



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380108386.8

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100516119C

[22] 申请日 2003.10.23

[21] 申请号 200380108386.8

[30] 优先权

[32] 2002.11.6 [33] US [31] 10/290,120

[86] 国际申请 PCT/CN2003/000891 2003.10.23

[87] 国际公布 WO2004/041913 英 2004.5.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.6

[73] 专利权人 香港大学

地址 中国香港薄扶林道

[72] 发明人 支志明 余思捷

[56] 参考文献

CN1361650A 2002.7.31

Design, synthesis and first metal complexes of dendritic 5,5" - disubstituted - 2,2':6,2" - terpyridine ligands. Schubert, Ulrich S., Weidl, Christian H., Moorefield, Charles N., Baker, Gregory R., Newkome, George R. POLYM. PREPR. (AM. CHEM. SOC. DIV. POLYM. CHEM.), Vol. 40 No. 2. 1999

审查员 郑君

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 庞立志

权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图 16 页

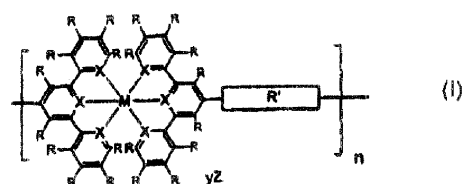
[54] 发明名称

具有基于三联吡啶基团的电致发光金属 - 超分子

[57] 摘要

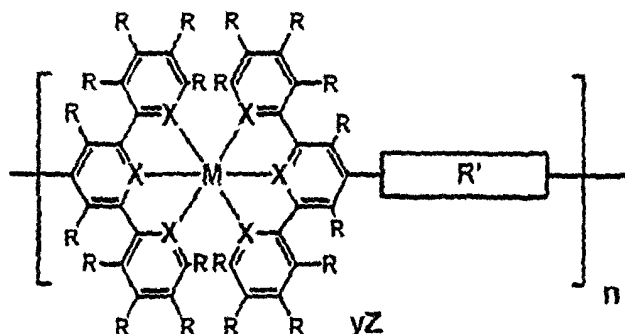
获得了基于三联吡啶基单体和过渡金属的高度荧光金属 - 超分子。这些稳健的超分子提供了从紫罗兰色到蓝色、绿色或黄色发射的高量子产率。由于具有令人合意的诸如高亮度、高纯度、低成本和高热稳定性的特性，这些超分子显现出有前景的用于聚合发光二极管(PLEDs)的发射器。该超分子的分子结构如式 I 表示：(I) 其中 M 代表 IB、IIB、VI-IA、VIII A 族或镧系金属；R 在每次出现时各自独立并选自氢、卤素、烷基、被取代的烷基、芳基、被取代的芳基或公知的供体和受体基团；X 在每次出现各自独立并为氮或碳原子；R' 选自烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷基、芳基、杂芳基、烷基酮、芳基酮、杂芳基酮、烷基酯、芳基酯、杂芳基酯、烷基酰胺、芳基酰胺、杂芳基酰胺、烷硫基、芳硫基、

氟代烷基、氟代芳基、胺、酰亚胺、羧酸酯、磺酰基、亚烷基氧基、聚亚烷基氧基、或其组合。n 为 1 到 100,000 整数；Z 为相反离子并选自乙酸根、乙酰丙酮酸根、环己烷丁酸根、乙基己酸根、卤离子、六氟磷酸根、六氟乙酰丙酮酸根、硝酸根、高氯酸根、磷酸根、硫酸根、四氟硼酸根或氟代甲磺酸根；y 为 0 - 4 的整数。



(I)

- 1、一种超分子，所述超分子包括至少一个选自下列的重复结构单元



其中 M 代表 IB、IIB 族或镧系金属；

其中 R 在每次出现时各自独立并选自氢、卤素、烷基、被取代的烷基、芳基以及被取代的芳基；

其中 X 在每次出现时各自独立并为氮或碳原子；

其中 R' 选自烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷基、芳基、杂芳基、烷基酮、芳基酮、杂芳基酮、烷基酯、芳基酯、杂芳基酯、烷基酰胺、芳基酰胺、杂芳基酰胺、烷硫基、芳硫基、氟代烷基、氟代芳基、胺、酰亚胺、羧酸酯、磺酰基、亚烷基氧基、聚亚烷基氧基、或其组合；

其中 n 为 1 到 100,000 的整数；

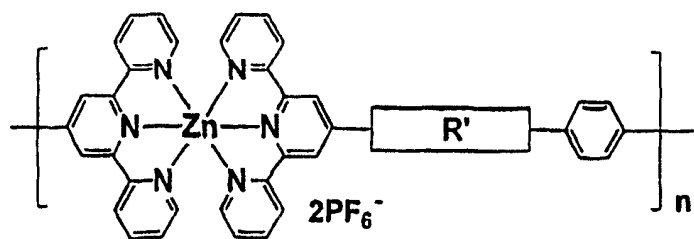
其中 Z 为相反离子并选自乙酸根、乙酰丙酮酸根、环己烷丁酸根、乙基己酸根、卤离子、六氟磷酸根、六氟乙酰丙酮酸根、硝酸根、高氯酸根、磷酸根、硫酸根、四氟硼酸根或氟代甲磺酸根；

其中 y 为 0-4 的整数。

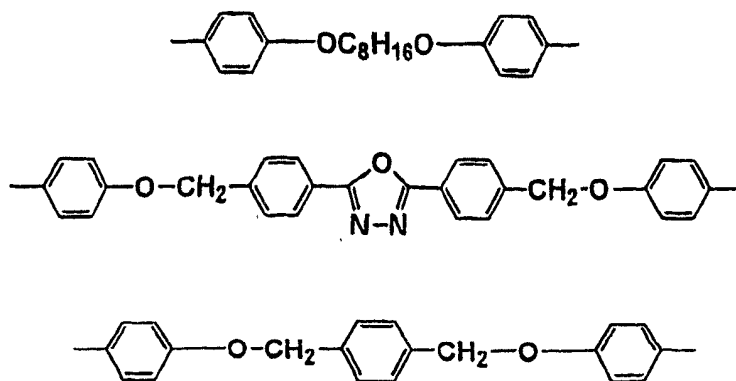
- 2、根据权利要求 1 的超分子，其中所述的 M 为 IIB 族过渡金属。  
 3、根据权利要求 2 的超分子，其中所述过渡金属为 Zn 金属。  
 4、根据权利要求 1 的超分子，其中所述的 R 为质子。  
 5、根据权利要求 1 的超分子，其中所述的 X 为氮原子。  
 6、根据权利要求 1 的超分子，其中所述的 Z 为六氟磷酸根离子  $PF_6^-$ 。

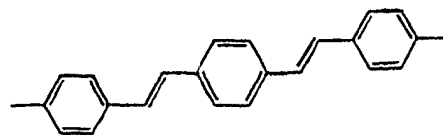
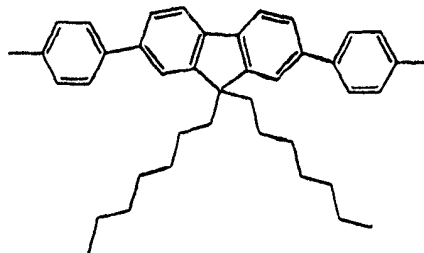
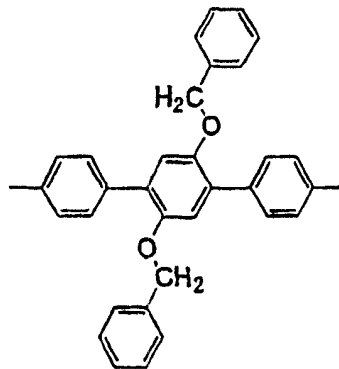
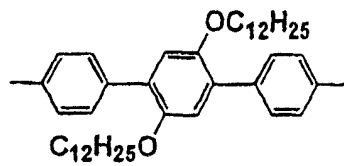
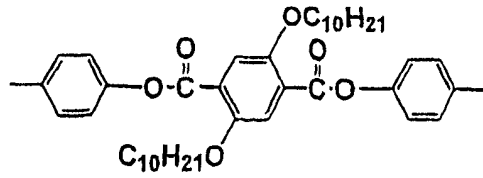
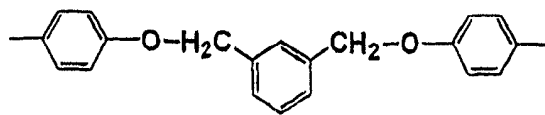
7、根据权利要求 2 到 6 任一项的超分子，所述超分子被下式所

表示:



其中 R'选自:





8、一种聚合发光二极管，其包括：

- (a) 透明的空穴注入阳极层；
- (b) 透明的空穴传输层；
- (c) 活性发射层；以及
- (d) 电子-注入阴极层；

其中所述的发射层选自携带至少一个权利要求 1-7 中任一项所述的超分子。

9、根据权利要求 8 的聚合发光二极管，其中所述的透明空穴传输层选自

聚苯胺

聚 3,4-亚乙二氧基噻吩和

聚苯乙烯磺酸酯。

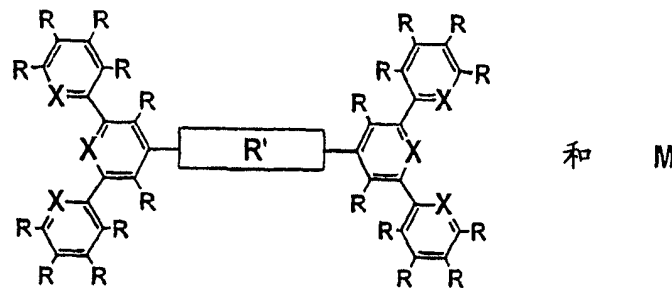
10、根据权利要求 8 的聚合发光二极管，其中所述的透明的空穴注入阳极层选自高功函金属或金属合金。

11、根据权利要求 10 的聚合发光二极管，其中所述的阳极选自金、银、铜、氟-锡-氧化物以及铟-锡-氧化物。

12、根据权利要求 8 的聚合发光二极管，其中所述的透明的电子-注入阴极层选自低功函金属或合金。

13、根据权利要求 12 的聚合发光二极管，其中所述的阴极选自钙、镁、锂、钠、铝、银或它们的合金。

14、一种制备根据权利要求 1 到 7 任一项的超分子的方法，其包括加热下式化合物的混合物：



其中，M 代表 IB、IIB 族或镧系金属；R 在每次出现时各自独立并选自氢、卤素、烷基、被取代的烷基、芳基和被取代的芳基；X 在每次出现时各自独立并为氮或碳原子；R' 选自烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷基、芳基、杂芳基、烷基酮、芳基酮、杂芳基酮、烷基酯、芳基酯、杂芳基酯、烷基酰胺、芳基酰胺、杂芳基酰胺、烷硫基、芳硫基、氟代烷基、氟代芳基、胺、酰亚胺、羧酸酯、磺酰基、亚烷基氧基、聚亚烷基氧基、或其组合。

## 具有基于三联吡啶基团的电致发光金属-超分子

### 发明领域

本发明涉及高度荧光的金属-超分子，通过超分子的基团的改变，其显示出强而不同的色彩发射，对设计有效的电致发光光发射聚合物和设备，提供了新的前景。

### 背景技术

以有机和聚合光-发射设备 (OLEDs 和 PLEDs) 为特征的产品，在 1999 和 2002 年首次进入市场。因比 LCD 技术具有许多优点，如简单的结构、薄-层厚、轻-重量、宽的视角、低的运行电压、以及生产大面积显示器的可能性，其深受欢迎，超过 100 家制造商致力于 OLED 和 PLED 的发展。

已用包括小分子和聚合物在内的有机材料来制作该装置。小分子的开发商包括 Eastman Kodak 公司、Inemitsu Kosan 有限公司、索尼化学公司、以及 Universal Display 公司 (UDC)。聚合物的开发商包括 Cambridge Display Technology (CDT)、Dow 化学公司、以及 Covion 有机半导体 GmbH。

有机聚合物要比小分子具有显著的加工优点，尤其对于大面积显示器。通过使用旋转包衣或喷墨打印技术，很容易制造该设备。然而，蓝光 PLEDs 显示一些技术问题。这些包括设计缺陷、纯化聚合物困难、色彩纯度问题、低效率 (最大效率 ~ 2.5cd/A) 以及设备的短寿命 (在 20mA/cm<sup>2</sup> 时 ~ 200 小时 (一半亮度的寿命))。

在用作 PLEDs 发射层有前途的材料当中，已经披露了聚 (亚苯基亚乙烯基) (PPV) (US5,747,182) 和 PPV 衍生物，如聚 (2-甲氧基-5-(2'-乙基乙氧基-1,4-亚苯基亚乙烯基) (MEH-PPV) (US5,401,827; US6,284,435)。其他合适的材料包括聚 (对亚苯基) (PPP) 和相关衍生物 (Angew. Chem. Int. Ed., 37, 402, (1998); Adv. Mater., 11, 895, (1999))，聚噻吩和相关衍生物 (Macromolecules, 28, 7525, (1995))，聚喹啉及其相关衍生物 (Macromolecules, 35, 382, (2002); Macromolecules, 34, 7315, (2001))，以及聚芴 (PFO) 及其相关衍生物 (W001/62822A1;

US6,169,163; *Macromolecules*, 35, 6094, (2002) )。通常, 基于 PPV 的材料表现出有高 PL 和 EL 效率, 以及色彩转换性能。然而, 由于光氧化降解, 它们的 EL 设备的长期稳定性被阻碍。聚(对亚苯基)是相对不溶和不熔的。聚噻吩和相关衍生物已被显示转变为从蓝到近红外的电致发光, 但量子效率通常低。聚芴具有液晶性能, 其导致设备性能快速下降。

因此, 需要开发一种稳固的聚合物系, 其能提供有效光发射聚合物设计的新前景, 以及可被用作电致发光设备中高性能发射材料或主材料。

近些年来, 2, 2': 6', 2''-三联吡啶 (terpy) 作为金属离子强的螯合剂而获得相当大的注意。尤其与过渡金属, 这些金属-三元聚合物由于它们氧化还原特性和光学物理性能, 已引起人们强烈的兴趣。

Rehain 等报道通过三氯化钇 (III) 与基于三联吡啶单体之间的反应形成的杆样钇 (III) 配位聚合物。高分子量聚合物固有的粘性为  $300\text{mLg}^{-1}$  数量级。Chan 和同事已经合成并鉴定了聚(对亚苯基亚乙烯基)和在其主链中含双(2, 2': 6', 2''-三联吡啶)钇 (III) 络合物的聚酰亚胺以及混有侧挂的三联吡啶钇络合物的聚(亚苯基亚乙烯基)络合物 (*Appl. Phys. Lett.*, 71, 2919, (1997); *Chem. Mater.*, 11, 1165, (1999); *Adv. Mater.*, 11, 455, (1999) )。乙烯基取代的 2, 2': 6', 2''-三联吡啶和双官能钇 (III) - 三联吡啶络合物聚合物已被制得 (*Macromol. Rapid Commun.*, 23, 411, (2002) )。

基于三联吡啶的树状聚合物的设计和合成已是另一吸引人的领域。具有外侧三联吡啶单元的聚(酰氨基胺)树状聚合物及其铁 (III) 络合物已被报道 (*Macromol. Rapid Commun.*, 20, 98, (1999) )。Abruna 等 (*J. Phys. Chem. B*, 105, 8746, (2001) ) 制得侧挂三联吡啶的聚(酰氨基胺)和含带有  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Co}^{2+}$  离子的配体的双(三联吡啶)。Constable 等 (*Chem. Commun.*, 1073, (1997) ) 已披露了一些金属茂树状聚合物和金属树状聚合物。

此外, Khan 等报道了在其主链中含三联吡啶连接基团的铂 (II) 聚炔烃 (*J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1358, (2002) )。这些聚合材料表现出随着其骨架中吡啶单元数量的增加其稳定性降低。Schubert 等 (*Macromol. Rapid Commun.*, 22, 1358, (2001) ) 制得用

三联吡啶基团末端封合的旋光性聚(L-丙交酯)。在相转移条件下,合成了铁(II)为中心的聚(L-丙交酯)。同样, Schubert 和同事制得了包含具有聚(氧乙烯)和聚(氧四亚甲基)的三联吡啶片断的共聚物的锌和钴金属。然而,仅报道 UV-vis、GPC 和 NMR 研究。Wurthner 等 (Chem. Commun., 1878, (2002)) 完成了含双(三联吡啶)基团的基于茚双酰亚胺的聚合物。

本发明中,通过锌离子和基于三联吡啶的单体之间的简单反应制备了金属-诱导和自-装配体系的聚合物。金属络合物的八等面体导致沿着聚合物链形成牢固的连接。这些具有很好限制的建筑结构的金属超分子,高量子效率地产生从紫罗兰色至蓝色、绿色、或黄色的强烈发射。

### 发明概述

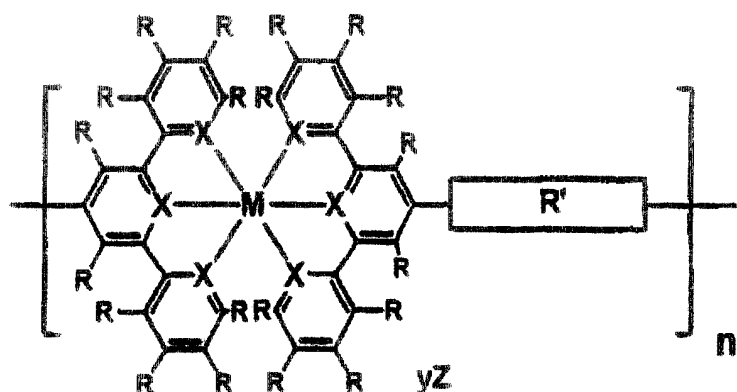
本发明的主要目的是制备金属超分子体系及其在例如电致发光(EL)设备中的用途。

在一实施方案中,本发明涉及一种用作三齿配体并通过螯合多种过渡金属形成稳定络合物的分子。

在一实施方案中,本发明涉及一种包含选自基于三联吡啶的基团的重复单元的聚合物组合物,以及其合成方法和用途,如在聚合发光二极管(PLEDs)中的用途。

在一实施方案中,金属超分子由基于三联吡啶的单体和过渡金属组成。

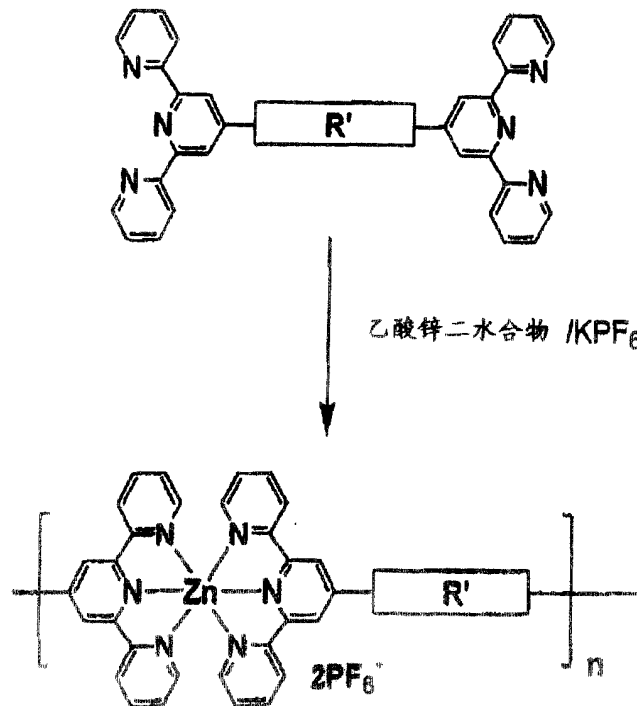
根据本发明,制得一类新的金属超分子。其中该金属超分子的优选实施方案为:



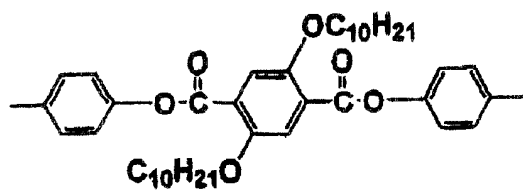
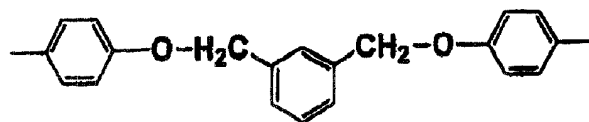
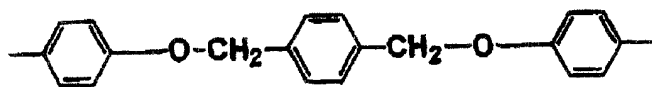
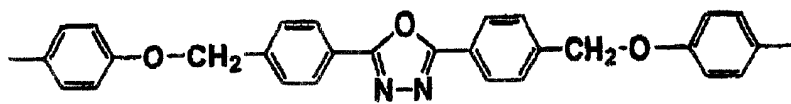
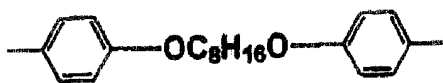


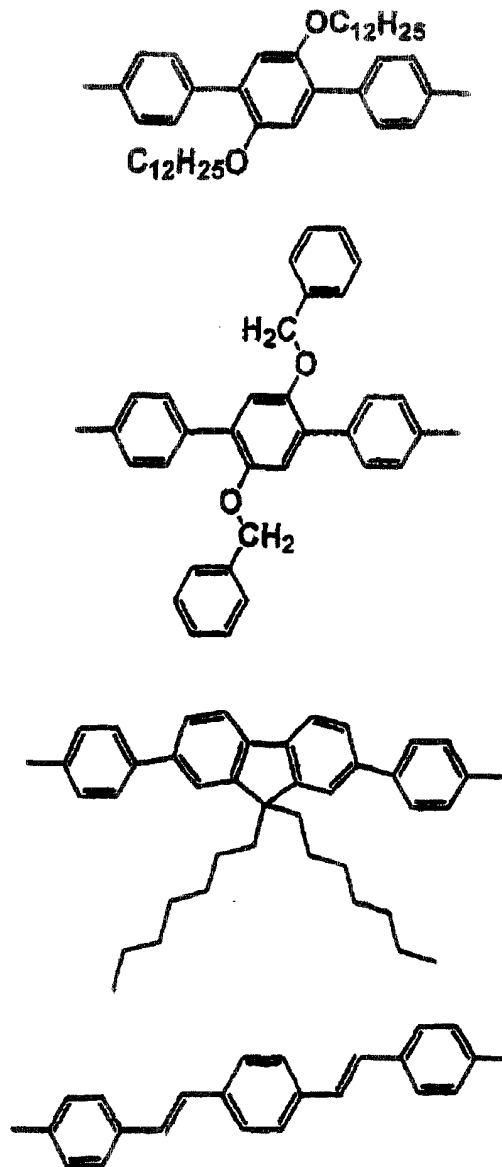
其中，M 代表 IB、IIB、VIIA、VIII A 族或镧系金属；R 在每次出现时各自独立并选自氢、卤素、烷基、被取代的烷基、芳基、被取代的芳基、或公知的供体和受体基团；X 在每次出现时各自独立并为氮或碳原子；R' 选自烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷基、芳基、杂芳基、烷基酮、芳基酮、杂芳基酮、烷基酯、芳基酯、杂芳基酯、烷基酰胺、芳基酰胺、杂芳基酰胺、烷硫基、芳硫基、氟代烷基、氟代芳基、胺、酰亚胺、羧酸酯、磺酰基、亚烷基氧基、聚亚烷基氧基、或其组合；n 为 1 到 100,000 整数；Z 为相反离子并选自乙酸根、乙酰丙酮酸根、环己烷丁酸根、乙基己酸根、卤离子、六氟磷酸根、六氟乙酰丙酮酸根、硝酸根、高氯酸根、磷酸根、硫酸根、四氟硼酸根或氟代甲磺酸根；y 为 0-4 的整数。

尤其是，一方面，本发明通过在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中锌离子与基于三联吡啶的单体之间的反应可以容易地制得本发明的超分子。



其中 R' 为





在另一下实施方案中，该超分子的每个重复单元在空间上以被良好控制的线形排列的方式部署。在一个实施方案中，通过变换不同的 R' 或超分子的 R' 上的取代基，反射波长从紫罗兰色到蓝色、绿色或黄色的范围变化，并依赖于聚合物的组成。

本发明的具体实施方案涉及聚合发光二极管 (PLEDs)，其包括：

- (a) 透明的空穴注入阳极层
- (b) 透明的空穴传输层
- (c) 包含超分子的活性发射层以及
- (d) 电子-注入阴极层

其中，透明的空穴注入阳极层选自高功函金属或金属合金；透明空穴传输层选自聚（苯胺）（PANI）或聚（3,4-亚乙二氧基噻吩）/（聚（苯乙烯磺酸酯））（PEDOT/PSS）；活性发射层选自本发明所披露的金属-超分子；以及电子-注入阴极层选自低功函的金属。

#### 附图的简要说明

图 1，基于三联吡啶单体 6a-6e 的结构

图 2，基于三联吡啶单体 6f-6i 的结构

图 3，基于三联吡啶聚合物 7a-7d 的结构

图 4，基于三联吡啶聚合物 7e-7i 的结构

图 5，模型化合物 5a 和 5b 的结构

图 6，模型化合物 5a 和聚合物 7a 和 7b 的 TGA 差示热分析图

图 7，聚合物 7a 的 UV-vis 和 PL 光谱

图 8，在 DMAC 中的以及作为旋转-涂布和浇铸薄膜的聚合物 7c 的发射光谱

图 9，作为旋转-涂布薄膜的聚合物 7a、7f、7g 和 7i 的发射光谱

图 10，在 DMAC 中的以及作为旋转-涂布和浇铸薄膜的聚合物 7h 的发射光谱

图 11，金属-超分子的能量示意图

图 12，本发明 PLED 的示意图

图 13，设备 A 的电致发光谱

图 14，设备 A 的电流密度-电压-亮度曲线

图 15，设备 B 的电致发光谱

图 16，设备 B 的电流密度-电压-亮度曲线

表 1，聚合物 7a~7i 以及模型化合物 5a 和 5b 的物理特性

表 2，在 DMAC 中的和用作薄膜的聚合物 7a~7i 以及在 DMAC 中的模型化合物 5a 和 5b 光学物理特性

表 3，超分子和模型化合物的 HOMO-LUMO 能级和带隙

#### 发明的详细说明

本发明总体上涉及超分子的合成、光谱特征、光致发光、电致发光以及它们在聚合发光二极管（PLEDs）中的应用。在本发明中，设计了两组超分子。在一组中，间隔基团单元 R' 基于沿着超分子的主链的柔性氧亚甲基连接基团（-OCH<sub>2</sub>-）。在第二组中，该间隔基团单元基

于沿着超分子的刚性骨架的共轭亚苯基衍生物。

提供实施例以助于发明的理解，而不是并且也不应当认为是对接下来的权利要求所提出的本发明范围的限制。

所给出的实施例阐明了模型化合物 5a 和 5b、单体 6a、6f 和 6i、以及聚合物 7h 的合成方法。模型化合物 5a 和 5b 是根据文献 (Polyhedron, 17, 373, (1998)) 所披露的改良方法而被合成的。通过在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中醋酸锌二水合物和基于三联吡啶的单体之间的简单反应，锌金属离子被当作了装配中心而形成聚合物 7a-7i。

### 实施例 1

模型化合物 5a 的合成 - 在 10ml N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中，在氮气气氛中，在 100℃ 下加热醋酸锌二水合物 (1mmol) 和 4'-苯基-2, 2': 6', 2''-三联吡啶 (1mmol) 3 小时。过滤后，向滤液中加入过量的六氟磷酸钾 (KPF<sub>6</sub>)。用甲醇洗涤沉淀，固体用乙醇和 CH<sub>3</sub>CN 的混合物重结晶。产率：86%。FABMS: m/e 685; C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>Zn 的计算 m/e 684.1。

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, δ, ppm): 9.38 (1H, s), 9.12 (4H, d, J = 8.0 Hz), 8.41 (4H, d, J = 7.1 Hz), 8.27 (4H, t, J = 7.5 Hz), 7.94 (4H, d, J = 4.2 Hz), 7.5 (6H, m), 7.48 (4H, t, J = 6.1 Hz). <sup>13</sup>C NMR (DMSO, δ, ppm): 155.1, 149.4, 147.7, 141.2, 135.7, 131.1, 129.8, 129.4, 128.1, 127.6, 123.5, 121.1.

### 实施例 2

模型化合物 5b 的合成 - 产率：80%。FABMS: m/e 885; C<sub>54</sub>H<sub>54</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Zn 的计算 m/e 884.4。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 9.33 (4H, s), 9.14 (4H, d, J = 8.0 Hz), 8.44 (4H, d, J = 8.5 Hz), 8.27 (4H, t, J = 7.6 Hz), 7.93 (4H, d, J = 4.7 Hz), 7.48 (4H, dd, J = 12.6 Hz, J = 5.6 Hz), 7.29 (4H, d, J = 8.7 Hz), 4.17 (4H, t, J = 6.6 Hz), 1.81 (8H, m), 1.48 (4H, m), 0.92 (6H, t, J = 6.8 Hz). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 161.9, 155.1, 149.8, 148.3, 141.7, 130.3, 128.1, 127.7, 123.9, 120.4, 115.8, 68.4, 31.5, 29.1, 25.7, 22.6, 14.4.

### 实施例 3

单体 6a 的合成 - 向 100ml DMSO 的 KOH (2.5mmol) 的悬浮液中加入

4'-(4-羟基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶 (2.05mmol)。在 90℃ 下搅动 1 小时, 加入 1,8-二溴辛烷 (1.0mmol) 和 KI (催化量)。所得的混合物搅动 24 小时。悬浮液冷却至室温并倒进 500ml 水中。过滤沉淀。所得的固体用乙醇和丙酮的混合物重结晶。产率: 72%。FABMS: m/e 761; C<sub>50</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 的计算 m/e 760.9。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 8.71 (8H, m), 8.66 (6H, d, J = 8.0 Hz), 7.86 (8H, m), 7.34 (4H, dt, J = 4.8 Hz, J = 1.0 Hz), 7.02 (4H, d, J = 8.8 Hz), 4.04 (4H, t, J = 6.5 Hz), 1.83 (4H, m), 1.50 (8H, m)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 156.4, 155.8, 149.8, 149.1, 136.8, 130.5, 128.5, 123.7, 121.3, 118.2, 118.1, 114.9, 68.1, 29.3, 29.2, 26.3。

#### 实施例 4

单体 6b 的合成 - 产率: 60%。FABMS: m/e 898; C<sub>58</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> 的计算 m/e 897.0。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 8.72 (8H, m), 8.66 (4H, d, J = 8.0 Hz), 8.19 (4H, d, J = 8.3 Hz), 7.89 (8H, m), 7.65 (4H, d, J = 8.2 Hz), 7.34 (4H, m), 7.13 (4H, d, J = 1.9 Hz), 5.24 (4H, s)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 166.1, 161.1, 158.1, 157.6, 151.4, 150.8, 142.5, 138.6, 135.9, 133.2, 130.4, 129.6, 129.0, 125.5, 125.3, 123.1, 120.1, 117.0, 100.6, 71.2。

#### 实施例 5

单体 6c 的合成 - 产率: 58%。FABMS: m/e 753; C<sub>52</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 的计算 m/e 752.9。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 8.70 (8H, m), 8.65 (4H, d, J = 8.0 Hz), 7.87 (8H, m), 7.59 (1H, s), 7.46 (3H, s), 7.33 (4H, m), 7.12 (4H, d, J = 8.0 Hz), 5.18 (4H, s)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 156.4, 155.8, 149.1, 136.8, 131.1, 129.0, 128.6, 127.1, 126.5, 123.7, 121.3, 118.3, 115.3, 69.9。

#### 实施例 6

单体 6d 的合成 - 产率: 62%。FABMS: m/e 753; C<sub>52</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 的计算 m/e 752.9。

### 实施例 7

单体 6e 的合成 - 产率: 52%。FABMS: m/e 1094;  $C_{70}H_{72}N_6O_6$  的计算 m/e 1093.4。

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , ppm): 8.75 (4H, s), 8.73 (4H, d,  $J = 4.7$  Hz), 8.68 (4H, d,  $J = 8.0$  Hz), 8.00 (4H, d,  $J = 8.6$  Hz), 7.88 (4H, dt,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.7$  Hz), 7.62 (2H, s), 7.38 (8H, m), 1.53 (14H, m), 1.22 (24H, m).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , ppm): 156.1, 152.4, 149.2, 136.9, 128.5, 123.8, 122.2, 121.4, 118.8, 70.1, 31.9, 29.6, 29.3, 26.0.

### 实施例 8

单体 6f 的合成 - 在 25ml 的甲苯和 25ml 的 1M 碳酸钠水溶液的非均匀体系中, 4'-(4-溴苯基)-2, 2': 6', 2''-三联吡啶 (2.05mmol)、2, 5-二十二烷氧苯基-1, 4-二硼酸 (1mmol) 以及  $[Pd(PPh_3)_4]$  (1mol-%) 回流 24 小时。搅动之后, 加入 100ml 水, 用氯仿 ( $3 \times 100ml$ ) 萃取所得的混合物。有机层用硫酸钠干燥并在真空下除去。固体用乙醇和氯仿的混合物重结晶。产率: 80%。FABMS: m/e 1062;  $C_{72}H_{80}N_6O_2$  的计算 m/e 1061.4。

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , ppm): 8.83 (4H, s), 8.73 (4H, m), 8.69 (4H, d,  $J = 8.0$  Hz), 8.01 (4H, d,  $J = 8.3$  Hz), 7.90 (4H, dt,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.1$  Hz), 7.79 (4H, d,  $J = 8.6$  Hz), 7.36 (4H, m), 7.09 (2H, s), 1.72 (4H, m), 1.17 (40H, m), 0.83 (6H, m).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , ppm): 156.4, 156.0, 150.5, 150.0, 149.2, 139.3, 136.8, 130.1, 116.9, 123.8, 121.4, 118.8, 116.3, 69.9, 31.9, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7, 14.1.

### 实施例 9

单体 6g 的合成 - 产率: 70%。FABMS: m/e 954;  $C_{66}H_{44}N_6O_2$  的计算 m/e 953.1。

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , ppm): 8.83 (4H, s), 8.77 (4H, dd,  $J = 1.7$  Hz,  $J = 0.9$  Hz), 8.69 (4H, m), 8.00 (4H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.90 (4H, dt,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.8$  Hz), 7.77 (4H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.35 (4H, m), 5.10 (4H, s).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , ppm): 156.4, 156.0, 150.3, 149.2, 136.8, 130.1, 128.5, 127.8, 127.2, 127.0, 123.8, 121.4, 118.8, 117.3, 71.8.

### 实施例 10

单体 6h 的合成 - 产率: 73%。FABMS: m/e 1006;  $C_{71}H_{68}N_6$  的计算 m/e 1005.4。

$^1H$  NMR (DMSO,  $\delta$ , ppm): 8.83 (4H, s), 8.76 (4H, m), 8.68 (4H, m), 8.05 (4H, m), 7.90 (4H, dt,  $J=7.8$  Hz,  $J=1.8$  Hz), 7.83 (6H, d,  $J=8.2$  Hz), 7.70 (4H, m), 7.38 (4H, m), 2.11 (4H, m), 1.11 (18H, m), 0.80 (8H, m).  $^{13}C$  NMR (DMSO,  $\delta$ , ppm): 156.4, 156.1, 151.9, 149.8, 149.2, 142.4, 140.4, 139.4, 137.2, 136.9, 127.7, 127.7, 126.1, 123.8, 121.5, 121.4, 120.2, 118.7, 55.4, 40.4, 31.8, 30.0, 29.2, 23.9, 22.6, 14.0.

### 实施例 11

单体 6i 的合成 - 在氮气气氛中, 向 50ml 烧瓶中加入二乙烯苯 (1mmol)、4'-(4-溴苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶 (2mmol)、醋酸钨 (II) (5mol-%)、以及三-邻甲苯基膦 (0.4 当量)。通过注射器加入无水 DMF 并且搅动溶液直至所有固体溶解。加入三正丁胺 (1ml) 并在 100°C 下搅动 5 天。将溶液倒入甲醇中。固体用乙醇和氯仿 (8:2; v/v) 的混合物重结晶。产率: 77%。FABMS: m/e 745;  $C_{52}H_{36}N_6$  的计算 m/e 744.9。

### 实施例 12

单体 7h 的合成 - 向单体 6h (0.1mmol) 的 50ml N-甲基吡咯烷酮溶液中, 在 105°C 下逐滴加入醋酸锌二水合物 (0.1mmol) 在 5ml NMP 中的溶液。在氮气气氛中搅动 24 小时, 向热溶液中加入过量六氟磷酸钾 ( $KPF_6$ )。将所得溶液倒入甲醇中, 沉淀出固体。通过用 DMAC 和甲醇反复沉淀来进行纯化。得到的聚合物在 80°C 下真空干燥 24 小时, 获得黄色固体。产率: 80%。



化合物	$\eta_{inh}^a$ (dL/g)	产率 <sup>b</sup> (%)	$T_d$ [°C] 在 $N_2$ <sup>c</sup> 中	$T_d$ [°C] 在空气中 <sup>c</sup>
5a	/	86	385	365
5b	/	80	360	331
7a	0.70	78	374	360
7b	0.68	69	354	348
7c	0.77	67	357	336
7d	0.54	74	358	349
7e	0.48	65	336	308
7f	1.10	75	424	403
7g	0.62	70	368	340
7h	1.21	80	433	410
7i	0.75	69	394	378

<sup>a</sup> 内在的密度用 Ubbelohde 粘度计在  $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$  下在 NMP 中测定

<sup>b</sup> 纯化后的产率

<sup>c</sup> 通过 TGA 以  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  加热速率测定分解温度

表 1, 聚合物 7a ~ 7b 和模型化合物 5a 和 5b 的物理特性

表 1 概括了该超分子的物理特性。用 Ubbelohde 粘度计在  $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$  下在 NMP 中测得该超分子的内在密度在 0.48-1.21 dL/g 范围之内。通过 TGA 和 DSC 测得该超分子的热性能。图 6 中描述了其差示热分析图。在氮气气氛中，该超分子的临界分解温度 ( $T_d$ ) 从 336 (聚合物 7a) 到 433 $^\circ\text{C}$  (聚合物 7h)，此时 95% 的物质保持原样。在空气中，该分解温度稍微降低，并在被加热至 800 $^\circ\text{C}$  后，留下 15-25% 的残余物。在 DSC 扫描至 300 $^\circ\text{C}$  时也观测不到明显的相变。这表明了超分子的玻璃转变温度是极其高。

聚合物 (测定介质)	$\lambda_{\text{max abs}} / \text{nm}$ ( $a_{\text{max}} / 10^3 \times$ $\text{g}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{max PL}} (\text{nm})$	发光的颜色	$\Phi_{\text{PL}}$
5a (DMAC) <sup>a</sup>	287 (25.3) <sup>f</sup> 326 (9.8) <sup>f</sup> 342 (6.0) <sup>f</sup>	385	紫罗兰色	0.08
5b (DMAC) <sup>a</sup>	288 (44.6) <sup>f</sup> 327 (26.4) <sup>f</sup> 344 (20.0) <sup>f</sup>	447	蓝色	0.62
7a (DMAC) <sup>b</sup>	287 (71.2) 328 (39.2) 342 (20.2)	450	蓝色	0.45
7a (旋转-涂布薄膜) <sup>c</sup>	/	450	蓝色	/
7a (浇铸薄膜) <sup>d</sup>	/	448	蓝色	0.20
7b (DMAC) <sup>b</sup>	290 (71.2) 320 (39.2) 343 (20.2)	439	蓝色	0.25
7b (旋转-涂布薄膜) <sup>c</sup>	/	440	蓝色	/
7b (浇铸薄膜) <sup>d</sup>	/	436(sh) <sup>e</sup> , 489	蓝绿色	0.29
7c (DMAC) <sup>b</sup>	287 (63.6) 328 (38.2) 345 (28.3)	457	蓝色	0.50
7c (旋转-涂布薄膜) <sup>c</sup>	/	465	蓝色	/
7c (浇铸薄膜) <sup>d</sup>	/	465	蓝色	0.42
7d (DMAC) <sup>b</sup>	288 (50.6) 326 (28.6) 344 (21.5)	441	蓝色	0.44
7d (旋转-涂布薄膜) <sup>c</sup>	/	430	蓝色	/
7d (浇铸薄膜) <sup>d</sup>	/	431	蓝色	0.24
7e (DMAC) <sup>b</sup>	287 (49.3) 328 (29.7) 342 (25.1)	422	紫罗兰色	0.25

7e(旋转-涂布薄膜) <sup>c</sup>	/	488	绿色	/
7e(浇铸薄膜) <sup>d</sup>	/	491	绿色	0.15
7f(DMAC) <sup>b</sup>	289 (74.7) 328 (46.5) 346 (41.5) 373 (24.8)	457	蓝色	0.77
7f(旋转-涂布薄膜) <sup>c</sup>	/	546	绿色	/
7f(浇铸薄膜) <sup>d</sup>	/	543	绿色	0.48
7g(DMAC) <sup>b</sup>	288 (115.8) 346 (55.6) 372 (37.6)	456	蓝色	0.34
7g(旋转-涂布薄膜) <sup>c</sup>	/	530	绿色	/
7g(浇铸薄膜) <sup>d</sup>	/	517	绿色	0.18
7h(DMAC) <sup>b</sup>	287 (62.6) 328 (27.9) 342 (23.5)	434, 518 (sh) <sup>e</sup>	白色	0.32
7h(旋转-涂布薄膜) <sup>c</sup>	/	535	绿色	/
7h(浇铸薄膜) <sup>d</sup>	/	535	绿色	0.55
7i(DMAC) <sup>b</sup>	286 (36.3) 327 (27.7) 391 (54.5) 413 (47.3)	440, 461, 556(sh) <sup>e</sup>	绿黄色	0.49
7i(旋转-涂布薄膜) <sup>c</sup>	/	567	黄色	/
7i(浇铸薄膜) <sup>d</sup>	/	563	黄色	0.42

<sup>a</sup> 在 DMAC (N, N-二甲基乙酰胺) 中浓度  $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

<sup>b</sup> 在 DMAC (N, N-二甲基乙酰胺) 中浓度  $1 \times 10^{-5} \text{ g dm}^{-3}$

<sup>c</sup> 薄膜的厚度为  $\sim 38 - 70 \text{ nm}$

<sup>d</sup> 薄膜的厚度为  $\sim 0.5 - 2 \mu \text{ m}$

<sup>e</sup> 作为肩峰出现

<sup>f</sup> 消光系数 ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) 以  $10^3 \times \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$  为单位

表 2, 在 DMAC 中和作为薄膜的聚合物 7a - 7i 以及在 DMAC 中的模型化合物 5a 和 5b 的光学物理特性

表 2 所列的是聚合物 7a 到 7i 的吸收和光致发光特性。表 3 显示的是超分子的估计的带隙。所有的超分子和模型化合物表现出相似的吸收特征, 其  $\lambda_{\max}$  在 286-290 和 320-346nm。通过变化超分子的结构生成紫罗兰色、蓝色、绿色和黄色的强光致发光(PL)发射。在 DMAC 溶液中, 超分子的 PL 的量子产率 ( $\phi$ ) 从 7b 和 7e 的 25% 到 7h 的 77%。作为浇铸薄膜的超分子的 PL 量子效率从 7e 的 15% 到 7h 的 51%。

### 实施例 13

图 7 显示聚合物 7a 的典型的 UV-vis 吸收光谱。在 DMAC 溶液中, 观察到在  $\lambda_{\max}$  287nm ( $a_{\max} = 73900\text{g}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ) 强的吸收带和在大约  $\lambda_{\max}$  328nm 到 342nm ( $a_{\max} = 36500$  到  $28800\text{g}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ) 的肩峰。光学带隙 (吸收边缘) 为 3.19eV。也证实了在溶液中和用作薄膜的聚合物 7a 的 PL 光谱。在 DMAC 中和用作浇铸薄膜, 都在  $\lambda_{\max}$  450nm 和 448nm 观测到蓝色 PL 发射。

### 实施例 14

图 8 显示在溶液中和作为薄膜的聚合物 7c 的 PL 发射光谱。在 DMAC 中, 观察到在  $\lambda_{\max}$  457nm 处无特色的发射带的强蓝色发射。与各自在溶液中相比, 作为旋转-涂布薄膜和浇铸薄膜的聚合物的最大发射移动  $376\text{cm}^{-1}$ 。

### 实施例 15

图 9 显示作为旋转-涂布薄膜的聚合物 7a、7f、7g 和 7i 的 PL 光谱。通过在主链中引入不同的连接或者通过侧基的取代, 能够调整超分子的 PL 发射光色彩。这些聚合物的发射光色彩为蓝色(聚合物 7a)、绿色(聚合物 7f)、绿色(聚合物 7g)和黄色(聚合物 7i), 各自的 PL 发射峰分别在  $\lambda_{\max}$  450、546、530 和 567nm。

### 实施例 16

图 10 显示在 DMAC 中, 作为旋转-涂布薄和浇铸薄膜的聚合物 7h 的标准化 PL 光谱。可以观察到聚合物 7h 在 DMAC 中白光发射, 其最大发射在 434nm, 肩峰大约 518nm。相反, 分别证明了作为旋转-涂布薄膜和浇铸薄的 7h 分别具有  $4350\text{cm}^{-1}$  的大斯托克斯移动的无结构黄光发射谱。

化合物	LUMO (eV) <sup>a</sup>	HOMO (eV) <sup>b</sup>	吸收光谱的带隙 (eV) <sup>c</sup>
5a	-3.18	-6.64	3.46
5b	-3.38	-6.64	3.26
7a	-3.29	-6.48	3.19
7b	-3.37	-6.63	3.26
7c	-3.43	-6.63	3.20
7d	-3.37	-6.63	3.26
7e	/	/	/
7f	-3.61	-6.56	2.95
7g	-3.67	-6.59	2.92
7h	-3.63	-6.55	2.92
7i	-3.94	-6.58	2.64

<sup>a</sup> LUMO 水平由在 DMF 溶液中相对于二茂铁/铁铈齐电偶测得的还原电位而计算得到。二茂铁的绝对能级为 -4.8 eV。

<sup>b</sup> HOMO 水平是由 LUMO 能级和带隙之间的能量差别而被估计。

<sup>c</sup> 带隙是通过外推最低能量峰的拖尾而由 DMAC 中的吸收光谱估计。

表 3. 超分子和模型化合物的 HOMO-LUMO 能级和带隙

### 实施例 17

这些超分子的相对 HOMO 和 LUMO 水平可以通过它们的还原电位和光学带隙而被估计出来。表 3 总结其电子特性。图 11 示意性说明了超分子的 HOMO-LUMO 水平和带隙。沿着骨架具有氧亚甲基连接的超分子 HOMO-LUMO 水平间的能量差距非常类似，其自 7a 的 3.19 eV 到 7d 的 3.26 eV。这些聚合物在 DMAC 溶液中和作为薄膜各自都显示强的蓝光发射。聚合物 7f、7g 和 7h 表现出类似的电子能级，LUMO 能级从 -3.61 eV 到 -3.67 eV 且 HOMO 能级从 -6.56 eV 到 -6.59 eV，而且作为薄膜显示出强的绿光 PL 发射。聚合物 7h 具有 2.64 eV 的最窄的带隙。获得了作为薄膜的聚合物的亮的黄光发射。

图 12 中示意性地说明了根据本发明的电致发光设备。作为本发明一个实例，制备了具有 ITO/PEDOT/PPS/聚合物 7a/Ca (30 Å) /Al (120 Å)

构造的蓝光 PLED。如下装配设备 A:

### 实施例 18

在带有  $20\ \Omega/\text{V}$  电阻薄片的铟-锡-氧化物 (ITO) 玻璃上制造设备 A, 在洗涤剂溶液、去离子水、乙醇和丙酮中对其进行连续清洁。润湿-清洗过程如下:

- 用不含薄纱的软麻布和丙酮清洁 ITO 玻璃来除去粘附在玻璃上的颗粒

- 在  $50^\circ\text{C}$ 、在具有玻璃洗涤剂的去离子水中超声清洗 10 分钟

- 用去离子水充分漂洗

- 在  $50^\circ\text{C}$  乙醇中超声清洗 5 分钟

- 用去离子水充分漂洗

- 在  $40^\circ\text{C}$  丙酮中超声清洗 5 分钟

湿润-清洗过程后, ITO 玻璃在  $130^\circ\text{C}$  下干燥 24 小时, 并用 UV 臭氧清洁剂处理 10 分钟以去除痕量的有机物。通过标准的旋转-涂布方式将聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)/(聚(苯乙烯磺酸酯))(PEDOT/PSS) 和聚合物 7a 沉积于 ITO 上。PEDOT/PSS 的层厚为 30-100nm。聚合物 7a 的层厚为 30-70nm。在高真空条件 ( $6 \times 10^{-6}$  托) 下进行钙 (30nm) 和铝 (120nm) 电极沉积。典型的成长速率为  $2\ \text{\AA}/\text{s}$ 。在大气中不带包装检测设备的 EL 性能。

### 实施例 19

图 13 中, 在 10V 偏置电压, 聚合物 7a 的 EL 光谱显示了在 450 nm 处发射峰。发现这与作为旋转-涂布薄膜和浇铸薄膜的相应的 PL 发射类似。图 14 中也显示了设备 A 的电流密度-电压-亮度特征曲线。蓝光 EL 强度随着偏置电压增加而增加。导通电压大约 6V。设备的最大效率为  $0.8\ \text{cd}/\text{A}$ 。在 13V 驱动电压下获得了  $1698\ \text{cd}/\text{m}^2$  最大亮度。设备 A 的 EL 色彩为蓝色 (CIE 坐标:  $x=0.15, y=0.21$ )。

### 实施例 20

本实施例说明了具有 ITO/PEDOT/PPS/聚合物 7h/Ca (30Å) /Al (120Å) 结构的黄光 PLED 的制备。设备 B 类似设备 A 被装配。

图 14 显示具有聚合物 7h 的设备 B 的性能。图 15 中提供了设备 B 的电流密度-电压-亮度特征曲线。设备在 572nm 显示强的 EL 发射峰。设备 B 的起始电压为大约 6V。在 13V 时效率和最大亮度分别为

---

1.1cd/A 和  $2382\text{cd/m}^2$ 。设备 B 的 EL 色彩为黄色 (CIE 坐标:  
 $x=0.46, y=0.50$ )。

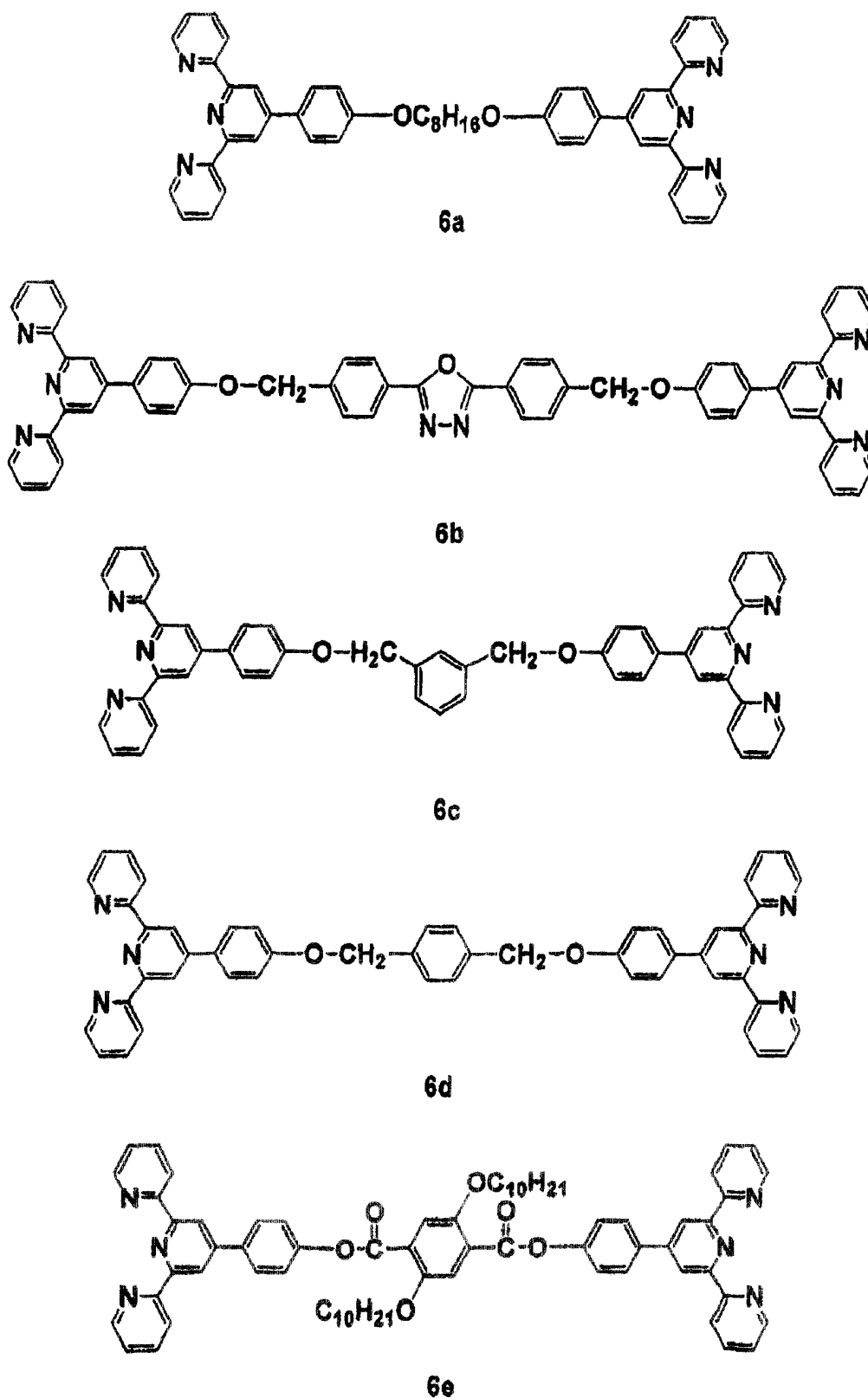
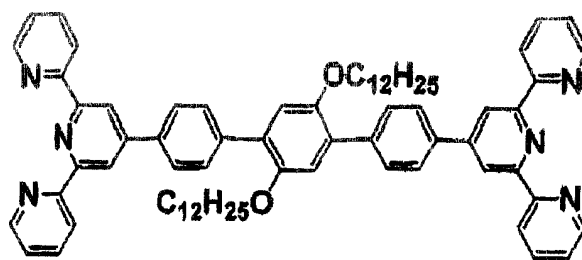
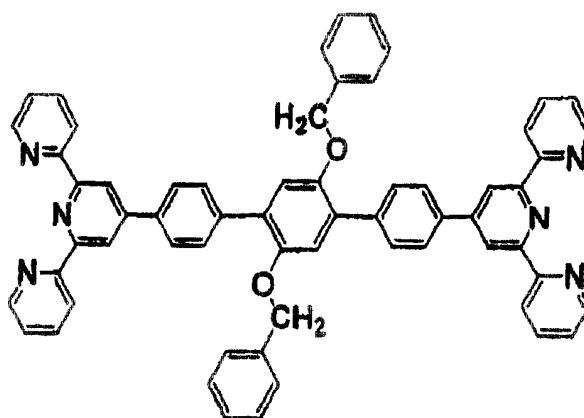


图1 基于三联吡啶单体6a-6e的结构

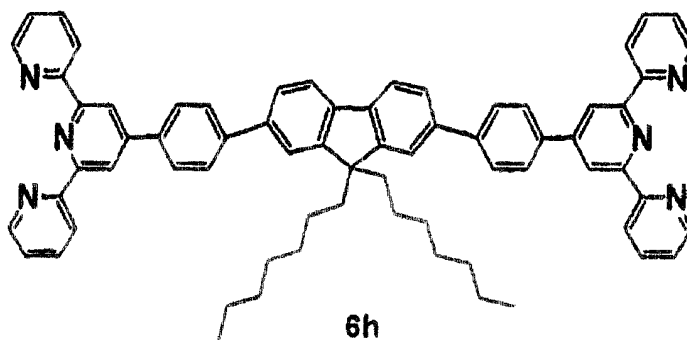




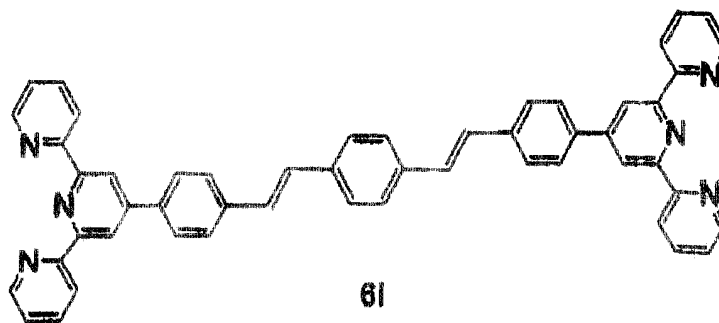
6f



6g

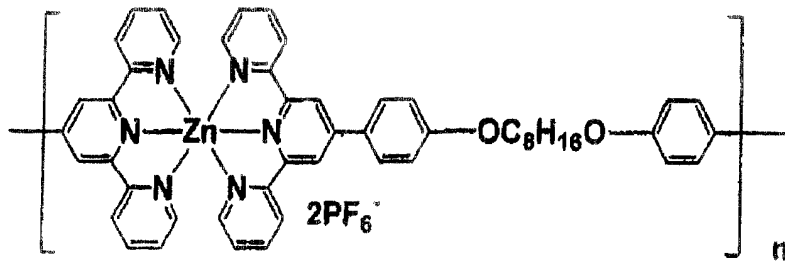


6h

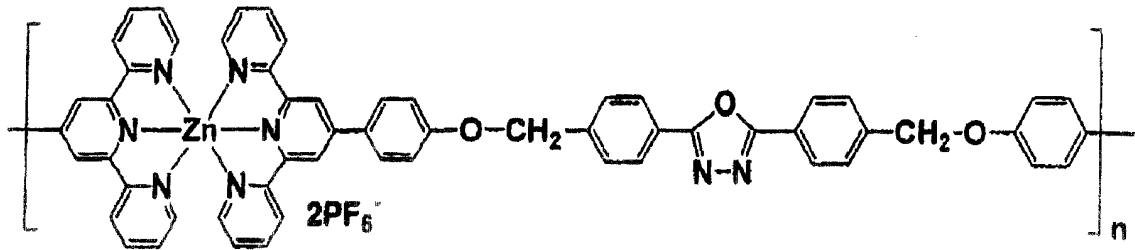


6i

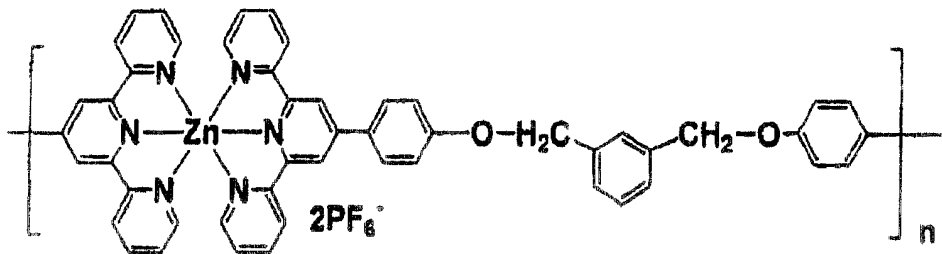
图2 基于三联吡啶单体6f-6i的结构



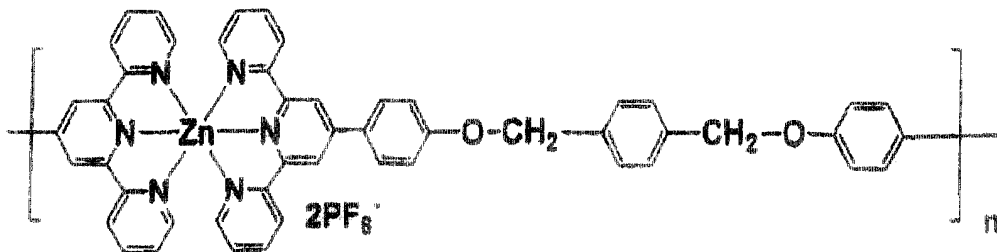
7a



7b



7c



7d

图3 基于三联吡啶聚合物7a-7d的结构

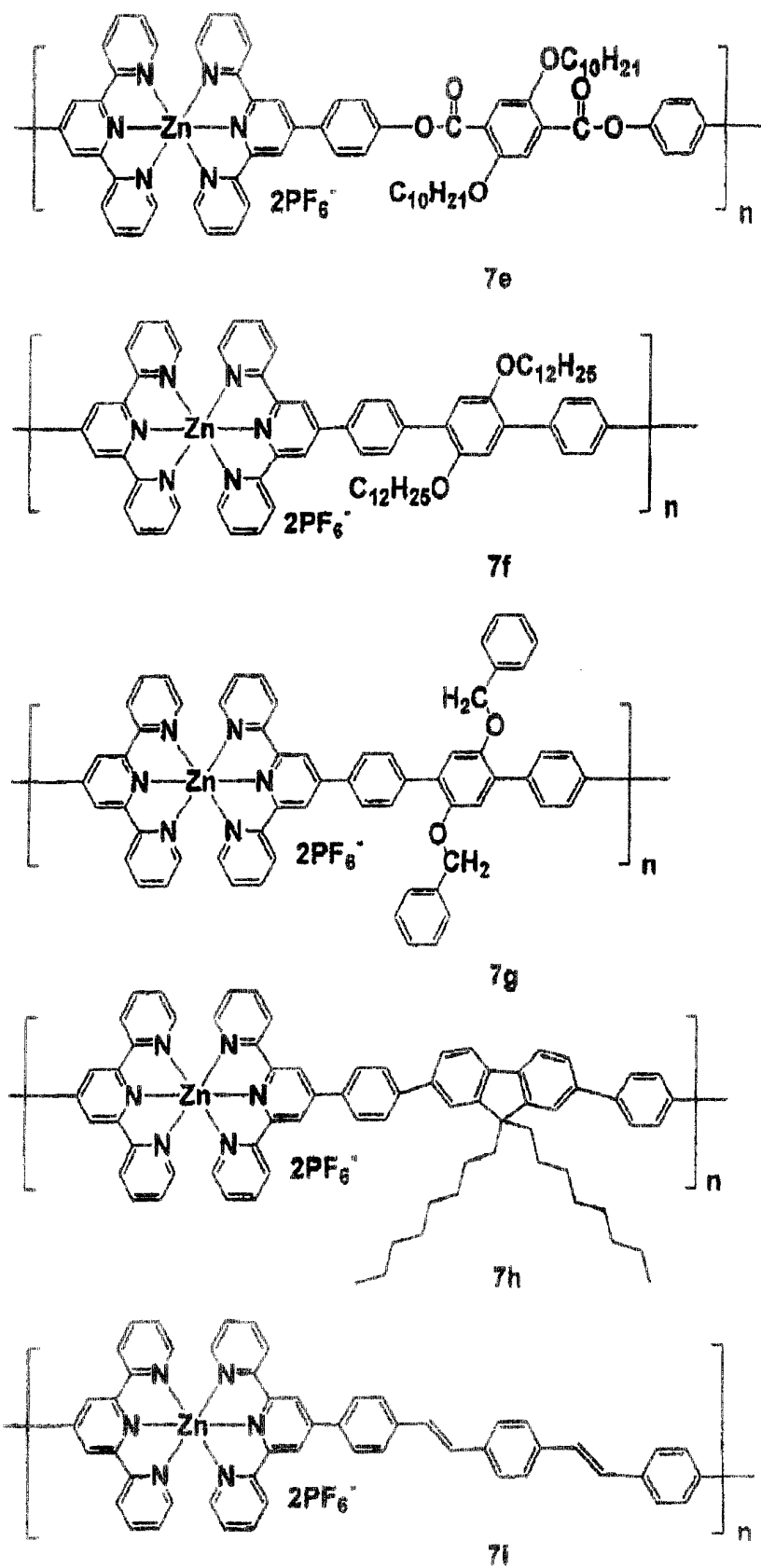
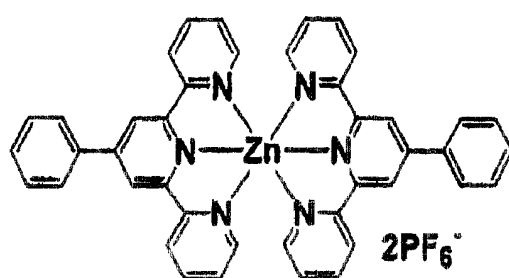
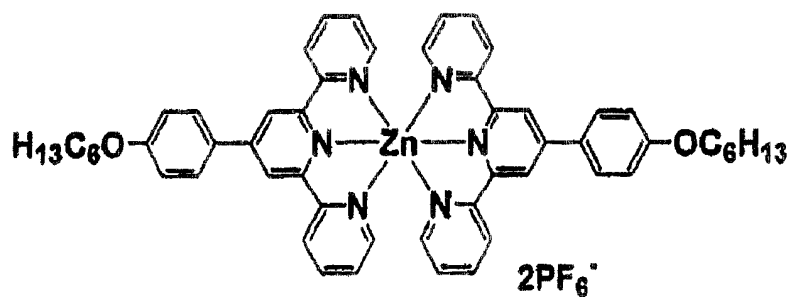


图4 基于三联吡啶聚合物7e-7i的结构



模型化合物5a



模型化合物5b

图5 模型化合物5a和5b的结构

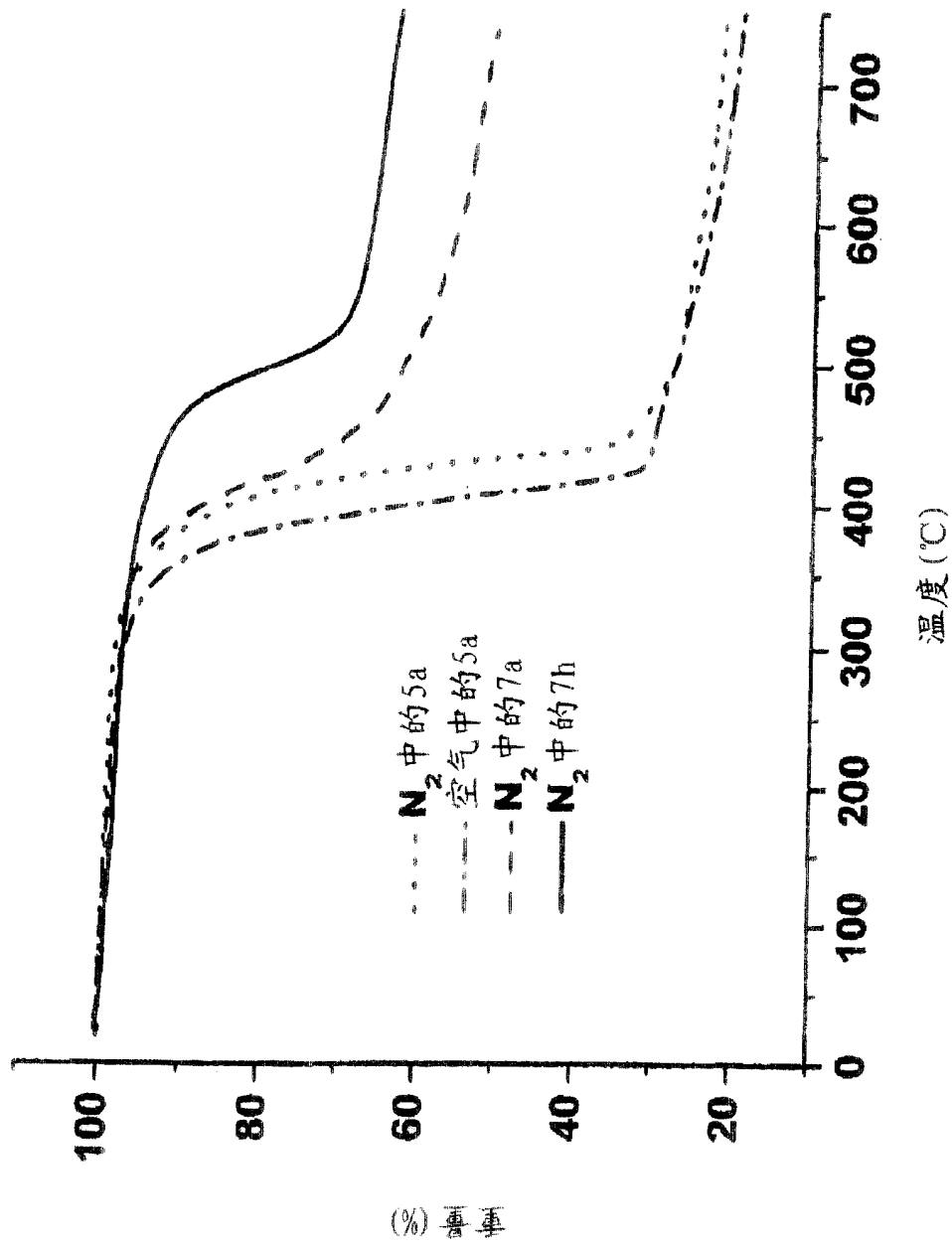


图6 模型化合物5a和聚合物7a和7b的TGA差示热分析图

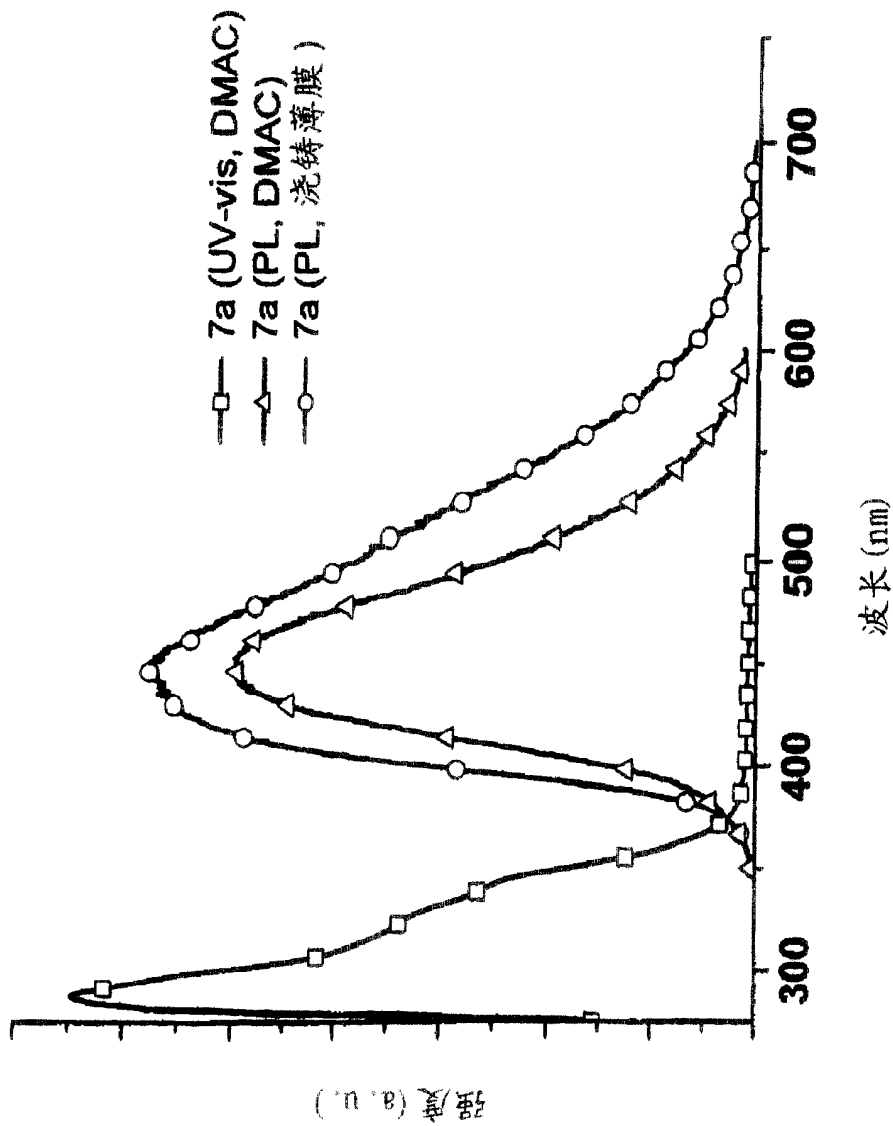


图7 聚合物7a的UV-vis和PL光谱

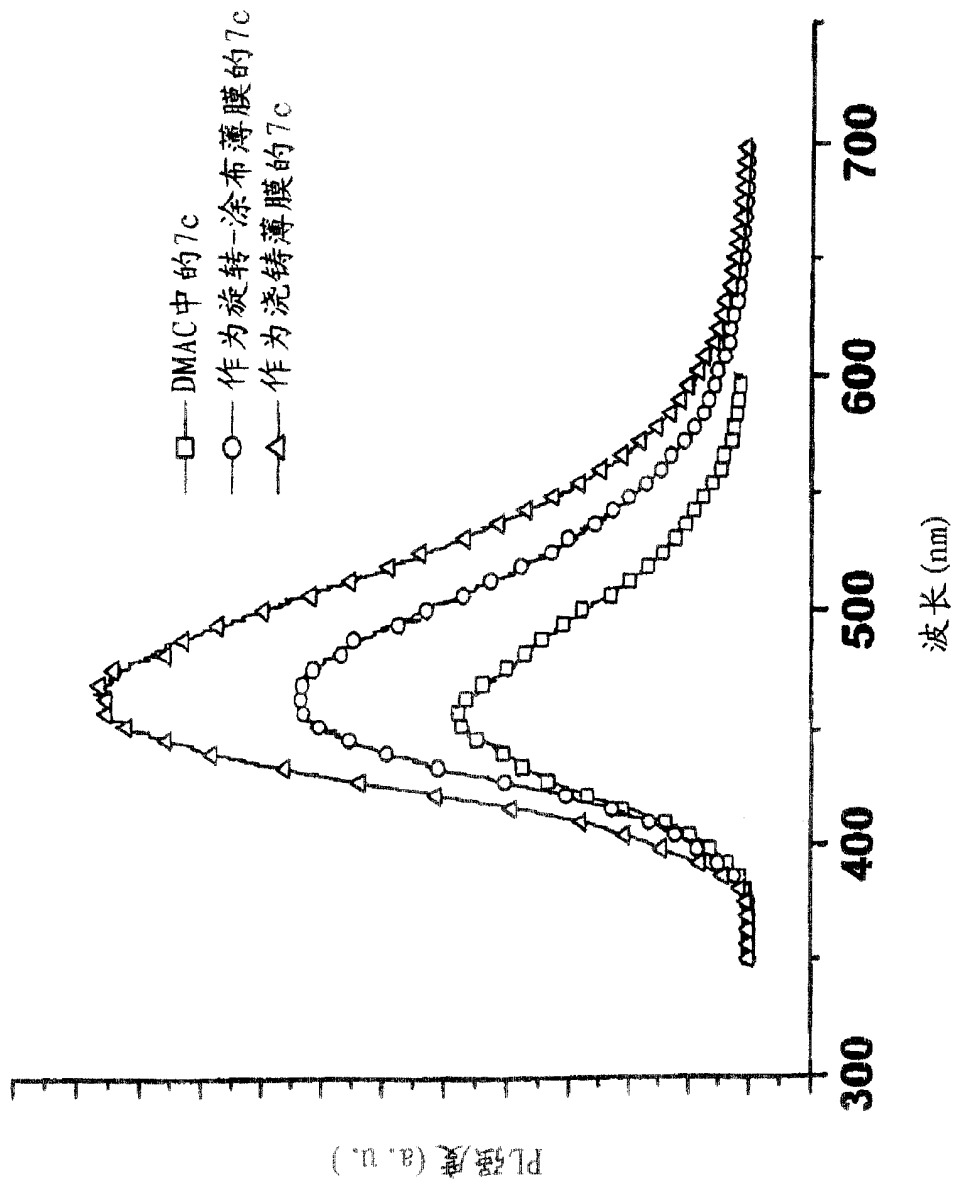


图8 在DMAC中的以及作为旋转-涂布和浇铸薄膜的聚合物7c的发射光谱

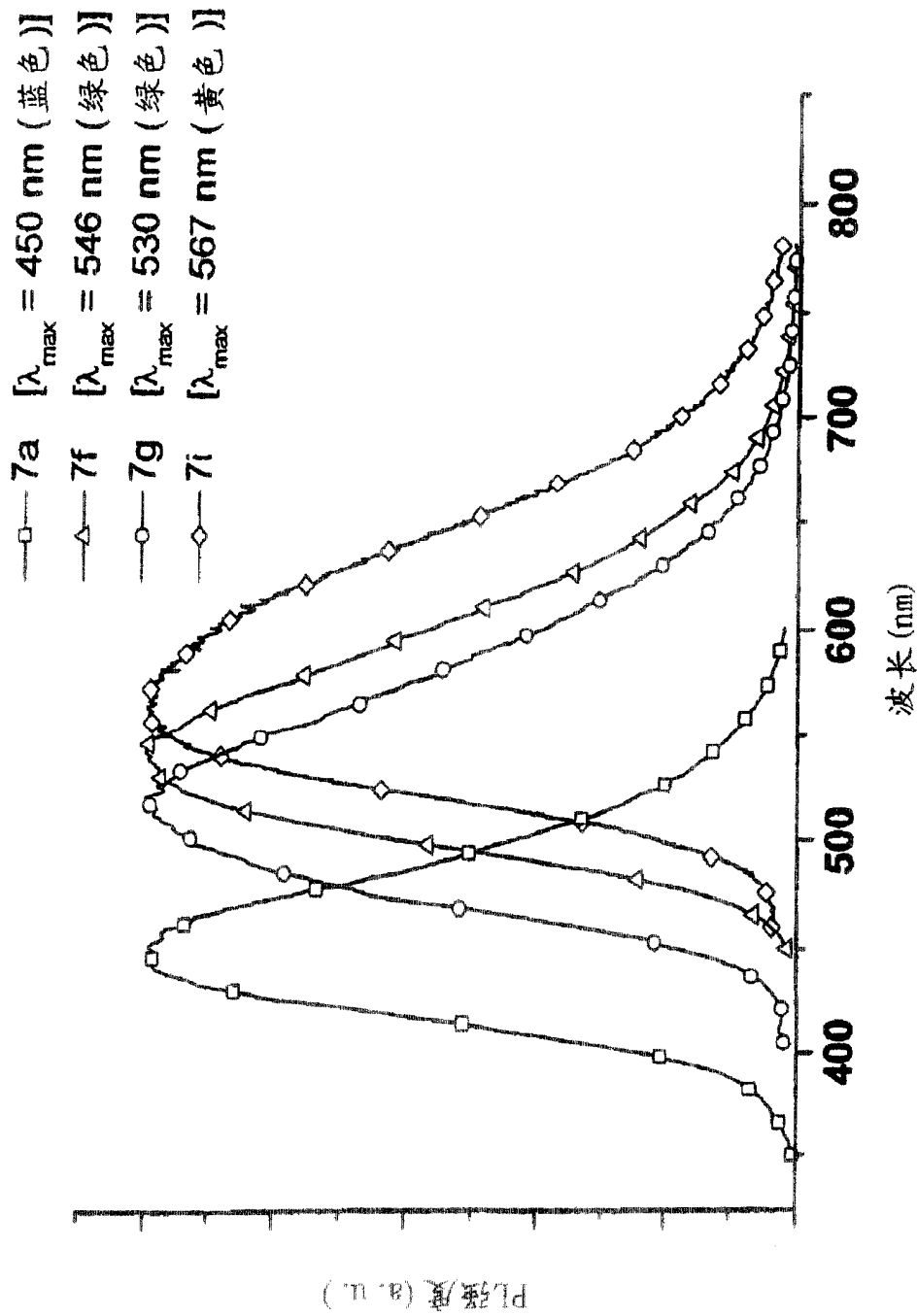


图9 作为旋转-涂布薄膜的聚合物7a、7f、7g和7i的发射光谱



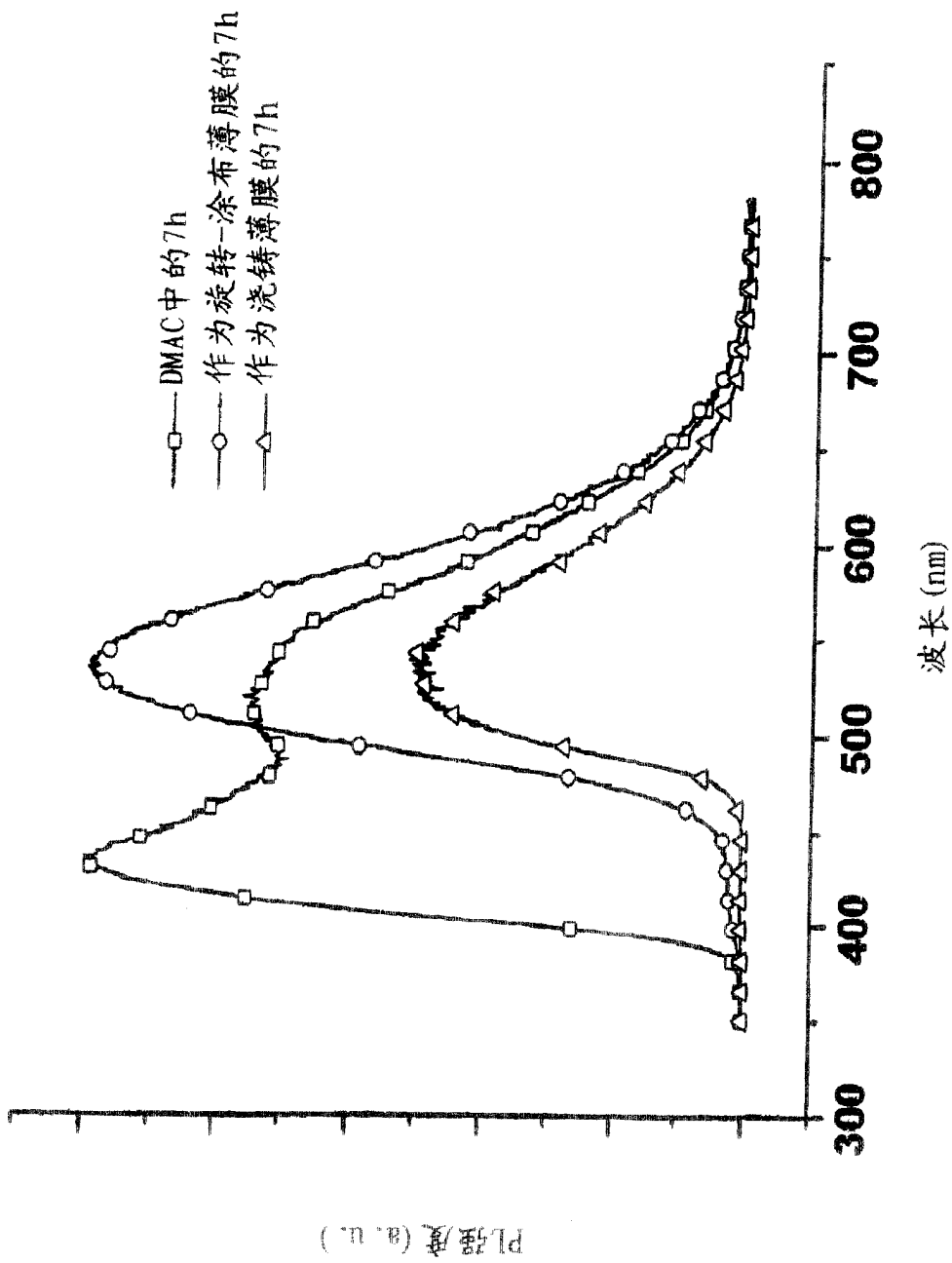


图10 在DMAC中的以及作为旋转-涂布和浇铸薄膜的聚合物7h的发射光谱

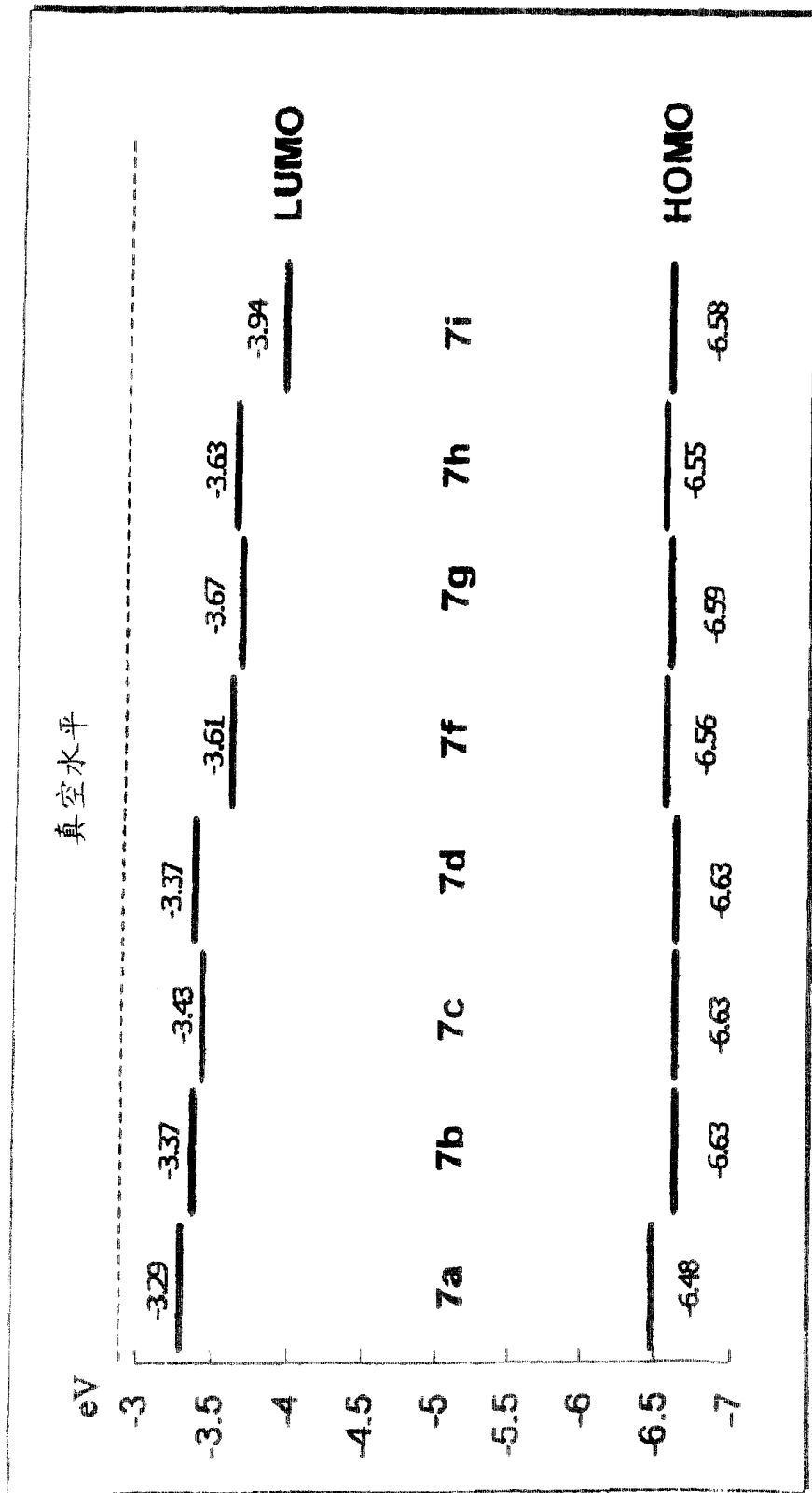


图11 金属超分子的能量示意图

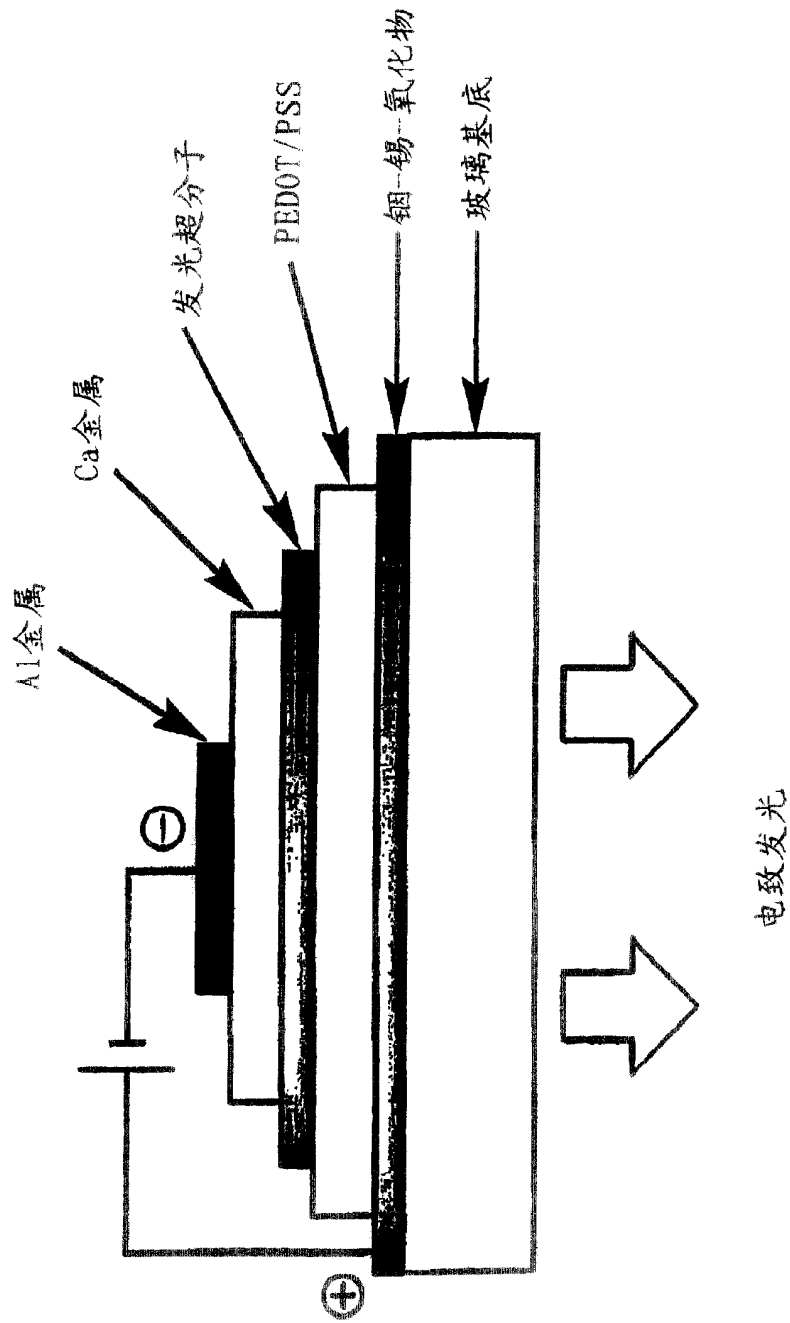


图12 本发明PLED的示意图

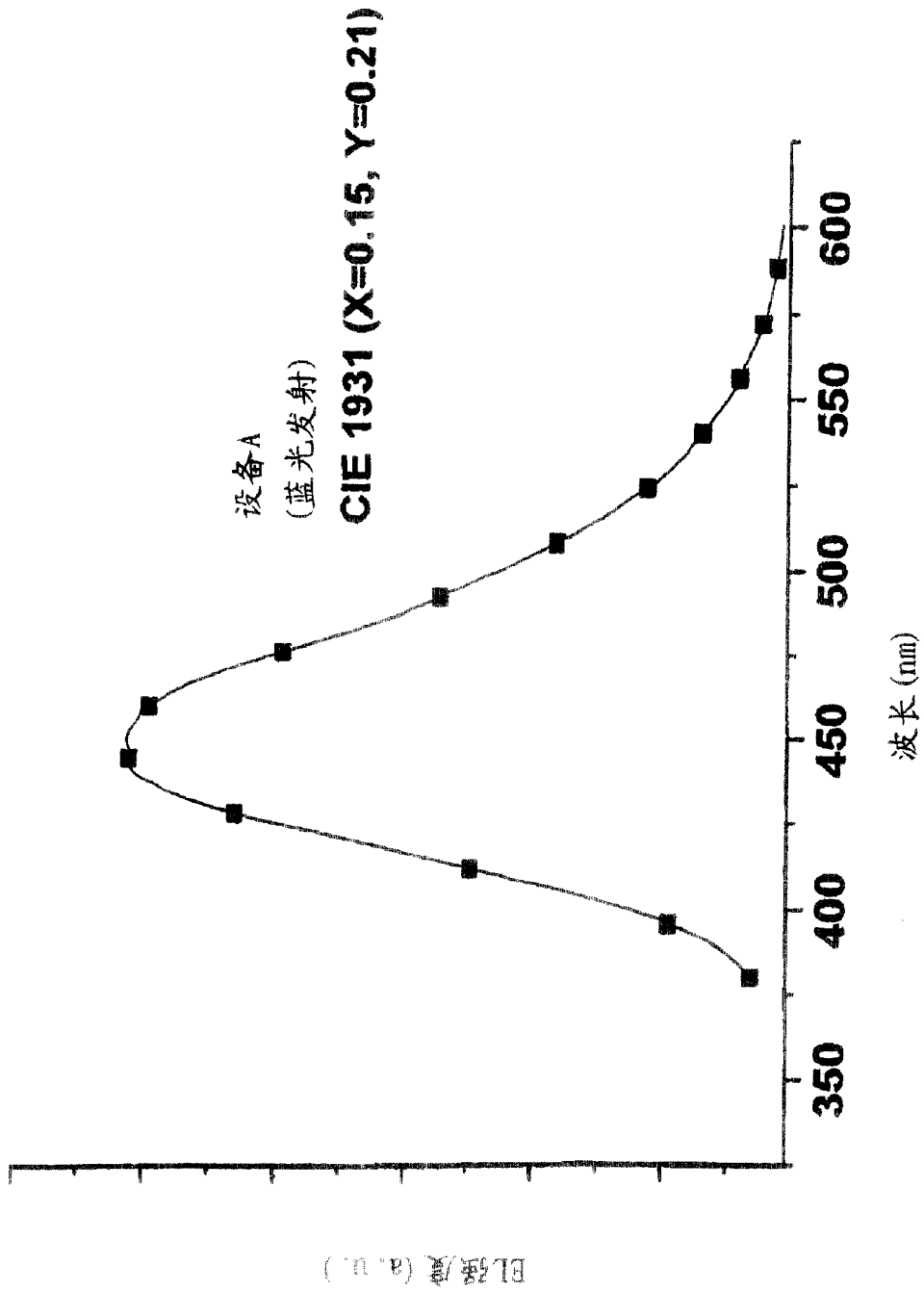


图13 设备A的电致发光光谱

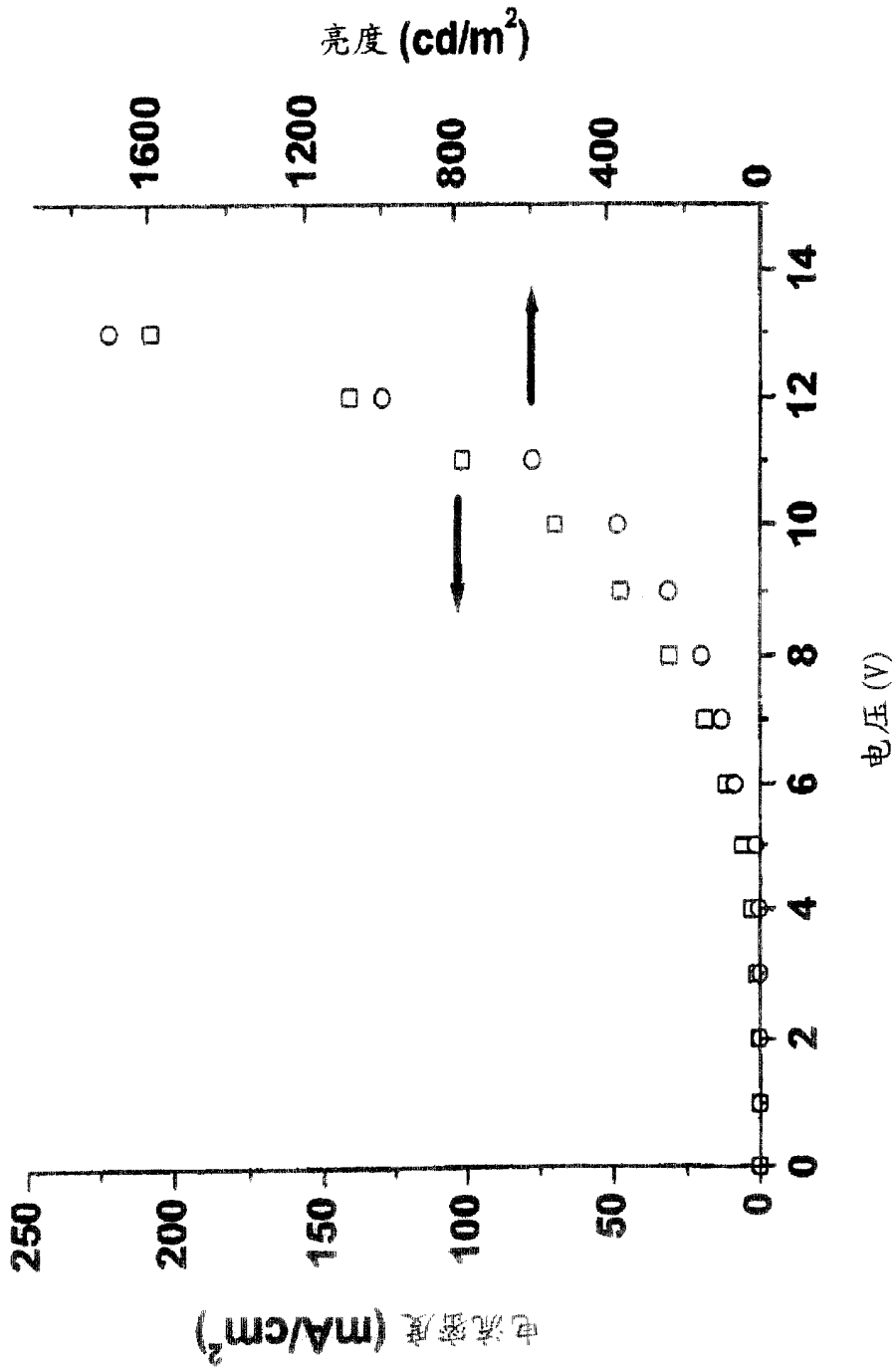


图14 设备A的电流密度-电压-亮度曲线

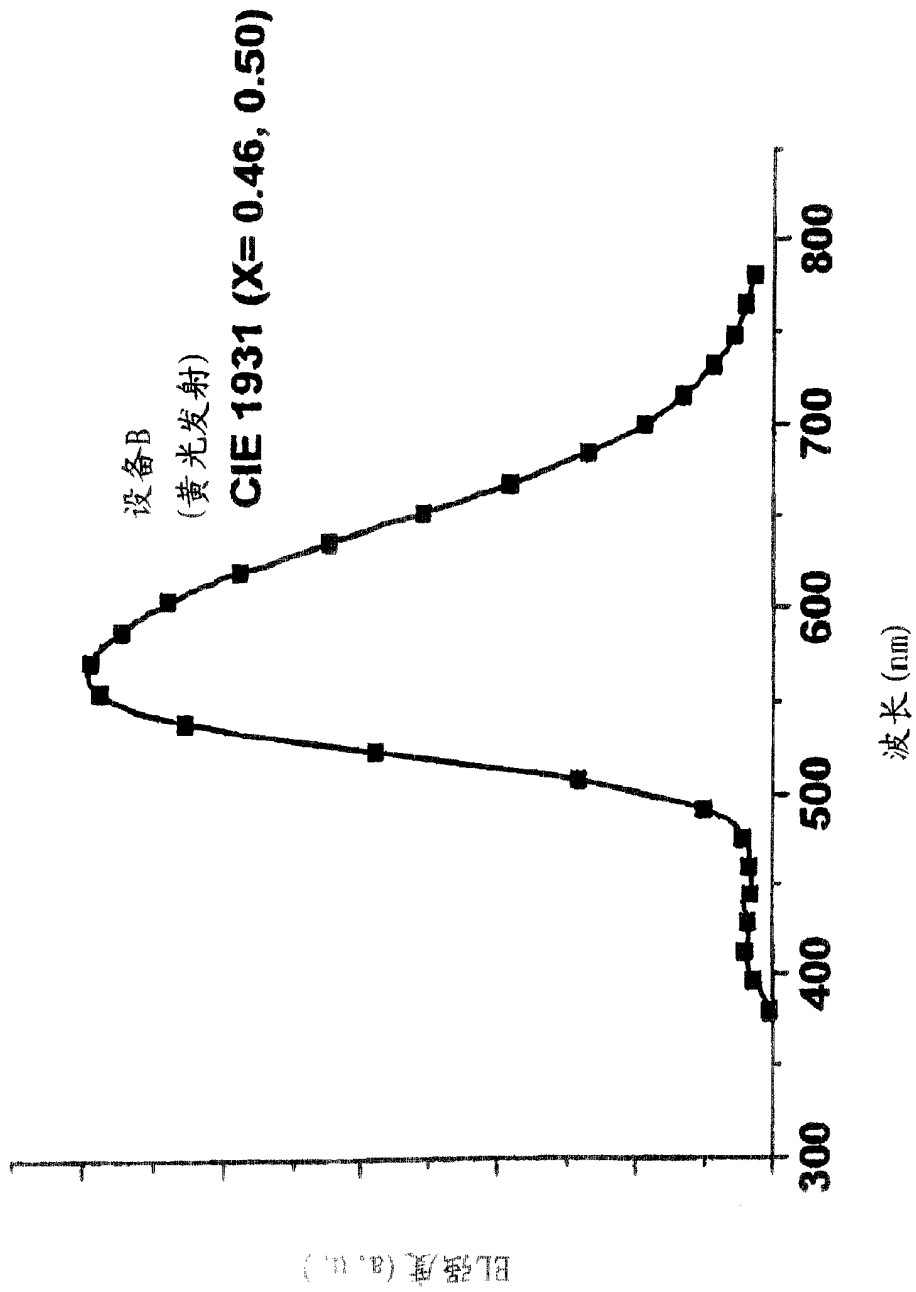


图15 设备B的电致发光光谱

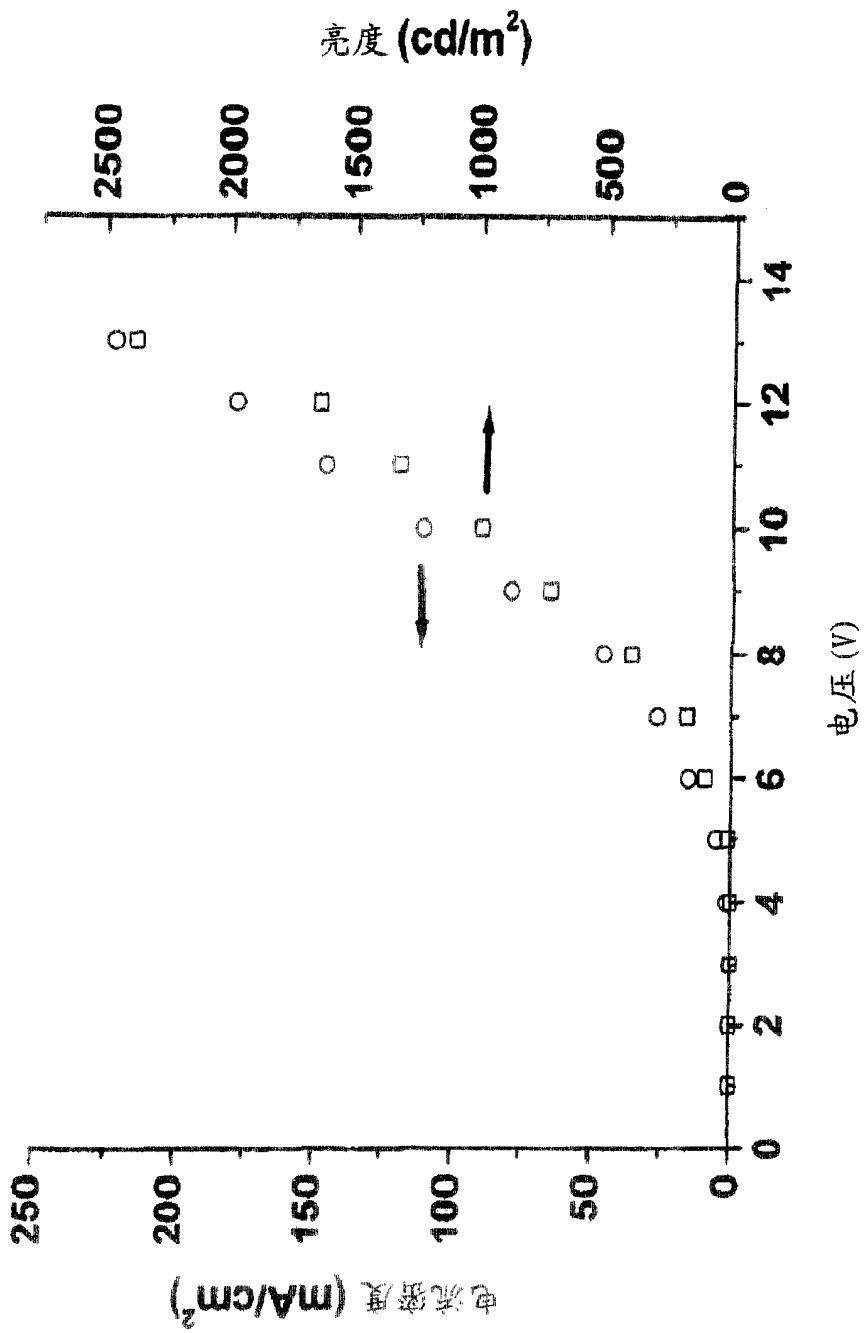


图16 设备B的电流密度-电压-亮度曲线