

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6252480号
(P6252480)

(45) 発行日 平成29年12月27日(2017.12.27)

(24) 登録日 平成29年12月8日(2017.12.8)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 61/12 (2006.01) CO8G 61/12

請求項の数 2 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2014-537332 (P2014-537332)	(73) 特許権者	000003986
(86) (22) 出願日	平成24年10月19日(2012.10.19)		日産化学工業株式会社
(65) 公表番号	特表2014-530940 (P2014-530940A)		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(43) 公表日	平成26年11月20日(2014.11.20)	(74) 代理人	110001508
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/061179		特許業務法人 津国
(87) 国際公開番号	W02013/059712	(72) 発明者	シェイナ エレーナ イー.
(87) 国際公開日	平成25年4月25日(2013.4.25)		アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 ピッ
審査請求日	平成27年10月14日(2015.10.14)		ツバーグ グランドビュー アベニュー
(31) 優先権主張番号	61/550,332		1411 アpartment 701
(32) 優先日	平成23年10月21日(2011.10.21)	(72) 発明者	ランディス チャド
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 オー
前置審査		(72) 発明者	クモント 第12 ストリート 631
			セシャドリ ヴェンカタラマナン
			アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 モン
			ロービル デアビル コート 8171
			最終頁に続く

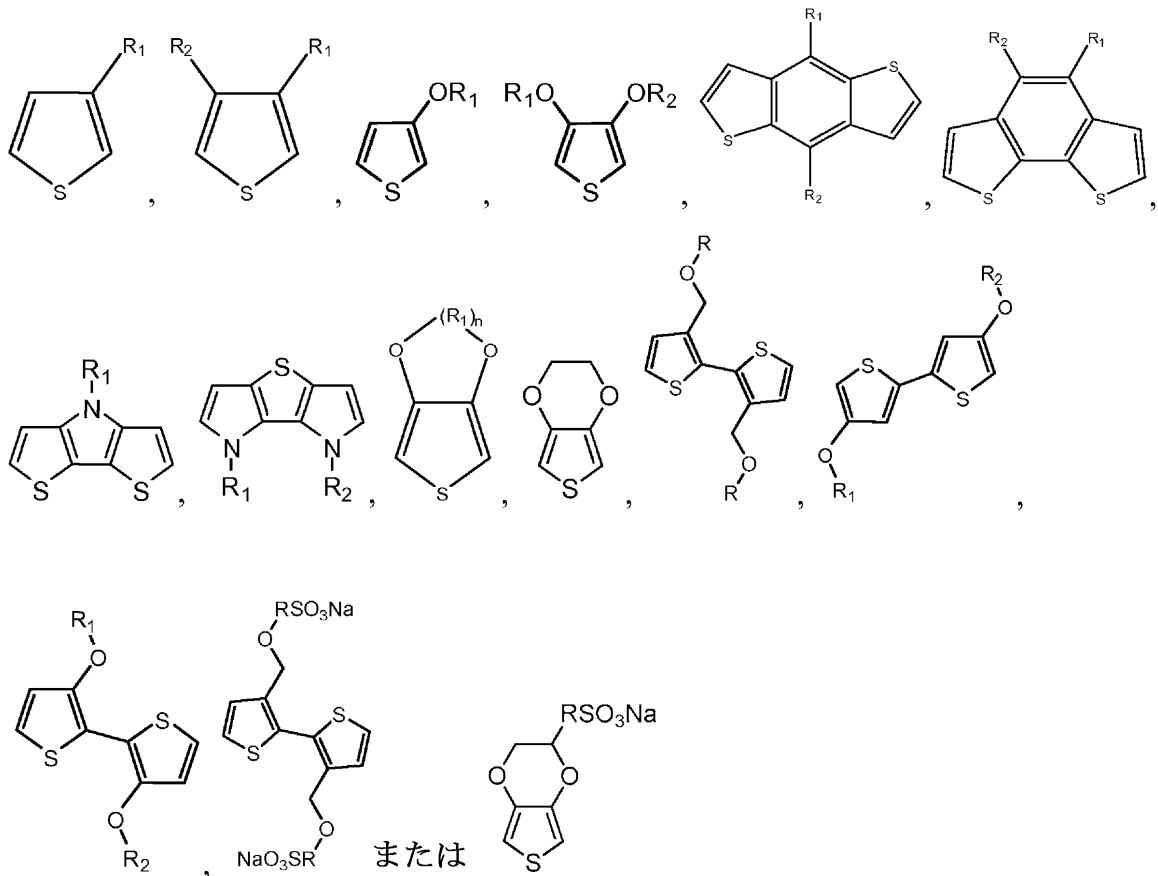
(54) 【発明の名称】 酸化重合による共役ポリマーの改善された合成方法および関連する組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i)少なくとも1種の有機酸化剤および(ii)ルイス酸またはブレンステッド酸の存在下で、少なくとも1種の第1モノマーを重合する工程であって、前記有機酸化剤が置換されていてよいキノン基を含み、前記第1モノマーが、

【化 1】



(式中、R、R₁ および R₂ は各々、水素であるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アシル、エーテル、もしくはポリエーテルである)

によって表される置換チオフエンである、工程、

有機金属クエンチ剤、金属クエンチ剤、または有機クエンチ剤によって反応をクエンチする工程、および

少なくとも1種の還元剤によって反応生成物を脱ドーピングする工程を含む、方法。

【請求項 2】

以下の工程 (i) ~ (iv) を、(i)、(ii)、(iii)、(iv) の順で行うことを含む、方法：

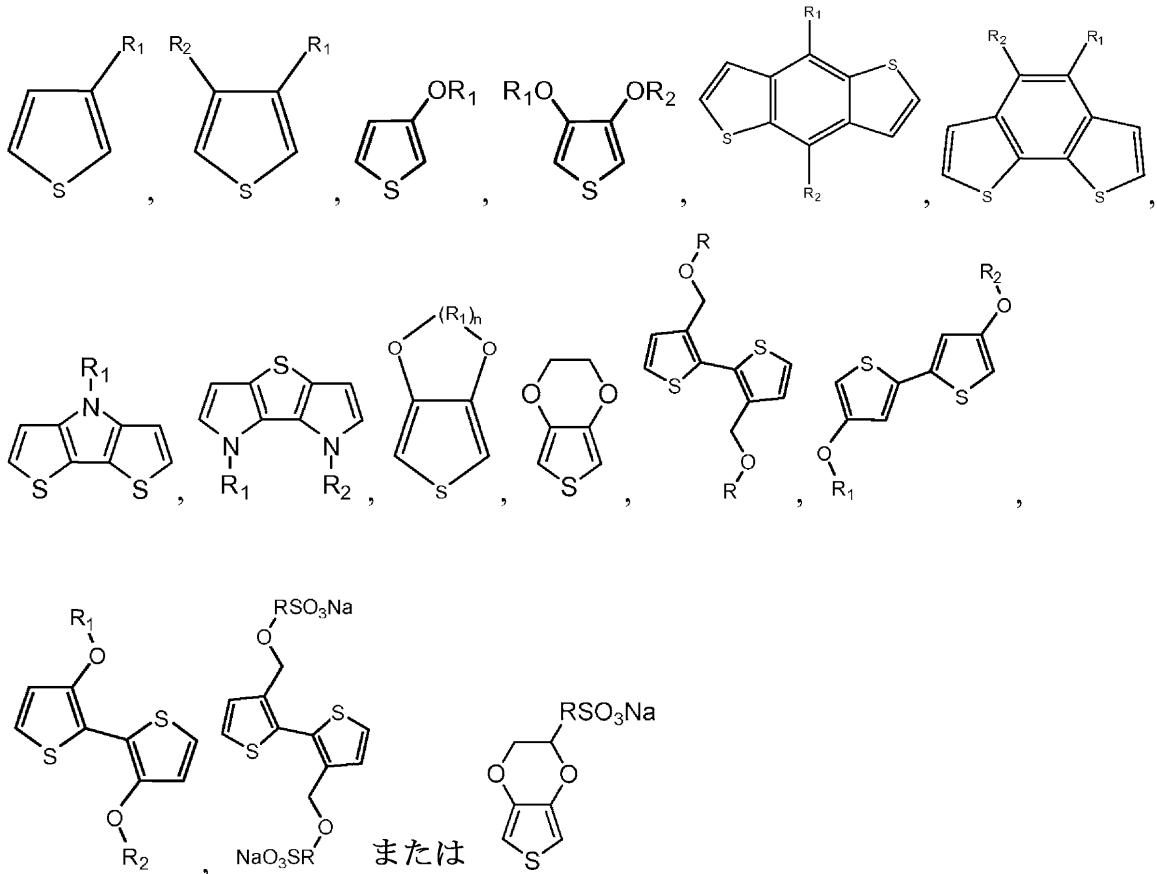
(i) 少なくとも1種の第1モノマーと、少なくとも1種の有機酸化剤と、少なくとも1種のルイス酸またはブレンステッド酸とを含む反応混合物を提供する工程であって、前記第1モノマーが、

10

20

30

【化2】



10

20

(式中、R、R₁およびR₂は各々、水素であるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アシル、エーテル、もしくはポリエーテルである)

によって表される置換チオフエンであり、前記有機酸化剤が置換されていてもよいキノン基を含む、工程、

30

(ii) 前記第1モノマーを重合して、共役ポリマーを形成する工程、

(iii) 有機金属クエンチ剤、金属クエンチ剤、または有機クエンチ剤によって反応をクエンチする工程、および

(iv) 前記共役ポリマーを脱ドーピングする工程。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、2011年10月21日に出願された米国仮出願第61/550,322号の優先権を主張する。

40

【背景技術】

【0002】

背景

導電性ポリマー分野の発展に伴い、商業的に成功を収める真性導電性ポリマー(ICP)は、伝導性、加工性、および安定性の良好なバランスに加え、費用効率が高い合成を必要とすることが理解される。ここ数年にわたって、研究者は、合成方法および技術を利用し、3つ全ての特性を一緒に制御しようと努力してきた。重要なポリチオフエンファミリーのポリマーを含む、共役ポリマーの合成は、通常、3つの重合技術に分類される：電気化学重合、金属系酸化剤を使用する酸化化学重合、および有機ジハライド基の遷移金属促進クロスカップリング。例えば、ポリチオフエンの合成におけるこれらの重合技術の適用が

50

、McCullough, Adv. Mater. 10(2):93-116 (1998) (非特許文献1) に詳細に記載されており、これは参照によりその全体が本明細書に組み入れられる。例えば、米国特許第6,166,172号 (特許文献1) (GRIM重合方法; 第6,602,974号 (特許文献2) (ブロックコポリマー); および第7,452,958号 (特許文献3) (リビング重合) も参照のこと。ある態様において、ヨードニウム塩がチオフェンモノマーの酸化重合のために用いられた (例えば、Yagci, Y et al, Macromol. Chem. Phys. 2005, 206, 1178-1182 (非特許文献2) を参照のこと)。

【0003】

これらの重合方法は共役ポリマーの合成に有用であり得るが、それらは、以下を含む多数の制限を依然として有している: (a)加工可能で純粋な大量の材料を生産することが困難であること; (b)感受性/反応性官能基を有する多くのモノマーを重合させることに問題があること; および(c)最終製品の費用を増大させ、開発、製造および商業化プロセスを複雑にする合成経路における多数の中間(合成および/または精製)工程があること。

10

【0004】

迅速で、信頼性が高く、かつ費用効率が高い、導電性ポリマーの改善された生成方法についての必要性が存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第6,166,172号

20

【特許文献2】米国特許第6,602,974号

【特許文献3】米国特許第7,452,958号

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】McCullough, Adv. Mater. 10(2):93-116 (1998)

【非特許文献2】Yagci, Y et al, Macromol. Chem. Phys. 2005, 206, 1178-1182

【発明の概要】

【0007】

概要

本明細書に記載される態様は、例えば、製造方法、組成物、特定の製造方法によって製造された組成物、使用方法、デバイス、および物品を含む。

30

【0008】

例えば、一態様は、少なくとも1種の有機酸化剤の存在下で少なくとも1種の第1モノマーを重合する工程であって、該第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つの複素環を含み、該複素環が少なくとも1つのヘテロ原子を含む、工程を含む方法を提供する。

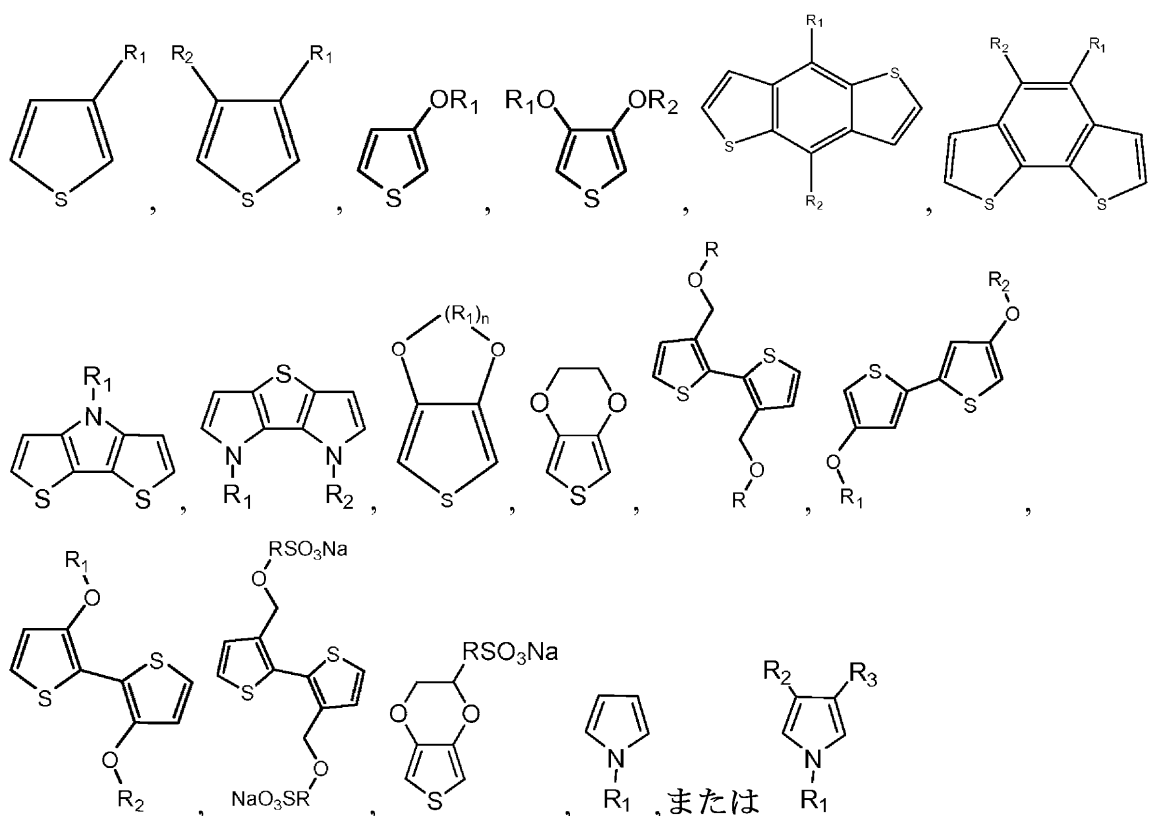
【0009】

例えば、一態様において、第1モノマーは、置換されていてもよい1つの複素環からなる。別の態様において、第1モノマーは、置換されていてもよい少なくとも2つの複素環を含む。別の態様において、第1モノマーは、置換されていてもよい少なくとも3つの複素環を含む。別の態様において、第1モノマーは、置換されていてもよい縮合された少なくとも2つの複素環を含む。別の態様において、第1モノマーは、置換されていてもよい縮合された少なくとも3つの複素環を含む。別の態様において、ヘテロ原子はO、S、Se、N、またはSiであり、一方、別の態様において、ヘテロ原子はO、S、またはNである。別の態様において、複素環は、少なくとも1つのヘテロ原子を含む五員環であり、かつ該ヘテロ原子はSまたはNである。別の態様において、複素環は、少なくとも1つのヘテロ原子を含む六員環であり、かつ該ヘテロ原子はSまたはNである。

40

【0010】

一態様において、第1モノマーは、



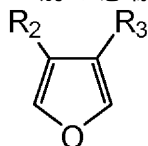
10

20

によって表され、式中、 R 、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、各々独立して、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル、アルコキシ、エーテル、もしくはポリエーテルであるか、または一緒になって、環状のアルキル、アルコキシ、エーテル、もしくはポリエーテルである。

【0012】

別の態様において、第1モノマーは、



30

によって表され、式中、 R 、 R_1 、 R_2 、および R_3 は各々、水素であるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アシル、エーテル、もしくはポリエーテルである。

【0013】

一態様において、第1モノマーは置換チオフエンである。別の態様において、第1モノマーは3-置換チオフエンである。別の態様において、第1モノマーは3,4-置換チオフエンである。別の態様において、第1モノマーは、置換されていてもよい第1チオフエン単位および置換されていてもよい第2チオフエン単位を含むダイマーとなっている。

【0014】

40

他の態様において、第1モノマーはいかなるハロゲン置換基も含まない。さらに、第1モノマーは、複素環に直接結合されたいかなる重合性ハロゲン基も含まなくてよい。

【0015】

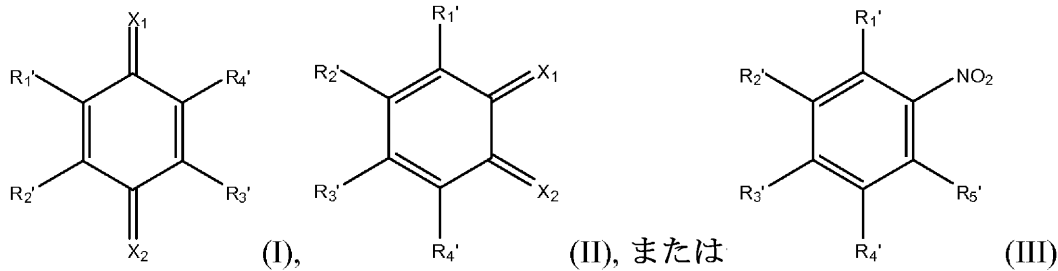
一態様において、第1モノマーは少なくとも1つのスルホネート置換基を含む。これはスルホン化反応によって生成することができる。別の態様において、第1モノマーは少なくとも1つのフッ素化された置換基を含む。別の態様において、第1モノマーは少なくとも1つのポリエーテル置換基を含む。一態様において、第1モノマーは少なくとも1つのアルコキシ置換基を含む。一態様において、有機酸化剤は、置換されていてもよいキノン基を含む。別の態様において、有機酸化剤は、置換されていてもよいキノンイミン基または置換されていてもよいキノンジイミン基を含む。別の態様において、有機酸化剤は、置換され

50

ていてもよいニトロアレーン基を含む。

【0016】

他の態様において、有機酸化剤は、式(I)、(II)、または(III)によって表される：



10

式中、 X_1 および X_2 は各々独立してOまたはN- R_6' であり、かつ式中、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 、および R_6' は各々独立して、水素であるか、ハロゲンであるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルチオ、エステル、ケトン、カルボン酸、カルボン酸エステル、ニトロ、スルホン酸、スルホン酸エステル、スルホン酸アミド、もしくはシアノ基である。例えば、有機酸化剤は、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)であり得る。

【0017】

一態様において、重合は、ルイス酸またはブレンステッド酸も存在する状態で行われる。

20

【0018】

別の態様において、ルイス酸は BF_3 を含む。

【0019】

別の態様において、ルイス酸は少なくとも1種の BF_3 エーテラートを含む。

【0020】

別の態様において、重合は、 $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ が存在する状態で行われる。別の態様において、重合は、少なくとも1種の溶媒の存在下で行われる。別の態様において、重合は、いかなる溶媒も実質的に存在しない状態で行われる。

【0021】

他の態様において、反応混合物は、第1モノマーとは異なる第2モノマーをさらに含む。例えば、一態様において、反応混合物は第1モノマーとは異なる第2モノマーをさらに含み、該第1モノマーは3,4-二置換チオフェンであり、かつ該第2モノマーは3-置換チオフェンである。

30

【0022】

他の態様において、方法は、有機金属クエンチ剤、金属クエンチ剤、または有機クエンチ剤によって反応をクエンチする工程をさらに含む。例えば、方法は、少なくとも1種のメタロセンによって反応をクエンチする工程を含み得る。別の態様において、方法は、亜鉛によって反応をクエンチする工程を含み得る。

【0023】

別の態様において、方法は、少なくとも1種の還元剤によって共役ポリマーを脱ドーピングする工程をさらに含む。例えば、方法は、ヒドラジンによって共役ポリマーを脱ドーピングする工程をさらに含み得る。

40

【0024】

別の態様において、重合は、いかなる金属系酸化剤または金属系触媒も実質的に用いずに行われる。別の態様において、重合は、ブレンステッド酸を用いずに行われる。別の態様において、重合は、いかなるプロトン供給源も実質的に存在しない状態で行われる。

【0025】

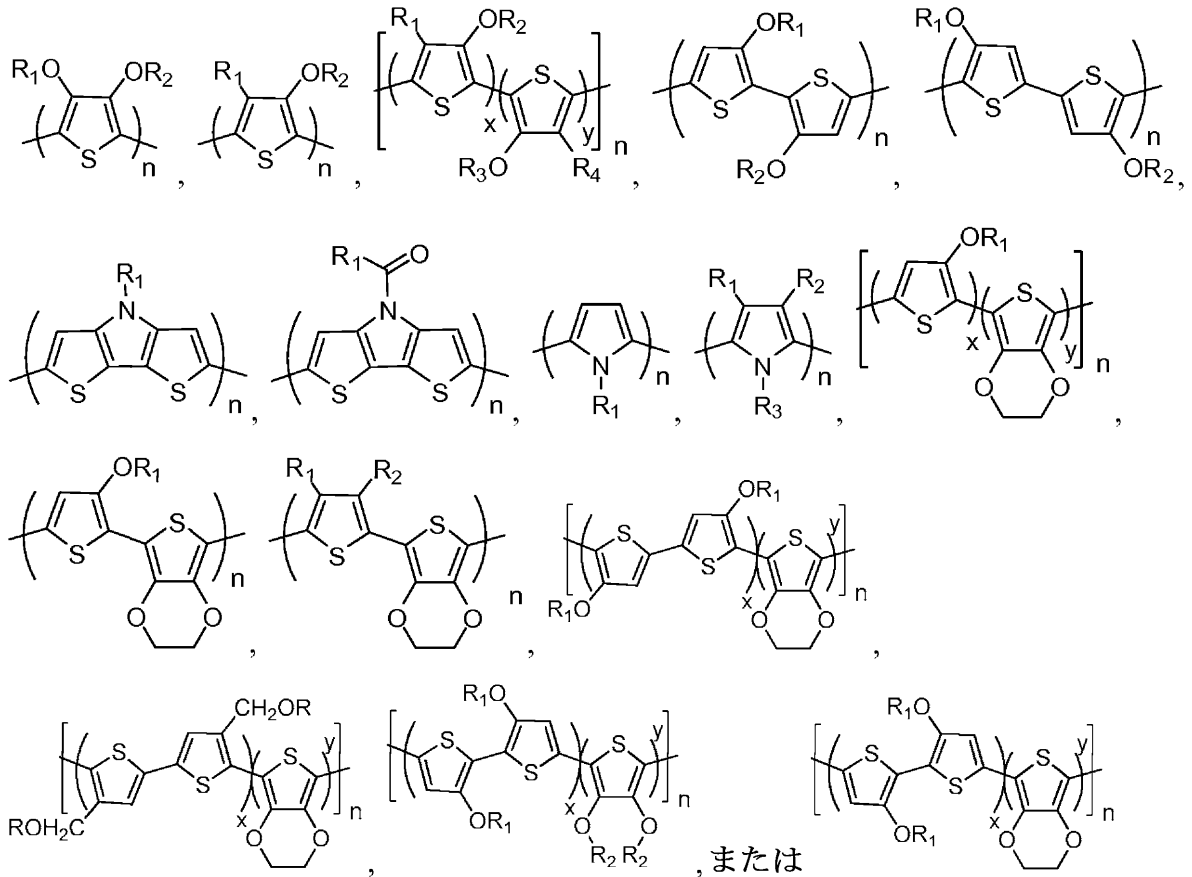
さらなる態様は、合成および精製工程を含む本明細書に記載の方法によって製造された共役ポリマーを含む1つまたは複数の組成物を含む。一態様において、共役ポリマーは少なくとも10,000のMwまたは少なくとも5,000のMnを有する。別の態様において、共役ポリ

50

マーは繰り返し単位を3つ以上含む。

【0026】

他の態様において、共役ポリマーは、



10

20

によって表され、式中、 n 、 x 、および y は各々、1またはそれ以上の整数であり、かつ式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は各々独立して、水素であるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、エーテル、もしくはポリエーテルである。

30

【0027】

一態様において、共役ポリマーはレジオレギュラーである。別の態様において、共役ポリマーはレジオイレギュラーである。

【0028】

一態様において、共役ポリマーは、3,4-二置換チオフエン繰り返し単位のホモポリマーである。別の態様において、共役ポリマーは、3,4-二置換チオフエン繰り返し単位および3-置換チオフエン繰り返し単位を含むコポリマーである。他の態様において、組成物は、脱ハロゲン化前に2,000 ppm以下のハロゲン不純物レベルを有する。他の態様において、組成物は、任意の金属精製工程前に1,000 ppm以下の金属不純物レベルを有する。他の態様において、有機不純物のレベルは10 ppm未満である。

40

【0029】

別の態様は、少なくとも1種の有機酸化剤の存在下で少なくとも1種の第1モノマーを重合する工程であって、該第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つの複素環を含み、該複素環が、少なくとも1つのヘテロ原子を含み、該第1モノマーが、複素環に結合されたハロゲンを含まず、かつ該重合が、金属酸化剤、開始剤、または触媒を用いずに行われる、工程を含む方法を提供する。

【0030】

一態様において、モノマーはチオフエンモノマーである。別の態様において、モノマーは3-置換チオフエンモノマーまたは3,4-置換チオフエンモノマーである。別の態様におい

50

て、有機酸化剤はキノンまたはキノン誘導体である。別の態様においては、重合工程によって、少なくとも5,000 g/molのMnを有するポリマーが生成される。別の態様において、重合工程はルイス酸またはブレンステッド酸の存在下で行われる。別の態様において、重合工程はルイス酸の存在下で行われ、かつ有機酸化剤はキノンまたはキノン誘導体である。別の態様において、方法は、クエンチ剤で処理する工程、および脱ドーピング試薬で処理する工程をさらに含む。別の態様において、重合は、チオフェンモノマーとは異なる少なくとも1種の第2モノマーを用いて行われる。

【0031】

別の態様は、少なくとも1種の実質的有機酸化剤および少なくとも1種の酸の存在下で、少なくとも1種の第1モノマーを重合する工程を含む、方法を提供する。一態様において、モノマーは少なくとも1つの複素環式チオフェン環を含む。別の態様において、酸はルイス酸またはブレンステッド酸である。別の態様において、有機酸化剤はキノンまたはキノン誘導体である。有機酸化剤は、例えば、DDQであり得る。別の態様においては、重合によってポリマーが生成され、かつ該ポリマーは、有機酸化剤のレベルが1,000 ppm未満となるように精製される。別の態様においては、重合によってポリマーが生成され、かつ該ポリマーは、有機酸化剤のレベルが10 ppm未満となるように精製される。別の態様においては、重合によってポリマーが生成され、かつ該重合は、亜鉛によってクエンチされる。別の態様においては、重合によってポリマーが生成され、かつ該重合は、亜鉛によってクエンチされ、かつ該ポリマーは、メタノールで洗浄される。別の態様において、モノマーは環を含み、かつ該環に結合されたハロゲン原子を含まない。

【0032】

別の態様は、(i)少なくとも1種の第1モノマーと、少なくとも1種の実質的有機酸化剤と、少なくとも1種のルイス酸またはブレンステッド酸とを含む反応混合物を提供する工程であって、該第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つの複素環を含み、該複素環が少なくとも1つのヘテロ原子を含む、工程、(ii)共役ポリマーを形成するためにモノマーを重合する工程、(iii)クエンチ剤によって反応をクエンチする工程、および(iv)共役ポリマーを脱ドーピングする工程を含む方法を提供する。一態様において、クエンチ試薬は亜鉛である。別の態様において、共役ポリマーはメタノールで洗浄される。別の態様において、共役ポリマーは、少なくとも1種のアルコールと水性酸との混合物および/または還元剤と水との混合物で洗浄される。別の態様において、有機酸化剤はDDQであり、かつ精製後のDDQのレベルは1,000 ppm未満である。別の態様において、有機酸化剤はDDQであり、かつ精製後のDDQのレベルは10 ppm未満である。

【0033】

別の態様は、少なくとも1つの複素環を含む少なくとも1種の第1モノマーを酸化的に重合する工程であって、該重合が、いかなる溶媒も実質的に存在しない状態で行われる、工程を含む方法を提供する。一態様において、第1モノマーは、置換されていてもよい少なくとも1つのチオフェン環を含み、かつ重合は、少なくとも1種の実質的有機酸化剤および少なくとも1種のルイス酸の存在下で行われる。別の態様においては、重合によって、2,000 ppm以下のハロゲン不純物レベルおよび1,000 ppm以下の金属不純物レベルを有するポリマー組成物がもたらされる。

【0034】

別の態様は、少なくとも1つの複素環を含む少なくとも1種の第1モノマーを酸化的に重合する工程であって、該重合が、いかなるプロトン供給源も実質的に存在しない状態で行われる、工程を含む方法を提供する。一態様において、第1モノマーは、置換されていてもよい少なくとも1つのチオフェン環を含み、かつ重合は、少なくとも1種の実質的有機酸化剤および少なくとも1種のルイス酸の存在下で行われる。別の態様においては、重合によって、2,000 ppm以下のハロゲン不純物レベルおよび1,000 ppm以下の金属不純物レベルを有するポリマー組成物がもたらされる。

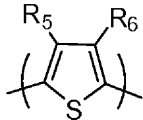
【0035】

別の態様は、少なくとも1つの複素環を含む少なくとも1種の第1モノマーを酸化的に重合する工程であって、該重合が、金属酸化剤、金属開始剤、または金属触媒を用いずに行われ、かつ該第1モノマーが、重合前にいかなるハロゲン化工程による処理も受けていない、工程を含む方法を提供する。一態様において、第1モノマーは、置換されていてもよい少なくとも1つのチオフェン環を含み、かつ重合は、少なくとも1種の有機酸化剤および少なくとも1種のルイス酸の存在下で行われる。

【0036】

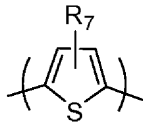
別の態様は、

(i) R_5 および R_6 が、各々独立して、置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルコキシ、アルキレンオキシド、もしくはポリエーテルであるか、または一緒になって環を形成している



によって表される、少なくとも1種の第1繰り返し単位と；

(ii) R_7 が、置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、または環状のアルキル、アルコキシ、アルキレンオキシド、またはポリエーテルである



によって表される、少なくとも1種の第2繰り返し単位と

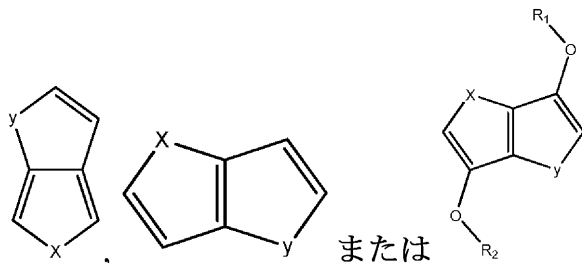
を含む、任意で本明細書に記載の方法によって調製された、共役コポリマーを提供する。一態様において、第1繰り返し単位は、3,4-ジポリエーテル-チオフェンまたは3,4-エチレンジオキシ-チオフェンである。別の態様において、第2繰り返し単位は、3-アルキル-チオフェン、3-ポリエーテル-チオフェン、または3-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)チオフェンである。

【0037】

一態様において、共役ポリマーは少なくとも1,000のMnを有する。別の態様においては、重合工程によって、少なくとも1,000 g/molのMnを有するポリマーが生成される。

【0038】

別の態様において、第1モノマーは、



によって表され、式中、 x および y は独立してNR、O、S、またはSeによって表され、かつ式中、 R_1 および R_2 は各々、水素であるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アシル、エーテル、もしくはポリエーテルである。

【0039】

様々な利点が少なくとも1つの態様について見出され得る。例えば、少なくとも1つの態様についての少なくとも1つの利点としては、例えば、ハロゲン含有量および金属含有量を含む、ポリマーのより良好な純度が挙げられる。副反応を最小限にするかまたは排除することができる。

【0040】

10

20

30

40

50

少なくとも1つの態様についての少なくとも1つの追加の利点としては、対費用効果が挙げられる。

【0041】

少なくとも1つの態様についての少なくとも1つの追加の利点としては、いかなるハロゲン化工程もないことが挙げられ、これによって、安定で高純度のモノマー前駆体がもたらされる。

【0042】

少なくとも1つの態様についての少なくとも1つの追加の利点としては、鈴木(Suzuki)反応のためのボロン酸またはスティル(Stille)反応のための-SnR₃などのいかなる官能性末端基もないことが挙げられる。

10

【0043】

少なくとも1つの態様についての少なくとも1つの追加の利点としては、ハロゲン、メチル化スズなどの官能基を除去するためのいかなる脱ハロゲン化工程および/またはエンドキャッピング工程もないことが挙げられる。

【0044】

少なくとも1つの態様についての少なくとも1つの追加の利点は、例えば、有機酸化剤の選択、ルイス酸の選択、酸化剤の添加速度、および濃度によって、非対称モノマーについてレジオレギュラリティーを制御することができることである。少なくともいくつかの態様についての追加の利点としては、追加の有機金属試薬および/または金属系触媒、例えば、それぞれ、グリニャール試薬もしくは有機リチウム試薬およびNi(0)またはPd(0)を必要とする、ポリマーのいかなる脱ハロゲン化工程もないことが挙げられる。ハロゲンおよび/または金属の存在が有機電子デバイスの耐用年数を短縮し得ることは、当技術分野において公知である。従って、重合の間のこれらの試薬の使用を減らすおよび/または回避することによって、(1)合成工程の数および労力を減らす、および/または(2)製造プロセスを促進および改善することができる。

20

[本発明1001]

以下の工程を含む、方法：

少なくとも1種の有機酸化剤の存在下で少なくとも1種の第1モノマーを重合する工程であって、該第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つの複素環を含み、該複素環が少なくとも1つのヘテロ原子を含む、工程。

30

[本発明1002]

第1モノマーが、置換されていてもよい1つの複素環からなる、本発明1001の方法。

[本発明1003]

第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも2つの複素環を含む、本発明1001の方法。

[本発明1004]

第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも3つの複素環を含む、本発明1001の方法。

[本発明1005]

第1モノマーが、置換されていてもよい縮合された少なくとも2つの複素環を含む、本発明1001の方法。

40

[本発明1006]

第1モノマーが、置換されていてもよい縮合された少なくとも3つの複素環を含む、本発明1001の方法。

[本発明1007]

ヘテロ原子がO、S、Se、N、またはSiである、本発明1001の方法。

[本発明1008]

ヘテロ原子がO、S、またはNである、本発明1001の方法。

[本発明1009]

複素環が、少なくとも1つのヘテロ原子を含む五員環であり、かつ該ヘテロ原子がSまた

50

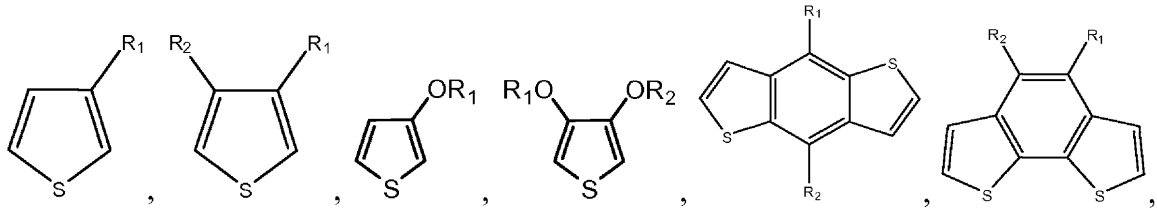
はNである、本発明1001の方法。

[本発明1010]

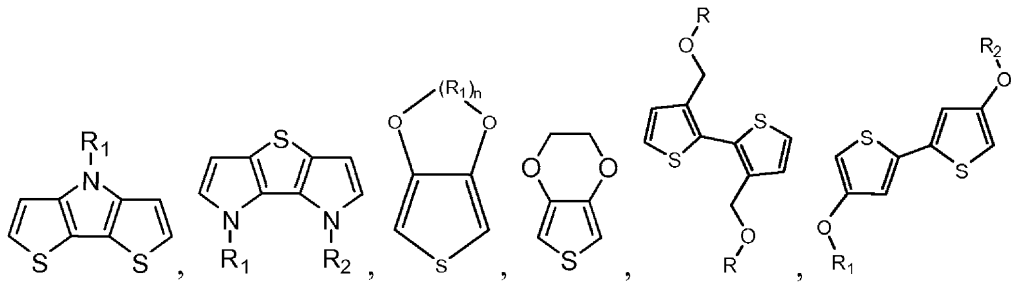
複素環が、少なくとも1つのヘテロ原子を含む六員環であり、かつ該ヘテロ原子がSまたはNである、本発明1001の方法。

[本発明1011]

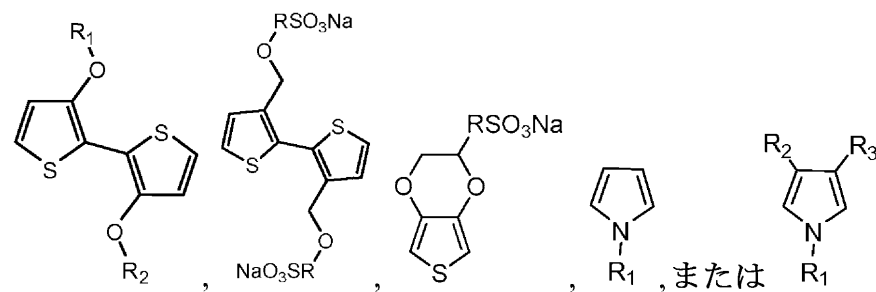
第1モノマーが、



10



20

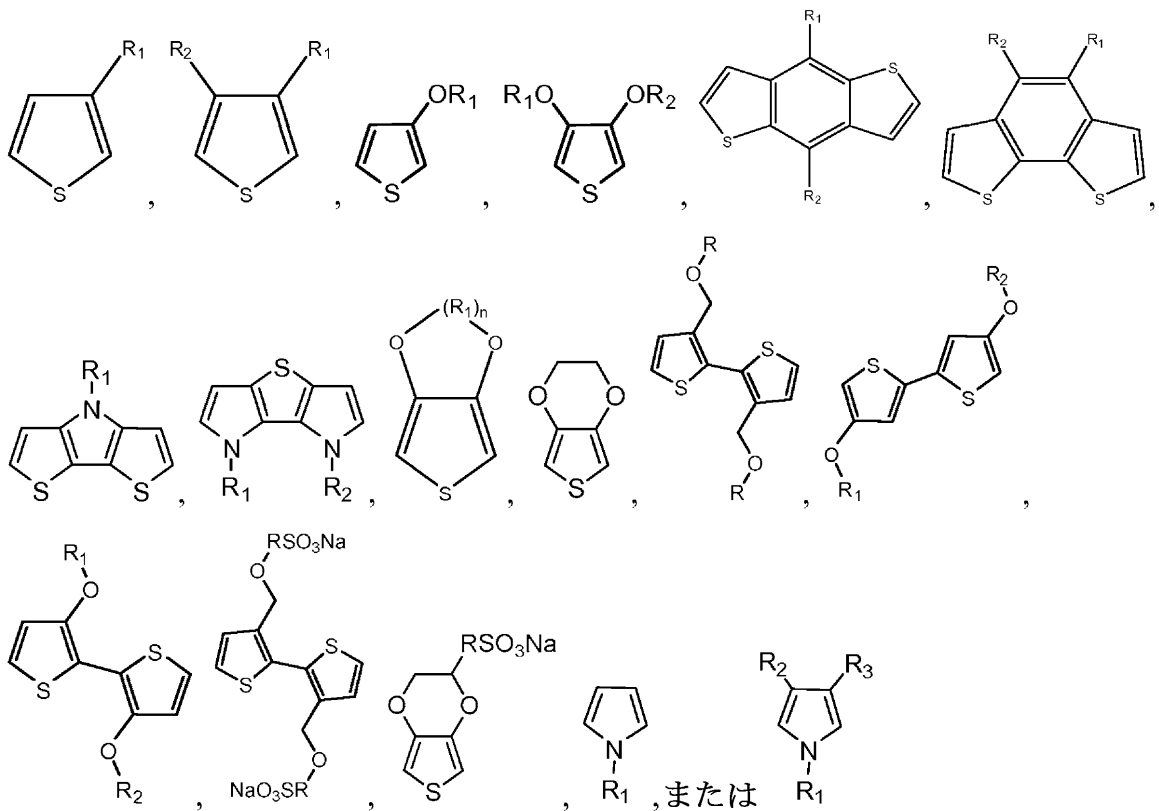


30

によって表され、式中、R、R₁、R₂、およびR₃が各々、水素であるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アシル、エーテル、もしくはポリエーテルである、本発明1001の方法。

[本発明1012]

第1モノマーが、



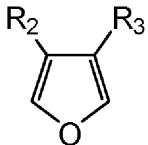
10

20

によって表され、式中、 R 、 R_1 、 R_2 、および R_3 が、各々独立して、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル、アルコキシ、エーテル、もしくはポリエーテルであるか、または一緒になって、環状のアルキル、アルコキシ、エーテル、もしくはポリエーテルである、本発明1001の方法。

[本発明1013]

第1モノマーが、



30

によって表され、式中、 R 、 R_1 、 R_2 、および R_3 が各々、水素であるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アシル、エーテル、もしくはポリエーテルである、本発明1001の方法。

[本発明1014]

第1モノマーが置換チオフエンである、本発明1001の方法。

[本発明1015]

第1モノマーが3-置換チオフエンである、本発明1001の方法。

40

[本発明1016]

第1モノマーが3,4-置換チオフエンである、本発明1001の方法。

[本発明1017]

第1モノマーが、置換されていてもよい第1チオフエン単位と置換されていてもよい第2チオフエン単位とを含むダイマーとなっている、本発明1001の方法。

[本発明1018]

第1モノマーがいかなるハロゲン置換基も含まない、本発明1001の方法。

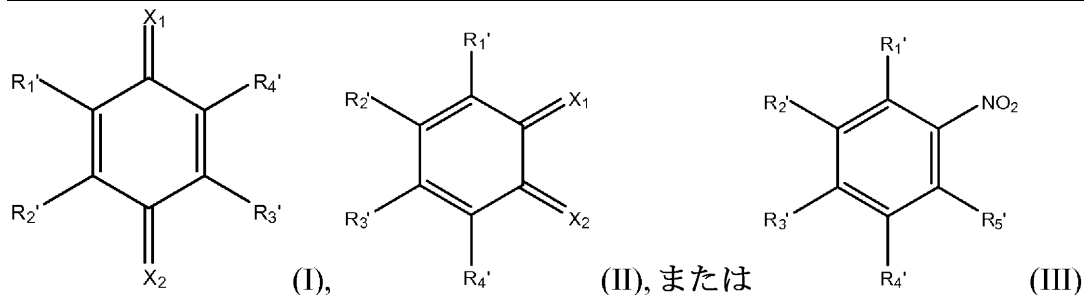
[本発明1019]

第1モノマーが、複素環に直接結合されたいかなる重合性ハロゲン基も含まない、本発明1001の方法。

50

[本発明1020]第1モノマーが少なくとも1つのスルホネート置換基を含む、本発明1001の方法。[本発明1021]第1モノマーが少なくとも1つのフッ素化された置換基を含む、本発明1001の方法。[本発明1022]第1モノマーが少なくとも1つのポリエーテル置換基を含む、本発明1001の方法。[本発明1023]第1モノマーが少なくとも1つのアルコキシ置換基を含む、本発明1001の方法。[本発明1024]有機酸化剤が、置換されていてもよいキノン基を含む、本発明1001の方法。

10

[本発明1025]有機酸化剤が、置換されていてもよいキノンイミン基または置換されていてもよいキノンジイミン基を含む、本発明1001の方法。[本発明1026]有機酸化剤が、置換されていてもよいニトロアレーン基を含む、本発明1001の方法。[本発明1027]有機酸化剤が、式(I)、(II)、または(III)によって表される、本発明1001の方法：

20

式中、 X_1 および X_2 が各々独立してOまたはN- R_6' であり、かつ式中、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 、および R_6' が各々独立して、水素であるか、ハロゲンであるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルチオ、エステル、ケトン、カルボン酸、カルボン酸エステル、ニトロ、スルホン酸、スルホン酸エステル、スルホン酸アミド、もしくはシアノ基である。

30

[本発明1028]有機酸化剤が2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)である、本発明1001の方法。[本発明1029]重合が、ルイス酸またはブレンステッド酸も存在する状態で行われる、本発明1001の方法。[本発明1030]ルイス酸が BF_3 を含む、本発明1001の方法。[本発明1031]ルイス酸が少なくとも1種の BF_3 エーテラートを含む、本発明1001の方法。

40

[本発明1032]重合が、 $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ を用いて行われる、本発明1001の方法。[本発明1033]重合が、少なくとも1種の溶媒の存在下で行われる、本発明1001の方法。[本発明1034]重合が、いかなる溶媒も実質的に存在しない状態で行われる、本発明1001の方法。[本発明1035]反応混合物が、第1モノマーとは異なる第2モノマーをさらに含む、本発明1001の方法。[本発明1036]反応混合物が、第1モノマーとは異なる第2モノマーをさらに含み、該第1モノマーが3,4

50

-二置換チオフェンであり、かつ該第2モノマーが3-置換チオフェンである、本発明1001の方法。

[本発明1037]

有機金属クエンチ剤、金属クエンチ剤、または有機クエンチ剤によって反応をクエンチする工程をさらに含む、本発明1001の方法。

[本発明1038]

少なくとも1種のメタロセンによって反応をクエンチする工程をさらに含む、本発明1001の方法。

[本発明1039]

亜鉛によって反応をクエンチする工程をさらに含む、本発明1001の方法。

10

[本発明1040]

少なくとも1種の還元剤によって共役ポリマーを脱ドーピングする工程をさらに含む、本発明1001の方法。

[本発明1041]

ヒドラジンによって共役ポリマーを脱ドーピングする工程をさらに含む、本発明1001の方法。

[本発明1042]

重合が、いかなる金属系酸化剤または金属系触媒も実質的に用いずに行われる、本発明1001の方法。

[本発明1043]

重合が、ブレンステッド酸を用いずに行われる、本発明1001の方法。

20

[本発明1044]

重合が、いかなるプロトン供給源も実質的に存在しない状態で行われる、本発明1001の方法。

[本発明1045]

本発明1001の方法によって製造された共役ポリマーを含む、組成物。

[本発明1046]

共役ポリマーが少なくとも10,000のMwまたは少なくとも5,000のMnを有する、本発明1045の組成物。

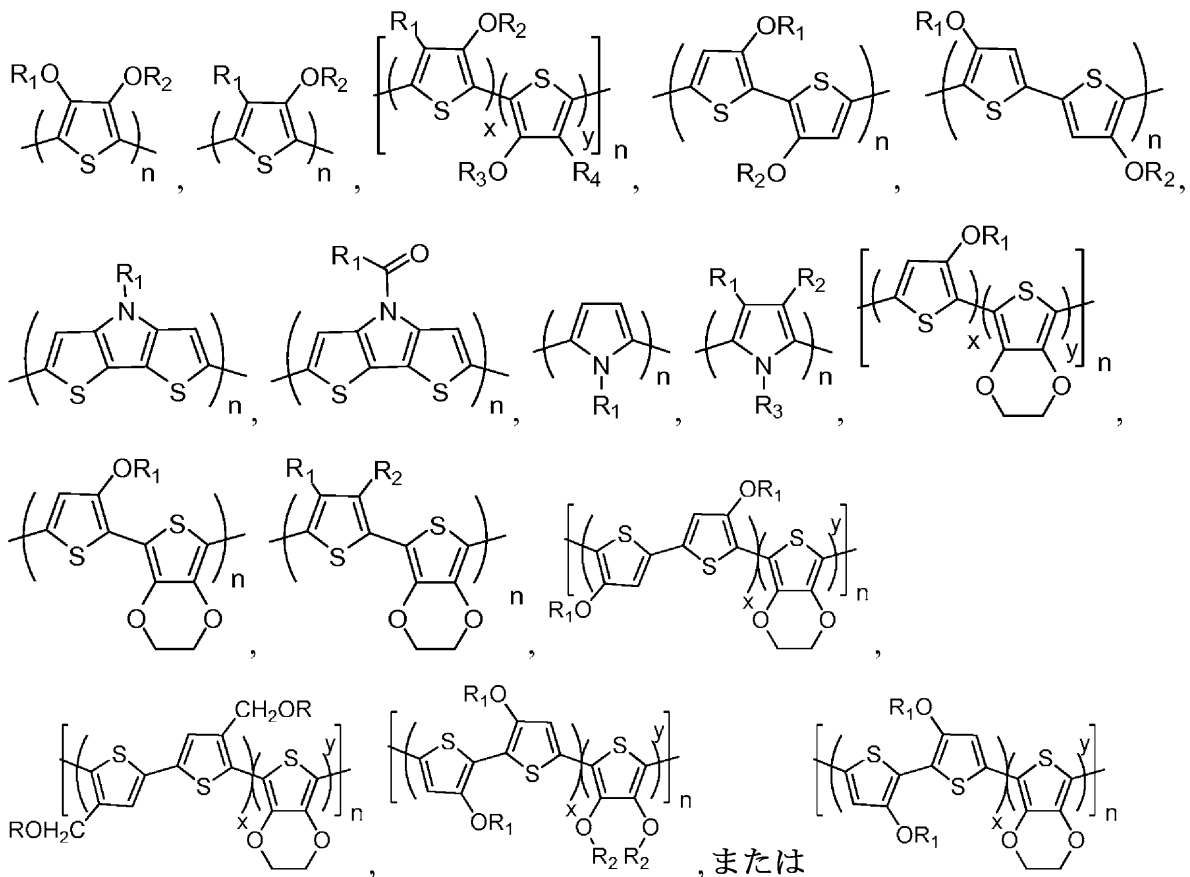
[本発明1047]

共役ポリマーが繰り返し単位を3つ以上含む、本発明1045の組成物。

30

[本発明1048]

共役ポリマーが、



10

20

によって表され、式中、 n 、 x 、および y が各々、1またはそれ以上の整数であり、かつ式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 が各々独立して、水素であるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、エーテル、もしくはポリエーテルである、本発明1045の組成物。

[本発明1049]

共役ポリマーがレジオレギュラーである、本発明1045の組成物。

[本発明1050]

共役ポリマーがレジオイレギュラーである、本発明1045の組成物。

[本発明1051]

共役ポリマーが、3,4-二置換チオフエン繰り返し単位のホモポリマーである、本発明1045の組成物。

[本発明1052]

共役ポリマーが、3,4-二置換チオフエン繰り返し単位と3-置換チオフエン繰り返し単位とを含むコポリマーである、本発明1045の組成物。

[本発明1053]

脱ハロゲン化前に2,000 ppm以下のハロゲン不純物レベルを有する、本発明1045の組成物。

[本発明1054]

任意の金属精製工程前に1,000 ppm以下の金属不純物レベルを有する、本発明1045の組成物。

[本発明1055]

有機不純物のレベルが10 ppm未満である、本発明1045の組成物。

[本発明1056]

以下の工程を含む、方法：

少なくとも1種の有機酸化剤の存在下で少なくとも1種の第1モノマーを重合する工程であって、該第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つの複素環を含み、該複素環が少なくとも1つのヘテロ原子を含み、該第1モノマーが、複素環に結合されたハロゲン

50

を含まず、かつ該重合が、金属酸化剤、開始剤、または触媒を用いずに行われる、工程。

[本発明1057]

モノマーがチオフェンモノマーである、本発明1056の方法。

[本発明1058]

モノマーが3-置換チオフェンモノマーまたは3,4-置換チオフェンモノマーである、本発明1056の方法。

[本発明1059]

有機酸化剤がキノンまたはキノン誘導体である、本発明1056の方法。

[本発明1060]

重合工程によって、少なくとも5,000 g/molのMnを有するポリマーが生成される、本発明1056の方法。

10

[本発明1061]

重合工程がルイス酸またはブレンステッド酸の存在下で行われる、本発明1056の方法。

[本発明1062]

重合工程がルイス酸の存在下で行われる、本発明1056の方法。

[本発明1063]

重合工程がルイス酸の存在下で行われ、かつ有機酸化剤がキノンまたはキノン誘導体である、本発明1056の方法。

[本発明1064]

クエンチ剤で処理する工程および脱ドーピング試薬で処理する工程をさらに含む、本発明1056の方法。

20

[本発明1065]

重合が、チオフェンモノマーとは異なる少なくとも1種の第2モノマーを用いて行われる、本発明1056の方法。

[本発明1066]

少なくとも1種の有機酸化剤および少なくとも1種の酸の存在下で、少なくとも1つの複素環を含む少なくとも1種の第1モノマーを重合する工程を含む、方法。

[本発明1067]

モノマーが少なくとも1つの複素環式チオフェン環を含む、本発明1066の方法。

[本発明1068]

酸がルイス酸またはブレンステッド酸である、本発明1066の方法。

30

[本発明1069]

有機酸化剤がキノンまたはキノン誘導体である、本発明1066の方法。

[本発明1070]

有機酸化剤がDDQである、本発明1066の方法。

[本発明1071]

重合によってポリマーが生成され、かつ該ポリマーが、有機酸化剤のレベルが1,000 ppm未満となるように精製される、本発明1066の方法。

[本発明1072]

重合によってポリマーが生成され、かつ該ポリマーが、有機酸化剤のレベルが10 ppm未満となるように精製される、本発明1066の方法。

40

[本発明1073]

重合によってポリマーが生成され、かつ該重合が亜鉛によってクエンチされる、本発明1066の方法。

[本発明1074]

重合によってポリマーが生成され、かつ該重合が亜鉛によってクエンチされ、かつ該ポリマーがメタノールで洗浄される、本発明1066の方法。

[本発明1075]

モノマーが環を含み、かつ該環に結合されたハロゲン原子を含まない、本発明1066の方法。

50

[本発明1076]

以下の工程を含む、方法：

(i)少なくとも1種の第1モノマーと、少なくとも1種の有機酸化剤と、少なくとも1種のルイス酸またはブレンステッド酸とを含む反応混合物を提供する工程であって、該第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つの複素環を含み、該複素環が少なくとも1つのヘテロ原子を含む、工程、

(ii)共役ポリマーを形成するためにモノマーを重合する工程、

(iii)クエンチ剤によって反応をクエンチする工程、および

(iv)共役ポリマーを脱ドーピングする工程。

[本発明1077]

クエンチ試薬が亜鉛である、本発明1076の方法。

10

[本発明1078]

共役ポリマーがメタノールで洗浄される、本発明1076の方法。

[本発明1079]

共役ポリマーが、少なくとも1種のアルコールと水性酸との混合物および/または還元剤と水との混合物で洗浄される、本発明1076の方法。

[本発明1080]

有機酸化剤がDDQであり、かつ精製後のDDQのレベルが1,000 ppm未満である、本発明1076の方法。

[本発明1081]

有機酸化剤がDDQであり、かつ精製後のDDQのレベルが10 ppm未満である、本発明1076の方法。

20

[本発明1082]

以下の工程を含む、方法：

少なくとも1つの複素環を含む少なくとも1種の第1モノマーを酸化的に重合する工程であって、該重合が、いかなる溶媒も実質的に存在しない状態で行われる、工程。

[本発明1083]

第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つのチオフェン環を含み、かつ重合が、少なくとも1種の有機酸化剤および少なくとも1種のルイス酸の存在下で行われる、本発明1082の方法。

30

[本発明1084]

重合によって、2,000 ppm以下のハロゲン不純物レベルおよび1,000 ppm以下の金属不純物レベルを有するポリマー組成物がもたらされる、本発明1082の方法。

[本発明1085]

以下の工程を含む、方法：

少なくとも1つの複素環を含む少なくとも1種の第1モノマーを酸化的に重合する工程であって、該重合が、いかなるプロトン供給源も実質的に存在しない状態で行われる、工程。

[本発明1086]

第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つのチオフェン環を含み、かつ重合が、少なくとも1種の有機酸化剤および少なくとも1種のルイス酸の存在下で行われる、本発明1085の方法。

40

[本発明1087]

重合によって、2,000 ppm以下のハロゲン不純物レベルおよび1,000 ppm以下の金属不純物レベルを有するポリマー組成物がもたらされる、本発明1085の方法。

[本発明1088]

以下の工程を含む、方法：

少なくとも1つの複素環を含む少なくとも1種の第1モノマーを酸化的に重合する工程であって、該重合が、金属酸化剤、金属開始剤、または金属触媒を用いずに行われ、かつ該第1モノマーが、重合前にいかなるハロゲン化工程による処理も受けていない、工程。

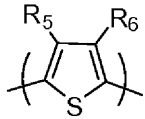
50

[本発明1089]

第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つのチオフェン環を含み、かつ重合が、少なくとも1種の有機酸化剤および少なくとも1種のルイス酸の存在下で行われる、本発明1088の方法。

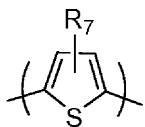
[本発明1090]

(i) R_5 および R_6 が、各々独立して、置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルコキシ、アルキレンオキシド、もしくはポリエーテルであるか、または一緒になって環を形成している



によって表される、少なくとも1種の第1繰り返し単位と；

(ii) R_7 が、置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、または環状のアルキル、アルコキシ、アルキレンオキシド、またはポリエーテルである



によって表される、少なくとも1種の第2繰り返し単位とを含む、共役コポリマー。

[本発明1091]

第1繰り返し単位が、3,4-ジポリエーテル-チオフェンまたは3,4-エチレンジオキシ-チオフェンである、本発明1090のコポリマー。

[本発明1092]

第2繰り返し単位が、3-アルキル-チオフェン、3-ポリエーテル-チオフェン、または3-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)チオフェンである、本発明1090のコポリマー。

[本発明1093]

共役ポリマーが少なくとも1,000のMnを有する、本発明1045の組成物。

[本発明1094]

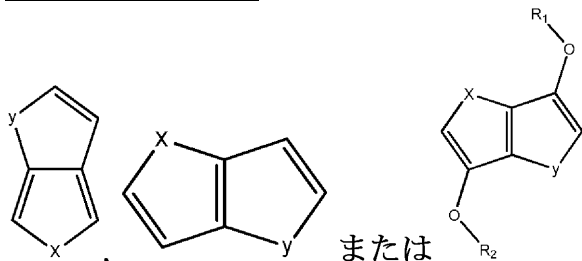
重合工程によって、少なくとも1,000 g/molのMnを有するポリマーが生成される、本発明1056の方法。

[本発明1095]

R 、 R_1 、 R_2 、および R_3 がクラウンエーテルを含む、本発明1011の方法。

[本発明1096]

第1モノマーが、



によって表され、式中、 x および y が独立してNR、O、S、またはSeによって表され、かつ式中、 R_1 および R_2 が各々、水素であるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アシル、エーテル、もしくはポリエーテルである、本発明1001の方法。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】(a)酸化法および(b)GRIM法によって合成されたポリ{3-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン} (PMEET) の ^1H NMR(500 MHz)スペクトルを示す。

10

20

30

40

50

【図2】(a)酸化法および(b)GRIM法によって合成されたポリ{3,4-ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン}(PdiBEET)の¹H NMR(500 MHz)スペクトルを示す。

【図3】酸化法によって合成されたポリ{3,4-ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン-コ-3-[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン}の¹H NMR(500 MHz)(a)およびHSQC(b)スペクトルを示す。

【図4】酸化法(a~b)およびGRIM法(c~d)によって合成されたポリ{3-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)チオフェン}(P2EF3)の¹Hおよび¹⁹F NMR(DMF-d7中500 MHz)スペクトルを示し、そのモノマーである2,5-ジブromo-3-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)チオフェンに対するスペクトルは、モノマー中のプロトンとイレギュラーなポリマー中のプロトンとの局所磁気環境の差異を示している。

【図5】DDQを用いる酸化重合(濃い実線)およびGRIM法(破線)によって調製されたポリ{3,4-ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン}[PdiBEET]の比較UV-Vis分析を示す。

【図6】本明細書に記載される例示的な態様に従うホールオンリーデバイスの性能を示す。

【図7】本明細書に記載される例示的な態様に従うホールオンリーデバイスの性能を示す。

【図8】本明細書に記載される例示的な態様に従うホールオンリーデバイスの性能を示す。

【発明を実施するための形態】

【0046】

詳細な説明

序論

2011年10月21日に出願された優先出願である米国仮出願第61/550,322号は、参照によりその全体が本明細書に組み入れられる。

【0047】

酸化ポテンシャルの低い共役ポリマーの合成のために有機酸化剤を利用する酸化化学重合についての、特許請求される態様を本明細書に提供する。このタイプの酸化重合は、他の一般的な酸化重合(金属系酸化剤、例えば、塩化第二鉄(FeCl₃)を利用し、残っている金属イオンの除去によって複雑化され、次いで、容易に酸化されたポリマーの完全な還元を妨げることがある)とは対照的に多くの利点がある。さらに、FeCl₃を用いる酸化化学重合では、チオフェン環間の、'カップリングを介しての架橋に起因して不融性かつ不溶性の固体であるこれらのポリマーの分子量フラクションが生成されることがある。[Chen, S. An.; Tsai, C. C. *Macromolecules*, 1993, 26, 2234]。

【0048】

本明細書に記載の全ての参考文献は、参照によりそれらの全体が本明細書に組み入れられる。様々な用語を本明細書以下においてさらに説明する。

【0049】

「1つの(a)」、「1つの(an)」、および「その(the)」は、特に指定がない限り、「少なくとも1つの」または「1つまたは複数の」を指す。

【0050】

「置換されていてもよい」基は、さらなる官能基によって置換されていてもよくまたは置換されていなくてもよい、官能基であり得る。例えば、基がさらなる基によって置換されていない場合、それは、基の名称、例えば、アルキルまたはアリールと呼ぶことができる。基がさらなる官能基によって置換されている場合、それは、より包括的に、置換アルキルまたは置換アリールと呼んでもよい。

【0051】

「複素環」は、例えば、少なくとも1つの炭素原子がヘテロ原子で置換されている炭素環であり得る。ヘテロ原子は、例えば、O、S、N、Pなどであり得る。好ましい複素環としては五員環および六員環が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0052】

「アルキル」は、例えば、1~20個の炭素原子、または1~15個の炭素原子、1~10個、または1~5個、または1~3個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基であり得る。この用語は、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、エチルヘキシル、ドデシル、イソペンチルなどの基によって例示される。

【0053】

「アリール」は、例えば、単環（例えば、フェニル）または縮合された複数の環（例えば、ナフチルまたはアントリル）を有する5~14個の炭素原子の芳香族炭素環基であり得、これらの縮合環は、結合点が芳香族炭素原子であるとの条件で、芳香族であってもまた

10

【0054】

「アルコキシ」は、例えば、基「アルキル-O-」であり得、これとしては、例として、メトキシ、エトキシ、n-プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、n-ブチルオキシ、t-ブチルオキシ、n-ペンチルオキシ、1-エチルヘキサ-1-イルオキシ、ドデシルオキシ、イソペンチルオキシなどが挙げられる。

【0055】

「アリーロキシ」は、例えば、基「アリール-O-」であり得、これとしては、例として、フェノキシ、ナフトキシなどが挙げられる。

20

【0056】

「チオアルキル」は、例えば、基「アルキル-S-」であり得、これとしては、例として、チオメチル、チオエチルなどが挙げられる。

【0057】

「チオアリール」は、例えば、基「アリール-S-」であり得、これとしては、例として、チオフェニル、チオナフチルなどが挙げられる。

【0058】

「アシル」は、例えば、基「H/アルキル/アリール-C(O)-」であり得、ここで、アルキルおよびアリール基は置換されていてもよい。

【0059】

「エーテル」は、例えば、基「アルキル/アリール-O-アルキレン/アリーレン-」であり得、ここで、アルキル、アリール、アルキレンおよびアリーレン基は置換されていてもよい。

30

【0060】

「ポリエーテル」は、例えば、基「H/アルキル/アリール-(アルキレン-O)_n-」または基「H/アルキル/アリール-(O-アルキレン)_n-」であり得、ここで、アルキル、アリール、アルキレンおよびアリーレン基は置換されていてもよい。

【0061】

「エステル」は、例えば、基「アルキル/アリール-C(O)-O-アルキレン/アリーレン-」であり得、ここで、アルキル、アリール、アルキレンおよびアリーレン基は置換されていてもよい。

40

【0062】

「ケトン」は、例えば、基「アルキル/アリール-C(O)-アルキレン/アリーレン-」であり得、ここで、アルキル、アリール、アルキレンおよびアリーレン基は置換されていてもよい。

【0063】

第1モノマー

本明細書に記載される態様は、少なくとも1種の第1モノマーを重合することによって得られる共役ポリマーに関する。ホモポリマーまたはコポリマーであるポリマーが調製され得る。ポリマーは、例えば、第1モノマーを基にした、少なくとも50、または少なくとも6

50

0、または少なくとも70、または少なくとも80、または少なくとも90、または少なくとも95、または少なくとも99モルパーセントの繰り返し単位を含み得る。

【0064】

第1モノマーは、例えば、置換されていてもよい少なくとも1つの複素環を含む有機化合物であり得る。複素環は、例えば、少なくとも1つのヘテロ原子、または少なくとも2つのヘテロ原子、または少なくとも3つのヘテロ原子を含み得る。ヘテロ原子は、例えば、O、S、またはNであり得る。ヘテロ原子はまたSiであり得る。複素環は、例えば、SおよびNのうちの少なくとも1つを含む五員環、またはSおよびNのうちの少なくとも1つを含む六員環であり得る。

【0065】

さらに、第1モノマーは、例えば、置換されていてもよい2つ以上の複素環、または置換されていてもよい3つ以上の複素環、または置換されていてもよい4つ以上の複素環、または1つもしくは複数の複素環と1つもしくは複数の炭素環との組み合わせを含み得る。

【0066】

さらに、複素環および任意の炭素環は飽和または不飽和であり得る。複素環および任意の炭素環は置換または非置換であり得る。例えば、少なくとも1つの複素環は、置換されていてもよい少なくとも1つのアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アリール、アリーロキシ、アリールチオ、アシル、エーテル、またはポリエーテル基で置換され得る。置換基は、直鎖、分岐鎖、または環状であり得る。

【0067】

なおさらに、複素環および任意の炭素環は、例えば、一緒に縮合され得るか、またはアリール-アリール共有結合によって連結され得る。従って、第1モノマーは、例えば、アリール-アリール共有結合によって連結された少なくとも2つの置換されていてもよい複素環、またはアリール-アリール共有結合によって連結された少なくとも3つの置換されていてもよい複素環、または一緒に縮合された少なくとも2つの置換されていてもよい複素環、または一緒に縮合された少なくとも3つの置換されていてもよい複素環を含み得る。

【0068】

第1モノマーはまた、ダイマーまたはトリマーなどのオリゴマーとなってもよい。例えば、カップリング反応が行われ得、ここで、低分子量オリゴマーが先ず調製され、次いで重合へ供される。このアプローチの例は、例えば米国特許出願公開第2011/0251370号において見ることができる。

【0069】

第1モノマーは非複素環式架橋を含むことができる。例えば、モノマーはH1-A-H2によって表すことができ、式中、H1およびH2は複素環式部分であるが、Aは非複素環式架橋部分、例えば、フェニル、ピフェニル、またはフルオレンである。

【0070】

一態様において、第1モノマーは、置換されていてもよいチオフエン、ピロール、またはジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロールである。

【0071】

側鎖を形成する置換基は特に限定されない。一般的に、それらは、分解することなく酸化重合を可能にする置換基であり得る。それらは可溶化機能を提供することができる。例としては、水素、アルキル、フルオロアルキル（ペルフルオロアルキルおよび部分的にフッ素化されたアルキルを含む）、少なくとも1つのフルオロアルキル基で置換されていてもよいアルコキシ、および少なくとも1つのフルオロアルキル基で置換されていてもよいポリエーテルが挙げられる。ケイ素置換基、例えば、 $-Si(R)_3$ を使用することができ、式中、Rはアルキルまたはアルコキシなどの有機基である。2つの置換基が結合して環構造を形成することができる。

【0072】

第1モノマーの例としては以下が挙げられる：

10

20

30

40

フェンを含む。

【0075】

ある態様において、第1モノマーは、第1モノマーの複素環に直接結合されたいかなるハロゲン基も実質的に含まず；しかし、第1ポリマーは、例えば、フッ素化もしくは臭素化された側鎖、または第1モノマーの複素環に直接結合された少なくとも1つの非重合性フッ素を含んでもよい。

【0076】

モノマーの例は、例えば、米国特許出願公開第2006/0078761号および第2009/0256117号ならびに米国特許第7,569,159号および第8,017,241号において見られ得る。

【0077】

ピチオフェンモノマーを使用することができる。例えば、Zagorska, Polymer, 1990, 31, July, 1379; Fald et al, Macromolecules, 1993, 26, 2501-2507を参照のこと。

【0078】

ポリマーを自己ドーピングすることができる。例えば、スルホネートなどのイオン基をモノマーおよびポリマーへ直接連結することができる。例えば、Karlsson et al, Chem. Mater., 2009, 21, 1815-1821を参照のこと。

【0079】

一態様において、モノマーは対称モノマーである。別の態様において、モノマーは非対称モノマーである。

【0080】

チオフェン、ピロール、およびアニリン重合、ならびに酸化重合は、例えば、Percec and Hill, Chapter 7, "Step-Growth Electrophilic Oligomerization and Polymerization Reactions," pgs. 555-682 in Cationic Polymerization: Mechanisms, Synthesis, and Applications, Matyjaszewski (ed.), 1996に記載されている。

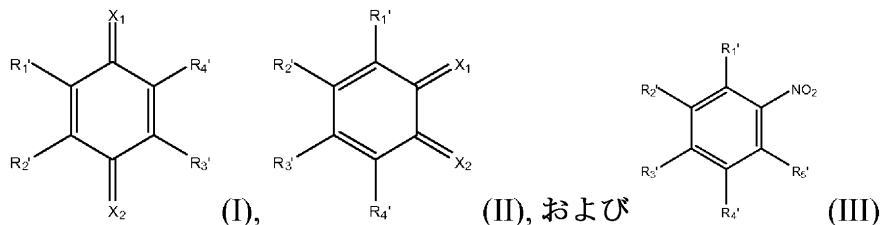
【0081】

酸化剤

酸化剤は有機酸化剤であり得、有機酸化剤は当技術分野において公知であり、例えば、USP 7,368,624に記載されており、これは参照によりそれらの全体が本明細書に組み入れられる。本明細書に記載の重合反応に適した有機酸化剤としては、例えば、置換されていてもよいキノン、置換されていてもよいキノン誘導体、例えば、キノンイミンおよびキノンジイミン、ならびに置換されていてもよいニトロアレーンが挙げられる。

【0082】

ある態様において、有機酸化剤は、式I、IIまたはIII



によって表され、式中、 X_1 および X_2 は各々OまたはN- R_6' であり、かつ式中、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 、および R_6' は、例えば、水素であるか、ハロゲンであるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルチオ、エステル、ケトン、カルボン酸、カルボン酸エステル、ニトロ、スルホン酸、スルホン酸エステル、スルホン酸アミド、もしくはシアノであり得る。前記基はまた、環系へ組み込まれて、例えば、ポリ芳香族キノンもしくはポリ芳香族キノンジイミン、例えば1,4-ナフトキノンを形成してもよく、またはポリ芳香族ニトロアレーン、例えばニトロナフタレンを形成してもよい。

【0083】

ある態様において、有機酸化剤は、以下より選択されるキノンまたはキノン誘導体である：

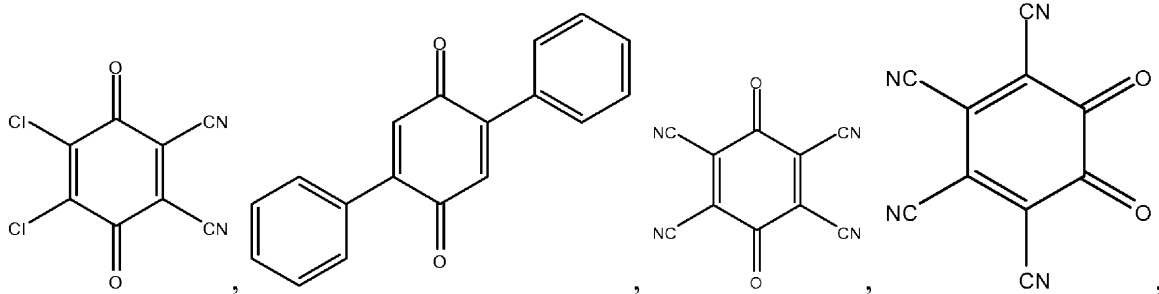
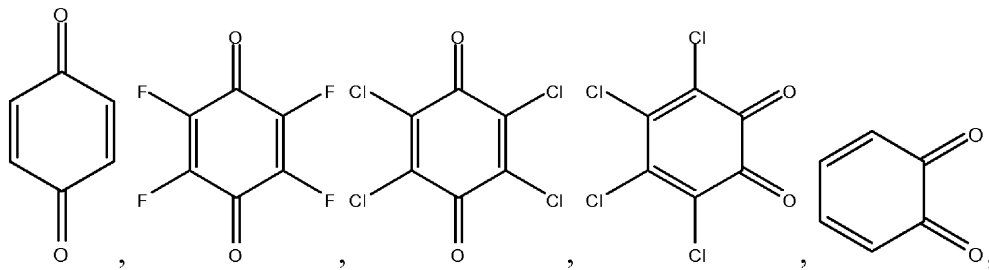
10

20

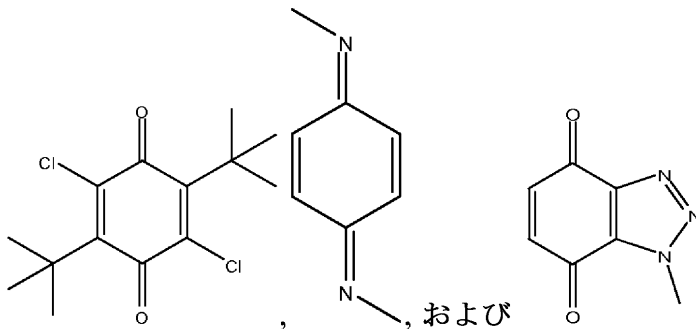
30

40

50



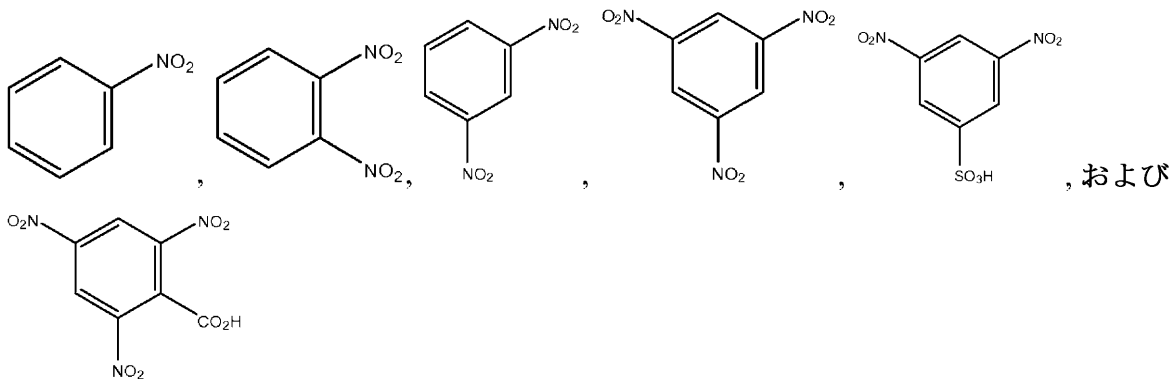
10



20

【0084】

ある態様において、有機酸化剤は、以下より選択される置換されていてもよいニトロアレンである：



30

【0085】

一態様において、有機酸化剤は2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン (DDQ) である。

【0086】

ある態様において、三塩化鉄などの金属系酸化剤が除外され得る。有機酸化剤は金属を含まなくてよい。例えば、三塩化鉄酸化剤は、対照的に、芳香族ポリマーへ錯化または結合し、除去するのが困難となる場合がある (例えば、Work, et al, Inorganic Chemistry, 12, 8, 1973, 1936-1938を参照のこと)。一態様において、三塩化鉄および他の金属系酸化剤が完全に除外される。別の態様において、反応混合物は酸化剤としてBr₂を含まない。

40

50

【 0 0 8 7 】

一態様において、有機酸化剤は塩ではなく、他の態様において、ヨードニウム塩ではない。

【 0 0 8 8 】

ルイス酸および/またはブレンステッド酸

ルイス酸およびブレンステッド酸は、当技術分野において公知であり、例えば、USP 7, 368,624およびR. P. Bell, The Proton in Chemistry, second edition, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1973に記載されており、これらは両方とも参照によりそれらの全体が本明細書に組み入れられる。ブレンステッド酸は一般的にプロトン供与体であり、一方、ルイス酸は、塩基から非共有電子対を受け取ることができる空軌道を含む化合物としてより広く定義される。

10

【 0 0 8 9 】

一態様において、ルイス酸が酸として排他的に使用される。一態様において、ブレンステッド酸は使用されない。ブレンステッド酸は除外され得る。好ましい態様において、反応混合物は、望ましくない副反応を回避するために、いかなるプロトン供給源も実質的にまたは完全に含まない。

【 0 0 9 0 】

一態様において、ブレンステッド酸は、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、フルオロスルホン酸、および/またはヘキサフルオロイソプロパノールである。ブレンステッド酸はまた、トリフルオロ酢酸とメタンスルホン酸との組み合わせのように、組み合わせて使用され得る。

20

【 0 0 9 1 】

ブレンステッド酸の例としては以下が挙げられる： $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CFH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 HCO_2H 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 HBF_4 、 H_2SO_4 、 FSO_3H 、および HPF_6 。

【 0 0 9 2 】

一態様において、トリフルオロ酢酸が除外される。

【 0 0 9 3 】

本明細書に記載のルイス酸は、電子対を受け取ることができる任意の化学種を含む（IU PAC Compendium of Chemical Terminology, The Gold Book, Second Ed., A. D. McNaught and A. Wilkinson, Blackwell Science, 1997）。

30

【 0 0 9 4 】

一態様において、ルイス酸は、元素周期表のIIA、IIB、IIIA、IIIB、IVB、IVA、VA、VB、VIBおよびVIIIB族の金属に基づく。それらの中で、IIB族のルイス酸は、例えば、式(IV)、 MX_2 (IV)によって表すことができ、式中、MはIIB族金属であり、Xはハロゲンまたは有機リガンドである。

【 0 0 9 5 】

IIIAおよびIIIB族のルイス酸は、例えば、式(V)、 $\text{R}_n\text{MX}_{(3-n)}$ (V)によって表すことができ、式中、nは1または2に等しく、各Rは同一のまたは異なるアリールもしくはアルキルC1~C15直鎖もしくは環式基であり、各Xは同一のまたは異なるハロゲンであり；MはIIIAまたはIIIB族金属である。

40

【 0 0 9 6 】

IVBおよびIVA族のルイス酸は、例えば、式(VI)、 MX_4 (VI)によって表すことができ、式中、MはIVB族金属であり、Xはハロゲンなどのリガンドである。例としては、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、または四塩化スズが挙げられる。

【 0 0 9 7 】

VBおよびVA族のルイス酸は、例えば、式(VII)、 MX_y (VII)によって表すことができ、式中、MはV族金属であり、Xはハロゲンなどのリガンドであり、yは3~5の整数である。例としては、四塩化バナジウムおよび五フッ化アンチモンが挙げられる。

【 0 0 9 8 】

50

一態様において、ルイス酸は周期表の列I~Vの元素を含む。別の態様において、ルイス酸は周期表の列I~IVの元素を含む。さらなる態様において、ルイス酸は周期表の列I~IIの元素を含む。

【0099】

一態様において、ルイス酸は周期表のIIA~VIIIBまたはIIB~VA族の元素を含む。別の態様において、ルイス酸は周期表のIIA~IIIBまたはIIIA~IVA族の元素を含む。さらなる態様において、ルイス酸は周期表のIVBまたはIIIAA族の元素を含む。

【0100】

一態様において、ルイス酸は、B、Al、Ti、Zr、Sn、Sb、Sc、La、またはZnの化合物を含む。別の態様において、ルイス酸はハロゲンまたは有機リガンドを含む。さらなる態様において、ルイス酸はFまたはClなどのハロゲンを含有する。さらに別の態様において、ルイス酸は、 CF_3SO_3^- 、 CH_3CO_2^- 、および NO_3^- より選択される有機リガンドを含む。

10

【0101】

ルイス酸の例としては以下が挙げられる： BF_3 、 $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 、 BCl_3 、 BBr_3 、 AlCl_3 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 SnCl_4 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 SnF_4 、 VCl_4 、 SbF_5 、 ScCl_3 、 $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2) \cdot \text{xH}_2\text{O}$ 、 LaCl_3 、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 LaF_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnF_2 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSiF}_6 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ 、および $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 。

【0102】

一態様において、ルイス酸は $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ である。別の態様において、ルイス酸とブレンステッド酸との組み合わせ、例えば、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ と $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ との組み合わせが使用される。

20

【0103】

ルイス酸は、ジエチルエーテルまたはジメチルスルフィドを有する付加物などの付加物形態で使用され得る。

【0104】

クエンチ剤

重合はクエンチ剤の使用によって停止することができ、これは、反応混合物へ直接添加するか、または精製および後処理の一部としてポリマーと接触させる。クエンチ剤は当技術分野において公知であり、例えば、USP 7,368,624およびOxidizing and Reducing Agents; Handbook of Reagents for Organic Synthesis, S. D. Burke and R. L. Danheiser, Wiley, 1999に記載されており、これらは両方とも参照によりそれらの全体が本明細書に組み入れられる。クエンチ剤は、反応を終わらせるために使用することができ、これは、所望の生成物の純度および収率を改善することができる。

30

【0105】

一態様において、クエンチ剤は有機金属クエンチ剤である。有機金属クエンチ剤としては、例えば、メタロセン、例えばフェロセンおよびジルコノセン、金属シアン化物、ヘキサシアノフェレートおよびヘキサシアノルテネートが挙げられる。

【0106】

別の態様において、クエンチ剤は有機クエンチ剤である。有機クエンチ剤としては、例えば、脂肪族および芳香族アミン、アルコール、芳香族エーテル、ならびに窒素および/または硫黄を含有する複素環が挙げられる。

40

【0107】

さらなる態様において、クエンチ剤は無機クエンチ剤である。無機クエンチ剤としては、例えば、Li、Na、K、Zn、Mg、Co、Fe、Al、Sn、ならびにそれらの複合体、例えば FeCl_2 および SnCl_2 が挙げられ得る。また、クエンチ剤は、亜鉛を含む金属クエンチ剤であり得る。

【0108】

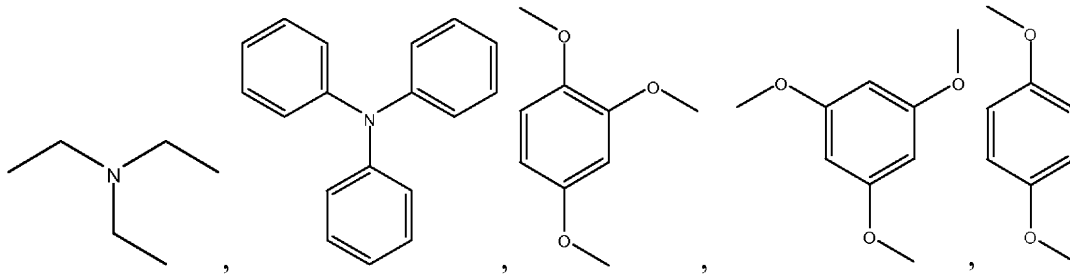
好ましくは、クエンチ剤は、市販されており、安価であり、反応媒体に可溶性であり、かつ反応生成物混合物から容易に分離可能であるものである。しかし、ある態様において

50

、金属は好ましくなく、何故ならばそれらは火災および精製課題などの追加のリスクをもたらすためである。

【0109】

クエンチ剤の例としては以下が挙げられる：メタロセン、例えば、フェロセン、ジルコノセン、



10

およびメタノール。

【0110】

一態様において、クエンチ剤はフェロセンである。一態様において、クエンチ剤はメタノールではない。

【0111】

容易に除去されるおよび/またはポリマー上に望ましくない官能性を出現させない、クエンチ剤が好ましい。

20

【0112】

第1モノマーの重合

本明細書に記載される多くの態様は、他のモノマー有りまたは無しでの、第1モノマーの重合に関し、重合は当技術分野において公知である。重合反応は、例えば、以下の工程を含み得る：(i)第1モノマーと、有機酸化剤と、少なくとも1種のルイス酸および/またはブレンステッド酸とを含む反応混合物を提供する工程であって、該第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つの複素環を含み、該複素環が少なくとも1つのヘテロ原子を含む、工程；ならびに(ii)共役ポリマーを形成するために反応混合物を反応させる工程。

【0113】

30

任意で、重合反応はまた、1つまたは複数の以下の工程を含む：(iii)クエンチ剤によって反応をクエンチする工程、および(iv)共役ポリマーを脱ドーピング(還元)する工程。共役ポリマーを脱ドーピングするために適した材料としては、例えば、ヒドラジンなどの還元剤が挙げられる。他の例としては、塩基、アンモニア、水酸化アンモニウム、ヒドロキシルアミン、およびその誘導体、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドが挙げられる。

【0114】

第1モノマー、有機酸化剤、ならびにルイス酸および/またはブレンステッド酸に加えて、反応混合物はまた、例えば、溶媒の混合物を含む1種または複数種の溶媒を含むことができる。本明細書に記載の重合反応に適した溶媒としては、例えば、有機溶媒、例えば、ハロゲン化溶媒、例えば、 CHCl_3 またはジクロロメタンが挙げられる。ある態様において、溶媒は、フッ素化エーテル、例えば、トリフルオロメチルエーテルを含む。他の態様において、溶媒は、高沸点エーテル、例えばジブチルエーテルを含む。非ハロゲン化溶媒も使用することができる。追加の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、メタノール、およびそれらの混合物、または水が挙げられる。

40

【0115】

さらに、反応混合物はまた、第1モノマーとは構造的に異なる少なくとも1種の第2モノマーを含むことができる。例としては、3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)、チオフェン、ピロール、ベンゾピチオフェン、カルバゾール、フルオレン、およびそれらの誘導体が挙げられる。

50

【0116】

反応混合物は、例えば、モノマー以外にいかなる溶媒も実質的にまたは完全に含まなくてよい。例えば、反応混合物は、第1モノマー、有機酸化剤、ルイス酸/ブレンステッド酸、および任意で1種または複数種の追加のモノマーから本質的になり得る。さらに、反応混合物は、第1モノマー、有機酸化剤、ルイス酸/ブレンステッド酸、および任意で1種または複数種の追加のモノマーからなり得る。溶媒の量は、例えば、反応混合物の20 wt.%未満、または反応混合物の10 wt.%未満、または反応混合物の5 wt.%未満、または反応混合物の2 wt.%未満、または反応混合物の1 wt.%未満であり得る。さらに、溶媒フリーの反応混合物は、例えば、いかなる金属系酸化剤またはBr₂酸化剤も実質的にまたは完全に含まなくてよい。

10

【0117】

モノマーおよびポリマーの全体的な合成は、例えば、モノマーのいかなるハロゲン化工程も含まなくてよい。モノマーおよびポリマーの全体的な合成は、例えば、ポリマーのいかなる脱ハロゲン化工程も含まなくてよい。

【0118】

反応混合物は、例えば、いかなる金属系酸化剤または金属系触媒も含まなくてよい。反応混合物は、例えば、金属イオンを実質的に含まなくてよく、例えば、1 wt.%未満の金属イオン、または0.5 wt.%未満の金属イオン、または0.2 wt.%未満の金属イオン、または0.1 wt.%未満の金属イオン、または0.05 wt.%未満の金属イオン、または0.02 wt.%未満の金属イオン、または0.01 wt.%未満の金属イオンであり得る。

20

【0119】

反応工程(ii)は、例えば、200 未満、または150 未満、または100 未満、または50 未満、または25 未満の温度で行うことができる。重合は、例えば、50 ~150 、または70 ~120 、または10 ~80 、または18 ~25 で行うことができる。

【0120】

反応工程(ii)は、例えば、2時間以上、または4時間以上、または8時間以上、または12時間以上、または24時間以上、または48時間以上の時間にわたって行うことができる。重合は、例えば、2~96時間、または4~48時間、または6~24時間にわたって行うことができる。

【0121】

第1モノマー 対 有機酸化剤のモル比は、例えば、1 : 8以下、または1 : 4以下、または1 : 2以下、または1 : 1~1 : 8、または1 : 2~1 : 4であり得る。

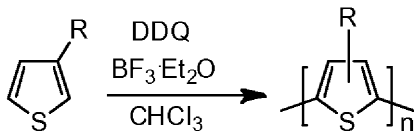
30

【0122】

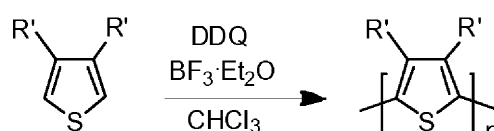
第1モノマー 対 ルイス/ブレンステッド酸のモル比は、例えば、10 : 1以上、または4 : 1以上、または2 : 1以上、または1 : 2以上、または1 : 4以上、または2 : 1~1 : 8、または1 : 1~1 : 4であり得る。

【0123】

非対称および対称チオフエンモノマーを含む、代表的な重合を以下に示す：



非対称モノマー



対称モノマー

40

式中、各R'は同一である。

【0124】

共役ポリマー

本明細書に記載される多くの態様は、他のモノマー有りまたは無しで、第1モノマーを重合することによって得られた共役ポリマーを含む組成物に関する。共重合を行うことができる。共役ポリマーは、例えば、少なくとも1種の一般的な無機または有機溶媒、例え

50

ばクロロベンゼン中に可溶性であり得る。ポリマーのMwは、例えば、10,000以上、または15,000以上、または20,000以上、または25,000以上、または30,000以上、または50,000以上、または100,000以上であり得る。ポリマーのMnは、例えば、1,000以上、または2,000以上、または3,000以上、または4,000以上、または5,000以上、または10,000以上、または15,000以上、または20,000以上、または30,000以上、または50,000以上であり得る。繰り返し単位の平均数は、例えば、少なくとも40、または少なくとも50、または少なくとも100であり得る。

【0125】

ある態様において、共役ポリマーは、同一であってもまたは異なってもよい繰り返し単位を3つ以上含む。一態様において、共役ポリマーは、少なくとも1つの3,4-エチレンジオキシチオフェンモノマーを含むオリゴマーである。一態様において、共役ポリマーはトリマーまたはテトラマーである。

10

【0126】

共役ポリマーを含む組成物は、例えば、いかなるハロゲンイオンも実質的に含まなくてよく、例えば、1 wt.%未満のハロゲンイオン、または0.5 wt.%未満のハロゲンイオン、または0.2 wt.%未満のハロゲンイオン、または0.1 wt.%未満のハロゲンイオン、または0.05 wt.%未満のハロゲンイオン、または0.02 wt.%未満のハロゲンイオン、または0.01 wt.%未満のハロゲンイオン、または0.001 wt.%未満のハロゲンイオンであり得る。脱ハロゲン化前のハロゲン不純物レベルは、例えば、5,000 ppm未満、または2,000 ppm未満、または1,000 ppm未満、または500 ppm未満、または200 ppm未満、または100 ppm未満、または50 ppm未満であり得る。

20

【0127】

共役ポリマーを含む組成物は、例えば、残留金属を実質的に含まなくてよく、例えば、1 wt.%未満の残留金属、または0.5 wt.%未満の残留金属、または0.2 wt.%未満の残留金属、または0.1 wt.%未満の残留金属、または0.05 wt.%未満の残留金属、または0.02 wt.%未満の残留金属、または0.01 wt.%未満の残留金属、または0.001 wt.%未満の残留金属であり得る。任意の金属精製工程前の金属不純物レベルは、例えば、1,000 ppm未満、または500 ppm未満、または200 ppm未満、または100 ppm未満、または50 ppm未満、または20 ppm未満であり得る。

【0128】

一態様において、ポリマーは第1モノマーのホモポリマーである。別の態様において、ポリマーは、ブロックコポリマーまたは交互コポリマーなどのコポリマーであり、ここで、コポリマーは、第1モノマーに加えて少なくとも1種の第2モノマーを含む。

30

【0129】

一態様において、共役ポリマーは、置換されていてもよいポリチオフェン、ポリピロール、またはポリジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロールである。別の態様において、共役ポリマーは置換ポリチオフェンである。

【0130】

さらなる態様において、共役ポリマーはレジオレギュラーである。例えば、レジオレギュラリティーの程度は、少なくとも60%、または少なくとも70%、または少なくとも80%、または少なくとも90%、または少なくとも95%、または少なくとも98%であり得る。一態様において、共役ポリマーはレジオイレギュラーである。レジオレギュラリティーの程度は、50%未満、または40%未満、または30%未満であり得る。

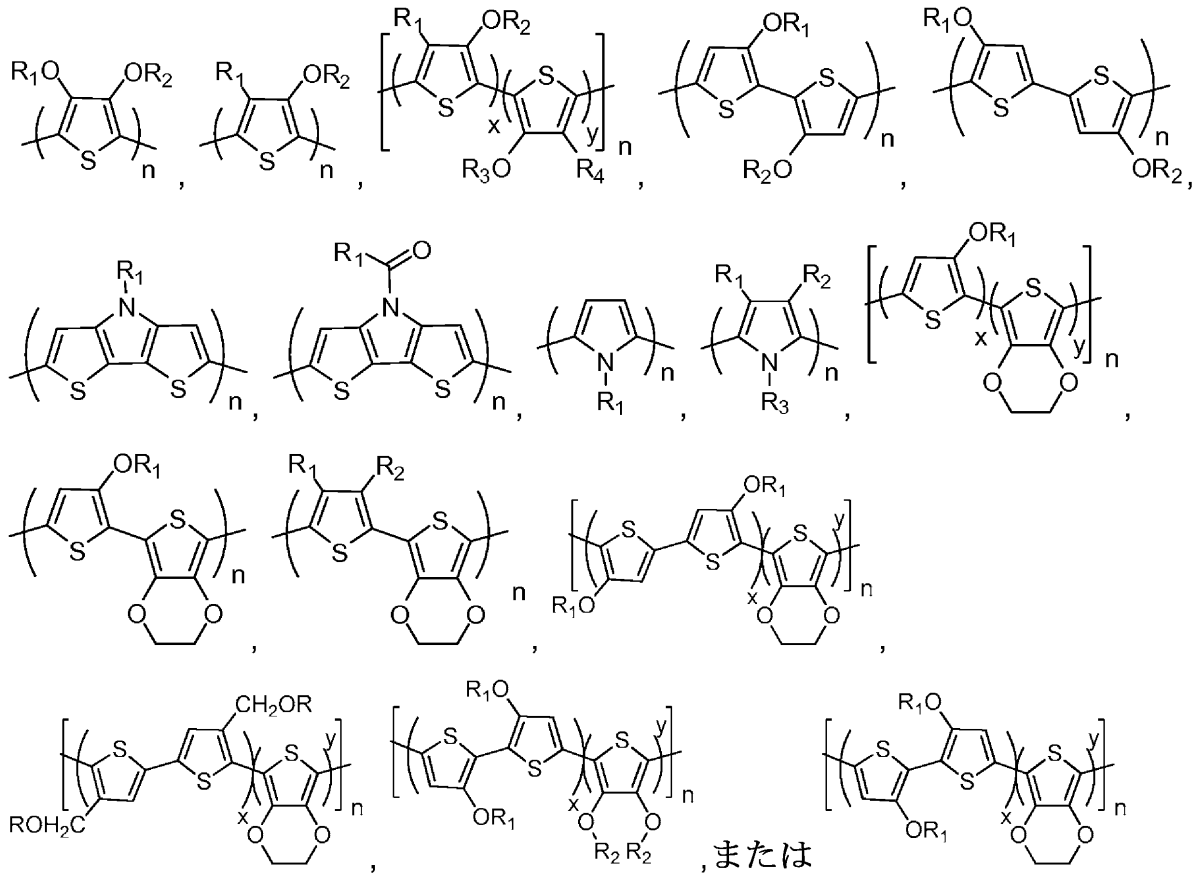
40

【0131】

共役ポリマーは、例えば、第1モノマーを基にした、少なくとも50、または少なくとも60、または少なくとも70、または少なくとも80、または少なくとも90、または少なくとも95、または少なくとも99モルパーセントの繰り返し単位を含み得る。

【0132】

共役ポリマーの例としては以下が挙げられる：



式中、 n 、 x 、および y は各々、1またはそれ以上の整数であり、かつ式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は各々独立して、水素であるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アリール、アリールオキシ、アリールチオ、アシル、エーテル、もしくはポリエーテル基である。

【0133】

一態様において、共役ポリマーは、電気化学重合によって、有機ジハライド基の遷移金属促進クロスカップリングによって、または金属系酸化剤を使用する酸化化学重合によって得られていない。

【0134】

ある態様において、共役ポリマーは、第1チオフエン繰り返し単位および第2チオフエン繰り返し単位を含むコポリマーである。チオフエンコポリマーは、例えば、ブロックコポリマー、交互コポリマー、またはランダムコポリマーであり得る。第1チオフエン繰り返し単位は、例えば、3,4-二置換チオフエンであり得る。第2チオフエン繰り返し単位は、例えば、3-置換チオフエンであり得る。チオフエンコポリマーは、例えば、ポリ(3,4-二置換チオフエン)のブロックを含み得る。チオフエンコポリマーは、例えば、レジオレギュラーポリ(3-置換チオフエン)のブロックを含み得る。チオフエンコポリマーは、例えば、レジオイレギュラーポリ(3-置換チオフエン)のブロックを含み得る。

【0135】

ある態様において、共役ポリマーはチオフエンダイマーから製造される。前記ダイマー中の2つのチオフエン単位は同一であってもまたは異なってもよい。

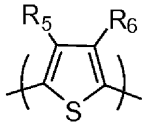
【0136】

ある態様において、共役ポリマーは、スルホン化されているチオフエン繰り返し単位を含む。スルホン化度は、例えば、10~100%、または30~95%、または50~90%、または75%超であり得る。スルホン化ポリマーは、例えば、3-置換チオフエン繰り返し単位の4-位の水素原子を硫酸官能基で置き換えることによって製造することができる。スルホン化ポリマーは、例えば、実質的に中性のpHへ中和することができる。スルホン化ポリマーは、例えば、自己ドーピングすることができる。ポリチオフエンのスルホン化は米国特許第8、

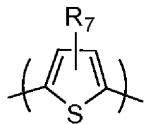
017,241号に記載されており、これは参照によりその全体が本明細書に組み入れられる。

【0137】

ある態様において、共役ポリマーは、(i)R₅およびR₆が各々独立して、置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、または環状のアルコキシ、アルキレンオキシド、またはポリエーテルである



によって表される、少なくとも1種の第1繰り返し単位と；(ii)R₇が、置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、または環状のアルキル、アルコキシ、アルキレンオキシド、またはポリエーテルである



によって表される、少なくとも1種の第2繰り返し単位とを含む。コポリマーは、スルホン化を含んでさらにドーピングすることができる。一態様において、第1繰り返し単位は、3,4-ジポリエーテル-チオフェンまたは3,4-エチレンジオキシ-チオフェンである。一態様において、第2繰り返し単位は、3-アルキル-チオフェン、3-ポリエーテル-チオフェン、または少なくとも1つのフッ素化基を含む3-置換チオフェン（例えば、3-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)チオフェン）である。

【0138】

デバイス、使用方法、用途

本明細書に記載される態様は、例えば、低バンドギャップ、低酸化ポテンシャル、および/または非常に安定した導電状態を有する導電性共役ポリマー、例えば、アルコキシ-またはポリエーテル-置換ポリチオフェン、ポリピロール、ポリ(ジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ピロール)、ポリイソチオナフタレンなどへ適用することができ、これらは、HIL（正孔注入層）、HTL（正孔輸送層）、透明導電性酸化物（TCO、何故ならばこれらのポリマーは酸化形態でほぼ透明となるため）、Li電池、コンデンサー、および他の有機電子工学用途において使用することができる。例えば、OLED（有機発光デバイス）デバイス、有機光起電デバイス、およびトランジスターを含む、デバイスを調製することができる。

【0139】

ある態様において、本明細書に記載の、ポリチオフェンを含む共役ポリマーは、一次および二次電池を含み、例えばリチウムイオン電池も含む電池において使用することができる。それらはアノードまたはカソードにおいて使用することができる。電池のカソードは、例えば、本明細書に記載のポリチオフェンを1つまたは複数含む組成物を含むことができる。カソード組成物は、例えば、バインダー（例えば、PVDF）、および共役ポリマー（例えば、ポリチオフェン）と混合された活性物質（例えば、LiCoO₂）をさらに含むことができる。フッ素化または非フッ素化ポリマーを使用することができる。一態様において、ポリチオフェンは、例えば、少なくとも1つのフッ素化基を含むことができる。ある態様において、ポリチオフェンは、例えば、少なくとも1つの3-置換チオフェン繰り返し単位を含むコポリマーまたはホモポリマーであり得、ここで、3-置換基はフッ素化アルコキシまたはポリエーテル基を含む。3,4-置換ポリマーも使用することができる。ある態様において、例えばアノードのように、ポリチオフェンは、例えば、チオフェン環に直接結合された少なくとも1つのスルホネート基を含み得る。クラウンエーテル置換基を使用することができ、ここで、クラウンエーテルは、例えば、リチウムへの結合に適合させることができる。

【0140】

ある態様において、本明細書に記載の共役ポリマー（例えば、ポリチオフェン）はコン

デンサーにおいて使用することができる。コンデンサーのカソードは、例えば、本明細書に記載のポリチオフェンを含む組成物を含み得る。ポリチオフェンは、例えば、少なくとも1つの3,4-エチレンジオキシチオフェン繰り返し単位を含むことができる。ポリチオフェンは、例えば、少なくとも3つのまたは少なくとも4つの3,4-エチレンジオキシチオフェン繰り返し単位を含むオリゴマーであり得る。ある態様において、ポリチオフェンは、例えば、チオフェン環に直接結合された少なくとも1つのスルホネート基を含み得る。

【0141】

ある態様において、本明細書に記載のポリチオフェンはOLEDデバイスにおいて使用される。OLEDデバイスは、例えば、カソード、アノード、発光層、および正孔注入層を含み得、ここで、正孔注入層が本明細書に記載のポリチオフェンを含む。ポリチオフェンは、例えば、少なくとも1つの3-置換チオフェンを含むコポリマーまたはホモポリマーであり得、ここで、3-置換基はアルキル、アルコキシ、ポリエーテルまたはアルキレンオキシドを含む。ポリチオフェンは、例えば、少なくとも1つの3,4-二置換チオフェンを含むコポリマーまたはホモポリマーであり得、ここで、置換基はアルコキシ、ポリエーテルおよびアルキレンオキシドより選択される。ポリチオフェンは、例えば、チオフェン環に直接結合された少なくとも1つのスルホン化基を含み得る。

10

【0142】

一般的に、これらの材料を生成するための広く使用されている合成方法は、官能化ポリマー前駆体の有機ジハライド誘導体の遷移金属促進クロスカップリングに基づいている。これらの技術は処理可能かつ位置特異的な材料の合成を可能にするとしても、それらは、特にそれらのハロゲン化状態における、低酸化ポテンシャルを有するモノマー前駆体に限定され得る。さらに、安定性が限られているために、ハロゲン化モノマーの合成および精製は煩雑かつ非常に高価となり得、そのため、多くの商業的用途におけるその有用性は制限されている。

20

【0143】

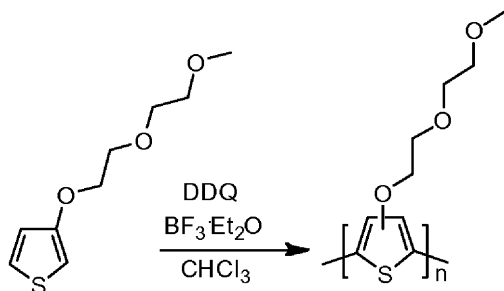
さらなる態様を以下の実施例に提供する。

【実施例】

【0144】

実施例1. ポリ{3-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン} [PMEET] の合成

30



添加漏斗を備えた乾燥100-mL三口フラスコをN₂でフラッシュし、脱酸素注射器を介して3-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン(0.20 g, 1.0 mmol)、三フッ化ホウ素エーテラート(BF₃·O(Et)₂)(0.5 mL, 4.0 mmol)および無水CHCl₃(20 mL, 0.05 M)を加えた。反応フラスコを0℃まで冷却し、CHCl₃(80 mL, 4.0 mmol)中の2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)の0.05 M懸濁液を、脱酸素注射器を介して滴下した。黒色沈殿物の形成がDDQの添加後1時間以内に認められた。添加が完了した後、攪拌を24時間継続し、その時点で反応混合物をヘキサン200 mL中へ注ぎ、細かい黒色粒子が形成された。合わせた有機固体をヘキサンで2回洗浄し、乾燥させた。粗生成物を最小限の量のメタノール中に再溶解させ、水中に沈殿させた。ポリマーを濾過によって集め、熱水で徹底的に洗浄した。ヒドラジーン-水和物2 mLを含む水100 mL中において1時間攪拌することによって、残渣を脱ドーピングした。暗色固体を濾過によって単離し、再び水で洗浄した。真空下で乾燥させた後、ポリスチレン標準に対して1 mmol/L LiBrを含むNMP中でGPC([c]=0.8 mg/mL, 流量1 mL/分, 80℃)によってポリマーを分析した：M_n=17,900, M_w=35,850, PDI= 1.9。

40

50

【 0 1 4 5 】

スペクトルデータ：

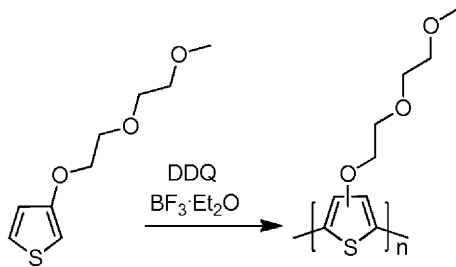
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 3.39 (s, 3H), 3.59 (bm, 2H), 3.79 (bm, 2H), 3.96 (bm, 2H), 4.34 (bm, 2H), 6.98 (bm, 1H)

【 0 1 4 6 】

NMRスペクトルデータによって、ポリマーの構造的完全性およびレジオレギュラーな微細構造が確認され(図1a)、次いで、GRIM法によって調製されたレジオレギュラーポリマー(図1b)と比較した。

【 0 1 4 7 】

実施例2．ポリ{3-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン}[PMEET]の溶媒フリー合成



メカニカルスターラーおよび熱電対を備えた乾燥250-mL三口フラスコを N_2 でフラッシュし、3-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン(20 g, 0.099 mol)および三フッ化ホウ素エーテラート($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$)(50 mL, 0.41 mol)を加えた。2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)(27.86 g, 0.123 mol)を5つの部分に分けて添加した。反応は発熱性であり、DDQを、各逐次添加前に反応温度が安定化しかつ/または減少し始めるように添加した。DDQの第1部分を添加したときに黒色沈殿物の形成が観察された。添加が完了した後、温度を60 に設定し、攪拌を24時間継続し、その時点で材料の大部分が固体化した。反応混合物を亜鉛粉末(16.1 g, 0.246)の添加によってクエンチし、反応混合物をさらに1時間攪拌した。混合物を濾過し、有機固体を順にメタノール、10% HCl (aq)、熱水で広範囲に洗浄した。次いで、ソックスレー抽出をポリマーについて一晩行い、残りのDDQを除去した。次いで、固体をシンプルから集め、水およびIPAでリンスした。次いで、ヒドラジン-水和水物2 mLを含む水100 mL中において1時間攪拌することによって、ポリマーを還元した。暗色固体を濾過によって単離し、pHが中性になるまで水で再び洗浄した。真空下で乾燥させた後、10.1 g(収率51%)のポリマーを単離し、ポリスチレン標準に対して1 mmol/L LiBrを含むNMP中のGPC(80 で0.8 mL/分)によって分析した： $M_n=18,015$, $M_w=24,435$, $\text{PDI}=1.36$ 。

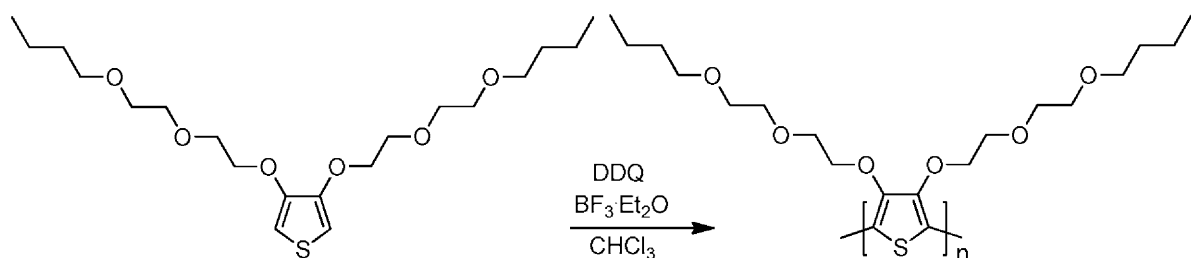
【 0 1 4 8 】

スペクトルデータ：

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ_{H} 3.39 (bs, 3H), 3.59 (bm, 2H), 3.79 (bm, 2H), 3.96 (bm, 2H), 4.34 (bm, 2H), 6.9-7.1 (bm, 1H)

【 0 1 4 9 】

実施例3．ポリ{3,4-ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン}[PdiBEET]の合成



乾燥100-mL三口フラスコをN₂でフラッシュし、脱酸素注射器を介して3,4-ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン(1.83 g, 4.50 mmol)、三フッ化ホウ素エーテラート(BF₃·O(Et)₂)(1.40 mL, 11.1 mmol)および無水CHCl₃(20 mL, 0.23 M)を加えた。2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)(3.1 g, 13.6 mmol)を少量に分けて添加した。重合を室温(約25)で行った。DDQの添加後1時間以内に黒色沈殿物の形成が認められた。添加が完了した後、攪拌を24時間継続し、反応混合物を水:メタノール(50:50)混合物200 mL中へ注ぎ、ポリマーをクエンチし沈殿させた。有機固体を単離し、熱水で徹底的に洗浄した。ヒドラジーン水和物2 mLを含む水200 mL中において1時間攪拌することによって、残渣を脱ドーピングした。ポリマーを最小限の量のCHCl₃中に再溶解し、メタノール:水(50:50)混合物中に沈殿させた。暗色固体を濾過によって単離し、再び水で洗浄した。乾燥させた後、ポリマーをヘキサンでソックスレー抽出し、真空下で乾燥させ、ポリスチレン標準に対してクロロベンゼン中でGPC(80 で1 mL/分)によって分析した:M_n=14,400, M_w=22,900, PDI=1.6。

【0150】

スペクトルデータ:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H0.89 (t, 6H), 1.34 (t, 4H), 1.54 (bt,

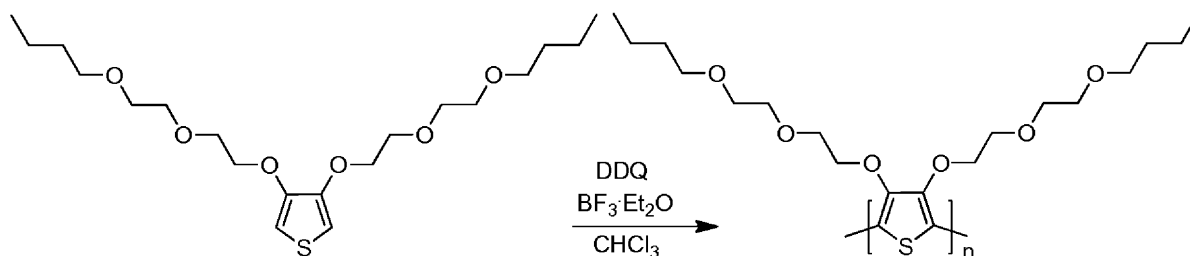
4H), 3.43 (bm, 4H), 3.56 (bm, 4H), 3.68 (bm, 4H), 3.89 (bm, 4H), 4.38 (bm, 4H)

【0151】

NMRスペクトルデータによって、GRIM法によって調製されたポリマー(図2b)と比較してポリマーの構造的完全性が確認された(図2a)。

【0152】

実施例4. ポリ{3,4-ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン}[PdIBEET]の合成



添加漏斗、窒素アダプター、および攪拌子を備えた乾燥250-mL三口フラスコをN₂でフラッシュし、脱酸素注射器を介して3,4-ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン(2.00 g, 4.90 mmol)、三フッ化ホウ素エーテラート(BF₃·O(Et)₂)(2.48 mL, 19.8 mmol)および無水CHCl₃(100 mL, 0.05 M)を加えた。2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)(4.49 g, 19.8 mmol)を、不活性雰囲気下で別の250 mL三口丸底フラスコ中の100 mLのCHCl₃(0.2 M)中に分散させた。クロロホルム中のDDQの分散液を、脱酸素カニューレを介して添加漏斗中へ移した。続いて、DDQを反応フラスコへ滴下した。DDQの添加後1時間以内に黒色沈殿物の形成が認められた。添加が完了した後、攪拌を48時間継続し、その時点でフェロセン(19.8 mmol)を反応へ添加し、それを水:メタノール(50:50)混合物500 mL中へ注ぎ、過剰量のクロロホルムを減圧下で除去し、ポリマーを沈殿させた。有機固体を単離し、熱水で徹底的に洗浄した。ヒドラジーン水和物2 mLを含む水200 mL中において1時間攪拌することによって、残渣を脱ドーピングした(この手順を少なくともさらに2回繰り返した)。ポリマーを最小限の量のCHCl₃中に再溶解し、メタノール:水(50:50)混合物中に沈殿させた(残っているフェロセンの除去を確実にするために手順を繰り返すことができる)。暗色固体を濾過によって単離し、再び水で洗浄し、真空下で乾燥させ、1.42 g (72%)のポリマーを得た。ポリスチレン標準に対して1 mmol/L LiBrを含むNMP中でGPC([c]=0.8 mg/mL, 流量1 mL/分, 80)によってポリマーを分析した:M_n=33,800, M_w=52,600, PDI=1.6。

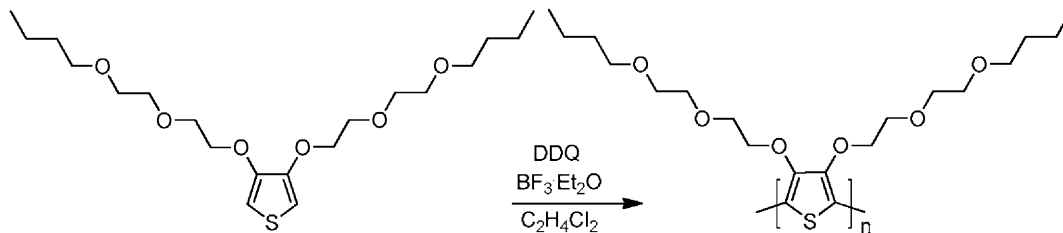
【0153】

スペクトルデータ：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_H 0.89 (t, 6H), 1.34 (t, 4H), 1.54 (bt, 4H), 3.43 (bm, 4H), 3.56 (bm, 4H), 3.68 (bm, 4H), 3.89 (bm, 4H), 4.38 (bm, 4H)

【 0 1 5 4 】

実施例5．ポリ{3,4-ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン} [PdiBEET] の合成



10

マグネチックスターラー、熱電対、セプタム、および還流冷却器を備えた乾燥250-mL三口フラスコ。フラスコを N_2 でフラッシュし、脱酸素注射器を介して3,4-ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン(10.00 g, 0.0247 mol)、三フッ化ホウ素エーテラート($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)(12.19 mL, 0.0988 mol)および無水 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (70 mL, 0.3 M)を加えた。次に、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)(6.96 g, 0.031 mol)を5つの等しい部分へ分割した。1つの部分を20分間5分毎に反応混合物へ添加した。DDQの添加で混合物は暗くなり始め、粘度の増加が最後の添加の約15分後に観察された。DDQ添加が完了した後、混合物を室温で3時間攪拌した。3時間後、フェロセン(11.52 g, 0.062 mol)を全て同時に添加した。混合物を室温でさらに1時間攪拌した。次に、反応混合物を、DI水200 mLを含有する500 mLビーカーへ添加し、混合物を5分間攪拌した。次いで、全ての塩化エチレンが溶解しかつ丸底フラスコが水中の黑色固体の懸濁液を含有するまで、混合物を回転蒸発によって濃縮した。次いで、混合物を濾過し、回収された固体を最小限の量のクロロホルム中に溶解した。混合物を、クロロホルムを含む350 mLシリカプラグ(粗いシリカゲル)に通した。集められた溶離剤へDI水(300 mL)を添加し、混合物を回転蒸発によって濃縮した(溶媒蒸発の間、丸底フラスコの側面へ固体が付着するのを防ぐために、水を添加する)。全てのクロロホルムが蒸発し、フラスコが水および黑色固体物質のみを含有するようになった後、混合物を濾過した。回収された固体を最小限の量のクロロホルムに溶解した。この混合物を、前述の手順を使用してシリカゲルに再び通した。次いで、回収された固体を、50 にて2時間、400 mL 1% HCl (aq)中の50 mL IPAで洗浄した。混合物を濾過し、回収された固体を300 mL 5%ヒドラジン(aq)中の50 mL IPAへ添加し、40 で1時間攪拌した。混合物を濾過し、回収された固体を、40 にて1時間、300 mL DI水中の50 mL IPA中で1時間洗浄した。混合物を濾過し、回収された固体を60 にて真空オーブン中で一晩乾燥させた。ポリスチレン標準に対して1 mmol/L LiBrを含むNMP中でGPC([c]=0.8 mg/mL, 流量0.8 mL/分, 80)によってポリマーを分析した： $M_n=38,839$, $M_w=72,210$, PDI=1.9。

20

30

【 0 1 5 5 】

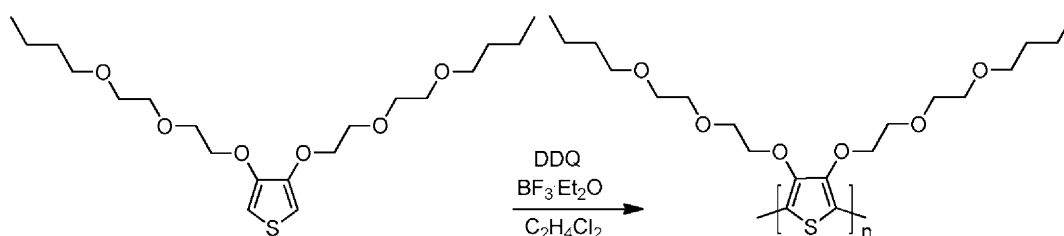
スペクトルデータ：

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ_H 0.895(t, 6H), 1.35(m, 4H), 1.54(m, 4H), 3.43 (t, 4H), 3.58 (m, 4H), 3.69 (m, 4H), 3.83 (m, 4H), 4.31 (m, 4H)

【 0 1 5 6 】

実施例6．ポリ{3,4-ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン} [PdiBEET] の合成

40



【 0 1 5 7 】

マグネチックスターラー、熱電対、セプタム、および還流冷却器を備えた乾燥250-mL三口フラスコ。フラスコを N_2 でフラッシュし、脱酸素注射器を介して3,4-ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン(10.00 g, 0.0247 mol)、三フッ化ホウ素エーテラート($BF_3 \cdot O(Et)_2$)(12.19 mL, 0.0988 mol)および無水 $C_2H_4Cl_2$ (70 mL, 0.3 M)を加えた。次に、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)(6.96 g, 0.031 mol)を5つの等しい部分へ分割した。1つの部分を20分間5分毎に反応混合物へ添加した。DDQの添加で混合物は暗くなり始め、粘度の増加が最後の添加の約15分後に観察された。DDQ添加が完了した後、混合物を室温で3時間攪拌した。3時間後、Zn(粉末, 4.05 g, 0.062 mol)を全て同時に添加した。混合物を室温でさらに1時間攪拌した。次に、反応混合物を、DI水200 mLを含有する500 mLビーカーへ添加し、混合物を5分間攪拌した。次いで、全ての塩化エチレンが溶解しかつ丸底フラスコが水中の黒色固体の懸濁液を含有するまで、混合物を回転蒸発によって濃縮した。次いで、混合物を濾過し、回収された固体を最小限の量のクロロホルム中に溶解した。混合物を、クロロホルムを含む350 mLシリカプラグ(粗いシリカゲル)に通した。集められた溶離剤へDI水(300 mL)を添加し、混合物を回転蒸発によって濃縮した(溶媒蒸発の間、丸底フラスコの側面へ固体が付着するのを防ぐために、水を添加する)。全てのクロロホルムが蒸発し、フラスコが水および黒色固体物質のみを含有するようになった後、混合物を濾過した。回収された固体を最小限の量のクロロホルムに溶解した。この混合物を、前述の手順を使用してシリカゲルに再び通した。次いで、回収された固体を、50 にて2時間、400 mL 1% HCl(aq)中の50 mL IPAで2回洗浄した。混合物を濾過し、回収された固体を300 mL 5%ヒドラジン(aq)中の50 mL IPAへ添加し、40 度で1時間攪拌した。混合物を濾過し、回収された固体を、40 にて1時間、300 mL DI水中の50 mL IPA中で1時間洗浄した。混合物を濾過し、回収された固体を60 にて真空オープン中で一晩乾燥させた。ポリスチレン標準に対して1 mmol/L LiBrを含むNMP中でGPC($[c]=0.8$ mg/mL, 流量0.8 mL/分, 80)によってポリマーを分析した： $M_n=25,689$, $M_w=47,821$, $PDI=1.86$ 。

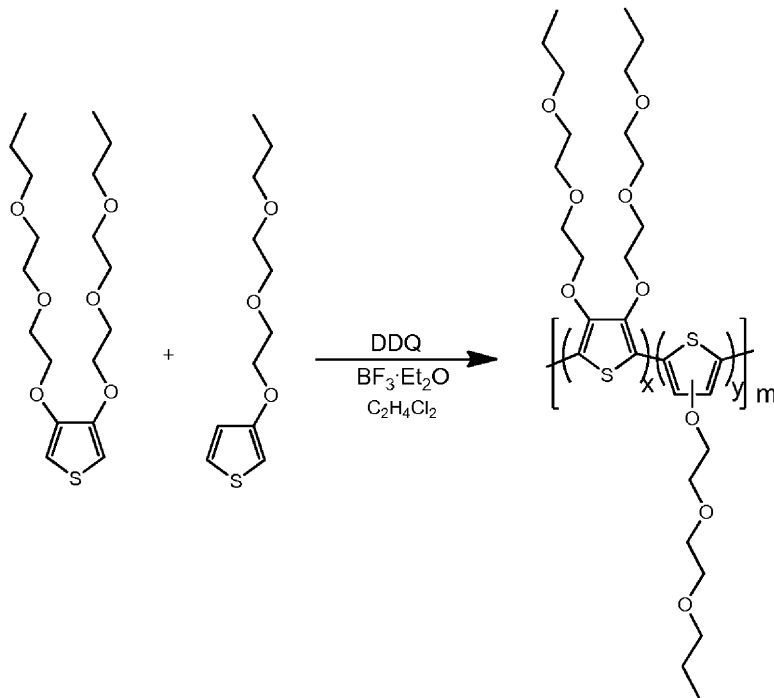
【 0 1 5 8 】

スペクトルデータ：

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ_H 0.89(t, 6H), 1.35(m, 2H), 1.54(m, 4H), 3.43 (t, 4H), 3.58 (m, 4H), 3.69 (m, 4H), 3.83 (m, 4H), 4.31 (m, 4H)

【 0 1 5 9 】

実施例7. ポリ{3,4-ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン-r-3-[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]チオフェン} [P(diBEET-r-BEET)] の合成



10

マグネチックスターラー、熱電対、セプタム、および還流冷却器を備えた乾燥250-mL三
つ口フラスコ。フラスコをN₂でフラッシュし、脱酸素注射器を介して3,4-ビス[2-(2-ブ
トキシエトキシ)エトキシ]チオフェン(10.00 g, 0.0247 mol)、3-[2-(2-ブトキシエトキシ)
エトキシ]チオフェン(0.669g, 0.00275 mol)、三フッ化ホウ素エーテラート(BF₃·O(Et)₂)
(13.55 mL, 0.110 mol)および無水C₂H₄Cl₂(70 mL, 0.3 M)を加えた。次に、2,3-ジクロ
ロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)(7.72 g, 0.034 mol)を5つの等しい部分へ分割した。
1つの部分を20分間5分毎に反応混合物へ添加した。DDQの添加で混合物は暗くなり始め、
粘度の増加が最後の添加の約15分後に観察された。DDQ添加が完了した後、混合物を室温
で3時間攪拌した。3時間後、Zn(粉末, 4.45 g, 0.068 mol)を全て同時に添加した。混合
物を室温でさらに1時間攪拌した。次に、反応混合物を、DI水200 mLを含有する500 mLピ
ーカーへ添加し、混合物を5分間攪拌した。次いで、全ての塩化エチレンが溶解しかつ丸
底フラスコが水中の黒色固体の懸濁液を含有するまで、混合物を回転蒸発によって濃縮し
た。次いで、混合物を濾過し、回収された固体を最小限の量のクロロホルム中に溶解した
。混合物を、クロロホルムを含む350 mLシリカプラグ(粗いシリカゲル)に通した。集め
られた溶離剤へDI水(300 mL)を添加し、混合物を回転蒸発によって濃縮した(溶媒蒸発の
間、丸底フラスコの側面へ固体が付着するのを防ぐために、水を添加する)。全てのクロ
ロホルムが蒸発し、フラスコが水および黒色固体物質のみを含有するようになった後、混
合物を濾過した。回収された固体を最小限の量のクロロホルムに溶解し、前述の手順を使
用してシリカゲルに再び通した。次いで、回収された固体を、50 ℃にて2時間、400 mL 1%
HCl(aq)中の50 mL IPAで2回洗浄した。混合物を濾過し、回収された固体を300 mL 5%ピ
ドラジン(aq)中の50 mL IPAへ添加し、40 ℃で1時間攪拌した。混合物を濾過し、回収され
た固体を、40 ℃にて1時間、300 mL DI水中の50 mL IPA中で1時間洗浄した。混合物を濾過
し、回収された固体を60 ℃にて真空オープン中で一晩乾燥させた。ポリスチレン標準に対
して1 mmol/L LiBrを含むNMP中でGPC([c]=0.8 mg/mL, 流量0.8 mL/分, 80 ℃)によってポ
リマーを分析した: M_n=33,490, M_w=61,117, PDI=1.86。

20

30

40

【 0 1 6 0 】

スペクトルデータ:

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ_H 0.89(t, 6H), 1.35(m, 2H), 1.54(m,

4H), 3.43 (t, 4H), 3.58 (m, 4H), 3.69 (m, 4H), 3.83 (m, 4H), 4.31 (m, 4H), 7.10 (bs, 0.1H)

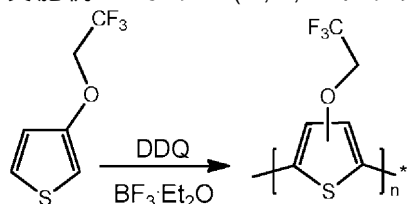
【 0 1 6 1 】

50

1D ^1H NMRおよび2D HSQC NMRスペクトルデータによって、ポリマーの構造的完全性、およびポリマー骨格中への3-[2-(2-プトキシエトキシ)エトキシ]チオフェンモノマーの組み込みが確認された(それぞれ、図3aおよび3b)。

【0162】

実施例8．ポリ3-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)チオフェン [P2EF3] の溶媒フリー合成



10

メカニカルスターラー、熱電対、セプタム、 N_2 注入口を備えた乾燥250-mL三口フラスコ。フラスコを N_2 でフラッシュし、脱酸素注射器を介して3-(2,2,2-トリフルオロ)エトキシチオフェン(10.00 g, 0.0549 mol)および三フッ化ホウ素エーテラート($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$)(27.1 mL, 0.220 mol)を加えた。次に、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)(15.45 g, 0.068 mol)を5つの等しい部分へ分割した。1つの部分を20分間5分毎に反応混合物へ添加した。粘度の増加が添加開始後約15分で観察された。DDQ添加が完了した後、混合物を60 で3時間攪拌した。3時間後、フェロセン(25.29 g, 0.136 mol)を全て同時に添加した。混合物を室温でさらに1時間攪拌した。1時間後、100 mL MeOHをフラスコへ添加し、混合物を室温でさらに15分間攪拌した。次いで、ビーカー中へと残りの物質を洗い流すために、必要に応じて追加のMeOHを使用して、フラスコの中身を1000 mLビーカーへ移した。混合物の総体積が500 mLになるまで、追加のMeOHをビーカーへ添加した。次いで、混合物を50 で1時間攪拌し、次いで濾過した。回収された固体を400 mL MeOHと合わせ、混合物を50 で1時間攪拌した。混合物を濾過し、回収された固体を、一晩、MeOHを用いてソックスレー抽出によって精製した。シンプル中に残っていた固体を200 mL MeOHへ添加し、50 で1時間攪拌した。混合物を濾過し、回収された固体を、一晩、MeOHを用いてソックスレー抽出によって再び精製した。シンプル中に残っていた固体を200 mL MeOHへ添加し、50 で1時間攪拌した。混合物を濾過し、回収された固体を300 mL 5% $\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq})$ へ添加し、50 で1時間攪拌した。混合物を濾過し、濾過ケーキを100 mL DI水で2回、100 mL IPAで1回リンスした。回収された固体を60 にて真空オープン中で一晩乾燥させた。ポリスチレン標準に対して1 mmol/L LiBrを含むNMP中でGPC($[\text{c}]=0.8$ mg/mL, 流量0.8 mL/分, 80)によってポリマーを分析した： $M_n=2,858$, $M_w=5,299$, $\text{PDI}=1.85$ 。

20

30

【0163】

スペクトルデータ：

^1H NMR (300 MHz, DMF- d_7): δ_{H} 5.1 (bq, 2H), δ_{H} 7.5 (bm, 1H)

【0164】

^1H および ^{19}F NMRスペクトルデータによって、ポリマーの構造的完全性およびレジオイレギュラーな微細構造が確認され(それぞれ、図4aおよび4b)、次いで、GRIM法によって調製された比較的レジオイレギュラーなポリマー(図4cおよび4d)と比較した(ここで、GRIM法(c~d)は、そのモノマーである2,5-ジプロモ-3-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)チオフェンに対して描かれており、モノマー中のプロトンとイレギュラーなポリマー中のプロトンとの局所磁気環境の差異を示している)。

40

【0165】

実施例9．実施例1~8で調製されたポリマーとGRIM法によって調製されたポリマーとの比較

表1、2、3、および4に示されるように、酸化重合によって生成されたポリチオフェンベースのポリマーは、伝統的なGRIM法によって生成されたものと同様な材料特性を有する。しかし、酸化重合によって生成されたポリマー中の金属および/またはハロゲンの不純物レベルは、GRIM生成ポリマーよりも著しく少ない。

50

【 0 1 6 6 】

酸化法およびGRIM法によって合成されたポリマーの材料の特徴を表4および図5に示す。

【 0 1 6 7 】

(表1) GRIM法によって調製されたポリマーに対する、上述の一般手順によって調製されたPMEETポリマーサンプルについての分子量および純度データ

#	材料 (ポリマー)	方法 (実施例#)	GPCデータ ¹		純度報告 ² (ppm)				
			M_n	PDI	Zn	Fe	Ni	Mg	Br ³
1	PMEET	酸化(1)	17,900	1.9	0-10	5-10	<0.1	13.2	<48.8
2	PMEET	酸化(2)	7K-18K	1.4-7	10-18	9.2	0	3.7	NA
3	PMEET ⁴	GRIM	15K-17K	1.7-2.2	0-10	5-10	1.2-3,000	1.7-1,500	15,200

10

【 0 1 6 8 】

(表2) GRIM法によって調製されたポリマーに対する、上述の一般手順によって調製されたPdiBEETおよびP(diBEET-*r*-BEET)ポリマーサンプルについての分子量および純度データ

#	材料 (ポリマー)	方法 (実施例#)	GPCデータ ¹		純度報告 ² (ppm)				
			M_n	PDI	Zn	Fe	Ni	Mg	Br ³
1	PdiBEET	酸化(3)	14,400	1.6	NA	NA	NA	NA	NA
2	PdiBEET	酸化(4)	33,800	1.6	NA	NA	1.2	3.8	<113
3	PdiBEET	酸化(5)	38,839	1.9	3	74	2	3	NA
4	PdiBEET	酸化(6)	25,689	1.9	9	55	3	4	NA
5	P(diBEET- <i>r</i> -BEET)	酸化(7)	33,490	1.8	8	16	0	3	NA
6	PdiBEET ⁴	GRIM	17K-31K	1.4-2.5	NA	NA	12-1,500	22-32,000	3K-20K

20

【 0 1 6 9 】

(表3) GRIM法によって調製されたポリマーに対する、上述の一般手順によって調製されたP2EF3ポリマーサンプルについての分子量および純度データ

#	材料 (ポリマー)	方法 (実施例#)	GPCデータ ¹		純度報告 ² (ppm)				
			M_n	PDI	Zn	Fe	Ni	Mg	Br ³
1	P2EF3	酸化(8)	3K-5.5K	1.8-2.8	0-2.4	4-100	0-1	1-2.2	<48.5
2	P2EF3 ⁴	GRIM	5K-8K	1.4-1.6	30-64	18-45	30-14,000	1-50,000	36K-70K

30

¹GPCデータを、溶離剤としてNMP/LiBr (0.1 mM)を用いてPL-220において得た(サンプル[c]=0.8 mg/mL, 流量0.8 mL/分, 80)。

²純度を、ICP-AES/MS法 (Plextronics, Inc.およびR. J. Lee Group, Inc. 金属についての検査結果およびIC-燃焼臭化物分析)を利用して得た。

40

³最小および/または最大報告限度 (IC-燃焼法, R. J. Lee Group, Inc., またはNAA分析, Elemental Analysis, Inc.)。

⁴GRIM法は2つの追加の工程を必要とする: それぞれBr, Mg, およびNiを除去するための(a)脱ハロゲン化および(b)金属精製工程。これらの工程は、重合の間に導入されるか、またはポリマーの重合後処理の間に行われる。表1、2、3に示される結果は、金属精製工程の適用有りまたは無しでの脱ハロゲン化処理前のポリマーバッチについての広範囲の金属およびBr含有量を示している [例えば、GRIM法によって調製された少なくとも30バッチのPMEET、PdiBEET、またはP2EF3を分析した]。参考文献: (a) Loewe, R. S.; Khersonsky, S. K.; McCullough, R. D. Adv. Mater. 1999, 3, 250 (GRIM法); (b) Sheina, E. E. US 2010/0273007 A1 (脱ハロゲン化法)。GRIM重合は、例えば、米国特許第6,166,172号に記

50

載されている。

【 0 1 7 0 】

(表4) 酸化経路およびGRIM法によって合成されたポリマーについての例示的な材料特徴付けデータ

#	ポリマー	合成方法	TGA		UV-Vis
			T _{onset} (C°)	残留物 (%)	λ _{max} (nm)
1	PMEET	酸化	287	0.38	516
2	PdiBEET	酸化	320	<1	536 (568)
3	P2EF3	酸化	332	0.17	523
4	P3MEET	GRIM	324	0.40	598
5	P3BEET	GRIM	321	<2	559 (607)
6	P2EF3	GRIM	326	2.28	553

【 0 1 7 1 】

実施例10. 4-メチル-N-フェニル-N-(4-(フェニル(p-トリル)アミノ)フェニル)ベンゼンアミニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートによる非水性(NQ)インク[NQ-N-PTAPB-PB₄]の調製

調製の全ての工程をグローブボックス中の不活性雰囲気において行った。安息香酸メチルおよび3-メトキシプロピオニトリルの2:1混合物を、前記溶媒をバイアル中に一緒に振盪することによって調製した。この溶媒系を別のバイアル中のポリマーと合わせ、混合物を80 で1時間攪拌した。次いで、溶液を加熱から取り除き、15分間室温まで冷却した。次に、NQ-NN-PTAPB-PB₄を、ポリマー溶液とは別のバイアル中の安息香酸メチルおよび3-メトキシプロピオニトリルの2:1混合物へ添加し、混合物を15分間攪拌した。次いで、溶液を、ポリマーの攪拌溶液へ2分間にわたって滴下した。添加が完了した後、混合物を50 で30分間攪拌した。次いで、溶液を室温で30分間静置し、その後、濾過性試験を行った。

【 0 1 7 2 】

実施例11. テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートによる非水性(NQ)インク[NQ-PB₄]の調製

調製の全ての工程をグローブボックス中の不活性雰囲気において行った。クリーンなバイアルへポリマーを添加した。次に、乾燥溶媒を添加し、ポリマーが溶解するまで混合物を周囲温度で攪拌し、マゼンタ色の溶液を得た。別のクリーンなバイアルへ、NQ-PB₄を乾燥溶媒と共に添加した。透明溶液が形成されるまで中身を混合した。ドーパント溶液をポリマー溶液へ攪拌しながら滴下した。添加の間、ポリマー溶液の色がマゼンタからダークブルーへ変化した。次いで、混合物を3日間50 に加温した。この後、混合物を室温まで冷却し、0.45ミクロンPTFEフィルターを通して濾過した。濾過されたインクをグローブボックス中のアンバーバイアル中に保存した。

【 0 1 7 3 】

実施例12. ホールオンリーデバイス(HOD)

デバイス作製

ホールオンリーデバイスはユニポーラデバイスであり、ここで、HTLへのHILのホールオンリー注入効率を研究した。正孔注入を試験するためのホールオンリーデバイスを、ガラス基板上に堆積された酸化インジウムスズ(ITO)表面上に作製した。ITO表面をプレパターニングし、0.09 cm²のピクセル領域を規定した。デバイス基板を希薄な石鹼溶液中で20分間の超音波処理、各々続いての蒸留水洗浄によってクリーニングした。これに続いて、イソプロパノール中で20分間の超音波処理をした。基板を窒素流下で乾燥させ、これに続いて、それらを20分間300 Wで作動するUV-Ozoneチャンバー中にて処理した。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 4 】

クリーニングされた基板を、次いでHILインクでコーティングし、90～170℃で5～15分間乾燥させ、HIL層を形成した。乾燥膜厚はおよそ20 nm～60 nmの範囲であった。コーティング処理をスピンコーターにおいて行ったが、スプレーコーティング、インクジェットリング、コンタクトプリンティング、または所望の厚みのHIL膜をもたらすことができる任意の他の堆積法を用いて同様に達成することができる。次いで、基板を真空チャンバーへ移し、ここで、デバイススタックの残りの層を物理蒸着によって堆積させた。ホールオンリーデバイス作製について、N,N'(ジナフタレン-1-イル)-N,N'-ジフェニル-ベンジジン(NPB)正孔輸送層(HTL)をHILの上部上に堆積させ、続いて金(Au)カソードを堆積させた。

10

【 0 1 7 5 】

デバイス試験

ホールオンリーデバイスはガラス基板上にピクセルを含み、その電極は、ピクセルの発光部分を含有するデバイスの封入領域の外に延びていた。各ピクセルの典型的な面積は0.09 cm²である。電極をKeithley 2400ソースメーターなどの電流ソースメーターと接触させ、バイアスを酸化インジウムスズ電極に適用し、一方、金電極を接地した。これによって、正電荷キャリア(正孔)がデバイス中へ注入される。この実施例において、HILは、正孔輸送層中への電荷キャリアの注入を助ける。これは、デバイスの低作動電圧(所定の電流密度をピクセルに通すために必要な電圧と定義される)をもたらした。

20

【 0 1 7 6 】

表5～7および図6～8に示されるように、酸化重合によって生成されたポリチオフェンベースのポリマーは、伝統的なGRIM法によって生成されたポリマーに基づくHODデバイスにおいて観察された典型的な統計的変動内にある同等のまたはより良好なHOD結果を示した。これは、全てのポリマーバッチが、同様の注入レベルを有するHILを与えることを示している。電圧は10 mA/cm²で測定する。

【 0 1 7 7 】

(表5)酸化経路およびGRIM法によって合成されたPdiBEETポリマーおよびNQ-NN-PTAPB-PB₄から調合されたHILを含有する例示的なHODデバイスのデータ(電圧に対する電流密度のプロットについての図6を参照のこと)

デバイス #	インク調合物	ポリマー	合成方法	電圧 (V)
1	NQ-NN-PTAPB-PB ₄	PdiBEET	GRIM	2.32±0.05
2	NQ-NN-PTAPB-PB ₄	PdiBEET	GRIM	2.25±0.02
3	NQ-NN-PTAPB-PB ₄	PdiBEET	酸化	2.25±0.02
4	NQ-NN-PTAPB-PB ₄	PdiBEET	酸化	2.28±0.06

30

【 0 1 7 8 】

(表6)酸化経路およびGRIM法によって合成されたP(diBEET-r-BEET)コポリマーおよびNQ-NN-PTAPB-PB₄から調合されたHILを含有する例示的なHODデバイスのデータ(電圧に対する電流密度のプロットについての図7を参照のこと)

40

デバイス #	インク調合物	ポリマー	合成 方法	電圧 (V)
1	NQ- <i>NN</i> -PTAPB-PB ₄	PdiBEET*	GRIM	2.22±0.05
2	NQ- <i>NN</i> -PTAPB-PB ₄	P(diBEET- <i>r</i> -BEET)	GRIM	2.35±0.02
3	NQ- <i>NN</i> -PTAPB-PB ₄	P(diBEET- <i>r</i> -BEET)	GRIM	2.51±0.05
4	NQ- <i>NN</i> -PTAPB-PB ₄	P(diBEET- <i>r</i> -BEET)	酸化	2.26±0.04

10

注：図7に示されるデバイス3は、HOD測定にとって不利であり得るより高い電圧を示した。電圧は10 mA/cm²で測定する。

【 0 1 7 9 】

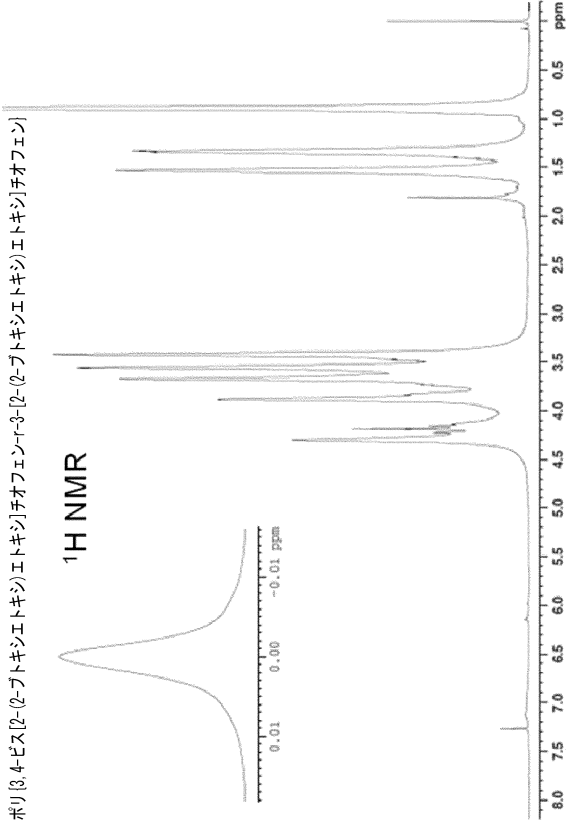
(表7) 酸化経路およびGRIM法によって合成されたP(diBEET-*r*-BEET)コポリマーおよびNQ-PB₄から調合されたHILを含有する例示的なHODデバイスのデータ(電圧に対する電流密度のプロットについての図8を参照のこと)

デバイス #	インク調合物	ポリマー	合成 方法	電圧 (V)
1	NQ-PB ₄	PdiBEET*	GRIM	2.39±0.06
2	NQ-PB ₄	P(diBEET- <i>r</i> -BEET)	酸化	2.91±0.11
3	NQ-PB ₄	P(diBEET- <i>r</i> -BEET)	GRIM	3.13±0.28

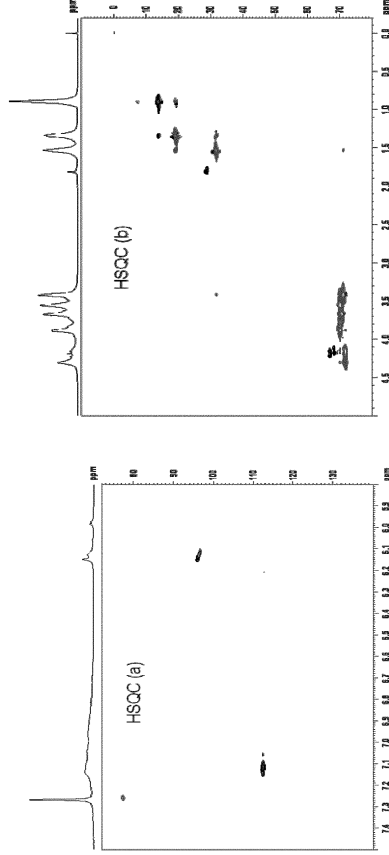
20

* 対照HODデバイスは、GRIMによって製造されたPdiBEETから調製されたHILに基づいた。

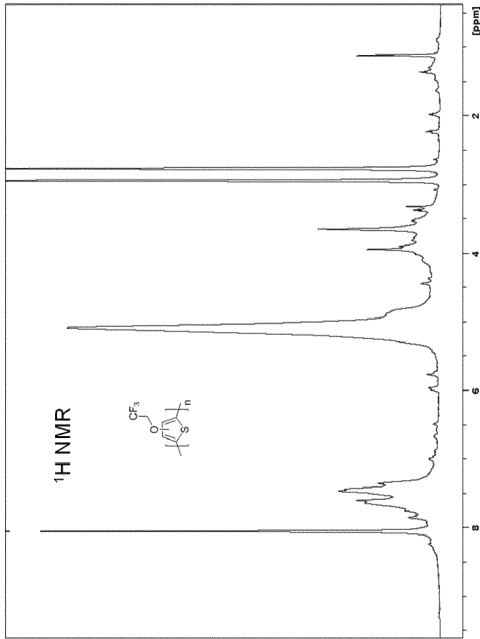
【 3 a】



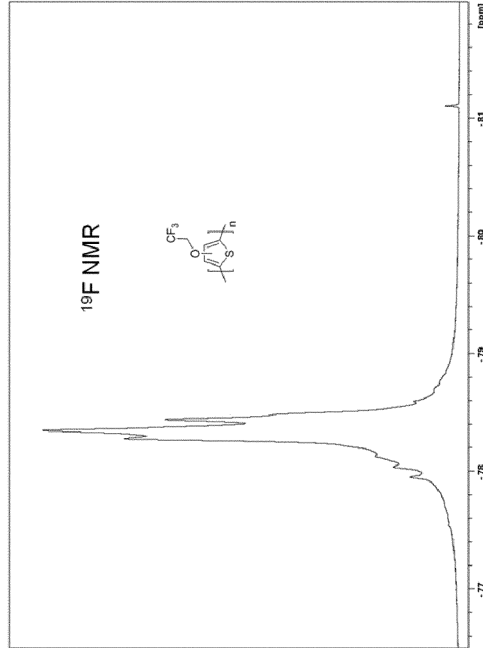
【 3 b】



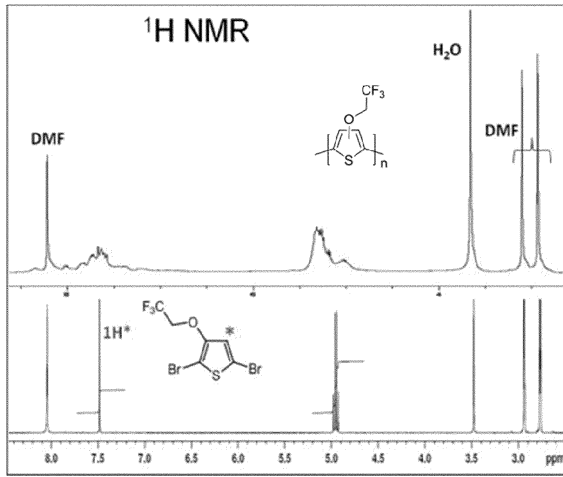
【 4 a】



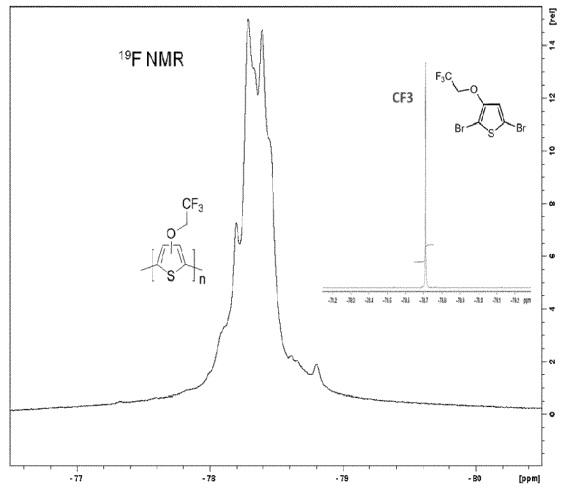
【 4 b】



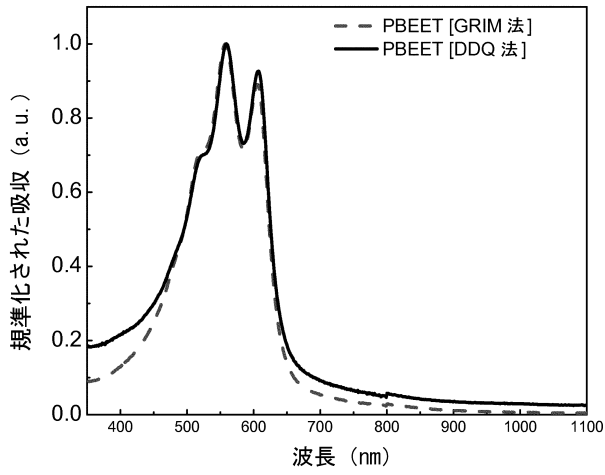
【 図 4 c 】



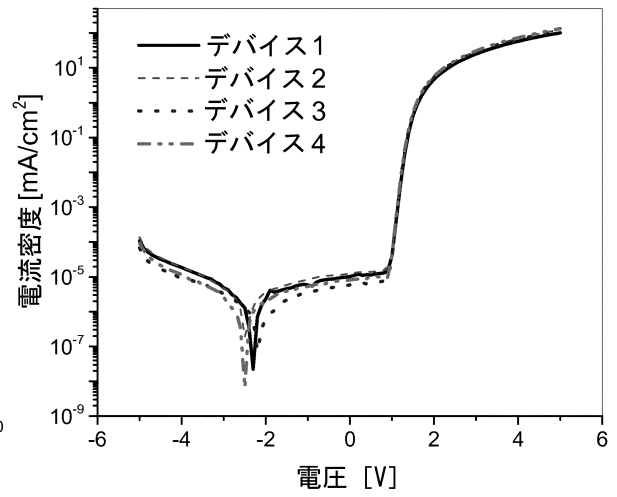
【 図 4 d 】



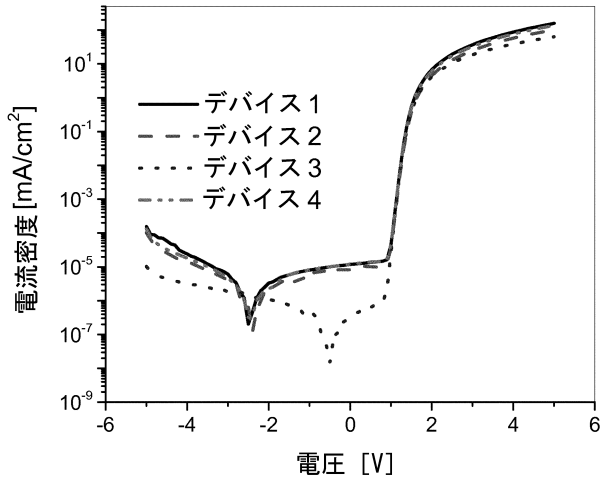
【 図 5 】



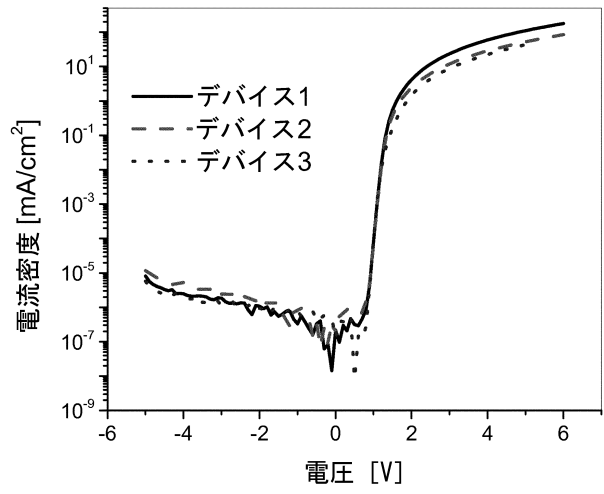
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ブラウン クリストファー ティー .
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 ピッツバーグ デニストン アベニュー 331
- (72)発明者 マツザ サミュエル エム .
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 ピッツバーグ ティモシー ドライブ 110 アパートメ
ント イー

審査官 三原 健治

- (56)参考文献 特開平03-068622(JP,A)
特開昭63-118323(JP,A)
特開昭61-278526(JP,A)
特開昭63-066221(JP,A)
LI TAN et al , Characterization of Organic p/n Junction Photodiodes Based on Poly(alkyl
thiophene)/Perylene Diimide Bilayers , CHEMISTRY OF MATERIALS , 2003年 6月 1日 ,
vol.15, no.11 , P2272-2279
Organic Electronics, Sept.2011, Vol.12, p.1518-1526

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C08G