



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101801986 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 24

(21) 申请号 200880103520. 8

C07D 209/88 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 05. 19

H01L 51/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 11/06 (2006. 01)

11/764852 2007. 06. 19 US

C08G 61/12 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 5/00 (2006. 01)

2010. 02. 11

C08G 64/12 (2006. 01)

C08L 79/06 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2008/064093 2008. 05. 19

CN 1836023 A, 2006. 09. 20, 说明书第 40、64、79 页.

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2004/0247934 A1, 2004. 12. 09, 说明书第 205, 245, 302, 305, 331, 337 段.

W02009/023335 EN 2009. 02. 19

(73) 专利权人 通用电气公司

Jiaxing Jiang. Recent Advances in Organometallic Polymers as Highly Efficient Electrophosphorescent Emitters. 《Journal of inorganic and organometallic polymers and materials》. 2007, 第 17 卷 (第 1 期), 第 37-55 页.

地址 美国纽约州

(72) 发明人 叶青 刘杰 K·E·利茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司  
72001

代理人 林毅斌 韦欣华

审查员 崔艳

(51) Int. Cl.

C07F 15/00 (2006. 01)

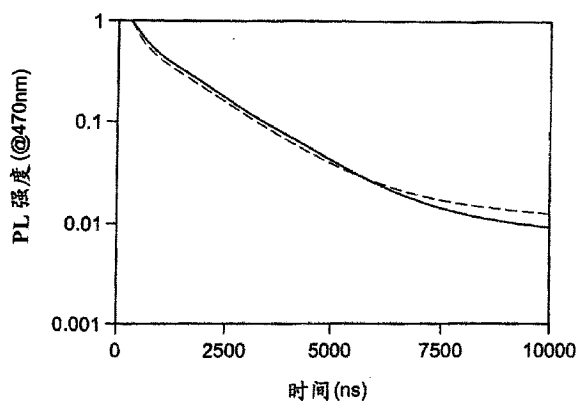
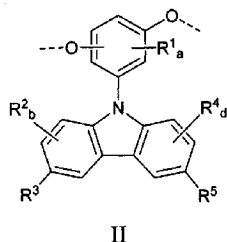
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 1 页

(54) 发明名称

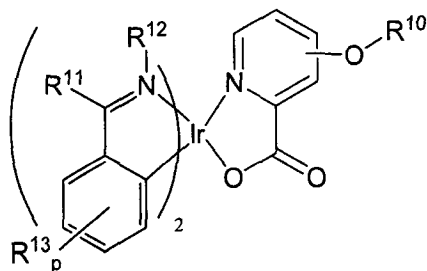
用于有机电子器件的咔唑基聚合物

(57) 摘要

包含至少一种磷光性有机金属化合物和包含式 II 的结构单元的聚合物的组合物可用于有机发光器件中, 其中  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^4$  在每次出现时独立地为  $C_1$ - $C_{20}$  脂族基、 $C_3$ - $C_{20}$  芳族基或  $C_3$ - $C_{20}$  环脂族基; 其中  $R^3$  和  $R^5$  独立地选自氢、三苯基甲硅烷基、叔丁基、**苄基**、二苯基磷氧化物和二苯基磷硫化物; 且 a、b 和 d 独立地为 0 或 1-3 的整数。



1. 一种缩聚物,所述缩聚物包含衍生自下式的可聚合磷光性有机金属化合物的结构单元



其中,

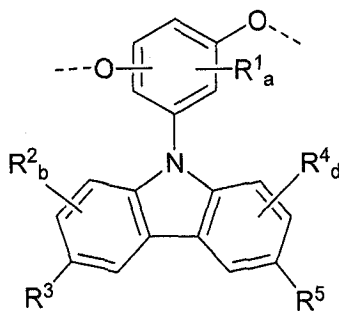
$R^{10}$  为氢;

$R^{11}$  和  $R^{12}$  连接在一起形成吡啶环;

$R^{13}$  在每次出现时独立地为卤素;和

$p$  为 0 或 1-4 的整数;

和式 II 的结构单元



II

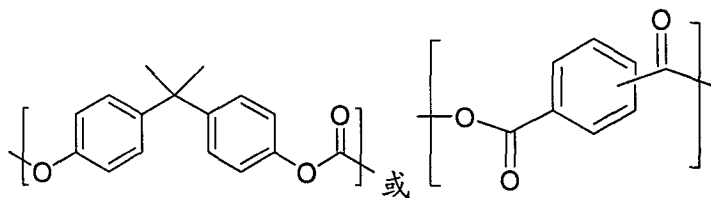
其中

$R^1$ 、 $R^2$  和  $R^4$  在每次出现时独立地为  $C_1$ - $C_{20}$  脂族基、 $C_3$ - $C_{20}$  芳族基或  $C_3$ - $C_{20}$  环脂族基;

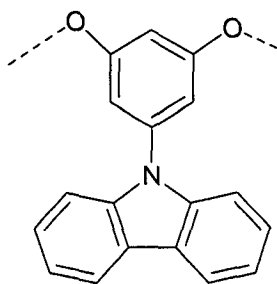
其中  $R^3$  和  $R^5$  独立地选自氢、三苯基甲硅烷基、叔丁基、~~苯~~基、二苯基磷氧化物和二苯基磷硫化物;和

$a$ 、 $b$  和  $d$  独立地为 0 或 1-3 的整数;

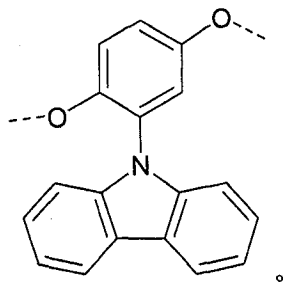
以及下式的结构单元



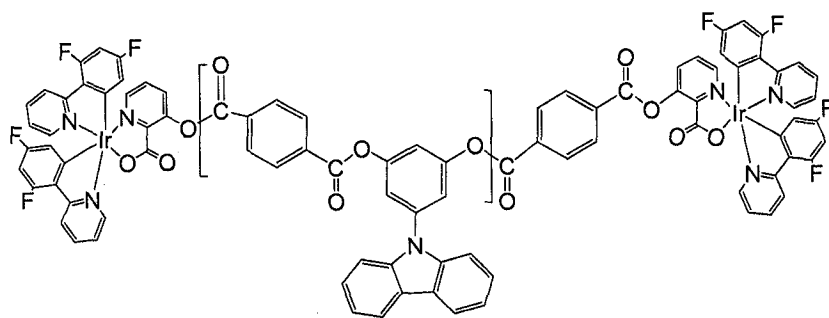
2. 根据权利要求 1 的缩聚物,其中所述式 II 的结构单元为下式的结构单元



3. 根据权利要求 1 的缩聚物,其中所述式 II 的结构单元为下式的结构单元



4. 根据权利要求 1 的缩聚物,所述缩聚物具有式



5. 一种光电子器件,所述光电子器件包含根据权利要求 1 的缩聚物。

## 用于有机电子器件的咔唑基聚合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请为 2006 年 12 月 11 日提交的同时待审的美国申请 11/608,924 的部分继续申请,所述同时待审的美国申请的全部公开通过引用结合到本文中。

[0003] 发明背景

[0004] 本发明总的涉及包含双官能咔唑单元的化合物。本发明还涉及包含咔唑单元的单体及衍生自其的聚合物、树枝状聚合物和超支化材料。

[0005] 利用当经受偏压时发出光的薄膜材料的有机发光器件 (OLEDs) 预期将成为平板显示技术越来越受欢迎的形式。这是因为 OLEDs 具有广泛的潜在应用,包括蜂窝电话、个人数字助理 (PDAs)、计算机显示器、车用信息显示器、电视监控器、以及一般照明的光源。由于其颜色明亮、视角宽、与全动视频相容、温度范围广、形状因子薄而适合、动力需求低且具有用于低成本制造工艺的潜能,故 OLEDs 被看做是阴极射线管 (CRTs) 和液晶显示器 (LCDs) 的未来替代技术。由于其发光效率高,故对于某些类型的应用来说,OLEDs 被看做具有替代白炽灯和或许甚至荧光灯的潜力。

[0006] 获得全色 OLEDs 的一种方法包括从主体向发射性客体分子转移能量。要实现这点,主体的三重能态须高于客体分子。咔唑衍生物已经崭露出在含金属的发射性客体分子的存在下很好地用作主体分子的希望。在这方面常用的是聚 (N- 乙烯基咔唑)。但使用聚 (N- 乙烯基咔唑) 的器件的量子效率仍处于约 60-80% 的范围。因此,现有技术中需要开发具有器件量子效率而仍保持各分子作为主体红、绿和蓝光发射复合体的潜力的 OLEDs。

[0007] 附图简述

[0008] 下面参照附图的详细描述有助于更好地理解本发明的这些及其他特征、方面和优势,在整个附图中,相同的符号表示相同的部分,其中:

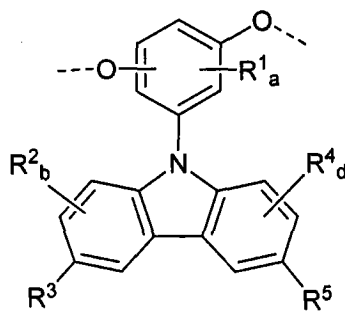
[0009] 图 1 为包含来自实施例 6 的聚合物的器件 (虚线) 和包含聚苯乙烯的器件 (实线) 的时间分辨光致发光谱。

[0010] 图 2 为包含聚 (N- 乙烯基咔唑) 的器件 (虚线) 和包含聚苯乙烯的器件 (实线) 的时间分辨光致发光谱。

[0011] 发明概述

[0012] 在一个方面,本发明涉及包含式 II 的结构单元的聚合物及含所述聚合物的光电子器件:

[0013]



II

[0014] 其中  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^4$  在每次出现时独立地为  $C_1$ - $C_{20}$  脂族基、 $C_3$ - $C_{20}$  芳族基或  $C_3$ - $C_{20}$  环脂族基；

[0015] 其中  $R^3$  和  $R^5$  独立地选自氢、三苯基甲硅烷基、叔丁基、**苄基**、二苯基膦氧化物和二苯基膦硫化物；和

[0016] a、b 和 d 独立地为 0 或 1-3 的整数。

[0017] 在另一方面，本发明涉及一种包含至少一种磷光性有机金属化合物和式 II 的聚合物的组合物及含所述组合物的光电子器件。

[0018] 在再一方面，本发明涉及含衍生自式  $L'_2MZ'$  的可聚合磷光性有机金属化合物的结构单元的缩聚物和含所述缩聚物的光电子器件；

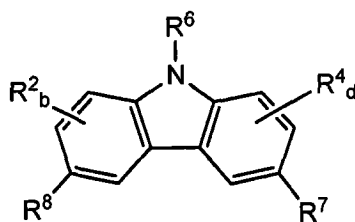
[0019] 其中  $L'$  和  $Z'$  独立地为二齿配体；

[0020]  $L'$  和  $Z'$  中的至少一个包含至少一个选自羟基、被至少一个羟基取代的烷氧基、被至少一个羟基取代的芳氧基、被至少一个羟基取代的烷芳氧基、被至少一个羟基取代的芳烷氧基的取代基及其组合；和

[0021] M 为 Ga、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Tl、Pb、Bi、Eu、Tb、La、Po 或其组合。

[0022] 在又一方面，本发明涉及含至少一种式 III 化合物或包含衍生自其的结构单元的聚合物的光电子器件

[0023]



[0024] 其中  $R^2$  和  $R^4$  独立地为  $C_1$ - $C_{20}$  脂族基、 $C_3$ - $C_{20}$  芳族基或  $C_3$ - $C_{20}$  环脂族基；

[0025]  $R^6$  为烷基或取代的烷基；

[0026]  $R^7$  和  $R^8$  独立地为羟基、卤素、羟基、烷氧基、取代的烷氧基、芳氧基、取代的芳氧基、烷芳氧基、取代的烷芳氧基或其组合；和

[0027] b 和 d 独立地为 0 或 1-3 的整数。

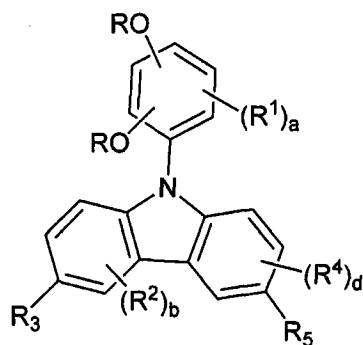
[0028] 在再一方面，本发明涉及含聚酯的光电子器件，所述聚酯具有衍生自邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、其酯、其酰卤、其酸酐或其组合的结构单元，优选还包含衍生自空

穴传输单体或衍生自电子传输单体的结构单元,所述空穴传输单体优选三芳基胺或咔唑单体,所述电子传输单体优选苯基吡啶、三嗪或三唑。

[0029] 发明详述

[0030] 在一个方面,本发明提供了一种式 I 的化合物

[0031]

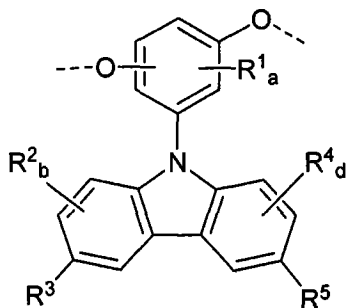


I

[0032] 其中 R 为 H 或烷基;  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^4$  在每次出现时独立地为  $C_1$ - $C_{20}$  脂族基、 $C_3$ - $C_{20}$  芳族基或  $C_3$ - $C_{20}$  环脂族基;  $R^3$  和  $R^5$  在每次出现时独立地为氢、 $C_1$ - $C_{20}$  脂族基、 $C_3$ - $C_{20}$  芳族基或  $C_3$ - $C_{20}$  环脂族基; a、b 和 d 独立地为 0 或 1-3 的整数。

[0033] 在另一方面,本发明涉及一种包含式 II 的结构单元的聚合物,其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、a、b 和 c 的定义同上。

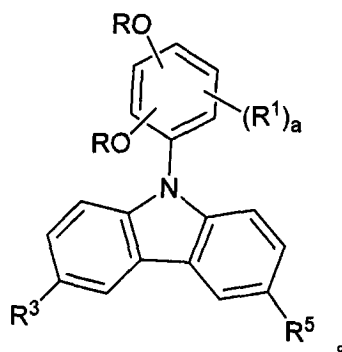
[0034]



II

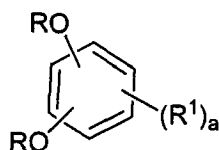
[0035] 有时,3-、6-位可能对氧化偶联反应敏感,保护一个或多个这些位置可能是有利的。因此,在一些实施方案中, $R^3$  和  $R^5$  为叔丁基,而在其他一些实施方案中, $R^3$  和  $R^5$  为三烷基甲硅烷基和三芳基甲硅烷基,在另外一些实施方案中,其为二苯基膦氧化物或二苯基膦硫化物。也可使用范围广泛的其他基团在 3- 和 6- 位上取代咔唑,这些基团包括但不限于甲基、乙基、甲氧基、甲基、甲基环己基和卤甲基。在一个特别的方面,本发明涉及式 I 的单体,其中 b 和 d 为 0,其具有式

[0036]



[0037] 本发明涉及用下式的芳族基团 N- 取代的咔唑化合物

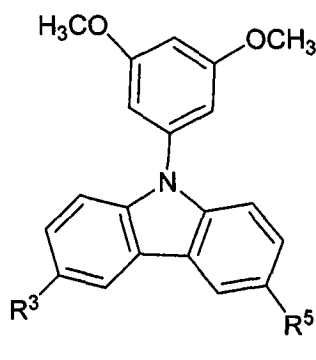
[0038]



[0039] 其中 R、R<sup>1</sup> 和 a 的定义同前。所述芳族基团可通过适宜的芳族卤化物与咔唑的反应与咔唑单元相连而高产率地获得产物。所述反应可在惰性溶剂中并任选地在催化剂的存在下进行。

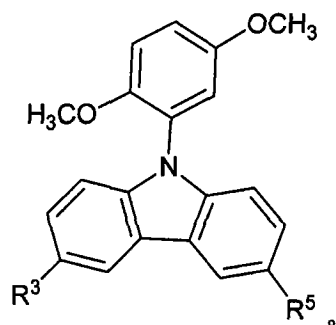
[0040] 在一个方面,本发明提供了一种式 I 的化合物,其中 R 为烷基。因此,在一个示例性的实施方案中,R 为甲基,a、b 和 d 均为 0,所述烷氧基存在于 3 和 5 位上,所得化合物为下式的 9-(3,5-二甲氧基苯基)咔唑

[0041]



[0042] 在另一方面,本发明提供了一种式 I 的化合物,其中 R 为烷基。因此,在一个示例性的实施方案中,R 为甲基,a、b 和 d 均为 0,所述烷氧基存在于 2 和 5 位上,所得化合物为下式的 9-(2,5-二甲氧基苯基)咔唑

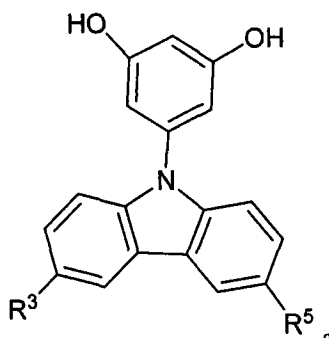
[0043]



[0044] 在另一方面,本发明提供了一种式 I 的单体,其中 R 为氢,所得化合物为二羟基官

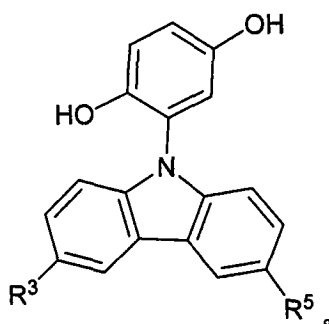
能化合物。所述羟基可存在于苯环上的任何位置上,例如相对于咔唑单元的位置而言 3 和 5 位上或邻和间位上。在一个具体实例中,当 R 为氢, a、b 和 d 均为 0 时,化合物为下式的 9-(3,5-二羟基苯基)咔唑

[0045]



[0046] 在另一具体实例中,当 R 为氢, a、b 和 d 均为 0 时,化合物为下式的 9-(2,5-二羟基苯基)咔唑

[0047]

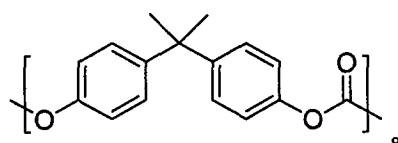


[0048] 本发明的化合物特别适于用在有机发光器件的空穴传输层中。在一个实施方案中,本发明提供了一种有机发光器件,所述有机发光器件包含空穴传输层,所述空穴传输层基本由所述化合物组成。在另一实施方案中,本发明提供了一种有机发光器件,所述有机发光器件包含所述化合物作为有机发光器件的空穴传输层的组分。

[0049] 在另一方面,本发明涉及具有式 II 的结构单元的聚合物。所述聚合物通过使一种或多种式 I 的单体与一种或多种共聚单体共聚制备以产生无规、嵌段或接枝共聚物或树枝状聚合物或超支化材料形式的聚碳酸酯、共聚碳酸酯、聚芳酯、共聚芳酯、共聚酯碳酸酯、聚醚、聚醚砜、聚醚酰亚胺及其组合。

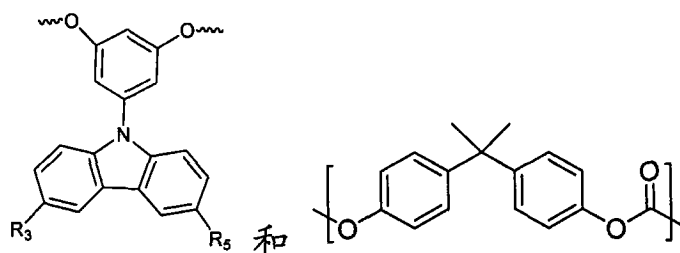
[0050] 因此,在一些实施方案中,可使式 I 的单体与光气、或光气和双酚、或与碳酸二芳基酯或双卤代甲酸酯共聚以提供聚碳酸酯。制备聚碳酸酯的示例性单体包括碳酸二苯酯、碳酸双(甲基水杨酯)、双酚 A 双氯甲酸酯、间苯二酚双氯甲酸酯及其组合。例如,与光气和双酚 A 的共聚产生除式 II 的结构单元外还包含下式的结构单元的聚合物

[0051]



[0052] 因此,在一个特别的实施方案中,所得聚合物包含式

[0053]



[0054] 的结构单元。例如,可使式 I 的单体与双酚 A 和碳酸二苯酯在微小量的碱性催化剂如氢氧化钠的存在下于约 150-300℃之间的温度下在低于大气压的压力下反应。

[0055] 在其他实施方案中,可使式 I 的单体与羧酸酯、羧酸酐或羧酸酰卤共聚以产生聚酯。可用来制备聚酯的示例性共聚单体包括对苯二甲酰氯、对苯二甲酸酐、萘甲酸二酐、琥珀酸酐、草酸二甲酯及其组合。

[0056] 在另外一些实施方案中,可使式 I 的单体与一种或多种二卤代芳砜单体共聚以产生聚醚砜。二卤代芳砜可包括双(4-氟苯基)砜、双(4-氯苯基)砜、4,4'-双((4-氯苯基)磺酰)-1,1'-联苯及其组合。

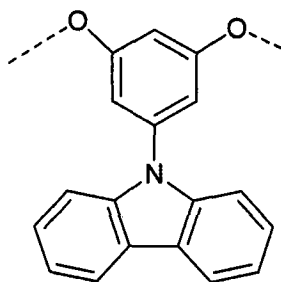
[0057] 在其他实施方案中,可使式 I 的单体与一种或多种二卤代芳基单体共聚以产生聚醚。示例性的二卤代芳基单体包括 1,6-二氯代苯、4,4'-二氯联苯、4,4'-二氯二苯硫醚、1,6-二氟代苯、4,4'-二氟联苯、4,4'-二氟二苯硫醚及其组合。例如,可使式 I 的单体与十氟联苯在 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中在碱如碳酸钾的存在下于约 100-约 250℃之间的温度下共聚。

[0058] 在另一实施方案中,可使式 I 的单体与二卤代二苯甲酮单体共聚以产生聚醚酮。其他二卤代二苯甲酮单体包括 1,4-双(4'-氯代苯甲酰基)苯、1,4-双(4'-氟苯甲酰基)苯、1-(4'-氯代苯甲酰基)-4-(4'-氟代苯甲酰基)苯及其组合。例如,可使式 I 的单体和双酚 A 的二钠盐一起与 4,4'-二氯代二苯甲酮在约 100-约 250℃之间的温度下在相转移催化剂如氯化六乙基胍的存在下反应。

[0059] 在另一实施方案中,可使式 I 的单体与双(卤代邻苯二甲酰亚胺)如双(4-氯代邻苯二甲酰亚胺)共聚以获得聚醚酰亚胺。其他双(卤代邻苯二甲酰亚胺)包括 1,3-双[N-(4-氟邻苯二甲酰亚氨基)]苯、1,4-双[N-(4-氟邻苯二甲酰亚氨基)]苯、1,3-双[N-(3-氟邻苯二甲酰亚氨基)]苯、1,4-双[N-(3-氟邻苯二甲酰亚氨基)]苯、4,4'-双[N-(4-氟邻苯二甲酰亚氨基)]苯基醚、4,4'-双[N-(3-氟邻苯二甲酰亚氨基)]苯基醚、4,4'-双[N-(4-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯基醚、4,4'-双[N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯基醚、1,3-双[N-(4-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯、1,4-双[N-(4-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯、1,3-双[N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯、1,4-双[N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯、1-[N-(4-氯邻苯二甲酰亚氨基)]-3-[N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯、1-[N-(4-氯邻苯二甲酰亚氨基)]-4-[N-(3-氯邻苯二甲酰亚氨基)]苯及其组合。

[0060] 在再一方面,本发明涉及含至少一种磷光性有机金属化合物和包含式 II 的结构单元的聚合物的组合物。在特别的实施方案中,所述聚合物可含下式的结构单元

[0061]

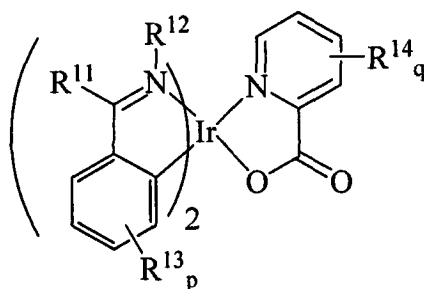


[0062] 所述磷光性有机金属化合物为式  $L_2MZ$  的化合物, 其中 L 和 Z 独立地为二齿配体; M 为 Ga、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Tl、Pb、Bi、Eu、Tb、La、Po 或其组合。在一些实施方案中, M 为铱。

[0063] L 优选为环金属化配体。更优选 L 和 Z 独立地衍生自苯基吡啶、甲苯基吡啶、苯并噻吩基吡啶、苯基异喹啉、二苯并喹啉、茚基吡啶、酮基吡咯、吡啶甲酸根、乙酰丙酮酸根、六氟乙酰丙酮酸根、邻羟茚叉基、8- 喹啉酚根 (8-hydroxyquinolate)、氨基酸、水杨醛、亚氨基丙酮酸根、2-(1- 萘基) 苯并噻唑、2- 苯基苯并噻唑、2- 苯基苯并噻吩、香豆素、噻吩基吡啶、苯基吡啶、苯并噻吩基吡啶、3- 甲氧基-2- 苯基吡啶、噻吩基吡啶、苯亚胺、乙烯基吡啶、吡啶基萘、吡啶基吡咯、吡啶基咪唑、苯基吡啶、其衍生物或其组合。

[0064] 在一些实施方案中, 所述磷光性有机金属化合物为下式的化合物

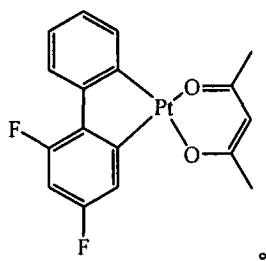
[0065]



[0066] 其中  $R^{11}$  和  $R^{12}$  连接在一起形成取代或未取代的单环或双环杂芳环;  $R^{13}$  和  $R^{14}$  在每次出现时独立地为卤素、硝基、羟基、氨基、烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基; p 和 q 独立地为 0 或 1-4 的整数。在特别的实施方案中, L 衍生自苯基吡啶, 和 / 或 Z 衍生自吡啶甲酸根。在一个特定的实施方案中, M 为铱, L 衍生自 2-(4,6- 二氟苯基) 吡啶, Z 衍生自吡啶甲酸, 磷光性有机金属化合物为双 [2-(4,6- 二氟苯基) 吡啶-N, C<sup>2'</sup>] 吡啶甲酸根合铱 (III) (FIrpic), 其为市场上有售的蓝色荧光染料。

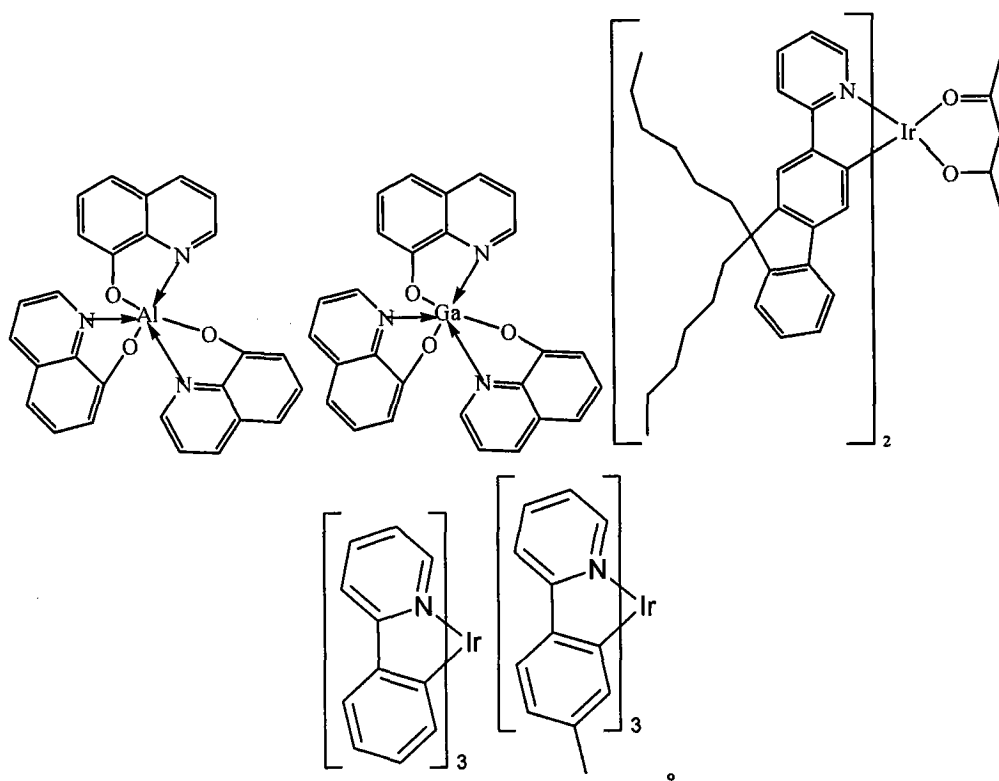
[0067] 在各种实施方案中, 磷光染料可为红色磷光染料、绿色磷光染料或蓝色磷光染料。除 FIrpic 外的示例性蓝色磷光染料有

[0068]



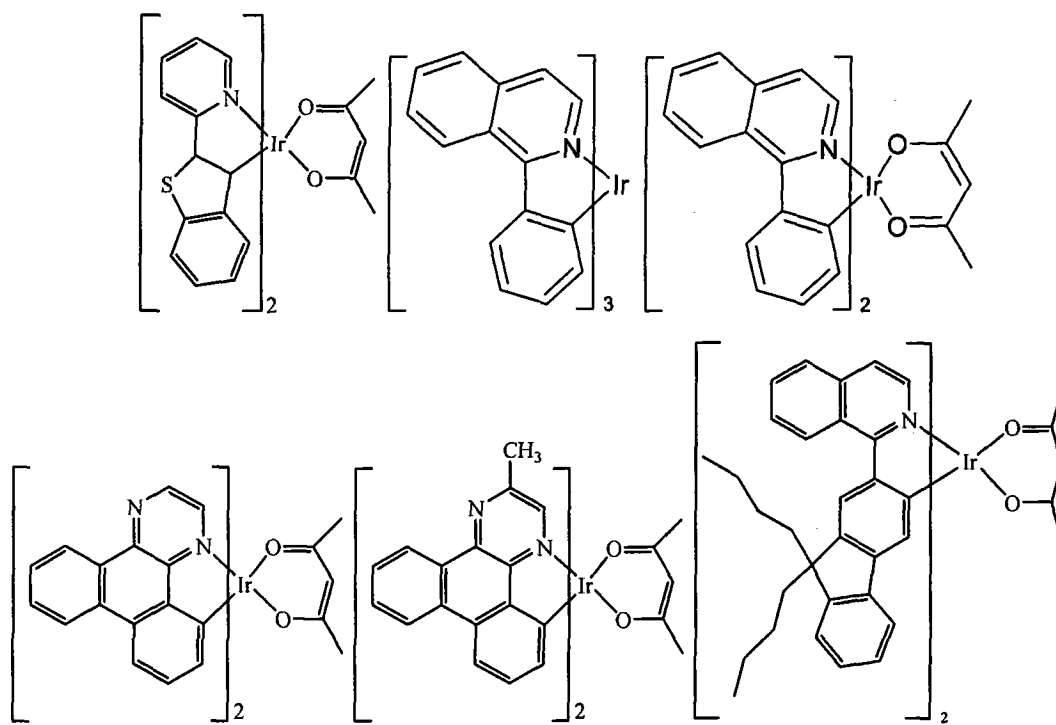
[0069] 示例性的绿色磷光染料包括：

[0070]



[0071] 示例性的红色磷光染料包括：

[0072]



[0073] 本文中所述的磷光性有机金属化合物可通过本领域熟知的方法合成。或者，本发明的磷光性有机金属化合物可从商业源得到，例如加拿大魁北克的 American Dye Sources。

[0074] 磷光性有机金属化合物在本发明的组合物中的存在量可为衍生自式 I 单体的结构单元的摩尔数的约 0.01% 摩尔到约 25% 摩尔。在特别的实施方案中，磷光性有机金属化合物的存在量可为约 0.1% 摩尔到约 10% 摩尔。或者，有机金属化合物的量可以聚合物总重量的重量百分数表示；在这样的情况下，有机金属化合物的量为约 0.1% 重量到约 40% 重量。

[0075] 在另一方面，本发明涉及含衍生自式 L'<sub>2</sub>MZ' 的可聚合磷光性有机金属化合物的结构单元的缩聚物，其中 L' 和 Z' 独立地为二齿配体；L' 和 Z' 中的至少一个包含至少一个选自羟基、被至少一个羟基取代的烷氧基、被至少一个羟基取代的芳氧基、被至少一个羟基取代的烷芳氧基、被至少一个羟基取代的芳烷氧基的取代基及其组合；M 为 Ga、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Tl、Pb、Bi、Eu、Tb、La、Po 或其组合。在本发明的上下文中，缩聚物为通过缩聚反应形成的聚合物，在缩聚反应中，两个分子或部分结合形成单个分子，同时脱去小分子如水、氯化氢、甲醇或乙酸。缩聚物不同于加成聚合物，后者涉及不饱和单体的反应。根据本发明的缩聚物包括但不限于聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚醚、聚醚酰亚胺、聚芳醚酮、聚芳醚砜和聚酯碳酸酯，优选聚酯。

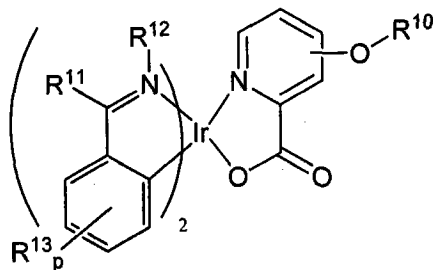
[0076] 优选 M 为 Tc、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt 或其组合。更优选 M 为 Ru、Pd、Os、Ir、Pt 或其组合。最优选 M 为 Ir，可聚合磷光性有机金属化合物为有机铱组合物。

[0077] 优选 L' 为环金属化配体。更优选 L' 和 Z' 独立地衍生自苯基吡啶、甲基苯基吡啶、苯并噻吩基吡啶、苯基异喹啉、二苯并噻唑啉、苄基吡啶、酮基吡咯、吡啶甲酸根、乙酰丙酮酸根、六氟乙酰丙酮酸根、邻羟苄叉基、8-噻啉酚根、氨基酸、水杨醛、亚氨基丙酮酸根、2-(1-萘基)苯并噻唑、2-苯基苯并噻唑、2-苯基苯并噻啉、香豆素、噻吩基吡啶、苯基吡啶、

苯并噻吩基吡啶、3-甲氧基-2-苯基吡啶、噻吩基吡啶、苯亚胺、乙烯基吡啶、吡啶基萘、吡啶基吡咯、吡啶基咪唑、苯基吡啶、其衍生物或其组合。在一些其他的特定的实施方案中，L' 衍生自 1-苯基异喹啉、2-苯基吡啶、其衍生物或其组合。

[0078] 特别地，所述可聚合有机金属化合物可为下式的化合物

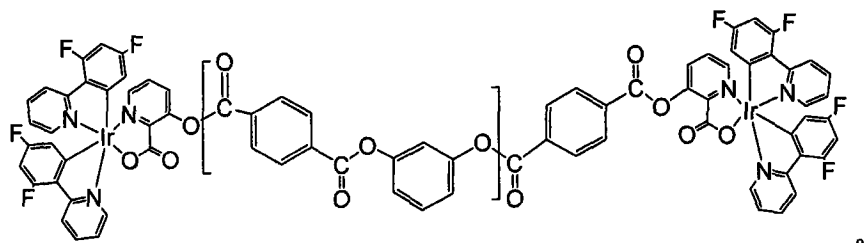
[0079]



[0080] 其中  $R^{10}$  为氢、被至少一个羟基取代的烷氧基、被至少一个羟基取代的芳基、被至少一个羟基取代的烷芳基、被至少一个羟基取代的芳烷基或其组合； $R^{11}$  和  $R^{12}$  连接在一起形成取代或未取代的单环或双环杂芳环； $R^{13}$  在每次出现时独立地为卤素、硝基、羟基、氨基、烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基； $p$  为 0 或 1-4 的整数。

[0081] 在特别的实施方案中，L' 衍生自苯基吡啶，和 / 或 Z' 衍生自吡啶甲酸根，并包含至少一个选自羟基、被至少一个羟基取代的烷氧基、被至少一个羟基取代的芳基、被至少一个羟基取代的烷芳基、被至少一个羟基取代的芳烷基的取代基。在一个特定的实施方案中，M 为铱，L 衍生自 2-(4,6-二氟苯基)吡啶，Z 衍生自羟基吡啶甲酸，且可聚合磷光性有机金属化合物为  $FIrpic$ 。根据本发明的缩聚物的一个示例性实施方案为下式的聚合物

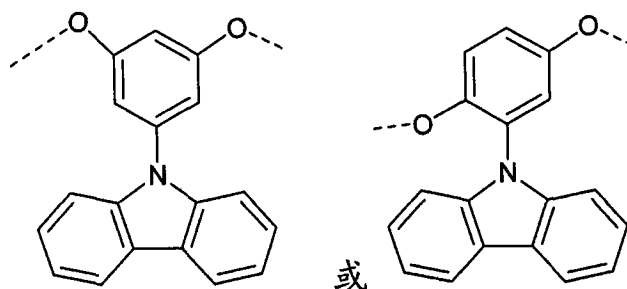
[0082]



[0083] 其中括号中所示基团为重复基团。

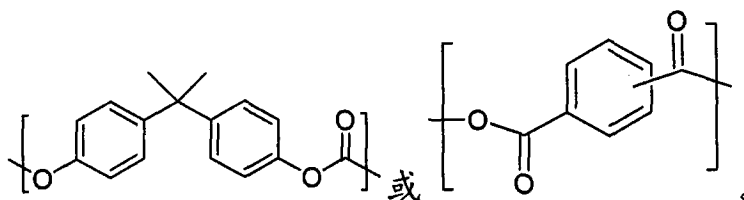
[0084] 除衍生自可聚合有机金属化合物的结构单元外，根据本发明的缩聚物可还含式 II 的结构单元，特别是下式的结构单元

[0085]



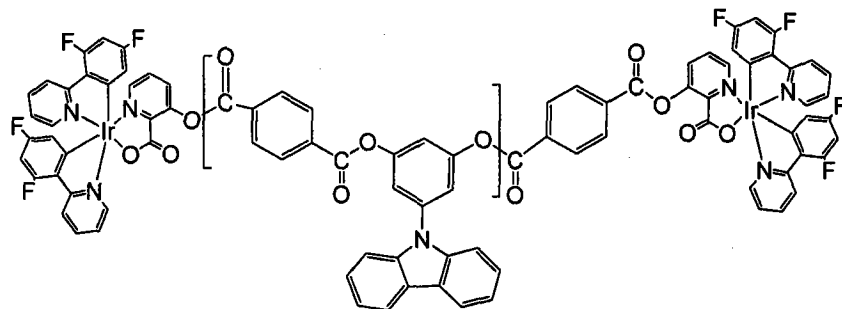
[0086] 和下式的结构单元

[0087]



[0088] 根据本发明的缩聚物的一个示例性实施方案为下式的聚合物

[0089]



[0090] 其中括号中所示基团为重复基团。

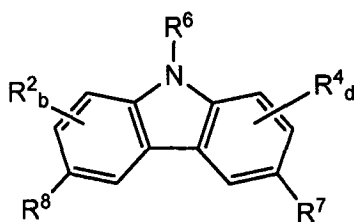
[0091] 本发明的可聚合磷光性有机金属化合物可以多步法制备。例如，第一中间体可通过在溶剂如含水 2- 甲氧基乙醇的存在下加热配体前体如 2-(4,6- 二氟苯基)吡啶与金属卤化物如  $\text{IrCl}_3$  来制备以提供氯-桥接的环金属化铱二聚物中间体（如  $\{(\text{Fppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\}_2$ ）。所述氯-桥接的环金属化铱二聚物中间体可与官能化辅助配体如 4- 羟基吡啶甲酸在碱的存在下反应以提供相应的官能化有机铱络合物。其后可使有机铱络合物与适宜的有机试剂反应，所述有机试剂包含乙烯基和能与官能化有机铱络合物反应的官能团以提供可聚合的磷光性有机金属化合物。本文中所述的一些中间体也可从商业源得到，例如威斯康星州密尔沃基的 Aldrich Chemical Company 或加拿大魁北克的 American Dye Sources。

[0092] 可聚合的磷光性有机金属化合物的存在量可为式 I 单体的总摩尔数的约 0.1% 摩尔到约 25% 摩尔，优选约 1% 摩尔到约 10% 摩尔。

[0093] 聚合反应可通过加入适宜的单官能试剂来控制，所述单官能试剂在本领域中有时也称“封端剂”或“链终止剂”。链终止剂用来限制聚合物的分子量。适宜的酚类链终止剂包括苯酚、对-枯基苯酚等。适宜的芳族卤化物链终止剂包括 4- 氯苯基苯基砒、4- 氟苯基苯基砒、4- 氯苯基苯基酮等。

[0094] 在又一方面，本发明涉及含至少一种式 III 化合物或包含衍生自其的结构单元的聚合物的光电子器件

[0095]



III

[0096] 其中  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^4$  独立地为  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  脂族基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  芳族基或  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  环脂族基；

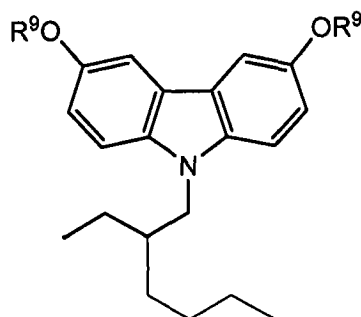
[0097]  $R^6$  为烷基或取代的烷基；

[0098]  $R^7$  和  $R^8$  独立地为羟基、卤素、羟基、烷氧基、取代的烷氧基、芳氧基、取代的芳氧基、烷芳氧基、取代的烷芳氧基或其组合；和

[0099] b 和 d 独立地为 0 或 1-3 的整数。

[0100] 在一个特别的实施方案中，式 III 化合物为

[0101]



[0102]  $R^9$  为 H 或甲基。

[0103] 在再一方面，本发明涉及含聚酯的光电子器件，所述聚酯具有衍生自邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、其酯、其酰卤、其酸酐或其组合的结构单元。所述聚酯可存在于空穴传输层、电子传输层和 / 或发射层中。所述聚酯还可含衍生自空穴传输单体（如三芳基胺或咔唑）或衍生自电子传输单体（如苯基吡啶、三嗪或三唑）的结构单元。用于本发明的光电子器件中的聚酯的溶解度可通过改变聚合物组合物加以调节，以便可通过溶液法顺序地施加电活性层。用于构建多层器件的相容的电活性有机材料和溶剂可按美国专利申请 20050136285 中公开的方法选择。特别地，可通过改变对苯二甲酸类对间苯二甲酸类和 / 或邻苯二甲酸类共聚单体的比率来改变聚酯组成以产生溶解度差异。例如，如果仅使用对苯二甲酸类共聚单体，则所得聚合物通常在常见有机溶剂如己烷、甲苯、二甲苯、二氯甲烷和氯苯中具有有限的溶解度，而可溶解在全氟化溶剂如 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇 (HFIP) 或含 HFIP 的溶剂混合物中。含对苯二甲酸类共聚单体和间苯二甲酸类共聚单体的聚酯通常具有较宽的溶解度窗口，并可溶于氯化溶剂如二氯甲烷中。

[0104] 发现本发明中提供的组合物和聚合物可应用于广泛的应用中，包括但不限于发光电化学电池、光检测器、光敏元件、光控开关和显示器件。因此，在一个方面，本发明提供了一种发光器件，所述发光器件包含至少一个电极、至少一个空穴注入层、至少一个光发射层；其中所述光发射层包含一种组合物，所述组合物包含至少一种磷光性有机金属化合物和至少一种具有衍生自至少一种式 I 单体的结构单元的聚合物。在另一方面，本发明提供了一种发光器件，所述发光器件包含至少一个电极、至少一个空穴注入层、至少一个光发射层；其中所述光发射层包含一种组合物，所述组合物包含至少一种具有衍生自至少一种式 I 单体的结构单元和衍生自可聚合磷光性有机金属化合物的结构单元的聚合物。

[0105] 本发明的组合物特别适于用在有机发光器件的电活性层中。在一个实施方案中，本发明提供了一种有机发光器件，所述有机发光器件包含电活性层，所述电活性层基本由本发明的组合物或聚合物组成。在另一实施方案中，本发明提供了一种有机发光器件，所述有机发光器件包含本发明的组合物或聚合物作为有机发光器件的电活性层的组分。在一个实施方案中，本发明提供了一种有机发光器件，所述有机发光器件包含本发明的组合物或

聚合物作为有机发光器件的发光电活性层的组分。

[0106] 本发明提供的聚合物组合物的制备中可用的反应条件包括使用极性溶剂和适宜强度的碱。示例性的溶剂包括氯仿、二氯甲烷、邻二氯苯、藜芦醚、茴香醚等及其组合。示例性的碱包括三乙胺、氢氧化钠、氢氧化钾等及其组合。也可采用适宜的催化剂来实现聚合反应。

[0107] 在某些实施方案中,聚合反应可在约室温到约所选溶剂的沸点范围内的适宜温度下进行。聚合也可在大气压力、低于大气压的压力或高于大气压的压力下进行。聚合反应进行获得适宜分子量的聚合物所必要的一段时间。聚合物的分子量通过本领域技术人员熟知的任何技术确定,包括粘度测定、光散射、渗透压测定等。聚合物的分子量通常表示为数均分子量  $M_n$  或重均分子量  $M_w$ 。确定平均分子量的特别有用的技术是凝胶渗透色谱 (GPC), 自其既可获得数均又可获得重均分子量。在一些实施方案中,需要  $M_w$  高于 30,000 克每摩尔 (g/mol) 的聚合物,在其他实施方案中,需要  $M_w$  高于 50,000g/mol 的聚合物,而在另外一些实施方案中,需要  $M_w$  高于 80,000g/mol 的聚合物。

[0108] 发现本发明中提供的聚合物可应用于广泛的应用中,包括但不限于发光电化学电池、光检测器、光敏元件、光控开关、显示器件等。因此,在一个方面,本发明提供了一种发光器件,所述发光器件包含至少一个电极、至少一个空穴注入层、至少一个光发射层;其中所述光发射层包含聚合物,所述聚合物包含式 II 的结构单元。

[0109] 本发明的聚合物组合物特别适于用在有机发光器件的电活性层中。在一个实施方案中,本发明提供了一种有机发光器件,所述有机发光器件包含电活性层,所述电活性层基本由所述聚合物组合物组成。在另一实施方案中,本发明提供了一种有机发光器件,所述有机发光器件包含所述聚合物组合物作为有机发光器件的电活性层的组分。在一个实施方案中,本发明提供了一种有机发光器件,所述有机发光器件包含所述聚合物组合物作为有机发光器件的发光电活性层的组分。

[0110] 有机发光器件通常包含多个层,在最简单的情况下,所述多个层包括阳极层和相应的阴极层及置于所述阳极和所述阴极之间的有机电致发光层。当在电极间施加偏压时,电子将由阴极注入到电致发光层中,同时电子将从电致发光层除去至阳极(或“空穴”由阳极“注入”到电致发光层中)。随着电致发光层中空穴与电子复合形成单重或三重态激子,将发生光发射,光发射随单重态激子通过辐射衰变向环境转移能量而发生。

[0111] 有机发光器件 I 中除阳极、阴极和发光材料外还可存在的其他部件包括空穴注入层、电子注入层和电子传输层。电子传输层不必与阴极接触,通常电子传输层不是有效的空穴传输层,因此,其用来阻断空穴向阴极迁移。在包含电子传输层的有机发光器件的运行过程中,电子传输层中存在的大多数载流子(即空穴和电子)为电子,光发射可通过电子传输层中存在的空穴与电子的复合而发生。有机发光器件中可存在的其他部件包括空穴传输层、空穴传输发射层和电子传输发射层。

[0112] 式 I 的化合物具有三重能态,可用于应用如有机发光器件 (OLEDs) 中,因为自其可得到高效率器件。此外,这些化合物的三重态能量可能足够高,可能高于器件中用到的客体染料的那些,因此可用作主体分子。本发明的化合物特别适于用在有机发光器件的空穴传输层中。在一个实施方案中,本发明涉及一种有机发光器件,所述有机发光器件包含所述化合物作为有机发光器件的空穴传输层的组分。

[0113] 有机电致发光层为有机发光器件内的层,其在运行中时含显著浓度的电子和空穴并为激子的形成和光发射提供场所。空穴注入层为与阳极接触的层,其促进空穴从阳极向 OLED 的内部层中的注入;电子注入层为与阴极接触的层,其促进电子从阴极向 OLED 中的注入;电子传输层为促进电子从阴极导向电荷复合场所的层。电子传输层不必与阴极接触,通常电子传输层不是有效的空穴传输层,因此,其用来阻断空穴向阴极迁移。在包含电子传输层的有机发光器件的运行过程中,电子传输层中存在的大多数载流子(即空穴和电子)为电子,光发射可通过电子传输层中存在的空穴与电子的复合而发生。空穴传输层为当 OLED 在运行中时将促进空穴从阳极导向电荷复合场所的层,其不必与阳极接触。空穴传输发射层为其中当 OLED 在运行中时将促进空穴导向电荷复合场所、其中大多数载流子为空穴且其中发射不仅通过与残余电子的复合发生而且通过能量从器件中其他地方的电荷复合区的转移发生的层。电子传输发射层为其中当 OLED 在运行中时将促进电子导向电荷复合场所、其中大多数载流子为电子且其中发射不仅通过与残余空穴的复合发生而且通过能量从器件中其他地方的电荷复合区的转移发生的层。

[0114] 适于用作阳极的材料包括通过四点探针技术测得电导率(bulk conductivity)至少为约 100 欧姆每平方米的材料。氧化铟锡(ITO)常常被用作阳极,因为其对光传输基本透明并因此将促进从电活性有机层发射的光的逃逸。可用作阳极层的其他材料包括氧化锡、氧化铟、氧化锌、氧化铟锌、氧化锌铟锡、氧化铟及其混合物。

[0115] 适于用作阴极的材料包括可向 OLED 的内层中注入负载流子(电子)的零价金属。适于用作阴极 20 的各种零价金属包括 K、Li、Na、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、Au、In、Sn、Zn、Zr、Sc、Y、镧系元素、其合金及其混合物。适于用作阴极层的合金材料包括 Ag-Mg、Al-Li、In-Mg、Al-Ca 和 Al-Au 合金。阴极中也可采用层状非合金结构,例如覆盖了较厚的零价金属(如铝或银)的层的金属(如钙)或金属氟化物(如 LiF)的薄层。特别地,阴极可由单一零价金属、尤其是铝金属组成。

[0116] 根据本发明的发光器件在空穴注入层中含有式 II 的聚合物。所述聚合物可用来代替传统材料如可从 H. C. Stark, Inc. 以商品名 **BAYTRON®** 买到的聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)和可从 Air Products Corporation 买到的基于噻吩并[3,4b]噻吩(TT)的聚合物,或除所述传统材料外还使用上述聚合物。特别地,可将所述聚合物与 PEDOT 共混形成空穴注入层。

[0117] 适于用在空穴传输层中的材料包括 1,1-双((二-4-甲基氨基)苯基)环己烷、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-(1,1'-(3,3'-二甲基)联苯)-4,4'-二胺、四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺、苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯、对-(二乙基氨基)苯甲醛二苯胺、三苯胺、1-苯基-3-(对-(二乙基氨基)苯乙烯基)-5-(对-(二乙基氨基)苯基)吡啶、1,2-反式-双(9H-咔唑-9-基)环丁烯、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺、铜酞菁、聚乙烯基咔唑、(苯甲基)聚硅烷、聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)(PEDOT)、聚苯胺、聚乙烯基咔唑、三芳基二胺、四苯基二胺、芳族叔胺、胺衍生物、咔唑衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物、含氨基的噁二唑衍生物及聚噻吩,如美国专利 6,023,371 中所公开。

[0118] 适于用作电子传输层的材料包括聚(9,9-二辛基芴)、三(8-喹啉酚根合)铝( $Alq_3$ )、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,1-菲咯啉、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、2-(4-联苯

基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑、含1,3,4-噁二唑的聚合物、含1,3,4-三唑的聚合物、含噻吩的聚合物和氰基-PPV。

[0119] 适于用在发光层中的材料包括电致发光聚合物如聚(9,9-二辛基芴)及其共聚物如F8-TFB。

[0120] 在一个方面,包含式II的结构单元的聚合物可形成空穴收集层的一部分,而在另一方面,包含式II的结构单元的聚合物可形成空穴注入层的一部分。因此,在一个方面,本发明涉及包含具有式II的结构单元的聚合物的更高效的有机发光器件。

[0121] 定义

[0122] 本文中用到的术语“芳族基”指具有至少为一的价、包含至少一个芳基的原子阵列。所述具有至少为一的价、包含至少一个芳基的原子阵列可含杂原子如氮、硫、硒、硅和氧,或可仅由碳和氢组成。本文中用到的术语“芳族基”包括但不限于苯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、萘基、亚苯基和联苯基。如所提,芳族基含至少一个芳基。芳基一定是具有 $4n+2$ 个“不定域”电子的环状结构,其中“ $n$ ”为等于1或更大的整数,如苯基( $n=1$ )、噻吩基( $n=1$ )、呋喃基( $n=1$ )、萘基( $n=2$ )、萘基( $n=2$ )、蒽基( $n=3$ )等所示。芳族基还可含非芳族组分。例如,苺基为包含苯环(芳基)和亚甲基(非芳族组分)的芳族基。与之类似,四氢萘基为包含稠合到非芳族组分 $-(CH_2)_4-$ 的芳基( $C_6H_3$ )的芳族基。为方便起见,术语“芳族基”在本文中定义为涵盖范围广泛的官能团如烷基、烯基、炔基、卤代烷基、卤代芳基、共轭二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、羧酸基、酰基(例如羧酸衍生物如酯和酰胺)、胺基、硝基等。例如,4-甲基苯基为包含甲基的 $C_7$ 芳族基,所述甲基为烷基官能团。与之类似,2-硝基苯基为包含硝基的 $C_6$ 芳族基,所述硝基为官能团。芳族基包括卤代芳族基如4-三氟甲基苯基、六氟异亚丙基双(4-苯-1-基氧基)(即 $-OPhC(CF_3)_2PhO-$ )、4-氯甲基苯-1-基、3-三氟乙炔基-2-噻吩基、3-三氯甲基苯-1-基(即 $3-CCl_3Ph-$ )、4-(3-溴丙-1-基)苯-1-基(即 $4-BrCH_2CH_2CH_2Ph-$ )等。芳族基的其他实例包括4-烯丙氧基苯-1-氧基、4-氨基苯-1-基(即 $4-H_2NPh-$ )、3-氨基羰基苯-1-基(即 $NH_2COPh-$ )、4-苯甲酰苯-1-基、二氰基亚甲基双(4-苯-1-基氧基)(即 $-OPhC(CN)_2PhO-$ )、3-甲基苯-1-基、亚甲基双(4-苯-1-基氧基)(即 $-OPhCH_2PhO-$ )、2-乙基苯-1-基、苯基乙烯基、3-甲酰-2-噻吩基、2-己基-5-呋喃基、六亚甲基-1,6-双(4-苯-1-基氧基)(即 $-OPh(CH_2)_6PhO-$ )、4-羟甲基苯-1-基(即 $4-HOCH_2Ph-$ )、4-巯基甲基苯-1-基(即 $4-HSCH_2Ph-$ )、4-甲硫基苯基-1-基(即 $4-CH_3SPh-$ )、3-甲氧基苯-1-基、2-甲氧基羰基苯-1-基氧基(如甲基水杨基)、2-硝基甲基苯-1-基(即 $2-NO_2CH_2Ph$ )、3-三甲基甲硅烷基苯-1-基、4-叔丁基二甲基甲硅烷基苯-1-基、4-乙烯基苯-1-基、亚乙烯基双(苯基)(vinylidenebis(phenyl))等。术语“ $C_3-C_{10}$ 芳族基”包含至少三个但不超过10个碳原子的芳族基。芳族基1-咪唑基( $C_3H_2N_2-$ )为 $C_3$ 芳族基。苺基( $C_7H_7-$ )为 $C_7$ 芳族基。

[0123] 本文中用到的术语“环脂族基”指具有至少为一的价并包含环状但不为芳族的原子阵列的基团。本文中定义的“环脂族基”不含芳基。“环脂族基”可包含一个或多个非环组分。例如,环己基甲基( $C_6H_{11}CH_2-$ )为包含环己基环(为环状但不为芳族的原子阵列)和亚甲基(非环组分)的环脂族基。环脂族基可含杂原子如氮、硫、硒、硅和氧,或可仅由碳和氢组成。为方便起见,术语“环脂族基”在本文中定义为涵盖范围广泛的官能团如烷基、

烯基、炔基、卤代烷基、共轭二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、羧酸基、酰基（例如羧酸衍生物如酯和酰胺）、胺基、硝基等。例如，4-甲基环戊-1-基为包含甲基的  $C_6$  环脂族基，所述甲基为官能团，属于烷基。与之类似，2-硝基环丁-1-基为包含硝基的  $C_4$  环脂族基，所述硝基为官能团。环脂族基可包含一个或多个可相同或不同的卤素原子。卤素原子包括例如氟、氯、溴和碘。包含一个或多个卤素原子的环脂族基包括 2-三氟甲基环己-1-基、4-溴二氟甲基环辛-1-基、2-氯二氟甲基环己-1-基、六氟异亚丙基-2,2-双（环己-4-基）（即  $-C_6H_{10}C(CF_3)_2C_6H_{10}-$ ）、2-氯甲基环己-1-基、3-二氟亚甲基环己-1-基、4-三氯甲基环己-1-基氧基、4-溴二氯甲基环己-1-基硫基、2-溴乙基环戊-1-基、2-溴丙基环己-1-基氧基（如  $CH_3CHBrCH_2C_6H_{10}O-$ ）等。环脂族基的其他实例包括 4-烯丙氧基环己-1-基、4-氨基环己-1-基（即  $H_2NC_6H_{10}-$ ）、4-氨基羰基环戊-1-基（即  $NH_2COC_5H_9-$ ）、4-乙酰氧基环己-1-基、2,2-二氰基异亚丙基双（环己-4-基氧基）（即  $-OC_6H_{10}C(CN)_2C_6H_{10}O-$ ）、3-甲基环己-1-基、亚甲基双（环己-4-基氧基）（即  $-OC_6H_{10}CH_2C_6H_{10}O-$ ）、1-乙基环丁-1-基、环丙基乙烯基、3-甲酰-2-四氢呋喃基、2-己基-5-四氢呋喃基、六亚甲基-1,6-双（环己-4-基氧基）（即  $-O-C_6H_{10}(CH_2)_6C_6H_{10}O-$ ）、4-羟甲基环己-1-基（即  $4-HOCH_2C_6H_{10}-$ ）、4-巯基甲基环己-1-基（即  $4-HSCH_2C_6H_{10}-$ ）、4-甲硫基环己-1-基（即  $4-CH_3SC_6H_{10}-$ ）、4-甲氧基环己-1-基、2-甲氧基羰基环己-1-基氧基（ $2-CH_3OCOC_6H_{10}O-$ ）、4-硝基甲基环己-1-基（即  $NO_2CH_2C_6H_{10}-$ ）、3-三甲基甲硅烷基环己-1-基、2-叔丁基二甲基甲硅烷基环戊-1-基、4-三甲氧基甲硅烷基乙基环己-1-基（如  $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2C_6H_{10}-$ ）、4-乙烯基环己烯-1-基、亚乙烯基双（环己基）等。术语“ $C_3$ - $C_{10}$  环脂族基”包括含至少三个但不超过 10 个碳原子的环脂族基。环脂族基 2-四氢呋喃基（ $C_4H_7O-$ ）为  $C_4$  环脂族基。环己基甲基（ $C_6H_{11}CH_2-$ ）为  $C_7$  环脂族基。

[0124] 本文中用到的术语“脂族基”指具有至少为一的价、由不为环状的直链或支链原子阵列组成的有机基。脂族基定义为包含至少一个碳原子。构成脂族基的原子阵列可含杂原子如氮、硫、硅、硒和氧，或可仅由碳和氢组成。为方便起见，作为“不为环状的直链或支链原子阵列”的一部分，术语“脂族基”在本文中定义为涵盖被范围广泛的官能团如烷基、烯基、炔基、卤代烷基、共轭二烯基、醇基、醚基、醛基、酮基、羧酸基、酰基（例如羧酸衍生物如酯和酰胺）、胺基、硝基等所取代的有机基。例如，4-甲基戊-1-基为包含甲基的  $C_6$  脂族基，所述甲基为官能团，属于烷基。与之类似，4-硝基丁-1-基为包含硝基的  $C_4$  脂族基，所述硝基为官能团。脂族基可为包含一个或多个可相同或不同的卤素原子的卤代烷基。卤素原子包括例如氟、氯、溴和碘。包含一个或多个卤素原子的脂族基包括卤代烷基（alkyl halide）三氟甲基、溴代二氟甲基、氯代二氟甲基、六氟异亚丙基、氯甲基、二氟亚乙烯基、三氯甲基、溴代二氯甲基、溴甲基、2-溴三亚甲基（如  $-CH_2CHBrCH_2-$ ）等。脂族基的其他实例包括烯丙基、氨基羰基（即  $-CONH_2$ ）、羰基、2,2-二氰基异亚丙基（即  $-CH_2C(CN)_2CH_2-$ ）、甲基（即  $-CH_3-$ ）、亚甲基（即  $-CH_2-$ ）、乙基、亚乙基、甲酰（即  $-CHO$ ）、己基、六亚甲基、羟甲基（即  $-CH_2OH$ ）、巯基甲基（即  $-CH_2SH$ ）、甲硫基（即  $-SCH_3$ ）、甲硫基甲基（即  $-CH_2SCH_3$ ）、甲氧基、甲氧基羰基（即  $CH_3OCO-$ ）、硝基甲基（即  $-CH_2NO_2$ ）、硫代羰基、三甲基甲硅烷基（即  $(CH_3)_3Si-$ ）、叔丁基二甲基甲硅烷基、3-三甲氧基甲硅烷基丙基（即  $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2-$ ）、乙烯基、亚乙烯基等。作为另外的实例， $C_1$ - $C_{10}$  脂族基含至少一个但不超过 10 个碳原子。甲基（即  $-CH_3$ ）为  $C_1$  脂族基的实例。癸基（即  $CH_3(CH_2)_9-$ ）为  $C_{10}$  脂族基的实例。

[0125] 在本发明的上下文中,烷基意在包括直链、支链或环状烃结构及其组合,包括低级烷基和高级烷基。优选的烷基为  $C_{20}$  或以下的那些。低级烷基指 1-6 个碳原子、优选 1-4 个碳原子的烷基,包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、和正-、仲-和叔-丁基。高级烷基指含七个或更多碳原子、优选 7-20 个碳原子的烷基,包括正-、仲-和叔-庚基、辛基及十二烷基。环烷基为烷基的子集,包括 3-8 个碳原子的环状烷基。环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基和降冰片基。烯基和炔基分别指其中两个或更多个氢原子被双键或三键所置换的烷基。

[0126] 芳基和杂芳基指含 0-3 个选自氮、氧或硫的杂原子的 5- 或 6- 员芳族或杂芳族环;含 0-3 个选自氮、氧或硫的杂原子的双环 9- 或 10- 员芳族或杂芳族环系;或含 0-3 个选自氮、氧或硫的杂原子的三环 13- 或 14- 员芳族或杂芳族环系。芳族 6- 到 14- 员碳环包括例如苯、萘、蒽、蒹满、蒹满和茚;5- 到 10- 员芳族杂环包括例如咪唑、吡啶、吡咯、噻吩、苯并吡喃酮、噻唑、呋喃、苯并咪唑、喹啉、异喹啉、喹噁啉、嘧啶、吡嗪、四唑和吡唑。

[0127] 芳烷基指与芳环相连的烷基残基。实例有苄基和苯乙基。杂芳烷基指与杂芳环相连的烷基残基。实例包括吡啶基甲基和嘧啶基乙基。烷芳基指具有连接于其上的一个或多个烷基的芳基残基。实例有甲苯基和苊基。

[0128] 烷氧基指通过氧与母体结构相连的直链、支链、环状构型的 1-8 个碳原子的基团及其组合。实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、环丙氧基和环己氧基。低级烷氧基指含一到四个碳的基团。

[0129] 酰基指通过羰基官能团与母体结构相连的直链、支链、环状构型的饱和、不饱和和芳族的 1-8 个碳原子的基团及其组合。酰基残基中的一个或多个碳可被氮、氧或硫所代替,只要与母体的连接点保持在羰基处即可。实例包括乙酰基、苯甲酰基、丙酰基、异丁酰基、叔-丁氧基羰基和苄氧基羰基。低级酰基指含一到四个碳的基团。

[0130] 杂环指其中一个或两个碳被杂原子如氧、氮或硫所代替的环烷基或芳基残基。落在本发明的范围内的杂环的实例包括吡咯烷、吡唑、吡咯、吡啶、喹啉、异喹啉、四氢异喹啉、苯并呋喃、苯并二氧杂环己烷、苯并二氧杂环戊烷(当以取代基存在时,常称为亚甲二氧基苊基)、四唑、吗啉、噻唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、噻吩、呋喃、噁唑、噁唑啉、异噁唑、二氧六环和四氢呋喃。

[0131] 取代基指残基,包括但不限于烷基、烷芳基、芳基、芳烷基和杂芳基,其中所述残基的至多三个 H 原子被低级烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、卤代烷基、烷氧基、羰基、羧基、羧基烷氧基、羧酰胺基、酰氧基、脞基、硝基、卤素、羟基、 $OCH(COOH)_2$ 、氰基、伯氨基、仲氨基、酰氨基、烷硫基、亚砷、砷、苯基、苊基、苯氧基、苊氧基、杂芳基或杂芳氧基所代替。

[0132] 卤代烷基指其中一个或多个 H 原子被卤素原子所代替的烷基残基;术语卤代烷基包括全卤代烷基。落在本发明的范围内的卤代烷基的实例包括  $CH_2F$ 、 $CHF_2$  和  $CF_3$ 。

[0133] 本文中所述的许多化合物可含一个或多个不对称中心并因此可产生对映体、非对映体和其他就绝对立体化学而言可定义为 (R)- 或 (S)- 的立体异构体形式。本发明意在包括所有这些可能的异构体以及其外消旋和光学纯形式。光学活性的 (R)- 和 (S)- 异构体可用手性合成子或手性试剂制备,或用常规技术拆分。当本文中所述的化合物含烯属双键或其他几何不对称中心时,除非另有指出,否则所述化合物意在包括 E 和 Z 几何异构体。同样也意在包括所有互变异构形式。

[0134] 氧杂烷基 (oxaalkyl) 指其中一个或多个碳已被氧所代替的烷基残基。其通过烷基残基与母体结构相连。实例包括甲氧基丙氧基、3,6,9-三氧杂十二烷基等。术语氧杂烷基意在按本领域中的理解来理解 [参见 American Chemical Society 出版的 Naming and Indexing of Chemical Substances for Chemical Abstracts 中第 196 条, 但不受第 127(a) 条的限制], 即其指其中氧通过单键与其相邻的原子相连 (形成醚键) 的化合物; 其不指双键连接的氧, 如像羰基中那样。与之类似, 硫杂烷基和氮杂烷基分别指其中一个或多个碳已被硫或氮所代替的烷基残基。实例包括乙基氨基乙基和甲基硫丙基。

[0135] 甲硅烷基 (silyl) 指其中一到三个碳被四价硅所代替且其通过硅原子与母体结构相连的烷基残基。甲硅烷氧基为其中两个碳均被由烷基残基、芳基残基或环烷基残基封端的四价硅所代替且其通过氧原子与母体结构相连的烷氧基残基。

[0136] 二齿配体为能通过两个位点与金属键接的配体。与之类似, 三齿配体为能通过三个位点与金属键接的配体。环金属化配体指通过碳-金属单键和一个或两个金属-杂原子键与金属原子键接形成环状结构的二齿或三齿配体, 其中所述杂原子可为 N、S、P、As 或 O。

[0137] 本文中提及的任何数值包括从较低的值到较高的值以一个单位为增量的所有值, 只要任何较低的值与任何较高的值之间间隔至少 2 个单位。作为实例, 如果提及组分的量或过程变量如温度、压力、时间等的值为例如 1-90、优选 20-80、更优选 30-70, 则其意在指值如 15-85、22-68、43-51、30-32 等均是本说明书中明确列举的。对于小于 1 的值, 适当时一个单位可认为是 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。这些仅为明确意指的实例, 列举的最低的值和最高的值之间的数值的所有可能的组合应视为在本申请中以类似的方式明确指出。

## 实施例

[0138] 化学药品和试剂

[0139] 化学药品和试剂自 Aldrich 获得。快速色谱用 Fisher Scientific (100-200 目) 或 Aldrich (60-350 目) 硅胶和 Isco 的预装硅胶柱进行。薄膜层析在市售的预涂布玻璃板 (Analtech, GF, 250 微米) 上进行。

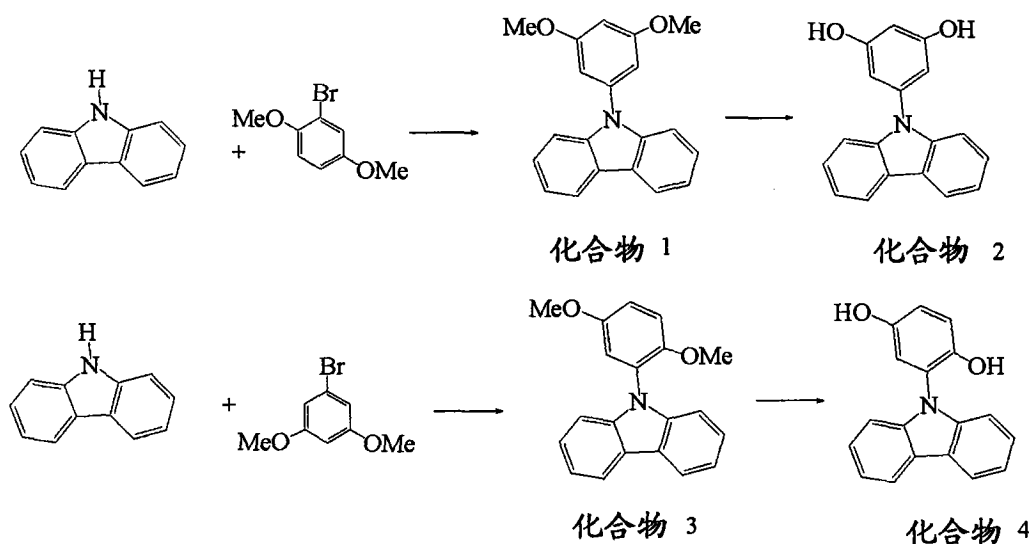
[0140] 一般方法

[0141] 分子量在装配了 Polymer Laboratories 尺寸排阻柱 (PLgel 5  $\mu$ m MIXED-C, 300 $\times$ 7.5mm, 保持在 40 $^{\circ}$ C) 的 Perkin Elmer Series 200GPC 上用氯仿和 3.6% 体积/体积的异丙醇作为流动相相对于聚苯乙烯标准测定。NMR 谱在 Bruker 400 或 Bruker Advance 500 光谱仪上测定。

[0142] 合成

[0143] N-(1,3-间苯二酚) 唑啉和 N-氢醌唑啉的合成在如流程 1 中所示的两步法中完成, 向唑啉中加入溴代-二甲氧基苯, 然后对甲氧基去保护而产生二羟基化合物。N-芳化可通过 Pd 催化程序或使用 CuI 作为催化剂实现。缩聚物通过典型的程序合成。

[0144]



## [0145] 流程 1

[0146] 实施例 1: 化合物 1 即 9-(3,5-二甲氧基苯基)-吡啶的合成

[0147] 向三颈圆底烧瓶中装入溴代-3,5-二甲氧基苯 (1.54g, 7.1mmol)、吡啶 (1.186g, 7.1mmol)、磷酸钾 (3g, 14.2mmol) 和碘化铜 (0.14g, 0.7mmol)。向反应烧瓶中加入二氧六环 (40ml)。将烧瓶抽真空并用氩气吹扫。然后在氩气的强力吹扫下向反应烧瓶中加入二甲基乙二胺 (0.14g, 1.6mmol)。反应混合物然后在氩气下加热至 95℃ 并保持 48h。随后通过 TLC 跟踪反应。反应完成后, 让溶液冷却至室温, 并加入 10mL H<sub>2</sub>O。反应混合物用二氯甲烷萃取并分离有机相和水相。有机相再用 100mL 水 (x2) 洗涤两次, 用 100mL 盐水 (x1) 洗涤一次, 并用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。减压除去溶剂后, 得到粗产物。将粗产物溶解在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中, 并加入己烷直至沉淀出有色残余物。过滤溶液以除去有色残余物。浓缩母液, 得到 10g (46.5%) 淡黄色油产物。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 7.98(d, 2H), 7.35(d, 2H), 7.23(d, 2H), 7.11(t, 2H), 6.6(s, 2H), 6.43(s, 1H), 3.65(s, 6H)。EI-MS: 303(M<sup>+</sup>)。

[0148] 实施例 2: 化合物 2 即 9-(3,5-羟基苯基)-吡啶的合成

[0149] 在装配了搅拌子的 500mL 圆底烧瓶中, 向 200mL 无水 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中加入 31.3g 化合物 1 (103mmol)。溶液在干冰-丙酮浴中冷却。通过注射器向溶液中逐滴加入三溴化硼 (180mmol, 180mL 在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中的 1M 溶液)。烧瓶再在干冰浴中激冷, 然后让其平衡至室温过夜。反应完成后, 搅拌下将溶液倒入 100mL 冰水中。水解 30 分钟后, 有机层用 200mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取两次。有机层然后用 200mL 冷水洗涤两次以中和任何过量的 BBr<sub>3</sub>。溶液用硫酸钠干燥, 用旋转蒸发器蒸发除去溶剂, 得到粗产物。在 THF/己烷中重结晶, 得到 12.74g (44.98%) 产物, 该产物随后用于聚合反应。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 8.15(d, 2H), 7.52(d, 2H), 7.44(t, 2H), 7.32(t, 2H), 6.66(s, 2H), 6.47(s, 1H)。

[0150] 实施例 3: 化合物 3 即 9-(2,5-二甲氧基苯基)-吡啶的合成

[0151] 用溴代-2,5-二甲氧基苯作为试剂之一按实施例 1 中所述的程序进行。

[0152] 实施例 4: 9-(2,5-羟基苯基)-吡啶 (化合物 3) 的合成

[0153] 用化合物 3 作为起始原料按实施例 2 中所述的程序进行。

[0154] 实施例 5: 化合物 2 与对苯二甲酰二氯的聚合

[0155] 在氮气氛下向装配了磁力搅拌子的干燥的圆底烧瓶中装入 0.3969g (1.441mmol) 化合物 2、0.2956g (1.456mmol) 1,4-对苯二甲酰二氯和 4mL 无水 CHCl<sub>3</sub>。将所得乳状溶液在

冰-盐浴中浸泡 15 分钟,然后用注射器加入 0.533mL 干燥的三乙胺。溶液立即变得澄清。混合物在搅拌下于 0-5℃下保持 1h,升温至室温,再搅拌 1 小时。然后加入 0.0032g 枯基苯酚。然后用 5mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  稀释混合物,并用等体积的 1N HCl 和水依次洗涤两次。溶液在 40mL 甲醇中沉淀。将收集到的聚合物再溶解在 10mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中,并将该溶液缓慢加入到 100mL 沸腾的去离子水中。再次收集固体,风干,再溶解在新鲜的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4mL) 中,并在甲醇中再沉淀。在真空炉中将所得聚合物 (0.3747g) 于 80℃干燥过夜。GPC 分析表明,该聚合物的重均分子量  $M_w$  为 4241,多分散指数 PDI 为 1.61。

[0156] 实施例 6 :化合物 2 与双酚 A 双氯甲酸酯的聚合

[0157] 向氮气氛下的装配了磁力搅拌子的干燥的反应容器中装入化合物 2 (0.2750g, 1mmol)、BPA-双氯甲酸酯 (0.353g, 1mmol) 和 4mL 干燥的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 。将所得乳状溶液在冰-盐浴中浸泡 15 分钟,然后加入 0.37mL 干燥的三乙胺。溶液立即变得澄清。混合物在搅拌下于 0-5℃下保持 1h,升温至室温,并搅拌过夜。然后用 10mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  稀释混合物,加入 15mL 10% 的  $\text{NaHCO}_3$ ,混合物搅拌 10 分钟,然后转移到分液漏斗中。弃去水相,有机相用等体积的 1N HCl 和水依次洗涤两次。然后让溶液在 40mL 甲醇中沉淀。将收集到的聚合物再溶解在 10mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中,并将该溶液缓慢加入到 1000mL 沸腾的去离子水中。再次收集固体,风干,再溶解在新鲜的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (12mL) 中,并在甲醇中再沉淀。在真空炉中将所得聚合物 (0.26g) 于 80℃干燥过夜。GPC 分析表明,该聚合物的重均分子量  $M_w$  为 7362,多分散指数 PDI 为 1.68。

[0158] 实施例 7 :化合物 2 与二氟二苯砜的聚合

[0159] 向装有 7mL DMAc 和 4mL 甲苯的 50mL 三颈圆底烧瓶中加入 0.5506g (20mmol) 化合物 2 和 0.4146g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 。该反应烧瓶装配有顶置式搅拌器和 Dean-stark 分水器。将反应混合物加热至 130℃以除去甲苯。在除去所有甲苯后与 4mL 甲苯一道加入二氟二苯砜 (0.5085g, 20mmol)。继续蒸去甲苯。在除去所有甲苯后将反应温度升至 150℃。4 小时后停止反应,反应混合物在甲醇中沉淀 (1 : 10 体积 / 体积比)。收集粉末,再溶解在 10mL  $\text{CHCl}_3$  中并在甲醇中沉淀。收集到 110mg 粉末。GPC 分析表明,该聚合物的重均分子量  $M_w$  为 4103,多分散指数 PDI 为 1.26。

[0160] 寿命衰变测定的一般程序

[0161] 三重激发态的寿命用装配了经冷却的 R928 光电倍增管的 Edinburgh CD920 光谱仪测定。典型程序是将样品放在真空杜瓦瓶中并然后泵至  $4 \times 10^{-5}$  托。然后用脉冲二极管激光器 (HIB 型, 390-420nm, 最大功率 5mW) 使样品在 394nm 下经受光激发。于 470nm 下测定时间分辨发射谱。该工作中所用聚苯乙烯 (PS) 是 GPC 标准的,  $M_w = 18,700$ , 从 Aldrich 获得,并按收到的原样使用。聚 (9- 乙烯基咔唑) (PVK) 的  $M_w$  约为 1,100,000, 从 Aldrich 获得。双 (2-(4,6- 二氟苯基) 吡啶 -N, C<sup>2</sup>) 合铱 (III) (FIrpic) 从 American Dye Sources, Inc. Quebec, Canada 获得。

[0162] 样品制备 :该实验的样品以下面的方式制备。

[0163] 实施例 8

[0164] FIrpic 在 PS 中的 1% 重量的混合物通过混合 0.020ml 0.5% 重量的 FIrpic (100mg FIrpic 在 2ml THF 中) 与 1.0ml 在 THF 中的 1% 重量的 PS 制备。薄膜样品 [PS:FIrpic] 通过向预先清洁了的石英基材上旋涂溶液获得。

[0165] 实施例 9

[0166] FIrpic 在来自实施例 6 的聚合物中的 1% 重量的混合物通过混合 0.020ml 0.5% 重量的 FIrpic (10mg FIrpic 在 1ml THF 中) 与 1.0ml 1% 重量的 62-90 (10mg 62-90 在 1ml THF 中) 制备。薄膜样品通过向预先清洁了的石英基材上旋涂溶液获得。

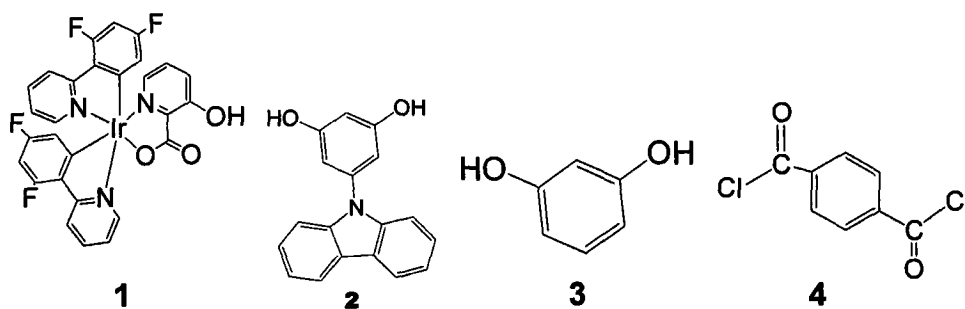
[0167] 对比例 1

[0168] FIrpic 在聚 (N- 乙烯基咔唑) 中的 1% 重量的混合物通过混合 0.020ml 0.5% 重量的 FIrpic (10mg FIrpic 在 1ml THF 中) 与 1.0ml 在 THF 中的 1% 重量的 PVK 制备。薄膜样品通过向预先清洁了的石英基材上旋涂溶液获得。

[0169] 图 1 示出了包含来自实施例 6 的共聚碳酸酯的器件及包含聚苯乙烯的器件的时间分辨光致发光谱。当分散在实施例 6 的共聚碳酸酯中时 (虚线), 磷光性染料 FIrpic 具有与分散在绝缘聚苯乙烯 (实线) 中可比的三重衰变曲线, 表明没有从染料 FIrpic 到聚合物主体的反向能量转移。因此, 本发明的聚合物适于用作蓝色磷光 OLEDs 中 FIrpic 的主体材料。图 2 示出了包含聚 (N- 乙烯基咔唑) 的器件及包含聚苯乙烯的器件的时间分辨光致发光谱。包含聚 (N- 乙烯基咔唑) 的器件的光谱 (虚线) 比包含聚苯乙烯的器件 (实线) 表现出快得多的衰变曲线, 表明从 FIrpic 到聚 (N- 乙烯基咔唑) 有反向能量转移。

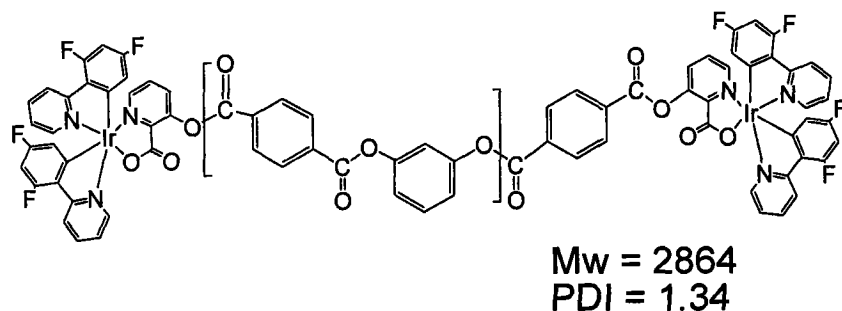
[0170] 实施例 10 和 11 : 聚合物键合染料的合成

[0171]



[0172] 实施例 10 : 聚酯键合染料的合成

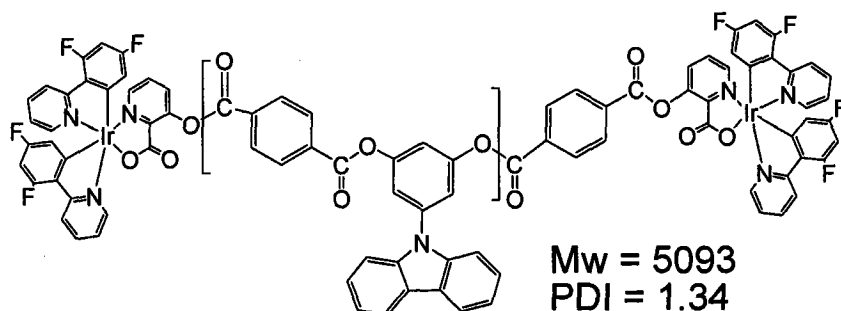
[0173]



[0174] 向干燥的 25mL 三颈圆底烧瓶中与 0.2505g (1.234mmol) 对苯二甲酰二氯 (4) 一道加入 0.05628g (0.095mmol) 苯酚 FIrpic 衍生物 (1), 然后加入 5mL 干燥的  $\text{CHCl}_3$ 。悬浮体在  $\text{N}_2$  下吹扫, 并在冰 - 盐水浴中激冷 10 分钟。用注射器以逐滴方式向该溶液中加入 0.45mL 干燥的三乙胺 (TEA)。加入 TEA 后, 乳状溶液开始变澄清。溶液于冰水温度下搅拌 1 小时, 然后在  $\text{N}_2$  下升温至室温过夜。第二天用  $\text{CHCl}_3$  (10mL) 稀释溶液, 然后用等量的  $\text{NaHCO}_3$  和水洗涤三次。浓缩溶液至 3mL, 并在 50mL 甲醇中反溶剂沉淀。聚合物用 M- 尺寸的烧结过滤器过滤收集。Mw = 2864, PDI = 1.34。

[0175] 实施例 11 : 键合到咔唑官能聚酯的染料的合成

[0176]



[0177] 向干燥的 25mL 三颈圆底烧瓶中与 0.2545g (1.253mmol) 对苯二甲酰二氯 (4) 一道加入 0.3320g (1.206mmol) 咔唑间苯二酚 (2)、0.06748g (0.095mmol) 苯酚 FIrplic 衍生物 (1), 然后加入 11mL 干燥的  $\text{CHCl}_3$ 。悬浮体在  $\text{N}_2$  下吹扫, 并在冰盐水浴中激冷 10 分钟。用注射器以逐滴方式向该溶液中加入 0.45mL 干燥的三乙胺。加入 TEA 后, 乳状溶液开始变澄清。溶液于冰水温度下搅拌 1 小时, 然后在  $\text{N}_2$  下升温至室温过夜。第二天用  $\text{CHCl}_3$  (22mL) 稀释溶液, 然后用等量的  $\text{NaHCO}_3$  和水洗涤三次。浓缩溶液至 7mL, 并在 50mL 甲醇中反溶剂沉淀。聚合物用 M- 尺寸的烧结过滤器过滤收集。Mw = 5093, PDI = 1.34。

[0178] 实施例 12 : 经由差异性溶解度制造多层 OLED

[0179] 所述各材料可溶于 1,1,1,3,3,3- 六氟 -2- 丙醇 (HFIP) 中并因此可采用溶液工艺; 所述各材料不溶于 POLEDs 的制造中常用的其他有机溶剂 (如甲苯、二甲苯和氯苯等) 中, 因此可允许其他电活性层在预先沉积的基于间苯二酚的材料上的顺序施加。

[0180] 耐洗性试验:

[0181] 溶液制备: 将实施例 10 的聚合物 (6.5mg) 溶解在 HFIP (0.65 毫升) 中, 得到澄清溶液。膜制备: 在空气中 ( $\text{RT} = 24^\circ\text{C}$ 、 $\text{RH} = 32\%$ ) 将溶液旋涂在预先清洁的石英基材上, 然后在氧气和湿气低于 1ppm 的手套箱中于  $70^\circ\text{C}$  烘焙 10 分钟。

[0182] 用 Edinburgh 光谱仪 (在 370nm 下激发) 测定膜的光致发光 (PL) 谱, 然后用甲苯漂洗膜。测定 PL 谱, 膜用 THF 漂洗; 再次测定 PL 谱。在 370nm 下激发时, 材料发出 FIrplic 特征性的天蓝色光。用甲苯漂洗膜未引起 PL 强度的显著改变 (或未引起膜厚的显著改变), 表明材料至少部分不溶于甲苯。用 THF 漂洗膜导致 PL 强度膜厚的轻微降低。

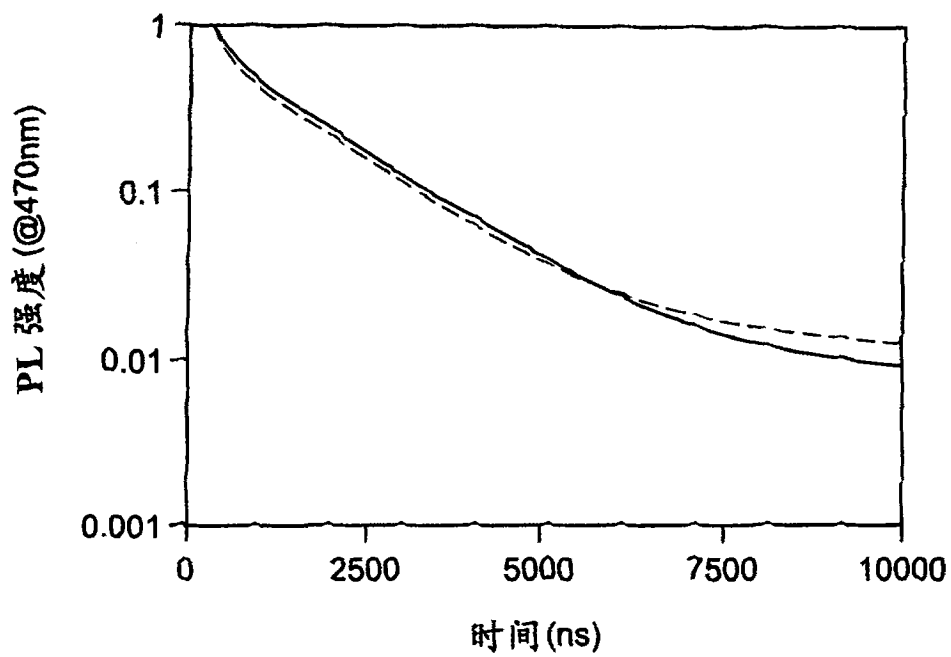


图 1

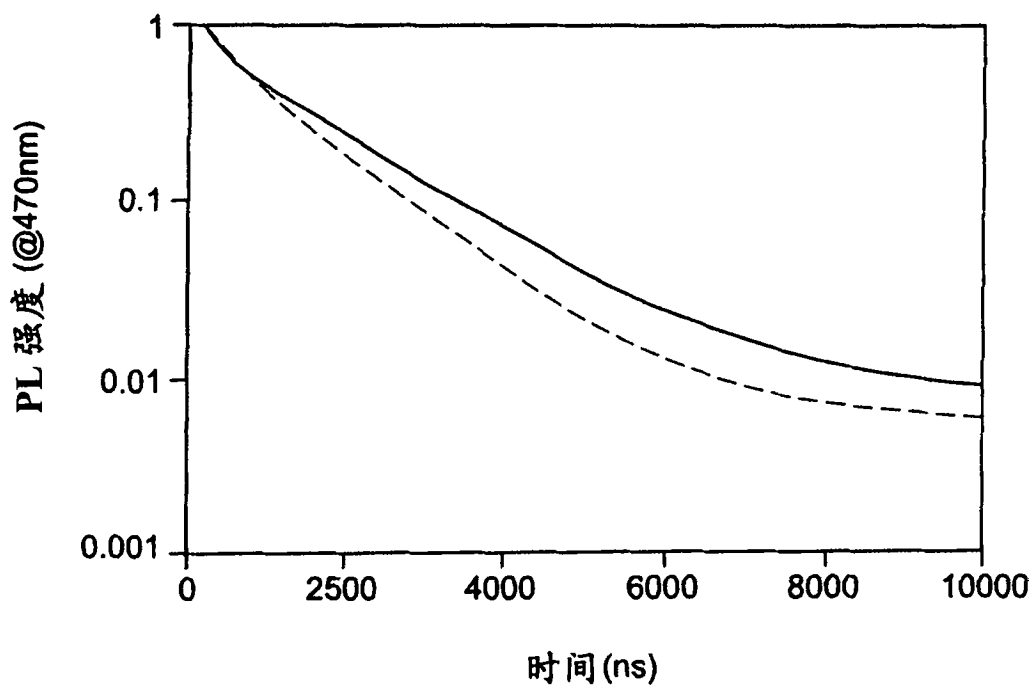


图 2