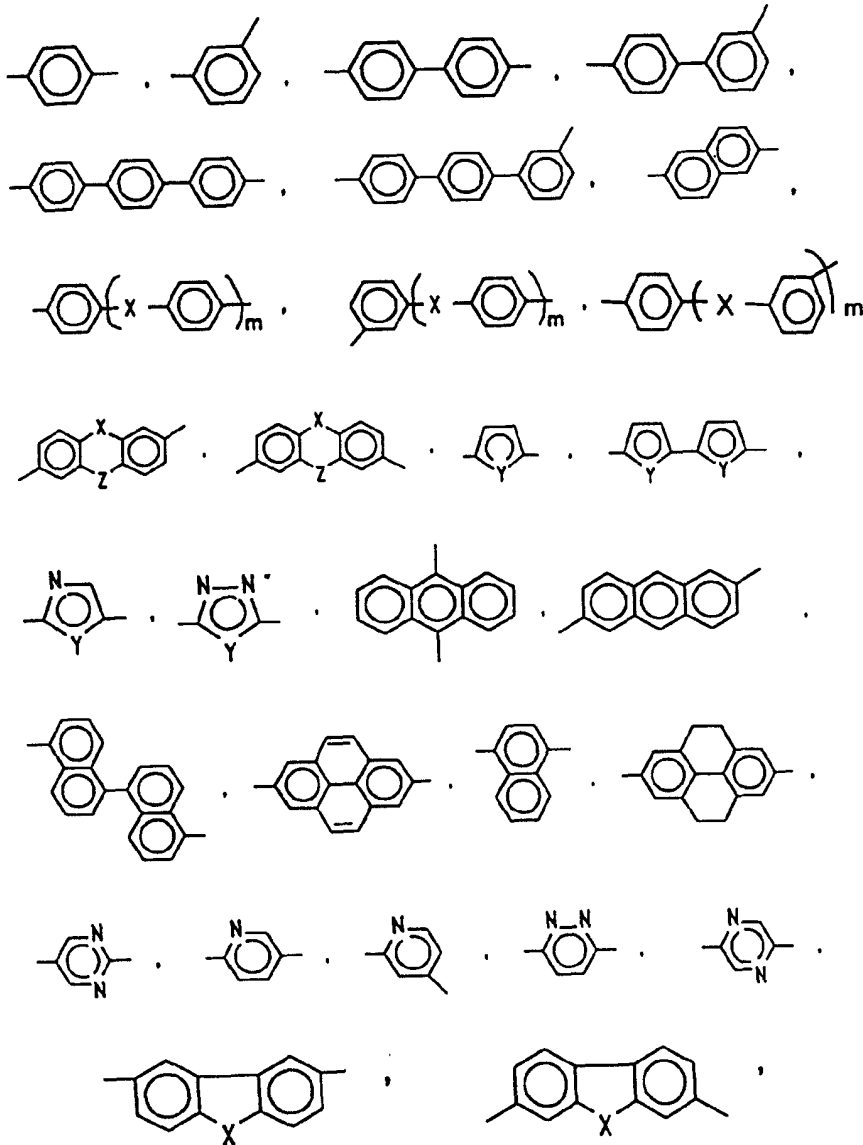
相应地，本发明还提供了一种含有通式(I)的结构单元的聚合物作为电

致发光材料，特别是作为空穴导电层的应用。

本发明的聚合物通常含有 2 至 1000 个，优选 3 至 500 个，特别优选 4 至 300 个优选通式(I)的结构单元。

优选的聚合物含有通式(I)的结构单元，其中各符号的含义如下：

Ar^1 , Ar^3 , Ar^5 , Ar^6 相同或不同，优选相同并是：



m 为 1 至 20，优选 1，2 或 3，特别优选 1，仅对 Ar^6 而言， m 优选大于 1；

Ar^2 , Ar^4 与 Ar^1 , Ar^3 , Ar^5 , Ar^6 相同或不同，并有如 Ar^1 , Ar^3 , Ar^5 , Ar^6 的定义，其中连于聚合物的两个可能的点，在每一种情况下仅出现一个；

$Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4, Ar^5, Ar^6$ 可相同或不同地被一个或多个 $R^2 - R^7$ 基团所取代;

X, Z 相同或不同, 并且为单键, $-O-, -S-, -SO-, -SO_2-, -CR^2R^3-, -CR^4=CR^5-$ 或 CHR^6-CHR^7- ;

Y 为 $-O-, -S-$ 或 $-NR^8-$;

R^1 为 H , 具有 1 至 22 个碳原子的烃基或 Ar^7 , 其中 Ar^7 具有如 Ar^1 至 Ar^6 的定义;

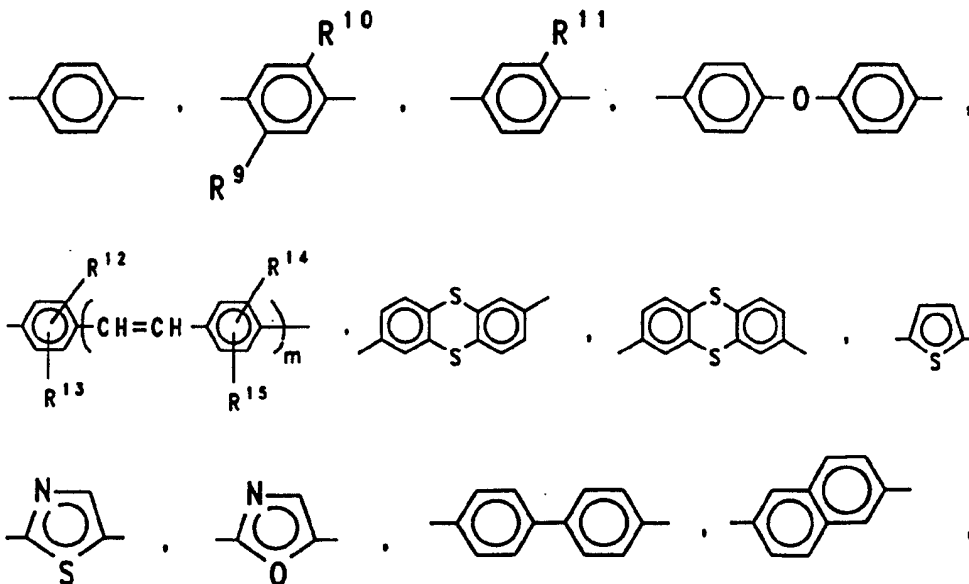
$R^2 - R^7$ 相同或不同, 并且为 H , 具有 1 至 22 个碳原子, 优选 1 至 12 个碳原子的烷基 (其中一个或两个非相邻的 CH_2 基团也可以被 $-O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-OC-, -Si(CH_3)_2-$ 取代), $-CF_3, -Ph, -OPh, -S-Ph, -SO-Ph, -SO_2-Ph, F, Cl, Br, I$ 或 $-CN$;

R^8 与 R^1 相同或不同, 并如 R^1 定义;

n 为 0, 1 或 2, 优选 0 或 1, 特别优选 0.

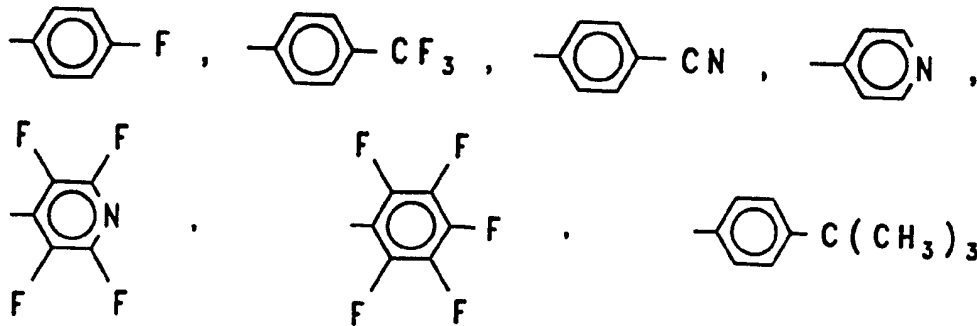
特别优选的聚合物含有通式(I)的结构单元, 其中各符号的含义如下:

Ar^1, Ar^3, Ar^5, Ar^6 相同或不同为:



m 为 1 至 20, 优选 1, 2 或 3, 特别优选 1, 仅对 Ar^6 而言, m 优选大于 1;

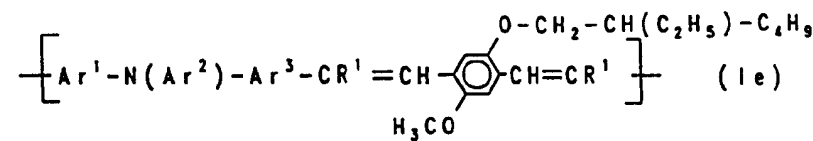
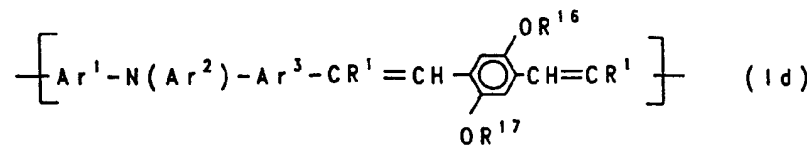
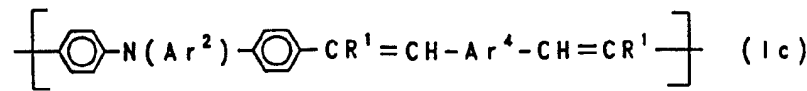
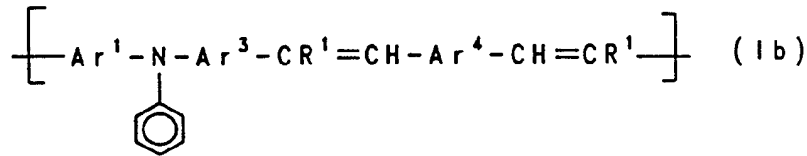
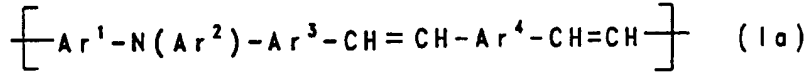
Ar^2, Ar^4 相同或不同, 并有如 Ar^1, Ar^3, Ar^5, Ar^6 的定义, 其中连于聚合物的两个可能的点, 仅出现一个, 或者为

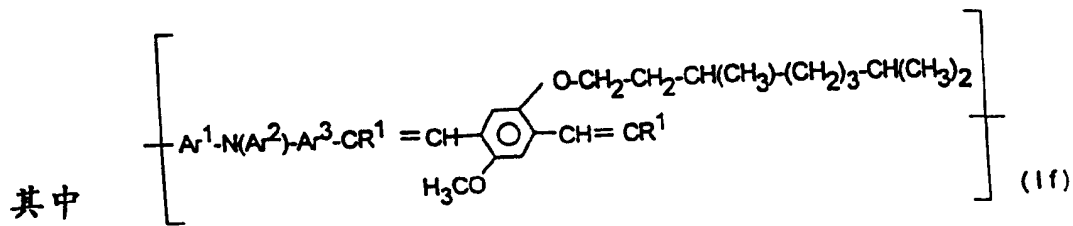


$R^9 - R^{15}$ 相同或不同，并且每一个为 F，Cl，具有 1 至 22 个碳原子，优选 1 至 12 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基， R^{12-15} 也可为 H。

更特别优选的聚合物含有通式(I)的结构单元，其中 Ar^1 和 Ar^3 ，以及可能的话 Ar^2 和 Ar^4 均具有相同的含义。

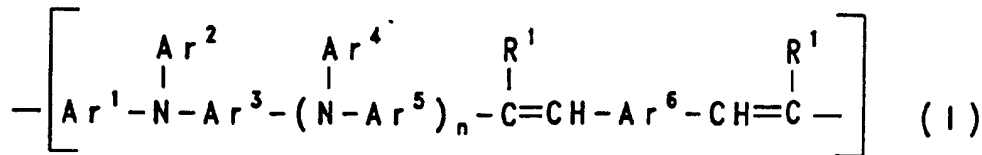
最优选的是下述的含有通式(I)的结构单元的聚合物：





R^{16} , R^{17} 为具有 1 至 12 个碳原子的非支化或支化的烷基, 其它符号如上定义。

含有通式(I)结构单元的聚合物, 有一些是公知的, 有一些是新的。相应地, 本发明还提供含有通式(I)结构单元的聚合物,



其中各符号的含义如下:

Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^6 为相同或不同的单环和/或多环芳基和/或杂芳基基团, 它们可通过一个或多个, 优选一个桥被连接和/或被缩合, 优选地具有 4 至 400, 更优选 4 至 100, 特别优选 4 至 20 个碳原子, 并且可以是取代的或非取代的, 其中每一 Ar^1 , Ar^3 , Ar^5 和 Ar^6 为二价的, 每一 Ar^2 和 Ar^4 为一价的;

R^1 为具有 1 至 22 个碳原子的烃基, 这些烃基可以是非取代的或取代的, 优选地被 F 取代, 并且可含有杂原子, 优选 O 或为 Ar^7 , 其中 Ar^7 独立于 Ar^{1-6} 具有 Ar^{1-6} 的定义;

n 为 0, 1 或 2, 优选 0 或 1, 特别优选 0。

含有通式(I)结构单元的新聚合物的优选范围, 与上述电致发光材料的相同。

优选的聚合物含有通式(I)的结构单元。

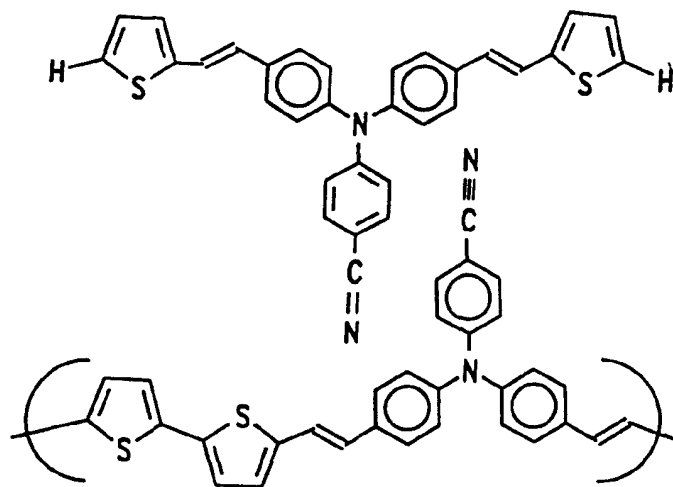
有利地, 本发明的聚合物或按本发明所使用的聚合物的制备, 是通过通式(II)的二元醛或二元酮与通式(III)的有机磷化合物的缩合进行的。

元酮($R^1 \neq H$)和二元醛($R^1 = H$)中, 均可出现另一种类型的异构化, 即由两个双键可能的相对位置(反式-反式-反式, 反式-反式-顺式, 顺式-反式-反式, 顺式-反式-顺式, 顺式-顺式-反式, 顺式-顺式-顺式); 它们均包括在本发明内。

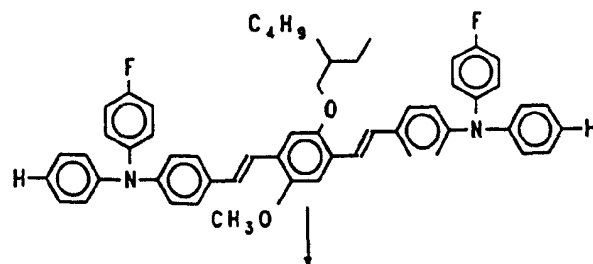
若使用不同的二元醛或二元酮和/或双膦酸酯, 则以简单的方式得出具有不同通式(I)的结构单元的共聚物。在这些共聚物中, 通式(I)中的 R^1 基团必要时也可具有不同的含义。而且, 至少一种共聚单体的延迟加入, 使得可制备嵌段共聚物。

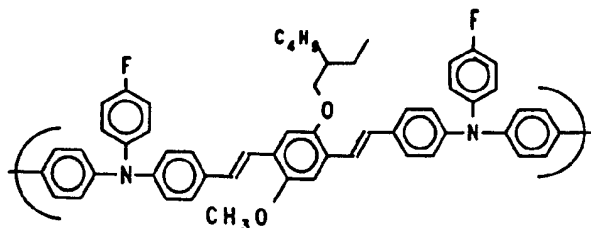
或者, 也可由氧化聚合, 例如使用 $FeCl_3$ (例如参见, P. Kovacic, N. B. Jones, Chem. Ber. 1987, 87, 357-379; M. Wada, T. Abe, H. Awano, Macromolecules 1992, 25, 5125), 或电化学聚合(例如参见, N. Saito, T. Kanbara, T. Sato, T. Yamamoto, Polym. Bull. 1993, 30, 285)得到相对很小一类的通式(I)的聚合物, 其中 Ar^1 有 $Ar^8 - Ar^8$ 的含义, 其中 Ar^8 为富电性的芳族化合物, 优选噻吩-2,5-亚基, 必要时也可被取代;

通过氧化的聚合



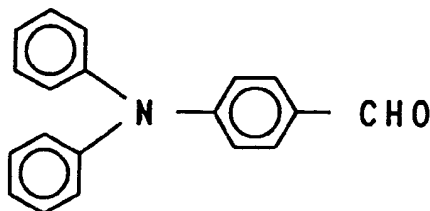
也可在 Scholl 反应条件下氧化偶合芳族化合物:



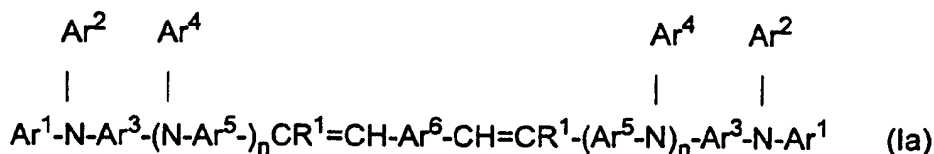


(例如参见 J. March 的“高等有机化学”，第 3 版，第 484 页， McGraw Hill，此处引为参考)。

有利地，在聚合中为控制摩尔质量，可加入单官能度的醛或酮以形成特定的端基，例如可使用商品可得的 4-(N,N-二苯氨基)苯甲醛(由 H.W.Sands, Jupiter, Fl., USA 获得)：



若两摩尔的单官能度醛或酮，如 4-(N,N-二苯氨基)苯甲醛与一摩尔通式 (III) 的有机磷化合物一起使用，则得到通式 (Ia) 的倍半体，



其中各符号的定义和优选如通式 (I)。

这些化合物，尤其是与本发明聚合物的掺混物，也同样适于作电致发光材料。

在有间位取代结构单元的起始化合物的聚合中，可形成大环化合物。因此，本发明的聚合物或按本发明所使用的聚合物，也可与这些大环化合物形成混合物的形式，这并不影响它们作为电致发光材料使用。

起始化合物 (II) 和 (III) 是通过文献公知的方法制备的，如在有机合成标准著作，例如 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [有机化学方法], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 中所描述的。

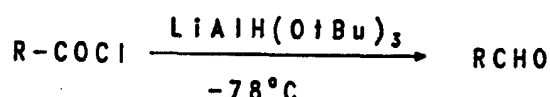
它们在公知的并适于该反应的反应条件下制备。也可使用本身公知的各种变体，这里不再详述。

用作缩合组分的双(二苯基氧化膦)或双(膦酸酯)是容易得到的，例如用

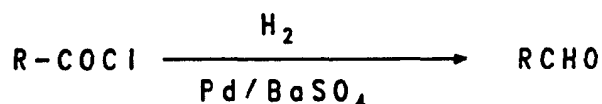
Michaelis-Arbusov 反应, 由对应的双(卤代甲基)化合物和二苯基次膦酸乙酯($C_6H_5)_2P-O-C_2H_5$ 或亚磷酸三乙酯得到。

通式(II)的二元醛的合成可通过本领域技术人员所熟知的各种类型的反应进行。

由此, 例如, 用还原剂如(三烷氧基)铝氢化锂或 H_2/Pd (“Rosenmund 还原”), 通过可控的还原反应由双(羧酸)衍生物得到醛:

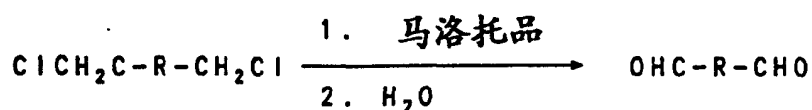


(例如参见, Fuson in Patai, “羰基化学”, 第 1 卷, 211 - 232 页, Interscience, New York 1966)



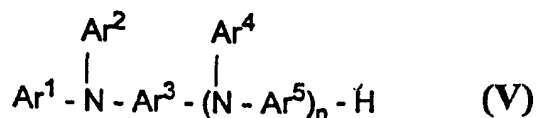
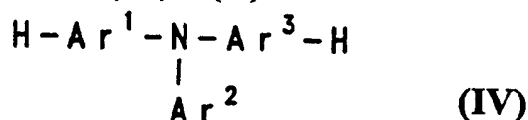
(例如参见, Tylander, “铂金属上的催化加氢”, 398 - 404 页, Academic Press, New York 1967).

二元醛可由双(氯甲基)前体, 例如通过 Sommelet 反应得到



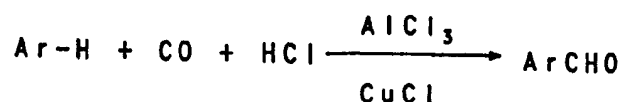
(例如参见, Angyal, 有机反应 1954, 8, 197)

然而, 优选使母体胺(IV)和(V)



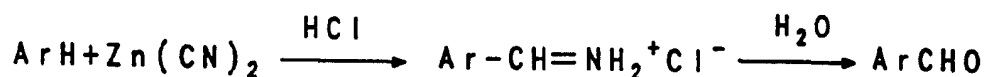
进行亲电芳族取代。

对这一反应来说，公知的有许多方法，例如 Gattermann-Koch 反应：



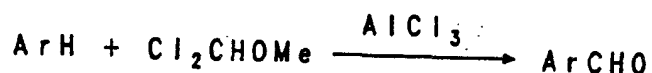
(例如参见, Crouse, 有机反应 1949, 5, 290 - 300);

Gattermann 反应：



(例如参见, Truce, 有机反应 1957, 9, 37 - 72);

或芳族化合物与二氯甲基甲醚的反应：



(例如参见, Rieche 等的 Chem. Ber. 1960, 93, 88 或 Lewin 等的 Org. Prep. Proced. Int. 1978, 10, 201).

然而，优选 Vilsmeier 反应(也可使用 DMF)：



(例如参见, Jutz in Advances in Organic Chemistry, Vol.9, Part 1 pp.225-342, Bohme, Viche Eds. Interscience, New York 1976, or Jackson, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 533).

若通式(I)中的 R¹ 不是氢，则以二元酮作为起始原料。

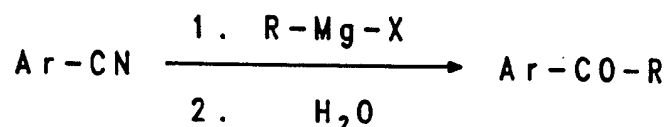
例如, 这些可通过上述的 Vilsmeier 反应制备, 若所用的酰胺不是甲酰胺的话。

而且, 二元酮可通过 Friedel-Crafts 酰化作用制备:



(例如参见, Olah, Friedel-Crafts 及相关反应, vol.2, 979-1047, Interscience, New York 1963-65);

或用氰基芳族化合物通过格氏反应制备:



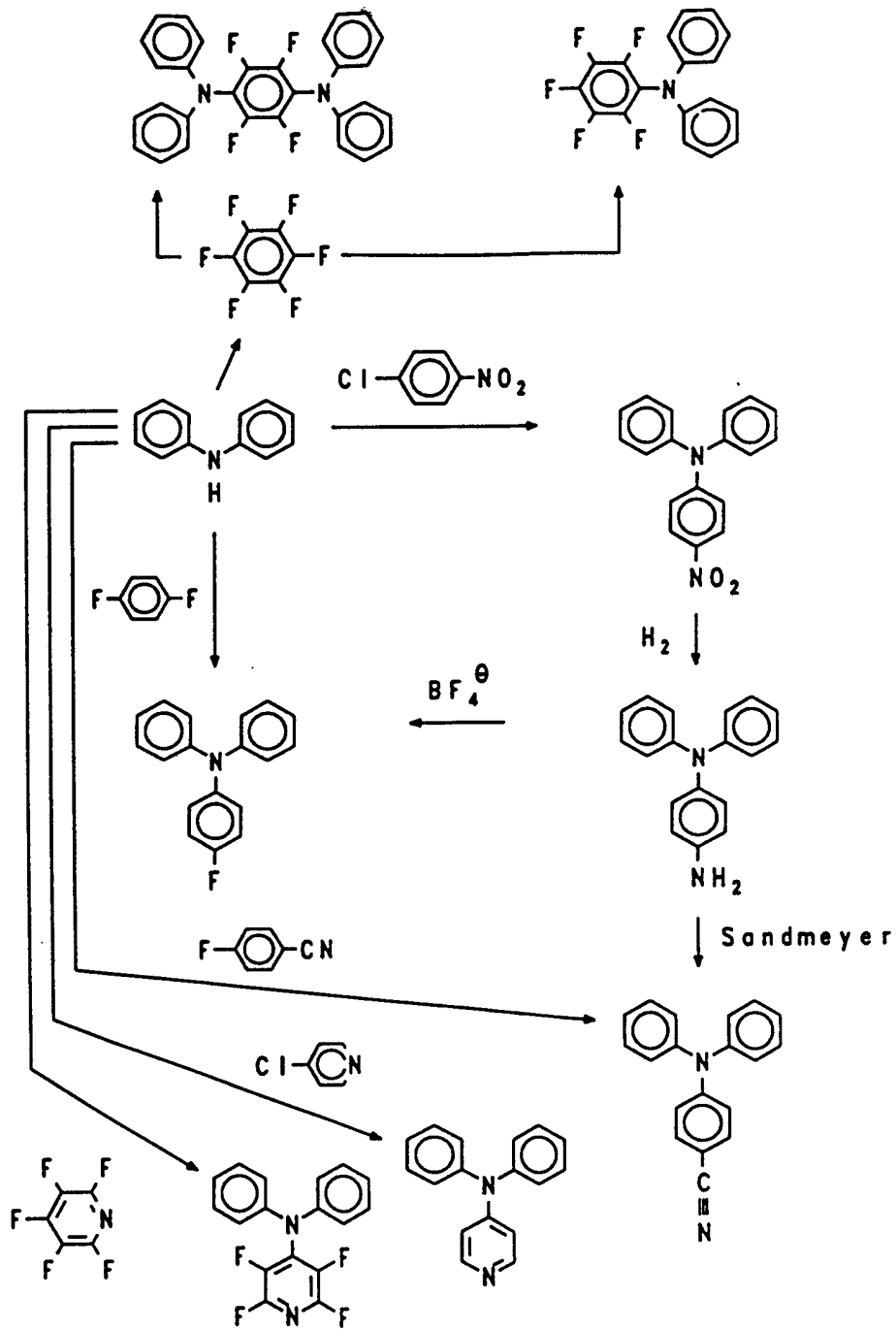
(例如参见, Kharasch 和 Rainmuth, 非金属物质的格氏反应, pp.767-845, Prentice Hall, Englewood Cliffs N.J. 1954).

二元醛和二元酮的起始化合物为芳族叔胺(IV)和(V)。它们可通过本领域技术人员所熟知的反应制备。

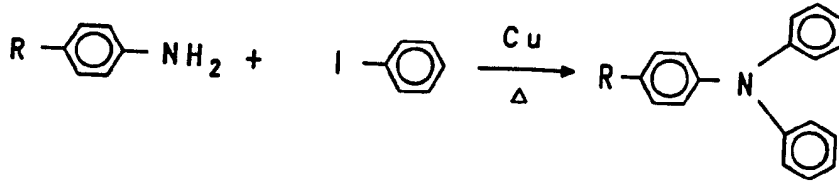
例如, 可在 McKetta, 化工过程与设计百科全书, Vol.3, pp. 134-196, Decker, New York 中, 找到关于芳族叔胺或仲胺的工业制备方法的概述。

例如, 也可通过框图 1 中表示的方法, 由芳族仲胺制备芳族叔胺。

框图 1

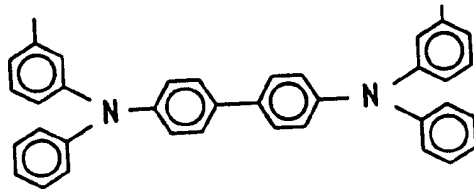


在铜催化剂存在下，若烷基取代的氨基芳族化合物与碘代芳族化合物反应，则可得到例如，N-(烷芳基)-二芳基胺：



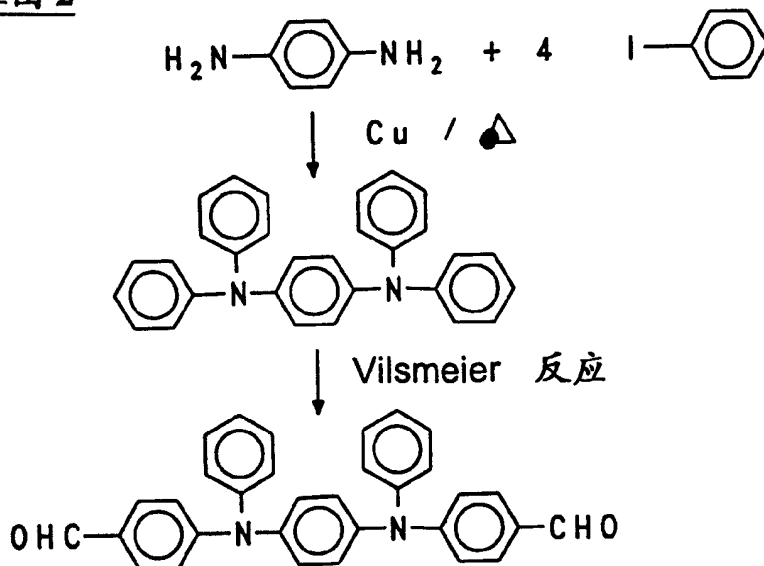
R：烷基，优选 C₁ - C₂₂，特别优选叔丁基或新戊基。

作为其中的 Ar³ 为联苯基的化合物的起始物，可以使用例如，商品可得 N,N'-二苯基-N,N'-二-间-甲苯基联苯胺(产自 H.W.Sands, Jupiter, FL, USA).



例如，可按照下述框图 2 制备通式(I)中 n 为 1 的聚合物的起始化合物：

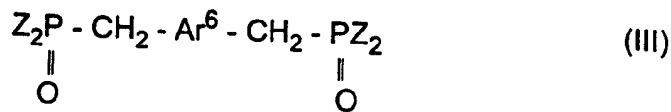
框图 2



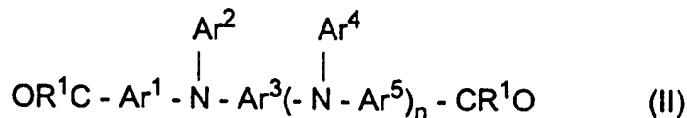
为作电致发光材料用，含有通式(I)结构单元的聚合物通常通过本领域技术人员熟知的方法，例如浸渍或旋转涂敷，以膜的形式涂在基质上。

相应地，本发明还提供一种制备电致发光材料的方法，该方法包括：

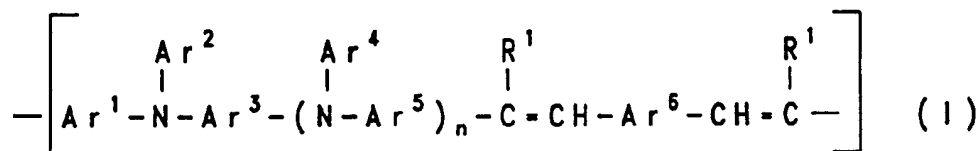
a) 在碱性缩合试剂的作用下, 使通式(III)的有机磷化合物



与通式(II)的二元醛或二元酮



进行缩合, 以得到含有通式(I)结构单元的聚合物,



其中各符号的含义如下:

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2, \text{Ar}^3, \text{Ar}^4, \text{Ar}^5, \text{Ar}^6$ 为相同或不同的单环和/或多环芳基和/或杂芳基基团, 它们可通过一个或多个, 优选一个桥被连接和/或被缩合, 优选地具有4至400, 更优选4至100, 特别优选4至20个碳原子, 并且可以是取代的或非取代的, 其中每一 $\text{Ar}^1, \text{Ar}^3, \text{Ar}^5$ 和 Ar^6 为二价的, 每一 Ar^2 和 Ar^4 为一价的;

R^1 为具有1至22个碳原子的烃基, 这些烃基可以是非取代的或取代的, 优选地被F取代, 并且可含有杂原子, 优选O或为 Ar^7 , 其中 Ar^7 独立于 Ar^{1-6} 有 Ar^{1-6} 的定义;

n 为0, 1或2, 优选0或1, 特别优选0. 以及

b) 将所得的含有通式(I)结构单元的聚合物以膜的形式涂在基质上, 若需要的话, 该基质也可含有其它层.

进而本发明还提供了一种电致发光装置, 该装置具有一个或多个活性层, 其中这些活性层中的至少一个含有一种或多种本发明的聚合物. 活性层例如可以是, 发光层和/或迁移层和/或电子注入层.

这类电致发光装置的一般结构,例如公开于 US 4539507 和 US 5151629 中。含有聚合物的电致发光装置,例如公开于 WO-A90/13148 或 EP-A0443861 中。

通常它们在阴极和阳极之间有一电致发光层,并且至少有一个电极是透明的。此外,在电致发光层和阴极之间可插入一个或多个电子注入层和/或电子迁移层,和/或电致发光层和阳极之间可插入一个或多个空穴注入层和/或空穴迁移层。适宜的阴极优选为金属或金属合金,如 Ca, Mg, Al, In, Mg/Ag。适宜的阳极为在一透明基质,如玻璃或透明聚合物上的金属,如 Au, 或其它金属导体材料,如 ITO(氧化铟/氧化锡)。

在操作中,相对于阳极,阴极处于负电势处。这样,由阴极而来的电子被注入到电子注入层/电子迁移层,或直接进入发光层。同时由阳极产生的空穴被注入到空穴注入层/空穴迁移层,或直接进入发光层。

在施加的电压作用下,被注入的电荷载体通过活性层相对移动。这将在电荷迁移层和发光层之间的界面处,或在发光层内导致电子/空穴对重新结合发出光。

发光的颜色由用作发光层的材料的不同而不同。

例如,电致发光装置可用作自发光显示元件,如控制灯,字母数字显示器,信号器,和用于光电耦合器中。

作为本申请优先权基础的德国专利申请 195 32 574.5 和 195 35 938.0, 和本申请的摘要,这里一并引为本申请的参考。

实施例将详细说明本发明,但不构成限制。

实施例中:

Tg: 由差示扫描量热法(DSC)测得的玻璃化转变温度

Mn: 数均分子量

VPO: 蒸气压渗透法(例如参见, Cherdron, Kern, Braun, Praktikum der Makromolekularen Chemie)

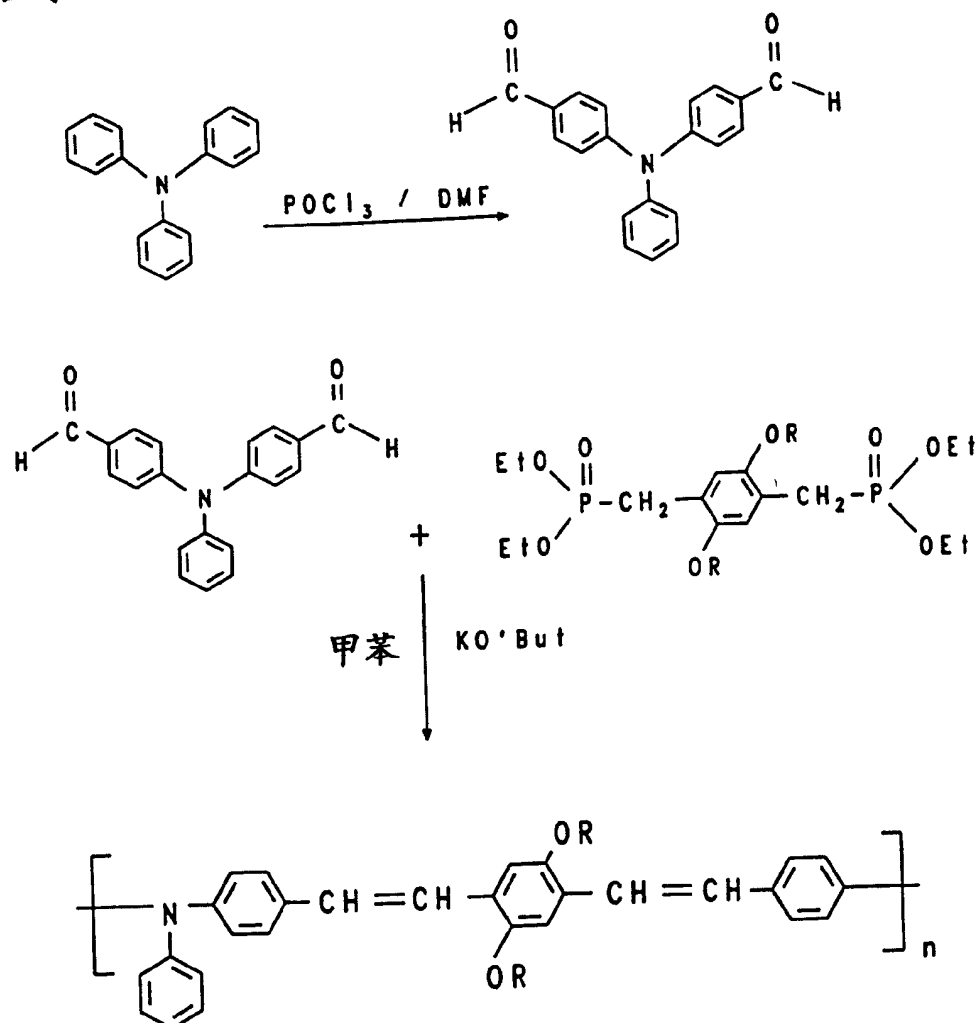
GPC: 凝胶渗透色谱法,标准物: 聚苯乙烯

MS: 质谱

UV/VIS: 紫外/可见光谱

实施例

合成路线:



实施例 1

4,4'-二甲酰基三苯基胺

三苯基胺[245.35] = 5g (0.020 摩尔)

磷酸氯[153.33] = 13.74g (0.089 摩尔)

二甲基甲酰胺[73.10] = 6.54g (0.089 摩尔)

℃并在该温度下进一步搅拌 3 小时。为除去剩余的亚磷酸三乙酯，在该温度下再施加真空条件 30 分钟。冷却后，剩余物固化成蜡状的物质，将其用石油醚进行重结晶。由此得到细的白色晶体，熔点 41 ℃(熔点的文献值: 41 ℃)。

产率: 20.8 克 = 理论值的 82 %。

实施例 4

聚(苯基亚氨基-1,4-亚苯基-1,2-亚乙烯基-2,5-二辛氧基-1,4-亚苯基-1,2-亚乙烯基-1,4-亚苯基)

2,5-二辛氧基-对-亚二甲苯基-双(膦酸二乙酯)

[634.18] = 4.20 克(0.006 摩尔)

4,4'-二甲酰基三苯基胺[301.31] = 2.00 克(0.006 摩尔)

叔丁醇钾[112.21] = 2.00 克(0.017 摩尔)

溶剂: 甲苯

在保护气体下，在尽可能少的甲苯(约 20 毫升)中，于沸点下溶解 4.2 克二膦酸酯和 2.0 克二元醛，并在搅拌的同时与 2.0 克固体叔丁醇钾混合。反应混合物剧烈地起泡并突然变粘。几分钟后，小心地再加入甲苯(约 10 毫升)，使得混合物保持可搅拌。2 小时后，在减压下除去溶剂，并将剩余物加入热的氯仿中，然后在异丙醇中使其沉淀。吸滤后，将固体用甲醇萃取 5 小时。所得的聚合物为黄色有光泽的纤维，产率为 86 %。

UV/VIS 光谱: $\lambda_{\max} = 443\text{nm}(\lg \varepsilon = 4.7)$

第二最大峰出现在 475nm

0.1 $\lambda_{\max} = 494\text{nm}$

DSC: 玻璃化转变温度 = 79 ℃

荧光光谱: $\lambda_{\max} = 494\text{nm}$

0-0 跃迁在 480nm

电化学: DPP: $E^{\text{OX1}} = 0.67$, $VE^{\text{OX2}} = 0.74\text{V}$, 按照 CV, 两步均是可逆的

分子量: $M_n = 22600(\text{VPO})$

$M_w = 55400(\text{GPC})$

谱带间隙: $E = 2.51\text{eV}(0.1 \lambda_{\max}\text{UV})$

$$E = 2.58\text{eV}(0-0 \text{ 跃迁})$$

实施例 5

电致发光装置

将由实施例 4 得到的聚合物溶于氯苯(20 毫克/毫升)中, 氮气下, 以 1000 转/分的速度将该溶液旋转涂敷在涂敷有 ITO(铟-锡氧化物)的玻璃载体上(结构, 条 2mm 宽)。将该玻璃载体通过一保持有保护气体的锁定装置转移至高真空蒸气沉积单元中。在 2×10^{-5} 毫巴下, 用一遮片以与 ITO 条成直角的形式, 将 Ca 条(2mm 宽, 230 厚)真空沉积在聚合物层上。将如此所得的装置, 即 ITO/聚合物/Ca, 放置在样品夹持器上, 并通过与电源相连的弹簧夹将电极连上, ITO 条为正极, Ca 条为负极。施加上足够高的电压, 从对应的基质元件上观察到了绿色的电致发光。

阈电压: 6.7V

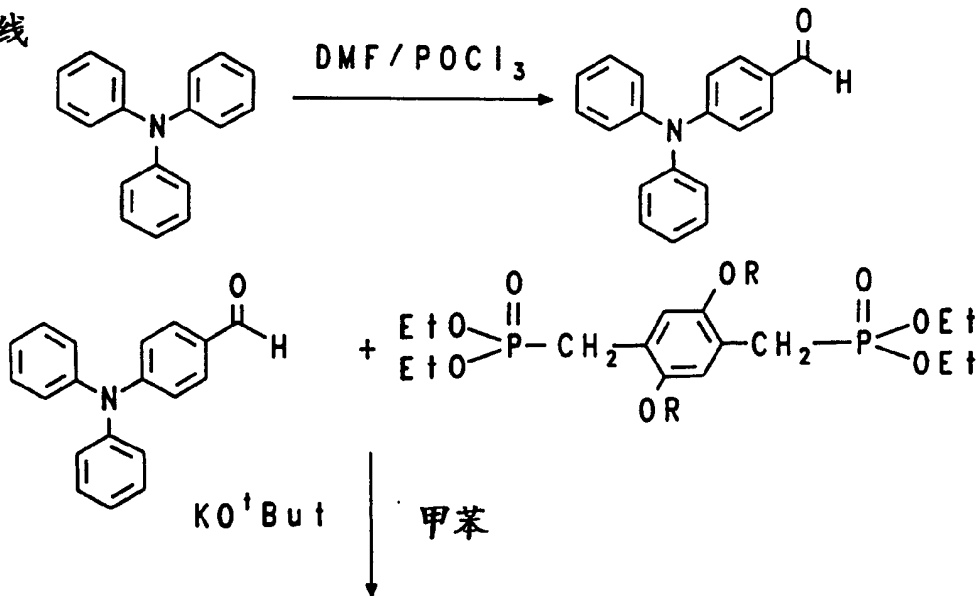
最大效率: 10.0V 和 $0.003\text{A}/\text{cm}^2$ 时为 0.047 %

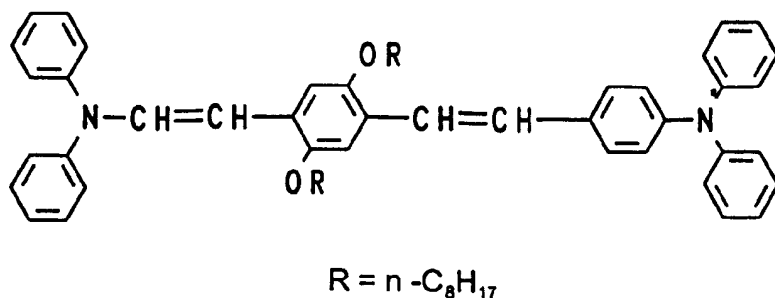
最大辐射强度: $60\text{Cd}/\text{m}^2$

实施例 6

2,5-二辛氧基-1,4-双(4-联苯氨基苯乙烯基)苯

合成路线





4-二苯氨基苯甲醛[273.31] = 1.3 克(0.0047 摩尔)

2,5-二辛氧基-对-亚二甲苯基-双(膦酸二乙酯)

[634.18] = 1.5 克(0.0023 摩尔)

叔丁醇钾[112.21] = 0.5 克(0.047 摩尔)

溶剂: 甲苯

在保护气体下, 将二苯氨基苯甲醛和二膦酸酯加入到 150 毫升甲苯中。搅拌的同时, 于沸点下一次性加入叔丁醇钾, 混合物剧烈的起泡。80 °C 下将混合物再搅拌 2 小时, 然后将该混合物用 200 毫升 10 % 强度的乙酸溶液进行水解。将混合物强烈搅拌, 然后将其转移至分液漏斗中。将有机相与水混合并振荡数次, 然后用无水硫酸钠干燥。将其蒸发至很小的体积, 并通过柱色谱法(中性氧化铝, 洗脱液: 甲苯)提纯粗产物。去除溶剂并干燥后得到亮桔黄色的晶体, 产率为 82 %。

分析数据: UV/VIS: $\lambda_{\max} = 423\text{nm}$ $\lg \epsilon = 4.8$ $E_g^{\text{OPT}} = 2.60\text{eV}$

熔点(DSC) = 131 °C

分子量(MS) = 873(分子峰)

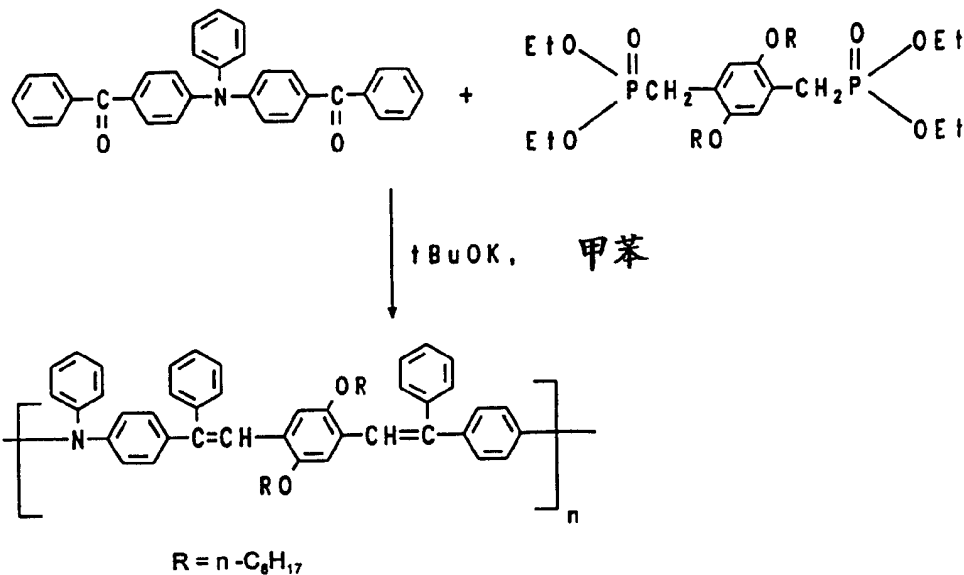
氧化电位 $E^{\text{OXI}} = 0.71\text{V}$ 相对于 Ag/AgCl

实施例 7

聚(苯基亚氨基-1,4-亚苯基-1-苯基-1,2-亚乙烯基-2,5-二辛氧基-1,4-亚苯基-

2-苯基-1,2-亚乙烯基-1,4-亚苯基)

合成路线



4,4'-二苯甲酰基三苯基胺 = 0.0047 摩尔

2,5-二辛氧基-对-亚二甲苯基-双(磷酸二乙酯) = 0.0047 摩尔

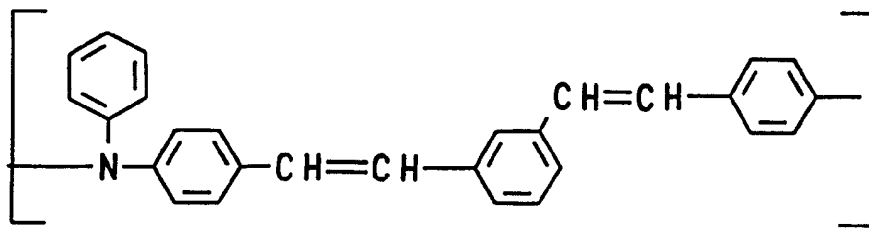
叔丁醇钾 = 0.00178 摩尔

溶剂: 甲苯

将 4,4'-二苯甲酰基三苯基胺[熔点 143 °C, S. Staskun, J. Org. Chem. 1968, 33(1968) 3031](它是由三苯基胺通过直接 Friedel-Crafts 苯甲酰化得到的)和二磷酸酯, 在保护气体下于搅拌的同时, 在沸点下溶于尽可能少的甲苯(约 30 毫升)中, 并将其与固体叔丁醇钾混合。短时间后混合物变粘, 将其进一步用甲苯(3×10 毫升)稀释, 并再加热 3 小时, 然后如上述实施例进行后处理。黄色聚合物, $M_n > 4000$ (VPO)。

实施例 8

聚(苯基亚氨基-1,4-亚苯基-1,2-亚乙烯基-1,3-亚苯基-1,2-亚乙烯基-1,4-亚苯基)



4,4'-二甲酰基三苯基胺

1,3-亚苯基双(methm 亚乙烯基(磷酸二乙酯))

叔丁醇钾[112]

惰性气体下，将 1.500 克(5 毫摩尔)实施例 8 所述的二元醛和 1.89 克(5 毫摩尔)二磷酸酯溶解于 50 毫升甲苯中，并加热。100 °C 下，将悬浮在 10 毫升甲苯中的 1.232 克(11 毫摩尔)碱一次性加入到上述混合物中。反应混合物起泡并变粘。回流 1 小时后，如实施例 4 中所述的，用甲醇通过沉淀对混合物进行后处理。

产率：41 %

UV/VIS：390nm， $\log \epsilon = 4.5$ ， $\phi_{PL} = 95\%$ ， $E^{OXI} = 0.85V$ 相对于 Ag/AgII， $E_g^{OPT} = 2.87eV$

实施例 9

电致发光装置

将由实施例 8 得到的聚合物溶于氯苯(20 毫克/毫升)中，氮气下，以 1000 转/分的速度将该溶液旋转涂敷在涂敷有 ITO(铟-锡氧化物)的玻璃载体上(结构，条 2mm 宽)。将该玻璃载体通过一保持有保护气体的锁定装置转移至高真空蒸气沉积单元中。在 2×10^{-5} 毫巴下，用一遮片以与 ITO 条成直角的形式，将 Ca 条(2mm 宽，230nm 厚)真空沉积在聚合物层上。将如此所得的装置，即 ITO/聚合物/Ca，放置在样品夹持器上，并通过与电源相连的弹簧夹将电极连上，ITO 条为正极，Ca 条为负极。施加上足够高的电压，从对应的基质元件上观察到了蓝绿色的电致发光($\lambda_{max} = 437nm$)。

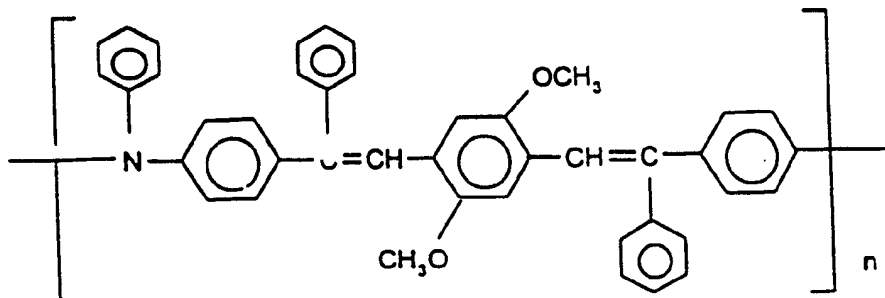
阈电压：3.4V

最大效率：5.4V 和 3.8mA/3×3mm 时为 0.11 %

聚合物层的厚度为 95nm。

实施例 10

聚[(N-苯基亚氨基-1,4-亚苯基-1,2-(1-苯基)亚乙烯基-1,4-(2,5-二甲氧基)亚苯基-1,2-(2-苯基)亚乙烯基-1,4-亚苯基)]



4,4'-二苯甲酰基三苯基胺 = 1.80 克(4 毫摩尔)

2,5-二甲氧基-对-亚二甲苯基双(磷酸二乙酯) = 1.74 克(4 毫摩尔)

叔丁醇钾 = 1.80 克(16 毫摩尔)

溶剂: 甲苯

将 4,4'-二苯甲酰基三苯基胺和 2,5-二甲氧基-对-亚二甲苯基双(磷酸二乙酯)加热溶于 15 毫升甲苯中,并在氩气下与叔丁醇钾混合。将该混合物在 110 °C 下搅拌 6.5 小时,随后加入少量甲苯以降低粘度,冷却后,将该混合物用 50 毫升 10 % 强度的乙酸进行水解。分离掉有机相,将水相再次用甲苯萃取,并将合在一起的有机相用分水器进行干燥。将溶液进行蒸发并在己烷中沉淀。对聚合物进行吸滤,干燥,用甲醇萃取并干燥至恒重(黄色粉末)。

产率: 1.8 克(理论值的 78 %)

$C_{42}H_{33}NO_2$ [583.67] Tg: 181 °C(DSC)

Mn = 5200(GPC)

Mw = 11300(GPC)

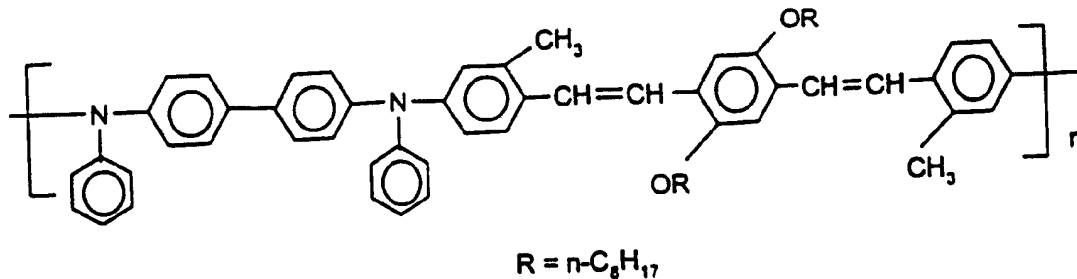
分析数据: UV/VIS: $\lambda_{max} = 408nm$ $lg \epsilon = 4.4$ $E_g^{OPT} = 2.60eV$

荧光光谱: $\lambda_{max,em} = 512nm$ $\phi = 25\%$

氧化电位 $E^{OXI} = 0.80V$ 相对于 Ag/AgCl

实施例 11

聚(苯基亚氨基-1,4-亚苯基-1,4-亚苯基苯基亚氨基-3-甲基-1,4-亚苯基-1,2-亚乙烯基-2,5-二辛氧基-1,4-亚苯基-1,2-亚乙烯基-2-甲基-1,4-亚苯基)



在搅拌和有保护气体的同时，将 3 克磷酸酯和 2.7 克二甲酰基联苯胺溶于约 30 毫升甲苯中并加热至 110 °C。将 1.05 克碱以固体的形式一次性加入，混合物剧烈起泡并变粘。于沸点下再将混合物搅拌 2 小时，然后再加入 200 毫升甲苯，并从糊状沉积物中过滤出热的溶液。将滤液蒸发至干燥，用氯仿提取产物并在异丙醇中沉淀。吸滤后在真空中干燥，得到发光的黄色絮凝物。

产率：60 %

摩尔质量：Mn(VPO) = <25000

Mn(GPC) = 83000

Mw(GPC) = 202000

$\text{C}_{64}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_2$ (898.60)

分析数据：UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 426\text{nm}$ $\lg \epsilon = 4.8$ $E_g^{\text{OPT}} = 2.56\text{eV}$

荧光光谱: $\lambda_{\text{max,em}} = 497\text{nm}$ $\phi = 53\%$

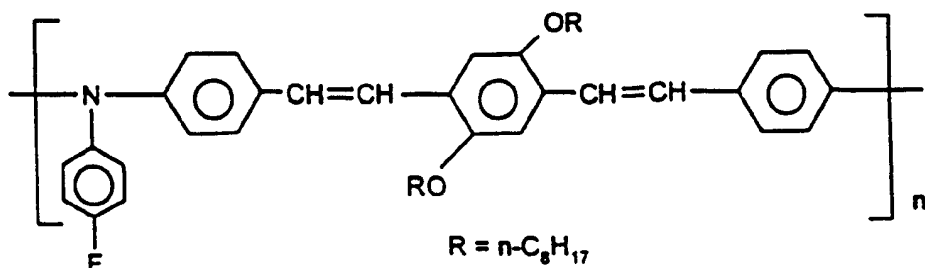
氧化电位 $E^{\text{OXI}} = 0.68$ 和 0.75V 相对于 Ag/AgCl

实施例 12

用与实施例 5 相同的方法制备含有实施例 11 的聚合物的电致发光装置。阈电压：2.8V；最大效率：5.2V 和 7mA 时为 0.20%，光强度为 100Cd/m^2 。该装置发出黄色的电致发光。

实施例 13

聚(4-氟代苯基亚氨基-1,4-亚苯基-1,2-亚乙烯基-2,5-二辛氧基-1,4-亚苯基-1,2-亚乙烯基-1,4-亚苯基)



a) 用 Leonate, Sutton, J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 1564 的方法, 由 4-碘代氟苯和二苯胺制备 4-氟代三苯基胺。

b) 4-氟-4',4''-二甲酰基三苯基胺

4-氟代三苯基胺 = 5.00 克(0.018 摩尔)

磷酰氯 = 14.55 克(0.094 摩尔)

二甲基甲酰胺 = 6.94 克(0.094 摩尔)

除去水分将磷酰氯和 DMF 混合并用冰冷却, 20 分钟后与氟代三苯基胺混合。然后将该混合物于 80 °C 下搅拌 8 小时, 将其倒在 300 克碎冰上, 使其接近室温并用氯仿萃取。除去溶剂后将污棕色的固体用甲苯提取, 并通过覆盖有中性氧化铝层的玻璃过滤器过滤。将清的黄色溶液蒸发干燥, 并用石油醚/甲苯进行重结晶。黄色结晶的产率为 51%。熔点: 204 ~ 205 °C。

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{NO}_2$ (319.29): 计算值 C:75.22 H:4.41 N:4.38

实测值 C:74.92 H:4.53 N:4.24

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ $\delta=9.8$ (单峰, 2 个 H), 7.81~7.74(二重峰, 4 个 H), 7.19~7.11(多重峰, 8 个 H)

c) 聚合

2,5-二辛氧基-对-亚二甲苯基双(磷酸二乙酯) = 4.13 克(0.0065 摩尔)

4-氟-4',4''-二甲酰基三苯基胺 = 2.08 克(0.0065 摩尔)

叔丁醇钾 = 1.50 克(0.0133 摩尔)

溶剂: 甲苯

保护气体下, 于沸点下将二磷酸酯和二元醛溶于 30 毫升甲苯中, 并与

固体形式的叔丁醇钾混合。反应混合物起泡剧烈并突然变粘。几分钟后，小心地再加入些甲苯，使得混合物保持可搅拌。2小时后，在减压下除去溶剂，并将剩余物用热的氯仿提取出来，然后在异丙醇中使其沉淀。吸滤后，将固体用甲醇萃取5小时。所得的聚合物为黄色的类似绞状的纤维，产率为78%。

· 摩尔质量: $M_n = 8300(\text{GPC})$

$M_w = 28000(\text{GPC})$