



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102137902 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 31

(21) 申请号 200980123958. 7

(22) 申请日 2009. 06. 10

(30) 优先权数据

08158756. 0 2008. 06. 23 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 12. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/057126 2009. 06. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/006852 EN 2010. 01. 21

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

专利权人 马克思-普朗克科学促进协会公
司

(72) 发明人 河野慎一郎 M·鲍姆加尔滕

K·米伦 P·穆尔 T·沙福尔

M·萨勒

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 彭立兵

(51) Int. Cl.

C08G 61/00 (2006. 01)

C08G 61/12 (2006. 01)

C09K 11/00 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101069299 A, 2007. 11. 07, 权利要求
1-13.CN 1842510 A, 2006. 10. 04, 说明书第 16~35
页.Shin-ichiro Kawano et
al., "Blue-Emitting Poly(2, 7-pyrenylene)
s: Synthesis and Optical Properties".
《Macromolecules》. 2008, 第 41 卷 (第 21
期), 7933-7937.

审查员 李关云

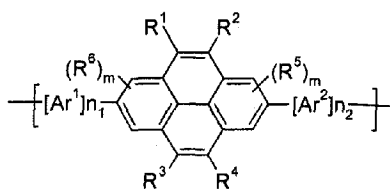
权利要求书12页 说明书31页

(54) 发明名称

新型聚合物

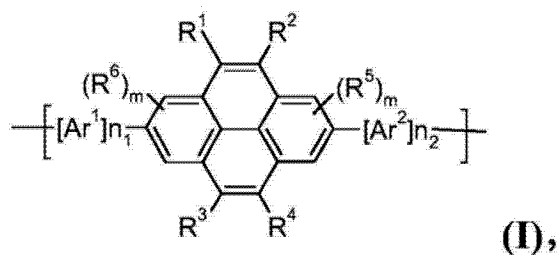
(57) 摘要

本发明涉及包含式 (I) 重复单元的聚合物以及它们在电子器件中的用途。本发明聚合物具有在有机溶剂中的优异溶解性和优异的成膜性能。此外, 当本发明聚合物在聚合物发光二极管 (PLED) 中使用, 可观察到高电荷载体迁移率和发射颜色高温稳定性。



(I)

1. 一种包含下式重复单元的聚合物：



n_1 和 n_2 为 0、或 1 或 2 的整数，

Ar^1 和 Ar^2 相互独立地为苯基、萘基、蒽基、二苯基蒽基、菲基、二氢苊基、联苯基、茚基、呋喃基、噻吩基、三唑基或噻二唑基，

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地为 F、 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基，

在每一情况下，各个基团 R^5 和 R^6 相互独立地为 H、卤素、 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基、CN 或 $-CO-R^{28}$ ，

m 为 0、或 1 或 2 的整数，

D 为 $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{25}-$ ； $-SiR^{30}R^{31}-$ ； $-POR^{32}-$ ； $-CR^{23} = CR^{24}-$ ；或 $-C \equiv C-$ ；且

E 为 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{26}$ ； $-COR^{28}$ ； $-COOR^{27}$ ； $-CONR^{25}R^{26}$ ； $-CN$ ；或卤素；

G 为 E、 C_1-C_{18} 烷基、被插入 D 的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基，或被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1-C_{18} 烷氧基，

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 相互独立地为 H； C_6-C_{18} 芳基；被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基； C_1-C_{18} 烷基；或被插入 $-O-$ 的 C_1-C_{18} 烷基；

R^{27} 为氢； C_6-C_{18} 芳基；被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基；或被插入 $-O-$ 的 C_1-C_{18} 烷基，

R^{28} 为氢； C_6-C_{18} 芳基；被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基； C_1-C_{18} 烷基；或被插入 $-O-$ 的 C_1-C_{18} 烷基，

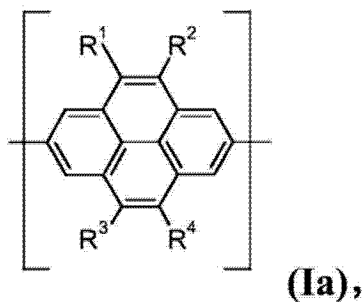
R^{29} 为氢； C_6-C_{18} 芳基；被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基； C_1-C_{18} 烷基；或被插入 $-O-$ 的 C_1-C_{18} 烷基，

R^{30} 和 R^{31} 相互独立地为 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基，且

R^{32} 为 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基、或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基。

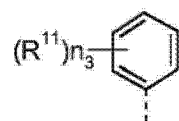
2. 根据权利要求 1 的聚合物，其中 R^5 和 R^6 和 / 或 E 中的卤素为 F；和 / 或 R^{27} 为 C_1-C_{18} 烷基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物，其中聚合物包含下式重复单元：



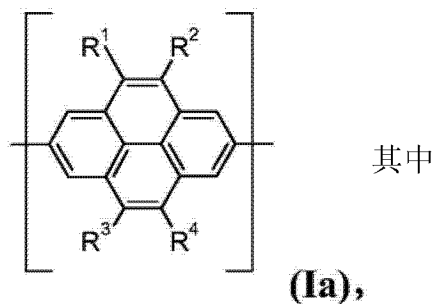
其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地为 C_6 - C_{12} 芳基、或可任选被一个或多个基团 G 取代的 C_2 - C_{11} 杂芳基, 其中 G 如权利要求 2 中所定义, 或 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地为 C_1 - C_{18} 烷基、被插入 -O- 的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基 ;或被插入 -O- 的 C_1 - C_{18} 烷氧基。

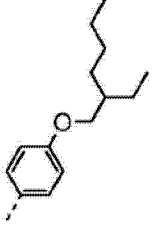
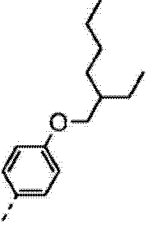
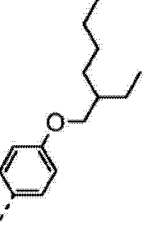
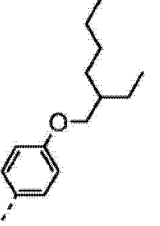
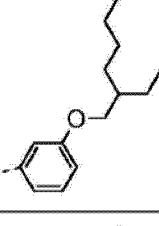
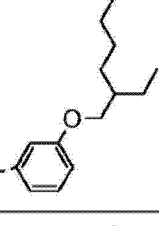
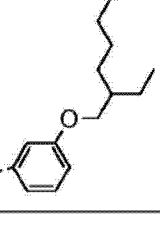
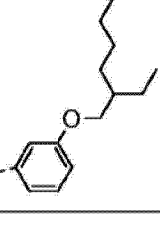
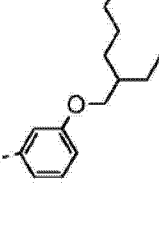
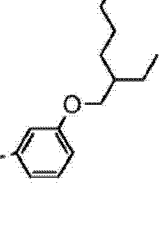
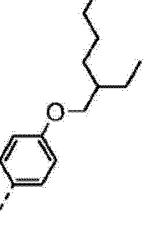
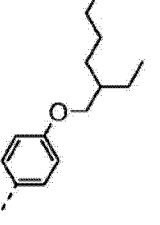
4. 根据权利要求 3 的聚合物, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地为

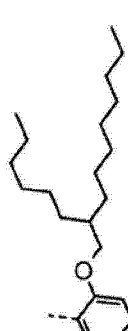
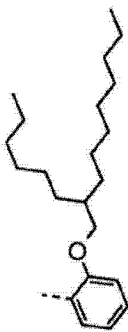
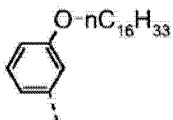
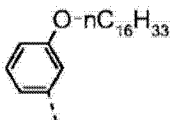
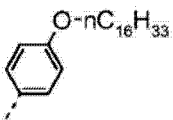
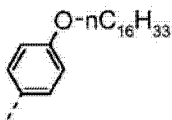
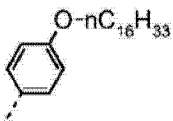
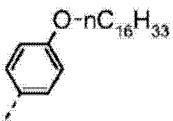
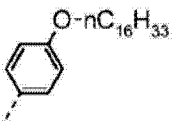
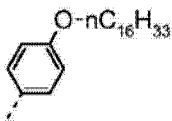


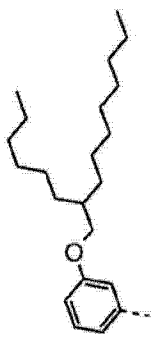
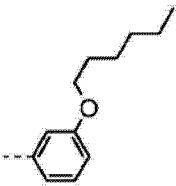
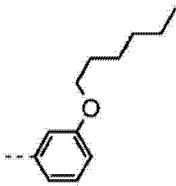
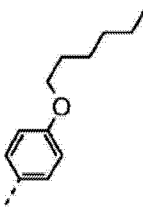
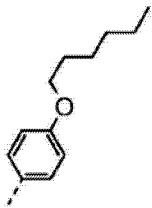
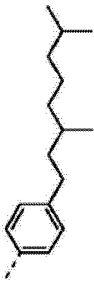
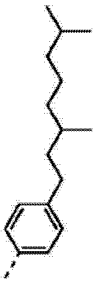
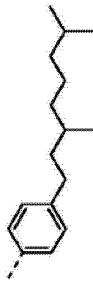
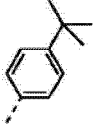
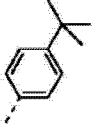
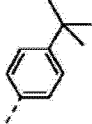
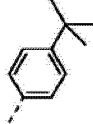
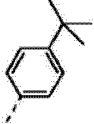
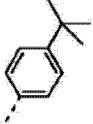
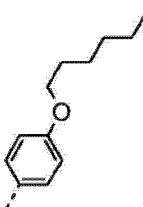
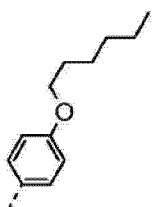
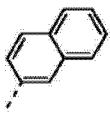
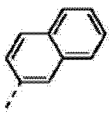
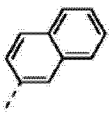
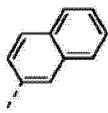
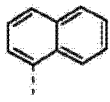
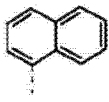
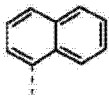
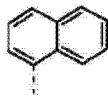
其中 n_3 为 0, 或 1、2、3、4 或 5 的整数, R^{11} 在每一情况下可相同或不同且为 C_1 - C_{25} 烷基、或 C_1 - C_{25} 烷氧基, 或 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地为 C_1 - C_{18} 烷基、被插入 -O- 的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基 ;或被插入 -O- 的 C_1 - C_{18} 烷氧基。

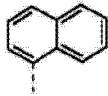
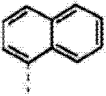
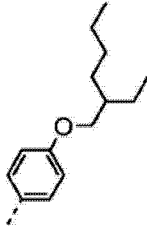
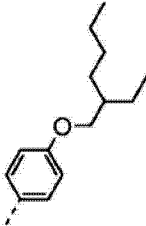
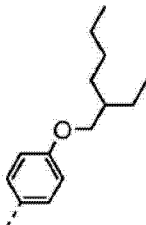
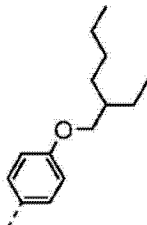
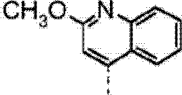
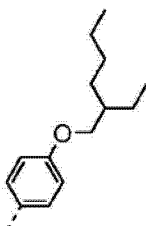
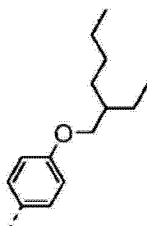
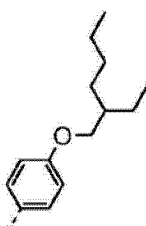
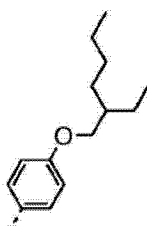
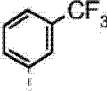
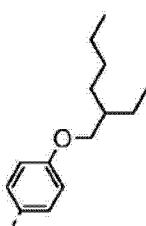
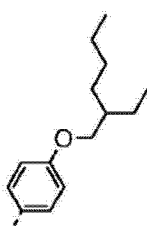
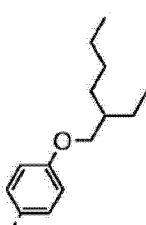
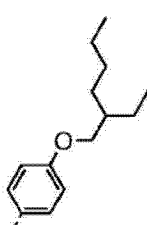
5. 根据权利要求 4 的聚合物, 包含下式重复单元 :

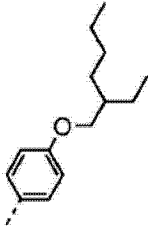
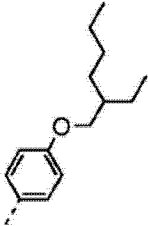
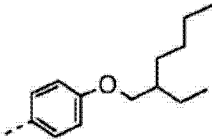
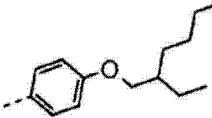
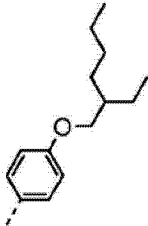
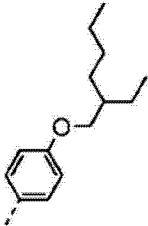
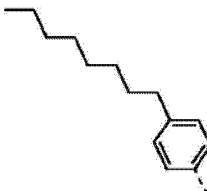
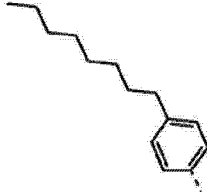
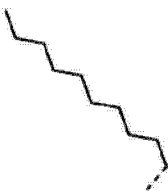


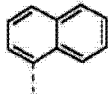
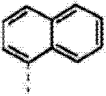
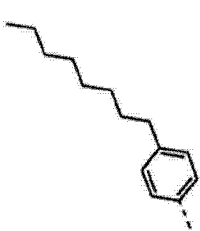
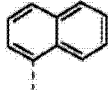
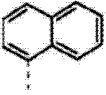
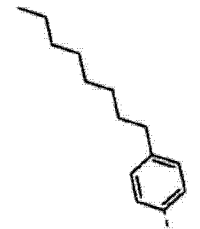
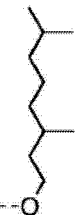
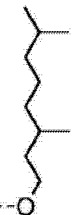
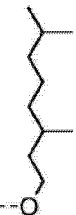
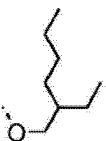
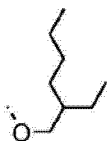
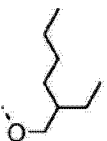
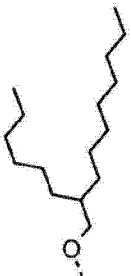
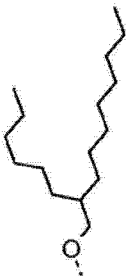
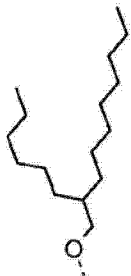
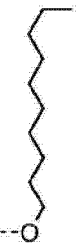
化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
A-1				
A-2				
A-3				

A-4				
A-5				
A-6				
A-7				
A-8				

A-9				
A-10				
A-11				
A-12				
A-13				
A-14				
A-15				

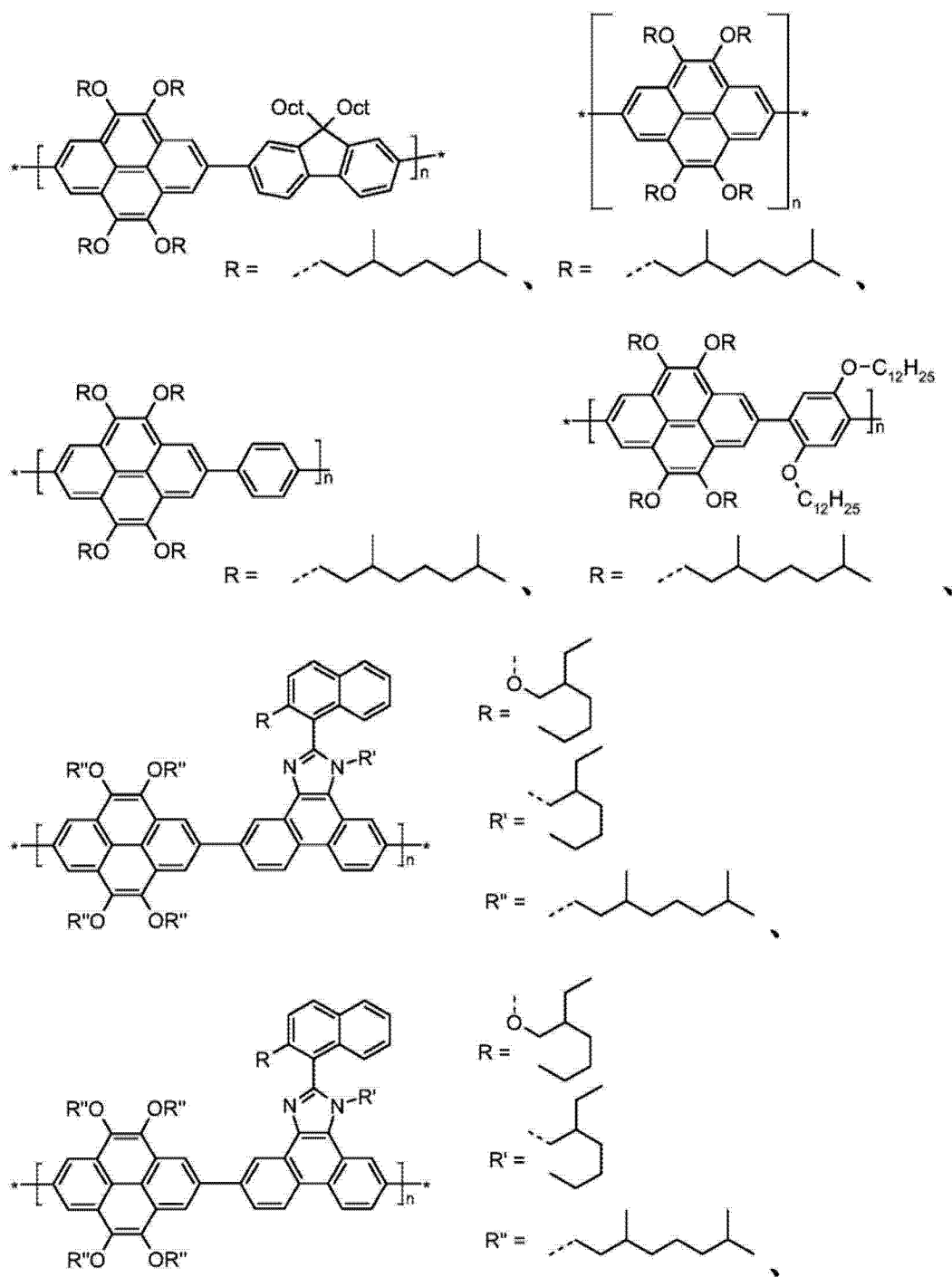
A-16				
A-17				
A-18			tBu	
A-19				
A-20				tBu
A-21				

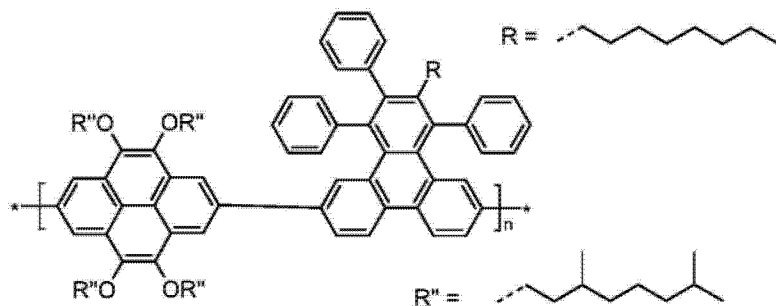
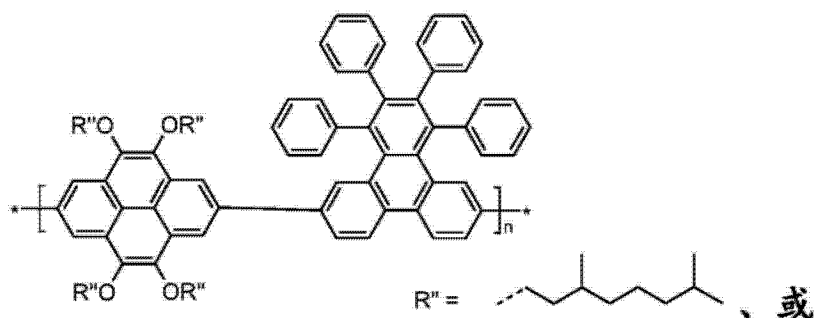
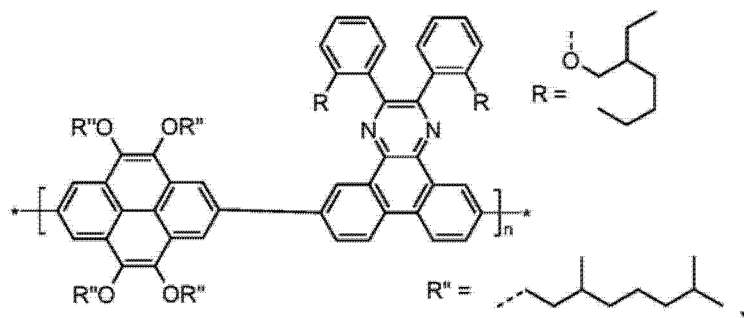
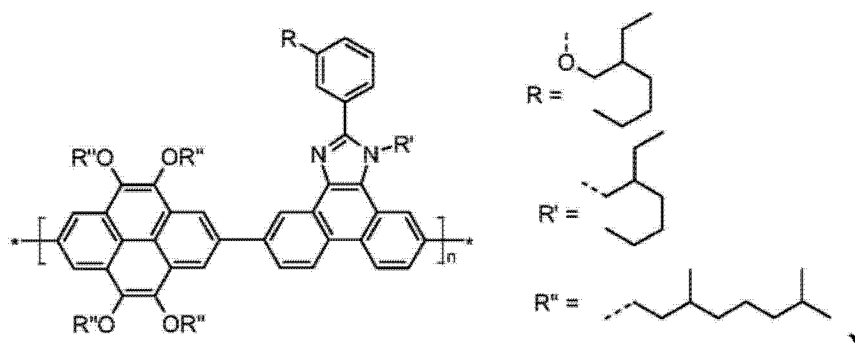
A-22				
A-23				
A-24				
A-25				
A-26				
A-27				
A-28				

A-29				
A-30				
A-31				
A-32				
A-33				
A-34				

•

6. 根据权利要求 1 的聚合物：





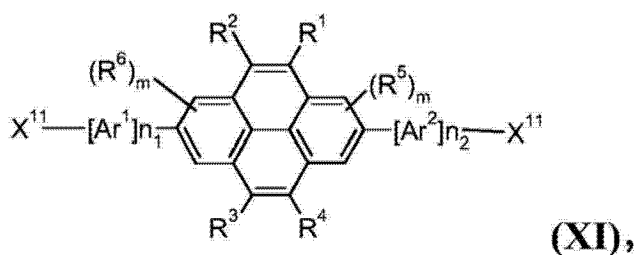
7. 一种电子器件或其部件,包含根据权利要求 1-6 中任一项的聚合物。

8. 根据权利要求 1-6 中任一项的聚合物在聚合物发光二极管中的用途。

9. 根据权利要求 8 的用途,其中聚合物作为电致发光材料。

10. 聚合物发光二极管、有机集成电路、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机太阳能电池、热电器件、电变色器件、或有机激光二极管,包含根据权利要求 1-6 中任一项的聚合物。

11. 下式的化合物：



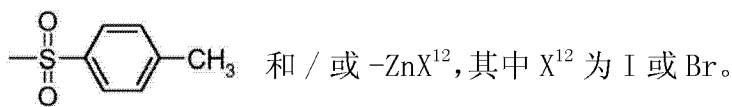
其中 Ar^1 、 Ar^2 、 n_1 、 n_2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 m 如权利要求 1 中所定义；

X^{11} 在每一情况下独立地为卤素原子、 $-\text{ZnX}^{12}$ 、 $-\text{SnR}^{207}\text{R}^{208}\text{R}^{209}$ 、 $-\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OS}(\text{O})_2$ - 芳基、 $-\text{OS}(\text{O})_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{B}(\text{OY}^{11})_2$ 、 $-\text{B}(\text{O})_2\text{Y}^{12}$ 、 $-\text{BF}_4\text{Na}$ 、或 $-\text{BF}_4\text{K}$ ，其中 R^{207} 、 R^{208} 和 R^{209} 相同或不同且为 H 或 C_1 - C_6 烷基，其中两个基团任选形成共同的环并且这些基团任选为支化或未支化的且 X^{12} 为卤素原子；

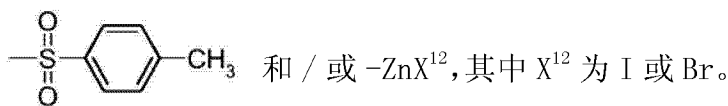
其中 Y^{11} 在每一情况下独立地为 C_1 - C_{10} 烷基且 Y^{12} 在每一情况下独立地为 C_2 - C_{10} 亚烷基。

12. 根据权利要求 11 的化合物，其中 Y^{12} 的 C_2 - C_{10} 亚烷基为 $-\text{CY}^{13}\text{Y}^{14}-\text{CY}^{15}\text{Y}^{16}-$ 、或 $-\text{CY}^{17}\text{Y}^{18}-\text{CY}^{19}\text{Y}^{20}-\text{CY}^{21}\text{Y}^{22}-$ ，其中 Y^{13} 、 Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} 、 Y^{17} 、 Y^{18} 、 Y^{19} 、 Y^{20} 、 Y^{21} 和 Y^{22} 相互独立地为氢、或 C_1 - C_{10} 烷基。

13. 根据权利要求 11 的化合物，其中 X^{11} 在每一情况下独立地为 I、Cl、Br、



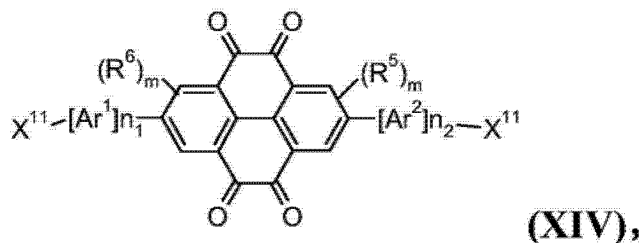
14. 根据权利要求 12 的化合物，其中 X^{11} 在每一情况下独立地为 I、Cl、Br、



15. 根据权利要求 12 的化合物，其中 Y^{13} 、 Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} 、 Y^{17} 、 Y^{18} 、 Y^{19} 、 Y^{20} 、 Y^{21} 和 Y^{22} 相互独立地为 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。

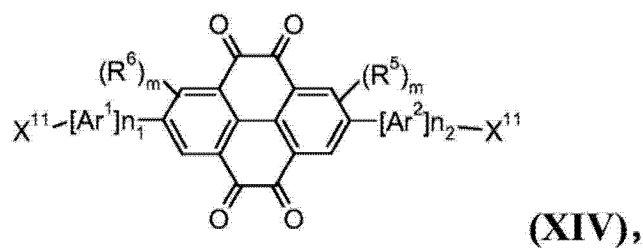
16. 根据权利要求 14 的化合物，其中 Y^{13} 、 Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} 、 Y^{17} 、 Y^{18} 、 Y^{19} 、 Y^{20} 、 Y^{21} 和 Y^{22} 相互独立地为 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。

17. 下式的化合物：

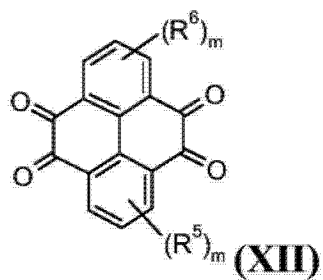


其中 X^{11} 、 Ar^1 、 Ar^2 、 n_1 、 n_2 、 R^5 、 R^6 和 m 如权利要求 11 中所定义。

18. 一种制备下式化合物的方法：



其中包括使式 (XII) 化合物



与溴化剂反应, 其中 X^{11} 为 Br, n_1 和 n_2 为 0, Ar^1 、 Ar^2 、 R^5 、 R^6 和 m 如权利要求 11 中所定义。

19. 根据权利要求 18 的方法, 其中溴化剂为 N- 溴代琥珀酰亚胺或 1, 3- 溴 -5, 5- 二甲基海因。

新型聚合物

[0001] 本发明涉及包含式 I 重复单元的新型聚合物以及它们在电子器件中的用途。本发明聚合物具有在有机溶剂中的优异溶解性和优异的成膜性能。此外,当本发明聚合物在聚合物发光二极管 (PLED) 中使用时,可观察到高电荷载体迁移率和发射颜色高温稳定性。

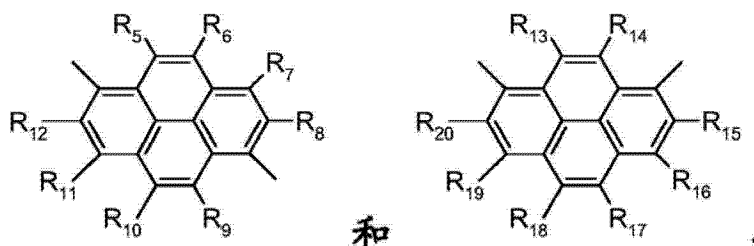
[0002] W02006043539 公开了尤其是发射蓝光并且包含茈的发光聚合物。

[0003] EP0964045 描述了在固态显示可见荧光的聚合荧光物质,其中聚合荧光物质包含由下式 (1) 表示的一个或多个重复单元并且这些重复单元的量基于重复单元总量的 0.5 摩尔% -100 摩尔%:

[0004] $-Ar_1-CR_1=CR_2-$ (1), 其中 Ar_1 表示可被选自氰基、烷基、具有 1-20 个碳原子的烷氧基或烷硫基、具有 3-60 个碳原子的烷基甲硅烷基、具有 1-40 个碳原子的烷基氨基、具有 6-20 个碳原子的芳基或芳氧基、具有 8-20 个碳原子的芳基烯基或芳基炔基、具有 7-14 个碳原子的芳烷基和具有 4-14 个碳原子的杂环化合物基团的取代基取代的稠合多环芳基, R_1 和 R_2 各自独立地表示选自氢原子、具有 1-20 个碳原子的烷基、具有 6-20 个碳原子的芳基、具有 4-20 个碳原子的杂环化合物和氰基的基团。

[0005] Ar_1 的实例尤其为下式基团:

[0006]



[0007] 其中, R_5-R_{20} 相互独立地表示选自氢原子、氰基、烷基、具有 1-20 个碳原子的烷氧基或烷硫基;具有 3-60 个碳原子的烷基甲硅烷基;具有 1-40 个碳原子的烷基氨基;具有 6-20 个碳原子的芳基或芳氧基;具有 8-20 个碳原子的芳基烯基或芳基炔基;具有 7-14 个碳原子的芳烷基;和具有 4-14 个碳原子的杂环化合物基的基团。

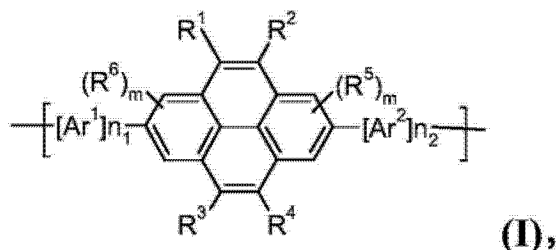
[0008] 当它们的性能与现有技术相比时,有机 EL 发光显示器的引入面临许多挑战。获得由专门指导方针 (即 NTSC) 所要求的确切彩色坐标 (color coordinate) 一直是有问题的。EL 器件的运行寿命当与阴极射线管 (CRT) 和液晶显示器 (LCD) 的现有无机技术相比使仍然较短。此外,生产具有纯蓝色和长寿命的材料对于本行业是最大问题之一。

[0009] 因此,本发明的目的为提供新型材料,当引入电子光学器件时,其在色纯度、器件效率和 / 或运行寿命显示显著优点。

[0010] 所述目的通过包含式 I 重复单元的本发明聚合物解决。包含本发明聚合物的有机发光器件 (OLED) 可在色纯度、器件效率和 / 或运行寿命中显示显著优点。此外,聚合物可具有良好溶解特性和相对高的玻璃化转变温度,这促进它们制备成为热和机械稳定的而且相对无缺陷的涂层和膜。如果聚合物包含能够交联的端基,则薄膜或涂层形成后这种基团的交联提高其耐溶剂性,这有益于将一层或多层溶剂基材料沉积于其上的应用。

[0011] 因此,本发明涉及包含下式重复单元的聚合物:

[0012]



[0013] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 相互独立地为氢、F、 $\text{SiR}^{100}\text{R}^{101}\text{R}^{102}$ 、或有机取代基,或

[0014] R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 , 和 / 或任意取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 / 或 R^6 , 其为彼此相邻的, 一起形成可任选被取代的芳族或杂芳族环或环体系, m 为 0、或 1 或 2 的整数,

[0015] n_1 和 n_2 为 0、或 1 或 2 的整数,

[0016] R^{100} 、 R^{101} 和 R^{102} 相互独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基, 取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 芳基, 且 Ar^1 和 Ar^2 相互独立地为取代或未取代的亚芳基或杂亚芳基。取代或未取代的亚芳基或杂亚芳基的实例为选自取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的二苯基蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的二氢茚基、取代或未取代的联苯基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的呋唑基、取代或未被取代的噻吩基、取代或未取代的三唑基和取代或未取代的噻二唑基的二价基团。

[0017] 本发明聚合物应该具有高于 100°C 的玻璃化转变温度, 特别是高于 150°C 的玻璃化转变温度。

[0018] R^1 和 R^2 以及 R^3 和 R^4 可彼此不同, 但优选相同。最优选 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 具有相同含义。

[0019] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 优选选自 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、被 E 取代 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基和 / 或被插入 D 的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基、被 E 取代 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基和 / 或被插入 D 的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 全氟烷基且最优选为任选取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 芳基、或 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 杂芳基。

[0020] 在本发明优选的实施方案中, 至少一个、非常特别是至少两个 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 不同于 H。最优选所有取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 不同于 H。在本发明的另一个优选实施方案中, 至少一个、优选两个取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基。最优选所有的取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基。

[0021] 优选地, 本发明聚合物包含式 I 的重复单元, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互独立地为 H、F、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 全氟烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 芳基、被 G 取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 芳基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 杂芳基、被 G 取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 杂芳基;

[0022] 在每一情况下, 各个基团 R^5 和 R^6 相互独立地为 H、卤素, 特别是 F、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 全氟烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 芳基、被 G 取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 芳基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 杂芳基、被 G 取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 杂芳基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 炔基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基、 $\text{C}_7\text{-C}_{25}$ 芳烷基、CN 或 $-\text{CO}-\text{R}^{28}$,

[0023] m 为 0、或 1 或 2 的整数,

[0024] D 为 $-\text{CO}-$; $-\text{COO}-$; $-\text{S}-$; $-\text{SO}-$; $-\text{SO}_2-$; $-\text{O}-$; $-\text{NR}^{25}-$; $-\text{SiR}^{30}\text{R}^{31}-$; $-\text{POR}^{32}-$; $-\text{CR}^{23} = \text{CR}^{24}-$; 或 $-\text{C} \equiv \text{C}-$; 且

[0025] E 为 $-\text{OR}^{29}$; $-\text{SR}^{29}$; $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$; $-\text{COR}^{28}$; $-\text{COOR}^{27}$; $-\text{CONR}^{25}\text{R}^{26}$; $-\text{CN}$; 或卤素, 特别是 F;

[0026] G 为 E、C₁-C₁₈ 烷基、被插入 D 的 C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₈ 全氟烷基、C₁-C₁₈ 烷氧基,或被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C₁-C₁₈ 烷氧基,

[0027] R²³、R²⁴、R²⁵ 和 R²⁶ 相互独立地为 H;C₆-C₁₈ 芳基 ;被 C₁-C₁₈ 烷基或 C₁-C₁₈ 烷氧基取代的 C₆-C₁₈ 芳基 ;C₁-C₁₈ 烷基 ;或被插入 -O- 的 C₁-C₁₈ 烷基 ;

[0028] R²⁷ 为氢 ;C₆-C₁₈ 芳基 ;被 C₁-C₁₈ 烷基或 C₁-C₁₈ 烷氧基取代的 C₆-C₁₈ 芳基 ;特别是 C₁-C₁₈ 烷基 ;或被插入 -O- 的 C₁-C₁₈ 烷基,

[0029] R²⁸ 为氢 ;C₆-C₁₈ 芳基 ;被 C₁-C₁₈ 烷基或 C₁-C₁₈ 烷氧基取代的 C₆-C₁₈ 芳基 ;C₁-C₁₈ 烷基 ;或被插入 -O- 的 C₁-C₁₈ 烷基,

[0030] R²⁹ 为氢 ;C₆-C₁₈ 芳基 ;被 C₁-C₁₈ 烷基或 C₁-C₁₈ 烷氧基取代的 C₆-C₁₈ 芳基 ;C₁-C₁₈ 烷基 ;或被插入 -O- 的 C₁-C₁₈ 烷基,

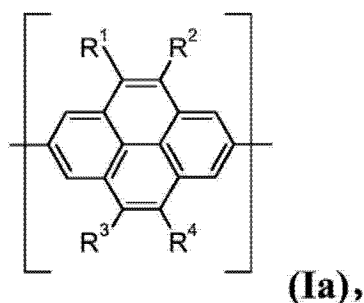
[0031] R³⁰ 和 R³¹ 相互独立地为 C₁-C₁₈ 烷基、C₆-C₁₈ 芳基、或被 C₁-C₁₈ 烷基取代的 C₆-C₁₈ 芳基,且

[0032] R³² 为 C₁-C₁₈ 烷基、C₆-C₁₈ 芳基、或被 C₁-C₁₈ 烷基取代的 C₆-C₁₈ 芳基。

[0033] 特别是至少一个,非常特别是至少两个 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 不同于 H。

[0034] 在特别优选的实施方案中,聚合物包含下式重复单元 :

[0035]



[0036] 其中 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 相互独立地为 C₆-C₁₂ 芳基、或可任选被一个或多个基团 G 取代的 C₂-C₁₁ 杂芳基,其中 G 如上所定义,或 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 相互独立地为 C₁-C₁₈ 烷基、被插入 -O-、C₁-C₁₈ 烷氧基的 C₁-C₁₈ 烷基 ;或被插入 -O- 的 C₁-C₁₈ 烷氧基。优选地, R¹、R²、R³ 和 R⁴ 具有相同含义。更优选 R³ 和 R⁴ 具有相同含义且为 C₁-C₁₈ 烷氧基 ;或被插入 -O- 的 C₁-C₁₈ 烷氧基。

[0037] 在本发明的另一个优选实施方案中,式 Ia 的聚合物为优选的,其中 R¹、R²、R³ 和 R⁴

相互独立地为 $(R^{11})_{n_3}$ 其中 n₃ 为 0, 或 1、2、3、4 或 5 的整数, R¹¹ 在每一情况下可相同

或不同且为 C₁-C₂₅ 烷基、或 C₁-C₂₅ 烷氧基,或 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 相互独立地为 C₁-C₁₈ 烷基、被插入 -O-、C₁-C₁₈ 烷氧基的 C₁-C₁₈ 烷基 ;或被插入 -O- 的 C₁-C₁₈ 烷氧基 ;特别是被插入 -O- 的 C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₈ 烷氧基 ;或被插入 -O- 的 C₁-C₁₈ 烷氧基。优选地, R¹、R²、R³ 和 R⁴ 具有相同含义。

[0038] 优选地, R⁵ 和 R⁶ 相互独立地为 H、C₁-C₁₈ 烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2- 甲基丁基、正戊基、异戊基、正己基、2- 乙基己基、或正庚基 ;被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C₁-C₁₈ 烷基,例如 -CH₂OCH₃、-CH₂OCH₂CH₃、-CH₂OCH₂CH₂OCH₃、或 -CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₃ ;C₁-C₁₈ 烷氧基,例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、

异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、2-甲基丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基、2-乙基己氧基、或正庚氧基； C_6-C_{14} 芳基，例如苯基、萘基、或联苯基、 C_5-C_{12} 环烷基，例如环己基、被 G 取代的 C_6-C_{14} 芳基，例如 $-C_6H_4OCH_3$ 、 $-C_6H_4OCH_2CH_3$ 、 $-C_6H_3(OCH_3)_2$ 、或 $-C_6H_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $-C_6H_4CH_3$ 、 $-C_6H_3(CH_3)_2$ 、 $-C_6H_2(CH_3)_3$ 、 $-C_6H_4OtBu$ 、或 $-C_6H_4tBu$ 。最优选 R^5 和 R^6 为 H。

[0039] m 优选为 0。如果多于一个基团 R^5 或 R^6 存在于一个分子内，它们可具有不同含义。

[0040] D 优选为 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{25}-$ ，其中 R^{25} 为 C_1-C_{12} 烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、或仲丁基，或 C_6-C_{14} 芳基，例如苯基、萘基、或联苯基。

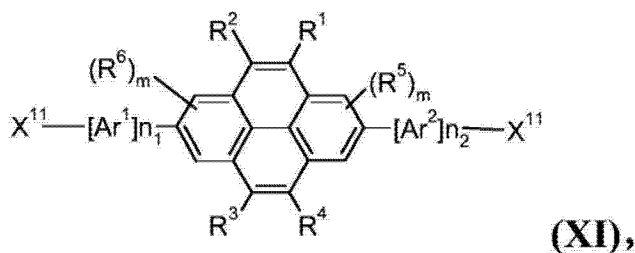
[0041] E 优选为 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{25}$ ； $-COR^{28}$ ； $-COOR^{27}$ ； $-CONR^{25}R^{25}$ ；或 $-CN$ ；其中 R^{25} 、 R^{27} 、 R^{28} 和 R^{29} 相互独立地为 C_1-C_{12} 烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、己基、辛基、或 2-乙基己基、或 C_6-C_{14} 芳基，例如苯基、萘基、或联苯基。

[0042] G 的优选项与 E 相同，或为 C_1-C_{18} 烷基，特别是 C_1-C_{12} 烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、己基、辛基、1-(2-己基)癸烷、或 2-乙基己基。

[0043] 特别优选的包含式 (Ia) 重复单元的聚合物实例为如在权利要求 5 中描述的化合物 A-1 至 A-34。

[0044] 用于制备本发明聚合物的单体为新型的并且形成本发明的另一实施方案。因此，本发明还涉及式 (XI) 的单体：

[0045]

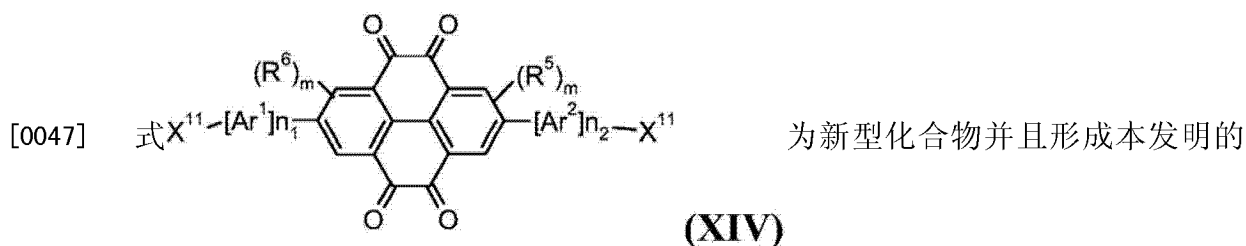


[0046] 其中 Ar^1 、 Ar^2 、 n_1 、 n_2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 m 如上所定义。 X^{11} 在每一情况下独立地为卤素原子，特别是 I、Cl、或 Br； $-ZnX^{12}$ 、 $-SnR^{207}R^{208}R^{209}$ ，其中 R^{207} 、 R^{208} 和 R^{209} 相同或不同且为 H 或 C_1-C_6 烷基，其中两个基团任选形成共同的环以及这些基团任选为支化或未支化的且 X^{12}

为卤素原子，非常特别是 I、或 Br；或 $-OS(O)_2CF_3$ 、 $-OS(O)_2-$ 芳基，特别是

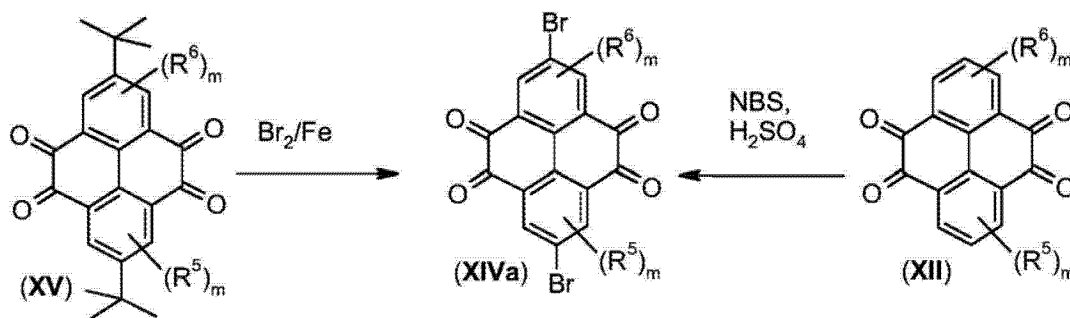
$-OS(O)_2CH_3$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^{11})_2$ 、 $-BF_4Na$ 、或 $-BF_4K$ ，其中 Y^{11} 在每一情况下独

立地为 C_1-C_{10} 烷基且 Y^{12} 在每一情况下独立地为 C_2-C_{10} 亚烷基，例如 $-CY^{13}Y^{14}-CY^{15}Y^{16}-$ 、或 $-CY^{17}Y^{18}-CY^{19}Y^{20}-CY^{21}Y^{22}-$ ，其中 Y^{13} 、 Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} 、 Y^{17} 、 Y^{18} 、 Y^{19} 、 Y^{20} 、 Y^{21} 和 Y^{22} 相互独立地为氢、或 C_1-C_{10} 烷基，特别是 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 、或 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ ，



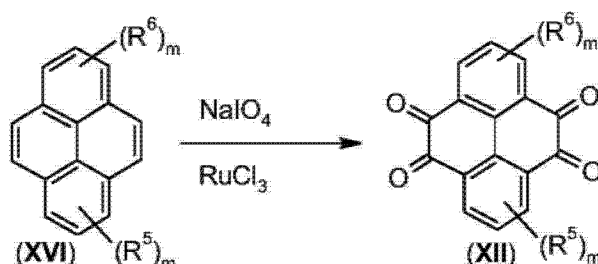
另外的实施方案。因此,本发明还涉及式 XIV 的化合物,其中 X^{11} 、 Ar^1 、 Ar^2 、 n_1 、 n_2 、 R^5 、 R^6 和 m 如上所定义。

[0048]



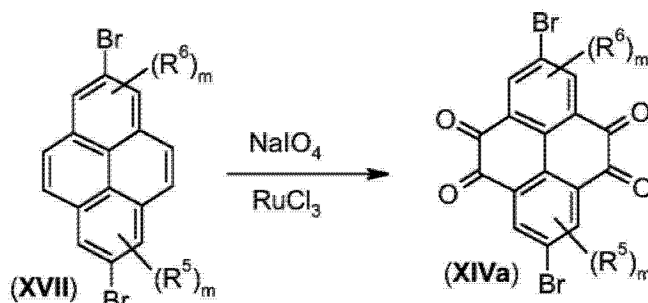
[0049] 可通过使式 XV 的 2,7-二叔丁基芘-4,5,9,10-四酮或式 XII 的芘-4,5,9,10-四酮分别与 Br_2/Fe 和 NBS/H_2SO_4 反应制备式 XIVa 的 2,7-二溴芘-4,5,9,10-四酮 ($n_1 = n_2 = 0$; $X^{11} = Br$)。

[0050]



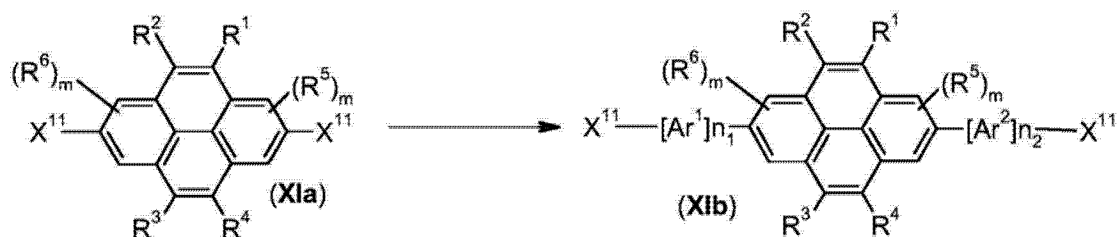
[0051] 根据在 J. Org. Chem. 2005, 70, 707-708 页中描述的方法,通过在二氯甲烷中三氯酸钌的存在下用高氯酸钠或高碘酸钠氧化式 XVI 的芘可制备式 XII 的芘-4,5,9,10-四酮。

[0052]



[0053] 或者,根据在 J. Org. Chem. 2005, 70, 第 707-708 页中描述的方法,在二氯甲烷中三氯酸钌的存在下,通过用高氯酸钠或高碘酸钠氧化式 XVII 的芘可制备式 XIVa 的 2,7-二溴芘-4,5,9,10-四酮 ($n_1 = n_2 = 0$; $X^{11} = Br$)。2,7-二溴芘的合成例如描述在 J. Org. Chem. 1986, 51, 第 2847 页中。

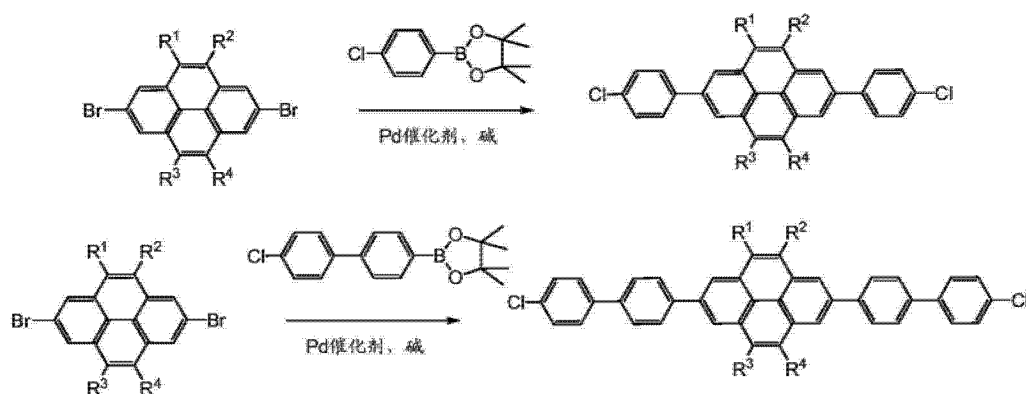
[0054]



[0055] 式 XIa 单体 ($n_1 = n_2 = 0$) 可通过已知方法或与已知方法类似的方法反应至式 XIb 单体 ($n_1 = n_2 \neq 0$) :

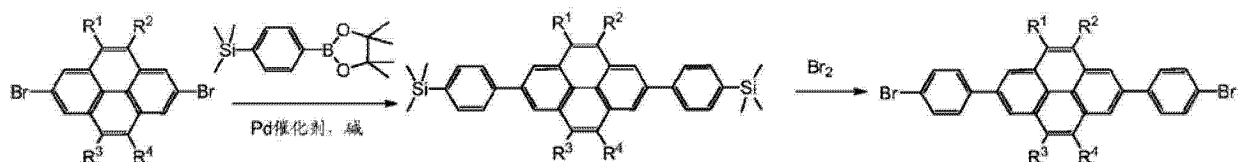
[0056] -W004039786 的实施例 22a :

[0057]



[0058] -J. Org. Chem. 2007, 72, 2279 :

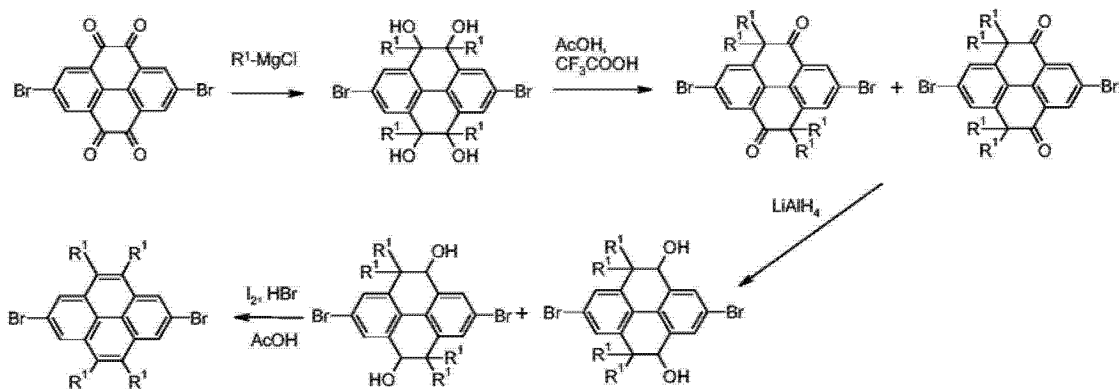
[0059]



[0060] 式 XIVa 的 2,7-二溴芴-4,5,9,10-四酮 ($n_1 = n_2 = 0$; $X^{11} = \text{Br}$) 可通过已知方法或与已知方法类似的方法反应至式 XI 单体 ($n_1 = n_2 = 0$; $X^{11} = \text{Br}$) :

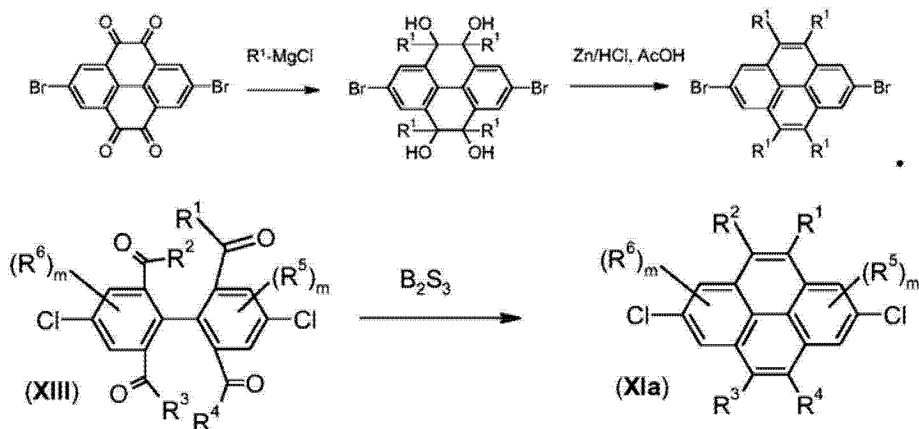
[0061] -W02005/104264 ($R^1 = \text{烷基和芳基}$) :

[0062]



[0063] -Org. Lett. 10 (2008) 773 :

[0064]



[0065] 或者,式 XI 单体可通过使式 XIII 化合物与双(三环己基锡)硫化物或 B_2S_3 反应得到。参考文献例如为 US20070191583 和 *Macromolecules* 39 (2006) 5213-5221 页。式 XIII 化合物的合成可根据或类似于其中描述的方法进行。

[0066] 在一个实施方案中,本发明聚合物仅由一种或多种式 I 的重复单元构成。在优选的实施方案中,本发明聚合物由一种式 I 的重复单元构成(均聚物)。

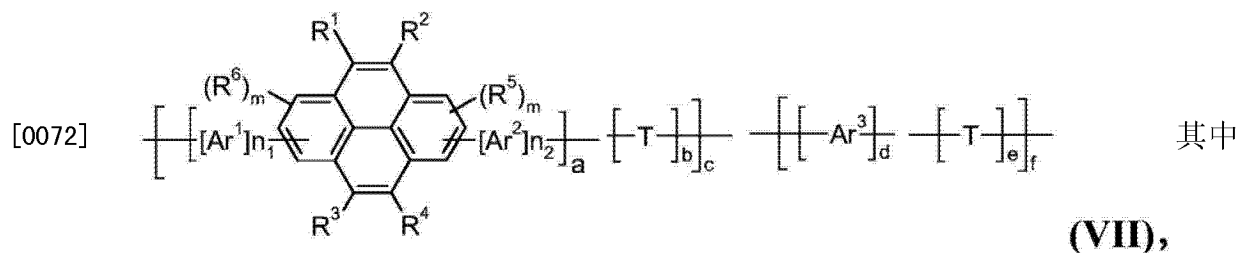
[0067] 根据本发明,术语“聚合物”包含聚合物和低聚物,其中聚合物为相对高分子量的分子,其结构基本包含实际上或概念上衍生自相对低分子量分子的单元的重复,而低聚物为中等分子量的分子,其结构基本包含少量多数个实际上或概念上衍生自相对较低分子量的分子的单元。若其性能不随一个或少数几个单元的去除而显著变化则分子视为具有相对高分子量。若其性能随一个或少数几个单元的去除而显著变化则分子视为具有中等分子量。

[0068] 根据本发明,均聚物为衍生自一种(真实、隐含或假设的)单体的聚合物。许多聚合物通过互补单体的相互反应制备。这些单体容易作为形象化为给出“隐含单体”的反应,隐含单体的均聚将给出可视为均聚物的实际产物。通过其它聚合物的化学改性获得某些聚合物,因此可认为构成所得聚合物的高分子的结构是通过假设单体的均聚形成。

[0069] 因此,共聚物为衍生自多于一种单体的聚合物,例如二元共聚物、三元共聚物、四元共聚物等。

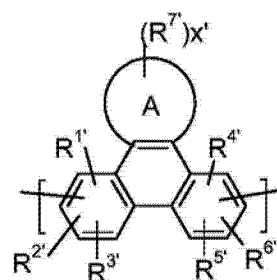
[0070] 本发明低聚物的重均分子量为 $<2,000$ 道尔顿。本发明聚合物的重均分子量优选为 $2,000$ 道尔顿或更大,特别是 $2,000-2,000,000$ 道尔顿,更优选 $10,000-1,000,000$,最优选 $20,000-500,000$ 道尔顿。分子量是根据凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯标准测定的。

[0071] 本发明基于以下特别优选实施方案更详细进行说明,但不限于所述实施方案。在所述实施方案中,聚合物为下式聚合物:

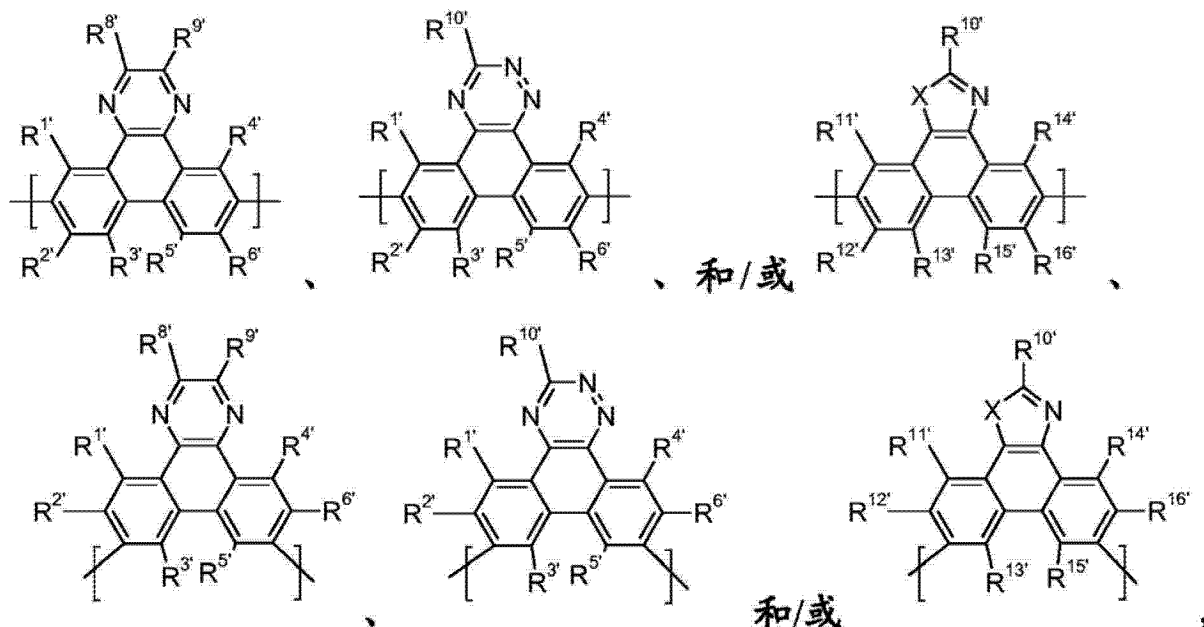


[0073] Ar^1 、 n_1 、 Ar^2 、 n_2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 m 如上所述, T 和 Ar^3 如在

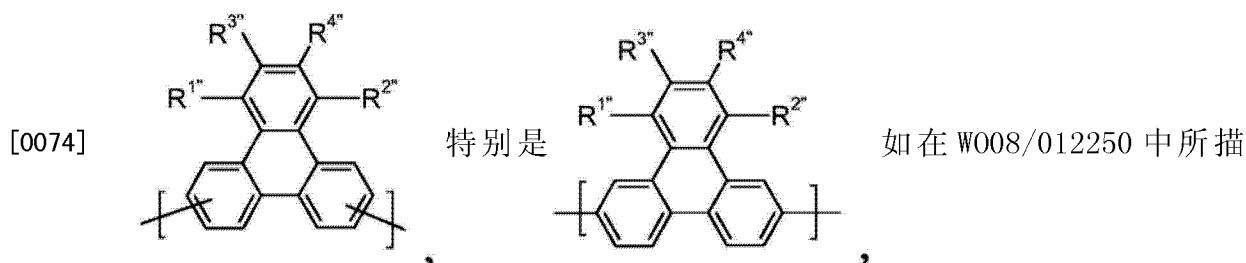
W006/097419 中所定义, 其中 Ar_3 可为式



的重复单元, 特别是



如在 W006/097419 中所描述, 和 / 或



述, 其中 $R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 和 $R^{3''}$ 相互独立地为可任选被一个或多个基团 G 取代的 C_6-C_{12} 芳基、或 C_2-C_{11} 杂芳基, 其中 G 如上所定义且 $R^{4''}$ 具有 $R^{3''}$ 的含义, 或为 C_1-C_{18} 烷基, 特别是 C_4-C_{18} 烷基,

[0075] $R^{7'}$ 为有机取代基, 其中在同一分子中的两个或更多个取代基 $R^{7'}$ 可具有不同含义, 或可一起形成芳族环、或杂芳族环、或环体系, 且

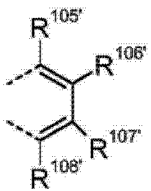
[0076] x' 为 0、或 1-5 的整数。

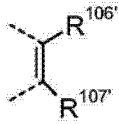
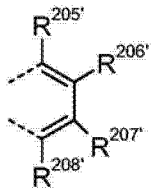
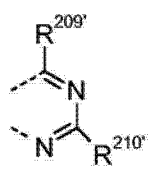
[0077] A 为包含一个选自氮、氧和硫的杂原子的 5-、6- 或 7 员杂芳族环, 其可被取代和 / 或可为稠合芳族或杂芳族环体系的部分。

[0078] $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 为氢,

[0079] $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 相互独立地为 H、 C_1-C_{18} 烷基、被插入 D 的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被插入 D 的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基、或基团 $-X^2-R^{18'}$,

[0080] $R^{8'}$ 和 $R^{9'}$ 相互独立地为 H、 C_1-C_{18} 烷基、被插入 D 的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被插入 D 的 C_1-C_{18} 烷氧基、或基团 $-X^2-R^{18'}$, 或两个取代基 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 和 / 或 $R^{5'}$

和 $R^{106'}$, 其彼此相邻, 一起形成基团  或两个取代基 $R^{105'}$ 和 $R^{107'}$, 其彼此相邻, 一起

形成基团  或 $R^{106'}$ 和 $R^{107'}$ 一起形成基团  , 或  , 其中 $R^{205'}$ 、 $R^{206'}$ 、

$R^{207'}$ 、 $R^{208'}$ 、 $R^{209'}$ 和 $R^{210'}$ 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、或被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、

[0081] $R^{107'}$ 为 H、可被 G 取代的 C_6 - C_{18} 芳基、可被 G 取代的 C_2 - C_{18} 杂芳基、 C_1 - C_{18} 烷基、可被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基, 可被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷氧基, 或基团 $-X^2-R^{18'}$, 其中 X^2 为间隔基团, 例如 C_6 - C_{12} 芳基、或 C_6 - C_{12} 杂芳基, 特别是苯基、或萘基, 其可被 C_1 - C_{18} 烷基取代多于一次, 特别是一到两次, 被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基, 或被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷氧基, 且 $R^{18'}$ 为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基, 被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷氧基、或 $-NR^{25'}R^{26'}-$;

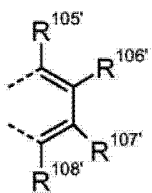
[0082] X' 为 O、S、或 $NR^{17'}$,

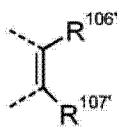
[0083] $R^{11'}$ 和 $R^{14'}$ 为氢,

[0084] $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{15'}$ 和 $R^{16'}$ 为氢,

[0085] $R^{17'}$ 为 C_6 - C_{18} 芳基; 被 C_1 - C_{18} 烷基取代的 C_6 - C_{18} 芳基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、或 C_1 - C_{18} 烷氧基; C_1 - C_{18} 烷基; 或被插入 $-O-$ 的 C_1 - C_{18} 烷基; 或

[0086] 两个取代基 $R^{11'}$ 和 $R^{12'}$ 、和 / 或 $R^{14'}$ 以及 $R^{16'}$ 、 $R^{12'}$ 和 $R^{13'}$ 、和 / 或 $R^{15'}$ 和 $R^{16'}$, 其彼

此相邻, 一起形成基团  或两个取代基 $R^{105'}$ 和 $R^{107'}$, 其彼此相邻, 一起形成基团

 , 其中 $R^{105'}$ 、 $R^{106'}$ 、 $R^{107'}$ 和 $R^{108'}$ 相互独立地为 H、或 C_1 - C_8 烷基, D、E 和 G 如上所定义;

[0087] a 为 1,

[0088] b 为 0、或 1,

[0089] c 为 0.005-1,

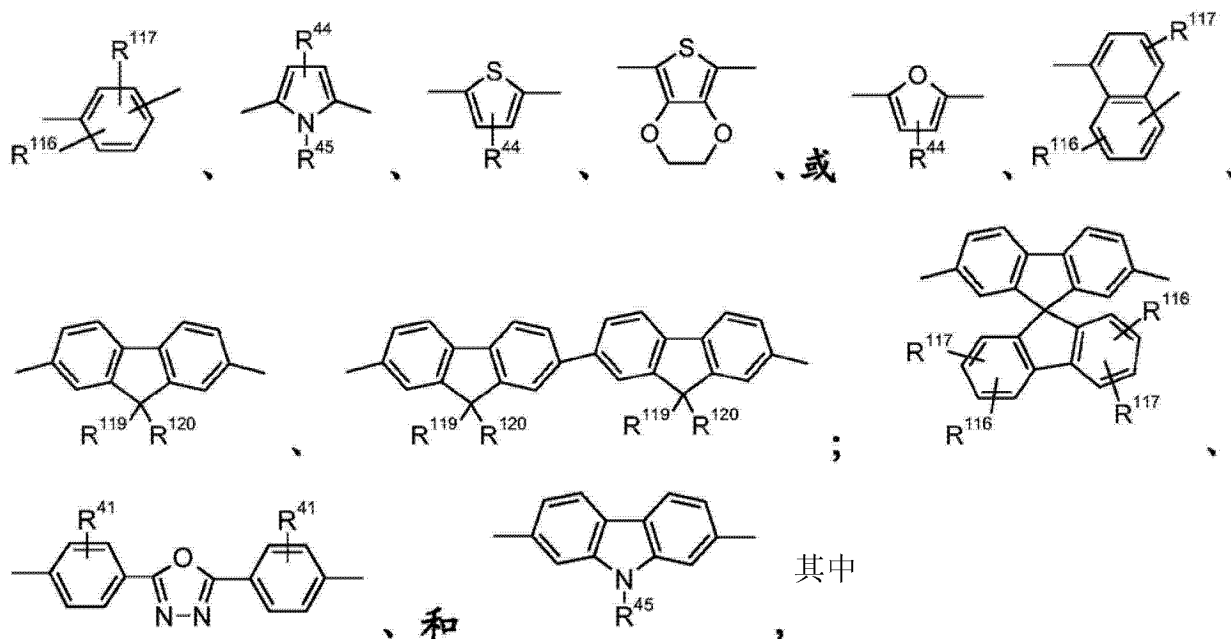
[0090] d 为 0、或 1,

[0091] e 为 0、或 1, 其中如果 d 为 0, 则 e 不为 1

[0092] f 为 0.995-0, 其中 c 和 f 的和为 1。

[0093] Ar^3 优选选自下式的重复单元:

[0094]



[0095] R^{44} 和 R^{41} 为氢、 C_1 - C_{18} 烷基、或 C_1 - C_{18} 烷氧基, 且

[0096] R^{45} 为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、或被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷基, 特别是被插入 -O- 的 C_1 - C_{18} 烷基,

[0097] R^{116} 和 R^{117} 相互独立地为 H、卤素、-CN、 C_1 - C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被插入 G 的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、-C(=O)- R^{127} 、-C(=O)OR¹²⁷、或 -C(=O)NR¹²⁷R¹²⁶,

[0098] R^{119} 和 R^{120} 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷氧基、或 C_7 - C_{25} 芳烷基, 或

[0099] R^{119} 和 R^{120} 一起形成式 = CR¹²¹R¹²² 的基团, 其中

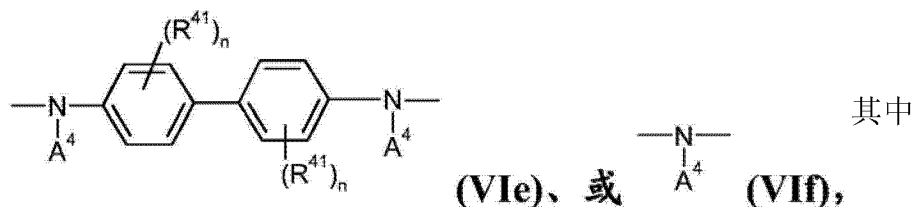
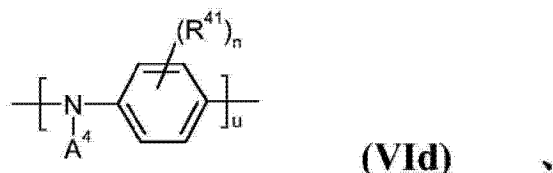
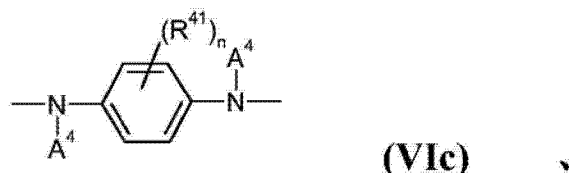
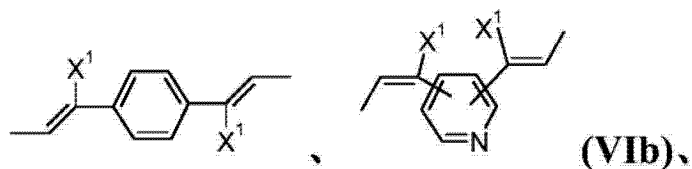
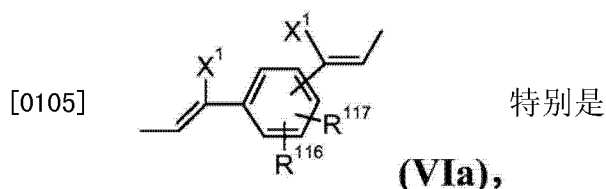
[0100] R^{121} 和 R^{122} 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、或 C_2 - C_{20} 杂芳基、或被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、或

[0101] R^{119} 和 R^{120} 一起形成五或六元环, 其任选可被 C_1 - C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基, 被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基, 被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被插入 D 的 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、或 -C(=O)- R^{127} 取代, 且

[0102] R^{126} 和 R^{127} 相互独立地为 H; C_6 - C_{18} 芳基; 任选被 C_1 - C_{18} 烷基、或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基; C_1 - C_{18} 烷基; 或被插入 -O- 的 C_1 - C_{18} 烷基,

[0103] 其中 G、D 和 E 如上所定义。

[0104] 重复单元 T 尤其选自以下基团 VI :



[0106] X^1 为氢原子、或氰基,

[0107] R^{116} 和 R^{117} 如上所定义,

[0108] R^{41} 在每一情况下可相同或不同且为 Cl 、 F 、 CN 、 $N(R^{45})_2$ 、 C_1-C_{25} 烷基、 C_4-C_{18} 环烷基、 C_1-C_{25} 烷氧基, 其中不彼此相邻的一个或多个碳原子可被 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或 $-O-C(=O)-O-$ 替换, 和 / 或其中一个或多个氢原子可被 F 、 C_6-C_{24} 芳基、或 C_6-C_{24} 芳氧基替换, 其中一个或多个碳原子可被 O 、 S 、或 N 替换, 和 / 或其可被一个或多个非芳族基团 R^{41} 取代, 或两个或更多个基团 R^{41} 形成环体系;

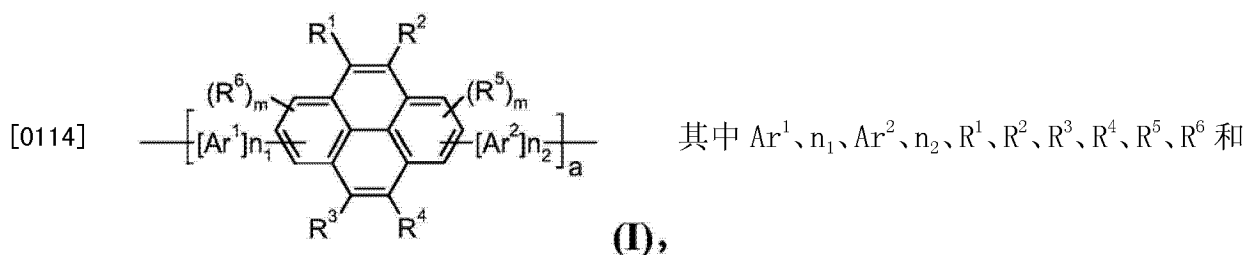
[0109] R^{45} 为 H 、 C_1-C_{25} 烷基、 C_4-C_{18} 环烷基, 其中不彼此相邻的一个或多个碳原子可被 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-O-$ 替换, 和 / 或其中一个或多个氢原子可被 F 、 C_6-C_{24} 芳基、或 C_6-C_{24} 芳氧基替换, 其中一个或多个碳原子可被 O 、 S 、或 N 替换, 和 / 或其可被一个或多个非芳族基团 R^{41} 取代,

[0110] $R^{45'}$ 为 H 、 C_1-C_{25} 烷基、或 C_4-C_{18} 环烷基,

[0111] n 在每一情况下可相同或不同并且为 0 、 1 、 2 、或 3 , 特别是 0 、 1 、或 2 , 非常特别是 0 或 1 , 且 u 为 1 、 2 、 3 、或 4 ;

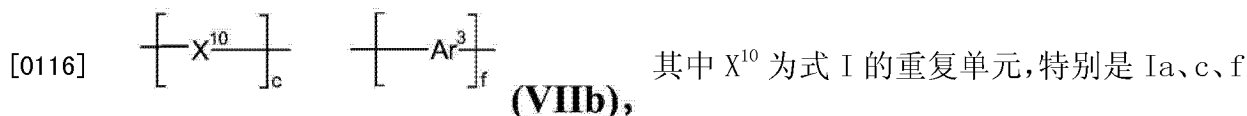
[0112] A^4 为 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{30} 杂芳基, 特别是苯基、萘基、蒽基、联苯基、2- 茚基、菲基、或茚基, 其可被一个或多个非芳族基团 R^{41} 取代, 其中 T 优选为式 VIa 、 VIb 或 VIc 的重复单元。

[0113] 式 VII 的均聚物, 其中 $a = 1$ 、 $b = 0$ 、 $c = 1$ 、 $d = 0$ 、 $e = 0$ 、 $f = 0$, 例如可通过镍偶合反应, 特别是 Yamamoto 反应得到:



m 如上所定义。在所述方面,优选为由式 Ia 重复单元构成的均聚物。

[0115] 涉及式 I 和 $-Ar^3-$ 重复单元的式 VII 共聚物 ($a = 1$ 、 $c = 0.995-0.005$ 、 $b = 0$ 、 $d = 1$ 、 $e = 0$ 、 $f = 0.005-0.995$), 可通过镍偶合反应得到:



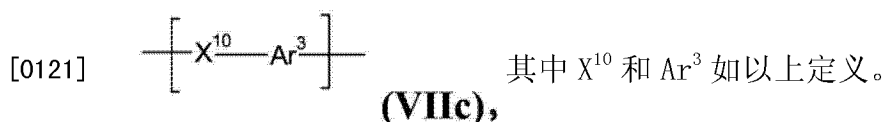
和 Ar^3 如上所定义。

[0117] 可使用镍偶合反应进行仅涉及二卤官能反应物的聚合方法。一种此类偶合反应由 Colon 等人在 J. Pol. Sci., A 部分, Polymer Chemistry, 第 28 版 (1990) 第 367 页中以及 Colon 等人在 J. Org. Chem. 51 (1986) 第 2627 页中所描述。该反应通常在极性无质子溶剂 (例如二甲基乙酰胺) 中以催化量的镍盐、显著量的三苯基膦和大量剩余锌粉进行。这一方法的另一方案由 Ioyda 在 Bull. Chem. Soc. Jpn, 63 (1990) 80 中所描述, 其中有机可溶性碘化物用作加速剂。

[0118] 另一种镍偶合反应由 Yamamoto 公开于 Progress in Polymer Science 17 (1992) 1153 中, 其中二卤芳族化合物的混合物是在惰性溶剂中以过量的镍 (1, 5-环辛二烯) 配合物处理的。所有镍偶合反应, 当应用于两种或更多种芳族二卤化物的反应物混合物时, 产生基本上无规的共聚物。这种聚合反应可通过向聚合反应混合物中添加少量将以氢基团替换末端卤素基团的水来终止。或者, 单官能芳基卤可在这种反应中用作链终止剂, 这将导致末端芳基的生成。

[0119] 镍偶合聚合基本上产生均聚物或包含式 I 单元和衍生自其它共聚单体的单元的无规共聚物。

[0120] 式 VII 的均聚物, 其中 $a = 1$ 、 $c = 1$ 、 $b = 0$ 、 $d = 1$ 、 $e = 0$ 、 $f = 1$, 例如可通过 Suzuki 反应得到:



[0122] 芳族硼酸酯与卤化物, 特别是溴化物的缩合反应通常称为“Suzuki 反应”, 容许各种有机官能团的存在, 如由 N. Miyaura 和 A. Suzuki 在 Chemical Reviews, 第 95 卷, 第 457-2483 页 (1995) 中报告的。这一反应可应用于制备高分子量聚合物和共聚物。优选的催化剂为 2-二环己基膦基-2', 6'-二烷氧基联苯 / 乙酸钯 (II)。特别优选的 2-二环己基膦基-2', 6'-二甲氧基联苯 (sPhos) / 乙酸钯 (II)。

[0123] 为了制备对应于式 VIIc 的聚合物, 使二卤化物, 例如二溴化物或二氯化物, 特别是对应于式 $Br-X^{10}-Br$ 的二溴化物, 与等摩尔量对应于式 $X^{11}-[Ar^3]-X^{11}$ 的二硼酸或二硼酸

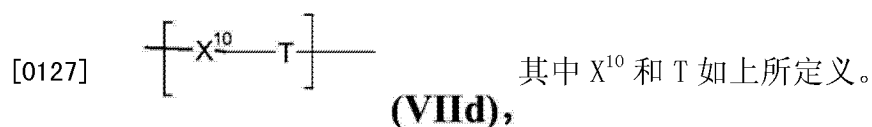
酯反应,其中在每一情况下 X^{11} 独立地为 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^{11})_2$ 或 $-B \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} Y^{12}$,其中 Y^{11} 在每一情

况下独立地为 C_1-C_{10} 烷基且 Y^{12} 在每一情况下独立地为 C_2-C_{10} 亚烷基,例如 $-CY^{13}Y^{14}-CY^{15}Y^{16}-$ 、或 $-CY^{17}Y^{18}-CY^{19}Y^{20}-CY^{21}Y^{22}-$,其中 Y^{13} 、 Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} 、 Y^{17} 、 Y^{18} 、 Y^{19} 、 Y^{20} 、 Y^{21} 和 Y^{22} 相互独立地为氢、或 C_1-C_{10} 烷基,特别是 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 、或 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$,在Pd和膦配体,特别是三苯膦的催化作用下。反应通常在约 $70^\circ C-180^\circ C$ 下在芳族烃溶剂如甲苯中进行。其它溶剂如二甲基甲酰胺和四氢呋喃也可单独或以与芳族烃的混合物使用。水性碱,优选碳酸钠、碳酸钾、 K_3PO_4 或碳酸氢盐用作HBr清除剂。取决于反应物的反应性,聚合反应可能需要2-100小时。有机碱如氢氧化四烷基铵和相转移催化剂,例如TBAB,能促进硼的活性(例如参见Leadbeater和Marco;Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 42(2003)1407和本文中引用的参考文献)。反应条件的其它方案由T. I. Wallow和B. M. Novak在J. Org. Chem. 59(1994)5034-5037;以及M. Remmers, M. Schulze,和G. Wegner在Macromol. Rapid Commun. 17(1996)239-252中给出。

[0124] 如果期望,单官能芳基卤或芳基硼酸酯在这种反应中可用作链终止剂,这将导致末端芳基的生成。

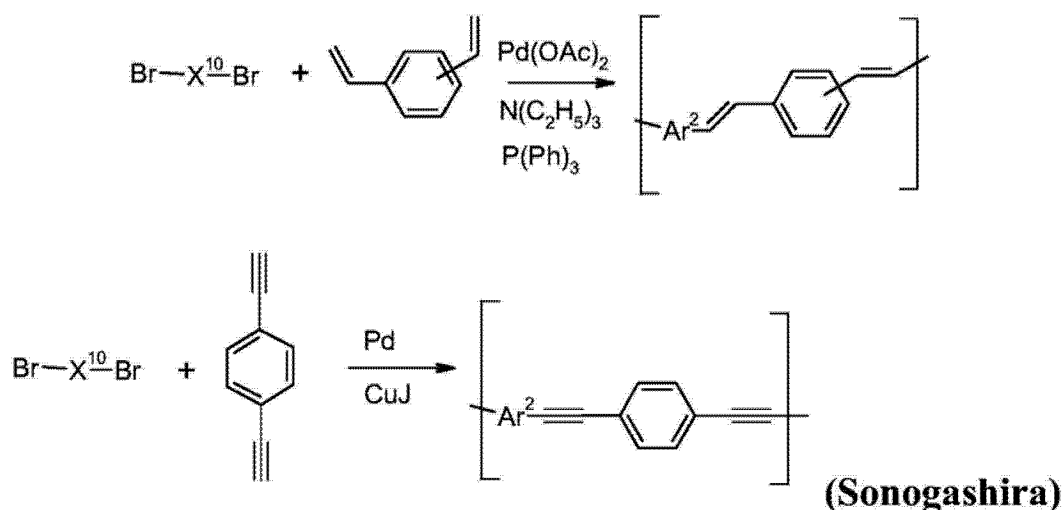
[0125] 通过控制在Suzuki反应中单体进料的顺序和组成有可能控制所得共聚物中单体单元的排序。

[0126] 式VII的均聚物,其中 $a=1$ 、 $c=1$ 、 $b=1$ 、 $d=0$ 、 $e=0$ 、 $f=0$,例如可通过Heck反应得到:



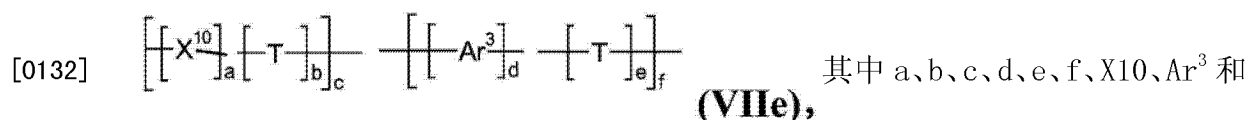
[0128] 聚亚苯基亚乙烯衍生物和聚亚甲基亚乙炔衍生物可通过二乙烯基或二乙炔基化合物与二卤化合物通过Heck反应(R. F. Heck, Palladium Reagents in Organic Synthesis, Academic Press, New York 1985, 第179页;L. S. Hegedus, Organometalics in Synthesis, Ed. M. Schlosser, Wiley, Chichester, UK 1994, 第383页;Z. Bao, Y. Chen, R. Cai, L. Yu, Macromolecules 26(1993) 第5281页;W. -K. Chan, L. Yu, Macromolecules 28(1995) 第6410页;A. Hilberer, H. -J. Brouwer, B. -J. van der Scheer, J. Wildeman, G. Hadziioannou, Macromolecules 1995, 28, 4525)和Sonogashira反应(Dmitri Gelman和Stephen L. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed. 42(2003)5993-5996;Rik R. Tykwinski, Angew. Chem. 115(2003)1604-1606;Jason M. Nolan和Daniel L. Comins, J. Org. Chem. 68(2003)3736-3738;Jiang Cheng等, J. Org. Chem. 69(2004)5428-5432;Zolta' n Nova' k等, Tetrahedron 59(2003)7509-7513)聚合得到:

[0129]



[0130] Sonogashira 反应在铜 (I) 催化剂、和 / 或钯 (0), 例如四 (三苯膦) 钯 (0) 的存在下, 任选在溶剂如甲苯、二甲基甲酰胺或二甲基亚砜和任选的碱如氢氧化钠、碳酸钾、碳酸钠或胺碱如哌啶的溶剂中完成。用特殊的钯催化剂, 不需要铜催化剂 (Angew. Chem. 2007, 119, 850-888 页)。反应时间和温度取决于原料和反应条件。二溴化合物与炔烃通常在 50 °C -100 °C, 特别是 60-80 °C 的温度下反应 1h-48h 小时。这一反应, 称为 Sonogashira 反应 (Pd/Cu 催化的有机卤化物与端基炔烃的交叉偶合)、Cadiot-Chodkiewicz 偶合或 Castro-Stephens 反应 (Castro-Stephens 偶合使用化学计量的铜, 而 Sonogashira 方案使用催化量的钯和铜), 描述在 Sonogashira K. ; Tohda, Y. ; Hagihara, N. Tetrahedron Lett. 1975, 4467 ; Richard Heck (使用钯而未使用铜发现相同转化) J. Organomet. Chem. 1975, 93, 259 ; McCrindle, R. ; Ferguson, G. ; Arsenaut, G. J. ; McAlees, A. J. ; Stephenson, D. K. J. Chem. Res. (S) 1984, 360 ; Sakamoto, T. ; Nagano, T. ; Kondo, Y. ; Yamanaka, H. Chem. Pharm. Bull. 1988, 36, 2248 ; Rossi, R. Carpita, A. ; Belina, F. Org. Prep. Proc. Int. 1995, 27, 129 ; Ernst, A. ; Gobbi, L. ; Vasella, A. Tetrahedron Lett. 1996, 37, 7959 ; Campbell, I. B. 在 Organocopper Reagents ; Taylor, R. J. K. Ed. ; IRL Press : Oxford, UK, 1994, 217. (综述) ; Hundermark, T. ; Littke, A. ; Buchwald, S. L. ; Fu, G. C. Org. Lett. 2000, 2, 1729 ; Dai, W. -M. ; Wu, A. Tetrahedron Lett. 2001, 42, 81 ; Alami, M. ; Crousse, B. ; Ferri, F. J. Organomet. Chem. 2001, 624, 114 ; Bates, R. W. ; Boonsombat, J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 12001, 654 ; Batey, R. A. ; Shen, M. ; Lough, A. J. Org. Lett. 2002, 4, 1411 ; Balova, I. A. ; Morozkina, S. N. ; Knight, D. W. ; Vasilevsky, S. F. Tetrahedron Lett. 2003, 44, 107 ; Garcia, D. ; Cuadro, A. M. ; Alvarez-Builla, J. ; Vaquero, J. J. Org. Lett. 2004, 6, 4175 ; Li, P. ; Wang, L. ; Li, H. Tetrahedron 2005, 61, 8633, Lemhadri, M. ; Doucet, H. ; Santelli, M. Tetrahedron 2005, 61, 9839, Angew. Chem. 2007, 119, 8632-8635, Angew. Chem. 2006, 118, 6335-6339, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9332-9333, 和 Adv. Mater. 2007, 19, 1234-1238 中。

[0131] 式 VII 的 (无规) 共聚物, 其中 a 为 1、b 为 1、c 为 0.005-0.995、d 为 1、e 为 1、f 为 0.995-0.005, 其中 c 和 f 的和为 1, 也可由 Heck 反应得到 :



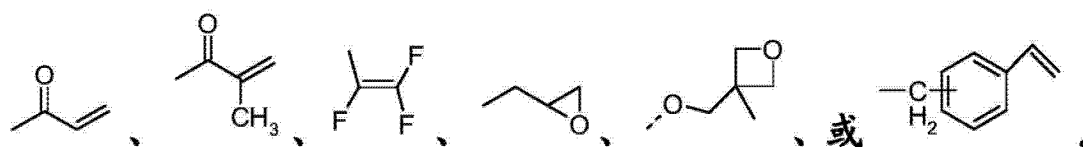
T 如上所定义。

[0133] 含有式 (I) 基团的聚合物可由任何合适的方法制备,但是优选由以上所述方法制备。

[0134] 本发明聚合物可任选包含末端结构部分 E¹,其中 E¹ 为芳基结构部分其可任选被这样的反应性基团取代,即其能够进行链增长或交联,或三 (C₁-C₁₈) 甲硅烷氧基。本文所用的、能够进行链增长或交联的反应性基团是指能够与另一个相同基团或另一种基团反应从而形成制备聚合物的链接的任何基团。优选地,这种反应性基团为羟基、缩水甘油醚、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基、乙炔基、马来酰亚胺、萘二甲酰亚胺 (naphthimide)、氧杂环丁烷、三氟乙烯基醚结构部分或稠合到 E¹ 的芳族环上的环丁烯结构部分。

[0135] 本发明的聚合物,其中 E¹ 为如上所定义的反应性基团,能够交联而形成耐溶剂的、在 100℃或更高,更优选 150℃或更高耐热的膜。优选地,这样的交联在 350℃或更低,更优选 300℃或更低,最优选 250℃或更低进行。本发明的交联聚合物在 100℃或更高,更优选 150℃或更高是稳定的。本文所用的“稳定”是指这种聚合物在所述温度或以下不发生交联或聚合反应。如果可交联材料是期望的, E¹ 优选为乙烯基苯基、乙炔基苯基,或 4- (或 3-) 苯并环丁烯基。在另一个实施方案中, E¹ 选自式 -C₆H₄-O-Y 的苯酚衍生物,其中 Y 为

[0136] -H、-CN、



[0137] 如果期望,可交联基团可存在于聚合物链的其它部分。例如,共聚单体 T 的取代基之一可为可交联基团 E¹。

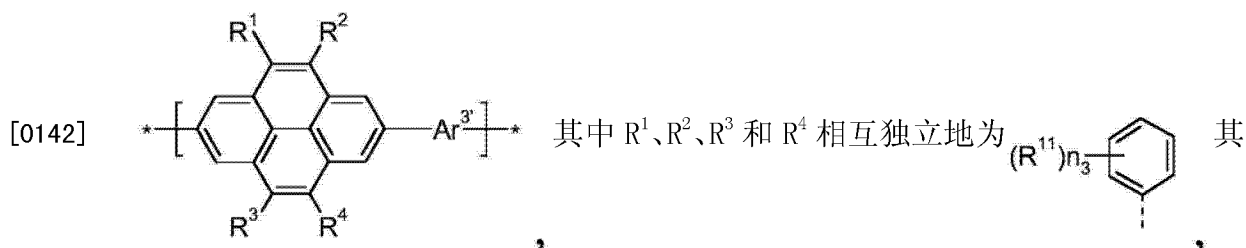
[0138] 将封端剂 E¹-X¹² (E¹ 为如上所定义且 X¹² 为 Cl 或 Br) 在其中所得聚合物基本上由反应性基团 E¹ 封端的条件下引入本发明聚合物中。为此可用的反应为如上所述的镍偶合, Heck 反应和 Suzuki 反应。平均聚合度是由单体与封端剂的摩尔比控制的。

[0139] 本发明聚合物可通过本领域技术人员所熟知的已知方法,例如,像在 D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Praktikum der makromolekularen Stoffe*, 1st Edn., Wiley VCH, Weinheim 1999, 第 68-79 页 或 R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall, London 1991 中所描述的已知方法进行后处理。例如,反应混合物可以过滤、用酸水溶液稀释、抽提,而在干燥和将溶剂分离出来之后得到的粗产物可进一步通过添加沉淀剂而从合适溶剂中再沉淀出来进行提纯。残留钯可以使用活性炭、色谱法等去除。有利地,通过在室温至有机溶剂沸点下用 L-半胱氨酸水溶液洗涤包含聚合物的粗有机溶剂层,特别是通过在 85-90℃下用 L-半胱氨酸水溶液洗涤包含聚合物的甲苯层,任选随后在 78-82℃下用 L-半胱氨酸和硫代硫酸钠的溶液洗涤,可以使残留钯降低至 <3ppm (Mahavir Prashad, Yugang Liu, Oljan Repicoc, *Adv. Synth. Catal.* 2003, 345, 533-536; Christine E. Garrett, Kapa Prasad, *Adv. Synth.*

Catal. 2004, 346, 889-900)。此外,通过用 NaCN 水溶液洗涤聚合物可除去 Pd,如在 US-B-6,956,095 中所描述。随后可进行聚合物类似反应,以使聚合物进一步官能化。因此,例如可以通过用如 LiAlH_4 还原来还原去除末端卤素原子(例如参见 J. March, Advanced Organic Chemistry, 第 3 版, McGraw-Hill, 第 510 页)。

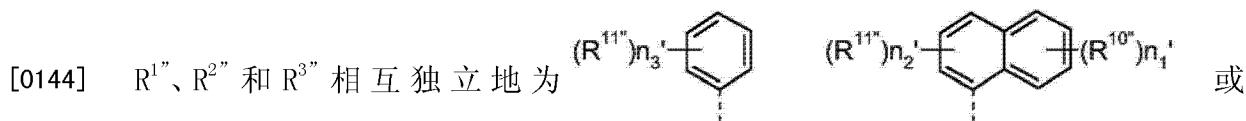
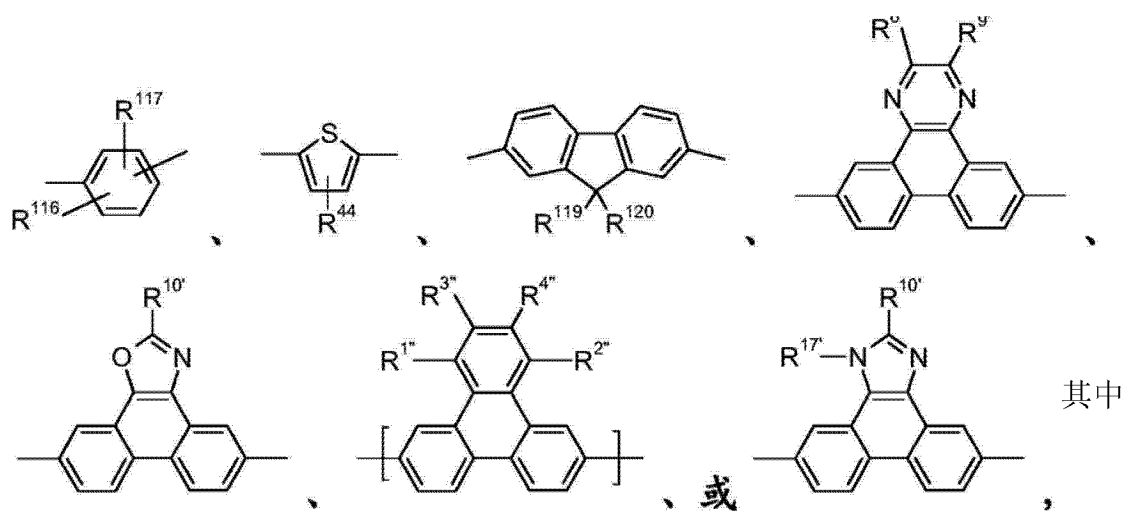
[0140] 本发明的另一方面涉及包含 1-99% 至少一种包含式 I 单元的聚合物的聚合物共混物。共混物的其余 1-99% 由一种或多种聚合物材料组成,该聚合物材料选自链增长聚合物如聚苯乙烯、聚丁二烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚(氧化乙烯);逐步增长聚合物如苯氧基树脂、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯、聚氨酯和聚酰亚胺;和交联聚合物如交联环氧树脂、交联酚醛树脂、交联丙烯酸酯树脂和交联氨基甲酸酯树脂。这些聚合物的实例可以在 Preparative Methods of Polymer Chemistry, W. R. Sorenson and T. W. Campbell, Second Edition, Interscience Publishers(1968) 中找到。还可用于共混物中的为共轭聚合物如聚(亚苯基亚乙烯基)、取代的聚(亚苯基亚乙烯基)、取代的聚亚苯基和聚噻吩。这些共轭聚合物的实例由 Greenham 和 Friend 在 Solid State Physics, 第 49 卷, 第 1-149 页 (1995) 中给出。

[0141] 在特别优选的实施方案中,本发明涉及下式聚合物:



中 n_3 为 0, 或 1、2 或 3 的整数特别是 0, 或 1; 且 R^{11} 在每一情况下可相同或不同且为 H、可任选被插入 0 的 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基, 或可任选被插入 0 的 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷氧基, 且

[0143] $\text{Ar}^{3'}$ 为



$(R^{11''})_{n_2'}-[\text{萘}]-(R^{10''})_{n_1'}$ 其中 n_1' 为 0、或 1、2、3 或 4 的整数,特别是 0、1、或 2 ; n_2' 为 0、或 1、2 或 3 的整数,特别是 0、1 或 2 ; n_3' 为 0、或 1、2、3、4 或 5 的整数,特别是 0、1、2 或 3 ; 且 $R^{10''}$ 和 $R^{11''}$ 相互独立地为 C_1-C_{25} 烷基或 C_1-C_{25} 烷氧基,且 $R^{4''}$ 具有 $R^{3''}$ 的含义,或为 C_1-C_{18} 烷基,特别是 C_4-C_{18} 烷基,

[0145] R^{44} 、 R^{116} 、 R^{117} 、 R^{119} 和 R^{120} 如上所定义,

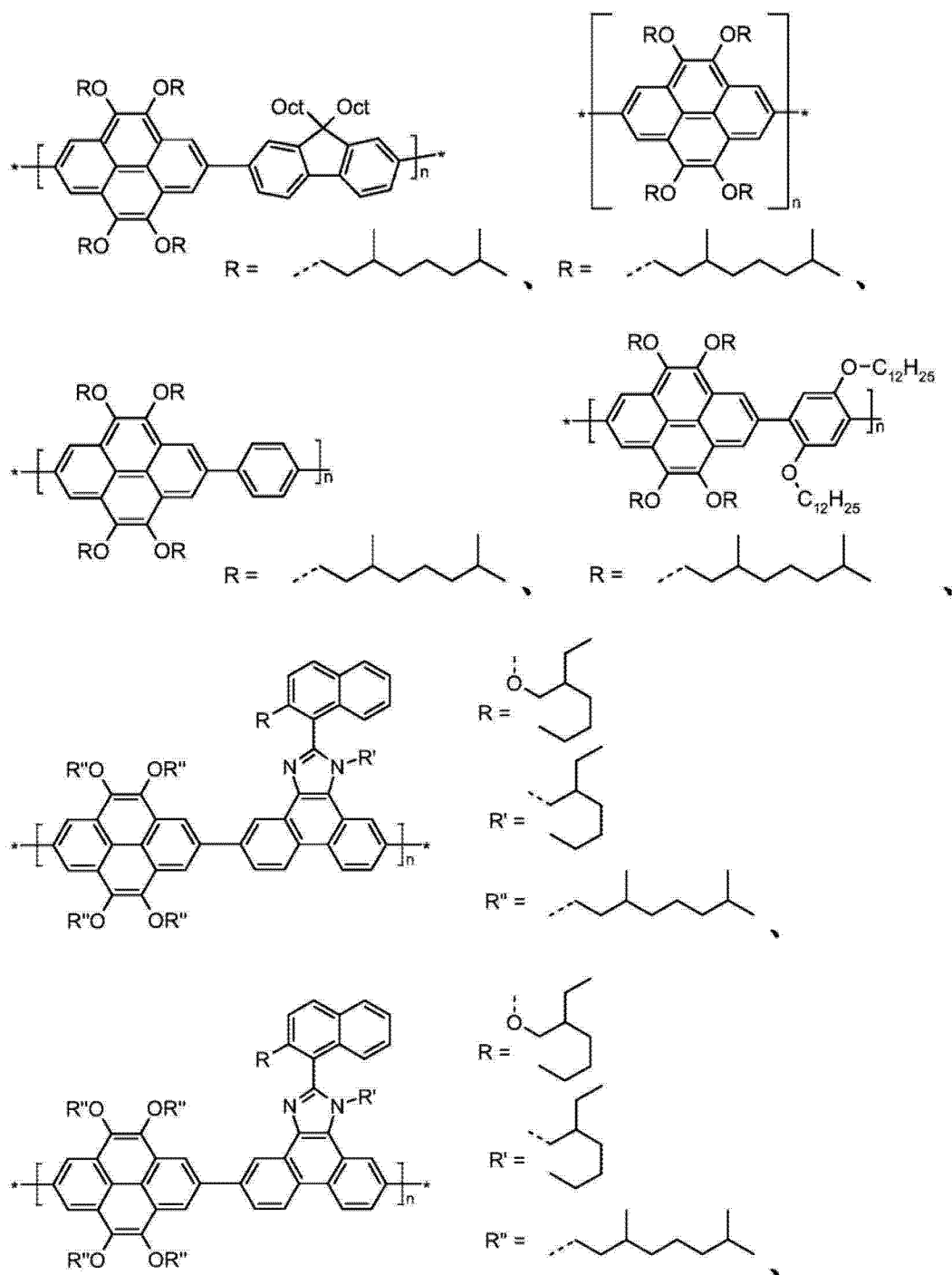
[0146] $R^{8'}$ 和 $R^{9'}$ 相互独立地为 $(R^{11})_{n_3}-[\text{苯}]$ 其中 n_3 和 R^{11} 如上所定义, $R^{17'}$ 为可任选被插入 0 的 C_1-C_{25} 烷基,且

[0147] $R^{10'}$ 为 $R^{8'}$, 或 $(R^{11})_{n_2}-[\text{萘}]$ 其中 n_2 为 0、1 或 2。

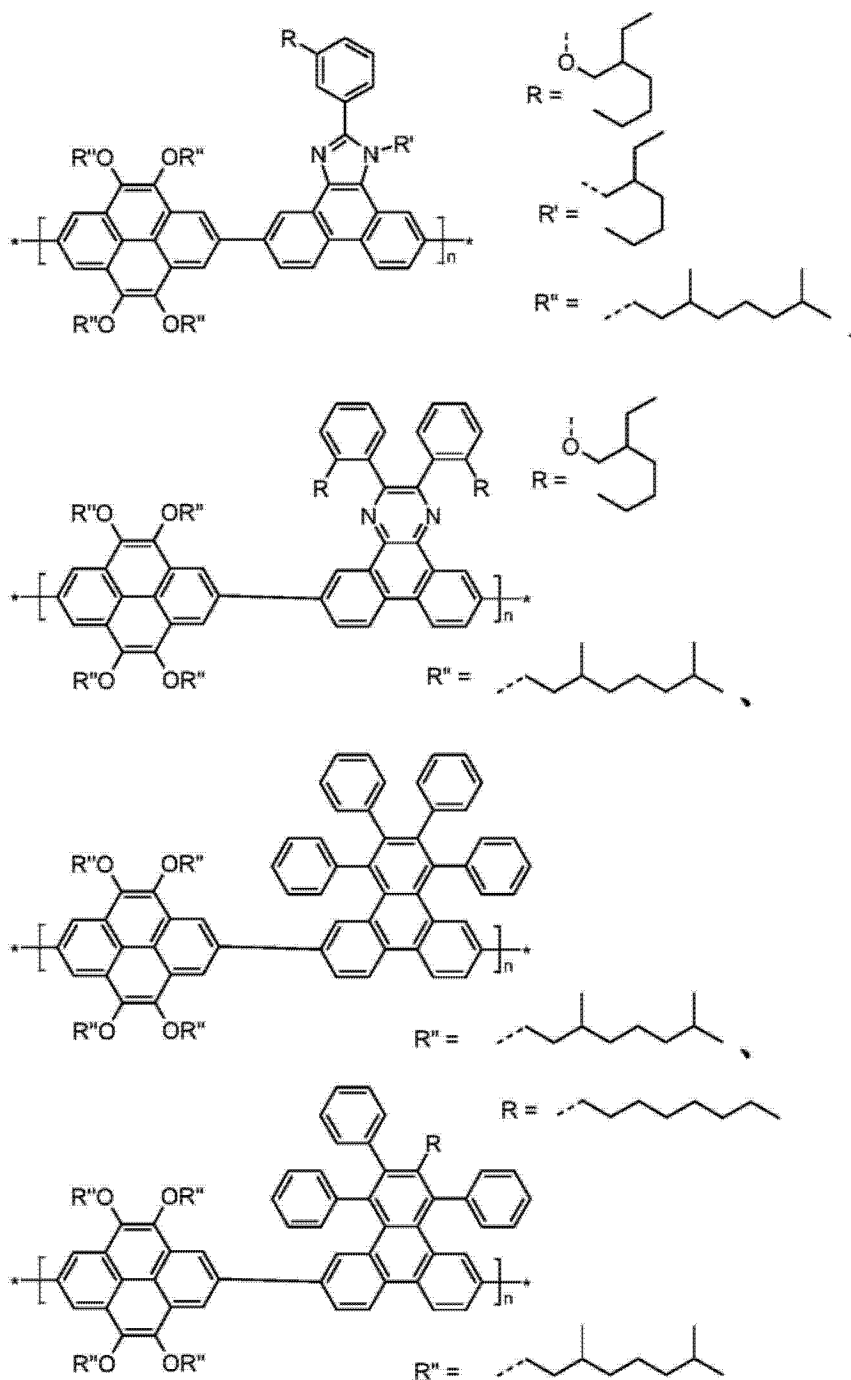
[0148] $R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 和 $R^{3''}$ 优选相互独立地为 $(R^{11''})_{n_3'}-[\text{苯}]$ $R^{4''}$ 具有 $R^{3''}$ 的含义,或为 C_1-C_{18} 烷基,特别是 C_4-C_{18} 烷基。

[0149] 下述聚合物为特别优选的:

[0150]



[0151]



[0152] 本发明聚合物可显示高光致发光和 / 或电致发光。

[0153] 卤素是氟、氯、溴和碘。

[0154] C_1 - C_{25} 烷基 (C_1 - C_{18} 烷基) 通常为线性或支化的, 只要有可能。实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、1,1,3,3-四甲基戊基、正己基、1-甲基己基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基、正壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十四烷基或二十五烷基。 C_1 - C_8 烷基通常为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基。 C_1 - C_4

烷基通常为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基。

[0155] C_1-C_{25} 烷氧基 (C_1-C_{18} 烷氧基) 为线性或支化的烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基或叔戊基氧基、庚氧基、辛氧基、异辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基和十八烷氧基。 C_1-C_8 烷氧基的实例为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、2-戊氧基、3-戊氧基、2,2-二甲基丙氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、1,1,3,3-四甲基丁氧基和 2-乙基己氧基。 C_1-C_4 烷氧基的实施例为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基。术语“烷硫基”是指与烷氧基相同的集团, 只是醚键的氧原子由硫原子替换。

[0156] C_2-C_{25} 烯基 (C_2-C_{18} 烯基) 为直链或支化烯基, 例如乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、正戊-2,4-二烯基、3-甲基丁-2-烯基、正辛-2-烯基、正十二-2-烯基、异十二烯基、正十二-2-烯基或正十八-4-烯基。

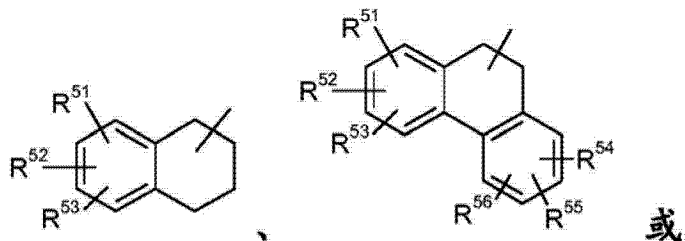
[0157] C_2-C_{24} 炔基 (C_2-C_{18} 炔基) 为直链或支化的且优选为可未被取代或取代的 C_2-C_8 炔基, 例如乙炔基、1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、顺式 3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基 (cis 3-methyl-2-penten-4-yn-1-yl)、反式-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基 (trans-3-methyl-2-penten-4-yn-1-yl)、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基、或 1-二十四炔-24-基。

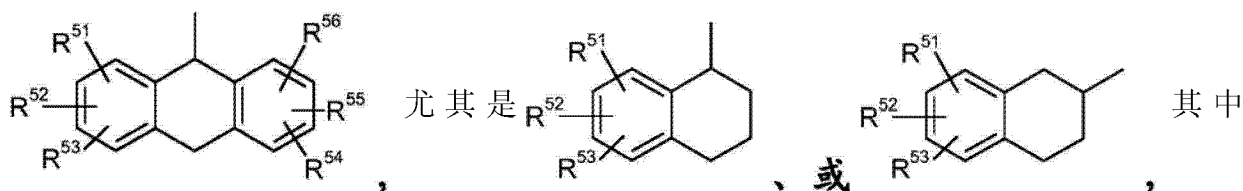
[0158] C_1-C_{18} 全氟烷基, 特别是 C_1-C_4 全氟烷基是支化或未支化基团, 例如 CF_3 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 、和 $-C(CF_3)_3$ 。

[0159] 术语“卤代烷基、卤代烯基和卤代炔基”是指以上所述烷基、烯基和炔基用卤素部分或完全取代而给出的基团, 例如三氟甲基等。“醛基、酮基、酯基、氨基甲酰基和氨基”包括被烷基、环烷基、芳基、芳烷基或杂环基团取代的那些, 其中烷基、环烷基、芳基、芳烷基和杂环基团可未被取代或取代。术语“甲硅烷基”是指式 $-SiR^{62}R^{63}R^{64}$, 其中 R^{62} , R^{63} 和 R^{64} 相互独立地为 C_1-C_8 烷基, 尤其是 C_1-C_4 烷基、 C_6-C_{24} 芳基或 C_7-C_{12} 芳烷基, 例如三甲基甲硅烷基。

[0160] 术语“环烷基”通常为 C_4-C_{18} 环烷基, 特别是 C_5-C_{12} 环烷基, 例如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基; 环十一烷基、环十二烷基、优选环戊基、环己基、环庚基或环辛基, 这些可为未取代或取代的。术语“环烯基”是指包含一个或多个双键的不饱和脂环烃, 例如环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基等, 这些可为未取代或取代的。环烷基, 尤其是环己基可由苯基稠合一或两次, 苯基可由 C_1-C_4 烷基、卤素和氰基取代一至三次。

[0161] 这种稠合环己基的实例为:





R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 和 R^{56} 相互独立地为 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 - 烷氧基、卤素和氰基,尤其是氢。

[0162] 芳基通常为可任选取代的 C_6 - C_{30} 芳基,优选 C_6 - C_{24} 芳基 (C_6 - C_{18} 芳基),例如苯基、4- 甲基苯基、4- 甲氧基苯基、萘基,特别是 1- 萘基、或 2- 萘基、联苯基、三联苯基、苝基、2- 或 9- 芴基、菲基、蒽基、并四苯基 (teracyl)、并五苯基 (pentacyl)、并六苯基 (henacyl) 或四联苯基 (quaderphenyllyl),这些可为未取代或取代的。

[0163] 术语“芳烷基”通常为 C_7 - C_{25} 芳烷基,例如苯甲基、2- 苯甲基-2- 丙基、 β - 苯基乙基、 α , α - 二甲基苯甲基、 ω - 苯基丁基、 ω , ω - 二甲基- ω - 苯基丁基、 ω - 苯基十二烷基、 ω - 苯基十八烷基、 ω - 苯基二十烷基或 ω - 苯基二十二烷基,优选 C_7 - C_{18} 芳烷基如苯甲基、2- 苯甲基-2- 丙基、 β - 苯基乙基、 α , α - 二甲基苯甲基、 ω - 苯基丁基、 ω , ω - 二甲基- ω - 苯基丁基、 ω - 苯基十二烷基或 ω - 苯基十八烷基,特别优选 C_7 - C_{12} 芳烷基如苯甲基、2- 苯甲基-2- 丙基、 β - 苯基乙基、 α , α - 二甲基苯甲基、 ω - 苯基丁基或 ω , ω - 二甲基- ω - 苯基丁基,其中脂族烃基和芳族烃基二者均可未被取代或取代的。

[0164] 术语“芳醚基”通常为 C_{6-24} 芳氧基,即 O - C_{6-24} 芳基,例如苯氧基或 4- 甲氧基苯基。术语“芳硫醚基”通常为 C_{6-24} 芳硫基,即 S - C_{6-24} 芳基,例如苯硫基或 4- 甲氧基苯硫基。术语“氨基甲酰基”通常为可未取代或取代的 C_{1-18} 氨基甲酰基,优选 C_{1-8} 氨基甲酰基,例如氨基甲酰基、甲基氨基甲酰基、乙基氨基甲酰基、正丁基氨基甲酰基、叔丁基氨基甲酰基、二甲基氨基甲酰基、吗啉代氨基甲酰基或吡咯烷基氨基甲酰基。

[0165] 在烷基氨基、二烷基氨基、烷芳基氨基、芳基氨基和二芳基氨基中的术语“芳基”和“烷基”通常分别为 C_1 - C_{25} 烷基和 C_6 - C_{24} 芳基。

[0166] 烷基芳基是指烷基取代的芳基,特别是 C_7 - C_{12} 烷基芳基。实例为甲苯基如 3- 甲基苯基或 4- 甲基苯基、或二甲基苯基如 3, 4- 二甲基苯基或 3, 5- 二甲基苯基。

[0167] 杂芳基通常为 C_2 - C_{26} 杂芳基 (C_2 - C_{20} 杂芳基),即具有 5-7 个环原子的环或稠环体系、其中氮、氧或硫为可能的杂原子,且通常为具有 5-30 个原子、具有至少 6 个共轭 π 电子的不饱和杂环基,例如噻吩基、苯并 [b] 噻吩基、二苯并 [b, d] 噻吩基、噻蒽基、呋喃基、糠基、2H- 吡喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯氧噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、联吡啶基、三嗪基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、中氮茛基、异吡啶基、吡啶基、吡唑基、嘌呤基、喹啉基、喹唑基、酞啶基、异酞啶基、2, 3- 二氮杂萘基、萘啶基、喹啉基、喹唑基、噌啉基、喋啶基、咪唑基、咪唑基、苯并三唑基、苯并噁唑基、菲啶基、吡啶基、嘧啶基、菲咯啉基、吩嗪基、异噻唑基、吩噻唑基、异噻唑基、呋喃基或吩噻唑基,这些可为未取代或取代的。

[0168] 上述基团的可能取代基为 C_1 - C_8 烷基、羟基、巯基、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_1 - C_8 烷硫基、卤素、卤代 C_1 - C_8 烷基、氰基、醛基、酮基、羧基、酯基、氨基甲酰基、氨基、硝基或甲硅烷基,特别是 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基, C_1 - C_8 烷硫基、卤代 C_1 - C_8 烷基、或氰基。

[0169] 如果取代基,例如 R^6 ,在基团中出现多于 1 次,则它在每一情况下可不同。

[0170] 词“被 G 取代”是指可存在一个或多个,特别是 1-3 个取代基 G。

[0171] 如上所述,上述基团可被 E 取代和 / 或如果期望被插入 D。插入当然只有在包含至

少 2 个由单键彼此连接的碳原子的基团的情况下才有可能； C_6-C_{18} 芳基不被插入；插入的芳基烷基或烷基芳基在烷基结构部分中包含单元 D。被一个或多个 E 取代和 / 或被插入一个或多个单元 D 的 C_1-C_{18} 烷基例如为 $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$ ，其中 R^x 为 H 或 C_1-C_{10} 烷基或 C_2-C_{10} 烷酰基（例如 $CO-CH(C_2H_5)C_4H_9$ ）、 $CH_2-CH(OR^{y'})-CH_2-O-R^y$ ，其中 R^y 为 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基、苯基、 C_7-C_{15} 苯基烷基，且 $R^{y'}$ 包含与 R^y 相同的含义或为 H；

[0172] C_1-C_8 亚烷基 $-COO-R^z$ ，例如 CH_2COOR^z 、 $CH(CH_3)COOR^z$ 、 $C(CH_3)_2COOR^z$ ，其中 R^z 为 H、 C_1-C_{18} 烷基， $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$ ，且 R^x 包含以上所述定义； $CH_2CH_2-O-CO-CH=CH_2$ ； $CH_2CH(OH)CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$ 。

[0173] 优选的亚芳基为 1,4-亚苯基、2,5-苯亚甲基、1,4-亚萘基、1,9-亚蒽基 (1,9-antracylene)、2,7-亚菲基 (2,7-phenantrylene) 和 2,7-二氢亚菲基 (2,7-dihydrophenantrylene)。

[0174] 优选的杂亚芳基为 2,5-亚吡嗪基、3,6-亚哒嗪基、2,5-亚吡啶基、2,5-亚嘧啶基、1,3,4-噻二唑-2,5-亚基、1,3-噻唑-2,4-亚基、1,3-噻唑-2,5-亚基、2,4-亚噻吩基、2,5-亚噻吩基、1,3-噁唑-2,4-亚基、1,3-噁唑-2,5-亚基和 1,3,4-噁二唑-2,5-亚基、2,5-亚茛基和 2,6-亚茛基。

[0175] 本发明的另一方面为由本发明聚合物形成的膜。这种膜可用于聚合物发光二极管 (PLED) 中。优选地，这种膜是用作发光层的。这些膜还可用作电子器件保护涂层和作为荧光涂层。涂层或膜的厚度取决于最终用途。一般而言，这种厚度可为 0.01–200 μm 。在涂层用作荧光涂层的实施方案中，涂层或膜厚度为 10–200 μm 。在涂层用作电子保护层的实施方案中，涂层厚度可为 5–20 μm 。在涂层用于聚合物发光二极管的实施方案中，所形成层厚为 0.01–0.5 μm 。本发明聚合物形成良好的无针孔和无缺陷膜。这样的膜可以通过本领域熟知的方式制备，包括旋涂、喷涂、浸涂和辊涂。这样的涂层是通过包括以下步骤的方法制备：将组合物施用至基材上，和使所施用的组合物暴露于形成膜的条件。形成膜的条件取决于施用技术。优选地，溶液包含 0.1–10 重量% 聚合物。通过期望方法将这种组合物施用至合适基材上，并且让溶剂蒸发。可通过真空和 / 或热干燥除去残留溶剂。膜优选为基本上厚度均匀且基本上无针孔。在另一个实施方案中，聚合物可为部分固化。这称为 B-分段 (B-staging)。

[0176] 因此本发明的另一实施方案涉及电子器件或部件，包含基材和本发明聚合物。

[0177] 在这种器件中，本发明聚合物用作电致发光材料。为了本发明的目的，术语“电致发光材料”是指这样的材料，其可用作电致发光器件中的活性层或用于电致发光器件中的活性层中。术语“活性层”是指在施加电场时能够发光（发光层）和 / 或改善正电荷和 / 或负电荷的注入和 / 或传输（电荷注入或电荷传输层）。本发明因此还涉及本发明聚合物作为电致发光材料的用途。本发明还涉及包含本发明聚合物的电致发光材料。电致发光器件例如用作自照明显示元件，例如控制灯、字母数字式显示器、信号和用于光电耦合器中。

[0178] 本发明的器件可根据 W099/48160 公开的内容制备，其内容引入本文供参考。本发明聚合物可作为唯一发光聚合物或作为还包含空穴和 / 或电子传输聚合物的共混物中的组分存在于器件中。或者，器件可包含本发明聚合物、空穴传输聚合物和 / 或电子传输聚合物的不同的层。

[0179] 在一个实施方案中，电子器件包含电致发光器件，后者包含

[0180] (a) 用于注入正电荷载体的电荷注入层,

[0181] (b) 用于注入负电荷载体的电荷注入层,

[0182] (c) 位于层 (a) 和 (b) 之间、包含本发明聚合物的发光层。

[0183] 层 (a) 可以是位于发光层 (c) 和阳极电极层之间的正电荷载体传输层,或可以是阳极电极层。层 (b) 可以是位于发光层 (c) 和阴极层之间的负电荷载体传输层,或可以是阴极层。任选地,有机电荷传输层可位于发光层 (c) 和电荷载体注入层 (a) 和 (b) 之间。

[0184] EL 器件发射在 400nm-780nm 之间,优选蓝色的 430nm-470nm 之间,优选绿色的 520nm-560nm 之间,优选红色的 600nm-650nm 之间的可见电磁谱的光。通过在聚合物主链中引入特定重复单元,甚至可以使发射移向近红外 (NIR, >780nm)。

[0185] 应该理解的是,光发射层可由包括一种或多种本发明聚合物和任选其它不同聚合物的材料的共混物或混合物形成。该其它不同聚合物可为所谓的空穴传输聚合物(即改善发光材料的空穴传输效率)或电子传输聚合物(即改善发光材料的电子传输效率)。优选地,共混物或混合物将包含至少 0.1 重量%本发明聚合物,优选至少 0.5 重量%,更优选至少 1 重量%。

[0186] 有机 EL 器件通常由夹在阳极和阴极之间的有机膜组成,以便当对器件施加正偏压时,空穴从阳极向该有机膜中注入,且电子从阴极向有机膜中注入。空穴和电子的组合可产生激子,其可以通过释放光子而进行向基态的辐射衰变。实践中,由于其导电性和透明度,阳极通常为锡和铟的混合氧化物。混合氧化物(ITO)沉积在透明基材如玻璃或塑料上,从而可以观察到由有机膜发射的光。有机膜可为若干个各自为不同功能设计的单层的复合物。由于空穴是从阳极注入,因而毗邻阳极的层需要具有空穴传输功能。类似地,毗邻阴极的层需要具有电子传输功能。在许多情况下,空穴-(电子)传输层还充当发光层。在一些情况下,一个层可进行空穴与电子传输和发光的组合功能。有机膜的各个层可以性质上都是聚合物的或者聚合物的膜和通过热蒸发沉积的小分子的膜的组合。有机膜的总厚度为小于 1000 纳米 (nm),特别是小于 500nm。优选总厚度为小于 300nm,然而更优选活性层的厚度为 40-160nm。

[0187] 用作基材和阳极的 ITO-玻璃可以在用通常的洗涤剂、有机溶剂清洗和 UV 臭氧处理之后用于涂布。它还可首先用导电物质的薄层涂布,以促进空穴注入。这种物质包括酞菁铜、聚苯胺(PANI)和聚(3,4-亚乙基二氧基-噻吩)(PEDOT);(掺杂)导电形式的后两种例如掺杂了 FeCl_3 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。它们包含聚(苯乙烯磺酸)(PSS)作为反离子以确保水溶性。优选这一层的厚度为 200nm 或更小;更优选厚度为 100nm 或更小。

[0188] 在其中使用空穴传输层的情况下,可以使用在美国专利 No. 5,728,801 中所描述的聚合物芳基胺。还可以使用其它已知的空穴传导聚合物,例如聚乙烯吡唑。这一层对待随后施用的共聚物薄膜的溶液的腐蚀耐受性,对多层器件的成功制造显然至关重要。这一层的厚度可为 500nm 或更小,优选 300nm 或更小,最优选 150nm 或更小。

[0189] 在其中使用电子传输层的情况下,它可通过低分子量材料的热蒸发或通过聚合物与不会对底层薄膜造成显著损害的溶剂的溶液涂布施用。

[0190] 低分子量材料的实例包括 8-羟基喹啉的金属配合物(如由 Burrows 等人在 Appl. Phys. Lett. 64(1994)2718-2720 中所描述)、10-羟基苯并喹啉的金属配合物(如由 Hamada 等人在 Chem. Lett. (1993)906-906 中所描述)、1,3,4-噁二唑(如由 Hamada 等人在

Optoelectronics-Devices and Technologies7(1992)83-93 中所描述)、1,3,4-三唑(如由 Kido 等人在 Chem. Lett. (1996)47-48 中所描述)、和茚的二羧酰亚胺(如由 Yoshida 等人在 Appl. Phys. Lett. 69(1996)734-736 中所描述)。

[0191] 聚合物电子传输材料的例子是含 1,3,4-噁二唑的聚合物(如由 Li 等人在 J. Chem. Soc. (1995)2211-2212 中、由 Yang 和 Pei 在 J. Appl. Phys. 77(1995)4807-4809 中所描述)、含 1,3,4-三唑的聚合物(如由 Strukelj 等人在 Science267(1995)1969-1972 中所描述)、含喹啉的聚合物(如由 Yamamoto 等人在 Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994)L250-L253, O'Brien 等人在 Synth. Met. 76(1996)105-108 中所描述),和氰基-PPV(如由 Weaver 等人在 Thin Solid Films273(1996)39-47 中所描述)。这一层的厚度可为 500nm 或更小,优选 300nm 或更小,最优选 150nm 或更小。

[0192] 阴极材料可通过热蒸发或溅射沉积。阴极的厚度可为 1nm-10,000nm,优选 5nm-500nm。

[0193] 根据本发明制备的 OLED 可以包括分散在器件的发光层中、能够达到接近 100%的内部量子效率的磷光掺杂物。本文中所用的术语“磷光”是指源自有机或金属有机分子的三重激发态(triplet excited state)的发射。使用磷光掺杂物的高效率有机发光器件已经使用若干不同导电主体材料证实(M. A. Baldo 等人, Nature, 第 395 卷, 151(1998), C. Adachi 等人, Appl. Phys. Lett., 第 77 卷, 904(2000))。

[0194] 在优选的实施方案中、电致发光器件包含至少一种空穴传输聚合物膜和包含本发明的聚合物的发光聚合物膜,本发明的聚合物排列在阳极材料和阴极材料之间,从而使得当为器件施加偏压时,在施加电压下空穴从阳极材料注入空穴传输聚合物膜而电子从阴极材料注入发光聚合物膜,导致由发光层发光。

[0195] 在另一个优选实施方案中,空穴传输聚合物层这样地排列,以使最靠近阳极的层具有较低的氧化电位,而相邻层具有越来越高的氧化电位。通过这些方法,可以制备每单位电压具有相对较高的光输出的电致发光器件。

[0196] 本文中所用的术语“空穴传输聚合物膜”是指这样的聚合物的膜的层,其当置于两个施加电场的电极之间而且从阳极注入空穴时,容许空穴充分传输到发光聚合物中的。空穴传输聚合物通常包含三芳基胺结构部分。本文中所用的术语“发光聚合物膜”是指其激发态可通过发射优选对应于可见范围内的波长的光子而松弛(relex)到基态的聚合物膜层。本文中所用的术语“阳极材料”是指功函数(work function)为 4.5 电子伏特(eV)-5.5eV 的半透明或透明的导电膜。实例为金、银、铜、铝、钼、铁、锌、锡、铬、钛、钒、钴、镍、铅、锰、钨等,金属合金如镁/铜、镁/银、镁/铝、铝/钼等,半导体如 Si、Ge、GaAs 等,金属氧化物如钼-锡氧化物(“ITO”)、ZnO 等,金属化合物如 CuI 等,和导电性聚合物如聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚对亚苯基等。钼和锡的氧化物和混合氧化物以及金为优选的。最优选为 ITO,特别是玻璃上或在作为基材的塑性材料上的 ITO,塑性材料如聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

[0197] 本文中所用的术语“阴极材料”是指功函数为 2.0eV-4.5eV 的导电膜。实例为碱金属、碱土金属、第 13 族元素、银和铜以及其合金或混合物如钠、锂、钾、钙、氟化锂(LiF)、钠-钾合金、镁、钡、镁-银合金、镁-铜合金、镁-铝合金、镁-钼合金、铝、铝-氧化铝合金、铝-锂合金、钼、钙,和 EP-A499,011 中列举的材料,例如导电性聚合物如聚吡咯、聚噻吩、

聚苯胺、聚乙炔等。优选使用锂、钡、钙、镁、铟、银、铝或上述的共混物和合金。在使用金属或金属合金作为用于电极的材料的情况下,还可通过真空沉积方法形成电极。在使用金属或金属合金作为材料形成电极的情况下,还可用化学镀方法形成电极(参见例如 Handbook of Electrchemistry,第 383-387 页,Mazuren,1985)。在使用导电性聚合物的情况下,电极可以这样地制备,即将其借助阳极氧化聚合方法在预先提供了导电性涂层的基材上成形为膜。

[0198] 作为形成所述薄膜的方法,例如存在真空沉积方法,旋涂方法、浇铸方法、Langmuir-Blodgett(“LB”)方法、喷墨打印方法等。在这些方法中,考虑到操作容易和费用,真空沉积方法、旋涂方法、喷墨打印方法和浇铸方法为特别优选的。

[0199] 在通过使用旋涂方法、浇铸方法和喷墨打印方法形成层的情况下,涂层可使用溶液进行,该溶液是通过将组合物以 0.0001-90 重量%的浓度溶解在合适有机溶剂如苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、乙腈、苯甲醚、二氯甲烷、二甲亚砷及其混合物中制备。

[0200] 可使用激光诱导热成像(LITI;Organic Light-Emitting Materials and Devices VII,由 Zakya H.Kafafi,Paul A.Lane 编辑,Proceedings of SPIE,第 5519 卷,12-23 页)进行活性基质 OLED(AMOLED)材料用于大规格、高分辨率显示器的成像。

[0201] 本发明的有机 EL 器件被视为壁挂式电视机的平板显示器、平面发光器件如壁纸、复印机或打印机光源、液晶显示器或计数器(counter)的光源、显示信号牌和信号灯的将来替代技术,或许甚至能替代白炽灯和荧光灯。本发明的聚合物和组合物可用于有机 EL 器件、光电器件、电子照相感光器、光电转换器、太阳能电池、图像传感器等领域。

[0202] 因此,本发明还涉及包含一种或多种本发明聚合物的 PLED、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机太阳能电池(O-SC)、热电器件、或有机激光二极管。

[0203] 下列实施例仅仅为说明目的而包括的,并不限定权利要求的保护范围。除非另有说明,所有的份数和百分比以重量计。

[0204] 重均分子量(M_w)和分子量分布($M_w/M_n = PD$)是由凝胶渗透色谱法(GPC)测定的[设备:GPC_{max}+TDA302,购自 Viscotek(休斯敦, TX, 美国),从折射率(RI)、低角度光散射(LALS)、直角光散射(RALS)和差示粘度(DP)测定产生响应。色谱条件:柱:PL_{gel}mixed C(300x7.5mm,5 μ m 颗粒),覆盖约 1×10^3 -约 2.5×10^6 Da 的分子量范围,购自 Polymer Laboratories(Church Stretton, UK);移动相:包含 5g/l 三氟乙酸钠的四氢呋喃;流动相流量:0.5 或 0.7ml/min;溶质浓度:约 1-2mg/ml;注入体积:100 μ l;检测:RI、LALS、RALS、DP。分子量校准程序:相对校准是通过使用从 Polymer Laboratories(Church Stretton, UK)获得的一组 10 个聚苯乙烯校准标准进行的,跨越的分子量范围为 1'930'000Da-5'050Da,即 PS1'930'000、PS1'460'000、PS1'075'000、PS560'000、PS330'000、PS96'000、PS52'000、PS30'300、PS10'100、PS5'050Da。绝对校准是根据 LALS、RALS 和 DP 的响应进行的。如同在大量研究中经历的,这种组合提供了分子量数据的最佳计算。通常使用 PS96'000 作为分子量校准标准,但一般而言,处于待测定分子量范围内的每一个其它 PS 标准可以选择用于此目的。

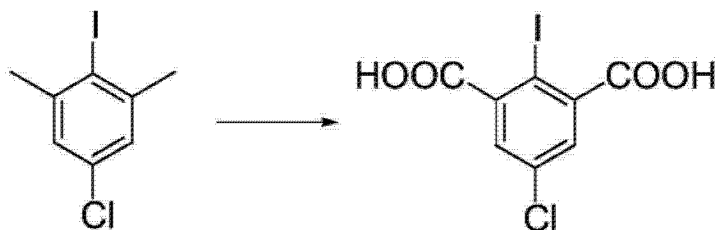
[0205] 以下实施例给出的所有聚合物结构为通过所描述聚合程序得到的聚合物产品的

理想化表述。如果多于两种组分互相共聚,则取决于聚合条件在聚合物中的顺序可为交替或无规。

实施例

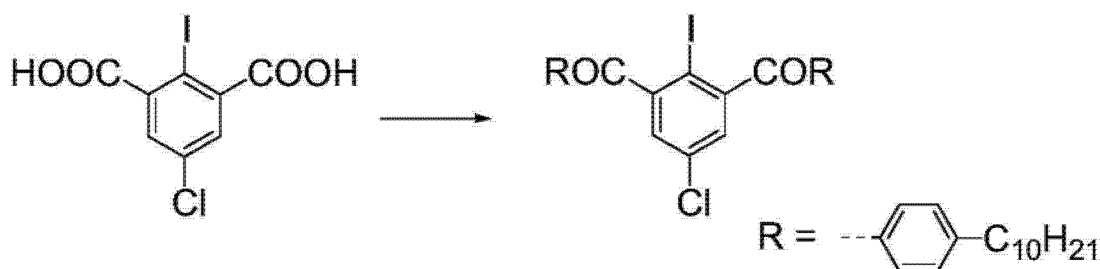
[0206] 实施例 1

[0207]



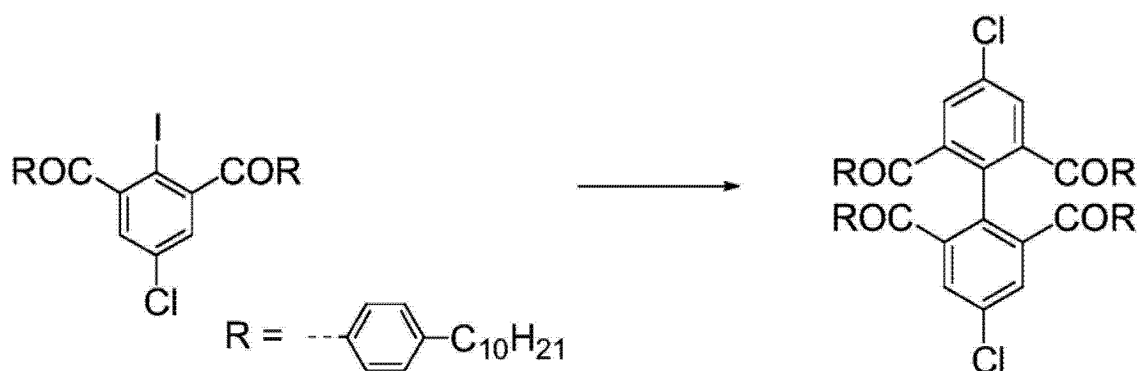
[0208] a) 将 4-氯-2,6-二甲基碘代苯 (9.6g, 36mmol) 溶解在茛 (60ml) 中。向这一溶液中倒入 KMnO_4 热溶液 (28g, 0.18mol) 并且在 115°C 下搅拌混合物 8 小时。在补充加热 5 小时后,加入 1M HCl 溶液。滤出沉淀并且用 THF 洗涤。用 THF 洗涤所形成的滤液并且在 Na_2SO_4 上干燥。蒸发后,获得二羧酸衍生物,为固体。产量 9.1g (78%)。FD-MS (8kV): $m/z = 326.7$ 。 ^1H NMR (250MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm 7.24 (s, Ar); ^{13}C NMR (62.5MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$): δ ppm 126.7, 128.1, 134.5, 150.1, 174.6。

[0209]



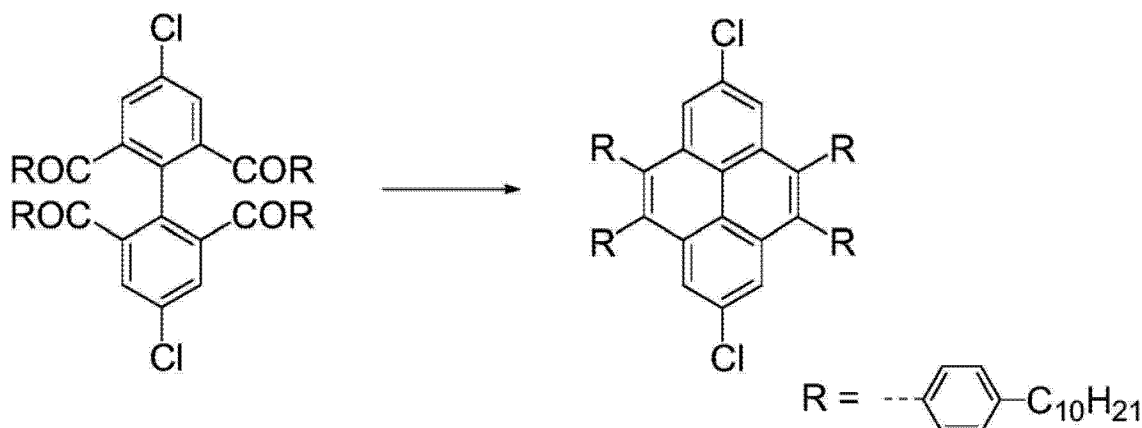
[0210] b) 将 5-氯-2-碘代间苯二甲酸 (实施例 1a 的产物, 3.8g, 12mmol) 加入 SOCl_2 (30ml, 过量) 中并且在氮气下使混合物回流 2 天。在减压下蒸发过量 SOCl_2 , 然后将所形成的含 5-氯-2-碘代间苯二甲酰二氯 (4.2g, 12mmol) 溶解在二氯甲烷 (50ml) 中。在 0°C 下向这一溶液中加入 1-苯基十二烷 (10g, 47mmol) 和 AlCl_3 (4.7g, 35mmol)。在 0°C - 室温下搅拌混合物过夜。用 1M HCl 溶液淬灭 (quench) 后,用二氯甲烷将残留物提取。在 MgSO_4 上干燥混合物并且通过柱色谱提纯 (硅胶, 己烷 / 乙酸乙酯 = 80:1) 得到氯碘代二苯甲酰基苯, 为无色油。产量 2.3g (27%)。FD-MS (8kV): $m/z = 727.7$ 。 ^1H NMR (250MHz, CDCl_3-d) δ ppm 0.88-0.90 (m, 6H, CH_3), 1.26-1.30 (m, 32H, CH_2), 2.69 (t, $J = 7.3$, 4H, CH_2), 7.27-7.41 (m, 6H, Ar), 7.75 (t, $J = 7.9$, 4H, Ar); ^{13}C NMR (62.5MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$): ^{13}C NMR (250MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$): δ ppm 14.3, 23.1, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 31.4, 32.3, 36.5, 128.8, 129.4, 130.9, 132.9, 135.3, 148.2, 151.1, 195.4。

[0211]



[0212] c) 在氩气下,将二苯甲酰基衍生物(实施例 1b 的产物, 0.57g, 0.22mmol) 和铜粉(0.11g, 1.8mmol) 加入 DMF(10ml) 中。在 110℃ 下搅拌混合物 2 天。冷却后,过滤残留物并且将乙酸乙酯和盐水加入滤液中。用盐水洗涤有机相三次并且在 MgSO_4 上干燥。通过柱色谱提纯残留物(硅胶, 己烷/乙酸乙酯 = 20:1) 提供联苯衍生物, 为无色油。产量 0.52g (42%)。FD-MS (8kV): $m/z = 1202.3$ 。 ^1H NMR (250MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}$) δ ppm 0.81 (m, 12H, CH_3), 1.10-1.20 (m, 64H, CH_2), 2.51 (t, $J = 7.6$, 8H, CH_2), 7.02 (d, $J = 7.9$, 8H, Ar), 7.42 (s, 4H, Ar), 7.55 (d, $J = 7.9$, 8H, Ar); ^{13}C NMR (62.5MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$): δ ppm 14.3, 21.9, 23.1, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 31.6, 32.3, 36.4, 128.4, 131.2, 131.8, 131.9, 134.9, 136.8, 140.9, 149.2, 194.4。

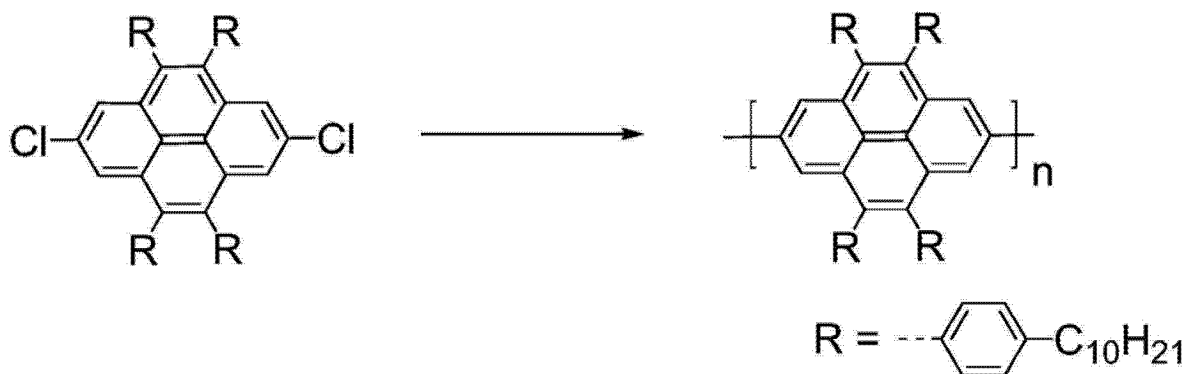
[0213]



[0214] d) 在氩气下,将联苯生物(实施例 1c 的产物, 0.26g, 0.22mmol) 和双(三环己基锡)硫化物(0.70g, 0.91mmol) 溶解在甲苯(50ml) 中。向这一溶液中加入在二氯甲烷中的 1M BCl_3 (0.91ml, 0.91mmol)。在室温下搅拌混合物 10 分钟并且在 125℃ 下回流 3 天。冷却后,蒸发溶剂并且将乙酸乙酯和盐水加入滤液中。用盐水洗涤有机相三次并且在 MgSO_4 上干燥。通过柱色谱提纯残留物(硅胶, 己烷) 提供新型 2,7-二氯茚衍生物, 为粉末。产量: 80mg (33%)。FD-MS (8kV): $m/z = 1135.9$ 。 ^1H NMR (250MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$) δ ppm 0.89 (t, $J = 6.6$, 12H, CH_3), 1.20-1.30 (m, 56H, CH_2), 1.50-1.60 (m, 8H, CH_2), 2.62 (t, $J = 7.3$, 8H, CH_2), 7.15 (m, 16H, Ar), 7.80 (s, 4H, Ar); ^{13}C NMR (175MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$): δ ppm 14.3, 23.1, 29.7, 29.8, 29.9, 31.7, 32.4, 36.0, 122.2, 125.1, 128.2, 131.2, 132.6, 133.3, 136.3, 138.8, 142.2。

[0215] 实施例 2

[0216]



[0217] a) 低聚 (2,7-亚苈) 的合成：

[0218] 在氩气下，使包含 DMF (3.5ml) 和干燥甲苯 (3.5ml)、(1,5-环辛二烯) 镍 (0) (64mg, 0.23mmol)、2,2'-联吡啶 (36mg, 0.23mmol) 和 1,5-环辛二烯 (28 μ L, 0.23mmol) 的 Schlenk 管在 80°C 下加热 30 分钟。将 2,7-二氯-(4,5,9,10-四苯基) 苈衍生物 (实施例 1d 的产物, 0.11g, 97 μ mol) 溶解在干燥甲苯 (5ml) 中并且在氩气下加入溶液中。使反应混合物在 80°C 下在黑暗中保持 3 天。将溴苯 (0.1ml) 加入反应混合物中。再使混合物反应一天。然后将反应混合物倒入浓盐酸 / 甲醇 1:1 (300ml) 中。将分离的聚合物溶于二氯甲烷中并且在甲醇中再沉淀。用 Soxhlet 提取器在丙酮中提纯残留物 2 天洗掉小分子。将残留物溶于 THF 中并且从甲醇中沉淀以及干燥。产量 0.056g (54%)。¹H NMR (250MHz, C₂D₂Cl₄-d₂) δ ppm 0.86-0.89 (m, CH₃), 1.20-1.40 (m, CH₂), 1.50-1.60 (m, CH₂), 2.59 (t, J = 7.3, CH₂), 7.00-7.15 (m, Ar), 7.86-7.91 (m, Ar), 8.10 (s, Ar); ¹³C NMR (175MHz, C₂D₂Cl₄-d₂): δ ppm 13.7, 22.2, 28.6, 28.9, 29.0, 29.2, 30.8, 31.4, 35.1, 121.2, 124.3, 127.1, 127.3, 130.2, 131.7, 132.1, 132.4, 135.0, 135.3, 138.0, 140.3, 140.7, 140.9。

[0219] Mn = 2600g/mol; Mw = 3100g/mol; PD = 1.2 (标准 PPP)。

[0220] b) 聚 (2,7-亚苈) 的合成：

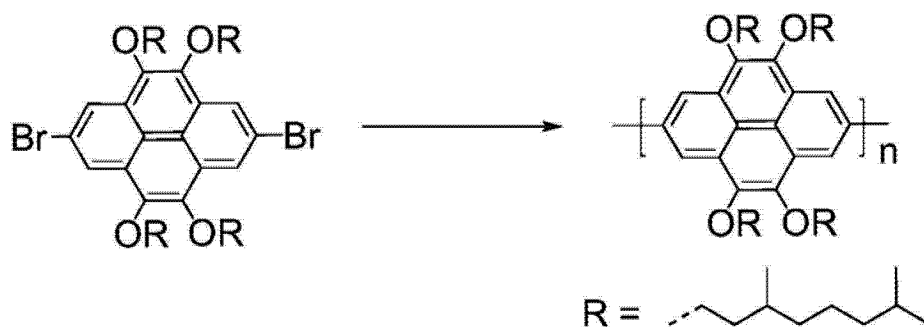
[0221] 在氩气下，使包含 DMF (3ml) 和干燥甲苯 (2ml)、(1,5-环辛二烯) 镍 (0) (58mg, 0.21mmol)、2,2'-联吡啶 (33mg, 0.21mmol) 和 1,5-环辛二烯 (26 μ L, 0.21mmol) 的微波试样管在 80°C 下加热 30 分钟。将 2,7-二氯苈衍生物 (实施例 1d 的产物, 0.1g, 88 μ mol) 溶解在干燥甲苯 (3ml) 中并且在氩气下加入溶液中。在微波中保持反应混合物在 80°C 下并反应 (80W, 60min)。将溴苯 (0.2ml) 加入反应混合物中并且使混合物在微波中反应 (80W, 30min)。然后将反应混合物倒入浓盐酸 / 甲醇 1:1 (300ml) 中。过滤沉淀的聚合物并且溶于二氯甲烷中且在甲醇中再沉淀。用 Soxhlet 提取器在丙酮中提纯残留物 2 天洗掉小分子。将残留物溶于 THF 中并且从甲醇中沉淀以及干燥。产量 : 66mg (66%)。¹H NMR (250MHz, C₂D₂Cl₄-d₂) δ ppm 0.86-0.89 (m, CH₃), 1.20-1.40 (m, CH₂), 1.50-1.70 (m, CH₂), 2.80-2.83 (m, CH₂), 6.90-7.25 (m, Ar), 8.00-8.25 (m, Ar); ¹³C NMR (175MHz, C₂D₂Cl₄-d₂): δ ppm 14.4, 19.9, 21.1, 24.6, 25.0, 25.7, 27.2, 30.3, 32.9, 33.3, 34.3, 35.9, 37.2, 37.6, 125.0, 126.5, 127.4, 127.7, 129.1, 129.9, 131.1, 131.8, 136.3, 136.3, 136.4, 138.6, 140.6, 149.8。

[0222] Mn = 21800g/mol; Mw = 39000g/mol PD = 1.7 (标准 PPP)。

[0223] 在 1,2-二氯苯中的最大吸收值在 376nm 观察到，而最大荧光值产生在 429nm。

[0224] 实施例 3- 聚 [2,7-(4,5,9,10-四烷氧基) 亚苈]

[0225]



[0226] 在氩气下,使包含 DMF(2mL)和干燥甲苯(2mL)、(1,5-环辛二烯)镍(0)(0.13g,0.48mmol)、2,2'-联吡啶(76 μg,0.48mmol)和1,5-环辛二烯(60 μL,0.48mmol)的微波试样管在80℃下加热30分钟。将2,7-二溴-(4,5,9,10-四烷氧基)芘衍生物(0.2g,0.20mmol)溶解在干燥甲苯(3mL)中并且在氩气下加入溶液中。在微波中保持反应混合物在80℃下并反应(80W,60min)。将溴苯(0.2mL)加入反应混合物中并且使混合物在微波中反应(80W,30min)。然后将反应混合物倒入浓盐酸/甲醇1:1(300mL)中。过滤沉淀的聚合物并且溶于二氯甲烷中且在甲醇中再沉淀。用 Soxhlet 提取器在丙酮中提纯残留物2天洗掉小分子。将残留物溶于 THF 中并且从甲醇中沉淀以及干燥。产量:0.1g(50%)。

[0227] ^1H NMR(250MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ ppm 0.75-0.78(24H, CH_3), 1.05-2.0(m, CH_3 , CH_2), 2.19(4H, m, CH), 4.59(m, 8H, OCH_2), 9.05(m, 4H, Ar)。

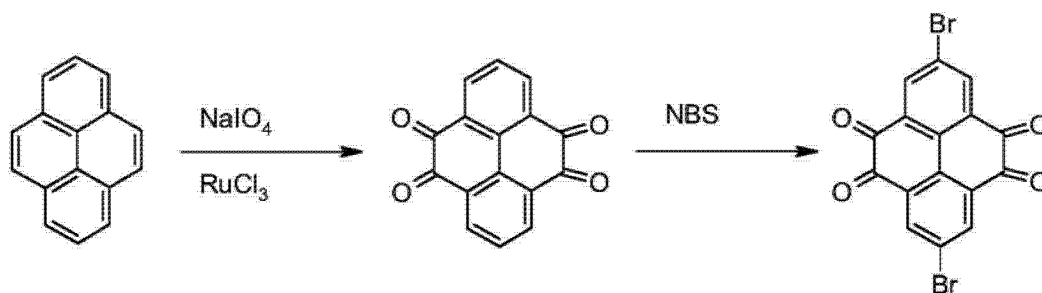
[0228] GPC 分析得到分子量 $M_n = 29700\text{g/mol}$ $M_w = 58800\text{g/mol}$ 和分子量分布 $\text{PD} = 2.0$ (标准 PPP)。

[0229] 在 THF 溶液和薄膜中测量光学性能,分别在 371 和 375nm 显示最大吸收值 λ_{max} 。对于溶液和薄膜,在蓝光范围内的发射最大值分别为 441 和 451nm。

[0230] 实施例 4

[0231] a) 2,7-二溴芘-4,5,9,10-四酮

[0232]



[0233] a) 根据 J. Org. Chem. 2005, 70, 707-708 由芘在单步法中获得 4,5,9,10-芘四酮。

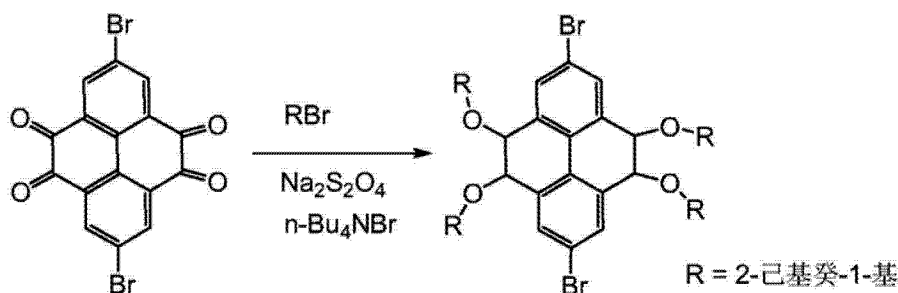
[0234] 将 3g 芘-4,5,9,10-四酮溶于 80mL 浓 H_2SO_4 中。在室温下,缓慢加入过量的 2.2 当量 N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)。再搅拌反应混合物 1 小时并且最后放置于冰水中。沉淀后,过滤产物并且用水洗涤。在甲醇中搅拌粗产物、干燥以及再一次在乙基醚以及最后在二氯甲烷中煮沸。获得 2,7-二溴芘-4,5,9,10-四酮,产率为 78%。

[0235] FD-MS(8KV): m/z 420.1(100%), 计算 420.0。

[0236] ^1H -NMR($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 250MHz, 140℃): δ = 8.61(s, 4H)。

[0237] ^{13}C -NMR(THF- d_8 , 175MHz): δ = 125.9, 133.4, 134.8, 137.6, 176.3。

[0238]



[0239] b) 2,7-二溴芘-4,5,9,10-四烷氧基芘

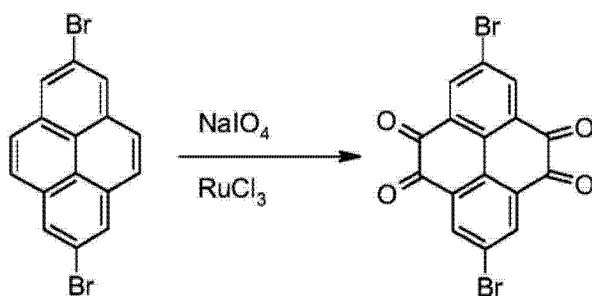
[0240] 将 2,7-二溴芘-4,5,9,10-四酮 (0.50g, 1.2mmol)、 $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ (0.50g, 1.5mmol)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (2.5g, 14mmol)、THF (8ml) 和 H_2O (4mL) 在 25°C 下搅拌 10 分钟。将 1-溴-2-己基癸烷 (1.7g, 7.9mmol) 和氢氧化钾水溶液 (4ml, 36mmol) 加入溶液中并且在 70°C 下搅拌混合物 5h。然后, 加入 THF 和盐水并且用盐水洗涤有机相 (3 次) 以及在 MgSO_4 上干燥并且在真空中浓缩。通过柱色谱提纯残留物 (SiO_2 , 己烷: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 10:1$) 得到无色油 (0.62g), 产率为 53%。

[0241] FD-MS (8KV): m/z 986.3 (100%), 计算 985.1。

[0242] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250MHz): $\delta = 0.84\text{--}0.86$ (m, 24H), $0.98\text{--}1.00$ (m, 12H), $1.47\text{--}2.00$ (m, 40H), $4.23\text{--}4.36$ (m, 8H), 8.50 (s, 4H)。

[0243] 实施例 5

[0244]

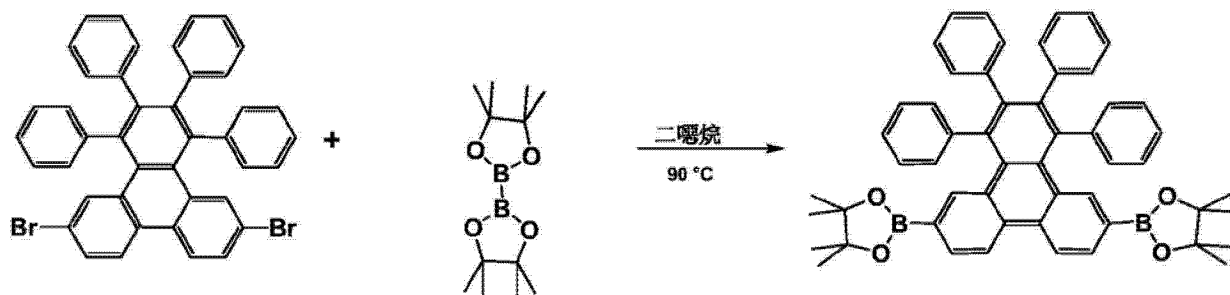


[0245] a) 根据 J. Org. Chem. 1986, 51, 2848 中所述合成 2,7-二溴芘

[0246] 将 5.3g (25mmol) NaIO_4 、25ml H_2O 和 0.14g $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 加入 1g (2.8mmol) 2,7-二溴芘在 20ml CH_2Cl_2 和 20ml CH_3CN 的溶液中。将棕褐色悬浮液加热至 50°C 过夜。将反应混合物倒入 100ml H_2O 中, 并且用 100ml THF 萃取。分离有机相并且浓缩。获得粗产物 2,7-二溴芘-4,5,9,10-四酮, 为橘红色物质 (产率 <15%, m/z 420.0)。

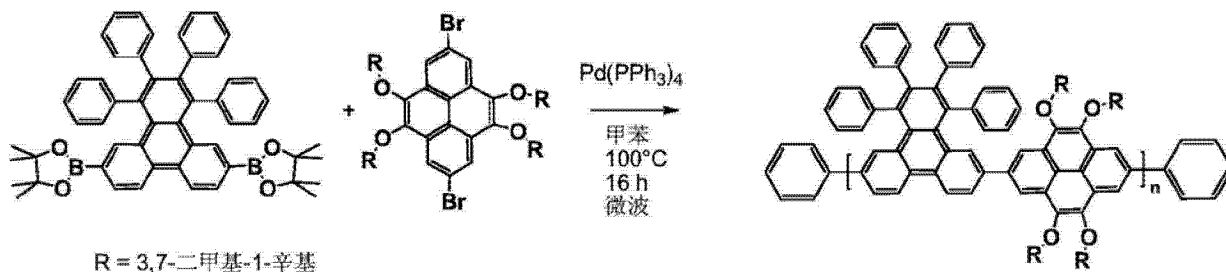
[0247] 实施例 6

[0248]



[0249] a) 将 6, 11- 二溴 -1, 2, 3, 4- 四苯基三苯基 (1.1g, 1.6mmol)、二频哪醇化二硼 (0.9g, 3.5mmol)、AcOK (0.5g, 4.7mmol) 装入 Schlenk 烧瓶中并且溶于 17ml 二噁烷中。使全部混合物脱气并且加入催化剂 $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (0.065g, 0.08mmol) 以及使全部反应混合物加热至 90°C 20h。在减压下除去溶剂并且最后通过色谱在己烷: 二氯甲烷 (1:3) 下在硅胶上提纯产物, 提供期望产物 (0.309g, 25%)。

[0250]



[0251] b) 将 2, 7- 二 -4, 4, 5, 5- 四甲基 (9, 10, 11, 12- 四苯基 - 三苯基 -2- 基) -[1, 3, 2] 二氧杂戊硼烷 (2, 7-di-4, 4, 5, 5-tetramethyl (9, 10, 11, 12-tetraphenyl-triphenylene-2-yl)-[1, 3, 2]dioxaborolane) (0.309g, 0.39mmol)、2, 7- 二溴 -4, 5, 9, 10- 四 (3, 7- 二甲基辛氧基) 芘 (0.388g, 0.39mmol)、 K_2CO_3 水溶液 (3ml/2M)、**Aliquat®** 336 (0.04g, 0.1mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.023g, 0.02mmol) 在甲苯中的悬浮液装入已经用氩气清洗且密封的装备有磁力搅拌棒的微波管中, 在 50W 和激活的冷却下的 CEM Discover 微波炉中强烈搅拌混合物; 使温度在 100°C 保持 5h。依次将在脱气甲苯 (3ml) 中的溴苯 (0.56g, 3.6mmol) 和苯硼酸 (0.28g, 2.3mmol) 加入反应混合物中并且在 100°C 各搅拌 1/2h。在室温下萃取有机层并且用氰化钠水溶液 (1%, $2 \times 50\text{ml}$) 洗涤。再次用甲苯萃取有机层并且真空浓缩溶液直到获得高粘稠溶液。通过缓慢加入 300ml 甲醇沉淀聚合物。滤出聚合物并且依次用甲醇、水、丙酮和甲醇洗涤。再次将聚合物溶解在甲苯中并且在 90°C 下在氰化钠水溶液 (1%, 100ml) 中强烈搅拌 2h。萃取有机相、浓缩并且最后倒入过量甲醇中。滤出聚合物, 并且通过抽提除去低聚馏分 (1 天 / Soxhlet 装置 / 乙酸乙酯)。聚合物的产量: 0.28g (52%)。

[0252] GPC 分析: $M_w = 12.4 \times 10^3 \text{g mol}^{-1}$, $\text{PDI} = 1.4$ (标准 PPP)。