

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 61/12 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880023744.8

[43] 公开日 2010 年 3 月 31 日

[11] 公开号 CN 101687982A

[22] 申请日 2008.6.26

[21] 申请号 200880023744.8

[30] 优先权

[32] 2007.7.9 [33] DE [31] 102007031992.6

[32] 2007.7.16 [33] DE [31] 102007033343.0

[86] 国际申请 PCT/EP2008/005182 2008.6.26

[87] 国际公布 WO2009/007012 德 2009.1.15

[85] 进入国家阶段日期 2010.1.7

[71] 申请人 拜尔技术服务有限责任公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 B·亨宁杰 F·劳谢尔

L·姆莱齐科

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 周 铁 李连涛

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称

通过“单釜”合成路线合成低聚/聚噻吩的方法

[57] 摘要

本发明涉及用于在金属催化下由具有两个离去基团的噻吩单体制备噻吩的“单釜合成方法”。本发明公开了用于聚合具有至少两个离去基团的至少一种噻吩衍生物的方法，该聚合反应利用有机金属噻吩化合物和至少一种催化剂来进行，其特征在于包括至少一种噻吩衍生物和至少一种催化剂的混合物与至少一种金属和/或至少一种有机金属化合物掺混。

1. 用于聚合具有至少两个离去基团的至少一种噻吩衍生物的方法，该聚合反应利用噻吩有机金属化合物和至少一种催化剂来进行，其特征在于，包括所述至少一种噻吩衍生物和至少一种催化剂的混合物与至少一种金属和/或至少一种有机金属化合物掺混。

2. 根据权利要求1的方法，特征在于所述至少一种噻吩衍生物含有选自卤素、硫酸根、磺酸根和重氮基中的至少一种离去基团。

3. 根据权利要求1或2的方法，特征在于所述至少一种噻吩衍生物的离去基团是相同的。

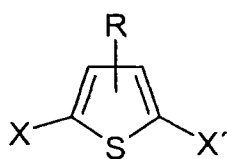
4. 根据权利要求1到3中任何一项的方法，特征在于所述噻吩有机金属化合物含有选自锌、镁、锡和硼中的至少一种金属。

5. 根据权利要求1到3中任何一项的方法，特征在于所述包括至少一种噻吩衍生物和至少一种催化剂的混合物与选自锌、镁、锡和硼中的至少一种金属掺混。

6. 根据权利要求5的方法，特征在于所述至少一种金属是在至少一种有机卤化物存在情况下的镁。

7. 根据权利要求1到6中任何一项的方法，特征在于所述至少一种催化剂包括镍和/或钯。

8. 根据权利要求1到7中任何一项的方法，特征在于所述至少一种噻吩衍生物包括以下通式的至少一种化合物：



其中 R 选自包括下列基团的组：氢，羟基，卤素，假卤素，甲酰基，羧基和/或羧基衍生物，烷基，长链烷基，烷氧基，长链烷氧基，环烷基，卤代烷基，芳基，亚芳基，卤芳基，杂芳基，杂亚芳基，杂亚环烷基，杂环烷基，卤代杂芳基，链烯基，卤代链烯基，炔基，卤代炔基，酮基，酮基芳基，卤代酮基芳基，酮基杂芳基，酮基烷基，卤代酮基烷基，酮基链烯基，卤代酮基链烯基，磷酸基烷基，膦酸根，磷酸根，膦，膦氧化物，磷酰基，磷酸基芳基，磺酰基，磺基烷基，磺基芳烃基，磺酸根，

硫酸根, 砷, 胺, 聚醚, 甲硅烷基烷基, 甲硅烷基烷氧基, 其中, 对于合适的基团, 一个或多个不相邻的 CH_2 基团可彼此独立地被 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^\circ-$, $-\text{SiR}^\circ\text{R}^\circ-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{OCO}-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{CY}^1 = \text{CY}^2$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 替代, 替代方式要求氧和/或硫原子彼此不直接键接(末端 CH_3 基团被理解为在 CH_2-H 的意义上的 CH_2 基团)

和其中 X 和 X' 各自独立地是离去基团, 优选卤素, 更优选 Cl、Br 或 I 和尤其优选 Br。

9. 根据权利要求 1-8 中任何一项的方法, 特征在于所述至少一种催化剂包括选自下列的至少一种化合物: 具有选自三叔丁基膦、三金刚烷基膦、1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑烷鎓氯化物、1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑烷鎓氯化物或 1,3-二金刚烷基咪唑烷鎓氯化物或它们的混合物中的配体的镍和钯催化剂; 双(三苯基膦基)钯二氯化物($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$), 乙酸钯(II)($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), 四(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), 四(三苯基膦)镍($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$), 乙酰丙酮酸镍(II)($\text{Ni}(\text{acac})_2$), 二氯(2,2'-二吡啶)镍, 二溴双(三苯基膦)镍($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$), 双(二苯基膦基)丙烷镍二氯化物($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$)或双(二苯基膦基)乙烷镍二氯化物($\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$)或它们的混合物。

10. 根据权利要求 1 到 9 中任何一项的方法, 特征在于该方法间歇地进行。

11. 根据权利要求 1 到 9 中任何一项的方法, 特征在于该方法连续地进行。

12. 根据权利要求 1 到 11 中任何一项的方法, 其中该方法在 $\geq +20^\circ\text{C}$ 到 $\leq +200^\circ\text{C}$ 下进行。

13. 根据权利要求 1 到 12 中任何一项的方法, 其中该方法在 ≥ 1 巴至 ≤ 30 巴下进行。

14. 根据权利要求 1 到 13 中任何一项所制备的聚噻吩/低聚噻吩。

15. 根据权利要求 14 的低聚噻吩, 它具有 $n \geq 2$ 到 $n \leq 20$ 个单体单元的链长度。

16. 根据权利要求 14 或 15 的低聚噻吩, 它具有 ≥ 1 到 ≤ 3 的多分散性指数 PDI。

17. 根据权利要求 14 的聚噻吩, 它具有 ≥ 1000 到 ≤ 30000 的分子量。

通过“单釜”合成路线合成低聚/聚噻吩的方法

本发明涉及制备低聚/聚噻吩的方法。

最近 15 年来,分子电子学领域已经快速地发展,其中发现了有机导电和半导电的化合物。当今,已经发现了具有半导电或电光性质的许多化合物。一般可以理解的是,分子电子学无法替代以硅为基础的普通半导体器件。作为替代,可以设想分子电子构件将打开新的应用领域,其中需要对于涂覆大面积的适合性,结构柔性,在低温下的可加工性和低成本。半导电有机化合物目前被开发来用于诸如有机场效应晶体管 (OFET),有机发光二极管(OLED),传感器和光电元件的应用领域。OFET 的简单结构化和集成到集成的有机半导体电路中为智能卡或价格标签提供了可能的廉价解决方案,它是迄今借助于硅技术无法实现的,这归因于硅元件的成本和缺乏柔性。同样有可能使用 OFET 作为大规模挠性矩阵显示器的开关元件。

全部的化合物具有连续共轭单元且根据分子量和结构被分成共轭聚合物和共轭低聚物。低聚物一般与聚合物的区别在于低聚物通常具有窄分子量分布和至多约 10000 g/mol(Da)的分子量,而聚合物一般具有相应更高的分子量和更宽的分子量分布。然而,更明智的是通过重复单元的数量来区分,因为单体单元能够完全有可能达到 300-500 g/mol 的分子量,例如对于(3,3'-二己基)四噻吩的情况。对于通过重复单元的数量来区分的情况,2 至约 20 仍被称为低聚物。然而,在低聚物和聚合物之间有流动转变。常常,在这些化合物的加工中的差异也用低聚物和聚合物之间的区别来进行表达。低聚物常常是可蒸发的且能够通过气相沉积法被施涂于基材上。不管它们的分子结构如何,聚合物常常指不再可蒸发的和因此一般利用其它方法施涂的化合物。

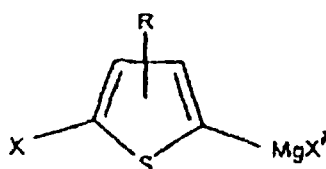
高价值有机半导体电路的生产的重要先决条件是极高纯度的化合物。在半导体中,有序现象起着重要作用。对化合物的均匀定向排列和颗粒边界的形成的妨碍会导致半导体性能的明显下降,使得采用不具有极高纯度的化合物所构造的有机半导体电路一般是没有用处的。剩余杂质能够,例如,将电荷注入到半导电化合物中(“掺杂”)并因此降低开/关比率或作为电荷阱和因此急剧降低迁移性。另外,杂质能够引发半导电

化合物与氧的反应,并且氧化性杂质能够氧化该半导电化合物和因此缩短可能的存储、加工和工作时间。

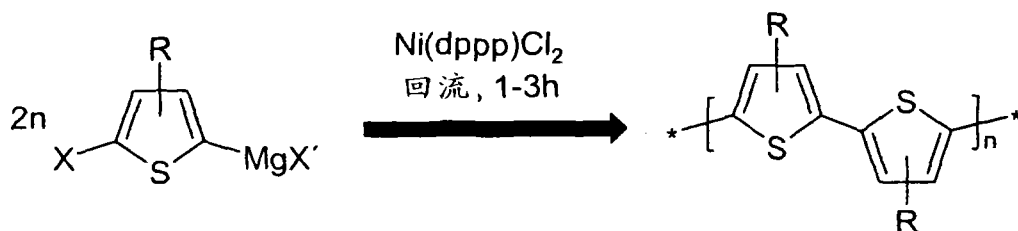
最重要的半导电聚合物或低聚物包括聚/低聚噻吩,其单体单元例如是3-己基噻吩。在各个或多个噻吩单元相连接形成聚合物或低聚物时,原则上需要分为两个过程-在聚合机理上的单偶联反应和多偶联反应。

在单偶联反应中,一般是具有相同或不同结构的两个噻吩衍生物在一个步骤中彼此偶联,从而形成了在各情况下由两个起始原料的一个单元组成的分子。在分出、提纯和重新官能化之后,这一新分子进而可用作单体和因此可获得更长链的分子。这一过程一般得到正好一个低聚物,即靶分子,和因此得到没有分子量分布和极少副产物的产物。它还提供了通过使用不同起始原料而构造非常清楚定义的嵌段共聚物的可能性。这里的缺点是,由2个以上的单体单元组成的分子由于提纯步骤而只能以非常复杂的方式制备,并且经济上的花费只有在对产品有非常高的质量要求的那些方法中才有道理。

合成低聚/聚噻吩的一种方法已尤其描述在EP 1 026 138中。在实际的聚合反应中,区域选择性制备的格利雅化合物用作该单体(X=卤素, R=取代基):



为了聚合,在催化周期中的聚合反应是通过借助于镍催化剂(优选Ni(dppp)Cl₂)的Kumada方法(交叉偶联易位反应)来开始的。



该聚合物一般通过索氏(Soxhlet)提纯法以所需纯度获得。

在EP 1 026 138中,反应同样地按照这样一种方式来进行:首先(尽

可能定量地)制备格利雅反应剂,然后通过添加镍催化剂使噻吩聚合,形成 C-C 键。对于使用金属镁的情况,US4521589 描述了二卤代噻吩衍生物与镁在镍催化剂存在下的反应在这里是可能的。然而,从该现有技术出发,只有当没有形成有机金属中间体(它本身构成 Kumada 偶联反应的偶联试剂)时这才有可能。例如,尤其在 EP1028136 中使用的烷基镁卤化物适合作为偶联试剂,如在 WO2006076150 中所述。因此,在与烷基镁卤化物的反应中或在与镁在烷基卤存在下的反应中,预期到宽的副产物谱。

因此对于现有技术的方法来说共同的做法是,对于使用烷基镁卤化物或镁与催化量的烷基溴一起使用的情况,总是仅仅在第一个反应中形成反应活性前体(例如在 Kumada 反应中的格利雅试剂),和然后在第二个反应中,通过催化剂的添加,进行实际的聚合反应。

然而,该程序具有以下缺点:它常常几乎不能使用,尤其在工业方法中,因为连续反应是困难的或不可能的,并且两阶段方法总是带来一些缺点,因为催化剂是后添加的,因此能够引起可能的污染或副反应。

从所提及的现有技术出发,本发明的目的因此是提供一种方法,它至少部分地克服所提及的缺点并允许制备出具有所定义的平均链长度和窄分子量分布的聚噻吩或低聚噻吩。

这一目的是通过根据本发明的权利要求 1 的方法来实现的。因此建议了用于聚合具有至少两个离去基团的至少一种噻吩衍生物的方法,该聚合反应利用噻吩有机金属化合物和至少一种催化剂来进行,其特征在于包括至少一种噻吩衍生物和所述至少一种催化剂的混合物与至少一种金属和/或至少一种有机金属化合物掺混。

已经令人吃惊地发现,噻吩衍生物能够利用根据本发明的方法在此类聚合反应中制备。没有观察到令人讨厌的副产物。结果,在本发明的许多应用中,获得了以技术上显著简化的方式在真正的单釜合成中制备聚噻吩的可能性。

在本发明的背景中,术语“噻吩衍生物”被理解为指单-、二-或多取代的噻吩和未被取代的噻吩。优选的是烷基取代的噻吩衍生物,特别优选是 3-烷基取代的噻吩衍生物。

在本发明的背景中,术语“离去基团”被理解为尤其指能够利用金属或有机金属化合物进行反应以形成噻吩有机金属化合物的任何基团。特

别优选的离去基团是卤素，硫酸根，磺酸根和重氮基基团。

在本发明的优选实施方案中，所述至少一种噻吩衍生物含有至少两个不同的离去基团。这能够用于在本发明的许多应用中实现聚合物的更好区域选择性。

在本发明的另一个优选实施方案中，所述至少一种噻吩衍生物的离去基团是相同的。

在本发明的背景中，术语“噻吩有机金属化合物”被理解为尤其指一种化合物，其中在噻吩杂环上的一个碳原子上存在至少一个金属-碳键。

术语“有机金属化合物”被理解为尤其指烷基有机金属化合物。

在所述至少一种噻吩有机金属化合物之内的优选的金属是锡，镁，锌和硼。需要指出的是，在本发明内硼同样地被认为是金属。对于根据本发明的方法采用硼来进行的情况，离去基团优选是选自 MgBr 、 MgI 、 MgCl 、 Li 或它们的混合物。

用于根据本发明的方法中的有机金属化合物优选包括有机金属锡化合物，例如三丁基氯化锡，或锌化合物，例如活化锌(Zn^*)，或硼烷化合物，例如 B(OMe)_3 或 B(OH)_3 ，或镁化合物，更优选包括有机金属镁化合物，更优选通式 R-Mg-X 的格利雅化合物，

其中 R 是烷基，最优选 C_2 -烷基，

和 X 是卤素，更优选 Cl ， Br 或 I ，和尤其 Br 。

对于使用有机金属镁化合物的情况，所述添加优选是通过这一化合物的溶液的计量添加来进行，并且溶剂不必对应于在后续方法中的溶剂。

如上所述，在根据本发明的方法中，若不添加至少一种有机金属化合物，则有可能使用至少一种金属，优选它选自锌、镁，锡和硼。对于使用金属镁的情况，将催化量的至少一种有机卤化物添加到反应混合物中。已经令人吃惊地和有利地发现，不存在从现有技术知识预期的副产物，并且获得具有非常高的区域选择性和窄分子量分布的聚合物。

所述至少一种金属可例如和在此优选以切屑、微粒、颗粒或薄片的形式添加和随后例如通过过滤被除去，或以刚性形式被提供到反应室中，例如-但不局限于-通过线、格栅、网状物或类似的形式临时浸渍到反应溶液中，或以盒子的形式提供，该盒子在内部装有金属并且可被流过，或作为在柱中的固定床提供，该金属以切屑的形式在柱中存在并且

被溶剂全部覆盖，其中当噻吩衍生物流过该盒子或柱时噻吩衍生物被转化。关于采用柱和优选的装置连续进行反应的相应详细情况已经由专利文件 DE 10304006 B3 或 Reimschuessel, *Journal of Organic Chemistry*, 1960, 25, 2256-7 所公开，它们的用于制备格利雅试剂的实施方案或优选实施方案同样适用于这里描述的根据本发明的方法并因此引入这里供参考。

或者，连续转化成格利雅试剂也能够用在装有静态混合器的管式反应器中的强紊流来进行，在这种情况下液柱暴露于脉冲，这可从专利文件 DD260276、DD260277 和 DD260278 中获知，这些专利被引入这里供参考。在其中描述的用于格利雅试剂的制备的实施方案同样也是这里描述的根据本发明的方法的优选实施方案。

对于为制备有机金属噻吩化合物而使用单质镁的情况，该反应优选用在该方法中提供的镁并且在催化量的至少一种有机卤化物(优选烷基卤，更优选烷基溴，最优选乙基溴)存在下来进行。未转化的镁优选通过合适的截留装置，例如金属或玻璃熔结过滤器被除去。

术语“催化剂”被理解为尤其指催化活性金属化合物。

在本发明的优选实施方案中，所述至少一种催化剂包括镍和/或钯。这在本发明的许多应用实施例中发现是有利的。

更优选所述该至少一种催化剂包括选自如下的至少一种化合物：具有选自三叔丁基膦、三金刚烷基膦、1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑烷鎓氯化物、1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑烷鎓氯化物或 1,3-二金刚烷基咪唑烷鎓氯化物或它们的混合物中的配体的镍和钯催化剂；双(三苯基膦基)钯二氯化物($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)，乙酸钯(II)($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)，四(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)，四(三苯基膦)镍($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$)，乙酰丙酮酸镍(II)($\text{Ni}(\text{acac})_2$)，二氯(2,2'-二吡啶)镍，二溴双(三苯基膦)镍($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$)，双(二苯基膦基)丙烷镍二氯化物($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$)或双(二苯基膦基)乙烷镍二氯化物($\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$)或它们的混合物。

催化剂的添加量常常取决于目标分子量并且通常是在 $\geq 0.1 \text{ mol}\%$ 至 $\leq 20 \text{ mol}\%$ 的范围内，优选在 $\geq 1 \text{ mol}\%$ 至 $\leq 17.5 \text{ mol}\%$ 的范围内，更优选在 $\geq 2 \text{ mol}\%$ 至 $\leq 15 \text{ mol}\%$ 的范围内，在各情况下基于所使用的噻吩衍生物的摩尔量计。

一般的基团定义：在说明书和权利要求中，要求和描述了一般的

基团例如烷基，烷氧基，芳基等等。除非另有说明，否则在一般描述的基团之下的下列基团是在本发明的范围中优选使用的：

烷基：线性和支化的 C1-C8-烷基，

长链烷基：线性和支化的 C5-C20 烷基，

链烯基：C2-C8-链烯基，

环烷基：C3-C8-环烷基，

烷氧基：C1-C6-烷氧基，

长链烷氧基：线性和支化的 C5-C20 烷氧基，

亚烷基：选自包括下列的基团：

亚甲基；1,1-亚乙基；1,2-亚乙基；1,1-丙叉基；1,2-亚丙基；1,3-亚丙基；2,2-丙叉基；丁-2-醇-1,4-二基；丙烷-2-醇-1,3-二基；1,4-亚丁基；环己烷-1,1-二基；环己烷-1,2-二基；环己烷-1,3-二基；环己烷-1,4-二基；环戊烷-1,1-二基；环戊烷-1,2-二基；和环戊烷-1,3-二基，

芳基：选自分子量低于 300Da 的芳族烃基，

亚芳基：选自包括下列的基团：1,2-亚苯基；1,3-亚苯基；1,4-亚苯基；1,2-亚萘基；1,3-亚萘基；1,4-亚萘基；2,3-亚萘基；1-羟基-2,3-亚苯基；1-羟基-2,4-亚苯基；1-羟基-2,5-亚苯基；和 1-羟基-2,6-亚苯基，

杂芳基：选自吡啶基；嘧啶基；吡嗪基；三唑基；哒嗪基；1,3,5-三嗪基；喹啉基；异喹啉基；喹喔啉基；咪唑基；吡唑基；苯并咪唑基；噻唑基；噁唑烷基；吡咯基；噻吩基；呋唑基；吡啶基；和异吡啶基，其中该杂芳基可以经由在所选择的杂芳基的环中的任何原子键接于该化合物，

杂亚芳基：它选自包括下列的基团：吡啶二基；喹啉二基；吡唑二基(pyrazodiyl)；吡唑二基(pyrazoldiyl)；三唑二基；吡嗪二基，噻吩二基；和咪唑二基，其中杂亚芳基经由在所选择的杂芳基的环中的任何原子用作该化合物中的桥基；尤其优选的是：吡啶-2,3-二基；吡啶-2,4-二基；吡啶-2,5-二基；吡啶-2,6-二基；吡啶-3,4-二基；吡啶-3,5-二基；喹啉-2,3-二基；喹啉-2,4-二基；喹啉-2,8-二基；异喹啉-1,3-二基；异喹啉-1,4-二基；吡唑-1,3-二基；吡唑-3,5-二基；三唑-3,5-二基；三唑-1,3-二基；吡嗪-2,5-二基；和咪唑-2,4-二基，噻吩-2,5-二基，噻吩-3,5-二基；C1-C6-杂环烷基，它选自包括下列的基团：哌啶基；哌啶；1,4-哌嗪，四氢噻吩；四氢呋喃；1,4,7-三氮杂环壬烷；1,4,8,11-四氮杂环十四烷；1,4,7,10,13-

五氮杂环十五烷；1,4-二氮杂-7-硫杂环壬烷；1,4-二氮杂-7-氧杂-环壬烷；1,4,7,10-四氮杂环十二烷；1,4-二噁烷；1,4,7-三硫杂环壬烷；吡咯烷；和四氢吡喃，其中该杂芳基可以经由在所选择的杂芳基的环中的任何原子键接于该 C1-C6-烷基，

杂亚环烷基：它选自包括下列的基团：哌啶-1,2-亚基；哌啶-2,6-亚基；哌啶-4,4-叉基；1,4-哌嗪-1,4-亚基；1,4-哌嗪-2,3-亚基；1,4-哌嗪-2,5-亚基；1,4-哌嗪-2,6-亚基；1,4-哌嗪-1,2-亚基；1,4-哌嗪-1,3-亚基；1,4-哌嗪-1,4-亚基；四氢噻吩-2,5-亚基；四氢噻吩-3,4-亚基；四氢噻吩-2,3-亚基；四氢呋喃-2,5-亚基；四氢呋喃-3,4-亚基；四氢呋喃-2,3-亚基；吡咯烷-2,5-亚基；吡咯烷-3,4-亚基；吡咯烷-2,3-亚基；吡咯烷-1,2-亚基；吡咯烷-1,3-亚基；吡咯烷-2,2-叉基；1,4,7-三氮杂环壬烷-1,4-亚基；1,4,7-三氮杂环壬烷-2,3-亚基；1,4,7-三氮杂环壬烷-2,9-亚基；1,4,7-三氮杂环壬烷-3,8-亚基；1,4,7-三氮杂环壬烷-2,2-叉基；1,4,8,11-四氮杂环十四烷-1,4-亚基；1,4,8,11-四氮杂环十四烷-1,8-亚基；1,4,8,11-四氮杂环十四烷-2,3-亚基；1,4,8,11-四氮杂环十四烷-2,5-亚基；1,4,8,11-四氮杂环十四烷-1,2-亚基；1,4,8,11-四氮杂环十四烷-2,2-叉基；1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4-亚基；1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,7-亚基；1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,2-亚基；1,4,7,10-四氮杂环十二烷-2,3-亚基；1,4,7,10-四氮杂环十二烷-2,2-叉基；1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷-1,4-亚基；1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷-1,7-亚基；1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷-2,3-亚基；1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷-1,2-亚基；1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷-2,2-叉基；1,4-二氮杂-7-硫杂-环壬烷-1,4-亚基；1,4-二氮杂-7-硫杂-环壬烷-1,2-亚基；1,4-二氮杂-7-硫杂-环壬烷-2,3-亚基；1,4-二氮杂-7-硫杂-环壬烷-6,8-亚基；1,4-二氮杂-7-硫杂-环壬烷-2,2-叉基；1,4-二氮杂-7-氧杂-环壬烷-1,4-亚基；1,4-二氮杂-7-氧杂-环壬烷-1,2-亚基；1,4-二氮杂-7-氧杂-环壬烷-2,3-亚基；1,4-二氮杂-7-氧杂-环壬烷-6,8-亚基；1,4-二氮杂-7-氧杂-环壬烷-2,2-叉基；1,4-二噁烷-2,3-亚基；1,4-二噁烷-2,6-亚基；1,4-二噁烷-2,2-叉基；四氢吡喃-2,3-亚基；四氢吡喃-2,6-亚基；四氢吡喃-2,5-亚基；四氢吡喃-2,2-叉基；1,4,7-三硫杂环壬烷-2,3-亚基；1,4,7-三硫杂环壬烷-2,9-亚基；和 1,4,7-三硫杂环壬烷-2,2-叉基，

杂环烷基：它选自包括下列的基团：吡咯啉基；吡咯烷基；吗啉

基；哌啶基；哌嗪基；六亚甲基亚胺；1,4-哌嗪基；四氢噻吩基；四氢呋喃基；1,4,7-三氮杂环壬基；1,4,8,11-四氮杂环十四烷基；1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷基；1,4-二氮杂-7-硫杂环壬烷基；1,4-二氮杂-7-氧杂-环壬烷基；1,4,7,10-四氮杂环十二烷基；1,4-二氧杂环己烷基；1,4,7-三硫杂环壬烷基；四氢吡喃基；和噁唑烷基，其中该杂环烷基可以经由在所选择的杂环烷基的环中的任何原子键接于该化合物，

卤素：它选自包括下列的基团：F；Cl；Br 和 I，

卤代烷基：它选自包括下列的基团：单-，二-，三-，多-和全卤化的线性和支化 C1-C8-烷基，

假卤素：它选自包括下列的基团：-CN，-SCN，-OCN，N₃，-CNO，-SeCN。

除非另有说明，否则下列基团是在一般基团定义之内的更优选的基团：

烷基：线性和支化的 C1-C6-烷基，

长链烷基：线性和支化的 C5-C10 烷基，优选 C6-C8 烷基，

链烯基：C3-C6-链烯基，

环烷基：C6-C8-环烷基，

烷氧基：C1-C4-烷氧基，

长链烷氧基：线性和支化的 C5-C10 烷氧基，优选线性 C6-C8 烷氧基，

亚烷基：它选自包括下列的基团：亚甲基；1,2-亚乙基；1,3-亚丙基；丁-2-醇-1,4-二基；1,4-亚丁基；环己烷-1,1-二基；环己烷-1,2-二基；环己烷-1,4-二基；环戊烷-1,1-二基；和环戊烷-1,2-二基，

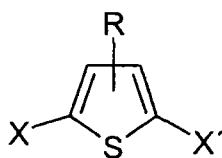
芳基：它选自包括下列的基团：苯基；联苯；萘基；蒽基；和菲基，

亚芳基：它选自包括下列的基团：1,2-亚苯基；1,3-亚苯基；1,4-亚苯基；1,2-亚萘基；1,4-亚萘基；2,3-亚萘基和 1-羟基-2,6-亚苯基，

杂亚芳基：噻吩，吡咯，吡啶，哒嗪，嘧啶，𫍇，噻吩并噻吩，

卤素：它选自：Br 和 Cl，更优选 Br。

在本发明的优选实施方案中，所述至少一种噻吩衍生物包括以下通式的至少一种化合物：



其中 R 选自包括下列的组：氢，羟基，卤素，假卤素，甲酰基，羧基和/或羧基衍生物，烷基，长链烷基，烷氧基，长链烷氧基，环烷基，卤代烷基，芳基，亚芳基，卤芳基，杂芳基，杂亚芳基，杂亚环烷基，杂环烷基，卤代杂芳基，链烯基，卤代链烯基，炔基，卤代炔基，酮基，酮基芳基，卤代酮基芳基，酮基杂芳基，酮基烷基，卤代酮基烷基，酮基链烯基，卤代酮基链烯基，磷酸基烷基，膦酸根，磷酸根，膦，膦氧化物，磷酰基，磷酸基芳基，磺酰基，磺基烷基，磺基芳烃基，磺酸根，硫酸根，砷，胺，聚醚，甲硅烷基烷基，甲硅烷基烷氧基，其中，对于合适基团的情况，一个或多个不相邻的 CH_2 基团可独立地被 $-\text{O}-$ ， $-\text{S}-$ ， $-\text{NH}-$ ， $-\text{NR}^\circ-$ ， $-\text{SiR}^\circ\text{R}^\circ-$ ， $-\text{CO}-$ ， $-\text{COO}-$ ， $-\text{OCO}-$ ， $-\text{OCO}-\text{O}-$ ， $-\text{SO}_2-$ ， $-\text{S}-\text{CO}-$ ， $-\text{CO}-\text{S}-$ ， $-\text{CY}^1 = \text{CY}^2$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 替代，且要求氧和/或硫原子彼此不直接键接(末端 CH_3 基团被理解为在 $\text{CH}_2\text{-H}$ 的意义上的 CH_2 基团)

且其中 X 和 X' 各自独立地是离去基团，优选卤素，更优选 Cl、Br 或 I 和尤其优选 Br。

在本发明的优选实施方案中，噻吩衍生物与至少一种催化剂和/或金属或有机金属化合物的混合物包括溶剂。

合适的溶剂是，例如，脂族烃，例如链烷烃，尤其戊烷，己烷，环己烷或庚烷，未被取代的或取代的芳族烃，例如苯，甲苯和二甲苯，和含有醚基团的化合物，例如二乙醚，叔丁基甲基醚，二丁基醚，戊醚，二噁烷和四氢呋喃(THF)，以及上述物质的溶剂混合物，例如 THF 和甲苯的混合物。在根据本发明的方法中，优选的是使用含有醚基团的溶剂。非常特别优选的是四氢呋喃。然而，本发明的许多工作实施例也有可能和优选使用这些溶剂中的两种或更多种的混合物作为溶剂。例如，有可能使用由优选使用的四氢呋喃溶剂与链烷烃例如己烷(例如存在于起始原料如有机金属化合物的商购溶液中)组成的混合物。在本发明的范围中重要的是，对溶剂或它的混合物进行选择，使得在催化剂的添加之前，所使用的噻吩衍生物或聚合活性单体是以溶解形式存在。也适合于后处理的是卤化脂族烃如二氯甲烷和氯仿。

在根据本发明的方法的优选实施方案中，通过将水解型溶剂添加到聚合溶液中来终止反应(“淬灭”)，该水解型溶剂优选是烷基醇，更优选乙醇或甲醇，最优选甲醇。

该后处理优选通过过滤出沉淀产物，用沉淀剂洗涤它和然后将它溶解在溶剂中进行。

或者和同样优选地，提纯能够在索氏萃取器中进行，在这种情况下优选的是使用非极性的溶剂例如己烷作为萃取剂。

在本发明的优选实施方案中，该方法用来制备共聚物和/或嵌段聚合物。

为了制备共聚物和/或嵌段聚合物，以及为了制备较大的均匀聚合物，在本发明的优选实施方案中，首先，使噻吩衍生物与至少一种催化剂和/或金属或有机金属化合物的混合物进行反应，然后，由聚合活性噻吩单体组成的至少另一种溶液和/或由 a)具有两个离去基团的至少一种噻吩单体和 b)金属或有机金属化合物组成的两种溶液为了以该同一种噻吩衍生物和/或至少另一种噻吩衍生物为基础的扩链目的被计量加入，以制备嵌段共聚物或共聚物。

在本发明的优选实施方案中，该方法间歇进行。

在本发明的优选实施方案中，该方法连续进行。

在根据本发明的连续制备聚噻吩的方法的优选实施方案中，聚合活性单体可通过在第一个模块(Modul)中在聚合活性催化剂存在下，将有机金属试剂与具有两个离去基团的至少一种噻吩衍生物进行混合或通过具有两个离去基团的噻吩衍生物与金属进行反应在柱上(如在 DE 10304006 B3 中或由 Reimschuessel, Journal of Organic Chemistry, 1960, 25, 2256-7 所述)、在相应的盒子中或在装有静态混合器的管式反应器中(如在 DD260276、DD260277 和 DD260278 中所述)就地聚合。

在第二个模块中，随后至少一次计量加入另一种(相同或至少一种不同的)单体。优选的是输送两股计量的流股，在各情况下一股是由具有两个离去基团的噻吩衍生物组成的溶液和另一股是由有机金属化合物组成的溶液。反应物流股由混合器快速地混合。在一个模块中混合和聚合后，优选地，在另一模块中，相应地至少一次计量加入并聚合另一种(相同的或至少一种不同的)单体。

在本发明的许多实施方案中，连续反应是特别有利的，因为它常常

允许有更高的空间-时间产率(与现有技术的间歇反应相比)并且导致得到具有窄分子量分布的所定义的聚噻吩和低聚噻吩。因此,充分定义的廉价聚噻吩和低聚噻吩常常以令人吃惊地简单的方式获得。

根据本发明的方法用于制备聚噻吩和低聚噻吩。

优选的是制备聚合度或链中重复单元数量 $n \geq 2$ 至 ≤ 5000 , 尤其 ≥ 5 至 ≤ 2500 , 更优选 ≥ 100 至 ≤ 1000 。

取决于单体型噻吩衍生物的分子量,分子量是 ≥ 1000 到 ≤ 300000 , 优选 ≥ 2000 到 ≤ 100000 , 更优选 ≥ 5000 到 ≤ 80000 , 尤其优选 ≥ 10000 到 ≤ 60000 。

对于低聚噻吩的情况,优选的是制备具有 $n \geq 2$ 到 $n \leq 20$ 个单体单元, 优选 $n \geq 3$ 到 $n \leq 10$, 更优选 $n \geq 4$ 到 $n \leq 8$ 的链长度。

也优选的是具有 ≥ 1 到 ≤ 3 的多分散性指数 PDI, 优选 $PDI \leq 2$, 更优选 $PDI \geq 1.1$ 到 ≤ 1.7 的窄分子量分布。

本发明的方法的特征尤其在于:在许多应用中,平均分子量或平均链长度能够借助于噻吩衍生物、催化剂和烷基镁溴化物的单阶段反应,通过催化剂的量在技术上明显更为简单地和以精确确定的方式进行调节。

此外,本发明的方法在许多应用中的特征在于:反应的连续进行会导致比现有技术的类似间歇聚合更高的空间-时间产率。

任何中间体的复杂提纯不是必需的这一事实显著地提高了该方法的经济吸引力并且还简化了工业实施。

由该方法制备的聚合物和低聚物在许多实施方案中特征还在于一个或两个离去基团在链端的存在,所述离去基团随后可被用作官能化或封端反应的取代位点。

按照本发明的优选实施方案,在进行聚合反应之后但后处理(尤其淬灭)之前,用具有仅仅一个离去基团的噻吩衍生物来进行反应。这能够实现所谓的封端。具有仅仅一个离去基团的噻吩衍生物优选具有另一个能够进一步官能化的基团,优选是在 5 位上,其优选选自于磷酸基烷基,膦酸根,磷酸根,膦,膦氧化物,磷酰基,磷酸基芳基,磺酰基,磺基烷基,磺基芳烃基,磺酸根,硫酸根,砷或它们的混合物。这已经发现对于本发明的许多应用是有利的。

适合于实施根据本发明的方法的温度一般是在 $\geq +20^\circ\text{C}$ 至 $\leq +200^\circ\text{C}$ 之间,优选在 $\geq +80^\circ\text{C}$ 至 $\leq +160^\circ\text{C}$ 和尤其 $\geq +100^\circ\text{C}$ 到 $\leq +140^\circ\text{C}$ 之间。由于所使

用溶剂的低沸点，反应是在升高的压力下，优选在 ≥ 1 巴至 ≤ 30 巴，尤其在 ≥ 2 巴至 ≤ 15 巴和更优选在 ≥ 4 巴至 ≤ 10 巴的范围内进行。

计量添加速率主要取决于所希望的停留时间或所要实现的转化率。

典型的停留时间是在 ≥ 5 分钟到 ≤ 120 分钟的范围内。停留时间优选是在 ≥ 10 分钟和 ≤ 40 分钟之间，优选在 ≥ 20 分钟至 ≤ 40 分钟的范围内。

在本发明中在这方面特别有利的和优选的是微型反应技术的使用。

借助于微型混合物(μ -混合器)的使用，反应溶液彼此非常快速地混合，这防止由于可能的径向浓度梯度所导致的分子量分布的增宽。另外，在微型反应器(μ -反应器)中的微型反应技术(μ -反应技术)允许比在普通连续装置中通常明显更窄的停留时间分布，这同样防止分子量分布的增宽。

在特别优选的实施方案中，根据本发明的方法通过使用 μ -反应技术装置连续地进行。

在催化剂和噻吩衍生物与有机金属化合物或金属的混合物的反应之后，优选的是就地或预先制备的有机金属噻吩衍生物借助于 μ -混合器所进行的重新计量添加以及在合适的、温度控制的延迟区中转化成所需产物。

根据本发明的方法尤其在许多应用特征在于有目的地调节所需平均链长度的的可能性以及制备具有窄分子量分布的产物。另外，在许多应用中聚合反应的连续进行允许在空间-时间产率上的显著提高。

本发明的二阶段计量添加策略在有机金属噻吩衍生物的聚合反应中的使用能够允许在许多应用中对于所需的平均链长度或分子量来说，所需催化剂量的非常显著地减少或对于给定量的催化剂而言平均分子量显著降低。

本发明同样地提供由根据本发明的方法获得的低聚噻吩。

根据本发明所使用的上述组分，以及作为权利所要求的那些组分和在工作实施例中描述的那些组分，就它们的尺寸、形状构型、材料选择和技术设计而言不局限于任何特殊的例外条件，使得在应用领域中已知的选择标准能够没有限制地被采用。

本发明主题的其它细节、特征和优点将从从属权利要求和从后面的附图的叙述中清楚地看出，在附图中-举例来说-显示了根据本发明的方法的工作实施例。该附图显示：

图 1 - 根据本发明的实施例 1 的聚噻吩的分子量分布

图 2 - 根据本发明的实施例 1 的聚噻吩的 NMR 谱的片段, 约在 $\delta = 7.4$ 至 $\delta = 6.8$ 之间; 和

图 3 - 根据本发明的实施例 1 的聚噻吩的 NMR 谱的片段, 约在 $\delta = 3.0$ 至 $\delta = 2.4$ 之间。

图 1 到 3 涉及根据本发明的实施例 1 制备的聚噻吩。

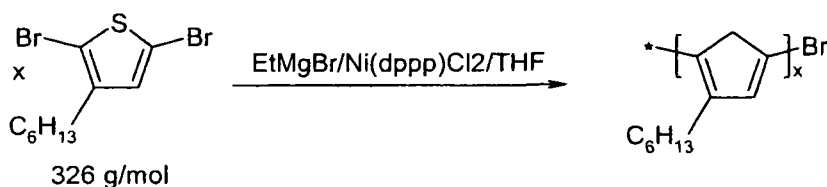
实施例 1 应该理解为纯粹举例说明性质并且不构成对本发明的任何限制, 本发明的保护范围仅仅由权利要求来定义。

实施例 1: 聚-3-己基噻吩的制备:

反应物:

2,5-二溴-3-己基噻吩	4.92 g (15 mmol)
在己烷中的 EtMgBr 溶液	15.1 ml (15.1 mmol)
Ni(dppp)Cl ₂ :	86 mg (0.16 mmol)
THF	90 ml

反应式:



实验设备:

小的 3 颈烧瓶, 回流冷凝器, 施伦克(Schlenck)技术

反应温度 50°C, 持续时间: 4 小时

在惰性气体条件下, 反应烧瓶最初添加 2,5-二溴-3-己基噻吩、90 mL 的 THF 和镍催化剂, 然后采用施伦克技术添加在己烷中的 EtMgBr 溶液。混合物在 50°C 下搅拌约 4 小时。

为了结束反应, 添加约 5-10 倍体积量的甲醇进行淬灭。沉淀的固体静置一夜, 然后滤出。

所获得的固体借助于索格利特萃取用己烷提纯(除去低聚物), 然后溶解在二氯甲烷中。获得 1.8g 的固体(72%产率)。

图 1 显示了在 GPC 谱中的在索格利特萃取之后的分子量分布。窄的分子量分布由在约 18500 Da(针对聚苯乙烯标准物测量, THF 作为洗

脱剂)处的峰清晰可辨。

图 2 和图 3 显示了反应产物的 ^1H NMR 谱的片段，一次约在 $\delta = 7.4$ 到 $\delta = 6.8$ 的范围内(即在噻吩的 4-H 环质子的区域)，一次约在 $\delta = 3.0$ 到 $\delta = 2.4$ 的范围内(即邻接噻吩的 CH_2 基团的区域中)(在 CDCl_3 中在 400MHz 下记录，TMS 作为内标物)。

从图 2 和尤其从图 3 中清楚地看出，可实现高的区域选择性，其 $>90\%$ 。

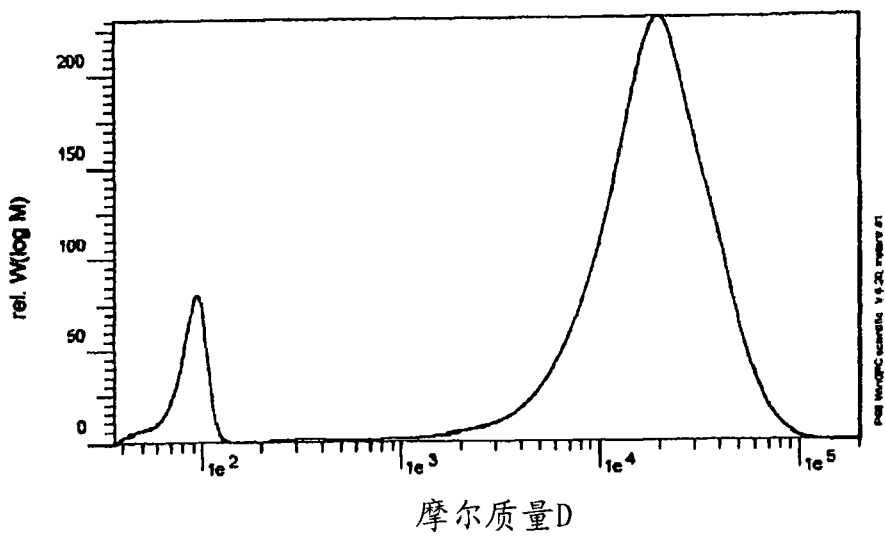


图 1



图 2

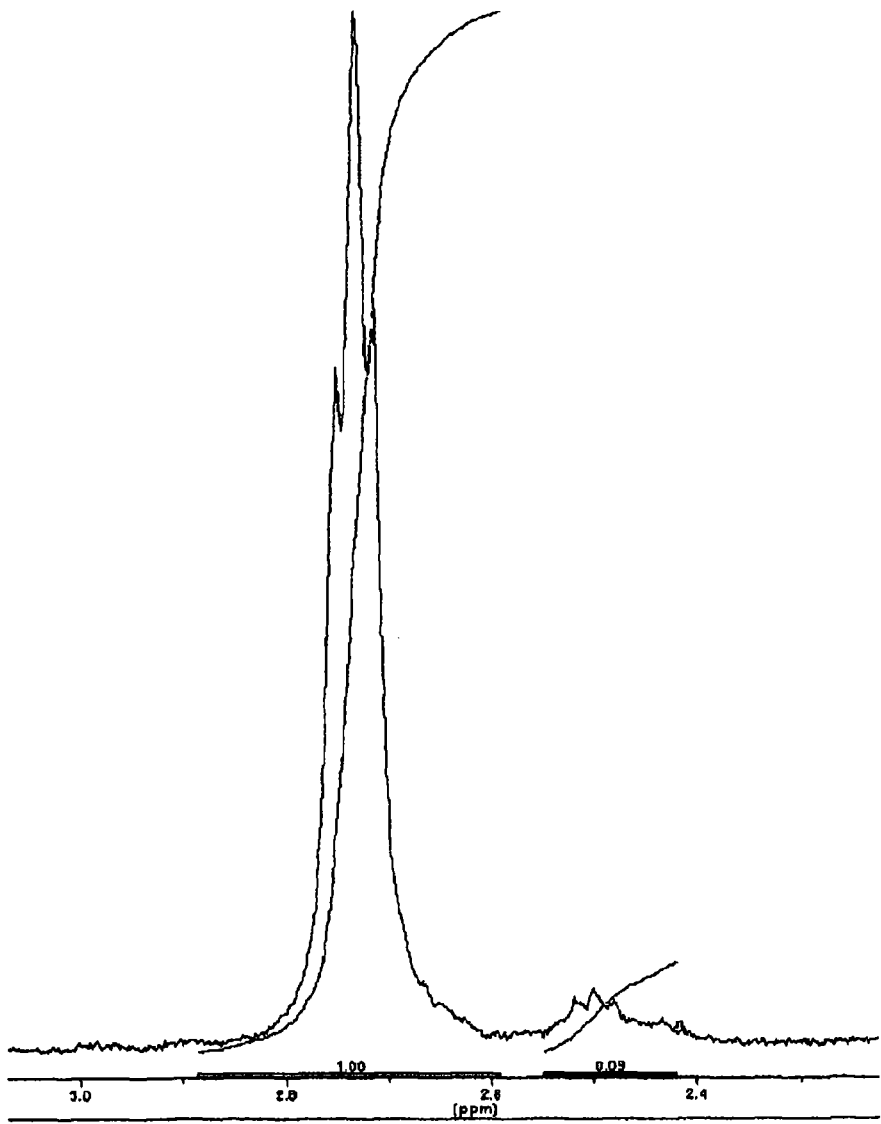


图 3