



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95108110.1

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08G 61/00

[43]公开日 1996 年 6 月 12 日

[22]申请日 95.6.28

[30]优先权

[32]94.6.30 [33]DE[31]P4422670.5

[71]申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 R·斯泰恩 D·鲁普 J·萨尔贝克

H·斯坎克 T·斯蒂林 K·穆林

U·斯凯夫 J·胡珀

[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

代理人 黄泽雄

权利要求书 6 页 说明书 29 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 具有柄型部份结构的共轭聚合物及其应用

[57]摘要

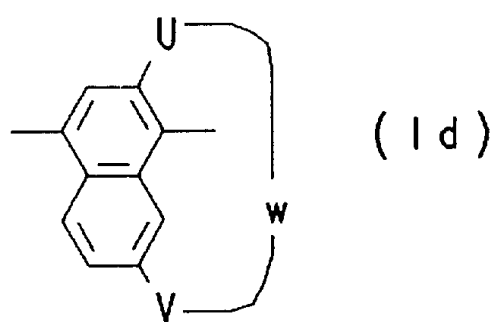
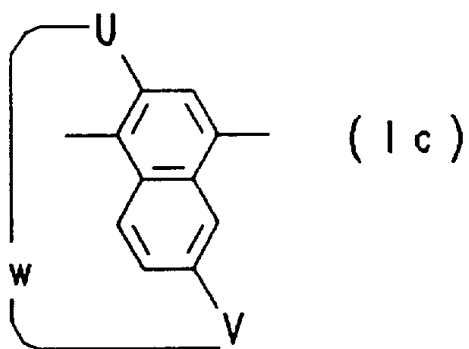
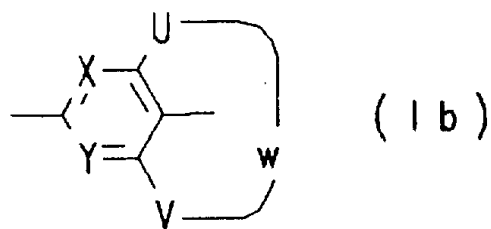
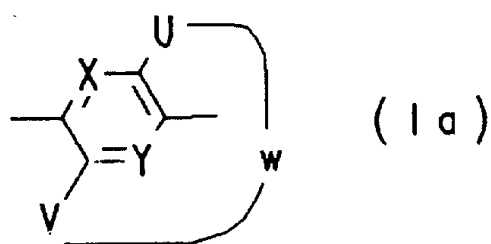
含有柄型部分结构的共轭聚合物，其特征在于：它们含有一些芳基，而且这些相邻的芳基是这样连接在一起的：一个芳基的一个环原子直接与另一个芳基的一个环原子连接，这两个芳基的其它可能的连接只可能通过一个桥键来实现。这个桥键至少有一个四键合的碳原子和/或杂原子。

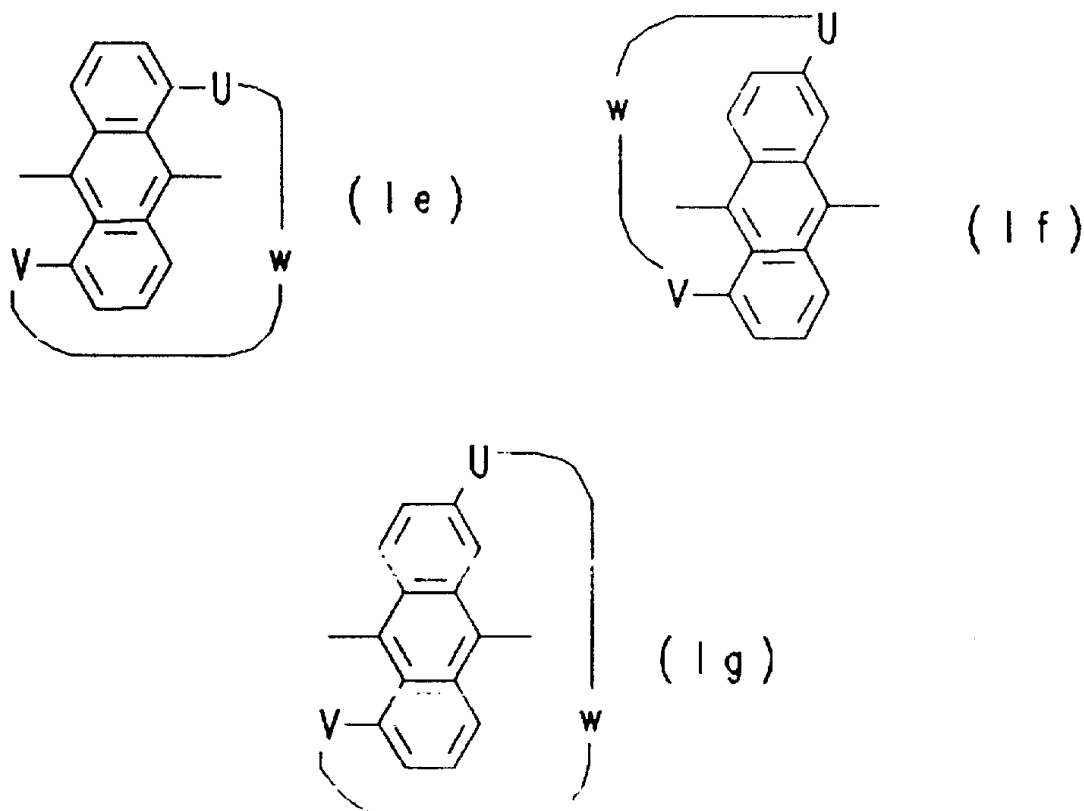
具有柄型结构的本发明聚合物非常适合作电致荧光材料，因为它们具有很高的颜色纯度。

# 权 利 要 求 书

1. 含有柄型部分结构的共轭聚合物,其特征在于:这些共轭聚合物含有一些芳基,而且这些相邻的芳基是这样连接在一起的:一个芳基的一个环原子直接与另一个芳基的一个环原子连接,而这两个芳基的其它可能的连接只可能通过一个桥键来实现。这个桥键至少有一个四键合的碳原子和/或杂原子。

2. 按照权利要求1所述的含有柄型部分结构的共轭聚合物,其特征在于含有式(Ia)至(Ig)所示的一个或多个柄型部分结构,





这些式中的符号和脚注有下列意义：

X、Y 为  $=CR'$ 、 $=N-$ ；

U、V 为  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-CR^1R^2$ ；

$R^1$ 、 $R^2$  为 H、 $C_1-C_{22}$ —烷基、 $C_1-C_{22}$ —烷氧基、CN、卤素、 $C_6-C_{10}$ —芳基、 $C_6-C_{10}$ —芳氧基；

W 为  $-(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_n-Z-(CH_2)_m-$ ；

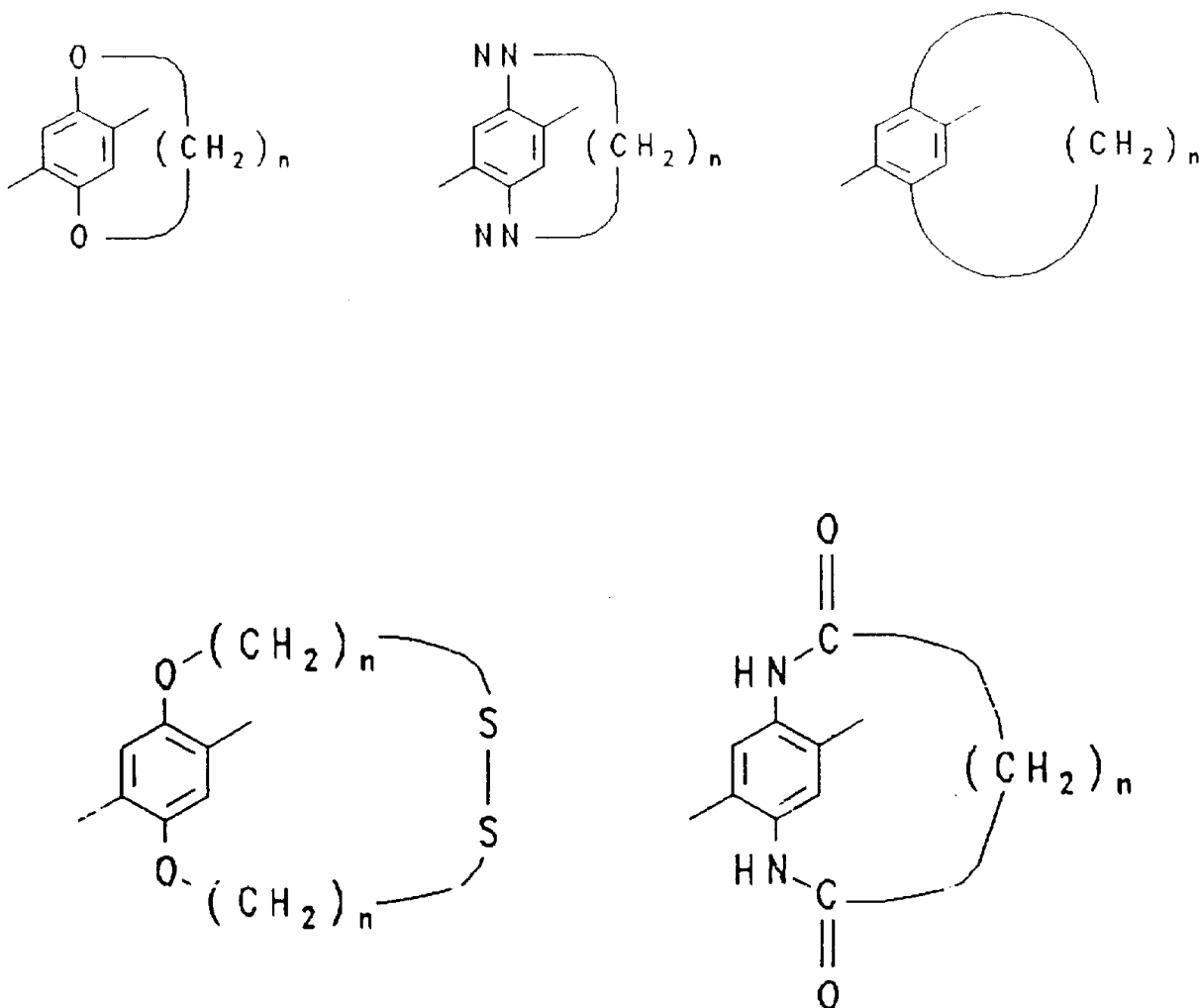
Z 为  $-CO-$ 、 $-C\equiv C-C\equiv C-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-S-(CH_2)_p-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-(CH_2)_pCO-$ 、 $-OCO-(CH_2)_pCOO-$ 、 $-NHCO-(CH_2)_pCONH-$ 、 $NH(CH_2)_pNH-$ 、 $-O-(CH_2)_pO-$ 、 $-O-$ 、1，

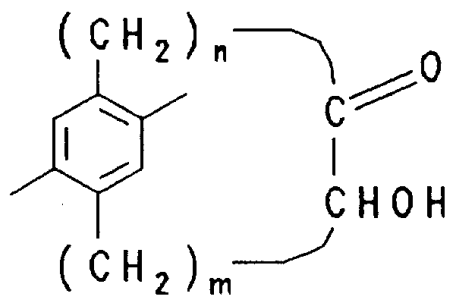
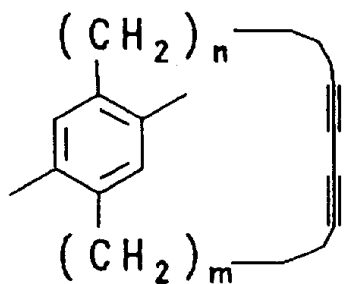
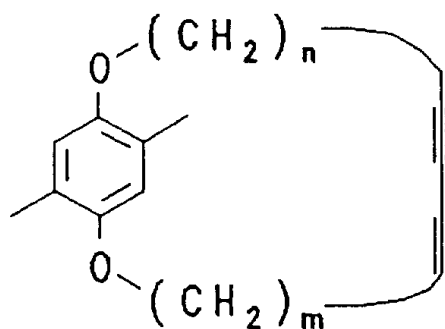
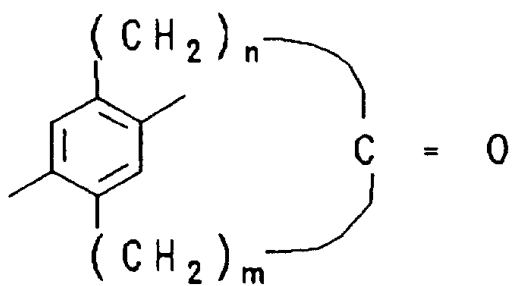
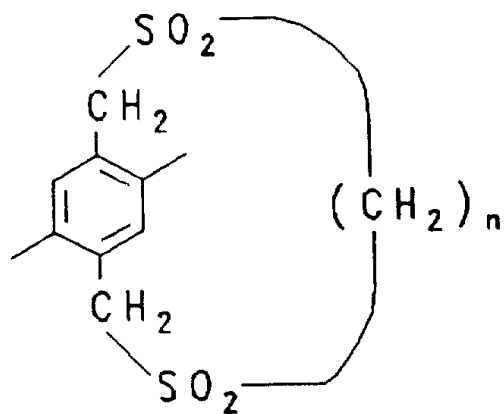
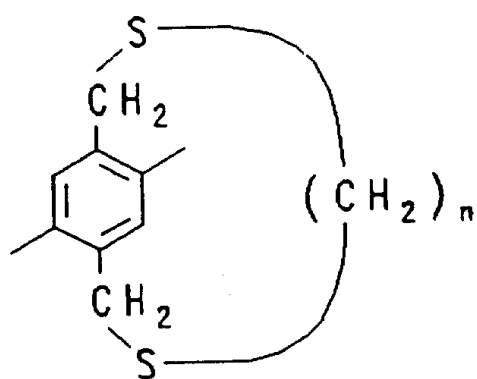
4—亚苯基、—S—、—SO<sub>2</sub>—(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>—SO<sub>2</sub>—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—  
CHOH—;

n、m、p 为 0、1、2、…20;

q 为 5…20。

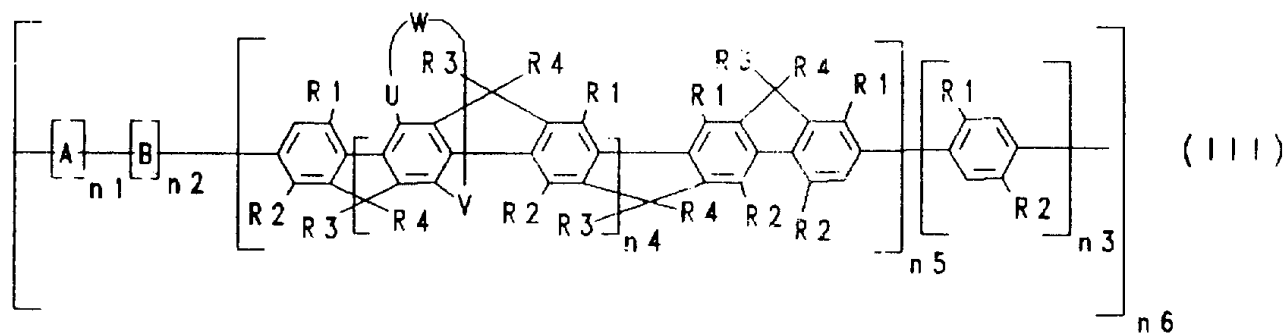
3. 按照权利要求 2 所述的含有柄型部分结构的共轭聚合物,其特征在于含有以下基团所示的一个或多个柄型部分结构:





在这些基团中：n、m 各为 0 至 20，n+m 为 4 至 20。

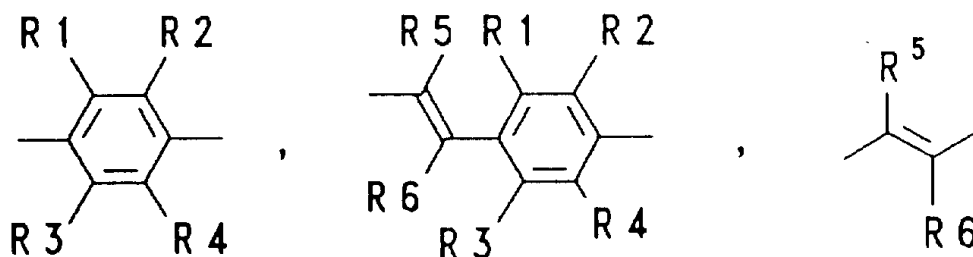
4. 按权利要求 1 至 3 的一项或多项所述的含有柄型部分结构的共轭聚合物，其特征在于具有式(II)和/或式(III)的结构，



式中的符号和脚注有以下的意义：

A、B、C 为相同或式(Ia)至(Ig)的这些不同的组成部分；

D 为



$m_1, m_2$  为 0、1 至 20;

$m_3$  为 1 至 200;

U、V 为  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $\text{CR}^1\text{R}^2-$ ;

W 为  $-(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{Z}-(\text{CH}_2)_m-$ ;

Z 为  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_p-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_p\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_p\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_p\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_p\text{NH}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_p\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、1, 4-亚苯基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_p-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{CHOH}-$ ;

$n, m, p$  为 0、1、2...20;

$q$  为 5...20;

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$  为  $\text{H}$ 、 $\text{C}_1-\text{C}_{22}$ -烷基、 $\text{C}_1-\text{C}_{22}$ -烷氧基、 $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ -芳基、 $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ -芳氧基、 $\text{CN}$ 、卤素;

$n_1, n_2, n_3$  为 0、1...20;

$n_4, n_5$  为 0、1...2000。

5. 一种电致荧光装置, 这种装置装有按权利要求 1 至 4 的一项或多项所述的含柄型部分结构的一种或多种共轭聚合物。

6. 按权利要求 1 至 4 的一项或多项所述的含柄型部分结构的共轭聚合物在电致荧光装置中的应用。

# 说 明 书

---

## 具有柄型部份结构的共轭聚 合物及其应用

为了一系列的应用,主要是在显示元件、字符显示技术和照明技术领域的应用,工业上非常需要大面积的固态光源。目前没有现存的技术能完全满意地解决对光源提出的要求。

作为传统的显示元件和照明元件如白炽灯、气体放电灯和本身不发光的液晶显示元件的其它选择,一些时候以来已使用电致荧光(EL)材料和电致荧光装置如发光二极管(LED)。

约 30 年来除了无机的电致荧光材料和荧光装置之外,还知道有低分子的有机电致荧光材料和荧光装置(见例如 US—A—3,172,862)。但直到不久前,这样一些装置在其实际的可用性方面还受到很大限制。

在 WO 90/13148 和 EP—AO 443 861 中说明了一些电致荧光装置,这些装置有一块由一种共轭聚合物制成的薄膜作为发光层(半导体层)。这样一些装置显示许多优点,例如有可能简单而且低成本制造出大面积的通用显示器。这些电致荧光显示器不同于液晶显示器是本身发光的,因此不需要背后附加照明光源。

按照 WO 90/13148 所述的一种典型的装置是由一种薄而不透气的聚合物薄膜形成的发光层(半导体层)组成的。这种聚合物薄膜

至少含有一种共轭聚合物。第一接触层与半导体层的第一个表面接触,第二个接触层与半导体层的另一个表面接触。这种半导体层的聚合物薄膜具有足够小的外来载流子的浓度,以致在紧靠一电场时在两接触层之间可将载流子引入此半导体层,此时这一接触层对另一接触层成了正极,半导体层并发射出射线。在这样一些装置中所使用的聚合物是共轭的。共轭聚合物是指沿着主链具有一个非定域电子体系的一种聚合物。这种非定域电子体系赋予这种聚合物半导体特性,而且给这种聚合物以高迁移率输送正和/或负载流子的可能性。

在 WO 90/13148 中把聚(对—亚苯基乙烯撑)用作发光层的聚合物材料,而且提出,用一种杂环的或一种稠合碳环的环状系统来代替这样一种材料中的苯基基团。为了提高这样一些聚合物的可加工性,已制成具有烷基侧链或烷氧基侧链的一些衍生物(见例如 EP—A 0 442 861 和 US—5189136),这些衍生物具有提高了的溶解度。

虽然用这些材料得到了好结果,但例如颜色纯度还不能令人满意。此外,用迄今已知的聚合物几乎不可能产生蓝色的或白色的光辐射。

因为此外还根本不能把研制电致荧光材料,尤其以聚合物为基础的电致荧光材料看作已经结束,所以照明装置和显示装置的一些生产厂家对适用于这样一些装置的不同的电致荧光材料感兴趣。

这其中原因也在于:因为首先电致荧光材料与这些装置的其它部件共同作用可得出这种电致荧光材料合格的结论。

因此本发明的任务是提供一些电致荧光新材料,这些新材料适合用于照明装置或显示装置中,可改进这些装置的性能特征。

当低分子的柄型化合物为已知并在文献中被说明了的时候,迄

今只有 M. Löffler、A. Schlüter 和 V. Enkelmann 在 Natur 368 (1994) 831 中, 以及 M. Löffler 和 A. Schlüter 在 Macromol. Symp. 77 (1994) 359 中说明了具有柄型单元的聚合物。

在这篇文章中说明了含有柄型部份结构的共轭聚合物, 这些共轭聚合物是通过苯基和萘基的结合而产生。这些芳族基团的结合是这样的: 一个芳基成对地与其它两个芳基结合。这种化合物特点在于: 一个芳基的各两个环(上的)原子与另一个芳基的各两个环(上的)原子直接结合。

现已意外发现, 含有芳基和柄型部份结构的某些共轭聚合物, 除了在有机溶剂中的溶解度和薄膜形成性能都得到了提高之外, 尤其还具有颜色纯度高的好的电致荧光和光致荧光。

因此本发明的对象是含有柄型部份结构的共轭聚合物, 其特征在于: 这些共轭聚合物含有一些芳基, 而且这些相邻的芳基是这样连接在一起的: 一个芳基的一个环原子直接与另一个芳基的一个环原子连接, 而这两个芳基的其它可能的连接只可能通过一个键桥来实现。这个键桥至少有一个四键合的碳原子和/或杂原子。

本发明的这些具有柄型部份结构的聚合物非常适合作电致荧光材料, 因为它们具有很高的颜色纯度。

这些聚合物很适合用来获得蓝色、黄色和白色的电致荧光。

具有柄型部份结构的本发明聚合物的其它优点是这些化合物的结晶倾向小和薄膜形成性能好。通过对相应的原料化合物的选择可获得具有均匀的立体化学和所要求的立构规正度的聚合物并可使用这些聚合物。

按本发明意义而言的柄型部份结构表示通过一根脂族链桥接的

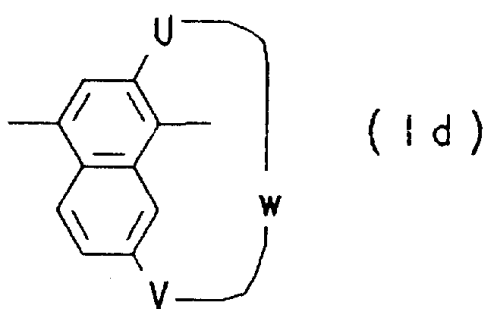
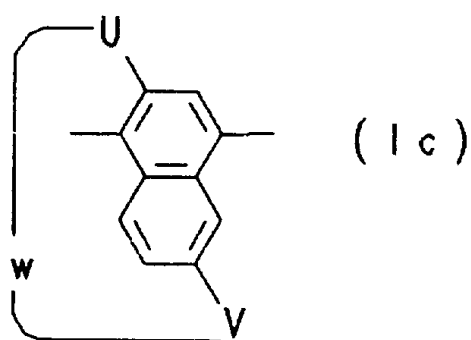
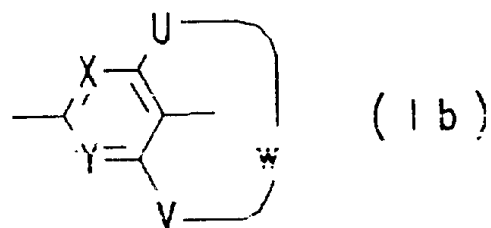
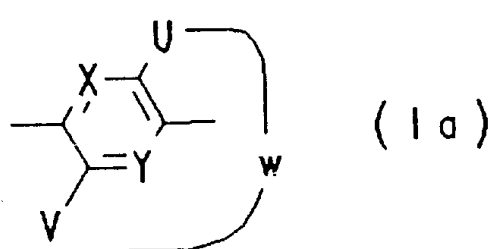
一个芳基或杂芳基,这根脂族链也可包含杂原子、多重键和/或脂环和/或芳环,其中桥原子可以是不直接相邻的。

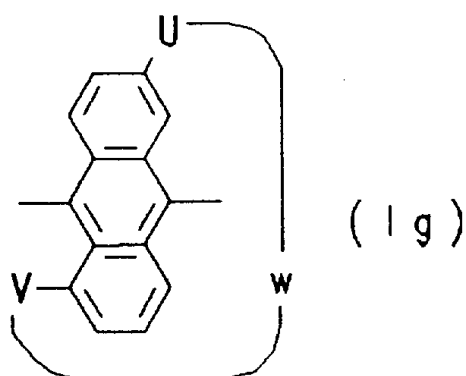
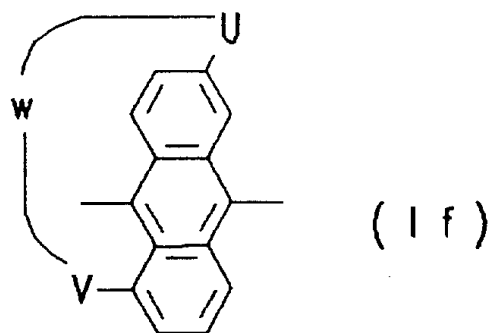
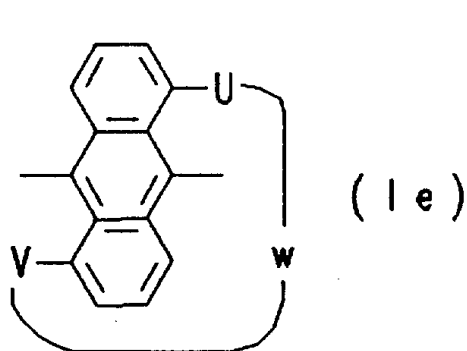
按本发明意义而言的聚合物包括均聚物、共聚物、三元共聚物和较高级的聚合物。

按本发明意义而言的共轭意指全共轭或部份共轭。所谓共轭是指三个或更多个  $SP^2$  杂化的碳原子的链。

在全共轭或部份共轭的本发明聚合物中的共轭长度最好大到使辐射在光谱的可见区进行。

含有式(Ia)至(Ig)的一个或多个柄型部份结构的本发明聚合物是优选的,





这些式中的符号和脚注有下列意义：

X、Y 为  $=CR^1$ 、 $=N-$ ；

U、V 为  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-CR^1R^2-$ ；

$R^1$ 、 $R^2$  为 H、 $C_1-C_{22}$ —烷基、 $C_1-C_{22}$ —烷氧基、CN、卤素、 $C_6-C_{10}$ —芳基、 $C_6-C_{10}$ —芳氧基；

W 为  $-(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_n-Z-(CH_2)_m-$ ；

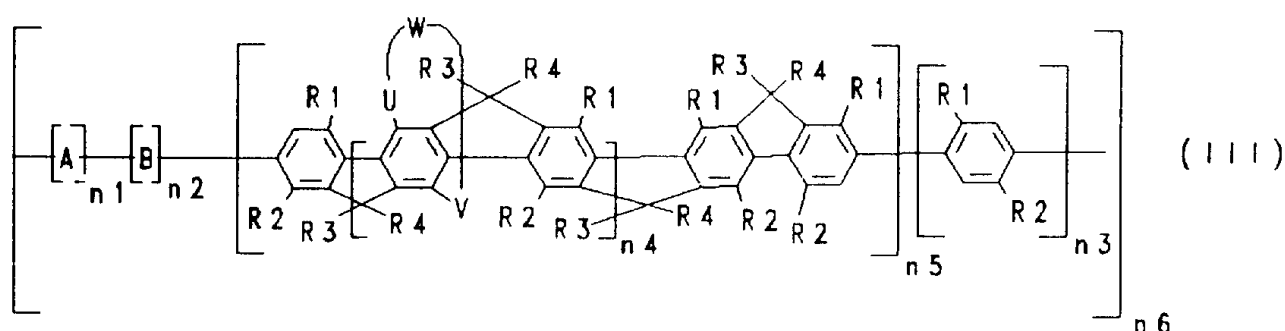
Z 为  $-CO-$ 、 $-C\equiv C-C\equiv C-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-S-(CH_2)_p-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-(CH_2)_pCO-$ 、 $-OCO-(CH_2)_pCOO-$ 、 $-NHCO-(CH_2)_pCONH-$ 、 $-NH-(CH_2)_pNH-$ 、 $-O-(CH_2)_pO-$ 、 $-O-$ 、1，

4-亚苯基、—S—、—SO<sub>2</sub>—(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>—SO<sub>2</sub>—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—  
CHOH—;

n、m、p 为 0、1、2、…20;

q 为 5…20。

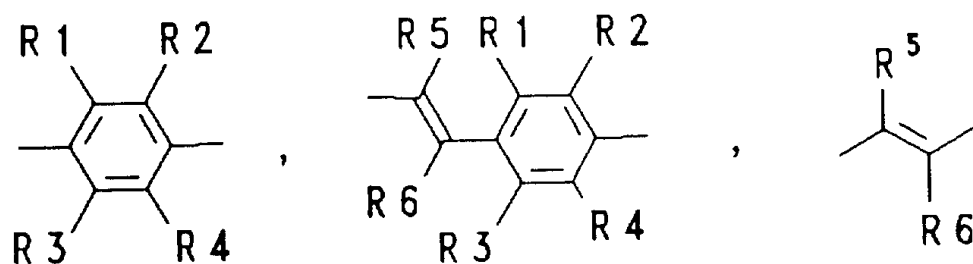
特别优选的是式(II)和/或式(III)的聚合物



这些式中的符号和脚注有以下的意义:

A、B、C 为相同或式(Ia)至(Ig)的这些不同的组成部份;

D 为



$m_1, m_2$  为 0、1 至 20;

$m_3$  为 1 至 2000;

U、V 为  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ ;

W 为  $-(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{Z}-(\text{CH}_2)_m-$ ;

Z 为  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_p\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_p\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_p\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_p\text{NH}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_p\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、1, 4-亚苯基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_p-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{CHOH}-$ ;

$n, m, p$  为 0、1、2...20;

$q$  为 5...20;

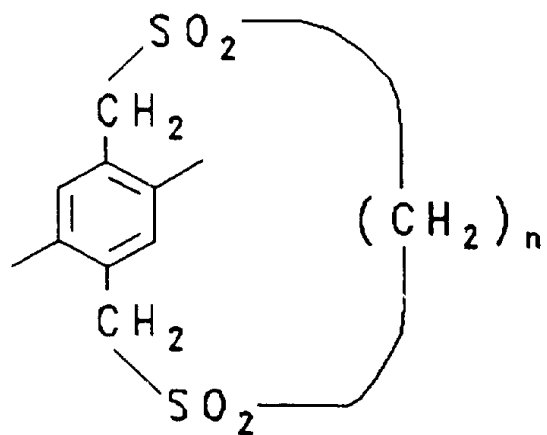
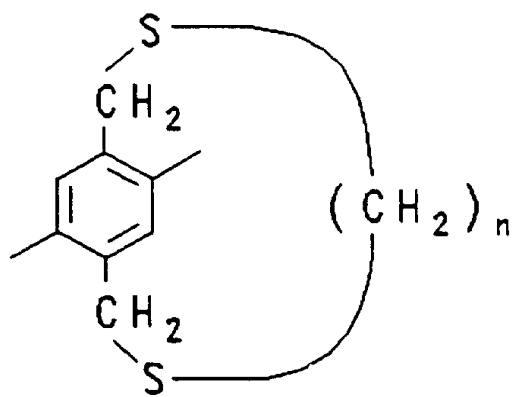
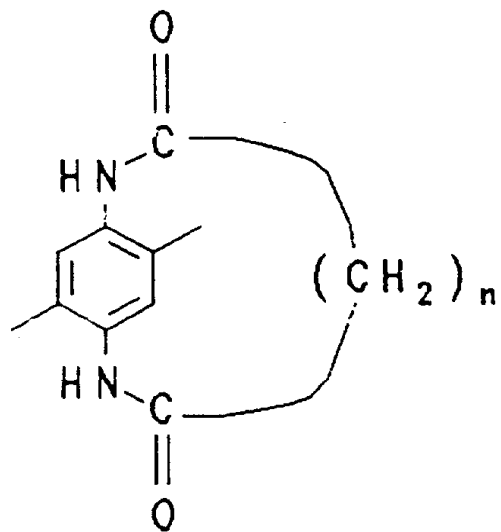
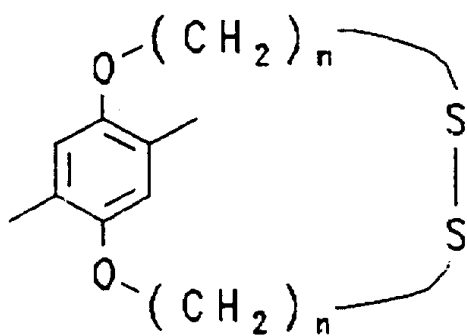
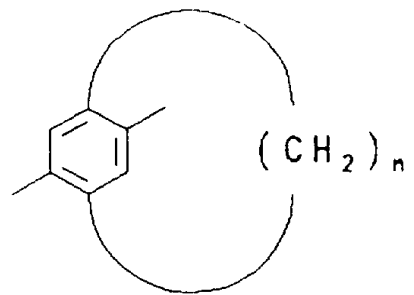
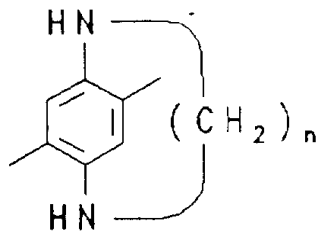
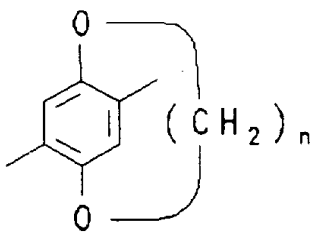
$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$  为 H、 $\text{C}_1-\text{C}_{22}$ -烷基、 $\text{C}_1-\text{C}_{22}$ -烷氧基、 $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ -芳基、 $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ -芳氧基、CN、卤素;

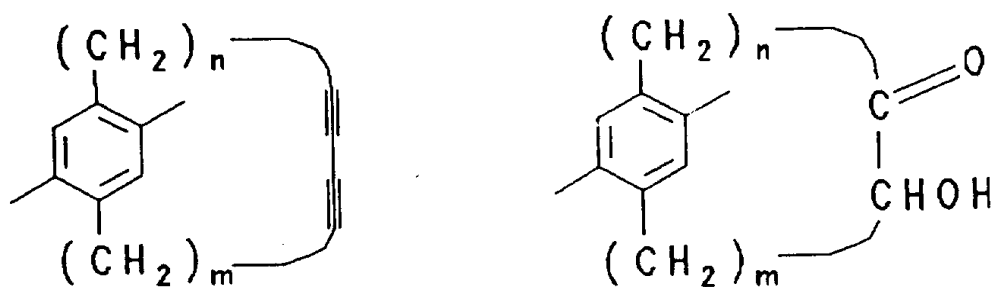
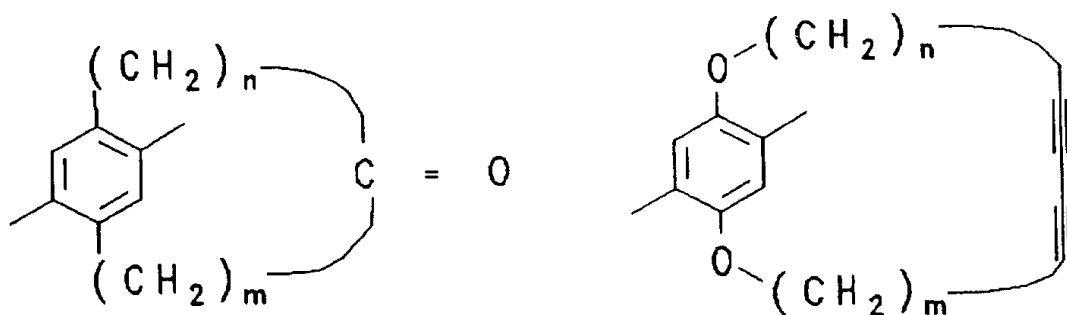
$n_1, n_2, n_3$  为 0、1...20;

$n_4, n_5$  为 0、1...2000;

$n_6$  为 1...2000。

特别优选的柄型部份结构有:





这些式中的  $n$ 、 $m$  各为 0 至 20,  $n+m$  为 4 至 20。

此外,本发明聚合物的特点是在有机溶剂中的溶解度显著提高,同时分子直径只少量增加。因此,就是说由于扩大了其轴比  $X$  (长度/直径),这样的分子经常显示液晶性能。

由于这些柄型部份结构,产生了例如通过使用旋光单体来制备均一立体化学聚合物的可能性;此外还可经常通过对此聚合物的立构规正度的适当选择来控制发射最大值状态,就是说可向红基或向紫增色基移动。

本发明的或本发明所使用的化合物的制备按文献中本来已知的方法进行,例如 A. Weissberger 和 E. C. Taylor (编者) 在有机合成标准著作中,例如在斯图加特 (Stuttgart) Georg-Thieme 出版社出版的 Houben-Weyl 有机化学方法中,以及在 “The chemistry of Heterocyclic Compounds” 丛书的相应卷中说明了这些方法。

这种制备在此情况下是在对于所述的反应来说为已知和适宜的反应条件下进行。此外也可利用本来已知的、这里没有详细提及的另

外一些方法。

优选的是按照三种路线制备本发明化合物。

1. 第一种路线包括被适当取代了的柄型化合物对本发明结构的聚合物的化学偶合。在此情况下可能的是,使柄型化合物或者直接或者借助于适宜的间隔基链段进行共轭结合。作为间隔基链段,这里首先可考虑亚芳基,如:1,4—亚芳基、2,5—二取代的1,4—亚芳基、1,4—和1,5—亚萘基—、1,4—和9,10—亚蒽基单元(以及相应的杂芳族类似物),此外也可考虑单取代的或二取代的1,2—亚乙烯基,其中作为亚芳基链段和1,2—亚乙烯基链段的取代基优选的是烷基—、芳基—、烷氧基—和芳氧基—基团或者甚至是CN、卤素。然后通过预形成的柄型部份结构和间隔基链段具有的官能基(而且—H也可作官能基起作用)在柄形化合物之间直接或借助于所列举的间隔基进行化学偶合。这些方法在此情况下被用来使芳基和芳基连结以及使芳基和烯烃连结。文献中对此已知的方法主要有:

以下类型的过渡金属催化偶合:HECK 型[见例如 R. F. Heck, Org. Reactions 27 (1981) 345]、YAMAMOTO 型[见例如 T. Yamamoto, Prog. Polym. Sci. 1153]、SUZUKI 型[见例如 Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A., Synth. Commun. 11 (1981) 513]和 STILLE 型[见例如 J. K. Stille, Angew. Chem. 98 (1986) 504; Int. Ed. Engl. 25 (1986) 508]以及其它众所周知的偶合方法[见例如 Houben—Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 5/2b (有机化学的方法, 卷 5/2b), “Arene, Arine”(“芳烃, Arine”), Thieme, Stuttgart, 1981]

芳基—芳基氧化偶合,如 SCHOLL 反应[见例如 R. Scholl, C. Seer; Ann 394 (1912) 111],或者多电子的芳香物质例如噻吩或吡咯的氧

化偶合。

WITTG 型、HORNER—EMMONS 型或 McMURRY 型羰基烯化反应[见例如 HOUBEN—WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Band 5/1b“Alkene, Cycloalkene, Arylalkene”(有机化学的方法, 卷 5/1b“链烯烃、环烯烃、芳基烯烃”), Thieme, stuttgart, 1972], 或者合适的羰基衍生物( $\alpha, \alpha'$ -二卤化合物、硫酮、重氮酮)的还原性结合[见例如 HOUBEN—WEYL, Methoden der Organischen chemie, Band 5/1b“Alene, Cycloalkene, Aralkene”(有机化学的方法, 卷 5/1b“链烯烃、环烯烃、芳基烯烃”), Thieme, stuttgart 1972]

2. 第二种路线包括合适的预聚物的合成。这些预聚物在紧接着的热诱导的或光解诱导的消去反应中转化成式(II)的共轭聚合物。这样的路线在文献中为众所周知, 例如用来合成聚(亚芳基 1,2—亚乙烯基), 如聚(苯撑 1,2—亚乙烯基)[参阅例如 US 3,706,677; US 3,532,643; F. Louwet, D. Vanderzande, J. Gelan, Synth. Met., Short Commun. 52(1992)125]。在此情况下绕道通过一种可溶性的预聚物能制备这些共轭聚合物。在其它情况下这些共轭聚合物由于其固有的溶解度差, 不能达到所要求的分子量或只能达到比较低的分子量。此外尤其也能将不是不分解可熔化的和不溶解的共轭聚合物在预聚物阶段进行加工。对含有柄型基的本发明聚合物来说, 由于其特殊的结构以及和这种结构有联系的分子间的较小交互作用, 这些聚合物具有提高了的溶解度, 这种路线是最初说明的路线的一种选择。如果本发明的聚合物尽管具有柄型部份, 只要溶解还差, 就宁要第二种路线而不要第一种路线。

3. 借助于这第三种路线可制备式(III)的化合物。在此情况下首先合

成一种预聚物,紧接着通过一种类似聚合的反应使这种预聚物反应成本发明所要求的结构。在这方面尤其应用这样一些反应,这些反应使存在的单体桥接形成高缩聚的平面结构。这是优选通过如下类型的缩合和环化反应来实现,它们是:分子内的缩合反应或 FRIEDEL—CRAFTS 型环化反应(烷基化、酰基化[参阅例如 DE—A 4111 878])、电子传递诱导的环化反应(还原性缩合和氧化性缩合[参阅例如 U. Scherf, K. Müllen; Synthesis (1992) 23])、羰基稀化反应(例如上面已提及的),或者借助于光化学环化(缩合)来实现。

按照这种方法可得到纯的梯形化合物[参阅例如 K. Chmil, U. Scherf, Makromol. Chem, Rapid Commun. 14(1993)217]和由扭转的间隔基链段(式(III)中的 A 和 B)和梯形链段构成的共聚物(见 WO—A 95/07955)。假如是这些共聚物,则可将这些柄型结构不仅嵌入间隔基链段中而且嵌入梯形链段中。这可通过混合适宜的单体来实现。这些单体至少可代表后来的结构成分。这些单体基团的偶合在这种情况下例如借助于上面列举的芳基—芳基偶合法或芳基—烯烃偶合法来实现。这些共聚物具有单体结构单元的一种统计学分布。

所述的这些化合物按照本发明被用作电致荧光材料,就是说,用作一种电致荧光装置中的活性层。在紧靠一电场时能发射光的电致荧光材料(发光层)以及可提高正电荷和/或负电荷的注入速度和/或输送速度的材料(电荷注入层和电荷输送层)被看作是按本发明意义所说的活性层。

因此本发明的对象也是本发明聚合物的应用,用作电致荧光材料。

此外,本发明对象还是有一层或多层活性层的一种电致荧光装

置,这些活性层含有本发明的一种或多种具有柄型结构的聚合物。这种活性层可能是例如一种发光层和/或一种输送层和/或一种电荷注入层。

这样一些电致荧光装置的一般结构例如在 US4,539,507 和 US5,151,629 中有说明。含有聚合物的电致荧光装置例如在 WO 90/13148 或 EP—AO443861 中有说明。

这些电致荧光装置通常在阴极和阳极之间有一层电致发荧光层,其中至少一个电极是透明的。此外在电致荧光层和阴极之间还可装入一层电子注入层和/或电子输送层和/或在电致发荧光层和阳极之间装入一层空穴注入层和/或空穴输送层。例如钙、镁、铝、铟、镁/银可用作阴极。作为阳极可使用例如金或 ITO(在一种例如由玻璃或一种透明聚合物制成的基质上的氧化铟/氧化锡)。

在使用中阴极相对于阳极置于负电位,在此情况下阴极的电子被注入电子注入层/电子输送层或者被直接注入发光层。同时阳极的空穴被注入空穴注入层/空穴输送层或者被直接注入发光层。

已被注入的这些载流子在所施加的电压影响下彼此朝对方运动通过活化层。这使得在电荷输送层和发光层之间的界面上或在发光层内部出现电子/空穴对,这些电子/空穴对在放射光的情况下重新组合。

这种被用作发射层的化合物能改变发出的光的颜色。

电致荧光装置例如被用作本身发光的显示元件,如信号灯、字母数字显示器、指示盘,以及被用于光电耦合器中。

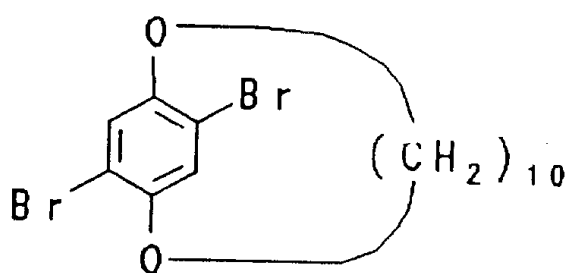
以下实施例更详细地说明本发明,而不是要用这些实施例来限制本发明。

## 实施例

### 实施例 1

聚[15,17—(2,13—二噁二环[12.2.2]—14,16,17—十八碳三烯)]

按 R. C. Fuson, H. O. House, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 1327 或 A. Luttringhaus, H. Gralheer, Liebigs Ann. Chem. 550 (1942) 67 中所述的方法制备 15,17—二溴—2,13—二噁二环[12.2.2]—14,16,17—十八碳三烯(或者 14,17—二溴—1,12—二噁[12]对环玢(paracyclophan))



按照本尼迪特(Benedikt)法(见 Mon. 1 (1881) 345)通过在热醋酸中使对苯二酚溴化制成 2,5—二溴对苯二酚。在含 SO<sub>2</sub> 的水中重结晶之后的熔点为 185~186℃。

2,5—二溴对苯二酚—单( $\omega$ —溴癸基)醚的制备:在一小时内将 87 毫升 2.65 摩尔的氢氧化钾甲醇溶液滴加到 164 克 2,5—二溴对苯二酚和 345 克 1,10—二溴癸烷溶于 250 毫升乙醇的经过搅拌的沸腾溶液中。继续煮沸 2 小时直到出现中性反应之后把此反应液加到 1 立升热水中,加以充分搅拌,趁还温热时滗去水层。为了除去多

余的 2,5—二溴对苯二酚,还重复此操作两次。通过在 0.4 托(Torr)下蒸馏除去多余的 1,10—二溴癸烷。经过真空升华(在 120~140℃和 0.001 托下)得到产生的半醚(2,5—二溴对苯二酚单( $\omega$ —溴癸基)醚)。

为了进一步提纯,可在石油醚中和紧接着在甲醇水溶液中进行重结晶(产率 51%,熔点 67℃)。

2,5—二溴对苯二酚单( $\omega$ —溴十二烷基)醚的制备:

按上述方法用溶于 200 毫升乙醇中的 280 克 1,12—二溴十二烷及 90 克 2,5—二溴对苯二酚和 35 毫升 3.06 摩尔浓度的氢氧化钾甲醇溶液制备。

在不超过浴温的 155℃和在 0.05 托下蒸去多余的二溴化物,在一个简单设备中在 0.001 托和 160°以下蒸出半醚(产量 22 克)。为了提纯可使此半醚在石油醚中和在甲醇水溶液中重结晶(熔点 71℃)。

### 半醚的环化

15,17—二溴—2,13—二噁二环[12.2.2]—14,16,17—十八碳三烯的制备:

将 30 克 2,5—二溴对苯二酚单( $\omega$ —溴癸基)醚溶于 500 毫升异戊醇中的溶液在强烈搅拌下于 42 小时内滴加到含有 35 克脱水碳酸钾细粉末的 1 升异戊醇中。再加热 1 小时之后,滤去无机物质和在真空下蒸去溶剂,用 100 毫升乙醚萃取残留物。紧接着用 2N 氢氧化钠溶液洗涤乙醚相。对乙醚相进行干燥和浓缩之后得到 17 克(68%) 15,17—二溴—2,13—二噁二环[12.2.2]—14,16,17—十八碳三烯(在 0.1 托下的沸点为 167—168℃)。可使此产品在乙醇中重结晶

(熔点 96°C)。

2,13—二噁二环[12.2.2]—14,16,17—十八碳三烯—15,17—双硼酸的制备:

在-78°C和氩气保护下将 26.87 毫升(43 毫摩尔)正丁基锂(在己烷中的 1.6M)滴加到 7.00 克(17.2 毫摩尔)15,17—二溴—2,13—二噁二环[12.2.2]—14,16,17—十八碳三烯溶于 250 毫升乙醚的溶液中。使此反应混合物升温到室温并继续搅拌 2 小时,然后把这种溶液转移到一个滴液漏斗中,接着滴加到 27.77 毫升(120 毫摩尔)硼酸三异丙酯溶于 150 毫升乙醚和被冷却到-78°C的溶液中。在室温下继续搅拌此反应混合物 12 小时。用 200 毫升 2N 盐酸进行水解之后,过滤出得到的沉淀,用 1 升冷水洗涤,在 50°C和 0.01 毫巴压力下烘干,产率为 2.79 克(48%)2,13—二噁二环[12.2.2]—14,16,17—十八碳三烯—15,17—双硼酸。

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $d^6$ -DMSO):  $\delta$  7.84 (4H), 7.36 (2H), 4.42 (2H), 4.21 (2H), 1.70 (2H), 1.52 (2H), 1.10 (4H), 0.97 (4H), 0.67 (4H).

$^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $d^6$ -DMSO):  $\delta$  157.12, 126.76, 123.28, 69.2, 27.34, 27.14, 23.73.

聚[15,17—(2,13—二噁二环[12,2,2]—14,16,17—十八碳三烯)]的制备:

将 20 毫升 1M 碳酸钾水溶液加到 0.500 克(15 毫摩尔)2,13—二噁二环[12,2,2]—14,16,17—十八碳三烯—15,17—双硼酸和 0.606 克(1.5 毫摩尔)15,17—二溴—2,13—二噁二环[12.2.2]—14,16,17—十八碳三烯溶于 20 毫升四氢呋喃(THF)的溶液中。回流

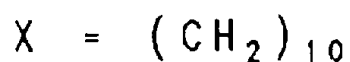
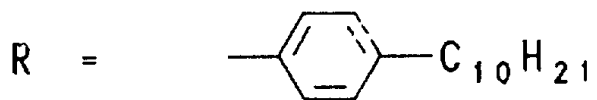
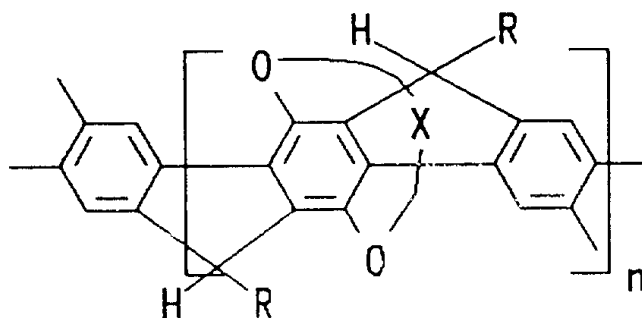
煮沸此混合物,加入溶于 5 毫升四氢呋喃中 26 毫克四个(三苯基膦基)钼(0)。回流煮沸 2 天之后将此混合物倒入 200 毫升甲醇中。过滤析出的沉淀,用 200 毫升稀盐酸进行洗涤,再溶于二氯甲烷中。把得到的这种溶液进行干燥、浓缩并通过加入甲醇使聚合物沉淀出来。产量为 533 毫克(48%)聚[15,17—(2,13—二噁二环[12.2.2]—14,16,17—十八碳三烯)]。

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): d 7.27 (2H), 4.30 (2H), 4.02 (2H), 1.07 (16H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): d 149.05, 127.96, 121.55, 70.49, 27.56, 27.50, 27.36, 24.37.

## 实施例 2

### 梯形聚合物



### 聚酮的制备:

将 1.078 克(1.49 毫摩尔)2',5'—二溴—4—癸在—4'—(4—癸基苯甲酰基)二苯(甲)酮和 0.5 克(1.49 毫摩尔)2,13—二噁二环[12.2.2]—14,16,17—十八碳三烯—15,17—双硼酸溶于 10 毫升四氢呋喃中的溶液加到 10 毫升 1M 碳酸钾水溶液中。回流煮沸此混合物,加入溶于 5 毫升四氢呋喃中的 25 毫克四个(三苯基膦基)钯(0)。回流煮沸 48 小时之后将此混合物加到 100 毫升甲醇中。过滤出析出的沉淀,用 100 毫升稀盐酸进行洗涤,用二氯甲烷再溶解此沉淀。把得到的这种二氯甲烷溶液进行干燥、浓缩、并通过加入甲醇使聚合物沉淀。产量为 745 毫克(79%)聚酮。

$M_n$ :22300  $M_w$ :36400(按凝胶渗透色谱法(GPC)测定)。

### 聚醇的制备:

将 700 毫克(0.865 毫摩尔,按单体单元计算)聚酮溶于 70 毫升四氢呋喃中的溶液加到 245 毫克(6.44 毫摩尔)氢化铝锂悬浮于 70 毫升四氢呋喃中的悬浮体中。在室温下搅拌此混合物 30 分钟,紧接着小心地加入甲醇、水和稀盐酸。用水洗涤有机相,进行干燥,并浓缩成干物料。用四氢呋喃再溶解此聚合物,接着用水使它沉淀。产量为 634 毫克(91%)聚醇。

### 梯形聚合物的制备:

把 1.8 克(12.66 毫摩尔)醚合三氟化硼加到 500 毫克(0.613 毫

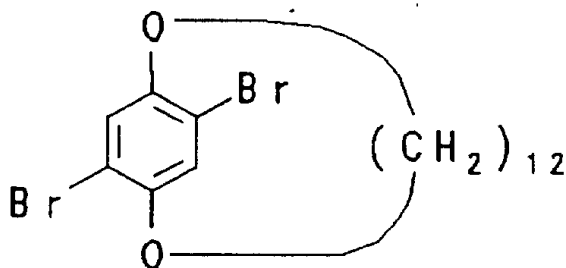
摩尔)聚醇溶于 300 毫升二氯甲烷的溶液中。在室温下搅拌 5 分钟之后先加入 100 毫升乙醇,紧接着加入 200 毫升水。分离出有机相,用水洗涤,进行干燥和浓缩。在丙酮中沉淀得到梯形聚合物为黄色粉末。产量为 420 毫克(88%)。

$M_n$ :36200  $M_w$ :56700(按 GPC 测定)

把和紫外可见光(UV/VIS)检测器连接在一起的 PL—凝胶柱(三个柱,10 $\mu$ m 凝胶,气孔直径 50、10<sup>3</sup> 和 10<sup>4</sup>nm)用于凝胶渗透色谱法(GPC)。所有的 GPC 分析都用聚合物的 1,2—二氯苯溶液在 70℃ 下进行(聚合物的浓度为 2 克/升)。用分子量分布窄的标准聚苯乙烯进行校准。

### 实施例 3

17,19—二溴—2,15—二噁二环[14.2.2]—16,18,19—二十碳三烯(或 16,19—三溴—1,14—二噁[14]对环玢)

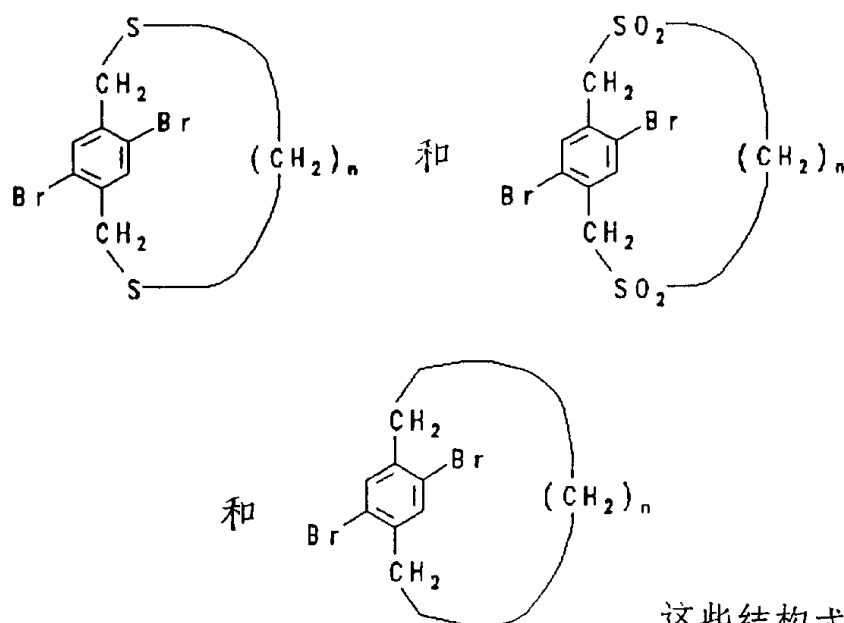


17,19—二溴—2,15—二噁二环[14,2,2]—16,18,19—二十碳

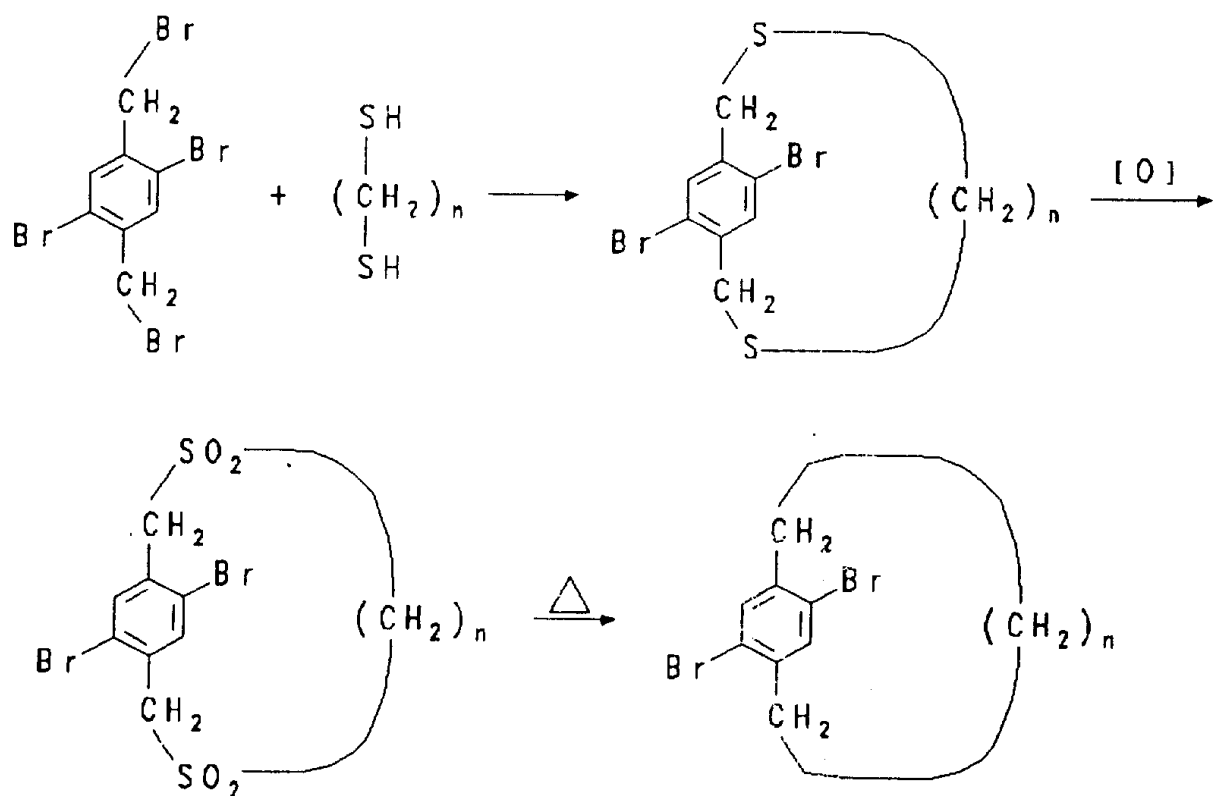
三烯的制备：

把类似于实施例 1 制成的、溶于 250 毫升戊醇中的 20 克 2,5—二溴对苯二酚单( $\omega$ —溴十二烷基)醚在强烈搅拌下在 19 小时内滴加到含有 15 克脱水碳酸钾细粉末的 1 升戊醇中。加热 1 小时之后滤去无机物质和在真空下蒸去溶剂,用 100 毫升乙醚萃取残留物。紧接着用 2N 氢氧化钠溶液和水洗涤乙醚相。对此乙醚相进行干燥和浓缩之后得到 12 克(71%)17,19—二溴—2,15—二噻二环[14,2,2]—16,18,19—二十碳三烯(0.06 毫米时的沸点为  $170^{\circ}\text{C}$ )。可使此产品在乙醇中重结晶(熔点  $77\sim 78^{\circ}\text{C}$ )。

实施例 4:



# 反应模式 1



根据 F. Vögtle, Chemiker Zeitung 94 (1970) 313 或 T. Otsubo, S. Misami, Syth. Commun. 8(1978) 285 所述的方法制备。

## 制备二噻环玢的一般方法：

把溶于 250 毫升苯中的 30 毫摩尔 2,5—二溴—1,4—双(溴甲基)苯以及 30 毫摩尔有关的  $\omega, \omega'$ —二巯基链烷和 60 毫摩尔 NaOH 于 250 毫升 95% 的乙醇中的在 5 小时内同时从两个精密滴液漏斗里滴加到 2.2 升受到搅拌的沸腾乙醇中。煮沸 12 小时之后使其在真

空下蒸发成干物料。将此残留物溶解在苯中,在中性氧化铝上进行色层分离,用苯作洗脱液。

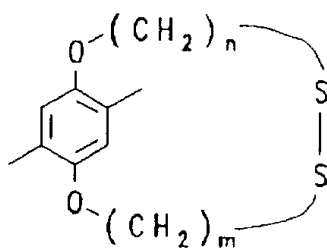
氧化成二噻吩:

将 10 毫摩尔二噻吩与 20 毫升醋酸及 6 毫升 35% 的过氧化氢水溶液混合。将此混合物在 100℃ 加热 5 小时,然后在冰浴中冷却。过滤出得到的无色晶体,用水洗涤并烘干。

高温分解成为对环玢:

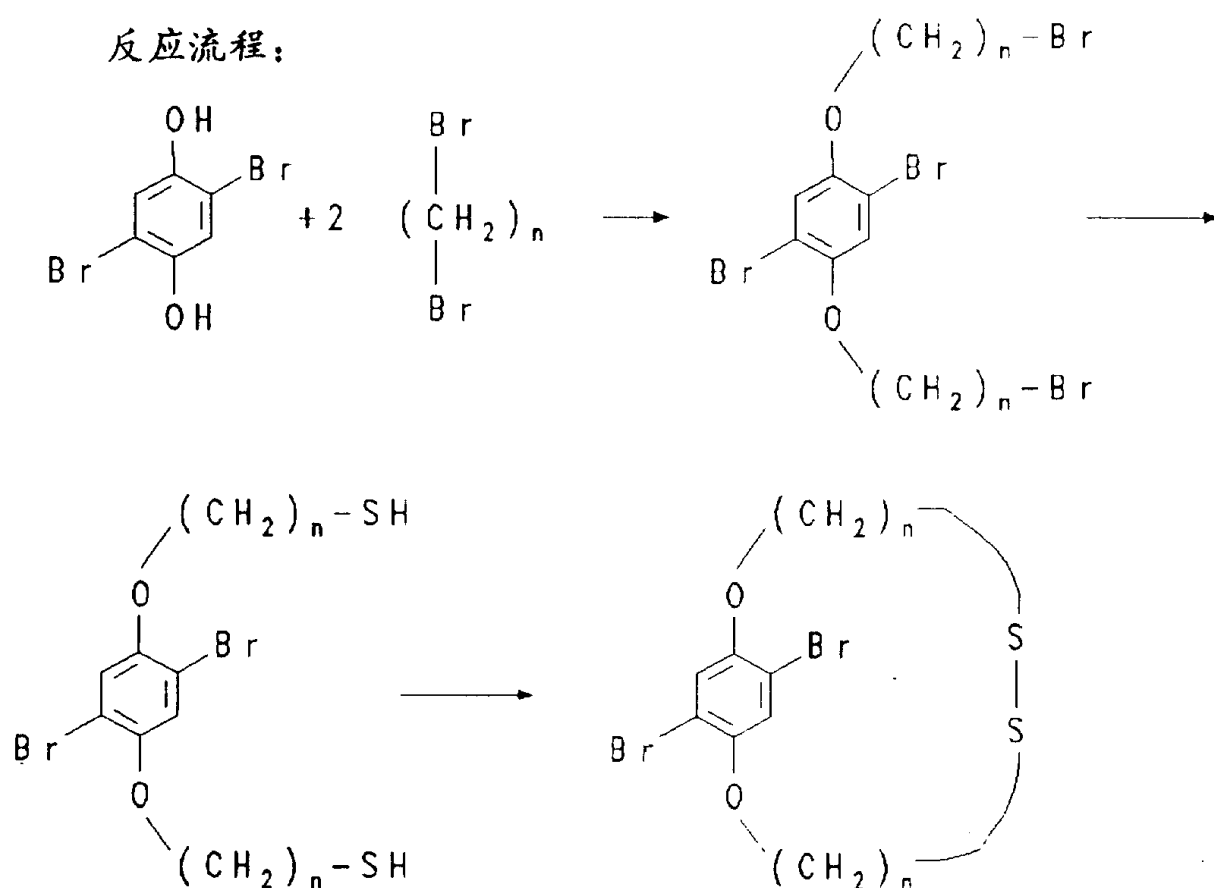
为了高温分解将上述的二噻吩加到一根一端经过熔合的(40×1.0cm)派莱克斯耐烧玻璃管(Pyrex—Rohr)中,用一些玻璃棉封闭另一端并将其连接到一个泵上。将此玻璃管抽真空至 30~50 毛并将它推入一个 15 厘米长的、650℃ 的管式炉中。油状产品在冷的这端冷凝。此反应几分钟后结束。在硅胶上进行色层分离,用戊烷作洗脱液,得到对环玢。

实施例 5:



式中:  $n=1\sim 10$ ,  $m=1\sim 10$ ,  $n+m=4\sim 12$ 。

反应流程:



根据 A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach, Angew. Chem. 69 (1957) 137 或 A. Lüttringhaus, H. Prinzbach, F. M. Henglein, Ann. 613 (1958) 185 所述的方法制备。

### 一般方法

2,5—二溴对苯二酚—双( $\omega$ —溴—1—烷基)醚的制备:

把 50 毫摩尔 2,5—二溴对苯二酚和 500 毫摩尔有关的  $\omega, \omega'$ —二溴链烷先加到 150 毫升乙醇中。在  $50^\circ\text{C}$  和氮气保护下,在强烈搅拌下于 30 分钟内滴入 110 毫摩尔溶于 30 毫克 50% 的乙醇中的 KOH 溶液,回流煮沸直到中性反应。静置过夜之后吸滤出产品。为了提纯可在乙醇中重结晶(产率 80%)。

双硫脲镉盐的制备:

把 10 毫摩尔 2,5—二溴对苯二酚—双( $\omega$ —溴—1—烷基)醚和 24 毫摩尔硫脲在 30 毫升乙醇中回流煮沸 12 小时。使在冷却时沉淀出的盐在乙醇中重结晶(产率 94%)。

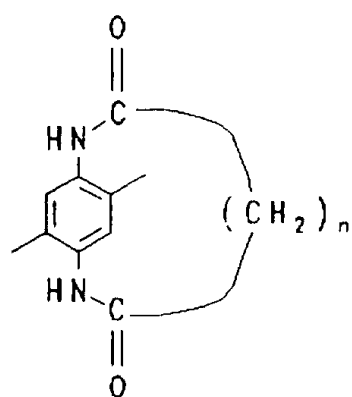
2,5—二溴对苯二酚—双( $\omega$ —巯基—烷基)醚的制备:

把经过在乙醇中重结晶的 30 毫摩尔硫脲镉盐和 300 毫摩尔 KOH 一起在 100 毫升水中煮沸一小时,使这种盐完全溶解。在内部冰冷却下用 5N 盐酸进行酸化,接着吸滤出沉淀的产品(在氮气保护下进行)。在乙醇中重结晶得到容易溶于三氯甲烷和苯中的小薄片产品(产率 80%)。

环化成二噻环玢:

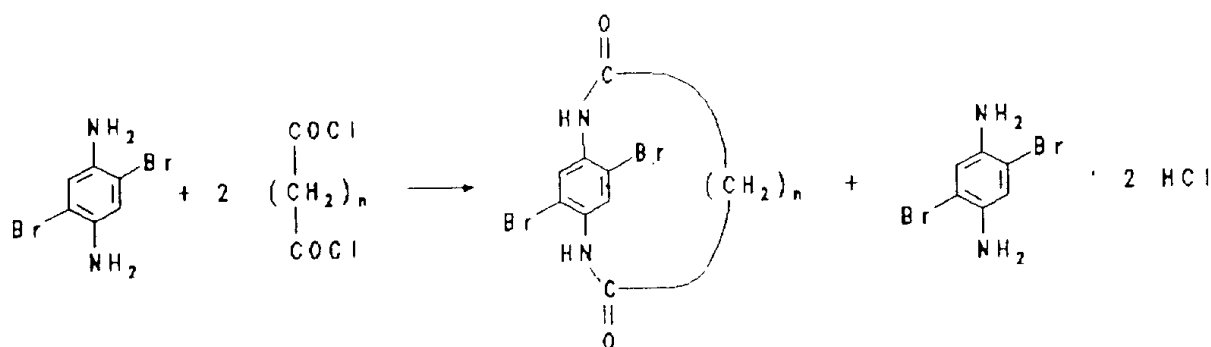
把一股适度的空气流连续 12 小时导入一处由 12 毫摩尔 2,5—二溴对苯二酚—双( $\omega$ —巯基—1—烷基)醚和 24 毫摩尔  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于 4 升二恶烷和 100 毫升水的溶液中。这种溶液在一个带有强化冷却器和浸入式熔结玻璃过滤器的 5 升烧瓶内。经过短时间之后沉淀出无色絮状片,将其过滤,在过滤和加入  $\text{Fe(II)SO}_4$  之后在  $30^\circ\text{C}$  和减压下将其浓缩到 100 毫升。在一个热萃取器中用乙醇萃取这些用 100 毫升水沉淀出来的絮状片,并将萃取液浓缩到 50 毫升。在冷却时,产品结晶析出(产率在 2% 和 15% 之间)。

实施例 6:



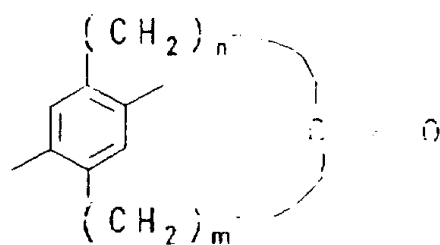
$$n = 6 - 10.$$

反应流程:



根据 H. Stetter, L. Marx—Moll, Ber. 91 (1958) 677 所述的方法制备

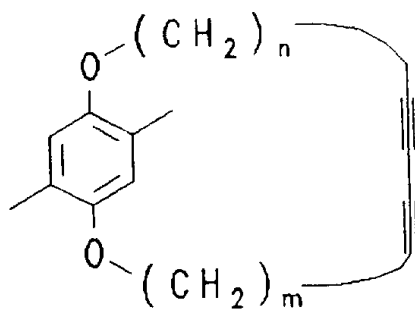
实施例 7:



式中： $n=0\sim 10, m=0\sim 10, n+m=6\sim 14$ 。

根据 E. Forneau, P. M. Baranger, Bull Soc. Chim. France 49(1931) 1161 或 R. Huisgen, Ann. Chem. 586(1954)52(适用于  $n=0$  的化合物) 所述的方法制备。

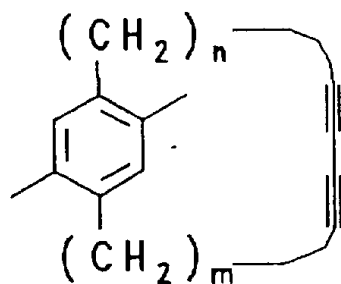
#### 实施例 8:



式中： $n=1\sim 10, m=1\sim 10, n+m=6\sim 14$ 。

根据 T. Inoue, T. Kaneda, S. Mitsumi, Tetrahedron Lett. (1974) 2969 所述的方法制备。

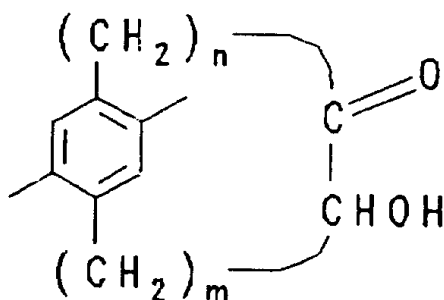
#### 实施例 9:



式中： $n=1\sim 10$ ,  $m=1\sim 10$ ,  $n+m=6\sim 14$ 。

根据 T. Inone, T. Kaneda, S. Mitsumi, Tetrahedron Lett. (1974)2969 所述的方法制备。

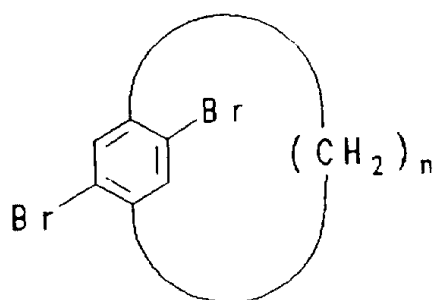
实施例 10:



式中： $n=1\sim 20$ ,  $m=1\sim 10$ ,  $n+m=6\sim 14$ 。

根据 R. Kelly, D. M. McDonald, K. Wiesner, Nature 166(1950)225 或 K. Wiesner, Can. J. Research 28B(1950) 561 所述的方法制备

实施例 11:

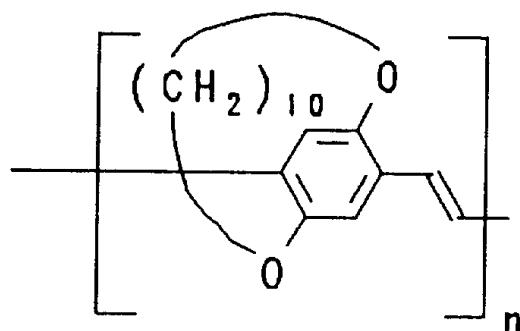


式中:  $n=8\sim 16$

按照 D. J. Cram, H. U. Daeniker, J. Am. Chem. Soc, 76(1954)2743 所述的方法制备。

适合于合成本发明聚合物结构的环玢单元的其它合成法例如在 B. H. Smith, "Bridged Aromatic Compounds" (桥接芳族化合物), Academic Press N. Y. 1964 和那里所引用的文献中有说明。

### 实施例 12



把 14.6 毫摩尔 (5.932 克) 15, 17—二溴—2, 13—二噁二环 [12. 2. 2]—14, 16, 17—十八碳三烯 (类似于实施例 3 的方法制成

的)、32.1 毫摩尔(3.249 克)三乙胺、0.15 毫摩尔(32.7 毫克)醋酸钨(II)、0.87 毫摩尔(0.266 克)三邻甲基磷、100 毫升二甲基甲酰胺(DMF)和一个动态搅拌器(原文 Ruhrfisch 意为搅拌鱼)加到一个 200 毫升高压釜中。除去高压釜中的气体,紧接着加入 16 毫摩尔(0.45 克)乙烯。将此混合物在 100℃加热 48 小时。在此混合物冷却之后通过加入甲醇使聚合物沉淀,在真空中烘干此聚合物,最后在一个索氏抽提器中用 200 毫升三氯甲烷进行萃取。通过加入甲醇使溶于三氯甲烷的聚合物份量再次沉淀。将两部份聚合物(溶于三氯甲烷的部分和不溶部分)在 100℃进行 24 小时真空干燥。

$M_n$ :2000  $M_w$ :3000(按 GPC 法测定)。

$^1\text{H-NMR}$ — 谱 (200 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  in ppm: 7.33 (2H), 7.21 (2H), 4.28 (4H), 1.19 (16H)

$^{13}\text{C-NMR}$ — 谱 (50 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  in ppm: 151.76, 123.61, 70.9, 29.96, 28.58, 28.38, 28.02, 27.67, 26.68, 24.65

所有这些数据都与可溶于三氯甲烷的无规立构聚合物的份量有关。