

[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 02802672.1

[51] Int. Cl.

C08G 61/12 (2006.01)

C07F 9/6568 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100335525C

[22] 申请日 2002.2.27 [21] 申请号 02802672.1

[30] 优先权

[32] 2001.3.8 [33] JP [31] 064202/01

[32] 2001.10.5 [33] JP [31] 310029/01

[32] 2001.10.5 [33] JP [31] 310030/01

[32] 2001.10.5 [33] JP [31] 310031/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/001774 2002.2.27

[87] 国际公布 WO2002/072661 日 2002.9.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.16

[73] 专利权人 独立行政法人科学技术振兴机构

地址 日本埼玉县川口市

共同专利权人 独立行政法人产业技术综合研究所

[72] 发明人 牧冈良和 田中正人 林辉幸

[56] 参考文献

JP2000-252065A 2000.9.14

CN1192223A 1998.9.2

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 杨 青

权利要求书 5 页 说明书 25 页

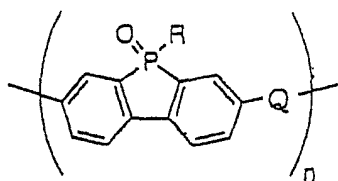
[54] 发明名称

主链中含有 9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基
骨架的聚合物及其制备方法

[57] 摘要

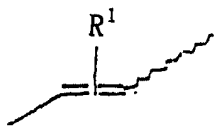
主链中含有 9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基
骨架或该骨架与 1,2-亚乙烯基或亚芳基骨架的组
合的聚合物。该聚合物可用作,例如发光元件或电
致变色元件的构成材料。该聚合物通过 2,7-二
卤代-9-氧代-9-磷杂芴进行脱卤缩聚,或通过
其与亚芳基二硼酸反应并缩聚,或与烯烃进行缩聚
而获得。

1. 下面通式[I]表示的聚合物，在其主链中含有 9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基骨架，



[I]

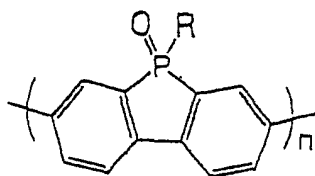
式[I]中，-Q-表示单键、-Ar-或下面的通式[II]表示的 1,2-亚乙烯基，Ar 表示亚芳基，



[II]

式[II]中， R^1 表示氢原子、选择性取代的烷基、选择性取代的环烷基、选择性取代的芳基、选择性取代的芳烷基、氰基或烷氧羰基，并且 R^1 可以与通式[II]中烯烃链的任何碳键合；R 表示氢原子、选择性取代的烷基、选择性取代的环烷基、选择性取代的芳烷基、选择性取代的芳基、选择性取代的烷氧基、选择性取代的环烷氧基、选择性取代的芳烷氧基或选择性取代的芳氧基；n 表示 3-30000 的整数。

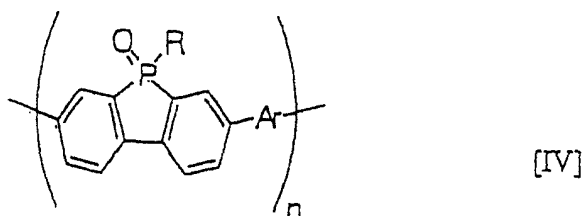
2. 权利要求 1 所述的聚合物，其中在通式[I]中-Q-为单键，该聚合物为下面的通式[III]表示的聚合物，



[III]

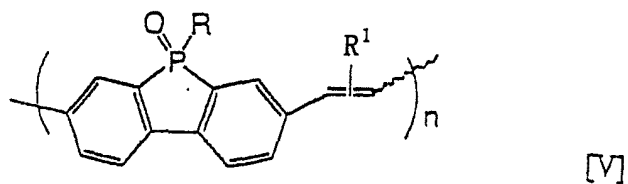
式中 R 和 n 具有与权利要求 1 中相同的含义。

3. 权利要求 1 所述的聚合物，其中在通式[I]中-Q-为-Ar-，该聚合物为下面的通式[IV]表示的聚合物，



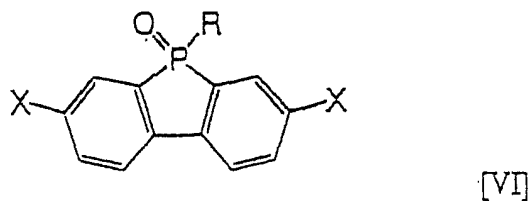
式中 Ar、R 和 n 具有与权利要求 1 中相同的含义。

4. 权利要求 1 所述的聚合物，其中在通式[I]中-Q-为通式[II]表示的 1,2-亚乙烯基，该聚合物为下面的通式[V]表示的聚合物，



式中 R¹、R 和 n 具有与权利要求 1 中相同的含义。

5. 制备权利要求 1 所述的聚合物的方法，其包括将下面的通式[VI]表示的 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴脱卤缩聚，

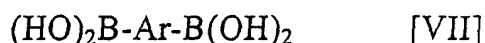


式中 R 具有与权利要求 1 中相同的含义，X 表示卤素，

或使其与亚芳基二硼酸反应，然后缩聚所得的中间体，
或使其与烯烃缩聚。

6. 权利要求 5 所述的制备方法，其中将通式[VI]表示的 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴脱卤缩聚。

7. 权利要求 5 所述的制备方法，其中使通式[VI]表示的 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴与以下通式[VII]表示的亚芳基二硼酸反应然后缩聚，



式中，Ar 具有与权利要求 1 中相同的含义。

8. 权利要求 5 所述的制备方法，其中使通式[VI]表示的 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴与以下通式[VIII]表示的烯烃缩聚，



式中， R^1 具有与权利要求 1 中相同的含义。

9. 权利要求 8 所述的制备方法，其中烯烃为乙烯。

10. 权利要求 5-9 任一项所述的制备方法，其中缩聚在过渡金属基化学物质的存在下进行。

11. 权利要求 10 所述的制备方法，其中过渡金属基化学物质为低原子价过渡金属基化学物质。

12. 权利要求 11 所述的制备方法，其中所述的低原子价过渡金属基化学物质是通过在反应体系中在高原子价的过渡金属基化学物质中加入还原剂而生成低原子价过渡金属基化学物质。

13. 权利要求 10 所述的制备方法，其中过渡金属是镍。

14. 权利要求 10 所述的制备方法，其中过渡金属为钯。

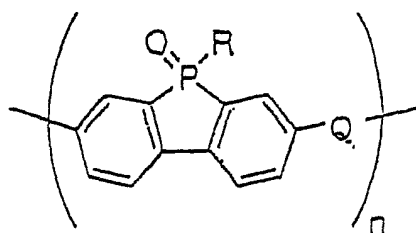
15. 权利要求 14 所述的制备方法，其中钯催化剂是具有叔膦或三代亚磷酸酯配体的 2 价络合物。

16. 权利要求 14 所述的制备方法，其中钯催化剂是在反应体系中能够容易地转化为低原子价配体的前体络合物。

17. 权利要求 14 所述的制备方法，其中钯催化剂为具有叔膦和/或三代亚磷酸酯配体的低原子价络合物，该络合物通过将不含叔膦或三代亚磷酸酯配体的钯络合物与叔膦和/或三代亚磷酸酯组合使用而在反应体系中生成。

18. 权利要求 5-9 任一项所述的制备方法，其中缩聚在碱的存在下进行。

19. 一种发光元件或电致变色元件，含有下面通式[I]表示的具有 9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基骨架的聚合物，

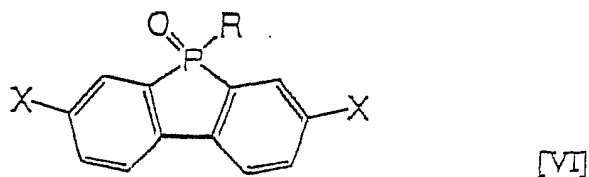


[I]

式中-Q-、R 和 n 具有与权利要求 1 中相同的含义。

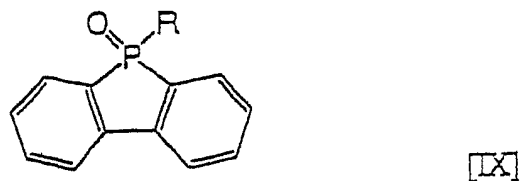
20. 制备下面通式[VI]表示的 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴化合物

的方法，



式中 R 表示氢原子、选择性取代的烷基、选择性取代的环烷基、选择性取代的芳烷基、选择性取代的芳基、选择性取代的烷氧基、选择性取代的环烷氧基、选择性取代的芳烷氧基或选择性取代的芳氧基；X 表示卤原子，

该方法包括用卤分子卤化下面通式[IX]表示的 9-氧代-9-磷杂芴，

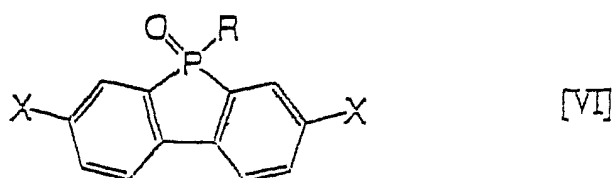


式中 R 的定义同上。

21. 权利要求 20 所述的制备方法，其中卤化在路易斯酸催化剂的存在下进行。

22. 权利要求 21 所述的制备方法，其中路易斯酸催化剂为铝、铁、锑或它们的盐。

23. 下面的通式[VI]表示的 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴化合物，



式中 R 和 X 具有与权利要求 20 中相同的含义。

主链中含有 9-氧代-9-磷杂茛-2,7-二基骨架的聚合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及在主链中含有与磷原子缩合的 9-氧代-9-磷杂茛-2,7-二基骨架的聚合物。详细地说, 本发明涉及主链中含有该骨架或该骨架与 1,2-亚乙烯基或亚芳基骨架的組合的聚合物, 并涉及该聚合物的制备方法, 以及该聚合物作为发光元件或电致变色 (electrochromic) 元件的构成材料的用途。

背景技术

9-氧代-9-磷杂茛基化学品的制备方法在本领域是公知的。但是, 在主链中含有 9-氧代-9-磷杂茛-2,7-二基骨架或该骨架与 1,2-亚乙烯基或亚芳基骨架的組合的聚合物, 制备该聚合物的方法, 以及该聚合物作为发光元件或电致变色元件的构成材料的行为是未知的。另外, 用作该聚合物的起始单体的 2,7-二卤代-9-烷基-9-氧代-9-磷杂茛化合物, 以及它们的制备方法也是未知的。

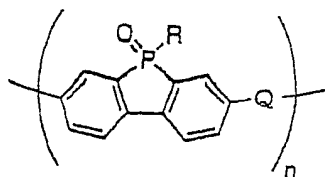
本发明的公开

本发明的一个目的是提供在主链中含有 9-氧代-9-磷杂茛-2,7-二基骨架或该骨架与 1,2-亚乙烯基或亚芳基骨架的組合的聚合物, 并提供制备该聚合物的方法。例如, 该聚合物可用作发光元件或电致变色元件的构成材料。本发明的另一个目的是提供用作该聚合物的起始单体的 2,7-二卤代-9-烷基-9-氧代-9-磷杂茛化合物, 以及制备该化合物的方法。

实施发明的最佳方式

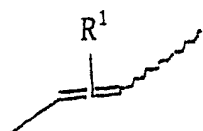
本发明涉及下面的通式[I]的在主链中含有 9-氧代-9-磷杂茛-2,7-二基骨架或该骨架与 1,2-亚乙烯基骨架或亚芳基骨架的組合的聚合

并涉及含有该聚合物的发光元件或电致变色元件。



[I]

[式中-Q-表示单键、-Ar-(Ar 是亚芳基)或下面的通式[II]表示的 1,2-亚乙烯基:

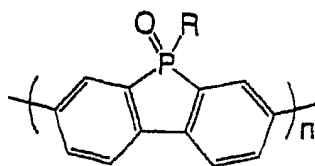


[II]

(式中, R^1 表示氢原子、选择性取代的烷基、环烷基、芳基或芳烷基、氰基或烷氧羰基, 并且它可以与通式中烯烃链的任何碳键合);

R 表示氢原子、或选择性取代的烷基、环烷基、芳烷基、芳基、烷氧基、环烷氧基、芳烷氧基或芳氧基; n 表示 3-30000 的整数]。

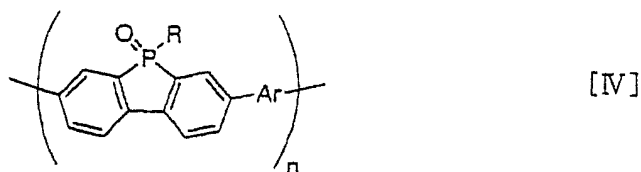
当通式[I]中-Q-为单键时, 通式[I]表示下面通式[III]的主链中含有 9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基骨架的聚合物:



[III]

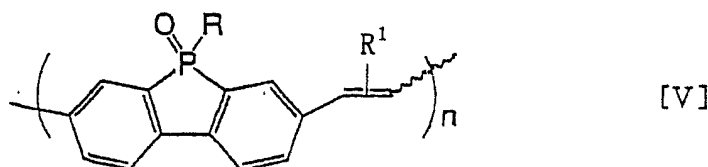
(式中 R 和 n 具有与上面相同的含义)。

当通式[I]中-Q-为-Ar-时, 通式[I]表示下面通式[IV]的主链中含有 9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基骨架的聚合物:



(式中 Ar 和 n 具有与上面相同的含义)。

当通式[I]中-Q-为通式[II]的 1,2-亚乙烯基时,通式[I]表示下面通式[V]的主链中含有 9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基骨架和 1,2-亚乙烯基骨架的聚合物:



(式中 R、R¹ 和 n 具有与上面相同的含义)。

在通式[I]、[III]、[IV]和[V]中, R 表示氢原子、或选择性地取代的烷基、环烷基、芳烷基、芳基、烷氧基、环烷氧基、芳烷氧基或芳氧基。

R 中选择性取代的烷基的烷基可以是优选含 1-20 个碳原子、更优选 1-15 碳原子的直链或支链烷基。其实例有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基或新戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-辛基和正壬基。

R 中选择性取代的环烷基的环烷基优选含 5-18 个、更优选 5-10 个碳原子。其实例有环戊基、环己基、环辛基和环十二烷基。

R 中选择性取代的芳烷基的芳烷基优选含 7-13 个、更优选 7-11

个碳原子。其实例有苄基、苯乙基和蔡甲基。

R 中选择性取代的芳基的芳基优选含 6-18 个、更优选 6-14 个碳原子。其实例有苯基、蔡基、甲苯基和二甲苯基。

R 中选择性取代的烷氧基的烷氧基优选含 1-20 个、更优选 1-15 个碳原子。其实例有甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基或叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、仲戊氧基、叔戊氧基或新戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基和 2-辛氧基。

R 中选择性取代的环烷氧基的环烷氧基优选含 5-18 个、更优选 5-10 个碳原子。其实例有环戊氧基、环己氧基、环辛氧基和环十二烷氧基。

R 中选择性取代的芳烷氧基的芳烷氧基优选含 7-13 个、更优选 7-11 个碳原子。其实例有苄氧基、苯乙氧基和蔡甲氧基。

R 中选择性取代的芳氧基的芳氧基优选含 6-18 个、更优选 6-14 个碳原子。其实例有苯氧基、1-或 2-蔡氧基、甲苯氧基和二甲苯氧基。

这些烷基、环烷基、芳烷基、芳基、烷氧基、环烷氧基、芳烷氧基和芳氧基的取代基包括，例如，烷基如甲基、乙基、正丙基或异丙基；烷氧基如甲氧基、乙氧基；和卤原子如氟、氯、溴、碘。除此之外，任何其它不妨碍本发明制备该聚合物的方法中的缩聚的取代基对于这些基团都是可接受的。

在通式[IV]中，Ar 表示取代或未取代的亚芳基，其中亚芳基含 6-14 个碳原子。具体地，包括 1,4-亚苯基、2-甲基-1,4-亚苯基、2,5-二甲基-1,4-亚苯基、2,3-二甲基-1,4-亚苯基、2,3,5,6-四甲基-1,4-亚苯基、

2,5-二甲氧基-1,4-亚苯基、2,5-二己氧基-1,4-亚苯基和 2,5-双(1-甲基庚氧基)-1,4-亚苯基。

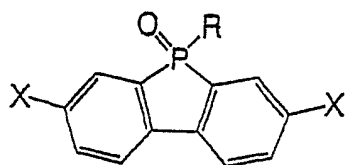
在通式[II]和[V]中, R^1 为氢原子、选择性取代的烷基、环烷基、芳基或芳烷基、氰基、或烷氧羰基。

对于 R^1 中的选择性取代的烷基、环烷基、芳基或芳烷基的烷基、环烷基、芳基或芳烷基的定义和实例, 以及这些基团的取代基的定义和实例, 参照上文分别对 R 提到的那些。

R^1 的烷氧羰基优选为含有具有 1-20 个碳原子、更优选 1-15 个碳原子的烷氧基的烷氧羰基。其实例有甲氧羰基、乙氧羰基、正丙氧羰基或异丙氧羰基、正丁氧羰基、异丁氧羰基、仲丁氧羰基、或叔丁氧羰基、正戊氧羰基、异戊氧羰基、仲戊氧羰基、叔戊氧羰基或新戊氧羰基、正己氧羰基、正庚氧羰基、正辛氧羰基和 2-辛氧羰基。

R^1 可以与通式的烯烃位的任何碳键合。

通式[III]的聚合物可以通过下面通式[VI]的 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴的脱卤缩聚来制备:



[VI]

(式中 R 具有与上面相同的含义, X 表示卤原子)。

通式[VI]中 X 的卤原子实例有氯、溴和碘原子。

在过渡金属基化学物质的存在下, 特别是在对一般已知为氧化加

成反应的反应形式中的有机卤化合物有反应活性的低原子价过渡金属基化合物的存在下，缩聚有效进行。过渡金属优选元素周期表的 8-10 族的后周期(latter-period)过渡金属。具体地，包括例如，铁、钪、钴、铈、铈、镍、钨和铂。特别优选镍。低原子价过渡金属基化学物质可以预先制备，或可以通过在高原子价过渡金属基化学物质中加入还原剂原位产生，并且可以直接原样用在反应中。还原剂包括，例如，硼氢化钠、氢化铝锂、金属锌和肼。优选过渡金属基化学物质的使用量相对于 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴至少为 1 当量。但是，当反应在这样的还原剂存在下实施时，即使使用催化量的该化合物也可以达到预期目的。

缩聚可以在各种温度下进行，但一般在-70-180℃范围内的温度下、优选在 0-150℃范围内的温度下进行。

优选缩聚在溶剂中进行。溶剂包括，例如，N,N-二甲基甲酰胺、六甲基磷酰三胺(hexamethylphosphoryl triamide)、甲苯、苯和四氢呋喃。进行缩聚时使用的溶剂量没有特别限制，但相对于 1mmol 起始的 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴，一般在 0.1-100mL 范围内，优选 1-20mL。

反应后，可以通过公知的挤出结晶(extrusion crystallization)、过滤或水洗对反应混合物进行后处理，并且通过再沉淀等可以容易地分离和纯化反应产物。

式[IV]的聚合物可以通过将式[VI]的 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴溶解于溶剂中，然后使其与下面的通式[VII]的亚芳基二硼酸(arylene bisboronic acid)缩聚来制备：



(其中 Ar 具有与上面相同的含义)。

亚芳基二硼酸的优选例子是 1,2-亚苯基二硼酸、1,3-亚苯基二硼

酸、1,4-亚苯基二硼酸、2-甲基-1,4-亚苯基二硼酸、2,5-二甲基-1,4-亚苯基二硼酸、2,3-二甲基-1,4-亚苯基二硼酸、1,4-二甲基-2,3-亚苯基二硼酸、2,3,5,6-四甲基-1,4-亚苯基二硼酸、2,5-二甲氧基-1,4-亚苯基二硼酸、2,5-二己氧基-1,4-亚苯基二硼酸和 2,5-双(1-甲基庚氧基)-1,4-亚苯基二硼酸。

用于缩聚的亚芳基二硼酸的量相对于 1 当量将与其反应的 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴可以在 0.5-2 当量之间,优选在 0.7-1.2 当量之间。

在钯催化剂存在下,缩聚反应以优选速度快速进行。可以使用各种已知类型的钯催化剂,但优选低原子价络合物。特别优选 2 价络合物,其中一个配体是叔膦或三代亚磷酸酯。也优选的是使用可以在反应体系中容易地转化为这样的低原子价络合物的适当前体的实施方案。

还优选的是将不含叔膦或三代亚磷酸酯作为配体的络合物与叔膦或三代亚磷酸酯混合,从而在反应体系中形成含有这样的叔膦或三代亚磷酸酯的低原子价络合物的实施方案。在这些方法的任一种中具有有利性能的配体有各种类型的叔膦和三代亚磷酸酯。

用于该反应的优选配体有三苯膦、二苯基甲基膦、苯基二甲基膦、1,4-双(二苯膦基)丁烷、1,3-双(二苯膦基)丙烷、1,1'-双(二苯膦基)二茂铁、亚磷酸三甲酯和亚磷酸三苯酯。在这里与上述的任何配体结合或不结合使用的含有叔膦或三代亚磷酸酯配体的络合物包括但不限于双(二亚苄基丙酮)钯、乙酸钯、二氯双(苯甲腈)钯、二氯(1,5-环辛二烯)钯(II)、双六氟戊烷二酮化钯(II)和双戊烷二酮化钯(II)。这里使用的膦或亚磷酸酯络合物的优选例有二甲基双(三苯膦)钯、二甲基双(二苯基甲基膦)钯、二甲基双(二甲基苯基膦)钯、二甲基双(三乙基膦)钯、(亚乙基)双(三苯膦)钯、四(三苯膦)钯、双(三环己基膦)钯和二氯双(三苯膦)钯。

这里使用的钯络合物的量相对于 1 当量 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴起始物为 0.00001-20 当量, 优选 0.0001-2 当量。

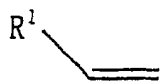
优选用碱促进利用钯络合物的偶联反应。为此, 可以使用各种类型的无机或有机碱。其实例有碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氧化锂、乙酸钠、乙酸钾、氧化镁、氧化钙、氢氧化钡、磷酸锂、磷酸钠、磷酸钾、氟化铯、碳酸铯、氧化铝、三甲胺、三乙胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、二异丙基胺、二异丙基乙基胺、N-甲基哌啶、2,2,6,6-四甲基-N-甲基哌啶、吡啶、4-二甲氨基吡啶、N-甲基吗啉、乙醇钠和叔丁醇钾。使用的碱量相对于 1 当量的 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴起始物为 1-100 当量, 优选 2-20 当量。

反应可以在各种温度下进行, 但一般在 -70-180℃ 的温度、优选 0-150℃ 的温度下进行。

优选反应在溶剂中进行。溶剂的例子有 N,N-二甲基甲酰胺、六甲基磷酰三胺、甲苯、苯、氯仿、四氢呋喃和水。为促进缩聚反应, 使用的溶剂量相对于 1mmol 的 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴起始物为 0.1-100mL, 优选 1-20mL。

反应后, 可以通过公知的挤出结晶、过滤或水洗对反应混合物进行后处理, 可以通过再沉淀等容易地分离和纯化反应产物。

式[V]的聚合物可以通过式[VI]的 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴与下面的通式[VIII]的烯烃进行称为 Heck 反应的缩聚反应来制备:



[VIII]

(其中 R¹ 具有与上面相同的含义)。

缩聚反应在过渡金属基化学物质，特别是通常用于 Heck 反应的那些化学物质的存在下有效地进行。过渡金属优选为周期表第 8-10 族的后周期过渡金属。更为有效的是低原子价过渡金属基化学物质，特别是含有镍和钯的那些。这里使用的低原子价过渡金属基化学物质可以预先制备。除外，也优选使用能够在反应体系中容易地转化为低原子价过渡金属基化学物质的适当前体的另一个实施方案。本发明中使用预先制备的化学物质或使用该化合物的前体的实施方案中使用的过渡金属基化学物质有例如，金属单质如金属粉末；由活性碳等负载的金属；以及与各种配体配位的金属盐或金属络合物。优选在这里使用的是与叔膦、三代亚磷酸酯、亚胺或吡啶衍生物配位的络合物，以及通过这些配体加到上述的周期表的后周期金属化学物质上制备的其他化合物。

用于本发明的配体的优选例有三苯膦、二苯基甲基膦、苯基二甲基膦、三(2-呋喃基)膦、1,4-双(二苯膦基)丁烷、1,3-双(二苯膦基)丙烷、1,1'-双(二苯膦基)二茂铁、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三苯酯、苯基亚膦酸二甲酯、二苯基亚膦酸甲酯、亚乙基-1,2-双噁唑啉、二苯膦基甲基噁唑啉、吡啶、1,1'-联吡啶和邻菲咯啉(orthophenanthroline)。

本发明中使用的预先制备的或前体形式的过渡金属化合物的优选例子包括但不限于钯粉末、活性碳负载的钯、双(二亚苄基丙酮)钯、氯化钯、乙酸钯、二氯双(苯甲腈)钯、二氯(1,5-环辛二烯)钯(II)、双六氟戊烷二酮化钯(II)、双戊烷二酮化钯(II)、二甲基双(三苯膦)钯、二甲基双(二苯基甲基膦)钯、二甲基双(二甲基苯基膦)钯、二甲基双(三乙基膦)钯、二甲基[1,1'-双(二苯膦基)二茂铁]钯、二甲基[1,4-双(二苯膦基)丁烷]钯、(亚乙基)双(三苯膦)钯、四(三苯膦)钯、双(三环己基膦)钯、二氯双(三苯膦)钯、二氯(邻菲咯啉)钯、二氯[亚乙基-1,2-双噁唑啉]钯和二氯双(三苯膦)镍。

过渡金属化学物质的用量相对于 1 当量 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴起始物为 0.00001-20 当量，优选为 0.0001-2 当量。

优选由碱促进反应。为此，可以使用各种无机或有机碱。例子有碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、乙酸钠、乙酸钾、氧化镁、氧化钙、三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、二异丙基胺、二异丙基乙基胺、二环己基甲基胺、N-甲基哌啶、2,2,6,6-四甲基-N-甲基哌啶、吡啶、4-二甲氨基吡啶和 N-甲基吗啉。碱的用量可以远远超过反应物，但一般相对于 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴起始物为 1-100 当量，优选 2-20 当量。

用于引起反应的烯烃的量没有特别的限制，但一般相对于 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴至少为 0.5 当量，更优选为 0.95-200 当量，以实现更高的聚合度。当烯烃室温下为气态时，应根据气态烯烃的溶解度和反应性确定其压力，但一般为 0.1-100 大气压，优选 0.5-10 大气压。

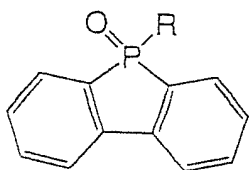
反应可以在各种温度下进行，但一般在-70-180℃范围内的温度、优选 0-150℃范围内的温度下进行。

优选反应在溶剂中进行。溶剂的例子有 N,N-二甲基甲酰胺、六甲基磷酰三胺、二甲苯、甲苯、苯、四氢呋喃和二丁醚。为促进缩聚，溶剂的用量没有特别的限制，但一般相对于 1mmol 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴起始物为 0.1-100mL，优选 0.3-10mL。当使用的碱为液体时，其用量可以远超过反应物，以便过量的液体碱可以作为反应的溶剂。这也是本发明的另一个优选实施方案。

反应后，可以通过公知的挤出结晶法、过滤或水洗对反应混合物进行后处理，并且通过再沉淀等可以容易地分离和纯化反应产物。

本发明制备方法中使用的起始化合物 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴

可以通过用卤分子卤化下面的通式[IX]的 9-氧代-9-磷杂芴来获得



[IX]

(式中 R 具有与上述相同的含义)。

对于该反应，优选使用分子氯、分子溴或分子碘。卤分子的用量相对于式[IX]的 9-氧代-9-磷杂芴必须至少为 2 当量，但也可以过量。

反应在路易斯酸催化剂的存在下有效地进行。路易斯酸催化剂可以是通常用于芳族亲电取代反应的任何一种。具体地，它包括例如，铝、铁、锑、或它们的盐，例如氯化铝、溴化铝、氯化铁和氯化锑。也可以使用作为其前体的金属，例如包括金属铝和金属铁。催化剂的用量相对于式[IX]的 9-氧代-9-磷杂芴起始物可以至少为 1 当量，但对于有效反应，也可以为催化量。

反应可以在各种温度下进行，但一般在-70-180℃范围内的温度、优选 0-150℃范围内的温度下进行。

在反应中不使用溶剂。但是，当 9-氧代-9-磷杂芴起始物为固体时，可以将其溶于溶剂中。该溶剂例如优选卤代烃类；羧酸类如乙酸；二硫化碳；和芳族硝基化合物类如硝基苯。

通过任何普通的方式，例如，通过重结晶或色谱法，可以容易地分离和纯化产物。

式[VI]的 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴化合物是新化合物，在任何文献中都没有记载。

本发明的聚合物可以通过任何简单的成型加工法制成膜，例如通

过旋涂法或铸造法，并且本发明的聚合物可用作有机薄膜电致变色元件和有机发光元件的构成材料。

以下参照实施例更具体地说明本发明，但是本发明的范围不受其限制。

实施例

实施例 1:

在氮气氛下，将 0.336 克 (1.2mmol) 双(1,5-环辛二烯)镍、0.2mL 1,5-环辛二烯、0.200 克 (1.3mmol) α,α' -联吡啶和 0.484 克 (1.0mmol) 2,7-二溴-9-壬基-9-氧代-9-磷杂芴 (式[VI]中 R 为壬基，X 为溴) 加入 20mL N,N-二甲基甲酰胺中，然后在 60℃ 下加热搅拌 48 小时。将反应混合物倒入 100mL 0.5M 稀盐酸中，通过过滤取得生成的粉末。用 50mL 水洗涤粉末，然后溶于 5mL 氯仿中，并在 100mL 甲醇中再沉淀，分离出 0.295 克 (0.91mmol，按单体单元) 含有 9-壬基-9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基 (式[III]中 R 为壬基) 重复单元的聚合物。这样得到的聚合物是文献未见记载的新化合物。经凝胶渗透色谱法 (GPC 法) 计算其数均分子量为 3980，重均分子量为 8025。

它的 NMR 光谱数据和元素分析数据如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.83(3H,brs), 1.22(10H,brs), 1.37(2H,brs), 1.61(2H,brs), 2.17(2H,brs), 7.87(4H,brs), 8.09(2H,brs)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 43.7。

元素分析: 作为 $n=12(\text{C}_{252}\text{H}_{301}\text{O}_{12}\text{P}_{12}\text{Br})$ 的计算值:

C, 76.17; H, 7.63; Br, 2.01

实测值: C, 75.93; H, 7.88; Br, 2.22

实施例 2:

除使用 0.470 克 (1.0mmol) 2,7-二溴-9-(2-辛基)-9-氧代-9-磷杂芴 (式[III]中 R 为 2-辛基，X 为溴) 代替实施例 1 的 2,7-二溴-9-壬基-9-

氧代-9-磷杂芴外，按照与实施例 1 同样的方式，得到了 0.251 克（0.81mmol，按单体单元）含有 9-(2-辛基)-9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基（式[III]中 R 为 2-辛基）重复单元的聚合物。这样得到的聚合物是文献未见记载的新化合物。经凝胶渗透色谱（GPC）法计算其数均分子量为 3356，重均分子量为 4679。

它的 NMR 光谱数据和元素分析数据如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.84(3H,brs), 1.24(9H,brs), 1.50(1H,brs), 1.72(2H,brs), 1.92(1H,brs), 2.34(1H,brs), 7.85(4H,brs), 8.05(2H,brs)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 50.2。

元素分析：作为 $n=10(\text{C}_{200}\text{H}_{231}\text{O}_{10}\text{P}_{10}\text{Br})$ 的计算值：

C, 75.43; H, 7.31; Br, 2.51

实测值：C, 75.23; H, 7.45; Br, 2.54

实施例 3:

除使用 0.200 克（0.50mmol）2,7-二溴-9-丙基-9-氧代-9-磷杂芴（式[VI]中 R 为正丙基，X 为溴）代替实施例 1 的 2,7-二溴-9-壬基-9-氧代-9-磷杂芴，并使用 0.168 克（0.50mmol）双(1,5-环辛二烯)镍、0.1mL 1,5-环辛二烯、0.100 克（0.64mmol） α,α' -联吡啶和 10mL N,N-二甲基甲酰胺外，按照与实施例 1 同样的方式，得到了 0.99 克（0.38mmol，按单体单元）含有 9-丙基-9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基（式[III]中 R 为正丙基）重复单元的聚合物。这样得到的聚合物是文献未见记载的新化合物。经 IR 光谱确认该聚合物是水合物。经元素分析计算其数均分子量为 3180。

它的 NMR 光谱数据和元素分析数据如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.03(3H,brs), 1.64(2H,brs), 1.95(2H,brs), 2.18(2H,brs), 7.74(4H,brs), 8.04(2H,brs)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 43.5。

元素分析：作为 $n=12(\text{C}_{180}\text{H}_{181}\text{O}_{24}\text{P}_{12}\text{Br})$ 的计算值：

C, 67.79; H, 5.74

实测值: C, 68.05; H, 5.72

实施例 4:

在氮气氛围下, 将 0.012 克 (0.010mmol) 四(三苯膦)钯(0)、0.484 克 (1.0mmol) 2,7-二溴-9-壬基-9-氧代-9-磷杂芴 (式[VI]中 R 为正壬基, X 为溴)、0.367 克 (1.0mmol) 2,5-二己氧基-1,4-亚苯基二硼酸、2.0 克磷酸钠和 10mL N,N-二甲基甲酰胺的混合物在 125℃下加热, 并在该温度下搅拌 48 小时。将反应混合物倒入 100mL 水中, 通过过滤取得生成的粉末。用 50mL 水洗涤粉末, 然后溶于 5mL 氯仿中, 并在 100mL 甲醇中再沉淀, 分离出 0.495 克 (0.83mmol, 按单体单元) 主链中含有 9-壬基-9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基和 2,5-二己氧基-1,4-亚苯基 (式[IV]中 R 为壬基, Ar 为 2,5-二己氧基-1,4-亚苯基) 的聚合物。这样得到的聚合物是文献未见记载的新化合物。经凝胶渗透色谱法 (GPC 法) 计算其数均分子量为 10100, 重均分子量为 22000。经元素分析计算其平均分子量为 8290。它的 NMR 光谱数据和元素分析数据如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.86(6H,brs), 1.31(16H,brs), 1.64(12H,brs), 1.77(2H,brs), 4.02(4H,brs), 7.10(2H,m), 7.84-7.87(2H,m), 7.83-7.93(2H,m), 8.09(2H,d,J=9.3Hz)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 43.9。

元素分析: 作为 $n=13(\text{C}_{528}\text{H}_{714}\text{O}_{40}\text{P}_{14}\text{Br}_2)$ 的计算值:

C, 76.45; H, 8.68; Br, 1.93

实测值: C, 76.61; H, 8.83; Br, 2.20

实施例 5:

除使用 0.400 克 (1.0mmol) 2,7-二溴-9-氧代-9-磷杂-9-丙基芴 (式[VI]中 R 为正丙基, X 为溴) 代替 2,7-二溴-9-壬基-9-氧代-9-磷杂芴外, 按照与实施例 4 同样的方式, 得到了 0.460 克 (0.89mmol, 按单体单元) 主链中含有 9-氧代-9-磷杂-9-丙基芴-2,7-二基和 2,5-二己氧基-1,4-

亚苯基（式[IV]中 R 为丙基，Ar 为 2,5-二己氧基-1,4-亚苯基）重复单元的聚合物。这样得到的聚合物是文献未见记载的新化合物。经 GPC 法计算其 THF-可溶部分为数均分子量为 6230，重均分子量为 8980。经元素分析计算该聚合物的平均分子量为 9090。

它的 NMR 光谱数据和元素分析数据如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.87(6H,brs), 0.99(3H,brs), 1.31(2H,brs), 1.77(6H,brs), 2.13(2H,brs), 3.98(4H,brs), 6.98(2H,s), 7.87(4H,m), 8.09(2H,d,J=8.0Hz)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 44.0。

元素分析：作为 $n=14(\text{C}_{477}\text{H}_{587}\text{O}_{43}\text{P}_{15}\text{Br}_2)$ 的计算值：

C, 74.94; H, 7.73; Br, 2.10

实测值：C, 74.73; H, 7.88; Br, 1.76

实施例 6:

除使用 0.166 克 (1.0mmol) 1,4-亚苯基二硼酸代替 2,5-二己氧基-1,4-亚苯基二硼酸外，按照与实施例 4 同样的方式，得到了 0.319 克 (0.80mmol，按单体单元) 主链中含有 9-壬基-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基和 1,4-亚苯基（式[IV]中 R 为壬基，Ar 为 1,4-亚苯基）重复单元的聚合物。这样得到的聚合物是文献未见记载的新化合物。经 GPC 法计算其 THF-可溶部分为数均分子量为 2110，重均分子量为 2380。经元素分析计算该聚合物的平均分子量为 4090。它的 NMR 光谱数据和元素分析数据如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.83(3H,brs), 1.20(10H,brs), 1.61(2H,brs), 2.15(2H,brs), 7.47(2H,m), 7.65-7.87(6H,m), 8.14(2H,m)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 43.9。

元素分析：作为 $n=9(\text{C}_{264}\text{H}_{286}\text{O}_{10}\text{P}_{10}\text{Br}_2)$ 的计算值：

C, 77.55; H, 7.05; Br, 3.91

实测值：C, 77.37; H, 7.10; Br, 3.98

实施例 7:

在玻璃反应器中投入 0.0012 克 (0.010mmol) 乙酸钡、0.0061 克 (0.020mmol) 三邻甲苯基磷、0.43mL 三正丁基胺、0.235 克 (0.50mmol) 2,7-二溴-9-(2-辛基)-9-氧代-9-磷杂芴 (式[VI]中 R 为 2-辛基, X 为溴) 和 0.5mL N,N-二甲基甲酰胺。将反应体系与常压乙烯反应器相连, 通过它加入乙烯。然后, 将玻璃反应器浸入 125℃的油浴中并将其内容物加热搅拌 48 小时。将反应混合物倒入 100mL 0.5M 稀盐酸中, 通过过滤取得生成的粉末。用 50mL 水洗涤粉末, 然后溶于 5mL 氯仿中, 并在 100mL 乙醚中再沉淀, 分离出 0.077 克 (0.23mmol, 按单体单元) 含有 9-(2-辛基)-9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基和 1,2-亚乙烯基 (式[V]中 R 为 2-辛基) 重复单元的聚合物。这样得到的聚合物是文献未见记载的新化合物。经凝胶渗透色谱法计算其数均分子量为 1530, 重均分子量为 2540。

它的 NMR 光谱数据和元素分析数据如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.84(6H,brs), 1.03(2H,brs), 1.23(6H,brs), 1.47(1H,brs), 1.86(1H,brs), 2.28(1H,brs), 6.94-8.46(8H,m)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 50.4。

元素分析: 作为 $n=5(\text{C}_{130}\text{H}_{148}\text{O}_6\text{P}_6\text{Br}_2)$ 的计算值:

C, 72.55; H, 6.93 实测值: C, 72.15; H, 7.27

实施例 8:

除使用 0.200 克 (0.50mmol) 2,7-二溴-9-丙基-9-氧代-9-磷杂芴 (式[VI]中 R 为正丙基, X 为溴) 代替实施例 7 中的 2,7-二溴-9-(2-辛基)-9-氧代-9-磷杂芴外, 按照与实施例 7 相同的方式, 得到 0.112 克 (0.39mmol, 按单体单元) 含有 9-丙基-9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基和 1,2-亚乙烯基 (式[V]中 R 为正丙基) 重复单元的聚合物。这样得到的聚合物是文献未见记载的新化合物。经 IR 光谱确认聚合物是水合物。经元素分析计算该聚合物的数均分子量为 2410。

它的 NMR 光谱数据和元素分析数据如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.99(3H,brs), 1.35(2H,brs), 1.76(2H,brs), 2.14(2H,m), 7.23(2H,s), 7.43-8.04(6H,m)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 43.6。

元素分析: 作为 $n=7(\text{C}_{134}\text{H}_{134}\text{O}_{16}\text{P}_8\text{Br}_2)$ 的计算值:

C, 66.84; H, 5.61

实测值: C, 66.96; H, 6.05

实施例 9:

除使用二甲苯代替实施例 8 中的 N,N-二甲基甲酰胺外, 按照与实施例 7 相同的方式, 得到 0.114 克 (0.40mmol, 按单体单元) 含有 9-丙基-9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基和 1,2-亚乙烯基 (式[V]中 R 为正丙基) 重复单元的聚合物。这样得到的聚合物是文献未见记载的新化合物。经 IR 光谱确认聚合物是水合物。经元素分析计算该聚合物的数均分子量为 3260。

它的 NMR 光谱数据和元素分析数据如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.98(3H,brs), 1.37(2H,brs), 1.97(2H,brs), 2.14(2H,m), 7.20(2H,s), 7.57-8.16(6H,m)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 43.4。

元素分析: 作为 $n=10(\text{C}_{185}\text{H}_{185}\text{O}_{22}\text{P}_{11}\text{Br}_2)$ 的计算值:

C, 68.14; H, 5.72

实测值: C, 68.04; H, 6.12

实施例 10:

在 5.88 克 (24.3mmol) 9-氧代-9-磷杂-9-丙基芴 (式[IX]中 R 为正丙基) 和 0.243 克 (4.35mmol) 铁粉的混合物中用 30 分钟加入 12.3mL 溴, 并在 65°C 加热搅拌 24 小时。将反应混合物与 500mL 水混合, 并用 500mL 氯仿萃取。用 200mL 饱和硫代硫酸钠溶液洗涤所得的氯仿萃取液。然后, 用无水硫酸镁干燥、浓缩、并用甲醇重结晶所得的固

体, 从而分离出 6.32 克 (15.8mmol) 2,7-二溴-9-氧代-9-磷杂-9-丙基茛 (式[VI]中 R 为正丙基)。这样得到的化合物是无色片状晶体, 是文献未见记载的新化合物。其 IR 和 NMR 光谱数据、熔点和元素分析数据如下所示。

IR(KBr): 2956.3, 2933.2, 2875.3, 1456.0, 1394.3, 1174.4, 1072.2, 817.7 cm^{-1}

^1H -NMR(CDCl_3): δ 1.00(3H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 1.50-1.59(2H, m), 2.04-2.14(2H, m), 7.61(2H, dd, $J=1.9, 8.3\text{Hz}$), 7.71(2H, dd, $J=0.6, 8.3\text{Hz}$), 7.92(2H, dd, $J=1.6, 9.2\text{Hz}$)

^{13}C -NMR(CDCl_3): δ 15.5(d, $J=16.8\text{Hz}$), 15.9(d, $J=3.5\text{Hz}$), 32.3(d, $J=69.7\text{Hz}$), 122.8(d, $J=10.1\text{Hz}$), 123.6(d, $J=13.7\text{Hz}$), 132.4(d, $J=10.3\text{Hz}$), 134.0(d, $J=98.4\text{Hz}$), 136.3(d, $J=1.9\text{Hz}$), 139.0(d, $J=9.98\text{Hz}$)

^{31}P -NMR(CDCl_3): δ 42.2

m.p.: 226.0-226.4 $^{\circ}\text{C}$

元素分析: 作为 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{OPBr}_2$ 的计算值:

C, 45.04; H, 3.28

实测值: C, 45.08; H, 3.10

实施例 11:

除使用 7.93 克 (24.3mmol) 9-壬基-9-氧代-9-磷杂茛 (式[IX]中 R 为正壬基) 代替实施例 10 中的 9-氧代-9-磷杂-9-丙基茛外, 按照与实施例 9 同样的方式, 得到了 5.63 克 (11.6mmol) 2,7-二溴-9-壬基-9-氧代-9-磷杂茛 (式[VI]中 R 为壬基)。这样得到的化合物是无色片状晶体, 是文献未见记载的新化合物。

其 IR 和 NMR 光谱数据、熔点和元素分析数据如下所示。

IR(KBr): 2952.5, 2921.6, 2850.7, 1454.1, 1394.3, 1176.4, 1089.6, 821.5 cm^{-1}

^1H -NMR(CDCl_3): δ 0.86(3H, t, $J=6.7\text{Hz}$), 1.21-1.27(10H, m), 1.28-1.33(2H, m), 1.47-1.53(2H, m), 2.03-2.13(2H, m), 7.61(2H, dd, $J=2.3, 8.0\text{Hz}$),

7.70(2H,dd,J=0.6,8.0Hz), 7.92(2H,dd,J=1.5,9.2Hz)

^{13}C -NMR(CDCl_3): δ 14.1, 21.9(d,J=18.9Hz), 22.6, 28.9, 29.2, 29.3, 30.0(d, J=69.8Hz), 30.8(d,J=15.5Hz), 31.8, 122.8(d,J=10.1Hz), 123.7(d, J=13.6Hz), 132.4(d,J=10.3Hz), 134.0(d,J=98.6Hz), 136.5(d,J=1.8Hz), 139.0(d,J=19.5Hz)

^{31}P -NMR(CDCl_3): δ 42.5

m.p.: 95.0-96.0°C

元素分析: 作为 $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{OPBr}_2$ 的计算值:

C, 52.09; H, 5.20

实测值: C, 52.21; H, 5.11

实施例 12:

除使用 7.59 克 (24.3mmol) 9-(2-辛基)-9-氧代-9-磷杂芴 (式[IX]中 R 为 2-辛基) 代替实施例 10 中的 9-氧代-9-磷杂-9-丙基芴外, 按照与实施例 10 同样的方式, 得到了 5.35 克 (11.4mmol) 2,7-二溴-9-(2-辛基)-9-氧代-9-磷杂芴 (式[VI]中 R 为 2-辛基)。这样得到的化合物是无色片状晶体, 是文献未见记载的新化合物。

其 IR 和 NMR 光谱数据、熔点及元素分析数据如下所示。

IR(KBr): 2950.6, 2925.5, 2854.1, 1450.2, 1392.4, 1172.5, 1085.7, 821.5 cm^{-1}

^1H -NMR(CDCl_3): δ 0.84(3H,t,J=6.0Hz), 1.00(3H,dd, J=6.9,18.9Hz), 1.21(8H,brs),1.43-1.46(1H, m),1.74-1.80(1H, m),2.19-2.24(1H,m), 7.57(2H,dd,J=2.8,8.2Hz), 7.67(2H,d,J=8.2Hz), 7.86(2H,dd,J=2.1,8.9Hz)

^{13}C -NMR(CDCl_3): δ 12.2, 14.0, 22.5, 27.3, 27.5, 28.8, 31.6, 33.6 (d,J=69.7Hz), 122.8(d,J=9.8Hz), 123.5(dd,J=4.0,13.3Hz), 132.8(dd, J=9.9, 16.9Hz), 132.9(dd,J=29.7,94.8Hz), 136.3, 139.8(dd, J=11.6, 18.3Hz)

^{31}P -NMR(CDCl_3): δ 49.2

m.p.: 84.4-85.2°C

元素分析: 作为 $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{OPBr}_2$ 的计算值:

C, 51.09; H, 4.93

实测值: C, 50.89; H, 5.14

实施例 13:

除使用 0.470 克 (1.0mmol) 2,7-二溴-9-(3-乙基己基)-9-氧代-9-磷杂芴 (式[VI]中 R 为 3-乙基己基, X 为溴) 代替实施例 1 的 2,7-二溴-9-壬基-9-氧代-9-磷杂芴外, 按照与实施例 1 同样的方式, 得到了 0.229 克 (0.74mmol, 按单体单元) 含有 9-(3-乙基己基)-9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基 (式[III]中 R 为 3-乙基己基) 重复单元的聚合物。这样得到的聚合物是文献未见记载的新化合物。经凝胶渗透色谱法 (GPC 法) 计算, 其数均分子量为 5680, 重均分子量为 6250。

其 NMR 光谱数据如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.76(6H,brs), 1.21(4H,brs), 1.33(4H,brs), 1.67(1H,brs), 2.16(2H,brs), 7.85(4H,brs), 8.10(2H,brs)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 44.1。

实施例 14 (与催化量的 Ni 盐/锌的反应):

在氮气氛围下, 将 0.0016 克 (0.0125mmol) 氯化镍、0.0020 克 (0.00125mmol) α,α' -联吡啶、0.0031 克 (0.50mmol) 锌粉和 0.00627 克 (0.125mmol) 2,7-二溴-9-壬基-9-氧代-9-磷杂芴 (式[VI]中 R 为壬基, X 为溴) 溶于 N,N-二甲基甲酰胺中, 向其中加入 1.6 μL (0.0125mmol) 氯三甲基硅烷, 并在 100 $^\circ\text{C}$ 加热搅拌 48 小时。将反应混合物倒入 20mL 0.5M 稀盐酸中, 并通过过滤取得生成的粉末。用 10mL 水洗涤粉末, 然后溶于 1mL 氯仿中, 并在 10mL 甲醇中再沉淀, 得到 33mg (0.108mmol, 按单体单元) 含有 9-壬基-9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基骨架 (式[III]中 R 为壬基) 重复单元的聚合物。经 GPC 法计算, 该聚合物的数均分子量为 2730, 其重均分子量为 3720。

实施例 15:

除使用 0.235 克 (0.50mmol) 2,7-二溴-9-(2-辛基)-9-氧代-9-磷杂芴 (式[VI]中 R 为 2-辛基, X 为溴) 代替实施例 4 的 2,7-二溴-9-壬基-9-氧代-9-磷杂芴, 并使用 0.0058 克 (0.0050mmol) 四(三苯磷)钼、0.184 克 (0.50mmol) 2,5-二己氧基-1,4-亚苯基二硼酸、1.0 克磷酸钾和 5mL N,N-二甲基甲酰胺外, 按照与实施例 4 同样的方式, 得到了 0.264 克 (0.47mmol, 按单体单元) 主链中含有 9-(2-辛基)-9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基和 2,5-二己氧基-1,4-亚苯基 (式[IV]中 R 为 2-辛基, Ar 为 2,5-二己氧基-1,4-亚苯基) 的聚合物。这样得到的聚合物是文献未见记载的新化合物。经 GPC 法计算, 该聚合物的数均分子量为 19400, 其重均分子量为 22000。经元素分析计算, 该聚合物的平均分子量为 13400。

该聚合物的 NMR 光谱数据和元素分析数据如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.87(9H,brs), 1.08(3H,dd,J=6.1,18.2Hz), 1.36(18H,brs), 1.73(7H,m), 2.00(1H,brs), 2.33(2H,brs), 2.95(4H,brs), 7.09(2H,s), 7.85(2H,m), 7.96(2H,m), 8.04(2H,m)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 51.3

元素分析: 作为 $n=22(\text{C}_{856}\text{H}_{1145}\text{O}_{67}\text{P}_{23}\text{Br}_2)$:

C, 76.84; H, 8.63; Br, 1.20

实测值: C, 76.38; H, 8.65; Br, 1.20

实施例 16:

除使用 12.5 克 (40.0mmol) 9-(3-乙基己基)-9-氧代-9-磷杂芴 (式[IX]中 R 为 3-乙基己基) 代替实施例 10 的 9-氧代-9-磷杂-9-丙基芴外, 按照与实施例 10 同样的方式, 得到了 11.7 克 (24.8mmol) 2,7-二溴-9-(3-乙基己基)-9-氧代-9-磷杂芴 (式[VI]中 R 为 3-乙基己基)。这样得到的化合物是无色片状晶体, 是文献未见记载的新化合物。

其 IR 和 NMR 光谱数据、熔点和元素分析数据如下所示。

IR(KBr): 2958.3, 2923.6, 2856.1, 1442.4, 1390.4, 1184.1, 1085.7, 817.7 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.79(3H,t,J=7.4Hz), 0.83(3H,t,J=7.0Hz), 1.12-1.17(4H,m), 1.28-1.32(2H,m), 1.37-1.43(2H,m), 1.65-1.71(1H,m), 2.01-2.13(2H,m), 7.60(2H,dd,J=2.9,8.2Hz), 7.69(2H,d,J=8.3Hz), 7.92 (2H,dd,J=1.6,9.1Hz)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 10.3, 14.0, 22.7, 27.4(d, J=8.8Hz), 28.8, 34.0 (d, J=8.2Hz), 34.3(d, J=69.2Hz), 34.4(d, J=3.1Hz), 122.7(d, J=10.3Hz), 123.6(dd, J=4.1, 13.5Hz), 132.5(d, J=10.4Hz), 134.5(dd, J=15.5, 97.3Hz), 136.2, 138.9(dd, J=3.1, 19.7Hz)

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 42.7

m.p.: 139.1-139.8°C

元素分析: 作为 $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{OPBr}_2$ 的计算值:

C, 51.09; H, 4.93

实测值: C, 50.86; H, 5.14

实施例 17:

对实施例 1-9、13 和 15 中得到的聚合物在不同溶剂中的溶解度 (1mg 聚合物/1mL 溶剂) 进行了评价。

结果如表 1-4 所示。关于评价的标准, 可溶的样品标记为(◎); 部分可溶的样品标记为{○或△, 但在溶解度方面○>△}; 不可溶的样品标记为(×)。

表 1

聚合物的溶解度

聚合物	溶 剂			
	CHCl_3	THF	甲醇	甲苯
实施例 1	◎	○	△	×
实施例 2	◎	○	△	×
实施例 3	△	△	×	×

表 2

聚合物的溶解度

聚合物	溶 剂			
	CHCl ₃	THF	乙醇	甲苯
实施例 4	◎	◎	○	△
实施例 5	◎	○	△	×
实施例 6	◎	△	×	×

表 3

聚合物的溶解度

聚合物	溶 剂			
	CHCl ₃	THF	甲醇	甲苯
实施例 7	◎	△	△	×
实施例 8	○	△	△	×
实施例 9	○	△	×	×

表 4

聚合物的溶解度

聚合物	溶 剂			
	CHCl ₃	THF	甲醇	甲苯
实施例 13	◎	△	×	×
实施例 15	◎	○	△	×

实施例 18:

评价了实施例 1-9、13 和 15 中得到的聚合物的光学特性。测定项目有 UV 区域的吸收峰波长 (UVλ_{max})、每个单体单元的摩尔吸光系数 (ε)、UV 照射时的荧光光谱峰波长 (EMλ_{max}) 和溶液中的量子效率。

结果如表 5 所示。

表 5

聚合物的光学特性

聚合物	光学特性					
	CHCl ₃ 溶液				薄 膜	
	UVλ _{max} (nm)	EMλ _{max} (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	量子效率	UVλ _{max} (nm)	EMλ _{max} (nm)
实施例 1	387	443	24700	0.59	398	447
实施例 2	390	444	23900	0.63	398	475
实施例 3	383	442	17553	0.73	*	*
实施例 4	384	431	25700	0.76	390	472
实施例 5	386	433	29400	0.72	395	465
实施例 6	378	413	31800	0.81	386	457
实施例 7	400	456	16300	0.74	433	539
实施例 8	408	455	19100	0.78	420	536
实施例 9	400	456	17600	0.77	408	538
实施例 13	390	443	28500	0.81	399	481
实施例 15	386	432	29200	0.68	387	465

*: 没有测出

如表 5 所示, 实施例 1-9、13 和 15 得到的聚合物以 CHCl₃ 溶液和薄膜形式均发出具有可见光区域的峰波长的荧光, 在 CHCl₃ 溶液中它们的量子效率高, 在 0.59-0.81 之间。

实施例 19 (由聚合物制成的电致变色元件):

这是为了验证实施例 4 中得到的聚合物的光谱电化学应答。将 1mg 聚合物溶于 200μL 二氯乙烷中, 将所得的聚合物溶液流延于市售的透明电极 (50×5mm) 上制作工作电极。将其与对电极 (铂板) 和参比电极 (银, 银离子电极) 一起置于石英池中。在石英池内填装四丁基高氯酸铵作为支持电解质, 和脱水乙腈作为溶剂。驱动该池, 用分光

光度计检测由于池中电位变化引起的聚合物颜色变化。结果发现，实施例 4 的聚合物的薄膜在中性下为淡黄色，但随施加到聚合物的流延膜上的电位的增加，从淡黄色变为深紫色。由于这种变化，存在于 390nm 附近的聚合物固有的 UV 吸收带消失，在 570nm 附近出现新的可视光吸收带。

工业实用性

本发明提供了在主链中含有 9-氧代-9-磷杂芴-2,7-二基骨架或该骨架与亚芳基或 1,2-亚乙烯基的组合的聚合物，其例如可用作发光元件或电致变色元件的构成材料。本发明也提供了这种聚合物的制备方法。

本发明还提供了 2,7-二卤代-9-氧代-9-磷杂芴化合物，其可以用作例如，制备功能性聚合物的单体，也提供了该化合物的制备方法。