



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101663337 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 200880012618. 2

(22) 申请日 2008. 04. 02

(30) 优先权数据

11/736, 023 2007. 04. 17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 10. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/059106 2008. 04. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/130805 EN 2008. 10. 30

(73) 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 叶青 刘杰

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 庞立志 韦欣华

(51) Int. Cl.

C08F 20/34 (2006. 01)

G03G 5/05 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1490312 A, 2004. 04. 21,

Atsushi Aoki et al. Effect of Hole-Transporting Film Thickness on the performance of Electroluminescent Devices Using Polymer Langmuir-Blodgett Films Containing Carbazole.

《Macromolecules》. 2002, 第 35 卷(第 9 期), 3686-3689.

审查员 郑君

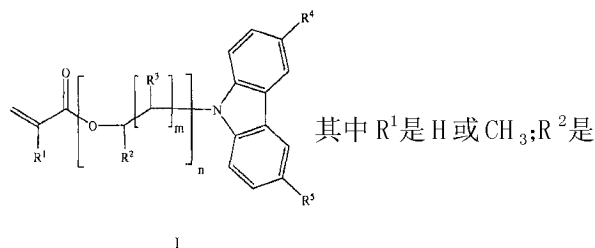
权利要求书6页 说明书13页 附图4页

(54) 发明名称

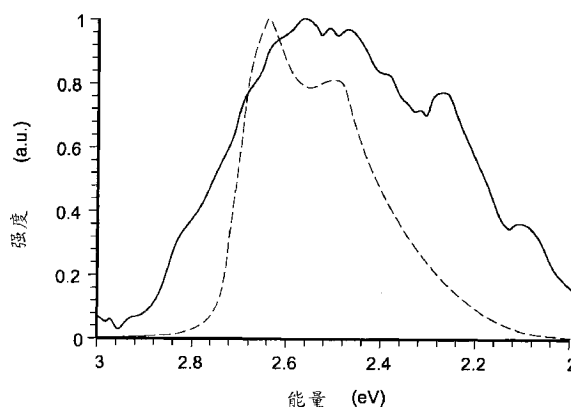
聚咔唑基(甲基)丙烯酸酯光发射组合物

(57) 摘要

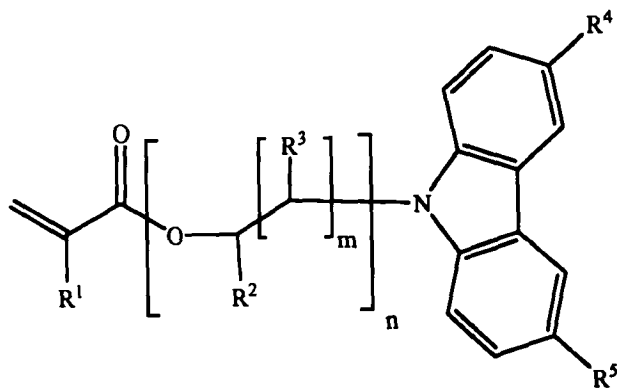
本发明提供这样的组合物, 其包括至少一种磷光性有机金属化合物和包括源自至少一种式(I)的单体的结构单元的聚合物



H 或 C₁-C₅烷基; R³ 是 H 或 CH₃; R⁴ 和 R⁵ 独立地是 H, CH₃, 叔丁基, 三芳基甲硅烷基, 三烷基甲硅烷基, 二苯基氧化膦, 或二苯基硫化膦; m 为约 1-约 20; 和 n 为约 1-约 20。本发明的组合物可用作发光器件中的光发射层。因此, 本发明还提供一种有机发光器件, 其包括至少一种磷光性有机金属化合物, 和包括源自至少一种式(I)单体的结构单元的聚合物。



1. 一种组合物,其包括至少一种磷光性有机金属化合物和包括源自至少一种式 I 的单体结构单元的聚合物



I

其中

R^1 是 H 或 CH_3 ;

R^2 是 H 或 C_1-C_5 烷基;

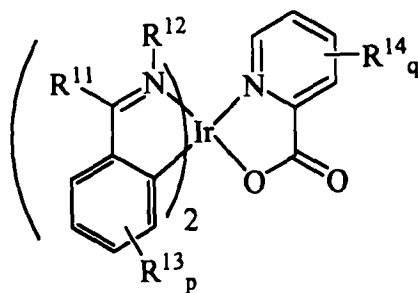
R^3 是 H 或 CH_3 ;

R^4 和 R^5 独立地是 H, CH_3 , 叔丁基, 三芳基甲硅烷基, 三烷基甲硅烷基, 二苯基氧化膦, 或二苯基硫化膦;

m 为 1-20; 和

n 为 1-20;

其中所述至少一种磷光性有机金属化合物是下式的化合物



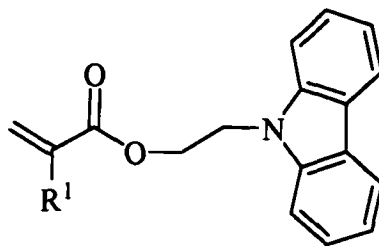
其中

R^{11} 和 R^{12} 结合在一起形成被取代的或者未被取代的单环或二环的杂芳族环;

R^{13} 和 R^{14} 独立各自地是卤素、硝基、羟基、氨基、烷基、芳基、芳基烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳基烷基;

p 和 q 独立地是 0, 或 1-4 的整数。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中聚合物包括源自至少一种下式单体的结构单元



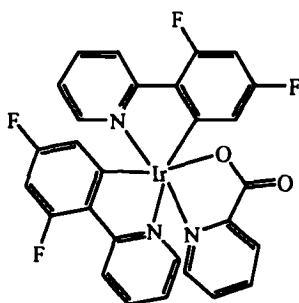
其中 R¹ 是 H 或 CH₃。

3. 权利要求 2 的组合物, 其中 R¹ 是 H。

4. 权利要求 2 的组合物, 其中 R¹ 是 CH₃。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中聚合物进一步包括源自丙烯酸, 丙烯酸的酯, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酸, 甲基丙烯酸的酯, 甲基丙烯酰胺或其组合的结构单元。

6. 权利要求 1 的组合物, 其中所述至少一种磷光性有机金属化合物是

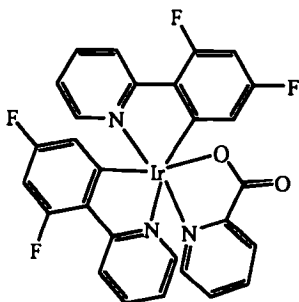


7. 权利要求 1 的组合物, 其中所述至少一种磷光性有机金属化合物是蓝色磷光性染料。

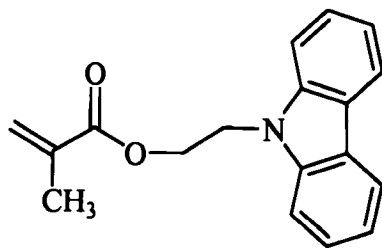
8. 权利要求 1 的组合物, 其中所述至少一种磷光性有机金属化合物是绿色磷光性染料。

9. 权利要求 1 的组合物, 其中所述至少一种磷光性有机金属化合物是红色磷光性染料。

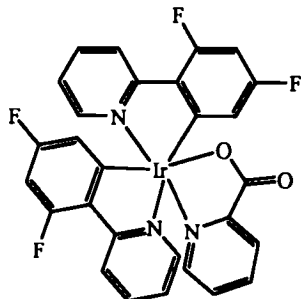
10. 根据权利要求 1 的组合物, 其中磷光性有机金属化合物是下式的化合物



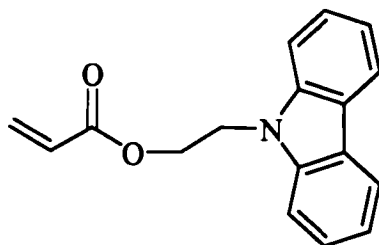
且聚合物包括源自下式单体的结构单元



11. 根据权利要求 1 的组合物, 其中磷光性有机金属化合物是下式的化合物



且聚合物包括源自下式单体的结构单元

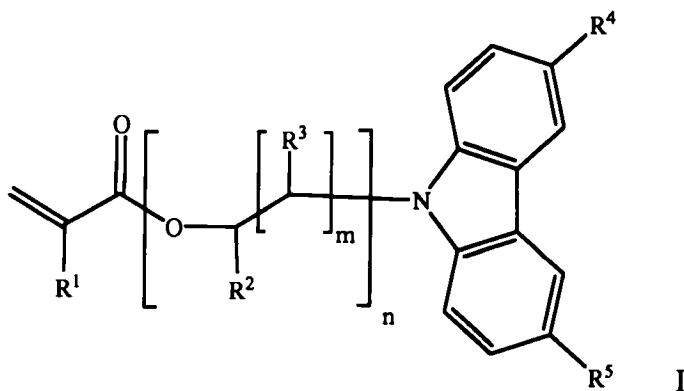


12. 一种有机发光器件, 其包括:

至少一电极;

至少一电荷注入层; 和

至少一光发射层, 其包括至少一种磷光性有机金属化合物和包括源自至少一种式 I 的
单体的结构单元的聚合物



其中

R^1 是 H 或 CH_3 ;

R^2 是 H 或 C_1-C_5 烷基;

R^3 是 H 或 CH_3 ;

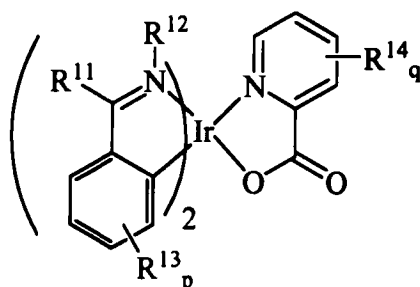
R^4 和 R^5 独立地是 H, CH_3 , 叔丁基, 三芳基甲硅烷基, 三烷基甲硅烷基, 二苯基氧化膦, 或

二苯基硫化磷；

m 为 1-20；和

n 为 1-20；

其中所述至少一种磷光性有机金属化合物是下式的化合物



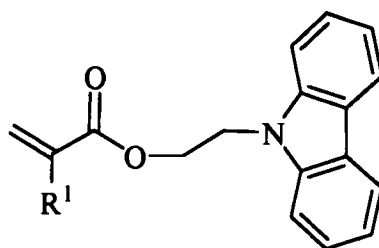
其中

R^{11} 和 R^{12} 结合在一起形成被取代的或者未被取代的单环或二环的杂芳族环；

R^{13} 和 R^{14} 独立各自地是卤素、硝基、羟基、氨基、烷基、芳基、芳基烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳基烷基；

p 和 q 独立地是 0, 或 1-4 的整数。

13. 权利要求 12 的器件, 其中聚合物包括源自至少一种下式单体的结构单元



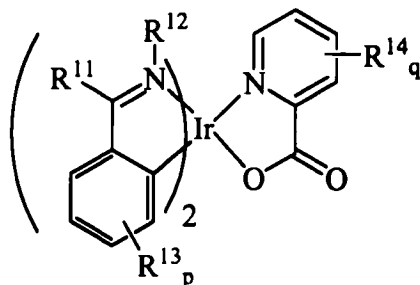
其中 R^1 是 H 或 CH_3 。

14. 权利要求 13 的器件, 其中 R^1 是 H。

15. 权利要求 13 的器件, 其中 R^1 是 CH_3 。

16. 权利要求 12 的器件, 其中聚合物进一步包括源自丙烯酸, 丙烯酸的酯, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酸, 甲基丙烯酸的酯, 甲基丙烯酰胺, 乙烯基芳族单体, 取代的乙烯单体或其组合的结构单元。

17. 权利要求 12 的器件, 其中所述至少一种磷光性有机金属化合物是下式的化合物

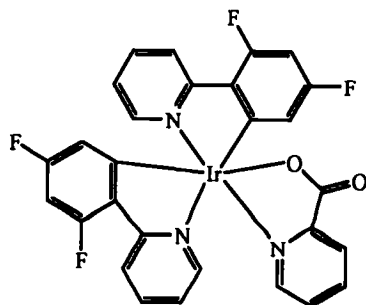


其中 R^{11} 和 R^{12} 结合在一起形成被取代的或者未被取代的单环或二环的杂芳族环；

R^{13} 和 R^{14} 独立各自地是卤素、硝基、羟基、氨基、烷基、芳基、芳基烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳基烷基；

p 和 q 独立地是 0, 或 1-4 的整数。

18. 权利要求 12 的器件,其中所述至少一种磷光性有机金属化合物是

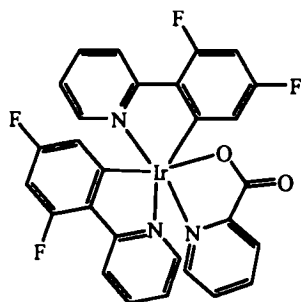


19. 权利要求 12 的器件,其中所述至少一种磷光性有机金属化合物是蓝色磷光性染料。

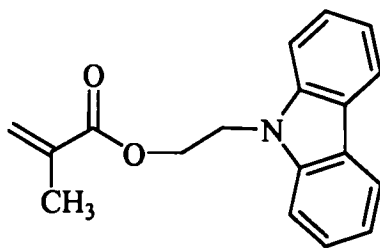
20. 权利要求 12 的器件,其中所述至少一种磷光性有机金属化合物是绿色磷光性染料。

21. 权利要求 12 的器件,其中所述至少一种磷光性有机金属化合物是红色磷光性染料。

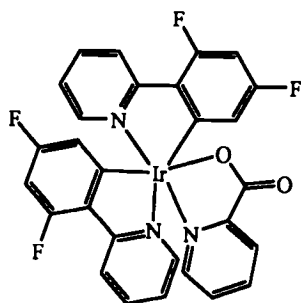
22. 根据权利要求 12 的有机发光器件,其中磷光性有机金属化合物是下式的化合物



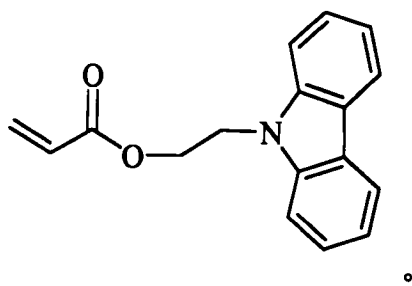
且聚合物包括源自下式单体的结构单元



23. 根据权利要求 12 的有机发光器件,其中磷光性有机金属化合物是下式的化合物



且聚合物包括源自下式单体的结构单元



聚咔唑基（甲基）丙烯酸酯光发射组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请与如下美国专利申请有关,其题目为“聚咔唑基（甲基）丙烯酸酯发光组合物 (Polycarbazolyl (Meth) Acrylate Light MissiveCompositions)”,与此以律师文件编号 206738-2 同时提交,其全部内容引入本文作为参考。

[0003] 背景

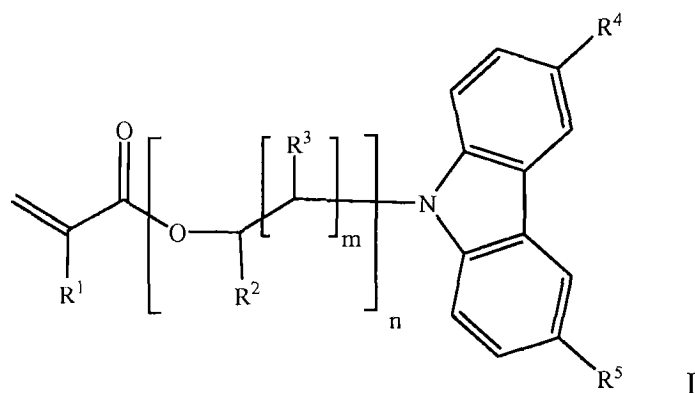
[0004] 有机发光器件 (OLEDs),其利用当受到偏压时发光的薄膜材料,被预计成为愈加流行形式的平板显示技术。这是因为 OLEDs 具有多种应用潜力,包括手机、个人数字助理 (PDAs)、计算机显示器、车辆中的信息显示器、电视监视器、以及用于普通照明的光源。由于其明亮的颜色、宽视角、与全动视频的相容性、宽的温度范围、细的且适合的形状系数、小功率需求和低成本制造方法的可能, OLEDs 被视为阴极射线管 (CRTs) 和液晶显示器 (LCDs) 的未来替代技术。由于其高发光效率, OLEDs 被视为具有代替白炽灯以及也许甚至荧光灯 (对于某些类型的应用) 的可能。

[0005] 一种获得全彩色 OLEDs 的方法包括从宿主到发射客体分子的能量转移。为实现这一点,宿主的三重能态必须高于客体分子。咔唑衍生物已经显示出有希望在含金属的发射客体分子的存在下作为宿主分子良好地工作。在这一方面通常使用的是聚(乙烯基咔唑) (PVK)。但是,由于 PVK 的三重能域为约 2.5eV,其不是理想的宿主候选物。双(4,6-二氟苯基吡啶-N, C²-皮考琳)铱 (III) (FIrpic) 是蓝色磷光性染料,其当用于 OLEDs 时,显示出高量子效率。FIrpic 的三重能域是 2.7eV,其大于 PVK 的三重能域,导致器件中的降低的量子效率。因此,在本领域中需要开发具有高三重能域的聚合物的 OLEDs,同时仍保持分子作为红色、绿色和蓝色发射络合物宿主的可能。

发明内容

[0006] 在一个实施方案中,本发明涉及这样的组合物,其包括至少一种磷光性有机金属化合物和包括源自至少一种式 I 的单体的结构单元的聚合物

[0007]



[0008] 其中 R¹ 是 H 或 CH₃; R² 是 H 或 C₁-C₅ 烷基; R³ 是 H 或 CH₃; R⁴ 和 R⁵ 独立地是 H, CH₃, 叔丁基, 三芳基甲硅烷基, 三烷基甲硅烷基, 二苯基氧化膦, 或二苯基硫化膦; m 为约 1- 约 20; 和 n 为约 1- 约 20。

[0009] 在另一方面中,本发明涉及有机发光器件,其包括至少一电极、至少一电荷注入层、至少一光发射层,后者包括至少一种磷光性有机金属化合物和包括源自至少一种式 I 的单体的结构单元的聚合物。

附图说明

[0010] 当参考附图阅读以下详细说明时,本发明的这些及其他特征、方面和优点将变得更好理解,其中在全部附图中相似特征表示相似部件,其中:

[0011] 图 1 显示了聚(甲基丙烯酸 2-(9-呋唑基)-乙酯)(虚线)和 FIrrpic(1wt%)(实线),分散在聚苯乙烯(PS)中,的磷光性光谱。

[0012] 图 2 显示了样品 1(实线)聚(甲基丙烯酸 2-(9-呋唑基)-乙酯)相对于样品 3(虚线)(其是 PS-对照)的时间分辨的 PL 曲线。

[0013] 图 3 显示了样品 2(实线)(其是聚(丙烯酸 2-(9-呋唑基)-乙酯))相对于样品 3(虚线)(其是 PS-对照)的时间分辨的 PL 曲线。

[0014] 图 4 显示了含 PVK 的对比样品(实线)相对于含 PS 的对照物(虚线)的时间分辨的 PL 曲线。

[0015] 图 5 显示了分别具有 PVK(实线)和聚(甲基丙烯酸 2-(9-呋唑基)-乙酯)(虚线)作为宿主的蓝色磷光性 OLEDs 的电致发光光谱。

[0016] 图 6 显示了分别具有 PVK(菱形)和聚(甲基丙烯酸 2-(9-呋唑基)-乙酯)(三角形)作为宿主的蓝色磷光性 OLEDs 的效率-亮度。

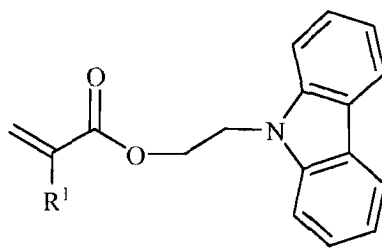
[0017] 详细说明

[0018] 用于本发明的组合物和器件中的聚合物包括源自式 I 的单体结构单元,其是具有悬垂的(pendant)呋唑基基团的甲基丙烯酸酯单体。在一些情况中,呋唑单元的 3、6 位置可能对氧化偶合反应敏感,并且可能有利的是保护这些位置中的一个或多个。因此,在一些实施方案中, R^4 和 R^5 是叔丁基基团,而在其它实施方案中, R^4 和 R^5 是三烷基甲硅烷基和三芳基甲硅烷基,而在又一些其它实施方案中,它们是二苯基氧化膦或二苯基硫化膦。多种其它基团也可用于保护在 3、6 位置的呋唑,并且这些可能包括但不限于,甲基、乙基、甲氧基、甲苯基、甲基环己基和卤甲基。在其它实施方案中, R^4 和 R^5 是氢,呋唑单元在 3 和 6 位置是无保护的。

[0019] 通过遵循本领域中已知的合成程序,可以以高收率获得式 I 的单体。式 I 的单体是(甲基)丙烯酸的酯并且可以通过例如(甲基)丙烯酰氯和 N-(2-羟乙基)呋唑之间的酯化反应来合成。单体还是市售可得的,源自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI。本领域技术人员将认识到,取决于所使用的合成方法, n 和 m 值可以是具有特定值的整数,或者可以是一种分布并且以平均数来表示。

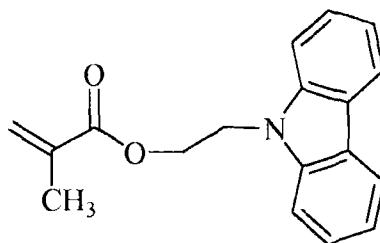
[0020] 在一种特别的方面中, n 和 m 值是 1, 并且单体具有下式

[0021]



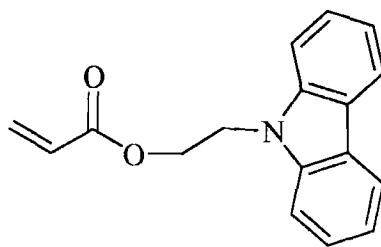
[0022] 其中 R^1 是 H 或 CH_3 。在一个特定的实施方案中, R^1 是 CH_3 , 并且单体是下式的甲基丙烯酸酯

[0023]



[0024] 在另一特别的实施方案中, R^1 是 H, 并且单体是下式的丙烯酸酯

[0025]



[0026] 单体甲基丙烯酸 2-(9-呋唑基)-乙酯、丙烯酸 2-(9-呋唑基)-乙酯, 和聚合物聚(丙烯酸 2-(9-呋唑基)-乙酯) 和聚(甲基丙烯酸 2-(9-呋唑基)-乙酯) 也是市售可得, 来自各种源头, 例如 Aldrich Chemicals Company, Milwaukee, WI。

[0027] 在一些实施方案中, 对本发明有用的聚合物是均聚物。在其它实施方案中, 聚合物是共聚物并且还包括源自如下的结构单元: (甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酸的酯、(甲基) 丙烯酰胺、乙烯基芳族单体、取代的乙烯单体和其组合。共聚物可以是嵌段共聚物、无规共聚物、交替共聚物或接枝共聚物。不同种类的共聚物可以通过合适选择单体、反应条件如引发剂、温度和 / 或溶剂而获得。

[0028] 对本发明有用的聚合物可以通过受引发剂影响的单体的聚合来制备, 所述引发剂包括自由基引发剂、阳离子引发剂、阴离子引发剂等。聚合可以在本体状态中、使用合适的溶剂在溶液中、或者在合适的悬浮或乳化状态中进行。在一个特定的实施方案中, 使用自由基引发剂如偶氮二异丁腈在非极性溶剂如苯或甲苯中进行聚合。

[0029] 聚合(甲基)丙烯酸酯单体的方法在本领域中是众所周知的。在某些实施方案中, 在约 -78°C 至约 100°C 的温度可以进行聚合反应。聚合也可在大气压力、亚大气压力或超大气压力下进行。聚合反应进行为获得合适的分子量的聚合物所需要的时间。聚合物的分子量通过任何本领域技术人员已知的技术来测定, 并且包括粘度测量、光散射、渗透压测定法等。聚合物的分子量一般地表示为数均分子量 M_n , 或者重均分子量 M_w 。特别有用的测定平均分子量的技术是凝胶渗透色谱法 (GPC), 其中由其获得数均和重均分子量两者。在一些实

施方案中,令人期望的是聚合物的 M_w 足够高以便允许成膜,一般地大于约 5,000 克 / 摩尔 (g/mol) 是令人期望的,在其它实施方案中,聚合物的 M_w 大于 30,000g/mol 是令人期望的,而在其它实施方案中,聚合物的 M_w 大于 70,000g/mol 是令人期望的。使用聚苯乙烯作为标准物来测定 M_w 。

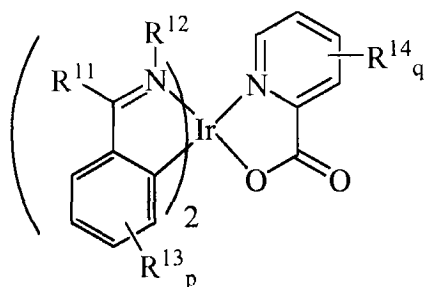
[0030] 用于本发明的组合物和器件中的磷光性有机金属化合物是式 L_2MZ , 其中 L 和 Z 独立地是二齿配位体; M 是 Ga, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi, Eu, Tb, La, Po, 或其组合。

[0031] 在一个实施方案中, M 是铱, 磷光性有机金属化合物是有机铱组合物。

[0032] 在一些实施方案中, L 是环金属化的配位体。在一些特定的实施方案中, L 和 Z 独立地源自苯基吡啶、甲基苯基吡啶、苯并噻吩基吡啶、苯基异喹啉、二苯并喹喔啉 (dibenzoquinoxaline)、茚基吡啶、酮基吡咯、皮考啉酸酯、乙酰丙酮化物六氟乙酰丙酮化物、亚水杨基、8-羟基喹啉酸酯; 氨基酸、水杨醛、亚氨基丙酮酸酯、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、苯基亚胺、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。

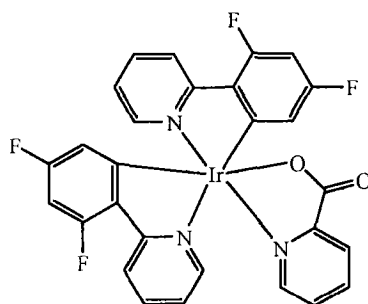
[0033] 在一些实施方案中, 至少一种磷光性有机金属化合物是下式的化合物

[0034]



[0035] 其中 R^{11} 和 R^{12} 结合在一起形成被取代的或者未被取代的单环或二环的杂芳族环; R^{13} 和 R^{14} 各自独立地是卤素、硝基、羟基、氨基、烷基、芳基、芳基烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳基烷基; p 和 q 独立地是 0, 或 1-4 数整。在特别的实施方案中, L 源自于苯基吡啶和 / 或 Z 源自于皮考啉酸酯。在一个特定的实施方案中, M 是铱, L 源自于 2-(4,6-二氟苯基) 吡啶, Z 源自于皮考啉酸, 和磷光性有机金属化合物具有下式:

[0036]



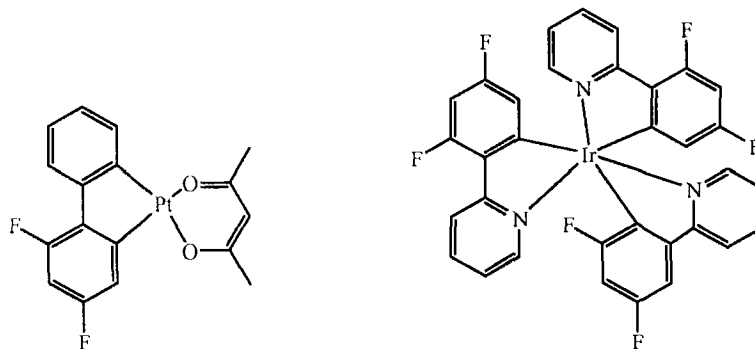
[0037] 这种有机铱化合物 (FIrpic) 是已知的蓝色磷光性染料。这种有机铱组合物是市售可得的, 来自各种源头, 例如 American Dye Sources, Quebec, Canada。或者, 其可以通过

如下方式合成,首先使环金属化配位体 2-(4,6-二氟苯基)吡啶与氯化铱(III)在合适的反应条件下反应而得到氯化物-桥接的环金属化的铱二聚物中间体,随后使中间体与皮考啉酸在合适的反应条件下反应而得到有机铱组合物。

[0038] 在一些其它实施方案中,磷光性染料可以是红色磷光性染料,绿色磷光性染料,蓝色磷光性染料或其组合。

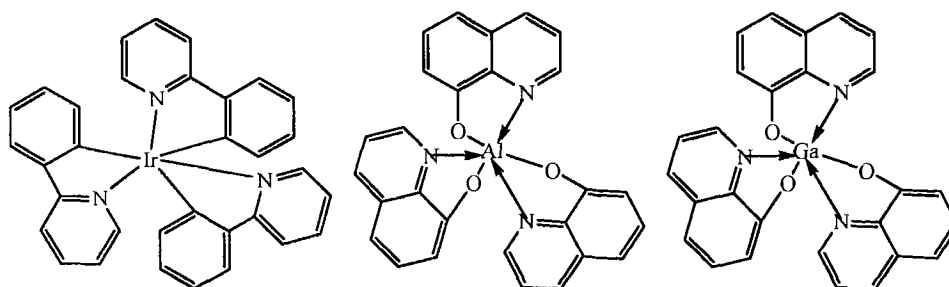
[0039] 示范性的蓝色磷光性染料包括但不限于

[0040]

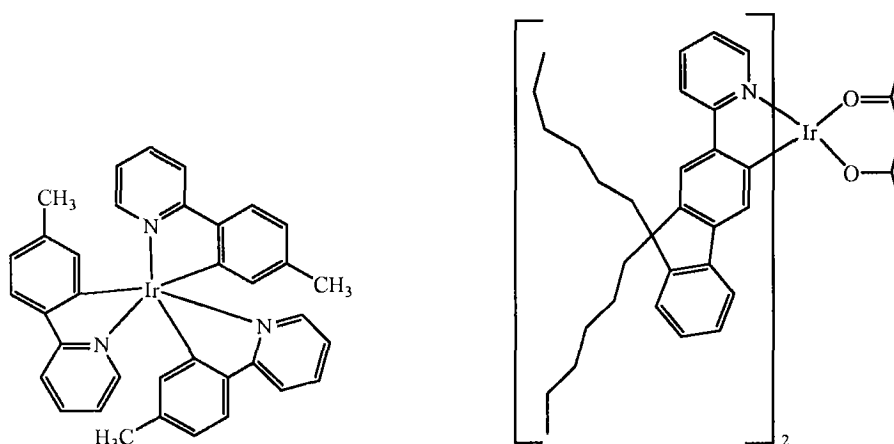


[0041] 示范性的绿色磷光性染料包括但不限于

[0042]

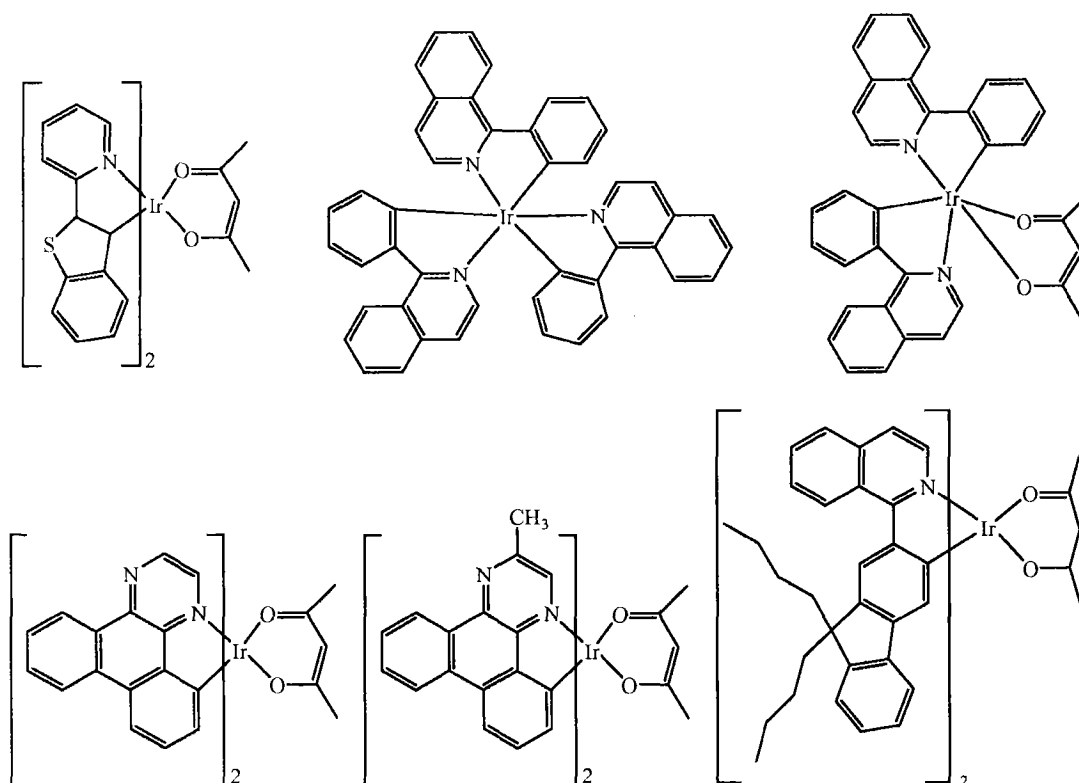


[0043]



[0044] 示范性的红色磷光性染料包括但不限于

[0045]



[0046] 如这里所述的磷光性有机金属化合物可以通过如前所述的标准技术或者通过本领域已知的其它技术来合成。或者,本发明的磷光性有机金属化合物可以由商品化来源获得,例如 American DyeSources, Quebec, Canada。

[0047] 在一个实施方案中,至少一种磷光性有机金属化合物的含量为约 0.01mol% - 约 25mol%,相对于源自式 I 的单体的结构单元摩尔数。在另一实施方案中,至少一种磷光性有机金属化合物的含量为约 0.1mol% - 约 10mol%。或者,有机金属化合物的量可以表示为聚合物的总重量的 wt%;在此情况下,有机金属化合物的量为约 0.1wt% - 约 40wt%。

[0048] 在另一方面中,本发明涉及包括源自式 I 的单体和式 L'_2MZ' 的可聚合的磷光性有机金属化合物的结构单元的聚合物,其中 L' 和 Z' 独立地是二齿配位体; L' 和 Z' 中的至少一个包括至少一种选自 C_{2-20} 链烯基, C_{2-20} 炔基, C_{2-20} 取代的链烯基, C_{2-20} 取代的炔基, C_{2-20} 链烯氧基, C_{2-20} 炔氧基, 苯乙烯基, 丙烯酰基, 和甲基丙烯酰基的取代基;和 M 是 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。

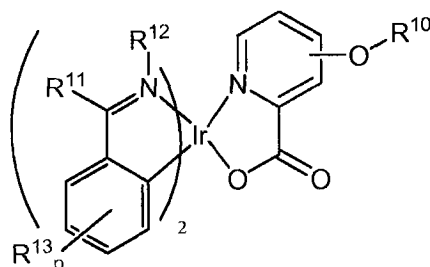
[0049] 在一些实施方案中, M 是 Tc、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt 或其组合。在其它实施方案中, M 是 Ru、Pd、Os、Ir、Pt 或其组合。在一个特定的实施方案中, M 是 Ir, 可聚合的磷光性有机金属化合物是有机铱组合物。

[0050] 在一个实施方案中, L' 是环金属化的配位体。在一些实施方案中, L' 和 Z' 独立地源自苯基吡啶、甲基苯基吡啶、苯并噻吩基吡啶、苯基异喹啉、二苯并喹啉(dibenzoquinoxaline)、茚基吡啶、酮基吡咯、皮考啉酸酯、乙酰丙酮化物、六氟乙酰丙酮化物、亚水杨基、8-羟基喹啉酸酯;氨基酸、水杨醛、亚氨基丙酮酸酯、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、苯基亚胺、乙烯基吡啶、吡啶基萘、吡啶基吡咯、吡

啉基咪唑、苯基咪唑、其衍生物或其组合。在一些其它的特定实施方案中，L' 源自于 1- 苯基异喹啉、2- 苯基吡啶、其衍生物或其组合。

[0051] 在一些特定的实施方案，可聚合的有机金属化合物是下式的化合物

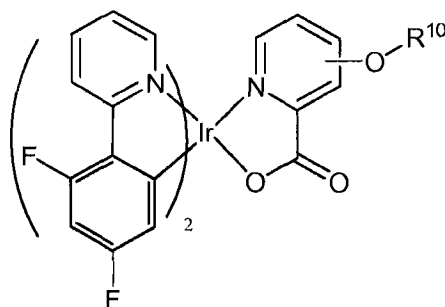
[0052]



[0053] 其中 R^{10} 是 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{2-20} 取代的链烯基、 C_{2-20} 取代的炔基、 C_{2-20} 炔氧基、苯乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基或其组合； R^{11} 和 R^{12} 结合在一起形成被取代的或者未被取代的单环或二环的杂芳族环； R^{13} 独立各自地是卤素、硝基、羟基、氨基、烷基、芳基、芳基烷基、烷氧基、取代的烷氧基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳基烷基；和 p 是 0，或是 1-4 整数。基团 R^{10} 是有机金属化合物上的可聚合的基团，并且在一个实施方案中是苯乙烯基，在另一实施方案中，甲基丙烯酰基，以及在又一个实施方案中，丙烯酰基。

[0054] 在特别的实施方案中，L' 源自于苯基吡啶，和 / 或 Z' 源自于皮考啉酸酯，并且包括至少一种选自如下的取代基： C_{2-20} 链烯基， C_{2-20} 炔基， C_{2-20} 取代的链烯基， C_{2-20} 取代的炔基， C_{2-20} 链烯氧基， C_{2-20} 炔氧基，苯乙烯基，丙烯酰基，和甲基丙烯酰基。在一个特定的实施方案中，M 是铱，L 源自于 2-(4,6-二氟苯基)吡啶，和 Z 源自于羟基皮考啉酸，和可聚合的磷光性有机金属化合物具有下式的通式化合物：

[0055]



[0056] 其中 R^{10} 是 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{2-20} 取代的链烯基、 C_{2-20} 取代的炔基、 C_{2-20} 炔氧基、苯乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基或其组合。

[0057] 本发明的可聚合的磷光性有机金属化合物可以在多步方法中制备。因此，在一个实施方案中，第一中间体可以通过在溶剂如含水 2- 甲氧基乙醇的存在下，加热配位体前体如 2-(4,6-二氟苯基)吡啶和金属卤化物如 $IrCl_3$ 而得到氯化物-桥接的环金属化的铱二聚物中间体（例如 $\{(Fppy)_2Ir(\mu-Cl)\}_2$ ）来制备。氯化物-桥接的环金属化的铱二聚物中间体可以与官能化辅助的配位体如 4- 羟基皮考啉酸在碱存在下反应而得到相应的官能化有机铱络合物。随后，有机铱络合物与合适的有机反应物（其包括乙烯基基团和官能团，其可以与官能化的有机铱络合物反应）反应，而得到可聚合的磷光性有机金属化合物。本文中所述的中间体中的一些也可是商品化源头可得的，如 Aldrich Chemicals Company, Milwaukee, WI 或 American Dye Sources, Quebec, Canada。

[0058] 在一个实施方案中,至少一种可聚合的磷光性有机金属化合物的含量为约 0.1mol% - 约 25mol%,相对于具有式 I 的单体的总摩尔数。在另一实施方案中,至少一种可聚合的磷光性有机金属化合物的含量为约 1mol% - 约 10mol%,相对于具有式 I 的单体的总摩尔数的总摩尔数。

[0059] 在本发明中提供的组合物和聚合物可用于各种应用中,包括但不限于发光的电化电池 (light emitting electrochemical cells)、光电检测器 (photo detectors)、光导电池 (photo conductive cells)、光电开关 (photo switches)、显示器件 (display devices) 等。因此,在一个方面中,本发明提供一种发光 (器件),其包括至少一电极、至少一空穴注入层、至少一光发射层;其中光发射层包括这样的组合物,该组合物包括至少一种磷光性有机金属化合物和至少一种具有源自至少一种式 I 的单体的结构单元的聚合物。在另一方面中,本发明提供一种发光 (器件),其包括至少一电极、至少一空穴注入层、至少一光发射层;其中光发射层包括这样的组合物,该组合物包括至少一种具有源自至少一种式 I 的单体的结构单元和源自可聚合的磷光性有机金属化合物的结构单元的聚合物。

[0060] 本发明的组合物特别适合用于有机发光器件中的电活性层。在一个实施方案中,本发明提供了一种有机发光器件,其包括电活性层,该电活性层基本上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,其包括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,其包括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。

[0061] 有机发光器件一般地包括多层,其在最简单的情况中包括阳极层和相应的阴极层以及设置在所述阳极和所述阴极之间的有机电致发磷光层。当在电极两端施加偏压时,电子由阴极注入电致发磷光层,同时从阳极电子被从电致发光层中取出 (或者“空穴”被“注入”电致发光层)。随着空穴与电子在电致发磷光层中结合而形成单或三重激发子,出现光发射,随着单重激发子通过辐射衰减将能量传递到环境中,出现光发射。

[0062] 除阳极、阴极和发光材料之外,可能存在于有机发光器件中的其它组件包括空穴注入层、电子注入层和电子传输层。电子传输层不必与阴极接触,并且通常电子传输层不是有效的空穴传输器并且因此其用来阻断空穴向阴极的迁移。在包括电子传输层的有机发光器件的操作期间,存在于电子传输层中的大部分的电荷载体 (即空穴和电子) 是电子并且通过存在于电子传输层中的空穴和电子的重组,可以出现光发射。可能存在于有机发光器件中的另外的组分包括空穴传输层、空穴传输发射 (发射) 层和电子传输发射 (发射) 层。

[0063] 包括源自式 I 的单体的结构单元的聚合物具有三重能态,其可用于应用如有机发光器件 (OLEDs),因为它们可以产生效率很高的器件。进一步地,这些聚合物的三重能量可以是足够高的,其可以大于用于器件中的磷光性染料的那些,并且因此可以充当宿主分子。

[0064] 有机电致发光层是有机发光器件中的层,其当工作时包含较高 (significant) 浓度的电子和空穴并且提供了用于激发子形成和光发射的位点。空穴注入层是与阳极接触的层,其促进空穴从阳极注入 OLED 的内层;和电子注入层是与阴极接触的层,其促进电子从阴极注入 OLED;电子传输层是促进将电子从阴极传导到电荷重组位点的层。电子传输层不必与阴极接触,并且通常电子传输层不是有效的空穴传输器并且因此其用来阻断空穴向阴极的迁移。在包括电子传输层的有机发光器件的操作期间,存在于电子传输层中的大部分

的电荷载体（即空穴和电子）是电子并且通过存在于电子传输层中的空穴和电子的重组，可以出现光发射。空穴传输层是这样的层，其当 OLED 工作时促进将空穴从阳极传导到电荷重组位点并且其不必与阳极接触。空穴传输发射层是这样的层，其中当 OLED 工作时，促进将空穴传导到电荷重组位点，并且其中大部分的电荷载体是空穴，并且其中发射不仅通过与残余电子的重组而出现，而且通过在器件中将能量从电荷重组区转移到其它地方而出现。电子传输发射层是这样的层，其中当 OLED 工作时，促进将电子传导到电荷重组位点，并且其中大部分的电荷载体是电子，并且其中发射不仅通过与残余空穴的重组而出现，而且通过在器件中将能量从电荷重组区转移到其它地方而出现。

[0065] 适于用作阳极的材料包括本体电导率为至少约 100ohms/ 平方米的材料，如通过四点探针技术测量。氧化铟锡 (ITO) 往往用作阳极，因为其基本上对于光透射来说是透明的并且因此促进了从电活性的有机层发出的光的逃逸。可以用作阳极层的其它材料包括氧化锡、氧化铟、氧化锌、氧化铟锌、氧化锌铟锡、氧化铟和其混合物。

[0066] 适于用作阴极的材料包括零价金属，其可以将负电荷载体（电子）注入 OLED 的内层。适于用作阴极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、其合金和其混合物。合适的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。层状的非合金结构也可用于阴极中，如薄层的金属如钙，或金属氟化物如 LiF，覆盖以较厚的零价金属如铝或银层。特别地，阴极可由单个零价金属组成，特别地由铝金属组成。

[0067] 适用于空穴传输层的材料包括 1,1-双((2,4-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)联苯基)-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)苯甲醛二苯基脒、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-双(9H-吡啶-9-基)环丁烷、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺、铜酞菁、聚乙烯吡啶、(苯基甲基)聚硅烷；聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)、聚苯胺、聚乙烯吡啶、三芳基二胺、四苯基二胺、芳族叔胺、脒衍生物、吡啶衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物、噁二唑衍生物（具有氨基）和聚噻吩，如美国专利 6,023,371 中公开的。

[0068] 适于用作电子传输层的材料包括聚(9,9-二辛基芴)、三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)、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、含喹啉的聚合物和氰基-PPV。

[0069] 定义

[0070] 在本发明的范围内，烷基意图包括直链、支链或环状烃结构及其组合，包括低级烷基和高级烷基。优选的烷基是 C₂₀ 或者以下的烷基。低级烷基是指 1-6 个碳原子、优选地 1-4 个碳原子的烷基，并且包括甲基、乙基、正丙基、异丙基和正、仲和叔丁基。高级烷基是指具有 7 个或更多个碳原子、优选地 7-20 个碳原子的烷基，并且包括正、仲和叔庚基、辛基和十二烷基。环烷基是烷基的子集并且包括 3-8 个碳原子的环烷基。环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基和降莰烷基(norbornyl)。链烯基和炔基是指其中两个或更多个氢原子

分别被双键或三键替代的烷基。

[0071] 芳基和杂芳基是指 5- 或 6- 元芳族或杂芳族的含 0-3 个选自氮、氧或硫的杂原子的环；二环的 9- 或 10- 元芳族或杂芳族的含 0-3 个选自氮、氧或硫的杂原子的环系统；或三环的 13- 或 14- 元芳族或杂芳族的含 0-3 个选自氮、氧或硫的杂原子的环系统。芳族的 6- 至 14- 元碳环包括，例如，苯、萘、茚满、萘满和芴；和 5- 至 10- 元芳族的杂环包括，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、喹喔啉、嘧啶、吡嗪、四唑和吡唑。

[0072] 芳基烷基是指附着于芳基环的烷基残基。实例是苄基和苯乙基。杂芳基烷基是指附着于杂芳基环的烷基残基。实例包括吡啶基甲基和嘧啶基乙基。烷基芳基是指具有一个或多个附着于其的烷基的芳基残基。实例是甲苯基和 2,4,6- 三甲苯基。

[0073] 烷氧基 (Alkoxy) 或烷氧基 (alkoxyl) 是指通过氧附着于母体结构的直链、支链、环状结构和其组合的 1-8 个碳原子的基团。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。低级烷氧基是指含 1-4 个碳的基团。

[0074] 酰基是指通过羰基官能度附着于母体结构的直链、支链、环状结构，饱和、不饱和的以及芳族和其组合的 1-8 个碳原子的基团。酰基残基中的一个或多个碳可以被氮、氧或硫代替，只要附着于母体的点保留在羰基处。实例包括乙酰基、苯甲酰基、丙酰基、异丁酰基、叔丁氧羰基和苄氧羰基。低级酰基是指含 1-4 个碳的基团。

[0075] 杂环是指其中 1-3 个碳被杂原子如氧、氮或硫代替的环烷基或芳基残基。属于本发明范围的杂环的实例包括吡咯烷，吡唑，吡咯，吡啶，咪唑，噻唑，异噻唑，四氢异噻唑，苯并呋喃，苯并二噁烷，苯并二噁茂（当作为取代基存在时，通常称为亚甲基二氧苯基），四唑，吗啉，噻唑，吡啶，哒嗪，嘧啶，噻吩，呋喃，噻唑，噻唑啉，异噻唑，二噁烷和四氢呋喃，三唑，苯并三唑和三嗪。

[0076] 取代的是指结构单元，包括但不限于，烷基，烷基芳基，芳基，芳基烷基和杂芳基，其中残基的至多三个 H 原子被替换为低级烷基，取代的烷基，芳基，取代的芳基，卤代烷基，烷氧基，羰基，羧基，羧烷氧基，羧酰胺基，酰氧基，脒基，硝基，卤素，羟基， $\text{OCH}(\text{COOH})_2$ ，氰基，伯氨基，仲氨基，酰胺基，烷基硫基，亚砷，砷，苯基，苄基，苯氧基，苄氧基，杂芳基，或杂芳氧基；所述苯基，苄基，苯氧基，苄氧基，杂芳基和杂芳氧基中的每一个任选地被 1-3 个选自如下的取代基取代：低级烷基，链烯基，炔基，卤素，羟基，卤代烷基，烷氧基，氰基，苯基，苄基，苄氧基，羧酰胺基，杂芳基，杂芳氧基，硝基或 $-\text{NRR}$ （其中 R 独立地是 H，低级烷基或环烷基，和 $-\text{RR}$ 可以与氮稠合而形成环状环）。

[0077] 卤代烷基是指烷基残基，其中一个或多个 H 原子被替换为卤素原子；术语卤代烷基包括全卤代烷基。属于本发明范围的卤代烷基的实例包括 CH_2F ， CHF_2 和 CF_3 。

[0078] 甲硅烷基是指其中 1-3 个碳被四价硅代替并且其通过硅原子附着到母体结构的烷基残基。甲硅烷氧基是指这样的烷氧基残基，其中两个碳被替换为由烷基残基、芳基残基或环烷基残基封端的四价硅，并且其通过氧原子附着到母体结构。

[0079] 二齿配位体是能够通过两个位点结合到金属的配位体。同样地，三齿配位体是能够通过三个位点结合到金属的配位体。环金属化的配位体是指通过碳-金属单键和一或两个金属-杂原子键结合到金属原子，形成环状结构，的二齿或三齿配位体，其中杂原子可以是 N、S、P、As 或 O。

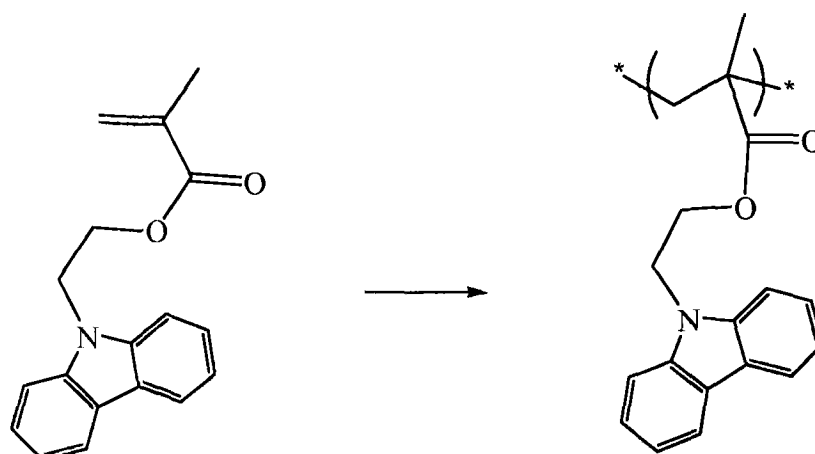
[0080] 本文中所述的任何数值包括以一个单位的若干增量从下限值至上限值的全部值，条件是在任何较小的值和任何较大的值之间间距至少 2 个单位。例如，如果说到组分的量或者方法变量的值，例如，温度、压力、时间等，是例如 1-90，优选地 20-80，更优选地 30-70，意图在本说明书中特意地枚举了值如 15-85, 22-68, 43-51, 30-32 等。对于小于 1 的值，一个单位被认为是 0.0001、0.001、0.01 或 0.1，视情况而定。这些仅仅是所特别预期的内容的实例并且在所枚举的最低值和最高值之间的数值的全部可能的组合被认为在本申请中以类似的方式特意地进行了陈述。

[0081] 实验

[0082] 总则：分子量数据是这样获得的，使用带有 UV/VIS 检测器的 Perkin-Elmer GPC 200 系列，Polymer Laboratories PLGel 5mm 柱，氯仿作为洗脱液，聚苯乙烯标准物作为刻度标准。NMR 谱是在 Bruker 400MHz 仪器上工作的。预涂布有氧化铟锡 (ITO) 的玻璃获自 Applied Films。聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS) 购自 H. C. Starck Co., GmbH, Leverkusen, 德国。甲基丙烯酸 2-(9-呋唑基)-乙酯和丙烯酸 2-(9-呋唑基)-乙酯获自 Aldrich Chemicals 公司，并且以所收到的形式使用。双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶-N, C2) 铱 (III) (FIrpic)，购自 American Dye Source, Inc, Quebec, Canada，用作电致发磷光 (electrophosphorescent) 染料。1,3-双[5-(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯 (OXD-7) 购自 H. W. Sands，其用作电子传输材料。聚乙烯呋唑 (PVK)，购自 Aldrich，用作对照宿主。

[0083] 实施例 1：合成聚(丙烯酸 2-(9-呋唑基)-乙酯)]

[0084]

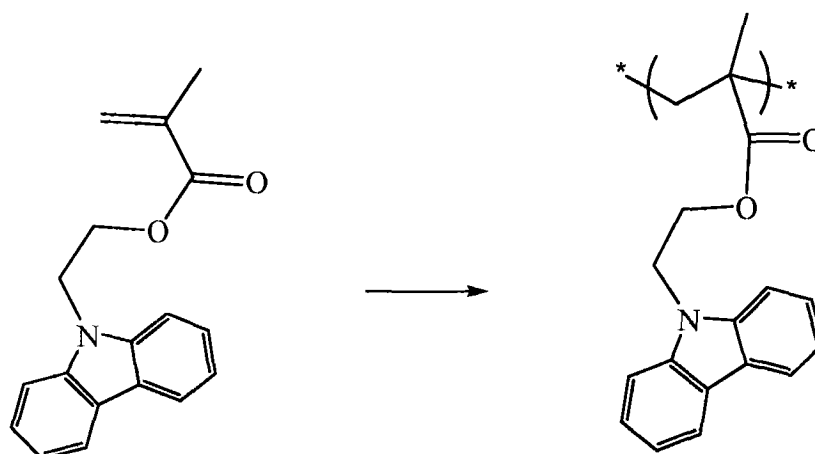


[0085] 方案 1. 甲基丙烯酸 2-(9-呋唑基)-乙酯的聚合

[0086] 在圆底烧瓶中，将甲基丙烯酸 2-(9-呋唑基)-乙酯 (2 克 (g)) 溶解在 4 毫升 (mL) 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中。向该溶液中，添加 20 微升 (μ l) 的偶氮二异丁腈 (AIBN)/NMP 溶液 (0.1g/ml)。通过冻融循环 (X3) 使烧瓶脱气并且在 65°C 使聚合进行过夜。然后，将反应混合物冷却至室温。随后，30ml 的二氯甲烷被添加到该反应混合物来稀释溶液。然后，在搅拌器中将这种混合物滴加到 300ml 的甲醇中，在此期间白色粉末从溶液中沉淀。沉淀的聚合物通过真空过滤进行收集。然后聚合物被再溶解在 40ml 的氯仿中并且从 300ml 的丙酮中再沉淀出来。再一次使用真空过滤收集聚合物并且然后真空干燥过夜。聚合物的 GPC 分析显示出其具有 141,500 的重均分子量 M_w , 2.12 的多分散指数 PDI。

[0087] 实施例 2:合成聚(丙烯酸 2-(9-咔唑基)-乙酯)

[0088]



[0089] 方案 2. 丙烯酸 2-(9-咔唑基)-2-乙酯的聚合

[0090] 向圆底烧瓶中,将丙烯酸 2-(9-咔唑基)-乙酯 (0.4g) 溶解在 2mL 的 NMP 中。向该溶液中,添加 5 μ L 的 AIBN/NMP 溶液 (0.1g/ml)。通过冻融循环 (X3) 使烧瓶脱气并且在 65°C 使聚合进行过夜。然后,将反应混合物冷却至室温。随后,3mL 的二氯甲烷被添加到该反应混合物来稀释溶液。然后,在搅拌器中将这种混合物滴加到 200mL 的甲醇中,从而聚合物以白色粉末形式沉淀,其然后通过真空过滤进行收集。所收集的聚合物被再溶解到 5mL 的氯仿中并且从 100mL 的甲醇中再次沉淀。然后使用真空过滤收集聚合物,其然后在室温下真空干燥过夜,得到 0.36g 的聚合物。聚合物的 GPC 分析显示出其具有 13,000 的 M_w , 1.5 的 PDI。DSC 分析表明聚合物具有 101°C 的玻璃化转变温度 T_g 。

[0091] 实施例 3

[0092] 获得磷光性光谱的一般程序

[0093] 使用装备有未冷却的 R928 红敏光电倍增管的 Perkin Elmer LS55 光谱荧光计获得磷光性光谱。典型的程序包括将聚合物样品放置在洁净的实验室研钵中并且在液氮中浸渍样品至少 2 分钟,然后测量,以便确保热平衡。然后,使样品受到光学激发。通过利用 LS55 的延缓收集特征获得发射光谱,其中以从初始 20 微秒 (μ s) 激发脉冲延缓的时间对检测进行选通。聚(甲基丙烯酸 2-(9-咔唑基)-乙酯)和 FIrpil (1wt%),分散在聚苯乙烯 (PS) 中,的磷光性光谱示于图 1 中。

[0094] 用于测定 FIrpil 的三重激态寿命的一般程序

[0095] 使用装备有冷却的 R928 光电倍增管的 Edinburgh CD920 光谱仪测量三重激态的寿命。典型的程序是在真空 4×10^{-5} 托下,将样品放置在真空瓶中。然后,在 394nm 使用脉冲二极管激光器 (脉冲宽度 55ps, 重复速率 10-40kHz, 1-50nJ/每脉冲) 对样品进行光学激发。在 470nm 下测量时间分辨的发射光谱。

[0096] 制备用于三重激态寿命测量的样品,如下:

[0097] 样品 1: 1wt% (wt%) (0.39mol%) FIrpil/聚(甲基丙烯酸 2-(9-咔唑基)-乙酯) (来自实施例 1) 的混合物是通过混合 0.010mL 的 1wt% FIrpil (10mg 的 FIrpil/1mL 四氢呋喃 (THF)) (0.1mg FIrpil, .0014mmol) 和 1.0mL 的 1wt% 聚甲基丙烯酸 (9-咔唑基)-乙酯 (0.01g 甲基丙烯酸 (9-咔唑基)-乙酯结构单元, 0.036mmol)/THF 而制备的。该溶液然后被旋转-涂布到预净化的石英基板上。

[0098] 样品 2:1wt% FIrpic/聚(丙烯酸 2-(9-咔唑基)-乙酯)(来自实施例 2)的混合物是通过混合 0.010ml 的 1wt% FIrpic(10mg 的 FIrpic/1ml THF)和 1.0ml 的 1wt%聚(丙烯酸 2-(9-咔唑基)-乙酯)/THF 而制备的。该溶液然后被旋转-涂布到预净化的石英基板上。

[0099] 样品 3:1wt% FIrpic/PS 的混合物是通过混合 0.010ml 的 1wt% FIrpic(10mg 的 FIrpic/1ml THF)和 1.0ml 的 1wt% PS/THF 而制备的。该溶液被旋转-涂布到预净化的石英基板上。

[0100] 样品 4:1wt% FIrpic/聚(乙烯基咔唑)(PVK)的混合物是通过混合 0.010ml 的 1wt% FIrpic(10mg 的 FIrpic/1ml THF)和 1.0ml 的 1wt% PVK/THF 而制备的。该溶液被旋转-涂布到预净化的石英基板上。

[0101] 从图 2-4 可以看出,当相对于隔离的 PS 基体分散在聚(甲基丙烯酸 2-(9-咔唑基)-乙酯)和聚(丙烯酸 2-(9-咔唑基)-乙酯)中时,磷光性染料(FIrpic)具有可比的三重衰退曲线(当量寿命)。数据与三重能量测量的结果一致,没有可测量的从染料 FIrpic 转移回到宿主材料的能量。注:从 FIrpic 转移回到 PVK 的能量由相对于 PS:FIrpic 混合物的 PVK:FIrpic 混合物的更快速的电致发光(PL)衰退而证实(图 4)。这些结果昭示聚(甲基丙烯酸 2-(9-咔唑基)-乙酯)和聚(丙烯酸 2-(9-咔唑基)-乙酯)两者都是作为 FIrpic 的宿主材料的极好选择。

[0102] 实施例 4:蓝色磷光性有机发光器件(OLEDs)

[0103] 制造了两个磷光性 OLEDs,一个用于对照,其具有 ITO/PEDOT:PSS/PVK:FIrpic:OXD-7/CsF/Al 的结构,另一个是示范性的器件,其中聚(甲基丙烯酸 2-(9-咔唑基)-乙酯)代替 PVK。聚(甲基丙烯酸 2-(9-咔唑基)-乙酯):FIrpic:OXD-7(100:10:30)的溶液是通过混合 1.0 毫升的 2.0wt%的聚(甲基丙烯酸 2-(9-咔唑基)-乙酯)/氯苯,0.20 毫升的 1.0wt%的 FIrpic/氯苯和 0.30 毫升的 2.0wt% OXD-7/氯苯而制备的。类似地,通过混合 PVK、FIrpic 和 OXD-7 溶液来制备 PVK:FIrpic:OXD-7 的溶液(100:10:30)。

[0104] OLEDs 制造如下:用作阳极基板的预图案化的 ITO 涂布玻璃使用 UV-臭氧清洗 10mins。然后通过旋转-涂布在 ITO 上沉积 60 纳米(nm)PEDOT:PSS 层并随后在空气中在 180℃烘焙 1 小时。然后将样品转移到填充有氩气的手套箱中(水分和氧气都小于 1ppm)。然后,在 PEDOT:PSS 层上旋转-涂布溶液并且在热板(预热至 80℃)上烘焙 10mins。接下来,CsF(4 纳米)/Al(130 纳米)双层阴极热蒸发到混合物层上。金属化后,该器件用 Norland 68 光学粘合剂(获自 Norlandproducts, Inc, Cranbury, NJ 08512, USA)密封的护罩玻璃封装。有效面积为约 0.2cm²。

[0105] OLEDs 发射相似的蓝光(图 5)。这样的 OLEDs 的性能示于表 6 中。能够看出具有聚(甲基丙烯酸 2-(9-咔唑基)-乙酯)作为宿主的示范性的器件显示出较高的效率,相对于具有 PVK 作为宿主的对照物来说。

[0106] 尽管仅仅本发明的某些特征已经在本文中进行了举例说明和描述,但是本领域技术人员将会想到许多改变和变化。因此,应当理解的是所附权利要求意图覆盖全部这些如属于本发明的真实精神的改变和变化。

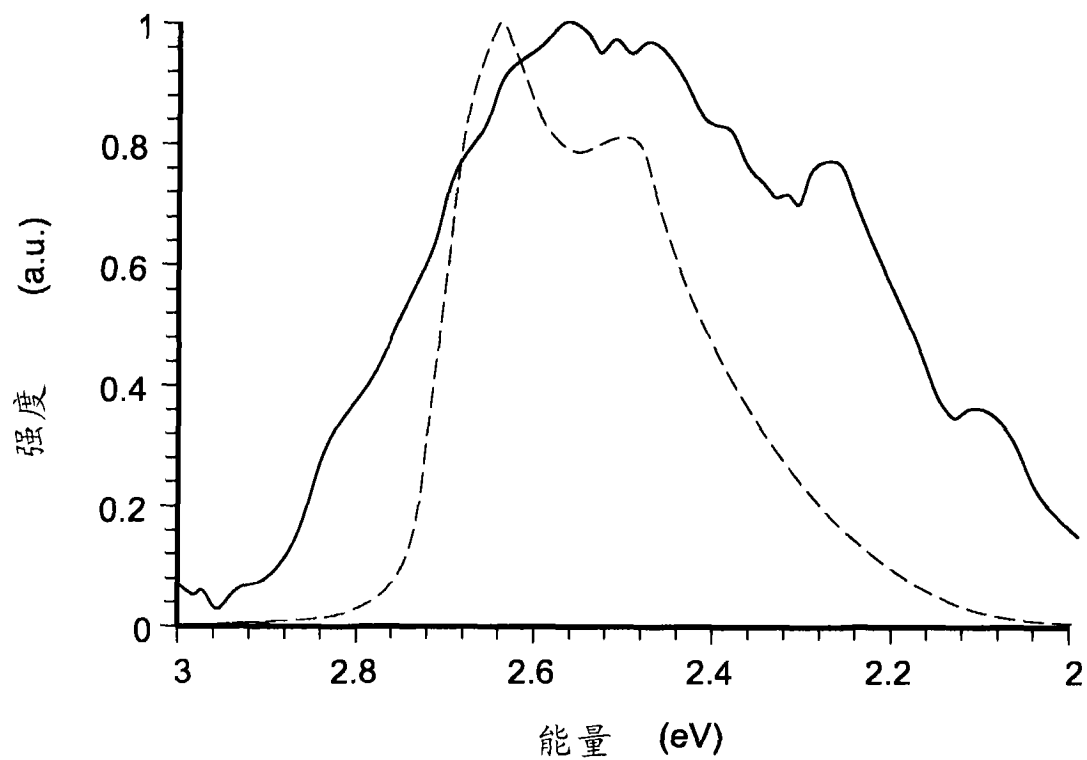


图 1

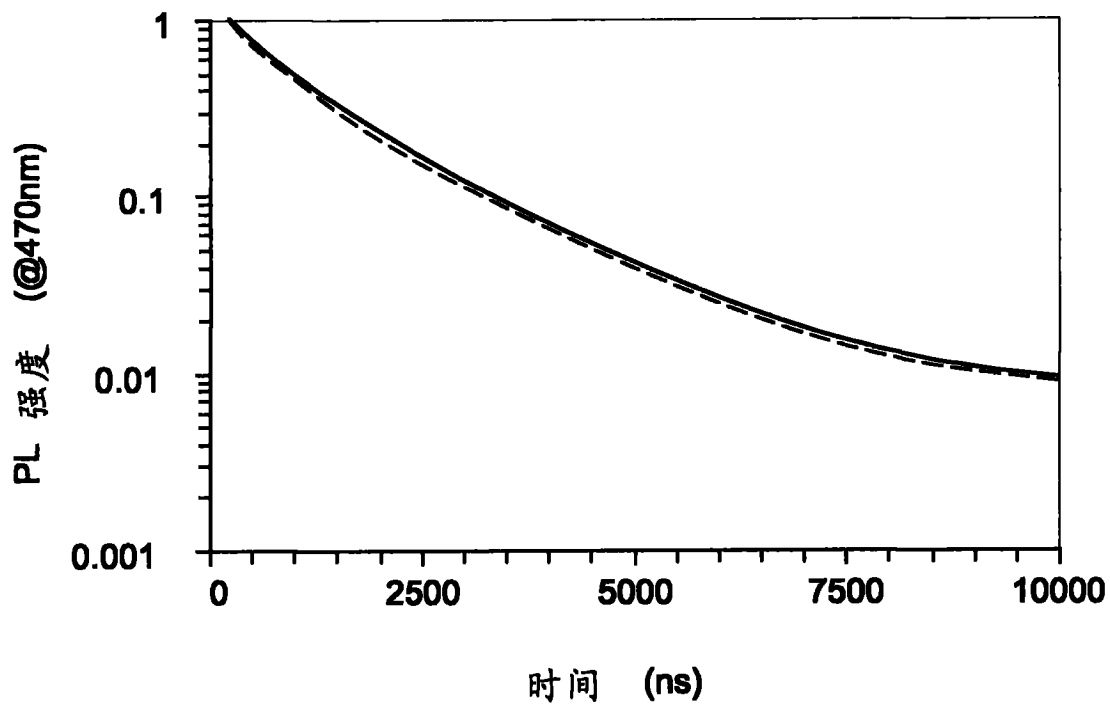


图 2

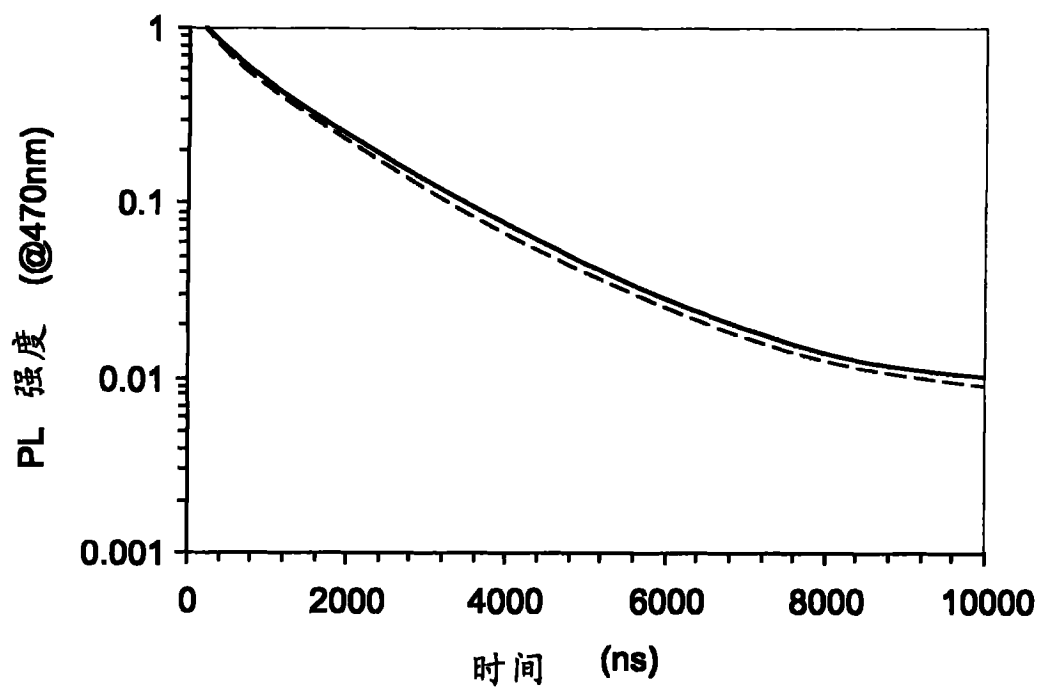


图 3

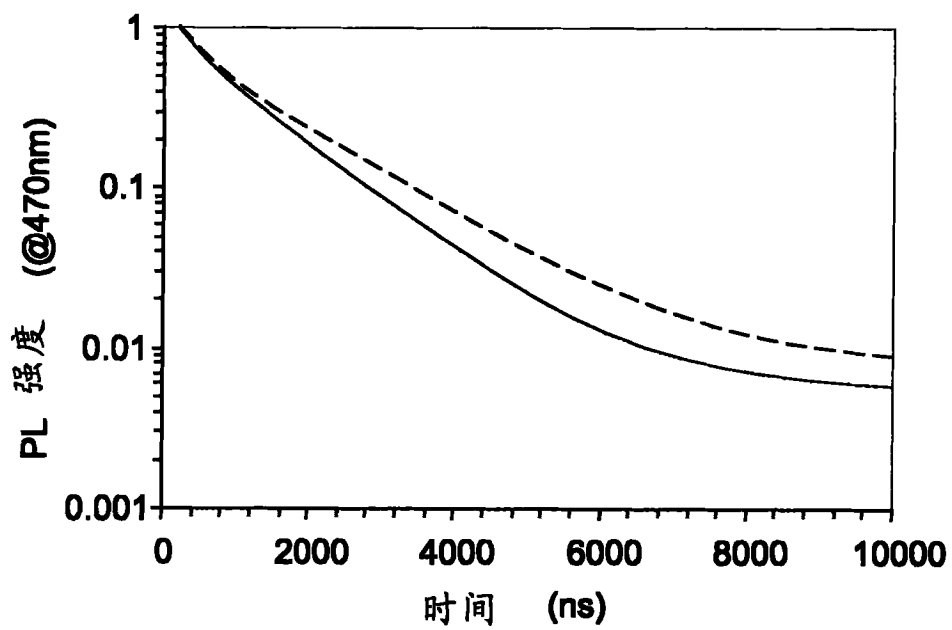


图 4

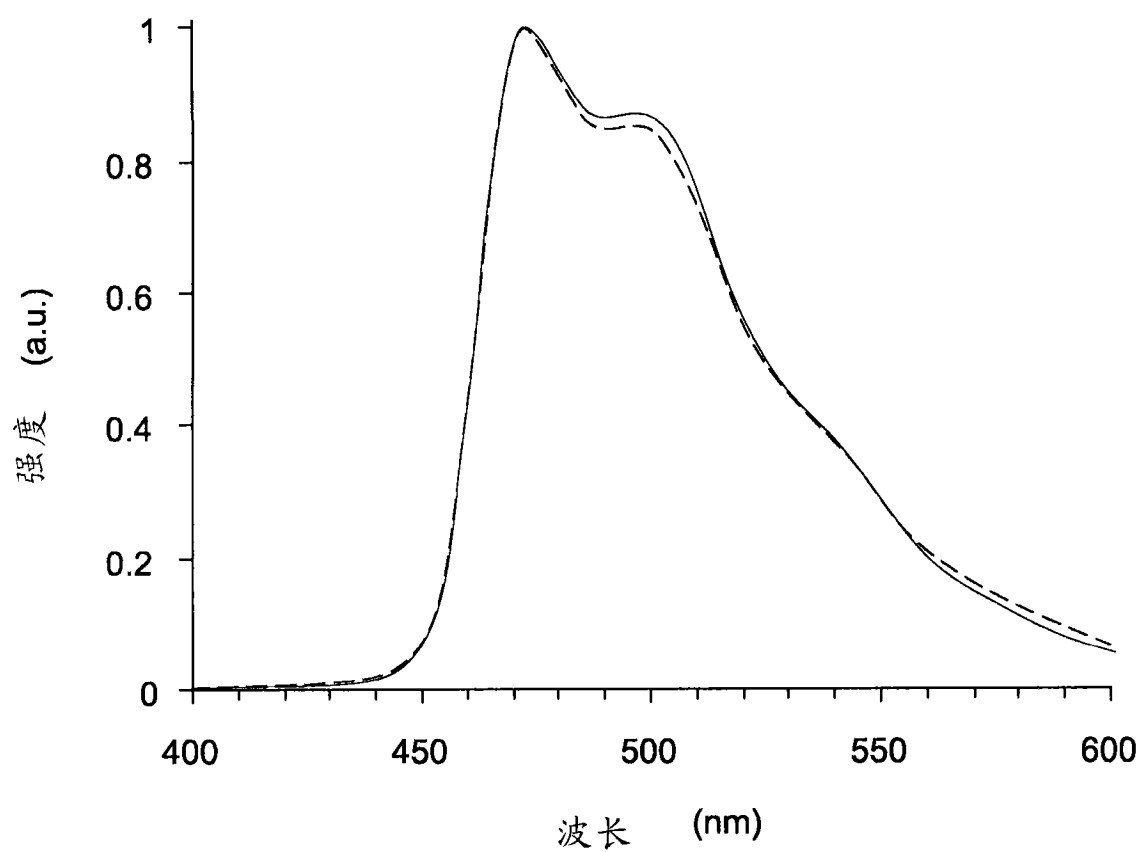


图 5

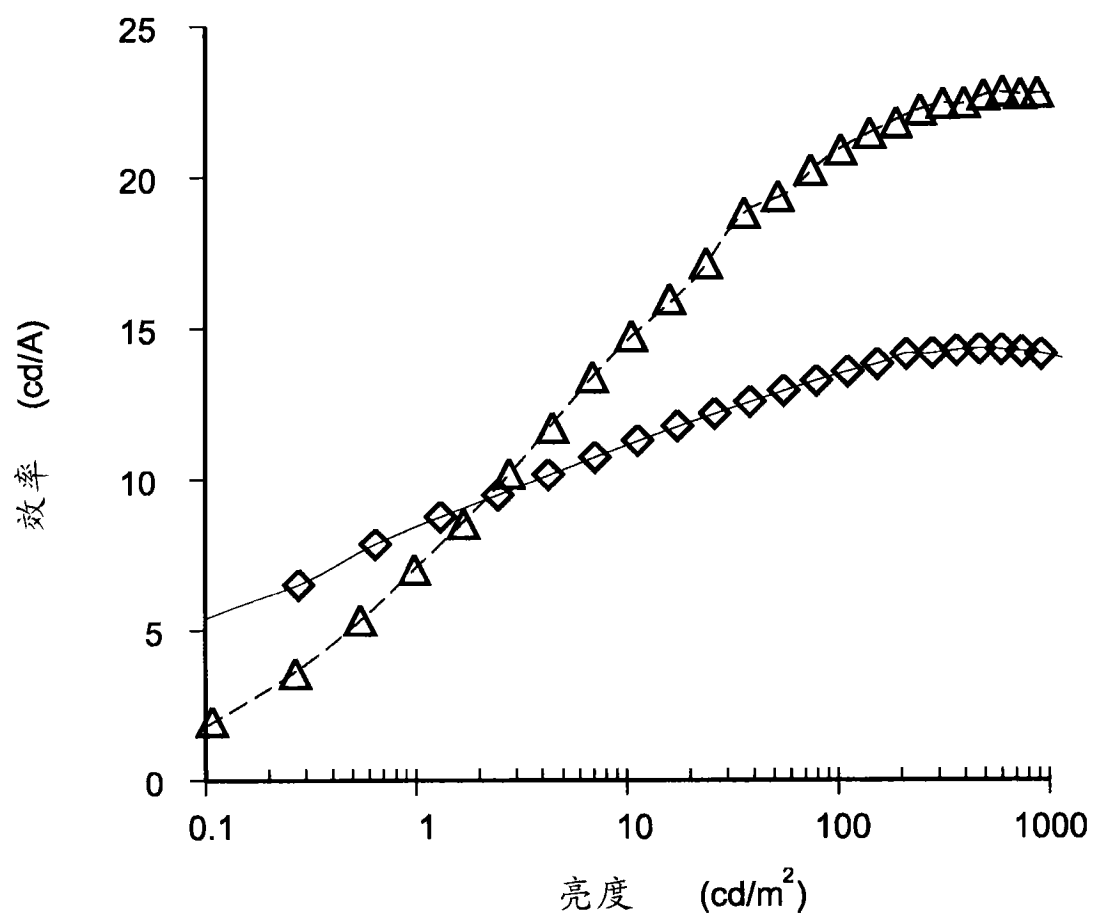


图 6