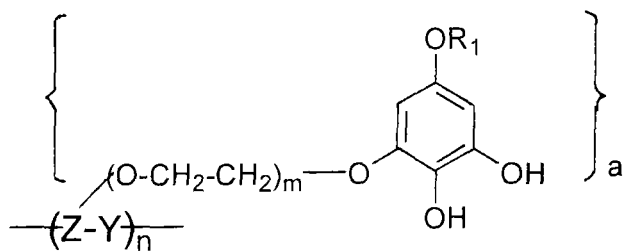
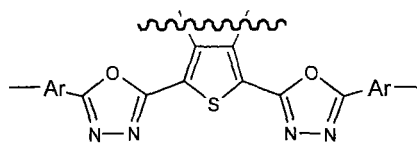
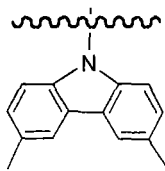
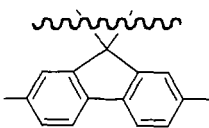


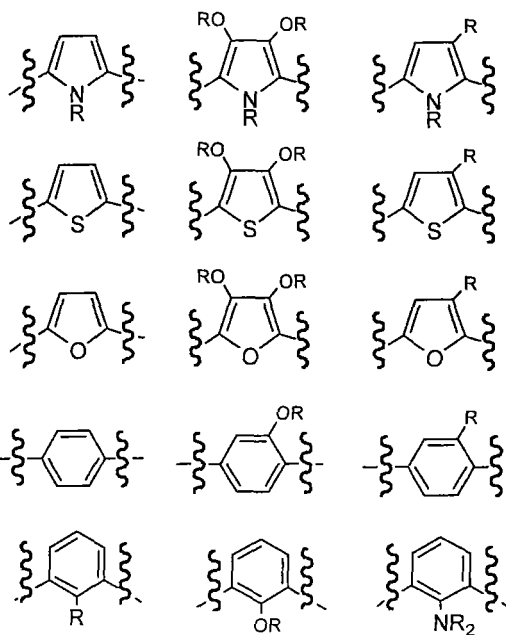
1. 侧链带抗氧化剂基团的共轭有机电致发光聚合物，其芳杂环共轭结构如下：



其中 Z 包括：



其中 Ar 选自下列基团中的一种



其中 R 为 C_{1-4} 烷基或氢原子；

其中 Z 具体包括苯基、噻吩基、吡咯基、呋喃基、茚基、咪唑基、噻吩一噁二唑基；

Y 包括茚基、苯基、苯甲基、吡啶基；

R_1 为 C_{2-5} 的烷基，Z 上的取代结构具体包括没食子酸乙/丙/丁/戊酯；

m 为 2-6 中任意值，n 为 2-100 中任意值；

a 为 1 或 2。

2. 制备权利要求 1 所述的聚合物的方法，其特征在于：

将等物质量的物质 Z 和 Y 以及 1-3% 的三苯基磷钨溶于脱气后的甲苯/二甲苯，加入超过 Z 物质量的 2M 碱水溶液，甲苯/二甲苯与碱溶液的体积比 3:2~4:2，于 85—90℃ 下反应 40-55 小时；反应完毕后，产物在甲醇中沉淀，随后用水、甲醇充分洗涤，蒸发溶剂得到聚合物。

3. 制备权利要求 1 中所述的聚合物的制备方法，其特征在于制备芳杂环化合物 Z 步骤如下：

(1) 将 $Z-(Br)_a$ 溶于溶剂，加入 1-3 倍物质量的碱，溶解后加热到 70-90℃，注入 1-3 倍物质量的 $p-H_3C-Ph-SO_2-(OCH_2CH_2)_n-OH$ 的有机溶剂，维持 70-90℃ 反应 5-7 小时，反应完毕后产物用乙醚和水萃取，取乙醚层，干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯过柱得产物 $Z-[(OCH_2CH_2)_n-OH]_a$ ；

(2) 将 $Z-[(OCH_2CH_2)_n-OH]_a$ 与过量三溴化磷溶于溶剂中，在氮气保护下于 80-90℃ 下搅拌，反应 5-7 小时，反应完毕后产物用乙醚和水萃取，干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯和石油醚混合溶剂过柱得产物 $Z-[(OCH_2CH_2)_n-Br]_a$ ；

(3) $Z-[(OCH_2CH_2)_n-Br]_a$ 与 1-3 倍物质量的没食子烷基酯和 1-3 倍物质量的碱在干燥乙醇中于 70-90℃ 下反应 5-7 小时，反应完毕后产物用乙酸乙酯和水

萃取，取乙酸乙酯层，干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯过柱得产物。

4. 如权利要求3所述的方法，其特征在于步骤（1）所述的碱包括碳酸钾，甲醇钠/钾，乙醇钠/钾，叔丁醇钠/钾。
5. 如权利要求3所述的方法，其特征在于步骤（1）（2）中所用溶剂包括：无水DMF、无水四氢呋喃、无水二氧六环、甲苯、二甲苯。

带抗氧化基团的共轭有机电致发光聚合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及一类带没食子酸抗氧化基团的共轭有机电致发光聚合物及其制备方法，属于有机发光显示的技术领域。

背景技术

自从1990年英国剑桥大学Friend R. H.等人首次开发了聚乙烯基苯撑结构的有机电致发光材料(OLED)以来，在材料科学和信息技术领域引发了研究有机平板显示材料与器件的热潮。有机发光材料是一种自发光、高亮度、全色显示的功能材料，它成膜的柔性好、重量轻、驱动电压低、响应速度快，在平板显示领域有着诱人的前景。各国科学家及80多家大公司都在对其机理的探索、材料的开发和生产设备的研制做着不懈的努力。柯达、三星等公司已经在数码相机、手机等产品中成功地运用上OLED技术。自2002年起OLED市场成倍增长，据Stanford Resource公司预测在2010年以前OLED市场约有50亿美元的市场。

制备全彩色发光器件所需要的红绿蓝三基色的发光材料，以蓝光材料成熟度最低，目前，以芴类聚合物为主材料可以发出较纯正的蓝光，但是其寿命在红绿蓝三色材料中是最短的。究其原因，主要是因为蓝光材料波长短，能量高，发光时的热量也是最大的。提高材料本身耐热性和耐辐射能力是延长使用寿命的一个方面，在这方面人们做了大量的工作，如，加入耐热的芳环侧基等(Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Burroughes, J. H. *Science* 1999, 397, 121); 而另一方面，当残余的或者外界进入的氧气和水接触材料时所产生的破坏作用也是不可忽视的，(Xing, K. Z. *Adv. Mater.* 1996, 8, 971) 氧气在短波长的蓝光辐射下容易被激发成氧自由基，对材料本身进行氧化破坏，可以使共轭链上生成羰基、过氧基甚至是断链，它阻断或者束缚了电荷在共轭链上的运动，造成了亮度降低、发光电压升高，最终减少了材料的使用寿命。

现阶段降低水和氧含量的办法主要是通过封装，以致密的涂敷层阻止水汽和氧气的进入。目前主要采用环氧树脂、涤纶类聚酯材料，它们对水的阻隔性很好，但对氧气阻隔性较差。因此人们在考虑添加一些小分子的抗氧化剂。抗氧化剂可以添加在封装材料中，也可以添加在发光层中，但是都存在一个相分离的问题。小分子物质即使与聚合物一起旋涂也容易形成自己单独的相，造成分布不均，同时小分子的活动性好，容易扩散出聚合物膜，不再起到抗氧化的作用。(Leung, L. M.; Kwong, C. F.; So, S. K. *Displays*. 2002, 23, 171)

将抗氧化剂直接连接在发光聚合物侧链上的方法，即增加抗氧化剂分布的均匀性和稳定性的方法，目前在这方面几乎没有专利和文献报道。

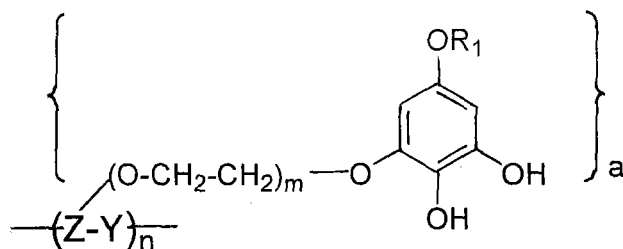
发明内容

针对现有技术存在外加抗氧化剂易相分离，造成蓝光材料稳定性不佳的问题，我们采用了抗氧化剂主要利用酚羟基易被氧化的特性来消耗氧气，使用含有三个酚羟基的抗氧化剂——没食子酸，利用其中一个酚基与共轭聚合物侧链端基形成醚键连结在侧链上，而剩余的酚基仍然起到很好的抗氧化作用。

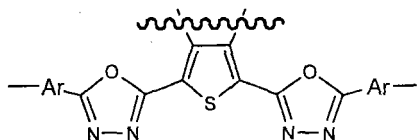
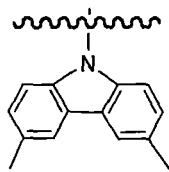
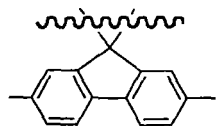
本发明的目的在于提供一种侧链带抗氧化剂基团的共轭有机电致发光聚合物，提高其耐氧性，以期延长这些发光显示材料的使用寿命。

本发明把酚类抗氧化剂的优良的抗氧化性能及共轭有机电致发光聚合物的光发射效应结合在同一聚合物内，缩合反应制备了一系列具有抗氧化性的噻吩、噁二唑、苯、噻吩、呋喃、芴、咔唑等芳环共聚物。抗氧化剂主要利用酚羟基易被氧化的特性来消耗氧气，我们使用含有三个酚羟基的抗氧化剂——没食子酸，利用其中一个酚基与共轭聚合物侧链端基形成醚键连结在侧链上，而剩余的酚基仍然起到很好的抗氧化作用。

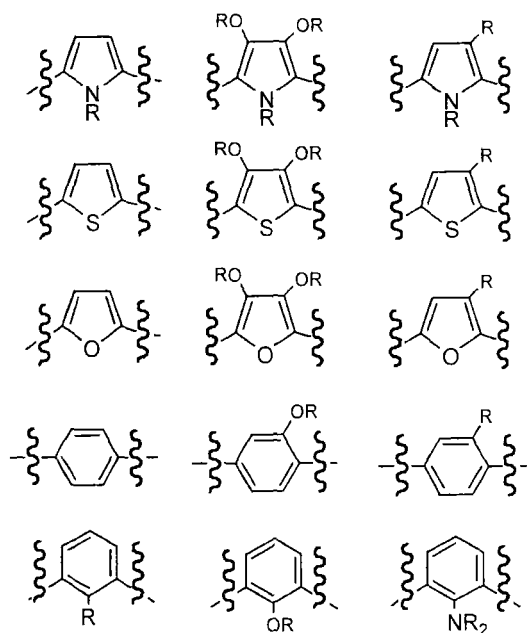
侧链带抗氧化剂基团的共轭有机电致发光聚合物，其芳杂环共轭结构如下：



其中 Z 包括：



其中 Ar 选自下列基团中的一种



其中 R 为 C_{1-4} 烷基或氢原子；

其中 Z 具体包括苯基、噻吩基、吡咯基、呋喃基、茚基、呋唑基、噻吩-噁二唑基；

Y 包括茚基、苯基、苯甲基、吡啶基；

R_1 为 C_{2-5} 的烷基，Z 上的取代结构具体包括没食子酸乙/丙/丁/戊酯；

m 为 2-6 中任意值，n 为 2-100 中任意值；

a 为 1 或 2。

制备上述聚合物的方法，其特征在于：

将等质量的物质 Z 和 Y 以及 1-3% 的三苯基磷铷溶于脱气后的甲苯/二甲苯，加入超过 Z 质量的 2M 碱水溶液，甲苯/二甲苯与碱溶液的体积比 3:2~4:2，于 85-90°C 下反应 40-55 小时；反应完毕后，产物在甲醇中沉淀，随后用水、甲醇充分洗涤，蒸发溶剂得到聚合物。

制备如上所述的聚合物的制备方法，其特征在于制备芳杂环化合物 Z 步骤如下：

(1) 将 $Z-(\text{Br})_a$ 溶于溶剂，加入 1-3 倍物质量的碱，溶解后加热到 70-90℃，注入 1-3 倍物质量的 $p\text{-H}_3\text{C-Ph-SO}_2\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ 的有机溶剂，维持 70-90℃ 反应 5-7 小时，反应完毕后产物用乙醚和水萃取，取乙醚层，干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯过柱得产物 $Z\text{-}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}]_a$ ；

(2) 将 $Z\text{-}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}]_a$ 与过量三溴化磷溶于溶剂中，在氮气保护下于 80-90℃ 下搅拌，反应 5-7 小时，反应完毕后产物用乙醚和水萃取，干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯和石油醚混合溶剂过柱得产物 $Z\text{-}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-Br}]_a$ ；

(3) $Z\text{-}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-Br}]_a$ 与 1-3 倍物质量的没食子烷基酯和 1-3 倍物质量的碱在干燥乙醇中于 70-90℃ 下反应 5-7 小时，反应完毕后产物用乙酸乙酯和水萃取，取乙酸乙酯层，干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯过柱得产物。

如上所述的方法，其特征在于步骤 (1) 所述的碱包括碳酸钾，甲醇钠/钾，乙醇钠/钾，叔丁醇钠/钾。

如上所述的方法，其特征在于步骤 (1) (2) 中所用溶剂包括：无水 DMF、无水四氢呋喃、无水二氧六环、甲苯、二甲苯。

本发明的主要优点在于：

1. 在发光聚合物侧链上引入抗氧化剂可以起到消耗氧自由基的作用，减轻了氧气对主链的分解作用，适当降低了对封装工艺的要求，降低了成本，提高了发光材料的使用寿命。

2. 抗氧化剂直接连结在聚合物侧链上，避免了外加小分子抗氧剂与聚合物的相分离问题，增加了均匀性。

3. 抗氧化剂在侧基上，对主链的发光性能影响较小。

4. 所合成的聚合物热稳定性好，玻璃化温度超过 120℃，起始分解温度在 370℃ 以上。

5. 酚类抗氧化剂性能优良，成本低，连结共轭聚合物的合成路线比较简便，覆盖面较广。

附图说明

图 1 芳杂环 Ar 活性单元片断的合成；

图 2 为实施例 2 中侧链带没食子丙酯抗氧剂的噻吩一噁二唑一芳杂环 Ar 活性

片断的合成路线;

图 3 为实施例 3 中侧链带没食子丁酯抗氧化剂的茛活性单元片断的合成路线;

图 4 为实施例 4 中侧链带没食子乙酯抗氧化剂的咪唑活性单元片断的合成路线;

图 5 为实施例 5 中侧链带没食子丙酯抗氧化剂的噻吩-噁二唑-芳杂环 Ar 与茛的缩聚路线;

图 6 为实施例 6 中侧链带没食子丁酯抗氧化剂的茛与苯的缩聚路线;

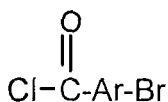
图 7 为实施例 7 中侧链带没食子乙酯抗氧化剂的咪唑与吡啶的缩聚路线。

具体实施方式

本发明实施例中所用的药品购自 Aldrich 公司或上海中医药集团, 纯度均为分析纯。

红外光谱用 Shimadzu IR-Prestige210; 元素分析用 Vario ELIII; 测玻璃化温度和分解温度用岛津 DTG-60A; 测分子量用 Shimadzu LC-10Advp。

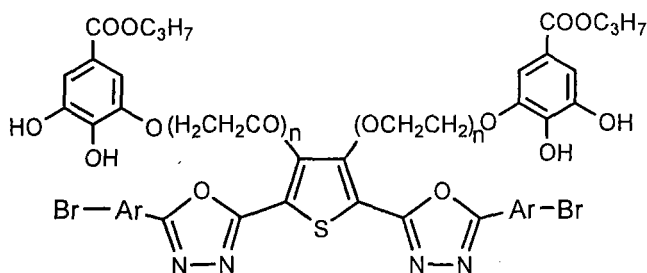
1 芳杂环 Ar 活性单元片断的合成



芳杂环 Ar 活性单元片断的合成路线如图 1 所示。

将物质 1 溶于无水正己烷, 用干冰冷却到 -78°C , 缓慢滴加入等物质量的正丁基锂, 搅拌, 维持 -78°C 1 小时以形成单溴代芳基锂盐, 缓慢升温, 同时通入干燥的二氧化碳气体, 反应 3 小时, 反应液用水和二氯甲烷分液, 取水层, 加入足量稀盐酸, 蒸干水份, 用乙酸乙酯过硅胶柱分离, 得产物 2。产物 2 溶于过量二氯亚砷, 在 90°C 下反应 3 小时, 减压蒸馏, 抽去二氯亚砷, 得固体产物 3, 干燥保存。

2 侧链带没食子丙酯抗氧化剂的噻吩-噁二唑-芳杂活性片断的合成



侧链带没食子丙酯抗氧化剂的噻吩-噁二唑-芳杂活性片断的合成如图 2 所示:

将乙二醇聚醚 4 与 0.5 倍物质量的对甲基苯磺酰氯溶于二氯甲烷, 回流 5 小

时，反应完毕后蒸干溶剂，用乙酸乙酯过柱得产物 5。

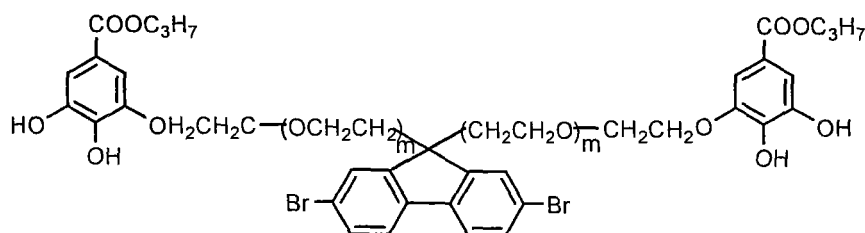
将物质 6 溶于乙醇，加入适量浓硫酸催化，在 70℃ 下反应 6 小时，完毕后用干燥碳酸氢钠中和其中的酸，无水硫酸镁干燥，过滤，蒸干溶剂，用二氯甲烷和水分液，取二氯甲烷层，蒸干溶剂得产物 7。产物 7 与等物质量的草酸二乙酯和 2 倍物质量的乙醇钠在干燥的乙醇中于回流反应 6 小时，完毕后反应液倒入过量的稀盐酸中，过滤，滤出的固体在乙醇中重结晶，得产物 8。

物质 8 与 2 倍物质量的碳酸钾和产物 5 在无水 DMF 中于 90℃ 下反应 6 小时，完毕后反应液用乙醚和水分液，取乙醚层，无水硫酸镁干燥，过滤，蒸干溶剂，乙酸乙酯和石油醚混合溶剂过柱得产物 9。将产物 9 与过量三溴化磷溶于无水 THF，在氮气保护下于 80℃ 下搅拌，反应 5 小时，反应完毕后产物用乙醚和水萃取，无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯和石油醚混合溶剂过柱得产物 10。

物质 10 与过量水合肼在乙醇中于 90℃ 下反应 6 小时，反应完毕后产物用乙醚和水萃取，无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯和石油醚混合溶剂过柱得产物 11。物质 11 与 2 倍物质量的产物 3 在吡啶中于 80℃ 下反应 6 小时，反应完毕后产物用乙酸乙酯和水萃取，取乙酸乙酯层，无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂，固体混合物溶于三氯氧磷，在 80℃ 下反应 6 小时，完毕后产物倒入冰水中，用氯仿萃取，无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯和石油醚混合溶剂过柱得产物 12。

物质 12 与 2 倍物质量的没食子丙酯和 2-3 倍物质量的乙醇钠在干燥乙醇中于 80℃ 下反应 6 小时，反应完毕后产物用乙酸乙酯和水萃取，取乙酸乙酯层，无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯过柱得产物 13。产物 13 为黄色固体，其中没食子丙酯与噻吩侧链连结的醚键位置不一定完全如图 2 所示，可能在邻位也可能在对位。但不影响使用效果，红外光谱在 3300cm^{-1} 附近有强的羟基吸收峰。

3 侧链带没食子丙酯抗氧化剂的芴活性单元片断的合成路线

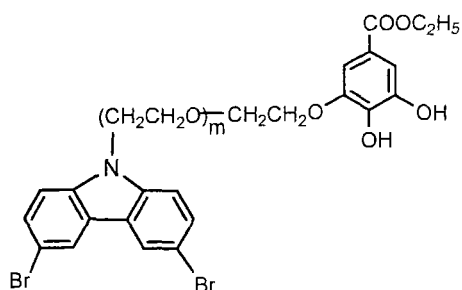


侧链带没食子丙酯抗氧化剂的芴活性单元片断的合成路线如图 3 所示。

将 2,7-二溴芴 14 溶于无水 DMF，加入 2 倍物质量的叔丁醇钾，溶解后加热

到 90℃，注入等物质量的产物 5 的无水 DMF 溶液，维持 90℃ 反应 8 小时，反应完毕后产物用乙醚和水萃取，取乙醚层，无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯过柱得产物 15。将产物 15 与过量三溴化磷溶于无水 DMF，在氮气保护下于 80℃ 下搅拌，反应 5 小时，反应完毕后产物用乙醚和水萃取，无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯和石油醚混合溶剂过柱得产物 16。物质 16 与 2 倍物质量的没食子丙酯和 2/3 倍物质量的叔丁醇钠在干燥乙醇中于 90℃ 下反应 7 小时，反应完毕后产物用乙酸乙酯和水萃取，取乙酸乙酯层，无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯过柱得产物 17。产物 13 为灰白色固体，其中没食子丙酯与噻吩侧链连结的羟基位置不一定完全如图 3 所示，但不影响使用效果，红外光谱在 3300cm^{-1} 附近有强的羟基吸收峰。

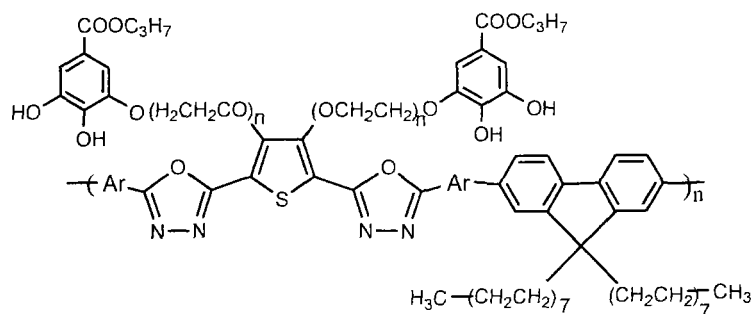
4 侧链带没食子丙酯抗氧化剂的咪唑活性单元片断的合成路线



侧链带没食子乙酯抗氧化剂的咪唑活性单元片断的合成路线如图 4 所示。

将二溴咪唑 18 溶于无水 DMF，加入等物质量的叔丁醇钾，溶解后加热到 70℃，注入等物质量的产物 5 的无水 DMF 溶液，维持 70℃ 反应 6 小时，反应完毕后产物用乙醚和水萃取，取乙醚层，无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯过柱得产物 19。将产物 19 与过量三溴化磷溶于无水二氧六环，在氮气保护下于 70℃ 下搅拌，反应 5 小时，反应完毕后产物用乙醚和水萃取，无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯和石油醚混合溶剂过柱得产物 20。物质 20 与 2 倍物质量的没食子乙酯和 1-2 倍物质量的乙醇钠在干燥乙醇中于 80℃ 下反应 6 小时，反应完毕后产物用乙酸乙酯和水萃取，取乙酸乙酯层，无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯过柱得产物 21。产物 13 为灰白色固体，其中没食子丙酯与噻吩侧链连结的羟基位置不一定完全如图 4 所示，但不影响使用效果，红外光谱在 3300cm^{-1} 附近有强的羟基吸收峰。

5 侧链带没食子丙酯抗氧化剂的噻吩-噁二唑-芳杂环与茆的缩聚



侧链带没食子丙酯抗氧剂的噻吩-噁二唑-芳杂环与芴的缩聚如图 5 所示

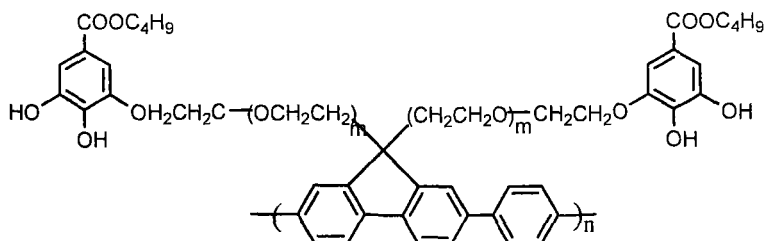
将等物质量的物质 13 和 22 以及 1-3% 的三苯基磷钡溶于脱气后的甲苯，再加入 2M 碳酸钾水溶液，碳酸钾的物质质量超过物质 13，甲苯与碳酸钾水溶液的体积比约 3:2~4:2，于 85—90℃ 下反应 48 小时。反应完毕后，产物在甲醇中沉淀，然后在水、甲醇中反复洗涤，最后在索氏提取器中用甲醇洗涤 48 小时，蒸发溶剂得到聚合物 23。

$n=2$ 时的元素分析结果为：C, 68.3%; H, 6.43%; N, 4.21%; O, 18.70%; S, 2.50%

玻璃化温度 140℃，分解温度 383℃。

重均分子量在 113,000。

6 侧链带没食子乙酯抗氧剂的苯的缩聚



侧链带没食子丁酯抗氧剂的苯的缩聚如图 6 所示。

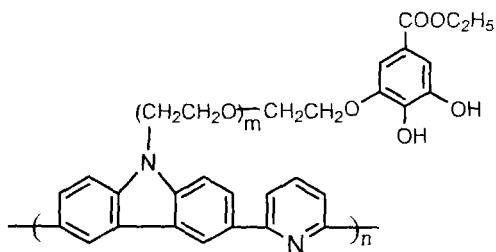
将等物质量的物质 17 和 22 以及 1-3% 的三苯基磷钡溶于脱气后的甲苯，再加入 2M 碳酸钾水溶液，碳酸钾的物质质量超过物质 17，甲苯与碳酸钾水溶液的体积比约 3:2~4:2，于 85—90℃ 下反应 48 小时。反应完毕后，产物在甲醇中沉淀，然后在水、甲醇中反复洗涤，最后在索氏提取器中用甲醇洗涤 48 小时，蒸发溶剂得到聚合物 24。

$n=2$ 时的元素分析结果为：C, 73.70%; H, 7.65%; O, 18.67%

玻璃化温度 127℃，分解温度 403℃。

重均分子量在 121,800。

7 侧链带没食子丙酯抗氧剂的咪唑与吡啶的缩聚



侧链带没食子丙酯抗氧剂的咪唑与吡啶的缩聚如图 7 所示。

将等物质量的物质 21 和 25 以及 1-3% 的三苯基磷钾溶于脱气后的二甲苯，再加入 2M 氢氧化钠水溶液，碳酸钾的物质质量超过物质 21，二甲苯与氢氧化钠水溶液的体积比约 3:2~4:2，于 85-90℃ 下反应 48 小时。反应完毕后，产物在甲醇中沉淀，然后在水、甲醇中反复洗涤，最后在索氏提取器中用甲醇洗涤 48 小时，蒸发溶剂得到聚合物 26。

n=2 时的元素分析结果为：C, 77.60%; H, 7.98%; N, 1.60%; O, 12.75%

玻璃化温度 135℃，分解温度 398℃。

重均分子量在 101,800。

聚合物的性质

聚合物 23, 24 与 26 均为灰白色或浅黄色固体。聚合物溶液在玻璃基片上旋涂成 100-300nm 厚的薄膜在 350-380nm 波长紫外灯照射下发出强的蓝光；重均分子量在 100,000 以上；玻璃化温度超过 120℃，起始分解温度在 370℃ 以上，耐热性良好。经器件寿命检测，侧基带没食子丙酯抗氧剂的发光聚合物比相应的不带抗氧剂的聚合物使用寿命平均提高 50% 以上，是有前途的蓝光材料。

上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改，并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此，本发明不限于这里的实施例，本领域技术人员根据本发明的揭示，对于本发明做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

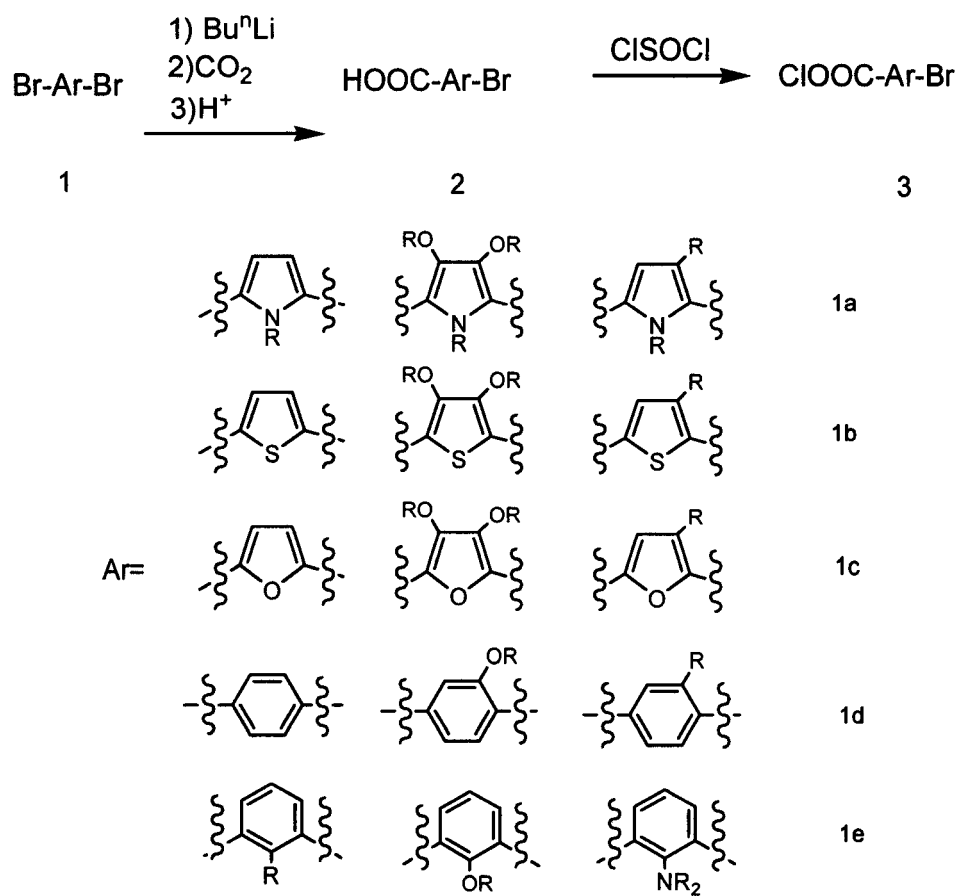


图 1

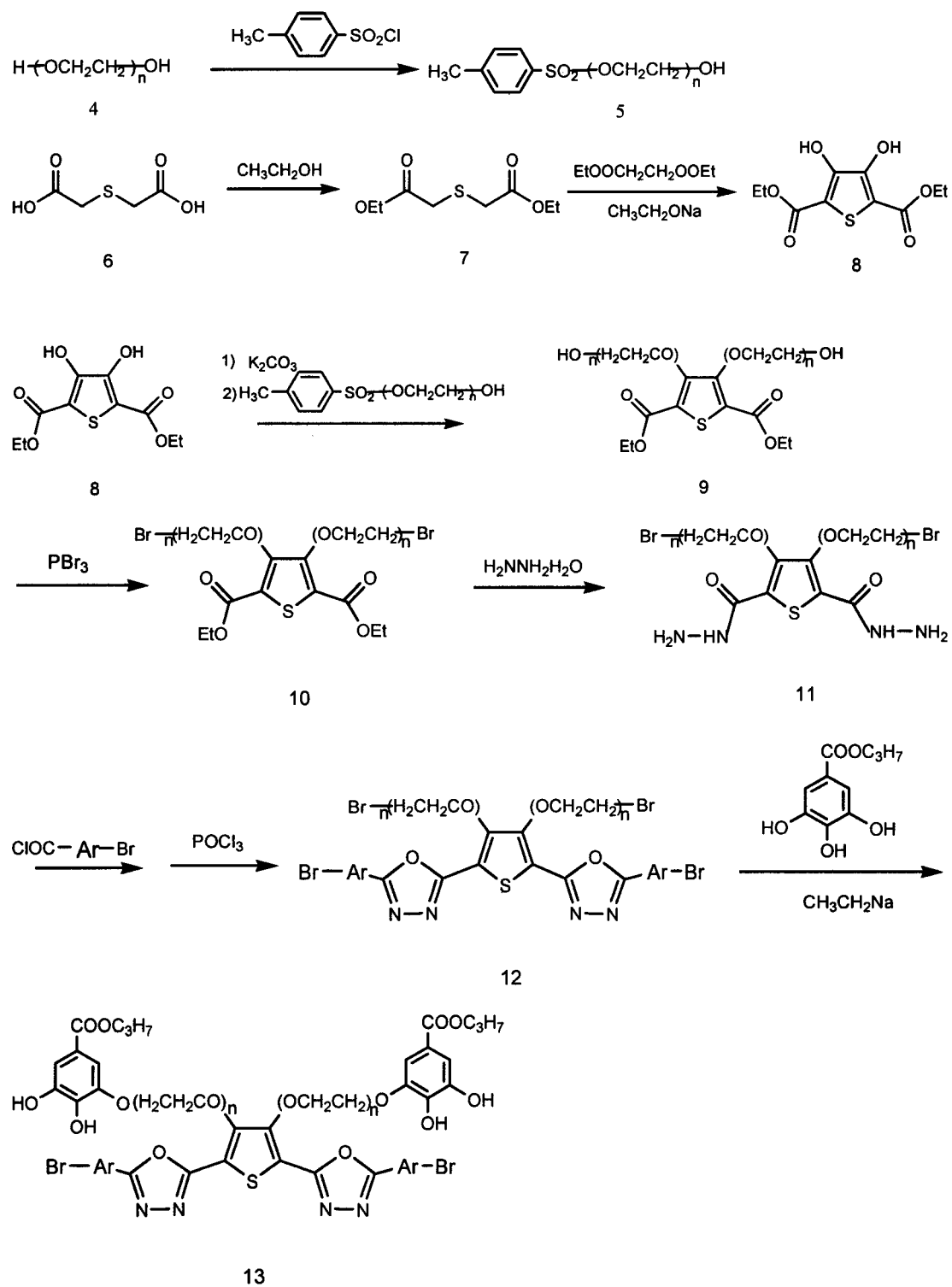


图 2

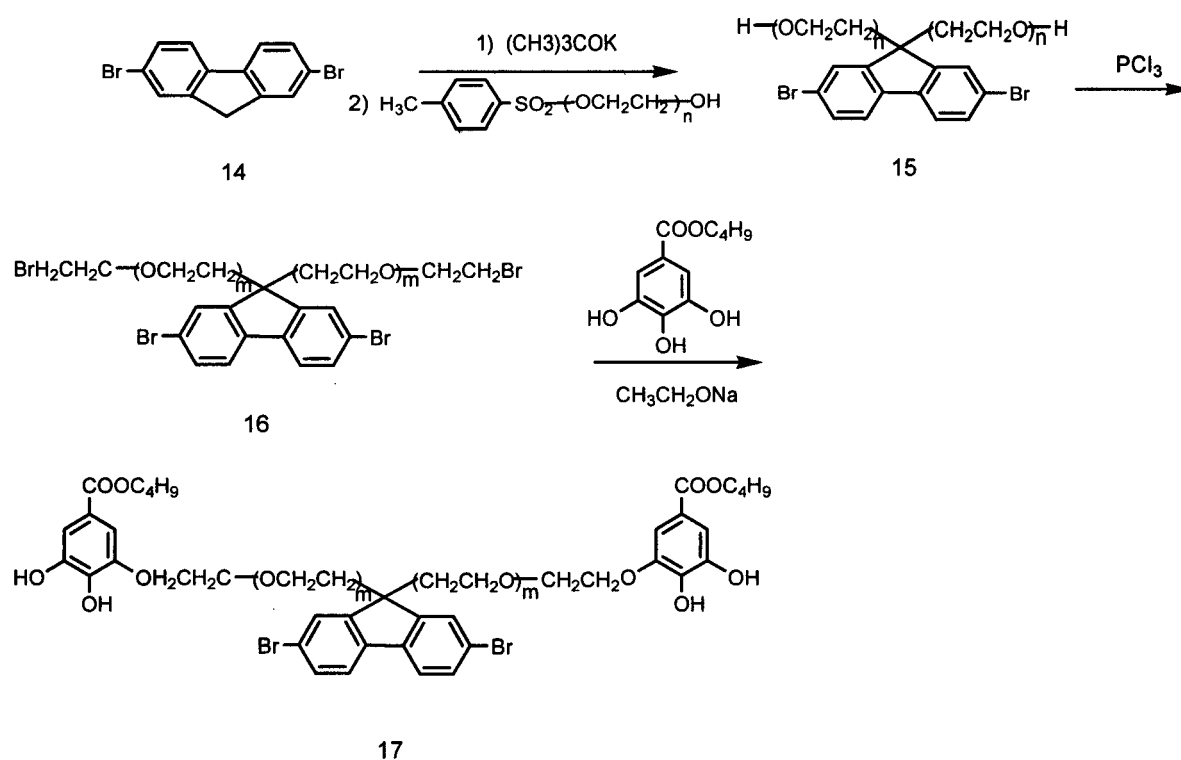


图 3

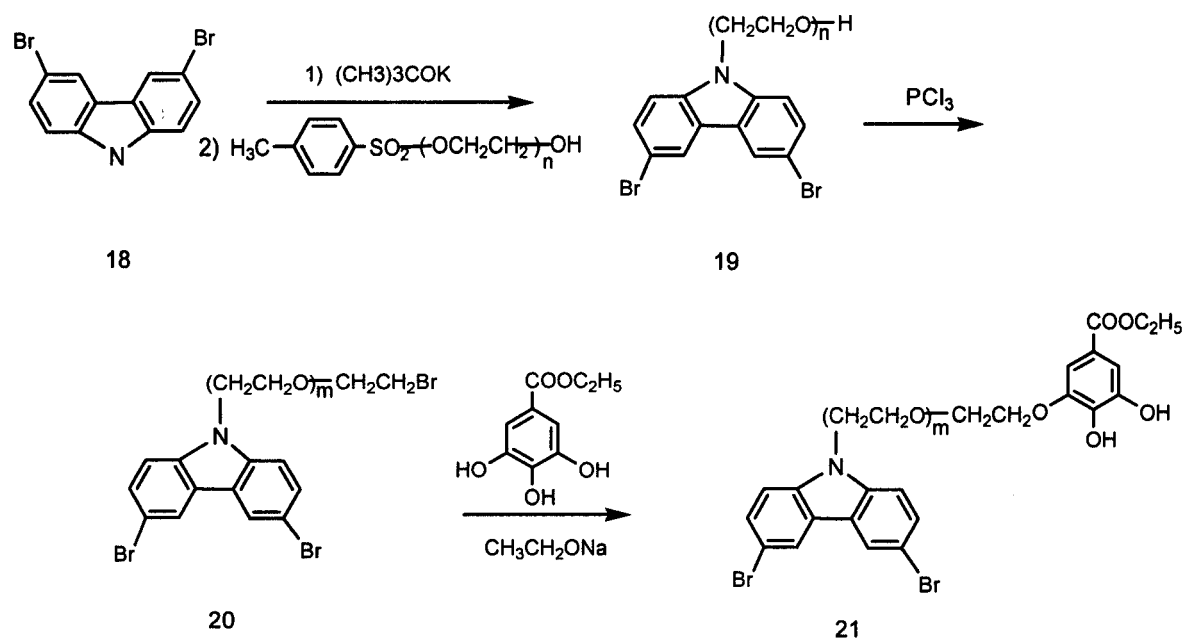


图 4

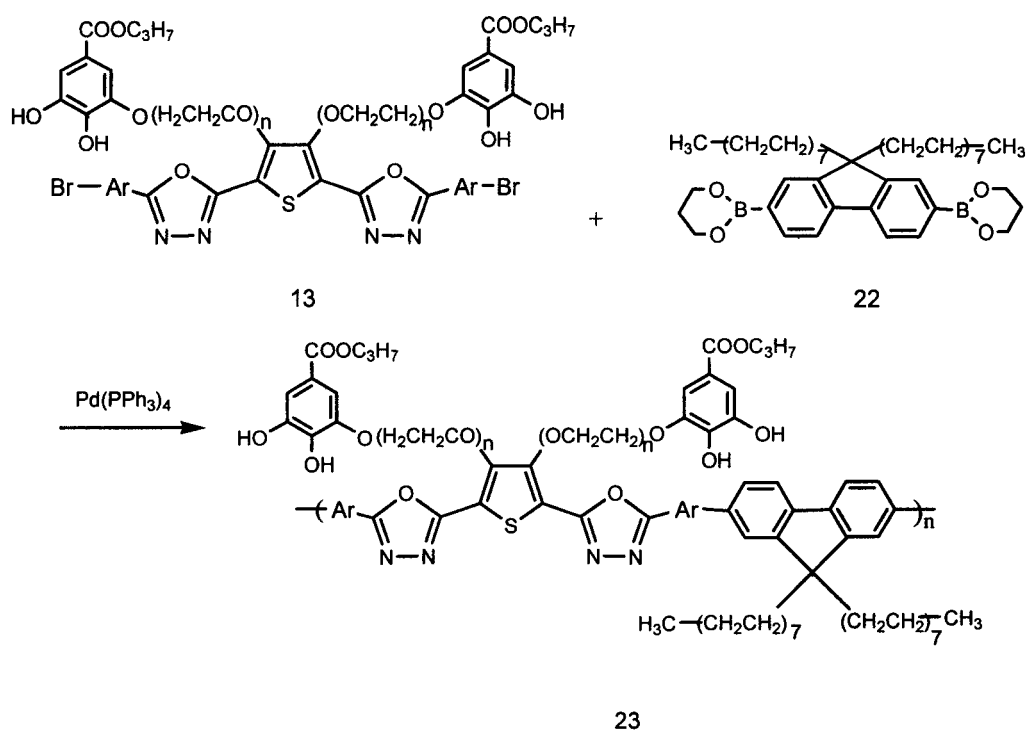
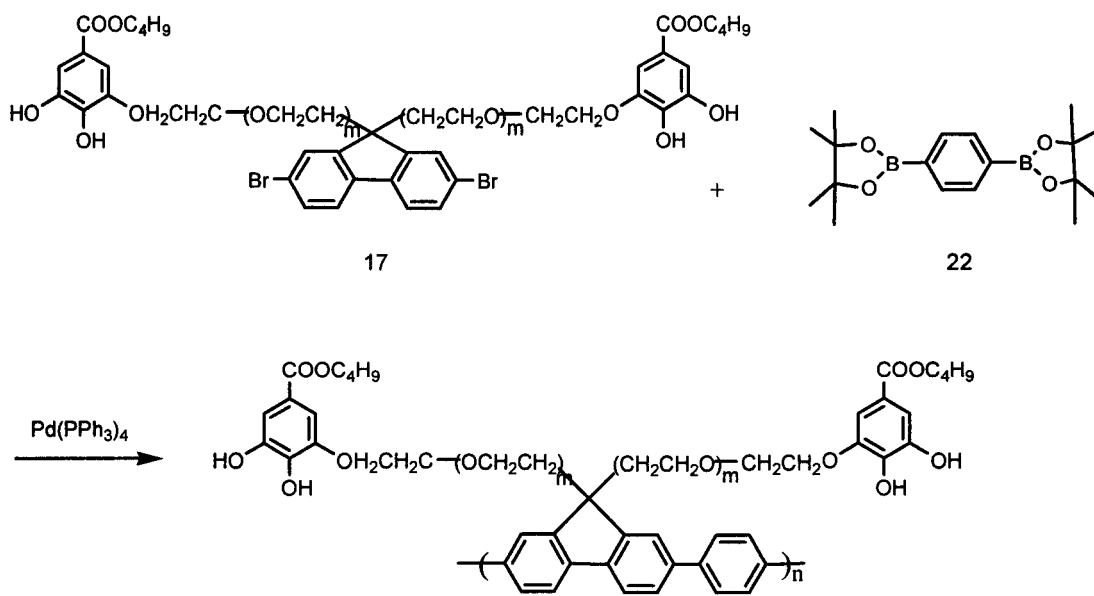


图 5



24

图 6

专利名称(译)	带抗氧化基团的共轭有机电致发光聚合物及其制备方法		
公开(公告)号	CN101200636A	公开(公告)日	2008-06-18
申请号	CN200710044294.8	申请日	2007-07-27
[标]申请(专利权)人(译)	上海拓引数码技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海拓引数码技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海拓引数码技术有限公司		
[标]发明人	徐宁 王健 张永旭 郑飞璠		
发明人	徐宁 王健 张永旭 郑飞璠		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	吴林松		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

带没食子酸抗氧化剂基团的共轭有机电致发光聚合物的制备，属于有机聚合物半导体发光材料的技术领域。通过噻吩、呋或咪唑等芳环侧基连接酚类抗氧化剂，形成带抗氧化剂侧基的单体，最后聚合生成带有抗氧化剂侧基的有机发光显示材料。本发明的产物具有优秀的发光性能和抗氧气老化的性能，在加工过程中免去了外加抗氧化剂的使用，同时其抗氧化侧基对主链发光性能影响很小，热稳定性，电荷传输性能良好，可以作为有机电致发光显示材料使用。

