

[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

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

专利号 ZL 200480011613.X

[45] 授权公告日 2009年7月15日

[11] 授权公告号 CN 100513514C

[22] 申请日 2004.4.28

[21] 申请号 200480011613.X

[30] 优先权

[32] 2003.4.30 [33] JP [31] 125777/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/006180 2004.4.28

[87] 国际公布 WO2004/096947 英 2004.11.11

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.31

[73] 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 高桥良明 田口勇 白根浩朗

[56] 参考文献

US2002/0193532A1 2002.12.19

Easy Double Metalation of a Diphosphinomethane Ligand: Structure of the Remarkable Octagold Cage Complex. Nicholas C. et al. Organometallics, Vol. 9. 1990

Rigid - Rod Polymers and Model Compounds with Gold(I) Centers Bridged by Diisocyanides and Diacetylides. Micheal J. Irwin et al. Organometallics, Vol. 15. 1996

审查员 吴红秀

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

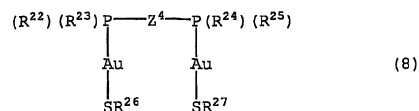
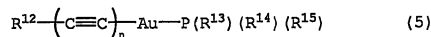
权利要求书 4 页 说明书 34 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具有金络合物结构的有机聚合物发光元件材料和有机聚合物发光元件

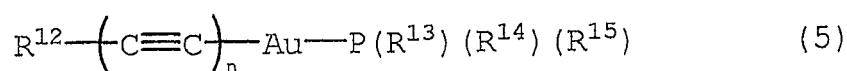
[57] 摘要

本发明提供了一种含有式(5)和(8)所示的金络合物结构作为部分侧链或交联基团的有机聚合物发光元件材料,和具有含该有机聚合物发光元件材料的层的有机聚合物发光元件。本发明提供了一种可用于具有高发光效率并且能够大面积形成和大规模制造的发多色光或白光的有机电致发光器件的聚合物基磷光材料。



1. 一种有机聚合物发光元件材料，其含有金络合物结构作为部分侧链或交联基团，所述有机聚合物发光元件材料是通过使含有可聚合金络合物的组合物聚合而获得的，在可聚合金络合物中，至少一个配体含有可聚合官能团作为取代基，其中所述可聚合金络合物至少具有有机磷化合物作为配体和炔基配体，其中所述可聚合官能团是含有碳-碳双键的有机基团。

2. 如权利要求 1 所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述可聚合金络合物具有式 (5) 所示结构：



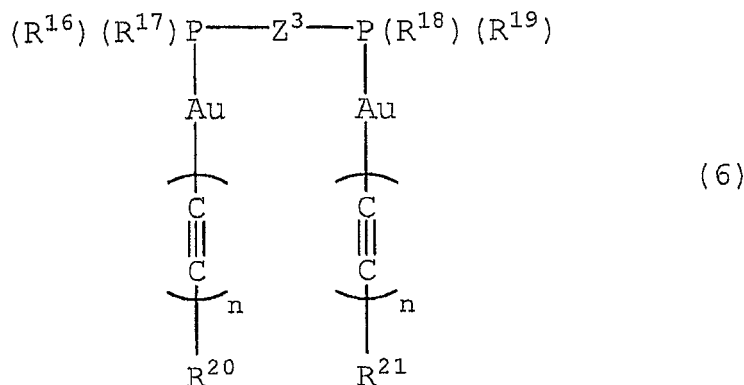
其中 R^{12} 代表氢原子、氰基、含有 3 至 20 个碳原子的甲硅烷基、含有 1 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并带有取代基或不带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的烯基、含有 6 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的芳基、含有 3 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的杂芳基、含有 1 至 15 个碳原子的酰基、羧基、或含有 2 至 15 个碳原子的烷氧基羰基，

R^{13} 至 R^{15} 各自独立地代表氢原子、含有 1 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并带有取代基或不带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的烯基、含有 1 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的烷氧基、含有 6 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的芳基、含有 3 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的杂芳基、或含有 6 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的芳氧基，且

n 代表 1 至 5 的整数，

条件是 R^{12} 至 R^{15} 中至少一个含有可聚合官能团。

3. 如权利要求 1 所述的有机聚合物发光元件材料, 其中所述可聚合金络合物具有式 (6) 所示的结构:



其中 R^{16} 至 R^{19} 各自独立地代表氢原子、含有 1 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并带有取代基或不带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的烯基、含有 1 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的烷氧基、含有 6 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的芳基、含有 3 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的杂芳基、或含有 6 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的芳氧基,

R^{20} 至 R^{21} 各自独立地代表氢原子、氰基、含有 3 至 20 个碳原子的甲基硅烷基、含有 1 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并带有取代基或不带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的烯基、含有 6 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的芳基、含有 3 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的杂芳基、含有 1 至 15 个碳原子的酰基、羧基、或含有 2 至 15 个碳原子的烷氧基羰基, 或者 R^{20} 和 R^{21} 通过交联基团互相连接,

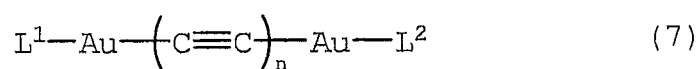
Z^3 代表将两个磷原子连接的有机基团, 选自由含有 1 至 20 个碳原子

并带有取代基或不带有取代基的亚烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并带有取代基或不带有取代基的亚烷基、含有 6 至 20 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的亚芳基组成的组，

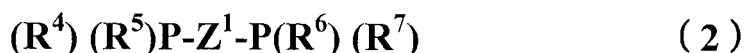
n 代表 1 至 5 的整数，

条件是 R^{16} 至 R^{21} 和 Z^3 中至少一个含有可聚合官能团。

4. 如权利要求 1 所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述可聚合金络合物具有式 (7) 所示的结构：



其中 L^1 和 L^2 各自代表单齿或二齿配体， L^1 和 L^2 中至少一个是式 (1) 或式 (2) 代表的有机磷化合物：



其中 R^1 至 R^7 各自独立地代表氢原子、含有 1 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并带有取代基或不带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的烯基、含有 1 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的烷氧基、含有 6 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的芳基、含有 3 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的杂芳基、或含有 6 至 15 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的芳氧基，且

Z^1 代表将两个磷原子连接的有机基团，选自由含有 1 至 20 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的亚烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并带有取代基或不带有取代基的亚烷基、含有 6 至 20 个碳原子并带有取代基或不带有取代基的亚芳基组成的组， n 代表 1 至 5 的整数；且 L^1 和 L^2 中至少一个含有可聚合官能团。

5. 如权利要求 1 至 4 任一项所述的有机聚合物发光元件材料，其中所

述可聚合官能团具有自由基聚合性。

6. 如权利要求 1 至 4 任一项所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述可聚合官能团是含有烯基的取代基。

7. 如权利要求 1 至 4 任一项所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述可聚合官能团是苯乙烯基团。

8. 一种含有一对电极的有机聚合物发光元件，在这对电极之间插有至少一层含有权利要求 1 至 4 任一项所述的有机聚合物发光元件材料的层。

9. 一种含有一对电极的有机聚合物发光元件，在这对电极之间插有至少一层各自含有一种或多种权利要求 1 至 4 任一项所述的有机聚合物发光元件材料的层。

具有金络合物结构的有机聚合物发光元件材料 和有机聚合物发光元件

相关申请的交叉引用

本申请是根据 35 U.S.C. Section 111(a) 提出的申请，其依据 35 U.S.C. Section 119(e) (1) 要求于 2003 年 5 月 4 日根据 35 U.S.C. Section 111(b) 提出的美国临时申请系列号 60/470,187 的利益。

技术领域

本发明涉及有机发光器件 (OLED) 中使用的聚合物基有机发光元件材料。有机发光器件可通过电能发光，并且可以用于平面显示器面板、平面显示器面板中所用的背光或照明光源、电子照相、光敏元件光源、显示板等。

背景技术

自从 Kodak 的 C.W. Tang 等人在 1987 年 (参见, Appl. Phys. Lett., 第 51 卷, 913 页 (1987)) 发明了能够进行高亮度发光的有机发光器件以来, 其材料的发展和器件结构的改进突飞猛进, 而且近年来已开始将其实际应用在车载音响、蜂窝电话等的显示屏中。为了进一步扩大这种有机 EL (电致发光) 的用途, 正在积极地进行研究以开发用于增强发光效率或者耐久性的材料或者开发全色显示器。

关于发光效率, 由于单重激发态和三重激发态之间在电激发中产生的激子比率为 1:3, 因而在使用由单重激发态发光的荧光材料作为发光材料的有机 EL 的光发射中内量子效率具有 25% 的上限 (参见, Gekkan Display (Monthly Display), 单独的卷 "Organic El Display", 第 58 页 (1998

年10月))。另一方面,当使用由三重激发态发光的磷光材料作为发光材料时,产生的单重激发态和三重激发态都有助于光发射,因此,内量子效率的上限为100%。

许多磷光材料是含有重金属原子的化合物。Y. Ma等人揭示了使用含有金作为中心金属的配位化合物作为发光材料的有机EL器件(参见, *Ad. Mater.*, 卷11, 852页(1999))。此后, V.W.-W. Yam等人也注意到了金络合物良好的磷光发射性质,并将其用作有机EL器件的发光材料(参见, *Chem. Commun.*, 第53页(2000))。

为了制造有机EL器件,传统上使用的是真空气相沉积法。然而,该方法的问题在于必须使用真空设备,而且器件的面积越大就越难形成厚度均匀的有机薄膜。另一方面,作为通过涂布形成薄膜的技术开发出来的喷墨法和印刷法可以在大气压下形成薄膜,此外还可以在器件的大面积形成或大规模生产中保证优异的性能。在通过这些方法形成薄膜时,不能使用可能会导致相分离或相偏析的低分子量化合物,因此,必须使用不进行结晶的聚合物发光材料。

然而,迄今已知的含有金络合物的聚合物中,多数化合物都具有金存在于聚合物主链中的结构(参见, *Chem. Commun.*, 第1055页(1998))。这种结构的缺点在于几乎不能控制聚合物中的金浓度,几乎不能获得含有发光残基和电子传递残基等的多功能聚合物,或者由于金和有机基团之间的键的断开而导致分子分解。因此,有机EL器件的发光材料需要是具有仅由有机基团构成的聚合物主链的化合物。

关于发射光的颜色,近年来正在积极地进行研究,以便通过采用有机EL器件开发出全色显示器或白光源,在这些情况下,待解决的问题是在具有高发光效率的磷光材料中开发出一种多色光发射材料,包括发出短波长的蓝光。

由此,为了制造具有高发光效率的大面积有色/白色有机EL器件,需要开发出便于控制发光颜色并且含有磷光发射残基的聚合物材料。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种可用于具有高发光效率并且能够大面积形成和大规模制造的发多色光或白光的有机EL器件的聚合物基磷光材料。

本发明人通过使用下述聚合物材料完成了本发明：该材料是一种具有金络合物结构的磷光配位化合物（磷光金络合物）。

也就是说，本发明涉及下列有机聚合物发光元件材料和使用这种有机聚合物发光元件材料的有机聚合物发光元件。

1. 一种含有金络合物结构作为侧链的一部分或交联基团的有机聚合物发光元件材料。

2. 如上文1所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述有机聚合物的分子量为1,000至1,000,000。

3. 如上文1或2所述的有机聚合物发光元件材料，其通过使含有可聚合金络合物的组合物聚合而获得，在所述可聚合金络合物中，至少一个配体含有可聚合官能团作为取代基。

4. 如上文1所述的有机聚合物发光元件材料，其中金络合物结构含有有机磷化合物作为至少一个配体。

5. 如上文3所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述可聚合金络合物的至少一个配体是有机磷化合物。

6. 如上文5所述的有机聚合物发光元件材料，其中作为配体的至少一种有机磷化合物含有可聚合官能团作为取代基。

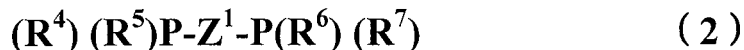
7. 如上文4至6任一项所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述有机磷化合物如式(1)所示：



其中 R^1 至 R^3 各自独立地代表氢原子、含有1至15个碳原子并可带有取代基的烷基、含有3至15个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的烷基、含有2至15个碳原子并可带有取代基的烯基、含有1至15个碳原子并可带有取代基的烷氧基、含有6至15个碳原子并可带有取代基的芳基、含有3至15个碳原子并可带有取代基的杂芳基、或含有6至15个碳原子

并可带有取代基的芳氧基。

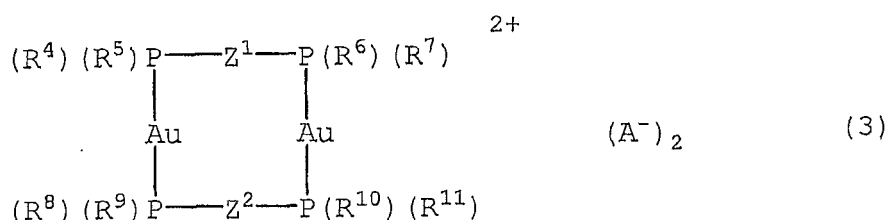
8. 如上文 4 至 6 任一项所述的有机聚合物发光元件材料, 其中所述有机磷化合物如式 (2) 所示:



其中 R^4 至 R^7 各自独立地代表氢原子、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并可带有取代基的烯基、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷氧基、含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳基、含有 3 至 15 个碳原子并可带有取代基的杂芳基、或含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳氧基, 且

Z^1 代表将两个磷原子连接的有机基团, 例如含有 1 至 20 个碳原子并可带有取代基的亚烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的亚烷基、或含有 6 至 20 个碳原子并可带有取代基的亚芳基。

9. 如上文 3 至 6 任一项所述的有机聚合物发光元件材料, 其中所述可聚合金属络合物具有式 (3) 所示的结构:



其中 R^4 至 R^7 和 Z^1 具有与上文 8 中的相同的含义, R^8 至 R^{11} 各自独立地代表氢原子、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并可带有取代基的烯基、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷氧基、含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳基、含有 3 至 15 个碳原子并可带有取代基的杂芳基、或含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳氧基,

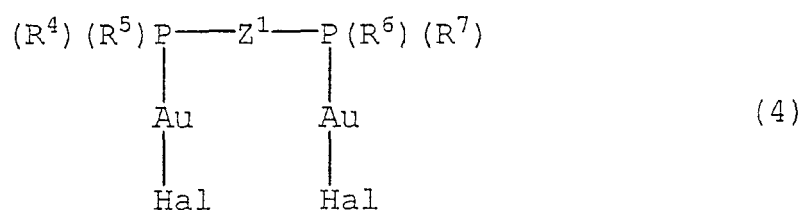
Z^2 代表将两个磷原子连接的有机基团, 例如含有 1 至 20 个碳原子并

可带有取代基的亚烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的亚烷基、或含有 6 至 20 个碳原子并可带有取代基的亚芳基，且

A^- 代表单价阴离子，

条件是 R^4 至 R^{11} 、 Z^1 和 Z^2 中至少一个含有可聚合官能团。

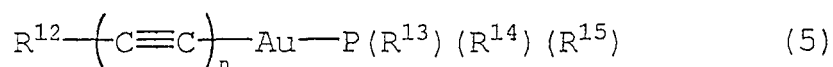
10. 如上文 3 至 6 任一项所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述可聚合金络合物具有式 (4) 所示的结构：



其中 R^4 至 R^7 和 Z^1 具有与上文 8 中的相同的含义，Hal 代表卤素原子，条件是 R^4 至 R^7 和 Z^1 中至少一个含有可聚合官能团。

11. 如上文 1 至 4 任一项所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述金络合物结构含有至少一个炔基配体。

12. 如上文 3 至 6 任一项所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述可聚合金络合物具有式 (5) 所示的结构：



其中 R^{12} 代表氢原子、氟基、含有 3 至 20 个碳原子的甲硅烷基、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并可带有取代基的烯基、含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳基、含有 3 至 15 个碳原子并可带有取代基的杂芳基、含有 1 至 15 个碳原子的酰基、羧基、或含有 2 至 15 个碳原子的烷氧基羰基，

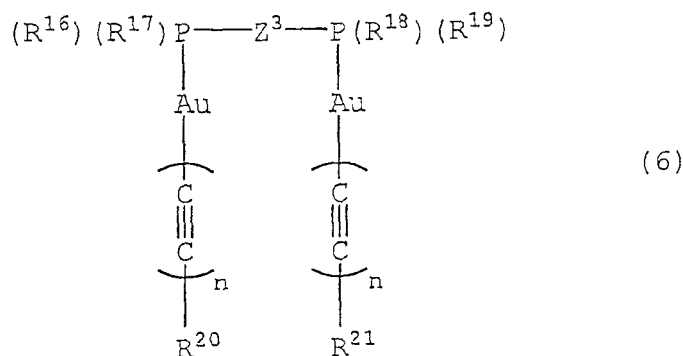
R^{13} 至 R^{15} 各自独立地代表氢原子、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取

代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并可带有取代基的烯基、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷氧基、含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳基、含有 3 至 15 个碳原子并可带有取代基的杂芳基、或含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳氧基，且

n 代表 1 至 5 的整数，

条件是 R^{12} 至 R^{15} 中至少一个含有可聚合官能团。

13. 如上文 3 至 6 任一项所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述可聚合金络合物具有式 (6) 所示的结构：



其中 R^{16} 至 R^{19} 各自独立地代表氢原子、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并可带有取代基的烯基、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷氧基、含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳基、含有 3 至 15 个碳原子并可带有取代基的杂芳基、或含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳氧基，

R^{20} 至 R^{21} 各自独立地代表氢原子、氰基、含有 3 至 20 个碳原子的甲基硅烷基、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并可带有取代基的烯基、含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳基、含有 3 至 15 个碳原子并可带有取代基的杂芳基、含有 1 至 15 个碳原子的酰基、

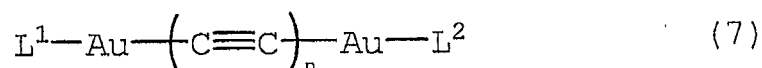
羧基、或含有 2 至 15 个碳原子的烷氧基羰基， R^{20} 和 R^{21} 可以通过交联基团互相连接，

Z^3 代表将两个磷原子连接的有机基团，例如含有 1 至 20 个碳原子并可带有取代基的亚烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的亚烷基、或含有 6 至 20 个碳原子并可带有取代基的亚芳基，

n 代表 1 至 5 的整数，

条件是 R^{16} 至 R^{21} 和 Z^3 中至少一个含有可聚合官能团。

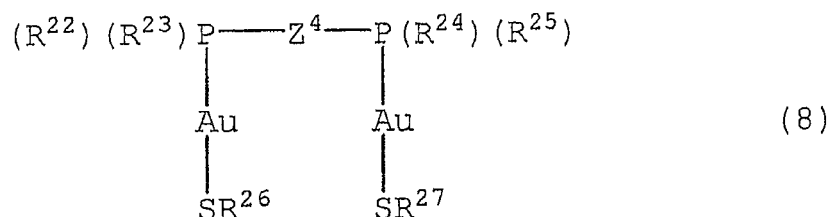
14. 如上文 3、5 和 6 任一项所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述可聚合金络合物具有式 (7) 所示的结构：



其中 L^1 和 L^2 各自代表单齿或二齿配体， L^1 和 L^2 中至少一个是上文 7 或 8 中所述的有机磷化合物， n 代表 1 至 5 的整数。

15. 如上文 3 至 6 任一项所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述可聚合金络合物含有至少一个烯硫基 (thiolato) 配体。

16. 如上文 3 至 6 任一项所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述可聚合金络合物具有式 (8) 所示的结构：



其中 R^{22} 至 R^{25} 各自独立地代表氢原子、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并可带有取代基的烯基、含有 1 至 15 个碳原

子并可带有取代基的烷氧基、含有6至15个碳原子并可带有取代基的芳基、含有3至15个碳原子并可带有取代基的杂芳基、或含有6至15个碳原子并可带有取代基的芳氧基，

R^{26} 至 R^{27} 各自独立地代表氢原子、含有1至15个碳原子并可带有取代基的烷基、含有3至15个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的烷基、含有2至15个碳原子并可带有取代基的烯基、含有6至15个碳原子并可带有取代基的芳基、或含有3至15个碳原子并可带有取代基的杂芳基，且 R^{26} 和 R^{27} 可以通过交联基团互相连接，

Z^4 代表将两个磷原子连接的有机基团，例如含有1至20个碳原子并可带有取代基的亚烷基、含有3至15个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的亚烷基、或含有6至20个碳原子并可带有取代基的亚芳基，

条件是 R^{22} 至 R^{27} 和 Z^4 中至少一个含有可聚合官能团。

17. 如上文3至6任一项所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述可聚合官能团具有自由基聚合性。

18. 如上文3至6任一项所述的有机聚合物发光元件材料，其中所述可聚合官能团是含有碳-碳双键的有机基团。

19. 一种含有一对电极的有机聚合物发光元件，在这对电极之间插有至少一层含有上文1至18任一项所述的有机聚合物发光元件材料的层。

20. 一种含有一对电极的有机聚合物发光元件，在这对电极之间插有至少一层各自含有一种或多种上文1至18任一项所述的有机聚合物发光元件材料的层。

下面将具体描述本发明。

本发明的有机发光元件中所用的有机发光元件材料是含有金作为中心金属的配位化合物，也就是在侧链或交联基团残基具有金络合物结构的聚合物。本发明的聚合物发光元件材料可以单独使用或者以该材料与不含金络合物的材料的复合材料形式使用。

在本发明中，具有金络合物结构的聚合物材料优选如下合成：使含有

可聚合官能团作为取代基的可聚合金络合物均聚，或者将其与不同于可聚合金络合物的化合物共聚，但是也可以通过之后在含有可与金配位的有机基团的聚合物中引入金来进行制造。

金络合物结构中金的原子价不受特别限制，但是金优选具有 1 至 4、更优选 1 至 3 的价数。金络合物可以是在中心金属上带有电荷的离子络合物。在这种情况下，存在用于中和该电荷的反离子。

在用于合成本发明聚合物材料的可聚合金络合物中的可聚合官能团可以是可自由基聚合、可阴离子聚合、可加聚或可缩聚的，但是优选可以自由基聚合的官能团。该可聚合官能团优选为含有碳-碳双键的基团，其例子包括含有烯基的取代基，例如乙烯基和烯丙基、烯酰氧基 (alkenoyloxy) (例如丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基)、(甲基)丙烯酰氧基烷基氨基甲酸根基团 (例如甲基丙烯酰氧基乙基氨基甲酸根基团)、苯乙烯基团或其衍生物、或乙烯基酰胺基或其衍生物。在这些可聚合官能团中，考虑到可聚合性，苯乙烯基团、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基和(甲基)丙烯酰氧基烷基氨基甲酸根基团是优选的。

本发明中所用的金属络合物结构和可聚合金金属络合物优选含有至少一种式 (1) 或 (2) 所示的有机磷化合物作为配体：



R^1 至 R^7 各自独立地代表氢原子、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并可带有取代基的烯基、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷氧基、含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳基、含有 3 至 15 个碳原子并可带有取代基的杂芳基、或含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳氧基。

含有 1 至 15 个碳原子的烷基的例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基和己基。烷基取代基的例子包括芳基，例如苯基、甲苯基和苯乙烯基；含有 1 至 8 个碳原子的烷氧基，例如甲氧基和

乙氧基；卤素原子、羟基、硝基和氨基。

具有环状结构的含有 3 至 15 个碳原子的烷基的例子包括环烷基、烷基取代的环烷基；环烷基取代的环烷基；和环烷基取代的烷基。此处所用的术语“环烷基”不仅是指单环烷基，还指多环烷基，例如二环或三环。多环包括螺环型和桥接型。具有环状结构的烷基的具体例子包括环戊基、环己基、全氢化萘基、全氢化蒽基、被含有 1 至 4 个碳原子的烷基取代的环己基、和二环己基。这些基团的取代基的例子包括芳基，例如苯基、甲苯基和苯乙烯基；含有 1 至 8 个碳原子的烷氧基，例如甲氧基和乙氧基；卤素原子、羟基、硝基和氨基。

含有 2 至 15 个碳原子的烯基的例子包括乙烯基、芳基、异丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基和辛烯基。烯基的取代基的例子包括芳基，例如苯基、甲苯基和苯乙烯基；含有 1 至 8 个碳原子的烷氧基，例如甲氧基和乙氧基；卤素原子、羟基、硝基和氨基。

含有 1 至 15 个碳原子的烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基和叔丁氧基。烷氧基的取代基的例子包括芳基，例如苯基、甲苯基和苯乙烯基；含有 1 至 8 个碳原子的烷氧基，例如甲氧基和乙氧基；卤素原子、羟基、硝基和氨基。

含有 6 至 15 个碳原子的芳基的例子包括苯基、萘基和蒽基。芳基的取代基的例子包括含有 1 至 8 个碳原子的烷基，例如甲基和乙基；含有 1 至 8 个碳原子的烯基，例如乙烯基、烯丙基和异丙烯基；含有 1 至 8 个碳原子的烷氧基，例如甲氧基和乙氧基；芳基，例如苯基、甲苯基和苯乙烯基；卤素原子、羟基、硝基和氨基。

含有 3 至 15 个碳原子的杂芳基的例子包括含有 1 至 4 个选自由氮、氧和硫组成的组的杂原子的单环、二环或三环基团。其例子包括吡啶基、吡咯基、咪唑基、喹啉基、异喹啉基、噻吩基、苯并噻吩基和呋喃基。杂芳基的取代基的例子包括含有 1 至 8 个碳原子的烷基，例如甲基和乙基；含有 1 至 8 个碳原子的烯基，例如乙烯基、烯丙基和异丙烯基；含有 1 至 8 个碳原子的烷氧基，例如甲氧基和乙氧基；芳基，例如苯基、甲苯基和苯

乙烯基；卤素原子、羟基、硝基和氨基。

含有 6 至 15 个碳原子的芳氧基例子包括苯氧基、萘氧基和蒽氧基。芳氧基的取代基的例子包括含有 1 至 8 个碳原子的烷基，例如甲基和乙基；含有 1 至 8 个碳原子的烯基，例如乙烯基、烯丙基和异丙烯基；含有 1 至 8 个碳原子的烷氧基，例如甲氧基和乙氧基；芳基，例如苯基、甲苯基和苯乙烯基；卤素原子、羟基、硝基和氨基。

其中，优选含有 1 至 12 个碳原子并可带有取代基的烷基、含有 4 至 10 个碳原子并可带有取代基的芳基、含有 1 至 10 个碳原子并可带有取代基的烷氧基、和含有 4 至 10 个碳原子并可带有取代基的芳氧基，更优选含有 1 至 12 个碳原子并可带有取代基的烷基和含有 6 至 10 个碳原子并可带有取代基的芳基。

Z¹ 代表将两个磷原子连接的有机基团，例如含有 1 至 20 个碳原子并可带有取代基的亚烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的亚烷基、或含有 6 至 20 个碳原子并可带有取代基的亚芳基。

含有 1 至 20 个碳原子的亚烷基的例子包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基和亚己基。亚烷基的取代基的例子包括芳基，例如苯基、甲苯基和苯乙烯基；含有 1 至 8 个碳原子的烷氧基，例如甲氧基和乙氧基；卤素原子、羟基、硝基和氨基。

具有环状结构的含有 3 至 15 个碳原子的亚烷基的例子包括环亚烷基、环烷基取代的环亚烷基、环烷基取代的亚烷基、环亚烷基-环亚烷基基团、和亚烷基-环亚烷基基团。此处，术语“环亚烷基”除单环基团外，还指二环或三环基团。其例子包括亚环戊基、亚环己基、全氢化亚萘基和全氢化亚蒽基、被含有 1 至 4 个碳原子的烷基取代的亚环己基、二环己二基和亚甲基-亚环己基。这些基团的取代基的例子包括芳基，例如苯基、甲苯基和苯乙烯基；含有 1 至 8 个碳原子的烷氧基，例如甲氧基和乙氧基；卤素原子、羟基、硝基和氨基。

含有 6 至 20 个碳原子的亚芳基的例子包括邻亚苯基、亚萘基、二亚萘基、亚二茂铁基 (ferrocenylene)。亚芳基的取代基的例子包括含有 1 至 8

个碳原子的烷基，例如甲基和乙基；含有 1 至 8 个碳原子的烯基，例如乙烯基、烯丙基和异丙烯基；含有 1 至 8 个碳原子的烷氧基，例如甲氧基和乙氧基；芳基，例如苯基、甲苯基和苯乙烯基；卤素原子、羟基、硝基和氨基。

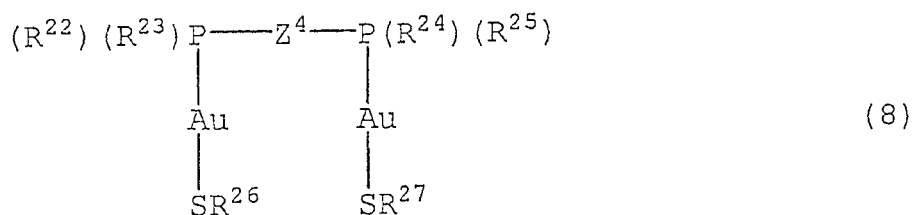
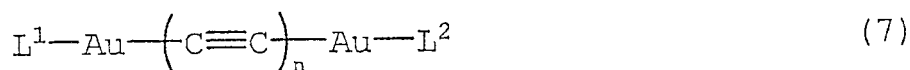
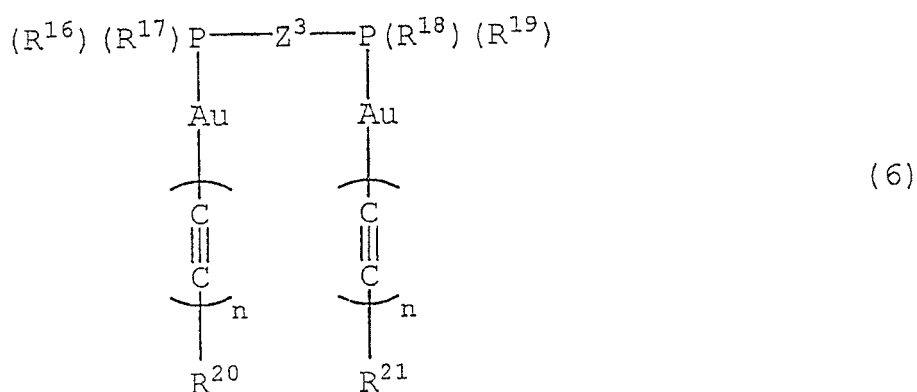
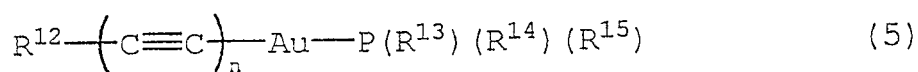
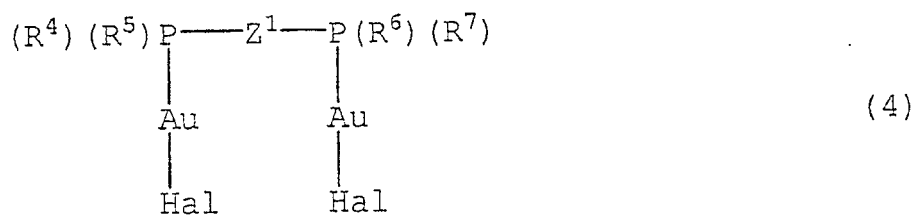
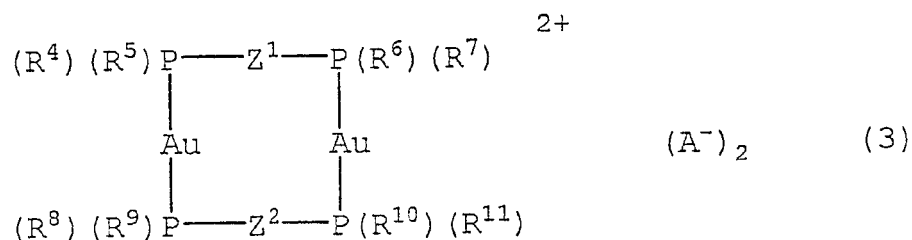
Z^1 优选为含有 1 至 4 个碳原子并可带有取代基的亚烷基、含有 6 至 20 个碳原子并可带有取代基的亚芳基或可带有取代基的亚甲基，更优选为可带有取代基的亚乙基或可带有取代基的邻亚苯基。

当本发明的可聚合金络合物中含有式 (1) 所示的有机磷化合物作为配体时， R^1 至 R^3 中任何一个可以是含有可聚合官能团的基团。当本发明的可聚合金络合物中含有式 (2) 所示的有机磷化合物作为配体时， R^4 至 R^7 和 Z^1 中任何一个可以是含有可聚合官能团的基团。

当 R^1 至 R^7 中任何一个含有可聚合官能团时，该基团是含有 2 至 15 个碳原子并可带有取代基的烯基、或具有含可聚合官能团的取代基的烷基、烷氧基、芳基或类似基团。当 Z^1 含有可聚合官能团时， Z^1 是具有含可聚合官能团的取代基的亚烷基、亚芳基或类似基团。含可聚合官能团的取代基的优选例子包括烯基，例如乙烯基和烯丙基；烯基取代的芳基，例如乙烯基苯基；烯基取代的芳烷基，例如乙烯基苄基；和含有碳-碳双键的类似基团。

在本发明中，在制造用于有机发光元件材料的聚合物时，优选使用具有含可聚合官能团作为取代基的配体的可聚合金属络合物。本文所用的“配体”是包含具有 1 至 40 个碳原子的有机化合物并含有可与金配位的残基的基团，其代表了阴离子基团，例如烷基、炔基、芳基、芳烷基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、羧酸根基团和二硫代氨基甲酸根基团；中性基团，例如烷基磷、芳基磷、烷基亚磷酸酯、芳基亚磷酸酯、吡啶、腈和肟；或阴离子或中性螯合化合物，例如吡啶基苯基、席夫碱、二酮 (diketonate) 和二吡啶。本文所用的“阴离子”和“中性”是指键接到金上的基团的形式电荷分别为 -1 和 0。

可聚合金络合物的代表性结构是下式 (3) 至 (8) 的结构。



这些化学式中的取代基 R^4 至 R^{11} 、 R^{13} 至 R^{19} 和 R^{22} 至 R^{25} 具有与 R^1 至 R^3 的上述定义中相同的含义。

R^{12} 、 R^{20} 和 R^{21} 各自独立地代表氢原子、氰基、含有 3 至 20 个碳原子的甲硅烷基、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并

可带有取代基的烯基、含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳基、含有 3 至 15 个碳原子并可带有取代基的杂芳基、含有 1 至 15 个碳原子的酰基、羧基、或含有 2 至 15 个碳原子的烷氧基羰基， R^{20} 和 R^{21} 可以通过交联基团互相连接。

含有 3 至 20 个碳原子的甲硅烷基的例子包括三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基和三苯基甲硅烷基。

含有 1 至 15 个碳原子的酰基的例子包括甲酰基和乙酰基。

含有 2 至 15 个碳原子的烷氧基羰基的例子包括甲氧基羰基、乙氧基羰基和 2-乙基己氧基羰基。

R^{12} 、 R^{20} 和 R^{21} 所代表的含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并可带有取代基的烯基、含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳基、含有 3 至 15 个碳原子并可带有取代基的杂芳基和含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的酰基与 R^1 至 R^3 的上述列举相同。

其中，优选含有 1 至 10 个碳原子并可带有取代基的烷基、含有 4 至 10 个碳原子并可带有取代基的芳基、含有 1 至 10 个碳原子并可带有取代基的酰基、羧基和含有 2 至 10 个碳原子的烷氧基羰基，更优选含有 1 至 6 个碳原子并可带有取代基的烷基、含有 6 至 10 个碳原子并可带有取代基的芳基和含有 2 至 10 个碳原子的烷氧基羰基。

R^{20} 和 R^{21} 所代表的交联基团的例子与关于 Z^1 的列举相同。在这些例子中，优选含有 1 至 4 个碳原子的亚烷基和含有 6 至 20 个碳原子的亚芳基，特别优选亚丙基、亚丁基和亚萘基。

R^{26} 和 R^{27} 各自独立地代表氢原子、含有 1 至 15 个碳原子并可带有取代基的烷基、含有 3 至 15 个碳原子的具有环状结构并可带有取代基的烷基、含有 2 至 15 个碳原子并可带有取代基的烯基、含有 6 至 15 个碳原子并可带有取代基的芳基、或含有 3 至 15 个碳原子并可带有取代基的杂芳基，且 R^{26} 和 R^{27} 可以通过交联基团互相连接。

R^{26} 和 R^{27} 所示的基团的例子与关于 R^1 至 R^3 的列举相同。 R^{26} 和 R^{27}

所示的交联基团的例子与关于 R^{20} 和 R^{21} 的列举相同。

Z^2 至 Z^4 各自独立地具有与 Z^1 相同的含义。

在式 (4) 中, Hal 代表卤素原子, 优选氯、溴或碘。

在式 (5) 至 (7) 中, n 是极大地影响磷光发射颜色的参数, 并且代表 1 至 5, 优选 1 至 4 的整数。

在式 (7) 中, L^1 和 L^2 的至少一个是式 (1) 或 (2) 所示的有机磷化合物, 优选是作为含有可聚合官能团的有机磷化合物的单齿或二齿配体。对有机磷化合物以外的配体没有特别的限定, 只要其能够与金形成络合物即可, 其例子包括有机含氮配体 (例如胺配体、吡啶配体、腈配体、苯基吡啶配体、席夫碱)、烷基配体、炔基配体、羰基配体、氰化物配体、肟配体、二酮配体、羧酸盐/酯配体和二硫代氨基甲酸盐/酯配体。

配体 L 优选为有机磷化合物, 更优选为三烷基磷、三芳基磷、三烷基亚磷酸盐/酯或三芳基亚磷酸盐/酯。

在式 (3) 中, A^- 代表单价阴离子, 其例子包括卤化物离子、羧酸根离子、磺酸根离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子和高氯酸根离子。此外, 也可以以中和金络合物电荷的比率存在具有 2 或更高价数的阴离子, 例如碳酸根离子、硫酸根离子和磷酸根离子。

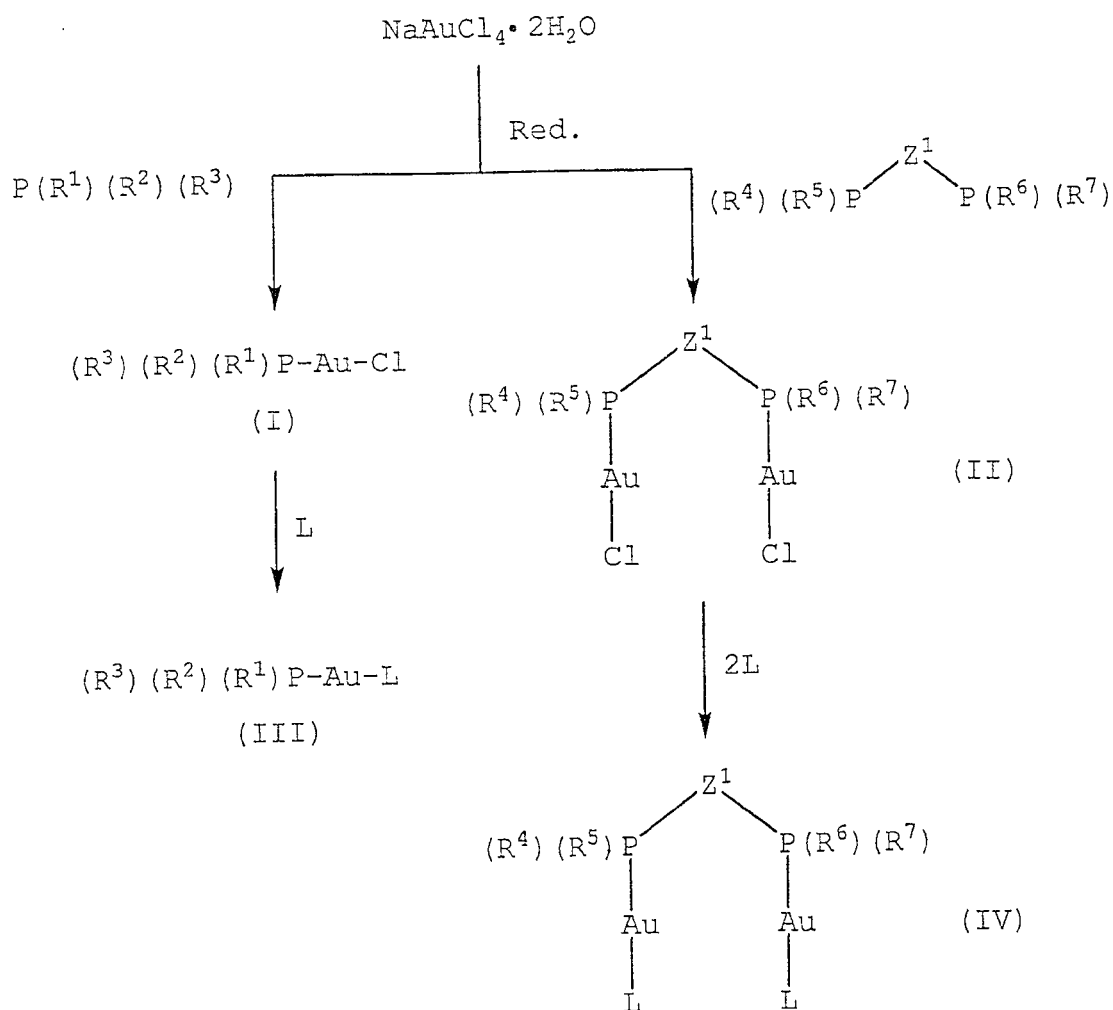
式 (3) 至 (8) 所示的可聚合金络合物在其结构中含有至少一个可聚合官能团。当 R^4 至 R^{26} 中任一基团含有一个可聚合官能团时, 该基团是含有 2 至 15 个碳原子并可带有取代基的烯基、或者具有含可聚合官能团的取代基的基团。当 Z^1 至 Z^4 中任一基团含有可聚合官能团时, 该基团是具有含可聚合官能团的取代基的基团。含可聚合官能团的取代基的优选例子包括含有碳-碳双键的基团, 例如乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基和乙烯基苄基。

可以如下合成本发明中使用的可聚合金络合物: 使含有可聚合官能团的配体与金配位, 或者使含有反应性取代基的配体与金配位并使所得的金络合物与含有可聚合官能团的化合物反应。在这种情况下, 反应性取代基的例子包括但不限于卤化烷基、羟基、巯基、氨基和羧基。与该反应性取代基反应的含有可聚合官能团的化合物的例子包括但不限于可聚合的异氰

酸酯、可聚合的醇和可聚合的醇盐。

用于本发明的含有可聚合官能团的单核和多核金络合物各自可以通过下面的方案 1 所示的方法制造。在任一种金络合物的制造中，使用二水合氯金酸钠作原料来还原金。在还原反应中，使用硫二甘醇等作还原剂，但是在合成单核金络合物的情况下，作为配体的有机磷化合物也可以被用作还原剂。随后，使有机磷化合物作用于制成的中间体，由此获得单核或多核氯化金络合物 (I) 或 (II)。此外，使所得金络合物中的氯被选自有机磷化合物、炔化物和烃硫基的配体 L 取代，由此，获得络合物 (III) 或 (IV)。

方案 I



当本发明的可聚合络合物具有自由基聚合性时，可以通过使用热聚合引发剂（例如 2,2'-偶氮二(异丁腈) (AIBN) 和过氧化苯甲酰) 或紫外线聚合引发剂（例如二苯甲酮）容易地进行聚合，以提供含有金络合残基的聚合物。

该聚合物可以是可聚合金络合物的均聚物、本发明的两种或多种可聚合金络合物的共聚物、或一种或多种可聚合金络合物与本发明可聚合金络合物以外的一种或多种可聚合化合物的共聚物。上述可聚合金络合物以外的可聚合化合物的例子包括但不限于空穴传输化合物，例如乙烯基吡啶；电子传输化合物，例如含有可聚合官能团的噁二唑或三唑衍生物；和不具有载体传输性质的化合物，例如(甲基)丙烯酸烷基酯（例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯）、苯乙烯及其衍生物。

可以通过将聚合物制备成一种或多种可聚合金络合物与一种或多种其它可聚合化合物的共聚物来任意控制聚合物中的金浓度。金浓度不限，可以基于用途来确定。当聚合物被用作发光材料时，金含量优选为 0.01 至 5 质量%。当聚合物是共聚物时，可聚合金络合物的共聚比率优选为 0.1 至 10 摩尔%。

图 1 是表示本发明的有机发光元件结构的一个例子的截面图，其中在透明基板上的阳极和阴极之间相继形成空穴传输层、发光层和电子传输层。本发明的有机发光元件的结构并不仅限于图 1 所示的结构，也可以在阳极和阴极之间相继形成 1) 空穴传输层/发光层，或者 2) 发光层/电子传输层，或可以提供 3) 含空穴传输材料、发光材料和电子传输材料的层、4) 含空穴传输材料和发光材料的层、5) 含发光材料和电子传输材料的层、和 6) 单独的发光层中的任何一层。此外，发光层并不仅限于图 1 所示的单层，也可以堆叠两层或多层。

在由本发明的发光元件材料形成有机发光元件的发光层时，可以涂布聚合物发光元件材料，或者在底层上涂布含有本发明的可聚合金络合物的可聚合组合物然后聚合。在涂布的情况下，可以将发光元件材料溶于适当的溶剂并涂布，然后使溶剂干燥。

本发明的有机发光元件的发光层是含有本发明的聚合物发光元件材料作为发光材料的层，但是也可以含有其它发光材料、空穴传输材料、电子传输材料等。

在本发明的有机发光元件中，通过在发光层的两面或一面上形成空穴传输层和电子传输层，可以进一步提高发光效率和/或耐久性。

构成空穴传输层的空穴传输材料没有特别限制，但是可以使用已知的空穴传输材料，例如 TPD (N,N'-二甲基-N,N'-(3-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺)、 α -NPD (4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯基)、三苯胺衍生物(例如 m-MTDATA (4,4',4''-三(3-甲基-苯基苯基氨基)三苯胺))、聚乙烯基吡唑和聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)。这种空穴传输材料可以单独使用，或者可以通过将其与不同的空穴传输材料混合或堆叠来进行使用。空穴传输层的厚度根据空穴传输层导电性的不同而不同，而且不能无差别地进行规定，但是优选为 10 纳米至 10 微米，更优选为 10 纳米至 1 微米。

构成电子传输层的电子传输材料没有特别限制，但是可以使用已知的电子传输材料，例如羟基喹啉衍生的金属络合物(例如 Alq₃ (三喹啉醇化铝))、噁二唑衍生物和三唑衍生物。这种电子传输材料可以单独使用或者可以通过将其与不同的电子传输材料混合或堆叠来进行使用。电子传输层的厚度根据电子传输层导电性的不同而不同，而且不能无差别地进行规定，但是优选为 10 纳米至 10 微米，更优选为 10 纳米至 1 微米。

各层中使用的这些发光材料、空穴传输材料和电子传输材料各自都可以单独使用以形成各层，或者可以将其与具有不同功能的材料混合使用。也可以使用聚合物材料作粘合剂来形成各层。对用于此目的的聚合物材料没有特别的限定，但是其例子包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚酯、聚砜和聚苯醚。

对各中所用的发光材料、空穴传输材料和电子传输材料的成膜方法没有特别的限定，可以使用电阻加热气相沉积法、电子束气相沉积法、溅射法、涂布法、溶液涂渍法等。在是低分子化合物的情况下，主要使用电阻加热气相沉积法和电子束气相沉积法，在是聚合物材料的情况下，主要使

用涂布法。

对用于本发明的有机发光元件的阳极材料没有特别的限定；可以使用已知的透明导电材料，例如导电聚合物（例如 ITO（氧化铟锡）、氧化锡、氧化锌、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺）。由该透明导电材料形成的电极的表面电阻优选为 1 至 50 Ω/\square （欧姆/平方）。该阳极材料的成膜方法没有特别限定，但可以使用电子束气相沉积法、溅射法、化学反应法、涂布法等。阳极的厚度优选为 50 至 300 纳米。

为了减小对空穴注入的注入势垒，可以在阳极和空穴传输层或毗邻阳极堆叠的有机层之间插入缓冲层。构成缓冲层的材料没有特别限制，可以使用例如铜酞菁之类的已知材料。

对本发明的有机发光元件中使用的阴极材料没有特别的限定，可以使用已知的阴极材料，例如 Al、MgAg 合金、碱金属（例如 Li、Cs）、碱土金属（例如 Ca、Ba）和 Al 与碱金属的合金（例如 AlCa）。这种阴极材料的成膜方法没有特别限制，但可以使用电阻加热气相沉积法、电子束气相沉积法、溅射法、离子镀法等。阴极的厚度优选为 10 纳米至 1 微米，更优选为 50 至 500 纳米。然而，在使用碱金属和碱土金属之类的高活性金属作阴极时，阴极的厚度优选为 0.1 至 100 纳米，更优选为 0.5 至 50 纳米。此外，在这种情况下，可以在阴极上进一步堆叠一层对空气稳定的金属层以保护阴极金属。用于此目的的金属的例子包括 Al、Ag、Au、Pt、Cu、Ni 和 Cr。金属层的厚度优选为 10 纳米至 1 微米，更优选为 50 至 500 纳米。

为了提高电子注入效率，可以在阴极和电子传输层或毗邻阴极堆叠的有机层之间插入厚度为 0.1 至 10 纳米的绝缘层。对该绝缘层没有特别的限制，但是可以使用氟化锂、氟化镁、氧化镁和氧化铝之类的已知阴极材料。

此外，为了抑制空穴穿过发光层并使空穴与电子在发光层中有效地重新结合，也可以毗邻发光层的阴极侧提供空穴阻隔层。

对于本发明的有机聚合物发光元件中使用的基板，可以使用对发光材料的光发射波长透明的绝缘基板。对透明绝缘基板没有特别的限定，但是

可以使用玻璃和其它已知材料，包括透明塑料，例如 PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯）和聚碳酸酯。

可以通过已知的方法用本发明的有机聚合物发光元件构成基体或整流子片系统中的像素，或者在不形成像素的情况下用作背光灯。

附图的简要说明

图 1 是本发明的有机聚合物发光器件的截面图的一个例子。

本发明的最佳实施方式

下面将参照典型实施例更加详细地描述本发明，然而，本发明不应该被视为仅限于这些实施例。本发明的有机聚合物发光元件材料是聚合物材料，但是由于使用相同的方法进行含可聚合金络合物的可聚合组合物的聚合，所以首先描述可聚合金络合物的合成例，然后一起描述使用这些化合物的聚合物的合成例。

下面列在下列实施例中进行分析用的设备。除非另行说明，试剂是不经提纯使用的商业产品（有品质保证的）。

1) 元素分析仪

Model CHNS-932, LECO Corporation 制造

2) GPC 测量（分子量测量）

柱: Shodex KF-G+KF804L+KF802+KF801

洗脱液: 四氢呋喃 (THF)

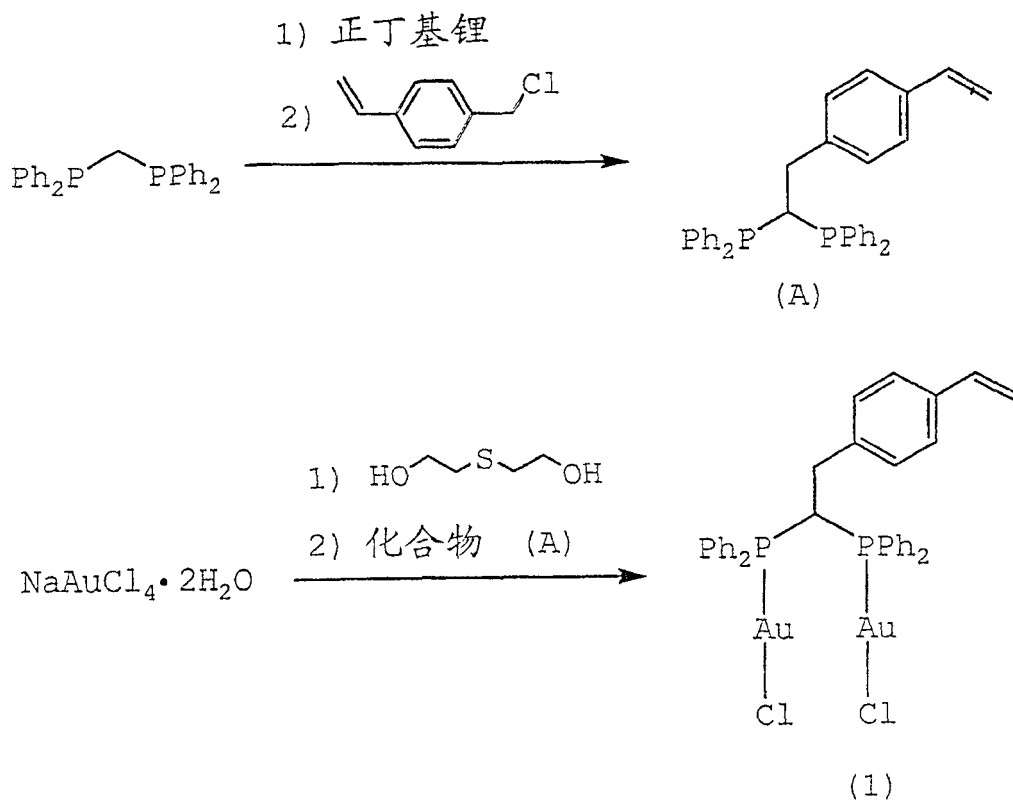
温度: 40℃

检测器: RI (Shodex RI-71)

3) ICP 元素分析

ICPS 8000, Shimadzu Corporation 制造

实施例 1: 可聚合金络合物 (1) 的合成



通过使四氯金酸钠 (III) 与硫二甘醇反应，然后与含有可聚合官能团的二(二苯膦基)甲烷反应，由此合成可聚合金络合物 (1)。更具体地，向 20 克 (5.2 毫摩尔) 二(二苯膦基)甲烷中加入 20 毫升四氢呋喃 (下文简称为“THF”)，并在冰上冷却的同时，逐滴加入正丁基锂的 3.5 毫升 (5.6 毫摩尔) 的 1.6M 己烷溶液。在向制成的浆料中加入含 10 毫克 (0.05 毫摩尔) 四氯铜酸锂的 THF 溶液之后，逐滴加入 10 毫升含 0.85 克 (5.6 毫摩尔) 4-乙烯基苄基氯的 THF 溶液，并在室温下搅拌 3 小时。此后，减压蒸馏以去除溶剂，并将有机材料用二氯甲烷萃取，然后减压干燥。将所得固体通过硅胶柱色谱法 (洗脱液: 二氯甲烷) 提纯，并减压干燥，得到 1.2 克 (2.4 毫摩尔) 无色固体状的化合物 (A)。

单独地，将含有 0.40 克 (1.0 毫摩尔) 二水合四氯金酸钠 (III) 的水 (5 毫升)-甲醇 (7.5 毫升) 溶液在冰上冷却，并向其中加入含 0.37 克 (3.0 毫摩尔) 硫二甘醇的 5 毫升甲醇溶液。向制成的溶液中加入含 0.25 克 (0.50 毫摩尔) 化合物 (A) 的氯仿 (5 毫升)-甲醇 (5 毫升) 溶液，并在室温下

搅拌 2 小时。过滤收集制成的无色沉淀物，用甲醇洗涤，并减压干燥。将制成的无色固体从二氯甲烷-甲醇混合溶液中重结晶，并获得 0.25 克 (0.33 毫摩尔) 无色固体状的目标可聚合金络合物 (1)。通过 CHN 元素分析法和质谱法进行鉴定。

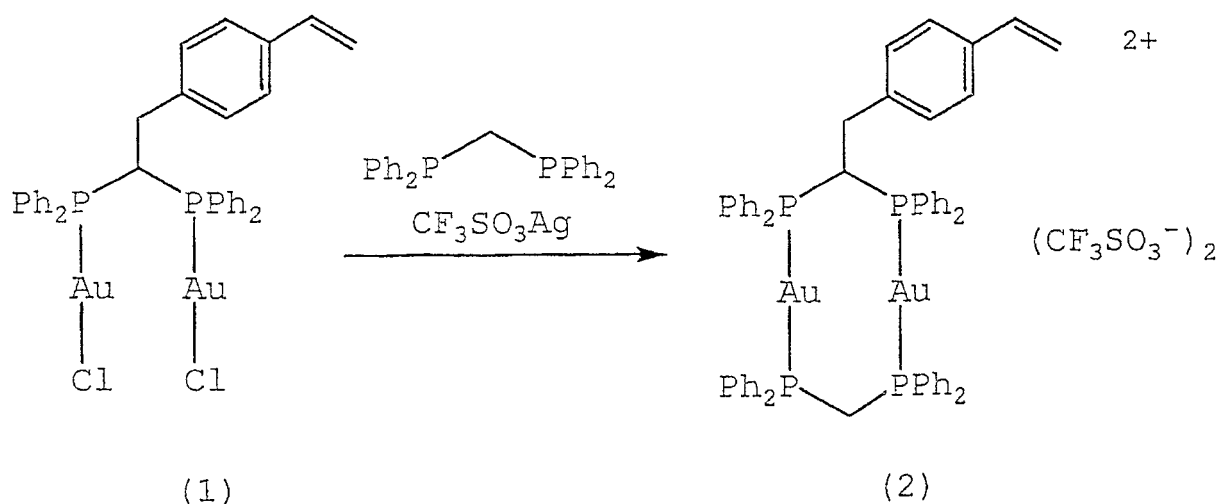
元素分析:

计算值 ($C_{34}H_{30}AuCl_2P_2$): C 42.30, H 3.13

实测值 : C 42.57, H 3.10

质谱法 (FAB+): 964 (M^+)

实施例 2: 可聚合金络合物 (2) 的合成



通过可聚合金络合物 (1) 与二(二苯膦基)甲烷的反应合成可聚合金络合物 (2)。更具体地，将 150 毫克 (0.20 毫摩尔) 金络合物 (1) 溶于 10 毫升二氯甲烷，并向其中加入 77 毫克 (0.20 毫摩尔) 二(二苯膦基)甲烷和 100 毫克 (0.39 毫摩尔) 三氟甲烷磺酸银，并在室温下搅拌 2 小时。减压蒸馏去除溶剂后，将所得反应混合物用二氯甲烷萃取，然后减压干燥。将残余物溶于少量二氯甲烷，在进一步加入甲醇之后浓缩，并过滤收集所得晶体，干燥，获得 118 毫克 (0.096 毫摩尔) 目标可聚合金络合物 (2)。通过 CHN 元素分析法和质谱法进行鉴定。

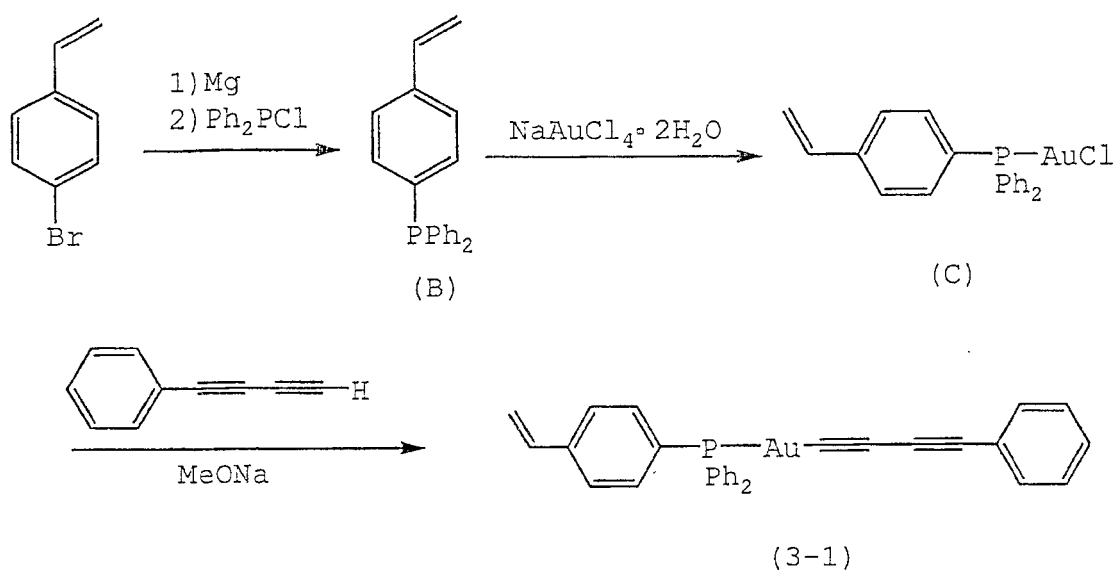
元素分析:

计算值 ($C_{61}H_{52}Au_2F_6O_6P_4S_2$): C 46.46, H 3.32

实测值 : C 46.83, H 3.59

质谱法 (FAB+): 639 (M^+)

实施例 3: 可聚合金络合物 (3-1) 的合成



使通过四氯金酸钠 (III) 与含有可聚合官能团的三苯膦之间反应制得的金络合物与通过已知方法 (参见, P. Cadot and W. Chodkiewicz, *Chemistry of Acetylenes*, H. G. Viehe, ed., Marcel Dekker, New York (1969)) 合成的苯基丁二炔反应, 由此合成可聚合金络合物 (3-1)。更具体地, 将 20 毫升无水 THF 加入 341 毫克 (14 毫摩尔) 镁中, 并向其中逐滴加入 10 毫升含 2.70 克 (15 毫摩尔) 4-溴苯乙烯的 THF 溶液以制备格氏试剂。向制成的溶液中逐滴加入 10 毫升含 2.50 克 (11 毫摩尔) 氯二苯膦的 THF 溶液, 并在室温下搅拌 1.5 小时。减压蒸馏去除溶剂后, 通过硅胶柱色谱法提纯残余物, 并从己烷溶液中重结晶以获得 2.30 克 (8.3 毫摩尔) (4-乙烯基苯基)二苯膦化合物 (B)。

随后, 将 250 毫克 (0.63 毫摩尔) 二水合四氯金酸钠 (III) 溶于含 2.5

毫升丙酮和 2.5 毫升乙醇的混合溶剂中，并向其中加入 5 毫升含 360 毫克（1.25 毫摩尔）化合物（B）的氯仿溶液，并在室温下搅拌 15 分钟。经玻璃滤器过滤分离制成的沉淀物，并将所得溶液冷却至 -20°C ，获得 254 毫克（0.49 毫摩尔）金络合物（C）。

然后，使 100 毫克（0.19 毫摩尔）金络合物（C）悬浮在 5 毫升甲醇中，并向其中加入 30 毫克（0.24 毫摩尔）苯基丁二炔和 15 毫克（0.28 毫摩尔）甲醇钠，并在室温下搅拌 16 小时。减压蒸馏去除溶剂后，加入少量二乙醚，并使制成的溶液通过玻璃滤器。再次通过减压蒸馏从所得溶液中去溶剂，并将残余物通过硅胶柱色谱法提纯并减压干燥，获得 79 毫克（0.13 毫摩尔）目标可聚合金络合物（3-1）。通过 CHN 元素分析法和质谱法进行鉴定。

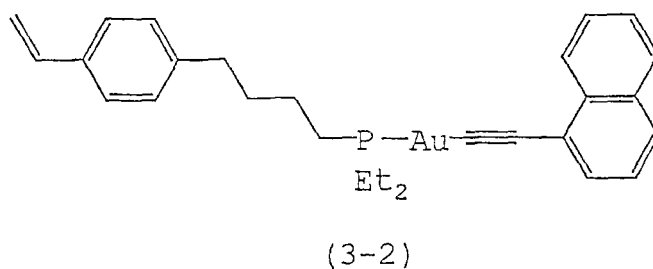
元素分析：

计算值 ($\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{AuP}$) : C 59.03, H 3.63

实测值 : C 58.88, H 3.59

质谱法 (FAB+) : 610 (M^+)

实施例 4: 可聚合金络合物 (3-2) 的合成



按照与合成可聚合金络合物 (3-1) 的类似的方法合成可聚合金络合物 (3-2)，不同的是使用 4-(4-溴丁基)苯乙烯代替 4-溴苯乙烯，使用氯二乙磷代替氯二苯磷，并使用 1-乙炔基萘代替苯基丁二炔。通过 CHN 元素分析法和质谱法进行鉴定。

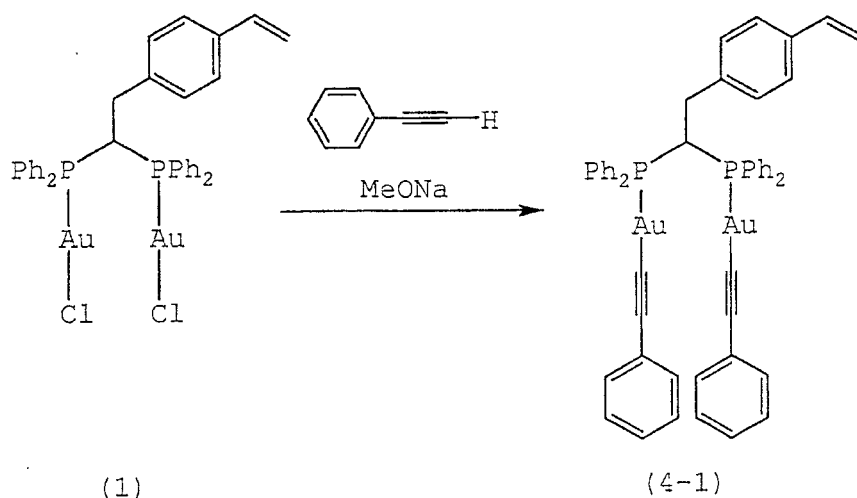
元素分析:

计算值 ($C_{28}H_{32}AuP$): C 56.38, H 5.41

实测值 : C 55.91, H 5.76

质谱法 (FAB+): 596 (M^+)

实施例 5: 可聚合金络合物 (4-1) 的合成



通过可聚合金络合物 (1) 与苯基乙炔的反应合成可聚合金络合物 (4-1)。更具体地, 使 103 毫克 (0.11 毫摩尔) 可聚合金络合物 (1) 悬浮在 5 毫升甲醇中, 并向其中加入 25 毫克 (0.24 毫摩尔) 苯基乙炔和 15 毫克 (0.28 毫摩尔) 甲醇钠, 并在室温下搅拌 24 小时。减压蒸馏去除溶剂后, 加入少量二乙醚, 并使制成的溶液通过玻璃滤器。再次通过减压蒸馏从所得溶液中去除溶剂, 并将残余物通过硅胶柱色谱法提纯并减压干燥, 获得 60 毫克 (0.055 毫摩尔) 目标可聚合金络合物 (4-1)。通过 CHN 元素分析法和质谱法进行鉴定。

元素分析:

计算值 ($C_{50}H_{40}Au_2P_2$): C 54.76, H 3.68

实测值 : C 55.02, H 3.55

质谱法 (FAB+): 1096 (M^+)

实施例 6-9: 可聚合金络合物 (4-2) 至 (4-5) 的合成

可聚合金络合物 (4-2) 至 (4-5) 每种都是按照与合成可聚合金络合物 (4-1) 相同的方式合成的, 不同的是使用炔 $\text{H}-(\equiv)_n\text{R}^{101}$ 代替苯基乙炔。

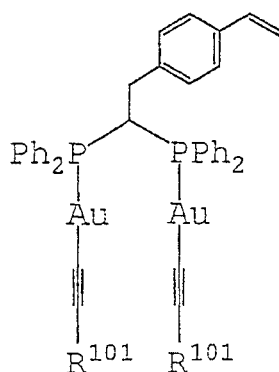
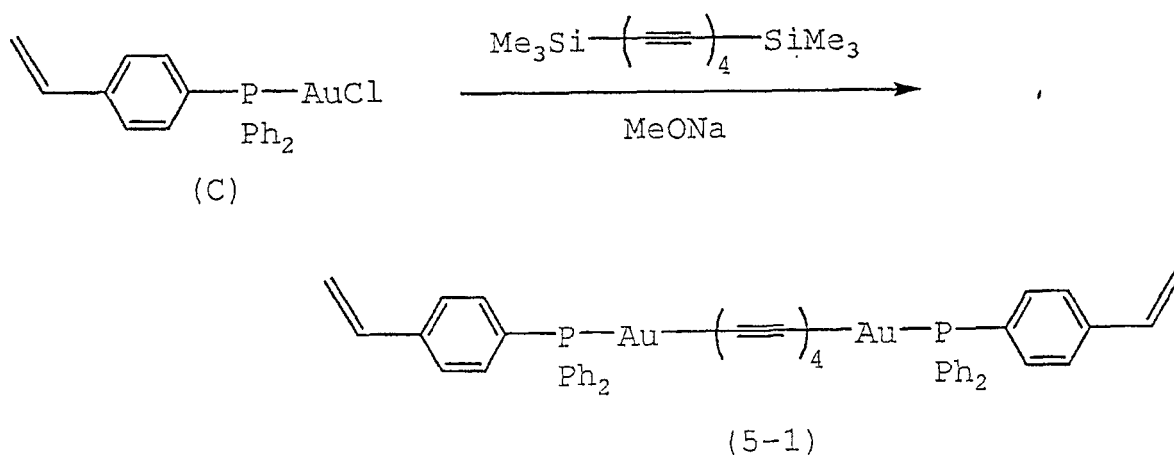


表 1

实施例	化合物	R ¹⁰¹	n	元素分析值(%)		质谱测量值
				C 实测值(C 计算值)	H 实测值(H 计算值)	
6	(4-2)	C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	1	59.62 (59.83)	3.87 (3.55)	1248(M ⁺)
7	(4-3)	C ₆ H ₄ -OMe	2	55.83 (55.61)	3.68 (3.19)	1204(M ⁺)
8	(4-4)	COOMe	1	47.56 (47.49)	3.42 (3.07)	1060(M ⁺)
9	(4-5)	叔丁基	2	54.36 (54.58)	4.38 (4.75)	1104(M ⁺)

实施例 10: 可聚合金络合物 (5-1) 的合成



使含有可聚合官能团的金络合物(C)与通过已知方法(参见, P. Cadiot and W. Chodkiewicz, *Chemistry of Acetylenes*, H. G. Viehe, ed., Marcel Dekker, New York (1969))合成的二(三甲基甲硅烷基)辛四炔反应, 由此合成可聚合金络合物(5-1)。更具体地, 使 98 毫克(0.19 毫摩尔)金络合物(C)悬浮在 10 毫升甲醇中, 并向其中加入 14 毫克(0.26 毫摩尔)甲醇钠和 24 毫克(0.099 毫摩尔)二(三甲基甲硅烷基)辛四炔, 并在室温下搅拌 8 小时。经玻璃滤器过滤收集提纯的棕色沉淀物, 用甲醇洗涤并减压干燥, 以获得 49 毫克(0.046 毫摩尔)目标可聚合金络合物(5-1)。通过 CHN 元素分析法和质谱法进行鉴定。

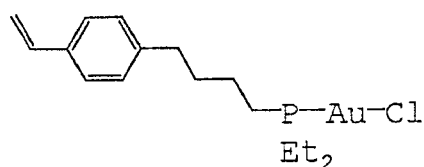
元素分析:

计算值 (C₄₈H₃₄Au₂P₂): C 54.05, H 3.21

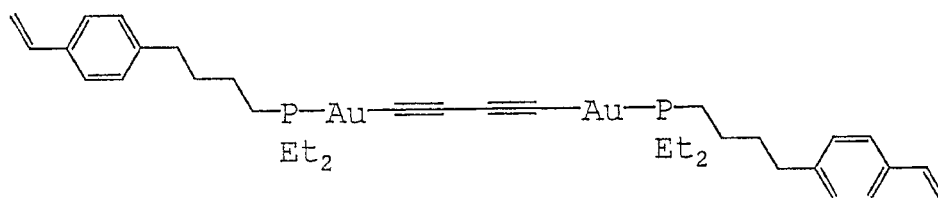
实测值 : C 54.47, H 3.03

质谱法 (FAB⁺): 1066 (M⁺)

实施例 11: 可聚合金络合物(5-2)的合成



(D)



(5-2)

按照与合成可聚合物金络合物(5-1)的类似的方法合成可聚合金络合物(5-2),不同的是使用实施例4中合成的可聚合金络合物(D)代替含有可聚合官能团的金络合物(C),并使用二(三甲基甲硅烷基)丁二炔代替二(三甲基甲硅烷基)辛四炔。通过CHN元素分析法和质谱法进行鉴定。

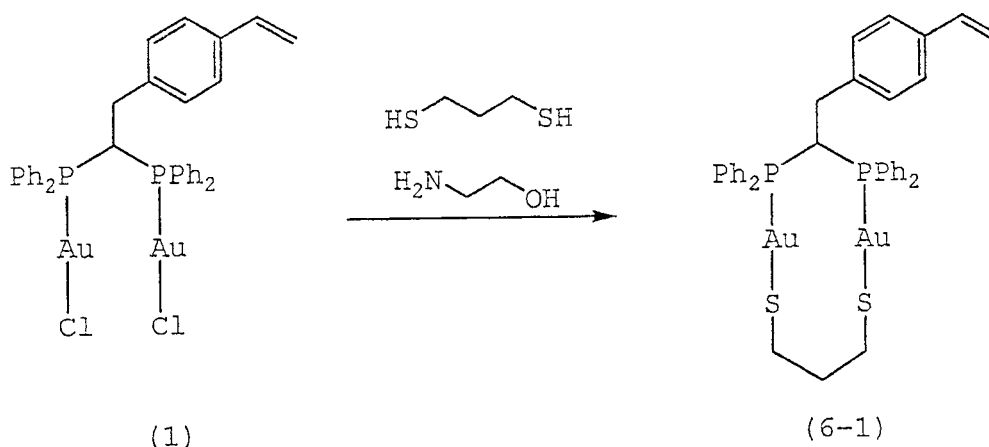
元素分析:

计算值($C_{36}H_{50}Au_2P_2$): C 46.06, H 5.37

实测值 : C 45.71, H 5.80

质谱法(FAB+): 938 (M^+)

实施例 12: 可聚合金络合物(6-1)的合成



(1)

(6-1)

通过可聚合金络合物(1)与1,3-丙二硫醇的反应合成可聚合金络合物(6-1)。更具体地,将131毫克(0.14毫摩尔)可聚合金络合物(1)溶于10毫升二氯甲烷,并向其中加入2毫升含有15毫克(0.14毫摩尔)1,3-丙二硫醇和17毫克(0.28毫摩尔)乙醇胺的乙醇溶液,并在室温下搅拌2小时。减压蒸馏去除溶剂后,使所得反应混合物从氯仿-甲醇混合溶剂中重结晶,获得75毫克(0.075毫摩尔)浅黄色固体状的目标可聚合金络合物(6-1)。通过CHN元素分析法和质谱法进行鉴定。

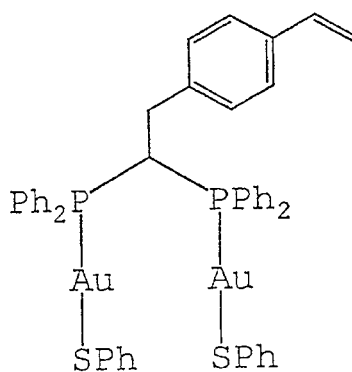
元素分析:

计算值($C_{37}H_{36}Au_2P_2S_2$): C 44.41, H 3.63

实测值 : C 44.25, H 3.88

质谱法(FAB+): 1000 (M^+)

实施例 13: 可聚合金络合物(6-2)的合成



(6-2)

按照与合成可聚合金络合物(6-1)的相同的方法合成可聚合金络合物(6-2),不同的是使用苯硫醇代替1,3-丙二硫醇。通过CHN元素分析法和质谱法进行鉴定。

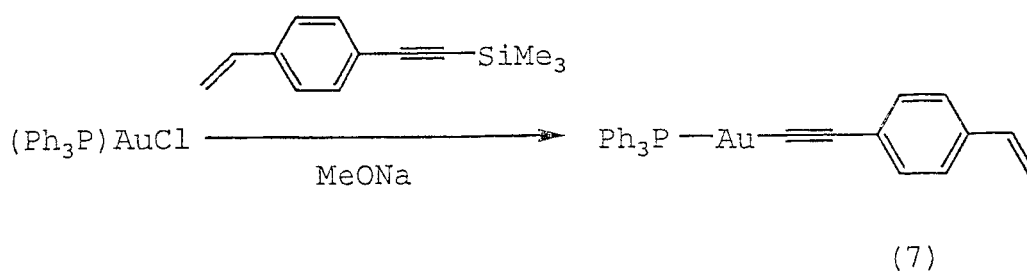
元素分析:

计算值 ($C_{46}H_{40}Au_2P_2S_2$): C 49.65, H 3.62

实测值 : C 49.23, H 3.29

质谱法 (FAB+): 1112 (M^+)

实施例 14: 可聚合金络合物 (7) 的合成



通过由已知方法 (参见 C. A. McAuliffe 等, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1730 (1979)) 合成的氯(三苯膦)金(I)与由已知方法 (参见 A. Hirao 等, *Macromolecules*, 26, 6985 (1993)) 合成的 4-(三甲基甲硅烷基乙炔基)苯乙烯之间的反应合成可聚合金络合物 (7)。更具体地, 使 100 毫克 (0.20 毫摩尔) 氯(三苯膦)金(I) 悬浮在 5 毫升甲醇中, 并向其中加入 45 毫克 (0.22 毫摩尔) 4-(三甲基甲硅烷基乙炔基)苯乙烯和 15 毫克 (0.28 毫摩尔) 甲醇钠, 并在室温下搅拌 24 小时。减压蒸馏去除溶剂后, 加入少量二乙醚, 并使制成的溶液通过玻璃滤器。再次通过减压蒸馏从所得溶液中去溶剂, 并将残余物通过硅胶柱色谱法提纯并减压干燥, 获得 72 毫克 (0.12 毫摩尔) 目标可聚合金络合物 (7)。通过 CHN 元素分析法和质谱法进行鉴定。

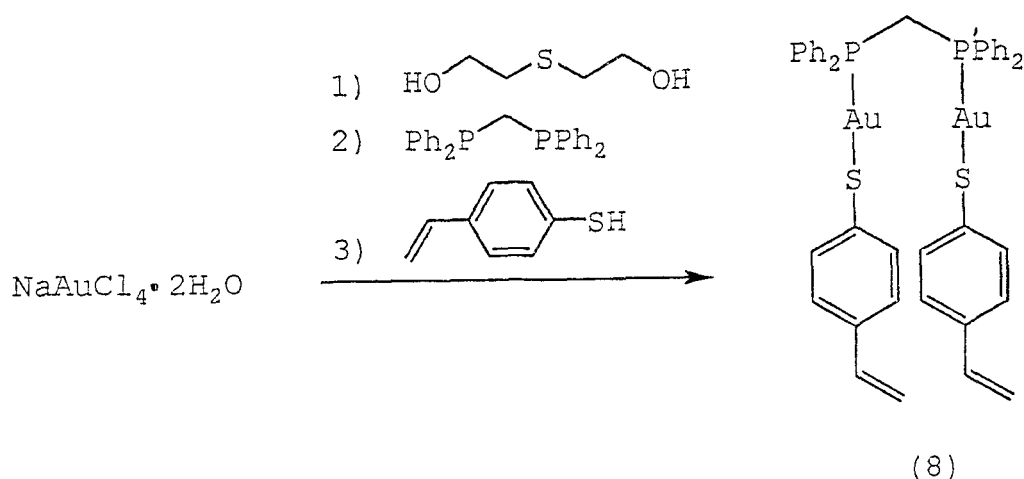
元素分析:

计算值 ($C_{28}H_{22}AuP$): C 57.35, H 3.78

实测值 : C 56.94, H 3.45

质谱法 (FAB+): 586 (M^+)

实施例 15: 可聚合金络合物 (8) 的合成



使通过四氯金酸钠 (III) 与硫二甘醇之间的反应制得的金络合物与通过已知方法 (参见 Y. Choji 等, *Macromolecules*, **32**, 7732 (1999)) 合成的 4-乙烯基苯硫醇反应, 由此合成可聚合金络合物 (8)。更具体地, 将含有 600 毫克 (1.5 毫摩尔) 二水合四氯金酸钠 (III) 的水 (5 毫升) - 甲醇 (7.5 毫升) 溶液在冰上冷却, 并向其中加入含 0.55 克 (4.5 毫摩尔) 硫二甘醇的 5 毫升甲醇溶液。向该溶液中加入含 288 毫克 (0.75 毫摩尔) 二(二苯磷基)甲烷的氯仿 (5 毫升) - 甲醇 (5 毫升) 溶液, 并在室温下搅拌 2 小时。过滤收集制成的无色沉淀物, 用甲醇洗涤, 并减压干燥。将所得无色固体溶于 15 毫升二氯甲烷, 并向其中加入含 79 毫克 (0.58 毫摩尔) 4-乙烯基苯硫醇和 35 毫克 (0.58 毫摩尔) 乙醇胺的乙醇溶液, 并在室温下搅拌 2 小时。减压蒸馏去除溶剂后, 将所得反应混合物再溶于乙醇, 然后过滤。再次通过减压蒸馏从所得滤液中去除溶剂, 并使残余物从氯仿-甲醇混合溶液中重结晶, 获得 175 毫克 (0.17 毫摩尔) 目标可聚合金络合物 (8)。通过 CHN 元素分析法和质谱法进行鉴定。

元素分析:

计算值 ($\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{Au}_2\text{P}_2\text{S}_2$): C 46.96, H 3.46

实测值 : C 47.22, H 3.44

质谱法 (FAB+): 1048 (M^+)

实施例 16 至 30: 可聚合金络合物 - N-乙烯基吡啶共聚物的合成

将可聚合金络合物 (1) - (8) 分别与 N-乙烯基吡啶共聚以合成聚合物 (9) - (23), 它们各自具有发光功能和空穴传输功能, 并可用作有机发光元件材料。更具体地, 将 1.55 克 (8.0 毫摩尔) N-乙烯基吡啶、0.080 毫摩尔可聚合金络合物和 13 毫克 (0.080 毫摩尔) AIBN 溶于 40 毫升无水甲苯, 并向其中吹入氩气 1 小时。将制成溶液的温度升至 80°C 以启动聚合反应, 并将溶液就这样搅拌 8 小时。冷却至室温后, 将反应溶液逐滴加入 250 毫升甲醇中以使聚合产物沉淀。过滤回收聚合产物, 然后溶于 25 毫升氯仿。将制得的溶液逐滴加入 250 毫升甲醇中并在其中再沉淀, 以将其提纯, 然后在真空中于 60°C 干燥 12 小时, 获得目标共聚物。回收率、平均分子量、分子量分布和金络合物含量列示在表 2 中。

表 2

实施例	可聚合金络合物	聚合物	回收率 (%)	Mn	Mw	Mn/Mw	金络合物含量(mol%)
16	(1)	9	68	6300	14100	2.24	1.04
17	(2)	10	65	6900	18800	2.72	0.56
18	(3)-1	11	72	4500	9600	2.13	0.91
19	(3)-2	12	66	8500	20700	2.44	0.89
20	(4)-1	13	75	5900	14100	2.39	1.04
21	(4)-2	14	61	7000	16800	2.40	0.77
22	(4)-3	15	70	7500	15500	2.07	0.81
23	(4)-4	16	68	8100	17900	2.21	0.79
24	(4)-5	17	65	6500	18000	2.77	0.65
25	(5)-1	18	47	12100	31000	2.56	1.11
26	(5)-2	19	52	11600	40300	3.47	1.20
27	(6)-1	20	70	4100	14900	3.63	0.89
28	(6)-2	21	68	6500	14100	2.17	0.90

29	(7)	22	42	6500	16200	2.49	1.18
30	(8)	23	51	20400	48800	2.39	1.07

Mn: 数均分子量

Mw: 重均分子量

实施例 31 至 33: 有机聚合物发光元件的制造和评测

使用贴有 ITO (氧化铟锡) 的基板 (Nippo Electric Co., Ltd. 制造) 制造有机聚合物发光元件, 其中在 25 平方毫米的玻璃基板的一个表面上形成条状的两个作为阳极的 4 毫米宽 ITO 电极。在贴有 ITO 的基板的 ITO (阳极) 上, 通过旋涂法在 3500rpm 旋转数和 40 秒涂布时间的条件下, 涂布聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸 (“Baytron P”, 商品名, Bayer AG 制造), 然后在真空干燥器中减压于 60°C 干燥 2 小时以形成阳极缓冲层。所得阳极缓冲层的厚度约为 50 纳米。随后, 制备用于形成含有发光材料和电子传输材料的层的涂渍溶液。也就是, 将 21.0 毫克表 3 所示的发光材料和 9.0 毫克作为电子传输材料的 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PBD) (Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. 生产) 溶于 2,970 毫克氯仿 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 生产, 有质量保证的), 并将制得的溶液经孔径为 0.2 微米的过滤器过滤以制备涂渍溶液。通过旋涂法在 3000rpm 旋转数和 30 秒涂布时间的条件下将由此制得的涂渍溶液涂布到阳极缓冲层上, 然后在室温 (25°C) 下干燥 30 分钟以形成含有发光材料和电子传输材料的层。所得的含有发光材料和电子传输材料的层厚度约为 100 纳米。此后, 将其上形成了这种含有发光材料和电子传输材料的层的基板置于气相沉积装置中, 并使钙和铝以 1:10 的重量比共同气相沉积, 以形成两个类似条状排列并与阳极的延伸方向呈直角的 3 毫米宽的阴极。所得阴极的厚度约为 50 纳米。最后, 在氩气氛中将阳极和阴极各自用导线 (布线) 连接。由此, 制造出了 4 单元大小为 4 毫米 (长) × 3 毫米 (宽) 的有机聚合物发光元件单元。使用 Advantest Corp. 制造的可编程 D.C. 电压/电流源 TR 6143, 对所得有机 EL 元件施加电压以产生发光, 并通过 Topcon Corp. 制

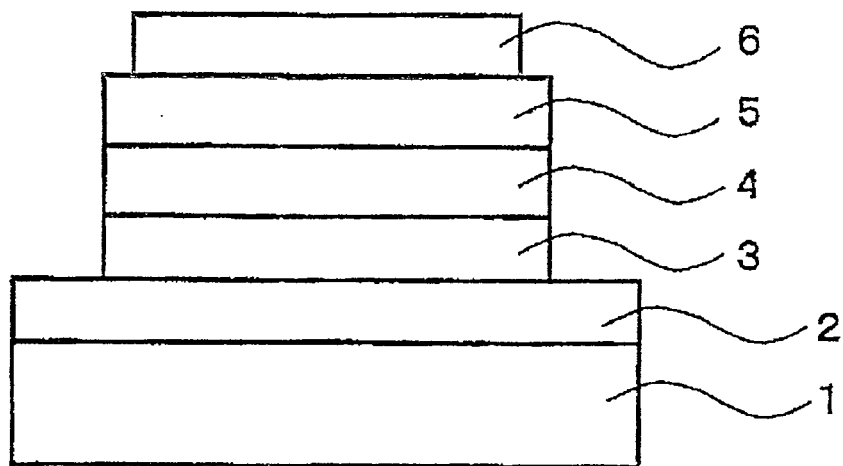
造的亮度计 BM-8 测量发出光线的亮度。在 15 伏下，光发射颜色和初始亮度的结果列示在表 3 中（所示值是使用每种发光材料的 4 元件单元的平均值）。

表 3

实施例	聚合物	光发射颜色	15 伏下的初始亮度(cd/m ²)
31	11	蓝	35
32	18	红	20
33	20	绿	65

工业实用性

利用本发明的使用磷光材料的有机聚合物发光元件，不仅可以高效率地发射蓝色到红色的可见光，还有利于通过涂布制造大面积元件。



专利名称(译)	具有金络合物结构的有机聚合物发光元件材料和有机聚合物发光元件		
公开(公告)号	CN100513514C	公开(公告)日	2009-07-15
申请号	CN200480011613.X	申请日	2004-04-28
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
[标]发明人	高桥良明 田口勇 白根浩朗		
发明人	高桥良明 田口勇 白根浩朗		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H01L51/30 C07F9/50 C08F12/14 C08F12/30 C08F12/32 C08F12/34 H01L51/50		
CPC分类号	Y02B20/181 H01L51/0077 C07F9/5045 C08F12/14 C08F12/30 C08F12/32 C08F12/34 C09K11/06 C09K2211/1014 C09K2211/1433 C09K2211/188 H01L51/004 H01L51/0084 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5036 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	刘金辉		
优先权	2003125777 2003-04-30 JP		
其他公开文献	CN1780898A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种含有式(5)和(8)所示的金络合物结构作为部分侧链或交联基团的有机聚合物发光元件材料，和具有含该有机聚合物发光元件材料的层的有机聚合物发光元件。本发明提供了一种可用于具有高发光效率并且能够大面积形成和大规模制造的发多色光或白光的有机电致发光器件的聚合物基磷光材料。

74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 4 页 说明书 34 页 附图 1 页

