

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480031709.2

[51] Int. Cl.

C08G 73/00 (2006.01)  
C08G 61/00 (2006.01)  
C09K 11/00 (2006.01)  
C09K 11/06 (2006.01)  
H05B 33/00 (2006.01)  
H05B 33/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年12月23日

[11] 授权公告号 CN 100572419C

[51] Int. Cl. (续)

H01L 51/00 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

[22] 申请日 2004.10.18

[21] 申请号 200480031709.2

[30] 优先权

[32] 2003.10.28 [33] EP [31] 03103982.9

[86] 国际申请 PCT/EP2004/052565 2004.10.18

[87] 国际公布 WO2005/049695 英 2005.6.2

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.27

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 I·黑姆 B·蒂克 R·伦茨

B·施密德哈尔特

A·R·拉宾德拉纳特 M·迪格利

[56] 参考文献

US6451459B1 2002.9.19

US5354869A 1994.10.11

EP0648770A2 1995.4.19

审查员 贺 勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 邹雪梅

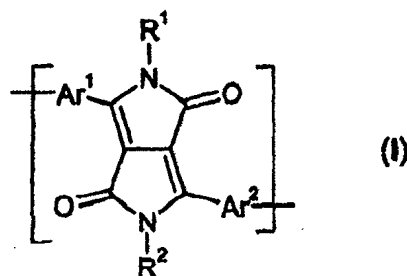
权利要求书 16 页 说明书 54 页

[54] 发明名称

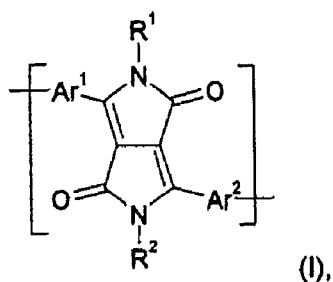
新颖的二酮基吡咯并吡咯聚合物

[57] 摘要

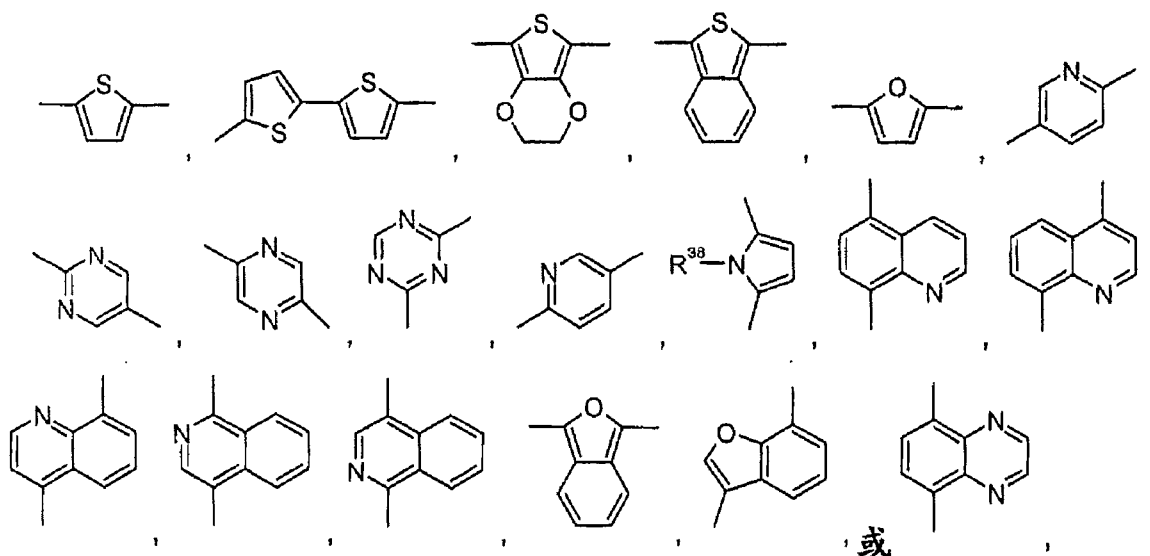
本发明涉及包括通式(I)的重复单元的聚合物和它们在电子器件中的用途。根据本发明的聚合物具有有机溶剂中的优异溶解度和优异成膜性能。此外,如果根据本发明的聚合物用于聚合物发光二极管(PLED),观察到高电荷载流子迁移率和发射颜色的高温稳定性。



## 1.一种包括如下通式的重复单元的聚合物:



其中

 $Ar^1$ 和 $Ar^2$ 彼此独立为

其中  $R^{38}$  表示氢、 $C_8-C_{10}$  芳基、 $C_7-C_{12}$  烷芳基、 $C_7-C_{12}$  芳烷基或  $C_1-C_8$  烷基,

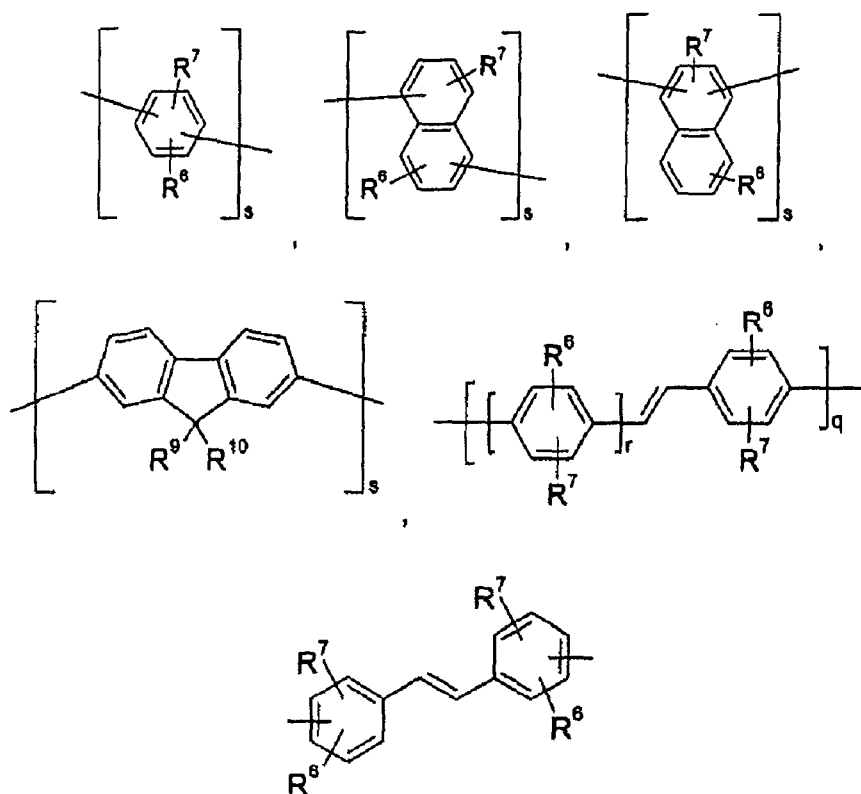
$R^1$ 和 $R^2$ 相同或不同并选自  $C_1-C_{25}$  烷基,它任选地由一个或多个氧原子间隔,烯丙基,它被  $C_1-C_4$  烷基取代一到三次或未被取代,环烷基,它被  $C_1-C_8$  烷基或  $C_1-C_8$  烷氧基取代一到三次或未被取代,或环烷基,它被苯基稠合一或两次或未被稠合,它被  $C_1-C_4$  烷基、卤素、硝基或氰基、烯基、环烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、酮或醛基团、酯基团、氨基甲酰基、甲硅烷基、硅氧烷基、 $Ar^{3'}$ 或  $-CR^3R^4-(CH_2)_g-Ar^{3'}$ 取代一到三次或未被取代,其中

$R^3$ 和 $R^4$ 彼此独立地表示氢、氟、氰基或  $C_1-C_4$  烷基,它们被氟、氯或溴取代或未被取代,或苯基,它被  $C_1-C_4$  烷基取代一到三次或未被

取代,

$Ar^{3'}$ 表示芳基或杂芳基,它们被  $C_1-C_8$ 烷基和/或  $C_1-C_8$ 烷氧基取代一到三次或未被取代,和  $g$ 表示 0、1、2、3 或 4。

2.根据权利要求 1 的聚合物,包括一个或多个重复单元  $Ar^3$ ,它选自



其中

$r$  是 1-10 的整数,

$q$  是 1-10 的整数,

$s$  是 1-10 的整数,

$R^6$  和  $R^7$  彼此独立地是 H、卤素、 $-CN$ 、 $C_1-C_{18}$ 烷基、由 E 取代和/或由 D 间隔的  $C_1-C_{18}$ 烷基、 $C_6-C_{24}$ 芳基、由 G 取代的  $C_6-C_{24}$ 芳基、 $C_2-C_{20}$ 杂芳基、由 G 取代的  $C_2-C_{20}$ 杂芳基、 $C_2-C_{18}$ 烯基、 $C_2-C_{18}$ 炔基、 $C_1-C_{18}$ 烷氧基、由 E 取代和/或由 D 间隔的  $C_1-C_{18}$ 烷氧基、 $C_7-C_{25}$ 芳烷基、 $-C(=O)-R^{17}$ 、 $-C(=O)OR^{17}$ 、或  $-C(=O)NR^{17}R^{16}$ ,

$R^9$  和  $R^{10}$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$ 烷基、由 E 取代和/或由 D 间隔

的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、由 G 取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、由 G 取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、由 E 取代和/或由 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、或 C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub> 芳烷基，或

R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 一起形成通式=CR<sup>100</sup>R<sup>101</sup> 的基团，其中

R<sup>100</sup> 和 R<sup>101</sup> 彼此独立地是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、由 E 取代和/或由 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、由 G 取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、或 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、或由 G 取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基，或

R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 一起形成五或六元环，它任选地被如下基团取代：C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、由 E 取代和/或由 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、由 G 取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、由 G 取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、由 E 取代和/或由 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub> 芳烷基、或-C(=O)-R<sup>17</sup>，和

R<sup>16</sup> 和 R<sup>17</sup> 彼此独立地是 H；C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基；由 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基；C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基；或由-O-间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基，

D 是-CO-、-COO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-O-、-NR<sup>65</sup>-、-SiR<sup>70</sup>R<sup>71</sup>-、-POR<sup>72</sup>-、-CR<sup>63</sup>=CR<sup>64</sup>-、或-C≡C-，和

E 是-OR<sup>69</sup>、-SR<sup>69</sup>、-NR<sup>65</sup>R<sup>66</sup>、-COR<sup>68</sup>、-COOR<sup>67</sup>、-CONR<sup>65</sup>R<sup>66</sup>、-CN、-OCOOR<sup>67</sup>、或卤素，

G 是 E、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基，

R<sup>63</sup>，R<sup>64</sup>，R<sup>65</sup> 和 R<sup>66</sup> 彼此独立地是 H；C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基；由 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基；C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基；或由-O-间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基；或

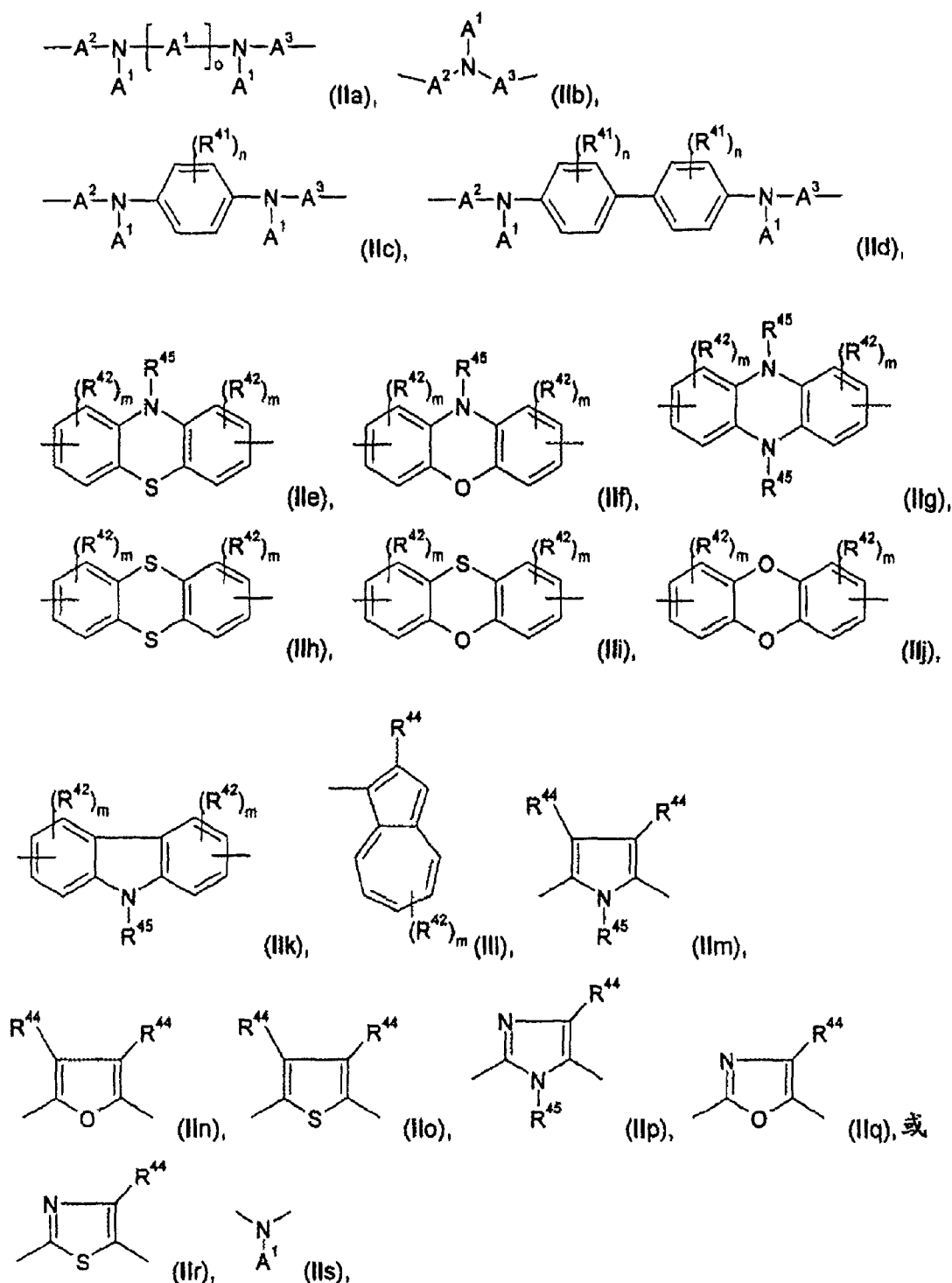
R<sup>65</sup> 和 R<sup>66</sup> 一起形成五或六元环，

R<sup>67</sup> 和 R<sup>68</sup> 彼此独立地是 H；C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基；由 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基；C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基；或由-O-间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基，

R<sup>69</sup> 是 H；C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基；由 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基；C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基；或由-O-间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基，

R<sup>70</sup> 和 R<sup>71</sup> 彼此独立地是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基、或由 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基，和

R<sup>72</sup> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基、或由 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基；



其中

$\text{R}^{41}$  在每种情况下相同或不同并且是 Cl、F、CN、 $\text{N}(\text{R}^{45})_2$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$  烷基、 $\text{C}_4\text{-C}_{18}$  环烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$  烷氧基，其中一个或彼此不相邻的多个碳原子被  $\text{-NR}^{45}$ 、 $\text{-O-}$ 、 $\text{-S-}$ 、 $\text{-C(=O)-O-}$ 、或  $\text{-O-C(=O)-O-}$  替代或不被替代，和/或其中一个或多个氢原子被 F 替代， $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  芳基、或  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  芳氧基，其中一个或多个碳原子被 O、S 或 N 替代或不被替代，和/或它被一个或多个非芳族基团  $\text{R}^{41}$  取代或不被取代，或

两个或多个基团  $R^{41}$  形成环体系；

$R^{42}$  在每种情况下相同或不同并且是 CN、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基，其中一个或彼此不相邻的多个碳原子被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  替代或不被替代，和/或其中一个或多个氢原子被 F 替代或不被替代， $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基，其中一个或多个碳原子被 O、S 或 N 替代或不被替代，和/或它被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代或不被取代，或

两个或多个基团  $R^{41}$  形成环体系；

$R^{44}$  在每种情况下相同或不同并且是氢原子、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基，其中一个或彼此不相邻的多个碳原子被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  替代或不被替代，和/或其中一个或多个氢原子被 F 替代或不被替代， $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基，其中一个或多个碳原子被 O、S 或 N 替代或不被替代，和/或它被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  或 CN 取代或不被取代，或

彼此不相邻的两个或多个基团  $R^{44}$  形成环；

$R^{45}$  是 H、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基，其中一个或彼此不相邻的多个碳原子被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$  或  $-O-C(=O)-O-$  替代或不被替代，和/或其中一个或多个氢原子被 F 替代或不被替代， $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基，其中一个或多个碳原子被 O、S 或 N 替代或不被替代，和/或它被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代或不被取代；

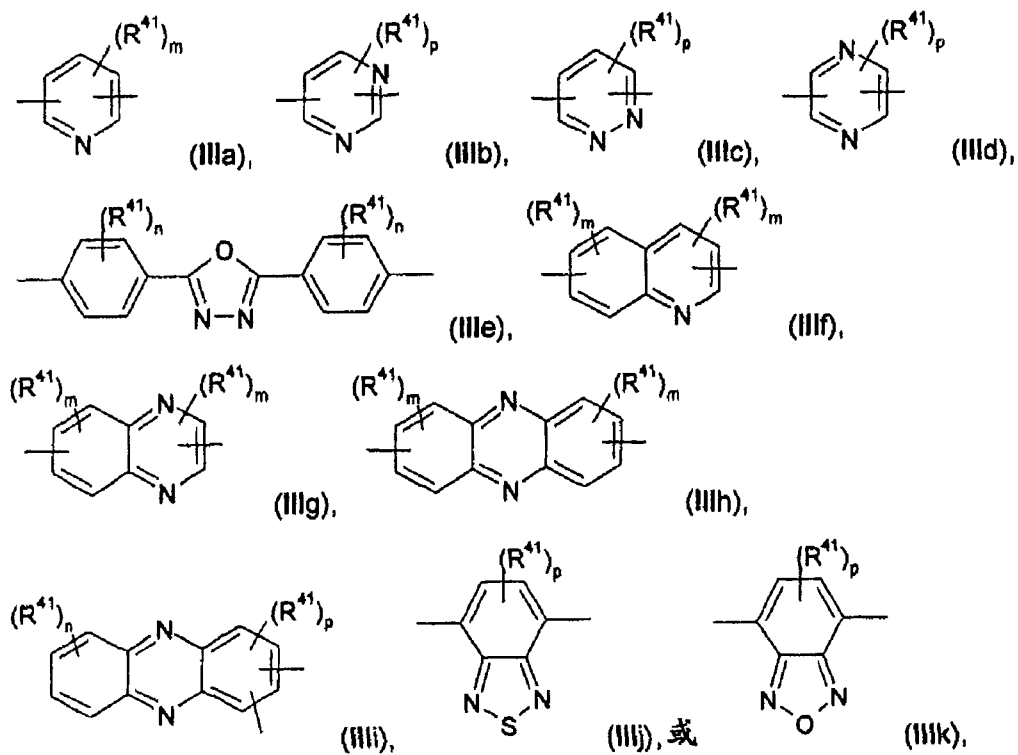
m 在每种情况下相同或不同并且是 0、1、2 或 3；

n 在每种情况下相同或不同并且是 0、1、2 或 3；

o 是 1、2 或 3；

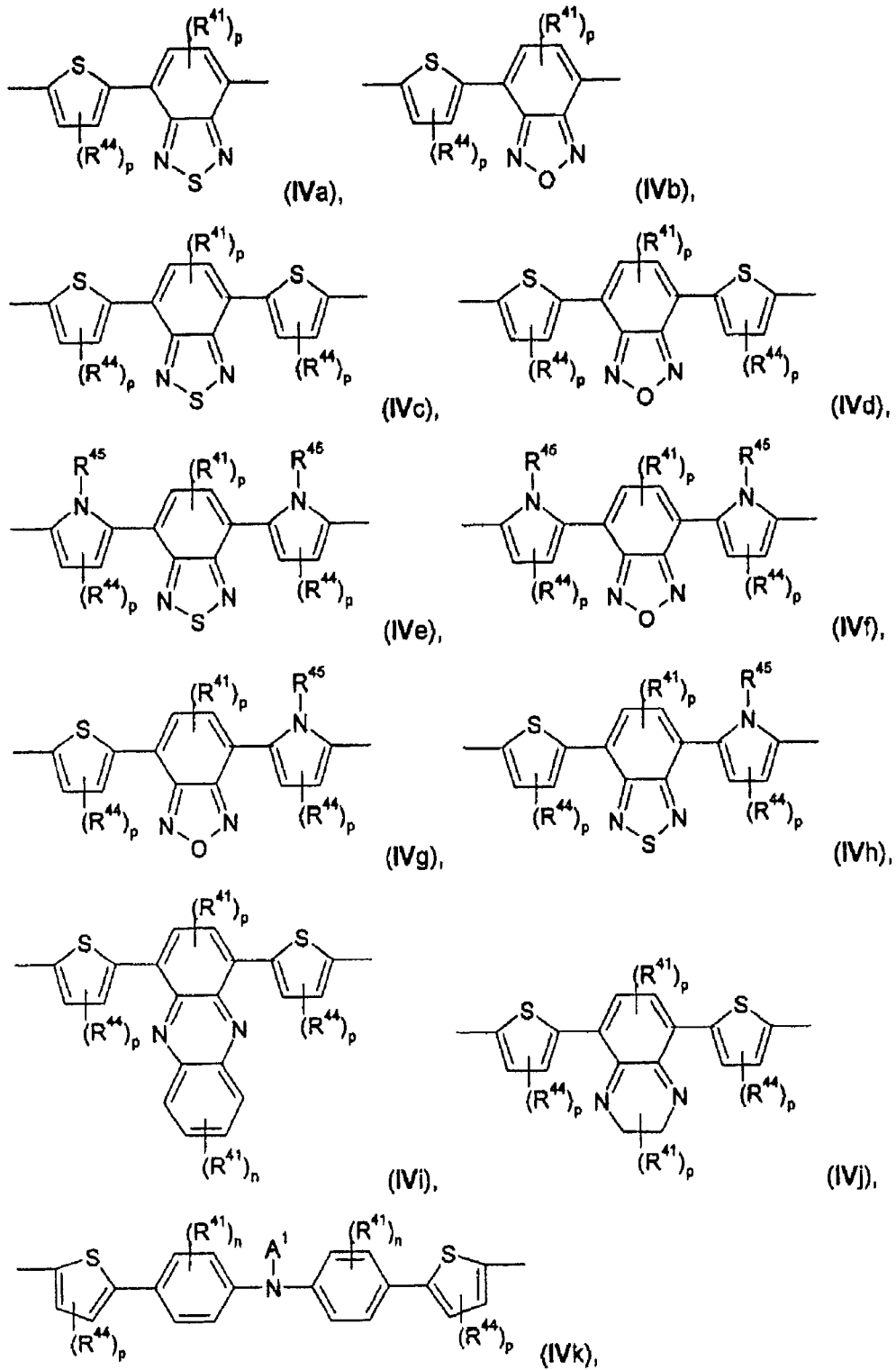
$A^1$  是  $C_6-C_{24}$  芳基、 $C_2-C_{30}$  杂芳基，它被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  或  $NO_2$  取代或不被取代，

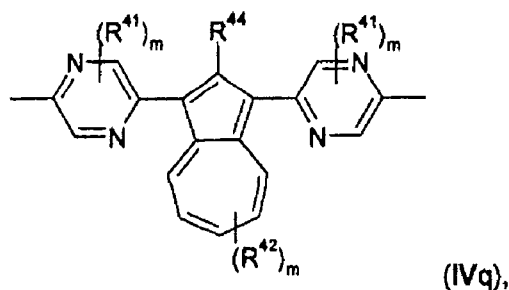
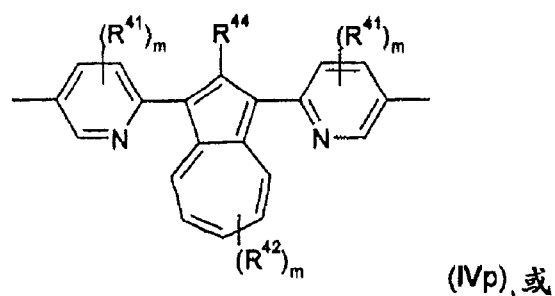
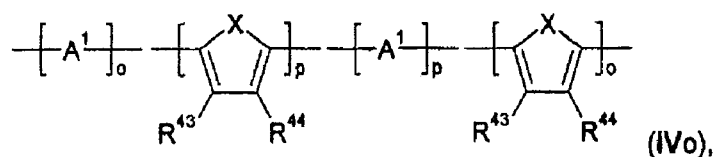
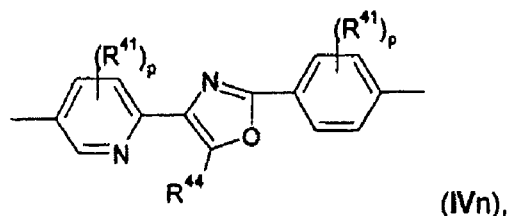
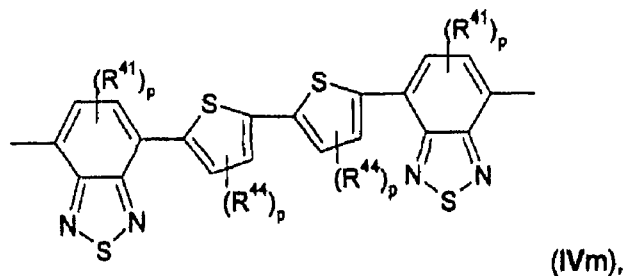
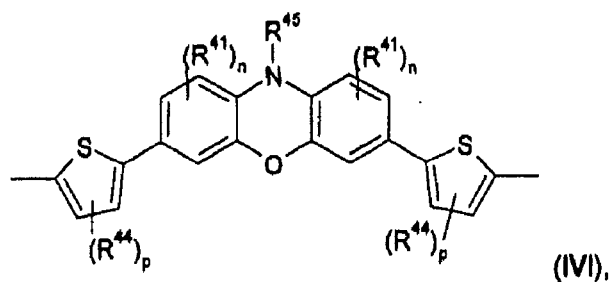
$A^2$  和  $A^3$  彼此独立地是  $C_6-C_{30}$  亚芳基、或  $C_2-C_{24}$  亚杂芳基，



其中

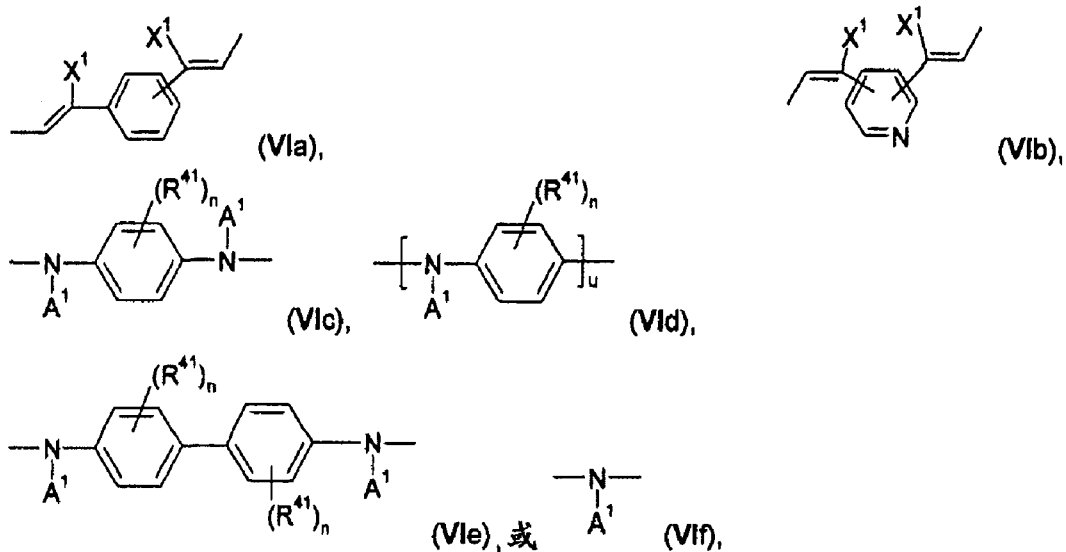
$R^{41}$  和  $m$  和  $n$  如以上所定义及  
 $p$  是 0、1 或 2;





其中 X 是 O、S 或  $\text{NR}^{45}$ ,

$\text{R}^{43}$  是氢原子、 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$  烷基、 $\text{C}_4\text{-C}_{18}$  环烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$  烷氧基，其中一个或彼此不相邻的多个碳原子被  $\text{-NR}^{45}$ 、 $\text{-O-}$ 、 $\text{-S-}$ 、 $\text{-C(=O)-O-}$  或  $\text{-O-C(=O)-O-}$  替代或不被替代，和/或其中一个或多个氢原子被 F 替代或不被替代， $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  芳基、或  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  芳氧基，其中一个或多个碳原子被或不被 O、S 或 N 替代，和/或它被一个或多个非芳族基团  $\text{R}^{41}$  或 CN 取代或不被取代，或彼此不相邻的两个或多个基团  $\text{R}^{43}$  和/或  $\text{R}^{44}$  形成环；和  $\text{A}^1$ ， $\text{R}^{41}$ ， $\text{R}^{42}$ ， $\text{R}^{44}$ ， $\text{R}^{45}$ ，m，n，o 和 p 如以上所定义；和/或重复单元-T，它选自



其中

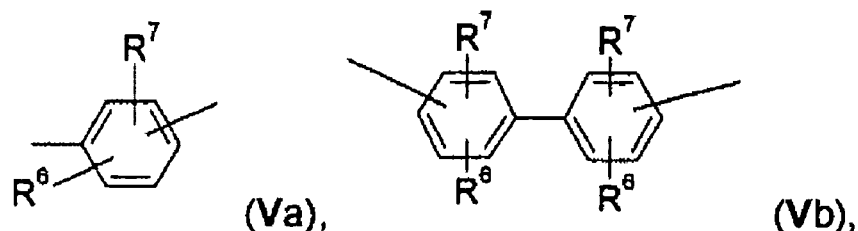
$X^1$  是氢原子或氟基,

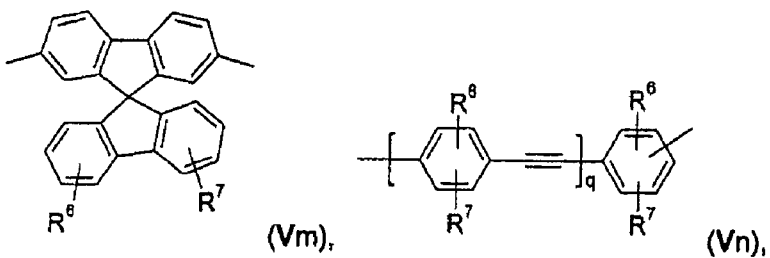
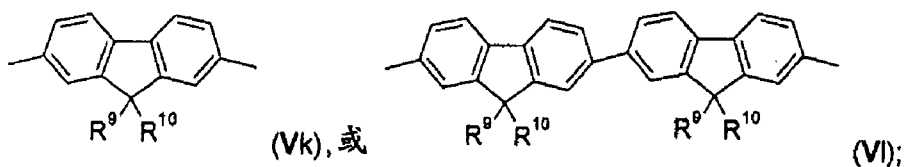
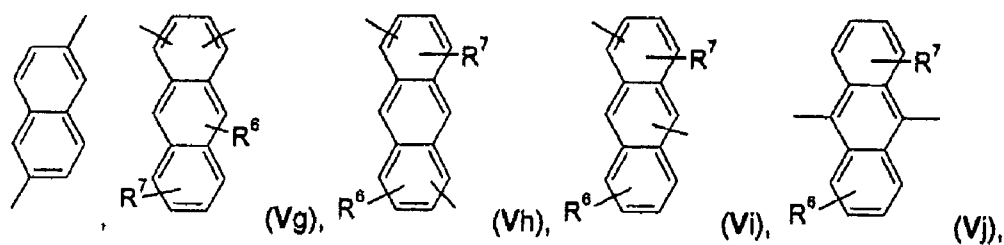
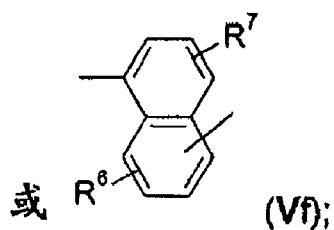
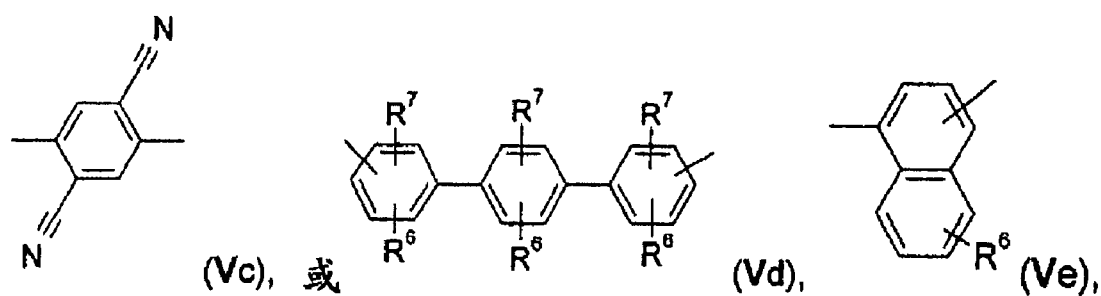
$R^{41}$  在每种情况下相同或不同并且是 Cl、F、CN、 $N(R^{45})_2$ 、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基, 其中一个或彼此不相邻的多个碳原子被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  替代或不被替代, 和/或其中一个或多个氢原子被 F 替代或不被替代,  $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基, 其中一个或多个碳原子被 O、S 或 N 替代或不被替代, 和/或它被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代或不被取代, 或

两个或多个基团  $R^{41}$  形成环体系;

$n$  在每种情况下相同或不同并且是 0、1、2 或 3, 并且  $u$  是 1、2、3 或 4。

3. 根据权利要求 2 的聚合物, 包括一个或多个重复单元  $Ar^3$ , 它选自:





其中  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$  和  $R^{10}$  如权利要求 2 所定义。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的聚合物，其中：

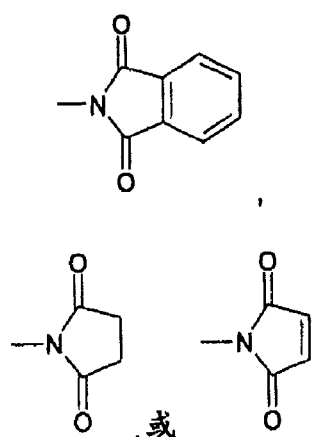
$p$  是 0 或 1，

$r$  是 1、2 或 3，

$q$  是 1、2 或 3，

$s$  是 1、2 或 3，

$R^{65}$  和  $R^{66}$  一起形成五或六元环，并且是



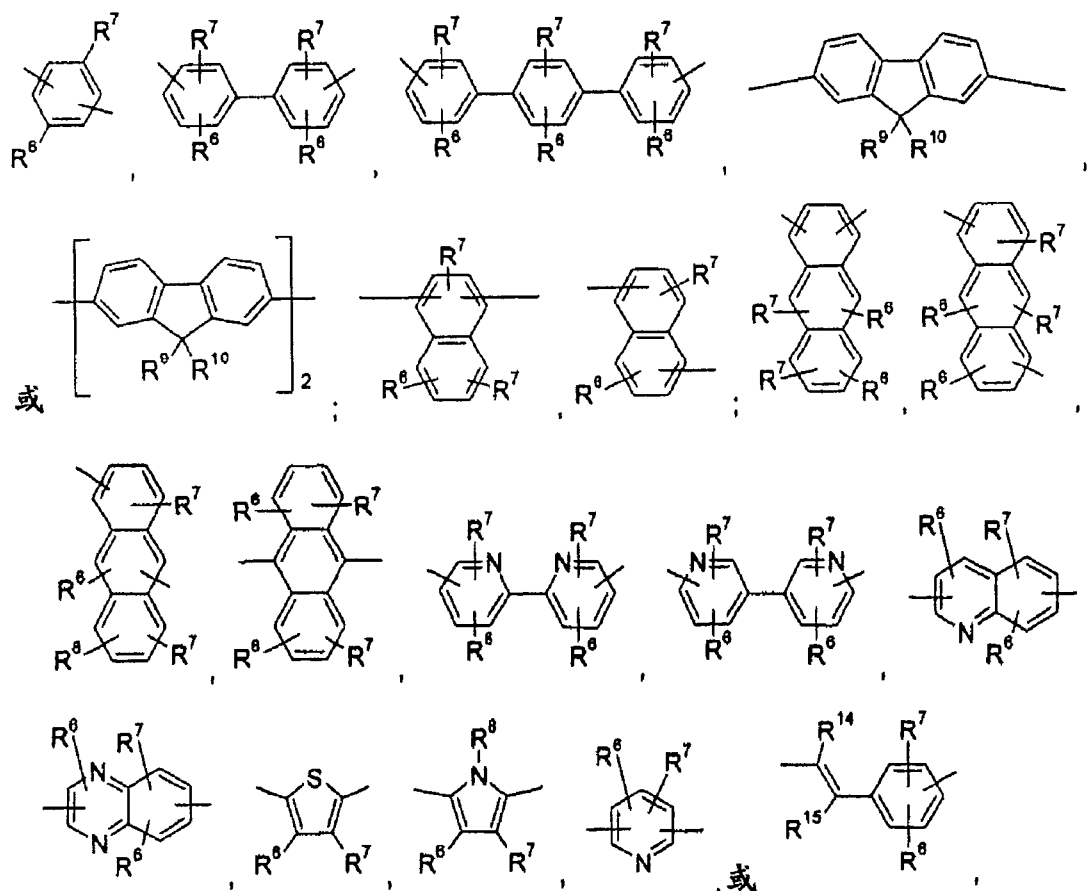
m 是 0、1 或 2;

n 是 0、1 或 2;

o 是 1 或 2;

A<sup>1</sup> 是苯基、萘基、蒽基、联苯基、2-萘基、菲基、或茚基;

A<sup>2</sup> 和 A<sup>3</sup> 彼此独立地是 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 亚芳基、或 C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> 亚杂芳基, 选自:

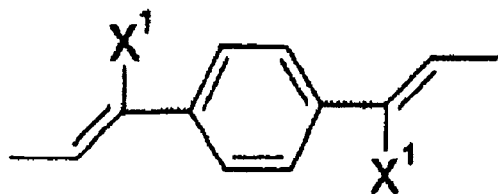


其中

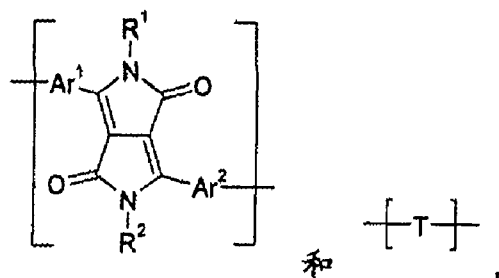
其中 R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 如权利要求 2 所定义,

$R^8$  是 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、由 E 取代和/或由 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_6$ - $C_{24}$  芳基、或  $C_7$ - $C_{25}$  芳烷基，

$R^{14}$  和  $R^{15}$  彼此独立地是 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、由 E 取代和/或由 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_6$ - $C_{24}$  芳基、由 E 取代的  $C_6$ - $C_{24}$  芳基、或  $C_2$ - $C_{20}$  杂芳基、由 E 取代的  $C_2$ - $C_{20}$  杂芳基，其中 E 和 D 如权利要求 2 所定义，式 (VI-a) 是：



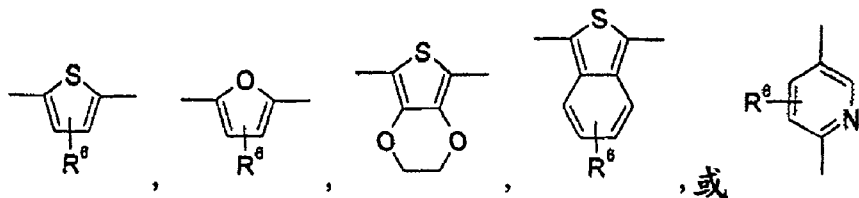
5. 根据权利要求 2 的聚合物，其中聚合物包括如下通式的重复单元：



其中

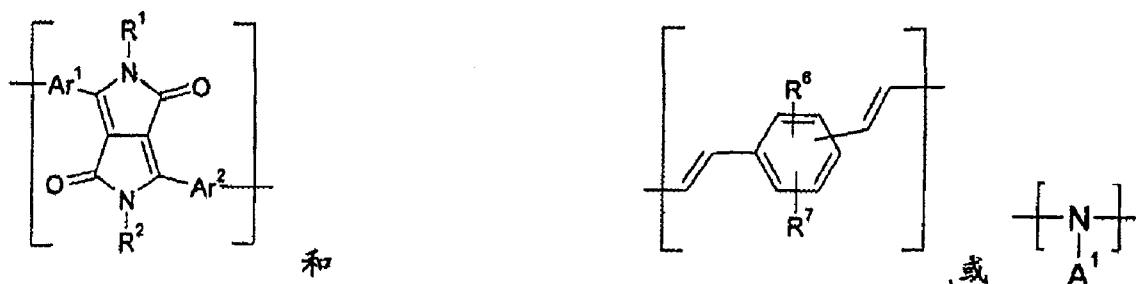
$R^1$  和  $R^2$  彼此独立地是  $C_1$ - $C_{25}$  烷基，它被或不被一个或多个氧原子间隔，

$Ar^1$  和  $Ar^2$  彼此独立地是如下通式的基团：



其中  $R^6$  是氢、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基或  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基，和  $R^{32}$  是甲基、Cl 或 OMe。

6. 根据权利要求 5 的聚合物，其中聚合物包括如下通式的重复单元：



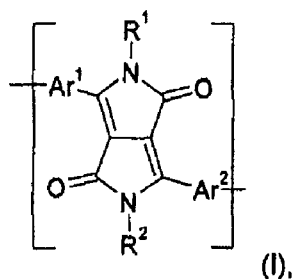
其中

$R^1$  和  $R^2$  彼此独立地是被一个或多个氧原子间隔的  $C_1$ - $C_{25}$  烷基,

$R^6$  和  $R^7$  是 H、卤素、CN、 $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、或  $C_6$ - $C_{14}$  芳基,

$A^1$  是  $C_6$ - $C_{24}$  芳基、 $C_2$ - $C_{30}$  杂芳基, 它被或不被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  或  $NO_2$  取代。

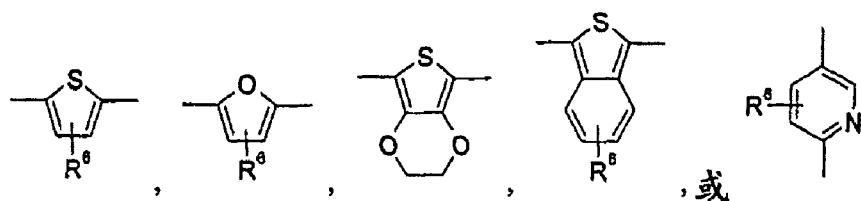
7. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中聚合物是包括如下通式的重复单元的均聚物:



其中

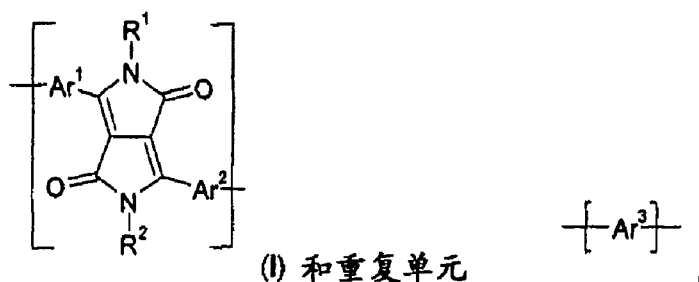
$R^1$  和  $R^2$  彼此独立地是  $C_1$ - $C_{25}$  烷基, 它被或不被一个或多个氧原子间隔, 和

$Ar^1$  和  $Ar^2$  彼此独立地是如下通式的基团:



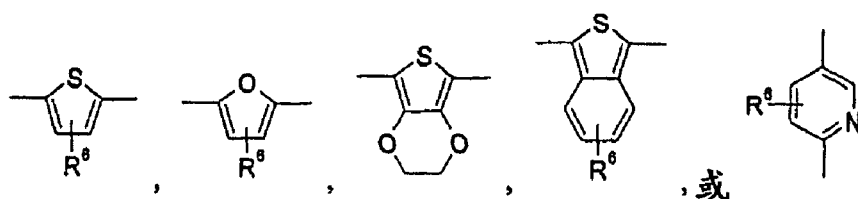
其中  $R^6$  是氢、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基或  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基, 和  $R^{32}$  是甲基、Cl 或 OMe。

8. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中聚合物包括如下通式的重复单元:

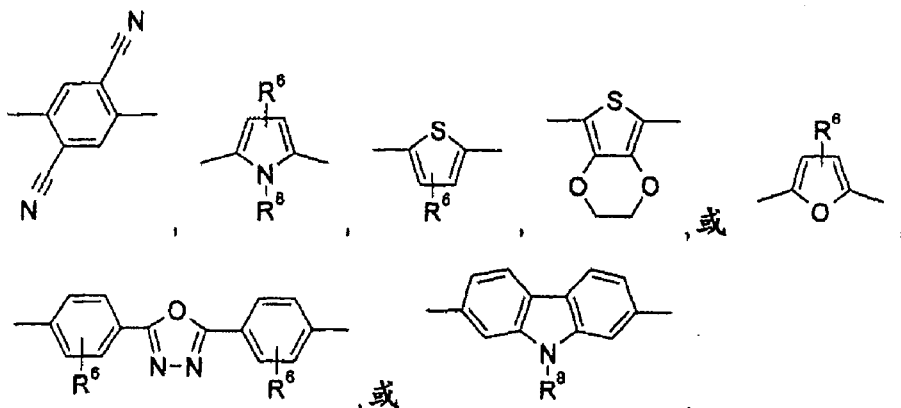


其中

$R^1$  和  $R^2$  彼此独立地是  $C_1-C_{25}$  烷基, 它被或不被一个或多个氧原子间隔, 和  $Ar^1$  和  $Ar^2$  彼此独立地是如下通式的基团:



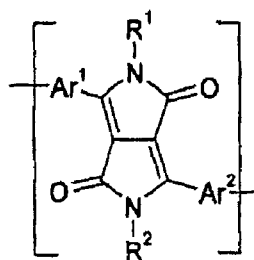
其中  $-Ar^3-$  是如下通式的基团:



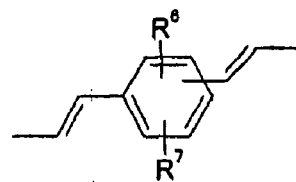
其中

$R^6$  是氢、 $C_1-C_{18}$  烷基、或  $C_1-C_{18}$  烷氧基, 和  $R^{32}$  是甲基、Cl、或 OMe, 和  $R^8$  是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、或由 E 取代和/或由 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基, 其中 D 和 E 如在权利要求 4 中所定义。

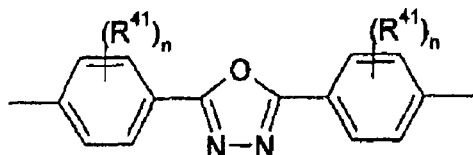
9. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中聚合物是包括如下通式的重复单元的三元共聚物:



(I), 如下通式重复单元

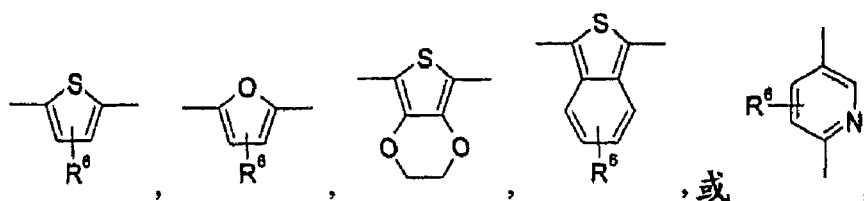


和如下重复单元



其中

$R^1$  和  $R^2$  彼此独立地是  $C_1-C_{25}$  烷基, 它被或不被一个或多个氧原子间隔, 并且  $Ar^1$  和  $Ar^2$  彼此独立地是如下通式的基团:



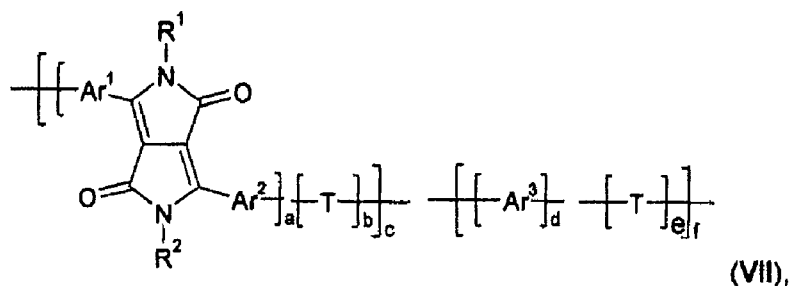
$R^6$  和  $R^7$  彼此独立地是 H、卤素、CN、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、或  $C_6-C_{14}$  芳基,

$R^{41}$  是 Cl、F、CN、 $N(R^{45})_2$ 、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、或  $C_6-C_{14}$  芳基, 其中  $R^{45}$  是 H、 $C_1-C_{25}$  烷基、或  $C_1-C_{25}$  烷氧基, 和

$n$  是 0、1、或 2。

10. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中  $R^1$  和  $R^2$  彼此独立地是  $C_4-C_{12}$  烷基, 它被或不被一个或多个氧原子间隔。

11. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中聚合物是如下通式的聚合物:



(VII),

其中

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $Ar^1$  和  $Ar^2$  如在权利要求 1 中所定义,

$T$  和  $Ar^3$  如在权利要求 2 中所定义,

a 是 1,

b 是 0 或 1,

c 是 0.005-1,

d 是 0 或 1,

e 是 0 或 1, 其中如果 d 是 0, 则 e 不是 1,

f 是 0.995-0, 其中 c 和 f 的总和是 1。

12.一种电子器件, 包括根据权利要求 1-11 中任何一项的聚合物。

13.根据权利要求 12 的电子器件, 其中所述器件包括电致发光器件。

14.根据权利要求 13 的电子器件, 其中电致发光器件包括:

(a)注入正电荷载流子的电荷注入层,

(b)注入负电荷载流子的电荷注入层,

(c)位于层(a)和(b)之间包括根据权利要求 1-9 中任何一项的聚合物的发光层。

15.根据权利要求 1-11 中任何一项的聚合物在聚合物发光二极管中的用途。

16.根据权利要求 15 的用途, 其是作为电致发光材料的用途。

17.包括权利要求 1-11 中任何一项的一种或多种聚合物的聚合物发光二极管、有机集成电路、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机太阳能电池或有机激光二极管。

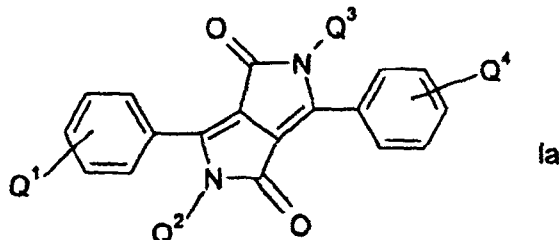
## 新颖的二酮基吡咯并吡咯聚合物

本发明涉及包括通式(I)的重复单元的聚合物和它们在电子器件中的用途。根据本发明的聚合物具有在有机溶剂中的优异溶解度和优异成膜性能。此外,如果根据本发明的聚合物用于聚合物发光二极管(PLED),能够观察到高电荷载流子迁移率和发射颜色的高温稳定性。

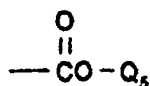
M.Smet 等人在 *Tetrahedron Lett.* 42(2001)6527-6530 中描述了,使用溴化的 1,4-二氧代-3,6-二苯基吡咯并[3,4-c]吡咯(DPP)衍生物和 1,4-二溴-2,5-二正己基苯作为单体,由 Suzuki 偶合的逐步顺序制备棒状二酮基吡咯并吡咯低聚物。

M. Horn 等人在 *Eur. Polymer J.* 38(2002)2197-2205 描述了在主链中具有 2,5-二氢吡咯并[3,4-c]吡咯单元的热内消旋基因(thermomomesogenic)聚硅氧烷的合成和表征。

EP-A-787,730 描述了由通式 Ia 的 DPP 的聚合获得的聚丙烯酸酯和聚氨酯



其中  $Q_1$  和  $Q_4$  彼此独立地表示可聚合反应性基团,和  $Q_2$  和  $Q_3$  彼此独立地表示氢、 $C_{12}$ - $C_{24}$  烷基、 $C_6$ - $C_{24}$  烷基,它由 O 或 S 间隔一次或多次,或是如下通式的基团:



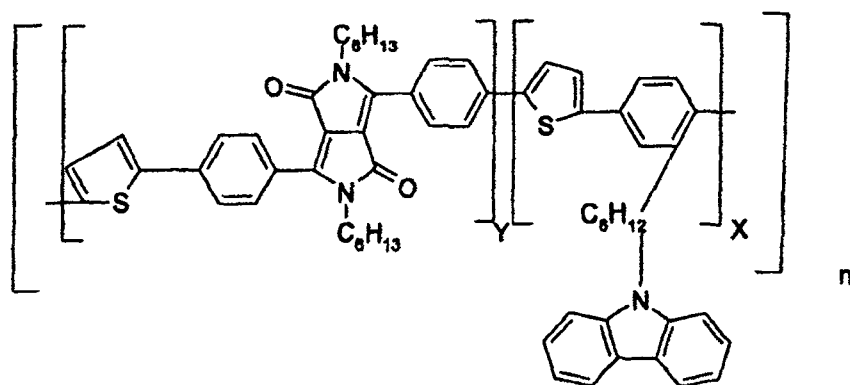
其中  $Q_5$  是  $C_4$ - $C_{18}$  烷基或  $C_5$ - $C_{10}$  环烷基。

尽管提及化合物 Ia 可用于制备光电导聚合物,但是没有给出对应的实施例。此外,没有给出如何制备包括基于 DPP 的聚合物的 EL 器件和如何选择 DPP-聚合物的相应适当的 DPP-单体的教导。

*Macromol. Chem. Phys.* 200(1999)106-112 描述了可以由双官能

单体 DPP-衍生物，其中官能团连接到 DPP-分子的 N-原子，与二异氰酸酯或二元醇或二元酸的共聚获得的荧光 DPP-聚合物。

J. Am. Chem. Soc. 117(1995)12426-12435 涉及为合成官能聚合物的钯催化的 Stille 偶合反应的研究。在方案 7 中呈现如下聚合物的合成：



聚合物 13:  $y=0,05, x=0,95$

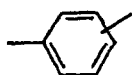
没有给出是否所述的聚合物可用于 EL 器件的教导。

J. Am. Chem. Soc. 115(1993)11735-11743 描述了展示光反射性，即显示光电导性和二级非线性光学活性，的 DPP-聚合物。在此器件中，通过采用激光束辐射器件和然后测量从此辐射获得的电流确定光电导性能，没有进行关于电致发光的测量。

此外，没有给出如何选择其它 DPP-聚合物的教导。

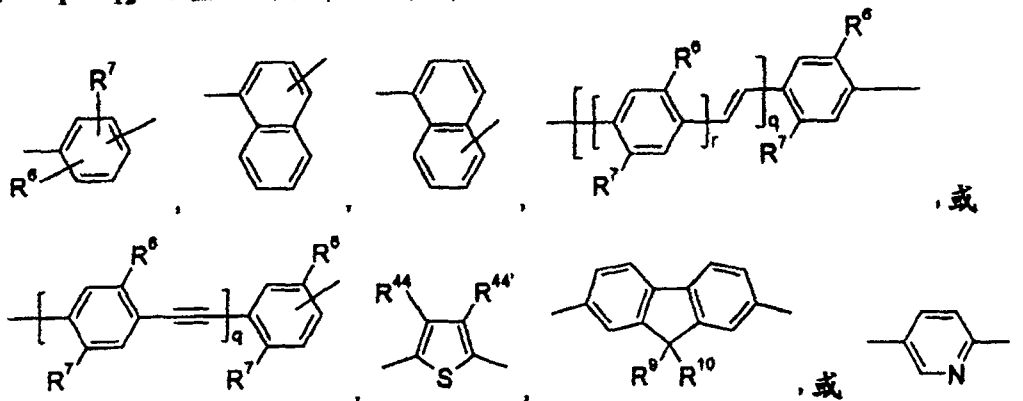
在 Appl. Phys. Lett. 64(1994)2489-2491 中，使用 J. Am. Chem. Soc. 115(1993)11735-11743 中公开的聚合物进行进一步的研究，即双束偶合试验，以研究光反射性。双束偶合试验展示在零场下的不对称能量交换，即在 J. Am. Chem. Soc. 115(1993)11735-11743 中公开的聚合物的光反射性。

US-B-6451459(参照 B.Tieke 等人, Synth. Met. 130 (2002) 115-119; Macromol.Rapid Commun.21(4)(2000)182-189)描述了通式 I 的基于二酮基吡咯并吡咯的聚合物和共聚物，其中  $Ar^1$  和  $Ar^2$  是如下通式的基团



和  $R^1$  和  $R^2$  彼此独立地表示 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $-C(O)O-C_1-C_{18}$  烷基，全氟- $C_1-C_{12}$  烷基、未取代  $C_6-C_{12}$  芳基或由  $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、

或卤素取代一到三次的 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基、或 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基，其中共聚单体选自



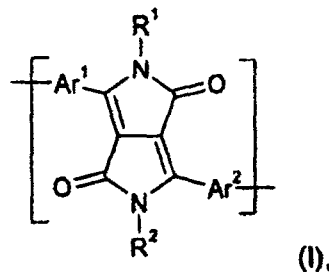
其中 q 和 r 是 1-10 的数字，和

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> 和 R<sup>44</sup> 彼此独立地表示 H、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、-C(O)O-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、全氟-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、未取代 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基或由 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基、或卤素取代一到三次的 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基、或 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基，

R<sup>44</sup> 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基、未取代 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基或由 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基、或卤素取代一到三次的 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基、或全氟-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基。

本发明的目的是提供包含二酮基吡咯并吡咯部分的新颖聚合物电致发光材料，它在用于照明或显示器件时适于改进这些器件的性能。

所述目的令人惊奇地由包括如下通式的重复单元的共轭聚合物达到：



其中

Ar<sup>1</sup> 和 Ar<sup>2</sup> 彼此独立地是 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳基或 C<sub>2</sub>-C<sub>26</sub> 杂芳基，它们可以任选地被取代，

R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 可以相同或不同和选自 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 烷基，它可以任选地由一

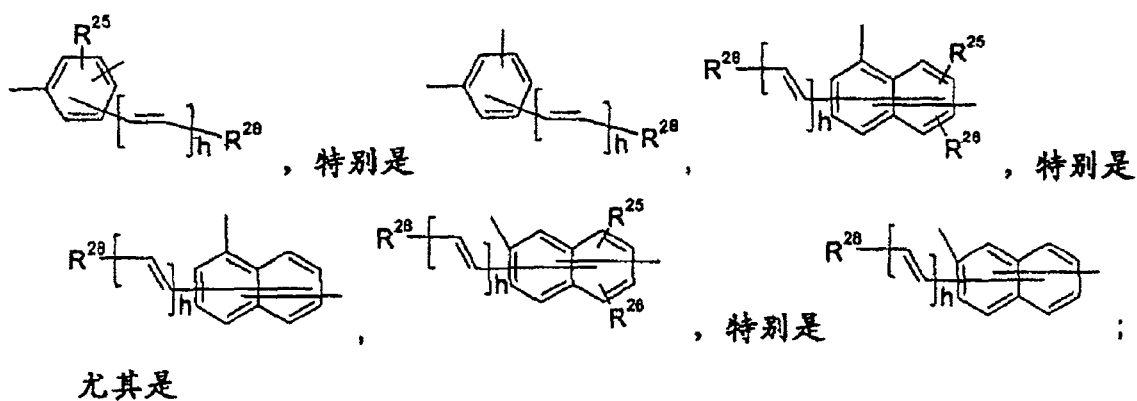
个或多个氧原子间隔，烯丙基，它可以被  $C_1-C_8$  烷基或  $C_1-C_8$  烷氧基取代一到三次，环烷基，它可以被  $C_1-C_4$  烷基取代一到三次，或环烷基，它可以被苯基稠合一或两次，它可以被  $C_1-C_4$  烷基、卤素、硝基或氰基、烯基、环烯基、炔基、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、酮或醛基团、酯基团、氨基甲酰基、酮基团、甲硅烷基、硅氧烷基、 $Ar^3$  或  $-CR^3R^4-(CH_2)_g-Ar^3$  取代一到三次，其中

$R^3$  和  $R^4$  彼此独立地表示氢、氟、氰基或  $C_1-C_4$  烷基，它们可以被氟、氯或溴取代，或苯基，它可以被  $C_1-C_4$  烷基取代一到三次，

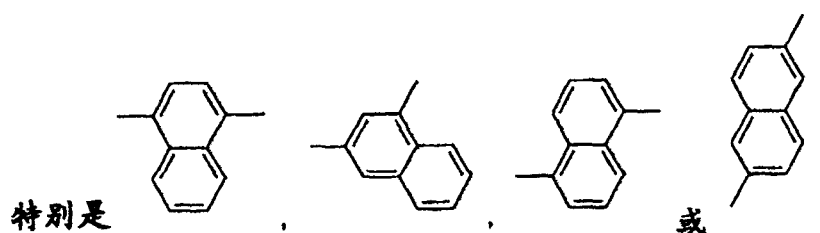
$Ar^3$  表示芳基或杂芳基，特别是苯基或 1-或 2-萘基，它们可以被  $C_1-C_8$  烷基和/或  $C_1-C_8$  烷氧基取代一到三次，和  $g$  表示 0、1、2、3 或 4。

根据本发明的聚合物具有有机溶剂中的优异溶解度和优异成膜性能。此外，如果根据本发明的聚合物用于聚合物发光二极管(PLED)，能够观察到高电荷载流子迁移率，低通导电压和发射颜色的高温稳定性。

在本发明的一个实施方案中， $Ar^1$  和  $Ar^2$  彼此独立地是





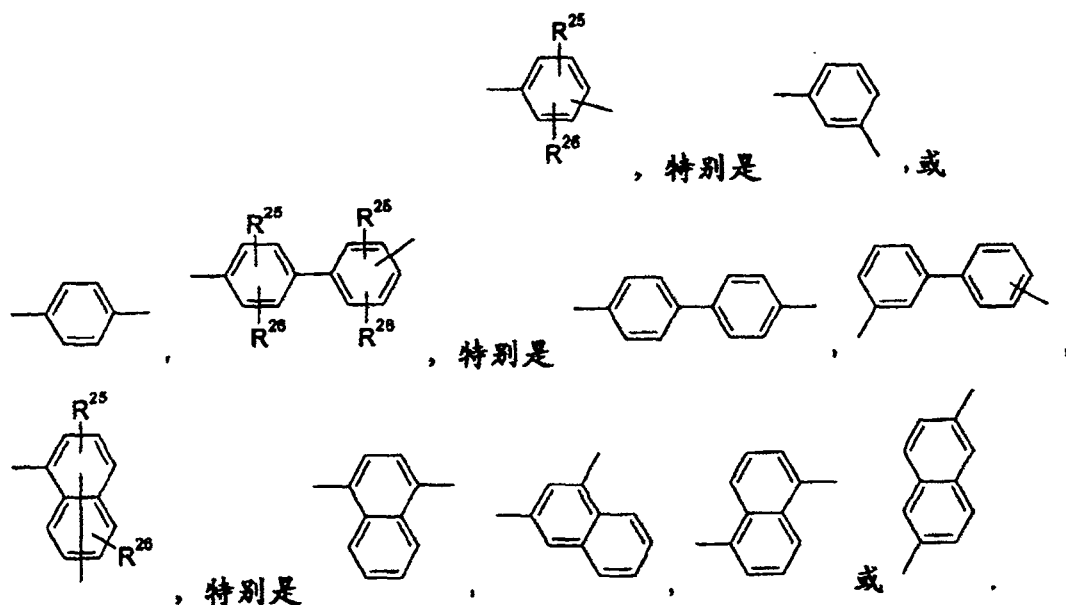


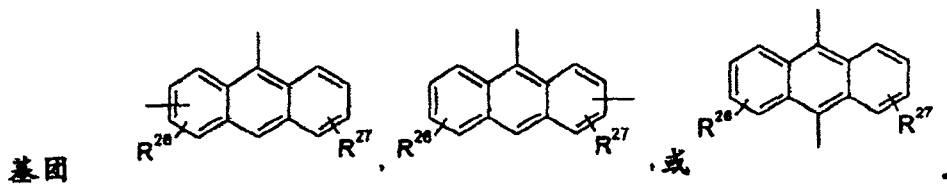
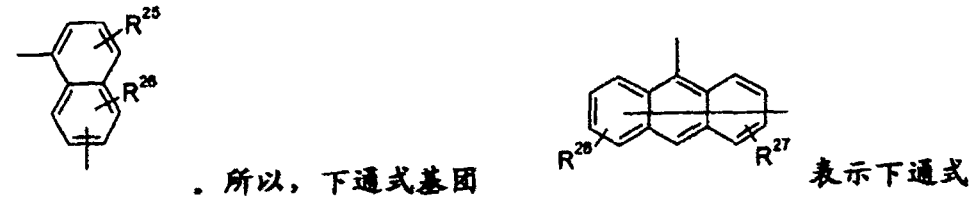
$p$  表示 0、1、2 或 3,  $g$  和  $h$  表示 0、1、2、3 或 4,

$Ar^6$  表示苯基或 1-或 2-萘基, 它们可以被  $C_1-C_8$  烷基、 $C_1-C_8$  烷氧基、卤素、硝基、氰基取代一到三次, 苯基, 它可以被  $C_1-C_8$  烷基或  $C_1-C_8$  烷氧基取代一到三次,  $-NR^{23}R^{24}$ , 其中  $R^{23}$  和  $R^{24}$  表示氢、 $C_1-C_{25}$ -烷基、 $C_5-C_{12}$ -环烷基或  $C_6-C_{24}$ -芳基, 特别是苯基或 1-或 2-萘基, 它们可以被  $C_1-C_8$  烷基、 $C_1-C_8$  烷氧基、卤素或氰基取代一到三次, 或苯基, 它可以被  $C_1-C_8$  烷基或  $C_1-C_8$  烷氧基取代一到三次, 和

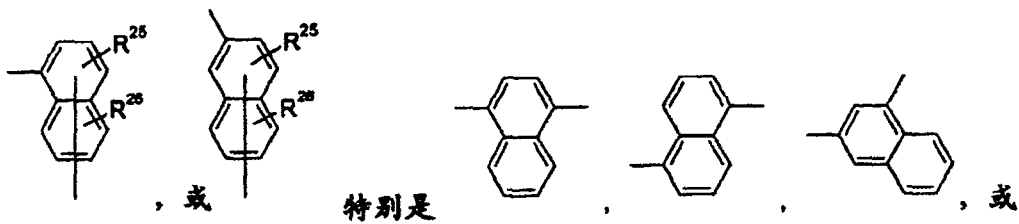
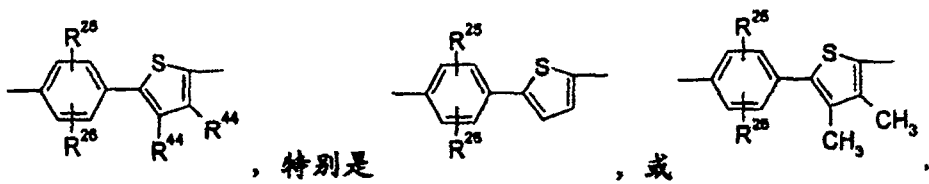
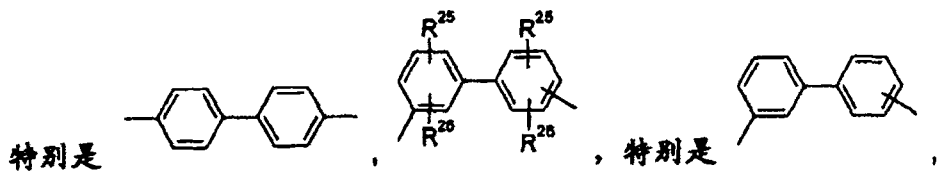
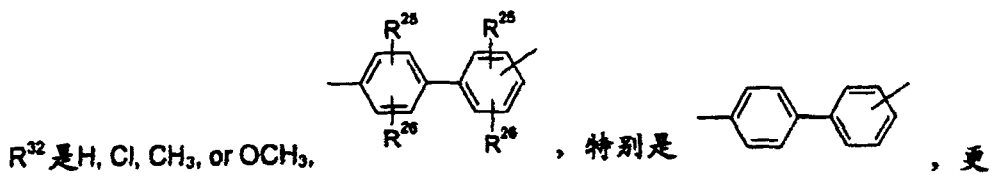
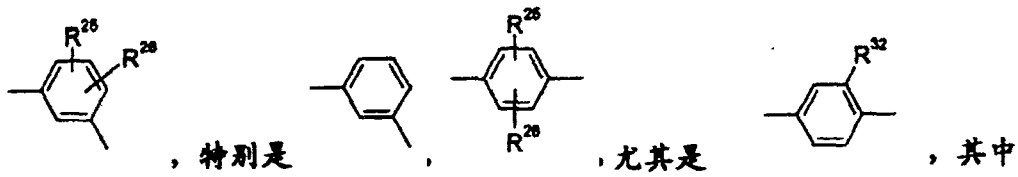
$R^{11}$  和  $R^{12}$  彼此独立地表示氢、氟、氰基或  $C_1-C_4$  烷基, 它们可以被氟取代, 或苯基, 它可以被  $C_1-C_4$  烷基取代一到三次。

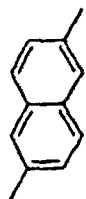
$R^{28}$  表示  $C_6-C_{30}$  亚芳基, 特别是





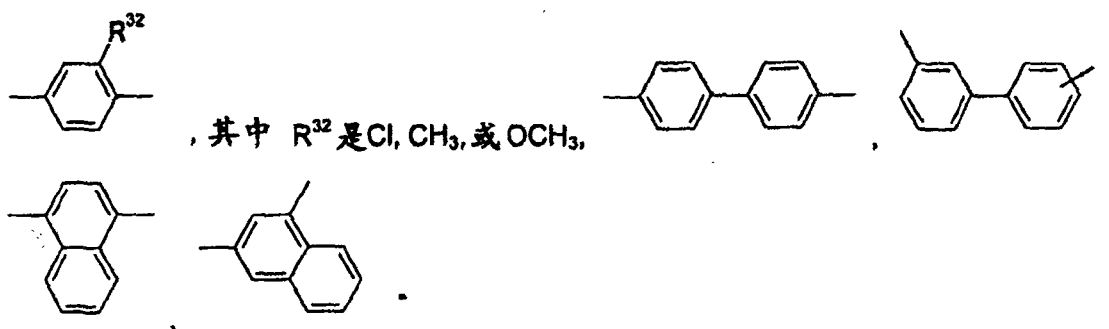
如果 Ar<sup>1</sup> 和 Ar<sup>2</sup> 是亚芳基, 它们优选是如下通式的基团:



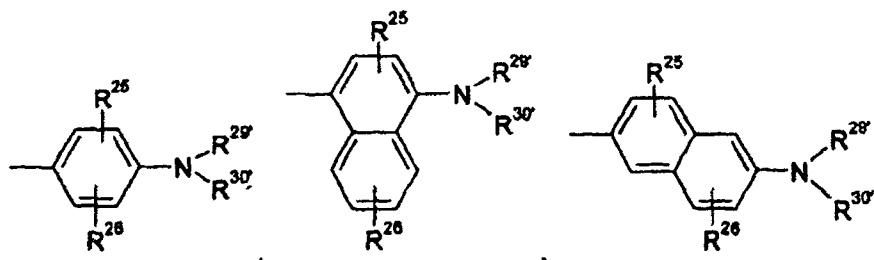


其中  $R^{44}$  是 H、或  $C_1-C_{25}$  烷基

$R^{25}$  和  $R^{26}$  如以上所定义和特别彼此独立地是氢、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基、氰基、 $NO_2$ 、卤素、 $-OR^{29}$ 、 $-NR^{29}R^{30}-S(O)_pR^{31}$ 、或苯基，它们可以被  $C_1-C_8$  烷基或  $C_1-C_8$  烷氧基取代一到三次，其中  $R^{29}$  和  $R^{30}$  彼此独立地表示 H、苯基、或  $C_1-C_{25}$ -烷基， $R^{31}$  表示  $C_1-C_{25}$  烷基、或  $C_6-C_{14}$  芳基，和  $p$  是 0、1、或 2，其中在上述基团中最优选的是

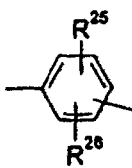


或者， $Ar^1$  和  $Ar^2$  彼此独立地表示

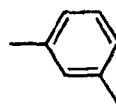


其中， $R^{29'}$  表示 H、 $C_1-C_{25}$ -烷基、 $C_5-C_{12}$ -环烷基、 $-CR^{11}R^{12}-$ 、 $(CH_2)_g-Ph$ 、 $C_6-C_{24}$  芳基，

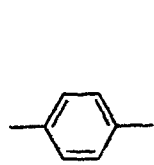
$R^{29'}$  表示  $C_6-C_{30}$  亚芳基, 特别是



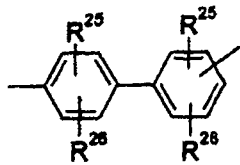
, 特别是



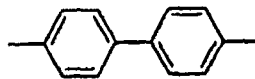
, 或



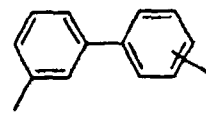
,



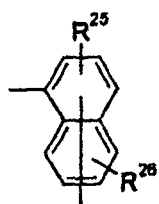
, 特别是



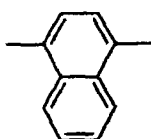
,



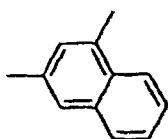
,



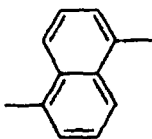
, 特别是



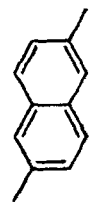
,



,

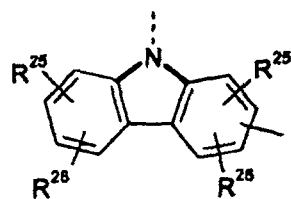


或

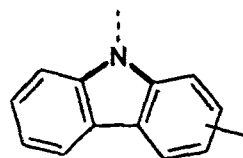


, 或

$R^{29'}$  和  $R^{30'}$  与它们键合到其上的氮一起形成如下通式的基团:



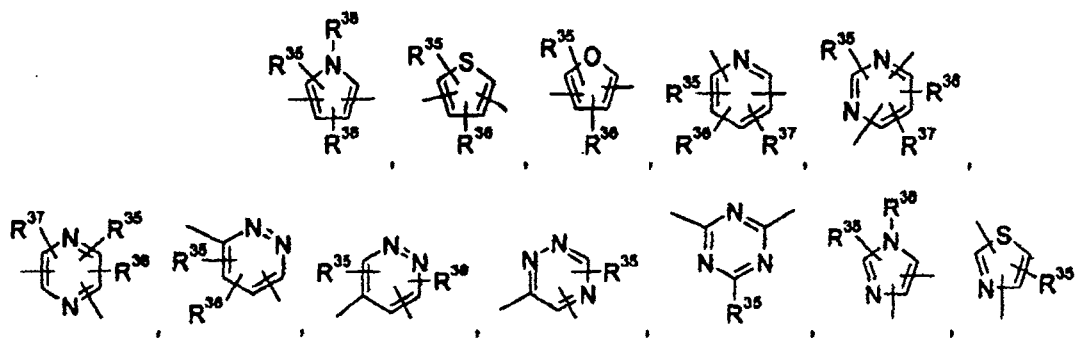
, 特别是

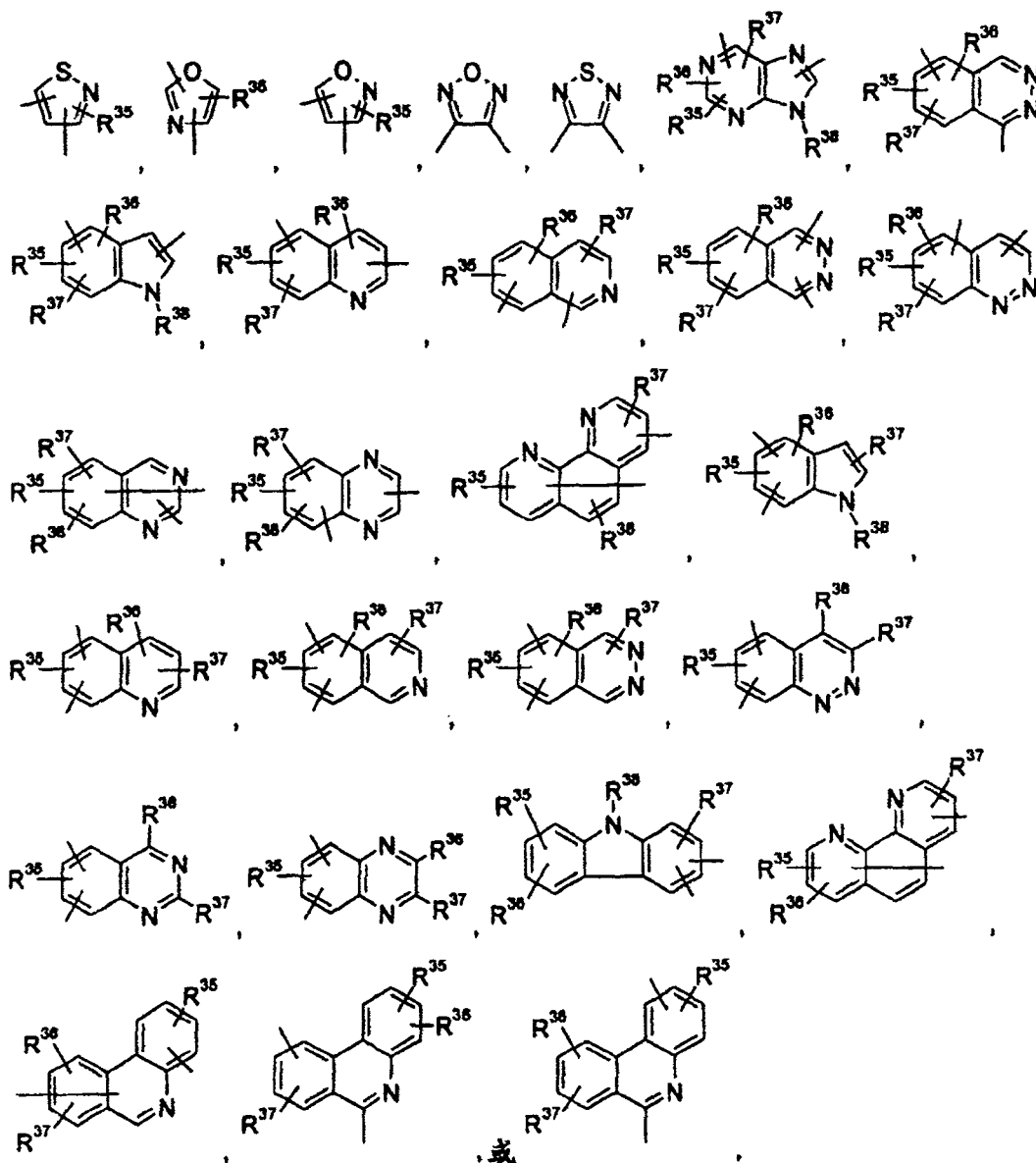


,

并且  $g$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{25}$  和  $R^{26}$  如在第 4-6 页, 特别是在第 8 页所定义。

在本发明的另一个实施方案中,  $Ar^1$  和  $Ar^2$  是  $C_2-C_{26}$  杂芳基, 例如



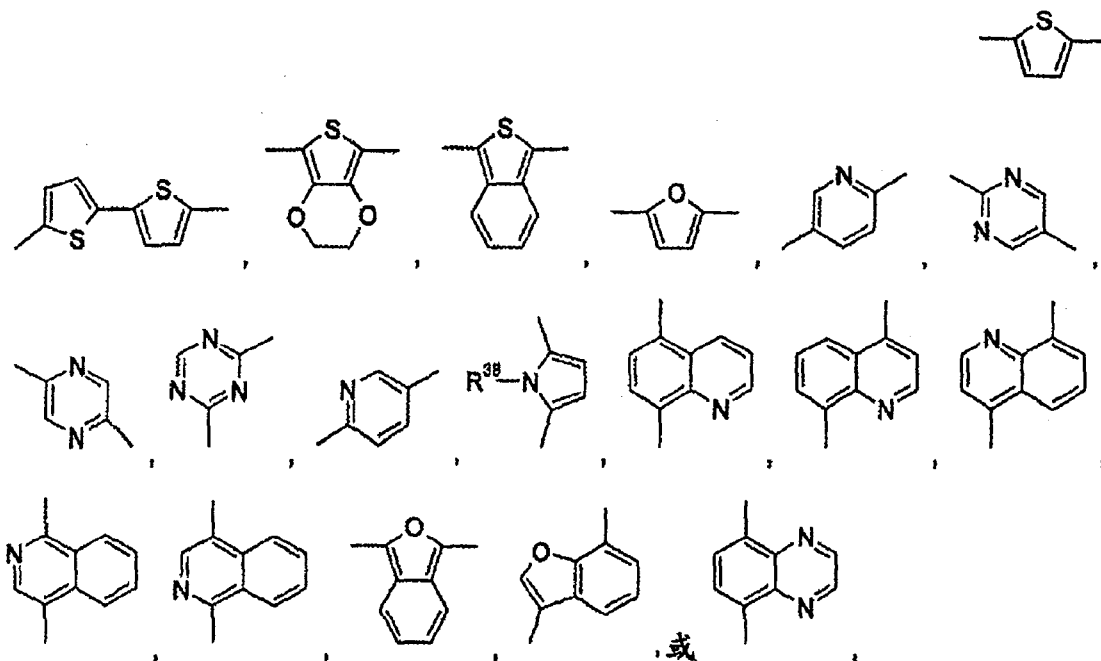


其中

$R^{35}$ ,  $R^{36}$ , 和  $R^{37}$  可以相同或不同和选自氢原子,  $C_1$ - $C_{25}$  烷基, 它可以任选地由一个或多个氧原子间隔, 环烷基, 芳烷基, 烯基, 环烯基, 炔基, 羰基, 巯基, 烷氧基, 烷硫基, 芳基醚基团, 芳基硫醚基团, 芳基, 杂环基团, 卤素原子, 卤代烷基, 卤代烯基, 卤代炔基, 氰基, 醛基团, 羧基, 酯基团, 氨基甲酰基, 氨基, 硝基, 甲硅烷基, 硅氧烷基, 取代或未取代乙烯基, 烷基氨基, 二烷基氨基, 烷芳基氨基, 芳基氨基和二芳基氨基, 或至少两个相邻取代基  $R^5$ - $R^7$  形成芳族或脂族稠环体系, 和

$R^{38}$  是氢原子、 $C_1$ - $C_{25}$  烷基、环烷基、芳烷基、芳基、或杂环基团。

在该实施方案中  $Ar^1$  和  $Ar^2$  优选选自如下通式的基团:



其中  $R^{38}$  表示氢、 $C_6-C_{10}$  芳基、 $C_7-C_{12}$  烷芳基、 $C_7-C_{12}$  芳烷基、或  $C_1-C_8$  烷基。

$R^1$  和  $R^2$  优选选自  $C_1-C_{25}$  烷基, 它可以任选地由一个或多个氧原子间隔,  $C_5-C_{12}$ -环烷基, 特别是环己基, 它可以被  $C_1-C_8$  烷基和/或  $C_1-C_8$  烷氧基取代一到三次, 或  $C_5-C_{12}$ -环烷基, 特别是环己基, 它可以被苯基稠合一或两次, 它可以被  $C_1-C_4$ -烷基、卤素、硝基或氰基取代一到三次, 苯基或 1-或 2-萘基, 它可以被  $C_1-C_8$  烷基和/或  $C_1-C_8$  烷氧基取代一到三次, 或  $-CR^3R^4-(CH_2)_g-Ar^3$ , 其中  $R^3$  和  $R^4$  表示氢,  $Ar^3$  表示苯基或 1-或 2-萘基, 它可以被  $C_1-C_8$  烷基和/或  $C_1-C_8$  烷氧基取代一到三次, 和  $g$  表示 0 或 1。由 -O- 间隔一次或多次的烷基理解为直链或支化  $C_2-C_{25}$  烷基, 优选  $C_2-C_4$  烷基, 它可以被 -O- 间隔一次或多次, 例如由 -O- 间隔一次, 两次或三次, 导致结构单元例如  $-(CH_2)_2OCH_3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$ 、 $-CH_2-O-CH_3$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-O-CH(CH_3)_2$ 、 $-[CH_2CH_2O]_{Y1}-CH_3$ , 其中  $Y1=1-3$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$  和  $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ 。

最优的  $R^1$  和  $R^2$  是  $C_1-C_{25}$  烷基, 特别是  $C_4-C_{12}$  烷基, 如正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基、

正壬基、正癸基、正十一烷基或正十二烷基。

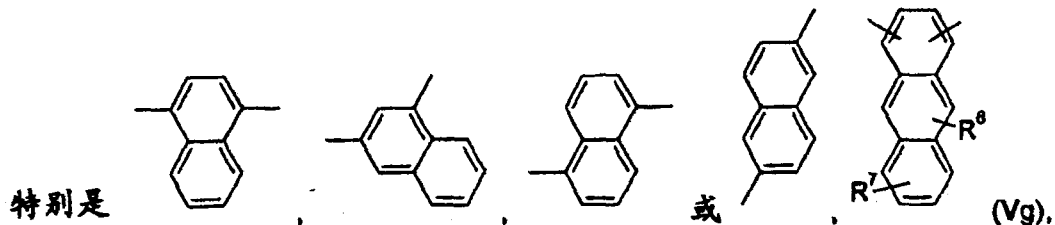
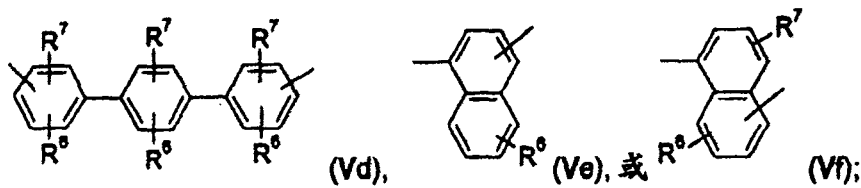
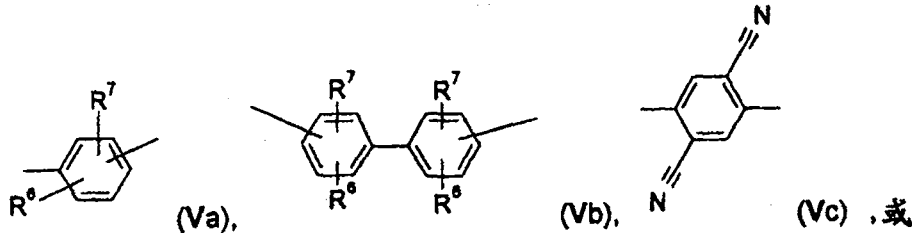
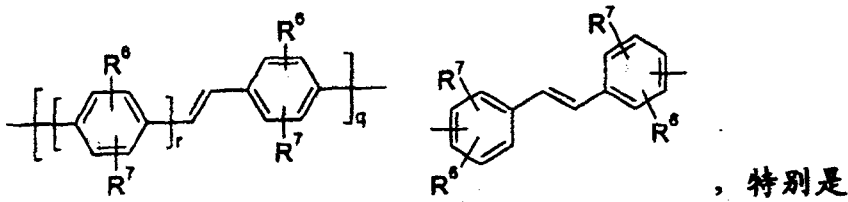
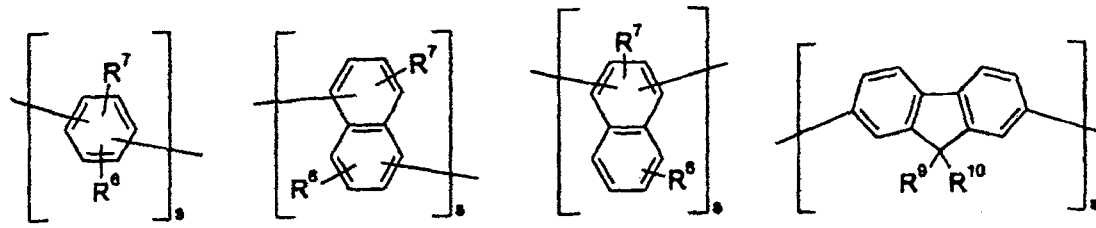
除通式 I 的重复单元以外，通式 I 的聚合物可包含一个或多个重复单元 Ar<sup>3</sup> 和/或 T。Ar<sup>3</sup> 选自如下基团：

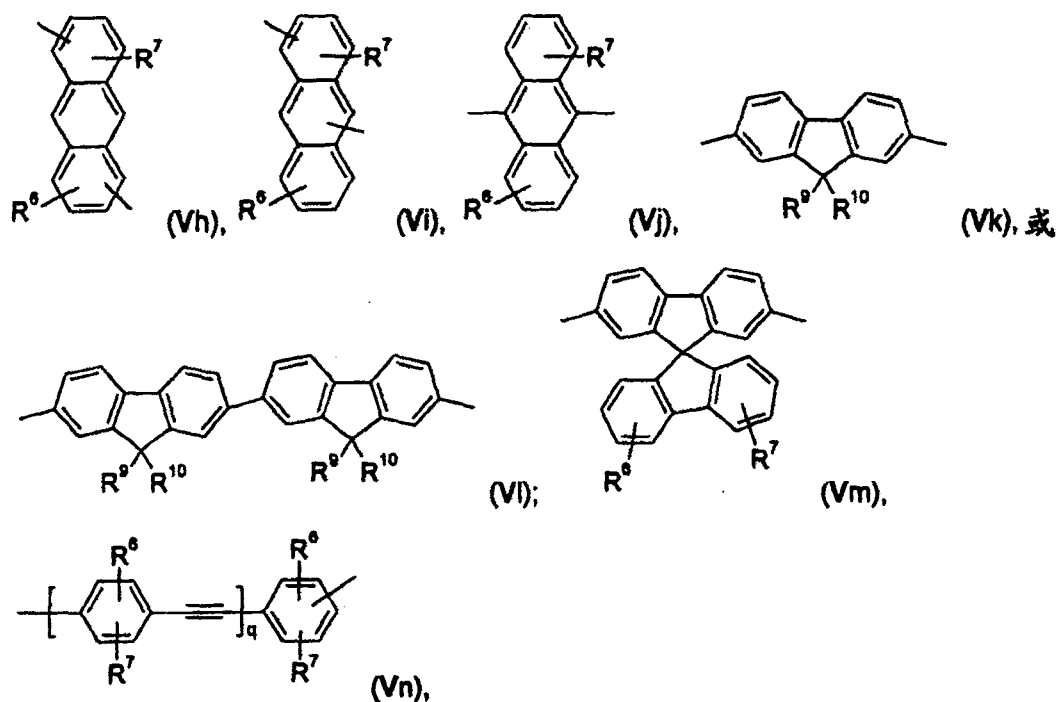
组 II:单元，它增加聚合物的空穴注入或空穴传递性能；

组 III:单元，它增加聚合物的电子注入或电子传递性能；

组 IV:单元，它是基团 II 和 III 的单元的组合；

组 V:





其中

$r$  是 1-10 的整数, 特别是 1、2 或 3,

$q$  是 1-10 的整数, 特别是 1、2 或 3,

$s$  是 1-10 的整数, 特别是 1、2 或 3,

$R^6$  和  $R^7$  彼此独立地是 H、卤素、 $-CN$ 、 $C_1-C_{18}$  烷基、由 E 取代和/或由 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_6-C_{24}$  芳基、由 G 取代的  $C_6-C_{24}$  芳基、 $C_2-C_{20}$  杂芳基、由 G 取代的  $C_2-C_{20}$  杂芳基、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、由 E 取代和/或由 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、 $-C(=O)-R^{17}$ 、 $-C(=O)OR^{17}$ 、或  $-C(=O)NR^{17}R^{16}$ ,

$R^9$  和  $R^{10}$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、由 E 取代和/或由 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_6-C_{24}$  芳基、由 G 取代的  $C_6-C_{24}$  芳基、 $C_2-C_{20}$  杂芳基、由 G 取代的  $C_2-C_{20}$  杂芳基、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、由 E 取代和/或由 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、或  $C_7-C_{25}$  芳烷基, 或

$R^9$  和  $R^{10}$  一起形成通式  $=CR^{100}R^{101}$  的基团, 其中  $R^{100}$  和  $R^{101}$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、由 E 取代和/或由 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_6-C_{24}$  芳基、由 G 取代的  $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_2-C_{20}$  杂芳基、或由 G 取代的  $C_2-C_{20}$  杂芳基, 或

$R^9$  和  $R^{10}$  一起形成五或六元环, 它任选地可以被如下基团取代:

$C_1-C_{18}$  烷基、由 E 取代和/或由 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_6-C_{24}$  芳基、由 G 取代的  $C_6-C_{24}$  芳基、 $C_2-C_{20}$  杂芳基、由 G 取代的  $C_2-C_{20}$  杂芳基、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、由 E 取代和/或由 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、或  $-C(=O)-R^{17}$ ，和

$R^{16}$  和  $R^{17}$  彼此独立地是 H； $C_6-C_{18}$  芳基；由  $C_1-C_{18}$  烷基或  $C_1-C_{18}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基； $C_1-C_{18}$  烷基；或由 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，

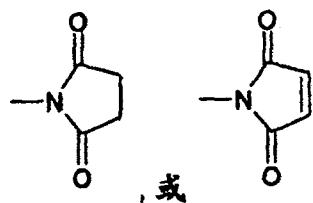
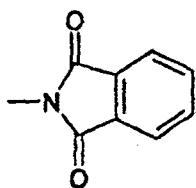
D 是  $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ 、 $-SiR^{70}R^{71}-$ 、 $-POR^{72}-$ 、 $-CR^{63}=CR^{64}-$ 、或  $-C\equiv C-$ ，和

E 是  $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{66}$ 、 $-CN$ 、 $-OCOOR^{67}$ 、或卤素，

G 是 E、或  $C_1-C_{18}$  烷基，

$R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$  和  $R^{66}$  彼此独立地是 H； $C_6-C_{18}$  芳基；由  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基； $C_1-C_{18}$  烷基；或由 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基；或

$R^{65}$  和  $R^{66}$  一起形成五或六元环，特别是



或

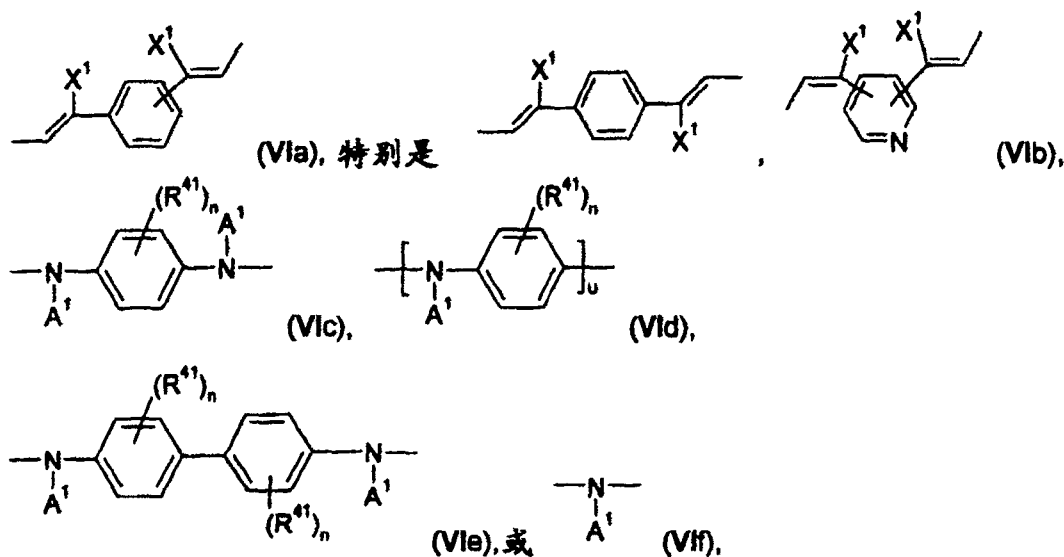
$R^{67}$  和  $R^{68}$  彼此独立地是 H； $C_6-C_{18}$  芳基；由  $C_1-C_{18}$  烷基或  $C_1-C_{18}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基； $C_1-C_{18}$  烷基；或由 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，

$R^{69}$  是 H； $C_6-C_{18}$  芳基；由  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基； $C_1-C_{18}$  烷基；或由 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，

$R^{70}$  和  $R^{71}$  彼此独立地是  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_6-C_{18}$  芳基、或由  $C_1-C_{18}$  烷基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基。

$R^{72}$  是  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_6-C_{18}$  芳基、或由  $C_1-C_{18}$  烷基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基。

重复单元 T 选自如下基团 VI：



其中

$X^1$  是氢原子、或氰基,

$R^{41}$  可以在每种情况下相同或不同和是  $Cl$ 、 $F$ 、 $CN$ 、 $N(R^{45})_2$ 、 $C_1$ - $C_{25}$  烷基、 $C_4$ - $C_{18}$  环烷基、 $C_1$ - $C_{25}$  烷氧基, 其中一个或彼此不相邻的多个碳原子可以被  $-NR^{45}$ 、 $-O$ 、 $-S$ 、 $-C(=O)-O$ 、或  $-O-C(=O)-O$  替代, 和/或其中一个或多个氢原子可以被  $F$  替代,  $C_6$ - $C_{24}$  芳基、或  $C_6$ - $C_{24}$  芳氧基, 其中一个或多个碳原子可以被  $O$ 、 $S$ 、或  $N$  替代, 和/或它可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代, 或

两个或多个基团  $R^{41}$  形成环体系;

$R^{45}$  是  $H$ 、 $C_1$ - $C_{25}$  烷基、 $C_4$ - $C_{18}$  环烷基、 $C_1$ - $C_{25}$  烷氧基, 其中一个或彼此不相邻的多个碳原子可以被  $-NR^{45}$ 、 $-O$ 、 $-S$ 、 $-C(=O)-O$  或  $-O-C(=O)-O$  替代, 和/或其中一个或多个氢原子可以被  $F$  替代,  $C_6$ - $C_{24}$  芳基、或  $C_6$ - $C_{24}$  芳氧基, 其中一个或多个碳原子可以被  $O$ 、 $S$ 、或  $N$  替代, 和/或它可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代;

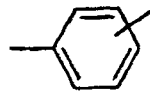
$n$  可以在每种情况下相同或不同和是  $0$ 、 $1$ 、 $2$ 、或  $3$ , 特别是  $0$ 、 $1$ 、或  $2$ , 非常特别是  $0$  或  $1$ ; 和  $u$  是  $1$ 、 $2$ 、 $3$ 、或  $4$ ;

$A^1$  是  $C_6$ - $C_{24}$  芳基、 $C_2$ - $C_{30}$  杂芳基, 特别是苯基、萘基、蒽基、联苯基、2-茚基、菲基、或菲基, 它可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代。

在组 V 的以上单元中, 更优选是通式 Va, Vc, Ve, Vf, Vh 和 Vn 的单元。

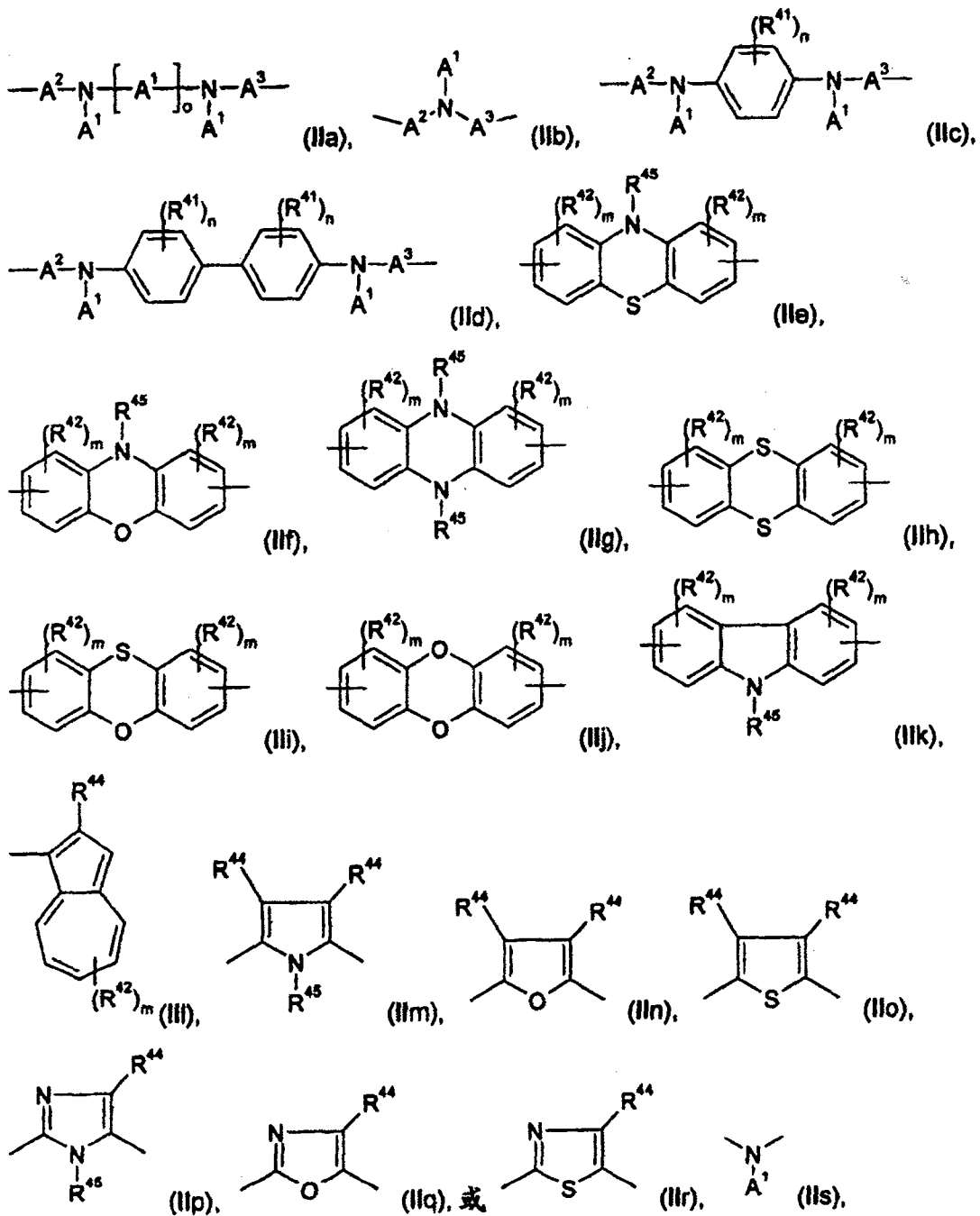
如果聚合物是包括通式 I 和组 V 的重复单元的共聚物 和  $Ar^1$  和

Ar<sup>2</sup> 是如下通式的基团:



那末组 V 的重复单元优选是通式 Vb-Vd, Vg-Vj, Vi, 或 Vm 的重复单元。

组 II 的优选单元, 它增加聚合物的空穴注入或空穴传递性能, 是:



其中

$R^{41}$ 可以在每种情况下相同或不同和是 Cl、F、CN、 $N(R^{45})_2$ 、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基，其中一个或彼此不相邻的多个碳原子可以被  $-NR^{45}$ -、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  替代，和/或其中一个或多个氢原子可以被 F 替代， $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基，其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 替代，和/或它可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代，或

两个或多个基团  $R^{41}$  形成环体系；

$R^{42}$ 可以在每种情况下相同或不同和是 CN、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基，其中一个或彼此不相邻的多个碳原子可以被  $-NR^{45}$ -、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  替代，和/或其中一个或多个氢原子可以被 F 替代， $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基，其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 替代，和/或它可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代，或

两个或多个基团  $R^{41}$  形成环体系；

$R^{44}$ 可以在每种情况下相同或不同和是氢原子、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基，其中一个或彼此不相邻的多个碳原子可以被  $-NR^{45}$ -、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  替代，和/或其中一个或多个氢原子可以被 F 替代， $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基，其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 替代，和/或它可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$ 、或 CN 取代，或

彼此不相邻的两个或多个基团  $R^{44}$  形成环；

$R^{45}$ 是 H、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基，其中一个或彼此不相邻的多个碳原子可以被  $-NR^{45}$ -、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  替代，和/或其中一个或多个氢原子可以被 F 替代， $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基，其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 替代，和/或它可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代；

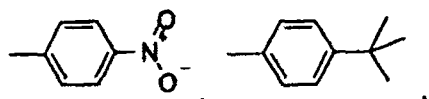
m可以在每种情况下相同或不同和是 0、1、2、或 3，特别是 0、1、或 2，非常特别是 0 或 1；

n可以在每种情况下相同或不同和是 0、1、2、或 3，特别是 0、1、或 2，非常特别是 0 或 1；

o是 1、2、或 3，特别是 1、或 2，和 u是 1、2、3、或 4；

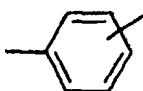
$A^1$ 是  $C_6-C_{24}$  芳基、 $C_2-C_{30}$  杂芳基，它可以被一个或多个非芳族基





或蒨基，特别是蒨-2-基。

如果聚合物是包括通式 I 和组 II 的重复单元的共聚物及 Ar<sup>1</sup> 和 Ar<sup>2</sup> 是如下通式的基团：



那末组 II 的重复单元优选是通式 IIa-IIn 或 IIp-IIr 的重复单元。

优选，R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 彼此独立地是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、异戊基、正己基、2-乙基己基、或正庚基、由 E 取代和/或由 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基，如 -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>、或 -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 芳基，如苯基、萘基或联苯基，C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 环烷基，如环己基、由 G 取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 芳基，如 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、或 -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、或 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>tBu。

R<sup>8</sup> 优选是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、异戊基、正己基、2-乙基己基、正庚基、或 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 芳基，如苯基、萘基、或联苯基。

优选，R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 彼此独立地是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、己基、辛基、或 2-乙基-己基、由 E 取代和 / 或由 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基，如 -CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>OCH<sub>3</sub>，w=1,2,3,或 4，C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 芳基，如苯基，萘基，或联苯基，由 G 取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 芳基，如 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、或 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>tBu，或 R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 一起形成 4-8 元环，特别是 5 或 6 元环，如环己基，或环戊基，它可以任选地由 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基取代。

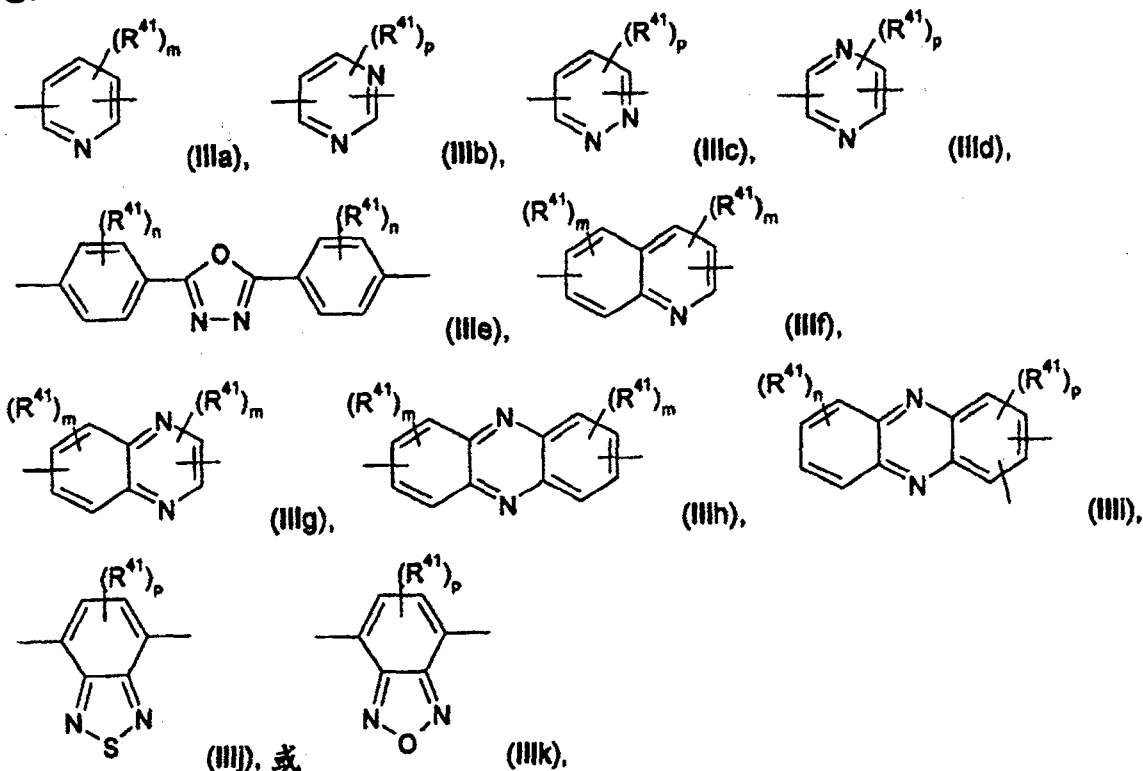
优选，R<sup>14</sup> 和 R<sup>15</sup> 彼此独立地是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、或仲丁基，或 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 芳基，如苯基、萘基、或联苯基。

D 优选是  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^{65}-$ ，其中  $\text{R}^{65}$  是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、或仲丁基，或  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$  芳基，如苯基、萘基、或联苯基。

E 优选是  $-\text{OR}^{69}$ ； $-\text{SR}^{69}$ ； $-\text{NR}^{65}\text{R}^{65}$ ； $-\text{COR}^{68}$ ； $-\text{COOR}^{67}$ ； $-\text{CONR}^{65}\text{R}^{65}$ ；或  $-\text{CN}$ ；其中  $\text{R}^{65}$ 、 $\text{R}^{67}$ 、 $\text{R}^{68}$  和  $\text{R}^{69}$  彼此独立地是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、己基、辛基、或 2-乙基-己基，或  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$  芳基，如苯基、萘基、或联苯基。

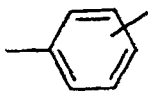
G 具有作为 E 优选的意义，或是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  烷基，特别是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、己基、辛基、或 2-乙基-己基。

组 III 的优选单元，它增加聚合物的电子注入或电子传递性能，是：



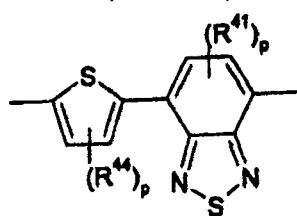
其中  $\text{R}^{41}$  和  $m$  和  $n$  如以上所定义和  $p$  是 0、1、或 2，特别是 0 或 1。在组 III 的以上单元中，更优选是通式 IIIa, IIIe, IIIj, 和 IIIk 的单元。

如果聚合物是包括通式 I 和组 III 的重复单元的共聚物及  $\text{Ar}^1$  和  $\text{Ar}^2$  是如下通式的基团：

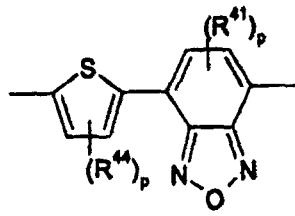


那末组 III 的重复单元优选是通式 IIIb-IIIk 的重复单元。

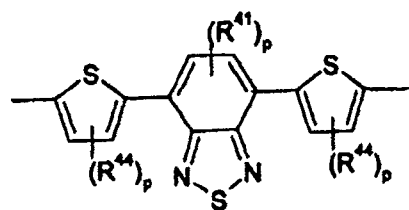
组 IV 的优选单元，它是通式 II 和 III 的单元的组合，是：



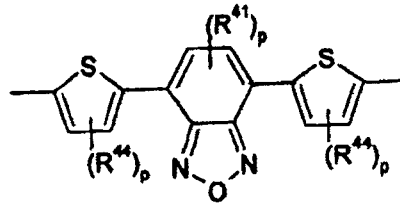
(IVa),



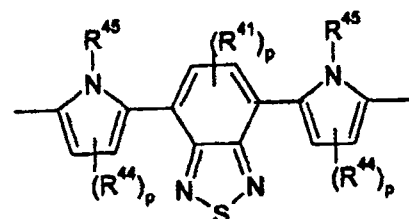
(IVb),



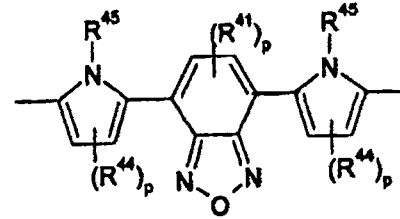
(IVc),



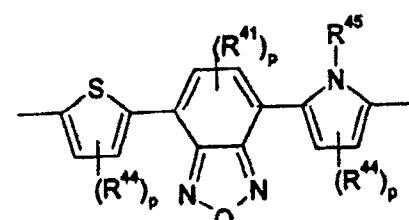
(IVd),



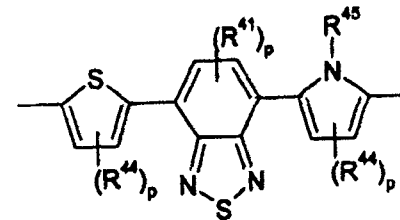
(IVe),



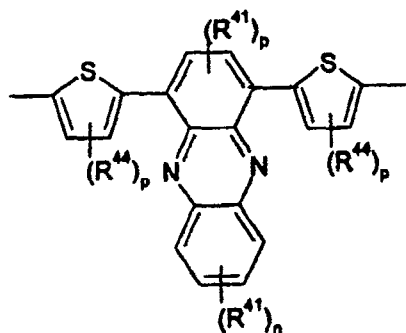
(IVf),



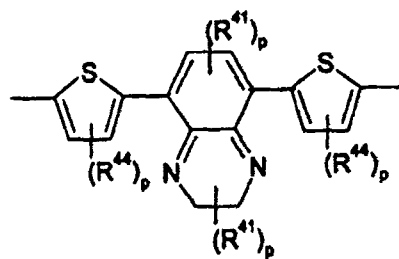
(IVg),



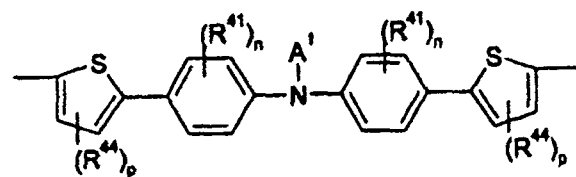
(IVh),



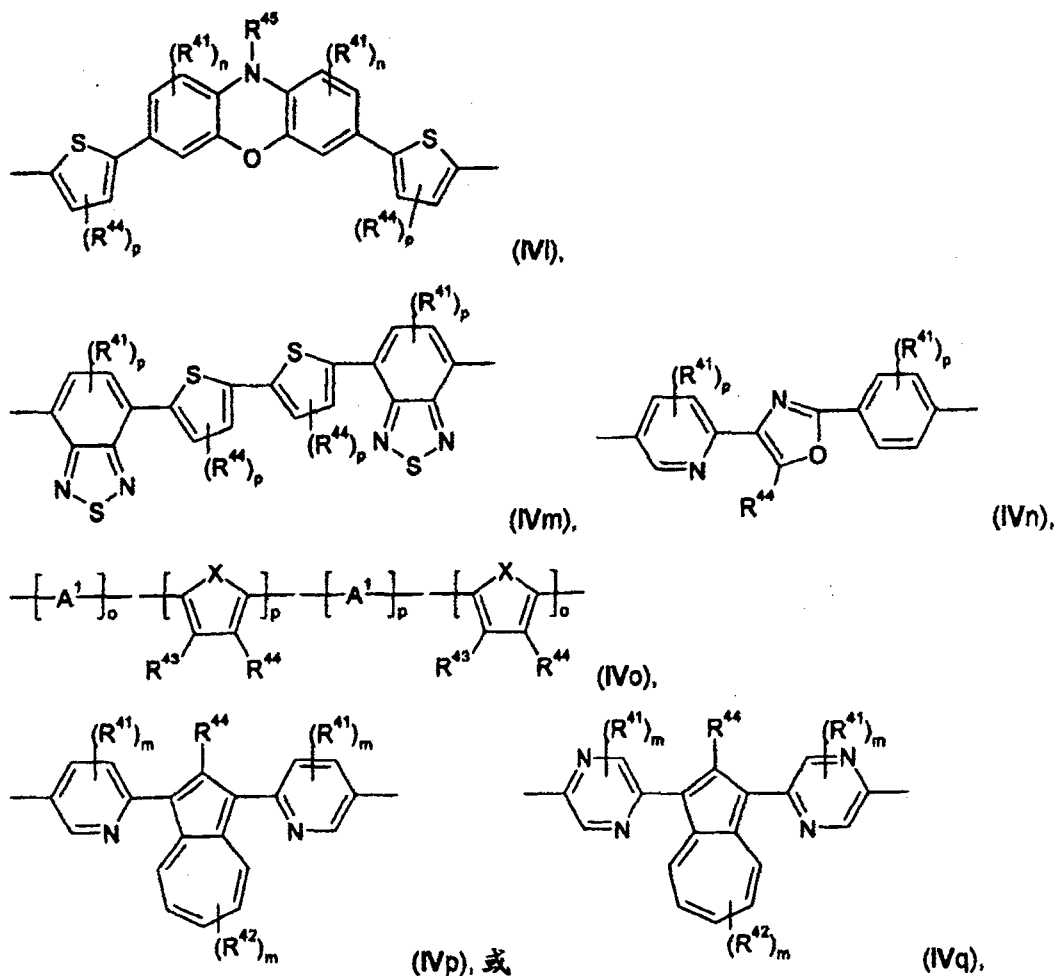
(IVi),



(IVj),



(IVk),



其中 X 是 O、S、或  $\text{NR}^{45}$ ，

$\text{R}^{43}$  是氢原子、 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$  烷基、 $\text{C}_4\text{-C}_{18}$  环烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$  烷氧基，其中一个或彼此不相邻的多个碳原子可以被  $\text{-NR}^{45}$ 、 $\text{-O-}$ 、 $\text{-S-}$ 、 $\text{-C(=O)-O-}$ 、或  $\text{-O-C(=O)-O-}$  替代，和/或其中一个或多个氢原子可以被 F 替代， $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  芳基、或  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  芳氧基，其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 替代，和/或它可以被一个或多个非芳族基团  $\text{R}^{41}$ 、或 CN 取代，或彼此不相邻的两个或多个基团  $\text{R}^{43}$  和/或  $\text{R}^{44}$  形成环；0 是 1, 2 或 3，特别是 1，或 2，和  $\text{A}^1$ ， $\text{R}^{41}$ ， $\text{R}^{42}$ ， $\text{R}^{44}$ ， $\text{R}^{45}$ ，m，n，和 p 如以上所定义。在组 IV 的上述单元中，更优选是通式 IVb, IVc 和 IVn 的单元。

通式 II-V 的重复单元的存在可导致如下优点：

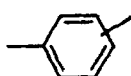
如果存在组 II 的结构，如通式 IIa-IIr 的重复单元，可以观察到聚合物的改进空穴注入和/或空穴传递性能。如果用于 PLED，PLED 在给定的电压下显示更高的电流密度和电致发光。此性能在工作电压受限制时，在移动应用，例如移动电话和 PDA 的显示器中是非常

重要的。

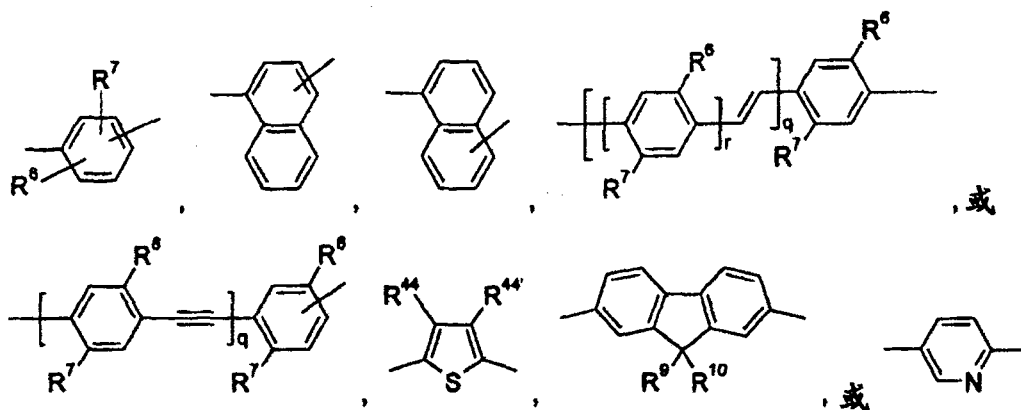
如果存在组 III 的结构，如通式 IIIa-IIIk 的重复单元，可以观察到聚合物的改进电子注入和/或电子传递性能。如果用于 PLED，PLED 在给定的电压下显示更高的电流密度和电致发光。此性能在工作电压受限制时，在移动应用，例如移动电话和 PDA 的显示器中是非常重要的。

组 IV 的结构，如通式 IVa-Ivp 的重复单元的存在能够达到电子带隙的变化和，因此，颜色性能的变化。

如果通式 I 中的  $Ar^1$  和  $Ar^2$  是如下通式的基团：



和  $R^1$  和  $R^2$  彼此独立地表示 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $-C(O)O$ - $C_1$ - $C_{18}$  烷基、全氟- $C_1$ - $C_{12}$  烷基、未取代  $C_6$ - $C_{12}$  芳基或由  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、或卤素取代一到三次的  $C_6$ - $C_{12}$  芳基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷基- $C_6$ - $C_{12}$  芳基、或  $C_6$ - $C_{12}$  芳基- $C_1$ - $C_{12}$  烷基，共聚物，其中共聚单体选自



被排除，其中  $q$  和  $r$  是 1-10 的数字，其中

$R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  和  $R^{44}$  彼此独立地表示 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $-C(O)O$ - $C_1$ - $C_{18}$  烷基、全氟- $C_1$ - $C_{12}$  烷基、未取代  $C_6$ - $C_{12}$  芳基或由  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、或卤素取代一到三次的  $C_6$ - $C_{12}$  芳基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷基- $C_6$ - $C_{12}$  芳基、或  $C_6$ - $C_{12}$  芳基- $C_1$ - $C_{12}$  烷基，

$R^{44'}$  表示  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、未取代  $C_6$ - $C_{12}$  芳基或由  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、或卤素取代一到三次的  $C_6$ - $C_{12}$  芳基、或全氟- $C_1$ - $C_{12}$  烷基。

衍生组 II, III, IV 和 V 的单元的单体的制备，例如描述于

**WO03/020790.**

在一个实施方案中,根据本发明的聚合物仅由通式 I 的一种或多种类型重复单元组成。在优选的实施方案中,根据本发明的聚合物精确地由通式 I 的一种类型重复单元组成(均聚物)。

根据本发明术语"聚合物"包括聚合物以及低聚物,其中聚合物是高相对分子量的分子,其结构基本包括实际或概念上衍生自低相对分子量的分子的单元的重复,和低聚物是中间分子量的分子,其结构基本包括少量实际或概念上衍生自低相对分子量的分子的单元。如果它的性能不随一个或几个单元的脱除而显著变化,认为分子具有高相对分子量。如果它的性能随一个或几个单元的脱除而显著变化,认为分子具有中间分子量。

根据本发明,均聚物是衍生自一种(实际,暗含,或假设的)单体的聚合物。许多聚合物由互补单体的相互反应制备。这些单体可容易地被看作为反应以得到"暗含单体",其均聚得到实际产物,该产物可以认为是均聚物。一些聚合物由其它聚合物的化学改性获得,从而可以认为构成所得的聚合物的大分子结构由假设单体的均聚形成。

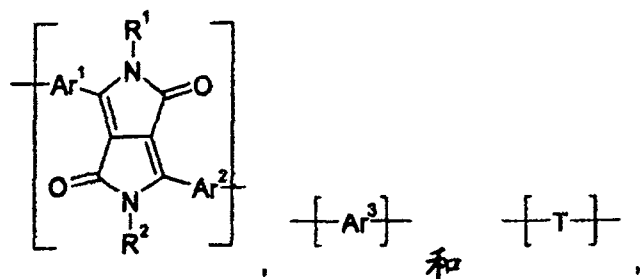
因此共聚物是衍生自多于一种单体的聚合物,如二元共聚物,三元共聚物,四元共聚物等。

本发明的低聚物的重均分子量为 < 2,000 道尔顿。

本发明的聚合物的重均分子量优选为 2,000 道尔顿或更大,更优选 2,000-100,000 道尔顿和最优选 2,000-50,000 道尔顿。分子量根据凝胶渗透色谱使用聚苯乙烯标准物测定。

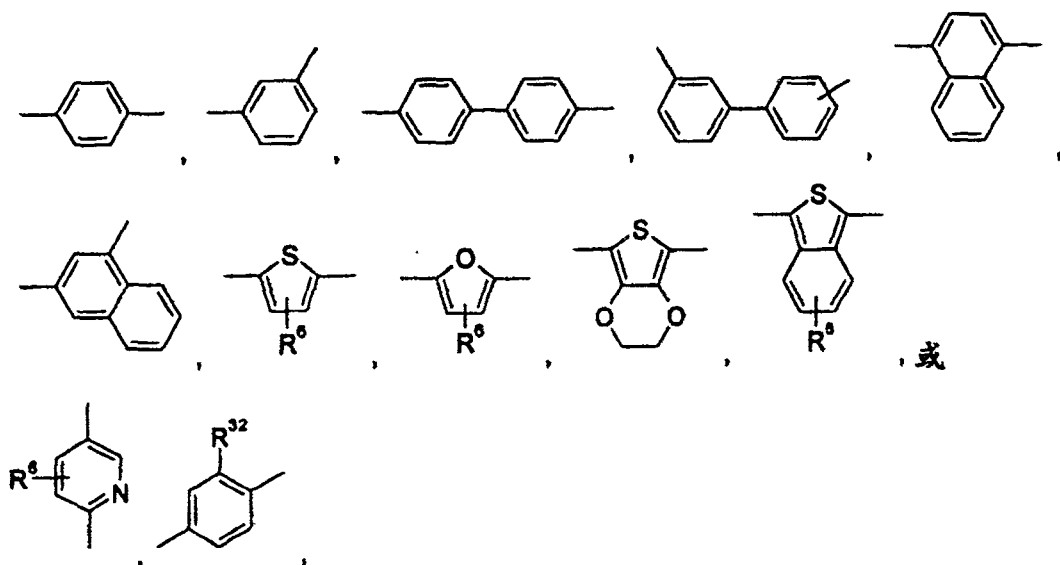
在本发明的一方面优选下述的聚合物,该聚合物除通式 I 的重复单元以外,同时含有至少一种另外的重复单元  $Ar^3$  或 T,它选自组 II-VI。在该方面,根据本发明的聚合物包括 1-99 mol % 通式 I 的重复单元和优选 5-95 mol % 组 II-VI 的重复单元,更优选 10-90 mol % 组 II-VI 的重复单元,最优选 25-75 mol % 组 II-VI 的重复单元。在本发明的该方面优选下述的聚合物,该聚合物除通式 I 的重复单元以外,同时含有至少两种另外的重复单元,它选自组 II-VI 中至少两个不同的组。最优选是组 III 和 VI, IV 和 VI, 或 II 和 III 和 VI 的重复单元的同时存在。

因此，在一个优选的实施方案中本发明涉及聚合物，其中聚合物包括如下通式的重复单元：

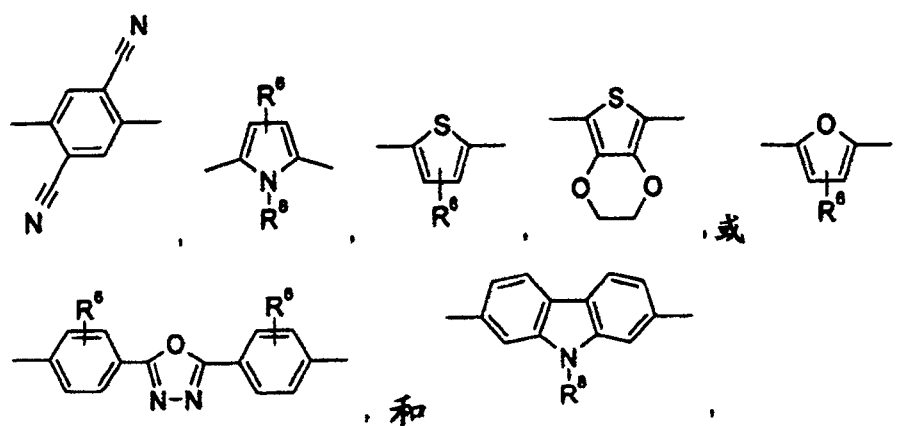


其中

$R^1$  和  $R^2$  彼此独立地是  $C_1$ - $C_{25}$  烷基，特别是  $C_4$ - $C_{12}$  烷基，它们可以被一个或多个氧原子间隔，及  $Ar^1$  和  $Ar^2$  彼此独立地是如下通式的基团：



其中  $R^6$  是氢、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、或  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基，和  $R^{32}$  是甲基、Cl、或 OMe。在该实施方案中 T 优选是通式 VIa 或 VIb 的重复单元和  $Ar^3$  优选选自如下通式的重复单元：

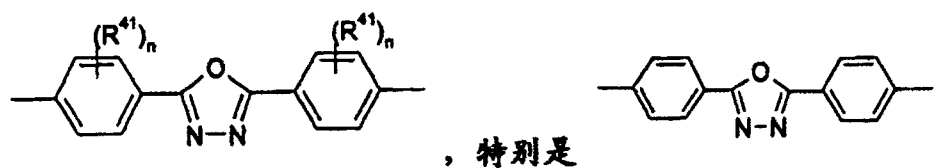
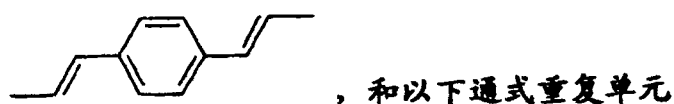
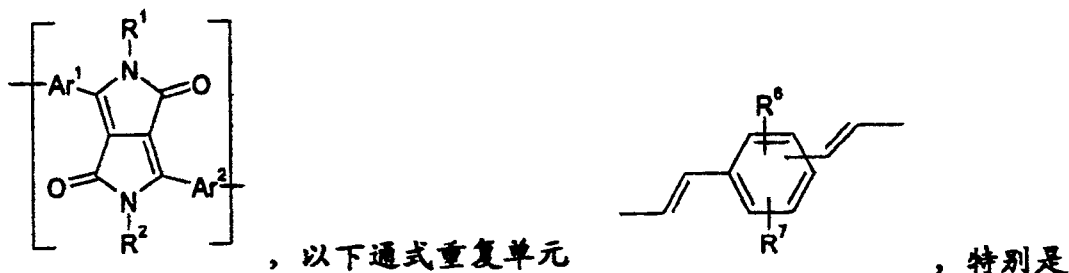


其中

$R^6$  是氢、 $C_1-C_{18}$  烷基、或  $C_1-C_{18}$  烷氧基，和

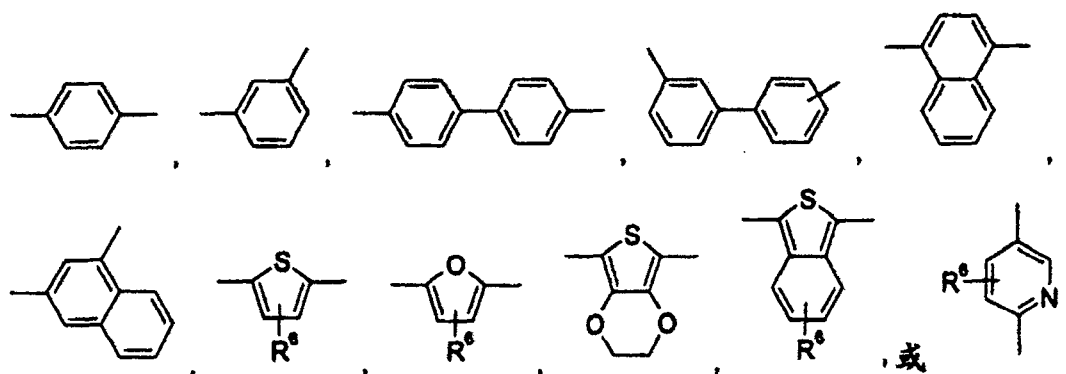
$R^8$  是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、或由 E 取代和/或由 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，特别地由 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，其中 D 和 E 如以上所定义。

在本发明的该方面，最优选是包括如下通式的重复单元的三元共聚物：



其中

$R^1$  和  $R^2$  彼此独立地是  $C_1-C_{25}$  烷基，特别是  $C_4-C_{12}$  烷基，它可以被一个或多个氧原子间隔，及  $Ar^1$  和  $Ar^2$  彼此独立地是如下通式的基团：

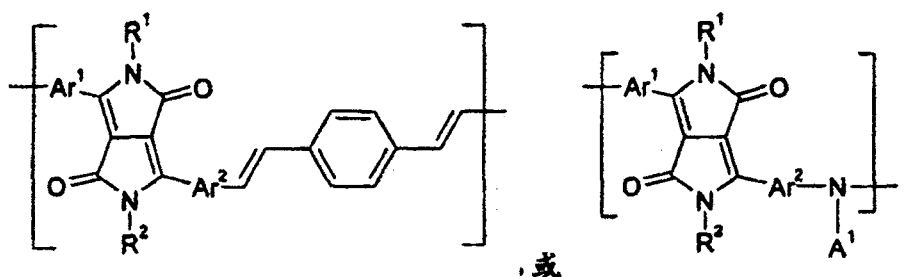
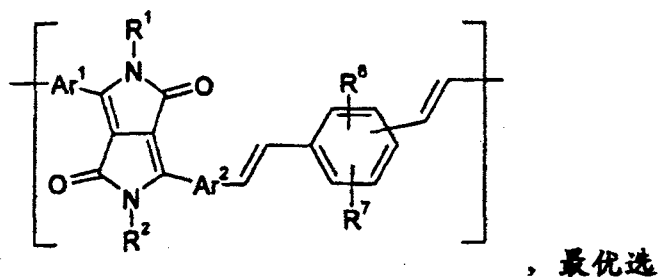
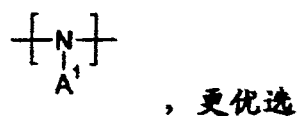
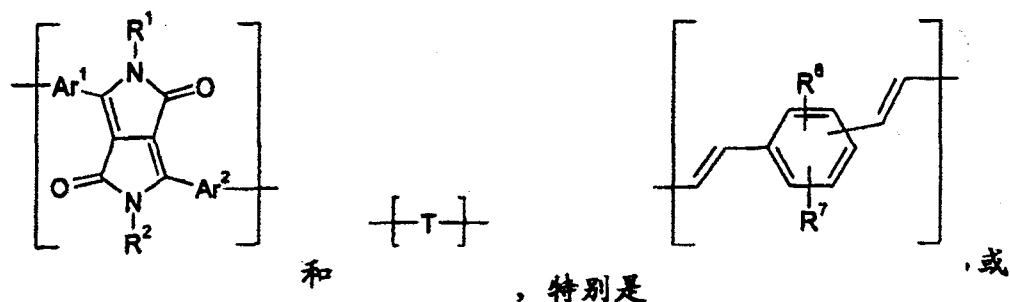


$R^6$  和  $R^7$  如以上所定义和优选是 H、卤素、CN、 $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、或  $C_6$ - $C_{14}$  芳基，更优选 H、 $C_1$ - $C_{12}$  烷基、或  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基，

$R^{41}$  是 Cl、F、CN、 $N(R^{45})_2$ 、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、或  $C_6$ - $C_{14}$  芳基，

$n$  是 0、1、或 2 和  $R^{45}$  如以上所定义。

在另一个优选的实施方案中本发明涉及聚合物，其中聚合物包括如下通式的重复单元：

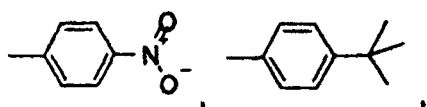


其中

$R^1$  和  $R^2$  彼此独立地是  $C_1$ - $C_{25}$  烷基，特别是  $C_4$ - $C_{12}$  烷基，它可以被一个或多个氧原子间隔，

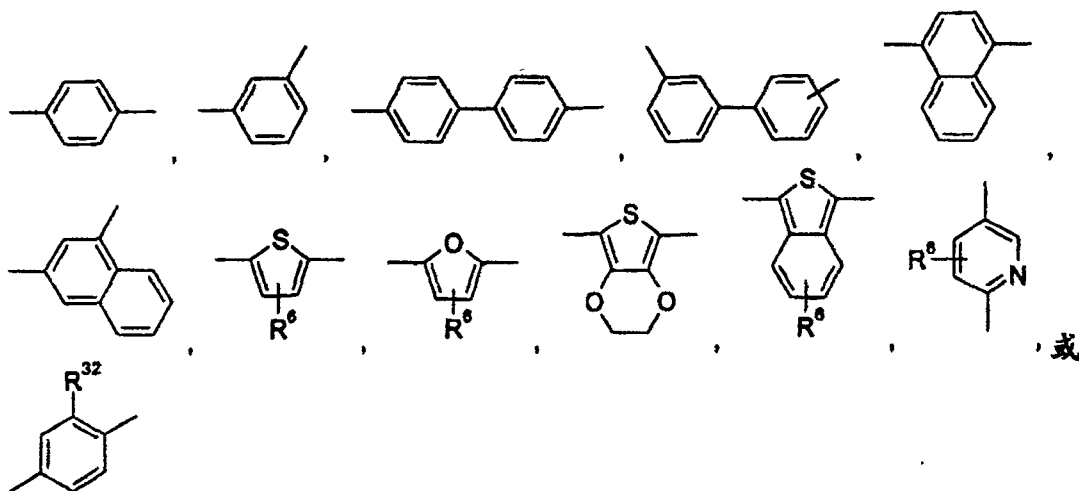
$R^6$  和  $R^7$  如以上所定义和特别是 H、卤素、CN、 $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、或  $C_6$ - $C_{14}$  芳基，

$A^1$  是  $C_6$ - $C_{24}$  芳基、 $C_2$ - $C_{30}$  杂芳基，它可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  或  $NO_2$  取代，优选苯基，它由  $C_1$ - $C_4$  烷基或  $NO_2$  取代，特别是



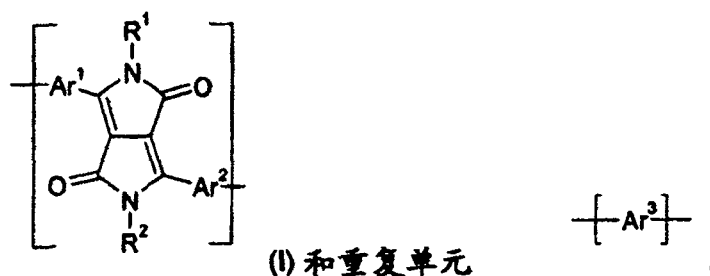
或蒽基，特别是蒽-2-基，和

$Ar^1$  和  $Ar^2$  彼此独立地是如下通式的基团：



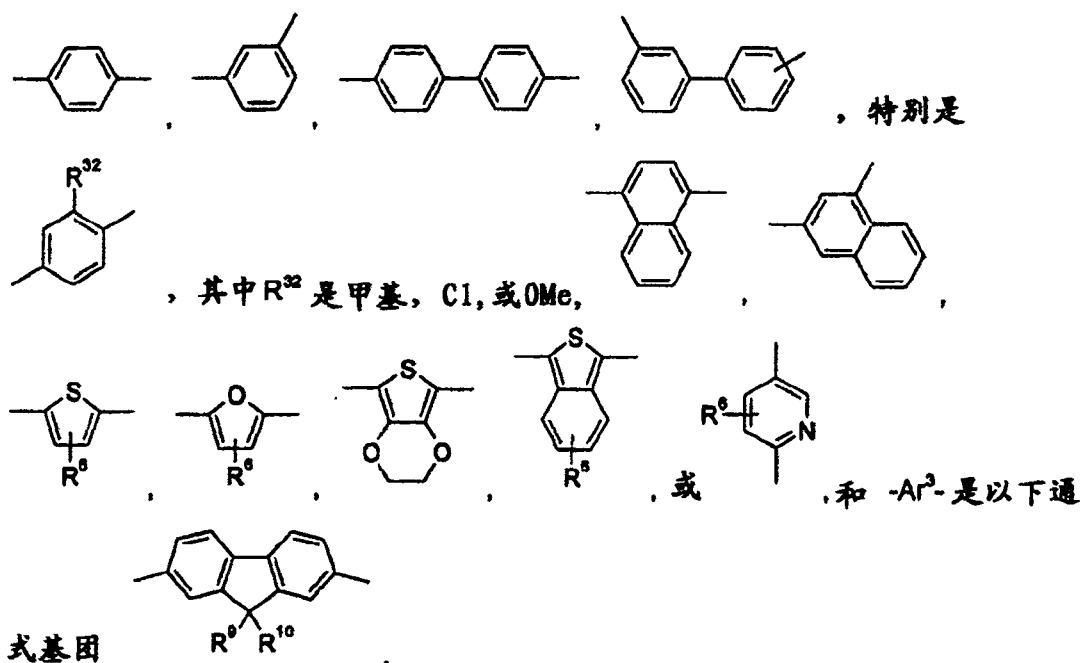
其中  $R^6$  是氢、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、或  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基，和  $R^{32}$  是甲基、Cl、或 OMe。

在另一个优选的实施方案中，聚合物包括如下通式的重复单元：



其中

$R^1$  和  $R^2$  彼此独立地是  $C_1$ - $C_{25}$  烷基，特别是  $C_4$ - $C_{12}$  烷基，它可以被一个或多个氧原子间隔，及  $Ar^1$  和  $Ar^2$  彼此独立地是如下通式的基团：



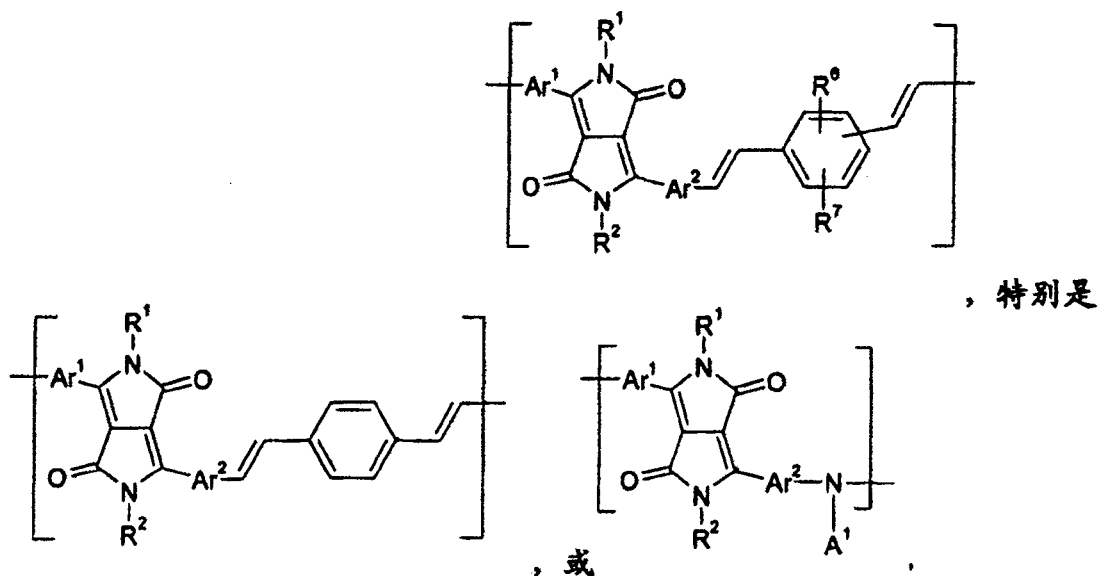
其中  $R^6$  是氢、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、或  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基， $R^9$  和  $R^{10}$  彼此独立地是 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基，它可以任选地由 O 间隔，或  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基，它可以任选地由 O 间隔，

$R^9$  和  $R^{10}$  一起形成通式  $=CR^{100}R^{101}$  的基团，其中

$R^{100}$  和  $R^{101}$  彼此独立地是 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基，或

$R^9$  和  $R^{10}$  一起形成五或六元环，它任选地可以被  $C_1$ - $C_{18}$  烷基取代。

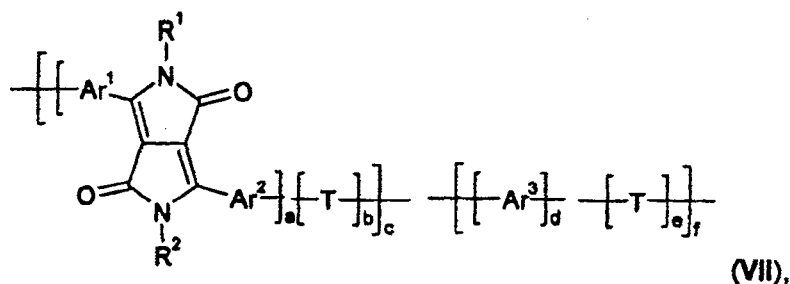
在特别优选的实施方案中，聚合物是精确地由如下通式的重复单元组成的“均聚物”：



其中 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 和 A<sup>1</sup> 如以上所定义。

根据以下的特别优选实施方案更详细说明本发明, 但本发明应当不受其限制。

在该实施方案中, 聚合物是如下通式的聚合物:



其中

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, T 和 Ar<sup>3</sup> 如以上所定义,

a 是 1,

b 是 0, 或 1,

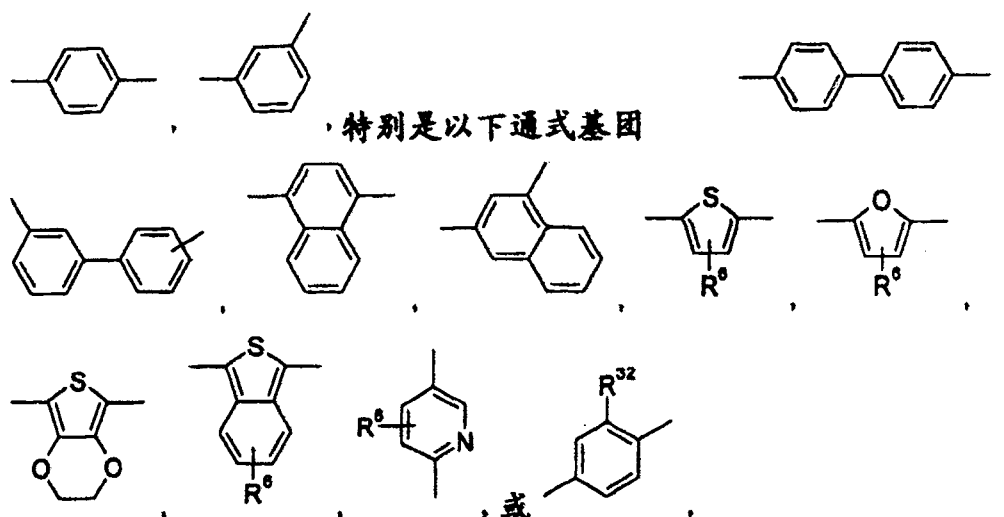
c 是 0.005-1,

d 是 0, 或 1,

e 是 0, 或 1, 其中如果 d 是 0, e 不是 1,

f 是 0.995-0, 其中 c 和 f 的总和是 1.

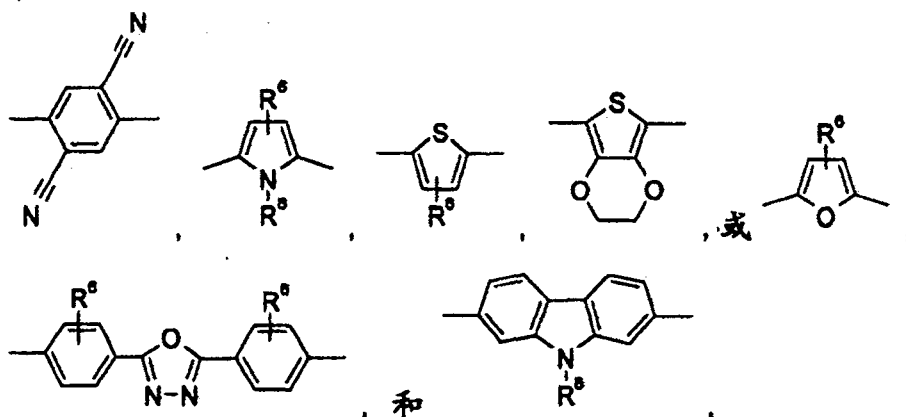
Ar<sup>1</sup> 和 Ar<sup>2</sup> 彼此独立地优选是如下通式的基团:



其中  $R^6$  是氢、 $C_1-C_{18}$  烷基、或  $C_1-C_{18}$  烷氧基，和  $R^{32}$  是甲基、Cl、或 OMe。

$R^1$  和  $R^2$  彼此独立地优选是  $C_1-C_{25}$  烷基，特别是  $C_4-C_{12}$  烷基，它可以被一个或多个氧原子间隔。

T 优选是通式 Via, Vlb 或 Vlf 的重复单元和  $Ar^3$  优选选自如下通式的重复单元：

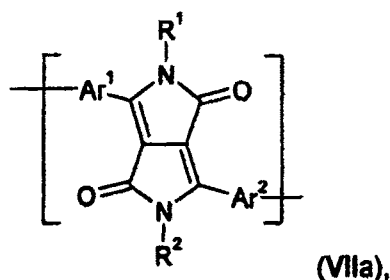


其中

$R^6$  是氢、 $C_1-C_{18}$  烷基、或  $C_1-C_{18}$  烷氧基，

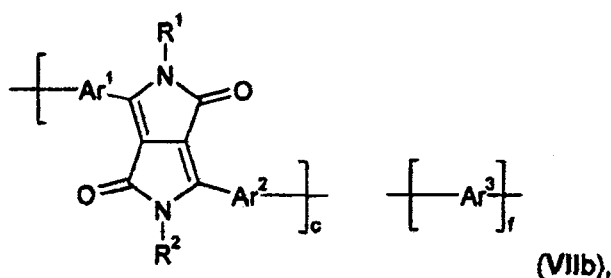
$R^8$  是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、或由 E 取代和/或由 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，特别地由 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，其中 D 和 E 如以上所定义。

通式 VII 的均聚物，其中  $a=1, c=1, b=0, d=0, e=0, f=0$ ，例如由镍偶合反应，特别是 Yamamoto 反应获得：



其中  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $Ar^1$  和  $Ar^2$  如以上所定义。

通式 VII 的共聚物, 包括通式 I 和  $-Ar^3-$  的重复单元 ( $a=1, c=0.995-0.005, b=0, d=1, e=0, f=0.005-0.995$ ) 也可以由镍偶合反应获得:



其中  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  和  $Ar^3$  如以上所定义。

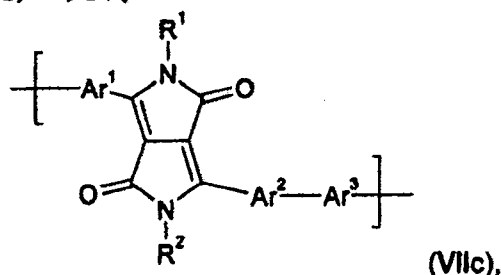
仅涉及二卤代-官能反应物的聚合工艺可以使用镍偶合反应进行。一种这样的偶合反应由 Colon 等人描述于 *J. Pol. Sci., Part A, Polymer Chemistry Edition* 28(1990)367, 和由 Colon 等人描述于 *J. Org. Chem.* 51(1986)2627. 反应典型地在极性非质子溶剂(如二甲基乙酰胺)采用催化数量的镍盐, 相当大量的三苯基膦和远远过量锌粉进行。此方法的变化方案由 Ioyda 等人描述于 *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 63(1990)80, 其中有机溶解性碘化物用作促进剂。

另一种镍-偶合反应由 Yamamoto 在 *Progress in Polymer Science* 17(1992)1153 中公开, 其中将二卤代芳族化合物的混合物采用过量的镍(1,5-环辛二烯)配合物在惰性溶剂中处理。所有的镍偶合反应, 当应用于两种或多种芳族二卤化物的反应物混合物时, 得到基本无规共聚物。这种聚合反应可以由少量水向聚合反应混合物的加入终止, 它由氢基代替末端卤素。或者, 单官能芳基卤化物可以用作这种反应中的链终止剂, 它会导致末端芳基的形成。

镍-偶合聚合得到包括如下单元的基本均聚物或无规共聚物: 含 DPP 基团的单元和衍生自其它共聚单体的单元。

通式 VII 的均聚物, 其中  $a=1, c=1, b=0, d=1, e=0, f=1$ , 例如可以由

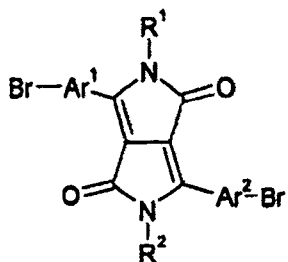
Suzuki 反应获得:



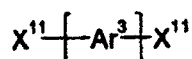
其中  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  和  $Ar^3$  如以上所定义。

芳族硼酸酯和卤化物, 特别是溴化物, 的缩合反应, 通常称为 "Suzuki 反应", 容忍各种有机官能团的存在, 如由 N. Miyaura 和 A. Suzuki 在 *Chemical Reviews*, Vol. 95, pp. 457-2483(1995)中报导的那样。此反应可应用于制备高分子量聚合物和共聚物。

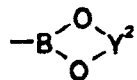
为制备对应于通式 VIIc 的聚合物, 在 Pd 和三苯基膦的催化作用下, 二卤化物, 如二溴化物或二氯化物, 特别地对应于如下通式的二溴化物



与等摩尔量对应于如下通式的二硼酸或二硼酸酯反应:



其中  $X^{11}$  在每种情况下独立地是  $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^1)_2$  或



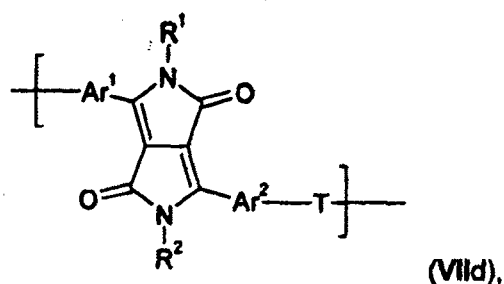
其中  $Y^1$  在每种情况下独立地是  $C_1$ - $C_{10}$  烷基和  $Y^2$  在每种情况下独立地是  $C_2$ - $C_{10}$  亚烷基, 如  $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ 、或  $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ , 其中  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$ ,  $Y^6$ ,  $Y^7$ ,  $Y^8$ ,  $Y^9$ ,  $Y^{10}$ ,  $Y^{11}$  和  $Y^{12}$  彼此独立地是氢、或  $C_1$ - $C_{10}$  烷基, 特别是  $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$  或  $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ 。反应典型地在约  $70^\circ C$ - $180^\circ C$  下在芳族烃溶剂如甲苯中进行。其它溶剂如二甲基甲酰胺和四氢呋喃也可以单独使用, 或以与芳族烃的混合物的形式使用。含水碱, 优选碳酸钠或碳酸氢钠用作 HBr 清除剂。依赖于反应物的反应性, 聚合反应可需要 2-100 小时。有机碱, 例如

氢氧化四烷基铵，和相转移催化剂，例如 TBAB，可促进硼的活性(参见例如，Leadbeater & Marco; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 42(2003) 和其中引用的参考文献)。反应条件的其它变化由 T.I.Wallow 和 B.M.Novak 在 *J. Org. Chem.* 59(1994) 5034-5037 中给出；和由 M. Remmers, M.Schulze, 和 G. Wegner 在 *Macromol. Rapid Commun.* 17(1996) 239-252 中给出。

如所需，单官能芳基卤化物或芳基硼酸酯可以用作这种反应中的链终止剂，它会导致末端芳基的形成。

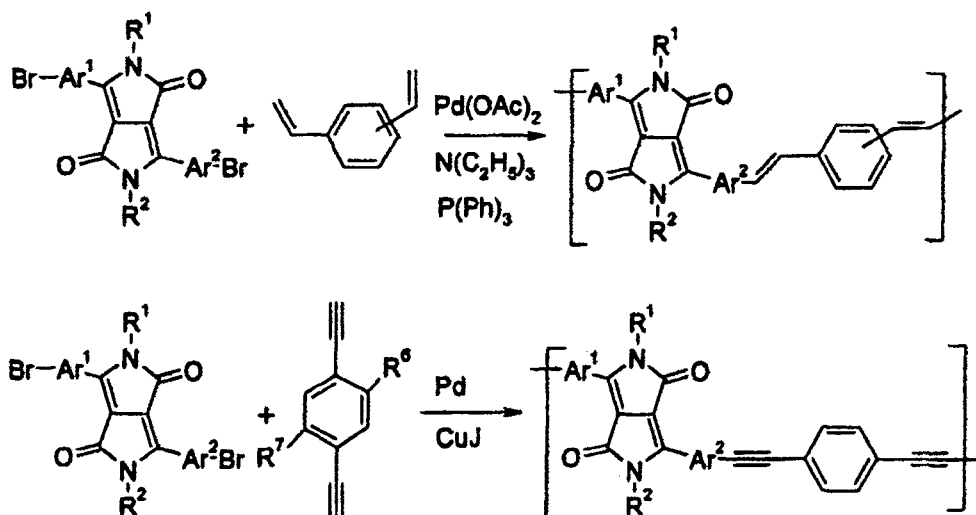
可以通过控制 Suzuki 反应中单体进料的顺序和组成，控制获得的共聚物中单体单元的顺序。

通式 VII 的均聚物，其中  $a=1$ ,  $c=1$ ,  $b=1$ ,  $d=0$ ,  $e=0$ ,  $f=0$  可以例如由 Heck 反应获得：

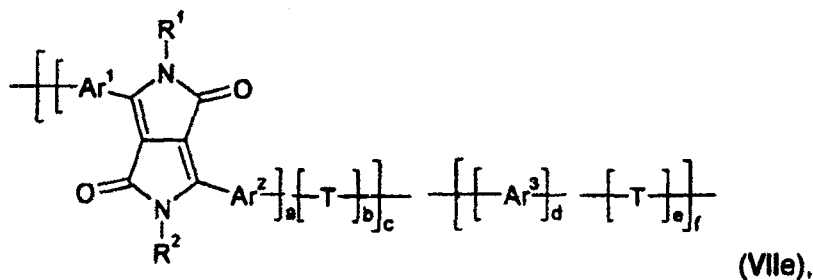


其中  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  和 T 如以上所定义。

聚亚苯基噻吩亚甲基 (Polyphenylenethenylene) 衍生物和聚亚苯基噻吩次甲基 (polyphenylenethyhylyene) 衍生物可以通过二乙烯基或二乙炔基化合物与二卤素 DPP 化合物的聚合由 Heck 反应获得(R. F. Heck, *Palladium Reagent in Organic Synthesis*, Academic Press, 纽约 1985, pp. 179; L. S. Hegedus, *Organometalics in Synthesis*, Ed. M. Schlosser, Wiley, Chichester, UK 1994, pp. 383; Z. Bao, Y. Chen, R.Cai, L.Yu, *Macromolecules* 26(1993)pp.5281; W.-K. Chan, L. Yu, *Macromolecules* 28(1995)pp.6410; A. Hilberer, H.-J.Brouwer, B.-J.van der Scheer, J. Wildeman, G. Hadziioannou, *Macromolecules* 1995,28,4525):



通式 VII 的(无规)共聚物, 其中 a 是 1, b 是 1, c 是 0.005-0.995, d 是 1, e 是 1, f 是 0.995-0.005, 其中 c 和 f 的总和是 1, 也可以由 Heck 反应获得:



其中  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$  和 T 如以上所定义。

DPP 的卤素衍生物可以氧化聚合 (例如使用  $FeCl_3$ , 尤其参见 P.Kovacic 等人, Chem. Ber. 87(1987)357-379; M. Wenda 等人, Macromolecules 25(1992)5125) 或电化学聚合 (尤其参见 N. Saito 等人, Polym. Bull. 30(1993)285)。

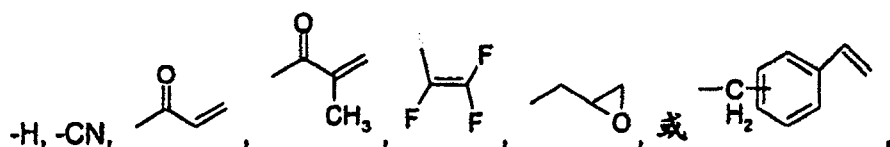
在 Knoevenagel 反应中, 双-氟基甲基-取代的芳族化合物与二醛 DPP 由碱的加入而反应 (参见例如, H.Hörhold 等人, Plaste und Kautschuk 17,1970, 84)。

包含通式 (I) 的基团的聚合物可以由任何合适的方法制备, 但优选由下述方法制备。

本发明的聚合物可任选地包括端部分  $E^1$ , 其中  $E^1$  是芳基部分, 它可以任选地由能够进行扩链或交联的反应性基团, 或三( $C_1$ - $C_{18}$ )烷基甲硅烷氧基取代。在此使用的能够进行扩链或交联的反应性基团表示能够与另一个相同基团或另一个基团反应以形成键以制备聚合

物的任何基团。优选，这样的反应性基团是羟基、缩水甘油醚、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基、乙炔基、马来酰亚胺、萘甲酰亚胺、三氟乙烯基醚部分或稠合到  $E^1$  的芳族环的环丁烯部分。

本发明的聚合物，其  $E^1$  是以上定义的反应性基团的情况下，能够进行交联形成在 100℃ 或更高温度下，更优选在 150℃ 或更高温度下耐溶剂，耐热的膜。优选，这样的交联在 350℃ 或更小，更优选 300℃ 或更小和最优选 250℃ 或更小温度下进行。本发明的可交联聚合物在 100℃ 或更高和更优选 150℃ 或更高温度下稳定。在此使用的“稳定”表示这样的聚合物在或低于所述温度下不经历交联或聚合反应。如果需要可交联的材料， $E^1$  优选是乙烯基苯基、乙炔基苯基、或 4-(或 3-)苯并环丁烯基。在另一个实施方案中， $E^1$  选自通式  $C_6H_4-O-Y$  的酚衍生物基团，其中 Y 是



如所需，可交联的基团在聚合物链的其它部分中存在。例如，共聚单体 T 的一个取代基可以是可交联基团  $E^1$ 。

在获得的聚合物基本由反应性基团  $E^1$  封端的条件下，将封端剂  $E^1-X$  ( $E^1$  如以上所定义和 X 是 Cl 或 Br) 引入本发明的聚合物。用于此目的的反应是上述的镍-偶合，Heck 反应和 Suzuki 反应。平均聚合度由单体对封端剂的摩尔比控制。

根据本发明的聚合物可以由本领域技术人员熟悉的已知方法处理例如，在 D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Praktikum der makromolekularen Stoffe*, 1<sup>st</sup> Edn., Wiley VCH, Weinheim 1999, p. 68-79 或 R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall, 伦敦 1991 中描述。例如，可以将反应混合物过滤，采用含水酸稀释，萃取，和在干燥和汽提出溶剂之后获得的粗产物可以进一步由沉淀剂加入从合适的溶剂的再沉淀精制。聚合物-类似反应可以随后进行用于聚合物的进一步官能化。因此，例如，末端卤素原子可以通过用例如， $LiAlH_4$  进行还原而以还原方式除去(参见例如，J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Edn. McGraw-Hill, p. 510)。

本发明的另一方面涉及包含 1-99% 至少一种本发明的含 DPP 的聚合物的聚合物共混物。共混物的剩余部分 1-99% 由一种或多种选自如下的聚合物材料组成：链生长聚合物如聚苯乙烯、聚丁二烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、和聚(环氧乙烷)；逐步增长聚合物如苯氧树脂、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯、聚氨酯和聚酰亚胺；和交联的聚合物如交联的环氧树脂、交联的酚醛树脂、交联的丙烯酸酯树脂、和交联的聚氨酯树脂。这些聚合物的例子可以发现于 *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, W. R. Sorenson 和 T. W. Campbell, 第二版, Interscience Publishers(1968)。也可用于共混物的是共轭聚合物如聚(亚苯基亚乙烯基)、取代聚(亚苯基亚乙烯基)、取代聚亚苯基和聚噻吩。这些共轭聚合物的例子由 Greenham 和 Friend 在 *Solid State Physics*, Vol. 49, pp. 1-149(1995) 中给出。

卤素是氟、氯、溴和碘。

在可能的情况下， $C_1$ - $C_{25}$  烷基典型地是线性或支化的。例子是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2 二甲基丙基、1,1,3,3-四甲基戊基、正己基、1-甲基己基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基、正壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十四烷基或二十五烷基。 $C_1$ - $C_8$  烷基典型地是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基-丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基。 $C_1$ - $C_4$  烷基典型地是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基。

$C_1$ - $C_{25}$  烷氧基是直链或支化烷氧基，如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基或叔戊氧基、庚氧基、辛氧基、异辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基和十八烷氧基。 $C_1$ - $C_8$  烷氧基的例子是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、2-戊氧基、3-戊氧基、2,2-二甲基丙氧基、正己氧基、正

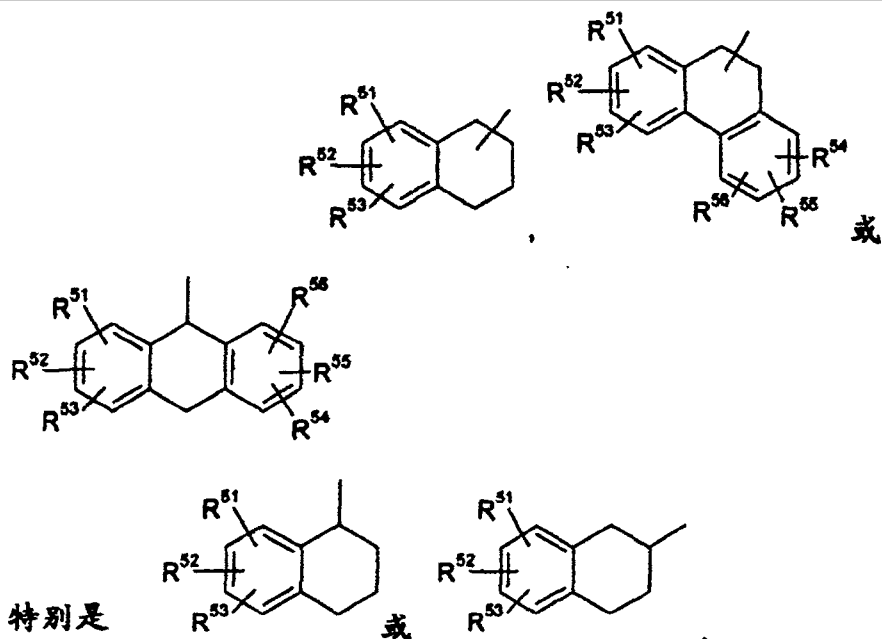
庚氧基、正辛氧基、1,1,3,3-四甲基丁氧基和2-乙基己氧基,优选  $C_1$ - $C_4$  烷氧基如典型地甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基。术语"烷硫基团"表示与烷氧基相同的基团,区别在于醚键的氧原子由硫原子替代。

$C_2$ - $C_{25}$  烯基是直链或支化烯基,如乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、正戊-2,4-二烯基、3-甲基-丁-2-烯基、正辛-2-烯基、正十二碳-2-烯基、异十二碳烯基、正十二碳-2-烯基或正十四碳-4-烯基。

$C_{2-24}$  炔基是直链或支化的和优选是  $C_{2-8}$  炔基,它可以是未取代或取代的,例如乙炔基、1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、顺式-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、反式-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基、或1-二十四炔-24-基。

术语"卤代烷基,卤代烯基和卤代炔基"表示由卤素部分地或完全地取代上述烷基,烯基和炔基得到的基团,如三氟甲基等。"醛基团,酮基团,酯基团,氨基甲酰基和氨基"包括由烷基、环烷基、芳基、芳烷基或杂环基团取代的那些,其中烷基、环烷基、芳基、芳烷基和杂环基团可以是未取代或取代的。术语"甲硅烷基"表示通式- $SiR^{62}R^{63}R^{64}$  的基团,其中  $R^{62}$ ,  $R^{63}$  和  $R^{64}$  彼此独立地是  $C_1$ - $C_8$  烷基,特别是  $C_1$ - $C_4$  烷基、 $C_6$ - $C_{24}$  芳基或  $C_7$ - $C_{12}$  芳烷基,如三甲基甲硅烷基。术语"硅氧烷基"表示通式- $O-SiR^{62}R^{63}R^{64}$  的基团,其中  $R^{62}$ ,  $R^{63}$  和  $R^{64}$  如以上所定义,如三甲基硅氧烷基。

术语"环烷基"典型地是  $C_5$ - $C_{12}$  环烷基,如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基,优选环戊基、环己基、环庚基、或环辛基,它可以是未取代或取代的。术语"环烯基"表示包含一个或多个双键的不饱和脂环族烃基,如环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基等,它可以是未取代或取代的。环烷基,特别是环己基,可以被苯基稠合一次或两次,后者可由  $C_1$ - $C_4$ -烷基、卤素和氧基取代一到三次。这样稠合环己基的例子是:



其中  $R^{51}$ ,  $R^{52}$ ,  $R^{53}$ ,  $R^{54}$ ,  $R^{55}$  和  $R^{56}$  彼此独立地是  $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_1$ - $C_8$ -烷氧基、卤素和氰基，特别是氢。

芳基通常是  $C_6$ - $C_{30}$  芳基，优选  $C_6$ - $C_{24}$  芳基，它任选地可以是取代的，例如苯基、4-甲基苯基、4-甲氧基苯基、萘基，特别是 1-萘基、或 2-萘基、联苯基、三联苯基、苊基、2-或 9-芴基、菲基、蒽基、并四苯基 (tetracyl)、并五苯基、并六苯基、或 quaderphenyl，它可以是未取代或取代的。

术语"芳烷基"典型地是  $C_7$ - $C_{24}$  芳烷基，如苄基、2-苄基-2-丙基、 $\beta$ -苄基-乙基、 $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基、 $\omega$ -苄基-丁基、 $\omega,\omega$ -二甲基- $\omega$ -苄基-丁基、 $\omega$ -苄基-十二烷基、 $\omega$ -苄基-十八烷基、 $\omega$ -苄基-二十烷基或 $\omega$ -苄基-二十二烷基，优选  $C_7$ - $C_{18}$  芳烷基如苄基、2-苄基-2-丙基、 $\beta$ -苄基-乙基、 $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基、 $\omega$ -苄基-丁基、 $\omega,\omega$ -二甲基- $\omega$ -苄基-丁基、 $\omega$ -苄基-十二烷基或 $\omega$ -苄基-十八烷基，和特别优选的  $C_7$ - $C_{12}$  芳烷基如苄基、2-苄基-2-丙基、 $\beta$ -苄基-乙基、 $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基、 $\omega$ -苄基-丁基、或 $\omega,\omega$ -二甲基- $\omega$ -苄基-丁基，其中脂族烃基和芳族烃基两者可以是未取代或取代的。

术语"芳基醚基团"典型地是  $C_{6-24}$  芳氧基，即  $O$ - $C_{6-24}$  芳基，例如苯氧基或 4-甲氧基苯基。术语"芳基硫醚基团"典型地是  $C_{6-24}$  芳基硫代基团，即  $S$ - $C_{6-24}$  芳基，例如苯基硫代或 4-甲氧基苯基硫代。术语"氨基甲酰基"典型地是  $C_{1-18}$  氨基甲酰基，优选  $C_{1-8}$  氨基甲酰基，它可以是未取代或取代的，例如氨基甲酰基、甲基氨基甲酰基、乙基氨

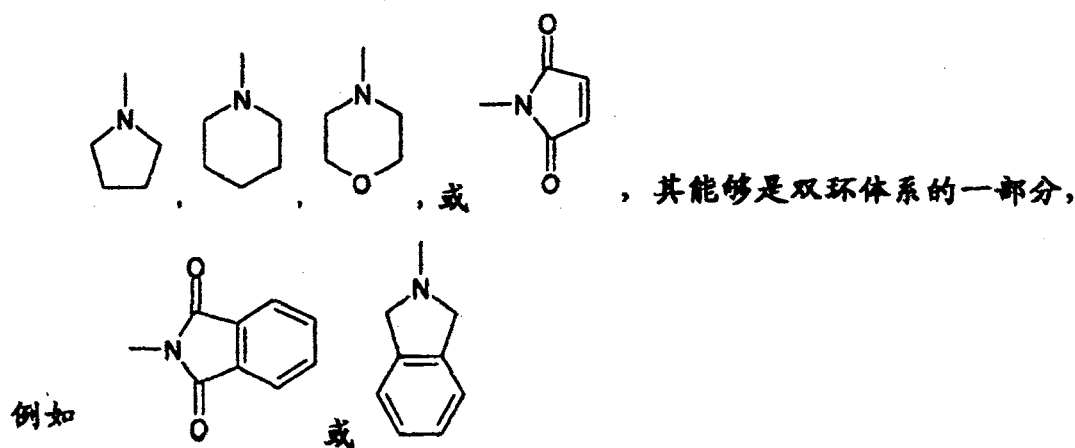
基甲酰基、正丁基氨基甲酰基、叔丁基氨基甲酰基、二甲基氨基甲酰氧基、吗啉代氨基甲酰基或吡咯烷基氨基甲酰基。

在烷基氨基，二烷基氨基，烷芳基氨基，芳基氨基和二芳基中的术语"芳基"和"烷基"典型地分别是  $C_1-C_{25}$  烷基和  $C_6-C_{24}$  芳基。

烷芳基表示烷基-取代的芳基，特别是  $C_7-C_{12}$  烷芳基。例子是甲基，如 3-甲基-、或 4-甲基苯基、或二甲苯基，如 3,4-二甲基苯基、或 3,5-二甲基苯基。

杂芳基典型地是  $C_2-C_{26}$  杂芳基，即含有 5-7 个环原子的环或稠环体系，其中氮、氧或硫是可能的杂原子，和典型地是具有 5-30 个原子的含有至少六个共轭  $\pi$ -电子的不饱和杂环基团如噻吩基、苯并[b]噻吩基、二苯并[b,d]噻吩基、噻蒎基、呋喃基、糠基、2H-吡喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯氧基噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、双吡啶基、三嗪基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基、吲哚基、喹啉基、喹啉基 (hinolyl)、喹啉基、异喹啉基、酞嗪基、茶啉基、喹喔啉基 (chinoxalinylyl)、喹唑啉基、噌啉基、蝶啶基、吡啶基、吡啶基、苯并三唑基、苯并噁唑基、菲啶基、吡啶基、嘧啶基、菲咯啉基、吩嗪基、异噻唑基、吩噻嗪基、异噻唑基、呋咱基或吩噻嗪基，它可以是未取代或取代的。

例如，分别由  $R^{16}$  和  $R^{17}$ ，或  $R^{65}$  和  $R^{66}$  形成的五或六元环的例子是含有 3-5 个碳原子的杂环烷烃或杂环烯烃，它可含有一个选自氮、氧和硫的另外杂原子，例如



上述基团的可能取代基是  $C_1$ - $C_8$  烷基、羟基、巯基、 $C_1$ - $C_8$  烷氧基、 $C_1$ - $C_8$  烷硫基、卤素、卤代- $C_1$ - $C_8$  烷基、氰基、醛基团、酮基团、羧基、酯基团、氨基甲酰基、氨基、硝基或甲硅烷基。

如果取代基，例如  $R^6$  和  $R^7$  在基团中出现多于一次，它可以在每种情况下不同。

如上所述，上述基团可以被 E 取代和/或，如所需，由 D 间隔。间隔当然仅在包含由单键彼此连接的至少 2 个碳原子的基团的情况下是可能的； $C_6$ - $C_{18}$  芳基不是间隔的；间隔的芳烷基或烷芳基在烷基部分中包含单元 D。由一个或多个 E 取代和/或由一个或多个单元 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基是例如， $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$ ，其中  $R^x$  是 H 或  $C_1$ - $C_{10}$  烷基或  $C_2$ - $C_{10}$  烷酰基(如  $CO-CH(C_2H_5)C_4H_9$ )、 $CH_2-CH(OR^{y1})-CH_2-O-R^y$ ，其中  $R^y$  是  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_5$ - $C_{12}$  环烷基、苯基、 $C_7$ - $C_{15}$  苯基烷基，和  $R^{y1}$  包括与  $R^y$  相同的意义或是 H； $C_1$ - $C_8$  亚烷基- $COO-R^z$ ，如  $CH_2COOR^z$ 、 $CH(CH_3)COOR^z$ 、 $C(CH_3)_2COOR^z$ ，其中  $R^z$  是 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$ ，和  $R^x$  包括以上指示的定义； $CH_2CH_2-O-CO-CH=CH_2$ ； $CH_2CH(OH)CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$ 。

优选的亚芳基是 1,4-亚苯基、2,5-甲代亚苯基、1,4-亚萘基、1,9-亚蒽基、2,7-亚菲基和 2,7-二氢菲基。

优选的亚杂芳基是 2,5-亚吡嗪基、3,6-亚哒嗪基、2,5-亚吡啶基、2,5-亚嘧啶基、1,3,4-噁二唑-2,5-亚基、1,3-噁唑-2,4-亚基、1,3-噁唑-2,5-亚基、2,4-硫代亚苯基、2,5-硫代亚苯基、1,3-噁唑-2,4-亚基、1,3-噁唑-2,5-亚基和 1,3,4-噁二唑-2,5-亚基、2,5-亚茚基和 2,6-亚茚基。

本发明的另一方面是从本发明的聚合物形成的膜。这样的膜可用于聚合物发光二极管(PLED)。优选，这样膜用作发射层。这些膜也可用作电子器件的保护涂层和用作荧光涂层。涂层或膜的厚度依赖于最终用途。通常，这样的厚度可以为 0.01-200 微米。在其中涂层用作荧光涂层的那个实施方案中，涂层或膜厚度是 50-200 微米。在其中涂层用作电子保护层的那个实施方案中，涂层的厚度可以为 5-20 微米。在其中涂层用于聚合物发光二极管的那个实施方案中，形成的层厚度是 0.01-0.5 微米。本发明的聚合物形成良好无针孔和缺陷的膜。这样的膜可以由本领域公知的方法制备，该方法包括旋涂、喷涂、浸涂和辊涂。这样的涂层由包括如下操作的方法制备：施涂

组合物到基底和曝露施涂的组合物于成膜条件下。形成膜的条件依赖于施涂技术和芳基部分的反应性端基。在优选的实施方案中，施涂到基底的组合物包括溶于通常有机溶剂的 DPP 聚合物。优选，溶液包含 0.1-10wt% 聚合物。由所需方法将此组合物施涂到基底和允许溶剂蒸发。残余溶剂可以由真空和/或由加热除去。在溶剂的脱除之后，然后如所需将涂层曝露于必须的条件以固化膜，从而制备具有高耐溶剂性和耐热性的膜。膜优选是厚度基本均匀的和基本无针孔。在另一个实施方案中，聚合物可以部分固化的。这称为 B-阶段。

本发明的进一步实施方案涉及包括基底和根据本发明的聚合物的电子器件或为其的组件。

在这样的器件中，根据本发明的聚合物用作电致发光材料。对于本发明来说，术语“电致发光材料”取为表示可用作或用于电致发光器件中有源层的材料。术语“有源层”表示在施加电场时层能够发射光(发光层)和/或它促进正和/或负电荷的注入和/或传递(电荷注入或电荷传递层)。本发明因此也涉及根据本发明的聚合物作为电致发光材料的用途。本发明另外涉及包括根据本发明的聚合物的电致发光材料。电致发光器件例如，用作自照明显示元件，如控制灯、字母数字显示器、招牌和用于光电子耦合器。

根据本发明的器件可以根据 W099/48160 的公开内容制备，该文献的内容引入作为参考。根据本发明的聚合物可以在器件中作为唯一发光聚合物存在或作为共混物中的组分存在，该共混物进一步包括空穴和/或电子传递聚合物。或者，器件可包括本发明的聚合物、空穴传递聚合物和/或电子传递聚合物的各个层。

在一个实施方案中电子器件包括电致发光器件，该电致发光器件包括

- (a)注入正电荷载流子的电荷注入层，
- (b)注入负电荷载流子的电荷注入层，
- (c)位于层(a)和(b)之间包括根据本发明的聚合物的发光层。

层(a)可以是正电荷载流子传递层，它位于发光层(c)和阳极电极层之间，或可以是阳极电极层。层(b)可以是负电荷载流子传递层，它位于发光层(c)和阴极电极层之间，或可以是阴极电极层。任选地，有机电荷传递层可位于发光层(c)与电荷载流子注入层(a)和(b)之一

之间。

EL 器件发射 400 nm-800 nm, 优选 500 nm-700 nm, 和更优选 550 nm-700 nm 的光。

认识到发光层可以从材料的共混物或混合物形成, 该共混物或混合物包括一种或多种根据本发明的聚合物, 和任选地进一步不同的聚合物。进一步不同的聚合物可以是所谓的空穴传递聚合物(即为改进对发光材料的空穴传递效率)或电子传递聚合物(即为改进对发光材料的电子传递效率)。优选, 共混物或混合物包括至少 0.1 wt% 根据本发明的聚合物, 优选 0.2 -50wt%, 更优选 0.5-30wt%。

有机 EL 器件典型地由夹在阳极和阴极之间的有机膜组成, 使得当对器件施加正偏压时, 将空穴从阳极注入有机膜, 和将电子从阴极注入有机膜。空穴和电子的组合可引起激子, 它通过释放质子而经历辐射衰减到基态。实际上阳极通常是锡和铟的混合氧化物, 由于它的电导率和透明度。将混合氧化物(ITO)沉积在透明基底如玻璃或塑料上使得可以观察到由有机膜发射的光。有机膜可以是几个单个层的复合材料, 设计每个层用于不同的功能。因为将空穴从阳极注入, 邻近阳极的层需要具有传递空穴的功能性。相似地, 邻近阴极的层需要具有传递电子的功能性。在许多情况下, 空穴(电子)传递层也用作发射层。在一些情况下一个层可执行空穴和电子传递和光发射的结合功能。有机膜的单个层可以本质上都是聚合物的或聚合物膜和由热蒸发沉积的小分子膜的组合。优选有机膜的总厚度小于 1000 纳米(nm)。更优选总厚度小于 500 nm。最优选总厚度小于 300 nm。优选有源层(发光层)的厚度小于 400 纳米(nm)。更优选厚度为 40-160 nm。

ITO-玻璃, 它可用作基底和阳极, 可在采用洗涤剂, 有机溶剂和 UV-臭氧处理的通常清洁之后用于涂覆。它也可以首先由导电物质的薄层涂覆以促进空穴注入。这样的物质包括铜酞菁, 聚苯胺(PANI)和聚(3,4-亚乙基二氧-噻吩)(PEDOT); 最后两个在它们的(掺杂)导电形式中, 例如, 与  $\text{FeCl}_3$  或  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  掺杂。它们包含聚(苯乙烯磺酸)(PSS)作为反荷离子以保证水溶解度。优选此层的厚度是 200 nm 或更小; 更优选厚度是 100 nm 或更小。

在其中使用空穴传递层的情况, 可以使用在 U. S. Pat. No. 5,728,

801 中描述的聚合物芳基胺。也可以使用其它已知的空穴传导聚合物，如聚乙烯基吡啶。此层耐由随后施涂的共聚物膜溶液的腐蚀的性能对多层器件的成功制造明显地是重要的。此层的厚度可以是 500 nm 或更小，优选 300 nm 或更小，最优选 150 nm 或更小。

在其中使用电子传递层的情况下，它可以由低分子量材料的热蒸发或由聚合物与溶剂的溶液涂覆而施加，所述溶剂应不引起对下面层的显著损害。

低分子量材料的例子包括 8-羟基喹啉的金属配合物(如由 Burrows 等人在 Appl. Phys. Lett. 64(1994)2718-2720 中所述)，10-羟基苯并喹啉的金属配合物(如由 Hamada 等人在 Chem. Lett.(1993)906-906 中所述)，1,3,4-噁二唑(如由 Hamada 等人在 Optoelectronics Devices and Technologies 7(1992)83-93 中所述)，1,3,4-三唑(如由 Kido 等人在 Chem. Lett.(1996)47-48 中所述)，和菲的二羧酰亚胺(如由 Yoshida 等人在 Appl. Phys. Lett. 69(1996)734-736 中所述)。

聚合物电子传递材料例示为含 1,3,4-噁二唑的聚合物(如由 Li 等人在 J. Chem. Soc.(1995)2211-2212 中所述，由 Yang 和 Pei 在 J. Appl. Phys. 77(1995)4807-4809 中所述)，含 1,3,4-三唑的聚合物(如由 Strukelj 等人在 Science 267(1995)1969-1972 中所述)，含喹啉的聚合物(如由 Yamamoto 等人 Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994)L250-L253 中所述，O'Brien 等人在 Synth. Met. 76(1996)105-108 中所述)，和氟基-PPV(如由 Weaver 等人在 Thin Solid Films 273(1996)39-47 中所述)。此层的厚度可以为 500 nm 或更小，优选 300 nm 或更小，最优选 150 nm 或更小。

阴极材料可以由热蒸发或由溅射沉积。阴极的厚度可以为 1 nm-10,000 nm，优选 5 nm-5,000 nm。

在优选的实施方案中，电致发光器件包括布置在阳极材料和阴极材料之间的至少一个空穴传递聚合物膜和由本发明的聚合物构成的发光聚合物膜，使得在施加的电压下，当对器件正向偏压时将空穴从阳极材料注入空穴传递聚合物膜和将电子从阴极材料注入发光聚合物膜，导致从发光层的光发射。

在另一个优选的实施方案中，布置空穴传递聚合物的层使得最接

近阳极的层具有更低的氧化电势，及相邻的层具有逐渐更高的氧化电势。由这些方法，可以制备具有相对高光输出每单位电压的电致发光器件。

在此使用的术语"空穴传递聚合物膜"表示下述的聚合物膜层，即，其当在施加电场的两个电极之间沉积和空穴从阳极注入时，允许空穴进入发射聚合物的适当传递。空穴传递聚合物典型地由三芳基胺部分构成。在此使用的术语"发光聚合物膜"表示下述的聚合物的膜层，即，该聚合物的激发态可通过发射质子，优选对应于可见范围中的波长，松弛到基态。在此使用的术语"阳极材料"表示功函数为 4.5 电子伏(eV)-5.5 eV 的半透明，或透明导电膜。例子是金、银、铜、铝、铟、铁、锌、锡、铬、钛、钒、钴、镍、铅、锰、钨等，金属合金如镁/铜、镁/银、镁/铝、铝/铟等，半导体如 Si、Ge、GaAs 等，金属氧化物如铟-锡-氧化物("ITO")、ZnO 等，金属化合物如 CuI 等，和此外，导电聚合物如聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚对亚苯基等。优选是铟和锡的氧化物和混合氧化物，和金。最优选是 ITO，特别是在玻璃上，或在作为基底的塑料材料，如聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)上的 ITO。

在此使用的术语"阴极材料"表示自由能为 2.5 eV-4.5 eV 的导电膜。例子是碱金属、碱土金属、13 族元素、银、和铜以及其合金或混合物如钠、锂、钾、钙、氟化锂(LiF)、钠-钾合金、镁、镁-银合金、镁-铜合金、镁-铝合金、镁-铟合金、铝、铝-氧化铝合金、铝-锂合金、铟、钙、和在 EP-A 499,011 中例示的材料，如导电聚合物如聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔等。优选使用锂、钙、镁、铟、银、铝、或以上物质的共混物和合金。在使用金属或金属合金作为电极材料的情况下，电极也可以由真空沉积方法形成。在使用金属或金属合金作为形成电极的材料的情况下，电极此外可以由化学镀敷方法形成(参见例如，Handbook of Electrochemistry pp 383-387, Mazuren, 1985)。在使用导电聚合物的情况下，电极可以由如下方式形成：通过阳极氧化聚合方法将它形成膜到基底上，该基底先前具有导电涂层。

作为形成该薄膜的方法，例如存在真空沉积方法、旋涂方法、流延方法、Langmuir-Blodgett("LB")方法、喷墨印刷方法等。在这些

方法中考虑到操作容易和成本，特别优选是真空沉积方法、旋涂方法、喷墨印刷方法和流延方法。

在通过使用旋涂方法、流延方法和喷墨印刷方法形成层的情况下，可以使用由如下方式制备的溶液进行涂覆：采用 0.0001-90wt% 的浓度在适当的有机溶剂如苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、甲基甲氧基呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、乙腈、苯甲醚、二氯甲烷、二甲亚砜等中溶解组合物。

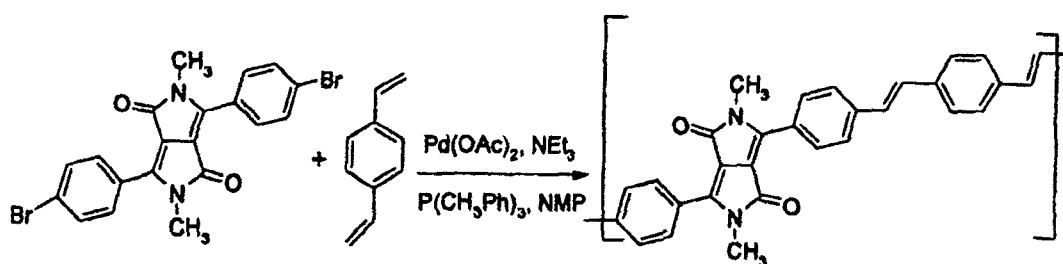
本发明的有机 EL 器件具有显著的工业价值，由于它适于墙壁上电视机的平板显示器、平面发光器件、复印机或打印机的光源、液晶显示器或计算器的光源、显示布告板和信号灯。本发明的聚合物和组合物可用于有机 EL 器件，光伏器件，电子照相感光体，光电转换器，太阳能电池，图像传感器等领域。

因此，本发明也涉及包括一种或多种根据本发明的聚合物的 PLED，有机集成电路(O-IC)，有机场效应晶体管(OFET)，有机薄膜晶体管(OTFT)，有机太阳能电池(O-SC)，或有机激光二极管。

包括如下实施例仅用于说明性目的和不限权利要求的范围。除非另外说明，所有的份和百分比按重量计。

### 实施例

#### 实施例 1



将在 10 ml N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的 0.010 g(0.04 mmol)乙酸钯(II)和 0.067 g(0.22mmol)三(邻甲苯基)膦在氮气氛下加入 0.143 g(1.10mmol)1,4-二乙烯基苯和 0.520 g(1.10mmol)1,4-二氧代-2,5-二正己基-3,6-双(溴苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯(根据 EP-A-1087005, EP-A-1087006,或 EP-A-133156 中描述的方法制备)中和在室温下搅拌 30 分钟。在加入 0.4 ml(2.89mmol)三乙胺之后将反应混合物在 100℃下加

热 24 小时。将悬浮液在 100 ml 甲醇中淤浆化。将沉淀物滤出和采用甲醇(3 x 100ml)洗涤。可以从粗聚合物由在甲醇中的斯格斯利特萃取分离出低分子量杂质。

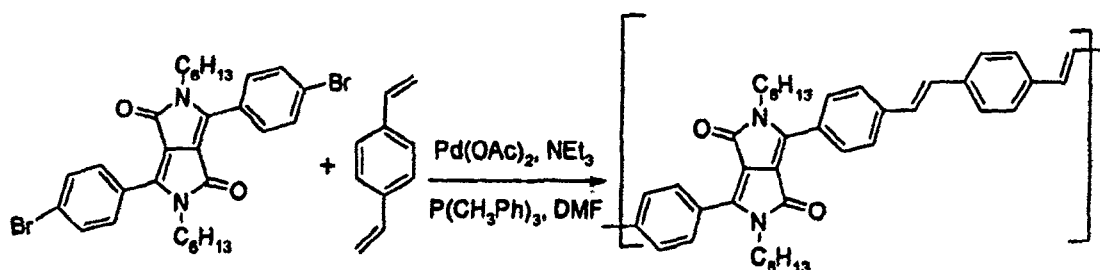
产量:0.439 g

Mw : 41000

在  $\text{CHCl}_3$  中的 UV/Vis-吸收: 499 nm

在  $\text{CHCl}_3$  中的荧光:565 nm

实施例 2



将在 20 ml 二甲基甲酰胺(DMF)中的 0.024 g(0.11mmol)乙酸钯(II)和 0.165 g(0.54mmol)三(邻甲苯基)膦在氮气气氛下加入 0.353 g(2.71mmol)1,4-二乙烯基苯和 1.666 g(2.71mmol)1,4-二氧代-2,5-二正己基-3,6-双(溴苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯中和在室温下搅拌 30 分钟。在加入 0.9 ml(6.78mmol)三乙胺之后将反应混合物在 100℃下加热 42 小时。在真空中除去 10 ml DMF 之后,通过加入 200 ml 甲醇沉淀形成的聚合物。将沉淀物溶于 110 ml 氯仿和滴加到 800 ml 甲醇。将沉淀的聚合物滤出和在高真空下干燥。

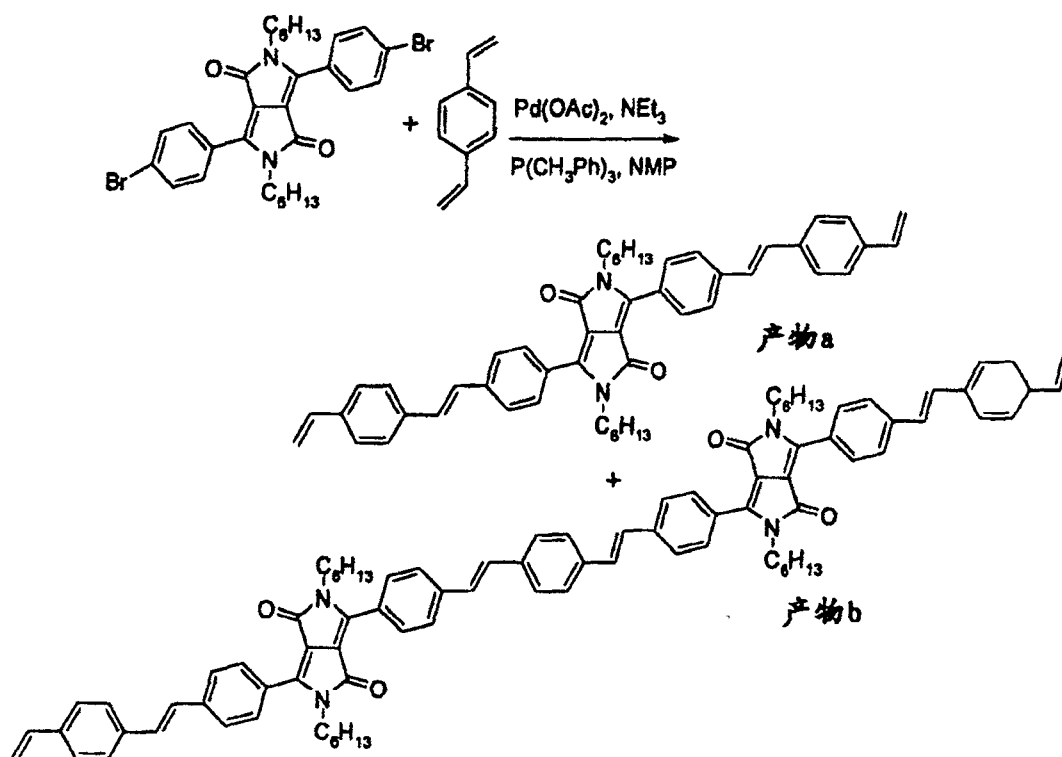
产量:1.322 g

Mw : 31000

在  $\text{CHCl}_3$  中的 UV/Vis-吸收: 529 nm

在  $\text{CHCl}_3$  中的荧光: 579 nm

### 实施例 3



将 0.230 g(0.37mmol)1,4-二氧代-2,5-二正己基-3,6-双(溴苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯, 0.003 g(0.02mmol)乙酸钯(II), 0.1ml(0.93mmol)三乙胺和 0.023 g(0.08mmol)三(邻甲苯基)膦在 15 ml NMP 中的溶液在 90 分钟内在氮气气氛下和在剧烈搅拌下加入在 5 ml NMP 中的 0.487 g(3.74mmol)1,4-二乙烯基苯中。然后, 将反应混合物在室温下搅拌 14 小时和在 80℃下搅拌 6 小时。将 100 ml 甲醇加入所得混合物。将形成的沉淀物(产物 b)滤出和采用 150 ml 甲醇洗涤。在 24 小时之后低分子量产物 a 在甲醇洗涤溶液中沉淀。

产量:0.075 g(产物 a); Mw : 860

0.076 g(产物 b); Mw : 1300

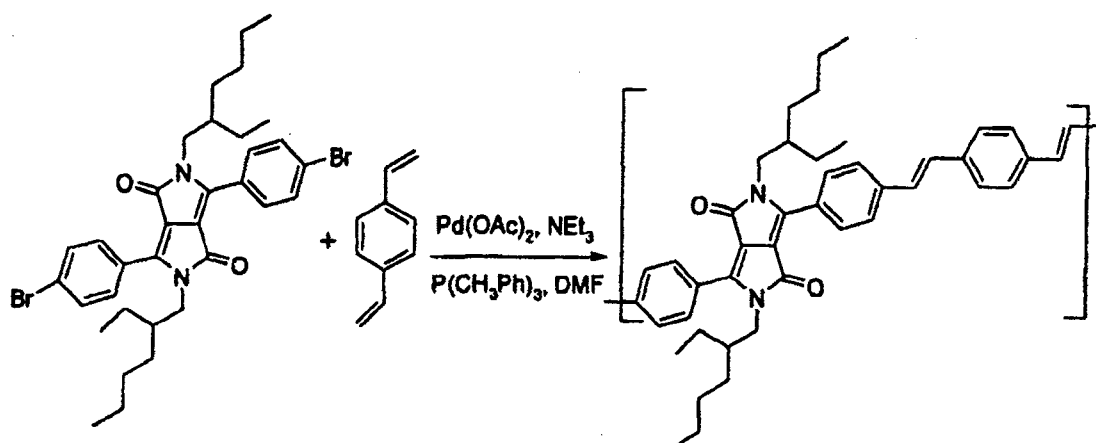
在 CHCl<sub>3</sub> 中的 UV/Vis 吸收: 510 nm(产物 a)

515 nm(产物 b)

在 CHCl<sub>3</sub> 中的荧光: 569 nm(产物 a)

574 nm(产物 b)

### 实施例 4



将在 10ml 二甲基甲酰胺(DMF)中的 0.011 g(0.05mmol)乙酸钯(II)和 0.078 g(0.26mmol)三(邻甲苯基)膦在氮气气氛下加入 0.166 g(1.28mmol)1,4-二乙烯基苯和 0.855 g(1.28mmol)1,4-二氧代-2,5-二正己基-3,6-双(溴苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯和在室温下搅拌 30 分钟。在加入 0.45 ml(3.19mmol)三乙胺之后将反应混合物加热到 100 °C 下达 51 小时。将形成的聚合物通过加入 100 ml 甲醇沉淀和滤出。将沉淀物溶于氯仿和滴加入 500 ml 乙醇。将沉淀的聚合物滤出和在高真空下干燥。

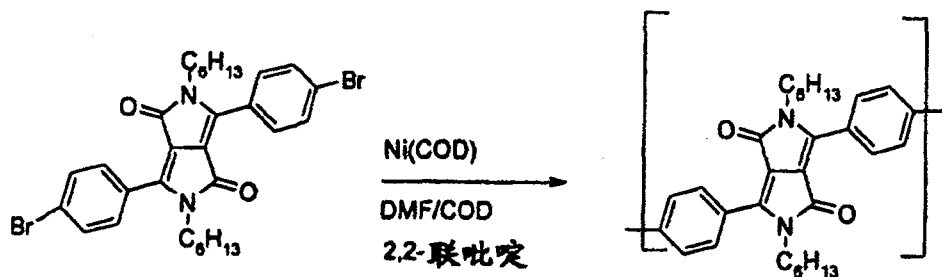
产量:0.724 g

Mw : 36000

在 CHCl<sub>3</sub> 中的 UV/Vis 吸收: 527 nm

在 CHCl<sub>3</sub> 中的荧光: 647 nm

实施例 5

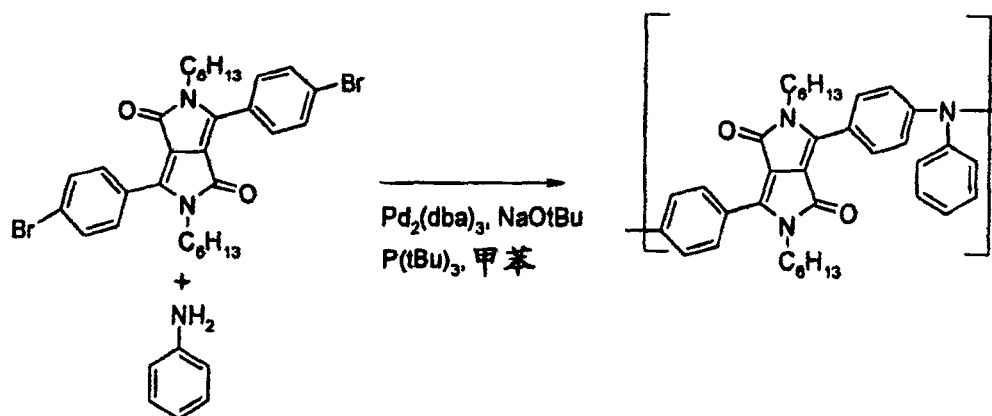


在氮气气氛下将 2.000 g(7.27mmol)双(1,5-环辛二烯)合镍(0), 1.136 g(7.27mmol)2,2-联吡啶和 0.7 ml(6.06mmol)1,5-环辛二烯溶于 65 ml DMF。将 3.722 g(6.06mmol)1,4-二氧代-2,5-二正己基-3,6-双(溴苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯和在室温下搅拌 30 分钟。在加入 0.45 ml(3.19mmol)三乙胺之后将反应混合物加热到 100 °C 下达 51 小时。将形成的聚合物通过加入 100 ml 甲醇沉淀和滤出。将沉淀物溶于氯仿和滴加入 500 ml 乙醇。将沉淀的聚合物滤出和在高真空下干燥。

基)吡咯并[3,4-c]吡咯在 90 分钟内分批加入所得溶液中。将反应混合物在 60℃下剧烈搅拌 48 小时和在冷却到室温之后加入包含盐酸的 500 ml 甲醇。将形成的沉淀物滤出和采用包含盐酸的 500ml 甲醇洗涤。然后将沉淀物采用 500 ml 甲醇, 250 ml 乙二胺四乙酸(EDTA)溶液(pH=3,8), 250 ml EDTA 溶液(pH=9),和 300 ml 水洗涤。将获得的红棕色聚合物在高真空下干燥。

产量:2.714 g; Mw : 3100;在 CHCl<sub>3</sub> 中的 UV/Vis 吸收: 530 nm; 在 CHCl<sub>3</sub> 中的荧光: 631 nm

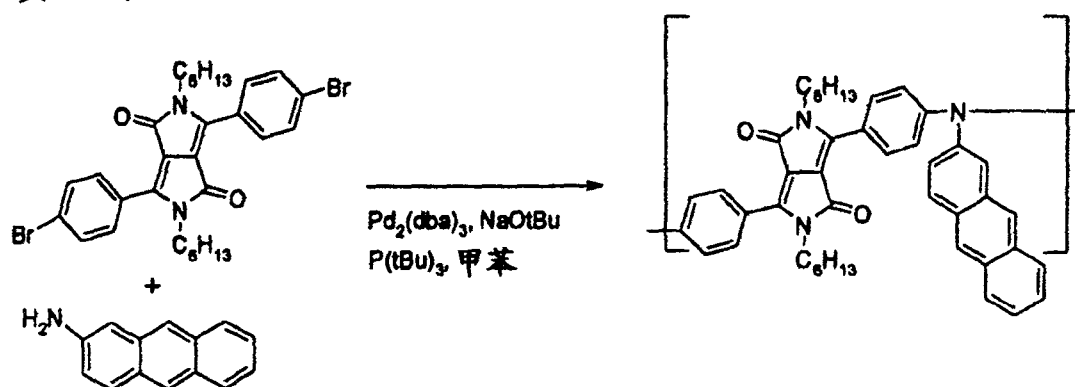
### 实施例 6



在室温下向 0.200 g(0.32mmol)1,4-二氧代-2,5-二己基-3,6-双(溴苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯和 0.030 g(0.32mmol)苯胺在甲苯中的混合物中加入 0.094 g(0.97mmol)叔丁醇钠, 0.018 g(0.01mmol)三(二亚苄基丙酮)合二钯(0)和 0.010g(0.01mmol)三叔丁基膦。将反应混合物在 100℃下在氮气气氛下搅拌 48 h。在冷却到室温之后, 将混合物通过加入 50 ml 氨水骤冷。随后将产物采用氯仿萃取和浓缩有机级分。从氯仿/石油醚(bp.40-70℃)再沉淀提供暗紫色粉末, 将该粉末滤出和在真空下干燥。

产量:0.100 g; Mw : 2000; 在 CHCl<sub>3</sub> 中的 UV/Vis 吸收: 522 nm; 在 CHCl<sub>3</sub> 中的荧光: 603 nm

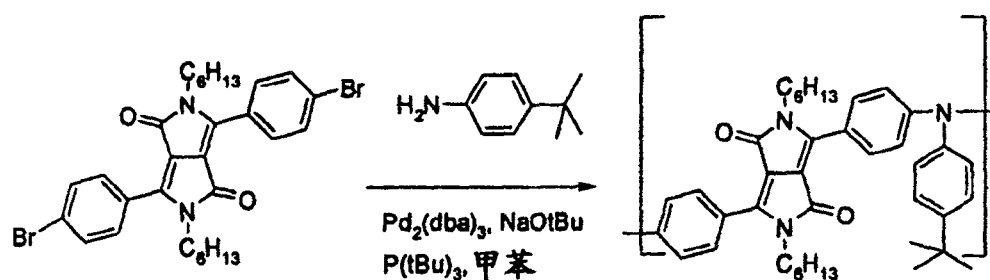
### 实施例 7



在室温下向 0.200 g(0.32mmol)1,4-二氧代-2,5-二己基-3,6-双(溴苯基)吡咯并[3,4c]吡咯和 0.063 g(0.32mmol)2-氨基萘在甲苯中的混合物中加入 0.094 g(0.97mmol)叔丁醇钠, 0.060 g(0.032mmol)三(二亚苄基丙酮)合二钯(O)和 0.020 g(0.01mmol)三叔丁基膦。将反应混合物在 100℃下在氮气气氛下搅拌 48 h。在冷却到室温之后, 将混合物通过加入 50 ml 氨水骤冷。随后将产物采用氯仿萃取和浓缩有机级分。从氯仿/石油醚(bp.40-70℃)再沉淀提供紫色粉末, 将该粉末滤出和在真空下干燥。

产量:0.143 g; Mw : 3700; 在  $\text{CHCl}_3$  中的 UV/Vis 吸收 : 543 nm; 在  $\text{CHCl}_3$  中的荧光: 627 nm

### 实施例 8

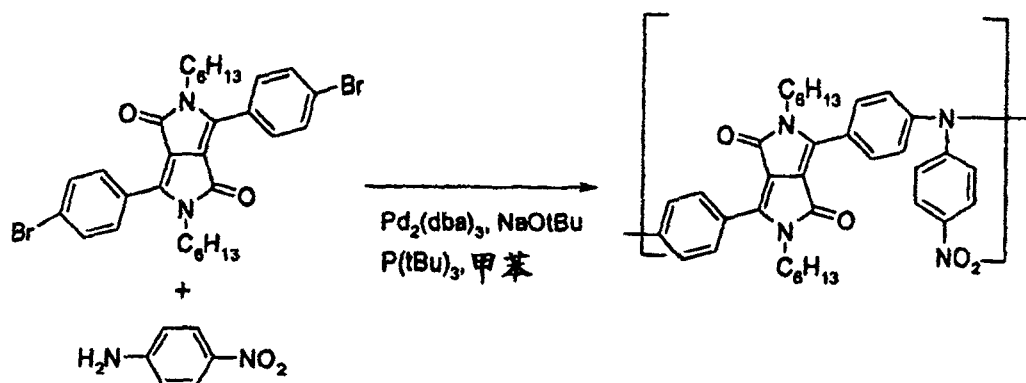


在室温下向 0.150 g(0.25mmol)1,4-二氧代-2,5-二己基-3,6-双(溴苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯和 0.037 g(0.25mmol)叔丁基苄胺在甲苯中的混合物中加入 0.071 g(0.73mmol)叔丁醇钠, 0.045 g(0.02mmol)三(二亚苄基丙酮)合二钯(O)和 0.020 g(0.10mmol)三叔丁基膦。将反应混合物在 100℃下在氮气气氛下搅拌 48 h。在冷却到室温之后, 将混合物通过加入 50 ml 氨水骤冷。随后将产物采用氯仿萃取和浓缩有机级分。从氯仿/石油醚(bp.40-70℃)再沉淀提供红色粉末, 将该粉末滤出和在真

空下干燥。

产量: 0.120 g; Mw : 2200; 在  $\text{CHCl}_3$  中的 UV/Vis 吸收 : 534 nm;  
在  $\text{CHCl}_3$  中的荧光: 591 nm

### 实施例 9



在室温下向 0.100 g(0.16mmol)1,4-二氧代-2,5-二己基-3,6-双(溴苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯和 0.023 g(0.16mmol)4-硝基苯胺在甲苯中的混合物中加入 0.047 g(0.49mmol)叔丁醇钠, 0.030 g(0.02mmol)三(二亚苄基丙酮)合二钯(0)和 0.020 g(0.1mmol)三叔丁基膦。将反应混合物在 100℃下在氮气气氛下搅拌 48 h。在冷却到室温之后, 将混合物通过加入 50 ml 氨水骤冷。随后将产物采用氯仿萃取和浓缩有机级分。从氯仿/石油醚(bp.40-70℃)再沉淀提供暗紫色粉末, 将该粉末滤出和在真空下干燥。

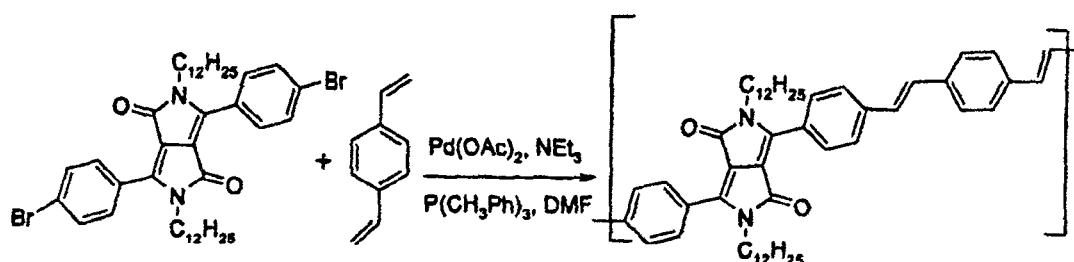
产量:0.030 g

Mw : 2700

在  $\text{CHCl}_3$  中的 UV/Vis 吸收: 513 nm

在  $\text{CHCl}_3$  中的荧光 :577 nm

### 实施例 10



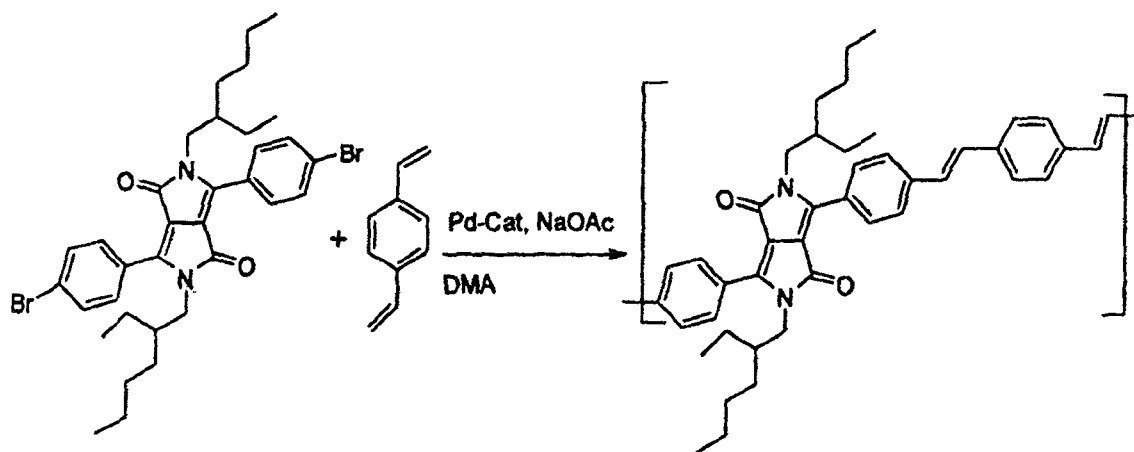
向微波小瓶中, 在氮气气氛下将在 15 ml 二甲基甲酰胺(DMF)中的 8.6 mg(0.038 mmol)乙酸钯(II), 46.7 mg(0.153mmol)三(邻甲苯基)

膦和 0.205 g (2.02mmol)三乙胺加入 0.100 g (0.77mmol)1,4-二乙烯基苯和 0.601 g(1.10mmol)1,4-二氧代-2,5-二正十二烷基-3,6-双(溴苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯中。将反应混合物在 220℃下在微波炉中加热 20 分钟。将悬浮液在 300 ml 甲醇淤浆化。将沉淀物滤出和采用甲醇(100ml)洗涤。然后将固体溶于二氯甲烷和采用活性炭处理和通过 cellite 过滤以除去钯残余物。然后通过将溶液倾入 200 ml 甲醇沉淀在二氯甲烷中溶解的聚合物, 并将其滤出和在真空下干燥。

产量:0.11 g

Mw : 36000

实施例 11

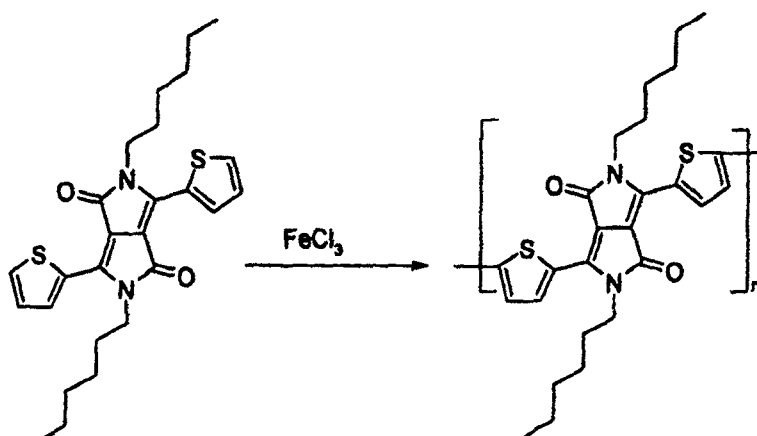


将在 15 ml N,N-二甲基乙酰胺(DMA)中的 9.0 mg 钯催化剂(No. I; 在 W003/13723 的实施例 1 中叙述)和 0.078 g 乙酸钠在氮气气氛下加入 0.050 g (0.38mmol)1,4-二乙烯基苯和 0.258 g (0.38mmol)1,4-二氧代-2,5-二 2-乙基己基-3,6-双(溴苯基)吡咯并[3,4-c]吡咯和加热到 150℃ 达 2.5 小时。将形成的聚合物通过加入 100 ml 甲醇沉淀, 过滤和在真空下干燥。

产量:0.17 g

Mw : 42000

## 实施例 12



在氮气气氛下将 0.277 g 无水 FeCl<sub>3</sub> 加入 1,4-二氧代-2,5-二(2-正己基-3,6-双(苯硫基)吡咯并[3,4-c]吡咯) 在无三甲苯中的溶液。将反应混合物在环境温度下在氮气气氛下加热 24 h。将获得的深蓝色溶液从不溶性残余物由液析分离和采用水洗涤。将有机相采用硫酸镁干燥。将一部分溶剂在减压下蒸发和加入石油醚，因此形成暗蓝色沉淀物，将该沉淀物滤出和在高真空下干燥。

Mw : 1255

在 CHCl<sub>3</sub> 中的 UV/Vis 吸收: 607 nm

在 CHCl<sub>3</sub> 中的荧光 : 729 nm