



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103857724 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 11

(21) 申请号 201280040166. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 08. 01

C08G 61/12 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 73/00 (2006. 01)

MI2011A001517 2011. 08. 08 IT

H01B 1/00 (2006. 01)

H01L 51/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 02. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/053925 2012. 08. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/021314 EN 2013. 02. 14

(71) 申请人 艾尼股份公司

地址 意大利罗马

(72) 发明人 吉尔里安纳·施姆普纳

加布里尔·比安奇

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

代理人 李志东

权利要求书4页 说明书17页

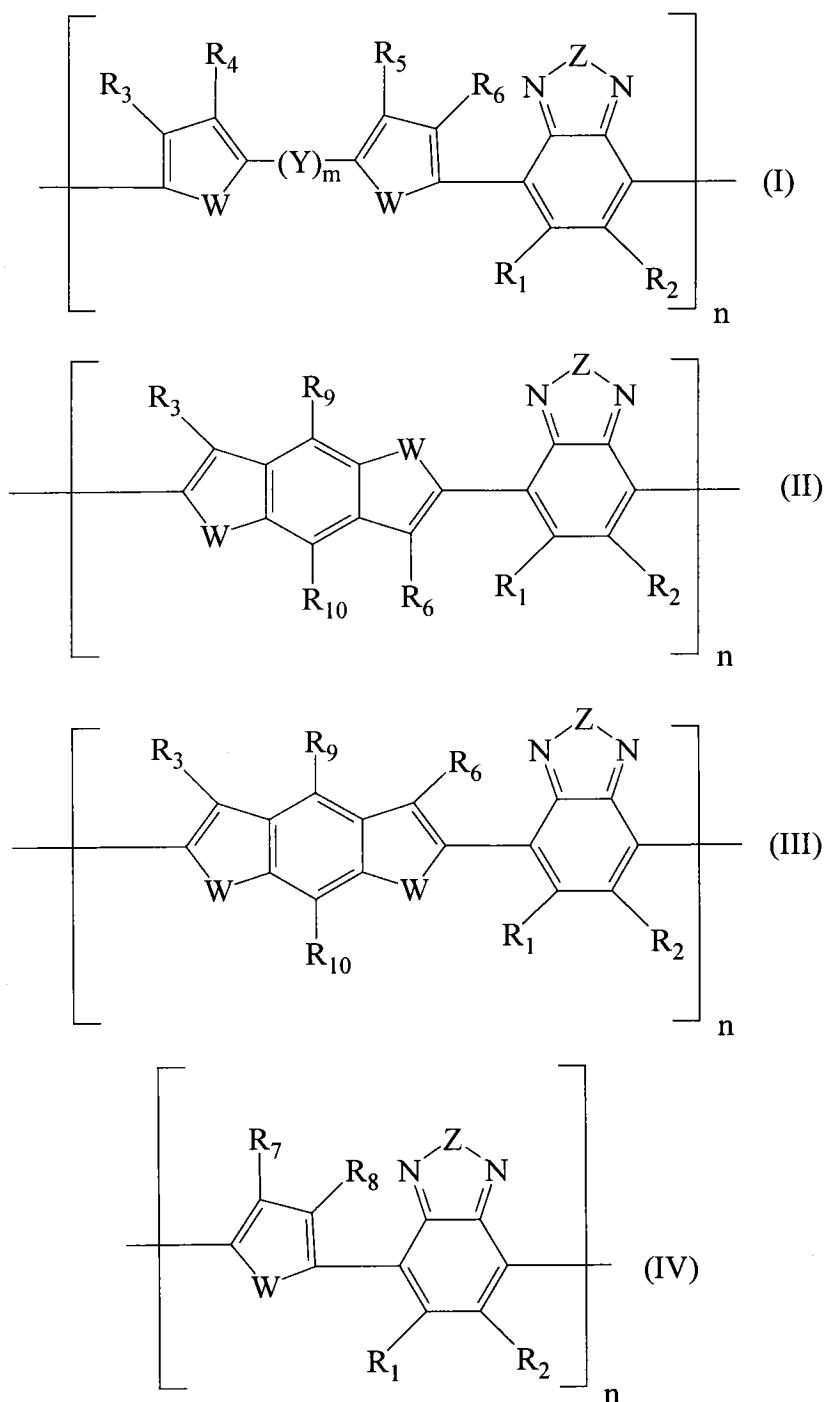
(54) 发明名称

用于制备包含苯并杂[1,3]二唑单元的聚合物的方法

(57) 摘要

用于制备包含苯并杂[1,3]二唑单元的聚合物的方法,包括使至少一种二取代的苯并杂[1,3]二唑化合物与至少一种杂芳基化合物反应。该聚合物可有利地用于在刚性基体和柔性基体上构造光伏器件,诸如,例如光伏电池、光伏模组、太阳能电池、太阳能模组。此外,该聚合物可有利地用于构造有机薄膜晶体管(OTFT)或有机场效应晶体管(OFET)。

1. 一种用于制备包含具有通式 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 的苯并杂 [1,3] 二唑单元的聚合物的方法：



其中：

$-R_1$ 、 R_2 、 R_3 和 R_6 彼此相同或不同，表示氢原子；直链或支链 C_1 - C_{20} 烷基基团；直链或支链 C_1 - C_{20} 烷氧基基团；

$-Y$ 表示苯并缩合的或杂二环的、包含 1 至 4 个杂原子的五原子或六原子亚杂芳基基团，诸如亚噻吩基、3,4-二烷基亚噻吩基、3,4-二烷氧基亚噻吩基、2,7-(9,9-二烷基)-亚芴基、3,6-(9-烷基)亚吡啶基、2,7-(9-烷基)亚吡啶基、4,7-(2-烷基)苯并-2,1,3-亚三唑基、10-烷基亚吡啶基，其中所述烷基表示直链或支链 C_1 - C_{20} 烷基基团且所述烷氧基表示

直链或支链 C_1-C_{20} 烷氧基基团,所述杂原子选自氮、氧、硫、硅、硒、磷;或 Y 表示亚芳基基团,所述亚芳基基团任选地被一种或多种 $-CR_{11}$ 基团或被一种或多种 $-COR_{11}$ 基团,或被一种或多种直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团,或被一种或多种芳基基团取代,其中 R_{11} 表示氢原子或直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团;

$-W$ 表示氧原子;硫原子; NR 基团,其中 R 表示氢原子或直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团;

$-Z$ 表示硫原子;氧原子;硒原子; NR 基团,其中 R 表示氢原子或直链或支链 C_1-C_{30} 烷基基团;

$-R_4$ 和 R_5 彼此相同或不同,表示氢原子;直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团;直链或支链 C_1-C_{20} 烷氧基基团;或当 m 为 0 时, R_4 和 R_5 可任选地相互结合以和与其结合的碳原子一起形成饱和的、不饱和的或芳香族的、包含 3 至 14 个碳原子的稠合环,所述稠合环任选地包含一种或多种杂原子,诸如氧、硫、氮、硅、磷、硒,所述稠合环任选地被一种或多种直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团或被一种或多种直链或支链 C_1-C_{20} 烷氧基基团取代;

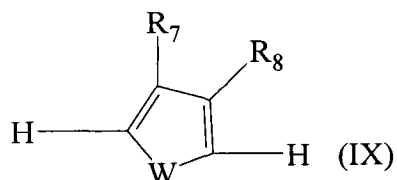
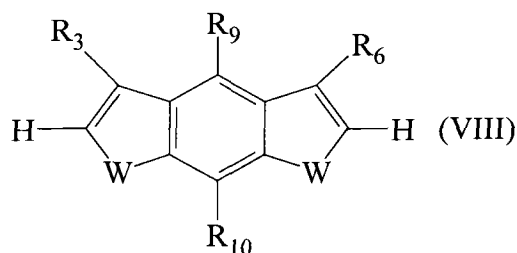
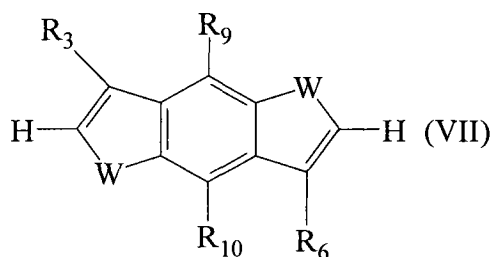
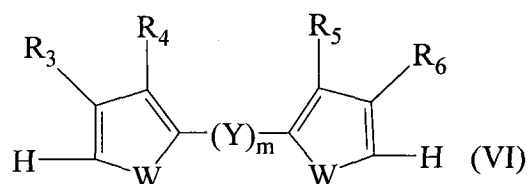
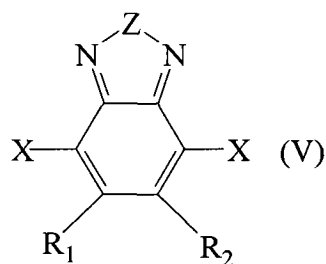
$-R_7$ 和 R_8 彼此相同或不同,表示氢原子,直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团,直链或支链 C_1-C_{20} 烷氧基基团, $-CH_2OR_{12}$ 基团,其中 R_{12} 表示氢原子或直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团;或 R_7 和 R_8 可任选地相互结合以和与其结合的碳原子一起形成饱和的、不饱和的或芳香族的、包含 3 至 14 个碳原子的稠合环,所述稠合环任选地包含一种或多种杂原子,诸如氧、硫、氮、硅、磷、硒,所述稠合环任选地被一种或多种直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团或被一种或多种直链或支链 C_1-C_{20} 烷氧基基团取代;

$-R_9$ 和 R_{10} 彼此相同或不同,表示氢原子;直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团;直链或支链 C_1-C_{20} 烷氧基基团;

$-m$ 为 0、1 或 2;

$-n$ 为在 10 至 500 范围内的整数;

所述方法包括使至少一种具有通式 (V) 的二取代的苯并杂 [1,3] 二唑化合物与至少一种具有通式 (VI)、(VII)、(VIII) 或 (IX) 的杂芳基化合物反应:



其中 X 表示选自氯、氟、溴、碘的卤素原子且 Z、R₁ 和 R₂ 具有以上描述的含义；

其中 W、Y、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉ 和 R₁₀ 具有以上描述的含义。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中具有通式 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 的所述聚合物具有在 3,000 道尔顿至 300,000 道尔顿范围内的重均分子量 (Mw)。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中具有通式 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 的所述聚合物具有在 6,000 道尔顿至 200,000 道尔顿范围内的重均分子量 (Mw)。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述方法在弱有机碱的存在下进行。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中所述弱有机碱选自：碱金属的羧酸盐或碱土金属的羧酸盐，诸如乙酸钠、乙酸钾、乙酸铯、乙酸镁、乙酸钙、丙酸钠、丙酸钾、丙酸铯、丙酸镁、丙酸钙、或其混合物；碱金属的碳酸盐或碱土金属的碳酸盐，诸如碳酸锂、碳酸钾、碳酸钠、碳酸铯、碳酸镁、碳酸钙、或其混合物；碱金属的碳酸氢盐或碱土金属的碳酸氢盐，诸如碳酸氢锂、碳酸氢钾、碳酸氢钠、碳酸氢铯、碳酸氢镁、碳酸氢钙、或其混合物；或其混合物。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述弱有机碱为乙酸钾。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述具有通式 (V) 的二取代的苯并杂 [1,3] 二唑化合物与所述弱有机碱以在 1 : 3 至 1 : 5 范围内的摩尔比使用。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述具有通式 (V) 的二取代的苯并杂 [1,3] 二唑化合物与所述弱有机碱以在 1 : 2.5 至 1 : 4 范围内的摩尔比使用。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述方法在至少一种包含钯的催化剂的存在下进行。
10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述包含钯的催化剂选自氧化态为 (0) 或 (II) 的钯化合物,诸如氯化钯 (II) $[\text{PdCl}_2]$ 、乙酸钯 (II) $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ 、双(二亚苄基)钯 (0) $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$, 其中 $\text{dba} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCOCH} = \text{CHC}_6\text{H}_5$ 、双(乙腈)二氯化钯 (II) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ 、或其混合物。
11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述包含钯的催化剂为乙酸钯 (II) $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ 。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中具有通式 (VI)、(VII)、(VIII) 或 (IX) 的所述杂芳基化合物与所述包含钯的催化剂以在 100 : 0.1 至 100 : 3 范围内的摩尔比使用。
13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中具有通式 (VI)、(VII)、(VIII) 或 (IX) 的所述杂芳基化合物与所述包含钯的催化剂以在 100 : 0.4 至 100 : 2 范围内的摩尔比使用。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中具有通式 (V) 的所述二取代的苯并杂 [1,3] 二唑化合物以在 0.01M 至 2M 范围内的浓度使用。
15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中具有通式 (V) 的所述二取代的苯并杂 [1,3] 二唑化合物以在 0.02M 至 1M 范围内的浓度使用。
16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述方法在至少一种溶剂的存在下进行,所述溶剂选自偶极非质子有机溶剂、卤化的芳香族溶剂或其混合物。
17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述溶剂选自 :N, N- 二甲基乙酰胺 (DMAc)、二甲基亚砜 (DMSO)、N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基甲酰胺 (DMF)、氯苯、二氯苯、氯苯、二氯苯或其混合物。
18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述溶剂选自 :N, N- 二甲基乙酰胺 (DMAc)、氯苯或其混合物。
19. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述方法在 80°C 至 170°C 范围内的温度下进行。
20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述方法在 100°C 至 150°C 范围内的温度下进行。
21. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述方法进行的时间在 12 小时至 96 小时范围内。
22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中所述方法进行的时间在 24 小时至 72 小时范围内。

用于制备包含苯并杂 [1,3] 二唑单元的聚合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备包含苯并杂 [1,3] 二唑单元的聚合物的方法。

[0002] 更具体地,本发明涉及一种用于制备包含苯并杂 [1,3] 二唑单元的聚合物的方法,该方法包括使至少一种二取代的苯并杂 [1,3] 二唑化合物与至少一种杂芳基化合物反应。

[0003] 该聚合物可有利地用于在刚性基体和柔性基体上构造光伏器件,诸如,例如光伏电池、光伏模组、太阳能电池、太阳能模组。此外,该聚合物可有利地用于构造有机薄膜晶体管 (OTFT) 或有机场效应晶体管 (OFET)。

背景技术

[0004] 通过光伏技术利用太阳能被认为是响应我们星球的增加的能源需要的最好方式之一。

[0005] 光伏器件能够将发光辐射的能量转换为电能。现在,可用于实际应用的多数光伏器件利用无机类光活性材料(特别是高纯度结晶硅)的物理化学性质。然而,由于硅的高生产成本,科学研究的努力朝着开发具有聚合物结构的可替代有机材料(所谓的“聚合物光伏电池”)发展。与高纯度结晶硅不同,实际上,有机聚合物的特征是相对的合成便利、低生产成本、减少的相关光伏器件的重量。

[0006] 最广泛使用的聚合物光伏电池为具有称为“本体异质结”的结构 of 的聚合物光伏电池,该聚合物光伏电池具有光活性层,该光活性层包括形成混合物的电子给体化合物和电子受体化合物,在该混合物中由该电子给体化合物和该电子受体化合物组成的两相形成具有超大接触面积的、纳米级的分散。

[0007] Yu 等,例如在:“Polymer Photovoltaic Cells:Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunction”, Science(1995),第 270 卷,第 1789-1791 页中描述了以上所示的这类聚合物光伏电池,其中光活性层包括电子给体化合物(特别是共轭聚合物,更具体为聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基](MEH-PPV))和电子受体化合物(特别是 PC61BM(6,6 苯基-C61-丁酸甲酯))的混合物。

[0008] 以上描述的这类聚合物光伏电池现在将太阳辐射转换为电能的转换效率平均达到 1%至 6%的范围;获得的最大转换效率为 8.3%。

[0009] 聚合物光伏电池中将光转换为电流的基本转换过程通过以下步骤来发生:

[0010] 1、在电子给体化合物的一部分上吸收光子,形成激子,即一对“电子-电子空隙(或空穴)”电荷传输体;

[0011] 2、激子在电子给体化合物的一个区域扩散直到电子受体化合物的界面;

[0012] 3、两种电荷传输体中激子的解离:受体相中(即电子受体化合物中)的电子(-)和给体相中(即电子给体化合物中)的电子空隙[(或空穴)(+)];

[0013] 4、将这样形成的电荷传输至负极(电子,通过电子受体化合物)和正极[电子空

隙（或空穴），通过电子给体化合物]，在有机光伏电池的电路中产生电流。

[0014] 形成激子和随后将电子输出至电子受体化合物的光吸收过程导致电子从电子给体化合物的 HOMO（最高占据分子轨道）激发至 LUMO（最低未占分子轨道），且随后从电子给体化合物的 LUMO 到达电子受体化合物的 LUMO。

[0015] 因为聚合物光伏电池的效率取决于通过激子的解离产生的自由电子的数量，该自由电子的数量可与吸收的光子的数量直接相关，电子给体化合物的最影响该效率的一个结构特征是电子给体化合物的 HOMO 轨道与 LUMO 轨道之间存在的能量差，即所谓的带隙。电子给体化合物能够收集光子且将光子有效转换为电能（即所谓的“光子捕获”或“光捕获”过程）的最大波长值取决于这个差。为了获得可接受的电流，HOMO 与 LUMO 之间的带隙必须不是非常高，但同时必须不是非常低。非常低的带隙实际上与非常高的 HOMO 对应，这将危害器件的电极处获得电压（这个电压实际上与电子给体化合物的 HOMO 与 LUMO 之间的差相关）。

[0016] 在最简单的操作方式中，具有以上描述的称为“本体异质结”结构的聚合物光伏电池通过在通常由铟-锡氧化物 (ITO)（正极）和铝 (Al)（负极）组成的两个电极之间引入电子受体化合物和电子给体化合物的混合物的薄层（约 100 纳米）（称为“本体异质结”的结构）来制备。为了制备这类薄层，通常制备两种组分的溶液且随后通过合适的沉积技术（诸如，例如“旋涂”、“喷涂”、“喷墨打印”等），以这种溶液为原料在正极 [铟-锡氧化物 (ITO)] 上制备光活性膜。最后，将对电极 [即铝负极 (Al)] 沉积在干燥的膜上。任选地，可在电极与光伏膜之间引入能够发挥电学、光学或机械特性的特定功能的其他另外的层。

[0017] 为了促进电子空穴（空穴）到达正极 [铟-锡氧化物 (ITO)] 且同时阻挡电子的传输，因此允许改进在电极的一部分上电荷的收集和抑制复合现象，在以以上描述的电子受体化合物和给体化合物的混合物为原料制备光活性膜之前，通过合适的沉积技术（诸如，例如“旋涂”、“喷涂”、“喷墨打印”等），以 PEDOT:PSS（[聚（3,4-乙烯二氧噻吩）-聚苯乙稀磺酸盐]）的水性悬浮液为原料沉积膜。最后，将对电极 [即铝负极 (Al)] 沉积在干燥的膜上。

[0018] 构造有机光伏电池中最常使用的电子给体化合物为区域规则的聚（3-己基噻吩）（P3HT）。这种聚合物具有最佳的电子和光学特征（良好的 HOMO 轨道值和 LUMO 轨道值、良好的吸收系数）、在构造光伏电池中使用的溶剂中良好的溶解度和合理的电子空穴的迁移率。

[0019] 可有利地用作电子给体化合物的聚合物的其他例子为：聚合物 PCDTBT { 聚 [N-9"-十七烷基-2,7-吡唑-交替-5,5-(4',7'-二-2-噻吩基-2',1',3'-苯并噻二唑)] }、聚合物 PCPDTBT { 聚 [2,6-(4,4-双-(2-乙基己基)-4H-环戊二烯并 [2,1-b;3,4-b']-二噻吩)-交替-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑)] }。

[0020] 已知的是，共轭聚合物由交替 σ 键和 π 键组成且由于 sp^2 轨道的重叠具有 σ 键骨架。此外，碳原子的 p_z 轨道与相邻原子的 p_z 轨道重叠，允许形成 π 键的体系：因此在整个分子中 π 键的电子离域。

[0021] 以上共轭聚合物具有的电子性质与无机半导体的电子性质类似：该电子性质来自 π 键的电子离域。

[0022] 聚合物光伏电池中使用的电子给体共轭聚合物必须能够达到良好的将太阳辐射

转换为电能的转换效率。在这方面,应该记住的是,为了有利地用于聚合物光伏电池,电子给体共轭聚合物必须具有:

- [0023] - 与电子受体聚合物(例如富勒烯的衍生物)匹配的能级;
- [0024] - 电子空隙的高迁移率;
- [0025] - 一定的结晶度;
- [0026] - 在有机溶剂中良好的溶解度;
- [0027] - 与有机受体聚合物良好的相容性以给活性相提供适当的形态;
- [0028] - 高光稳定性;
- [0029] - 低带隙值($\leq 2\text{eV}$)。

[0030] 特别地,就带隙值而言,应该记住的是对于约为 1.8eV 的能量值(与具有约 700nm 的波长的辐射对应),到达地球表面的太阳辐射的光子的流是最大的。由于通常高于 2eV 的高带隙值(为以上电子给体化合物的特征),这个光谱范围内的光捕获或光子捕获过程不是非常有效的且仅全部太阳能的一部分(通常在 350nm 至 650nm 范围内)被转换为电能。在最常用作给体化合物的聚合物中,例如以上提到的区域规则的聚合物聚(3-己基噻吩)(P3HT)的带隙等于 1.9eV 。

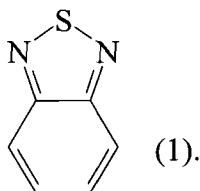
[0031] 为了提高光捕获或光子捕获过程的产量,因此,提高有机光伏器件的效率,找到能够捕获和转换具有更低能量的太阳辐射的、新的电子给体聚合物(即特征为带隙值比典型用作电子给体化合物的聚合物的带隙值低的电子给体聚合物)是重要的。

[0032] 为了找到具有低带隙值的电子给体聚合物,本领域已经做出了很大努力。

[0033] 为了获得具有低带隙的电子给体聚合物的一种最常用的策略是,例如,合成包括富电子单元(给体)和贫电子单元(受体)的交替共轭共聚物。这类合成,例如由 Chen 等描述在:“Development of Novel Conjugated Donor Polymer for High-Efficiency Bulk-Heterojunction Photovoltaics”,Account of Chemical Research(2009),第42(11)卷,第1709-1718页中。

[0034] 用于获得具有低带隙的、包括富电子单元(给体)和贫电子单元(受体)的交替共轭聚合物的、最常用作贫电子单元(受体)的一种单体单元为具有式(1)的2,1,3-苯并噻二唑:

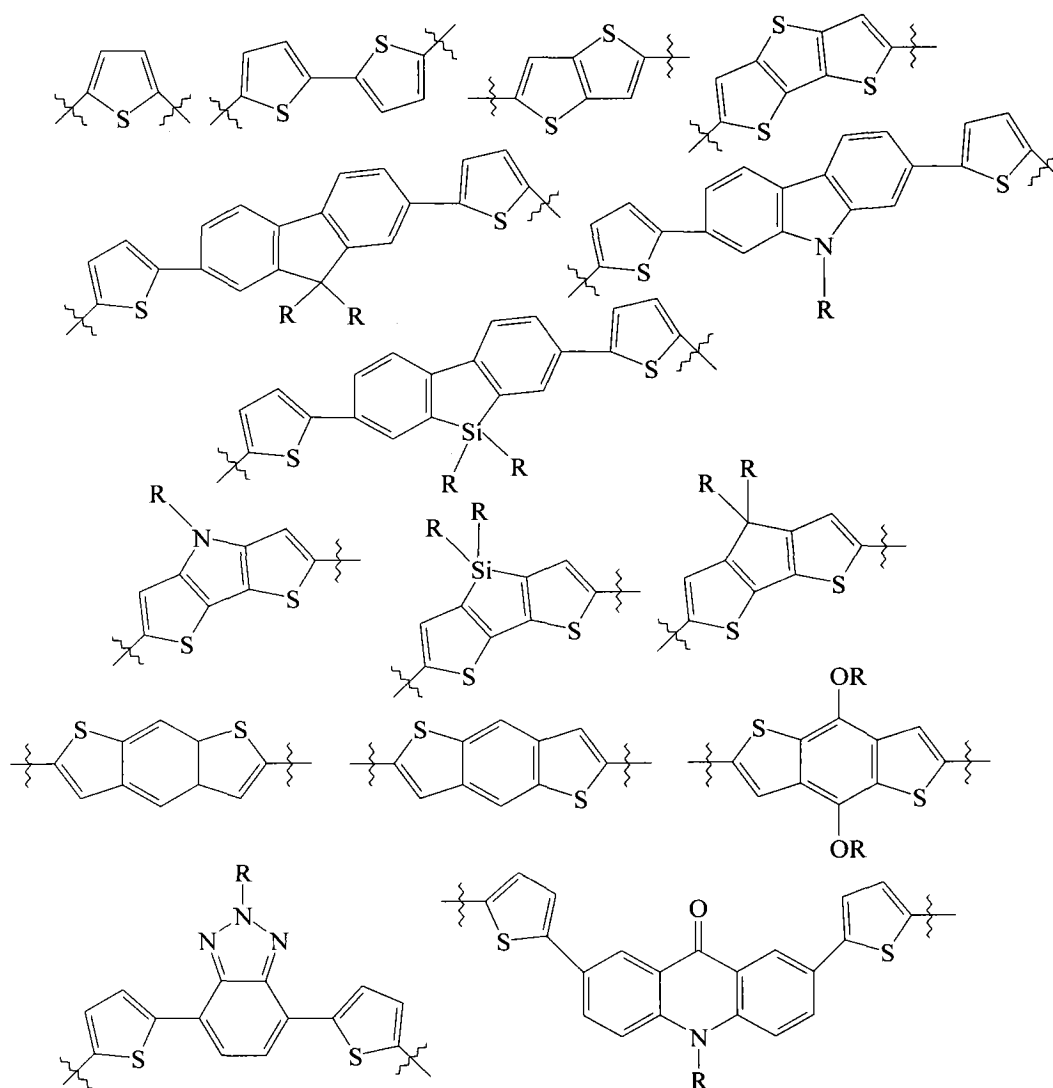
[0035]



[0036] 该交替共轭聚合物的特征还为高电子迁移率和宽吸收光谱。以上交替共轭聚合物中使用的、包括噻吩和其衍生物的富电子单元(给体)的例子在以下图1中示出:

[0037] 图1

[0038]



[0039] 其中 R 通常表示直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基基团。

[0040] 用于合成以上交替共轭聚合物的方法在本领域内是已知的。

[0041] Cheng 等在：“Synthesis of Conjugated Polymer for Organic Solar Cell Applications”, Chemical Review(2009), 第 109 卷, 第 5868-5923 页中, 例如, 描述了用于制备共轭聚合物的多种方法。该方法在金属催化剂（特别是包含钯的催化剂）的存在下、和 / 或在包含金属（诸如, 例如钯、镍、锌、镁、锡、锂等）的化合物的存在下进行。

[0042] 然而, 由于这样获得的共轭聚合物中可剩余的金属残留物的作用, 该方法可具有多种缺点。实际上, 已知的是, 描述的金属残留物的存在可负面影响该交替共轭共聚物的性质、特别是电学性质, 例如, 由

[0043] Sonar 等在“A study on the effects metal residues in poly(9, 9-dioctylfluorene) have on field-effect transistor device characteristics”, Synthetic Metal(2007), 第 157 卷, 第 872-875 页中;

[0044] Krebs 等在“Influence of Residual Catalyst on the Properties of Conjugated Polyphenylenevinylene Materials: Palladium Nanoparticles and Poor Electrical Performance”, Chemical Material(2004), 第 16 卷, 第 1313-1318 页中;

[0045] Björklund 等在“The effects of metal impurities in poly[2,5-bis(3-decylt

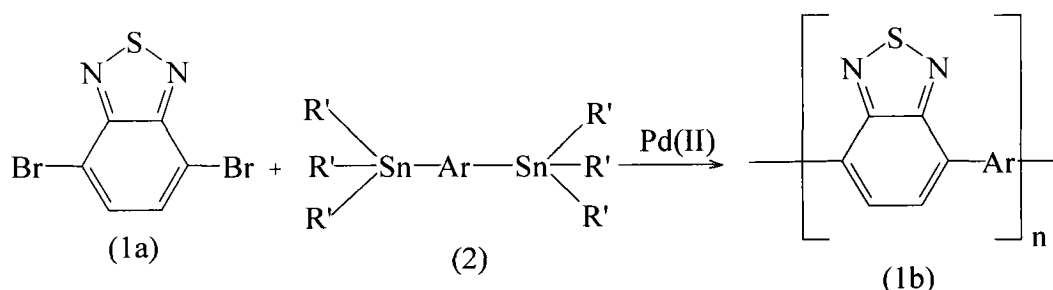
hiophen-2-yl)-thienol[2,3-b]-thiophene]on field-effect transistor properties”, Organic Electronics(2009),第10卷,第215-221页中描述的。

[0046] 能够减少其中使用的金属催化剂和/或包含金属的化合物的量的用于制备该交替共轭聚合物的方法也是已知的。

[0047] 具有式(1b)的交替共轭聚合物,例如,可通过一种方法制备,该方法包括在包含钯的催化剂的存在下,使具有式(1a)的4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑与具有式(2)的二-三烷基-甲锡烷基芳烃反应(以下方案1中所示的Stille反应),或使具有式(1a)的4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑与杂芳烃反应(以下方案1中未示出的Stille反应),或使具有式(1a)的4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑与具有式(3)的二-芳基硼酸反应(以下方案2中所示的Suzuki反应),或使具有式(1a)的4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑与二-杂芳基硼酸或其对应酯衍生物反应(以下方案2中未示出的Suzuki反应):

[0048] 方案1

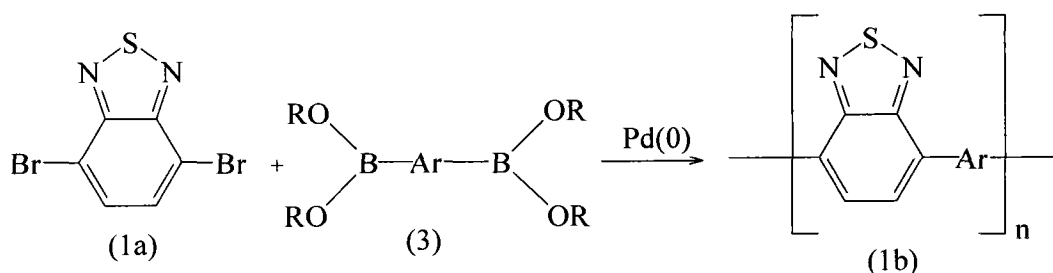
[0049]



[0050] 其中 Ar 表示以上图1中所示的富电子单元(给体),且取代基 R' 彼此相同或不同,表示直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基基团;

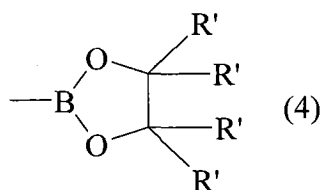
[0051] 方案2

[0052]



[0053] 其中 Ar 具有与以上描述的含义,且取代基 R 彼此相同或不同,表示氢原子或直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基基团,或 OR 基团与和其结合的其他原子一起可形成具有以下式(4)的杂环:

[0054]



[0055] 其中取代基 R' 彼此相同或不同,表示氢原子或直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基基团,且 B 为硼。

[0056] 以上 Stille 反应和 Suzuki 反应通常由双(三苯基膦)二氯化钯(II) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (本身或以二氯化钯 (PdCl_2) 和三苯基膦为原料原位制备);或四(三苯基膦)钯(0) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$,或乙酸钯(II) $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ 或其他膦类,诸如,例如三-邻-甲基膦或三-对甲基膦催化。

[0057] Stille 反应和 Suzuki 反应可在溶剂中进行,该溶剂选自:醚类(例如 1,2-二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、四氢呋喃);烃类(甲苯、二甲苯);偶极非质子溶剂(N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜)。反应温度通常在 80°C 至 160°C 范围内。

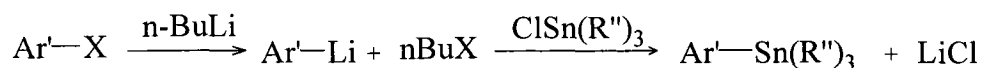
[0058] 在 Suzuki 反应的情况下,必须加入碳酸氢钠或碳酸氢钾的饱和水溶液或碳酸钠或碳酸钾的饱和水溶液。

[0059] 以上反应结束时,通常将获得的产物(即聚合物)在醇(诸如,例如甲醇)中沉淀,将获得的沉淀物用溶剂(诸如庚烷或乙醚)洗涤,获得残留物,将残留物在溶剂(诸如,例如氯仿或氯苯)中再次溶解且在醇(诸如,例如甲醇)中再次沉淀。

[0060] 三-烷基-甲锡烷基芳烃通常以对应的卤芳烃 $(\text{Ar}'-\text{X})$ 为原料通过与烷基锂(诸如,例如正丁基锂 (n-BuLi)) 反应,产生对应的芳基锂 $(\text{Ar}'-\text{Li})$,将该芳基锂与三-烷基-氯化锡 $[\text{ClSn}(\text{R}'')_3]$ 原位反应以产生对应的三-烷基-甲锡烷基芳烃 $[\text{Ar}'-\text{Sn}(\text{R}'')_3]$ 而制备,如以下方案 3 所示:

[0061] 方案 3

[0062]

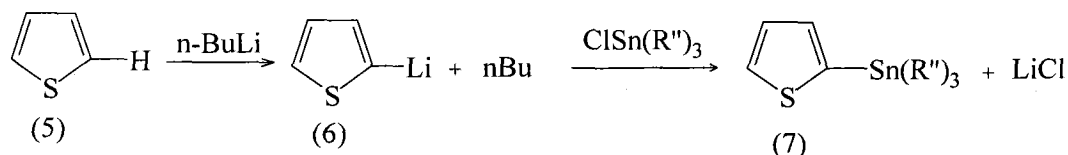


[0063] 其中 Ar' 表示芳烃或杂芳烃,X 表示卤素原子、优选溴,且取代基 R'' 彼此相同或不同,表示直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基基团。

[0064] 如果制备 2-三-烷基-甲锡烷基噻吩($\text{Ar} = \text{噻吩}$),不需要使用对应的卤芳烃,即 2-卤噻吩,因为具有式 (5) 的噻吩可直接与烷基锂(诸如,例如正丁基锂 (n-BuLi)) 直接反应或与二-烷基酰胺锂(lithium di-alkyl amide) 直接反应(方案 4 中未示出的反应),获得具有式 (6) 的噻吩基-锂,该噻吩基-锂可与三-烷基-氯化锡 $[\text{ClSn}(\text{R}'')_3]$ 原位反应,产生对应的具有式 (7) 的三-烷基-甲锡烷基噻吩,如以下方案 4 所示:

[0065] 方案 4

[0066]



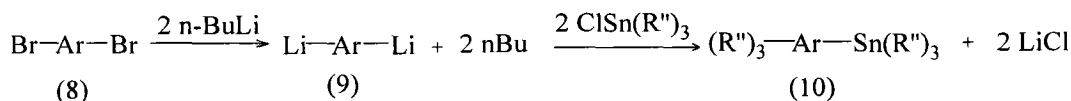
[0067] 其中取代基 R'' 彼此相同或不同,表示直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基基团。

[0068] 类似地,二(三-烷基甲锡烷基芳烃)(10)可通过使具有式 (8) 的二-卤芳烃与烷基锂(诸如,例如正丁基锂 (n-BuLi)) 反应,获得具有式 (9) 的二-锂-芳烃,该二-锂-芳烃可与三-烷基-氯化锡 $[\text{ClSn}(\text{R}'')_3]$ 原位反应来制备,如以下方案 5 所示;或具有式 (13) 的二-2,5-三-烷基甲锡烷基噻吩可通过使具有式 (11) 的双-噻吩-双-噻吩基衍生物与烷基锂(诸如,例如正丁基锂 (n-BuLi)) 反应,获得具有式 (12) 的二-锂-双-噻吩基衍生物,该二-锂-双-噻吩基衍生物可与三-烷基-氯化锡 $[\text{ClSn}(\text{R}'')_3]$ 原位反应来制

备,如以下方案 6 所示:

[0069] 方案 5

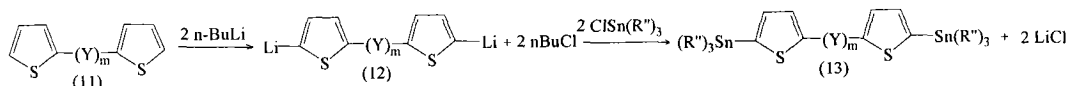
[0070]



[0071] 其中 Ar' 表示芳烃或杂芳烃,且取代基 R'' 彼此相同或不同,表示直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基基团;

[0072] 方案 6

[0073]



[0074] 其中 Y 表示选自以上图 1 中所示的富电子单元(给体)的基团, m 为 0 或 1,且取代基 R'' 彼此相同或不同,表示直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基基团。

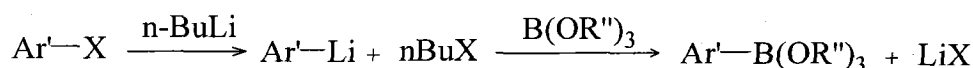
[0075] 然而,以上描述的方法可具有一些缺点。

[0076] 在 Stille 反应(方案 1)的情况下,例如,反应中使用的和以上方案(方案 3、方案 4、方案 5 和方案 6)所示的方法获得的甲锡烷基化的化合物不容易用常规实验室技术纯化。因此,由于纯化过程中甲锡烷基化的化合物的大量损失,获得甲锡烷基化的化合物的低产率。此外,以上方案中所示的方法需要使用高度可燃和危险的物质,诸如,例如烷基锂化合物和优选无水的操作条件。此外,锡的有机衍生物为对人类具有很大毒性且对环境有害的物质。

[0077] 在 Suzuki 反应(方案 2)的情况下,使用对应的硼衍生物、硼酸或硼酯来代替锡的衍生物。与锡衍生物类似,硼衍生物通常以对应的卤芳烃(Ar'-X)为原料通过与烷基锂(诸如,例如正丁基锂(n-BuLi))反应,以产生对应的芳基锂(Ar'-Li),该芳基锂与硼酯(诸如,例如 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷)原位反应(方案 7 中未示出的反应)、或与三-烷基-硼酸酯[B(OR'')₃]反应,以产生对应的芳基硼酸的二酯[Ar'-B(OR'')₂]而制备,如以下方案 7 中所示:

[0078] 方案 7

[0079]

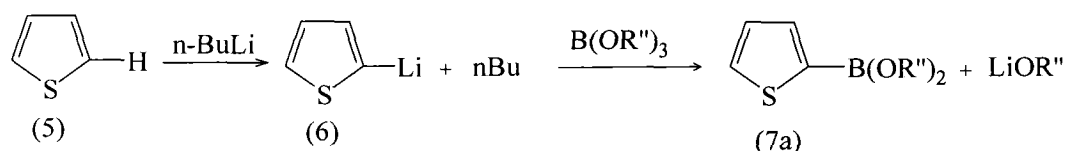


[0080] 其中 Ar' 表示芳烃或杂芳烃, X 表示卤素原子、优选溴,且取代基 R'' 彼此相同或不同,表示直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基基团,或两个 OR'' 基团和与其结合的原子一起形成具有以上所示的式(4)的杂环。

[0081] 如果制备噻吩基-2-硼酸的酯,不需要使用对应的卤芳烃(即 2-卤噻吩)作为原料,因为具有式(5)的噻吩可与烷基锂(诸如,例如正丁基锂(n-BuLi))直接反应、或与二-烷基酰胺锂直接反应(方案 8 中未示出的反应),获得具有式(6)的噻吩基-锂,该噻吩基-锂可与三-烷基硼酸酯[B(OR'')₃]原位反应,以产生对应的具有式(7a)的噻吩基硼酸的二酯,如以下方案 8 中所示的:

[0082] 方案 8

[0083]

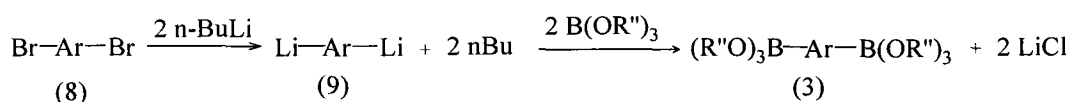


[0084] 其中取代基 R'' 彼此相同或不同,表示直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基基团,或两个 OR'' 基团和与其结合的原子一起形成具有以上所示的式 (4) 的杂环。

[0085] 类似地,具有式 (3) 的二-芳基硼酸的酯类可通过使具有式 (8) 的二-卤芳烃与烷基锂 (诸如,例如正丁基锂 (n-BuLi)) 反应,获得具有式 (9) 的二-锂-芳烃,该二-锂-芳烃可与三-烷基硼酸酯 [B(OR'')₃] 原位反应来制备,如以下方案 9 所示;或二-2,5-噻吩基硼酸 (13a) 可通过使具有式 (11) 的二-噻吩基衍生物与烷基锂 (诸如,例如正丁基锂 (n-BuLi)) 反应,获得具有式 (12) 的二-锂-双-噻吩基衍生物,该二-锂-双-噻吩基衍生物可与三-烷基硼酸酯 [B(OR'')₃] 原位反应来制备,如以下方案 10 所示:

[0086] 方案 9

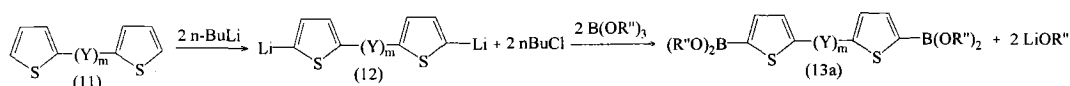
[0087]



[0088] 其中 Ar 表示芳烃或杂芳烃,且取代基 R'' 彼此相同或不同,表示直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基基团,或 OR'' 基团和与其结合的原子一起形成具有以上所示的式 (4) 的杂环;

[0089] 方案 10

[0090]



[0091] 其中 Y 表示选自以上图 1 中所示的富电子单元 (给体) 的基团,取代基 R'' 彼此相同或不同,表示直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基基团,或两个 OR'' 基团和与其结合的原子一起形成具有以上所示的式 (4) 的杂环。

[0092] 然而,硼衍生物也可能具有一些缺点。同时在这种情况下,其纯化不容易且经常伴随硼衍生物的部分降解。

[0093] 与甲锡烷基化的化合物不同,硼酯不是有毒和对环境有害的物质。然而,与甲锡烷基化的化合物类似,其制备需要使用高度可燃和危险的物质,诸如烷基锂化合物和优选无水的操作条件。

发明内容

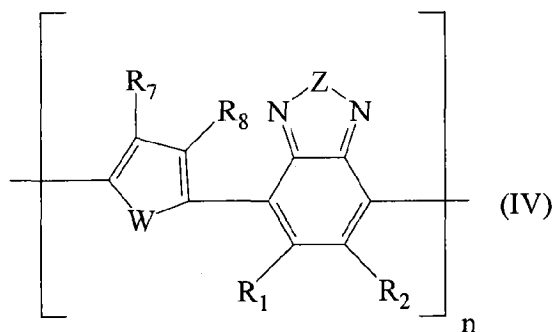
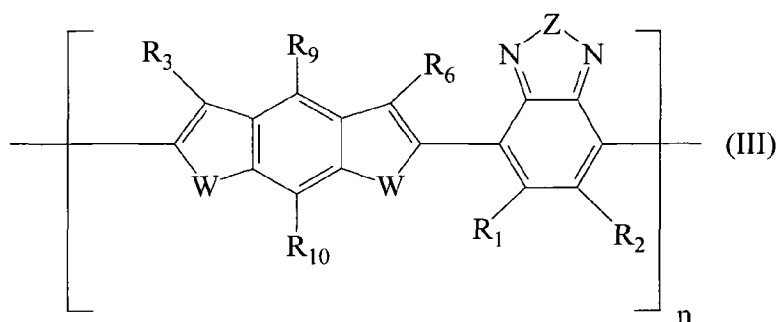
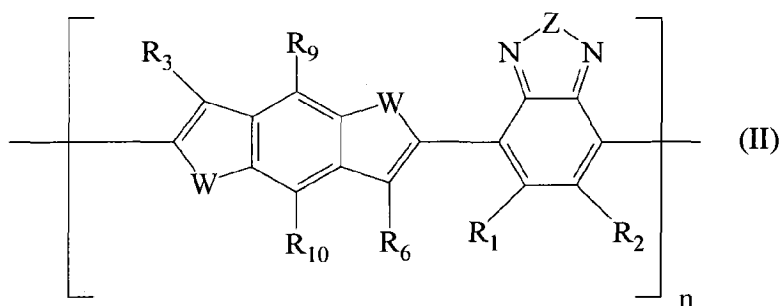
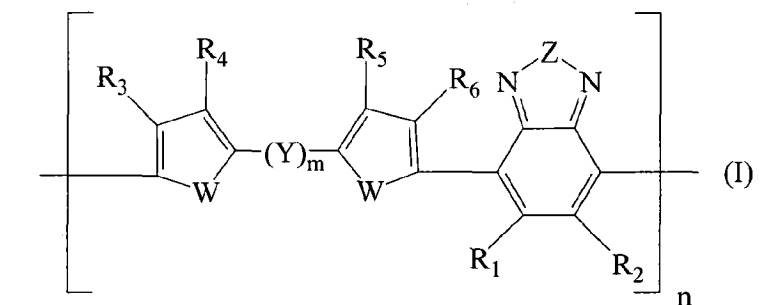
[0094] 因此申请人考虑了找到一种能够克服以上缺点的、用于制备包含苯并杂 [1,3] 二噻单元的聚合物的方法的问题。特别地,申请人考虑了找到一种不需要使用甲锡烷基化的化合物或硼化的化合物的、用于制备包含苯并杂 [1,3] 二噻单元的聚合物的方法的问题。

[0095] 现在申请人发现包含苯并杂 [1,3] 二噻单元的聚合物的制备可通过一种方法进行,该方法包括使至少一种二取代的苯并杂 [1,3] 二噻化合物与至少一种杂芳基化合物反应。该方法避免了使用甲锡烷基化的化合物或硼化的化合物,结果是除了避免了对环境和 / 或操作者的健康的负面影响之外,还节省了时间和工艺成本。此外,该方法允许减少

获得的聚合物中存在的金属残留物的量, 且还获得无锡的聚合物。该聚合物可有利地用于在刚性基体和柔性基体上构造光伏器件, 诸如, 例如光伏电池、光伏模组、太阳能电池、太阳能模组。此外, 该聚合物可有利地用于构造有机薄膜晶体管 (OTFT) 或有机场效应晶体管 (OFET)。

[0096] 本发明因此涉及一种用于制备包含具有通式 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 的苯并杂 [1,3] 二唑单元的聚合物的方法:

[0097]



[0098] 其中:

[0099] $-R_1$ 、 R_2 、 R_3 和 R_6 彼此相同或不同, 表示氢原子; 直链或支链 C_1 - C_{20} 烷基基团、优选 C_2 - C_{10} 烷基基团; 直链或支链 C_1 - C_{20} 烷氧基基团、优选 C_2 - C_{10} 烷氧基基团;

[0100] $-Y$ 表示苯并缩合的或杂二环的、包含 1 至 4 个杂原子的五原子或六原子亚杂芳基

(heteroarylene) 基团, 诸如亚噻吩基、3,4-二烷基亚噻吩基、3,4-二烷氧基亚噻吩基、2,7-(9,9-二烷基)-亚芴基、3,6-(9-烷基)亚吡啶基、2,7-(9-烷基)亚吡啶基、4,7-(2-烷基)苯并-2,1,3-亚三唑基、10-烷基亚吡啶基(10-alkylacridolene), 其中烷基表示直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团、优选 C_2-C_{10} 烷基基团且烷氧基表示直链或支链 C_1-C_{20} 烷氧基基团、优选 C_2-C_{10} 烷氧基基团, 所述杂原子选自氮、氧、硫、硅、硒、磷; 或 Y 表示亚芳基基团, 所述亚芳基基团任选地被一种或多种 $-CR_{11}$ 基团或被一种或多种 $-COR_{11}$ 基团取代, 或被一种或多种直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团、优选 C_2-C_{10} 烷基基团取代, 或被一种或多种芳基基团取代, 其中 R_{11} 表示氢原子或直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团、优选 C_2-C_{10} 烷基基团;

[0101] $-W$ 表示氧原子; 硫原子; NR 基团, 其中 R 表示氢原子或直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团、优选 C_2-C_{10} 烷基基团;

[0102] $-Z$ 表示硫原子; 氧原子; 硒原子; NR 基团, 其中 R 表示氢原子或直链或支链 C_1-C_{30} 烷基基团、优选 C_6-C_{26} 烷基基团;

[0103] $-R_4$ 和 R_5 彼此相同或不同, 表示氢原子; 直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团、优选 C_2-C_{10} 烷基基团; 直链或支链 C_1-C_{20} 烷氧基基团、优选 C_2-C_{10} 烷氧基基团; 或当 m 为 0 时, R_4 和 R_5 可任选地相互结合以和与其结合的碳原子一起形成饱和的、不饱和的或芳香族的、包含 3 至 14 个碳原子、优选 4 至 6 个碳原子的稠合环, 所述稠合环任选地包含一种或多种杂原子, 诸如, 例如氧、硫、氮、硅、磷、硒, 所述稠合环任选地被一种或多种直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团、优选 C_2-C_{10} 烷基基团取代或被一种或多种直链或支链 C_1-C_{20} 烷氧基基团、优选 C_2-C_{10} 烷氧基基团取代;

[0104] $-R_7$ 和 R_8 彼此相同或不同, 表示氢原子; 直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团、优选 C_2-C_{10} 烷基基团; 直链或支链 C_1-C_{20} 烷氧基基团、优选 C_2-C_{10} 烷氧基基团; $-CH_2OR_{12}$ 基团, 其中 R_{12} 表示氢原子或直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团、优选 C_2-C_{10} 烷基基团; 或 R_7 和 R_8 可任选地相互结合以和与其结合的碳原子一起形成饱和的、不饱和的或芳香族的、包含 3 至 14 个碳原子、优选 4 至 6 个碳原子的稠合环, 所述稠合环任选地包含一种或多种杂原子, 诸如氧、硫、氮、硅、磷、硒, 所述稠合环任选地被一种或多种直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团、优选 C_2-C_{10} 烷基基团取代或被一种或多种直链或支链 C_1-C_{20} 烷氧基基团、优选 C_2-C_{10} 烷氧基基团取代;

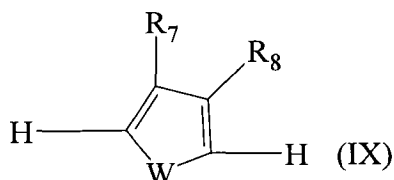
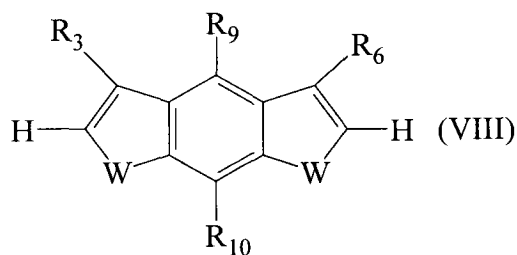
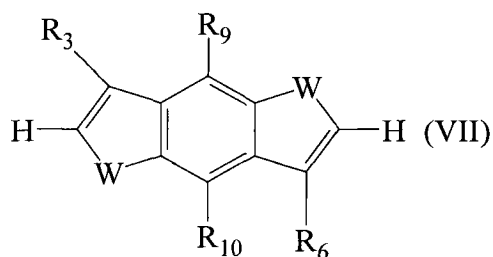
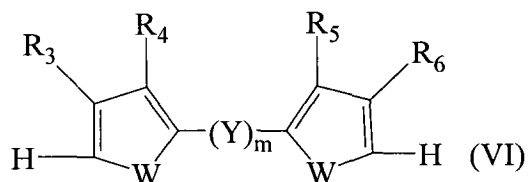
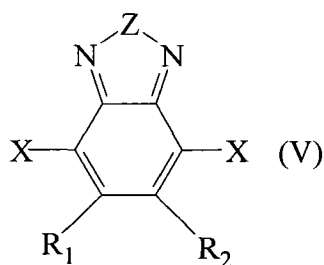
[0105] $-R_9$ 和 R_{10} 彼此相同或不同, 表示氢原子; 直链或支链 C_1-C_{20} 烷基基团、优选 C_2-C_{10} 烷基基团; 直链或支链 C_1-C_{20} 烷氧基基团、优选 C_2-C_{10} 烷氧基基团;

[0106] $-m$ 为 0、1 或 2;

[0107] $-n$ 为在 10 至 500 范围内、优选在 20 至 300 范围的整数;

[0108] 所述方法包括使至少一种具有通式 (V) 的二取代的苯并杂 [1,3] 二唑化合物与至少一种具有通式 (VI)、(VII)、(VIII) 或 (IX) 的杂芳基化合物反应;

[0109]



[0110] 其中X表示选自氯、氟、溴、碘的卤素原子,优选溴,且Z、R₁和R₂具有以上描述的含义;

[0111] 其中W、Y、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉和R₁₀具有以上描述的含义。

[0112] 为了本发明的说明书和以下权利要求书的目的,除非另外说明,数值范围的限定总是包括端值。

[0113] 术语“C₁-C₂₀烷基基团”是指具有1至20个碳原子的直链或支链烷基基团。C₁-C₂₀烷基基团的特定例子为:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、乙基己基、己基、庚基、辛基、正壬基、癸基、十二烷基。

[0114] 术语“芳基基团”是指芳香族碳环基团。该芳香族碳环基团可任选被彼此相同或不同的、一种或多种基团取代的,该一种或多种基团选自:卤素原子(诸如,例如氟、氯,优选氟)、羟基基团、C₁-C₂₀烷基基团、C₁-C₂₀烷氧基基团、氰基基团、氨基基团、硝基基团。芳基基团的特定例子为:苯基、甲基苯基、三甲基苯基、甲氧基苯基、羟苯基、苯氧基苯基、氟苯

基、五氟苯基、氯苯基、硝基苯基、二甲氨基苯基、萘基、苯基萘基、菲、蒽。

[0115] 术语“ C_1 - C_{20} 烷氧基基团”是指具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链烷氧基基团。 C_1 - C_{20} 烷氧基基团的特定例子为：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十二烷氧基。

[0116] 术语“亚芳基基团”是指二价芳香族碳环基团。该芳香族碳环基团可被以上所示的一种或多种基团取代，或被彼此相同或不同的、一种或多种以下基团取代：卤素原子，诸如，例如氟、氯，优选氟；羟基基团、 C_1 - C_{20} 烷氧基基团、氰基基团、氨基基团、硝基基团。亚芳基基团的特定例子为：亚苯基、甲基亚苯基、三甲基亚苯基、甲氧基亚苯基、羟基亚苯基、苯氧基亚苯基、氟亚苯基、五氟亚苯基、氯亚苯基、硝基亚苯基、二甲氨基亚苯基、亚萘基、苯基亚萘基、亚菲基、亚蒽基。

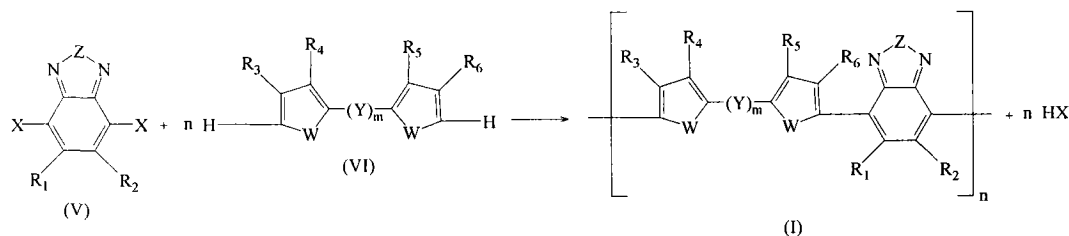
[0117] 术语“包含 3 至 14 个碳原子的稠合环”是指包含一个或多个环（包含 3 至 14 个碳原子）的体系。包含 3 至 14 个碳原子的稠合环的特定例子为：苯并噻二唑、苯并噁二唑、吡啶并噻二唑、喹啉、噻吩并吡嗪、吡啶并吡嗪、二噻吩并吡啶、二酮吡咯-吡咯、噻吩并噻吩、苯并二噻吩、环戊二烯并二噻吩、甲硅烷基环戊二烯、萘二酰亚胺、二萘嵌苯二酰亚胺、呋唑、茚。

[0118] 根据本发明的一个优选实施例，具有通式 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 的该聚合物可具有在 3,000 道尔顿至 300,000 道尔顿范围内、优选在 6,000 道尔顿至 200,000 道尔顿范围内的重均分子量 (M_w)。该重均分子量 (M_w) 可通过以下所示的测定。

[0119] 以上方法可根据以下所示的方案 11、方案 12、方案 13 或方案 14 进行。

[0120] 方案 11

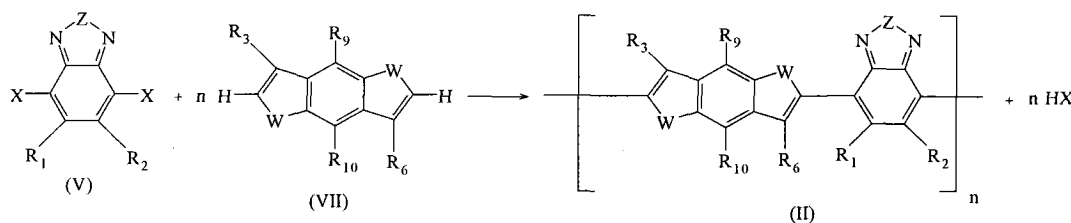
[0121]



[0122] 其中 X、Z、W、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、m 和 n 具有以上描述的含义。

[0123] 方案 12

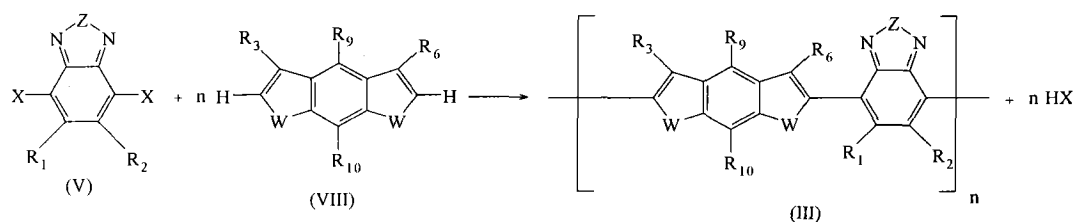
[0124]



[0125] 其中 X、Z、W、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_9 和 R_{10} 具有以上描述的含义。

[0126] 方案 13

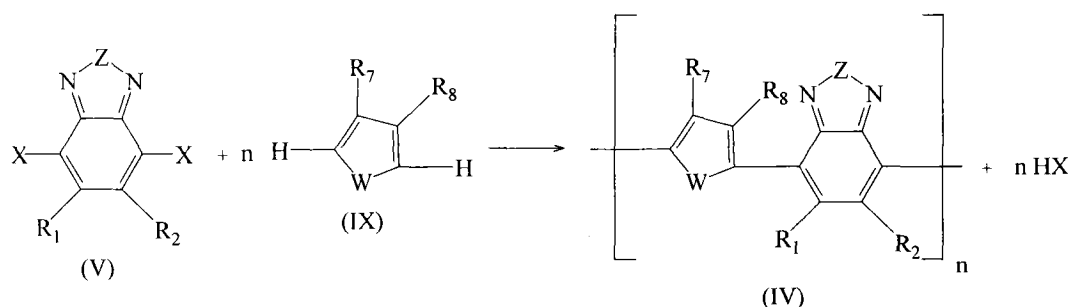
[0127]



[0128] 其中 X、Z、W、R₁、R₂、R₃、R₆、R₉ 和 R₁₀ 具有以上描述的含义。

[0129] 方案 14

[0130]



[0131] 其中 X、Z、W、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、m 和 n 具有以上描述的含义。

[0132] 为了本发明的目的,具有通式 (V) 的二取代的苯并杂 [1,3] 二唑化合物与具有通式 (VI)、(VII)、(VIII) 或 (IX) 的杂芳基化合物可以根据反应化学计量法变化的摩尔比 (例如以摩尔比 1 : 1) 使用。

[0133] 根据本发明的一个优选实施例,该方法可在弱有机碱的存在下进行。

[0134] 根据本发明的一个优选实施例,该弱有机碱可选自,例如:碱金属(例如钠、钾、铯)的羧酸盐或碱土金属(例如镁、钙)的羧酸盐,诸如,例如,乙酸钾、乙酸钠、乙酸铯、乙酸镁、乙酸钙、丙酸钾、丙酸钠、丙酸铯、丙酸镁、丙酸钙、或其混合物;碱金属(例如锂、钠、钾、铯)的碳酸盐或碱土金属(例如镁、钙)的碳酸盐,诸如,例如碳酸锂、碳酸钾、碳酸钠、碳酸铯、碳酸镁、碳酸钙、或其混合物;碱金属(例如锂、钠、钾、铯)的碳酸氢盐或碱土金属(例如镁、钙)的碳酸氢盐,诸如,例如碳酸氢锂、碳酸氢钾、碳酸氢钠、碳酸氢铯、碳酸氢镁、碳酸氢钙、或其混合物;或其混合物。该弱有机碱优选为乙酸钾。

[0135] 根据本发明的一个优选实施例,该具有通式 (V) 的二取代的苯并杂 [1,3] 二唑化合物与该弱有机碱可以在 1 : 3 至 1 : 5 范围内、优选在 1 : 2.5 至 1 : 4 范围内的摩尔比使用。

[0136] 根据本发明的一个优选实施例,该方法可在至少一种包含钯的催化剂的存在下进行。

[0137] 根据本发明的一个优选实施例,该包含钯的催化剂可选自:氧化态为 (0) 或 (II) 的钯化合物,诸如,例如二氯化钯 (II) [PdCl₂]、乙酸钯 (II) [Pd(OAc)₂]、双(二亚苄基)钯 (0) [Pd(dba)₂], 其中 dba = C₆H₅CH = CHCOCH = CHC₆H₅]、双(乙腈)二氯化钯 (II) [Pd(CH₃CN)₂Cl₂]、或其混合物。该包含钯的催化剂优选为乙酸钯 (II) [Pd(OAc)₂]。

[0138] 根据本发明的一个优选实施例,该具有通式 (VI)、(VII)、(VIII) 或 (IX) 的杂芳基化合物与该包含钯的催化剂可以在 100 : 0.1 至 100 : 3 范围内、优选在 100 : 0.4 至 100 : 2 范围内的摩尔比使用。

[0139] 根据本发明的一个优选实施例,该具有通式 (V) 的二取代的苯并杂 [1,3] 二唑化

合物可以在 0.01M 至 2M 范围内、优选在 0.02M 至 1M 范围内的浓度使用。

[0140] 根据本发明的一个优选实施例,该方法可以在至少一种溶剂的存在下进行,所述溶剂选自偶极非质子有机溶剂、卤化的芳香族溶剂或其混合物。

[0141] 根据本发明的一个优选实施例,该溶剂可选自:N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、氯苯、二氯苯、氯苯、二氯苯或其混合物。该溶剂优选选自:N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、氯苯或其混合物。

[0142] 根据本发明的一个优选实施例,该方法可在 80℃至 170℃范围内、优选在 100℃至 150℃范围内的温度下进行。

[0143] 根据本发明的一个优选实施例,该方法可进行的时间在 12 小时至 96 小时范围内、优选在 24 小时至 72 小时范围内。

[0144] 具有通式(V)的二取代的苯并杂[1,3]二噻化合物可通过本领域已知的方法(例如,通过对应的苯并杂[1,3]二噻化合物的卤化)获得。与该方法相关的另外细节可在例如国际专利申请 W02007/081991 或 Pilgram 等的论文“Journal of Heterocyclic Chemistry”(1970),第 7 卷,第 3 期,第 629-633 页中找到。

[0145] 具有通式(VI)、(VII)、(VIII)或(IX)的杂芳基化合物可在市场上容易地找到。

具体实施方式

[0146] 提供一些说明性和非限制性的示例用于更好地理解本发明和其实际实施例。

[0147] 单体和获得的聚合物的表征

[0148] 分子量的测定

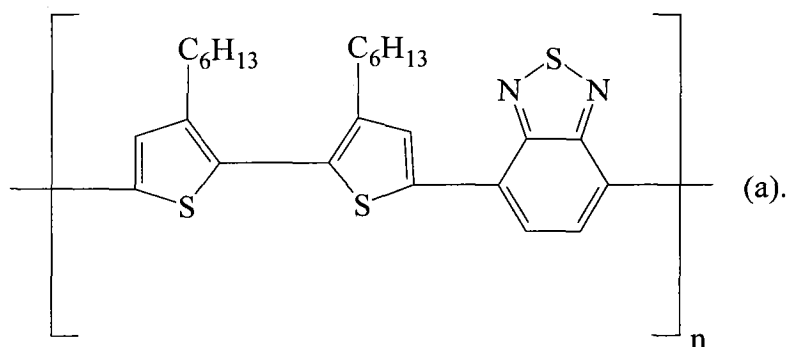
[0149] 根据以下示例操作获得的聚合物的分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)在 WATERS150C 仪器上,使用 HT5432 柱,用三氯苯作为洗脱液,在 80℃下测定。

[0150] 记录重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)和与 Mw/Mn 比对应的多分散指数(PDI)。

[0151] 示例 1

[0152] 具有式(a)的聚合物的制备

[0153]



[0154] 将 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(0.294g,1.0 毫摩尔)、乙酸钾(0.295g,3.0 毫摩尔)、N,N-二甲基乙酰胺(5ml)、3,3'-二己基-2,2'-二噻吩(0.335g,1 毫摩尔)和乙酸钯(II) $[Pd(OAc)_2]$ (1.2mg,0.005 毫摩尔)装入装有螺旋塞的 30ml Pyrex 玻璃反应器。

[0155] 将反应器放在油浴中预热至 130℃且剧烈搅拌 72 小时。反应混合物的颜色在约 20 分钟内变成血红色且随后在反应结束时(即 72 小时后)为深紫色。在冷却至室温(25℃)后,将反应混合物放入甲醇(300ml)中且用正庚烷(100ml)和乙醚(100ml)的混合物洗涤

获得的沉淀物。将获得的残留物（棕色固体）溶解在氯苯（5ml）中且在甲醇（300ml）中再次沉淀。将获得的聚合物在真空下在 50℃ 下干燥 16 小时，获得 0.416g 深紫色固体（产率 89%）。

[0156] 如以上描述地操作，通过凝胶渗透色谱法（GPC）将该聚合物经历分子量测定，获得以下结果：

[0157] $-(M_w) = 22520$ 道尔顿；

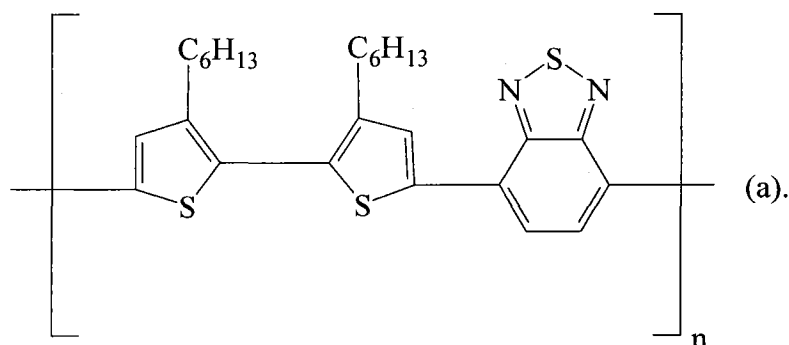
[0158] $-(M_n) = 7765$ 道尔顿；

[0159] $-(PDI) = 2.90$ 。

[0160] 示例 2

[0161] 具有式 (a) 的聚合物的制备

[0162]



[0163] 将 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑（0.294g, 1.0 毫摩尔）、乙酸钾（0.295g, 3.0 毫摩尔）、15ml 的 N,N-二甲基乙酰胺（13.5ml）与氯苯（1.5ml）的混合物、3,3'-二己基-2,2'-二噻吩（0.335g, 1 毫摩尔）和乙酸钯（II） $[Pd(OAc)_2]$ （1.2mg, 0.005 毫摩尔）装入装有螺旋塞的 30ml Pyrex 玻璃反应器。

[0164] 将反应器放在油浴中预热至 130℃ 且剧烈搅拌 72 小时。反应混合物的颜色在约 20 分钟内变成血红色且随后在反应结束时（即 72 小时后）为深紫色。在冷却至室温（25℃）后，将反应混合物放入甲醇（300ml）中且用正庚烷（100ml）和乙醚（100ml）的混合物洗涤获得的沉淀物。将获得的残留物（棕色固体）溶解在氯苯（5ml）中且在甲醇（300ml）中再次沉淀。将获得的聚合物在真空下在 50℃ 下干燥 16 小时，获得 0.416g 深紫色固体（产率 89%）。

[0165] 如以上描述地操作，通过凝胶渗透色谱法（GPC）将该聚合物经历分子量测定，获得以下结果：

[0166] $-(M_w) = 34284$ 道尔顿；

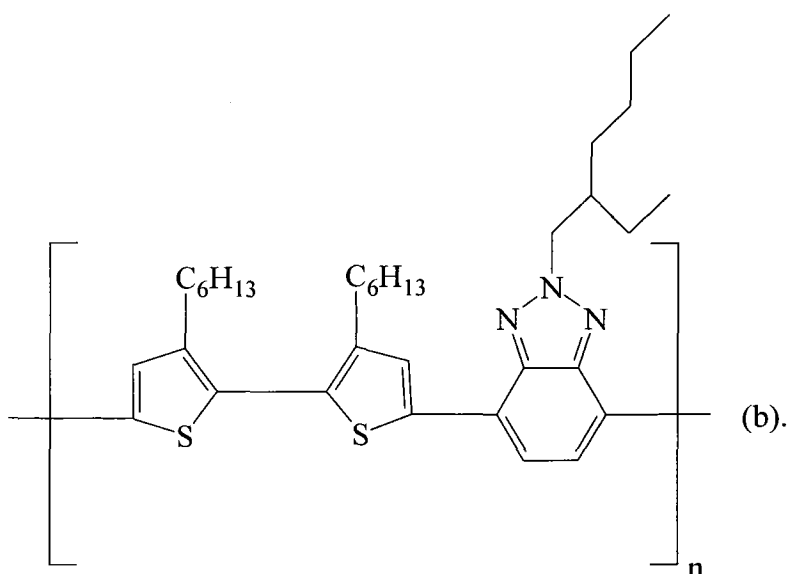
[0167] $-(M_n) = 10179$ 道尔顿；

[0168] $-(PDI) = 3.368$ 。

[0169] 示例 3

[0170] 具有式 (b) 的聚合物的制备

[0171]



[0172] 将 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑 (0.389g, 1.0 毫摩尔)、乙酸钾 (0.295g, 3.0 毫摩尔)、15ml 的 N,N-二甲基乙酰胺 (13.5ml) 和氯苯 (1.5ml) 的混合物、3,3'-二己基-2,2'-二噻吩 (0.335g, 1 毫摩尔) 和乙酸钯 (II) $[Pd(OAc)_2]$ (1.2mg, 0.005 毫摩尔) 装入装有螺旋塞的 30ml Pyrex 玻璃反应器。

[0173] 将反应器放在油浴中预热至 130℃ 且剧烈搅拌 72 小时。反应混合物的颜色在约 20 分钟内变成橙红色且随后在反应结束时 (即 72 小时后) 为深橙色。在冷却至室温 (25℃) 后, 将反应混合物放入甲醇 (300ml) 中且用正庚烷 (100ml) 和乙醚 (100ml) 的混合物洗涤获得的沉淀物。将获得的残留物 (棕色固体) 溶解在氯苯 (5ml) 中且在甲醇 (300ml) 中再次沉淀。将获得的聚合物在真空下在 50℃ 下干燥 16 小时, 获得 0.551g 深橙色固体 (产率 98%)。

[0174] 如以上描述地操作, 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 将该聚合物经历分子量测定, 获得以下结果:

[0175] $-(M_w) = 59802$ 道尔顿;

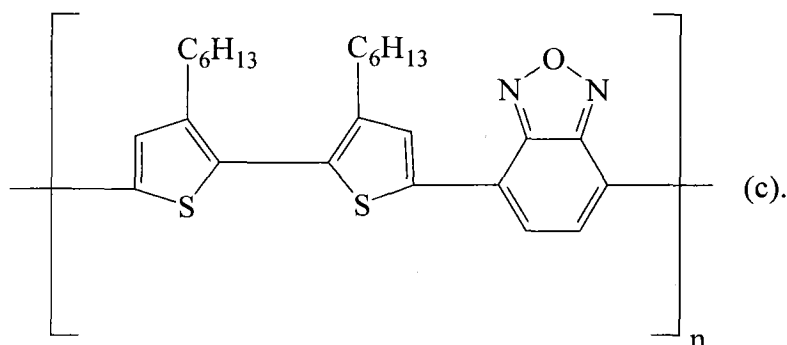
[0176] $-(M_n) = 12885$ 道尔顿;

[0177] $-(PDI) = 4.64$ 。

[0178] 示例 4

[0179] 具有式 (c) 的聚合物的制备

[0180]



[0181] 将 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑 (0.278g, 1.0 毫摩尔)、乙酸钾 (0.295g, 3.0 毫摩尔)、15ml 的 N,N-二甲基乙酰胺 (12ml) 和氯苯 (3ml) 的混合物、3,3'-二己基-2,2'-二噻吩

噻吩 (0.335g, 1 毫摩尔) 和乙酸钯 (II) $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (1.2mg, 0.005 毫摩尔) 装入装有螺旋塞的 30ml Pyrex 玻璃反应器。

[0182] 将反应器放在油浴中预热至 130℃ 且剧烈搅拌 72 小时。反应混合物的颜色在约 20 分钟内变成血红色且随后在反应结束时 (即 72 小时后) 为深红色。在冷却至室温 (25℃) 后, 将反应混合物放入甲醇 (300ml) 中且用正庚烷 (100ml) 和乙醚 (100ml) 的混合物洗涤获得的沉淀物。将获得的残留物 (棕色固体) 溶解在氯苯 (5ml) 中且在甲醇 (300ml) 中再次沉淀。将获得的聚合物在真空下在 50℃ 下干燥 16 小时, 获得 0.393g 深紫色固体 (产率 87%)。

[0183] 如以上描述地操作, 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 将该聚合物经历分子量测定, 获得以下结果:

[0184] $-(M_w) = 14579$ 道尔顿;

[0185] $-(M_n) = 8465$ 道尔顿;

[0186] $-(PDI) = 1.72$ 。