201602136

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201602136 A

(43)公開日： 中華民國 105 (2016) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：104107216 (22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 03 月 06 日

(51)Int. Cl.： *C08F12/32 (2006.01)* *H01M4/60 (2006.01)*

H01M4/137 (2010.01) *H01M10/05 (2010.01)*

(30)優先權：2014/03/07 德國 102014003300.7

(71)申請人：贏創工業股份有限公司 (德國) EVONIK INDUSTRIES AG (DE)
德國

(72)發明人：海普勒 布納德 HAEUPLER, BERNHARD (DE)；史考伯 尤瑞奇 SCHUBERT, ULRICH (DE)；魏爾德 安卓斯 WILD, ANDREAS (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：4 共 73 頁

(54)名稱

新穎之四氰蒽醌二甲烷聚合物及其用途

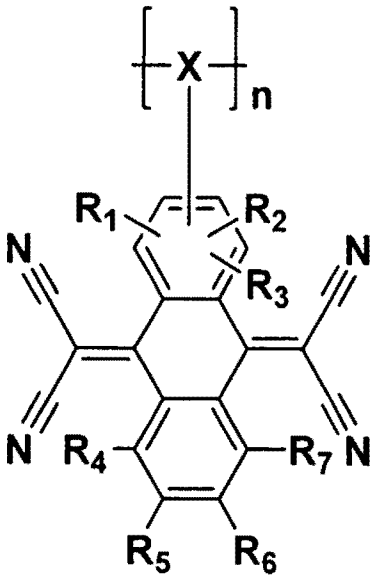
NOVEL TETRACYANOANTHRAQUINODIMETHANE POLYMERS AND USE THEREOF

(57)摘要

新穎之四氰蒽醌二甲烷聚合物及其用途。

所克服之難題係提供新穎之聚合物，其可低複雜性的製備、在合成過程中有可能在寬限制內控制對該聚合物之物理化學性質的影響、且可用作為用於高儲存容量、長壽命與穩定的充電/放電水準之電荷儲存元件中的有效介質。

本發明業已找到由通式 I 之寡聚或聚合化合物組成的四氰蒽醌二甲烷聚合物。



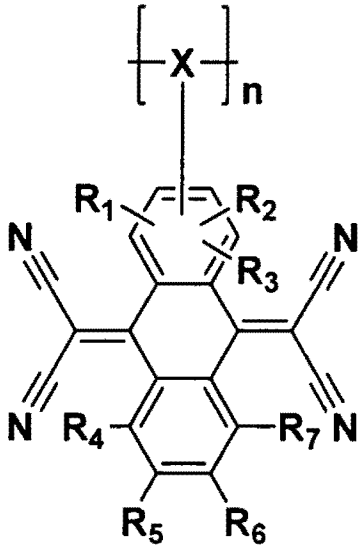
(I)

Novel tetracyanoanthraquinodimethane polymers and use thereof

The problem addressed was that of providing novel polymers which are preparable with a low level of complexity, with the possibility of controlled influence on the physicochemical properties thereof within

wide limits in the course of synthesis, and which are usable as active media in electrical charge storage elements for high storage capacity, long lifetime and stable charging/discharging plateaus.

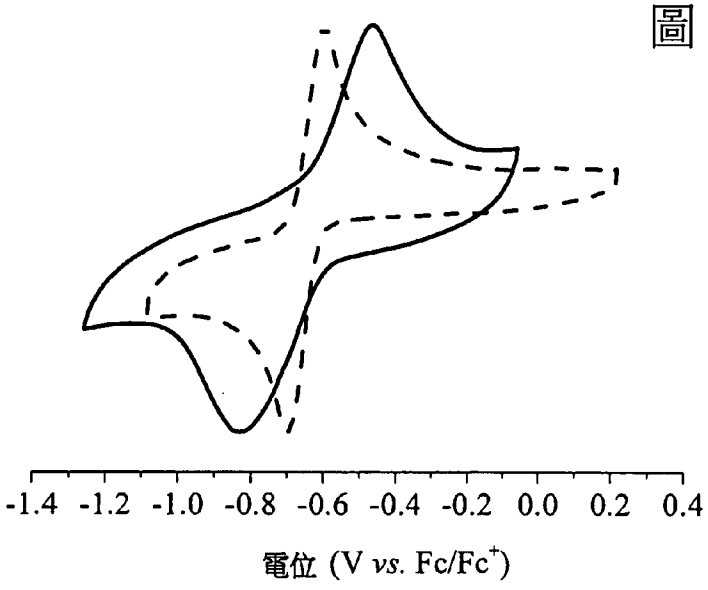
Tetracyanoanthraquinodimethane polymers consisting of an oligomeric or polymeric compound of the general formula I have been found.



(I)

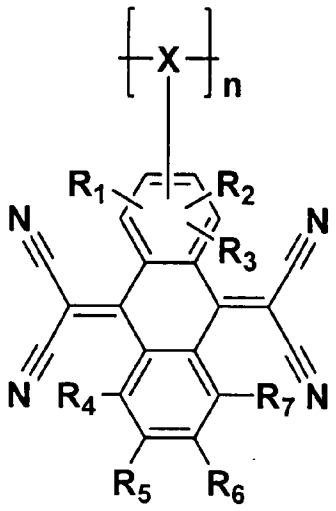
指定代表圖：

圖 1



特徵化學式：

式(I)



(I)

201602136

發明摘要

※申請案號：104107216

※申請日：104 年 03 月 06 日

※IPC 分類：C08F12/32(2006.01)
H01M4/60(2006.01)
H01M4/137(2010.01)
H01M10/05(2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

新穎之四氰蒽醌二甲烷聚合物及其用途

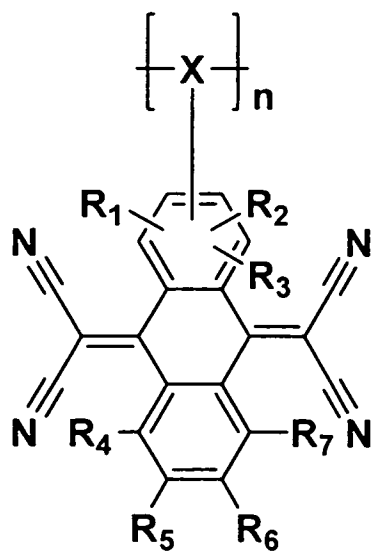
Novel tetracyanoanthraquinodimethane polymers and use thereof

【中文】

新穎之四氰蒽醌二甲烷聚合物及其用途。

所克服之難題係提供新穎之聚合物，其可低複雜性的製備、在合成過程中有可能在寬限制內控制對該聚合物之物理化學性質的影響、且可用作為用於高儲存容量、長壽命與穩定的充電/放電水準之電荷儲存元件中的有效介質。

本發明業已找到由通式 I 之寡聚或聚合化合物組成的四氰蒽醌二甲烷聚合物。



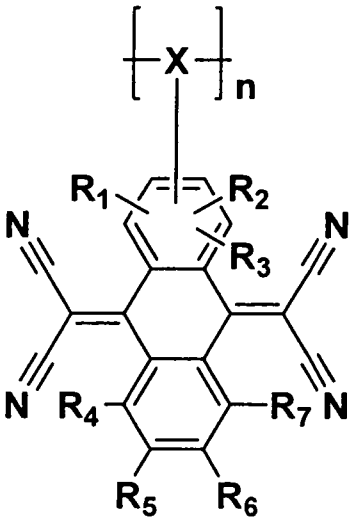
(I)

【英文】

Novel tetracyanoanthraquinodimethane polymers and use thereof

The problem addressed was that of providing novel polymers which are preparable with a low level of complexity, with the possibility of controlled influence on the physicochemical properties thereof within wide limits in the course of synthesis, and which are usable as active media in electrical charge storage elements for high storage capacity, long lifetime and stable charging/discharging plateaus.

Tetracyanoanthraquinodimethane polymers consisting of an oligomeric or polymeric compound of the general formula I have been found.



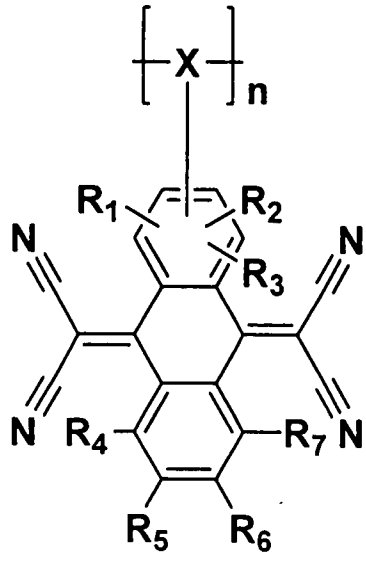
(I)

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：式(I)



(I)

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

新穎之四氰蒽醌二甲烷聚合物及其用途

Novel tetracyanoanthraquinodimethane polymers and use thereof

【技術領域】

本發明係關於作為在電荷儲存裝置(例如二次電池)中的活性材料的新穎之四氰蒽醌二甲烷聚合物及其用途。在這種二次電池中，本發明之聚合物可，例如，用作為活性電極材料。這些二次電池對高電壓、高功率密度與長壽命，還有簡單且可擴充縮放的處理與製造方法而言尤其值得注意。

這些新穎之聚合物的 11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷(TCAQ)結構顯出特殊的電化學性能。這是可逆雙電子氧化還原過程的特徵，係由於電荷儲存裝置具有一段充電/放電水準(plateau)以及其他特徵的原因。

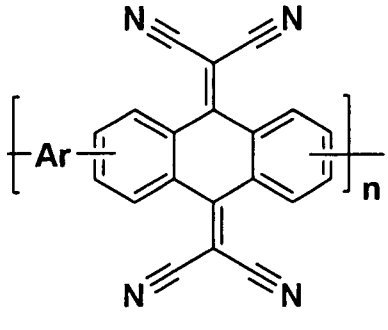
【先前技術】

人們已知 11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷聚合物是有機電子組件中的主動組件。所以，由 Stille 反應合成的在聚合物骨架中具有聚雙噻吩環戊烷單元的 11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷衍生物之共聚物用作為太陽能電池中的活性材料(CN 103159919A)。

人們亦知由 Heck 反應合成的在聚合物骨架中具有三芳基胺單元的 11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷衍生物之共聚物用作為太陽能電池中的活性材料、電激發光組件與場效電晶體(CN 102796245A)。

由 aza-Wittig 反應合成的在聚合物骨架中具有茂金屬(metallocene)單元的 11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷衍生物之共聚物用作為高分子磁體(US 2012/0035330 A1，CA 26995856 A1)。

具有 11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷單元的已知聚合物專有地是 11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷單元位於聚合物骨架中的聚合物。這些聚合物之典型結構如以下示意圖所示：



在此示意圖中，Ar 是二價芳基與 n 是整數，n 說明重複單元之數目因此決定聚合物長度。

上述 11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷聚合物很難製備。這些聚合物之合成需要二個單體或二官能性單體之合成。該等單體之製備包含多段合成法。一般來說，藉由鈀催化交叉偶合反應(Stille 反應、Heck 反應、Suzuki 反應)來實

施聚合反應，這就為什麼單體單元必須具有合適的結構，例如硼酸或其酯、雙鍵或有機錫化合物的原因。

所得到的共聚物通常是不可溶的，因此很難處理。而且，這些聚合方法有高度的莫耳質量分布，且莫耳質量與產率通常是低的。此外，對這些已知方法中的大部份而言，只能製備共軛共聚物。

在電荷儲存裝置中使用的情形，這些聚合物由於其重複單元之高莫耳質量的原因，會具有低的質荷比，因此對實際應用而言理論容量太低。聚合物骨架中的完全共軛作用(through-conjugation)引起氧化還原電位變化，這表示電荷儲存裝置不會有穩定的充電/放電水準。因此，還沒有關於這些 11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷聚合物用於電荷儲存裝置的專業領域報告。

有機自由基電池是電化學電池，其將有機電荷儲存材料用作為用於儲存電荷的活性電極材料。值得注意的是這些二次電池的特殊特性，例如快速充電性、長壽命、重量輕與高彈性，以及容易處理性。

相比之下，人們已知某些具有上述 11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷聚合物以外的氧化還原活性單元的高分子結構是用於電荷儲存之活性電極材料(例如 WO 2012/133202 A1、WO 2012/133204 A1、WO 2012/120929 A1、WO 2012/153866 A1、WO 2012/153865 A1、JP 2012-221574 A、JP 2012-221575 A、JP 2012-219109 A、JP 2012-079639 A、WO 2012/029556 A1、WO 2012/153865 A1、JP

2011-252106 A、JP 2011-074317 A、JP 2011-165433 A、WO 2011/034117 A1、WO 2010/140512 A1、WO 2010/104002 A1、JP 2010-238403 A、JP 2010-163551 A、JP 2010-114042 A、WO 2010/002002 A1、WO 2009/038125 A1、JP 2009-298873 A、WO 2004/077593 A1、WO 2009/145225 A1、JP 2009-238612 A、JP 2009-230951 A、JP 2009-205918 A、JP 2008-234909 A、JP 2008-218326 A、WO 2008/099557 A1、WO 2007/141913 A1、US 2002/0041995 A1、US 2002/0041995 A1、JP 2002-117852 A、EP 1 128 453 A2 揭示作為用於電荷儲存的活性單元之具有有機氮氧化物自由基的聚合物；舉例來說，US 2002/0041995、JP 2002-117852 A 揭示具有有機苯氧基自由基或蓋喏文(galvinoxy)自由基的聚合物)。

用於電荷儲存裝置的其他已知活性單元是具有苯醌的聚合物(例如 JP 2009-217992 A、WO 2013/099567、WO 2011/068217 A1)、具有二酮的聚合物(例如 JP 2010-212152 A)、與具有二氰基二亞胺的聚合物(例如 JP 2012-190545 A、JP 2010-55923 A)。

如上述，由於上述原因，迄今專業領域眾所周知的11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷聚合物沒有用於能量儲存裝置。

具有氧化還原活性取代基的已知聚合物之理論容量嚴格受到二個因素所限制：第一，單體單元之莫耳質量，與第二，涉及電荷儲存之氧化還原反應的電子數。大多數有

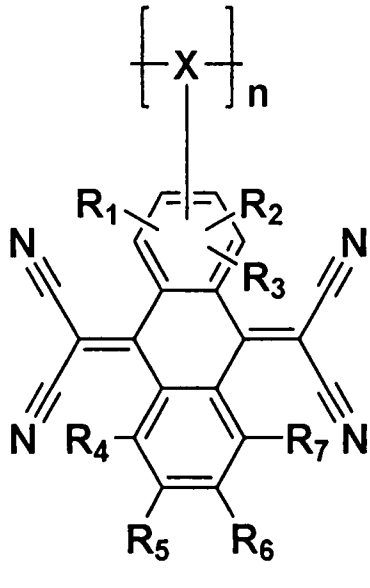
機氧化還原活性單元只具有用於電荷儲存的單電子過程，因此，如上所述，由於比較高的莫耳質量而具有低的理論容量。

如同上述情況，例如，苯醌或二氰基二亞胺的多電子氧化還原過程的應用使材料之理論容量增加，然而這些多電子過程是相互關聯的，所以氧化還原反應在不同的電位下進行，因此在各別電荷儲存裝置中在不同的電池電壓下產生幾種無用的充電/放電水準。

【發明內容】

因此，本發明所解決之難題係提供新穎之聚合物，其可低複雜性的製備、在合成過程中有可能在寬限制內控制對該聚合物之物理化學性質的影響、且可用作為用於高儲存容量、長壽命與均一的充電/放電水準之電荷儲存元件中的活性材料。

吾人業已發現由通式 I 之寡聚或聚合化合物組成的新穎之四氰蒽醌二甲烷聚合物：



(I)

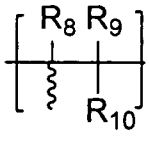
其中

R_1 至 R_7：可較佳地各獨立為氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、胺基、單烷基胺基、二烷基胺基、硝基、氰基、羥基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基、氫硫基、鹵素原子或這些基團或原子之組合物，R_1 至 R_7 取代基中的至少五者特佳為氫原子，且 R_1 至 R_7 取代基中的零至二者特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，

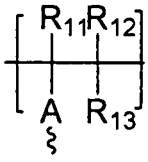
X：是由來自由有機雙鍵、有機三鍵、環氧乙烷或氮雜環丙烷組成之基團的聚合反應所形成之有機基團，或是由類聚合反應所形成之有機基團，

n：是大於或等於 2 的整數。

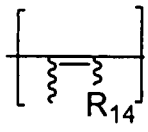
有機 X 基團可較佳地具有以下式 II 至 XIV 之結構：



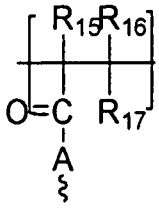
(II)



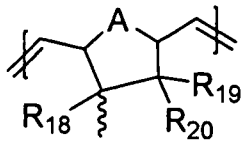
(III)



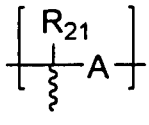
(IV)



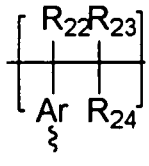
(V)



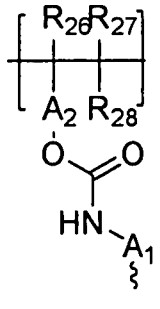
(VI)



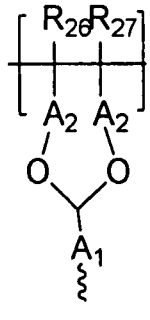
(VII)



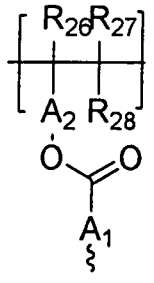
(VIII)



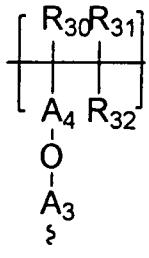
(IX)



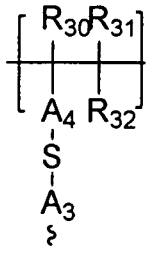
(X)



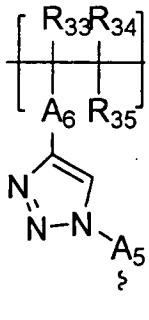
(XI)



(XII)



(XIII)



(XIV)

其中

R_8 至 R_{24}： 可較佳地各獨立為氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、胺基、單烷

基胺基、二烷基胺基、硝基、氰基、羥基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基、氫硫基、鹵素原子或這些基團或原子之組合物，就 R_8 至 R_{10} 取代基中的至少二者而言特佳為氫原子，且就 R_8 至 R_{10} 取代基中的零至二者而言特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，與/或

就 R_{11} 至 R_{13} 取代基中的至少二者而言特佳為氫原子，且就 R_{11} 至 R_{13} 取代基中的零至一者而言特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，與/或

就 R_{14} 而言特佳為氫原子，與/或

就 R_{15} 至 R_{17} 取代基中的至少二者而言特佳為氫原子，且就 R_{15} 至 R_{17} 取代基中的零至一者而言特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，與/或

就 R_{18} 至 R_{20} 取代基中的至少二者而言特佳為氫原子，且就 R_{18} 至 R_{20} 取代基中的零至一者而言特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，與/或

就 R_{21} 而言特佳為氫原子，與/或

就 R_{22} 至 R_{24} 取代基中的至少二者而言特佳為氫原子，且就 R_{22} 至 R_{24} 取代基中的零至一者

而言特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，

R_{26}至R_{28}：可較佳地各獨立為氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、胺基、單烷基胺基、二烷基胺基、硝基、氰基、羥基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基、氫硫基、鹵素原子或這些基團或原子之組合物，就R_{26}至R_{28}取代基中的至少二者而言特佳為氫原子，且就R_{26}至R_{28}取代基中的零至一者而言特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，

R_{30}至R_{32}：可較佳地各獨立為氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、胺基、單烷基胺基、二烷基胺基、硝基、氰基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基、鹵素原子或這些基團或原子之組合物，就R_{30}至R_{32}取代基中的至少二者而言特佳為氫原子，且就R_{30}至R_{32}取代基中的零至一者而言特佳為非氫原子，較佳為

鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，

R_{33}至R_{35}：可較佳地各獨立為氫原子、烷基、烯基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、胺基、單烷基胺基、二烷基胺基、硝基、氰基、羥基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基、氫硫基、鹵素原子或這些基團或原子之組合物，就R_{33}至R_{35}取代基中的至少二者而言特佳為氫原子，且就R_{33}至R_{35}取代基中的零至一者而言特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，

A：是氧原子、硫原子或-N(R_{29})-基團，其中R_{29}較佳為氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、硝基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基，就A而言特佳為氧原子，

A_1與A_2：較佳地各獨立為共價鍵、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、單烷基胺基、二烷基胺基、烷

基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基，就 A_1 與 A_2 而言特佳為共價鍵或烷基，

A_3 與 A_4：可較佳地各獨立為共價鍵、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、二烷基胺基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基，就 A_3 與 A_4 而言特佳為共價鍵或烷基，

A_5 與 A_6：可較佳地各獨立為共價鍵、烷基、烯基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、單烷基胺基、二烷基胺基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基，就 A_5 與 A_6 而言特佳為共價鍵、芳基或烷基，

Ar：是獨立地經取代之環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基。

吾人業已合成含有作為聚合物骨架上的側基之11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷單元的新穎之聚合物。這些聚合物具有極佳的特性，尤其是作為用於二次電荷儲存裝置的陽極或陰極中的氧化還原活性電極材料。附屬項詳細指明本發明之四氰蒽醌二甲烷聚合物的有利的可能用途。

這些新穎之聚合物可以簡單而不複雜的方式由可容易

得到的起始原料所製備。聚合反應不需要另外的單體，且聚合反應不需要任何昂貴的金屬觸媒；反而，有可能把簡單的聚合法用作為製造方法。同時，有可能得到產率極高的具有高莫耳質量與低聚合分散指數的聚合物。加入低莫耳質量之可聚合基團有可能使單體之莫耳質量保持為低的且使二次電荷儲存裝置的理論容量增加至最大限度。此外，這些聚合物中的氧化還原活性基團互不共軛；因此，電荷儲存裝置具有均一的充電/放電水準。這些材料因雙電子氧化還原反應而不同於先前技術，該雙電子氧化還原反應導致上述均一的充電/放電水準和組件的高容量與長壽命。

在以下的描述中，n 被定義為正的，i 被定義為異的，s 被定義為二級的，t 被定義為三級的，c 被定義為環的，m 被定義為間位的，p 被定義為對位的與 o 被定義為鄰位的。

在本說明書中，烷基可為支鏈或無支鏈的烷基。烷基典型上是由一至三十個碳原子組成，較佳為由一至二十個碳原子組成。烷基實例是：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、正己基、正庚基、2-乙基己基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基或二十烷基。特佳為具有一至六個碳原子的烷基。

在本說明書中，烯基可為支鏈或無支鏈的烯基。烯基

典型上是由二至三十個碳原子組成，較佳為由二至二十個碳原子組成。烯基典型上具有一個不飽和乙烯雙鍵；烯基的其餘部分是飽和的。可能有二或多個不飽和乙烯雙鍵但不偏好。不飽和乙烯雙鍵更佳為在烯基的 α 位置。烯基實例是：乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、正丁烯基、二級丁烯基、戊烯基、正己烯基、正庚烯基、2-乙基己烯基、正辛烯基、正壬烯基、正癸烯基、正十一碳烯基、正十二碳烯基、正十三碳烯基、正十四碳烯基、正十五碳烯基、正十六碳烯基、正十七碳烯基、正十八碳烯基、正十九碳烯基或二十碳烯基。較佳為具有二至三個碳原子的烯基；特佳為乙烯基與烯丙基。

在本說明書中，炔基可為支鏈或無支鏈的炔基。炔基典型上是由二至三十個碳原子組成，較佳為由二至二十個碳原子組成。炔基典型上具有一個不飽和乙炔三鍵；炔基的其餘部分是飽和的。可能有二或多個不飽和乙炔三鍵但不偏好。不飽和乙炔三鍵較佳為在炔基的 α 位置。炔基實例是：乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、正己炔基、正庚炔基、2-乙基己炔基、正辛炔基、正壬炔基、正癸炔基、正十一碳炔基、正十二碳炔基、正十三碳炔基、正十四碳炔基、正十五碳炔基、正十六碳炔基、正十七碳炔基、正十八碳炔基、正十九碳炔基或二十碳炔基。較佳為具有二個碳原子的炔基。

在本說明書中，烷硫基可為支鏈或無支鏈的烷硫基。烷硫基典型上是由一至三十個碳原子與一或多個和鏈中的

二個碳原子共價結合的硫原子組成，較佳為由一至二十個碳原子與一個硫原子組成。烷硫基實例是：甲硫基、乙硫基、正丙硫基、異丙硫基、正丁硫基、二級丁硫基、三級丁硫基、正戊硫基、1-甲基丁硫基、2-甲基丁硫基、3-甲基丁硫基、1,1-二甲基丙硫基、2,2-二甲基丙硫基、正己硫基、1-甲基戊硫基、2-甲基戊硫基、1,1-二甲基丁硫基、1-乙基丁硫基、1,1,2-三甲基丙硫基、正庚硫基、正辛硫基、2-乙基己硫基、正壬硫基、正癸硫基、正十二烷硫基。

在本說明書中，單烷基胺基可為支鏈或無支鏈的單烷基胺基。單烷基胺基典型上是由一至三十個碳原子與一或多個和鏈中的二個碳原子共價結合的氮原子組成，較佳為由一至二十個碳原子與一個氮原子組成。單烷基胺基實例是：甲胺基、乙胺基、正丙胺基、異丙胺基、環丙胺基、正丁胺基、異丁胺基、二級丁胺基、三級丁胺基、環丁胺基、1-甲基環丙胺基、2-甲基環丙胺基、正戊胺基、1-甲基正丁胺基、2-甲基正丁胺基、3-甲基正丁胺基、1,1-二甲基正丙胺基、1,2-二甲基正丙胺基、2,2-二甲基正丙胺基、1-乙基正丙胺基、環戊胺基、1-甲基環丁胺基、2-甲基環丁胺基、3-甲基環丁胺基、1,2-二甲基環丙胺基、2,3-二甲基環丙胺基、1-乙基環丙胺基、2-乙基環丙胺基、正己胺基、1-甲基正戊胺基、2-甲基正戊胺基、3-甲基正戊胺基、4-甲基正戊胺基、1,1-二甲基正丁胺基、1,2-二甲基正丁胺基、1,3-二甲基正丁胺基、2,2-二甲基正

丁胺基、2,3-二甲基正丁胺基、3,3-二甲基正丁胺基、1-乙基正丁胺基、2-乙基正丁胺基、1,1,2-三甲基正丙胺基、1,2,2-三甲基正丙胺基、1-乙基-1-甲基正丙胺基、1-乙基-2-甲基正丙胺基、環己胺基、1-甲基環戊胺基、2-甲基環戊胺基、3-甲基環戊胺基、1-乙基環丁胺基、2-乙基環丁胺基、3-乙基環丁胺基、1,2-二甲基環丁胺基、1,3-二甲基環丁胺基、2,2-二甲基環丁胺基、2,3-二甲基環丁胺基、2,4-二甲基環丁胺基、3,3-二甲基環丁胺基、1-正丙基環丙胺基、2-正丙基環丙胺基、1-異丙基環丙胺基、2-異丙基環丙胺基、1,2,2-三甲基環丙胺基、1,2,3-三甲基環丙胺基、2,2,3-三甲基環丙胺基、1-乙基-2-甲基環丙胺基、2-乙基-1-甲基環丙胺基、2-乙基-2-甲基環丙胺基、2-乙基-3-甲基環丙胺基。

在本說明書中，二烷基胺基可為支鏈或無支鏈的二烷基胺基。二烷基胺基典型上是由一至三十個碳原子與一或多個和鏈中的三個碳原子共價結合的氮原子組成，較佳為由一至二十個碳原子與一個氮原子組成。二烷基胺基實例是：二異丙胺基、二環丙胺基、二正丁胺基、二異丁胺基、二(二級丁基)胺基、二(三級丁基)胺基、二環丁基胺基、二(1-甲基環丙基)胺基、二(2-甲基環丙基)胺基、二正戊胺基、二(1-甲基正丁基)胺基、二(2-甲基正丁基)胺基、二(3-甲基正丁基)胺基、二(1,1-二甲基正丙基)胺基、二(1,2-二甲基正丙基)胺基、二(2,2-二甲基正丙基)胺基、二(1-乙基正丙基)胺基、二環戊胺基、二(1-甲基環丁基)

胺基、二(2-甲基環丁基)胺基、二(3-甲基環丁基)胺基、二(1,2-二甲基環丙基)胺基、二(2,3-二甲基環丙基)胺基、二(1-乙基環丙基)胺基、二(2-乙基環丙基)胺基、二正己胺基、二(1-甲基正戊基)胺基、二(2-甲基正戊基)胺基、二(3-甲基正戊基)胺基、二(4-甲基正戊基)胺基、二(1,1-二甲基正丁基)胺基、二(1,2-二甲基正丁基)胺基、二(1,3-二甲基正丁基)胺基。

在本說明書中，鹵烷基可為支鏈或無支鏈的鹵烷基。鹵烷基典型上是由一至三十個碳原子組成，較佳為由一至二十個碳原子組成，該碳原子可逐一各獨立地經一或多個鹵素原子取代。鹵素原子實例是：氟原子、氯原子、溴原子與碘原子。較佳為氟原子與氯原子。鹵烷基實例是：二氟甲氧基、三氟甲氧基、溴二氟甲氧基、2-氯乙氧基、2-溴乙氧基、1,1-二氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、1,1,2,2-四氟乙氧基、2-氯-1,1,2-三氟乙氧基、五氟乙氧基、3-溴丙氧基、2,2,3,3-四氟丙氧基、1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基、1,1,1,3,3,3-六氟丙氧基、3-溴-2-甲基丙氧基、4-溴丁氧基、五氟戊氧基。

在本說明書中，鹵烷氧基可為支鏈或無支鏈的鹵烷氧基。鹵烷氧基典型上是由氧原子與由和該氧原子共價結合的一至三十個碳原子組成的可為支鏈或無支鏈的鏈組成，其中該碳原子可逐一各獨立地經一或多個鹵素原子取代。此鏈較佳為由一至二十個碳原子組成。鹵素原子實例是：氟原子、氯原子、溴原子與碘原子。較佳為氟原子與氯原

子。鹵烷氧基實例是：二氟甲氧基、三氟甲氧基、溴二氟甲氧基、2-氯乙氧基、2-溴乙氧基、1,1-二氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、1,1,2,2-四氟乙氧基、2-氯-1,1,2-三氟乙氧基、五氟乙氧基、3-溴丙氧基、2,2,3,3-四氟丙氧基、1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基、1,1,1,3,3,3-六氟丙氧基、3-溴-2-甲基丙氧基、4-溴丁氧基、五氟戊氧基。

在本說明書中，烷基羰基典型上是由羰基碳與由和該羰基碳共價結合的一至三十個碳原子組成的可為支鏈或無支鏈的烷基組成。此鏈較佳為由一至二十個碳原子組成。烷基羰基實例是：甲基羰基、乙基羰基、正丙基羰基、異丙基羰基、環丙基羰基、正丁基羰基、異丁基羰基、二級丁基羰基、三級丁基羰基、環丁基羰基、1-甲基環丙基羰基、2-甲基環丙基羰基、正戊基羰基、1-甲基正丁基羰基、2-甲基正丁基羰基、3-甲基正丁基羰基、1,1-二甲基正丙基羰基、1,2-二甲基正丙基羰基、2,2-二甲基正丙基羰基、1-乙基正丙基羰基、環戊羰基、1-甲基環丁基羰基、2-甲基環丁基羰基、3-甲基環丁基羰基、1,2-二甲基環丙基羰基、2,3-二甲基環丙基羰基、1-乙基環丙基羰基、2-乙基環丙基羰基、正己基羰基、1-甲基正戊基羰基、2-甲基正戊基羰基、3-甲基正戊基羰基、4-甲基正戊基羰基、1,1-二甲基正丁基羰基、1,2-二甲基正丁基羰基、1,3-二甲基正丁基羰基、2,2-二甲基正丁基羰基、2,3-二甲基正丁基羰基、3,3-二甲基正丁基羰基、1-乙基正丁基羰基、2-乙基正丁基羰基。

在本說明書中，烯基羰基典型上是由羰基碳與由和該羰基碳共價結合的一至三十個碳原子組成的可為支鏈或無支鏈的烯基組成。此鏈較佳為由一至二十個碳原子組成。烯基羰基實例是：乙烯基羰基、1-丙烯基羰基、2-丙烯基羰基、1-甲基-1-乙烯基羰基、1-丁烯基羰基、2-丁烯基羰基、3-丁烯基羰基、2-甲基-1-丙烯基羰基、2-甲基-2-丙烯基羰基、1-乙基乙烯基羰基、1-甲基-1-丙烯基羰基、1-甲基-2-丙烯基羰基、1-戊烯基羰基、2-戊烯基羰基、3-戊烯基羰基、4-戊烯基羰基、1-正丙基乙烯基羰基、1-甲基-1-丁烯基羰基、1-甲基-2-丁烯基羰基、1-甲基-3-丁烯基羰基、2-乙基-2-丙烯基羰基、2-甲基-1-丁烯基羰基、2-甲基-2-丁烯基羰基、2-甲基-3-丁烯基羰基、3-甲基-1-丁烯基羰基、3-甲基-2-丁烯基羰基、3-甲基-3-丁烯基羰基、1,1-二甲基-2-丙烯基羰基、1-異丙基乙烯基羰基、1,2-二甲基-1-丙烯基羰基、1,2-二甲基-2-丙烯基羰基、1-環戊烯基羰基、2-環戊烯基羰基、3-環戊烯基羰基、1-己烯基羰基、2-己烯基羰基、3-己烯基羰基、4-己烯基羰基、5-己烯基羰基、1-甲基-1-戊烯基羰基、1-甲基-2-戊烯基羰基、1-甲基-3-戊烯基羰基、1-甲基-4-戊烯基羰基、1-正丁基乙烯基羰基、2-甲基-1-戊烯基羰基、2-甲基-2-戊烯基羰基、2-甲基-3-戊烯基羰基、2-甲基-4-戊烯基羰基、2-正丙基-2-丙烯基羰基、3-甲基-1-戊烯基羰基、3-甲基-2-戊烯基羰基。

在本說明書中，炔基羰基典型上是由羰基碳與由和該

羰基碳共價結合的一至三十個碳原子組成的可為支鏈或無支鏈的炔基組成。此鏈較佳為由一至二十個碳原子組成。炔基羰基實例是：乙炔基羰基、1-丙炔基羰基、2-丙炔基羰基、1-丁炔基羰基、2-丁炔基羰基、3-丁炔基羰基、1-甲基-2-丙炔基羰基、1-戊炔基羰基、2-戊炔基羰基、3-戊炔基羰基、4-戊炔基羰基、1-甲基-2-丁炔基羰基、1-甲基-3-丁炔基羰基、2-甲基-3-丁炔基羰基、3-甲基-1-丁炔基羰基、1,1-二甲基-2-丙炔基羰基、2-乙基-2-丙炔基羰基、1-己炔基羰基、2-己炔基羰基、3-己炔基羰基、4-己炔基羰基、5-己炔基羰基、1-甲基-2-戊炔基羰基、1-甲基-3-戊炔基羰基、1-甲基-4-戊炔基羰基、2-甲基-3-戊炔基羰基、2-甲基-4-戊炔基羰基、3-甲基-1-戊炔基羰基、3-甲基-4-戊炔基羰基、4-甲基-1-戊炔基羰基、4-甲基-2-戊炔基羰基、1,1-二甲基-2-丁炔基羰基、1,1-二甲基-3-丁炔基羰基、1,2-二甲基-3-丁炔基羰基、2,2-二甲基-3-丁炔基羰基、3,3-二甲基-1-丁炔基羰基、1-乙基-2-丁炔基羰基、1-乙基-3-丁炔基羰基。

在本說明書中，烷基羧酸酯基典型上是由羧酸酯與由和該羧酸酯共價結合的一至三十個碳原子組成的可為支鏈或無支鏈的烷基組成。此鏈較佳為由一至二十個碳原子組成。烷基羧酸酯基實例是：甲基羧酸酯基、乙基羧酸酯基、正丙基羧酸酯基、異丙基羧酸酯基、環丙基羧酸酯基、正丁基羧酸酯基、異丁基羧酸酯基、二級丁基羧酸酯基、三級丁基羧酸酯基、環丁基羧酸酯基、1-甲基環丙基

羧酸酯基、2-甲基環丙基羧酸酯基、正戊基羧酸酯基、1-甲基正丁基羧酸酯基、2-甲基正丁基羧酸酯基、3-甲基正丁基羧酸酯基、1,1-二甲基正丙基羧酸酯基、1,2-二甲基正丙基羧酸酯基、2,2-二甲基正丙基羧酸酯基、1-乙基正丙基羧酸酯基、環戊基羧酸酯基、1-甲基環丁基羧酸酯基、2-甲基環丁基羧酸酯基、3-甲基環丁基羧酸酯基、1,2-二甲基環丙基羧酸酯基、2,3-二甲基環丙基羧酸酯基、1-乙基環丙基羧酸酯基、2-乙基環丙基羧酸酯基、正己基羧酸酯基、1-甲基正戊基羧酸酯基、2-甲基正戊基羧酸酯基、3-甲基正戊基羧酸酯基、4-甲基正戊基羧酸酯基、1,1-二甲基正丁基羧酸酯基、1,2-二甲基正丁基羧酸酯基、1,3-二甲基正丁基羧酸酯基、2,2-二甲基正丁基羧酸酯基、2,3-二甲基正丁基羧酸酯基、3,3-二甲基正丁基羧酸酯基、1-乙基正丁基羧酸酯基、2-乙基正丁基羧酸酯基。

在本說明書中，烯基羧酸酯基典型上是由羧酸酯與由和該羧酸酯共價結合的二至三十個碳原子組成的可為支鏈或無支鏈的烯基組成。此鏈較佳為由二至二十個碳原子組成。烯基羧酸酯基實例是：乙烯基羧酸酯基、1-丙烯基羧酸酯基、2-丙烯基羧酸酯基、1-甲基-1-乙烯基羧酸酯基、1-丁烯基羧酸酯基、2-丁烯基羧酸酯基、3-丁烯基羧酸酯基、2-甲基-1-丙烯基羧酸酯基、2-甲基-2-丙烯基羧酸酯基、1-乙基乙烯基羧酸酯基、1-甲基-1-丙烯基羧酸酯基、1-甲基-2-丙烯基羧酸酯基、1-戊烯基羧酸酯基、2-戊烯基

羧酸酯基、3-戊烯基羧酸酯基、4-戊烯基羧酸酯基、1-正丙基乙烯基羧酸酯基、1-甲基-1-丁烯基羧酸酯基、1-甲基-2-丁烯基羧酸酯基、1-甲基-3-丁烯基羧酸酯基、2-乙基-2-丙烯基羧酸酯基、2-甲基-1-丁烯基羧酸酯基、2-甲基-2-丁烯基羧酸酯基、2-甲基-3-丁烯基羧酸酯基、3-甲基-1-丁烯基羧酸酯基、3-甲基-2-丁烯基羧酸酯基、3-甲基-3-丁烯基羧酸酯基、1,1-二甲基-2-丙烯基羧酸酯基、1-異丙基乙烯基羧酸酯基、1,2-二甲基-1-丙烯基羧酸酯基、1,2-二甲基-2-丙烯基羧酸酯基、1-環戊烯基羧酸酯基、2-環戊烯基羧酸酯基、3-環戊烯基羧酸酯基、1-己烯基羧酸酯基、2-己烯基羧酸酯基、3-己烯基羧酸酯基、4-己烯基羧酸酯基、5-己烯基羧酸酯基、1-甲基-1-戊烯基羧酸酯基、1-甲基-2-戊烯基羧酸酯基、1-甲基-3-戊烯基羧酸酯基、1-甲基-4-戊烯基羧酸酯基、1-正丁基乙烯基羧酸酯基、2-甲基-1-戊烯基羧酸酯基、2-甲基-2-戊烯基羧酸酯基、2-甲基-3-戊烯基羧酸酯基、2-甲基-4-戊烯基羧酸酯基、2-正丙基-2-丙烯基羧酸酯基、3-甲基-1-戊烯基羧酸酯基、3-甲基-2-戊烯基羧酸酯基。

在本說明書中，炔基羧酸酯基典型上是由羧酸酯與由和該羧酸酯共價結合的二至三十個碳原子組成的可為支鏈或無支鏈的炔基組成。此鏈較佳為由二至二十個碳原子組成。炔基羧酸酯基實例是：乙炔基羧酸酯基、1-丙炔基羧酸酯基、2-丙炔基羧酸酯基、1-丁炔基羧酸酯基、2-丁炔基羧酸酯基、3-丁炔基羧酸酯基、1-甲基-2-丙炔基羧酸酯

基、1-戊炔基羧酸酯基、2-戊炔基羧酸酯基、3-戊炔基羧酸酯基、4-戊炔基羧酸酯基、1-甲基-2-丁炔基羧酸酯基、1-甲基-3-丁炔基羧酸酯基、2-甲基-3-丁炔基羧酸酯基、3-甲基-1-丁炔基羧酸酯基、1,1-二甲基-2-丙炔基羧酸酯基、2-乙基-2-丙炔基羧酸酯基、1-己炔基羧酸酯基、2-己炔基羧酸酯基、3-己炔基羧酸酯基、4-己炔基羧酸酯基、5-己炔基羧酸酯基、1-甲基-2-戊炔基羧酸酯基、1-甲基-3-戊炔基羧酸酯基、1-甲基-4-戊炔基羧酸酯基、2-甲基-3-戊炔基羧酸酯基、2-甲基-4-戊炔基羧酸酯基、3-甲基-1-戊炔基羧酸酯基、3-甲基-4-戊炔基羧酸酯基、4-甲基-1-戊炔基羧酸酯基、4-甲基-2-戊炔基羧酸酯基、1,1-二甲基-2-丁炔基羧酸酯基、1,1-二甲基-3-丁炔基羧酸酯基、1,2-二甲基-3-丁炔基羧酸酯基、2,2-二甲基-3-丁炔基羧酸酯基、3,3-二甲基-1-丁炔基羧酸酯基、1-乙基-2-丁炔基羧酸酯基、1-乙基-3-丁炔基羧酸酯基。

在本說明書中，烷氧基可由烷基單元組成，該烷基單元可為支鏈或無支鏈的烷基單元。烷氧基典型上是由一至三十個碳原子組成，較佳為由一至二十個碳原子組成。烷氧基實例是：甲氧基、乙氧基、異丙氧基、正丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基、戊氧基、正己氧基、正庚氧基、2-乙基己氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基、正十三烷氧基、正十四烷氧基、正十五烷氧基、正十六烷氧基、正十八烷氧基或二十烷氧基。較佳為在烷基單元中有一至六個碳原子的烷氧基。

本說明書中所描述的環烷基典型上是由五、六或七個碳原子組成的環基團，該五、六或七個碳原子均可獨立地被取代。取代基實例是烷基或二個烷基，其連同所結合的環碳原子一起形成另外的環。環烷基的一個實例是環己基。

本說明書中所描述的環烷氧基典型上是由五、六或七個碳原子組成的環基團，該五、六或七個碳原子中至少一者與氧原子共價結合。這些環碳原子均可獨立地被取代，取代基例如烷基或二個烷基，其連同所結合的環碳原子一起形成另外的環。環烷氧基的一個實例是環己氧基。

本說明書中所描述的芳基典型上是由五至十個碳原子組成的環芳基，該五至十個碳原子均可獨立地被取代。取代基實例是烷基或二個烷基，其連同所結合的環碳原子一起形成另外的環。芳基實例是苯基、鄰聯苯基、間聯苯基、對聯苯基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲甲苯基(1-phenantolyl)、2-菲甲苯基、3-菲甲苯基、4-菲甲苯基、9-菲甲苯基。

本說明書中所描述的雜芳基典型上是由四至十個碳原子與至少一個雜原子組成的環芳基，該四至十個碳原子與至少一個雜原子均可獨立地被取代。取代基實例是烷基或二個烷基，其連同所結合的環碳原子一起形成另外的環。在本文中雜原子實例是氧原子、氮原子、磷原子、硼原子、硒原子或硫原子。雜芳基實例是呋喃基、噻吩基、吡咯基或咪唑基。

本說明書中所描述的芳氧基典型上是與氧原子共價結合的芳基，其中芳基如上所述。芳氧基實例是苯氧基或萘氧基。

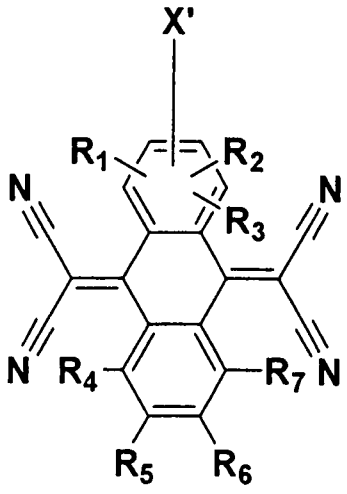
本說明書中所描述的芳烷基典型上是與烷基共價結合的芳基，其中芳基如上所述。此基團可，例如，被烷基或鹵素原子取代。芳烷基的一個實例是苯甲基。

本發明之寡聚物或聚合物的平均莫耳質量(M_n)是在660至3300000 g/mol範圍內，較佳為在1650至1650000 g/mol範圍內，更佳為在3300至330000 g/mol範圍內。平均莫耳質量係利用大小排除層析(聚苯乙烯標準)測得。

一般來說，本發明之通式I的寡聚物或聚合物是由2至5000個重複單元組成，較佳為由10至1000個重複單元組成。

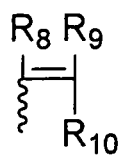
本發明之通式I的寡聚物或聚合物可為均聚物或共聚物。均聚物是只由一種單體合成的聚合物。共聚物是由二或多種聚合物合成的聚合物。若在合成法中使用二或多種單體，本發明之寡聚物或聚合物的重複單元的單體可能以無規分布、嵌段或二者交替地存在於寡聚物或聚合物中。本發明之寡聚物或聚合物可為直鏈或交聯形式。交聯可，例如，藉由與小部分的具有二種可聚合基團(較佳為更高度經官能化之單體)的有機分子共聚合實現。

本發明之通式I的寡聚物或聚合物係藉由通式I'的11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷化合物之聚合反應所合成，

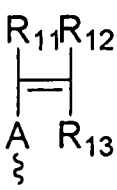


(I')

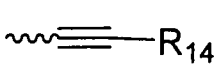
其中 X'較佳為有機可聚合基團，其典型上是由有機雙鍵、或有機三鍵、或環氧乙烷或氮雜環丙烷組成。特佳為式 II'至 VIII'中所示之有機可聚合基團。



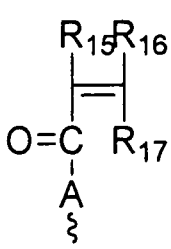
(II')



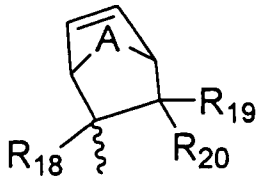
(III')



(IV')



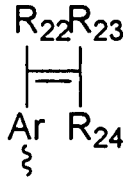
(V')



(VI')



(VII')



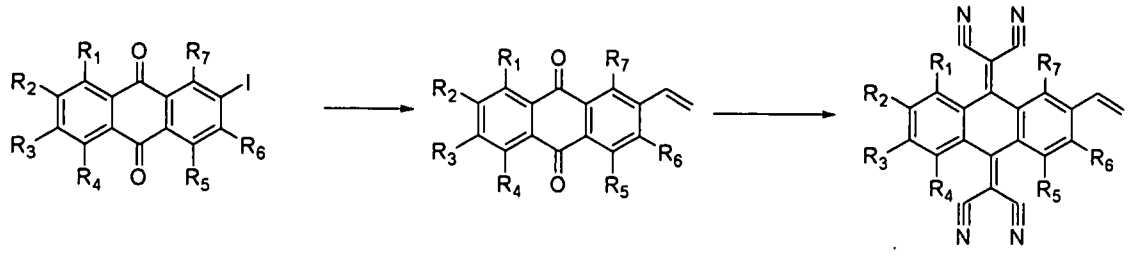
(VIII')

其中 R_8 至 R_{24}、A 與 Ar 如上述定義。

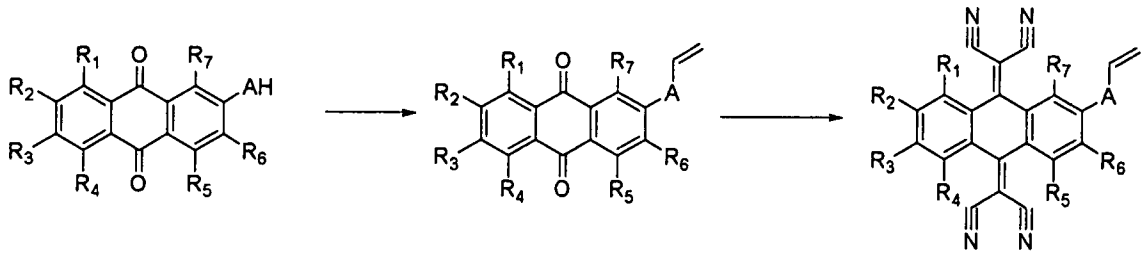
通式 I'之 11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷化合物可藉由已知反應的組合物所製得。

通式 I'之化合物的製備被顯示於以下方案 1 至 7 中，但不限於此。

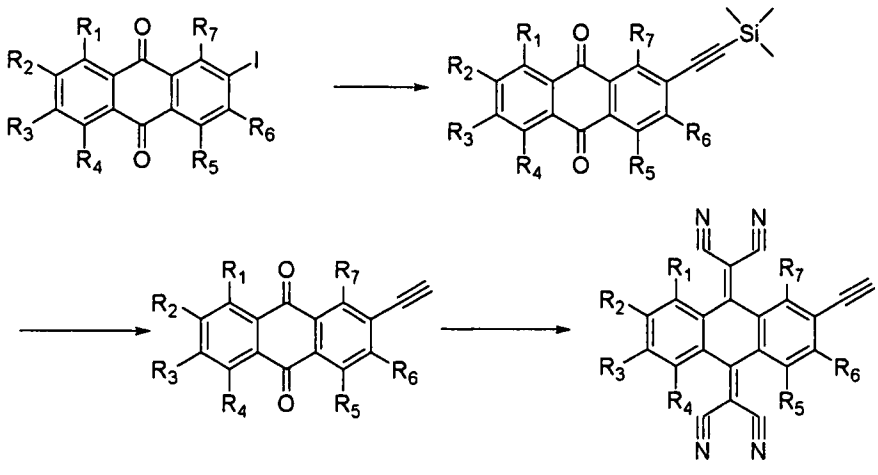
方案 1:



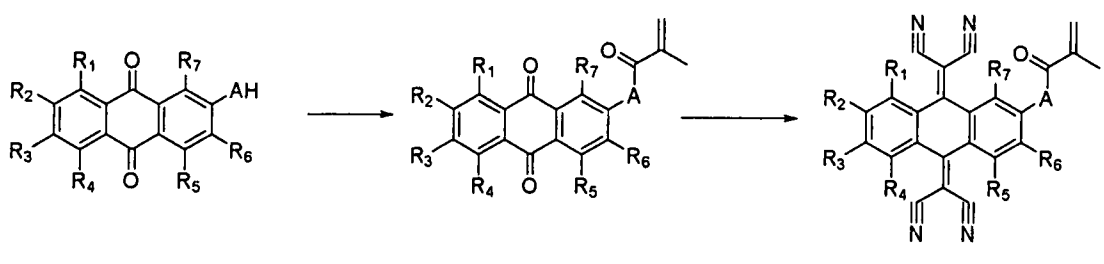
方案 2:



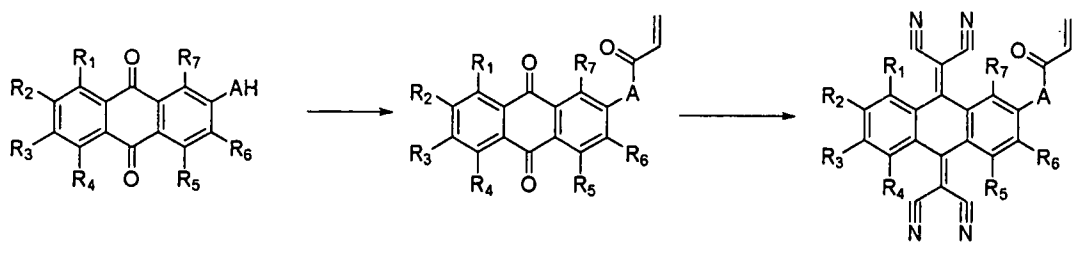
方案 3:



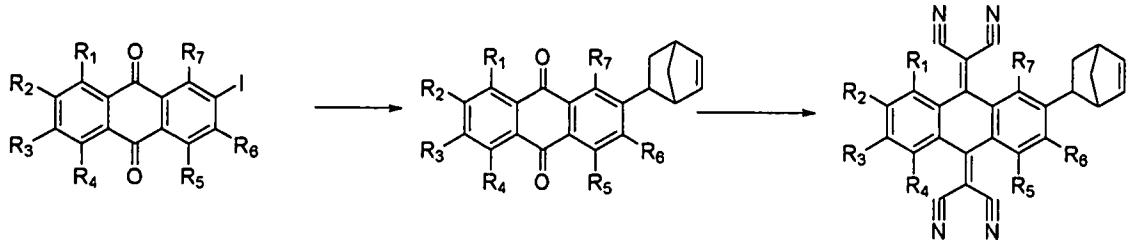
方案 4:



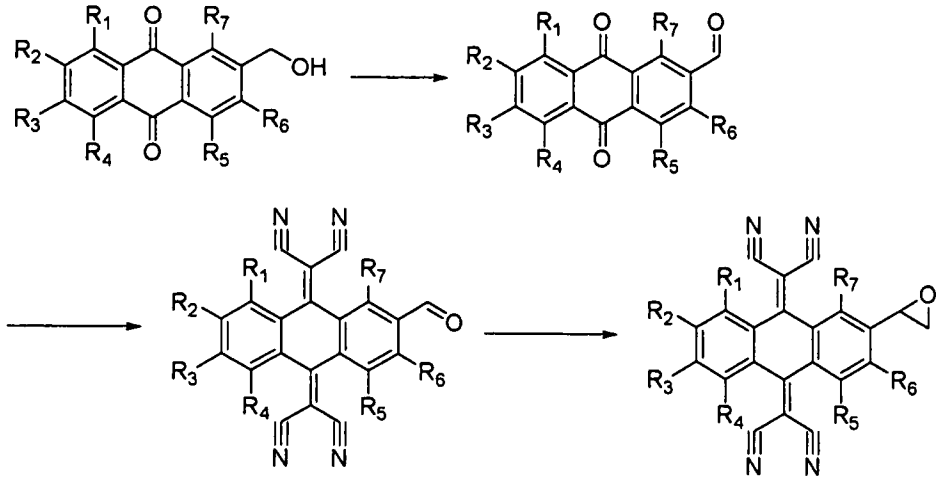
方案 5:



方案 6:



方案 7:



以上的已知方法足夠合成根據以上方案 1 至 7 的上述通式 I'之化合物。

若通式 I'中的 X'對應於上述式 II'，式 I'之化合物可藉由已知的聚苯乙烯合成方法與其變型所合成。較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用基團聚合法，例如自由基聚合法，而且是經控制的自由基聚合法，例如可逆式加成斷鏈轉移聚合法(RAFT)、原子轉移自由基聚合法(ATRP)或氮氧化物媒介之聚合法(NMP)，溫度是在-30 至 150℃範圍內，有利地是在 40 至 120℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用引發劑，例如偶氮化物或過氧化物，較佳為過氧化苯甲醯或 2,2'-偶氮雙異

丁腈。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

同樣地，較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用陽離子聚合法，溫度是在-30 至 150℃範圍內，有利地是在-20 至 50℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸媒，例如路易士酸或質子酸，較佳為硫酸、硝酸、過氯酸、三氟化硼合乙醚錯合物、三氯化鋁、四氯化錫或四氯化鈦。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、四氫呋喃、1,4-二噁茂烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

同樣地，較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用陰離子聚合法，溫度是在-78 至 150℃範圍內，有利地是在-50 至 50℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸媒，例如路易士鹼或鹼類，較佳為金屬醯胺(例如胺化鈉與 LiC_2H_5)、烷氧化物(例如甲氧化物或乙氧化物)、氫氧化物(例如氫氧化鈉或氫氧化鉀)、氰化物、膦、胺或有機金屬化合物(例如正丁基鋰或溴化乙烯基鎂)。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如四氫呋喃、1,4-二噁茂烷、乙醚、三級丁基甲基醚、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

同樣地，較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用陰離子基轉移聚合法，溫度是在-30 至 150℃範圍內，有利地是在-20 至 50℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用引發劑，例如矽基烯酮縮醛，與使用觸媒，例如無機鹽，較佳為氟化物、疊氮化物或氰化物，或路易士酸，較佳為氯化鋅或氯化二烷基鋁。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氫呋喃、1,4-二噁茂烷、乙醚、三級丁基甲基醚、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

若通式 I'中的 X'對應於上述式 III'，式 I'之化合物可藉由已知的聚乙烯醚合成方法與其變型所合成。較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用陽離子聚合法，溫度是在-30 至 150℃範圍內，有利地是在-20 至 50℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸媒，例如路易士酸或質子酸，較佳為硫酸、硝酸、過氯酸、三氟化硼合乙醚錯合物、三氯化鋁、四氯化錫或四氯化鈦。

對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、四氫呋喃、1,4-二噁茂烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

若通式 I'中的 X'對應於上述式 IV'，式 I'之化合物可

藉由已知的聚乙炔合成方法與其變型所合成。較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用金屬催化聚合法，溫度是在-30 至 150℃範圍內，有利地是在 0 至 100℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸媒，例如 Wilkinson 觸媒、Ziegler-Natta 觸媒、Luttinger 觸媒、鉬錯合物、鎢錯合物、銠錯合物，或使用電化聚合法(使用溴化鎳)。

對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

若通式 I'中的 X'對應於上述式 V'，式 I'之化合物可藉由已知的聚丙烯酸酯合成方法與其變型所合成。較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用自由基聚合法，而且是經控制的自由基聚合法，例如可逆式加成斷鏈轉移聚合法(RAFT)、原子轉移自由基聚合法(ATRP)、鈷媒介之自由基聚合法(CMRP)或氮氧化物媒介之聚合法(NMP)，溫度是在-30 至 150℃範圍內，有利地是在 40 至 120℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用引發劑，例如偶氮化物或過氧化物，較佳為過氧化苯甲醯或 2,2'-偶氮雙異丁腈。

對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、

二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

同樣地，較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用陰離子聚合法，溫度是在-78 至 150℃範圍內，有利地是在-50 至 50℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸媒，例如路易士鹼或鹼類，較佳為金屬醯胺(例如胺化鈉與 LiC_2H_5)、烷氧化物(例如甲氧化物或乙氧化物)、氫氧化物(例如氫氧化鈉或氫氧化鉀)、氰化物、膦、胺或有機金屬化合物(例如正丁基鋰或溴化乙烯基鎂)。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如四氫呋喃、1,4-二噁茂烷、乙醚、三級丁基甲基醚、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

同樣地，較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用陰離子基轉移聚合法，溫度是在-78 至 150℃範圍內，有利地是在-20 至 50℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用引發劑，例如矽基烯酮縮醛，與使用觸媒，例如無機鹽，較佳為氟化物、疊氮化物或氰化物，或路易士酸，較佳為氯化鋅或氯化二烷基鋁。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氫呋喃、1,4-二噁茂烷、乙醚、三級丁基甲基醚、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

若通式 I'中的 X'對應於上述式 VI'，式 I'之化合物可藉由已知的聚降莰烯合成方法與其變型所合成。較佳為採

用以下條件合成上述化合物 I'：使用金屬催化聚合法，溫度是在-30 至 150℃範圍內，有利地是在 0 至 100℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸媒，例如 Grubbs 觸媒、鉬錯合物、鎢錯合物或釕錯合物。

對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氫呋喃、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

若通式 I'中的 X'對應於上述式 VII'，式 I'之化合物可藉由已知的聚乙二醇合成方法與其變型所合成。

較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用陽離子聚合法，溫度是在-30 至 150℃範圍內，有利地是在 40 至 120℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸媒，例如路易士酸或質子酸，較佳為硫酸、硝酸、過氯酸、三氟化硼合乙醚錯合物、三氯化鋁、四氯化錫、二乙基鋅/水或四氯化鈦。

對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、四氫呋喃、1,4-二噁茂烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

同樣地，較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用陰離子聚合法，溫度是在-78 至 150℃範圍內，有利地是在-50 至 50℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1

至 100 小時，使用觸媒，例如路易士鹼或鹼類，較佳為金屬醯胺(例如胺化鈉與 LiC_2H_5)、烷氧化物(例如甲氧化物或乙氧化物)、氫氧化物(例如氫氧化鈉或氫氧化鉀)、氟化物、膦、胺或有機金屬化合物(例如正丁基鋰或溴化乙烯基鎂)。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如四氫呋喃、1,4-二噁茂烷、乙醚、三級丁基甲基醚、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

若通式 I'中的 X'對應於上述式 VIII'，式 I'之化合物可藉由已知的聚苯乙烯合成方法與其變型所合成。較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用基團聚合法，例如自由基聚合法，而且是經控制的自由基聚合法，例如可逆式加成斷鏈轉移聚合法(RAFT)、原子轉移自由基聚合法(ATRP)或氮氧化物媒介之聚合法(NMP)，溫度是在-30 至 150℃範圍內，有利地是在 40 至 120℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用引發劑，例如偶氮化物或過氧化物，較佳為過氧化苯甲醯或 2,2'-偶氮雙異丁腈。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

同樣地，較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用陽離子聚合法，溫度是在-30 至 150℃範圍內，有利地是在-20 至 50℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸媒，例如路易士酸或質子酸，較佳為

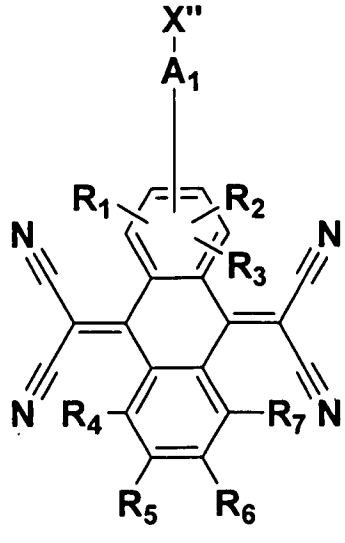
硫酸、硝酸、過氯酸、三氟化硼合乙醚錯合物、三氯化鋁、四氯化錫或四氯化鈦。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、四氫呋喃、1,4-二噁茂烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

同樣地，較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用陰離子聚合法，溫度是在-78 至 150℃範圍內，有利地是在-50 至 50℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸媒，例如路易士鹼或鹼類，較佳為金屬醯胺(例如胺化鈉與 LiC_2H_5)、烷氧化物(例如甲氧化物或乙氧化物)、氫氧化物(例如氫氧化鈉或氫氧化鉀)、氰化物、膦、胺或有機金屬化合物(例如正丁基鋰或溴化乙烯基鎂)。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如四氫呋喃、1,4-二噁茂烷、乙醚、三級丁基甲基醚、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

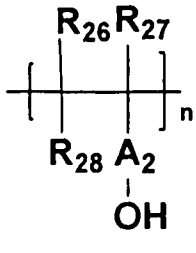
同樣地，較佳為採用以下條件合成上述化合物 I'：使用陰離子基轉移聚合法，溫度是在-78 至 150℃範圍內，有利地是在-20 至 50℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用引發劑，例如矽基烯酮縮醛，與使用觸媒，例如無機鹽，較佳為氟化物、疊氮化物或氰化物，或路易士酸，較佳為氯化鋅或氯化二烷基鋁。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基

吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氫呋喃、1,4-二噁茂烷、乙醚、三級丁基甲基醚、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

此外，本發明之通式 I 的寡聚物或聚合物係藉由通式 I"的 11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷化合物與通式 P'之寡聚物或聚合物的類聚合反應所合成。



(I")



(P')

其中

R_1 至 R_7 與 R_{26} 至 R_{28}：可較佳地各獨立為氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷

基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、胺基、單烷基胺基、二烷基胺基、硝基、氰基、羥基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基、氫硫基、鹵素原子或這些基團或原子之組合物，就 R_1 至 R_7 取代基中的至少五者而言特佳為氫原子，且就 R_1 至 R_7 取代基中的零至二者而言特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，且/或就 R_{26} 至 R_{28} 取代基中的至少二者而言特佳為氫原子，且就 R_{26} 至 R_{28} 取代基中的零至一者而言特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，

X"：是親電子性有機基團，其被化合物 P'的羥基親核攻擊而在化合物 I"與 P'之間形成共價鍵(較佳地，X"是異氰酸酯基、碳醯鹵基(其中鹵素較佳為氯、溴或碘)、羧酸基、鹵素原子(其中鹵素較佳為

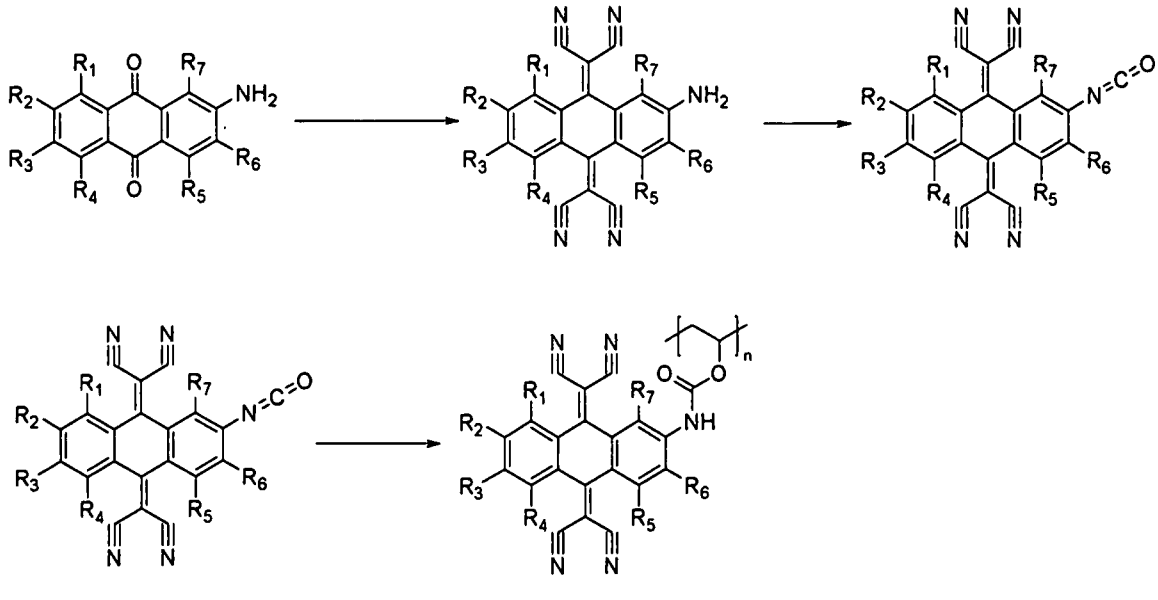
氯、溴或碘)、或羰基、酐基)，

A_1與A_2：較佳為共價鍵、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、單烷基胺基、二烷基胺基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基，其中就A_1與A_2而言特別有利地為共價鍵或烷基，

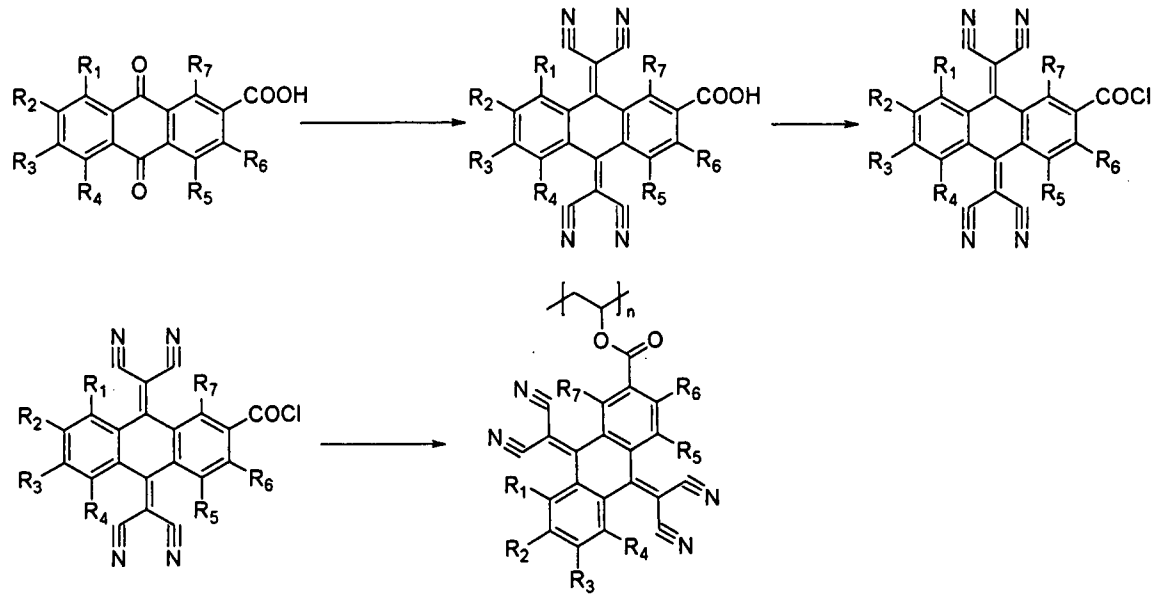
n：是大於或等於2的整數。

由上述化合物I"與P'的類聚合反應製備本發明之通式I的化合物與其製備法被顯示於以下方案8至13中，但不限於此。

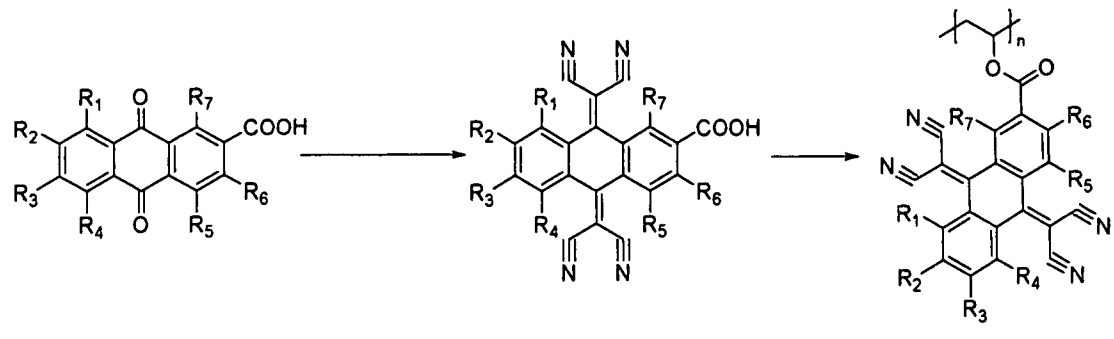
方案8:



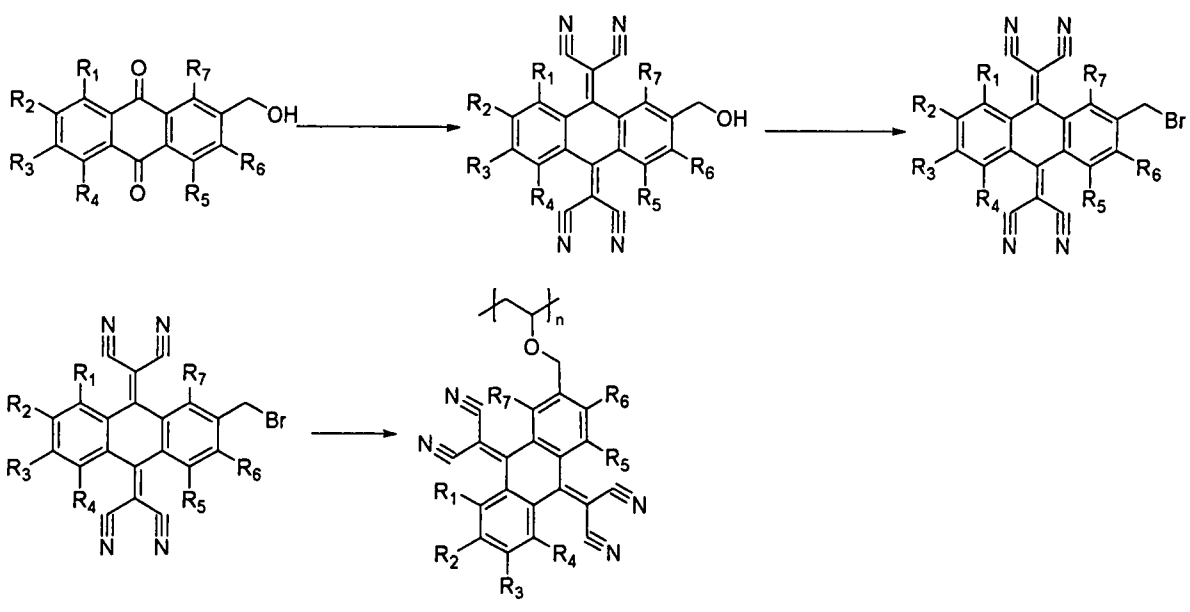
方案 9:



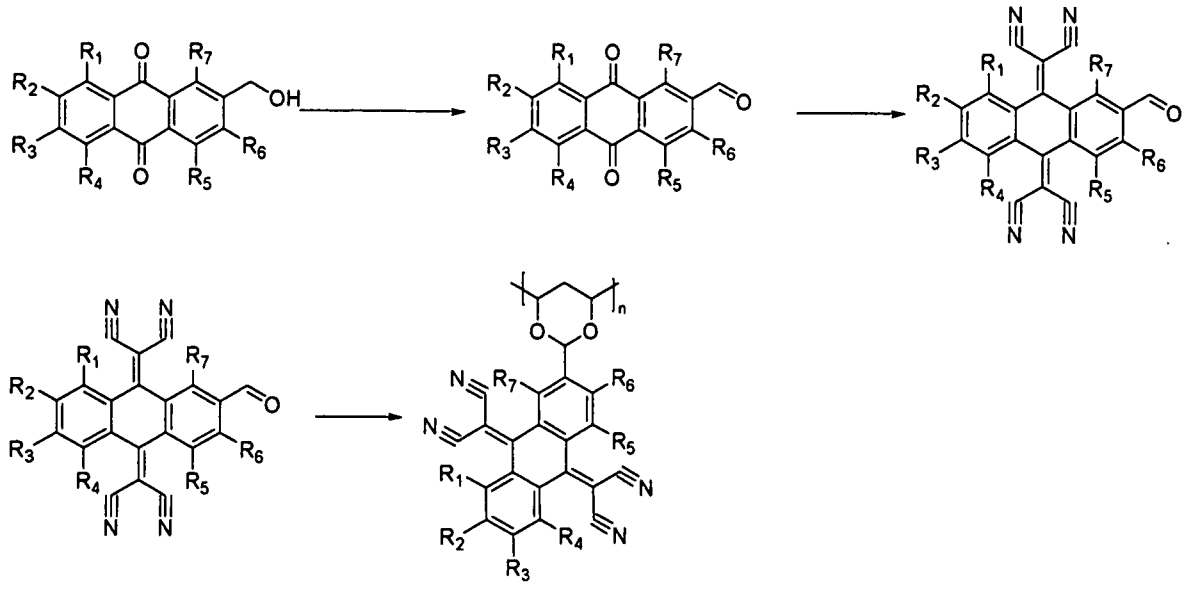
方案 10:



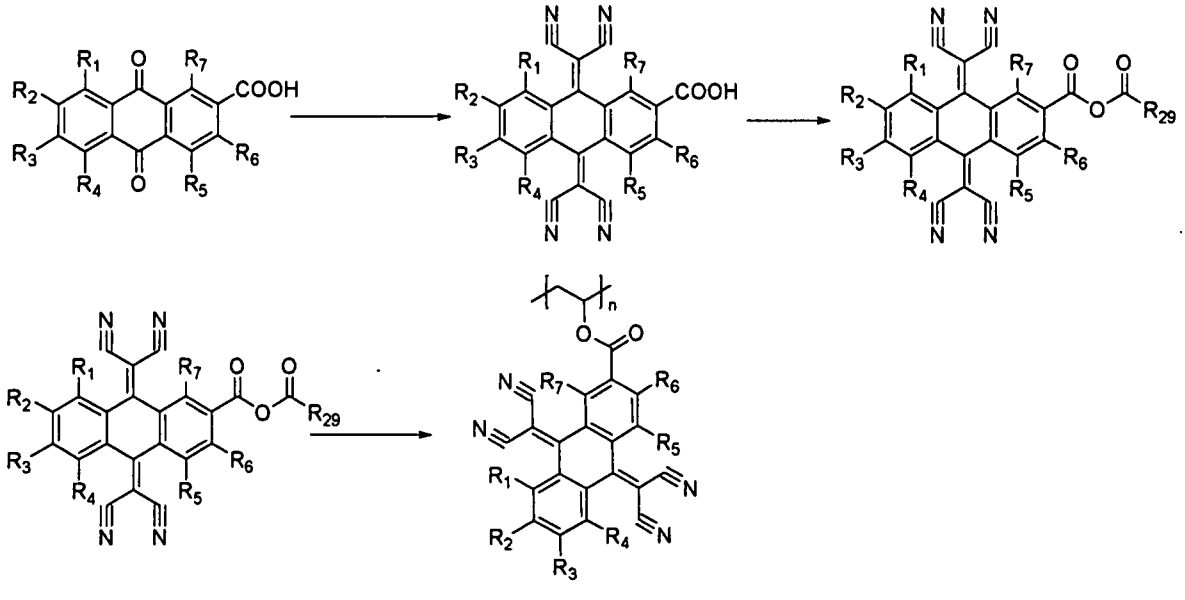
方案 11:



方案 12:



方案 13:



R_{29} 較佳為氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基。更佳地，R_{29} 是烷基。

以上的已知方法足夠合成根據方案 8 至 13 的上述通式 I 之化合物。

若通式 I"中的 X"對應於異氰酸酯基，式 I 之化合物

可藉由已知的聚胺酯合成方法與其變型由化合物 I"與化合物 P'反應所合成。較佳為採用以下條件合成上述化合物 I：溫度是在-78 至 150℃範圍內，有利地是在-40 至 120℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為非質子性有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

若通式 I"中的 X"對應於碳醯鹵基，式 I 之化合物可藉由已知的羧酸酯合成方法與其變型由化合物 I"與化合物 P'反應所合成。較佳為採用以下條件合成上述化合物 I：溫度是在-78 至 150℃範圍內，有利地是在-40 至 120℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸媒，例如吡啶衍生物，典型上例如 4-(二甲胺基)吡啶，或碳化二亞胺衍生物，典型上例如 N,N'-二環己基碳化二亞胺。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為非質子性有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

若通式 I"中的 X"對應於羧酸基，式 I 之化合物可藉由已知的羧酸酯合成方法與其變型由化合物 I"與化合物 P'反應所合成。較佳為採用以下條件合成上述化合物 I：溫度是在-78 至 150℃範圍內，有利地是在-40 至 120℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸

媒，例如吡啶衍生物，典型上例如 4-(二甲胺基)吡啶，或碳化二亞胺衍生物，典型上例如 N,N'-二環己基碳化二亞胺。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為非質子性有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

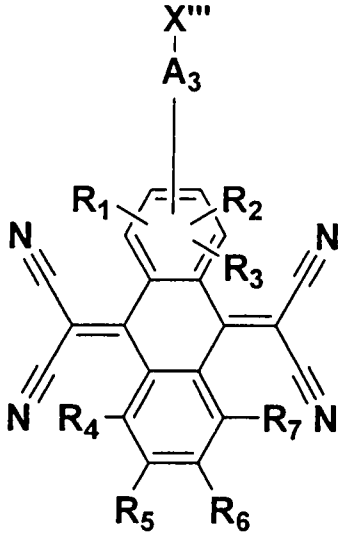
若通式 I"中的 X"對應於鹵素原子，式 I 之化合物可藉由已知的醚合成方法與其變型由化合物 I"與化合物 P'反應所合成。較佳為採用以下條件合成上述化合物 I：溫度是在-78 至 150℃範圍內，有利地是在-40 至 120℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸媒，例如鹼，例如氫化鈉、氫氧化鈉、叔丁醇鉀、DBU 或 DBN。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為非質子性有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

若通式 I"中的 X"對應於羰基，式 I 之化合物可藉由已知的縮醛合成方法與其變型由化合物 I"與化合物 P'反應所合成。較佳為採用以下條件合成上述化合物 I：溫度是在-78 至 150℃範圍內，有利地是在-40 至 120℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸媒，例如質子酸，例如對甲苯磺酸、鹽酸、硫酸或三氟乙酸。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為非質子性有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲

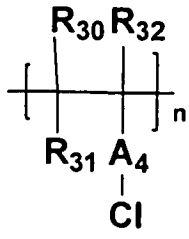
亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

若通式 I"中的 X"對應於酐基，式 I 之化合物可藉由已知的羧酸酯合成方法與其變型由化合物 I"與化合物 P'反應所合成。較佳為採用以下條件合成上述化合物 I：溫度是在-78 至 150℃範圍內，有利地是在-40 至 120℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸媒，例如吡啶衍生物，典型上例如 4-(二甲胺基)吡啶，或碳化二亞胺衍生物，典型上例如 N,N'-二環己基碳化二亞胺。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為非質子性有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

此外，本發明之通式 I 的寡聚物或聚合物係藉由通式 I'"的 11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷化合物與通式 P"之寡聚物或聚合物的類聚合反應所合成。



(I''')



(P'')

其中

R_1 至 R_7 與 R_{30} 至 R_{32}：可較佳地各獨立為氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、胺基、單烷基胺基、二烷基胺基、硝基、氰基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基、鹵素原子或這些基團或原子之組合物，就 R_1 至 R_7 取代基中的至少五者而言特佳為氫原子，且就 R_1 至 R_7 取代基中的零至二者而言特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，且/或就 R_{30} 至 R_{32} 取代基中的至少二者而言特佳為氫原子，且就 R_{30} 至 R_{32} 取代基中的零至一者而言特

佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，

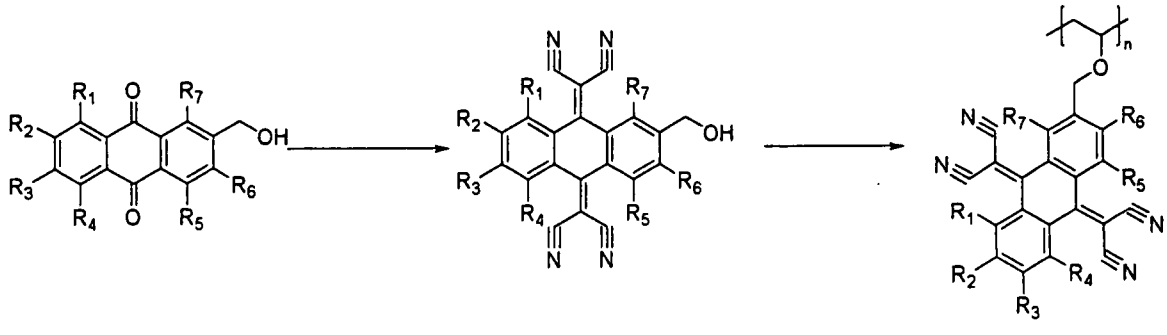
X'''：　是親核性有機基團，其親核攻擊與化合物 P"之鹵素原子相鄰的原子而在化合物 I'''與 P"之間形成共價鍵，就 X'''而言較佳為羥基或氫硫基，

A_3 與 A_4：　較佳為共價鍵、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、二烷基胺基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基，就 A_3 與 A_4 而言特佳為共價鍵或烷基，

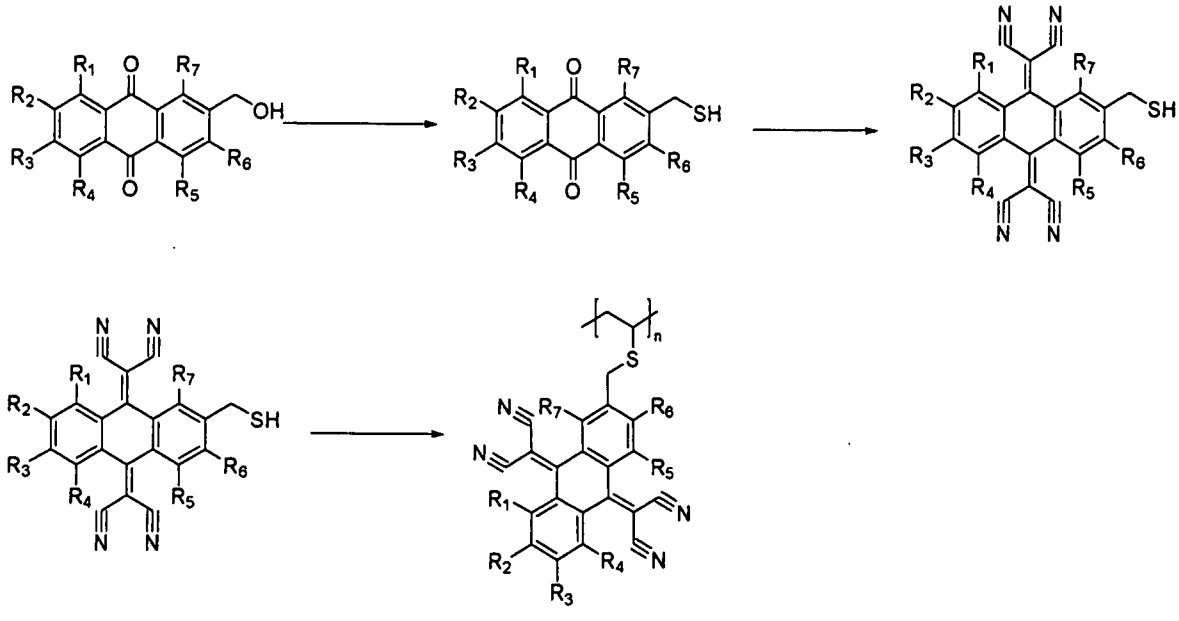
n：　是大於或等於 2 的整數。

借助於上述化合物 I'''與 P"的類聚合反應製備通式 I 之化合物被顯示於以下方案 14 至 15 中，但不限於此。

方案 14:

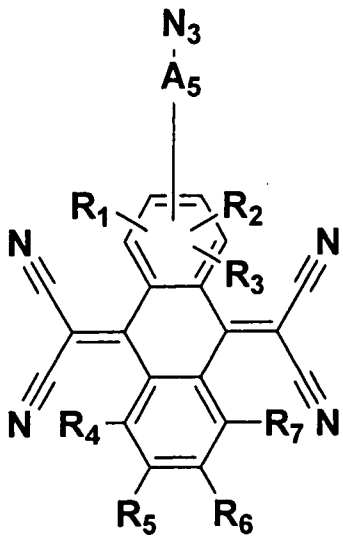


方案 15:

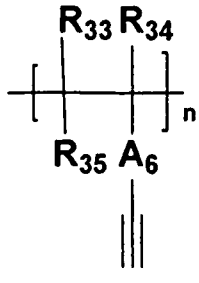


若通式 I'''中的 X"對應於羥基或氫硫基，式 I 之化合物可藉由已知的醚合成方法與其變型由化合物 I'''與化合物 P"反應所合成。較佳為採用以下條件合成上述化合物 I：溫度是在-78 至 150℃範圍內，有利地是在-40 至 120℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時，使用觸媒，例如鹼，例如氫化鈉、氫氧化鈉、叔丁醇鉀、DBU 或 DBN。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為非質子性有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

此外，本發明之通式 I 的寡聚物或聚合物係藉由通式 I''''的 11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷化合物與通式 P'''之寡聚物或聚合物的類聚合反應所合成。



(I''')



(P''')

其中

R_1 至 R_7 與 R_{33} 至 R_{35}：可較佳地各獨立為氫原子、烷基、烯基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、胺基、單烷基胺基、二烷基胺基、硝基、氰基、羥基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基、氫硫基、鹵素原子或這些基團或原子

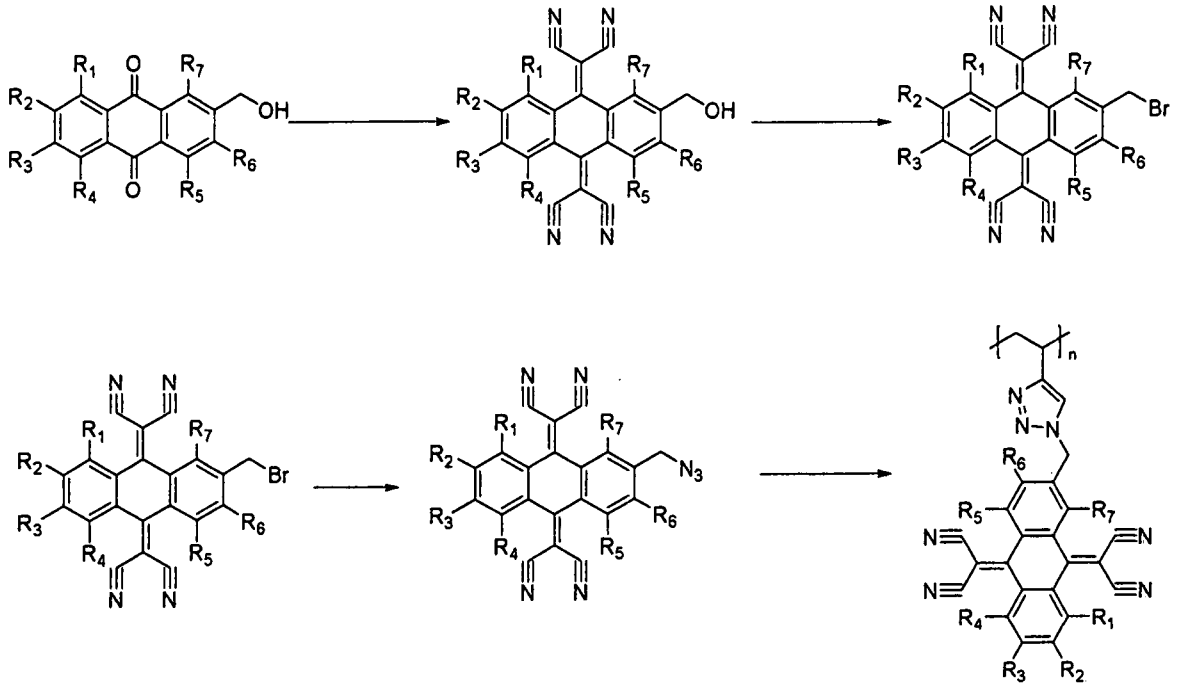
之組合物，就 R_1 至 R_7 取代基中的至少五者而言特佳為氫原子，且就 R_1 至 R_7 取代基中的零至二者而言特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，且/或就 R_{33} 至 R_{35} 取代基中的至少二者而言特佳為氫原子，且就 R_{33} 至 R_{35} 取代基中的零至一者而言特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，

A_5 與 A_6：較佳為共價鍵、烷基、烯基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、單烷基胺基、二烷基胺基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基，就 A_5 與 A_6 而言特佳為共價鍵、芳基或烷基，

n：是大於或等於 2 的整數。

借助於上述化合物 I""與 P"'的類聚合反應製備通式 I 之化合物被顯示於以下方案 16 中，但不限於此。

方案 16:



式 I 之化合物也可藉由已知的疊氮化物/炔 Click 反應方法與其變型由化合物 I""與化合物 P""反應所合成。較佳為採用以下條件合成上述化合物 I：溫度是在-78 至 150℃範圍內，有利地是在-40 至 120℃範圍內，在溶劑中進行，反應時間是 0.1 至 100 小時。對所用的溶劑幾乎沒有任何限制。較佳為非質子性有機溶劑，例如 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、氯苯或鄰二氯苯。

本發明之寡聚物或聚合物可被適當地用作為電荷儲存裝置中的用於電能儲存的氧化還原活性材料。用於電能儲存的氧化還原活性材料是能儲存電荷與釋放電荷(例如藉由接受與釋放電子)的材料。此材料可，例如，被用作為

電荷儲存裝置中的活性電極材料。該等用於電能儲存的電荷儲存裝置是，例如，二次電池(蓄電池)、氧化還原液流電池與超級電容器。

二次電池是由負極與正極(彼此被隔板分隔)與電解液(包圍電極與隔板)組成。

隔板是多孔層，其可讓離子透過而使電荷平衡。

電解液是有鹽溶解的溶劑或是離子傳導性寡聚物或聚合物。電解液之主要目的是離子導電性，其為使電荷平衡所需要的。

電極可由在基板上的薄層組成，該薄層是由含有至少一種導電助劑、至少一種黏結劑與用於電荷儲存的氧化還原活性材料的複合物組成，該氧化還原活性材料可為本發明之通式 I 的寡聚物或聚合物。借助於電極漿料把此複合物施用於基板上。

例如，使用已知的膜形成方法與其變型，較佳地使用各式各樣印刷方法，例如平版印刷法、網版印刷法、噴墨印刷法，或另外使用浸塗法或旋塗法來形成上述在基板上的層，在這種情況下，借助於電極漿料來處理包含本發明之通式 I 的寡聚物或聚合物的層。在這種情況下，可使本發明之寡聚物或聚合物、導電助劑與黏結劑懸浮或溶解於溶劑中。上述含有本發明之寡聚物或聚合物的層的厚度沒有限制，但較佳為介於 0.001 與 5000 μm 之間，更佳為介於 0.01 與 1000 μm 之間。

用於上述電極的基板是導電材料層，該導電材料較佳

為金屬，例如鉑、金、鐵、銅、鋁、鋰或這些金屬之組合物，碳材料，例如玻璃狀碳、石墨箔、石墨烯或碳薄片，與氧化物，例如銦錫氧化物(ITO)、銦鋅氧化物(IZO)、銻鋅氧化物(AZO)、氟錫氧化物(FTO)或銻錫氧化物(ATO)。

用於上述層的導電助劑獨立為一或多種導電材料，較佳為碳材料，例如碳纖維、奈米碳管、石墨、碳黑或石墨烯，與導電性聚合物，例如聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔、PEDOT:PSS 或聚並苯。特佳為使用碳纖維。

用於基板的黏結劑可獨立為一或多種具有黏著劑性質的材料，較佳為聚合物，例如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碸、纖維素衍生物與聚胺酯。

電極漿料是由任何所需比例的用於電能儲存的氧化還原活性材料(例如本發明之式 I 的寡聚物或聚合物)、導電助劑與黏結劑組成的溶液或懸浮液。較佳為使用 5 至 100 重量%的用於電能儲存之氧化還原活性材料、0 至 80 重量%的導電助劑與 0 至 10 重量%的黏結劑之比例。用於電極漿料的溶劑獨立為一或多種溶劑，較佳為高沸點溶劑，例如 N-甲基-2-吡咯啶酮、水、二甲亞碸、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙酯、γ-丁內酯、四氫呋喃、二噁茂烷、環丁碸、N,N'-二甲基甲醯胺或 N,N'-二甲基乙醯胺。在上述電極漿料中的用於電能儲存之氧化還原活性材料的濃度較佳為介於 0.1 與 10 mg/ml 之間，更

佳為介於 0.5 與 5 mg/ml 之間。

根據所用的相對電極，本發明之通式 I 的寡聚物或聚合物可用作為負極或正極中的用於電荷儲存之活性材料。

若本發明之式 I 的寡聚物或聚合物用作為正極中的用於電荷儲存之氧化還原活性材料，負極中的用於電荷儲存之氧化還原活性材料是顯出在比本發明之式 I 的寡聚物或聚合物低的電化學電位的氧化還原反應之活性材料。較佳為使用碳材料，例如石墨、石墨烯、碳黑、碳纖維或奈米碳管，與金屬或合金，例如鋰、鈉、鎂、鋰-鋁、Li-Si、Li-Sn、Li-Ti、Si、SiO、SiO_2、Si-SiO_2 錯合物、Zn、Sn、SnO、SnO_2、PbO、PbO_2、GeO、GeO_2、WO_2、MoO_2、Fe_2O_3、Nb_2O_5、TiO_2、$Li_4Ti_5O_{12}$ 與 $Li_2Ti_3O_7$。

若本發明之式 I 的寡聚物或聚合物用作為負極中的用於電荷儲存之氧化還原活性材料，正極中的用於電荷儲存之氧化還原活性材料是顯出在比本發明之式 I 的寡聚物或聚合物高的電化學電位的氧化還原反應的活性材料。較佳為使用用於電荷儲存之有機氧化還原活性材料，例如具有穩定的有機基的寡聚物或聚合物、具有有機硫單元的寡聚物或聚合物、具有苯醌結構的寡聚物或聚合物、具有二酮系統的寡聚物或聚合物、具有二硫鍵的寡聚物或聚合物、具有菲結構的寡聚物或聚合物與彼等之衍生物或用於電荷儲存之氧化還原活性無機材料，例如 $LiCO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$、$LiFePO_4$、$LiMnO_4$、$LiCoPO_4$ 或 $LiMnSiO_4$。若上述氧化還原活性寡聚物或聚合物用於正

極，此化合物也可為由任何比率的此寡聚物或聚合物、導電助劑與黏結劑組成的複合物。如上述地，此複合物可借助於電極漿料透過已知的膜形成法以在基板上的層形式存在。

用於電荷儲存之氧化還原活性材料也可為空氣/氧。在這種情況下，正極可由導電助劑、黏結劑與氧化還原觸媒組成。較佳地，所用的氧化還原觸媒是無機氧化還原活性材料(例如氧化錳)或有機氧化還原活性材料(例如有機基)。

上述二次電池中所用的隔板是多孔性材料，較佳為由聚合物，例如聚烯烴、聚醯胺或聚酯，構成的薄膜。隔板之任務是使正極與負極分隔和可讓離子透過而使電荷平衡。

上述電池的電解液可為液體或具有高離子導電性的寡聚物或聚合物。

若電解液為液體，其獨立為由一或多種溶劑與一或多種導電鹽組成。

電解液之溶劑較佳地獨立為由一或多種具有高沸點與高離子導電性但低黏性的溶劑組成，該溶劑例如乙腈、二甲亞碸、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯、γ-丁內酯、四氫呋喃、二噁茂烷、1,2-二甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、乙酸乙酯、1,3-二噁茂烷或水。

電解液中的導電鹽是由式$(M^{e+})_a(An^{f-})_b$的式 M^{e+}之陽離子與式 An^{f-}之陰離子組成，其中 e 與 f 是取決於 M 與 An 之電荷的整數；a 與 b 是代表導電鹽之分子組成的整數。

用於上述導電鹽的陽離子是正離子，較佳為第一與第二主族的金屬(例如鋰、鈉、鉀或鎂)，還有過渡族的其他金屬(例如鋅)，與有機陽離子，例如四級銨化合物，例如四烷基銨化合物。

用於上述導電鹽的陰離子較佳為無機陰離子，例如六氟磷酸根、四氟硼酸根、三氟甲磺酸根、六氟砷酸根、六氟銻酸根、四氟鋁酸根、四氟鋰酸根、過氯酸根、雙草酸硼酸根、四氯鋁酸根、四氯鎵酸根，還有有機陰離子，例如 $N(CF_3SO_2)_2^-$、$CF_3SO_3^-$、烷氧基，例如三級丁氧基或異丙氧基，還有鹵基，例如氟基、氯基、溴基與碘基。

以下藉由用於製備的操作例與圖式中所顯示的用途來詳細說明本發明。

【圖式簡單說明】

圖式顯示：

圖 1：根據實施例 2 所製備的單體之循環伏安圖(虛線)與根據實施例 4 所製造的電極之循環伏安圖(實線)

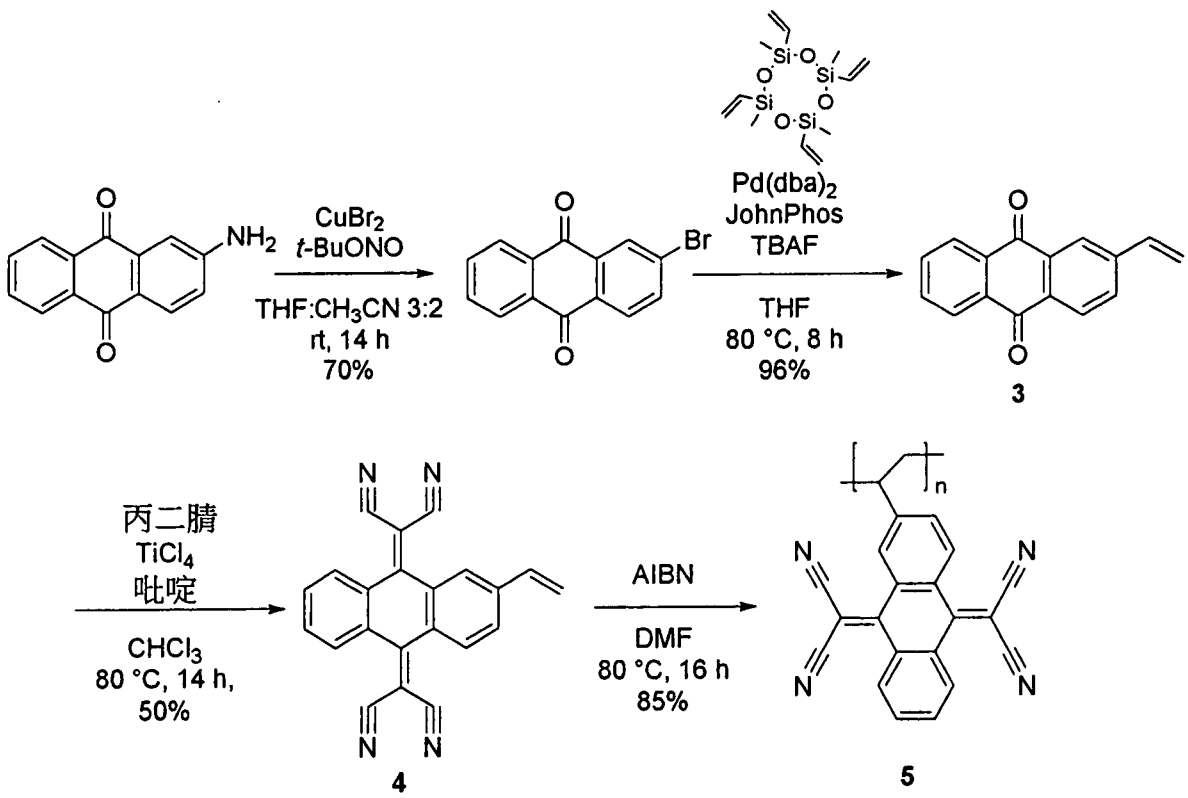
圖 2：根據實施例 5 所製造的二次電池之第一個(實線)與第五百個(虛線)充電/放電週期的充電/放電曲線

圖 3：根據實施例 5 所製造的二次電池之充電/放電性能

圖 4：根據實施例 5 所製造的二次電池之庫倫效率

在 298 K 下用 Bruker AC 300(300 MHz)光譜儀記錄 ^{1}H 與 ^{13}C NMR 光譜。用 Vario ELIII-Elementar Euro 儀器與 EA-HekaTech 儀器實施元素分析。對循環伏安法與恆電流實驗而言，可用 Biologic VMP 3 恆電位器。用 Agilent 1200 系列系統(除氣機：PSS，泵：G1310A，自動取樣器：G1329A，火爐：Techlab，DAD 偵測器：G1315D，RI 偵測器：G1362A，洗提液：DMAc + 0.21% LiCl，1 ml/min，溫度：40℃，管柱：PSS GRAM guard/1000/30 Å)實施大小排除層析。

方案 17:



【實施方式】

實施例 1：

2-乙烯蒽醌(3)合成：

使 2-溴蒽醌(1.5 g, 5.22 mmol)、雙(二苯亞甲基丙酮)鈀(0)(0.060 g, 0.104 mmol)、聯苯-2-基二(三級丁基)膦(0.062 g, 0.209 mmol)溶於 0.3 M 的氟化四丁銨之四氫呋喃溶液。用氬氣讓溶液冒泡，逐滴加入 2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基-1,3,5,7,2,4,6,8-四氧四矽氧烷(0.902 ml, 2.61 mmol)。在氬保護氣氛中於 80℃ 攪拌混合物 8 小時。使反應混合物冷卻到室溫，將反應混合物加到乙醇(250 ml)中。濾出沉澱物，用正己烷清洗二次。以減壓乾燥，得到淺黃色固體的幾乎純的 2-乙烯蒽醌(3)(1.175 g, 5.02 mmol, 96%)，其純度滿足下一個反應步驟。

$C_{16}H_{10}O_2$ 理論值：C, 81.90; H, 4.30。實測值：C, 81.85; H, 4.31。^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm)：δ 5.54 (d, 1H), 6.05 (d, 1H), 6.87 (dd, 1H), 7.80 (m, 3H), 8.32 (m, 4H)。^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, ppm)：δ 183.2, 182.6, 143.2, 135.4, 134.1, 134.0, 133.8, 133.6, 133.5, 132.5, 131.4, 128.3, 127.8, 127.2, 124.8, 118.4。

實施例 2：

2-乙烯基-11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷(4)合成：

使 2-乙烯蒽醌(1 g, 4.27 mmol)與丙二腈(0.85 g, 0.81 ml, 12.81 mmol)溶於三氯甲烷(71 ml)。在 5 分鐘內將吡啶(2.07 ml, 25.6 mmol)與四氯化鈦(1.41 ml, 12.81 mmol)逐

滴加到反應混合物中。在氬保護氣氛中於 80℃攪拌混合物 15 小時，冷卻到室溫，用水萃取二次與用鹽水萃取一次。用硫酸鈉使有機相乾燥，濾出硫酸鈉，以減壓使有機相濃縮。通過矽膠管柱層析(三氯甲烷)提純粗製品。得到黃色粉末的 2-乙烯基-11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷(**4**)(2.12 mmol, 50%)。

$C_{22}H_{10}N_4$ 理論值：C, 80.00; H, 3.10, N, 16.90。實測值：C, 79.94; H, 3.08, N 16.91。^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, ppm)：δ 5.61 (d, 1H), 6.06 (d, 1H), 6.88 (dd, 1H), 7.77 (m, 3H), 8.27 (m, 4H)。^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz, ppm)：δ 160.5, 160.0, 141.8, 134.5, 132.4, 130.8, 130.4, 130.2, 129.7, 129.0, 128.01, 127.5, 124.93, 119.3, 113.3, 113.1。

實施例 3：

聚(2-乙烯基-11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷)(**5**)合成：

使 2-乙烯基-11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷(**4**)(50 mg)溶於 N,N'-二甲基甲醯胺(0.150 ml)，加 AIBN(1.24 mg, 0.0076 mmol, 5 mol%)。用氬氣將反應混合物除氣 5 分鐘，於 80℃攪拌 18 小時。然後，將反應溶液加到二氯甲烷(50 ml)中以使產物沉澱，得到黃色固體的聚(2-乙烯基-11,11,12,12-四氰蒽醌二甲烷)(**5**)(42 mg)。

$C_{22}H_{10}N_4$ 理論值：C, 80.00; H, 3.10, N, 16.90。實測值：C, 79.96; H, 3.13, N 16.95。^{1}H NMR (DMF-d_7, 300

MHz, ppm)：δ 8.83 to 7.48 (br, 7H), 2.62 to 1.31 (br, 3H)。SEC：M_n 2.67x10^4 g/mol 1.87。

實施例 4：

具有聚(2-乙烯基-11,11,12,12-四氟蒽醌二甲烷)(5)之電極的製造，參見圖 1：

將聚(2-乙烯基-11,11,12,12-四氟蒽醌二甲烷)(5)之 NMP(N-甲基-2-吡咯啶酮)(10 mg/ml)溶液加到作為導電助劑的碳纖維(VGCF；Showa-Denko)與 Super P®及作為黏結劑的聚偏二氟乙烯(PVDF；Sigma Aldrich)(比率：20/30/30/10 wt%)。在研缽中混合這些材料 10 分鐘，用刮刀塗覆法將所得之糊料施用於鋁箔上(厚度：0.015 mm, MTI Corporation)。於 100℃使電極乾燥 24 小時。

將電極浸入電解液(0.1 M 的 $LiClO_4$ 與碳酸丙二酯溶液)中。製作由作為工作電極的上述電極與作為參考電極的 $Ag/AgNO_3$ 電極與作為相對電極的鉑絲網構成的半電池用於循環伏安法測量。(圖 1)

循環伏安圖顯示穩定的氧化還原反應是在-0.71 V。

實施例 5：

鋰聚合物電池的製造：

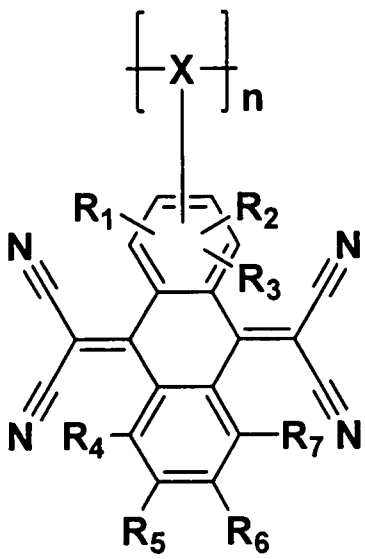
在氬保護氣氛中將實施例 4 所描述之電極加入二次電池(鋰聚合物電池)中。所用的電解液是 0.1 M 的 $LiClO_4$ 之碳酸丙二酯溶液；所用的相對電極是一片元素鋰。用隔板

(多孔聚丙烯薄膜，Celgard)隔開二個電極。電池顯示充電水準為 2.9 V 與放電水準為 2.4 V(圖 2)。

在第一個充電/放電週期中，電池顯示容量為 156 mAh/g(理論可能容量的 97%)；在第五百個充電/放電週期後，電池顯示容量為 141 mAh/g(圖 3)與平均庫倫效率為 99%(圖 4)。

申請專利範圍

1. 一種由通式 I 之寡聚或聚合化合物組成的四氰蒽醌二甲烷聚合物，



(I)

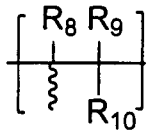
其中

R_1 至 R_7：可較佳地各獨立為氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、胺基、單烷基胺基、二烷基胺基、硝基、氰基、羥基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基、氫硫基、鹵素原子或這些基團或原子之組合物，R_1 至 R_7 取代基中的至少五者特佳為氫原子，且 R_1 至 R_7 取代基中的零至二者特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，

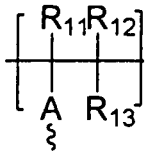
X： 是由來自由有機雙鍵、有機三鍵、環氧乙烷或氮雜環丙烷組成之基團的聚合反應所形成之有機基團，或是由類聚合反應所形成之有機基團，

n： 是大於或等於 2 的整數。

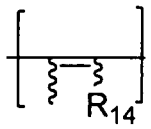
2. 如申請專利範圍第 1 項之四氰蒽醌二甲烷聚合物，其中 X 是通式 II 至 XIV 之一的有機基團：



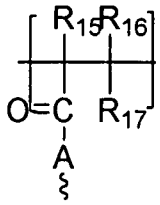
(II)



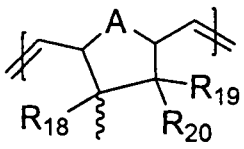
(III)



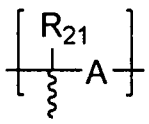
(IV)



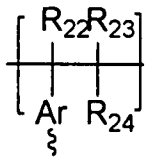
(V)



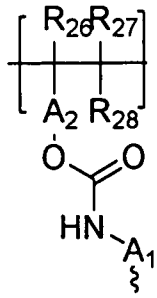
(VI)



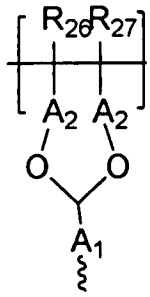
(VII)



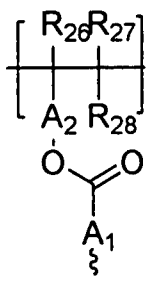
(VIII)



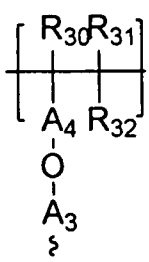
(IX)



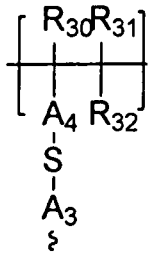
(X)



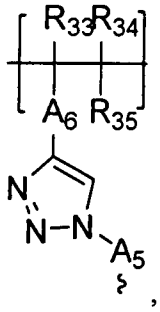
(XI)



(XII)



(XIII)



(XIV)

其中

R_8 至 R_{24}：可較佳地各獨立為氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、胺基、單烷基胺基、二烷基胺基、硝基、氰基、羥基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基、氫硫基、鹵素原子或這些基團或原子之組合物，R_8 至 R_{10} 取代基中的至少二者特佳為氫原子，且 R_8 至 R_{10} 取代基中的零至二者特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，與/或

R_{11} 至 R_{13} 取代基中的至少二者特佳為氫原子，且 R_{11} 至 R_{13} 取代基中的零至一者特佳為

非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，與/或

R_{14}特佳為氫原子，與/或

R_{15}至R_{17}取代基中的至少二者特佳為氫原子，且R_{15}至R_{17}取代基中的零至一者特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，與/或

R_{18}至R_{20}取代基中的至少二者特佳為氫原子，且R_{18}至R_{20}取代基中的零至一者特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，與/或

R_{21}特佳為氫原子，與/或

R_{22}至R_{24}取代基中的至少二者特佳為氫原子，且R_{22}至R_{24}取代基中的零至一者特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，

R_{26}至R_{28}：可較佳地各獨立為氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、胺基、單烷基胺基、二烷基胺基、硝基、氰基、羥基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基、氫硫基、鹵素原子或這些基團或原子之組合物，R_{26}至R_{28}取

代基中的至少二者特佳為氫原子，且 R_{26} 至 R_{28} 取代基中的零至一者特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，

R_{30} 至 R_{32}：可較佳地各獨立為氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、胺基、單烷基胺基、二烷基胺基、硝基、氰基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基、鹵素原子或這些基團或原子之組合物，R_{30} 至 R_{32} 取代基中的至少二者特佳為氫原子，且 R_{30} 至 R_{32} 取代基中的零至一者特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，

R_{33} 至 R_{35}：可較佳地各獨立為氫原子、烷基、烯基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、胺基、單烷基胺基、二烷基胺基、硝基、氰基、羥基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基、氫硫基、鹵素原子或這些基團或原子之組合物，R_{33} 至 R_{35} 取代基中的至少二者特佳為氫原子，且 R_{33} 至 R_{35} 取代

基中的零至一者特佳為非氫原子，較佳為鹵素原子、烷基、烷氧基、氰基與/或硝基，

A：　是氧原子、硫原子或-N(R_{29})-基團，其中 R_{29} 較佳為氫原子、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、羧酸基、磺酸基、硝基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基，A 特佳為氧原子，

A_1 與 A_2：　較佳地各獨立為共價鍵、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、單烷基胺基、二烷基胺基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基，A_1 與 A_2 特佳為共價鍵或烷基，

A_3 與 A_4：　可較佳地各獨立為共價鍵、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、二烷基胺基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基，A_3 與 A_4 特佳為共價鍵或烷基，

A_5 與 A_6：　可較佳地各獨立為共價鍵、烷基、烯基、烷氧基、烷硫基、鹵烷基、鹵烷氧基、環烷

基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基、單烷基胺基、二烷基胺基、烷基羰基、烯基羰基、炔基羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、磺酸酯基，A_5與A_6特佳為共價鍵、芳基或烷基，

Ar：　是獨立地經取代之環烷基、環烷氧基、芳基、雜芳基、芳氧基、芳烷基。

3. 一種如申請專利範圍第 1 與 2 項中一或二項之四氰蒽醌二甲烷聚合物的用途，其係用作為用於電荷儲存裝置之活性電極材料，尤其是二次電池之活性電極材料。

4. 一種如申請專利範圍第 3 項之四氰蒽醌二甲烷聚合物的用途，其中該活性電極材料呈電荷儲存裝置，尤其是二次電池，所用之電極元件的完全或部分表面塗層的形式。

5. 一種如申請專利範圍第 1 與 2 項中一或二項之四氰蒽醌二甲烷聚合物的用途，其係用作為用於電荷儲存裝置之電極漿料，尤其是二次電池之電極漿料。

圖　式

圖 1

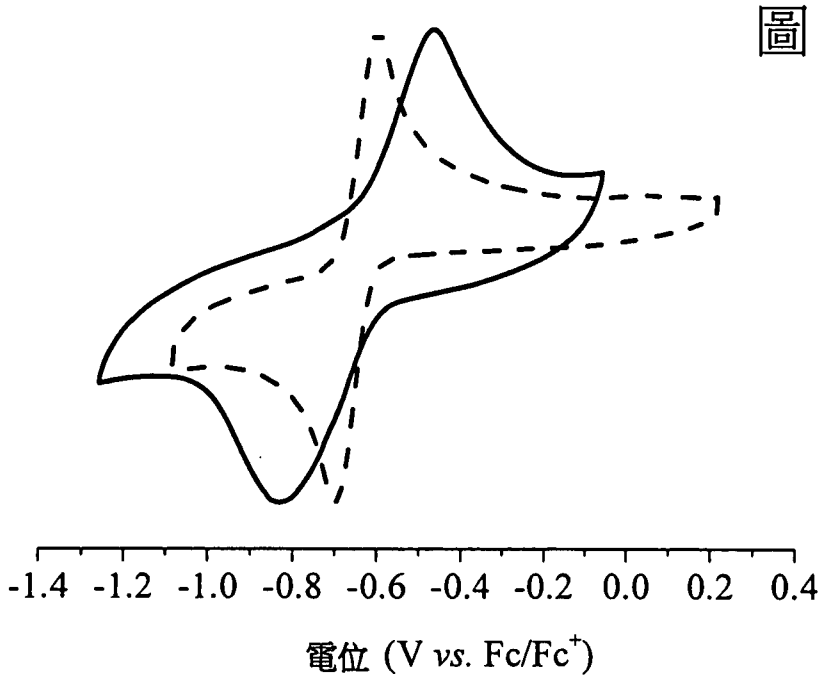

-1.4 -1.2 -1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4
電位 (V vs. Fc/Fc+)

圖 2

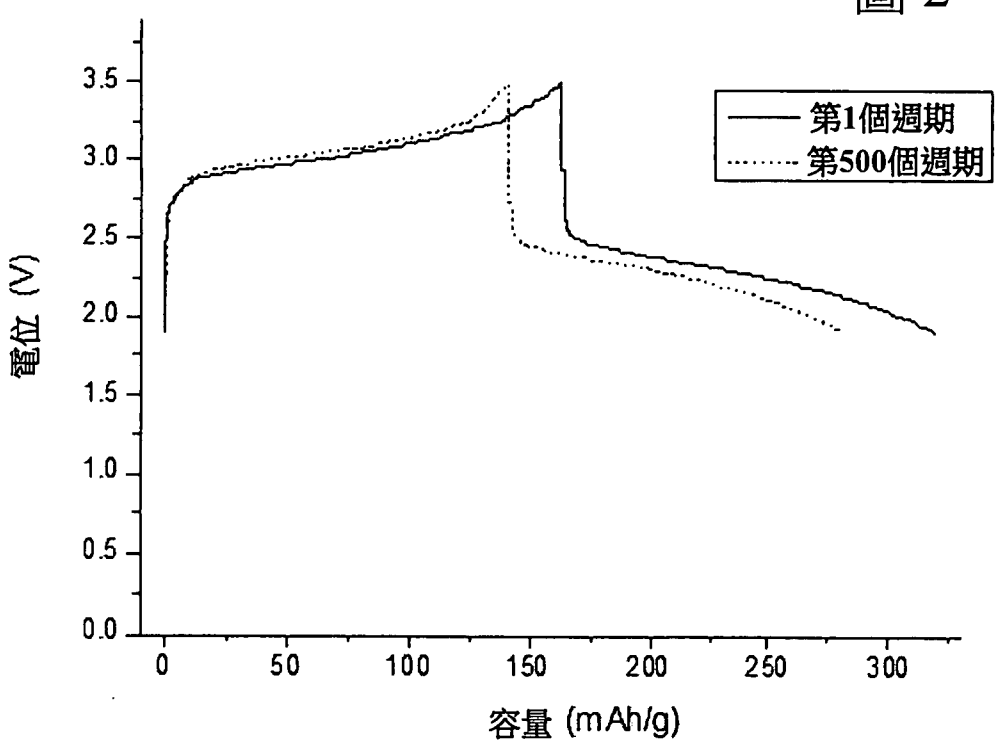

第1個週期
第500個週期
電位 (V)
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
50
100
150
200
250
300
容量 (mAh/g)

圖 3

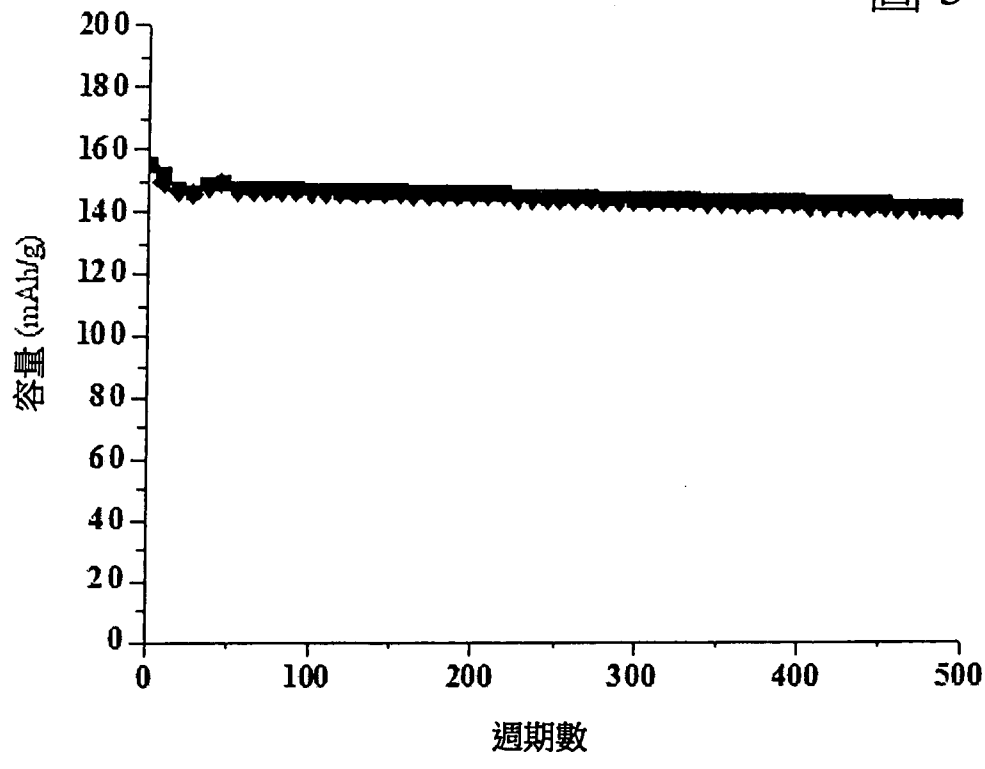
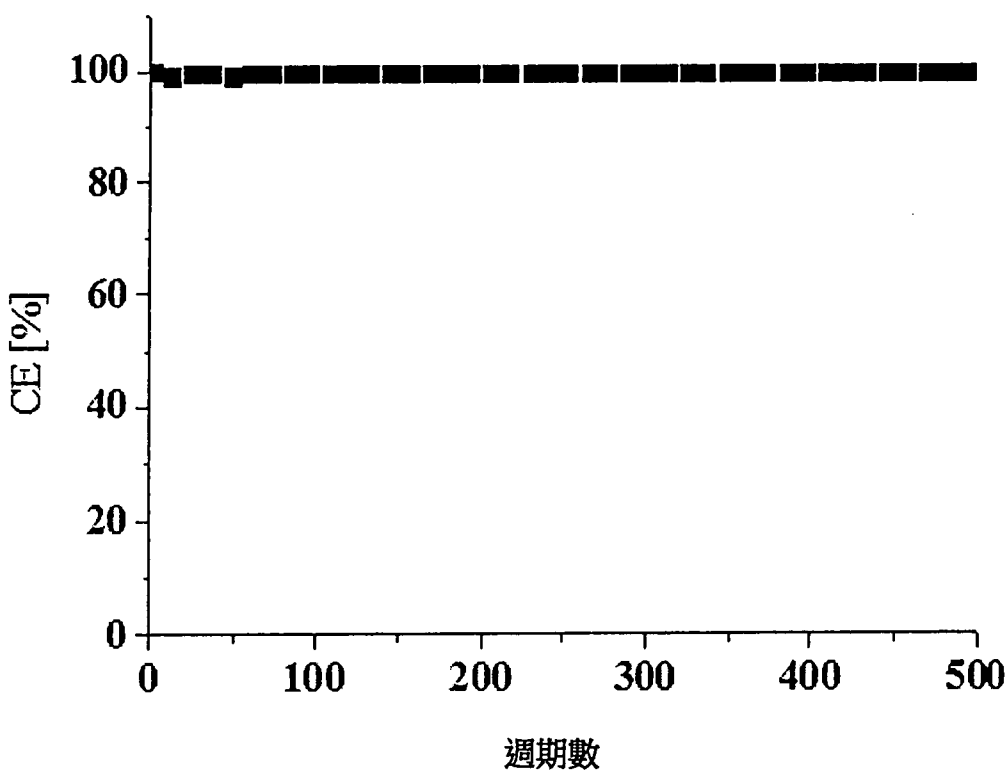

200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
容量 (mAh/g)
0
100
200
300
400
500
週期數

圖 4


100
80
60
40
20
0
CE [%]
0
100
200
300
400
500
週期數