



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101142275 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 11

(21) 申请号 200680008314. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006. 03. 08

C08L 65/00 (2006. 01)

C07C 211/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

05101936. 2 2005. 03. 14 EP

05103648. 1 2005. 05. 02 EP

(56) 对比文件

JP 平 5 - 273618 A, 1993. 10. 22, 参见说明书第 [0007] 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 09. 14

WO 2004016086 A2, 2004. 02. 26, 参见权利要求 20.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2006/060538 2006. 03. 08

审查员 李丽

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/097419 EN 2006. 09. 21

(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 T · 沙弗 B · 施密德霍尔特

P · 穆勒 K · 巴登 T · 欣特曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 刘元金 范赤

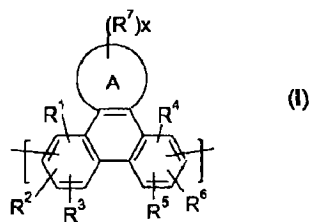
权利要求书 14 页 说明书 120 页

(54) 发明名称

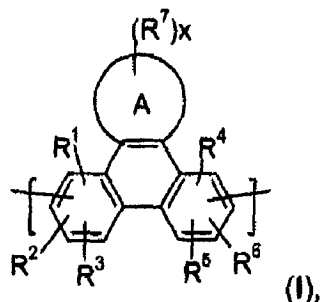
新型聚合物

(57) 摘要

本发明涉及包含式 (I) 重复单元的聚合物及其在电子器件中的用途。按照本发明的聚合物有在有机溶剂中优异的溶解度和优异的成膜性能。此外,当按照本发明的聚合物用于聚合物发光二极管 (PLEDs) 中时,观察到高的电荷体迁移率和高发射颜色温度稳定性。



1. 包含式 (I) 的重复单元的聚合物,



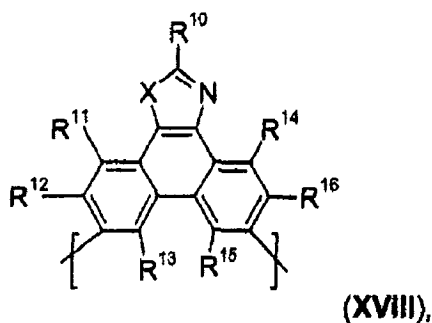
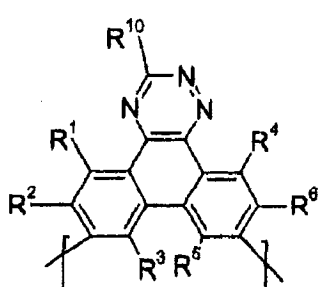
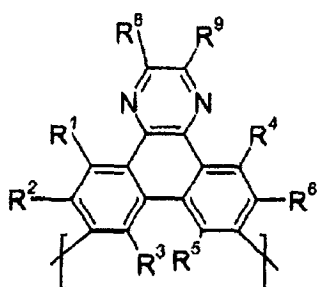
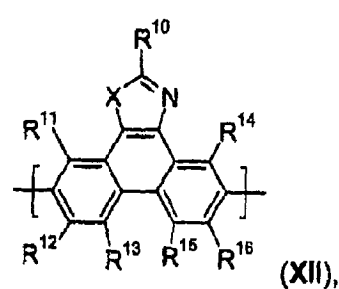
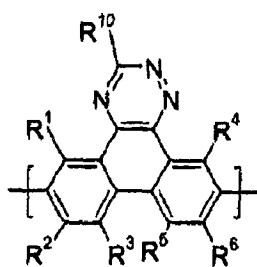
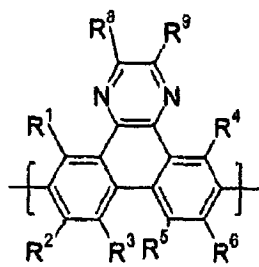
式中A是一种5员、6员、或7员杂芳香族环,含有至少一个选自氮、氧和硫的杂原子,和至少一个选自氮、有取代氮、氧和硫的进一步的杂原子, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地是氢、卤素、或有机取代基,或

彼此相邻的 R^1 和 R^2 、 R^4 和 R^6 、 R^2 和 R^3 、 R^5 和 R^3 、和/或 R^5 和 R^6 一起形成一种芳香族的或杂芳香族的、可以任选地有取代的环或环系,

R^7 是一种有机取代基,其中同一分子中的2个或多个取代基 R^7 可以有不同含义,或可以一起形成一种芳香族的或杂芳香族的环或环系,和

x 是0、或1~5的整数。

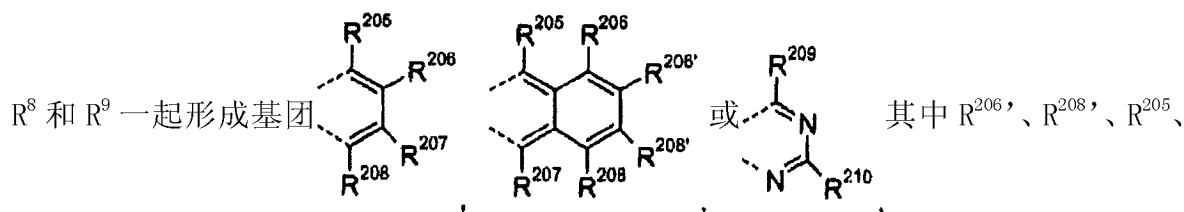
2. 按照权利要求1的聚合物,包含下式的重复单元



式中 R^1 和 R^4 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、CN、或 $-CO-R^{28}$,

R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 彼此独立地是 H、卤素、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、有 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、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、CN、或 $-CO-R^{28}$,

R^8 和 R^9 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、有 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、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、CN、或 $-CO-R^{28}$, 或



R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 和 R^{210} 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、有 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、CN、或 $-CO-R^{28}$,

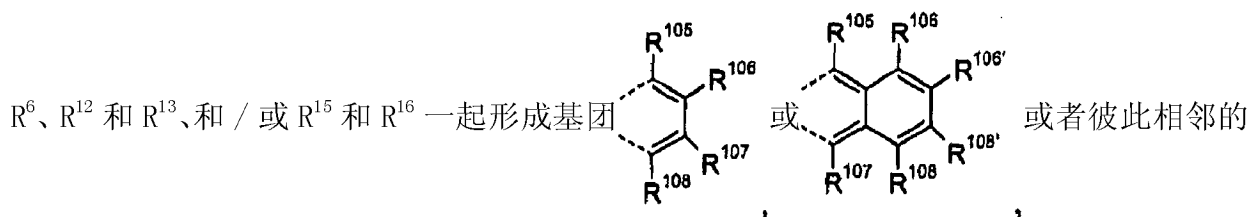
R^{10} 是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、有 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、或 $-CO-R^{28}$,

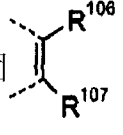
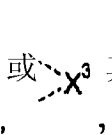
R^{11} 和 R^{14} 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、CN、或 $-CO-R^{28}$,

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 和 R^{16} 彼此独立地是 H、卤素、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、有 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、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、CN 或 $-CO-R^{28}$,

X 是 O、S、或 NR^{17} , 其中 R^{17} 是 H、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、有 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基或 C_2 - C_{20} 杂芳基, C_1 - C_{18} 烷基, 或有 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷基;

或彼此相邻的两个取代基 R^1 和 R^2 、 R^4 和 R^6 、 R^{11} 和 R^{12} 、和 / 或 R^{14} 和 R^{16} 、 R^2 和 R^3 、 R^5 和



两个取代基 R^{15} 和 R^{13} 、和 / 或 R^5 和 R^3 一起形成基团  或  其中 X^3 是 O、S、C(R^{119})

(R^{120})、或 NR^{17} ，其中 R^{17} 同以上定义， R^{105} 、 R^{106} 、 R^{107} 、 R^{108} 、 $R^{106'}$ 和 $R^{108'}$ 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、或有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基，

R^{119} 和 R^{120} 一起形成式 $=CR^{121}R^{122}$ 的基团，其中

R^{121} 和 R^{122} 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、或 C_2 - C_{20} 杂芳基、或有 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基，或

R^{119} 和 R^{120} 一起形成一种 5 员或 6 员环，该环任选地可以有下列基团取代： C_1 - C_{18} 烷基，有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基， C_6 - C_{24} 芳基，有 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基， C_2 - C_{20} 杂芳基，有 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，有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基， C_7 - C_{25} 芳烷基，或 $-C(=O)-R^{127}$ ，和

R^{127} 是 H、 C_6 - C_{18} 芳基，有 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，或有 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷基，

D 是 $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{25}-$ ； $-SIR^{30}R^{31}-$ ； $-POR^{32}-$ ； $-CR^{23} = CR^{24}-$ ；或 $-C \equiv C-$ ；和

E 是 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{26}$ ； $-COR^{28}$ ； $-COOR^{27}$ ； $-CONR^{25}R^{26}$ ； $-CN$ ；或卤素；G 是 E、 C_1 - C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、或有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基，其中

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 彼此独立地是 H、 C_6 - C_{18} 芳基、有 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、或有 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷基，或

R^{25} 或 R^{26} 一起形成一种 5 员或 6 员环，

R^{27} 和 R^{28} 彼此独立地是 H、 C_6 - C_{18} 芳基、有 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、或有 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷基，

R^{29} 是 H、 C_6 - C_{18} 芳基、有 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、或有 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷基，

R^{30} 和 R^{31} 彼此独立地是 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、或有 C_1 - C_{18} 烷基取代的 C_6 - C_{18} 芳基，和

R^{32} 是 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、或有 C_1 - C_{18} 烷基取代的 C_6 - C_{18} 芳基。

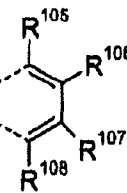
3. 按照权利要求 2 的聚合物，包含式 X 或 XI 的重复单元，

其中 R^1 和 R^4 是氢，

R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^b 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、或基团 $-X^2-R^{18}$ ，

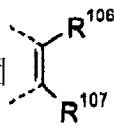
R^8 和 R^9 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、或基团 $-X^2-R^{18}$ ，其中 X^2 是 C_6 - C_{12} 芳基、或 C_6 - C_{12} 杂芳基，这些还可以有 C_1 - C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、或者有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基取代一次或多次，且 R^{18} 是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、或 $-NR^{25}R^{26}-$ ；或

彼此相邻的两个取代基 R^2 和 R^3 和 / 或 R^5 和 R^6 一起形成基团



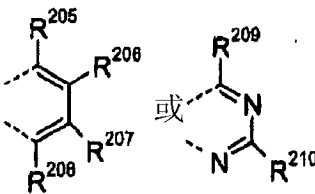
或彼此相邻

的两个取代基 R^5 和 R^3 一起形成基团

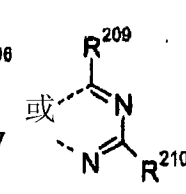


其中 R^{105} 、 R^{106} 、 R^{107} 和 R^{108} 彼此独立地是 H、或

C_1 - C_8 烷基, 或 R^8 和 R^9 一起形成基团



或



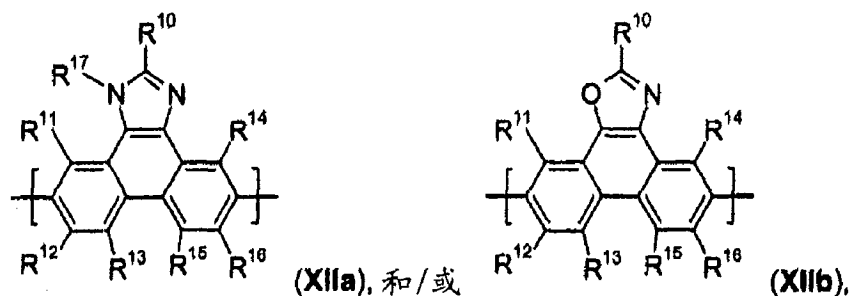
R^{210} 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、或有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、

R^{10} 是 H、可以有 G 取代的 C_6 - C_{18} 芳基、可以有 G 取代的 C_2 - C_{18} 杂芳基、 C_1 - C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、或基团 $-X^2-R^{18}$, 其中 X^2 是 C_6 - C_{12} 芳基、或 C_6 - C_{12} 杂芳基, 这些还可以有 C_1 - C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、或者有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基取代一次或多次, 且 R^{18} 是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、或 $-NR^{25}R^{26}$;

D 是 $-CO-$; $-COO-$; $-S-$; $-SO-$; $-SO_2-$; $-O-$; $-NR^{25}-$; $-CR^{23}=CR^{24}-$; 或 $-C\equiv C-$; 其中

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 彼此独立地是 H、 C_6 - C_{18} 芳基, 有 C_1 - C_8 烷基或 C_1 - C_8 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基, C_1 - C_8 烷基, 或有 $-O-$ 插入的 C_1 - C_8 烷基, 或者 R^{25} 和 R^{26} 一起形成一种 5 员或 6 员环。

4. 按照权利要求 2 的聚合物, 包含下式的重复单元



R^{10} 是 H、可以有 G 取代的 C_6 - C_{18} 芳基、可以有 G 取代的 C_2 - C_{18} 杂芳基、 C_1 - C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、或基团 $-X^2-R^{18}$, 其中 X^2 是 C_6 - C_{12} 芳基或 C_6 - C_{12} 杂芳基, 这些还可以有 C_1 - C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、或有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基取代一次或多次, 且 R^{18} 是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、或 $-NR^{25}R^{26}$;

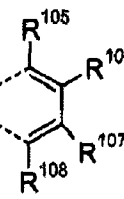
R^{11} 和 R^{14} 是氢,

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 和 R^{16} 是氢,

R^{17} 是 C_6 - C_{18} 芳基, 有 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基,

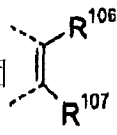
C₁-C₁₈ 烷基,或有 -O- 插入的 C₁-C₁₈ 烷基,或

彼此相邻的两个取代基 R⁵ 和 R³、R¹² 和 R¹³、和 / 或 R¹⁵ 和 R¹⁶ 一起形成基团



或

彼此相邻的两个取代基 R¹⁵ 和 R¹³ 一起形成基团



其中 R¹⁰⁵、R¹⁰⁶、R¹⁰⁷ 和 R¹⁰⁸ 彼此独立

地是 H、或 C₁-C₈ 烷基,

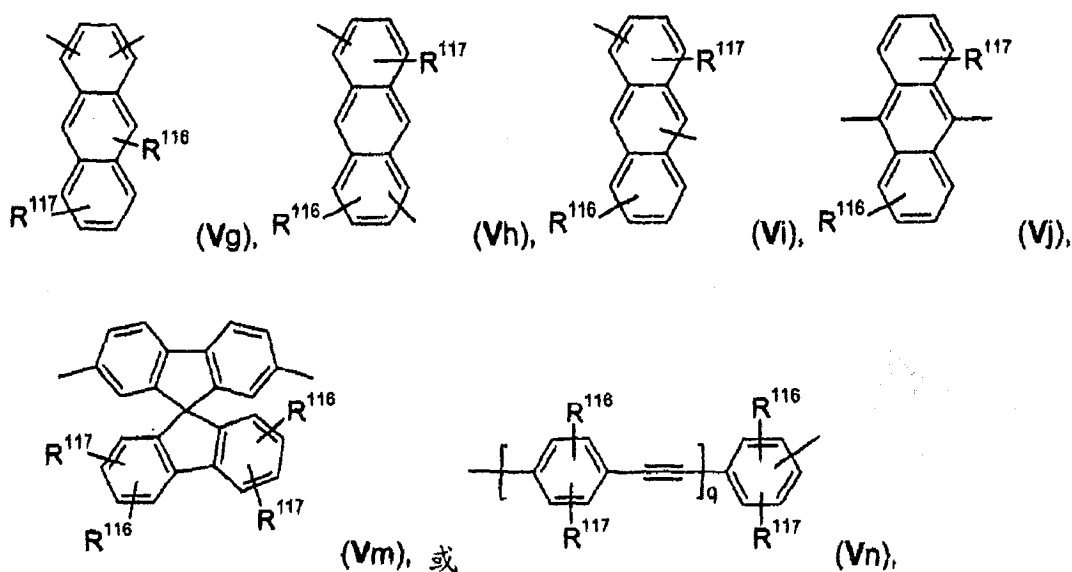
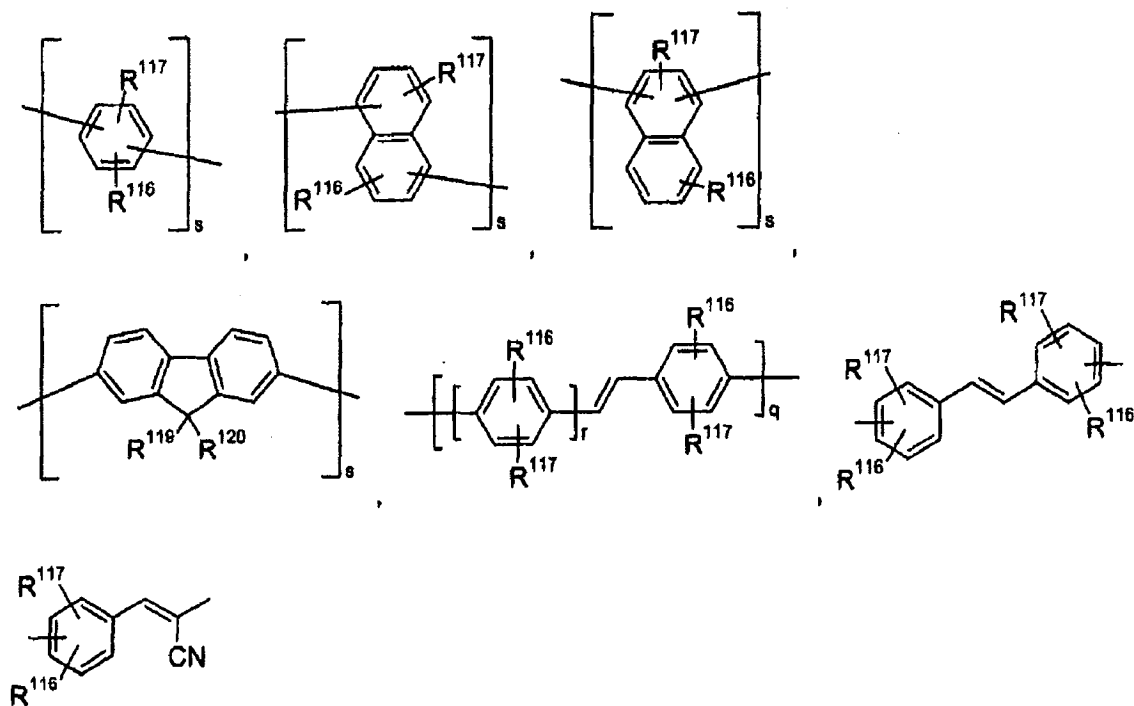
D 是 -S-、-O-、或 -NR²⁵-;

E 是 -OR²⁹、-SR²⁹、-NR²⁵R²⁶、-CN、或 F;G 是 E、C₁-C₁₈ 烷基、有 D 插入的 C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₈ 全氟烷基、C₁-C₁₈ 烷氧基、或者有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C₁-C₁₈ 烷氧基,其中

R²⁵ 和 R²⁶ 彼此独立地是 H、C₆-C₁₈ 芳基、有 C₁-C₈ 烷基或 C₁-C₈ 烷氧基取代的 C₆-C₁₈ 芳基、C₁-C₈ 烷基、或有 -O- 插入的 C₁-C₈ 烷基,或 R²⁵ 和 R²⁶ 一起形成一种 5 员或 6 员环,和

R²⁹ 是 C₆-C₁₈ 芳基,有 C₁-C₁₈ 烷基或 C₁-C₁₈ 烷氧基取代的 C₆-C₁₈ 芳基, C₁-C₁₈ 烷基,或有 -O- 插入的 C₁-C₁₈ 烷基。

5. 按照权利要求 1 ~ 4 中任何一项的聚合物,包含一种或多种选自下列组成的一组的重复单元 Ar³



其中

r 是 1 ~ 10 的整数,

q 是 1 ~ 10 的整数,

s 是 1 ~ 10 的整数,

R^{116} 和 R^{117} 彼此独立地是 H、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_6\text{--C}_{24}$ 芳基、有 G 取代的 $\text{C}_6\text{--C}_{24}$ 芳基、 $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ 杂芳基、有 G 取代的 $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ 杂芳基、 $\text{C}_2\text{--C}_{18}$ 烯基、 $\text{C}_2\text{--C}_{18}$ 炔基、 $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ 烷氧基、 $\text{C}_7\text{--C}_{25}$ 芳烷基、 $-\text{C}(=$

O) R^{127} 、 $-C(=O)OR^{127}$ 或 $-C(=O)NR^{127}R^{126}$,

R^{119} 和 R^{120} 彼此独立地是 H、 C_1-C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、有 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、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、或 C_7-C_{25} 芳烷基, 或

R^{119} 和 R^{120} 一起形成式 $=CR^{121}R^{122}$ 的基团, 其中

R^{121} 和 R^{122} 彼此独立地是 H、 C_1-C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、或 C_2-C_{20} 杂芳基、或有 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基, 或

R^{119} 和 R^{120} 一起形成一种 5 员或 6 员环, 该环任选地有下列基团取代: C_1-C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、有 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、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基、或 $-C(=O)-R^{127}$, 和

R^{126} 和 R^{127} 彼此独立地是 H; C_6-C_{18} 芳基; 有 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; 或有 $-O-$ 插入的 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 $-OR^{69}$, $-SR^{69}$, $-NR^{65}R^{66}$, $-COR^{68}$, $-COOR^{67}$, $-CONR^{65}R^{66}$, $-CN$, 或卤素,

G 是 E、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基,

R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 和 R^{66} 彼此独立地是 H; C_6-C_{18} 芳基; 有 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; 或有 $-O-$ 插入的 C_1-C_{18} 烷基; 或

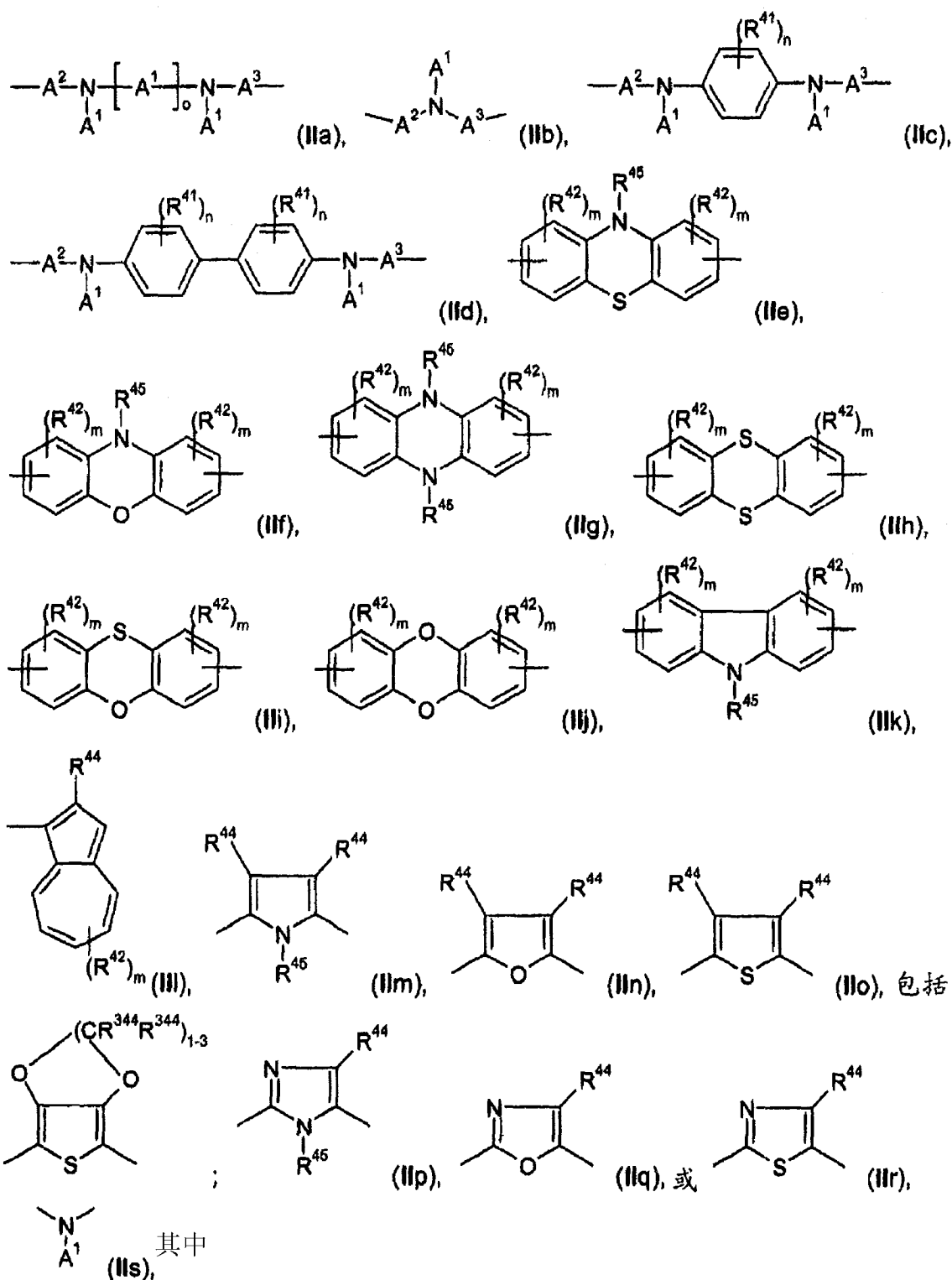
R^{65} 和 R^{66} 一起形成一种 5 员或 6 员环,

R^{67} 和 R^{68} 彼此独立地是 H; C_6-C_{18} 芳基; 有 C_1-C_{18} 烷基、或 C_1-C_{18} 烷氧基的取代的 C_6-C_{18} 芳基; C_1-C_{18} 烷基; 或有 $-O-$ 插入的 C_1-C_{18} 烷基,

R^{69} 是 H; C_6-C_{18} 芳基; 有 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; 或有 $-O-$ 插入的 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、或有 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基, 和

R^{72} 是 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、或有 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基;



R^{41} 每次出现时可以相同也可以不同, 而且是 C1 、 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, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以由 $\text{---NR}^{45}\text{---}$ 、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---C(=O)---O--- 、或 $\text{---O---C(=O)---O---}$ 取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以由 F 、 $\text{C}_6\text{--C}_{24}$ 芳基、或 $\text{C}_6\text{--C}_{24}$ 芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以由 O 、 S 、或 N 取代和 / 或可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代, 或者 2 个或更多个基团 R^{41} 形成一种环系;

R^{42} 每次出现时可以相同也可以不同, 而且是 CN 、 $\text{C}_1\text{--C}_{25}$ 烷基、 $\text{C}_4\text{--C}_{18}$ 环烷基、 $\text{C}_1\text{--C}_{25}$ 烷氧基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以由 $\text{---NR}^{45}\text{---}$ 、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---C(=O)---O--- 、或 $\text{---O---C(=O)---O---}$ 取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以由 F 、 $\text{C}_6\text{--C}_{24}$ 芳基、或 $\text{C}_6\text{--C}_{24}$ 芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以由 O 、 S 、或 N 取代和 / 或可以有一个或多个非芳香族基团 R^{42} 取代, 或者 2 个或更多个基团 R^{42} 形成一种环系;

0)-O-取代,和/或其中一个或多个氢原子可以由F、 C_6-C_{24} 芳基、或 C_6-C_{24} 芳氧基取代,其中一个或多个碳原子可以由O、S、或N取代,和/或可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代,或者2个或多个基团 R^{41} 形成一种环系;

R^{344} 每次出现时可以相同也可以不同,而且是氢原子、 C_1-C_{25} 烷基、 C_4-C_{18} 环烷基、或 C_1-C_{25} 烷氧基,

R^{44} 每次出现时可以相同也可以不同,而且是氢原子、 C_1-C_{25} 烷基、 C_4-C_{18} 环烷基、 C_1-C_{25} 烷氧基,其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以由 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或 $-O-C(=O)-O-$ 取代,和/或其中一个或多个氢原子可以由F、 C_6-C_{24} 芳基、或 C_6-C_{24} 芳氧基取代,其中一个或多个碳原子可以由O、S、或N取代,和/或可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代,或CN,或

彼此相邻的2个或多个基团 R^{44} 形成一种环;

R^{45} 是H、 C_1-C_{25} 烷基、 C_4-C_{18} 环烷基,其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以由 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或 $-O-C(=O)-O-$ 取代,和/或其中一个或多个氢原子可以由F、 C_6-C_{24} 芳基、或 C_6-C_{24} 芳氧基取代,其中一个或多个碳原子可以由O、S、或N取代,和/或可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代;

$R^{45'}$ 是H、 C_1-C_{25} 烷基或 C_4-C_{18} 环烷基,

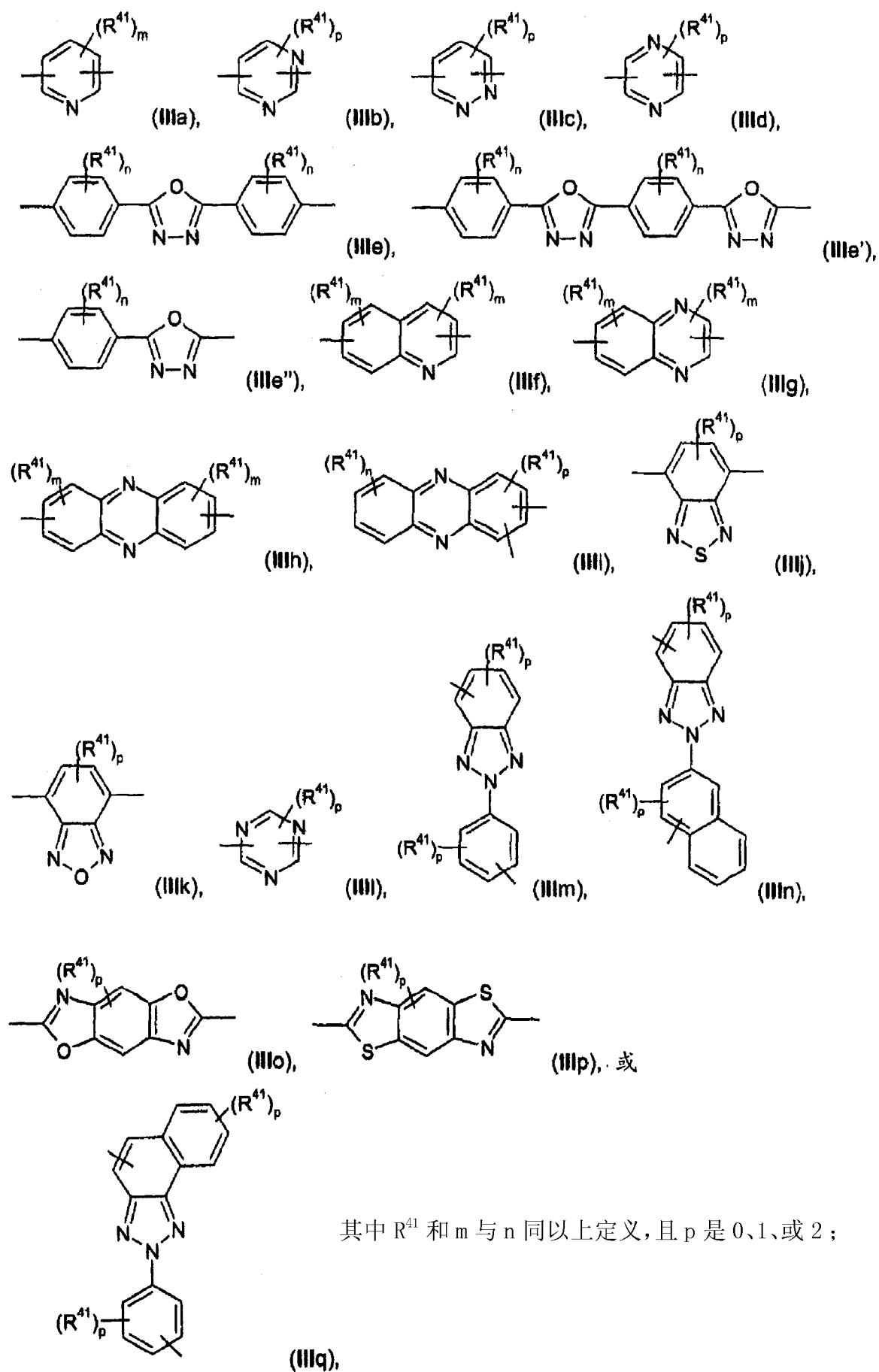
m每次出现时可以相同也可以不同,而且是0、1、2、或3;

n每次出现时可以相同也可以不同,而且是0、1、2、或3;

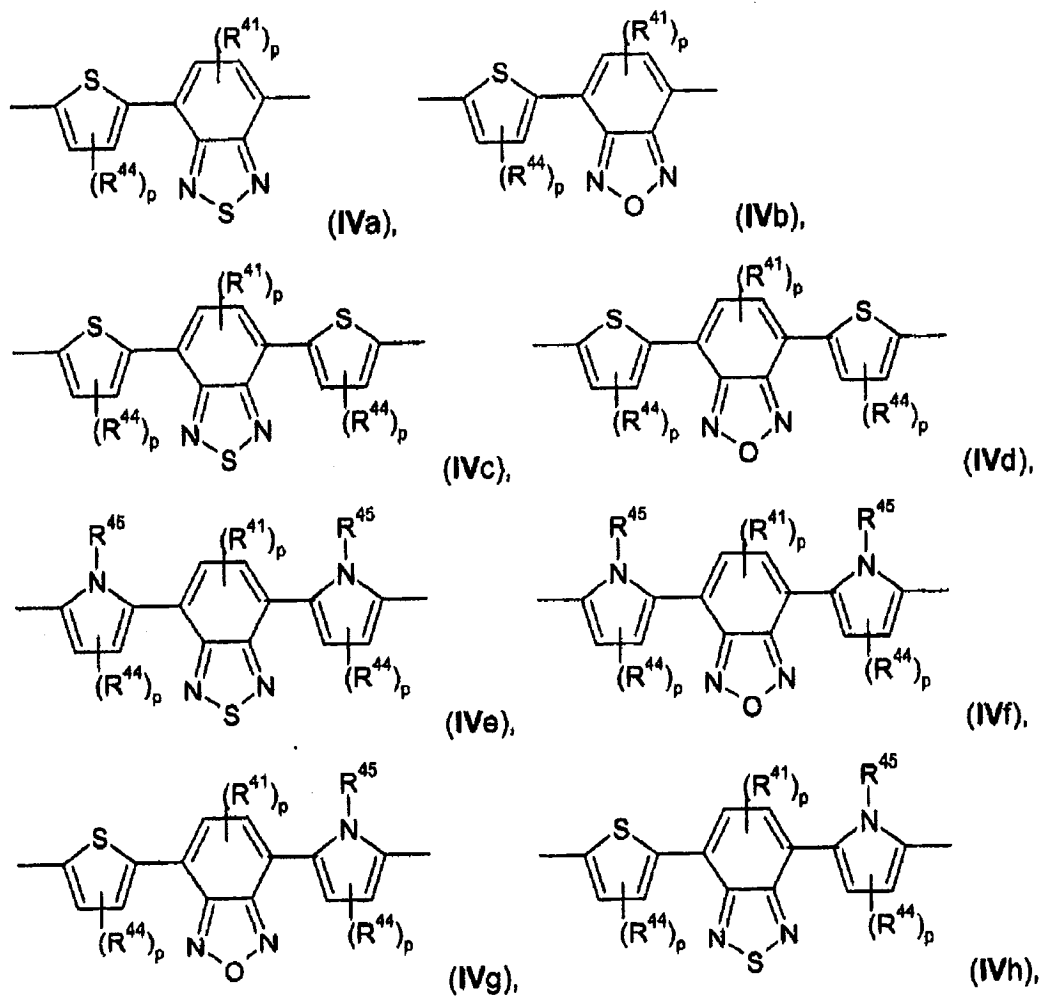
o是1、2、或3,和

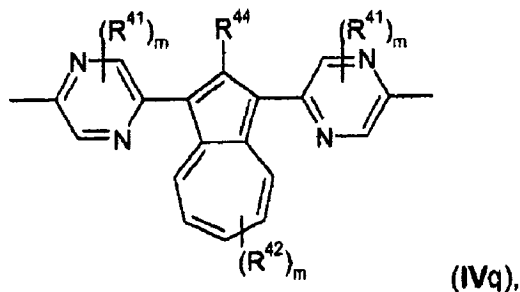
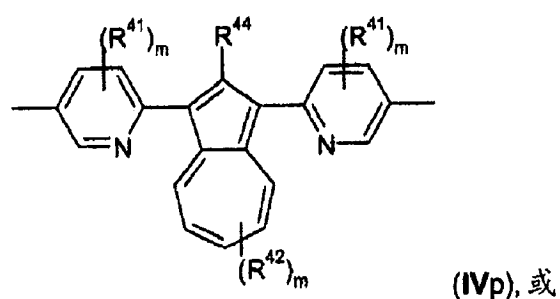
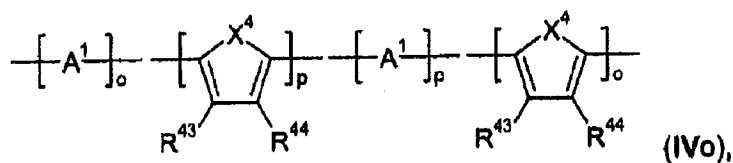
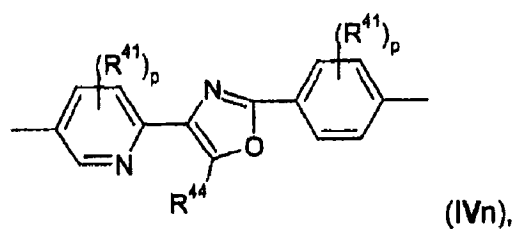
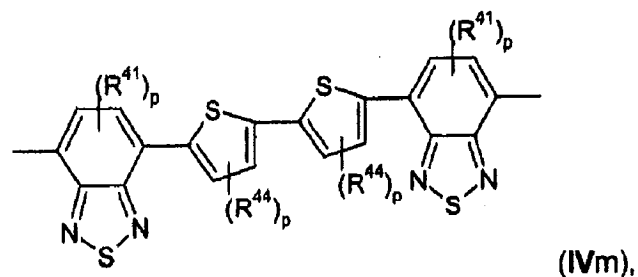
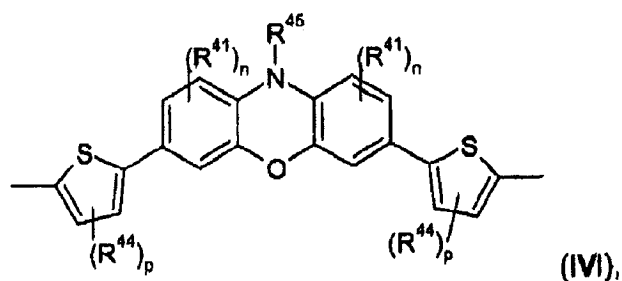
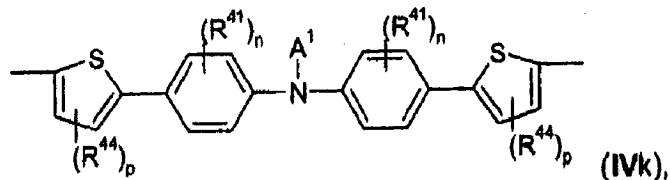
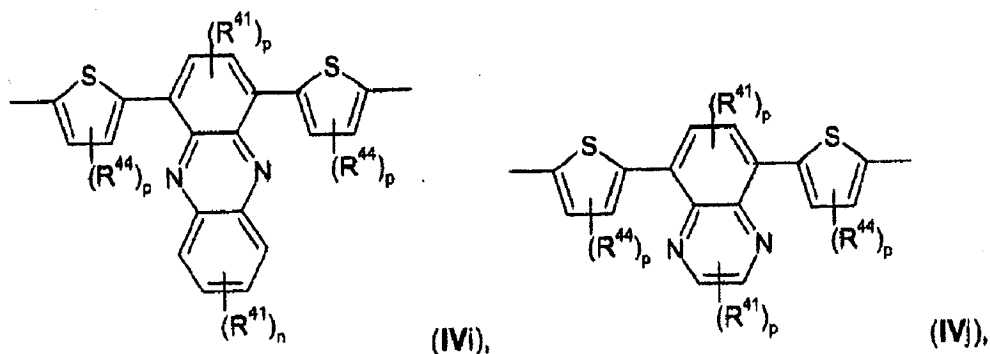
A^1 是 C_6-C_{24} 芳基、可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代的 C_2-C_{30} 杂芳基、或 NO_2 ,

A^2 和 A^3 彼此独立地是 C_6-C_{30} 亚芳基、或可以任选地有取代的 C_2-C_{24} 亚杂芳基,



其中 R^{41} 和 m 与 n 同以上定义, 且 p 是 0、1、或 2;



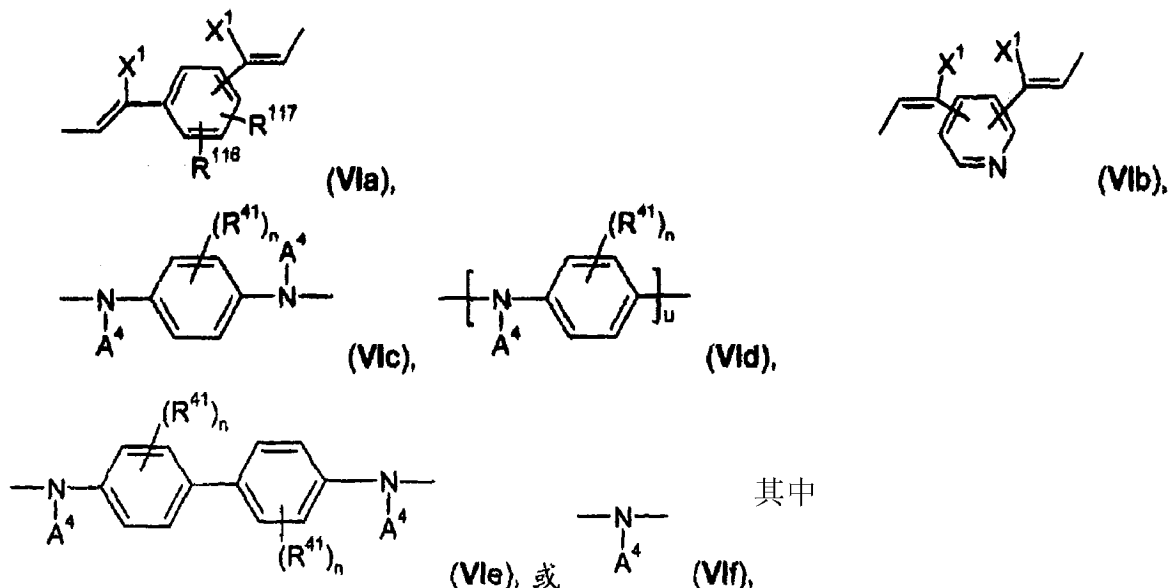


式中 X^4 是 O、S、或 NR^{45} ,

R^{43} 是氢原子、 C_1 - C_{25} 烷基、 C_4 - C_{18} 环烷基、 C_1 - C_{25} 烷氧基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以由 $-NR^{45}$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-O-$, 或, $-O-C(=O)-O-$, 取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以由 F、 C_6 - C_{24} 芳基、或 C_6 - C_{24} 芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以由 O、S、或 N

取代,和/或可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代,或 CN,或

彼此相邻的 2 个或多个 R^{43} 和/或 R^{44} 形成一个环;且 A^1 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 m 、 n 、 o 和 p 同以上定义;和/或一种或多种选自下列组成的一组的重复单元 -T-:

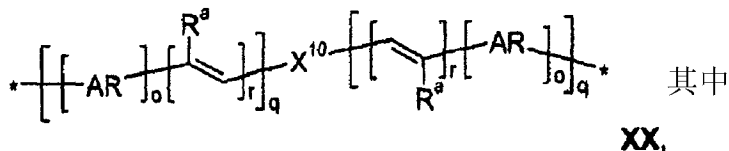


X^1 是氢原子或氰基, u 是 1、2、3、或 4;

R^{116} 、 R^{117} 、 R^{41} 和 n 同以上定义;和

A^4 是 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{30} 杂芳基,这些可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代。

6. 按照权利要求 1 的聚合物,其中该聚合物是一种含有至少 2 种不同的式 I 重复单元的共聚物;或一种包含下式重复单元的聚合物



X^{10} 是式 I 的重复单元;

q 是 0、1、或 2 的整数, o 是 0、1、或 2, r 是 0、或 1,

AR 是 C_6 - C_{24} 芳基,有 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基, C_2 - C_{20} 杂芳基,或有 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基,

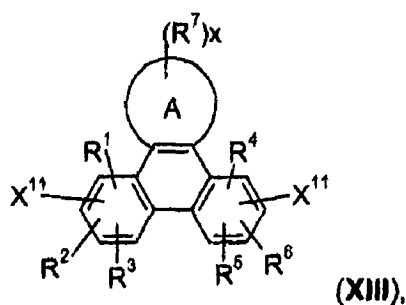
R^a 是 H, C_1 - C_{18} 烷基,有 E 取代和/或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基, C_1 - C_{18} 全氟烷基, C_2 - C_{18} 烯基, C_2 - C_{18} 炔基, C_1 - C_{18} 烷氧基,有 E 取代和/或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基,其中 E 、 D 和 G 同以上定义。

7. 一种电子器件或其一种部件,包含按照权利要求 1 ~ 6 中任何一项的聚合物。

8. 按照权利要求 1 ~ 6 中任何一项的聚合物在聚合物发光二极管中的用途。

9. 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、热电器件、或有机激光二极管,它们包含按照权利要求 1 ~ 9 中任何一项的聚合物中一种或多种。

10. 下式的化合物



式中A是一种5员、6员、或7员杂芳香族环,含有一个选自氮、氧和硫的杂原子,至少一个选自氮、有取代氮、氧和硫的进一步杂原子, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地是氢、卤素、或有机取代基,或

彼此相邻的2个取代基 R^1 和 R^2 、 R^4 和 R^5 、 R^2 和 R^3 、 R^5 和 R^6 和/或 R^5 和 R^6 一起形成一种芳香族的、或杂芳香族的环或环系,该环或环系可以任选地有取代,

R^7 是一种有机取代基,其中同一分子中的2个或多个取代基 R^7 可以有不同含义,也可以一起形成一种芳香族的或杂芳香族的环或环系,和

x是0、或1~5的整数;

X^{11} 每次出现时独立地是 $-\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OS}(\text{O})_2$ -芳基, $-\text{OS}(\text{O})_2\text{CH}_3$, $-\text{B}(\text{OH})_2$, $-\text{B}(\text{OY}^1)_2$,

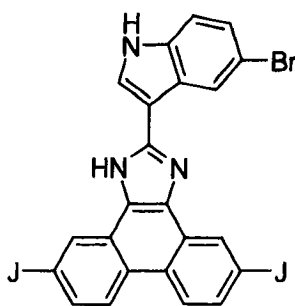
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{B} \quad \text{Y}^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$
 或 $-\text{BF}_4\text{K}$, 其中 Y^1 每次出现时独立地是 C_1 - C_{10} 烷基, 而 Y^2 每次出现时独立地是 C_2 - C_{10} 亚烷基, 其中作为杂原子的氮原子包含基团 $=\text{N}-$ 、或 $-\text{NR}^{10}$, 其中 R^{10} 同权利要求2中的定义。

新型聚合物

[0001] 本发明涉及包含式 (I) 重复单元的聚合物及其在电子器件中的用途。按照本发明的聚合物有在有机溶剂中的优异溶解性和优异的成膜性能。此外,当按照本发明的聚合物用于聚合物发光二极管 (PLEDs) 中时,可以观察到高的电荷体迁移率和高发射颜色温度稳定性。

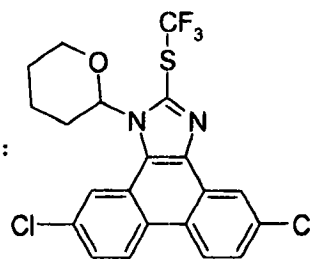
[0002] JP 05273618 公开了用来作为抗炎药的菲并咪唑。WO 04016086 涉及有 2,4,5-三取代的咪唑的制备及其作为抗菌剂和 / 或抗真菌剂的用途。除其它外,在 WO 04016086 中明确地提到了以下化合物:

[0003]



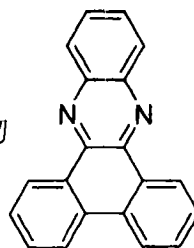
[0004] US-B-4, 215, 135 涉及可用来作为抗炎剂的有 2-取代 -1H- 菲并 [9,10-d] 咪唑。

除其它外,US-B-4, 215, 135 中明确地提到了以下化合物:



US 3 635

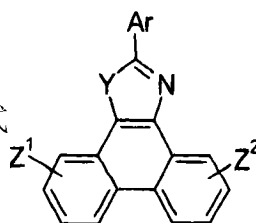
544 涉及一种光致变色聚合物基体,包含以下化合物



作为光吸收化合物。

[0005] JP09188874, JP09013025, JP07026255, JP06207169, US2004076853, W02004043937, US6713781, W02004006352, W02003058667 和 W02004006355 公开了菲稠合或菲咯啉稠合吩嗪及其在 EL 器件中的用途。

[0006] US 2004209117 涉及一种 EL 器件,包含式

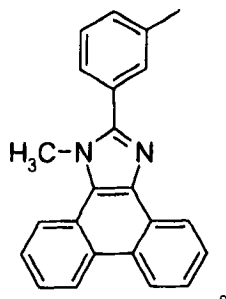


的一种吡咯化合物,

式中 Y 是选自 O、S、和 -N(R)- 组成的一组的原子或基团,其中 R 是 1 ~ 约 30 个碳的烷基;

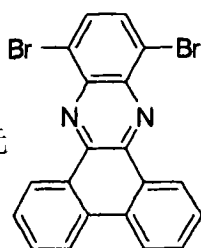
Z^1 和 Z^2 每一个都是选自氢、1 ~ 约 25 个碳原子的烷基、约 6 ~ 约 30 个碳原子的芳基、1 ~ 约 25 个碳原子的烷氧基、卤素、和氰基组成的一组的一种取代基；Ar 是一种芳香族成分。JP2004161892, JP2002050473 和 JP2001023777 公开了菲并咪唑化合物及其在 EL 器件中的用途。

[0007] WO 04/030029 涉及一种光生伏打 EL 电池, 包含含有以下基团的聚合物:

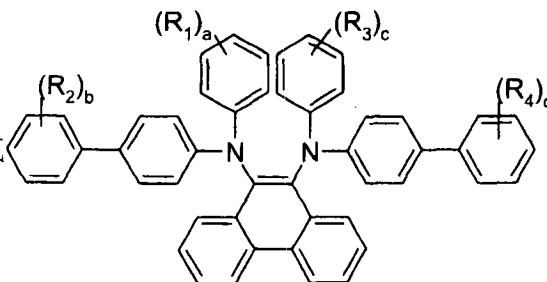


WO 03/020790 涉及包含螺二芴单元的共轭聚合物。该聚合物可以包含从以

下化合物衍生的重复单元



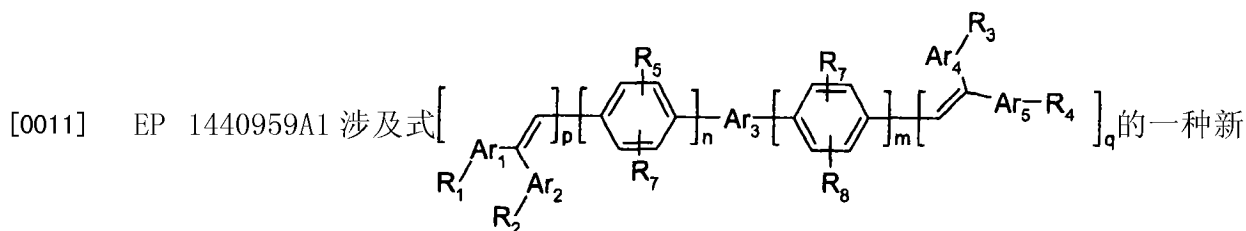
[0008] EP 0757035A1 涉及通式



所代表的菲二胺衍生物, 后者是电荷转移能力、与结合树脂的可兼容性和稳定性优异的, 因而提供了一种高度灵敏和耐久性优异的光敏材料。

[0009] US 2001008711 涉及一种有机发光器件, 包含一个发光层或多个有机化合物薄层, 后者包括一个在一对电极之间形成的发光层, 其中至少一层包含下式 $NR_{11}R_{12}R_{13}$ 所代表的化合物中至少一种; 式中 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 各自代表一种有环化缩合多环烃结构的基团, 其中 3 个或更多个环是环化缩合的; 以及一种新颖环化缩合多环烃化合物。

[0010] US 2004/0028944 涉及有机 (电) 场致发光器件, 包含通式 $N(Ar_1)(Ar_2)(Ar_3)$ 所代表的三芳胺衍生物, 式中 $Ar_1 \sim Ar_3$ 是有取代的或无取代的芳基, 且 $Ar_1 \sim Ar_3$ 中至少一个是 9-菲基。



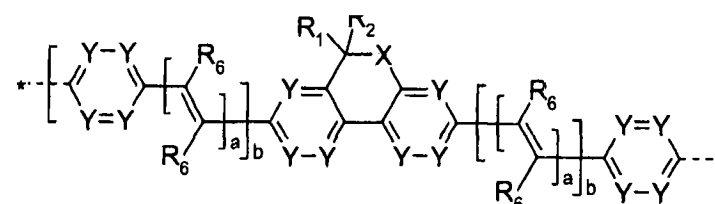
颖可溶化合物, 式中代表一种有取代的或无取代的蒽二基或一种有取代或无取代的芴二基, 及其在 (电) 场致发光器件中的用途。

[0012] WO 03/064373 涉及二芳胺衍生物及其作为有机(电)场致发光器件和电子照相器件中的空穴传输材料的用途。

[0013] WO 04/005288 涉及电荷传输组合物, 包含式  的一种菲咯啉

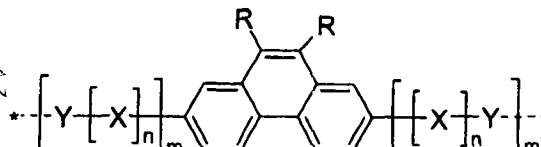
衍生物, 式中: R_1 和 R_2 是每次出现时相同或不同的, 而且选自 H、F、Cl、Br、烷基、杂烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、 $C_nH_nF_b$ 、 $OC_nH_nF_b$ 、 $C_6H_5F_d$ 、和 $OC_6H_5F_d$; a、b、c、和 d 是 0 或这样的整数: 使得 $a+b = 2n+1$, 且 $c+d = 5$, n 是整数; x 是 0 或 1 ~ 3 的整数; y 是 0、1 或 2, 先决条件是芳香族基团上有至少一个选自 F、 $C_nH_nF_b$ 、 $OC_nH_nF_b$ 、 $C_6H_5F_d$ 、和 $OC_6H_5F_d$ 的取代基。

[0014] WO 05/014689 涉及含有式

[0015]  的二氢菲单元的共轭聚合物

及其在聚合物有机发光二极管中的用途。

[0016] 享有比本发明更早的优先权日期但在本发明的优先权日期之后公布的 WO

05/104264 涉及包含式  的结构单元的聚合物, 其中 2

个 R 基团除其它外还可以一起形成一种单环或多环的脂肪族环系。

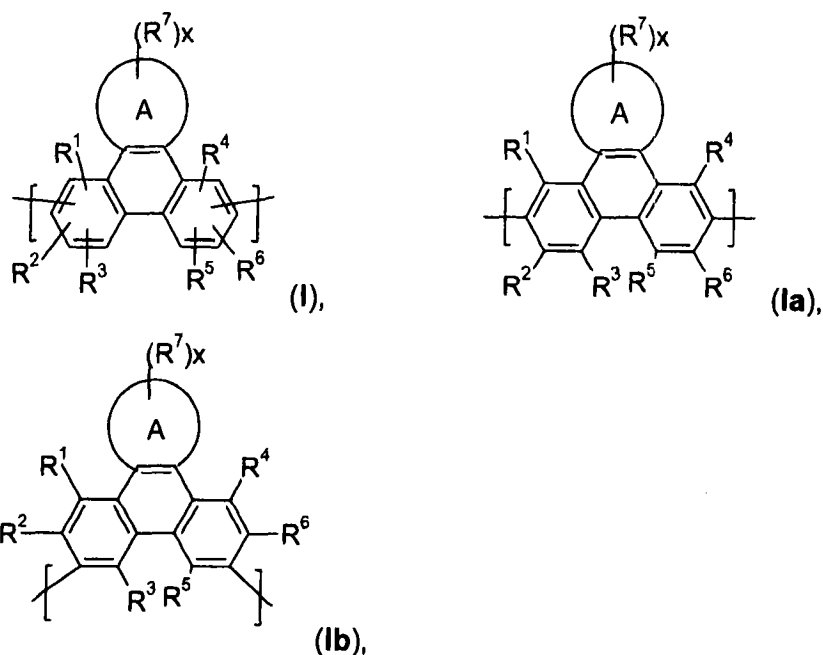
[0017] 当其性能与现有技术比较时, 有机 EL 显示器的引进面临的挑战很多。获得专门指导准则(即 NTSC)所要求的确切色座标一直是有问题的。EL 器件的运行寿命当与阴极射线管(CRTs)的现行无机技术和液晶显示器(LCDs)相比时仍然较低。此外, 一种有纯蓝色和长寿命的材料的生产是本行业最大的问题之一。

[0018] 因此, 本发明的目的是提供新颖材料, 它们当掺入电光学器件中时显示出色纯度、器件效率和/或运行寿命的显著优点。

[0019] 所述目的是用包含式 I 重复单元的本发明聚合物解决的。包含本发明聚合物的有机发光器件(OLEDs)可以显示色纯度、器件效率和/或运行寿命方面的显著优点。此外, 这些聚合物可以有好的溶解度特征和相对高玻璃化温度, 这有利于它们制作成涂料和薄膜, 这些是热稳定的和机械稳定的而且相对无缺陷。若该聚合物含有能交联的端基, 则该薄膜或涂层形成之后这样的基团的交联提高了其耐溶剂性, 这有益于要将一层或多层溶剂性材料沉积于其上的应用。

[0020] 因此, 本发明涉及包含式(I)、尤其(Ia)或(Ib)的重复单元的聚合物,

[0021]



[0022] 式中 A 是一种 5 员、6 员、或 7 员杂芳香族环，含有至少一个选自氮、氧和硫的杂原子，尤其一个氮原子，和至少一个选自氮、有取代氮、氧和硫的进一步杂原子， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地是氢、卤素、或有机取代基，或

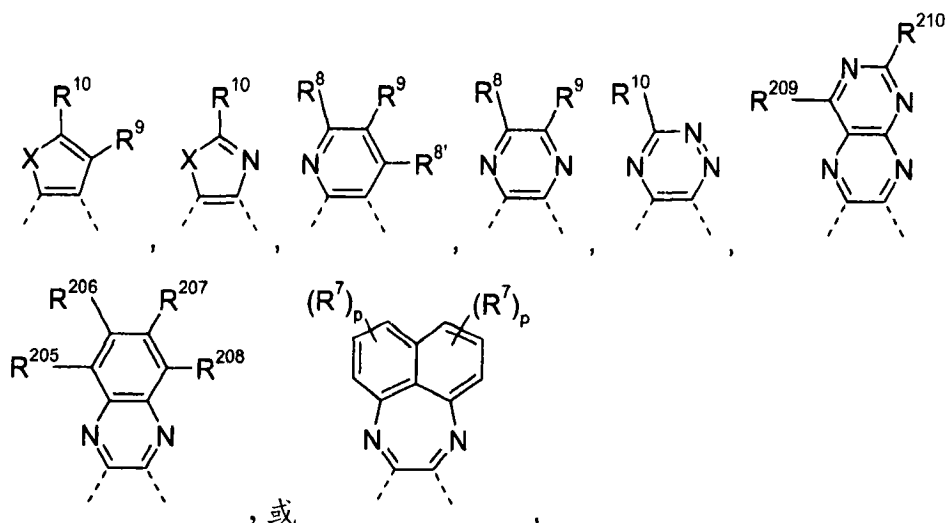
[0023] 彼此相邻的 R^1 和 R^2 、 R^4 和 R^6 、 R^2 和 R^3 、 R^5 和 R^3 、和 / 或 R^5 和 R^6 一起形成一种芳香族的或杂芳香族的、可以任选地有取代的环或环系，

[0024] R^7 是一种有机取代基，其中同一分子中的 2 个或多个取代基 R^7 可以有不同含义，或可以一起形成一种芳香族的或杂芳香族的环或环系，和

[0025] x 是 0、或 1 ~ 5 的整数。

[0026] A 是一种 5 员、6 员、或 7 员杂芳香族环，含有一个选自氮、氧和硫的杂原子，可以是有取代的和 / 或可以是稠合的芳香族或杂芳香族环系的一部分。A 的非限定性实例是：

[0027]



[0028] 式中 R^7 有 R^8 的含义， $R^{8'}$ 有 R^8 的含义，X 是 O、S、N- R^{17} ，其中 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 、 R^{210} 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{17} 同以下定义， p 是 0、1、2、或 3，而虚线 —— 指出对苯环的键合。

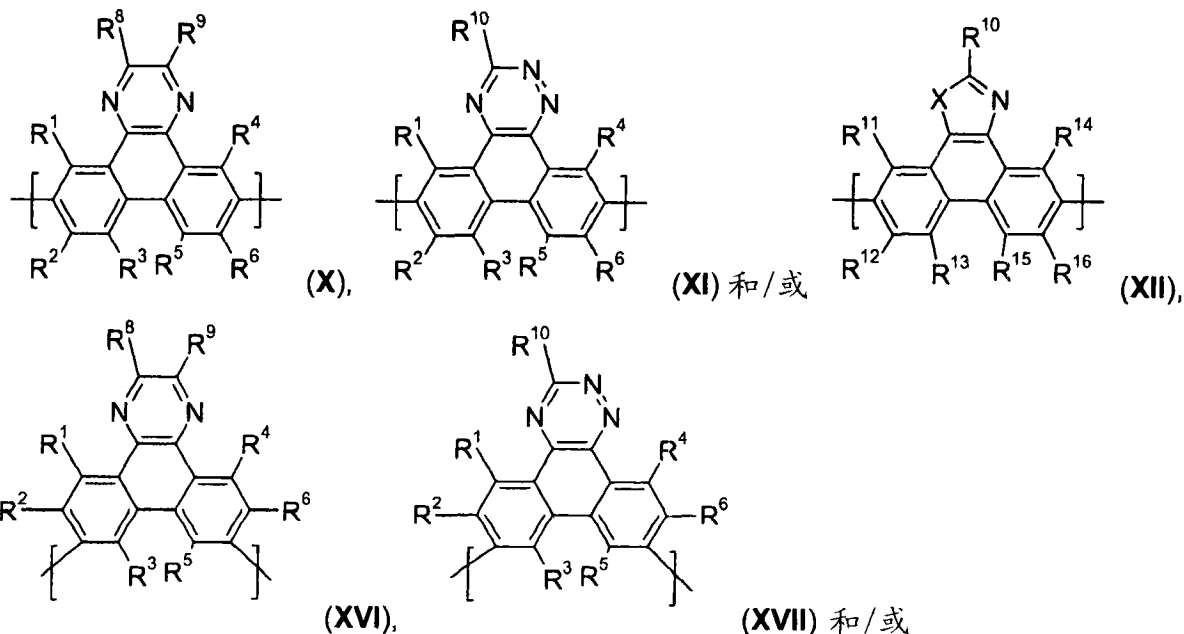
[0029] 较好，A 是以上 5 员、6 员、或 7 员杂芳香族环之一，含有一个氮原子和至少一

个选自氮、氧和硫的进一步杂原子。若该杂原子是氮，则它可以是基团 = N-、或 -NR-、尤其 -NR¹⁰，其中 R 是一种有机取代基，且 R¹⁰ 同以下定义。

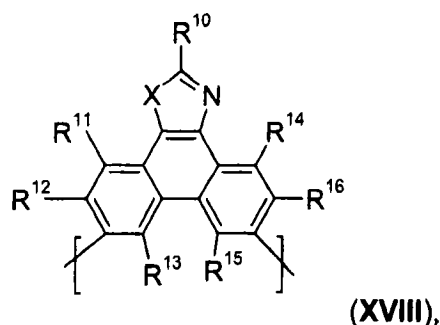
[0030] 本发明的聚合物应当有 100℃ 以上的玻璃化温度、尤其 150℃ 以上的玻璃化温度。

[0031] 较好，本发明的聚合物包含下式的重复单元

[0032]



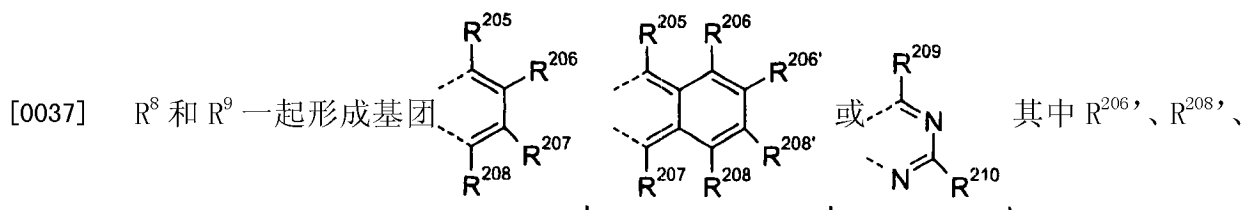
[0033]



[0034] 式中 R¹ 和 R⁴ 彼此独立地是氢、卤素、C₁-C₁₈ 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₈ 全氟烷基、C₂-C₁₈ 烯基、C₂-C₁₈ 炔基、C₁-C₁₈ 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C₁-C₁₈ 烷氧基、CN、或 -CO-R²⁸，

[0035] R²、R³、R⁵ 和 R⁶ 彼此独立地是 H、卤素、C₁-C₁₈ 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₈ 全氟烷基、C₆-C₂₄ 芳基、有 G 取代的 C₆-C₂₄ 芳基、C₂-C₂₀ 杂芳基、有 G 取代的 C₂-C₂₀ 杂芳基、C₂-C₁₈ 烯基、C₂-C₁₈ 炔基、C₁-C₁₈ 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C₁-C₁₈ 烷氧基、C₇-C₂₅ 芳烷基、CN、或 -CO-R²⁸，

[0036] R⁸ 和 R⁹ 彼此独立地是 H、C₁-C₁₈ 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₈ 全氟烷基、C₆-C₂₄ 芳基、有 G 取代的 C₆-C₂₄ 芳基、C₂-C₂₀ 杂芳基、有 G 取代的 C₂-C₂₀ 杂芳基、C₂-C₁₈ 烯基、C₂-C₁₈ 炔基、C₁-C₁₈ 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C₁-C₁₈ 烷氧基、C₇-C₂₅ 芳烷基、CN、或 -CO-R²⁸，或



R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 和 R^{210} 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、有 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、CN、或 $-CO-R^{28}$ ，

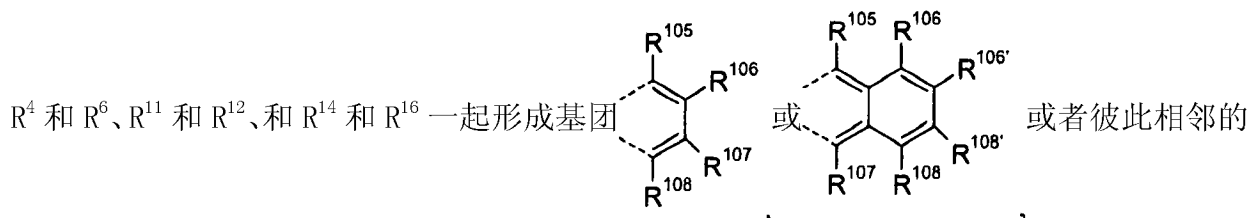
[0038] R^{10} 是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、有 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、或 $-CO-R^{28}$ ，

[0039] R^{11} 和 R^{14} 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、CN、或 $-CO-R^{28}$ ，

[0040] R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 和 R^{16} 彼此独立地是 H、卤素、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、有 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、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、CN 或 $-CO-R^{28}$ ，

[0041] X 是 O、S、或 NR^{17} ，其中 R^{17} 是 H、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、有 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基或 C_2 - C_{20} 杂芳基， C_1 - C_{18} 烷基，或有 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷基；

[0042] 或彼此相邻的两个取代基 R^2 和 R^3 、 R^5 和 R^6 、 R^{12} 和 R^{13} 、和 / 或 R^{15} 和 R^{16} 、 R^1 和 R^2 、



两个取代基 R^{15} 和 R^{13} 、和 / 或 R^5 和 R^3 一起形成基团

其中 X^3 是 O、S、C(R^{119})

(R^{120})、或 NR^{17} ，其中 R^{17} 同以上定义， R^{105} 、 R^{106} 、 R^{107} 、 R^{108} 、 $R^{106'}$ 和 $R^{108'}$ 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、或有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基，

[0043] R^{119} 和 R^{120} 一起形成式 $=CR^{121}R^{122}$ 的基团，其中

[0044] R^{121} 和 R^{122} 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、或 C_2 - C_{20} 杂芳基、或有 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基，或

[0045] R^{119} 和 R^{120} 一起形成一种 5 员或 6 员环，该环任选地可以有下列取代： C_1 - C_{18} 烷基，有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基， C_6 - C_{24} 芳基，有 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基， C_2 - C_{20} 杂芳基，有 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，有 E 取代和 / 或有 D 插入

的 C_1-C_{18} 烷氧基, C_7-C_{25} 芳烷基, 或 $-C(=O)-R^{127}$, 和

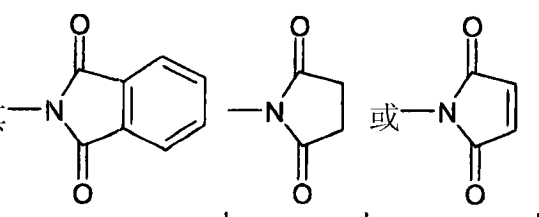
[0046] R^{127} 是 H, C_6-C_{18} 芳基, 有 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基, C_1-C_{18} 烷基, 或有 $-O-$ 插入的 C_1-C_{18} 烷基,

[0047] D 是 $-CO-$; $-COO-$; $-S-$; $-SO-$; $-SO_2-$; $-O-$; $-NR^{25}-$; $-SiR^{30}R^{31}-$; $-POR^{32}-$; $-CR^{23}=CR^{24}-$; 或 $-C\equiv C-$; 和

[0048] E 是 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25}R^{26}$; $-COR^{28}$; $-COOR^{27}$; $-CONR^{25}R^{26}$; $-CN$; 或卤素; G 是 E、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基, 其中

[0049] R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 彼此独立地是 H、 C_6-C_{18} 芳基、有 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、或有 $-O-$ 插入的 C_1-C_{18} 烷基, 或

[0050] R^{25} 或 R^{26} 一起形成一种 5 员或 6 员环, 尤其



[0051] R^{27} 和 R^{28} 彼此独立地是 H、 C_6-C_{18} 芳基、有 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、或有 $-O-$ 插入的 C_1-C_{18} 烷基,

[0052] R^{29} 是 H、 C_6-C_{18} 芳基、有 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、或有 $-O-$ 插入的 C_1-C_{18} 烷基,

[0053] R^{30} 和 R^{31} 彼此独立地是 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、或有 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基, 和

[0054] R^{32} 是 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、或有 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基。

[0055] 式 XVI、XVII 和 XVIII 的重复单元适合用来作为磷光配混料的主基体材料。或 X、XI 和 XII 的重复单元适合用来作为 EL 器件的共轭聚合物。

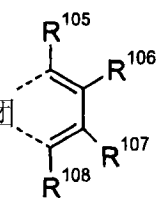
[0056] 式 X、XI 和 XII 的重复单元是较好的。

[0057] 式 X 和 XI (XVI 和 XVII) 的重复单元是甚至更好的, 其中 R^1 和 R^4 是氢,

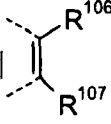
[0058] R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 彼此独立地是 H、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基、或基团 $-X^2-R^{18}$,

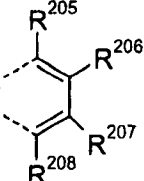
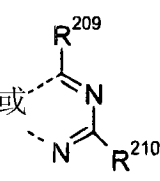
[0059] R^8 和 R^9 彼此独立地是 H、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、或基团 $-X^2-R^{18}$, 其中 X^2 是一种间隔基, 例如 C_6-C_{12} 芳基、或 C_6-C_{12} 杂芳基、尤其苯基或萘基, 这些还可以有 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或者有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基取代一次、尤其一次至两次, 且 R^{18} 是 H、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、或 $-NR^{25}R^{26}-$; 或

[0060] 彼此相邻的两个取代基 R^2 和 R^3 和 / 或 R^5 和 R^6 一起形成基团



或彼此相

邻的两个取代基 R^5 和 R^3 一起形成基团  其中 R^{105} 、 R^{106} 、 R^{107} 和 R^{108} 彼此独立地是 H、

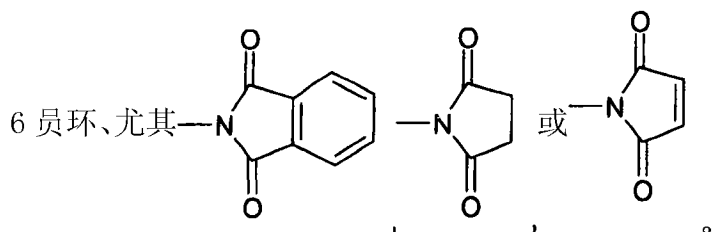
或 C_1-C_{18} 烷基, 或 R^8 和 R^9 一起形成基团  或  其中 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209}

和 R^{210} 彼此独立地是 H、 C_1-C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、

[0061] R^{10} 是 H、可以有 G 取代的 C_6-C_{18} 芳基、可以有 G 取代的 C_2-C_{18} 杂芳基、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、或基团 $-X^2-R^{18}$, 其中 X^2 是一种间隔基例如 C_6-C_{12} 芳基、或 C_6-C_{12} 杂芳基, 尤其苯基或萘基, 这些还可以有 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或者有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基取代一次, 尤其一次至两次, 且 R^{18} 是 H、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、或 $-NR^{25}R^{26}$;

[0062] D 是 $-CO-$; $-COO-$; $-S-$; $-SO-$; $-SO_2-$; $-O-$; $-NR^{25}-$; $-CR^{23}=CR^{24}-$; 或 $-C\equiv C-$; 其中

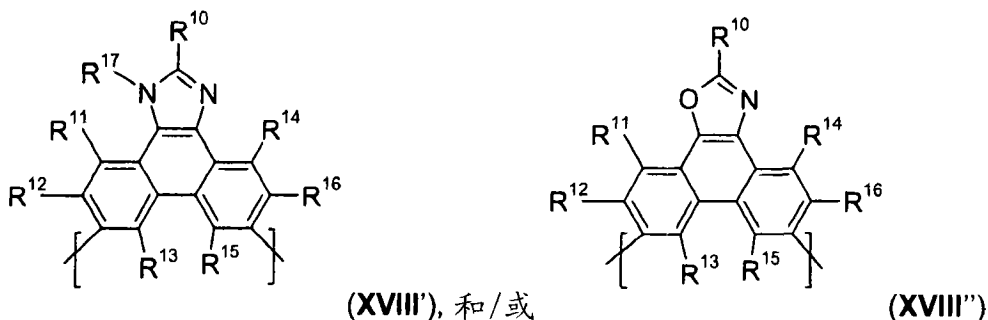
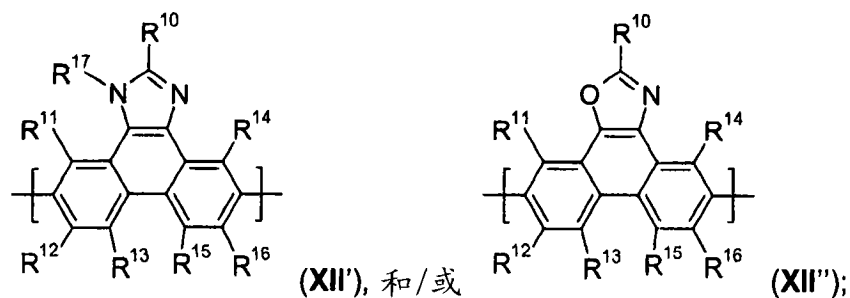
[0063] R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 彼此独立地是 H、 C_6-C_{18} 芳基, 有 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_8 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基, C_1-C_8 烷基, 或有 $-O-$ 插入的 C_1-C_8 烷基, 或者 R^{25} 和 R^{26} 一起形成一种 5 员或



[0064] 式 X 的重复单元优于式 XI 的重复单元。

[0065] 在式 XII 和 XVIII 的重复单元当中, 下式的重复单元是较好的,

[0066]



[0067] 式中

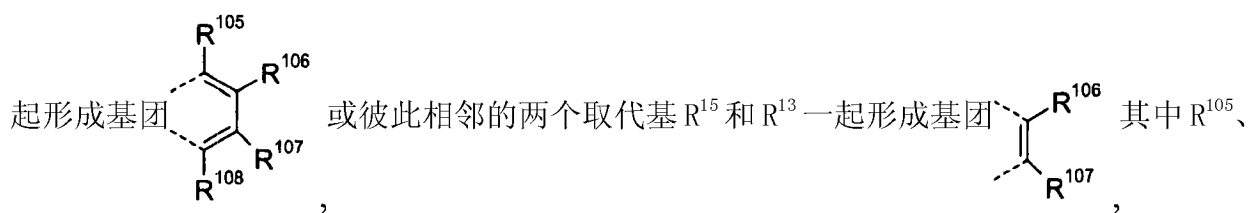
[0068] R^{10} 是 H、可以有 G 取代的 C_6-C_{18} 芳基、可以有 G 取代的 C_2-C_{18} 杂芳基、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、或基团 $-X^2-R^{18}$, 其中 X^2 是一种间隔基例如 C_6-C_{12} 芳基或 C_6-C_{12} 杂芳基、尤其苯基或萘基, 这些还可以有 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基取代一次、尤其一次至两次, 且 R^{18} 是 H、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、或 $-NR^{25}R^{26}$;

[0069] R^{11} 和 R^{14} 是氢,

[0070] R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 和 R^{16} 是氢,

[0071] R^{17} 是 C_6-C_{18} 芳基, 有 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基, C_1-C_{18} 烷基, 或有 $-O-$ 插入的 C_1-C_{18} 烷基, 或

[0072] 彼此相邻的两个取代基 R^{11} 和 R^{12} 、和 / 或 R^{14} 和 R^{16} 、 R^{12} 和 R^{13} 、和 / 或 R^{15} 和 R^{16} 一

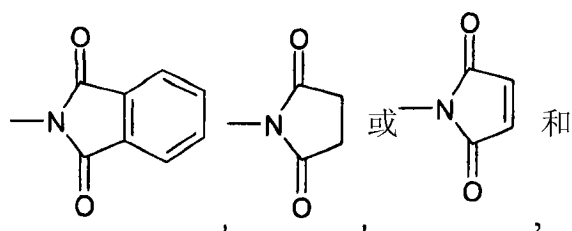


R^{106} 、 R^{107} 和 R^{108} 彼此独立地是 H、或 C_1-C_8 烷基,

[0073] D 是 $-S-$ 、 $-O-$ 、或 $-NR^{25}-$;

[0074] E 是 $-OR^{29}-$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CN$ 、或 F; G 是 E、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或者有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基, 其中

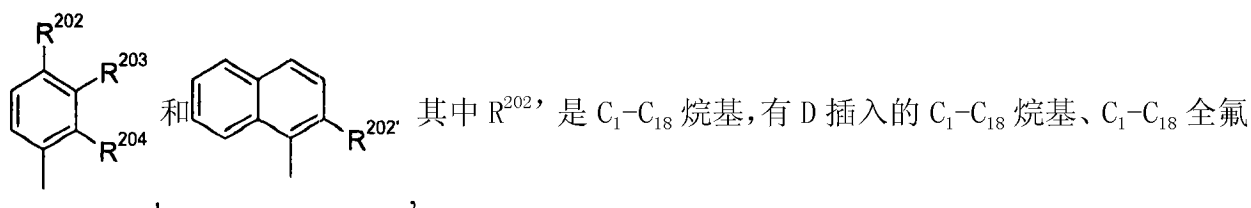
[0075] R^{25} 和 R^{26} 彼此独立地是 H、 C_6-C_{18} 芳基、有 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_8 烷基、或有 $-O-$ 插入的 C_1-C_8 烷基, 或 R^{25} 和 R^{26} 一起形成一种 5 员或 6 员环、尤其



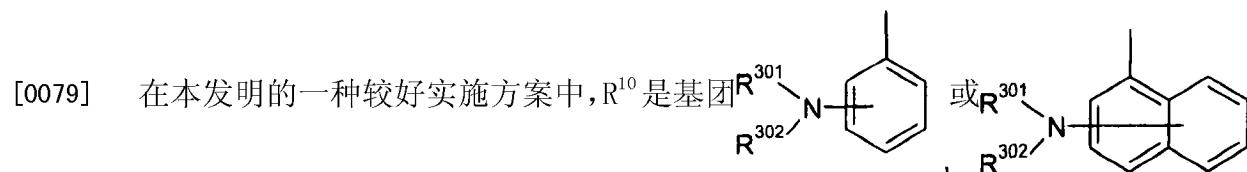
[0076] R^{29} 是 C_6-C_{18} 芳基, 有 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基, C_1-C_{18} 烷基, 或有 -O- 插入的 C_1-C_{18} 烷基。

[0077] 式 X、XI 和 XII (XVI、XVII 和 XVIII) 的重复单元是较好的, 其中 R^{10} 和 R^8 和 / 或 R^9 不同于氢原子, 具体地是一种增溶性取代基, 尤其选自可以有 G 取代的 C_6-C_{18} 芳基、可以有 G 取代的 C_2-C_{18} 杂芳基、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基。

[0078] 该芳基和杂芳基较好是一种选自下列组成的一组的有取代或无取代芳基或杂芳基片断：苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基、吡啶基、联吡啶基、茚基和喹啉基。“有取代”这一术语系指该芳基片断可以有一个或多个基团、尤其1~3个基团的取代，这些取代基团可以相同也可以不同。该取代基较好选自C₁-C₁₈烷基、有D插入的C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈全氟烷基、C₁-C₁₈烷氧基、或者有E取代和/或有D插入的C₁-C₁₈烷氧基。该芳基和杂芳基中最好的是



烷基、C₁-C₁₈ 烷氧基、或者有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C₁-C₁₈ 烷氧基、尤其 C₁-C₁₈ 烷氧基 ;基团 R²⁰²、R²⁰³ 和 R²⁰⁴ 之一是 R²⁰²’, 而其余是 H、或 R²⁰²’。



，其中 R^{301} 和 R^{302} 彼此独立地是 C_6-C_{24} 芳基，例如苯基、1-萘基、2-萘基、4-联苯基、菲基、三联苯基、茚基、2-或 9-芴基或蒽基，较好是 C_6-C_{12} 芳基例如苯基、1-萘基、2-萘基、4-联苯基、这些可以是无取代的，也可以有例如 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代。

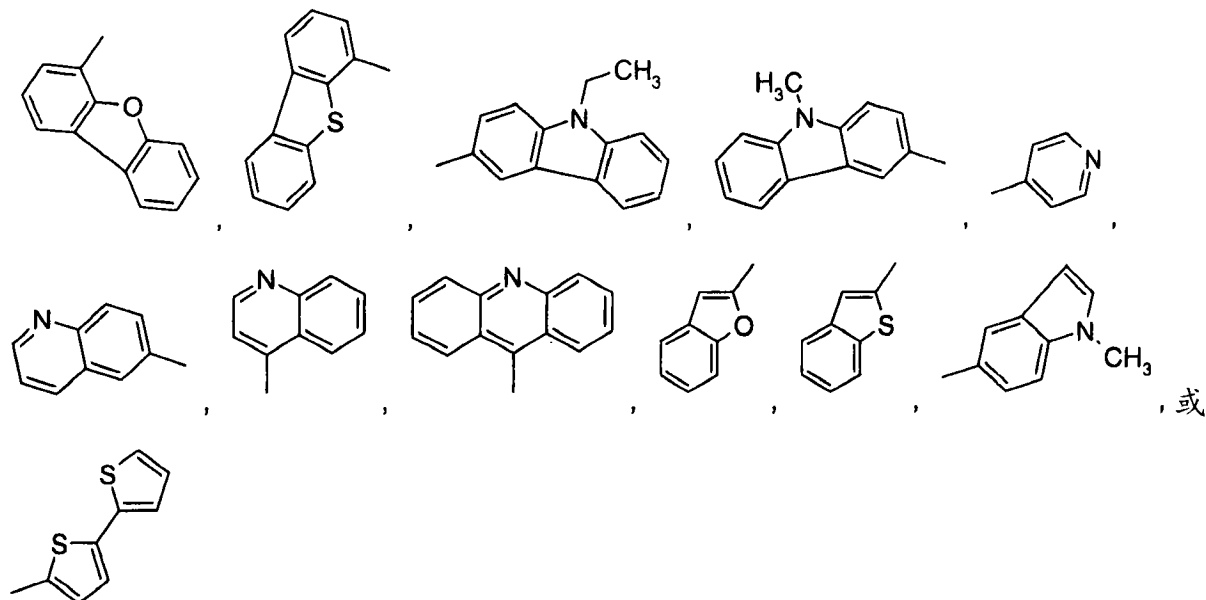
[0080] 在本发明的另一种较好实施方案中, R^{10} 是一种 C_6-C_{30} 芳基, 例如苯基、联苯基、并环戊二烯基、茚基、萹基、萘基、亚联苯基、as-indacenyl、s-indacenyl、茚基、茚基、菲基、蒽基、荧蒽基、醋菲基、醋蒽基、三联苯基、苝基、蒽基、并四苯基、苝基、苝基、并五苯基、戊芬基、并六苯基、或己芬基, 这些可以任选地有一个、两个、或三个、较好 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代。

[0081] 在本发明的另一种较好实施方案中, R¹⁰ 是一种 C₂-C₂₀ 杂芳基, 例如噻吩基、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、苯氧噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡啶基、联吡啶基、三嗪基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、中氮茛基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、嘌呤基、喹啉基、喹啉基、异喹啉基、2,3-二氮杂萘基、1,5-二氮杂萘基、喹喔啉基、喹唑啉基、噌啉基、蝶啶基、呋啉基、呋啉

基、苯并三唑基、苯并噁唑基、菲啶基、吡啶基、吡嗪基、菲咯啉基、吩噻基、异噻唑基、吩噻嗪基、异噻唑基、呋喃基、2- 苯基 -1,2,4- 噁二唑基、2,4- 二苯基 -1,2,4- 三唑基、或吩噻嗪基,这些可以任选地有一个、两个、或三个、较好 C_1-C_8 烷基、或 C_1-C_8 烷氧基取代。

[0082] 若 R^{10} 衍生自一种杂芳基,则它较好是下式的基团

[0083]



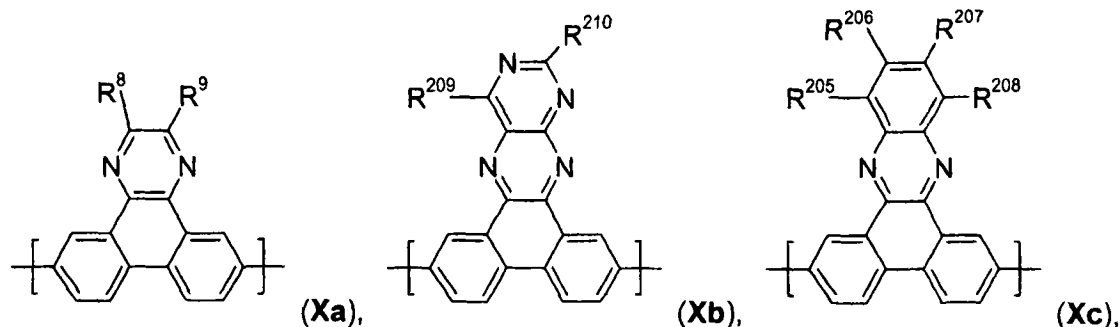
[0084] 在式 X 和 XI (XVI 和 XVII) 的重复单元的情况下,较好的是, R^8 和 / 或 R^9 不同于氢原子且选自 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或者有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基。在式 XII (XVIII) 的重复单元的情况下,该增溶性基团较好是一种有取代的芳基或杂芳基片断。

[0085] 式 XII 的重复单元较好与能提高该聚合物的空穴注入或空穴传输性能的重复单元组合使用。式 X 和 XI 的重复单元较好与能提高该聚合物的电子注入或电子传输性能的重复单元组合使用。

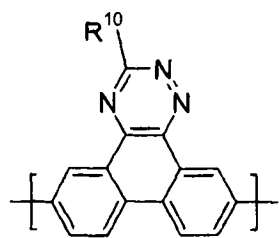
[0086] R^{17} 较好是 C_1-C_{18} 烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、己基、辛基、或 2- 乙基己基。

[0087] 在式 X、XI、XII、XVI、XVII 和 XVIII 的重复单元当中,最好的是以下各式的化合物

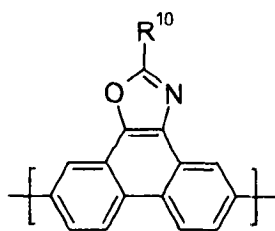
[0088]



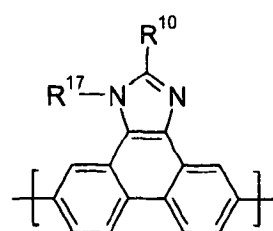
[0089]



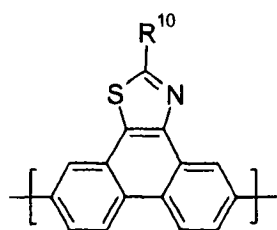
(XIa),



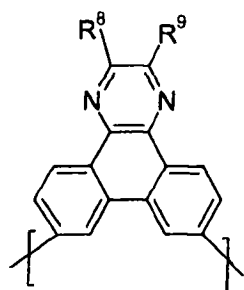
(XIla),



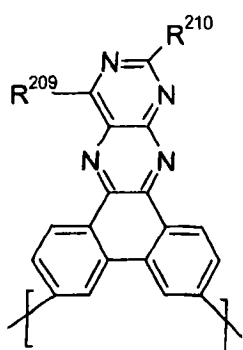
(XIlb), 或



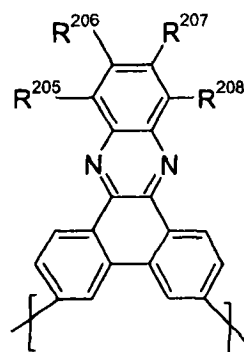
(XIlc),



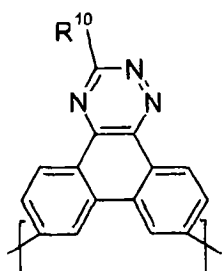
(XVIa),



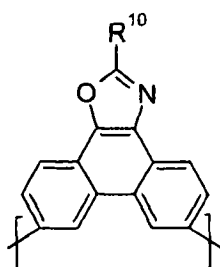
(XVIb),



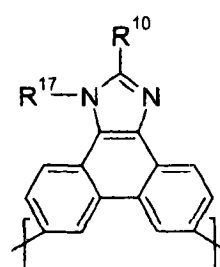
(XVIc),



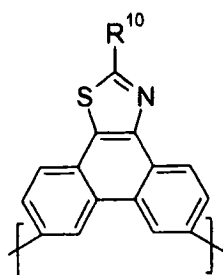
(XVIIa),



(XVIIIa),

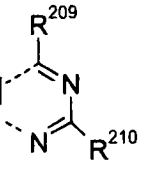


(XVIIIb), 或



(XVIIIc)

[0090] 式中 R^8 和 R^9 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基、或基团 $-X^2-R^{18}$, 或

[0091] R^8 和 R^9 一起形成基团 , 其中 R^{209} 和 R^{210} 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E

取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或者有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_{18} 全氟烷基,

[0092] R^{10} 是 H、可以有 G 取代的 C_6-C_{18} 芳基、可以有 G 取代的 C_2-C_{18} 杂芳基、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、或基团 $-X^2-R^{18}$, 其中 X^2 是一种间隔基例如 C_6-C_{12} 芳基或 C_6-C_{12} 杂芳基、尤其苯基或萘基, 这些还可以有 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或者有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基取代一次、尤其 1 ~ 2 次,

[0093] R^{17} 是 C_6-C_{18} 芳基, 有 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基, C_1-C_{18} 烷基, 或有 -O- 插入的 C_1-C_{18} 烷基, 和

[0094] R^{18} 是 H、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基,

[0095] R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 和 R^{210} 彼此独立地是 H、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基。

[0096] 本文中所使用的“本发明聚合物”这一术语系指有式 I 重复单元、尤其式 X、XI 和 / 或 XII (XVI、XVII 或 XVIII) 重复单元、特别是式 Xa、XIa、XIIa 和 / 或 XIIb 重复单元的聚合物。

[0097] 本发明要根据式 X、XI 和 / 或 XII 重复单元更详细地说明, 但不限于于此。

[0098] 在第一方面, 本发明涉及包含式 I 重复单元、尤其式 X、XI 和 / 或 XII 重复单元、特别是式 Xa、XIa、XIIa 和 / 或 XIIb 重复单元的聚合物。

[0099] 式 I 的聚合物除含有式 I 重复单元 (重复出现的单元) 外还可以含有一种或多种重复单元 Ar^3 和 / 或 T。 Ar^3 选自下列基团:

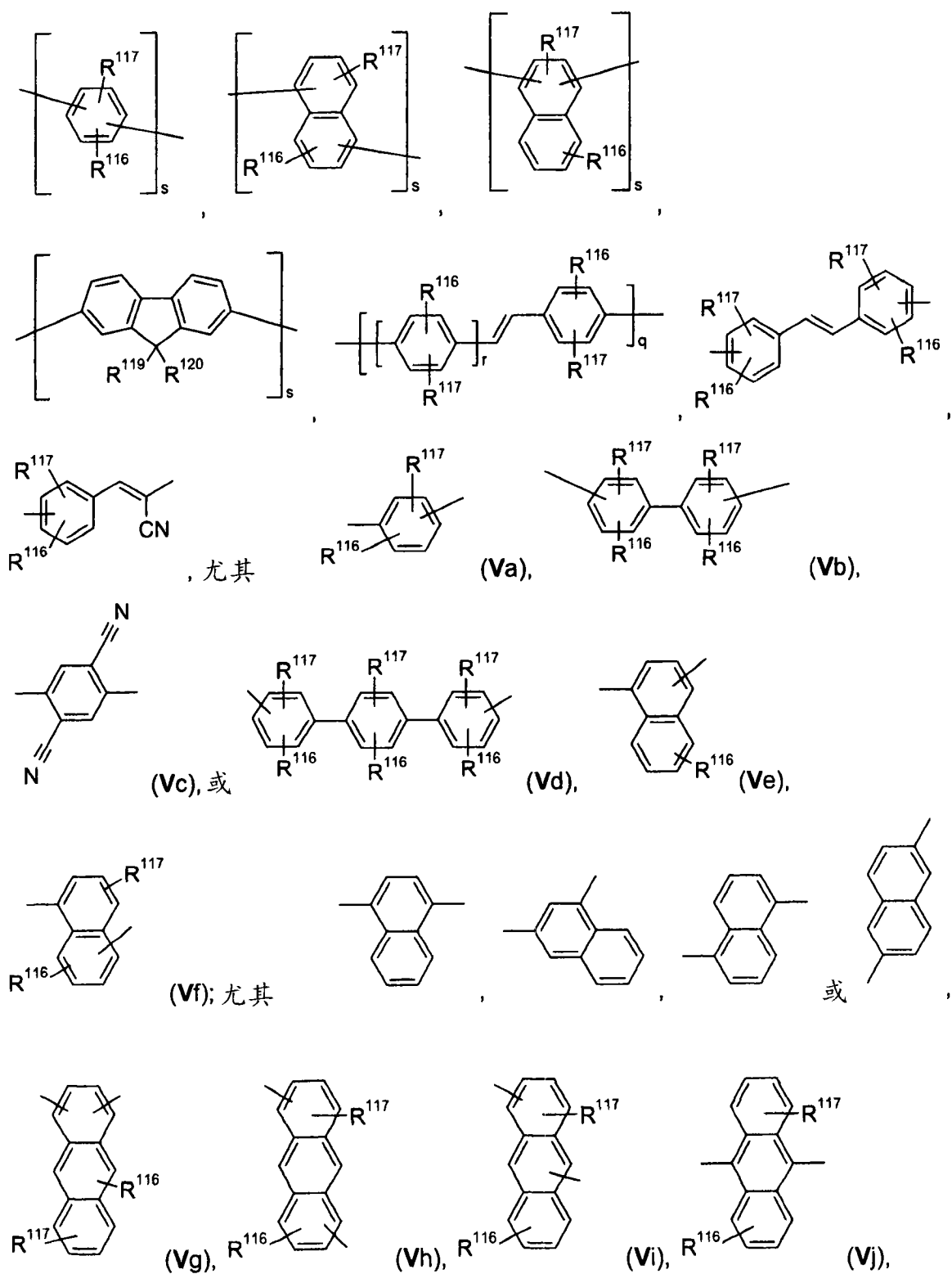
[0100] 基团 II: 能提高该聚合物的空穴注入或空穴传输性能的单元;

[0101] 基团 III: 能提高该聚合物的电子注入或电子传输性能的单元;

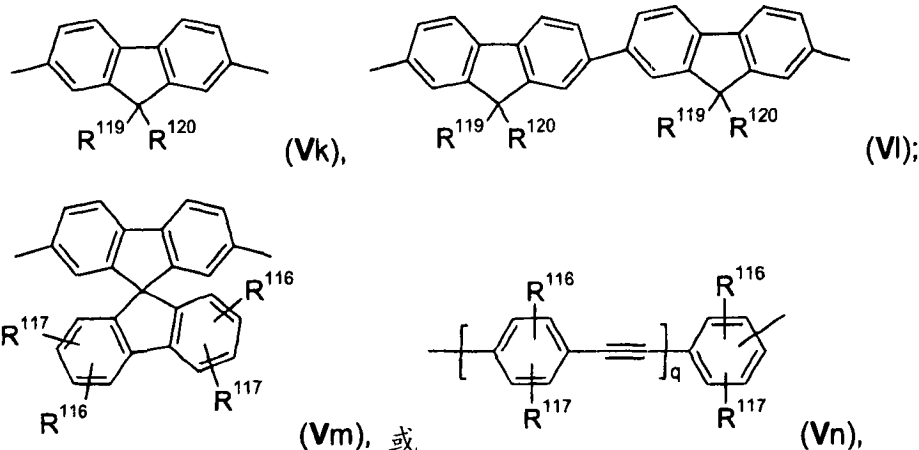
[0102] 基团 IV: 属于基团 II 单元和基团 III 单元的组分的单元;

[0103] 基团 V:

[0104]



[0105]



[0106] 其中

[0107] r 是 1 ~ 10、尤其 1、2 或 3 的整数，

[0108] q 是 1 ~ 10、尤其 1、2 或 3 的整数，

[0109] s 是 1 ~ 10、尤其 1、2 或 3 的整数，

[0110] R^{116} 和 R^{117} 彼此独立地是 H、卤素、 $-CN$ 、 C_1-C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、有 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、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基、 $-C(=O)R^{127}$ 、 $-C(=O)OR^{127}$ 或 $-C(=O)NR^{127}R^{126}$ ，

[0111] R^{119} 和 R^{120} 彼此独立地是 H、 C_1-C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、有 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、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、或 C_7-C_{25} 芳烷基，或

[0112] R^{119} 和 R^{120} 一起形成式 $=CR^{121}R^{122}$ 的基团，其中

[0113] R^{121} 和 R^{122} 彼此独立地是 H、 C_1-C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、或 C_2-C_{20} 杂芳基、或有 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基，或

[0114] R^{119} 和 R^{120} 一起形成一种 5 员或 6 员环，该环任选地有下列基团取代： C_1-C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、有 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、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基、 $-C(=O)R^{127}$ ，和

[0115] R^{126} 和 R^{127} 彼此独立地是 H； C_6-C_{18} 芳基；有 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；或有 $-O-$ 插入的 C_1-C_{18} 烷基，

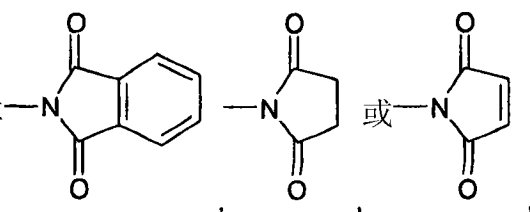
[0116] D 是 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ 、 $-SiR^{70}R^{71}-$ 、 $-POR^{72}-$ 、 $-CR^{63}=CR^{64}-$ ，或 $-C\equiv C-$ ，和

[0117] E 是 $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{66}$ 、 $-CN$ ，或卤素，

[0118] G 是 E、或 C_1-C_{18} 烷基，

[0119] R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 和 R^{66} 彼此独立地是 H； C_6-C_{18} 芳基；有 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；或有 $-O-$ 插入的 C_1-C_{18} 烷基；或

[0120] R^{65} 和 R^{66} 一起形成一种 5 员或 6 员环, 尤其



[0121] R^{67} 和 R^{68} 彼此独立地是 H; C_6-C_{18} 芳基; 有 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; 或有 -O- 插入的 C_1-C_{18} 烷基,

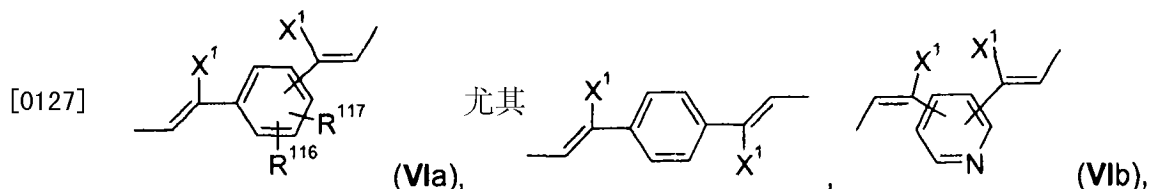
[0122] R^{69} 是 H; C_6-C_{18} 芳基; 有 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基; C_1-C_{18} 烷基; 或有 -O- 插入的 C_1-C_{18} 烷基,

[0123] R^{70} 和 R^{71} 彼此独立地是 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、或有 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基, 和

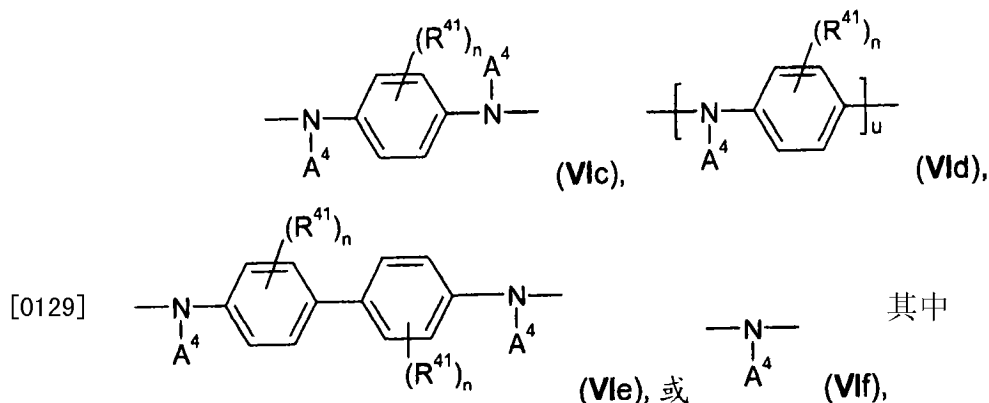
[0124] R^{72} 是 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、或有 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基。

[0125] 在以上基团 V 单元当中, 式 Ve、尤其 Va、Vk 和 Vm 单元是更好的。

[0126] 重复单元 T 选自以下基团 VI:



[0128]



[0130] X^1 是一个氢原子、或一个氰基,

[0131] R^{116} 和 R^{117} 同以上定义,

[0132] R^{41} 每次出现时可以相同也可以不同, 而且是 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, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以由 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或 $-O-C(=O)-O-$ 取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以由 F、 C_6-C_{24} 芳基、或 C_6-C_{24} 芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以由 O、S、或 N 取代, 和 / 或可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代, 或 2 个或多个基团 R^{41} 形成一种环系;

[0133] R^{45} 是 H、 C_1-C_{25} 烷基、 C_4-C_{18} 环烷基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以由 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或 $-O-C(=O)-O-$ 取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以由 F、 C_6-C_{24} 芳基、或 C_6-C_{24} 芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可由 O、S、或 N 取代, 和 / 或可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代,

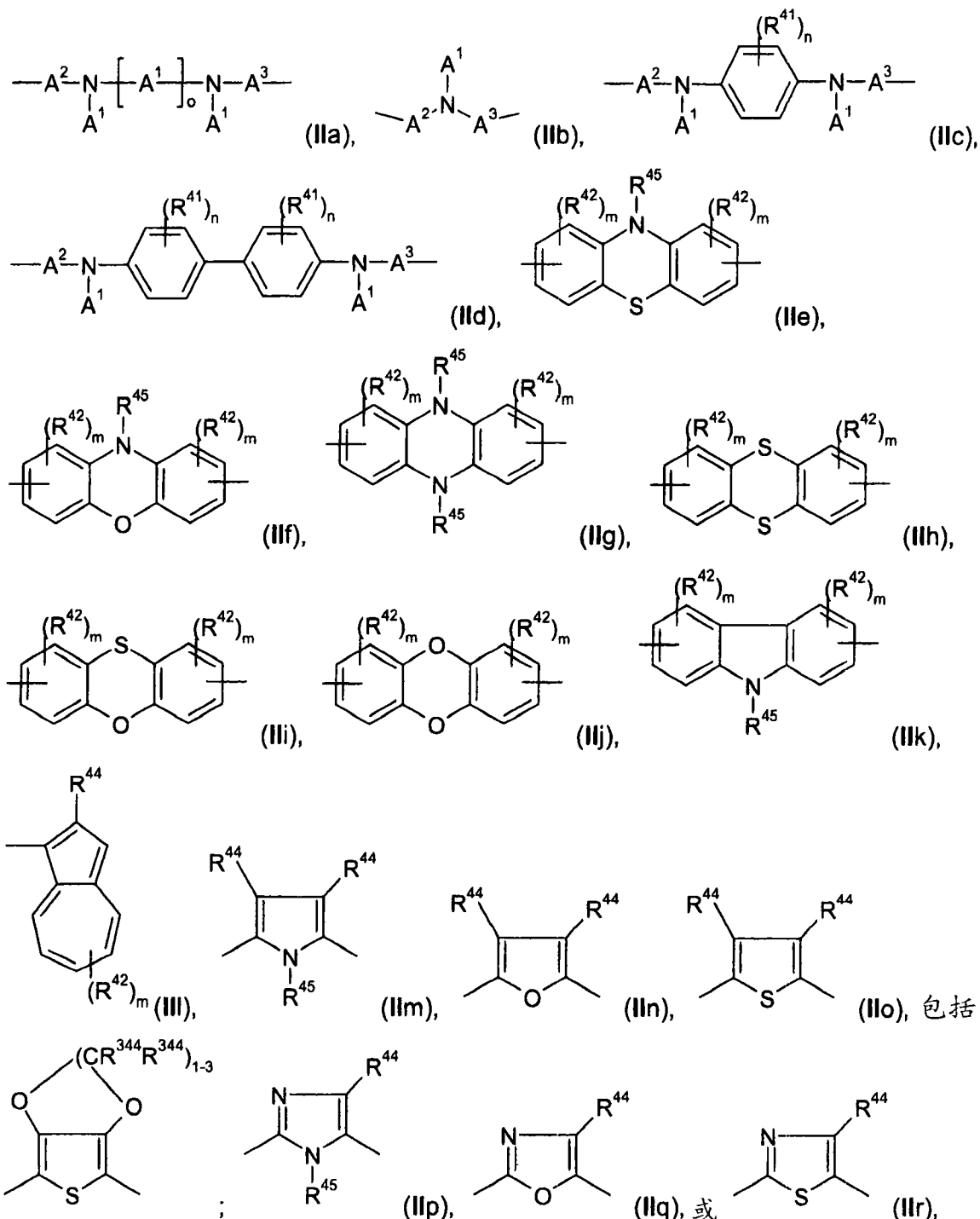
[0134] $R^{45'}$ 是 H、 C_1-C_{25} 烷基、或 C_4-C_{18} 环烷基,

[0135] n 每次出现时可以相同也可以不同, 而且是 0、1、2、或 3, 尤其 0、1、或 2, 特别是 0 或 1, 而 u 是 1、2、3、或 4;

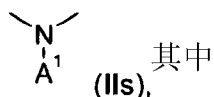
[0136] A^4 是 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{30} 杂芳基, 尤其苯基、萘基、蒽基、联苯基、2- 茚基、菲基、或花基, 这些可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代。

[0137] 能提高该聚合物的空穴注入或空穴传输性能的较好基团 II 单元是:

[0138]



[0139]



[0140] R^{41} 每次出现时可以相同也可以不同, 而且是 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, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以由 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或 $-O-C(=O)-O-$ 取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以由 F 、 C_6-C_{24} 芳基、或 C_6-C_{24} 芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以由 O 、 S 、或 N 取代和 / 或可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代, 或者 2 个或更多个基团 R^{41} 形成一种环系;

[0141] R^{42} 每次出现时可以相同也可以不同, 而且是 CN 、 C_1-C_{25} 烷基、 C_4-C_{18} 环烷基、 C_1-C_{25} 烷氧基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以由 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或 $-O-C(=O)-O-$ 取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以由 F 、 C_6-C_{24} 芳基、或 C_6-C_{24} 芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以由 O 、 S 、或 N 取代, 和 / 或可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代, 或者 2 个或多个基团 R^{41} 形成一种环系;

[0142] R^{344} 每次出现时可以相同也可以不同, 而且是氢原子、 C_1-C_{25} 烷基、 C_4-C_{18} 环烷基、或 C_1-C_{25} 烷氧基,

[0143] R^{44} 每次出现时可以相同也可以不同, 而且是氢原子、 C_1-C_{25} 烷基、 C_4-C_{18} 环烷基、 C_1-C_{25} 烷氧基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以由 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或 $-O-C(=O)-O-$ 取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以由 F 、 C_6-C_{24} 芳基、或 C_6-C_{24} 芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以由 O 、 S 、或 N 取代, 和 / 或可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代, 或 CN , 或

[0144] 彼此相邻的 2 个或多个基团 R^{44} 形成一种环;

[0145] R^{45} 是 H 、 C_1-C_{25} 烷基、 C_4-C_{18} 环烷基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以由 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或 $-O-C(=O)-O-$ 取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以由 F 、 C_6-C_{24} 芳基、或 C_6-C_{24} 芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以由 O 、 S 、或 N 取代, 和 / 或可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代;

[0146] m 每次出现时可以相同也可以不同, 而且是 0、1、2、或 3, 尤其 0、1、或 2, 特别是 0 或 1;

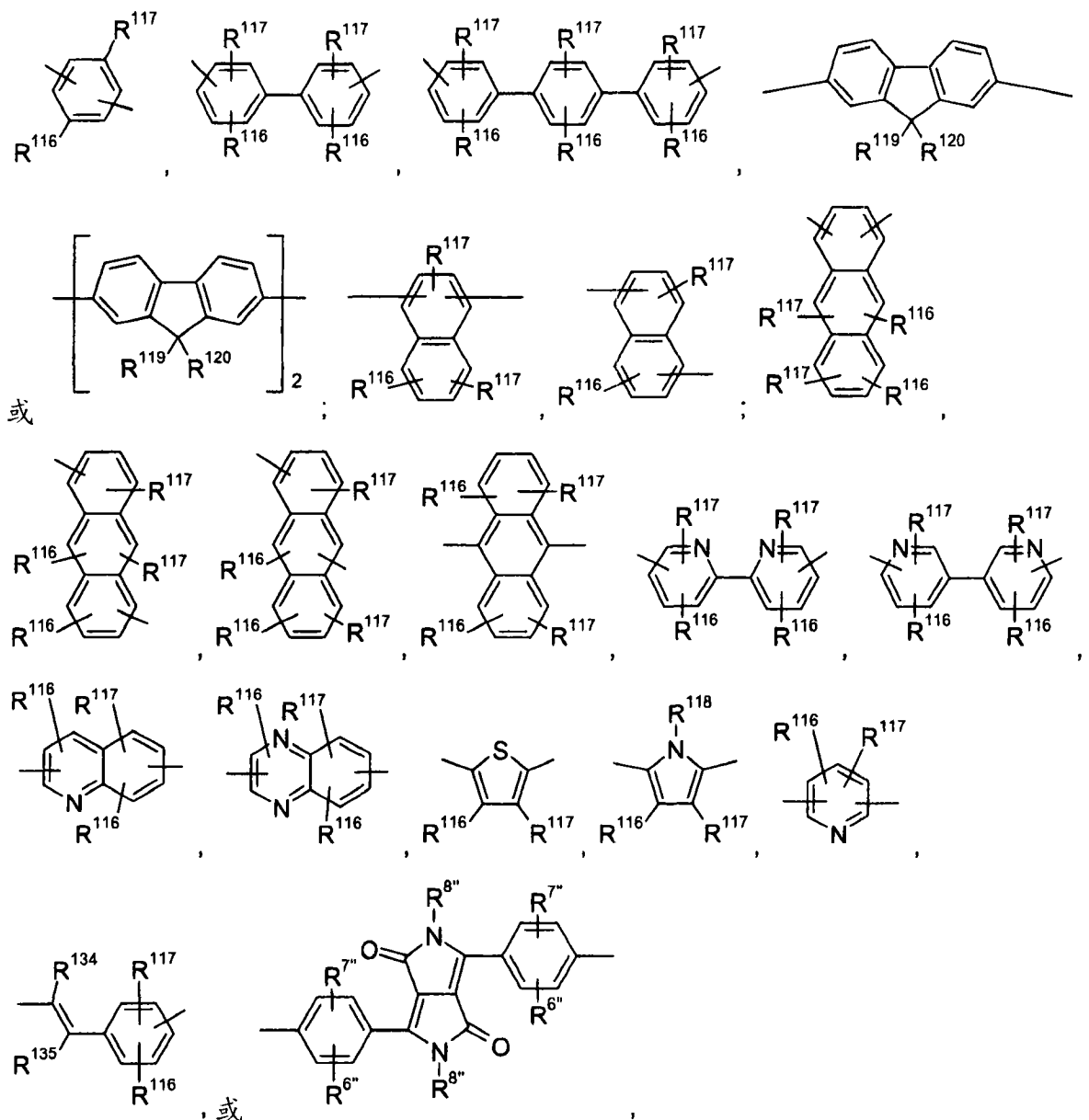
[0147] n 每次出现时可以相同也可以不同, 而且是 0、1、2、或 3, 尤其 0、1、或 2, 特别是 0 或 1;

[0148] o 是 1、2、或 3, 尤其 1、或 2, 和

[0149] A^1 是 C_6-C_{24} 芳基、可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代的 C_2-C_{30} 杂芳基、或 NO_2 , 尤其苯基、萘基、蒽基、联苯基、2- 茚基、菲基、或茈基,

[0150] A^2 和 A^3 彼此独立地是 C_6-C_{30} 亚芳基、或可以任选地有取代的 C_2-C_{24} 亚杂芳基, 尤其

[0151]

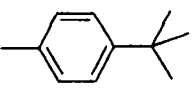


[0152] 其中 R^{116} 、 R^{117} 、 R^{119} 和 R^{120} 同以上定义，

[0153] $R^{6''}$ 和 $R^{7''}$ 彼此独立地有 R^{116} 的含义，

[0154] R^{118} 和 $R^{8''}$ 是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、或任选地有 G 取代的 C_7 - C_{25} 芳烷基，

[0155] R^{134} 和 R^{135} 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、有 E 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、或 C_2 - C_{20} 杂芳基、有 E 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基，其中 D、E 和 G 同以上定义。在以上基团 II 单元当中，式 IIa、IIb 和 IIk 单元是更好的。

[0156] A^1 较好是一种有 C_1 - C_4 烷基取代的苯基、尤其  或一种蒎基、尤其蒎-2-基。

[0157] 较好， R^{116} 和 R^{117} 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基例如甲基、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，有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基例如 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ， $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ，

或 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$; C_1 - C_{18} 烷基例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、2- 甲基丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基、2- 乙基己氧基、或正庚氧基; C_6 - C_{14} 芳基例如苯基、萘基、或联苯基、 C_5 - C_{12} 环烷基例如环己基, 有 G 取代的 C_6 - C_{14} 芳基例如 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$, 或 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OtBu}$, 或 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{tBu}$ 。

[0158] R^{118} 较好是 H, C_1 - C_{12} 烷基例如甲基、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_6 - C_{14} 芳基例如苯基、萘基、或联苯基。

[0159] 较好, R^{119} 和 R^{120} 彼此独立地是 H, C_1 - C_{12} 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、己基、辛基、或 2- 乙基己基, 有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{12} 烷基例如 $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_w\text{OCH}_3$, $w = 1, 2, 3$, 或 4, C_6 - C_{24} 芳基例如苯基、萘基、或联苯基, 有可以任选地有 -O- 插入的 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基取代 1 ~ 3 次的 C_6 - C_{14} 芳基例如 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$, $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$, 或 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{tBu}$, 或者 R^{119} 和 R^{120} 一起形成一种可以任选地有 C_1 - C_8 烷基取代的 4 ~ 8 员环、尤其 5 或 6 员环例如环己基或环戊基。

[0160] 较好 R^{134} 和 R^{135} 彼此独立地是 H, C_1 - C_{12} 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、或仲丁基, 或 C_6 - C_{14} 芳基例如苯基、萘基、或联苯基。

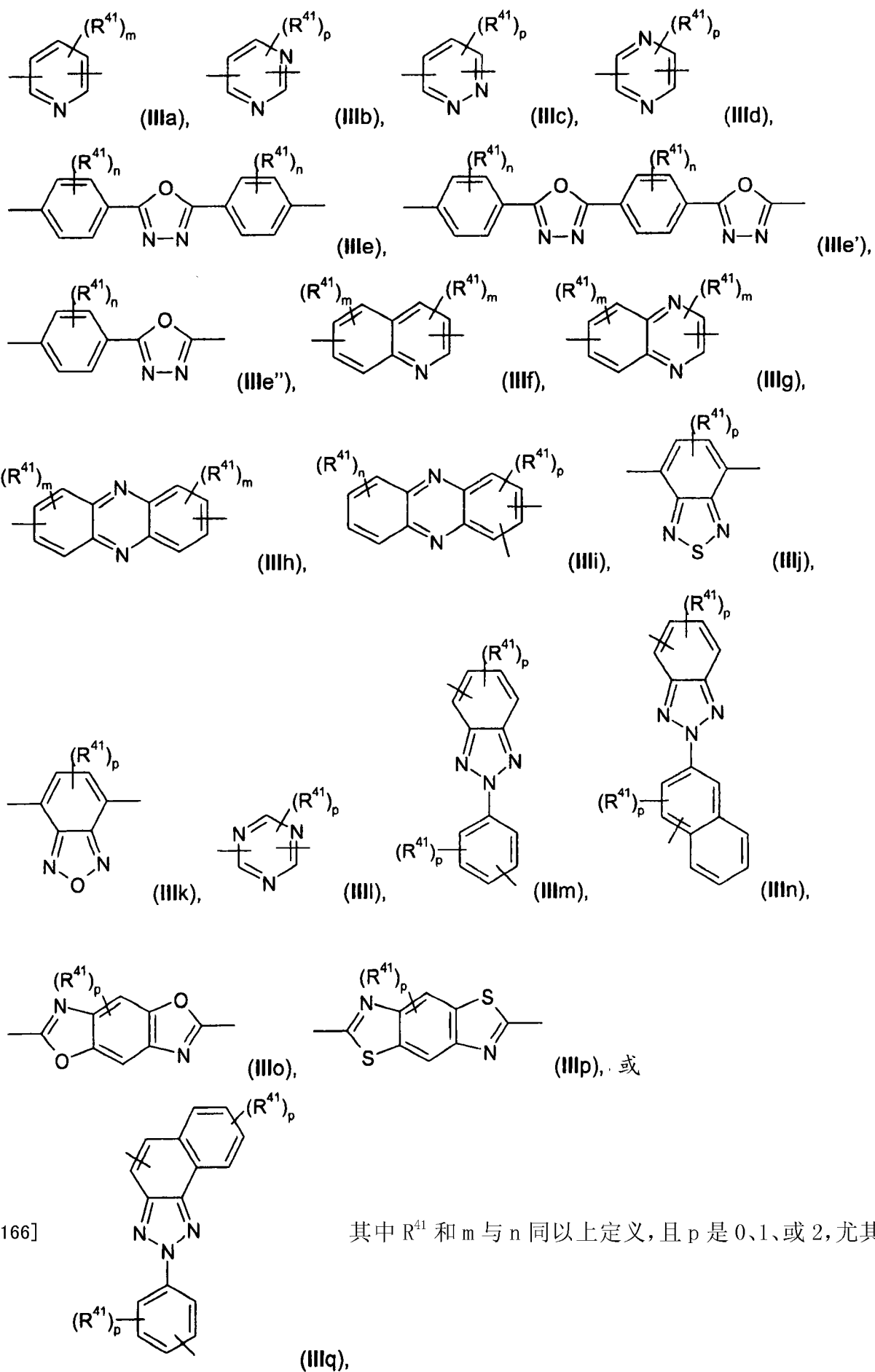
[0161] D 较好是 $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{NR}^{65}-$, 其中 R^{65} 是 C_1 - C_{12} 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、或仲丁基, 或 C_6 - C_{14} 芳基例如苯基、萘基、或联苯基。

[0162] E 较好是 $-\text{OR}^{69}$; $-\text{SR}^{69}$; $-\text{NR}^{65}\text{R}^{65}$; $-\text{COR}^{68}$; $-\text{COOR}^{67}$; $-\text{CONR}^{65}\text{R}^{65}$; 或 $-\text{CN}$; 其中 R^{65} 、 R^{67} 、 R^{68} 和 R^{69} 彼此独立地是 C_1 - C_{12} 烷基例如甲基、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 C_6 - C_{14} 芳基例如苯基、萘基、或联苯基。

[0163] G 有与 E 相同的优先级, 或者是 C_1 - C_{18} 烷基、尤其 C_1 - C_{12} 烷基, 例如甲基、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。

[0164] 能提高该聚合物的电子注入或电子传输性能的较好基团 III 单元是:

[0165]



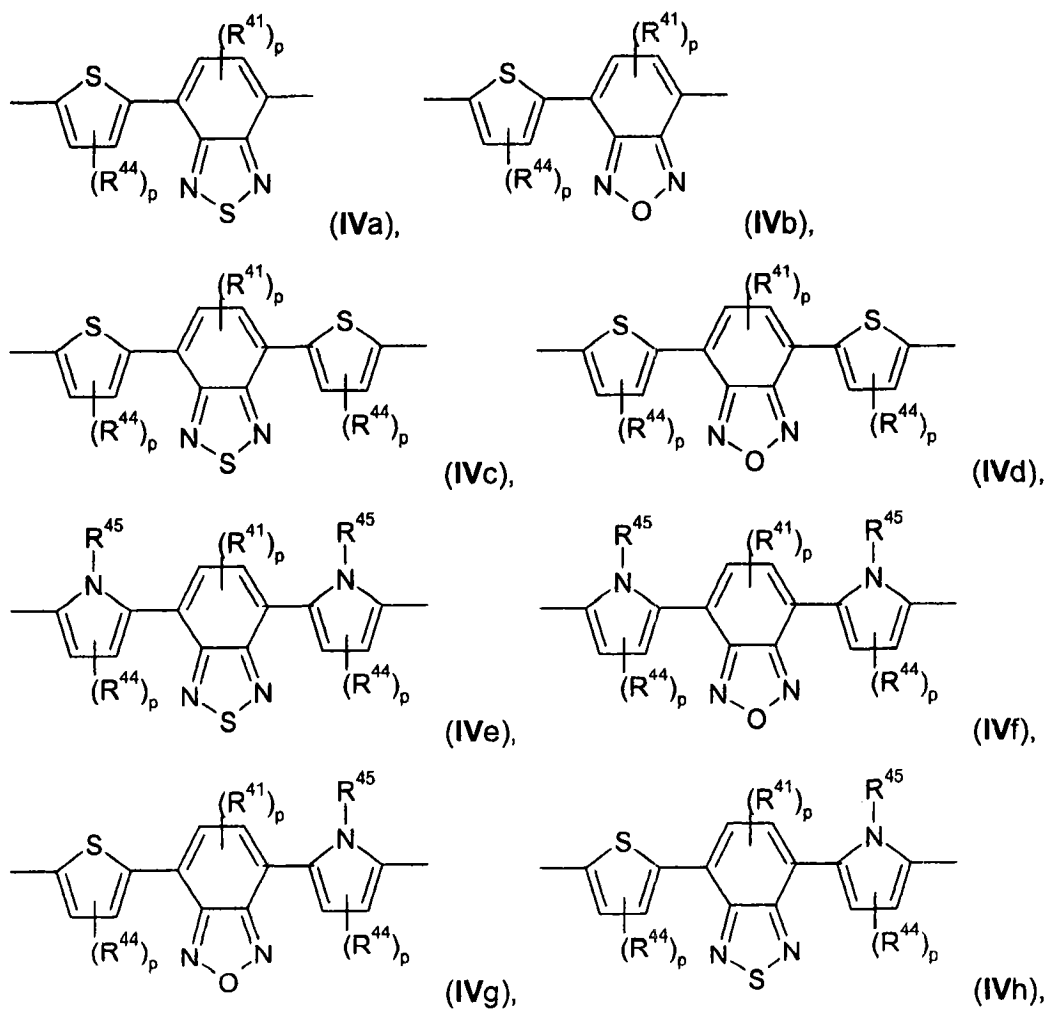
[0166]

其中 R^{41} 和 m 与 n 同以上定义, 且 p 是 0、1、或 2, 尤其

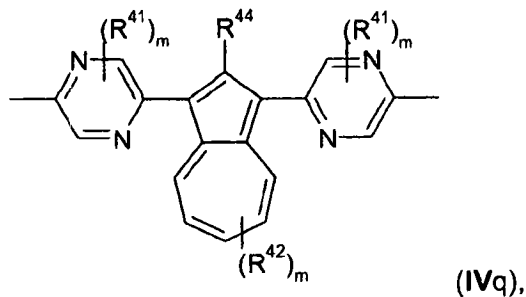
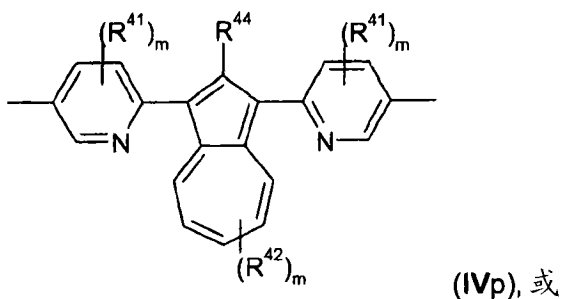
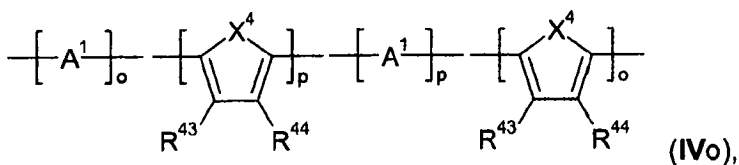
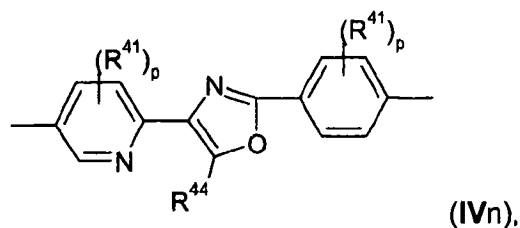
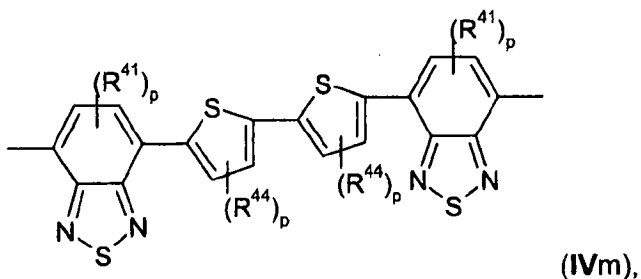
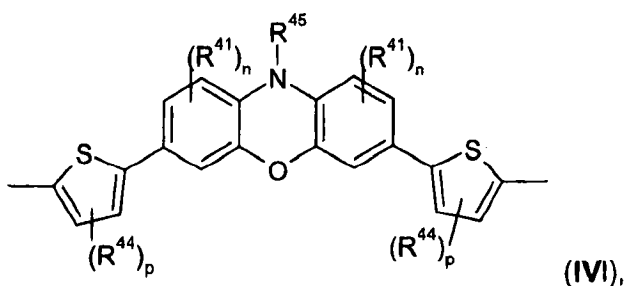
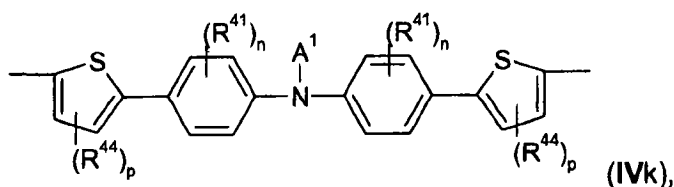
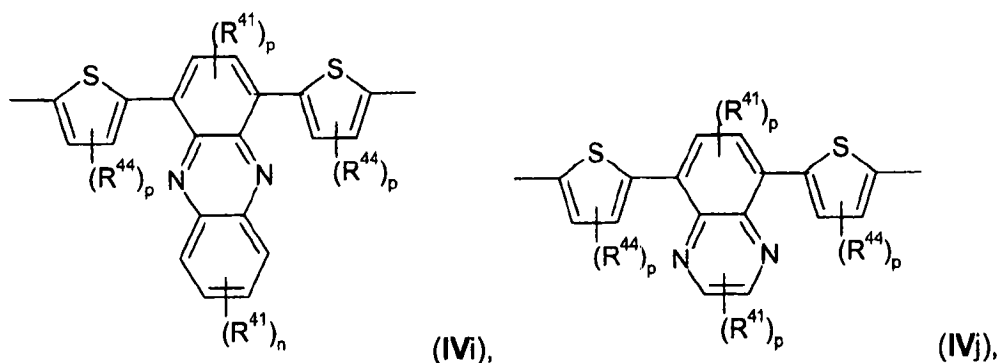
0 或 1。在以上基团 III 单元当中,或 IIIe、IIIj、和 IIIk 单元是更好的。

[0167] 属于式 II 和 III 单元的组合的较好基团 IV 单元是:

[0168]



[0169]



[0170] 式中 X^4 是 O、S、或 NR^{45} ,

[0171] R^{43} 是氢原子、 C_1-C_{25} 烷基、 C_4-C_{18} 环烷基、 C_1-C_{25} 烷氧基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以由 $-NR^{45}-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-O-$, 或, $-O-C(=O)-O-$, 取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以由 F、 C_6-C_{24} 芳基、或 C_6-C_{24} 芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以由 O、S、或 N 取代, 和 / 或可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 或 CN 取代, 或

[0172] 彼此相邻的 2 个或多个 R^{43} 和 / 或 R^{44} 形成一个环；

[0173] o 是 1、2、或 3, 尤其 1、或 2, u 是 1、2、3、或 4,

[0174] 且 A^1 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{44} 、 R^{45} 、m、n 和 p 同以上定义。

[0175] 式 II ~ V 重复单元的存在会导致下列优点: 若基团 II 的结构例如式 IIa ~ IIr 重复单元存在, 则可以观察到该聚合物改善的空穴注入和 / 或空穴传输性能。若用于 PLEDs 中, 则在给定电压下该 PLEDs 显示出较高的电流密度和电致发光。这种性能在移动式应用例如移动电话和 PDAs 的显示器上十分重要, 此时可以降低功率消耗。若基团 III 的结构例如式 IIIa ~ IIIk 重复单元存在, 则观察到该聚合物改善的电子注入或电子传输性能。基团 IV 的结构例如式 IVa ~ IVp 重复单元的存在使得能改变电子带隙、从而能改变颜色性能。

[0176] 用来衍生基团 II、III、IV 和 V 的单元的单体的制备描述于诸如 W003/020790 中。

[0177] 在一种实施方案中, 按照本发明的聚合物仅由一种或多种类型的式 I 重复单元组成。在一种较好实施方案中, 按照本发明的聚合物准确地由一种类型的式 I 重复单元组成 (均聚物)。

[0178] 按照本发明, “聚合物”这一术语包含聚合物以及低聚物, 其中聚合物是一种高相对分子质量的分子, 其结构基本上包含实际上或概念上从低相对分子质量的分子衍生的单元的重复, 而低聚物是一种中间分子质量的分子, 其结构基本上包含实际上或概念上从较低相对分子质量的分子衍生的少数单元。若其性能不随一个或少数几个单元的脱除而显著变化, 则视一种分子有高相对分子质量。若其性能随一个或少数几个单元的脱除而显著变化, 则视一种分子有中间分子质量。

[0179] 按照本发明, 均聚物是从一种 (真实、隐性、或假设的) 单体衍生的聚合物。很多聚合物是通过互补性单体的相互反应制造的。这些单体可以容易地形象化为给出一种“隐性单体”的反应, 该隐性单体的均聚会给出可视为均聚物的实际产品。一些聚合物是通过其它聚合物的化学改性得到的, 使得可以认为构成所得到的聚合物的的大分子的结构是通过一种假设单体的均聚形成的。

[0180] 因此, 共聚物是从不止一种单体衍生的聚合物, 例如二元共聚物、三元共聚物、四元共聚物等。

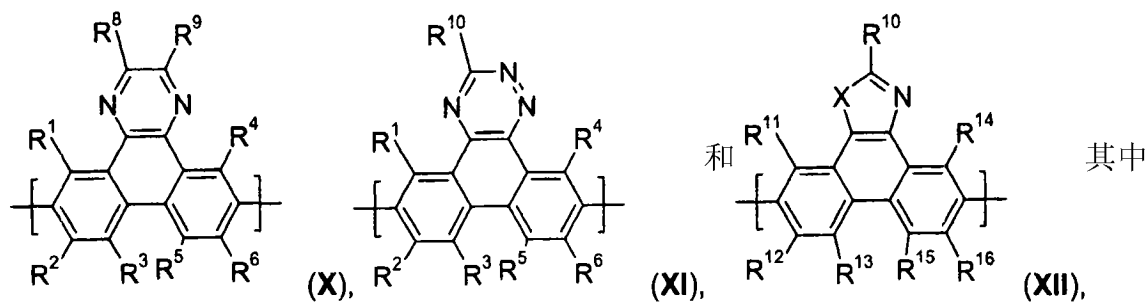
[0181] 本发明的低聚物有 < 2000 道尔顿的重均分子量。本发明的聚合物的重均分子量较好是 2000 道尔顿或更大、尤其 2000 ~ 2,000,000 道尔顿、更好 10,000 ~ 1,000,000 道尔顿、最好 20,000 ~ 750,000 道尔顿。分子量是按照凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯标准测定的。

[0182] 在本发明的一个方面, 较好的是除式 I 的重复单元外同时还有至少一种选自基团 II ~ VI 的另外重复单元 Ar^3 或 T 的聚合物。在所述方面, 按照本发明的聚合物包含 1 ~ 99mol% 式 I 重复单元和较好 5 ~ 95mol% 基团 II ~ VI 重复单元、更好 10 ~ 90mol% 基团 II ~ VI 重复单元、最好 25 ~ 75mol% 基团 II ~ VI 重复单元。

[0183] 在本发明的所述方面, 较好的是除式 I 的重复单元外同时还有至少两种选自至少 2 种不同基团 II ~ VI 的另外重复单元的聚合物。最好的是同时存在基团 III 和 VI、IV 和 VI、或 II 和 III 和 VI 的重复单元。

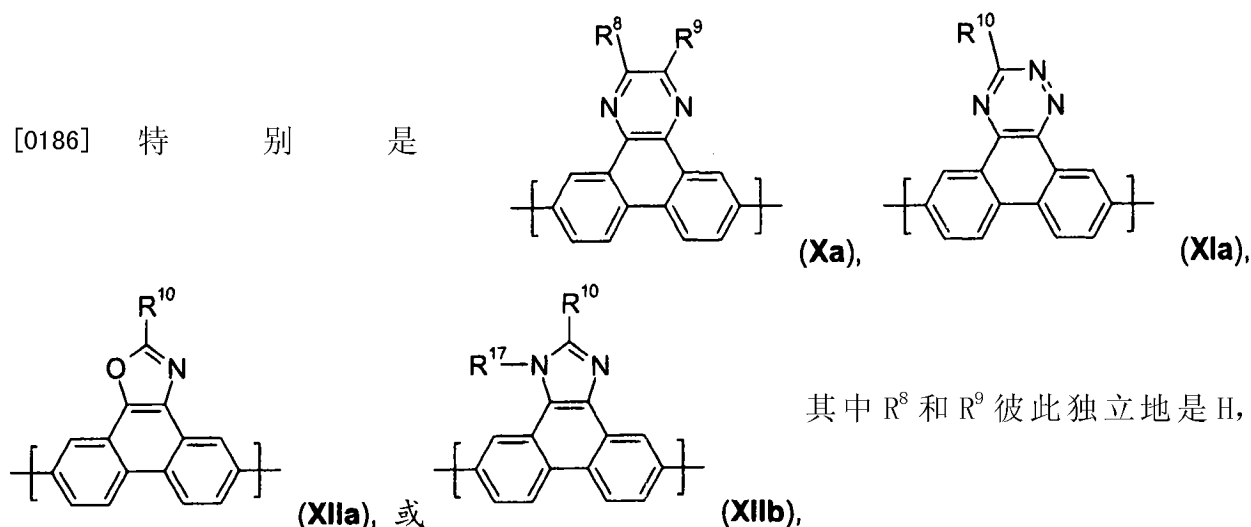
[0184] 因此, 在一种较好实施方案中, 本发明涉及聚合物, 其中该聚合物包含式

$\left[X^{10} \right]$, $\left[Ar^3 \right]$ 和 $\left[T \right]$ 的重复单元, 式中 X^{10} 是式 I 的重复单元, 尤其



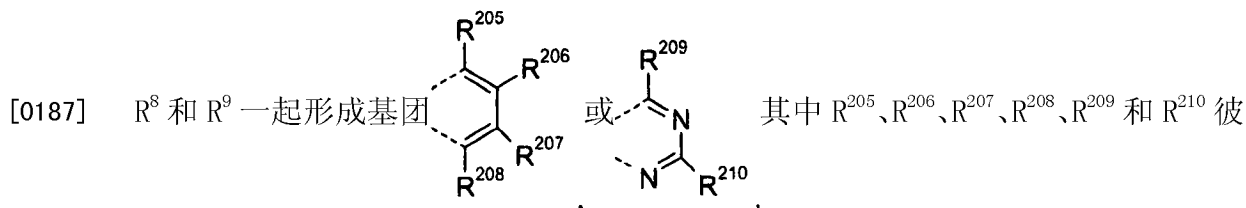
[0185] X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 同以上定义,

[0186] 特别是



其中 R^8 和 R^9 彼此独立地是 H,

C_1 - C_{18} 烷基, 有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基, C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基, 有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基, 或基团 $-X^2-R^{18}$,



此独立地是 H, C_1 - C_{18} 烷基, 有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基, C_1 - C_{18} 烷氧基, 有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基, C_1 - C_{18} 全氟烷基,

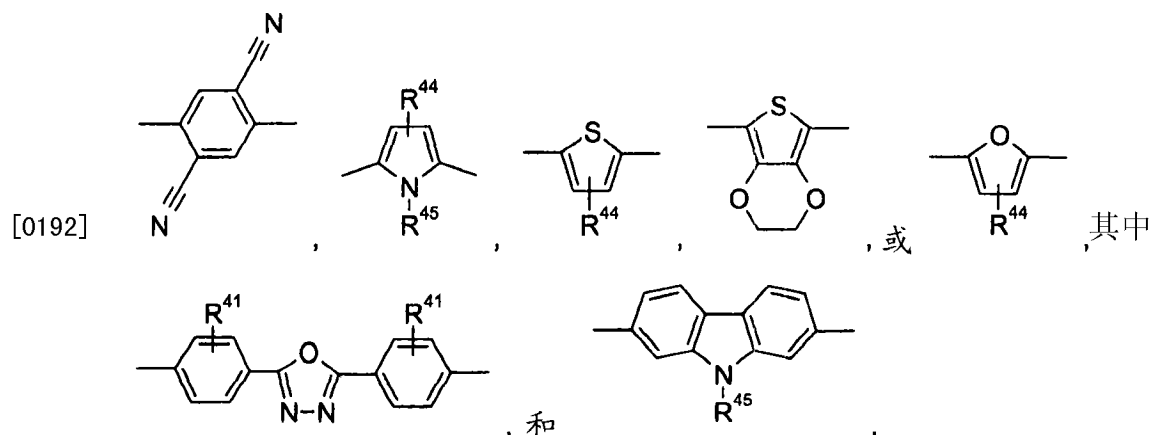
[0188] R^{10} 是 H, 可以有 G 取代的 C_6 - C_{18} 芳基, 可以有 G 取代的 C_2 - C_{18} 杂芳基, C_1 - C_{18} 烷基, 有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基, C_1 - C_{18} 全氟烷基, C_1 - C_{18} 烷氧基, 有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基, 或基团 $-X^2-R^{18}$, 其中 X^2 是一种间隔基例如 C_6 - C_{12} 芳基或 C_6 - C_{12} 杂芳基, 尤其苯基或萘基, 这些还可以有下列基团取代一次、尤其 1 ~ 2 次: C_1 - C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、或有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基,

[0189] R^{17} 是 C_6 - C_{18} 芳基, 有 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基, C_1 - C_{18} 烷基, 或有 -O- 插入的 C_1 - C_{18} 烷基, 和

[0190] R^{18} 是 H, C_1 - C_{18} 烷基, 有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基, C_1 - C_{18} 全氟烷基, C_1 - C_{18} 烷氧基, 有 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基。

[0191] 在所述实施方案中, T 较好是式 VIa 或 VIb 的重复单元, 且 Ar^3 较好选自下式的重

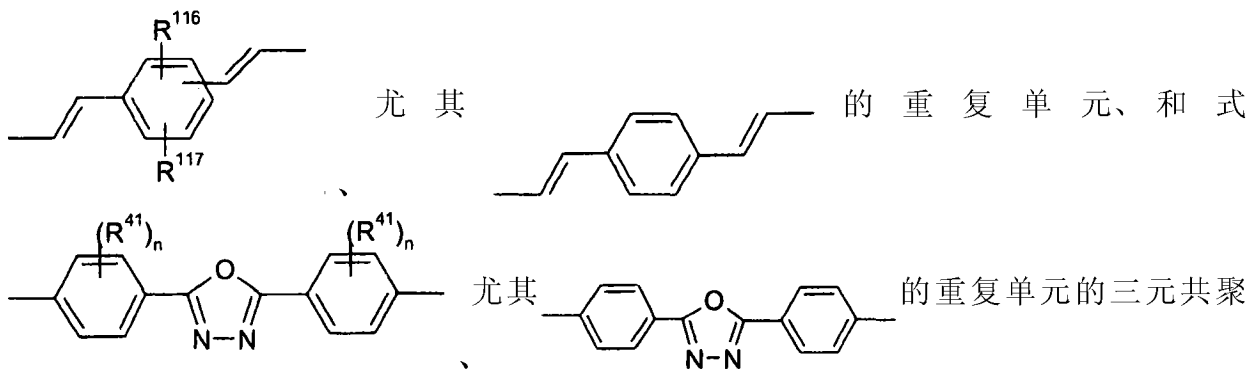
复单元：



[0193] R^{44} 和 R^{41} 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、或 C_1-C_{18} 烷氧基、和

[0194] R^{45} 是 H, C_1-C_{18} 烷基、或有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、尤其有 -O- 插入的 C_1-C_{18} 烷基、其中 D 和 E 同以上定义。

[0195] 在本发明的所述方面, 最好的是包含式 $\left[X^{10} \right]$ 的重复单元、式



物, 其中

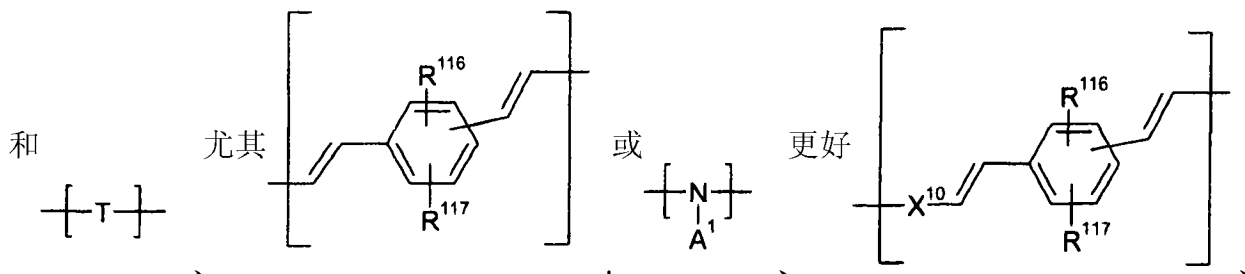
[0196] X^{10} 是式 I、尤其 X、XI 和 XII、特别是 Xa、XIa、XIIa 和 XIIb 的重复单元。

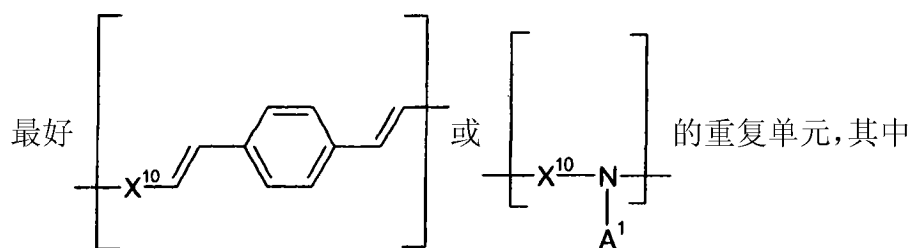
[0197] R^{116} 和 R^{117} 同以上定义, 且较好是 H、卤素、CN、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、或 C_6-C_{14} 芳基, 更好是 H、 C_1-C_{12} 烷基、或 C_1-C_{18} 烷氧基,

[0198] 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,

[0199] n 是 0、1、或 2。

[0200] 在另一种较好的实施方案中, 本发明涉及聚合物, 其中该聚合物包含式 $\left[X^{10} \right]$

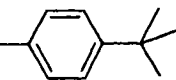




[0201] X^{10} 是式 I、尤其 X、XI 和 XII、特别是 Xa、XIa、XIIa 和 XIIb 的重复单元。

[0202] R^{116} 和 R^{117} 同以上定义, 且尤其是 H、卤素、CN、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、或 C_6 - C_{14} 芳基,

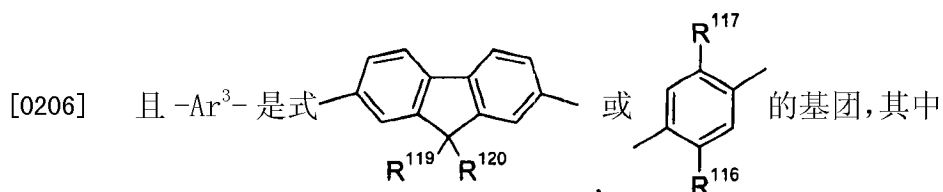
[0203] A^1 是 C_6 - C_{24} 芳基, 可以有一个或多个非芳香族基团 R^{41} 取代的 C_2 - C_{30} 杂芳基, 较好

有 C_1 - C_4 烷基取代的苯基、尤其  或蒽基、尤其蒽-2-基。

[0204] 在另一种较好的实施方案中, 该聚合物包含式 $\left[\text{X}^{10} \right]$ (I) 的重复单元和重复单

元 $\left[\text{Ar}^3 \right]$, 其中

[0205] X^{10} 是式 I、尤其 X、XI 和 XII (XVI、XVII 和 XVIII)、特别是 Xa、XIa、XIIa 和 XIIb (XVIa、XVIIa、XVIIIa 和 XVIIIb) 的重复单元;



[0207] R^{116} 和 R^{117} 彼此独立地是 H, 可以任选地有 0 插入的 C_1 - C_{18} 烷基, 或可以任选地有 0 插入的 C_1 - C_{18} 烷氧基,

[0208] R^{119} 和 R^{120} 彼此独立地是 H, 可以任选地有 0 插入的 C_1 - C_{18} 烷基, 或

[0209] R^{119} 和 R^{120} 一起形成式 $=\text{CR}^{100}\text{R}^{101}$ 的基团, 其中

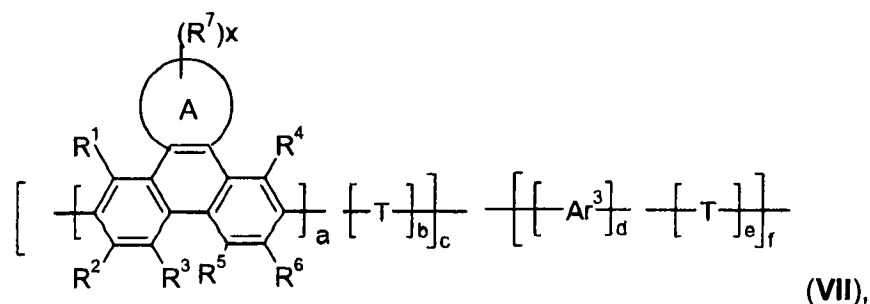
[0210] R^{100} 和 R^{101} 彼此独立地是 H、 C_1 - C_{18} 烷基, 或

[0211] R^{119} 和 R^{120} 一起形成一种可以任选地有 C_1 - C_{18} 烷基取代的 5 员或 6 员环。

[0212] 本发明根据以下特别好的实施方案更详细地加以说明, 但不应限于此。

[0213] 在所述实施方案中, 该聚合物是下式的聚合物

[0214]



[0215] 式中 A、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 X 同以上定义, T 和 Ar^3 同以上定义,

[0216] a 是 1,

[0217] b 是 0、或 1，

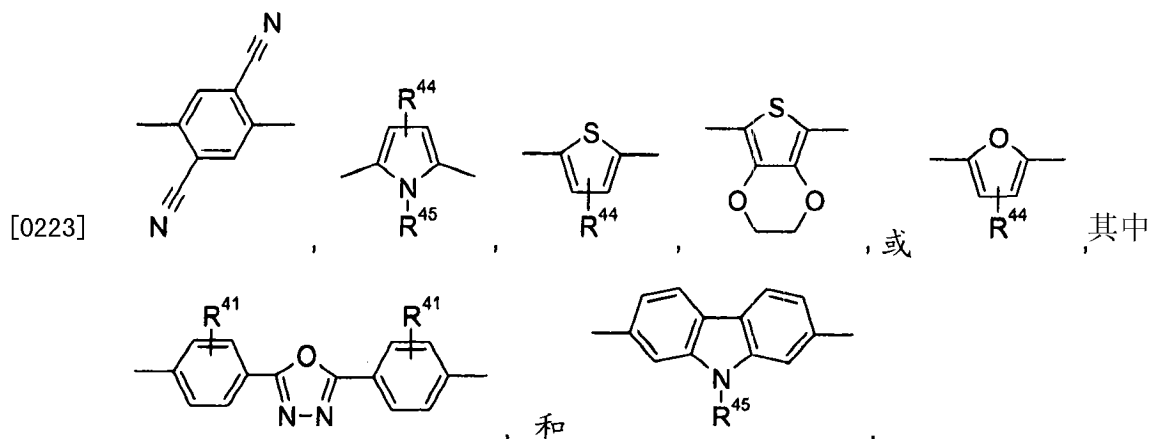
[0218] c 是 0.005 ~ 1，

[0219] d 是 0、或 1，

[0220] e 是 0、或 1，且当 d 为 0 时 e 不是 1，

[0221] f 是 0.995 ~ 0，且 c 与 f 之和为 1。

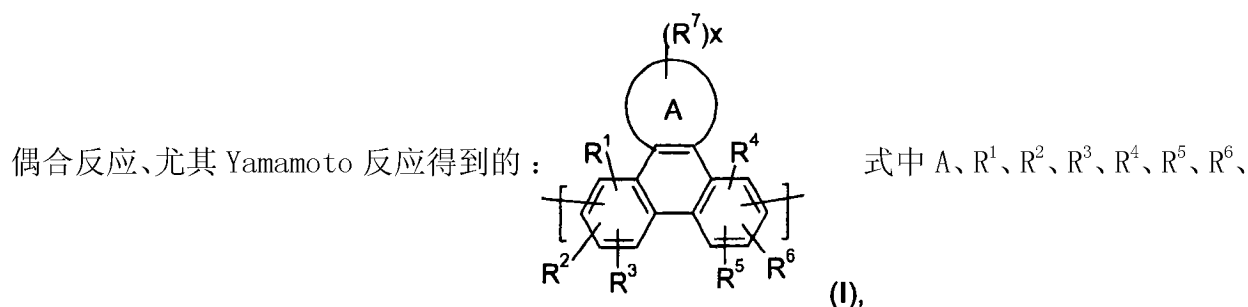
[0222] T 较好是式 VIa、VIb 或 VI f 的重复单元，且 Ar^3 较好选自下式的重复单元



[0224] R^{44} 和 R^{41} 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、或 C_1-C_{18} 烷氧基，且

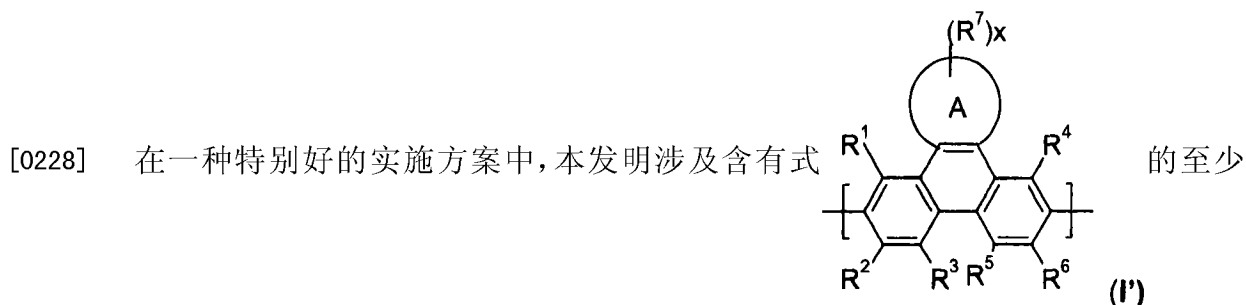
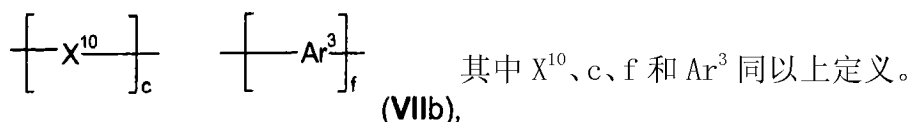
[0225] R^{45} 是 H、 C_1-C_{18} 烷基、或有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、尤其有 -O- 插入的 C_1-C_{18} 烷基，其中 D 和 E 同以上定义。

[0226] 式 VII 的均聚物，其中 $a = 1$ 、 $b = 0$ 、 $c = 1$ 、 $d = 0$ 、 $e = 0$ 、 $f = 0$ ，是诸如通过镍



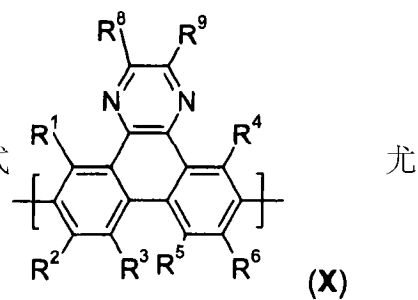
R^7 和 X 同以上定义。在所述方面，由式 X、XI、或 XII 的重复单元组成的均聚物是较好的，而由式 Xa、XIa、XIIa 和 XIIb 的重复单元组成的均聚物是最好的。

[0227] 涉及式 I 和 $-\text{Ar}^3-$ 的重复单元的式 VII 共聚物 ($a = 1$ 、 $c = 0.995 \sim 0.005$ ， $b = 0$ ， $d = 1$ ， $e = 0$ ， $f = 0.005 \sim 0.995$) 可以通过镍偶合反应得到：

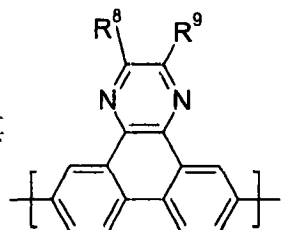


2 种不同重复单元的共聚物。在所述实施方案中,更好的共聚物包含其 A 为一种 5 员杂芳香族环的式 I' 的至少一种重复单元和其 A 为一种 6 员杂芳香族环的式 I' 的至少一种重

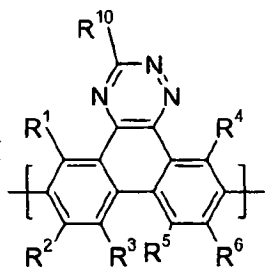
复单元。包含 6 员杂芳香族环的重复单元的适当实例是式



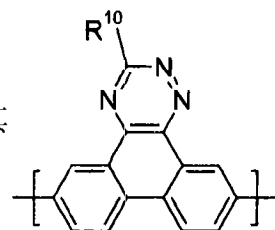
其



和

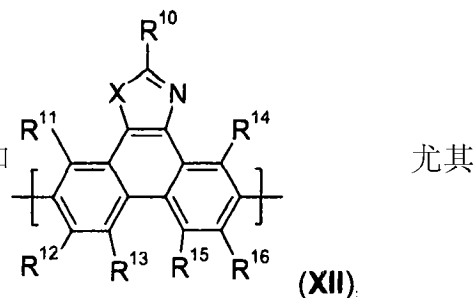


尤其

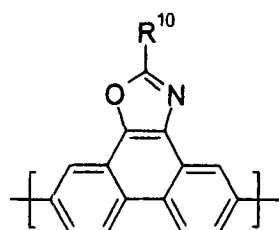


的

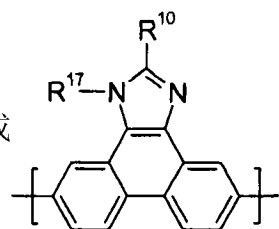
化合物,包含 5 员杂芳香族环的重复单元的实例是式和



尤其



或

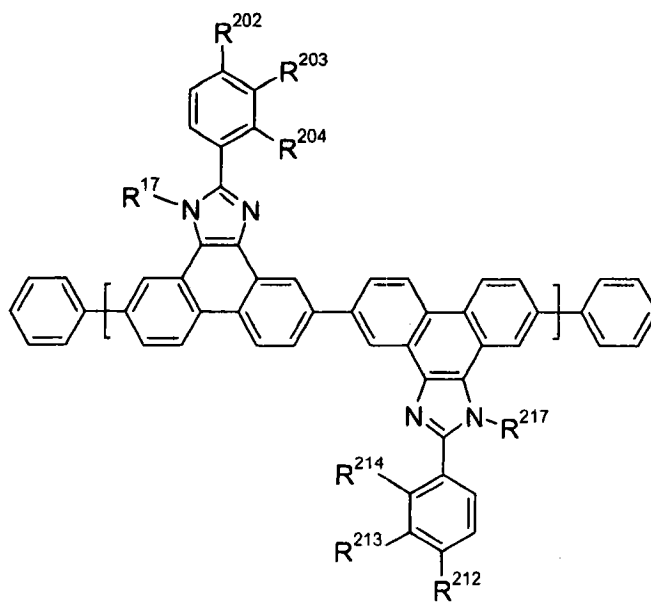
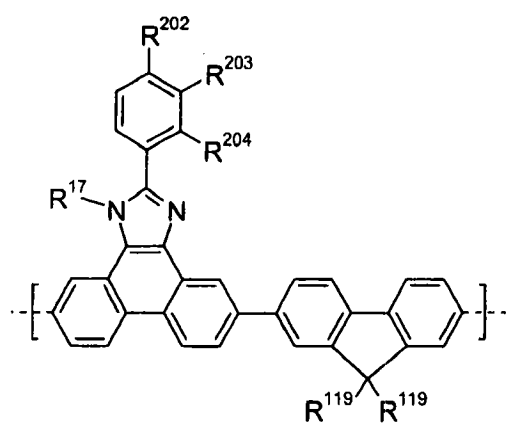


的化合物,式中 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、

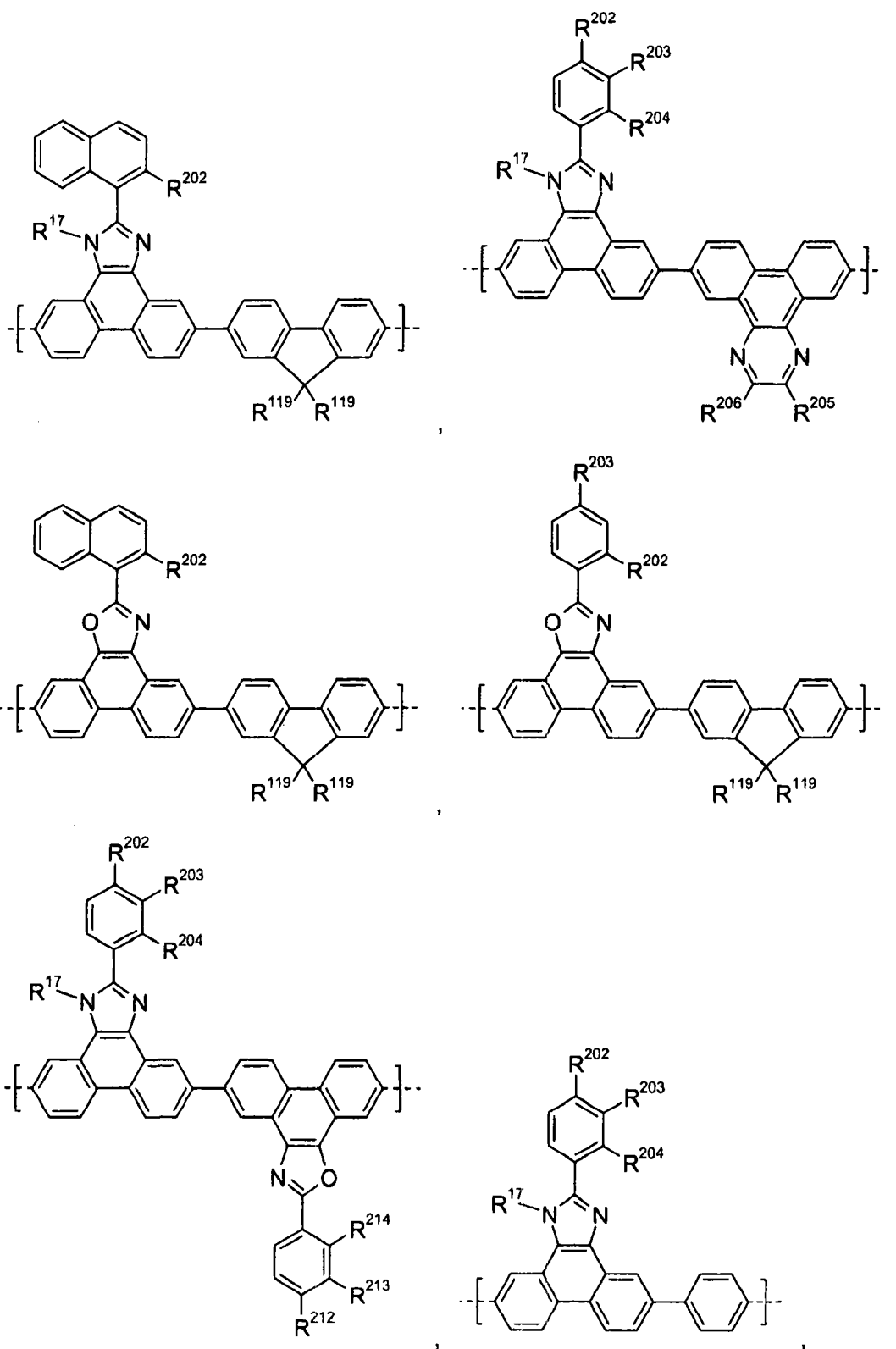
R⁶、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶ 和 R¹⁷ 同以上定义。在本发明的所述方面中,包含式 Xa 和 XIIa 和 / 或 XIIa (Xa 和 XIIa ;Xa 和 XIIa ;Xa 和 Xa ;XIIa 和 XIIb)、或 XIIa 和 XIIa 和 / 或 XIIa (XIIa 和 XIIa ;XIIa 和 XIIa ;XIIa 和 Xa, XIIa 和 XIIb) 的重复单元的共聚物是最好的。

[0229] 下列聚合物是特别好的:

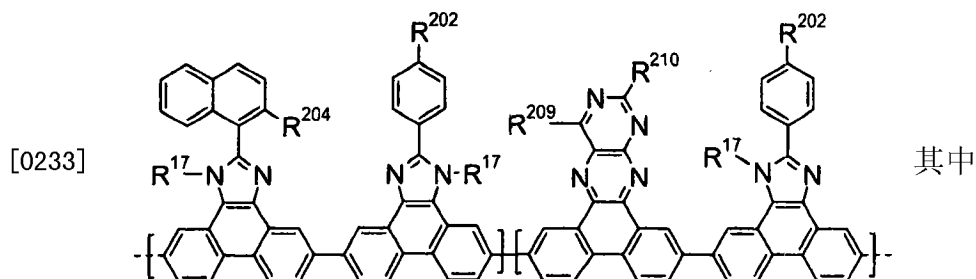
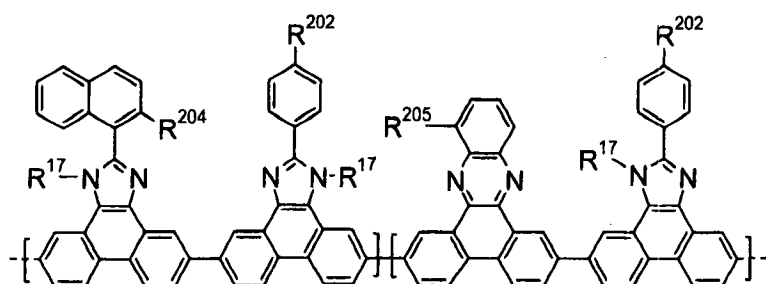
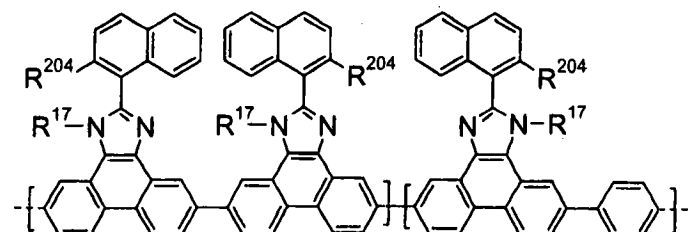
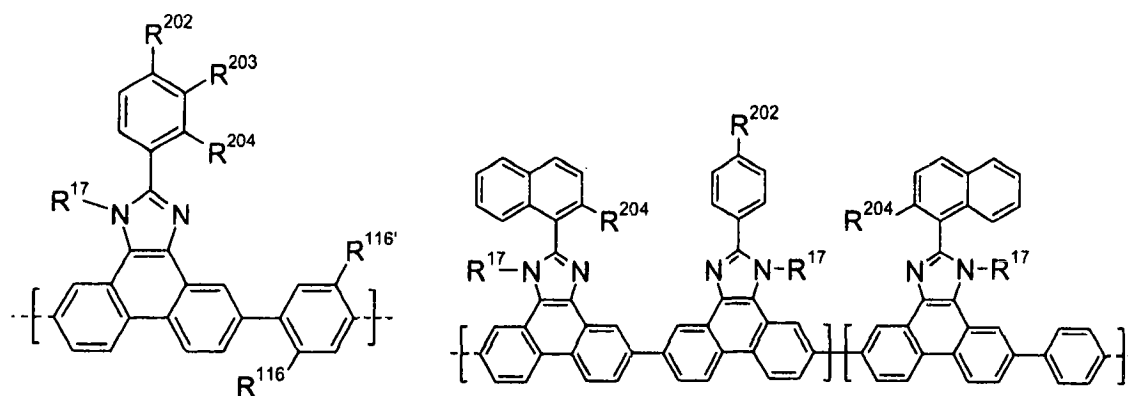
[0230]



[0231]



[0232]



[0234] R^{17} 和 R^{217} 彼此独立地是 C_1 - C_{18} 烷基、尤其 C_4 - C_{12} 烷基，例如正丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基、和 2-十六烷基，

[0235] R^{202} 、 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{212} 、 R^{213} 和 R^{214} 彼此独立地是 H、或 C_1 - C_{18} 烷氧基，例如正丁氧基、正己氧基、正辛氧基、2-乙基己氧基、和 2-十六烷氧基，

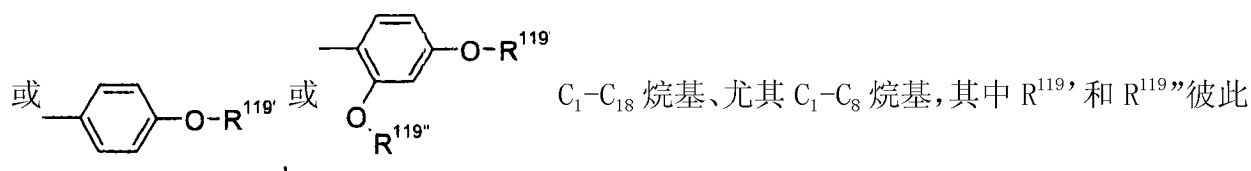
[0236] R^{209} 和 R^{210} 彼此独立地是 H、或 C_1 - C_{18} 烷氧基；

[0237] R^{205} 和 R^{206} 彼此独立地是 H、或 C_1 - C_{18} 烷氧基、尤其 C_1 - C_8 烷基；

[0238] R^{116} 是 H、或 C_1 - C_{18} 烷氧基，

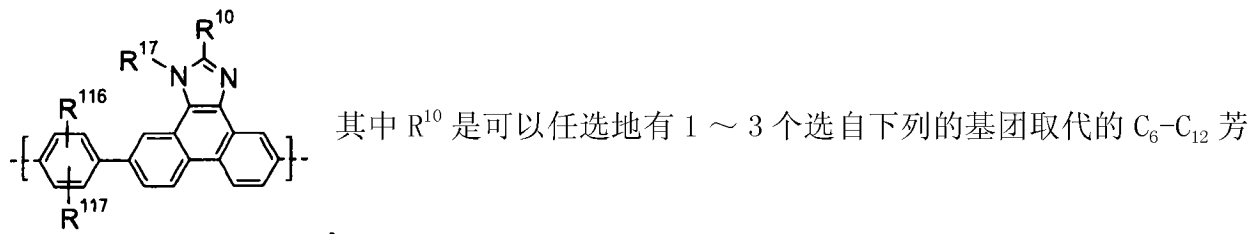
[0239] $R^{116'}$ 是 R^{116} ，

[0240] R^{119} 是 C_1 - C_{18} 烷基、尤其 C_4 - C_{12} 烷基，例如正丁基、正己基、正辛基、和 2-乙基己基，

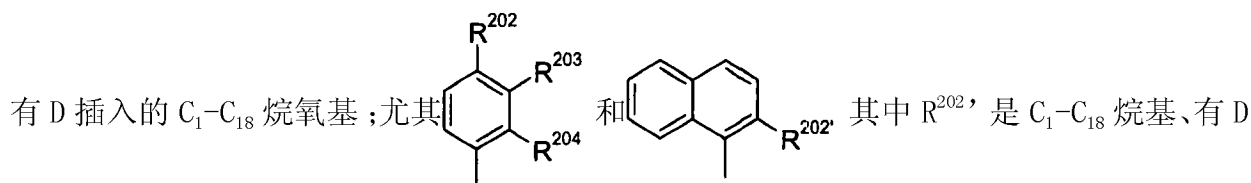


独立地是 C_1-C_{18} 烷基 (全部显示的聚合物结构是理想化结构)。

[0241] 在一种进一步较好的实施方案中, 本发明涉及下式的聚合物



基: C_1-C_{18} 烷基, 有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基, C_1-C_{18} 全氟烷基, C_1-C_{18} 烷氧基, 或有 E 取代和 / 或



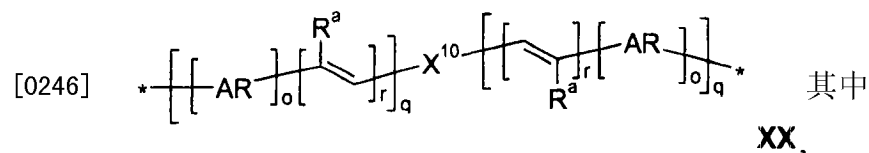
插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或者有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基, 尤其 C_1-C_{18} 烷氧基;

[0242] R^{202} 、 R^{203} 和 R^{204} 之一是 $R^{202'}$, 而其余基团是 H、或 $R^{202'}$ 。

[0243] R^{116} 和 R^{117} 是 H、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或者有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、尤其 C_1-C_{18} 烷氧基;

[0244] R^{17} 是 C_1-C_{18} 烷基、或可以任选地有 1 ~ 3 个 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{12} 芳基。

[0245] 在一种进一步较好的实施方案中, 本发明涉及包含下式重复单元的聚合物



[0247] X^{10} 是式 I、尤其 X、XI 和 XII (XVI、XVII 和 XVIII)、特别是 Xa、XIa、XIIa 和 XIIb (XVIIa、XVIIa、XVIIIa 和 XVIIIb) 的重复单元;

[0248] q 是 0、1、或 2 的整数, o 是 0、1、或 2 的整数, r 是 0 或 1 的整数;

[0249] AR 是 C_6-C_{24} 芳基、有 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、或有 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基,

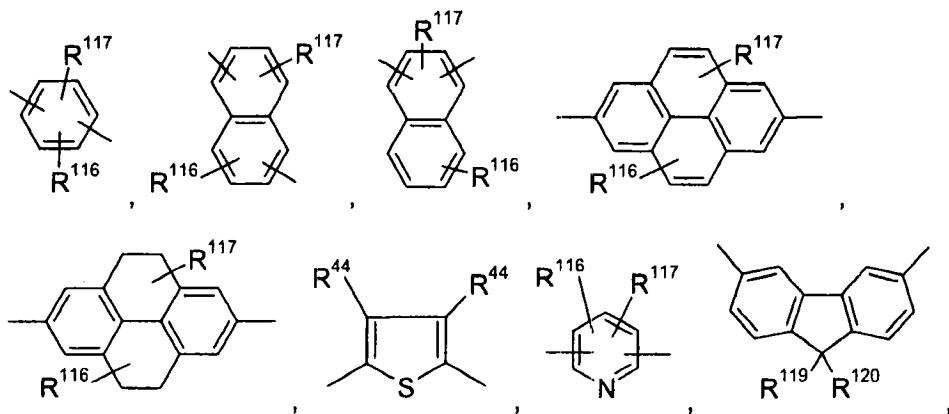
[0250] R^a 是 H、 C_1-C_{18} 烷基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_1-C_{18} 烷氧基、有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基、其中 E、D 和 G 同以上定义。

[0251] AR 每次出现时相同或不同。AR 可以衍生自噻吩、2,7-N-烷基咪唑、2,7-N-芳基咪唑、3,6-N-烷基咪唑、3,6-N-芳基咪唑、苯、吡啶、茚、螺二茚、蒽、菲、芘、喹啉、或蔡、这些可以有 0 ~ 2 个取代基 R^a 取代。

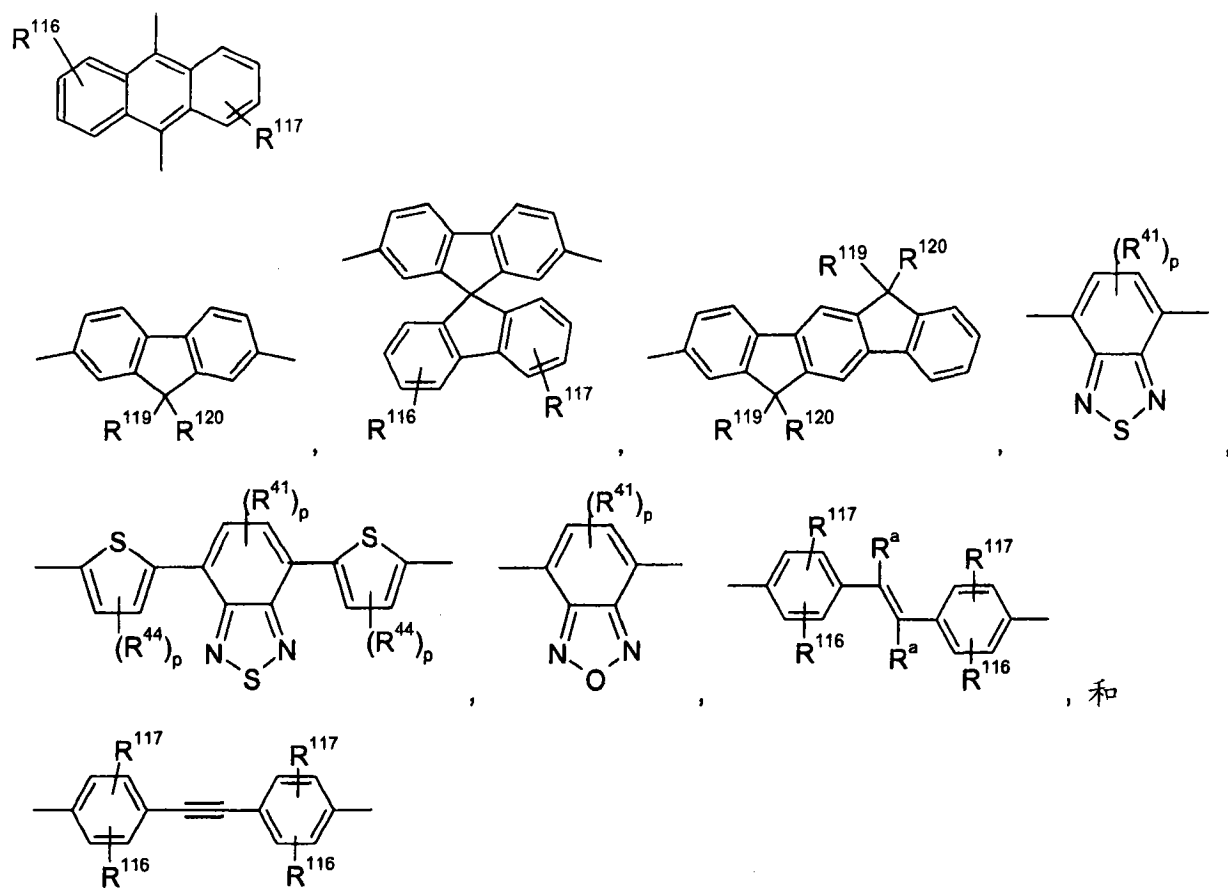
[0252] 另外重复单元的实例是能提高该聚合物的空穴注入或空穴传输性能的基团 II 单

元。另外重复单元的实例具体地选自下列组成的一组：邻、间、对亚苯基，1,4- 亚萘基、9,10- 亚蒽基，2,7- 亚菲基、1,6- 亚茈基，2,7- 亚茈基，4,9- 亚茈基，2,7- 亚四氢茈基，亚噁二唑基，2,5- 亚噁吩基，2,5- 亚吡咯基、2,5- 亚呋喃基，2,5- 亚吡啶基，2,5- 亚噻啶基，5,8- 亚喹啉基，亚苄基，亚螺 -9,9'- 二苄基，茚并茚，杂茚并茚，2,7-N- 烷基咪唑，2,7-N- 芳基咪唑，3,6-N- 烷基咪唑，和 3,6-N- 芳基咪唑。另外重复单元的较好实例是

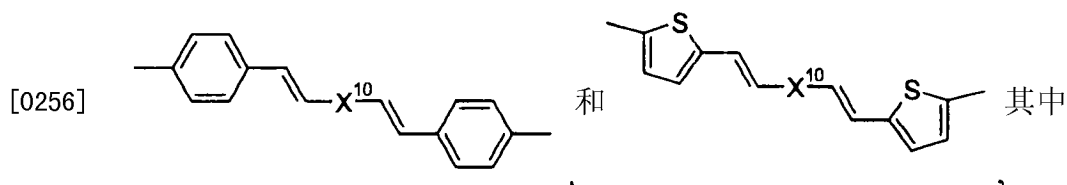
[0253]



[0254]



[0255] 式 XX 的重复单元的实例是：



[0257] X^{10} 是式 I、尤其 X、XI 和 XII (XVI、XVII 和 XVIII)、特别是 Xa、XIa、XIIa 和 XIIb (XVIa、XVIIa、XVIIIa 和 XVIIIb) 的重复单元。

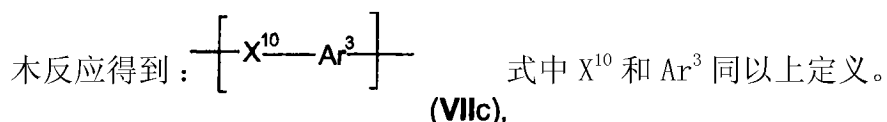
[0258] 本发明的聚合物可以显示高的光致发光和 / 或电致发光。

[0259] 只涉及二卤官能反应物的聚合过程可以使用镍偶合反应进行。一种这样的偶合反应的描述见 Colon et al. in J. Pol. Sci., Part A, Polymer Chemistry Edition 28 (1990) 367, 和 Colon et al., J. Org. Chem. 51 (1986) 2627. 该反应典型地是在一种极性非质子溶剂 (例如二甲基乙酰胺) 中以催化量的镍盐、实质性数量的三苯膦、和大过量的锌粉进行的。这种方法的一个变种的描述见 Ioyda et al., Bull. Chem. Soc. Jpn, 63 (1990) 80, 其中使用一种有机可溶的碘化物作为加速剂。

[0260] 另一种镍偶合反应由 Yamamoto 公开于 Progress in Polymer Science 17 (1992) 1153 中, 其中二卤芳香族化合物的混合物是在一种惰性溶剂中以过量的镍 (1, 5-环戊二烯) 络合物处理的。所有镍偶合反应应当应用于 2 种或更多种芳香族二卤化物的反应物混合物时都产生基本上无规的共聚物。这样的聚合反应可以通过向该聚合反应混合物中添加少量水来终止, 它将以氢基置换末端卤素基。替而代之, 可以使用单官能芳基卤作为这样的反应中的链终止剂, 这将导致末端芳基的生成。

[0261] 镍偶合聚合基本上产生均聚物或包含式 I 单元和从其它共聚单体衍生的单元的无规共聚物。

[0262] 式 VII 的均聚物, 其中 $a = 1$ 、 $c = 1$ 、 $b = 0$ 、 $d = 1$ 、 $e = 0$ 、 $f = 1$, 可以诸如用铃木反应得到:



[0263] 芳香族硼酸酯与卤化物、尤其溴化物的缩合反应一通常简称为“铃木反应”一允许各种各样有机官能团的存在, 如 N. Miyaura 和 A. Suzuki 在 Chemical Reviews, Vol. 95, pp457-2483 (1995) 中报告的。这种反应可以应用于制备高分子量聚合物和共聚物。较好的催化剂是 2-二环己基膦基-2', 6'-二烷氧基联苯 / 乙酸钯 (II)。一种特别好的催化剂是 2-二环己基膦基-2', 6'-二甲氧基联苯 (sPhos) / 乙酸钯 (II)。

[0264] 为了制备与式 VIIc 对应的聚合物, 让一种二卤化物例如一种二溴化物或二氯化物, 尤其一种对应于式 $Br - X^{10} - Br$ 的二溴化物, 与等摩尔量的一种对应于式 $X^{11} - [Ar^3] - X^{11}$

的二硼酸或二硼酸酯反应, 其中 X^{11} 每次出现时独立地是 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^1)_2$ 或 $-B \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} Y^2$,

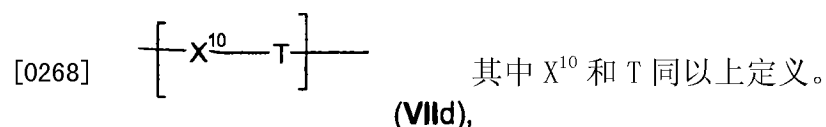
式中 Y^1 每次出现时独立地是 $C_1 - C_{10}$ 烷基, 而 Y^2 每次出现时独立地是一种 $C_2 - C_{10}$ 亚烷基例如 $-CY^3Y^4 - CY^5Y^6 -$ 、或 $-CY^7Y^8 - CY^9Y^{10} - CY^{11}Y^{12} -$, 其中 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{10} 、 Y^{11} 和 Y^{12} 彼此独立地是氢、或一种 $C_1 - C_{10}$ 烷基尤其 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2 -$ 或 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2 -$, 该反应在 Pd 和一种膦配体、尤其三苯膦的作用下进行。该反应典型地在一种芳香族烃溶剂例如甲苯中在约 $70^\circ C \sim 180^\circ C$ 进行。其它溶剂例如二甲基甲酰胺和四氢呋喃也可以单独使用或与芳香

族烃混合使用。使用一种水性碱、较好碳酸钠、碳酸钾、 K_3PO_4 、或碳酸氢盐作为 HBr 清除剂。因各反应物的反应性而异,聚合反应可能需要 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 能提高硼的活性(见例如 Leadbeater & Marco ;Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 42(2003)1407 和本文中所列参考文献)。反应条件的其它变化见 T. I. Wallow 和 B. M. Novak, J. Org. Chem. 59(1994)5034-5037 ;和 M. Remmers, M. Schulze, 和 G. Wegner, Macromol. Rapid Commun. 17(1996)239-252。

[0265] 如果希望,可以使用一种单官能芳基卤或硼酸芳基酯作为这样的反应中的链终止剂,这将导致一种末端芳基的生成。

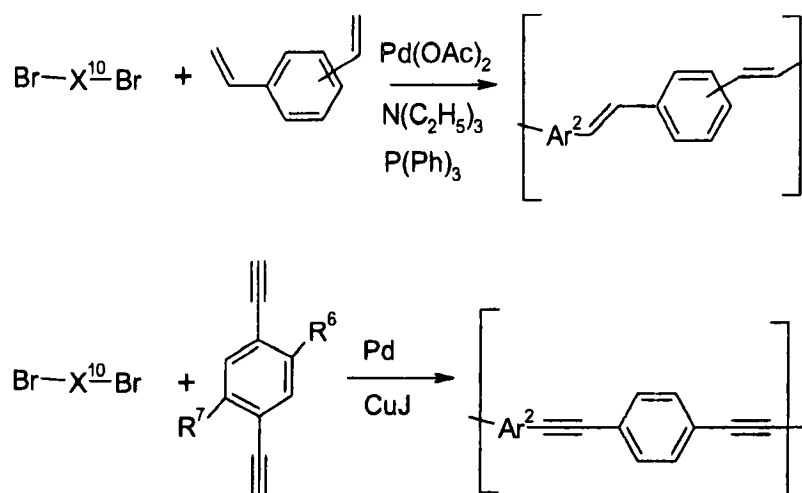
[0266] 通过控制铃木反应中各单体进料的顺序和组成,就有可能控制所得到共聚物中各单体单元的排列顺序。

[0267] 式 VII 的均聚物,其中 $a = 1, c = 1, b = 1, d = 0, e = 0, f = 0$, 可以诸如用 Heck 反应得到:

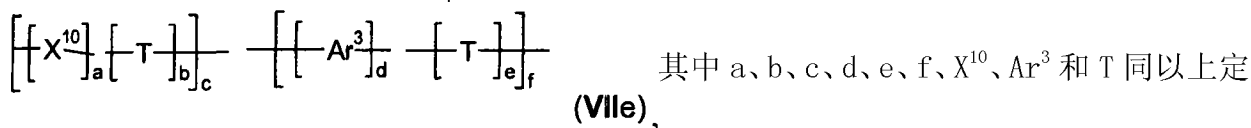


[0269] 聚亚苯基乙烯衍生物和聚亚苯基乙炔衍生物可以通过二乙烯基或二乙炔基化合物用 Heck 反应 (R. F. Heck, Palladium Reagents in Organic Synthesis, Academic Press, New York 1985, pp. 179 ; L. S. Hegedus, Organometalics in Synthesis, Ed. M. Schlosser, Wiley, Chichester, UK 1994, pp. 383 ; Z. Bao, Y. Chen, R. Cai, L. Yu, Macromolecules 26(1993)pp. 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) 和 Sonogashira 反应 (Dmitri Gelman and Stephen L. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed. 42(2003)5993-5996 ; Rik R. Tykwinski, Angew. Chem. 115(2003)1604-1606 ; Jason M. Nolan and Daniel L. Comins, J. Org. Chem. 68(2003)3736-3738 ; JiangCheng et al., J. Org. Chem. 69(2004)5428-5432 ; Zolta ' n Nova ' k et al., Tetrahedron 59(2003)7509-7513) 聚合得到:

[0270]



[0271] 式 VII 的 (无规) 共聚物, 其中 $a = 1, b = 1, c = 0.005 \sim 0.995, d = 1, e = 1, f = 0.995 \sim 0.005$ 、且 $c+f = 1$, 也可以用 Heck 反应得到:

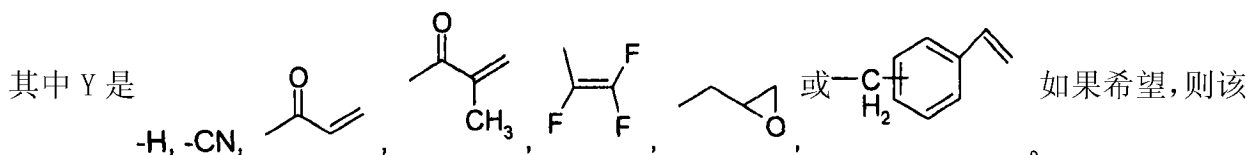


义。

[0272] 含有式 (I) 的基团的聚合物可以用任何适当方法制备,但较好用以上所述方法制备。

[0273] 本发明的聚合物可以任选地包含末端片断 E^1 , 其中 E^1 是一种可以任选地有能发生增链或交联的反应性基团取代的芳基片断,或一种三 (C_1 - C_{18} 烷基) 甲硅烷氧基。本文中所使用的、能发生增链或交联的反应性基团系指任何一种能与另一个同种基团或另一种基团反应从而形成一种制备聚合物的链接的基团。较好,这样的反应性基团是一种羟基、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、萘二甲酰亚胺、三氟乙烯基醚片断或稠合到 E^1 的芳香族环上的环丁烯片断。

[0274] 本发明的聚合物,其中 E^1 是如以上所定义的反应性基团,能交联而生成耐溶剂的、在 100°C 或以上、更好在 150°C 或以上耐热的薄膜。较好,这样的交联在 350°C 或以下、更好 300°C 或以下、最好 250°C 或以下进行。本发明的可交联聚合物在 100°C 或以上、更好 150°C 或以上稳定的。本文中所使用的“稳定”系指这样的聚合物在所述温度或其以下不发生交联或聚合反应。如果可交联材料是所希望的,则 E^1 较好是一种乙烯基苯基、乙炔基苯基、或 4-(或 3-) 苯并环丁烯基。在另一种实施方案中, E^1 选自式 $-C_6H_4-O-Y$ 的一组苯酚衍生物,



可交联基团可以存在于该聚合物链的其它部分。例如,共聚单体 T 的取代基之一可以是一种可交联基团 E^1 。

[0275] 封端剂 E^1-X^{12} (E^1 同以上定义,且 X^{12} 是要么 Cl 要么 Br) 是在所得到的聚合物能实质性地用反应性基团 E^1 封端的条件下掺入本发明的聚合物中的。可用于这一目的的反应是以上所述的镍偶合 Heck 反应和铃木反应。平均聚合度是用单体与封端剂的摩尔比控制的。

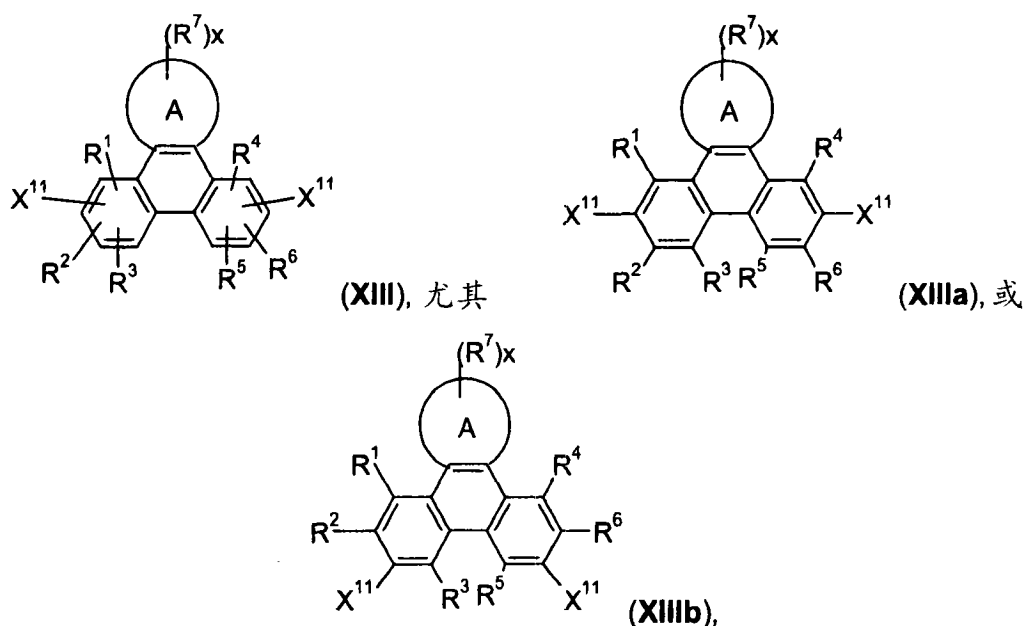
[0276] 按照本发明的聚合物可以用业内技术人员熟悉的方法,例如,像 D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Praktikum der makromolekularen Stoffe*, 1st Edn., WileyVCH, Weinheim 1999, p. 68-79 或 R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall, London 1991 中所述那样进行后处理。例如,该反应混合物可以进行过滤、用酸水溶液稀释、萃取,而在干燥和溶剂吹脱之后得到的粗产品可以通过添加沉淀剂而从适当溶剂中再沉淀出来进行进一步精制。残留的钯可以使用活性炭、色谱法等来去除。有利地,通过在室温至该有机溶剂的沸点用 L-半胱氨酸水溶液洗涤含有该聚合物的粗有机溶剂层、尤其通过在 $85 \sim 90^\circ\text{C}$ 用 L-半胱氨酸水溶液洗涤含有该聚合物的甲苯层、任选地随后在 $78 \sim 82^\circ\text{C}$ 用 L-半胱氨酸和硫代硫酸钠溶液洗涤,可以使残留钯降低到 $< 3\text{ppm}$ (Mahavir Prashad, Yugang Liu, Oljan Repic, *Adv. Synth. Catal.* 2003, 345, 533-536; Christine E. Garrett, Kapa Prasad, *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 889-900)。此外,通过用 NaCN 水溶液洗涤该聚合物也可以脱除 Pd, 如 US-B-6, 956, 095 中所述。随后可以进行聚合物类似物反应,以使该聚合物进一步官能化。因此,可以诸如用 $LiAlH_4$ 还原来还原性脱除末端卤原子

(见例如 J. March, Advanced Organic Chemistry, 3rd Edn. McGraw-Hill, p. 510)。

[0277] 本发明的另一个方面涉及含有 1 ~ 99% 至少一种含有包含式 I 单元的聚合物者的聚合物共混物。该共混物的其余 1 ~ 99% 由一种或多种聚合物材料组成, 后者选自链增长聚合物例如聚苯乙烯、聚丁二烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、和聚(环氧乙烷); 逐步增长聚合物例如苯氧树脂、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯、聚氨酯、和聚酰亚胺; 和交联聚合物例如交联环氧树脂、交联酚醛树脂、交联丙烯酸类树脂、和交联氨基酯类树脂。这些聚合物的实例可以参阅 Preparative Methods of Polymer Chemistry, W. R. Sorenson 和 T. W. Campbell, Second Edition, Interscience Publishers(1968)。也可以用于该共混物中的是共轭聚合物例如聚(亚苯基亚乙烯基)、有取代的聚(亚苯基亚乙烯基)、有取代的聚亚苯基和聚噻吩。这些共轭聚合物的实例见 Greenham 和 Friend, Solid State Physics, Vol. 49, pp. 1-149(1995)。

[0278] 本发明的一种进一步实施方案由以下各式的单体表示:

[0279]



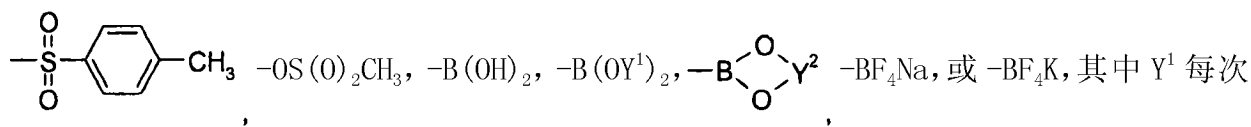
[0280] 式中 A 是一种 5 员、6 员、或 7 员杂芳香族环, 含有一个选自氮、氧和硫的杂原子, 尤其一个氮原子和至少一个选自氮、有取代氮、氧和硫的进一步杂原子, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地是氢、卤素、或有机取代基, 或

[0281] 彼此相邻的 2 个取代基 R^1 和 R^2 、 R^4 和 R^6 、 R^2 和 R^3 、 R^5 和 R^3 和 / 或 R^5 和 R^6 一起形成一种芳香族的、或杂芳香族的环或环系, 该环或环系可以任选地有取代,

[0282] R^7 是一种有机取代基, 其中同一分子中的 2 个或多个取代基 R^7 可以有不同含义, 也可以一起形成一种芳香族的或杂芳香族的环或环系, 和

[0283] x 是 0、或 1 ~ 5 的整数;

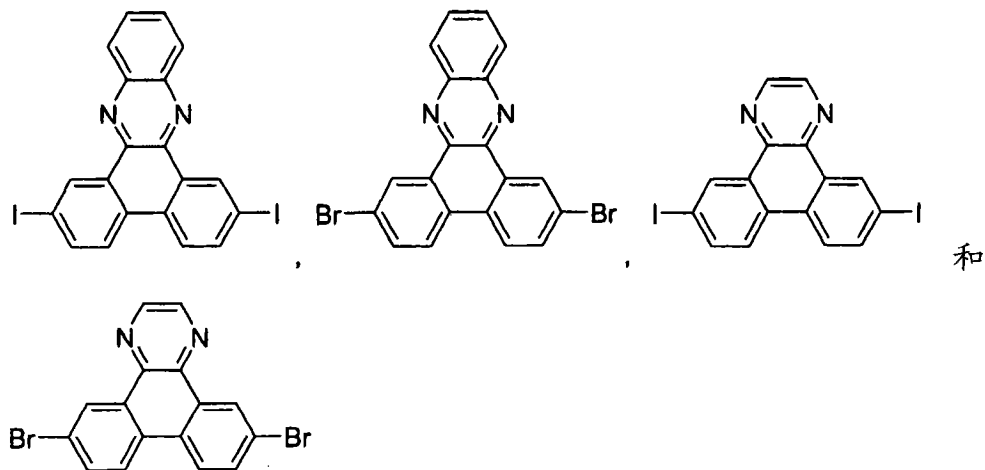
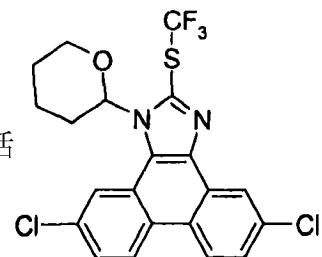
[0284] X^{11} 每次出现时独立地是卤原子、或 $-\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OS}(\text{O})_2-$ 芳基, 尤其



出现时独立地是 C_1 - C_{10} 烷基, 而 Y^2 每次出现时独立地是 C_2 - C_{10} 亚烷基, 例如 $-\text{CY}^3\text{Y}^4-\text{CY}^5\text{Y}^6$, 或 $-\text{CY}^7\text{Y}^8-\text{CY}^9\text{Y}^{10}-\text{CY}^{11}\text{Y}^{12}-$, 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}

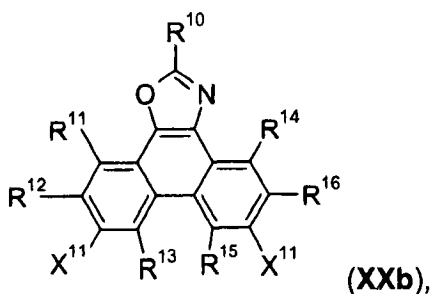
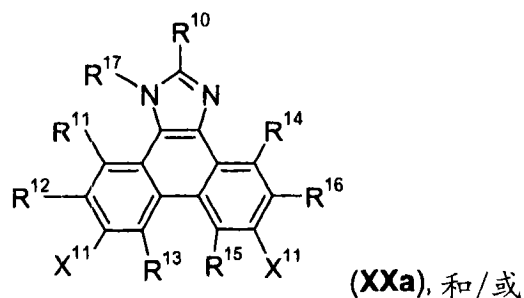
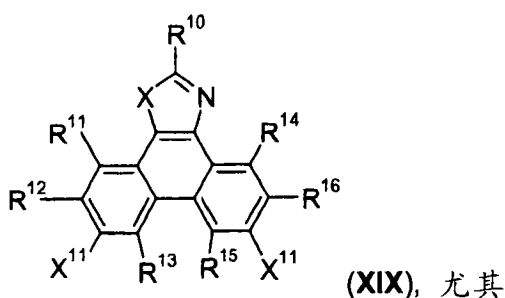
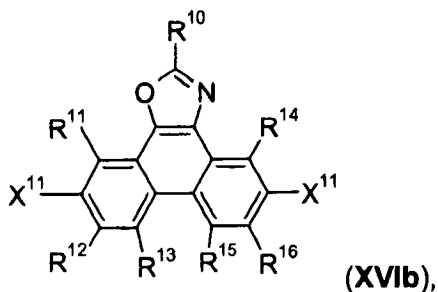
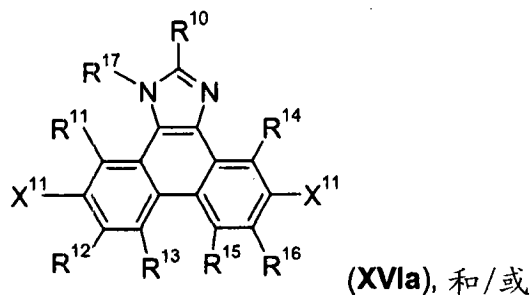
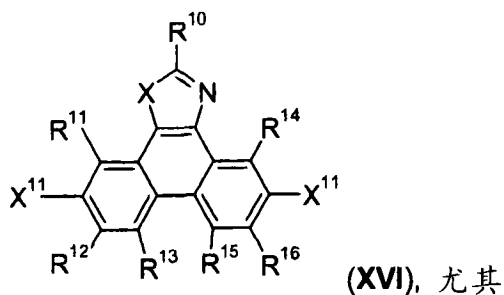
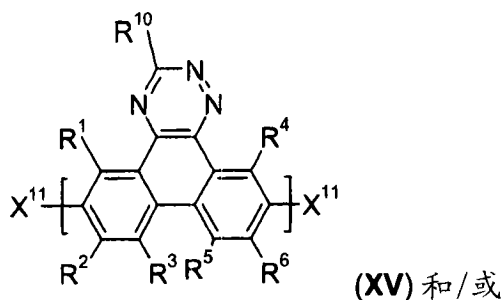
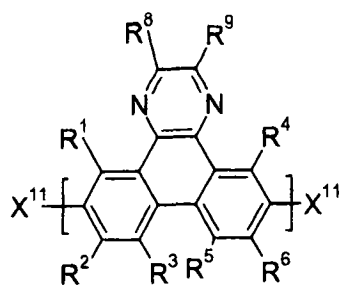
烷基、尤其 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ，其中作为杂原子的氮原子包含基团

$=\text{N}-$ 、或 $-\text{NR}^{10}$ ，其中 R^{10} 同权利要求 2 中的定义，先决条件是不包括



[0285] 给予优先的是下式的单体

[0286]



[0287] 式中 X^{11} 每次出现时独立地是卤素, 特别是 Br、或 I, 尤其 Br,

或 $-\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$, $-\text{B}(\text{OH})_2$, $-\text{B}(\text{OY}^1)_2$ 或 $-\text{B} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Y}^2$, 其中 Y^1 每次出现时独立地是 C_1 - C_{10} 烷基, 而

Y^2 每次出现时独立地是 C_2 - C_{10} 亚烷基例如 $-\text{CY}^3\text{Y}^4-\text{CY}^5\text{Y}^6-$, 或 $-\text{CY}^7\text{Y}^8-\text{CY}^9\text{Y}^{10}-\text{CY}^{11}\text{Y}^{12}-$, 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、尤其 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。

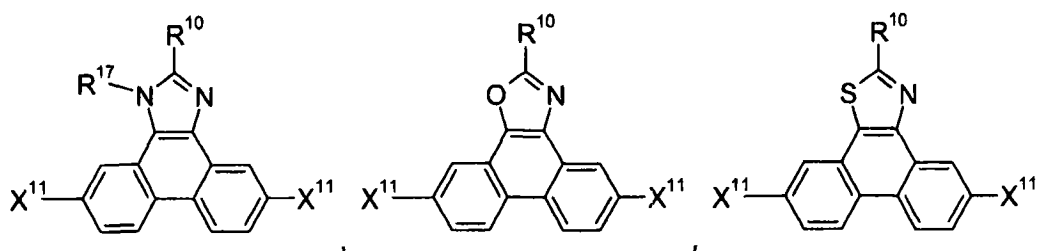
[0288] 较好是这样的单体,其中取代基 R^8 和 / 或 R^9 和 R^{10} 中至少一个不同于氢原子,具体地是一种增溶性基团,该基团尤其选自可以有 G 取代的 C_6-C_{18} 芳基、可以有 G 取代的 C_2-C_{18} 杂芳基、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基。

[0289] R^{17} 较好不同于氢原子且特别是 C_1-C_{18} 烷基、或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基。

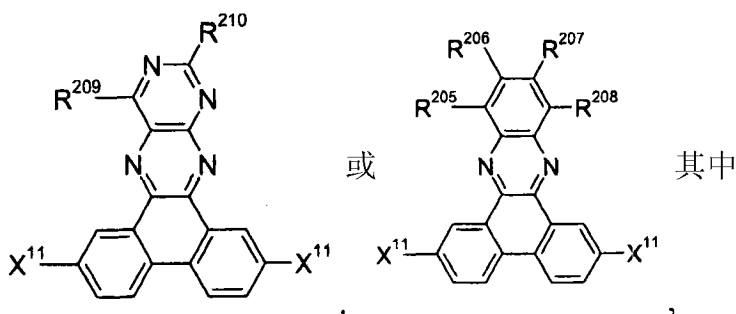
[0290] 具体地说, R^8 和 / 或 R^9 和 R^{10} 是一种增溶性基团,且尤其选自可以有 G 取代的 C_6-C_{18} 芳基、可以有 G 取代的 C_2-C_{18} 杂芳基、 C_1-C_{18} 烷基、有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、或有 E 取代和 / 或有 D 插入的 C_1-C_{18} 烷氧基。

[0291] 下列单体是特别好的:

[0292]



[0293]



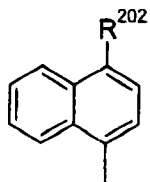
[0294] X^{11} 每次出现时独立地是 Br, I, $-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$ 或 $-B(O)_2Y^2$ 其中 Y^1 和 Y^2 同以上定义;

[0295] R^{10} 是式 的基团;其中 R^{202} 、 R^{203} 、 R^{204} 、

R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 和 R^{210} 彼此独立地是 H、或 C_1-C_{18} 烷氧基;

[0296] R^{17} 是有 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的苯基;或 C_1-C_{18} 烷基;

[0297] R^{10} 较好是式 或



的基团,其中 R^{202} 、 R^{203} 和 R^{204} 彼此独立地是 C_4 - C_{18} 烷氧基。

[0298] R^{209} 和 R^{210} 较好是 C_4 - C_{18} 烷氧基。较好, R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 和 R^{208} 中至少一个是 C_4 - C_{18} 烷氧基。从这样的单体衍生的聚合物是特别好的。

[0299] 卤素是氟、氯、溴和碘。

[0300] C_1 - C_{25} 烷基典型地是线型的或支化的,只要有可能。实例是甲基、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。

[0301] C_1 - C_{25} 烷氧基是直链或支化烷氧基,例如甲氧基、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 烷氧基的实例是甲氧基、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,较好 C_1 - C_4 烷氧基例如典型地甲氧基、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。“烷硫基”这一术语系指与烷氧基相同的基团,只是醚键的氧原子由硫原子置换。

[0302] C_2 - C_{25} 烯基是直链或支化烯基,例如乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、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-烯基或正十八碳-4-烯基。

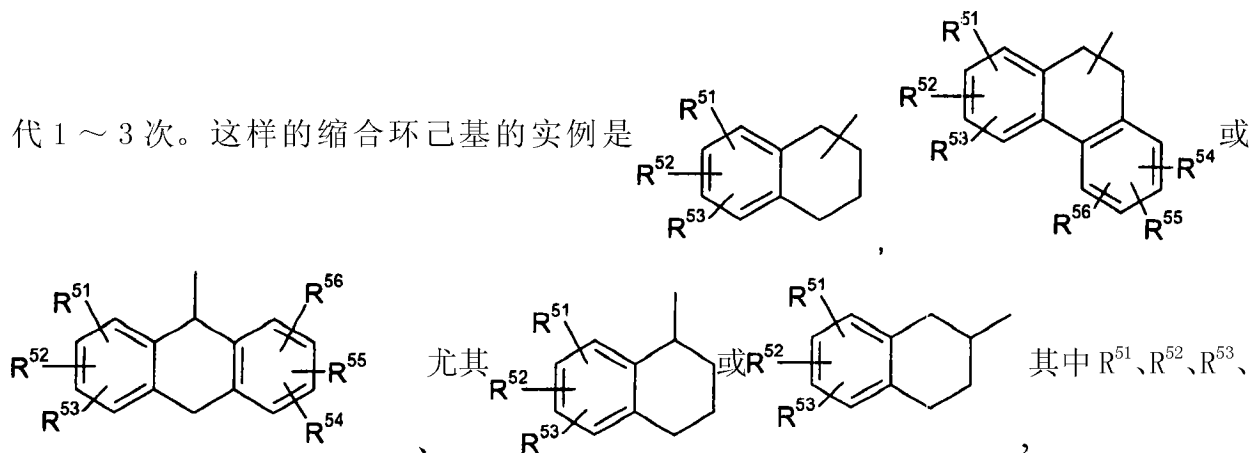
[0303] C_2 - C_{24} 炔基是直链或支化的,较好可以是无取代的或有取代的 C_{2-8} 炔基,例如乙炔基、1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、顺式-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、反式-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基、或 1-二十四碳炔-24-基。

[0304] C_1 - C_{18} 全氟烷基、尤其 C_1 - C_4 全氟烷基是一种支化或无支化基团,例如 $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$, $-CF(CF_3)_2$, $-(CF_2)_3CF_3$, 和 $-C(CF_3)_3$ 。

[0305] “卤烷基、卤烯基和卤炔基”这些术语系指以上所述烷基、烯基和炔基用卤素部分或完全取代而给出的基团,例如三氟甲基等。“醛基、酮基、酯基、氨基甲酰基和氨基”包括有烷基、环烷基、芳基、芳烷基、或杂环基取代的那些,其中烷基、环烷基、芳基、芳烷基和杂环基可以是无取代的或有取代的。“甲硅烷基”这一术语系指式 $-SiR^{62}R^{63}R^{64}$ 的基团,式中 R^{62} 、 R^{63} 和 R^{64} 彼此独立地是一种 C_1 - C_8 烷基、尤其 C_1 - C_4 烷基, C_6 - C_{24} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基,例如三

甲基甲硅烷基。“甲硅烷氧基”这一术语系指式 $-O-SiR^{62}R^{63}R^{64}$ 的基团,其中 R^{62} 、 R^{63} 和 R^{64} 同以上定义,例如三甲基甲硅烷氧基。

[0306] “环烷基”这一术语典型地是 C_5 - C_{12} 环烷基,例如环戊基、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,较好环戊基、环己基、环庚基、或环辛基,这些可以是无取代的或有取代的。“环烯基”这一术语系指含有一个或多个双键的不饱和脂环族烃基,例如环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基等,这些可以是无取代的或有取代的。环烷基尤其环己基可以由苯基缩合一次或两次,而该苯基可以有 C_1 - C_4 烷基、卤素和氰基取代 1 ~ 3 次。这样的缩合环己基的实例是



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,尤其氢。

[0307] 芳基通常是可以任选地有取代的 C_6 - C_{30} 芳基、较好 C_6 - C_{24} 芳基,例如,苯基、4-甲基苯基、4-甲氧基苯基、萘基、尤其 1-萘基、或 2-萘基、联苯基、三联苯基、茈基、2-或 9-茈基、菲基、蒽基、并四苯基、并五苯基、并六苯基、或四联苯基,这些可以是无取代的或有取代的。

[0308] “芳烷基”这一术语典型地是 C_7 - C_{24} 芳烷基,例如苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苄基乙基、 α , α -二甲基苄基、 ω -苄基丁基、 ω , ω -二甲基- ω -苄基丁基、 ω -苄基十二烷基、 ω -苄基十八烷基、 ω -苄基二十烷基或 ω -苄基二十二烷基,较好 C_7 - C_{18} 芳烷基,例如苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苄基乙基、 α , α -二甲基苄基、 ω -苄基丁基、 ω , ω -二甲基- ω -苄基丁基、 ω -苄基十二烷基或 ω -苄基十八烷基,特别好 C_7 - C_{12} 芳烷基,例如苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苄基乙基、 α , α -二甲基苄基、 ω -苄基丁基、或 ω , ω -二甲基- ω -苄基丁基,其中脂肪族烃基和芳香族烃基都可以是无取代的或有取代的。

[0309] “芳醚基”这一术语典型地是一种 C_{6-24} 芳氧基,就是说 O - C_{6-24} 芳基,例如,苯氧基或 4-甲氧基苯基。“芳硫醚基”这一术语典型地是一种 C_{6-24} 芳硫基,就是说 S - C_{6-24} 芳基,例如苯硫基或 4-甲氧基苯硫基。“氨基甲酰基”这一术语典型地是一种可以无取代或有取代的 C_{1-8} 氨基甲酰基、较好 C_{1-8} 氨基甲酰基,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。

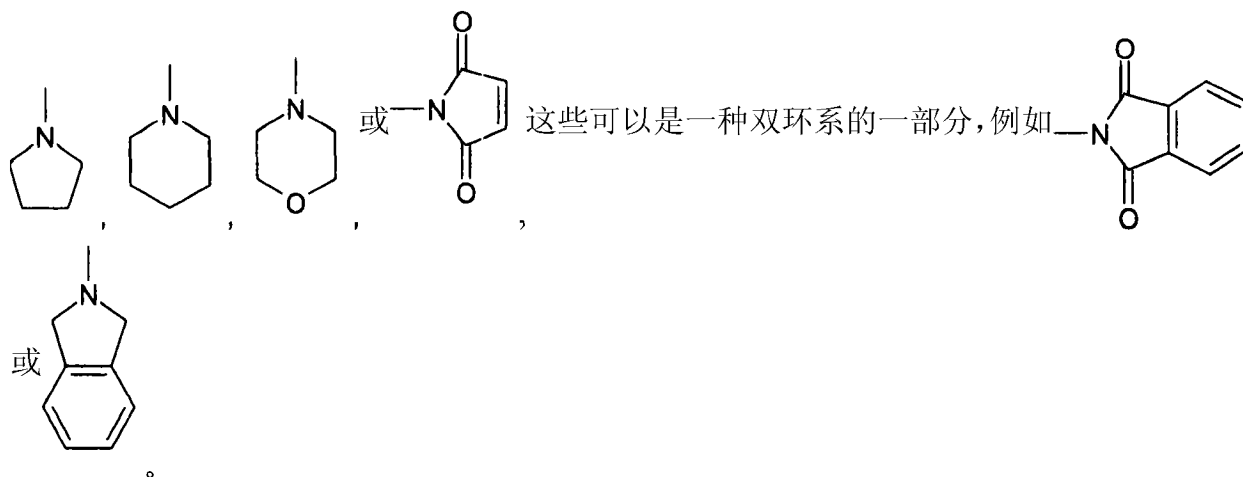
[0310] 烷基、二烷基、芳烷基、芳胺基和二芳胺基中“芳基”和“烷基”这些术语典型地分别是 C_1 - C_{25} 烷基和 C_6 - C_{24} 芳基。

[0311] 芳烷基系指有烷基取代的芳基、尤其 C_7 - C_{12} 芳烷基。实例是甲苯基例如 3-甲基苯基或 4-甲基苯基,或二甲苯基例如 3,4-二甲基苯基或 3,5-二甲基苯基。

[0312] 杂芳基典型地是 C_2 - C_{26} 杂芳基,即有 5 ~ 7 个环原子的环或缩合环系,其中氮、氧

或硫是可能的杂原子,且典型地是一种有 5 ~ 30 个原子和至少 6 个共轭 π 电子的不饱和杂环基,例如噻吩基、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、苯氧噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡啶基、吡啶基、联吡啶基、三嗪基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、中氮茛基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、嘌呤基、喹啉基、喹啉基、异喹啉基、2,3- 二氮杂萘基、1,5- 二氮杂萘基、喹喔啉基、喹唑啉基、噌啉基、蝶啶基、呋唑基、呋啉基、苯并噻唑基、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、异噁唑基、呋咱基或吩噁嗪基,这些可以是无取代的或有取代的。

[0313] 由诸如 R^{16} 和 R^{17} 、或 R^{65} 和 R^{66} 分别形成的 5 员环或 6 员环的实例是有 3 ~ 5 个碳原子的、还可以有一个选自氮、氧和硫的杂原子的杂环烷烃或杂环烯烃,例如



[0314] 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- C_1 - C_8 烷基、氰基、醛基、酮基、羧基、酯基、氨基甲酰基、氨基、硝基或甲硅烷基。

[0315] 如果一个取代基例如 R^7 在一种基团中出现不止一次,则它可以在每次出现时不同。

[0316] “有 G 取代”这个词系指可以存在一个或多个、尤其 1 ~ 3 个取代基 G。

[0317] 如上所述,上述基团可以有 E 取代和 / 或当希望时有 D 插入。插入当然只有在含有至少 2 个由单键彼此连接的碳原子的基团的情况下才有可能, C_6 - C_{18} 芳基是不插入的,有插入的芳烷基或烷芳基在烷基片断中含有单元 D。有一个或多个 E 取代和 / 或有一个或多个 D 插入的 C_1 - C_{18} 烷基是例如 $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$, 式中 R^x 是 H 或 C_1 - C_{10} 烷基或 C_2 - C_{10} 烷酰基 (例如 $CO-CH(C_2H_5)C_4H_9$); $CH_2-CH(OR^{y'})-CH_2-O-R^y$, 式中 R^y 是 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基、苯基、 C_7 - C_{15} 苯烷基,且 $R^{y'}$ 涵盖与 R^y 相同的含义或者是 H; C_1 - C_8 亚烷基 $-COO-R^z$ 例如 CH_2COOR^z 、 $CH(CH_3)COOR^z$ 、 $C(CH_3)_2COOR^z$, 式中 R^z 是 H、 C_1 - C_{18} 烷基、 $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^*$ 且 R^x 涵盖以上所指定义; $CH_2CH_2-O-CO-CH=CH_2$; $CH_2CH(OH)CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$ 。

[0318] 较好的亚芳基是 1,4- 亚苯基、2,5- 亚甲苯基、1,4- 亚萘基、1,9- 亚蒎基、2,7- 亚菲基和 2,7- 二氢亚菲基。

[0319] 较好的亚杂芳基是 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- 噻二唑 -2,5- 亚基、1,3- 噻唑 -2,4- 亚基、1,3- 噻唑 -2,5- 亚基、2,4- 亚噻吩基、2,5- 亚噻吩基、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-亚茛基和 2,6-亚茛基。

[0320] 本发明的另一方面是从本发明聚合物形成的薄膜。这样的薄膜可以用于聚合物发光二极管 (PLEDs) 中。较好,这样的薄膜是用来作为发光层的。这些薄膜也可以用来作为电子器件保护涂层和作为荧光涂层。该涂层或薄膜的厚度取决于最终用途。一般来说,这样的厚度可以是 $0.01 \sim 200 \mu\text{m}$ 。在该涂层用来作为荧光涂层的实施方案中,涂层或薄膜厚度是 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 。在该涂层用来作为电子器件保护层的实施方案中,涂层厚度可以是 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 。在该涂层用于聚合物发光二极管的实施方案中,所形成的层厚是 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。本发明的聚合物形成良好的无针孔、无缺陷薄膜。这样的薄膜可以用业内众所周知的手段制备,包括旋涂、喷涂、浸涂和辊涂。这样的涂层是用一种包含下列步骤的方法制备的:将一种组合物施用到一种基材上,和使所施用的组合物暴露于使得能形成薄膜的条件。能形成薄膜的条件取决于施用技术。较好,该溶液含有 $0.1 \sim 10\text{wt}\%$ 该聚合物。用所希望的方法将这种组合物施用到适当基材上,并让溶剂蒸发。残留溶剂可以用真空和 / 或用热干燥脱除。该薄膜较好是实质上厚度均匀且实质上无针孔的。在另一种实施方案中,该聚合物可以是部分固化的。这称为 B-staging (B 分段法)。

[0321] 本发明的一种进一步实施方案涉及一种电子器或其一种部件,包含一种基材和一种按照本发明的聚合物。

[0322] 在这样一种器件中,按照本发明的聚合物用来作为 (电) 场致发光材料。为了本发明之目的,“(电) 场致发光材料”这一术语系指在一种 (电) 场致发光器件中可以用来作为或用于活性层中的材料。“活性层”这一术语系指该层在施加电场时能发光 (发光层) 和 / 或它能改善正电荷和 / 或负电荷的注入和 / 或传输 (电荷注入或电荷传输层)。本发明也涉及按照本发明的聚合物作为 (电) 场致发光材料的用途。本发明进一步涉及包含按照本发明的聚合物的 (电) 场致发光材料。(电) 场致发光器件用来作为,例如,自照明显示元件,如控制灯、字母数字显示器、信号、和用于光电子耦合器中。

[0323] 按照本发明的器件可以按照 WO 99/48160 的公开文书制备,其内容列为本文参考文献。按照本发明的聚合物可以作为唯一发光聚合物或作为进一步包含空穴和 / 或电子传输聚合物的共混物中的一种成分存在于该器件中。替而代,该器件可以包含本发明聚合物、空穴传输聚合物和 / 或电子传输聚合物的各不同层。

[0324] 在一种实施方案中,该电子器件包含一种 (电) 场致发光器件,后者包含

[0325] (a) 一个用于注入正电荷体的电荷注入层,

[0326] (b) 一个用于注入负电荷体的电荷注入层,

[0327] (c) 一个位于层 (a) 和 (b) 之间、包含按照本发明聚合物的发光层。

[0328] 层 (a) 可以是一个位于发光层 (c) 与阳极电极层之间的正电荷体传输层,也可以是一个阳极电极层。层 (b) 可以是一个位于发光层 (c) 与阴极电极层之间的负电荷体传输层,也可以是一个阴极电极层。任选地,一个有机的电荷传输层可以位于发光层 (c) 与电荷体注入层 (a) 和 (b) 之一之间。

[0329] 该 EL 器件发射 $400\text{nm} \sim 780\text{nm}$ 之间、较好蓝色的 $430\text{nm} \sim 470\text{nm}$ 之间、较好绿色的 $520\text{nm} \sim 560\text{nm}$ 之间、较好红色的 $600\text{nm} \sim 650\text{nm}$ 之间的可见电磁谱的光。通过在该聚合物主链上掺入特定重复单元,甚至可以使该发射移向近红外 (NIR, $> 780\text{nm}$)。

[0330] 要理解的是,该发光层可以从包括一种或多种按照本发明聚合物和任选地进一步

不同的聚合物的材料的共混物或混合物形成。该进一步不同的聚合物可以是所谓空穴传输聚合物（即提高发光材料的空穴传输效率）或电子传输聚合物（即提高发光材料的电子传输效率）。较好，该共混物或混合物会包含至少 0.1wt% 一种按照本发明聚合物、较好 0.2wt% ~ 50wt%、更好 0.5wt% ~ 30wt%。

[0331] 一种有机 EL 器件典型地由一种夹持于一个阳极与一个阴极之间的有机薄膜组成，使得当对该器件施加一个正偏压时，空穴从阳极向该有机薄膜中注入，且电子从阴极向该有机薄膜中注入。空穴与电子的复合可以产生一种激发，后者可以通过释放光子而发生向基态的辐射衰变。按惯例，该阳极通常是锡和铟的混合氧化物，这是由于其导电性和透明性的缘故。将该混合氧化物 (ITO) 沉积在一种透明基材例如玻璃或塑料上，从而可以观察到该有机薄膜发射的光。该有机薄膜可以是若干个体层的复合体，每一个体层都是为一种独特功能设计的。由于空穴是从阳极注入的，因而该阳极的毗邻层需要有空穴传输功能。类似地，该阴极的毗邻层需要有电子传输功能。在很多情况下，该空穴（电子）传输层也充当发光层。在一些情况下，一层可以执行空穴与电子传输和发光的组合功能。该有机薄膜的各个体层可以全都是聚合物性质的，也可以是聚合物薄膜和通过热蒸发沉积的小分子薄膜的组合。较好的是，该有机薄膜的总厚度 < 1000 纳米 (nm)。更好的是，该总厚度 < 500nm。最好的是，该总厚度 < 300nm。较好，该活性（发光）层的厚度 < 400 纳米 (nm)。更好，该厚度在 40 ~ 160nm 范围内。

[0332] 用来作为基材和阳极的 ITO 玻璃，可以在通常以洗涤剂、有机溶剂和紫外线臭氧处理进行清洁之后用于涂布。它也可以先涂布一薄层导电物质，以便利空穴注入。这样的物质包括铜酞菁、聚苯胺 (PANI) 和聚 (3,4-乙二氧基噻吩) (PEDOT)；呈其（掺杂）导电形式的后两种掺杂了诸如 FeCl_3 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。它们含有聚（苯乙烯磺酸）(PSS) 作为抗衡离子以确保水溶性。较好的是，这一层的厚度是 200nm 或以下；更好的是该厚度是 100nm 或以下。

[0333] 在使用空穴传输层的情况下，可以使用美国专利 No. 5,728,801 中所述的聚合物芳基胺。也可以使用其它已知的空穴传导聚合物，例如聚乙烯基吡啶。这一层对随后要施用的共聚物薄膜的溶液的侵蚀的耐受性能，对多层器件的成功制造显然至关重要。这一层的厚度可以是 500nm 或以下、较好 300nm 或以下、最好 150nm 或以下。

[0334] 在使用电子传输层的情况下，它可以要么通过低分子量材料的热蒸发施用，要么通过一种聚合物与一种不会对底下薄膜造成显著损害的溶剂的溶液涂布施用。

[0335] 低分子量材料的实施包括 8-羟基喹啉的金属络合物（如 Burrows 等，Appl. Phys. Lett. 64(1994)2718-2720 中所述）、10-羟基苯并喹啉的金属络合物（如 Hamada 等，Chem. Lett. (1993)906-906 中所述）、1,3,4-噁二唑（如 Hamada 等，Optoelectronics-Devices and Technologies 7(1992)83-93 中所述）、1,3,4-三唑（如 Kido 等，Chem. Lett. (1996)47-48 中所述）、和花的二羧酰亚胺（如 Yoshida 等，Appl. Phys. Lett. 69(1996)734-736 中所述）。

[0336] 聚合物电子传输材料可以列举含 1,3,4-噁二唑的聚合物（如 Li 等，J. Chem. Soc. (1995)2211-2212；Yang and Pei, J. Appl. Phys. 77(1995)4807-4809 中所述）、含 1,3,4-三唑的聚合物（如 Strukelj 等，Science 267(1995)1969-1972 中所述）、含喹啉的聚合物（如 Yamamoto 等，Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994)L250-L253；O'Brien 等，Synth. Met. 76(1996)105-108 中所述）、和氰基-PPV（如 Weaver 等，Thin Solid Film

273(1996)39-47 中所述)。这一层的厚度可以是 500nm 或以下、较好 300nm 或以下、最好 150nm 或以下。

[0337] 阴极材料可以要么用热蒸发法要么用溅射法沉积。该阴极的厚度可以是 1nm ~ 10,000nm、较好 5nm ~ 500nm。

[0338] 按照本发明制造的 OLEDs 可以包括分散于该器件的发光层中、能达到接近于 100% 的内量效率的磷光掺杂物。本文中使用的“磷光”这一术语系指从一种有机分子或金属有机分子的三重激发态的发射。使用磷光掺杂物的高效率有机发光器件已经使用若干种不同导电主材料加以证实 (M. A. Baldo et al., Nature, Vol 395, 151(1998), C. Adachi et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 77, 904(2000))。

[0339] 在一种较好的实施方案中,该(电)场致发光器件包含至少一种空穴传输聚合物薄膜和一种包含本发明聚合物、配置于阳极材料与阴极材料之间的发光聚合物薄膜,使得当给该器件加偏压时在所加电压下空穴能从阳极材料注入该空穴传输聚合物薄膜而电子能从阴极材料注入该发光聚合物薄膜。导致该发光层发光。

[0340] 在另一种较好实施方案中,空穴传输聚合物各层如此配置,以致最靠近阳极的那层有较低的氧化电位,而相邻各层有越来越高的氧化电位。用这些方法可以制造每单位电压有相对高光输出的(电)场致发光器件。

[0341] 本文中使用的“空穴传输聚合物薄膜”这一术语系指当配置于 2 个施加了电场的电极之间而且从阳极注入空穴时能使空穴充分传输到发光聚合物中的聚合物薄膜层。空穴传输聚合物典型地由三芳基胺片断组成。本文中使用的“发光聚合物薄膜”这一术语系指其激发态能通过发射较好对应于可见范围内的波长的光子而松弛到基态的聚合物薄膜层。本文中使用的“阳极材料”这一术语系指功函数在 4.5 电子伏特 (eV) ~ 5.5eV 之间的半透明或透明导电薄膜。实例是金、银、铜、铝、铟、铁、锌、锡、铬、钛、钒、钴、镍、铅、锰、钨等,金属合金例如镁/铜、镁/银、镁/铝、铝/铟等,半导体例如 Si、Ge、GaAs 等,金属氧化物例如铟-锡氧化物 (“ITO”)、ZnO 等,金属化合物例如 CnI 等,进而导电性聚合物例如聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚对亚苯基等。铟和锡的氧化物和混合氧化物以及金是较好的。最好的是 ITO,尤其玻璃上的 ITO、或作为基材的塑料材料例如聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的 ITO。

[0342] 本文中使用的“阴极材料”这一术语系指功函数在 2.0eV ~ 4.5eV 之间的导电薄膜。实例是碱金属、碱土金属、第 13 族元素、银、和铜以及其合金或混合物,例如钠、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 EP-A 499,011 中列举的材料,例如导电聚合物如聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚炔等。较好使用锂、钙、镁、铟、银、铝、或上述的掺合物和合金。在使用金属或金属合金作为电极材料的情况下,该电极也可以用真空沉积法形成。在使用金属或金属合金作为形成电极的材料的情况下,该电极还可以用化学镀方法形成(见,例如 Handbook of Electrochemistry, pp 383-387, Mazuren, 1985)。在使用导电聚合物的情况下,电极可以通过用阳极氧化聚合方法使其在一种事先提供了导电涂层的基材上成形为一种薄膜来制造。

[0343] 作为所述薄膜的形成方法,有诸如真空沉积法、旋涂法、浇铸法、Langmuir-Blodgett (“LB”) 法、喷墨打印法等。在这些方法当中,就操作容易性和成本而

言,真空沉积法、旋涂法、喷墨打印法和浇铸法是特别好的。

[0344] 在使用旋涂法、浇铸法和喷墨打印法形成各层的情况下,涂布可以使用一种溶液进行,该溶液是通过将该组合物以 0.0001 ~ 90wt% 的浓度溶解于一种适当有机溶剂例如苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、乙腈、茴香醚、二氯甲烷、二甲基亚砷及其混合物中制备的。

[0345] 本发明的有机 EL 器件被视为壁挂式电视机的平板显示器、平面发光器件例如壁纸、复印机或打印机光源、液晶显示器或计数器光源、显示信号板和信号灯的将来替代技术,也许甚至能替代白炽灯和荧光灯。本发明的聚合物和组合物可以用于有机 EL 器件、光电器件、电子照相受光器、光电转化器、太阳能电池、影像传感器等领域。

[0346] 因此,本发明也涉及包含一种或多种按照本发明聚合物 PLEDs、有机集成电路 (O-ICs)、有机场效应晶体管 (OFETs)、有机薄膜晶体管 (OTFTs)、有机太阳能电池 (O-SCs)、热电器件、或有机激光二极管。

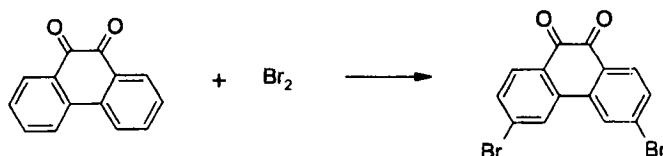
[0347] 下列实施例是只为说明性目的而包括的,并不限定权利要求的范围。除非另有陈述,所有份额和百分率都以重量计。重均分子量 (M_w) 和多分散性 ($M_w/M_n = PD$) 是用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的 [仪器: GPC_{max}+TDA 302, 购自 Viscotek 公司 (美国得克萨斯州休斯顿)], 产生的响应形成折射率 (RI)、低角光散射 (LALS)、直角光散射 (RALS) 和差示粘度 (DP) 测定。色谱条件: 柱: PL_{gel} mixed C (300×7.5mm, 5 μm 微粒), 覆盖约 $1 \times 10^3 \sim$ 约 2.5×10^6 Da 的分子量范围, 购自 Polymer Laboratories (Church Stretton, UK); 移动相: 含有 5g/L 三氟乙酸钠的四氢呋喃; 移动相流量率: 要么 0.5 要么 0.7 ml/min; 溶质浓度: 约 1 ~ 2 mg/ml; 注射体积: 100 μl; 检测: RI, LALS, RALS, DP。分子量校准程序: 相对校准是通过使用从 Polymer Laboratories (Church Stretton, UK) 得到的一组 10 个聚苯乙烯校准标准进行的, 涵盖的分子量范围为 1'930'000 Da ~ 5'050 Da, 即 PS 1'930'000, PS 1'460'000, PS 1'075'000, PS 560'000, PS 330'000, PS 96'000, PS 52'000, PS 30'300, PS 10'100, PS 5'050。绝对校准是根据 LALS、RALS 和 DP 的响应进行的。如同在大量研究中所经历的, 这种组合提供了分子量数据的最佳计算。通常使用 PS 96'000 作为分子量校准标准, 但一般来说, 处于要测定的分子量范围内的每一个其它 PS 标准都可以选择用于这一目的。

[0348] 以下实施例给出的所有聚合物结构都是通过所描述聚合程序得到的聚合物产品的理想化表述。如果不止 2 种成分互相共聚, 则该聚合为中的顺序可以是要么交替、要么无规的, 因聚合条件而异。

[0349] 实施例

[0350] 实施例 1

[0351]

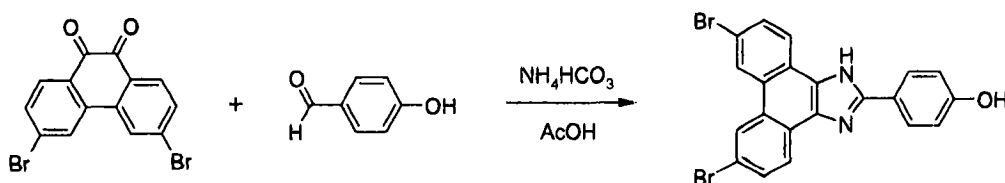


[0352] a) 按照 Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi 1957, 15, 84-87 制备 9,10-菲醌

[0353] 向 42.2g (0.203 mol) 9,10-菲醌 / 230 ml 硝基苯溶液中添加大约 300 mg 氯化铝。反应混合物在氮气下搅拌, 在 105°C 加热。用 40 min 时间添加 84.2g (0.527 mol) 溴 / 40 ml 硝基苯溶液。3 小时后将反应混合物冷却到 25°C, 将产物滤出。该产物可以通过用二甲苯重结

晶进一步精制 (产率:46.9g(63%))。

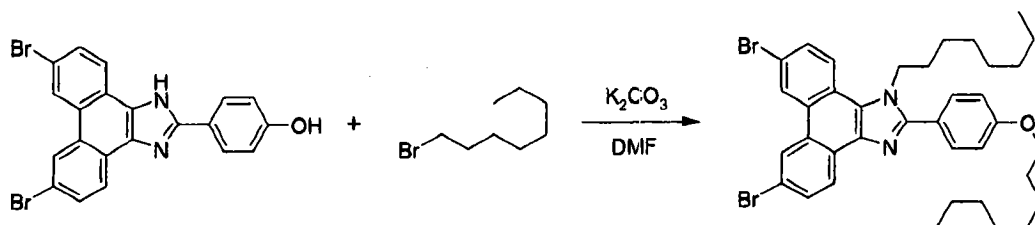
[0354]



[0355] b) 在氮气下向 10g(27.3mmol) 3,6-二溴菲-9,10-醌/250ml 乙酸 (>99%) 溶液中添加 5.00g(41.0mmol) 4-羟基苯甲醛和 10.8g(0.136mol) 碳酸氢铵。反应混合物回流加热 4h。将反应混合物冷却到 25℃、将产物滤出。将产物溶解于 THF(四氢呋喃)中、用 Hyflo[®] (CAS 91053-39-3;Fluka 56678) 过滤。在真空下脱除溶剂。产物在 100ml 乙酸 (>99%) 中回流加热。产物在冷却到 25℃之后滤出。这一程序重复一次,产物用乙醇洗涤 (产率:8.60g(67%))。

[0356] 实施例 2

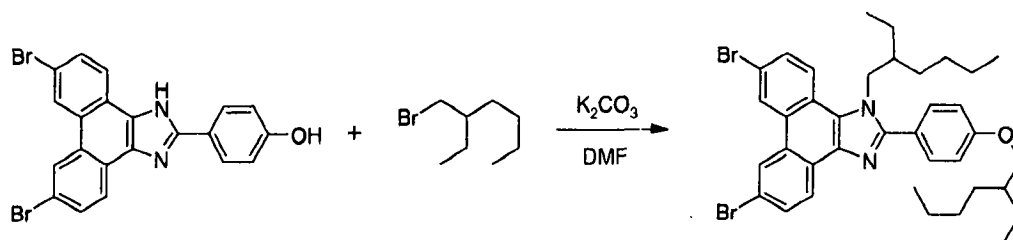
[0357]



[0358] 将 6.00g(12.8mmol) 实施例 1b 产物在氮气下溶解于 70ml 无水 DMF(二甲基甲酰胺)中。添加 7.43g(38.5mmol) 1-溴辛烷和 7.97g(57.7mmol) 碳酸钾。反应混合物在 120℃ 加热 30h。将反应混合物冷却到 25℃,将无机盐滤出。在真空下脱除溶剂。产物用硅胶过滤、先用己烷然后用 THF 洗脱。粗产物用柱色谱法(SiO₂,二氯甲烷)、随后用二乙醚重结晶法进一步精制,给出标题化合物(产率:3.34g(38%))。熔点:135.5-137℃。

[0359] 实施例 3

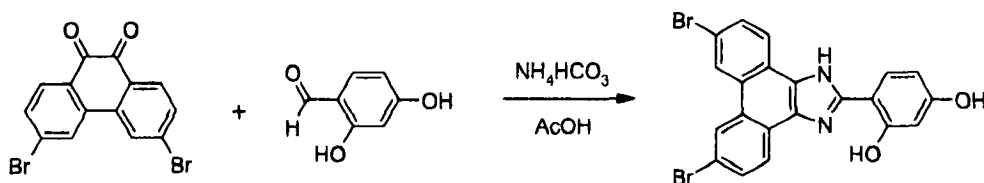
[0360]



[0361] 1.00g(2.14mmol) 实施例 1b 产物在氮气下溶解于 20ml 无水 DMF 中。添加 1.24g(6.41mmol) 1-溴-2-乙基己烷和 1.03g(7.48mmol) 碳酸钾。反应混合物在 120℃ 加热 17h,然后用二氯甲烷稀释,用水洗涤。在真空下脱除溶剂。反应混合物用硅胶过滤,先用己烷、然后用二氯甲烷洗脱。粗产物用柱色谱法(SiO₂,甲苯)进一步精制,给出标题化合物(产率:420mg(28%))。

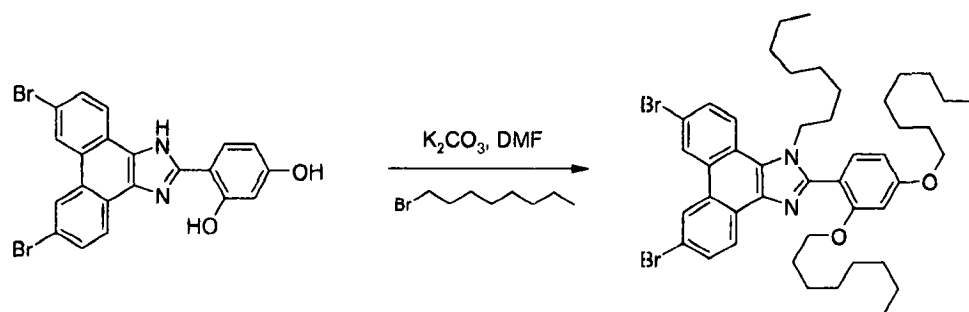
[0362] 实施例 4

[0363]



[0364] a) 在氮气下向 8.04g (20.0mmol) 3,6-二溴菲-9,10-醌/100ml 乙酸 (>99%) 溶液中添加 3.59g (26.0mmol) 2,4-二羟基苯甲醛和 7.91g (0.100mol) 碳酸氢铵。反应混合物先回流加热 4h, 然后冷却到 25℃, 随后加水。将产物滤出, 不进一步精制就用于下一步。

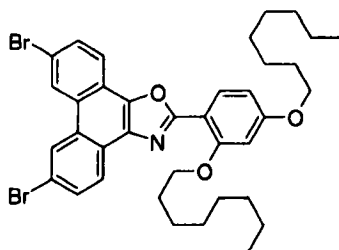
[0365]



[0366] b) 4.84g (10.0mmol) 实施例 4a 产物在氮气下溶解于 50ml 无水 DMF 中。添加 6.37g (33.0mmol) 1-溴辛烷和 6.22g (45.0mmol) 碳酸钾。反应混合物在 140℃ 加热 18h, 用二乙醚稀释、用水洗涤。真空下脱除溶剂。粗产物用柱色谱法 (SiO₂, 甲苯)、随后用另一柱色谱法 (SiO₂, 甲苯) 进一步精制。所得到的固体用正庚烷重结晶, 给出标化合物 (产率: 1.2g (15%))。熔点: 99.5-101℃。

[0367] 生成少量以下产物:

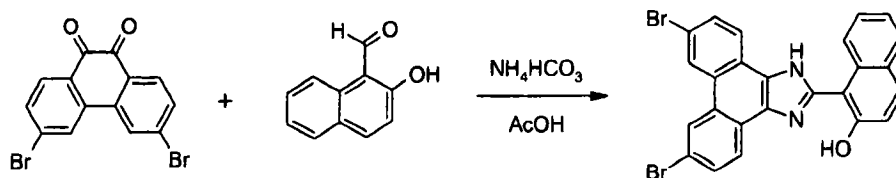
[0368]



[0369] 熔点: 87-88.5℃。

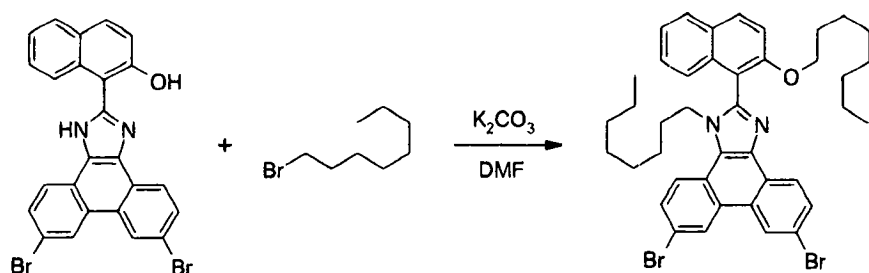
[0370] 实施例 5

[0371]



[0372] a) 在氮气下向 5.00g (13.7mmol) 3,6-二溴菲-9,10-醌/120ml 乙酸 (>99%) 溶液中添加 3.53g (20.5mmol) 2-羟基萘-1-和 5.40g (68.3mmol) 碳酸氢铵。反应混合物回流加热 5h。将反应混合物冷却到 25℃。将产物滤出、用乙酸和乙醇/水 (1:5) 洗涤。该产物不进一步精制就用于下一步。

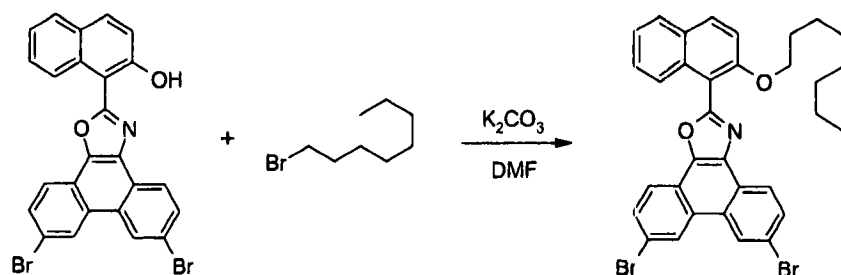
[0373]



[0374] b) 在氮气下将 4.50g (8.68mmol) 实施例 5a 产物溶解于 100ml DMF 中。添加 5.03g (26.1mmol) 1-溴辛烷和 4.80g (34.7mmol) 碳酸钾。反应混合物在 120℃ 加热 26h, 用二氯甲烷稀释, 用水洗涤。有机相用硫酸镁干燥、真空下脱除溶剂。粗产物用柱色谱法 (SiO_2 , 二氯甲烷) 精制、进一步用正己烷重结晶 2 次 (产率: 1.29g (20%))。按照 NMR, 生成 2 种阻转异构体。熔点 95.5–97.5℃。

[0375] 通过步骤 5a) 得到的噁唑的烷基化, 也生成了作为副产物的以下产物:

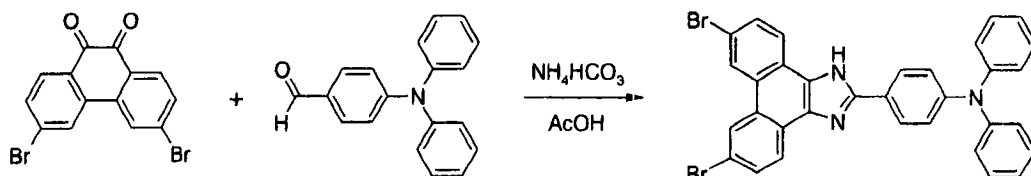
[0376]



[0377] 熔点: 125–126.5℃。

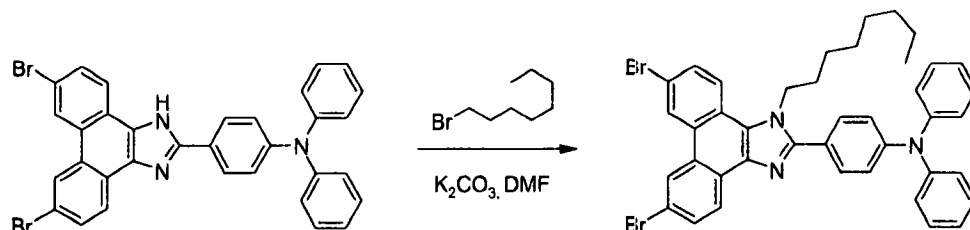
[0378] 实施例 6

[0379]



[0380] a) 在氮气下向 5.00g (12.4mmol) 3,6-二溴菲-9,10-醌 / 180ml 乙酸 (>99%) 溶液中添加 4.42g (16.2mmol) 4-二苯胺基苯甲醛和 4.92g (62.2mmol) 碳酸氢铵。反应混合物回流加热 3h、冷却到 25℃。将产物滤出、用乙酸和乙醇/水 (1:5) 洗涤。该产物不进一步精制就用于下一步。

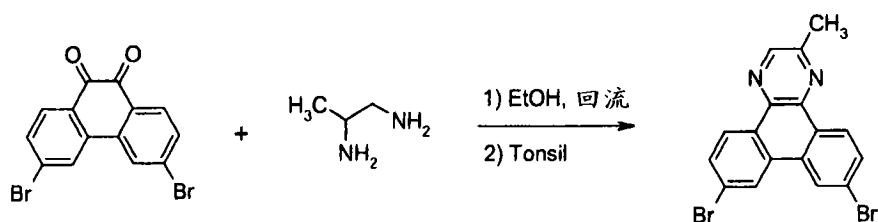
[0381]



[0382] b) 实施例 6a 产物像 实施例 5b 中所述那样与 1-溴辛烷反应, 给出黄色粉末状标题化合物 (产率: 70%)。熔点: 175–176℃。

[0383] 实施例 7

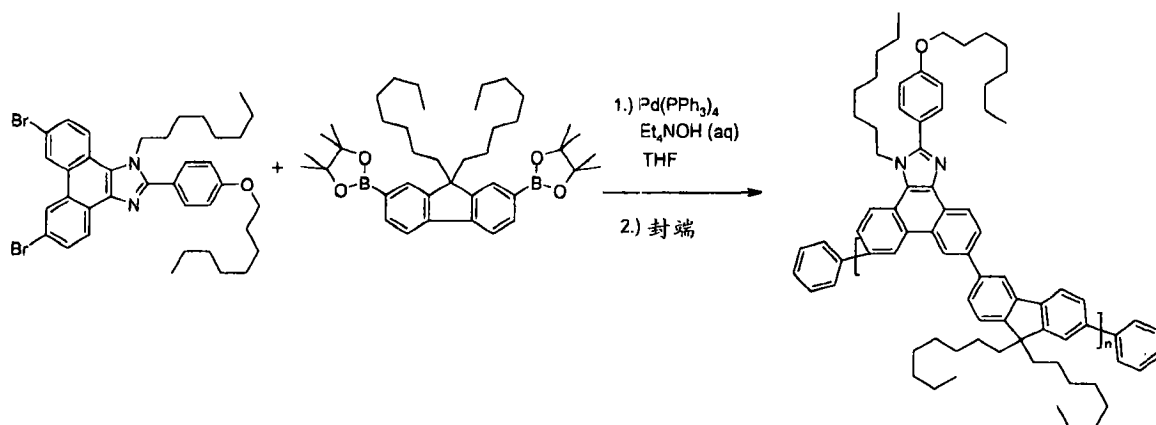
[0384]



[0385] 向 4.11g (11.2mmol) 3,6-二溴菲-9,10-醌/50ml 乙醇 (99%) 悬浮液中添加 1.00g (13.5mmol) 1,2-二氨基丙烷。反应混合物回流加热 6h、然后冷却到 25℃。将产物滤出、溶解于氯仿中、随后添加 5g Tonsil (蒙托土, Süd-Chemie 公司, pH7)。将反应混合物回流 2h。将 Tonsil 滤出、真空下脱除溶剂。该产物在甲乙酮 (MEK) 中回流加热、冷却到 25℃ 之后滤出。将产物溶解于 500ml THF 和 1L 二氯甲烷中, 用硅胶过滤 (产率: 2.11g (47%))。得到白色粉末状标题化合物。熔点: 280-305℃。

[0386] 实施例 8

[0387]



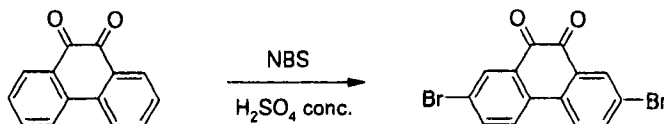
[0388] 将 1.0455g (1.51mmol) 实施例 2 的二溴产物和 1.0000g (1.56mmol) 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴溶解于 20ml THF 中。这种溶液用氩脱气。添加 180mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 反应混合物用氩脱气。添加 6ml 脱气的 Et_4NOH (水中 20%) 溶液。脱气后, 将反应混合物回流 44h。添加 370mg (2.33mmol) 脱气溴苯, 反应混合物回流加热 2h。添加 470mg (3.89mmol) 苯基硼酸, 反应混合物搅拌 2h。反应混合物用 40ml 甲苯稀释, 然后倾入 300ml 甲醇中。GPC (聚苯乙烯标准): $M_w = 20187\text{g/mol}$, 多分散性 (PD) = 2.24。

[0389] 将粗聚合物溶解于 100ml 甲苯中, 添加 25g L-半胱氨酸/250ml 水溶液。这种混合物回流加热 2h。将该混合物冷却到 25℃, 将 2 相分离。有机相再一次与 15g L-半胱氨酸和 10g Na_2SO_4 /250ml 水溶液一起回流。将有机相分离, 水相用水洗涤 2 次。有机相用硫酸镁干燥、用硅胶/甲苯过滤。脱除溶剂直至留下 50ml。将此溶液倾入 200ml 甲醇中。将聚合物滤出。GPC (聚苯乙烯标准): $M_w = 21372$, PD = 2.07。

[0390] 将 1.0wt% 实施例 8 产物溶解于甲苯中。此溶液用一种孔径为 0.2 μm 的 Teflon 过滤器过滤、在石英基材上以 250rpm 旋涂。该薄膜用 UV-VIS 和光致发光测定 (Perkin Elmer LS 50 B) 表征, 显示固态膜吸收谱的 λ_{max} 为 358nm、光致发光谱的发射最大值为 439nm (激发波长 368nm)。该薄膜的相对薄膜量子效率实测为约 40±5%。

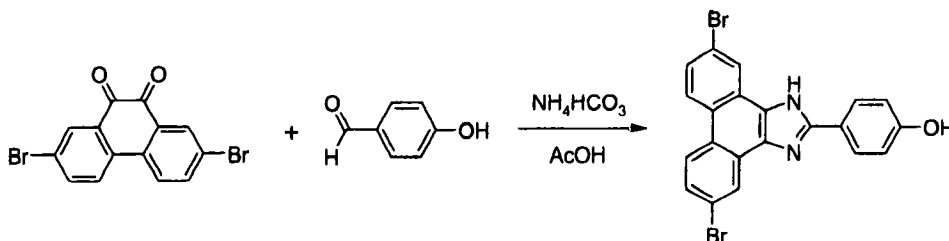
[0391] 实施例 9

[0392]



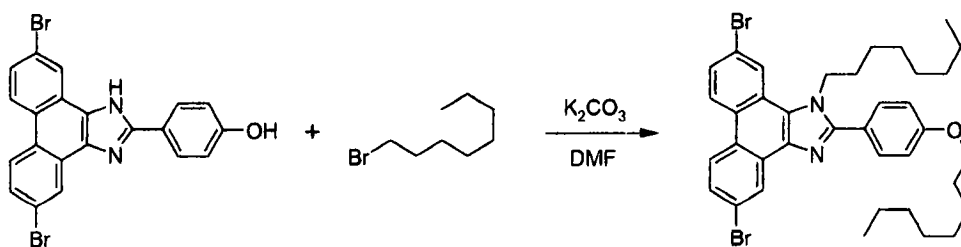
[0393] a) 按照 WO 2005/014689 的实施例 A1.2.2 从 9,10-菲醌合成 2,7-二溴菲-9,10-醌。

[0394]



[0395] b) 向 2.00g (5.46mmol) 2,7-二溴菲醌 / 100ml 乙酸悬浮液中添加 1.00g (8.20mmol) 4-羟基苯甲醛和 2.16g (27.3mmol) 碳酸氢铵。反应混合物回流加热 7h。将粗产物滤出、用乙酸和乙醇进一步洗涤, 给出标题化合物 (产率: 2.55g (99.7%))。

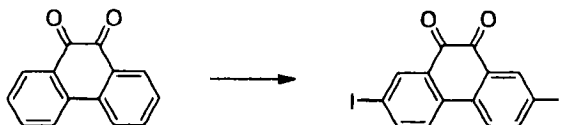
[0396]



[0397] c) 在氮气下向 1.60g (3.42mmol) 实施例 9b 产物 / 25ml 无水 DMF 中添加 2.13g (15.4mmol) 碳酸钾和 2.64g (13.7mmol) 1-溴辛烷。反应混合物在 120℃ 搅拌 29h。添加二乙醚和水。将有机相分离、用水洗涤。有机相用硫酸镁干燥。真空下脱除溶剂。产物用庚烷重结晶, 给出 HPLC 纯度 > 99% 的标题化合物。熔点: 97-98℃。

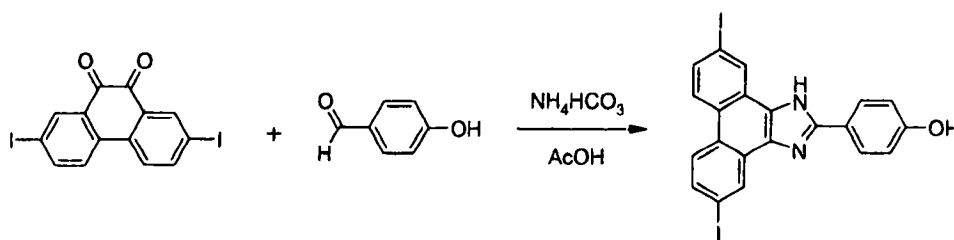
[0398] 实施例 10

[0399]



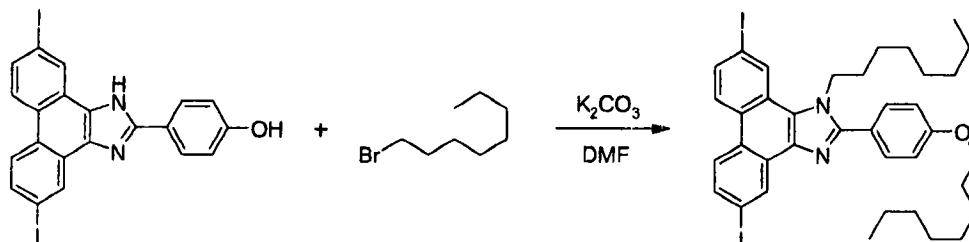
[0400] a) 按照 Bull. Chem. Soc. Jpn. 1999, 72, 115 从 9,10-菲醌合成 2,7-二碘菲-9,10-醌。为了更高的产率, 需要过量的 KMnO_4 、 H_2SO_4 、 Ac_2O 和 AcOH 。也按照 Tetrahedron Letters 2004, 45, 2801 (支持信息) 或按照 Tetrahedron 2004, 60, 9113, 制备 2,7-二碘菲-9,10-醌。

[0401]



[0402] b) 向 2.00g (4.35mmol) 2,7-二碘菲-9,10-醌/100ml 乙酸悬浮液中添加 800mg (6.52mmol) 4-羟基苯甲醛和 1.72g (21.7mmol) 碳酸氢铵。反应混合物回流加热 7h。将粗产物滤出、用乙酸和乙醇洗涤, 给出标题化合物 (产率: 2.34g (95.5%))。

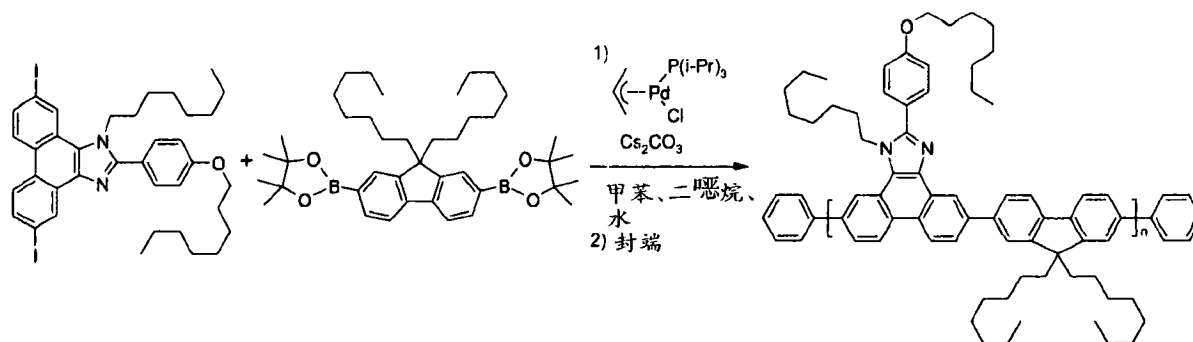
[0403]



[0404] 向 2.00g (3.56mmol) 实施例 10b 产物/25ml 无水 DMF 中添加 1.97g (14.2mmol) 碳酸钾和 2.40g (12.5mmol) 1-溴辛烷。反应混合物在氮气下在 120℃ 搅拌 22h。添加二氯甲烷, 混合物用硅胶过滤。该硅胶用另外的二氯甲烷洗涤。在真空中脱除二氯甲烷, 将沉淀的产物滤出。该产物用环己烷重结晶 2 次, 给出标题化合物 (产率: 1.18g (42%))。熔点: 121-122.5℃。

[0405] 实施例 11

[0406]



[0407] 将 1.1500g (1.46mmol) 实施例 10c 二碘化物产物和 0.9395g (1.46mmol) 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴溶解于 15ml 二噁烷和 5ml 甲苯。此溶液用氩气脱气。添加 50mg 氯化烯丙基(三异丙磷)钯, 反应混合物再次用氩气脱气。将 2.38g (7.31mmol) 碳酸铯/5ml 水溶液脱气并添加到该反应混合物中。脱气后, 反应混合物回流加热 18h。添加 340mg (2.19mmol) 脱气溴苯, 反应混合物回流 2 小时。添加脱气的 750mg (3.66mmol) 4,4,5,5-四甲基-2-苯基-1,3,2-二噁硼戊环/5ml 甲苯溶液, 反应混合物搅拌 2h。将反应混合物倾入 300ml 甲醇中。GPC (聚苯乙烯标准): $M_w = 24486 \text{ g/mol}$, $PD = 3.10$ 。

[0408] 将该聚合物溶解于 100ml 甲苯中, 添加 25g L-半胱氨酸/250ml 水溶液。这种混合物回流加热 3h。将有机相分离、用水洗涤 2 次。将 15g L-半胱氨酸和 10g 硫代硫酸钠

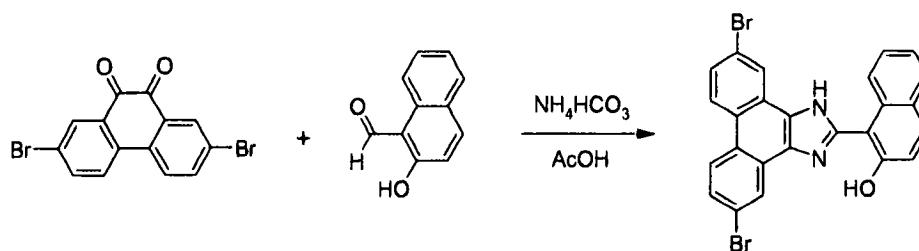
/250ml 水溶液添加到该有机相中。这种混合物回流加热 2 小时。将有机相分离、用水洗涤 2 次。该有机相用硅胶和硫酸镁过滤、以甲苯作为洗脱剂。在真空下脱除溶剂直至留下 50ml。将这种溶液倾入 200ml 甲醇中。将聚合物滤出。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 27547\text{g/mol}$, 多分散性 (PD) = 2.84。

[0409] 将 1.0wt% 实施例 11 产物溶解于甲苯中。这种溶液用孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 的 Teflon 过滤器过滤,并在石英基材上以 150rpm 旋涂。该薄膜用 UV-VIS 和光致发光测定 (Perkin Elmer LS50B) 表征,显示在固态膜的吸收谱中 λ_{max} 为 383nm、在光致发光谱中发射最大值为 430nm,特异性肩峰为 460nm(激发波长 368nm)。

[0410] 相对于聚芴均聚物标准而言,用该膜得到的固态量子产率为 32%。

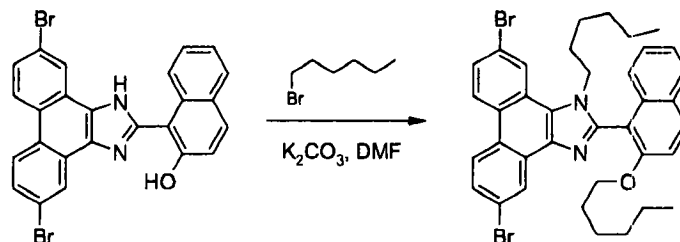
[0411] 实施例 12

[0412]



[0413] a) 向 4.02g(10.0mmol) 2,7-二溴菲-9,10-醌/50ml 乙酸悬浮液中添加 2.24g(13.0mmol) 2-羟基萘-1-醛和 3.95g(50.0mmol) 碳酸氢铵。反应混合物回流加热 3h。添加 220mg 2-羟基萘-1-醛和 100mg 碳酸氢铵。反应混合物回流加热另外 2h。将产物滤出、用乙酸和水洗涤。产物用甲乙酮 (MEK) 进行索氏萃取。以这种方式脱除大部分噁唑副产物,给出标题化合物(产率:4.81g(93%))。熔点:311-314°C,伴随分解。

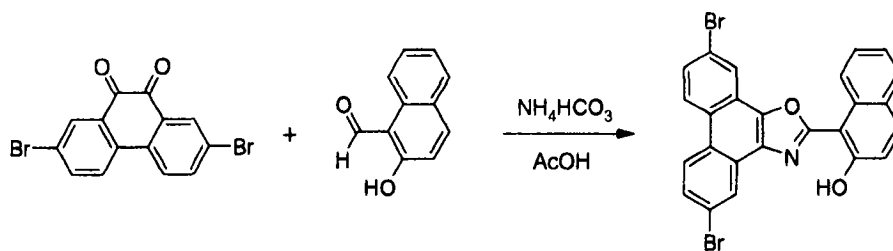
[0414]



[0415] b) 在氮气下向 3.89g(7.5mmol) 实施例 12a 产物/40ml 无水 DMF 中添加 3.11g(22.5mmol) 碳酸钾和 3.62g(18.8mmol) 1-溴己烷。反应混合物在 130°C 搅拌 8h。添加二乙醚和水。将有机相分离、用水洗涤。有机相用硫酸镁干燥。真空下脱除溶剂。粗产物用柱色谱法(SiO_2 , 甲苯)精制、进而用环己烷重结晶,给出标题化合物(产率:700mg(14%))。按照 NMR 分析,生成 2 种阻转异构体。熔点:122-123°C。

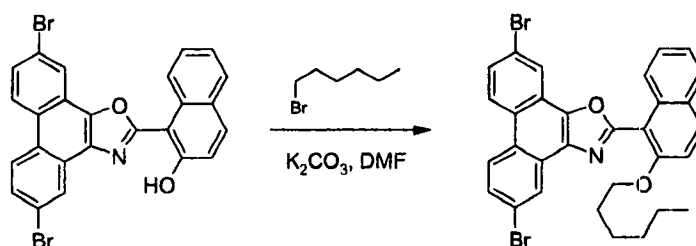
[0416] 实施例 13

[0417]



[0418] a) 向 4.02g(10.0mmol) 2,7-二溴菲-9,10-醌/100ml 乙酸悬浮液中添加 2.24g(13.0mmol) 2-羟基萘-1-醛和 470mg(6.00mmol) 碳酸氢铵。将反应混合物回流。3h 后添加 220mg 2-羟基萘-1-醛和 160mg 碳酸氢铵。2h 后添加 220mg 2-羟基萘-1-醛和 160mg 碳酸氢铵。将反应混合物再回流 2 小时。将产物滤出、用乙酸和水洗涤。该产物在 100ml 甲乙酮 (MEK) 中煎煮。以这种方式去除大部分咪唑副产物, 给出标题化合物 (产率: 3.71g(72%))。

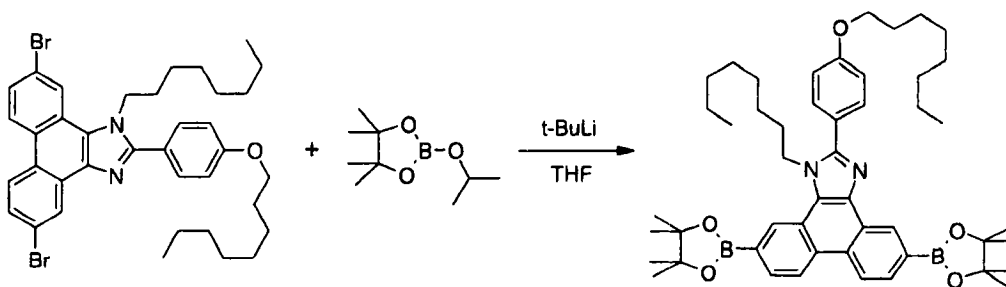
[0419]



[0420] b) 在氮气下向 3.11g(6.00mmol) 实施例 13a 产物/30ml 无水 DMF 中添加 1.66g(12.0mmol) 碳酸钾和 1.74g(9.00mmol) 1-溴己烷。反应混合物在 130℃ 搅拌 8h。添加二乙醚和水。将有机相分离、用水洗涤。有机相用硫酸镁干燥。真空下脱除溶剂。粗产物用柱色谱法 (SiO₂, 甲苯/环己烷 = 2 : 1) 精制、随后用环己烷重结晶, 给出标题化合物 (产率: 1.23g(33%))。

[0421] 实施例 14

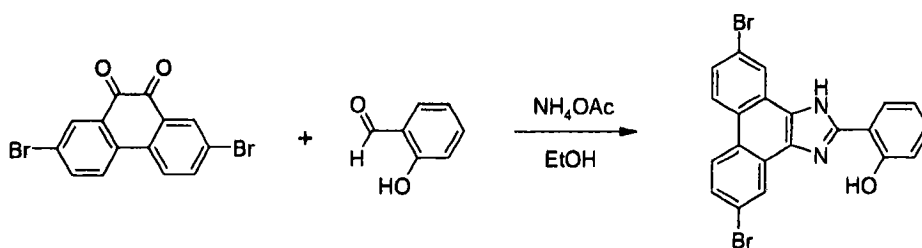
[0422]



[0423] 2.08g(3.00mmol) 实施例 9c 产物/90ml 无水四氢呋喃 (THF) 溶液在氩气下冷却到 -78℃。添加 10ml(15mmol) 1.5M 叔丁基锂/戊烷溶液。反应混合物在 -78℃ 搅拌 1h。向这种反应混合物中尽可能快地添加 1.67g(9.00mmol) 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环。该反应混合物在 -78℃ 搅拌 30min、回升到 25℃、继续搅拌 1h。反应混合物用二乙醚稀释、用水洗涤。有机相用硫酸镁干燥、真空下脱除溶剂。产物用环己烷重结晶 2 次, 结合出标题化合物 (产率: 1.40g(59%))。熔点: 179-181℃。

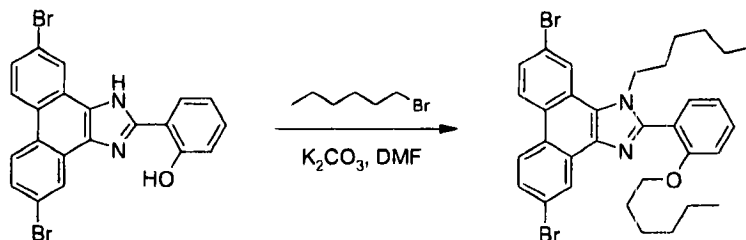
[0424] 实施例 15

[0425]



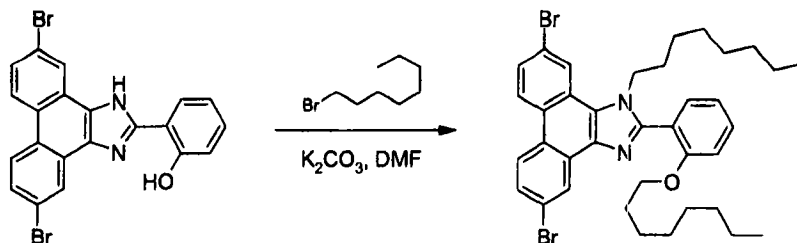
[0426] a) 在氮气下向 4.03g(11.0mmol) 2,7-二溴菲-9,10-醌/165ml 乙醇 (>98%) 中添加 2.35g(19.3mmol) 2-羟基苯甲醛和 8.48g(0.11mol) 乙酸铵。反应混合物回流加热 5h。将反应混合物冷却到 25℃, 滤出产物、用乙醇洗涤 (产率: 5.90g)。

[0427]



[0428] b) 在氮气下向 4.68g(10.0mmol) 实施例 15a 产物/25ml 无水 DMF 中添加 4.13g(25.0mmol) 1-溴己烷和 4.15g(30.0mmol) 碳酸钾。反应混合物在 130℃ 搅拌。3h 后添加 2.07g(15.0mmol) 碳酸钾和 1.82g(15.0mmol) 1-溴己烷。5h 后将反应混合物倾入水中, 水相用二乙醚萃取。有机相用硫酸镁干燥、真空下脱除溶剂。粗产物用柱色谱法 (SiO₂, 甲苯) 精制, 导致油状产物, 该产物慢慢结晶 (产率: 5.1g(80%))。

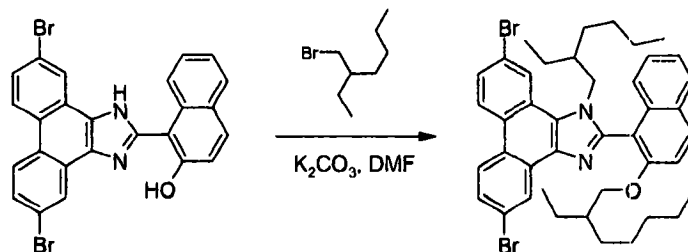
[0429]



[0430] c) 按照以上实施例制备标题化合物。熔点: 86-88℃。

[0431] 实施例 16

[0432]

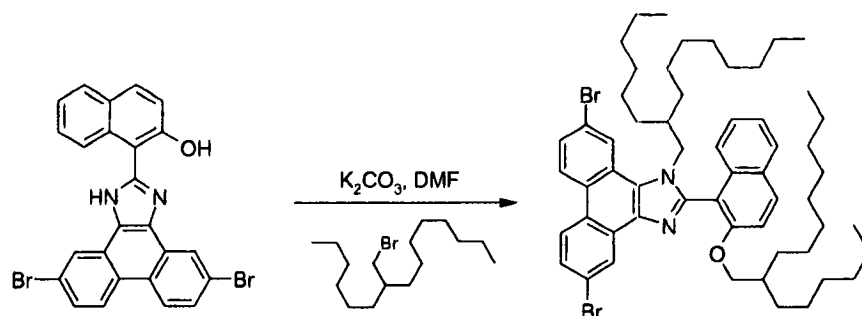


[0433] a) 在氮气下向 5.18g(10.0mmol) 实施例 12a 产物/50ml 无水 DMF 中添加 5.79g(30.0mmol) 1-溴-2-乙基己烷、4.84g(35.0mmol) 碳酸钾。反应混合物在 130℃ 搅拌。各 4 次添加另外的 2.07g(1.50mmol) 碳酸钾和 1.93g(10.0mmol) 1-溴-2-乙基己烷。7h 后将反应混合物倾入水中, 水相用二乙醚萃取。粗产物进一步用柱色谱法 (SiO₂, 甲苯) 精制, 给出浅黄色粘性油状标题化合物, 后者静置时凝固 (产率: 5.98g(79%))。熔点:

60.5–66.5℃。

[0434] 实施例 17

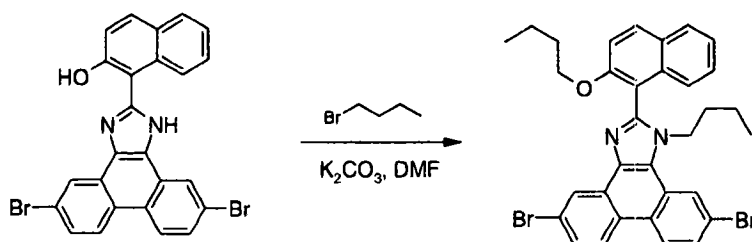
[0435]



[0436] 向 10.4g (20.1mmol) 实施例 12a 产物中, 在氮气氛围下添加 21.4g (70.1mmol) 1-溴-2-己基癸烷、11.1g (80.0mmol) 碳酸钾和 100ml 无水 DMF。反应混合物在 120℃ 搅拌。22h 后, 将该混合物冷却到室温, 用 150ml CH_2Cl_2 稀释, 然后过滤, 用 200ml 水萃取 3 次。有机相用 Na_2SO_4 干燥、过滤、真空下浓缩, 给出 28g 淡褐色粘性油。粗产物进一步用柱色谱法 (SiO_2 , 环己烷/乙酸乙酯 = 20 : 1)、随后用另一种柱色谱法 (环己烷/乙酸乙酯 40 : 1) 精制。得到 17.2g 浅黄色粘性油状标题化合物, HPLC 纯度 > 99% (产率: 89%)。

[0437] 实施例 18

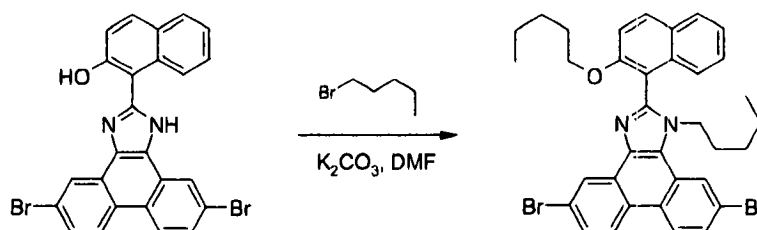
[0438]



[0439] 该产物按照 实施例 15b 制备、用醚煎煮、用 DMF 重结晶 (产率: 34%)。熔点: 86–87℃。

[0440] 实施例 19

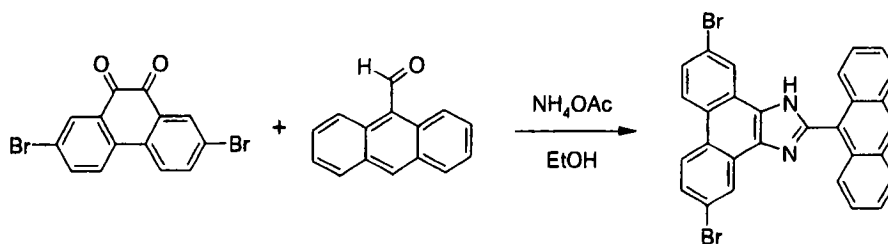
[0441]



[0442] 该产物按照 实施例 15b 制备、用醚煎煮、用乙醇洗涤 (产率: 87%)。熔点 132.5–134.5℃。

[0443] 实施例 20

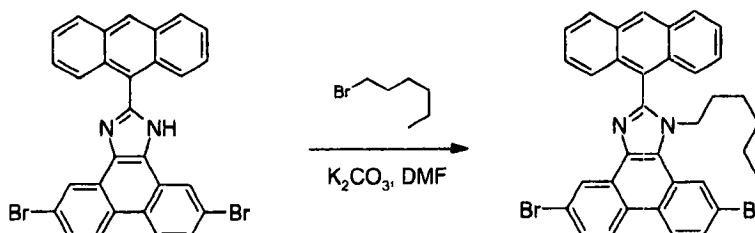
[0444]



[0445] 该产物按照实施例 15a 用 9- 蒽醛制备 (产率 :95%)。

[0446] 实施例 21

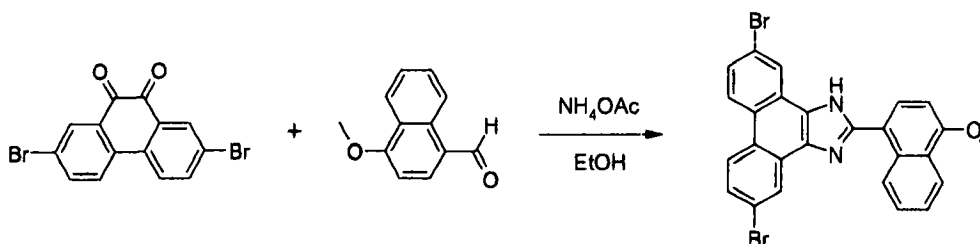
[0447]



[0448] 该产物按照实施例 15b 制备、用 DMF 煎煮 (产率 :66%)。熔点 :209.5-211℃。

[0449] 实施例 22

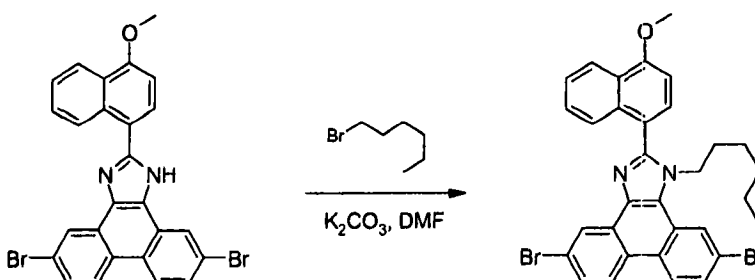
[0450]



[0451] 该产物按照实施例 15a 用 4- 甲氧基 -1- 萘醛制备 (产率 :84%)。

[0452] 实施例 23

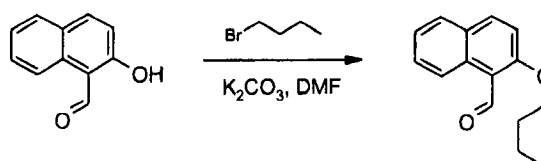
[0453]



[0454] 该产物按照实施例 15b 制备、用正己烷重结晶 (产率 69%)。熔点 :162-164℃。

[0455] 实施例 24

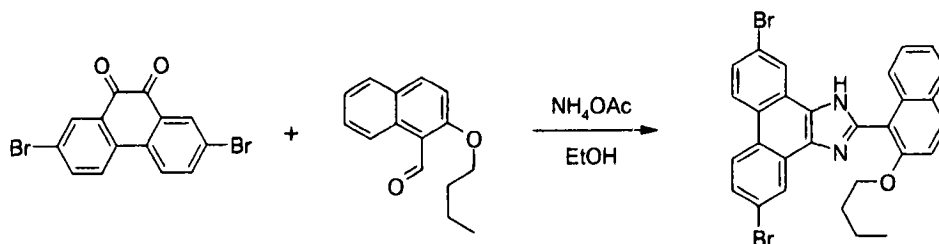
[0456]



[0457] a) 在氮气下向 5.00g(29.0mmol)2- 羟基萘 -1- 醛 /30ml 无水 DMF 中添加 5.97g(43.6mmol)1- 溴丁烷和 12.8g(87.1mmol) 碳酸钾。反应混合物在 130℃搅拌。7h 后

将固体滤出。滤液用二氯甲烷稀释、有机相用水洗涤、用硫酸镁干燥。真空下脱除溶剂、产物用甲醇重结晶,给出标题化合物(产率:66%)。

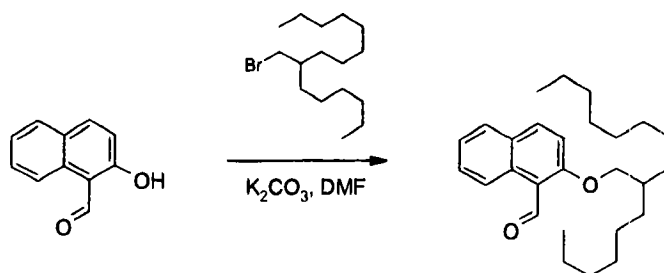
[0458]



[0459] b) 该产物是按照实施例 15a 用实施例 24a 的醛产物制备的(产率:82%)。熔点: 268.5-270°C。

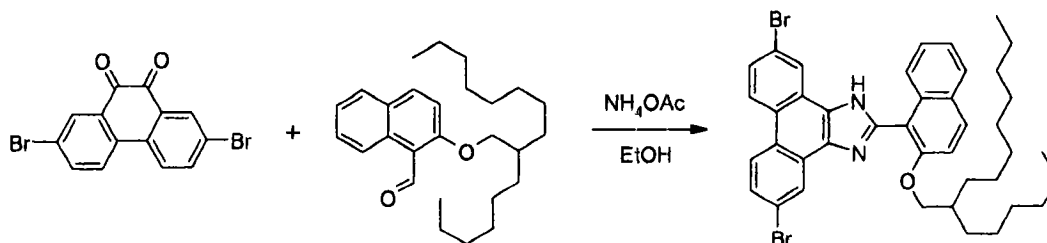
[0460] 实施例 25

[0461]



[0462] a) 在氮气下向 10.00g(58.0mmol) 2-羟基萘-1-醛/40ml 无水 DMF 中添加 21.3g(69.7mmol) 1-溴-2-己基癸烷和 20.1g(145mmol) 碳酸钾。反应混合物在 130°C 搅拌。1 小时后将固体滤出。滤液用二氯甲烷稀释、有机相用水洗涤、用硫酸镁干燥。真空下脱除溶剂。产物用硅胶过滤、以甲苯/环己烷(1:1)洗脱(产率:96%)。

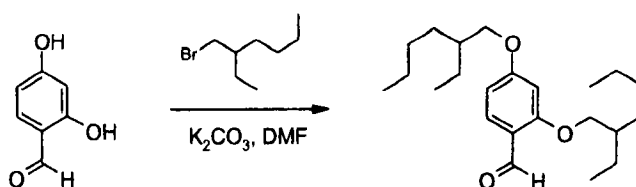
[0463]



[0464] b) 该产物按照实施例 15a 用实施例 25a 的醛产物制备(产率:68%)。

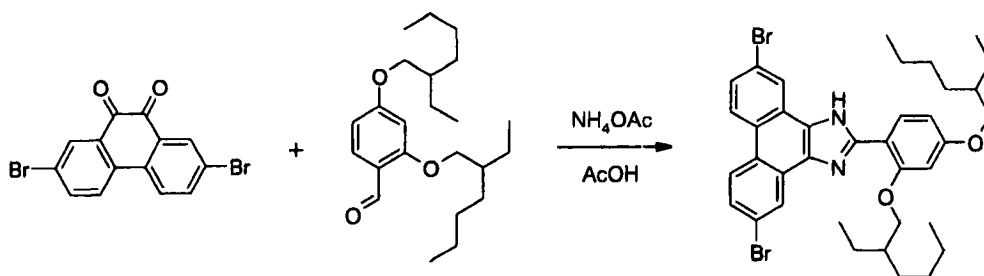
[0465] 实施例 26

[0466]



[0467] a) 该产物按照实施例 25a 用 2,4-二羟基苯甲醛制备(产率:80%)。

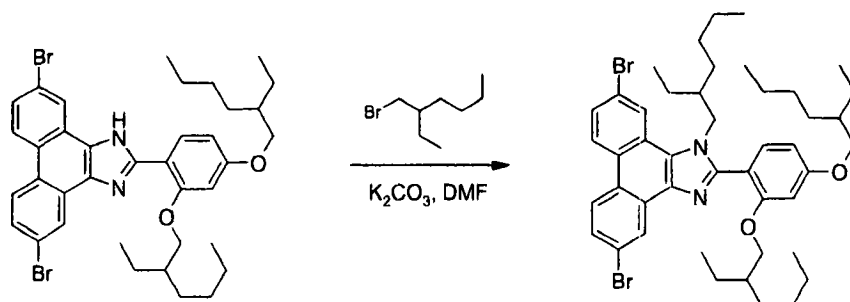
[0468]



[0469] b) 在氮气下向 2.00g (5.46mmol) 2,7-二溴菲 9,10-醌 / 60ml 乙酸中添加 2.97g (8.20mmol) 实施例 26a 产物。向此混合物中添加 2.11g (27.3mmol) 乙酸铵。反应混合物在 130℃ 搅拌。1.5h 后将反应混合物冷却到 20℃, 产物开始慢慢结晶。将产物滤出、用乙酸洗涤、用正己烷重结晶 3 次 (产率: 1.96g (51%))。

[0470] 实施例 27

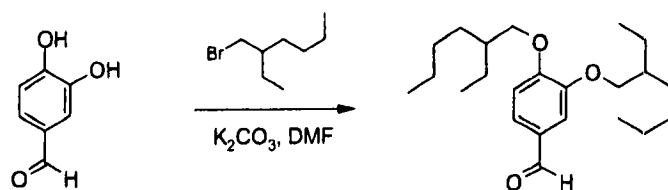
[0471]



[0472] 在氮气下向 2.10g (2.96mmol) 实施例 26b 产物 / 20ml DMF 中添加 2.86g (14.8mmol) 1-溴-2-乙基己烷、2.46g (17.8mmol) 碳酸钾。反应混合物在 130℃ 搅拌。5 日后将固体滤出。滤液用二氯甲烷稀释、有机相用水洗涤、用硫酸镁干燥。真空下脱除溶剂。用硅胶 / 甲苯过滤, 导致油状产物 (产率: 2.36g (97%))。

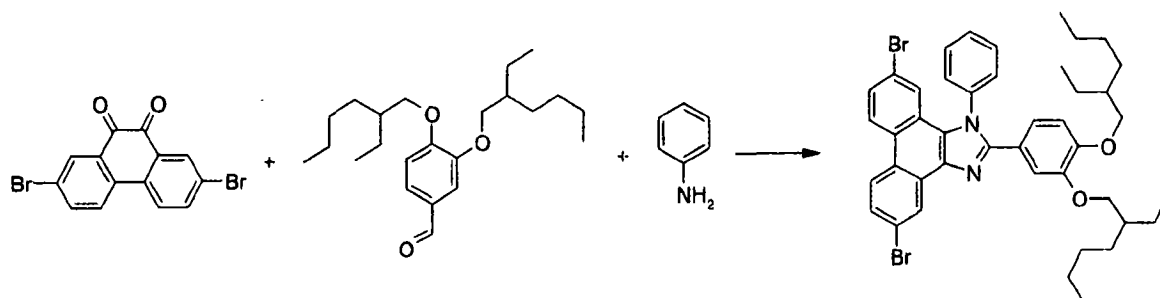
[0473] 实施例 28

[0474]



[0475] a) 该产物按照实施例 25a 用 3,4-二羟基苯甲醛制备 (产率: 100%)。

[0476]

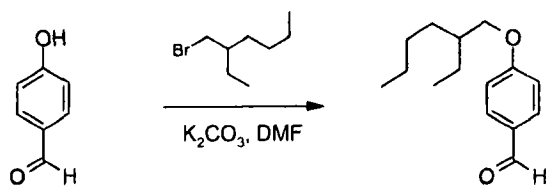


[0477] b) 在氮气下向 5.00g (13.7mmol) 2,7-二溴菲-9,10-醌 / 80ml 乙酸 (> 98%) 中添加 5.45g (15.0mmol) 实施例 28a 产物、2.54g (27.3mmol) 苯胺和 5.26g (68.3mmol) 乙酸铵。反应混合物回流加热 3h、冷却到 25℃。将产物滤出, 用水、碳酸氢钠水溶液和水洗涤, 用异

丙醇重结晶若干次(产率:54%)。熔点:117-118℃。

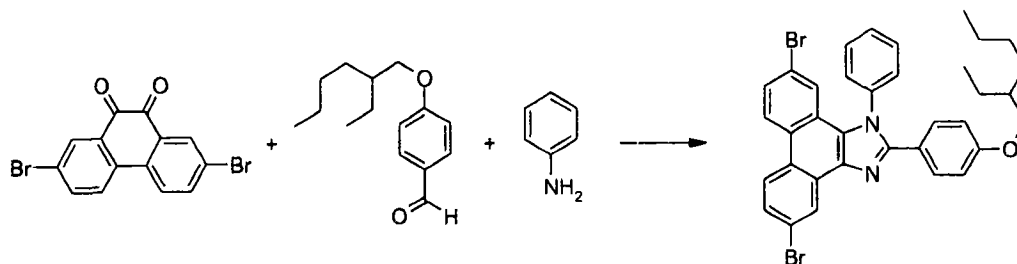
[0478] 实施例 29

[0479]



[0480] a) 该产物按照实施例 25a、从 4-羟基苯甲醛出发制备(产率:96%)。

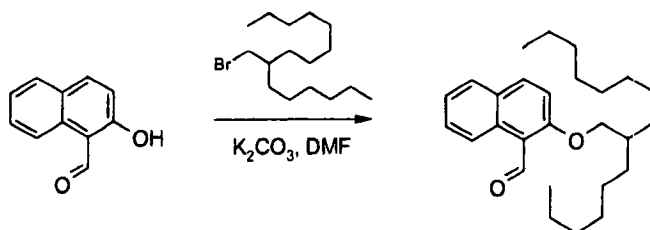
[0481]



[0482] b) 该产物按照实施例 28b、用实施例 29a的醛产物制备,给出一种白色固体(产率:69%)。熔点:161.5-162.5℃。

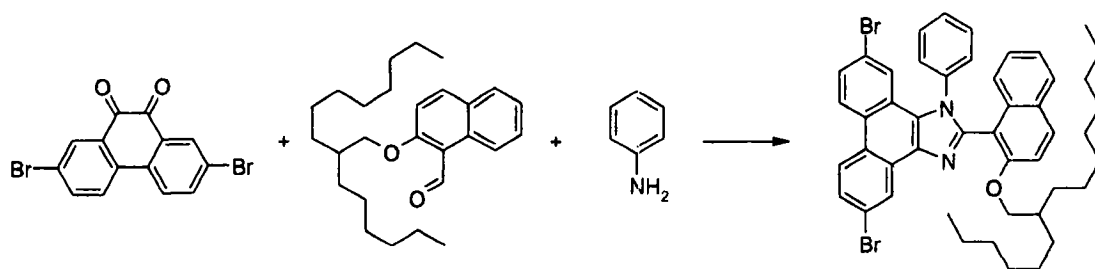
[0483] 实施例 30

[0484]



[0485] a) 该产物按照实施例 25a制备(产率:96%)。

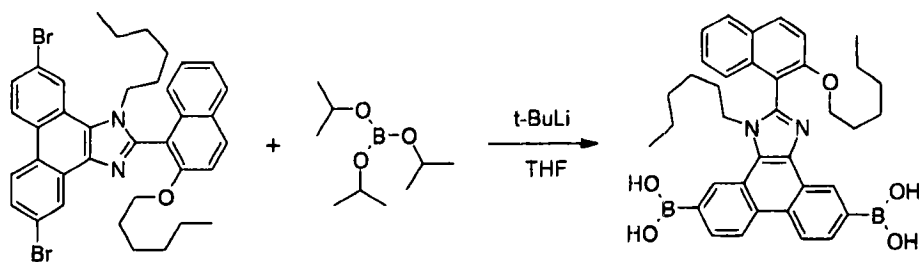
[0486]



[0487] b) 该产物按照实施例 28b、用实施例 25a的醛产物制备,给出树脂状标题化合物(产率:27%)。

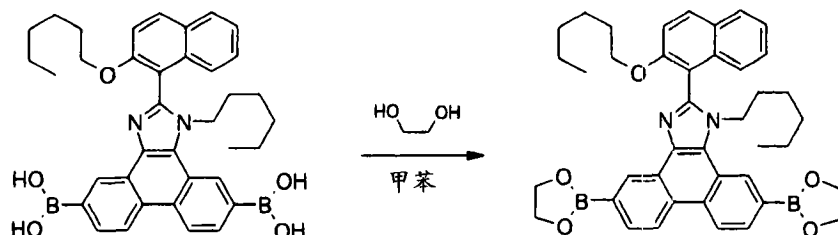
[0488] 实施例 31

[0489]



[0490] a) 在氩气下于 -78°C 向 2.06g (3.00mmol) 实施例 12b 产物 / 150ml 四氢呋喃 (THF) 中添加 10ml (15mmol) 叔丁基锂。2h 后添加 1.69g (9.00mmol) 硼酸三异丙酯。反应混合物在 -78°C 搅拌 2h、回升到 25°C 、继续搅拌 2h。真空脱除溶剂。将产物溶解于 40ml THF 中，在 0°C 添加 20ml 20% HCl 水溶液。真空下脱除溶剂。产物不精制就用于下一步骤。

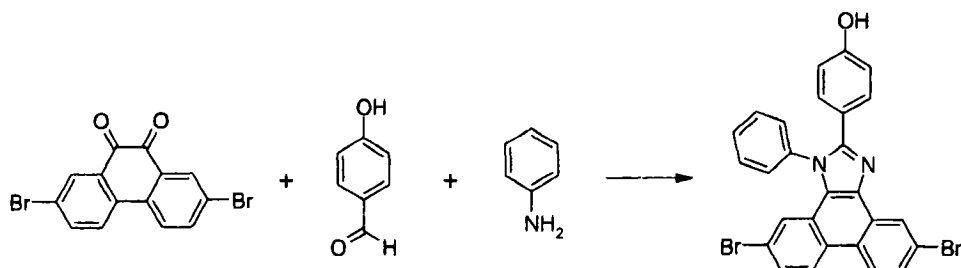
[0491]



[0492] b) 向 4.30g (6.98mmol) 实施例 31a 产物 / 140ml 甲苯中添加 520mg (8.37mmol) 乙二醇。反应混合物回流加热若干小时，并恒沸脱水。真空下脱除甲苯，产物用 4ml 二乙醚、4ml 正己烷和 2ml 甲苯洗涤，给出标题化合物 (产率: 1.73g (产率 37%))。熔点: $> 200^{\circ}\text{C}$ (该产物在 200°C 分解)。

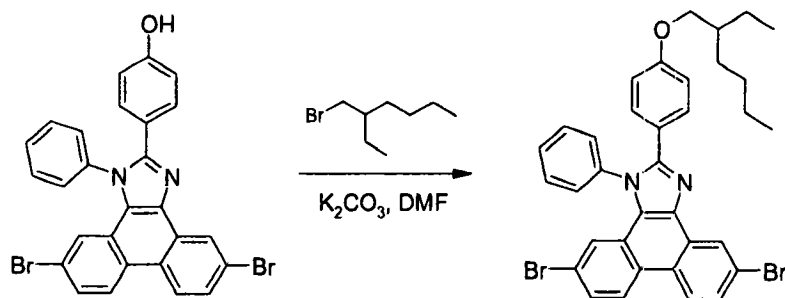
[0493] 实施例 32

[0494]



[0495] a) 在氮气下向 3.66g (10.0mmol) 2,7-二溴菲-9,10-醌 / 100ml 乙酸 ($> 98\%$) 中添加 1.34g (11.0mmol) 4-羟基苯甲醛、1.03g (11mmol) 苯胺和 3.08g (40.0mmol) 乙酸铵。反应混合物回流加热 4h。让反应混合物冷却到 25°C ，将产物滤出。该产物用水、碳酸氢钠水溶液和水洗涤，用甲乙酮重结晶 (产率: 3.70g (67%))。

[0496]

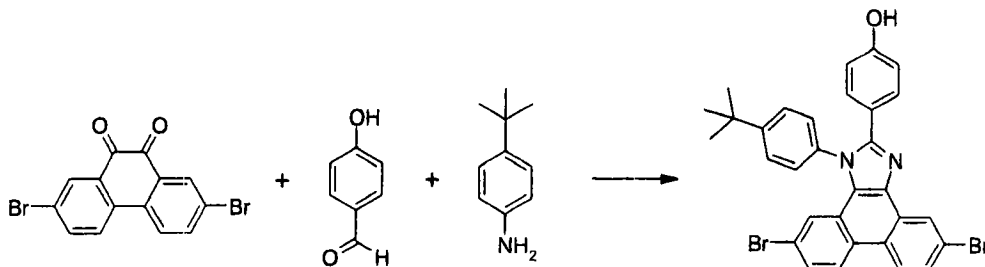


[0497] b) 在氮气下向 3.20g (6.00mmol) 实施例 32a 产物 / 12ml DMF 中添加

2.32g(12.0mmol)1-溴-2-乙基己烷和2.49g(18.0mmol)碳酸钾。反应混合物在130℃搅拌4h。将反应混合物倾入水中。水相用二氯甲烷萃取。产物用二丁醚重结晶若干次(产率:2.90g(74%))。熔点:161.5-162.5℃。

[0498] 实施例 33

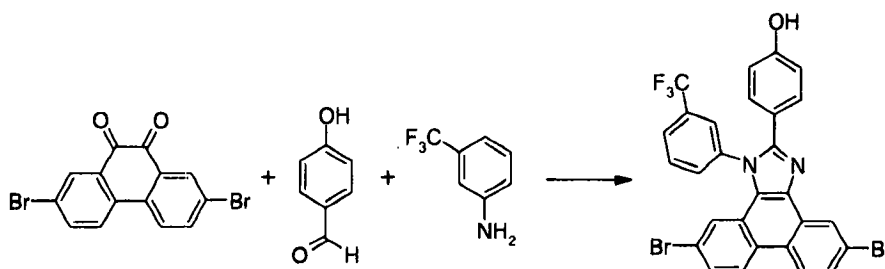
[0499]



[0500] 该产物按照实施例 32a 制备(产率:83%)。

[0501] 实施例 34

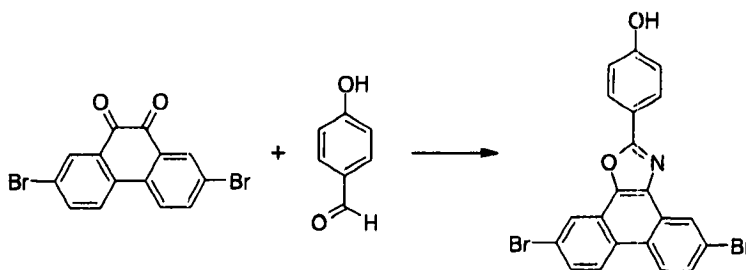
[0502]



[0503] 该产物按照实施例 32a 制备(产率:77%)。

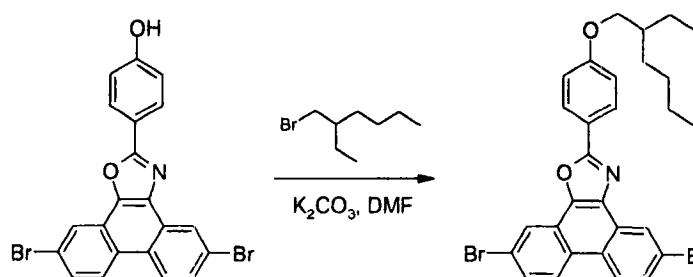
[0504] 实施例 35

[0505]



[0506] a) 在氮气下向3.66g(10mmol)2,7-二溴菲-9,10-醌/100ml乙酸中添加1.34g(11.0mmol)4-羟基苯甲醛、1.42g(11.0mmol)2-乙基己胺和3.08g(0.110mol)乙酸铵。将反应混合物回流加热直至反应完成、冷却到25℃。将产物滤出,用乙酸、碳酸氢钠水溶液和水洗涤,用50ml 甲乙酮煎煮(产率:2.50g(43%))。

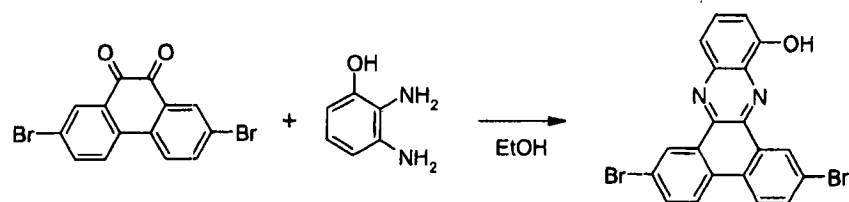
[0507]



[0508] b) 该产物按照实施例 32b 制备、用二正丁醚重结晶 (产率: 1.5g (51%))。

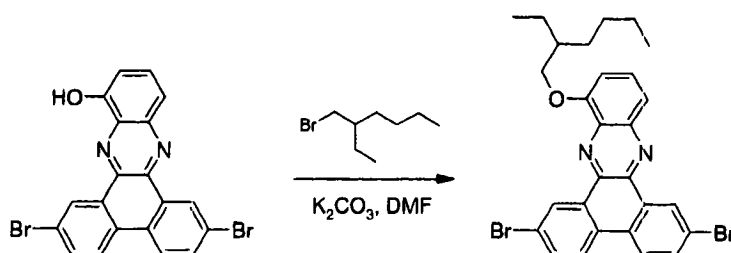
[0509] 实施例 36

[0510]



[0511] a) 向 5g (13.7mmol) 2,7-二溴菲-9,10-醌/200ml 乙醇中添加 2.04g (16.4mmol) 2,3-二氨基苯酚。反应混合物回流 2h。让反应混合物冷却到 25℃。将产物滤出,用乙醇洗涤、不精制就用于下一步骤。

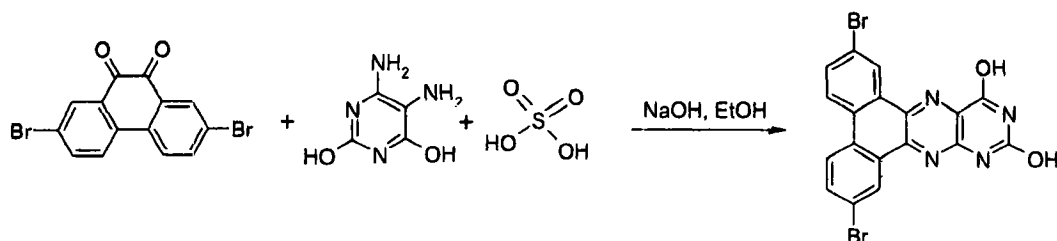
[0512]



[0513] b) 该产物按照实施例 32b 制备、用 DMF 重结晶 (产率: 27%)。熔点: 171.5-172.5℃。

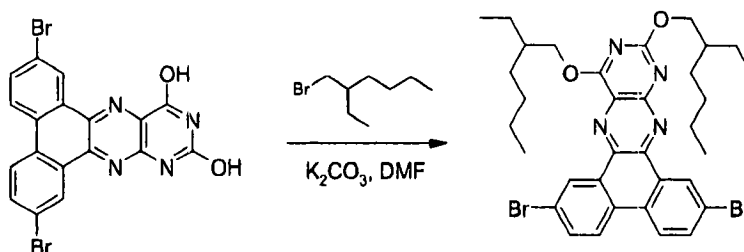
[0514] 实施例 37

[0515]



[0516] a) 向 5.00g (13.7mmol) 2,7-二溴菲-9,10-醌/250ml 乙醇中添加 3.94g (16.4mmol) 硫酸 5,6-二氨基-2,4-二羟基嘧啶和 1.09g (27.3mmol) NaOH。反应混合物回流加热 5h、冷却到 25℃。将产物滤出、用乙醇和水洗涤、不精制就用于下一步骤。

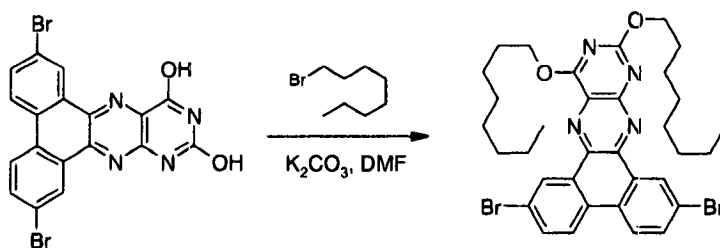
[0517]



[0518] b) 该产物是按照实施例 32b 制备的。该产物用 DMF 重结晶、进一步用柱色谱法 (SiO₂, 甲苯/环己烷 = 2 : 1) 精制, 给出标题化合物 (产率: 1.13g (13%))。熔点: 157.5-159.5℃。

[0519] 实施例 38

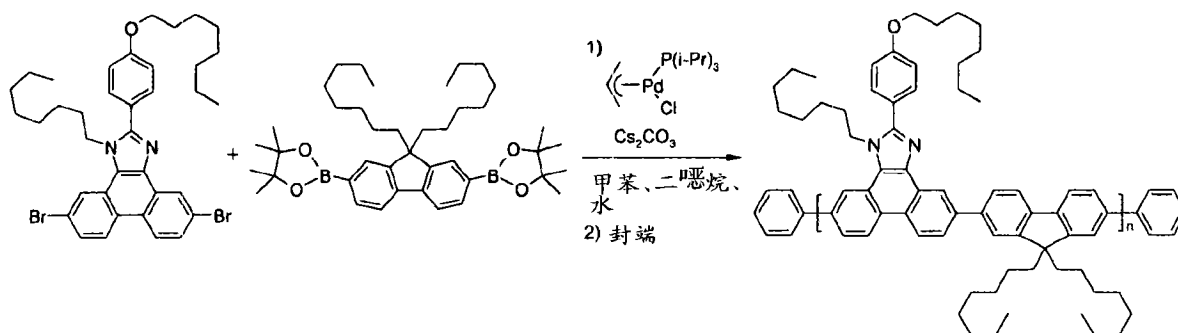
[0520]



[0521] 该产物是按照实施例 37b 制备的、用二乙醚和 DMF 重结晶的 (产率 :40%)。熔点 173.5-174.5℃。

[0522] 实施例 39

[0523]



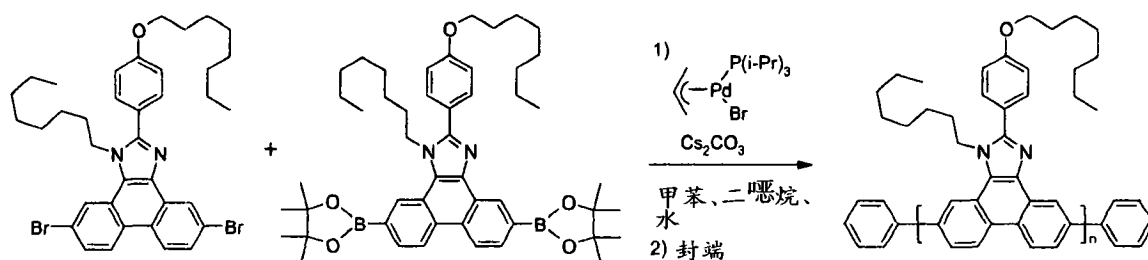
[0524] 将 1.0778g (1.56mmol) 实施例 9c 的二溴化产物和 1.0000g (1.56mmol) 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴溶解于 15ml 二噁烷和 5ml 甲苯中。此溶液用氩脱气、添加 50mg 氯化烯丙基(三异丙膦)钯、反应混合物用氩脱气。将 2.5352g (7.78mmol) 碳酸铯 /5ml 水脱气并添加到该反应物中。脱气后,该反应混合物回流加热合计 18h。2h 反应后,添加 3ml 脱气二噁烷和 3ml 脱气甲苯。另外 30min 反应后,添加 6ml 脱气甲苯。另外 4h 反应后,添加 8ml 甲苯。添加 370mg (2.33mmol) 脱气溴苯,反应混合物回流加热 2h。添加 789mg (3.89mmol) 4,4,5,5-四甲基-2-苯基 1,3,2-二噁硼戊环 /5ml 甲苯的脱气溶液,反应混合物搅拌 2h。将反应混合物倾入 300ml 甲醇中。GPC (聚苯乙烯标准) $M_w = 201828\text{g/mol}$, $PD = 4.96$ 。

[0525] 这种聚合物像实施例 11 中所述那样精制。精制之后该聚合物显示以下 GPC 数据 (聚苯乙烯标准): $M_w = 135084\text{g/mol}$, $PD = 3.24$ 。

[0526] 将 0.8 wt% 实施例 39 产物溶解于甲苯中。此溶液用孔径为 0.2 μm 的 Teflon 过滤器过滤并在石英基材上以 150rpm 旋涂。该薄膜用 UV-VIS 和光致发光测量 (Perkin Elmer LS 50B) 表征,显示出固态膜吸收谱的 λ_{max} 为 392nm、光致发光谱的发射最大值为 434nm (激发波长 368nm)。相对于聚芴均聚物标准而言,该薄膜的固态量子产率为 75%。

[0527] 实施例 40

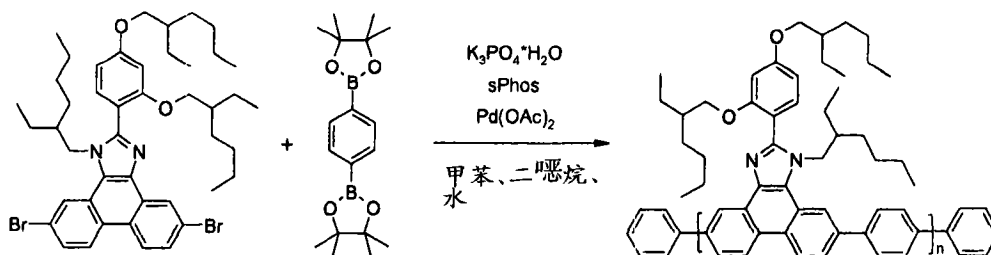
[0528]



[0529] 将 1.0564g (1.53mmol) 实施例 9c 二溴化产物和 1.2000g (1.53mmol) 实施例 14 二溴化产物溶解于 15ml 二噁烷和 5ml 甲苯中。此溶液用氩脱气。添加 61mg 溴化烯丙基 (三异丙膦) 钯 (CAS 244 159-80-6), 反应混合物用氩脱气。将 2.4849g (7.63mmol) 碳酸铯 / 5ml 水脱气并添加到该反应混合物中。脱气后, 该反应混合物回流加热合计 18h。40min 反应之后添加 2ml 脱气甲苯。在该反应期间另外 6 次添加 2ml 脱气甲苯。添加 360mg (2.29mmol) 脱气溴苯、反应混合物回流加热 2h。添加 780mg (3.81mmol) 4,4,5,5-四甲基-2-苯基-1,3,2-二噁硼戊环 / 5ml 甲苯的脱气溶液, 反应混合物搅拌 2h。将反应混合物倾入 300ml 甲醇中。GPC (聚苯乙烯标准): $M_w = 6120\text{g/mol}$, $PD = 1.77$ 。

[0530] 实施例 41

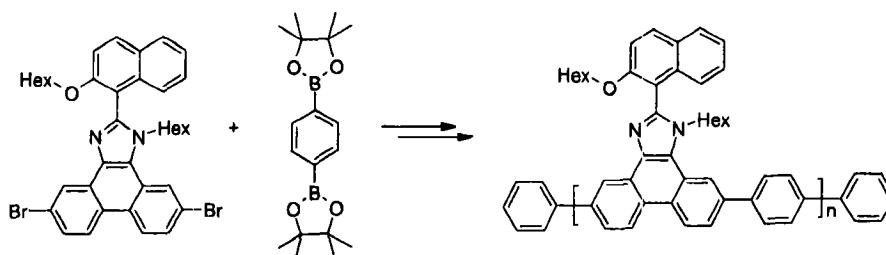
[0531]



[0532] 将 0.9290g (2.8148mmol) 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯和 2.3104g (2.8148mmol) 实施例 27 二溴化产物的混合物溶解于 15ml 甲苯和 15ml 二噁烷中。此溶液抽真空和充氩气反复 3 次。添加 69.3mg (0.169mmol) 2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯 (sPhos)。反应混合物用氩脱气。添加 63mg (0.028mmol) 乙酸钯 (II), 反应混合物用氩脱气。将 3.41g (14.1mmol) 三代磷酸钾-水合物 / 4.5ml 水脱气并添加到该反应混合物中。脱气后, 该反应混合物回流加热 20h。添加 663mg (4.22mmol) 脱气溴苯、反应混合物回流加热 2h。添加 1.44g (7.037mmol) 4,4,5,5-四甲基-2-苯基-1,3,2-二噁硼戊环 / 3ml 甲苯的脱气溶液。反应混合物回流加热 2h、冷却到 25℃、用 100ml 1% NACN 水溶液处理。此混合物在室温搅拌 8h、用甲苯萃取。真空下脱除溶剂直至留下 30ml。将所得到的溶液倾入 100ml 甲醇中。将聚合物滤出、溶解于 30ml 甲苯中、用 100ml 1% NaCN 水溶液处理。此混合物再次搅拌 8h、随后用甲苯萃取。真空下脱除溶剂直至留下 30ml。将所得到的溶液倾入 100ml 甲醇中。将聚合物滤出并溶解于 40ml THF 中。将此溶液倾入 100ml 甲醇中、将聚合物滤出。重复一次从 THF 中的沉淀 (产率: 1.38g (67%))。GPC (聚苯乙烯标准): $M_w = 32859\text{g/mol}$, $PD = 1.93$ 。该聚合物产物的光致发光测量像 实施例 39 中所述那样进行: 发射最大值为 450nm。

[0533] 实施例 42

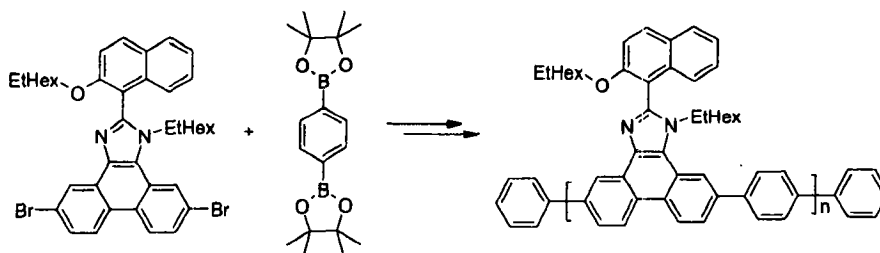
[0534]



[0535] 按照实施例 41,用实施例 12b的二溴化产物和 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯制备以上聚合物。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 66775\text{g/mol}$, $PD = 2.85$;Hex = 正己基。

[0536] 实施例 43

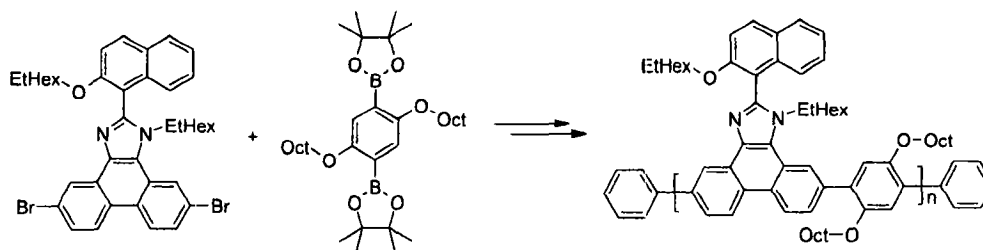
[0537]



[0538] 按照实施例 41、用实施例 16的二溴化产物和 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯制备以上聚合物。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 110216\text{g/mol}$, $PD = 3.36$,EtHex = 2-乙基己基。聚合物产物的光致发光测量像实施例 39中所述那样进行:发射最大值为 440nm。

[0539] 实施例 44

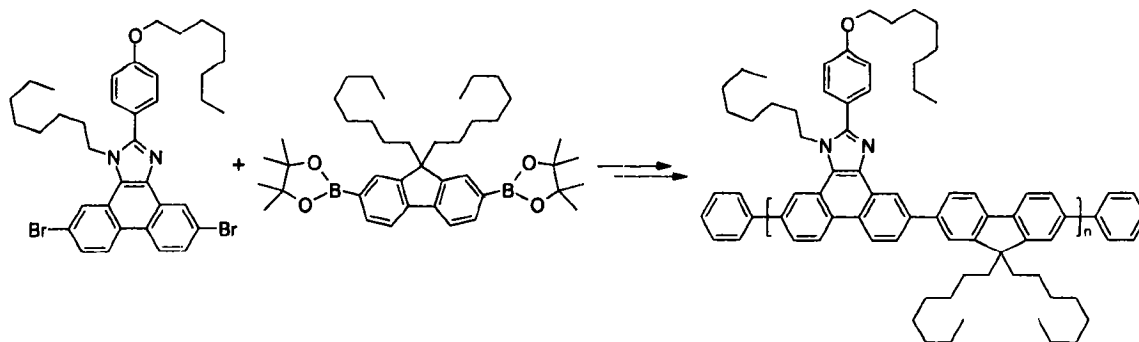
[0540]



[0541] 按照实施例 41、用实施例 16的二溴化产物和 1,4-二[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基]-2,5-二辛氧基苯(CAS 45793 1-26-9)制备以上聚合物。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 9500\text{g/mol}$, $PD = 1.20$,EtHex = 2-乙基己基。该聚合物产物的光致发光测量像实施例 39中所述那样进行:发射最大值为 428nm。

[0542] 实施例 45

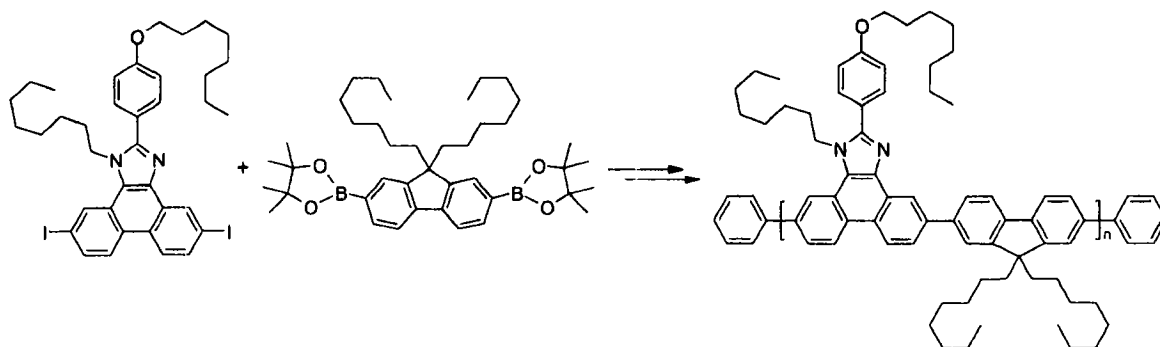
[0543]



[0544] 按照实施例 41、用实施例 9c的二溴化产物和 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴制备以上聚合物。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 162145\text{g/mol}$, $PD = 3.87$, Oct = 正辛基。该聚合物产物的光致发光测量像实施例 39中所述那样进行:发射最大值为 433nm。

[0545] 实施例 46

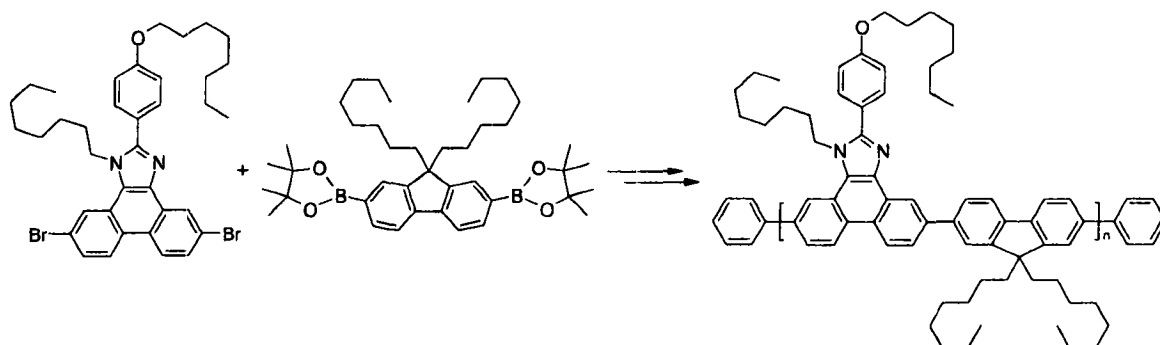
[0546]



[0547] 按照实施例 85、用实施例 10c的二碘化产物和 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴制备以上聚合物。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 39438\text{g/mol}$, $PD = 2.23$; Oct = 正辛基。

[0548] 实施例 47

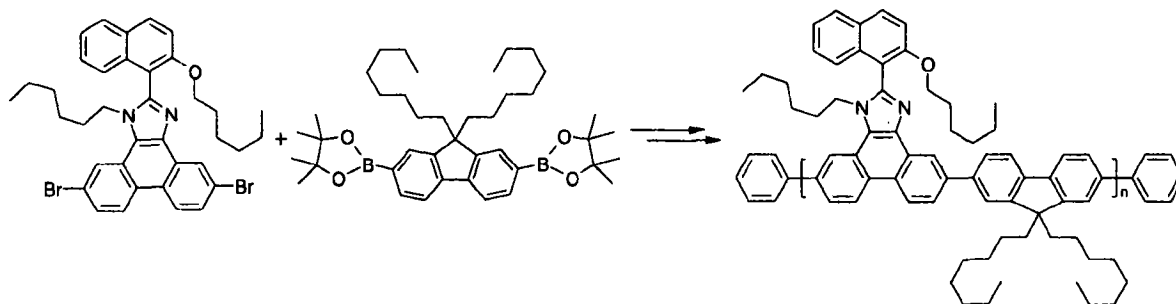
[0549]



[0550] 按照实施例 41、用实施例 9c的二溴化产物和 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴制备以上聚合物。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 162145\text{g/mol}$, $PD = 3.87$; Oct = 正辛基。该聚合物产物的光致发光测量像实施例 39中所述那样进行:发射最大值为 433nm。

[0551] 实施例 48

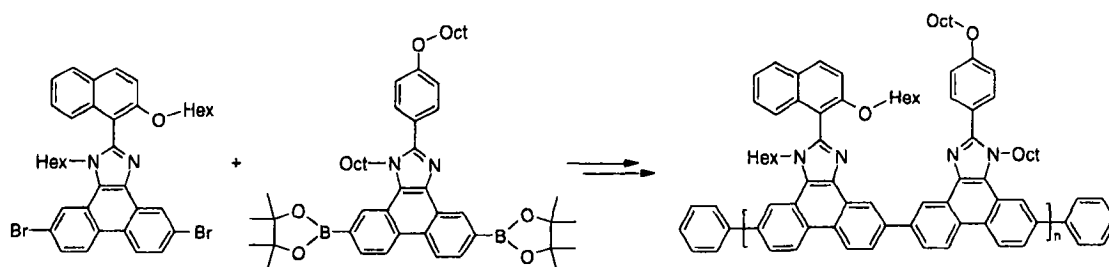
[0552]



[0553] 按照实施例 85、用实施例 12b的二溴化产物和 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴制备以上聚合物。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 153\ 310\text{g/mol}$, $PD = 2.59$; Oct = 正辛基。该聚合物产物的光致发光测量像实施例 39中所述那样进行:发射最大值为 431nm。

[0554] 实施例 49

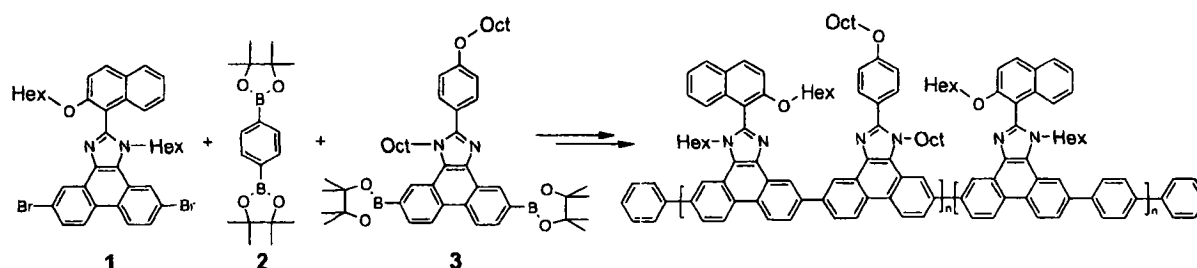
[0555]



[0556] 按照实施例 41、用实施例 12b的二溴化产物和实施例 14的二硼酸酯产物制备以上聚合物。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 196\ 000\text{g/mol}$, $PD = 4.70$; Oct = 正辛基; Hex = 正己基。该聚合物产物的光致发光测量像实施例 39中所述那样进行:发射最大值为 465nm。

[0557] 实施例 50

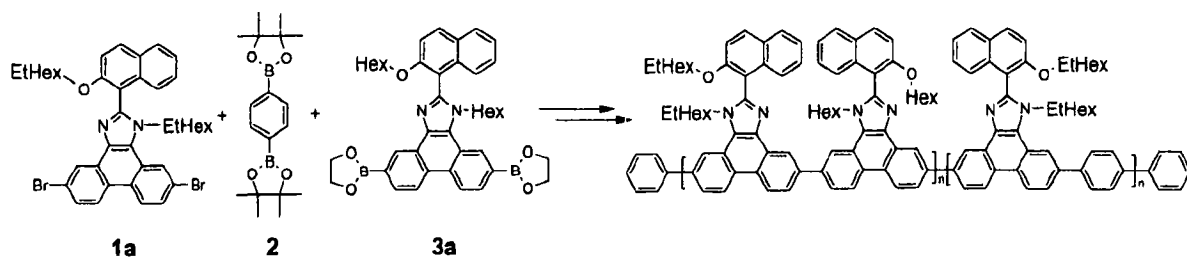
[0558]



[0559] 按照实施例 41、用实施例 12b的二溴化产物 (1)、1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯 (2)、和实施例 14的二硼酸酯产物 (3) 制备以上聚合物。以 2 : 1 : 1 的比例使用单体 1/2/3。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 741\ 100\text{g/mol}$, $PD = 7.0$; Oct = 正辛基; Hex = 正己基。该聚合物产物光致发光测量像实施例 39中所述那样进行:发射最大值为 458nm。

[0560] 实施例 51

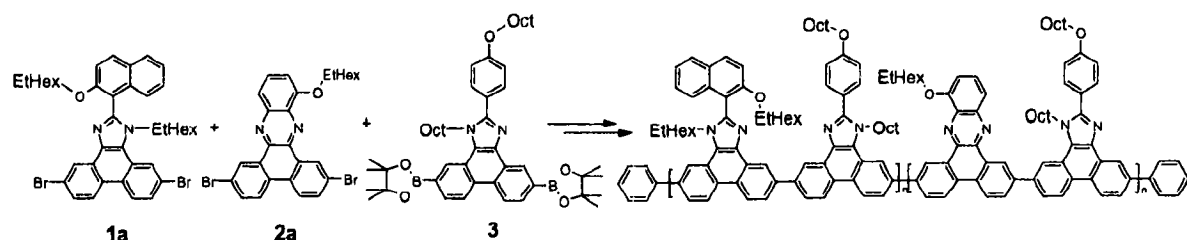
[0561]



[0562] 按照实施例 41、用实施例 16的二溴化产物 (1a)、1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯(2)、和实施例 31b的二硼酸酯产物(3a)制备以上聚合物。以 2 : 1 : 1 的比例使用单体 1a/2/3a。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 53\ 180\text{g/mol}$, $PD = 2.38$; EtHex = 2-乙基己基。

[0563] 实施例 52

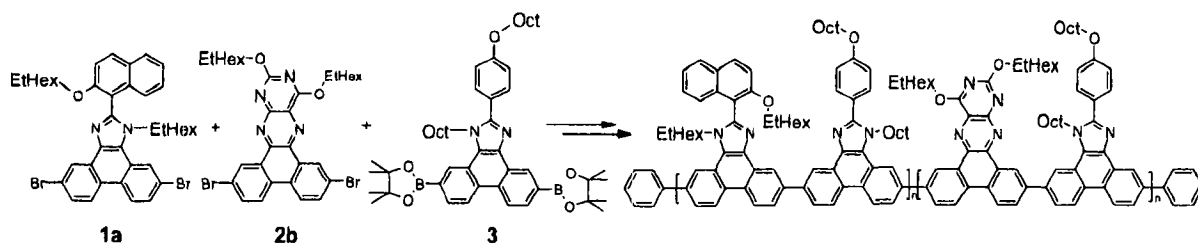
[0564]



[0565] 按照实施例 41、用实施例 16的二溴化产物 (1a)、实施例 36b的二溴化产物 (2a)、和实施例 14的二硼酸酯产物 (3) 制备以上聚合物。以 1 : 1 : 2 的比例使用单体 1a/2a/3。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 48\ 558\text{g/mol}$, $PD = 2.00$; EtHex = 2-乙基己基; Oct = 正辛基。该聚合物产物的光致发光测量像实施例 39中所述那样进行:发射最大值为 525nm。

[0566] 实施例 53

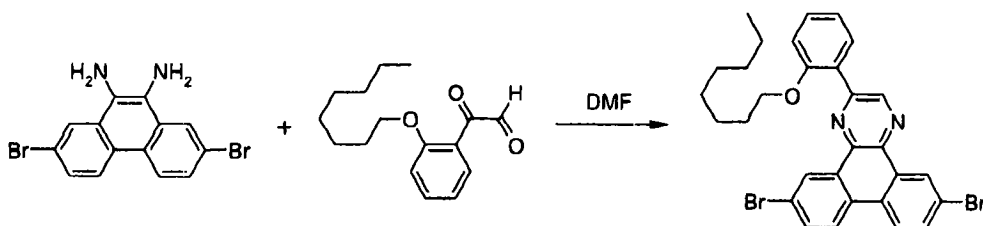
[0567]



[0568] 按照实施例 41、用实施例 16的二溴化产物 (1a)、实施例 37b的二溴化产物 (2b)、和实施例 14的二硼酸酯产物 (3) 制备以上聚合物。以 1 : 1 : 2 的比例使用单体 1a/2b/3。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 332\ 100\text{g/mol}$, $PD = 6.10$; GPC(绝对校准): $M_w = 255\ 100\text{g/mol}$, $PD = 2.70$; EtHex = 2-乙基己基; Oct = 正辛基。该聚合物产物的光致发光测量像实施例 39中所述那样进行:发射最大值为 547nm。

[0569] 实施例 54

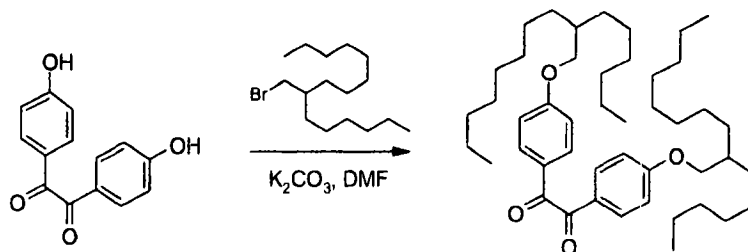
[0570]



[0571] 向 3.00g (8.2mmol) 2,7-二溴菲-9,10-二胺 / 50ml 二甲基甲酰胺中添加 2.90g (11.1mmol) 2-辛氧基苯基乙二醛。反应混合物在 120℃ 加热 14h、然后冷却到 25℃。添加 EtOAc (250ml) 和水 (200ml), 将 2 相分离, 有机相用水 (3×250ml) 和食盐水洗涤, 用 Na₂SO₄ 干燥, 用硅石塞过滤, 减压下蒸发。硅胶柱色谱法 (己烷 / EtOAc = 20 : 1)、随后结晶 (EtAc), 得到黄色固体状产物 (产率 : 19%)。熔点 : 113.5–116℃。

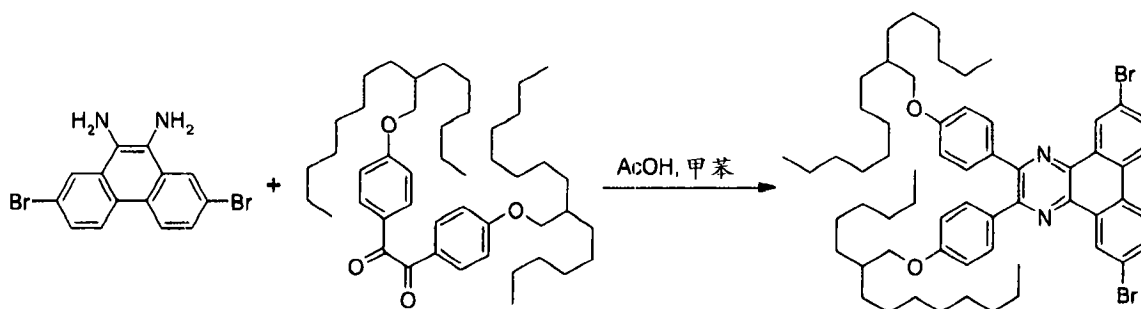
[0572] 实施例 55

[0573]



[0574] a) 向 3.0g (12.4mmol) 4,4'-二羟基偶苯酮和 8.56g (61.9mmol) 碳酸钾 / 30ml 二甲基甲酰胺中添加 11.34g (37.2mmol) 1-溴-2-己基癸烷。反应混合物在 120℃ 加热 22h, 然后倾入 H₂O 中、用 CH₂Cl₂ 萃取。硅胶柱色谱法 (己烷 / EtOAc = 20 : 1) 导致黄色液体状产物 (产率 : 100%)。

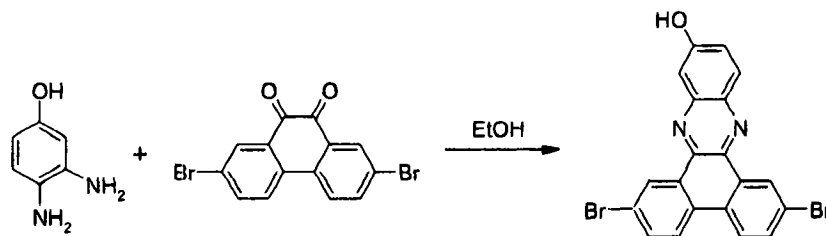
[0575]



[0576] b) 向 1.85g (5.05mmol) 2,7-二溴菲-9,10-二胺 / 50ml AcOH 和 25ml 甲苯中添加 4.19g (6.06mmol) 4,4'-二(2-己基癸氧基)偶苯酮。反应混合物回流加热 18h, 然后减压下蒸发溶剂。硅胶柱色谱法 (己烷 / EtOAc = 30 : 1) 随后研制 (EtOH), 给出黄色固体状产物 (产率 : 75%)。熔点 : 66–67℃。

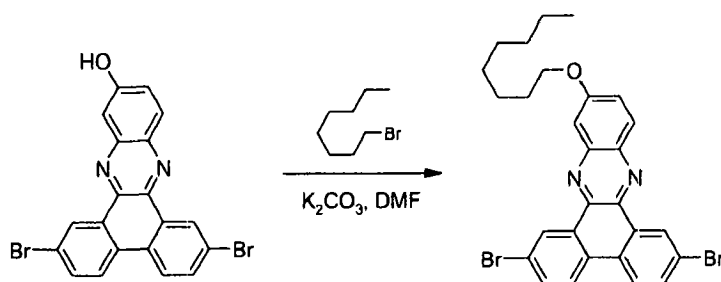
[0577] 实施例 56

[0578]



[0579] a) 向 10.98g (30.0mmol) 2,7-二溴菲-9,10-二酮 / 250ml EtOH 悬浮液中添加 4.47g (36.0mmol) 3,4-二氨基苯酚。反应混合物回流搅拌 3h、然后加水 (100ml)、让反应混合物冷却到室温、过滤、用 EtOH 洗涤, 给出橄榄绿色固体状产物 (产率 : 87%)。

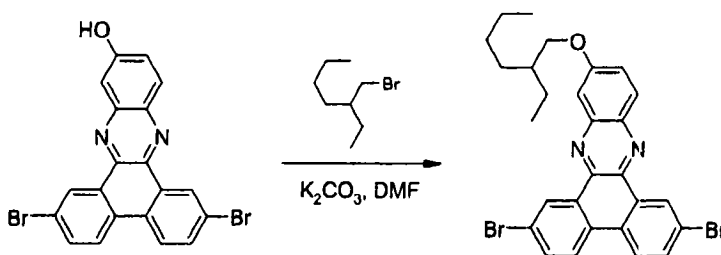
[0580]



[0581] b) 向 0.23g(0.50mmol) 实施例 56a 产物中添加 0.14g(0.75mmol) 1- 溴辛烷、0.21g(1.50mmol) 碳酸钾和 5ml 二甲基甲酰胺。反应混合物在氮气下于 120℃ 搅拌。2h 后, 添加 EtOH(20ml) 和水 (20ml), 让混合物冷却到室温、过滤, 给出褐色固体状产物 (产率: 88%)。熔点: 150-152℃。

[0582] 实施例 57

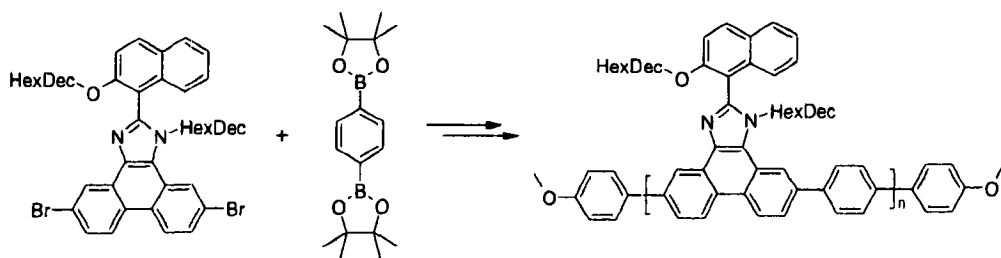
[0583]



[0584] 向 6.81g(15mmol) 实施例 56a 产物中添加 4.35g(22.5mmol) 1- 溴-2- 乙基己烷、6.22g(45mmol) 碳酸钾和 100ml 二甲基甲酰胺。反应混合物在氮气下于 120℃ 搅拌。3.5h 后加水 (150ml), 让混合物冷却到室温、过滤。粗产物通过用二甲基甲酰胺和己烷 / 甲苯重结晶精制, 给出一种黄褐色固体 (产率: 55%)。熔点: 146.5-148℃。

[0585] 实施例 58

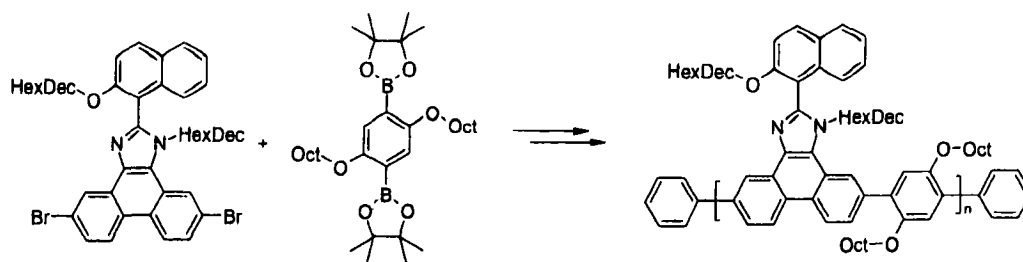
[0586]



[0587] 以上聚合物是按照实施例 41、用实施例 17的二溴化产物和 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯制备的。使用 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯、2-(4-甲氧基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环、和 4-甲氧基苯基溴作为封端试剂。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 250\ 200\text{g/mol}$, $PD = 4.3$; GPC(绝对校准): $M_w = 165\ 300\text{g/mol}$, $PD = 2.9$; HexDec = 2-己基癸基。该聚合物产物的光致发光测量像实施例 39中所述那样进行: 发射最大值为 439nm。

[0588] 实施例 59

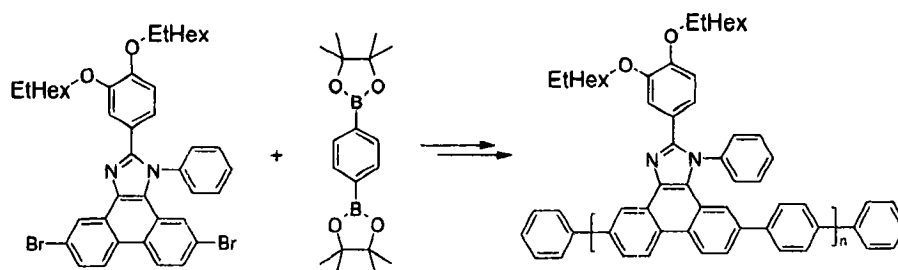
[0589]



[0590] 以上聚合物是按照实施例 41、用实施例 17的二溴化产物和 1,4-二[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基]-2,5-二辛氧基苯 (CAS 457931-26-9) 制备的。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 100\ 000\text{g/mol}$, $PD = 2.1$; GPC(绝对校准): $M_w = 42\ 700\text{g/mol}$, $PD = 1.7$; HexDec = 2-己基癸基。 $M_w = 165\ 300\text{g/mol}$, $PD = 2.9$; HexDec = 2-己基癸基。该聚合物产物的光致发光测量像实施例 39中所述那样进行: 发射最大值为 423nm。

[0591] 实施例 60

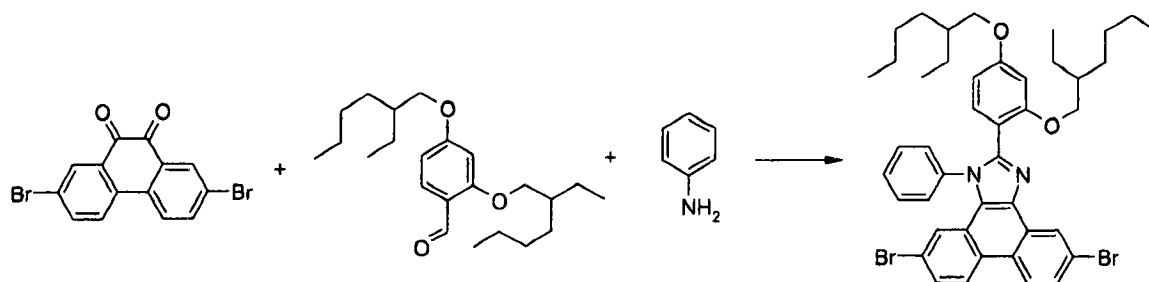
[0592]



[0593] 以上聚合物是按照实施例 41、用实施例 28的二溴化产物和 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯制备的。GPC(绝对校准): $M_w = 1\ 061\ 000\text{g/mol}$, $PD = 1.9$; EtHex = 2-乙基己基。聚合物产物的光致发光测量像实施例 39中所述那样进行: 发射最大值为 471nm。

[0594] 实施例 61

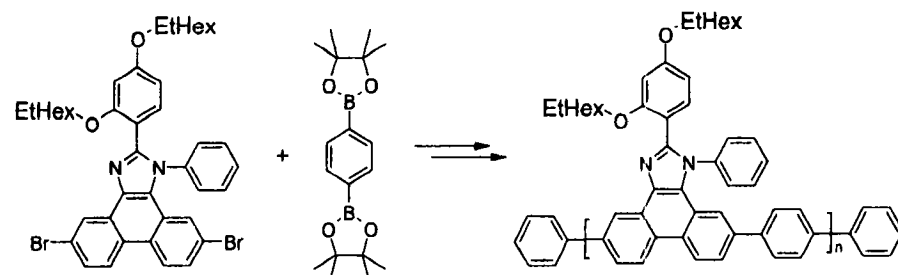
[0595]



[0596] 该产物是按照实施例 28b制备的(产率: 34%)。

[0597] 实施例 62

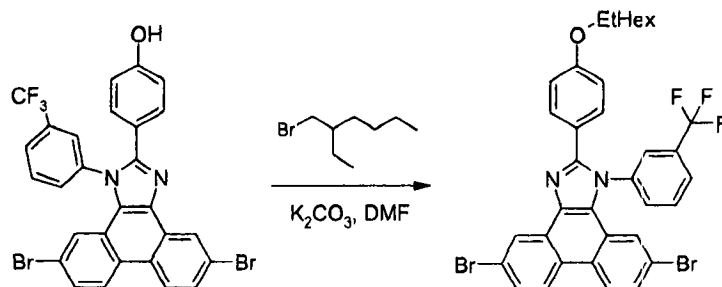
[0598]



[0599] 以上聚合物是按照实施例 41、用实施例 61的二溴化产物和 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯制备的。GPC(绝对校准): $M_w = 560\ 000\text{g/mol}$, $PD = 2.4$; EtHex = 2-乙基己基。聚合物产物的光致发光测量像实施例 39中所述那样进行: 发射最大值为 459nm。

[0600] 实施例 63

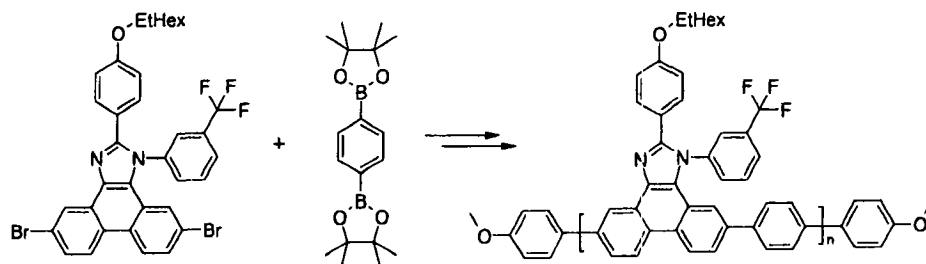
[0601]



[0602] 该产物按照实施例 32b制备(产率:45%)。熔点:144-145°C; EtHex = 2-乙基己基。

[0603] 实施例 64

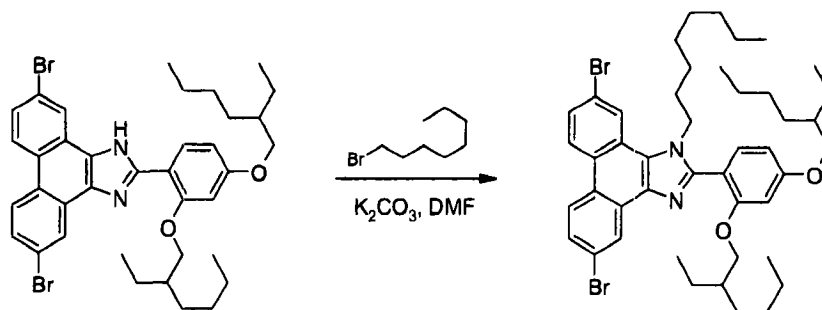
[0604]



[0605] 以上聚合物是按照实施例 41、用实施例 63的二溴化产物和 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯制备的。使用 2-(4-甲氧基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环和 4-甲氧基苯基溴作为封端试剂。GPC(绝对校准): $M_w = 1\ 794\ 000\text{g/mol}$, $PD = 2.5$; EtHex = 2-乙基己基。该聚合物产物的光致发光测量像实施例 39中所述那样进行: 发射最大值为 472nm。

[0606] 实施例 65

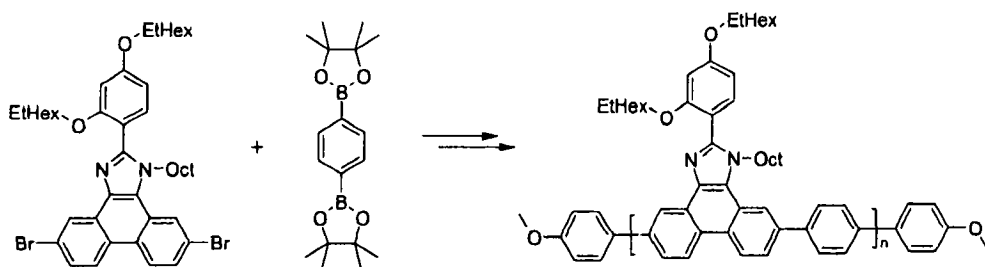
[0607]



[0608] 该产物按照实施例 27制备, 给出油状物(产率:26%)。

[0609] 实施例 66

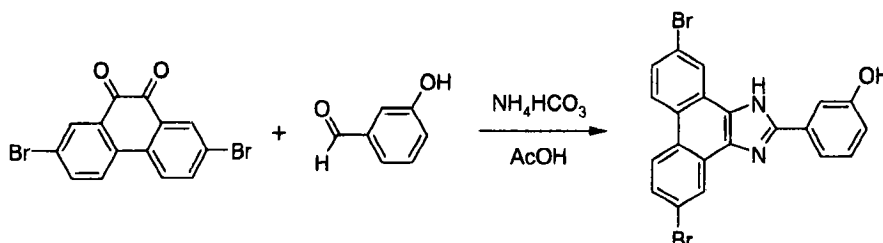
[0610]



[0611] 以上聚合物是按照实施例 41、实施例 65 的二溴化产物和 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯制备的。使用 2-(4-甲氧基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环和 4-甲氧基苯基溴作为封端试剂。GPC(绝对校准): $M_w = 604\ 000\text{g/mol}$, $PD = 2.10$; EtHex = 2-乙基己基。聚合物产物的光致发光测量像实施例 39 中所述那样进行: 发射最大值为 435nm。

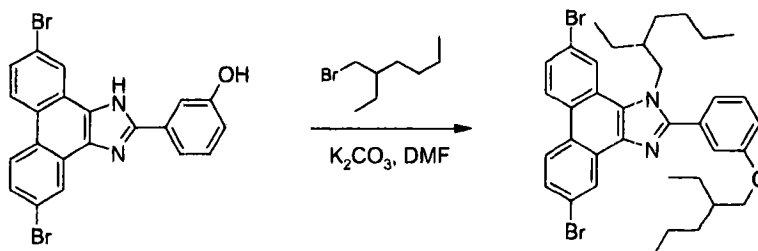
[0612] 实施例 67

[0613]



[0614] a) 该产物按照实施例 9b 制备(产率:100%)。

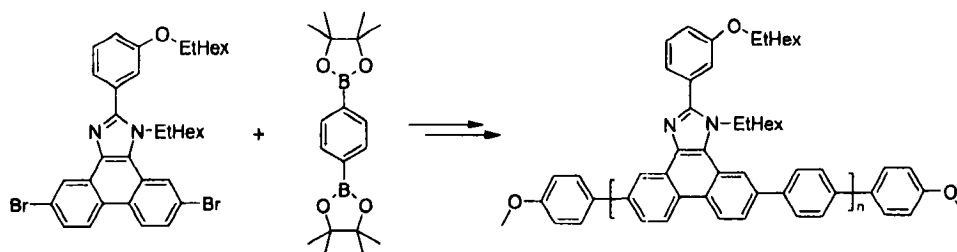
[0615]



[0616] b) 该产物按照实施例 9c 制备, 给出油状产物(产率:84%)。

[0617] 实施例 68

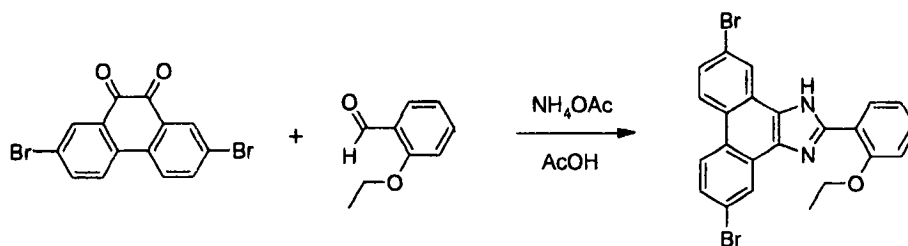
[0618]



[0619] 以上聚合物是按照实施例 41、实施例 67 的二溴化产物和 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯制备的。使用 2-(4-甲氧基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环和 4-甲氧基苯基溴作为封端试剂。GPC(绝对校准): $M_w = 1\ 108\ 000\text{g/mol}$, $PD = 2.1$; EtHex = 2-乙基己基。聚合物产物的光致发光测量像实施例 39 中所述那样进行: 发射最大值为 460nm。

[0620] 实施例 69

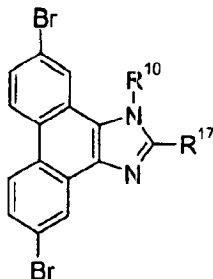
[0621]



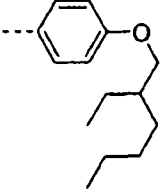
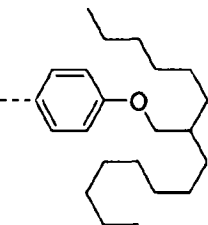
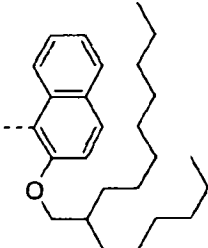
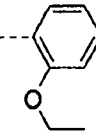
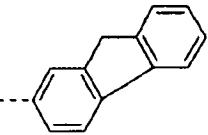
[0622] 向 21.9g (55.0mmol) 2,7-二溴菲-9,10-醌 /150ml 乙酸悬浮液中,在氮气氛围下添加 12.8g (82.5mmol) 2-乙氧基苯甲醛和 43.7g (0.55mol) 乙酸铵。红色悬浮液回流加热 22h。所得到的米黄色悬浮液过滤、固体用乙酸洗涤,提供米黄色固体状粗产物。湿产物用 150ml 乙酸回流煎煮 30min。让悬浮液冷却到室温、过滤、再一次用 100ml 乙酸煎煮。将该悬浮液过滤、所得到的固体用乙酸和乙醇洗涤、然后于 60℃ 真空干燥,得到 27.0g 米黄色固体状标题化合物 (产率 :96%)。

[0623] 以下表中所示化合物是类似于以上所述实施例制备的。

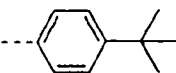
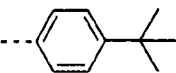
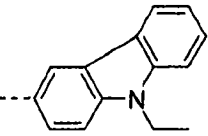
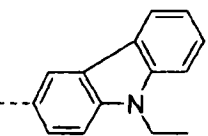
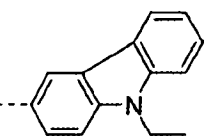
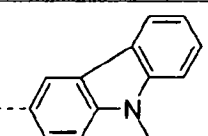
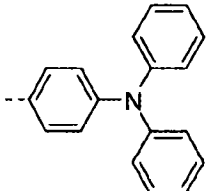
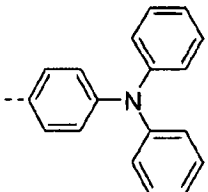
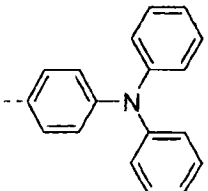
[0624]



[0625]

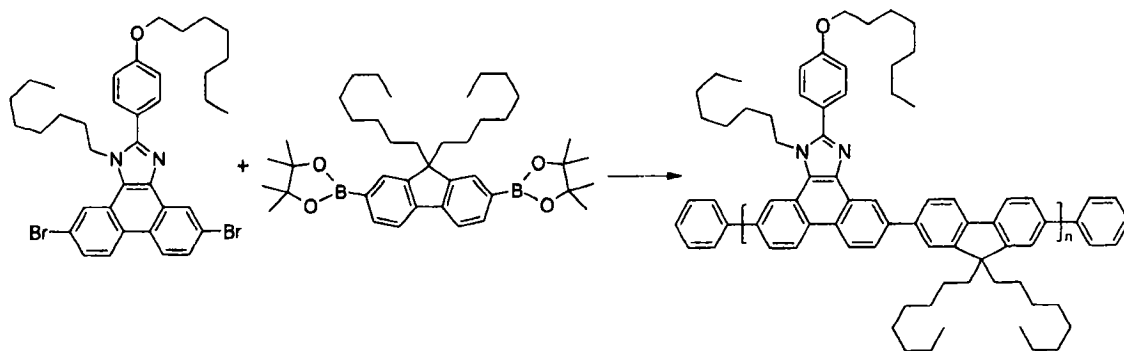
实施例	R ¹⁰	R ¹⁷	产率 [%]	熔点 [°C]
70		2-乙基己基	80	105-108
71		2-己基癸基	55	淡黄色 粘性油
72		2-己基癸基	89	淡黄色 粘性油
73		1-辛基	67	100-103
74		H	定量	黄色固体 >300
75		H	84	白色固体 270-273

[0626]

76		H	定量	白色固体 >300
77		1-辛基	47	淡黄色 固体 114.5-116
78		H	99	淡灰色固体 >300
79		1-辛基	20	白色固体 165-168
80		2-乙基己基	82	黄色粘性油
81		2-己基癸基	56	黄色微粘 固体
82		H	定量	淡米黄色固体 >300
83		2-乙基己基	78	淡米黄色固体 70-73
84		2-己基癸基	57	淡黄色 粘性油， 静置时 凝固

[0627] 实施例 85

[0628]



[0629] a) 在氩气氛围下, 将 1.0590g (1.53mmol) 实施例 9c 的二溴化产物和 1.0000g (1.56mmol) 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴置于干燥 Schlenk 管内 15ml 二噁烷和 5ml 甲苯中。该溶液用氩脱气。添加 28.5mg (0.094mmol) 三(甲苯)膦, 使该反应混合物脱气。添加 3.5mg (0.016mmol) 乙酸钪(II) 并使该反应混合物脱气。将 1.89g (7.80mmol, 5.0eq.) 三代磷酸钾-水合物 / 3ml 的溶液脱气并添加到该反应混合物中。所得到的悬浮液在 90℃ 油浴温度加热。2h 后观察到该反应混合物粘度增加并出现蓝色荧光。添加额外数量的脱气甲苯以使粘度降低。20h 后使油浴温度提高到 100℃。添加 367mg (2.34mmol) 脱气溴苯, 将反应混合物加热 2h。添加 796mg (3.89mmol) 4,4,5,5-四甲基-2-苯基-1,3,2-二噁硼戊环 / 3ml 甲苯的脱气溶液。将反应混合物加热 2h、冷却到室温、用 65ml 甲苯稀释。添加 32ml 1% NaCN 水溶液、该混合物在室温搅拌 3h。有机相用 100ml 水洗涤 3 次, 而所收集的水相用 100ml 甲苯洗涤 2 次。合并的有机相真空下浓缩直至留下 65ml。将所得到的溶液倾入 160ml 甲醇中。将聚合物滤出、溶于 190ml THF 中。将溶液倾入 380ml 甲醇中、将聚合物滤出, 给出 1.33g 黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 223\,765\text{g/mol}$, $PD = 2.37$ 。

[0630] 实施例 86

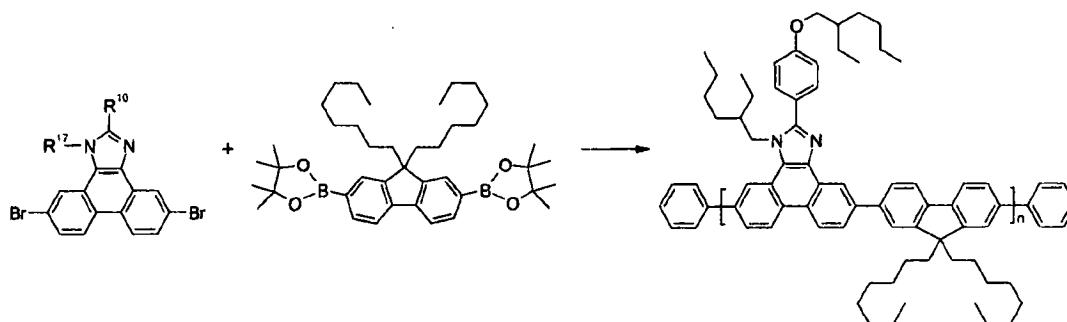
[0631] 共聚合反应按照实施例 85 进行, 所不同的是, 油浴温度是 110℃ 而不是 90℃。得到 1.42g 黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 136\,477\text{g/mol}$, $PD = 2.71$ 。

[0632] 实施例 87

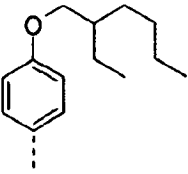
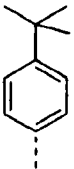
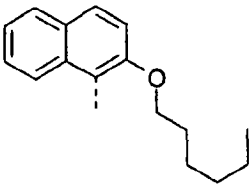
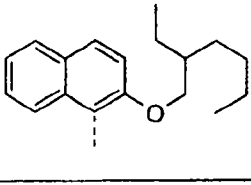
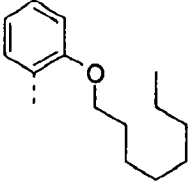
[0633] 共聚合反应按照实施例 85 进行, 所不同的是, 使用 0.01 当量溴化烯丙基(三异丙基)钯 (CAS 244 159-80-6) 代替三(邻甲苯)膦 / 乙酸钪(II), 使用 5.0 当量碳酸钾而不是三代磷酸钾-水合物, 且油浴温度是 120℃ 而不是 90℃。得到 1.54g 黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 159\,393\text{g/mol}$, $PD = 2.43$ 。

[0634] 以下表中所示聚合物类似于以上所述实施例那样制备:

[0635]



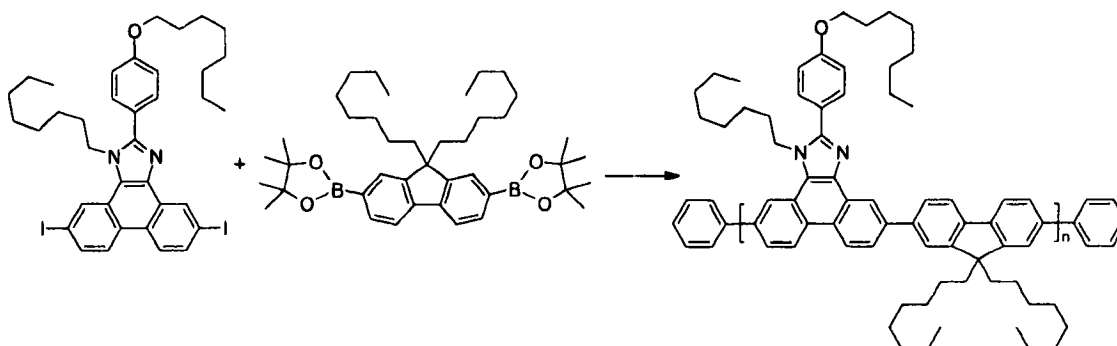
[0636]

实施例	R ¹⁰	R ¹⁷	M _w [g/mol, GPC]	PD
88		2-乙基己基	171 224	3.81
89		1-辛基	184 764	3.75
90		1-己基	138 987	3.03
91		2-乙基己基	74 866	2.94
92		1-辛基	151 200	2.46

[0637] 该聚合物产物的光致发光测量像实施例 39中所述那样进行：发射最大值在 428nm(实施例 90)、424nm(实施例 91)、和 430nm(实施例 92)。

[0638] 实施例 93

[0639]

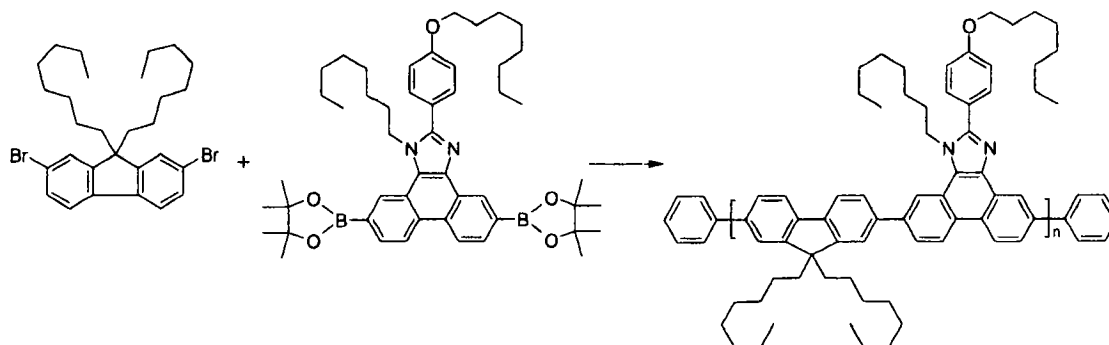


[0640] 共聚合反应按照实施例 85的程序、用 1.0 当量实施例 11的二碘化产物和 1.0 当量 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准):M_w = 83 917g/mol, PD = 2.78。聚合物产物的光致发光

测量按照实施例 39 中所述那样进行：发射最大值在 433nm。

[0641] 实施例 94

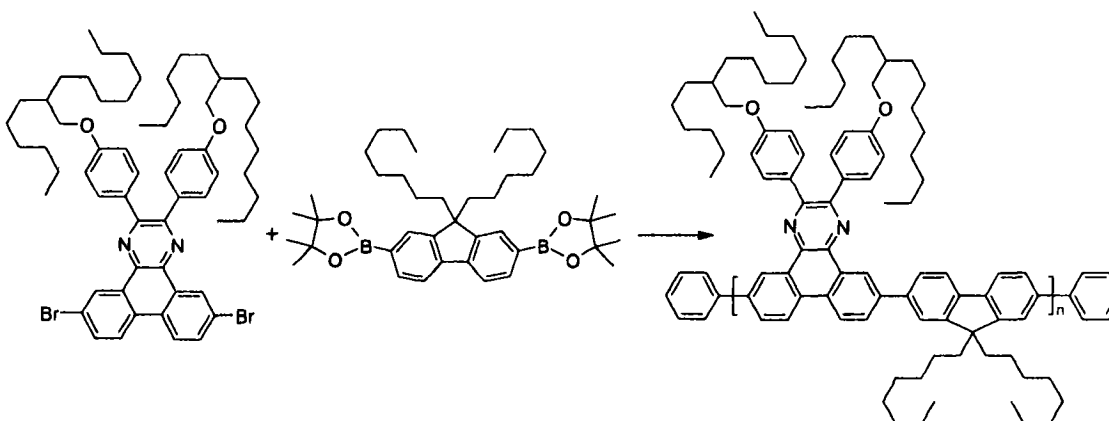
[0642]



[0643] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、用 1.0 当量 9,9-二辛基-2,7-二溴茱和 1.0 当量实施例 14 的二硼酸酯产物进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准)： $M_w = 62\ 674\text{g/mol}$, $PD = 2.99$ 。聚合物产物的光致发光测量像实施例 39 中所述那样进行：发射最大值在 434nm。

[0644] 实施例 95

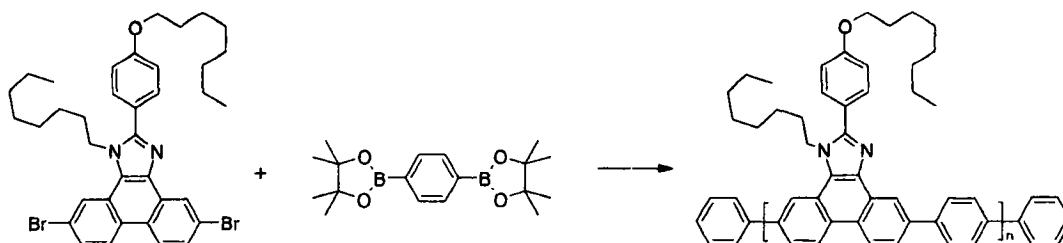
[0645]



[0646] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、用 1.0 当量实施例 55b 的二溴化产物和 1.0 当量 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基茱进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准)： $M_w = 20\ 174\text{g/mol}$, $PD = 2.80$ 。

[0647] 实施例 96

[0648]



[0649] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、用 1.0 当量实施例 9c 的二溴化产物和 1.0 当量 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准)： $M_w = 51\ 760\text{g/mol}$, $PD = 2.15$ 。

[0650] 实施例 97

[0651] 共聚合反应按照实施例 96 的程序进行, 所不同的是, 使用 5.0 当量碳酸钾代替三代磷酸钾一水合物, 且油浴温度为 120℃ 而不是 90℃。得到一种黄色固体, 共 $M_w = 50\ 982$ 、 $PD = 2.14$ 。

[0652] 实施例 98

[0653] 共聚合反应按照实施例 96 的程序进行, 所不同的是, 使用 0.01 当量溴化烯丙基 (三异丙基) 钼 (CAS 244159-80-6) 代替三 (邻甲苯基) 膦 / 乙酸钼 (II), 使用 5.0 当量碳酸钼代替三代磷酸钾一水合物, 且油浴温度是 120℃ 而不是 90℃。得到一种黄色固体。GPC (聚苯乙烯标准): $M_w = 14\ 535$, $PD = 1.28$ 。

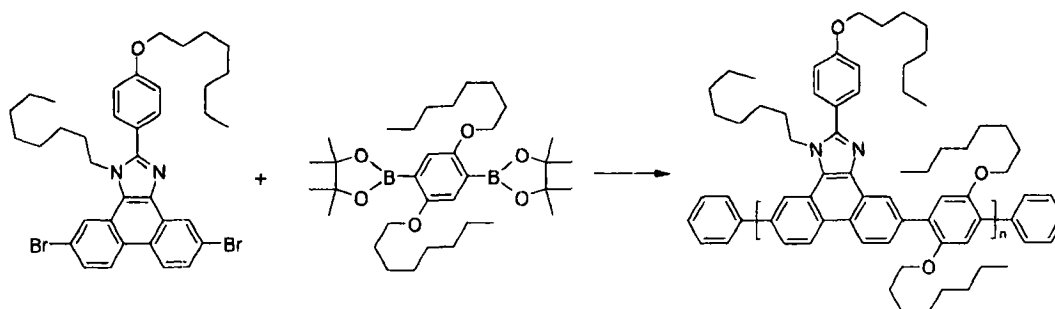
[0654] 实施例 99

[0655] 共聚合反应按照实施例 96 的程序进行, 所不同的是, 使用 0.01 当量氯化 2-(二甲氨基)-2-联苯基钼 (II) 二降冰片基膦络合物 (CAS359803-53-5) 代替三 (邻甲苯基) 膦 / 乙酸钼 (II)、使用 5.0 当量碳酸钼代替三代磷酸钾一水合物、使用 15ml 甲苯和 0.27g Aliquat[®] 336 代替二噁烷和 3ml 水、油浴温度是 120℃ 而不是 90℃。得到一种黄色固体。

GPC (聚苯乙烯标准): $M_w = 48\ 804$, $PD = 1.86$ 。

[0656] 实施例 100

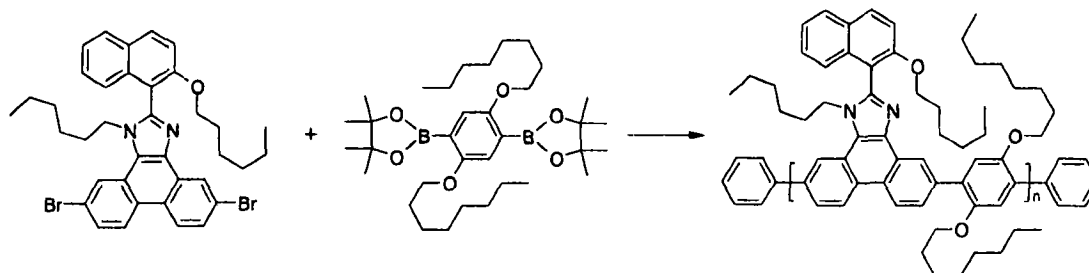
[0657]



[0658] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、以 1.0 当量实施例 9c 的二溴化产物和 1.0 当量 1,4-二 [4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基]-2,5-二辛氧基苯 (CAS 457931-26-9) 进行。得到一种黄色固体。GPC (聚苯乙烯标准): $M_w = 84\ 017$, $PD = 4.58$ 。聚合物产物的光致发光测量像实施例 39 中所述那样进行: 发射最大值在 435nm。

[0659] 实施例 101

[0660]

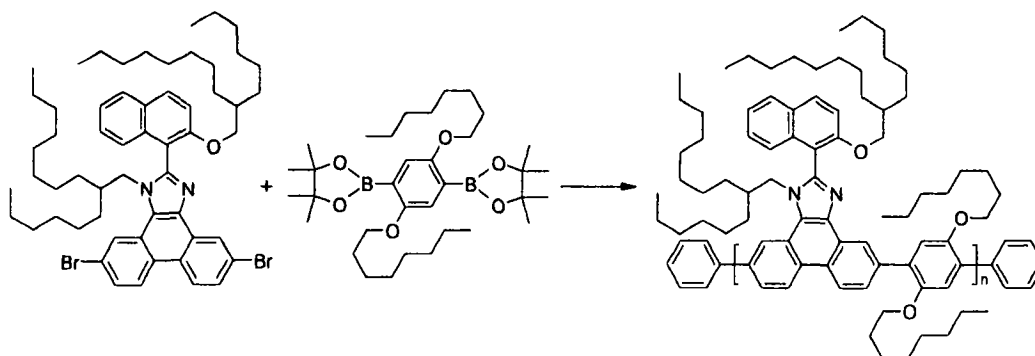


[0661] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、以 1.0 当量实施例 12b 的二溴化产物和 1.0 当量 1,4-二 [4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基]-2,5-二辛氧基苯 (CAS 457931-26-9) 进行。得到一种黄色固体。GPC (聚苯乙烯标准): $M_w = 46\ 509$, $PD = 2.82$ 。

聚合物产物的光致发光测量像实施例 39 中所述那样进行：发射最大值在 430nm。

[0662] 实施例 102

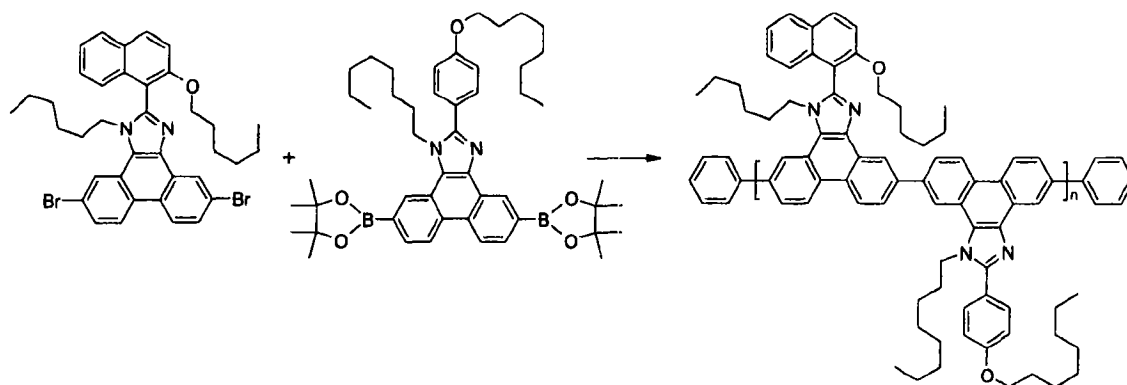
[0663]



[0664] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、以 1.0 当量实施例 71 的二溴化产物和 1.0 当量 1,4-二[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基]-2,5-二辛氧基苯 (CAS 457931-26-9) 进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准)： $M_w = 90\,075$, $PD = 5.85$ 。聚合物产物的光致发光测量像实施例 39 中所述那样进行：发射最大值在 427nm。

[0665] 实施例 103

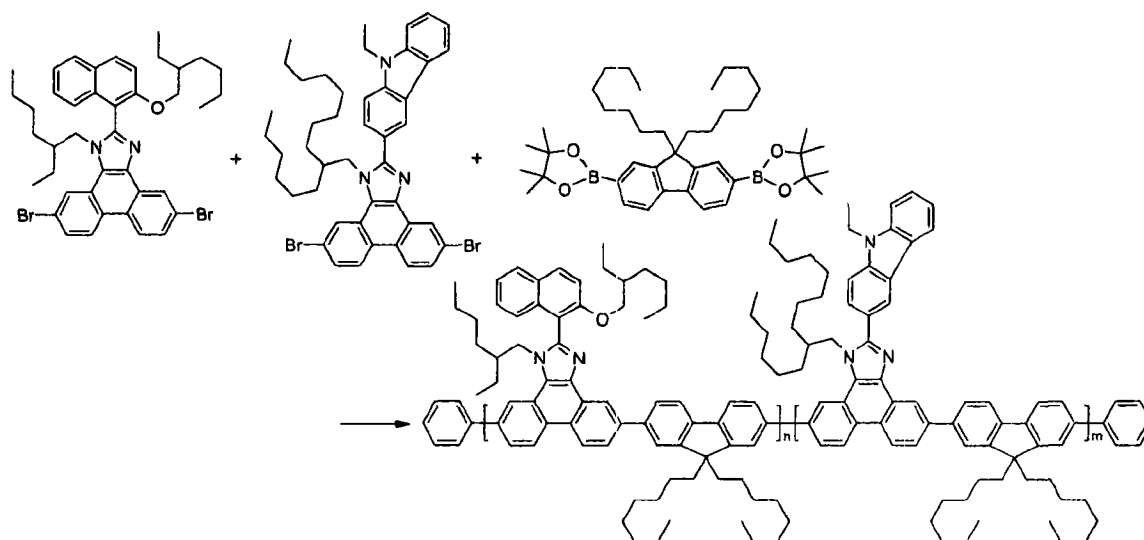
[0666]



[0667] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、用 1.0 当量实施例 12b 的二溴化产物和 1.0 当量实施例 14 的二硼酸酯产物进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准)： $M_w = 21\,356$, $PD = 3.66$ 。聚合物产物的光致发光测量像实施例 39 中所述那样进行：发射最大值在 469nm。

[0668] 实施例 104

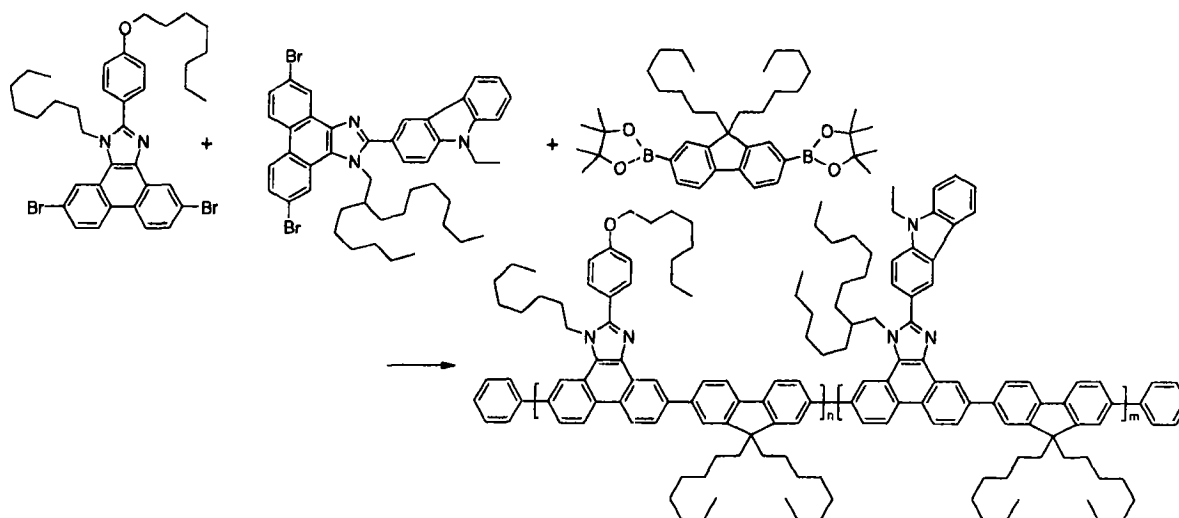
[0669]



[0670] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、用 0.65 当量实施例 16 的二溴化产物、0.35 当量实施例 81 的二溴化产物、和 1.0 当量 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 84\ 101$, $PD = 3.38$ 。聚合物产物的光致发光测量按照实施例 39 中所述那样进行:发射最大值在 446nm。

[0671] 实施例 105

[0672]



[0673] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、用 0.6 当量实施例 9c 的二溴化产物、0.4 当量实施例 81 的二溴化产物、和 1.0 当量 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 49\ 177$, $PD = 3.10$ 。聚合物产物的光致发光测量按照实施例 39 中所述那样进行:发射最大值在 430nm。

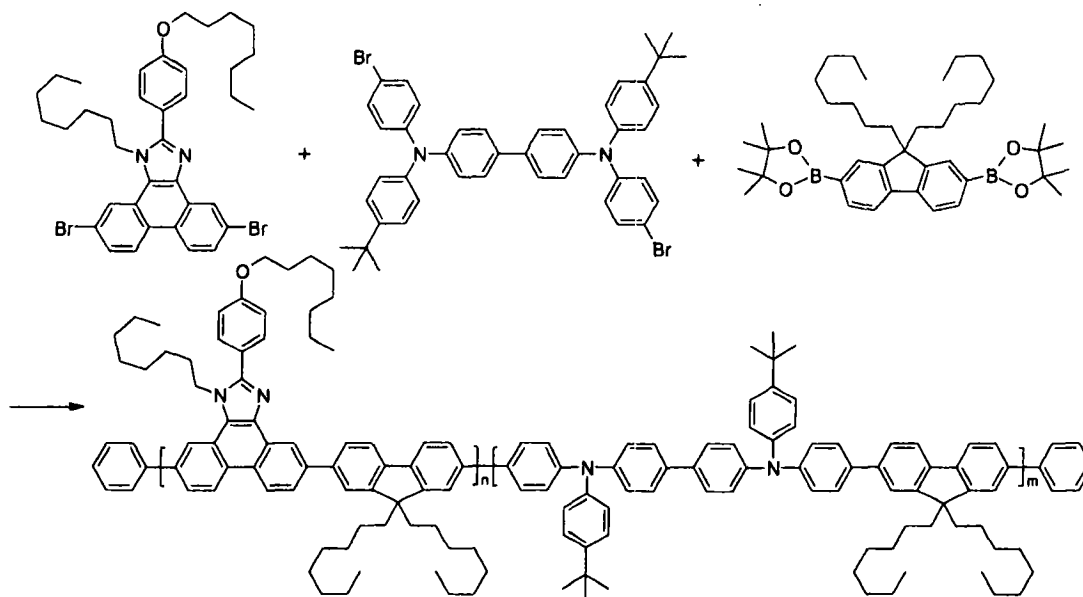
[0674] 实施例 106

[0675] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、用 0.8 当量实施例 9c 的二溴化产物、0.2 当量实施例 81 的二溴化产物、和 1.0 当量 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 77\ 760$,

PD = 3.41。

[0676] 实施例 107

[0677]



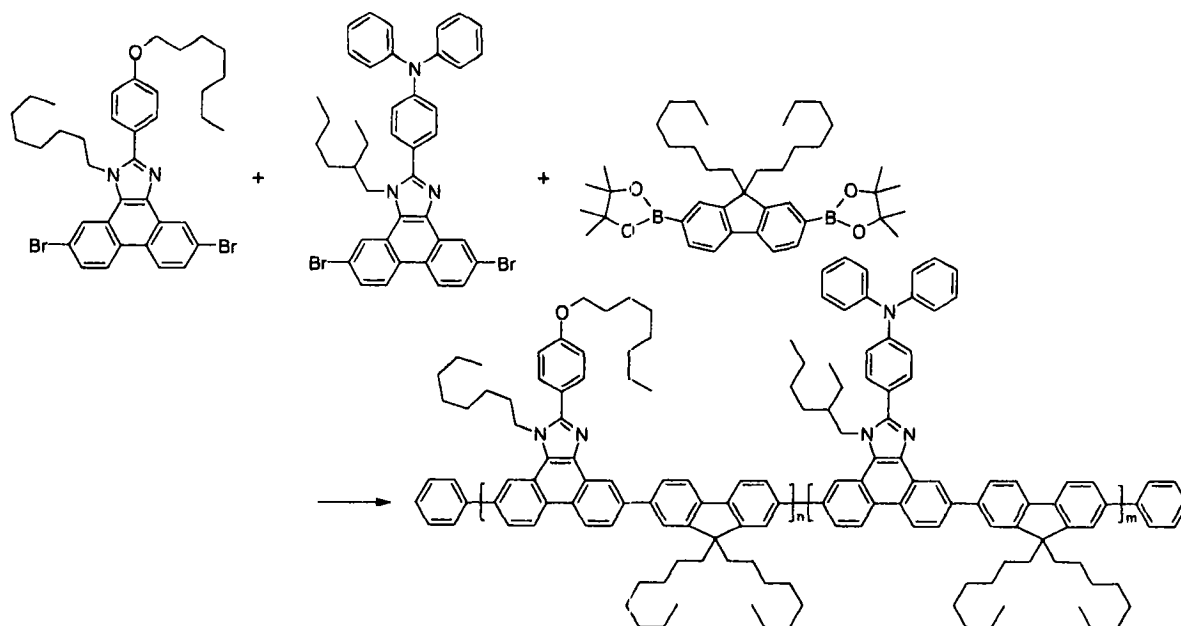
[0678] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、用 0.8 当量实施例 9c 的二溴化产物、0.2 当量 N, N' - 二 (4- 溴苯基) -N, N' - 二 (4- 叔丁基苯基) 联苯胺 (CAS463944-36-7, 按照 W0 02/077060 制备)、和 1.0 当量 2,7- 二 (4,4,5,5- 四甲基 -1,3,2- 二噁硼戊环 -2- 基) -9,9- 二辛基芴进行。得到一种黄色固体。GPC (聚苯乙烯标准) : $M_w = 154\,946$, PD = 3.25。

[0679] 实施例 108

[0680] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、用 0.6 当量实施例 9c 的二溴化产物、0.4 当量 N, N' - 二 (4- 溴苯基) -N, N' - 二 (4- 叔丁基苯基) 联苯胺、和 1.0 当量 2,7- 二 (4,4,5,5- 四甲基 -1,3,2- 二噁硼戊环 -2- 基) -9,9- 二辛基芴进行。得到一种黄色固体。GPC (聚苯乙烯标准) : $M_w = 137\,557$, PD = 3.64。

[0681] 实施例 109

[0682]



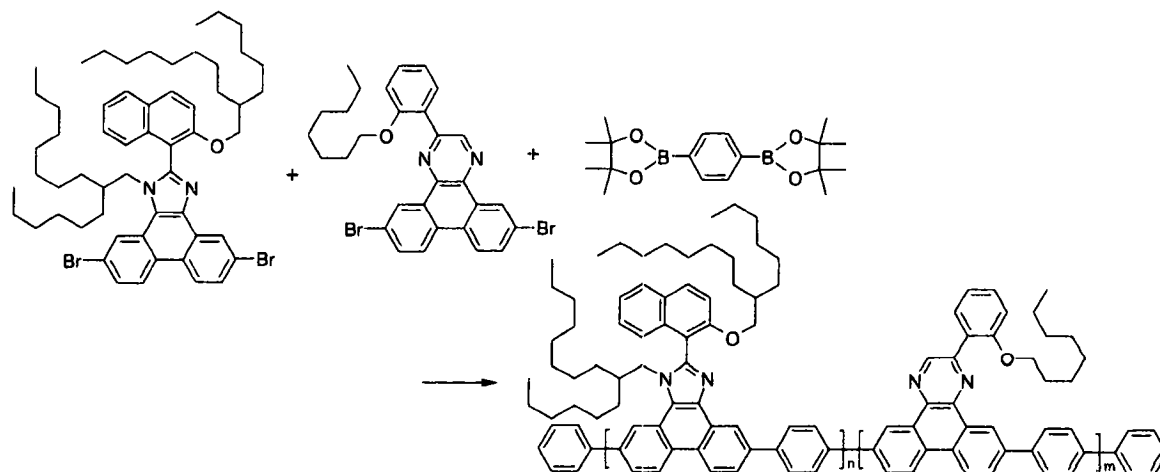
[0683] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、用 0.8 当量实施例 9c 的二溴化产物、0.2 当量实施例 83 的二溴化产物、和 1.0 当量 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 143\,595\text{g/mol}$, PD = 3.42。

[0684] 实施例 110

[0685] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、用 0.6 当量实施例 9c 的二溴化产物、0.4 当量实施例 83 的二溴化产物、和 1.0 当量 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 87\,924$, PD = 3.23。

[0686] 实施例 111

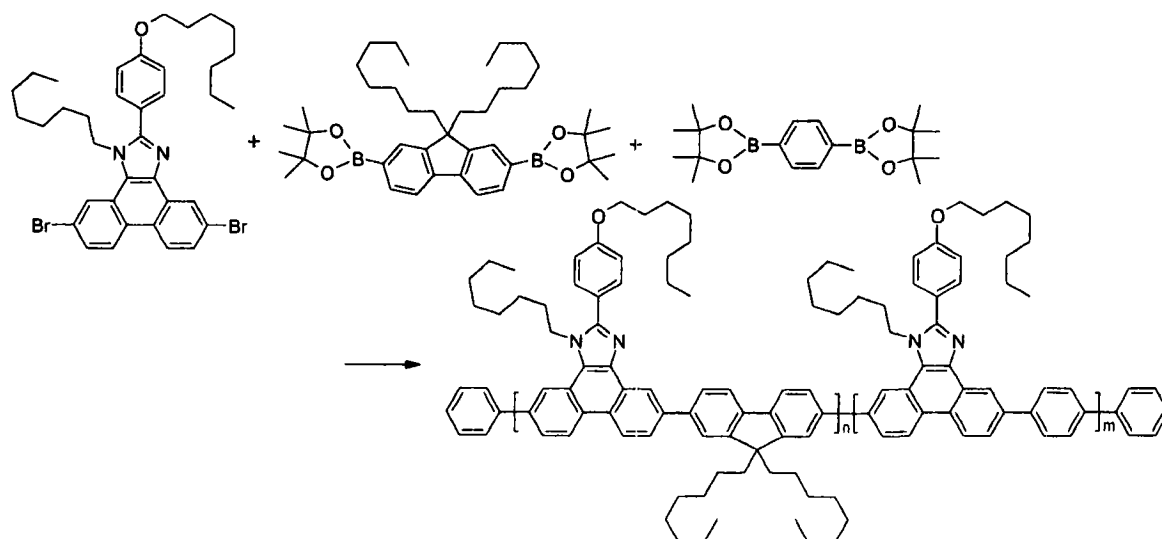
[0687]



[0688] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、用 0.65 当量实施例 17 的二溴化产物、0.35 当量实施例 54 的二溴化产物、和 1.0 当量 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 45\,868$, PD = 4.72。

[0689] 实施例 112

[0690]



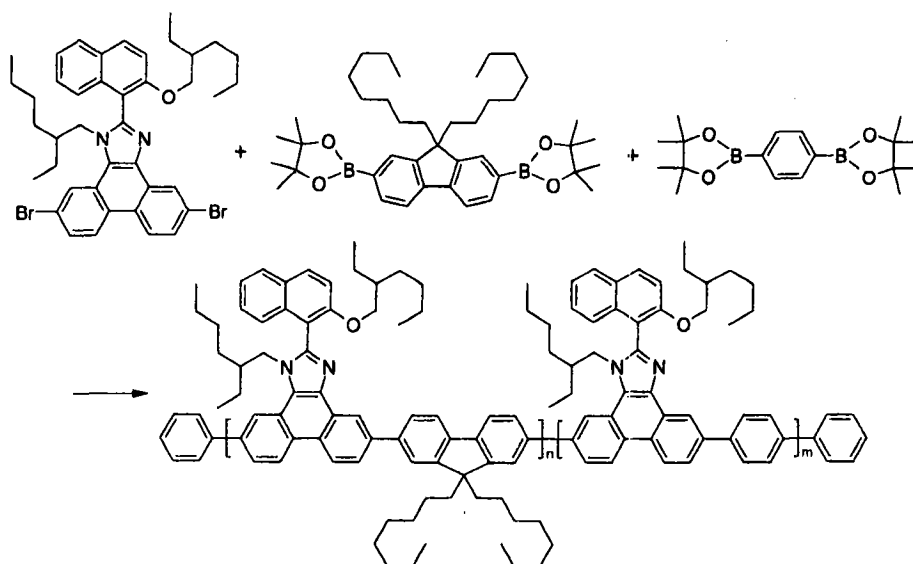
[0691] a) 共聚合反应按照实施例 85 的程序、以 1.0 当量实施例 9c 的二溴化产物、0.75 当量 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴、和 0.25 当量 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 49\,635$, $PD = 5.08$ 。

[0692] 实施例 113

[0693] 共聚合反应按照实施例 85 的程序、以 1.0 当量实施例 9c 的二溴化产物、0.5 当量 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴、和 0.5 当量 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 132\,849$, $PD = 13.5$ 。

[0694] 实施例 114

[0695]



[0696] 共聚合反应按照实施例 85、以 1.0 当量实施例 16 的二溴化产物、0.25 当量 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴、和 0.75 当量 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯

标准): $M_w = 135\ 369$, $PD = 8.3$ 。聚合物产物的光致发光测量按照实施例 39中所述那样进行:发射最大值在 448nm。

[0697] 实施例 115

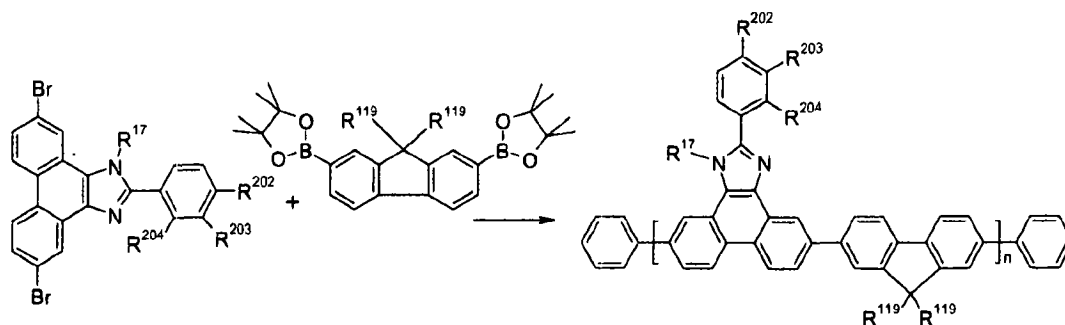
[0698] 共聚合反应按照实施例 85、以 1.0 当量实施例 16的二溴化产物、0.2 当量 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴、和 0.8 当量 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 145\ 597$, $PD = 8.0$ 。

[0699] 实施例 116

[0700] 共聚合反应按照实施例 85、以 1.0 当量实施例 16的二溴化产物、0.4 当量 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴、和 0.6 当量 1,4-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼戊环-2-基)苯进行。得到一种黄色固体。GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 51\ 272$, $PD = 5.3$ 。

[0701] 以下聚合物是类似于实施例 8、11、39、40、41、或 85 那样制备的。不使用 X^{11} 为 Br 的化合物制备以下聚合物,也可以使用 X^{11} 为 I 的化合物。

[0702]



[0703]

聚合物 No.	R^{17}	R^{202}	R^{203}	R^{204}	R^{119}
1-1	正辛基	-O- 正辛基	H	H	正辛基
1-2	正辛基	-O- 正辛基	H	H	正己基
1-3	正辛基	-O- 正辛基	H	H	2- 乙基己基
1-4	正辛基	-O- 正辛基	H	-O- 正辛基	正辛基
1-5	正辛基	-O- 正辛基	H	-O- 正辛基	正己基
1-6	正辛基	-O- 正辛基	H	-O- 正辛基	2- 乙基己基
1-7	正辛基	H	H	-O- 正辛基	正辛基
1-8	正辛基	H	H	-O- 正辛基	正己基

1-9	正辛基	H	H	-O- 正辛基	2- 乙基己基
1-10	正辛基	H	-O- 正辛基	-O- 正辛基	正辛基
1-11	正辛基	H	-O- 正辛基	-O- 正辛基	正己基
1-12	正辛基	H	-O- 正辛基	-O- 正辛基	2- 乙基己基
1-13	正己基	-O- 正己基	H	H	正辛基
1-14	正己基	-O- 正己基	H	H	正己基
1-15	正己基	-O- 正己基	H	H	2- 乙基己基
1-16	正己基	-O- 正己基	H	-O- 正己基	正辛基
1-17	正己基	-O- 正己基	H	-O- 正己基	正己基
1-18	正己基	-O- 正己基	H	-O- 正己基	2- 乙基己基
1-19	正己基	H	H	-O- 正己基	正辛基
1-20	正己基	H	H	-O- 正己基	正己基
1-21	正己基	H	H	-O- 正己基	2- 乙基己基
1-22	正己基	H	-O- 正己基	-O- 正己基	正辛基
1-23	正己基	H	-O- 正己基	-O- 正己基	正己基
1-24	正己基	H	-O- 正己基	-O- 正己基	2- 乙基己基
1-25	正丁基	-O- 正丁基	H	H	正辛基
1-26	正丁基	-O- 正丁基	H	H	正己基

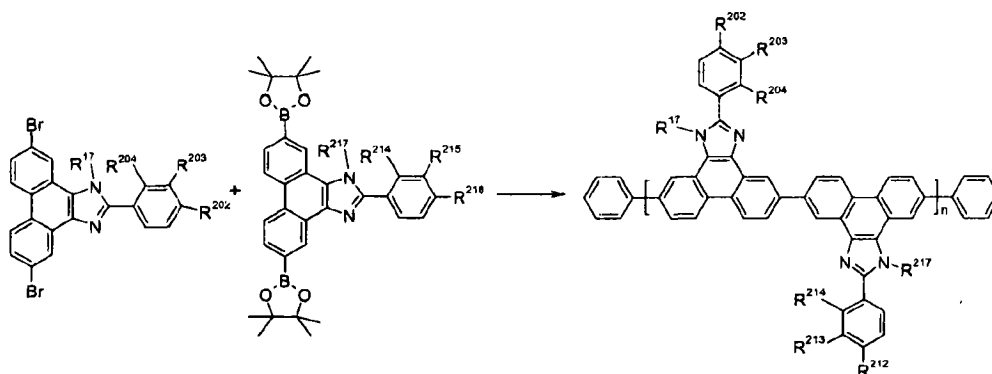
[0704]

1-27	正丁基	-0-正丁基	H	H	2-乙基己基
1-28	正丁基	-0-正丁基	H	-0-正丁基	正辛基
1-29	正丁基	-0-正丁基	H	-0-正丁基	正己基
1-30	正丁基	-0-正丁基	H	-0-正丁基	2-乙基己基
1-31	正丁基	H	H	-0-正丁基	正辛基
1-32	正丁基	H	H	-0-正丁基	正己基
1-33	正丁基	H	H	-0-正丁基	2-乙基己基
1-34	正丁基	H	-0-正丁基	-0-正丁基	正辛基
1-35	正丁基	H	-0-正丁基	-0-正丁基	正己基
1-36	正丁基	H	-0-正丁基	-0-正丁基	2-乙基己基
1-37	2-乙基己基	-0-2-乙基己基	H	H	正辛基
1-38	2-乙基己基	-0-2-乙基己基	H	H	正己基
1-39	2-乙基己基	-0-2-乙基己基	H	H	2-乙基己基
1-40	2-乙基己基	-0-2-乙基己基	H	2-乙基己基	正辛基
1-41	2-乙基己基	-0-2-乙基己基	H	2-乙基己基	正己基

1-42	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	2- 乙基己基	2- 乙基己基
1-43	2- 乙基己基	H	H	2- 乙基己基	正辛基
1-44	2- 乙基己基	H	H	2- 乙基己基	正己基
1-45	2- 乙基己基	H	H	2- 乙基己基	2- 乙基己基
1-46	2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基	2- 乙基己基	正辛基
1-47	2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基	2- 乙基己基	正己基
1-48	2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基	2- 乙基己基	2- 乙基己基
2-1	正辛基	0- 正辛基	H	H	4-C ₆ H ₅ OMe
2-2	正辛基	0- 正辛基	H	H	4-C ₆ H ₅ OEt
2-3	正辛基	0- 正辛基	H	H	4-C ₆ H ₅ OBu
2-4	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	4-C ₆ H ₅ OMe
2-5	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	4-C ₆ H ₅ OEt
2-6	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	4-C ₆ H ₅ OBu
2-7	正辛基	H	H	0- 正辛基	4-C ₆ H ₅ OMe
2-8	正辛基	H	H	0- 正辛基	4-C ₆ H ₅ OEt

[0705]

2-9	正辛基	H	H	0-正辛基	4-C ₈ H ₁₇ OBut
2-10	正辛基	H	0-正辛基	0-正辛基	4-C ₈ H ₁₇ OMe
2-11	正辛基	H	0-正辛基	0-正辛基	4-C ₈ H ₁₇ OEt
2-12	正辛基	H	0-正辛基	0-正辛基	4-C ₈ H ₁₇ OBu



[0706] 聚合物链中 5 环杂芳香族环的取向是无规的。

[0707]

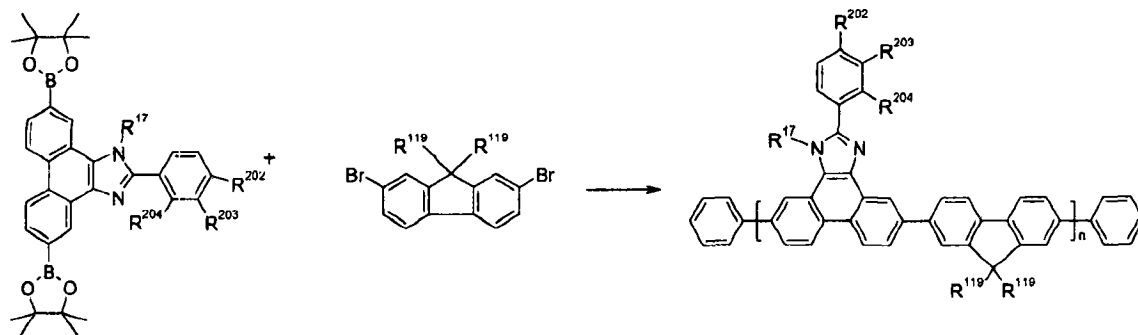
聚合物 No.	R ¹⁷	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ²¹⁷	R ²¹²	R ²¹³	R ²¹⁴
3-1	正辛基	O-R ¹⁷	H	H	正己基	O-R ²¹⁷	H	H
3-2	正辛基	O-R ¹⁷	H	H	正丁基	O-R ²¹⁷	H	H
3-3	正辛基	O-R ¹⁷	H	H	正辛基	O-R ²¹⁷	H	H
3-4	正辛基	O-R ¹⁷	H	H	正己基	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-5	正辛基	O-R ¹⁷	H	H	正丁基	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-6	正辛基	O-R ¹⁷	H	H	正辛基	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-7	正辛基	O-R ¹⁷	H	H	正己基	H	H	O-R ²¹⁷
3-8	正辛基	O-R ¹⁷	H	H	正丁基	H	H	O-R ²¹⁷
3-9	正辛基	O-R ¹⁷	H	H	正辛基	H	H	O-R ²¹⁷
3-10	正辛基	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	正己基	O-R ²¹⁷	H	H
3-11	正辛基	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	正丁基	O-R ²¹⁷	H	H
3-12	正辛基	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	正辛基	O-R ²¹⁷	H	H
3-13	正辛基	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	正己基	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-14	正辛基	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	正丁基	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-15	正辛基	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	正辛基	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-16	正辛基	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	正己基	H	H	O-R ²¹⁷

3-17	正辛基	$O-R^{17}$	H	$O-R^{17}$	正丁基	H	H	$O-R^{217}$
3-18	正辛基	$O-R^{17}$	H	$O-R^{17}$	正辛基	H	H	$O-R^{217}$
3-19	正辛基	H	H	$O-R^{17}$	正己基	$O-R^{217}$	H	H
3-20	正辛基	H	H	$O-R^{17}$	正丁基	$O-R^{217}$	H	H
3-21	正辛基	H	H	$O-R^{17}$	正辛基	$O-R^{217}$	H	H
3-22	正辛基	H	H	$O-R^{17}$	正己基	$O-R^{217}$	H	$O-R^{217}$
3-23	正辛基	H	H	$O-R^{17}$	正丁基	$O-R^{217}$	H	$O-R^{217}$
3-24	正辛基	H	H	$O-R^{17}$	正辛基	$O-R^{217}$	H	$O-R^{217}$

[0708]

3-25	正辛基	H	H	$O-R^{17}$	正己基	H	H	$O-R^{217}$
3-26	正辛基	H	H	$O-R^{17}$	正丁基	H	H	$O-R^{217}$
3-27	正辛基	H	H	$O-R^{17}$	正辛基	H	H	$O-R^{217}$
3-28	正辛基	H	$O-R^{17}$	$O-R^{17}$	正己基	$O-R^{217}$	H	H
3-29	正辛基	H	$O-R^{17}$	$O-R^{17}$	正丁基	$O-R^{217}$	H	H
3-30	正辛基	H	$O-R^{17}$	$O-R^{17}$	正辛基	$O-R^{217}$	H	H
3-31	正辛基	H	$O-R^{17}$	$O-R^{17}$	正己基	$O-R^{217}$	H	$O-R^{217}$
3-32	正辛基	H	$O-R^{17}$	$O-R^{17}$	正丁基	$O-R^{217}$	H	$O-R^{217}$
3-33	正辛基	H	$O-R^{17}$	$O-R^{17}$	正辛基	$O-R^{217}$	H	$O-R^{217}$
3-34	正辛基	H	$O-R^{17}$	$O-R^{17}$	正己基	H	H	$O-R^{217}$
3-35	正辛基	H	$O-R^{17}$	$O-R^{17}$	正丁基	H	H	$O-R^{217}$
3-36	正辛基	H	$O-R^{17}$	$O-R^{17}$	正辛基	H	H	$O-R^{217}$

[0709]



[0710]

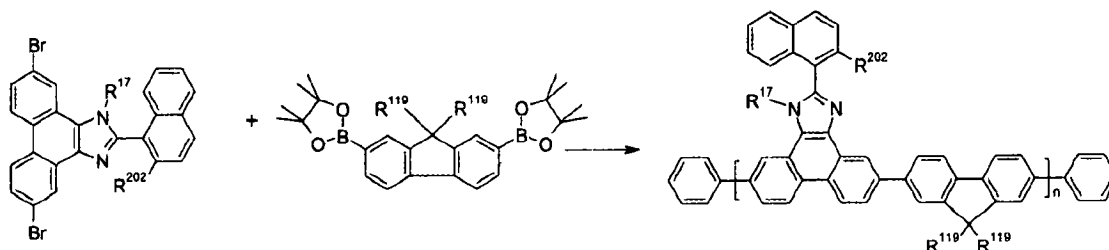
聚合物 No.	R ¹⁷	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ¹¹⁹
4-1	正辛基	-0- 正辛基	H	H	正辛基
4-2	正辛基	-0- 正辛基	H	H	正己基
4-3	正辛基	-0- 正辛基	H	H	2- 乙基己基
4-4	正辛基	-0- 正辛基	H	-0- 正辛基	正辛基
4-5	正辛基	-0- 正辛基	H	-0- 正辛基	正己基
4-6	正辛基	-0- 正辛基	H	-0- 正辛基	2- 乙基己基
4-7	正辛基	H	H	-0- 正辛基	正辛基
4-8	正辛基	H	H	-0- 正辛基	正己基
4-9	正辛基	H	H	-0- 正辛基	2- 乙基己基
4-10	正辛基	H	-0- 正辛基	-0- 正辛基	正辛基
4-11	正辛基	H	-0- 正辛基	-0- 正辛基	正己基
4-12	正辛基	H	-0- 正辛基	-0- 正辛基	2- 乙基己基
4-13	正己基	-0-n- 正己基	H	H	正辛基

[0711]

4-14	正己基	-0- 正己基	H	H	正己基
4-15	正己基	-0- 正己基	H	H	2- 乙基己基
4-16	正己基	-0- 正己基	H	-0- 正己基	正辛基

4-17	正己基	-O- 正己基	H	-O- 正己基	正己基
4-18	正己基	-O- 正己基	H	-O- 正己基	2- 乙基己基
4-19	正己基	H	H	-O- 正己基	正辛基
4-20	正己基	H	H	-O- 正己基	正己基
4-21	正己基	H	H	-O- 正己基	2- 乙基己基
4-22	正己基	H	-O- 正己基	-O- 正己基	正辛基
4-23	正己基	H	-O- 正己基	-O- 正己基	正己基
4-24	正己基	H	-O- 正己基	-O- 正己基	2- 乙基己基
4-25	正丁基	-O- 正丁基	H	H	正辛基
4-26	正丁基	-O- 正丁基	H	H	正己基
4-27	正丁基	-O- 正丁基	H	H	2- 乙基己基
4-28	正丁基	-O- 正丁基	H	-O- 正丁基	正辛基
4-29	正丁基	-O- 正丁基	H	-O- 正丁基	正己基
4-30	正丁基	-O- 正丁基	H	-O- 正丁基	2- 乙基己基
4-31	正丁基	H	H	-O- 正丁基	正辛基
4-32	正丁基	H	H	-O- 正丁基	正己基
4-33	正丁基	H	H	-O- 正丁基	2- 乙基己基
4-34	正丁基	H	-O- 正丁基	-O- 正丁基	正辛基
4-35	正丁基	H	-O- 正丁基	-O- 正丁基	正己基
4-36	正丁基	H	-O- 正丁基	-O- 正丁基	2- 乙基己基

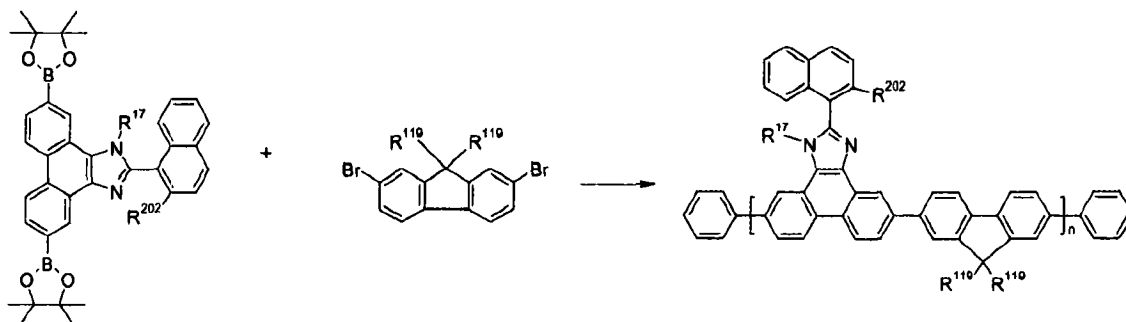
[0712]



[0713]

聚合物 No.	R ¹⁷	R ²⁰²	R ¹¹⁹
5-1	正辛基	-0- 正辛基	正辛基
5-2	正辛基	-0- 正辛基	正己基
5-3	正辛基	-0- 正辛基	2- 乙基己基
5-4	正己基	-0- 正己基	正辛基
5-5	正己基	-0- 正己基	正己基
5-6	正己基	-0- 正己基	2- 乙基己基
5-7	正丁基	-0- 正丁基	正辛基
5-8	正丁基	-0- 正丁基	正己基
5-9	正丁基	-0- 正丁基	2- 乙基己基

[0714]

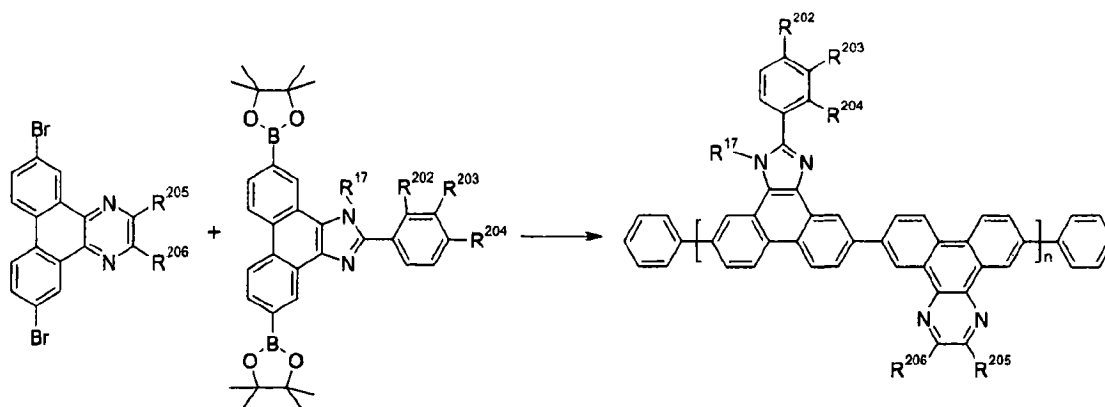


[0715]

聚合物 No.	R ¹⁷	R ²⁰²	R ¹¹⁹
6-1	正辛基	-0- 正辛基	正辛基
6-2	正辛基	-0- 正辛基	正己基
6-3	正辛基	-0- 正辛基	2- 乙基己基
6-4	正己基	-0- 正己基	正辛基
6-5	正己基	-0- 正己基	正己基
6-6	正己基	-0- 正己基	2- 乙基己基

6-7	正丁基	-O- 正丁基	正辛基
6-8	正丁基	-O- 正丁基	正己基
6-9	正丁基	-O- 正丁基	2- 乙基己基

[0716]

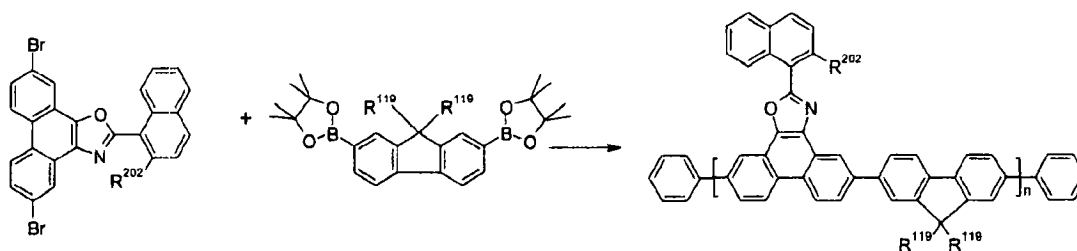


[0717]

聚合物 No.	R ¹⁷	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ²⁰⁵	R ²⁰⁶
7-1	正辛基	O-R ¹⁷	H	H	H	H
7-2	正辛基	O-R ¹⁷	H	H	叔丁基	叔丁基
7-3	正辛基	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	H	H
7-4	正辛基	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	叔丁基	叔丁基
7-5	正辛基	H	H	O-R ¹⁷	H	H
7-6	正辛基	H	H	O-R ¹⁷	叔丁基	叔丁基
7-7	正辛基	H	O-R ¹⁷	O-R ¹⁷	H	H
7-8	正辛基	H	O-R ¹⁷	O-R ¹⁷	叔丁基	叔丁基
7-9	正己基	O-R ¹⁷	H	H	H	H
7-10	正己基	O-R ¹⁷	H	H	叔丁基	叔丁基
7-11	正己基	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	H	H
7-12	正己基	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	叔丁基	叔丁基
7-13	正己基	H	H	O-R ¹⁷	H	H

7-14	正己基	H	H	O-R ¹⁷	叔丁基	叔丁基
7-15	正己基	H	O-R ¹⁷	O-R ¹⁷	H	H
7-16	正己基	H	O-R ¹⁷	O-R ¹⁷	叔丁基	叔丁基
7-17	正丁基	O-R ¹⁷	H	H	H	H
7-18	正丁基	O-R ¹⁷	H	H	叔丁基	叔丁基
7-19	正丁基	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	H	H
7-20	正丁基	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	叔丁基	叔丁基
7-21	正丁基	H	H	O-R ¹⁷	H	H
7-22	正丁基	H	H	O-R ¹⁷	叔丁基	叔丁基
7-23	正丁基	H	O-R ¹⁷	O-R ¹⁷	H	H
7-24	正丁基	H	O-R ¹⁷	O-R ¹⁷	叔丁基	叔丁基

[0718]

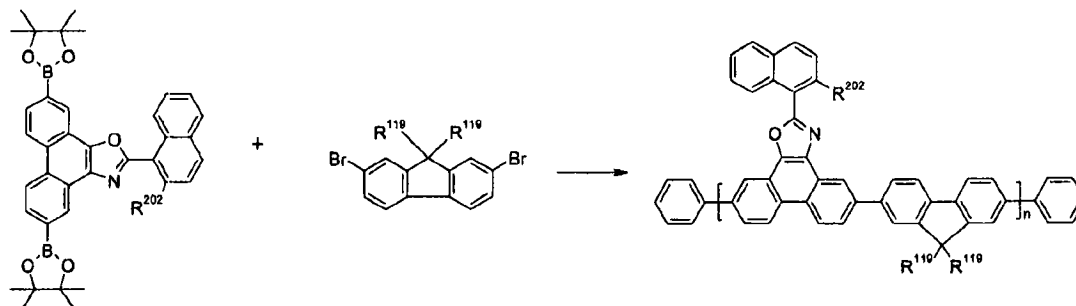


[0719]

聚合物 No.	R ²⁰²	R ¹¹⁹
8-1	-O- 正辛基	正辛基
8-2	-O- 正辛基	正己基
8-3	-O- 正辛基	2- 乙基己基
8-4	-O- 正己基	正辛基
8-5	-O- 正己基	正己基
8-6	-O- 正己基	2- 乙基己基
8-7	-O- 正丁基	正辛基

8-8	-0- 正丁基	正己基
8-9	-0- 正丁基	2- 乙基己基

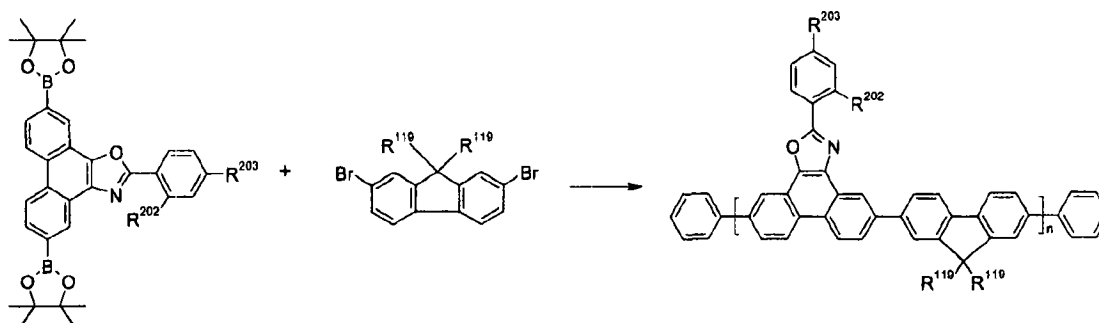
[0720]



[0721]

聚合物 No.	R ²⁰²	R ¹¹⁹
9-1	-0- 正辛基	正辛基
9-2	-0- 正辛基	正己基
9-3	-0- 正辛基	2- 乙基己基
9-4	-0- 正己基	正辛基
9-5	-0- 正己基	正己基
9-6	-0- 正己基	2- 乙基己基
9-7	-0- 正丁基	正辛基
9-8	-0- 正丁基	正己基
9-9	-0- 正丁基	2- 乙基己基

[0722]

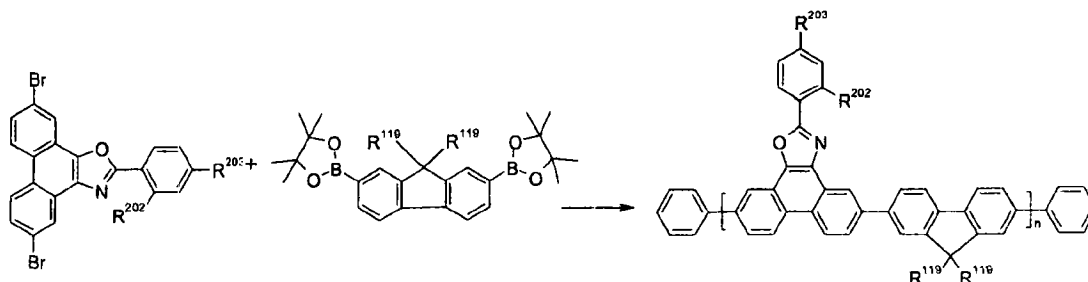


[0723]

聚合物 No.	R ²⁰²	R ²⁰³	R ¹¹⁹
---------	------------------	------------------	------------------

10-1	-0- 正辛基	-0- 正辛基	正辛基
10-2	-0- 正辛基	-0- 正辛基	正己基
10-3	-0- 正辛基	-0- 正辛基	2- 乙基己基
10-4	-0- 正己基	-0- 正己基	正辛基
10-5	-0- 正己基	-0- 正己基	正己基
10-6	-0- 正己基	-0- 正己基	2- 乙基己基
10-7	-0- 正丁基	-0- 正丁基	正辛基
10-8	-0- 正丁基	-0- 正丁基	正己基
10-9	-0- 正丁基	-0- 正丁基	2- 乙基己基
10-10	-0- 正辛基	H	正辛基
10-11	-0- 正辛基	H	正己基
10-12	-0- 正辛基	H	2- 乙基己基
10-13	-0- 正己基	H	正辛基
10-14	-0- 正己基	H	正己基
10-15	-0- 正己基	H	2- 乙基己基
10-16	-0- 正丁基	H	正辛基
10-17	-0- 正丁基	H	正己基
10-18	-0- 正丁基	H	2- 乙基己基

[0724]



[0725]

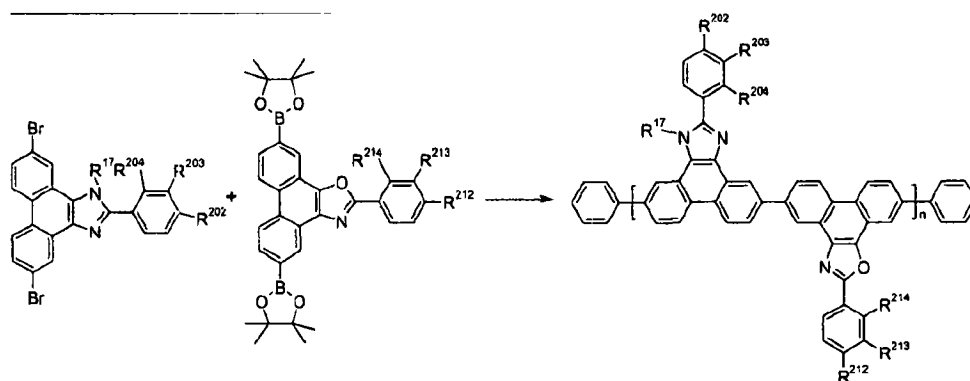
聚合物 No.	R ²⁰²	R ²⁰³	R ¹¹⁹
---------	------------------	------------------	------------------

11-1	-O- 正辛基	-O- 正辛基	正辛基
------	---------	---------	-----

[0726]

11-2	-O- 正辛基	-O- 正辛基	正己基
11-3	-O- 正辛基	-O- 正辛基	2- 乙基己基
11-4	-O- 正己基	-O- 正己基	正辛基
11-5	-O- 正己基	-O- 正己基	正己基
11-6	-O- 正己基	-O- 正己基	2- 乙基己基
11-7	-O- 正丁基	-O- 正丁基	正辛基
11-8	-O- 正丁基	-O- 正丁基	正己基
11-9	-O- 正丁基	-O- 正丁基	2- 乙基己基
11-10	-O- 正辛基	H	正辛基
11-11	-O- 正辛基	H	正己基
11-12	-O- 正辛基	H	2- 乙基己基
11-13	-O- 正己基	H	正辛基
11-14	-O- 正己基	H	正己基
11-15	-O- 正己基	H	2- 乙基己基
11-16	-O- 正丁基	H	正辛基
11-17	-O- 正丁基	H	正己基
11-18	-O- 正丁基	H	2- 乙基己基

[0727]



[0728] 聚合物链中 5 环杂芳香族环的取向是无规的。

[0729]

聚合物 No.	R ¹⁷	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ²¹²	R ²¹³	R ²¹⁴
12-1	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基
12-2	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	0- 正己基	H	0- 正己基
12-3	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	0- 正丁基	H	0- 正丁基
12-4	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基
12-5	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	H	0- 正己基	0- 正己基

[0730]

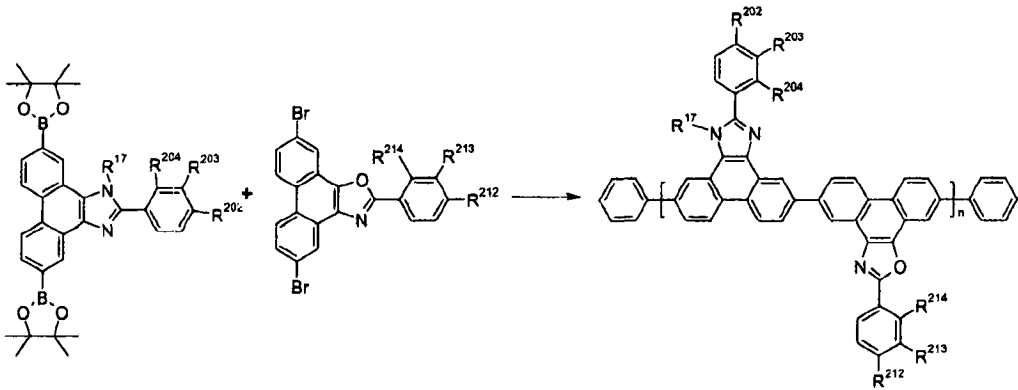
12-6	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	H	0- 正丁基	0- 正丁基
12-7	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	H	H	0- 正辛基
12-8	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	H	H	0- 正己基
12-9	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	H	H	0- 正丁基
12-10	正辛基	H	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基
12-11	正辛基	H	H	0- 正辛基	0- 正己基	H	0- 正己基
12-12	正辛基	H	H	0- 正辛基	0- 正丁基	H	0- 正丁基
12-13	正辛基	H	H	0- 正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基
12-14	正辛基	H	H	0- 正辛基	H	0- 正己基	0- 正己基
12-15	正辛基	H	H	0- 正辛基	H	0- 正丁基	0- 正丁基
12-16	正辛基	H	H	0- 正辛基	H	H	0- 正辛基
12-17	正辛基	H	H	0- 正辛基	H	H	0- 正己基
12-18	正辛基	H	H	0- 正辛基	H	H	0- 正丁基
12-19	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基
12-20	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	0- 正己基	H	0- 正己基

12-21	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	0- 正丁基	H	0- 正丁基
12-22	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基
12-23	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	0- 正己基	0- 正己基
12-24	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	0- 正丁基	0- 正丁基
12-25	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	H	0- 正辛基
12-26	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	H	0- 正己基
12-27	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	H	0- 正丁基
12-28	正辛基	0- 正辛基	H	H	0- 正辛基	H	0- 正辛基
12-29	正辛基	0- 正辛基	H	H	0- 正己基	H	0- 正己基
12-30	正辛基	0- 正辛基	H	H	0- 正丁基	H	0- 正丁基
12-31	正辛基	0- 正辛基	H	H	H	0- 正辛基	0- 正辛基
12-32	正辛基	0- 正辛基	H	H	H	0- 正己基	0- 正己基

[0731]

12-33	正辛基	0- 正辛基	H	H	H	0- 正丁基	0- 正丁基
12-34	正辛基	0- 正辛基	H	H	H	H	0- 正辛基
12-35	正辛基	0- 正辛基	H	H	H	H	0- 正己基
12-36	正辛基	0- 正辛基	H	H	H	H	0- 正丁基

[0732]



[0733] 聚合物链中 5 环杂芳香族环的取向是无规的。

[0734]

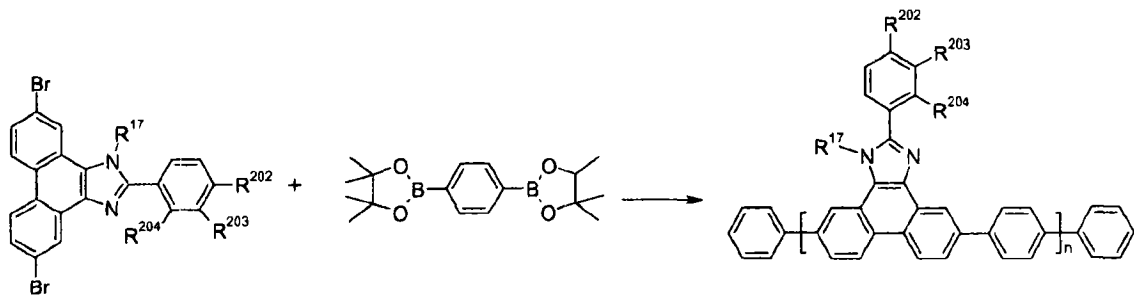
聚合物 No.	R ¹⁷	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ²¹²	R ²¹³	R ²¹⁴
13-1	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基
13-2	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	0- 正己基	H	0- 正己基
13-3	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	0- 正丁基	H	0- 正丁基
13-4	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基
13-5	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	H	0- 正己基	0- 正己基
13-6	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	H	0- 正丁基	0- 正丁基
13-7	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	H	H	0- 正辛基
13-8	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	H	H	0- 正己基
13-9	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	H	H	0- 正丁基
13-10	正辛基	H	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基
13-11	正辛基	H	H	0- 正辛基	0- 正己基	H	0- 正己基
13-12	正辛基	H	H	0- 正辛基	0- 正丁基	H	0- 正丁基
13-13	正辛基	H	H	0- 正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基
13-14	正辛基	H	H	0- 正辛基	H	0- 正己基	0- 正己基

[0735]

13-15	正辛基	H	H	0- 正辛基	H	0- 正丁基	0- 正丁基
13-16	正辛基	H	H	0- 正辛基	H	H	0- 正辛基
13-17	正辛基	H	H	0- 正辛基	H	H	0- 正己基
13-18	正辛基	H	H	0- 正辛基	H	H	0- 正丁基
13-19	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基
13-20	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	0- 正己基	H	0- 正己基
13-21	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	0- 正丁基	H	0- 正丁基

13-22	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基
13-23	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	0- 正己基	0- 正己基
13-24	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	0- 正丁基	0- 正丁基
13-25	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	H	0- 正辛基
13-26	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	H	0- 正己基
13-27	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基	H	H	0- 正丁基
13-28	正辛基	0- 正辛基	H	H	0- 正辛基	H	0- 正辛基
13-29	正辛基	0- 正辛基	H	H	0- 正己基	H	0- 正己基
13-30	正辛基	0- 正辛基	H	H	0- 正丁基	H	0- 正丁基
13-31	正辛基	0- 正辛基	H	H	H	0- 正辛基	0- 正辛基
13-32	正辛基	0- 正辛基	H	H	H	0- 正己基	0- 正己基
13-33	正辛基	0- 正辛基	H	H	H	0- 正丁基	0- 正丁基
13-34	正辛基	0- 正辛基	H	H	H	H	0- 正辛基
13-35	正辛基	0- 正辛基	H	H	H	H	0- 正己基
13-36	正辛基	0- 正辛基	H	H	H	H	0- 正丁基

[0736]



[0737]

聚合物	R^{17}	R^{202}	R^{203}	R^{204}
No.				

[0738]

14-1	正辛基	-0- 正辛基	H	H
------	-----	---------	---	---

14-2	正辛基	-0- 正辛基	H	H
14-3	正辛基	-0- 正辛基	H	H
14-4	正辛基	-0- 正辛基	H	-0- 正辛基
14-5	正辛基	-0- 正辛基	H	-0- 正辛基
14-6	正辛基	-0- 正辛基	H	-0- 正辛基
14-7	正辛基	H	H	-0- 正辛基
14-8	正辛基	H	H	-0- 正辛基
14-9	正辛基	H	H	-0- 正辛基
14-10	正辛基	H	-0- 正辛基	-0- 正辛基
14-11	正辛基	H	-0- 正辛基	-0- 正辛基
14-12	正辛基	H	-0- 正辛基	-0- 正辛基
14-13	正己基	-0- 正己基	H	H
14-14	正己基	-0- 正己基	H	H
14-15	正己基	-0- 正己基	H	H
14-16	正己基	-0- 正己基	H	-0- 正己基
14-17	正己基	-0- 正己基	H	-0- 正己基
14-18	正己基	-0- 正己基	H	-0- 正己基
14-19	正己基	H	H	-0- 正己基
14-20	正己基	H	H	-0- 正己基
14-21	正己基	H	H	-0- 正己基
14-22	正己基	H	-0- 正己基	-0- 正己基
14-23	正己基	H	-0- 正己基	-0- 正己基
14-24	正己基	H	-0- 正己基	-0- 正己基

14-25	正丁基	-0- 正丁基	H	H
14-26	正丁基	-0- 正丁基	H	H
14-27	正丁基	-0- 正丁基	H	H
14-28	正丁基	-0- 正丁基	H	-0- 正丁基
14-29	正丁基	-0- 正丁基	H	-0- 正丁基
14-30	正丁基	-0- 正丁基	H	-0- 正丁基
14-31	正丁基	H	H	-0- 正丁基
14-32	正丁基	H	H	-0- 正丁基
14-33	正丁基	H	H	-0- 正丁基
14-34	正丁基	H	-0- 正丁基	-0- 正丁基
14-35	正丁基	H	-0- 正丁基	-0- 正丁基

[0739]

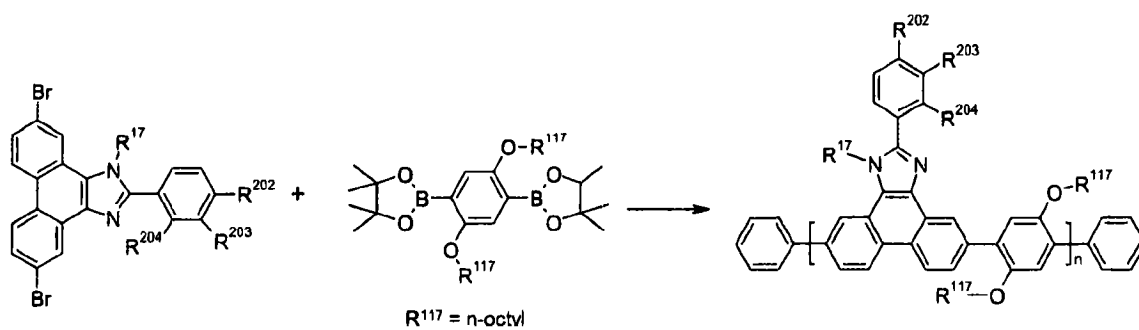
14-36	正丁基	H	-0- 正丁基	-0- 正丁基
14-37	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	H
14-38	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	H
14-39	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	H
14-40	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
14-41	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
14-42	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
14-43	2- 乙基己基	H	H	-0-2- 乙基己基
14-44	2- 乙基己基	H	H	-0-2- 乙基己基
14-45	2- 乙基己基	H	H	-0-2- 乙基己基
14-46	2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
14-47	2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基

14-48	2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
14-49	正辛基	0- 正辛基	H	H
14-50	正辛基	0- 正辛基	H	H
14-51	正辛基	0- 正辛基	H	H
14-52	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基
14-53	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基
14-54	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基
14-55	正辛基	H	H	0- 正辛基
14-56	正辛基	H	H	0- 正辛基
14-57	正辛基	H	H	0- 正辛基
14-58	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基
14-59	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基
14-60	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基
14-61	Ph	-0-2- 乙基己基	H	H
14-62	Ph	-0-2- 乙基己基	H	H
14-63	Ph	-0-2- 乙基己基	H	H
14-64	Ph	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
14-65	Ph	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
14-66	Ph	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
14-67	Ph	H	H	-0-2- 乙基己基
14-68	Ph	H	H	-0-2- 乙基己基
14-69	Ph	H	H	-0-2- 乙基己基
14-70	Ph	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基

[0740]

14-71	Ph	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
14-72	Ph	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
14-73	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-0-2- 乙基己基	H	H
14-73	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-0-2- 乙基己基	H	H
14-75	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-0-2- 乙基己基	H	H
14-76	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
14-77	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
14-78	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
14-79	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-0-2- 乙基己基
14-80	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-0-2- 乙基己基
14-81	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-0-2- 乙基己基
14-82	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
14-83	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
14-84	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基

[0741]



[0742]

聚合物 No.	R ¹⁷	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴
15-1	正辛基	-0- 正辛基	H	H
15-2	正辛基	-0- 正辛基	H	H
15-3	正辛基	-0- 正辛基	H	H

15-4	正辛基	-0- 正辛基	H	-0- 正辛基
15-5	正辛基	-0- 正辛基	H	-0- 正辛基
15-6	正辛基	-0- 正辛基	H	-0- 正辛基
15-7	正辛基	H	H	-0- 正辛基
15-8	正辛基	H	H	-0- 正辛基
15-9	正辛基	H	H	-0- 正辛基
15-10	正辛基	H	-0- 正辛基	-0- 正辛基
15-11	正辛基	H	-0- 正辛基	-0- 正辛基
15-12	正辛基	H	-0- 正辛基	-0- 正辛基

[0743]

15-13	正己基	-0- 正己基	H	H
15-14	正己基	-0- 正己基	H	H
15-15	正己基	-0- 正己基	H	H
15-16	正己基	-0- 正己基	H	-0- 正己基
15-17	正己基	-0- 正己基	H	-0- 正己基
15-18	正己基	-0- 正己基	H	-0- 正己基
15-19	正己基	H	H	-0- 正己基
15-20	正己基	H	H	-0- 正己基
15-21	正己基	H	H	-0- 正己基
15-22	正己基	H	-0- 正己基	-0- 正己基
15-23	正己基	H	-0- 正己基	-0- 正己基
15-24	正己基	H	-0- 正己基	-0- 正己基
15-25	正丁基	-0- 正丁基	H	H
15-26	正丁基	-0- 正丁基	H	H

15-27	正丁基	-0- 正丁基	H	H
15-28	正丁基	-0- 正丁基	H	-0- 正丁基
15-29	正丁基	-0- 正丁基	H	-0- 正丁基
15-30	正丁基	-0- 正丁基	H	-0- 正丁基
15-31	正丁基	H	H	-0- 正丁基
15-32	正丁基	H	H	-0- 正丁基
15-33	正丁基	H	H	-0- 正丁基
15-34	正丁基	H	-0- 正丁基	-0- 正丁基
15-35	正丁基	H	-0- 正丁基	-0- 正丁基
15-36	正丁基	H	-0- 正丁基	-0- 正丁基
15-37	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	H
15-38	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	H
15-39	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	H
15-40	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
15-41	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
15-42	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
15-43	2- 乙基己基	H	H	-0-2- 乙基己基
15-44	2- 乙基己基	H	H	-0-2- 乙基己基
15-45	2- 乙基己基	H	H	-0-2- 乙基己基
15-46	2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
15-47	2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基

[0744]

15-48	2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
15-49	正辛基	0- 正辛基	H	H

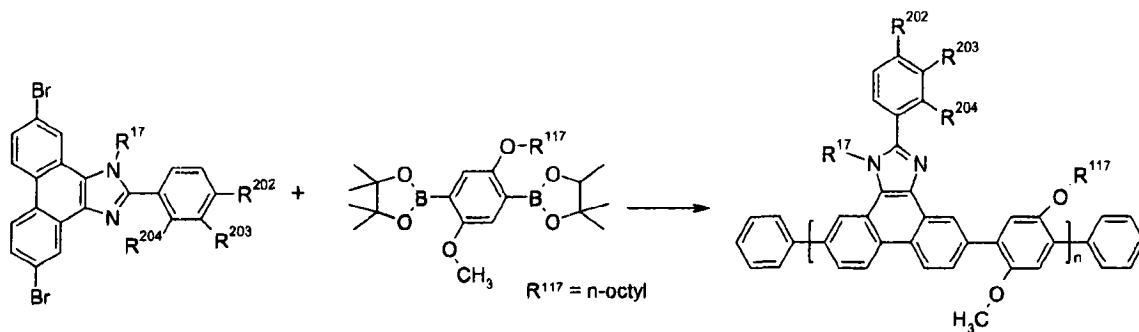
15-50	正辛基	0- 正辛基	H	H
15-51	正辛基	0- 正辛基	H	H
15-52	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基
15-53	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基
15-54	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基
15-55	正辛基	H	H	0- 正辛基
15-56	正辛基	H	H	0- 正辛基
15-57	正辛基	H	H	0- 正辛基
15-58	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基
15-59	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基
15-60	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基
15-61	Ph	-0-2- 乙基己基	H	H
15-62	Ph	-0-2- 乙基己基	H	H
15-63	Ph	-0-2- 乙基己基	H	H
15-64	Ph	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
15-65	Ph	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
15-66	Ph	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
15-67	Ph	H	H	-0-2- 乙基己基
15-68	Ph	H	H	-0-2- 乙基己基
15-69	Ph	H	H	-0-2- 乙基己基
15-70	Ph	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
15-71	Ph	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
15-72	Ph	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
15-73	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-0-2- 乙基己基	H	H

15-73	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-0-2- 乙基己基	H	H
15-75	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-0-2- 乙基己基	H	H
15-76	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
15-77	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
15-78	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
15-79	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-0-2- 乙基己基
15-80	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-0-2- 乙基己基
15-81	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-0-2- 乙基己基
15-82	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基

[0745]

15-83	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
15-84	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基

[0746]



[0747]

聚合物 No.	R ¹⁷	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴
16-1	正辛基	-0- 正辛基	H	H
16-2	正辛基	-0- 正辛基	H	H
16-3	正辛基	-0- 正辛基	H	H
16-4	正辛基	-0- 正辛基	H	-0- 正辛基
16-5	正辛基	-0- 正辛基	H	-0- 正辛基

16-6	正辛基	-O- 正辛基	H	-O- 正辛基
16-7	正辛基	H	H	-O- 正辛基
16-8	正辛基	H	H	-O- 正辛基
16-9	正辛基	H	H	-O- 正辛基
16-10	正辛基	H	-O- 正辛基	-O- 正辛基
16-11	正辛基	H	-O- 正辛基	-O- 正辛基
16-12	正辛基	H	-O- 正辛基	-O- 正辛基
16-13	正己基	-O- 正己基	H	H
16-14	正己基	-O- 正己基	H	H
16-15	正己基	-O- 正己基	H	H
16-16	正己基	-O- 正己基	H	-O- 正己基
16-17	正己基	-O- 正己基	H	-O- 正己基
16-18	正己基	-O- 正己基	H	-O- 正己基
16-19	正己基	H	H	-O- 正己基
16-20	正己基	H	H	-O- 正己基
16-21	正己基	H	H	-O- 正己基
16-22	正己基	H	-O- 正己基	-O- 正己基
16-23	正己基	H	-O- 正己基	-O- 正己基
16-24	正己基	H	-O- 正己基	-O- 正己基

[0748]

16-25	正丁基	-O- 正丁基	H	H
16-26	正丁基	-O- 正丁基	H	H
16-27	正丁基	-O- 正丁基	H	H
16-28	正丁基	-O- 正丁基	H	-O- 正丁基

16-29	正丁基	-0- 正丁基	H	-0- 正丁基
16-30	正丁基	-0- 正丁基	H	-0- 正丁基
16-31	正丁基	H	H	-0- 正丁基
16-32	正丁基	H	H	-0- 正丁基
16-33	正丁基	H	H	-0- 正丁基
16-34	正丁基	H	-0- 正丁基	-0- 正丁基
16-35	正丁基	H	-0- 正丁基	-0- 正丁基
16-36	正丁基	H	-0- 正丁基	-0- 正丁基
16-37	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	H
16-38	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	H
16-39	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	H
16-40	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
16-41	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
16-42	2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
16-43	2- 乙基己基	H	H	-0-2- 乙基己基
16-44	2- 乙基己基	H	H	-0-2- 乙基己基
16-45	2- 乙基己基	H	H	-0-2- 乙基己基
16-46	2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
16-47	2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
16-48	2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
16-49	正辛基	0- 正辛基	H	H
16-50	正辛基	0- 正辛基	H	H
16-51	正辛基	0- 正辛基	H	H
16-52	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基

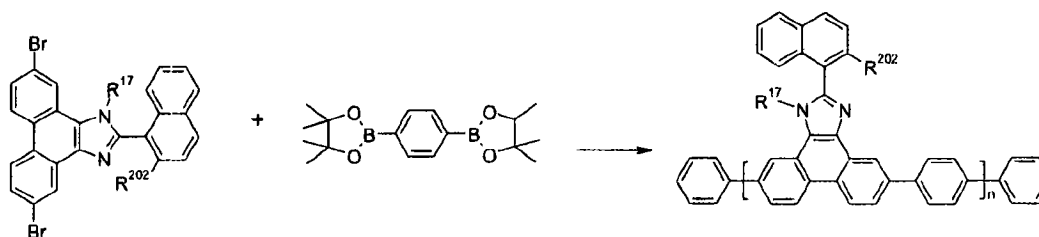
16-53	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基
16-54	正辛基	0- 正辛基	H	0- 正辛基
16-55	正辛基	H	H	0- 正辛基
16-56	正辛基	H	H	0- 正辛基
16-57	正辛基	H	H	0- 正辛基
16-58	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基
16-59	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基

[0749]

16-60	正辛基	H	0- 正辛基	0- 正辛基
16-61	Ph	-0-2- 乙基己基	H	H
16-62	Ph	-0-2- 乙基己基	H	H
16-63	Ph	-0-2- 乙基己基	H	H
16-64	Ph	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
16-65	Ph	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
16-66	Ph	-0-2- 乙基己基	H	-0-2- 乙基己基
16-67	Ph	H	H	-0-2- 乙基己基
16-68	Ph	H	H	-0-2- 乙基己基
16-69	Ph	H	H	-0-2- 乙基己基
16-70	Ph	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
16-71	Ph	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
16-72	Ph	H	-0-2- 乙基己基	-0-2- 乙基己基
16-73	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-0-2- 乙基己基	H	H
16-73	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-0-2- 乙基己基	H	H

16-75	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2- 乙基己基	H	H
16-76	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2- 乙基己基	H	-O-2- 乙基己基
16-77	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2- 乙基己基	H	-O-2- 乙基己基
16-78	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2- 乙基己基	H	-O-2- 乙基己基
16-79	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-O-2- 乙基己基
16-80	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-O-2- 乙基己基
16-81	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-O-2- 乙基己基
16-82	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	-O-2- 乙基己基	-O-2- 乙基己基
16-83	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	-O-2- 乙基己基	-O-2- 乙基己基
16-84	m-C ₆ H ₄ CF ₃	H	-O-2- 乙基己基	-O-2- 乙基己基

[0750]



[0751]

聚合物 No.	R ¹⁷	R ²⁰²
16-1	正辛基	-O- 正辛基
16-2	正己基	-O- 正己基
16-3	正丁基	-O- 正丁基
16-4	-O-2- 乙基己基	-O-2- 乙基己基
16-5	Ph	-O-2- 乙基己基
16-6	Ph	-O- 正辛基
16-7	Ph	-O- 正己基
16-8	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2- 乙基己基

16-9	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-O- 正辛基
16-10	m-C ₆ H ₄ CF ₃	-O- 正己基

[0752] 应用例 1

[0753] 按照以下方式制备一种有一个单一有机层的有机发光器件：在一种玻璃基材上，用溅射法形成一种 100nm 厚 ITO 薄膜、随后使之图案化。在这个用氧气等离子体处理的 ITO 薄膜上，用旋涂法形成一种使用 PEDOT:PSS (Baytron P) 的 80nm 厚空穴注入层、随后在 200℃ 加热 (5min)。用旋涂法 (1500rep. 10sec.) 施用一种含有 4mg 二胺衍生物 (TPD) 作为空穴传输材料和 6mg 实施例 39 化合物 /1ml 甲苯的溶液，得到 80nm 的厚度。然后，将这样处理的基材固定在一个真空沉积室中，通过沉积 5nm 钡、随后沉积 100nm 铝形成一种有 2 层电极结构的阴极。当该器件 10mA/cm² (4V) 的电流密度驱动时，所得到的发射显示出深蓝色 (CIE 0.19, 0.14)，效率为 0.6cd/A。

[0754] 应用例 2

[0755] 像应用例 1 中所述那样制作一种器件，所不同的是使用 实施例 68 的化合物。当以 10mA/cm² 驱动该器件时，所得到的效率是 0.2cd/A。