



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016806.0

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1696172A

[22] 申请日 2005.5.20

[21] 申请号 200510016806.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王利祥 周刚 钱钢 程延祥  
谢志元

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 马守忠

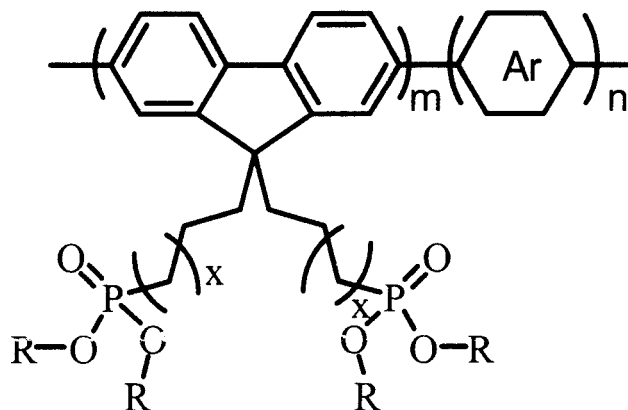
权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 含磷酸酯基团的醇溶性聚苋类高分子材料及其制备方法

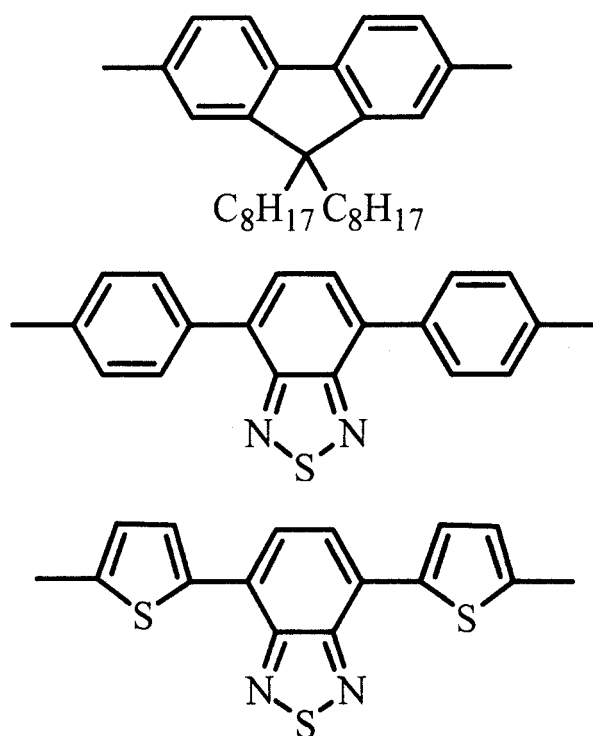
## [57] 摘要

本发明属于含有磷酸酯基团的醇溶性聚苋类高分子材料及其制备技术领域。根据相似相溶原理，通过在聚苋侧链引入大极性磷酸酯基团构造出溶于醇类的中性聚苋类高分子材料；并且通过 Yamamoto 或 Suzuki 反应将二苯并噻二唑、二噻吩苯并噻二唑等荧光染料接枝到该类聚苋材料中，可以用于电致发光器件、平板显示器件和荧光传感器领域。

1、一种含有磷酸酯基团的醇溶性聚苄类高分子材料，其特征在于它具有如下结构：



其中,  $x=1,2,4,6$  (链长 3-8 的烷基链), R 为链长为 1-4 的烷基,  $m,n$  为各单元组分比例分数, 满足  $0 < m \leq 1, 0 \leq n < 1, m+n=1$ , Ar 为如下任意一种结构单元：



2、一种含有磷酸酯基团的醇溶性聚苄类高分子材料的制备方法，其特

征在于它包括两个步骤:

1) 含有磷酸酯单体的制备:

在  $9 \times 10^4$ - $5 \times 10^5$ Pa 氩气保护下, 于反应瓶中加入 2, 7-二溴-9, 9-溴烷基苄和其 2-10 倍质量的三烷氧基磷, 加热至 120-160°C, 搅拌反应 12-30 小时, 反应完后, 在 0.1-10mmHg 压力下减压蒸除过量的三烷氧基磷, 残留物质经柱色谱分离得到含有磷酸酯的聚合单体;

2). 含有磷酸酯基团的醇溶性聚苄类高分子材料的制备:

采用 Yamamoto 反应, 通过以下方法制备: 在  $9 \times 10^4$ - $5 \times 10^5$ Pa 氮气气氛下向安培瓶中加入由上一步骤制备的单体和二溴代的芳香类反应单体(Ar)两组分混合物, Ar 在该混合物中的摩尔比例在 1%-50%之间, 用甲苯溶解, 再将其加入到是上述混合物 1.5-5 倍摩尔量的 Ni(COD)催化剂中, 加热至 70-100°C, 密封反应 80-120 小时后, 倒入甲醇+丙酮+浓盐酸的混合物中搅拌两小时, 用氯仿萃取, 氯仿层用蒸馏水洗涤后, 用无水  $MgSO_4$  干燥, 浓缩后用正己烷沉降, 真空干燥即可得含有磷酸酯基团的醇溶性聚苄类高分子材料。

3.一种含有磷酸酯基团的醇溶性聚苄类高分子材料的制备方法, 其特征在于所说的步骤 2)中是采用 Suzuki 反应通过以下方法制备: 在  $9 \times 10^4$ - $5 \times 10^5$ Pa 氮气气氛下向反应瓶中加入由步骤 1 制备的单体和二溴代的芳香类反应单体 (Ar)混合物, Ar 在该混合物中的摩尔比例在 1%-50%之间, 再加入与混合物等摩尔量的双硼酸芳基衍生物, 用甲苯溶解, 再加入 10-20 倍摩尔量的碳酸钾溶液。加热至 70-100°C, 回流后, 加入双硼酸芳基衍生物物质的量 1-5% 的四(三苯基膦)合钯。反应 60-80 小时后, 用氯仿萃取产物, 氯仿层用蒸馏水洗后, 在正己烷沉降, 真空干燥即可得含有磷酸酯基团的醇溶性聚苄类高分子材料。

## 含磷酸酯基团的醇溶性聚苋类高分子材料及其制备方法

### 技术领域

本发明属于光电子材料领域，涉及含有磷酸酯基团的醇溶性聚苋类高分子材料及其制备方法。

### 技术背景

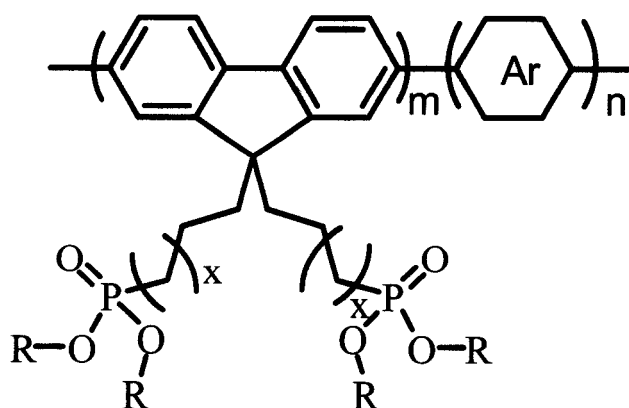
近年来，共轭聚合物在发光二极管、光伏器件、场效应晶体管、非线性光学、化学和生物传感器领域受到人们极大的关注，该类材料的合成、器件工艺以及性能指标已达到或接近商业化要求。而醇/水溶性聚合物由于它们特殊的溶解性，在光电子材料和信息技术有着广阔的应用前景。在发光二极管的制备上，可以用简单的工艺制备多层器件；在制备过程中使用的溶剂是绿色无污染的；在生物传感方面，高选择性和高灵敏度更是其主要特点之一。一般说来，醇/水溶性聚合物主要是在普通聚合物的侧链上引入离子基团实现其特殊的溶解性。到目前为止，含有季铵盐、羧酸盐、磺酸盐基团的聚苯撑、聚苯乙烯撑、聚噻吩和聚苋类醇/水溶性材料已得到广泛的研究，它们在生物传感器领域取得了巨大的成功，能够准确地检测  $10^{-18}$ mol 级别的 DNA 序列片段；可是在光电子领域，仍有许多指标有待提高，比如说，分子量和溶解度较低，固态薄膜荧光量子效率较低，电荷导致的聚集严重，色纯度较差，聚合物种类较少。这些都极大的影响了器件的性能，有待于进一步地提高。

### 发明内容

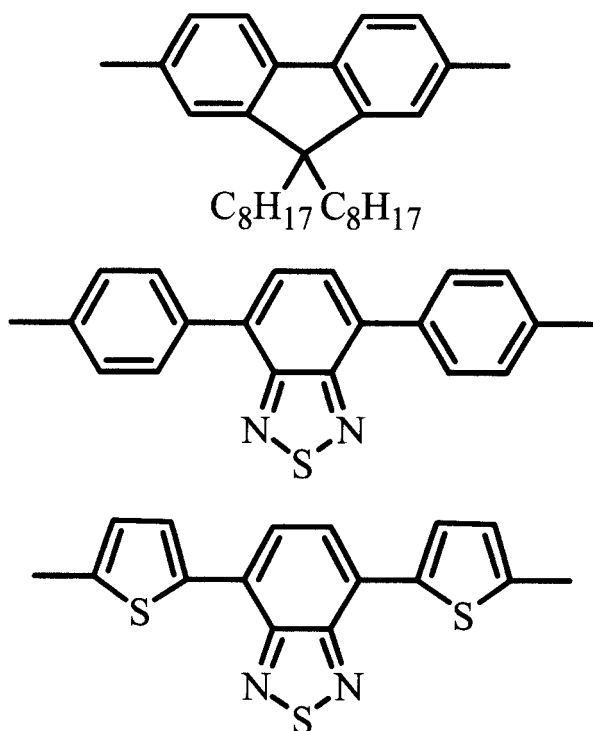
为了解决上述已有材料的缺点，本发明的目的之一是提供含有磷酸酯基团的醇溶性聚苋类高分子材料，具体地说是在聚苋的侧链中引入磷酸酯构造醇溶性聚苋类高分子材料。

本发明的目的之二是提供含有磷酸酯基团的醇溶性聚苋类高分子材料的制备方法。

本发明提供的含有磷酸酯基团的醇溶性聚苋类高分子材料具有如下结构：



其中,  $x=1,2,4,6$  (链长 3-8 的烷基链),  $R$  为链长为 1-4 的烷基,  $m, n$  为各单元组分比例分数, 满足  $0 < m \leq 1, 0 \leq n < 1, m+n=1$ ,  $Ar$  为如下任意一种结构单元:



该类含有磷酸酯基团的醇溶性聚芴类高分子材料与普通聚芴类高分子材料相比具有特殊的溶解性, 易溶于甲醇、乙醇、丙酮和乙腈等溶解性较差的溶剂, 并且在醇类溶剂中表现出特殊的光物理性质, 也使其作为发光材料用于电致发光器件和作为荧光探针用于传感器并表现出优于普通聚芴类高分子材料的性能; 此外, 该聚合物是中性化合物, 不具有抗衡离子, 与离子型聚合物相比又具有一定的优点。

含有磷酸酯基团的醇溶性聚芴类高分子材料的制备包括两个步骤:

### 1. 含有磷酸酯单体的制备:

1) 为了制备含有磷酸的聚合单体, 先根据已有技术制备 2, 7-二溴-9, 9-溴烷基芴。

2) 在  $9 \times 10^4$ - $5 \times 10^5$ Pa 氩气保护下, 于反应瓶中加入 2, 7-二溴-9, 9-溴烷基芴和是其 2-10 倍质量的三烷氧基磷, 加热至 120-160°C, 搅拌反应 12-30 小时, 反应完后, 在 0.1-10mmHg 压力下减压蒸除过量的三烷氧基磷, 残留物质经柱色谱分离得到含有磷酸酯的聚合单体。

### 2. 含有磷酸酯基团的醇溶性聚芴类高分子材料的制备:

1) 采用 Yamamoto 反应, 通过以下方法制备: 在  $9 \times 10^4$ - $5 \times 10^5$ Pa 氮气气氛下向安培瓶中加入由上一步骤制备的单体和二溴代的芳香类反应单体(Ar) 两组分混合物, Ar 在该混合物中的摩尔比例在 1%-50%之间, 用甲苯溶解, 再将其加入到是上述混合物 1.5-5 倍摩尔量的 Ni(COD) 催化剂中, 加热至 70-100°C, 密封反应 80-120 小时后, 倒入甲醇+丙酮+浓盐酸的混合物中搅拌两小时, 用氯仿萃取, 氯仿层用蒸馏水洗涤后, 用无水  $MgSO_4$  干燥, 浓缩后用正己烷沉降, 真空干燥即可得含有磷酸酯基团的醇溶性聚芴类高分子材料。

2) 采用 Suzuki 反应通过以下方法制备: 在  $9 \times 10^4$ - $5 \times 10^5$ Pa 氮气气氛下向反应瓶中加入由步骤 1 制备的单体和二溴代的芳香类反应单体(Ar) 混合物, Ar 在该混合物中的摩尔比例在 1%-50%之间, 再加入与混合物等摩尔量的双硼酸芳基衍生物, 用甲苯溶解, 再加入 10-20 倍摩尔量的碳酸钾溶液。加热至 70-100°C, 回流后, 加入双硼酸芳基衍生物物质的量 1-5%的四(三苯基磷)合钯。反应 60-80 小时后, 用氯仿萃取产物, 氯仿层用蒸馏水洗后, 在正己烷沉降, 真空干燥即可得含有磷酸酯基团的醇溶性聚芴类高分子材料。

### 具体实施方式

#### 实施例 1: 2,7-二溴-9, 9-(3'-溴丙基) 芴的合成

在  $10^5$ Pa 氩气保护下, 在 250mL 三口反应瓶中依次加入 5g 的 2, 7-二溴代芴, 30mL 的 1,3-二溴丙烷, 0.1g 四丁基溴化铵和 30mL 50%氢氧化钠水溶液, 60°C 条件下搅拌反应 10 小时。反应完后, 用 100mL 二氯甲烷溶液稀

释，依次再用 100mL 水、100mL 1M 的盐酸、100mL 水、100mL 盐水各洗两次，有机相用  $\text{MgSO}_4$  干燥后，除去溶剂得粗产物，再经柱色谱分离，用石油醚作淋洗液，得 5.4g 的 2,7-二溴-9, 9-(3'-溴丙基) 芴，为白色固体，收率 62%。

#### 实施例 2: 2,7-二溴-9, 9-(4'-溴丁基) 芴的合成

在  $10^5\text{Pa}$  氩气保护下，在 250mL 三口反应瓶中依次加入 5g 的 2, 7-二溴代芴，10.9g 的 4-(4'-溴丁氧基) 甲苯，50mL 甲苯，0.1g 四丁基溴化铵和 30mL 50% 氢氧化钠水溶液， $60^\circ\text{C}$  条件下搅拌反应 10 小时。反应完后，用 100mL 二氯甲烷溶液稀释，依次再用 100mL 水、100mL 1M 的盐酸、100mL 水、100mL 盐水各洗两次，有机相用  $\text{MgSO}_4$  干燥后，除去溶剂得粗产物，再经柱色谱分离，用石油醚作淋洗液，得白色固体 6.3g，收率 65%。将 6.3g 上述产物的 4mL 48% 氢溴酸与 20mL 冰醋酸混合液  $110^\circ\text{C}$  回流 48 小时后，倒入水中，用 100mL 二氯甲烷溶液萃取，依次再用 100mL 水、100mL 1M 的盐酸、100mL 水、100mL 盐水各洗两次，有机相用  $\text{MgSO}_4$  干燥后，脱溶后，再经柱色谱分离，用石油醚作淋洗液，得 3.7g 的 2,7-二溴-9, 9-(4'-溴丁基) 芴，为无色油状液体，收率为 64%。

#### 实施例 3: 2,7-二溴-9, 9-(6'-溴己基) 芴的合成

在  $10^5\text{Pa}$  氩气保护下，在 250mL 三口反应瓶中依次加入 5g 的 2, 7-二溴代芴，30mL 的 1,6-二溴己烷，0.1g 四丁基溴化铵和 30mL 50% 氢氧化钠水溶液，反应条件和处理方法与实施例 1 相同，得 8.3g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-溴己基) 芴，为白色固体，收率 81%。

#### 实施例 4: 2,7-二溴-9, 9-(8'-溴辛基) 芴的合成

在  $10^5\text{Pa}$  氩气保护下，在 250mL 三口反应瓶中依次加入 5g 的 2, 7-二溴代芴，30mL 的 1,8-二溴辛烷，0.1g 四丁基溴化铵和 30mL 50% 氢氧化钠水溶液，反应条件和处理方法与实施例 1 相同，得 8.4g 的 2,7-二溴-9, 9-(8'-溴辛基) 芴，为白色固体，收率 79%。

#### 实施例 5: 2,7-二溴-9, 9-(3'-磷酸乙酯基丙基) 芴的合成

在  $4 \times 10^5\text{Pa}$  氩气保护下，在 250mL 三口反应瓶中依次加入 3g 的 2,7-二溴-9, 9-(3'-溴丙基) 芴和 25g 三乙氧基磷，加热至  $150^\circ\text{C}$ ，搅拌反应 20

小时。反应结束后，在 1mmHg 压力下减压蒸除过量的三乙氧基磷，粗产物经柱分离，用中性三氧化二铝作填料，用乙酸乙酯：石油醚=1:1 作淋洗液，除去杂质后用乙酸乙酯作淋洗液，得 3.3g 的 2,7-二溴-9, 9-(3'-磷酸乙酯基丙基) 芴，为白色固体，收率 91%。

#### 实施例 6: 2,7-二溴-9, 9-(4'-磷酸乙酯基丁基) 芴的合成

在  $10^5$ Pa 氩气保护下，在 250mL 三口反应瓶中依次加入将 3.1g 的 2,7-二溴-9, 9-(3'-溴丙基) 芴和 20g 三乙氧基磷，加热至 140℃，搅拌反应 16 小时。反应结束后，在 3mmHg 压力下减压蒸除过量的三乙氧基磷，其它处理方法与实施例 5 相同，得 3.2g 的 2,7-二溴-9, 9-(4'-磷酸乙酯基丁基) 芴，为白色固体，收率 90%。

#### 实施例 7: 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸甲酯基己基) 芴的合成

在  $2 \times 10^5$ Pa 氩气保护下，在 250mL 三口反应瓶中依次加入 3.3g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-溴己基) 芴和 15g 三甲氧基磷，加热至 130℃，搅拌反应 15 小时。反应结束后，在 8mmHg 压力下减压蒸除过量的三甲氧基磷，其它处理方法与实施例 5 相同，得 3.2g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸甲酯基己基) 芴，为无色油状液体，收率 90%。

#### 实施例 8: 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴的合成

在  $10^5$ Pa 氩气保护下，在 250mL 三口反应瓶中依次加入 4g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-溴己基) 芴和 10g 三乙氧基磷，加热至 140℃，搅拌反应 16 小时。反应结束后，在 1mmHg 压力下减压蒸除过量的三乙氧基磷，其它处理方法与实施例 5 相同，得 3.9g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴，为无色油状液体，收率 83%。

#### 实施例 9: 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸丙酯基己基) 芴的合成

在  $10^5$ Pa 氩气保护下，在 250mL 三口反应瓶中依次加入 4g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-溴己基) 芴和 15g 三丙氧基磷，加热至 150℃，搅拌反应 14 小时。反应结束后，在 0.5mmHg 压力下减压蒸除过量的三丙氧基磷，其它处理方法与实施例 5 相同，得 4.2g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸丙酯基己基) 芴，为无色油状液体，收率 82%。

#### 实施例 10: 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸丁酯基己基) 芴的合成



在  $9 \times 10^4$  Pa 氩气保护下, 在 250mL 三口反应瓶中依次加入 4g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-溴己基) 芴和 10g 三丁丙氧基磷, 加热至  $160^\circ\text{C}$ , 搅拌反应 20 小时。反应结束后, 在 0.2mmHg 压力下减压蒸除过量的三丁丙氧基磷, 其它处理方法与实施例 5 相同, 得 4.0g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸丁酯基己基) 芴, 为无色油状液体, 收率 77%。

#### 实施例 11: 2,7-二溴-9, 9-(8'-磷酸乙酯基辛基) 芴的合成

在  $10^5$  Pa 氩气保护下, 在 250mL 三口反应瓶中依次加入 4.3g 的 2,7-二溴-9, 9-(8'-溴辛基) 芴和 15g 三乙氧基磷, 加热至  $150^\circ\text{C}$ , 搅拌反应 17 小时。反应结束后, 在 0.8mmHg 压力下减压蒸除过量的三乙氧基磷, 其它处理方法与实施例 5 相同, 得 3.7g 的 2,7-二溴-9, 9-(8'-磷酸乙酯基辛基) 芴, 为无色油状液体, 收率 75%。

#### 实施例 12: 聚[2,7-二溴-9, 9-(3'-磷酸乙酯基丙基) 芴]的合成

在  $4 \times 10^5$  Pa 氩气保护下, 将连接在双排管上的 50mL 安培瓶用煤气灯烘烤三次, 依次加入 0.90g 的  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , 0.30g 的 2,2'-联吡啶, 0.40g 环辛二烯和的 5mL 的 N,N-二甲基甲酰胺, 加热至  $80^\circ\text{C}$  反应半小时后, 加入 0.34g 的 2,7-二溴-9, 9-(3'-磷酸乙酯基丙基) 芴的 5mL 甲苯溶液, 在  $80^\circ\text{C}$  条件下搅拌反应 100 小时, 反应结束后, 将产物倒入 100mL 丙酮+100mL 甲醇+100mL/浓盐酸的混合液中, 室温下搅拌 4 小时, 得到透明溶液, 用 100mL 氯仿萃取 4 次后, 有机层依次用 100mL 水、100mL 1M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液、100mL 水、100mL 饱和盐水各洗涤一次后, 用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥, 将溶液浓缩后, 在正己烷中沉降两次得到 150 mg 浅黄色纤维状聚[2,7-二溴-9, 9-(3'-磷酸乙酯基丙基) 芴]。产物性能如下: 数均分子量由粘度法测定为 25-40 kDa, 热分解温度为  $225^\circ\text{C}$ , 在氯仿, 乙醇, N,N-二甲基甲酰胺, 二甲基亚砷溶液中的紫外最大吸收为 382nm,388nm,391nm,392nm, 荧光发射为 417nm,418nm,422nm,423nm, 肩峰在 438nm,440nm,443nm,444nm, 在氯仿和乙醇中的荧光量子效率为 0.93 和 0.74, 氯仿和乙醇溶液成膜后紫外最大吸收为 381nm 和 388nm, 对应的荧光发射峰位都在 428nm, 肩峰在 450nm。

#### 实施例 13: 聚[2,7-二溴-9, 9-(4'-磷酸乙酯基丁基) 芴]的合成

在  $10^5$  Pa 氩气保护下, 将连接在双排管上的 50mL 安培瓶用煤气灯烘烤

三次，依次加入 0.80g 的  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , 0.20g 的 2,2'-联吡啶, 0.30 g 环辛二烯和的 5mL 的 N,N-二甲基甲酰胺, 加热至 80°C 反应半小时后, 加入 0.35g 的 2,7-二溴-9, 9- (3'-磷酸乙酯基丙基) 芴的 5mL 甲苯溶液, 在 90°C 条件下搅拌反应 110 小时, 处理方法与实施例 12 相同, 最后得到 165 mg 浅黄色纤维状聚[2,7-二溴-9, 9- (4'-磷酸乙酯基丁基) 芴]。

#### 实施例 14: 聚[2,7-二溴-9, 9- (6'-磷酸甲酯基己基) 芴]的合成

在  $3 \times 10^5 \text{Pa}$  氩气保护下, 将连接在双排管上的 50mL 安培瓶用煤气灯烘烤三次, 依次加入 0.85 g 的  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , 0.25 g 的 2,2'-联吡啶, 0.35 g 环辛二烯和的 5mL 的 N,N-二甲基甲酰胺, 加热至 75°C 反应半小时后, 加入 0.36 g 的 2,7-二溴-9, 9- (6'-磷酸甲酯基己基) 芴的 5mL 甲苯溶液, 在 75°C 条件下搅拌反应 90 小时, 处理方法与实施例 12 相同, 最后得到 160 mg 浅黄色纤维状聚[2,7-二溴-9, 9- (6'-磷酸甲酯基己基) 芴]。

#### 实施例 15: 聚[2,7-二溴-9, 9- (6'-磷酸乙酯基己基) 芴]的合成

在  $10^5 \text{Pa}$  氩气保护下, 将连接在双排管上的 50mL 安培瓶用煤气灯烘烤三次, 依次加入 0.85 g 的  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , 0.25 g 的 2,2'-联吡啶, 0.35 g 环辛二烯和的 5mL 的 N,N-二甲基甲酰胺, 加热至 80°C 反应半小时后, 加入 0.38 g 的 2,7-二溴-9, 9- (6'-磷酸乙酯基己基) 芴的 5mL 甲苯溶液, 在 80°C 条件下搅拌反应 115 小时, 反应结束后, 将产物倒入 100mL 丙酮+100mL 甲醇+100mL/浓盐酸的混合液中, 室温下搅拌 4 小时, 得到透明溶液, 用 100mL 氯仿萃取 4 次后, 有机层依次用 100mL 水、100mL 1M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液、100mL 水、100mL 饱和盐水各洗涤一次后, 用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥, 将溶液浓缩后, 在正己烷中沉降两次得到 190 mg 浅黄色纤维状聚[2,7-二溴-9, 9- (6'-磷酸乙酯基己基) 芴]。产物性能如下: 数均分子量由粘度法测定为 25-40 kDa, 热分解温度为 194°C, 在氯仿, 乙醇, N,N-二甲基甲酰胺, 二甲基亚砷溶液中的紫外最大吸收为 392nm,401nm,400nm,406nm, 荧光发射为 418nm,422nm,423nm,424nm,肩峰在 442nm,436nm,445nm,438nm,在氯仿和乙醇中的荧光量子效率为 0.93 和 0.74, 氯仿和乙醇溶液成膜后紫外最大吸收为 388nm 和 403nm, 对应的荧光发射峰位在 434nm 和 437nm,肩峰在 453nm 和 460nm。

**实施例 16: 聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸丙酯基己基) 芴]的合成**

在  $2 \times 10^5$  Pa 氩气保护下, 将连接在双排管上的 50mL 安培瓶用煤气灯烘烤三次, 依次加入 0.85 g 的  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , 0.25 g 的 2,2'-联吡啶, 0.35 g 环辛二烯和的 5mL 的 N'N-二甲基甲酰胺, 加热至  $80^\circ\text{C}$  反应半小时后, 加入 0.40 g 的 2,7-二溴-9, 9-(3'-磷酸丙酯基己基) 芴的 5mL 甲苯溶液, 在  $80^\circ\text{C}$  条件下搅拌反应 96 小时, 处理方法与实施例 12 相同, 最后得到 215 mg 浅黄色纤维状聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸丙酯基己基) 芴]。

**实施例 17: 聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸丁酯基己基) 芴]的合成**

在  $10^5$  Pa 氩气保护下, 将连接在双排管上的 50mL 安培瓶用煤气灯烘烤三次, 依次加入 0.85 g 的  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , 0.25 g 的 2,2'-联吡啶, 0.35 g 环辛二烯和的 5mL 的 N'N-二甲基甲酰胺, 加热至  $80^\circ\text{C}$  反应半小时后, 加入 0.40g 的 2,7-二溴-9, 9-(3'-磷酸丁酯基己基) 芴的 5mL 甲苯溶液, 在  $80^\circ\text{C}$  条件下搅拌反应 96 小时, 处理方法与实施例 12 相同, 最后得到 205 mg 浅黄色纤维状聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸丁酯基己基) 芴]。

**实施例 18: 聚[2,7-二溴-9, 9-(8'-磷酸乙酯基辛基) 芴]的合成**

在  $5 \times 10^5$  Pa 氩气保护下, 将连接在双排管上的 50mL 安培瓶用煤气灯烘烤三次, 依次加入 0.85 g 的  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , 0.25 g 的 2,2'-联吡啶, 0.35 g 环辛二烯和的 5mL 的 N'N-二甲基甲酰胺, 加热至  $80^\circ\text{C}$  反应半小时后, 加入 0.40g 的 2,7-二溴-9, 9-(3'-磷酸辛酯基己基) 芴的 5mL 甲苯溶液, 在  $80^\circ\text{C}$  条件下搅拌反应 96 小时, 处理方法与实施例 12 相同, 最后得到 205 mg 浅黄色纤维状聚[2,7-二溴-9, 9-(8'-磷酸乙酯基辛基) 芴]。

**实施例 19: 聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二苯基苯并噻二唑]的合成**

在  $2 \times 10^5$  Pa 氩气保护下, 将连接在双排管上的 50mL 安培瓶用煤气灯烘烤三次, 依次加入 0.85 g 的  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , 0.25 g 的 2,2'-联吡啶, 0.35 g 环辛二烯和的 5mL 的 N'N-二甲基甲酰胺, 加热至  $80^\circ\text{C}$  反应半小时后, 加入 0.378 g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴, 2.2mg 二苯基苯并噻二唑的 5mL 甲苯溶液, 在  $80^\circ\text{C}$  条件下搅拌反应 96 小时, 处理方法与实施例 12 相同, 最后得到 170 mg 黄色纤维状聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴

-co-二苯基苯并噻二唑]。产物性能如下：数均分子量由粘度法测定为 20-40 kDa, 在氯仿溶液中的紫外最大吸收为 379nm, 荧光发射为 417nm, 固态紫外最大吸收为 388nm, 荧光发射峰位在 583nm。

实施例 20: 聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二苯基苯并噻二唑]的合成

为获得共聚高分子, 投料比例为 0.363g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴, 11.2mg 二苯基苯并噻二唑, 其它反应条件及处理步骤同实施例 19, 得 160mg 橙黄色纤维状聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二苯基苯并噻二唑]。产物性能如下: 数均分子量由粘度法测定为 20-40 kDa, 在氯仿溶液中的紫外最大吸收为 381nm, 荧光发射为 420nm, 固态紫外最大吸收为 390nm, 荧光发射峰位在 591nm。

实施例 21: 聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二苯基苯并噻二唑]的合成

为获得共聚高分子, 投料比例为 0.344g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴, 22.3mg 二苯基苯并噻二唑, 其它反应条件及处理步骤同实施例 19, 得 185mg 橙色纤维状聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二苯基苯并噻二唑]。产物性能如下: 数均分子量由粘度法测定为 20-40 kDa, 在氯仿溶液中的紫外最大吸收为 388nm, 荧光发射为 423nm, 固态紫外最大吸收为 397nm, 荧光发射峰位在 598nm。

实施例 22: 聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二苯基苯并噻二唑]的合成

为获得共聚高分子, 投料比例为 0.325g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴, 33.5mg 二苯基苯并噻二唑, 其它反应条件及处理步骤同实施例 19, 得 180mg 橙色纤维状聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二苯基苯并噻二唑]。产物性能如下: 数均分子量由粘度法测定为 20-40 kDa, 在氯仿溶液中的紫外最大吸收为 394nm, 荧光发射为 426nm, 固态紫外最大吸收为 402nm, 荧光发射峰位在 617nm。

实施例 23: 聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二噻吩苯并噻二唑]的合成

在  $1 \times 10^5$  Pa 氩气保护下, 将连接在双排管上的 50mL 安培瓶用煤气灯烘烤三次, 依次加入 0.85 g 的  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , 0.25 g 的 2,2'-联吡啶, 0.35 g 环辛二烯和的 5mL 的 N,N-二甲基甲酰胺, 加热至  $80^\circ\text{C}$  反应半小时后, 加入 0.378 g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴, 2.3mg 二噻吩苯并噻二唑的 5mL 甲苯溶液, 在  $80^\circ\text{C}$  条件下搅拌反应 96 小时, 处理方法与实施例 12 相同, 最后得到 200 mg 黄色纤维状聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二噻吩苯并噻二唑]。产物性能如下: 数均分子量由粘度法测定为 20-40 kDa, 在氯仿溶液中的紫外最大吸收为 382nm, 荧光发射为 421nm, 固态紫外最大吸收为 386nm, 荧光发射峰位在 463nm。

实施例 24: 聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二噻吩苯并噻二唑]的合成

为获得共聚高分子, 投料比例为 0.363g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴, 11.5mg 二噻吩苯并噻二唑, 其它反应条件及处理步骤同实施例 23, 得 160mg 灰色纤维状聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二噻吩苯并噻二唑]。产物性能如下: 数均分子量由粘度法测定为 20-40 kDa, 在氯仿溶液中的紫外最大吸收为 385nm, 荧光发射为 421nm, 固态紫外最大吸收为 397nm, 荧光发射峰位在 518nm。

实施例 25: 聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二苯基苯并噻二唑]的合成

为获得共聚高分子, 投料比例为 0.344g 的 2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴, 22.9mg 二苯基苯并噻二唑, 其它反应条件及处理步骤同实施例 23, 得 185mg 灰色纤维状聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二噻吩苯并噻二唑]。产物性能如下: 数均分子量由粘度法测定为 20-40 kDa, 在氯仿溶液中的紫外最大吸收为 387nm, 荧光发射为 421nm, 固态紫外最大吸收为 399nm, 荧光发射峰位在 530nm。

实施例 26: 聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二苯基苯并噻二唑]的应用

用实施例 19 制备的聚[2,7-二溴-9, 9-(6'-磷酸乙酯基己基) 芴-co-二苯基苯并噻二唑]作为发光材料用于电致发光器件中的发光层, 单层电致发光

器件性能如下：启动电压 9.0V，最大亮度  $362\text{cd/m}^2$ ，电致发光峰位 565nm。

实施例 27：聚[2,7-二溴-9, 9-（6'-磷酸乙酯基己基）芴-co-二苯基苯并噻二唑]的应用

用实施例 21 制备的聚[2,7-二溴-9, 9-（6'-磷酸乙酯基己基）芴-co-二苯基苯并噻二唑]作为发光材料用于电致发光器件中的发光层，单层电致发光器件性能如下：启动电压 10.0V，最大亮度  $427\text{cd/m}^2$ ，电致发光峰位 581nm。