



(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 I555772 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：101138791 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 19 日
(51)Int. Cl. : C08G61/12 (2006.01) H01B1/12 (2006.01)
(30)優先權：2011/10/21 美國 61/550,322
(71)申請人：索爾維美國有限公司 (美國) SOLVAY USA INC. (US)
美國
(72)發明人：席納 伊連那 E SHEINA, ELENA E. (KZ)；蘭迪斯 查德 LANDIS, CHAD (US)；
賽沙卓 梵卡塔瑞曼南 SESHADRI, VENKATARAMANAN (IN)；布朗恩 克里斯
多福 T BROWN, CHRISTOPHER T. (US)；馬薩 山穆爾 M MAZZA, SAMUEL M.
(US)
(74)代理人：陳長文
(56)參考文獻：
CN 1856523A JP H07-39477B2
US 20050222417A1
審查人員：陳怡靜
申請專利範圍項數：6 項 圖式數：8 共 69 頁

(54)名稱

經由氧化聚合之共軛聚合物之改良合成法及相關組合物

IMPROVED SYNTHESIS OF CONJUGATED POLYMERS VIA OXIDATIVE POLYMERIZATION
AND RELATED COMPOSITIONS

(57)摘要

一種改良的聚合方法，其包括包含以下之方法：提供包含第一單體、有機氧化劑及至少一種路易斯酸(Lewis acid)或布氏酸(Brönsted acid)之反應混合物，其中該第一單體包含至少一個視情況經取代之雜環，其中該雜環包含至少一個雜原子；及使該反應混合物反應以獲得共軛聚合物。該方法可降低該聚合物中不希望之實體(例如鹵素及金屬)之含量，其可用於有機電子裝置應用。純化方法亦適於移除有機及無機雜質。

An improved polymerization method including a method comprising providing a reaction mixture comprising a first monomer, an organic oxidant, and at least one Lewis acid or Brönsted acid, wherein the first monomer comprises at least one optionally substituted heterocyclic ring, wherein the heterocyclic ring comprises at least one heteroatom; and reacting the reaction mixture to obtain a conjugated polymer. The method can reduce the content of undesirable entities in the polymer such as halogens and metals, which can be useful in organic electronic device applications. Purification methods also are adapted to remove organic and inorganic impurities.

指定代表圖：

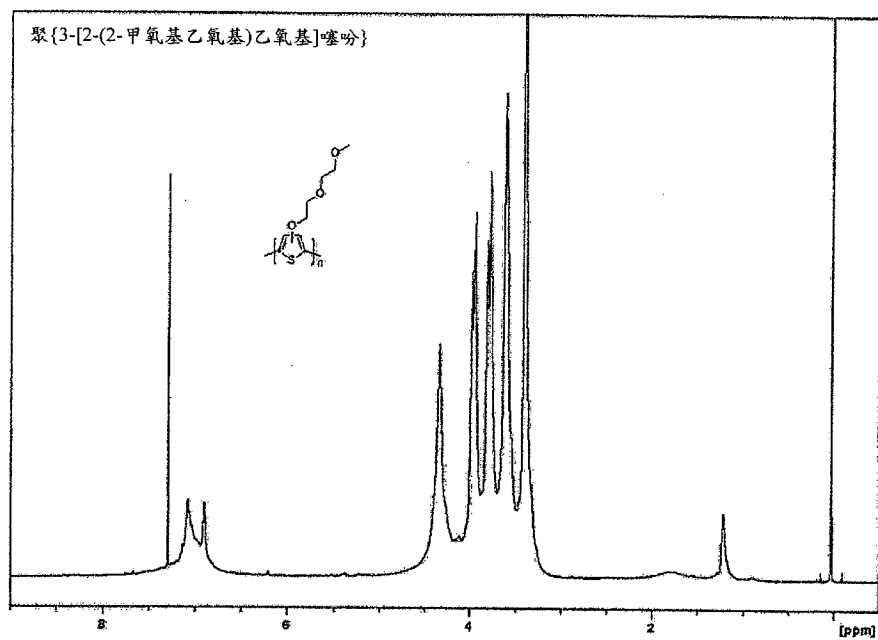


圖 1a

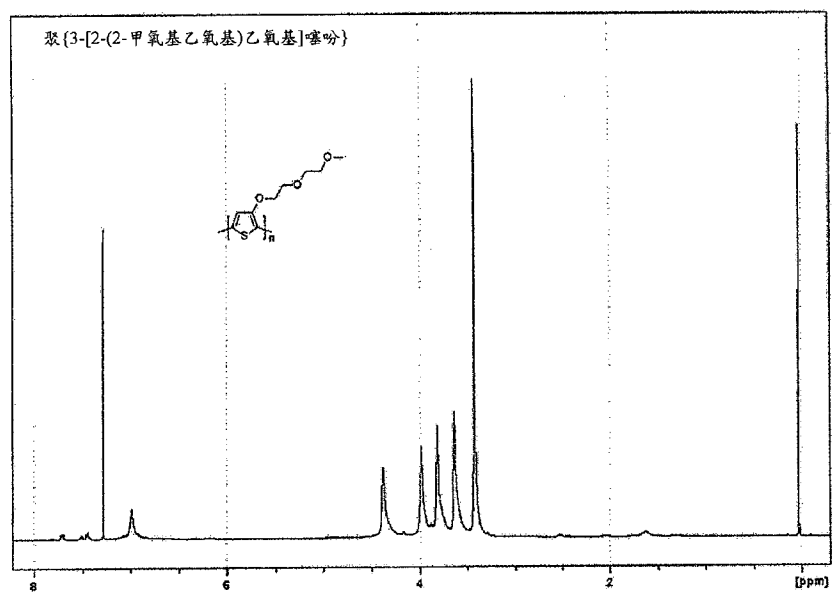


圖 1b

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101138791

※申請日：101.10.19 ※IPC 分類：C07D C08G 61/2 (2006.01)
H01B 1/2 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

經由氧化聚合之共軛聚合物之改良合成法及相關組合物

IMPROVED SYNTHESIS OF CONJUGATED POLYMERS VIA
OXIDATIVE POLYMERIZATION AND RELATED COMPOSITIONS

二、中文發明摘要：

一種改良的聚合方法，其包括包含以下之方法：提供包含第一單體、有機氧化劑及至少一種路易斯酸(Lewis acid)或布氏酸(Brönsted acid)之反應混合物，其中該第一單體包含至少一個視情況經取代之雜環，其中該雜環包含至少一個雜原子；及使該反應混合物反應以獲得共軛聚合物。該方法可降低該聚合物中不希望之實體(例如鹵素及金屬)之含量，其可用於有機電子裝置應用。純化方法亦適於移除有機及無機雜質。

三、英文發明摘要：

An improved polymerization method including a method comprising providing a reaction mixture comprising a first monomer, an organic oxidant, and at least one Lewis acid or Brönsted acid, wherein the first monomer comprises at least one optionally substituted heterocyclic ring, wherein the heterocyclic ring comprises at least one heteroatom; and reacting the reaction mixture to obtain a conjugated polymer. The method can reduce the content of undesirable entities in the polymer such as halogens and metals, which can be useful in organic electronic device applications. Purification methods also are adapted to remove organic and inorganic impurities.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

相關申請案

本申請案主張2011年10月21日提出申請之美國臨時申請案61/550,322之優先權。

【先前技術】

應瞭解，隨著導電聚合物領域之發展，商業上成功之本徵導電聚合物(ICP)除導電性、可處理性及穩定性之良好平衡以外亦需要成本有效之合成。在最近幾年中，研究者曾使用試圖一起控制所有三種特性之合成方法及技術。共軛聚合物(包括重要的聚噻吩聚合物家族)之合成通常分成三種聚合技術：電化學聚合、使用基於金屬之氧化劑之氧化化學聚合及過渡金屬促進之有機二鹵化物基團之交叉偶合。例如，該等聚合技術在聚噻吩合成中之應用詳細闡述於McCullough, *Adv. Mater.* 10(2):93-116 (1998)中，該文獻之全部內容以引用方式併入本文中。亦參見(例如)美國專利第6,166,172號(GRIM聚合方法)；第6,602,974號(嵌段共聚物)；及第7,452,958號(活性聚合)。

儘管該等聚合方法可用於合成共軛聚合物，但其仍具有諸多限制，包括(a)難以產生大量可處理之純淨材料；(b)在使許多具有敏感性/反應性官能團之單體聚合方面存在問題；及(c)合成途徑中有多個中間(合成及/或純化)步驟，此增加最終產物之成本且使研發、製造及商業化過程變複雜。

當前需要快速、可靠且成本有效之產生導電聚合物之改

良方法。

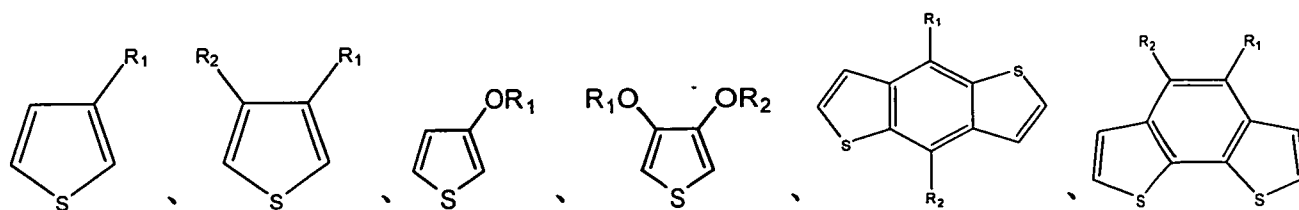
【發明內容】

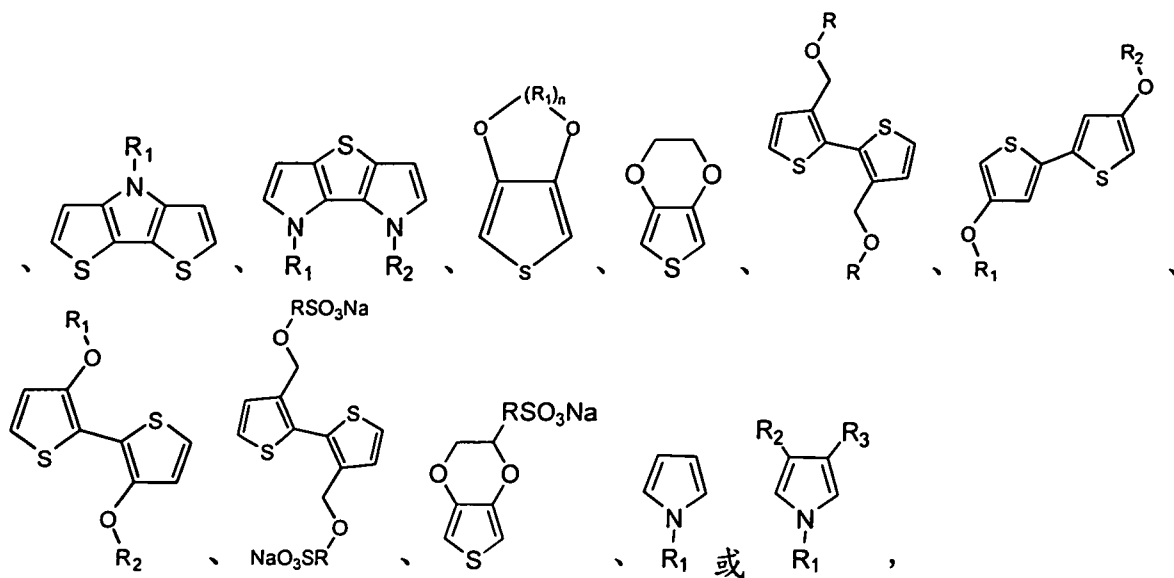
本文所述之實施例包括(例如)製造方法、組合物、藉由特定製造方法製得之組合物、使用方法、裝置及物件。

例如，一個實施例提供包含以下之方法：使至少一種第一單體在至少一種有機氧化劑存在下聚合，其中第一單體包含至少一個視情況經取代之雜環，其中雜環包含至少一個雜原子。

例如，在一個實施例中，第一單體由一個視情況經取代之雜環組成。在另一實施例中，第一單體包含至少兩個視情況經取代之雜環。在另一實施例中，第一單體包含至少三個視情況經取代之雜環。在另一實施例中，第一單體包含至少兩個視情況經取代之稠合雜環。在另一實施例中，第一單體包含至少三個視情況經取代之稠合雜環。在另一實施例中，雜原子係O、S、N或Si，而在另一實施例中，雜原子係O、S或N。在另一實施例中，雜環係包含至少一個雜原子之5員環，且雜原子係S或N。在另一實施例中，雜環係包含至少一個雜原子之6員環，且雜原子係S或N。

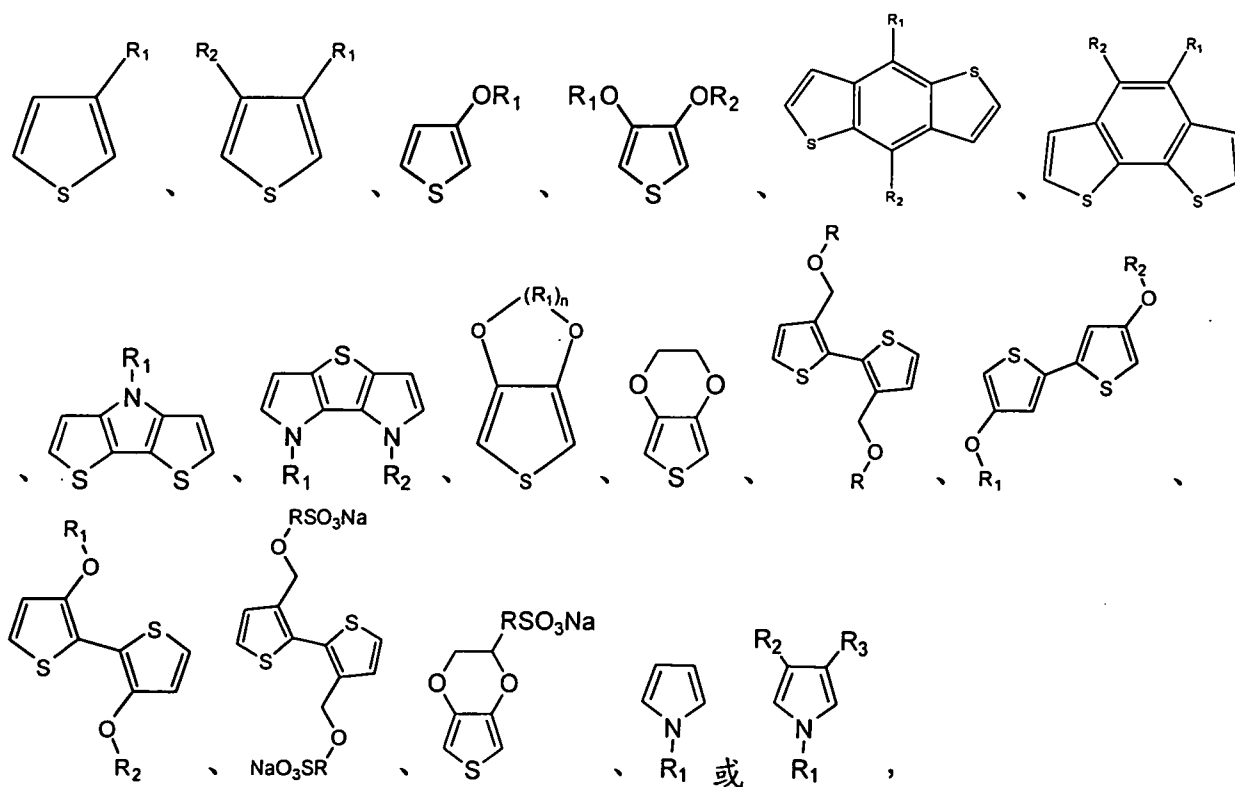
在一個實施例中，第一單體由以下表示：





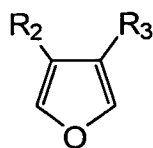
其中R、R₁、R₂及R₃各自為氫或視情況經取代之直鏈、具支鏈或環狀烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、鹼基、醚或聚醚。

在另一實施例中，第一單體由以下表示：



其中R、R₁、R₂及R₃各自獨立地為直鏈或具支鏈烷基、烷氧基、醚或聚醚，或一起為環狀烷基、烷氧基、醚或聚醚。

在另一實施例中，第一單體由以下表示：



其中R、R₁、R₂及R₃各自為氫或視情況經取代之直鏈、具支鏈或環狀烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、鹼基、醚或聚醚。

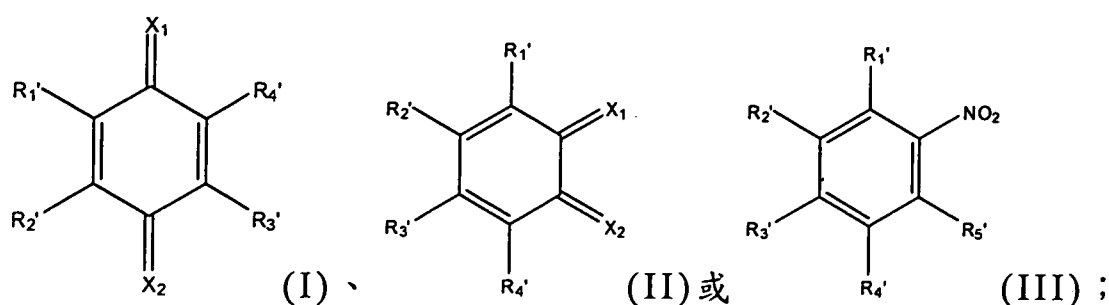
在一個實施例中，第一單體係經取代噻吩。在另一實施例中，第一單體係3-經取代噻吩。在另一實施例中，第一單體係3,4-經取代噻吩。在另一實施例中，第一單體係包含第一視情況經取代之噻吩單元及第二視情況經取代之噻吩單元的二聚體。

在其他實施例中，第一單體不含任何鹵素取代基。另外，第一單體可不含任何直接鍵結至雜環之可聚合鹵素基團。

在一個實施例中，第一單體包含至少一個磺酸酯取代基。此可藉由磺化反應產生。在另一實施例中，第一單體包含至少一個氟化取代基。在另一實施例中，第一單體包含至少一個聚醚取代基。在一個實施例中，第一單體包含至少一個烷氧基取代基。在一個實施例中，有機氧化劑包含視情況經取代之醌基團。在另一實施例中，有機氧化劑包含視情況經取代之醌亞胺基團或視情況經取代之醌二亞胺基團。在另一實施例中，有機氧化劑包含視情況經取代之硝基芳烴基團。

在其他實施例中，有機氧化劑由式(I)、(II)或(III)表

示：



其中 X_1 及 X_2 各自獨立地為 O 或 $N-R_6'$ ，且其中 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 及 R_6' 各自獨立地為氫、鹵素或視情況經取代之直鏈、具支鏈或環狀烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、酯、酮、羧酸、羧酸酯、硝基、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或氰基基團。例如，有機氧化劑可為 2,3-二氯-5,6-二氯基苯醌(DDQ)。

在一個實施例中，聚合係在亦存在路易斯酸或布氏酸下實施。

在另一實施例中，路易斯酸包含 BF_3 。

在另一實施例中，路易斯酸包含至少一種 BF_3 醚合物。

在另一實施例中，聚合係在存在 $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ 下實施。

在另一實施例中，聚合係在存在至少一種溶劑下實施。在

另一實施例中，聚合係在實質上不存在任何溶劑下實施。

在其他實施例中，反應混合物進一步包含不同於第一單體之第二單體。例如，在一個實施例中，反應混合物進一步包含不同於第一單體之第二單體，其中第一單體係 3,4-經二取代噻吩，且其中第二單體係 3-經取代噻吩。

在其他實施例中，該方法進一步包含用有機金屬猝滅劑、金屬猝滅劑或有機猝滅劑猝滅反應。例如，該方法可

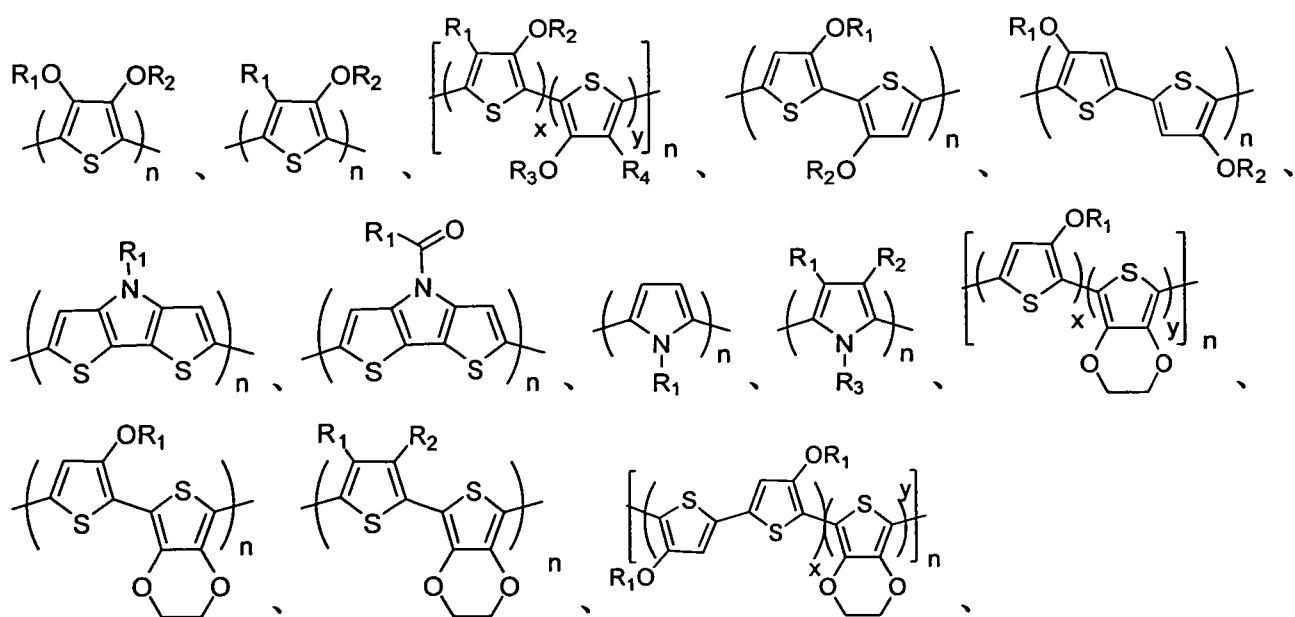
包含用至少一種茂金屬猝滅反應。在另一實施例中，該方法可包含用鋅猝滅反應。

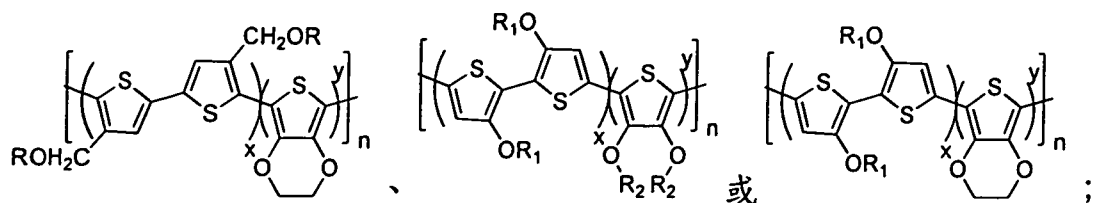
在另一實施例中，該方法進一步包含用至少一種還原劑使共軛聚合物去摻雜。例如，該方法可進一步包含用肼使共軛聚合物去摻雜。

在另一實施例中，聚合係在實質上不含任何基於金屬之氧化劑或基於金屬之觸媒下實施。在另一實施例中，聚合係在無布氏酸下實施。在另一實施例中，聚合係在實質上不存在任何質子源下實施。

其他實施例包含一或多種組合物，該等組合物包含藉由本文所述之包括合成及純化步驟之方法製得之共軛聚合物。在一個實施例中，共軛聚合物具有至少10,000之Mw或至少5,000之Mn。在另一實施例中，共軛聚合物包含三個或更多個重複單元。

在其他實施例中，共軛聚合物由以下表示：





其中 n 、 x 及 y 各自為 1 或更大之整數；且其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 各自獨立地為氫或視情況經取代之直鏈、具支鏈或環狀烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、醚或聚醚。

在一個實施例中，共軛聚合物係區域規則的。在另一實施例中，共軛聚合物係區域不規則的。

在一個實施例中，共軛聚合物係 3,4-經二取代噻吩重複單元之均聚物。在另一實施例中，共軛聚合物係包含 3,4-經二取代噻吩重複單元及 3-經取代噻吩重複單元之共聚物。在其他實施例中，在去鹵化之前組合物具有 2,000 ppm 或更小之鹵素雜質含量。在其他實施例中，在任何金屬純化步驟之前組合物具有 1,000 ppm 或更小之金屬雜質含量。在其他實施例中，有機雜質之含量小於 10 ppm。

另一實施例提供包含以下之方法：使至少一種第一單體在至少一種有機氧化劑存在下聚合，其中第一單體包含至少一個視情況經取代之雜環，其中雜環包含至少一個雜原子，其中第一單體不包含鍵結至雜環之鹵素，且其中聚合係在無金屬氧化劑、起始劑或觸媒下實施。

在一個實施例中，單體係噻吩單體。在另一實施例中，單體係 3-經取代噻吩單體或 3,4-經取代噻吩單體。在另一實施例中，有機氧化劑係醌或醌衍生物。在另一實施例

中，聚合步驟產生Mn為至少5,000 g/mol之聚合物。在另一實施例中，聚合步驟係在存在路易斯酸或布氏酸下實施。在另一實施例中，聚合步驟係在存在路易斯酸下實施。在另一實施例中，聚合步驟係在存在路易斯酸下實施，且有機氧化劑係醌或醌衍生物。在另一實施例中，該方法進一步包含用猝滅劑處理及用去摻雜試劑處理之步驟。在另一實施例中，聚合係用至少一種不同於噻吩單體之第二單體實施。

另一實施例提供包含以下之方法：使至少一種第一單體在存在至少一種有機氧化劑及至少一種酸下聚合。在一個實施例中，單體包含至少一個雜環噻吩環。在另一實施例中，酸係路易斯酸或布氏酸。在另一實施例中，有機氧化劑係醌或醌衍生物。有機氧化劑可為(例如) DDQ。在另一實施例中，聚合產生聚合物，且聚合物經純化以使有機氧化劑之含量小於1,000 ppm。在另一實施例中，聚合產生聚合物，且聚合物經純化以使有機氧化劑之含量小於10 ppm。在另一實施例中，聚合產生聚合物，且用鋅猝滅聚合。在另一實施例中，聚合產生聚合物，且用鋅猝滅聚合，並用甲醇洗滌聚合物。在另一實施例中，單體包含環且不包含鍵結至該環之鹵素原子。

另一實施例提供包含以下之方法：(i)提供包含至少一種第一單體、至少一種有機氧化劑及至少一種路易斯酸或布氏酸之反應混合物，其中第一單體包含至少一個視情況經取代之雜環，其中雜環包含至少一個雜原子；(ii)使單體

聚合形成共軛聚合物；(iii)用猝滅劑猝滅反應；及(iv)使共軛聚合物去摻雜。在一個實施例中，猝滅試劑係鋅。在另一實施例中，用甲醇洗滌共軛聚合物。在另一實施例中，用至少一種醇與水性酸之混合物及/或還原劑與水之混合物洗滌共軛聚合物。在另一實施例中，有機氧化劑係DDQ，且純化之後DDQ之含量小於1,000 ppm。在另一實施例中，有機氧化劑係DDQ，且純化之後DDQ之含量小於10 ppm。

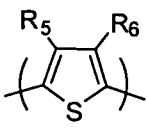
另一實施例提供包含以下之方法：使至少一種包含至少一個雜環之第一單體氧化聚合，其中聚合係在實質上不存在任何溶劑下實施。在一個實施例中，第一單體包含至少一個視情況經取代之噻吩環，且其中聚合係在存在至少一種有機氧化劑及至少一種路易斯酸下實施。在另一實施例中，聚合產生鹵素雜質含量為2,000 ppm或更小且金屬雜質含量為1,000 ppm或更小之聚合物組合物。

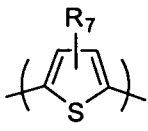
另一實施例提供包含以下之方法：使至少一種包含至少一個雜環之第一單體氧化聚合，其中聚合係在實質上不存在任何質子源下實施。在一個實施例中，第一單體包含至少一個視情況經取代之噻吩環，且其中聚合係在存在至少一種有機氧化劑及至少一種路易斯酸下實施。在另一實施例中，聚合產生鹵素雜質含量為2,000 ppm或更小且金屬雜質含量為1,000 ppm或更小之聚合物組合物。

另一實施例提供包含以下之方法：使至少一種包含至少一個雜環之第一單體氧化聚合，其中聚合係在無金屬氧化

劑、金屬起始劑或金屬觸媒下實施，且其中在聚合之前第一單體未經任何鹵化步驟處理。在一個實施例中，第一單體包含至少一個視情況經取代之噻吩環，且其中聚合係在存在至少一種有機氧化劑及至少一種路易斯酸下實施。

另一實施例提供視情況藉由本文所述方法製備之共軛共聚物，其包含：

(i) 至少一個由下式表示之第一重複單元：，其中 R₅ 及 R₆ 各自獨立地為視情況經取代之直鏈、具支鏈或環狀烷氧基、環氧烷或聚醚，或一起形成環；及

(ii) 至少一個由下式表示之第二重複單元：，其中 R₇ 係視情況經取代之直鏈、具支鏈或環狀烷基、烷氧基、環氧烷或聚醚。在一個實施例中，第一重複單元係 3,4-二聚醚-噻吩或 3,4-伸乙基二氧基-噻吩。在另一實施例中，第二重複單元係 3-烷基-噻吩、3-聚醚-噻吩或 3-(2,2,2-三氟乙氧基)噻吩。

可發現至少一個實施例之多個優點。例如，至少一個實施例之至少一個優點包括聚合物之較佳純度，包括(例如)鹵素及金屬含量。副反應可降至最低或消除。

至少一個實施例之至少一個額外優點包括成本有效性。

至少一個實施例之至少一個額外優點包括不存在任何鹵化步驟，此獲得穩定且高度純淨之單體前體。

至少一個實施例之至少一個額外優點包括不存在任何官

能端基，例如對於Suzuki反應而言為硼酸或對於Stille反應而言為 $-\text{SnR}_3$ 。

至少一個實施例之至少一個額外優點包括不存在任何移除諸如鹵素、甲基化錫及諸如此類等官能團之去鹵化步驟及/或封端步驟。

至少一個實施例之至少一個額外優點係，可經由(例如)選擇有機氧化劑、選擇路易斯酸、氧化劑之添加速率及濃度來控制不對稱單體之區域規則性。至少一些實施例之額外優點包括不存在任何需要額外有機金屬試劑及/或基於金屬之觸媒(例如，分別為格氏試劑(Grignard reagent)或有機鋰試劑及 $\text{Ni}(0)$ 或 $\text{Pd}(0)$)的聚合物去鹵化步驟。業內已知，存在鹵素及/或金屬可縮短有機電子裝置之壽命。因此，減少及/或避免在聚合期間使用該等試劑可(1)減少合成步驟之工作及數量，及/或(2)加快及改良製造過程。

【實施方式】

介紹

2011年10月21日提出申請之優先權申請案美國臨時申請案61/550,322之全部內容以引用方式併入本文中。

如所主張，本文提供使用有機氧化劑合成具有低氧化電位之共軛聚合物之氧化化學聚合的實施例。此類型之氧化聚合相比於其他常見氧化聚合呈現多個優點，該等其他常見氧化聚合使用基於金屬之氧化劑(例如，氯化鐵， FeCl_3)，且殘留金屬離子之移除使其複雜化，此又可阻止易於氧化之聚合物之完全還原。此外，由於經由噻吩環間

之 α, β' 偶合而交聯，因此利用 FeCl_3 進行氧化化學聚合可產生該等聚合物之多個分子量部分，該等部分係不熔化且不溶性固體。[Chen, S. An.; Tsai, C. C. *Macromolecules*, 1993, 26, 2234]。

本文所闡述之所有參考文獻之全部內容以引用方式併入本文中。下文進一步闡述各個術語：

除非另有說明，否則「一(a及an)」及「該(the)」係指「至少一個」或「一或多個」。

「視情況經取代」基團可為(例如)可經額外官能團取代或未經取代之官能團。例如，當基團未經額外基團取代時，其可稱為基團名稱(例如烷基或芳基)。當基團經額外官能團取代時，其更通常可稱為經取代烷基或經取代芳基。

「雜環」可為(例如)至少一個碳原子經雜原子取代之碳環。雜原子可為(例如) O、S、N、P等。較佳之雜環包括5員環及6員環。

「烷基」可為(例如)具有1至20個碳原子、或1至15個碳原子、或1至10個、或1至5個、或1至3個碳原子之直鏈或具支鏈烷基。此術語由諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正戊基、乙基己基、十二烷基、異戊基及諸如此類基團例示。

「芳基」可為(例如)具有單一環(例如，苯基)或多個稠合環(例如，萘基或蒽基)之5至14個碳原子的芳香族碳環基團，該等稠合環可為或可不為芳香族的，條件為附接點不

位於芳香族碳原子處。較佳之芳基包括苯基、萘基及諸如此類。

「烷氧基」可為(例如)基團「烷基-O-」，其包括(例如)甲氧基、乙氧基、正丙基氧基、異丙基氧基、正丁基氧基、第三丁基氧基、正戊基氧基、1-乙基己-1-基氧基、十二烷基氧基、異戊基氧基及諸如此類。

「芳氧基」可為(例如)基團「芳基-O-」，其包括(例如)苯氧基、萘氧基及諸如此類。

「硫代烷基」可為(例如)基團「烷基-S-」，其包括(例如)硫代甲基、硫代乙基及諸如此類。

「硫代芳基」可為(例如)基團「芳基-S-」，其包括(例如)硫代苯基、硫代萘基及諸如此類。

「醯基」可為(例如)基團「H/烷基/芳基-C(O)-」，其中烷基及芳基可視情況經取代。

「醚」可為(例如)基團「烷基/芳基-O-伸烷基/伸芳基-」，其中烷基、芳基、伸烷基及伸芳基可視情況經取代。

「聚醚」可為(例如)基團「H/烷基/芳基-(伸烷基-O)_n-」或基團「H/烷基/芳基-(O-伸烷基)_n-」，其中烷基、芳基、伸烷基及伸芳基可視情況經取代。

「酯」可為(例如)基團「烷基/芳基-C(O)-O-伸烷基/伸芳基-」，其中烷基、芳基、伸烷基及伸芳基可視情況經取代。

「酮」可為(例如)基團「烷基/芳基-C(O)-伸烷基/伸芳基-」，其中烷基、芳基、伸烷基及伸芳基可視情況經取

代。

第一單體

本文所述之實施例係關於藉由使至少一種第一單體聚合獲得之共軛聚合物。可製備為均聚物或共聚物之聚合物。聚合物可包含(例如)至少50莫耳%、或至少60莫耳%、或至少70莫耳%、或至少80莫耳%、或至少90莫耳%、或至少95莫耳%、或至少99莫耳%之基於第一單體之重複單元。

第一單體可為(例如)包含至少一個視情況經取代之雜環的有機化合物。雜環可包含(例如)至少一個雜原子、或至少兩個雜原子、或至少三個雜原子。雜原子可為(例如)O、S或N。雜原子亦可為Si。雜環可為(例如)包含S及N中之至少一者的5員環或包含S及N中之至少一者的6員環。

而且，第一單體可包含(例如)兩個或更多個視情況經取代之雜環、或三個或更多個視情況經取代之雜環、或四個或更多個視情況經取代之雜環、或一或多個雜環與一或多個碳環之組合。

此外，雜環及可選碳環可為飽和的或不飽和的。雜環及可選碳環可為經取代或未經取代的。例如，至少一個雜環可經至少一個視情況經取代之烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、醯基、醚或聚醚基團取代。取代基可為直鏈、具支鏈或環狀的。

仍然，此外，雜環及可選碳環可(例如)稠合在一起或經由共價芳基-芳基鍵連接。因此，第一單體可包含(例如)至

少兩個藉由共價芳基-芳基鍵連接之視情況經取代之雜環、或至少三個藉由共價芳基-芳基鍵連接之視情況經取代之雜環、或至少兩個稠合在一起之視情況經取代之雜環、或至少三個稠合在一起之視情況經取代之雜環。

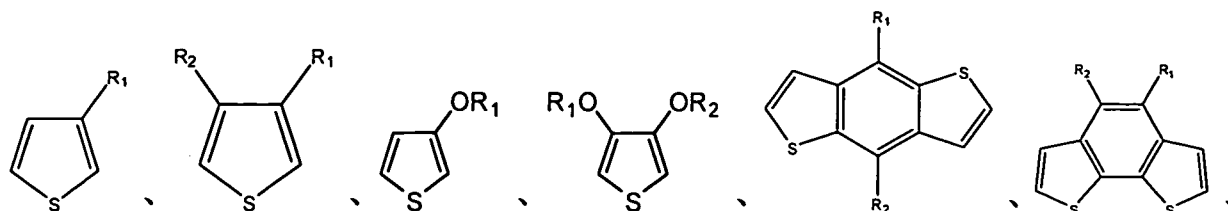
第一單體亦可為寡聚體，例如二聚體或三聚體。例如，可實施偶合反應，其中首先製備低分子量寡聚體且隨後使其聚合。此途徑之實例可參見(例如)美國專利公開案第2011/0251370號。

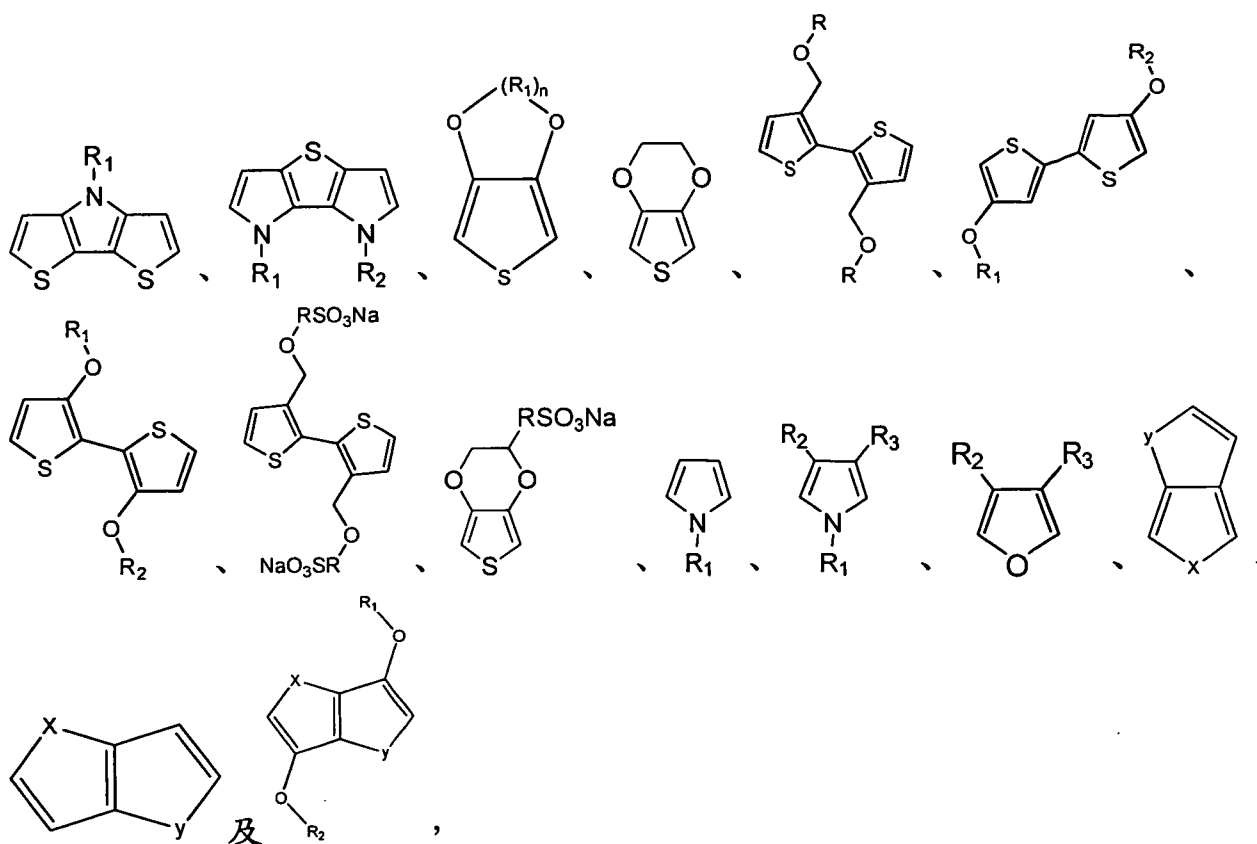
第一單體可包含非雜環橋。例如，單體可由H1-A-H2表示，其中H1及H2係雜環部分，但A係非雜環橋接部分，例如，苯基、聯苯或萸。

在一個實施例中，第一單體係視情況經取代之噻吩、吡咯或二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]吡咯。

形成側基之取代基並無特定限制。通常，其可為容許氧化聚合而不降解之取代基。其可提供增溶功能。實例包括氫、烷基、氟烷基(包括全氟烷基及部分氟化烷基)、視情況經至少一個氟烷基取代之烷氧基及視情況經至少一個氟烷基取代之聚醚。兩個取代基可連結形成環結構。

第一單體之實例包括以下：





其中取代基R、R₁、R₂及R₃各自獨立地為氫或視情況經取代之直鏈、具支鏈或環狀烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、鹼基、醚或聚醚。取代基亦可包含一或多個鹵素部分，例如氟、氯、溴或碘。R、R₁、R₂及R₃可為(例如)氟烷基、或視情況經至少一個氟烷基取代之烷氧基或聚醚。可使用全氟化基團。取代基亦可包含一或多個離子部分，例如包括酸、鹽及鹼形式之磺酸根或羧酸根(carboxylic)。例如，可製備水溶性聚合物。X及Y獨立地選自NR、O、S或Se。

取代基可為吸電子部分或釋電子部分。其可為極性或非極性基團。

在一些實施例中，第一單體係經取代噻吩。在一些實施例中，第一單體實質上不含任何鹵素取代，例如小於5重

量%之鹵素、或小於2重量%之鹵素、或小於1重量%之鹵素、或小於0.5重量%之鹵素、或小於0.2重量%之鹵素、或小於0.1重量%之鹵素。在一個實施例中，第一單體包含3-經取代噻吩，其在3-取代基包含鹵素，但在2位及5位不含任何鹵素。在另一實施例中，第一單體包含3,4-經二取代噻吩，其在3-取代基及/或4-取代基包含鹵素，但在2位及5位不含任何鹵素。

在一些實施例中，第一單體實質上不含直接鍵結至第一單體之雜環的任何鹵素基團；然而，第一聚合物可包含(例如)氟化或溴化側鏈，或至少一個直接鍵結至第一單體之雜環的不可聚合之氟。

單體之實例可參見(例如)美國專利公開案2006/0078761及2009/0256117及美國專利7,569,159及8,017,241。

可使用聯噻吩單體。參見(例如) Zagorska, *Polymer*, 1990年7月31日, 1379; Fald等人, *Macromolecules*, 1993, 26, 2501-2507。

聚合物可經自摻雜。例如，諸如磺酸根等離子基團可直接鍵聯至單體及聚合物。參見(例如) Karlsson等人, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 1815-1821。

在一個實施例中，單體係對稱單體。在另一實施例中，單體係不對稱單體。

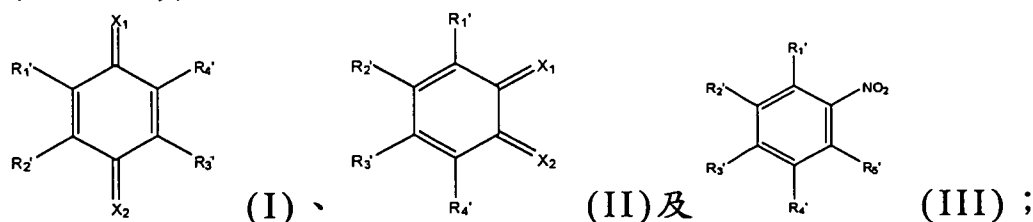
噻吩、吡咯及苯胺聚合以及氧化聚合闡述於(例如) Percec 及 Hill, 第7章, 「Step-Growth Electrophilic Oligomerization and Polymerization Reactions」, 第555-

682 頁， *Cationic Polymerization: Mechanisms, Synthesis, and Applications*, Matyjaszewski (編輯), 1996。

氧化劑

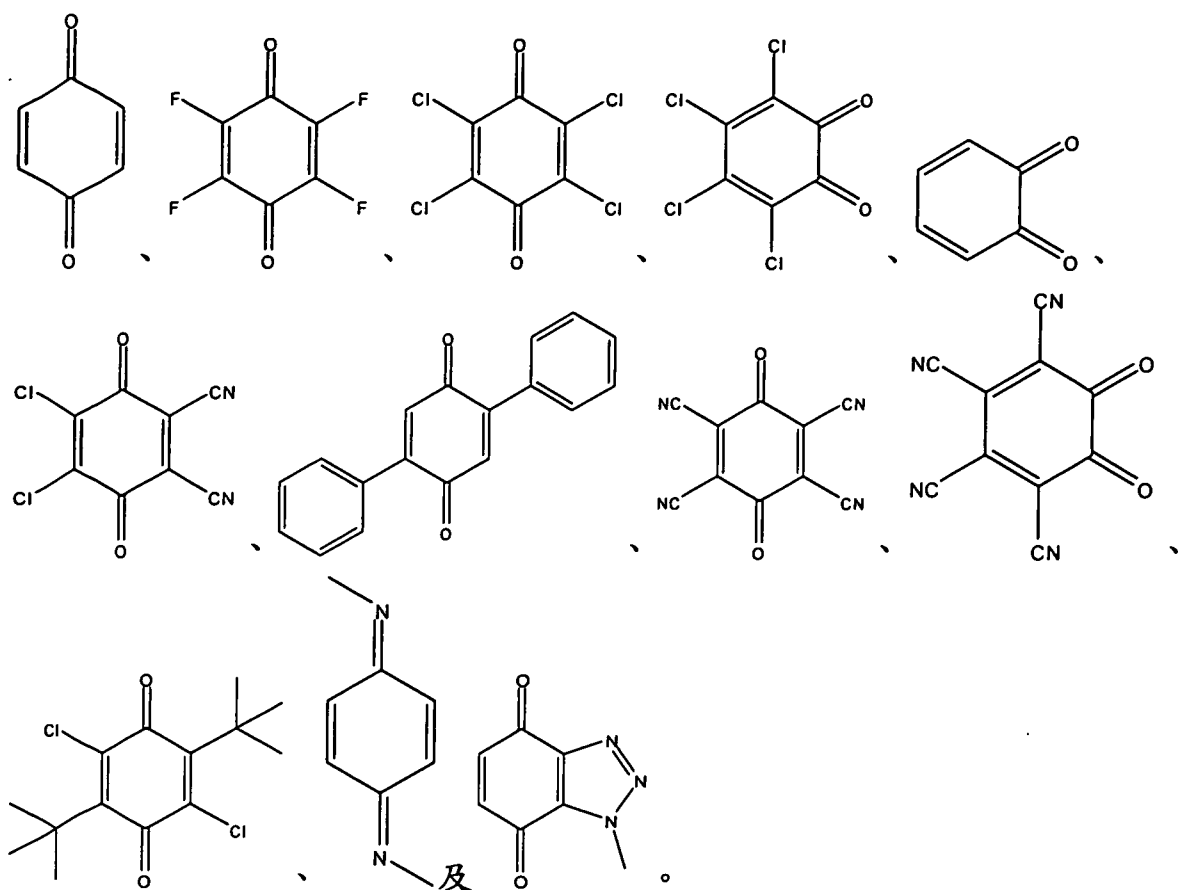
氧化劑可為有機氧化劑，且有機氧化劑已為業內所習知，且闡述於(例如) USP 7,368,624 中，該案件之全部內容以引用方式併入本文中。適於本文所述聚合反應之有機氧化劑包括(例如)視情況經取代之醌、視情況經取代之醌衍生物(例如醌亞胺及醌二亞胺)及視情況經取代之硝基芳烴。

在一些實施例中，有機氧化劑由式 I、II 或 III 表示：

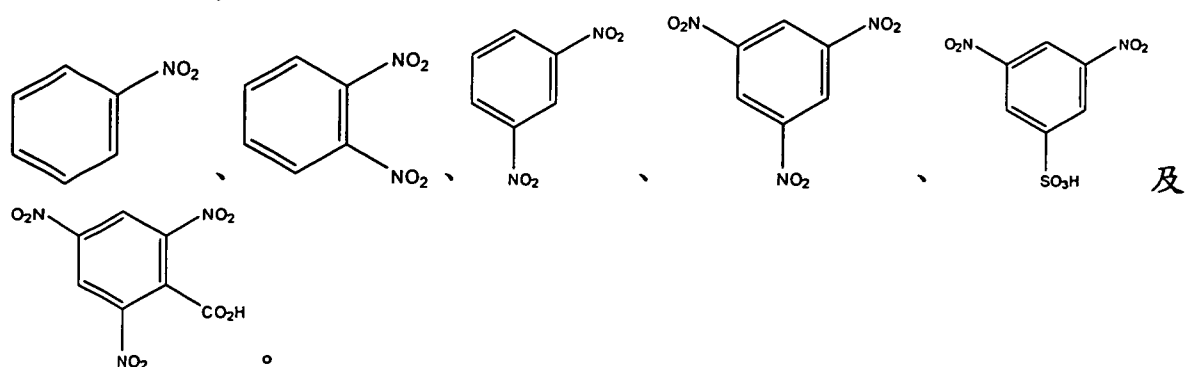


其中 X_1 及 X_2 各自為 O 或 N- R_6' ，且其中 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 及 R_6' 可為(例如)氫、鹵素、或視情況經取代之直鏈、具支鏈或環狀烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、酯、酮、羧酸、羧酸酯、硝基、磺酸、磺酸酯、磺醯胺或氰基。亦可將該等基團納入環系統中，例如形成多芳香族醌或多芳香族醌二亞胺(例如 1,4-萘醌)，或形成多芳香族硝基芳烴(例如硝基萘)。

在一些實施例中，有機氧化劑係選自以下之醌或醌衍生物：



在一些實施例中，有機氧化劑係選自以下之視情況經取代之硝基芳烴：



在一個實施例中，有機氧化劑係2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)。

在一些實施例中，可排除基於金屬之氧化劑(例如三氯化鐵)。有機氧化劑可不含金屬。例如，相比之下，三氯化鐵氧化劑可與芳香族聚合物錯合或 π 鍵結且難以移除(參見，例如，Work等人，*Inorganic Chemistry*, 12, 8, 1973,

1936-1938)。在一個實施例中，完全排除三氯化鐵及其他基於金屬之氧化劑。在另一實施例中，反應混合物不包含 Br_2 作為氧化劑。

路易斯酸及/或布氏酸

路易斯酸及布氏酸已為業內所習知，且闡述於(例如) USP 7,368,624及R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*，第二版，Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1973，二者的全部內容均以引用方式併入本文中。布氏酸通常係質子供體，而路易斯酸更廣泛地定義為含有空軌道且可接受來自鹼之非共享電子對之化合物。

在一個實施例中，路易斯酸排他性地用作酸。在一個實施例中，不使用布氏酸。可排除布氏酸。在較佳實施例中，反應混合物實質上或完全不含任何質子源以避免不希望之副反應。

在一個實施例中，布氏酸係三氯乙酸、三氟乙酸、三氟甲磺酸、甲磺酸、氟磺酸及/或六氟異丙醇。布氏酸亦可組合使用，例如三氟乙酸與甲磺酸之組合。

布氏酸之實例包括以下： $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CFH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 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 及 HPF_6 。

在一個實施例中，排除三氯乙酸。

本文所述之路易斯酸包括能夠接受電子對之任何物質(IUPAC Compendium of Chemical Terminology, The Gold

Book, 第二版, A. D. McNaught及A. Wilkinson, Blackwell Science, 1997)。

在一個實施例中, 路易斯酸係基於元素週期表之第IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVB、IVA、VA、VB、VIB及VIIB族金屬。其中, 第IIB族路易斯酸可由(例如)式(IV): MX_2 (IV)表示, 其中M係第IIB族金屬, X係鹵素或有機配體。

第IIIA及IIIB族路易斯酸可由(例如)式(V): $R_nMX_{(3-n)}$ (V)表示, 其中n等於1或2, 每一R係相同或不同之C1至C15直鏈或環狀芳基或烷基, 且每一X係相同或不同之鹵素; 且其中M係第IIIA或IIIB族金屬。

第IVB及IVA族路易斯酸可由(例如)式(VI): MX_4 (VI)表示, 其中M係第IVB族金屬, X係配體(例如鹵素)。實例包括四氯化鈦、四氯化鋇或四氯化錫。

第VB及VA族路易斯酸可由(例如)式(VII): MX_y (VII)表示, 其中M係第V族金屬, X係配體(例如鹵素), 且y係3至5之整數。實例包括四氯化釩及五氯化銻。

在一個實施例中, 路易斯酸包含週期表第I-V列之元素。在另一實施例中, 路易斯酸包含週期表第I-IV列之元素。在又一實施例中, 路易斯酸包含週期表第I-III列之元素。

在一個實施例中, 路易斯酸包含週期表第IIA-VIIB或IIB-VA族之元素。在另一實施例中, 路易斯酸包含週期表第IIA-IIIB或IIIA-IVA族之元素。在又一實施例中, 路易斯酸包含週期表第IVB或IIIAA族之元素。

在一個實施例中，路易斯酸包含B、Al、Ti、Zr、Sn、Sb、Sc、La或Zn之化合物。在另一實施例中，路易斯酸包含鹵素或有機配體。在又一實施例中，路易斯酸包含鹵素，例如F或Cl。在再一實施例中，路易斯酸包含選自 CF_3SO_3^- 、 CH_3CO_2^- 及 NO_3^- 之有機配體。

路易斯酸之實例包括以下： 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 、 $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 LaCl_3 、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 LaF_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnF_2 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSiF}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 。

在一個實施例中，路易斯酸係 $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 。在另一實施例中，使用路易斯酸與布氏酸之組合，例如 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 與 $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 之組合。

可使用加合物形式之路易斯酸，例如與二乙醚或二甲硫醚之加合物。

猝滅劑

聚合可藉由使用猝滅劑來終止，將該猝滅劑直接添加至反應混合物中或使其作為純化及處理之一部分與聚合物接觸。猝滅劑已為業內所習知，且闡述於(例如) USP 7,368,624及 *Oxidizing and Reducing Agents; Handbook of Reagents for Organic Synthesis*, S. D. Burke 及 R. L.

Danheiser, Wiley, 1999 中，二者之全部內容均以引用方式併入本文中。猝滅劑可用於終止反應，其可改良期望產物之純度及產率。

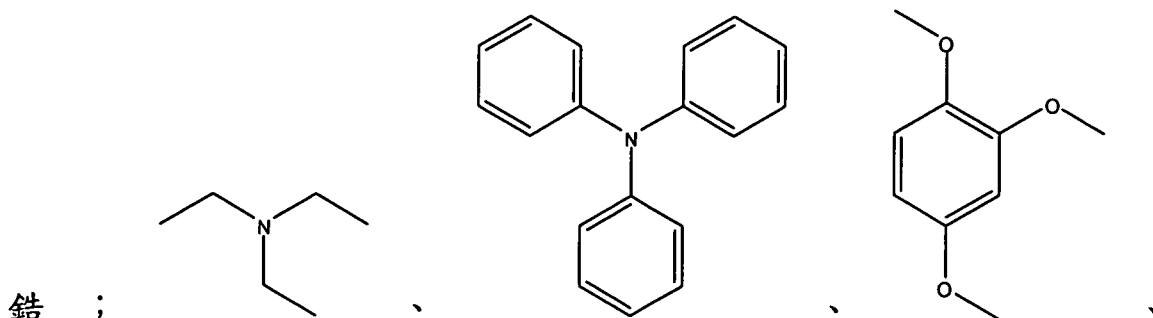
在一個實施例中，猝滅劑係有機金屬猝滅劑。有機金屬猝滅劑包括(例如)茂金屬，例如二茂鐵及二茂鈳；金屬氰化物，六氰合鐵酸鹽及六氰合鈳酸鹽。

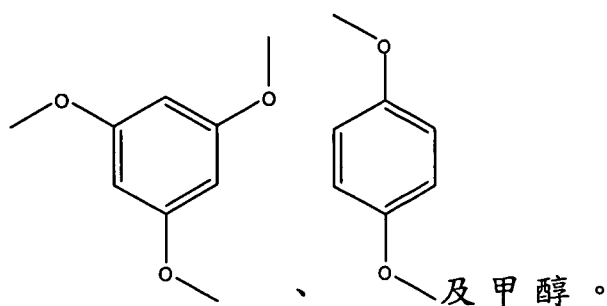
在另一實施例中，猝滅劑係有機猝滅劑。有機猝滅劑包括(例如)脂肪族及芳香族胺、醇、芳香族醚及含有氮及/或硫之雜環。

在又一實施例中，猝滅劑係無機猝滅劑。無機猝滅劑可包括(例如) Li、Na、K、Zn、Mg、Co、Fe、Al、Sn 及其錯合物，例如 FeCl_2 及 SnCl_2 。此外，猝滅劑可為金屬猝滅劑，包括鋅。

較佳地，猝滅劑市面有售且廉價，可溶於反應介質中，且可容易地自反應產物混合物分離。然而，在一些實施例中，金屬並非較佳的，此乃因其引入諸如燃燒及純化挑戰等額外風險。

猝滅劑之實例包括以下：茂金屬，例如二茂鐵、二茂





在一個實施例中，猝滅劑係二茂鐵。在一個實施例中，猝滅劑不是甲醇。

易於移除及/或不在聚合物上引起不希望之官能性之猝滅劑係較佳的。

第一單體之聚合

本文所述之許多實施例係關於第一單體之聚合(有或無其他單體)，且聚合已為業內所習知。聚合反應可包含(例如)以下步驟：(i)提供包含第一單體、有機氧化劑及至少一種路易斯酸及/或布氏酸之反應混合物，其中第一單體包含至少一個視情況經取代之雜環，其中雜環包含至少一個雜原子；及(ii)使反應混合物反應以形成共軛聚合物。

視情況，聚合反應亦包含以下步驟中之一或多者：(iii)用猝滅劑猝滅反應，及(iv)使共軛聚合物去摻雜(還原)。適於使共軛聚合物去摻雜之材料包括(例如)還原劑，例如肼。其他實例包括鹼、氨、氫氧化銨、羥胺及其衍生物、四丁基氫氧化銨。

除第一單體、有機氧化劑及路易斯酸及/或布氏酸以外，反應混合物亦可包含(例如)一或多種溶劑，包括溶劑之混合物。適於本文所述聚合反應之溶劑包括(例如)有機溶劑，例如鹵化溶劑，例如 CHCl_3 或二氯甲烷。在一些實

施例中，溶劑包括氟化醚，例如三氟甲醚。在其他實施例中，溶劑包括高沸點醚，例如二丁基醚。亦可使用未經鹵化之溶劑。其他溶劑包括(例如)乙腈、甲醇及其混合物、或水。

另外，反應混合物亦可包含至少一種結構不同於第一單體之第二單體。實例包括3,4-伸乙基二氧基噻吩(EDOT)、噻吩、吡咯、苯并聯噻吩、呋唑、萘及其衍生物。

反應混合物可(例如)實質上或完全不含除單體之外的任何溶劑。例如，反應混合物可基本上由第一單體、有機氧化劑、路易斯酸/布氏酸及視情況一或多種其他單體組成。此外，反應混合物可由第一單體、有機氧化劑、路易斯酸/布氏酸及視情況一或多種其他單體組成。溶劑的量可為(例如)反應混合物之小於20重量%、或反應混合物之小於10重量%、或反應混合物之小於5重量%、或反應混合物之小於2重量%、或反應混合物之小於1重量%。此外，不含溶劑之反應混合物可(例如)實質上或完全不含任何基於金屬之氧化劑或 Br_2 氧化劑。

單體及聚合物之總合成可(例如)不含任何單體鹵化步驟。單體及聚合物之總合成可(例如)不含任何聚合物去鹵化步驟。

反應混合物可(例如)不含任何基於金屬之氧化劑或基於金屬之觸媒。反應混合物可(例如)實質上不含金屬離子，例如小於1重量%之金屬離子、或小於0.5重量%之金屬離子、或小於0.2重量%之金屬離子、或小於0.1重量%之金屬

離子、或小於0.05重量%之金屬離子、或小於0.02重量%之金屬離子、或小於0.01重量%之金屬離子。

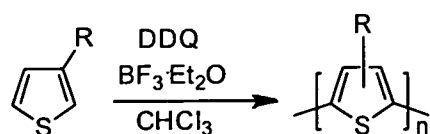
反應步驟(ii)可在(例如)小於200°C、或小於150°C、或小於100°C、或小於50°C、或小於25°C之溫度下實施。聚合可在(例如) 50°C至150°C、或70°C至120°C、或10°C至80°C、或18°C至25°C下實施。

反應步驟(ii)可實施(例如) 2小時或更長、或4小時或更長、或8小時或更長、或12小時或更長、或24小時或更長、或48小時或更長之時間段。聚合可實施(例如) 2小時至96小時、或4小時至48小時、或6小時至24小時。

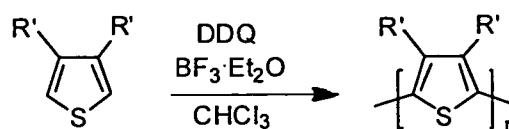
第一單體對有機氧化劑之莫耳比可為(例如) 1:8或更小、或1:4或更小、或1:2或更小、或1:1至1:8、或1:2至1:4。

第一單體對路易斯酸/布氏酸之莫耳比可為(例如) 10:1或更大、或4:1或更大、或2:1或更大、或1:2或更大、或1:4或更大、或2:1至1:8、或1:1至1:4。

代表性聚合顯示於下文中，包括不對稱及對稱噻吩單體：



不對稱單體



對稱單體

其中每一R'係相同的。

共軛聚合物

本文所述之許多實施例係關於包含藉由使第一單體聚合(有或無其他單體)獲得之共軛聚合物的組合物。可實施共聚合。共軛聚合物可(例如)可溶於至少一種常見的無機或有機溶劑(例如氯苯)中。聚合物之Mw可為(例如) 10,000或更大、或15,000或更大、或20,000或更大、或25,000或更大、或30,000或更大、或50,000或更大、或100,000或更大。聚合物之Mn可為(例如) 5,000或更大、或10,000或更大、或15,000或更大、或20,000或更大、或30,000或更大、或50,000或更大。重複單元之平均數目可為(例如)至少40個、或至少50個、或至少100個。

在一些實施例中，共軛聚合物包含三個或更多個可相同或不同之重複單元。在一個實施例中，共軛聚合物係包含至少一個3,4-伸乙基二氧基噻吩共聚單體之寡聚體。在一個實施例中，共軛聚合物係三聚體或四聚體。

包含共軛聚合物之組合物可(例如)實質上不含任何鹵素離子，例如小於1重量%之鹵素離子、或小於0.5重量%之鹵素離子、或小於0.2重量%之鹵素離子、或小於0.1重量%之鹵素離子、或小於0.05重量%之鹵素離子、或小於0.02重量%之鹵素離子、或小於0.01重量%之鹵素離子、或小於0.001重量%之鹵素離子。去鹵化之前的鹵素雜質含量可為(例如)小於5,000 ppm、或小於2,000 ppm、或小於1,000 ppm、或小於500 ppm、或小於200 ppm、或小於100 ppm、或小於50 ppm。

包含共軛聚合物之組合物可(例如)實質上不含殘留金

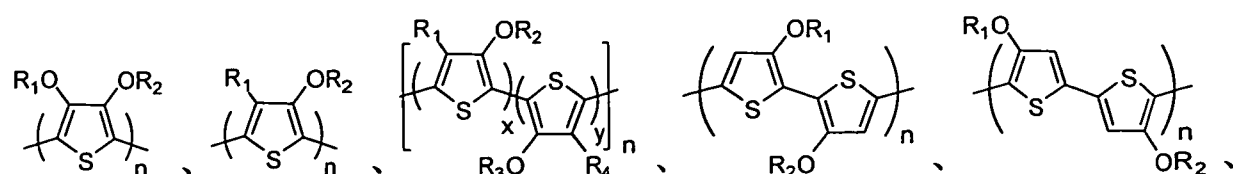
屬，例如小於1重量%之殘留金屬、或小於0.5重量%之殘留金屬、或小於0.2重量%之殘留金屬、或小於0.1重量%之殘留金屬、或小於0.05重量%之殘留金屬、或小於0.02重量%之殘留金屬、或小於0.01重量%之殘留金屬、或小於0.001重量%之殘留金屬。任何金屬純化步驟之前的金屬雜質含量可為(例如)小於1,000 ppm、或小於500 ppm、或小於200 ppm、或小於100 ppm、或小於50 ppm、或小於20 ppm。

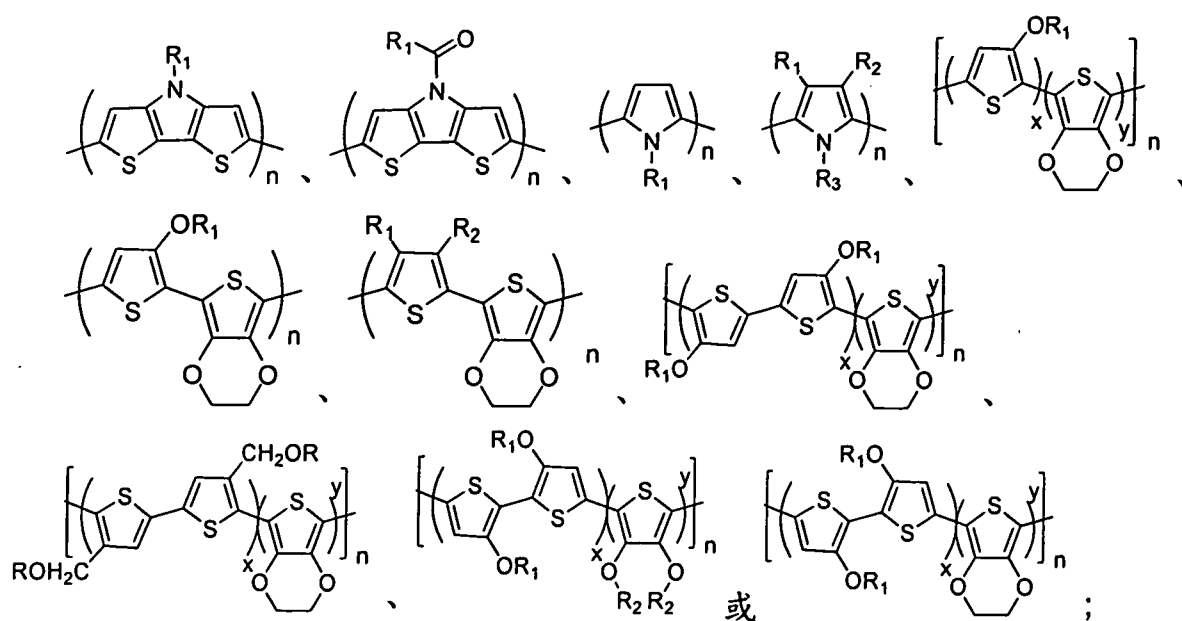
在一個實施例中，聚合物係第一單體之均聚物。在另一實施例中，聚合物係共聚物，例如嵌段共聚物或交替共聚物，其中共聚物包含至少一種除第一單體以外的第二單體。

在一個實施例中，共軛聚合物係視情況經取代之聚噻吩、聚吡咯或聚二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]吡咯。在另一實施例中，共軛聚合物係經取代之聚噻吩。

在又一實施例中，共軛聚合物係區域規則的。例如，區域規則度可為至少60%、或至少70%、或至少80%、或至少90%、或至少95%、或至少98%。在一個實施例中，共軛聚合物係區域不規則的。區域規則度可小於50%、或小於40%、或小於30%。

共軛聚合物之實例包括以下：





其中 n 、 x 及 y 各自為 1 或更大之整數；且其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 各自獨立地為氫或視情況經取代之直鏈、具支鏈或環狀烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、鹼基、醚或聚醚基團。

在一個實施例中，共軛聚合物並非藉由電化學聚合、藉由過渡金屬促進之有機二鹵化物基團之交叉偶合或藉由使用基於金屬之氧化劑之氧化化學聚合來獲得。

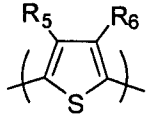
在一些實施例中，共軛聚合物係包含第一噻吩重複單元及第二噻吩重複單元之共聚物。噻吩共聚物可為(例如)嵌段共聚物、交替共聚物或無規共聚物。第一噻吩重複單元可為(例如) 3,4-經二取代噻吩。第二噻吩重複單元可為(例如) 3-經取代噻吩。噻吩共聚物可包含(例如)聚(3,4-經二取代噻吩)之嵌段。噻吩共聚物可包含(例如)區域規則之聚(3-經取代噻吩)之嵌段。噻吩共聚物可包含(例如)區域不規則之聚(3-經取代噻吩)之嵌段。

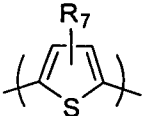
在一些實施例中，共軛聚合物係自噻吩二聚體製得。該

二聚體中之兩個噻吩單元可相同或不同。

在一些實施例中，共軛聚合物包含經磺化之噻吩重複單元。磺化程度可為(例如) 10-100%、或 30-95%、或 50-90%、或大於 75%。磺化聚合物可藉由(例如)用硫酸官能團代替 3-經取代噻吩重複單元之 4 位上之氫原子來製得。磺化聚合物可(例如)經中和至實質上中性 pH。磺化聚合物可為(例如)自摻雜的。聚噻吩之磺化闡述於美國專利第 8,017,241 號中，該專利之全部內容以引用方式併入本文中。

在一些實施例中，共軛聚合物包含：(i)至少一個由下式

表示之第一重複單元：，其中 R₅ 及 R₆ 各自獨立地為視情況經取代之直鏈、具支鏈或環狀烷氧基、環氧烷或聚醚；及 (ii) 至少一個由下式表示之第二重複單元：

，其中 R₇ 係視情況經取代之直鏈、具支鏈或環狀烷氧基、烷氧基、環氧烷或聚醚。共聚物可進一步經摻雜，包括磺化。在一個實施例中，第一重複單元係 3,4-二聚醚-噻吩或 3,4-伸乙基二氧基-噻吩。在一個實施例中，第二重複單元係 3-烷基-噻吩、3-聚醚-噻吩或包含至少一個氟化基團之 3-經取代噻吩(例如，3-(2,2,2-三氟乙氧基)噻吩)。

裝置、使用方法、應用

本文所述之實施例可應用於(例如)具有降低之帶隙、低氧化電位及/或高度穩定導電態之共軛導電聚合物，例如

經烷氧基或聚醚取代之聚噻吩、聚吡咯、聚(二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]吡咯)、聚異硫萘等，其可用於HIL(電洞注入層)、HTL(電洞傳輸層)、透明導電氧化物(TCO，此乃因該等聚合物呈氧化形式時變得幾乎透明)、Li電池、電容器及其他有機電子應用。可製備裝置，包括(例如)OLED(有機發光裝置)裝置、有機光電伏打裝置及電晶體。

在一些實施例中，本文所述之共軛聚合物(包括聚噻吩)可用於電池中，包括一次電池及二次電池，且亦包括(例如)鋰離子電池。其可用於陽極或陰極中。電池之陰極可包含(例如)包含一或多種本文所述之聚噻吩之組合物。陰極組合物可進一步包含(例如)黏合劑(例如，PVDF)及活性材料(例如， LiCoO_2)與共軛聚合物(例如，聚噻吩)混合。可使用氟化或未氟化聚合物。在一個實施例中，聚噻吩可包含(例如)至少一個氟化基團。在一些實施例中，聚噻吩可為(例如)包含至少一個3-經取代噻吩重複單元之共聚物或均聚物，其中3-取代基包含氟化烷氧基或聚醚基團。亦可使用3,4-經取代聚合物。在一些實施例中，例如陽極，例如，聚噻吩可包含(例如)至少一個直接鍵結至噻吩環之磺酸酯基團。可使用冠醚取代基，其中冠醚可(例如)適於結合至鋰。

在一些實施例中，本文所述之共軛聚合物(例如，聚噻吩)可用於電容器中。電容器之陰極可包含(例如)包含本文所述之聚噻吩之組合物。聚噻吩可包含(例如)至少一個

3,4-伸乙基二氧基噻吩重複單元。聚噻吩可為(例如)包含至少三個或至少四個3,4-伸乙基二氧基噻吩重複單元之寡聚體。在一些實施例中，聚噻吩可包含(例如)至少一個直接鍵結至噻吩環之磺酸酯基團。

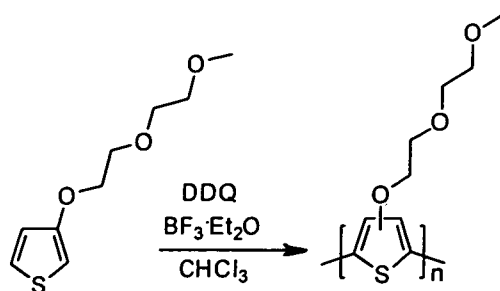
在一些實施例中，本文所述之聚噻吩用於OLED裝置中。OLED裝置可包含(例如)陰極、陽極、發射層及電洞注入層，其中電洞注入層包含本文所述之聚噻吩。聚噻吩可為(例如)包含至少一個3-經取代噻吩之共聚物或均聚物，其中3-取代基包含烷基、烷氧基、聚醚或環氧烷。聚噻吩可為(例如)包含至少一個3,4-經二取代噻吩之共聚物或均聚物，其中取代基係選自烷氧基、聚醚及環氧烷。聚噻吩可包含(例如)至少一個直接鍵結至噻吩環之磺化基團。

通常，廣泛使用之用於產生該等材料之合成方法係基於過渡金屬促進之官能化聚合物前體之有機二鹵化物衍生物之交叉偶合。即使該等技術容許合成可處理之區域特異性材料，其亦限於具有低氧化電位之單體前體，尤其呈其鹵化狀態。而且，由於穩定性有限，鹵化單體之合成及純化可變得棘手且非常昂貴，且從而限制其在許多商業應用中之可用性。

在以下工作實例中提供額外實施例。

工作實例

實例1. 聚{3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]噻吩} [PMEET]
之合成



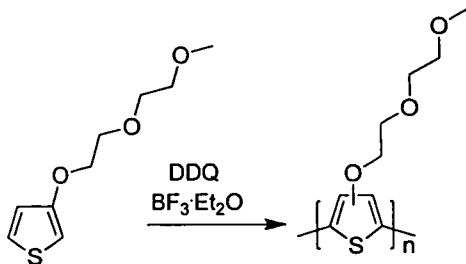
以 N_2 沖淨裝備有加料漏斗之100 mL乾燥三頸燒瓶，並經由去氧注射器裝入3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]噻吩(0.20 g, 1.0 mmol)、三氟化硼醚合物($BF_3 \cdot O(Et)_2$) (0.5 mL, 4.0 mmol)及無水 $CHCl_3$ (20 mL, 0.05 M)。將反應燒瓶冷卻至 $0^\circ C$ ，並經由去氧注射器逐滴添加2,3-二氯-5,6-二氯基苯醌(DDQ)存於 $CHCl_3$ (80 mL, 4.0 mmol)中之0.05 M懸浮液。觀察到在添加DDQ後1小時內形成黑色沈澱。添加完成後，持續攪拌24小時，此時將反應混合物傾倒至200 mL己烷中，形成微細黑色顆粒。合併之有機固體用己烷洗滌兩次並乾燥。將粗產物再溶解於極少量甲醇中，並在水中沈澱。經由過濾收集聚合物，並用熱水充分洗滌。藉由在含有2 mL胼單水合物之100 mL水中攪拌1小時使殘留物去摻雜。藉由過濾分離暗黑色固體並再次用水洗滌。在真空中乾燥之後，藉由GPC以含有1 mmol/L LiBr之NMP ($[c]=0.8$ mg/mL，速率為1 mL/min，在 $80^\circ C$ 下)相對於聚苯乙烯標準品分析聚合物： $M_n=17,900$ ， $M_w=35,850$ ， $PDI=1.9$ 。

光譜數據： ^1H 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)。

NMR光譜數據證實聚合物之結構完整性及區域不規則微

結構(圖 1a)，且隨後與藉由 GRIM 方法製備之區域規則聚合物進行比較(圖 1b)。

實例 2. 聚{3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]噻吩} [PMEET] 之無溶劑合成

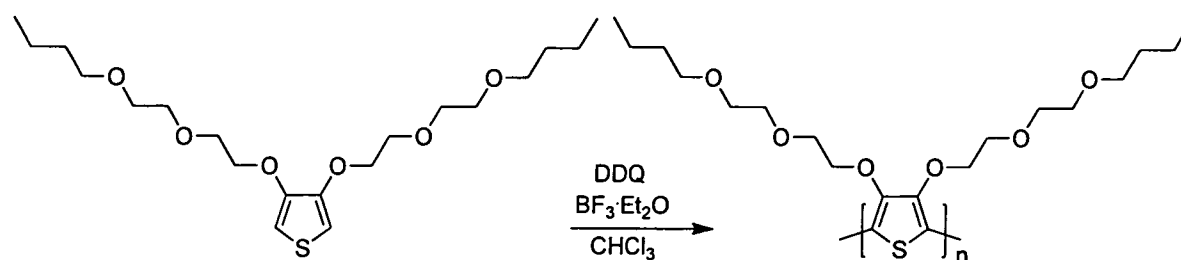


以 N₂ 沖淨裝備有機械攪拌器及熱電偶之 250 mL 乾燥三頸燒瓶，並裝入 3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]噻吩 (20 g, 0.099 mol) 及三氟化硼醚合物 (BF₃·O(Et)₂) (50 mL, 0.41 mol)。分五份添加 2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌 (DDQ) (27.86 g, 0.123 mol)。反應放熱並添加 DDQ，以使反應溫度穩定及/或在每一連續添加之前開始下降。觀察到在添加第一份 DDQ 時形成黑色沈澱。添加完成後，溫度設定在 60°C，並持續攪拌 24 小時，此時大多數材料固化。藉由添加鋅粉末 (16.1 g, 0.246) 猝滅反應混合物，並將反應混合物再攪拌 1 小時。過濾混合物，並依次用甲醇、10% HCl (aq)、熱水充分洗滌有機固體。隨後對聚合物實施索氏萃取 (Soxhlet extraction) 過夜以移除殘留 DDQ。隨後自套筒收集固體，並用水及 IPA 沖洗。隨後藉由在含有 2 mL 胍單水合物之 100 mL 水中攪拌 1 小時來還原聚合物。藉由過濾分離暗黑色固體並再次用水洗滌，直至 pH 呈中性。在真空中乾燥之後，分離到 10.1 g (51% 產率) 聚合物，並藉由 GPC 以含有 1

mmol/L LiBr之NMP (0.8 mL/min, 在 80°C 下) 相對於聚苯乙烯標準品進行分析： $M_n=18,015$, $M_w=24,435$, $PDI=1.36$ 。

光譜數據： ^1H 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)。

實例 3. 聚 {3,4-雙 [2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩} [PdiBEET]之合成



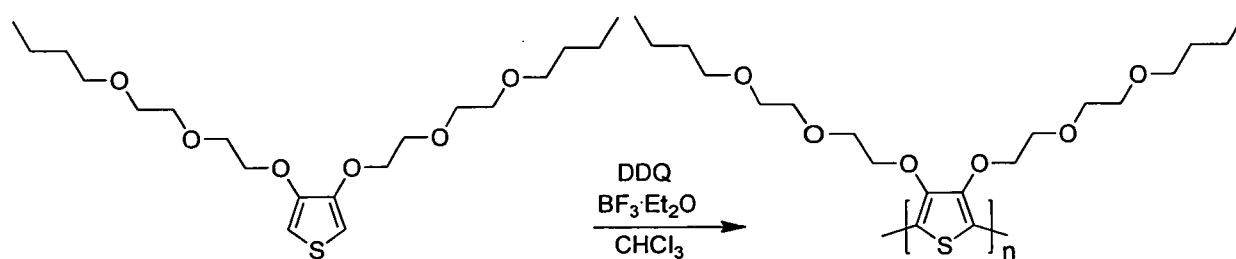
以 N_2 沖淨 100 mL 乾燥三頸燒瓶，並經由去氧注射器裝入 3,4-雙 [2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩 (1.83 g, 4.50 mmol)、三氟化硼醚合物 ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$) (1.40 mL, 11.1 mmol) 及無水 CHCl_3 (20 mL, 0.23 M)。分小份添加 2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌 (DDQ) (3.1 g, 13.6 mmol)。在室溫 (約 25°C) 下實施聚合。觀察到在添加 DDQ 後 1 小時內形成黑色沈澱。添加完成後，持續攪拌 24 小時，並將反應混合物傾倒至 200 mL 水:甲醇 (50:50) 混合物中以猝滅並沈澱聚合物。分離有機固體，並用熱水充分洗滌。藉由在含有 2 mL 胍單水合物之 200 mL 水中攪拌 1 小時使殘留物去摻雜。將聚合物再溶解於極少量 CHCl_3 中，並在甲醇:水 (50:50) 混合物中沈澱。藉由過濾分離暗黑色固體並再次用水洗滌。乾燥之後，將聚合物用己烷索氏萃取，在真空中乾燥，並藉

由 GPC 以 氯 苯 (1 mL/min, 在 80°C 下) 相 對 於 聚 苯 乙 烯 標 準 品 進 行 分 析 : $M_n=14,400$, $M_w=22,900$, $PDI=1.6$ 。

光 譜 數 據 : $^1\text{H NMR}$ (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)。

NMR 光 譜 數 據 證 實 聚 合 物 之 結 構 完 整 性 (圖 2a), 並 與 藉 由 GRIM 方 法 製 備 之 聚 合 物 進 行 比 較 (圖 2b)。

實 例 4. 聚 {3,4- 雙 [2-(2- 丁 氧 基 乙 氧 基) 乙 氧 基] 噻 吩 } [PdiBEET] 之 合 成

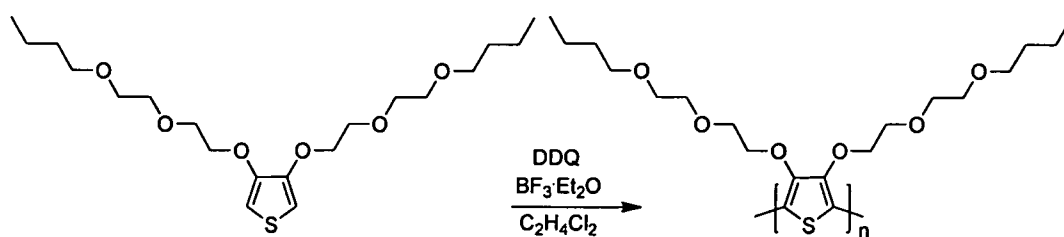


以 N_2 沖 淨 裝 備 有 加 料 漏 斗、氮 氣 接 頭 及 攪 拌 棒 之 250 mL 乾 燥 三 頸 燒 瓶, 並 經 由 去 氧 注 射 器 裝 入 3,4- 雙 [2-(2- 丁 氧 基 乙 氧 基) 乙 氧 基] 噻 吩 (2.00 g, 4.90 mmol)、三 氟 化 硼 醚 合 物 ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$) (2.48 mL, 19.8 mmol) 及 無 水 CHCl_3 (100 mL, 0.05 M)。將 2,3- 二 氯 -5,6- 二 氰 基 苯 醌 (DDQ) (4.49 g, 19.8 mmol) 在 惰 性 氛 圍 中 分 散 於 存 於 單 獨 250 mL 三 頸 圓 底 燒 瓶 中 之 100 mL CHCl_3 (0.2 M) 中。將 DDQ 存 於 氯 仿 中 之 分 散 液 經 由 去 氧 套 管 轉 移 至 加 料 漏 斗 中。隨 後, 將 DDQ 逐 滴 添 加 至 反 應 燒 瓶 中。觀 察 到 在 添 加 DDQ 後 1 小 時 內 形 成 黑 色 沉 澱。添 加 完 成 後, 持 續 攪 拌 48 小 時, 此 時 向 反 應 中 添 加 二 茂 鐵 (19.8 mmol), 並 將 其 傾 倒 至 500 mL 水 : 甲 醇 (50:50)

混合物中，在減壓下移除過量氯仿以沈澱聚合物。分離有機固體，並用熱水充分洗滌。藉由在含有 2 mL 胍單水合物之 200 mL 水中攪拌 1 小時使殘留物去摻雜(此程序至少再重複兩次)。將聚合物再溶解於極少量 CHCl_3 中，並在甲醇:水(50:50)混合物中沈澱(可重複此程序以確保移除殘留二茂鐵)。藉由過濾分離暗黑色固體，並再次用水洗滌，並在真空中乾燥，獲得 1.42 g (72%) 聚合物。藉由 GPC 以含有 1 mmol/L LiBr 之 NMP ($[\text{c}]=0.8 \text{ mg/mL}$ ，速率為 1 mL/min，在 80°C 下) 相對於聚苯乙烯標準品分析聚合物： $M_n=33,800$ ， $M_w=52,600$ ， $\text{PDI}=1.6$ 。

光譜數據： ^1H 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)。

實例 5. 聚{3,4-雙[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩}[PdiBEET]之合成



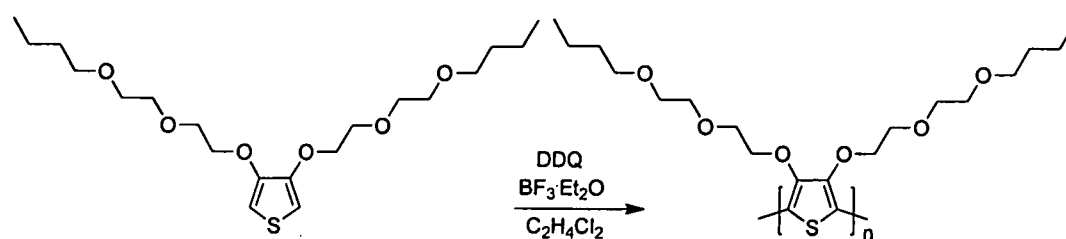
250 mL 乾燥三頸燒瓶裝備有磁力攪拌器、熱電偶、隔片及回流冷凝器。以 N_2 沖淨燒瓶，並經由去氧注射器裝入 3,4-雙[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩 (10.00 g, 0.0247 mol)、三氟化硼醚合物 ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) (12.19 mL, 0.0988 mol) 及無水 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (70 mL, 0.3 M)。然後，將 2,3-二氯-

5,6-二氯基苯醌(DDQ) (6.96 g, 0.031 mol)分成5等份。每5分鐘向反應混合物中添加一份，持續20分鐘。添加DDQ之後混合物開始變暗，且在最後一次添加之後約15 min，觀察到黏度增加。DDQ添加完成之後，將混合物在室溫下攪拌3小時。3小時之後，一次性添加二茂鐵(11.52 g, 0.062 mol)。將混合物在室溫下再攪拌1小時。然後，將反應混合物添加至含有200 mL去離子水之500 mL燒杯中，並將混合物攪拌5分鐘。隨後藉由旋轉蒸發濃縮混合物，直至所有1,2-二氯乙烷已溶解，且圓底燒瓶含有黑色固體存於水中之懸浮液。隨後過濾混合物，並將所回收之固體溶解於極少量氯仿中。使混合物通過含有氯仿之350 mL二氧化矽濾塞(粗矽膠)。向所收集之溶析液中添加去離子水(300 mL)，並藉由旋轉蒸發濃縮混合物(添加水以防止固體在溶劑蒸發期間黏著至圓底燒瓶之側壁)。在已蒸發所有氯仿且燒瓶僅含有水及黑色固體材料之後，過濾混合物。將所回收之固體溶解於極少量氯仿中。再次使用上文提及程序使該混合物通過矽膠。隨後將所回收之固體在50°C下用存於400 mL 1% HCl (aq)中之50 mL IPA洗滌2小時。過濾混合物，並將所回收之固體添加至存於300 mL 5%胼(aq)中之50 mL IPA中，並在40°C下攪拌1小時。過濾混合物，並將所回收之固體在40°C下存於300 mL去離子水中之50 mL IPA中洗滌1小時。過濾混合物，並將所回收之固體在真空烘箱中在60°C下乾燥過夜。藉由GPC以含有1 mmol/L LiBr之NMP ($[c]=0.8$ mg/mL，速率為0.8 mL/min，在80°C

下)相對於聚苯乙烯標準品分析聚合物： $M_n=38,839$ ， $M_w=72,210$ ， $PDI=1.9$ 。

光譜數據： ^1H 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)。

實例6. 聚{3,4-雙[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩}[PdiBEET]之合成

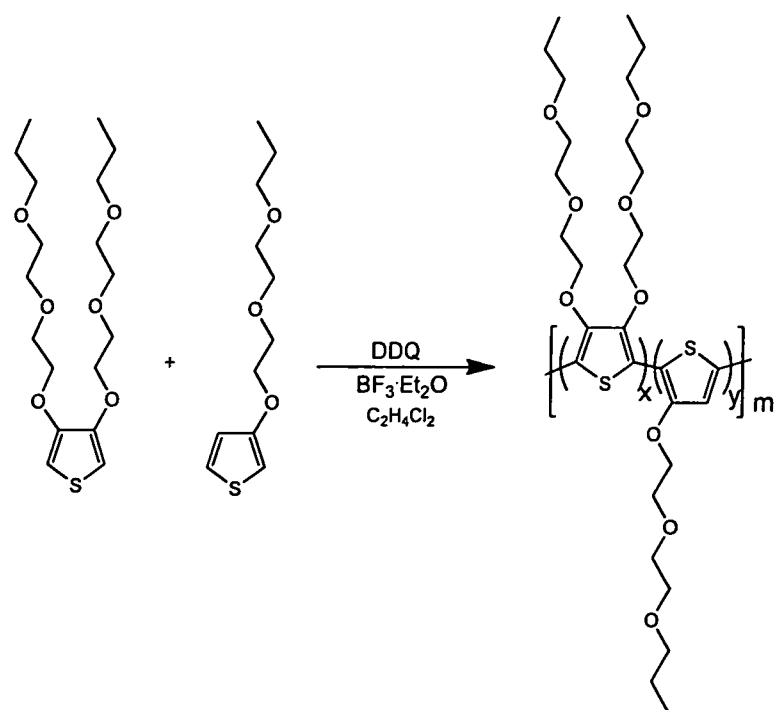


250 mL乾燥三頸燒瓶裝備有磁力攪拌器、熱電偶、隔片及回流冷凝器。以 N_2 沖淨燒瓶，並經由去氧注射器裝入3,4-雙[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩(10.00 g, 0.0247 mol)、三氟化硼醚合物($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$) (12.19 mL, 0.0988 mol)及無水 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (70 mL, 0.3 M)。然後，將2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ) (6.96 g, 0.031 mol)分成5等份。每5分鐘向反應混合物中添加一份，持續20分鐘。添加DDQ之後混合物開始變暗，且在最後一次添加之後約15 min，觀察到黏度增加。DDQ添加完成之後，將混合物在室溫下攪拌3小時。3小時之後，一次性添加Zn (粉末, 4.05 g, 0.062 mol)。將混合物在室溫下再攪拌1小時。然後，將反應混合物添加至含有200 mL去離子水之500 mL燒杯中，並將混合物攪拌5分鐘。隨後藉由旋轉蒸發濃縮混合物，直

至所有 1,2-二氯乙烷已溶解，且圓底燒瓶含有黑色固體存於水中之懸浮液。隨後過濾混合物，並將所回收之固體溶解於極少量氯仿中。使混合物通過含有氯仿之 350 mL 二氧化矽濾塞(粗矽膠)。向所收集之溶析液中添加去離子水(300 mL)，並藉由旋轉蒸發濃縮混合物(添加水以防止固體在溶劑蒸發期間黏著至圓底燒瓶之側壁)。在已蒸發所有氯仿且燒瓶僅含有水及黑色固體材料之後，過濾混合物。將所回收之固體溶解於極少量氯仿中。再次使用上文提及程序使該混合物通過矽膠。隨後將所回收之固體在 50°C 下用存於 400 mL 1% HCl (aq) 中之 50 mL IPA 洗滌 2 小時，洗滌兩次。過濾混合物，並將所回收之固體添加至存於 300 mL 5% 胍(aq) 中之 50 mL IPA 中，並在 40°C 下攪拌 1 小時。過濾混合物，並將所回收之固體在 40°C 下在存於 300 mL 去離子水中之 50 mL IPA 中洗滌 1 小時。過濾混合物，並將所回收之固體在真空烘箱中在 60°C 下乾燥過夜。藉由 GPC 以含有 1 mmol/L LiBr 之 NMP ($[c]=0.8$ mg/mL，速率為 0.8 mL/min，在 80°C 下) 相對於聚苯乙烯標準品分析聚合物： $M_n=25,689$ ， $M_w=47,821$ ， $PDI=1.86$ 。

光譜數據： ^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)。

實例 7. 聚{3,4-雙[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩-*r*-3-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩} [P(diBEET-*r*-BEET)]之合成

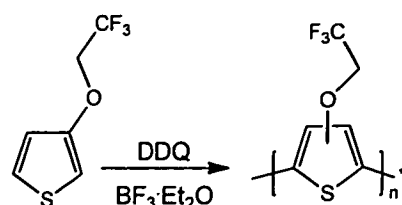


250 mL 乾燥三頸燒瓶裝備有磁力攪拌器、熱電偶、隔片及回流冷凝器。以 N_2 沖淨燒瓶中，並經由去氧注射器裝入 3,4-雙[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩 (10.00 g, 0.0247 mol)、3-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩 (0.669 g, 0.00275 mol)、三氟化硼醚合物 ($BF_3 \cdot O(Et)_2$) (13.55 mL, 0.110 mol) 及無水 $C_2H_4Cl_2$ (70 mL, 0.3 M)。然後，將 2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌 (DDQ) (7.72 g, 0.034 mol) 分成 5 等份。每 5 分鐘向反應混合物中添加一份，持續 20 分鐘。添加 DDQ 之後混合物開始變暗，且在最後一次添加之後約 15 min，觀察到黏度增加。DDQ 添加完成之後，將混合物在室溫下攪拌 3 小時。3 小時之後，一次性添加 Zn (粉末, 4.45 g, 0.068 mol)。將混合物在室溫下再攪拌 1 小時。然後，將反應混合物添加至含有 200 mL 去離子水之 500 mL 燒杯中，並將混合物攪拌 5 分鐘。隨後藉由旋轉蒸發濃縮混合物，直至所有 1,2-二氯乙烷已溶解，且圓底燒瓶含有黑

色固體存於水中之懸浮液。隨後過濾混合物，並將所回收之固體溶解於極少量氯仿中。使混合物通過含有氯仿之350 mL二氧化矽濾塞(粗矽膠)。向所收集之溶析液中添加去離子水(300 mL)，並藉由旋轉蒸發濃縮混合物(添加水以防止固體在溶劑蒸發期間黏著至圓底燒瓶之側壁)。在已蒸發所有氯仿且燒瓶僅含有水及黑色固體材料之後，過濾混合物。將所回收之固體溶解於極少量氯仿中，並再次使用上文提及程序使其通過矽膠。隨後將所回收之固體在50°C下用存於400 mL 1% HCl (aq)中之50 mL IPA洗滌2小時，洗滌兩次。過濾混合物，並將所回收之固體添加至存於300 mL 5%胂(aq)中之50 mL IPA中，並在40°C下攪拌1小時。過濾混合物，並將所回收之固體在40°C下在存於300 mL去離子水中之50 mL IPA中洗滌1小時。過濾混合物，並將所回收之固體在真空烘箱中在60°C下乾燥過夜。藉由GPC以含有1 mmol/L LiBr之NMP ($[c]=0.8$ mg/mL，速率為0.8 mL/min，在80°C下)相對於聚苯乙烯標準品分析聚合物： $M_n=33,490$ ， $M_w=61,117$ ，PDI=1.86。

光譜數據： ^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), 7.10 (bs, 0.1H)。1D ^1H NMR及2D HSQC NMR光譜數據證實聚合物之結構完整性以及在聚合物骨架中納入3-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩共聚單體(分別為圖3a及3b)。

實例8. 聚3-(2,2,2-三氟乙氧基)噻吩[P2EF3]之無溶劑合成



250 mL 乾燥三頸燒瓶裝備有機械攪拌器、熱電偶、隔片、N₂入口。以 N₂ 沖淨燒瓶，並經由去氧注射器裝入 3-(2,2,2-三氟)乙氧基噻吩(10.00 g, 0.0549 mol)及三氟化硼醚合物(BF₃·O(Et)₂) (27.1 mL, 0.220 mol)。然後，將 2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ) (15.45 g, 0.068 mol)分成 5 等份。每 5 分鐘向反應混合物中添加一份，持續 20 分鐘。在添加開始之後約 15 min 觀察到黏度增加。DDQ 添加完成之後，將混合物在 60°C 下攪拌 3 小時。3 小時之後，一次性添加二茂鐵(25.29 g, 0.136 mol)。將混合物在室溫下再攪拌 1 小時。1 小時後，向燒瓶中添加 100 mL MeOH，並將混合物在室溫下再攪拌 15 分鐘。隨後將燒瓶之內容物轉移至 1000 mL 燒杯中，視需要使用額外 MeOH 以將殘留材料洗滌至燒杯中。向燒杯中添加更多 MeOH，直至混合物之總體積為 500 mL。隨後將混合物在 50°C 下攪拌 1 小時，且隨後過濾。將所回收之固體與 400 mL MeOH 合併，並將混合物在 50°C 下攪拌 1 小時。過濾混合物，並對所回收之固體經由用 MeOH 索氏萃取過夜予以純化。將剩留在套筒中之固體添加至 200 mL MeOH 中，並在 50°C 下攪拌 1 小時。過濾混合物，並對所回收之固體藉由用 MeOH 索氏萃取過夜再次予以純化。將剩留在套筒中之固體添加至 200 mL MeOH 中，並在 50°C 下攪拌 1 小時。過濾混合物，並將所回收之

固體添加至 300 mL 5% N_2H_4 (aq) 中，並在 50°C 下攪拌 1 小時。過濾混合物，並將濾餅用 100 mL 去離子水沖洗兩次並用 100 mL IPA 沖洗一次。將所回收之固體在真空烘箱中在 60°C 下乾燥過夜。藉由 GPC 以含有 1 mmol/L LiBr 之 NMP ($[\text{c}]=0.8$ mg/mL，速率為 0.8 mL/min，在 80°C 下) 相對於聚苯乙烯標準品分析聚合物： $M_n=2,858$ ， $M_w=5,299$ ， $\text{PDI}=1.85$ 。

光譜數據： ^1H NMR (300 MHz, DMF- d_7): δ_H 5.1 (bq, 2H), δ_H 7.5 (bm, 1H)。 ^1H 及 ^{19}F NMR 光譜數據證實聚合物之結構完整性及區域不規則微結構(分別為圖 4a 及 4b)，且隨後與藉由 GRIM 方法製備之相當地區域不規則聚合物(圖 4c 及 4d)進行比較{其中 GRIM 方法(c-d)相對於其單體 2,5-二溴-3-(2,2,2-三氟乙氧基)噻吩繪示，此表明單體及不規則聚合物中之質子之間局部磁性環境之差異。

實例 9. 實例 1 至 8 中製備之聚合物與藉由 GRIM 方法製備之聚合物的比較。

如表 1、2、3 及 4 中所顯示，藉由氧化聚合產生之基於聚噻吩之聚合物與藉由傳統 GRIM 方法產生之聚合物具有類似的材料特性。然而，藉由氧化聚合產生之聚合物中金屬及/或鹵素之雜質含量顯著小於藉由 GRIM 產生之聚合物。

經由氧化方法及 GRIM 方法合成之聚合物的材料特徵顯示於表 4 及圖 5 中。

表 1. 藉由上文所述一般程序製備之PMEET聚合物試樣對藉由GRIM方法製備之聚合物的分子量及純度數據

編號	材料 (聚合物)	方法 (實驗 編號)	GPC數據 ¹		純度報告 ² (ppm)				
			M_n	PDI	Zn	Fe	Ni	Mg	Br ³
1	PMEET	Oxi (1)	17,900	1.9	0-10	5-10	<0.1	13.2	<48.8
2	PMEET	Oxi (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

表 2. 藉由上文所述一般程序製備之PdiBEET及P(diBEET-*r*-BEET)聚合物試樣對藉由GRIM方法製備之聚合物的分子量及純度數據

編號	材料 (聚合物)	方法 (實驗 編號)	GPC數據 ¹		純度報告 ² (ppm)				
			M_n	PDI	Zn	Fe	Ni	Mg	Br ³
1	PdiBEET	Oxi (3)	14,400	1.6	NA	NA	NA	NA	NA
2	PdiBEET	Oxi (4)	33,800	1.6	NA	NA	1.2	3.8	<113
3	PdiBEET	Oxi (5)	38,839	1.9	3	74	2	3	NA
4	PdiBEET	Oxi (6)	25,689	1.9	9	55	3	4	NA
5	P(diBEET- <i>r</i> -BEET)	Oxi (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

表 3. 藉由上文所述一般程序製備之P2EF3聚合物試樣對藉由GRIM方法製備之聚合物的分子量及純度數據

編號	材料 (聚合物)	方法 (實驗 編號)	GPC數據 ¹		純度報告 ² (ppm)				
			M_n	PDI	Zn	Fe	Ni	Mg	Br ³
1	P2EF3	Oxi (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

¹使用 NMP/LiBr (0.1 mM)作為溶析液(試樣 [c]=0.8 mg/mL，流速為 0.8 mL/min，80°C)在 PL-220 上獲得 GPC 數據

²使用 ICP-AES/MS 方法(Plextronics 公司及 R. J. Lee Group

公司關於金屬及IC-燃燒溴化物分析之實驗室結果)獲得純度³最小及/或最大報告限值(IC-燃燒方法，R. J. Lee Group公司或NAA分析，元素分析公司)

⁴GRIM方法需要兩個額外步驟：(a)去鹵化及(b)金屬純化步驟，以分別移除Br、Mg及Ni。該等步驟在聚合期間引入或在聚合物之聚合後處理期間實施。表1、2、3中呈現之結果顯示在實施或不實施金屬純化步驟下在去鹵化處理之前聚合物批料之金屬及Br含量範圍[例如，對至少30批經由GRIM方法製備之PMEET、PdiBEET或P2EF3進行分析]。參考文獻：(a) Loewe, R. S.; Khersonsky, S. K.; McCullough, R. D. *Adv. Mater.* 1999, 3, 250 (GRIM方法)；(b) Sheina, E. E. US 2010/0273007 A1 (去鹵化方法)。GRIM聚合闡述於(例如)美國專利第6,166,172號中。

表4. 經由氧化途徑及GRIM方法合成之聚合物的實例性材料表徵數據

編號	聚合物	合成方法	TGA		UV-Vis
			T _{開始} (°C)	殘留(%)	λ _{max} (nm)
1	PMEET	氧化	287	0.38	516
2	PdiBEET	氧化	320	<1	536 (568)
3	P2EF3	氧化	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

實例10. 使用4-甲基-N-苯基-N-(4-(苯基(對-甲苯基)胺基)苯基)苯胺四(五氟苯基)硼酸鹽[NQ-NN-PTAPB-PB₄]之非水性(NQ)油墨之製備

所有製備步驟均在惰性氛圍中在手套箱中實施。藉由將溶劑在小瓶中一起振盪來製備苯甲酸甲酯與3-甲氧基丙腈之2:1混合物。將此溶劑系統與聚合物一起合併在單獨小瓶中，並將混合物在80℃下攪拌1小時。隨後將溶液自加熱移開並使其冷卻至室溫，保持15分鐘。然後，在不同於聚合物溶液之單獨小瓶中，將NQ-NN-PTAPB-PB₄添加至苯甲酸甲酯與3-甲氧基丙腈之2:1混合物中，並將混合物攪拌15分鐘。隨後經2分鐘將溶液逐滴添加至聚合物之經攪拌溶液中。添加完成後，將混合物在50℃下攪拌30分鐘。隨後將溶液在室溫下靜置30分鐘，隨後實施過濾性測試。

實例11. 使用四(五氟苯基)硼酸鹽[NQ-PB₄]之非水性(NQ)油墨之製備

所有製備步驟均在惰性氛圍中在手套箱中實施。向乾淨小瓶中添加聚合物。然後，添加無水溶劑，並將混合物在環境溫度下攪拌，直至聚合物溶解產生絳紅色溶液。向第二乾淨小瓶中添加NQ-PB₄與無水溶劑。將內容物混合，直至形成澄清溶液。將摻雜劑溶液在攪拌下逐滴添加至聚合物溶液中。添加期間，聚合物溶液之顏色自絳紅色變成深藍色。隨後使混合物升溫至50℃，保持3天。此後，使混合物冷卻至室溫並過濾通過0.45微米PTFE過濾器。將經過濾油墨儲存於手套箱中之琥珀色小瓶中。

實例12. 單載子電洞裝置(Hole-Only Device)(HOD)

裝置製作

單載子電洞裝置係單極裝置，其中研究HIL至HTL中之

單載子電洞注入效率。欲測試電洞注入之單載子電洞裝置係在沈積於玻璃基板上之氧化銦錫(ITO)表面上製作。ITO表面預先圖案化以界定 0.09 cm^2 之像素面積。藉由在稀肥皂溶液中超音波處理20分鐘來清潔裝置基板，每一者隨後用蒸餾水洗滌。隨後在異丙醇中超音波處理20分鐘。在氮氣流中乾燥基板，隨後在於300 W下操作之UV-臭氧室中處理20分鐘。

經清潔之基板隨後用HIL油墨塗佈，並在90-170°C下乾燥5-15分鐘以形成HIL層。乾燥膜之厚度介於約20 nm至60 nm範圍內。塗佈過程係在旋轉塗佈機上實施，但同樣可利用噴霧塗佈、噴墨、接觸印刷或任何其他能夠獲得期望厚度之HIL膜之沈積方法來達成。隨後將基板轉移至真空室中，在真空室中借助物理氣相沈積來沈積裝置堆疊之剩餘層。在製作單載子電洞裝置時，將 N,N' (二苯基)- N,N' -二苯基-聯苯胺(NPB)電洞傳輸層(HTL)沈積於HIL之頂部上，隨後沈積金(Au)陰極。

裝置測試

單載子電洞裝置在玻璃基板上包含像素，該基板之電極延伸出該裝置中含有像素之發光部分的封裝區。各像素之典型面積係 0.09 cm^2 。使電極與電流源表(例如 Keithley 2400源表)接觸，其中將偏壓施加至氧化銦錫電極，同時使鋁電極接地。此導致帶正電的載流子(電洞)注入該裝置中。在本實例中，HIL幫助將電荷載流子注入電洞傳輸層中。此導致該裝置之低操作電壓(定義為使給定電流密度

流經像素所需之電壓)。

如表 5-7 及圖 6-8 中所顯示，藉由氧化聚合產生之基於聚噻吩之聚合物顯示等效或較佳之 HOD 結果，其在基於藉由傳統 GRIM 方法產生之聚合物之 HOD 裝置中所觀察到之典型統計學變化範圍內，此表明所有聚合物批料均以類似注入含量遞送 HIL。在 10 mA/cm^2 下量測電壓。

表 5. 含有自 NQ-NN-PTAPB-PB₄ 及經由氧化途徑及 GRIM 方法合成之 PdiBEET 聚合物調配之 HIL 的實例性 HOD 裝置之數據

(電流密度對電壓之曲線參見圖 6)

裝置編號	油墨調配物	聚合物	合成方法	電壓(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	氧化	2.25±0.02
4	NQ-NN-PTAPB-PB ₄	PdiBEET	氧化	2.28±0.06

表 6. 含有自 NQ-NN-PTAPB-PB₄ 及經由氧化途徑及 GRIM 方法合成之 P(diBEET-*r*-BEET) 共聚物調配之 HIL 的實例性 HOD 裝置之數據

(電流密度對電壓之曲線參見圖 7)

裝置編號	油墨調配物	聚合物	合成方法	電壓(V)
1	NQ-NN-PTAPB-PB ₄	PdiBEET*	GRIM	2.22±0.05
2	NQ-NN-PTAPB-PB ₄	P(diBEET- <i>r</i> -BEET)	GRIM	2.35±0.02
3	NQ-NN-PTAPB-PB ₄	P(diBEET- <i>r</i> -BEET)	GRIM	2.51±0.05
4	NQ-NN-PTAPB-PB ₄	P(diBEET- <i>r</i> -BEET)	氧化	2.26±0.04

註：如圖 7 中所顯示，裝置 3 顯示較高電壓，其可為 HOD 量測之缺點。在 10 mA/cm^2 下量測電壓。

表 7. 含有自 NQ-PB₄ 及經由氧化途徑及 GRIM 方法合成之 P(diBEET-*r*-BEET) 共聚物調配之 HIL 的實例性 HOD 裝置之數據

(電流密度對電壓之曲線參見圖 8)

裝置編號	油墨調配物	聚合物	合成方法	電壓(V)
1	NQ-PB ₄	PdiBEET*	GRIM	2.39±0.06
2	NQ-PB ₄	P(diBEET- <i>r</i> -BEET)	氧化	2.91±0.11
3	NQ-PB ₄	P(diBEET- <i>r</i> -BEET)	GRIM	3.13±0.28

*對照 HOD 裝置，其基於自經由 GRIM 製得之 PdiBEET 製備之 HIL。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示經由 (a) 氧化方法及 (b) GRIM 方法合成之聚 {3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]噻吩} (PMEET) 的 ¹H NMR (500 MHz) 譜。

圖 2 顯示經由 (a) 氧化方法及 (b) GRIM 方法合成之聚 {3,4-雙[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩} (PdiBEET) 之 ¹H NMR (500 MHz) 譜。

圖 3 顯示經由氧化方法合成之聚 {3,4-雙[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩-共-3-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩} 之 ¹H NMR (500 MHz) 譜 (a) 及 HSQC (b) 譜。

圖 4 顯示經由氧化方法 (a-b) 及 GRIM 方法 (c-d) 合成之聚

{3-(2,2,2-三氟乙氧基)噻吩} (P2EF3)相對於其單體2,5-二溴-3-(2,2,2-三氟乙氧基)噻吩之 ^1H 及 ^{19}F NMR (500 MHz, 在DMF-d₇中)譜, 此表明單體及不規則聚合物中之質子之間局部磁性環境之差異。

圖5顯示藉由用DDQ氧化聚合(粗實線)及GRIM方法(虛線)製備之聚{3,4-雙[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩}[PdiBEET]的比較UV-Vis分析。

圖6顯示本文所述實例性實施例之單載子電洞裝置之性能。

圖7顯示本文所述實例性實施例之單載子電洞裝置之性能。

圖8顯示本文所述實例性實施例之單載子電洞裝置之性能。

七、申請專利範圍：

105年5月25日修正
劉錄(本)

1. 一種方法，其包含：

使至少一種第一單體在至少一種有機氧化劑存在下聚合，其中該第一單體包含至少一個視情況經取代之雜環，其中該雜環包含至少一個雜原子，及其中該聚合係在亦存在路易斯酸(Lewis acid)或布氏酸(Brönsted acid)下實施；

視情況進一步包含用有機金屬猝滅劑、金屬猝滅劑或有機猝滅劑猝滅該反應；及

視情況進一步包含用至少一種還原劑使反應產物去摻雜。

2. 如請求項1之方法，其中該雜環係包含至少一個雜原子之5員環，且該雜原子係S或N。

3. 如請求項1之方法，其中該第一單體係經取代噻吩。

4. 如請求項1之方法，其中該有機氧化劑包含視情況經取代之醌基團。

5. 一種組合物，其包含藉由如請求項1之方法製得之共軛聚合物。

6. 一種方法，其包含：

(i) 提供包含至少一種第一單體、至少一種有機氧化劑及至少一種路易斯酸或布氏酸之反應混合物，其中該第一單體包含至少一個視情況經取代之雜環，其中該雜環包含至少一個雜原子；

(ii) 使該單體聚合形成共軛聚合物；

- (iii) 用猝滅劑猝滅該反應；及
- (iv) 使該共軛聚合物去摻雜。

八、圖式：

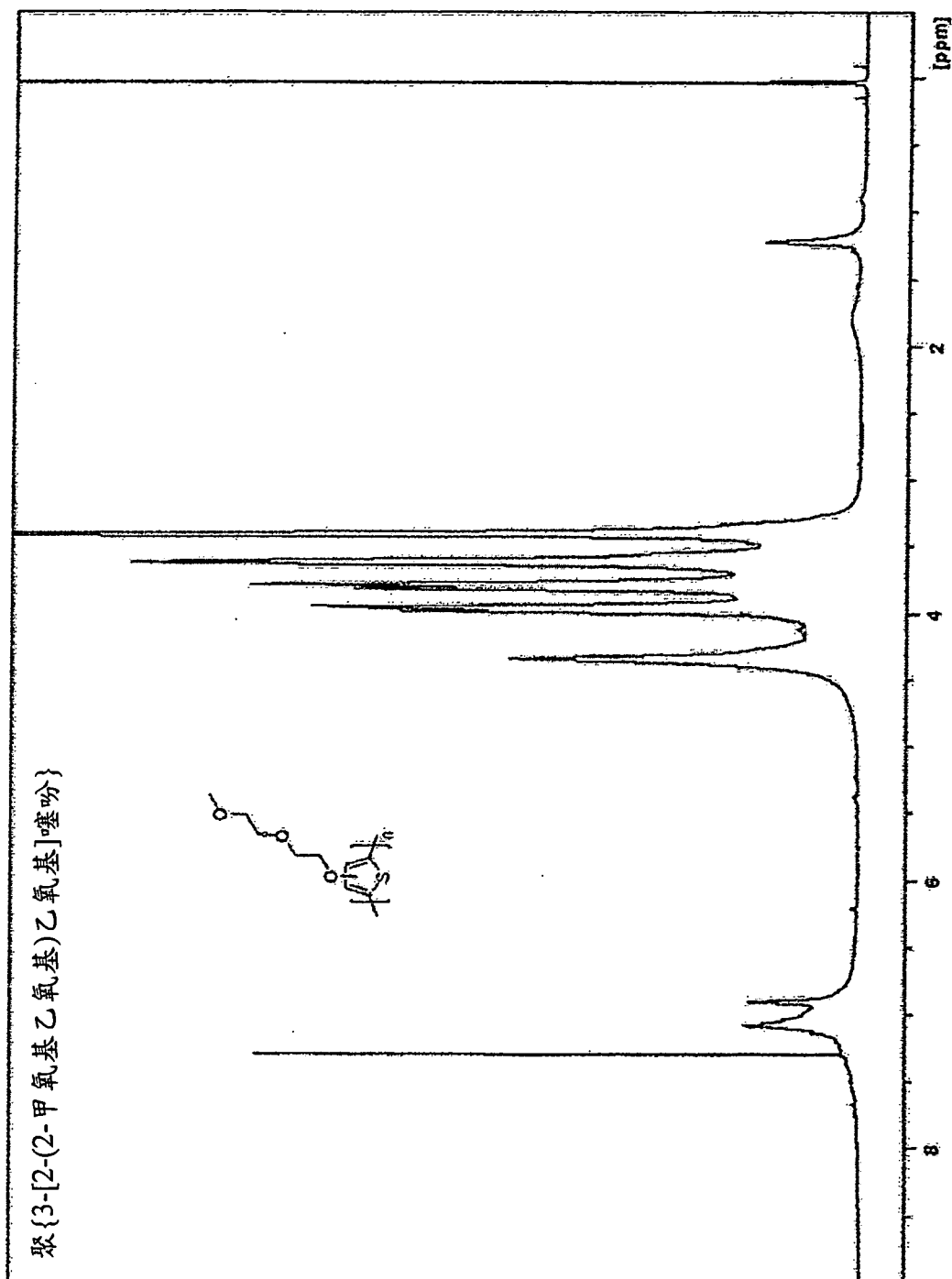


圖 1a

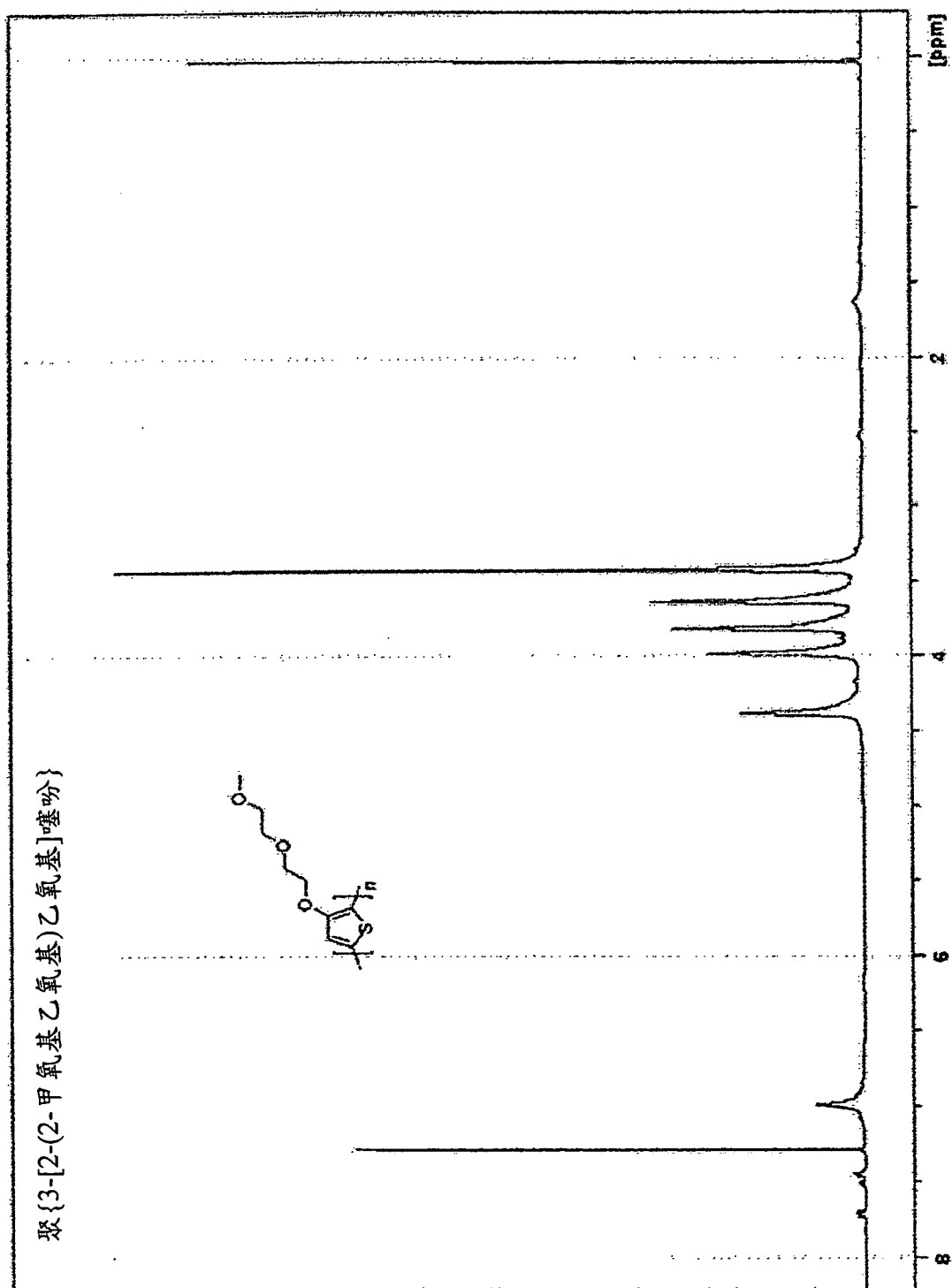


圖 1b

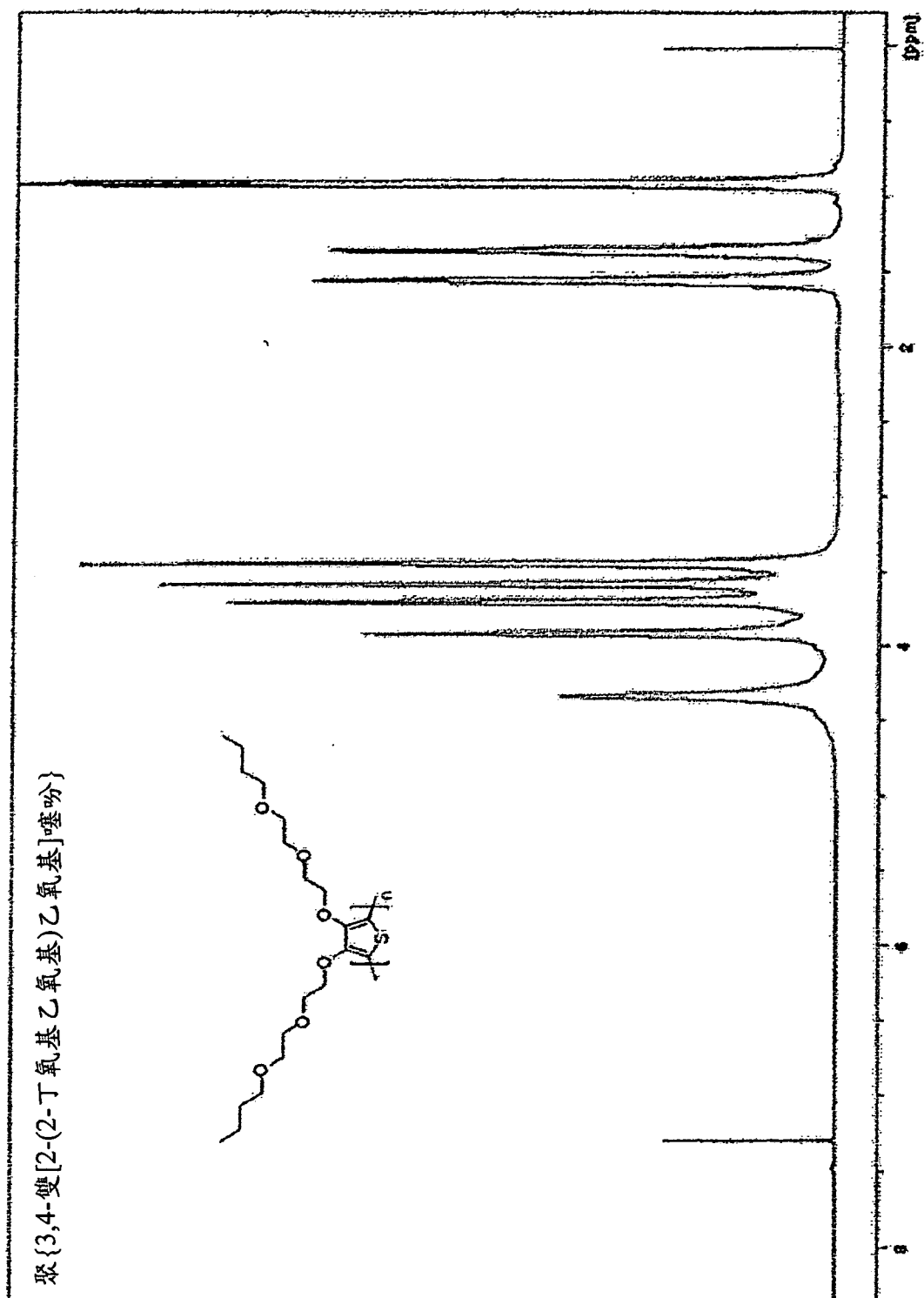
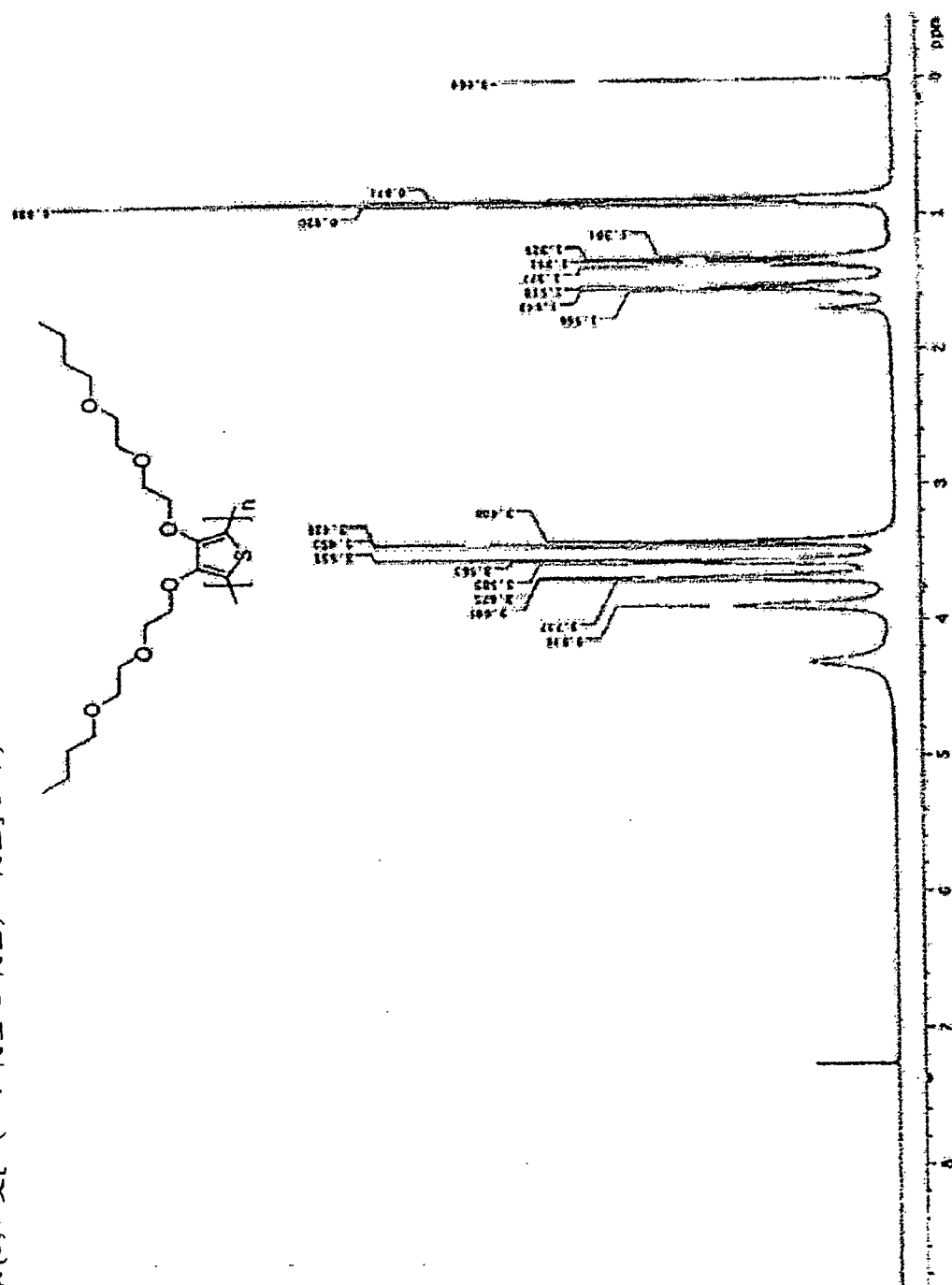


圖 2a



2b

聚{3,4-雙[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩-*r*-3-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩}

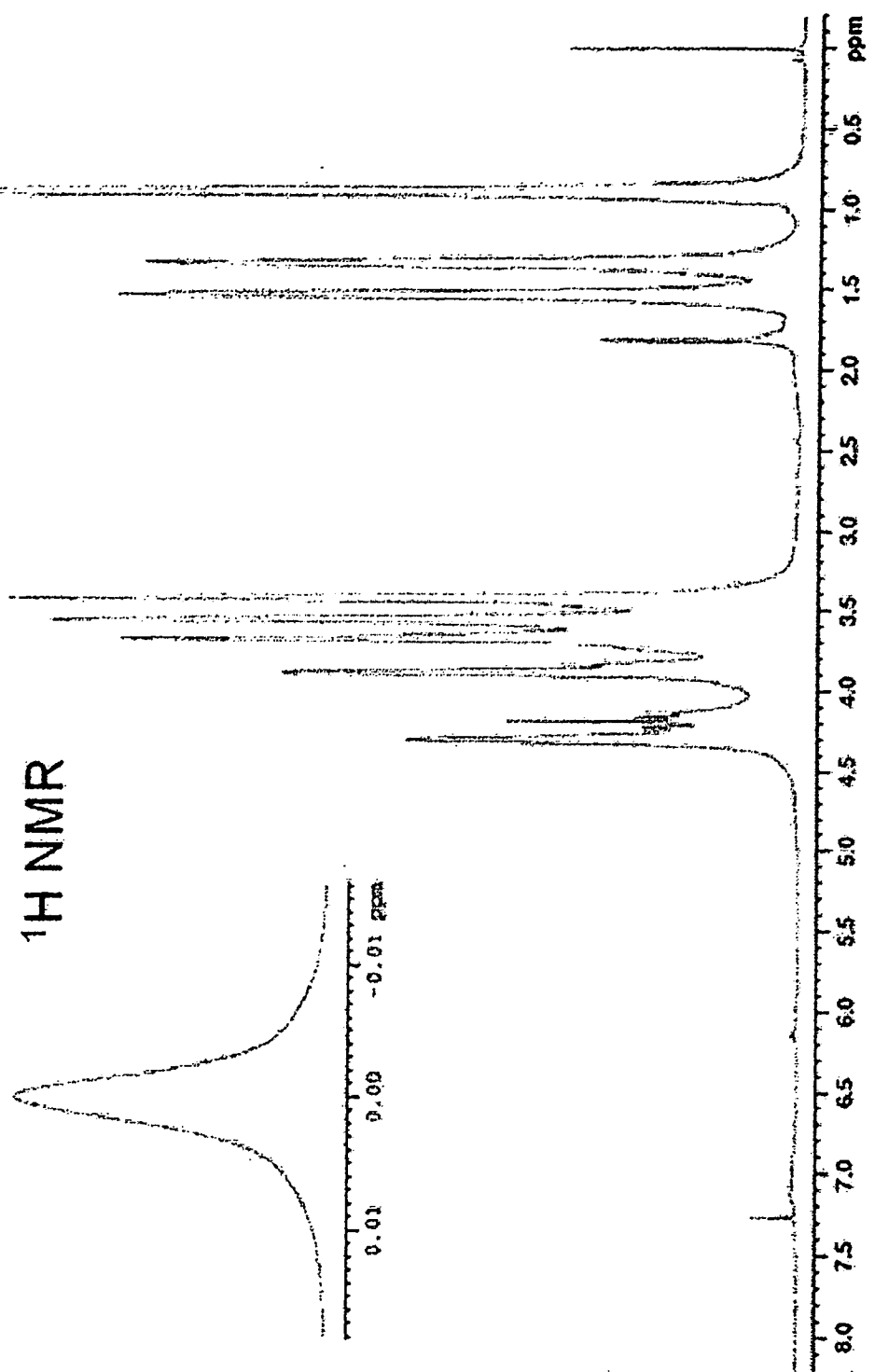


圖 3a

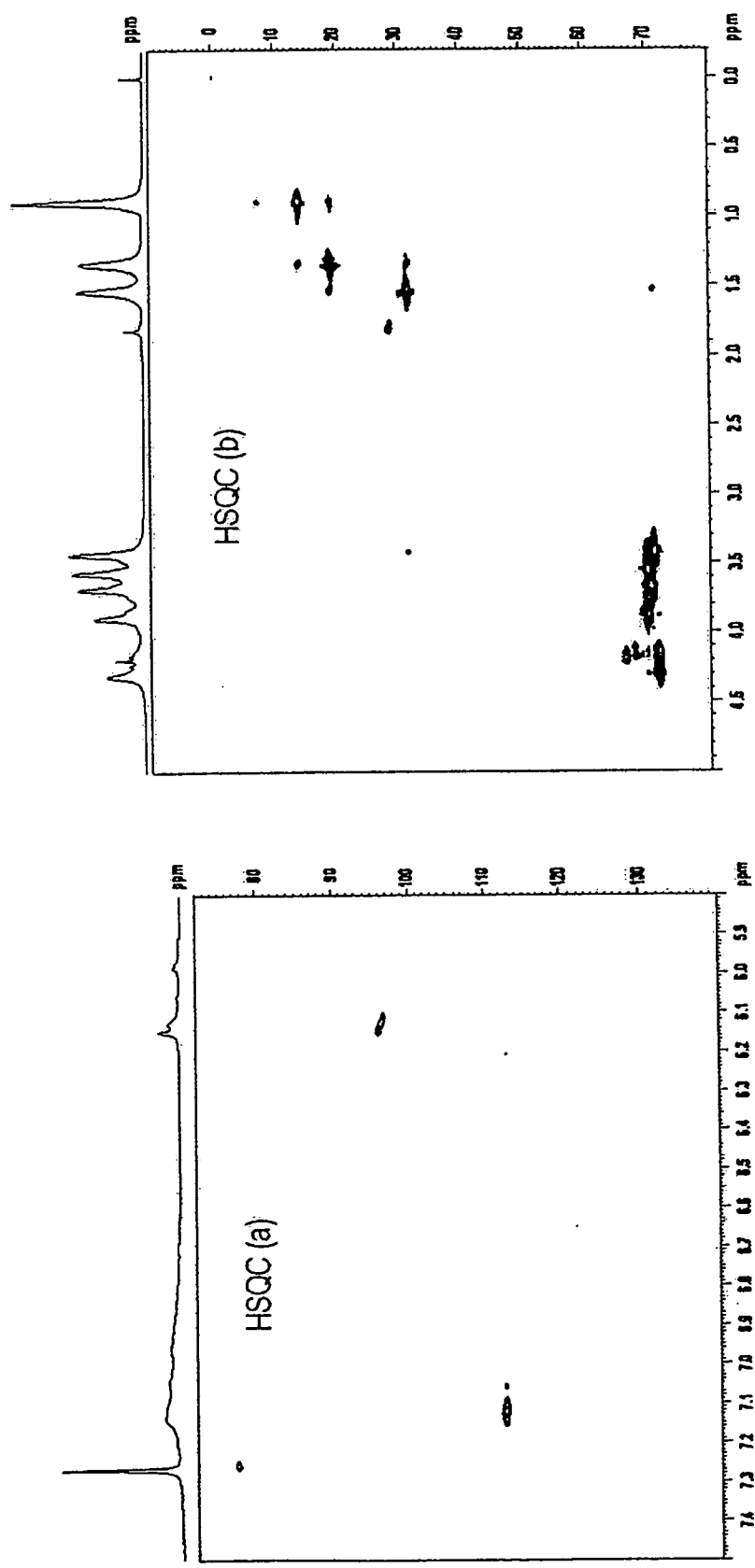


圖 3b

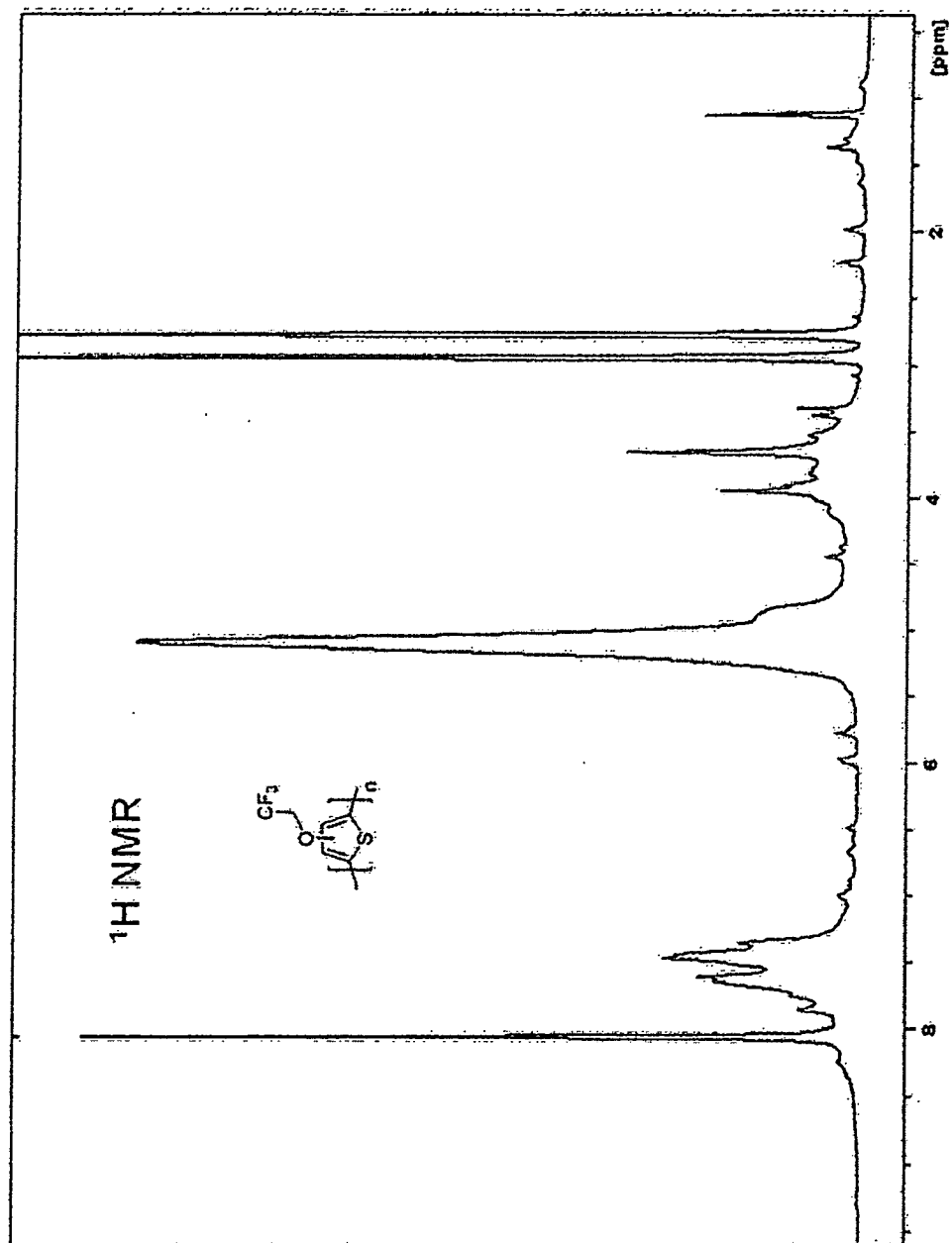


圖 4a

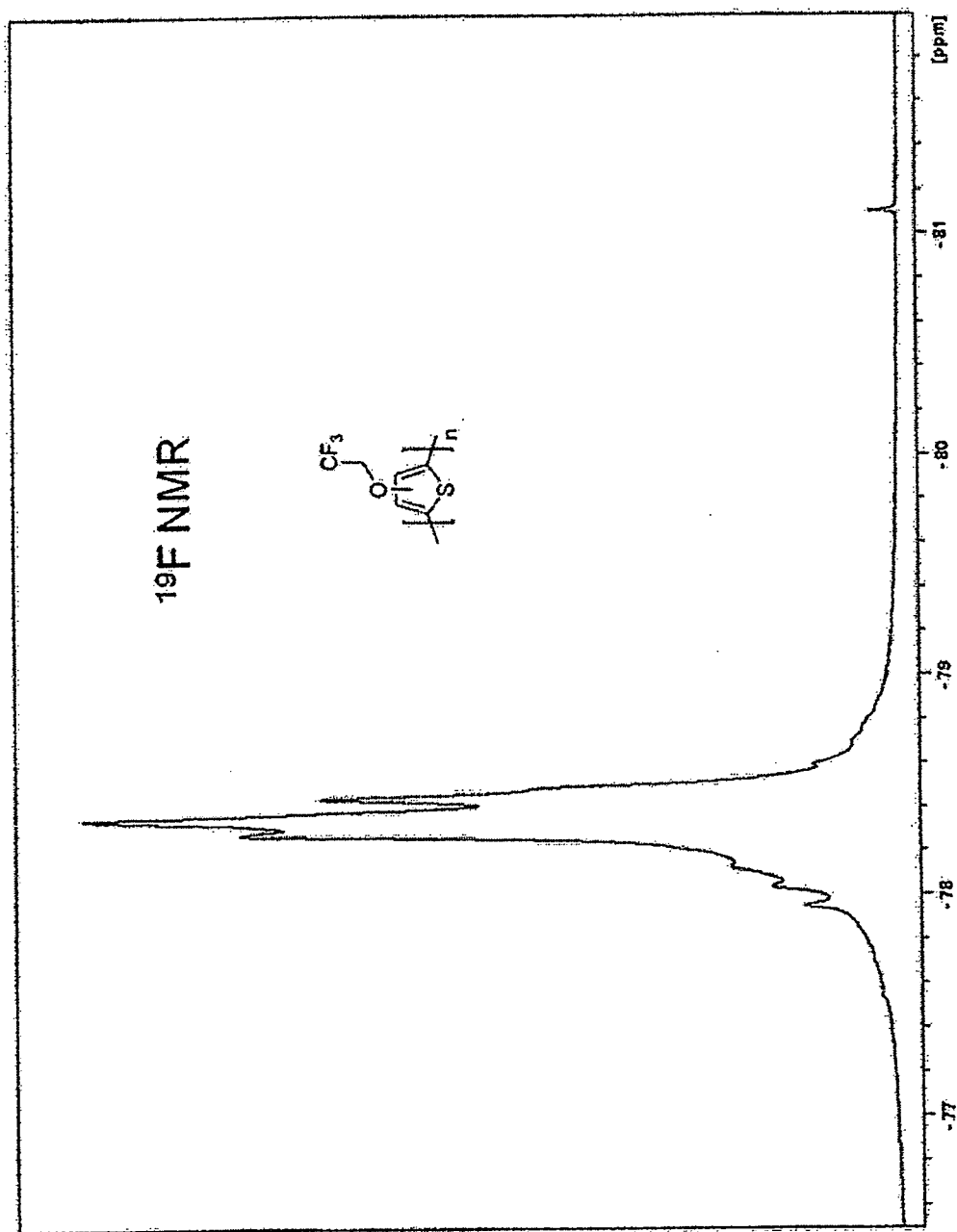


圖 4b

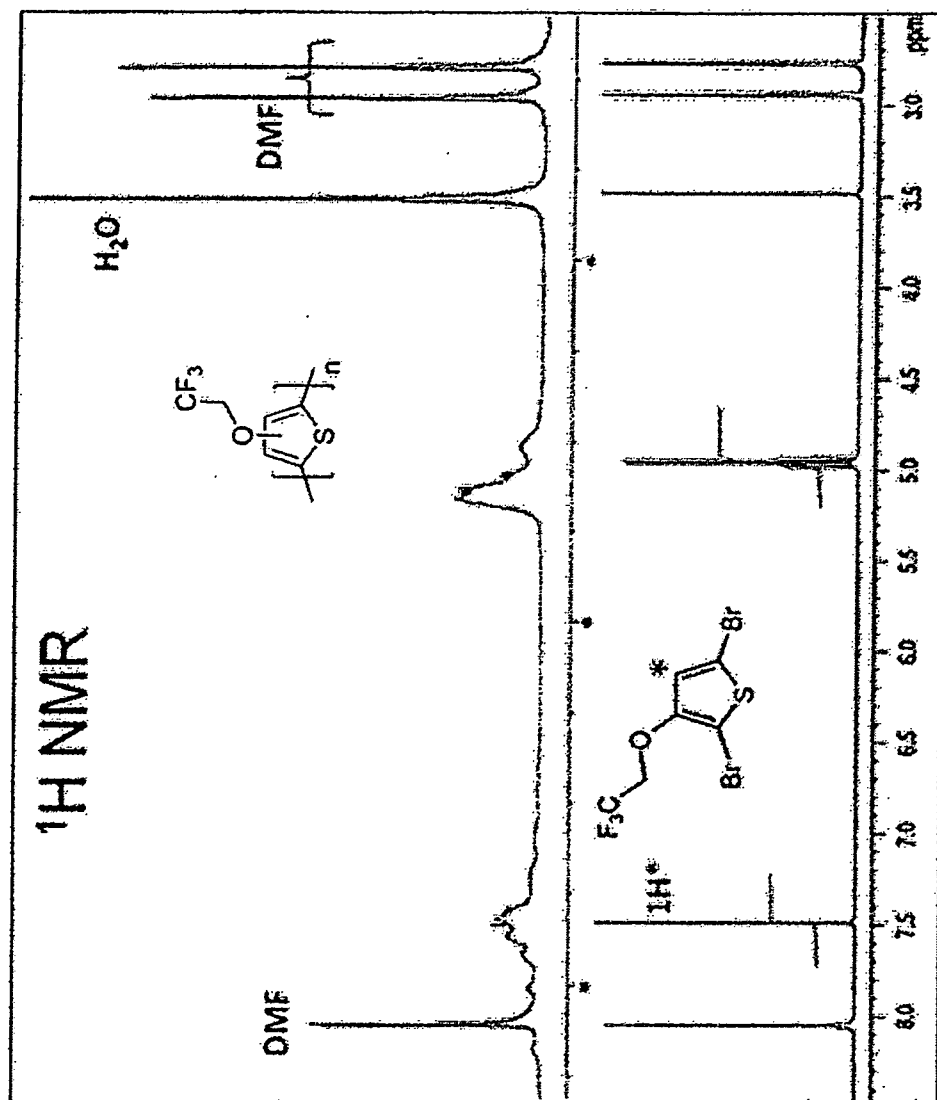


圖 4c

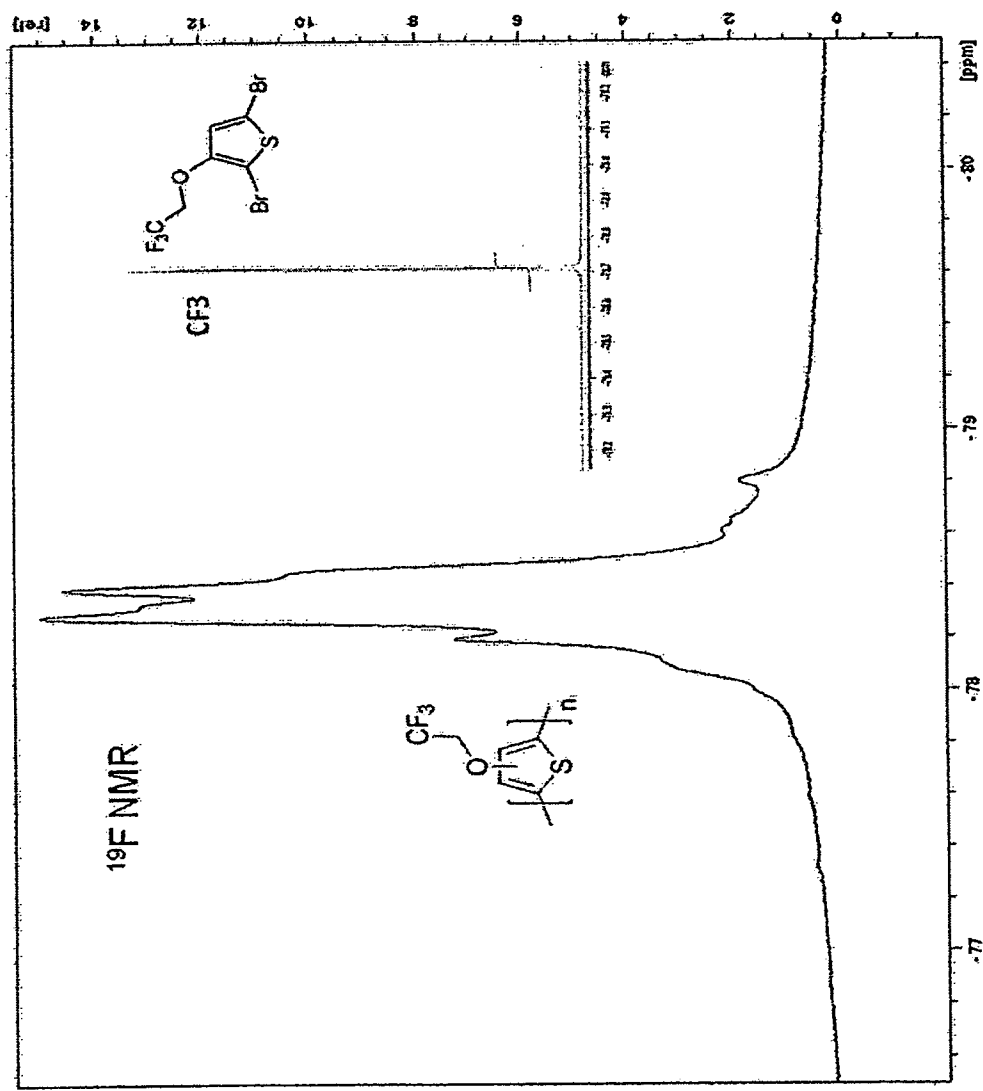


圖 4d

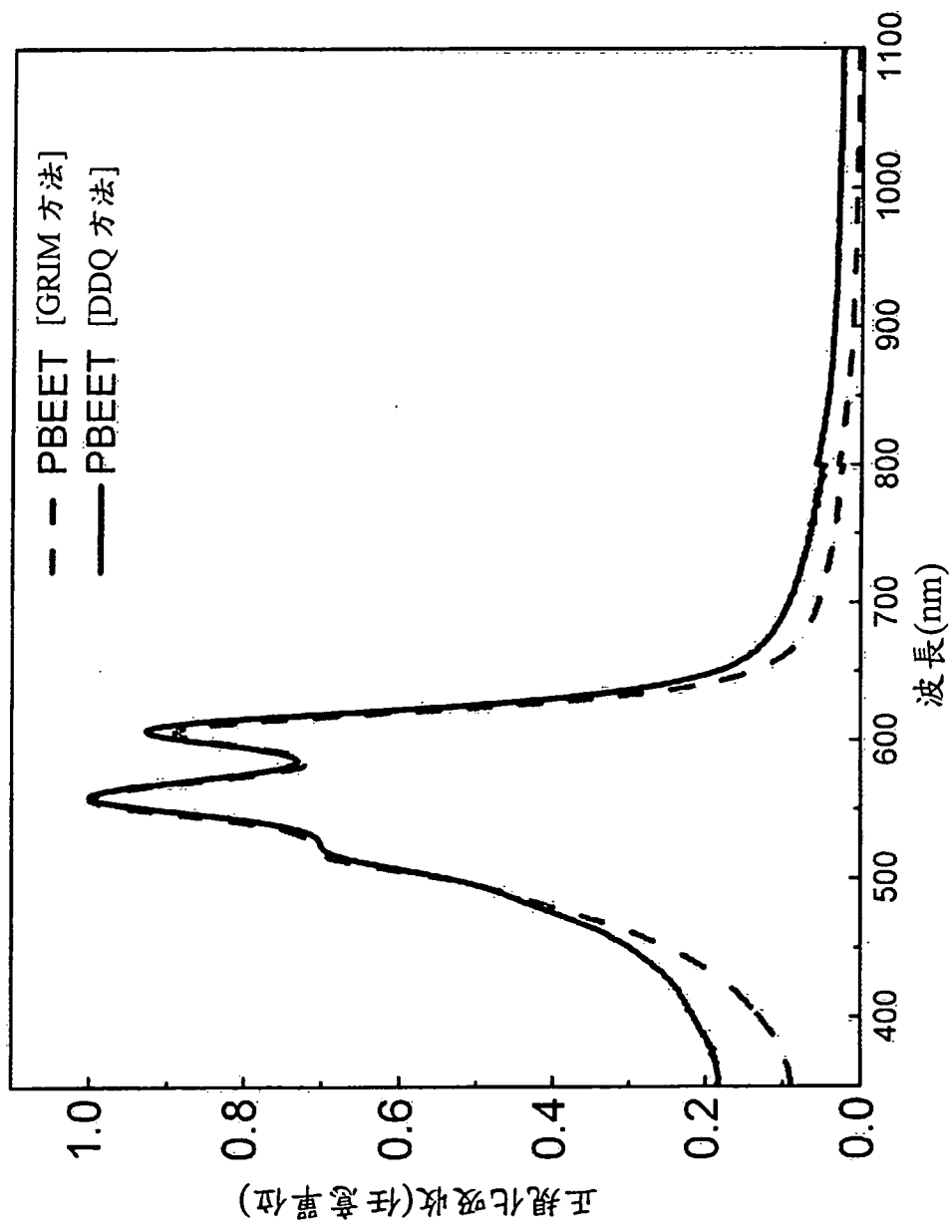


圖 5

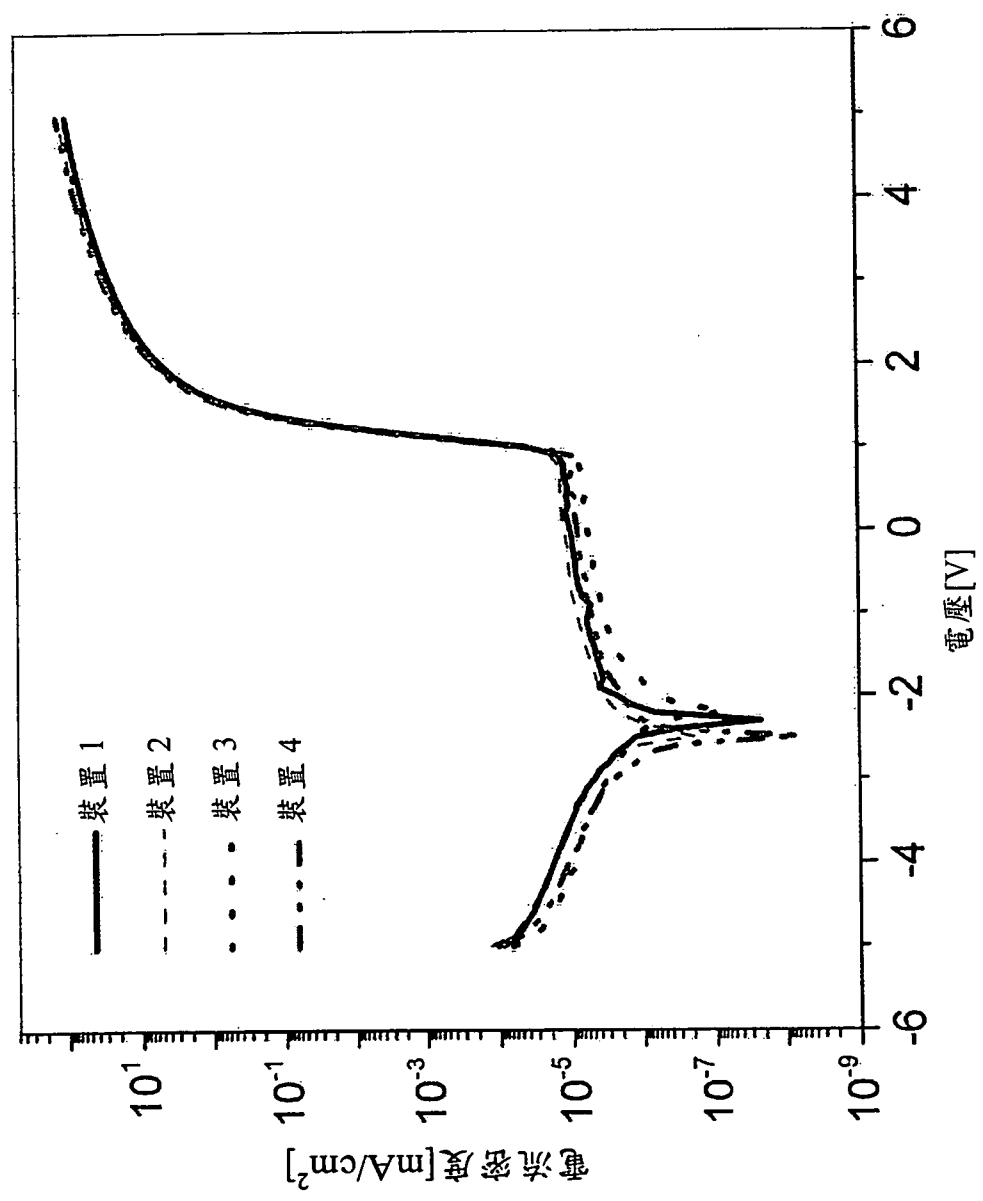


圖 6

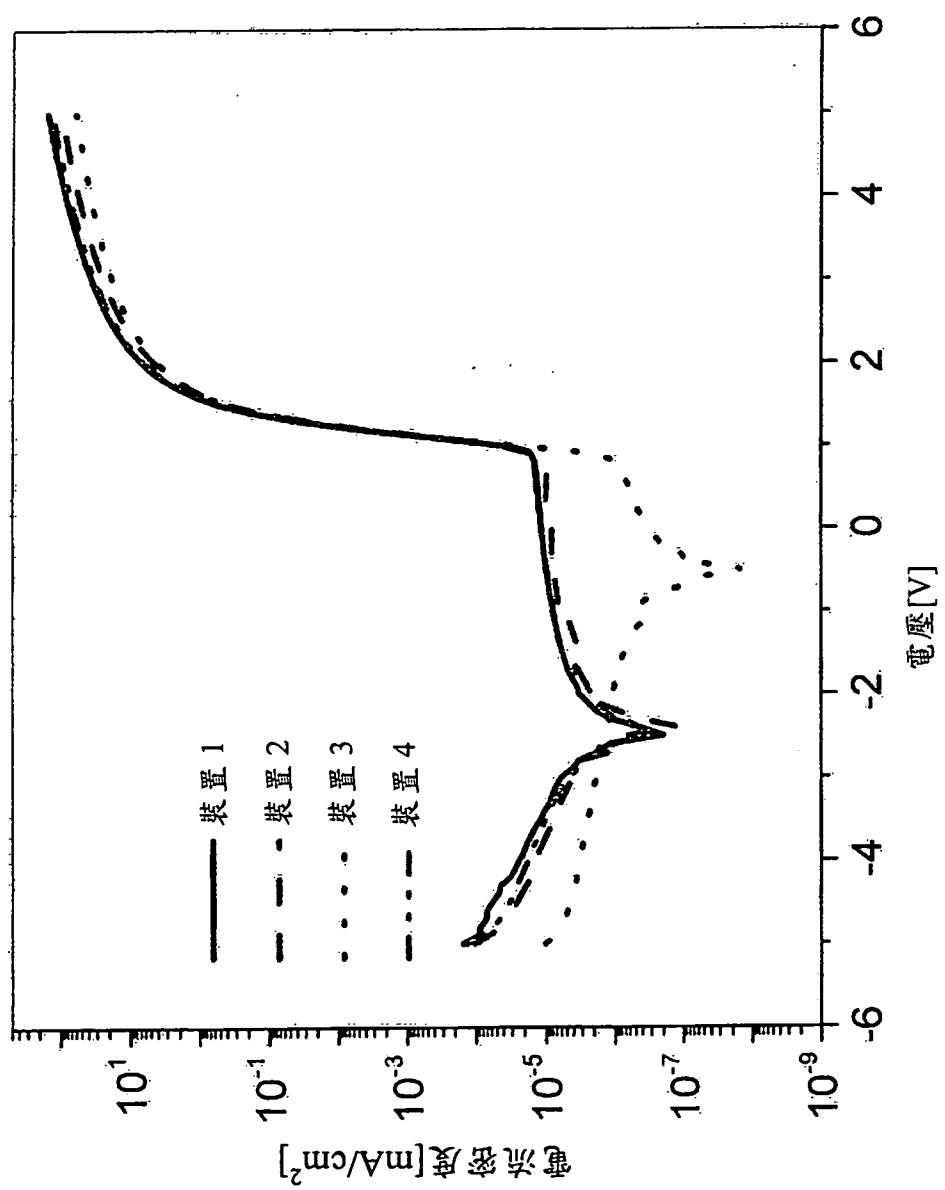


圖 7

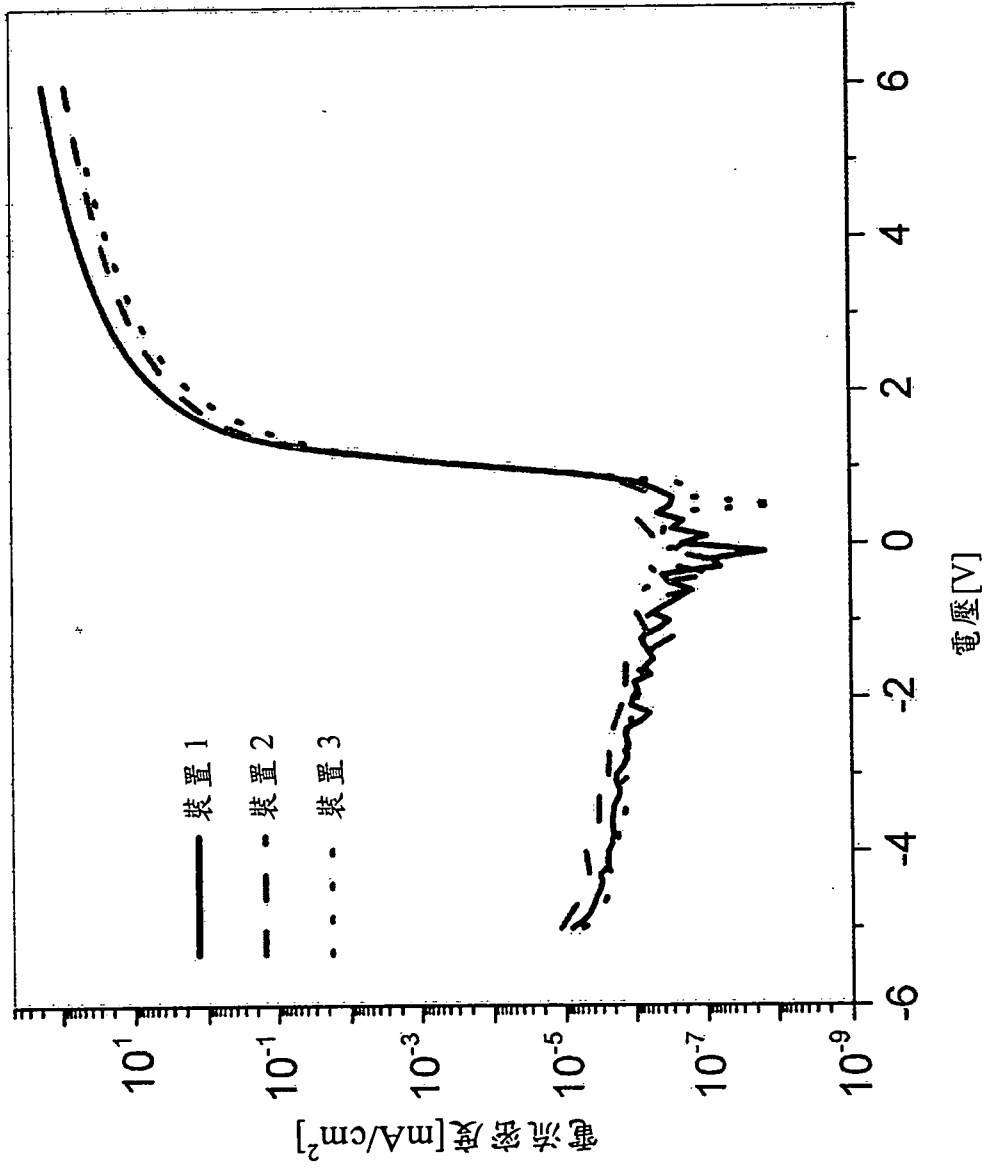


圖 8