



(21) 申请号 201910364271.8

(22) 申请日 2019.04.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111154075 A

(43) 申请公布日 2020.05.15

(73) 专利权人 天津理工大学
地址 300384 天津市西青区宾水西道391号

(72) 发明人 陆燕 李云翠 张强

(74) 专利代理机构 天津赛凌知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 12270
专利代理师 李蕊

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

(56) 对比文件

CN 102906151 A, 2013.01.30

WO 2011143825 A1, 2011.11.24

WO 2015154190 A1, 2015.10.15

Qiang Zhang et al. A Direct C-H
Coupling Method for Preparing π -
Conjugated Functional Polymers with High
Regioregularity.《Macromolecules》.2017,第
51卷全文.

审查员 尚子扬

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

氟代喹喔啉-噻吩共聚物及其制备方法

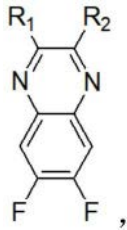
(57) 摘要

本发明公开了氟代喹喔啉-噻吩共聚物及其制备方法,制备方法,包括以下步骤:将氟代喹喔啉衍生物单体、噻吩衍生物单体、溶剂、氧化剂、碱、添加剂和钨催化剂混合,在90~130℃下搅拌反应24~48h,冷却至室温,得到含有氟代喹喔啉-噻吩共聚物的反应液,本发明采用C-H/C-H直接偶联,比传统的C-X/C-M和C-X/C-H等制备技术缩短一到两步有机合成步骤,提高了反应总产率,降低了生产成本;该制备方法原子经济性高,合成的氟代喹喔啉聚合物分子量相对稳定,能控制不同批次的聚合物分子量及其分布相对稳定。

1. 一种氟代喹喔啉-噻吩共聚物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将氟代喹喔啉衍生物单体、噻吩衍生物单体、溶剂、氧化剂、碱、添加剂和钯催化剂混合,在90~130℃下搅拌反应24~48h,冷却至室温20~25℃,得到含有氟代喹喔啉-噻吩共聚物的反应液,将所述反应液逐滴加入至甲醇中进行沉降,抽滤,得到粗产品,将所述粗产品先后依次用甲醇和正己烷索氏抽提,再用氯仿索氏抽提,收集氯仿提取液,浓缩后加入甲醇进行沉降,抽滤,干燥后得到氟代喹喔啉-噻吩共聚物,其中,按物质的量份数计,所述氟代喹喔啉衍生物单体、噻吩衍生物单体、钯催化剂、氧化剂、碱和添加剂的比为1:1:(0.05~0.2):(1~4):(1~4):(0~4);

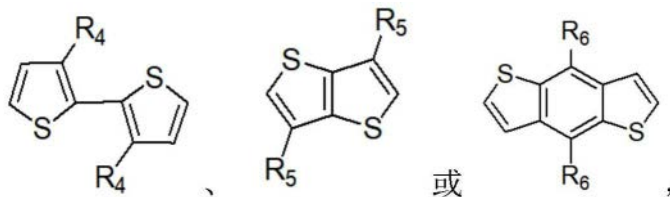
所述氟代喹喔啉衍生物单体的结构通式为:



其中,所述R1为氢、甲基、乙基、十二烷基、十六烷氧基、苯基、对辛基苯基或2-

己基-5-噻吩基,所述R2为氢、甲基、乙基、十二烷基、十六烷氧基、苯基、对辛基苯基或2-己基-5-噻吩基;

所述噻吩衍生物单体为:



其中,所述R4为氢、己基、辛基或十二

烷酯基,所述R5为己基、辛基、十二烷酯基或十二烷磺酰基,所述R6为己基、辛基、辛氧基、十二烷酯基或十二烷磺酰基,所述溶剂为1,4-二氧六环、邻二甲苯、四氢呋喃、N,N-二甲基乙酰胺、甲苯和二甲基亚砷中的一种或几种的混合物,所述氧化剂为Ag₂CO₃、AgF、AgOAc、Ag₂O、Cu(OAc)₂、Cu(OTf)₂、CuCl₂和AgNO₃中的一种或几种的混合物,所述碱为Na₂CO₃、K₂CO₃、Cs₂CO₃、NaHCO₃、NaOAc、KOAc、CsOAc和KF中的一种或几种的混合物,所述添加剂为PPh₃、PCy₃、HBF₄、P(t-Bu)₃、PivOH和HOAc中的一种或几种的混合物;

所述钯催化剂为Pd(dppf)Cl₂、Pd(OAc)₂、PdCl₂、Pd₂(dba)₃、Pd(TFA)₂、PdCl₂(PPh₃)₂、Pd(OH)₂、Pd(PPh₃)₄和Pd/C中的一种或几种的混合物。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,搅拌反应的温度为100~120℃。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述氟代喹喔啉衍生物单体和噻吩衍生物单体在所述溶剂中的浓度各为0.01~1mol/L。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述氟代喹喔啉衍生物单体和噻吩衍生物单体在所述溶剂中的浓度各为0.1~0.5mol/L。

氟代喹喔啉-噻吩共聚物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于共轭聚合物技术领域,具体来说涉及一种氟代喹喔啉-噻吩共聚物及其制备方法。

背景技术

[0002] 含有氟代喹喔啉结构单元的共轭聚合物在光伏材料中具有广泛的应用,这些共轭聚合物通常具有给体(D)-受体(A)交替的结构特征。目前报道的合成方法主要有Suzuki法、Stille法、McCullough法、Rieke法、GRIM法以及直接芳基化法等偶联聚合方法。这些合成方法需要对单体进行预修饰,制备其相应的有机金属化合物或卤代物,而这些有机金属化合物通常极不稳定,并且合成方法严苛,如需要极低的温度,无氧等,反应步骤多,耗时,成本高,且在光伏器件应用中还需要对聚合物进行封端的处理。

发明内容

[0003] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种氟代喹喔啉-噻吩共聚物的制备方法,该制备方法以氟代喹喔啉衍生物单体为受体结构单元,噻吩衍生物单体为给体结构单元,利用钯催化剂氧化C-H/C-H偶联缩聚法直接制备了氟代喹喔啉-噻吩共聚物,本发明较传统方法合成步骤少,避免了有机金属化合物、卤化物的制备环节,减少了反应步骤,节约了成本。另外,本发明原料简单易得,不需要对单体进行预处理,原子经济性高,且不同批次合成的共聚物分子量及其分布相对稳定。

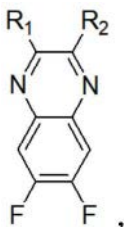
[0004] 本发明的另一目的是提供上述制备方法获得的氟代喹喔啉-噻吩共聚物。

[0005] 本发明的目的是通过下述技术方案予以实现的。

[0006] 一种氟代喹喔啉-噻吩共聚物的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 将氟代喹喔啉衍生物单体、噻吩衍生物单体、溶剂、氧化剂、碱、添加剂和钯催化剂混合,在90~130℃下搅拌反应24~48h,冷却至室温20~25℃,得到含有氟代喹喔啉-噻吩共聚物的反应液,其中,按物质的量份数计,所述氟代喹喔啉衍生物单体、噻吩衍生物单体、钯催化剂、氧化剂、碱和添加剂的比为1:1:(0.005~0.2):(0~10):(0~10):(0~10);

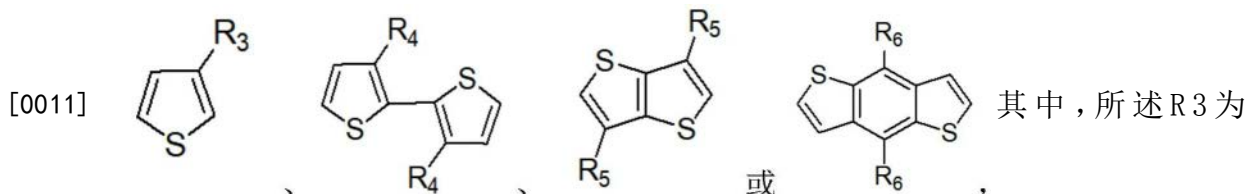
[0008] 所述氟代喹喔啉衍生物单体的结构通式为:



[0009] 其中,所述R1为氢、甲基、乙基、十二烷基、十六烷氧基、苯基、对辛基苯基

或2-己基-5-噻吩基,所述R2为氢、甲基、乙基、十二烷基、十六烷氧基、苯基、对辛基苯基或2-己基-5-噻吩基;

[0010] 所述噻吩衍生物单体为:



氢、甲基、己基、辛基、十二烷基,所述R4为氢、己基、辛基或十二烷基酯基,所述R5为、己基、辛基、十二烷基酯基或十二烷基磺酰基,所述R6为己基、辛基、辛氧基、十二烷基酯基或十二烷基磺酰基。

[0012] 在上述技术方案中,所述溶剂为甲苯、1,4-二氧六环、邻二甲苯、四氢呋喃、N,N-二甲基乙酰胺、甲苯和二甲基亚砷中的一种或几种的混合物;

[0013] 所述氧化剂为 Ag_2CO_3 、AgF、AgOAc、 Ag_2O 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 、 CuCl_2 和 AgNO_3 中的一种;

[0014] 所述碱为 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 NaHCO_3 、NaOAc、KOAc、CsOAc和KF中的一种;

[0015] 所述添加剂为 PPh_3 、 PCy_3HBF_4 、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 、PivOH(新戊酸)和HOAc中的一种;

[0016] 所述钯催化剂为 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 PdCl_2 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{TFA})_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和钯碳中的一种。

[0017] 在上述技术方案中,按物质的量份数计,所述氟代喹啉衍生物单体、噻吩衍生物单体、钯催化剂、氧化剂、碱和添加剂的比为1:1:(0.05~0.2):(1~4):(1~4):(0~4)。

[0018] 在上述技术方案中,所述碱为 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 或KOAc,所述氧化剂为 Ag_2CO_3 或 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$,所述钯催化剂为 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 或 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,所述溶剂为四氢呋喃或N,N-二甲基乙酰胺。

[0019] 在上述技术方案中,搅拌反应的温度为100~120℃。

[0020] 在上述技术方案中,所述氟代喹啉衍生物单体和噻吩衍生物单体在所述溶剂中的浓度各为0.01~1mol/L,优选为0.1~0.5mol/L。

[0021] 在上述技术方案中,将所述反应液逐滴加入至甲醇中进行沉降,抽滤,得到粗产品,将所述粗产品先后依次用甲醇和正己烷索氏抽提,再用氯仿索氏抽提,收集氯仿提取液,浓缩后加入甲醇进行沉降,抽滤,干燥后得到氟代喹啉-噻吩共聚物。

[0022] 上述制备方法获得的氟代喹啉-噻吩共聚物。

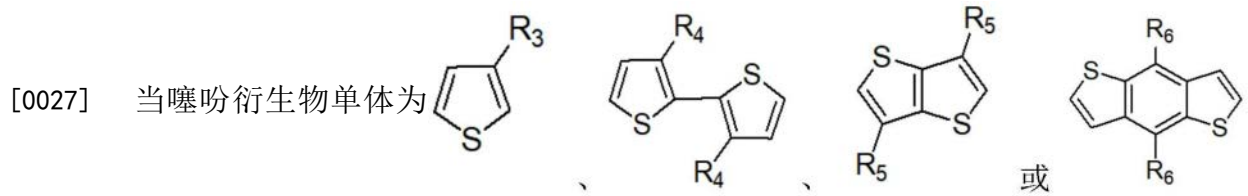
[0023] 与现有技术路线相比,本发明具有合成步骤少、原料简单易得、原子经济性高、聚合物分子量及其分布相对稳定的特点,具体表现在:

[0024] 1. 本发明采用C-H/C-H直接偶联,比传统的C-X/C-M和C-X/C-H等制备技术缩短一到两步有机合成步骤,提高了反应总产率,降低了生产成本;

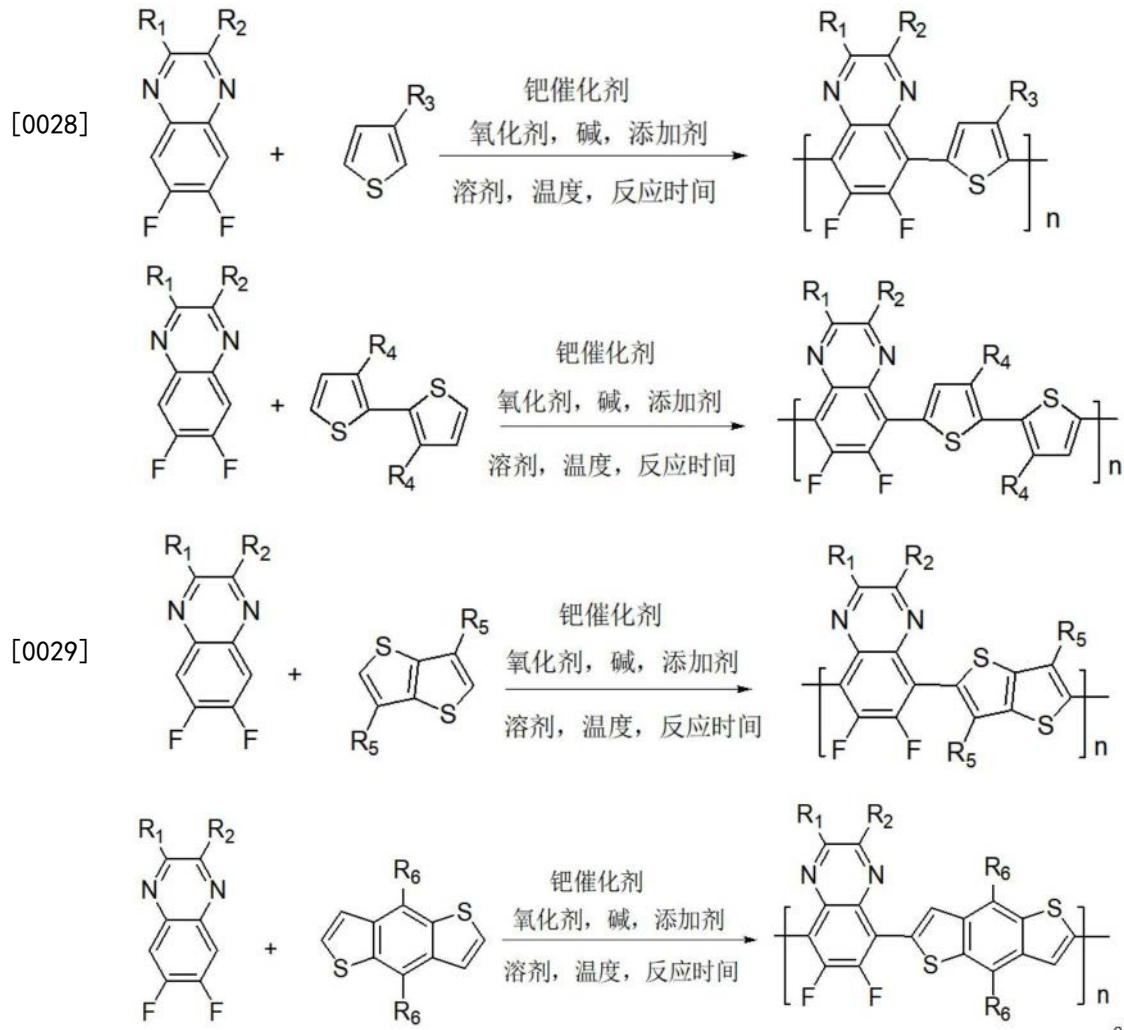
[0025] 2. 所需原料简单易得,所涉及的C-H/C-H偶联缩聚方法不需要预处理,直接可以进行聚合,不需要预先制备相应的有机金属化合物或卤代烃单体,避免了后续聚合物的封端等问题;

[0026] 3. 该制备方法原子经济性高,合成的氟代喹啉聚合物分子量相对稳定,能控制不同批次的聚合物分子量及其分布相对稳定,为氟代喹啉衍生物单体和噻吩衍生物单体的共聚物。

具体实施方式



时,本发明的制备方法的反应式如下:



[0030] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的技术方案。下述实施例中所涉及药品的购买源如下:

[0031]

试剂	纯度	试剂购买源
二氯甲烷	分析纯	天津市津东天正精细化学试剂厂
无水硫酸钠	分析纯	天津恒山化工科技有限公司
柱层析硅胶	100 目	天津恒山化工科技有限公司
四氢呋喃	分析纯	天津市津东天正精细化学试剂厂
甲苯	分析纯	天津市津东天正精细化学试剂厂
二甲基亚砷	分析纯	天津市津东天正精细化学试剂厂
甲醇	分析纯	天津市津东天正精细化学试剂厂
氯仿	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙醇	分析纯	天津市津东天正精细化学试剂厂
正己烷	分析纯	天津市津东天正精细化学试剂厂
乙酸乙酯	分析纯	天津恒山化工科技有限公司
乙酸	分析纯	天津市津东天正精细化学试剂厂
N,N-二甲基甲酰胺	99.9%	萨恩化学技术(上海)有限公司

[0032]

N,N-二甲基乙酰胺	99.9%	萨恩化学技术(上海)有限公司
丙酮酸甲酯	98%	上海麦克林生化科技有限公司
碳酸钾	99.9%	上海麦克林生化科技有限公司
1-溴-2-己基癸烷	98%	河南普赛化工产品有限公司
氯化铵	97%	天津市希恩斯生化科技有限公司
无水硫酸镁	97%	上海麦克林生化科技有限公司
4,5-二氟苯-1,2-二胺	98%	北京百灵威科技有限公司
2,2'-二噻吩	≥98%	沃尔吉明北京技术开发院
碳酸银	98%	天津市风船化学试剂科技有限公司
氧化银	99.9%	北京百灵威科技有限公司
醋酸银	99.5%	天津市光复精细化工研究所
硝酸银	98%	上海梦痴环保科技有限公司
醋酸铜	98%	天津市希恩斯生化科技有限公司
氯化铜	98%	北京偶合科技有限公司
醋酸钾	99%	北京百灵威科技有限公司
醋酸钠	≥99%	北京百灵威科技有限公司
碳酸铯	99.9%	北京百灵威科技有限公司
醋酸铯	99%	北京华威科锐化工有限公司
醋酸钡	98%	萨恩化学技术(上海)有限公司
氟化钾	99%	上海麦克林生化科技有限公司
三(二亚苄基丙酮)二钡	98%	北京华威科锐化工有限公司
(1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁)二氯化钡	98%	天津市希恩斯生化科技有限公司
双三苯基磷二氯化钡	99%	上海吉至生化科技有限公司
四(三苯基磷)钡	99.9%	北京百灵威科技有限公司
氯化钡	98%	东京化成工业株式会社
三环己基膦氟硼酸盐	98%	上海柏卡化学技术有限公司
1,2-双(4-辛氧苯基)乙烷	97%	南京康满林化工实业有限公司

	-1,2-二酮		
	3,3'-二辛基-2,2'-二噻吩	98%	河南普赛化工产品有限公司
	13,14-双十二烷基二酮	98%	河南普赛化工产品有限公司
	1,2-二((5-己基)噻吩基) -2,2'-二噻吩二酮	98%	河南普赛化工产品有限公司
	联苯甲酰	98%	天津市希恩斯生化科技有限公司
[0033]	3,6-二辛氧基苯并 [1,2-b;4,5-b]噻吩	98%	天津市希恩斯生化科技有限公司
	3,3'-二己基并噻吩	98%	河南普赛化工产品有限公司
	3,4-乙烯二氧噻吩	98%	天津市希恩斯生化科技有限公司
	3,4-二氰基噻吩	95%	北京百灵威科技有限公司
	3,3'-二辛基二噻吩	98%	天津市希恩斯生化科技有限公司
	特戊酸	99%	上海麦克林生化科技有限公司

[0034] 下述实施例中所涉及仪器的型号如下：

	实验仪器	型号
	400M 核磁共振谱仪 (NMR)	Bruker AV400MHz
[0035]	凝胶渗透色谱 (GPC)	Waters 1525
	真空干燥箱	常熟市中盛医用仪表有限公司

[0036] 采用索式提取方法对下述实施例所得反应液进行提取，索式提取方法的步骤为：将1mL反应液以每秒钟2滴（每滴的体积为1mL）的速度滴入100mL甲醇中进行沉降，沉降24h，抽滤，得到粗产品。将粗产品分别先后用甲醇和正己烷索氏提取24小时，用于除去杂质和低分子量聚合物，最后用氯仿索氏抽提至索氏提取管中氯仿无色，停止抽提，收集氯仿提取液，浓缩至2mL，滴入60mL甲醇中进行沉降，沉降24h，抽滤，得到固体为氟代喹啉啉-噻吩共聚物。

[0037] 下述实施例中涉及原料如下：

[0038]	氟代喹啉啉 衍生物单体	噻吩衍 生物单 体	溶剂	氧化 剂	碱	添加 剂	钯催化剂	时 间 (h)	温 度 (°C)	产 率 (%)	Mn (kDa)	PDI

实施例 1	6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹啉 0.095 mmol	2,2'-二噻吩 0.095 mmol	N,N-二甲基乙酰胺 1 mL	碳酸银 0.38 mmol	醋酸钾 0.38 mmol	三环己基膦硼酸盐 0.038 mmol	醋酸钡 0.0095 mmol	48	110	63	4.6	1.2
实施例 2	6,7-二氟-2,3-双(4-辛氧苯基)喹啉 0.1 mmol	3,3'-二辛基-2,2'-二噻吩 0.1 mmol	N,N-二甲基乙酰胺 0.25 mL	醋酸铜 0.2 mmol	碳酸钾 0.4 mmol	-	(1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁)二氯化钡 0.01 mmol	48	110	54	5.0	1.3
实施例 3	6,7-二氟-2,3-二甲基喹啉 0.1 mmol	3,6-二辛氧基苯并[1,2-b;4,5-b]噻吩 0.1 mmol	N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷的混合溶液(体积比为 20:1) 1 mL	氧化银 0.3 mmol	醋酸钠 0.3 mmol	-	三(二亚苄基丙酮)二钨 0.005 mmol	48	100	50	3.4	1.5
实施例 4	6,7-二氟-1,3-二噻吩喹啉 0.1 mmol	3,3'-二己基并噻吩 0.1 mmol	四氢呋喃 0.5 mL	醋酸银 0.4 mmol	碳酸铯 0.4 mmol	特戊酸 0.2 mmol	双三苯基膦二氯化钨 0.01 mmol	48	120	72	5.1	1.3
实施例 5	6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹啉 0.1 mmol	3,6-二辛氧基苯并[1,2-b;4,5-b]噻吩 0.1 mmol	二甲基亚砷 1 mL	硝酸银 0.4 mmol	醋酸铯 0.4 mmol	-	四(三苯基膦)钨 0.01 mmol	48	110	56	5.2	1.3
实施例 6	6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹啉 0.1 mmol	3-己基噻吩 0.1 mmol	甲苯 1 mL	氯化铜 0.4 mmol	氟化钾 0.4 mmol	-	氯化钨 0.02 mmol	48	100	57	3.1	1.3
实施例 7	6,7-二氟-2,3-二苯基喹啉 0.1 mmol	3,3'-二辛基-2,2'-二噻吩 0.1 mmol	N,N-二甲基乙酰胺 1 mL	碳酸银 0.4 mmol	醋酸钾 0.4 mmol	-	醋酸钨 0.01 mmol	48	110	70	3.3	1.7
实施例 8	6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹啉 0.1 mmol	3,3'-双十二烷基磺酰基并噻吩 0.1 mmol	N,N-二甲基乙酰胺 1 mL	碳酸银 0.4 mmol	碳酸钾 0.4 mmol	-	醋酸钨 0.01 mmol	48	110	56	3.5	1.5
实施例 9	6,7-二氟-2,3-二苯基喹啉 0.1 mmol	3-甲基噻吩 0.1 mmol	四氢呋喃 1 mL	醋酸铜 0.2 mmol	碳酸钾 0.4 mmol	-	(1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁)二氯化钨 0.02 mmol	48	120	67	4.0	1.7

[0039]

							mmol						
[0040]	实施例10	6,7-二氟-2,3-二苯基喹啉 0.1 mmol	3,6-二辛氧基苯并[1,2-b;4,5-b]噻吩 0.1 mmol	N,N-二甲基乙酰胺 1 mL	硝酸银 0.4 mmol	醋酸钾 0.4 mmol	-	醋酸钡 0.01 mmol	48	110	75	5.0	1.4

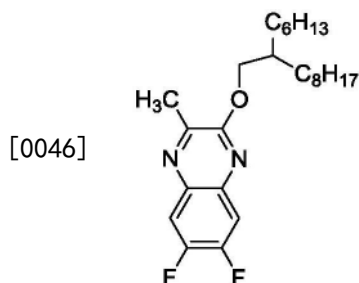
[0041] 实施例1

[0042] 一种氟代喹啉-噻吩共聚物的制备方法,包括以下步骤:

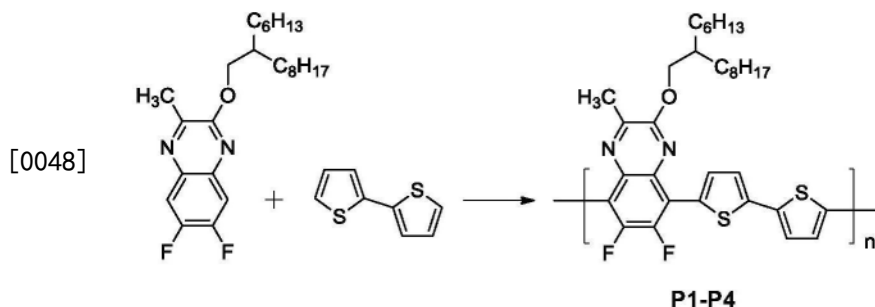
[0043] 将6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹啉(0.095mmol)、2,2'-二噻吩(0.095mmol)、碳酸银(0.38mmol)、醋酸钾(0.38mmol)、三环己基磷氟硼酸盐(0.038mmol)和醋酸钡(0.0095mmol)依次加入到反应器中,取1mL N,N-二甲基乙酰胺将上述原料溶解,升温至110℃,在磁力搅拌条件下反应48h后,停止反应,冷却至室温20~25℃,得到含有氟代喹啉-噻吩共聚物的反应液。采用索式提取方法对所得反应液进行提取,将提取所得固体在60℃真空干燥箱中干燥12h,即得共聚物P1为6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹啉-2,2'-二噻吩(36.8mg,产率63%, M_n 4.6kDa,PDI 1.2)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ :7.08(d,4H),4.39(d,2H),3.04(dd,3H),1.90(s,1H),1.33-0.91(d,30H)。

[0044] 再重复实施例1中制备方法3次,采用索式提取方法对所得反应液进行提取。所得氟代喹啉-噻吩共聚物分别标记为P2(35.1mg,产率60%,4.3kDa,PDI 1.4)、P3(38mg,产率65%,4.5kDa PDI 1.3)和P4(35.6mg,产率61%,4.0kDa,PDI 1.3)。

[0045] 上述氟代喹啉衍生物单体(6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹啉)的结构式为:



[0047] 上述制备方法的反应过程为:



[0049] 合成氟代喹啉衍生物单体的步骤为(Sun,C.;Pan,F.;Bin,H.;Zhang,J.;Xue,L.;Qiu,B.;Wei,Z.;Zhang,Z.G.;Li,Y.,A low cost and high performance polymer donor material for polymer solar cells.Nature communications 2018,9(1),743.):

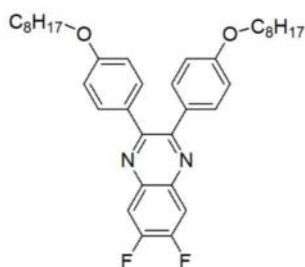
将4,5-二氟苯-1,2-二胺(27.75mmol)溶于100mL乙醇中,冰水浴中将2.5mL丙酮酸甲酯以每秒2滴的速度滴入,滴加完后升温至40℃,磁力搅拌下冷凝回流6h后,停止反应,冷却至室温。抽滤得到白色固体(3.25g,60%)。将白色固体(16.57mmol)溶于100mL N,N-二甲基乙酰胺中,依次加入碳酸钾(19.9mmol)和1-溴-2-己基癸烷(16.57mmol),升温至80℃,磁力搅拌下冷凝回流24h后,停止反应,冷却至室温。用150mL饱和氯化铵水溶液洗涤,再用50mL二氯甲烷萃取,得到有机相,再将有机相用500mL去离子水水洗后,将水相用50mL二氯甲烷萃取3次,合并二氯甲烷萃取所得有机相,用无水硫酸镁干燥,抽滤除去硫酸镁,减压蒸馏浓缩至2mL,通过柱层析,即得无色液体为氟代喹啉衍生物单体(3.2g,46%)。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ:7.67(dd,1H),7.55-7.47(m,1H),4.34(d,2H),2.61(s,3H),1.91-1.81(m,1H),1.49-1.19(m,27H),0.87(dd,7H)。¹³C NMR(100MHz,CDCl₃) δ:179.0,157.43,148.94,139.14,135.6,114.21,113.51,70.27,37.85,32.36,32.30,32.00,30.44,30.17,30.11,30.04,29.80,27.30,27.27,23.14,20.48,14.59.

[0050] 实施例2

[0051] 一种氟代喹啉-噻吩共聚物的制备方法,包括以下步骤:

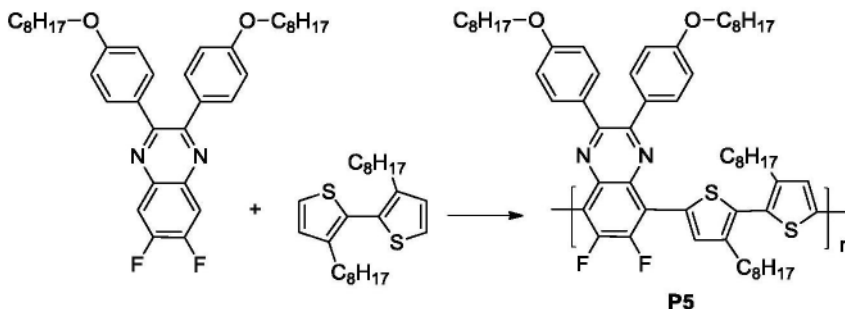
[0052] 将6,7-二氟-2,3-双(4-辛氧苯基)喹啉(0.1mmol)、3,3'-二辛基-2,2'-二噻吩(0.1mmol)、醋酸铜(0.2mmol)、碳酸钾(0.4mmol)、(1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁)二氯化钪(0.01mmol)依次加入到反应瓶中,取0.25mL N,N-二甲基乙酰胺将原料溶解,升温至110℃,在磁力搅拌条件下反应48h后,停止反应,冷却至室温20~25℃,得到含有氟代喹啉-噻吩共聚物的反应液。采用索式提取方法对所得反应液进行提取,将提取所得固体在60℃真空干燥箱中干燥12h,即得共聚物P5为6,7-二氟-2,3-双(4-辛氧苯基)喹啉-3,3'-二辛基-2,2'-二噻吩(51.2mg,产率54%,M_n 5.0kDa,PDI 1.3)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ:7.34(s,4H),6.83(s,4H),6.40(s,2H),3.94(t,4H),2.72(d,4H),1.78-0.96(m,60H)

[0053] 上述氟代喹啉衍生物单体(6,7-二氟-2,3-双(4-辛氧苯基)喹啉)的结构式为:



[0054]

[0055] 上述制备方法的反应过程为:



[0056]

[0057] 合成氟代喹啉衍生物单体的步骤为(Xu,X.;Wu,Y.;Fang,J.;Li,Z.;Wang,Z.;

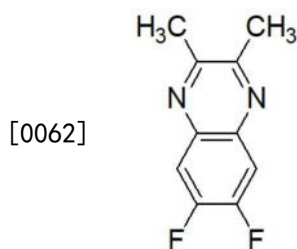
Li, Y.; Peng, Q., Side-Chain Engineering of Benzodithiophene-Fluorinated Quinoxaline Low-Band-Gap Co-polymers for High-Performance Polymer Solar Cells. *Chemistry-A European Journal* 2014, 20 (41), 13259-13271. : 将4,5-二氟苯-1,2-二胺 (10mmol) 溶于60mL乙酸中, 再加入1,2-双(4-辛氧苯基)乙烷-1,2-二酮 (10mmol), 升温至50℃, 磁力搅拌10min, 冷凝回流反应2h后, 停止反应, 冷却至室温。抽滤, 将抽滤所得固体用150mL乙醇洗涤后, 抽滤, 将抽滤所得固体在50℃真空干燥箱中干燥12h, 即得白色固体为氟代喹啉衍生物单体 (4.14g, 82.4%)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ: 7.8 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.21 (m, 2H), 7.16 (d, 2H), 6.94 (dd, 2H), 3.86 (t, 4H), 1.73 (m, 4H), 1.42 (m, 4H), 1.33-1.29 (m, 16H), 0.89 (t, 6H)。¹³C NMR (CDCl₃, 125MHz) δ: 159.11, 153.99, 151.60, 149.61, 138.81, 136.07, 129.39, 122.46, 116.63, 115.76, 68.14, 31.85, 29.35, 29.28, 29.12, 26.03, 22.68, 14.12.

[0058] 实施例3

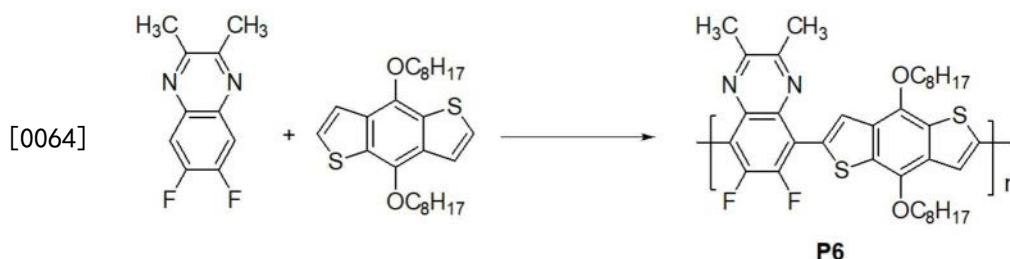
[0059] 一种氟代喹啉-噻吩共聚物的制备方法, 包括以下步骤:

[0060] 将6,7-二氟-2,3-二甲基喹啉 (0.1mmol)、3,6-二辛氧基苯并[1,2-b;4,5-b]噻吩 (0.1mmol)、氧化银 (0.3mmol)、醋酸钠 (0.3mmol) 和三(二亚苄基丙酮)二钯 (0.005mmol) 依次加入到反应瓶中, 取1mL溶剂将原料溶解, 升温至100℃, 在磁力搅拌条件下反应48h后, 停止反应, 冷却至室温20~25℃, 得到含有氟代喹啉-噻吩共聚物的反应液, 其中, 溶剂为体积比为20:1的N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砜的混合物。采用索式提取方法对所得反应液进行提取, 将提取所得固体在真空干燥箱中60℃干燥12h, 即得共聚物P6为6,7-二氟-2,3-二甲基喹啉-3,6-二辛氧基苯并[1,2-b;4,5-b]噻吩 (31.8mg, 产率50%, M_n 3.4kDa, PDI 1.5)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 7.30 (t, 2H), 3.94 (t, 4H), 3.04 (dd, 6H), 1.71-0.96 (m, 30H)。

[0061] 上述氟代喹啉衍生物单体 (6,7-二氟-2,3-二甲基喹啉) 的结构式为:



[0063] 上述制备方法的反应过程为:



[0065] 合成氟代喹啉衍生物单体的步骤为 (Iyer, A.; Bjorgaard, J.; Anderson, T.; Köse, M.E., Quinoxaline-Based Semiconducting Polymers: Effect of Fluorination on the Photophysical, Thermal, and Charge Transport Properties. *Macromolecules* 2012, 45 (16), 6380-6389.): 将4,5-二氟苯-1,2-二胺 (7.3mmol)、丁二酮 (8.6mmol) 溶于

60mL乙醇,升温至80℃,磁力搅拌下冷凝回流24h后,停止反应,冷却至室温,待析出固体后,进行抽滤。将固体用100mL甲醇进行洗涤,抽滤,再在60℃真空干燥箱中干燥12h,即得氟代喹啉噻吩生物单体(1.0g,70.2%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ:7.76(t,2H),2.73(t,6H)。¹³C NMR(100MHz,CDCl₃) δ:156.5,153.4,137.9,113.9,18.7。

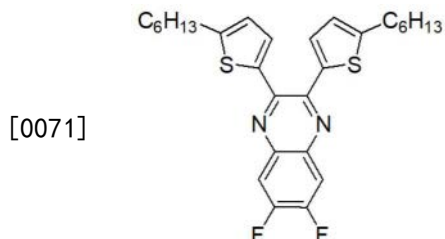
[0066] 实例例4

[0067] 一种氟代喹啉噻吩共聚物的制备方法,包括以下步骤:

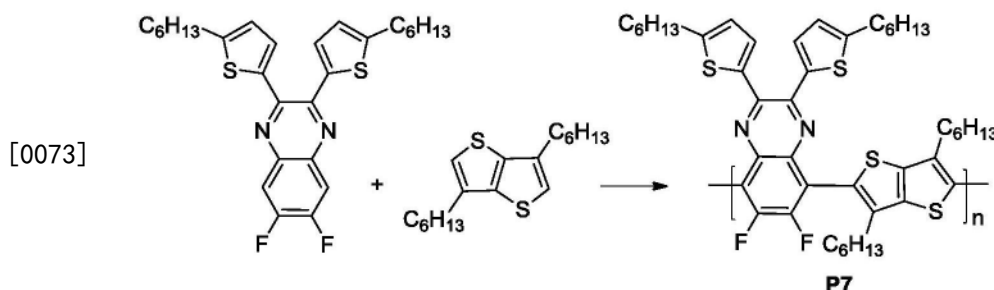
[0068] 将6,7-二氟-1,3-二己基噻吩喹啉(0.1mmol)、3,3'-二己基并噻吩(0.1mmol)、醋酸银(0.4mmol)、碳酸铯(0.4mmol)、特戊酸(0.2mmol)和双三苯基磷二氯化钨(0.01mmol)依次加入到反应瓶中,取0.5mL四氢呋喃将原料溶解,升温至120℃,在磁力搅拌条件下反应48h后,停止反应,冷却至室温20~25℃,得到含有氟代喹啉噻吩共聚物的反应液。

[0069] 采用索式提取方法对所得反应液进行提取,将提取所得固体在60℃真空干燥箱中干燥12h,即得共聚物P7为6,7-二氟-1,3-二己基噻吩喹啉-3,3'-二己基并噻吩共聚物(57.8mg,产率72%,M_n 5.1kDa,PDI 1.3)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ:6.70(d,4H),2.55(dd,8H),1.62-0.96(d,44H)

[0070] 上述氟代喹啉噻吩生物单体(6,7-二氟-1,3-二己基噻吩喹啉)的结构式为:



[0072] 上述制备方法的反应过程为:



[0074] 合成氟代喹啉噻吩生物单体的步骤为(Chen H C,Chen Y H,Liu C H,et al.Fluorinated thienyl-quinoxaline-based D-p-A-type copolymer toward efficient polymer solar cells:synthesis,characterization,and photovoltaic properties[J].Polymer Chemistry,2013,4(11):3411-3418.):将4,5-二氟苯-1,2-二胺(10mmol)溶于60mL乙酸,升温至50℃,磁力搅拌4h后,再加入1,2-二((5-己基)噻吩基)-2,2'-二噻吩二酮(10mmol),继续于50℃加热,磁力搅拌下冷凝回流反应8h,停止反应,冷却至室温。加入50mL二氯甲烷进行萃取。再将二氯甲烷萃取所得有机相用500mL去离子水水洗后,将水相用50mL二氯甲烷萃取3次,合并二氯甲烷萃取所得有机相,用无水硫酸镁干燥后,抽滤除去硫酸镁,减压蒸馏浓缩至2mL,通过柱层析,得到固体为氟代喹啉噻吩生物单体(3.40g,68%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ:7.8(d,2H),7.38(d,2H),6.70(d,2H),2.85(t,4H),1.76-1.68(m,4H),1.53-1.36(m,4H),1.33-1.29(m,8H),0.88(t,6H)。¹³C NMR(100MHz,

CDCl_3) δ : 152.32, 151.59, 149.03, 147.20, 137.91, 135.12, 130.43, 125.00, 31.52, 31.45, 30.44, 28.83, 22.55, 14.04.

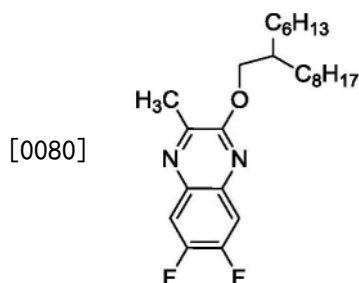
[0075] 实施例5

[0076] 一种氟代喹啉-噻吩共聚物的制备方法,包括以下步骤:

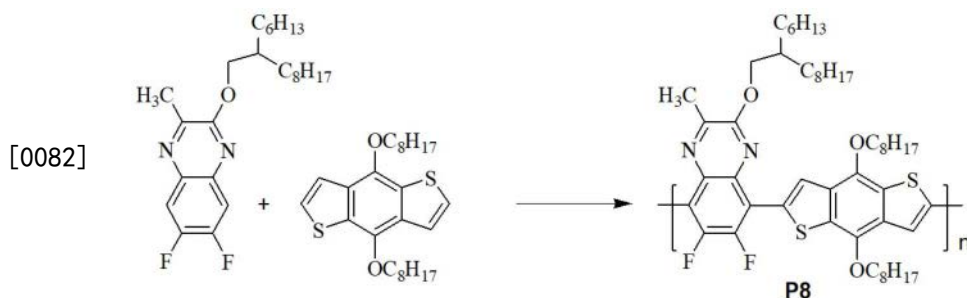
[0077] 将6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹啉 (0.1mmol)、3,6-二辛氧基苯并[1,2-b;4,5-b]噻吩 (0.1mmol)、硝酸银 (0.4mmol)、醋酸铯 (0.4mmol) 和四(三苯基磷)钼 (0.01mmol) 依次加入到反应瓶中,取1.0mL二甲基亚砜将原料溶解,升温至110℃,在磁力搅拌条件下反应48h后,停止反应,冷却至室温20~25℃,得到含有氟代喹啉-噻吩共聚物的反应液。

[0078] 采用索式提取方法对所得反应液进行提取,将提取所得固体在60℃真空干燥箱中干燥12h,即得共聚物P8为6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹啉-3,6-二辛氧基苯并[1,2-b;4,5-b]噻吩共聚物 (48.3mg, 产率56%, M_n 5.2kDa, PDI 1.3)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ : 7.53 (t, 2H), 4.24 (t, 6H), 3.04 (dd, 3H), 1.90 (s, 1H), 1.70-0.82 (m, 60H)。

[0079] 上述氟代喹啉衍生物单体 (6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹啉) 的结构式为:



[0081] 上述制备方法的反应过程为:



[0083] 合成氟代喹啉衍生物单体的步骤为 (Sun, C.; Pan, F.; Bin, H.; Zhang, J.; Xue, L.; Qiu, B.; Wei, Z.; Zhang, Z.G.; Li, Y., A low cost and high performance polymer donor material for polymer solar cells. Nature communications 2018, 9(1), 743.): 将4,5-二氟苯-1,2-二胺 (27.75mmol) 溶于100mL乙醇中,冰水浴中将2.5mL丙酮酸甲酯以每秒钟2滴的速度滴入,滴加完后升温至40℃,磁力搅拌下冷凝回流6h后,停止反应,冷却至室温。抽滤得到白色固体 (3.25g, 60%)。将白色固体 (16.57mmol) 溶于100mL N,N-二甲基乙酰胺中,依次加入碳酸钾 (19.9mmol)、1-溴-2-己基癸烷 (16.57mmol),升温至80℃,磁力搅拌下冷凝回流24h后,停止反应,冷却至室温。用150mL饱和氯化铵水溶液洗后,用50mL二氯甲烷萃取。再将二氯甲烷萃取所得有机相用500mL去离子水水洗后,将水相用50mL二氯甲烷萃取3次,合并二氯甲烷萃取所得有机相,用无水硫酸镁干燥后,抽滤除去硫酸镁,减压蒸馏浓缩至2mL,通过柱层析,即得无色液体 (3.2g, 46%) 为氟代喹啉衍生物单体。 ^1H NMR

(400MHz, CDCl_3) δ : 7.67 (dd, 1H), 7.55-7.47 (m, 1H), 4.34 (d, 2H), 2.61 (s, 3H), 1.91-1.81 (m, 1H), 1.49-1.19 (m, 27H), 0.87 (dd, 7H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ : 179.0, 157.43, 148.94, 139.14, 135.6, 114.21, 113.51, 70.27, 37.85, 32.36, 32.30, 32.00, 30.44, 30.17, 30.11, 30.04, 29.80, 27.30, 27.27, 23.14, 20.48, 14.59.

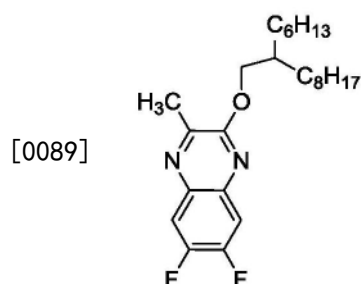
[0084] 实施例6

[0085] 一种氟代喹喔啉-噻吩共聚物的制备方法,包括以下步骤:

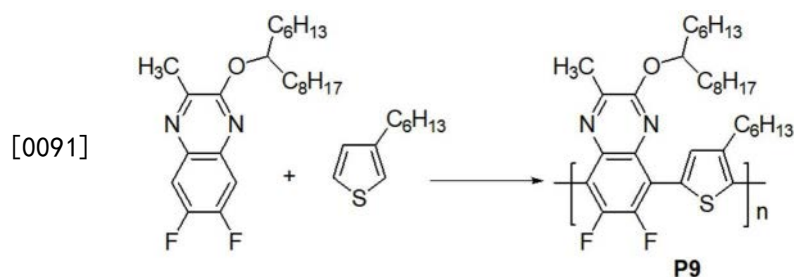
[0086] 将6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹喔啉 (0.1mmol)、3-己基噻吩 (0.1mmol)、氯化铜 (0.4mmol)、氟化钾 (0.4mmol) 和氯化钡 (0.02mmol) 依次加入到反应瓶中,取1mL甲苯将原料溶解,升温至100 $^{\circ}\text{C}$,在磁力搅拌条件下反应48h后,停止反应,冷却至室温20~25 $^{\circ}\text{C}$,得到含有氟代喹喔啉-噻吩共聚物的反应液。

[0087] 采用索式提取方法对所得反应液进行提取,将提取所得固体在60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥12h,得共聚物P9为6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹喔啉-3-己基噻吩共聚物 (32.5mg, 产率57%, Mn 3.1kDa, PDI 1.3)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ : 7.08 (d, 2H), 4.39 (d, 2H), 3.04 (dd, 15.9, 3H), 1.90 (s, 1H), 1.55-0.81 (d, 30H)。

[0088] 上述氟代喹喔啉衍生物单体 (6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹喔啉) 的结构式为:



[0090] 上述制备方法的反应过程为:



[0092] 合成氟代喹喔啉衍生物单体的步骤为 (Sun, C.; Pan, F.; Bin, H.; Zhang, J.; Xue, L.; Qiu, B.; Wei, Z.; Zhang, Z.G.; Li, Y., A low cost and high performance polymer donor material for polymer solar cells. Nature communications 2018, 9(1), 743.): 将4,5-二氟苯-1,2-二胺 (27.75mmol) 溶于100mL乙醇中,冰水浴中将2.5mL丙酮酸甲酯以每秒钟2滴的速度滴入,滴加完后升温至40 $^{\circ}\text{C}$,磁力搅拌下冷凝回流6h后,停止反应,冷却至室温。抽滤得到白色固体 (3.25g, 60%)。将白色固体 (16.57mmol) 溶于100mL N,N-二甲基乙酰胺中,依次加入碳酸钾 (19.9mmol)、1-溴-2-己基癸烷 (16.57mmol),升温至80 $^{\circ}\text{C}$,磁力搅拌下冷凝回流24h后,停止反应,冷却至室温。用150mL饱和氯化铵水溶液洗后,用50mL二氯甲烷萃取。再将二氯甲烷萃取所得有机相用500mL去离子水水洗后,将水相用50mL二氯甲烷萃取3次,合并二氯甲烷萃取所得有机相,用无水硫酸镁干燥后,抽滤除去硫酸镁,减压蒸馏浓

缩至2mL,通过柱层析,即得无色液体为氟代喹喔啉-噻吩共聚物(3.2g,46%)。¹H NMR (400MHz,CDCl₃) δ:7.67(dd,1H),7.55-7.47(m,1H),4.34(d,2H),2.61(s,3H),1.91-1.81(m,1H),1.49-1.19(m,27H),0.87(dd,7H)。¹³C NMR(100MHz,CDCl₃) δ:179.0,157.43,148.94,139.14,135.6,114.21,113.51,70.27,37.85,32.36,32.30,32.00,30.44,30.17,30.11,30.04,29.80,27.30,27.27,23.14,20.48,14.59。

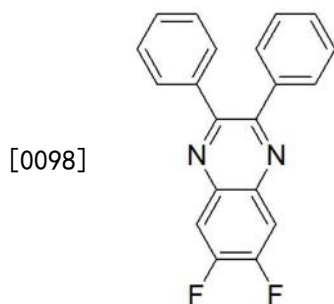
[0093] 实施例7

[0094] 一种氟代喹喔啉-噻吩共聚物的制备方法,包括以下步骤:

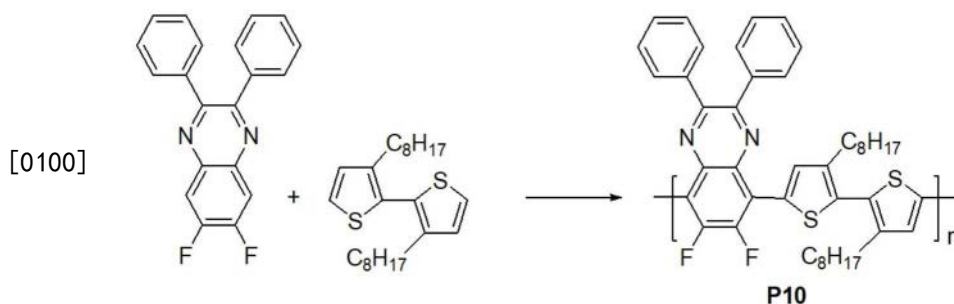
[0095] 将6,7-二氟-2,3-二苯基喹喔啉(0.1mmol)、3,3'-二辛基-2,2'-二噻吩(0.1mmol)、碳酸银(0.4mmol)、醋酸钾(0.4mmol)和醋酸钡(0.01mmol)依次加入到反应瓶中,取1.0mL N,N-二甲基乙酰胺将原料溶解,升温至110℃,在磁力搅拌条件下反应48h后,停止反应,冷却至室温20~25℃,得到含有氟代喹喔啉-噻吩共聚物的反应液。

[0096] 采用索式提取方法对所得反应液进行提取,将提取所得固体在60℃真空干燥箱中干燥12h,即得共聚物P10为6,7-二氟-2,3-二苯基喹喔啉-3,3'-二辛基-2,2'-二噻吩共聚物(49.3mg,产率70%,M_n 3.3kDa,PDI 1.7)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ:7.48(s,4H),7.32,7.22(s,6H),6.70(s,2),2.72(d,4H),1.78-0.53(m,30H)。

[0097] 上述氟代喹喔啉衍生物单体(6,7-二氟-2,3-二苯基喹喔啉)的结构式为:



[0099] 上述制备方法的反应过程为:



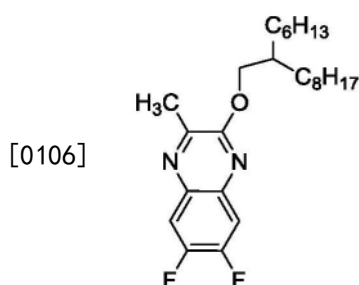
[0101] 合成氟代喹喔啉衍生物单体的步骤为(Jing Y M,Wang F Z,Zheng Y X,et al.Efficient deep red electroluminescence of iridium(III) complexes with2,3-diphenylquinoxaline derivatives and tetraphenylimidodiphosphate[J].J.Mater.Chem.C,2017,5(15):3714-3724.):将4,5-二氟苯-1,2-二胺(6.94mmol)、联苯甲酰(6.94mmol)溶于60mL乙醇中,升温至80℃,磁力搅拌下冷凝回流24h后,停止反应,冷却至室温,待析出固体后,进行抽滤。将固体用100mL甲醇进行洗涤,抽滤,得到固体。将固体在60℃真空干燥箱中干燥12h,即得固体为氟代喹喔啉衍生物单体(1.89g,85.9%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ:7.95,7.93,7.91(t,2H),7.51(d,2H),7.49(d,2H),7.41-7.32(m,6H)。¹³C NMR(100MHz,CDCl₃) δ:155.153.5,140,133.1,129.3,128.8,127.5,115。

[0102] 实施例8

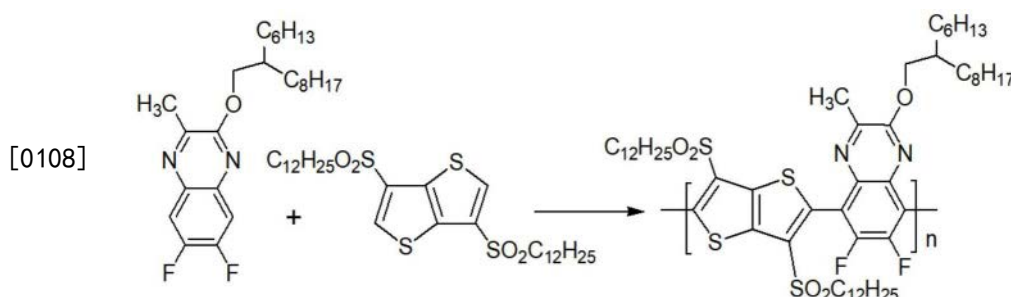
[0103] 一种氟代喹啉-噻吩共聚物的制备方法,包括以下步骤:

[0104] 将6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹啉(0.1mmol)、3,3'-双十二烷基磺酰基并噻吩(0.1mmol)、碳酸银(0.4mmol)、碳酸钾(0.4mmol)和醋酸钨(0.01mmol)依次加入到反应瓶中,取1.0mL N,N-二甲基乙酰胺将原料溶解,升温至110℃,在磁力搅拌下反应48h后,停止反应,冷却至室温20~25℃,得到含有氟代喹啉-噻吩共聚物的反应液。采用索式提取方法对所得反应液进行提取,将提取所得固体在60℃真空干燥箱中干燥12h,即得共聚物P11为6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹啉-3,3'-双十二烷基磺酰基并噻吩共聚物(57.2mg,产率56%, M_n 3.5kDa,PDI 1.5)。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ :4.39(d,2H),3.41(d,4H),3.04(dd,3H),1.90(s,1H),1.33-0.96(d,76H)。

[0105] 上述氟代喹啉衍生物单(6,7-二氟-3-甲基-2-十六烷氧基喹啉)体的结构式为:



[0107] 上述制备方法的反应过程为:



[0109] 合成氟代喹啉衍生物单体的步骤为(Sun,C.;Pan,F.;Bin,H.;Zhang,J.;Xue,L.;Qiu,B.;Wei,Z.;Zhang,Z.G.;Li,Y.,A low cost and high performance polymer donor material for polymer solar cells.Nature communications 2018,9(1),743.):将4,5-二氟苯-1,2-二胺(27.75mmol)溶于100mL乙醇中,冰水浴中将2.5mL丙酮酸甲酯以每秒钟2滴的速度滴入,滴加完后升温至40℃,磁力搅拌下冷凝回流6h后,停止反应,冷却至室温。抽滤得到白色固体(3.25g,60%)。将白色固体(16.57mmol)溶于100mL N,N-二甲基乙酰胺中,依次加入碳酸钾(19.9mmol)、1-溴-2-己基癸烷(16.57mmol),升温至80℃,磁力搅拌下冷凝回流24h后,停止反应,冷却至室温。用150mL饱和氯化铵水溶液洗后,用50mL二氯甲烷萃取。再将二氯甲烷萃取有机相用500mL去离子水水洗后,将水相用50mL二氯甲烷萃取3次,合并二氯甲烷萃取有机相,用无水硫酸镁干燥后,抽滤除去硫酸镁,减压蒸馏浓缩至2mL,通过柱层析,即得无色液体为氟代喹啉衍生物单体(3.2g,46%)。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ :7.67(dd,1H),7.55-7.47(m,1H),4.34(d,2H),2.61(s,3H),1.91-1.81(m,1H),1.49-1.19(m,27H),0.87(dd,7H)。 ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3) δ :179.0,157.43,148.94,

139.14, 135.6, 114.21, 113.51, 70.27, 37.85, 32.36, 32.30, 32.00, 30.44, 30.17, 30.11, 30.04, 29.80, 27.30, 27.27, 23.14, 20.48, 14.59.

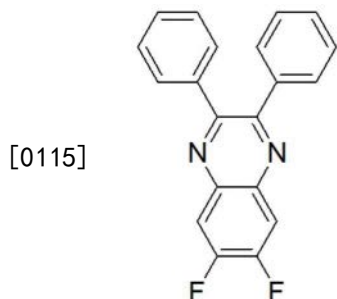
[0110] 实施例9

[0111] 一种氟代喹喔啉-噻吩共聚物的制备方法,包括以下步骤:

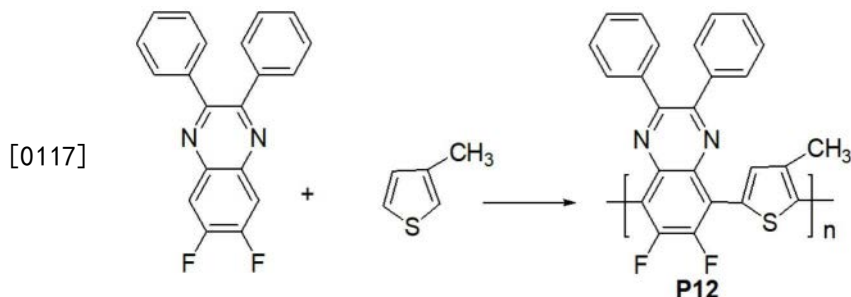
[0112] 将6,7-二氟-2,3-二苯基喹喔啉(0.1mmol)、3-甲基噻吩(0.1mmol)、醋酸铜(0.2mmol)、碳酸钾(0.4mmol)和(1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁)二氯化钨(0.02mmol)依次加入到反应瓶中,取1mL四氢呋喃将原料溶解,升温至120℃,在磁力搅拌条件下反应48h后,停止反应,冷却至室温20~25℃,得到含有氟代喹喔啉-噻吩共聚物的反应液。

[0113] 采用索式提取方法对所得反应液进行提取,将提取所得固体在60℃真空干燥箱中干燥12h,得共聚物P12为6,7-二氟-2,3-二苯基喹喔啉-3-甲基噻吩共聚物(27.6mg,产率67%, M_n 4.0kDa,PDI 1.7)。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ :7.48(s,4H),7.32,7.22(s,6H),6.50(s,1H),2.21(s,3H)。

[0114] 上述氟代喹喔啉衍生物单体(6,7-二氟-2,3-二苯基喹喔啉)的结构式为:



[0116] 上述制备方法的反应过程为:



[0118] 合成氟代喹喔啉衍生物单体的步骤为(Jing Y M,Wang F Z,Zheng Y X,et al.Efficient deep red electroluminescence of iridium(III) complexes with2,3-diphenylquinoxaline derivatives and tetraphenylimidodiphosphinate[J].J.Mater.Chem.C,2017,5(15):3714-3724.):将4,5-二氟苯-1,2-二胺(6.94mmol)、联苯甲酰(6.94mmol)溶于60mL乙醇中,升温至80℃,磁力搅拌下冷凝回流24h后,停止反应,冷却至室温,待析出固体后,进行抽滤。将固体用100mL甲醇进行洗涤,抽滤,得到固体。将固体在60℃真空干燥箱中干燥12h,即得固体为氟代喹喔啉衍生物单体(1.89g,85.9%)。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ :7.95,7.93,7.91(t,2H),7.51(d,2H),7.49(d,2H),7.41-7.32(m,6H)。 ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3) δ :155.153.5,140,133.1,129.3,128.8,127.5,115.

[0119] 实施例10

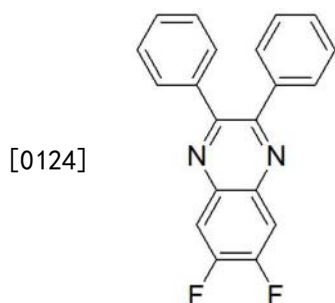
[0120] 一种氟代喹喔啉-噻吩共聚物的制备方法,包括以下步骤:

[0121] 将6,7-二氟-2,3-二苯基喹喔啉(0.1mmol)、3,6-二辛氧基苯并[1,2-b;4,5-b]噻

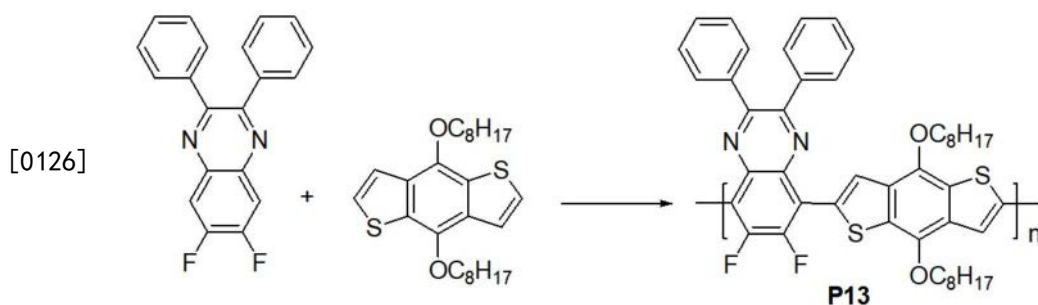
吩(0.1mmol)、硝酸银(0.4mmol)、醋酸钾(0.4mmol)和醋酸钯(0.01mmol)依次加入到反应瓶中,取1.0mL N,N-二甲基乙酰胺将原料溶解,升温至110℃,在磁力搅拌条件下反应48h后,停止反应,冷却至室温20~25℃,得到含有氟代喹喔啉-噻吩共聚物的反应液。

[0122] 采用索式提取方法对所得反应液进行提取,将提取所得固体在60℃真空干燥箱中干燥12h,即得共聚物P13为6,7-二氟-2,3-二苯基喹喔啉-3,6-二辛氧基苯并[1,2-b;4,5-b]噻吩共聚物(57.1mg,产率75%, M_n 5.0kDa,PDI 1.4)。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ :7.48(s,4H),7.32,7.22(s,6H),7.30(s,2H),3.94(t,4H),1.71-0.96(m,30H)。

[0123] 上述氟代喹喔啉衍生物单体(6,7-二氟-2,3-二苯基喹喔啉)的结构式为:



[0125] 上述制备方法的反应过程为:



[0127] 合成氟代喹喔啉衍生物单体的步骤为(Jing Y M,Wang F Z,Zheng Y X,et al.Efficient deep red electroluminescence of iridium(III) complexes with2,3-diphenylquinoxaline derivatives and tetraphenylimidodiphosphate[J].J.Mater.Chem.C,2017,5(15):3714-3724.):将4,5-二氟苯-1,2-二胺(6.94mmol)、联苯甲酰(6.94mmol)溶于60mL乙醇中,升温至80℃,磁力搅拌下冷凝回流24h后,停止反应,冷却至室温,待析出固体后,进行抽滤。将固体用100mL甲醇进行洗涤,抽滤,得到固体。将固体在60℃真空干燥箱中干燥12h,即得固体为氟代喹喔啉衍生物单体(1.89g,85.9%)。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ :7.95,7.93,7.91(t,2H),7.51(d,2H),7.49(d,2H),7.41-7.32(m,6H)。 ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3) δ :155.153.5,140,133.1,129.3,128.8,127.5,115.

[0128] 以上通过钯催化氧化C-H/C-H偶联缩聚法直接制备的氟代喹喔啉-噻吩共聚物,其分子量 M_n 大致都在3~5kDa左右,多分散系数PDI在1.5左右,聚合物的分子量及其分布相对稳定。

[0129] 以上对本发明做了示例性的描述,应该说明的是,在不脱离本发明的核心的情况下,任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。