

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 61/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055796.0

[43] 公开日 2007年12月26日

[11] 公开号 CN 101092475A

[22] 申请日 2007.6.21

[21] 申请号 200710055796.0

[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 耿延候 黄 鹂 田洪坤

[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9页

[54] 发明名称

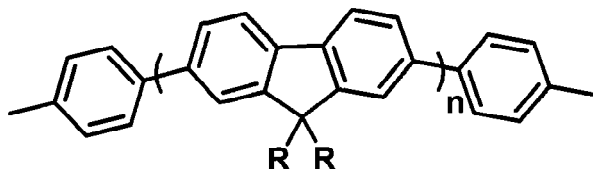
一种聚(9,9-二烷基芴)的制备方法

[57] 摘要

本发明属于光电子材料和信息技术领域, 本发明在于提供一种制备聚(9,9-二烷基芴)的新方法, 涉及2,7-二卤代-9,9-二取代芴在无机电解质存在下与有机镁试剂反应足够长时间, 得到聚合单体2-卤素-7-卤'化镁-9,9-二烷基芴, 加入一种二价镍催化剂使聚合反应发生, 经过足够长的时间即可得到聚(9,9-二烷基芴)。本发明提供的制备聚(9,9-二烷基芴)的方法反应条件温和, 可以获得高分子量, 通过控制催化剂和聚合单体的投料比可以调控分子量的大小(M_n 为53,000-110,000); 聚合度在1.5左右, 具有窄分布的特点; 加入反应中止剂, 淬灭分子链末端的反应活性中心, 用甲醇即可去除反应副产物和催化剂, 易于提纯。

1、一种聚(9,9-二烷基芴)的制备方法,其特征在于,条件和步骤如下:

所述的聚(9,9-二烷基芴)具有如下结构:



其中 n 为 9,9-二烷基芴的重复单元数目, R 为碳原子数目为 6-12 的直链或支化链的烷烃;

I、聚合单体即 2,7-二卤代-9,9-二烷基芴的制备

分两步制备, (1) 2,7-二卤代芴的制备: 将 2-溴代芴或 2-碘代芴在 75°C 溶于冰醋酸: 浓硫酸: 水体积比为 100: 20: 3 的混合溶剂中, 该 2-溴代芴或 2-碘代芴浓度为 0.5 摩尔/升, 再加入 2-溴代芴或 2-碘代芴的 0.2 倍摩尔量的二水合高碘酸和 0.4 倍摩尔量的碘, 在 75 °C 下搅拌 5 小时, 冷却后, 用浓度为 0.1 克/毫升的硫酸氢钠水溶液及大量水洗涤, 抽滤, 得到黄色固体, 用氯仿和乙醇重结晶, 得到 2-溴-7-碘芴或 2,7-二碘芴;

(2) 2,7-二卤代-9,9-二烷基芴的制备: 把步骤(1)中制备的 2,7-二卤代芴溶于二甲基亚砜, 其浓度为 1 摩尔/升; 以 2,7-二卤代芴为配比标准, 加入 2,7-二卤代芴的 5% 摩尔量的四丁基溴化氨, 剧烈搅拌下分别加入 2,7-二卤代芴的 10 倍摩尔量的重量比为 50% 的氢氧化钠溶液及 2.5 倍摩尔量的溴代烷烃, 在 60 °C 搅拌 3 小时, 冷却后用石油醚萃取, 有机层用重量比为 2% 的氯化铵水溶液洗涤, 然后用无水硫酸镁干燥, 去除溶剂, 以石油醚为淋洗剂色谱柱分离, 用乙醇重结晶, 得到 2,7-二卤代-9,9-二烷基芴;

II. 聚(9,9-二烷基芴)的制备

(1) 2-卤素-7-卤化镁-9,9-二烷基芴的制备: 在惰性气氛保护下, 在 -20 至 0 °C 范围内将步骤 I 的(2)中制备的 2,7-二卤代-9,9-二烷基芴溶于无水的四氢呋喃中, 使 2,7-二卤代-9,9-二烷基芴的浓度为 0.01 -0.1 摩尔/升, 再分别加入 2,7-二卤代-9,9-二烷基芴

的 1.05 倍摩尔量的无水无机电解质及 1.05 倍摩尔量的浓度为 2 摩尔/升的有机镁试剂的四氢呋喃溶液，反应 0.5-3 小时，2,7-二卤代-9,9-二烷基芴转变为 2-卤素-7-卤'化镁-9,9-二烷基芴；

所述的有机镁试剂表达式为： $R'MgX'$ ，R'为烷基包括丙基或异丙基或特丁基，或丙烯基或苯基；X'为溴或氯原子；

(2) 聚(9,9-二烷基芴)的制备：在惰性气氛保护下，向装有 2-卤素-7-卤'化镁-9,9-二烷基芴的反应容器中，加入二价镍催化剂为 1,3-二(二苯基膦基)丙烷合二氯化镍或 1,3-二(二苯基膦基)乙烷合二氯化镍或 1,3-二(二苯基膦基)二茂铁合二氯化镍，催化剂与 2-卤素-7-卤'化镁-9,9-二烷基芴的摩尔比为 0.2 % -2 %，在温度为-20-10 °C 搅拌 1-5 小时，加入与 2,7-二卤代-9,9-二烷基芴等摩尔量的浓度为 1 摩尔/升的对甲苯基溴化镁的四氢呋喃溶液对聚合物进行封端，在室温下继续搅拌 5 小时，将该反应混合溶液滴入搅拌着的 10 倍于该反应混合溶液体积的甲醇中，过滤后用氯仿进行抽提，得到黄色絮状聚(9,9-二烷基芴)；

所述的 2,7-二卤代芴的卤素为溴或碘；

所述的聚合单体 2,7-二卤代-9,9-二取代基芴的卤素为溴或碘；

聚合单体 2-卤代-7-卤'化镁-9,9-二烷基芴的卤素为溴或碘；卤'素为溴或氯。

2. 如权利要求 1 所述的一种聚(9,9-二烷基芴)的制备方法，其特征在于，所述的无机电解质是四氟硼化锂、高氯酸锂、氯化锂或碘化锂。

3. 如权利要求 2 所述的一种聚(9,9-二烷基芴)的制备方法，其特征在于，所述的无机电解质是氯化锂。

一种聚(9,9-二烷基芴)的制备方法

技术领域

本发明属于光电子材料和信息技术领域，涉及聚(9,9-二烷基芴)的制备方法。

技术背景

聚(9,9-二取代基芴)(PF)是一类可溶液加工，具有良好环境稳定性，热稳定性的聚合物半导体材料，与其它类型的聚合物半导体材料如聚苯撑乙烯(PPV)，聚噻吩(PTh)和聚苯(PPP)等相比其特点在于：芴单元9位的亚甲基将两个苯环连接起来使之共平面，并通过在这个位置上引入取代基改善聚芴的溶解性或载流子注入、传输性质，重要的是取代基的引入不会改变聚芴主链的电子能级结构。另外，聚芴还具有高的固态荧光量子效率($\Phi_{PL} = 0.55$)，可通过引入窄带隙共聚单元来调节其发光颜色以覆盖整个可见光区。聚芴类材料在新兴塑基薄膜光电子器件例如发光二极管，平面光源，薄膜晶体管，传感器和非线性光学器件等中具有潜在的应用价值，因此聚芴类材料引起了国际学术界和产业界的广泛关注和研究热潮，也被认为是目前最有希望实现商品化的聚合物半导体材料。

聚合物半导体材料的光电性能很大程度上依赖于聚合物的制备方法和处理条件，如何减少聚合物的结构缺陷，获得窄的分子量分布和高纯度以及实现分子量可控是合成化学工作者面临的挑战和急需解决的难题。多种合成方法已被用于PF的制备。1989年Yoshino等

人利用三氯化铁 (FeCl_3) 氧化聚合首次实现可溶液加工的 PF 的制备 (聚合物科学杂志, A 辑:“聚合物化学”; *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1993, 31, 2465), 获得了低数均分子量 ($M_n \sim 5,000$) 的聚(9,9-二己基芴), 同时聚合物存在结构缺陷和 FeCl_3 的残留。利用过渡金属催化的含芴单体偶联聚合反应可以获得高分子量和分子结构规整的 PF。1996 年 Uniach 公司的裴启兵和杨阳首次采用二氯化镍 (NiCl_2) 和锌粉为催化剂, 偶联 2,7-二溴-9,9-二(3,6-二氧庚基) 芴获得了聚(9,9-二(3,6-二氧庚基) 芴), M_n 达到 94,000, 分子量分布为 2.3 (美国化学会志, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 7416)。在此之后, DOW 公司 (世界专利, WO 97/05184; 美国专利, US5777070) 和 Leclerc 等人 (高分子, *Macromolecules* 1997, 30, 7686) 先后采用 Suzuki 型偶联反应, 用钯催化剂偶联 2,7-二溴-9,9-二烷基芴和 9,9-二烷基芴-2,7-二硼酸 (或二硼酸酯) 单体获得 PF。2000 年 Scherf 等人采用 Yamamoto 型偶联反应以二(环辛二烯) 镍 ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) 催化偶联 2,7-二溴-9,9-二烷基芴单体也获得了 PF (高分子评论集; *Macromol. Symp.* 2000, 154, 139)。Suzuki 型和 Yamamoto 型的偶联反应得到的 PF 的数均分子量分别超过 10,000 和高达 200,000, 分子量分布在 2.0 左右。但是上述制备方法需要高纯度的聚合单体, 尤其是 Suzuki 型偶联反应第二聚合单体 9,9-二烷基芴-2,7-二硼酸 (或二硼酸酯) 的制备和纯化较复杂, 另外包裹在聚合物中的催化剂的去除是一个较繁琐的过程, 这些必然提高制备成本。此外, 制备过程需要较高的反应温度 (接近溶剂回流温度) 和较长的反应时间 (2 天至 5

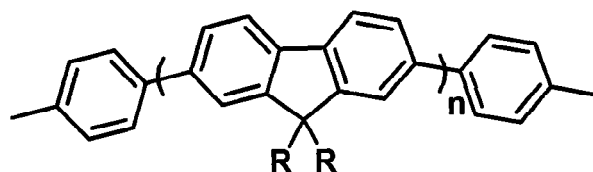
天)。

综上所述,采用一种新的条件温和的合成方法来制备 PF 是必要的,该方法应能获得结构明确,分子量分布窄,分子量可控和易于纯化的聚合物半导体材料。利用镍催化剂催化的 Kumada 型聚合反应使聚合单体以链式增长的方式聚合,镍催化剂始终保持在聚合链的末端并不向其它聚合链扩散,成功实现了立构规整聚(3-烷基噻吩)(美国专利,US6166172; US6602974; 日本专利,JP2006225461; 高分子, *Macromolecules* 2004, 37, 1169; 2004, 37, 3526; 2005, 38, 8649; 高分子快讯; *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 1663;) 和聚(2,5-二己氧基苯)的制备(美国化学会志, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 16012)。迄今为止,尚未有采用该方法制备 PF。

发明内容

为了克服上述制备聚(9,9-二取代基芴)方法的缺点,本发明的目的在于提供一种制备聚(9,9-二烷基芴)的新方法。该方法涉及2,7-二卤代-9,9-二烷基芴在无机电解质存在下与有机镁试剂反应足够长时间,得到聚合单体2-卤素-7-卤化镁-9,9-二烷基芴,加入一种二价镍催化剂使聚合反应发生,经过足够长的时间即可得到聚(9,9-二烷基芴)。

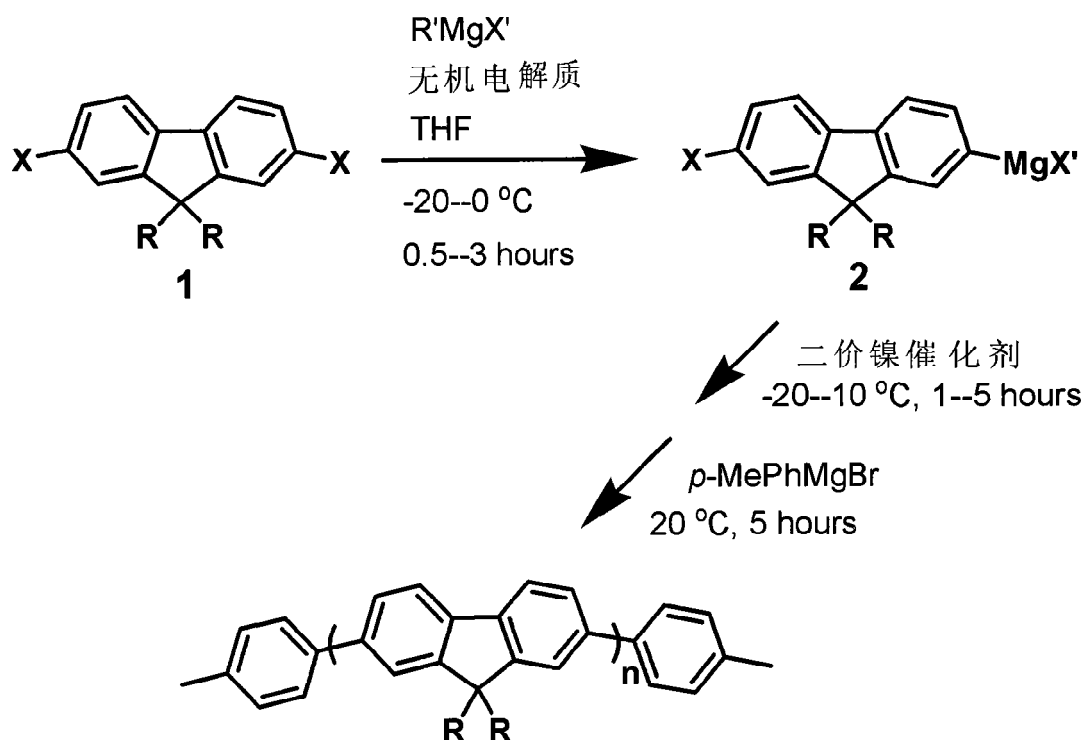
本发明提供的聚(9,9-二烷基芴)具有如下结构:



其中 n 为 9,9-二烷基芴的重复单元数目, R 为碳原子数目为 6-

12 的直链或支化链的烷烃。

聚(9,9-二烷基芴)的制备方法, 根据以下的合成路线来实施:



其中, X 为溴或碘原子; R 为碳原子数目为 6-12 的直链或支化链的烷烃; R' 为烷基包括丙基或异丙基或特丁基, 或丙烯基或苯基; X' 为溴或氯原子; 无机电解质, 优选四氟硼化锂 (LiBF_4) 或高氯酸锂 (LiClO_4) 或氯化锂 (LiCl) 或碘化锂 (LiI), 最优选氯化锂 (LiCl); 二价镍催化剂为 1,3-二(二苯基膦基)丙烷合二氯化镍 ($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$) 或 1,3-二(二苯基膦基)乙烷合二氯化镍 ($\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$) 或 1,3-二(二苯基膦基)二茂铁合二氯化镍 ($\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$)。

I、聚合单体即 2,7-二卤代-9,9-二烷基芴的制备

(1) 根据已有技术 (有机快报; *Org. Lett.* 2001, 3, 2005), 分两步合成: (1) 2,7-二卤代芴的制备: 将商业品的 2-溴代芴或 2-碘代芴在 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 溶于冰醋酸: 浓硫酸: 水体积比为 100: 20: 3 的混合溶

剂中，该 2-溴代苄或 2-碘代苄浓度为 0.5 摩尔/升，再加入 2-溴代苄或 2-碘代苄的 0.2 倍摩尔量的二水合高碘酸和 0.4 倍摩尔量的碘，在 75 °C 下搅拌 5 小时，冷却后，用浓度为 0.1 克/毫升的硫酸氢钠水溶液及大量水洗涤，抽滤，得到黄色固体，用氯仿和乙醇重结晶，得到 2-溴-7-碘苄或 2,7-二碘苄；产率为 80 % 或 75 %。

所述的 2,7-二卤代苄的卤素为溴或碘。

(2) 2,7-二卤代-9,9-二烷基苄的制备：把步骤(1)中制备的 2,7-二卤代苄溶于二甲基亚砜，其浓度为 1 摩尔/升；以 2,7-二卤代苄为配比标准，加入 2,7-二卤代苄的 5% 摩尔量的四丁基溴化铵，剧烈搅拌下分别加入 2,7-二卤代苄的 10 倍摩尔量的重量比为 50% 的氢氧化钠溶液及 2.5 倍摩尔量的溴代烷烃，在 60 °C 搅拌 3 小时，冷却后用石油醚萃取，有机层用重量比为 2% 的氯化铵水溶液洗涤，然后用无水硫酸镁干燥，去除溶剂，以石油醚为淋洗剂色谱柱分离，用乙醇重结晶，得到 2,7-二卤代-9,9-二烷基苄。产率约为 75 %。

所述的聚合单体 2,7-二卤代-9,9-二烷基苄的卤素为溴或碘。

II. 聚(9,9-二烷基苄)的制备：

(1) 2-卤素-7-卤化镁-9,9-二烷基苄的制备：在惰性气氛保护下，在 -20 至 0 °C 范围内将步骤 I 的(2)中制备的 2,7-二卤代-9,9-二烷基苄溶于无水的四氢呋喃中，使 2,7-二卤代-9,9-二烷基苄的浓度为 0.01 -0.1 摩尔/升，再分别加入 2,7-二卤代-9,9-二烷基苄的 1.05 倍摩尔量的无水无机电解质及 1.05 倍摩尔量的浓度为 2 摩尔/升的有机镁试剂的四氢呋喃溶液，反应 0.5-3 小时，2,7-二卤代

—9,9—二烷基芴转变为 2—卤素—7—卤'化镁—9,9—二烷基芴。转化率为 70—90 %;

所述的有机镁试剂表达式为: $R'MgX'$, R' 为烷基包括丙基或异丙基或特丁基, 或丙烯基或苯基; X' 为溴或氯原子;

所述的无机电解质优选四氟硼化锂($LiBF_4$)、高氯酸锂($LiClO_4$)、氯化锂($LiCl$)或碘化锂(LiI), 最优选氯化锂($LiCl$);

(2) 聚(9,9—二烷基芴)的制备: 在惰性气氛保护下, 向装有 2—卤素—7—卤'化镁—9,9—二烷基芴的反应容器中, 加入二价镍催化剂(1,3—二(二苯基膦基)丙烷合二氯化镍($Ni(dppp)Cl_2$)或 1,3—二(二苯基膦基)乙烷合二氯化镍($Ni(dppe)Cl_2$)或 1,3—二(二苯基膦基)二茂铁合二氯化镍($Ni(dppf)Cl_2$)), 催化剂与 2—卤素—7—卤'化镁—9,9—二烷基芴的摩尔比为 0.2 %—2 %, 在温度为-20—10 °C 搅拌 1—5 小时, 加入与 2,7—二卤代—9,9—二烷基芴等摩尔量的浓度为 1 摩尔/升的对甲苯基溴化镁的四氢呋喃溶液对聚合物进行封端, 在室温下继续搅拌 5 小时, 将该反应混合溶液滴入搅拌着的 10 倍于该反应混合溶液体积的甲醇中, 过滤后用氯仿进行抽提, 得到黄色絮状聚(9,9—二烷基芴)。产率 50 %至 75 %。

所述的聚合单体 2—卤代—7—卤'化镁—9,9—二烷基芴的卤素为溴或碘; 卤'素为溴或氯;

本发明的有益效果: 本发明提供的制备聚(9,9—二烷基芴)的方法反应条件温和, 可以获得高分子量, 通过控制催化剂和聚合单体的投料比可以调控分子量的大小(M_n 为 53,000—110,000); 聚合度

在 1.5 左右，具有窄分布的特点；加入反应中止剂，淬灭分子链末端的反应活性中心，用甲醇即可去除反应副产物和催化剂，易于提纯。

具体实施方式

实施例 1:

2-溴-7-碘芴的制备：将 20 克 2-溴代芴在 75℃溶于冰醋酸：浓硫酸：水体积比为 100：20：3 的混合溶剂中，浓度为 0.5 摩尔/升，加入 3.72 克二水合高碘酸和 8.28 克单质碘，在 75℃下搅拌 5 小时，冷却后，用 0.1 克/毫升的硫酸氢钠水溶液及大量水洗，抽滤，得到黄色固体，用氯仿和乙醇重结晶，得到 21.85 克的 2-溴-7-碘芴。产率为 80%。

实施例 2:

2-溴-7-碘-9,9-二辛基芴的制备：将 20 克 2-溴-7-碘芴溶于二甲基亚砜，浓度为 1 摩尔/升，加入 0.87 克的四丁基溴化铵，剧烈搅拌下加入 22 毫升重量比 50%的氢氧化钠溶液及 23.94 克的溴辛烷，在 60℃搅拌 3 小时，冷却后用石油醚萃取，有机层用重量比为 2%的氯化铵水溶液洗涤，然后用无水硫酸镁干燥，去除溶剂后以石油醚为淋洗剂色谱柱分离，用乙醇重结晶，得到 23.8 克的 2-溴-7-碘-9,9-二辛基芴。产率 75%。

实施例 3:

2-溴-7-氯化镁-9,9-二辛基芴的制备：在-20℃，在惰性气氛保护下，将 1.19 克 2-溴-7-碘-9,9-二辛基芴溶于 40 毫升无水四氢呋喃中，使 2-溴-7-碘-9,9-二辛基芴的浓度为 0.05 摩尔

/升，加入 89 毫克无水氯化锂和 1.05 毫升浓度为 2 摩尔/升异丙基氯化镁的四氢呋喃溶液，在 -20℃ 下搅拌 1 小时，得到 2-溴-7-氯化镁-9,9-二辛基芴，取出 5 毫升反应液，加入 50 毫升稀盐酸中淬灭，核磁结果证实转化率为 78%。

实施例 4:

聚(9,9-二辛基芴)的制备：在惰性气氛保护下，向装有实施例 3 中制备得到的 2-溴-7-氯化镁-9,9-二辛基芴的反应容器中，按催化剂 1, 3-二(二苯基膦基)丙烷合二氯化镍 (Ni(dppp)Cl_2) 与 2-溴-7-氯化镁-9,9-二辛基芴摩尔比例 1: 100 加入 10.8 毫克 Ni(dppp)Cl_2 。将反应体系移至冰水浴，在此温度下搅拌 4 小时后加入 2 毫升浓度为 1 摩尔/升对甲苯基溴化镁的四氢呋喃溶液对聚合物封端，在室温下搅拌 5 小时。将该反应混合溶液滴入搅拌着的 400 毫升甲醇中，过滤并用氯仿抽提 24 小时，得到 0.58 克黄色絮状聚(9,9-二辛基芴)。产率为 75%，GPC 测试表明聚合物数均分子量 53,000；分布 1.50。

实施例 5:

聚(9,9-二辛基芴)的制备：在惰性气氛保护下，向装有实施例 3 中制备的 2-溴-7-氯化镁-9,9-二辛基芴的反应容器中，按催化剂 1, 3-二(二苯基膦基)丙烷合二氯化镍 (Ni(dppp)Cl_2) 与 2-溴-7-氯化镁-9,9-二辛基芴摩尔比例 0.7: 100 加入 7.6 毫克 Ni(dppp)Cl_2 。将反应体系移至冰水浴，在此温度下搅拌 3 小时后加入 2 毫升浓度为 1 摩尔/升对甲苯基溴化镁的四氢呋喃溶液对聚合物封

端，在室温下搅拌 5 小时。将该反应混合溶液滴入搅拌着的 400 毫升甲醇中，过滤并用氯仿抽提 24 小时，得到 0.54 克黄色絮状聚（9,9-二辛基芴）。产率为 75%，GPC 测试表明聚合物数均分子量 74,000；分布 1.47。

实施例 6:

聚（9,9-二辛基芴）的制备：在惰性气氛保护下，向装有实施例 3 中制备的 2-溴-7-氯化镁-9,9-二辛基芴的反应容器中，按催化剂 1, 3-二（二苯基膦基）丙烷合二氯化镍（Ni(dppp)Cl₂）与 2-溴-7-氯化镁-9,9-二辛基芴摩尔比例 0.5: 100 加入 5.4 毫克 Ni(dppp)Cl₂。将反应体系移至冰水浴，在此温度下搅拌 3 小时后加入 2 毫升浓度为 1 摩尔/升对甲苯基溴化镁的四氢呋喃溶液对聚合物封端，在室温下搅拌 5 小时。将该反应混合溶液滴入搅拌着的 400 毫升甲醇中，过滤并用氯仿抽提 24 小时，得到 0.54 克黄色絮状聚（9,9-二辛基芴）。产率为 70%，GPC 测试表明聚合物数均分子量 102,000；分布 1.53。