



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103987735 B

(45)授权公告日 2017. 10. 31

(21)申请号 201280061750.9

(22)申请日 2012.10.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103987735 A

(43)申请公布日 2014.08.13

(30)优先权数据
61/550,332 2011.10.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.06.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/061179 2012.10.19

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/059712 EN 2013.04.25

(73)专利权人 索尔维美国有限公司
地址 美国新泽西州

(72)发明人 埃琳娜·E·舍伊娜
查德·兰迪斯
文卡塔拉曼南·塞沙德里
克里斯托弗·T·布朗
塞缪尔·M·马扎

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

代理人 吴小瑛 张福根

(51)Int.Cl.
C08F 4/32(2006.01)
C08G 61/12(2006.01)

(56)对比文件
CN 1856523 A, 2006.11.01, 说明书第11页
倒数第2段至第15页倒数第2段, 第17页第2段至
20页倒数第2段.

CN 1856523 A, 2006.11.01, 说明书第11页
倒数第2段至第15页倒数第2段, 第17页第2段至
20页倒数第2段.

JP 特公平7-39477 B2, 1995.05.01, 第6栏
第4段. (续)

审查员 陈晓雨

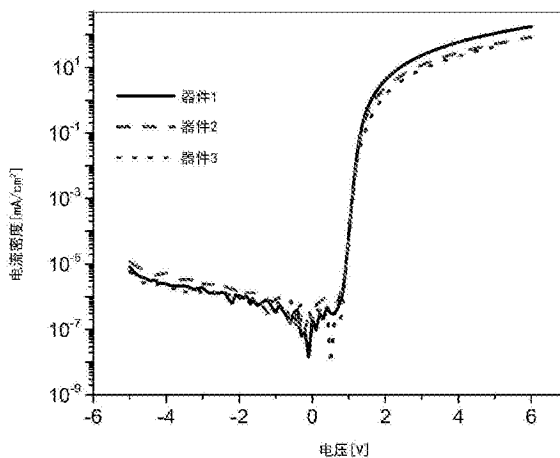
权利要求书7页 说明书28页 附图14页

(54)发明名称

通过氧化聚合合成共轭聚合物的改进方法和
和相关组合物

(57)摘要

一种改进的聚合方法,包括一种方法,所述
方法包括提供包含第一单体、有机氧化剂和至少
一种路易斯酸或布朗斯特酸的反应混合物,其中
所述第一单体包含至少一个任选取代的杂环,其
中所述杂环包含至少一个杂原子;以及使所述反
应混合物反应以获得共轭聚合物。所述方法可以
降低聚合物中不期望的实体如卤素和金属的含
量,其可用于有机电子器件应用。纯化方法也适
合于去除有机和无机杂质。



CN 103987735 B

[接上页]

(56)对比文件

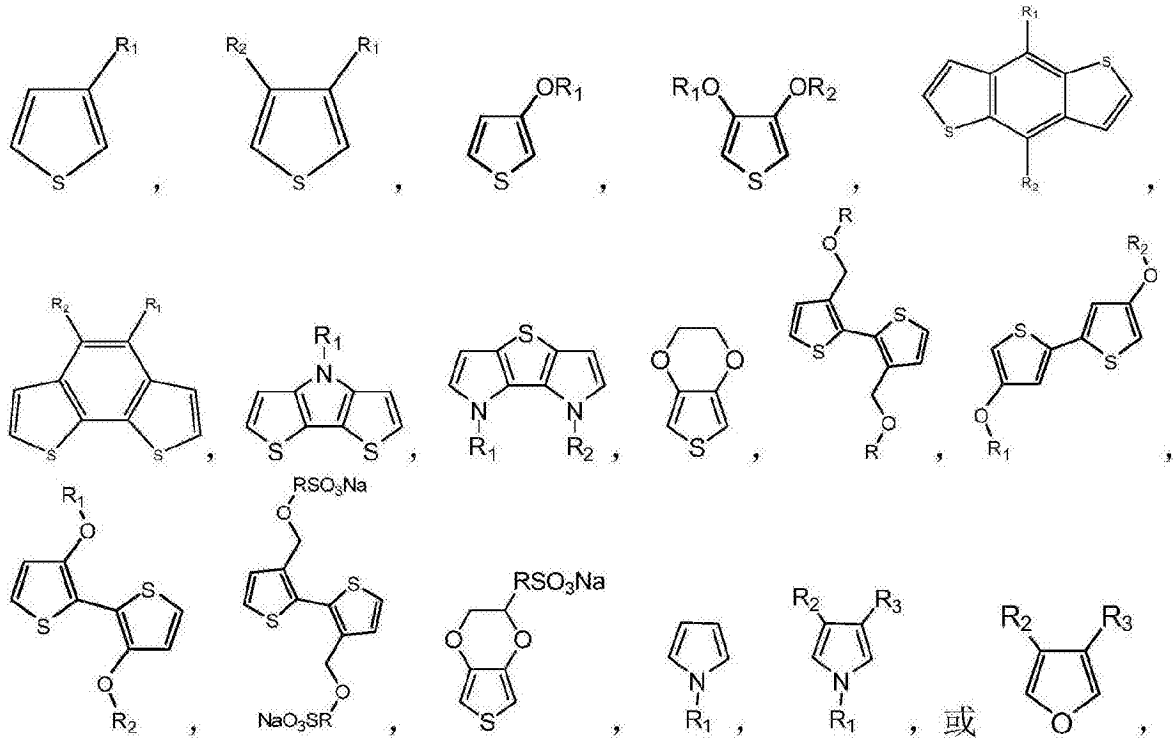
Li Tan.et al.Characterization of Organic p/n Junction Photodiodes Based on Poly(alkythiophene)/Perylene Diimide.《Chemstry of Materials》.2003,第15卷(第11期),第2273页右栏第3段至第2274页左栏第1段,

图解1.

E. T. KANG et al.Polymerization and Oxidation of Pyrrole by Organic Electron Acceptors.《Journal of Polymer Science, PART A, Polymer Chemistry》.1987,第25卷(第8期),第2143-2153页.

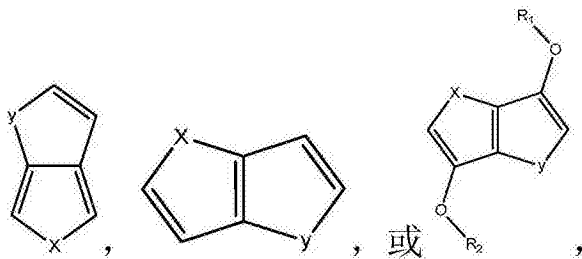
1. 一种方法,其包括:

在至少一种有机氧化剂的存在下聚合至少一个第一单体,其中所述第一单体包含至少一个任选取代的杂环,其中所述杂环包含至少一个杂原子,其中所述第一单体由下式表示:



其中R、R₁、R₂和R₃各自为氢或任选取代的直链、支链或环状的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、酰基、醚或聚醚,或者

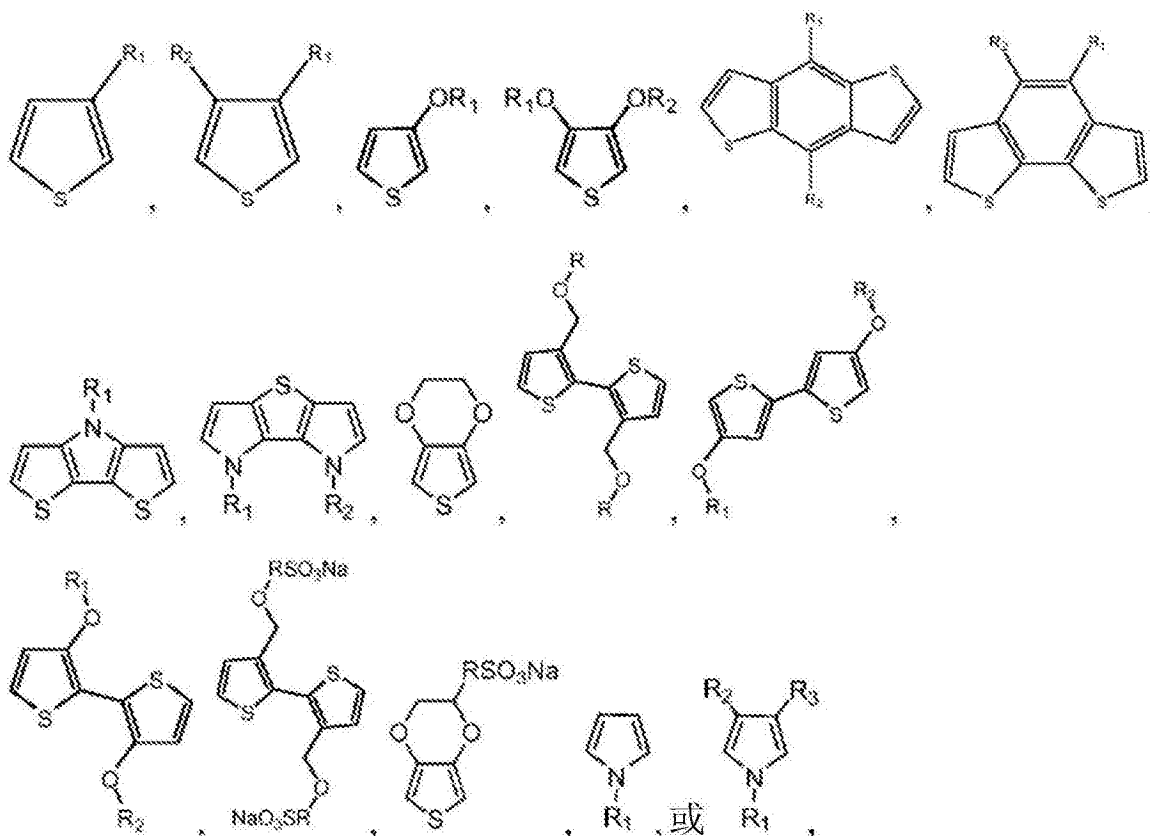
其中所述第一单体由下式表示:



其中x和y独立地表示NR、O、S或Se,并且其中R、R₁和R₂各自为氢或任选取代的直链、支链或环状的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、酰基、醚或聚醚,

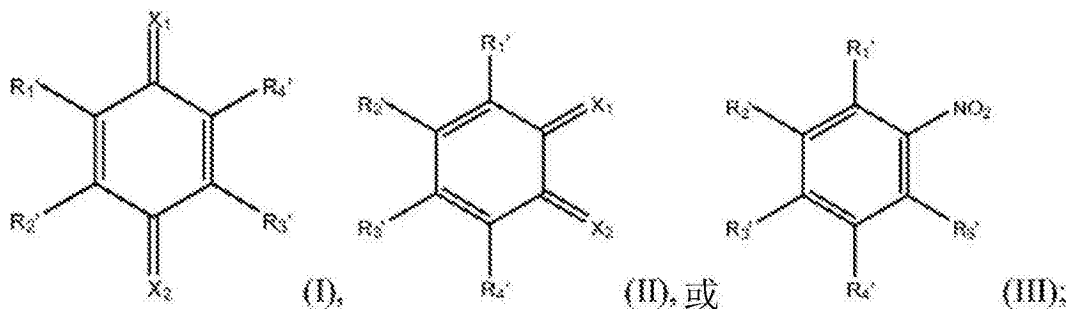
其中所得到的共轭聚合物具有至少10,000的M_w或至少5,000的M_n,并且其中所述聚合是在存在包含BF₃的路易斯酸的情况下进行的。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一单体由下式表示:



并且其中R、R₁、R₂和R₃各自独立地为直链或支链的烷基、烷氧基、醚或聚醚，或一起形成环状的烷基、烷氧基、醚或聚醚。

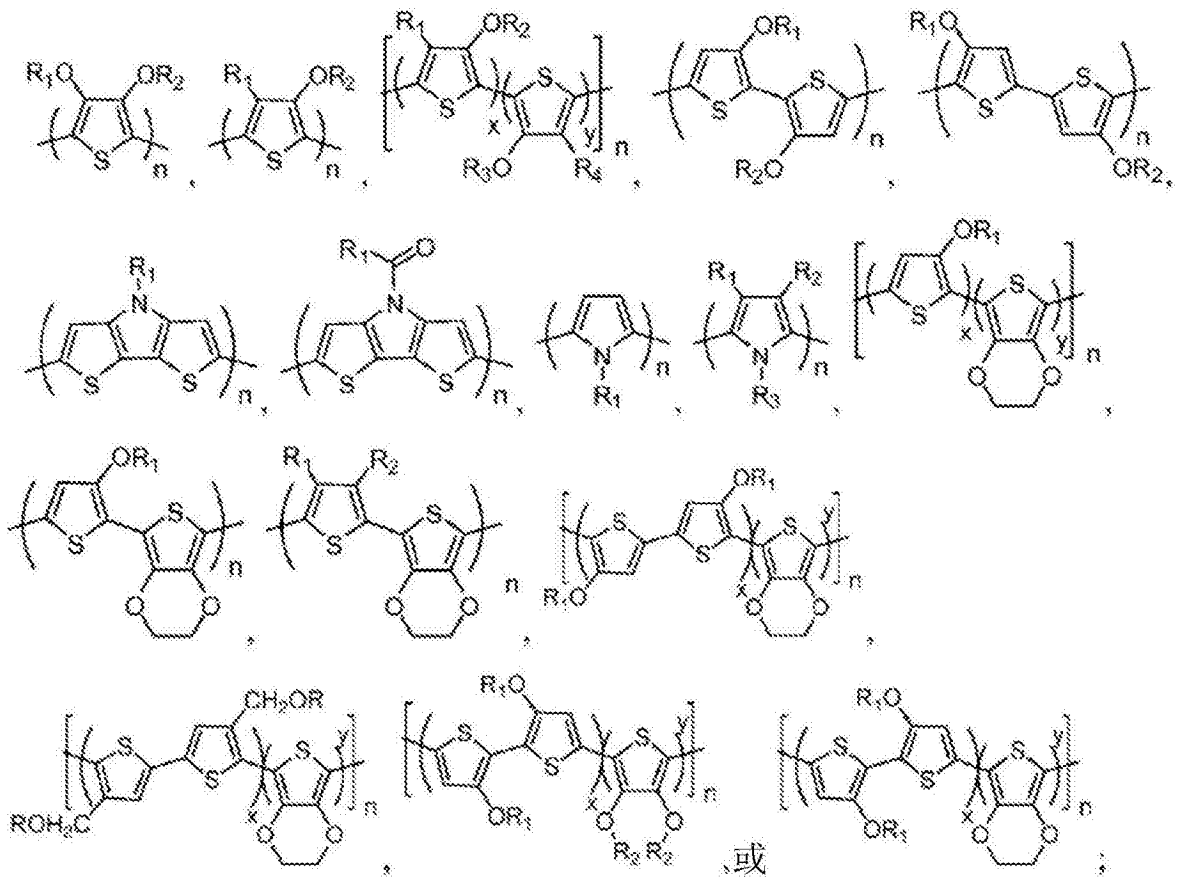
3. 根据权利要求1所述的方法，其中所述有机氧化剂包含任选取代的醌基团。
4. 根据权利要求1所述的方法，其中所述有机氧化剂包含任选取代的醌亚胺基团或任选取代的醌二亚胺基团。
5. 根据权利要求1所述的方法，其中所述有机氧化剂包含任选取代的硝基芳烃基团。
6. 根据权利要求1所述的方法，其中所述有机氧化剂由式(I)、(II)或(III)表示：



其中X₁和X₂各自独立地为O或N-R₆'，并且其中R₁'、R₂'、R₃'、R₄'、R₅'和R₆'各自独立地为氢、卤素、或任选取代的直链、支链或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、酯、酮、羧酸、羧酸酯、硝基、磺酸、磺酸酯、磺酰胺或氰基基团。

7. 根据权利要求1所述的方法，其中所述有机氧化剂可以是2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)。
8. 根据权利要求1所述的方法，其中所述路易斯酸包含至少一种BF₃醚合物。
9. 根据权利要求1所述的方法，其中所述聚合是在BF₃·(C₂H₅)₂O的存在下进行的。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合是在至少一种溶剂的存在下进行的。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合是在基本上不含任何溶剂的情况下进行的。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中反应混合物进一步包含不同于所述第一单体的第二单体。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中反应混合物进一步包含不同于所述第一单体的第二单体,其中所述第一单体是3,4-二取代的噻吩,并且其中所述第二单体是3-取代的噻吩。
14. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括用无机淬灭剂或有机淬灭剂淬灭反应。
15. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括用有机金属淬灭剂淬灭反应。
16. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括用至少一种茂金属淬灭反应。
17. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括用锌淬灭反应。
18. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括用至少一种还原剂使共轭聚合物脱掺杂。
19. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括用肼使共轭聚合物脱掺杂。
20. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合是在基本上不含任何基于金属的氧化剂或基于金属的催化剂的情况下进行的。
21. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合是在不存在布朗斯特酸的情况下进行的。
22. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合是在基本上不存在任何质子源的情况下进行的。
23. 一种组合物,其包含由权利要求1所述的方法制得的共轭聚合物。
24. 根据权利要求23所述的组合物,其中所述共轭聚合物由下式表示:



其中 n 、 x 和 y 各自为1或更大的整数；并且

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为氢或任选取代的直链、支链或环状的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、醚或聚醚。

25. 根据权利要求23所述的组合物，其中所述共轭聚合物是立体规则性的。

26. 根据权利要求23所述的组合物，其中所述共轭聚合物是立体不规则性的。

27. 根据权利要求23所述的组合物，其中所述共轭聚合物为3,4-二取代的噻吩重复单元的均聚物。

28. 根据权利要求23所述的组合物，其中所述共轭聚合物是包含3,4-二取代的噻吩重复单元和3-取代的噻吩重复单元的共聚物。

29. 根据权利要求23所述的组合物，其中所述组合物在脱卤化之前具有2,000ppm或更低的卤素杂质水平。

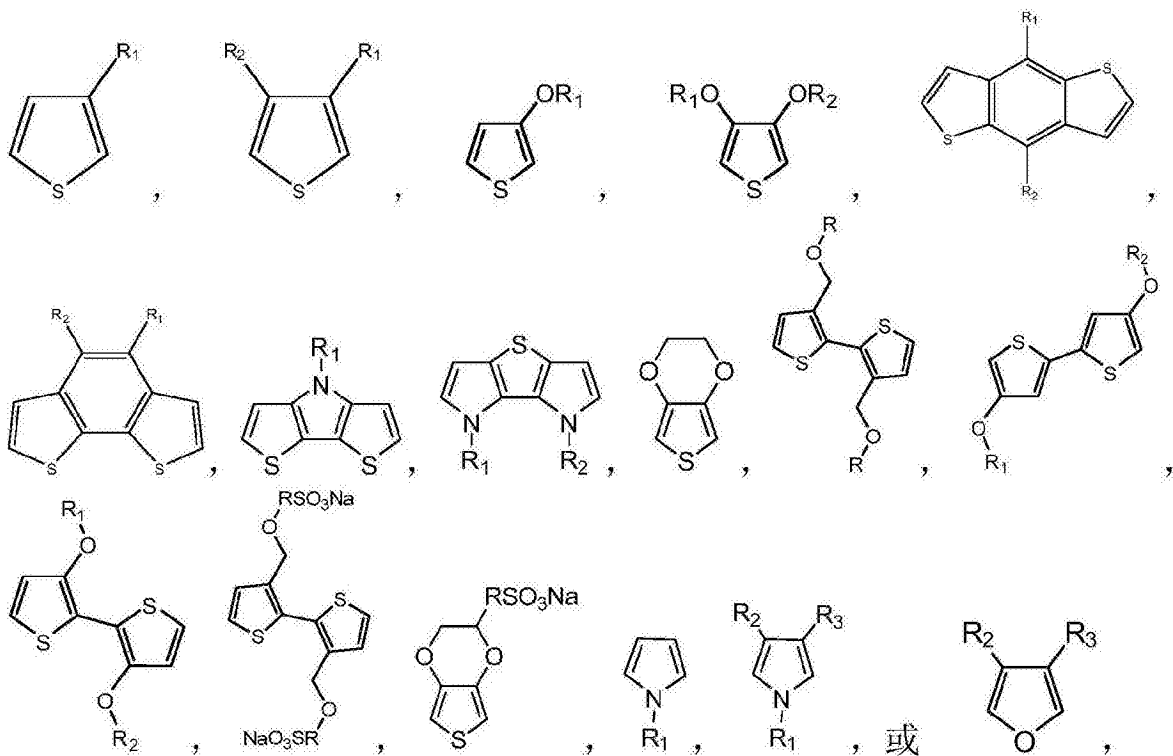
30. 根据权利要求23所述的组合物，其中所述组合物在任何金属纯化步骤之前具有1,000ppm或更低的金属杂质水平。

31. 根据权利要求23所述的组合物，其中有机杂质水平低于10ppm。

32. 一种方法，其包括：

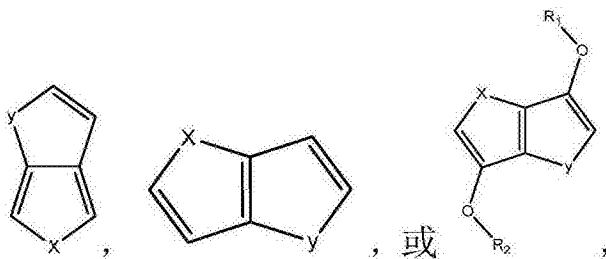
在至少一种有机氧化剂的存在下聚合至少一个第一单体，其中所述第一单体包含至少一个任选取代的杂环，其中所述杂环包含至少一个杂原子，其中所述第一单体由下式表示：

合物,其中所述第一单体包含至少一个任选取代的杂环,其中所述杂环包含至少一个杂原子,其中所述第一单体由下式表示:



其中R、R₁、R₂和R₃各自为氢或任选取代的直链、支链或环状的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、酰基、醚或聚醚,或者

其中所述第一单体由下式表示:



其中x和y独立地表示NR、O、S或Se,并且其中R、R₁和R₂各自为氢或任选取代的直链、支链或环状的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、酰基、醚或聚醚;

(ii) 聚合所述第一单体以形成共轭聚合物,所述共轭聚合物具有至少10,000的M_w或至少5,000的M_n;

(iii) 用淬灭剂淬灭反应,以及

(iv) 使所述共轭聚合物脱掺杂。

39. 根据权利要求38所述的方法,其中所述淬灭试剂是锌。

40. 根据权利要求38所述的方法,其中将所述共轭聚合物用甲醇洗涤。

41. 根据权利要求38所述的方法,其中将所述共轭聚合物用至少一种醇与酸的水溶液的混合物和/或还原剂和水的混合物洗涤。

42. 根据权利要求38所述的方法,其中所述有机氧化剂是DDQ,并且纯化后DDQ的水平低于1,000ppm。

43. 根据权利要求38所述的方法,其中所述有机氧化剂是DDQ,并且纯化后DDQ的水平低于10ppm。

通过氧化聚合合成共轭聚合物的改进方法和相关组合物

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2011年10月21日提交的美国临时申请61/550,322的优先权。

背景技术

[0003] 随着导电聚合物领域的发展,应当理解的是,除了导电性、加工性和稳定性的良好平衡之外,商业上成功的本征导电聚合物(intrinsically conducting polymers,ICPs)还要求具有成本效益的合成。在过去的几年中,研究人员已经利用合成方法和技术来试图对所有三个属性一起进行控制。共轭聚合物(包括重要的聚噻吩家族聚合物)的合成通常分为三种聚合技术:电化学聚合、采用基于金属的氧化剂的氧化化学聚合和过渡金属促进的有机二卤化物基团的交叉偶联。例如,合成聚噻吩的这些聚合技术的应用详细记载于McCullough,Adv.Mater.10(2):93-116(1998),其全文通过引用并入本发明。例如,还参见美国专利号6,166,172(GRIM聚合方法);6,602,974(嵌段共聚物)和7,452,958(活性聚合)。在某些实施方案中,碘鎓盐已用于噻吩单体的氧化聚合。(例如,参见Yagci,Y et al,Macromol.Chem.Phys.2005,206,1178-1182)

[0004] 尽管这些聚合方法可用于共轭聚合物的合成,但它们仍然具有许多局限性,包括(a)难以产生大量可加工的、纯的物质;(b)聚合许多带有敏感性/反应性官能团的单体的问题;以及(c)合成路线中的多个中间步骤(合成和/或纯化),这提高了最终产品的成本,并使开发、制造和商业化过程复杂化。

[0005] 需要快速、可靠并且具有成本效益的生产导电聚合物的改进方法。

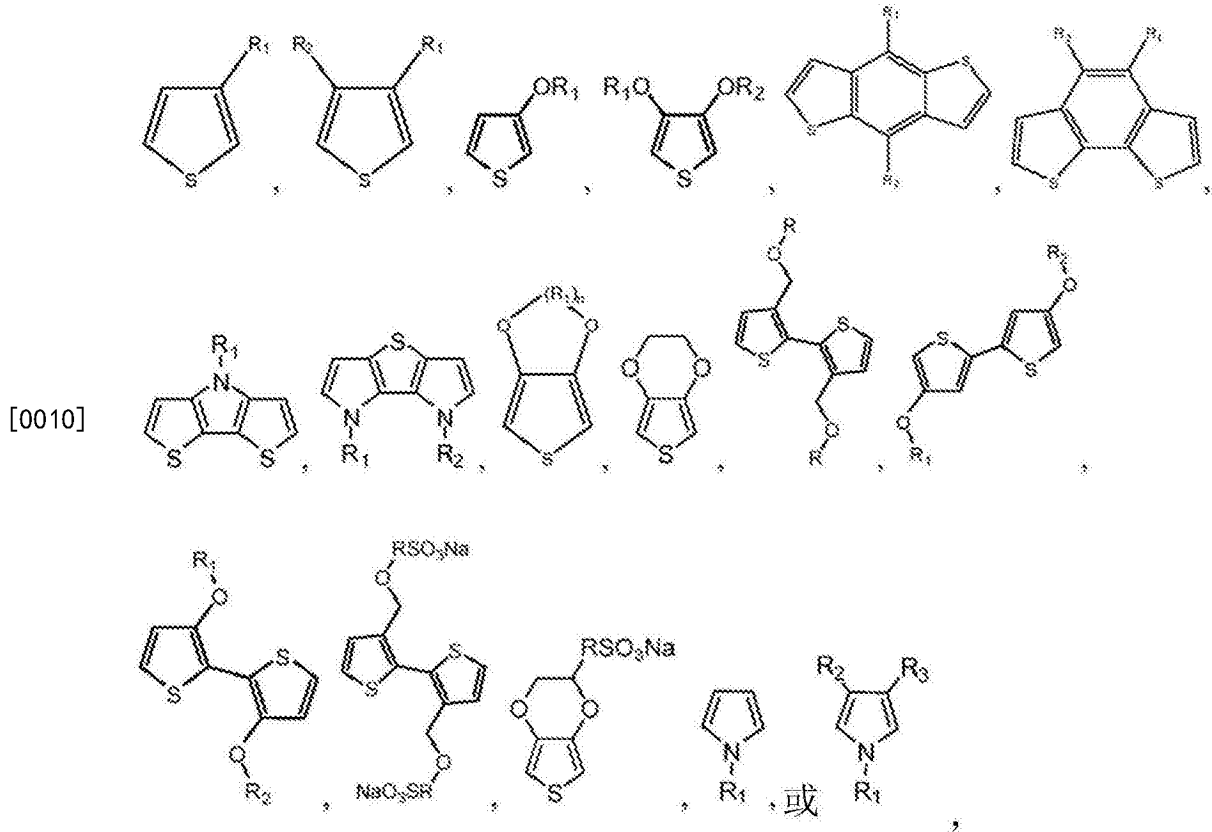
发明内容

[0006] 本发明所述实施方案包括例如制备方法、组合物、由特定制备方法制得的组合物、使用方法、器件(device)和制品(article)。

[0007] 例如,一个实施方案提供一种方法,所述方法包括:在至少一种有机氧化剂的存在下聚合至少一个第一单体,其中所述第一单体包含至少一个任选取代的杂环,其中所述杂环包含至少一个杂原子。

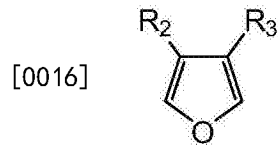
[0008] 例如,在一个实施方案中,所述第一单体由一个任选取代的杂环组成。在另一个实施方案中,所述第一单体包含至少两个任选取代的杂环。在另一个实施方案中,所述第一单体包含至少三个任选取代的杂环。在另一个实施方案中,所述第一单体包含至少两个任选取代的稠合杂环。在另一个实施方案中,所述第一单体包括至少三个任选取代的稠合杂环。在另一个实施方案中,所述杂原子是O、S、Se、N或Si,而在另一个实施方案中,所述杂原子是O、S或N。在另一个实施方案中,所述杂环是包含至少一个杂原子的五元环,并且所述杂原子是S或N。在另一个实施方案中,所述杂环是包含至少一个杂原子的六元环,并且所述杂原子是S或N。

[0009] 在一个实施方案中,所述第一单体由下式表示:



[0014] 其中R、R₁、R₂和R₃各自独立地为直链或支链的烷基、烷氧基、醚或聚醚,或一起形成环状的烷基、烷氧基、醚或聚醚。

[0015] 在另一个实施方案中,所述第一单体由下式表示:



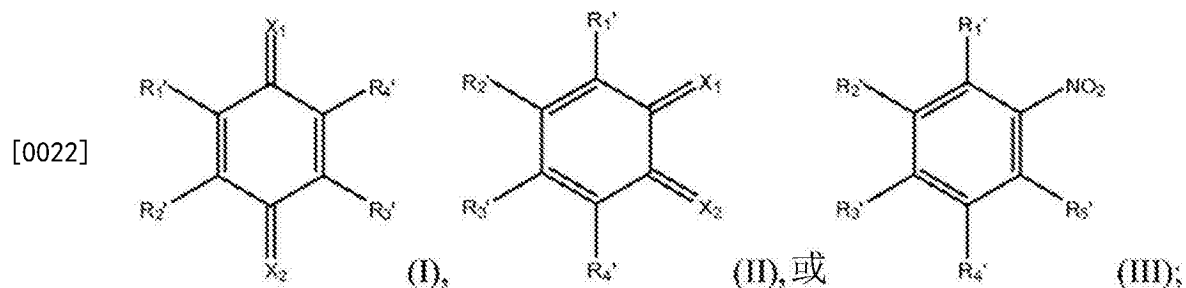
[0017] 其中R、R₁、R₂和R₃各自为氢或任选取代的直链、支链或环状的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、酰基、醚或聚醚。

[0018] 在一个实施方案中,所述第一单体是取代的噻吩。在另一个实施方案中,所述第一单体是3-取代的噻吩。在另一个实施方案中,所述第一单体是3,4-取代的噻吩。在另一个实施方案中,所述第一单体是包含第一任选取代的噻吩单元和第二任选取代的噻吩单元的二聚体。

[0019] 在其它实施方案中,所述第一单体不含任何卤素取代基。此外,所述第一单体可以不含任何直接键合到所述杂环的可聚合的卤素基团。

[0020] 在一个实施方案中,所述第一单体包含至少一个磺酸根(sulfonate)取代基。这可以通过磺化反应产生。在另一个实施方案中,所述第一单体包含至少一个氟化取代基。在另一个实施方案中,所述第一单体包含至少一个聚醚取代基。在一个实施方案中,所述第一单体包含至少一个烷氧基取代基。在一个实施方案中,所述有机氧化剂包含任选取代的醌基团。在另一个实施方案中,所述有机氧化剂包含任选取代的醌亚胺(quinonimine)基团或任选取代的醌二亚胺(quinondiimine)基团。在另一个实施方案中,所述有机氧化剂包含任选取代的硝基芳烃(nitroarene)基团。

[0021] 在其它实施方案中,所述有机氧化剂由式(I)、(II)或(III)表示:



[0023] 其中X₁和X₂各自独立地为O或N-R₆' ,并且其中R₁'、R₂'、R₃'、R₄'、R₅'和R₆'各自独立地为氢、卤素、或任选取代的直链、支链或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、酯、酮、羧酸、羧酸酯、硝基、磺酸、磺酸酯、磺酰胺或氰基基团。例如,所述有机氧化剂可以是2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)。

[0024] 在一个实施方案中,所述聚合是在存在路易斯酸(Lewis acid)或在也存在布朗斯特酸(Brønsted acid)的情况下进行的。

[0025] 在另一个实施方案中,所述路易斯酸包含BF₃。

[0026] 在另一个实施方案中,所述路易斯酸包含至少一种BF₃醚合物(BF₃etherate)。

[0027] 在另一个实施方案中,所述聚合是在BF₃·(C₂H₅)₂O的存在下进行的。在另一个实施方案中,所述聚合是在至少一种溶剂的存在下进行的。在另一个实施方案中,所述聚合是

在基本上不存在任何溶剂的情况下进行的。

[0028] 在其它实施方案中,所述反应混合物进一步包含不同于所述第一单体的第二单体。例如,在一个实施方案中,所述反应混合物进一步包含不同于所述第一单体的第二单体,其中所述第一单体是3,4-二取代的噻吩,并且其中所述第二单体是3-取代的噻吩。

[0029] 在其它实施方案中,所述方法进一步包括用有机金属淬灭剂、金属淬灭剂或有机淬灭剂淬灭反应。例如,所述方法可以包括用至少一种茂金属(metallocene)淬灭反应。在另一个实施方案中,所述方法可以包括用锌淬灭反应。

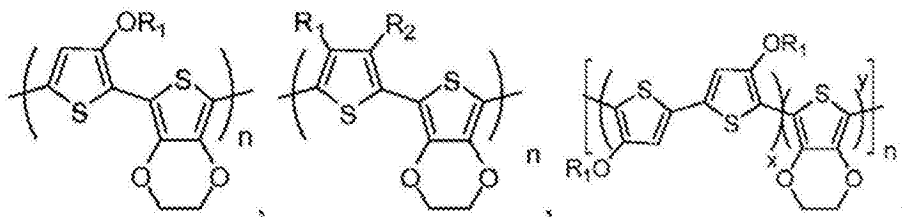
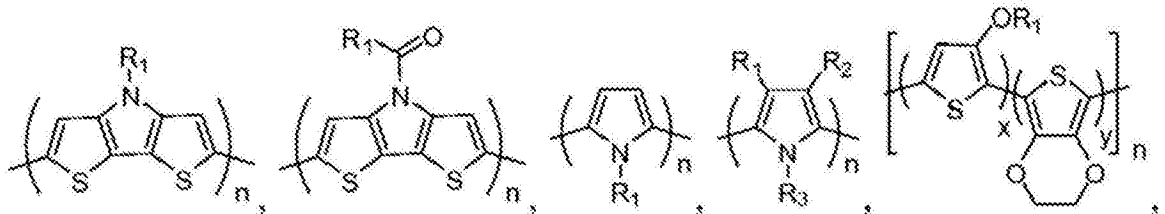
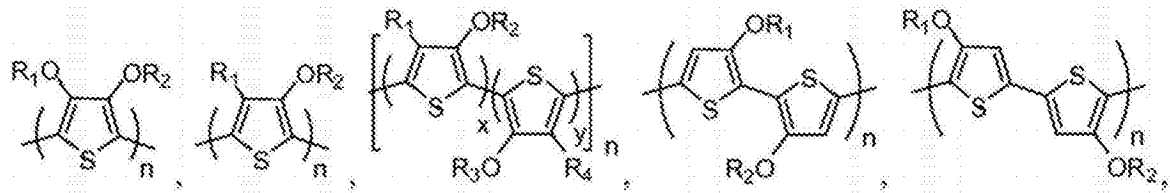
[0030] 在另一个实施方案中,所述方法进一步包括用至少一种还原剂使共轭聚合物脱掺杂(dedoping)。例如,所述方法可以进一步包括用肼(hydrazine)使共轭聚合物脱掺杂。

[0031] 在另一个实施方案中,聚合是在基本上不存在任何基于金属的氧化剂或基于金属的催化剂的情况下进行的。在另一个实施方案中,聚合是在没有布朗斯特酸的情况下进行的。在另一个实施方案中,聚合是在基本上不存在任何质子源的情况下进行的。

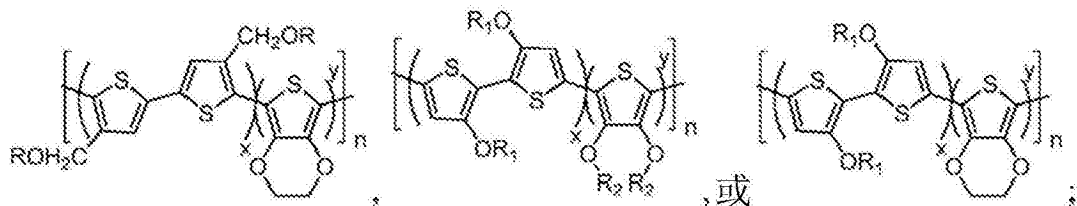
[0032] 进一步的实施方案包括一个或多个包含由本发明所述方法制得的共轭聚合物的组合物,所述方法包括合成和纯化步骤。在一个实施方案中,所述共轭聚合物具有至少10,000的 M_w 或至少5,000的 M_n 。在另一个实施方案中,所述共轭聚合物包括三个或更多个重复单元。

[0033] 在其它实施方案中,所述共轭聚合物由下式表示:

[0034]



[0035]



[0036] 其中 n 、 x 和 y 各自为1或更大的整数;并且其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为氢或任选

取代的直链、支链或环状的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、醚或聚醚。

[0037] 在一个实施方案中,所述共轭聚合物是立体规则性的(regioregular)。在另一个实施方案中,所述共轭聚合物是立体不规则性的(regioirregular)。

[0038] 在一个实施方案中,所述共轭聚合物为3,4-二取代的噻吩重复单元的均聚物。在另一个实施方案中,所述共轭聚合物是包含3,4-二取代的噻吩重复单元和3-取代的噻吩重复单元的共聚物。在其它实施方案中,所述组合物在脱卤化(de-halogenation)之前具有2,000ppm或更低的卤素杂质水平。在其它实施方案中,所述组合物在任何金属纯化步骤之前具有1,000ppm或更低的金属杂质水平。在其它实施方案中,有机杂质水平低于10ppm。

[0039] 另一个实施方案提供一种方法,所述方法包括:在至少一种有机氧化剂的存在下聚合至少一个第一单体,其中所述第一单体包含至少一个任选取代的杂环,其中所述杂环包含至少一个杂原子,其中所述第一单体不包含键合到所述杂环的卤素,并且其中聚合是在不存在金属氧化剂、金属引发剂或金属催化剂的情况下进行的。

[0040] 在一个实施方案中,所述单体是噻吩单体。在另一个实施方案中,所述单体是3-取代的噻吩单体或3,4-取代的噻吩单体。在另一个实施方案中,所述有机氧化剂是醌或醌衍生物。在另一个实施方案中,聚合步骤产生Mn为至少5,000g/mol的聚合物。在另一个实施方案中,聚合步骤是在路易斯酸或布朗斯特酸的存在下进行的。在另一个实施方案中,聚合步骤是在路易斯酸的存在下进行的。在另一个实施方案中,聚合步骤是在路易斯酸的存在下进行的,并且所述有机氧化剂是醌或醌衍生物。在另一个实施方案中,所述方法进一步包括用淬灭剂处理和用脱掺杂试剂处理的步骤。在另一个实施方案中,所述聚合是在至少一种不同于所述噻吩单体的第二单体的存在下进行的。

[0041] 另一个实施方案提供一种方法,所述方法包括:在至少一种有机氧化剂和至少一种酸的存在下聚合至少一个第一单体。在一个实施方案中,所述单体包含至少一个杂环噻吩环。在另一个实施方案中,所述酸是路易斯酸或布朗斯特酸。在另一个实施方案中,所述有机氧化剂是醌或醌衍生物。所述有机氧化剂可以是例如DDQ。在另一个实施方案中,所述聚合产生聚合物,并且纯化所述聚合物使得有机氧化剂的水平低于1,000ppm。在另一个实施方案中,所述聚合产生聚合物,并且纯化所述聚合物使得有机氧化剂的水平低于10ppm。在另一个实施方案中,所述聚合产生聚合物,并且用锌淬灭所述聚合。在另一个实施方案中,所述聚合产生聚合物,用锌淬灭所述聚合,并将所述聚合物用甲醇洗涤。在另一个实施方案中,所述单体包含环并且不包含键合到所述环的卤素原子。

[0042] 另一个实施方案提供一种方法,所述方法包括:(i)提供包含至少一个第一单体、至少一种有机氧化剂和至少一种路易斯酸或布朗斯特酸的反应混合物,其中所述第一单体包含至少一个任选取代的杂环,其中所述杂环包含至少一个杂原子;(ii)聚合所述单体以形成共轭聚合物;(iii)用淬灭剂淬灭反应;以及(iv)使所述共轭聚合物脱掺杂。在一个实施方案中,所述淬灭试剂是锌。在另一个实施方案中,所述共轭聚合物用甲醇洗涤。在另一个实施方案中,所述共轭聚合物用至少一种醇与酸的水溶液的混合物和/或还原剂和水的混合物洗涤。在另一个实施方案中,所述有机氧化剂是DDQ,并且纯化后DDQ的水平低于1,000ppm。在另一个实施方案中,所述有机氧化剂是DDQ,并且纯化后DDQ的水平低于10ppm。

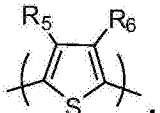
[0043] 另一个实施方案提供一种方法,所述方法包括:氧化聚合至少一个包含至少一个杂环的第一单体,其中所述聚合是在基本上不存在任何溶剂的情况下进行的。在一个实施

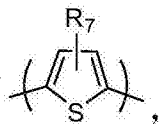
方案中,所述第一单体包含至少一个任选取代的噻吩环,并且其中所述聚合是在至少一种有机氧化剂和至少一种路易斯酸的存在下进行的。在另一个实施方案中,所述聚合得到一种聚合物组合物,其具有2,000ppm或更低的卤素杂质水平和1,000ppm或更低的金属杂质水平。

[0044] 另一个实施方案提供一种方法,所述方法包括:氧化聚合至少一个包含至少一个杂环的第一单体,其中所述聚合是在基本上不存在任何质子源的情况下进行的。在一个实施方案中,所述第一单体包含至少一个任选取代的噻吩环,并且其中所述聚合是在至少一种有机氧化剂和至少一种路易斯酸的存在下进行的。在另一个实施方案中,所述聚合得到一种聚合物组合物,其具有2,000ppm或更低的卤素杂质水平和1,000ppm或更低的金属杂质水平。

[0045] 另一个实施方案提供一种方法,所述方法包括:氧化聚合至少一个包含至少一个杂环的第一单体,其中所述聚合是在不存在金属氧化剂、金属引发剂或金属催化剂的情况下进行的,并且其中所述第一单体在聚合前不用任何卤化步骤进行处理。在一个实施方案中,所述第一单体包含至少一个任选取代的噻吩环,并且其中所述聚合是在至少一种有机氧化剂和至少一种路易斯酸的存在下进行的。

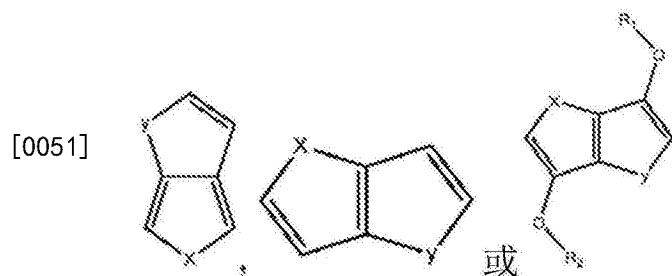
[0046] 另一个实施方案提供一种共轭共聚物,其任选地由本发明所述的方法制备,所述共轭聚合物包含:

[0047] (i) 至少一个由下式表示的第一重复单元: , 其中R₅和R₆各自独立地为任选取代的直链、支链或环状的烷氧基、烯化氧(alkylene oxide)或聚醚,或一起形成环; 以及

[0048] (ii) 至少一个由下式表示的第二重复单元 , 其中R₇是任选取代的直链、支链或环状的烷基、烷氧基、烯化氧或聚醚。在一个实施方案中,所述第一重复单元是3,4-二聚醚-噻吩或3,4-亚乙二氧基-噻吩(3,4-ethylenedioxy-thiophene)。在另一个实施方案中,所述第二重复单元是3-烷基-噻吩、3-聚醚-噻吩或3-(2,2,2-三氟乙氧基)噻吩。

[0049] 在一个实施方案中,所述共轭聚合物的M_n为至少1,000。在另一个实施方案中,所述聚合步骤产生M_n为至少1,000g/mol的聚合物。

[0050] 在另一个实施方案中,所述第一单体由下式表示:



[0052] 其中x和y独立地表示NR、O、S或Se,并且其中R₁和R₂各自为氢或任选取代的直链、支链或环状的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、酰基、醚或聚醚。

[0053] 对于至少一个实施方案,可以发现多个优点。例如,至少一个实施方案的至少一个优点包括更好的聚合物纯度,包括例如卤素和金属含量。可以尽量减少或消除副反应。

[0054] 至少一个实施方案的至少一个另外的优点包括成本效益。

[0055] 至少一个实施方案的至少一个另外的优点包括不含任何卤化步骤,这带来稳定且高纯度的单体前体。

[0056] 至少一个实施方案的至少一个另外的优点包括不含任何官能末端基团,例如用于Suzuki反应的硼酸或用于Stille反应的 $-\text{SnR}_3$ 。

[0057] 至少一个实施方案的至少一个另外的优点包括不含任何用于去除如卤素、甲基化锡等官能团的脱卤化步骤和/或封端步骤。

[0058] 至少一个实施方案的至少一个另外的优点在于可以通过例如有机氧化剂的选择、路易斯酸的选择、氧化剂加入的速率、和浓度来控制不对称单体的立体规则性。至少一些实施方案的另外的优点包括不含聚合物的任何脱卤化步骤,所述脱卤化步骤需要另外的有机金属试剂和/或基于金属的催化剂,例如分别为格氏(Grignard)或有机锂试剂和Ni(0)或Pd(0)。本领域已知卤素和/或金属的存在会缩短有机电子器件的寿命。因此,在聚合过程中减少和/或避免使用这些试剂能够(1)减少合成步骤的劳动和数量,和/或(2)加快和改进制造工艺。

附图说明

[0059] 图1显示了通过(a)氧化方法和(b)GRIM方法合成的聚{3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]噻吩}(PMEET)的 ^1H NMR(500MHz)图谱。

[0060] 图2显示了通过(a)氧化方法和(b)GRIM方法合成的聚{3,4-双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩}(PdiBEET)的 ^1H NMR(500MHz)图谱。

[0061] 图3显示了通过氧化方法合成的聚{3,4-双[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}的 ^1H NMR(500MHz)(a)和HSQC(b)图谱。

[0062] 图4显示了通过氧化方法(a-b)和GRIM方法(c-d)合成的聚{3-(2,2,2-三氟乙氧基)噻吩}(P2EF3)相对于其单体2,5-二溴-3-(2,2,2-三氟乙氧基)噻吩的 ^1H 和 ^{19}F NMR(500MHz,在DMF-d₇中)的图谱,表明单体和不规则聚合物中的质子之间存在局部磁场环境差异。

[0063] 图5显示了由DDQ氧化聚合(粗实线)和GRIM方法(虚线)制备的聚{3,4-双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩}(PdiBEET)的比较性紫外-可见分析。

[0064] 图6显示了根据本发明所述的示例性实施方案的单空穴器件(hole-only device)的性能。

[0065] 图7显示了根据本发明所述的示例性实施方案的单空穴器件的性能。

[0066] 图8显示了根据本发明所述的示例性实施方案的单空穴器件的性能。

[0067] 发明详述

[0068] 介绍

[0069] 2011年10月21日提交的优先权申请美国临时申请61/550,322在此以其全文通过引用并入本发明。

[0070] 本发明提供的是如所要求保护的利用有机氧化剂的氧化化学聚合来合成具有低

氧化电位 (potential) 的共轭聚合物的实施方案。这种氧化聚合相对于其它常见的氧化聚合展现出多个优点,所述常见的氧化聚合利用基于金属的氧化剂(例如,氯化铁(FeCl_3)),并且由于去除残留金属离子而变得复杂,残留金属反过来能够阻止易氧化的聚合物的完全还原。此外,采用 FeCl_3 的氧化化学聚合可以产生这些聚合物的分子量组分,由于通过噻吩环之间的 α, β' 偶联而交联,这些分子量组分为难熔且难溶的固体。[Chen, S.An.; Tsai, C.C. *Macromolecules*, 1993, 26, 2234]。

[0071] 本发明所述的所有参考文献在此以其全文通过引用并入本发明。本发明的各种术语进一步描述如下:

[0072] 除非另有规定,“一种”、“一个”和“该”、“所述”是指“至少一个(种)”或“一个(种)或多个(种)”。

[0073] “任选取代的”基团可以是例如可以被另外的官能团取代或未取代的官能团。例如,当一基团未被另外的基团取代时,该基团可被称为该基团的名称,例如烷基或芳基。当一基团被另外的官能团取代时,该基团可以更广泛地被统称为取代的烷基或取代的芳基。

[0074] “杂环”可以是例如其中至少一个碳原子被杂原子取代的碳环。所述杂原子可以是例如O、S、N、P等。优选的杂环包括五元环和六元环。

[0075] “烷基”可以是例如具有1至20个碳原子、或1至15个碳原子、或1至10个、或1至5个、或1至3个碳原子的直链或支链烷基。举例说明,该术语为诸如例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、乙基己基、十二烷基、异戊基等基团。

[0076] “芳基”可以是例如具有单环(例如苯基)或多个稠环(例如萘基或蒽基)的5至14个碳原子的芳香族碳环基团,其中稠环可以是或可以不是芳香族的,只要其连接点位于芳香族碳原子上。优选的芳基包括苯基、萘基等。

[0077] “烷氧基”可以是例如基团“烷基-O-”,举例来说,其包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、1-乙基己基-1-基氧基、十二烷氧基、异戊氧基等。

[0078] “芳氧基”可以是例如基团“芳基-O-”,举例来说,其包括苯氧基、萘氧基等。

[0079] “硫代烷基(thioalkyl)”可以是例如基团“烷基-S-”,举例来说,其包括硫代甲基、硫代乙基等。

[0080] “硫代芳基(thioaryl)”可以是例如基团“芳基-S-”,举例来说,其包括硫代苯基、硫代萘基等。

[0081] “酰基”可以是例如基团“H/烷基/芳基-C(O)-”,其中所述烷基和芳基可以是任选取代的。

[0082] “醚”可以是例如基团“烷基/芳基-O-亚烷基/亚芳基-”,其中所述烷基、芳基、亚烷基和亚芳基可以是任选取代的。

[0083] “聚醚”可以是例如基团“H/烷基/芳基-(亚烷基-O) n -”或基团“H/烷基/芳基-(O-亚烷基) n -”,其中所述烷基、芳基、亚烷基和亚芳基可以是任选取代的。

[0084] “酯”可以是例如基团“烷基/芳基-C(O)-O-亚烷基/亚芳基-”,其中所述烷基、芳基、亚烷基和亚芳基可以是任选取代的。

[0085] “酮”可以是例如基团“烷基/芳基-C(O)-亚烷基/亚芳基-”,其中所述烷基、芳基、亚烷基和亚芳基可以是任选取代的。

[0086] 第一单体

[0087] 本发明所述的实施方案涉及通过聚合至少一个第一单体获得的共轭聚合物。所制备的聚合物可以是均聚物或共聚物。所述聚合物可以包含基于所述第一单体例如至少50、或至少60、或至少70、或至少80、或至少90、或至少95、或至少99摩尔百分比的重复单元。

[0088] 所述第一单体可以是例如包含至少一个任选取代的杂环的有机化合物。所述杂环可以包含例如至少一个杂原子、或至少两个杂原子、或至少三个杂原子。所述杂原子可以是例如O、S或N。所述杂原子也可以是Si。所述杂环可以是例如包含S和N中的至少一个的五元环,或包含S和N中的至少一个的六元环。

[0089] 而且,所述第一单体可以包含例如两个或更多个任选取代的杂环、或三个或更多个任选取代的杂环、或四个或更多个任选取代的杂环、或一个或多个杂环和一个或多个碳环的组合。

[0090] 此外,所述杂环和任选的碳环可以是饱和或不饱和的。所述杂环和任选的碳环可以是取代或未取代的。例如,至少一个杂环可以被至少一个任选取代的烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、酰基、醚或聚醚基团取代。所述取代基基团可以是直链、支链或环状的。

[0091] 另外,进一步地,所述杂环和任选的碳环可以例如稠合在一起或通过共价芳基-芳基键相连。因此,所述第一单体可以包含例如通过共价芳基-芳基键相连的至少两个任选取代的杂环、或通过共价芳基-芳基键相连的至少三个任选取代的杂环、或稠合在一起的至少两个任选取代的杂环、或稠合在一起的至少三个任选取代的杂环。

[0092] 所述第一单体也可以是寡聚物,如二聚体或三聚体。例如,可以进行偶联反应,其中首先制备低分子量的寡聚物,然后将其进行聚合。这种方法的实例可以参见例如美国专利公开号2011/0251370中。

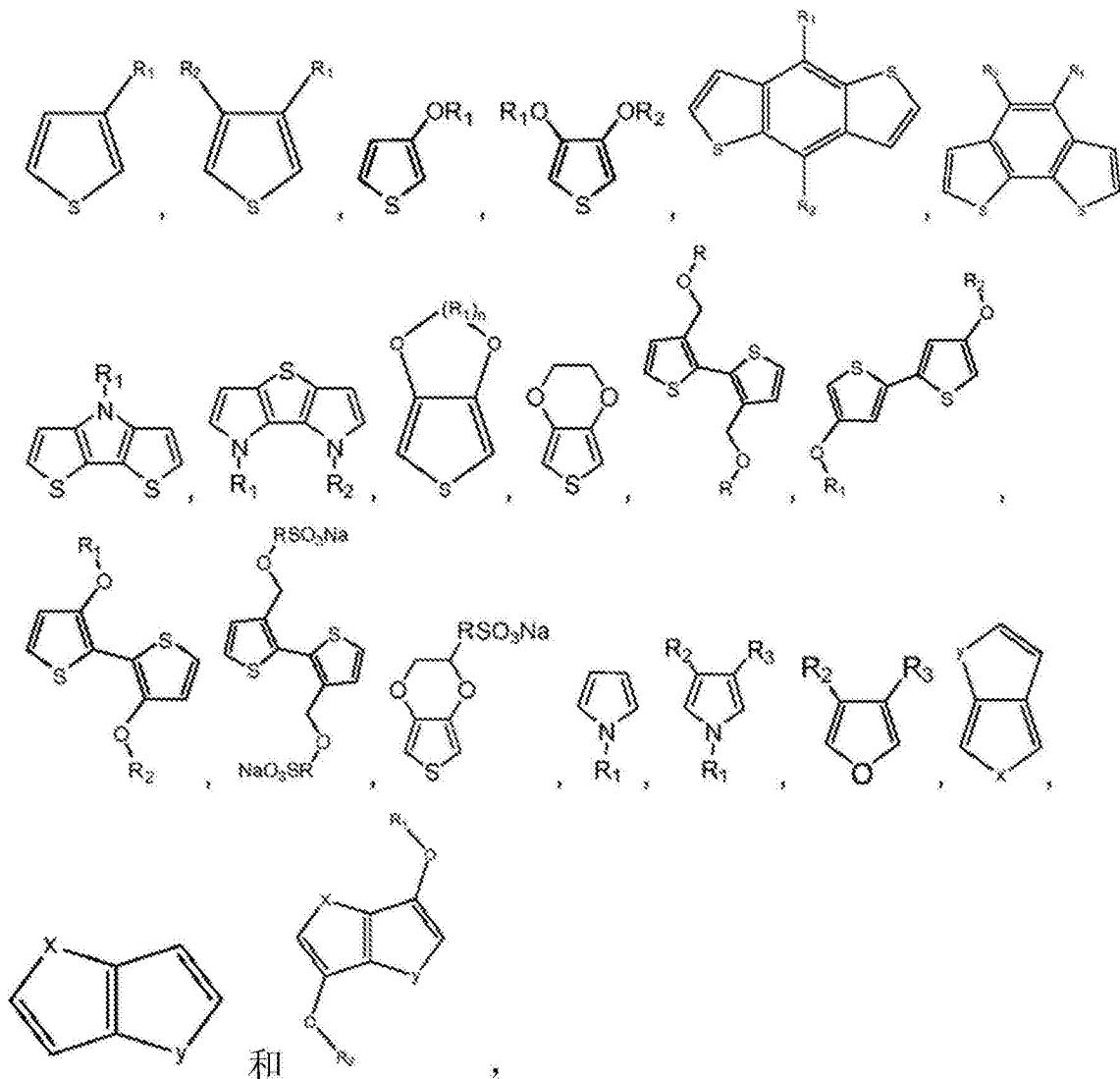
[0093] 所述第一单体可以包括非杂环桥(bridge)。例如,所述单体可通过H1-A-H2来表示,其中H1和H2是杂环部分(moiety),但A是一个非杂环桥连部分,举例来说,例如苯基、联苯基或苄。

[0094] 在一个实施方案中,所述第一单体是任选取代的噻吩、吡咯或二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]吡咯。

[0095] 对形成侧基的取代基没有特别的限制。一般情况下,它们可以是允许氧化聚合而不降解的取代基。它们可以提供增溶(solubilizing)功能。实例包括氢、烷基、氟代烷基(包括全氟烷基和部分氟化的烷基)、任选地被至少一个氟代烷基取代的烷氧基、和任选地被至少一个氟代烷基取代的聚醚。可以使用硅取代基,诸如,例如-Si(R)₃,其中R是有机基团,如烷基或烷氧基。两个取代基可以结合起来以形成环结构。

[0096] 所述第一单体的实例包括以下:

[0097]



[0098] 其中取代基 R 、 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为氢或任选取代的直链、支链或环状的烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、酰基、醚或聚醚。所述取代基还可以包含一个或多个卤素部分，例如氟、氯、溴或碘。 R 、 R_1 、 R_2 和 R_3 可以是例如氟代烷基、或任选地被至少一个氟代烷基取代的烷氧基或聚醚。可以使用全氟化基团。所述取代基还可以包含一个或多个离子部分，例如磺酸根或羧酸离子部分，包括酸、盐和碱的形式。例如，可以制备水溶性聚合物。 X 和 Y 独立地选自 NR 、 O 、 S 或 Se 。

[0099] 取代基可以是吸电子或释电子部分。它们可以是极性或非极性基团。

[0100] 在一些实施方案中，所述第一单体是取代的噻吩。在某个实施方案中，所述第一单体基本上不含任何卤素取代，如小于5wt.%的卤素，或小于2wt.%的卤素，或小于1wt.%的卤素，或小于0.5wt.%的卤素，或小于0.2wt.%的卤素，或小于0.1wt.%的卤素。在一个实施方案中，所述第一单体包含3-取代的噻吩，其在3-取代基中包含卤素而在2位和5位不含任何卤素。在另一个实施方案中，所述第一单体包含3,4-二取代的噻吩，其在3-取代基和/或4-取代基中包含卤素而在2位和5位不含任何卤素。

[0101] 在某个实施方案中，所述第一单体基本上不含任何直接键合到所述第一单体的杂

环的卤素；但是，所述第一聚合物可以包含例如氟化或溴化的侧链，或直接键合到所述第一单体的所述杂环的至少一个非可聚合的氟。

[0102] 单体的实例可参见例如美国专利公开号2006/0078761和2009/0256117和美国专利7,569,159和8,017,241。

[0103] 可以使用联噻吩单体。参见，例如Zagorska, *Polymer*, 1990, 31, July, 1379; Fald et al., *Macromolecules*, 1993, 26, 2501-2507。

[0104] 聚合物可以是自掺杂的。例如，离子基团如磺酸根可以被直接连接到所述单体和聚合物。参见，例如Karlsson et al., *Chem. Mater.*, 2009, 21, 1815-1821。

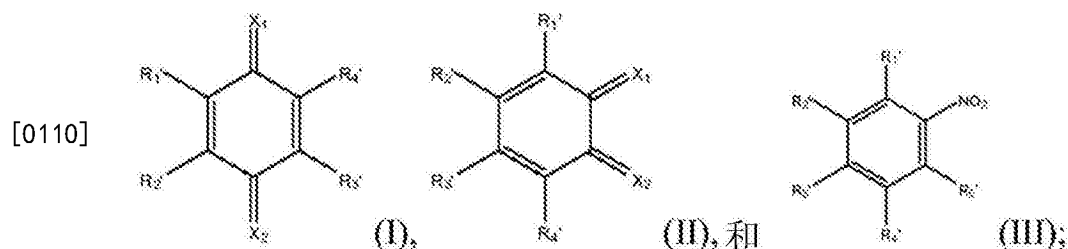
[0105] 在一个实施方案中，所述单体是对称的单体。在另一个实施方案中，所述单体是不对称的单体。

[0106] 噻吩、吡咯和苯胺聚合以及氧化聚合描述于例如Cationic Polymerization: Mechanisms, Synthesis, and Applications, Matyjaszewski (ed.), 1996中的Percec和Hill, 第七章, “Step-Growth Electrophilic Oligomerization and Polymerization Reactions (逐步生长亲电低聚和聚合反应)”, 第555-682页。

[0107] 氧化剂

[0108] 所述氧化剂可以是有机氧化剂，并且有机氧化剂是本领域已知的并描述于例如美国专利7,368,624, 其以全文通过引用并入本发明。适合于本文所述的聚合反应的有机氧化剂包括例如任选取代的醌；任选取代的醌衍生物，如醌亚胺和醌二亚胺；和任选取代的硝基芳烃。

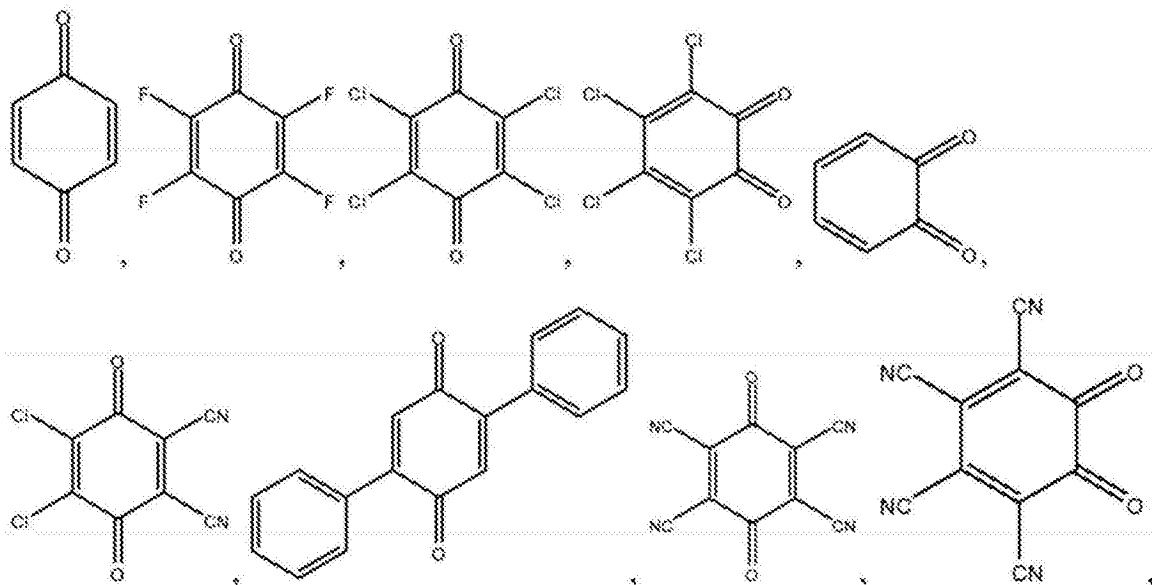
[0109] 在一些实施方案中，所述有机氧化剂由式I、II或III表示：



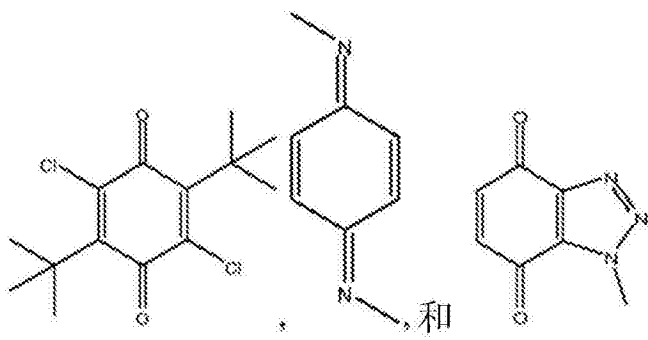
[0111] 其中 X_1 和 X_2 各自为O或N- R_6' ，并且其中 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 和 R_6' 可以是例如氢；卤素；或任选取代的直链、支链或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、酯、酮、羧酸、羧酸酯、硝基、磺酸、磺酸酯、磺酰胺、或氰基。基团也可以被引入到环体系中，例如以形成聚芳香族醌 (polyaromatic quinones) 或聚芳香族醌二亚胺 (polyaromatic quinone diimines) 如1,4-萘醌，或以形成聚芳香族硝基芳烃 (polyaromatic nitroarenes) 如硝基萘。

[0112] 在一些实施方案中，所述有机氧化剂是醌或醌衍生物，其选自：

[0113]

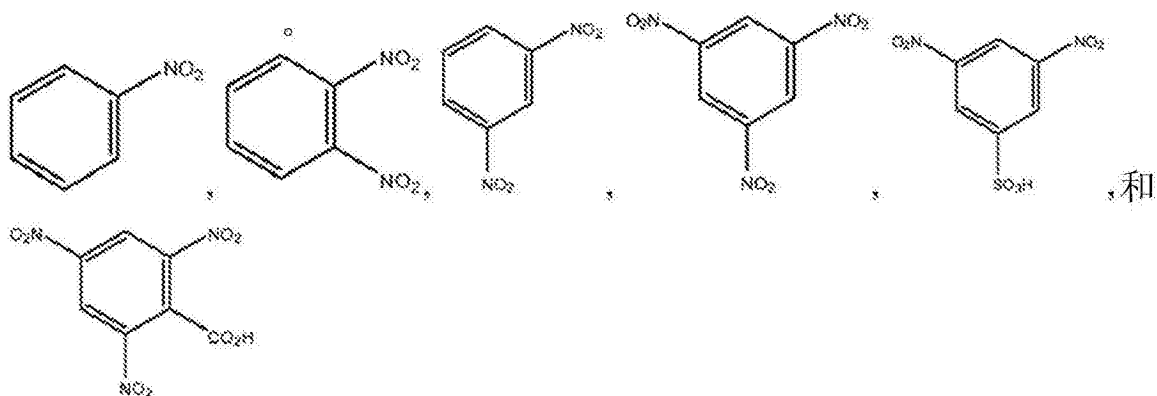


[0114]



[0115] 在一些实施方案中,所述有机氧化剂是任选取代的硝基芳烃,其选自:

[0116]



[0117] 在一个实施方案中,所述有机氧化剂是2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)。

[0118] 在一些实施方案中,可以不使用基于金属的氧化剂如三氯化铁。所述有机氧化剂可以不含金属。例如,相比之下,三氯化铁氧化剂可能络合或 π -键键合到芳香族聚合物且难以去除(参见,例如,Work, et al, Inorganic Chemistry, 12, 8, 1973, 1936-1938)。在一个实施方案中,完全不使用三氯化铁和其它基于金属的氧化剂。在另一个实施方案中,反应混合物不包含作为氧化剂的 Br_2 。

[0119] 在一个实施方案中,所述有机氧化剂不是盐,且在其它实施方案中,不是碘鎓盐。

[0120] 路易斯酸和/或布朗斯特酸

[0121] 路易斯酸和布朗斯特酸是本领域已知的并描述于例如美国专利7,368,624和R.P.Bell, *The Proton in Chemistry*, 第二版, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1973, 这二者在此以全文通过引用并入本发明。布朗斯特酸通常是质子供体, 而路易斯酸更广泛地被定义为含有能够接受来自碱的未共享电子对的空轨道的化合物。

[0122] 在一个实施方案中, 仅使用路易斯酸作为酸。在一个实施方案中, 不使用布朗斯特酸。可以不使用布朗斯特酸。在一个优选的实施方案中, 反应混合物基本上或完全不含任何质子源以避免不需要的副反应。

[0123] 在一个实施方案中, 所述布朗斯特酸是三氯乙酸、三氟乙酸、三氟甲磺酸、甲磺酸、氟磺酸和/或六氟异丙醇。所述布朗斯特酸也可以组合使用, 如三氟乙酸和甲磺酸的组合。

[0124] 所述布朗斯特酸的实例包括如下: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CFH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 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 和 HPF_6 。

[0125] 在一个实施方案中, 不使用三氟乙酸。

[0126] 本发明所述的路易斯酸包括任何能够接受电子对的种类(IUPAC Compendium of Chemical Terminology (化学术语的IUPAC纲要), *The Gold Book* (金皮书), 第二版, A.D. McNaught和A. Wilkinson, Blackwell Science, 1997)。

[0127] 在一个实施方案中, 所述路易斯酸是基于来自元素周期表的IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVB、IVA、VA、VB、VIB和VIIB族的金属。其中, IIB族路易斯酸可以表示为, 例如, 式(IV): MX_2 (IV), 其中M是IIB族金属, X是卤素或有机配体。

[0128] IIIA和IIIB族路易斯酸可以通过例如式(V)表示: $\text{R}_n\text{MX}_{(3-n)}$ (V), 其中n等于1或2, 每个R是相同或不同的芳基或烷基C1至C15直链或环状基团, 且每个X是相同或不同的卤素; 并且其中M是IIIA或IIIB族金属。

[0129] IVB和IVA族路易斯酸可以通过例如式(VI)表示: MX_4 (VI), 其中M是IVB族金属, X是配体如卤素。实例包括四氯化钛、四氯化锆或四氯化锡。

[0130] VB和VA族路易斯酸可以通过例如式(VII)表示: MX_y (VII), 其中M是V族金属, X是配体如卤素, 且y是3至5的整数。实例包括四氯化钒和五氟化铌。

[0131] 在一个实施方案中, 所述路易斯酸包含周期表中I-V列的元素。在另一个实施方案中, 所述路易斯酸包含周期表中I-IV列的元素。在进一步的实施方案中, 所述路易斯酸包含周期表中I-III列的元素。

[0132] 在一个实施方案中, 所述路易斯酸包含周期表中IIA-VIIB族或IIB-VA族的元素。在另一个实施方案中, 所述路易斯酸包含周期表中IIA-IIIB族或IIIA-IVA族的元素。在进一步的实施方案中, 所述路易斯酸包含周期表中IVB族或IIIAA族的元素。

[0133] 在一个实施方案中, 所述路易斯酸包含B、Al、Ti、Zr、Sn、Sb、Sc、La或Zn的化合物。在另一个实施方案中, 所述路易斯酸包含卤素或有机配体。在进一步的实施方案中, 所述路易斯酸包含卤素如F或Cl。在又一个实施方案中, 所述路易斯酸包含选自 CF_3SO_3^- 、 CH_3CO_2^- 和 NO_3^- 的有机配体。

[0134] 所述路易斯酸的实例包括: 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 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 La

$(CF_3SO_3)_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 ZnF_2 、 $Zn(CH_3CO_2)_2$ 、 $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $ZnSiF_6 \cdot xH_2O$ 、 $Zn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 、 $Zn(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ 和 $Nd(CF_3SO_3)_3$ 。

[0135] 在一个实施方案中,所述路易斯酸是 $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ 。在另一个实施方案中,采用路易斯酸和布朗斯特酸的组合,如 CF_3CO_2H 和 $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ 的组合。

[0136] 路易斯酸可以以加合物(adduct)的形式使用,例如与二乙醚或二甲硫醚的加合物。

[0137] 淬灭剂

[0138] 聚合可通过使用淬灭剂被停止,所述淬灭剂可直接加入到反应混合物或与所述聚合物接触,作为纯化和后处理(work-up)的一部分。淬灭剂是本领域已知的并且描述于例如美国专利7,368,624和Oxidizing and Reducing Agents;Handbook of Reagents for Organic Synthesis,S.D.Burke和R.L.Danheiser,Wiley,1999,这二者以其全文通过引用并入本发明。所述淬灭剂可用于终止反应,从而可以提高所需产物的纯度和产率。

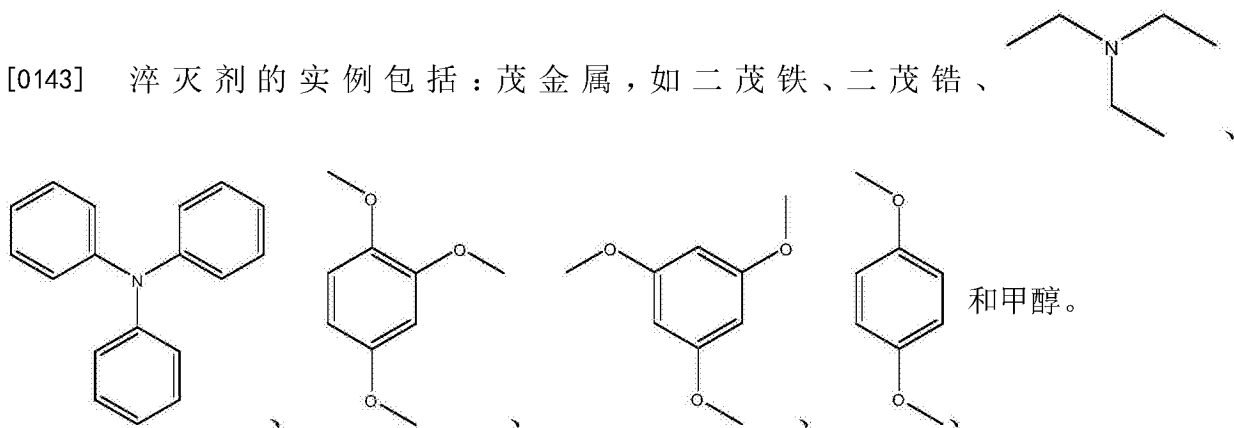
[0139] 在一个实施方案中,所述淬灭剂是有机金属淬灭剂。有机金属淬灭剂包括,例如,茂金属,如二茂铁和二茂锆,金属氰化物六氰基高铁酸盐和六氰基钨酸盐。

[0140] 在另一个实施方案中,所述淬灭剂是有机淬灭剂。有机淬灭剂包括,例如,脂肪族和芳香族胺、醇、芳香醚、和含氮和/或硫的杂环。

[0141] 在进一步的实施方案中,所述淬灭剂是无机淬灭剂。无机淬灭剂可以包括,例如,Li、Na、K、Zn、Mg、Co、Fe、Al、Sn和它们的配合物如 $FeCl_2$ 和 $SnCl_2$ 。而且,所述淬灭剂可以是包括锌的金属淬灭剂。

[0142] 优选地,淬灭剂是那些市售的和便宜的、可溶于反应介质中、并易于从反应产物混合物中分离的淬灭剂。然而,在一些实施方案中,金属不是优选的,因为它们引入了诸如用火(fire)和纯化难题的额外风险。

[0143] 淬灭剂的实例包括:茂金属,如二茂铁、二茂锆、



[0144] 在一个实施方案中,所述淬灭剂是二茂铁。在一个实施方案中,所述淬灭剂不是甲醇。

[0145] 淬灭剂优选易去除的和/或不会导致在所述聚合物上出现不期望的官能性。

[0146] 第一单体的聚合

[0147] 本发明所述的许多实施方案涉及所述第一单体与或不与其他单体的聚合,且聚合是本领域已知的。所述聚合反应可以包括例如以下步骤:(i) 提供包含第一单体、有机氧化剂和至少一种路易斯酸和/或布朗斯特酸的反应混合物,其中所述第一单体包含至少一个任选取代的杂环,其中所述杂环包含至少一个杂原子;以及(ii) 使所述反应混合物发生反

应以形成共轭聚合物。

[0148] 任选地,所述聚合反应还包括一个或多个以下步骤:(iii)用淬灭剂淬灭所述反应,以及(iv)使所述共轭聚合物脱掺杂(还原)。适于使共轭聚合物脱掺杂的物质包括例如还原剂,如肼。其他实例包括碱、氨、氢氧化铵、羟胺、及其衍生物、四丁基氢氧化铵。

[0149] 除了所述第一单体、所述有机氧化剂和所述路易斯酸和/或布朗斯特酸之外,所述反应混合物还可以包含例如一种或多种溶剂包括溶剂的混合物。适合用于本发明所述的聚合反应的溶剂包括例如有机溶剂,如,例如,卤化溶剂,诸如,例如,CHCl₃或二氯甲烷。在一些实施方案中,所述溶剂包括氟化醚,如三氟甲基醚。在其它实施方案中,所述溶剂包括高沸点醚如二丁基醚。也可以使用非卤化的溶剂。其它溶剂包括例如乙腈,甲醇,以及它们的混合物,或水。

[0150] 此外,所述反应混合物还可以包含至少一个结构上与所述第一单体不同的第二单体。实例包括3,4-亚乙二氧基噻吩(EDOT)、噻吩、吡咯、苯并噻吩(benzobithiophene)、咪唑、茆及其衍生物。

[0151] 所述反应混合物可以是例如基本上或完全不含除所述单体之外的任何溶剂。例如,所述反应混合物可以基本上由所述第一单体、所述有机氧化剂、所述路易斯酸/布朗斯特酸、以及任选的一种或多种另外的单体组成。进一步地,所述反应混合物可以由所述第一单体、所述有机氧化剂、所述路易斯酸/布朗斯特酸、以及任选的一种或多种另外的单体组成。溶剂的量可以是例如低于所述反应混合物的20wt.%、或低于所述反应混合物的10wt.%、或低于所述反应混合物的5wt.%、或低于所述反应混合物的2wt.%、或低于所述反应混合物的1wt.%。进一步地,无溶剂的反应化合物可以例如基本上或完全不含任何基于金属的氧化剂或Br₂氧化剂。

[0152] 单体和聚合物的整个合成可以例如不包括任何单体卤化步骤。单体和聚合物的整个合成可以例如不包括任何聚合物脱卤化步骤。

[0153] 所述反应混合物可以例如不含任何基于金属的氧化剂或基于金属的催化剂。所述反应混合物可以例如基本上不含金属离子,例如低于1wt.%的金属离子、或低于0.5wt.%的金属离子、或低于0.2wt.%的金属离子、或低于0.1wt.%的金属离子、或低于0.05wt.%的金属离子、或低于0.02wt.%的金属离子、或低于0.01wt.%的金属离子。

[0154] 反应步骤(ii)可以在例如低于200℃、或低于150℃、或低于100℃、或低于50℃、或低于25℃的温度下进行。聚合可以在例如50℃至150℃、或70℃至120℃、或10℃至80℃、或18℃至25℃的温度下进行。

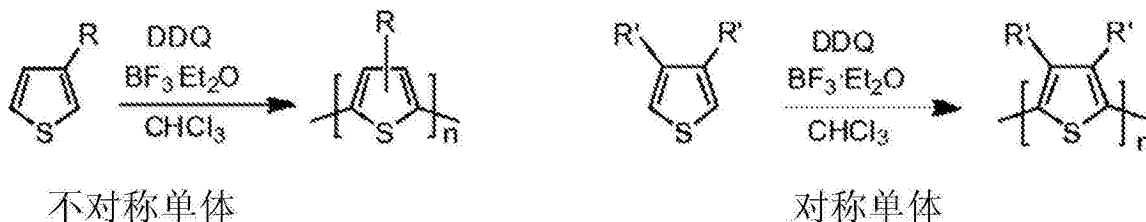
[0155] 反应步骤(ii)可以进行例如2小时或更长时间、或4小时或更长时间、或8小时或更长时间、或12小时或更长时间、或24小时或更长、或48小时或更长时间。聚合可以进行例如2至96小时、或4至48小时、或6至24小时。

[0156] 所述第一单体与所述有机氧化剂的摩尔比可以是例如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。

[0157] 所述第一单体与所述路易斯/布朗斯特酸的摩尔比可以是例如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。

[0158] 代表性的聚合显示如下,包括不对称和对称的噻吩单体:

[0159]



[0160] 其中每个R' 是相同的。

[0161] 共轭聚合物

[0162] 本发明所述的许多实施方案涉及包含由所述第一单体与或者不与其它单体聚合所得的共轭聚合物的组合物。可以进行共聚。所述共轭聚合物可以例如溶于至少一种常见的无机或有机溶剂如氯苯。所述聚合物的Mw可以是例如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。所述聚合物的Mn可以是例如1,000或更大、或2,000或更大、或3,000或更大、或4,000或更大、或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。重复单元的平均数目可以是例如至少40、或至少50、或至少100。

[0163] 在一些实施方案中,所述共轭聚合物包含三个或重复单元,其可以相同或不同。在一个实施方案中,所述共轭聚合物是包含至少一个3,4-亚乙二氧基噻吩共聚单体的寡聚物。在一个实施方案中,所述共轭聚合物是三聚体或四聚体。

[0164] 包含所述共轭聚合物的组合物可以例如基本上不含任何卤素离子,如低于1wt.%的卤素离子、或低于0.5wt.%的卤素离子、或低于0.2wt.%的卤素离子、或低于0.1wt.%的卤素离子、或低于0.05wt.%的卤素离子、或低于0.02wt.%的卤素离子、或低于0.01wt.%的卤素离子、或低于0.001wt.%的卤素离子。脱卤化之前的卤素杂质水平可以是例如低于5,000ppm、或低于2,000ppm、或低于1,000ppm、或低于500ppm、或低于200ppm、或低于100ppm、或低于50ppm。

[0165] 包含所述共轭聚合物的组合物可以例如基本上不含残留金属,例如低于1wt.%的残留金属、或低于0.5wt.%的残留金属、或低于0.2wt.%的残留金属、或低于0.1wt.%的残留金属、或低于0.05wt.%的残留金属、或低于0.02wt.%的残留金属、或低于0.01wt.%的残留金属、或低于0.001wt.%的残留金属。任何金属纯化步骤之前的金属杂质水平可以例如低于1,000ppm、或低于500ppm、或低于200ppm、或低于100ppm、或低于50ppm、或低于20ppm。

[0166] 在一个实施方案中,所述聚合物是所述第一单体的均聚物。在另一个实施方案中,所述聚合物是共聚物如嵌段共聚物或交替共聚物,其中所述共聚物包括除了所述第一单体之外的至少一个第二单体。

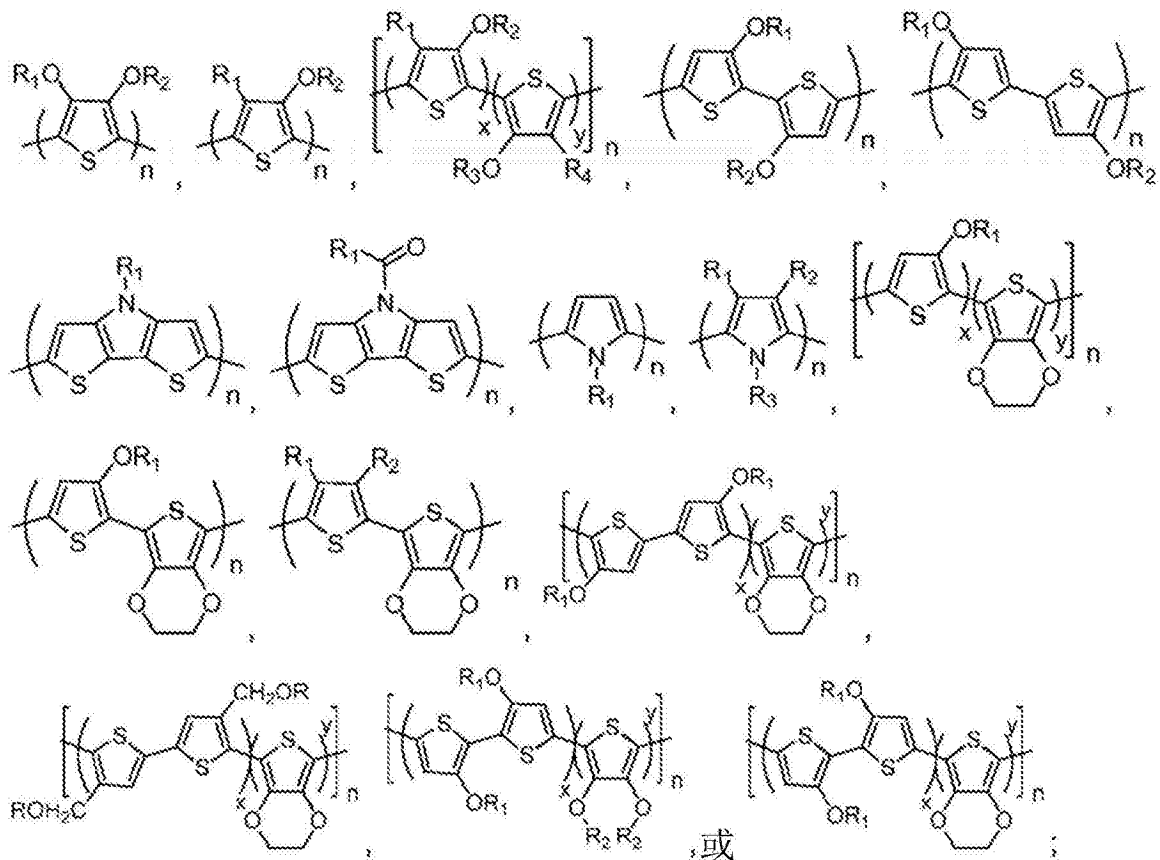
[0167] 在一个实施方案中,所述共轭聚合物是任选取代的聚噻吩、聚吡咯或聚二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]吡咯。在另一个实施方案中,所述共轭聚合物是取代的聚噻吩。

[0168] 在进一步的实施方案中,所述共轭聚合物是立体规则性的。例如,立体规则性的程度可以是至少60%、或至少70%、或至少80%、或至少90%、或至少95%、或至少98%。在一个实施方案中,所述共轭聚合物是立体不规则性的。立体规则性的程度可以是小于(left than) 50%、或小于40%、或小于30%。

[0169] 所述共轭聚合物可以包含例如基于所述第一单体至少50、或至少60、或至少70、或至少80、或至少90、或至少95、或至少99摩尔百分比的重复单元。

[0170] 所述共轭聚合物的实例包括：

[0171]



[0172] 其中n、x和y各自为1或更大的整数；并且其中R₁、R₂、R₃和R₄各自独立地为氢、或任选取代的直链、支链或环状的烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、酰基、醚或聚醚基团。

[0173] 在一个实施方案中，所述共轭聚合物不是通过电化学聚合、过渡金属促进的有机二卤化物基团的交叉偶联或采用基于金属的氧化剂的氧化化学聚合获得的。

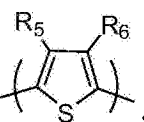
[0174] 在一些实施方案中，所述共轭聚合物是包含第一噻吩重复单元和第二噻吩重复单元的共聚物。所述噻吩共聚物可以是例如嵌段共聚物、交替共聚物或无规共聚物。所述第一噻吩重复单元可以是例如3,4-二取代的噻吩。所述第二噻吩重复单元可以是例如3-取代的噻吩。所述噻吩共聚物可以包含例如聚(3,4-二取代的噻吩)嵌段。所述噻吩共聚物可以包含例如立体规则性的聚(3-取代的噻吩)嵌段。所述噻吩共聚物可以包含例如立体不规则性的聚(3-取代的噻吩)嵌段。

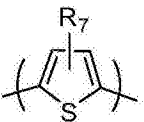
[0175] 在一些实施方案中，所述共轭聚合物由噻吩二聚体制得。所述二聚体中的两个噻吩单元可以相同或不同。

[0176] 在一些实施方案中，所述共轭聚合物包括磺化的噻吩重复单元。磺化的程度可以是例如10-100%、或30-95%、或50-90%或大于75%。磺化的聚合物可以通过例如用硫酸官能团在3-取代的噻吩重复单元的4位替代氢原子制得。磺化的聚合物可以例如被中和至基本上中性的pH。磺化的聚合物可以是例如自掺杂的。聚噻吩的磺化描述于美国专利号8，

017,241,在此以其全文通过引用并入本发明。

[0177] 在一些实施方案中,所述共轭聚合物包含:(i)至少一个由下式表示的第一重复单元:

元:  其中R₅和R₆各自独立地为任选取代的直链、支链或环状的烷氧基、烯化氧或

聚醚;和(ii)至少一个由下式表示的第二重复单元  其中R₇是任选取代的直链、

支链或环状的烷基、烷氧基、烯化氧或聚醚。所述共聚物可以被进一步掺杂包括磺化。在一个实施方案中,所述第一重复单元是3,4-二聚醚-噻吩或3,4-亚乙二氧基-噻吩。在一个实施方案中,所述第二重复单元是3-烷基-噻吩、3-聚醚-噻吩或包含至少一个氟化基团的3-取代的噻吩(例如,3-(2,2,2-三氟乙氧基)噻吩)。

[0178] 器件、使用方法、应用

[0179] 本发明所述的实施方案可以应用于例如,具有减小的带隙、低氧化电位和/或高度稳定的导通状态的共轭导电性聚合物,如烷氧基或聚醚取代的聚噻吩、聚吡咯、聚(二噻吩[3,2-b:2',3'-d]吡咯)、聚异硫萘(polyisothionaphthalene)等,其可以用于HILs(hole injection layers,空穴注入层)、HTLs(hole transport layers,空穴传输层)、透明导电氧化物(TCO,因为这些聚合物在氧化形式时变成几乎透明的)、锂电池、电容器和其它有机电子器件的应用。可以制备的器件包括例如OLED(organic light emitting device,有机发光器件)器件、有机光伏器件以及晶体管。

[0180] 在一些实施方案中,本发明所述的共轭聚合物,包括聚噻吩,可用于电池,包括一次和二次电池,并且还包含,例如,锂离子电池。它们可用于阳极或阴极。所述电池的阴极可以包含例如包含一个或多个本发明所述的聚噻吩的组合物。阴极组合物可进一步包含例如粘合剂(例如PVDF)和与所述共轭聚合物(例如,聚噻吩)混合的活性材料(例如,LiCoO₂)。可以使用氟化或非氟化的聚合物。在一个实施方案中,聚噻吩可以包含例如至少一个氟化基团。在一些实施方案中,所述聚噻吩可以是例如包含至少一个3-取代的噻吩重复单元的共聚物或均聚物,其中3-取代基包含氟化烷氧基或聚醚基团。还可以使用3,4-取代的聚合物。在一些实施方案中,例如以阳极为例,所述聚噻吩可以包含例如直接键合到所述噻吩环的至少一个磺酸根基团。可以使用冠醚取代基,其中所述冠醚可以例如适于结合锂。

[0181] 在一些实施方案中,本发明所述的共轭聚合物(例如聚噻吩)可用于电容器。电容器的阴极可以包含例如包含本发明所述的聚噻吩的组合物。所述聚噻吩可以包含例如至少一个3,4-亚乙二氧基噻吩重复单元。所述聚噻吩可以是例如包含至少三个或至少四个3,4-亚乙二氧基噻吩重复单元的寡聚物。在一些实施方案中,聚噻吩可以包含例如至少一个直接键合到所述噻吩环的磺酸根基团。

[0182] 在一些实施方案中,本发明所述的聚噻吩用于OLED器件。所述OLED器件可以包含例如阴极、阳极、发射层、空穴注入层,其中所述空穴注入层包含本发明所述的聚噻吩。所述聚噻吩可以是例如包含至少一个3-取代的噻吩的共聚物或均聚物,其中3-取代基包括烷基、烷氧基、聚醚或烯化氧。所述聚噻吩可以是例如包含至少一个3,4-二取代的噻吩的共聚物或均聚物,其中所述取代基选自烷氧基、聚醚或烯化氧。所述聚噻吩可以包含例如至少一

个直接键合到所述噻吩环的磺酸根基团。

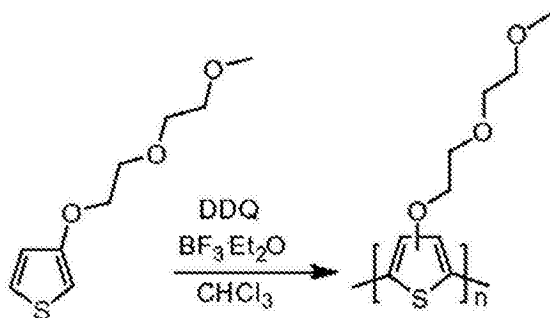
[0183] 在一般情况下,生产这些材料广泛使用的合成方法是基于过渡金属促进的官能化的聚合物前体的有机二卤化物衍生物的交叉偶联。尽管这些技术允许合成可加工的和立体特异性的材料,但是它们被限制于具有低氧化电位的单体前体,特别是在它们卤化状态。此外,由于有限的稳定性,卤化单体的合成和纯化会变得繁重且非常昂贵,并从而限制了其在许多商业应用中的可用性。

[0184] 下面的实施例提供了另外的实施方案。

实施例

[0185] 实施例1.合成聚{3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]噻吩}[PMEET]

[0186]



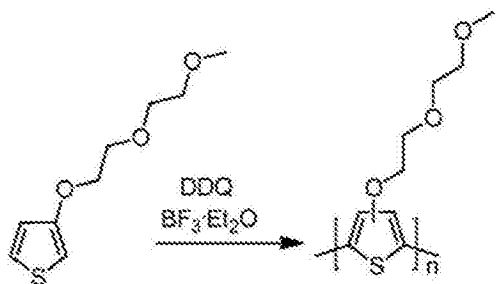
[0187] 将干的配备有加料漏斗的100-mL三口烧瓶用 N_2 冲洗并经脱氧注射器装入3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]噻吩(0.20g,1.0mmol)、三氟化硼醚合物($BF_3 \cdot O(Et)_2$)(0.5mL,4.0mmol)和无水 $CHCl_3$ (20mL,0.05M)。将反应瓶冷却至 $0^\circ C$,并经脱氧注射器滴加0.05M的2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)在 $CHCl_3$ (80mL,4.0mmol)的悬浮液。加入DDQ的1小时内观察到黑色沉淀物的形成。加入完成后,继续搅拌24小时,在该时间点,将反应混合物倒入200mL己烷中,形成细小的黑色颗粒。将合并的有机固体用己烷洗涤2次并干燥。将粗产物重新溶于最小量的甲醇并于水中沉淀。通过过滤收集聚合物并用热水彻底洗涤。通过在含有2mL一水合肼的100mL水中搅拌1小时对残留物进行脱掺杂。过滤分离深色固体,并再次用水洗涤。真空干燥后,将聚合物通过GPC在含1mmol/L LiBr的NMP中($[c]=0.8mg/mL$,速率1mL/min, $80^\circ C$)相对于聚苯乙烯标准品进行分析: $M_n=17,900$, $M_w=35,850$, $PDI=1.9$ 。

[0188] 光谱数据: 1H NMR(300MHz, $CDCl_3$): 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)。

[0189] NMR光谱数据证实所述聚合物的结构完整性和立体不规则性微结构(图1a),然后与由GRIM方法制得的立体规则性聚合物进行比较(图1b)。

[0190] 实施例2.无溶剂合成聚{3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]噻吩}[PMEET]

[0191]

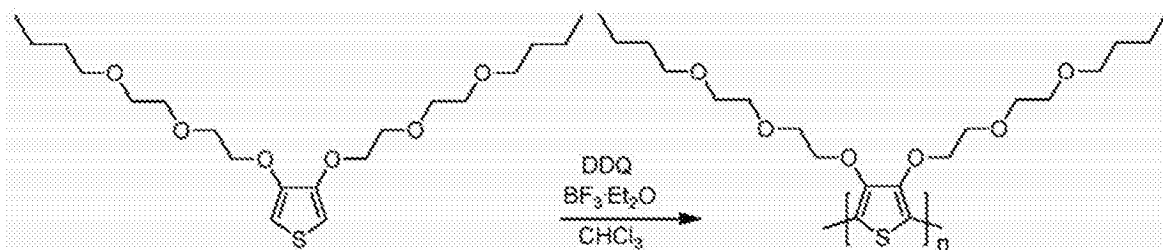


[0192] 将干的配备有机械搅拌器和热电偶的250-mL三口烧瓶用N₂冲洗并装入3-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]噻吩(20g, 0.099mol)和三氟化硼醚合物(BF₃·O(Et)₂)(50mL, 0.41mol)。分五份添加2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)(27.86g, 0.123mol)。该反应放热,以如下方式添加DDQ:在每次连续添加之前使反应温度稳定和/或开始降低。当添加第一份DDQ时观察到黑色沉淀物的形成。添加结束之后,温度设定于60°C,并继续搅拌24小时,于该时间点大部分物质固化。通过添加锌粉(16.1g, 0.246)淬灭反应混合物,并且将所述反应混合物再另外搅拌一小时。过滤所述混合物,并且依次用甲醇、10% HCl(水溶液)、热水充分洗涤有机固体。然后对所述聚合物进行索氏提取过夜以去除残留的DDQ。然后从套管收集固体,并用水和IPA冲洗。然后在含有2mL一水合肼的100mL水中搅拌1小时还原所述聚合物。过滤分离深色固体,并再次用水洗涤直到pH为中性。真空干燥后,分离得到10.1g(51%收率)聚合物,将聚合物通过GPC在含1mmol/L LiBr的NMP中(0.8mL/min, 80°C)相对于对聚苯乙烯标准品进行分析:M_n=18,015, M_w=24,435, PDI=1.36。

[0193] 光谱数据:¹H NMR(500MHz, CDCl₃): δ_H3.39(bs, 3H), 3.59(bm, 2H), 3.79(bm, 2H), 3.96(bm, 2H), 4.34(bm, 2H), 6.9-7.1(bm, 1H)。

[0194] 实施例3. 合成聚{3,4-双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩}[PdiBEET]

[0195]



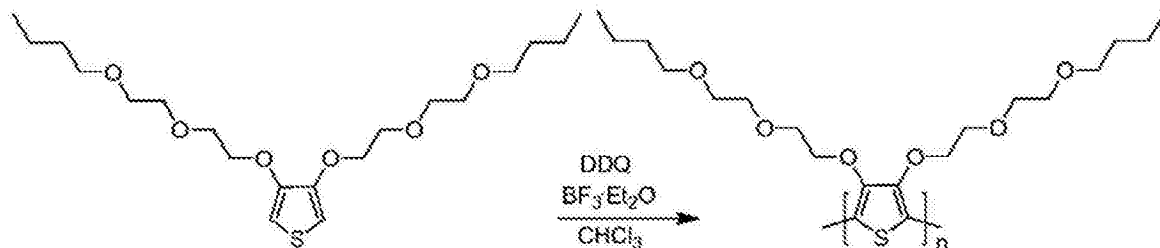
[0196] 将干的100-mL三口烧瓶用N₂冲洗,并经脱氧注射器装入3,4-双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩(1.83g, 4.50mmol)、三氟化硼醚合物(BF₃·O(Et)₂)(1.40mL, 11.1mmol)和无水CHCl₃(20mL, 0.23M)。分成小份添加2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)(3.1g, 13.6mol)。在室温(大约25°C)下进行聚合。在添加DDQ的1小时内观察到黑色沉淀物的形成。添加结束之后,继续搅拌24小时,并将反应混合物倒入200mL的水:甲醇(50:50)混合物中以淬灭并沉淀聚合物。分离出有机固体并用热水充分洗涤。通过在含有2mL的一水合肼的100mL水中搅拌1小时使残留物脱掺杂。将聚合物重新溶于最小量的CHCl₃中,并于甲醇:水(50:50)混合物中沉淀。过滤分离出深色固体,并再次用水洗涤。干燥后,将聚合物用己烷进行索氏提取,真空下干燥,并通过GPC在氯苯(1mL/min, 80°C)中相对于聚苯乙烯标准品进行分析:M_n=14,400, M_w=22,900, PDI=1.6。

[0197] 光谱数据:¹H NMR(300MHz, 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)。

[0198] NMR光谱数据证实所述聚合物(图2a)与由GRIM方法制得的聚合物(图2b)相比的结构完整性。

[0199] 实施例4. 合成聚{3,4-双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩}[PdiBEET]

[0200]

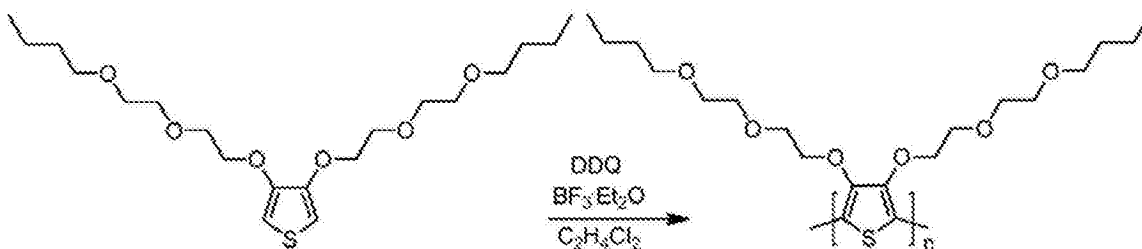


[0201] 将干的配备有加料漏斗、氮气转接器和搅拌棒的250-mL三口烧瓶用 N_2 冲洗,并经脱氧注射器装入3,4-双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩(2.00g,4.90mmol)、三氟化硼醚合物($BF_3 \cdot O(Et)_2$)(2.48mL,19.8mmol)和无水 $CHCl_3$ (100mL,0.05M)。在惰性气氛下,在单独的250mL三口圆底烧瓶中,将2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)(4.49g,19.8mmol)分散于100mL的 $CHCl_3$ (0.2M)中。将DDQ在氯仿中的分散液通过脱氧插管转移到加料漏斗中。随后,将DDQ滴加到反应烧瓶中。在添加DDQ的1小时内观察到黑色沉淀物的形成。添加完成后,继续搅拌48小时,在该时间点将二茂铁(19.8mmol)添加到反应中,并且将其倒入500mL的水:甲醇(50:50)混合物,在减压下除去多余的氯仿以使聚合物沉淀。分离出有机固体并用热水充分洗涤。然后在含有2mL一水合肼的100mL水中搅拌1小时使残留物脱掺杂(该步骤重复至少另外两次)。将聚合物重新溶于最小量的 $CHCl_3$ 中,并于甲醇:水(50:50)混合物中沉淀(可重复该步骤以确保除去残留的二茂铁)。过滤分离出深色固体,并再次用水洗涤,真空下干燥得到1.42g(72%)的聚合物。将所述聚合物通过GPC在含1mmol/L LiBr的NMP中($[c]=0.8\text{mg/mL}$,速率1mL/min,80 $^\circ\text{C}$)相对于聚苯乙烯标准品进行分析: $M_n=33,800$, $M_w=52,600$, $PDI=1.6$ 。

[0202] 光谱数据: $^1\text{H NMR}$ (300MHz, $CDCl_3$): 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)。

[0203] 实施例5.合成聚{3,4-双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩}[PdiBEET]

[0204]



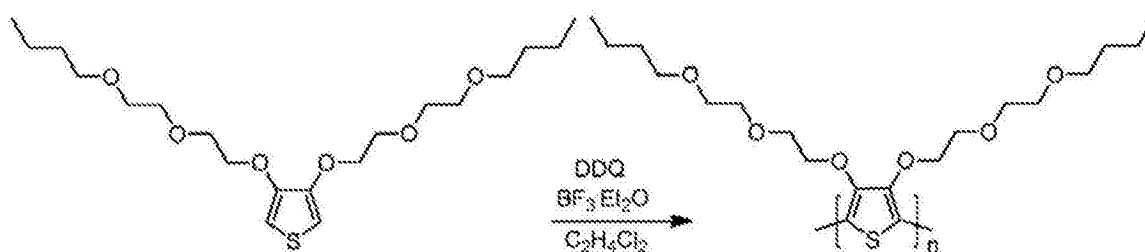
[0205] 干的250-mL三口烧瓶配备有磁力搅拌器、热电偶、隔垫(septum)和回流冷凝器。将烧瓶用 N_2 冲洗,并经脱氧注射器装入3,4-双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩(10.00g,0.0247mol)、三氟化硼醚合物($BF_3 \cdot O(Et)_2$)(12.19mL,0.0988mol)和无水 $C_2H_4Cl_2$ (70mL,0.3M)。接下来,将2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)(6.96g,0.031mol)分成5等份。每五分钟将一份添加至反应混合物,用时20分钟。加入DDQ后混合物开始变深,并且在最后一次添加后~15min观察到粘度增加。DDQ添加完成后,在室温下搅拌混合物3小时。三小时后,一次添加所有的二茂铁(11.52g,0.062mol)。室温下再搅拌混合物一小时。接下来将反应混合物加入到含有200mL DI水的500mL烧杯中,并搅拌混合物5分钟。然后,通过旋转蒸发浓缩混合物,直到所有的氯化乙烯溶解,圆底烧瓶含有在水中的黑色固体悬浮液。然后,过滤混合物

并将所回收的固体溶解于最小量的氯仿。用氯仿使混合物通过350mL硅胶柱(silica plug)(粗硅胶)。将DI水(300mL)添加到收集的洗脱液并且通过旋转蒸发浓缩混合物(在溶剂蒸发过程中加入水使得固体不粘附至圆底烧瓶的边上)。所有氯仿已被蒸发并且烧瓶只含有水和黑色固体物质之后,过滤混合物。将回收的固体溶解于最小量的氯仿。使用前述步骤将混合物再次通过硅胶。然后,将回收的固体用含有50mL IPA的400mL1% HCl(水溶液)于50℃洗涤2小时。过滤混合物,并且将回收的固体添加至含有50mL IPA的300mL5%的胍(水溶液),并于40℃搅拌1小时。过滤混合物并且将回收的固体在含有50mL IPA的300mL DI水中于40℃洗涤1小时。过滤混合物并且将回收的固体在真空烘箱于60℃下过夜干燥。将聚合物通过GPC在含1mmol/L LiBr的NMP中([c]=0.8mg/mL,速率0.8mL/min,80℃)相对于聚苯乙烯标准品进行分析: $M_n=38,839$, $M_w=72,210$, $PDI=1.9$ 。

[0206] 光谱数据: $^1\text{H NMR}$ (500MHz, 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)。

[0207] 实施例6. 合成聚{3,4-双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩}[PdiBEET]

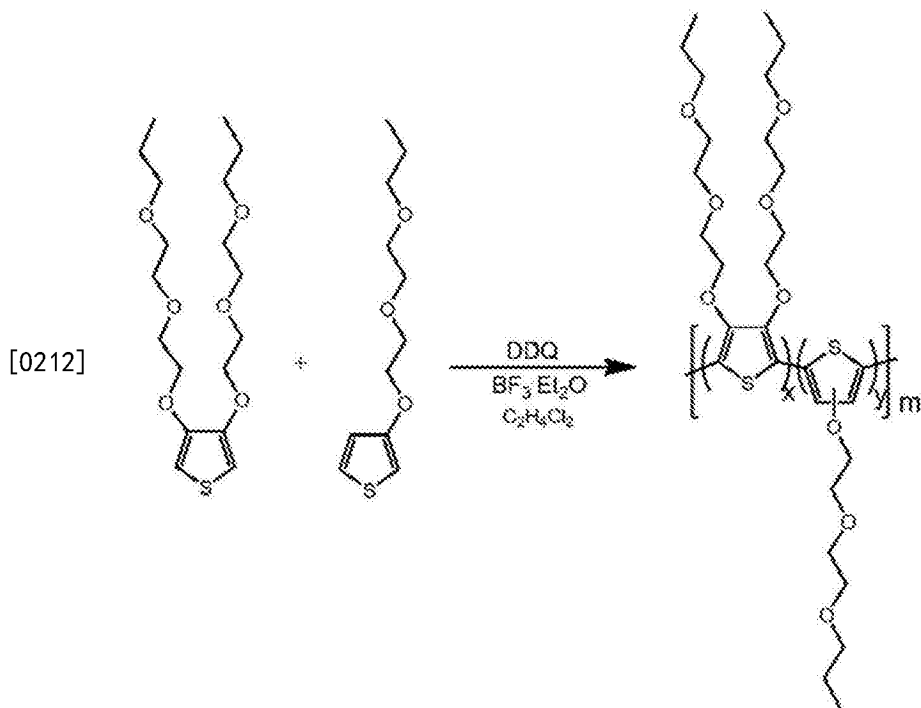
[0208]



[0209] 干的250-mL三口烧瓶配备有磁力搅拌器、热电偶、隔垫和回流冷凝器。将烧瓶用 N_2 冲洗,并经脱氧注射器装入3,4-双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩(10.00g, 0.0247mol)、三氟化硼醚合物($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$)(12.19mL, 0.0988mol)和无水 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (70mL, 0.3M)。接下来,将2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)(6.96g, 0.031mol)分成5等份。每五分钟将一份添加至反应混合物,用时20分钟。加入DDQ后混合物开始变深,并且在最后一次添加后~15min观察到粘度增加。DDQ添加完成后,室温下搅拌混合物3小时。三小时后,一次添加所有的Zn(粉末, 4.05g, 0.062mol)。室温下再搅拌混合物一小时。接下来将混合物添加到含有200mL DI水的500mL烧杯中,并搅拌混合物5分钟。然后,通过旋转蒸发浓缩混合物,直到所有的氯化乙烯溶解,且圆底烧瓶含有在水中的黑色固体悬浮液。然后,过滤混合物并且将回收的固体溶解于最小量的氯仿。用氯仿使混合物通过350mL硅胶柱(粗硅胶)。将DI水(300mL)添加到收集的洗脱液中,并且通过旋转蒸发浓缩混合物(在溶剂蒸发过程中加入水使得固体不粘附至圆底烧瓶的边上)。在所有氯仿已被蒸发并且烧瓶只含有水和黑色固体物质之后,过滤混合物。将回收的固体溶解于最小量的氯仿中。使用前述步骤使混合物再次通过硅胶。然后,将回收的固体用含有50mL IPA的400mL1% HCl(水溶液)于50℃洗涤两次,持续2小时。过滤混合物,并且将回收的固体添加到含有50mL IPA的300mL5%胍(水溶液),并于40℃搅拌1小时。过滤混合物,并且将回收的固体在含有50mL IPA的300mL DI水中于40℃洗涤1小时。过滤混合物,并且将回收的固体在真空烘箱于60℃过夜干燥。将聚合物通过GPC在含1mmol/L LiBr的NMP中([c]=0.8mg/mL,速率0.8mL/min,80℃)相对于聚苯乙烯标准品进行分析: $M_n=25,689$, $M_w=47,821$, $PDI=1.86$ 。

[0210] 光谱数据： ^1H NMR (500MHz, 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) 。

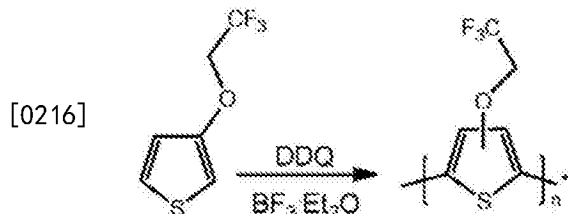
[0211] 实施例7. 合成聚{3,4-双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩-r-3-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩} [P(diBEET-r-BEET)]



[0213] 干的250-mL三口烧瓶配备有磁力搅拌器、热电偶、隔垫和回流冷凝器。将烧瓶用 N_2 冲洗,并经脱氧注射器装入3,4-双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩(10.00g, 0.0247mol)、3-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩(0.669g, 0.00275mol)、三氟化硼醚合物($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$) (13.55mL, 0.110mol)和无水 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (70mL, 0.3M)。接下来,将2,3-二氯-5,6-二氧基苯醌(DDQ) (7.72g, 0.034mol)分成5等份。每五分钟将一份添加至反应混合物,用时20分钟。加入DDQ后混合物开始变深,并且在最后一次添加~15min后观察到粘度增加。DDQ添加完成后,室温下搅拌混合物3小时。三小时后,一次加入所有Zn(粉末, 4.45g, 0.068mol)。室温下再搅拌混合物一小时。接下来将反应混合物添加到含有200mL DI水的500mL烧杯中,搅拌混合物5分钟。然后,通过旋转蒸发浓缩混合物,直到所有的氯化乙烯溶解并且圆底烧瓶含有在水中的黑色固体悬浮液。然后,过滤混合物,并且将回收的固体溶解于最小量的氯仿。用氯仿使混合物通过350mL硅胶柱(粗硅胶)。将DI水(300mL)添加到收集的洗脱液中,并且通过旋转蒸发浓缩混合物(在溶剂蒸发过程中加入水使得固体不粘附至圆底烧瓶的边上)。在所有氯仿已被蒸发并且烧瓶只含有水和黑色固体物质之后,过滤混合物。将回收的固体溶解于最少量的氯仿,并再次使用前述步骤使其通过硅胶。然后,将回收的固体用含有50mL IPA的400mL 1% HCl(水溶液)于 50°C 洗涤2次,持续2小时。过滤混合物,并且将回收的固体添加至含有50mL IPA的300mL 5%的胍(水溶液)中,并于 40°C 搅拌1小时。过滤混合物,并且将回收的固体在含有50mL IPA的300mL DI水中于 40°C 洗涤1小时。过滤混合物,并且将回收的固体在真空烘箱中于 60°C 干燥过夜。将聚合物通过GPC在含1mmol/L LiBr的NMP中($[\text{c}] = 0.8\text{mg/mL}$, 速率 0.8mL/min , 80°C)相对于聚苯乙烯标准品进行分析: $M_n = 33,490$, $M_w = 61,117$, $\text{PDI} = 1.86$ 。

[0214] 光谱数据： ^1H NMR (500MHz, 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) 。 $1\text{D}^1\text{H}$ NMR和 2D HSQC NMR光谱数据证实聚合物的结构完整性以及3-[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩共聚单体引入至聚合物骨架(分别见图3a和3b)。

[0215] 实施例8.无溶剂合成聚3-(2,2,2-三氟乙氧基)噻吩[P2EF3]



[0217] 干的250-mL三口烧瓶配备有磁力搅拌器、热电偶、隔垫、 N_2 入口。将烧瓶用 N_2 冲洗，并经脱氧注射器装入3-(2,2,2-三氟)乙氧基噻吩(10.00g, 0.0549mol)和三氟化硼醚合物($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$) (27.1mL, 0.220mol)。接下来，将2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ) (15.45g, 0.068mol)分成5等份。每五分钟将一份添加至反应混合物，用时20分钟。添加开始~15min后观察到粘度增加。DDQ添加完成后，于 60°C 搅拌混合物3小时。三小时后，一次添加二茂铁(25.29g, 0.136mol)。室温下再搅拌混合物一小时。一小时后，将100mL MeOH添加到烧瓶中，并且室温下再搅拌混合物15分钟。然后，将烧瓶的内容物转移至1000mL烧杯，使用必要的额外的MeOH将残留物质洗到烧杯中。将更多的MeOH添加到烧杯中，直至混合物的总体积为500mL。然后将混合物在 50°C 下搅拌1小时，然后过滤。将回收的固体用400mL MeOH合并，并将混合物在 50°C 下搅拌1小时。过滤混合物，并且通过用MeOH索氏提取过夜来纯化回收的固体。将留在套管中的固体添加到200mL MeOH中，并于 50°C 搅拌1小时。过滤混合物，并将回收的固体添加到300mL 5% N_2H_4 (水溶液)中，并于 50°C 搅拌1小时。过滤混合物，并将滤渣用100mL DI水冲洗两次，并用100mL IPA冲洗一次。将回收的固体在真空烘箱于 60°C 干燥过夜。将聚合物通过GPC在含1mmol/L LiBr的NMP中($[\text{c}] = 0.8\text{mg/mL}$, 速率 0.8mL/min , 80°C)相对于聚苯乙烯标准品进行分析： $M_n = 2,858$, $M_w = 5,299$, $\text{PDI} = 1.85$ 。

[0218] 光谱数据： ^1H NMR (300MHz, DMF-d_7) : δ_{H} 5.1 (bq, 2H) , δ_{H} 7.5 (bm, 1H) 。 ^1H 和 ^{19}F NMR光谱数据证实聚合物的结构完整性和立体不规则性微结构(分别见图4a和4b)，然后与由GRIM方法制得的相对立体不规则性聚合物(图4c和4d)进行比较{其中GRIM方法(c-d)相对于它的单体2,5-二溴-3-(2,2,2-三氟乙氧基)噻吩作图，表明在单体和不规则聚合物的质子之间存在局部磁场环境的差异。

[0219] 实施例9.比较实施例1-8制备的聚合物与GRIM方法制备的聚合物

[0220] 如表1、2、3和4所示，通过氧化聚合生产的基于聚噻吩的聚合物与通过传统GRIM方法生产的那些聚合物具有相似的材料性质。但是，通过氧化聚合生产的聚合物中的金属和/或卤素杂质水平显著低于GRIM生产的聚合物。

[0221] 通过氧化方法和GRIM方法合成的聚合物的材料特性在表4和图5中示出。

[0222] 表1. 上述一般程序制备的PMEET聚合物样品与GRIM方法制备的聚合物的分子量和纯度数据

[0223]

#	材料 (聚合物)	方法 (实施例 #)	GPC 数据 ¹		纯度报告 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

[0224] 表2. 上述一般程序制备的PdiBEET和P(diBEET-r-BEET) 聚合物样品与GRIM方法制备的聚合物的分子量和纯度数据

[0225]

#	材料 (聚合物)	方法 (实施 例 #)	GPC 数据 ¹		纯度报告 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- r-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

[0226] 表3. 上述一般程序制备的P2EF3聚合物样品与GRIM方法制备的聚合物的分子量和纯度数据

[0227]

#	材料 (聚合物)	方法 (实施例 #)	GPC 数据 ¹		纯度报告 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

[0228] ¹GPC数据是在PL-220上采用NMP/LiBr (0.1mM) 作为洗脱剂 (样品 [c] = 0.8mg/mL, 流速0.8mL/min, 80°C) 获得的

[0229] ²纯度采用ICP-AES/MS方法 (Plextronics, Inc. 和 R.J. Lee Group, Inc. 对金属和 IC 燃烧 (combustion) 溴化物分析的实验结果) 获得

[0230] ³最小和/或最大报告限值 (IC-燃烧方法, R.J. Lee Group, Inc., 或 NAA analysis, Elemental Analysis, Inc.)

[0231] ⁴GRIM方法需要两个另外的步骤: (a) 脱卤化以及 (b) 金属纯化步骤, 以分别去除 Br、Mg 和 Ni。这些步骤在聚合过程中被引入, 或在聚合物的聚合后处理过程中进行。表1、2、3 呈现的结果显示了在脱卤化处理以及应用或不应用金属纯化步骤之前聚合物批次的金属和 Br 含量范围 [例如, 分析了通过 GRIM 方法制备的至少 30 批次的 PMEET、PdiBEET 或 P2EF3]。文献参考 (Lit. Ref.): (a) Loewe, R. S.; Khersonsky, S. K.; McCullough, R. D. Adv. Mater. 1999, 3, 250 (GRIM 方法); (b) Sheina, E. E. US2010/0273007A1 (脱卤化方法)。GRIM 聚合描述于例如美国专利号 6,166,172。

[0232] 表4. 通过氧化途径和 GRIM 方法合成的聚合物的示例性材料表征数据

[0233]

#	聚合物	合成方法	TGA		UV-Vis
			T _{起始} (C°)	残留 (%)	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

[0234] 实施例10. 采用4-甲基-N-苯基-N-(4-(苯基(对甲苯基)氨基)苯基)苯铵四(五氟苯基)硼酸盐 [NQ-NN-PTAPB-PB₄] 制备非水性 (NQ) 油墨

[0235] 所有的制备步骤是在手套箱中在惰性气氛中进行的。苯甲酸甲酯和3-甲氧基丙腈的2:1混合物是通过在一个小瓶中一起振摇溶剂制备的。在一个单独的小瓶中使该溶剂体系与聚合物合并,并且将混合物于80℃搅拌一小时。然后,加热去除溶液并冷却至室温15分钟。接下来,在不含聚合物溶液的单独的小瓶中将NQ-NN-PTAPB-PB₄加入到苯甲酸甲酯和3-甲氧基丙腈的2:1混合物中,并且将混合物搅拌15分钟。然后,历经两分钟将溶液滴加至搅拌的聚合物溶液中。添加完成后,将混合物于50℃搅拌30分钟。然后,使溶液在进行过滤性试验之前静置于室温30分钟。

[0236] 实施例11. 采用四(五氟苯基)硼酸盐[NQ-PB₄]制备非水性(NQ)油墨

[0237] 所有的制备步骤均是在手套箱中在惰性气氛中进行的。将聚合物添加到干净小瓶中。接下来,添加干燥的溶剂,并将混合物在室温下搅拌直到聚合物溶解产生品红色溶液。将NQ-PB₄和无水溶剂一起添加到第二个干净小瓶中。将内容物混合,直至形成澄清溶液。在搅拌下将掺杂剂溶液滴加到聚合物溶液中。在添加过程中,聚合物溶液的颜色从品红色变成深蓝色。然后,使混合物升温至50℃3天。此后,使混合物冷却至室温,并通过0.45微米PTFE滤器过滤。将过滤的油墨存储于手套箱中的琥珀色小瓶中。

[0238] 实施例12. 单空穴器件(HOD)

[0239] 器件制造

[0240] 单空穴器件是一个单极器件,其中研究了HIL至HTL的单空穴注入效率。在沉积于玻璃基板上的氧化铟锡(ITO)表面上制作用于测试空穴注入的单空穴器件。预图案化ITO表面以限定0.09cm²的像素面积。将器件基板在稀皂液中超声清洗20分钟,每个随后用蒸馏水洗涤。接着在异丙醇中超声20分钟。将基板在氮气流下干燥,之后在紫外-臭氧室中在300W下对其处理20分钟。

[0241] 然后,用HIL油墨涂覆清洁后的基板,并于90-170℃干燥5-15分钟以形成HIL层。干膜厚度大约在20nm至60nm范围内。涂覆过程可以在旋转涂覆机上进行,但也可类似地通过喷涂、喷墨、接触印刷或任何其它能够得到所期望的厚度的HIL膜的方法实现。然后,将基板转到真空室,在真空室中,通过物理气相沉积方法沉积器件堆叠件(device stack)的其余层。对于单空穴器件制造,在HIL的顶部上沉积N,N'-(二萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺(NPB)空穴传输层(HTL),随后沉积金(Au)阴极。

[0242] 器件测试

[0243] 单空穴器件包含玻璃基板上的像素,其电极衍生至器件封装区域(其包含像素的发光部分)之外。每个像素的典型面积是0.09cm²。对铟锡氧化物电极施加偏压,使电极接触电源表(如Keithley 2400电源表),使金电极接地。这导致带正电荷的载流子(空穴)被注入到器件中。在这个实施例中,HIL协助载流子注入到空穴传输层中。这导致该器件的低工作电压(定义为使给定的电流密度通过像素所需要的电压)。

[0244] 如表5-7和图6-8所示,通过氧化聚合生产的基于聚噻吩的聚合物显示出落入在基于通过传统GRIM方法生产的聚合物的HOD器件中观察到的典型统计偏差内的同等或更好的HOD结果,表明所有聚合物批次以相似的注入水平递送HIL。在10mA/cm²测量电压。

[0245] 表5. 含有由NQ-NN-PTAPB-PB₄和通过氧化途径和GRIM方法合成的PdiBEET聚合物配制的HIL的示例性HOD器件数据(参见图6电流密度对电压的绘图)

[0246]

器件#	油墨配方	聚合物	合成方法	电压 (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

[0247] 表6. 含有由NQ-NN-PTAPB-PB₄和通过氧化途径和GRIM方法合成的P(diBEET-r-BEET)共聚物配制的HIL的示例性HOD器件数据(参见图7电流密度对电压的绘图)

[0248]

器件#	油墨配方	聚合物	合成方法	电压 (V)
1	NQ-NN-PTAPB-PB ₄	PdiBEET*	GRIM	2.22±0.05
2	NQ-NN-PTAPB-PB ₄	P(diBEET-r-BEET)	GRIM	2.35±0.02

[0249]

3	NQ-NN-PTAPB-PB ₄	P(diBEET-r-BEET)	GRIM	2.51±0.05
4	NQ-NN-PTAPB-PB ₄	P(diBEET-r-BEET)	氧化	2.26±0.04

[0250] 注: 器件3, 如图7所示, 显示较高的电压, 其可能是HOD测量的缺点。在10mA/cm²测量电压。

[0251] 表7. 含有由NQ-PB₄和通过氧化途径和GRIM方法合成的P(diBEET-r-BEET)共聚物配制的HIL的示例性HOD器件数据(参见图8电流密度对电压的绘图)

[0252]

器件#	墨水配方	聚合物	合成方法	电压 (V)
1	NQ-PB ₄	PdiBEET*	GRIM	2.39±0.06
2	NQ-PB ₄	P(diBEET-r-BEET)	氧化	2.91±0.11
3	NQ-PB ₄	P(diBEET-r-BEET)	GRIM	3.13±0.28

[0253] *基于通过GRIM制得的PdiBEET制备的HIL的对照HOD器件。

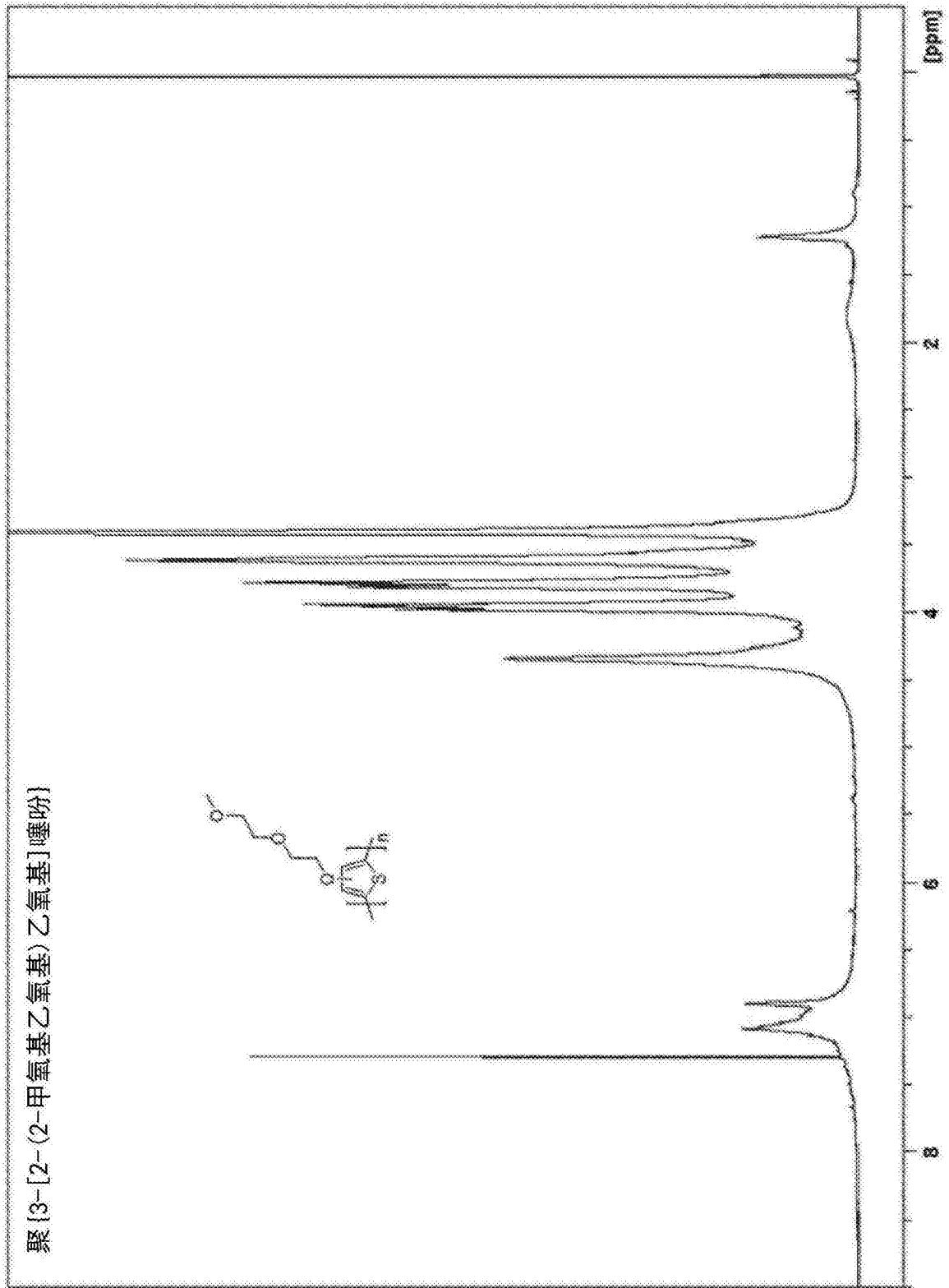


图1a

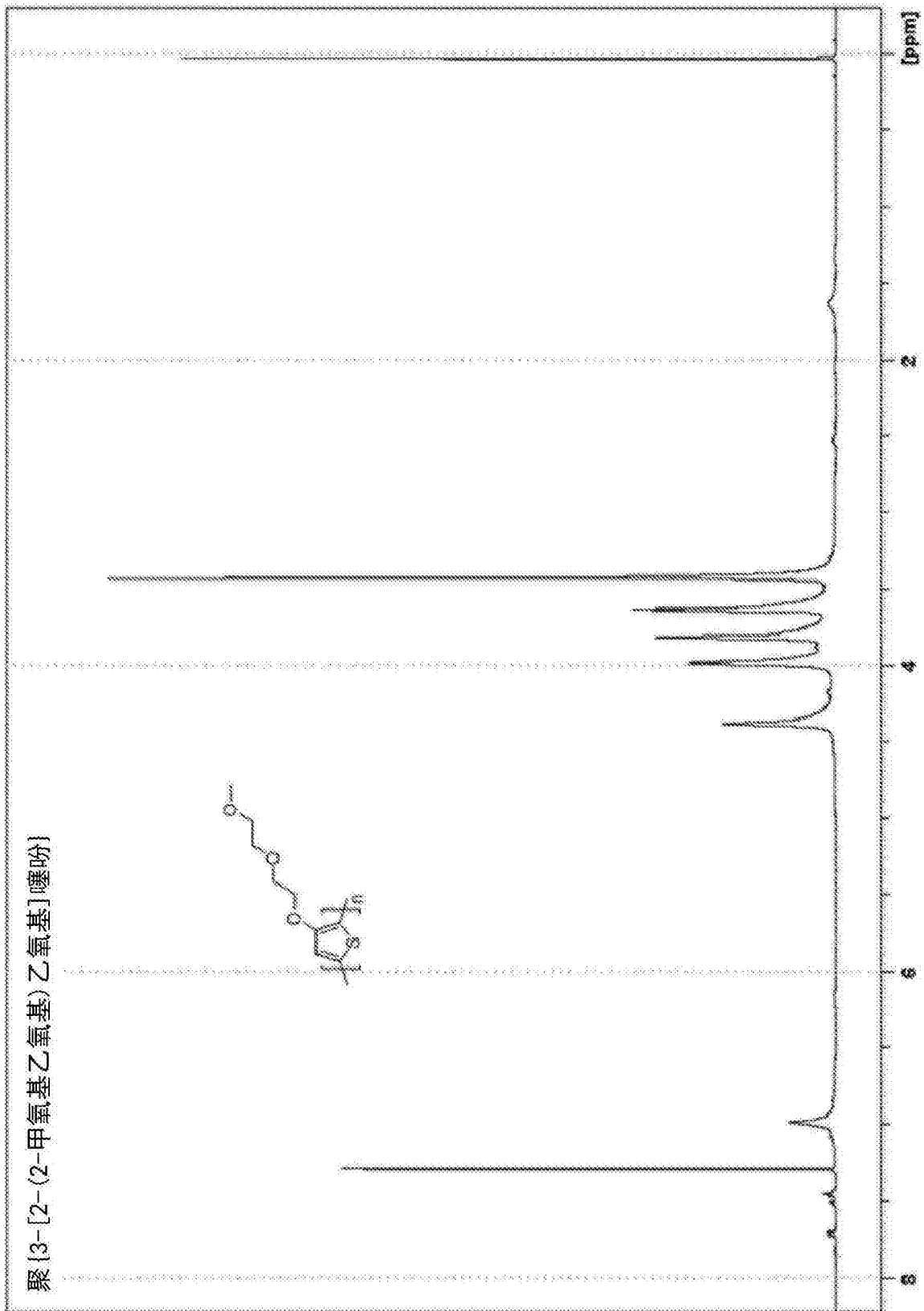


图1b

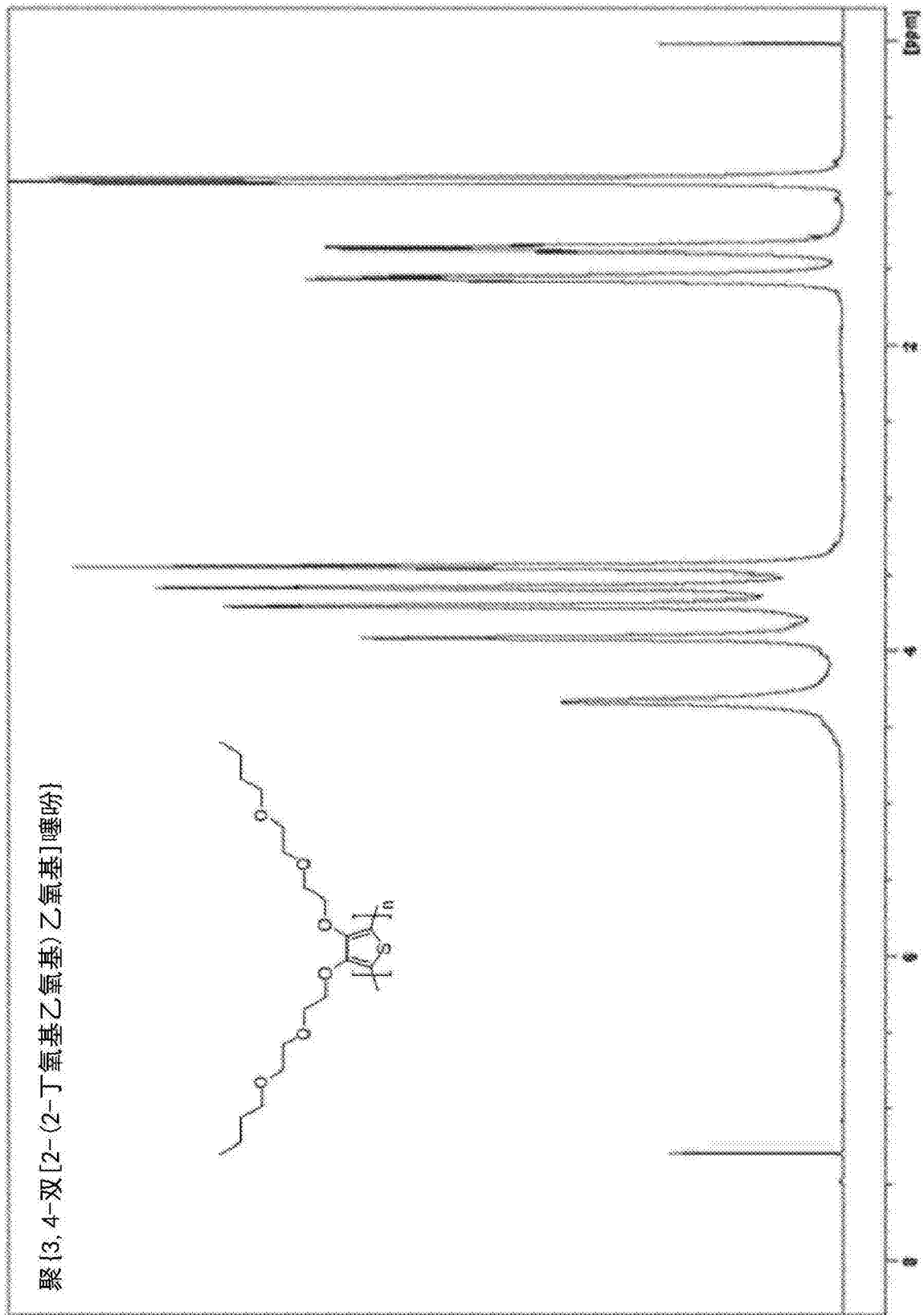


图2a

聚[3,4-双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙氧基]噻吩]

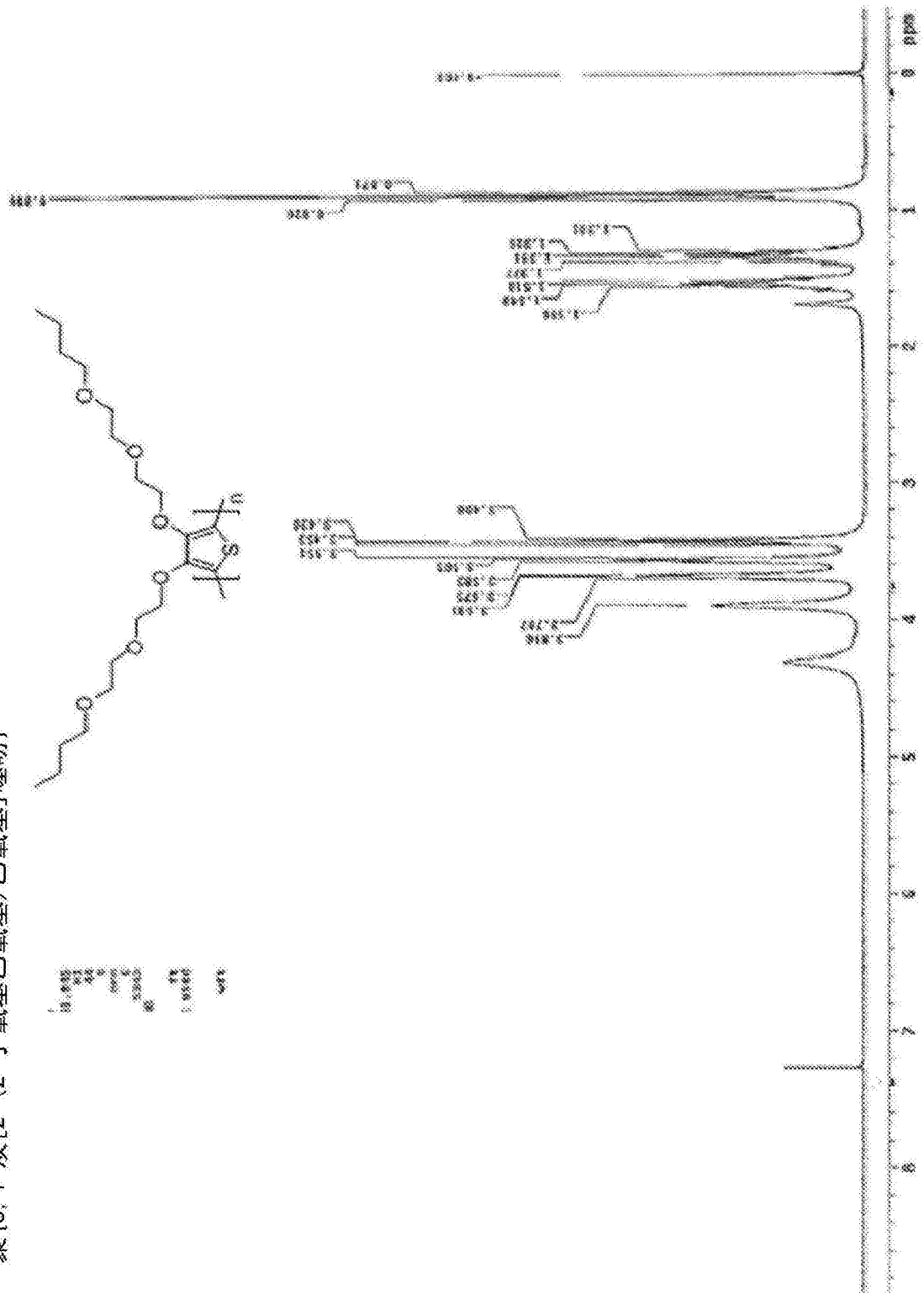


图2b

聚[3,4-双[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]

¹H NMR

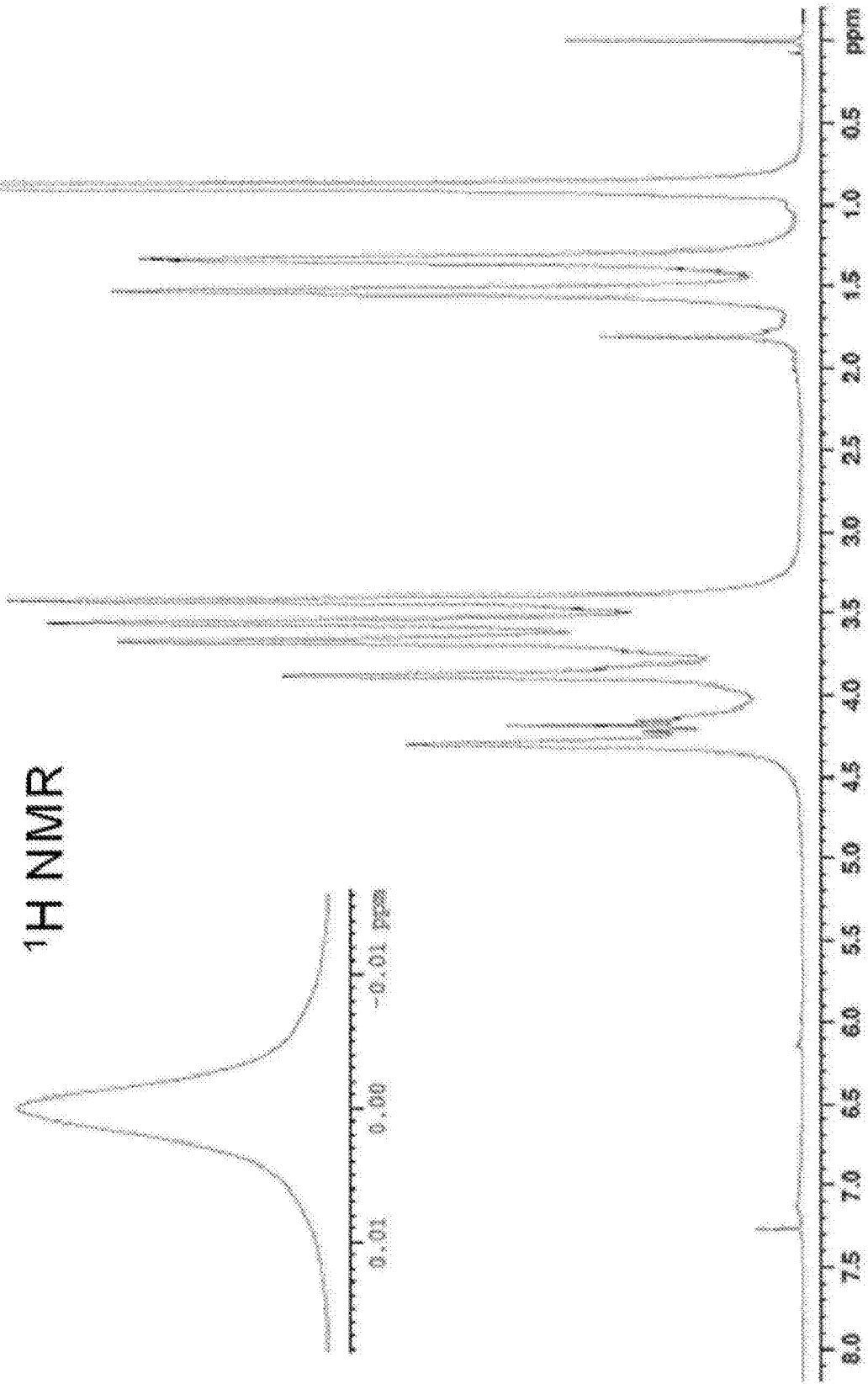


图3a

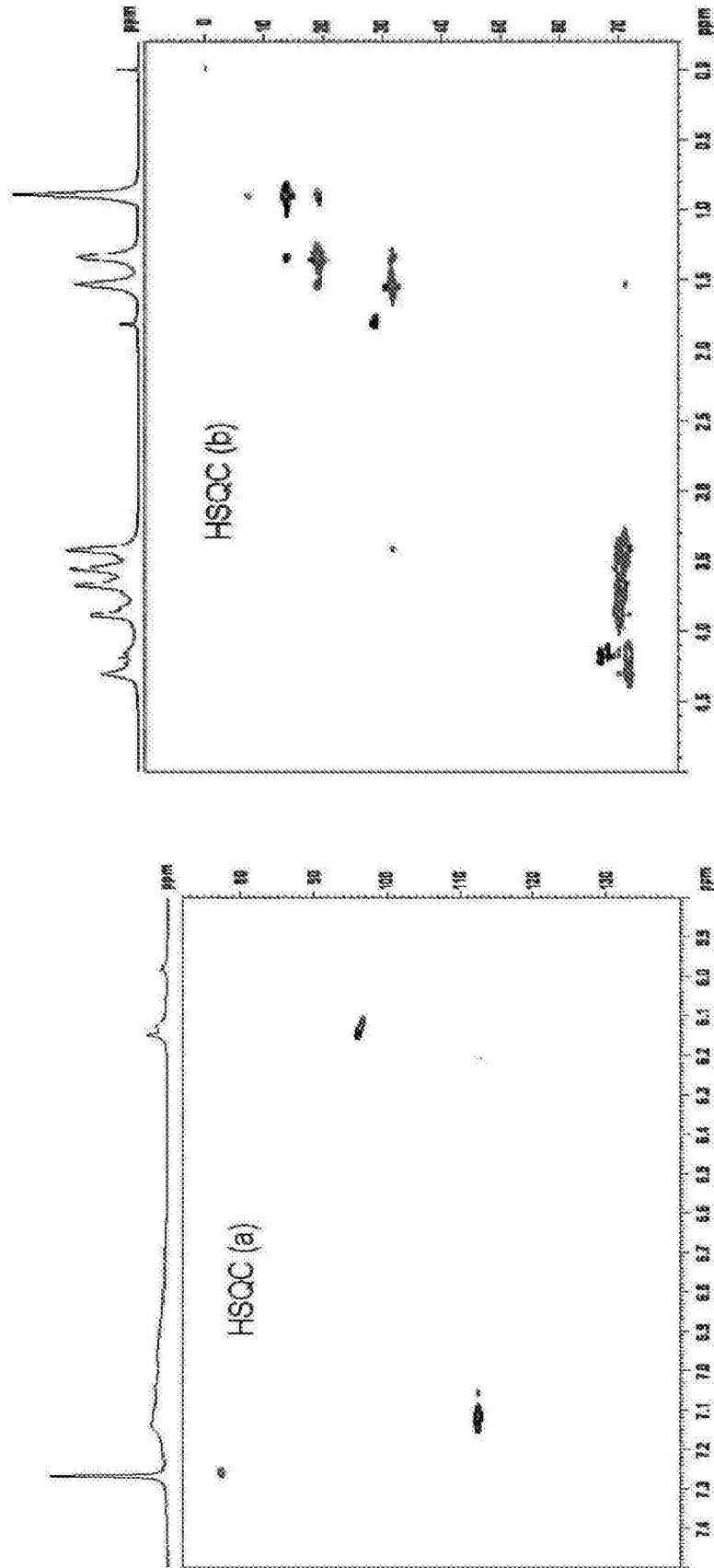


图3b

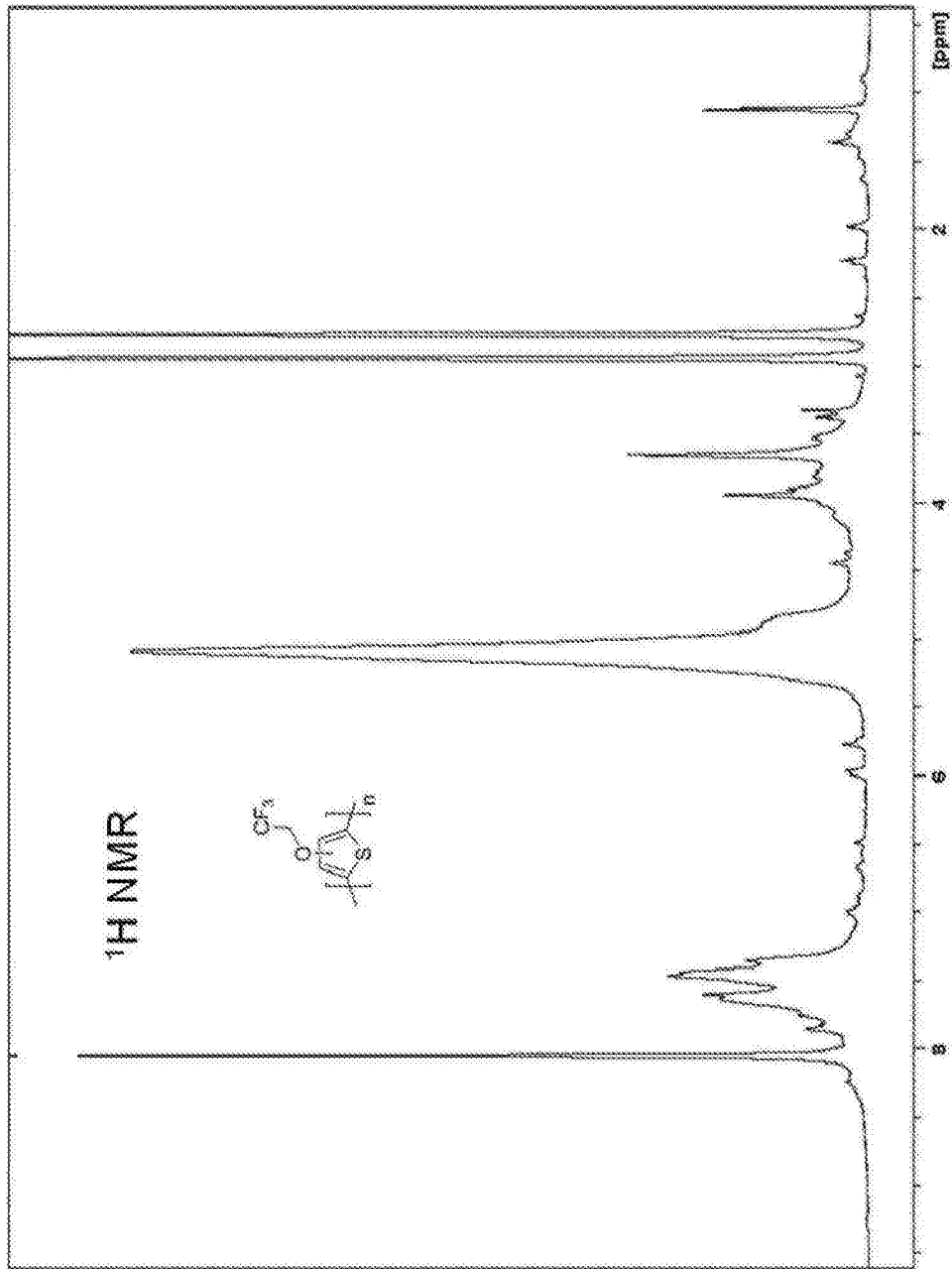


图4a

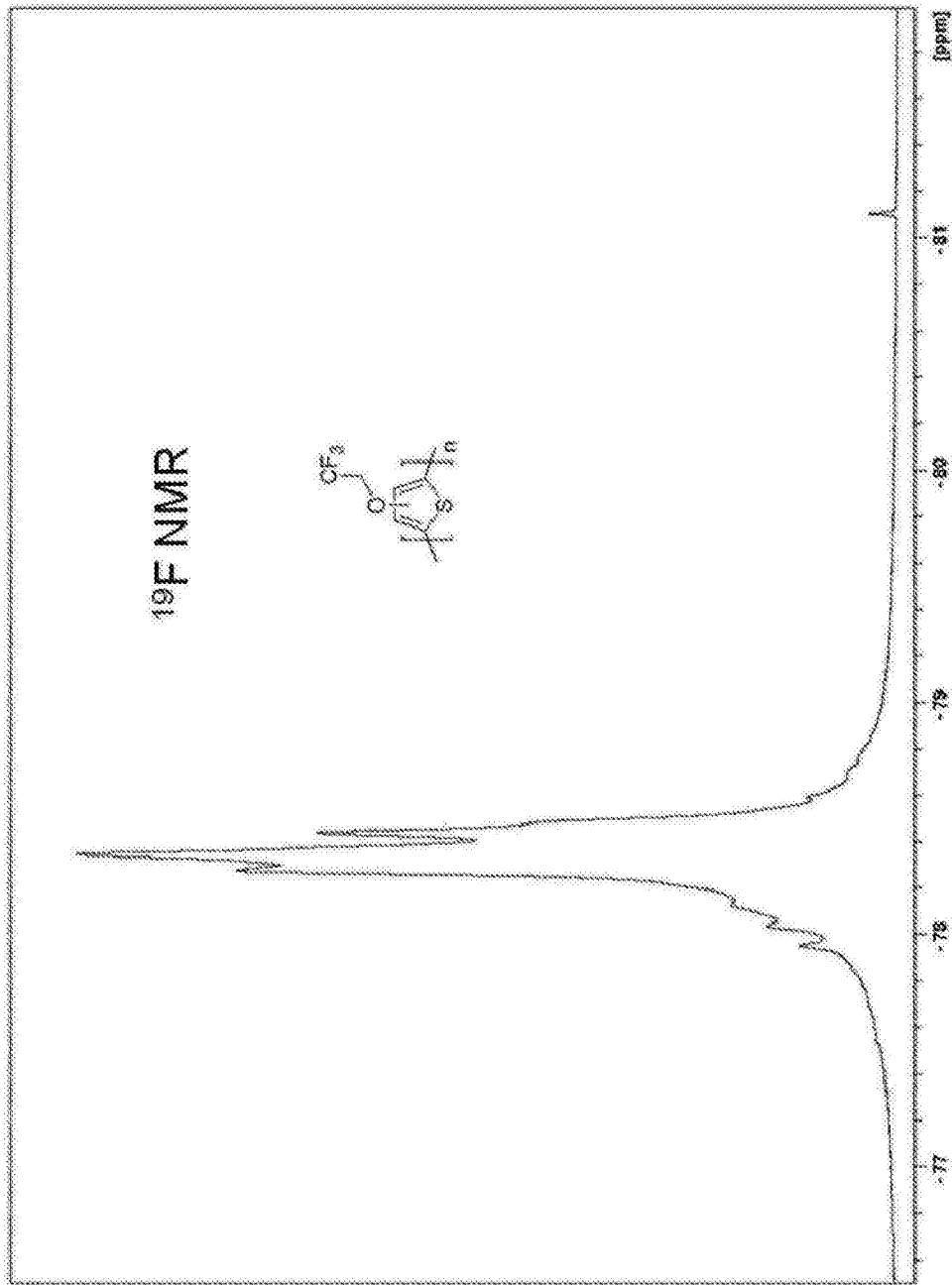


图4b

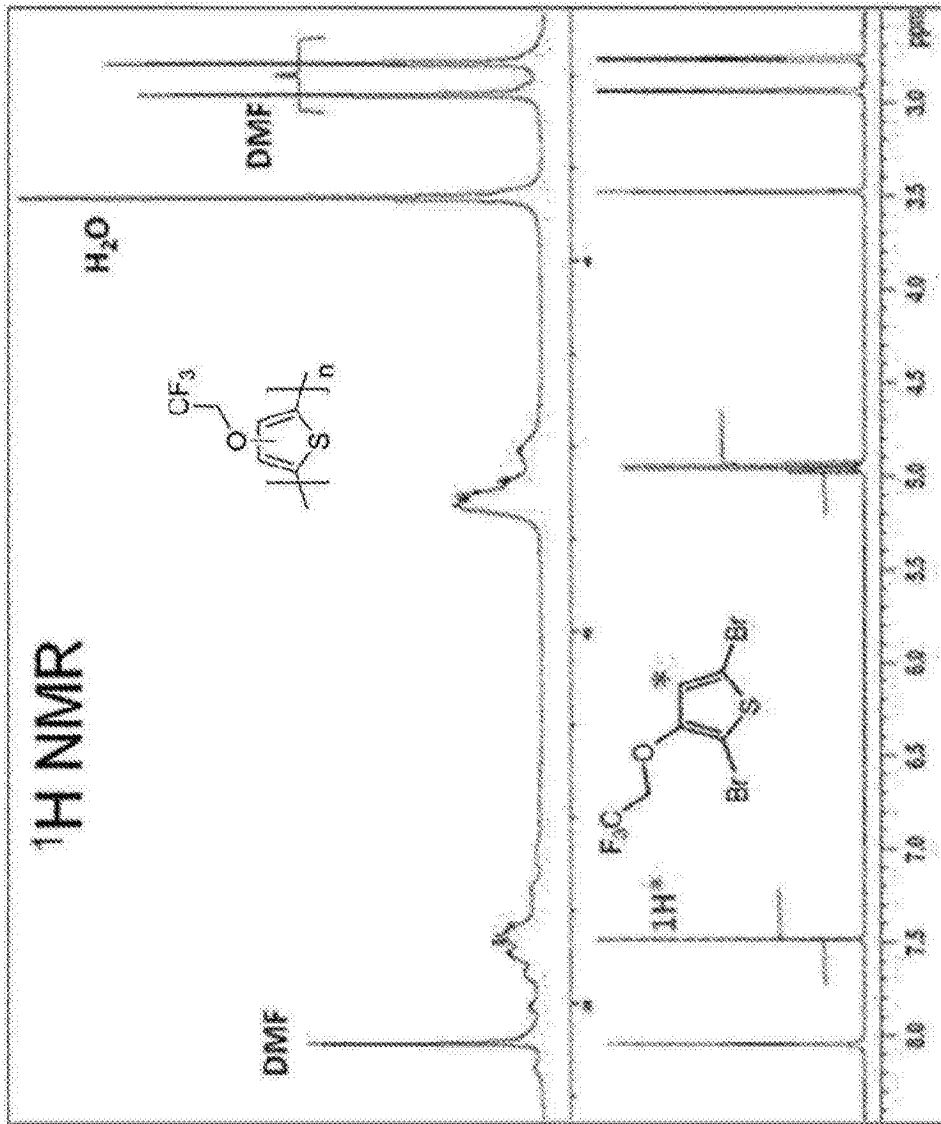


图4c

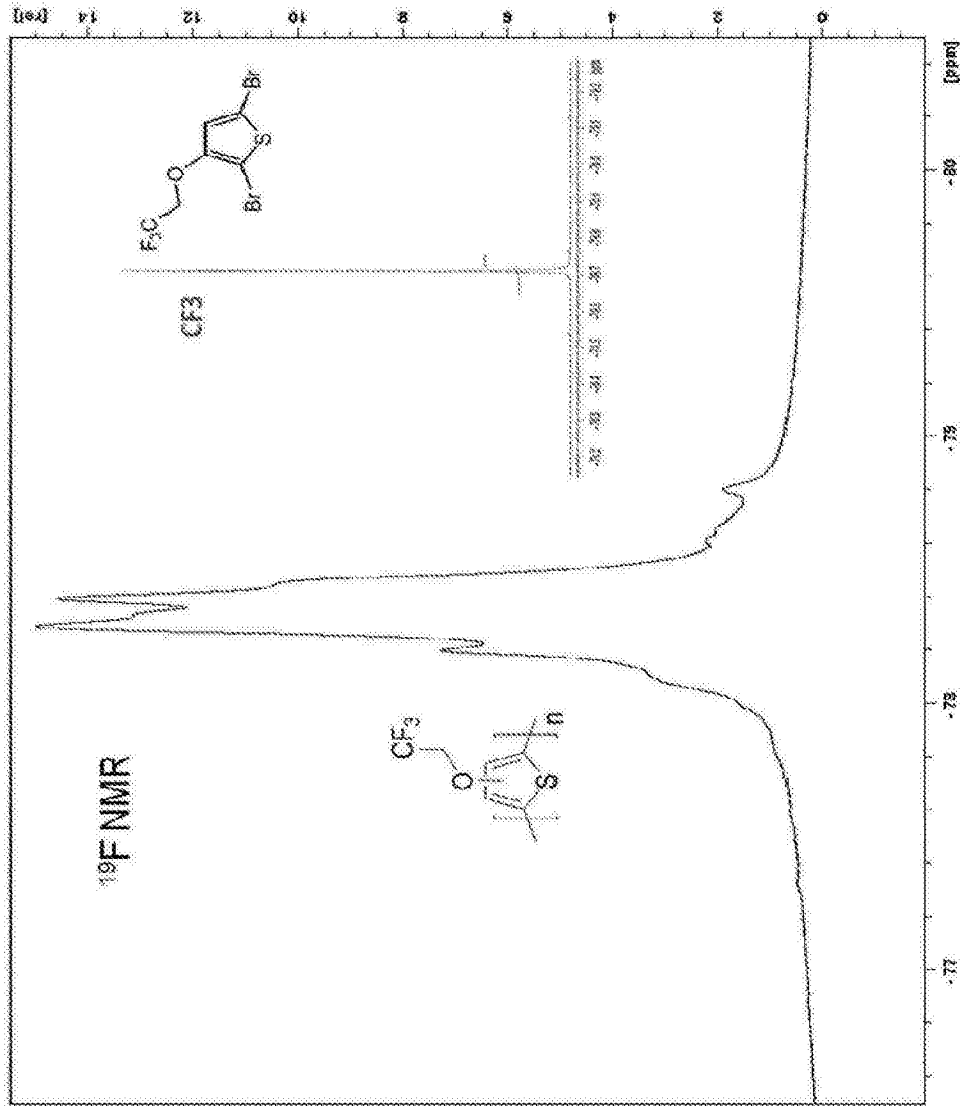


图4d

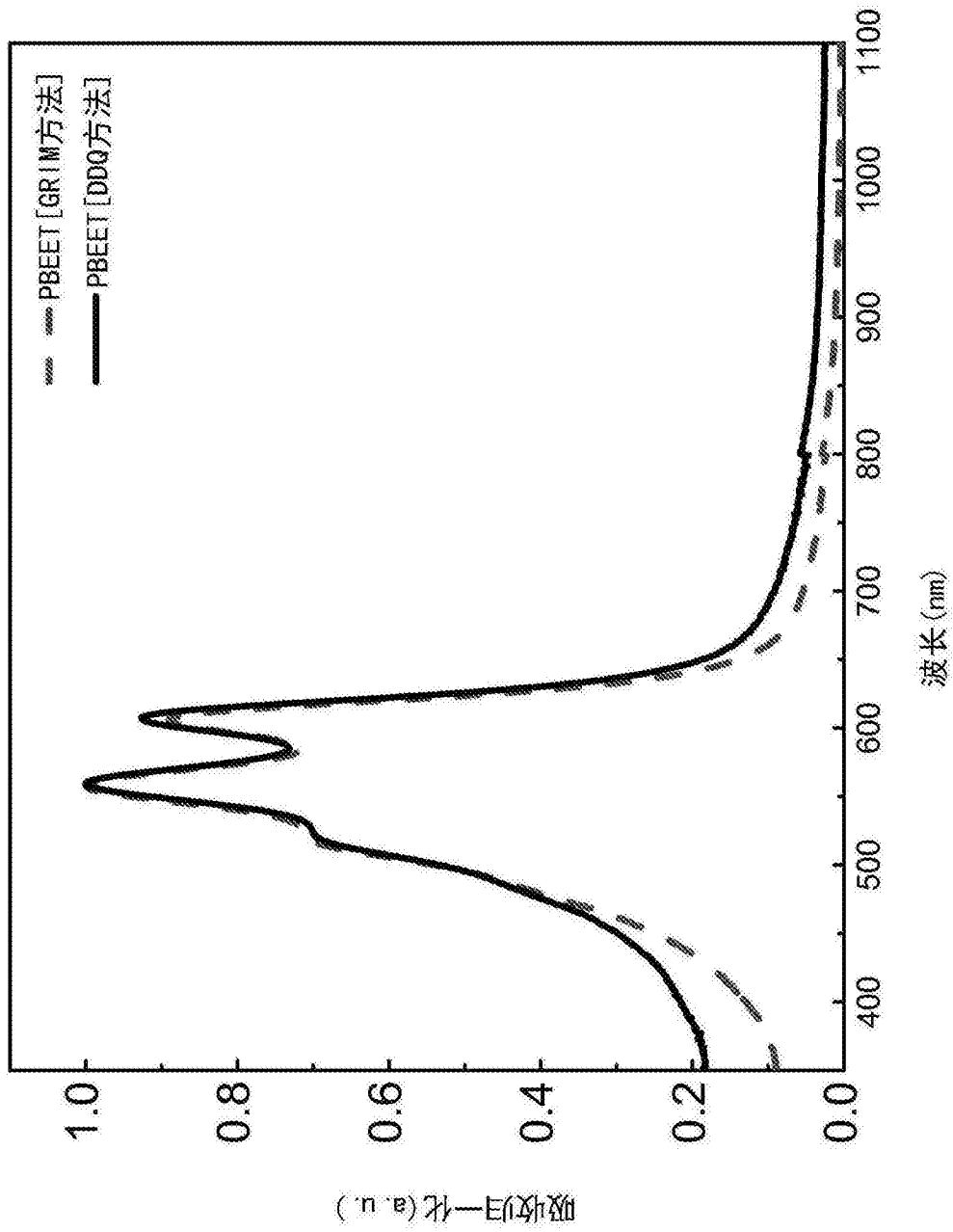


图5

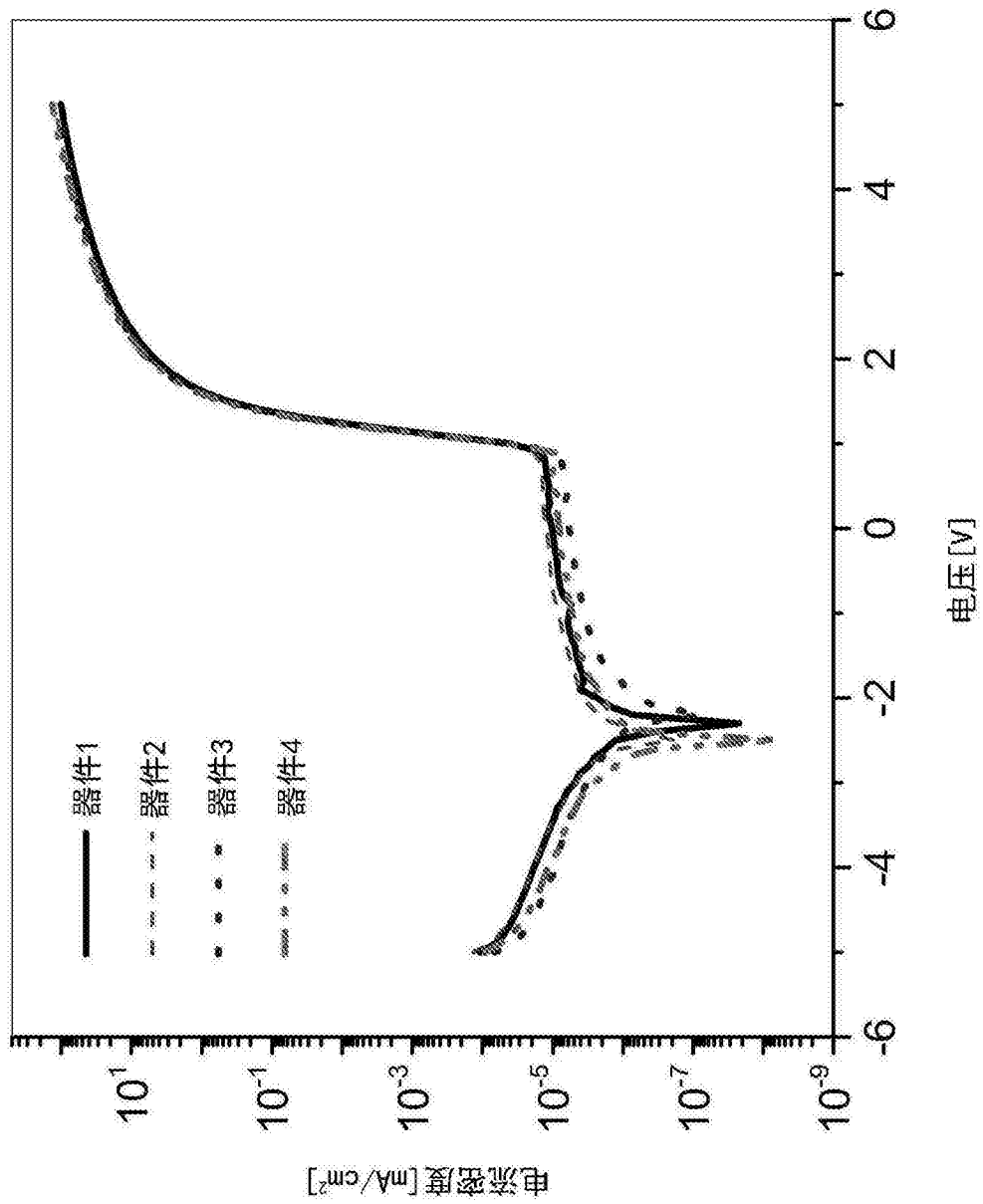


图6

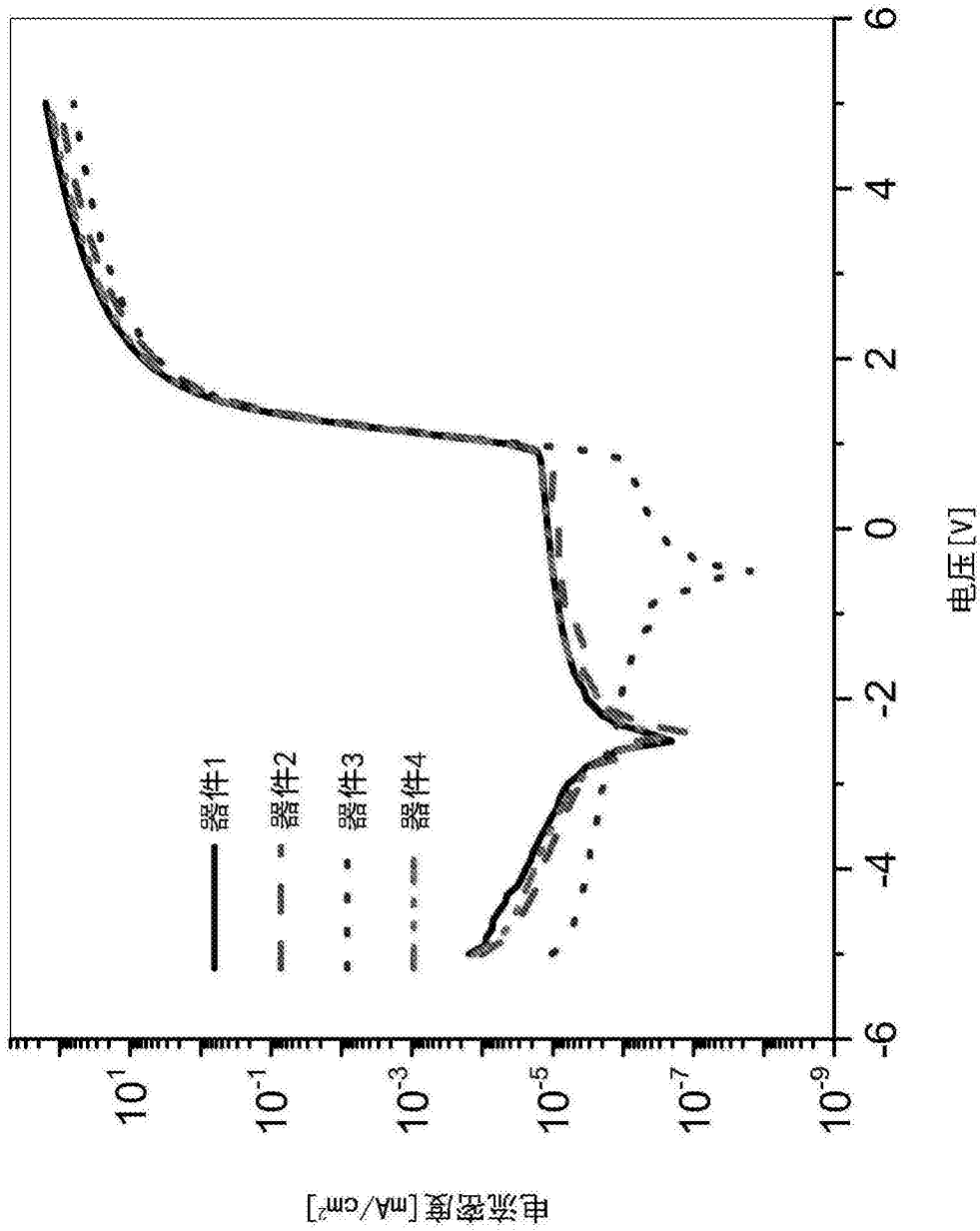


图7

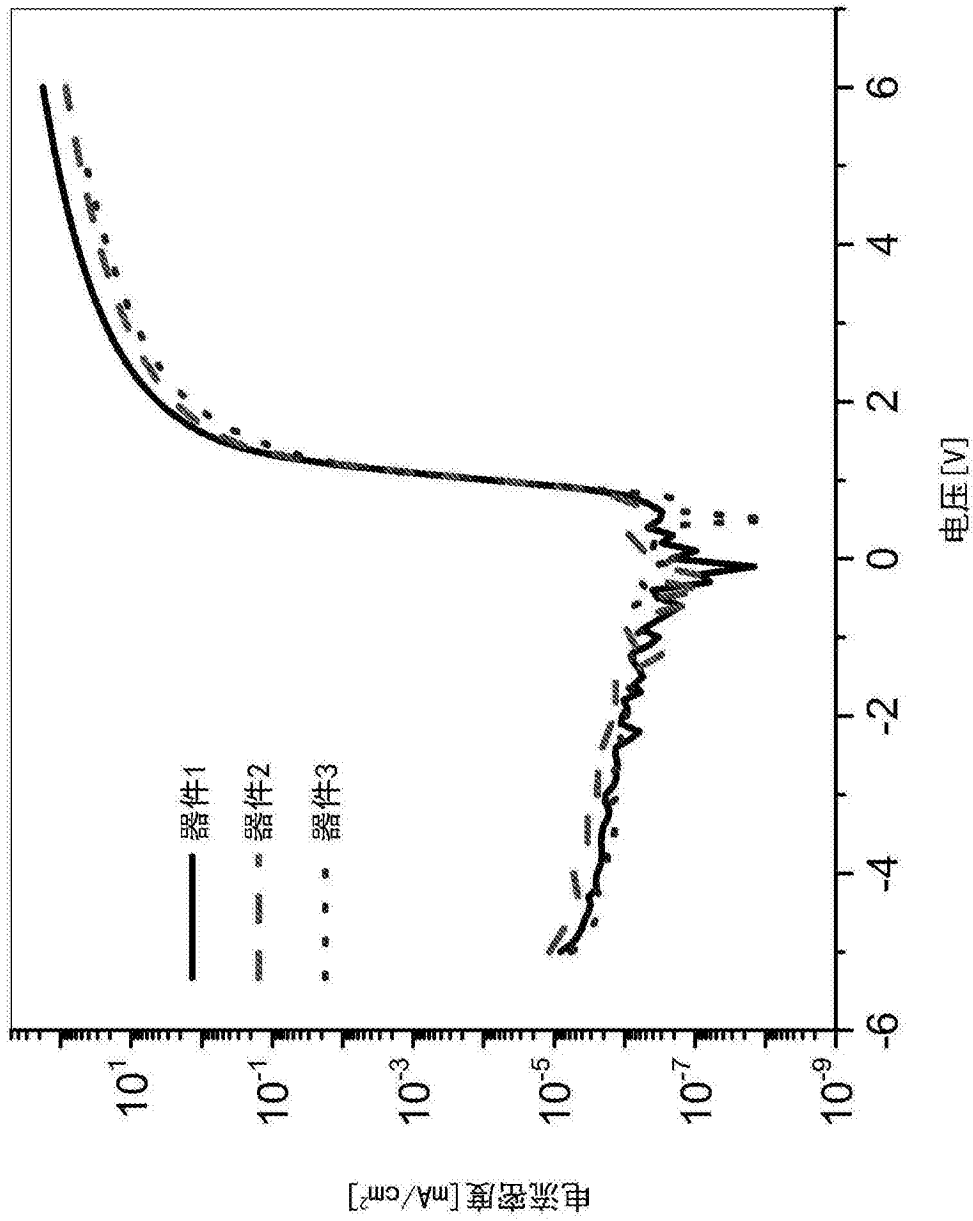


图8