

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：9614884

※申請日期：96.12.20

※IPC 分類：C09K 11/06(2006.01,

C09K 19/06 (2006.01,

一、發明名稱：(中文/英文)

製備噻吩之方法

PROCESS FOR PREPARING THIOPHENES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳科技服務有限公司

BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH

代表人：(中文/英文)(簽章)

1. 魯詹思/LUETJENS, HENNING

2. 湯梅爾/THOMAIER, JOERG

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 Leverkusen, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國/Germany

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 瑞法蘭/RAUSCHER, FRANK

2. 海尼格/HENNINGER, BJOERN

3. 木列茲/MLECZKO, LESLAW

4. 特雷曼/TELLMANN, KILIAN

國 籍：(中文/英文)

1、2.及 4.均為德國/Germany

3.為波蘭/Poland

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 12 月 21 日；10 2006 061 966.8

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備噻吩之方法。方法之目的係製備具有界定之平均分子量及狹窄之分子質量分布之半導體之聚合物或半導體之低聚物。

【先前技術】

於最近 15 年中隨著有機之導電及半導體之化合物之發現，分子電子學之領域已快速地發展。於此期間，已發現具有半導體或電光性質之眾多化合物。當然，通常分子電子學將不取代以矽為基礎之傳統半導體單位。替代地，假設分子電子之構件將開啟應用之新領域，其中需要對於塗布大面積之適合性、結構撓性、於低溫度之加工性及低成本。目前發展半導體之有機化合物以用於使用之領域諸如有機電場效應電晶體 (OFETs)、有機發光二極體 (OLEDs)、測感器及光電元件。由於簡單之建造及 OLEDs 之整合入積體有機半導體電路中之結果，因此對於智慧卡或價格標籤之不昂貴之解決（由於矽單位之成本及撓性之缺乏，因此到目前為止尚未以矽技術之協助而可實現此等解決）變成可能。同樣地，於大面積撓性基質顯示器中使用 OFETs 作為開關元件將係可能的。

所有之化合物具有連續之共軛單位及，根據分子量及結構，分類成為共軛聚合物及共軛低聚物。由於低聚物通常具有狹窄之分子量分布及至多約 10,000 克/莫耳(道耳吞)

之分子量、而聚合物通常具有相當地較高之分子量及較寬廣之分子量分布，因此低聚物通常係與聚合物區別。然而，由於一個莫耳單位相當可能地可達到 300 至 500 克/莫耳之分子量，如例如，於(3,3'''-二己基)四噻吩之情況中，因此根據重複單位之數目區別係較合理的。於根據重複單位之數目區別之情況中，於 2 至約 20 重複單位之範圍內之分子仍然表示低聚物。然而，於低聚物與聚合物之間存在不固定之轉移 (fluid transition)。時常，使用於低聚物與聚合物之間之區別以表示於此等化合物之加工中之差異。低聚物時常係可蒸發的及可係藉由蒸氣沈積方法而塗敷至基板。聚合物，不論彼等分子結構，時常表示不可蒸發的化合物、及因此通常係藉由其他方法而塗敷。

對於高價值有機半導體電路之製造，一項重要之必備條件係極高純度之化合物。於半導體中，次位(order)現象扮演重要之角色。化合物之均勻排列之阻礙及粒子界面之發展導致於半導體性質中之劇烈之降低，致使使用不是極高純度之化合物而可建造之有機半導體電路通常係無法使用的。留下之雜質可，例如，將電荷加入半導體之化合物中（「摻雜」）及因此降低開/關比率或充當電荷阱及因此劇烈地降低流動性。此外，雜質可引發半導體之化合物與氧之反應，及氧化之雜質可氧化半導體之化合物及因此縮短可能之儲存、加工及操作時間。

最重要之半導體之聚合物及低聚物包括聚/低聚噻吩，其等之單體單位係，例如，3-己基噻吩。於個別或複數噻吩

單位之鍵聯以產生聚合物或低聚物之情況中，於兩種方法—於聚合作用機構之意義中之單一之偶合反應與多重偶合反應—之間區別，理論上係必要的。

5 於單一之偶合反應之情況中，通常於一階段中具有相同或不同結構之兩噻吩衍生物彼此偶合，以求生成一分子，其於每種情況中係由該等兩種單位之各一個單位組成。於移出、純化及再官能化作用（refunctionalization）之後，此種新分子可轉而充當單體及因此開啟朝向長鏈分子之途徑。此種方法通常導致精確地一種低聚物，目標低聚物，及因此導致無莫耳質量分布之產品，及很少之副產物。彼等亦提供經由不同單體之使用而建造很界定之嵌段共聚物之可能。此處之一種缺點係，由超過兩單體單位組成之該等分子，縱然由於純化階段，仍然僅可很困難地製備，及僅於對於產品具有很高品質要求之方法之情況中方能證實經濟之投資係正確的。

15 例如，歐洲專利 402269 敘述低聚噻吩經由氧化偶合之製備，例如使用氯化鐵（第 7 頁第 20-30 行，第 9 頁第 45-55 行）。然而，該合成方法導致以陽離子形式及因此以導電形式及不再以中性半導體形式存在之低聚噻吩（歐洲專利 402269，第 8 頁第 28-29 行）。因為於陽離子形式之低聚噻吩有效率地傳導電流但是無半導體效應，因此此等低聚噻吩係無法使用於半導體之電子學中之用途。減少陽離子之低聚噻吩（例如，經由電化學或化學反應）係可能的，但是此係複雜的及不經常導致合適之結果。

一種選擇之方案係有機鋰化合物與鐵(III)鹽(例如氯化鐵(III))之偶合。此種反應通常產生未摻雜之(即中性之)低聚噻吩,但是於此種反應中之副反應亦導致受到鐵及氯嚴重污染之產物。替代氯化鐵(III),已建議其他鐵(III)化合物(例如乙醯基醋酮酸鐵(III))作為偶合劑(J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 12214)。然而,由於此種偶合試劑之相對地低之反應性,因此此種不同形式具有反應必須於提高之溫度進行之缺點。相對地高之溫度時常促進副反應,致使縱然經由增強之純化操作,仍然不能獲得性質上高價值之低聚噻吩(Chem. Mater., 1995, 7, 2235)。於文獻中敘述之製備低聚噻吩之另一種方法係經由銅鹽,尤其經由氯化銅(II),之氧化偶合(Kagan, Heterocycles, 1983, 20, 1937)。然而,於例如,六噻吩,之製備中,發現該產物於經由再結晶作用之純化之後仍然包含氯及銅,其中至少氯係至少部分地以於低聚噻吩化學鍵結之形式存在及甚至不能經由另外之複雜之純化而更進一步移除(Katz 等人, Chem. Mater., 1995, 7, 2235)。對於此種方法之一種改良係於德國專利 10248876 中敘述及係以於催化劑之添加之前,受偶合之低聚鋰中間體以溶解形式之存在為基礎。

另外之方法係以於鎳催化劑之存在下之格林納化合物之偶合反應(日本專利 02 250 881)或有機鋅化合物之偶合反應(美國專利 5 546 889)為基礎。於此種情況中,例如來自鹵化之低聚噻吩之進行,於鎂或鹵化烷基鎂之協助下一部分係轉化成為有機金屬中間體,然後經由鎳催化劑之

添加而偶合至未轉化之部分。此種偶合方法係已，除了其他外，如 Kumada 方法敘述(Kumada, Pure Appl. Chem, 1980, 52, 669-679)(Tamao, Sumitani, Mumada, J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 4374-4376)。認為，兩種有機金屬中間體之偶合至一種二鹵化之衍生物，其中生成三聚物，係其之變異。

然而，對於所有方法之通性係，對於自對應之噻吩基礎單位進行之低聚物之選擇之製備，若干合成階段總是必要的。同時，使用之單體（例如用於六噻吩之合成之三噻吩）是否必須以若干階段製備，或者該六噻吩係經由噻吩之多階段偶合而獲得，不是重要的。因此具有能直接自單體製備低聚物之需要，如係於用於噻吩之聚合作用以製備聚噻吩之情況中。

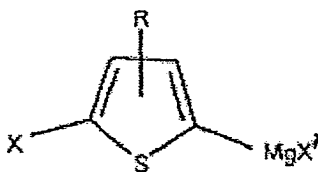
於噻吩之聚合作用中，於一個反應階段之內若干個單體單位互相偶合。此通常生成具有大於 10,000 克/莫耳之平均莫耳質量之聚合物。於產物中之差異主要係根據彼等之分子量、彼等之分布及性質（尤其關於傳導性）造成。關於多種之方法，參考於有關來源中之敘述(R.D. McCullough, Advanced Materials, 1998, 10(2), 93-116)(D. Fichon, Handbook of Oligo- and Polythiophenes, 1999, Wiley-VCH)。

雖然電化學聚合作用及鐵鹽支持之聚合作用導致已摻雜及因此導電之聚合物，及因此於無複雜之純化作用下不適合於使用於半導體電子中，於以下敘述之方法係適合於製備半導體之聚合物。理論上，用於半導體之噻吩聚合物之製備之最重要合成途徑可係分類成四種方法：

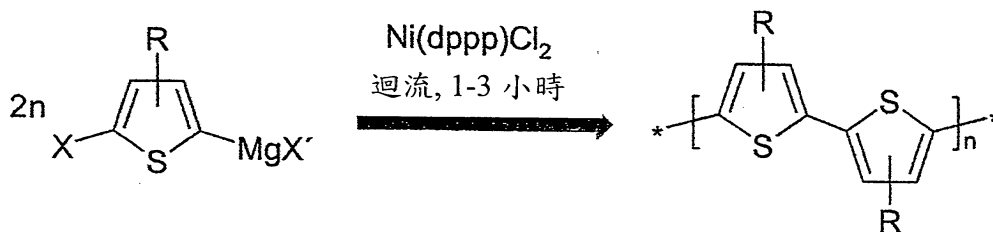
McCullough、Rieke、Stille 及 Suzuki 方法。於所有方法中，
 聚合物可係以高區域規律性製備，即，於不對稱地取代之
 噻吩衍生物之情況中，主要進行頭對尾（head-to-tail）之偶
 合，例如 3-己基噻吩之 2-5' 偶合。然而，雖然於低聚物（尤
 其來自不同之單位者）之逐步合成中較通常使用 Stille 及
 Suzuki 方法（H.C. Starck，德國專利 10 353 094，2005）
 （BASF，世界智慧財權組織專利（WO）93/14079，1993），
 但是 McCullough 方法（歐洲專利 1 028 136 B1、美國專利
 6 611 172、美國專利 247 420、世界智慧財權組織專利
 2005/014691、美國專利 2006/0155105）及 Rieke 方法（美
 國專利 5 756 653）係使用於聚噻吩之商業製備者。

對於所有方法之通性係區域選擇性鏈生長反應，其
 中，來自作為單體之有機金屬化合物（Sn、Mg、Zn）或硼
 烷化合物於催化劑（鎳（例如 Ni(dppp)Cl_2 ）、鉑（例如
 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ ）之協助下之進行，以區域選擇之方式生成聚合
 物。於真實之單體之合成、可能之純化階段及單體之純度、
 使用之催化劑及溶劑之類型中，時常發生差異。此外，區
 域選擇性之程度充當於可能之合成之間之區別特性。

於 McCullough 方法中，使用以區域選擇之方式製備之格
 林納化合物作為於實際聚合作用中之單體（X=鹵素，R=
 取代基）：



對於聚合作用，於 Kumada 方法（交插偶合之複分解反應）中，於催化劑循環中之聚合作用係以鎳催化劑（較佳地 Ni(dppp)Cl_2 ）之協助而開始。於此種情況中，指定之反應條件係於第一次發表中之 -5°C 至 25°C 直到於最近發表中之於迴流條件下之聚合作用。除了於某些情況中之不同之反應溫度外，於所有對應之方法中於聚合作用中之此階段係相同的。對於所有方法，只要獲得均勻之溶液，則於催化劑選擇（例如可選擇地 Ni(dppe)Cl_2 ）中及於溶劑選擇（例如四氫呋喃（THF）、甲苯、及其類似物）中，應用相同之可能性。同樣地，對於所有方法之通性係，敘述完全批式之方法。



於前述之格林納化合物之製備中，敘述極重要之差異。根據一般已為吾人所知之合成，使用烷基鎂鹵化物（McCullough）或元素鎂（Merck, Honeywell）俾能將最初進料之烷基噻吩之二鹵素化合物（甚至具有不同之鹵素如 X 及 X'）轉化成為合適之中間體。兩種方法皆具有彼等之優點及缺點。於用元素鎂之合成之情況中，推薦於催化劑之添加之前移除未轉化之鎂。於同時，此係不均混合物（「漿液」）及鎂之活化作用另外必須以適合之方法實現（例如 Br_2 之添加）。優點特別地係於與烷基鎂試劑比較下鎂之

價格、及於副產物中烷基鹵化物之避免。於使用鎂-格林納化合物之情況中之優點係反應溶液之均勻性、及於個別階段之間之純化階段之避免（單鍋合成）。一種缺點係溴甲烷之生成，其係自於格林納階段中優先地使用之溴化甲基鎂生成。溴甲烷，其於高於 -4°C 之溫度係氣態之物質，對於健康係有害的，及係困難地或僅以相當程度之技術複雜性方能自廢氣中移出。

聚合物通常係藉由 Soxhlet 萃取作用而以必要之純度獲得。

有趣地，先前技藝最初敘述所製備之聚合物如特定之噻吩單位之「正常」聚合物。聚合物因此不應帶有與 H 不同之任何端基。此種認知最初係以關於存在之催化劑循環之早期認知、及經由 NMR 光譜學之結構說明之方法之缺乏為基礎。僅於關於可能之反應機構之較最近之研究（R. D. McCullough, *Macromolecules*, 2004, 37, 3526-3528 及 *Macromolecules*, 2005, 38, 8649-8656）中顯示，聚合物之至少一個端基必須係鹵素。對於第二個基，假設鎳(II)與該聚合物之複合物最初係存在，及該複合之基係經由以甲醇/水之分離純化作用（workup）而水解。由於鎳催化劑必須以對於聚合物之等莫耳比例存在，因此確定地此種假設係正確的。於其他情況，部分之聚合物鏈於兩末端皆應帶有鹵化物。於此等研究之過程中，以端基官能化之聚合物之合成亦係與實際之聚合作用結合，致使能相對容易地接近此等末端封閉之聚合物（R.D. McCullough, *Macromolecules*,

2005, 38, 10346-10352) (美國專利 2005/0080219) (美國專利 6 602 974, 2003)。

5 用於製備末端封閉之低聚物之其他方法，對照地，使用多級反應，其中自個別之加成階段生成受控制之鏈生成（德國專利 10 248 876 及德國專利 10 353 094）。

10 雖然 Koller (美國專利 2005/0080219) 於其專利中假設該製備之聚合物帶有至少一個與 H 不同之端基，但是 McCullough 於其專利中敘述一種合成不同之形式，其中必須使用一種鹼（例如 LDA）及一種金屬二鹵化物（例如 ZnCl_2 ）俾能可製備帶有一個溴原子作為端基之聚合物。

然而，於文獻中不能找到於特定地受控制之條件下對於聚噻吩之典型之聚合作用技術、或用於製備低聚物（即特定地低分子量聚合物）之方法之應用。

15 自提及之先前技藝之進行，本發明之目的係提供一種簡化之方法，其致使能製備具有界定之平均鏈長度及狹窄之分子量分布之聚噻吩或低聚噻吩。於該方法中，應以最適化之形式使用對於此種目的所需要之受控制之條件。特定言之，應找到一種方法，其致使能製備於 2 至 20 單體單位之鏈長度範圍內具有很狹窄之分子量分布之聚合物及低
20 聚物，而無於轉化作用中之限制或對於可能之中間體之純化作用之需要。於同時，該等方法應包含關於工業規模之時空產率、處理、經濟及生態之利益。

【發明內容】

本發明因此提供一種用於製備低聚-或聚噻吩之方法，該方法包含下列之方法階段：

- 5 (1) 經由下列而反應至少一種具有兩個脫離基之溶解之噻吩衍生物以產生聚合作用活性之單體
- a) 混合至少一種具有兩個脫離基之溶解之噻吩衍生物之溶液與有機金屬化合物之溶液或
- b) 以元素金屬反應至少一種具有兩個脫離基之溶解之噻吩衍生物之溶液
- 10 (2) 經由至少一種催化劑之溶液之計量之添加而聚合來自 1 之產物溶液
- (3) 以基於該相同噻吩衍生物及/或至少一種其他噻吩衍生物之鏈增長為目標，經由根據 1 製備之至少一種另外溶液之計量之添加而聚合來自 2 之產物溶液。

15 於階段 1a) 中，至少一種具有兩個脫離基之噻吩衍生物之溶液係以等莫耳數量與有機金屬化合物反應以產生聚合作用活性之單體。於根據階段 1b) 以元素金屬反應之情況中，該金屬係以過量存在及可係以各種方法供應。

其後，於階段 2 中將催化劑計量至於階段 1a) 或 b) 中製備之聚合作用活性之單體，然後聚合。

20

令人驚訝地並且有利地，頃已發現，比較於具有單階段反應之聚合作用中所需要者（見實例 1 及 4），於階段 2 中顯然地達成之催化劑之活化作用、及其後於階段 1 中製備之反應溶液之於階段 3 中之計量之添加容許重大地降低

以合適之鏈長度為基礎之催化劑之數量。於階段 2 中，催化劑與於階段 1 中製備之反應溶液之反應呈現使催化劑之活化作用發生，致使觀察到一以生成之最後聚合物或低聚物之平均分子量為基礎—統計上約 100% 之催化劑效率。

5 吾人自先前技藝已知，於聚噻吩之習用之製備中，視目標分子量而定，催化劑最初係以不同濃度進料。通常，以使用之單體計，使用於 1 至 5 莫耳% 之範圍內之數量。就大體而論，於具有兩個活性脫離基之噻吩之聚合作用中，獲得於 20,000 至 40,000 克/莫耳之範圍內之平均分子量
10 (M_n (數目平均分子量)) 之聚合物。考慮所使用之數量，此表示，以統計之方式觀察，於使用之數量之 60 至 80% 範圍內之催化劑之有效利用。

對照地，令人驚訝地並且有利地，於降低藉由如中間體生成之聚合作用活性之有機金屬噻吩衍生物之兩階段計
15 量策略而達成之分子量中，根據本發明之方法成功。此種方法因此降低聚合物之平均分子量 (M_n) 及使相對地狹窄之分子量分布發生。以統計之方式觀察，可猜想實質上 100% 之催化之位置係活性的。

此外，兩階段單體計量致使一種技術上簡單之途徑能
20 達成界定之嵌段共聚物或混合之共聚物。

於根據本發明之方法之較佳具體實施例中，可不同地將反應物計量入。一種可能性在於自具有兩個脫離基之噻吩衍生物之最初進料中製備聚合作用活性之單體、然後將溶解之催化劑計量入、以批式聚合及其後將另外之聚合作

用活性之單體計量入。

另一種可想像之不同形式係催化劑與於最初進料中之聚合作用活性之單體混合物於低溫度（約 15-25°C）之混合、經由加熱至聚合作用溫度之其後聚合作用及其後將另外之聚合作用活性之單體計量入。

亦可想像者係聚合作用活性之單體混合物溶液與催化劑溶液之同時計量之添加、其等之快速並且徹底之混合、及其後之加熱、及因此聚合作用及另外之聚合作用活性之單體之其後計量之添加。

於根據本發明之方法之一種較佳具體實施例中，根據階段 2 之催化劑之反應係於第一計量階段中以 1-3 莫耳當量（較佳地 1.5 至 2.5 莫耳當量，更佳地 1.8 至 2.2 莫耳當量，特別較佳地 2 莫耳當量）之根據階段 1 之聚合作用活性之單體進行，及，於根據階段 3 之第二計量階段中，將剩餘之數量（視目標分子量而定）之聚合作用活性之單體計量入。

於根據本發明之方法之一種較佳具體實施例中，反應係經由將水解之溶劑（較佳地烷基醇，更佳地乙醇或甲醇，最佳地甲醇）加入聚合作用溶液中而終止。沈澱之產物係過濾出，以沈澱劑洗滌然後於溶劑中萃取（taken up）。或者，可於 Soxhlet 裝置中實現純化作用，於該情況中使用非極性之溶劑（例如己烷）作為萃取劑係較佳的。

於一種特別較佳之具體實施例中，根據本發明之方法係連續地進行。於此種情況中，可不同地實現反應物之計

量之添加與製備。

連續地進行之可能之方法階段係

- 根據階段 1a) 以有機金屬化合物反應具有至少一種具有兩個脫離基之噻吩衍生物之溶液，
- 5 - 根據階段 1b) 經由供應金屬而反應具有至少一種具有兩個脫離基之噻吩衍生物之溶液，
- 根據階段 2 經由自具有兩個脫離基之噻吩衍生物生成之聚合作用活性之單體與包含至少一種催化劑之催化劑溶液之反應而進行聚合作用及/或
- 10 - 根據階段 3 經由另外之相同聚合作用活性之單體或至少一種不同之聚合作用活性之單體之至少一次添加而繼續聚合作用，以用於鏈增長或界定之嵌段共聚物之製備。

根據本發明之方法之一種較佳具體實施例係於第一組合單元 (module) 中於一種管柱上 (如於德國專利 10304006 B3 中或由 Reimschuessel, Journal of Organic Chemistry, 1960, 15 25, 2256-7 敘述)、於一種對應之筒中或於一種具有靜止混合器之管狀反應器中 (如於東德專利 260276、東德專利 260277 及東德專利 260278 中敘述) 經由根據階段 1a) 混合有機金屬試劑與至少一種具有兩個脫離基之噻吩衍生物或經由根據階段 1b) 以金屬反應具有兩個脫離基之噻吩衍生物而連續地製備聚合作用活性之單體。由於在第二組合單元中至少一種催化劑之添加至聚合作用活性之單體及於 20 室溫或於較低溫度 (約 15-25°C) 之混合之結果，因此於第

三組合單元中於反應溫度及於受控制之條件下進行根據階段 2 之連續聚合作用。於第四組合單元中，根據階段 3 將至少一種另外之一相同或至少一種不同一單體計量入。較佳者係兩種計量流之供應，於每種情況中一種用於視需要連續地製備之聚合作用活性之單體溶液、及一種用於催化劑溶液。反應物流係經由混合器而快速地混合。於一個組合單元中之混合及聚合作用之後，於另一個組合單元中，根據階段 3 將至少一種另外之一相同或至少一種不同一單體對應地計量入及聚合。

於根據本發明之方法之一種較佳具體實施例中，根據階段 2 於第一計量階段中之催化劑之連續反應係以 1-3 莫耳當量（較佳地 1.5 至 2.5 莫耳當量，更佳地 1.8 至 2.2 莫耳當量，特別較佳地 2 莫耳當量）之根據階段 1 之聚合作用活性之單體進行，及，於根據階段 3 之第二計量階段中，將剩餘之數量（視目標分子量而定）之聚合作用活性之單體計量入。

本發明同樣地提供一種用於製備低聚-或聚噻吩之連續方法，該方法包含下列之方法階段：

I. 經由下列而將至少一種具有兩個脫離基之溶解之噻吩衍生物連續地轉化成為聚合作用活性之單體

a) 混合至少一種具有兩個脫離基之溶解之噻吩衍生物之溶液與有機金屬化合物之溶液或

b) 將至少一種具有兩個脫離基之溶解之噻吩衍生物之溶液流動通過或越過於裝置中最初裝載之元素

金屬

II. 於至少一種催化劑之溶液之計量之添加之後連續地聚合來自 I 之產物溶液。

於階段 I a) 中，至少一種具有兩個脫離基之噻吩衍生物之溶液係以等莫耳數量與有機金屬化合物反應以產生聚合作用活性之單體。於階段 I b) 中之與元素金屬之反應中，轉化成為對應之聚合作用活性之鍵之噻吩-脫離基鍵之程度可係經由停留時間而調節至等莫耳之反應（金屬：噻吩衍生物）。

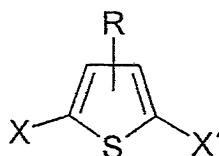
其後，於階段 II 中將催化劑計量入根據階段 I a) 或 b) 製備之聚合作用活性之單體中，及連續地聚合。

由於連續之反應致使能達成與先前技藝之批式反應比較之較高之時空產率及導致具有狹窄之分子量分布之界定之聚-及低聚噻吩，因此連續之反應係特別有利的。因此，以令人驚訝地簡單之方法，不昂貴之良好界定之聚-及低聚噻吩係可獲得的。

於根據本發明之方法之一種特別較佳具體實施例中，於階段 II 之後，於階段 III 中，該

來自 II 之產物溶液之連續之聚合作用係，以基於該相同噻吩衍生物及/或至少一種其他噻吩衍生物之鏈增長為目的，經由根據階段 I 製備之至少一種另外溶液之計量之添加而繼續。

於本發明之一種較佳具體實施例中，該至少一種具有兩個脫離基之噻吩衍生物係下列通式之一種



其中

R 於位置 3 或 4，係 H 或較佳地有機基，更佳地非反應性基或保護基，其較佳地包含 5 個或 5 個以上碳原子，

5 及

X 及 X' 每種獨立地係脫離基，較佳地鹵素，更佳地 Cl、Br 或 I，及特別較佳地 Br。

10

特別較佳地，R 係 CN 或具有 1 個或 1 個以上（較佳地 5 個或 5 個以上，更佳地 1 至 20 個）原子之直鏈、分枝或環狀之烷基，其係未經取代的或經由 CN 而單-或多取代的，其中一個或一個以上非相鄰之 CH_2 基可係經由 -O-、-S-、-NH-、-NR'、-SiR'R''、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-SO₂-、-S-CO-、-CO-S-、-CY¹=CY² 或 -C≡C-，及以致使氧及/或硫原子彼此不直接鍵結之方式而獨立地取代，及同樣地視需要係經由較佳地包含 1 至 30 個碳原子之芳基或雜芳基而取代，其中

15

R' 及 R'' 每種獨立地係 H 或具有 1 至 12 個碳原子之烷基，

Y¹ 及 Y² 每種獨立地係 H 或 CN。

20

應了解，末端之 CH_3 基係於 $\text{CH}_2\text{-H}$ 之意義中之 CH_2 基。

特別較佳之具有兩個脫離基之噻吩衍生物係其中下列者

R 係有機基，較佳地烷基，其包含 5 個或以上碳原子，

R 係具有 1 至 20 個，較佳地 5 至 12 個，碳原子之未分枝之烷基鏈，

R 係正己基，

R 係自 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 烯基、 C_1 - C_{20} 炔基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_1 - C_{20} 硫基烷基、 C_1 - C_{20} 矽烷基、 C_1 - C_{20} 酯、 C_1 - C_{20} 胺基、視需要經取代之芳基或雜芳基選出，特別地 C_1 - C_{20} 烷基，較佳地未分枝之鏈，

R 係自戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基或十二基選出

及/或

$-CY^1=CY^2-$ 較佳地係 $-CH=CH-$ 或 $-CH=C(CN)-$ 。

芳基及雜芳基較佳地表示具有至多 25 個碳原子之單、二-或三環芳族或雜芳族基，同樣地包括稠環系統，該等系統可視需要以一個或一個以上 L 基取代，其中 L 可係具有 1 至 20 個碳原子之烷基、烷氧基、烷基羰基或烷氧基羰基。

特別較佳之芳基或雜芳基係苯基，其中一個或一個以上 CH 基係已另外經由 N、萘、噻吩、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、烷基萘及喹啉而取代，其等之每種可係未經取代的、經由 L 而單取代或多取代的，其中 L 係如以上定義。

於根據本發明之方法之一種較佳具體實施例中，可使用兩種或兩種以上具有兩個脫離基之噻吩衍生物之混合物。

該至少一種具有兩個脫離基之噻吩衍生物係，根據本

發明，存在於溶液中。

於根據本發明之方法中使用之有機金屬化合物較佳地係有機金屬錫化合物（例如氯化三丁錫）、或鋅化合物（例如經活化之鋅（ Zn^* ））、或硼烷化合物（例如 $B(OMe)_3$ 或 $B(OH)_3$ ）、或鎂化合物，較佳地有機金屬鎂化合物，更佳地式 $R-Mg-X$ 之格林納化合物。

其中 R 係烷基及特別地 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} -烷基，更佳地 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 -烷基，最佳地 C_2 -烷基，

及

X 係鹵素，更佳地 Cl 、 Br 或 I 及特別較佳地 Br 。

於根據本發明之方法之另一種較佳具體實施例中，替代有機金屬化合物之添加，供應一種金屬，以其之協助，至少一種具有兩個脫離基之噻吩衍生物可係經由供應金屬而轉化成為可聚合之單體混合物。於此種情況中，該金屬可係例如於切屑（turnings）、顆粒、粒子或薄片之形式添加，然後可例如經由過濾而移出，或者以剛性之形式供應至反應空間，例如經由暫時地沈浸之金屬線、格子板、網或可比較之材料而進入反應溶液中，或者於內部中可流動通過之以金屬裝備之筒或如其中金屬係以切屑存在及係以溶劑覆蓋之於管柱中之固定床之形式，於該情況中當具有一個或兩個脫離基之噻吩衍生物流動通過筒或管柱時，將該噻吩衍生物轉化。用於通過管柱之反應之連續進行之對應細節及較佳之裝置可係自專利德國專利 10 304 006 B3、或者

Reimschuessel, Journal of Organic Chemistry, 1960, 25, 2256-7
之出版物採用，其等用於格林納試劑之製備之具體實施例
或較佳具體實施例亦應用於本文中敘述之根據本發明之方
法。或者，成為格林納試劑之連續轉化作用亦可係於以靜
止混合器裝備之管狀反應器中以高擾動實現，於該情況中
液體管柱係經歷脈動，如自專利東德專利 260 276、東德專
利 260 277 及東德專利 260 278 而已為吾人所知。於其中用
於較佳之格林納試劑之製備之具體實施例亦應用於本文中
敘述之根據本發明之方法。

該等金屬較佳地係鎂或鋅，更佳地係鎂。

於使用鎂化合物之情況中，將此種化合物之溶液計量
入，於該情況中溶劑不需要對應於在進一步方法中者。於
使用元素鎂以製備中間體有機金屬噻吩化合物之情況中，
反應係以於方法之內供應之鎂實現。未轉化之鎂通常係經
由適合之留住裝置，例如金屬或玻璃熔塊，而移出。

於根據本發明之方法中使用之至少一種催化劑係對於
區域選擇之聚合作用較佳地使用，如於，例如，R.D.
McCullough, Adv. Mater., 1998, 10(2), 93-116 及於本文中引
述之參考資料中引述，例如鈀或鎳催化劑，例如二氯化雙(三
苯基膦)鈀 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$)、醋酸鈀(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) 或肆
(三苯基膦)鈀 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 或肆(三苯基膦)鎳 ($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$)、
乙醯基醋酮酸鎳(II) $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、二氯(2,2'-聯吡啶)鎳、二溴
雙(三苯基膦)鎳 ($\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Br}_2$)、及具有配位子之鎳及鈀催
化劑，例如三-第三丁膦、三金剛基膦、氯化 1,3-雙(2,4,6-

三甲基苯基)咪唑啉鎘、氯化 1,3-雙(2,6-二異丙基苯基)咪唑啉鎘或氯化 1,3-二金剛基咪唑啉鎘，更佳地鎳催化劑及特別較佳地二氯化雙(二苯基膦基)丙烷鎳 (Ni(dppp)Cl_2) 或二氯化雙(二苯基膦基)乙烷鎳 (Ni(dppe)Cl_2)。同樣可想像者係其之配位子係由以上提及者之組合所組成之鈀及鎳之催化劑。此外，於本發明之一種較佳具體實施例中，催化劑可係「於當場」製備及與聚合作用活性之單體混合物反應。

於根據本發明之方法之一種較佳具體實施例中，可使用兩種或兩種以上催化劑之混合物。

根據本發明，至少一種催化劑係存在於溶液中。

根據本發明使用之具有兩個脫離基之噻吩衍生物及亦對應之催化劑通常係市售的或可係經由熟諳此項技藝者熟悉之方法而製備。

對於根據本發明之方法中之使用，有用之有機溶劑原則上包括於聚合作用條件下不與有機金屬化合物（例如溴化烷基鎂或於本專利申請書中列出之另外有機金屬化合物）反應之所有溶劑或溶劑混合物。此等通常係無任何鹵素原子、或於聚合作用條件下對於有機金屬化合物反應性之任何氫原子之化合物。

適合之溶劑係，例如，脂族烴（例如烷烴，特別地戊烷、己烷、環己烷或庚烷）、未經取代之或經取代之芳族烴（例如苯、甲苯及二甲苯）、及包含醚基之化合物（例如乙醚、第三丁基甲基醚、二丁基醚、二戊基醚、二噁烷及四氫呋喃（THF））、及亦前述族群之溶劑混合物（例如 THF

與甲苯之混合物)。於根據本發明之方法中，較佳者係使用包含醚基之溶劑。很特別較佳者係四氫呋喃。然而，使用兩種或兩種以上之此種溶劑之混合物做為溶劑，亦係可能的。例如，使用四氫呋喃（優先地使用之溶劑）與烷烴（例如己烷）（例如存在於開始材料諸如有機金屬化合物之市售溶液中）之混合物，係可能的。於本發明之情況中重要者係，選擇一種溶劑、多種溶劑或其混合物，致使於催化劑之添加之前，使用之噻吩衍生物或聚合作用活性之單體係以溶解之形式存在。對於分離純化作用，經鹵化之脂族烴類諸如二氯甲烷及氯仿亦係適合的。

於根據本發明之方法之一種特別較佳具體實施例中，3-烷基噻吩係經由二鹵化之 3-烷基噻吩之溶液使用格林納試劑或元素鎂之區域選擇之反應以產生對應之聚合作用活性之溴化有機鎂化合物、及其於鎳催化劑之存在下之其後聚合作用而聚合。特別較佳者係於 THF 溶液中 2,5-二溴-3-己基噻吩與溴化乙基鎂之等莫耳之反應、及其於 Ni(dppp)Cl_2 之存在下之其後聚合作用。

加入之催化劑之數量係視目標分子量而定及通常係以於每種情況中使用之噻吩衍生物之莫耳數量計於 0.1-20 莫耳%之範圍內，較佳地於 10-20 莫耳%之範圍內，更佳地於 10-15 莫耳%之範圍內。

頃已發現，根據目標分子量，使用以使用之單體之數量計 0.1-20 莫耳%之 Ni(dppp)Cl_2 催化劑濃度係有用的。

根據本發明之方法發揮作用以製備聚-及低聚噻吩。較

佳者係 2 至 5,000 (特別地 10 至 5,000 或 110 至 5,000, 更佳地 50 至 1,000, 最佳地 100 至 1,000) 之聚合度 (即於鏈中之重複單位之數目 n) 之聚合程度之製備。視單體之噻吩衍生物之分子量而定, 該分子量係 5,000 至 300,000, 較佳地 10,000 至 100,000, 更佳地 15,000 至 100,000, 特別較佳地 20,000 至 60,000。於低聚噻吩之情況中, 較佳者係其中 n 係 2 至 20 (較佳地 2 至 10, 更佳地 4 至 8) 單體單位之鏈長度、及具有 1 至 3 之多分散性指數 PDI (較佳地 $PDI < 2$, 更佳地 $PDI = 1.1$ 至 1.7) 之狹窄分子量分布之鍊長度之製備。值得注意的是, 由於兩階段計量策略 (具有於第一計量階段中之催化劑之活化作用及於第二計量階段之內之連續聚合作用) 之結果, 平均分子量或平均鏈長度可係經由根據[具有兩個脫離基之噻吩衍生物]/[催化劑]之催化劑之數量而精確地界定。此外, 值得注意的是, 反應之連續進行導致比可供比較之先前技藝批式聚合作用較高之時空產率。任何中間體之複雜之純化作用不是必要之事實重大地提高該方法之經濟吸引力及亦協助工業之實行。

經由該方法而製備之聚合物及低聚物另外以一個或兩個脫離基於鏈之末端之存在為特徵, 該一個或兩個脫離基, 於進一步之過程中, 可充當用於官能化作用或封閉末端之反應之取代作用位置。

根據本發明之方法之一種較佳具體實施例係於第一組合單元中於一種管柱上 (如於德國專利 10304006 B3 中敘述)、及於一種裝置中 (如由 Reimschuessel, Journal of Organic

Chemistry, 1960, 25, 2256-7 敘述)、於一種對應之筒中或於一種具有靜止混合器之管狀反應器中(如於東德專利 260276、東德專利 260277 及東德專利 260278 中敘述)經由根據階段 1a) 混合有機金屬試劑與具有兩個脫離基之噻吩衍生物或經由以金屬反應具有兩個脫離基之噻吩衍生物而連續地製備聚合作用活性之單體。由於在第二組合單元中之催化劑之添加至聚合作用活性之單體混合物及於室溫或於較低溫度(約 15-25°C)之混合之結果,因此其後於第三組合單元中於反應溫度及於受控制之條件下實現連續之聚合作用。於第四組合單元中,將至少一種另外之一相同或至少一種不同一單體計量入。特別較佳者係催化劑經由先前反應之第一級活化作用,視需要係以 1-3 莫耳當量(較佳地 1.5 至 2.5 莫耳當量,更佳地 1.8 至 2.2 莫耳當量,特別較佳地 2 莫耳當量)之自具有兩個脫離基之噻吩衍生物生成之聚合作用活性之單體連續地進行。較佳者係兩種計量流之供應,於每種情況中一種用於聚合作用活性之單體溶液、及一種用於視需要經活化之催化劑溶液。反應物流係經由混合器而快速地混合。

適合於根據本發明之方法中之實施之溫度通常係於 +20 至 +200°C 之範圍內,較佳地於 +80 至 +160°C 之範圍內及特別地 +100 至 +140°C。由於使用之溶劑之低沸騰溫度,因此反應係於提高之壓力實現,較佳地於 1-30 巴,特別地於 2-8 巴及更佳地於 4-7 巴之範圍內。

計量之速率主要係視合適之停留時間及將達成之轉化

率而定。

典型之停留時間係於 5 分鐘至 120 分鐘之範圍內。停留時間較佳地係於 10 與 40 分鐘之間，較佳地於 20-40 分鐘之範圍內。

5 關於此點，已發現，使用微型反應器之微型反應技術（ μ -反應技術）之使用係特別有利的。使用之術語「微型反應器」代表具有顯明之微型結構，較佳地連續之反應器，其等係以名稱微型反應器、迷你型反應器、微型熱交換器、迷你型混合器或微型混合器而已為吾人所知。實例係微型
10 反應器、微型熱交換器、T 及 Y 混合器及亦來自廣泛種類之不同公司（例如 Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH、Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH、Simens AG、CPC-Cellulare Process Chemistry Systems GmbH）之微型混合器，及其他如通常已為熟諳此項技藝者所知，及於本發明之情況中之
15 「微型反應器」通常具有至多 1 毫米之特性/決定之內部尺寸及可包含靜止混合之內部零件。用於根據本發明之方法之一種較佳之微型反應器具有 100 微米至 1 毫米之內部尺寸。

20 由於微型混合器（ μ -混合器）之使用之結果，反應溶液係彼此很快速地混合，由於其之結果，避免因可能之徑向濃度梯度所造成之分子量分布之變寬。此外，於微型反應器（ μ -反應器）中之微型反應技術（ μ -反應技術）致使能產生比於習用之連續裝置中者通常重大地較狹窄之停留時間分布，其同樣地避免分子量分布之變寬。

於一種特別較佳之具體實施例中，根據本發明之方法係使用 μ -反應裝置而連續地進行。

於第一方法階段之反應後，藉由 μ -混合器將催化劑溶液計量入。於適合，溫度控制之遲延區中，實現反應。其後，具有經由階段 1 而製備之有機金屬噻吩衍生物以 μ -混合器之協助之另一種計量之添加，及於適合之溫度控制之遲延區中轉化成為合適之產物。

於所有情況中，聚合作用係經由溫度中之提高而開始。而且關於此點，特定言之，一種可能性係使用微型熱交換器（ μ -熱交換器），其致使能快速並且受控制地升高反應溶液之溫度，其對於狹窄之分子量分布係有利的。

為了於轉化率中之提高，反應溶液係輸送通過遲延區，及於壓力下、及於比於文獻中直到目前所敘述者較高之溫度轉化。

特定言之，根據本發明之方法以合適之平均鏈長度之受控制之達成、及亦具有狹窄之分子量分布之產物之製備為特徵。此外，聚合作用之連續進行致使能重大地增加時空產率。

本發明之兩階段計量策略之使用於有機金屬噻吩衍生物之聚合作用容許，關於合適之平均鏈長度及分子量，很重大地降低所需要之催化劑之數量及對於指定數量之催化劑重大地降低平均分子量。

本發明亦提供經由根據本發明之方法而可獲得之低聚噻吩。

於後文中將參考實例詳細地舉例說明本發明，但不以該等實例限制本發明。

【實施方式】

實例

於所有實例中，合成係於保護之氣體下進行。

實例 1

2,5-二溴-3-己基噻吩之批式聚合作用

最初於以迴流冷凝器、氮接頭及溫度計裝備之 50 毫升三頸燒瓶中，於保護之氣體下將 2,5-二溴-3-己基噻吩（4 毫莫耳）進料於 20 毫升之 THF 中，及於迴流下加熱。於溴化甲基鎂於己烷中之 1 M 溶液（4 毫升，4 毫莫耳）之添加後，於迴流下加熱反應溶液歷時 1 小時。其後，將 0.4 毫莫耳之 Ni(dppp)Cl_2 加入反應溶液中作為催化劑，於迴流下加熱該反應溶液歷時另外之 2 小時。為了結束反應，將 40 毫升之甲醇加入溶液中。於甲醇中沈澱之產物係過濾出，以甲醇洗滌然後於 THF 中萃取。獲得 676 毫克之產物（產率約 80%）。膠透層析術（GPC）分析： M_w （重量平均分子量）= 6990 克/莫耳， M_n = 3040 克/莫耳， PDI = 2.3（相對於聚苯乙烯標準測量，THF 作為溶析液（0.6 毫升/分鐘））。

實例 2

2,5-二溴-3-己基噻吩之連續聚合作用

最初於以迴流冷凝器、氮接頭及溫度計裝備之 50 毫

升三頸燒瓶中，於保護之氣體條件下將 2,5-二溴-3-己基噻吩(4 毫莫耳)進料於 20 毫升之 THF 中，及於迴流下加熱。於溴化甲基鎂於己烷中之 1 M 溶液(4 毫升，4 毫莫耳)之添加後，於迴流下加熱反應溶液歷時 1 小時。然後冷卻該溶液至約 15°C。其後，將 0.4 毫莫耳之 Ni(dppp)Cl₂ 加入反應溶液中作為催化劑。其後將該反應混合物於 100°C 及於 5 巴下連續地泵唧通過反應毛細管。停留時間係 40 分鐘。於約 4 個停留時間之後，取出樣本。製備之產物係於甲醇中沈澱，移出，以甲醇洗滌及於 THF 中萃取。轉化率係 75-80 %。GPC 分析： $M_w = 7760$ 克/莫耳， $M_n = 2700$ 克/莫耳，PDI = 2.8。

實例 3

具有催化劑活化作用之 2,5-二溴-3-己基噻吩之連續聚合作用

2,5-二溴-3-己基噻吩與溴化乙基鎂之反應

計量流 A：於 THF 中之 0.3 M 之 2,5-二溴-3-己基噻吩，9.2 毫升/小時

計量流 B：於乙醚中之 1 M 之溴化乙基鎂，2.8 毫升/小時

混合器： μ -具有顯明結構之串級混合器 (cascade mixer)

遲延反應器：毛細管反應器，體積 8 毫升，內徑 $D_{\text{內部}} = 1$ 毫米

遲延時間 = 40 分鐘

溫度 = 80°C

催化劑活化作用

計量流 C：0.23 M 之 2-溴-5-溴鎂-3-己基噻吩，4.8 毫升/小時

計量流 D：於 THF 中之 1 M 之 Ni(dppp)Cl_2 ，1.1 毫升/小時

混合器： μ -具有顯明結構之串級混合器

5 遲延反應器：毛細管反應器，體積 4 毫升， $D_{\text{內部}} = 1$ 毫米

遲延時間 = 40 分鐘

溫度 = 80°C

聚合作用

10 計量流 E：來自催化劑活化作用之計量流，5.9 毫升/小時

計量流 F：0.23 M 之 2-溴-5-溴鎂-3-己基噻吩，6.2 毫升/小時

混合器： μ -具有顯明結構之串級混合器

遲延反應器：毛細管反應器，體積 8 毫升， $D_{\text{內部}} = 1$ 毫米

遲延時間 = 40 分鐘

15 溫度 = 100°C

轉化率（高效能液體層析術（HPLC））= 78%，GPC 分析：

$M_w = 1180$ 克/莫耳， $M_n = 850$ 克/莫耳， $\text{PDI} = 1.4$

20 實例 4

具有催化劑活化作用之 2,5-二溴-3-己基噻吩之批式聚合作用

燒瓶 A：最初於以迴流冷凝器、氮接頭及溫度計裝備之 50 毫升三頸燒瓶中，於保護之氣體條件下將 2,5-二溴-3-己基

噻吩（4 毫莫耳）進料於 10 毫升之 THF 中，及於迴流下加熱。於溴化甲基鎂於己烷中之 1 M 溶液（4 毫升，4 毫莫耳）之添加後，於迴流下加熱反應溶液歷時 1 小時。

5 燒瓶 B：最初於以迴流冷凝器、氮接頭及溫度計裝備之 50 毫升三頸燒瓶中，於保護之氣體條件下將 2,5-二溴-3-己基噻吩（1 毫莫耳）進料於 10 毫升之 THF 中，及於迴流下加熱。於溴化甲基鎂於己烷中之 1 M 溶液（1 毫升，1 毫莫耳）之添加後，於迴流下加熱反應溶液歷時 1 小時。其後，將
10 0.5 毫莫耳之 Ni(dppp)Cl_2 加入反應溶液中作為催化劑，及於迴流下加熱該混合物歷時 1 小時。

其後，將燒瓶 A 之內容物加入燒瓶 B 中及於迴流下繼續該反應歷時 2 小時。為了結束反應，將 40 毫升之甲醇加入溶液中。於甲醇中沈澱之產物係過濾出，以甲醇洗滌然後於 THF 中萃取。獲得 620 毫克之產物（產率約 73%）。
15 GPC 分析： $M_w=2320$ 克/莫耳， $M_n=1690$ 克/莫耳， $\text{PDI}=1.37$ 。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備噻吩之方法。方法之目的係製備具有界定之平均莫耳質量及狹窄之分子質量分布之半導體之聚合物或半導體之低聚物。

5

10

六、英文發明摘要：

The invention relates to a process for preparing thiophenes. The aim of the process is to prepare semiconductive polymers or semiconductive oligomers with a defined mean molar mass and a narrow molecular mass distribution.

15

十、申請專利範圍：

1. 一種用於製備低聚-或聚噻吩之方法，其包含下列之步驟：

1. 經由下列而反應至少一種具有兩個脫離基之溶解之噻吩衍生物以產生具聚合作用活性之單體

a) 混合至少一種具有兩個脫離基之溶解之噻吩衍生物之溶液與有機金屬化合物之溶液或

b) 以元素金屬反應至少一種具有兩個脫離基之溶解之噻吩衍生物之溶液

2. 經由至少一種催化劑之溶液之計量化添加而聚合該來自 1 之產物溶液

3. 以基於該相同噻吩衍生物及/或至少一種其他噻吩衍生物之鏈增長為目標，經由根據 1 製備之至少一種另外溶液之計量之添加而聚合該來自 2 之產物溶液。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵為至少一種之下列之方法步驟連續進行

- 根據階段 1a) 以有機金屬化合物反應該具有至少一種具有兩個脫離基之噻吩衍生物之溶液，

- 根據階段 1b) 經由供應金屬而反應該具有至少一種具有兩個脫離基之噻吩衍生物之溶液，

- 根據階段 2 經由自具有兩個脫離基之噻吩衍生物生成之聚合作用活性之單體與包含至少一種催化劑

之催化劑溶液之反應而進行該聚合作用及/或

- 根據階段 3 經由另外之相同聚合作用活性之單體或至少一種不同之聚合作用活性之單體之至少一次添加而繼續該聚合作用。

5 3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵為根據步驟 2 之至少一種催化劑係於該第一計量化添加步驟中以 1 至 3 莫耳當量之自具有兩個脫離基之噻吩衍生物生成之具聚合作用活性之單體中予以活化。

10 4. 一種用於製備低聚-或聚噻吩之方法，其包含下列之方法步驟：

I. 經由下列而將至少一種具有兩個脫離基之溶解之噻吩衍生物連續地轉化成為聚合作用活性之單體

15 a) 混合至少一種具有兩個脫離基之溶解之噻吩衍生物之溶液與有機金屬化合物之溶液或

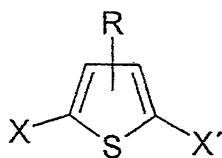
 b) 將至少一種具有兩個脫離基之溶解之噻吩衍生物之溶液流動通過或越過於裝置中最初裝載之元素金屬，

20 II. 於至少一種催化劑之溶液之計量化添加之後連續地聚合來自 I 之該產物溶液。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其特徵為，於步驟 II 之後，於步驟 III 中，該來自 II 之產物溶液之連續之聚合作用係以基於該相同噻吩衍生物及/或至少一種其

他噻吩衍生物之鏈增長為目的經由根據 I 製備之至少一種另外溶液之計量化添加而繼續。

6. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之方法，其特徵為該至少一種催化劑係以 1 至 3 莫耳當量之自具有兩個脫離基之噻吩衍生物生成之具聚合作用活性之單體中予以活化。
7. 如前述申請專利範圍之一項之方法，其特徵為該連續方法所利用之裝置係微型混合器、微型反應器及微型熱交換器。
8. 如前述申請專利範圍之一項之方法，其特徵為達成該具有 1 至 3 之多分散性指數之聚-或低聚噻吩之狹窄分子量分布。
9. 如前述申請專利範圍之一項之方法，其特徵為使用對於區域選擇之聚合作用較佳地使用之至少一種催化劑，特別地 Pd 及 Ni 催化劑。
10. 如前述申請專利範圍之一項之方法，其特徵為該至少一種具有兩個脫離基之噻吩衍生物係下列通式之一種：



其中

R 於位置 3 或 4，係 H 或較佳地有機基，更佳地非反應性基或保護基，其較佳地包含 5 個或以上碳原子，

及

X 及 X'每種獨立地係脫離基，較佳地鹵素，更佳地 Cl、Br 或 I 及特別較佳地 Br。

11. 如前述申請專利範圍之一項之方法，其特徵為該有機金屬化合物包含式 R-Mg-X 之格林納化合物

其中 R 係烷基及特別地 C₁、C₂、C₃、C₄、C₅、C₆、C₇、C₈、C₉、C₁₀、C₁₁、C₁₂-烷基，更佳地 C₂、C₃、C₄、C₅、C₆、C₇、C₈-烷基，最佳地 C₂-烷基，

及

X 係鹵素，更佳地 Cl、Br 或 I 及特別較佳地 Br

及

該供應之金屬係鎂或鋅。

12. 如前述申請專利範圍之一項之方法，其特徵為該使用之溶劑包含至少一種醚成分。

13. 如前述申請專利範圍之一項之方法，其特徵為該方法係於 +20 至 +200°C 之溫度範圍之內及 1-30 巴進行。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

5



10

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

15



20