

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680048623.X

[51] Int. Cl.

C08G 61/00 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

C08G 73/00 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 1 月 14 日

[11] 公开号 CN 101346408A

[22] 申请日 2006.11.22

[21] 申请号 200680048623.X

[30] 优先权

[32] 2005.12.20 [33] EP [31] 05112480.8

[86] 国际申请 PCT/IB2006/054377 2006.11.22

[87] 国际公布 WO2007/072240 英 2007.6.28

[85] 进入国家阶段日期 2008.6.20

[71] 申请人 皇家飞利浦电子股份有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

[72] 发明人 A·范迪肯 K·布鲁纳

B·M·W·兰格维尔德-沃斯

H·F·M·斯库

J·J·A·M·巴斯蒂安森

N·M·M·基根

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周铁 刘红

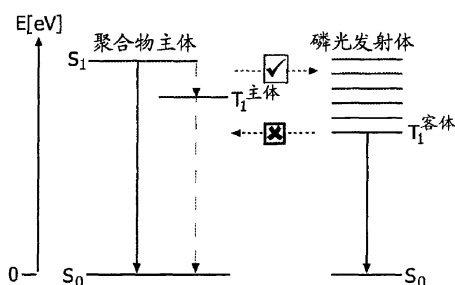
权利要求书 4 页 说明书 30 页 附图 2 页

[54] 发明名称

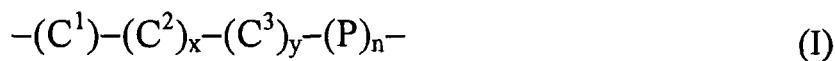
聚合咔唑化合物

[57] 摘要

公开了一种包含具有式(I)的单体单元的聚合咔唑化合物: $-(C^1)-(C^2)_x-(C^3)_y-(P)_n-$ (I), 其中 x 和 y 等于 0 或 1, 和 n 是等于或大于 0 的整数。P 表示苯基, 及 C1、C2 和 C3 表示咔唑单元。三重波函数在联苯结构之上的离域通过在聚合物主链中在两个咔唑单元连接的位置引入扭曲而被降低, 由此三重态能量被提高。该扭曲由取代基(例如, 甲氧基或 3,7-二甲基辛氧基)引入。该聚合咔唑化合物可以用作半导体材料。该半导体材料可以用作发光发射体用的主体基质。



1. 一种包含式(I)的单体单元的聚合卟啉化合物:

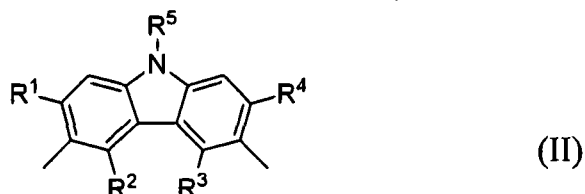


其中

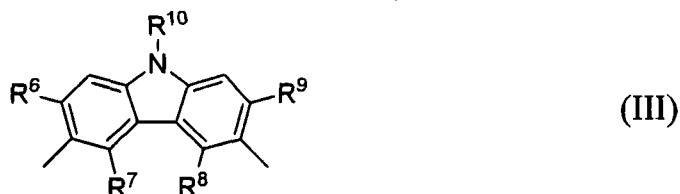
x和y等于0或1,

n是等于或大于0的整数,

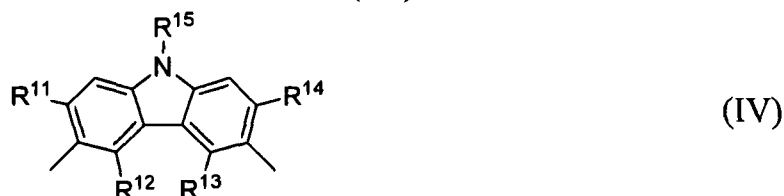
C¹是具有以下化学式(II)的化合物:



C²是具有以下化学式(III)的化合物:



C³是具有以下化学式(IV)的化合物:



P是具有以下化学式(V)的化合物:



其中

R¹、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸和R¹⁹可以是H或选自-OR⁴¹、-OR⁴²、-SR⁴¹、-SR⁴²、-NR⁴¹R⁴⁵、和-NR⁴²R⁴⁵组成的组的取代基;

R⁵、R¹⁰、和R¹⁵在每次出现时是相同的或不同的并且可以选自R⁴¹和R⁴²;

其中

R^{41} 是 C_1 - C_{20} 环状或者无环直链或支链烷基,任选地被-O-、-OC(=O)-、-C(=O)O-、-S-、仲氮、叔氮、季氮、-CR⁴⁵=CR⁴⁶-、-C≡C-、-C(=O)-、-C(=O)NR⁴⁵-、-NR⁴⁵C(=O)-、-S(=O)-、-S(=O)₂-或-X⁶-中断一次或多次,和/或用 R^{42} 、 R^{57} 、或 R^{58} 取代一次或多次;

R^{42} 是 C_5 - C_{30} 芳基,其中,任选地,一个或多个芳香碳原子被N、O或S置换,并且任选地,一个或多个芳香碳原子携带基团 R^{41} 、 R^{57} 、或 R^{58} ;

R^{57} 是-CN、-CF₃、-CSN、-NH₂、-NO₂、-NCO、-NCS、-OH、-F、-PO₂、-PH₂、-SH、-Cl、-Br、或-I;

R^{58} 是-C(=O) R^{45} 、-C(=O)OR⁴⁵、-C(=O)NR⁴⁵R⁴⁶、-NHR⁴⁵、-NR⁴⁵R⁴⁶、-N⁽⁺⁾R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷、-NC(=O) R^{45} 、-OR⁴⁵、-OC(=O) R^{45} 、-SR⁴⁵、-S(=O) R^{45} 、或-S(=O)₂ R^{45} ;

R^{45} 、 R^{46} 、和 R^{47} ,在每次出现时是相同的或不同的,是H、 R^{41} 、或 R^{42} ;

X⁶是 C_4 - C_{30} 亚芳基,其中,任选地,一个或多个芳香碳原子被N、O或S置换,并且任选地,一个或多个芳香碳原子携带基团 R^{41} 、 R^{57} 、或 R^{58} ;

其中

当x是0, y是0和n≥1时:

[R^3 、 R^4 、 R^{16} 、和 R^{17}]中至少一个和[R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、和 R^{19}]中至少一个是所述取代基之一;

当x是0, y是1和n是0时:

[R^3 、 R^4 、 R^{11} 、和 R^{12}]中的至少一个是所述取代基之一;

当x是0, y是1和n≥1时:

[R^3 、 R^4 、 R^{11} 、和 R^{12}]中的至少一个和[R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 、和 R^{17}]中的至少一个和[R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、和 R^{19}]中的至少一个是所述取代基之一;

当x是1, y是0和n是0时:

[R^3 、 R^4 、 R^6 、和 R^7]中的至少一个是所述取代基之一;

当x是1, y是0和n≥1时:

[R^3 、 R^4 、 R^6 、和 R^7]中的至少一个和[R^8 、 R^9 、 R^{16} 、和 R^{17}]中的至少一个和[R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、和 R^{19}]中的至少一个是所述取代基之一;

当x是1, y是1, 和n是0时:

$[R^3, R^4, R^6, \text{和} R^7]$ 中的至少一个和 $[R^8, R^9, R^{11}, \text{和} R^{12}]$ 中的至少一个是所述取代基之一; 和

当x是1, y是1和 $n \geq 1$ 时:

$[R^3, R^4, R^6, \text{和} R^7]$ 中的至少一个和 $[R^8, R^9, R^{11}, \text{和} R^{12}]$ 中的至少一个和 $[R^{13}, R^{14}, R^{16}, \text{和} R^{17}]$ 中的至少一个和 $[R^{16}, R^{17}, R^{18}, \text{和} R^{19}]$ 中的至少一个是所述取代基之一。

2. 根据权利要求1的聚合吡唑化合物, 其中:

当x是0, y是0和 $n \geq 1$ 时:

$[R^3, R^4]$ 的至少一个和 $[R^{16}, R^{17}]$ 的至少一个是所述取代基之一;

当x是0时, y是1和n是0时:

$[R^3, R^4]$ 的至少一个和 $[R^{11}, R^{12}]$ 的至少一个是所述取代基之一;

当x是0, y是1和 $n \geq 1$ 时:

$[R^3, R^4]$ 的至少一个和 $[R^{11}, R^{12}]$ 的至少一个和 $[R^{13}, R^{14}]$ 的至少一个和 $[R^{16}, R^{17}]$ 的至少一个是所述取代基之一;

当x是1, y是0和n是0时:

$[R^3, R^4]$ 的至少一个和 $[R^6, R^7]$ 的至少一个是所述取代基之一;

当x是1, y是0和 $n \geq 1$ 时:

$[R^3, R^4]$ 的至少一个和 $[R^6, R^7]$ 的至少一个和 $[R^{16}, R^{17}]$ 的至少一个和 $[R^{18}, R^{19}]$ 的至少一个是所述取代基之一;

当x是1, y是1和n是0时:

$[R^3, R^4]$ 的至少一个和 $[R^{11}, R^{12}]$ 的至少一个和 $[R^6, R^7, R^8, R^9]$ 的至少一个是所述取代基之一; 和

当x是1, y是1和 $n \geq 1$ 时:

$[R^3, R^4]$ 的至少一个和 $[R^6, R^7]$ 的至少一个和 $[R^8, R^9]$ 的至少一个和 $[R^{11}, R^{12}]$ 的至少一个和 $[R^{13}, R^{14}]$ 的至少一个和 $[R^{16}, R^{17}]$ 的至少一个是所述取代基之一。

3. 根据权利要求1的聚合吡唑化合物, 其中, x是1; y是0; n是1, $R^1, R^2, R^3, R^7, R^8, R^9, R^{17}, \text{和} R^{19}$ 中的每个是H, R^4, R^6, R^{16} 和 R^{18} 中的每个是 $-OR^{41}$, 和 R^5 和 R^{10} 中的每个是 R^{41} 。

4. 根据权利要求1的聚合吡唑化合物, 其中x是1; y是1; n是0; $R^2, R^3, R^6, R^7, R^8, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ 中的每个是H; $R^1, R^4, R^9,$

R^{11} 中的每个是 $-OR^{41}$, 和 R^5 、 R^{10} 和 R^{15} 中的每个是 R^{41} 。

5. 根据权利要求 1 的聚合吡唑化合物, 其中 x 是 1; y 是 1; n 是 0; R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 中的每个是 H; R^4 、 R^6 、 R^{11} 和 R^{14} 中的每个是 $-OR^{41}$, 和 R^5 、 R^{10} 和 R^{15} 中的每个是 R^{41} 。

6. 根据前面权利要求任一项的聚合吡唑化合物, 其中 $-OR^{41}$ 是甲氧基($-OCH_3$, MeO)。

7. 根据权利要求 1-5 任一项的聚合吡唑化合物, 其中 $-OR^{41}$ 是具有式 $-OC_{10}H_{21}$ 的直链或支链的烷氧基链。

8. 根据权利要求 7 的聚合吡唑化合物, 其中所述具有式 $-OC_{10}H_{21}$ 的直链或支链的烷氧基链是 3,7-二甲基辛氧基。

9. 根据前面权利要求任一项的聚合吡唑化合物, 其中 R^{41} 是具有式 $-C_{10}H_{21}$ 的直链或支链烷基链。

10. 根据权利要求 9 的聚合吡唑化合物, 其中所述具有式 $C_{10}H_{21}$ 的直链或支链的烷基链是 3,7-二甲基辛基。

11. 一种半导体材料, 包含根据前面权利要求任一项的聚合吡唑化合物。

12. 一种包含根据权利要求 11 的半导体材料的电致发光器件。

13. 根据权利要求 12 的电致发光器件, 其中所述半导体材料与发光发射体相结合。

14. 一种用于制备根据权利要求 1-10 任一项的聚合吡唑化合物的方法。

15. 根据权利要求 1-10 任一项的聚合吡唑化合物作为半导体材料的用途。

16. 根据权利要求 1-10 任一项的聚合吡唑化合物作为发光发射体用主体基质的用途。

聚合卟啉化合物

发明领域

本发明涉及聚合卟啉化合物，包含上述聚合卟啉化合物的半导体材料，和包含上述半导体材料的电致发光器件（electro luminescent devices）。该半导体材料可以同发光发射体（luminescent emitter）结合。

本发明还涉及制备上述聚合卟啉化合物的方法，以及涉及上述化合物作为半导体材料的用途。该半导体材料可以用作发光发射体的主体基质（host matrix）。

发明背景

在有机发光二极管(OLED)中，将电流转化为光的效率取决于电子和空穴的复合效率和取决于发光化合物的发光量子效率(luminescence quantum efficiency)。在现有技术器件中，复合效率接近一致，即几乎所有的注入的载流子都在器件中复合。由这样的复合产生的激发态可以是单重态或者三重态。术语单重态和三重态表示载流子的自旋矩的相互取向。

在室温下，大多数有机材料，包括小分子和聚合物两者，仅仅从最低激发单重态发射光。该过程被称为发射荧光。仅仅极少数分子从最低激发三重态发射光。该过程被称为发射磷光。因此，在传统的OLED中发射是由于受激分子的发射荧光而产生。

根据量子自旋统计，电子与空穴的复合的25%导致单重激发态的形成，而75%产生三重激发态。因此，对于传统的OLED，内部量子效率被限制在25%。这表示75%的施加到传统OLED器件的功率没有用来产生光。这是不可接受的高百分率损失能量，尤其如果考虑移动应用时。

使用所有在OLED中形成的激发态以产生光的极好方法是在发射层中引入磷光发射体(phosphorescent emitters)(又称为三重态发射体或者磷光金属配合物)(Baldo, M.A.等, Nature 1998, 395, 151)。这些发射体具有收获在发射层中形成的三重态和单重态激发这两者的能力，由此将所有激发态用于发射光。结果，器件效率显著地得到提高。

一种能被用作为磷光发射体的化合物是重金属配合物。由于重金属

原子的存在, 此类配合物的激发态具有混合的单重态-三重态特征(由于所谓的重原子效应)。原理上, 此类重金属配合物的任何激发态都可以发射光(当然, 并不是每个激发态都将发光, 因为总存在激发态非辐射地(non-radiatively)衰减的概率)。激发态或者可以直接在重金属配合物上形成(通过连续俘获电子和空穴)或者它可以通过能量从主体(host)激发态的转移形成。主体的单重和三重激发态两者到重金属配合物的能量转移(或者通过偶极-偶极机理或者通过交换机理)是被允许的。

磷光发射体通常被分散在主体化合物中。该主体化合物(由小分子或由聚合物组成)作为基质以制备磷光发射体的固态溶液。该主体化合物通常是(半)导体材料, 这样它可以用来传输载流子。

基于小分子的高效OLED(smOLED)使用分散在主体材料中的磷光发射体, 并且主体和磷光发射体的组合通过真空蒸发作为多层结构中的层施加。这样的系统对于smOLED来说是非常常见的, 而对于基于(共轭)聚合物的OLED(pLED)则不太常见。

阻止磷光发射体在pLED中广泛应用的主要问题是缺乏合适的主体聚合物, 特别地用于高能(即绿色和蓝色)磷光发射体的主体聚合物。

用于磷光发射体的主体化合物必须满足一个重要条件, 即主体的三重态能量必须高于磷光发射体的三重态能量。为了从磷光发射体提供高效磷光, 主体的最低激发三重态在能量上必须高于磷光发射体的最低发射态(参看图1)。这个要求存在是因为能量将总是停留在系统的最低激发态。由于从磷光发射体的发射是所需要的, 所以最低激发态必须是在磷光发射体上而不是在主体化合物上。

在图1中, 单重态基态由 S_0 表示。所有激发态能级的能量都相对于基态的能量进行显示。对于聚合物主体, 仅仅显示最低激发单重态(S_1)和三重态(T_1^{*})能级。对于磷光发射体, 显示了激发三重态能级的汇集(manifold), 最低能级由 T_1^{*} 进行标明。实线箭头标明辐射过程, 而虚线箭头标明非辐射过程。水平虚线箭头表示能量转移过程。在该特定情况下, 激发态能量可以从聚合物转移到磷光发射体, 反之则不然。如果该磷光发射体的最低激发态的能量低于主体聚合物的最低激发态的能量, 则该磷光发射体可以获得来自主体聚合物的单重态和三重态激发这两者, 由此将有机发光二极管的效率提高到100%。

基于咔唑的化合物作为用于聚合物OLED的主体材料可从

WO2004/055129得知。这些咔唑衍生物的最低激发三重态的能量刚好足够高到适应红色或绿色磷光发射体。来自这类基于咔唑的(共)聚合物的化合物具有高达2.6eV的三重态能量。显而易见,对于大多数应用,蓝色是必需的。因此,需要具有高于2.6eV的三重态能量的主体聚合物。为了能够满足(host)蓝色磷光发射体,主体聚合物的三重态能量应该为至少2.725eV。这提供了主体用于发射455nm的蓝色光(2.725eV)的磷光发射体的可应用性。

因此,存在对用于高能(即蓝色)磷光发射体的新主体聚合物材料的持续需要。

发明概述

本发明的目的是满足对用于高能磷光发射体的改善的主体聚合物材料的需要。这个目的通过包含具有式(I)的单体单元的聚合咔唑化合物实现:

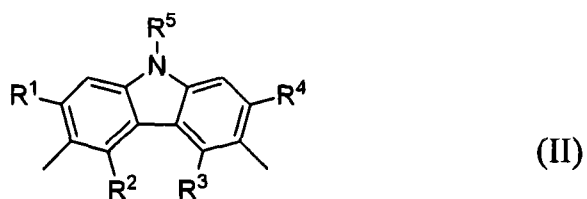


其中

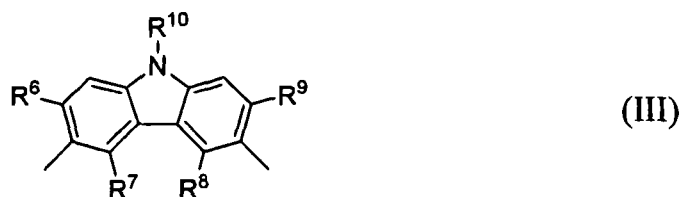
x和y等于0或1,

n是等于或大于0的整数,

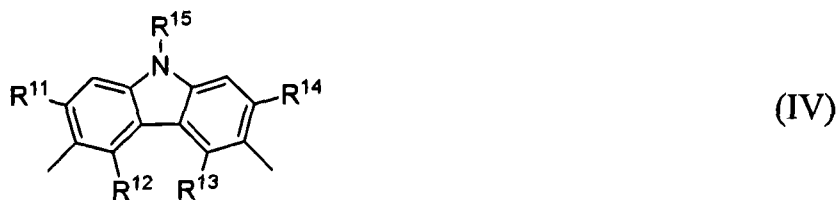
C¹是具有以下化学式(II)的化合物:



C²是具有以下化学式(III)的化合物:



C³是具有以下化学式(IV)的化合物:



P是具有以下化学式(V)的化合物:



其中

R¹、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸和R¹⁹可以是H或选自由-OR⁴¹、-OR⁴²、-SR⁴¹、-SR⁴²、-NR⁴¹R⁴⁵、和-NR⁴²R⁴⁵组成的组的取代基;

R⁵、R¹⁰、和R¹⁵在每次出现时是相同的或不同的并且可以选自R⁴¹和R⁴²;

其中

R⁴¹是C₁-C₂₀环状或者无环直链或支链烷基,任选地被-O-、-OC(=O)-、-C(=O)O-、-S-、仲氮、叔氮、季氮、-CR⁴⁵=CR⁴⁶-、-C≡C-、-C(=O)-、-C(=O)NR⁴⁵-、-NR⁴⁵C(=O)-、-S(=O)-、-S(=O)₂-或-X⁶-中断一次或多次,和/或用R⁴²、R⁵⁷、或R⁵⁸取代一次或多次;

R⁴²是C₅-C₃₀芳基,其中,任选地,一个或多个芳香碳原子被N、O或S置换,并且任选地,一个或多个芳香碳原子携带基团R⁴¹、R⁵⁷、或R⁵⁸;

R⁵⁷是-CN、-CF₃、-CSN、-NH₂、-NO₂、-NCO、-NCS、-OH、-F、-PO₂、-PH₂、-SH、-Cl、-Br、或-I;

R⁵⁸是-C(=O)R⁴⁵、-C(=O)OR⁴⁵、-C(=O)NR⁴⁵R⁴⁶、-NHR⁴⁵、-NR⁴⁵R⁴⁶、-N⁽⁺⁾R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷、-NC(=O)R⁴⁵、-OR⁴⁵、-OC(=O)R⁴⁵、-SR⁴⁵、-S(=O)R⁴⁵、或-S(=O)₂R⁴⁵;

R⁴⁵、R⁴⁶、和R⁴⁷,在每次出现时是相同的或不同的,是H、R⁴¹、或

R^{42} ;

X^6 是 C_4 - C_{30} 亚芳基, 其中, 任选地, 一个或多个芳香碳原子被N、O或S置换, 并且任选地, 一个或多个芳香碳原子携带基团 R^{41} 、 R^{57} 、或 R^{58} ;

其中

当x是0, y是0和 $n \geq 1$ 时:

$[R^3, R^4, R^{16}$ 、和 $R^{17}]$ 中至少一个和 $[R^{16}, R^{17}, R^{18}$ 、和 $R^{19}]$ 中至少一个是所述取代基之一;

当x是0, y是1和n是0时:

$[R^3, R^4, R^{11}$ 、和 $R^{12}]$ 中的至少一个是所述取代基之一;

当x是0, y是1和 $n \geq 1$ 时:

$[R^3, R^4, R^{11}$ 、和 $R^{12}]$ 的至少一个和 $[R^{13}, R^{14}, R^{16}$ 、和 $R^{17}]$ 的至少一个和 $[R^{16}, R^{17}, R^{18}$ 、和 $R^{19}]$ 的至少一个是所述取代基之一;

当x是1, y是0和n是0时:

$[R^3, R^4, R^6$ 、和 $R^7]$ 的至少一个是所述取代基之一;

当x是1, y是0和 $n \geq 1$ 时:

$[R^3, R^4, R^6$ 、和 $R^7]$ 的至少一个和 $[R^8, R^9, R^{16}$ 、和 $R^{17}]$ 的至少一个和 $[R^{16}, R^{17}, R^{18}$ 、和 $R^{19}]$ 的至少一个是所述取代基之一;

当x是1, y是1, 和n是0时:

$[R^3, R^4, R^6$ 、和 $R^7]$ 的至少一个和 $[R^8, R^9, R^{11}$ 、和 $R^{12}]$ 的至少一个是所述取代基之一; 和

当x是1, y是1和 $n \geq 1$ 时:

$[R^3, R^4, R^6$ 、和 $R^7]$ 的至少一个和 $[R^8, R^9, R^{11}$ 和 $R^{12}]$ 的至少一个和 $[R^{13}, R^{14}, R^{16}$ 、和 $R^{17}]$ 的至少一个和 $[R^{16}, R^{17}, R^{18}$ 、和 $R^{19}]$ 的至少一个是所述取代基之一。

特别地:

当x是0, y是0和 $n \geq 1$ 时:

$[R^3, R^4]$ 的至少一个和 $[R^{16}, R^{17}]$ 的至少一个是所述取代基之一;

当x是0时, y是1和n是0时:

$[R^3, R^4]$ 的至少一个和 $[R^{11}, R^{12}]$ 的至少一个是所述取代基之一;

当x是0, y是1和 $n \geq 1$ 时:

$[R^3, R^4]$ 的至少一个和 $[R^{11}, R^{12}]$ 的至少一个和 $[R^{13}, R^{14}]$ 的至

少一个和 $[R^{16}, R^{17}]$ 的至少一个是所述取代基之一;

当x是1, y是0和n是0时:

$[R^3, R^4]$ 的至少一个和 $[R^6, R^7]$ 的至少一个是所述取代基之一;

当x是1, y是0和n $\geq$ 1时:

$[R^3, R^4]$ 的至少一个和 $[R^6, R^7]$ 的至少一个和 $[R^{16}, R^{17}]$ 的至少一个和 $[R^{18}, R^{19}]$ 的至少一个是所述取代基之一;

当x是1, y是1和n是0时:

$[R^3, R^4]$ 的至少一个和 $[R^{11}, R^{12}]$ 的至少一个和 $[R^6, R^7, R^8, R^9]$ 的至少一个是所述取代基之一; 和

当x是1, y是1和n $\geq$ 1时:

$[R^3, R^4]$ 的至少一个和 $[R^6, R^7]$ 的至少一个和 $[R^8, R^9]$ 的至少一个和 $[R^{11}, R^{12}]$ 的至少一个和 $[R^{13}, R^{14}]$ 的至少一个和 $[R^{16}, R^{17}]$ 的至少一个是所述取代基之一。

通过在这些特定位置引入取代基, 在该聚合物主链中在两个单元(呋唑或者苯基)连接的位置引入扭曲(twists)。由此, 三重态波函数(triplet wave function)的离域(delocalization)被降低, 三重态能量被提高。因此, 这些化合物作为用于高能(即蓝色)磷光发射体的主体聚合物材料是优良的。

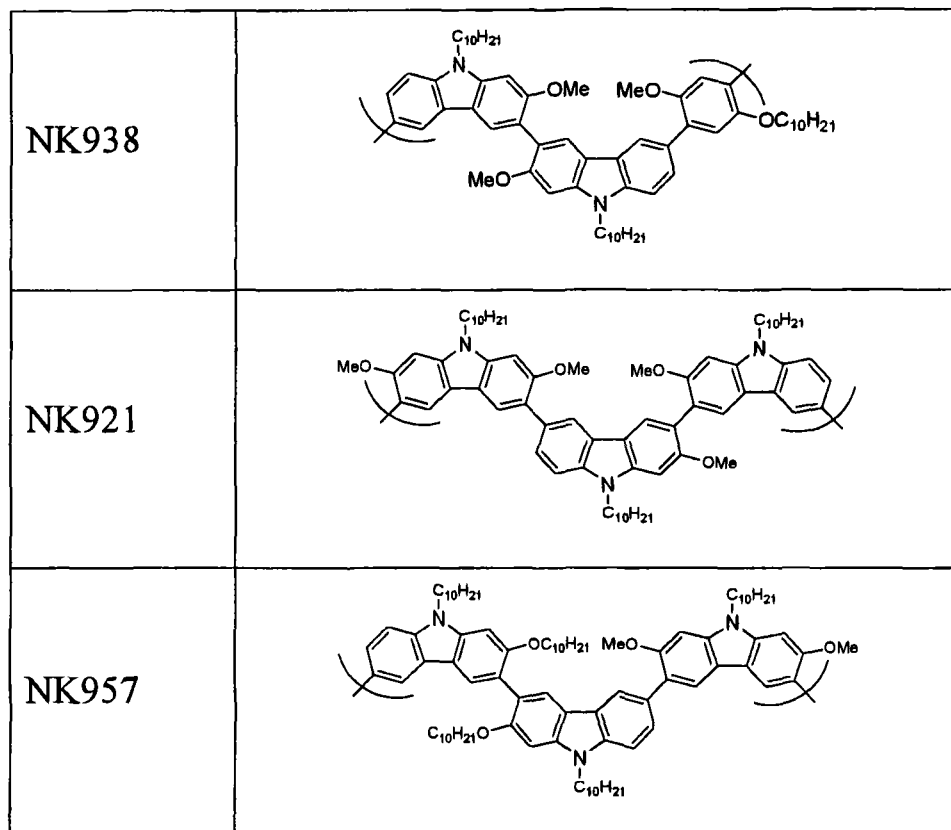
在优选的本发明的聚合呋唑化合物中, x是1; y是0; n是1, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{17} 、和 R^{19} 中的每个是H, R^4 、 R^6 、 R^{16} 和 R^{18} 中的每个是-OR⁴¹, 和 R^5 和 R^{10} 中的每个是 R^{41} (对应于NK938, 参见下文)。

在另一种优选的本发明的聚合呋唑化合物中, x是1; y是1; n是0; R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 中的每个是H; R^1 、 R^4 、 R^9 、 R^{11} 中的每个是-OR⁴¹, R^5 、 R^{10} 和 R^{15} 中的每个是 R^{41} (对应于NK921, 参见下文)。在另一种优选的本发明的聚合呋唑化合物中, x是1; y是1; n是0; R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 中的每个是H; R^4 、 R^6 、 R^{11} 和 R^{14} 中的每个是-OR⁴¹, 和 R^5 、 R^{10} 和 R^{15} 中的每个是 R^{41} (对应于NK957, 参见下文)。

-OR⁴¹可以例如是甲氧基(-OCH₃、MeO)或具有式-OC₁₀H₂₁的直链或支链的烷氧基链, 例如, 3,7-二甲基辛氧基。 R^{41} 可以例如是具有式-C₁₀H₂₁的直链或支链的烷基链, 例如3,7-二甲基辛基。

优选的本发明的聚合呋唑化合物包含具有下式NK938、NK921和

NK957的单体单元:



本发明还涉及包含如上定义的聚合卟啉化合物的半导体材料以及涉及包含这种半导体材料的电致发光器件。该半导体材料可以与发光发射体结合。

进一步地,本发明涉及制备如上定义的聚合卟啉化合物的方法和涉及这种聚合卟啉化合物作为半导体材料的用途。特别地,上述聚合卟啉化合物适于用作发光发射体用主体基质。

附图说明

图1显示了聚合物主体和磷光发射体的能级图。

图2显示了聚合物NK921(虚线)和NK351(实线)在77K时的磷光光谱。最低激发三重态能级的位置用虚线标明。

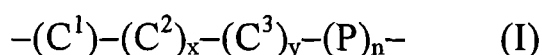
图3显示了本发明的主体聚合物(NK957)的归一化的电致发光光谱,蓝色磷光发射体(ADS065BE)被分散在其中。

图4显示了对于蓝色磷光发射体作为电压函数的电致发光效率,所述蓝色磷光发射体被分别分散在本发明的卟啉主体聚合物NK921[用"扭

曲聚合物(方法1)"表示]和NK938[用"扭曲聚合物(方法2)"表示]和被分散在现有技术的咔唑主体聚合物[用"非扭曲的聚合物"表示]中。

优选实施方案的描述

在产生本发明的研究工作中,本发明人非常出人意料地发现咔唑聚合物的新基团适合于容纳蓝色磷光发射体。这种咔唑聚合物包含具有式(I)的单体单元:



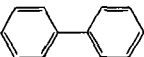
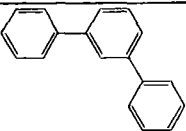
其中x和y等于0或1,和n是等于或大于0的整数。P表示苯基、及C¹、C²和C³表示咔唑单元。三重态波函数在联苯结构之上的离域通过在聚合物主链中在两个咔唑单元连接的位置引入扭曲而被降低,由此三重态能量被提高。该扭曲由取代基(例如,甲氧基或3,7-二甲基辛氧基)引入。该聚合咔唑化合物可以用作半导体材料。该半导体材料可以用作发光发射体用主体基质。

如上所述,为了防止主体聚合物起磷光猝灭剂的作用,要求聚合物的三重态能量超过磷光发射体的三重态能量。对于红色磷光发射体,这可以容易地实现,但是对于绿色和特别是对于蓝色磷光发射体这是非常难以实现的。因此,本发明的重点是提供具有将大的三重态能隙与合适的电荷传送水平结合起来的能力的聚合物。

为了能够提高主体化合物三重态能量,必须着眼于三重态波函数在咔唑聚合物的基本构成嵌段(basic building blocks)上的定域。通常,三重态波函数离域越多,三重态能量将越低。所以策略将是将三重态波函数定域在咔唑聚合物的小部分基本构成嵌段上。

通过考虑聚苯分子可以获得对该问题的了解。当苯基数目增加时聚苯分子的三重态能量降低。从苯到联苯到对-三联苯,三重态能量从3.65eV分别降低到2.84eV和降低到2.55eV。然而,从联苯到间三联苯,三重态能量几乎不变化(2.84eV对于联苯,和2.81eV对于间三联苯)(Birks, J.B. Photophysics of aromatic compounds; John Wiley & Sons: New York, 1970)。

表1 各种聚苯分子的三重态能量(T_1)

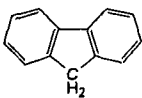
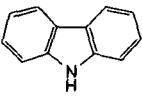
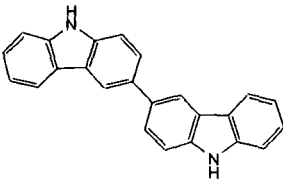
名称	结构	T_1 [eV]
苯		3.65
联苯		2.84
对三联苯		2.55
间三联苯		2.81

这与对聚苯分子的研究相一致,研究表明对于聚(对-苯基)分子,共轭体系沿着最长的分子轴离域,而对于间聚苯分子,三重态被定域在每个组成联苯结构(Higuchi, J.等人, J. Phys. Chem. A2001, 105, 6084; 和 Higuchi, J.等人, J. Phys. Chem. A2002, 106, 8609)。

在这方面,注意到芴和咔唑的三重态能量(分别为2.95eV和3.05eV)高于联苯的三重态能量。然而,对于[3,3']-二咔唑,即上述咔唑衍生物的基本构成嵌段,三重态能量(2.75eV)已经降低到接近于联苯的三重态能量的值(参看表2)。

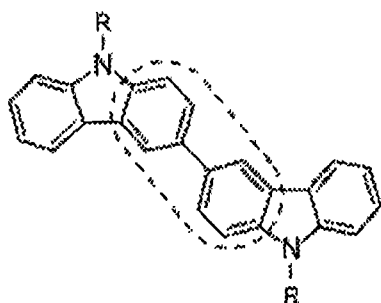
表2

芴、咔唑和[3,3']-二咔唑的三重态能量 (T_1)

名称	结构	T_1 [eV]
芴		2.95
咔唑		3.05
[3,3']-二咔唑		2.75

这不仅表明三重态激子在[3,3']-二咔唑中比在咔唑中离域更多，而且还表明三重态激子主要在联苯结构之上离域，其中该联苯结构在两个咔唑单元间被共用。这解释了为什么从单体到二聚物三重态能量变化，但从二聚物到三聚物保持不变(Brunner,K.等人, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 6035; 和van Dijken,A.等人, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 7718)。

咔唑衍生物的基本构成嵌段的化学结构：[3,3']-二咔唑，显示如下。三重态波函数的近似定域用虚线表示。



为了提高三重态能量，三重波函数在联苯结构之上的离域必须被降低。根据本发明，这通过在聚合物主链中在两个咔唑单元被连接的位置引入扭曲实现。

本发明的聚合卟啉化合物包含具有式(I)的单体单元:



其中

x和y等于0或1,

n是等于或大于0的整数,

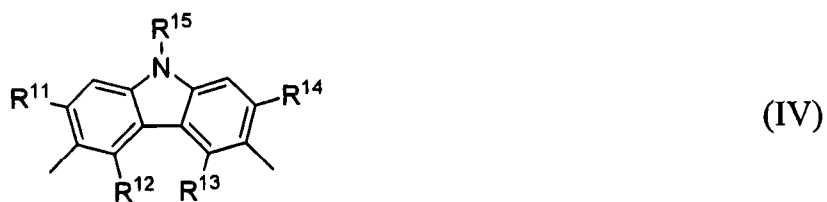
C¹是具有下列式(II)的化合物:



C²是具有下式(III)的化合物:



C³是具有下列式(IV)的化合物:



P是具有下列式(V)的化合物:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 可以是H或引起扭曲的取代基。

应当被理解的是，引起希望的三重态能量提高的取代作用的任何组合都在本发明的范围之内。

如本发明所提出的，在咔唑部分上取代基的引入，引起两个相邻咔唑部分之间由于空间位阻产生的扭曲。作为这种扭曲的结果，共轭作用的量和因此三重激发态的离域量降低。这引起聚合物的三重态能量的提高(换句话说，该聚合物的三重态能量接近单独咔唑部分的三重态能量)。

对于聚合物LED，聚合物的电离电位应该优选地小于阳极的功函(work function)。在这种情况下，当器件是正偏(forward biased)时，对于将空穴从阳极注入到聚合物中将没有障碍。当构建能级图时，该要求表明聚合物的HOMO能级应优选地比阳极的费米能级位于较少负能量的位置(上述能级的能量相对于0(其是真空能级)往往被绘制在负值)。

使用取代基以提高基于咔唑的聚合物的三重态能量应该不会引起相同聚合物的HOMO能级移动达到不再可以从阳极注入空穴这样的程度。另一方面，这不必然地表明使用取代基将一点都不会影响HOMO能级。在这里要点是在阳极的费米能级(功函)和该聚合物的HOMO能级(电离电位)之间的能量差。

在产生本发明的研究工作中，发明人令人惊讶地发现某些取代基不影响HOMO能级的位置，而其他取代基，例如烷基，使该HOMO能级移动到更负的值。特别地根据本发明，下列基团可以用作引起扭曲的取代基：

$-OR^{41}$ 、 $-OR^{42}$ 、 $-SR^{41}$ 、 $-SR^{42}$ 、 $-NR^{41}R^{45}$ 、或 $-NR^{42}R^{45}$ ；其中

R^{41} 是 C_1 - C_{20} 环状或者无环直链的或支链的烷基，任选地用以下基团中断一次或多次： $-O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-S-$ 、仲氮、叔氮、季氮、 $-CR^{45}=CR^{46}-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)NR^{45}-$ 、 $-NR^{45}C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、或 $-X^6-$ ，和/或用 R^{42} 、 R^{57} 、或 R^{58} 取代一次或多次；

R^{42} 是 C_5 - C_{30} 芳基，其中，任选地一个或多个芳香碳原子用N、O或S置换，并且任选地，一个或多个芳香碳原子携带基团 R^{41} 、 R^{57} 、或 R^{58} ；

R^{57} 是 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-CSN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OH$ 、 $-F$ 、 $-PO_2$ 、 $-PH_2$ 、 $-SH$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、或 $-I$ ；

R^{58} 是 $-C(=O)R^{45}$ 、 $-C(=O)OR^{45}$ 、 $-C(=O)NR^{45}R^{46}$ 、 $-NHR^{45}$ 、 $-NR^{45}R^{46}$ 、

$-N^{(+)}R^{45}R^{46}R^{47}$ 、 $-NC(=O)R^{45}$ 、 $-OR^{45}$ 、 $-OC(=O)R^{45}$ 、 $-SR^{45}$ 、 $-S(=O)R^{45}$ 、或 $-S(=O)_2R^{45}$;

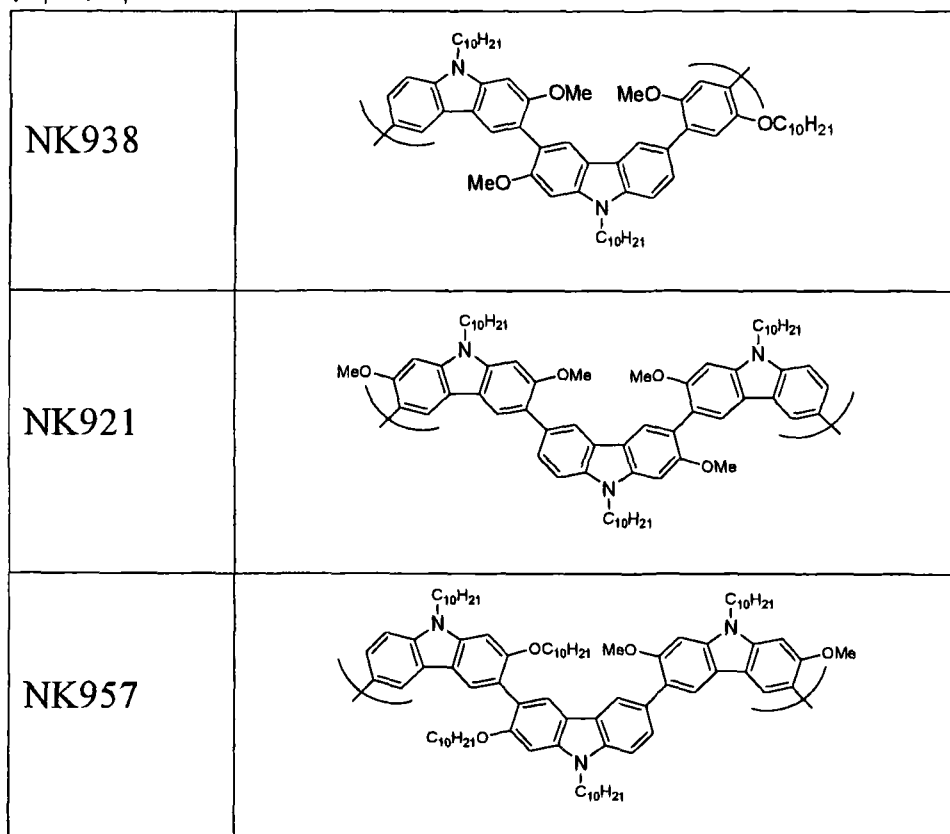
R^{45} 、 R^{46} 、和 R^{47} ，在每次出现时是相同的或不同的，是H、 R^{41} 或 R^{42} ;

X^6 是 C_4 - C_{30} 亚芳基，其中任选地一个或多个芳香碳原子用N、O、或S置换，并且任选地，一个或多个芳香碳原子携带基团 R^{41} 、 R^{57} 、或 R^{58} 。

$-OR^{41}$ 基团，即烷氧基(特别地是甲氧基和/或3,7-二甲基辛氧基)，优选作为引起扭曲的取代基。

在式 C^1 、 C^2 和 C^3 中， R^5 、 R^{10} 、和 R^{15} 在每次出现时可以是相同的或不同的并且可以选自如上面定义的 R^{41} 和 R^{42} 。

优选的本发明的聚合卟啉化合物包含具有下式NK938、NK921和NK957的单体单元:



如从权利要求和说明书整体来看显而易见的是，在单体(I)的内部应该没有共轭作用，以及在聚合物链中在单体(I)和其相邻的单体之间没有共轭作用。

虽然在本申请公开的实施例公开了仅仅包含式(I)单体的聚合物，但应当理解的是本发明的聚合卟啉化合物还可以包含其他单体。当这些其他单体本身是共轭化合物时，在这些单体和单体(I)之间的共轭作用应该

通过引起在它们之间的扭曲被中断。实践中，这些其他共轭单体将通过苯环连接到单体(I)。该苯基可以是任何共轭化合物的一部分。在那种情况下，至少一个在单体(I)各端的取代基(在一端的 R^1 或 R^2 ，和取决于 x 、 y 和 n 的值，在另一端的 R^3 或 R^4 、 R^8 或 R^9 、 R^{13} 或 R^{14} 、 R^{18} 或 R^{19})应该是引起扭曲的取代基。

本发明的聚合卟啉化合物非常适于用作用于任何发光发射体，即磷光发射体和荧光发射体两者的主体材料。特别地，它适合于用作磷光发射体用主体材料。

本发明可以在任何基于有机电致发光材料的应用中实现，特别地在照明应用中(例如大面积照明系统)实现。

实施例

在以下实施例1和2中，对两种在聚合物主链中引入需要的扭曲的特定的方法进行描述。应当理解的是，在这些实施例中公开的特定的引起扭曲的取代基，即甲氧基和3,7-二甲基辛氧基，可以被替代为任何其他引起扭曲的侧取代基，如上面所定义的那样。特别地，可以使用任何其他引起扭曲的烷氧基。另外，引起扭曲的取代基的数目和位置不局限于这些实施例所显示的。

实施例1

引起扭曲的取代基

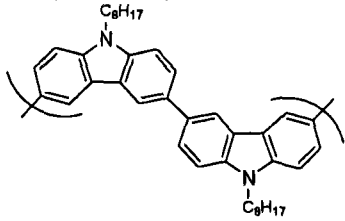
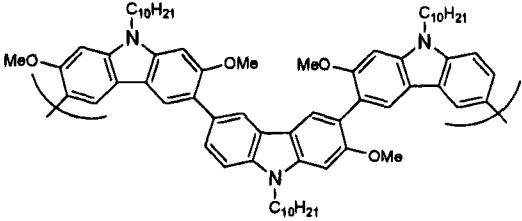
该原理通过比较两种聚合物NK351和NK921进行说明，该两种聚合物具有相同的基于卟啉的主链，在主链中卟啉单元通过[3,3']位置进行连接。在这两种聚合物之间的唯一差异是NK921在一些[2,2']位置具有甲氧基单元(OMe)。这些基团使两个卟啉单元彼此相对扭曲，这样减小波函数重叠。

作为这种扭曲的结果，三重态能量从NK351的2.56eV提高到NK921的2.73eV(参看表3)。这些值可以看作是下限并且在77K被记录在固态的膜上。而且，作为在聚合物主链中引入这种特定扭曲的结果，半波氧化电位(half-wave oxidation potential)没有显著提高。这表明该三重态能量被提高而没有移动HOMO能级，这将被用于电荷注入。所有的氧化都是可逆的。

图2显示了聚合物NK921(虚线)和NK351(实线)在77K的磷光光谱。最低激发三重态能级的位置用虚线标明。

表3

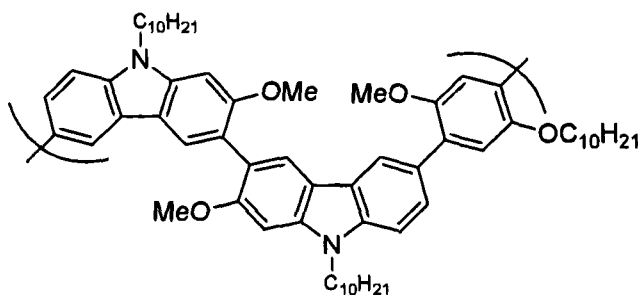
NK351和NK921的化学结构, 三重态能量(T_1)和半波氧化电位($E_{1/2}^{ox}$)。

编号	结构	T_1 [eV]	$E_{1/2}^{ox}$ [V]
NK351		2.56	0.55
NK921		2.73	0.65

实施例2

并入主链的引起扭曲的分子

咔唑主链还可以通过将引起扭曲的分子并入主链中而被扭曲。该原理说明如下。



NK938的化学结构

烷氧基取代的苯基被插入在两个连续的[3,3']-二咔唑单元之间。就三重态能量而言这种方法引起与前面方法相同的结果,但在制备方面具有某些优点。[3,3']-二咔唑在聚合之前进行制备并且代表咔唑主链聚合物的单体。现在这些单体通过烷氧基取代的苯基进行连接,其比直接地连接[3,3']-二咔唑更容易合成。

结果

三重态能量的提高可以立即在蓝色器件的电致发光效率中看见。该器件包含主体聚合物(在本文中描述的咔唑聚合物和在WO2004/055129中描述的非扭曲聚合物),其中蓝色磷光发射体ADS065BE(American Dye Source公司)以20%的质量比分散于其中。该层被夹在ITO/PEDOT:PSS阳极和TPBI/LiF/Al阴极之间。与未被扭曲的主体聚合物相比,通过在聚合物主链中经由第一或第二方法引入扭曲,效率提高高达4-8个因子而没有提高光发射的起始电压(onset voltage)(图4)。

图3显示了NK957的归一化的电致发光光谱,其中蓝色磷光发射体ADS065BE(American Dye Source公司)以20%的质量比分散于其中。该器件结构是ITO / PEDOT:PSS (200nm) / NK957 +ADS065BE (80nm) / TPBI(30nm) / LiF(5nm) / Al(100nm)。

实验

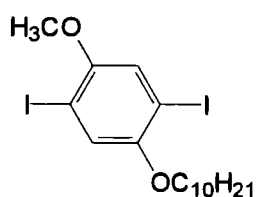
半波氧化电位用循环伏安法(CV)测量进行确定。CV测量在二氯甲烷中进行记录,并用1M六氟磷酸四丁铵作为支持电解质。工作电极是铂盘(0.2cm^2),对电极是铂板(0.5cm^2)和饱和的Ag/AgCl电极用作参比电极,用Fc/Fc⁺对进行校准。三重态能级用磷光测量进行确定。发射光谱在77K用Edinburgh 900荧光分光计进行记录。记录非门控光谱(non-gated spectra)和门控光谱(gated spectra)以区别磷光和荧光。门延迟(gate delay)是500 μs 并具有9ms的门宽(gate width)。在磷光光谱中的最高能量峰被认为是 $S_0^v=0 \leftarrow T_1^v=0$ 跃迁。一些基于咔唑的具有扭曲主链的主体聚合物总结于表4中。

表4

一些具有扭曲主链的基于咔唑的主体聚合物总览

编号	结构
NK938	
NK921	
NK957	

合成方案

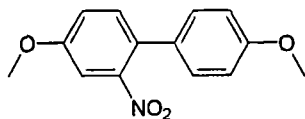


[参考实施例1] 2,5-二碘-4-(3,7-二甲基辛氧基)苯甲醚

在 25.0g(95mmol)的 4-(3,7-二甲基辛氧基)苯甲醚、28g(111mmol)的碘和 8.2g(38mmol)的 KIO_3 在 500ml 乙酸、40ml 水和 10ml 浓 H_2SO_4 中的混合物中充入氩气并且在回流温度加热 16 小时。使该混合物冷却到室温。产品分别通过使用水/二乙醚和饱和 Na_2CO_3 (水溶液)/二乙醚进行提取。对有机层进行干燥(MgSO_4)、过滤和浓缩。在柱层析之后(SiO_2 、己烷/二氯甲烷, 90/10, v/v)获得 34g(70%)产品。

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.23 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 4.0 (t, $J=6.5$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 1.93-1.15 (m, 10H), 0.98 (d, $J=6.5$ Hz, 3H), 0.90 (d, $J=6.5$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 153, 153, 123, 121, 86, 85, 69, 57, 39, 37, 36, 30, 28, 25, 23, 23, 20.



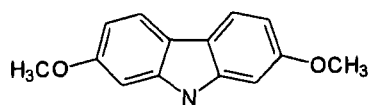
[参考实施例 2] 4,4'-二甲氧基-2-硝基-1,1'-联苯

使包含 14.9g(64mmol)的 4-溴-3-硝基苯甲醚、18g(77mmol)的 4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基(dioxaborolyl))苯甲醚、70ml 甲苯和 70ml 的 2M 碳酸钾(水溶液)混合物的烧瓶排气并且充入氩气三次,在这之后加入 2mol%Pd(PPh₃)₄。重复一次排气和用氩气充满并且在回流温度搅拌混合物 60 小时。使混合物冷却到室温,使有机层分离、干燥(MgSO₄)、过滤和浓缩。在柱层析之后(SiO₂, 己烷/二氯甲烷, 50/50, v/v), 获得 12.0g(72%)的产品。

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.33 (s, $J=1.5$ Hz, 1H), 7.32 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.12 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J=8$ Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.83 (s, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 159, 159, 149, 132, 129, 129, 128, 119, 114, 109, 56, 55.

mp: 138 °C.



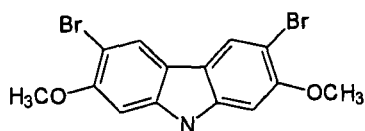
[参考实施例 3] 2,7-二甲氧基咪唑

使 10g(38.6mmol)的 4,4'-二甲氧基-2-硝基-1,1'-联苯在 35ml 亚磷酸三乙酯中回流 16 小时。使该混合物冷却到室温,于是沉淀出产品。过滤得到 6.5g(74%)的白色固体。

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 11.00 (s, 1H), 7.85 (d, $J=8$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 6.74 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 3.82 (s, 6H).

^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 157, 141, 119, 116, 107, 94, 55.

mp: 285 °C.

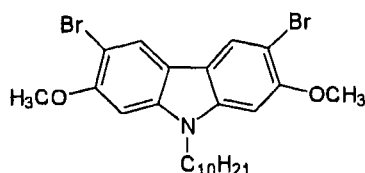


[参考实施例 4] 3,6-二溴-2,7-二甲氧基吡唑

在用铝箔覆盖的烧瓶中，1.48g(6.5mmol)2,7-二甲氧基吡唑在 60ml 四氢呋喃中的搅拌的溶液被冷却到 0℃。将 2.3g(13mmol)N-溴琥珀酰亚胺以小份加入。使混合物升温到室温过夜。蒸发掉 THF，产品不用进一步纯化而进行使用。

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 11.30 (s, 1H), 8.30 (s, 2H), 7.13 (s, 2H), 3.90 (s, 6H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ 153, 140, 123, 116, 102, 94, 56.



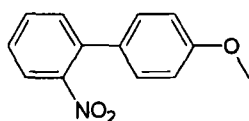
[参考实施例 5] 3,6-二溴-9-(3,7-二甲基辛基)-2,7-二甲氧基吡唑

向 2.5g(6.5mmol)的 3,6-二溴-2,7-二甲氧基吡唑和 40mg 的苄基三乙基氯化铵在 10ml 甲苯中的搅拌的溶液中滴加 3.8g 的 50w%NaOH(水溶液)。然后，滴加 1.7g(7.7mmol)的 3,7-二甲基辛基溴。在完全加入之后，将该反应混合物加热回流 16 小时。将有机层分离、用饱和 Na_2CO_3 (水溶液)洗涤、在 MgSO_4 之上干燥、过滤并且浓缩。在柱层析(SiO_2 ，己烷/二氯甲烷/ Et_3N ，80/20/1，v/v/v)之后，然后结晶(二氯甲烷/乙醇)获得 2.1g(61%)的白色固体。

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.10 (s, 2H), 6.84 (s, 2H), 4.26 (t, $J=8$ Hz, 2H), 4.03 (s, 6H), 1.98-1.150 (m, 10H), 1.07 (d, $J=6.5$ Hz, 3H), 0.88 (d, $J=6.5$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 154, 140, 124, 117, 103, 92, 56, 41, 39, 37, 35, 31, 28, 25, 23, 23, 20.

mp: 113 °C.

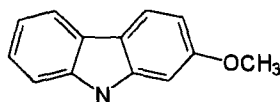


[参考实施例 6] 4'-甲氧基-2-硝基-1,1'-联苯

将包含 10.7g(53mmol) 的 1-溴-2-硝基苯、14.9g(64mmol) 的 4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)苯甲醚、70ml 甲苯和 70ml 的 2M 碳酸钾(水溶液)混合物的烧瓶排气并且充入氩气三次, 在这之后加入 2mol%Pd(PPh₃)₄。重复一次排气和用氩气充满并且在回流温度搅拌混合物 48 小时。使混合物冷却到室温, 使有机层分离、干燥(MgSO₄)、过滤并且浓缩。在柱层析之后(SiO₂, 己烷/二氯甲烷, 60/60, v/v), 获得 8.5g(70%)的产品。

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.84 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 1H), 7.62 (dt, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 1H), 7.48 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 1H), 7.46 (dt, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 1H), 7.29 (d, J=8 Hz, 2H), 7.00 (d, J=8 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 159, 136, 132, 132, 129, 129, 128, 124, 114, 55.



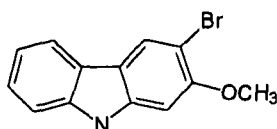
[参考实施例 7]2-甲氧基咔唑

使 8.36g(36.7mmol)的 4'-甲氧基-2-硝基-1,1'-联苯在 40ml 亚磷酸三乙酯中回流 16 小时。使混合物冷却到室温, 于是沉淀出产品。过滤得到 6.67g(93%)的白色固体。

¹H NMR (DMSO-d₆): δ 11.10 (s, 1H), 8.00 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 1H), 7.8 (d, J=8 Hz, 1H), 7.44 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 1H), 7.30 (dt, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 1H), 7.12 (dt, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 1H), 6.98 (d, J=1.5 Hz, 1H), 6.78 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 1H), 3.83 (s, 3H).

¹³C NMR (DMSO-d₆): δ 158, 141, 140, 124, 123, 121, 119, 118, 116, 111, 108, 94, 55.

mp: 239 °C.



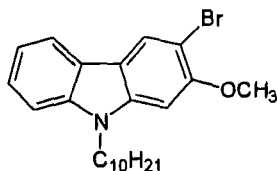
[参考实施例 8]3-溴-2-甲氧基咔唑

在用铝箔覆盖的烧瓶中, 将 6.62g(33.6mmol)2-甲氧基咔唑在 150ml 四氢呋喃中的搅拌的溶液冷却到 0°C。以小份加入 5.38g(30.2mmol)的 N-溴琥珀酰亚胺。使混合物升温到室温过夜。将 THF 蒸发掉, 该产品不

需要进一步纯化而进行使用。

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 11.30 (s, 1H), 8.34 (s, 1H), 8.04 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.46 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.33 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.14 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.14 (s, 1H), 3.93 (s, 3H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ 153, 140, 139, 124, 124, 122, 120, 119, 116, 110, 101, 95, 56.



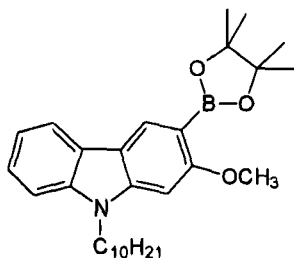
[参考实施例 9] 3-溴-9-(3,7-二甲基辛基)-2-甲氧基吡唑

向 7.16g(26mmol)的 3-溴-2-甲氧基吡唑和 0.17g 的苄基三乙基氯化铵在 25ml 甲苯中的搅拌的溶液中滴加 15g 的 50w% NaOH(水溶液)。然后, 滴加 6.9g(31mmol)的 3,7-二甲基辛基溴。在完全加入之后, 将该反应混合物加热回流 16 小时。将有机层分离、用水洗涤、在 MgSO_4 上干燥、过滤并且浓缩。在柱层析(SiO_2 , 己烷/二氯甲烷, 80/20, v/v)之后, 获得 9.3g(76%)的产品。

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.24 (s, 1H), 8.00 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.42 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.38 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.24 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 6.88 (s, 1H), 4.27 (t, $J=8$ Hz, 2H), 4.03 (s, 3H), 1.98-1.10 (m, 10H), 1.05 (d, $J=6.5$ Hz, 3H), 0.88 (d, $J=6.5$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (CDCl_3): 154, 140, 140, 125, 125, 122, 120, 119, 118, 109, 103, 92, 56, 41, 39, 37, 35, 31, 25, 23, 23, 20.

mp: 55 °C.



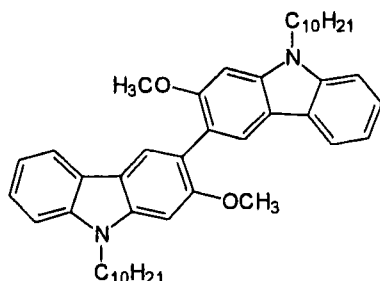
[参考实施例 10] 9-(3,7-二甲基辛基)-2-甲氧基-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)吡唑

将 5.6g(13mmol)3-溴-9-(3,7-二甲基辛基)-2-甲氧基吡唑在 75ml 四氢呋喃中的溶液冷却到 -78 °C。滴加 7ml(18mmol)2.5M 正丁基锂。在 1 小

时之后，滴加 3.4ml(16mmol)2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷。使反应混合物升温到室温过夜。将 THF 蒸发掉，并且通过二乙醚和水萃取纯化该产品。使有机层干燥(MgSO₄)、过滤和浓缩。5.9g(95%)的产品不需要纯化而进行使用。

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.46 (s, 1H), 8.06 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 1H), 7.38 (dt, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 1H), 7.37 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 1H), 7.24 (dt, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 1H), 6.80 (s, 1H), 4.27 (t, J=8 Hz, 2H), 3.95 (s, 3H), 1.95-1.10 (m, 10H), 1.40 (s, 12H), 1.05 (d, J=6.5 Hz, 3H), 0.88 (d, J=6.5 Hz, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃): 164, 144, 140, 130, 124, 123, 120, 119, 116, 108, 91, 83, 56, 41, 39, 37, 35, 31, 31, 28, 25, 24, 22, 22, 20, 14.



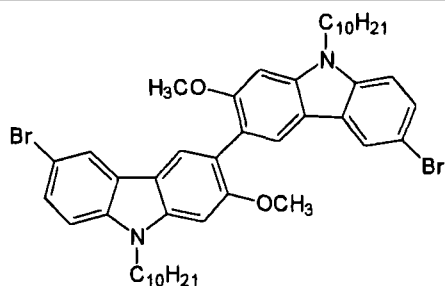
[参考实施例 11] 9,9'-二(3,7-二甲基辛基)-2,2'-二甲氧基-3,3'-二吡唑

将包含 2.7g(6.5mmol)的 3-溴-9-(3,7-二甲基辛基)-2-甲氧基吡唑、3.0g(6.5mmol)的 9-(3,7-二甲基辛基)-2-甲氧基-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)吡唑、10ml 甲苯和 10ml 的 2M 碳酸钾(水溶液)混合物的烧瓶排气并且充入氩气三次，在这之后加入 2mol%Pd(PPh₃)₄。重复一次排气和用氩气充满并且在回流温度搅拌混合物 20 小时。使混合物冷却到室温，使有机层分离、干燥(MgSO₄)、过滤并且浓缩。在柱层析(SiO₂, 己烷/二氯甲烷, 70/30,v/v)和结晶(乙醇)之后，获得 1.9g(44%)的产品。

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.05 (s, 2H), 8.03 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 2H), 7.43 (dt, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 2H), 7.42 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 2H), 7.23 (dt, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 2H), 6.95 (s, 2H), 4.37 (t, J=8 Hz, 4H), 3.95 (s, 6H), 2.03-1.15 (m, 20H), 1.07 (d, J=6.5 Hz, 6H), 0.88 (d, J=6.5 Hz, 12H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 157, 141, 140, 124, 123, 121, 120, 119, 116, 108, 91, 56, 41, 39, 37, 36, 31, 28, 25, 23, 23, 20.

mp: 139 °C.

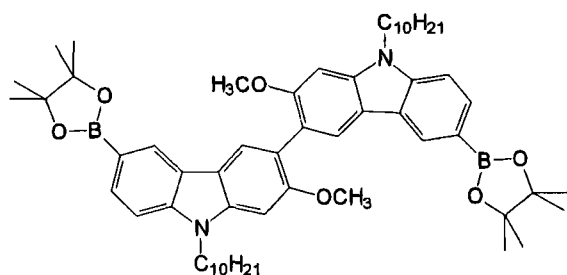


[参考实施例 12] 6,6'-二溴-9,9'-二(3,7-二甲基辛基)-2,2'-二甲氧基-3,3'-二卡唑

在用铝箔覆盖的烧瓶中，将 0.5g(0.74mmol)9,9'-二(3,7-二甲基辛基)-2,2'-二甲氧基-3,3'-二卡唑在 5ml 四氢呋喃中的搅拌的溶液冷却到 0℃。以小份加入 0.25g(1.4mmol)的 N-溴琥珀酰亚胺。使混合物升温到室温过夜。将 THF 蒸发掉。在用二氯甲烷和饱和 Na₂CO₃(水溶液)萃取之后，获得 0.57g(98%)的产品。该产品不需要进一步纯化而进行使用。

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.10 (d, J=1.5 Hz, 2H), 7.96 (s, 2H), 7.49 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 2H), 7.25 (d, J=8 Hz, 2H), 6.94 (s, 2H), 4.30 (t, J=8 Hz, 4H), 3.95 (s, 6H), 2.00-1.15 (m, 20H), 1.10 (d, J=6.5 Hz, 6H), 0.88 (d, J=6.5 Hz, 12H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 158, 141, 139, 127, 125, 123, 122, 121, 115, 112, 110, 91, 56, 41, 39, 37, 35, 31, 28, 25, 23, 23, 20.



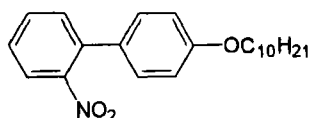
[参考实施例 13] 6,6'-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9'-二(3,7-二甲基辛基)-2,2'-二甲氧基-3,3'-二卡唑

将 5.62g(6.8mmol)6,6'-二溴-9,9'-二(3,7-二甲基辛基)-2,2'-二甲氧基-3,3'-二卡唑在 40ml 四氢呋喃中的溶液冷却到 -78℃。滴加 6.2ml(15.5mmol)2.5M 正丁基锂。在 1 小时之后，滴加 3.0ml(15mmol)2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷。使反应混合物升温到室温过夜。将 THF 蒸发掉，并且使产品通过用二乙醚和水萃取进行纯化。

干燥有机层(MgSO_4)、过滤和浓缩。在从二氯甲烷/乙醇结晶几次之后, 获得 3.8g(61%)白色固体产品。

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.54 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.10 (s, 2H), 7.88 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=8$ Hz, 2H), 6.97 (s, 2H), 4.32 (t, $J=8$ Hz, 4H), 3.94 (s, 6H), 2.02-1.00 (m, 20H), 1.38 (s, 24 H), 1.10 (d, $J=6.5$ Hz, 6H), 0.88 (d, $J=6.5$ Hz, 12H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 157, 143, 141, 131, 127, 124, 123, 121, 116, 108, 91, 83, 56, 41, 39, 37, 36, 31, 28, 25, 25, 23, 20.

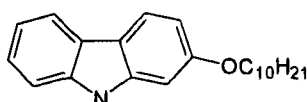


[参考实施例 14] 4'-(3,7-二甲基辛氧基)-2-硝基-1,1'-联苯

将包含 11.2g(55mmol)的 1-溴-2-硝基苯、23.9g(66mmol)的 1-(3,7-二甲基辛氧基)-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)苯、60ml 甲苯和 60ml 的 2M 碳酸钾(水溶液)混合物的烧瓶排气并且充入氩气三次, 在这之后加入 2mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 。使排气和用氩气充满重复一次并且在回流温度搅拌混合物 60 小时。使混合物冷却到室温并且加入水。使有机层分离、干燥(MgSO_4)、过滤并且浓缩。在柱层析之后(SiO_2 , 己烷/二氯甲烷, 80/20,v/v), 获得 12.9g(66%)的产品。

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.80 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.58 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.44 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.43 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J=8$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J=8$ Hz, 2H), 4.02 (t, $J=8$ Hz, 2H), 1.90-1.13 (m, 10H), 0.97 (d, $J=6.5$ Hz, 3H), 0.88 (d, $J=6.5$ Hz, 6H),

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 159, 136, 132, 132, 129, 129, 128, 124, 115, 66, 39, 37, 36, 30, 28, 25, 23, 23, 20.



[参考实施例 15] 2-(3,7-二甲基辛氧基)咔唑

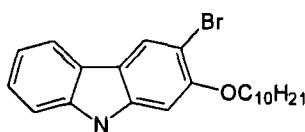
使 13g(36.6mmol)的 4'-(3,7-二甲基辛氧基)-2-硝基-1,1'-联苯在 33ml 亚磷酸三乙酯中回流 16 小时。使混合物冷却到室温。在蒸发掉亚磷酸

三乙酯之后，获得 10.5g(89%)的白色固体产品。

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 11.0 (s, 1H), 7.95 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.39 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.25 (t, $J=8$ Hz, 1H), 7.17 (t, $J=8$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 6.73 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 4.02 (t, $J=8$ Hz, 2H), 1.80-1.10 (m, 10H), 0.92 (d, $J=6.5$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J=6.5$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ 158, 141, 140, 124, 123, 121, 119, 118, 116, 111, 108, 95, 66, 39, 37, 36, 29, 27, 24, 23, 23, 20.

mp: 188 °C.

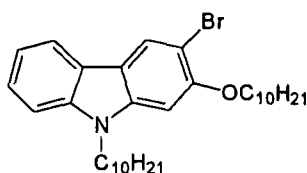


[参考实施例 16] 3-溴-2-(3,7-二甲基辛氧基)咔唑

在用铝箔覆盖的烧瓶中，将 10.5g(32.5mmol)2-(3,7-二甲基辛氧基)咔唑在 40ml 四氢呋喃中的搅拌的溶液冷却到 0°C。以小份加入 5.20g(29.2mmol)的 N-溴琥珀酰亚胺。使混合物升温到室温过夜。将 THF 蒸发掉并且该产品不需要进一步的纯化而进行使用。

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 11.20 (s, 1H), 8.33 (s, 1H), 8.05 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.46 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.33 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.14 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.14 (s, 1H), 4.15 (t, $J=8$ Hz, 2H), 1.95-1.10 (m, 10H), 0.98 (d, $J=6.5$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J=6.5$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6): 153, 140, 140, 125, 122, 120, 119, 117, 111, 111, 102, 96, 67, 39, 37, 36, 29, 27, 24, 23, 23, 20.



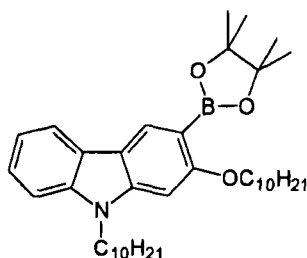
[参考实施例 17] 3-溴-9-(3,7-二甲基辛基)-2-(3,7-二甲基辛氧基)咔唑

向 13g(32.3mmol)的 3-溴-2-(3,7-二甲基辛氧基)咔唑和 0.2g 的苄基三乙基氯化铵在 35ml 甲苯中的搅拌的溶液中滴加 20g 的 50w%NaOH(水溶液)。然后，滴加 8.6g(38.9mmol)的 3,7-二甲基辛基溴。在完全加入之

后, 将该反应混合物加热回流 60 小时。将有机层分离、用水洗涤、在 MgSO_4 之上干燥、过滤并且浓缩。在柱层析(SiO_2 , 己烷/二氯甲烷, 80/20, v/v)之后, 获得 10.1g (57%) 的浅黄色油。

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.23 (s, 1H), 7.99 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.41 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.38 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.23 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 6.87 (s, 1H), 4.30-4.12 (m, 4H), 2.07-1.10 (m, 20H), 1.07 (d, $J=6.5$ Hz, 3H), 1.03 (d, $J=6.5$ Hz, 3H), 0.92 (d, $J=6.5$ Hz, 6H), 0.88 (d, $J=6.5$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 154, 140, 140, 125, 124, 122, 120, 119, 117, 108, 103, 93, 67, 41, 39, 37, 37, 36, 35, 31, 30, 28, 28, 26, 25, 25, 23, 23, 20.



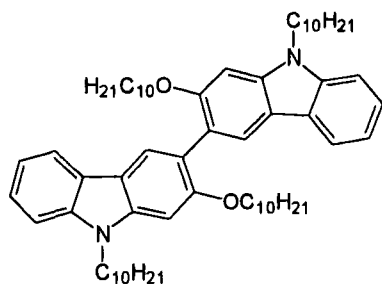
[参考实施例 18] 9-(3,7-二甲基辛基)-2-(3,7-二甲基辛氧基)-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)吡唑

将 4.81g(9mmol)3-溴-9-(3,7-二甲基辛基)-2-(3,7-二甲基辛氧基)吡唑在 40ml 四氢呋喃中的溶液冷却到 -78°C 。滴加 4.6ml(11.5mmol)2.5M 正丁基锂。在 1 小时之后, 滴加 2.2ml(10.8mmol)2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷。使该反应混合物升温到室温过夜。

将 THF 蒸发掉并且使产品通过二乙醚和水的萃取进行纯化。使有机层干燥(MgSO_4)、过滤和浓缩。3.7g(70%)产品不需要进一步纯化而进行使用。

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.42 (s, 1H), 8.06 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.38 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.37 (dd, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 7.24 (dt, $J=1.5$ Hz, $J=8$ Hz, 1H), 6.80 (s, 1H), 4.28 (t, $J=8$ Hz, 2H), 4.18 (t, $J=8$ Hz, 2H), 1.98-1.10 (m, 20H), 1.05 (d, $J=6.5$ Hz, 3H), 1.01 (d, $J=6.5$ Hz, 3H), 0.98 (d, $J=6.5$ Hz, 6H), 0.97 (d, $J=6.5$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 163, 144, 140, 129, 124, 123, 120, 119, 116, 108, 92, 83, 67, 41, 39, 37, 37, 36, 35, 31, 30, 28, 28, 26, 25, 25, 23, 23, 20.

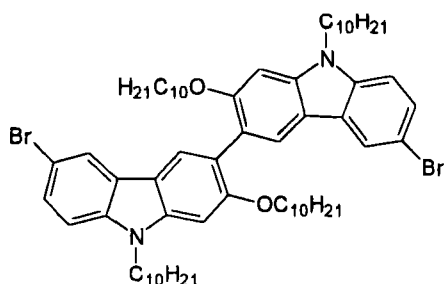


[参考实施例 19] 9,9'-二(3,7-二甲基辛基)-2,2'-二(3,7-二甲基辛氧基)-3,3'-二咔唑

将包含 0.5g(0.9mmol)的 3-溴-9-(3,7-二甲基辛基)-2-(3,7-二甲基辛氧基)咔唑、0.65g(1.1mmol)的 9-(3,7-二甲基辛基)-2-(3,7-二甲基辛氧基)-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)咔唑、5ml 甲苯和 5ml 的 2M 碳酸钾(水溶液)混合物的烧瓶排气并且充氩气三次,在这之后加入 2mol%Pd(PPh₃)₄。使排气和用氩气充满重复一次并且在 105℃搅拌该混合物 48 小时。使混合物冷却到室温,使有机层分离、干燥(MgSO₄)、过滤并且浓缩。在柱层析之后(SiO₂, 己烷/二氯甲烷, 80/20, v/v), 获得 0.55g(65%)的产品。

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.03 (s, 2H), 7.97 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 2H), 7.41-7.36 (m, 4H), 7.21-7.14 (m, 2H), 6.91 (s, 2H), 4.30 (t, J=8 Hz, 4H), 4.07 (t, J=8 Hz, 4H), 1.98-1.00 (m, 40H), 1.10 (d, J=6.5 Hz, 6H), 0.85 (d, J=6.5 Hz, 12H), 0.80 (d, J=6.5 Hz, 6H), 0.78 (d, J=6.5 Hz, 12H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 157, 141, 140, 124, 123, 122, 119, 119, 116, 108, 92, 67, 41, 39, 39, 37, 37, 36, 36, 31, 30, 28, 28, 25, 23, 23, 23, 20, 20.

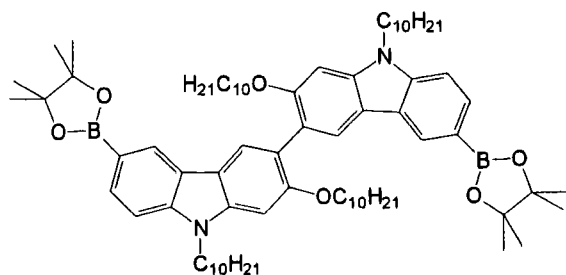


[参考实施例 20] 6,6'-二溴-9,9'-二(3,7-二甲基辛基)-2,2'-二(3,7-二甲基辛氧基)-3,3'-二咔唑

在用铝箔覆盖的烧瓶中，将 0.42g(0.45mmol)9,9'-二(3,7-二甲基辛基)-2,2'-二(3,7-二甲基辛氧基)-3,3'-二吡啶在 5ml 四氢呋喃中的搅拌的溶液冷却到 0℃。将 0.15g(0.84mmol)N-溴琥珀酰亚胺以小份加入。使混合物升温到室温过夜。将 THF 蒸发掉。在用二氯甲烷和饱和 Na₂CO₃(水溶液)萃取之后，获得 0.37g(75%)的产品。

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.07 (d, J=1.5 Hz, 2H), 7.98 (s, 2H), 7.48 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 2H), 7.24 (d, J=8 Hz, 2H), 6.91 (s, 2H), 4.30 (t, J=8 Hz, 4H), 4.08 (t, J=8 Hz, 4H), 1.98-1.00 (m, 40H), 1.10 (d, J=6.5 Hz, 12H), 0.88 (d, J=6.5 Hz, 12H), 0.78 (d, J=6.5 Hz, 12H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 157, 141, 139, 127, 125, 124, 122, 122, 115, 112, 110, 92, 67, 41, 39, 39, 37, 37, 36, 35, 31, 30, 28, 28, 25, 23, 23, 23, 20, 20.

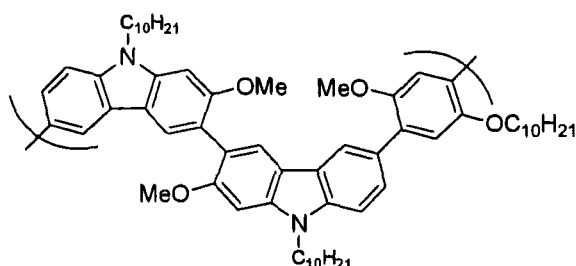


[参考实施例 21]6,6'-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9'-二(3,7-二甲基辛基)-2,2'-二(3,7-二甲基辛氧基)-3,3'-二吡啶

将 4.45g(4mmol)6,6'-二溴-9,9'-二(3,7-二甲基辛基)-2,2'-二(3,7-二甲基辛氧基)-3,3'-二吡啶在 40ml 四氢呋喃中的溶液冷却到 -78℃。滴加 3.8ml(11.5mmol)2.5M 正丁基锂。在 1 小时之后，滴加 1.9ml(9mmol)2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷。使反应混合物升温到室温过夜。将 THF 蒸发掉并且使产品通过二乙醚和水的萃取进行纯化。使有机层干燥(MgSO₄)、过滤和浓缩。在从二氯甲烷/甲醇结晶几次之后，获得 2.6g(54%)白色固体产品。

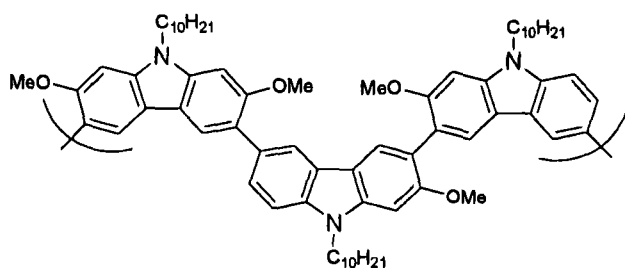
¹H NMR (CDCl₃): δ 8.50 (d, J=1.5 Hz, 2H), 8.08 (s, 2H), 7.84 (dd, J=1.5 Hz, J=8 Hz, 2H), 7.36 (d, J=8 Hz, 2H), 6.93 (s, 2H), 4.32 (t, J=8 Hz, 4H), 4.06 (t, J=8 Hz, 4H), 1.98-1.00 (m, 40H), 1.38 (s, 24 H), 1.10 (d, J=6.5 Hz, 12H), 0.88 (d, J=6.5 Hz, 12H), 0.83 (d, J=6.5 Hz, 6H), 0.78 (d, J=6.5 Hz, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 157, 143, 141, 131, 127, 124, 123, 122, 116, 108, 93, 83, 41, 39, 39, 37, 37, 36, 35, 31, 30, 28, 28, 25, 25, 23, 23, 23, 20, 20.



包含本发明的单体单元的聚合吡唑化合物的实施例 1: NK938

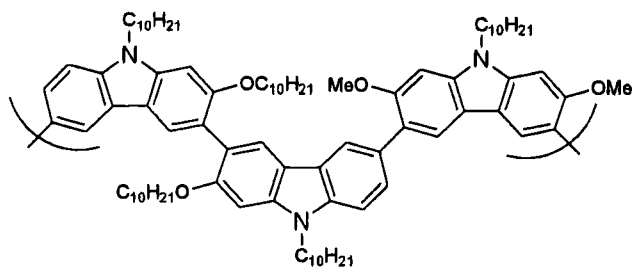
使 0.5g(0.54mmol)6,6'-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9'-二(3,7-二甲基辛基)-2,2'-二甲氧基-3,3'-二吡唑和 0.28g(0.54mmol)2,5-二碘-4-(3,7-二甲基辛氧基)苯甲醚在 25ml 甲苯中的混合物在室温下搅拌直到完全溶解。一旦脱气和用氩气覆盖,加入 2mol%的四(三苯基膦)钯(0),然后,加入 1.7ml 20wt%四乙基氢氧化铵水溶液。使混合物回流 20 小时。然后,加入 1.0mmol 的 4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基苯(封端剂)和一些新鲜催化剂,然后再回流 16 小时。使该反应混合物冷却到室温。进行几次采用氰化钠水溶液的冲洗步骤以除去催化剂残余物。然后使有机层干燥和浓缩。在分别使用四氢呋喃和甲醇分级和沉淀几次之后,分离聚合物。作为白色纤维获得聚合物,40%产率。尺寸排阻色谱表明分子量为 18kg/mol,多分散性为 1.8。



包含本发明的单体单元的聚合吡唑化合物的实施例 2: NK921

使 0.5g(0.54mmol)6,6'-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9'-二(3,7-二甲基辛基)-2,2'-二甲氧基-3,3'-二吡唑和 0.28g(0.54mmol)3,6-二溴-9-(3,7-二甲基辛基)-2,7-二甲氧基吡唑在 10ml 甲苯中的混合物在室温下搅拌直到完全溶解。一旦脱气和用氩气覆盖,加入 2mol%的四(三苯基膦)钯(0),然后,加入 1.5ml 20wt%的四乙基氢氧化铵水溶液。使混合物回流 40 小时。然后,加入 1.0mmol 的 4,4,5,5-

四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基苯(封端剂)和一些新鲜催化剂,然后再回流 16 小时。使反应混合物冷却到室温。进行几次采用氰化钠水溶液的冲洗步骤以除去催化剂残余物。然后,使该有机层干燥和浓缩。在分别使用四氢呋喃和甲醇几次分级和沉淀之后分离聚合物。获得 0.3g 作为白色纤维的聚合物。尺寸排阻色谱表明分子量为 11kg/mol,多分散性为 1.5。



包含本发明的单体单元的聚合吡唑化合物的实施例 3: NK957

使 1.0g(0.85mmol)6,6'-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基)-9,9'-二(3,7-二甲基辛基)-2,2'-二(3,7-二甲基辛氧基)-3,3'-二吡啶和 0.45g(0.85mmol)3,6-二溴-9-(3,7-二甲基辛基)-2,7-二甲氧基吡啶在 15ml 甲苯中的混合物在室温下搅拌直到完全溶解。一旦脱气和用氩气覆盖, 加入 2mol% 的四(三苯基膦)钯(0), 然后, 加入 2.4ml 20wt% 的四乙基氢氧化铵水溶液。使混合物回流 16 小时。然后, 加入 1.0ml 的 4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷基苯(封端剂)和一些新鲜催化剂, 然后再回流 40 小时。使反应混合物冷却到室温。进行几次采用氰化钠水溶液的冲洗步骤以除去催化剂残余物。然后, 使有机层干燥和浓缩。在几次分别使用四氢呋喃和甲醇的分级和沉淀之后, 分离聚合物。获得 0.68g 的白色纤维聚合物。尺寸排阻色谱表明分子量为 9kg/mol, 多分散性为 1.6。

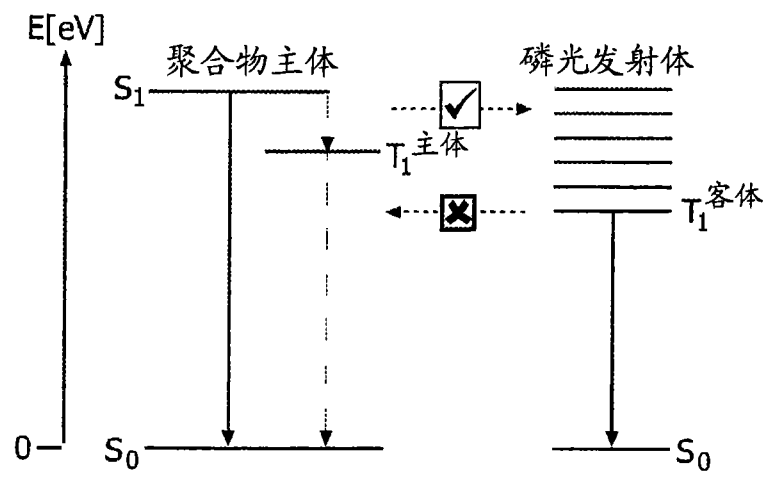


图 1

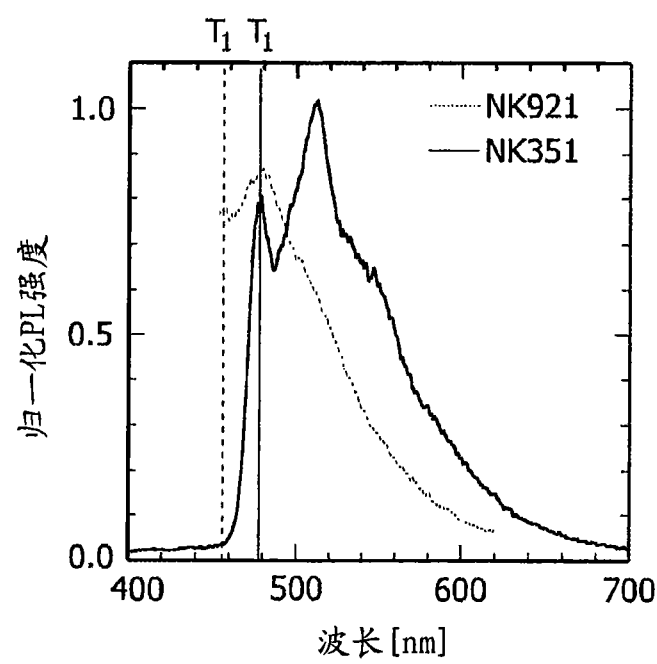


图 2

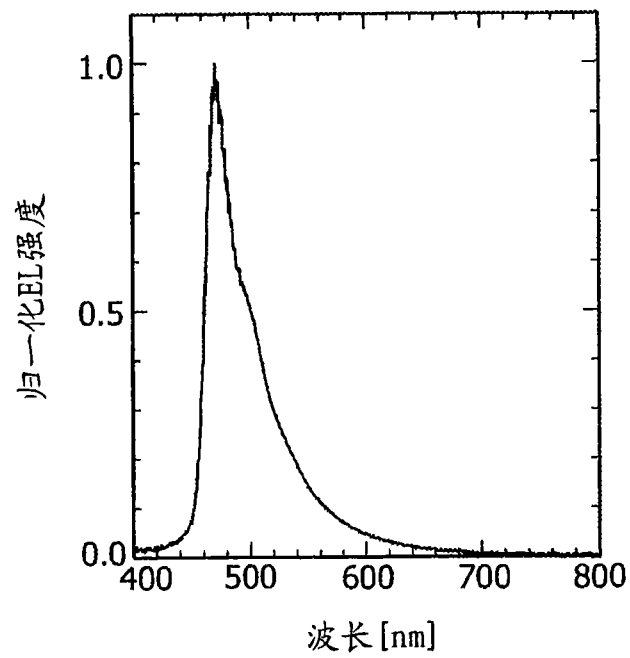


图 3

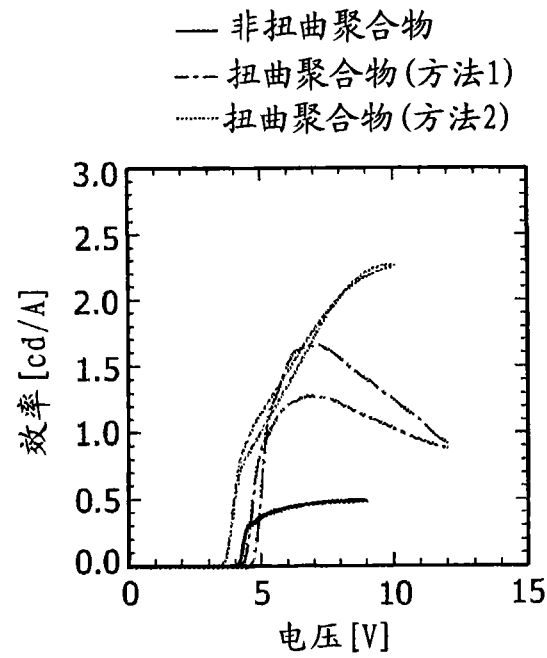


图 4