

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710128962.5

[43] 公开日 2008 年 1 月 30 日

[11] 公开号 CN 101113326A

[22] 申请日 2004.3.29

[21] 申请号 200710128962.5

分案原申请号 200410010770.0

[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 屠国力 曹建新 刘俊
马东阁 景遐斌 王佛松

权利要求书 8 页 说明书 38 页

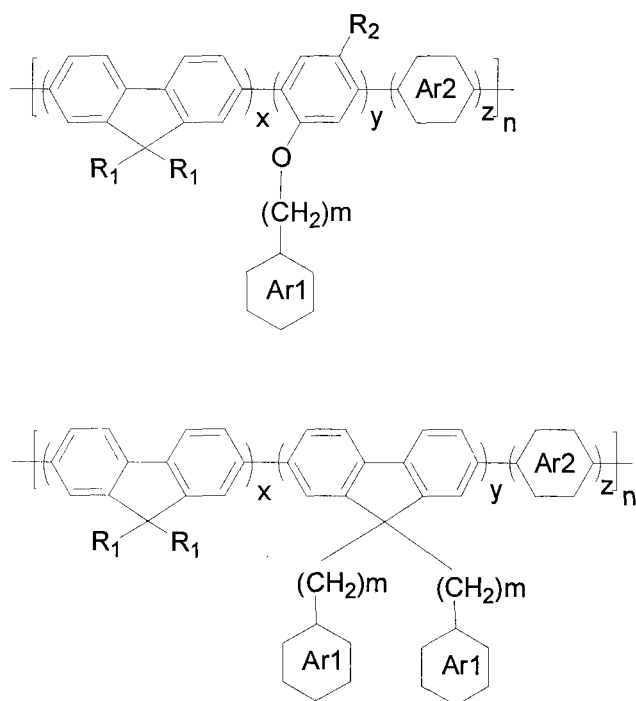
[54] 发明名称

白色电致发光高分子材料及其制备方法

[57] 摘要

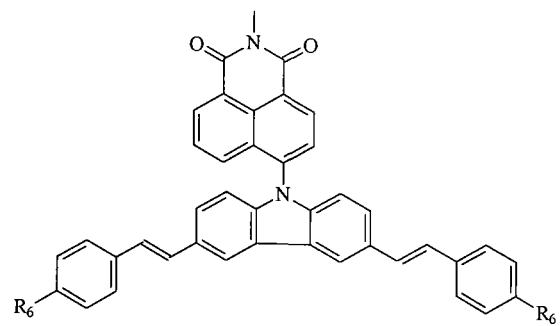
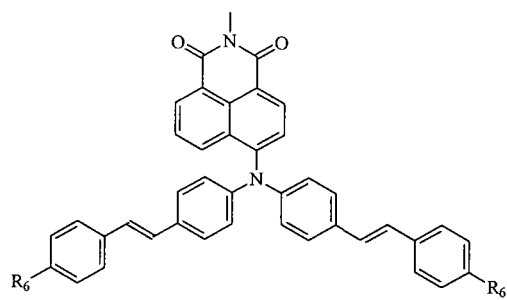
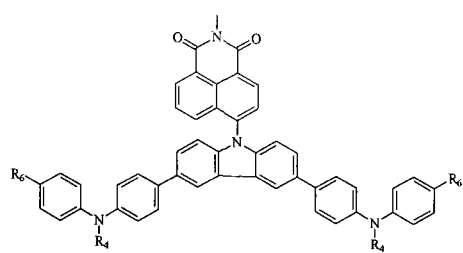
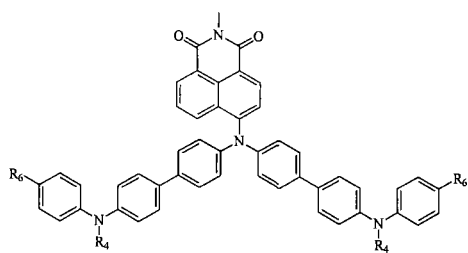
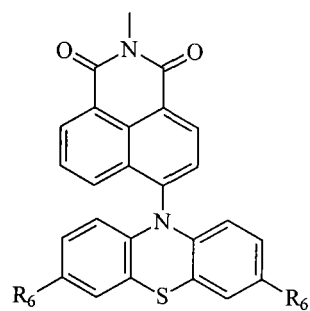
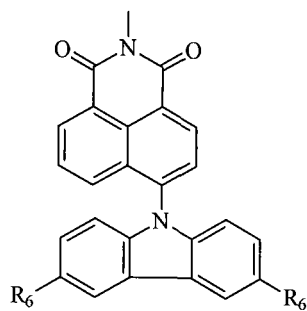
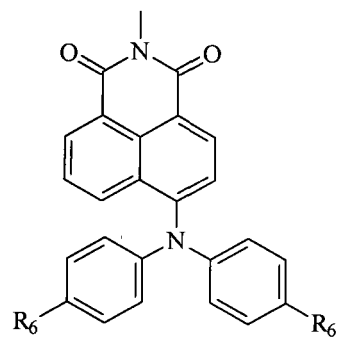
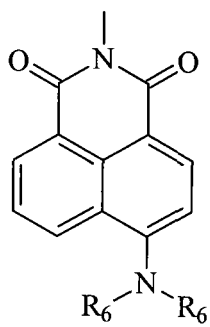
本发明属于一种白色电致发光高分子材料及其制备方法。基于在单一高分子中通过调控蓝光发射和橙光发射单元的相对发光强度可以实现白光发射的物理思想,采用聚芴及其衍生物为蓝光构造基元,萘酰亚胺衍生物为橙光构造基元,通过 Yamamoto 或 Suzuki 反应将萘酰亚胺衍生物接枝到聚芴及其衍生物侧链的构造方式,及调节蓝光发射基元和橙光发射基元的相对含量,实现蓝光和橙光发射基元在单一高分子中独立发光,构造出分子分散型白光高分子材料。

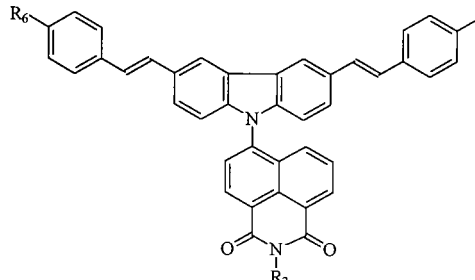
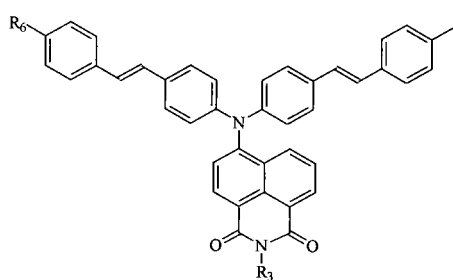
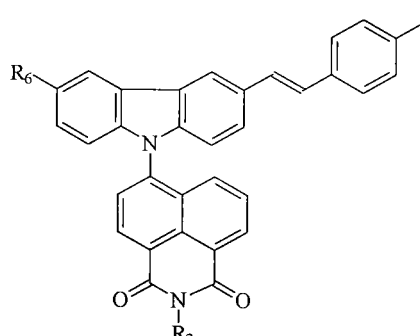
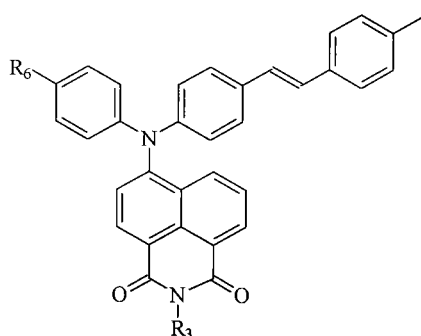
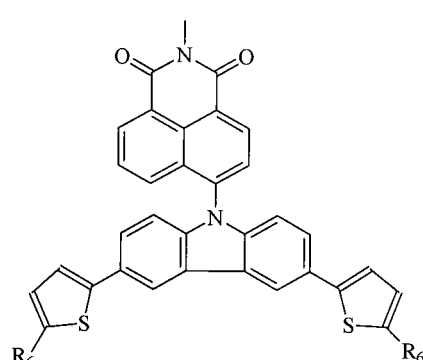
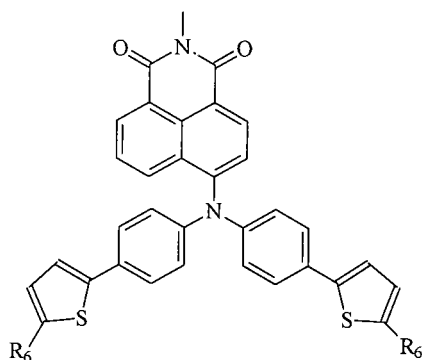
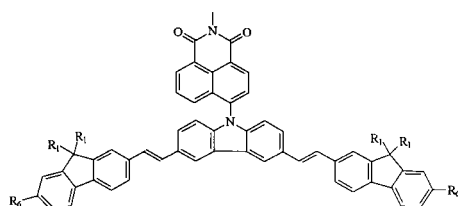
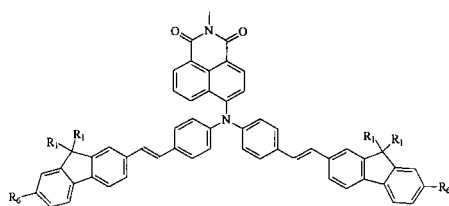
1. 一种白色电致发光高分子材料，其特征在于具有如下结构：



其中：R₁ 独立地选自己基、辛基、苯基、苄基、己氧基取代的苯基或苄基或辛氧基取代的苯基或苄基；R₂ 独立地选自甲基、甲氧基或己氧基；

Ar₁ 为萘酰亚胺衍生物基元，具有如下一种或两种以上构造结构：

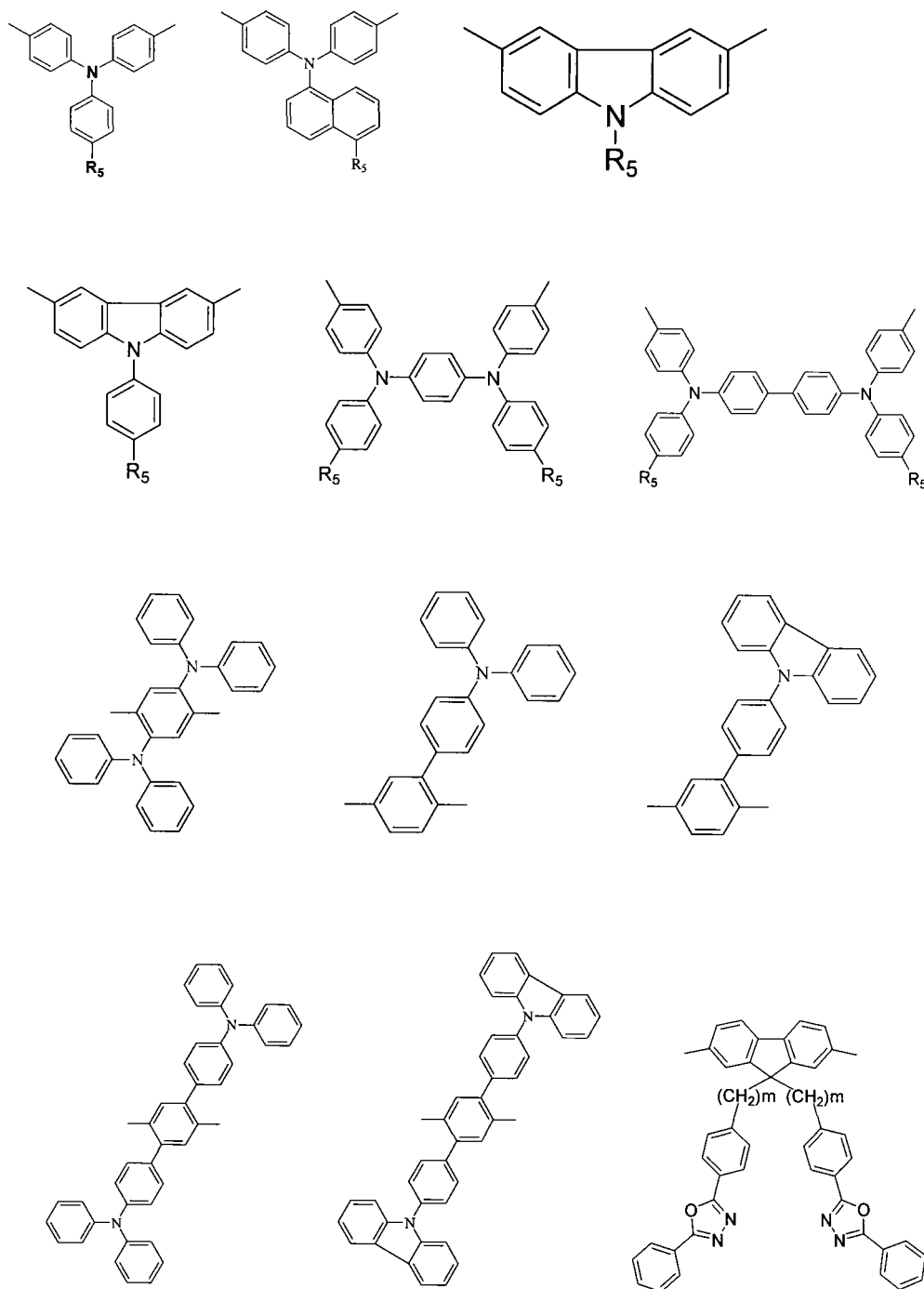


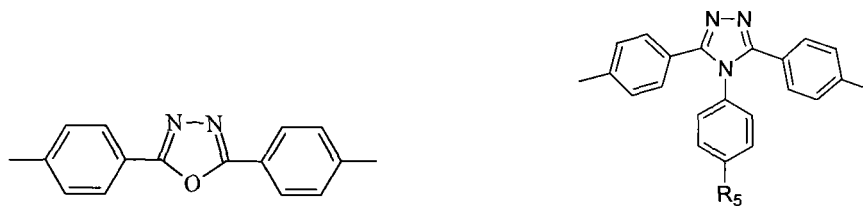


其中： R_3 独立地选自甲基、丁基、己基、辛基、癸基或芳基； R_4 独立地选自甲基、丁基或芳基；其中芳基独立地选自苯基、萘基、丁

基或叔丁基取代的苯基或萘基； R_6 独立地选自氢，甲基或甲氧基；

Ar_2 为电子传输基元或空穴传输基元，选自如下一种或两种以上构造基元：





其中： R_5 独立地选自甲基、丁基或叔丁基；

x 、 y 和 z 为各基元含量，满足 $0 < x \leq 0.9999$, $0 < y < 1$, $0 \leq z < 1$, $x + y + z = 1$, m 为 2—20 之间的整数， n 为 1—300 之间的整数。

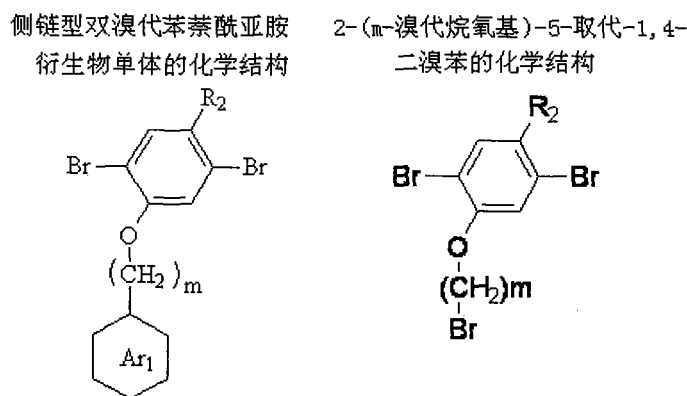
2. 一种制备权利要求 1 所述白色电致发光高分子材料的方法，包含 (A) 单体的制备和 (B) 聚合物的制备：

(A) 单体的制备

(1). 双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体：

双溴代萘酰亚胺衍生物单体主要包括：侧链型双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体和侧链型 9, 9—二取代双溴代萘萘酰亚胺衍生物单体；

侧链型双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体的结构通式为：



其中 Ar_1 为侧链型单一白光高分子材料中的 Ar_1 , $m=2-20$ 的整数；

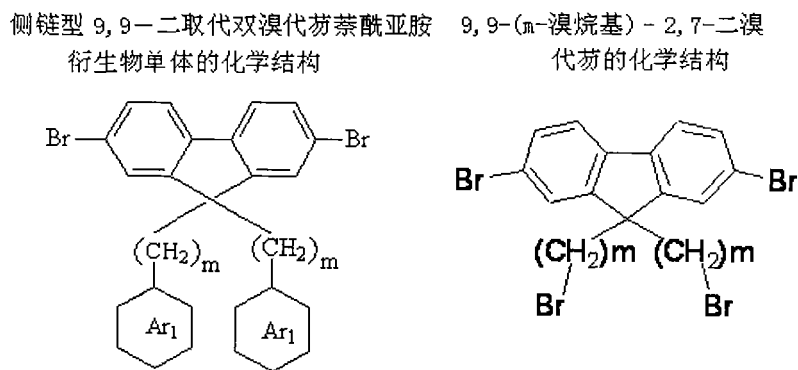
侧链型双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体的制备方法如下：

首先，将 4-氨基-1,8-萘酰亚胺与摩尔比为 1—5 倍的 2-(m-溴代烷

氧基)-5-取代-1,4-二溴苯溶于二甲基亚砷中,加入摩尔比为 1-10 倍的氢氧化钠,在 50-150℃温度下反应 1-120 小时后,用水终止反应,分离有机相,反复水洗数次后,干燥、浓缩,柱分离,获得中间产物;该产物与摩尔比为 2-20 倍的碘苯、摩尔比为 2-20 倍的碳酸钾、摩尔比为 1-5%倍的 18-冠-6、摩尔比为 1-5%倍的碘化亚铜,溶于 1,3-三甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)嘧啶酮中,在氮气保护下加热至 140-200℃反应 5-50 小时后,干燥、浓缩,柱分离,获得侧链型双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体;

(2). 9,9-二取代双溴代苝萘酰亚胺衍生物单体:

侧链型 9,9-二取代双溴代苝萘酰亚胺衍生物单体的结构通式为:



其中 Ar1 为侧链型单一白光高分子材料中的 Ar1;

侧链型 9,9-二取代双溴代苝萘酰亚胺衍生物单体主要分为两类,其一是侧链型 9,9-二烷基取代双溴代苝萘酰亚胺衍生物单体;其二是侧链型 9,9-二芳基取代双溴代苝萘酰亚胺衍生物单体;

侧链型 9,9-二烷基取代双溴代苝萘酰亚胺衍生物单体的制备方法如下:

首先, 将 9,9-(m-溴烷基)-2,7-二溴代芴与摩尔比为 2—3 倍的 4-氨基-1,8-萘酰亚胺溶于二甲基亚砜中, 加入摩尔比为 2-20 倍的氢氧化钠, 在 50-150℃温度下反应 1-120 小时后, 用水终止反应, 分离有机相, 反复水洗数次后, 干燥、浓缩, 柱分离, 获得中间产物; 该产物与摩尔比为 4—20 倍的碘苯、摩尔比为 6—20 倍的碳酸钾、摩尔比为 2—10%倍的 18-冠-6、摩尔比为 2—10%倍的碘化亚铜, 溶于 1,3-三甲基-3, 4, 5, 6-四氢-2 (1H) 嘧啶酮中, 在氮气保护下加热至 140-200℃反应 5-50 小时后, 干燥、浓缩, 柱分离, 获得侧链型 9,9-二烷基取代双溴代芴萘酰亚胺衍生物单体;

侧链型 9,9-二芳基取代双溴代芴萘酰亚胺衍生物单体的制备方法如下:

首先, 在 50-100℃条件下, 将 N, N-二苯基-1, 8-萘酰亚胺衍生物于摩尔比为 15—80 倍量的三氯氧磷在二甲基甲酰胺中反应 20—100 小时制备出 4-醛基或 4, 4'-二醛基-N, N-二苯基-1, 8-萘酰亚胺衍生物; 然后将其于摩尔比为 0.5—1 倍的 9-苯基-9-(4-溴化三丁基磷基-亚甲基苯基)-2,7-二溴代芴或 9,9-(4-溴化三丁基磷基-亚甲基苯基)-2,7-二溴代芴)溶于氯仿溶液, 再加入摩尔比为 4-10 倍的乙醇钠溶液, 于室温下反应 10-50 小时, 将反应产物倒入水中, 分离有机相, 反复水洗数次后, 干燥、浓缩, 最后采用柱色谱分离, 获得侧链型 9,9-二芳基取代双溴代芴萘酰亚胺衍生物单体;

(B) 聚合物的制备

Yamamoto 聚合反应: 在氮气保护下, 将 2,7-双溴代芴衍生物单体

与 0.01%—10%摩尔比的双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体或双溴代芴萘酰亚胺衍生物单体和 0—30%摩尔比双溴代芳香单体溶解在无水甲苯中，然后滴加到摩尔比为 2—3 倍 Ni(0)的二甲基甲酰胺溶液中，在 50—100 °C 温度下反应 24—120 小时，采用甲醇/浓盐酸混合溶液终止反应，经萃取分离、浓缩沉淀、溶剂抽提、真空干燥，获得纤维状高分子发光材料；

Suzuki 聚合反应：将 2, 7-双硼酸酯芴衍生物单体与 0.01%—10%摩尔比的双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体或双溴代芴萘酰亚胺衍生物单体和 0—20%摩尔比双溴代芳香单体溶解在甲苯中，然后加入摩尔比为 3 倍的 2.0M 碳酸钾溶液，在氮气保护和 50—100 °C 温度下，加入 0.05%摩尔比的四（三苯基膦）合钯，反应 24—120 小时后，采用 0.1M 稀盐酸溶液终止反应，经氯仿萃取、甲醇沉降、溶剂抽提、真空干燥，最后获得纤维状高分子材料。

白色电致发光高分子材料及其制备方法

本申请是申请号为“200410010770.0”、申请日为“2004年3月29日”、发明名称为“白色电致发光高分子材料及其制备方法”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明属于白色电致发光高分子材料及其制备方法。

技术背景

自1990年英国剑桥大学的 Burroughs 等人首次报导聚(对苯撑乙烯)(PPV)的电致发光现象以来,高分子电致发光材料与器件由于具有工艺简单、易于实现大屏幕显示和柔性显示等突出特点受到学术界和产业界的广泛关注和竞相投入。目前已开发出聚苯撑 (PPP)、聚烷基芴 (PAF)、聚苯乙烯撑 (PPV)、聚噻吩 (PAT) 等具有代表性的蓝光、绿光和红光高分子发光材料体系外,其单色高分子电致发光器件的性能指标均达到实用化要求.相比之下,白光高分子器件的各项性能指标距离实用化要求差距较大,需要从材料设计和器件结构两个方面分别进行深入研究,以加速促进白光高分子器件的实用化进程。

关于白光高分子电致发光器件的实现途径主要包括三个方面:

- (1) 有机发光染料/高分子共混体系;
- (2) 高分子/高分子共混体系;
- (3) 单一高分子白光体系。例如: J. Kido 等 (Appl. Phys. Lett., 64, 815,

1994) 将红色、绿色和蓝色三种荧光染料分散在聚乙烯吡啶 (PVK) 中, 通过调节三种染料的含量实现了白色发光, 其最大亮度可达 3400 cd/m^2 ; Inganas 等 (Appl. Phys. Lett., 68, 147, 1996) 将红光、绿光和蓝光聚噻吩衍生物与惰性高分子如 PMMA 共混, 在高驱动电压 (20V) 下, 获得了 CIE 为 (0.220, 0.466) 的白光发射。但该体系由于高分子/高分子间存在明显的相分离, 导致白光发射存在电压依赖性, 难以获得稳定白光器件。Leising 研究小组将微量 (0.66wt%) 的红光高分子 (PPDB) 分散到具有梯形结构的高效蓝光聚芴衍生物 (m-LPPP) 中, 由于形成均相高分子/高分子共混体系, 一定程度地改善了白光色纯度的电压依赖性, 获得了外量子效率为 1.2% 的白光高分子器件。关于单一高分子白光体系 (Appl. Phys. Lett., 79, 308, 2001 和 Macromolecules, 35, 6782, 2002), 主要基于蓝光或蓝绿光 PPV 类高分子在电致发光过程中形成基激复合物, 导致宽谱带发光, 因此, 其白光高分子器件不仅明显存在颜色电压依赖性, 而且其性能较差。

发明内容

本发明的目的是提供一种白色电致发光高分子材料;

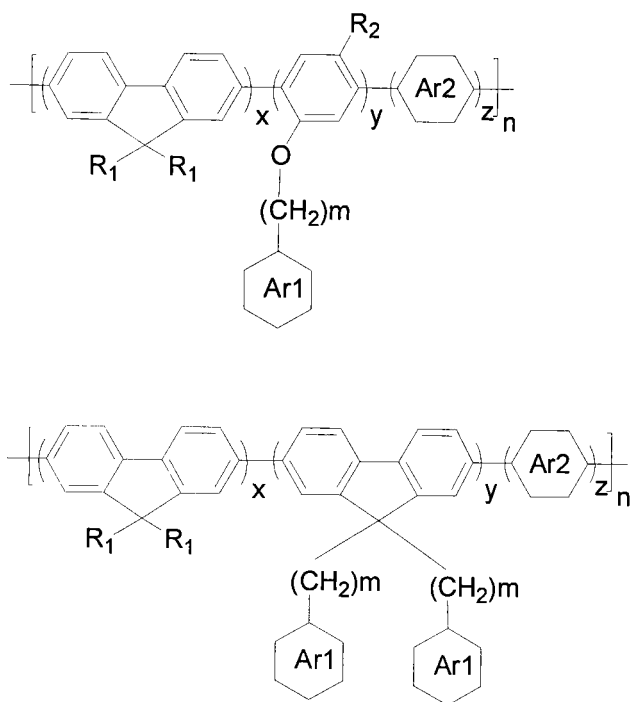
本发明的第二个目的是提供一种白色电致发光高分子材料的制备方法。

本发明基于在单一高分子中通过调控蓝光发射和橙光发射单元的相对发光强度可以实现白光发射的物理思想, 提供三类: 主链型, 侧链型和端基型的具有高效、稳定白色电致发光高分子材料体系。

本发明采用聚芴及其衍生物为蓝光构造基元, 萘酰亚胺衍生物为

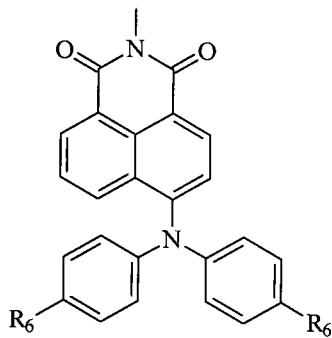
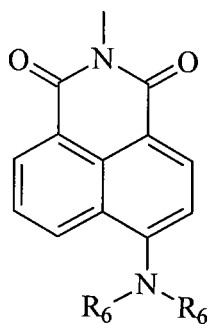
橙光构造基元。

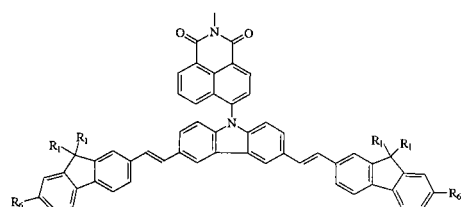
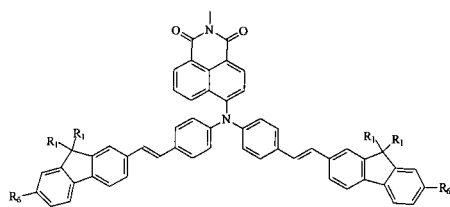
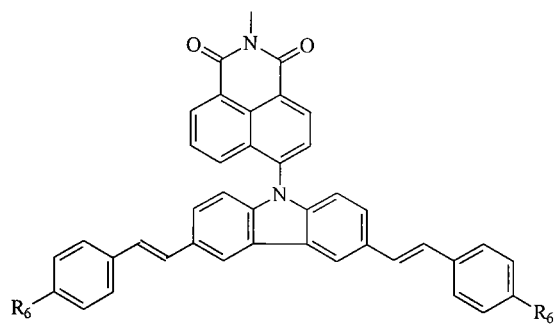
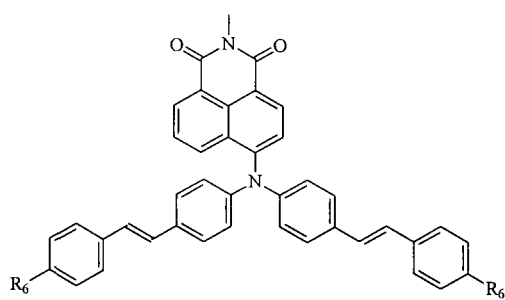
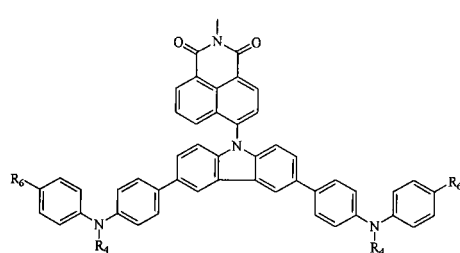
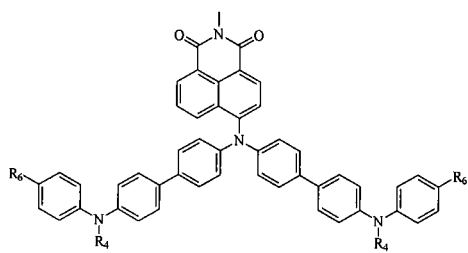
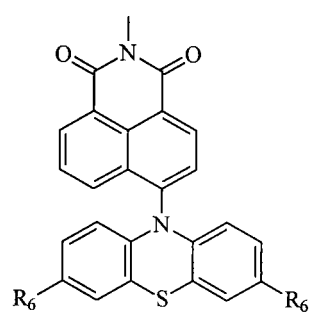
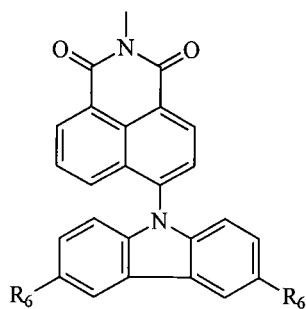
本发明提供的单一白光高分子发光材料具有如下基本结构：

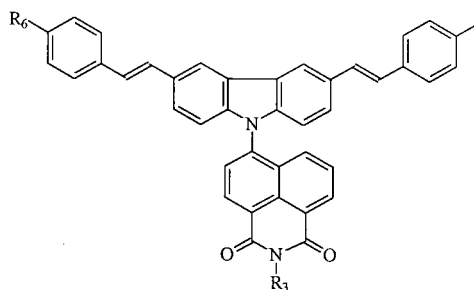
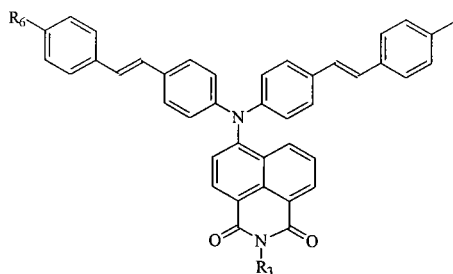
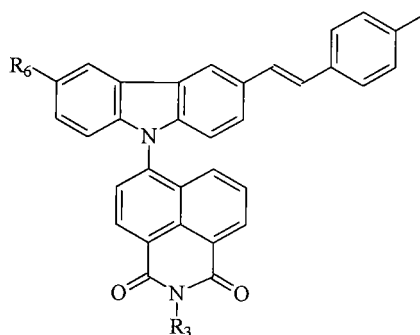
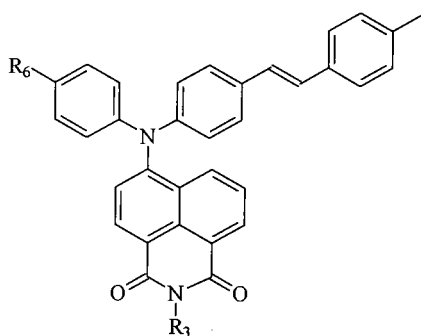
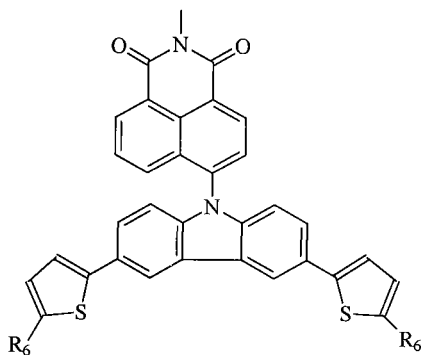
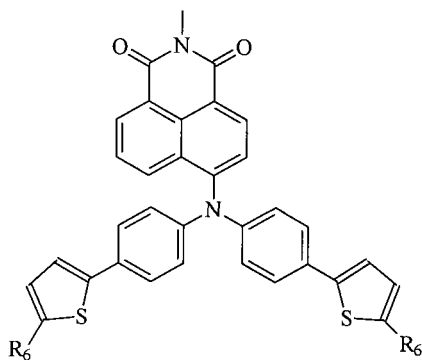


其中： R_1 独立地选自己基、辛基、苯基、苄基、己氧基取代的苯基或苄基或辛氧基取代的苯基或苄基； R_2 独立地选自甲基、甲氧基或己氧基；

Ar_1 为萘酰亚胺衍生物基元，具有如下一种或两种以上构造结构：

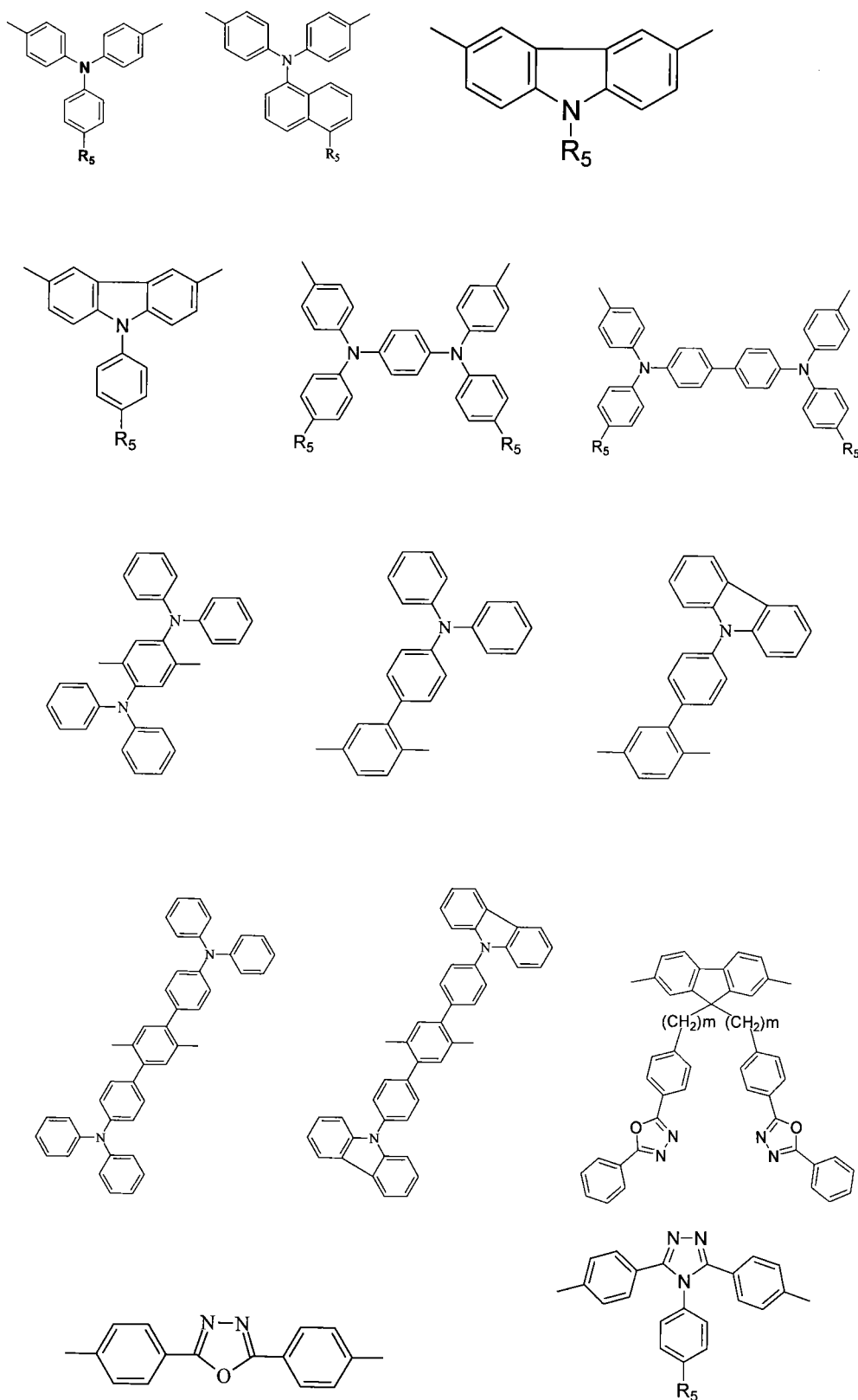






其中： R_3 独立地选自甲基、丁基、己基、辛基、癸基或芳基； R_4 独立地选自甲基、丁基或芳基；其中芳基独立地选自苯基、萘基、丁基或叔丁基取代的苯基或萘基； R_6 独立地选自氢，甲基或甲氧基；

Ar_2 为电子传输基元或空穴传输基元，选自如下一一种或两种以上构造基元：



其中： R_5 独立地选自甲基、丁基或叔丁基；

x 、 y 和 z 为各基元含量，满足 $0 < x \leq 0.9999$, $0 < y < 1$, $0 \leq z < 1$, x

$+y+z=1$, m 为 2—20 之间的整数, n 为 1—300 之间的整数。

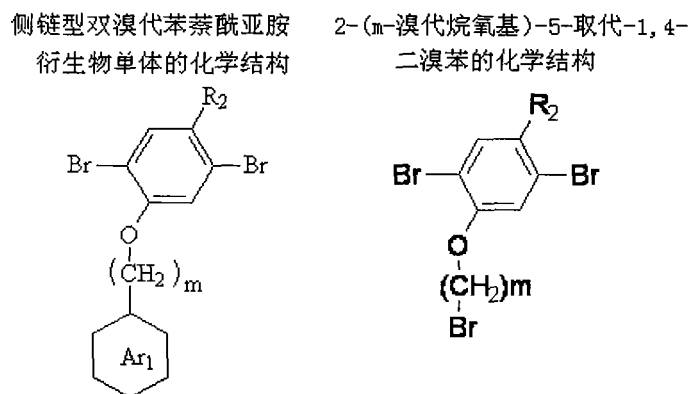
本发明提供的白色电致发光高分子材料的制备方法包含 (A) 单体的制备和 (B) 聚合物的制备:

(A) 单体的制备

(1). 双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体:

双溴代萘酰亚胺衍生物单体主要包括: 侧链型双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体和侧链型 9, 9—二取代双溴代萘萘酰亚胺衍生物单体;

侧链型双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体的结构通式为:



其中 Ar_1 为侧链型单一白光高分子材料中的 Ar_1 , $m=2-20$ 的整数;

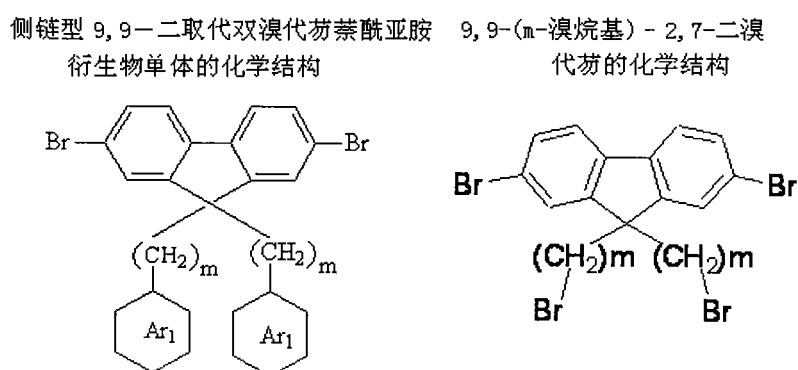
侧链型双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体的制备方法如下:

首先, 将 4-氨基-1,8-萘酰亚胺与摩尔比为 1—5 倍的 2-(m-溴代烷氧基)-5-取代-1,4-二溴苯溶于二甲基亚砜中, 加入摩尔比为 1-10 倍的氢氧化钠, 在 50-150℃ 温度下反应 1-120 小时后, 用水终止反应, 分离有机相, 反复水洗数次后, 干燥、浓缩, 柱分离, 获得中间产物; 该产物与摩尔比为 2—20 倍的碘苯、摩尔比为 2—20 倍的碳酸钾、摩尔比为 1—5% 倍的 18-冠-6、摩尔比为 1—5% 倍的碘化亚铜, 溶于

1,3-三甲基-3, 4, 5, 6-四氢-2 (1H) 嘧啶酮中,在氮气保护下加热至 140-200℃反应 5-50 小时后,干燥、浓缩,柱分离,获得侧链型双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体;

(2). 9,9-二取代双溴代苝萘酰亚胺衍生物单体:

侧链型 9,9-二取代双溴代苝萘酰亚胺衍生物单体的结构通式为:



其中 Ar_1 为侧链型单一白光高分子材料中的 Ar_1 ;

侧链型 9,9-二取代双溴代苝萘酰亚胺衍生物单体主要分为两类, 其一是侧链型 9,9-二烷基取代双溴代苝萘酰亚胺衍生物单体; 其二是侧链型 9,9-二芳基取代双溴代苝萘酰亚胺衍生物单体;

侧链型 9,9-二烷基取代双溴代苝萘酰亚胺衍生物单体的制备方法如下:

首先, 将 9,9-(m-溴烷基)-2,7-二溴代苝与摩尔比为 2-3 倍的 4-氨基-1,8-萘酰亚胺溶于二甲基亚砜中, 加入摩尔比为 2-20 倍的氢氧化钠, 在 50-150℃温度下反应 1-120 小时后, 用水终止反应, 分离有机相, 反复水洗数次后, 干燥、浓缩, 柱分离, 获得中间产物; 该产物与摩尔比为 4-20 倍的碘苯、摩尔比为 6-20 倍的碳酸钾、摩尔比

为 2—10% 倍的 18-冠-6、摩尔比为 2—10% 倍的碘化亚铜，溶于 1,3-三甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H) 嘧啶酮中，在氮气保护下加热至 140-200℃ 反应 5-50 小时后，干燥、浓缩，柱分离，获得侧链型 9,9-二烷基取代双溴代苈萘酰亚胺衍生物单体；

侧链型 9,9-二芳基取代双溴代苈萘酰亚胺衍生物单体的制备方法如下：

首先，在 50-100℃ 条件下，将 N,N-二苯基-1,8-萘酰亚胺衍生物于摩尔比为 15—80 倍量的三氯氧磷在二甲基甲酰胺中反应 20—100 小时制备出 4-醛基或 4,4'-二醛基-N,N-二苯基-1,8-萘酰亚胺衍生物；然后将其于摩尔比为 0.5—1 倍的 9-苯基-9-(4-溴化三丁基膦基-亚甲基苯基)-2,7-二溴代苈或 9,9-(4-溴化三丁基膦基-亚甲基苯基)-2,7-二溴代苈)溶于氯仿溶液，再加入摩尔比为 4-10 倍的乙醇钠溶液，于室温下反应 10-50 小时，将反应产物倒入水中，分离有机相，反复水洗数次后，干燥、浓缩，最后采用柱色谱分离，获得侧链型 9,9-二芳基取代双溴代苈萘酰亚胺衍生物单体；

(B) 聚合物的制备

Yamamoto 聚合反应：在氮气保护下，将 2,7-双溴代苈衍生物单体与 0.01%—10% 摩尔比的双溴代苈萘酰亚胺衍生物单体或双溴代苈萘酰亚胺衍生物单体和 0—30% 摩尔比双溴代芳香单体溶解在无水甲苯中，然后滴加到摩尔比为 2—3 倍 Ni(0)的二甲基甲酰胺溶液中，在 50—100 °C 温度下反应 24—120 小时，采用甲醇/浓盐酸混合溶液终止反应，经萃取分离、浓缩沉淀、溶剂抽提、真空干燥，获得纤维状

高分子发光材料;

Suzuki 聚合反应: 将 2, 7-双硼酸酯衍生物单体与 0.01%—10% 摩尔比的双溴代苯萘酰亚胺衍生物单体或双溴代萘萘酰亚胺衍生物单体和 0—20% 摩尔比双溴代芳香单体溶解在甲苯中, 然后加入摩尔比为 3 倍的 2.0M 碳酸钾溶液, 在氮气保护和 50—100 °C 温度下, 加入 0.05% 摩尔比的四(三苯基磷)合钯, 反应 24—120 小时后, 采用 0.1M 稀盐酸溶液终止反应, 经氯仿萃取、甲醇沉降、溶剂抽提、真空干燥, 最后获得纤维状高分子材料。

具体实施方式

实施例 1: 4-溴-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

在氮气保护下, 向反应瓶中加入 4-溴-1,8-萘二酐(10.0 g, 36.2 mmol), 对叔丁基苯胺(6.0 g, 40.1 mmol), 120 毫升乙酸为溶剂。磁力搅拌下于 130°C 反应 10 小时。倒入水中, 过滤, 水洗多次, 柱色谱分离产物, 获得 4-溴-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 8.10 g, 白色固体, 产率 55%。

实施例 2: 4-N,N-二苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

在氮气保护下向 4-溴-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(4.48 g, 11.0 mmol), 二苯胺(1.69 g, 10.0 mmol), 无水碳酸钾(1.53 g, 11.0 mmol), 碘化亚铜(0.096 g, 0.50 mmol), 18-冠-6 (0.13 g, 0.50 mmol) 的混合物中加入 3 毫升 DMPU 溶剂。磁力搅拌下于 190°C 反应 20 小时。二氯甲烷萃取产物, 酸洗, 氨水洗, 水洗多次, 柱色谱分离产物, 得产物 4-N,N-二苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 1.74 g, 橙红色固体, 产率 35%。

实施例 3: 4-N,N-二(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

将 4-N,N-二苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(1.49 g, 3.0 mmol), 四丁基三溴化胺(2.87 g, 6.6 mmol)溶于 50 毫升二氯甲烷, 室温反应 10 分钟, 倒入水中, 有机层水洗多次, 柱色谱分离产物, 得纯中间产物 4-N,N-(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚 1.91 g, 橙红色固体, 产率 97%。

实施例 4: 4-咔唑基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

在氮气保护下, 向 4-溴-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(4.48 g, 11.0 mmol), 咔唑(1.67 g, 10.0 mmol), 无水碳酸钾(1.53 g, 11.0 mmol), 碘化亚铜(0.096 g, 0.50 mmol), 18-冠-6(0.13 g, 0.50 mmol)的混合物中加入 3 毫升 DMPU 溶剂。磁力搅拌下于 190℃反应 20 小时。二氯甲烷萃取产物, 酸洗, 氨水洗, 水洗多次, 柱色谱分离产物, 得纯产物 4-咔唑基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺, 黄色固体 1.22 g, 产率 25%。

实施例 5: 4-(4,4'-二溴咔唑基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

将 4-咔唑基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.99 g, 2.0 mmol), 四丁基三溴化胺(3.82 g, 8.0 mmol)溶于 30 毫升二氯甲烷中, 室温反应 20 小时, 倒入水中, 有机层水洗多次, 柱色谱分离产物(二氯甲烷), 得纯中间产物 4-N,N-(4-溴咔唑基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 1.24 g, 黄色固体, 产率 95%。

实施例 6: 4-N,N-二(4-醛基苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

在冰盐浴下, 将 POCl_3 (32.8 g, 214 mmol) 滴加到 DMF (15.6 g, 214 mmol) 中, 搅拌 30 分钟。随后滴加 4-N-(4-醛基苯基)-4-N-苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 (1.40 g, 2.67 mmol) 的 DMF 溶液, 逐渐升温至 100°C 后, 反应 100 小时。水洗, 二氯甲烷萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到产物 0.34 g, 产率 23%。

实施例 7: 4-N,N-二(4-溴苯乙烯基)苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

将 4-N,N-二(4-醛基苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 (0.34 g, 0.62 mmol)、4-溴-溴化三丁基磷亚甲基苯 (0.62 g, 1.37 mmol) 溶于氯仿 (20 ml) 中, 然后, 滴加金属钠 (0.091 g, 3.91 mmol) 的乙醇 (5 ml) 溶液, 室温反应 10 小时。加入稀盐酸溶液终止反应, 氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到产物 0.37 g, 产率 69%。

实施例 8: 4-N,N-(4,4'-二-(4-(对甲苯基苯基胺基) 苯基)- 9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

在氮气保护下, 向反应瓶中加入 4-N,N-二(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 (0.65 g, 0.99 mmol), 4-N,N-对甲苯基苯基胺基苯基硼酸噁呐醇脂 (0.85 g, 2.2 mmol), 无水碳酸钾 (1.60 g, 0.9 mmol), 甲苯 (10 ml), 水 (10 ml) 和钯催化剂 (30 mg) 的混合物, 磁力搅拌下于 80°C 反应 48 小时。二氯甲烷萃取产物, 用 1N 盐酸洗一次, 氨水洗至水层无色, 水洗多次, 无水 Na_2SO_4 干燥, 浓缩, 硅

胶柱色谱分离产物，得红色固体 0.69 g,产率 69%。

实施例 9：4-N,N-(4,4'-二-(4-对甲苯基-4-溴苯基-胺基) 苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

把 4-N,N-(4,4'-二-(4-(对甲苯基苯基胺基) 苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.51 g, 0.50 mmol), 四丁基三溴化胺(0.53 g, 1.1 mmol)溶于 10 毫升二氯甲烷中，室温反应 10 分钟，倒入水中，有机层水洗多次，柱色谱分离产物，获得产物 0.55 g, 橙红色固体，产率 95%。

实施例 10： 9-苯基-9-(4-溴甲基苯基)-2,7-二溴代芴的合成

在反应瓶中加入 9-苯基-9-(4-甲基苯基)-2,7-二溴代芴(0.90g, 1.84 mmol), NBS(0.33 g, 1.84 mmol), BPO(0.044 g, 0.184 mmol)和 10 ml 四氯化碳，回流条件下反应 2 小时，冷却后过滤，滤液抽干得到纯中间产物 9-苯基-9-(4-溴甲基苯基)-2,7-二溴代芴 0.94 g, 灰白色固体，产率 90%。

实施例 11：9-苯基-9-(4-溴化三丁基磷基-亚甲基苯基)-2,7-二溴代芴的合成

在反应瓶中加入三丁基磷(0.65 ml, 2.55 mmol), 氮气保护下升温至 100℃，然后向其中滴加 9-苯基-9-(4-溴甲基苯基)-2,7-二溴代芴(1.00 g, 1.76 mmol)和 15 ml DMF 的混合溶液，升温至 140℃反应 24 小时，冷至室温后，倒入乙醚中搅拌，重复三次后，得到纯中间产物 9-苯基-9-(4-溴化三丁基磷基-亚甲基苯基)-2,7-二溴代芴 0.89 g, 灰白色粉末，产率 64%。

实施例 12：9-苯基-9-((4-N-(4-(4'-苯乙烯基) 苯基)-4-N-苯基

-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺基)-2,7-二溴代芴的合成

将 9-苯基-9-(4-溴化三丁基膦基-亚甲基苯基)-2,7-二溴代芴(0.49 g, 0.64 mmol)和 4-N-(4-醛基苯基)-4-N-苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.34 g, 0.64 mmol)溶于氯仿(15 ml)中,然后滴加金属钠(0.058 g, 2.560 mmol)的乙醇(5 ml)溶液,室温条件下反应 10 小时。加入稀盐酸溶液终止反应,氯仿萃取后反复洗涤,干燥,过滤,柱色谱分离产物,得到纯中间产物 9-苯基-9-((4-N-(4-(4'-苯乙烯基)苯基)-4-N-苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺基)-2,7-二溴代芴 0.46 g, 红色固体,产率 72%。

实施例 13:4-N-(4-醛基苯基)-4-N-(4-(4'-苯乙烯基)苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

将溴化三丁基膦基亚甲基苯(0.37 g, 1.00 mmol)和 4-N,N-二(4-醛基苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.55 g, 1.00 mmol)溶于氯仿(25 ml)中,然后滴加金属钠(0.092 g, 4.000 mmol)的乙醇(5 ml)溶液,室温条件下反应 20 小时。加入稀盐酸溶液终止反应,氯仿萃取后反复洗涤,干燥,过滤,柱色谱分离产物,得到纯中间产物 4-N-(4-醛基苯基)-4-N-(4-(4'-苯乙烯基)苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 0.41 g, 红色固体,产率 65%。

实施例 14: 9-苯基-9-((4-N-(4-(4'-苯乙烯基)苯基)-4-N-((4'-苯乙烯基)苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺基)-2,7-二溴代芴的合成

将 9-苯基-9-(4-溴化三丁基膦基-亚甲基苯基)-2,7-二溴代芴(0.61

g, 0.80 mmol)和 4-N-(4-醛基苯基)-4-N-(4-(4'-苯乙烯基)苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(1.00 g, 1.60 mmol)溶于氯仿(20 ml)中, 然后滴加金属钠(0.185 g, 8.0 mmol)的乙醇(5 ml)溶液, 室温条件下反应 50 小时。加入稀盐酸溶液终止反应, 氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到纯中间产物 9-苯基-9-((4-N-(4-(4'-苯乙烯基)苯基)-4-N-((4'-苯乙烯基)苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺基)-2,7-二溴代苄 0.62 g, 红色固体, 产率 70%。

实施例 15: 2-(2'-(4'-氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯的合成

在氮气气氛保护下, 将 1.06 g (5 mmol) 4-氨基-1,8-萘酰亚胺溶于 60 毫升二甲亚砜, 再向溶液中加入 2.8 g (50 mmol) 粉末化的氢氧化钾, 电磁搅拌下于 150℃反应十分钟, 再向体系中逐渐加入 2.31 g (5 mmol) 2-(2-溴乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯, 反应 1 小时, 氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到纯中间产物 2.06 g, 产率 70%。

实施例 16: 2-(2'-(4'-二苯胺基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯

2-(2'-(4'-氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)乙氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯(0.589 g, 1.0 mmol), 碘苯(0.41 g, 2.0 mmol), 碳酸钾(0.28 g, 2.0 mmol), 18-冠-6(0.003 g, 0.01 mmol), 碘化亚铜(0.002 g, 0.01 mmol), DMPU 0.30mL 在氮气保护下加热至 200℃反应 5 小时。氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到红色固体 0.33 g, 产率

45%。

实施例 17: 2-(12'-(4'-氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)十二烷氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯的合成

在氮气气氛保护下,将 1.06 g (5 mmol) 4-氨基-1,8-萘酰亚胺溶于 60 毫升二甲亚砜,再向溶液中加入 0.28 g (5 mmol) 粉末化的氢氧化钾,电磁搅拌下于 50℃反应十分钟,再向体系中逐渐加入 30.0g (50 mmol) 2-(12-溴十二烷氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯,反应 120 小时,氯仿萃取后反复洗涤,干燥,过滤,柱色谱分离产物,得到纯中间产物 2.906 g,产率 81%。

实施例 18: 2-(12'-(4'-二苯胺基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)十二烷氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯

2-(12'-(4'-氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)十二烷氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯(0.7369 g, 1.0 mmol), 碘苯(4.08 g, 10.0 mmol), 碳酸钾(2.8 g, 20.0 mmol), 18-冠-6 (0.015 g, 0.05 mmol), 碘化亚铜 (0.0095 g, 0.05 mmol), DMPU 0.30 mL 在氮气保护下加热至 140℃反应 50 小时。氯仿萃取后反复洗涤,干燥,过滤,柱色谱分离产物,得到红色固体 0.283 g,产率 33%。

实施例 19: 9,9-二(2-(4-胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)乙基)-2,7-二溴代芴

在氮气气氛保护下,将 1.06 g (5 mmol) 4-氨基-1,8-萘酰亚胺溶于 60 毫升二甲亚砜,再向溶液中加入 2.8 g (50 mmol) 粉末化的氢氧化钾,电磁搅拌下于 150℃反应十分钟,再向体系中逐渐加入 1.34 g (2.5

mmol) 9,9-二(2-溴乙基)-2,7-二溴代芴, 反应1小时, 氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到纯中间产物1.40 g, 产率70%。

实施例20: 9,9-二(2-(4-二苯胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)乙基)-2,7-二溴代芴

9,9-二(2-(4-胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)乙基)-2,7-二溴代芴(0.400 g, 0.5 mmol), 碘苯(0.41 g, 2.0 mmol), 碳酸钾(0.414 g, 3.0 mmol), 18-冠-6(0.015 g, 0.05 mmol), 碘化亚铜(0.0095 g, 0.05 mmol), DMPU 0.30mL 在氮气保护下加热至200℃反应5小时。氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到红色固体0.138 g, 产率25%。

实施例21: 9,9-二(12-(4-胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)十二烷基)-2,7-二溴代芴

在氮气气氛保护下, 将1.6 g (7.5 mmol) 4-氨基-1,8-萘酰亚胺溶于60毫升二甲亚砜, 再向溶液中加入0.28 g (5 mmol) 粉末化的氢氧化钾, 电磁搅拌下于50℃反应十分钟, 再向体系中逐渐加入2.04 g (2.5 mmol) 9,9-二(12-溴十二烷基)-2,7-二溴代芴, 反应120小时, 氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到纯中间产物2.00 g, 产率74%。

实施例22: 9,9-二(12-(4-二苯胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)十二烷基)-2,7-二溴代芴

9,9-二(2-(4-胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)十二烷基)-2,7-二溴代芴(0.540 g, 0.5 mmol), 碘苯(2.04 g, 10 mmol), 碳酸钾(1.38 g, 10

mmol), 18-冠-6 (0.003 g, 0.01 mmol), 碘化亚铜 (0.002 g, 0.01 mmol), DMPU 0.30mL 在氮气保护下加热至 140℃反应 50 小时。氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到红色固体 0.221 g, 产率 32%。

实施例 23: 2-(6'-(4'-氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯的合成

在氮气气氛保护下, 将 2.12 g (10 mmol) 4-氨基-1,8-萘酰亚胺溶于 60 毫升二甲亚砜, 再向溶液中加入 0.56 g (10 mmol) 粉末化的氢氧化钾, 电磁搅拌下于 120℃反应十分钟, 再向体系中逐渐加入 5.17 g (10 mmol) 2-(6-溴己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯, 反应 14 小时, 氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到纯中间产物 3.94 g, 产率 61%。

实施例 24: 2-(6'-(4'-二苯胺基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯

2-(6'-(4'-氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯(0.618 g, 1.0 mmol), 碘苯(1.020 g, 5.0 mmol), 碳酸钾 (0.414 g, 3.0 mmol), 18-冠-6 (0.015 g, 0.05 mmol), 碘化亚铜 (0.0095 g, 0.05 mmol), DMPU 0.30mL 在氮气保护下加热至 190℃反应 48 小时。氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到红色固体 0.45 g, 产率 57%。

实施例 25: 1,4-二溴-2-己氧基-5-(6-(4-(4-碘苯基-1-)-胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)-己氧基)苯

1,4-二溴-2-己氧基-5-(6-(4-二苯胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)-己氧基)苯 (3.99 g, 5 mmol) 溶于 30 ml 乙醇, 室温搅拌下往反应瓶中分批加入碘 (3.05g, 12mmol), 然后反应 30 分钟, 反应混合物倾入水中, 用氯仿萃取, 水洗, 干燥, 柱分离, 得到橘红色固体 4.35 g, 产率 82%。

实施例 26: 1,4-二溴-2-己氧基-5-(6-(4-二(4'-二苯胺基-联苯-4-)-胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)-己氧基)苯

1,4-二溴-2-己氧基-5-(6-(4-二(4-碘苯基-1-)-胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)-己氧基)苯 (2.10 g, 2 mmol), 三芳胺硼酸噻呐醇脂 (0.89, 2.4 mmol), 氟化钾 (0.232 g, 4 mmol), 四(三苯基磷)合钯 (23 mg, 0.02 mmol), DMF 10 mL, 水 2 mL 的混合物在氮气保护下加热到 100℃ 反应 6 小时, 用氯仿萃取, 水洗, 干燥, 柱分离得到红色固体 2.31 g, 产率 90%。

实施例 27: 1,4-二溴-2-己氧基-5-(6-(4-二(4-醛基苯基-1-)-胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)-己氧基)苯

1,4-二溴-2-己氧基-5-(6-(4-二(4-碘苯基-1-)-胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)-己氧基)苯 (3.20 g, 4 mmol) 溶于 20 ml DMF 中, 加入三氯氧磷 (1.38 g, 9 mmol), 然后加热到 120 °C 反应 10 小时, 用氯仿萃取出产物, 水洗, 干燥, 柱分离, 得到橘红色固体 1.81 g, 产率 53%。

实施例 28: 1,4-二溴-2-己氧基-5-(6-(4-二(4-苯乙烯基苯基-1-)-胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)-己氧基)苯

1,4-二溴-2-己氧基-5-(6-(4-二(4-醛基苯基-1-)胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)-己氧基)苯(1.71 g, 2 mmol), 溴化三丁基膦亚甲基苯(1.69 g, 4.5 mmol), 钠(0.192 g, 8 mmol), 乙醇 10 ml, 氯仿 10 ml 的混合物在室温搅拌 3 小时。用氯仿萃取, 水洗, 干燥, 柱分离, 得到橘红色固体 1.30 g, 产率 65%。

实施例 29: 4-N-(4-醛基苯基)-4-N-苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

在冰盐浴条件下, 将 POCl_3 (15.40 g, 100 mmol) 滴加到 DMF (7.30 g, 100 mmol) 中, N_2 保护下搅拌 30 分钟。然后滴加 4-N,N-苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 (3.30 g, 6.65 mmol) 的 DMF 溶液, 逐渐升温至 50°C 后, 反应 20 小时。水洗, 二氯甲烷萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到产物 2.41 g, 产率 69%。

实施例 30: 4-N-(4-(4'-溴苯乙烯基)苯基)-4-N-苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

将 4-N-(4-醛基苯基)-4-N-苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 (0.20 g, 0.38 mmol)、4-溴-溴化三丁基膦亚甲基苯 (0.17 g, 0.38 mmol) 溶于氯仿 (8 ml) 中, 然后滴加金属钠 (0.030 g, 1.30 mmol) 的乙醇 (3 ml) 溶液, 室温反应 10 小时。加入稀盐酸溶液终止反应, 氯仿萃取后反复洗涤, 干燥, 过滤, 柱色谱分离产物, 得到产物 0.19 g, 产率 74%。

实施例 31: 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

在氮气保护下, 将 4-溴-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(5.00 g, 12.30 mmol), 4-甲基二苯胺(2.47 g, 13.50 mmol), 无水碳酸钾(1.86 g, 13.50 mmol), 碘化亚铜(0.24 g, 1.23 mmol), 18-冠-6 (0.31 g, 1.23 mmol) 溶于 3 毫升 DMPU 溶剂中。磁力搅拌下于 190℃反应 20 小时。二氯甲烷萃取产物, 酸洗, 氨水洗, 水洗多次, 柱色谱分离产物, 得纯中间产物 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 1.87 g, 橙红色固体, 产率 30%。

实施例 32: 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

把 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 (0.54 g, 1.06 mmol), 四丁基三溴化胺(1.02 g, 2.12 mmol)溶于 10 毫升二氯甲烷中, 室温反应 1200 分钟, 倒入水中, 有机层水洗多次, 柱色谱分离产物, 获得纯产物 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 0.61 g, 橙红色固体, 产率 98%。

实施例 33: 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-(4-甲苯基-4'-苯基胺基)苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

在氮气保护下, 向反应瓶中加入 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 (0.59 g, 1.0 mmol), 4-甲基-4'-三亚甲基硼酸酯基-三苯胺 (0.75 g, 2.2 mmol), 无水碳酸钾 (1.78 g, 1.0 mmol), 甲苯 (10 ml), 水 (10 ml) 和钯催化剂(30 mg)的混合物, 磁力搅拌下于 80℃反应 48 小时。二氯甲烷萃取, 水洗, 干燥, 柱分离, 得产物 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-(4-甲苯基-4'-苯基胺基)苯基-

9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺, 红色固体 0.50 g, 产率 65%。

实施例 34: 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-(4-甲基苯基-4'-溴苯基胺基) 苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

把 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-(4-甲基苯基-4'-苯基胺基) 苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.77 g, 1.0 mmol), 四丁基三溴化胺(0.49 g, 1.0 mmol)溶于 10 毫升二氯甲烷中, 室温反应 10 分钟, 倒入水中, 有机层水洗多次, 柱色谱分离产物, 获得纯产物 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-(4-甲基苯基-4'-溴苯基胺基) 苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 0.83 g, 橙红色固体, 产率 98%。

实施例 35: 4-N-(4-醛基苯基)-4-N-对溴苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

把 4-N-(4-醛基苯基)-4-N-苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.52 g, 1.0 mmol), 四丁基三溴化胺(0.52 g, 1.07 mmol)溶于 10 毫升二氯甲烷中, 室温反应 20 分钟, 倒入水中, 有机层水洗多次, 柱色谱分离产物, 获得纯产物 4-N-(4-醛基苯基)-4-N-溴苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 0.59 g, 橙黄色固体, 产率 98%。

实施例 36: 4-N-对溴苯基-4-N-(4-苯乙烯基)苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺的合成

将 4-N-(4-醛基苯基)-4-N-溴苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.48 g, 0.80 mmol)、氯化三丁基磷亚甲基苯(0.29 g, 0.88 mmol)溶于氯仿(15 ml)中, 然后, 滴加金属钠(0.055 g, 2.40 mmol)的乙醇(3 ml)溶液, 室温反应 10 小时。加入稀盐酸溶液终止反应, 氯仿萃取, 水洗, 干燥, 柱分离产物, 获得产物 4-N-溴苯基-4-N-(4-苯乙烯基)苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 0.38 g, 橙红色固体, 产

率 72%。

实施例 37: 高分子发光材料 P1 的合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.56 g, 2.0 mmol), 2,2'-联吡啶(0.22 g, 2.0 mmol), 1,5-环辛二烯(0.32 g, 2.0 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物于 80℃下反应半小时, 然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.4932 g, 0.90 mmol)和 4-N,N-二(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.066 g, 0.10 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 100℃反应五天后, 倒入甲醇(100 ml)/丙酮(100 ml)/浓盐酸(100 ml)的混合物中搅拌两小时.过滤后用甲醇沉降三次。将产物置于索氏提取器, 用丙酮抽提一天。产物真空干燥得橙黄色固体(0.24 g), 产率 59%。产物性能如下:数均分子量为 12,000, 薄膜紫外最大吸收为 380 nm, 固态荧光发射为 576 nm。

单层器件(器件结构为: ITO/PEDOT/Polymer/Ca/Al)的组装条件为: 采用预先清洗的 ITO 玻璃为阳极, 随后旋涂一层导电高分子—聚噻吩衍生物(PEDOT)(40 nm)。PEDOT 修饰后的 ITO 在 110℃下真空干燥 1 小时后, 将浓度为 10 毫克/毫升聚合物的氯仿溶液在转速 1500 转/分钟条件下旋涂在 ITO 表面。随后, 在高真空的条件下, 蒸镀 10 nm 的金属钙和 100 nm 的金属铝。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 5.8 伏, 最大亮度 2870 cd/m², 最大电致发光效率为 0.8 cd/A, 色坐标为(0.54,0.35)。

实施例 38: 高分子发光材料 P2 的合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.84 g, 3.00 mmol), 2,2'-联吡啶(0.33 g, 3.0 mmol), 1,5-环辛二烯(0.48 g, 3.00 mmol)和 DMF(5 ml)

的混合物 80℃反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.543 g, 0.990 mmol)和 4-N,N-二(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.0067 g, 0.010 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 50℃反应三天。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为橙黄色固体(0.25 g), 产率 64%。产物性能如下: 数均分子量为 20,000, 固体紫外最大吸收为 382 nm, 固体荧光发射为 425, 448, 550 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 6.6 伏, 最大亮度 10500 cd/m², 最大电致发光效率为 2.8 cd/A, 色坐标为(0.34, 0.48)。

实施例 39: 高分子发光材料 P3 的合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.619 g, 2.20 mmol), 2,2'-联吡啶(0.24 g, 2.2 mmol), 1,5-环辛二烯(0.352 g, 2.20 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物于 80℃反应 1 小时。然后, 向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.545 g, 0.995 mmol)和 4-N,N-二(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.0033 g, 0.0050 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 80℃反应一天。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为橙黄色固体(0.28 g), 产率 72%。产物性能如下: 数均分子量为 17,000, 固体紫外最大吸收为 380 nm, 固体荧光发射为 438, 461, 550 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 5.8 伏, 最大亮度 18300 cd/m², 最大电致发光效率为 3.8 cd/A, 色坐标为(0.29, 0.45)。

实施例 40: 高分子发光材料 P4 的合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.619 g, 2.20 mmol), 2,2'-联

吡啶(0.24 g, 2.2 mmol), 1,5-环辛二烯(0.352 g, 2.20 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80℃反应 1 小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.546 g, 0.997 mmol)和 4-N,N-二(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.0020 g, 0.0030 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 80℃反应两天。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为橙黄色固体(0.27 g), 产率 70%。产物性能如下: 数均分子量为 19,000, 固体紫外最大吸收为 382 nm, 固体荧光发射为 426, 444, 542 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 5.4 伏, 最大亮度 12900 cd/m², 最大电致发光效率为 4.2 cd/A, 色坐标为(0.29, 0.45)。

实施例 41: 高分子发光材料 P5 的合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.619 g, 2.20 mmol), 2,2'-联吡啶(0.24 g, 2.2 mmol), 1,5-环辛二烯(0.352 g, 2.20 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 85℃反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.548 g, 0.9995 mmol)和 4-N,N-二(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.00033 g, 0.00050 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 80℃反应一天。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为浅黄色固体(0.30 g), 产率 77%。产物性能如下: 数均分子量为 30,000, 固体紫外最大吸收为 384 nm, 固体荧光发射为 433, 447, 540 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 4.8 伏, 最大亮度 8820 cd/m², 最大电致发光效率为 3.9 cd/A, 白光器件的色坐标为(0.30, 0.40)。

实施例 42: 高分子发光材料 P6 的合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.619 g, 2.20 mmol), 2,2'-联吡啶(0.24 g, 2.2 mmol), 1,5-环辛二烯(0.352 g, 2.20 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80℃反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二(4-辛氧基)苯基-2,7-二溴代芴(0.5088 g, 0.695 mmol), 9,9'-二(10'-(对-(5''-苯基-1'',3'',4''-噁二唑-2''-)苯氧基)癸氧基)-2,7-二溴代芴(0.3228 g, 0.30 mmol)和 4-N,N-二(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.0033 g, 0.0050 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 85℃反应四天。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为橙黄色固体 0.31 g, 产率 46%。产物性能如下: 数均分子量为 22,000, 固体紫外最大吸收为 382 nm, 固体荧光发射为 421, 447, 558 nm..

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 5.8 伏, 最大亮度 9330 cd/m², 最大电致发光效率为 1.8 cd/A, 白光器件色坐标为(0.30, 0.46)。

实施例 43: 高分子发光材料 P7 的合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.619 g, 2.20 mmol), 2,2'-联吡啶(0.24 g, 2.2 mmol), 1,5-环辛二烯(0.352 g, 2.20 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80℃反应 1 小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.545 g, 0.995 mmol)和 4-N,N-二(4-溴苯乙烯基)苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.0043 g, 0.0050 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 80℃反应五天。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为橙黄色固体 (0.25 g), 产率 64%。产物性能如下: 数均分子量为 22,000, 固体紫外最大吸收为 382 nm, 固体荧光发射为 435, 451, 551 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启

动电压4.8伏,最大亮度12400 cd/m²,最大电致发光效率为2.7 cd/A,白光器件色坐标为(0.29, 0.33)。

实施例 44: 高分子发光材料 P8 的合成与表征

在氮气保护下,二-1,5-环辛二烯镍(0.619 g, 2.20 mmol), 2,2'-联吡啶(0.24 g, 2.2 mmol), 1,5-环辛二烯(0.352 g, 2.20 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80℃反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.493 g, 0.899 mmol), N,N'-二(4-甲基-苯基)-N,N'-二(4-溴苯基)-1,4-苯二胺(0.0672 g, 0.10 mmol)和 4-N,N-(4,4'-二-(4-对甲苯基-4-溴苯基-胺基)苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.0058 g, 0.0001 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 80℃反应三天。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为橙黄色固体(0.30 g),产率 75%。产物性能如下:数均分子量为 35,000,固体紫外最大吸收为 382 nm,固体荧光发射为 428, 450, 552 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下:启动电压 5.4 伏,最大亮度 8880 cd/m²,最大电致发光效率为 1.8 cd/A,白光器件色坐标为(0.25, 0.34)。

实施例 45: 高分子发光材料 P9 的合成与表征

在氮气保护下,向反应瓶中加入 2,7-二溴-9,9-二辛基芴(0.2713 g, 0.495mmol), 2,7-二(三亚甲基硼酸酯基)-9,9-二辛基芴(0.2792 g, 0.50 mmol)和 4-N,N-(4,4'-二-(4-对甲苯基-4-溴苯基-胺基)苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.00012 g, 0.0001 mmol),无水碳酸钾(0.4140 g, 3 mmol),四(三苯基磷)合钯(0.0060 g, 0.0005 mmol),然后加入甲苯(4 ml)和水(1.5 ml)。100℃反应 24 小时后将反应混

合物倾入到甲醇中，得到黑色固体，过滤，将黑色固体用氯仿溶解，水洗多次，无水 Na_2SO_4 干燥，浓缩，甲醇中沉降三次，丙酮抽提 24 小时，得到亮黄色固体(0.26 g)，产率 65%。产物性能如下：数均分子量为 30,600，固体紫外最大吸收为 382 nm，固体荧光发射为 424, 442, 550 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下：启动电压 5.2 伏，最大亮度 7950 cd/m^2 ，最大电致发光效率为 2.0 cd/A ，白光器件色坐标为(0.24, 0.31)。

实施例 46: 高分子发光材料 P10 的合成与表征

在氮气保护下，向反应瓶中加入 2, 7-二溴-9, 9-二辛基芴(0.1096 g, 0.195 mmol)，2, 7-二(三亚甲基硼酸酯基)-9, 9-二辛基芴(0.2792 g, 0.50 mmol)，N,N'-二(4-甲基-苯基)-N,N'-二(4-溴苯基)-1,4-苯二胺(0.2016 g, 0.30 mmol)和 4-N,N-(4,4'-二-(4-对甲苯基-4-溴苯基-胺基)苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.0058 g, 0.0050 mmol)，无水碳酸钾(0.4140 g, 3 mmol)，四(三苯基膦)合钯(0.0060 g, 0.0005 mmol)，然后加入甲苯(4 ml)和水(1.5 ml)。50℃反应 120 小时后其余条件与处理步骤同实施例 45。得到亮黄色固体(0.26 g)，产率 65%。产物性能如下：数均分子量为 30,600，固体紫外最大吸收为 382 nm，固体荧光发射为 424, 442, 561 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下：启动电压 5.2 伏，最大亮度 7950 cd/m^2 ，最大电致发光效率为 2.0 cd/A ，白光器件色坐标为(0.34, 0.39)。

实施例 47: 高分子发光材料 P11 的合成与表征

在氮气保护下,向反应瓶中加入 2,7-二溴-9,9-二辛基芴(0.2166 g, 0.40 mmol), 2,7-二(三亚甲基硼酸酯基)-9,9-二辛基芴(0.2792 g, 0.50 mmol)和 4-N,N-(4,4'-二-(4-对甲苯基-4-溴苯基-胺基)苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.116 g, 0.10 mmol), 无水碳酸钾(0.4140 g, 3 mmol), 四(三苯基磷)合钯(0.0060 g, 0.0005 mmol), 然后加入甲苯(4 ml)和水(1.5 ml)。85℃反应 48 小时后其余条件与处理步骤同实施例 45。得到亮黄色固体(0.26 g), 产率 65%。产物性能如下: 数均分子量为 30,600, 固体紫外最大吸收为 382 nm, 固体荧光发射为 581 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 5.2 伏, 最大亮度 1950 cd/m², 最大电致发光效率为 1.0 cd/A, 器件色坐标为(0.60, 0.36)。

实施例 48: 高分子发光材料 P12 的合成与表征

在氮气保护下,二-1,5-环辛二烯镍(0.619 g, 2.20 mmol), 2,2'-联吡啶(0.24 g, 2.2 mmol), 1,5-环辛二烯(0.352 g, 2.20 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80℃反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.548 g, 0.9995 mmol)和 4-N,N-(4,4'-二-(4-对甲苯基-4-溴苯基-胺基)咔唑基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.0006 g, 0.0005 mmol)的甲苯溶液(5ml), 85℃反应五天。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为黄色固体(0.22 g), 产率 57%。产物性能如下: 数均分子量为 21,200, 固体紫外最大吸收为 385 nm, 固体荧光发射为 428, 442, 525 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启

动电压 5.0 伏, 最大亮度 6550 cd/m², 最大电致发光效率为 2.1 cd/A, 白光器件色坐标为(0.35, 0.40)。

实施例 49: 高分子发光材料 P13 的合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.619 g, 2.20 mmol), 2,2'-联吡啶(0.24 g, 2.2 mmol), 1,5-环辛二烯(0.352 g, 2.20 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80℃反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.545 g, 0.995 mmol)和 9-苯基-9-((4-N-(4-(4'-苯乙基)苯基)-4-N-苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺基)-2,7-二溴代芴(0.0050 g, 0.0049 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 80℃反应五天。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为黄色固体(0.24 g), 产率 62%。产物性能如下: 数均分子量为 27,000, 固体紫外最大吸收为 385 nm, 固体荧光发射为 428, 442, 532 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 5.8 伏, 最大亮度 9050 cd/m², 最大电致发光效率为 2.8 cd/A, 白光器件色坐标为(0.27, 0.32)。

实施例 50: 高分子发光材料 P14 的合成与表征

在氮气保护下,向反应瓶中加入 2,7-二溴-9,9-二辛基芴(0.10696 g, 0.1395 mmol), 2,7-二(三亚甲基硼酸酯基)-9,9-二辛基芴(0.2792 g, 0.5 mmol), N,N'-二(4-甲基-苯基)-N,N'-二(4-溴苯基)-1,4-苯二胺(0.2016 g, 0.30 mmol), 9-苯基-9-((4-N-(4-(4'-苯乙基)苯基)-4-N-苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺基)-2,7-二溴代芴(0.0050 g, 0.0050 mmol), 无水碳酸钾(0.4140 g, 3 mmol), 四(三苯基膦)合钯(0.0060 g, 0.0005 mmol), 然后加入甲苯(5 ml)和水(2.0

ml)。50℃反应 120 小时。其余条件与处理步骤同实施例 45，得到亮黄色固体(0.25 g)，产率 65%。产物性能如下：数均分子量为 25,600，固体紫外最大吸收为 382 nm，固体荧光发射为 424，442，531 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下：启动电压 5.6 伏，最大亮度 9970 cd/m²，最大电致发光效率为 1.7 cd/A，白光色坐标为(0.26, 0.33)。

实施例 51: 高分子发光材料 P15 的合成与表征

在氮气保护下，向反应瓶中加入 2, 7-二溴-9, 9-二辛基芴(0.2739 g, 0.4999 mmol)，2, 7-二(三亚甲基硼酸酯基)-9, 9-二辛基芴(0.2792 g, 0.5 mmol)，2-(6'-(4'-N,N-二苯基氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯(0.00081 g, 0.0001 mmol)，无水碳酸钾(0.4140 g, 3 mmol)，四(三苯基磷)合钯(0.0060 g, 0.0005 mmol)，然后加入甲苯(4 ml)和水(3 ml)，100℃反应 24 小时。其余条件与处理步骤同实施例 45，得到亮黄色固体(0.21 g)，产率 54%。产物性能如下：数均分子量为 23,000，固体紫外最大吸收为 378 nm，固体荧光发射为 435，510 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下：启动电压 5.8 伏，最大亮度 13080 cd/m²，最大电致发光效率为 6.6 cd/A，色坐标为(0.13, 0.50)。

实施例 52: 高分子发光材料 P16 合成与表征

在氮气保护下，二-1,5-环辛二烯镍(0.56 g, 2.0 mmol)，2,2'-联吡啶(0.22 g, 2.0 mmol)，1,5-环辛二烯(0.32 g, 2.0 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80℃反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴

代芴(0.3288 g, 0.60 mmol), 2-(6'-(4'-N,N-二苯基氨基-1',8'-萘酰亚胺-9'-烷基)己氧基)-5-己氧基-1,4-二溴苯 (0.08 g, 0.1 mmol) 和 N,N'-二(4-甲基-苯基)-N,N'-二(4-溴苯基)-1,4-苯二胺(0.20162 g, 0.30 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 100℃反应一天。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为黄色固体(0.24 g), 产率 60%。产物性能如下: 数均分子量为 26,000, 固体紫外最大吸收为 375 nm, 固体荧光发射为 519 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 5.2 伏, 最大亮度 8450 cd/m², 最大电致发光效率为 1.2 cd/A, 色坐标为(0.26, 0.68)。

实施例 53: 高分子发光材料 P17 合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.844 g, 3.0 mmol), 2,2'-联吡啶(0.33 g, 3.0 mmol), 1,5-环辛二烯(0.48 g, 3.0 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80℃反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.548 g, 0.9999 mmol)和 1,4-二溴-2-己氧基-5-(6-(4-二(4'-二苯胺基-联苯-4-)胺基-1,8-萘酰亚胺-9-)-己氧基)苯 (0.13 g, 0.0001 mmol) 的甲苯溶液(5 ml), 50℃反应五天。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为橙色固体(0.24 g), 产率 60%。产物性能如下: 数均分子量为 24,800, 固体紫外最大吸收为 375 nm, 固体荧光发射为 435, 551 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 5.0 伏, 最大亮度 15400 cd/m², 最大电致发光效率为 4.2 cd/A, 白光色坐标为(0.27, 0.34)。

实施例 54: 高分子发光材料 P18 合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.619 g, 2.20 mmol), 2,2'-联吡啶(0.24 g, 2.2 mmol), 1,5-环辛二烯(0.352 g, 2.20 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80℃反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.54534 g, 0.995 mmol)和 1,4-二溴-2-己氧基-5-(6-(4-(4-苯乙基苯基-1-) 胺基-1, 8-萘酰亚胺-9-) -己氧基) 苯 (0.0050 g, 0.005 mmol) 的甲苯溶液(5 ml), 80℃反应三天。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为橙色固体(0.24 g), 产率 60%。产物性能如下: 数均分子量为 24,800, 固体紫外最大吸收为 375 nm, 固体荧光发射为 440, 552 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 4.8 伏, 最大亮度 12400 cd/m², 最大电致发光效率为 2.2 cd/A, 白光色坐标为(0.30, 0.34)。

实施例 55: 高分子发光材料 P19 合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.844 g, 3.0 mmol), 2,2'-联吡啶(0.33 g, 3.0 mmol), 1,5-环辛二烯(0.48 g, 3.0 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80℃反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.545 g, 0.995 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 100℃反应一天后, 加入和 4-N-(4-(4'-溴苯乙基) 苯基)- 4-N-苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.0034 g, 0.0050 mmol)的甲苯溶液(0.5 ml), 80℃继续反应一小时。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为黄色固体(0.28 g), 产率 72%。产物性能如下: 数均分子量为 19,600。固体紫外最大吸收为 383 nm, 固体荧光发射为 425, 447, 528 nm..

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启

动电压 5.2 伏, 最大亮度 16880 cd/m^2 , 最大电致发光效率为 2.6 cd/A , 白光器件色坐标为(0.25, 0.38)。

实施例 56: 高分子发光材料 P20 合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.56 g, 2.0 mmol), 2,2'-联吡啶(0.22 g, 2.0 mmol), 1,5-环辛二烯(0.32 g, 2.0 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80°C 反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.545 g, 0.995 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 50°C 反应五天后, 加入 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.0029 g, 0.0049 mmol)的甲苯溶液(0.5 ml), 50°C 继续反应两天后。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为黄色固体(0.27 g), 产率 70%。产物性能如下: 数均分子量为 22,450, 固体紫外最大吸收为 380 nm, 固体荧光发射为 430, 451, 523 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 6.8 伏, 最大亮度 19280 cd/m^2 , 最大电致发光效率为 7.4 cd/A , 色坐标为(0.34, 0.50)。

实施例 57: 高分子发光材料 P21 合成与表征

在氮气保护下, 向反应瓶中加入 2,7-二溴-9,9-二辛基芴(0.2714 g, 0.495 mmol), 2,7-二(三亚甲基硼酸酯基)-9,9-二辛基芴(0.2792 g, 0.5 mmol), 无水碳酸钾(0.4140 g, 3 mmol), 四(三苯基膦)合钯(0.0060 g, 0.0005 mmol), 然后加入甲苯(4 ml)和水(1.5 ml)。 100°C 反应 24 小时后加入 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.0029 g, 0.005 mmol)后, 在 100°C 下继续反应 1 小时。其余条件与处理步骤同实施例 45, 得到亮黄色固体(0.21g),

产率 54%。产物性能如下：数均分子量为 20,300，固体紫外最大吸收为 387 nm，固体荧光发射为 435，443，525 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下：启动电压 6.4 伏，最大亮度 17780 cd/m²，最大电致发光效率为 7.2 cd/A，色坐标为(0.34, 0.52)。

实施例 58：高分子发光材料 P22 合成与表征

在氮气保护下，向反应瓶中加入 2, 7-二溴-9, 9-二辛基芴(0.1096 g, 0.1999 mmol)，2, 7-二(三亚甲基硼酸酯基)-9, 9-二辛基芴(0.2792 g, 0.5 mmol)，N,N'-二(4-甲基-苯基)-N,N'-二(4-溴苯基)-1,4-苯二胺(0.2016g, 0.30 mmol)，无水碳酸钾(0.4140 g, 3 mmol)，四(三苯基磷)合钯(0.0060 g, 0.0005 mmol)，然后加入甲苯(4 ml)和水(1.5 ml)。50℃反应 120 小时后加入 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.00058 g, 0.0001 mmol)后，在 50℃下继续反应 48 小时。其余条件与处理步骤同实施例 45，得到亮黄色固体(0.26 g)，产率 59%。产物性能如下：数均分子量为 23,400，固体紫外最大吸收为 385 nm，固体荧光发射为 435，443，520 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下：启动电压 5.2 伏，最大亮度 7980 cd/m²，最大电致发光效率为 2.2 cd/A，色坐标为(0.23, 0.28)。

实施例 59：高分子发光材料 P23 合成与表征

在氮气保护下，向反应瓶中加入 2, 7-二溴-9, 9-二辛基芴(0.2192 g, 0.40 mmol)，2, 7-二(三亚甲基硼酸酯基)-9, 9-二辛基芴(0.2792 g, 0.5 mmol)，无水碳酸钾(0.4140 g, 3 mmol)，四(三苯基磷)合

钯 (0.0060 g, 0.0005 mmol), 然后加入甲苯 (4 ml) 和水 (1.5 ml)。50℃反应 120 小时后加入 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.058 g, 0.10 mmol)后, 在 50℃下继续反应 48 小时。其余条件与处理步骤同实施例 45, 得到亮黄色固体(0.21 g), 产率 53%。产物性能如下: 数均分子量为 7,400, 固体紫外最大吸收为 380 nm, 固体荧光发射为 535 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 5.4 伏, 最大亮度 1770 cd/m², 最大电致发光效率为 0.82 cd/A, 色坐标为(0.40, 0.58)。

实施例 60: 高分子发光材料 P24 合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.619 g, 2.20 mmol), 2,2'-联吡啶(0.24g, 2.2 mmol), 1,5-环辛二烯(0.352 g, 2.20 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80℃反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.3835g, 0.6999 mmol)和 N,N'-二(4-甲基-苯基)-N,N'-二(4-溴苯基)-1,4-苯二胺(0.2016 g, 0.30 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 80℃反应三天后, 加入 4-N-(4-甲基苯基)-4-N-(4-溴苯基)-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.00058 g, 0.0001 mmol)的甲苯溶液(0.5 ml), 80℃继续反应一天后。其余条件与处理步骤同实施例 37。产物为黄色固体 (0.27 g), 产率 47%。产物性能如下: 数均分子量为 26,700。固体紫外最大吸收为 380 nm, 固体荧光发射为 430, 441, 525 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 6.0 伏, 最大亮度 4350 cd/m², 最大电致发光效率为 1.8 cd/A, 色坐标为(0.23, 0.21)。

实施例 61: 高分子发光材料 P25 合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.619 g, 2.20 mmol), 2,2'-联吡啶(0.24g, 2.2 mmol), 1,5-环辛二烯(0.352 g, 2.20 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80℃反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.5453 g, 0.995 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 80℃反应三天后, 加入 4-N-(4-甲基苯基)-4-N - (4-甲基苯基-4'-溴苯基胺基) 苯基- 9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.0042 g, 0.005 mmol)的甲苯溶液(0.5 ml),继续 80℃反应一天, 后处理步骤同实施例 37。产物为黄色固体 (0.25 g), 产率 64%。产物性能如下: 数均分子量为 20,700。固体紫外最大吸收为 381 nm, 固体荧光发射为 433, 545 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 6.0 伏, 最大亮度 10950 cd/m², 最大电致发光效率为 4.3 cd/A, 白光器件色坐标为(0.28, 0.32)。

实施例 62: 高分子发光材料 P26 合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.619 g, 2.20 mmol), 2,2'-联吡啶(0.24 g, 2.2 mmol), 1,5-环辛二烯(0.352 g, 2.20 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80℃反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.4932 g, 0.90 mmol)的甲苯溶液(5 ml), 80℃反应三天后, 加入 4-N-(4-甲基苯基)-4-N - (4-甲基苯基-4'-溴苯基胺基) 苯基- 9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺(0.084 g, 0.1 mmol)的甲苯溶液(0.5 ml), 继续 80℃反应一天, 后处理步骤同实施例 37。产物为黄色固体 (0.26 g), 产率 60%。产物性能如下: 数均分子量为 6,700。固体紫外最大吸收为 381 nm, 固体荧光发射为 553 nm。

单层器件组装条件同实施例 37。单层电致发光器件性能如下: 启动电压 5.4 伏, 最大亮度 2950 cd/m², 最大电致发光效率为 1.3 cd/A,

器件色坐标为(0.43, 0.56)。

实施例 63: 高分子发光材料 P27 合成与表征

在氮气保护下, 二-1,5-环辛二烯镍(0.619 g, 2.20 mmol), 2,2'-联吡啶(0.24 g, 2.2 mmol), 1,5-环辛二烯(0.352 g, 2.20 mmol)和 DMF(5 ml)的混合物 80℃反应半小时。然后向反应瓶中加入 9,9'-二辛基-2,7-二溴代芴(0.5453 g, 0.995 mmol), 80℃反应三天, 加入 4-N-对溴苯基-4-N-(4-苯乙烯基)苯基-9-(4-叔丁基苯基)-1,8-萘酰亚胺 (0.0034 g, 0.005 mmol)的甲苯溶液(0.5 ml),继续 80℃反应一天, 后处理步骤同实施例 37。产物为黄色固体 (0.22 g), 产率 57%。产物性能如下: 数均分子量为 19,200。固体紫外最大吸收为 376 nm, 固体荧光发射为 433, 540 nm.

单层器件组装条件同实施例 37, 单层电致发光器件性能如下: 启动电压 5.0 伏, 最大亮度 9940 cd/m², 最大电致发光效率为 3.3 cd/A, 白光器件色坐标为(0.27, 0.33)。

专利名称(译)	白色电致发光高分子材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN101113326A	公开(公告)日	2008-01-30
申请号	CN200710128962.5	申请日	2004-03-29
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
[标]发明人	王利祥 屠国力 曹建新 刘俊 马东阁 景遐斌 王佛松		
发明人	王利祥 屠国力 曹建新 刘俊 马东阁 景遐斌 王佛松		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
其他公开文献	CN101113326B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于一种白色电致发光高分子材料及其制备方法。基于在单一高分子中通过调控蓝光发射和橙光发射单元的相对发光强度可以实现白光发射的物理思想，采用聚芴及其衍生物为蓝光构造基元，羧酰亚胺衍生物为橙光构造基元，通过Yamamoto或Suzuki反应将羧酰亚胺衍生物接枝到聚芴及其衍生物侧链的构造方式，及调节蓝光发射基元和橙光发射基元的相对含量，实现蓝光和橙光发射基元在单一高分子中独立发光，构造出分子分散型白光高分子材料。

