



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I465478 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：098120805

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 22 日

(51)Int. Cl. : C08G61/00 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

(30)優先權：2008/06/23

歐洲專利局

08158756.0

(71)申請人：席巴控股股份有限公司(瑞士) CIBA HOLDING INC. (CH)

瑞士

馬克斯 普朗克股份有限公司(德國) MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR
FORDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V (DE)

德國

(72)發明人：河野新一路 KAWANO, SHIN-ICHIRO (JP)；包卡登 馬汀 BAUMGARTEN,
MARTIN (DE)；幕林 克勞斯 MULLEN, KLAUS (DE)；慕勒 彼得 MURER,
PETER (CH)；史卡夫 湯瑪士 SCHAFFER, THOMAS (DE)；撒列 毛沙 SALEH,
MOUSSA (PS)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

CN 1126729A

Martin Kreyenschmidt1, Martin Baumgarten1, Nikolay Tyutyulkov and
Klaus Müllen1, 2, 2'-Bipyrenyl and para-Terpyrenyl-A New Type of
Electronically Decoupled Oligoarylene, Angewandte Chemie, Volume
33, Issue 19 10/17/1994, Pages: 1957-1959。

審查人員：陳怡靜

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 76 頁

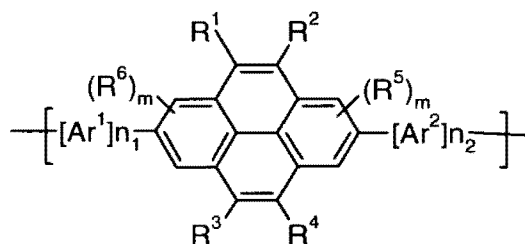
(54)名稱

新穎聚合物

NOVEL POLYMERS

(57)摘要

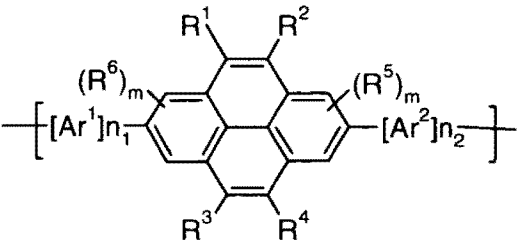
本發明係有關於包含具下列化學式的重複單元之聚合物：



(I), 及

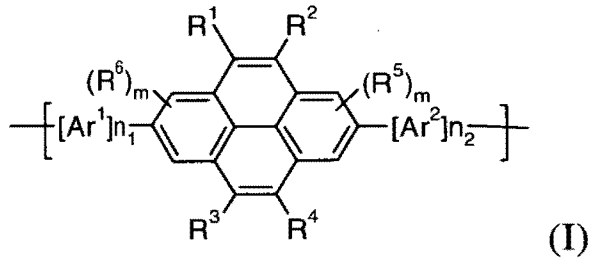
其等在電子裝置之用途。如本發明的聚合物在有機溶劑中具有極佳的溶解度與極佳的成膜性能。此外，如本發明的聚合物若用於聚合物發光二極體(PLED)，則可觀察到高電荷或子遷移率與發光色的高溫安定性。

The present invention relates to polymers comprising repeating unit(s) of the formula



(I), and

their use in electronic devices. The polymers according to the invention have excellent solubility in organic solvents and excellent film-forming properties. In addition, high charge carrier mobilities and high temperature stability of the emission color are observed, if the polymers according to the invention are used in polymer light emitting diodes (PLEDs).



(I)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98120805

※ 申請日：98.6.22

※IPC 分類：C08G 6/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

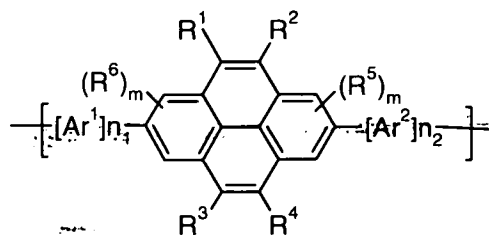
C9K 1/66 (2006.01)

新穎聚合物

NOVEL POLYMERS

二、中文發明摘要：

本發明係有關於包含具下列化學式的重複單元之聚合物：

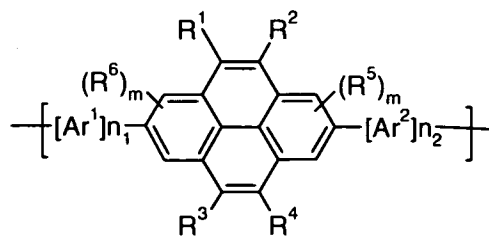


(I), 及

其等在電子裝置之用途。如本發明的聚合物在有機溶劑中具有極佳的溶解度與極佳的成膜性能。此外，如本發明的聚合物若用於聚合物發光二極體(PLED)，則可觀察到高電荷載子遷移率與發光色的高溫安定性。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to polymers comprising repeating unit(s) of the formula



(I), and

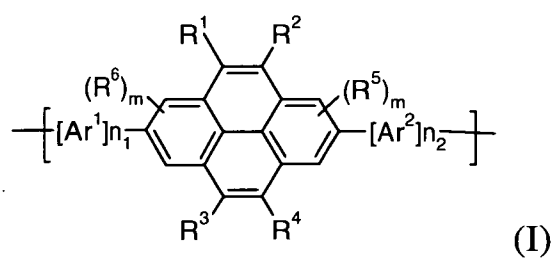
their use in electronic devices. The polymers according to the invention have excellent solubility in organic solvents and excellent film-forming properties. In addition, high charge carrier mobilities and high temperature stability of the emission color are observed, if the polymers according to the invention are used in polymer light emitting diodes (PLEDs).

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

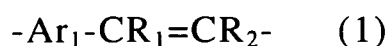
【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於包含具化學式I的重複單元之新穎聚合物，及其等在電子裝置之用途。如本發明的聚合物在有機溶劑中具有極佳的溶解度與極佳的成膜性能。此外，如本發明的聚合物若用於聚合物發光二極體(PLED)，則可觀察到高電荷載子遷移率與發光色的高溫安定性。

【先前技術】

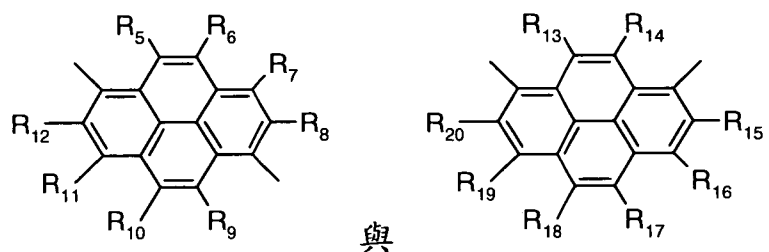
除了他者以外，WO2006043539揭露發出藍光及含有芴之發光聚合物化合物。

EP0964045述及在固態顯現可見螢光之聚合性螢光物質，其中該聚合性螢光物質包含由下列化學式(1)所代表之一或多種重複單元，及該等重複單元的量係自0.5莫耳%至100莫耳%，以重複單元的總量為基礎：



其中Ar₁代表一稠合多環芳族基，其可被選自氰基、烷基、具有1至20個碳原子的烷氧基或烷硫基、具有3至60碳原子的烷基甲矽烷基、具有1至40碳原子的烷基胺基、具有6至20碳原子的芳基或芳氧基、具有8至20碳原子的芳基烯烴基或芳基炔基、具有7至14碳原子的芳烷基及具有4至14碳原子的雜環化合物基之一取代基取代；R₁與R₂各獨立地代表選自一個氫原子、具有1至20個碳原子的烷基、具有6至20碳原子的芳基、具有4至20碳原子的雜環化合物及氰基之一基。

Ar₁的實例係其他具下列化學式之基：



其中，R₅至R₂₀各獨立地代表選自一個氫原子、氰基、烷基、烷氧基或具有1至20個碳原子的烷硫基、具有3至60碳原子的烷基甲矽烷基、具有1至40碳原子的烷基胺基、具有6至20碳原子的芳基或芳氧基、具有8至20碳原子的芳基烯烴基或芳基炔基、具有7至14碳原子的芳烷基及具有4至14碳原子的雜環化合物基之一基。

有機EL顯示器的性能當與現有技術相比較時，發現其推廣仍面臨數項挑戰。在獲致特定準則(亦即NTSC)所要求的確切色坐標方面，一直有問題。EL裝置的使用壽命仍比現行用於陰極射線管(CRT)與液晶顯示器(LCD)的無機技術短。此外，製造具有純藍色與長壽命之一材料，係該產業所面臨的最大問題。

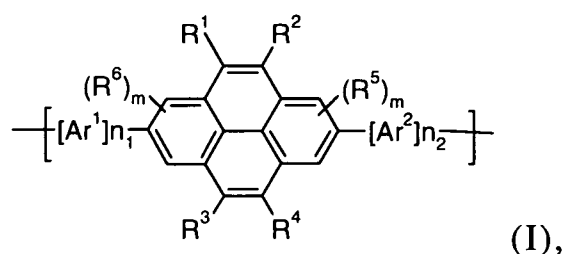
【發明內容】

因此，本發明的目標係提供新穎的材料，當納入光電裝置中時，其在顏色純度、裝置效率及/或使用壽命方面展現顯著的優點。

藉由本發明之包含具化學式I的重複單元之聚合物，而達成該目標。包含本發明的聚合物之有機發光裝置(OLED)，可在顏色純度、裝置效率及/或使用壽命方面展現

顯著的優點。此外，該聚合物可具有良好的溶解度特性及較高的玻璃轉化溫度，其有助於將其等製成在溫度與機械方面安定及較無缺陷之塗層與薄膜。若該聚合物含有可交聯的末端基，該等基在膜或塗層形成之後的交聯作用可增加其耐溶劑性，其有益於在其上澱積一或多種溶劑型材料層之應用。

因此，本發明係有關於包含具下列化學式的重複單元之聚合物：



R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係彼此獨立地為氫、氟、 $\text{SiR}^{100}\text{R}^{101}\text{R}^{102}$ 或一個有機取代基，或

R^1 與 R^2 、 R^3 與 R^4 及/或取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及/或 R^6 中之任一彼此相鄰者，一起形成一芳族或雜芳族環或環系統，其可選擇性地被取代， m 為0或為1或2之一整數，

n_1 與 n_2 為0，或為1或2之一整數，

R^{100} 、 R^{101} 及 R^{102} 係彼此獨立地為 C_1 - C_{18} 烷基、經取代或未經取代的 C_6 - C_{18} 芳基，及 Ar^1 與 Ar^2 係彼此各獨立地為一個經取代或未經取代的亞芳基或雜亞芳基。經取代或未經取代的亞芳基或雜亞芳基之實例為選自下列各者中的二價基：經取代或未經取代的苯基、經取代或未經取代的萘基、經取代或未經取代的蒽基、經取代或未經取代的二苯基蒽

基、經取代或未經取代的菲基、經取代或未經取代的茚基、經取代或未經取代的聯苯基、經取代或未經取代的芴基、經取代或未經取代的氮芴基、經取代或未經取代的噻吩基、經取代或未經取代的三唑基及經取代或未經取代的噻二唑基。

本發明的聚合物應具有高於 100°C 之玻璃轉化溫度，特別是高於 150°C 之玻璃轉化溫度。

R^1 與 R^2 以及 R^3 與 R^4 可彼此互異，但較佳為相同者。最佳 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 具有相同意涵。

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 較佳選自 C_1 - C_{18} 烷基、被E取代及/或被D中斷的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、被E取代及/或被D中斷的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基及最佳為一個選擇性地經取代的 C_6 - C_{24} 芳基或 C_2 - C_{20} 雜芳基。

在本發明的一個較佳實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之至少一者及非常特別地至少二者並非氫。最佳，取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之所有者均非氫。在本發明的另一個較佳實施例中，取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之至少一者及較佳二者係選擇性地經取代的 C_1 - C_{18} 烷氧基。最佳，取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之所有者均為選擇性地經取代的 C_1 - C_{18} 烷氧基。

本發明的聚合物較佳包含具化學式I的重複單元，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係彼此獨立地為氫、氟、 C_1 - C_{18} 烷基、被E取代及/或被D中斷的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被G取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 雜芳基、被G取代的 C_2 - C_{20} 雜芳基；

R^5 基與 R^6 基中之各者係在各次出現時彼此獨立地為氫、鹵素及特別是氟、 C_1 - C_{18} 烷基、被E取代及/或被D中斷的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被G取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 雜芳基、被G取代的 C_2 - C_{20} 雜芳基、 C_2 - C_{18} 烯烴基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、被E取代及/或被D中斷的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、CN或 $-CO-R^{28}$ ，

m為0，或為1或2之一整數，

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

E為 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{26}$ ； $-COR^{28}$ ； $-COOR^{27}$ ； $-CON-R^{25}R^{26}$ ； $-CN$ ；或鹵素及特別是氟；

G為E、 C_1 - C_{18} 烷基、被D中斷的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或被E取代及/或被D中斷的 C_1 - C_{18} 烷氧基，

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及 R^{26} 係彼此獨立地為氫； C_6 - C_{18} 芳基；被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基； C_1 - C_{18} 烷基；或被 $-O-$ 中斷的 C_1 - C_{18} 烷基；

R^{27} 為氫； C_6 - C_{18} 芳基；被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基；特別是 C_1 - C_{18} 烷基；或被 $-O-$ 中斷的 C_1 - C_{18} 烷基，

R^{28} 為氫； C_6 - C_{18} 芳基；被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基； C_1 - C_{18} 烷基；或被 $-O-$ 中斷的 C_1 - C_{18} 烷基，

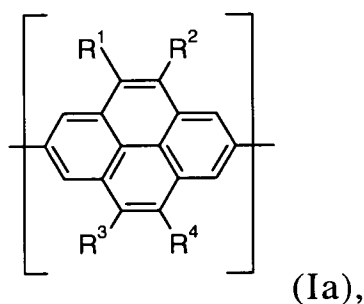
R^{29} 為氫； C_6 - C_{18} 芳基；被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基； C_1 - C_{18} 烷基；或被 $-O-$ 中斷的 C_1 - C_{18} 烷基，

R^{30} 與 R^{31} 係彼此獨立地為 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基或被 C_1 - C_{18} 烷基取代的 C_6 - C_{18} 芳基，及

R^{32} 為 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基或被 C_1 - C_{18} 烷基取代的 C_6 - C_{18} 芳基。

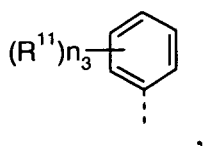
特別地， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之至少一者及非常特別地至少二者並非氫。

在一個特佳的實施例中，該聚合物含有具下列化學式的重複單元：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係彼此獨立地為 C_6 - C_{12} 芳基或 C_2 - C_{11} 雜芳基，其可選擇性地被一或多個G基取代，其中G係如上所界定；或者 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係彼此獨立地為 C_1 - C_{18} 烷基、被-O-中斷的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或被-O-中斷的 C_1 - C_{18} 烷氧基。 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 較佳具有相同意涵。 R^3 與 R^4 更佳具有相同意涵，及為 C_1 - C_{18} 烷氧基或被-O-中斷的 C_1 - C_{18} 烷氧基。

在本發明的另一個較佳實施例中，係以具化學式Ia的聚合物為較佳者，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係彼此獨立地為：



其中 n_3 為 0 或為整數 1、2、3、4 或 5， R^{11} 在各次出現時可相同或不同及為 C_1 - C_{25} 烷基或 C_1 - C_{25} 烷氧基，或 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係彼此獨立地為 C_1 - C_{18} 烷基、被 -O- 中斷的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或被 -O- 中斷的 C_1 - C_{18} 烷氧基；特別是被 -O- 中斷的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或被 -O- 中斷的 C_1 - C_{18} 烷氧基。 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 較佳具有相同意涵。

R^5 與 R^6 較佳彼此獨立地為氫； C_1 - C_{18} 烷基諸如甲基、乙基、正-丙基、異-丙基、正-丁基、異丁基、仲-丁基、特-丁基、2-甲基丁基、正-戊基、異-戊基、正-己基、2-乙基己基或正-庚基；被 E 取代及 / 或被 D 中斷的 C_1 - C_{18} 烷基諸如 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、或 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ； C_1 - C_{18} 烷氧基，諸如甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、異-丙氧基、正-丁氧基、異丁氧基、仲-丁氧基、特-丁氧基、2-甲基丁氧基，正-戊氧基、異-戊氧基、正-己氧基、2-乙基己氧基、或正-庚氧基、； C_6 - C_{14} 芳基諸如苯基、萘基或聯苯基； C_5 - C_{12} 環烷基諸如環己基；被 G 取代的 C_6 - C_{14} 芳基諸如 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{-CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、或 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OtBu}$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{tBu}$ 。 R^5 與 R^6 最佳為氫。

m 較佳為 0。若在一分子內存在一個以上的 R^5 或 R^6 基，其等可具有不同的意涵。

D 較佳為 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^{25}-$ ；其中 R^{25} 為 C_1 - C_{12} 烷基諸如甲基、乙基、正-丙基、異-丙基、

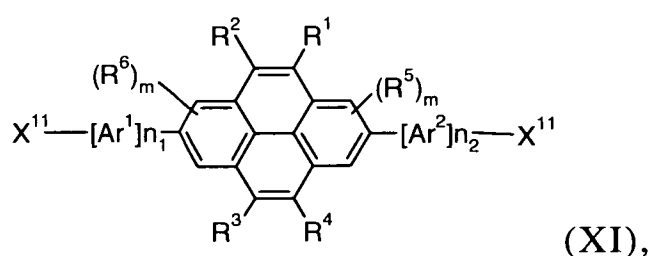
正-丁基、異丁基或仲-丁基，或為C₆-C₁₄芳基諸如苯基、萘基或聯苯基。

E較佳為-OR²⁹；-SR²⁹；-NR²⁵R²⁵；-COR²⁸；-COO-R²⁷；-CONR²⁵R²⁵；或-CN；其中R²⁵、R²⁷、R²⁸及R²⁹係彼此獨立地為C₁-C₁₂烷基諸如甲基、乙基、正-丙基、異-丙基、正-丁基、異丁基、仲-丁基、己基、辛基或2-乙基-己基，或為C₆-C₁₄芳基諸如苯基、萘基或聯苯基。

G的優先選擇與E相同，或為C₁-C₁₈烷基及特別是C₁-C₁₂烷基諸如甲基、乙基、正-丙基、異-丙基、正-丁基、異丁基、仲-丁基、己基、辛基、1-(2-己基)-癸烷或2-乙基-己基。

包含具化學式(Ia)的重複單元之特佳聚合物實例，係如申請專利範圍第5項所述之化合物A-1至A-34。

用於製備本發明的聚合物之單體係新穎的，及構成本發明的另一實施例。因此，本發明亦有關於具下列化學式的單體：



其中Ar¹、Ar²、n₁、n₂、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及m係如上所界定。X¹¹係在各次出現時獨立地為一個鹵素原子及特別是碘、氯或溴；-ZnX¹²、-SnR²⁰⁷R²⁰⁸R²⁰⁹，其中R²⁰⁷、R²⁰⁸及R²⁰⁹係相同或不同及為氫或C₁-C₆烷基，其中二個游離基選擇性地形成一共用環及該等游離基選擇性地分支或未

分支，及 X^{12} 係一個鹵素原子及尤其特別是碘或溴；或

$-\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OS}(\text{O})_2$ -芳基，特別是 $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ 、

$-\text{OS}(\text{O})_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{B}(\text{OY}^{11})_2$ 、 $-\text{B}(\text{O})_2\text{Y}^{12}$ 、 $-\text{BF}_4\text{Na}$ 或

$-\text{BF}_4\text{K}$ ，其中 Y^{11} 係在各次出現時獨立地為一個 C_1 - C_{10} 烷基，

及 Y^{12} 係在各次出現時獨立地為一個 C_2 - C_{10} 亞烷基諸如

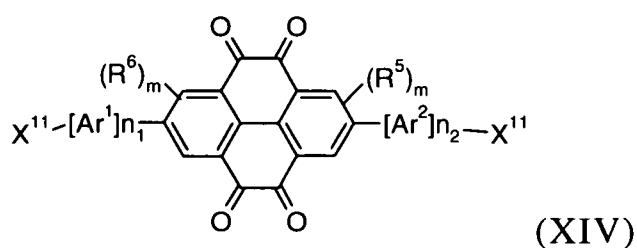
$-\text{CY}^{13}\text{Y}^{14}-\text{CY}^{15}\text{Y}^{16}-$ 或 $-\text{CY}^{17}\text{Y}^{18}-\text{CY}^{19}\text{Y}^{20}-\text{CY}^{21}\text{Y}^{22}-$ ，其中

Y^{13} 、 Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} 、 Y^{17} 、 Y^{18} 、 Y^{19} 、 Y^{20} 、 Y^{21} 及 Y^{22} 係彼

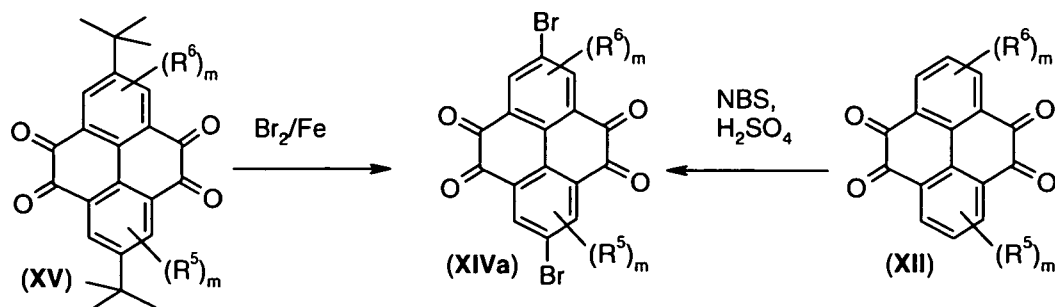
此獨立地為氫或一個 C_1 - C_{10} 烷基，及特別是

$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。

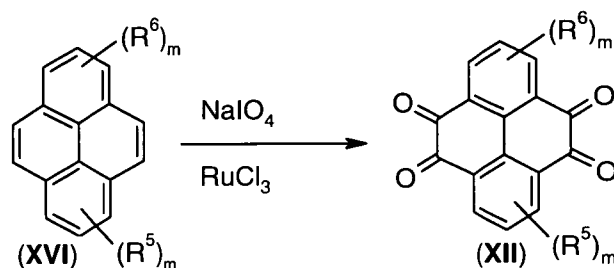
具下列化學式的化合物：



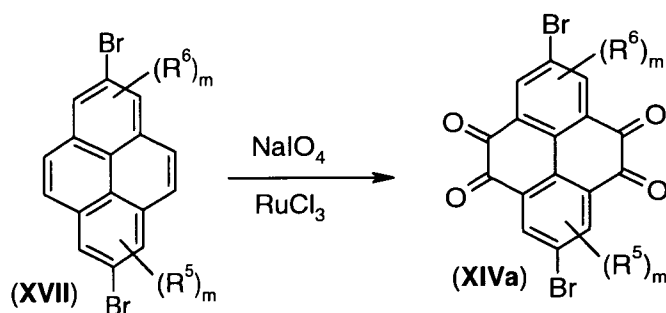
係新穎的及構成本發明的另一實施例。因此，本發明亦有關於具化學式XIV的化合物，其中 X^{11} 、 Ar^1 、 Ar^2 、 n_1 、 n_2 、 R^5 、 R^6 及 m 係如上所界定。



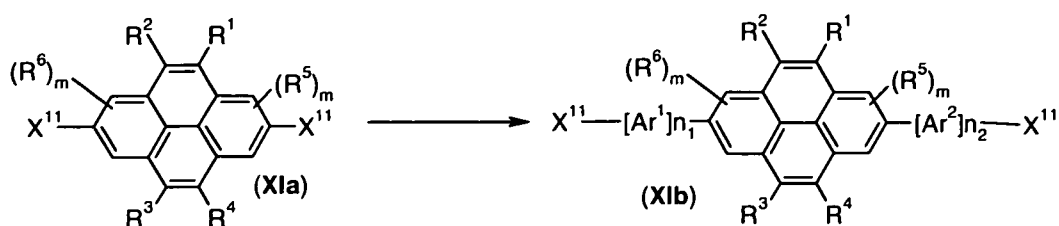
可藉由將具化學式XV之2,7-二-特-丁基-芘-4,5,9,10-四酮或具化學式XII之芘-4,5,9,10-四酮分別與溴氣/鐵及NBS/H₂SO₄反應，而產生具化學式XIVa之2,7-二溴-芘-4,5,9,10-四酮($n_1=n_2=0$ ；X¹¹=溴)。



如2005年期刊“J. Org. Chem.”第70期第707-708頁乙文中所述之程序，可在位於二氯甲烷中的三氯化鈦存在下，藉由以過氯酸鈉或過碘酸鈉氧化具化學式XVI的芘類，而產生具化學式XII之芘-4,5,9,10-四酮。

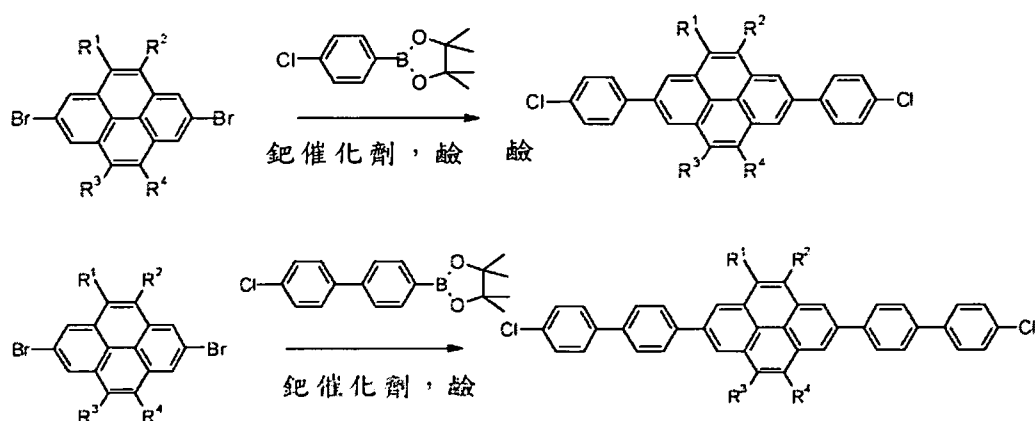


任擇地，如2005年期刊“J. Org. Chem.”第70期第707-708頁乙文中所述之程序，可在位於二氯甲烷中的三氯化鈦存在下，藉由以過氯酸鈉或過碘酸鈉氧化具化學式XVII的芘類，而產生具化學式XIVa之2,7-二溴-芘-4,5,9,10-四酮($n_1=n_2=0$ ；X¹¹=溴)。2,7-二溴芘的合成作用例如述於1986年期刊“J. Org. Chem.”第51期第2847頁乙文中。

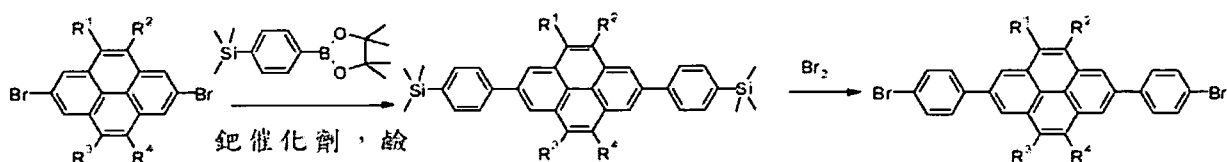


具化學式XIa的單體($n_1=n_2=0$)可藉由已知程序或已知程序的類似方法進行反應，而成為具化學式XIb的單體($n_1=n_2 \neq 0$)：

- WO04039786 中的第22a例：

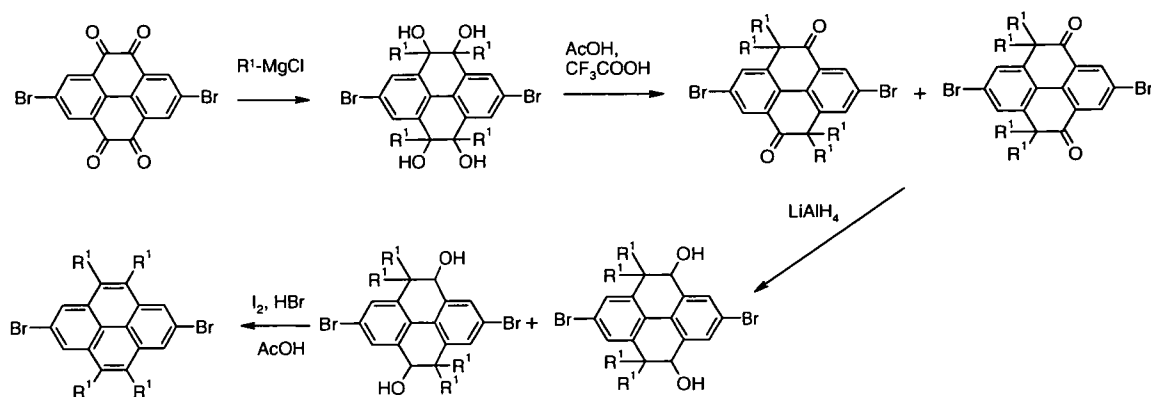


- 2007年期刊“J. Org. Chem.”第72期第2279頁乙文：

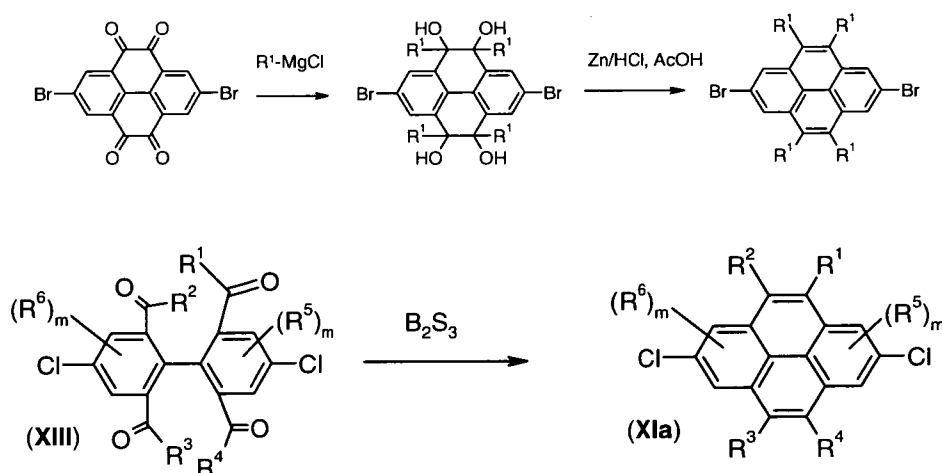


具化學式XIVa之2,7-二溴-芘-4,5,9,10-四酮($n_1=n_2=0$ ； X^{11} =溴)可藉由已知程序或已知程序的類似方法進行反應，而成為具化學式XI的單體($n_1=n_2=0$ ； X^{11} =溴)：

- WO2005/104264 (R^1 =烷基與芳基)：



- 期刊“Org. Lett.”第10期(2008年)第773頁乙文：



任擇地，可藉由將具化學式XIII之化合物與硫化雙(三環己基錫)或 B_2S_3 反應，而製得具化學式XI的單體。例如參考US20070191583與期刊“Macromolecules”第39期(2006年)第5213-5221頁乙文。可依據其中所述程序或以類似方法，進行具化學式XIII的化合物之合成作用。

在一實施例中，如本發明的聚合物僅由具化學式I之一或多種類型的重複單元所組成。在一個較佳實施例中，如本發明的聚合物絲毫不差地由具化學式I之一種類型的重複單元所組成(同聚物)。

【實施方式】

如本發明之“聚合物”一詞包括聚合物以及寡聚物，其中聚合物係具有高的相對分子質量之一分子，其結構在本質上包含實際上或概念上衍生自相對分子質量低的一分子之重複單元，而寡聚物係具有中等分子質量之一分子，其結構在本質上包含實際上或概念上衍生自相對分子質量較低的分子之少數幾種單元。若移除一或數個單元不會明顯地改變一分子的性質，則將其視為具有高的相對分子質量。若移除一或數個單元確實明顯地改變一分子的性質，則將其為具有中等的分子質量。

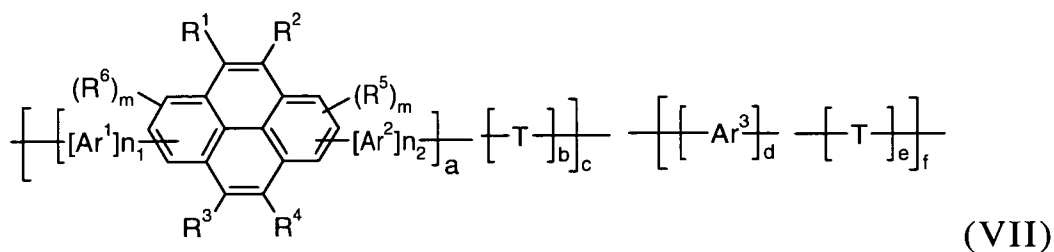
如本發明，同聚物係衍生自一種(真實性、隱含性或假設性)單體物種之一聚合物。許多聚合物係藉由互補單體的相互反應而製得。即可想像該等單體進行反應而得一“隱含單體”，其均聚作用產生可視為一同聚物之實際產物。一些聚合物係藉由其他聚合物的化學改質作用製得，藉此構成所得聚合物之高分子結構，可視為藉由一種假設性單體的均聚作用而形成。

因此，共聚物係衍生自一種以上的單體物種之一聚合物，如二元共聚物、三元共聚物、四元共聚物等。

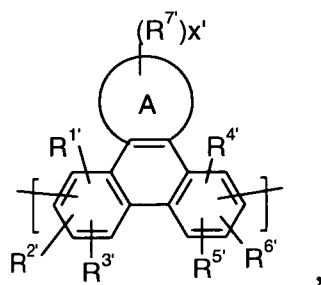
本發明的寡聚物所具有之重量平均分子量係低於2,000道爾頓(Dalton)。本發明的聚合物所具有之重量平均分子量較佳為2,000道爾頓或更高，特別是2,000至2,000,000道爾頓，更佳10,000至1,000,000及最佳20,000至500,000道爾頓。分子量係依據使用聚苯乙烯標準品之凝膠滲透層析

法測定。

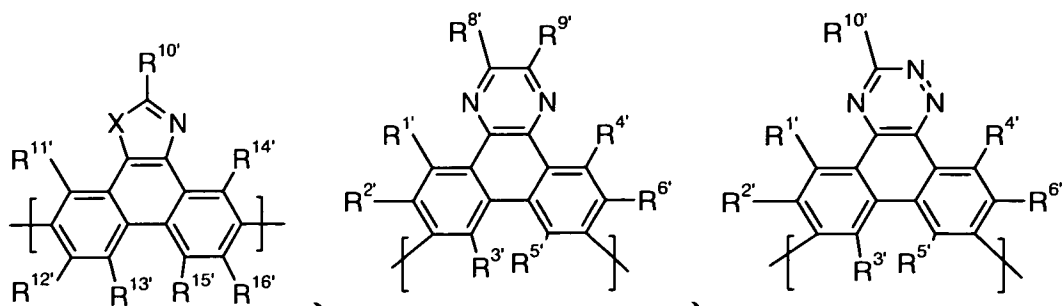
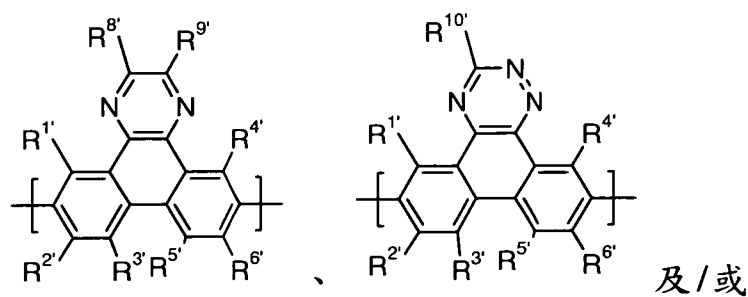
本發明係以下列的一個特佳實施例為基礎而更詳細地說明，然而並非依此受限。在該實施例中，聚合物係具下列化學式之一聚合物：



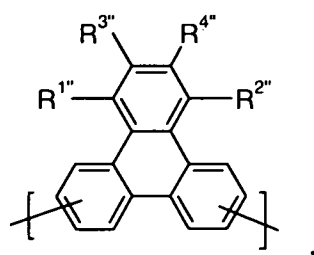
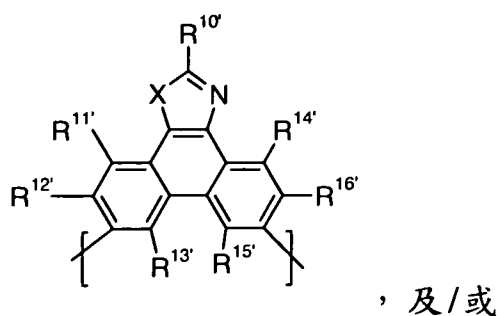
其中 Ar^1 、 n_1 、 Ar^2 、 n_2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 m 係如上所界定， T 與 Ar^3 係如 WO06/097419 中所界定，其中 Ar^3 亦可為具下列化學式之一重複單元：



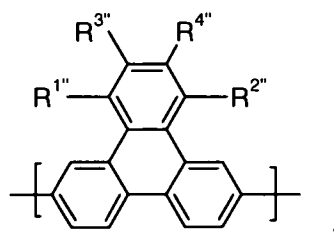
特別是



及/或如 WO06/097419 中所述之



特別是如 WO08/012250 中所述之



其中 $R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 及 $R^{3''}$ 係彼此獨立地為 C_6-C_{12} 芳基或 C_2-C_{11} 雜芳基，其可選擇性地被一或多個 G 基取代，其中 G 係如上所界定；及 $R^{4''}$ 具有 $R^{3''}$ 的意涵，或為 C_1-C_{18} 烷基及特是 C_4-C_{18} 烷基；

$R^{7'}$ 係一有機取代基，其中在同一分子中之二或多個取代基 $R^{7'}$ 可具有不同的意涵，或可一起形成一芳族或雜芳族環或環系統，及

x' 為 0，或為 1 至 5 之一整數。

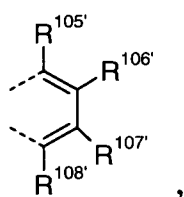
A 係一個 5、6 或 7 員雜芳族環，其含有選自氮、氧與硫

之一雜原子，其可被取代及/或可為一稠合芳族或雜芳族環系統的一部份，

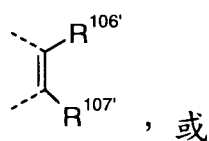
$R^{1'}$ 與 $R^{4'}$ 為氫，

$R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{5'}$ 及 $R^{6'}$ 係彼此獨立地為氫、 C_1 - C_{18} 烷基、被 D 中斷的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、被 D 中斷的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基或一個 $-X^2-R^{18'}$ 基，

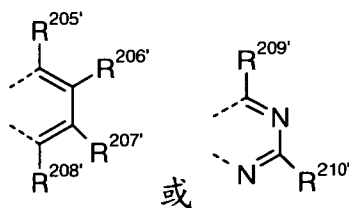
$R^{8'}$ 與 $R^{9'}$ 係彼此獨立地為氫、 C_1 - C_{18} 烷基、被 D 中斷的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、被 D 中斷的 C_1 - C_{18} 烷氧基或一個 $-X^2-R^{18'}$ 基，或彼此相鄰的二個取代基 $R^{2'}$ 與 $R^{3'}$ 及/或 $R^{5'}$ 與 $R^{6'}$ 一起形成一基：



或彼此相鄰的二個取代基 $R^{5'}$ 與 $R^{3'}$ 一起形成一基：



$R^{8'}$ 與 $R^{9'}$ 一起形成一基：



其中 $R^{205'}$ 、 $R^{206'}$ 、 $R^{207'}$ 、 $R^{208'}$ 、 $R^{209'}$ 及 $R^{210'}$ 係彼此獨立地為氫、 C_1 - C_{18} 烷基、被 E 取代及/或被 D 中斷的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或被 E 取代及/或被 D 中斷的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基，

$R^{10'}$ 為氫、可被G取代的 C_6-C_{18} 芳基、可被G取代的 C_2-C_{18} 雜芳基、 C_1-C_{18} 烷基、被D中斷的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被E取代及/或被D中斷的 C_1-C_{18} 烷氧基或一個 $-X^2-R^{18'}$ 基，其中 X^2 係一間隔基諸如 C_6-C_{12} 芳基或 C_6-C_{12} 雜芳基，特別是苯基或萘基，其可被 C_1-C_{18} 烷基、被D中斷的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基或被E取代及/或被D中斷的 C_1-C_{18} 烷氧基再度取代一次及特別是取代一至二次，及 $R^{18'}$ 為氫、 C_1-C_{18} 烷基、被D中斷的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被D中斷的 C_1-C_{18} 烷氧基或 $-NR^{25'}R^{26'}$ -；

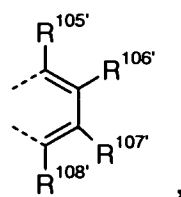
X' 為氧、硫或 $NR^{17'}$ ，

$R^{11'}$ 與 $R^{14'}$ 為氫，

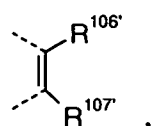
$R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{15'}$ 及 $R^{16'}$ 為氫，

$R^{17'}$ 為 C_6-C_{18} 芳基；被 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基； C_1-C_{18} 烷基；或被-O-中斷的 C_1-C_{18} 烷基；或

彼此相鄰的二個取代基 $R^{11'}$ 與 $R^{12'}$ 及/或 $R^{14'}$ 與 $R^{16'}$ 、 $R^{12'}$ 與 $R^{13'}$ 及/或 $R^{15'}$ 與 $R^{16'}$ 一起形成一基：



或彼此相鄰的二個取代基 $R^{15'}$ 與 $R^{13'}$ 一起形成一基：



其中 $R^{105'}$ 、 $R^{106'}$ 、 $R^{107'}$ 及 $R^{108'}$ 係彼此獨立地為氫或 C_1-C_8 烷基，D、E及G係如上所界定；

a為1，

b為0或1，

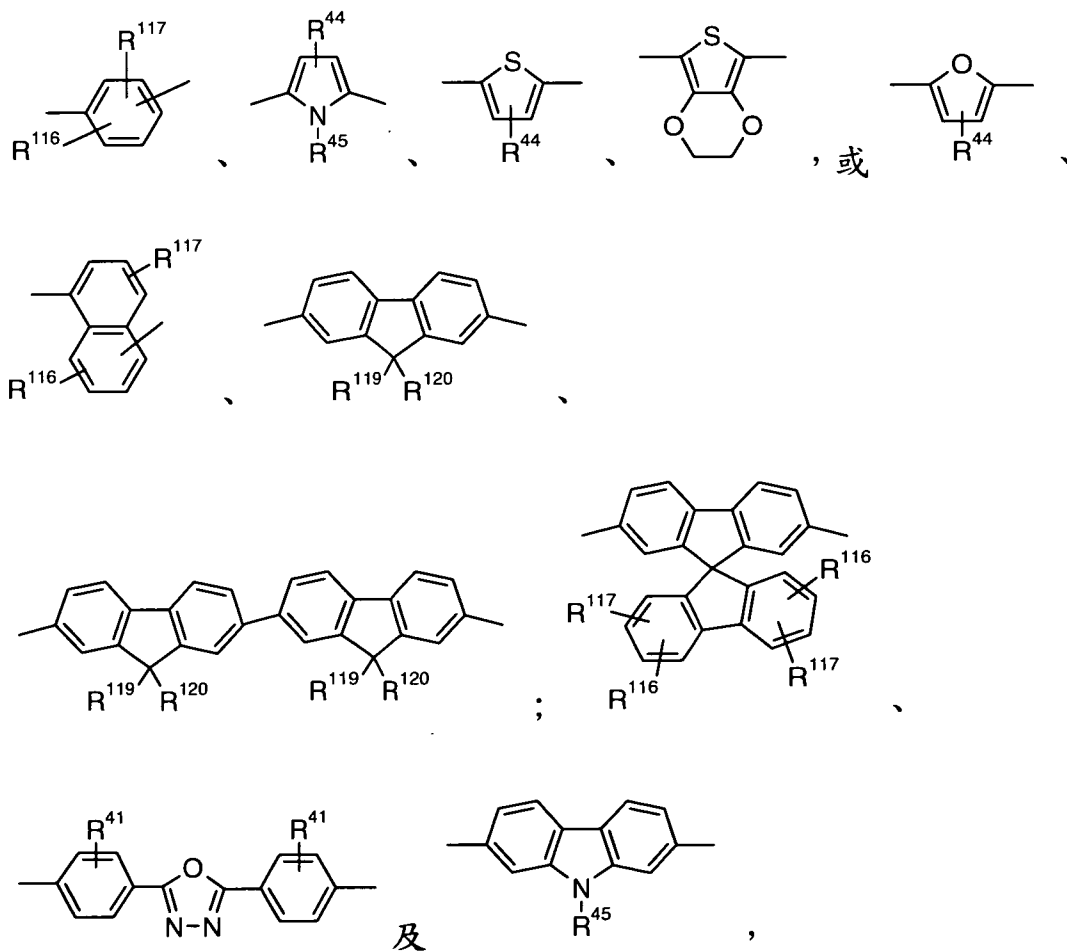
c為0.005至1，

d為0或1，

e為0或1，其中若d為0，則e不為1，

f為0.995至0，其中c與f的總和為1。

Ar^3 較佳選自具下列化學式的重複單元：



其中 R^{44} 與 R^{41} 為氫、 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基，及
 R^{45} 為氫、 C_1-C_{18} 烷基或被E取代及/或被D中斷的 C_1-C_{18}

烷基，及特別是被-O-中斷的C₁-C₁₈烷基，

R¹¹⁶與R¹¹⁷係彼此獨立地為氫、鹵素、-CN，C₁-C₁₈烷基、被E取代及/或被D中斷的C₁-C₁₈烷基、C₆-C₂₄芳基、被G取代的-C₆-C₂₄芳基、-C₂-C₂₀雜芳基、被G取代的-C₂-C₂₀雜芳基、-C₂-C₁₈烯烴基、-C₂-C₁₈炔基、-C₁-C₁₈烷氧基、被E取代及/或被D中斷的-C₁-C₁₈烷氧基、-C₇-C₂₅芳烷基、-C(=O)-R¹²⁷、-C(=O)OR¹²⁷或-C(=O)NR¹²⁷R¹²⁶，

R¹¹⁹與R¹²⁰係彼此獨立地為氫、C₁-C₁₈烷基、被E取代及/或被D中斷的C₁-C₁₈烷基、C₆-C₂₄芳基、被G取代的C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀雜芳基、被G取代的C₂-C₂₀雜芳基、C₂-C₁₈烯烴基、C₂-C₁₈炔基、C₁-C₁₈烷氧基、被E取代及/或被D中斷的C₁-C₁₈烷氧基或C₇-C₂₅芳烷基，或

R¹¹⁹與R¹²⁰一起形成具化學式=CR¹²¹R¹²²的一基，其中：

R¹²¹與R¹²²係彼此獨立地為氫、C₁-C₁₈烷基、被E取代及/或被D中斷的C₁-C₁₈烷基、C₆-C₂₄芳基、被G取代的C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀雜芳基或被G取代的C₂-C₂₀雜芳基，或

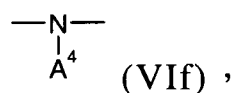
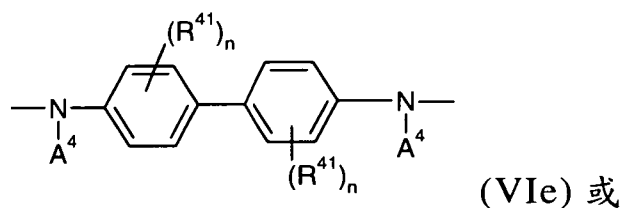
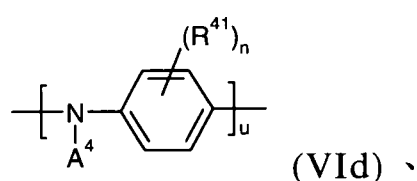
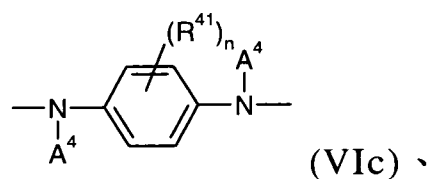
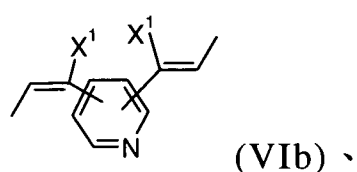
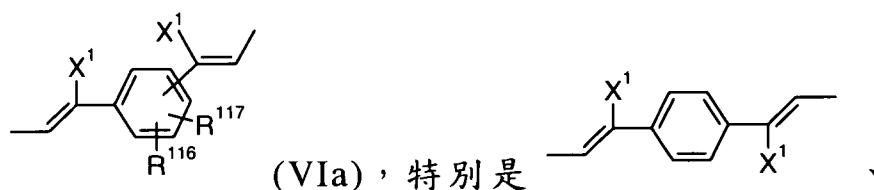
R¹¹⁹與R¹²⁰一起形成一個5或6員環，其選擇性地可被C₁-C₁₈烷基、被E取代及/或被D中斷的C₁-C₁₈烷基、C₆-C₂₄芳基、被G取代的C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀雜芳基、被G取代的C₂-C₂₀雜芳基、C₂-C₁₈烯烴基、C₂-C₁₈炔基、C₁-C₁₈烷氧基、被E取代及/或被D中斷的C₁-C₁₈烷氧基、C₇-C₂₅芳烷基或-C(=O)-R¹²⁷取代，及

R¹²⁶與R¹²⁷係彼此獨立地為氫；C₆-C₁₈芳基；被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基；C₁-C₁₈烷基；或被

-O-中斷的C₁-C₁₈烷基，

其中G、D及E係如上所界定。

尤其，重複單元T係選自下列VI基中：



其中X¹係一個氫原子或一氟基，

R¹¹⁶與R¹¹⁷係如上所界定，

R⁴¹在各次出現時可相同或不同，及為氯、氟、CN、N(R⁴⁵)₂、C₁-C₂₅烷基、C₄-C₁₈環烷基、C₁-C₂₅烷氧基，其中並非彼此鄰近的一或多個碳原子可被NR⁴⁵-、-O-、-S-、-C(=O)-O-或-O-C(=O)-O-置換-，及/或其中一或多個氫原子可被氟、一個C₆-C₂₄芳基或一個C₆-C₂₄芳氧基置換，其中一或多個碳原子可被氧、硫或氮置換及/或其可被一或多個非芳族基R⁴¹取代，或

二或多個R⁴¹基形成一個環系統；

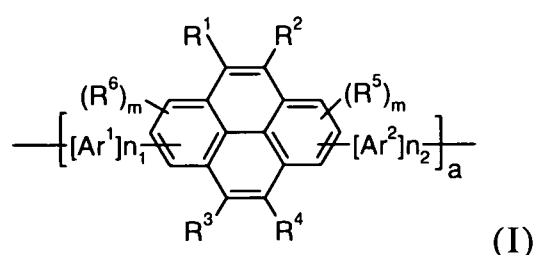
R^{45} 為氫、一個 C_1 - C_{25} 烷基、一個 C_4 - C_{18} 環烷基，其中並非彼此鄰近的一或多個碳原子可被 NR^{45} -、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-O-$ 置換，及/或其中一或多個氫原子可被氟、一個 C_6 - C_{24} 芳基或一個 C_6 - C_{24} 芳氧基置換，其中一或多個碳原子可被氧、硫或氮置換及/或其可被一或多個非芳族基 R^{41} 取代，

$R^{45'}$ 為氫、一個 C_1 - C_{25} 烷基或一個 C_4 - C_{18} 環烷基，

n 在各次出現時可相同或不同，及為 0、1、2 或 3，特別是 0、1 或 2，非常特別地為 0 或 1，及 u 為 1、2、3 或 4；

A^4 係一個 C_6 - C_{24} 芳基、一個 C_2 - C_{30} 雜芳基，特別是苯基、萘基、蒽基、聯苯基、2-芴基、菲基或二萘嵌苯基，其可被一或多個非芳族基 R^{41} 取代，其中 T 較佳為一個具化學式 VIa、VIb 或 VIc 的重複單元。

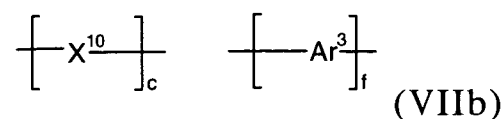
例如藉由鎳偶合反應及特別是山本(Yamamoto)反應，製得其中 $a=1$ 、 $b=0$ 、 $c=1$ 、 $d=0$ 、 $e=0$ 、 $f=0$ 之具化學式 VII 的同聚物：



其中 Ar^1 、 n_1 、 Ar^2 、 n_2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 m 係如上所界定。就該方面而言，係以由具化學式 I 的重複單元所組成之同聚物為較佳者。

涉及具化學式 I 的重複單元及 $-Ar^3-$ ($a=1$ 、 $c=0.995$ 至

0.005、b=0、d=1、e=0、f=0.005至0.995)之具化學式VII的共聚物，可藉由鎳偶合反應製得：



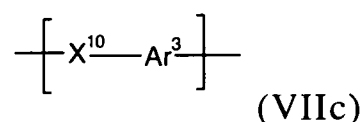
其中 X^{10} 係一個具化學式I及特別是Ia的重複單元，c、f及 Ar^3 係如上所界定。

可利用鎳偶合反應，進行僅涉及二鹵代官能反應物之聚合作用。該種偶合反應之一係述於Colon等人於期刊“J. Pol. Sci.”A卷“Polymer Chemistry”第28期(1990年)第367頁乙文及Colon等人於期刊“J. Org. Chem.”第51期(1986年)第2627頁乙文中。典型地在一極性非質子型溶劑(如二甲基乙醯胺)中，以一催化量的鎳鹽、一顯著量的三苯基膦及大幅過量的鋅粉進行該反應。該方法之一變型係如Ioyda等人於期刊“Bull. Chem. Soc. Jpn”第63期(1990年)第80頁乙文中所述，其中使用一種有機可溶性碘化物作為加速劑。

Yamamoto於期刊“Progress in Polymer Science”第17期(1992年)第1153頁乙文中揭露另一種鎳偶合反應，其中在一惰性溶劑中，以過量的鎳(1,5-環辛二烯)錯合物處理二鹵代芳族化合物之一混合物。在由二或多種芳族二鹵化物所組成的反應物混合物上進行的所有鎳偶合反應，產生本質上隨機的共聚物。可藉由在聚合反應混合物中添加少量的水，其將以氫基置換終端鹵素基，而終止該聚合反應。任擇地，可在該等反應中使用一種單官能芳基鹵化物作為鏈終止劑，其造成一終端芳基之形成。

鎳偶合聚合作用本質上產生包含具化學式I的單元及衍生自其他共聚單體的單元之同聚物或隨機共聚物。

藉由例如鈴木(Suzuki)反應，可製得其中 $a=1$ 、 $c=1$ 、 $b=0$ 、 $d=1$ 、 $e=0$ 、 $f=1$ 之具化學式VII的同聚物：



其中 X^{10} 與 Ar^3 係如上所界定。

一般稱作“鈴木(Suzuki)反應”之一種芳族硼酸酯與一種鹵化物及特別是溴化物之縮合反應，可容忍多種有機官能基之存在，如N. Miyaura與A. Suzuki於期刊“Chemical Reviews”第95期第2457-2483頁(1995年)乙文中所報導。該反應可用於製備高分子量聚合物與共聚物。較佳的催化劑為2-二環己基膦基-2',6'-二-烷氧基聯苯基/乙酸鈮(II)。特佳的催化劑為2-二環己基膦基-2',6'-二-甲氧基聯苯基(sPhos)/乙酸鈮(II)。

為製備對應於化學式VIIc之聚合物，在鈮的催化作用與特別是三苯基膦的一種膦配位基存在下，將一種二鹵化物諸如一種二溴化物或二氯化物及特別是對應於化學式 $Br-X^{10}Br$ 之一種二溴化物，與等莫耳量之對應於化學式

$X^{11}-[Ar^3]-X^{11}$ 的二硼酸或二硼酸酯反應，其中 X^{11} 係在各次出

現時獨立地為 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^{11})_2$ 或 $-B \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} Y^{12}$ ，其中 Y^{11} 係

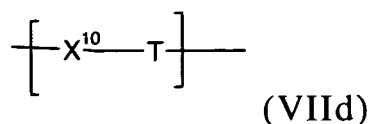
在各次出現時獨立地為一個 C_1 - C_{10} 烷基，及 Y^{12} 係在各次出

現時獨立地為一個 C_2-C_{10} 亞烷基諸如 $-CY^{13}Y^{14}-CY^{15}Y^{16}-$ 或 $-CY^{17}Y^{18}-CY^{19}Y^{20}-CY^{21}Y^{22}-$ ，其中 Y^{13} 、 Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} 、 Y^{17} 、 Y^{18} 、 Y^{19} 、 Y^{20} 、 Y^{21} 及 Y^{22} 係彼此獨立地為氫或一個 C_1-C_{10} 烷基，特別是 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 或 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ 。典型地在 $70^\circ C$ 至 $180^\circ C$ ，在一種芳族烴溶劑諸如甲苯中進行該反應。亦可單獨使用其他溶劑諸如二甲基甲醯胺與四氫呋喃，或與一種芳族烴混合使用。使用一種鹼性水溶液，較佳為碳酸鈉、碳酸鉀、 K_3PO_4 或碳酸氫鹽，作為 HBr 清除劑。依反應物的反應性而定，一聚合反應可能需要 2 至 100 小時。有機鹼諸如例如氫氧化四烷基銨及相轉移催化劑諸如例如 TBAB，可增進硼的活性(如見 Leadbeater 與 Marco 於期刊“Angew. Chem. Int. Ed. Eng.”第 42 期(2003 年)第 1407 頁乙文及其中所引述的參考文獻)。反應條件的其他變化係示於 T. I. Wallow 與 B. M. Novak 於期刊“J. Org. Chem”第 59 期(1994 年)第 5034-5037 頁乙文；及 M. Remmers、M. Schulze 及 G. Wegner 於期刊“Macromol. Rapid Commun.”第 17 期(1996 年)第 239-252 頁乙文中。

若為所欲者，可在該反應中使用一種單官能芳基鹵化物或芳基硼酸酯作為鏈終止劑，其將造成一個終端芳基之形成。

藉由控制鈴木(Suzuki)反應中之單體進料的次序與組成，可能得以控制所得共聚物中之單體單元的排序。

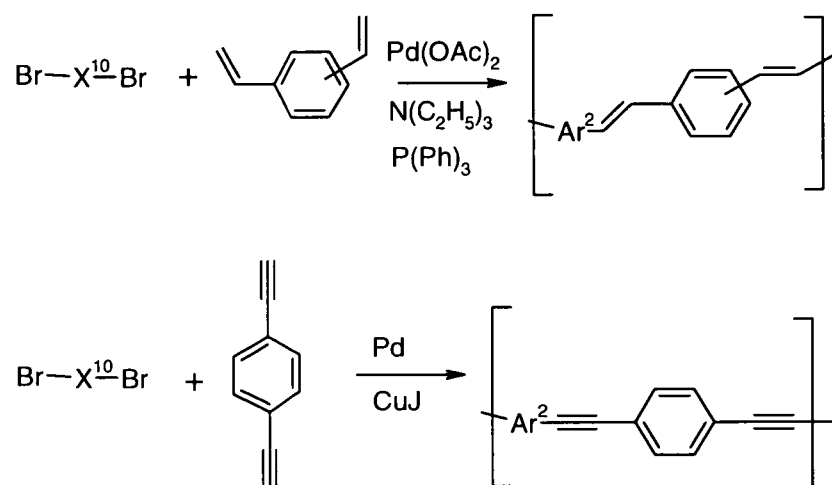
藉由例如黑克(Heck)反應，可製得其中 $a=1$ 、 $c=1$ 、 $b=1$ 、 $d=0$ 、 $e=0$ 、 $f=0$ 之具化學式 VII 的同聚物：



其中 X^{10} 與 T 係如上所界定。

藉由黑克(Heck)反應(R. F. Heck所著及由美國紐約學術出版社(Academic Press)於1985年出版之“有機合成作用中之鈀試劑(Palladium Reagents in Organic Synthesis)”乙書第179頁；L. S. Hegedus所著及由M. Schlosser編輯及由英國奇切斯特(Chichester)威利(Wiley)公司於1994年出版之“合成作用中之有機金屬(Organometallics in Synthesis)”乙書第383頁；Z. Bao、Y. Chen、R. Cai、L. Yu於期刊“Macromolecules”第26期(1993年)第5281頁乙文；W.-K. Chan、L. Yu於期刊“Macromolecules”第28期(1995年)第6410頁乙文；A. Hilberer、H.-J. Brouwer、B.-J. van der Scheer、J. Wildeman、G. Hadziioannou於1995年期刊“Macromolecules”第28期第4525頁乙文)及茵頭(Sonogashira)反應(Dmitri Gelman與Stephen L. Buchwald於期刊“Angew. Chem. Int. Ed.”第42期(2003年)第5993-5996頁乙文；Rik R. Tykwinski於期刊“Angew. Chem.”第115期(2003年)第1604-1606頁乙文；Jason M. Nolan與Daniel L. Comins於期刊“J. Org. Chem.”第68期(2003年)第3736-3738頁乙文；Jiang Cheng等人於期刊“J. Org. Chem.”第69期(2004年)第5428-5432頁乙文；Zolta'n Nova'k等人於期刊“Tetrahedron”第59期(2003年)第7509-7513頁乙文)，藉由二乙烯基或二乙炔基化合物與二鹵素化合物的聚合作用，製得聚亞苯基亞乙烯基衍生物與聚

亞苯基次乙炔基衍生物：



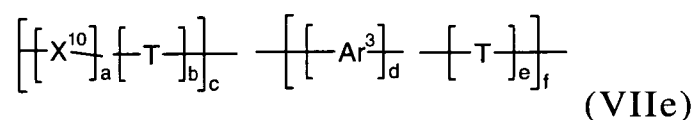
(茵頭(Sonogashira)反應)

茵頭(Sonogashira)反應係在一種銅(I)催化劑及/或鈀(0)諸如例如四(三苯基膦)鈀(0)的存在下，選擇性地在一種溶劑諸如甲苯、二甲基甲醯胺或二甲基亞砷及選擇性地一種鹼諸如氫化鈉、碳酸鉀、碳酸鈉或一種胺鹼諸如吡啶中進行。在特殊的鈀催化劑存在下，則不需要銅催化劑(期刊“Angew. Chem.”第119期(2007年)第850-888頁乙文)。反應時間與溫度係依起始物質與反應條件而定。二溴化合物通常在50℃至100℃及特別是60至80℃之一溫度，與炔烴反應1小時至48小時。該等稱作茵頭(Sonogashira)反應(經鈀/銅催化之有機鹵化物與終端炔類之交叉偶合作用)、凱迪爾特-丘齊威治(Cadiot-Chodkiewicz)偶合作用或卡斯特羅-史帝芬生(Castro-Stephens)反應(卡斯特羅-史帝芬生(Castro-Stephens)偶合作用使用化學計量的銅而茵頭(Sonogashira)變型使用催化性鈀與銅)之反應，係述於Sonogashira, K.、Tohda, Y.、Hagihara, N.於期刊“Tetrahedron

Lett.”1975年第4467頁乙文；Richard Heck(發現使用鈀但不使用銅之同一轉化作用)於期刊“J. Organomet. Chem.”1975年第93期第259頁乙文；McCrindle, R.、Ferguson, G.、Arsenaut, G. J.、McAlees, A. J.、Stephenson, D. K. 於期刊“J. Chem. Res.”(增刊) 1984年第360頁乙文；Sakamoto, T.、Nagano, T.、Kondo, Y.、Yamanaka, H. 於期刊“Chem. Pharm. Bull.” 1988年第36期第2248頁乙文；Rossi, R.、Carpita, A.、Belina, F. 於1995年期刊“Org. Prep. Proc. Int.”第27期第129頁乙文；Ernst, A.；Gobbi, L.；Vasella, A. 於1996年期刊“Tetrahedron Lett.”第37期第7959頁乙文；Campbell, I. B. 在英國牛津IRL出版公司於1994年出版之Taylor, R. J. K. 編輯的“有機銅試劑 (Organocopper Reagents)”乙書第217頁乙文(回顧評介)；Hundermark, T.、Littke, A.、Buchwald, S. L.、Fu, G. C. 於期刊“Org. Lett.”2000年第2期第1729頁乙文；Dai, W. -M.、Wu, A. 於2001年期刊“Tetrahedron Lett.”第42期第81頁乙文；Alami, M.、Crousse, B.；Ferri, F. 於2001年期刊“J. Organomet. Chem.”第624期第114頁乙文；Bates, R. W.、Boonsombat, J. 於2001年期刊“J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1”第654頁乙文；Batey, R. A.、Shen, M.、Lough, A. 於2002年期刊“J. Org. Lett.”第4期第1411頁乙文；Balova, I. A.、Morozkina, S. N.、Knight, D. W.、Vasilevsky, S. F. 於2003年期刊“Tetrahedron Lett.”第44期第107頁乙文；Garcia, D.、Cuadro, A. M.、Alvarez-Builla, J.、Vaquero, J. 於2004年期

刊“J. Org. Lett.”第6期第4175頁乙文；Li, P.、Wang, L.、Li, H.於2005年期刊“Tetrahedron”第61期第8633頁乙文；Lemhadri, M.、Doucet, H.、Santelli, M.於2005年期刊“Tetrahedron”第61期第9839頁乙文、於2007年期刊“Angew. Chem.”第119期第8632-8635頁乙文、於2006年期刊“Angew. Chem.”第118期第6335-6339頁乙文、於2005年期刊“J. Am. Chem. Soc.”第127期第9332-9333頁乙文及於2007年期刊“Adv. Mater.”第19期第1234-1238頁乙文。

亦可藉由黑克(Heck)反應製得具化學式VII的(隨機)共聚物，其中a為1，b為1，c為0.005至0.995，d為1，e為1，f為0.995至0.005，及其中c與f的總和為1：



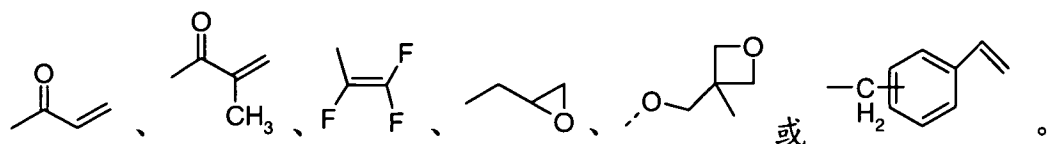
其中a、b、c、d、e、f、 X^{10} 、 Ar^3 及T係如上所界定。

可藉由任一適宜的方法製備含有具化學式(I)的基之聚合物，但較佳藉由上述方法製備。

本發明的聚合物可選擇性地包含末端部份 E^1 ，其中 E^1 係可選擇性地被可進行鏈延長作用或交聯作用之一反應基取代之一個芳基部份，或為一個三(C_1 - C_{18})烷基矽烷氧基。如用於此之可進行鏈延長作用或交聯作用之一反應基，係指可與另一個同種基或一個他種基反應形成一鍵合以製備聚合物之任一基。較佳，該反應基係一個羥基、縮水甘油醚、丙烯酸酯、異丁烯酸酯、乙烯基、乙炔基、順式丁烯二醯亞胺、萘二醯亞胺、氧雜環丁烷、三氟乙烯基醚部份

或一個與E¹的芳族環稠合之環丁烯部份。

本發明的聚合物，其中E¹係如上所界定的反應性基，可在100°C以上及更佳在150°C以上交聯，而形成耐溶劑性、耐熱性膜。該交聯作用較佳在350°C以下，更佳在300°C以下及最佳在250°C以下發生。本發明之可交聯聚合物在100°C以上及更佳在150°C以上安定。如用於此之“安定”係指該聚合物在所述溫度或以下不進行交聯或聚合反應。所欲者係一種可交聯材料，E¹較佳為一個乙烯基苯基、一個乙炔基苯基或4-(或3-)苯并環丁烯游離基。在另一實施例中，E¹係選自由具化學式-C₆H₄-O-Y的酚式衍生物所組成之群組，其中Y為-氫、-CN、



若為所欲者，可交聯基可存在於該聚合物鏈的其他部份。例如，共聚單體T的一取代基可為一個可交聯基E¹。

在所產生的聚合物實質上藉由反應性基E¹封端之條件下，將末端封端劑E¹-X¹² (E¹係如上所界定及X¹²為氯或溴) 納入本發明的聚合物中。適用於該目的之反應，係上述的鎳偶合作用、黑克(Heck)反應及鈴木(Suzuki)反應。藉由單體相對於末端封端劑之莫耳比例，而控制平均聚合程度。

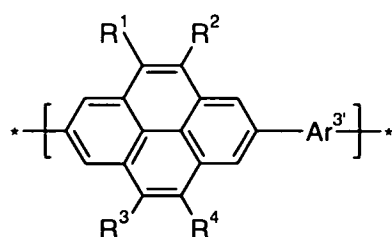
可藉由嫺熟技藝者所熟悉的已知方法，例如述於D. Braun、H. Cherdron、H. Ritter所著及由德國魏恩海姆(Weinheim)威利(Wiley) VCH公司於1999年出版之“Praktikum der makromolekularen Stoffe”乙書第1版第68-79

頁或R. J. Young、P. A. Lovell所著及由英國倫敦查普曼與霍爾 (Chapman & Hall) 公司於1991年出版之“聚合物入門 (Introduction to Polymers)”乙書，產生如本發明的聚合物。例如，可將反應混合物過濾，以酸性水溶液稀釋，加以萃取，及所製得的粗製產物在乾燥與移除溶劑之後，可藉由添加沈澱劑及自適宜溶劑沈澱而進一步純化。藉由使用活性碳、層析法等，可將殘餘的鈰移除。有利地，在室溫至有機溶劑沸點之溫度，藉由L-半胱胺酸水溶液清洗含有聚合物的粗製有機溶劑層，可將殘餘的鈰降低至3 ppm以下，特別是在85至90℃，藉由L-半胱胺酸水溶液清洗含有聚合物的甲苯層，選擇性地接著在78至82℃藉由L-半胱胺酸與硫代硫酸鈉的溶液清洗 (Mahavir Prashad、Yugang Liu、Oljan Repicoe 於2003年期刊“Adv. Synth. Catal.”第345期第533-536頁乙文；Christine E. Garrett、Kapa Prasad於2004年期刊“Adv. Synth. Catal.”第346期第889-900頁乙文)。此外，如US-B-6,956,095中所述，可藉由一種氰化鈉水溶液清洗聚合物，而將鈰移除。後續可進行聚合物類同 (Polymer-analogous) 反應，以進一步官能化該聚合物。因此，例如可藉由LiAlH₄的還原作用，以還原方式移除終端鹵素原子 (如見J. March所著及由麥格羅-希爾 (McGraw-Hill) 公司書版之“進階有機化學 (Advanced Organic Chemistry)”乙書第3版第510頁)。

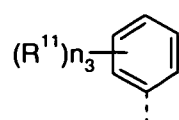
本發明的另一方面係有關於聚合物摻合物，其含有1至99%之至少一種包含具化學式I的一單元之聚合物。摻合物

剩餘的1至99%係由選自下列的一或多種聚合性材料所組成：逐鏈生長聚合物諸如聚苯乙烯、聚丁二烯、聚(異丁烯酸甲酯)及聚(環氧乙烯)；逐步生長聚合物諸如苯氧基樹脂、聚碳酸酯、聚醯胺、聚酯、聚胺基甲酸乙酯及聚醯亞胺；及交聯聚合物諸如交聯環氧樹脂、交聯酚式樹脂、交聯丙烯酸酯樹脂及交聯胺基甲酸乙酯樹脂。該等聚合物的實例可見W. R. Sorenson與T. W. Campbell所著及由國際科學出版公司(Interscience Publishers)(1968年)出版之“聚合物化學之製備方法 (Preparative Methods of Polymer Chemistry)”乙書第2版。在摻合物中亦可使用共軛聚合物諸如聚(亞苯基次亞乙烯基)、經取代的聚(亞苯基次亞乙烯基)、經取代的聚苯與聚噻吩。該等共軛聚合物的實例係示於Greenham與Friend於期刊“Solid State Physics”第49期第1-149頁(1995年)乙文中。

本發明的一個特佳實施例係有關於具下列化學式之聚合物：

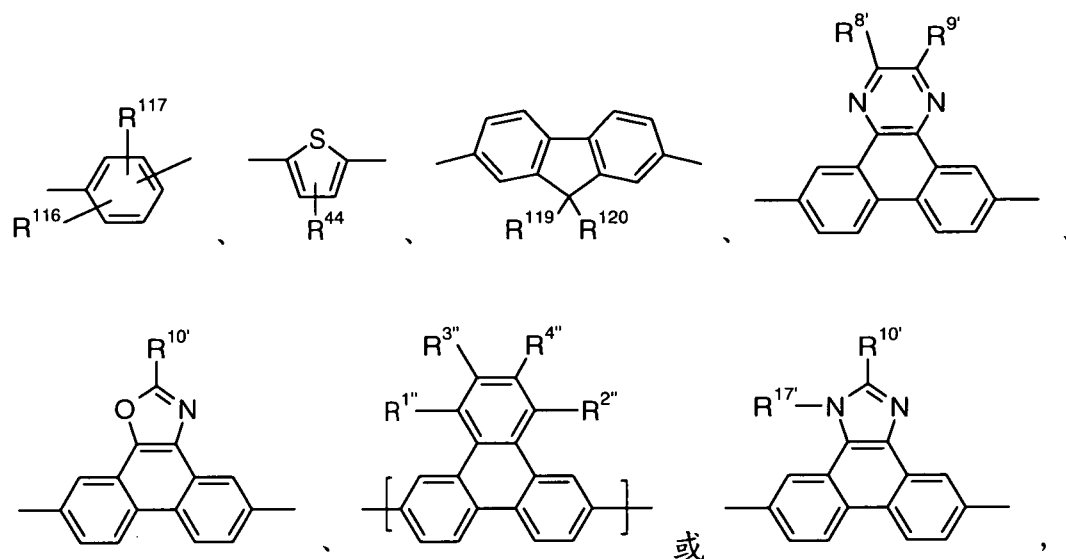


其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係彼此獨立地為：

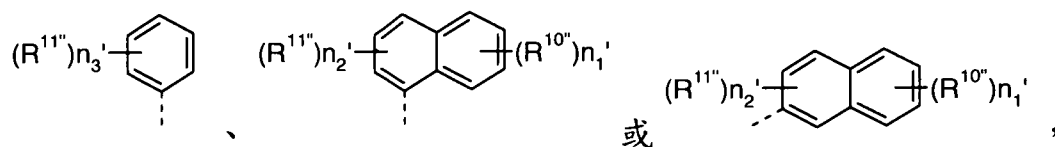


其中 n_3 為0或為整數1、2或3，及特別是0或1；及 R^{11} 在

各次出現時可相同或不同，及為氫、可選擇性地被氧中斷的C₁-C₂₅烷基或可選擇性地被氧中斷的C₁-C₂₅烷氧基，及Ar^{3'}為：



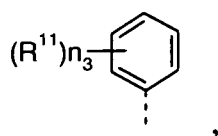
其中R^{1''}、R^{2''}及R^{3''}係彼此獨立地為：



其中n₁為0或為整數1、2、3或4，特別是0、1或2；n₂為0或為整數1、2或3，特別是0、1或2；n₃為0或為整數1、2、3、4或5，特別是0、1、2或3；及R^{10''}與R^{11''}係彼此獨立地為C₁-C₂₅烷基或C₁-C₂₅烷氧基；及R^{4''}具有R^{3''}之意涵，或為C₁-C₁₈烷基及特別是C₄-C₁₈烷基，

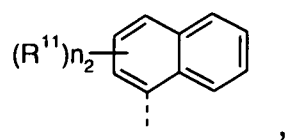
R⁴⁴、R¹¹⁶、R¹¹⁷、R¹¹⁹及R¹²⁰係如上所界定，

R^{8'}與R^{9'}係彼此獨立地為：



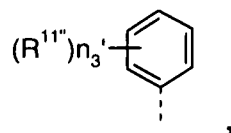
其中 n_3 與 R^{11} 係如上所界定， $R^{17'}$ 為可選擇性地被氧中斷的 C_1 - C_{25} 烷基，及

$R^{10'}$ 為 $R^{8'}$ ，或為：



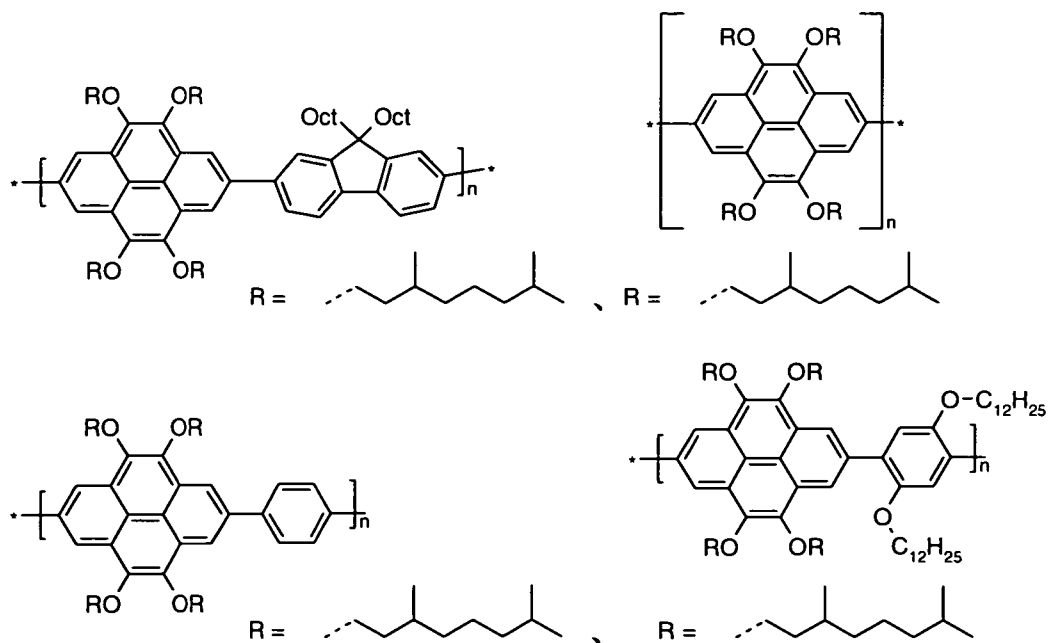
其中 n_2 為0、1或2。

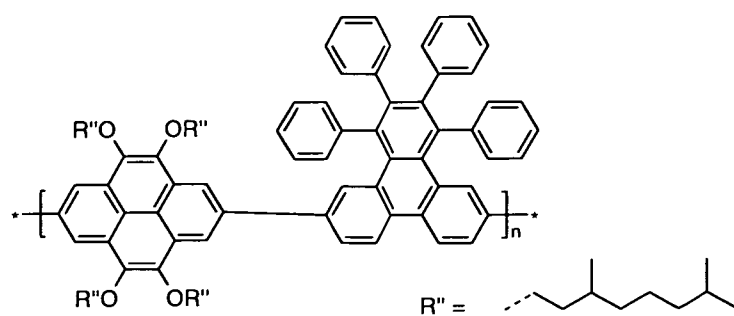
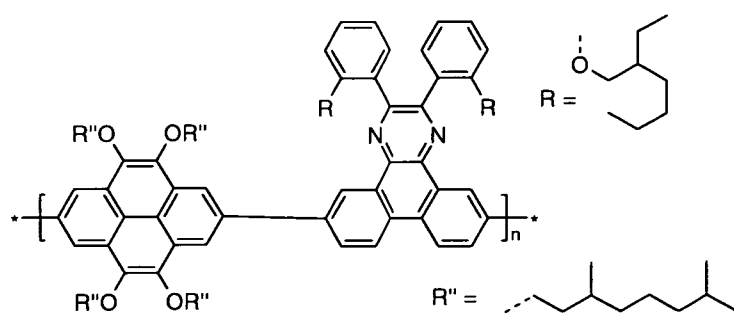
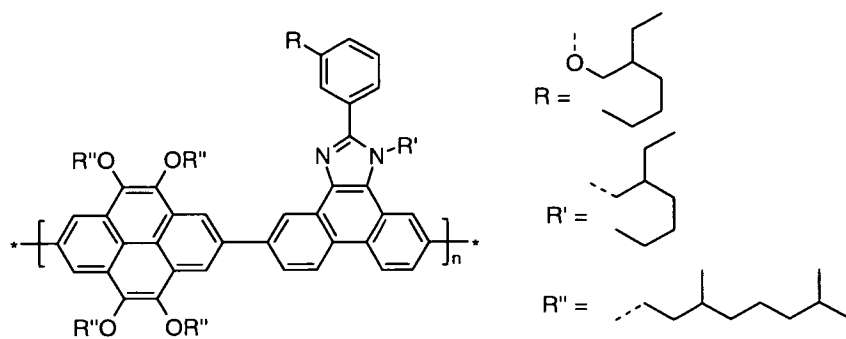
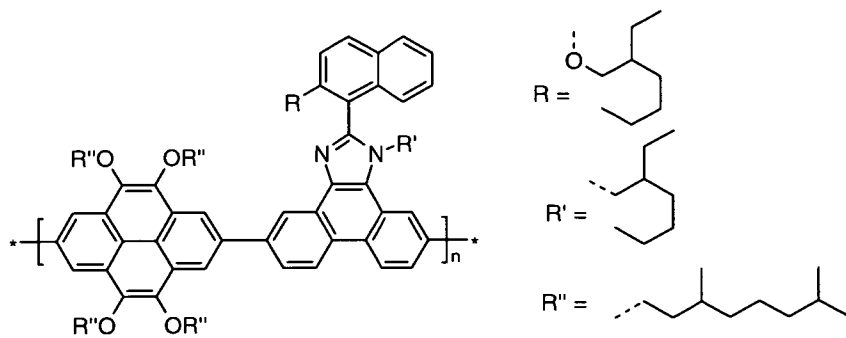
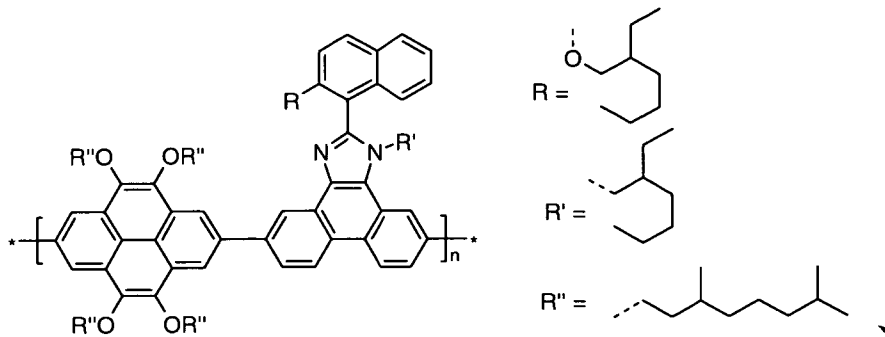
$R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 及 $R^{3''}$ 較佳彼此獨立地為：

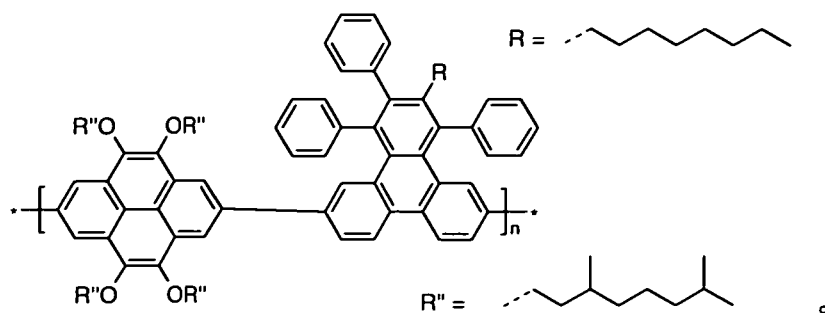


$R^{4''}$ 具有 $R^{3''}$ 之意涵，或為 C_1 - C_{18} 烷基及特別是 C_4 - C_{18} 烷基。

下列聚合物係特佳者：







本發明的聚合物可顯現高的光致發光及/或電致發光。

鹵素為氟、氯、溴與碘。

在可能的情況下， C_{1-25} 烷基(C_{1-18} 烷基)典型地為直鏈或分支。實例為甲基、乙基、正-丙基、異丙基，正-丁基、仲-丁基、異丁基、特-丁基、正-戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、1,1,3,3-四甲基戊基、正-己基、1-甲基己基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、正-庚基、異庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正-辛基、1,1,3,3-四甲基丁基及2-乙基己基、正-壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十四烷基或二十五烷基。 C_1-C_8 烷基典型地為甲基、乙基、正-丙基、異丙基、正-丁基、仲-丁基、異丁基、特-丁基、正-戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基-丙基、正-己基、正-庚基、正-辛基、1,1,3,3-四甲基丁基及2-乙基己基。 C_1-C_4 烷基典型地為甲基、乙基、正-丙基、異丙基、正-丁基、仲-丁基、異丁基、特-丁基。

C_1-C_{25} 烷氧基(C_1-C_{18} 烷氧基)基係直鏈或分支烷氧基，如甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、異丙氧基、正-丁氧基、仲-

-丁氧基、特-丁氧基、戊氧基、異戊氧基或特-戊氧基、庚氧基、辛氧基、異辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基及十八烷氧基。 C_1 - C_8 烷氧基的實例為甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、異丙氧基、正-丁氧基、仲-丁氧基、異丁氧基、特-丁氧基、正-戊氧基、2-戊氧基、3-戊氧基、2,2-二甲基丙氧基、正-己氧基、正-庚氧基、正-辛氧基、1,1,3,3-四甲基丁氧基及2-乙基己氧基。 C_1 - C_4 烷氧基的實例為甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、異丙氧基、正-丁氧基、仲-丁氧基、異丁氧基、特-丁氧基。“烷硫基”一詞係指與烷氧基相同之基，除了醚鍵結的氧原子被一個硫原子置換之外。

C_2 - C_{25} 烯烴基(C_2 - C_{18} 烯烴基)基係直鏈或分支烯烴基，諸如乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、異丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、異丁烯基、正-戊-2,4-二烯基、3-甲基-丁-2-烯基、正-辛-2-烯基、正-十二碳-2-烯基、異十二碳烯基或正-十八碳-4-烯基。

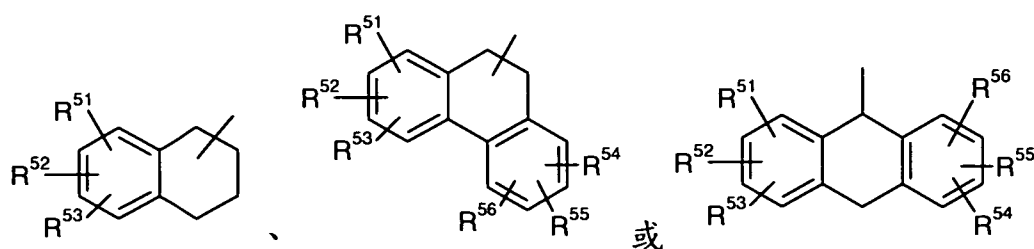
C_2 - C_{24} 炔基(C_2 - C_{18} 炔基)係直鏈或分支，及較佳為可未經取代或經取代的 C_2 - C_8 炔基，諸如例如乙炔基、1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1、4-戊二炔-3-基、1、3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、順式-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、反式-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、1、3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基或1-二十四碳炔-24-基。

C_1 - C_{18} 全氟烷基及特別是 C_1 - C_4 全氟烷基係一種分支或

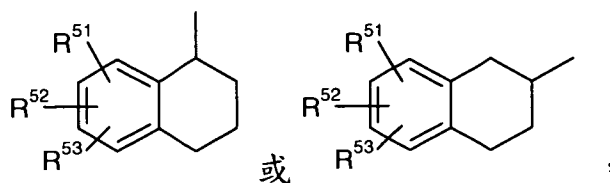
未分支游離基，諸如例如 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 及 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 。

“鹵代烷基、鹵代烯烴基及鹵代炔基”等詞，係指上所提及之烷基、烯烴基及炔基經鹵素諸如三氟甲基等部份或全部取代所得之基。“醛基、酮基、酯基、胺基甲醯基及胺基”包括該等經一烷基、一環烷基、一芳基、一芳烷基或一雜環基取代者，其中該烷基、該環烷基、該芳基、該芳烷基及該雜環基可未經取代或經取代。“甲矽烷基”一詞係指具化學式 $-\text{SiR}^{62}\text{R}^{63}\text{R}^{64}$ 之一基，其中 R^{62} 、 R^{63} 及 R^{64} 係彼此獨立地為一個 C_1 - C_8 烷基及尤其是一個 C_1 - C_4 烷基、一個 C_6 - C_{24} 芳基或一個 C_7 - C_{12} 芳烷基諸如三甲基甲矽烷基。

“環烷基”一詞典型地為 C_4 - C_{18} 環烷基，特別是 C_5 - C_{12} 環烷基，諸如可未經取代或經取代的環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基，較佳為環戊基、環己基、環庚基或環辛基。“環烯烴基”一詞係指含有一或多個雙鍵之不飽和脂環烴基，諸如可未經取代或經取代的環戊烯基、環戊二烯基、環己烯基等。環烷基及尤其是環己基，可與苯基稠合一或二次，該苯基可被 C_1 - C_4 -烷基，鹵素及氰基取代一至三次。該等稠合的環己基實例為：



尤其是：



其中 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 及 R^{56} 係彼此獨立地為 C_1 - C_8 -烷基、 C_1 - C_8 -烷氧基、鹵素及氰基，尤其是氫。

芳基通常為 C_6 - C_{30} 芳基，較佳為 C_6 - C_{24} 芳基(C_6 - C_{18} 芳基)，其選擇性地可被取代，諸如例如苯基、4-甲基苯基、4-甲氧基苯基、萘基及特別是1-萘基或2-萘基、聯苯基、三聯苯基、茈基、2-或9-芴基、菲基、蒽基、四醯基、五醯基、六醯基或四聯苯基，其可未經取代或經取代。

“芳烷基”一詞典型地係指 C_7 - C_{25} 芳烷基，諸如苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苯基-乙基、 α,α -二甲基苄基、 ω -苯基-丁基、 ω,ω -二甲基- ω -苯基-丁基、 ω -苯基-十二烷基、 ω -苯基-十八烷基、 ω -苯基-二十烷基或 ω -苯基-二十二烷基，較佳為 C_7 - C_{18} 芳烷基諸如苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苯基-乙基、 α,α -二甲基苄基、 ω -苯基-丁基、 ω,ω -二甲基- ω -苯基-丁基、 ω -苯基-十二烷基或 ω -苯基-十八烷基，及尤其較佳為 C_7 - C_{12} 芳烷基諸如苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苯基-乙基、 α,α -二甲基苄基、 ω -苯基-丁基或 ω,ω -二甲基- ω -苯基-丁基，其中脂族烴基與芳族烴基二者可未經取代或經取代。

“芳基醚基”一詞典型地為 C_{6-24} 芳氧基，亦即氧- C_{6-24} 芳基，諸如例如苯氧基或4-甲氧基苯基。“芳基硫醚基”一詞典型地為 C_{6-24} 芳硫基，亦即硫- C_{6-24} 芳基，諸如例如苯硫基或

4-甲氧基苯硫基。“胺基甲醯基”一詞典型地為 C_{1-18} 胺基甲醯基游離基，較佳為可未經取代或經取代的 C_{1-8} 胺基甲醯基游離基，諸如例如胺基甲醯基、甲基胺基甲醯基、乙基胺基甲醯基、正-丁基胺基甲醯基、特-丁基胺基甲醯基、二甲基胺基甲醯氧基，嗎啉代胺基甲醯基或吡咯烷胺基甲醯基。

在烷基胺基、二烷基胺基、烷基芳基胺基、芳基胺基及二芳基中之“芳基”與“烷基”等詞，典型地分別為 C_6-C_{24} 芳基與 C_1-C_{25} 烷基。

烷基芳基係指經烷基取代的芳基游離基，特別地 C_7-C_{12} 烷基芳基。實例為甲苯基，諸如3-甲基苯基或4-甲基苯基；或為二甲苯基，諸如3,4-二甲基苯基或3,5-二甲基苯基。

雜芳基典型地為 C_2-C_{26} 雜芳基(C_2-C_{20} 雜芳基)，亦即一個具有5至7個環原子之環或一個稠合環系統，其中可能的雜原子為氮、氧或硫，及典型地為一個具有5至30個原子及具有至少6個共軛 π -電子之不飽和雜環基，諸如可未經取代或經取代的噻吩基、苯并[b]噻吩基、二苯并[b,d]噻吩基、噻蒾基、呋喃基、糠基、2H-吡喃基、苯并呋喃基、異苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯氧基噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、聯吡啶基、三嗪基、嘧啶基、吡嗪基、噻嗪基、吲嗪基、異吲嗪基、吡嗪基、嘧啶基、噻吩基、喹啉基、異喹啉基、酞嗪基、茶啉基、喹噁啉基、喹啉基、噌啉基、蝶啶基、氮芴基、卡啉基、苯并三唑基、苯并 唑基、菲啶基、吡啶基、嘧啶基、二氮雜菲基、吩嗪基、異噻唑基、吩噻嗪基、異 唑基、呋吡基或吩

嗪基。

上述基的可能取代基為C₁-C₈烷基、羥基、巰基基、C₁-C₈烷氧基、C₁-C₈烷硫基、鹵素、鹵代-C₁-C₈烷基、氰基、醛基、酮基、羧基、酯基、胺基甲醯基、胺基、硝基或甲矽烷基，特別是C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、C₁-C₈烷硫基、鹵代-C₁-C₈烷基或氰基。

若一取代基諸如例如R⁶在一基中出現一次以上，其在各次出現時可不相同。

“被G取代”一詞係指可存在一或多個及特別是1至3個取代基G。

如上述，先前所提及的基可被E取代及/或若為所欲者被D中斷。中斷作用當然僅可能發生在該等基含有至少2個彼此以單鍵連接的碳原子之情況；C₆-C₁₈芳基未被中斷；被中斷的芳基烷基或烷基芳基在烷基部份含有單元D。被一或多個E取代及/或被一或多個單元D中斷的C₁-C₁₈烷基，例如(CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x，其中R^x為氫或C₁-C₁₀烷基或C₂-C₁₀烷醯基(如CO-CH(C₂H₅)C₄H₉)；CH₂-CH(OR^{y'})-CH₂-O-R^y，其中R^y為C₁-C₁₈烷基、C₅-C₁₂環烷基、苯基、C₇-C₁₅苯基烷基，及R^{y'}採用與R^y相同之定義或者為氫；C₁-C₈亞烷基-COO-R^z如CH₂COOR^z、CH(CH₃)COOR^z、C(CH₃)₂COOR^z，其中R^z為氫、C₁-C₁₈烷基；(CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x，及R^x採用上述之定義；CH₂CH₂-O-CO-CH=CH₂；CH₂CH(OH)CH₂-O-CO-C(CH₃)=CH₂。

較佳的亞芳基游離基為1,4-亞苯基、2,5-甲代亞苯基、

1,4-次萆基、1,9亞萆基、2,7-亞菲基及2,7-二氫亞菲基。

較佳的雜亞芳基游離基為2,5-亞吡嗪基、3,6-亞噻嗪基、2,5-亞吡啶基、2,5-亞嘧啶基、1,3,4-噻二唑-2,5-亞基、1,3-噻唑-2,4-亞基、1,3-噻唑-2,5-亞基、2,4-硫代亞苯基、2,5-硫代亞苯基、1,3-噻-2,4-亞基、1,3-噻-2,5-亞基與1,3,4-噻二唑-2,5-亞基、2,5-亞節基與2,6-亞節基。

本發明的另一方面係關於自本發明的聚合物所形成之膜。該膜可用於聚合性發光二極體(PLED)。較佳，該膜係作為發光層。該等膜亦可作為用於電子裝置之保護性塗層及作為螢光塗層。塗層或膜的厚度係依最終用途而定。一般而言，該厚度可自0.01至200微米。在其中塗層作為螢光塗層之該實施例中，該塗層或膜的厚度係自10至200微米。在其中塗層作為電子保護層之該實施例中，塗層厚度可自5至20微米。在其中塗層作為聚合性發光二極體之該實施例中，所形成層的厚度為0.01至0.5微米。本發明的聚合物形成無針孔與缺陷之良好的膜。可藉由技藝中所熟知之方式包括旋塗、噴塗、浸塗及輥塗，製備該膜。該塗層的製備方法包括將一組成物施用至一基材，及將所施用的組成物暴露於藉此形成一膜之條件。形成一膜之條件係依施用技術而定。該溶液較佳含有自0.1至10重量%的聚合物。藉由所欲方法將該組成物施用至適宜的基材，及容許該溶劑蒸發。殘餘的溶劑可藉由真空及/或藉由加熱乾燥作用而移除。該膜較佳具有實質上均一的厚度，及實質上無針孔。在另一實施例中，可部份熟化該聚合物。其係稱做B階段化。

本發明的另一實施例係有關於包含一基材與如本發明的一聚合物之一電子裝置或其所用之一組件。

在該一裝置中，如本發明的聚合物係作為電致發光材料。就本發明的目的而言，“電致發光材料”一詞係指可在一電致發光裝置中作為或用於一活性層之材料。“活性層”一詞係指該層在施用一電場時可發光(發光層)及/或其增進正及/或負電荷的注入及/或傳輸作用(電荷注入層或電荷傳輸層)。因此，本發明亦有關於如本發明的聚合物作為電致發光材料之用途。而且，本發明係有關於包含如本發明的聚合物之一種電致發光材料。電致發光裝置係例如作為自照明式顯示器元件，諸如儀表板燈、字母數字顯示器、標誌及用於光-電子耦合器中。

如本發明之一裝置，可依據WO99/48160的揭露內容製備，其內容在此併入本案以為參考資料。如本發明的聚合物可存在於該裝置中作為唯一的發光聚合物，或作為另外包含電洞及/或電子傳輸聚合物的一摻合物中之一組份。任擇地，該裝置可包含由本發明的聚合物、一種電洞傳輸聚合物及/或一種電子傳輸聚合物所組成之個別層。

在一實施例中，該電子裝置包括一種電致發光裝置，其包含：

(a)用於注入正電荷載子之一個電荷注入層

(b)用於注入負電荷載子之一個電荷注入層，

(c)位於(a)與(b)層之間的一個發光層，其包含如本發明的一聚合物。

(a)層可為位於發光層(c)與一個陽極電極層之間的一個正電荷載子傳輸層，或可為一個陽極電極層。(b)層可為位於發光層(c)與一個陽陰極電極層之間的一個負電荷載子傳輸層，或可為一個陰極電極層。選擇性地，一個有機電荷傳輸層可位於發光層(c)與電荷載子注入層(a)與(b)中之一者之間。

該EL裝置所發出的光係介於400奈米與780奈米之間的可見電磁光譜，及較佳介於430奈米與470奈米之間的藍色，較佳介於520奈米與560奈米之間的綠色，較佳介於600奈米與650奈米之間的紅色。藉由在聚合物主鏈納入特定的重複單元，發射作用可均等偏移至近紅外線(NIR，高於780奈米)。

應瞭解可自包含如本發明的一或多種聚合物及選擇性地其他不同的聚合物之材料摻合物或混合物，形成發光層。其他不同的聚合物可為所謂的電洞傳輸聚合物(亦即增進發光材料的電洞傳輸效率)或電子傳輸聚合物(亦即增進發光材料的電子傳輸效率)。較佳，該摻合物或混合物所包含之本發明的聚合物至少為0.1重量%，較佳至少0.5重量%，更佳至少1重量%。

有機EL裝置典型地包括夾層在一陽極與一陰極之間的一有機膜，藉此當在該裝置施用一正偏壓時，電洞自陽極注入至有機膜中，及電子自陰極注入至有機膜中。一電洞與一電子之組合可產生一激子，其可藉由釋出一光子而進行放射性衰變回至基態。實際上就其導電性與透明度而

言，陽極為通常為錫與銦的混合氧化物。該混合氧化物(ITO)係澱積在一種透明基材諸如玻璃或塑膠上，藉此可觀察該有機膜所發出的光。該有機膜可為數個各經設計具有一獨特功能的個別層之複合體。因電洞係自陽極注入，緊鄰陽極之層需具有傳輸電洞的官能性。類似地，緊鄰陰極之層需具有傳輸電子的官能性。在許多情況下，該電洞(電子)傳輸層亦作用為發光層。在一些情況下，一層可進行電洞與電子傳輸及發光作用之複合功能。有機膜之個別層在性質上可皆為聚合性，或為聚合物膜與藉由熱蒸發作用澱積的小分子膜之組合。有機膜的總厚度係小於1000奈米(nm)，尤其小於500奈米。總厚度較佳小於300奈米，而活性層的厚度更佳介於40至160奈米之範圍。

作為基材與陽極之ITO玻璃，在一般以清潔劑、有機溶劑及紫外線-臭氧處理加以清潔之後，可進行塗覆。其亦可首先塗覆一薄層的導電性物質，以促進電洞注入作用。該等物質包括銅酞菁藍、聚苯胺(PANI)及聚(3,4-乙二氧基-噻吩)(PEDOT)；後二者係處於其等(摻雜)的導電形式，例如摻雜 FeCl_3 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。其等含有聚(苯乙烯磺酸)(PSS)作為平衡離子，以確保水溶性。該層的厚度較佳為200奈米以下；該厚度更佳為100奈米以下。

在其中使用一電洞傳輸層之情況下，可使用第5,728,801號美國專利中所述之聚合性芳基胺。亦可使用其他已知的電洞-導電性聚合物，諸如聚乙炔基吡啶。該層對於接著施用之共聚物膜的溶液之耐侵蝕性，顯然是成功製

造多層式裝置之關鍵。該層的厚度可為500奈米以下，較佳300奈米以下，最佳150奈米以下。

在其中使用一電子傳輸層之情況下，可藉由低分子量材料的熱蒸發作用或藉由不會嚴重損及下方膜的一溶劑進行一聚合物的溶液塗覆作用，而施用之。

低分子量材料的實例包括8-羥基喹啉的金屬錯合物(如Burrows等人於期刊“Appl. Phys. Lett.”第64期(1994年)第2718-2720頁乙文中所述)；10-羥基苯并喹啉的金屬錯合物(如Hamada等人於期刊“Chem. Lett.”(1993年)第906-906頁乙文中所述)；1,3,4-二唑(如Hamada等人於期刊“Optoelectronics-Devices and Technologies”第7期(1992年)第83-93頁乙文中所述)；1,3,4-三唑(如Kido等人於期刊“Chem. Lett.”(1996年)第47-48頁乙文中所述)；及二萘嵌苯的二甲醯亞胺類(如Yoshida等人於期刊“Appl. Phys. Lett.”第69期(1996年)第734-736頁乙文中所述)。

聚合性電子傳輸材料之例示為含有1,3,4-二唑的聚合物(如Li等人於期刊“J. Chem. Soc.”第(1995年)第2211-2212頁乙文；Yang與Pei於期刊“J. Appl. Phys.”第77期(1995年)第4807-4809頁乙文中所述)；含有1,3,4-三唑的聚合物(如Strukelj等人於期刊“Science”第267期(1995年)第1969-1972頁乙文中所述)；含有喹啉的聚合物(如Yamamoto等人於期刊“Jpn. J. Appl. Phys.”第33期(1994年)第L250-L253頁乙文；O'Brien等人於期刊“Synth. Met.”第76期(1996年)第105-108頁乙文中所述)；及氰基-PPV(如Weaver等人於期

刊“Thin Solid Films”第273期(1996年)第39-47頁乙文中所述)。該層的厚度可為500奈米以下，較佳300奈米以下，最佳150奈米以下。

陰極材料可藉由熱蒸發作用或藉由濺鍍作用而澱積。陰極厚度可自1奈米至10,000奈米，較佳5奈米至500奈米。

如本發明所製造的OLED可包括分散於該裝置的發光層中之磷光摻雜物，及其可達到趨近100%之內部量子效率。如用於此之“磷光”一詞，係指自一有機或金屬-有機分子的三重激發態之發射作用。已使用數種不同的導電性主體材料，舉例說明使用磷光摻雜物之高效率有機發光裝置(M. A. Baldo等人於期刊“Nature”第395期第151頁(1998年)乙文；C. Adachi等人於期刊“Appl. Phys. Lett.”第77期第904頁(2000年)乙文)。

在一個較佳實施例中，電致發光裝置包含配置於一陽極材料與一陰極材料之間之至少一種電洞傳輸聚合物膜及由本發明的聚合物所組成之一種發光聚合物膜，藉此在所施用的電壓之下，當裝置為順向偏壓時，電洞自陽極材料注入至電洞傳輸聚合物膜中及電子自陰極材料注入至發光聚合物膜中，造成來自發光層的發光作用。

在另一個較佳實施例中，電洞傳輸聚合物層之配置，係使得最接近陽極之層具有較低的氧化電勢，而鄰近之層具有漸次較高的氧化電勢。藉由該等方法，可製備每單位電壓的光輸出較高之電致發光裝置。

如用於此之“電洞傳輸聚合物膜”一詞係指一層的聚合

物膜，當其配置於對其施用一電場的二個電極之間及電洞自陽極注入時，容許將電洞充分地傳輸進入發光聚合物中。電洞傳輸聚合物典型地由三芳基胺部份所組成。如用於此之“發光聚合物膜”一詞係指一層的聚合物膜，其激發態可藉由發射光子，較佳對應於可見光範圍之波長，而緩解回至基態。如用於此之“陽極材料”一詞，係指功函數介於4.5電子伏特(eV)與5.5電子伏特之間之一種半透明或透明導電性膜。實例為金、銀、銅、鋁、銦、鐵、鋅、錫、鉻、鈦、鈮、鈷、鎳、鉛、錳、鎢等，金屬合金諸如鎂/銅、鎂/銀、鎂/鋁、鋁/銦等，半導體諸如矽、鍺、鎵、砷等，金屬氧化物諸如銦錫氧化物(“ITO”)、氧化鋅等，金屬化合物諸如碘化銅等，及此外導電性聚合物諸如聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚對苯撐等。較佳為銦與錫的氧化物及混合氧化物及金。最佳為ITO，特別是位於玻璃或位於作為基材之一塑膠材料諸如例如聚乙烯對苯二酸酯(PET)之聚酯上之ITO。

如用於此之“陰極材料”一詞，係指功函數介於2.0電子伏特與4.5電子伏特之間之一導電性膜。實例為鹼金屬、鹼土金屬、第13族元素、銀及銅以及合金或其混合物，諸如鈉、鋰、鉀、鈣、氟化鋰(LiF)、鈉-鉀合金、鎂、鋇、鎂-銀合金、鎂-銅合金、鎂-鋁合金、鎂-銦合金、鋁、鋁-鋁氧化物合金、鋁-鋰合金、銦、鈣，及EP-A499,011中所例示之材料諸如導電性聚合物如聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔等。較佳使用鋰、鋇、鈣、鎂、銦、銀、鋁或上述之

摻合物與合金。當使用一金屬或一金屬合金作為一電極材料之情況下，亦可藉由真空沈積法形成該電極。當使用一金屬或一金屬合金作為形成一電極的材料之情況下，該電極另可藉由化學鍍法形成(如見Mazuren於1985年所著之“電化學手冊(Hand book of Electrochemistry)”第383-387頁)。當使用一種導電性聚合物之情況下，可藉由在先前已具有一導電性塗層的一基材上之陽極氧化聚合法之方式，藉由將電極形成為一膜而製造之。

用於形成該薄膜之方法例如真空沈積法、旋塗法、鑄造法、蘭慕爾-布羅吉(Langmuir-Blodgett) (“LB”)法、噴墨印刷法等。在該等方法之中，就操作方便及成本的觀點而言，係以真空沈積法、旋塗法、噴墨印刷方法及鑄造法為特佳者。

當藉由使用旋塗法、鑄造法與噴墨印刷法而形成該層之情況下，可藉由以自0.0001至90重量%之一濃度將該組成物溶於一適宜的有機溶劑諸如苯、甲苯、二甲苯、四氫呋喃、甲基四氫呋喃、N、N-二甲基甲醯胺、丙酮、乙腈、苯甲醚、二氯甲烷、二甲基亞碲及其混合物中所製備之一溶液，而進行塗覆作用。

使用雷射引發的熱成像作用(LITI；Zakya H. Kafafi所編輯之“有機發光材料與裝置VII (Organic Light-Emitting Materials and Devices VII)”乙書；Paul A. Lane於期刊“Proceedings of SPIE”第5519期第12-23頁乙文)，可製造主動矩陣式OLED (AMOLED)材料，以供大型高解析顯示器之

用。

本發明的有機EL裝置係視為未來取代掛牆式電視機的平面顯示器、平面發光裝置諸如壁紙、影印機或印表機的光源、液晶顯示器或計數器的光源。顯示看板與號誌燈及也許甚至取代白熾燈與螢光燈之技術。本發明的聚合物與組成物可用於有機EL裝置、光致電裝置、電子照像感光器、光電轉換器、太陽能電池、影像感測器等之領域。

因此，本發明亦有關於包含如本發明的一或多種聚合物之PLED、有機積體電路(O-IC)、有機場效電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機太陽能電池(O-SC)、熱電裝置或有機雷射二極體。

下列實例之納入係僅供說明之目的，而非限制申請專利範圍之範疇。所有部份與百分比係以重量為基礎，除非另外說明之。

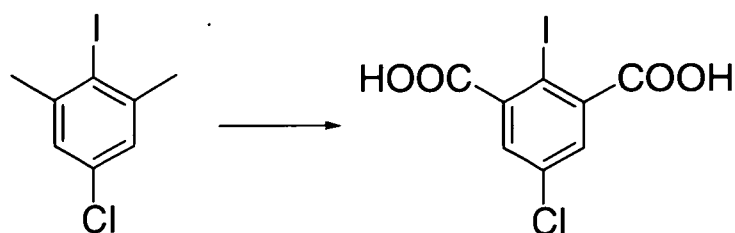
藉由凝膠滲透層析法(GPC)[裝置：來自美國德州休士頓的威斯克泰(Viscotek)公司之GPC_{max}+TDA302]，測定重量平均分子量(M_w)與多分散性($M_w/M_n=PD$)，而得反應形式折射率(RI)、低角度光散射作用(LALS)、直角光散射作用(RALS)及差示黏度(DP)之測量。層析條件：管柱係來自聚合物實驗室(Polymer Laboratories)公司(英國邱吉斯翠頓(Church Stretton))之PL凝膠混合型C (300×7.5毫米，5微米顆粒)，其涵蓋自約 1×10^3 至約 2.5×10^6 道爾頓(Da)之分子量範圍；移動相係含有5克/公升的三氟乙酸鈉之四氫呋喃；移動相流速為0.5或0.7毫升/分鐘；溶質濃度約為1-2毫克/公

升；注入作用體積為100微升；偵測作用為RI、LALS、RALS、DP。分子量校正程序：藉由使用自聚合物實驗室 (Polymer Laboratories) 公司 (英國邱吉斯翠頓 (Church Stretton)) 取得之一個10樣聚苯乙烯校正標準品組，其分子量範圍係自1'930'000道爾頓至5'050道爾頓，亦即PS 1'930'000、PS 1'460'000、PS 1'075'000、PS 560'000、PS 330'000、PS 96'000、PS 52'000、PS 30'300、PS 10'100、PS 5'050道爾頓，進行相對校正。絕對校正之進行則以LALS、RALS及DP之反應為基礎。依據自眾多研究所得的經驗，該組合提供分子量數據之最適計算。通常使用PS 96'000作為分子量校正標準，但就該目的而言，一般可選擇位於待測定的分子量範圍中之其他任一PS標準。

在下列實例中所示之所有聚合物結構，係經由所述聚合作用程序製得之聚合物產物的理想化表示。若二種以上的組份彼此共聚合，在聚合物中之排序可為交替或隨機，依聚合條件而定。

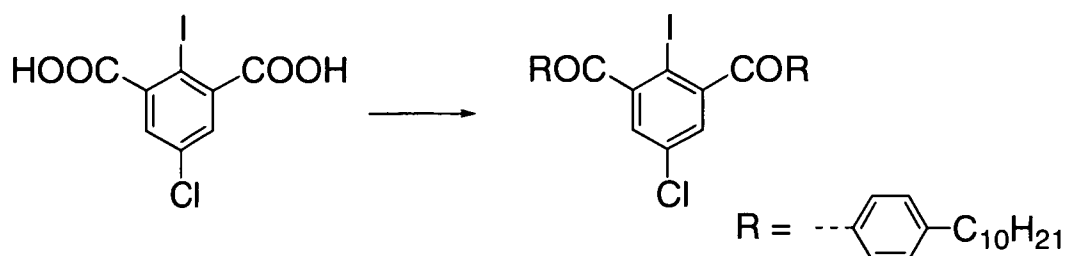
實例

第1例



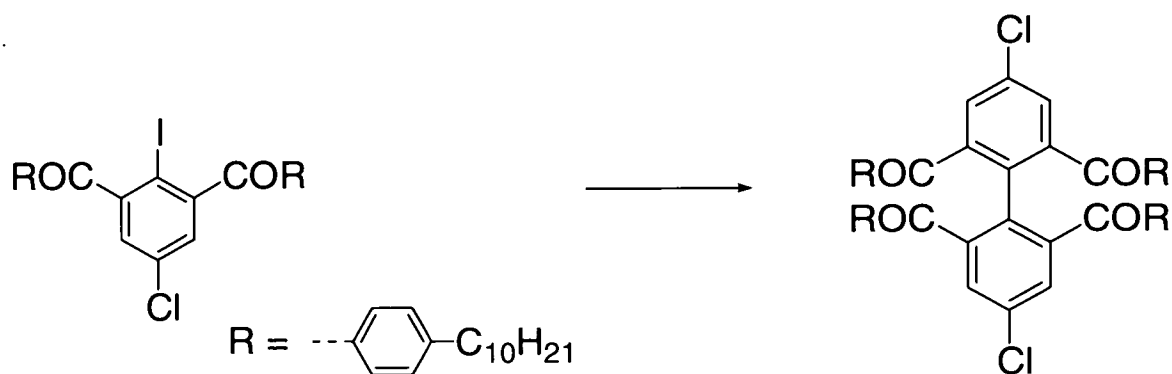
a) 將4-氯-2,6-二甲基碘代苯(9.6克，36毫莫耳)溶於茈(60毫升)中。在該溶液中，倒入KMnO₄(28克，0.18莫耳)的熱溶液，及於115°C攪拌該混合物8小時。另外加熱5小時之

後，添加1M的氫氯酸溶液。將沈澱物濾出，及以THF清洗。所得的濾液以THF加以清洗，及以 Na_2SO_4 乾燥。在蒸發作用之後，製得一固體形式的二羧酸衍生物。產量為9.1克(78%)。FD-MS (8kV): $m/z = 326.7$. ^1H NMR (250 MHz, DMSO-d_6) δ ppm 7.24 (s, Ar): ^{13}C NMR (62.5 MHz, $\text{CD}_3\text{OD-d}_4$): δ ppm 126.7, 128.1, 134.5, 150.1, 174.6.



b)在 SOCl_2 (30毫升，過量)中添加5-氯-2-碘代-間苯二甲酸(第1a例的產物，3.8克，12毫莫耳)，及該混合物在氮氣下回流2天。在減壓下蒸發過量的 SOCl_2 ，然後將所得之含有5-氯-2-碘代-間苯二甲酰基二氯化物(4.2克，12毫莫耳)的油溶於二氯甲烷(50毫升)中。在該溶液中，在 0°C 添加1-苯基十二烷(10克，47毫莫耳)與 AlCl_3 (4.7克，35毫莫耳)。該混合物在 0°C 至室溫攪拌過夜。在以1M氫氯酸溶液驟冷之後，以二氯甲烷萃取殘餘物。以硫酸鎂乾燥該混合物，及藉由管柱層析法純化(矽膠，己烷/乙酸乙酯=80:1)，而得一無色油形式的氯-碘代二苯甲酰基苯。產量為2.3克(27%)。FD-MS (8kV): $m/z = 727.7$. ^1H NMR (250 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}$) δ ppm 0.88-0.90 (m, 6 H, CH_3), 1.26-1.30 (m, 32 H, CH_2), 2.69 (t, $J = 7.3$, 4 H, CH_2), 7.27-7.41 (m, 6 H, Ar), 7.75 (t, $J = 7.9$, 4 H, Ar); ^{13}C NMR (62.5 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$):

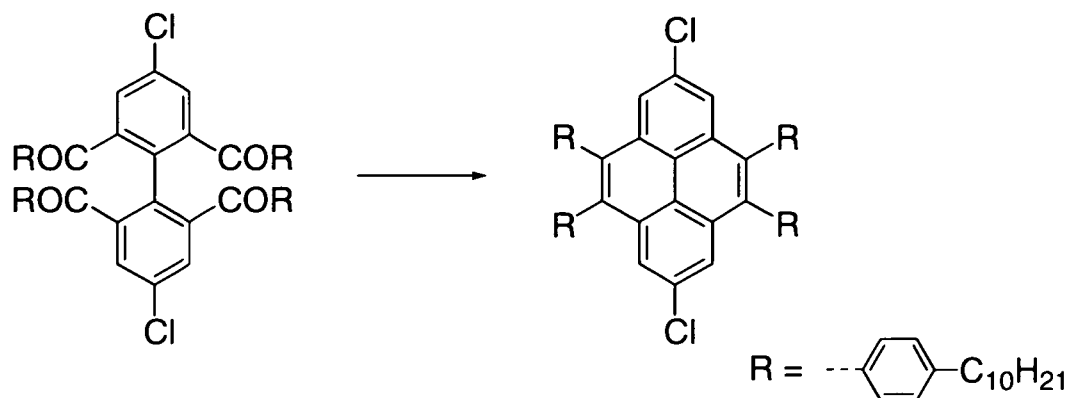
^{13}C NMR (250 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$): δ ppm 14.3, 23.1, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 31.4, 32.3, 36.5, 128.8, 129.4, 130.9, 132.9, 135.3, 148.2, 151.1, 195.4.



c) 在氬氣下，在DMF(10毫升)中添加二苯甲醯基衍生物(第1b例的產物，0.57克，0.22毫莫耳)與銅粉(0.11克，1.8毫莫耳)。該混合物於110℃攪拌2天。在冷卻之後，將殘餘物過濾，及在濾液中添加乙酸乙酯與鹽水。以鹽水清洗有機層三次，及以硫酸鎂乾燥。殘餘物係藉由管柱層析法(矽膠，己烷/乙酸乙酯=20:1)純化，而得一無色油形式的聯苯基衍生物。產量為0.52克(42%)。FD-MS (8kV): $m/z = 1202.3$.

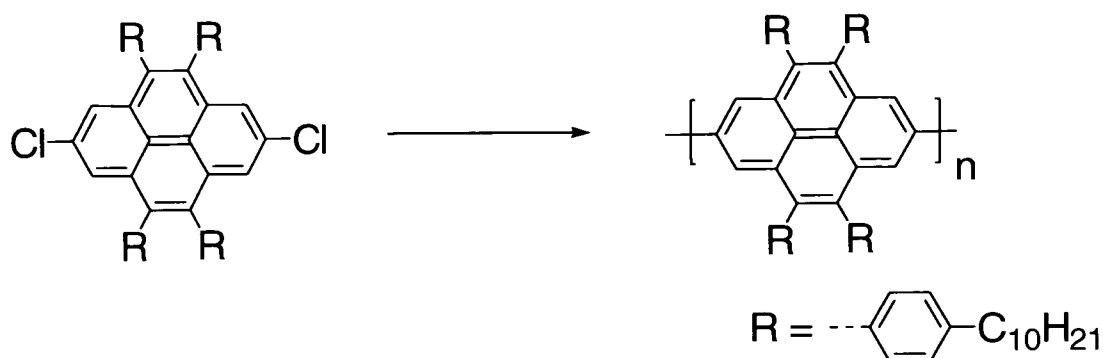
^1H NMR (250 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}$) δ ppm 0.81 (m, 12 H, CH_3), 1.10-1.20 (m, 64 H, CH_2), 2.51 (t, $J = 7.6$, 8 H, CH_2), 7.02 (d, $J = 7.9$, 8 H, Ar), 7.42 (s, 4 H, Ar), 7.55 (d, $J = 7.9$, 8 H, Ar);

^{13}C NMR (62.5 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$): δ ppm 14.3, 21.9, 23.1, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 31.6, 32.3, 36.4, 128.4, 131.2, 131.8, 131.9, 134.9, 136.8, 140.9, 149.2, 194.4.



d)在氫氣下，將聯苯基衍生物(第1c例的產物，0.26克，0.22毫莫耳)與硫化雙(三環己基錫)(0.70克，0.91毫莫耳)溶於甲苯(50毫升)中。在該溶液中，添加位於二氯甲烷中之1M BCl_3 (0.91毫升，0.91毫莫耳)。該混合物在室溫中攪拌10分鐘，及於125°C回流3天。在冷卻之後，將溶劑蒸發，及在濾液中添加乙酸乙酯與鹽水。以鹽水清洗有機層三次，及以硫酸鎂乾燥。殘餘物係藉由管柱層析法(矽膠，己烷)純化，而得新的粉末狀2,7-二氯芘衍生物。產量為80毫克(33%)。FD-MS (8kV): $m/z = 1135.9$. ^1H NMR (250 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$) δ ppm 0.89 (t, $J = 6.6$, 12 H, CH_3), 1.20-1.30 (m, 56 H, CH_2), 1.50-1.60 (m, 8 H, CH_2), 2.62 (t, $J = 7.3$, 8 H, CH_2), 7.15 (m, 16 H, Ar), 7.80 (s, 4 H, Ar); ^{13}C NMR (175 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$): δ ppm 14.3, 23.1, 29.7, 29.8, 29.9, 31.7, 32.4, 36.0, 122.2, 125.1, 128.2, 131.2, 132.6, 133.3, 136.3, 138.8, 142.2.

第2例



a) 寡聚(2,7-亞芘基)之合成作用：

在氬氣下，一個含有DMF(3.5毫升)的施冷克(Schlenk)管與無水甲苯(3.5毫升)、(1,5-環辛二烯)鎳(0)(64毫克，0.23毫莫耳)、2,2'-聯吡啶基(36毫克，0.23毫莫耳)及1,5-環辛二烯(28微升，0.23毫莫耳)於80°C加熱30分鐘。將2,7-二氯-(4,5,9,10-四苯基)-芘衍生物(第1d例的產物，0.11克，97微莫耳)溶於無水甲苯(5毫升)中，及在氬氣下添加至該溶液中。該反應混合物置在黑暗中維持於80°C達3天。在反應混合物中添加溴代苯(0.1毫升)。讓混合物再反應一天。然後將反應混合物倒入1:1的濃氬氯酸/甲醇(300毫升)中。將所分離的聚合物溶於二氯甲烷中，及於甲醇中再沈澱。殘餘物係以一種索司勒(S Soxhlet)萃取器加以純化，在丙酮中清洗除去小分子2天。將殘餘物溶於THF中，及自甲醇沈澱及加以乾燥。產量為0.056克(54%)。¹H NMR (250 MHz, C₂D₂Cl₄-d₂) δ ppm 0.86-0.89 (m, CH₃), 1.20-1.40 (m, CH₂), 1.50-1.60 (m, CH₂), 2.59 (t, *J* = 7.3, CH₂), 7.00-7.15 (m, Ar), 7.86-7.91 (m, Ar), 8.10 (s, Ar); ¹³C NMR (175 MHz, C₂D₂Cl₄-d₂): δ ppm 13.7, 22.2, 28.6, 28.9, 29.0, 29.2, 30.8, 31.4, 35.1, 121.2, 124.3, 127.1, 127.3, 130.2, 131.7, 132.1,

132.4, 135.0, 135.3, 138.0, 140.3, 140.7, 140.9.

$M_n = 2600$ 克/莫耳； $M_w = 3100$ 克/莫耳； $PD = 1.2$ (PPP 標準)。

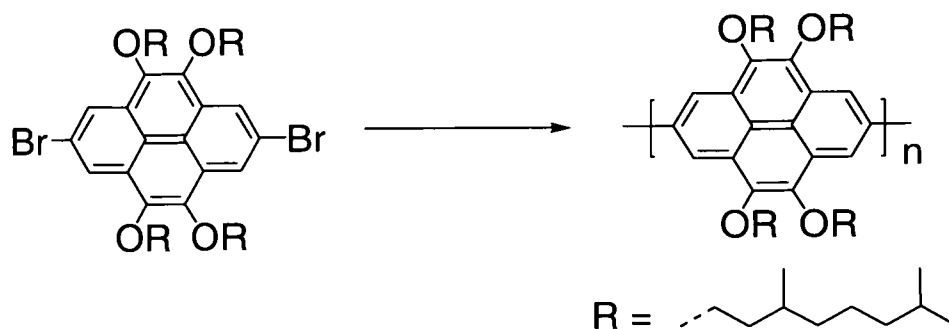
b) 聚(2,7-亞芘基)的合成作用：

在氬氣下，一個含有DMF (3毫升)的微波用試管與無水甲苯(2毫升)、(1,5-環辛二烯)鎳(0)(58毫克，0.21毫莫耳)、2,2'-聯吡啶基(33毫克，0.21毫莫耳)及1,5-環辛二烯(26微升，0.21毫莫耳)於80°C加熱30分鐘。將2,7-二氯芘衍生物(第1d例的產物，0.1克，88微莫耳)溶於無水甲苯(3毫升)中，及在氬氣下添加至該溶液中。將該反應混合物維持於80°C，及在微波爐中於80°C反應(80瓦，60分鐘)。在反應混合物中添加溴代苯(0.2毫升)，及讓該混合物於微波爐中反應(80瓦，30分鐘)。然後將反應混合物倒入1：1的濃氫氯酸/甲醇(300毫升)中。將所沈澱的聚合物過濾，溶於二氯甲烷中，及於甲醇中再沈澱。殘餘物係以一種索司勒(S Soxhlet)萃取器加以純化，及於丙酮中清洗除去小分子2天。將殘餘物溶於THF中，自甲醇中沈澱及加以乾燥。產量為66毫克(66%)。 ^1H NMR (250 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4\text{-d}_2$) δ ppm 0.86-0.89 (m, CH_3), 1.20-1.40 (m, CH_2), 1.50-1.70 (m, CH_2), 2.80-2.83 (m, CH_2), 6.90-7.25 (m, Ar), 8.00-8.25 (m, Ar); ^{13}C NMR (175 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4\text{-d}_2$): δ ppm 14.4, 19.9, 21.1, 24.6, 25.0, 25.7, 27.2, 30.3, 32.9, 33.3, 34.3, 35.9, 37.2, 37.6, 125.0, 126.5, 127.4, 127.7, 129.1, 129.9, 131.1, 131.8, 136.3, 136.3, 136.4, 138.6, 140.6, 149.8.

$M_n = 21800$ 克/莫耳； $M_w = 39000$ 克/莫耳； $PD = 1.7$
(PPP標準)。

在376奈米觀察到1,2-二氯苯的最大吸收，而螢光的最大吸收係發生在429奈米。

第3例-聚[2,7-(4,5,9,10-四烷氧基)亞芘基]



在氫氣下，一個含有DMF (2毫升)的微波用試管與無水
甲苯(2毫升)、(1,5-環辛二烯)鎳(0)(0.13克，0.48毫莫耳)、
2,2'-聯吡啶基(76微克，0.48毫莫耳)及1,5-環辛二烯(60微
升，0.48毫莫耳)於80℃加熱30分鐘。將2,7-二溴-(4,5,9,10-
四烷氧基)-芘(0.2克，0.20毫莫耳)溶於無水甲苯(3毫升)中，
及在氫氣下添加至該溶液中。將該反應混合物維持於80
℃，及在微波爐中於80℃反應(80瓦，60分鐘)。在反應混合
物中添加溴代苯(0.2毫升)，及讓該混合物於微波爐中反應
(80瓦，30分鐘)。然後將反應混合物倒入1：1的濃氫氯酸/
甲醇(300毫升)中。將所沈澱的聚合物過濾，溶於二氯甲烷
中，及於甲醇中再沈澱。殘餘物係以一種索司勒(Soxhlet)
萃取器加以純化，及於丙酮中清洗除去小分子2天。將殘餘
物溶於THF中，自甲醇中沈澱及加以乾燥。產量為0.1克
(50%)。

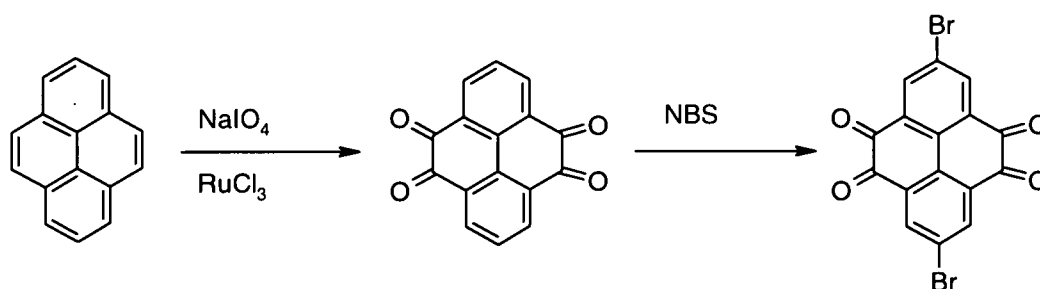
^1H NMR (250 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ ppm 0.75-0.78 (24 H, CH_3), 1.05-2.0 (m, CH_3 , CH_2), 2.19 (4 H, m, CH), 4.59 (m, 8 H, OCH_2), 9.05 (m, 4 H, Ar).

GPC分析所得之分子量 $M_n = 29700$ 克/莫耳； $M_w = 58800$ 克/莫耳；及多分散性 $PD = 2.0$ (PPP標準)。

在 THF 溶液與薄膜中測量光學性能，及顯現最大吸收 λ_{max} 分別為 371 與 375 奈米。該溶液與該膜的最大發光，係分別為藍色範圍的 441 與 451 奈米。

第4例

a) 2,7-二溴芘-4,5,9,10-四酮



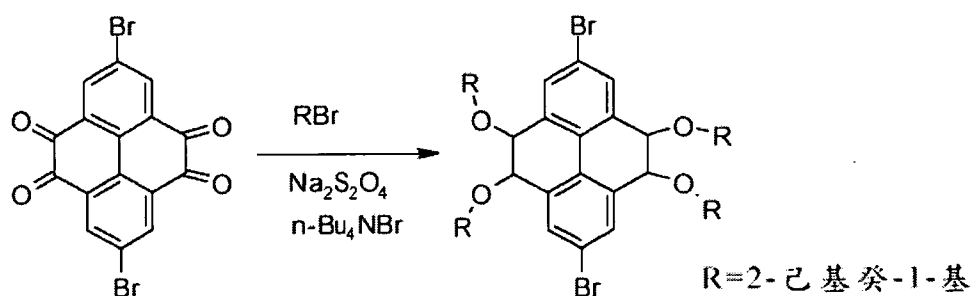
a) 依據 2005 年期刊“J. Org. Chem.”第 70 期第 707-708 頁乙文，自芘起始，以一個步驟製得 4,5,9,10-芘四酮。

將 3 克的 4,5,9,10-芘四酮溶於 80 毫升的濃硫酸。在室溫中，緩慢地添加過量 2.2 當量的 N-溴代琥珀醯亞胺 (NBS)。將反應混合物再攪拌 1 小時，及最後置於冰水中。在沈澱之後，過濾該產物及以水清洗。粗製產物於甲醇中攪拌，加以乾燥，及再度在乙醚中及最後在二氯甲烷中沸騰。製得產率為 78% 之 2,7-二溴芘-4,5,9,10-四酮。

FD-MS (8 KV): m/z 420.1 (100%)，經計算為 420.0。

^1H -NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 250 MHz, 140°C): δ = 8.61 (s, 4 H).

^{13}C -NMR (THF- d_8 , 175 MHz): $\delta = 125.9, 133.4, 134.8, 137.6, 176.3$.



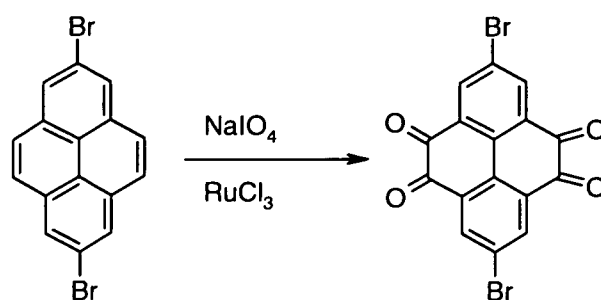
b) 2,7-二溴芘-4,5,9,10-四烷氧基芘

將 2,7-二溴芘-4,5,9,10-四酮 (0.50 克, 1.2 毫莫耳)、 $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ (0.50 克, 1.5 毫莫耳)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (2.5 克, 14 毫莫耳)、THF (8 毫升) 及水 (4 毫升) 之一混合物於 25°C 攪拌 10 分鐘。在該溶液中添加 1-溴-2-己基癸烷 (1.7 克, 7.9 毫莫耳) 及氫氧化鉀水溶液 (4 毫升, 36 毫莫耳), 及該混合物於 70°C 攪拌 5 小時。然後添加 THF 與鹽水, 以鹽水 (3 次) 清洗有機層, 以硫酸鎂乾燥及於真空中濃縮。殘餘物係藉由管柱層析法 (SiO_2 , 己烷: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 10:1$) 純化, 而得產率為 53% 之一無色油 (0.62 克)。

FD-MS (8KV): m/z 986.3 (100%), 經計算為 985.1。

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta = 0.84\text{-}0.86$ (m, 24H), 0.98-1.00 (m, 12H), 1.47-2.00 (m, 40H), 4.23-4.36 (m, 8H), 8.50 (s, 4H).

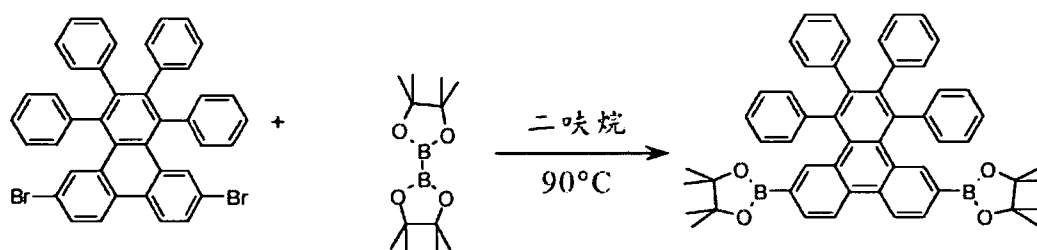
第 5 例



a) 2,7-二溴茚的合成作用係述於1986年期刊“J. Org. Chem.”第51期第2848頁乙文。

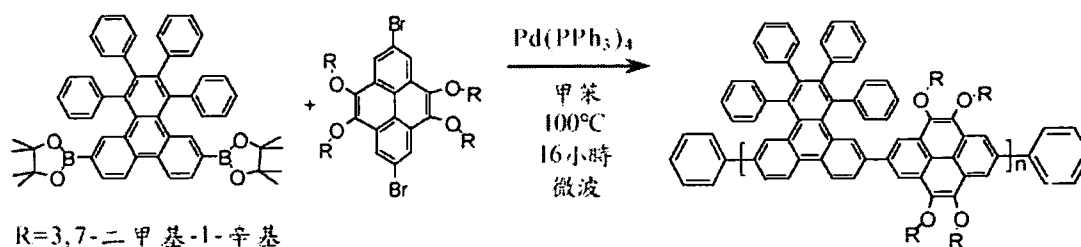
在1克(2.8毫莫耳)的2,7-二溴茚於20毫升 CH_2Cl_2 與20毫升 CH_3CN 中之一溶液中，添加5.3克(25毫莫耳)的 NaIO_4 、25毫升的水及0.14克 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。該暗褐色懸浮液於 50°C 加熱過夜。將反應混合物倒入100毫升的水中，及以100毫升的THF萃取之。將有機層分離及加以濃縮。製得紅橘色物質形式的粗製產物2,7-二溴茚-4,5,9,10-四酮(產率低於15%， m/z 420.0)。

第6例



a) 將6,11-二溴-1,2,3,4-四苯基三亞苯基(1.1克，1.6毫莫耳)、雙(頻哪醇基)二硼(0.9克，3.5毫莫耳)、AcOK (0.5克，4.7毫莫耳)裝入施冷克(Schlenk)瓶中，及溶於17毫升的二呋烷。將整個混合物脫氣及添加催化劑 $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (0.065克，0.08毫莫耳)，及整個反應混合物在至高 90°C 加熱20小時。在減壓下除去溶劑，及最後在矽膠上以己烷：二

氯甲烷(1:3)的層析法純化產物，而得所欲產物(0.309克，25%)。



b) 將 2,7-二-4,4,5,5-四甲基(9,10,11,12-四苯基-三亞苯-2-基)-[1,3,2]二氧硼戊環(0.309克，0.39毫莫耳)、2,7-二溴-4,5,9,10-四-(3,7-二甲基-辛氧基)-芘(0.388克，0.39毫莫耳)、碳酸鉀水溶液(3毫升/2M)、Aliquat® 336 (0.04克，0.1毫莫耳)及Pd(PPh₃)₄ (0.023克，0.02毫莫耳)於甲苯(4.5毫升)中之一懸浮液，裝入配備有磁性攪拌棒及已經以氫氣沖洗與密封的一個微波管中。該混合物在50瓦的CEM發現型(Discover)微波爐中劇烈攪拌，及啟動冷卻作用；將溫度維持於100°C達5小時。在該反應混合物中依序添加溴代苯(0.56克，3.6毫莫耳)與位於經脫氣的甲苯(3毫升)中之苯硼酸(0.28克，2.3毫莫耳)，及各於100°C攪拌半小時。在室溫中萃取有機層，及以氫化鈉水溶液(1%，2×50毫升)清洗。再度以甲苯萃取有機層，及該溶液於真空中濃縮，直至製得一高黏度溶液為止。藉由緩慢添加至300毫升的甲醇，而使得聚合物沈澱。將聚合物濾出，及依序以甲醇、水、丙酮及甲醇清洗。將聚合物再度溶於甲苯中，及在90°C的氫化鈉水溶液(1%，100毫升)中劇烈攪拌2小時。將有機層萃取、濃縮及最後倒入一過量的甲醇中。將聚合物濾出，及

藉由萃取作用移除寡聚物部份(1天/索司勒(S Soxhlet)裝置/乙酸乙酯)。聚合物的產量為0.28克(52%)。

GPC分析： $M_w = 12.4 \times 10^3$ 克莫耳⁻¹，PDI = 1.4 (PPP標準)。

【圖式簡單說明】

(無)

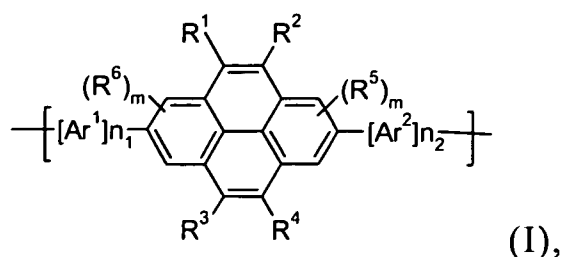
【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

103年6月4日修正
劃線頁(本)

1. 一種包含具下列化學式的重複單元之聚合物：



R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係彼此獨立地為氫、氟、 $\text{SiR}^{100}\text{R}^{101}\text{R}^{102}$ 或一個有機取代基，或

R^1 與 R^2 、 R^3 與 R^4 及/或取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及/或 R^6 中之任一彼此相鄰者，一起形成可選擇性地被取代之一芳族或雜芳族環或環系統， m 為0或為整數1或2，

n_1 與 n_2 為0，或為整數1或2，

R^{100} 、 R^{101} 及 R^{102} 係彼此獨立地為 C_1 - C_{18} 烷基、經取代或未經取代的 C_6 - C_{18} 芳基，及

Ar^1 與 Ar^2 係彼此各獨立地為一個經取代或未經取代的亞芳基或雜亞芳基，但前提是 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之至少一者並非氫，且其中所述聚合物具有重量平均分子量為2,000道爾頓(Dalton)或更高。

2. 如申請專利範圍第1項之聚合物，其包含具化學式I的重複單元，其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係彼此獨立地為氫、氟、 C_1 - C_{18} 烷基、被E取代及/或被D中斷的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、被E取代及/或被D中斷的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被G取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 雜芳

基、被G取代的C₂-C₂₀雜芳基；

各R⁵與R⁶基在各次出現時係彼此獨立地為氫、鹵素、C₁-C₁₈烷基、被E取代及/或被D中斷的C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈全氟烷基、C₆-C₂₄芳基、被G取代的C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀雜芳基、被G取代的C₂-C₂₀雜芳基、C₂-C₁₈烯烴基、C₂-C₁₈炔基、C₁-C₁₈烷氧基、被E取代及/或被D中斷的C₁-C₁₈烷氧基、C₇-C₂₅芳烷基、CN或-CO-R²⁸，

m為0，或為整數1或2，

D為-CO-；-COO-；-S-；-SO-；-SO₂-；-O-；-NR²⁵-；-SiR³⁰R³¹-；-POR³²-；-CR²³=CR²⁴-；或-C≡C-；及

E為-OR²⁹；-SR²⁹；-NR²⁵R²⁶；-COR²⁸；-COOR²⁷；-CONR²⁵R²⁶；-CN；或鹵素，

G為E、C₁-C₁₈烷基、被D中斷的C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈全氟烷基、C₁-C₁₈烷氧基或被E取代及/或被D中斷的C₁-C₁₈烷氧基，

R²³、R²⁴、R²⁵及R²⁶係彼此獨立地為氫；C₆-C₁₈芳基；被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基；C₁-C₁₈烷基；或被-O-中斷的C₁-C₁₈烷基；

R²⁷為氫；C₆-C₁₈芳基；被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基；C₁-C₁₈烷基；或被-O-中斷的C₁-C₁₈烷基，

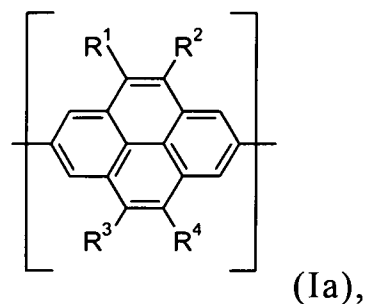
R²⁸為氫；C₆-C₁₈芳基；被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基；C₁-C₁₈烷基；或被-O-中斷的C₁-C₁₈烷基，

R^{29} 為氫； C_6-C_{18} 芳基；被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基； C_1-C_{18} 烷基；或被 -O- 中斷的 C_1-C_{18} 烷基，

R^{30} 與 R^{31} 係彼此獨立地為 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基，及

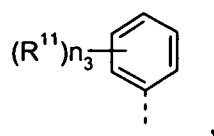
R^{32} 為 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚合物，其中該聚合物含有具下列化學式的重複單元：



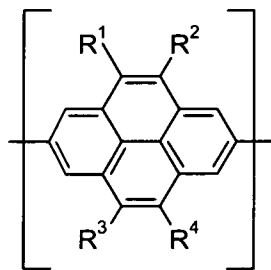
其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係彼此獨立地為 C_6-C_{12} 芳基或 C_2-C_{11} 雜芳基，其可選擇性地被一或多個 G 基取代，其中 G 係如申請專利範圍第 2 項中所界定；或者 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係彼此獨立地為 C_1-C_{18} 烷基、被 -O- 中斷的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基或被 -O- 中斷的 C_1-C_{18} 烷氧基。

4. 如申請專利範圍第 3 項之聚合物，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係彼此獨立地為：



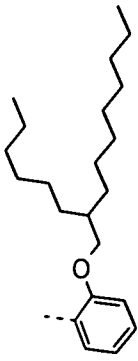
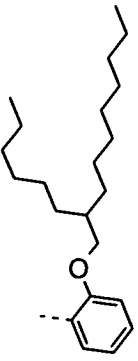
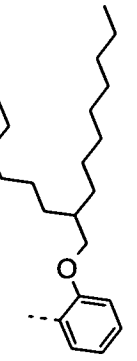
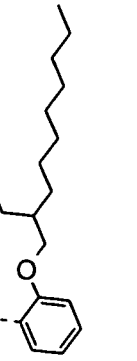
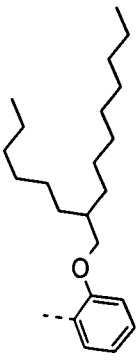
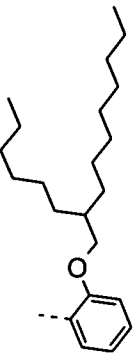
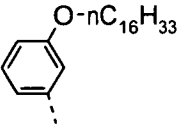
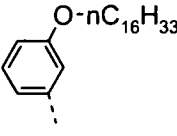
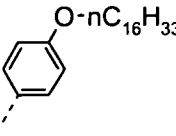
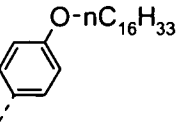
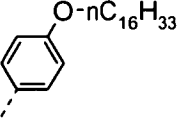
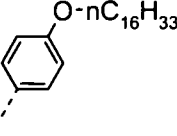
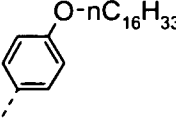
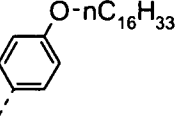
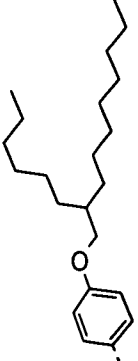
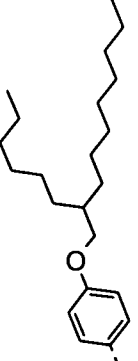
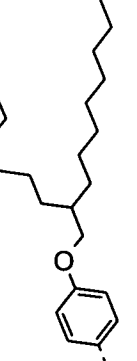
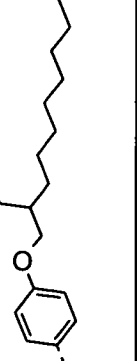
其中 n_3 為 0 或為整數 1、2、3、4 或 5， R^{11} 在各次出現時可相同或不同及為 C_1 - C_{25} 烷基或 C_1 - C_{25} 烷氧基；或者 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係彼此獨立地為 C_1 - C_{18} 烷基、被 -O- 中斷的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或被 -O- 中斷的 C_1 - C_{18} 烷氧基。

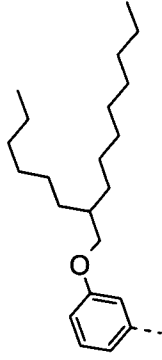
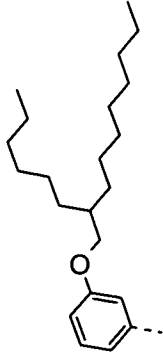
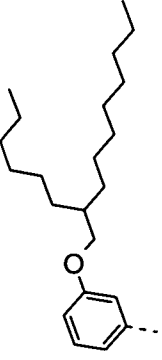
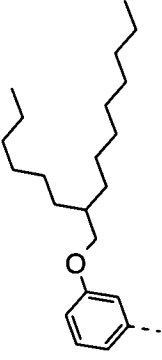
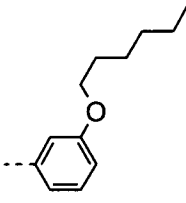
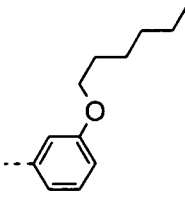
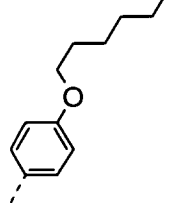
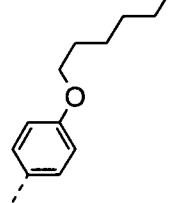
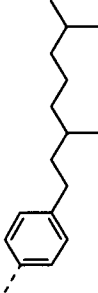
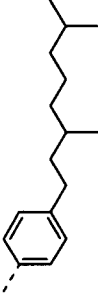
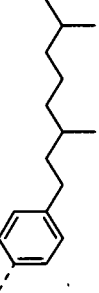
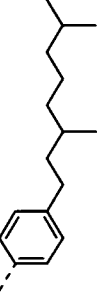
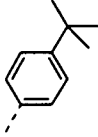
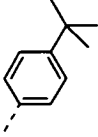
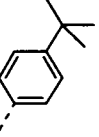
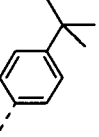
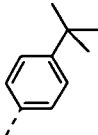
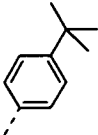
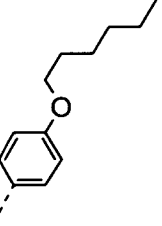
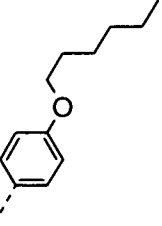
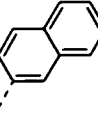
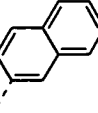
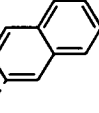
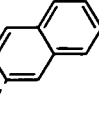
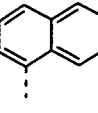
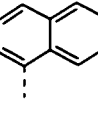
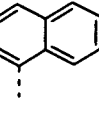
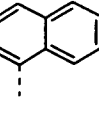
5. 如申請專利範圍第 4 項之聚合物，其包含具下列化學式之重複單元：

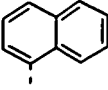
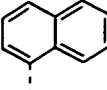
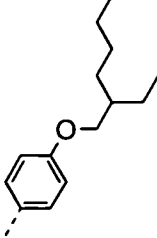
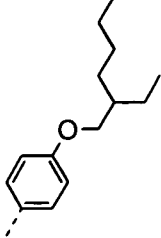
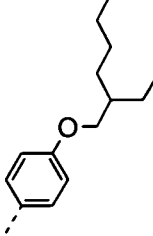
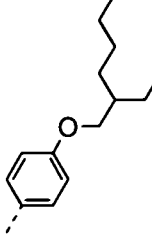
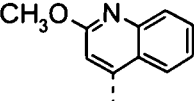
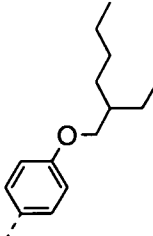
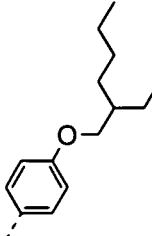
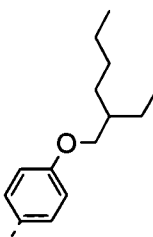
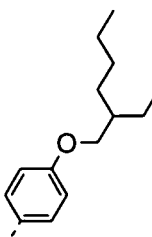
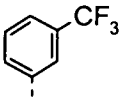
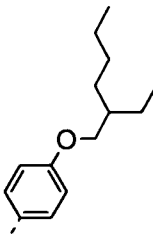
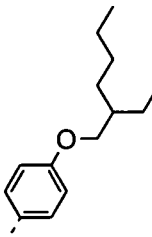
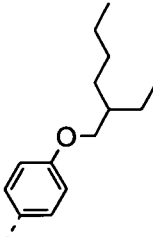
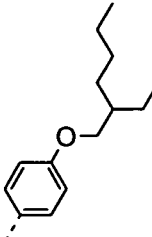


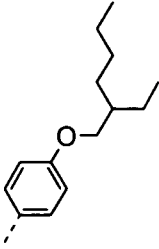
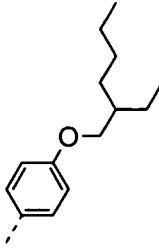
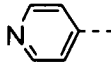
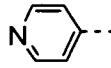
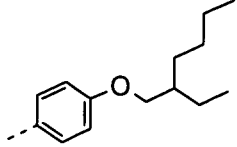
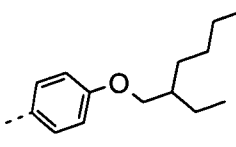
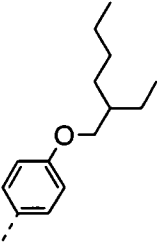
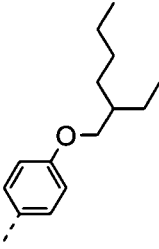
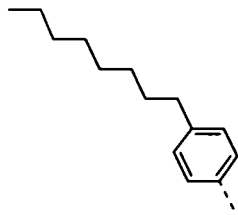
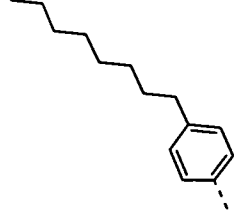
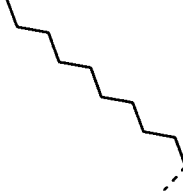
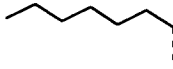
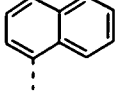
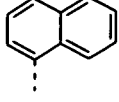
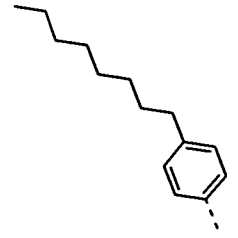
(Ia)，其中

化合物	R^1	R^2	R^3	R^4
A-1				
A-2				
A-3				

A-4				
A-5				
A-6				
A-7				
A-8				

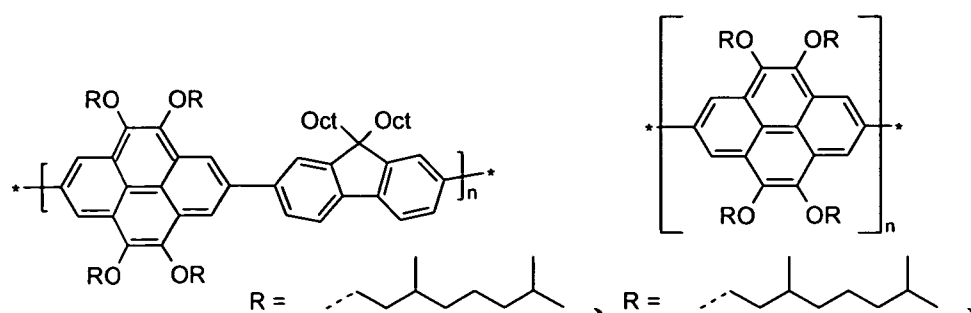
A-9				
A-10				
A-11				
A-12				
A-13				
A-14				
A-15				

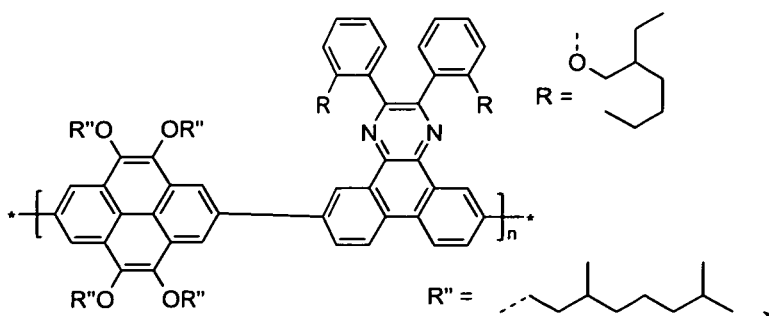
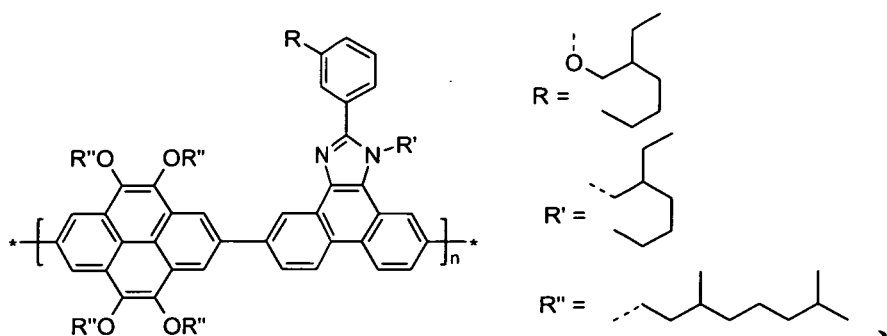
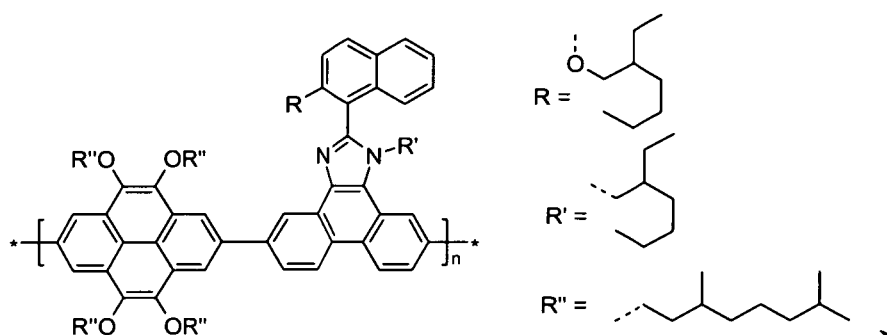
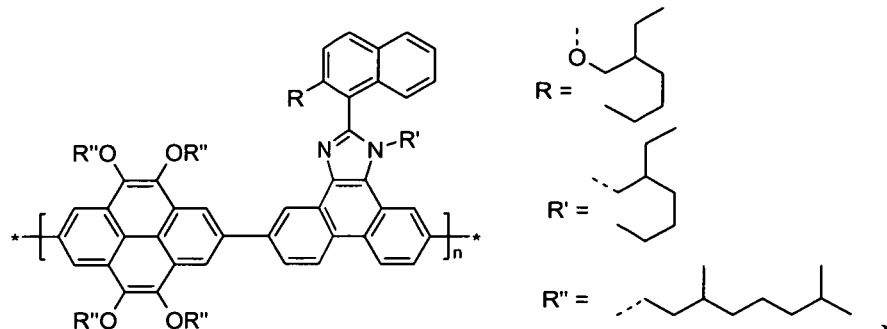
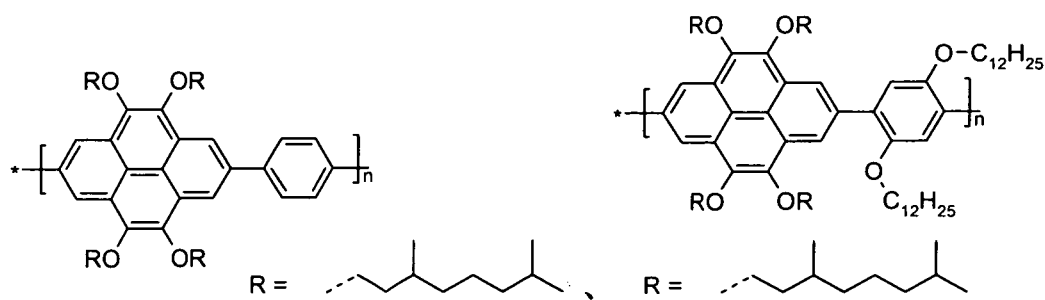
A-16				
A-17				
A-18			特丁基	
A-19				
A-20				特丁基
A-21				

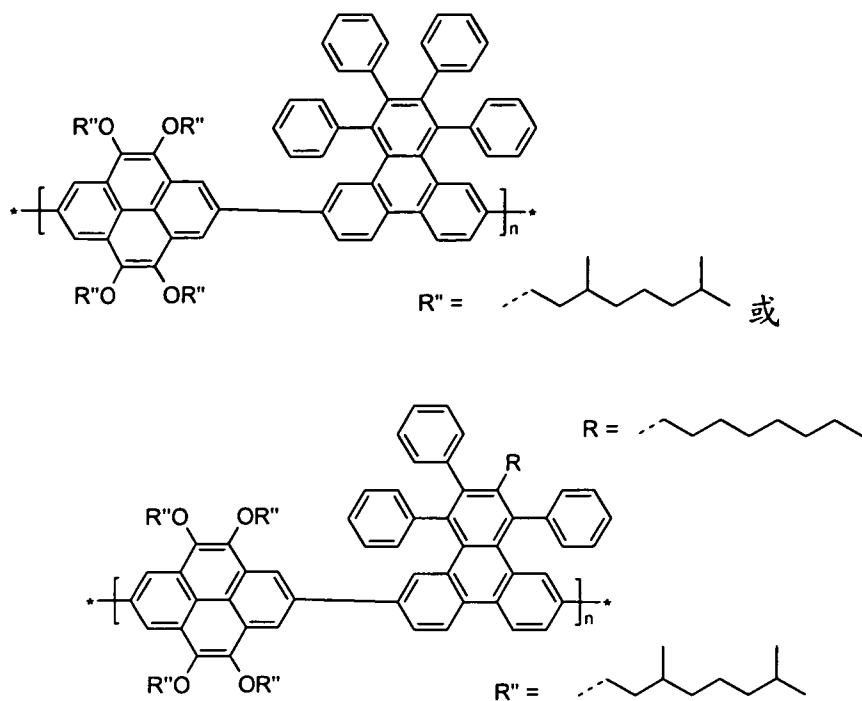
A-22				
A-23				
A-24				
A-25				
A-26				
A-27				
A-28				
A-29				

A-30				
A-31				
A-32				
A-33				
A-34				

6. 如申請專利範圍第1項之聚合物：







7. 一種電子裝置或其所用之一組件，其包含如申請專利範圍第1至6項中任一項之聚合物。
8. 一種如申請專利範圍第1至6項中任一項之聚合物在聚合物發光二極體(PLED)中之用途。
9. 一種包含如申請專利範圍第1至6項中任一項之一或多種聚合物之PLED、有機積體電路(O-IC)、有機場效電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機太陽能電池(O-SC)、熱電裝置、電致變色裝置或有機雷射二極體。