

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09K 11/06 C08G 61/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95196430.5

[45] 授权公告日 2002 年 11 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1094964C

[22] 申请日 1995. 11. 22 [21] 申请号 95196430.5

[30] 优先权

[32] 1994. 11. 25 [33] DE [31] P4442052.8

[86] 国际申请 PCT/EP95/04594 1995. 11. 22

[87] 国际公布 WO96/17036 德 1996. 6. 6

[85] 进入国家阶段日期 1997. 5. 26

[73] 专利权人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72] 发明人 W·克里德 D·鲁波 J·萨尔比克

H·施恩克 T·斯特林

[56] 参考文献

EP - A - 259229 1988. 3. 9 C09K

审查员 沈 琰

[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

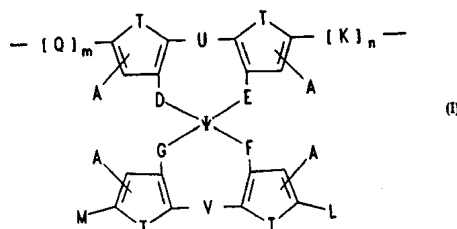
代理人 黄泽雄

权利要求书 6 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 含杂螺原子的共轭聚合物和其作为电致
发光材料的用途

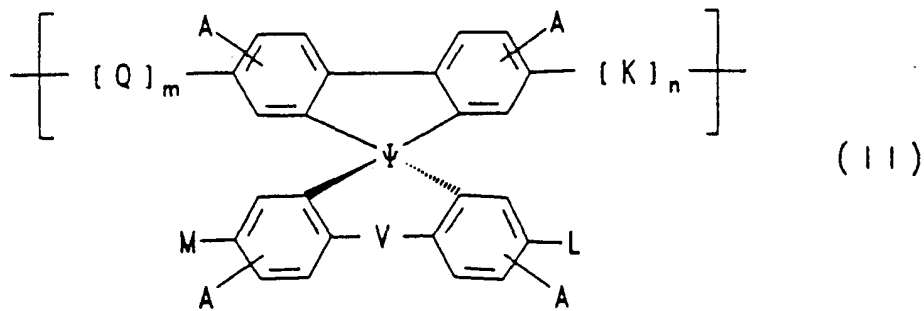
[57] 摘要

一种共轭聚合物,它包括通式(I)的重复单元,其中
符号和系数具有如下含义: ψ 为周期表中第 4 主族除碳
外的一个元素;D、E、F、G 为相同或不同的,例如为 -O-
或化学键;U 为例如化学键;V 的定义例如与 U 相同或为
-O-;A 为相同或不同的,并为例如 H 或 C₁-C₂₀- 烃
基;T 为例如 -O- 或 -CA=CA-, 其中 A 为上面定义
的;K、L、M、Q 是相同或不同的,并为含杂原子和具有共
轭电子体系的烃基;m、n 是相同或不同的,并为 0、1、2、3
或 4;该聚合物适合用作电致发光材料。



ISSN 1008-4274

1. 一种共轭聚合物，它包括通式(II)的重复单元：



其中符号和系数具有如下含义：

ψ 为 Sn、Ge、Si；

Q、K为相同或不同的，各自为未取代或取代的1至15个相同或不同的亚芳基和/或杂亚芳基和/或亚乙烯基；

L、M为相同或不同的，各自为未取代或取代的1至15个相同或不同的芳基和/或杂芳基和/或乙烯基；

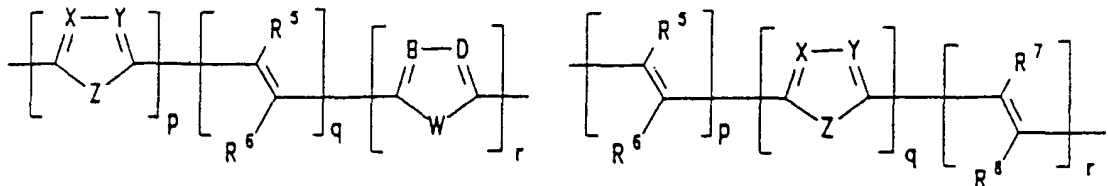
A为相同或不同的取代基，并为H，具有1至22个碳原子的直链或支化烷基、烷氧基或酯基，芳基和/或芳氧基，其中芳基可被 C_1-C_{22} 烷基、 C_1-C_{22} 烷氧基、Br、Cl、F、CN和/或 NO_2 取代，或为Br、Cl、F、CN、 NO_2 、 CF_3 ；

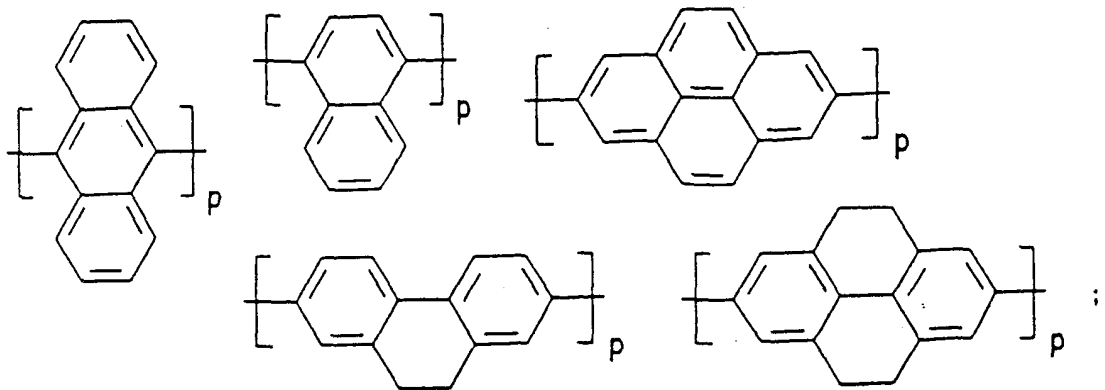
m、n是相同或不同的，并为0或1。

2. 如权利要求1的聚合物，它具有2至1000个重复单元。

3. 如权利要求1所述的聚合物，其中通式(II)中的符号和系数具有如下含义：

Q、K是相同或不同的，并为





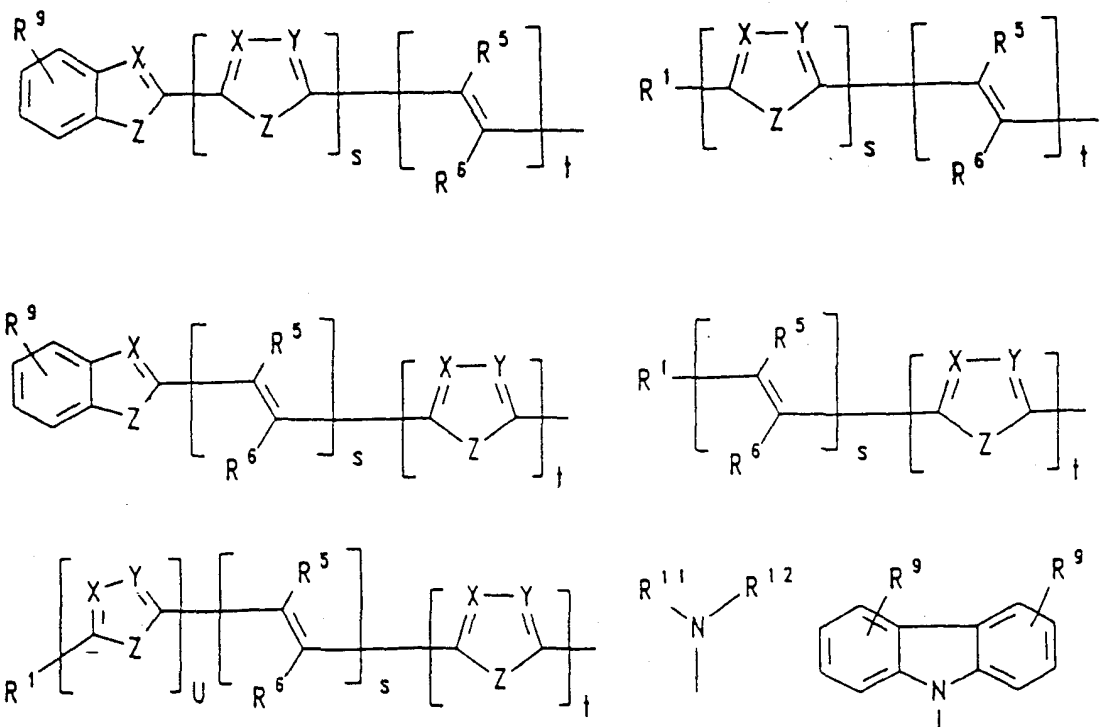
X、Y、B、D 是相同或不同的，并为 CR^5 ，N；

Z、W 是相同或不同的，并为 O、S、 NR^5 、 CR^5R^6 、 $-CR^5=CR^6-$ 、 $-CR^5=N-$ ；

p、q、r 相互独立地为相同或不同的，并为 0、1 至 5；

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 是相同或不同的，并为 H，具有 1 至 22 个碳原子的直链或支化烷基、烷氧基或酯基，芳基和/或芳氧基，其中芳基可被 C_1-C_{22} 烷基、 C_1-C_{22} 烷氧基、Br、Cl、F、CN 和/或 NO_2 取代，或为 Br、Cl、F、CN、 NO_2 、 CF_3 ；

L、M 是相同或不同的，并为：



R^9 为相同或不同的，各自为 H、具有 1 至 22 个碳原子的未支化或支化烷基

或烷氧基、CN、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 、苯基、联苯基、1-萘基、2-萘基、2-噻吩基、2-咪唑基，其中芳基和杂芳基还可带有一个取代基 R^9 ；

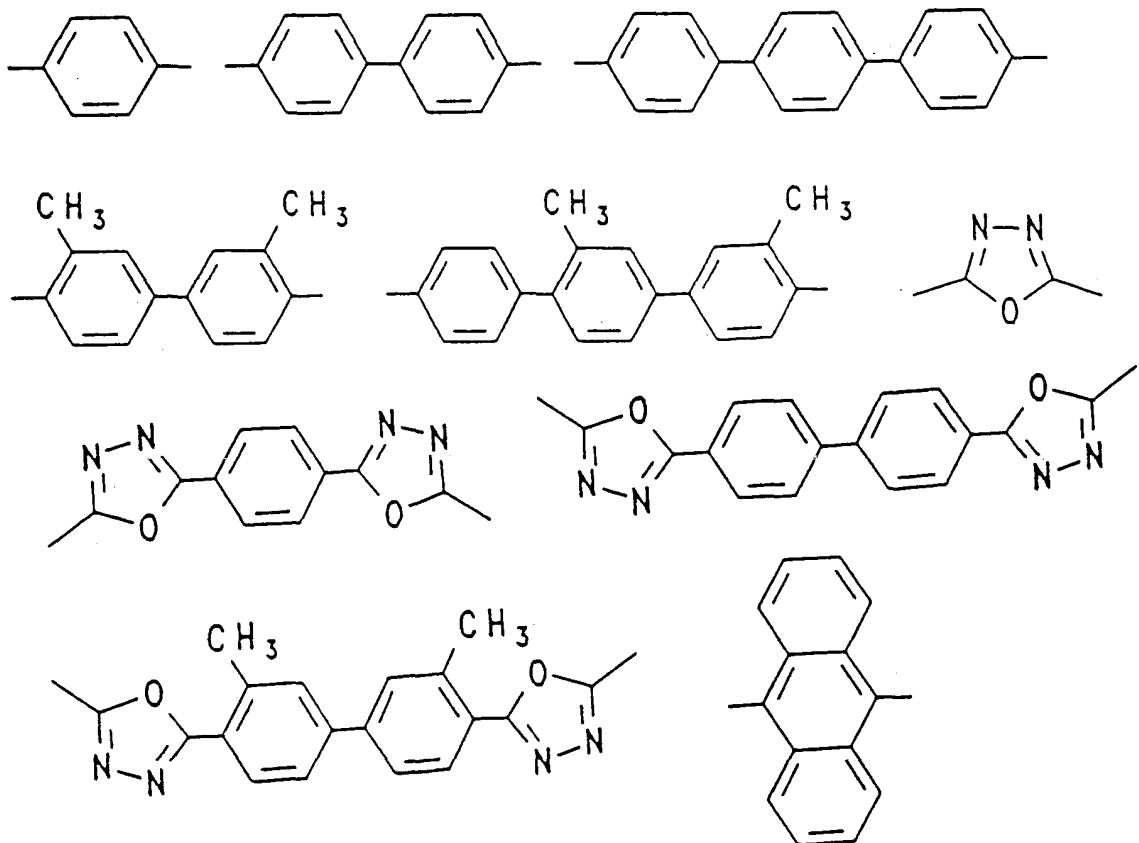
X、Y 是相同或不同的，并为 $=\text{CR}^5-$ 、 $=\text{N}-$ ；

Z 为相同或不同的，并为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{11}-$ 、 CR^5R^6 、 $-\text{CR}^5=\text{CR}^6-$ 、 $-\text{CR}^5=\text{N}-$ ；

R^{11} 、 R^{12} 是相同或不同的，各自为 H、具有 1 至 22 个碳原子的未支化或支化烷基、苯基、3-甲基苯基、联苯基、1-萘基、2-萘基。

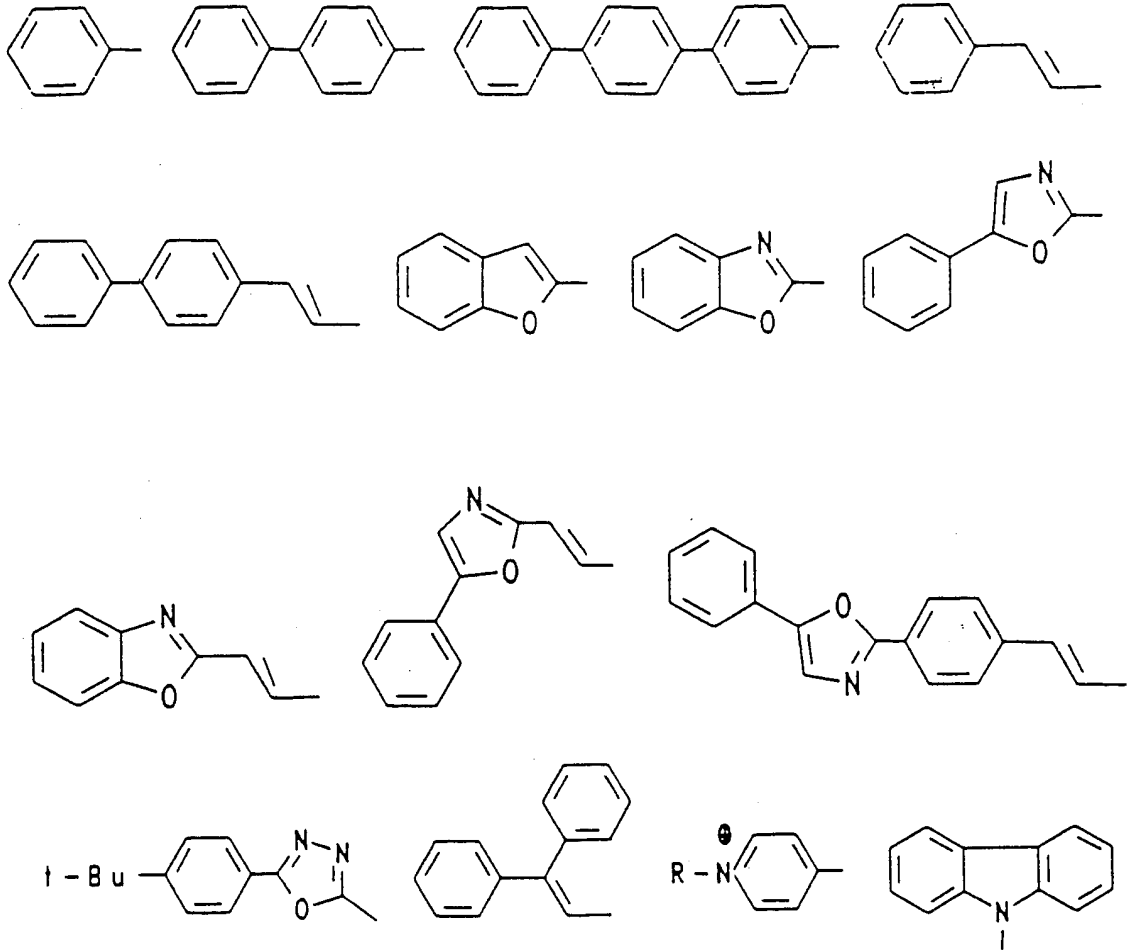
4. 如权利要求 1-3 任一项的聚合物，其中通式(II)中的符号和系数具有如下含义：

Q、K 是相同或不同的，并为：

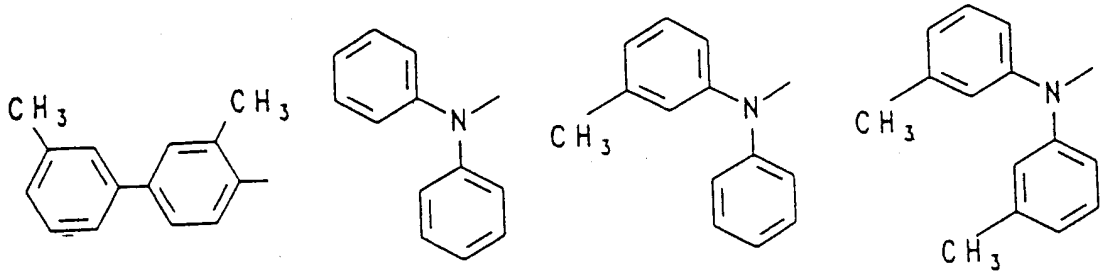


m、n 是相同或不同的，并为 0 或 1；

L、M 是相同或不同的，并为：

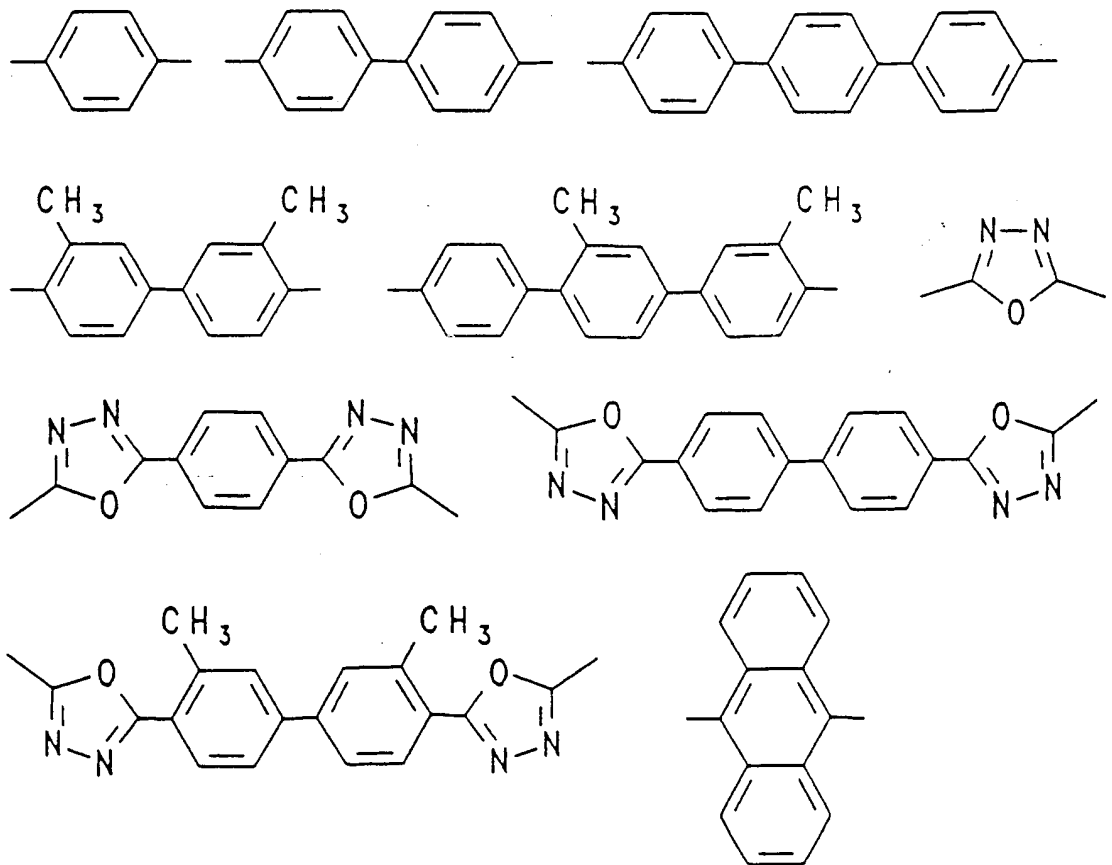


R = C₁-C₂₂ 烷基、(CH₂)_x-SO₃⁻，其中 x=2、3 或 4



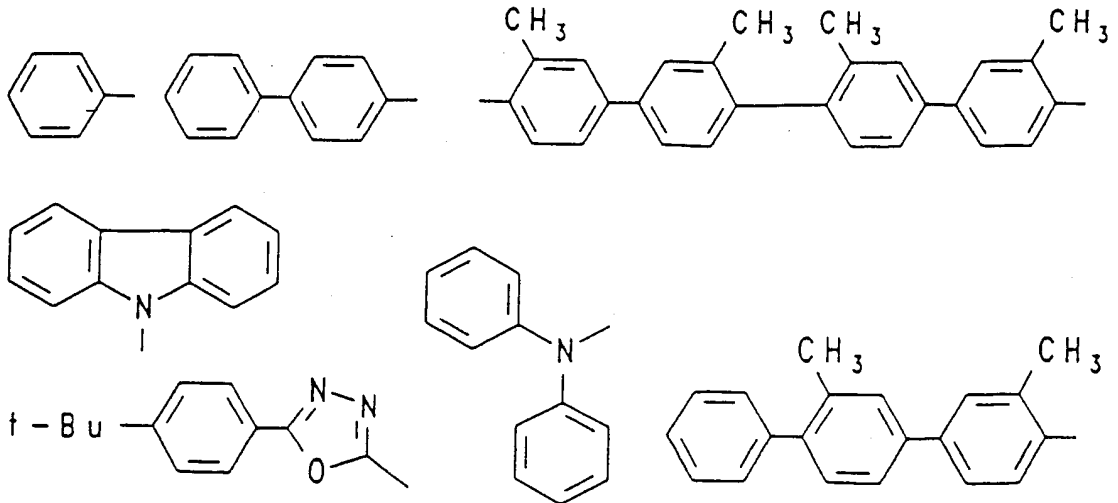
5. 如权利要求 1 至 3 任一项所述的聚合物，其中通式(II)中的符号和系数具有如下含义：

Q、K 是相同或不同的，并为：



$m + n$ 为 0 或 1;

L、M 是相同或不同的, 并为:



6. 如权利要求 1 至 3 任一项所述的聚合物, 它是共聚物。
7. 权利要求 1 至 6 任一项所述的聚合物作为电致发光材料的用途
8. 一种包括权利要求 1 至 6 任一项所述的聚合物的电致发光材料。
9. 一种生产电致发光材料的方法, 它包括将权利要求 1 至 6 任一项所述的聚合物以薄膜形式施于基材上。
10. 一种具有一个或多个活性层的电致发光设备, 其中这些活性层中的至少一层包括一种按权利要求 1 至 6 任一项所述的聚合物作为电致发光材料。

含杂螺原子的共轭聚合物和其作为电致发光材料的用途

工业上存在对用于很多领域（主要是显示元件、荧光屏技术和照明工程领域）的大面积固态光源的巨大需求。目前通过任何现有技术不能完全满意地达到对这些光源的需求。

对于另一种常规显示和发光元件，如白炽灯、气体放电管、非自发光液晶显示元件，某些时候已使用电致发光（EL）材料和设备如发光二极管（LED）。

除了无机材料外，低分子量有机电致发光材料和设备已经知晓约30年了（例如，参见US-A 3,172,862）。然而，直到目前，这些设备仍具有非常有限的实际用途。

WO 90/13148 和 EP-A 0 443 861 公开了含有共轭聚合物薄膜作为发光层（半导体层）的电致发光设备。这些设备提供很多优点如提供简单和经济地生产大面积、挠曲显示器的可能性。与液晶显示器相反，电致发光显示器是本身自发光的，因此不需要另外的反向光源。

根据 WO/13148，典型的设备包括含有至少一种共轭聚合物的薄致密聚合物薄膜（半导体层）形式的发光层。第一个接触层与半导体层的第一个表面接触，第二个接触层与半导体的另一个表面接触。半导体层的聚合物薄膜具有足够低的非本征电荷载体浓度，这样通过两个接触层之间施加的电场，将电荷载体加入半导体层中，使一层相对于另一层带正电荷，同时半导体层发射射线。用于这些设备中的聚合物是共轭的。对于本发明，共轭聚合物是沿主链具有离域电子体系的聚合物。该离域电子体系赋予聚合物半导体性能并使其高速输送正和/或负电荷载体。

在 WO 90/13148 中，用于发光层的聚合物材料是聚（对亚苯基 1,2-亚乙烯基），并提出将这些材料中的苯基用杂环或稠合碳环体系取代。此外，聚（对亚苯基）PPP 也可用作电致发光材料。

虽然用这些材料获得良好的结果，但例如色彩纯度仍不令人满意。同时，用迄今已知的聚合物很难发出蓝色或白色射线。

此外，由于人们决非认为对电致发光材料，尤其是基于聚合物的电致发光材料的开发已经终结，发光和显示设备的厂家对用于这些设备的大量电致发光材料感兴趣。

另外，在于仅因为电致发光材料与设备的另一些部件的共同作用特别得出电致发光材料的质量问题的结论。

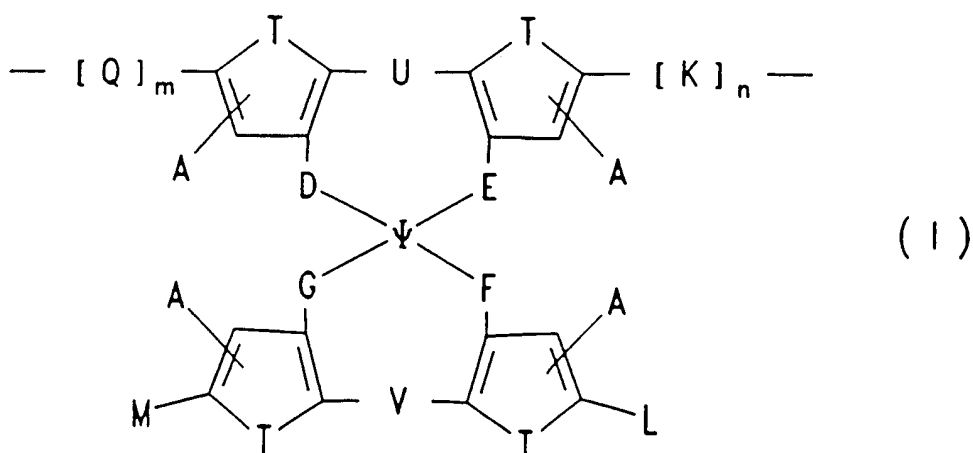
因此，本发明目的在于提供一种新的电致发光材料，当这种材料用于发光或显示设备时，适合于改进这些设备的性能特点。

现在已令人吃惊地发现，包括至少一个基于杂螺骨架的重复单元的共轭聚合物不仅具有极好的热稳定性、改进的在有机溶剂中的溶解性和成膜性能，而且特别具有高色彩纯度的良好电致发光和光致发光性能。

螺化合物是其中两个环体系通过一个单独的四价原子连接的化合物，该四价原子被称为螺原子，如化学物理手册，第62版(1981-2)，CRC出版社，p C-23至C-25中解释的。

(例如) US-A 5,026,894 及 J.M. Tour 等人，美国化学会志，1990，112，5662；J.M. Tour 等人，美国化学会志，1994，113，7064；和 J.M. Tour 等人，聚合物制备，1990，408中，公开了其中两个聚合物通过一个单独的螺中心连接的化合物，该化合物被用作分子电子材料。这些化合物不能产生作为电致发光材料的可能稳定性。

因此，本发明提供包括通式(I)的重复单元的共轭聚合物：



其中符号和系数具有如下含义:

ψ 为周期表中第 4 主族除碳外的一个元素, 优选 Sn、Ge、Si, 特别优选 Ge 或 Si;

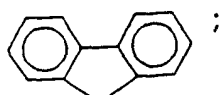
D、E、F、G 为相同或不同的, 各自为 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^3-$ 或化学键; 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 是相同或不同的并各自为 C_1 - C_{20} -烃基或 H, 或其中 R^1 和 R^2 可一起形成未取代或取代环;

U 为 $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ 或化学键;

V 的定义与 U 相同或为 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{SiR}^1\text{R}^2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 为上面定义的, R^4 、 R^5 是相同或不同的并可与 R^1 、 R^2 、 R^3 的定义相同或为氟或 CF_3 ;

A 为相同或不同的并为 H, C_1 - C_{20} -、优选 C_1 - C_{15} -烃基 (该烃基还可含有杂原子, 优选 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}-$ 或氟, 特别优选线型、支化或含环的烷基、烷氧基或烷氧基羰基)、 $-\text{CF}_3-$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{Ar}$ 、 $-\text{O}-\text{Ar}$;

R^6 和 R^7 是相同或不同的, 各自为 H, 脂族、芳族、线型、支化或环脂族 C_1 - C_{20} -烃基, 其中 R^6 和 R^7 任选地可一起形成环; R^6 和 R^7 优选为甲基、乙基、叔丁基、环己基、三甲苯基或一起为



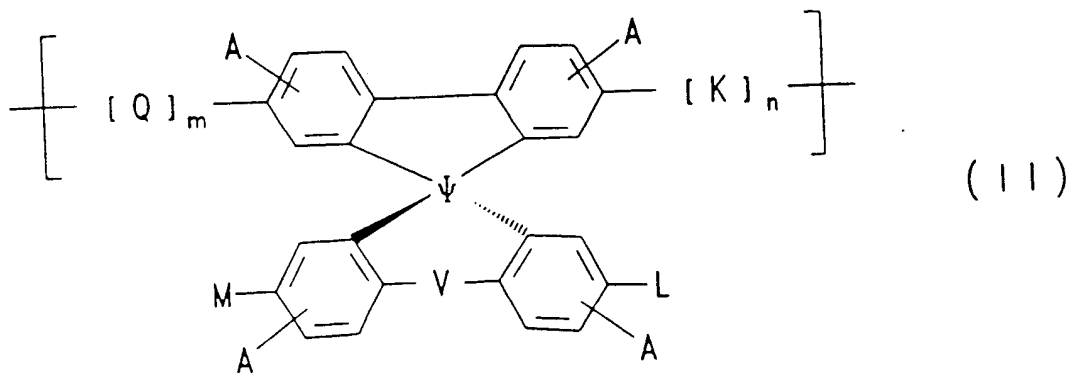
Ar 为具有高达 22 个碳原子的芳基, 优选苯基、联苯基、1-萘基、2-萘基、2-噻吩基、2-咪唑基, 其中这些 Ar 基团各带有 A 中定义的一个或两个基团;

T 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CA}=\text{CA}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CA}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 或 $-\text{CF}=\text{CF}-$, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 A 为上面定义的; T 优选为 $-\text{CH}=\text{CH}-$;

K、L、M、Q 是相同或不同的, 并为含杂原子和具有共轭电子体系的烃基; 其中 K、L、M、Q 还与处在对应的邻位的基团 A 连接形成饱和、部分饱和或具有最大不饱和度的环, 其中优选存在稠合芳烃体系;

m、n 是相同或不同的, 并为 0、1、2、3 或 4。

优选的是包括通式 (II) 的重复单元的共轭聚合物:



其中符号和系数具有如下含义:

ψ 为 Sn、Ge、Si;

Q、K、L、M 为相同或不同的, 各自为未取代或取代的 1 至 15 个相同或不同的亚芳基和/或杂亚芳基和/或亚乙烯基;

A 为相同或不同的, 并可为如通式(I)中定义的;

m、n 是相同或不同的, 并为 0 或 1。

本发明具有通式(I)或(II)的聚合物特别具有高发射色彩纯度。

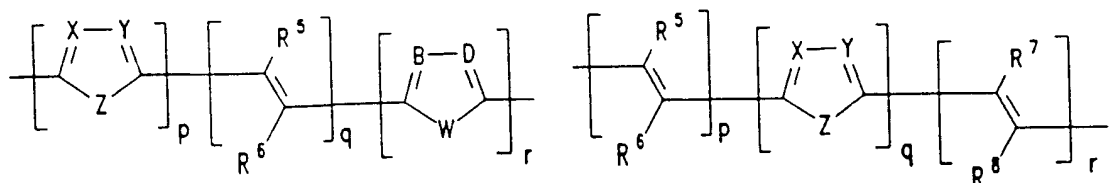
对于本发明, 聚合物是加入另一些重复单元后其电致发光光谱基本保持不变的化合物。

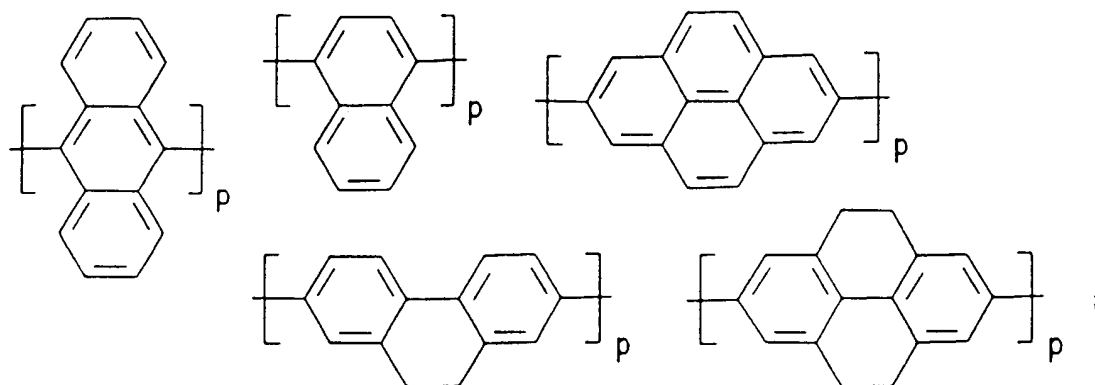
本发明具有通式(I)或(II)的聚合物通常具有 2 至 1000, 优选 2 至 500, 特别优选 2 至 100 个重复单元。

通式(II)中符号和系数具有如下含义的那些聚合物是进一步优选的:

A 是相同或不同的, 并为 R^1 、 R^2 、 R^3 和/或 R^4 ;

Q、K 是相同或不同的共轭 C_2-C_{100} 烃基, 特别为:





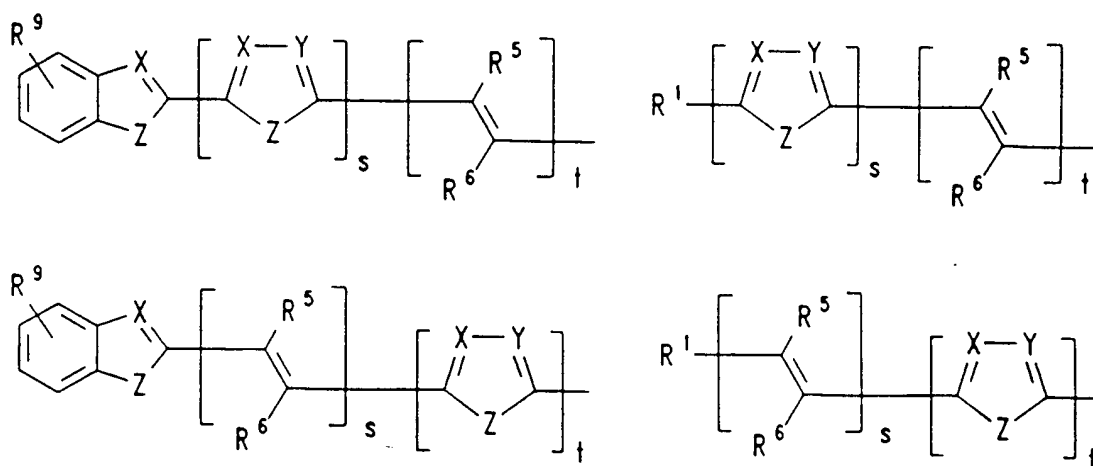
X、Y、B、D是相同或不同的，并为 CR^5 ，N；

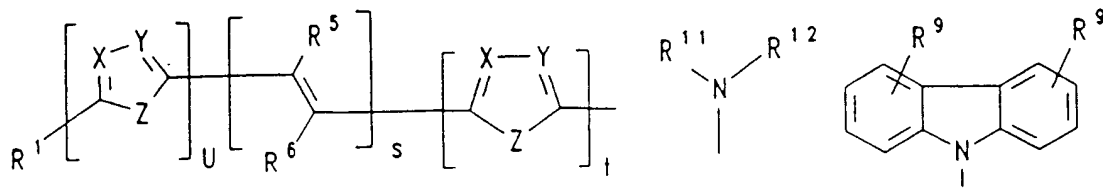
Z、W是相同或不同的，并为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-CR^5R^6-$ 、 $-CR^5=CR^6-$ 、 $-CR^5=N-$ ；

p、q、r相互独立地为相同或不同的，并为0、1至5。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 是相同或不同的，并为H，具有1至22个碳原子的直链或支化烷基、烷氧基或酯基，芳基和/或芳氧基，优选苯基和/或苯氧基，其中芳基可被 C_1 - C_{22} 烷基、 C_1 - C_{22} 烷氧基、Br、Cl、F、CN和/或 NO_2 取代，或为Br、Cl、F、CN、 NO_2 、 CF_3 ；

L、M是相同或不同的，并为：





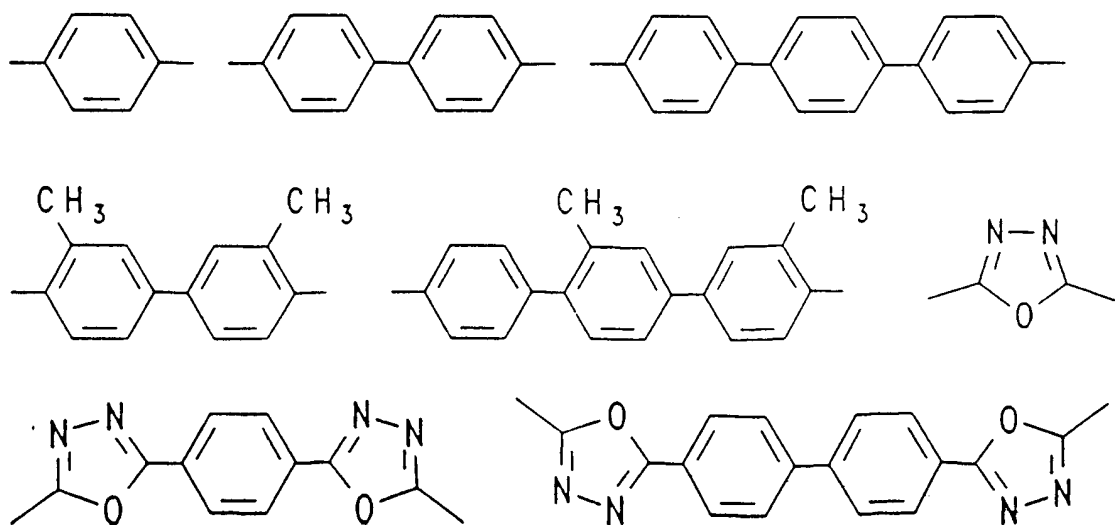
R^9 为相同或不同的, 并为 H、具有 1 至 22 个碳原子的未支化或支化烷基或烷氧基、CN、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 、苯基、联苯基、1-萘基、2-萘基、2-噻酚基、2-咪唑基, 其中芳基和杂芳基还可带有另一个取代基 R^9 ;

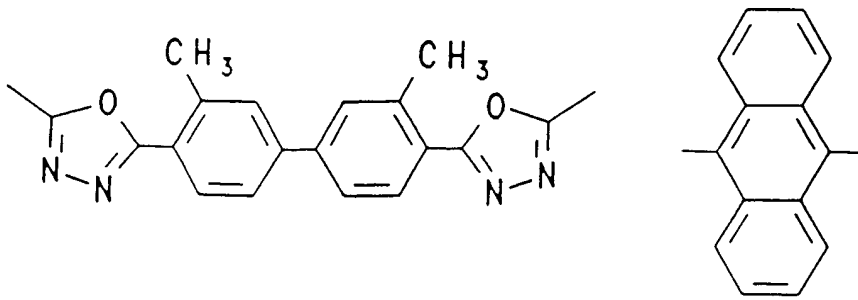
X、Y 是相同或不同的, 并为 $=\text{CR}^5-$ 、 $=\text{N}-$;

Z 为相同或不同的, 并为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{11}-$ 、 CR^5R^6 、 $-\text{CR}^5=\text{CR}^6-$ 、 $-\text{CR}^5=\text{N}-$;

R^{11} 、 R^{12} 是相同或不同的, 各自为 H、具有 1 至 22 个碳原子的未支化或支化烷基、苯基、3-甲苯基、联苯基、1-萘基、2-萘基。

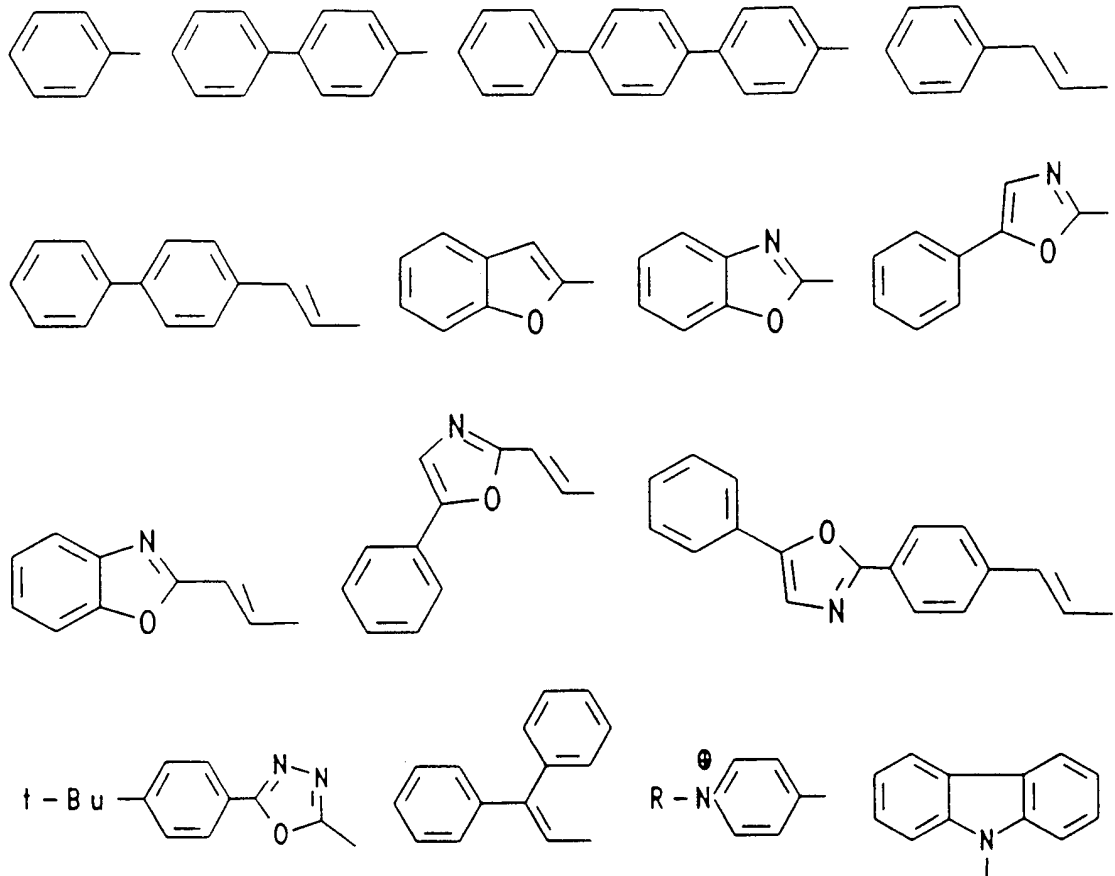
通式(II)中 Q、K 为相同或不同的并为如下基团的那些化合物是特别优选的:



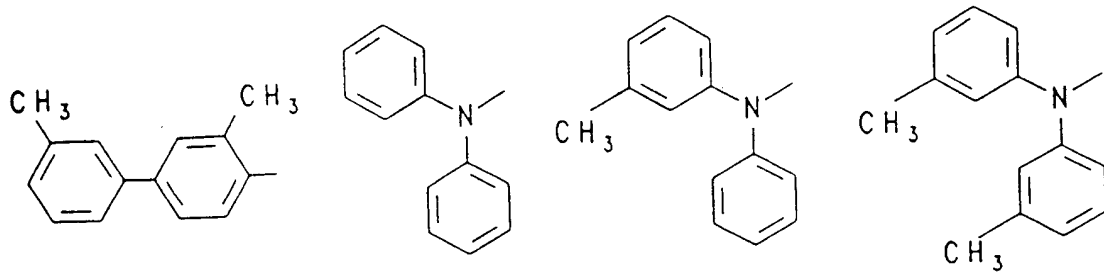


m、n 是相同或不同的，并为 0 或 1；

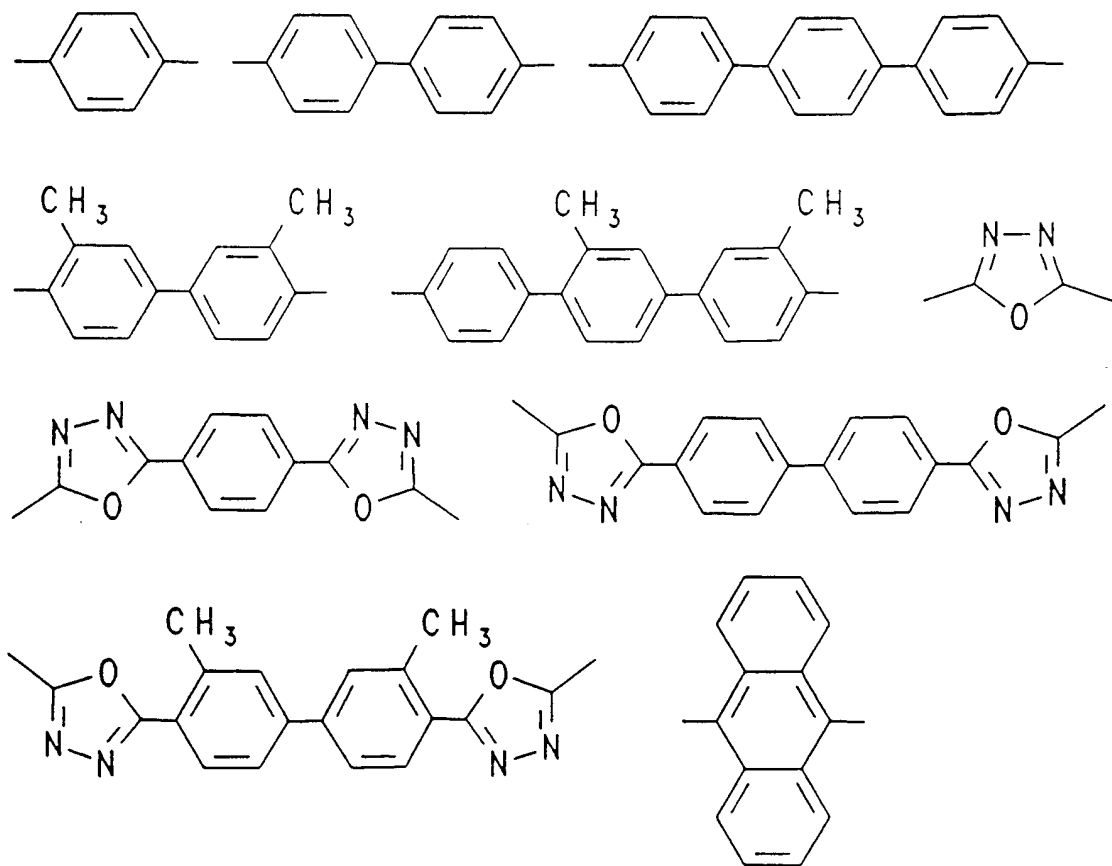
L、M 是相同或不同的，并为：



R = C₁-C₂₂ 烷基、(CH₂)_x-SO₃⁻，其中 x=2、3 或 4

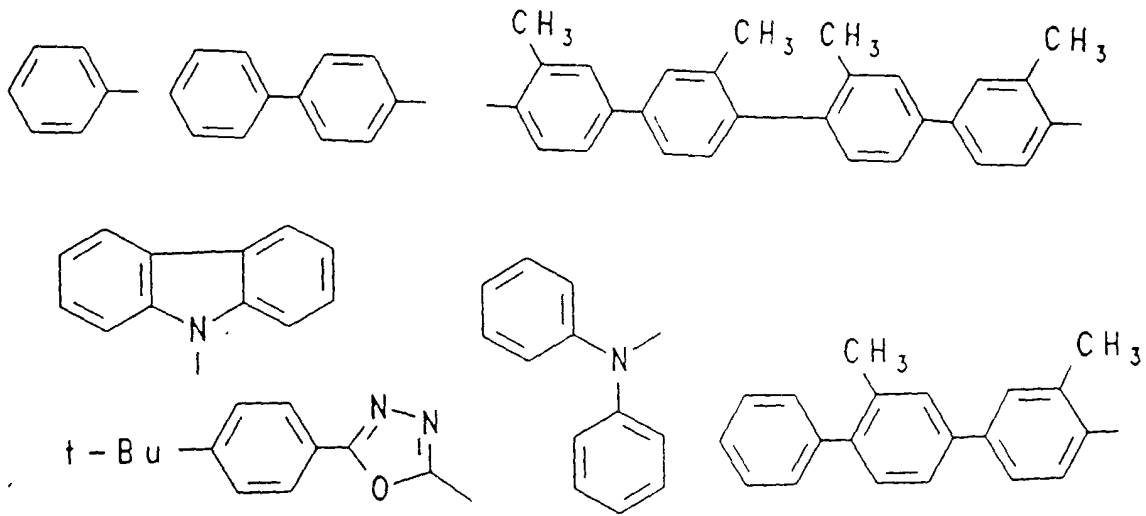


通式(II)中 Q、K 为相同或不同的并为如下基团的那些化合物是更特别优选的:



$m' + n$ 为 0 或 1;

L、M 是相同或不同的, 并为:



对于某些应用，用氟原子取代一个、多个或所有的氢原子，优选芳环上的那些氢原子是有利的。

本发明通式(I)的化合物为均聚物或共聚物，即通式(I)的化合物还可具有不同的重复单元。

本发明通式(I)的化合物还具有显著增加的在有机溶剂中的溶解度和良好成膜性能。这有助于生产电致发光设备和延长其寿命。此外，通过垂直于共轭主链的螺原子共价键合排列的取代基可得到具有如下特点的结构，即可设定某些性能而又不干扰主链中的共轭性。因此，聚合物链可具有（例如）电荷输送或电荷注入性能，同时取代基具有发光性能。本发明使用的化合物发射性能可通过选择合适的取代基在整个可见光谱范围内调节。这里通过共价键固定的两半部分的空间接近对于能量传递是有利的（例如参见，B. Liphardt, W. Lüttke, Liebigs, 化学年鉴, 1981, 1118）。

本发明通式(I)的化合物特别适合于达到蓝色电致发光。

本发明聚合物的制备可通过（例如）有机合成标准实验中描述的本身已知的方法进行，例如 Houben-Weyl, 有机化学方法, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 和多卷本“杂环化合物化学”, A. Weissberger, E. C. Taylor (编著), 特别是卷 13/5, pp. 30-87。

这里的制备方法在已知的并适合具体反应的条件下进行。还可使用这

里未提及的本身已知的各种变化。

用于制备本发明聚合物的起始化合物优选为含有 9,9'-螺双-9-锡杂芴、9,9'-螺双-9-锗杂芴,特别优选 9,9'-螺双-9-硅杂芴结构单元的单体,它们可在 2,7 或必要时 2',7' 位被取代。

合成这些单体的一个方法是,基于例如由 2,2'-二溴联苯和四氯化硅通过 2,2'-二锂联苯合成的 9,9'-螺双-9-硅杂芴,例如 H. Gilman 和 R. D. Gorsich, 在美国化学会志, 1958, 80, p.1883 中描述的,该 9,9'-螺双-9-硅杂芴随后可进一步以合适的方式取代。

官能化碳类似物 9,9'-螺双芴的可能方法描述于 J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, 美国化学会志, 1959, 72, 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, 染色工作者会志 (J. Soc. Dyers Colour) 1978, 94, 306; 和 G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 1969, 52, 1202; 它们还适合官能化本发明的杂螺化合物。

有利的是可通过(例如)用 2,7-双官能化的 9,9'-二氯-9-硅杂芴螺键合已合适地取代的起始物质达到所需取代模式的单体 9,9'-螺双-9-硅杂芴,然后(若需要)在形成螺中心后进一步官能化 2,7'-游离位(例如在乙酰基转化为醛基后通过对后面的 C-C 键进行卤化或酰基化,或在乙酰基转化为羧酸基后通过形成杂环)。

进一步官能化可通过例如有机合成标准实验中描述的本身已知的方法进行,例如 Houben-Weyl, 有机化学方法, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart 和相应的多卷本“杂环化合物化学”, A. Weissberger, E. C. Taylor (编著)。

为合成基团 Q、K、L、M,例如可参考 DE-A 23 44 732、24 50 088、24 29 093、25 02 904、26 36 684、27 01 591 和 27 52 975 (对于具有 1,4-亚苯基的化合物); DE-A 26 41 723 (对于具有嘧啶-2,5-二基的化合物); DE-A 40 26 223 和 EP-A 03 91 203 (对于具有吡啶-2,5-二基的化合物); DE-A 32 31 462 (对于具有哒嗪-3,6-二基的化合物); N. Miyaura, T. Yanagi 和 A. Suzuki 合成通讯 1981, 11, 513 至 519, DE-C-3 930 663, M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus 四面体通讯 1987, 28, 5093; G. W. Gray, 化学会志 Perkin Trans II 1989, 2041 和分子晶体

液晶 1989, 172, 165, 分子晶体液晶 1991, 204, 43 和 91; EP-A 0 449 015; WO 89/12039; WO 89/03821; EP-A 0 354 434 (对于芳香物和杂芳香物的直接键合)。

二取代吡啶、二取代哌嗪、二取代嘧啶和二取代哒嗪的制备方法在(例如)相应的多卷本“杂环化合物化学”, A. Weissberger 和 E. C. Taylor (编著)中给出。

由上述单体起始聚合制备本发明的式(I)聚合物可通过多种方法进行。

例如, 9,9'-螺双-9-硅杂茚衍生物可进行氧化(例如, 使用 FeCl_3 , 特别参见 P. Kovacic, N.B. Jones, 化学通讯 1987, 87, 357 至 379; M. Weda, T. Abe, H. Awano, 高分子 1992, 25, 5125) 或电化学(例如参见, N. Saito, T. Kanbara, T. Sato, T. Yamaoto, 聚合物通报 1993, 30, 285) 聚合。

本发明通式(I)的聚合物也可由 2,7-双官能化的 9,9'-螺双-9-硅杂茚衍生物制备。二卤代芳烃可用铜/三苯基膦(例如参见, G.W. Ebert, R.D. Rieke, 有机化学期刊 1988, 53, 44829) 或镍/三苯基膦催化剂(例如参见 H. Matsumo, S. Inaba, R.D. Rieke, 有机化学期刊 1983, 48, 840) 聚合。

芳族二硼酸和芳族二卤化物或混合芳族卤化物/硼酸混合物可用钯催化剂通过偶合反应聚合(例如参见, M. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, 合成通讯 1981, 11, 513; R.B. Miller, S. Dugar, 有机金属 1984, 3, 1261)。

芳族二锡烷可用钯催化剂例如按照 J.K. Stille, 应用化学 Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508 中的描述制备。

此外, 上述二溴化物可转化为二锂化物或二格利雅化合物, 然后将该化合物通过 CuCl_2 (例如参见 G. Wittig, G. Klar, Liebigs 化学年鉴 1967, 704, 91; H.A. Staab, F. Bunny, 化学通讯 1967, 100, 293; T. Kaufmann, 应用化学 1974, 86, 321 至 354) 或通过不饱和 1,4-二卤化物的电子转移(例如参见 S.K. Taylor, S.G. Bennett, K.J. Harz, L.K. Lashley, 有机化学期刊 1981, 46, 2190) 进一步与二溴化物聚合。

然而，合成本发明通式(I)的聚合物还可通过2,7-二官能化的9,9'-螺双-9-硅杂芴衍生物进一步与合适的二官能化合物聚合进行。

因此，例如2,7-二溴-9,9'-螺双-9-硅杂芴可与联苯-4,4'-二硼酸聚合。按照这种方式，可以通过聚合步骤同时建立各种杂环单元，例如由二官能羧酸酰基卤和二官能羧酸酰肼或由相应的二羧酸和硫酸肼（B. Schulz, E. Leibnitz, Acta Polymer. 1992, 43, p 343; JP-A 05/178, 990）或另外由二羧酸酰基卤和双四唑（C.A. Abshire, C.S. Marvel, 高分子化学1961, 44至46 p388）形成噁二唑单元。

共聚物可通过（例如）通式(I)的不同化合物共聚制备。

精制可通过本领域熟练技术人员熟悉的已知方法（例如描述于R. J. Young, P. A. Lovell, 聚合物导论, Chapman & Hall, London, 1991中的方法）进行。例如，将反应混合物过滤，用酸的水溶液稀释、萃取，且干燥和除去溶剂后制得的粗产物可进一步通过再沉淀纯化。

末端溴原子（例如）可用 LiAlH_4 还原除去（例如参见，J. March, 高等有机化学，第三版，McGraw-Hill, p 510）。

本发明的聚合物可用作电致发光材料。

因此，本发明还提供了通式(I)的聚合物作为电致发光材料的用途。

对于本发明，电致发光材料是可在电致发光设备中用作活性层的材料。活性层是指该层能够在电场作用下发光（发光层）和/或改进正电荷和/或负电荷的注入和/或输送（电荷注入或电荷输送层）。特别应提及的是本发明材料的极好空穴导电性能，例如在拷贝机和激光印刷机中可以用作空穴输送层。

因此，本发明还提供一种包括通式(I)的一种或多种聚合物的电致发光材料。

本发明的电致发光材料通常含有通式(I)的一种或多种聚合物作为主要组分（即其含量大于50 wt %）或作为添加剂。

为用作电致发光材料，将通式(I)的聚合物溶液通过本领域熟练技术人员熟知的方法，如流延、滴涂、喷涂或幕涂以薄膜形式施于基材上。

因此，本发明进一步提供一种生产电致发光材料的方法，它包括将通式(I)的聚合物以薄膜形式涂于基材上。

此外, 本发明提供一种具有一个或多个活性层的电致发光设备, 其中这些活性层中至少一层包括本发明通式(I)的一种或多种聚合物。活性层可以是(例如)发光层和/或输送层和/或电荷注入层。

这些电致发光设备的一般结构描述于(例如) US-A 4, 539, 507 和 US-A 5, 151, 629 中。含有聚合物的电致发光设备描述于(例如) WO 90/13148 或 EP-A 0 443 861 中。

它们通常在阴极和阳极之间含有一电致发光层, 其中至少一个电极是透明的。另外, 可将电子注入层和/或电子输送层引入电致发光层与阴极之间, 和/或将电子输送层引入电致发光层与阴极之间, 和/或将空穴注入层和/或空穴输入层引入电致发光层与阳极之间。阴极可以是(例如) Ca、Mg、Al、In、Mg/Ag。阳极可以是(例如)在透明基材如玻璃或透明聚合物上的 Au 或 ITO (氧化铟/氧化锡)。

在操作时, 将阴极在相对于阳极的负电势下放置。因此来自阴极的电子被注入电子注入层/电子输送层或直接注入发光层中。同时, 来自阳极的空穴被注入空穴注入层/空穴输送层或直接注入发光层中。

注入的电荷载体可在施加的电势作用下相互通过活性层运动。这样在电荷输送层与发光层之间的界面处或在发光层内导致重新结合(发出光)的电子/空穴对。发射光的色彩可通过借助发光层的所用化合物而变化, 其中化合物不仅包括共聚物而且包括本发明的聚合物与其它电致发光活性或非活性物质的混合物。

电致发光设备可用作(例如)自发光显示元件如控制灯、字母数字显示器、符号和用于其它光电耦合器。本发明的材料因其良好的空穴输送性能, 还适合用作光电导元件, 如用于拷贝机和激光印刷机中。

本发明通过实施例进行描述, 但这些实施例并不限制本发明。

实施例 1: 2, 2'-二锂联苯

将 26 ml 28 mmol n-BuLi 的乙醚溶液在 5 分钟内滴加入冰冷却的剧烈搅拌的 4.0 g (12.9 mmol) 2, 2'-二溴联苯在 40 ml 绝对乙醚中的溶液中, 随后将此混合物在室温下进一步搅拌 5 小时。

实施例 2：双(联苯-2, 2'-二基)硅烷(9, 9'-螺双-9-硅杂芴)

将按照实施例 1 制备的 24 mmol 2, 2'-二锂联苯在 70 ml 乙醚中的溶液在 1 小时内滴加入剧烈搅拌的 1.87 g (11 mmol) 四氯化硅在 30 ml 乙醚中的溶液中, 将此混合物在室温下进一步搅拌 1.5 小时并回流 3 小时。随后加入 50 ml 苯并将此混合物再回流 2 小时。用 100 ml 水震荡后, 将有机相在硫酸镁上干燥、过滤并将大部分乙醚在旋转蒸发器上蒸溜除去。从冷却的溶液中, 分离出熔点为 222 至 225 °C 的 1.45g 粗产物。经蒸发浓缩后, 得到 0.6 g 滤液(总收率 56%)。从乙醇中结晶得到熔点为 227 °C 的产品。

元素分析: %	C	H	Si
计算值	86.72	4.85	8.44
测定值	86.86	4.98	8.33

通过达到沸点 460 °C 证明该化合物的显著高的稳定性, 无可见分解。

实施例 3：双(联苯-2, 2'-二基)锗烷(9, 9'-螺双-9-锗杂芴)

将按照实施例 1 制备的 50 mmol 2, 2'-二锂联苯在 140 ml 乙醚中的溶液按实施例 2 的描述与 5.35 g (25 mmol) 四氯化锗反应。用乙酸乙酯精制和重结晶后, 得到 2.77 g (29%) 产品。白色棱晶, 熔点 245 °C, 沸点 470 °C, 无分解。

元素分析: %	Ge
计算值	19.23
测定值	18.88

实施例 4：联苯-2, 2'-二基-二氯化硅

将按照实施例 1 制备的 78 mmol 2, 2'-二锂联苯在 230 ml 乙醚中的溶液按实施例 2 的描述与 252 g (1.48 mmol, 18 倍过量) 四氯化硅反应。按实施例 2 所述, 蒸馏除去过量四氯化硅并精制后, 制得 3.5 g 固体产物, 用乙酸乙酯重结晶后得到 2.89 g (22%) 双(联苯-2, 2'-二基)硅烷。将合并的母液蒸发浓缩并在 0.01 mbar 下蒸馏残余油, 其中蒸出少量联苯作为初

始溜分，并在 108 至 110 °C 之间蒸出 7.41g (38 %) 联苯-2, 2'-二基 - 二氯化硅作为主溜分。

元素分析: %	Cl	Si
计算值	28.3	11.33
测定值	26.5	10.75

实施例 5: 10, 10-联苯-2, 2'-二基吩噁硅[348.48]

将按 H. Gilman , W. J. Trepka , 有机化学期刊 1962 , 27 , 1418 中的描述制备的 120 mmol 2, 2'-二锂联苯在 180 ml THF 中的溶液加入实施例 4 所述的 37.7 g (150 mmol) 联苯-2, 2'-二基 - 二氯化硅在 200 ml THF 中的溶液中。将此混合物在 20 °C 下搅拌 12 小时，用冰和硫酸的混合物水解并将水相用乙醚萃取。在 < 0.05 mm 下蒸馏精制后，将在 150 °C 下蒸出的主溜分用乙醇重结晶。

产量: 12.5 g (30 %) 。

实施例 6: 双(联甲苯-2, 2'-二基)硅烷

将 2.1ml (20 mmol) 四氯化硅在 50 ml THF 中的溶液滴加入 2, 2'-二锂联甲苯溶液中，该 2, 2'-二锂联甲苯溶液是预先由 15 g (40 mmol) 2, 2'-二溴联甲苯和 97 mmol 正丁基锂在己烷组分中的 1.7 M 溶液制备的。将此混合物回流 1 小时并按照实施例 5 的描述精制。在 0.05 mm 下，在 125 至 210 °C 之间得到 5.0 g 固化油，结晶两次后，得到 1.0 g (13 %) 熔点为 175 °C 的双(联甲苯-2, 2'-二基)硅烷。

元素分析: %	C	H
计算值	86.60	6.19
测定值	86.21	6.05

实施例 7: 由 $(\alpha, \alpha'(\beta'))$ -二溴联甲苯-2, 2'-二基)硅烷制备双(芪-2, 2'-二基)硅烷

将在 100 ml 四氯甲烷中的 1.94 g (5mmol) 按实施例 6 制备的双(联甲苯-2, 2'-二基)硅烷和 1.78 g (10mmol) N-溴丁二酰亚胺的淤浆加热至

沸腾，同时用 300 W 白炽钨灯照射。抽滤形成的丁二酰亚胺，将滤液在旋转蒸发器上蒸发浓缩干燥，将残余物吸收入 15 ml 甲苯中并与 2 ml 2-甲氧基乙醇混合。将此混合物搅拌 48 小时然后煮沸 6 小时。将甲苯在真空下除去，将残余物与 50 ml 浓度 5 % (重量) 的氢氧化钠溶液混合并用乙醚在震荡下萃取。在硫酸镁上干燥后，蒸出乙醚并将残余物通过在以甲苯/环己烷为洗脱液的 30 g 硅胶色谱上纯化。

实施例 8：由四(联苯-4-基)硅烷制备 3, 3', 5, 5'-四苯基-9-硅-9-螺-9H-联芴

将 10.8 g (46.3 mmol) 4-溴联苯与 1.95 g (11.6 mmol) 四氯化硅一起溶于 100 ml 绝对乙醚中，随后用 2.5 g (110 mmol) 钠处理。将此混合物回流至金属溶解为止，然后在室温下进一步搅拌 4 小时。除去乙醚后，将残余物用甲苯在索格利特萃取器中萃取。产量 6.7 g (90%)。Mp. 281 °C (由二甲苯中)。

5.4 g (10 mmol) 四(联苯-4-基)硅烷溶于 200 ml 1, 2-二氯苯并与 6.5 g (40 mmol) 三氯化铁(III)分批混合，同时将氮气通入溶液中。将此混合物加热煮沸 3 小时。当在以 NH_4Cl 脱出的气体中不再检测出 HCl 时，将混合物在旋转蒸发器上蒸发浓缩，将残余物用浓度 5 % 的盐酸浸提数次，并将残余物在加入 1 g 硅胶下用二甲苯重结晶。产量：2.7 g (51%)。

实施例 9：联苯-2, 2'-二基二苯并硅己烷(silinane)

将双(2-氯苯基)甲烷通过 Chang 和 Gorey 在有机金属, 8, 1890 (1989) 中描述的方法制备。将 0.1 mol 此物质按实施例 1 中的描述用 0.22 mol BuLi 锂化。将制得的乙醚溶液滴加入 25.1 g (0.1 mol) 按实施例 4 的联苯-2, 2'-二基二氯化硅在 150 ml THF 中的溶液中。将此混合物在室温下搅拌 12 小时，用冰和硫酸的混合物水解并将水相用乙醚萃取。在高真空 < 0.05 mmHg 下蒸馏精制后，用乙醇重结晶在 150 °C 时蒸出的主要馏分。

产量：13.9 g (40%)

实施例 10：联苯-2, 2'-二基二苯并硅己烷-9-酮

将按实施例 9 的 10.4 g (30 mmol) 联苯-2, 2'-二基二苯并硅己烷与溶于 22 ml 1, 4-二氧杂环己烷和 1.4 ml 水的 3.33g (30mmol) 二氧化硒混合。将此混合物加热煮沸, 趁热过滤出沉淀的硒并用热二氧杂环己烷萃取。用异丙醇重结晶制得 9.9 g 产品 (91 %)。

实施例 11

a) 10, 10'-(4, 4'-二硝基联苯-2, 2'-二基) 二苯并硅己烷-9-酮

将 5.10 g (21 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在室温下吸入 40 ml 乙酸酐中并进行搅拌。几分钟后, 将反应器内温度升至 40 至 45 °C, 蓝色悬浮液变浑浊。随后加入 3.6 g (10 mmol) (联苯-2, 2'-二基) 二苯并硅己烷-9-酮, 并在 40 °C 下连续搅拌。

该反应在 40 °C 下经 4 小时后完成。反应期间, 悬浮液的颜色变为青绿色。将其在小心搅拌下倒入约 200 ml 水中并用氯仿在震荡下萃取数次。将有机相在旋转蒸发器中蒸发, 将残余物溶于氯仿中, 并将溶液用己烷沉淀: 4.7 g 无色产品。

b) 10, 10'-(4, 4'-二氨基联苯-2, 2'-二基) 二苯并硅己烷-9-酮

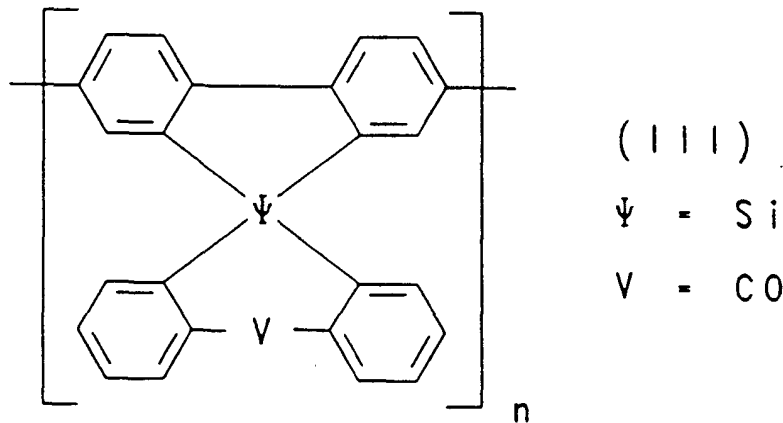
将 5 g 10, 10'-(4, 4'-二硝基联苯-2, 2'-二基) 二苯并硅己烷-9-酮和 4.5 g 铁粉的混合物在 150 ml 乙醇中回流, 同时在 30 分钟内滴加入 15 ml 浓盐酸。进一步回流 30 分钟后, 过滤出过量铁。将绿色滤液加入由 400 ml 水、15 ml 浓 NH_4OH 和 20 g 酒石酸钠、钾形成的溶液中。将无色二胺从深绿色铁配合物溶液中滤出。为了纯化, 将二胺溶于稀 HCl 中, 在室温下与活性炭 (Darco) 一起搅拌然后过滤。将滤液通过在机械搅拌下滴加入的 NH_4OH 中和, 将沉淀物抽滤出来, 得到 3.5 g 基本上无色的 10, 10'-(4, 4'-二氨基联苯-2, 2'-二基) 二苯并硅己烷-9-酮, 然后将其用甲醇重结晶。

c) 10, 10'-(4, 4'-二溴联苯-2, 2'-二基) 二苯并硅己烷-9-酮

将 2.0 g 10, 10'-(4, 4'-二氨基联苯-2, 2'-二基) 二苯并硅己烷-9-酮溶于 20 ml 水和 5 ml 浓溴酸中, 将此溶液冷却至约 0 °C, 然后在保持此温度下慢慢加入 0.8 g NaNO_2 在 5 ml 水的溶液中, 将此混合物在此温度下搅拌

约 30 分钟，并将所得的双重氮盐溶液倒入 1 g CuBr 在 10 ml HBr 中的冰冷却溶液中。将所得溶液在 100 °C 下搅拌，在此期间明显有气体放出，所得产品以白色沉淀物形式淀积出来。当气体释放完后，将产品抽滤出来，用 NaHCO₃ 溶液洗涤至中性并用水洗涤至无盐。然后将产品用氯仿和己烷再沉淀：1.3 g 基本上无色的粉末。

实施例 12：聚合 10,10-(4,4'-二溴联苯-2,2'-二基)二苯并硅己烷-9-酮(聚合物 1)

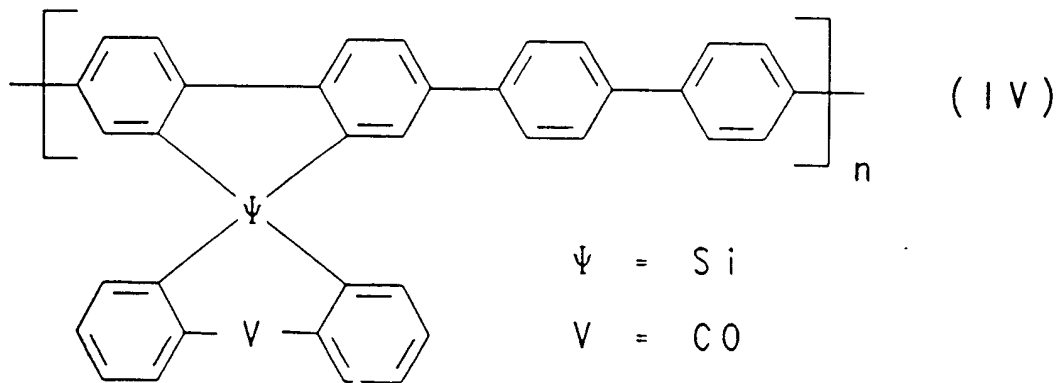


在氩气下，制备 1.555 g 实施例 11 所述的 10,10-(4,4'-二溴联苯-2,2'-二基)二苯并硅己烷-9-酮在 30 ml 无水 THF 中的溶液并加热至 60 °C。将此热溶液在保护气体下快速加入同样在保护气体下的 825 mg Ni(cod)₂、470 mg 2,2'-联吡啶和 0.4ml 1,5-环辛二烯(COD)在 20 ml 无水 THF 中的回流混合物中。聚合立刻开始，随之深蓝色反应混合物变为红色。将此混合物进一步回流 6 小时，然后冷却至室温。抽滤出红色聚合物并用 THF 以及 HCl 水溶液和水洗涤。

用 200 ml 氯仿萃取得到第一种可溶聚合物组分(通过用(例如) 1,2-二氯乙烷和 1-氯萘萃取可得到另一些可溶组分)，将此组分通过用乙二胺四乙酸在震荡下纯化(用已通过氨将 pH 调节至 7-8 的乙二胺四乙酸水溶液纯化 3 次，在 pH 值为 3 时纯化一次)，然后通过用稀盐酸和水震荡纯化。将干燥的氯仿溶液蒸发至 10 ml 并将聚合物通过滴加入 70 ml 甲醇沉淀。

得到的聚合物为黄色。

实施例 13: 10,10-(4,4'-二溴联苯-2,2'-二基)二苯并硅己烷-9-酮与联苯-4,4'-亚基二硼酸的聚合(聚合物 2)



将 1.04 g (2 mmol) 10,10-(4,4'-二溴联苯-2,2'-二基)二苯并硅己烷-9-酮和 483 mg (2 mmol) 联苯-4,4'-亚基二硼酸加入 25 ml THF 和 10 ml 乙醇的混合物中。向其中加入 20 ml 1M 碳酸钾水溶液。将此混合物在氮气下回流并加入溶于 5 ml THF 中的 50 mg 四(三苯基膦)钼。回流 24 小时后,将混合物冷却至室温。抽滤出形成的黄色聚合物,与稀盐酸一起煮沸 2 小时,再次抽滤后,用水洗涤至无酸。用 100 ml 氯仿萃取得到第一种可溶聚合物组分(通过用(例如) 1,2-二氯乙烷和 1-氯萘萃取可得到另一些可溶组分)。

实施例 14

用与实施例 9 类似的方法由 2,2'-二氯二苯基硫化物起始制备联苯-2,2'-二基二苯并-9-硫代硅己烷,用 3-氯过氧苯甲酸氧化后得到联苯-2,2'-二基二苯并-9-硫代硅己烷-9,9-二氧化物。按实施例 11 的描述将其溴化得到 10,10-(4,4'-二溴联苯-2,2'-二基二苯并-9-硫代硅己烷-9,9-二氧化物),该二氧化物可按实施例 12 的描述反应得到聚合物 3 (通式 III, 其中 V = -SO₂-) 和按实施例 13 的描述反应得到聚合物 4 (通式 III, 其中 V = -SO₂-)。

实施例 15：对聚合物 1 进行光致发光测量

将聚合物 1 的氯仿溶液 (5 mg/ml) 通过以 1000 rpm 的速率旋涂施于石英载体上。经用波长 < 400 nm 的光激发后, 聚合物膜显示均匀的蓝色荧光。与稀溶液 (< 10^{-4} mol/l , 在氯仿中) 的荧光谱相比, 如此制得的固体聚合物薄膜的荧光谱 (Hitachi F4500 分光荧光计, 在 360 nm 处激发) 对薄膜给出 10 nm 红移, 因此保持稀溶液的光谱特性。

实施例 16：对聚合物 2 进行光致发光测量

将聚合物 2 的氯仿溶液 (5 mg/ml) 通过以 1000 rpm 的速率旋涂施于石英载体上。经用波长 < 400 nm 的光激发后, 聚合物膜显示均匀的蓝色荧光。与稀溶液 (< 10^{-4} mol/l , 在氯仿中) 的荧光谱相比, 如此制得的固体聚合物薄膜的荧光谱 (Hitachi F4500 分光荧光计, 在 360 nm 处激发) 对薄膜给出 15 nm 红移, 因此保持稀溶液的光谱特性。

实施例 17：电致发光设备

将待测量的聚合物的氯仿溶液 (浓度: 15 mg/ml) 在氮气下通过以 1000 rpm 的速率旋涂施于涂有 ITO (铟-锡氧化物) (结构化的, 2 mm 宽的条) 的玻璃载体上。将该玻璃载体在保护性气体维持下通过一锁合装置送入高真空蒸汽设备中。在 2×10^{-5} 毫巴下, 用一面罩将 Ca 条 (2 mm 宽, 230 nm 厚) 在与 ITO 条成直角处蒸汽淀积于聚合物层上。将如此制得的设备 ITO/ 聚合物 / Ca 放入样品夹内, 并将电极通过弹簧指式插座与电源连接, 使 ITO 条被正积极化, 而 Ca 条被负积极化。经施加 20 V 电势后, 在相应的基体元件处观察到蓝色荧光。