

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03818435.4

H01L 51/50 (2006.01)
C08G 61/02 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100353581C

[22] 申请日 2003.5.30 [21] 申请号 03818435.4

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 4 [33] DE [31] 10224617.3

[32] 2003. 3. 18 [33] DE [31] 10311767.9

[86] 国际申请 PCT/EP2003/005699 2003. 5. 30

[87] 国际公布 WO2003/102109 德 2003. 12. 11

[85] 进入国家阶段日期 2005. 1. 31

[73] 专利权人 H·C·施塔克股份有限公司

地址 德国戈斯拉

[72] 发明人 D·马西茨基 H·-W·霍伊尔

R·维尔曼 A·埃尔施纳

K·罗伊特尔 A·绍特

[56] 参考文献

W00196454A1 2001. 12. 20

EP1138746A1 2001. 10. 4

CN1554128A 2002. 6. 20

CN1547597A 2002. 8. 30

审查员 叶楠

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 李连涛

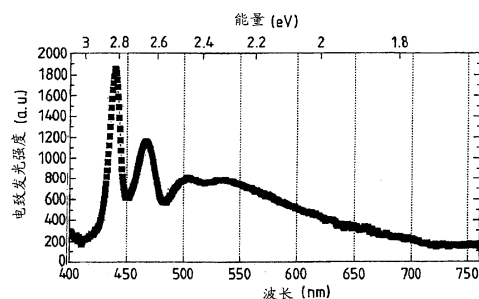
权利要求书 12 页 说明书 69 页 附图 2 页

[54] 发明名称

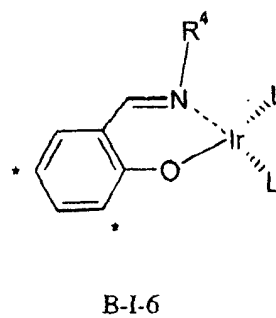
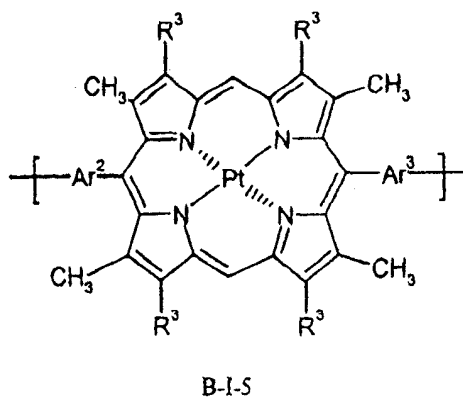
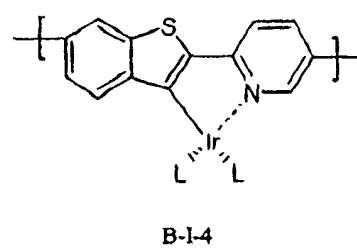
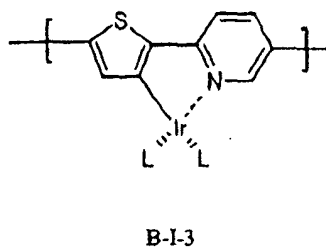
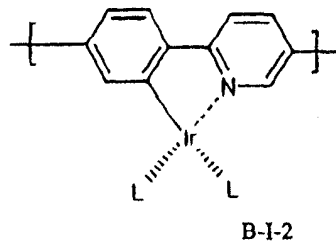
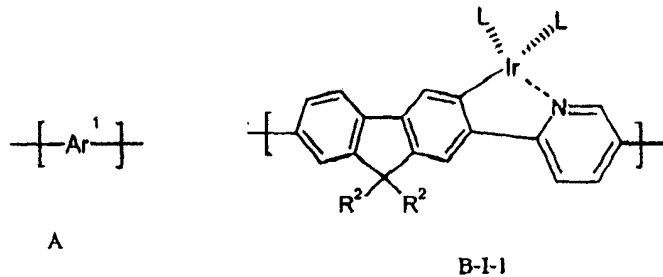
磷光和发光共轭聚合物及其在电致发光组件中的应用

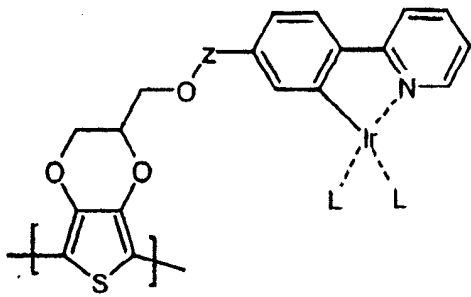
[57] 摘要

本发明涉及磷光或发光共轭聚合物，其发射以共价键合的金属配合物的磷光为基础，并任选地与聚合物链的荧光结合。本发明还涉及生产所述聚合物的方法和它们在电致发光组件中的用途。

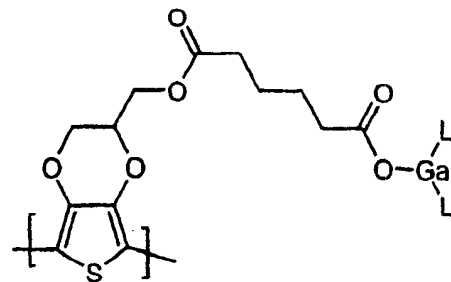


1. 磷光聚合物，特征在于它是共轭和中性的，并且含有至少一种以共价键连接的磷光金属配合物，且含有选自下列通式 A 和 B-I-1 到 B-I-6 或 A 和 B-II-1 到 B-II-4 中的重复单元或具有通式 C-1、C-2 或 C-3 或者 D-1、D-2 或 D-3 的结构：

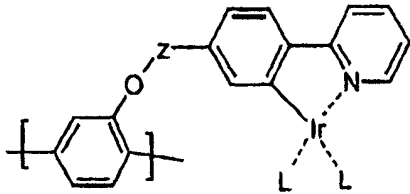




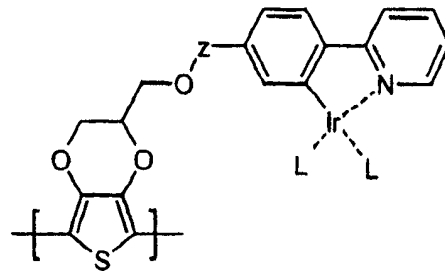
B-II-1



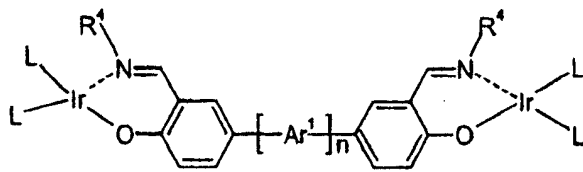
B-II-2



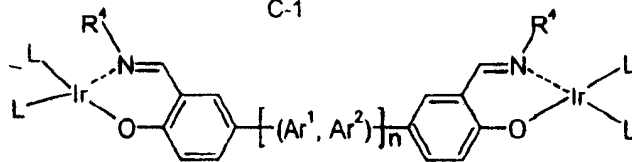
B-II-3



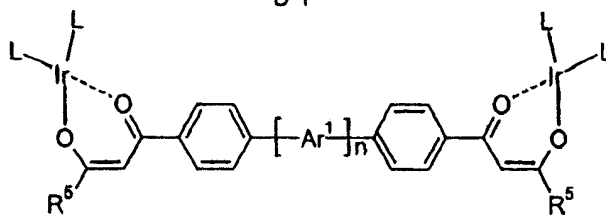
B-II-4



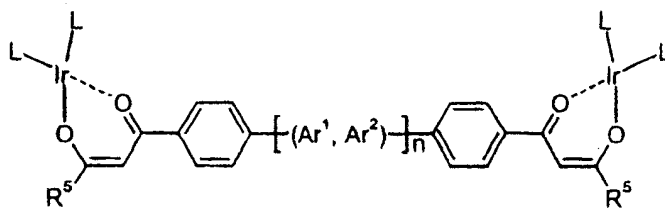
C-1



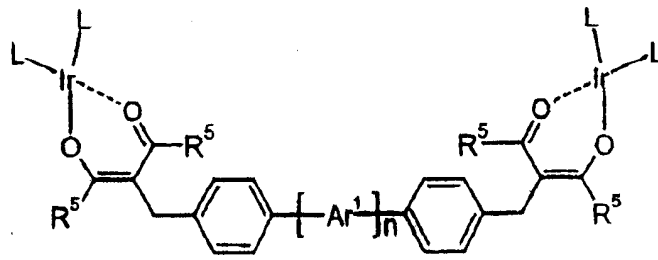
D-1



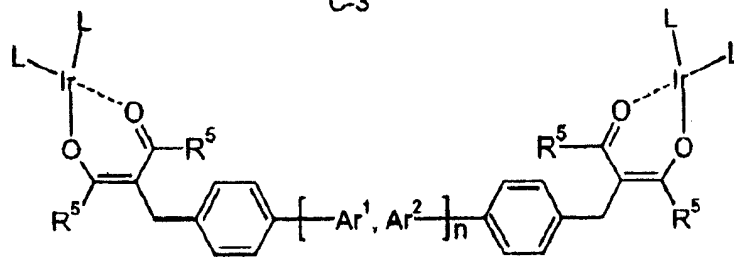
C-2



D-2



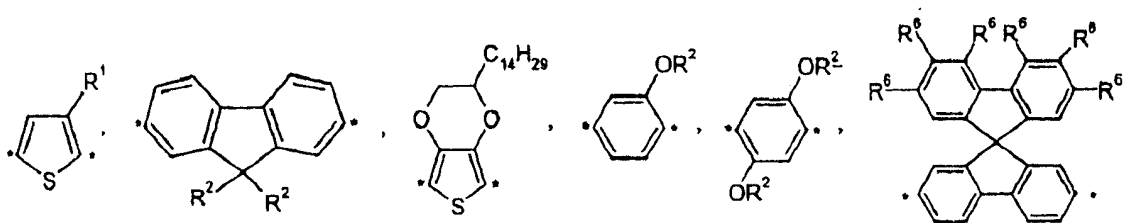
C-3



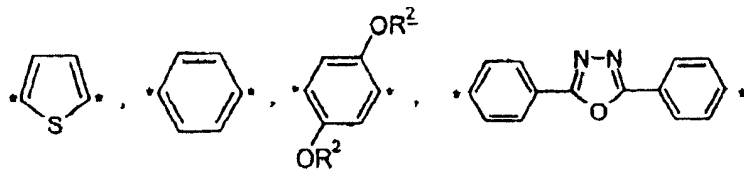
D-3

其中：

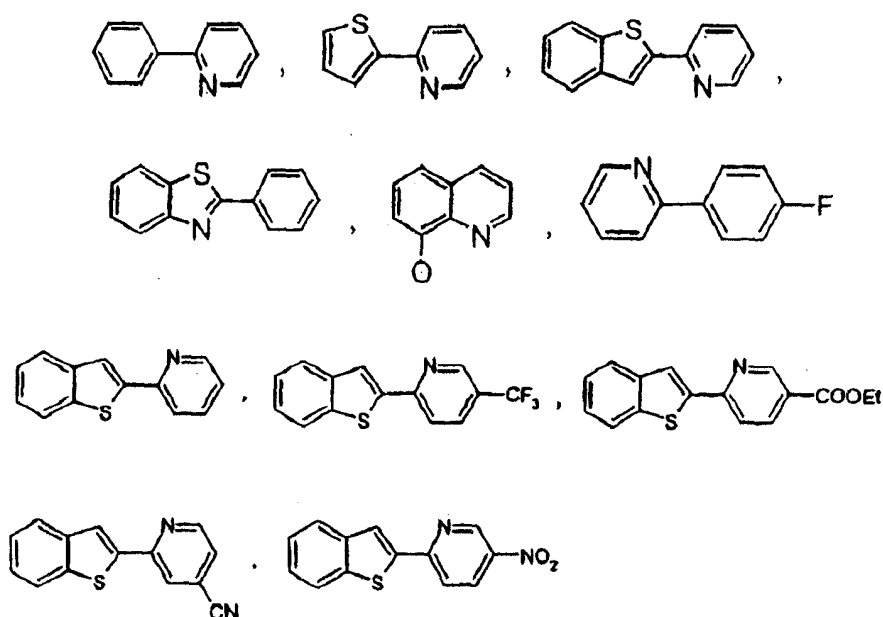
Ar¹表示下列结构：



Ar²表示下列结构：



L表示下列结构：



R^1 表示十二烷基,

R^2 表示正辛基和 2-乙基己基,

R^3 表示甲基和乙基,

R^4 表示甲基和正己基,

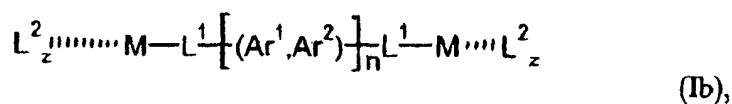
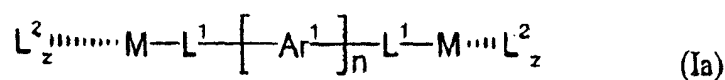
R^5 表示甲基和苯基,

R^6 表示 H, 线性或支化 C_1-C_{22} -烷基或线性或支化 C_1-C_{22} -烷氧基,

Z 表示 CH_2 或 $C=O$ 基团, 和

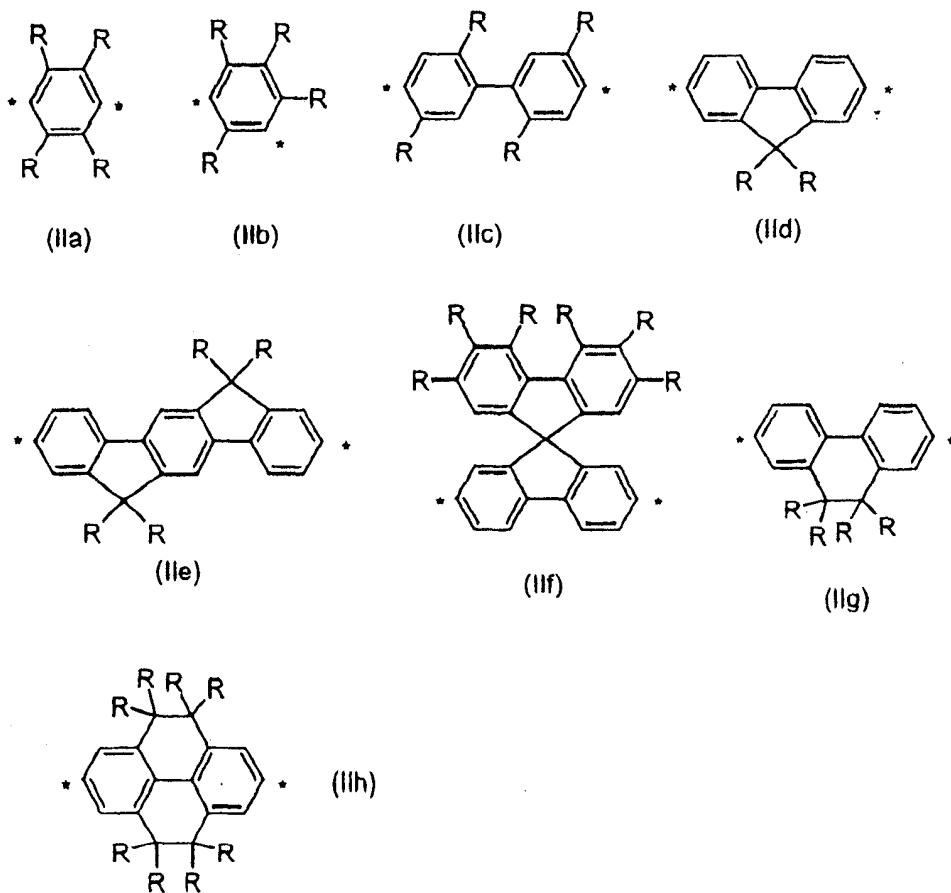
n 表示 3-10000 的整数。

2. 发光聚合物, 特征在于它具有共轭主链和含有至少一种以共价键连接的金属配合物, 其中所述发光是所述共轭主链的荧光和所述一种或多种以共价键连接的金属配合物的磷光的组合, 且所述发光聚合物具有通式 (Ia) 或 (Ib) 的结构:



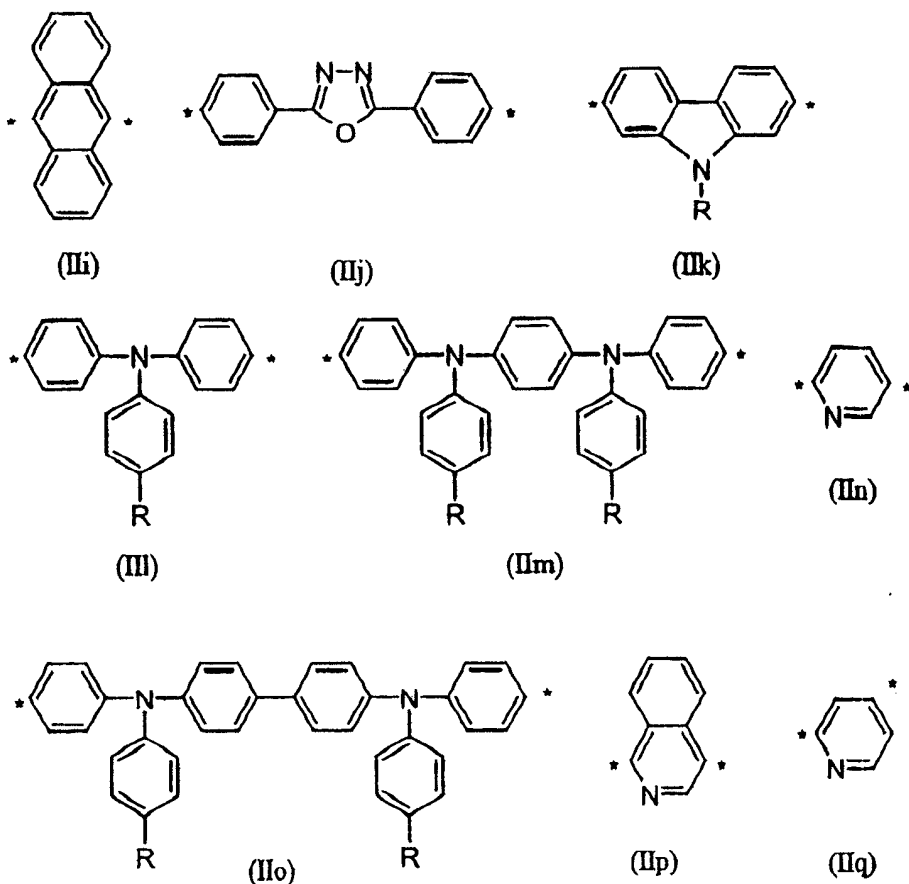
其中

Ar^1 表示亚苯基单元 (IIa) 或 (IIb), 亚联苯基单元 (IIc), 亚茚基单元 (IId), 亚二氢茚并茚基单元 (IIe), 亚螺双茚基单元 (IIf), 亚二氢菲基单元 (IIg) 或亚四氢芘基单元 (IIh):

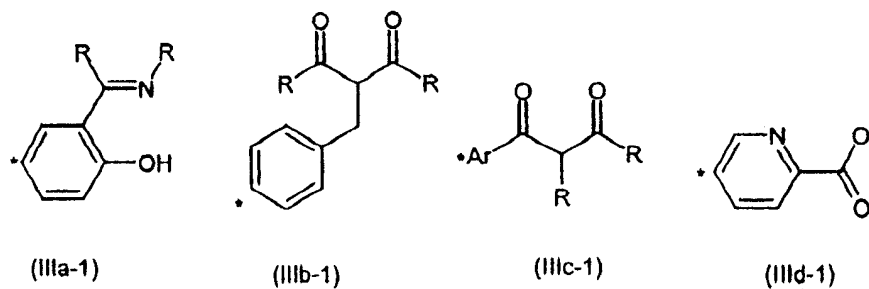


其中 R 为相同或不同的基团, 且彼此独立地表示 H、线性或支化的 C_1-C_6 烷基或者线性或支化的 C_1-C_8 烷氧基,

Ar^2 不同于 Ar^1 , 表示选自 (IIa) - (IIq) 中的单元:



L^1 和 L^2 在各种情况下是相同或不同的，和
 L^1 是化学式 (IIIa-1) - (III d-1) 的配体：

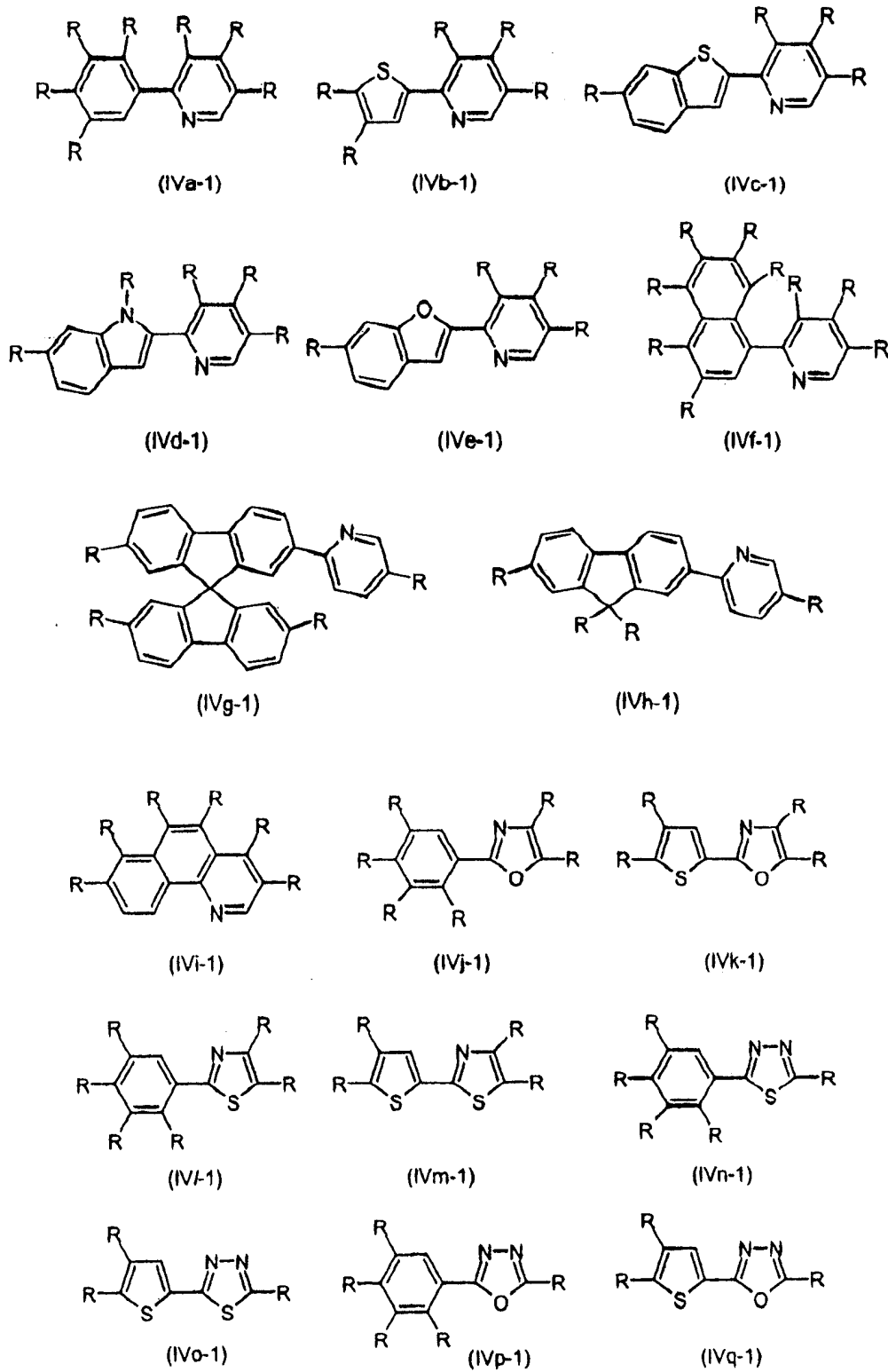


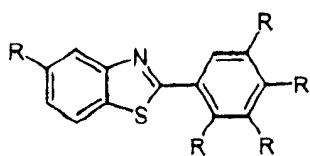
其中

Ar 表示亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚噻吩基或亚芴基单元，并
 且

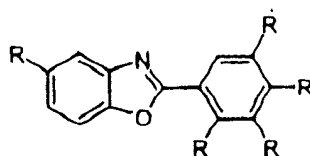
R 为相同或不同的基团，且彼此独立地表示 H 或者线性或支化的
 C_1-C_6 烷基，

与 L^1 无关, L^2 是选自化学式 (IVa-1) - (IVy-1) 的单元中的配体:

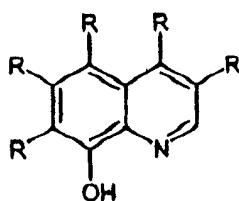




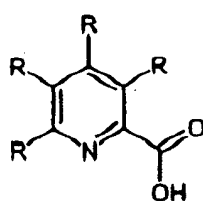
(IVr-1)



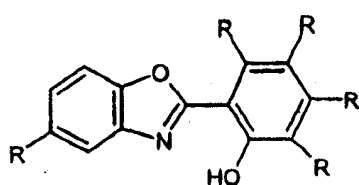
(IVs-1)



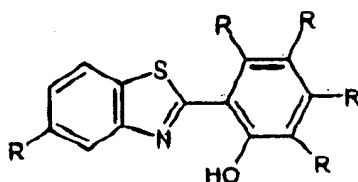
(IVt-1)



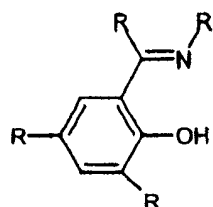
(IVu-1)



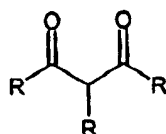
(IVv-1)



(IVw-1)



(IVx-1)



(IVy-1)

配体 L^1 和 L^2 以螯合方式络合金属 M,

M 表示铈 (III), 铂 (II), 钕 (II), 或铈 (III),

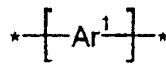
n 表示 3 - 10000 的整数,

z 表示 1 - 3 的整数, 和

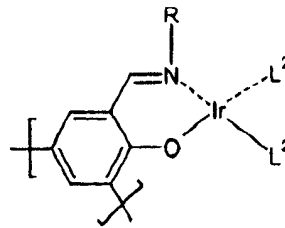
R 是相同或不同的基团, 且彼此独立地表示 H 或 F,

或者所述发光聚合物含有 n 个通式 (Ic-1) 和 (Id-1) 的重复单

元:



(Ic-1)



(Id-1)

其中

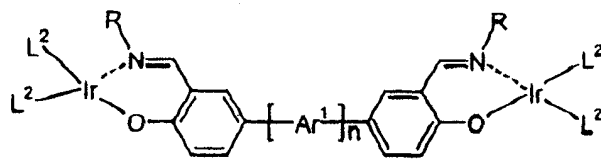
R 表示线性或支化 C_1-C_{22} -烷基，或者线性或支化的部分氟化或全氟化 C_1-C_{22} -烷基，和

n、 Ar^1 和 L^2 具有如上所述的含义。

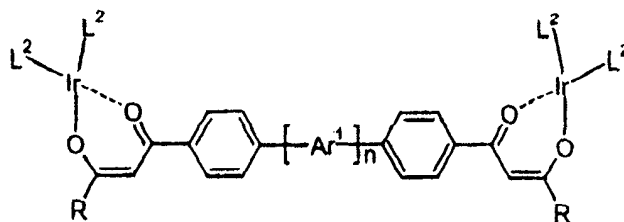
3. 根据权利要求 2 的发光聚合物，特征在于它发射白光。

4. 根据权利要求 2 或 3 的发光聚合物，特征在于它发射在根据 CIE 1931 的色度图中通过 $x=0.33\pm 0.13$ 和 $y=0.33\pm 0.13$ 的颜色位置所规定的光。

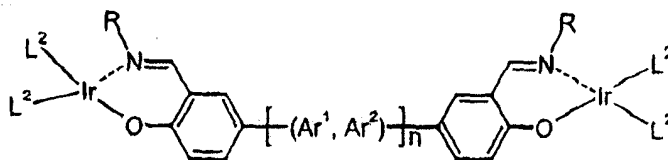
5. 根据权利要求 2 或 3 的发光聚合物，特征在于它具有通式 (Ia-1) - (Ib-2) 的结构：



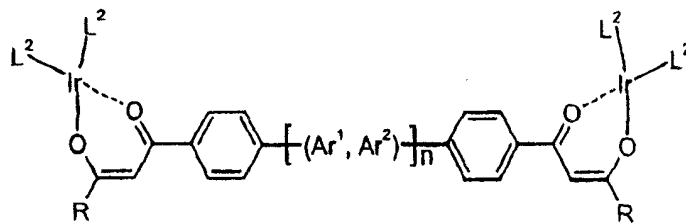
(Ia-1)



(Ia-2)



(Ib-1)



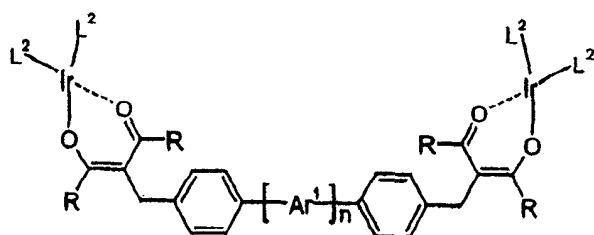
(Ib-2)

其中

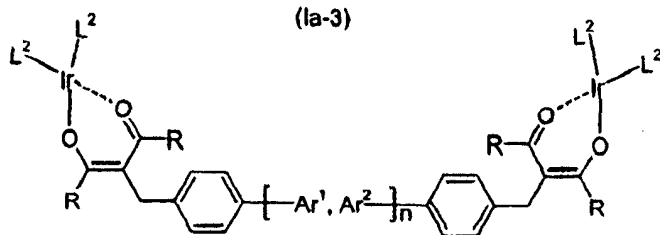
R 表示线性或支化 C_1-C_{22} -烷基，或线性或支化的部分氟化或全氟化 C_1-C_{22} -烷基，和

n, Ar^1 , Ar^2 和 L^2 具有在权利要求 2 中所述的含义。

6. 根据权利要求 2 或 3 的发光聚合物，特征在于它具有通式 (Ia-3) 或 (Ib-3) 的结构：



(la-3)



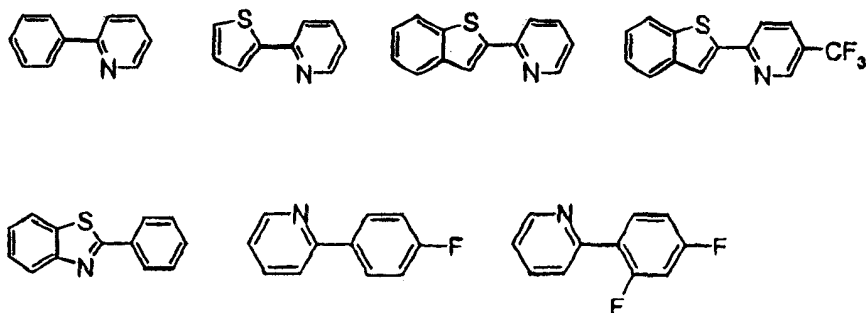
(lb-3)

其中

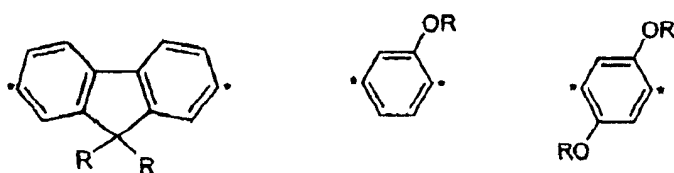
R 表示线性或支化 C_1-C_{22} -烷基，或线性或支化的部分氟化或全氟化 C_1-C_{22} -烷基，和

n , Ar^1 , Ar^2 和 L^2 具有在权利要求 2 中所述的含义。

7. 根据权利要求 2 或 3 的发光聚合物，特征在于 L^2 表示选自以下化学式的单元中的配体：



8. 根据权利要求 2 或 3 的发光聚合物，特征在于 Ar^1 和 Ar^2 彼此独立地表示以下化学式的单元：



其中

R 表示线性或支化 C_1-C_{22} -烷基。

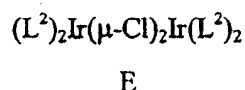
9. 根据权利要求 2 或 3 的发光聚合物, 特征在于 n 表示 10-5000 的整数。

10. 根据权利要求 9 的发光聚合物, 特征在于 n 表示 20-1000 的整数。

11. 根据权利要求 10 的发光聚合物, 特征在于 n 表示 40-500 的整数。

12. 制备根据权利要求 1-11 中至少一项的磷光或发光聚合物的方法, 特征在于使未配合的配体聚合物与铱 (III)、铂 (II)、钕 (II) 或铈 (III) 前体配合物配合。

13. 根据权利要求 12 的制备磷光或发光聚合物的方法, 特征在于使未配合的配体聚合物与通式 E 的铱 (III) 前体配合物配合:



其中 L^2 具有在权利要求 1-11 任一项中所述的含义。

14. 根据权利要求 1-11 任一项的磷光或发光聚合物或它们的混合物作为光发射组件中的发射体的用途。

15. 电致发光装置, 特征在于它含有至少一种根据权利要求 1-11 任一项的磷光或发光聚合物或它们的混合物。

16. 根据权利要求 15 的电致发光装置, 特征在于它含有空穴注入层。

17. 在根据权利要求 15 或 16 的电致发光装置中的电致发光元件的生产方法, 特征在于以溶液形式施用根据权利要求 1-11 中任一项的磷光或发光聚合物或它们的混合物。

磷光和发光共轭聚合物 及其在电致发光组件中的应用

本发明涉及磷光或发光共轭聚合物，其发光以任选地与聚合物链的荧光相结合的共价键合的金属配合物的磷光为基础，并涉及它们的制备方法和它们在电致发光装置中的应用。

导电有机和聚合材料渐增地用于光电子应用，例如发光二极管(LED)，太阳能电池，激光二极管，场效应晶体管和传感器。

除了以通过蒸汽沉积施加的低分子量有机化合物为基础的装置(Tang 等人, Appl. Phys. Lett. 1987, 51 913) 以外，已经描述了在电致发光装置中的聚合物，例如聚(对亚苯基)(PPP)，聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV)和聚-2,7-(芴)(PF)(例如, A.Kraft 等人, Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 402)。

有机发光二极管中的光发射通常优选通过荧光过程来发生。然而，包含荧光发射体的装置的电致发光(EL)量子效率受单重态激子(25%)到三重态激子(75%)(它们通过电子-空穴重组来形成)的低理论比的限制，因为仅仅由激发单重态产生了光发射。磷光发射体的优点是单重态和三重态均有助于光发射，即内量子效率可以高达100%，因为所有激子能够用于光发射。

原则上，除了发光层以外，有机电致发光(EL)装置含有由有机电荷迁移化合物组成的一层或多层。在层序列中的基础结构如下所示：

- 1 载体，基材
- 2 基极
- 3 空穴注入层
- 4 空穴迁移层
- 5 发光层
- 6 电子传递层
- 7 电子注入层
- 8 顶部电极
- 9 触点

10 外罩, 封装。

层 1-10 构成了电致发光装置。层 3-7 构成了电致发光元件。此外可以在发光层 (5) 和电子传递层 (6) 之间存在空穴阻挡层。

该结构描述了最常见的情况, 并且能够通过省略个别层来简化, 使得一层完成多个任务。在最简单的情况中, EL 装置由两个电极组成, 在它们之间具有有机层, 该有机层完成了所有功能 - 包括光的发射。

LED 中的多层体系构造能够通过化学蒸汽沉积方法 (CVD) 来形成, 其中由气相或通过浇铸方法连续施涂各层。化学蒸汽沉积方法与阴影掩模技术结合用于形成使用有机分子作为发射体的结构化 LED。然而, 这种不得不在真空中进行且不能连续运行的气相方法是昂贵和耗时的。溶液施涂方法, 比如浇铸 (例如旋涂) 和所有类型的印刷方法 (喷墨、胶版印刷、丝网印刷等) 一般是优选的, 因为它们具有较高工艺速度, 较低的装置复杂性和相关的成本节约。用于聚合物发射体的结构化的印刷技术, 尤其喷墨技术目前受到了大量的关注 (Yang 等人, Appl. Phys. Lett. 1998, 72 (21), 2660; WO 99/54936)。

已有人提出将磷光掺杂剂引入到有机 LED 中来提高电致发光装置的效率。对于用作 EL 装置中的掺杂剂的乙酰丙酮根·双 (2-苯基吡啶) 合铱 (III) $[(ppy)_2Ir(acac)]$ 配合物 (它发出绿磷光) 来说, 测定了 19% 的外 EL 效率 (C. Adachi 等人, J. Appl. Phys. 2001, 90, 5048)。

迄今为止, 主要已经描述了包括磷光掺杂剂 (“小分子”) 的电致发光装置。一般, 在室温下发磷光的金属配合物 (例如经由碳-氮环金属化的铱 (III) 配合物或铂 (II) 配合物) 通过真空汽化方法无规地分布在有机分子或聚合物基质中。此外, 该掺杂能够通过掺杂剂和有机基质在溶剂中的溶解和随后通过浇铸方法施涂来进行 (例如, S. Lamansky, Organic Electronics 2001, 2, 53)。

最近合成了具有庞大苄基吡啶或苄基苯基吡啶配体的可溶性低分子量铱配合物, 它们容易以溶液形式施涂, 但在 EL 装置中仅具有 0.1% 的很低的 EL 效率 (J. C. Ostrowski 等人, Chem. Commun. 2002, 784-785)。

在 EL 装置中的低分子量磷光发射体材料的缺点是通常的消光过程和尤其在相对高的电流密度下的发光效率的降低, 这是由长磷光寿

命带来的发射中心的饱和和/或掺杂剂的迁移过程引起的 (M. A. Baldo 等人, Pure Appl. Chem. 1999, 71 (11), 2095)。

最近报道了磷光金属配合物与聚合物的直接共价键。US 2001/0015432 A1 描述了铱金属配合物, 它们经由二氮杂-(双吡啶基) 配体与共轭聚合物骨架配合。所述聚合物带有电荷, 并且被反离子包围 (聚电解质), 导致了在电场中的迁移, 该迁移对装置的稳定性具有不利效应。然而, 这些聚合物的光发射局限于橙色或红色光谱范围。EP 1 138 746A1 描述了支化或部分共轭聚合物, 它们可以含有磷光金属配合物, 不利效应是: 由于单体的选择, 带来了共轭的间断和因此共轭长度的不希望缩短, 导致电荷载流子在层间的迁移的下降。此外, 由于使用铱-单体混合物, 所以不能制备具有规定组成的聚合物, 这对于电荷载流子在层间的迁移同样是不利的。WO 01/96454 A1 描述了以芳族重复单元为基础的聚合物基质, 它们可以含有发光金属配合物。

为了生产具有高发光效率的聚合 LED, 对于能够通过简单而经济的浇铸或印刷方法加工并且在 OLED 设备 (OLED = 有机发光二极管) 中获得高的外量子效率和长寿命的有效电磷光聚合物发射体材料存在着大量需求。

因此, 目的是提供适合用作在例如上述 LED 中的发射体材料并且容易以溶液形式施涂的改进的磷光聚合物。

尤其, 白色有机发光二极管, 即发射白光的那些作为经济的液晶屏幕的背景照明, 作为平台照明源或用于通过与滤色器结合生产全色显示器而变得越来越令人感兴趣。

具有用于使用有机发光二极管产生白光的多种可能性和原理。白光能够通过三种原色红色、绿色和蓝色的加色混合来产生, 或者能够通过混合互补颜色, 例如蓝光和黄光来产生。发光二极管出现白色, 当它们在 400 - 800nm 的全部可见光谱范围内具有非常宽而均匀的发射时。

该发射通常不能使用单一发射体材料来实现, 因此必须使用不同颜色的发射体材料 (组分) 的混合物。已经证明, 有利的是, 选择发光二极管的结构, 使得各发射体材料在不同的层中彼此分离, 以便获得不同颜色的发射体的均匀和独立的发射。没有这种分离, 通常发生了在蓝和绿或红发射体之间的能量传递过程, 该过程的控制很困难

这减少了蓝色组分和增加了红色组分（例如 EP-A 1 182 244）。然而，发射体在不同层中的分离也不是不重要的，因为有必要确保电荷载流子复合（发射的先决条件）在各层中有效且以平衡方式发生。这导致了含有另外的中间层的复杂多层结构（例如，用于在各层中的激发态的定域）（US-A 6, 447, 934），因此是昂贵的和对于大规模生产来说不是很吸引人。

已经描述了含有发蓝光的聚合物，例如聚芴或聚乙烯基吡啶和适合的红色或橙色掺杂染料的白色聚合物发光二极管。掺杂剂浓度必须被很精确地确立，通常仅是百分之零点几（Kido 等人，Applied Physics Letters 1995, 67 (16), 2281）。在掺杂的情况下，由于低分子量掺杂剂在发射层中的分离、结晶和/或迁移，总是存在长期稳定性降低的危险。

多种发射体组分的选择具有另一严重的缺点，所谓的各发射体组分的“差示老化”，即各发射体快速衰减到不同程度，这导致了颜色位置偏离白色点 - 通常还被称为非彩色点。

迄今已知的许多白光发射二极管显示了颜色位置对施加电压和亮度的依赖性，因为使用多种发射体组分，它们在各种情况下具有不同的电流-电压-亮度特性。

迄今为止，在文献中仅仅描述了以聚合物白色单组分发射体材料为基础的两个例子：

Lee 等人，Applied Physics Letters 2001, 79 (3), 308 描述了含有噻二唑、亚苯基-亚乙烯基和烷基醚单元的共聚物，它在单层发光二极管中发射白光。最高效率仅仅是 0.071cd/A，工作电压是非常高的，电流是低的和该发光二极管显示了相当大的颜色位置对电压的依赖性（12V 蓝-绿，20V 基本白色）。Zhan 等人，Synthetic Metals 2001, 124, 323 调查研究了含有二乙炔基芴和噻吩单元的共聚物，它在两层结构中发射白光（酞菁铜空穴注入层和聚合物发射层）。外量子效率仅仅是 0.01%，只能在 11V 的电压以上检测到电致发光和通过该设备的电流是低的（23.7mA/cm²，在 19V 下）。由于它们的低效率和不令人满意的电流-电压-亮度特性，这两个例子均不适用于工业应用。

另一个目的是提供发射白光和能够由溶液加工的单组分发射体材

料。它们优选应该在简单的设备结构本身，例如在两层结构（空穴注入层和发射体层）中显示有效的白光发射。

令人惊奇的是，现已发现，共轲和中性并含有至少一种以共价键连接的磷光金属配合物的磷光聚合物适合用作发射体材料，例如在上述LED中，并且易于以溶液形式施涂。

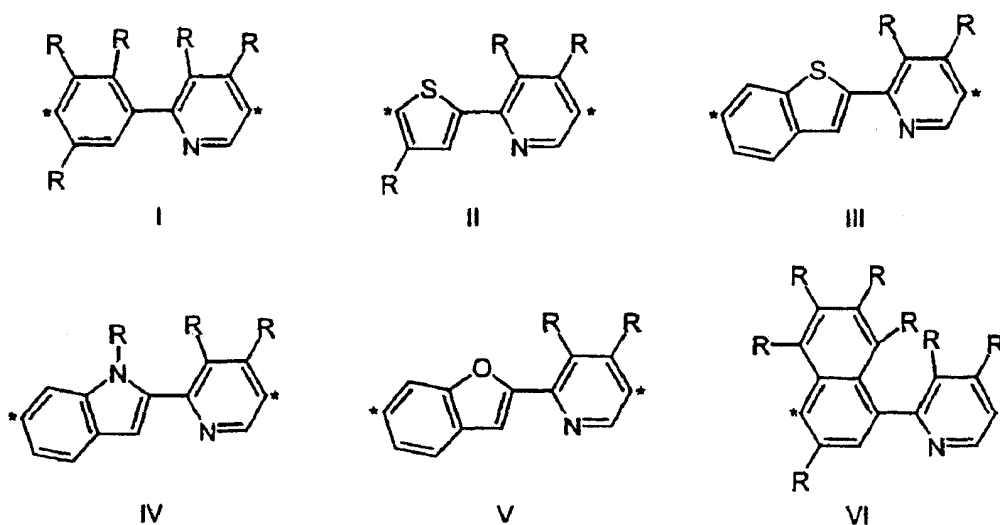
本发明因此涉及共轲和中性的并且含有至少一种以共价键连接的磷光金属配合物的磷光聚合物。

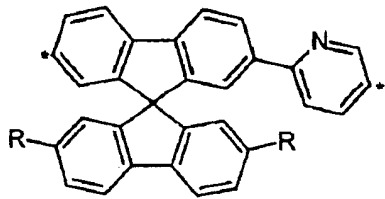
在本发明中，共轲是指聚合物的主链可以是完全共轲或部分共轲的。在主链中的大的共轲长度对于良好的电荷载流子迁移是有利的，因此，具有这种共轲长度的聚合物，尤其具有完全共轲主链的聚合物，是优选的。

根据本发明的磷光共轲聚合物优选是直链的，在本文中是指它们在某些情况下可以仅仅含有短侧链作为磷光金属配合物的共价键，但不是聚合物的生长位点和因此不是支化点。

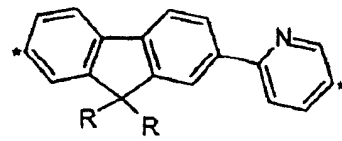
根据本发明的磷光共轲聚合物显示了电磷光，即通过电激发而发磷光 - 例如在OLED中。然而，它们还可以通过光激发而致发磷光。

它们优选是含有经由至少一个配体 L^1 共价键合的至少一种磷光金属配合物的磷光共轲聚合物，其中该配体 L^1 表示选自以下化学式 I-XXIXc 中的单元：

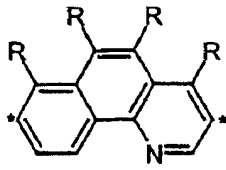




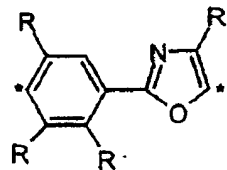
VII



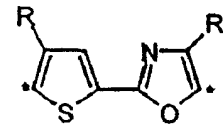
VIII



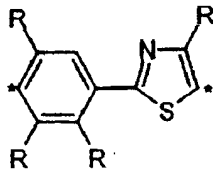
IX



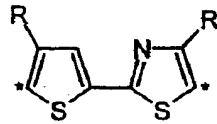
X



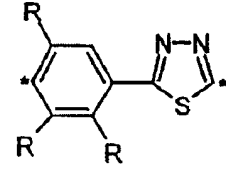
XI



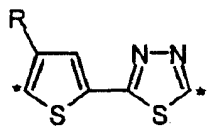
XII



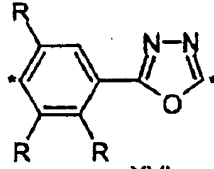
XIII



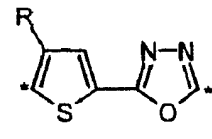
XIV



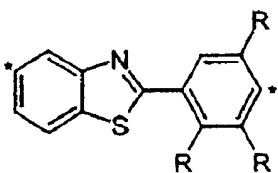
XV



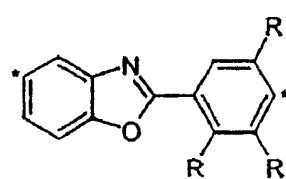
XVI



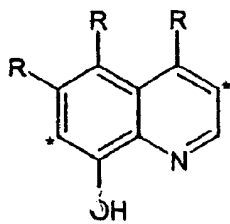
XVII



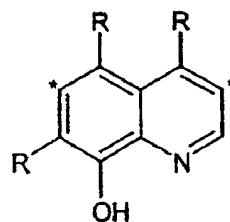
XVIII



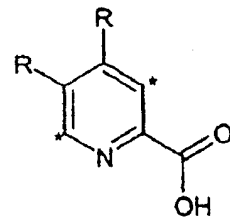
XIX



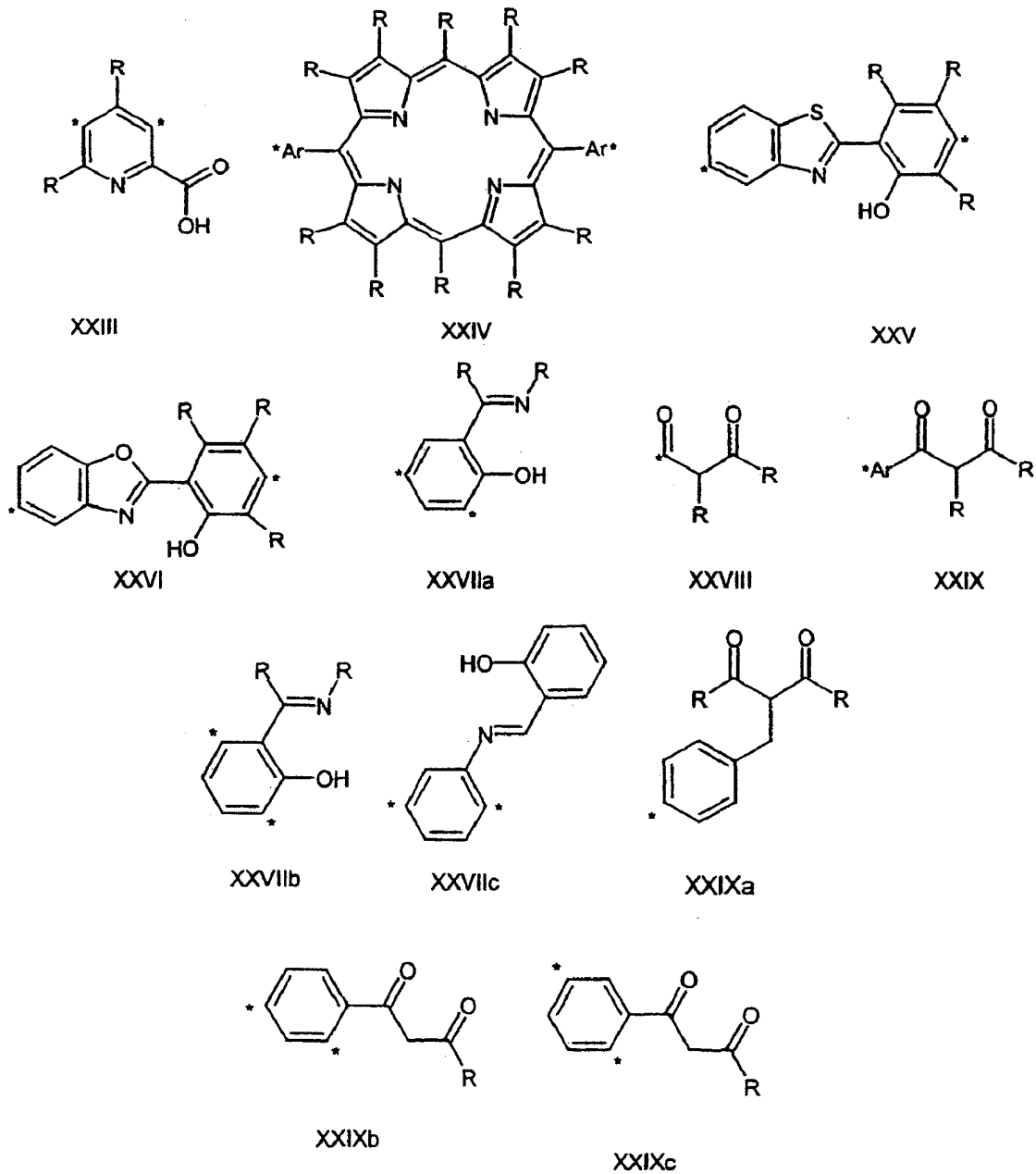
XX



XXI



XXII



R 是相同或不同的，彼此独立地表示 H, F, CF_3 , 线性或支化 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -烷基，线性或支化 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -烷氧基，任选地被 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -烷基取代的 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ -芳基单元和/或具有 5-9 个环 C 原子和选自氮、氧和硫中的 1-3 个环杂原子的任选地被 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -烷基取代的杂芳基单元，和/或表示线性或支化、部分氟化或全氟化的 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -烷基，线性或支化 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -烷氧基羰基，氰基，硝基，氨基，烷基氨基，二烷基氨基，芳基氨基，二芳基氨基或烷芳基氨基，或表示烷基羰基或芳基羰基，其中烷基表示 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -烷基，芳基表示 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ -芳基，和

Ar 表示任选地被取代的亚苯基, 亚联苯基, 亚萘基, 亚噻吩基和/或亚茚基单元。

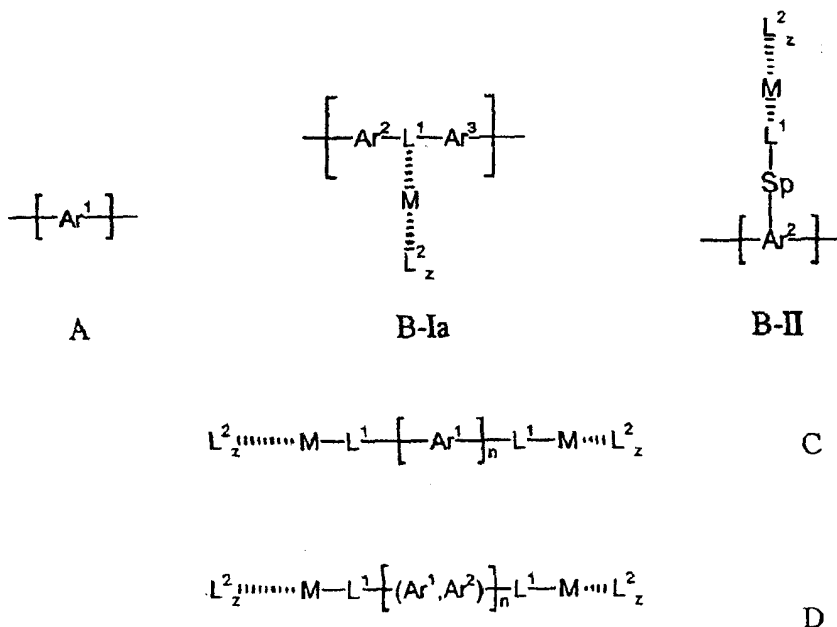
在根据本发明的磷光共轭聚合物中, L^1 可以是共轭主链的组分, 作为上述侧链之一直接以共价键连接于主链, 或者可以经由连接基(下文称为间隔基)以共价键连接于主链, 或者可以是聚合物端基的组分。

在根据本发明的磷光共轭聚合物中, L^1 优选是共轭主链的组分或端基的组分。

在本发明的优选实施方案中, 在根据本发明的磷光共轭聚合物中的 L^1 是端基的组分。

在与金属中心配位的情况下, 在相应配位点上能够任选地从上述配体单元 L^1 中消除 H, 使得在根据本发明的磷光共轭聚合物中的 L^1 从而描述为没有这些任选消除的 H 原子的上述结构。尤其在经由碳配位点和原始羟基的氧配位点配位时就可以是这样。相同的情况适用于配体 L^2 和 L, 它们将在下面提到。

本发明尤其优选涉及磷光共轭聚合物, 它含有通式 A 和 B-I 或 A 和 B-II 的重复单元或具有通式 C 或 D 的结构:



其中

Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 是相同或不同的, 彼此独立地表示任选地被 C_1 - C_{30} -烷基取代的 C_5 - C_{20} -芳基单元和/或具有 5-9 个环 C 原子和选自氮、氧

和硫中的 1-3 个环杂原子的任选地被 C_1-C_{30} -烷基取代的杂芳基单元,

L^1 和 L^2 是相同或不同的, 且

L^1 具有上述含义之一, 在结构式 B-II、C 和 D 的情况下, 两个键位置之一 - 如果第二个存在的话 - 被 H, F, CF_3 , 线性或支化 C_1-C_{22} -烷基, 线性或支化 C_1-C_{22} -烷氧基, 任选地被 C_1-C_{30} -烷基取代的 C_5-C_{20} -芳基单元和/或具有 5-9 个环 C 原子和选自氮、氧和硫中的 1-3 个环杂原子的任选地被 C_1-C_{30} -烷基取代的杂芳基单元所充满, 和/或被线性或支化、部分氟化或全氟化的 C_1-C_{22} -烷基, 线性或支化 C_1-C_{22} -烷氧基羰基, 氰基, 硝基, 氨基, 烷基氨基, 二烷基氨基, 芳基氨基, 二芳基氨基或烷芳基氨基所充满, 或被烷基羰基或芳基羰基所充满, 其中烷基表示 C_1-C_{30} -烷基, 芳基表示 C_5-C_{20} -芳基, 和

与 L^1 无关, L^2 具有以上对于 L^1 提及的含义之一, 其中两个键位置彼此独立地 - 或该键位置 (如果不存在第二个键位置) - 被 H, F, CF_3 , 线性或支化 C_1-C_{22} -烷基, 线性或支化 C_1-C_{22} -烷氧基, 任选地被 C_1-C_{30} -烷基取代的 C_5-C_{20} -芳基单元和/或具有 5-9 个环 C 原子和选自氮、氧和硫中的 1-3 个环杂原子的任选地被 C_1-C_{30} -烷基取代的杂芳基单元所充满, 和/或被线性或支化、部分氟化或全氟化 C_1-C_{22} -烷基, 线性或支化 C_1-C_{22} -烷氧基羰基, 氰基, 硝基, 氨基, 烷基氨基, 二烷基氨基, 芳基氨基, 二芳基氨基或烷芳基氨基所充满, 或被烷基羰基或芳基羰基所充满, 其中烷基表示 C_1-C_{30} -烷基, 芳基表示 C_5-C_{20} -芳基, 且键位置被认为是指通式 I-XXIX 中用*标记的位置。

配体 L^1 和 L^2 以螯合方式络合金属 M,

M 表示铈 (III), 铂 (II), 钕 (II), 镓 (III) 或铈 (III),

n 表示 3-10000 的整数,

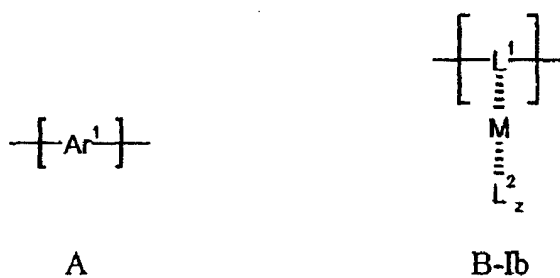
z 表示 0-3 的整数, 和

Sp 是间隔基, 尤其是线性或支化 C_2-C_{15} -亚烷基单元或具有选自氮、氧和硫中的 1-3 个链杂原子的 C_2-C_{15} -杂亚烷基单元, C_5-C_{20} -亚芳基单元和/或具有 5-9 个环 C 原子和选自氮、氧和硫中的 1-3 个环杂原子的杂亚芳基单元, 或是 C_1-C_{12} -亚烷基羧酸单元或 C_1-C_{12} -亚烷基二羧酸单元或 C_1-C_{12} -亚烷基羧酰胺单元或 C_1-C_{12} -亚烷基二羧酰胺单元。

在本发明中, 通式 D 被认为是指 Ar^1 和 Ar^2 是不同的和形成了含

有交替、嵌段形式或无规分布的重复单元 $-Ar^1-$ 和 $-Ar^2-$ 的共聚物链，该共聚物链可以含有 0.1-99.9%的百分含量的重复单元 $-Ar^1-$ 和 0.1-99.9%的百分含量的重复单元 $-Ar^2-$ ，前提是这两种量的总和是 100%。在聚合物中的所有重复单元 $-Ar^1-$ 和 $-Ar^2-$ 的总数是 n 。

如果重复单元 B-Ia 中的 Ar^2 和 Ar^3 与重复单元 A 中的 Ar^1 相同，则对应于以上公式的根据本发明的磷光共轭聚合物含有通式 A 和 B-Ib 的重复单元：



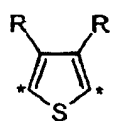
其中 Ar^1 , L^1 , L^2 , M 和 z 具有上述含义。

对于本发明来说，含有通式 A 和 B-I，即 B-Ia 和 B-Ib，或 B-II 的重复单元的根据本发明的聚合物还可以各自含有通式 A 的多种不同单元，尤其两种不同单元，即通式 A 的多种不同单元和通式 B-I，即 B-Ia 和 B-Ib 或 B-II 的单元。

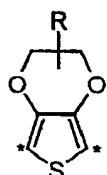
此外，本发明尤其优选涉及含有通式 A 和 B-Ia、A 和 B-Ib 或 A 和 B-II 的重复单元或具有通式 C 或 D 的结构磷光共轭聚合物，

其中，

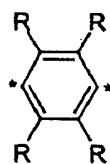
Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 是相同或不同的，彼此独立地表示选自化学式 XXX 和 XXXI 的噻吩单元，化学式 XXXII - XXXIV 的苯、联苯和芴单元和/或化学式 XXXV - XXXXXIV 的杂环和/或化学式 XXXXXV - XXXXXXIII 的单元，



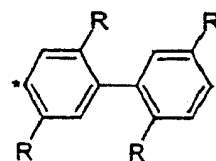
XXX



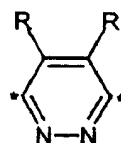
XXXI



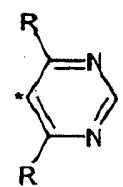
XXXII



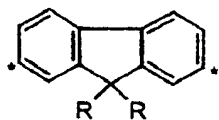
XXXIII



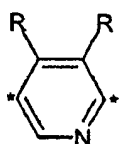
XXXVI



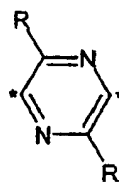
XXXVII



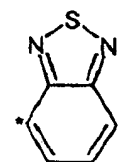
XXXIV



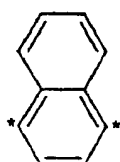
XXXV



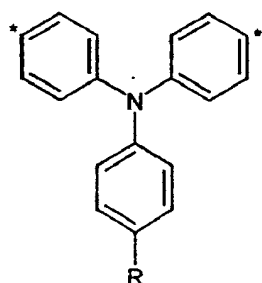
XXXVIII



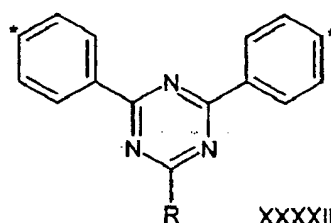
XXXIX



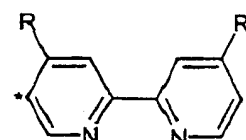
XXXX



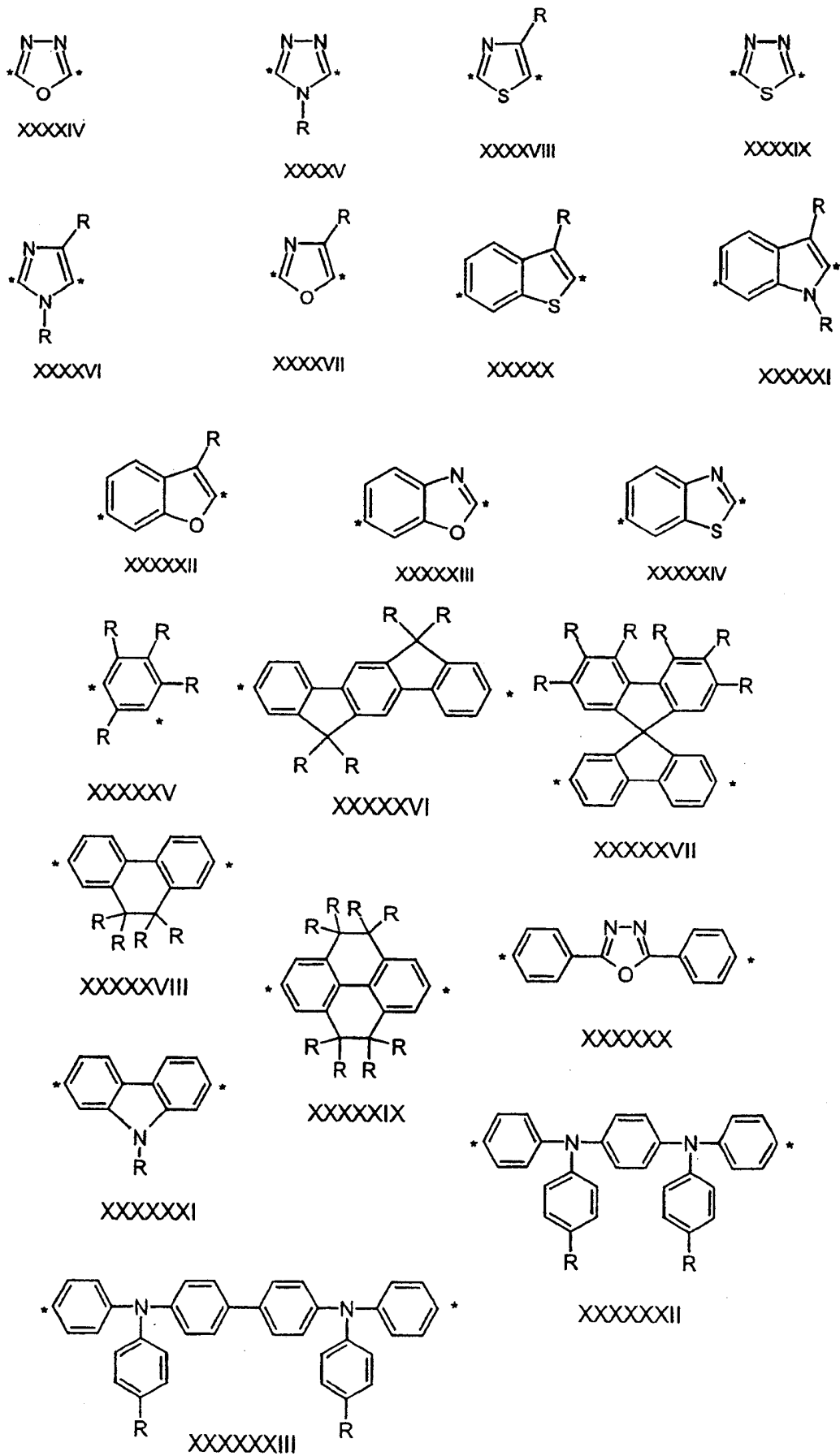
XXXXI



XXXXII



XXXXIII



其中

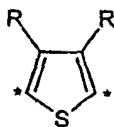
R 是相同或不同的,彼此独立地表示 H, F, CF_3 , 线性或支化 C_1-C_{22} -烷基, 线性或支化 C_1-C_{22} -烷氧基, 任选地被 C_1-C_{30} -烷基取代的 C_5-C_{20} -芳基单元和/或具有 5-9 个环 C 原子和选自氮、氧和硫中的 1-3 个环杂原子的任选地被 C_1-C_{30} -烷基取代的杂芳基单元, 和/或表示线性或支化、部分氟化或全氟化 C_1-C_{22} -烷基, 线性或支化 C_1-C_{22} -烷氧基羰基, 氰基, 硝基, 氨基, 烷基氨基, 二烷基氨基, 芳基氨基, 二芳基氨基或烷芳基氨基, 或表示烷基羰基或芳基羰基, 其中烷基表示 C_1-C_{30} -烷基, 芳基表示 C_5-C_{20} -芳基, 和

L^1 和 L^2 是相同或不同的, 并且具有上述含义, M, n, z 和 Sp 具有上述含义。

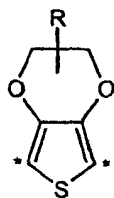
它们尤其优选是含有通式 A 和 B-Ia、A 和 B-Ib 或 A 和 B-II 的重复单元或具有通式 C 或 D 的结构的磷光共轭聚合物,

其中

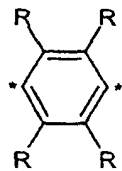
Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 是相同或不同的, 彼此独立地表示选自化学式 XXX 和 XXXI 的噻吩单元, 化学式 XXXII-XXXIV 的苯、联苯和茚单元和/或化学式 XXXXXVI-XXXXXX 的单元:



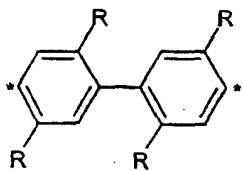
XXX



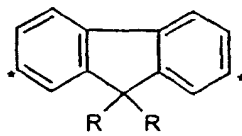
XXXI



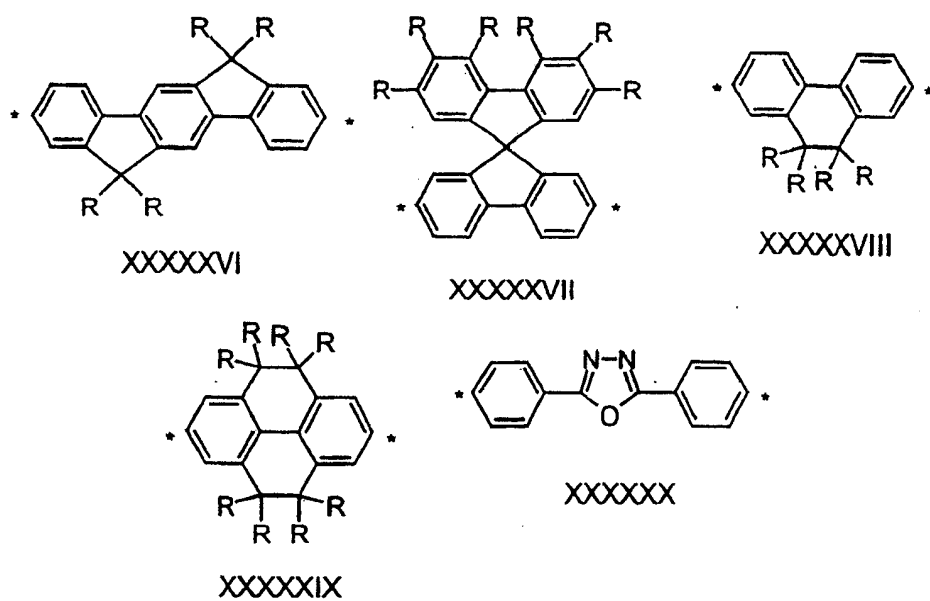
XXXII



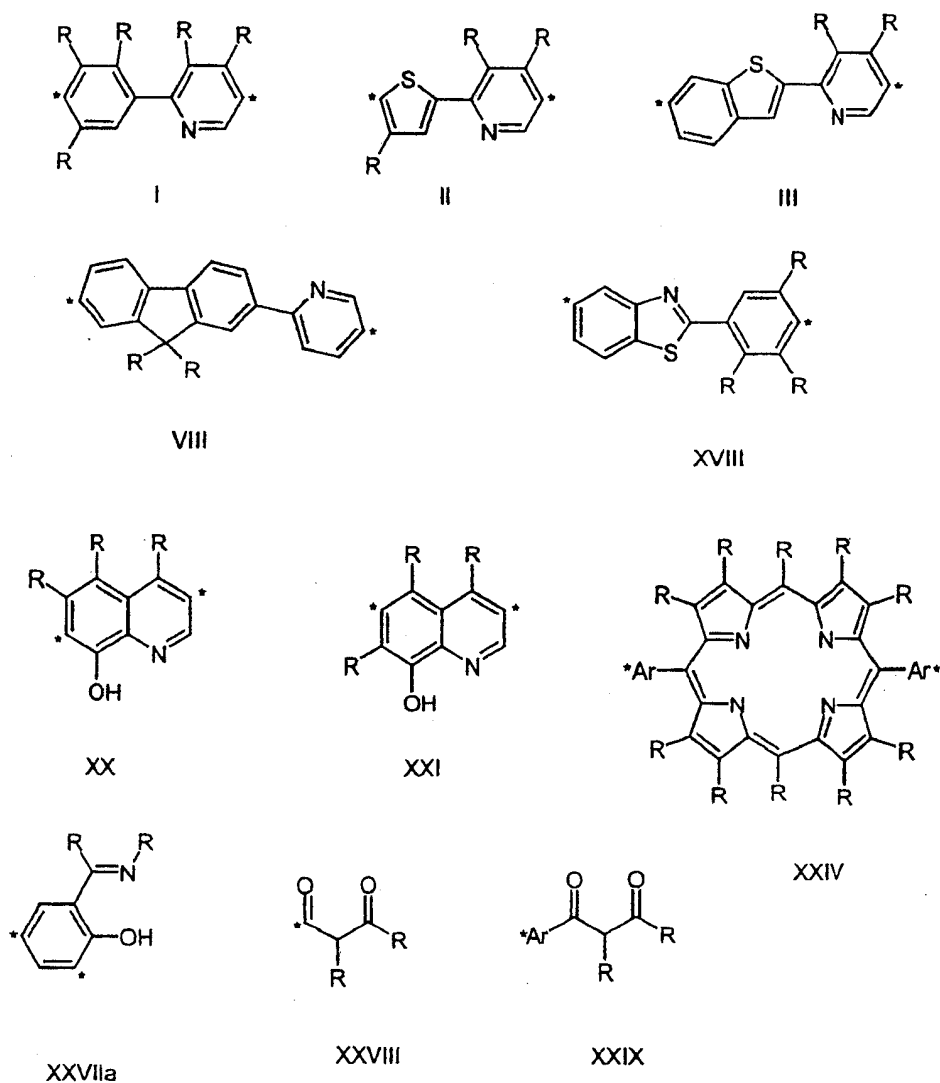
XXXIII

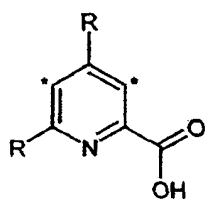


XXXIV

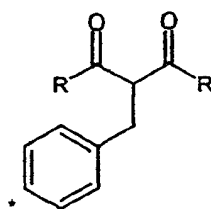


L^1 和 L^2 是选自化学式 I、II、III、VIII、XVIII、XX、XXI、XXIII、XXIV、XXVIIa、XXVIII、XXIX 和 XXIXa 中的单元





XXIII



XXIXa

R 具有上述含义之一，

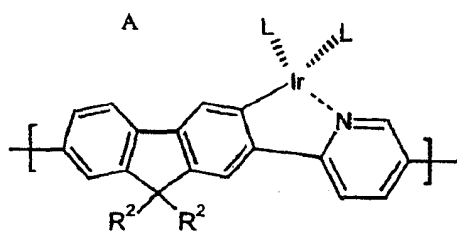
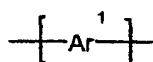
M 表示钇 (II)，铈 (III)，铂 (II)，或铑 (III)，

n 表示 5 - 500 的整数，

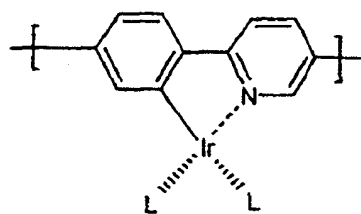
z 表示 1 - 3 的整数，和

S_p 表示 C_1-C_6 -亚烷基氧基或 C_1-C_6 -亚烷基羧酸或 C_1-C_6 -亚烷基二羧酸。

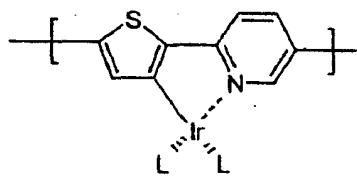
它们更尤其优选是含有选自下列通式 A 和 B-I-1 到 B-I-6 或 A 和 B-II-1 到 B-II-4 中的重复单元或具有通式 C-1、C-2 或 C-3 或 D-1、D-2 或 D-3 的结构的光共轭聚合物：



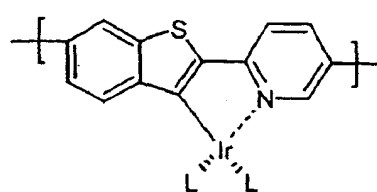
B-I-1



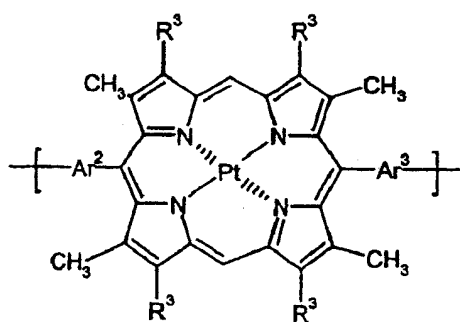
B-I-2



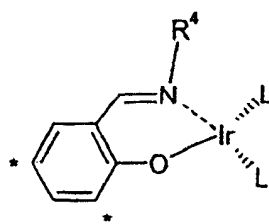
B-I-3



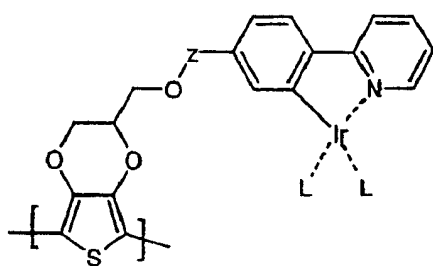
B-I-4



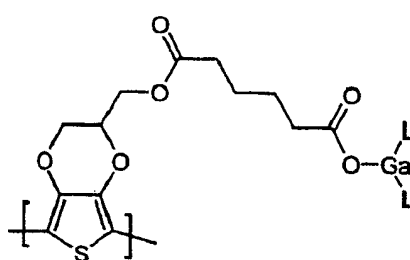
B-I-5



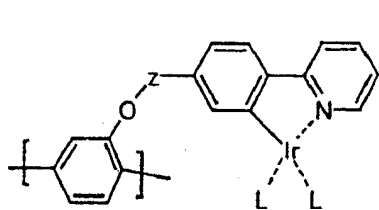
B-I-6



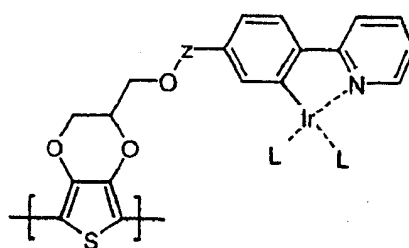
B-II-1



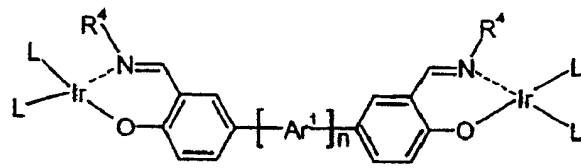
B-II-2



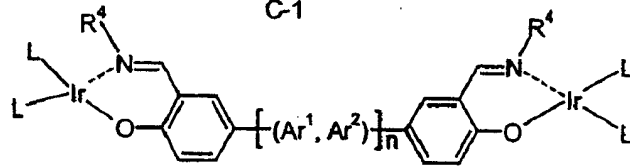
B-II-3



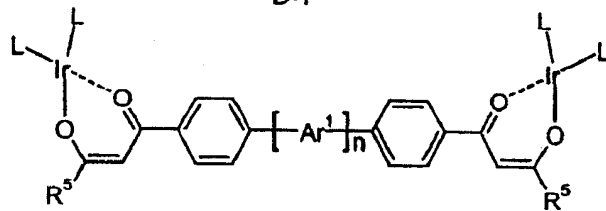
B-II-4



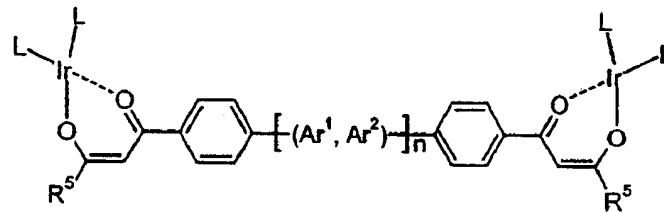
C-1



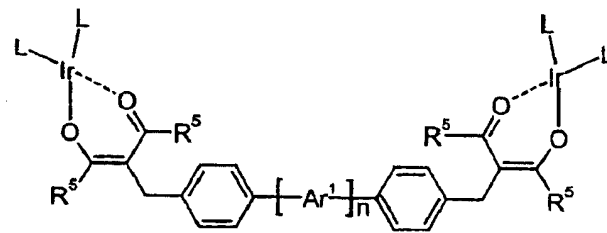
D-1



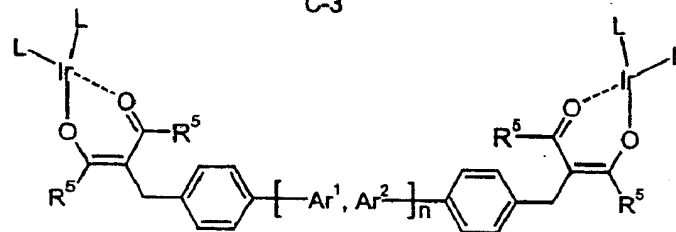
C-2



D-2



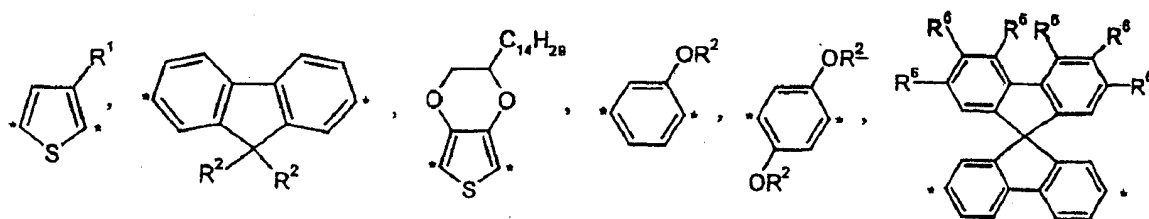
C-3



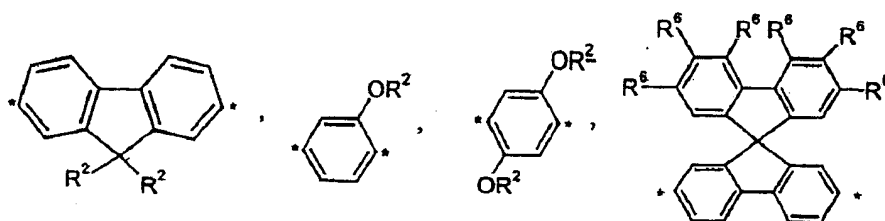
D-3

其中：

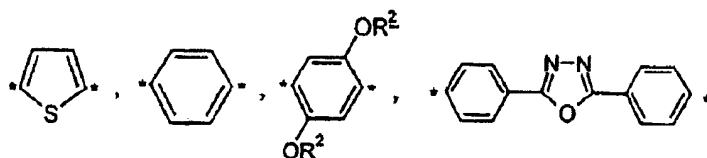
Ar¹表示选自下列之中的单元：



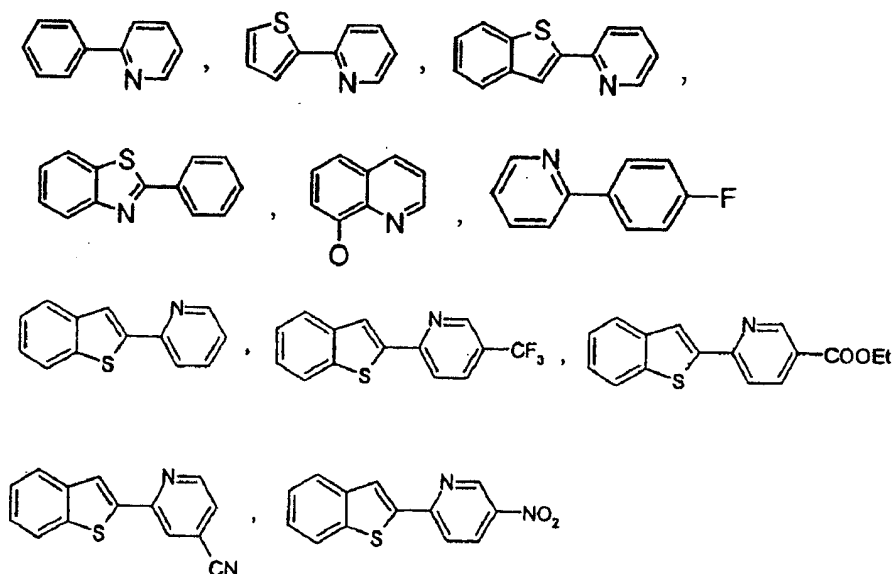
优先表示选自下列之中的单元:



Ar²表示选自下列之中的单元:



L表示选自下列之中的配体:



R^1 表示十二烷基,

R^2 表示正辛基和 2-乙基己基,

R^3 表示甲基和乙基,

R^4 表示甲基和正己基,

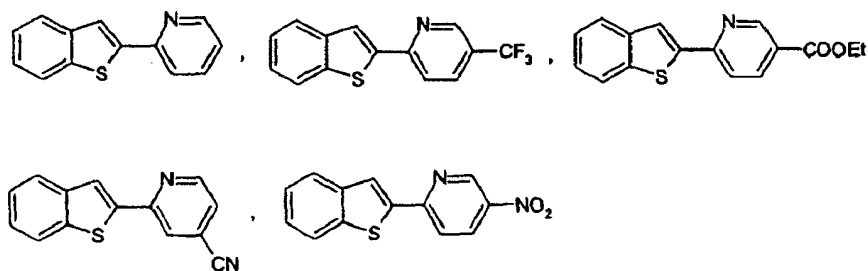
R^5 表示甲基和苯基,

R^6 表示 H, 线性或支化 C_1-C_{22} -烷基或线性或支化 C_1-C_{22} -烷氧基,

Z 表示 CH_2 或 $C=O$ 基团, 和

n 具有上述含义。

在本发明的优选实施方案中, L 或 L^2 尤其表示选自下列之中的配体:



根据本发明的所得磷光聚合物尤其适合作为红色发射体。

重复单元 A 和 B (以下 B 表示通式 B-I (即 B-Ia 或 B-Ib) 或 B-II 和表示优选的通式 B-I-1 到 B-I-5 或 B-I-6 或 B-II-1 到 B-II-4) 的总数是 p, 其中 p 表示 3-10000 的整数, 优选表示 5-500。重复单元 A 和 B 可以交替地、以嵌段形式或无规地分布在聚合物中。以聚合物中的重复单元的总数为基准计, 重复单元 A 的百分率量可以是 0-99.9%, 优选 75.0-99.9%; 以聚合物中的重复单元的总数为基准计, 重复单元 B 的百分率量可以是 0.1-100%, 优选 0.1-25%, 前提是这两种百分率量的总和是 100%。

在本发明中, 在上述单元 L^1 、 L^2 、 Ar^1 、 Ar^2 或 Ar^3 中的所有基团 R 在这些单元的不同单元中可以是相同或不同的, 还可以在这些单元之一内是相同或不同的。

在所有前面和下面的通式中用 * 标记的位置 (也称为键位置) 被认为是指这样一种位置, 即各单元经由该位置可以键接于其它相同或不同的单元。

在根据本发明的磷光共轭聚合物的端基上，优选磷光金属配合物经由配体 L¹ 键接，例如在具有通式 C、C-1、C-2、C-3 或 D、D-1、D-2 或 D-3 的结构的情况下，或自由键位置优选被 H 或芳基，尤其优选苯基所充满，例如在含有通式 A 和 B 的重复单元的根据本发明的磷光聚合物的情况下。

在一个优选的实施方案中，根据本发明的磷光共轭聚合物与已知的磷光聚合物相比其优点在于，它们具有确定的组成，在这方面确定的组成与链长没有关系；根据本发明的磷光共轭聚合物以及未配位配体聚合物具有链长分布或摩尔质量分布 (Mw)。该确定的组成是可容易提纯和明确表征的未配位配体聚合物的针对性制备和然后与相应过渡金属前体配合物配合的结果。

令人惊奇的是，此外已经发现，除了以共价键连接的一种或多种磷光金属配合物的磷光以外，该磷光共轭聚合物在共轭主链中显示了荧光、发射白光并且能够以溶液形式加工。

根据本发明的这种磷光聚合物在下文被称为发光聚合物。

为了更好地概述，根据本发明的发光聚合物及其组分的结构的编号与根据本发明的磷光聚合物的编号无关。根据本发明的发光聚合物及其组分的结构的编号是在括号内，因此容易与根据本发明的磷光聚合物及其组分的编号区分。

本发明因此涉及发光聚合物，特征在于它们具有共轭主链和含有至少一种以共价键连接的金属配合物，其中所述发光是共轭主链发出的荧光和一种或多种以共价键连接的金属配合物发出的磷光的组合。

在本发明中，共轭是指聚合物的主链可以是完全共轭或部分共轭的。在主链中的大的共轭长度对于良好的电荷载流子迁移是有利的，因此具有这种共轭长度的聚合物，尤其具有完全共轭主链的聚合物是优选的。

根据本发明的发光聚合物优选是直链的，在本发明中，这是指它们在某些情况下可以含有仅仅短的侧链用作磷光金属配合物的共价键，但不是聚合物的生长部位和因此不是支化点。

根据本发明的发光聚合物显示了电致发光，即通过电激发而发光，例如在 OLED 中。然而，它们还能够通过光激发而致发光。

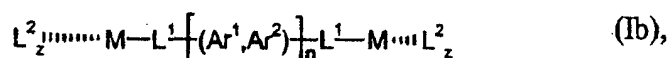
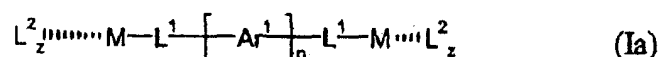
根据本发明的发光聚合物优选发射白光。在本发明中，白光被认

为是指通过在根据 CIE 1931 的色度图 (Commission Internationale de l'Eclairage) 中的颜色位置所定义的光, 颜色坐标 x 可以具有 0.20-0.46 的值, 而与 x 无关, 颜色坐标 y 可以具有 0.20-0.46 的值。在本发明中, 这意味着, 白光是在根据 CIE 1931 的色度图中具有通过颜色坐标 $x=0.33\pm 0.13$ 和 $y=0.33\pm 0.13$ 规定的颜色位置的白光或类白色光, 其中 x 和 y 彼此独立地可以表示 0.20-0.46 的相同或不同的值。所述用于颜色坐标的值范围是连续值范围。尤其优选的是, 本发明的发光聚合物发射根据 CIE 1931 的色度图中的颜色位置规定的白光, 其中, 坐标 x 具有 0.28-0.38 的值, 而与 x 无关, 颜色坐标 y 具有 0.28-0.38 的值。

在本发明中, 发射的光是共轭主链的荧光和一种或多种以共价键连接的金属配合物的磷光的组合, 在各种情况下独立考虑, 它的发射光可以在颜色上与白色不同, 这也是优选的。它仅仅是例如原色红色、绿色和蓝色的发射光的加色混合, 或能够使发射光总体上呈现白色的互补颜色的混合。

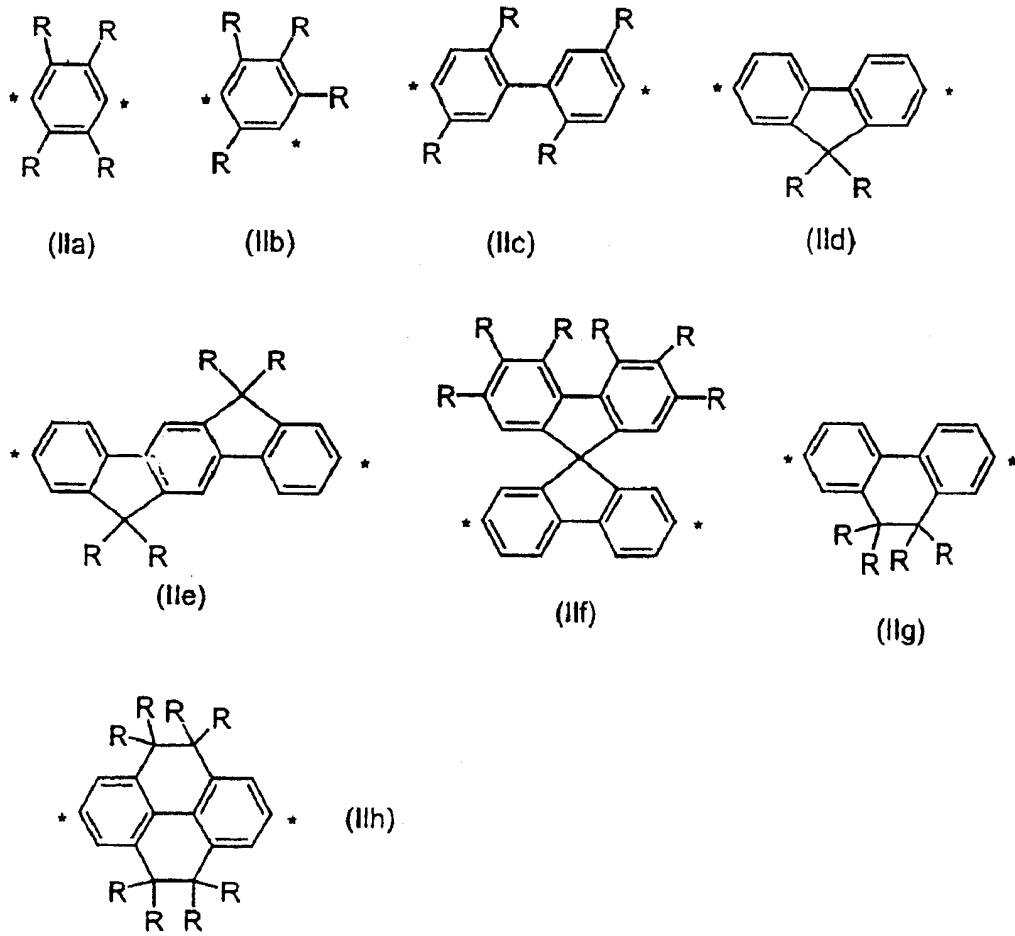
本发明优选涉及发光聚合物, 其中可以相同或不同的所述一种或多种金属配合物以共价键连接于共轭主链的链端。

它们尤其优选是具有通式 (Ia) 或 (Ib) 的结构发光聚合物:

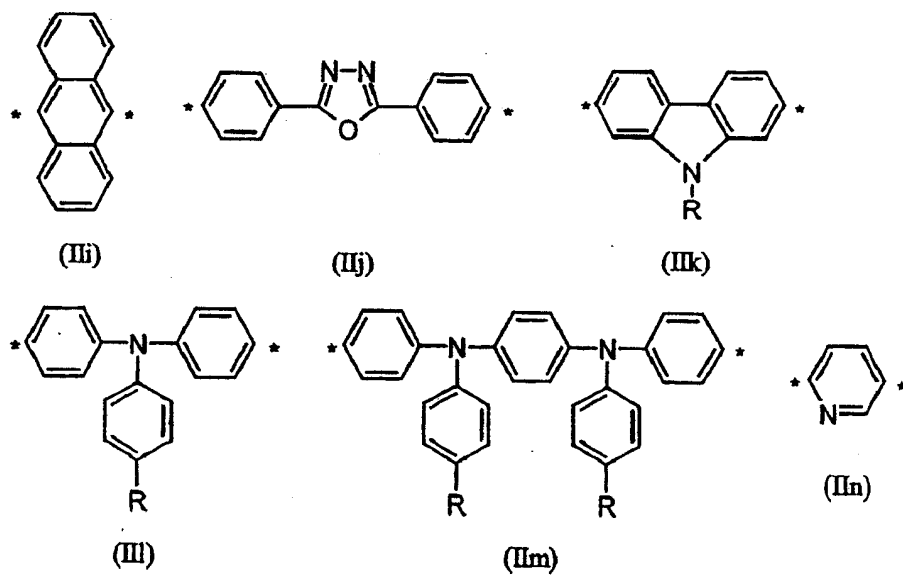


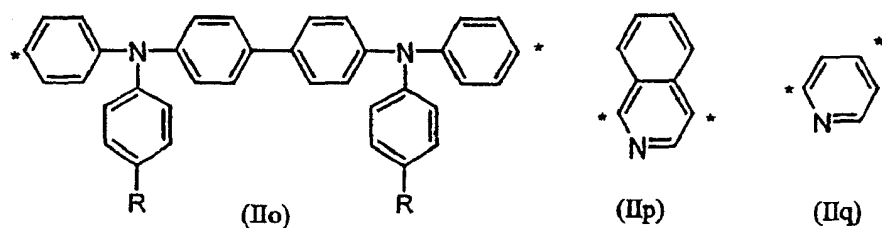
其中

Ar^1 表示选自任选地被取代的亚苯基单元 (IIa) 或 (IIb), 亚联苯基单元 (IIc), 亚苄基单元 (IId), 亚二氢茚并苄基单元 (IIe), 亚螺双苄基单元 (IIf), 亚二氢菲基单元 (IIg) 或亚四氢茈萘基单元 (IIh) 中的单元:

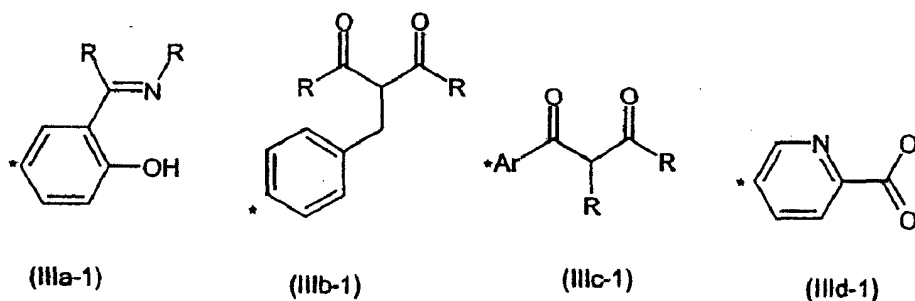


Ar^2 不同于 Ar^1 , 表示选自 (IIa) - (IIq) 中的单元:





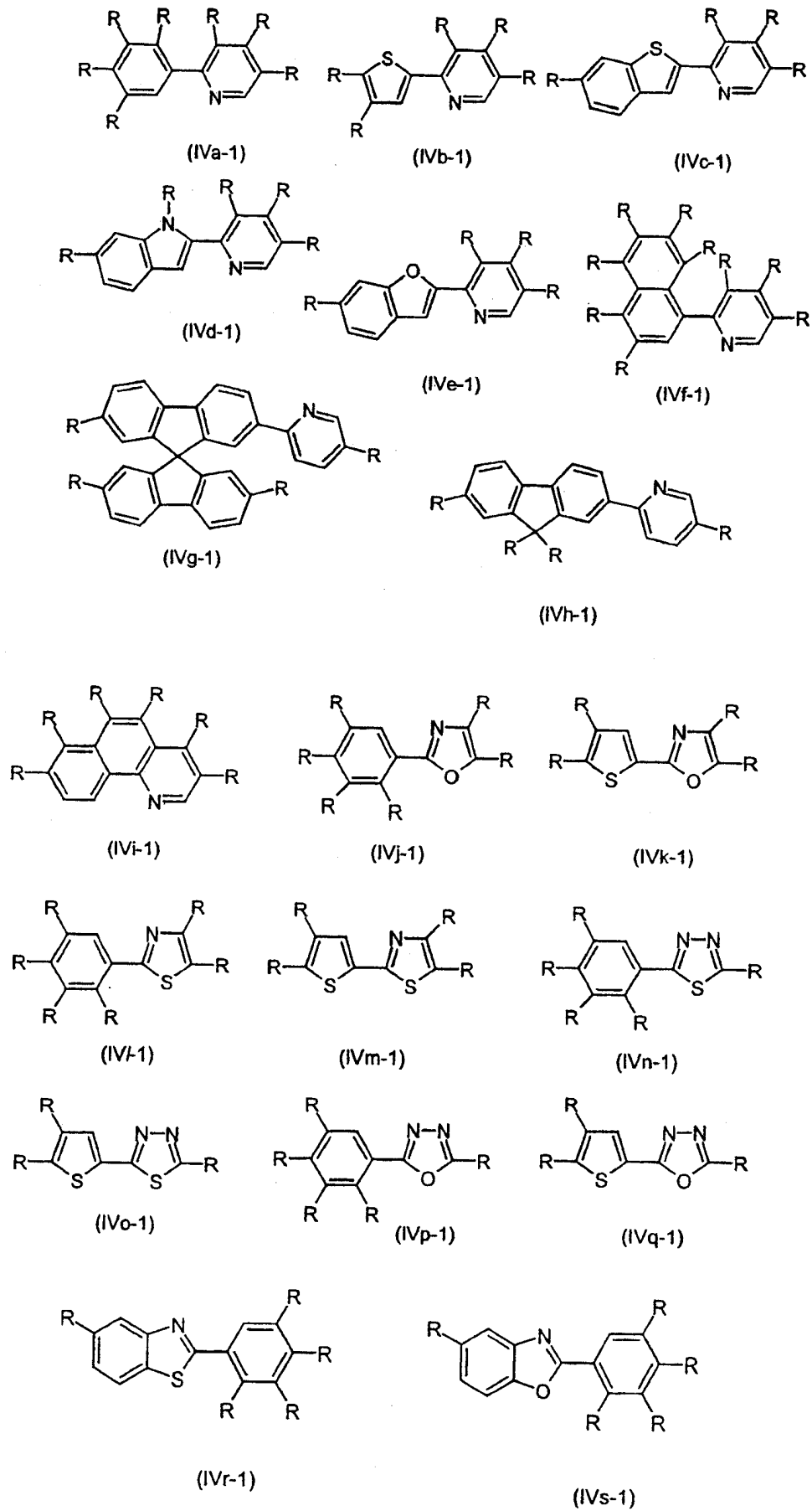
L^1 和 L^2 在各种情况下是相同或不同的, 和
 L^1 是化学式 (IIIa-1) - (III d-1) 的配体:

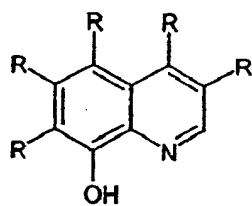


其中

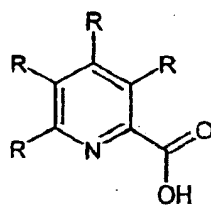
Ar 表示选自任选地被取代的亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚噻吩基或亚芴基单元中的单元,

与 L^1 无关, L^2 是选自化学式 (IVa-1) - (IVy-1) 的单元中的配体:

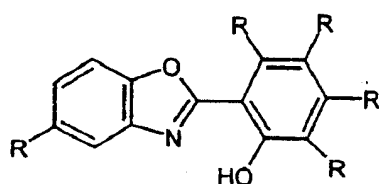




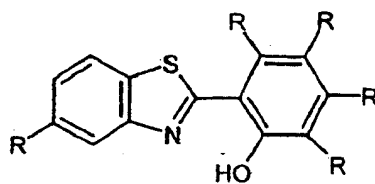
(IVt-1)



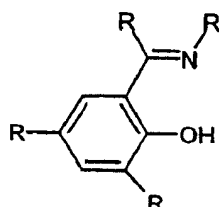
(IVu-1)



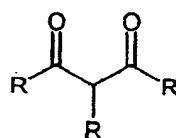
(IVv-1)



(IVw-1)



(IVx-1)



(IVy-1)

配体 L^1 和 L^2 以螯合方式络合金属 M,

M 表示铈 (III), 铂 (II), 钕 (II), 或铈 (III),

n 表示 3-10000, 优选 10-5000, 尤其优选 20-1000, 更尤其优选 40-500 的整数,

z 表示 0-3 的整数, 和

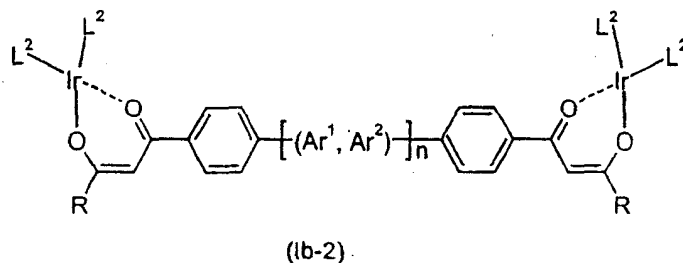
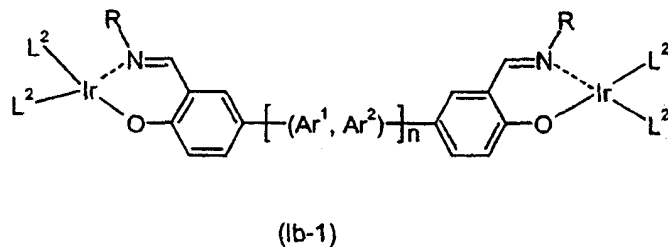
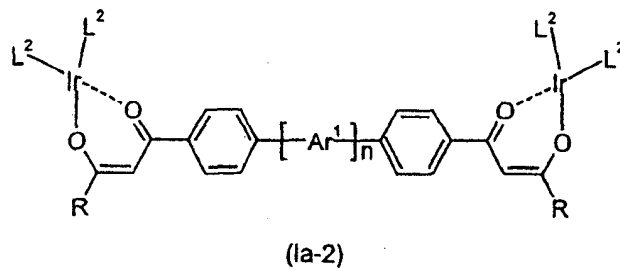
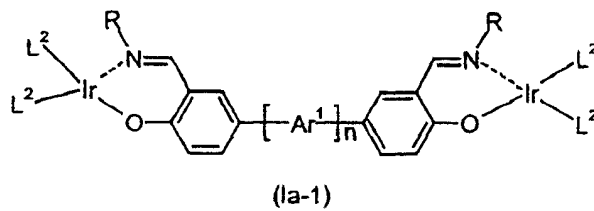
R 是相同或不同的基团, 且彼此独立地表示 H, F, CF_3 , 线性或支化 C_1-C_{22} -烷基, 线性或支化的部分氟化或全氟化 C_1-C_{22} -烷基, 线性或支化 C_1-C_{22} -烷氧基, 任选地被 C_1-C_{30} -烷基取代的 C_5-C_{20} -芳基单元和/或具有 5-9 个环 C 原子和选自氮、氧和硫中的 1-3 个环杂原子的任选地被 C_1-C_{30} -烷基取代的杂芳基单元, 和/或表示线性或支化、部分氟化或全氟化 C_1-C_{22} -烷基, 线性或支化 C_1-C_{22} -烷氧基羰基, 氰基, 硝基, 氨基, 烷基氨基, 二烷基氨基, 芳基氨基, 二芳基氨基或烷芳基氨基, 或表示烷基羰基或芳基羰基, 其中烷基表示 C_1-C_{30} -烷基, 芳基表示 C_5-C_{20} -芳基。

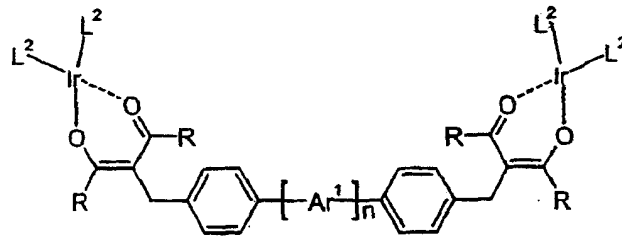
在通式 (Ia) 和 (Ib) 以及下文中, n 是指重复单元的平均数,

因为发光聚合物优选具有摩尔质量分布。

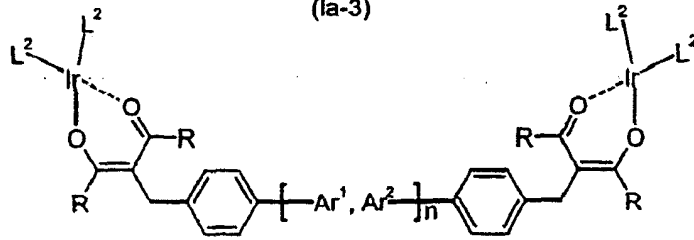
在与金属中心配位的情况下，在相应配位点上能够任选地从上述配体单元 L^1 或 L^2 中消除 H，使得在根据本发明的磷光共轭聚合物中的 L^1 因而描述为没有这些任选消除的 H 原子的上述结构。尤其经由原始羟基的碳配位点和氧配位点配位时可以是这样。

它们更尤其优选是具有通式 (Ia-1), (Ia-2), (Ib-1), (Ib-2), (Ia-3) 或 (Ib-3) 的结构的发光聚合物：





(Ia-3)



(Ib-3)

其中

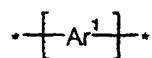
R 表示线性或支化 C_1-C_{22} -烷基，或线性或支化的部分氟化或全氟化 C_1-C_{22} -烷基，和

n , Ar^1 , Ar^2 和 L^2 具有上述含义。

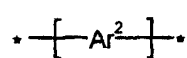
在本发明中，通式 (Ib-1)、(Ib-2) 和 (Ib-3) 被认为是指 Ar^1 和 Ar^2 是不同的并形成了含有交替、嵌段形式或无规分布的重复单元- Ar^1 -和- Ar^2 -的共聚物链，该共聚物链可以含有 0.1-99.9% 的百分率量的重复单元- Ar^1 -和 0.1-99.9% 的百分率量的重复单元- Ar^2 -，前提是这两种量的总和是 100%。在聚合物中的所有重复单元- Ar^1 -和- Ar^2 -的总数是 n 。

本发明还优选涉及其中可以相同或不同的所述一种或多种金属配合物以共价键连接于共轭主链的发光聚合物。

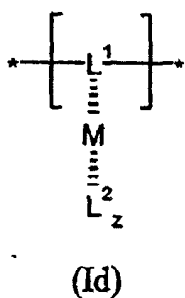
它们尤其优选是含有 n 个通式 (Ic-1) 和 (Id) 或 (Ic-1)、(Ic-2) 和 (Id) 的重复单元的发光聚合物：



(Ic-1)

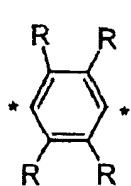


(Ic-2)

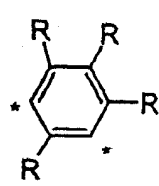


其中

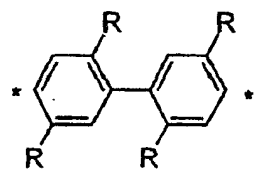
Ar^1 表示选自任选地被取代的亚苯基单元 (IIa) 或 (IIb), 亚联苯基单元 (IIc), 亚茱基单元 (IId), 亚二氢茱并茱基单元 (IIe), 亚螺双茱基单元 (IIf), 亚二氢菲基单元 (IIg) 或亚四氢茱基 (IIh) 中的单元:



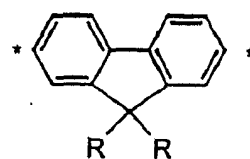
(IIa)



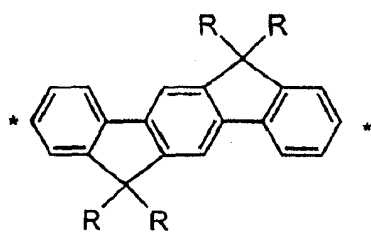
(IIb)



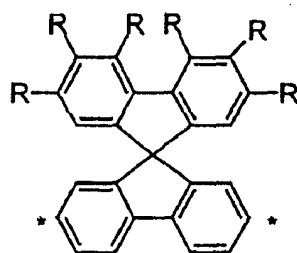
(IIc)



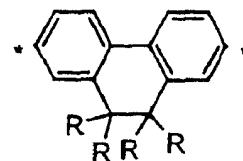
(IId)



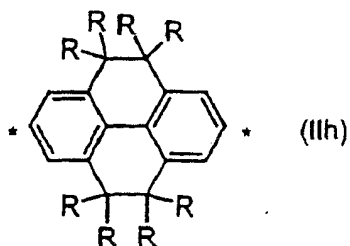
(IIe)



(IIf)

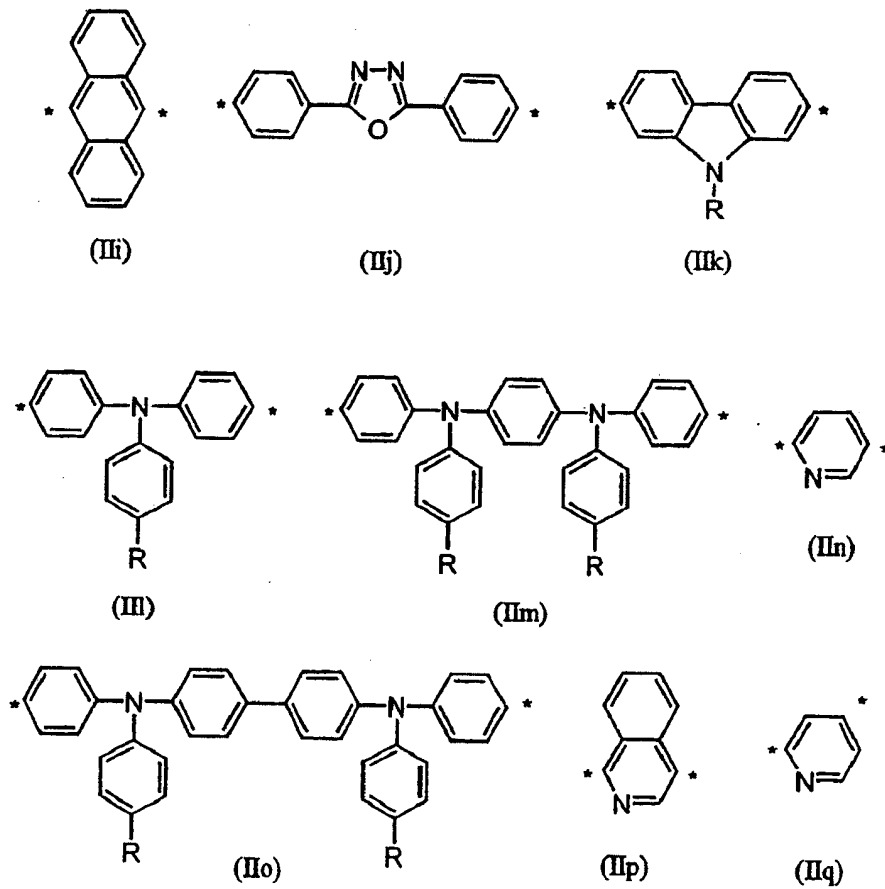


(IIg)

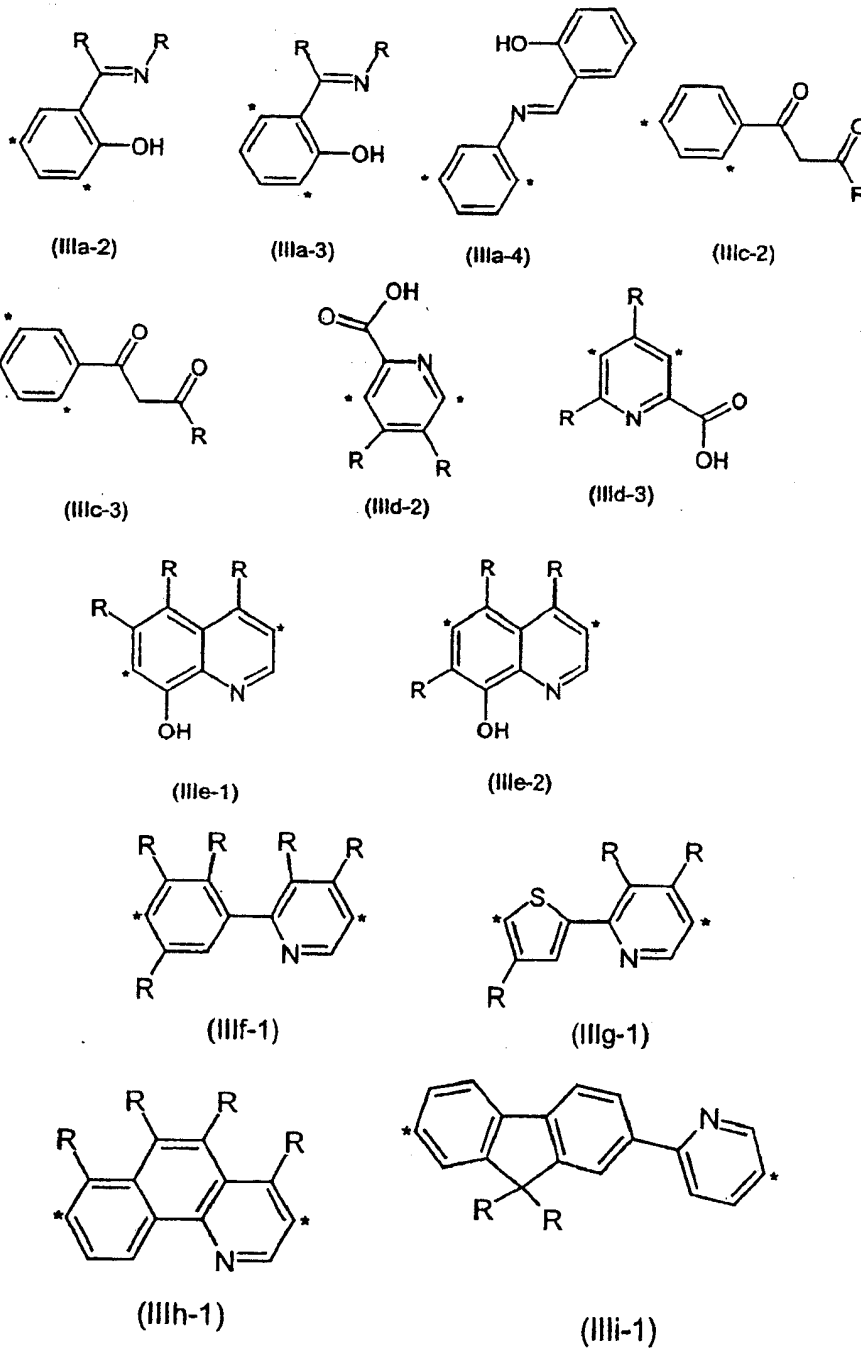


(IIh)

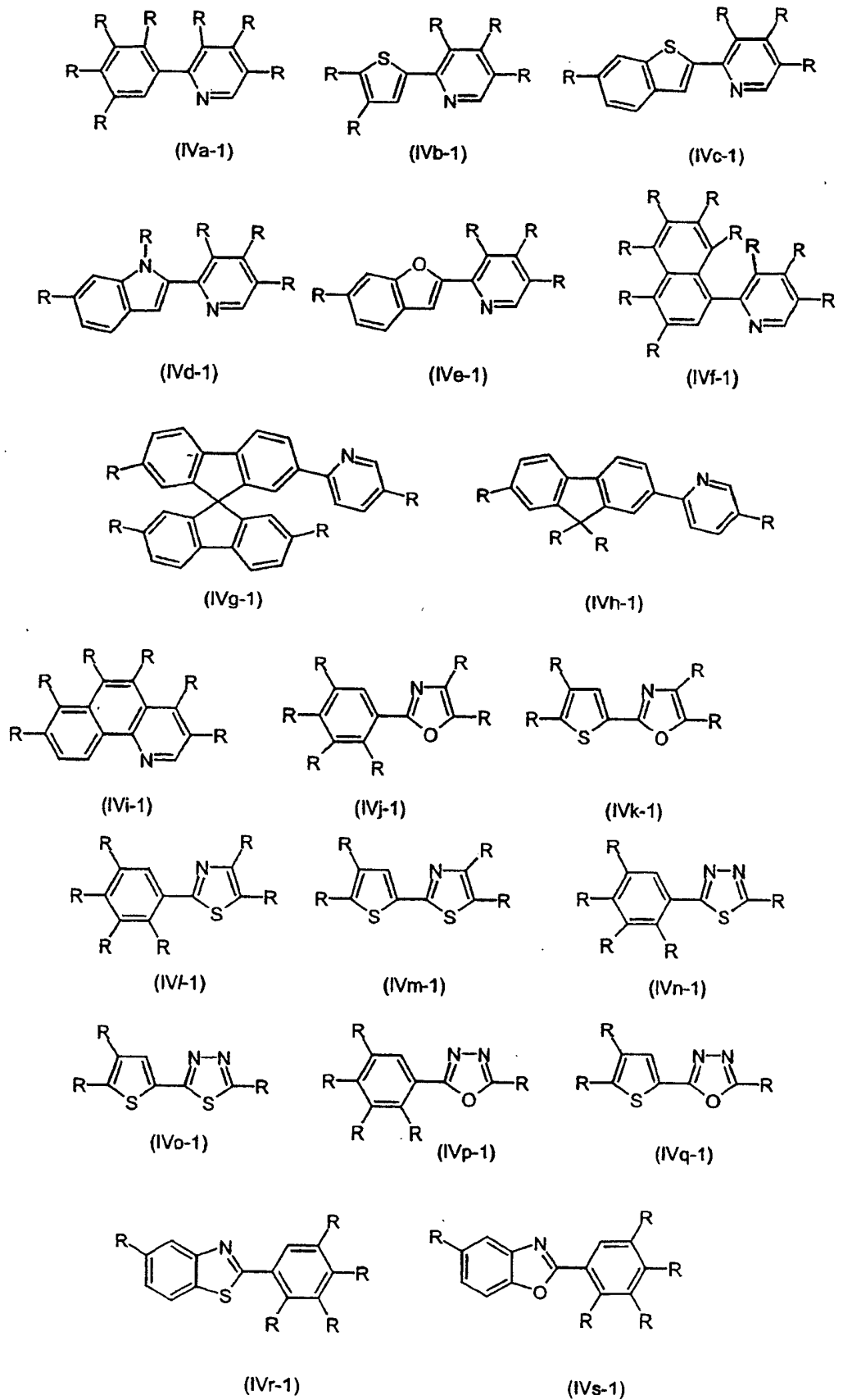
Ar^2 不同于 Ar^1 , 表示选自 (IIa) - (IIq) 中的单元:

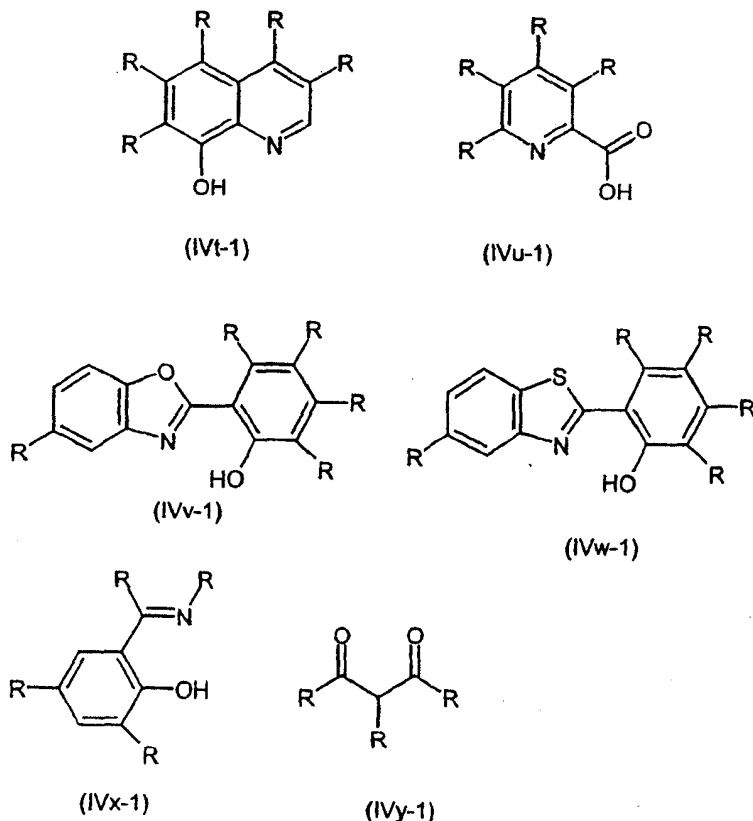


L^1 和 L^2 在各种情况下是相同或不同的，和
 L^1 是化学式 (IIIa-2) - (IIIi-1) 的配体：



与 L^1 无关, L^2 是选自化学式 (IVa-1) - (IVy-1) 的单元中的配体:





配体 L^1 和 L^2 以螯合方式络合金属 M ,

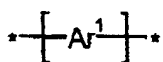
M 表示铈 (III), 铂 (II), 钕 (II), 或铈 (III),

n 表示 3 - 10000, 优选 10 - 5000, 尤其优选 20 - 1000, 更尤其优选 40 - 500 的整数,

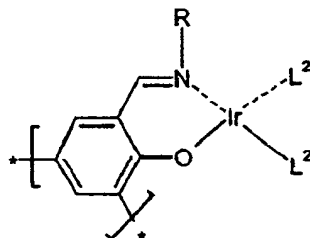
z 表示 1 - 3 的整数, 和

R 是相同或不同的基团, 且彼此独立地表示 H, F, CF_3 , 线性或支化 C_1-C_{22} -烷基, 线性或支化部分的氟化或全氟化 C_1-C_{22} -烷基, 线性或支化 C_1-C_{22} -烷氧基, 任选地被 C_1-C_{30} -烷基取代的 C_5-C_{20} -芳基单元和/或具有 5 - 9 个环 C 原子和选自氮、氧和硫中的 1 - 3 个环杂原子的任选地被 C_1-C_{30} -烷基取代的杂芳基单元, 和/或表示线性或支化、部分氟化或全氟化 C_1-C_{22} -烷基, 线性或支化 C_1-C_{22} -烷氧基羰基, 氰基, 硝基, 氨基, 烷基氨基, 二烷基氨基, 芳基氨基, 二芳基氨基或烷芳基氨基, 或表示烷基羰基或芳基羰基, 其中烷基表示 C_1-C_{30} -烷基, 芳基表示 C_5-C_{20} -芳基。

它们更尤其优选是含有 n 个通式 (Ic-1) 和 (Id-1) 的重复单元的发光聚合物:



(Ic-1)



(Id-1)

其中

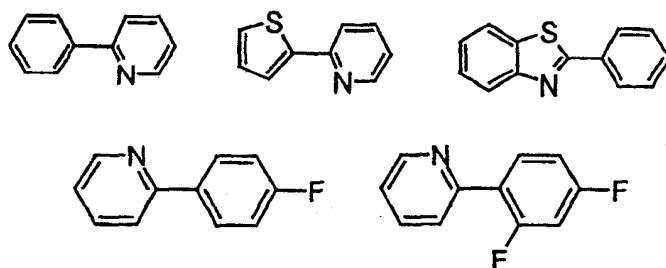
R 表示线性或支化 C_1-C_{22} -烷基，或者线性或支化的部分氟化或全氟化 C_1-C_{22} -烷基，和

n, Ar^1 和 L^2 具有上述含义。

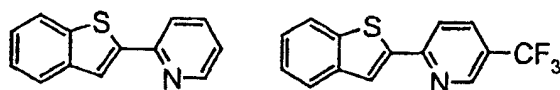
重复单元 (Ic) 和 (Id) (其中 (Ic) 在以下表示通式 (Ic-1) 或 (Ic-1) 和 (Ic-2)，而 (Id) 表示通式 (Id) 或 (Id-1)) 的总数是 n, n 表示 3-10000, 优选 10-5000, 尤其优选 20-1000, 更尤其优选 40-500 的整数, 在本发明中, n 总是意指重复单元的平均数, 因为根据本发明的发光聚合物能够优选具有摩尔质量分布。

重复单元 (Ic) 和 (Id) 可以交替地、以嵌段形式或无规地分布在聚合物中。以聚合物中的重复单元的总数为基准计, 重复单元 (Ic) 的百分率量可以是 0.1-99.9%, 优选 75.0-99.9%; 以聚合物中的重复单元的总数为基准计, 重复单元 (Id) 的百分率量可以是 0.1-100%, 优选 0.1-25%, 前提是这两种百分率量的总和是 100%。在优选的实施方案中, 以聚合物中的重复单元的总数为基准计, 重复单元 (Id) 的百分率量可以是 0.01-15%, 优选 0.01-10%, 尤其优选 0.01-5%; 以在根据本发明的发光聚合物的这些优选实施方案中的重复单元的总数为基准计, 重复单元 (Ic) 的百分率量能够相应地是 85-99.99%, 优选 90-99.99%, 尤其优选 95-99.99%, 同样前提是这两种百分率量的总和是 100%。前面的百分率数据是以物质的量为基准的数据 (mol%)。

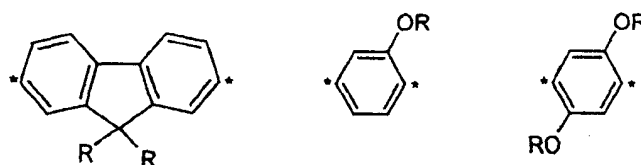
在根据本发明的发光聚合物的优选实施方案中, L^2 表示选自以下化学式的单元中的配体:



除了上述 L^2 的单元以外，这些优选实施方案的发光聚合物还能够任选地含有选自下列化学式的单元中的那些配体：



本发明的其它优选实施方案是其中 Ar^1 和 Ar^2 彼此独立表示以下化学式的单元的根据本发明的那些发光聚合物：



其中

R 表示线性或支化 C_1-C_{22} -烷基。

在本发明中，在上述单元 L^1 、 L^2 、 Ar^1 、 Ar^2 或 Ar^3 中的所有基团 R 在这些单元的不同单元中可以是相同或不同的，以及在这些单元之一内也可以是相同或不同的。

在所有前面和下面的通式中用 * 标记的位置（也称为键位置）是指这样一种位置，即各单元经由该位置可以键接于其它相同或不同的单元。

在根据本发明的发光聚合物的端基（末端键位置）上，优选磷光金属配合物经由配体 L^1 键接，例如在具有通式 (Ia) 或 (Ib) 或 (Ia-1)，(Ia-2)，(Ia-3)，(Ib-1)，(Ib-2) 或 (Ib-3) 的结构根据本发明

的发光聚合物的情况下，或自由键位置优选被 H 或芳基，尤其优选苯基所充满，例如在含有通式 (Ic) 和 (Id) 的重复单元的根据本发明的发光聚合物的情况下。

当共轭聚合物主链和该一种或多种以共价键连接的磷光金属配合物以使得激发能不完全转移到该一种或多种磷光金属配合物或不保留在那里的方式选择时，即如果激发能的一部分保留在共轭聚合物主链上和 - 除了该一种或多种金属配合物的磷光以外获得了共轭主链的荧光时，获得了根据本发明的发光聚合物。

这可以用其共轭主链含有芴基重复单元的根据本发明的聚合物为例来说明。例如，如果这种共轭聚芴主链与具有黄色或绿色磷光的铱配合物结合时，那么从聚芴主链至该一种或多种铱配合物的能量传递仅不完全地发生。一部分激发能被转化为聚芴主链的蓝色荧光，而另一部分被转化为该一种或多种铱配合物的磷光。

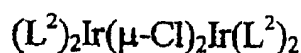
另一方面，聚芴主链与具有红色磷光的铱配合物的结合仅仅获得了该一种或多种铱配合物的红色磷光，因为在这种情况下，激发能有效地从聚芴主链传递到该一种或多种铱配合物。

根据本发明的磷光或发光聚合物能够根据它们的发射光谱（例如电致发光光谱）来区分。根据本发明的磷光聚合物的发射光谱是典型的磷光光谱并具有磷光带，但没有荧光带。另一方面，除了磷光带以外，根据本发明的发光聚合物的发射光谱还具有荧光带。图 1 显示了根据本发明的磷光聚合物的典型电致发光光谱，而图 3 显示了根据本发明的发光聚合物的光谱，其中蓝色聚芴荧光与黄绿色铱磷光的重叠是清晰可见的。另一方面，为了对比，图 2 示出了仅显示聚芴的荧光带的电致发光光谱。

根据本发明的磷光或发光聚合物显示了电致发光，即通过电激发而发光，例如在 OLED 中。然而，它们还能够通过光激发（即光照射）而光致发光。然而，根据本发明的磷光或发光聚合物的电致发光光谱可以与它的光致发光光谱不同，因而根据激发（电或光），发射光的颜色也可以不同。

本发明此外涉及一种制备根据本发明的磷光或发光聚合物的方法，其中使未配位的配体聚合物与铱 (III)、铂 (II)、钕 (II) 或铈 (III) 前体配合物，优选铱 (III) 前体配合物，尤其通式 E 的那

些配合物配合:

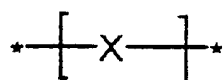


E

其中 L^2 具有上述含义。

通式 E 的铱前体配合物的预先活化可以是必要的, 其例如通过在有机溶剂或有机溶剂混合物, 例如二氯甲烷和/或乙腈中与铱(I)盐, 尤其三氟甲烷磺酸铱(I)一起搅拌来进行。例如, 当配体 L^2 同时经由碳配位点和氮配位点以螯合方式配合过渡金属时, 这种活化是必需的。

未配位的配体聚合物是含有通式 A 或 (Ic) 和/或 F 的重复单元的所有聚合物:



F

其中 X 可以具有上述 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 的含义或上述 L^1 的含义(根据通式 B-Ia, B-Ib 或 (Id) 的定义)或它们的组合, 且重复单元 A 或 (Ic) 和/或 F 的总数等于 n 或 p, n 和 p 具有上述含义。未配位的配体聚合物可以在各种情况下在链端用根据通式 C 或 D 或 (Ia) 或 (Ib) 的定义的配体 L^1 官能化, 或被 H 或芳基所充满。

该方法此外具有以简单方式通过选择配体聚合物与过渡金属前体配合物, 尤其铱前体配合物的化学计量比来改变聚合物中的过渡金属含量, 尤其铱含量的优点。

在文献, 例如 S. Sprouse, K.A., King, P.J. Spellane, R.J. Watts, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6647-6653, 或 WO 01/41512A1 中描述了铱前体配合物的合成。配体聚合物的合成能够以与文献, 例如 T. Yamamoto 等人, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 10389-10399, T. Yamamoto 等人, Macromolecules 1992, 25, 1214-1223, 和 R. D. Miller, Macromolecules 1998, 31, 1099-1103 中所述的实施例

类似的方式进行。

根据本发明的磷光共轭聚合物与低分子量磷光金属配合物相比其优点在于，它们易于以溶液形式施涂，能够以一个步骤施涂，不用另外掺杂或共混，同时在 EL 装置中具有长使用寿命和高的外量子效率。

根据本发明的发光聚合物同样容易以溶液形式施涂，与聚合物和低分子量掺杂剂的混合物或不同颜色的发射体材料的混合物相比，具有它们能够以一个步骤施涂，不用另外掺杂或共混的优点。

根据本发明的磷光或发光聚合物此外具有下列优点：聚合物和磷光金属配合物不能分离且金属配合物因此不能结晶。最近，对于由聚合物和混入的低分子量铈配合物组成的共混物体系已经描述了这种分离和结晶过程 (Noh 等人, Journal of Chemical Physics 2003, 118 (6), 2853-2864)。

令人惊奇的是，已经发现，根据本发明的发光聚合物适合作为白色单组分发射体材料。根据本发明的白色发射体的特征在于它们具有在不同光谱范围的荧光和磷光组分。它们具有甚至在低工作和接通电压下发射的优点和表现了良好的电流-电压-亮度特性并即使在两层二极管结构 (空穴注入层和发射体层) 中也以高效率产生了白光。

根据本发明的磷光或荧光聚合物因此尤其适合用作发光元件、例如有机或聚合 LED、激光二极管、指示器或显示器 (电视, 计算机监视器)、LCD 和手表的背景照明中的发射体材料, 用作平板光源, 广告牌和信息标牌, 用于移动通信设备, 家用电器的显示器 (例如洗衣机, 电冰箱, 真空吸尘器等), 汽车领域的内部照明和仪表板照明或者互换体系中的集成显示器等等。

根据本发明的发光聚合物尤其适合用作发光组件, 比如白色有机发光二极管的白色发射体材料, 例如用作经济的液晶显示器的背景照明, 用作平面照明源, 或用于通过与滤色器组合来生产全色显示器。

根据本发明的磷光或发光聚合物作为发光组件中的发射体的应用因此也是符合本发明的。

与低分子量发射体材料相比, 它们在这方面具有避免导致外量子效率降低的消光过程的优点。在低分子量发射体的情况下, 由于迁移过程, 随着铈浓度增高 (局部积累), 这些消光过程进行到更高的程度。在根据本发明的磷光或发光聚合物中, 由于以共价键与聚合物连

接，铀配合物不再容易发生迁移过程。

此外，根据本发明的白色发射体的优点在于，其作为单组分发射体，不显示在开头描述的能量传递过程和“差示老化”（各发射体衰减至不同程度和以不同速率衰减）的缺点，因此，预计在相对长的操作时间之后不会出现颜色位置偏离白色点（也称为非彩色点）。此外，根据本发明的白色发射体没有显示任何视觉上可察觉的发射光的颜色位置对施加电压的依赖性。

为了有目的地建立或优化特定颜色位置，可以使根据本发明的不同聚合物共混，例如根据本发明的磷光聚合物与根据本发明的其它磷光聚合物和/或根据本发明的发光聚合物共混。例如，如果在互补颜色蓝色和黄色中产生了白光，则光虽呈现白色，但缺少红色光谱组分，所以用该光照明的物体的色再现能够被歪曲。根据本发明的发红光聚合物的混合在这种情况下可以是有利的。此外，当利用滤色器产生红光时，红色光谱成分绝对是必要的，因为红色滤色器滤出了除了红色以外的所有光谱成分。

此外，本发明因此涉及包括根据本发明的一种或多种磷光聚合物和根据本发明的一种或多种发光聚合物的共混物以及这些共混物作为发光组件中的发射体的用途。

代替使用根据本发明的磷光和发光聚合物的共混物，还能够以连续的多层应用，以便获得相应的颜色位置设置或颜色位置优化。

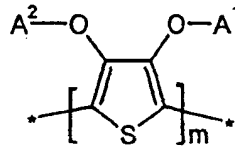
此外，本发明涉及含有根据本发明的至少一种磷光或发光聚合物的电致发光装置。根据本发明的磷光或发光聚合物用作光发射材料。

根据本发明的磷光或发光聚合物作为光发射材料的应用与已知的低分子量光发射材料相比其优点在于，在光发射层中其它组分，例如粘结剂、基质材料或电荷迁移化合物不是绝对必要的，但这些其它组分然而可以存在。

本发明还涉及含有根据本发明的一种或多种磷光聚合物和根据本发明的一种或多种发光聚合物的共混物的电致发光装置。

本发明优选涉及另外含有空穴注入层的电致发光装置。

它们尤其优选是电致发光装置，其中空穴注入层由通式 G 的中性或阳离子聚噻吩组成：



G

其中

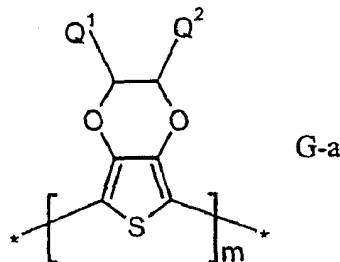
A^1 和 A^2 彼此独立地表示氢，任选地被取代的 C_1-C_{20} -烷基， CH_2OH 或 C_6-C_{14} -芳基，或者一起表示任选地被取代的 C_1-C_{13} -亚烷基或 C_6-C_{14} -亚芳基，优选 C_2-C_4 -亚烷基，尤其优选亚乙基，和

m 表示 2 - 10000，优选 5 - 5000 的整数。

通式 G 的聚噻吩描述在 EP-A 0 440 957 和 EP-A 0 339 340 中。所使用的分散体或溶液的制备的描述能够在 EP-A 0 440 957 和 DE-A 42 11 459 中找到。

聚噻吩优选以阳离子形式，例如通过用氧化剂处理中性噻吩来获得的形式用于分散体或溶液。常用的氧化剂，比如过二硫酸钾用于该氧化。通过氧化，聚噻吩获取了正电荷，这没有在通式中显示，因为它们的数值和它们的位置不能令人满意地确定。根据 EP-A 0 339 340 中的信息，它们能够直接在载体上制备。

优选的阳离子或中性聚噻吩由化学式 G-a 的结构单元组成：



G-a

其中

Q^1 和 Q^2 彼此独立地表示氢，任选地被取代的 (C_1-C_{18}) -烷基，优选 (C_1-C_{10}) -烷基，尤其 (C_1-C_6) -烷基， (C_2-C_{12}) -链烯基，优选 (C_2-C_8) -链烯基， (C_3-C_7) -环烷基，优选环戊基或环己基， (C_7-C_{15}) -芳烷基，优选苯基- (C_1-C_4) -烷基， (C_6-C_{10}) -芳基，优选苯基或萘基， (C_1-C_{18})

-烷氧基, 优选 (C_1-C_{10})-烷氧基, 例如甲氧基, 乙氧基, 正丙氧基, 或异丙氧基, 或 (C_2-C_{18})-烷氧基酯, 上述基团可以被至少一个磺酸酯基取代, 和

m 具有上述含义。

阳离子或中性聚-3, 4-(亚乙基-1, 2-二氧基)噻吩是更尤其优选的。

为了补偿正电荷, 聚噻吩的阳离子形式含有阴离子, 优选聚阴离子。

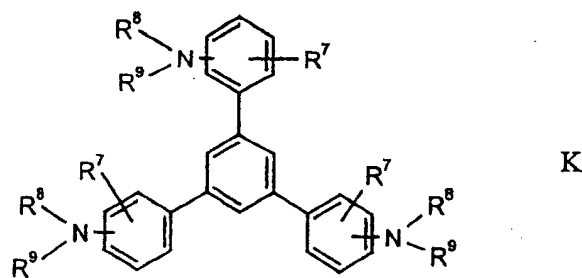
优选使用的聚阴离子是聚合羧酸, 比如聚丙烯酸, 聚甲基丙烯酸或聚马来酸以及聚合磺酸比如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯基磺酸的阴离子。这些聚羧酸和聚磺酸还可以是乙烯基羧酸和乙烯基磺酸与其它可聚合的单体, 比如丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物。

聚苯乙烯磺酸的阴离子尤其优选作为反离子。

提供聚阴离子的聚酸的分子量优选是 1000 - 2000000, 尤其优选 2000 - 500000。聚酸或它们的碱金属盐可以商购, 例如聚苯乙烯磺酸和聚丙烯酸, 或者能够通过已知方法制备 (例如参看 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 E20 卷, Makromolekulare Stoffe, 第 2 部分 (1987), 1141 页以下)。

代替形成聚二氧基噻吩和聚阴离子的分散体所需的游离聚酸, 还可以使用聚酸和相应量的单酸的碱金属盐的混合物。

任选地存在的空穴传导层优选与空穴注入层邻接和优选含有一种或多种芳族叔氨基化合物, 优选任选地被取代的三苯基胺化合物, 尤其优选通式 K 的三-1, 3, 5-(氨基苯基)苯化合物:



其中

R^7 表示氢, 任选地被取代的烷基或卤素,

R^8 和 R^9 彼此独立地表示任选地被取代的 (C_1-C_{10}) -烷基, 优选表示 (C_1-C_6) -烷基, 尤其甲基, 乙基, 正丙基或异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基或叔丁基, 表示烷氧基羰基取代的 (C_1-C_{10}) -烷基, 优选 (C_1-C_4) -烷氧基羰基- (C_1-C_6) -烷基, 例如甲氧基-, 乙氧基-, 丙氧基-或丁氧基羰基- (C_1-C_4) -烷基, 表示各自任选地被取代的芳基、芳烷基或环烷基, 优选各自任选地被 (C_1-C_4) -烷基和/或 (C_1-C_4) -烷氧基取代的苯基- (C_1-C_4) -烷基、萘基- (C_1-C_4) -烷基、环戊基、环己基、苯基或萘基。

上述基团的任选存在的取代基是指例如直链或支化烷基环烷基, 芳基, 卤代烷基, 卤素, 烷氧基和磺基。

R^8 和 R^9 彼此独立地尤其优选是未取代的苯基或萘基, 或各自被甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基和/或异丙氧基单取代到三取代的苯基或萘基。

R^7 优选表示氢, (C_1-C_6) -烷基, 例如甲基, 乙基, 正丙基或异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基, 或叔丁基, 或氯。

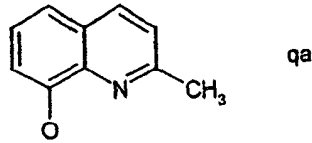
这些化合物和它们的制备描述在 US-A 4 923 774 中, 用于电子照相术。三硝基苯基化合物能够例如通过通常已知的催化氢化, 例如在阮内镍的存在下, 转化为三氨基苯基化合物 (Hoube-Weyl 4/1C, 14-102, Ullmann (4), 13, 135-148)。氨基化合物与取代的卤代苯按通常已知的方式反应。

除了叔氨基化合物以外, 可以任选地使用其它空穴导体 (例如与叔氨基化合物的混合物的形式) 来生产电致发光元件。一方面, 它们可以是通式 K 的一种或多种化合物, 异构体的混合物也被包括在内, 另一方面, 还可以是具有与通式 K 的叔氨基化合物不同结构的空穴迁移化合物的混合物。

EP-A 0 532 798 给出了可行的空穴注入和空穴传导材料的名单。

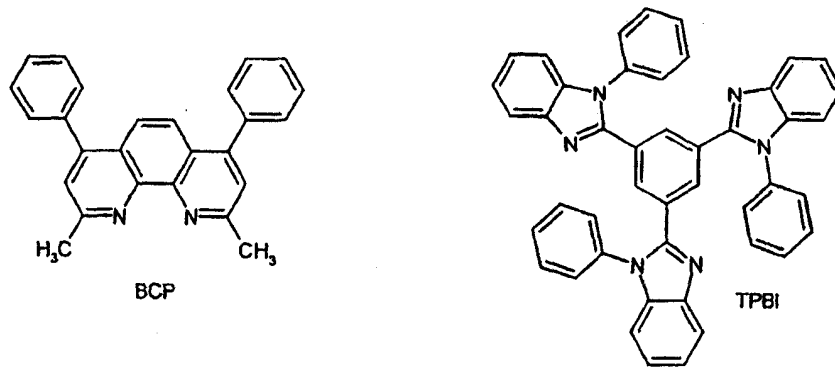
在芳族胺的混合物的情况下, 这些化合物可以任意比率使用。

任选地存在的电子迁移层优选与光发射层邻接, 并优选含有 Alq_3 ($q=8$ -羟基喹啉酸根), Gaq_3 , $Al(qa)_3$, $Ga(qa)_3$ 或选自 $Ga(qa)_2OR^6$, $Ga(qa)_2OCOR^6$ 或 $Ga(qa)_2-O-Ga(qa)_2$ 中的镓配合物, 其中 R^6 表示取代或未取代的烷基, 芳基, 芳烷基或环烷基, 且 qa 表示:



镓配合物的制备描述在 EP-A 949695 和 DE 19812258 中。电子迁移层可以通过蒸汽沉积方法（例如 Alq_3 ），或优选通过用旋涂、浇铸或刮涂法施涂溶液形式的所述易溶镓配合物来施加。适合的溶剂例如是甲醇，乙醇，正丙醇或异丙醇。

在一个特定实施方案中，根据本发明的电致发光装置可以在光发射层和电子迁移层之间含有空穴阻挡层。优选地，空穴阻挡层含有浴铜灵（BCP）或 TPBI（1,3,5-三[N-苯基苯并咪唑-2-基]苯）：



电子注入层由碱金属氟化物、碱金属氧化物或通过与碱金属反应而 n-掺杂的有机化合物组成。电子注入层优选含有 LiF ， Li_2O ，喹啉酸锂等。

在空穴注入层和阴极之间存在的一层或多层也可承担多种功能，即一层可以例如含有空穴注入层，空穴迁移层，电致发光层（光发射层），空穴阻挡层，电子迁移层和/或电子注入物质。

顶部电极由可以是透明的导电物质组成。优选适用的是能够通过诸如蒸汽沉积、溅射或镀铂之类的技术应用的金属，例如 Ca ， Ba ， Li ， Sm ， Al ， Ag ， Au ， Mg ， In ， Sn 等，或两种或多种这些金属的合金。

玻璃、非常薄的玻璃（柔性玻璃）或塑料适合作为配备导电层的透明基材。尤其适合的塑料是：聚碳酸酯，聚酯，共聚碳酸酯，聚砜，

聚醚砜，聚酰亚胺，聚乙烯，聚丙烯，或环状聚烯烃或环状烯烃共聚物，氢化苯乙烯聚合物或氢化苯乙烯共聚物。

本发明的一个优选实施方案涉及电致发光装置，其中电致发光元件是空穴注入层和光发射层构成的两层结构。

本发明的另一优选实施方案涉及电致发光装置，其中电致发光元件是光发射层构成的单层结构。

为了防止降解，尤其被大气氧和水降解，根据本发明的装置可以用对氧和水具有高扩散阻碍的材料包封。适合的材料是可以通过蒸汽沉积用金属氧化物或金属氮化物涂层的非常薄的玻璃（出自 Schott Displayglas）和聚合物层压件体系（ SiO_x ， Al_2O_3 ， MgO ， Si_xN_y 等；聚乙烯醇，Aclar®，聚偏二氟乙烯等）。

除了在本发明中所述的磷光或发光聚合物以外，光发射层可以含有共混物形式的另外的磷光或发光聚合物和/或本领域技术人员已知的导电聚合物，以便改进成膜性能，修改发射颜色和/或影响电荷载流子迁移性能。共混聚合物通常以至多 95，优选至多 80 重量%的量使用。

在施加 0.1-100 伏，优选 1-100 伏的直流电压时，电致发光装置发射 200-2000nm，优选 400-800nm 波长的光。在此不排除在其它光谱范围内的附加发射，但总体上对发射光的视觉可察觉的颜色没有影响。

根据本发明的电致发光装置例如能够用作指示器中的激光二极管或作为显示器（TV，计算机监视器），用于 LCD 和手表的背景照明，用作照明元件，用于平板光源，用作信息标牌，用于移动通信设备，用于家用电器的指示器（例如洗衣机，电冰箱，吸尘器等）或用作互换体系中的集成显示器等等。

此外依据本发明的是在电致发光装置中的电致发光元件的生产，其中以溶液形式施涂磷光或发光共轭聚合物。

为了生产电致发光元件，将磷光或发光聚合物溶解在适合的溶剂中，再以溶液形式，优选通过旋涂、浇铸、浸渍、刮涂、丝网印刷、喷墨印刷、苯胺印刷或胶版印刷施涂于适合的基材上。由于较高的工艺速度和所形成的废料的量较少，与在低分子量发射体材料的情况下使用的蒸汽沉积方法（例如 CVD）相比，该方法是有利的，因为获得

了显著的成本节约和工艺技术的简化并且允许大面积应用。尤其，印刷技术提供了复杂结构的针对性施用，无需昂贵的掩模技术和平版印刷工艺。

适合的溶剂是醇类；酮类，芳族化合物，卤化芳族化合物，卤化烃类等，或它们的混合物。优选的溶剂是甲苯，邻-/间-/对-二甲苯，氯苯，二氯苯和三氯苯，氯仿，THF 等。磷光或发光聚合物的溶液浓度是 0.1-20 重量%，优选 0.5-10 重量%，尤其优选 0.5-3 重量%。光发射层的层厚度是 5nm 到 1 μ m，优选 5nm 到 500nm，尤其优选 20nm 到 500nm，更尤其优选 20nm 到 100nm。

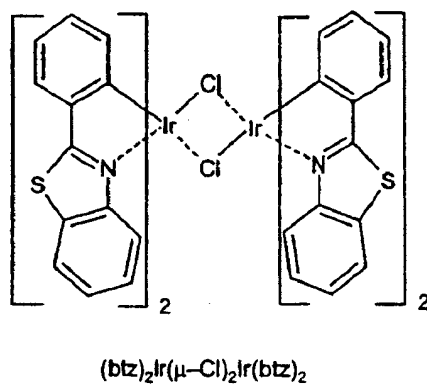
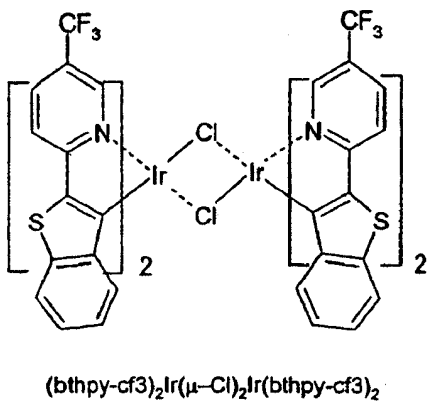
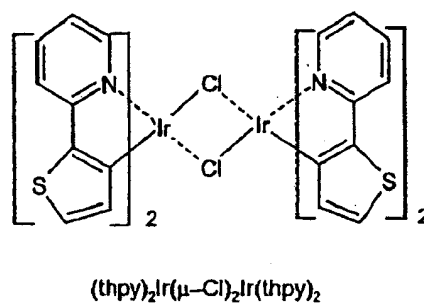
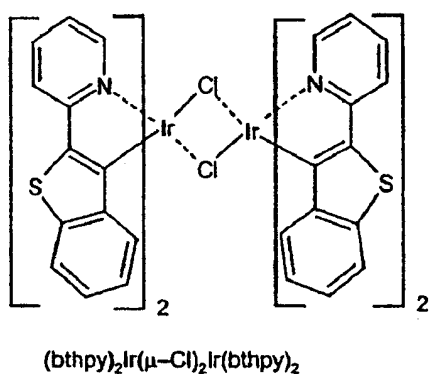
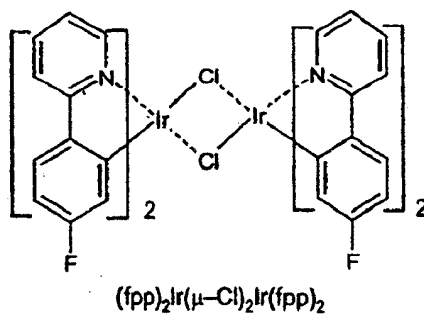
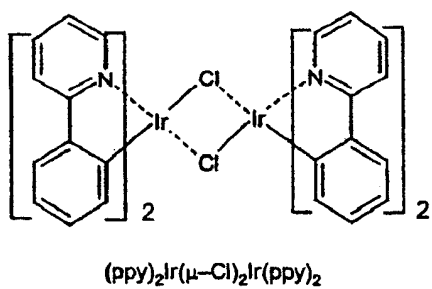
基材例如可以是配备透明电极的玻璃或塑料。所用塑料例如可以是聚碳酸酯，聚酯，比如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯，共聚碳酸酯，聚砜，聚醚砜，聚酰亚胺，聚乙烯，聚丙烯或环状聚烯烃或环状烯烃共聚物，氢化苯乙烯共聚物或氢化苯乙烯共聚物的薄膜。基材此外可以是已经含有在 EL 装置的基础结构中含有的层 1-10 (参看第 2 页)，优选 1-7 的一层或多层的层配置，其中一层也可以完成多个这些层的功能。

适合的透明电极是：金属氧化物，例如氧化锡铟 (ITO)，氧化锡 (NESA)，氧化锌，掺杂的氧化锡，掺杂的氧化锌等；半透明金属膜，例如 Au, Pt, Ag, Cu 等；导电性聚合物膜，比如聚噻吩类，聚苯胺类等。透明电极的厚度是 3nm 到大约几 μ m，优选 10nm 到 500nm。

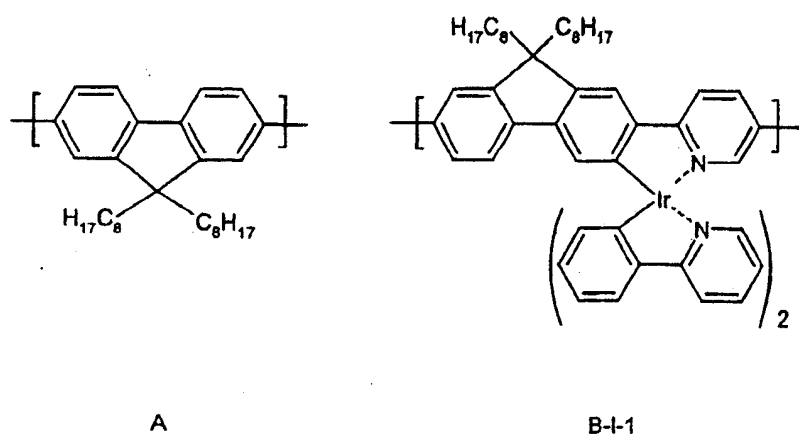
实施例

以下提及的所有摩尔质量通过 GPC (凝胶渗透色谱法) 来测定 (用聚苯乙烯标准校准，二氯甲烷为溶剂)。

所使用的铱前体配合物：



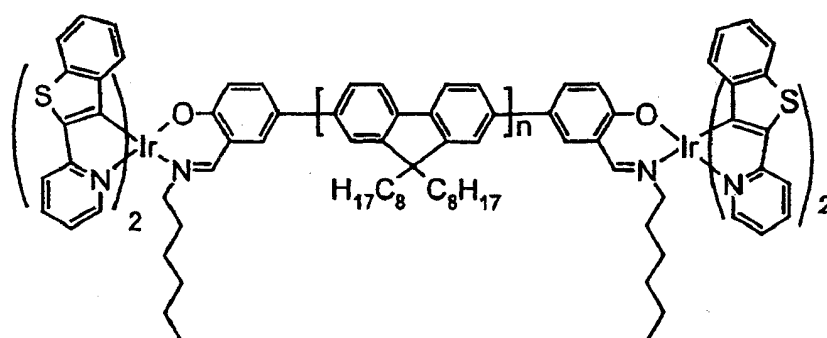
实施例 1: 具有通式 A 和 B-I-1 的重复单元的聚合物 ($Ar^1 = 2, 7-$ (9, 9-二正辛基) 芴基, $R^2 =$ 辛基, $L = 2$ -苯基吡啶 (ppy)) 的合成



将 $(ppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2$ (67mg) 和三氟甲烷磺酸银 (32.1mg) 在二氯甲烷 (25ml) / 乙腈 (1.25ml) 中在氮气氛围和回流下避光搅拌 10.5 小时。在通过过滤分离出所形成的氯化银和蒸馏出溶剂之后, 添加溶解在茴香醚和 2-乙氧基乙醇 (85:15) 的混合物 (25ml) 中的配体聚合物聚-[(9,9'-二正辛基-2,7-芴基)-共-(2,5-吡啶基)] (单元 A 数目: 单元 B-I-1 的数目 = 12:1; $M_w=88100$ ($D=2.82$); 200mg)。将该溶液在回流和氮气下搅拌 23 小时。在已经过滤和蒸发溶液至 13ml 之后, 聚合物在 400ml 的甲醇中沉淀。随后用甲醇/丙酮 (1:1) 进行索格利特萃取, 在真空中干燥之后, 获得了呈橙色纤维产物的 195.6mg 的所需磷光聚合物。 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$, TMS): $\delta=9.09$ (H_{ppy}), 8.58 (H_{ppy}), 8.26 (H_{ppy}), 7.9-7.6 ($H_{\text{芴芳}}+H_{ppy}$), 6.94 (H_{ppy}), 6.48 (H_{ppy}), 2.12 (H_{CH_2}), 1.14 (H_{CH_2}), 0.82 (H_{CH_3}); 光致发光 (在石英玻璃基材上的薄膜, $\lambda_{ex}=296nm$); $\lambda_{em, max}=630nm$ 。

具有通式 A 和 B-I-1 或 A 和 B-I-2 的重复单元的其它磷光聚合物的合成能够以类似方式进行。

实施例 2-a: 通式 C-1 的聚合物 ($Ar^1=2,7-(9,9'-二正辛基)芴基$, $R^4=己基$, $L=2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶$ (bthpy)) 的合成



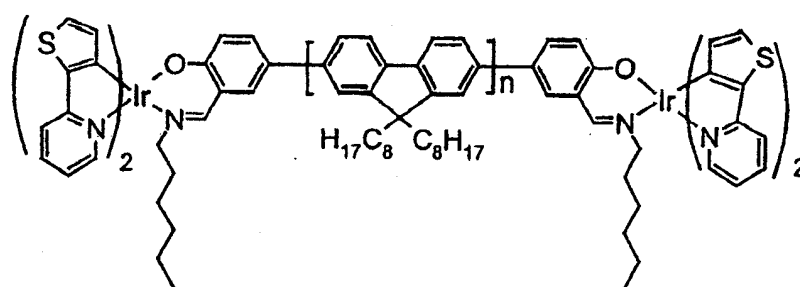
将端基官能化（水杨醛-N-己基亚胺）聚-2,7-(9,9'-二正辛基)芴 ($M_w=8400$ ($D=2.1$); 400mg), $(bthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy)_2$ (65mg) 和碳酸钠 (14mg) 在氮气氛围下在 1,2-二氯乙烷 (50ml) 和乙醇 (10ml) 的混合物中在回流下加热 40 小时。在冷却之后, 添加氯仿 (40ml), 再进行过滤。滤液浓缩, 上硅胶进行层析 (CH_2Cl_2)。合并产物级分, 浓缩 (5ml), 再将产物在甲醇 (300ml) 中沉淀。在真空中干燥之后, 获得了呈黄橙色絮状固体的 366mg 的所需产物, 它在 UV 灯下产生了强烈的红色发光。 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz, TMS): $\delta=8.89$ (d), 8.47 (d), 8.17 (s), 7.90-7.60 (H_{Ar} -聚芴), 7.53 (m), 7.35 (m), 7.05 (m), 6.92 (t), 6.81 (m), 6.37 (d), 6.09 (d), 3.15 (br, H_{N-CH_2}), 2.12 (m, H_{CH_2} , 聚芴), 1.14 (br, H_{CH_2} , 聚芴), 0.82 (t, H_{CH_3} , 聚芴); GPC (CH_2Cl_2): $M_w=10500$; 光致发光 (在石英玻璃基材上的薄膜, $\lambda_{ex}=372nm$); $\lambda_{em, max}=612nm$; 电致发光: $\lambda_{em, max}=612nm$ 。

实施例 2-b: 通式 C-1 的聚合物 ($Ar^1=2,7-(9,9'$ -二正辛基)芴基, $R^4=$ 己基, $L=2$ -苯并[b]噻吩-2-基-吡啶 (bthpy)) 的合成

操作程序与实施例 2-a 类似, 但采用端基官能化（水杨醛-N-己基亚胺）聚-2,7-(9,9'-二正辛基)芴 ($M_w=35200$ ($D=3.4$); 700mg), $(bthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy)_2$ (40mg), Na_2CO_3 (8.5mg), 1,2-二氯乙烷 (50ml) 和乙醇 (10ml)。反应时间: 32 小时。在分离产物之后, 获得了 603mg 的黄橙色纤维状固体, 它在 UV 灯下产生了强烈的红色发光。

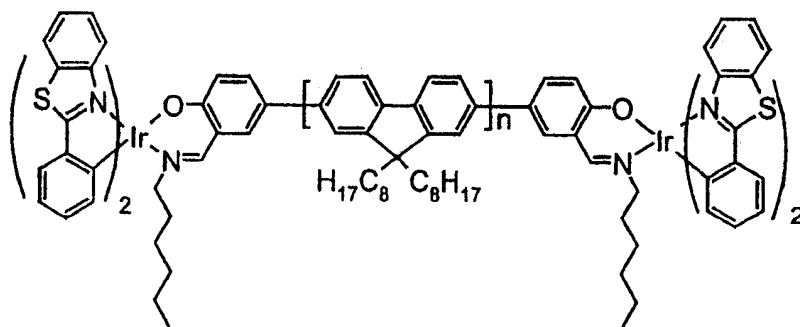
实施例 3: 通式 C-1 的聚合物 ($Ar^1=2,7-(9,9'$ -二正辛基)芴

基, $R^4 =$ 己基, $L = 2-(2\text{-噻吩基})\text{-吡啶}(\text{thpy})$ 的合成



将端基官能化(水杨醛-N-己基亚胺)聚-2,7-(9,9'-二正辛基)芴 ($M_w=8400$ ($D=2.1$); 400mg), $(\text{thpy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{thpy})_2$ (55mg) 和碳酸钠(14mg)在氮气氛围下在1,2-二氯乙烷(50ml)和乙醇(10ml)的混合物中在回流下加热27小时。在冷却之后,添加氯仿(40ml),再进行过滤。浓缩滤液,上硅胶进行层析(CH_2Cl_2)。合并产物级分,浓缩(4ml),再将产物在甲醇(300ml)中沉淀。在真空中干燥之后,获得了呈黄橙色絮状固体的332mg的所需产物,它在UV灯下产生了弱橙色发光。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, TMS): $\delta=8.89$ (d), 7.90-7.60 ($H_{\text{Ar-聚芴}}$), 7.53 (m), 7.35 (m), 7.05 (d), 6.62 (m), 5.91 (d), 3.75 (br, $H_{\text{N-CH}_2}$), 2.12 (m, H_{CH_2} , 聚芴), 1.14 (br, H_{CH_2} , 聚芴), 0.82 (t, H_{CH_3} , 聚芴)。

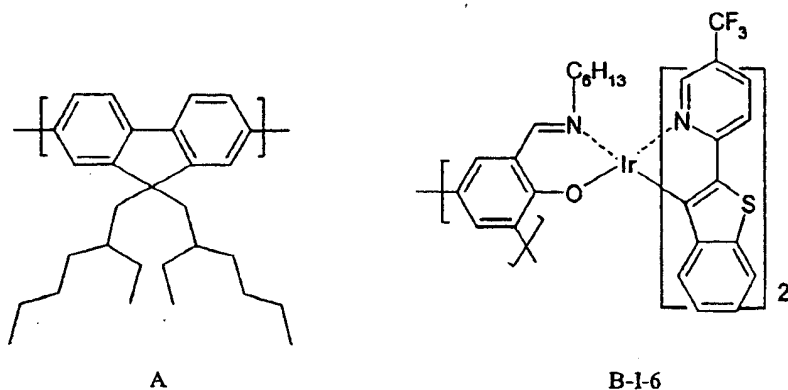
实施例4: 通式C-1的聚合物($\text{Ar}^1 = 2,7-(9,9'\text{-二正辛基})$ 芴基, $R^4 =$ 己基, $L = 2\text{-苯基-苯并噻唑}(\text{btz})$)的合成



将端基官能化(水杨醛-N-己基亚胺)聚-2,7-(9,9'-二正辛基)

芴 (Mw=8400 (D=2.1); 250mg), $(btz)_2 Ir(\mu-Cl)_2 Ir(bt z)_2$ (39mg) 和碳酸钠 (10mg) 在氮气氛围下在 1,2-二氯乙烷 (30ml) 和乙醇 (6ml) 的混合物中在回流下加热 36 小时。在冷却之后, 添加氯仿 (40ml), 再进行过滤。浓缩滤液, 上硅胶进行层析 (CH_2Cl_2)。合并产物级分, 浓缩 (10ml), 再将产物在甲醇 (500ml) 中沉淀。在真空中干燥之后, 获得了呈橙色固体的 180mg 的所需产物, 它在 UV 灯下产生了强烈的橙色发光 (366nm)。 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz, TMS): $\delta=8.75$ (d), 8.63 (d), 8.03 (s), 7.90-7.60 (H_{Ar} -聚芴), 7.5-7.3 (m), 6.87 (m), 6.73 (m), 6.62 (m), 6.41 (t), 6.26 (d), 5.99 (d), 3.48, 3.28 (br, H_{N-CH_2}), 2.12 (m, H_{CH_2} , 聚芴), 1.14 (br, H_{CH_2} , 聚芴), 0.82 (t, H_{CH_3} , 聚芴); 光致发光 (在石英玻璃基材上的薄膜, $\lambda_{ex}=452nm$); $\lambda_{em, max}=581, 614$ (sh) nm; 电致发光: $\lambda_{em, max}=570$ (sh), 612nm。

实施例 5: 具有通式 A 和 B-I-6 的重复单元的红色磷光聚合物 ($Ar^1=2,7-(9,9'-二-2-乙基己基)$ 芴基, $R^4=己基$, $L=2-苯并[b]噻吩-2-基-(5-三氟甲基)吡啶$ (bthpy-cf3)) 的合成

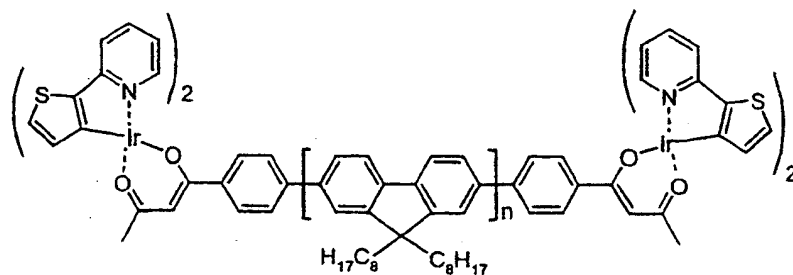


含有比率为 98.5 (A) : 1.5 (B-I-6) 的 2,7-(9,9'-二-2-乙基己基) 芴单元 A 和 3,5-桥连未配合的水杨基-N-己基亚胺单元 B-I-6 的无规聚芴配体共聚物 (Mw=53900 (D=2.15)) (250mg), $(bthpy-cf_3)_2 Ir(\mu-Cl)_2 Ir(bthpy-cf_3)_2$ (11mg) 和甲醇钠 (0.8mg) 在氮气氛围下在氯仿 (15ml) 和甲醇 (1ml) 的混合物中在回流下加热 20 小时。如实施例 23 那样后处理, 获得了 211mg 的纤维状黄色固体, 它在 UV 灯下产生了强烈的深红色发光。

配合的证据由 ^1H NMR 谱法获得。

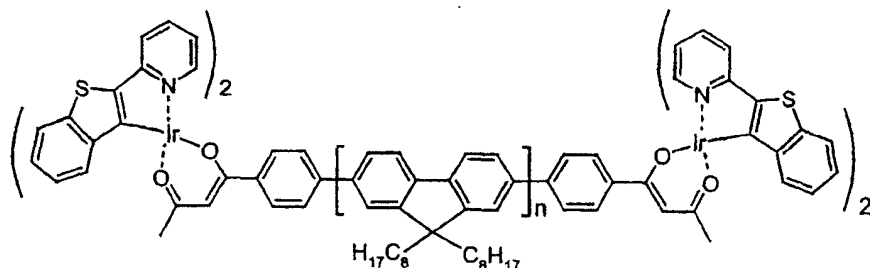
薄膜发射光谱: ($\lambda_{\text{exc}}=411\text{nm}$); $\lambda_{\text{em, max}}=640\text{nm}$ 。

实施例 6: 通式 C-2 的聚合物 ($\text{Ar}^1=2,7-(9,9'\text{-二正辛基})$ 芴基, $\text{R}^5=$ 甲基, $\text{L}=2-(2\text{-噻吩基})\text{-吡啶}$ (thpy)) 的合成



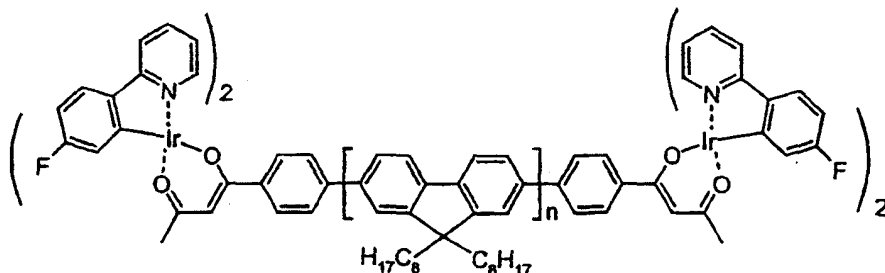
将端基官能化 (4-苯甲酰基丙酮)-聚-2,7-(9,9'-二正辛基) 芴 ($\text{Mw}=7600$ ($D=1.8$); 250mg), $(\text{thpy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{thpy})_2$ (65mg) 和碳酸钠 (63.6mg) 在回流和氮气氛围下在 2-乙氧基乙醇 (15ml) 中搅拌 13.5 小时。在冷却之后, 添加水 (30ml), 进行搅拌和然后用氯仿 ($3 \times 50\text{ml}$) 进行萃取。将萃取物蒸发至干燥, 再次溶解在氯仿中, 再通过将产物引入到甲醇中来沉淀。在上硅胶进行层析 (氯仿) 之后, 蒸发产物级分, 再次在甲醇中沉淀。在真空中干燥之后, 获得了 97.8mg 的黄橙色絮状产物, 它在 UV 灯 (366nm) 下产生了强烈的橙色发光。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz , TMS): $\delta=8.44$ (d), 8.40 (d), 8.17 (d), 8.08 (d), $7.90\text{-}7.60$ ($\text{H}_{\text{Ar-聚芴}}$), 7.51 (m), 7.34 (m), 6.90 (m), 6.25 (d), 6.23 (d), 5.98 (s), 2.12 (br, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{聚芴}}$), 1.98 (s), 1.14 (br, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{聚芴}}$), 0.82 (t, $\text{H}_{\text{CH}_3, \text{聚芴}}$)。

实施例 7: 通式 C-2 的聚合物 ($\text{Ar}^1=2,7-(9,9'\text{-二正辛基})$ 芴基, $\text{R}^5=$ 甲基, $\text{L}=2\text{-苯并}[b]\text{-噻吩-2-基-吡啶}$ (bthpy)) 的合成



在氮气氛围下，将溶于氯仿（22.5ml）的端基官能化（4-苯甲酰基丙酮）-聚-2,7-（9,9'-二正辛基）芴（ $M_w=19500$ （ $D=2.3$ ）；300mg）和 $(bthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy)_2$ （39mg）滴加到甲醇钠（2.4mg）在甲醇（0.75ml）中的溶液中，在室温下搅拌 1 小时，然后在回流下搅拌 5.5 小时。在冷却之后，添加氯仿（20ml），进行过滤和蒸发滤液。在上硅胶进行层析（二氯甲烷）之后，浓缩产物级分（5ml）和在甲醇（400ml）中沉淀。在真空中干燥之后，获得了 203mg 的橙色絮状产物，它在 UV 灯（366nm）下产生了强烈的红色发光。 1H NMR（ $CDCl_3$ ，400MHz，TMS）： $\delta=8.53$ （d），8.48（d），7.90-7.60（ $H_{Ar-聚芴}$ ），7.40-7.30（m），7.09（m），6.98（m），6.84（t），6.30（d），6.27（d），6.02（s），2.12（m， $H_{CH_2, 聚芴}$ ），1.96（s），1.14（br， $H_{CH_2, 聚芴}$ ），0.82（t， $H_{CH_3, 聚芴}$ ）。

实施例 8：通式 C-2 的聚合物（ $Ar^1=2,7-(9,9'-二正辛基)芴$ 基， $R^5=甲基$ ， $L=4-氟苯基-2-吡啶(fpp)$ ）的合成



在氮气氛围下，将溶于氯仿（15ml）的端基官能化（4-苯甲酰基丙酮）-聚-2,7-（9,9'-二正辛基）芴（ $M_w=19500$ （ $D=2.3$ ）；200mg）和 $(fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(fpp)_2$ （23mg）滴加到甲醇钠（1.6mg）在甲醇

(0.5ml) 中的溶液中, 在室温下搅拌 1 小时, 然后在回流下搅拌 5 小时。在冷却之后, 进行过滤和将滤液蒸发至干燥。将产物再次溶解在二氯甲烷中, 上硅胶进行层析(二氯甲烷)。浓缩产物级分和在甲醇中沉淀。在真空中干燥之后, 获得了 192mg 的黄色产物, 它在 UV 灯(366nm) 下产生了蓝色发光。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, TMS): $\delta=9.13$ (d), 8.54 (d), 8.49 (d), 7.90-7.60 ($\text{H}_{\text{Ar-聚芴}}$), 7.40-7.30 (m), 7.15 (m), 6.60 (d), 6.58 (d), 5.99 (s), 5.95 (m), 5.92 (d), 2.12 (br, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{聚芴}}$), 1.97 (s), 1.14 (br, $\text{H}_{\text{CH}_2, \text{聚芴}}$), 0.82 (t, $\text{H}_{\text{CH}_3, \text{聚芴}}$)。

实施例 9

由实施例 2-a 获得的根据本发明的物质用于生产有机发光二极管(OLED)。在 OLED 的生产中采用下列工序:

1. ITO 基材的清洗

将 ITO 涂层玻璃 (Merck Balzers AG, FL, Part. No. 253 674 X0) 切割成 50mm × 50mm 切片 (基材)。该基材然后在超声浴中在 3% Mucasol 水溶液中清洗 15 分钟。此后, 基材用蒸馏水冲洗, 用离心机旋转干燥。该冲洗和干燥过程重复 10 次。

2. Baytron® P 层的施涂

过滤 (Millipore HV, 0.45 μm) 大约 10ml 的 1.3% 聚亚乙基二氧基噻吩/聚磺酸溶液 (Bayer AG, Baytron® P, TP AI 4083)。然后将基材置于旋转涂布机上, 并将过滤的溶液分布在基材的 ITO 涂层面上。然后通过使转盘在 500 转/分下旋转 3 分钟的时间来甩出上层清液。这样涂层的基材然后在 110 $^{\circ}\text{C}$ 的电热板上干燥 5 分钟。层厚为 60nm (Tencor, Alphastep 200)。

3. 发射体层的施涂

过滤由实施例 2-a 获得的 5ml 的根据本发明的物质的 1wt% 甲苯溶液 (Millipore HV, 0.45 μm), 使其分布在干燥的 Baytron® P 层上。然后通过使转盘在 300 转/分下旋转 30 秒来甩出上层清液。这样涂层的基材然后在 110 $^{\circ}\text{C}$ 的电热板上干燥 5 分钟。层厚为 150nm。

4. 金属阴极的施涂

通过蒸汽沉积将金属电极施涂于有机层体系上。用于该目的的蒸

汽沉积装置 (Edwards) 在惰性气体手套箱 (Braun) 内整合。将基材与面向下的有机层一起置于穿孔掩模上 (孔径 2.5mm)。在 $p=10^{-3}$ Pa 的压力下通过蒸汽沉积由两个蒸发舟皿先后接连施涂 30nm 厚 Ca 层和 200nm Ag 层。Ca 的蒸汽沉积速率是 $10\text{\AA}/\text{sec}$, Ag 的蒸汽沉积速度是 $20\text{\AA}/\text{sec}$ 。

5. OLED 的表征

有机 LED 的两个电极经由导线连接于电压源。正极连接于 ITO 电极, 负极连接于金属电极。绘制 OLED 电流和电致发光强度 (利用光电二极管 (EG&G C30809E) 检测) 与电压的关系曲线。然后使用玻璃纤维分光光度计 (Zeiss MSC 501) 测量电致发光的光谱分布。所有 OLED 表征在手套箱内在惰性条件下进行。

在 6 伏的电压以上, 可检测到电致发光。电致发光的颜色是红色, 光谱电致发光分布的最大值是电压依赖性的, 并且是 612nm (参看图 1)。发射的 CIE 颜色坐标是: $x=0.660$; $y=0.332$ 。

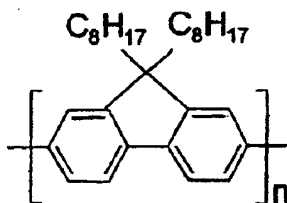
图 1: 由实施例 9 得到的电致发光光谱。

对比实施例 1

工序与实施例 9 相同, 只是在步骤 3 (发射体层的施涂) 中有以下不同。

3. 发射体层的施涂

过滤 5ml 的聚-2,7-(9,9'-二正辛基)芴 (参看结构式) 的 1 重量%氯仿溶液 (Millipore HV, $0.45\mu\text{m}$), 使其分布在干燥的 Baytron® P 层上。然后通过使转盘在 2500rpm 下旋转 120 秒来甩出上层清液。这样涂层的基材然后在 110°C 的电热板上干燥 5 分钟。总层厚为 250nm。



聚-2,7-(9,9'-二正辛基)芴

在对比实施例 1 中的电致发光的颜色是呈蓝色的，光谱电致发光分布的最大值是 438.5nm (参看图 2)。发射的 CIE 色坐标是: $x=0.164$; $y=0.113$ 。

图 2: 由对比实施例 1 获得的电致发光光谱。

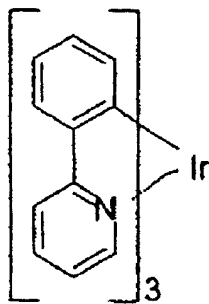
与实施例 9 相比，这里明显可以看出，Ir 配合物与聚芴配体基团的共价键改变了发射颜色。

对比实施例 2

工序与实施例 9 相同，只是在步骤 3 中有以下不同 (发射体层的施涂)。

3、发射体层的施涂

过滤 5ml 的含有 97wt% 的聚-2,7-(9,9'-二正辛基)芴 (参看实施例 8) 和 3wt% 的三(2-苯基吡啶)合铱 (参看结构式) 的 1wt% 氯仿溶液 (Millipore HV, 0.45 μ m)，使其分布在干燥的 Baytron® P 层上。然后通过使转盘在 2500rpm 下旋转 150 秒来甩出上层清液。这样涂层的基材然后在 110 $^{\circ}$ C 的电热板上干燥 5 分钟。总层厚为 250nm。

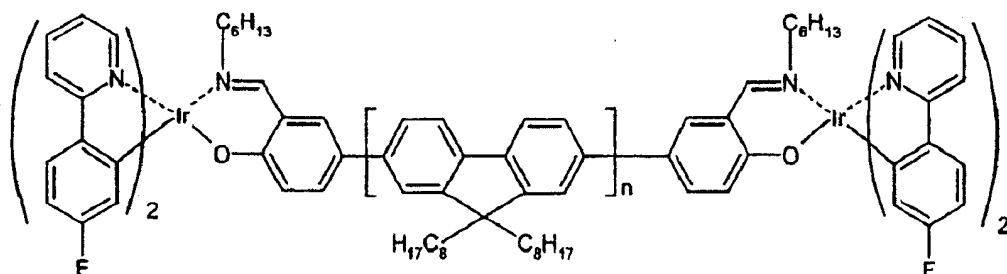


三(2-苯基吡啶)合铱

该结构的电致发光光谱对应于在对比实施例 1 中所述的光谱 (参看图 2)，即，该光谱与纯聚-2,7-(9,9'-二正辛基)芴的光谱相同。

本实施例显示，通过简单混合掺杂 Ir 配合物的聚芴发射体聚合物没有获得所需的铱配合物的发射。

实施例 10: 通式 (Ia-1) 的聚合物 ($Ar^1 = 2,7-(9,9'$ -二正辛基) 芴基, $R =$ 己基, $L^2 = 4$ -氟苯基-2-吡啶 (fpp)) 的合成



将 600mg 的含有 4mol% 的未配合的水杨基-N-己基亚胺端基的配体聚合物, 30mg (0.026mmol) 的 $(fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(fpp)_2$ 和 7.8mg 的碳酸钠 (0.074mmol) 在 42ml 的 1,2-二氯乙烷和 8ml 乙醇的混合物中在回流和氮气氛围下搅拌 38 小时。在过滤之后, 将溶液蒸发到干燥, 将残留物溶解在少量的氯仿中, 上硅胶层析 (CH_2Cl_2)。浓缩产物级分 (15ml), 再通过引入到甲醇 (800ml) 中来沉淀。抽吸过滤, 在由油泵产生的真空下干燥, 获得了 507g 的产物 (黄色, 纤维状)。

该聚合物含有 4mol% 的端基, 即铱配合物浓度是 4mol%, 基于聚合物中的芴衍生物级分。

产物在 UV 照射 (366nm) 下产生了白色发光。

GPC (CH_2Cl_2 , 用 PS 校准): $M_w = 40100$ 。

配合的表征和检测用 1H NMR (400MHz, 在 $CDCl_3/TMS$ 中, $25^\circ C$) 进行。

实施例 11: 通式 (Ia-1) 的聚合物 ($Ar^1 = 2,7-(9,9'$ -二正辛基) 芴基, $R =$ 己基, $L^2 = 4$ -氟苯基-2-吡啶 (fpp)) 的合成

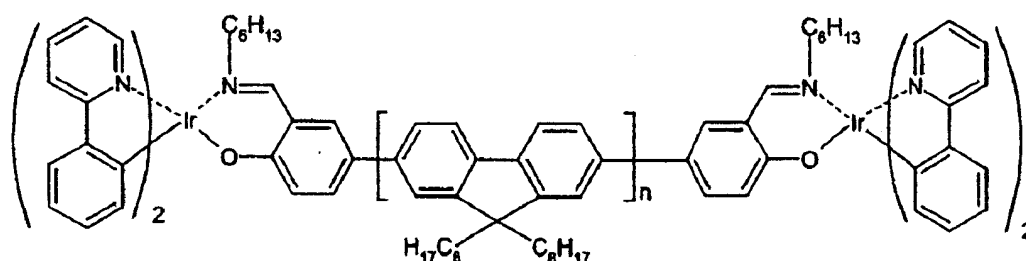
该合成如实施例 10 所述, 只是将 200mg 的含有 2mol% 的未配合的水杨基-N-己基亚胺端基的配体聚合物 ($M_w = 71300$), 5mg (0.004mmol) 的 $(fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(fpp)_2$ 和 1.3mg 的碳酸钠 (0.011mmol) 在 15ml 的 1,2-二氯乙烷和 2.8ml 乙醇的混合物中搅拌。在回流下的反应持续时间是 38 小时。在后处理之后, 获得了 123mg 的产物 (浅黄色, 纤维状)。

该聚合物与实施例 10 的聚合物相同，但实施例 11 的聚合物仅含有 2mol% 的端基，即铱配合物浓度是 2mol%，基于聚合物中的茱衍生物级分计。

产物在 UV 照射 (366nm) 下产生了白色发光。

配合的表征和检测用 ^1H NMR (400MHz, 在 CDCl_3/TMS 中, 25°C) 进行。

实施例 12: 通式 (Ia-1) 的聚合物 ($\text{Ar}^1 = 2,7-(9,9'\text{-二正辛基})$ 茱基, $\text{R} = \text{己基}$, $\text{L}^2 = \text{苯基-2-吡啶}(\text{ppy})$) 的合成



该合成如实施例 10 所述，只是将 170mg 的含有 2mol% 的未配合的水杨基-N-己基亚胺端基的配体聚合物 ($M_w=71300$), 4.3mg (0.004mmol) 的 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$ 和 1mg 的碳酸钠 (0.009mmol) 在 15ml 的 1,2-二氯乙烷和 3ml 乙醇的混合物中搅拌。在回流下的反应持续时间是 8 小时。在后处理之后，获得了 127mg 的产物 (黄色, 纤维状)。

该产物含有 2mol% 的端基，即铱配合物浓度是 2mol%，基于聚合物中的茱衍生物级分计。

产物在 UV 照射 (366nm) 下产生了白色发光。

配合的表征和检测用 ^1H NMR (400MHz, 在 CDCl_3/TMS 中, 25°C) 进行。

薄膜发射光谱: ($\lambda_{\text{exc}}=398\text{nm}$); $\lambda_{\text{em}}=439, 465, 550\text{nm}$ 。

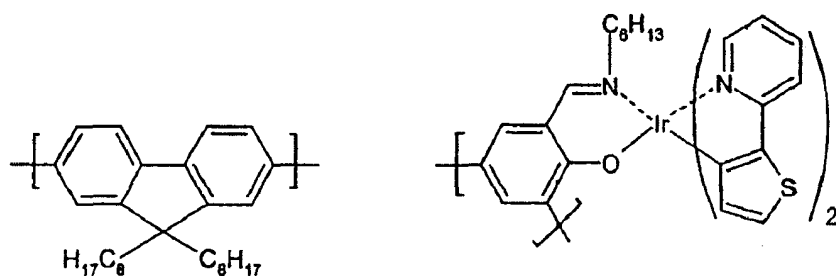
实施例 13: 通式 (Ia-1) 的聚合物 ($\text{Ar}^1 = 2,7-(9,9'\text{-二正辛基})$ 茱基, $\text{R} = \text{己基}$, $\text{L}^2 = \text{苯基-2-吡啶}(\text{ppy})$) 的合成

操作程序与实施例 12 相同，只是将 350mg 的含有 1mol% 的未配合

的水杨基-N-己基亚胺端基的配体聚合物 ($M_w=122600$), 8.6mg (0.008mmol) 的 $(ppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2$ 和 2.2mg 的碳酸钠 (0.02mmol) 在 25ml 的 1,2-二氯乙烷和 4ml 乙醇的混合物中搅拌。在回流下的反应持续时间是 18.5 小时。在后处理之后, 获得了 284mg 的产物 (浅黄色, 纤维状)。

该聚合物与实施例 12 的聚合物相同, 但实施例 13 的产物仅含有 1mol% 的端基, 即铱浓度是 1mol%, 基于聚合物中的芳衍生物级分计。

实施例 14: 具有通式 (Ic-1) 和 (Id-1) 的重复单元的聚合物 ($Ar^1=2,7-(9,9'-二正辛基)芴基$, $R=己基$, $L^2=2-(2-噻吩基)吡啶(thpy)$) 的合成



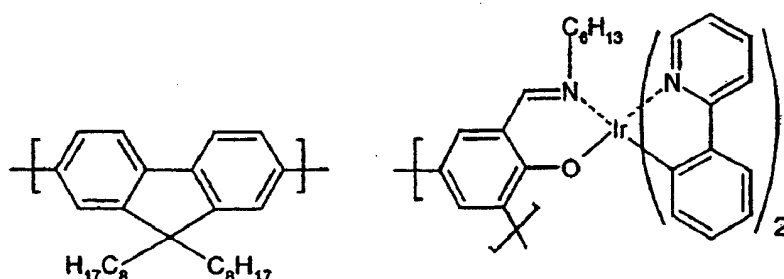
操作程序如实施例 10 所述, 只是将 300mg 的含有无规引入到聚合物中的 2.5mol% 的 3,5-连接的未配合的水杨基-N-己基亚胺重复单元的配体聚合物 ($M_w=89700$), 17mg (0.015mmol) 的 $(thpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(thpy)_2$ 和 1.7mg 的碳酸钠 (0.031mmol) 在 1ml 甲醇和 30ml 氯仿的混合物中搅拌。在回流下的反应持续时间是 12 小时。在后处理结束之后, 将产物再次溶解在 CH_2Cl_2 (10ml) 中, 通过引入到丙酮和甲醇的 1:1 混合物 (400ml) 中来沉淀。抽吸过滤, 在由油泵产生的真空下干燥, 获得了 232mg 的产物 (黄色, 纤维状)。

该聚合物在其主链中含有 2.5mol% 的铱配合物, 基于聚合物中的芳衍生物级分计。

产物在曝露于 UV 照射 (366nm) 时产生了白色发光。

配合的表征和检测用 1H NMR (400MHz, 在 $CDCl_3/TMS$ 中, 25℃) 进行。

实施例 15: 具有通式 (Ic-1) 和 (Id-1) 的重复单元的聚合物 ($Ar^1 = 2,7-(9,9'-\text{二正辛基})\text{芴基}$, $R = \text{己基}$, $L^2 = \text{苯基-2-吡啶 (ppy)}$) 的合成



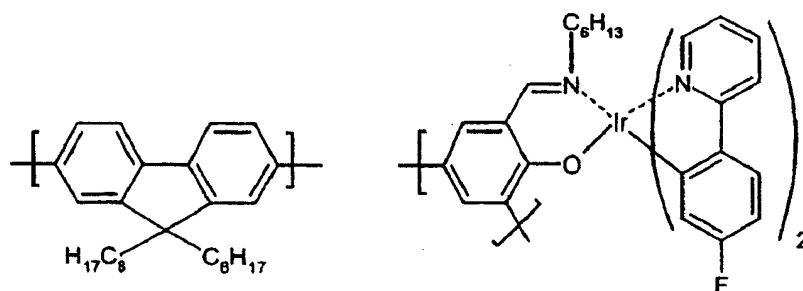
操作程序如实施例 14 所述, 只是将 300mg 的含有无规引入到聚合物中的 2.5mol% 的 3,5-连接的未配合的水杨基-N-己基亚胺重复单元的配体聚合物 ($M_w = 89700$), 16mg (0.015mmol) 的 $(ppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2$ 和 1.7mg 的碳酸钠 (0.031mmol) 在 1ml 甲醇和 20ml 氯仿的混合物中搅拌。在回流下的反应持续时间是 8 小时。在后处理之后, 获得了 189mg 的产物 (黄色, 纤维状)。

该聚合物在其主链中含有 2.5mol% 的铱配合物, 基于聚合物中的芴衍生物级分计。

产物在 UV 照射 (366nm) 下产生了白色发光。

配合物的表征和检测用 1H NMR (400MHz, 在 $CDCl_3/TMS$ 中, $25^\circ C$) 进行。

实施例 16: 具有通式 (Ic-1) 和 (Id-1) 的重复单元的聚合物 ($Ar^1 = 2,7-(9,9'-\text{二正辛基})\text{芴基}$, $R = \text{己基}$, $L^2 = 4\text{-氟苯基-2-吡啶 (fpp)}$) 的合成



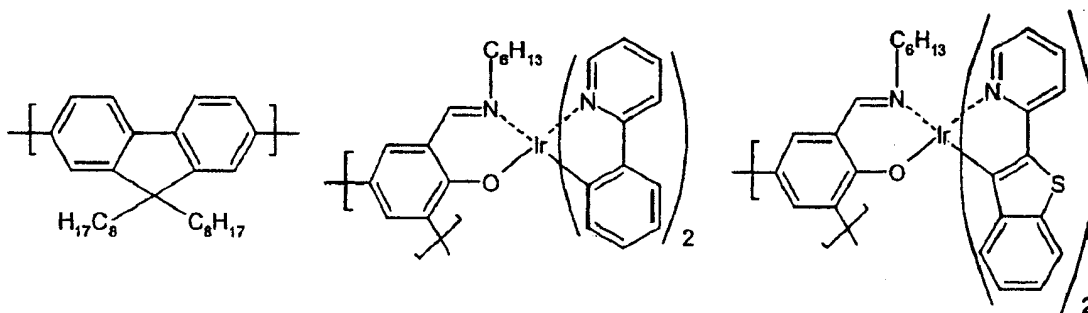
操作程序如实施例 14 所述, 只是将 300mg 的含有无规引入到聚合物中的 2.5mol% 的 3,5-连接的未配合的水杨基-N-己基亚胺重复单元的配体聚合物 ($M_w=89700$), 17.1mg (0.015mmol) 的 $(fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(fpp)_2$ 和 1.7mg 的碳酸钠 (0.031mmol) 在 1ml 甲醇和 20ml 氯仿的混合物中搅拌。在回流下的反应持续时间是 8 小时。在后处理之后, 获得了 175mg 的产物 (黄色, 纤维状)。

该聚合物在其主链中含有 2.5mol% 的铱配合物, 基于聚合物中的芴衍生物的含量计。

产物在 UV 照射 (366nm) 下产生了白色发光。

配合的表征和检测用 1H NMR (400MHz, 在 $CDCl_3/TMS$ 中, $25^\circ C$) 进行。

实施例 17: 具有通式 (Ic-1) 的重复单元和通式 (Id-1) 的多种重复单元的聚合物 ($Ar^1=2,7-(9,9'$ -二正辛基) 芴基, $R=$ 己基, $L^2=$ 苯基-2-吡啶 (ppy) 或 2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶 (bthpy)) 的合成



操作程序如实施例 14 所述, 只是将 200mg 的含有无规引入到聚合物中的 2.5mol% 的 3,5-连接的未配合的水杨基-N-己基亚胺重复单元的配体聚合物, 3.3mg (3.1 μ mol) 的 $(ppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2$, 0.3mg (0.24 μ mol) 的 $(bthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy)_2$ 和 1mg 的甲醇钠 (0.02mmol) 在 1ml 甲醇和 20ml 氯仿的混合物中搅拌。在回流下的反应持续时间是 8 小时。在后处理之后, 获得了 106mg 的产物 (黄色)。

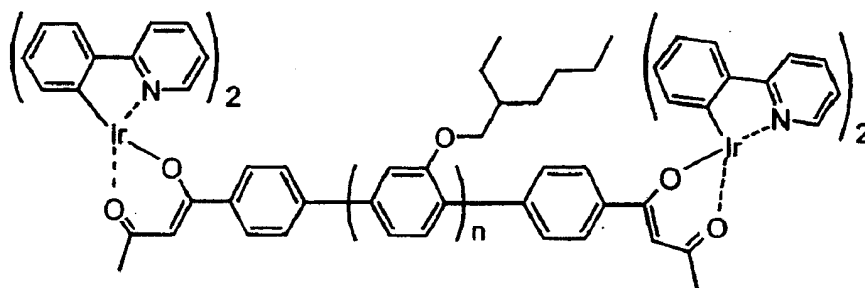
该聚合物在其主链中总共含有 2.5mol% 的铱配合物, 基于聚合物中的芴衍生物的含量计。该聚合物含有具有不同的光谱发射性能的两

种不同的铱配合物：水杨基亚胺·双(苯基-2-吡啶)合铱((ppy)₂Ir(sal))和水杨基亚胺·双(2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶)合铱((bthpy)₂Ir(sal))，它们被无规地引入到共轭聚合物主链中。(ppy)₂Ir(sal)与(bthpy)₂Ir(sal)的比率是大约93比7。

配合的表征和检测用¹H NMR(400MHz, 在CDCl₃/TMS中, 25℃)进行。

产物在UV灯(366nm)下产生了白色发光。

实施例 18: 通式(Ia-2)的聚合物(Ar¹= 2,5-(2-乙基己氧基)亚苯基, R = 甲基, L² = 苯基-2-吡啶(ppy))的合成



操作程序如实施例 14 所述, 只是将 250mg 的含有 2mol% 的苯甲酰基丙酮配体端基团的配体聚合物(Mw=48300), 19mg(0.018mmol)的(ppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(ppy)₂和 3mg 的碳酸钠(0.055mmol)在 1ml 甲醇和 15ml 氯仿的混合物中搅拌。在回流下的反应持续时间是 22 小时。在后处理之后, 获得了 206mg 的产物(浅黄色, 纤维状)。

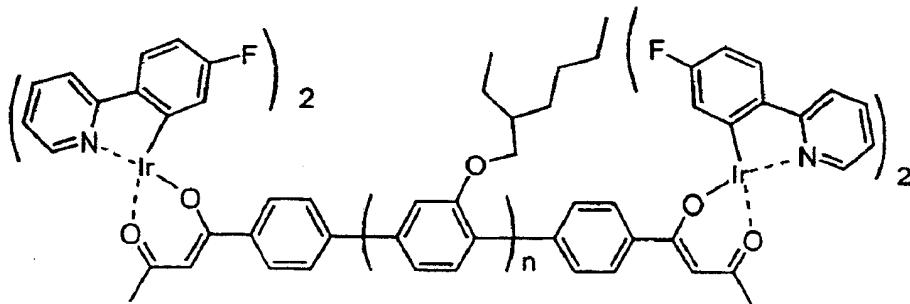
该聚合物含有 2mol% 的端基, 即铱配合物的浓度是 2mol%, 基于聚合物中的亚苯基衍生物的含量计。

产物在UV灯(366nm)下产生了白色发光。

配合的表征和检测用¹H NMR(400MHz, 在CDCl₃/TMS中, 25℃)进行。

薄膜发射光谱:(λ_{exc}=370nm); λ_{em}=413, 580nm。

实施例 19: 通式(Ia-2)的聚合物(Ar¹= 2,5-(2-乙基己氧基)亚苯基, R = 甲基, L² = 4-氟苯基-2-吡啶(fpp))的合成



操作程序如实施例 14 所述，只是将 200mg 的含有 2mol% 的苯甲酰基丙酮配体端基团的配体聚合物 ($M_w=48300$), 18.5mg (0.016mmol) 的 $(fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(fpp)_2$ 和 2.5mg 的碳酸钠 (0.04mmol) 在 1ml 甲醇和 20ml 氯仿的混合物中搅拌。在回流下的反应持续时间是 12.5 小时。在后处理之后，获得了 170mg 的产物 (浅黄色，纤维状)。

该聚合物含有 2mol% 的端基，即铱配合物的浓度是 2mol%，基于聚合物中的亚苯基衍生物的含量计。

产物在 UV 灯 (366nm) 下产生了白色发光。

配合的表征和检测用 1H NMR (400MHz, 在 $CDCl_3/TMS$ 中, 25 $^\circ C$) 进行。

薄膜发射光谱: ($\lambda_{exc}=373nm$); $\lambda_{em}=413, 597nm$ 。

实施例 20:

将从实施例 11 获得的根据本发明的聚合物作为 OLED 结构中的发射体层进行测试。在 OLED 结构的制造中采用下列工序:

1、ITO 基材的结构化:

将具有 20 欧姆/方的表面电阻的 ITO 涂层玻璃 (MDT, Merck KgaA) 切割成 50mm \times 50mm 的基材，用光刻胶技术和后续蚀刻进行结构化，使得保留 2mm 宽和大约 10mm 长的 ITO 带。

2、ITO 基材的清洗

基材用丙酮浸渍的布手工擦拭，然后在超声浴中在 3% Mucosol 水溶液中清洗 15 分钟。此后，基材用蒸馏水冲洗 10 次，然后用离心机旋转干燥。

3、Baytron® P 层 (空穴注入层) 的施涂

过滤 (Millipore HV, 0.45 μ m) 大约 10ml 的 1.6% 聚亚乙基二氧基噻吩/聚磺酸溶液 (H.C. Starck GmbH, Baytron® P, TP AI 4083)。然后将清洗过的基材置于旋转涂布机上, 并使过滤的溶液分布在基材的 ITO 涂层面上。然后通过在用盖密闭的情况下使转盘在 2500rpm 下旋转 2 分钟的时间来甩出上层清液。这样涂层的基材然后在 110 $^{\circ}$ C 的电热板上干燥 5 分钟。层厚为 50nm (Tencor, Alphastep 500)。

4、发射体层 (光发射层) 的施涂

将在实施例 11 中所述的聚合物溶解在氯仿 (1wt%) 中。过滤该溶液 (Millipore HV, 0.45 μ m), 并使其分布在干燥的 Baytron® P 层上。然后通过使转盘在 3000rpm 下旋转 30 秒的时间来甩出上层清液 (Convac 旋转涂布机), 在 10 秒之后抬起卡盘上的盖子。这样涂层的基材然后在 110 $^{\circ}$ C 的电热板上干燥 5 分钟。包括 Baytron® 层和发射层的总层厚为 150nm。

5、金属阴极的施涂

通过蒸汽沉积将金属电极施涂于有机层体系上。用于该目的的蒸汽沉积装置 (Edwards) 在惰性气体手套箱 (Braun) 内整合。将基材与面向下的有机层一起置于具有 1mm 宽和大约 10mm 长槽的蒸汽沉积掩模上。在 $p=10^{-3}$ pa 的压力下由两个蒸发舟皿先后接连施涂 30nm 厚 Ca 层和 200nm Ag 层。Ca 的蒸汽沉积速率是 10 $\text{\AA}/\text{sec}$, Ag 的蒸汽沉积速度是 20 $\text{\AA}/\text{sec}$ 。

6、OLED 的表征

有机 LED 的两个电极经由导线连接于电压源。正极连接于 ITO 电极, 负极连接于金属电极。绘制 OLED 电流和电致发光强度与电压的关系曲线。电致发光利用光电二极管 (EG&G C30809E) 检测。电压脉冲持续时间在各种情况下是 300 毫秒。在电压脉冲之间的等待时间是 1 秒。然后利用玻璃纤维分光光度计卡 (Sentronic CDI-PDA) 测量电致发光 (EL) 的光谱分布。利用光度计 (LS 100 Minolta) 测量发光度。所有 OLED 表征在手套箱内在惰性条件下进行。

结果:

在 4 伏以上, 可检测到电致发光。在 12V 时, 电流密度是 1.3A/cm², 亮度是 180cd/m² (在 12V 下的效率: $\eta=0.014\text{cd}/\text{A}$)。由电致发光光谱

(图 3) 计算出下列 CIE 色坐标: $x=0.28$, $y=0.31$ 。颜色位置因此接近于非彩色点, 且发光呈现白色。

图 3: 由实施例 20 得到的电致发光光谱。

实施例 21:

从实施例 13 获得的根据本发明的聚合物作为 OLED 结构中的发射体层测试。操作程序对应于实施例 20 的操作程序, 除了下列第 4 点以外:

4、发射层的施涂

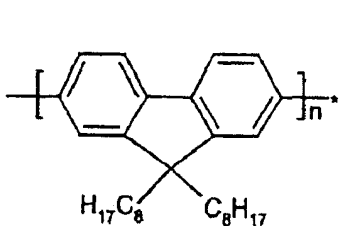
将在实施例 13 中所述的聚合物溶解在甲苯 (1wt%) 中。过滤该溶液 (Millipore HV, $0.45\mu\text{m}$), 再使其分布在干燥的 Baytron® P 层上。然后通过盖打开的情况下使转盘在 600rpm 下旋转 30 秒的时间来甩出上层清液 (K. Suss RC-13 旋转涂布机)。这样涂层的基材然后在 110°C 的电热板上干燥 5 分钟。包括 Baytron® 层和发射层的总层厚为 150nm。

结果:

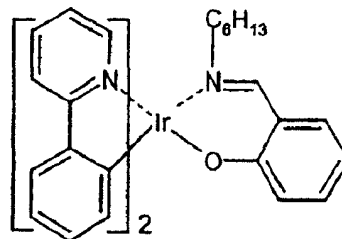
在 4 伏以上, 可检测到电致发光。在 11.8V 时, 电流密度是 $300\text{mA}/\text{cm}^2$, 亮度是 $260\text{cd}/\text{m}^2$ (在 11.8V 下的效率: $\eta=0.087\text{cd}/\text{A}$)。由电致发光光谱计算出下列 CIE 色坐标: $x=0.29$, $y=0.31$ 。颜色位置因此接近于非彩色点, 且发光呈现白色。

实施例 22:

从实施例 12 获得的根据本发明的聚合物作为 OLED 结构中的发射体层 (OLED-a) 测试。为了对比, 测试包含与 2mol% 的 (水杨基-N-己基亚胺)·双(苯基-2-吡啶)合铱共混的纯聚芴的 OLED 结构 (OLED-b)。该两种发射体体系含有相同量 (2mol%) 的 Ir 配合物。



聚芴

(水杨基-N-己基亚胺)·双
(苯基-2-吡啶)合铱

操作程序对应于实施例 20，除了下列第 4 点以外：

4a. 由实施例 12 获得的根据本发明的聚合物作为发射体层施涂

将在实施例 12 中所述的聚合物溶解在甲苯 (1wt%) 中。过滤该溶液 (Millipore HV, 0.45 μ m)，并使其分布在干燥的 Baytron® P 层上。然后通过盖密闭的情况下使转盘在 400rpm 下旋转 30 秒的时间来甩出上层清液 (K. Süss RC-13 旋转涂布机)。这样涂层的基材然后在 110 $^{\circ}$ C 的电热板上干燥 5 分钟。包括 Baytron® 层和发射层的总层厚为 150nm。

4b. 聚合物共混物作为发射体层施涂

将 69.5g (179.1 μ mol 的亚芴基重复单元) 的聚芴和 2.4mg (3.4 μ mol) 的 (水杨基-N-己基亚胺)·双 (苯基-2-吡啶) 合铱溶解在 28.69g 氯仿中。过滤该溶液 (Millipore HV, 0.45 μ m)，并使其分布在干燥的 Baytron® P 层上。然后通过使转盘在 200rpm 下旋转 30 秒的时间来甩出上层清液 (K. Süss RC-13 旋转涂布机)。在 10 秒之后打开盖子。这样涂层的基材然后在 110 $^{\circ}$ C 的电热板上干燥 5 分钟。包括 Baytron® 层和发射层的总层厚为 150nm。

如在实施例 20 中所述，根据 4a 和 4b 生产的层结构 OLED-a 和 OLED-b 通过蒸汽沉积提供金属层作为阴极。

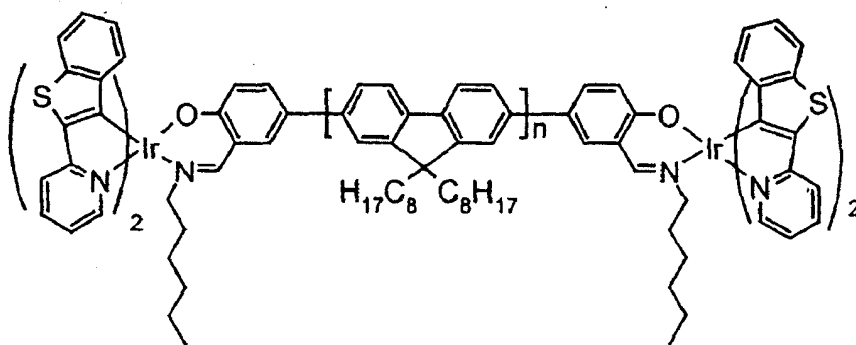
结果：

在 OLED-a 的情况下，一旦超过 4V 就可检测到电致发光，而在 OLED-b 的情况下只有在 5V 以上才可检测到电致发光。在 12V 时，电流和发光度分别是 85mA/cm² 和 170cd/m² (OLED-a) 以及 500mA/cm² 和

110cd/m² (OLED-b) (在 12V 下的效率: $\eta=0.2\text{cd/A}$ (OLED-a) 和 $\eta=0.022\text{cd/A}$ (OLED-b))。由电致发光光谱计算出下列 CIE 色坐标: $x=0.38$, $y=0.44$ (OLED-a), 以及 $x=0.35$, $y=0.34$ (OLED-b)。

该对比实施例显示, Ir 配合物的共价键合比 Ir 配合物与聚合物的混合物获得了更有效的 OLED。例如, OLED-a 表现了比 OLED-b 高 10 倍的效率。

实施例 23: 通式 C-1 的红色磷光聚合物 ($\text{Ar}^1=2,7-(9,9'\text{-二正辛基})\text{芴基}$, $\text{R}^4=\text{己基}$, $\text{L}=2\text{-苯并}[b]\text{噻吩-2-基-吡啶}$ (bthpy)) 的合成

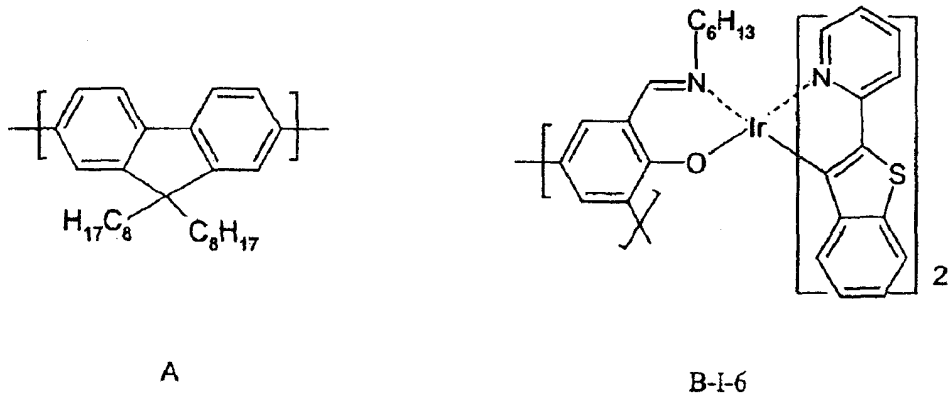


将含有大约 2mol% 的配体单元的端基官能化 (水杨醛-N-己基亚胺) 聚-2,7-(9,9'-二正辛基) 芴 ($M_w=48700$ ($D=2.3$); 2280mg), $(\text{bthpy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{bthpy})_2$ (114mg) 和碳酸钠 (24.7mg) 在氮气氛围下在 1,2-二氯乙烷 (160ml) 和乙醇 (30ml) 的混合物中在回流下加热 40.5 小时。如实施例 2-a 后处理, 产物另外在丙酮/甲醇 (1:1) 中再沉淀, 以便与氯仿分离。获得了 1780mg 的纤维状黄色固体, 它在 UV 灯下产生了强烈的红色荧光。

配合的检测通过 ¹H NMR 谱法来进行。

电致发光: $\lambda_{\text{em, max}}=612\text{nm}$ 。

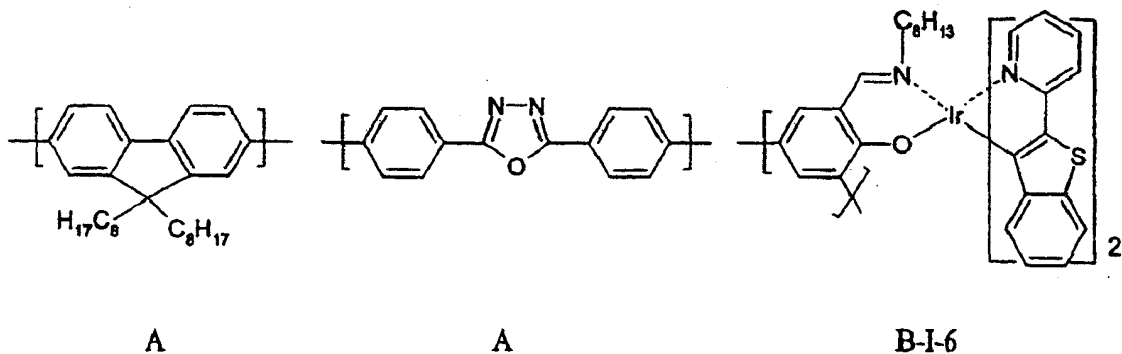
实施例 24: 具有通式 A 和 B-I-6 的重复单元的红色磷光聚合物 ($\text{Ar}^1=2,7-(9,9'\text{-二正辛基})\text{芴基}$, $\text{R}^4=\text{己基}$, $\text{L}=2\text{-苯并}[b]\text{噻吩-2-基-吡啶}$ (bthpy)) 的合成



将含有摩尔比为 97.5 (A) : 2.5 (B-I-6) 的 2,7-(9,9'-二正辛基)芴单元 A 和 3,5-桥连的未配合的水杨基-N-己基亚胺单元 B-I-6 的无规聚芴配体共聚物 ($M_w=119400$ ($D=3.43$)) (1650mg), $(bthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy)_2$ (110mg), 和甲醇钠 (9mg) 在氮气氛围下在氯仿 (100ml) 和甲醇 (2.5ml) 的混合物中在回流下加热 21 小时。如实施例 23 那样后处理, 但产物在丙酮/甲醇 (1:2) 中再沉淀, 以便与氯仿分离。获得了 1430mg 的纤维状黄色固体, 它在 UV 灯下产生了强烈的红色发光。

配合的检测通过 1H NMR 谱法来进行。

实施例 25: 具有通式 A 的多种重复单元和通式 B-I-6 的重复单元的红色磷光聚合物 ($Ar^1=2,7-(9,9'-二正辛基)芴基$ 和 $2,5-二亚苯基[1.3.4]噁二唑$, $R^4=己基$, $L=2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶(bthpy)$) 的合成

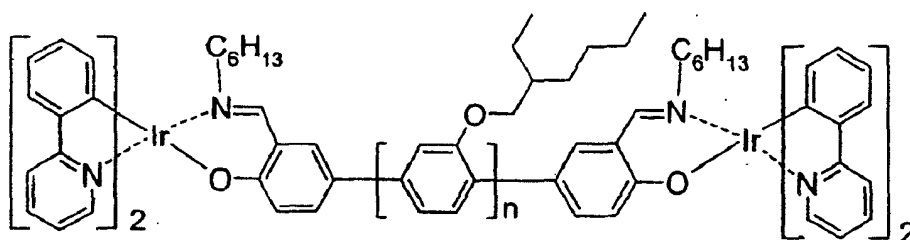


将含有摩尔比为 75 (A-1) : 23 (A-2) : 2 (B-I-6) 的 2,7-(9,9'-二正辛基) 芴单元 A-1、二苯基噁二唑单元 A-2 和 3,5-桥连的未配合的水杨基-N-己基亚胺单元 B-I-6 的无规聚芴配体三元共聚物 ($M_w=67000$ ($D=2.17$)) (300mg), $(bthpy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(bthpy)_2$ (16.9mg), 和甲醇钠 (1.4mg) 在氮气氛围下在氯仿 (20ml) 和甲醇 (1ml) 的混合物中在回流下加热 15 小时。如实施例 23 那样后处理。获得了 163mg 的纤维状黄色固体, 它在 UV 灯下产生了强烈的红色荧光。

配合的检测通过 1H NMR 谱法来进行。

薄膜发射光谱: ($\lambda_{exc}=399nm$); $\lambda_{em, max}=619nm$ 。

实施例 26: 通式 C-1 的黄色磷光聚合物 ($Ar^1=2,5-(1-乙基己氧基)亚苯基$, $R^4=己基$, $L=苯基-2-吡啶$ (ppy)) 的合成



将 200mg 的含有大约 5mol% 的水杨基-N-己基亚胺配体端基团的配体聚合物 ($M_w=18200$; $D=1.99$), 25.6mg (0.024mmol) 的 $(ppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2$ 和 3mg 的甲醇钠 (0.055mmol) 在 1ml 的甲醇和 20ml 的氯仿的混合物中加热。在回流下的反应的持续时间是 9 小时。在根据实施例 23 后处理之后, 获得了 130mg 的产物 (黄色粉末)。

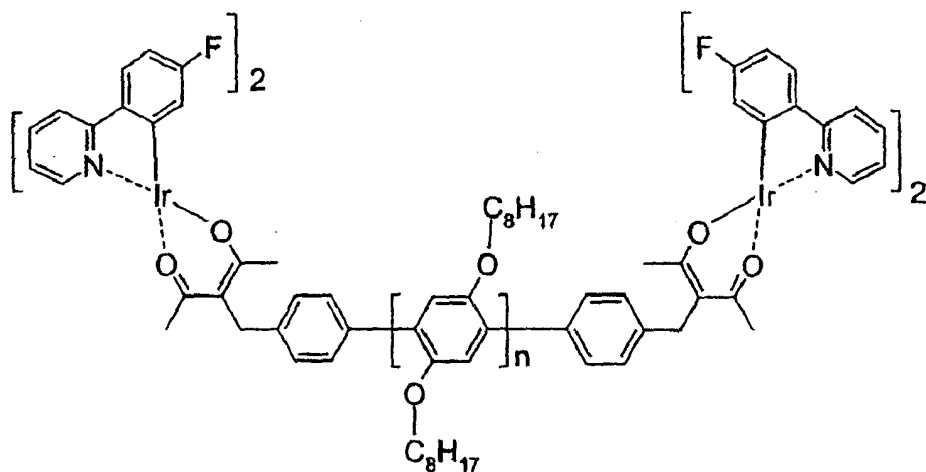
产物在 UV 灯 (366nm) 下产生了强烈的黄色发光。

配合的表征和检测用 1H NMR (400MHz, 在 $CDCl_3/TMS$ 中, $25^\circ C$) 进行。

薄膜发射光谱: ($\lambda_{exc}=446nm$); $\lambda_{em, max}=580nm$ 。

实施例 27: 通式 C-3 的绿色磷光聚合物 ($Ar^1=2,5-(1,4-二辛$

氧基)亚苯基, $R^5 =$ 甲基, $L =$ 4-氟-苯基-2-吡啶 (fpp)) 的合成



将 600mg 的含有大约 2mol% 的苄基乙酰基丙酮配体端基团的配体聚合物 ($M_w=22100$; $D=1.86$), 28mg (0.024mmol) 的 $(fpp)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(fpp)_2$ 和 2.7mg 的甲醇钠 (0.05mmol) 在 1ml 的甲醇和 30ml 的氯仿的混合物中加热。在回流下的反应的持续时间是 26.5 小时。在根据实施例 23 后处理之后, 获得了 515mg 的产物 (黄色粉末)。

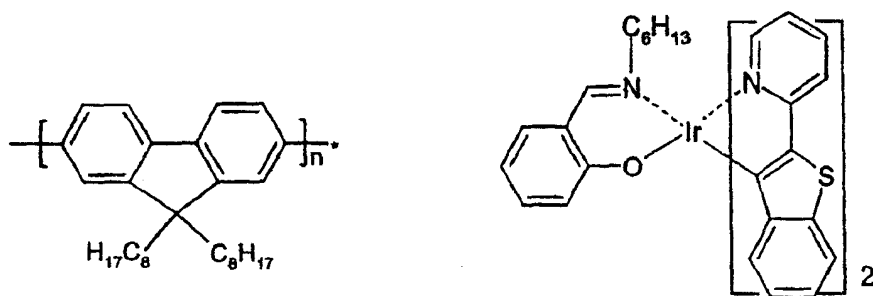
产物在 UV 灯 (366nm) 下产生了强烈的绿色发光。

配合的表征和检测用 1H NMR (400MHz, 在 $CDCl_3/TMS$ 中, $25^\circ C$) 进行。

薄膜发射光谱: ($\lambda_{exc}=362nm$); $\lambda_{em, max}=502nm$, 来自共轭聚合物的弱残留荧光在 422nm。

实施例 28:

实施例 23 和 24 的根据本发明的聚合物各自作为 OLED 结构中的发射体层测试。OLED 结构通过根据实施例 20 的工序来制造。为了对比, 测试含有与 0.95mol% (对比例 1) 或 1.9mol% (对比例 2) 的 (水杨基-N-己基亚胺)·双(2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶)合铱 ($bthpy$) $_2Ir(sa1)$ 共混的纯聚芴的两种 OLED 结构。



聚芳

 $(bthpy)_2Ir(sal)$

结果:

来自 实施例的 聚合物	1% 溶液	聚合物 层的厚 度	EL 发射 的最大 值	色坐标		电压 V	电流 密度 mA/cm ²	EL 强度 cd/m ²	效率 cd/A
				x	y				
		nm	nm						
23	甲苯	100	612	0.639	0.323	10.9	20.0	130	0.65
24	甲苯	100	623	0.656	0.321	9.5	8.2	98	1.2
24	甲苯	50	617	0.635	0.319	9.0	340	412	0.12
对比例 1	氯仿	100	615	0.510	0.287	10.0	0.02	<<1	n. b.
对比例 2	氯仿	100	615	0.557	0.320	10.0	0.08	<<1	n. b.

(n. b. =不能测定)

结果显示,在 OLED 结构中用根据本发明的磷光聚合物获得了高 EL 强度和高效率。此外,结果显示,EL 强度和效率能够通过改变层厚来改变。而且,结果显示,以共价键连接的 Ir 配合物在可比电压下获得了比作为掺杂剂加入到相同的聚合物基质中的分子 Ir 配合物显著更高的发光度。根据本发明的聚合物(23, 24)因此比具有分子掺杂剂的聚合物(对比例 1 和 2)明显更有效。

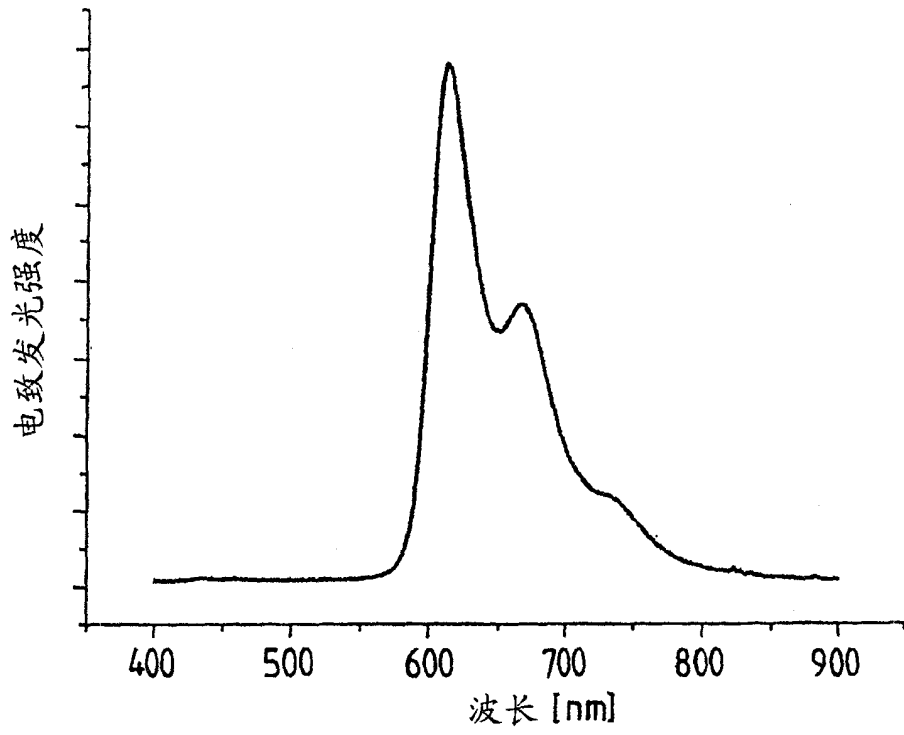


图 1

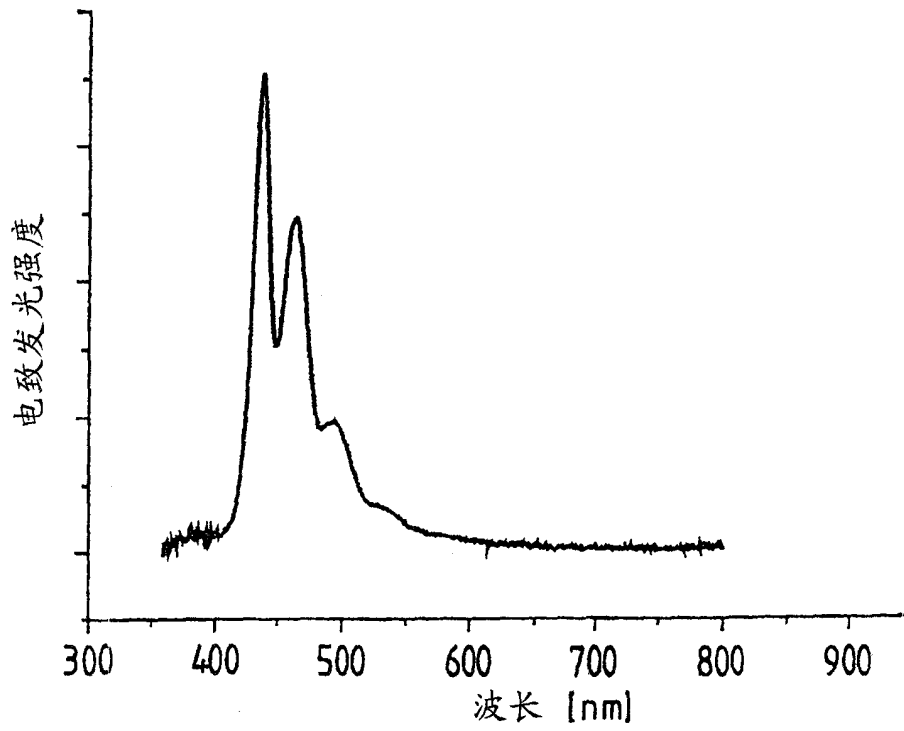


图 2

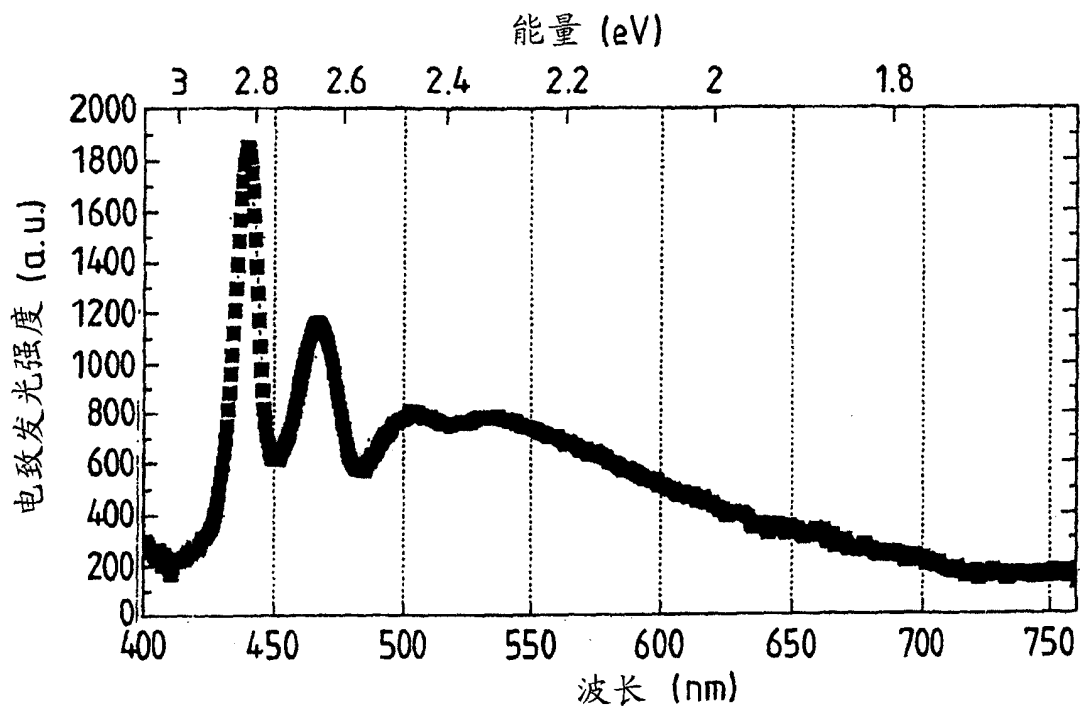


图 3