



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105143235 B

(45)授权公告日 2018.06.08

(21)申请号 201480022802.0

(22)申请日 2014.03.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105143235 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(30)优先权数据

61/781,392 2013.03.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.10.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/025486 2014.03.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/159936 EN 2014.10.02

(73)专利权人 纳米系统公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 W·P·弗里曼 P·T·弗鲁塔

R·杜布朗 J·W·帕斯

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王海宁

(51)Int.Cl.

C07F 7/02(2006.01)

C07F 7/18(2006.01)

C08L 83/00(2006.01)

H01L 27/00(2006.01)

(56)对比文件

US 20040068074 A1,2004.04.08,

US 20060052623 A1,2006.03.09,

US 2006058488 A1,2006.03.16,

US 2010276638 A1,2010.11.04,

Kenji Wada等,.Preparation of porous ruthenium catalysts utilizing a silsesquioxane ligand

catalytic activity towards

hydroformylation of 1-octene.《Applied

Catalysis A: General》.2008,第356卷第72-79

页,尤其是第73页3.1节.

审查员 解肖鹏

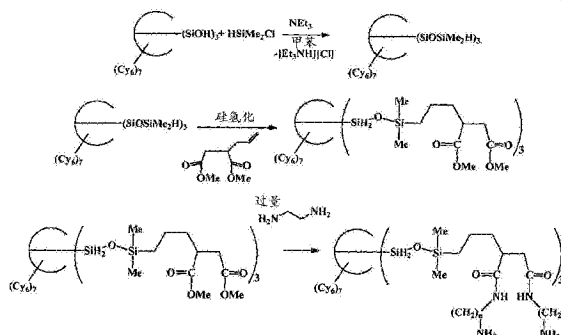
权利要求书3页 说明书24页 附图1页

(54)发明名称

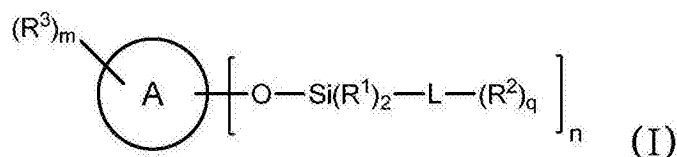
多面体低聚倍半硅氧烷纳米晶体稳定化配体

(57)摘要

提供了具有倍半硅氧烷结构部分的量子点结合配体。该量子点结合配体包括与倍半硅氧烷结构部分组合的多个胺或羧基结合配体,其为被结合的量子点提供改进的稳定性。本发明的配体和涂覆的纳米结构适用于密堆纳米结构组合物,所述组合物可以具有改进的量子限制和/或减少的纳米结构之间的串扰。



1. 一种具有根据式I的结构量子点结合配体:



其中:

A是包含6到12个硅原子的多面体低聚倍半硅氧烷结构部分;

每个基团 $\text{O} \text{---} \text{Si}(R^1)_2 \text{---} \text{L} \text{---} (R^2)_q$ 结合至多面体低聚倍半硅氧烷结构部分中的硅原子;

每个 R^1 独立地选自H和 C_{1-6} 烷基;

每个L独立地选自 C_{3-8} 亚烷基、 C_{3-8} 杂亚烷基和 C_{3-8} 亚烷基 $\text{---} (\text{C}(\text{O})\text{NH} \text{---} \text{C}_{2-8}\text{亚烷基})_q$,其中所述亚烷基是指具有所示碳原子数目并且链接至少两个其它基团的直链或支化、饱和、脂肪族的基团;

每个 R^2 独立地选自 $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 和 $\text{NR}^{2a}\text{R}^{2b}$,其中 R^{2a} 和 R^{2b} 各自独立地选自H和 C_{1-6} 烷基;

每个 R^3 独立地选自 C_{8-20} 烷基、 C_{8-20} 杂烷基、 C_{8-20} 烯基、 C_{8-20} 炔基、环烷基和芳基;

下标m是从1到20的整数;

下标n是从1到20的整数;和

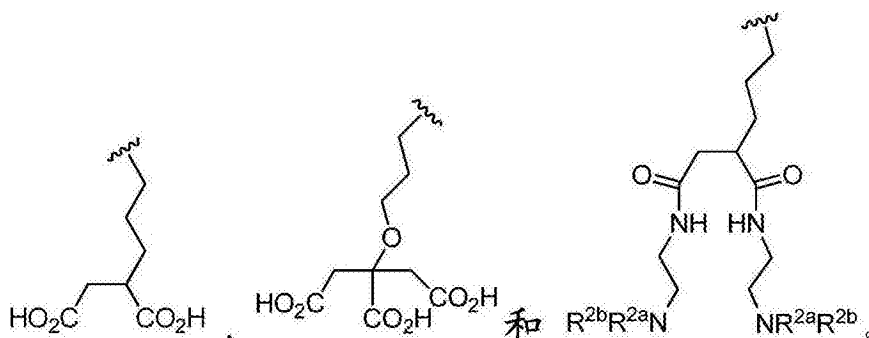
每个下标q独立地为从2到10的整数。

2. 根据权利要求1的量子点结合配体,其中每个 R^1 独立地为 C_{1-3} 烷基。

3. 根据权利要求1的量子点结合配体,其中每个 R^1 是甲基。

4. 根据权利要求1的量子点结合配体,其中每个 $\text{L} \text{---} (R^2)_q$ 基团独立地选自 C_{3-8} 亚烷基 $\text{---} (\text{R}^2)_2$ 和 C_{3-8} 亚烷基 $\text{---} \text{C}(\text{O})\text{NH} \text{---} \text{C}_{2-8}\text{亚烷基} \text{---} (\text{R}^2)_2$ 。

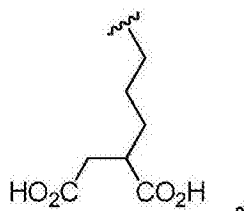
5. 根据权利要求1的量子点结合配体,其中每个 $\text{L} \text{---} (R^2)_q$ 基团独立地选自:



6. 根据权利要求1的量子点结合配体,其中每个 R^2 是 $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 。

7. 根据权利要求6的量子点结合配体,其中每个L是 C_{3-8} 亚烷基。

8. 根据权利要求6的量子点结合配体,其中每个 $\text{L} \text{---} (R^2)_q$ 基团是:

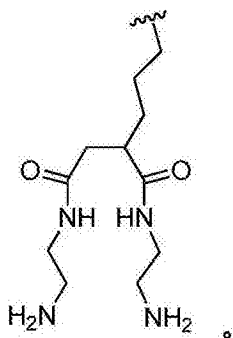


9. 根据权利要求1的量子点结合配体,其中每个 R^2 是 NH_2 。

10. 根据权利要求9的量子点结合配体,其中每个L独立地为 C_{3-8} 亚烷基 $\text{---} (\text{C}(\text{O})\text{NH} \text{---} \text{C}_{2-8}\text{亚烷基})_q$ 。

烷基)_q; 并且每个下标_q是2。

11. 根据权利要求10的量子点结合配体, 其中每个-L-(R²)_q基团是:



12. 根据权利要求1的量子点结合配体, 其中每个R³独立地选自辛基、异辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、十九基、二十基、环戊基、环己基、环辛基、降冰片基、金刚烷基、苯基、萘基和蒽基。

13. 根据权利要求1的量子点结合配体, 其中R³选自环己基、苯基和异辛基。

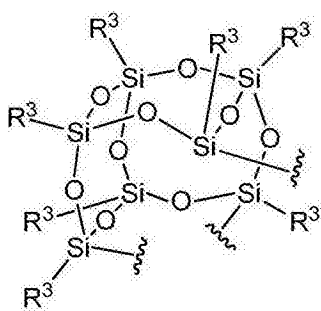
14. 根据权利要求1的量子点结合配体, 其中下标_m是从5到10的整数。

15. 根据权利要求1的量子点结合配体, 其中下标_m是7。

16. 根据权利要求1的量子点结合配体, 其中下标_n是从1到6的整数。

17. 根据权利要求1的量子点结合配体, 其中下标_n是3。

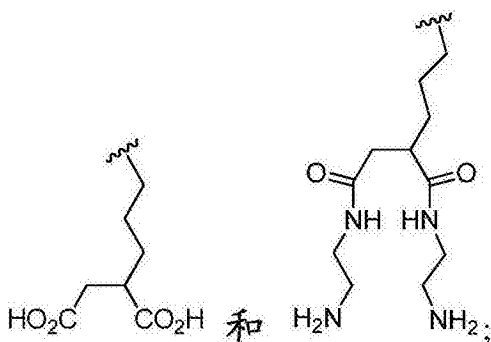
18. 根据权利要求1的量子点结合配体, 其中多面体低聚倍半硅氧烷结构部分具有以下结构:



19. 根据权利要求18的量子点结合配体, 其中:

每个R¹是甲基;

每个-L-(R²)_q基团选自:



每个R³选自环己基、苯基和异辛基;

下标_m是7; 和

下标n是3。

20. 一种组合物,其包含:

权利要求1的量子点结合配体;和

第一群体的发光量子点。

多面体低聚倍半硅氧烷纳米晶体稳定化配体

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2013年3月14日提交的美国临时申请第61/781,392号的优先权,出于所有目的通过引用将其整体并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 高性能的下变频磷光体技术将在下一代的可见光发射包括高效率固态白光照明(SSWL)中起到突出的作用。此外,这种技术也适用于近红外(NIR)和红外(IR)发光技术。从紫外(UV)或蓝色发光半导体发光二极管(LED)到蓝色、红色和绿色波长的下变频对于实现商业上吸引人的白色光源提供了快速、有效且费用合理的路径。令人遗憾地,现有的稀土激活的磷光体或卤磷酸盐(其目前是固态下变频的主要来源)最初是为了用于荧光灯和阴极射线管(CRTs)而开发的,因此当论及SSWL的独特要求时其具有若干严重的不足。正因如此,虽然一些SSWL系统是可行的,但差的功率效率(<20光流明/瓦(lm/W))、差的显色性(显色指数(CRI)<75)和极高的成本(>200美元/千流明(klm))限制了该技术的利基市场,例如闪光灯和人行道照明。

[0005] 此外,由于在芯片/涂层界面处的光子内部反射,LED经常遭受降低的性能。典型地,将LED包封或包覆在聚合物材料中(其可以包含磷光体)以便对发光芯片提供稳定性。目前通过使用无机或有机涂料制造这些涂层,所述涂料具有与基础材料(即芯片)非常不同的折射率,这由于在两种材料之间界面处的折射率不匹配导致有害的光学效应。此外,LED的温度能达到超过100℃。为顾及可伴随该温度上升的膨胀和收缩,经常放置柔顺聚合层(例如硅胶)与芯片接触。为了向LED提供额外的稳定性,经常用硬壳聚合物进一步涂覆该柔顺层。

[0006] 由于聚合物涂层相对于LED具有较低的折射率,所得LED结构在芯片/柔顺聚合物界面处发生光损失。然而,如果该柔顺层的折射率增加,则由于内部反射将在柔顺聚合物和硬壳聚合物之间的高折射率/低折射率界面处发生更大的损失。

[0007] 当使用SSWL的传统无机磷光体时存在导致不良功率效率的几个关键因素。这些包括:LED-芯片和磷光体层界面处的全内反射,其导致从LED到磷光体层的不良光提取;由于磷光体颗粒产生的光的散射以及LED芯片、金属接触和外壳的寄生吸收所致的从磷光体层到周围环境的不良提取效率;导致发射到近红外的未使用光子的在红色波长范围内的宽广磷光体发射;以及当在蓝色波长范围内激发时磷光体本身的不良下变频效率(这是吸收和发射效率的组合)。虽然效率随紫外激发而改善,但是由于LED在紫外相对于蓝色波长范围中的较大的斯托克斯频移发射以及较低的效率所致的额外损失使得这在总体上是较不吸引人的方案。

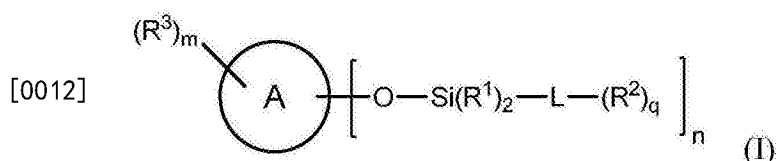
[0008] 结果,不良效率造成高的有效占用成本。成本还受到用于构建这些器件的辛苦的制造和组装过程的显著影响,例如在封装期间将磷光体层的异质集成到LED-芯片上(DOE and Optoelectronics "Light emitting diodes(LEDs) for general illumination," Technology Roadmap (2002))。从历史上看,已经使用蓝色LED与各种带边缘过滤体和磷光体结合以产生白光。然而,许多现有的过滤体允许来自光谱的蓝端的光子发射,因此限制了白色LED的品质。由于有限数量的可用磷光体颜色以及能以蓝色同时激发的颜色组合,器件

性能还遭受差的显色性。因此存在对能够调整所述过滤体以过滤可见光(尤其是蓝端)、紫外和近红外光谱中的特定光子发射的高效纳米复合过滤体的需要。

[0009] 虽然对于SSWL已经取得了有机磷光体的一些发展,然而有机材料有若干不能克服的缺点,这些缺点使得它们不可能是高效SSWL的可行解决方案。这些包括:导致不良寿命的快速光降解,尤其是在蓝色和近紫外光存在的情况下;低的吸收效率;在芯片-界面处的光学散射、差的折射率匹配、不同颜色磷光体的窄且非重叠的吸收光谱使其难以或不可能同时激发多种颜色;和宽广的发射光谱。因此对有助于产生高品质、高强度、白色光的聚合物层存在需要。令人惊讶地,本发明满足这种和别的需要。

[0010] 发明简述

[0011] 在一些实施方案中,本发明提供具有根据式I的结构量子点结合配体:



[0013] 其中式I的基团A可以是具有6至12个硅原子的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)结构部分。式I的每个基团 $-O-Si(R^1)_2-L-(R^2)_q$ 可以结合至POSS结构部分中的硅原子。式I的每个 R^1 可以独立地为H或 C_{1-6} 烷基。式I的每个L可以独立地为 C_{3-8} 亚烷基、 C_{3-8} 杂亚烷基或 C_{3-8} 亚烷基- $(C(O)NH-C_{2-8}$ 亚烷基) $_q$ 。式I的每个 R^2 可以独立地为 $C(O)OH$ 或 $NR^{2a}R^{2b}$ 、其中 R^{2a} 和 R^{2b} 可以各自独立地为H或 C_{1-6} 烷基。式I的每个 R^3 可以独立地为 C_{8-20} 烷基、 C_{8-20} 杂烷基、 C_{8-20} 烯基、 C_{8-20} 炔基、环烷基或芳基。式I的下标m可以是从1到20的整数。式I的下标n可以是从1到20的整数。并且式I的每个下标q可以独立地为从1到10的整数。

[0014] 在一些实施方案中,本发明提供本发明的量子点结合配体以及第一群体的发光量子点(QD)的组合物。

[0015] 附图简述

[0016] 图1示出制造本发明的量子点结合配体的合成过程。

[0017] 发明详述

[0018] I. 概述

[0019] 本发明提供多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)结构部分用以结合至量子点。由于多个胺或羧基结合基团,该配体为量子点提供更大的稳定性。

[0020] II. 定义

[0021] “多面体低聚倍半硅氧烷”或“POSS”或“倍半硅氧烷”是指以通式 $RSiO_{1.5}$ 表示的具有 $-Si-O-Si-$ 键的化合物,其中R可以是任何合适的基团。倍半硅氧烷可以具有笼状结构例如立方体、圆柱体或棱柱。倍半硅氧烷可以是完整笼状物或者部分笼状物。

[0022] “增溶基团”是指基本上非极性的基团,其在水中具有低的溶解度并且在有机溶剂例如己烷、戊烷、甲苯、苯、二乙醚、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷(亚甲基氯)、氯仿、二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮中具有高的溶解度。代表性的增溶基团包括长链烷基、长链杂烷基、长链烯基、长链炔基、环烷基和芳基。

[0023] “胺结合基团”是指具有式 $-NR_2$ 的胺。连接至氮原子的R基团可以是任何合适的基团,包括氢和烷基。此外,R基团可以是相同的或不同的。

[0024] “羧基结合基团”是指羧酸基： $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 。

[0025] “烷基”是指具有所示碳原子数的直链或支化、饱和、脂肪族的基团。烷基可以包括任何数目的碳，例如 C_{1-2} 、 C_{1-3} 、 C_{1-4} 、 C_{1-5} 、 C_{1-6} 、 C_{1-7} 、 C_{1-8} 、 C_{1-9} 、 C_{1-10} 、 C_{1-12} 、 C_{1-14} 、 C_{1-16} 、 C_{1-18} 、 C_{1-20} 、 C_{8-20} 、 C_{12-20} 、 C_{14-20} 、 C_{16-20} 和 C_{18-20} 。例如， C_{1-6} 烷基包括但不限于：甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基等。其它烷基包括辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷和二十烷。烷基可以是取代的或未取代的。

[0026] “长链烷基”是具有至少8个碳链原子的如上所定义的烷基。长链烷基可以包括任何数目的碳，例如 C_{8-20} 、 C_{12-20} 、 C_{14-20} 、 C_{16-20} 或 C_{18-20} 。代表性的基团包括但不限于：辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷和二十烷。长链烷基也可以被硅烷基取代。

[0027] “亚烷基”是指具有所示碳原子数目并且链接至少两个其它基团的直链或支化、饱和、脂肪族的基团。亚烷基可以链接至2、3、4或更多基团并且是二价、三价、四价或多价的。链接至亚烷基的基团可以链接至亚烷基的相同原子或不同原子。例如，直链亚烷基可以是 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的二价基团，其中 n 是1、2、3、4、5或6。代表性的亚烷基包括但不限于：亚甲基、亚乙基、亚丙基、异亚丙基、亚丁基、异亚丁基、仲亚丁基、亚戊基和亚己基。亚烷基可以是取代的或未取代的。

[0028] “烷基胺结合基团”是指链接至如上所述的烷基的胺，并且通常具有式 $-\text{C}_{1-20}\text{烷基}-\text{NR}_2$ 。任何合适的烷基链是有用的。连接至氮原子的R基团可以是任何合适的基团，包括氢和烷基。此外，R基团可以是相同的或不同的。

[0029] “杂烷基”是指具有任何合适长度并且具有从1至5个杂原子例如N、O和S的烷基。另外的杂原子也可以是有用的，包括但不限于：B、Al、Si和P。杂原子也可以是氧化的，例如但不限于 $-\text{S}(\text{O})-$ 和 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 。例如，杂烷基可以包括醚类（亚乙基氧基和聚（亚乙基氧基））、硫醚类和烷基胺类。杂烷基的杂原子部分可以取代烷基的氢从而形成羟基、硫基或氨基。作为替代，杂原子部分可以是连接原子，或嵌入两个碳原子之间。

[0030] “长链杂烷基”是具有至少8个链原子的如上所述的杂烷基。长链杂烷基可以包括任何数目的链原子，例如 C_{8-20} 、 C_{12-20} 、 C_{14-20} 、 C_{16-20} 或 C_{18-20} 。

[0031] “杂亚烷基”是指链接至少两个其它基团的如上所述的杂烷基。链接至杂亚烷基的两个或更多结构部分可以链接至杂亚烷基的相同原子或不同原子。

[0032] “烯基”是指具有至少2个碳原子和至少一个双键的直链或支化碳氢化合物。烯基可以包括任何数目的碳，例如 C_2 、 C_{2-3} 、 C_{2-4} 、 C_{2-5} 、 C_{2-6} 、 C_{2-7} 、 C_{2-8} 、 C_{2-9} 、 C_{2-10} 、 C_{2-12} 、 C_{2-14} 、 C_{2-16} 、 C_{2-18} 、 C_{2-20} 、 C_{8-20} 、 C_{12-20} 、 C_{14-20} 、 C_{16-20} 和 C_{18-20} 。烯基可以具有任何合适数目的双键，包括但不限于1、2、3、4、5或更多。烯基的实例包括但不限于：乙烯基（乙烯基）、丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、异丁烯基、丁二烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、异戊烯基、1,3-戊二烯基、1,4-戊二烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、1,3-己二烯基、1,4-己二烯基、1,5-己二烯基、2,4-己二烯基或1,3,5-己三烯基。烯基可以是取代的或未取代的。

[0033] “长链烯基”是具有至少8个碳链原子的如上所述的烯基。长链烯基可以包括任何数目的碳，例如 C_{8-20} 、 C_{12-20} 、 C_{14-20} 、 C_{16-20} 或 C_{18-20} 。代表性的基团包括但不限于：辛烯、壬烯、癸烯、十一烯、十二烯、十三烯、十四烯、十五烯、十六烯、十七烯、十八烯、十九烯和二十烯。长

链烯基可以具有一个或多个烯基。

[0034] “炔基”是指具有至少2个碳原子和至少一个三键的直链或支化的碳氢化合物。炔基可以包括任何数目的碳,例如C₂、C₂₋₃、C₂₋₄、C₂₋₅、C₂₋₆、C₂₋₇、C₂₋₈、C₂₋₉、C₂₋₁₀、C₂₋₁₂、C₂₋₁₄、C₂₋₁₆、C₂₋₁₈、C₂₋₂₀、C₈₋₂₀、C₁₂₋₂₀、C₁₄₋₂₀、C₁₆₋₂₀和C₁₈₋₂₀。炔基的实例包括但不限于:乙炔基、丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、异丁炔基、仲丁炔基、丁二炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、异戊炔基、1,3-戊二炔基、1,4-戊二炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、1,3-己二炔基、1,4-己二炔基、1,5-己二炔基、2,4-己二炔基或1,3,5-己三炔基。炔基可以是取代的或未取代的。

[0035] “长链炔基”是具有至少8个碳链原子的如上所述的炔基。长链炔基可以任何数目的碳,例如C₈₋₂₀、C₁₂₋₂₀、C₁₄₋₂₀、C₁₆₋₂₀或C₁₈₋₂₀。代表性的基团包括但不限于:辛炔、壬炔、癸炔、十一炔、十二炔、十三炔、十四炔、十五炔、十六炔、十七炔、十八炔、十九炔和二十炔。长链炔基可以具有一个或多个炔基。

[0036] “环烷基”是指饱和或部分不饱和的、单环、稠合双环或桥接多环的环集合,其含有3至12个环原子,或所示的原子数。环烷基可以包括任何数目的碳,例如C₃₋₆、C₄₋₆、C₅₋₆、C₃₋₈、C₄₋₈、C₅₋₈、C₆₋₈、C₃₋₉、C₃₋₁₀、C₃₋₁₁、C₃₋₁₂、C₆₋₁₀或C₆₋₁₂。饱和的单环环烷基环包括:例如,环丙基、环丁基、环戊基、环己基和环辛基。饱和双环和多环环烷基环包括:例如,降冰片烷、[2.2.2]二环辛烷、萘烷和金刚烷。环烷基也可以是部分不饱和的,在环中具有一个或多个双键或三键。代表性的部分不饱和的环烷基包括但不限于:环丁烯、环戊烯、环己烯、环己二烯(1,3-异构体和1,4-异构体)、环庚烯、环庚二烯、环辛烯、环辛二烯(1,3-异构体、1,4-异构体和1,5-异构体)、降冰片烯、降冰片二烯。当环烷基是饱和的单环C₃₋₈环烷基时,示例性的基团包括但不限于:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基。当环烷基是饱和的单环C₃₋₆环烷基时,示例性的基团包括但不限于:环丙基、环丁基、环戊基和环己基。环烷基可以是取代的或未取代的。

[0037] “烷基-环烷基”是指具有烷基成分和环烷基成分的基团,其中烷基组分将环烷基组分链接至连接点。烷基成分如上文所定义,只是该烷基成分至少是二价的,即亚烷基,以链接至环烷基成分以及连接点。在一些情况下,烷基成分可以不存在。烷基成分可以包括任何数目的碳,例如C₁₋₆、C₁₋₂、C₁₋₃、C₁₋₄、C₁₋₅、C₂₋₃、C₂₋₄、C₂₋₅、C₂₋₆、C₃₋₄、C₃₋₅、C₃₋₆、C₄₋₅、C₄₋₆和C₅₋₆。环烷基成分如本文所定义。示例性的烷基-环烷基包括但不限于:甲基-环丙基、甲基-环丁基、甲基-环戊基和甲基-环己基。

[0038] “芳基”是指具有任何合适数目的环原子和任何合适数目的环的芳香环系统。芳基可以包括任何合适数目的环原子,例如6、7、8、9、10、11、12、13、14、15或16个环原子,以及从6到10、6到12、或6到14个环成元。芳基可以是单环的,稠合的以形成双环或三环基团,或通过键链接以形成联芳基。代表性的芳基包括苯基、萘基和联苯基。其它芳基包括具有亚甲基链接基的苄基。一些芳基具有6至12个环成元,例如苯基、萘基或联苯基。其它芳基具有6至10个环成元,例如苯基或萘基。一些其它芳基具有6个环成元,例如苯基。芳基可以是取代的或未取代的。

[0039] “烷基-芳基”是指具有烷基成分和芳基成分的基团,其中烷基成分将芳基成分链接至连接点。烷基成分如上文所定义,只是烷基成分至少是二价的,即亚烷基,以链接至芳基成分和连接点。烷基成分可以包括任何数目的碳,例如C₀₋₆、C₁₋₂、C₁₋₃、C₁₋₄、C₁₋₅、C₁₋₆、C₂₋₃、C₂₋₄、C₂₋₅、C₂₋₆、C₃₋₄、C₃₋₅、C₃₋₆、C₄₋₅、C₄₋₆和C₅₋₆。在某些情况下,烷基成分可以不存在。芳基成分

如上文所定义。烷基-芳基的实例包括但不限于：苄基和乙基-苯。烷基-芳基可以是取代的或未取代的。

[0040] “硅烷”或“甲硅烷基”是指具有几个取代基的硅原子，并且通常具有式 $-\text{SiR}_3$ 。连接至硅原子的R基团可以是任何合适的基团，包括但不限于：氢、卤素和烷基。此外，R基团可以是相同的或不同的。

[0041] “形成反应混合物”是指在容器中将至少两个组分结合，所在的条件适合于所述组分互相反应并形成第三组分。

[0042] “催化剂”是指能够执行氢化硅烷化反应的过渡金属催化剂。代表性的催化剂包括钨和铂催化剂例如Karstedt的催化剂。其它的催化剂在本发明中是有用的。

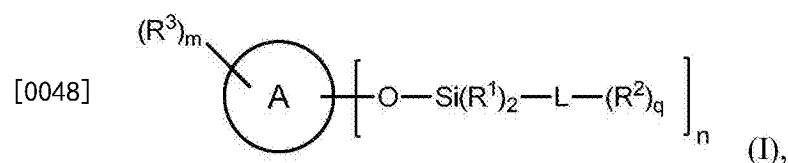
[0043] “阳离子”是指具有至少1+电荷的金属和非金属离子。在本发明中适合用作金属阳离子的金属包括碱金属、碱土金属、过渡金属和后过渡金属。碱金属包括Li、Na、K、Rb和Cs。可以由各种基团形成非金属阳离子，包括季氮基团例如铵离子 R_4N^+ ，其中R基团可以是相同的或不同的，并且可以是任何合适的基团，包括但不限于：氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基。

[0044] “量子点”或“纳米晶体”是指基本上是单晶的纳米结构。纳米晶体具有至少一个区域或特征尺度，该区域或特征尺度的尺寸小于约500nm，并且下至小于约1nm的量级。如本文中所使用的，当提及任何数值时，“约”意指所述值的 $\pm 10\%$ 的值（例如约100nm涵盖从90nm至110nm大小的范围，包括端值）。普通技术人员易于理解术语“纳米晶体”、“量子点”、“纳米点”和“点”表示相似的结构并且在本文中可交换地使用这些术语。本发明还包括多晶或无定形的纳米晶体的使用。

[0045] III. 量子点-结合配体

[0046] 本发明提供用于结合至量子点(QDs)的POSS配体和相关材料。本发明的量子点结合配体含有倍半硅氧烷部分和能够结合至QDs的多个胺或羧基，从而改善所得配体-QD络合物的稳定性。

[0047] 在一些实施方案中，本发明提供具有根据式I的结构量子点结合配体：



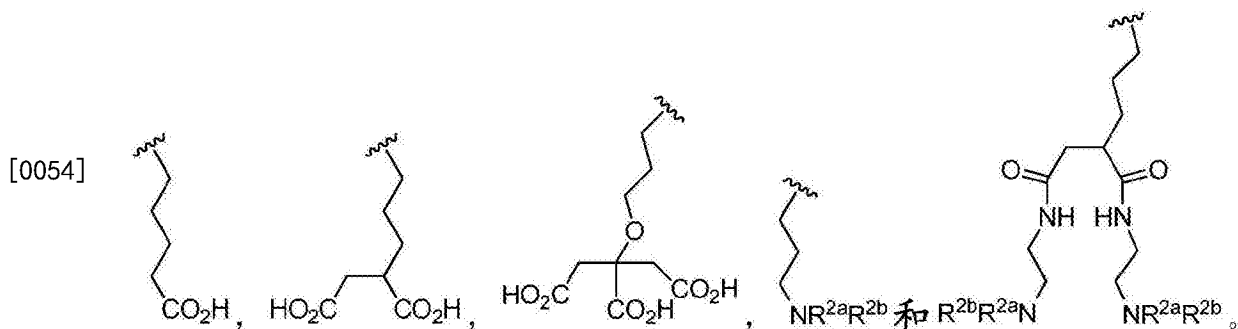
[0049] 其中式I的基团A可以是具有6至12个硅原子的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)结构部分。式I的每个基团 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^1)_2-\text{L}-(\text{R}^2)_q$ 可以结合至POSS结构部分中的硅原子。式I的每个 R^1 可以独立地为H或 C_{1-6} 烷基。式I的每个L可以独立地为 C_{3-8} 亚烷基、 C_{3-8} 杂亚烷基或 C_{3-8} 亚烷基- $(\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{2-8}\text{亚烷基})_q$ 。式I的每个 R^2 可以独立地为 $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 或 $\text{NR}^{2a}\text{R}^{2b}$ ，其中 R^{2a} 和 R^{2b} 可以各自独立地为H或 C_{1-6} 烷基。式I的每个 R^3 可以独立地为 C_{8-20} 烷基、 C_{8-20} 杂烷基、 C_{8-20} 烯基、 C_{8-20} 炔基、环烷基或芳基。式I的下标m可以是1到20的整数。式I的下标n可以是1到20的整数。并且式I的每个下标q可以独立地为1到10的整数。

[0050] 可以用任何合适的基团取代式I的硅氧烷部分。例如， R^1 可以是氢、烷基、杂烷基、烯基、炔基、环烷基或芳基。在一些实施方案中，每个 R^1 可以独立地为 C_{1-6} 烷基。在其它的实施方案中，每个 R^1 可以独立地为 C_{1-3} 烷基。在一些其它的实施方案中，每个 R^1 可以是甲基。

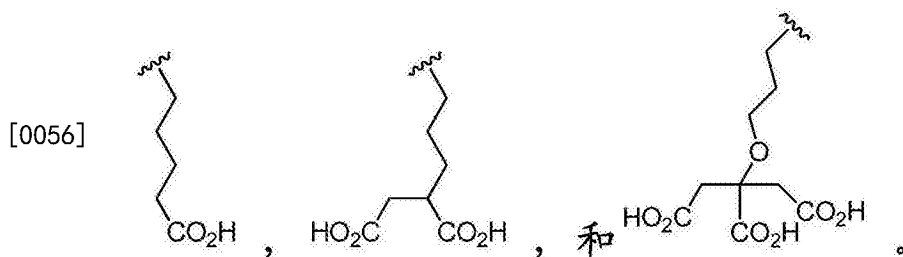
[0051] 结合配体可以是任何合适的结合配体。例如,结合配体可以是胺或羧基结合基团。基团L可以是任何合适的连接体用以将结合基团R²链接至硅氧烷结构部分。在一些实施方案中,每个L可以独立地为C₃₋₈亚烷基、C₃₋₈亚烷基-O-C₂₋₈亚烷基、C₃₋₈亚烷基-(C(O)NH-C₂₋₈亚烷基)₂或C₃₋₈亚烷基-O-C₁₋₈亚烷基-(C(O)NH-C₂₋₈亚烷基)₃。在其它的实施方案中,每个L可以独立地为亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚正丙基-O-亚异丙基和亚戊基-(C(O)NH-亚乙基)₂。

[0052] 结合基团R²可以是任何合适的胺或羧酸。例如,R²可以是伯胺,其中R^{2a}和R^{2b}两者都是H。作为替代,R²可以是仲胺,其中R^{2a}和R^{2b}之一是H并且另一个是C₁₋₆烷基。代表性的仲胺包括但不限于其中R^{2a}是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基等的那些仲胺。其中R^{2a}和R^{2b}每个均是C₁₋₆烷基的叔胺也适合作为结合基团R²。在这些情形中,R^{2a}和R^{2b}可以是相同的或者不同的。代表性的叔胺包括但不限于-N(Me)₂、-N(Et)₂、-N(Pr)₂、-N(Me)(Et)、-N(Me)(Pr)、-N(Et)(Pr)等。

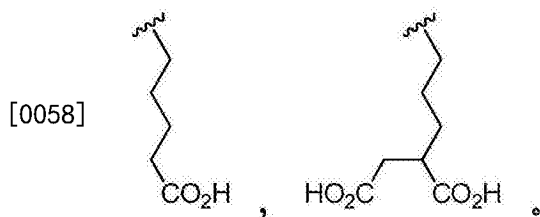
[0053] 在一些实施方案中,每个 $\text{L}-(\text{R}^2)_q$ 基团可以独立地为 C_{3-8} 亚烷基- $(\text{R}^2)_{1-3}$ 、 C_{3-8} 杂亚烷基- R^2 或 C_{3-8} 亚烷基- $(\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{2-8}\text{亚烷基}-\text{R}^2)_2$ 。在其它的实施方案中,每个 $\text{L}-(\text{R}^2)_q$ 基团可以独立地为 C_{3-8} 亚烷基- $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 C_{3-8} 亚烷基- $(\text{C}(\text{O})\text{OH})_2$ 、 C_{3-8} 亚烷基- $\text{O}-\text{C}_{2-8}\text{亚烷基}-(\text{C}(\text{O})\text{OH})_3$ 、 C_{3-8} 亚烷基- $\text{NR}^{2a}\text{R}^{2b}$ 或 C_{3-8} 亚烷基- $(\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_{2-8}\text{亚烷基}-\text{NR}^{2a}\text{R}^{2b})_2$ 。在一些其它的实施方案中,每个 $\text{L}-(\text{R}^2)_q$ 基团可以独立地为:



[0055] 在一些实施方案中,每个R²可以是C(O)OH。在其它的实施方案中,每个L可以是C₃₋₈亚烷基。在一些其它的实施方案中,每个L-(R²)_q基团可以独立地为:

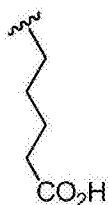


[0057] 在一些其它的实施方案中,每个L-(R²)_q基团可以独立地为:



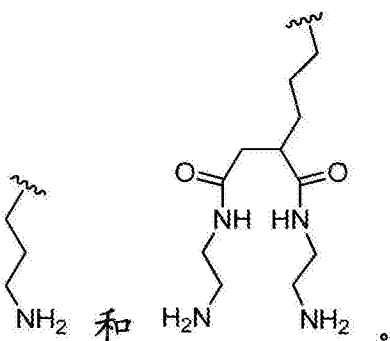
[0059] 在一些其它的实施方案中,每个L-(R²)₀基团可以独立地为:

[0060]



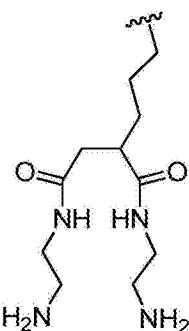
[0061] 在一些实施方案中,每个R²可以是NH₂。在其它实施方案中,每个L可以独立地为C₃₋₈亚烷基-(C(O)NH-C₂₋₈亚烷基)_q,并且每个下标q可以是2。在一些其它实施方案中,每个L-(R²)_q基团可以独立地为:

[0062]



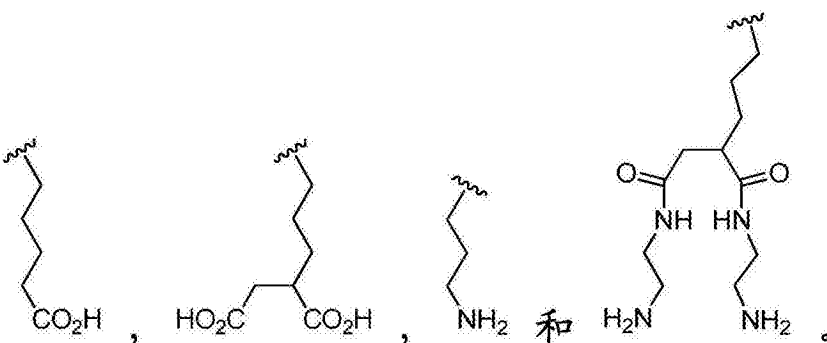
[0063] 在一些其它的实施方案中,每个L-(R²)_q基团可以独立地为:

[0064]



[0065] 在一些其它的实施方案中,每个L-(R²)_q基团可以独立地为:

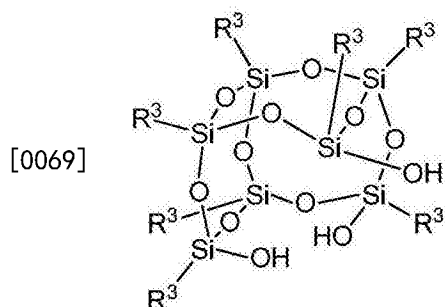
[0066]



[0067] 任何合适的POSS结构部分适用于本发明的量子点结合配体。代表性的POSS结构部分可见于Journal of Scientific and Industrial Research 2009,68,437-464,以及Applied Organometallic Chemistry 1999,13,311-327,通过引用将它们整体并入本文。POSS结构部分可以呈任何合适的形状,例如笼、梯子、棱柱或者可以是任意的。笼状的POSS结构部分可以是完全缩合或不完全缩合的倍半硅氧烷并且可以具有任何合适数目的硅原子,例如T₆、T₇、T₈、T₁₀、T₁₂或其它。

[0068] 可以通过本领域技术人员已知的任何方法制备该POSS结构部分。例如,可以将取

代的甲硅烷基 RSiCl_3 水解以形成 $\text{RSi}(\text{OH})_3$,随后缩合以形成具有式 $\text{RSiO}_{1.5}$ 的完全缩合的笼状物。作为替代,不使缩合完成。在这些情况下,POSS结构部分可以具有开放角区,带有可用于进一步官能化的硅烷醇基(Si-OH)。在一些实施方案中,POSS结构部分可以具有以下结构:

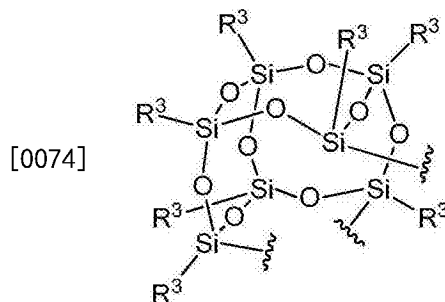


[0070] 由于七个硅原子, T_7 倍半硅氧烷因不完全缩合提供开放角区和三个可用的硅烷醇。几种POSS结构部分是可商购的,包括从Hattiesburg,MS的Hybrid Plastics。

[0071] POSS结构部分可以取代有任何合适的取代基。例如,POSS结构部分可以取代有氢、烷基、杂烷基、烯基、炔基、环烷基或芳基。取代基可以是任何合适的尺寸。在一些实施方案中,POSS取代基充当增溶基团。在其它实施方案中,每个 R^3 可独立地为 C_{8-20} 烷基、 C_{8-20} 杂烷基、 C_{8-20} 烯基、 C_{8-20} 炔基、环烷基或芳基。在一些其它实施方案中,每个 R^3 可以独立地为 C_{8-20} 烷基、环烷基或芳基。在另外的实施方案中,每个 R^3 可以独立地为辛基、异辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、十九基、二十基、环戊基、环己基、环辛基、降冰片基、金刚烷基、苯基、萘基或蒽基。在另外的实施方案中,每个 R^3 可以独立地为环己基、苯基和异辛基。在其他实施方案中,每个 R^3 可以是环己基。

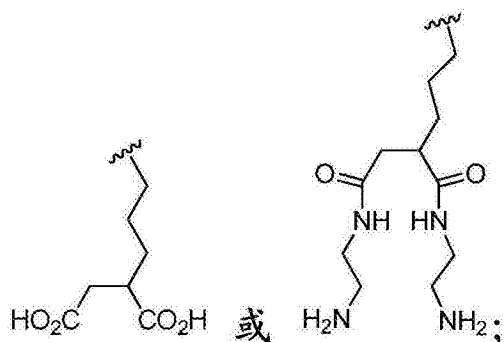
[0072] POSS结构部分可以具有任何合适数目的取代基。例如,每个硅原子可以具有一个取代基,使得可以存在4、5、6、7、8、9、10、11、12或更多个取代基。在一些实施方案中,下标 m 可以是5到10的整数。在其它的实施方案中,下标 m 可以是7。

[0073] 当POSS结构部分不是完全缩合的并且缺少角区时,另外的取代基可以链接至可用的自由硅烷醇(Si-OH)。所有的可用硅烷醇基可以是官能化的,或者仅部分数目的可用硅烷醇可以是官能化的。在一些实施方案中,下标 n 可以是1到6的整数。在其它的实施方案中,下标 n 可以是3。在一些其它的实施方案中,式I的POSS结构部分可以具有以下结构:



[0075] 在一些实施方案中,量子点结合配体可以具有上面显示的POSS结构部分,其中式I的每个 R^1 可以是甲基,式I的每个 $-\text{L}-(\text{R}^2)_q$ 基团可以是:

[0076]



[0077] 式I的每个 R^3 可以是环己基、苯基或异辛基,式I的下标 m 可以是7,并且式I的下标 n 可以是3。

[0078] 可以通过本领域技术人员已知的方法制备本发明的量子点结合配体。如图1中所示,使不完全缩合的POSS结构部分的硅烷醇(在该情形中为用环己烷取代的 T_7)与二甲基氯硅烷缩合以制备硅烷改性的POSS结构部分。然后用结合配体前体使该可用Si-H键氢化硅烷化,然后通过已知方法将所述结合配体前体转化成结合配体。

[0079] IV.量子点组合物

[0080] 可以使本发明的量子点结合配体与量子点(QD)络合。在一些实施方案中,本发明提供本发明的量子点结合配体的组合物,以及第一群体的发光量子点(QDs)。

[0081] 量子点

[0082] 典型地,特征尺度的区域将沿着结构的最小轴。QDs在材料性能方面可以是基本上均匀的,或者在某些实施方案中可以是不均匀的。可以通过它们的颗粒尺寸、化学或表面组成和/或通过本领域中可用的合适光学试验来确定QDs的光学性质。在约1nm至约15nm的范围中调节纳米晶体尺寸的能力使得在整个光谱中的光电发射覆盖能提供大的显色性通用性。颗粒包封提供针对化学和紫外劣化剂的稳健性。

[0083] 另外的示例性纳米结构包括但不限于:纳米线、纳米棒、纳米管、支化纳米结构、纳米四脚体、三脚体、双脚体、纳米颗粒和类似结构,其至少一个区域或特征尺度(任选地三个尺度中的每一个)具有小于约500nm的尺寸,例如小于约200nm、小于约100nm、小于约50nm或甚至小于约20nm或小于约10nm。典型地,该区域或特征尺度将沿着结构的最小轴。纳米结构可以是:例如,基本上晶态、基本上单晶态、多晶、无定形或它们的组合。

[0084] 可以使用本领域技术人员已知的任何方法生产用于本发明的QDs(或其它纳米结构)。例如,合适的QDs以及形成合适QDs的方法包括下列中公开的那些:美国专利号6,225,198、美国专利号6,207,229、美国专利号6,322,901、美国专利号6,872,249、美国专利号6,949,206、美国专利号7,572,393、美国专利号7,267,865、美国专利号7,374,807、美国专利公开号2008/0118755(2005年12月9日提交)、美国专利号6,861,155,通过引用将它们整体并入本文。

[0085] 可以由任何合适的材料生产用于本发明中的QDs(或其它纳米结构),适宜地无机材料,且更适宜地无机导电或半导体材料。合适的半导体材料包括任何类型的半导体,包括II-VI族、III-V族、IV-VI族和IV族半导体。合适的半导体材料包括但不限于:Si、Ge、Sn、Se、Te、B、C(包括金刚石)、P、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、

CdSeZn、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbS、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、Si₃N₄、Ge₃N₄、Al₂O₃、(Al,Ga,In)₂(S,Se,Te)₃、Al₂CO₃和两个以上这些半导体的适当组合。

[0086] 在一些实施方案中,半导体纳米晶或其它的纳米结构也可以包括掺杂剂,例如p-型掺杂剂或n-型掺杂剂。用于本发明中的纳米晶体(或其它纳米结构)也可以包括II-VI或III-V半导体。II-VI或III-V半导体纳米晶和纳米结构的实例包括来自周期表的II族的元素(例如Zn、Cd和Hg)与来自周期表的VI族的元素(例如S、Se、Te、Po)的任何组合;以及来自周期表的III族的元素(例如B、Al、Ga、In和Tl)与来自周期表的V族的元素(例如N、P、As、Sb和Bi)的任何组合。其它合适的无机纳米结构包括金属纳米结构。合适的金属包括但不限于:Ru、Pd、Pt、Ni、W、Ta、Co、Mo、Ir、Re、Rh、Hf、Nb、Au、Ag、Ti、Sn、Zn、Fe、FePt等。

[0087] 虽然可使用普通技术人员已知的任何方法来产生纳米晶磷光体,但适宜地使用无机纳米材料磷光体的受控生长的溶液相胶体法。见Alivisatos,A.P.,“Semiconductor clusters,nanocrystals,and quantum dots,”*Science* 271:933(1996);X.Peng,M.Schlamp,A.Kadavanich,A.P.Alivisatos,“Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS Core/Shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility,”*J.Am.Chem.Soc.*30:7019-7029(1997);和C.B.Murray,D.J.Norris,M.G.Bawendi,“Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE(E=sulfur,selenium,tellurium) semiconductor nanocrystallites,”*J.Am.Chem.Soc.*115:8706(1993),通过引用将它们的公开内容整体并入本文。该制造工艺技术利用低成本加工性能,而不需要洁净室和昂贵的制造设备。在这些方法中,将在高温下发生热解的金属前体迅速地注入有机表面活性剂分子的热溶液中。这些前体在高温下分裂并且反应从而使纳米晶体成核。在该初始成核阶段后,通过向生长中的晶体添加单体开始生长阶段。结果是在溶液中的独立的结晶纳米颗粒,所述纳米颗粒具有涂覆其表面的有机表面活性剂分子。

[0088] 利用这种方法,合成作为初始成核事件发生,其在几秒内发生,随后是在高温下的晶体生长持续几分钟。可以调节参数例如温度、存在的表面活性剂的类型、前体材料和表面活性剂与单体的比率,以便改变反应的性质和进展。温度控制成核事件的结构阶段、前体的分解速率、和生长速率。有机表面活性剂分子调整溶解度以及纳米晶体形状的控制。表面活性剂与单体、表面活性剂彼此、单体彼此的比率和单体的各自浓度强烈地影响生长动力学。

[0089] 在半导体纳米晶中,光致的发射是由纳米晶体的带边缘状态引起。来自于发光纳米晶体的带边缘发射与源于表面电子态的辐射和无辐射的衰变通道竞争。X.Peng等人.,*J.Am.Chem.Soc.*30:7019-7029(1997)。结果,表面缺陷例如悬空键的存在提供无辐射复合中心并促成降低的发射效率。钝化并去除表面陷阱态的有效和永久的方法是在纳米晶的表面上外延生长无机外壳材料。X.Peng,等人,*J.Am.Chem.Soc.*30:7019-7029(1997)。可以选择外壳材料使得电子水平相对于核心材料是I型(例如具有较大的能带隙以提供将电子和空穴局部化到核心的电位阶跃)。结果,可以减少无辐射复合的概率。

[0090] 通过将含有外壳材料的有机金属前体添加至含有核心纳米晶的反应混合物制得核壳结构。在这种情况下,并不是成核事件随后生长,核心充当核并且外壳从它们的表面生长。保持低的反应温度以有利于将外壳材料单体添加至核心表面,同时防止外壳材料的纳米晶体的独立成核。在反应混合物中存在表面活性剂以引导外壳材料的受控生长和确保溶

解度。当两种材料之间存在低的晶格错配时,获得均匀和外延生长的外壳。

[0091] 用于制备核-壳发光纳米晶体的示例性材料包括但不限于:Si、Ge、Sn、Se、Te、B、C(包括金刚石)、P、Co、Au、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdSeZn、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbS、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、Si₃N₄、Ge₃N₄、Al₂O₃、(Al, Ga, In)₂(S, Se, Te)₃、Al₂CO₃和两种或更多种此类材料的适当组合。用于本发明实施的示例性的核壳发光纳米晶包括但不限于:(表示为核心/外壳),CdSe/ZnS、InP/ZnS、PbSe/PbS、CdSe/CdS、CdTe/CdS、CdTe/ZnS以及其它。

[0092] 在一些实施方案中,将CdSe用作纳米晶体材料,这是由于该材料合成的相对成熟度。由于使用一般的表面化学,也可能取代不含镉的纳米晶体。示例性的发光纳米晶体材料包括CdSe或ZnS,包括核心/外壳发光纳米晶体,所述纳米晶体包含CdSe/CdS/ZnS、CdSe/ZnS、CdSeZn/CdS/ZnS、CdSeZn/ZnS、InP/ZnS、PbSe/PbS、CdSe/CdS、CdTe/CdS或CdTe/ZnS。最优选地,本发明的量子点可以包括核壳QDs,所述QDs具有包括CdSe的核心以及包括CdS或ZnS的至少一个包封外壳层。在其它的实施方案中,将InP用作纳米晶材料。

[0093] 在一些实施方案中,发光量子点可以是CdSe或CdTe并且量子点结合配体可以包括胺结合基团。在其它的实施方案中,发光量子点可以是CdSe或CdTe并且R²可以是NR^{2a}R^{2b}。在一些其它的实施方案中,发光量子点可以是InP并且量子点结合配体可以包括羧基结合基团。在另外的实施方案中,发光量子点可以是InP并且R²可以是C(O)OH。

[0094] 发光纳米晶体可以由不渗透氧的材料制成,从而简化氧隔绝的要求和QD磷光体材料中QDs的耐光性。在一些实施方案中,可以用本发明的一个或多个量子点结合配体包覆发光纳米晶体并且将该纳米晶体分散在具有一种或多种基质材料(下面更详细地论述)的有机聚合基质中。可以用一个或多个无机层进一步涂覆发光纳米晶体以气密封QDs,所述无机层具有一种或多种材料例如氧化硅、氧化铝或氧化钛(例如SiO₂、Si₂O₃、TiO₂或Al₂O₃)。

[0095] 基质材料

[0096] 通常,将聚合配体结合至纳米结构的表面。然而无需将组成中的所有配体材料结合至纳米结构。可以过量提供聚合配体,使得配体的一些分子结合至纳米结构的表面而配体的其它分子不结合至纳米结构的表面。

[0097] 本发明的磷光体材料进一步包含基质材料,QDs是嵌入或以其它方式置于所述基质材料中。基质材料可以是能够容纳QDs的任何合适的主体基质材料。合适的基质材料将与背光单元(BLU)组件化学和光学相容,包括QDs和任何周围的包封材料或层。合适的基质材料包括不黄化的光学材料,其对于基色光和二次光都是透明的,从而容许基色光和二次光透过该基质材料。在优选的实施方案中,基质材料完全包围QDs并提供防护屏障,其阻止由环境条件例如氧气、水分和温度引起的QDs劣化。基质材料在期望柔性或可模塑的QD膜的应用中可以是柔性的。作为替代,基质材料可以包括高强度、非柔性材料。

[0098] 优选的基质材料将具有低的氧和水分渗透性,展现高的光和化学稳定性,展现有利的折射率并粘附于屏障或邻近QD磷光体材料的其它层,从而提供气密的密封以保护QDs。优选的基质材料将是可用紫外或热固化方法固化的以便有利于卷到卷加工。热固化是最优选的。

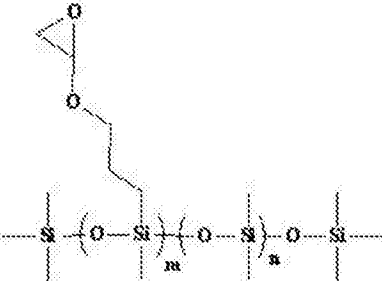
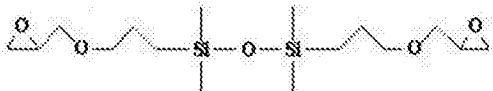
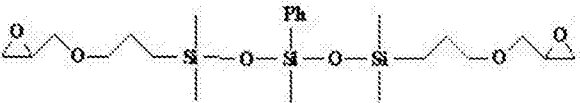
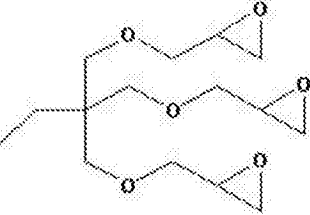
[0099] 用于本发明的QD磷光体材料中的合适的基质材料包括聚合物以及有机和无机氧化物。用于本发明的基体中的合适聚合物包括可以用于此目的普通技术人员已知的任何聚合物。在合适的实施方案中,聚合物将是基本上半透明或基本上透明的。合适的基质材料包括但不限于:环氧树脂、丙烯酸酯、降冰片烯、聚乙烯、聚(乙烯基缩丁醛):聚(乙酸乙烯酯)、聚脲、聚氨酯;硅酮和硅酮衍生物,包括但不限于氨基硅酮(AMS)、聚苯基甲基硅氧烷、聚苯基烷基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷、聚二烷基硅氧烷、倍半硅氧烷、氟化硅树脂以及乙烯基和氢化物取代的硅酮);由单体形成的丙烯酸聚合物和共聚物,所述单体包括但不限于:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸月桂酯;基于苯乙烯的聚合物例如聚苯乙烯、胺基聚苯乙烯(APS)和聚(丙烯酸乙基苯乙烯)(AES);与双官能单体(例如二乙烯基苯)交联的聚合物;适合于交联配体材料的交联剂,与配体胺结合以形成环氧树脂的环氧化合物,等等。

[0100] 可以使用任何合适的方法将本发明使用的QDs嵌入聚合基体(或其它的基质材料),例如,将纳米晶体混入聚合物中并且浇注膜,将纳米晶体与单体混合并且使它们聚合在一起,将纳米晶体混入溶胶-凝胶中以形成氧化物,或本领域技术人员已知的任何其它方法。本文中所使用的术语“嵌入”用以表示将发光的纳米晶体封闭或包裹在构成基质的主要组分的聚合物内。应指出,使发光纳米晶体适当地均匀分布在基质各处,然而在进一步的实施方案中,可以根据特定应用的均匀性分布函数分布它们。

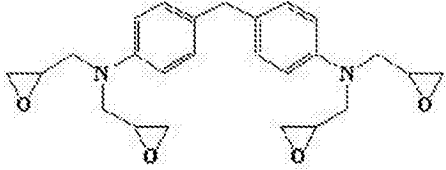
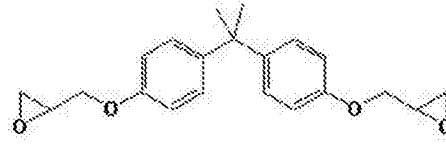
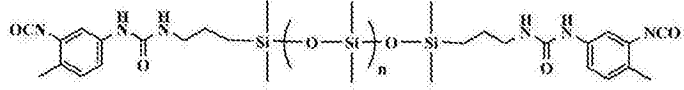
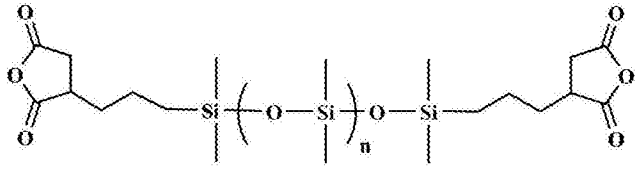
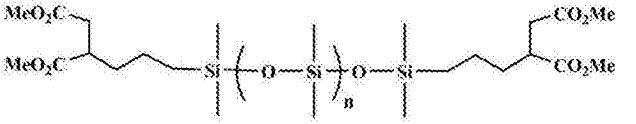
[0101] 组合物任选地包括例如具有结合配体的多个或群体的纳米结构。组合物任选地包括溶剂,纳米结构和配体可以分散在该溶剂中。如所提到的,可以将纳米结构和配体纳入基质以形成聚合物层或纳米复合物(例如由配体形成的硅酮基质)。因此,组合物也可以包括交联剂和/或引发剂。合适的交联剂包括具有两个或多个(例如两个、三个或四个)官能团的有机或聚合的化合物,所述官能团能与胺基(或配体上的其它基团)反应从而形成共价键。这样的官能团包括但不限于:异氰酸根、环氧化物(也称为环氧树脂)、琥珀酸酐或其它酐或酸酐和甲基酯基团,例如在硅酮、碳氢化合物或其它分子上。在一种类型的实施方案中,交联剂是环氧树脂交联剂,例如环氧环己基或环氧丙基交联剂(分别例如表1中的化合物A-C或D-G)。交联剂上的反应基团可以是侧基和/或端基(分别例如表1中的化合物B和D或化合物A、C和E-G)。交联剂任选地是环氧硅酮交联剂,其可以是例如直链或支化的。在某些实施方案中,交联剂是直链环氧环己基硅酮或直链环氧丙基(缩水甘油基)硅酮。表1中列出一些示例性的交联剂。合适的交联剂是商业上可购买的。例如,化合物H-K可从Aldrich购得以及化合物A-G可从Gelest, Inc. 购得,例如对于化合物A以产品号DMS-EC13具有约900-1100的化学式量,对于化合物B对于m作为产品号ECMS-327具有约18,000的化学式量和3-4%的摩尔百分比,对于化合物D作为产品号EMS-622以及对于化合物E作为产品号DMS-E09具有约8000的化学式量、 $m \approx 6$ 和 $n \approx 100$ 。

[0102] 表1. 示例性交联剂

[0104]

D	 其中 m 和 n 是正整数 (例如 m ≈ 6 和 n ≈ 100)
E	
F	 其中 Ph 代表苯基
G	 其中 Ph 代表苯基
H	 1,4-丁二醇二缩水甘油醚
I	 三羟甲基丙烷三缩水甘油醚

[0105]

J	 4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)
K	 双酚 A 二缩水甘油醚
L	
M	 1,6-二异氰酸酯
N	 其中 n 是正整数
O	 其中 n 是正整数并且 Me 代表甲基

[0106] 使用本发明的量子点结合配体制备的量子点组合物和膜适用于各种发光器件、量子点照明器件和基于量子点的背光单元。代表性的器件对于本领域技术人员是公知的并且

可见于例如美国公开号2010/0167011和2012/0113672以及美国专利号7,750,235和8,053,972。

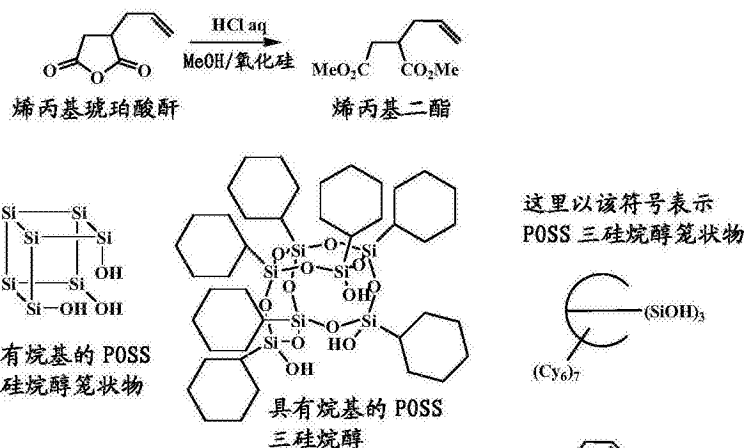
[0107] 可以使用本发明的量子点组合物以形成照明器件例如背光单元 (BLU)。典型的BLU可以包括夹在两个屏障层之间的QD膜。本发明的QD膜可以包括单个量子点和单个量子点结合配体或者多个量子点和多个量子点结合配体。例如,本发明的QD膜可以包括镉量子点,例如CdS、CdTe、CdSe、CdSe/CdS、CdTe/CdS、CdTe/ZnS、CdSe/CdS/ZnS、CdSe/ZnS、CdSeZn/CdS/ZnS或CdSeZn/ZnS和具有胺结合基团的量子点结合配体。本发明的QD膜可以包括InP量子点,例如InP或InP/ZnS,和具有羧基结合基团的量子点结合配体。

[0108] 在一些实施方案中,本发明的QD膜包括含镉和铟两者的量子点。当含镉和铟两者的量子点存在时,QD膜可以包括含有镉量子点的第一膜和含有铟量子点的第二膜。然后将这些膜一个叠另一个地堆叠以形成分层膜。在一些实施方案中,可以将屏障膜或其它类型的膜堆叠在各个镉膜和铟膜之间。在其它的实施方案中,使镉和铟的量子点与它们各自的量子点结合配体在单一QD膜中混合在一起。

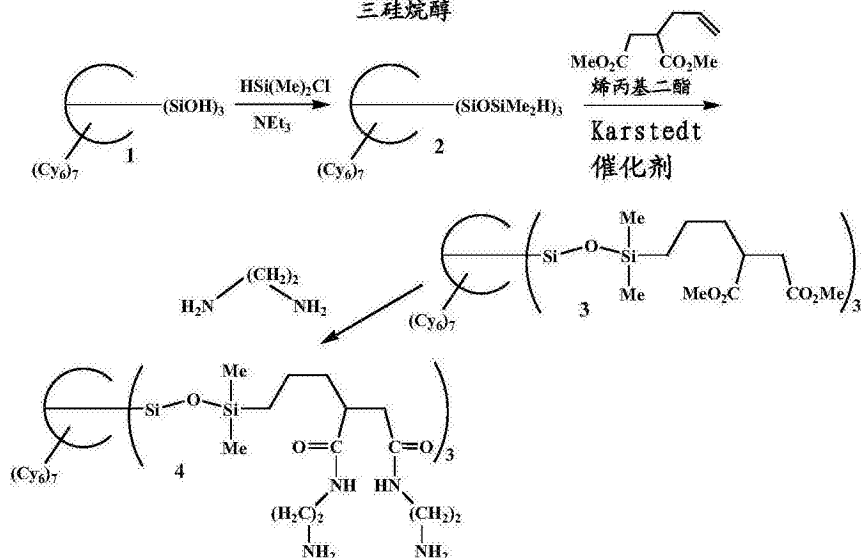
[0109] 混合的QD膜(具有要么单一层要么多层膜)具有减少系统中的镉量的优势。例如,可以将镉减少低于300ppm、200、100、75、50或25ppm。在一些实施方案中,QD膜含有少于约100ppm的镉。在其它的实施方案中,QD膜含有少于约50ppm。

[0110] V. 实施例

[0111] 实施例1. 环己基-六胺量子点结合配体的制备



[0112]



[0113] 一般方法。使用标准Schlenk技术在干燥、无氧、氮气氛下进行所有操作。二氯甲硅烷购自Aldrich、三乙胺和1,2-氨基乙烷(DME)。在使用前蒸馏胺。七环己基POSS三硅醇1购自Hybrid Plastics。烯丙基琥珀酸酐购自TCI America。甲苯和己烷以在1升容器中的干燥且脱氧形式购自Aldrich。盐酸购自Air Products并且乙酸乙酯购自Fisher Scientific。在二甲苯中2.1到2.4wt%的Karstedt催化剂获自Gelest并且在没有进一步纯化的情况下使用。(储备溶液每毫升包含0.113摩尔的铂)。用Bruker FT NMR记录NMR化学位移数据,对于 ^1H 在400MHz或者对于 ^{13}C (^1H) 在100MHz并且以ppm列出。在配备衰减全反射取样附件的Nicolet 7200 FTIR上进行IR分析。

[0114] 烯丙基二酯的合成。向Schlenk线上的500mL RBF添加甲醇(247mL, 195g, 6.10摩尔)和氧化硅(20g), 其形成浆料。然后添加烯丙基琥珀酸酐(20mL, 17.1g, 122摩尔), 随后加添浓盐酸(20.3mL, 244mmole)。将烧瓶放入油浴并且在70℃下回流过夜。将样品用过量的碳酸氢钠中和、用乙酸乙酯萃取、用无水硫酸钠干燥并且通过真空转移去除挥发物以便为通过FTIR和 ^1H NMR的分析做准备, 其确定所述酐已经转变为二酯。然后将反应溶液缓慢地倒入含有碳酸氢钠(30.7g, 366mmole)的水(300mL)的搅拌溶液中。在鼓泡停止后, 添加乙酸乙酯(125mL)并且将溶液倒入分液漏斗。一旦相分离就用乙酸乙酯($2 \times 125\text{mL}$)萃取水相并且合并萃取物。将萃取物用盐水($2 \times 125\text{mL}$)洗涤、用无水硫酸钠干燥、通过旋转蒸发仪去除挥发物并且将产物在100℃和小于250mtorr的压力下通过kugelrohr蒸馏以产生清澈的无色油(22.7g, 122mmole, 定量产率)。

[0115] 七环己基POSS三硅烷(2)的合成。向100mL的三颈烧瓶RBF添加七环己基POSS三硅醇(1.0g, 1.03mmoles), 该三颈烧瓶配备有氮气入口转接器、安置用以直接测量反应溶液的热电偶和具有接收器的短路径蒸馏头。此外, 将蒸馏头连接至含有单向阀的鼓泡器。配置该装置使得一旦Schlenk线连接至软管转接器, 氮气可被通入反应烧瓶, 跨过反应溶液的表面以及离开与蒸馏头连接的鼓泡器。在鼓泡器上的单向阀也允许向整个装置施加真空, 从鼓泡器至软管转接器。将热电偶连接至加热罩, 用温控仪维持期望的反应溶液温度。将装置放置在真空下至小于50mtorr的压力, 随后用氮气回吹。使用介于蒸馏头和鼓泡器开口之间的阀门执行该真空步骤。

[0116] 添加甲苯(50mL), 在干冰/乙醇浴中冷却接收器并且将反应烧瓶加热到110℃, 同时从入口转接器通入氮气穿过反应溶液的表面并从蒸馏头和鼓泡器出来。在收集约25mL的馏出物之后停止蒸馏。然后移除蒸馏头并且用回流冷凝器替换。添加二甲基氯硅烷(0.389g, 0.456mL, 4.11mmole)并且在搅拌约5分钟之后接着添加三乙胺(0.416g, 0.573mL, 4.11mmole)。这使反应溶液凝固因此25mL甲苯以生产自由流动、不透明白色的反应溶液。通过过滤随后去除挥发物来制备样品用于分析。通过FTIR和 ^1H NMR的分析确认反应已经进行到完成。通过真空转移使用以干冰/乙醇冷却的补充冷阱(trap)从反应溶液去除挥发物。用己烷($1 \times 20\text{mL}$, $2 \times 5\text{mL}$)萃取所得白色糊料, 使用配备Fisherbrand P8滤纸(颗粒截留20-25 μm)的过滤嘴套管将萃取物分别地转移至单独的Schlenk烧瓶。通过真空转移从清澈的无色溶液去除挥发物从而留下白色粉末形式的2并且将其存储在手套箱中。

[0117] 七环己基POSS六酯(3)的合成。向手套箱中的50mL Schlenk烧瓶添加七环己基POSS三硅烷2(0.276g, 0.240mmoles), 随后添加甲苯(5mL), 这形成清澈的溶液。然后添加烯丙基二酯(0.143g, 0.721mmoles)并且将反应溶液加热至80℃, 随后添加Karstedt催化剂

(0.638mL的10,000倍稀释物或 7.21×10^{-6} mmoles铂,对于100,000翻转是足够的)并且将反应物在80℃下搅拌1小时。在挥发物去除后,通过FTIR和 ^1H NMR进行的样品分析揭示约完成一半,于是添加更多的Karstedt催化剂(0.638mL的100倍稀释物或 7.21×10^{-4} mmoles铂,对于1000翻转是足够的)并且将反应溶液在80℃加热过夜。在加热另外16小时后,制备反应溶液的样品用于分析,所述分析确定硅烷已耗尽。通过真空转移去除挥发物以留下淡黄色油形式的产物。将该产物用于六胺产品4的合成而没有进一步的纯化。

[0118] 七环己基POSS六胺(4)的合成。将含有六酯产品(约240mmoles)的烧瓶50mL Schlenk烧瓶连接至Schlenk线并且添加甲苯(2mL)和甲醇(2mL)。然后添加1,2-二氨基乙烷(0.433g,0.481mL,7.20mmoles)并且在设定为60℃的油浴上加热反应烧瓶过夜。从反应溶液的样品去除挥发物用于通过FTIR和 ^1H NMR的分析,所述分析确定酯在反应中已经耗尽。通过真空转移去除挥发物,将白色蜡状固体分成小块并放置在真空下。最终产品4包含一些1,2-二氨基乙烷。

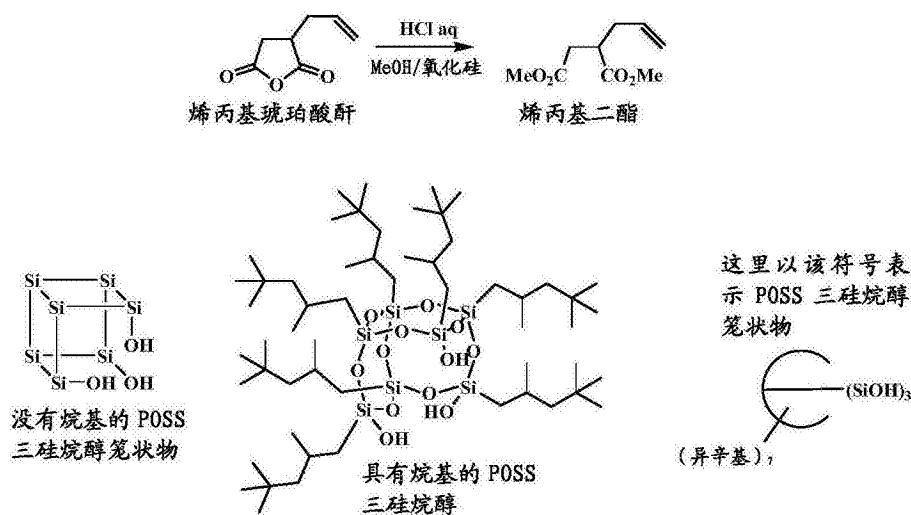
[0119] 烯丙基二酯的分析。 ^1H NMR(甲苯- d_8 , δ): 2.05到2.25(m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 2.5到2.65(m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 2.75到2.90(m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 3.33, 3.38(s, 6H, OMe), 4.80到4.95(m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5.45到5.65(m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$)。IR(cm^{-1} , 金刚石): 2953m(sp 3 C-H), 1731(s, 酯C=O), 1436m, (sp 3 C-H), 1195sh, 1159s(酯OMe)

[0120] 七环己基POSS三硅烷(2)的分析。 ^1H NMR(甲苯- d_8 , δ): 0.27(s, 18H, SiMe), 0.70到2.00(3宽的m, 77H, 环己基), 4.75(s, 3H, Si-H)。IR(cm^{-1} , 金刚石): 2919s, 2847s(sp 3 C-H), 2137m, (Si-H), 1445m, (sp 3 C-H), 1107sh, 1078sh, 1054s, 1035sh(笼状物Si-O-Si)。

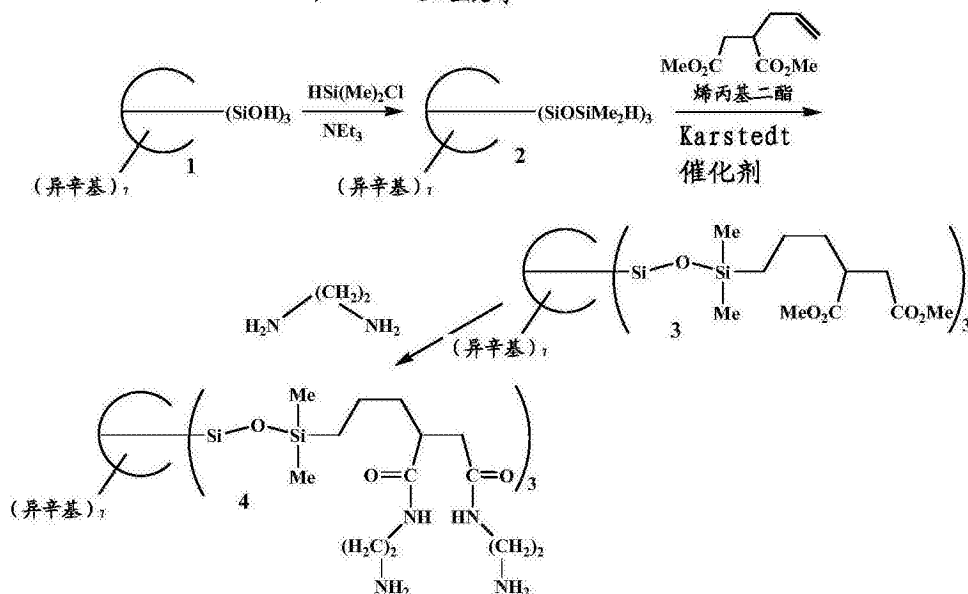
[0121] 七环己基POSS六酯(3)的分析。 ^1H NMR(甲苯- d_8 , δ): 0.45(s, 18H, SiMe), 0.65至0.80(m, 6H, SiCH_2CH_2), 0.85至2.20(宽m, 89H, 环己基, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 2.25至2.35和2.65至2.80(m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 2.95(m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)。IR(cm^{-1} , 金刚石): 2920m, 2848m(sp 3 C-H), 1737m(酯C=O), 1446m(sp 3 C-H), 1111sh, 1078s, 1050s, 1035sh(笼状物Si-O-Si)。

[0122] 七环己基POSS六胺(4)的分析。IR(cm^{-1} , 金刚石): 3354sh, 3288w(NH), 2919s, 2847m(sp 3 C-H), 1658m, (酰胺C=O), 1445m(sp 3 C-H), 1103sh, 1078sh, 1057s, 1025sh(笼状物Si-O-Si)。MALDI TOF MS(m/z): 313.5(M) $^{+6}$, 376.0(M) $^{+5}$, 394.5(M+4Na) $^{+5}$, 469.8(M) $^{+4}$, 454.7(M+Na) $^{+4}$, 625.7(M) $^{+3}$, 665.8(M+4Na) $^{+3}$, 938.0(M) $^{+2}$, 1875.0(M) $^{+1}$ 。

[0123] 实施例2. 异辛基-六胺量子点结合配体的制备



[0124]



[0125] 一般方法。使用标准Schlenk技术在干燥、无氧、氮气氛下进行所有操作。从Fisher购买干燥、脱氧的甲苯并且在无进一步纯化的情况下使用。从Aldrich购买干燥、脱氧的二甲氧基乙烷 (DME)、三乙胺和二甲基氯硅烷并且在无进一步纯化的情况下使用。从Hybrid Plastics购买七异辛基POSS三硅烷醇 (85到90%) 并且在无进一步纯化的情况下使用。烯丙基二酯的合成描述于Nanosys的其它专利中。用Bruker FT NMR记录NMR化学位移数据,对于质子在400MHz或者¹³C {¹H} 在100MHz并且以ppm列出。在配备衰减全反射 (ATR) 取样附件的 Nicolet 7200 FTIR上获得IR分析。

[0126] 七异辛基POSS三硅烷 (2) 的合成。对500mL的4颈RBF添加七异辛基POSS三硅烷醇1 (10.0g, 8.44mmoles) 并且使烧瓶适合配备氮气入口转接器、具有接收器的蒸馏头和热电偶。此外,将蒸馏头连接至含有单向阀的鼓泡器。配置该装置使得一旦将Schlenk线连接至该软管转接器,氮气可被通入反应烧瓶,跨过反应溶液的表面以及离开与蒸馏头连接的鼓泡器。此外,在鼓泡器上的单向阀允许向整个装置施加真空,从鼓泡器至软管转接器。将热电偶连接至加热罩,用温控仪维持期望的反应溶液温度。将该装置放置在真空下至小于100mtorr的压力,随后用氮气回冲。使用介于蒸馏头和鼓泡器开口之间的阀门执行该真空步骤。

[0127] 添加甲苯(300mL),在干冰/乙醇浴中冷却接收器并且将反应烧瓶加热到100℃,同时从入口转接器通入氮气穿过反应溶液的表面并从蒸馏头和鼓泡器出来。在收集约150mL的馏出物之后移除加热以允许反应溶液接近室温。冷却后添加甲苯(40mL)以允许反应溶液易于搅拌。然后添加二甲基氯硅烷(3.20g,3.75mL,33.8mmoles)随后添加三乙胺(3.42g,4.71mL,33.8mmoles),这使反应溶液变成不透明的白色并且几乎凝固。添加甲苯(40mL),其允许反应溶液再次自由地搅拌。在冷却至室温前将其加热至50℃持续约1分钟。通过真空转移使用以干冰乙醇冷却的补充冷阱去除挥发物。

[0128] 用己烷(1×60mL和2×20mL)萃取浓稠的白色糊料,并且使用配备Whatman 5滤纸(具有<2.5um的颗粒滞留)的过滤嘴套管将萃取物分别地转移至单独的烧瓶。从清澈的无色溶液去除挥发物以留下产物2,其为清澈、淡琥珀色的油(9.77g,7.19mmoles,85.2%产率)。

[0129] 七异辛基POSS六酯(3)的合成。在手套箱中将三硅烷3(3.0g,2.21mmoles)添加至25mL、3颈RBF,其配备有氮气入口转接器和两个阻挡器。然后在真空线上用配置以测量反应溶液温度的热电偶替换阻挡器。填充氮气的回流冷凝器替换另一个阻挡器。添加甲苯(1.0mL)并且将反应溶液加热至100℃,随后添加Karstedt催化剂(0.586mL的10倍稀释物或 6.62×10^{-3} mmoles,对于1000次翻转是足够的)之前。随着初始放热曲线至120℃,允许反应溶液冷却至100℃,之后将其维持在100℃过夜。通过反应溶液的样品(通过去除挥发物而制备)的FTIR和¹H NMR分析确定反应已经进行完成。将反应产物送至下一步骤而不进行纯化。

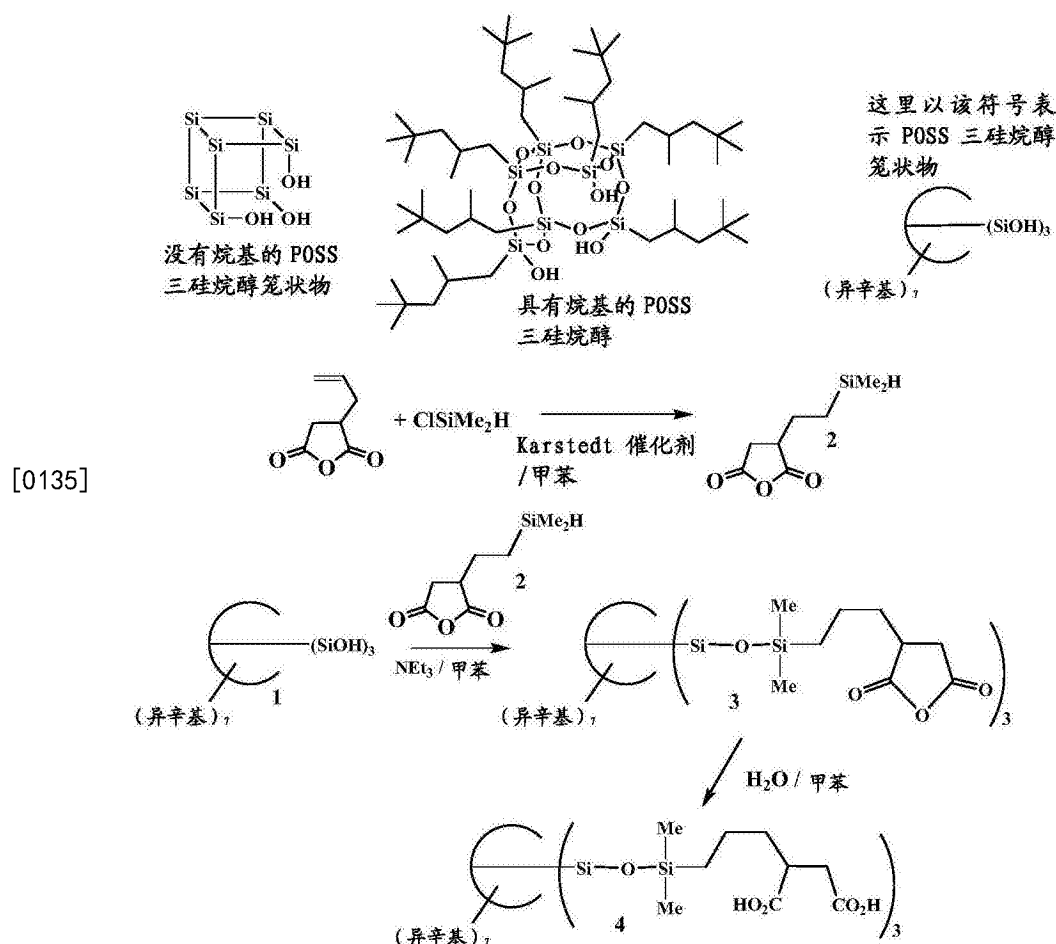
[0130] 七异辛基POSS六胺(4)的合成。向来自前一步骤的反应溶液添加1,2-二氨基乙烷(2.39g,2.66mL,39.7mmoles)并且将溶液加热至120℃过夜。在加热16小时后,通过FTIR和¹H NMR的样品分析揭示起始的酯已经几乎被耗尽,所以添加甲苯(5mL)并且再次在120℃加热反应溶液过夜。通过FTIR的分析确定酯已被耗尽,所以通过真空转移去除挥发物从而留下清澈的琥珀色油。

[0131] 七异辛基POSS三硅烷(2)的分析。¹H NMR(CDCl₃,δ):0.24(m,18H,SiMe),0.45到1.40(宽的m,119H,异辛基),4.78(m,3H,Si-H)。IR(cm⁻¹,金刚石):2952m,2904sh,2867sh(sp³ C-H),2147m(Si-H),1475w(sp³ C-H),1086sh,1051s(Si-O-Si)。

[0132] 七异辛基POSS六酯(3)的分析。¹H NMR(甲苯-d₈,δ):0.40(s,18H,SiMe),0.70到1.55(宽的m,137H,异辛基和SiCH₂CH₂CH₂CH),2.25到2.35以及2.70到2.77(两个m,CH₂CH(CO₂Me)CH₂(CO₂Me),2.90到3.05(m,1H,CH₂CH(CO₂Me)CH₂(CO₂Me),3.35和3.45(两个s,18H,OMe)。IR(cm⁻¹,金刚石):2951m,2094sh,2867sh(sp³C-H),1742m(酯C=O),1467w,(sp³ C-H),1086sh,1046s(Si-O-Si)。

[0133] 七异辛基POSS六胺(4)的分析。¹H NMR(甲苯-d₈,δ):0.30到0.65(m,18H,SiMe),0.70到1.70(宽的m,131H,异辛基和SiCH₂CH₂CH₂CH),1.95到2.45(m,9H,CH₂CH(CO₂H)CH₂CO₂H),2.70到3.85(m,24H,NHCH₂CH₂NH₂),8.5到9.5(m,12H,CH₂NH₂)。IR(cm⁻¹,金刚石):3291宽的w,(NH),2951m,2094sh,2867sh(sp³ C-H),1646(m,酰胺C=O),1082sh,1054s(Si-O-Si)。

[0134] 实施例3.异辛基-羧酸量子点结合配体的制备



[0136] 一般方法。使用标准Schlenk技术在干燥、无氧、氮气氛下进行所有操作。从Fisher购买干燥、脱氧的甲苯和己烷并且在没有进一步纯化的情况下使用。从Aldrich购买干燥、脱氧的二甲氧基乙烷(DME)并且在没有进一步纯化的情况下使用。从Hybrid Plastics购买七异辛基POSS三硅烷醇1(85到90%)并且在没有进一步纯化的情况下使用。从TCI America购买烯丙基琥珀酸酐并且在使用前将其蒸馏。从Aldrich购买氯二甲基硅烷和三乙胺并且在使用前将其储存在手套箱中。由Gelest获得在二甲苯中的2.1到2.4wt%的Karstedt催化剂,在没有进一步纯化的情况下使用,在手套箱中存储和操作。通过将0.10mL的储备溶液溶解到10mL甲苯中来产生Karstedt的催化剂100倍的稀释物。(储备溶液每毫升包含0.113摩尔的铂)。用Bruker FT NMR记录NMR化学位移数据,对于质子在400MHz或者对于¹³C {¹H}在100MHz并且以ppm列出。在配备衰减全反射(ATR)取样附件的Nicolet 7200 FTIR上获得IR分析。

[0137] 琥珀酸酐硅烷(2)的合成。向连接至Schlenk线的配备有回流冷凝器、氮气入口转接器和热电偶的50mL、4颈RBF添加烯丙基琥珀酸酐(10.0g, 8.55mL, 71.4mmoles)和氯二甲基硅烷(13.5g, 15.8mL, 142mmoles)。然后一旦完成混合,添加Karstedt催化剂(0.316mL, 10倍稀释物或 3.57×10^{-3} mmoles,对于20,000次翻转是足够的)并且在放热加热至30℃后将温度维持在40℃持续3小时。对反应溶液取样并且通过真空转移去除挥发物以备分析。FTIR和¹HNMR确定硅烷已经被耗尽。使用以干冰/EtOH冷却的补充冷阱通过真空转移过夜去除挥发物。用己烷(3×30mL)萃取残留物并且分别通过配备Fisherbrand P8滤纸(颗粒滞留20-25um)的过滤嘴套管将萃取物转移。通过真空转移去除挥发物并且将剩余的油在150℃和小

于250mtorr的压力下用油浴进行阱至阱蒸馏。产物是清澈的无色油(16.8g,7.14mmoles,定量产率)。

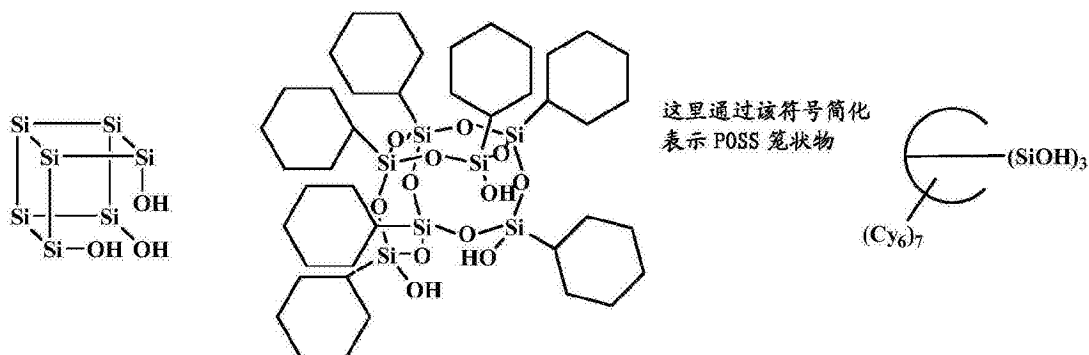
[0138] 七异辛基POSS四羧酸(4)的合成。将配备有氮气入口转接器(特氟龙阀/阻挡器)、定位用以直接测量反应溶液温度(用温控仪)的热电偶和具有接收器的短路径蒸馏头的250mL、4颈RBF连接至Schlenk线。此外,将蒸馏头连接至含有单向阀的鼓泡器。配置该装置使得一旦将Schlenk线连接至该软管转接器,氮气可被通入反应烧瓶,跨过反应溶液的表面以及离开与蒸馏头连接的鼓泡器。此外,在鼓泡器上的单向阀允许向整个装置施加真空,从鼓泡器至软管转接器。然后添加七异辛基POSS三硅烷醇1(8.14g,6.87mmoles的硅烷)并且将该装置放置在真空下至小于100mtorr的压力。添加甲苯(100mL)并且使氮气通过该装置,同时将反应溶液加热至70℃并且将甲苯蒸馏出。添加琥珀酸酐硅烷2(5g,21.3mmoles)并且一旦形成均匀的溶液,添加三乙胺(8.43g,11.5mL,82.4mmoles),这产生一些白色沉淀物。随着反应溶液加热至50℃和形成更多的沉淀物,因此在取样分析之前将反应溶液加热至70℃持续30分钟。在去除挥发物之后的FTIR分析确定Si-Cl和Si-OH峰的损失,所以认为反应完全。使用以干冰/乙醇冷却的补充冷阱通过真空转移过夜从反应溶液去除挥发物。然后用己烷(1×50mL,2×30mL)萃取剩余的残留物并且单独地使用配备Fisherbrand P8滤纸(颗粒滞留20-25um)的过滤嘴套管将萃取物转移至独立的烧瓶。通过真空转移使用以干冰/乙醇冷却的补充冷阱从己烷萃取物去除挥发物从而留下清澈油形式的产物。

[0139] 琥珀酸酐硅烷(2)的分析。¹H NMR(甲苯-d₈,δ):0.26(s,6H,SiMe),0.52(m,2H,SiCH₂),1.18(m,SiCH₂CH₂),1.56(m,SiCH₂CH₂CH₂),2.01,2.40(两个m,3H,SiCH₂CH₂CH₂CHCH₂)。 ¹³C {¹H} NMR(甲苯-d₈,δ):1.4(s,SiMe),18.3,20.8,33.7,33.8,40.2(s,(SiCH₂CH₂CH₂CH(CO₂H)CH(CO₂H)),170.4,173.9(s,C=O)。IR(cm⁻¹,金刚石):2944w,2968sh(sp³ C-H),1862m,1774s(对称和不对称的酸酐C=O),464m,(Si-Cl)。

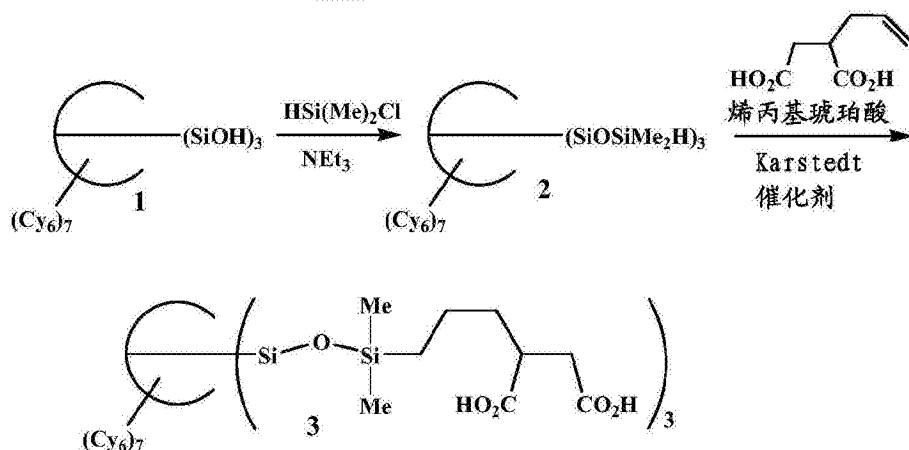
[0140] 七异辛基POSS三酐(3)的分析。IR(cm⁻¹,金刚石):2952m,2905sh,2872sh(sp³ C-H),1864w,1782s(对称和不对称的酐C=O),1095sh,1058s(POSS笼状物Si-O-Si)。

[0141] 七异辛基POSS四羧酸(4)的分析。¹H NMR(甲苯-d₈,δ):0.15到0.60(m,38H,SiMe,SiCH₂CH₂),0.70到1.85(m,117H,异辛基不计SiCH₂,SiCH₂CH₂CH₂CH),2.20到2.35和2.65到2.80(m,6H,CH₂CH(CO₂H)CH₂CO₂H),2.85到3.00(m,3H,CH₂CH(CO₂H)CH₂CO₂H),10.1到11.2(宽的m,6H,CO₂H)。也包含己烷。IR(cm⁻¹,金刚石):3500到2500w宽的(羧酸),2951m,2909sh,2868sh(sp³ C-H),1708s(羧酸C=O),1095sh,1054s(POSS Si-O-Si)。

[0142] 实施例4.环己基-羧酸量子点结合配体的制备



[0143]



[0144] 一般方法。使用标准Schlenk技术在干燥、无氧、氮气氛下进行所有操作。从Fisher购买干燥、脱氧的甲苯并且在没有进一步纯化的情况下使用。从Aldrich购买干燥、脱氧的二甲氧基乙烷(DME)并且在没有进一步纯化的情况下使用。由Gelest获得在二甲苯中的2.1到2.4wt%的Karstedt的催化剂,在没有进一步纯化的情况下使用,在手套箱中存储和操作。通过将0.10mL的储备溶液溶解到10mL的甲苯中产生Karstedt催化剂的100倍稀释物。(储备溶液每毫升包含0.113摩尔的铂)。在较早的专利中描述了七环己基POSS三硅烷2和烯丙基琥珀酸酐的合成。用Bruker FT NMR记录NMR化学位移数据,对于质子在400MHz或者对于¹³C {¹H} 在100MHz并且以ppm列出。在配备衰减全反射(ATR)取样附件的Nicolet 7200 FTIR上获得IR分析。

[0145] 七环己基POSS六羧酸(3)的合成。在手套箱中将七环己基POSS三硅烷2(3g, 2.62mmoles)和烯丙基琥珀酸(1.28g, 8.10mmoles)添加至50mL的4颈RBF,其配备有带阀门的氮气转接器、热电偶和阻挡器。将热电偶连接至加热罩并用温控仪维持期望的反应溶液温度。然后在Schlenk线上添加DME(2mL)和甲苯(1mL),其加热至60℃时其形成白色的不透明浆料。然后添加Karstedt催化剂(0.346mL的100倍稀释物或 3.91×10^{-4} mmoles,对于20,000翻转是足够的)并且将反应溶液在100℃加热3天。在挥发物的真空转移后,FTIR分析确定硅烷已经被耗尽。将反应溶液冷却至室温并且添加到MeOH(60mL),其导致产物沉淀。然后用甲苯(1×2mL和1×1mL)冲洗反应烧瓶并且还将冲洗溶液添加至MeOH。在允许沉淀物沉降5分钟后,用配备Fisherbrand P8滤纸(颗粒滞留20-25um)的过滤嘴套管过滤溶液,用MeOH(20mL)洗涤白色沉淀物并且然后也通过套管去除洗涤溶液。将其放置在真空下过夜。

[0146] FTIR分析也揭示产物含有一些酸酐。添加水(7.1mL, 391mmoles)并且将反应溶液加热至100℃持续7小时,利用介于加热罩和烧瓶之间的热电偶。将反应溶液冷却至室温,随后使用以干冰/乙醇冷却的补充冷阱通过真空转移去除挥发物。将固体打碎并且对产物抽

真空至 $p < 50$ mtorr过夜。产物是淡米白色的粉末(1.53g, 0.943mmoles, 35.2%产率)。

[0147] 七环己基POSS六羧酸(3)的分析。IR(cm^{-1} , 金刚石): 3500到2500w宽的(羧酸), 2921w, 2848w(sp^3 C-H), 1709w(羧酸C=O), 1447w, (sp^3 C-H), 1070s, 1024sh(POSS Si-O-Si)。

[0148] 虽然为了理解的清楚已通过说明和实施例详细地描述了上述发明, 然而本领域的技术人员将理解可以在所述权利要求书的范围内实施某些变化和调整。此外, 通过引用将本文中提供的每篇参考文献整体并入本文, 其程度如同每篇参考文献被分别地通过引用并入。当本申请和本文中提供的参考文献之间存在冲突时, 本申请应占主导。

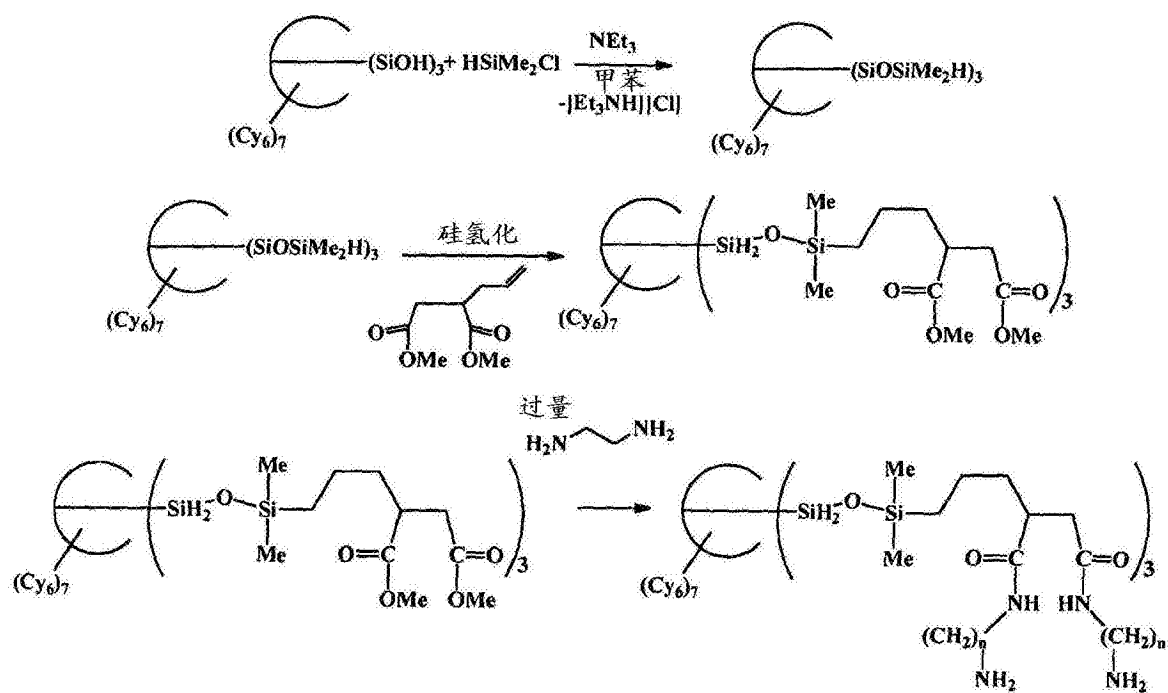


图1