



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101490125 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200780026594. 1  
 (22) 申请日 2007. 07. 04  
 (30) 优先权数据  
 06117196. 3 2006. 07. 14 EP  
 (85) PCT申请进入国家阶段日  
 2009. 01. 13  
 (86) PCT申请的申请数据  
 PCT/EP2007/056702 2007. 07. 04  
 (87) PCT申请的公布数据  
 W02008/006743 EN 2008. 01. 17  
 (73) 专利权人 西巴控股有限公司  
 地址 瑞士巴塞尔  
 (72) 发明人 T·沙弗 P·穆勒 T·欣特曼  
 B·施米达尔特  
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
 72001  
 代理人 韦欣华 李炳爱

(51) Int. Cl.  
 C08G 61/00(2006. 01)  
 C08G 61/12(2006. 01)  
 C08L 65/00(2006. 01)  
 C09K 11/06(2006. 01)  
 H01L 51/00(2006. 01)  
 H01L 51/30(2006. 01)  
 H01L 51/42(2006. 01)

(56) 对比文件  
 SU 1001855 A3, 1983. 02. 28,  
 WO 2005014689 A2, 2005. 02. 17,  
 WO 2005104264 A1, 2005. 11. 03,  
 US 2004234809 A1, 2004. 11. 25,  
 JP 5273618 A, 1993. 10. 22,  
 CN 101142275 A, 2008. 03. 12,  
 WO 2004030029 A2, 2004. 04. 08,

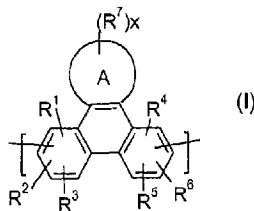
审查员 吴进高

权利要求书 23 页 说明书 78 页

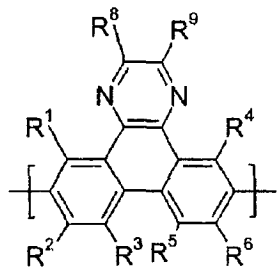
(54) 发明名称  
 用于电子应用的新型电致发光聚合物

(57) 摘要

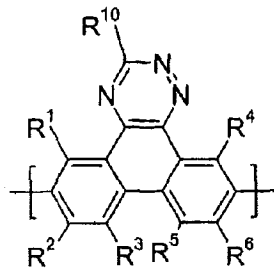
本发明涉及包含式 (I) 的重复单元的新型聚合物, 其中取代基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  的至少一个是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ , 其中 Sp 是间隔基单元, HEI 是基团  $(HEI^I)$ , 其提高聚合物的空穴注入和 / 或空穴传输性能; 或基团  $(HEI^{II})$ , 其提高聚合物的电子注入和 / 或电子传输性能; 或基团  $(HEI^{III})$ , 其提高聚合物的空穴注入和 / 或空穴传输性能以及聚合物的电子注入和 / 或电子传输性能,  $x1$  是 0 或 1, 及其在电子器件中的用途。根据本发明的聚合物具有优异的在有机溶剂中的溶解性和优异的成膜性能。另外, 如果根据本发明的聚合物用于聚合物发光二极管 (PLEDs), 则可以观察到高载流子迁移率和发射颜色的高温稳定性。



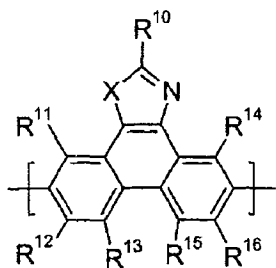
1. 包含下式的重复单元的聚合物：



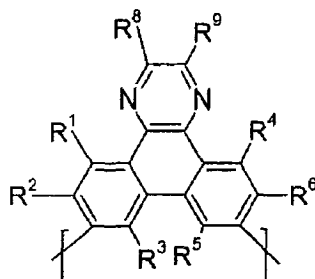
(X),



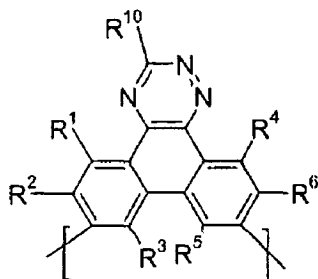
(XI)



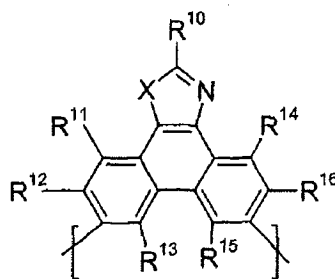
(XII),



(XVI),



(XVII) 和/或



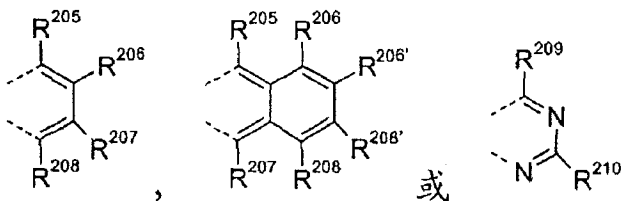
(XVIII),

其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>4</sup> 彼此独立地是氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 全氟烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、CN、或 -CO-R<sup>28</sup>，

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 彼此独立地是 H、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 全氟烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、被 G 取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、被 G 取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub> 芳烷基、CN、或 -CO-R<sup>28</sup>，

R<sup>8</sup> 和 R<sup>9</sup> 彼此独立地是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 全氟烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、被 G 取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、被 G 取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub> 芳烷基、CN、或 -CO-R<sup>28</sup>，或

R<sup>8</sup> 和 R<sup>9</sup> 一起形成下列基团：



其中 R<sup>206</sup>、R<sup>208</sup>、R<sup>202</sup>、R<sup>206</sup>、R<sup>207</sup>、R<sup>208</sup>、R<sup>209</sup> 和 R<sup>210</sup> 彼此独立地是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 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、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、CN、或  $-CO-R^{28}$ ，

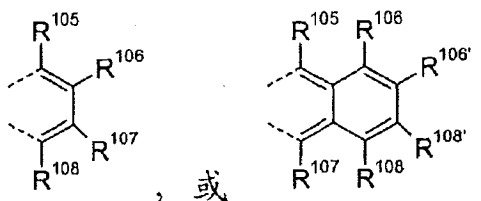
$R^{10}$  是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_6-C_{24}$  芳基、被 G 取代的  $C_6-C_{24}$  芳基、 $C_2-C_{20}$  杂芳基、被 G 取代的  $C_2-C_{20}$  杂芳基、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、或  $-CO-R^{28}$ ，

$R^{11}$  和  $R^{14}$  彼此独立地是氢、卤素、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、CN、或  $-CO-R^{28}$ ，

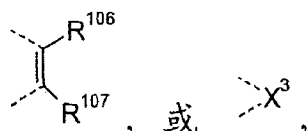
$R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$  和  $R^{16}$  彼此独立地是 H、卤素、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_6-C_{24}$  芳基、被 G 取代的  $C_6-C_{24}$  芳基、 $C_2-C_{20}$  杂芳基、被 G 取代的  $C_2-C_{20}$  杂芳基、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、CN、或  $-CO-R^{28}$ ，

X 是 O、S、或  $NR^{17}$ ，其中  $R^{17}$  是 H； $C_6-C_{18}$  芳基； $C_2-C_{20}$  杂芳基； $C_6-C_{18}$  芳基、或  $C_2-C_{20}$  杂芳基，其被  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、或  $C_1-C_{18}$  烷氧基取代； $C_1-C_{18}$  烷基；或被 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基；

或两个取代基  $R^1$  和  $R^2$ 、 $R^4$  和  $R^6$ 、 $R^{11}$  和  $R^{12}$ 、和 / 或  $R^{14}$  和  $R^{16}$ 、 $R^2$  和  $R^3$ 、 $R^5$  和  $R^6$ 、 $R^{12}$  和  $R^{13}$ 、和 / 或  $R^{15}$  和  $R^{16}$ ，其彼此相邻，一起形成下列基团：



或两个取代基  $R^{15}$  和  $R^{13}$  和 / 或  $R^5$  和  $R^3$ ，其彼此相邻，一起形成下列基团：



其中  $X^3$  是 O、S、C( $R^{119}$ ) ( $R^{120}$ )、或  $NR^{17}$ ，其中  $R^{17}$  如上定义， $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{106'}$  和  $R^{108'}$ ，彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基，

$R^{119}$  和  $R^{120}$  一起形成式  $=CR^{121}R^{122}$  的基团，其中

$R^{121}$  和  $R^{122}$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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

$R^{119}$  和  $R^{120}$  一起形成五或六元环，其任选可以被  $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、或  $-C(=O)-R^{127}$  取代，和

$R^{127}$  是 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 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，

D

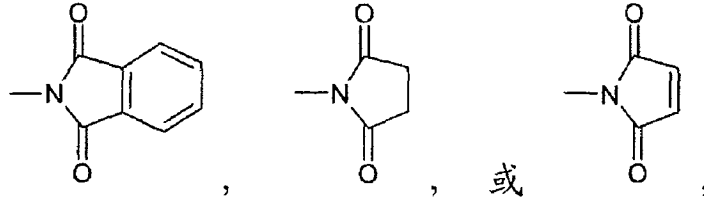
是  $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{25}-$ ； $-SiR^{30}R^{31}-$ ； $-POR^{32}-$ ； $-CR^{23} = CR^{24}-$ ；

或  $-C \equiv C-$  ;和

E 是  $-OR^{29}$  ; $-SR^{29}$  ; $-NR^{25}R^{26}$  ; $-COR^{28}$  ; $-COOR^{27}$  ; $-CONR^{25}R^{26}$  ; $-CN$  ;或卤素 ;G 是 E、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基,其中

$R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$  和  $R^{26}$  彼此独立地是 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 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基 ;或

$R^{25}$  和  $R^{26}$  一起形成



$R^{27}$  和  $R^{28}$  彼此独立地是 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 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基,

$R^{29}$  是 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 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基,

$R^{30}$  和  $R^{31}$  彼此独立地是  $C_1-C_{18}$  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,和  $R^{32}$  是  $C_1-C_{18}$  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,或

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$ 、 $R^{210}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、和 / 或  $R^{17}$  是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ ,

条件是取代基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$ 、 $R^{210}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、或  $R^{17}$  的至少一个是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ ,

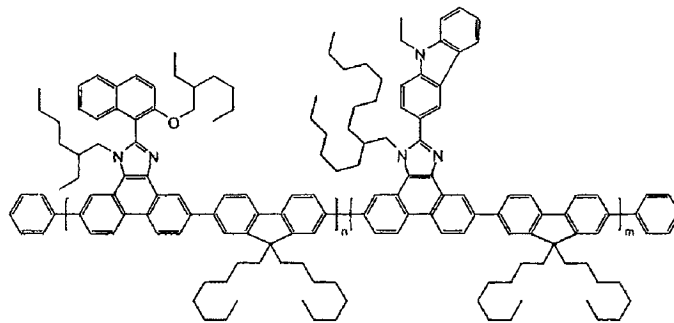
其中

Sp 是间隔基单元,

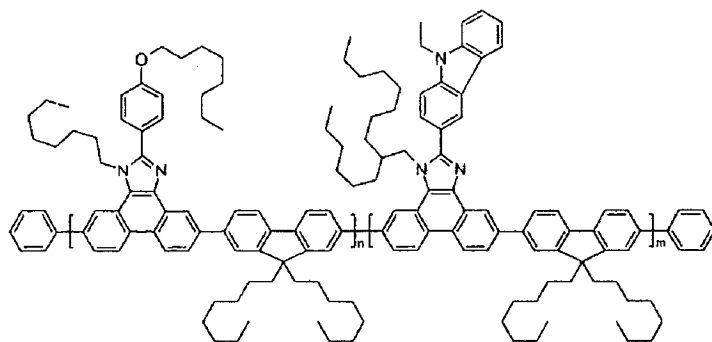
HEI 是基团 (HEI<sup>I</sup>),其提高聚合物的空穴注入和 / 或空穴传输性能 ;或基团 (HEI<sup>II</sup>),其提高聚合物的电子注入和 / 或电子传输性能 ;或基团 (HEI<sup>III</sup>),其提高聚合物的空穴注入和 / 或空穴传输性能以及聚合物的电子注入和 / 或电子传输性能,

$x1$  是 0 或 1,条件是取代基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  的至少一个是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ ,条件是不包括根据 W006/097419 的实施例 104、105、106、109 和 110 获得的聚合物 :

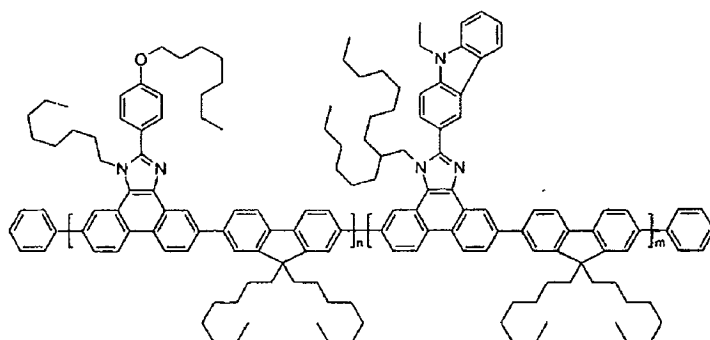
实施例 104 :



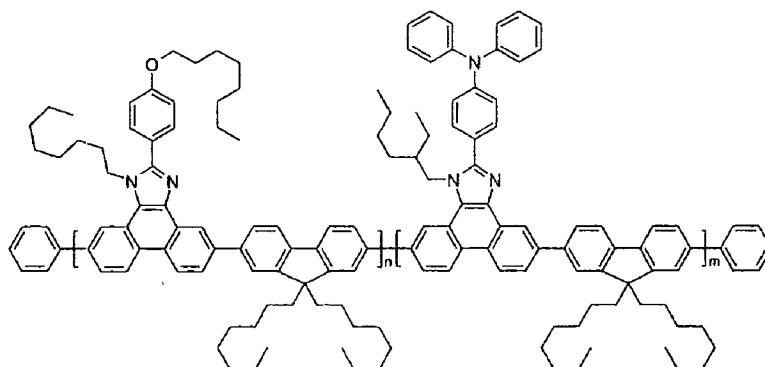
实施例 105 :



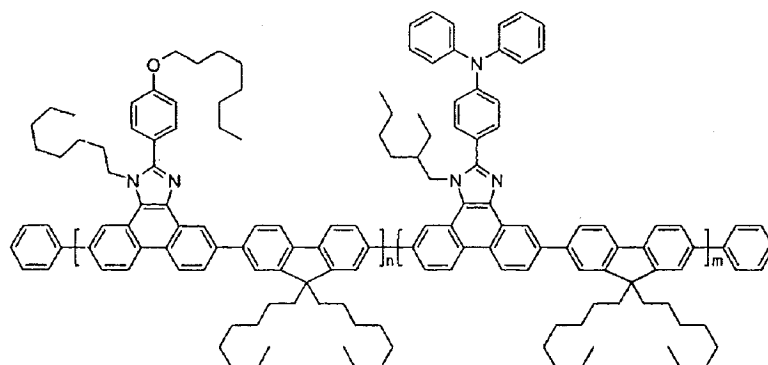
实施例 106 :



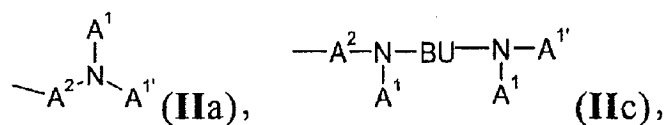
实施例 109 :

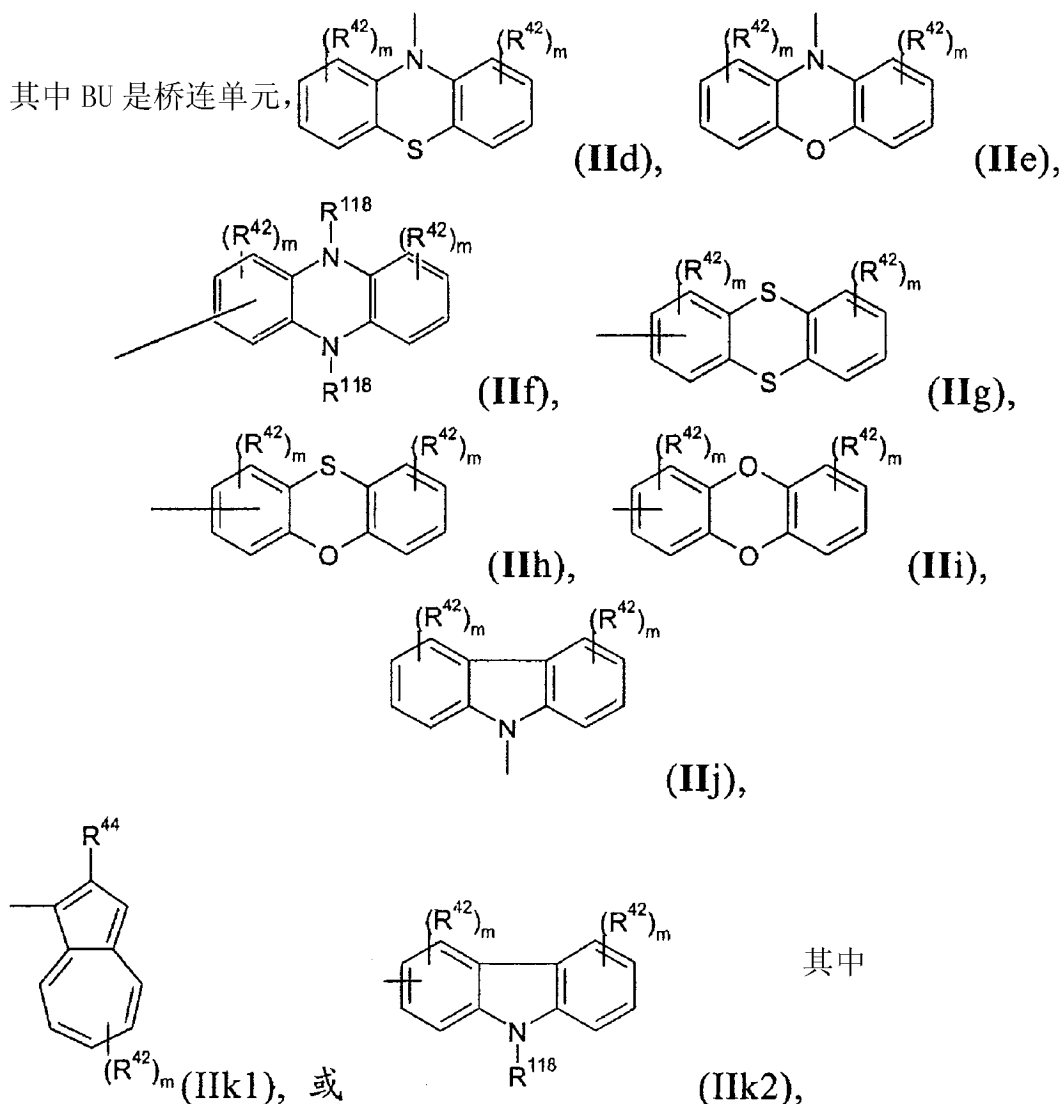


实施例 110 :



基团  $\text{HEI}^1$  为下式的基团 :





A<sup>1</sup> 和 A<sup>1'</sup>彼此独立地为 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳基,其可以被一个或多个非芳族基团 R<sup>41</sup>、或 NO<sub>2</sub> 取代,

A<sup>2</sup> 是 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 亚芳基,或 C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> 亚杂芳基,

或 A<sup>1</sup> 和 A<sup>1'</sup> 与它们连接的氮原子一起形成杂芳环或环体系,

或 A<sup>1</sup> 和 A<sup>2</sup> 与它们连接的氮原子一起形成杂芳环或环体系,

R<sup>42</sup> 在每次出现时可以相同或不同,并且为 CN、C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 烷基、C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> 环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 烷氧基,其中一个或多个彼此不相邻的碳原子可以被 -NR<sup>45</sup>-、-O-、-S-、-C(=O)-O-、或 -O-C(=O)-O- 取代,和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、或 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳氧基取代,其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代,和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团 R<sup>41</sup> 取代,或

两个或多个基团 R<sup>42</sup> 形成环体系;

R<sup>44</sup> 在每次出现时可以相同或不同,并且为氢原子、C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 烷基、C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> 环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 烷氧基,其中一个或多个彼此不相邻的碳原子可以被 -NR<sup>45</sup>-、-O-、-S-、-C(=O)-O-、或 -O-C(=O)-O- 取代,和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、或 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳氧基取代,其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代,和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团 R<sup>41</sup>、或 CN 取代,或

彼此相邻的两个或多个  $R^{44}$  形成环；

$R^{118}$  为 H、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基，其中一个或多个彼此不相邻的碳原子可以被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代，和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基取代，其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代，和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代；

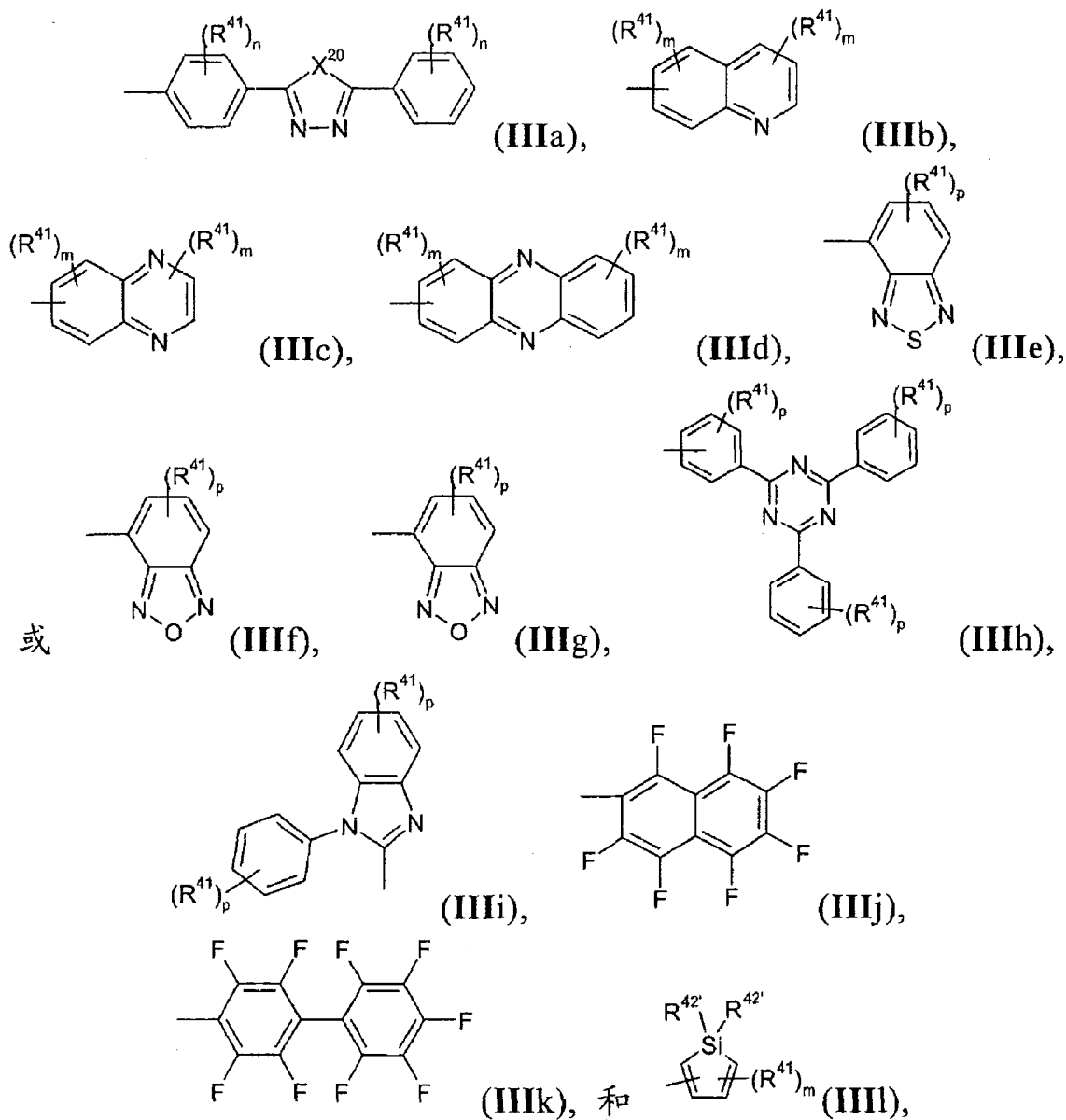
m 在每次出现时可以相同或不同，并且为 0、1、2 或 3；

$R^{41}$  在每次出现时可以相同或不同，并且为 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，其中一个或多个彼此不相邻的碳原子可以被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代，和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基取代，其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代，或

两个或多个基团  $R^{41}$  形成环体系；

$R^{45}$  为 H、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基，其中一个或多个彼此不相邻的碳原子可以被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代，和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基取代，其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代，和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代；

$R^{45'}$  为 H、 $C_1-C_{25}$  烷基、或  $C_4-C_{18}$  环烷基；HEI<sup>II</sup> 为下式的基团：



其中

$X^{20}$  是 O、S、或  $NR^{118}$ ；

$n$  在每次出现时可以相同或不同，并且为 0、1、2 或 3；

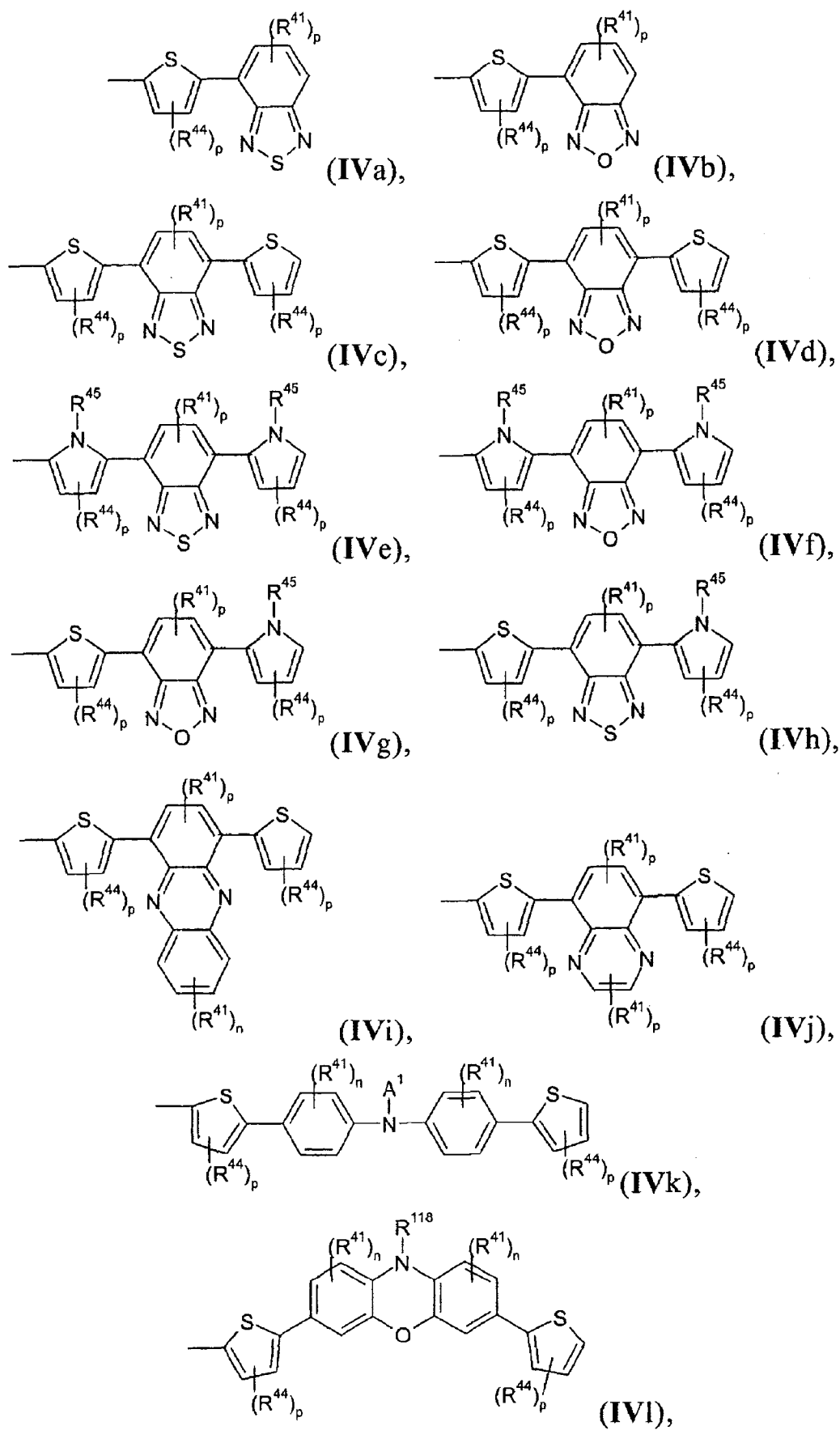
$p$  为 0、1 或 2，

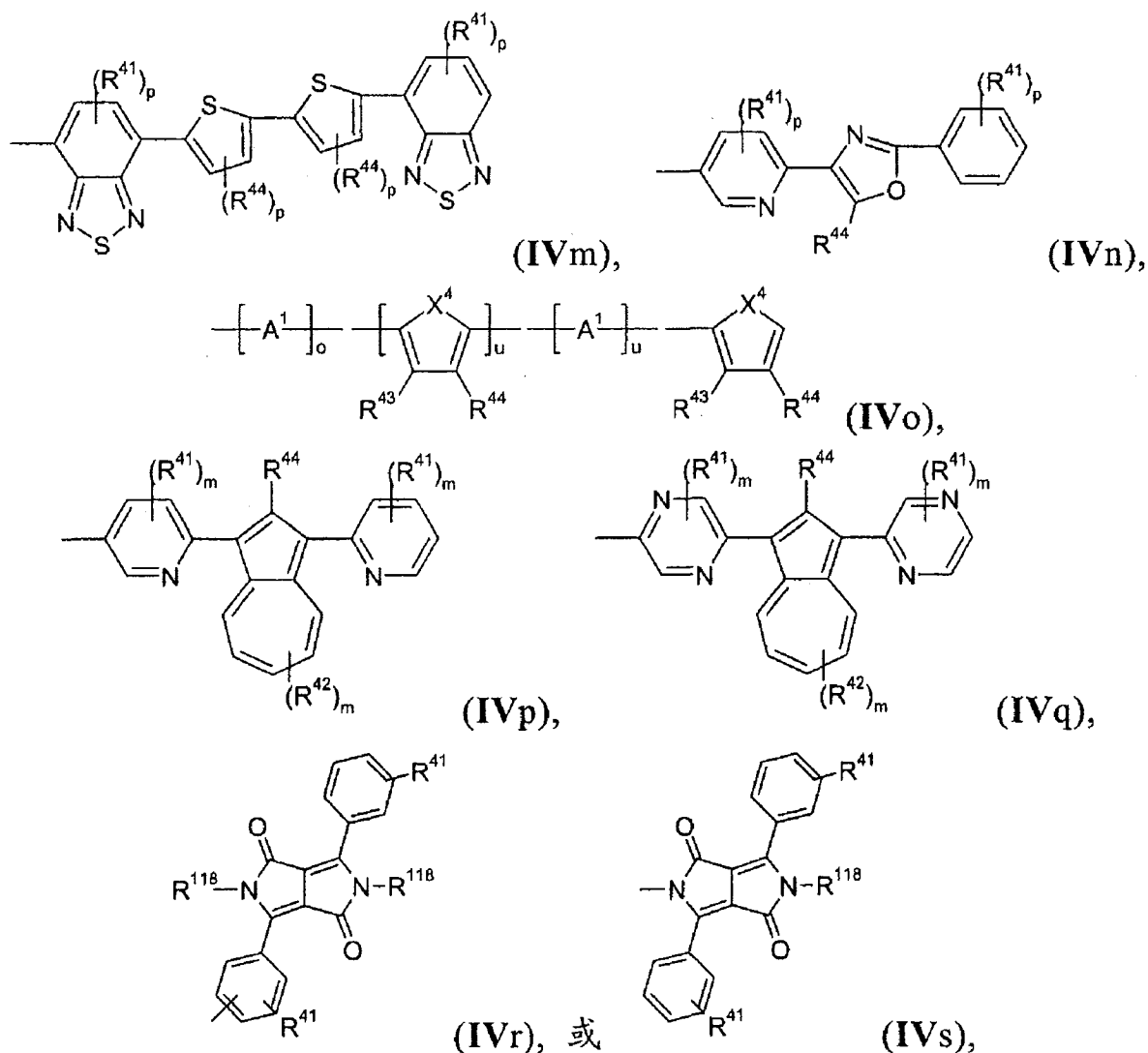
$R^{42}$  为 H、或  $R^{42}$

$R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{118}$  和  $m$  如上定义；和

HEI<sup>III</sup> 为下式的基团：







其中

$X^4$  是 O、S 或  $NR^{45}$ ,

$R^{43}$  为氢原子、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基, 其中一个或多个彼此不相邻的碳原子可以被  $-NR^{45}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代, 和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$ 、或 CN 取代, 或

彼此相邻的两个或多个基团  $R^{43}$  和 / 或  $R^{44}$  形成环;

o 为 1、2 或 3,

u 为 1、2、3 或 4,

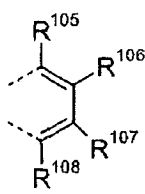
$A^1$ 、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 、 $R^{118}$ 、m、n 和 p 如上定义。

2. 根据权利要求 1 的聚合物, 包含式 X 或 XI 的重复单元, 其中  $R^1$  和  $R^4$  为氢,

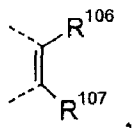
$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$  和  $R^6$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、或基团  $-X^2-R^{18}$ ,

$R^8$  和  $R^9$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、或基团  $-X^2-R^{18}$ , 或

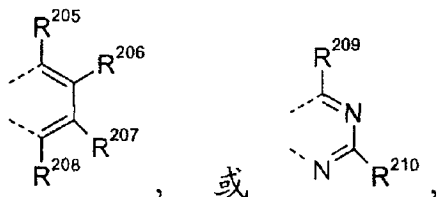
两个取代基  $R^2$  和  $R^3$  和 / 或  $R^5$  和  $R^6$ , 其彼此相邻, 一起形成下列基团:



或两个取代基  $R^5$  和  $R^3$ , 其彼此相邻, 一起形成下列基团:



其中  $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  和  $R^{108}$  彼此独立地是 H、或  $C_1$ - $C_8$  烷基, 或  $R^8$  和  $R^9$  一起形成下列基团:



其中  $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$  和  $R^{210}$  彼此独立地是 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基,

$R^{10}$  是 H、 $C_6$ - $C_{18}$  芳基, 其可被 G 取代,  $C_2$ - $C_{18}$  杂芳基, 其可被 G 取代,  $C_1$ - $C_{18}$  烷基, 被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基,  $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基,  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基, 被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基, 或基团  $-X^2-R^{18}$ , 其中  $X^2$  是间隔基, 其可以被  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基取代一次或多次, 和  $R^{18}$  是 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、或  $-NR^{25}R^{26}$ ;

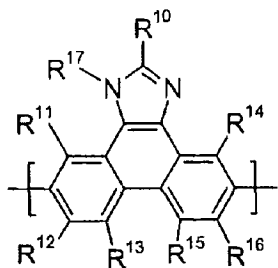
D 是  $-CO-$ ;  $-COO-$ ;  $-S-$ ;  $-SO-$ ;  $-SO_2-$ ;  $-O-$ ;  $-NR^{25}-$ ;  $-CR^{23} = CR^{24}-$ ; 或  $-C \equiv C-$ ; 其中

$R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$  和  $R^{26}$  彼此独立地是 H;  $C_6$ - $C_{18}$  芳基; 被  $C_1$ - $C_8$  烷基或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代的  $C_6$ - $C_{18}$  芳基;  $C_1$ - $C_8$  烷基; 或被  $-O-$  间隔的  $C_1$ - $C_8$  烷基, 或  $R^{25}$  和  $R^{26}$  一起形成五或六元环,

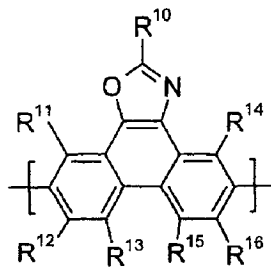
或

$R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$ 、 $R^{210}$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、和 / 或  $R^{10}$  是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ , 其中 Sp、 $x1$  和 HEI 如权利要求 1 所定义, 条件是取代基  $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$ 、 $R^{210}$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、或  $R^{10}$  的至少一个是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ 。

3. 根据权利要求 1 的聚合物, 包含下式的重复单元:



(XIIa), 和/或



(XIIb),

其中  $R^{10}$  是 H、 $C_6$ - $C_{18}$  芳基, 其可被 G 取代,  $C_2$ - $C_{18}$  杂芳基, 其可被 G 取代,  $C_1$ - $C_{18}$  烷基, 被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基,  $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基,  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基, 被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷

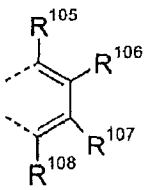
氧基,或基团  $-X^2-R^{18}$ ,其中  $X^2$  是间隔基,其可以被  $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基取代一次或多次,和  $R^{18}$  是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、或  $-NR^{25}R^{26}$ ;

$R^{11}$  和  $R^{14}$  是氢,

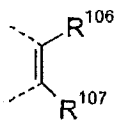
$R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$  和  $R^{16}$  是氢,

$R^{17}$  是  $C_6-C_{18}$  芳基;被  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基或  $C_1-C_{18}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基;  
 $C_1-C_{18}$  烷基;或被 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基;或

两个取代基  $R^{12}$  和  $R^{13}$ 、和 / 或  $R^{15}$  和  $R^{16}$ ,其彼此相邻,一起形成下列基团:



或两个取代基  $R^{15}$  和  $R^{13}$ ,其彼此相邻,一起形成下列基团:



其中  $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  和  $R^{108}$  彼此独立地是 H、或  $C_1-C_8$  烷基,

D 是  $-S-$ ;  $-O-$ ; 或  $-NR^{25}-$ ;

E 是  $-OR^{29}$ ;  $-SR^{29}$ ;  $-NR^{25}R^{26}$ ;  $-CN$ ; 或 F; G 是 E、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基,其中

$R^{25}$  和  $R^{26}$  彼此独立地是 H;  $C_6-C_{18}$  芳基;被  $C_1-C_8$  烷基或  $C_1-C_8$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基;  
 $C_1-C_8$  烷基;或被 -O- 间隔的  $C_1-C_8$  烷基,或

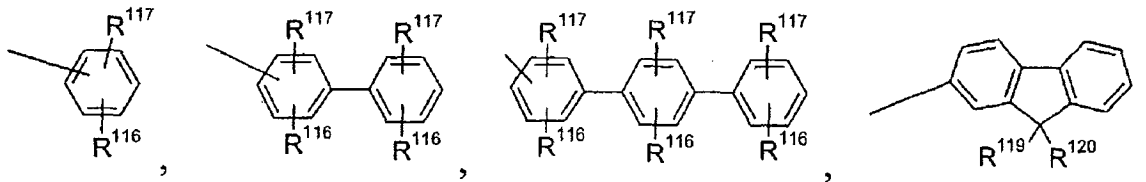
$R^{25}$  和  $R^{26}$  一起形成五或六元环,

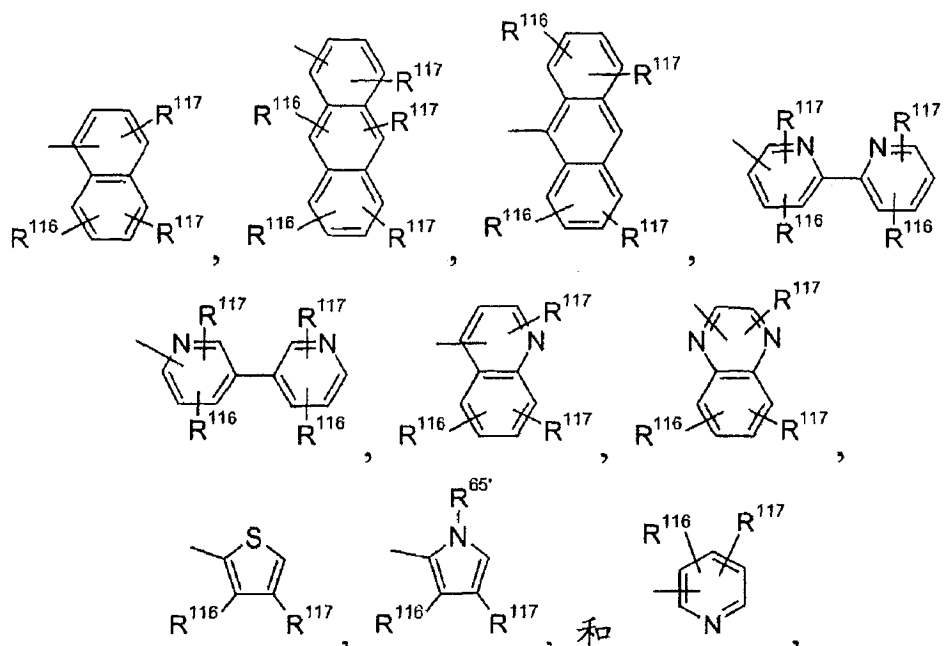
和

$R^{29}$  是  $C_6-C_{18}$  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 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基;或

$R^{10}$  和 / 或  $R^{17}$  是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ ,其中 Sp、 $x_1$  和 HEI 如权利要求 1 所定义,条件是取代基  $R^{10}$  或  $R^{17}$  的至少一个是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ 。

4. 根据权利要求 1 的聚合物,其中  $A^1$  和  $A^{1'}$  彼此独立地为





其中

$R^{116}$  和  $R^{117}$  彼此独立地是 H、卤素、 $-CN$ 、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、 $-C(=O)-R^{127}$ 、 $-C(=O)OR^{127}$ 、或  $-C(=O)NR^{127}R^{126}$ ，

$R^{119}$  和  $R^{120}$  彼此独立地是  $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、或  $C_7-C_{25}$  芳烷基，或

$R^{119}$  和  $R^{120}$  一起形成式  $=CR^{121}R^{122}$  的基团，其中

$R^{121}$  和  $R^{122}$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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

$R^{119}$  和  $R^{120}$  一起形成五或六元环，其任选可以被  $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、或  $-C(=O)-R^{127}$  取代，和

$R^{126}$  和  $R^{127}$  彼此独立地是 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 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，

D

是  $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ 、 $-SiR^{70}R^{71}-$ 、 $-POR^{72}-$ 、 $-CR^{63} = CR^{64}-$ 、或  $-C \equiv C-$ 、和

E 是  $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{66}$ 、 $-CN$ 、或卤素，

G 是 E、或  $C_1-C_{18}$  烷基，

$R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$  和  $R^{66}$  彼此独立地是 H； $C_6-C_{18}$  芳基；被  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基； $C_1-C_{18}$  烷基；或被 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基；或

$R^{65}$  和  $R^{66}$  一起形成五或六元环，

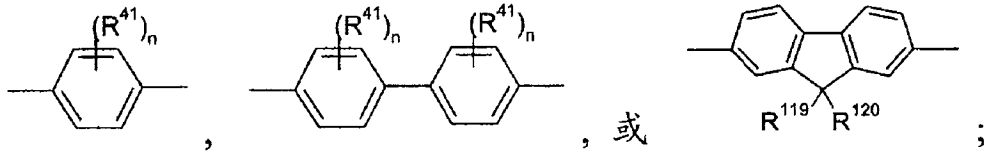
R<sup>65'</sup> 是 R<sup>65</sup>,

R<sup>67</sup> 和 R<sup>68</sup> 彼此独立地是 H; C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基; 被 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基; 或被 -O- 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基,

R<sup>69</sup> 是 H; C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基; 被 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基; 或被 -O- 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基,

R<sup>70</sup> 和 R<sup>71</sup> 彼此独立地是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基、或被 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基, 和 R<sup>72</sup> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基、或被 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基。

5. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中 BU 是

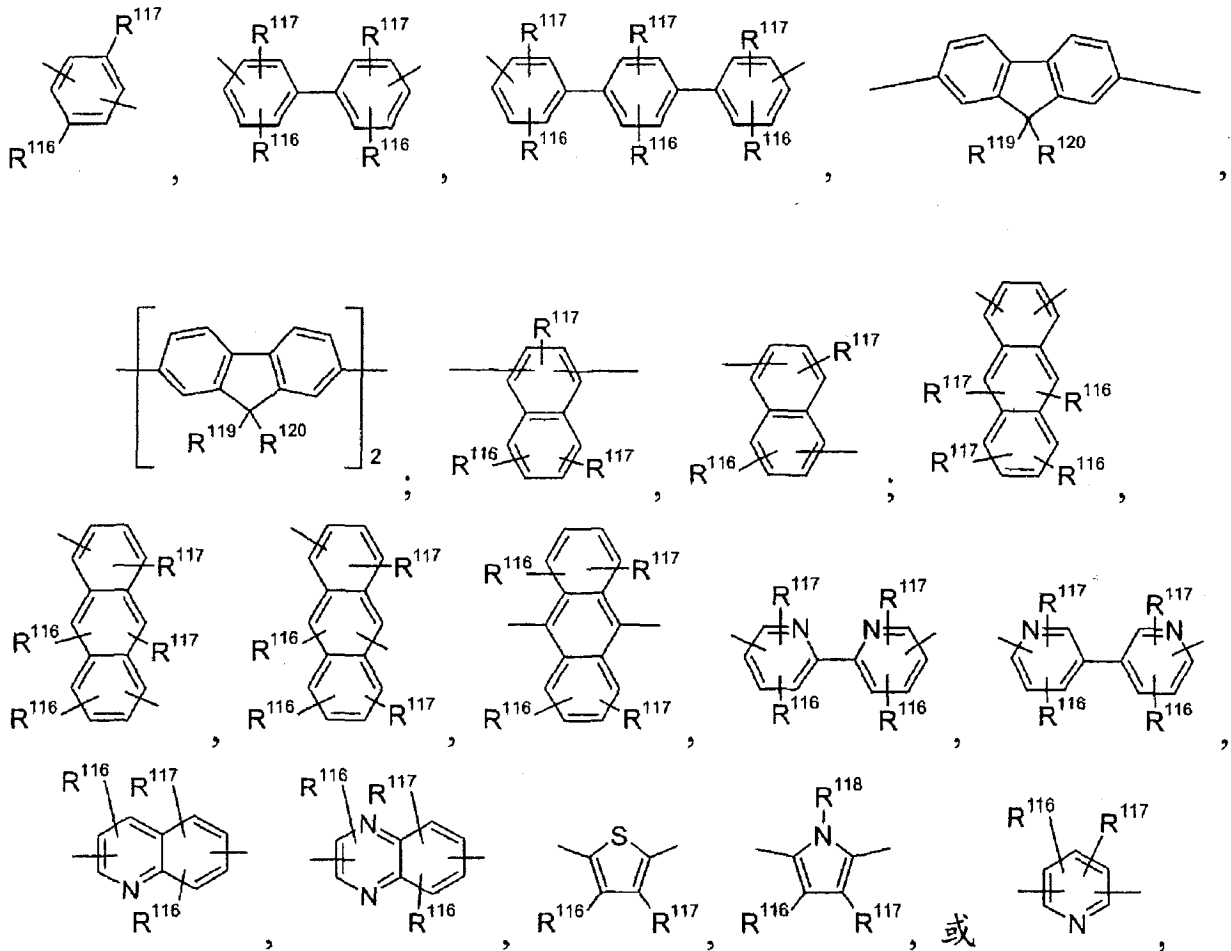


其中

R<sup>41</sup> 和 n 如权利要求 1 中所限定的;

R<sup>119</sup> 和 R<sup>120</sup> 如权利要求 4 中所限定的。

6. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中 A<sup>2</sup> 是



其中

R<sup>116</sup> 和 R<sup>117</sup> 彼此独立地是 H、卤素、-CN、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、被 G 取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、被 G 取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub> 芳烷基、-C(=

0)  $-R^{127}$ 、 $-C(=O)OR^{127}$ 、或  $-C(=O)NR^{127}R^{126}$ ，

$R^{119}$  和  $R^{120}$  彼此独立地是  $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、或  $C_7-C_{25}$  芳烷基、或

$R^{119}$  和  $R^{120}$  一起形成式  $=CR^{121}R^{122}$  的基团，其中

$R^{121}$  和  $R^{122}$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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

$R^{119}$  和  $R^{120}$  一起形成五或六元环，其任选可以被  $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、或  $-C(=O)-R^{127}$  取代，和

$R^{126}$  和  $R^{127}$  彼此独立地是 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 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，

D

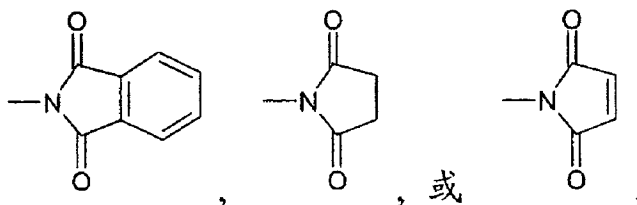
是  $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ 、 $-SiR^{70}R^{71}-$ 、 $-POR^{72}-$ 、 $-CR^{63} = CR^{64}-$ 、或  $-C \equiv C-$ 、和

E 是  $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{66}$ 、 $-CN$ 、或卤素，

G 是 E、或  $C_1-C_{18}$  烷基，

$R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$  和  $R^{66}$  彼此独立地是 H； $C_6-C_{18}$  芳基；被  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基； $C_1-C_{18}$  烷基；或被 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基；或

$R^{65}$  和  $R^{66}$  一起形成



$R^{65}$  是  $R^{65}$ ，

$R^{67}$  和  $R^{68}$  彼此独立地是 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 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，

$R^{69}$  是 H； $C_6-C_{18}$  芳基；被  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基； $C_1-C_{18}$  烷基；或被 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，

$R^{70}$  和  $R^{71}$  彼此独立地是  $C_1-C_{18}$  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，和

$R^{72}$  是  $C_1-C_{18}$  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；

$R^{118}$  如权利要求 1 中所限定的。

7. 根据权利要求 1-6 任一项的聚合物，

其中 Sp 选自  $-Ar-$ 、 $-ArY-$ 、 $-YAr-$ 、 $-YAr(CR^{147}R^{148})_{n20}-$ 、 $-Alk-$ 、 $-Ar-Alk-$ 、 $-Alk-Ar-$ 、或  $-Alk-Ar-Alk-$ ，其中

Y 是  $NR^{149}$ 、O、S、C=O、C(=O)O，其中  $R^{149}$  是 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 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基；

Ar 是亚环烷基、亚芳基、亚芳烷基、或亚杂芳基，

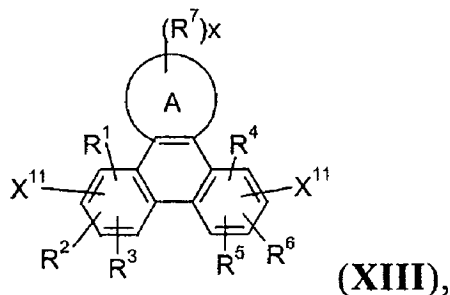
A1k 是  $-(CR^{147}R^{148})_{n20}-$ 、 $-(Y(CR^{147}R^{148})_{n21})_{n20}-$ 、或  $-((CR^{147}R^{148})_{n21}Y)_{n20}-$ ，  
 $R^{147}$  和  $R^{148}$  彼此独立地是氢、氟、或  $C_1-C_{20}$  烷基，  
 $n20$  是 1-20 的整数， $n21$  是 1、2 或 3。

8. 电子器件或其组件，其包含根据权利要求 1-7 任一项的聚合物。

9. 根据权利要求 1-7 任一项的聚合物在聚合物发光二极管中的用途。

10. 包含一种或多种根据权利要求 1-7 任一项的聚合物的聚合物发光二极管、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、电致变色器件或有机激光二极管。

11. 下式的化合物：



其中 A 是 5-、6- 或 7- 元杂芳环，包含至少一个选自氮、氧和硫的杂原子，其可以作为稠合芳族或杂芳族环体系的一部分，

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  彼此独立地是氢、卤素、或有机取代基、或两个取代基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$ ，其彼此相邻，一起形成芳族或杂芳族的环、或环体系，

$R^7$  是有机取代基，其中在相同分子中两个或多个取代基  $R^7$  可以具有不同含义，或可以一起形成芳族或杂芳族的环、或环体系，和

$x$  是 0 或 1-5 的整数，或

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  和 / 或  $R^7$  是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ ，

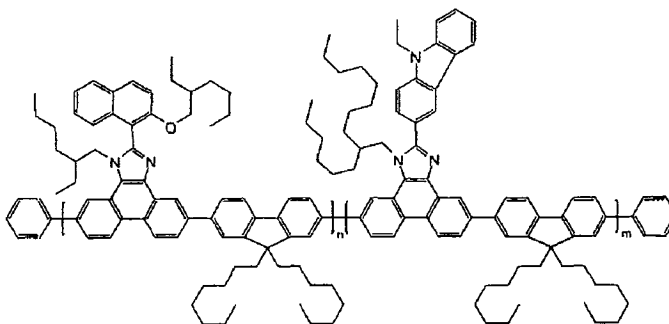
其中

$Sp$  是间隔基单元，

HEI 是基团  $(HEI^I)$ ，其提高聚合物的空穴注入和 / 或空穴传输性能；或基团  $(HEI^{II})$ ，其提高聚合物的电子注入和 / 或电子传输性能；或基团  $(HEI^{III})$ ，其提高聚合物的空穴注入和 / 或空穴传输性能以及聚合物的电子注入和 / 或电子传输性能，

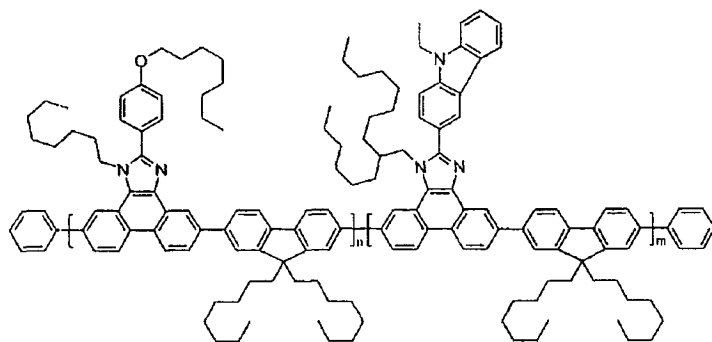
$x1$  是 0 或 1，条件是取代基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  的至少一个是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ ，条件是不包括根据 W006/097419 的实施例 104、105、106、109 和 110 获得的聚合物：

实施例 104：

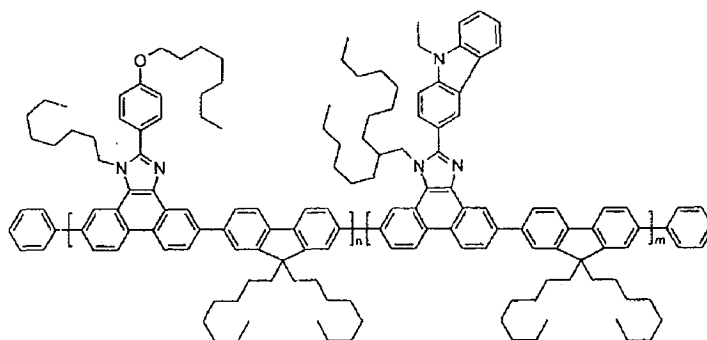


实施例 105：

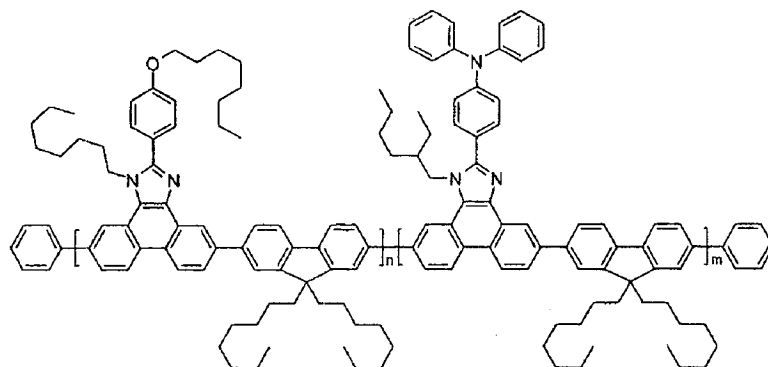




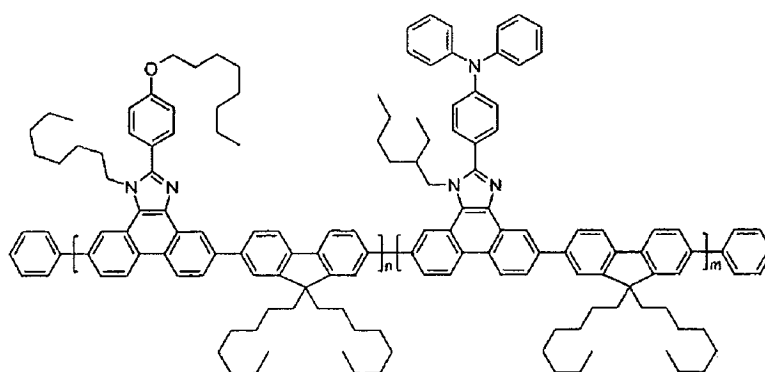
实施例 106：



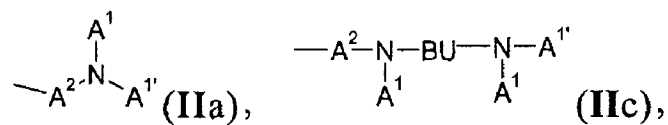
实施例 109：

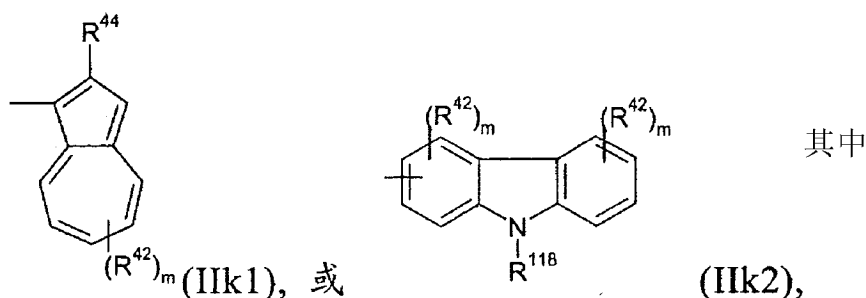
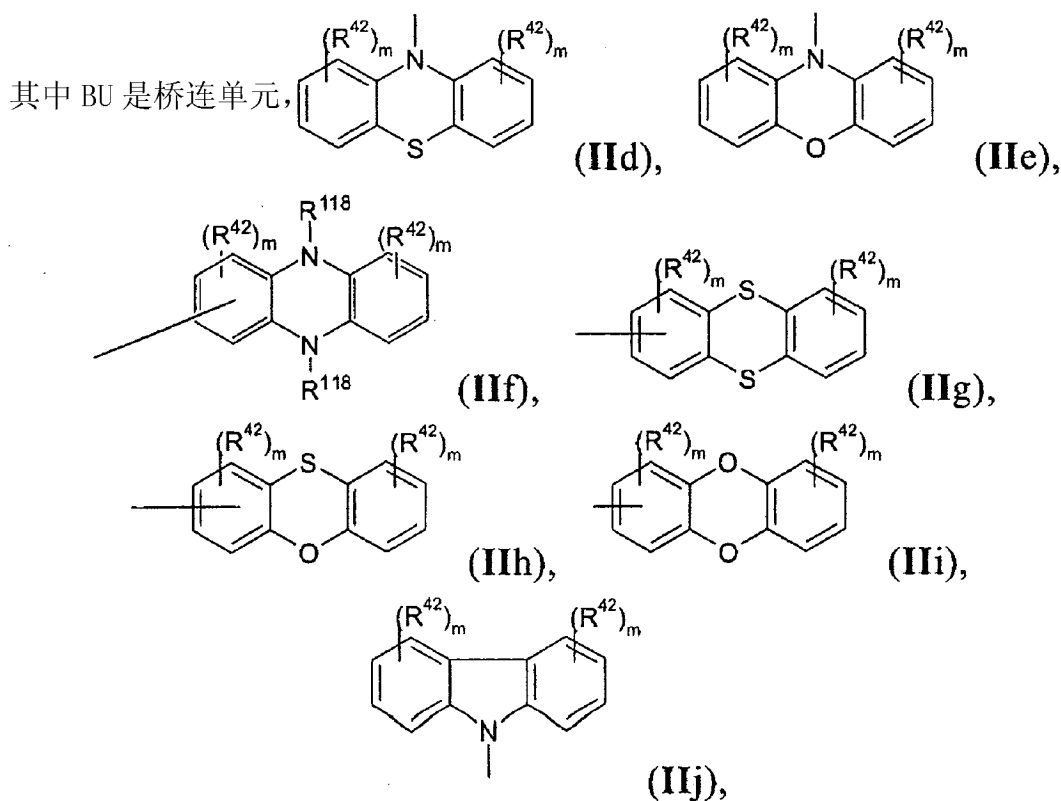


实施例 110：



基团  $\text{HEI}^1$  为下式的基团：





$A^1$  和  $A^{1'}$  彼此独立地为  $C_6-C_{24}$  芳基、 $C_2-C_{30}$  杂芳基, 其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$ 、或  $NO_2$  取代,

$A^2$  是  $C_6-C_{30}$  亚芳基, 或  $C_2-C_{24}$  亚杂芳基,

或  $A^1$  和  $A^{1'}$  与它们连接的氮原子一起形成杂芳环或环体系,

或  $A^1$  和  $A^2$  与它们连接的氮原子一起形成杂芳环或环体系,

$R^{42}$  在每次出现时可以相同或不同, 并且为 CN、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基, 其中一个或多个彼此不相邻的碳原子可以被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代, 和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代, 或

两个或多个基团  $R^{42}$  形成环体系;

$R^{44}$  在每次出现时可以相同或不同, 并且为氢原子、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基, 其中一个或多个彼此不相邻的碳原子可以被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代, 和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$ 、或 CN

取代,或

彼此相邻的两个或多个  $R^{44}$  形成环;

$R^{118}$  为 H、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基,其中一个或多个彼此不相邻的碳原子可以被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代,和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基取代,其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代,和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代;

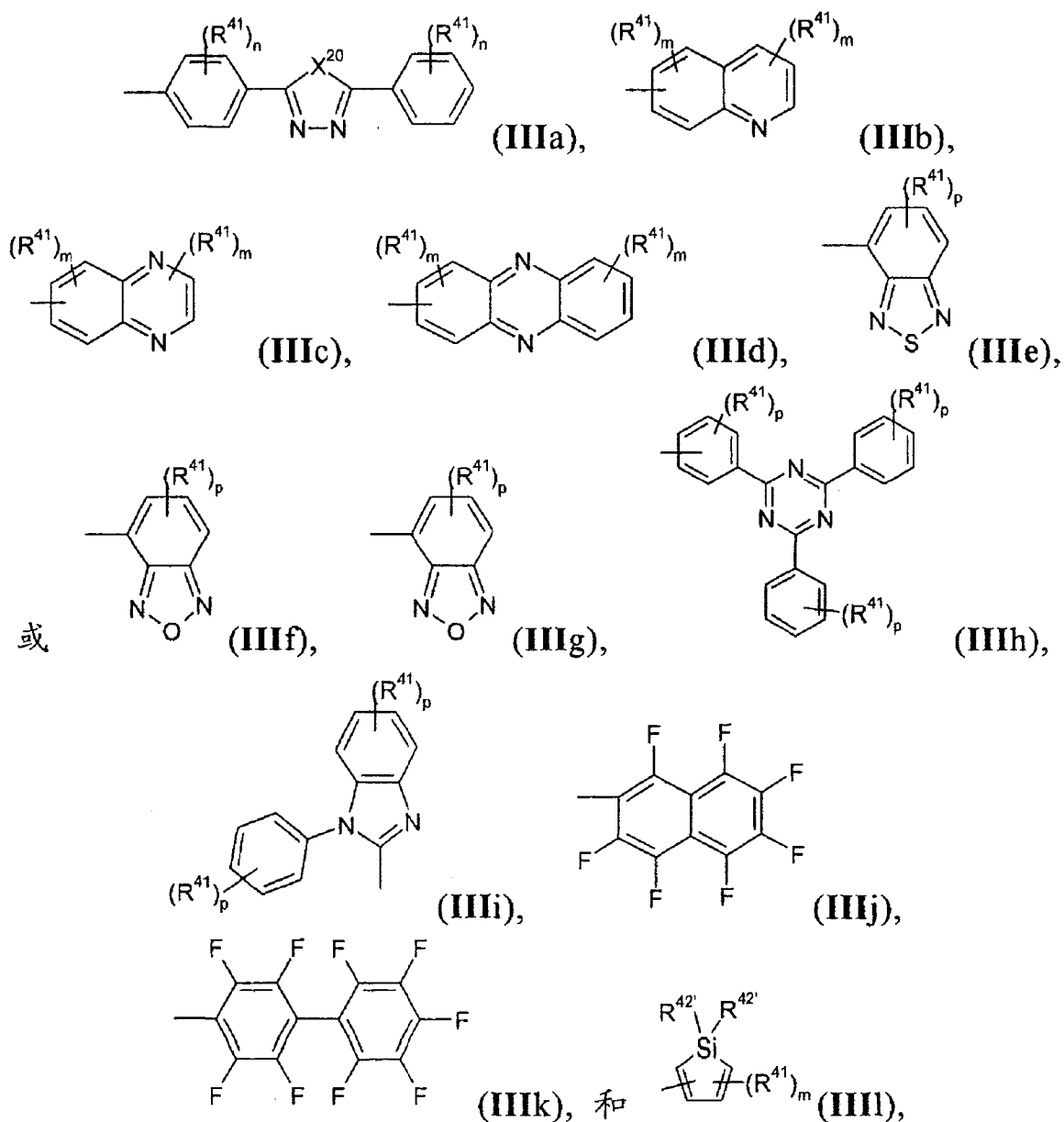
m 在每次出现时可以相同或不同,并且为 0、1、2 或 3;

$R^{41}$  在每次出现时可以相同或不同,并且为 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,其中一个或多个彼此不相邻的碳原子可以被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代,和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基取代,其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代,或

两个或多个基团  $R^{41}$  形成环体系;

$R^{45}$  为 H、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基,其中一个或多个彼此不相邻的碳原子可以被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代,和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基取代,其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代,和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代;

$R^{45'}$  为 H、 $C_1-C_{25}$  烷基、或  $C_4-C_{18}$  环烷基;HEI<sup>II</sup> 为下式的基团:



其中

$X^{20}$  是 O、S、或  $NR^{118}$ ；

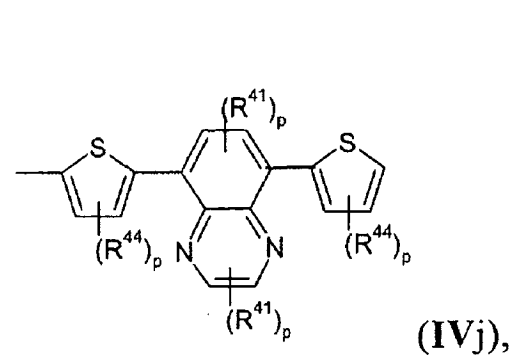
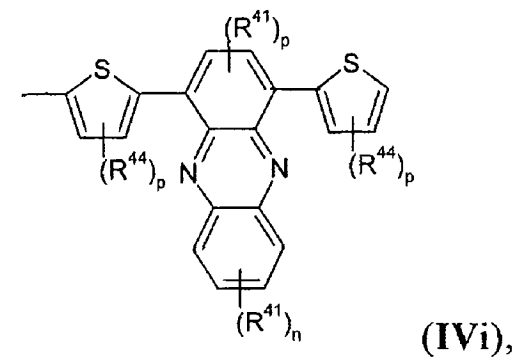
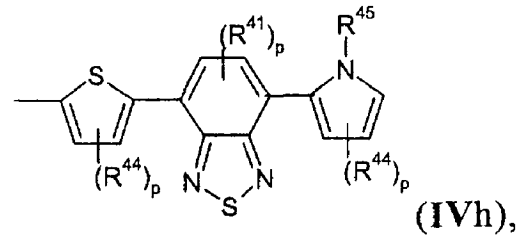
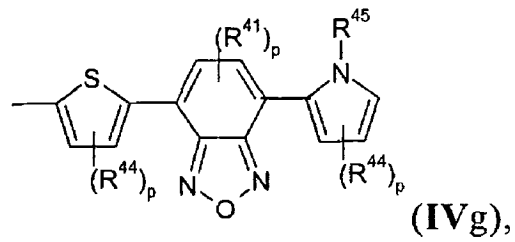
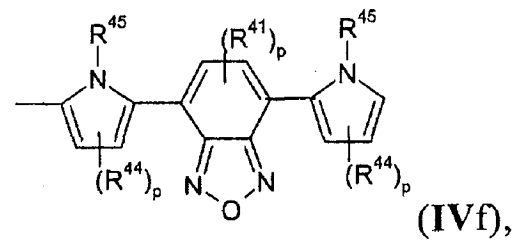
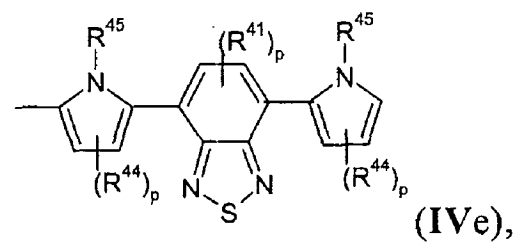
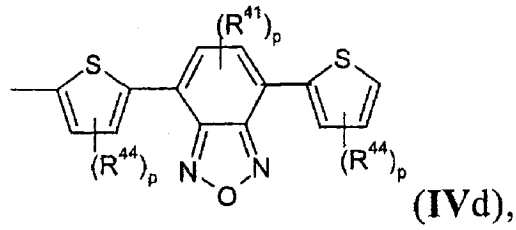
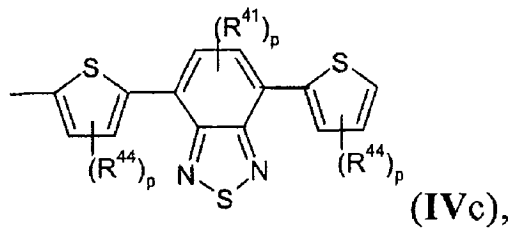
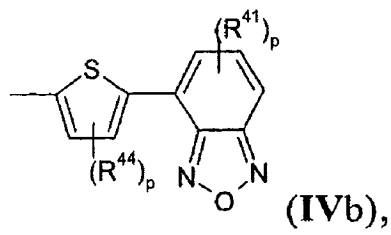
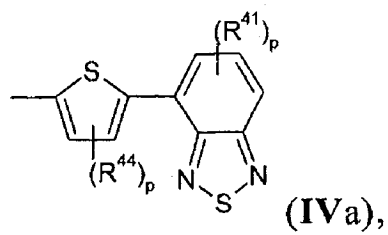
$n$  在每次出现时可以相同或不同，并且为 0、1、2 或 3；

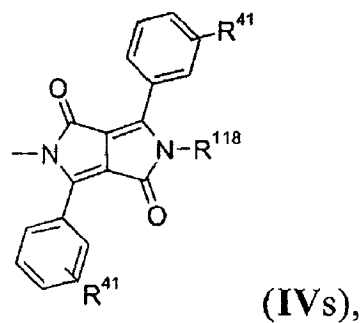
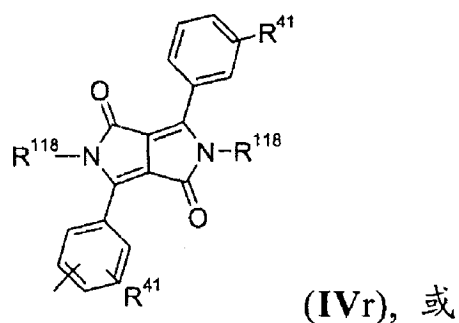
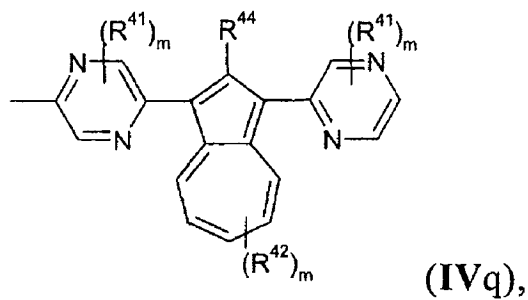
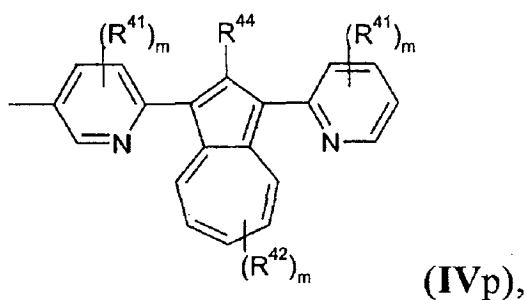
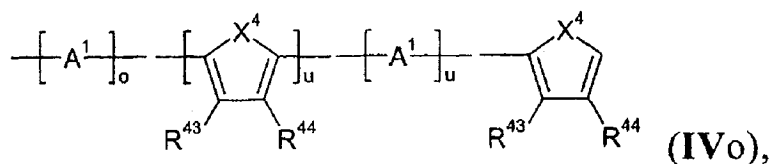
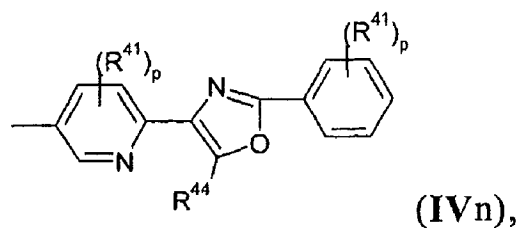
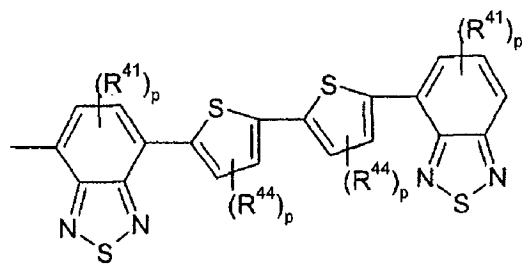
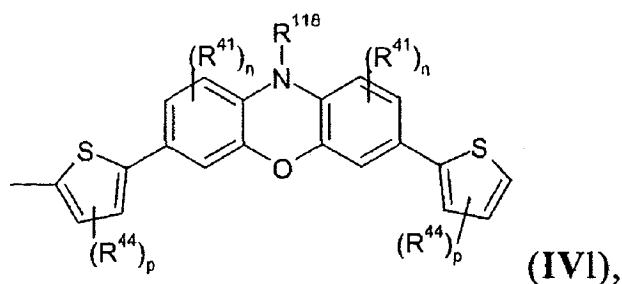
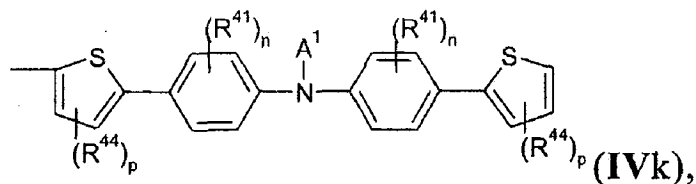
$p$  为 0、1 或 2，

$R^{42}$  为 H、或  $R^{42}$

$R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{118}$  和  $m$  如上定义；和

HEI<sup>III</sup> 为下式的基团：





其中

$X^4$  是 O、S 或  $NR^{45}$ ,

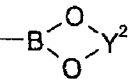
$R^{43}$  为氢原子、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基, 其中一个或多个彼此不相邻的碳原子可以被  $-NR^{45}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代, 和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$ 、或 CN 取代, 或

彼此相邻的两个或多个基团 R<sup>43</sup> 和 / 或 R<sup>44</sup> 形成环；

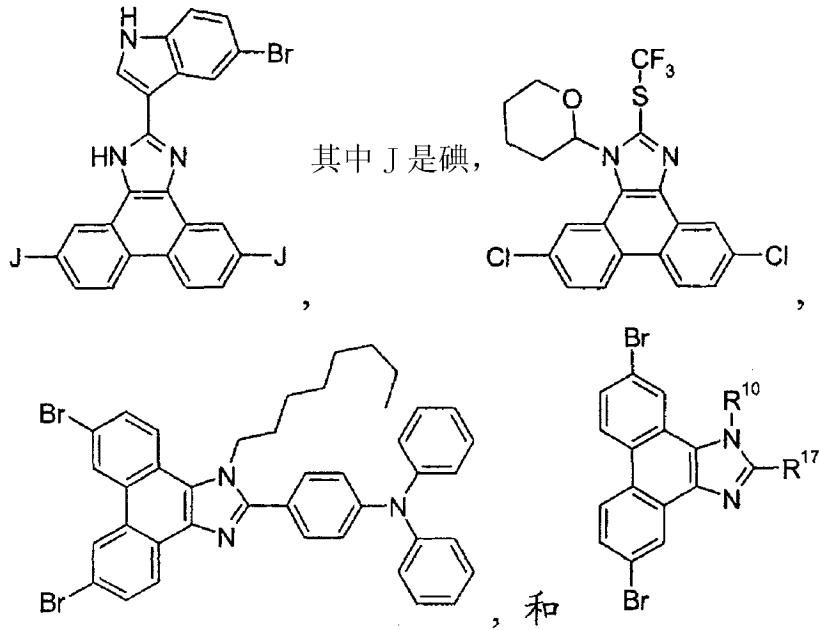
o 为 1、2 或 3，

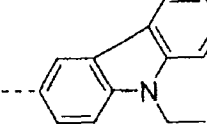
u 为 1、2、3 或 4，

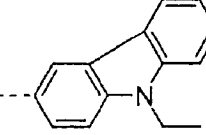
A<sup>1</sup>、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>、R<sup>118</sup>、m、n 和 p 如上定义，

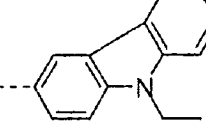
X<sup>11</sup> 在每次出现时独立地为卤素原子、或 -OS(O)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-OS(O)<sub>2</sub>- 芳基、-OS(O)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-B(OH)<sub>2</sub>、-B(OY<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、 -BF<sub>4</sub>Na、或 -BF<sub>4</sub>K，

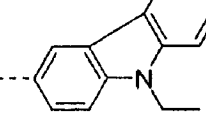
其中 Y<sup>1</sup> 在每次出现时独立地为 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基，和 Y<sup>2</sup> 在每次出现时独立地为 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 亚烷基；条件是不包括下列化合物：7 : 8(?) - 二溴 - 3' - 硝基菲并咪唑、5 : 10(?) - 二溴 - 3' - 硝基菲并咪唑、7 : 8(?) - 二溴 - 4' - 硝基菲并咪唑、如 J. Chem. Soc. (1923) 1560 中限定的，

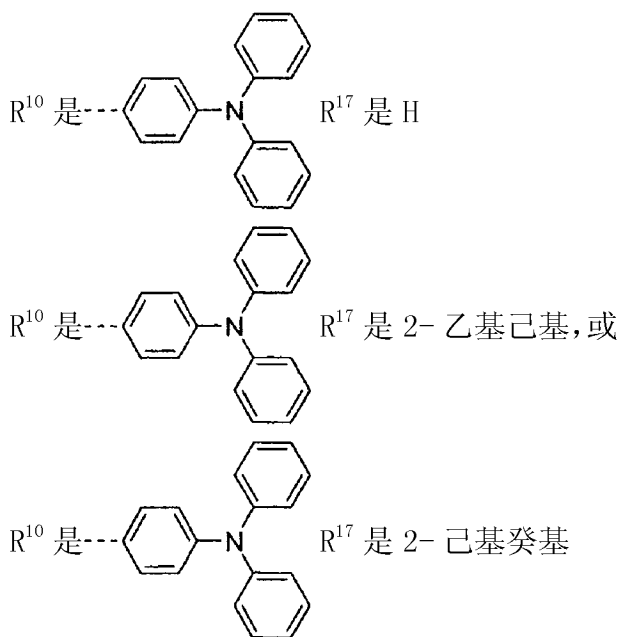


其中，R<sup>10</sup> 是  R<sup>17</sup> 是 H

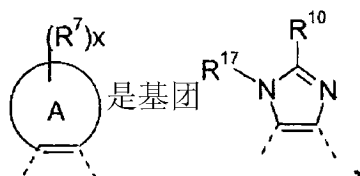
R<sup>10</sup> 是  R<sup>18</sup> 是 1-辛基

R<sup>10</sup> 是  R<sup>17</sup> 是 2-乙基己基

R<sup>10</sup> 是  R<sup>17</sup> 是 2-己基癸基



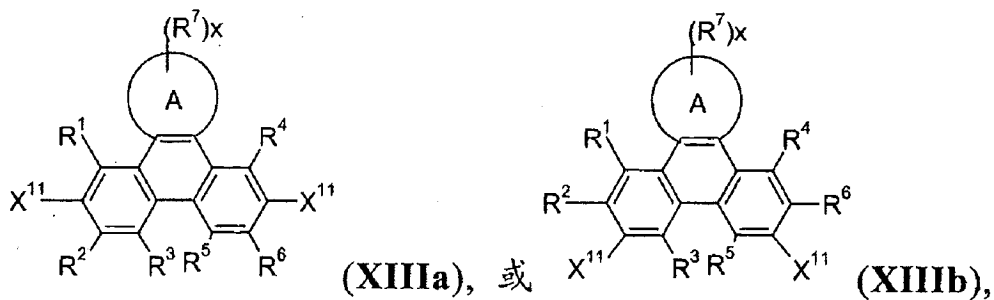
并且另外的条件是如果



则  $R^{10}$  不同于基团  $-S(O)_{n9}-R'$ , 其中  $R'$  是  $CF_2CF_2H$ , 并且  $n9$  是 0-2,

条件是取代基  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$  和  $R^7$  的至少一个是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ , 其中,  $Sp, x1$  和  $HEI$  是如上文限定的。

12. 根据权利要求 11 的化合物, 其中式 (XIII) 的化合物是:



其中  $A, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, X^{11}$  和  $x$  如权利要求 11 中所限定的。

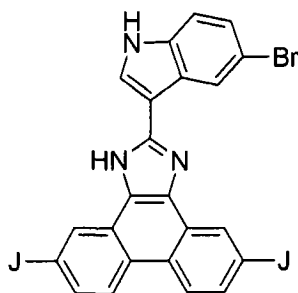


## 用于电子应用的新型电致发光聚合物

[0001] 本发明涉及包含式 (I) 重复单元的新型聚合物及其在电子器件中的应用。根据本发明的聚合物具有优异的在有机溶剂中的溶解性和优异的成膜性能。另外,如果根据本发明的聚合物用于聚合物发光二极管 (PLEDs),则可以观察到高载流子迁移率和发射颜色的高温稳定性。

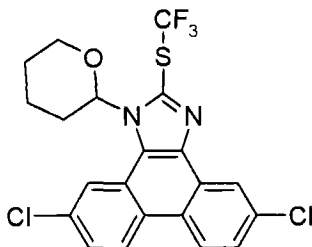
[0002] JP05273618 公开了用作抗炎剂的菲并咪唑。W004016086 涉及 2,4,5-三取代咪唑的制备及其作为抗细菌和 / 或抗真菌药剂的用途。其中在 W004016086 中明确提到了下列化合物:

[0003]



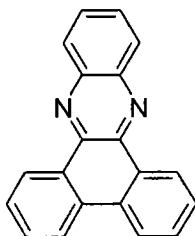
[0004] US-B-4, 215, 135 涉及 2-取代-1H-菲并[9,10-d]-咪唑,其可用作抗炎药剂。其中在 US-B-4, 215, 135 中明确提到了下列化合物:

[0005]



[0006] US 3 635 544 涉及光致变色的聚合物基质,包括下列化合物作为吸收光的化合物:

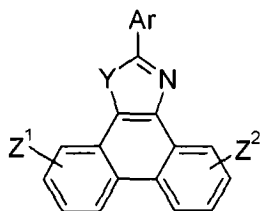
[0007]



[0008] JP09188874、JP09013025、JP07026255、JP06207169、US2004076853、W02004043937、US6713781、W02004006352、W02003058667 和 W02004006355 公开了菲-稠合或菲咯啉-稠合的吩嗪及其在 EL 器件中的应用。

[0009] US2004209117 涉及 EL 器件,包括下式的吡咯化合物:

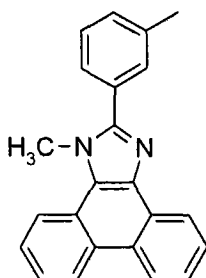
[0010]



[0011] 其中 Y 是选自 O、S 和  $-N(R)-$  的原子或基团, 其中 R 是 1- 约 30 个碳的烷基;  $Z^1$  和  $Z^2$  各自为选自氢、1- 约 25 个碳原子的烷基、约 6- 约 30 个碳原子的芳基、1- 约 25 个碳原子的烷氧基、卤素和氰基的取代基; 和 Ar 是芳族组分。JP2004161 892、JP2002050473 和 JP2001023777 公开了菲并咪唑化合物及其在 EL 器件中的应用。

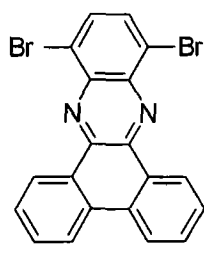
[0012] W004/030029 涉及光电 EL 器件, 包括含有下列终端链基团的聚合物:

[0013]



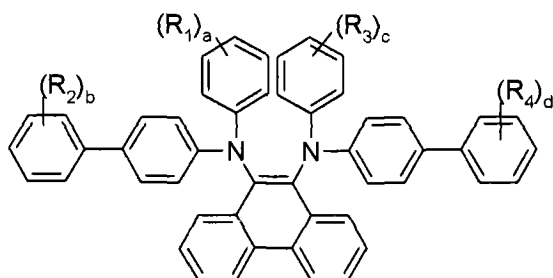
[0014] W003/020790 涉及包含螺二芴单元的共轭聚合物。该聚合物可以包含衍生自下列化合物的重复单元:

[0015]



[0016] EP0757035A1 涉及由下列通式代表的亚菲基二胺衍生物:

[0017]



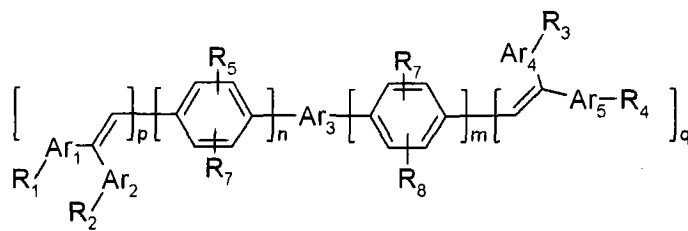
[0018] 其电荷传递能力、与粘结树脂的相容性和稳定性优异, 由此提供高度敏感和耐久性优异的光敏性材料。

[0019] US2001008711 涉及有机发光器件, 其包括发光层或多个有机化合物薄层, 该薄层包括在一对电极之间形成的发光层, 其中至少一层包括至少一种由下式  $NR_{11}R_{12}R_{13}$  代表的化合物, 其中  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  和  $R_{13}$  各自代表具有环化缩合的多环烃结构的基团, 在该结构中三个或多个环是环化缩合的; 和新型环化缩合的多环烃化合物。

[0020] US2004/0028944 涉及电致发光器件,其包括由通式 N(Ar<sub>1</sub>)(Ar<sub>2</sub>)(Ar<sub>3</sub>) 代表的三芳基胺衍生物,其中 Ar<sub>1</sub>-Ar<sub>3</sub> 是取代的或未取代的芳基并且 Ar<sub>1</sub>-Ar<sub>3</sub> 的至少一个是 9-菲基。

[0021] EP1440959A1 涉及下式的新型溶解性化合物:

[0022]

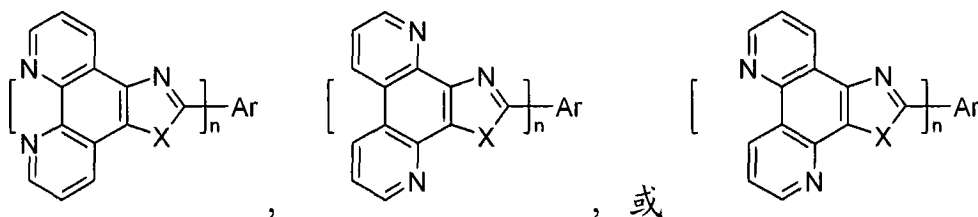


[0023] 其中 Ar<sub>3</sub> 代表取代的或未取代的蒽二基 (anthracendiyl), 或取代的或未取代的芴二基 (fluorendiyl) 及其在电致发光器件中的应用。

[0024] W003/064373 涉及三芳基胺衍生物及其在有机电致发光和电子照相器件中作为空穴传输材料的用途。

[0025] US2004234809 涉及有机发光器件,其包括阳极、阴极和至少一种夹在阳极和阴极之间的官能层,所述官能层包括菲咯啉分子,该分子与噻唑和咪唑的至少一种稠合。所述菲咯啉分子具有下列结构:

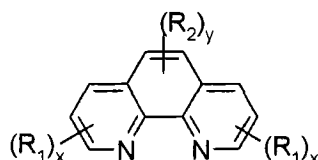
[0026]



[0027] 其中 X 是 S 或 NR, 其中 R 是 H、烷基或芳族基团; n 是 1-10 的数; 和 Ar 是芳族基团。

[0028] W004/005288 涉及电荷传输组合物,其包括具有下式的菲咯啉衍生物:

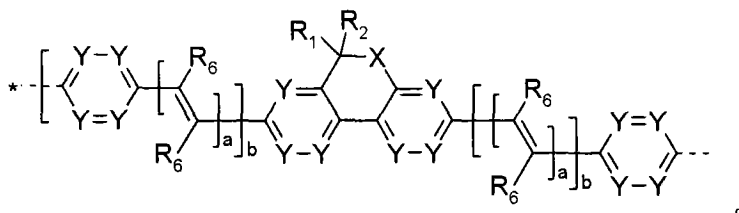
[0029]



[0030] 其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 每次出现时相同或不同,并且选自 H、F、Cl、Br、烷基、杂烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>F<sub>b</sub>、OC<sub>n</sub>H<sub>a</sub>F<sub>b</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>c</sub>F<sub>d</sub> 和 OC<sub>6</sub>H<sub>c</sub>F<sub>d</sub>; a、b、c 和 d 是 0 或整数,使得 a+b = 2n+1, 和 c+d = 5, n 是整数; x 是 0 或 1-3 的整数; y 是 0、1 或 2; 条件是在芳族基团上存在至少一个选自 F、C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>F<sub>b</sub>、OC<sub>n</sub>H<sub>a</sub>F<sub>b</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>c</sub>F<sub>d</sub> 和 OC<sub>6</sub>H<sub>c</sub>F<sub>d</sub> 的取代基。

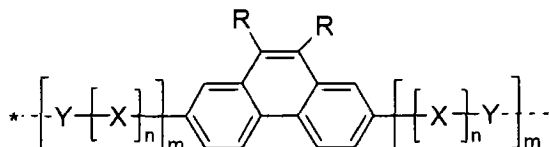
[0031] W005/014689 涉及共轭聚合物,其包含下式的二氢菲单元及其在聚合物有机发光二极管中的用途:

[0032]



[0033] W005/104264 涉及包含下式的结构单元的聚合物：

[0034]



[0035] 其中两个基团 R 尤其可以一起形成单-或多环脂族环体系。

[0036] 享受比本发明更早的优先权日、但在本发明的优先权日后公开的 W006/097419 涉及包括式 I 的重复单元的聚合物，其不包括基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ 。

[0037] 享受比本发明更早的优先权日、但在本发明的优先权日后公开的 PCT/EP2007/050934 涉及包括式 I 的重复单元的聚合物，包括基团  $-(Sp)_{x1}-[PG']$ ，其中 Sp 是间隔基单元，PG' 是衍生自可聚合基团的基团，和  $x1$  是 0 或 1。

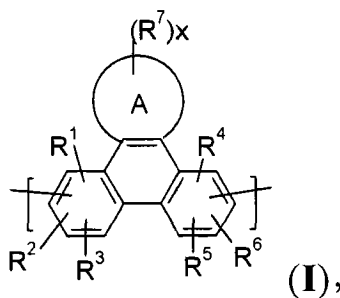
[0038] 当有机 EL 显示器的性能与现存技术相比时，引入有机 EL 显示器面临许多挑战。获得特殊指导方针（即 NTSC）要求的精确颜色坐标一直有问题。与现存用于阴极射线管（CRTs）和液晶显示器（LCDs）的无机技术相比时，EL 器件的运行寿命仍然较短。另外，生产具有纯蓝色和长寿命的材料是该工业最重要的问题之一。

[0039] 因此，本发明的目的是提供新型材料，其在引入到光电器件中时在色纯度、器件效率和 / 或运行寿命方面显示重大益处。

[0040] 所述目的通过本发明的包括式 I 的重复单元的聚合物解决。包括本发明的聚合物的有机发光器件（OLEDs）可以在色纯度、器件效率和 / 或运行寿命方面显示重大益处。另外，该聚合物可以具有良好的溶解特性和较高的玻璃化转变温度，这使得它们易于制造成热和机械稳定的且相对无缺陷的涂层和薄膜。如果该聚合物包含能够交联的端基，则在薄膜或涂层形成之后这种基团的交联提高其耐溶剂性，这对其中一个或多个溶剂基材料层在其上的沉积的应用是有益的。

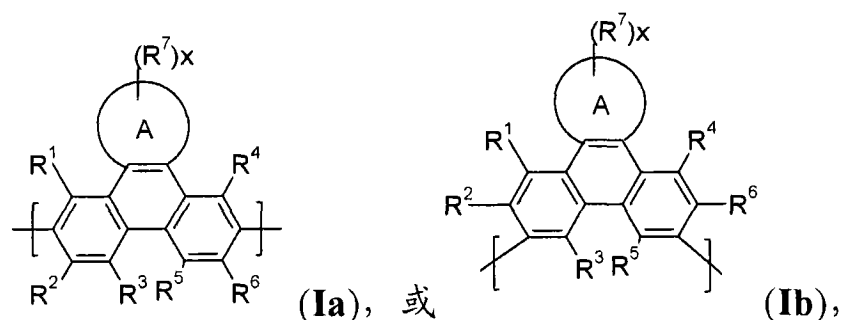
[0041] 因此，本发明涉及包含下式的重复单元的聚合物：

[0042]



[0043] 特别是

[0044]



[0045] 其中A是5-、6-或7-元杂芳环,包含至少一个选自氮、氧和硫的杂原子,特别是一个氮原子和至少一个选自氮、取代的氮、氧和硫的另外的杂原子,

[0046]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 彼此独立地是氢、卤素、或有机取代基、或两个取代基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ ,特别是

[0047]  $R^1$ 和 $R^2$ 、 $R^4$ 和 $R^6$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 、 $R^5$ 和 $R^3$ 和/或 $R^5$ 和 $R^6$ ,其彼此相邻,一起形成芳环、或杂芳环、或环体系,其可任选被取代,

[0048]  $R^7$ 是有机取代基,其中在相同分子中两个或多个取代基 $R^7$ 可以具有不同含义,或可以一起形成芳环、或杂芳环、或环体系,和

[0049]  $x$ 是0或1-5的整数,或

[0050]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 或 $R^7$ 是基团 $-(Sp)_{x1}-HEI$ ,其中

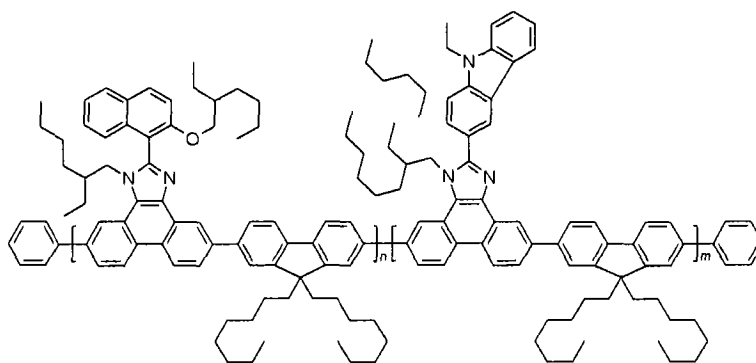
[0051]  $Sp$ 是间隔基单元,

[0052]  $HEI$ 是基团( $HEI^I$ ),其提高聚合物的空穴注入和/或空穴传输性能;或基团( $HEI^{II}$ ),其提高聚合物的电子注入和/或电子传输性能;或基团( $HEI^{III}$ ),其提高聚合物的空穴注入和/或空穴传输性能以及聚合物的电子注入和/或电子传输性能,

[0053]  $x1$ 是0或1,条件是取代基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^7$ 的至少一个是或包括基团 $-(Sp)_{x1}-HEI$ ,条件是不包括根据W006/097419的实施例104、105、106、109和110获得的聚合物:

[0054] 实施例104:

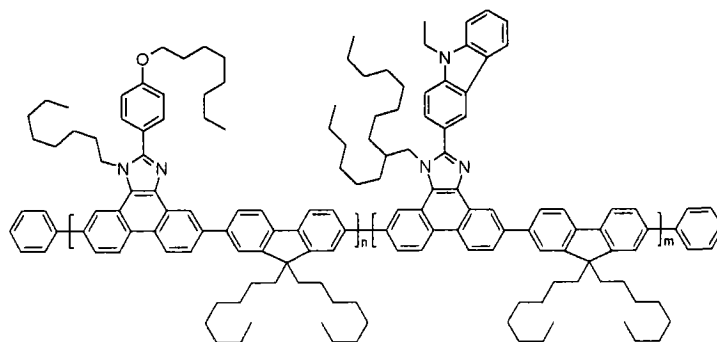
[0055]



[0056] GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 84\ 101$ ,  $PD = 3.38$ 。光致发光发射最大在446nm。

[0057] 实施例105:

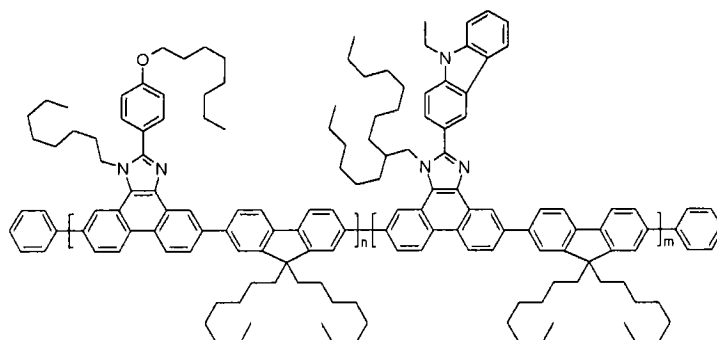
[0058]



[0059] GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 49\ 177$ , PD = 3.10。光致发光发射最大在 430nm。

[0060] 实施例 106:

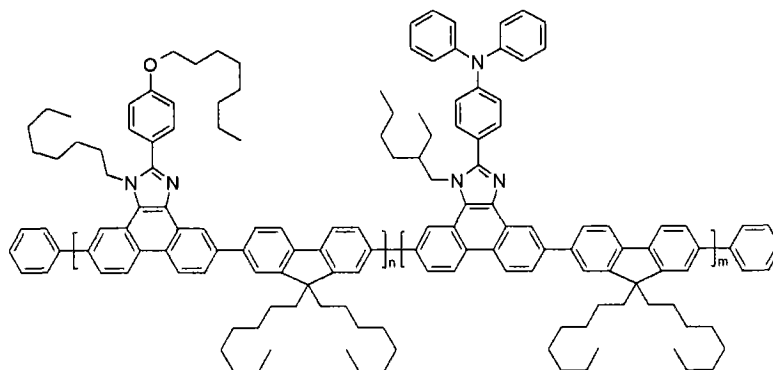
[0061]



[0062] GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 77\ 760$ , PD = 3.41。

[0063] 实施例 109:

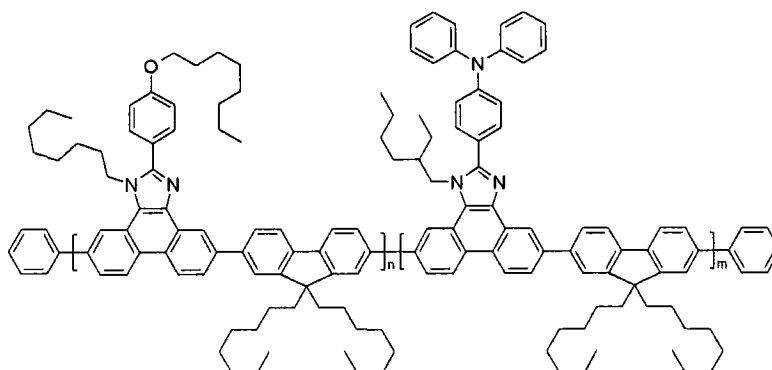
[0064]



[0065] GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 143\ 595$ , PD = 3.42。

[0066] 实施例 110:

[0067]

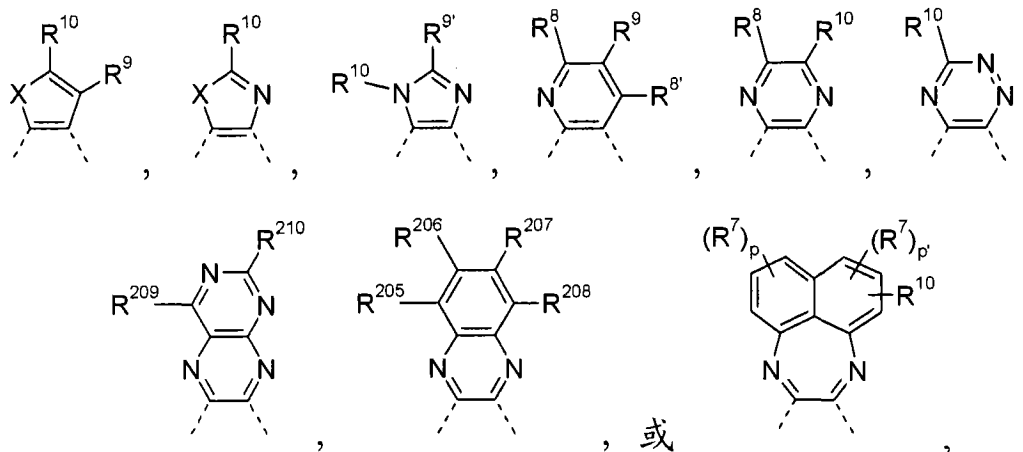


[0068] GPC(聚苯乙烯标准): $M_w = 87\ 924$ ,  $PD = 3.23$ 。

[0069] 氮原子作为杂原子包括基团 = N- 或 -NR<sup>10</sup>, 其中 R<sup>10</sup> 如下定义。

[0070] A 是 5-、6- 或 7- 元杂芳环, 包含一个选自氮、氧和硫的杂原子, 其可以被取代和 / 或可以作为稠合芳环或杂芳环体系的一部分。A 的非限制性实例为:

[0071]



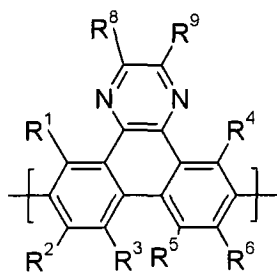
[0072] 其中 R<sup>7</sup> 具有 R<sup>8</sup> 的含义, R<sup>8'</sup> 具有 R<sup>8</sup> 的含义, X 是 O、S、N-R<sup>17</sup>, 其中 R<sup>205</sup>、R<sup>206</sup>、R<sup>207</sup>、R<sup>208</sup>、R<sup>209</sup>、R<sup>210</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>9'</sup>、R<sup>10</sup> 和 R<sup>17</sup> 如下定义, p' 是 0、1 或 2, p 是 0、1、2 或 3, 并且虚线 --- 表示与苯环连接的键。

[0073] 优选, A 是上述 5-、6- 或 7- 元杂芳环之一, 包含一个氮原子和至少一个选自氮、氧和硫的另外的杂原子。如果杂原子是氮, 则它可以是基团 = N- 或 -NR-, 特别是 -N-R<sup>17</sup> 或 -NR<sup>10</sup>-, 其中 R 有机取代基, R<sup>17</sup> 和 R<sup>10</sup> 如下定义。

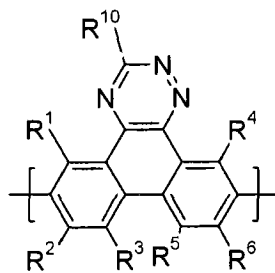
[0074] 本发明的聚合物应该具有高于 100°C 的玻璃化转变温度。

[0075] 优选, 本发明的聚合物包含下式的重复单元:

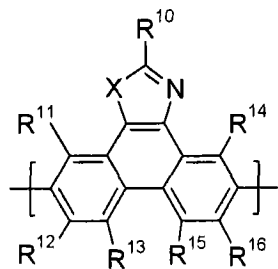
[0076]



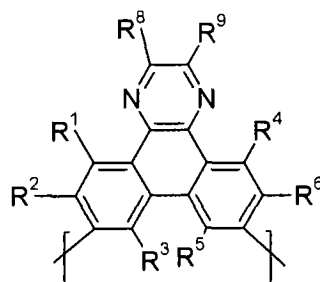
(X),



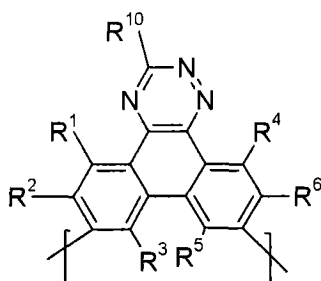
(XI) 和/或



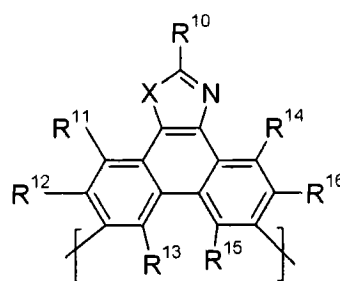
(XII),



(XVI),



(XVII) 和/或



(XVIII),

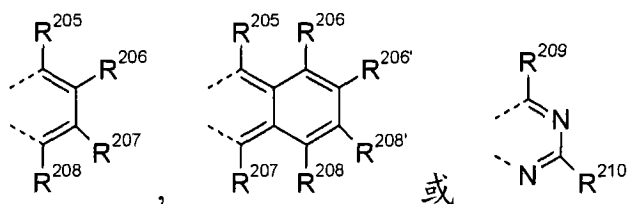
[0077] 其中  $R^1$  和  $R^4$  彼此独立地是氢、卤素、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、CN、或  $-CO-R^{28}$ ，

[0078]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$  和  $R^6$  彼此独立地是 H、卤素、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、CN、或  $-CO-R^{28}$ ，

[0079]  $R^8$  和  $R^9$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、CN、或  $-CO-R^{28}$ ，或

[0080]  $R^8$  和  $R^9$  一起形成下列基团：

[0081]



[0082] 其中  $R^{206}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$  和  $R^{210}$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、CN、或  $-CO-R^{28}$ ，

[0083]  $R^{10}$  是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、或  $-CO-R^{28}$ ，

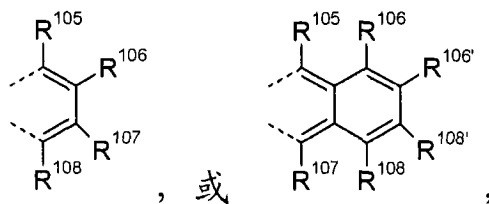
[0084]  $R^{11}$  和  $R^{14}$  彼此独立地是氢、卤素、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、CN、或  $-CO-R^{28}$ ，

[0085]  $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$  和  $R^{16}$  彼此独立地是 H、卤素、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、CN、或  $-CO-R^{28}$ ，

[0086] X 是 O、S、或  $NR^{17}$ ，其中  $R^{17}$  是 H； $C_6-C_{18}$  芳基； $C_2-C_{20}$  杂芳基； $C_6-C_{18}$  芳基、或  $C_2-C_{20}$  杂芳基，其被  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、或  $C_1-C_{18}$  烷氧基取代； $C_1-C_{18}$  烷基；或被 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基；

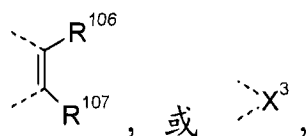
[0087] 或两个取代基  $R^1$  和  $R^2$ 、 $R^4$  和  $R^6$ 、 $R^{11}$  和  $R^{12}$ 、和 / 或  $R^{14}$  和  $R^{16}$ 、 $R^2$  和  $R^3$ 、 $R^5$  和  $R^6$ 、 $R^{12}$  和  $R^{13}$ 、和 / 或  $R^{15}$  和  $R^{16}$ ，其彼此相邻，一起形成下列基团：

[0088]



[0089] 或两个取代基  $R^{15}$  和  $R^{13}$  和 / 或  $R^5$  和  $R^3$ ，其彼此相邻，一起形成下列基团：

[0090]



[0091] 其中  $X^3$  是 O、S、C( $R^{119}$ ) ( $R^{120}$ )、或  $NR^{17}$ ，其中  $R^{17}$  如上定义， $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{106'}$  和  $R^{108'}$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基，

[0092]  $R^{119}$  和  $R^{120}$  一起形成式  $=CR^{121}R^{122}$  的基团，其中

[0093]  $R^{121}$  和  $R^{122}$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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

[0094]  $R^{119}$  和  $R^{120}$  一起形成五或六元环，其任选可以被  $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、或  $-C(=O)-R^{127}$  取代，和

[0095]  $R^{127}$  是 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 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，

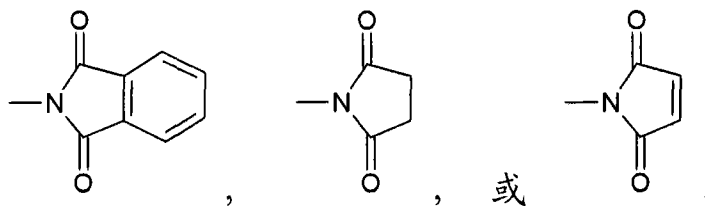
[0096] D 是  $-CO-$ ;  $-COO-$ ;  $-S-$ ;  $-SO-$ ;  $-SO_2-$ ;  $-O-$ ;  $-NR^{25}-$ ;  $-SiR^{30}R^{31}-$ ;  $-POR^{32}-$ ;  $-CR^{23} = CR^{24}-$ ; 或  $-C \equiv C-$ ; 和

[0097] E 是  $-OR^{29}$ ;  $-SR^{29}$ ;  $-NR^{25}R^{26}$ ;  $-COR^{28}$ ;  $-COOR^{27}$ ;  $-CONR^{25}R^{26}$ ;  $-CN$ ; 或卤素; G 是 E、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基, 其中

[0098]  $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$  和  $R^{26}$  彼此独立地是 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  $-O-$  间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基; 或

[0099]  $R^{25}$  和  $R^{26}$  一起形成五或六元环, 特别是

[0100]



[0101]  $R^{27}$  和  $R^{28}$  彼此独立地是 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  $-O-$  间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基,

[0102]  $R^{29}$  是 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  $-O-$  间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基,

[0103]  $R^{30}$  和  $R^{31}$  彼此独立地是  $C_1-C_{18}$  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, 和

[0104]  $R^{32}$  是  $C_1-C_{18}$  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, 或

[0105]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$ 、 $R^{210}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、和 / 或  $R^{17}$  是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ , 其中

[0106] Sp、 $x_1$  和 HEI 如上定义, 条件是取代基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$ 、 $R^{210}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、或  $R^{17}$  的至少一个是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ 。

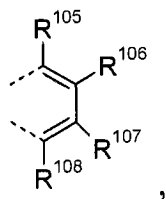
[0107] 在本发明的一个实施方案中, 包含式 X 或 XI 的重复单元的聚合物是优选的, 其中  $R^1$  和  $R^4$  为氢,

[0108]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$  和  $R^6$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、或基团  $-X^2-R^{18}$ ,

[0109]  $R^8$  和  $R^9$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、或基团  $-X^2-R^{18}$ , 或

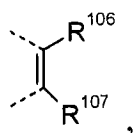
[0110] 两个取代基  $R^2$  和  $R^3$  和 / 或  $R^5$  和  $R^6$ , 其彼此相邻, 一起形成下列基团:

[0111]



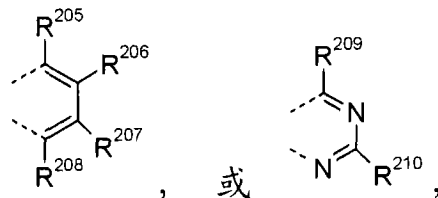
[0112] 或两个取代基  $R^5$  和  $R^3$ , 其彼此相邻, 一起形成下列基团:

[0113]



[0114] 其中  $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  和  $R^{108}$  彼此独立地是 H、或  $C_1$ - $C_{18}$  烷基，或  $R^8$  和  $R^9$  一起形成下列基团：

[0115]



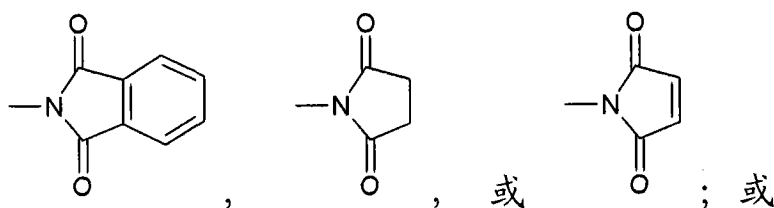
[0116] 其中  $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$  和  $R^{210}$  彼此独立地是 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基，

[0117]  $R^{10}$  是 H、 $C_6$ - $C_{18}$  芳基，其可被 G 取代， $C_2$ - $C_{18}$  杂芳基，其可被 G 取代， $C_1$ - $C_{18}$  烷基，被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基， $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基， $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基，被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基，或基团  $-X^2-R^{18}$ ，其中  $X^2$  是间隔基，例如  $C_6$ - $C_{12}$  芳基、或  $C_6$ - $C_{12}$  杂芳基，特别是苯基、或萘基，其可以被  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基取代一次或多次，特别是一次或两次，和  $R^{18}$  是 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、或  $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ ；

[0118] D 是  $-\text{CO}-$ ； $-\text{COO}-$ ； $-\text{S}-$ ； $-\text{SO}-$ ； $-\text{SO}_2-$ ； $-\text{O}-$ ； $-\text{NR}^{25}-$ ； $-\text{CR}^{23}=\text{CR}^{24}-$ ；或  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ；其中

[0119]  $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$  和  $R^{26}$  彼此独立地是 H； $C_6$ - $C_{18}$  芳基；被  $C_1$ - $C_8$  烷基或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代的  $C_6$ - $C_{18}$  芳基； $C_1$ - $C_8$  烷基；或被  $-\text{O}-$  间隔的  $C_1$ - $C_8$  烷基，或  $R^{25}$  和  $R^{26}$  一起形成五或六元环，特别是

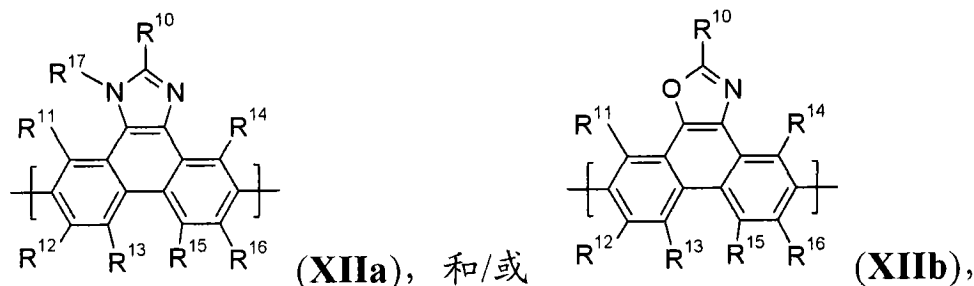
[0120]



[0121]  $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$ 、 $R^{210}$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、和 / 或  $R^{10}$  是基团  $-(\text{Sp})_{x1}-\text{HEI}$ ，其中 Sp、 $x1$  和 HEI 如上定义，条件是取代基  $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$ 、 $R^{210}$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、或  $R^{10}$  的至少一个是基团  $-(\text{Sp})_{x1}-\text{HEI}$ 。

[0122] 在本发明的一个实施方案中，包含下式的重复单元的聚合物是优选的：

[0123]



[0124] 其中  $R^{10}$  是 H,  $C_6-C_{18}$  芳基, 其可被 G 取代,  $C_2-C_{18}$  杂芳基, 其可被 G 取代,  $C_1-C_{18}$  烷基, 被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基,  $C_1-C_{18}$  全氟烷基,  $C_1-C_{18}$  烷氧基, 被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基, 或基团  $-X^2-R^{18}$ , 其中  $X^2$  是间隔基, 例如  $C_6-C_{12}$  芳基、或  $C_6-C_{12}$  杂芳基, 特别是苯基、或萘基, 其可以被  $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基取代一次或多次, 特别是一次或两次, 和  $R^{18}$  是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、或  $-NR^{25}R^{26}$ ;

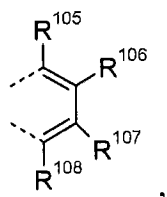
[0125]  $R^{11}$  和  $R^{14}$  是氢,

[0126]  $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$  和  $R^{16}$  是氢,

[0127]  $R^{17}$  是  $C_6-C_{18}$  芳基; 被  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基或  $C_1-C_{18}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基;  $C_1-C_{18}$  烷基; 或被 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基; 或

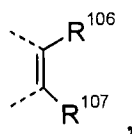
[0128] 两个取代基  $R^{12}$  和  $R^{13}$ 、和 / 或  $R^{15}$  和  $R^{16}$ , 其彼此相邻, 一起形成下列基团:

[0129]



[0130] 或两个取代基  $R^{15}$  和  $R^{13}$ , 其彼此相邻, 一起形成下列基团:

[0131]



[0132] 其中  $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$  和  $R^{108}$  彼此独立地是 H、或  $C_1-C_8$  烷基,

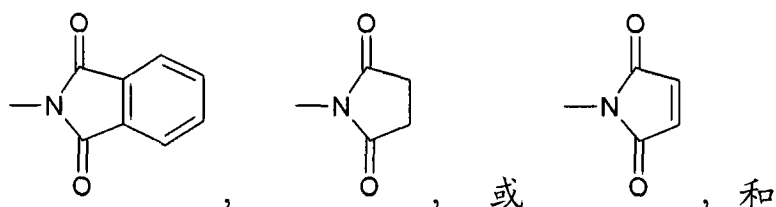
[0133] D 是  $-S-$ ;  $-O-$ ; 或  $-NR^{25}-$ ;

[0134] E 是  $-OR^{29}$ ;  $-SR^{29}$ ;  $-NR^{25}R^{26}$ ;  $-CN$ ; 或 F; G 是 E、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基, 其中

[0135]  $R^{25}$  和  $R^{26}$  彼此独立地是 H;  $C_6-C_{18}$  芳基; 被  $C_1-C_8$  烷基或  $C_1-C_8$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基;  $C_1-C_8$  烷基; 或被 -O- 间隔的  $C_1-C_8$  烷基, 或

[0136]  $R^{25}$  和  $R^{26}$  一起形成五或六元环, 特别是

[0137]

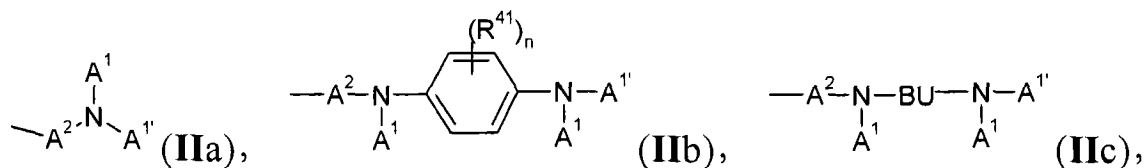


[0138]  $R^{29}$  是  $C_6-C_{18}$  芳基 ; 被  $C_1-C_{18}$  烷基或  $C_1-C_{18}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基 ;  $C_1-C_{18}$  烷基 ; 或被 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基 ; 或

[0139]  $R^{10}$  和 / 或  $R^{17}$  是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ , 其中 Sp、 $x1$  和 HEI 如上定义, 条件是取代基  $R^{10}$  或  $R^{17}$  的至少一个是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ 。

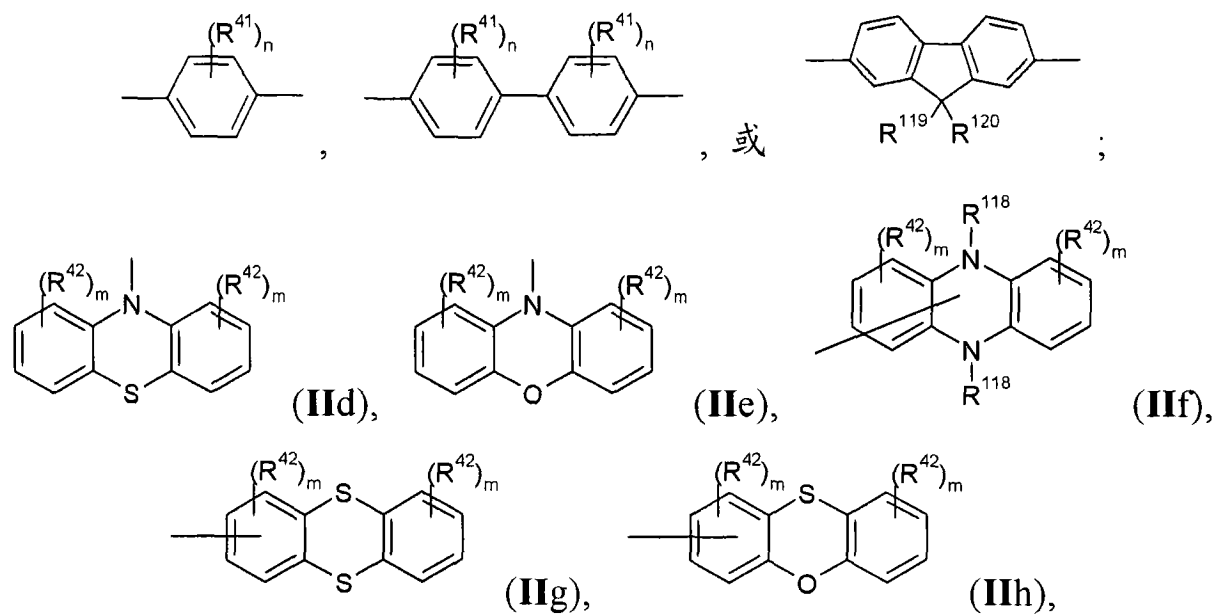
[0140] 优选的基团  $HEI^1$  (其提高聚合物的空穴注入和 / 或空穴传输性能) 为 :

[0141]

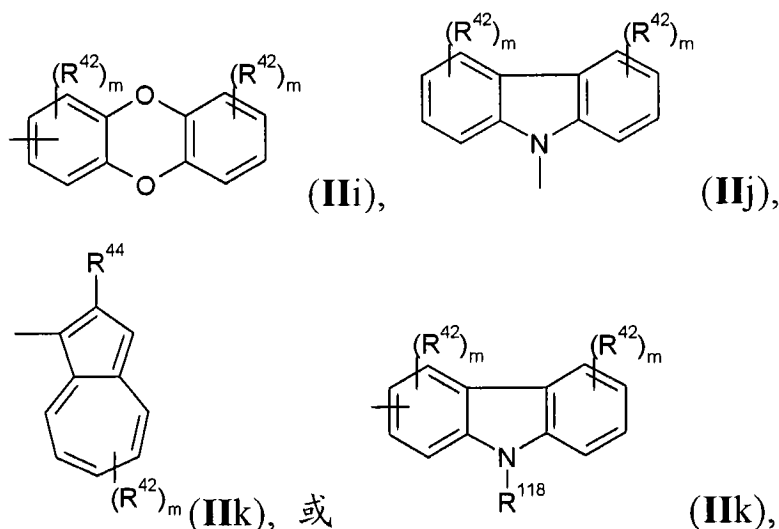


[0142] 其中 BU 是桥连单元, 例如

[0143]



[0144]



[0145] 其中

[0146]  $R^{41}$  在每次出现时可以相同或不同, 并且为  $C_1$ 、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, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6$ - $C_{24}$  芳基、或  $C_6$ - $C_{24}$  芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代, 和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代, 或

[0147] 两个或多个基团  $R^{41}$  形成环体系;

[0148]  $R^{42}$  在每次出现时可以相同或不同, 并且为 CN、 $C_1$ - $C_{25}$  烷基、 $C_4$ - $C_{18}$  环烷基、 $C_1$ - $C_{25}$  烷氧基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6$ - $C_{24}$  芳基、或  $C_6$ - $C_{24}$  芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代, 和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代, 或

[0149] 两个或多个基团  $R^{42}$  形成环体系;

[0150]  $R^{44}$  在每次出现时可以相同或不同, 并且为氢原子、 $C_1$ - $C_{25}$  烷基、 $C_4$ - $C_{18}$  环烷基、 $C_1$ - $C_{25}$  烷氧基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6$ - $C_{24}$  芳基、或  $C_6$ - $C_{24}$  芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代, 和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$ 、或 CN 取代, 或

[0151] 彼此相邻的两个或多个  $R^{44}$  形成环;

[0152]  $R^{118}$  为 H、 $C_1$ - $C_{25}$  烷基、 $C_1$ - $C_{25}$  烷氧基、 $C_4$ - $C_{18}$  环烷基、 $C_1$ - $C_{25}$  烷氧基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6$ - $C_{24}$  芳基、或  $C_6$ - $C_{24}$  芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代, 和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代;

[0153]  $m$  在每次出现时可以相同或不同, 并且为 0、1、2 或 3, 特别为 0、1 或 2, 非常特别为 0 或 1;

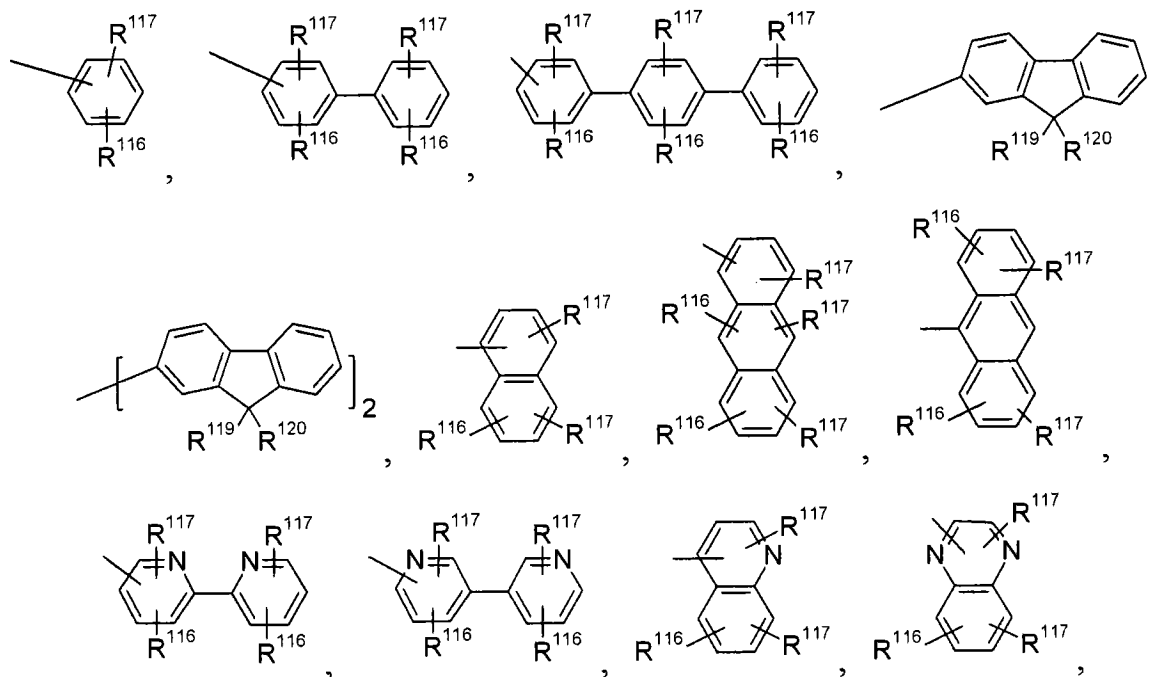
[0154]  $n$  在每次出现时可以相同或不同, 并且为 0、1、2 或 3, 特别为 0、1 或 2, 非常特别为 0 或 1;

[0155]  $R^{45}$  为 H、 $C_1$ - $C_{25}$  烷基、 $C_4$ - $C_{18}$  环烷基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以

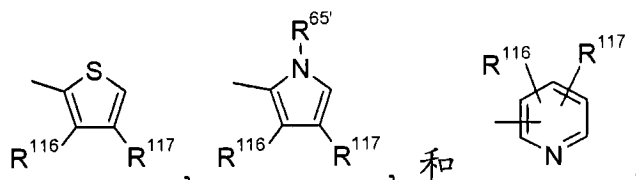
被  $-\text{NR}^{45'}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、或  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$  取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $\text{C}_6-\text{C}_{24}$  芳基、或  $\text{C}_6-\text{C}_{24}$  芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代, 和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $\text{R}^{41}$  取代;  $\text{R}^{45'}$  为 H、 $\text{C}_1-\text{C}_{25}$  烷基、或  $\text{C}_4-\text{C}_{18}$  环烷基;

[0156]  $\text{A}^1$  和  $\text{A}^{1'}$  彼此独立地为  $\text{C}_6-\text{C}_{24}$  芳基、 $\text{C}_2-\text{C}_{30}$  杂芳基, 其可以被一个或多个非芳族基团  $\text{R}^{41}$ 、或  $\text{NO}_2$  取代, 特别为苯基、萘基、蒽基、联苯基、2-萘基、菲基、或茚基, 其可以被一个或多个非芳族基团  $\text{R}^{41}$  取代, 例如

[0157]

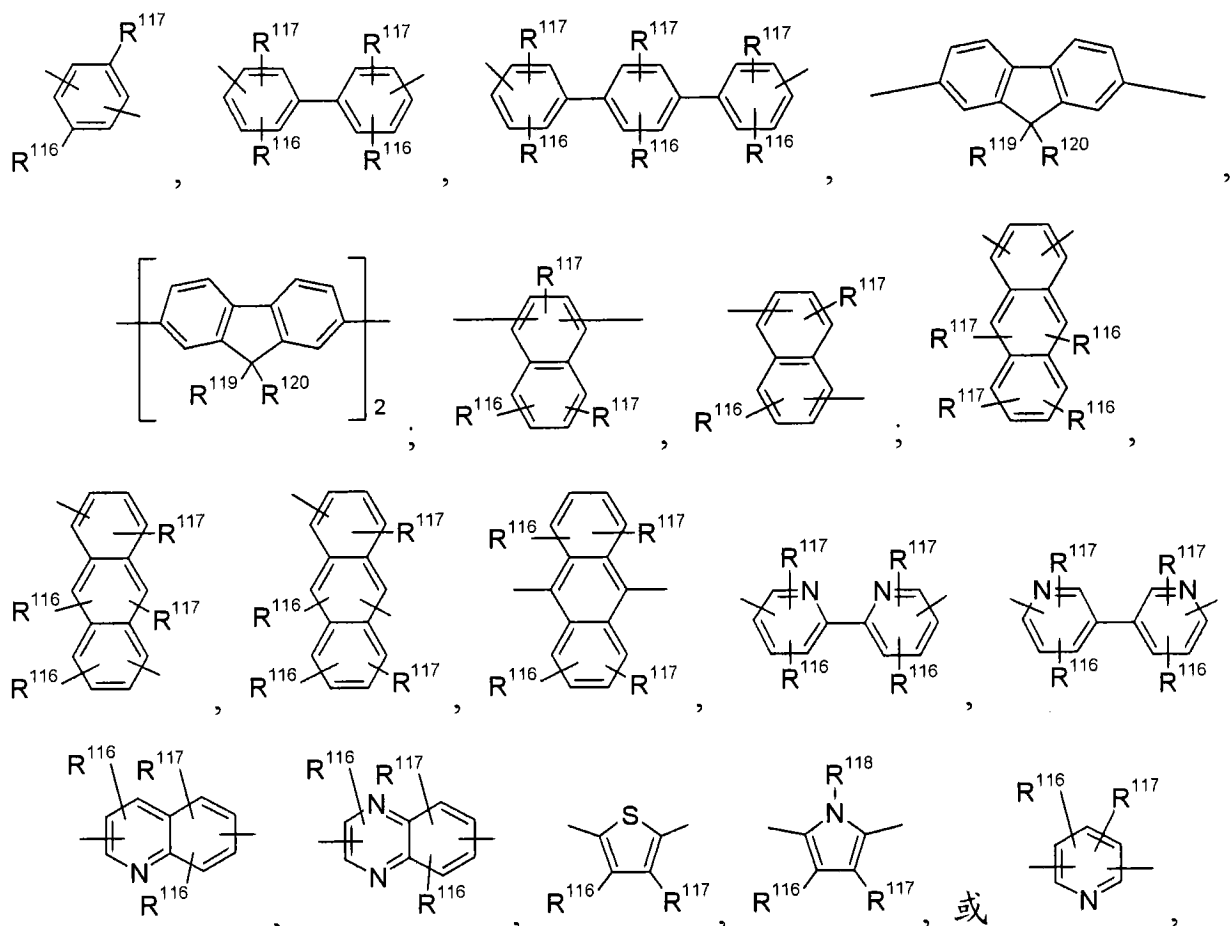


[0158]

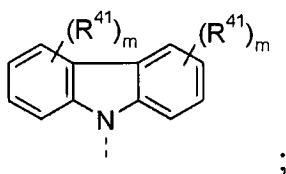


[0159]  $\text{A}^2$  是  $\text{C}_6-\text{C}_{30}$  亚芳基, 或  $\text{C}_2-\text{C}_{24}$  亚杂芳基, 其可以任选地被取代, 特别为

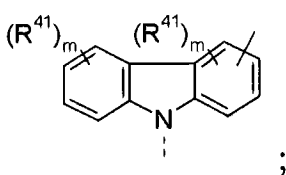
[0160]



[0161] 或 A<sup>1</sup> 和 A<sup>1'</sup> 与它们连接的氮原子一起形成杂芳环或环体系, 例如  
 [0162]



[0163] 或 A<sup>1</sup> 和 A<sup>1'</sup> 与它们连接的氮原子一起形成杂芳环或环体系, 例如  
 [0164]



[0165] 其中

[0166] R<sup>116</sup> 和 R<sup>117</sup> 彼此独立地是 H、卤素、-CN、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、被 G 取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、被 G 取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub> 芳烷基、-C(=O)-R<sup>127</sup>、-C(=O)OR<sup>127</sup>、或 -C(=O)NR<sup>127</sup>R<sup>126</sup>,

[0167] R<sup>119</sup> 和 R<sup>120</sup> 彼此独立地是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、被 G 取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、被 G 取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基、或 C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub> 芳烷基, 或



[0168]  $R^{119}$  和  $R^{120}$  一起形成式  $=CR^{121}R^{122}$  的基团, 其中

[0169]  $R^{121}$  和  $R^{122}$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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

[0170]  $R^{119}$  和  $R^{120}$  一起形成五或六元环, 其任选可以被  $C_1-C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_7-C_{25}$  芳烷基、或  $-C(=O)-R^{127}$  取代, 和

[0171]  $R^{126}$  和  $R^{127}$  彼此独立地是 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 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基,

[0172] D 是  $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ 、 $-SiR^{70}R^{71}-$ 、 $-POR^{72}-$ 、 $-CR^{63} = CR^{64}-$ 、或  $-C \equiv C-$ 、和

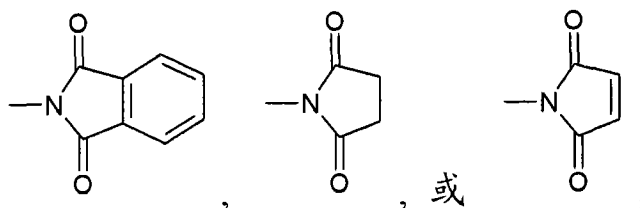
[0173] E 是  $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{66}$ 、 $-CN$ 、或卤素,

[0174] G 是 E、或  $C_1-C_{18}$  烷基,

[0175]  $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$  和  $R^{66}$  彼此独立地是 H;  $C_6-C_{18}$  芳基; 被  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基;  $C_1-C_{18}$  烷基; 或被 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基; 或

[0176]  $R^{65}$  和  $R^{66}$  一起形成五或六元环, 特别是

[0177]



[0178]  $R^{65'}$  是  $R^{65}$ ,

[0179]  $R^{67}$  和  $R^{68}$  彼此独立地是 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 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基,

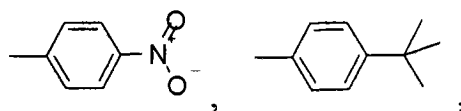
[0180]  $R^{69}$  是 H;  $C_6-C_{18}$  芳基; 被  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基;  $C_1-C_{18}$  烷基; 或被 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基,

[0181]  $R^{70}$  和  $R^{71}$  彼此独立地是  $C_1-C_{18}$  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, 和

[0182]  $R^{72}$  是  $C_1-C_{18}$  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。

[0183]  $A^1$  优选是苯基, 其被  $C_1-C_4$  烷基或  $NO_2$  取代, 特别为

[0184]



[0185] 或蒽基, 特别为蒽-2-基。

[0186] 优选,  $R^{116}$  和  $R^{117}$  彼此独立地是 H,  $C_1-C_{12}$  烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、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 D 间隔的  $C_1-C_{12}$  烷基, 例如  $-CH_2OCH_3$ 、 $-CH_2OCH_2CH_3$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ 、或  $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$ ,  $C_6-C_{14}$  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  $-C_6H_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $-C_6H_4CH_3$ 、 $-C_6H_3(CH_3)_2$ 、 $-C_6H_2(CH_3)_3$ 、或  $-C_6H_4tBu$ 。

[0187]  $R^{65}$  优选为 H,  $C_1-C_{12}$  烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、异戊基、正己基、2-乙基己基、正庚基, 或  $C_6-C_{14}$  芳基, 例如苯基、萘基、或联苯基。

[0188] 优选,  $R^{119}$  和  $R^{120}$  彼此独立地是  $C_1-C_{12}$  烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、己基、辛基、2-乙基己基, 被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{12}$  烷基, 例如  $-CH_2(OCH_2CH_2)_wOCH_3$ ,  $w = 1, 2, 3$  或  $4$ ,  $C_6-C_{14}$  芳基, 例如苯基、萘基、或联苯基, 被 G 取代的  $C_6-C_{14}$  芳基, 例如  $-C_6H_4OCH_3$ 、 $-C_6H_4OCH_2CH_3$ 、 $-C_6H_3(OCH_3)_2$ 、 $-C_6H_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $-C_6H_4CH_3$ 、 $-C_6H_3(CH_3)_2$ 、 $-C_6H_2(CH_3)_3$ 、或  $-C_6H_4tBu$ , 或  $R^{119}$  和  $R^{120}$  一起形成 4-8 元环, 特别是 5 或 6 元环, 例如环己基或环庚基, 其可任选被  $C_1-C_8$  烷基取代。

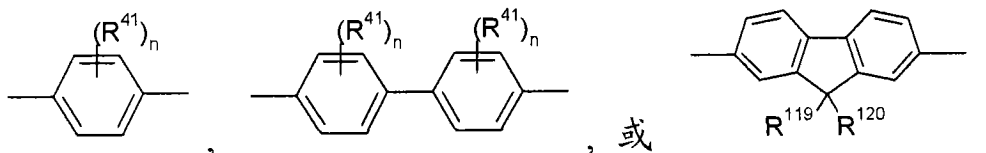
[0189] D 优选为  $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ , 其中  $R^{65}$  是  $C_1-C_{12}$  烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、或仲丁基, 或  $C_6-C_{14}$  芳基, 例如苯基、萘基、或联苯基。

[0190] E 优选为  $-OR^{69}$ ;  $-SR^{69}$ ;  $-NR^{65}R^{65}$ ;  $-COR^{68}$ ;  $-COOR^{67}$ ;  $-CONR^{65}R^{65}$ ; 或  $-CN$ ; 其中  $R^{65}$ 、 $R^{67}$ 、 $R^{68}$  和  $R^{69}$  彼此独立地是  $C_1-C_{12}$  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、或 2-甲基丁基, 或  $C_6-C_{14}$  芳基, 例如苯基、萘基、或联苯基。

[0191] G 具有与 E 相同的优选, 或为  $C_1-C_{18}$  烷基, 特别为  $C_1-C_{12}$  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-甲基丁基。

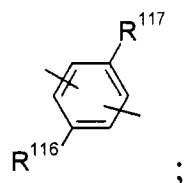
[0192] 在本发明的优选实施方案中, 基团  $HEI^1$  具有式 Iic, 其中 BU 为下式的基团:

[0193]



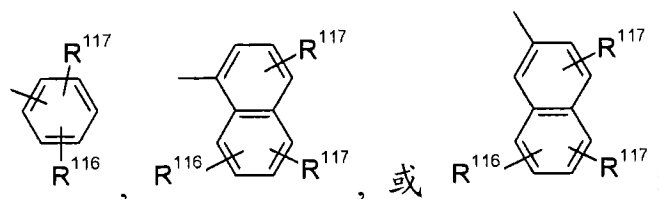
[0194]  $A^2$  为基团

[0195]



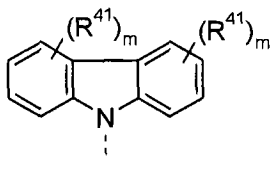
[0196]  $A^1$  和  $A^{1'}$  彼此独立地为

[0197]



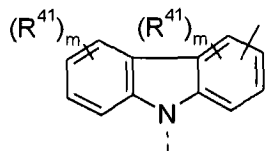
[0198] 或  $A^1$  和  $A^{1'}$  与它们连接的氮原子一起形成下式的基团:

[0199]



[0200] 或 A<sup>1</sup> 和 A<sup>1'</sup> 与它们连接的氮原子一起形成下式的基团：

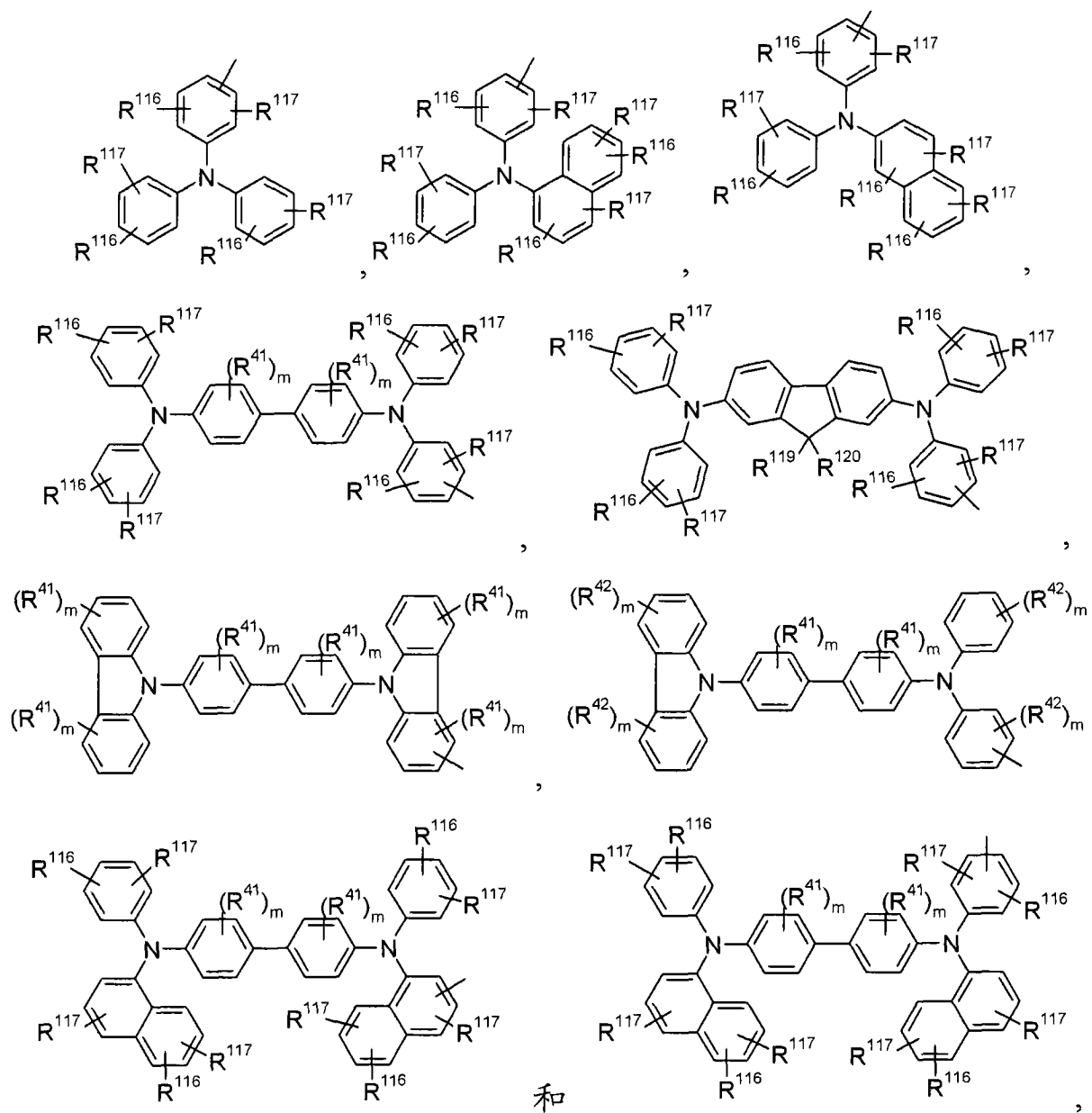
[0201]



[0202] 其中 R<sup>41</sup>、m、n、R<sup>116</sup>、R<sup>117</sup>、R<sup>119</sup> 和 R<sup>120</sup> 如上定义。

[0203] 下列基团 HEI<sup>1</sup> 是特别优选的：

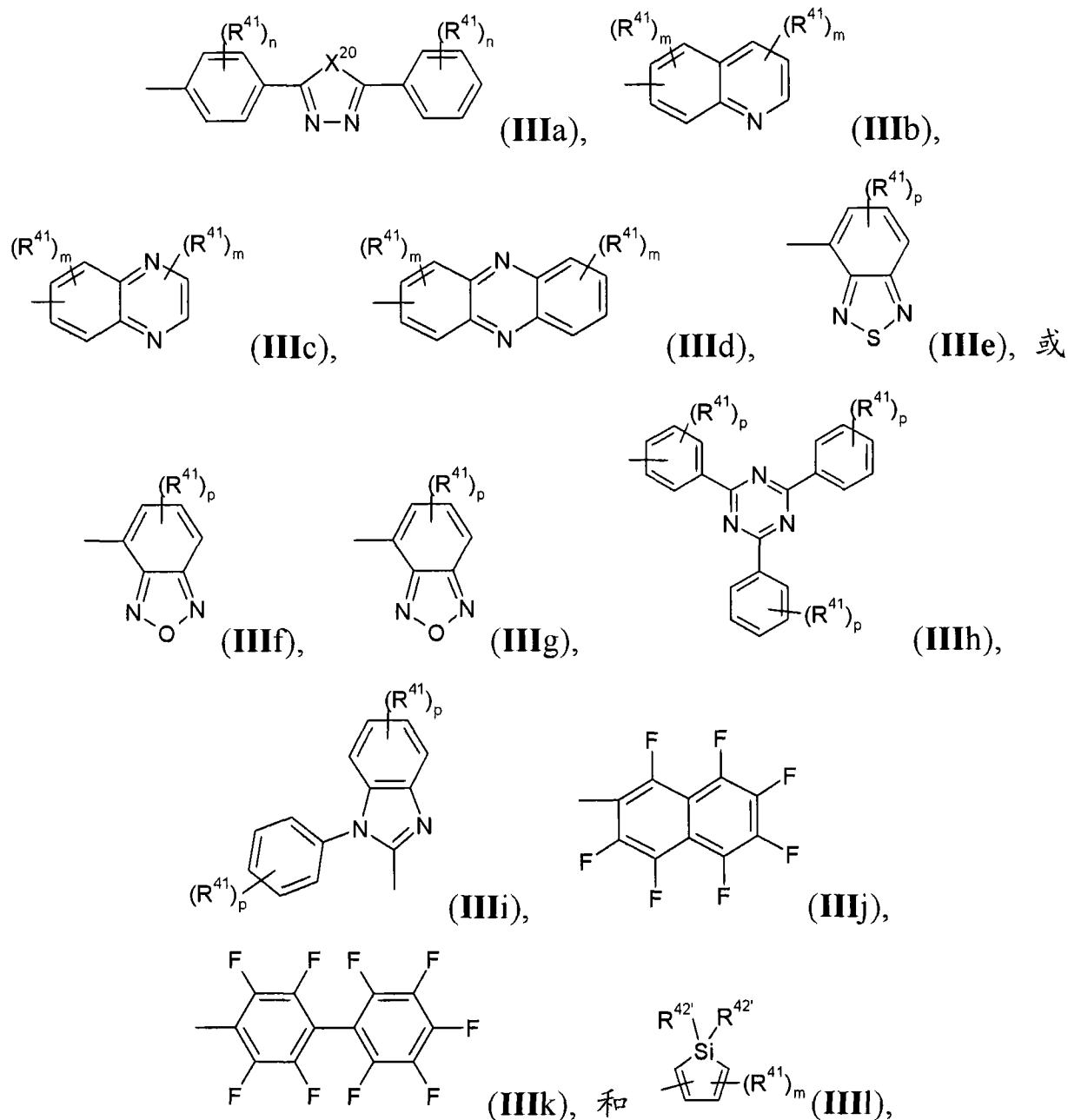
[0204]



[0205] 其中  $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{116}$ 、 $R^{117}$ 、 $R^{119}$ 、 $R^{120}$  和  $m$  如上定义。

[0206] 优选的基团 HEI<sup>II</sup> (其提高聚合物的电子注入和 / 或电子传输性能) 为:

[0207]

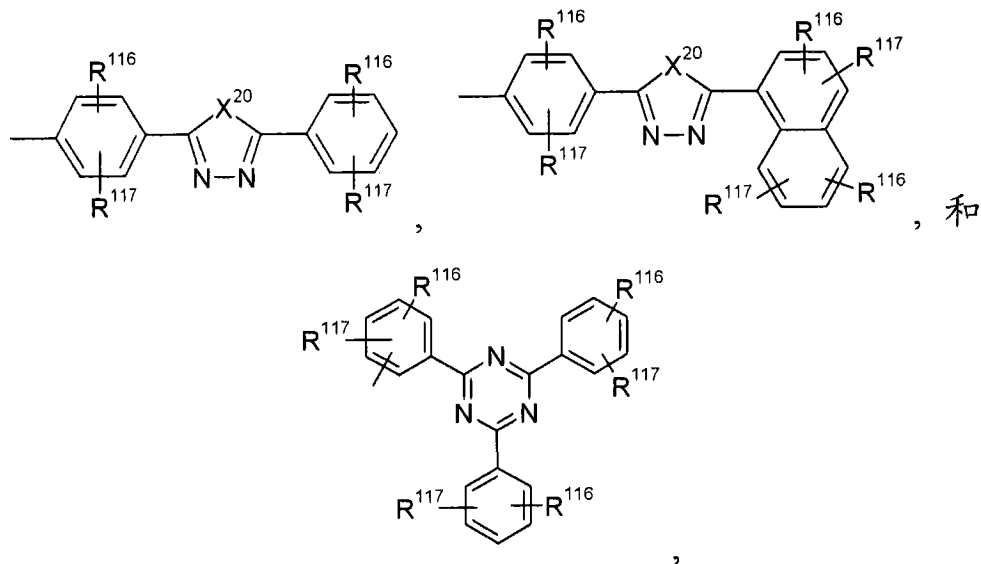


[0208] 其中  $X^{20}$  是 O、S、或  $NR^{118}$ ;  $R^{118}$ 、 $R^{41}$  及  $m$  和  $n$  如上定义, 并且  $p$  为 0、1 或 2, 特别为 0 或 1,  $R^{42'}$  为 H、或  $R^{42}$ 。

[0209]  $R^{41}$  和  $R^{42}$  优选是 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基, 其可以任选被 -O- 间隔;  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基,  $C_6$ - $C_{12}$  芳基, 其可任选被  $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基或  $C_1$ - $C_{12}$  取代。

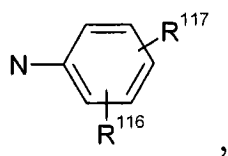
[0210] 在上述基团 HEI<sup>II</sup> 中, 式 IIIa、IIIc 和 IIIi 的单元是更优选的, 其中下列基团 HEI<sup>II</sup> 是特别优选的:

[0211]



[0212] 其中  $X^{20}$  是 O, 或

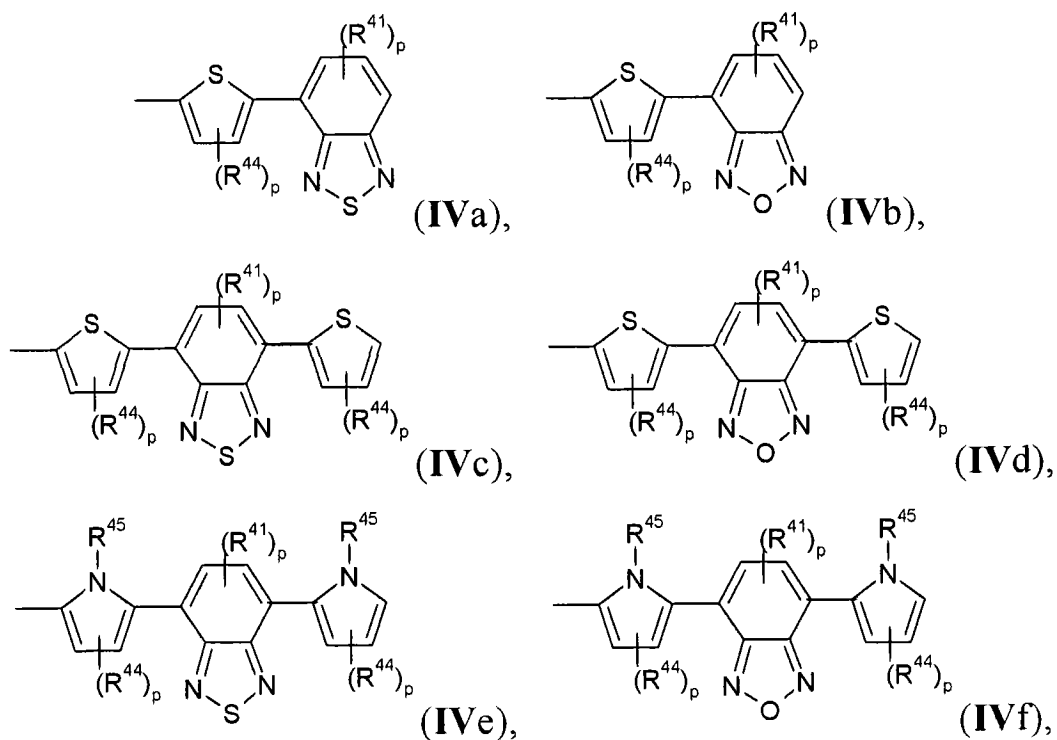
[0213]



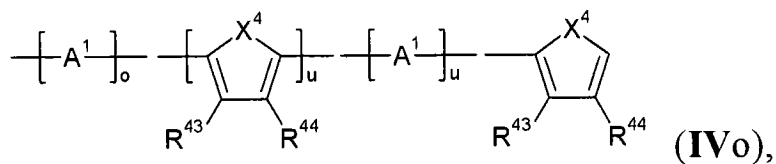
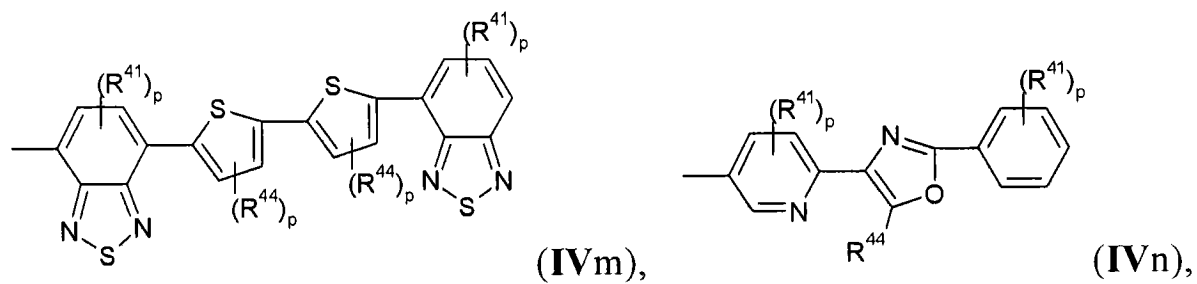
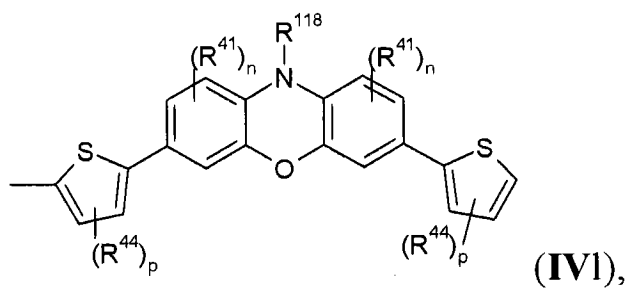
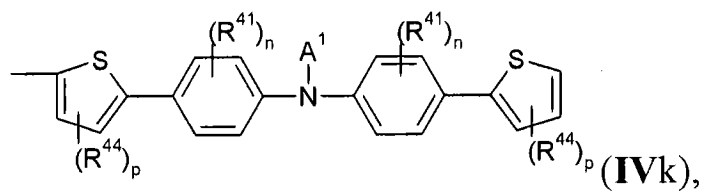
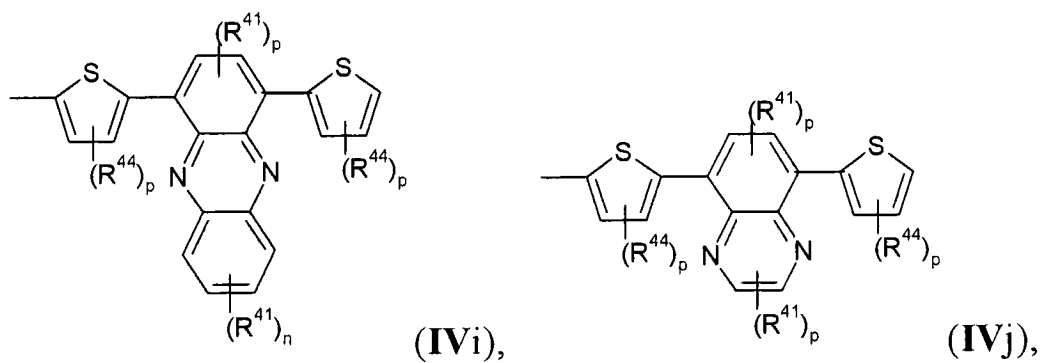
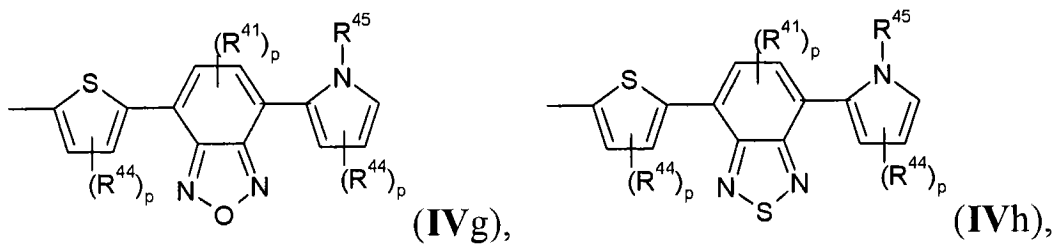
[0214] 其中  $R^{116}$  和  $R^{117}$  如上定义。

[0215] 优选的基团 HEI<sup>III</sup> (其提高聚合物的空穴注入和 / 或空穴传输性能以及聚合物的电子注入和 / 或电子传输性能) 为:

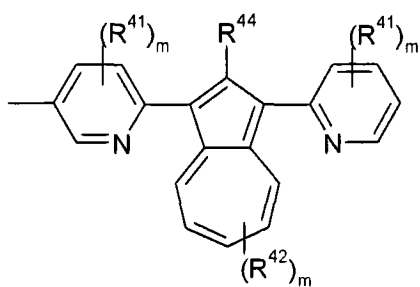
[0216]



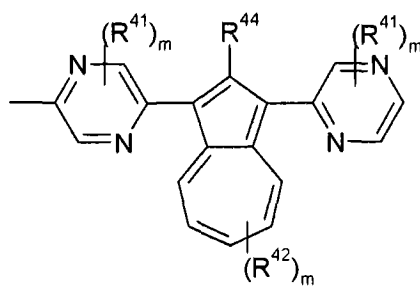
[0217]



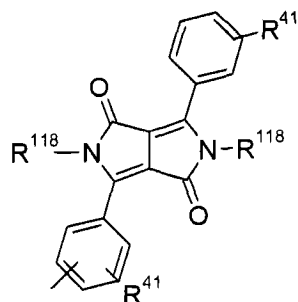
[0218]



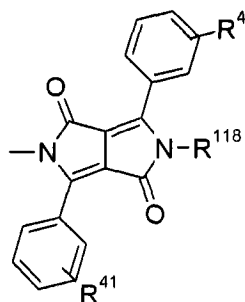
(IVp),



(IVq),



(IVr), 或



(IVs),

[0219] 其中  $X^4$  是 O、S 或  $NR^{45}$ ,

[0220]  $R^{43}$  为氢原子、 $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_4-C_{18}$  环烷基、 $C_1-C_{25}$  烷氧基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以被  $-NR^{45}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或  $-O-C(=O)-O-$  取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6-C_{24}$  芳基、或  $C_6-C_{24}$  芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代, 和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$ 、或 CN 取代, 或

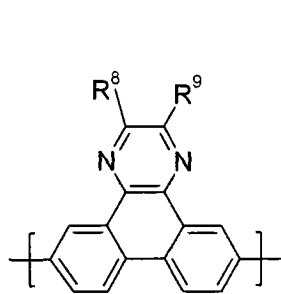
[0221] 彼此相邻的两个或多个基团  $R^{43}$  和 / 或  $R^{44}$  形成环;

[0222] o 为 1、2 或 3, 特别为 1 或 2, u 为 1、2、3 或 4,

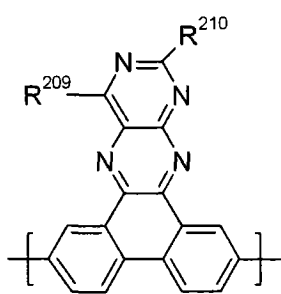
[0223] 并且  $A^1$ 、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 、m、n 和 p 如上定义。

[0224] 在式 X、XI、XII、XVI、XVII 和 XVIII 的重复单元中, 下式的化合物是最优选的:

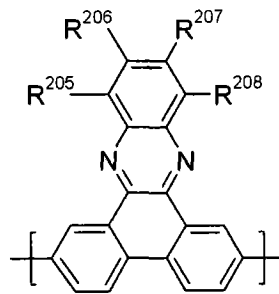
[0225]



(Xa),

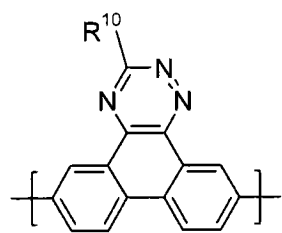


(Xb),

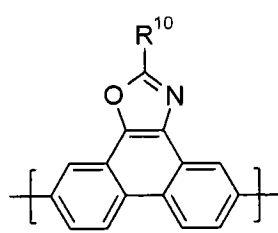


(Xc),

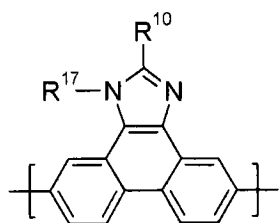
[0226]



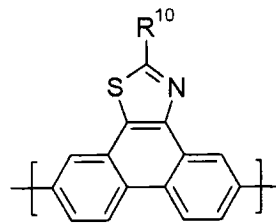
(XIa),



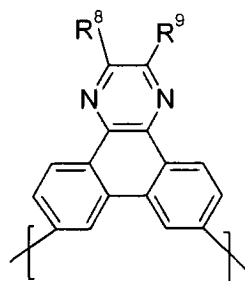
(XIIa),



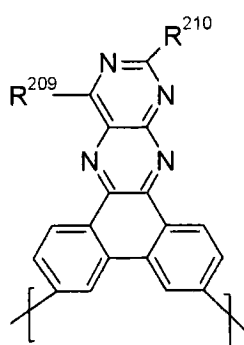
(XIIIb), 或



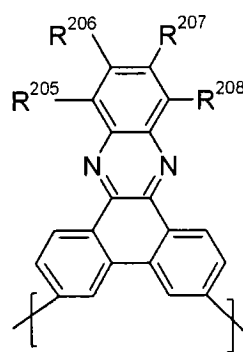
(XIIIc),



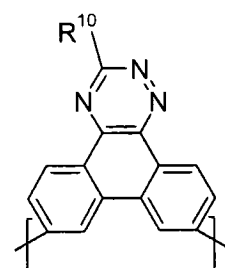
(XVIa),



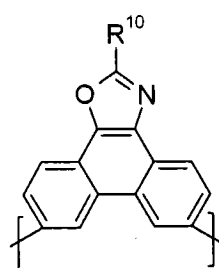
(XVib),



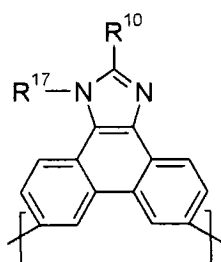
(XVlc),



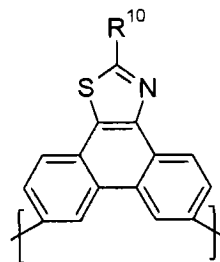
(XVIIa),



(XVIIIa),



(XVIIIb), 或



(XVIIIc),

[0227] 其中  $R^8$  和  $R^9$  彼此独立地是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基、或基团  $-X^2-R^{18}$ ，或

[0228]  $R^{10}$  是 H、 $C_6-C_{18}$  芳基，其可被 G 取代， $C_2-C_{18}$  杂芳基，其可被 G 取代， $C_1-C_{18}$  烷基，被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基， $C_1-C_{18}$  全氟烷基， $C_1-C_{18}$  烷氧基，被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基，或基团  $-X^2-R^{18}$ ，其中  $X^2$  是间隔基，例如  $C_6-C_{12}$  芳基、或  $C_6-C_{12}$  杂芳基，特别是苯基、或萘基，其可以被  $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基取代一次或多次, 特别是一次或两次,

[0229]  $R^{17}$  是  $C_6-C_{18}$  芳基; 被  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、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 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基; 和

[0230]  $R^{18}$  是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基,

[0231]  $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$  和  $R^{210}$  彼此独立地是 H、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基; 条件是  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$  和  $R^{210}$  的至少一个是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ 。

[0232] 优选  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{209}$  和  $R^{210}$  的至少一个是基团  $-(Sp)_{x1}-HEI$ 。

[0233] Sp 选自  $-Ar-$ 、 $-ArY-$ 、 $-YAr-$ 、 $-YAr(CR^{147}R^{148})_{n20}-$ 、 $-Alk-$ 、例如  $-(CR^{147}R^{148})_{n20}-$ 、 $-(Y(CR^{147}R^{148})_{n21})_{n20}-$ 、或  $-((CR^{147}R^{148})_{n21}Y)_{n20}-$ 、 $-Ar-Alk-$ 、 $-Alk-Ar-$ 、或  $-Alk-Ar-Alk-$ 、其中

[0234] Y 是  $NR^{149}$ 、O、S、 $C=O$ 、 $C(=O)O$ 、其中  $R^{149}$  是 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 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基;

[0235]  $R^{147}$  和  $R^{148}$  彼此独立地是氢、氟、或  $C_1-C_{20}$  烷基,

[0236]  $n20$  是 1-20 的整数,  $n21$  是 1、2 或 3;

[0237] Ar 是亚环烷基、亚芳基、亚芳烷基、或亚杂芳基, 其可以任选被取代,

[0238] Alk 是亚烷基。

[0239] 优选的亚芳基基团是 1,4-亚苯基、2,5-甲代亚苯基、1,4-亚萘基、1,9-亚蒽基、2,7-亚菲基和 2,7-二氢亚菲基, 其可以任选被取代。

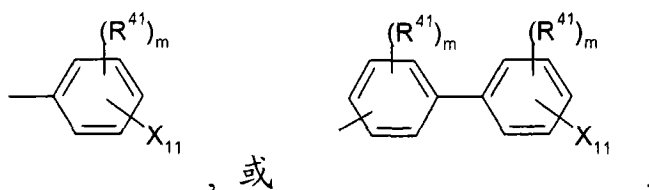
[0240] 优选的亚杂芳基为 2,5-亚吡嗪基、3,6-亚哒嗪基、2,5-亚吡啶基、2,5-亚嘧啶基、1,3,4-噁二唑-2,5-亚基、1,3-噁唑-2,4-亚基、1,3-噁唑-2,5-亚基、2,4-亚噻吩基、2,5-亚噻吩基、1,3-噁唑-2,4-亚基、1,3-噁唑-2,5-亚基和 1,3,4-噁二唑-2,5-亚基、2,5-亚茛基和 2,6-亚茛基, 其可以任选被取代。

[0241] 术语“亚烷基(间隔基)”典型地为  $C_1-C_{30}$  亚烷基, 优选  $C_1-C_{18}$  亚烷基, 并且包括线性及支化代表物, 可以例如为  $-CH_2-$  和  $C_2-C_{30}$  亚烷基, 例如  $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH(Me)-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2-CH(Me)-$ 、 $-C(Me)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_9-$ 、 $-(CH_2)_{10}-$ 、 $-(CH_2)_{11}-$ 、 $-(CH_2)_{12}-$ 、 $-(CH_2)_{13}-$ 、 $-(CH_2)_{14}-$ 、 $-(CH_2)_{15}-$ 、 $-(CH_2)_{16}-$ 、 $-(CH_2)_{17}-$ 、 $-(CH_2)_{18}-$ 、 $-(CH_2)_{19}-$ 、 $-(CH_2)_{20}-$ 、 $-(CH_2)_{21}-$ 、 $-(CH_2)_{22}-$ 、 $-(CH_2)_{23}-$ 、 $-(CH_2)_{24}-$ 、 $-(CH_2)_{25}-$ 、 $-(CH_2)_{26}-$ 、 $-(CH_2)_{27}-$ 、 $-(CH_2)_{28}-$ 、 $-(CH_2)_{29}-$ 、 $-(CH_2)_{30}-$ 、优选  $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_9-$ 、 $-(CH_2)_{10}-$ 、 $-(CH_2)_{11}-$ 、 $-(CH_2)_{12}-$ 、 $-(CH_2)_{13}-$ 、 $-(CH_2)_{14}-$ 、 $-(CH_2)_{15}-$ 、 $-(CH_2)_{16}-$ 、 $-(CH_2)_{17}-$ 、 $-(CH_2)_{18}-$ 、以及  $-CH(C_2-C_{30} \text{ 亚烷基})-$ 。“亚烷基间隔基”可以任选包括一个或多个, 特别是一个或两个选自下列的基团:  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{45}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CONR^{45}-$ 、或  $-COO-$  作为连接基团, 例如  $-O-(X_{14})_{n3}-$ 、特别是  $-OCH_2CH_2O-$ 、 $O(CH_2CH_2O)_2-$ 、 $O(CH_2CH_2O)_3-$ ; 或  $-O(CH_2)_{n4}-CHX_{15}-(CH_2)_{n4}O-$ 、其中  $n4$  是 1-10, 优选 1-5 的整数, 并且  $X_{15}$  是  $C_1-C_{18}$  烷氧基。 $C_1-C_{30}$  亚烷基可以例如被  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$  或  $-C(O)NH-$ 、例如  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)-$ 、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2-CH-CH_2-O-(CH_2)_{p1}-$  间隔数次, 其中  $p1$  是 1-10 的整数; 或  $-CHX_{13}CH_2-(X_{14})_{n3}-O-$ 、其中  $X_{13}$  是  $C_1-C_8$  烷基,  $X_{14}$  是环氧烷烃单体, 优选环氧乙烷或环氧丙烷, 或烯化氨基单体, 优选氨基乙烯或氨基丙烯, 并且  $n3$  是 1-10, 优选 1-5 的整数;

或  $-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-$  或  $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-$ 。

[0242] “亚芳基（间隔基）”是未取代或取代的碳环或杂环亚芳基基团，优选含有 6-14 个碳原子，典型地为亚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚蒽醌基、亚吡啶基、亚喹啉基，优选下列基团：

[0243]

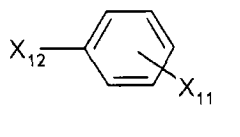


[0244] 其中  $R^{41}$  和  $m$  如上定义，

[0245]  $X_{11}$  是位于邻位、间位或对位的单键，或位于邻位、间位或对位的  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\text{NR}^{43}$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CONR}^{43}-$ 、或  $-\text{COO}-$ ；对亚苯基和对亚苯氧基是优选的。

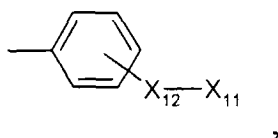
[0246] “亚芳烷基（间隔基）”是未取代或取代的碳环或杂环亚芳烷基基团，优选含有 6-14 个碳原子，优选下列基团：

[0247]



[0248] 其中  $X_{11}$  是位于邻位、间位或对位的单键，或位于邻位、间位或对位的  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\text{NR}^{44}$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CONR}^{43}-$ 、或  $-\text{COO}-$ ，并且  $X_{12}$  是亚烷基，或下列基团：

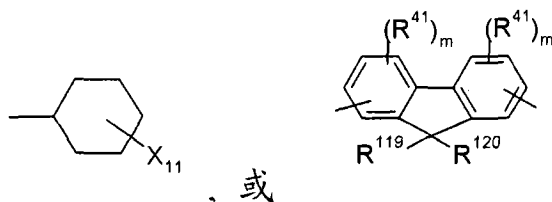
[0249]



[0250] 其中  $X_{12}$  是位于邻位、间位或对位的亚烷基，并且  $X_{11}$  是单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\text{NR}^{45}$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CONR}^{45}-$ 、或  $-\text{COO}-$ 。

[0251] “亚环烷基（间隔基）”是未取代或取代的碳环或杂环亚环烷基基团，优选含有 6-14 个碳原子，典型地为亚环戊基或亚环己基，其可以任选由苯基稠合一次或两次，该苯基可以被  $\text{C}_1-\text{C}_8$  烷基或  $\text{C}_1-\text{C}_8$  烷氧基取代 1-3 次；优选下列基团：

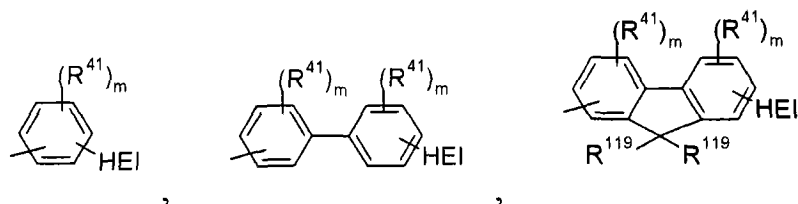
[0252]



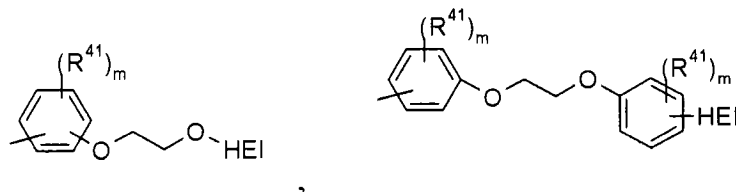
[0253] 其中  $R^{120}$ 、 $R^{119}$ 、 $R^{41}$  和  $m$  如上定义， $X_{11}$  是位于 2-、3- 或 4- 位的单键，或位于 2-、3- 或 4- 位的  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\text{NR}^{45}$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CONR}^{45}-$ 、或  $-\text{COO}-$ ；4- 亚环己基和 4- 亚环己氧基是优选的。

[0254] 下列基团  $-(\text{Sp})_{x1}-\text{HEI}$  是优选的：

[0255]



[0256]



[0257]  $-OCH_2CH_2O-HEI$ ,  $-O(CH_2CH_2O)_2-HEI$ ,  $-O(CH_2CH_2O)_3-HEI$ , 和  $-OCH_2CH(OR^{69})CH_2O-HEI$ , 其中  $m$ 、 $R^{41}$ 、 $R^{119}$  和  $HEI$  如上定义, 并且  $R^{69}$  是  $C_1-C_{18}$  烷氧基。

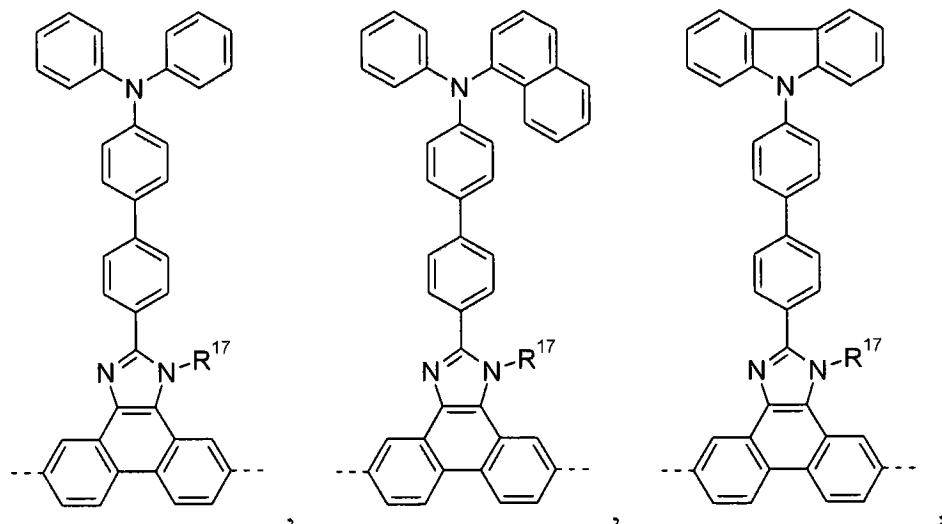
[0258] 在此所用术语“本发明的聚合物”是指具有式 I 的重复单元, 特别是式 X、XI 和 / 或 XII (XVI、XVII 和 XVIII) 的重复单元, 非常特别是式 Xa、XIa、XIIa 和 / 或 XIIb 的重复单元的聚合物。

[0259] 在一个优选实施方案中, 本发明涉及包含式 XII, 特别是 XIIb 的重复单元的聚合物, 其中  $R^{10}$  或  $R^{17}$  或两者是基团  $-Sp-HEI$ 。

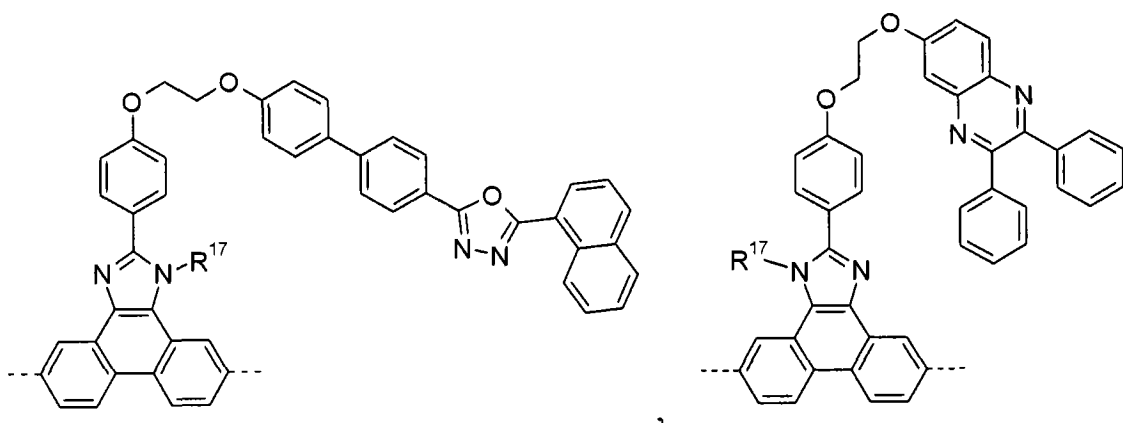
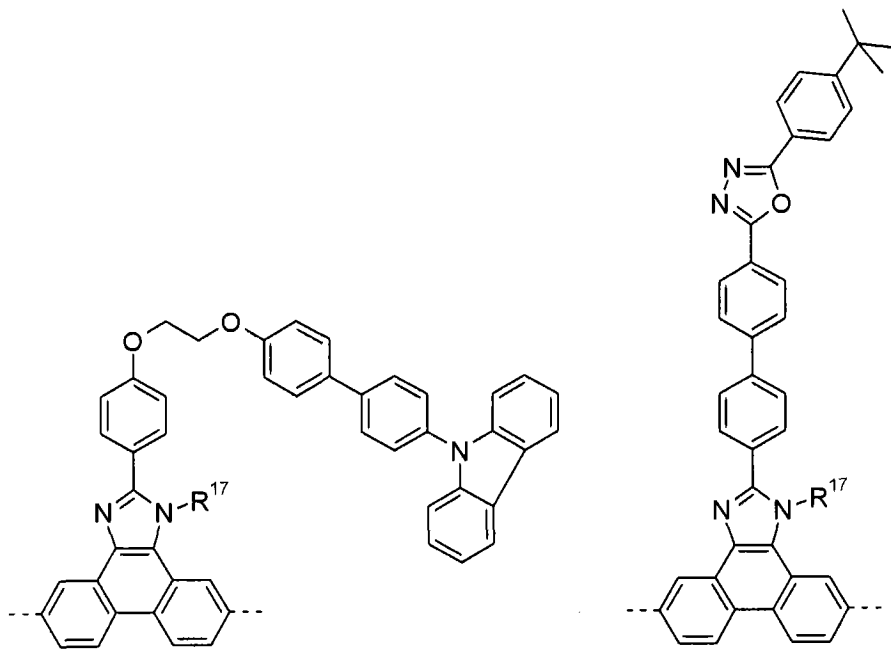
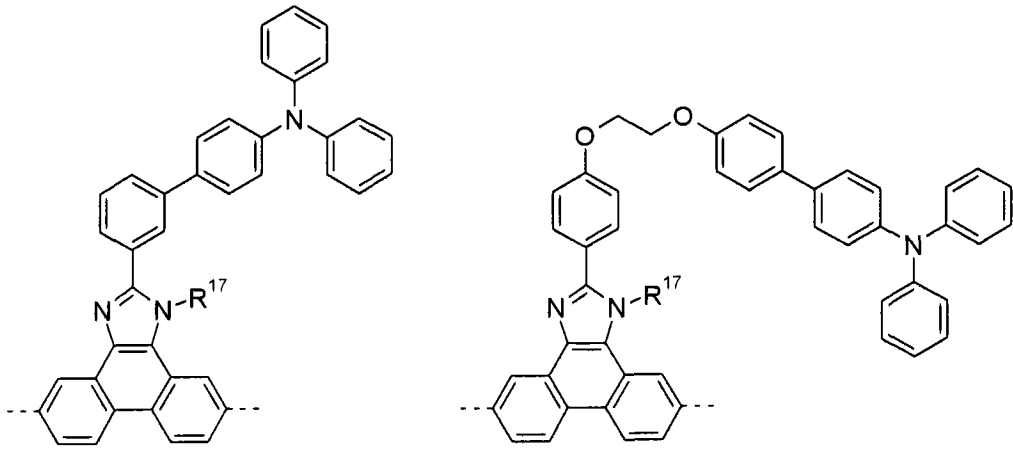
[0260] 在另一个优选实施方案中, 本发明涉及包含式 X, 特别是 Xa 的重复单元的聚合物, 其中  $R^8$  或  $R^9$  或两者是基团  $-Sp-HEI$ 。

[0261] 下列式 I 的重复单元是特别优选的:

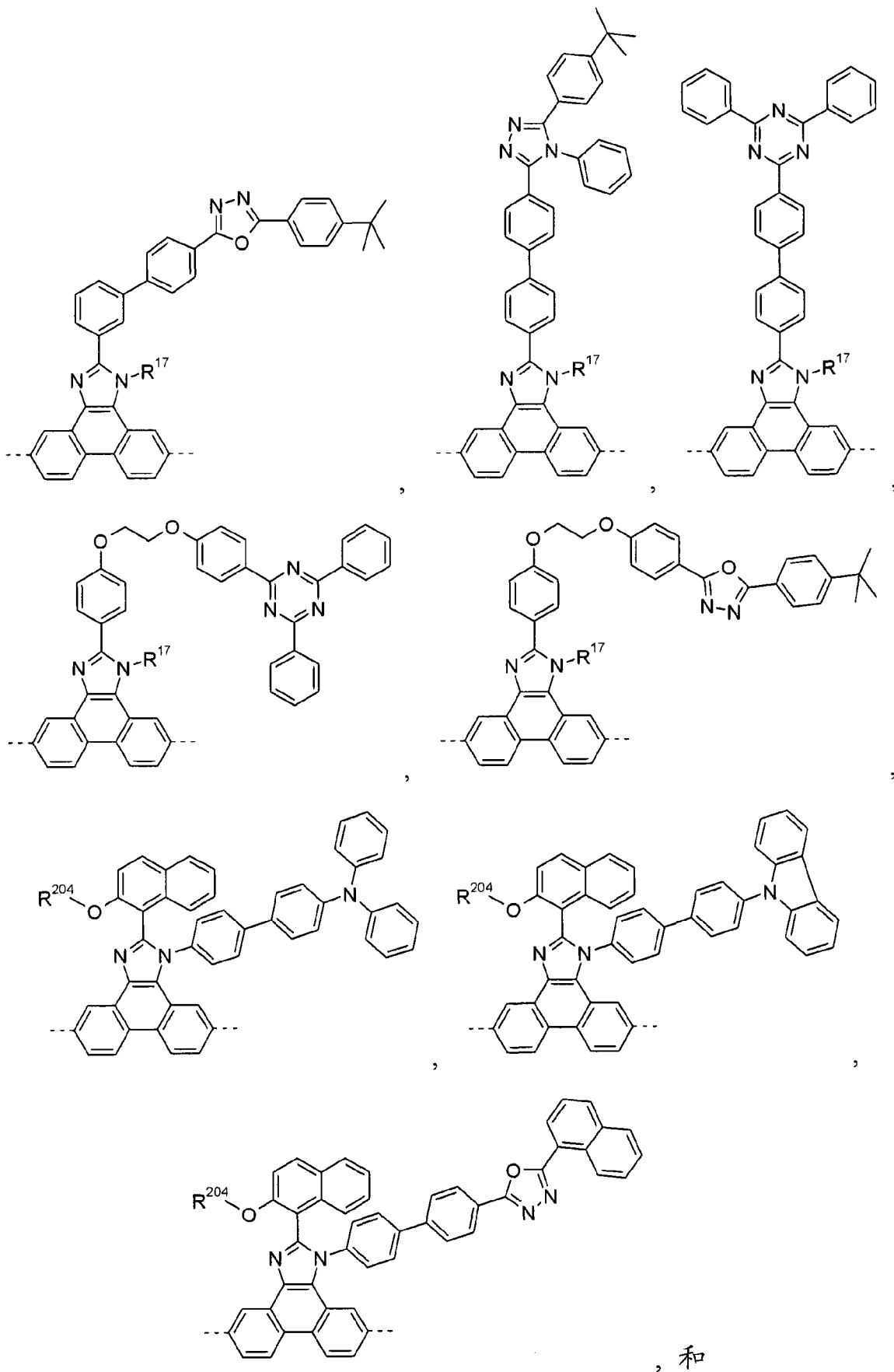
[0262]



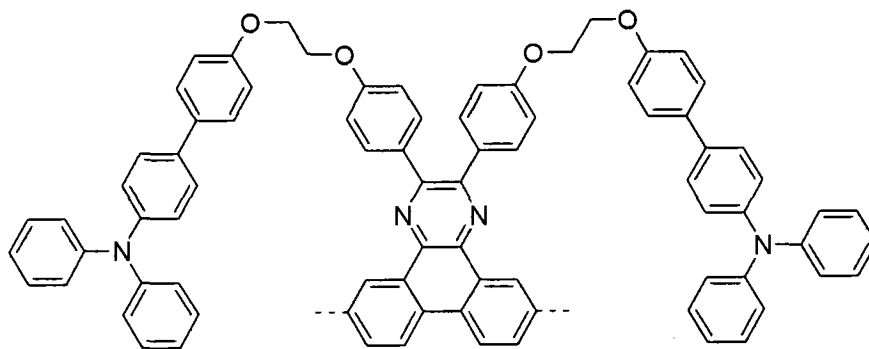
[0263]



[0264]

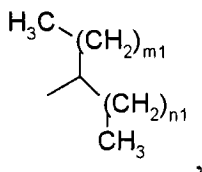


[0265]



[0266] 其中 $R^{17}$ 为 $C_4-C_{25}$ 烷基,例如正丁基、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、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、2-己基癸基、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,特别是2-乙基己基、正辛基、2-己基癸基、或1-己基癸基,并且 $R^{204}$ 为 $C_4-C_{25}$ 烷基,例如正丁基、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、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、2-己基癸基、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,特别是2-乙基己基、正辛基、2-己基癸基、或1-己基癸基。有利的基团可以由下式代表:

[0267]



[0268] 其中 $m_1 = n_1 + 4$ 和 $m_1 + n_1 \leq 22$ 。

[0269] 基于式 X、XI 和 / 或 XII 的重复单元更详细地举例说明本发明,但并非对其进行限制。

[0270] 在第一方面,本发明涉及包含式 I 的重复单元,特别是式 X、XI 和 / 或 XII 的重复单元,非常特别是式 Xa、XIa、XIIa 和 / 或 XIIb 的重复单元的聚合物。

[0271] 式 I 的聚合物除式 I 的重复单元(重复出现的单元)外还可以包括一个或多个重复单元 $Ar^3$ 和 / 或 T。 $Ar^3$ 选自下列基团:

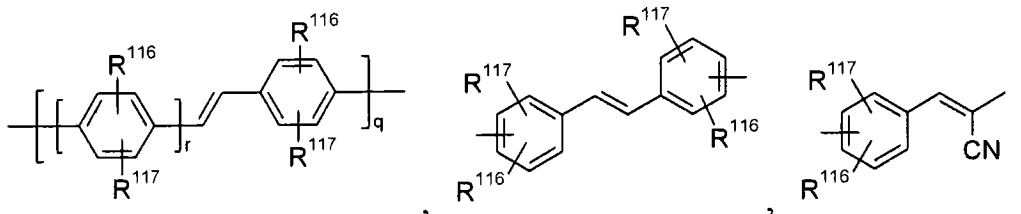
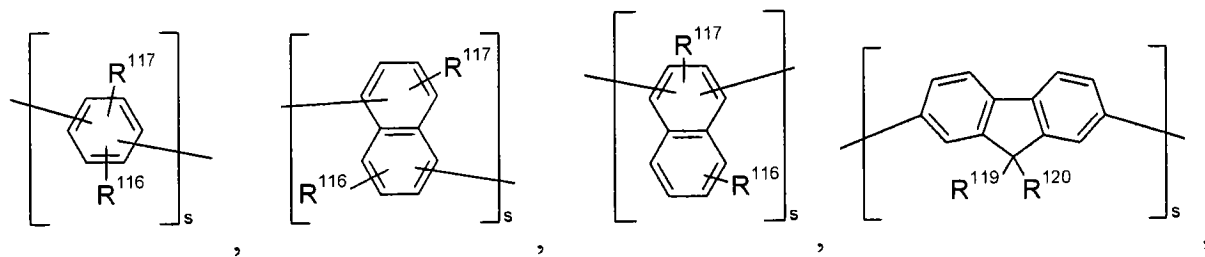
[0272] 基团 XXII:单元,其提高聚合物的空穴注入或空穴传输性能;

[0273] 基团 XXIII:单元,其提高聚合物的电子注入或电子传输性能;

[0274] 基团 XXIV:单元,其为基团 XXII 和 XXIII 的单元的组合;

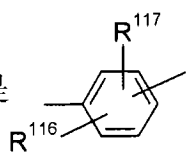
[0275] 基团 XXV:

[0276]

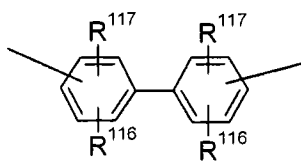


[0277]

特别是

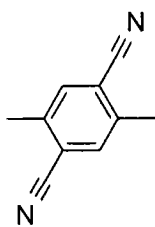


(XXVa),

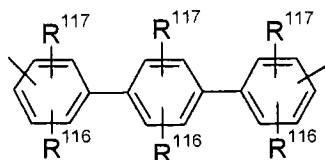


(XXVb),

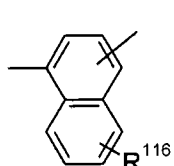
[0278]



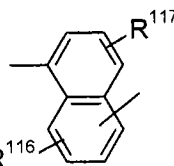
(XXVc), 或



(XXVd),



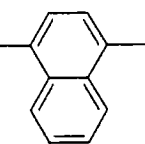
(XXVe),



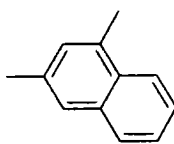
(XXVf);

[0279]

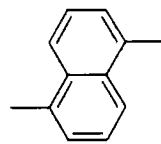
特别是



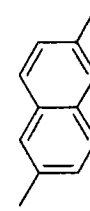
,



,

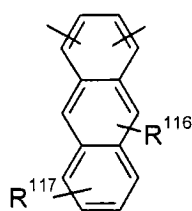


或

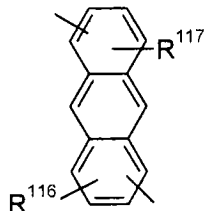


,

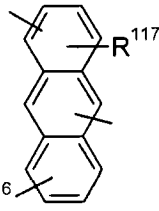
[0280]



(XXVg),

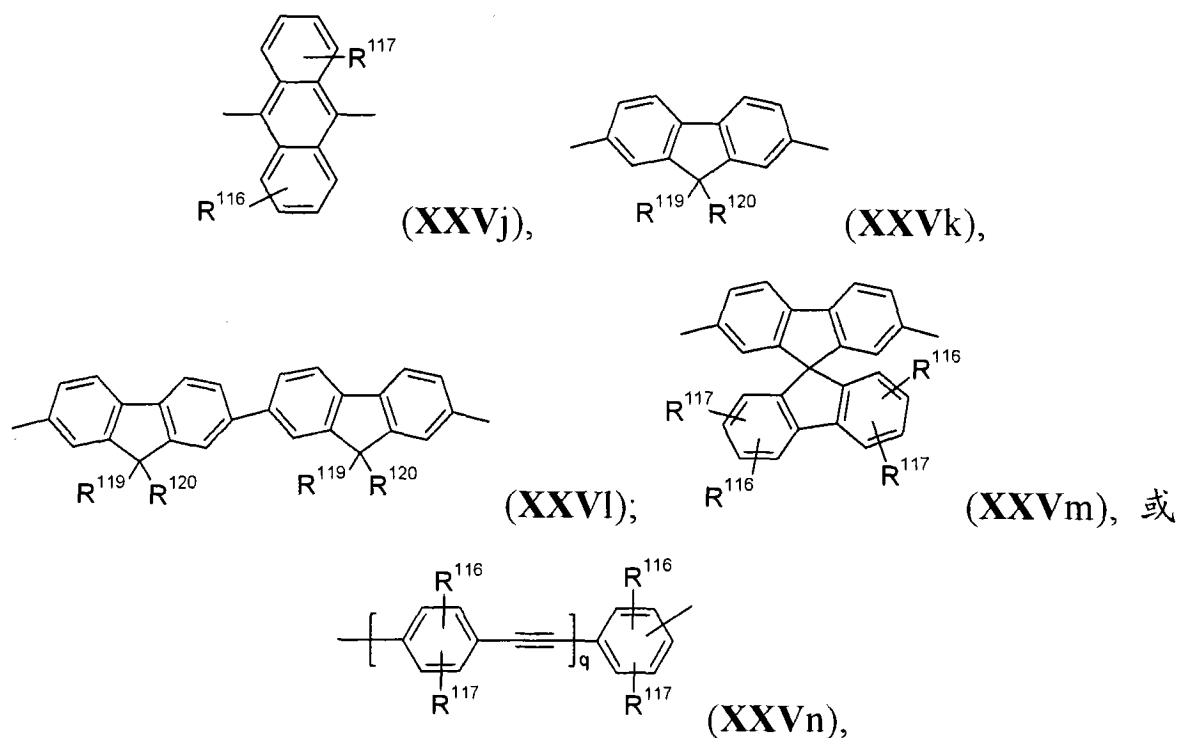


(XXVh),



(XXVi),

[0281]



[0282] 其中

[0283] r 是 1-10 的整数,特别是 1、2 或 3,

[0284] q 是 1-10 的整数,特别是 1、2 或 3,

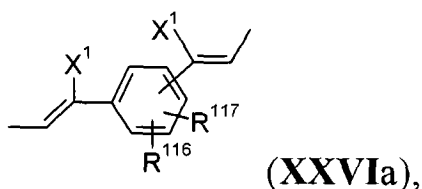
[0285] s 是 1-10 的整数,特别是 1、2 或 3,

[0286] R<sup>116</sup>、R<sup>117</sup>、R<sup>119</sup> 和 R<sup>120</sup> 如上定义。

[0287] 在上述基团 XXV 的单元中,式 XXVe,特别是 XXVa、XXVk 和 XXVm 的单元是更优选的。

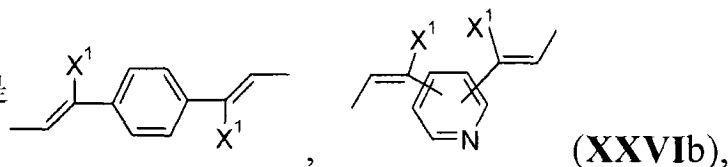
[0288] 重复单元 T 选自下列基团 XXVI :

[0289]

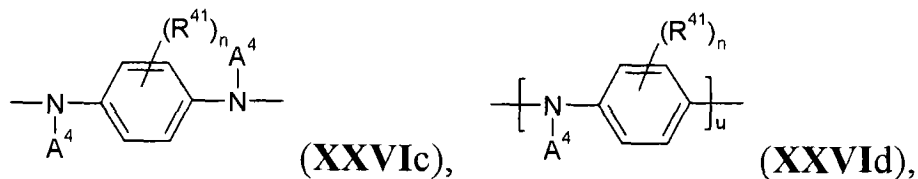


[0290]

特别是

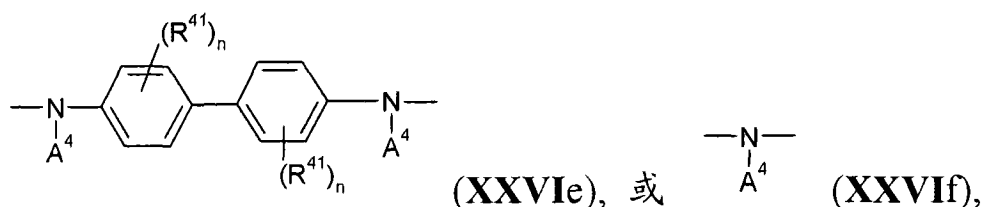


[0291]



[0292]





[0293] 其中  $X^1$  是氢原子、或氰基,

[0294]  $R^{116}$  和  $R^{117}$  如上定义,

[0295]  $R^{41}$  在每次出现时可以相同或不同, 并且为  $\text{Cl}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{N}(\text{R}^{45})_2$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$  烷基、 $\text{C}_4\text{-C}_{18}$  环烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$  烷氧基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以被  $\text{-NR}^{45}\text{-}$ 、 $\text{-O-}$ 、 $\text{-S-}$ 、 $\text{-C(=O)-O-}$ 、或  $\text{-O-C(=O)-O-}$  取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以被  $\text{F}$ 、 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  芳基、或  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以被  $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、或  $\text{N}$  取代, 和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代, 或两个或多个基团  $R^{41}$  形成环体系;

[0296]  $R^{45}$  为  $\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$  烷基、 $\text{C}_4\text{-C}_{18}$  环烷基, 其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以被  $\text{-NR}^{45}\text{-}$ 、 $\text{-O-}$ 、 $\text{-S-}$ 、 $\text{-C(=O)-O-}$ 、或  $\text{-O-C(=O)-O-}$  取代, 和 / 或其中一个或多个氢原子可以被  $\text{F}$ 、 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  芳基、或  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以被  $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、或  $\text{N}$  取代, 和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代,

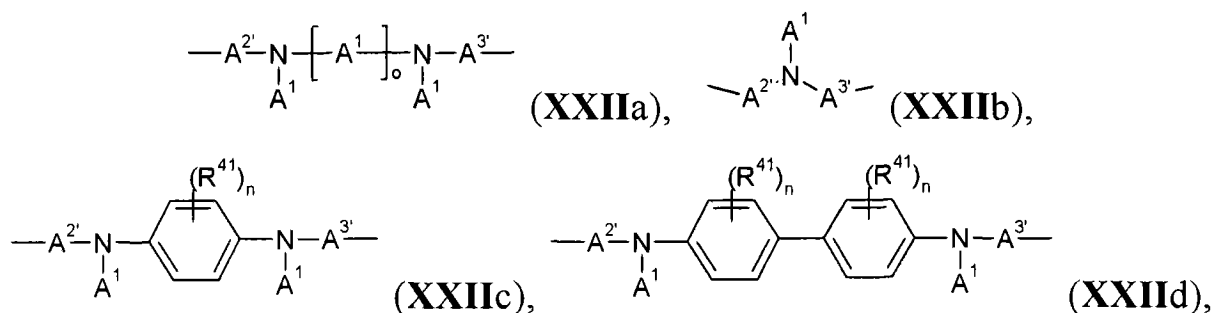
[0297]  $R^{45'}$  为  $\text{H}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$  烷基、或  $\text{C}_4\text{-C}_{18}$  环烷基,

[0298]  $n$  在每次出现时可以相同或不同, 并且为  $0$ 、 $1$ 、 $2$  或  $3$ , 特别为  $0$ 、 $1$  或  $2$ , 非常特别为  $0$  或  $1$ , 并且  $u$  为  $1$ 、 $2$ 、 $3$  或  $4$ ;

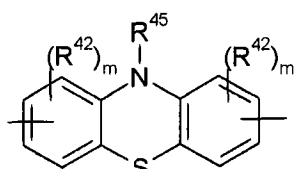
[0299]  $A^4$  为  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  芳基、 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$  杂芳基, 特别为苯基、萘基、蒽基、联苯基、 $2\text{-}$  苄基、菲基、或茚基, 其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代。

[0300] 优选的基团 XXII 的单元 (其提高聚合物的空穴注入或空穴传输性能) 为:

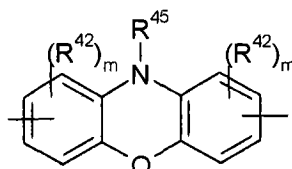
[0301]



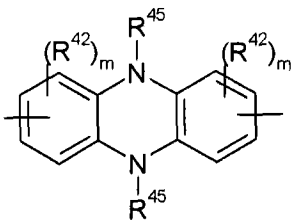
[0302]



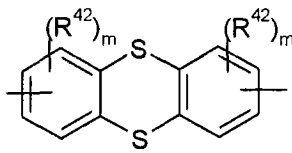
(XXIie),



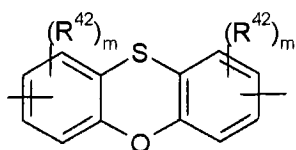
(XXIif),



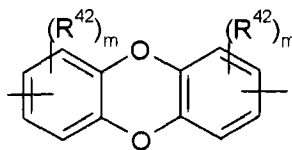
(XXIig),



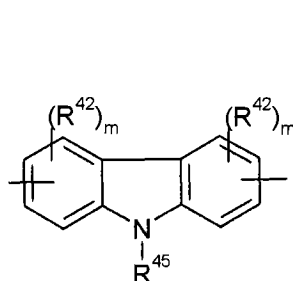
(XXIih),



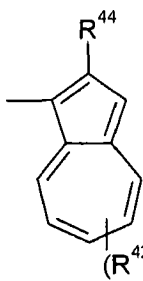
(XXIii),



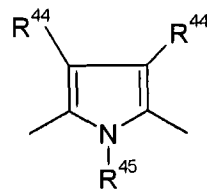
(XXIij),



(XXIik),

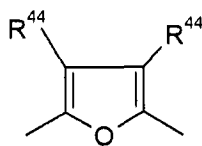


(XXIII),

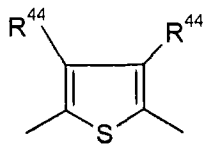


(XXIIm),

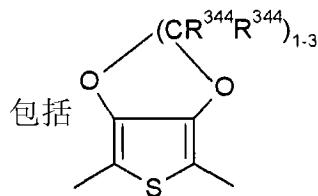
[0303]



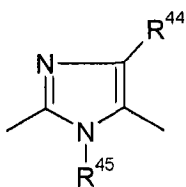
(XXIIn),



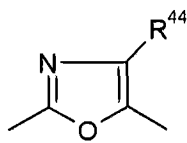
(XXIIo),



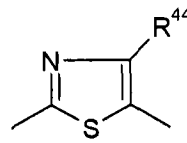
[0304]



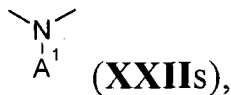
(XXIIP),



(XXIIq),



(XXIIr), 或



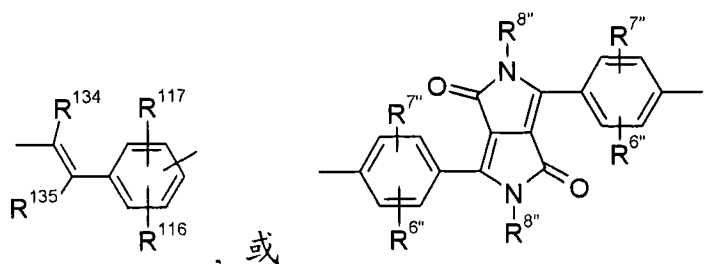
(XXIIs),

[0305] 其中 R<sup>344</sup> 在每次出现时可以相同或不同, 并且为氢原子、C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 烷基、C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> 环烷基、或 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 烷氧基,

[0306] o 为 1、2 或 3, 特别为 1 或 2,

[0307] A<sup>2'</sup> 和 A<sup>3'</sup> 彼此独立地为 A<sup>2</sup>, 或

[0308]



[0309] 其中  $R^{116}$  和  $R^{117}$  如上定义,

[0310]  $R^{6''}$  和  $R^{7''}$  彼此独立地具有  $R^{116}$  的含义,

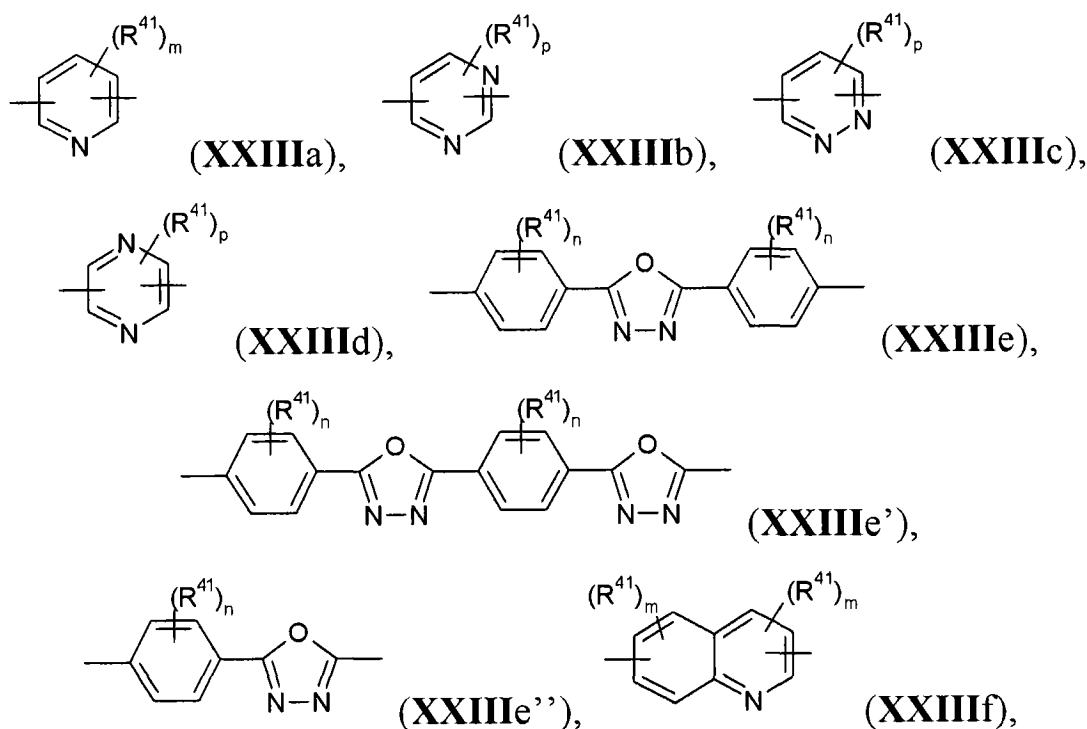
[0311]  $R^{8''}$  为 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_6$ - $C_{24}$  芳基、或  $C_7$ - $C_{25}$  芳烷基, 其可任选被 G 取代,

[0312]  $R^{134}$  和  $R^{135}$  彼此独立地为 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_6$ - $C_{24}$  芳基、被 E 取代的  $C_6$ - $C_{24}$  芳基、或  $C_2$ - $C_{20}$  杂芳基、被 E 取代的  $C_2$ - $C_{20}$  杂芳基, 其中 D、E 和 G 如上定义。在上述基团 XXII 的单元中, 式 XXIIa、XXIIb 和 XXIIk 的单元是更优选的。

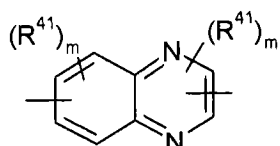
[0313] 优选,  $R^{134}$  和  $R^{135}$  彼此独立地为 H、 $C_1$ - $C_{12}$  烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、或仲丁基, 或  $C_6$ - $C_{14}$  芳基, 例如苯基、萘基、或联苯基。

[0314] 优选的基团 XXIII 的单元 (其提高聚合物的电子注入或电子传输性能) 为:

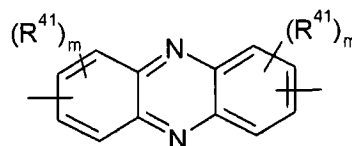
[0315]



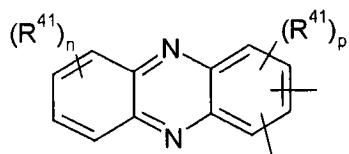
[0316]



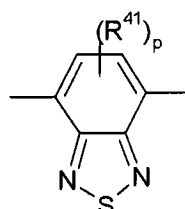
(XXIIIg),



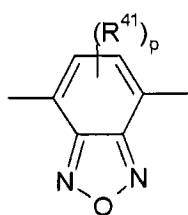
(XXIIIh),



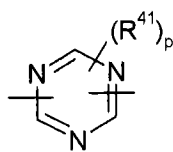
(XXIIIi),



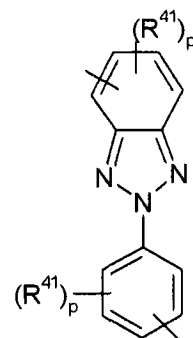
(XXIIIj),



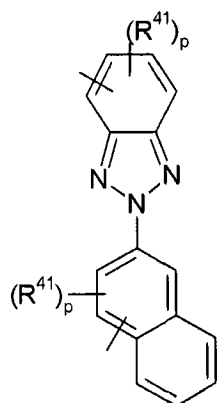
(XXIIIk),



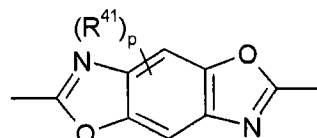
(XXIIIl),



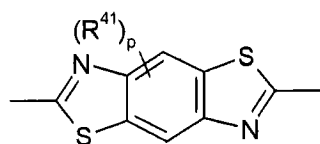
(XXIIIm),



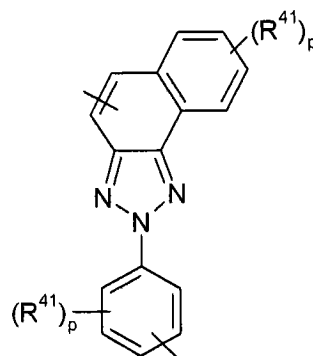
(XXIII n),



(XXIII o),



(XXIII p), 或

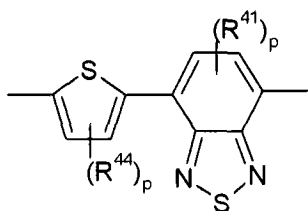


(XXIII q),

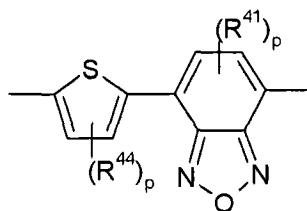
[0317] 其中  $R^{41}$  及  $m$  和  $n$  如上定义, 并且  $p$  为 0、1 或 2, 特别为 0 或 1。在上述基团 XXIII 的单元中, 式 XXIIIe、XXIIIj 和 XXIIIk 的单元是更优选的。

[0318] 优选的基团 XXIV 的单元 (其为式 XXII 和 XXIII 的单元的组合) 为:

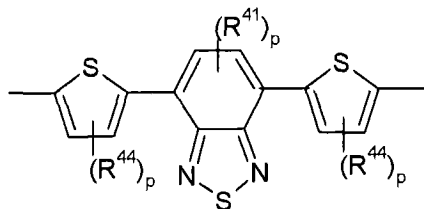
[0319]



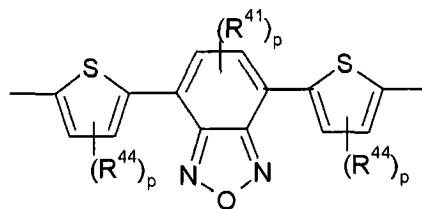
(XXIVa),



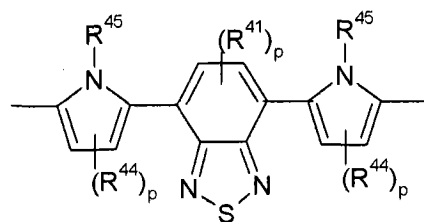
(XXIVb),



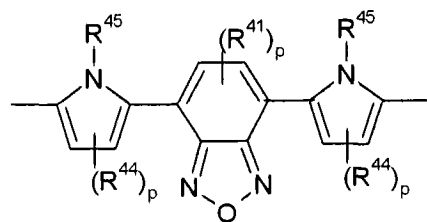
(XXIVc),



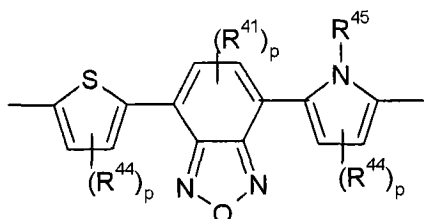
(XXIVd),



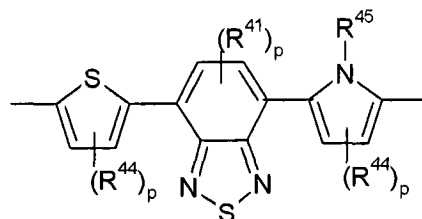
(XXIVe),



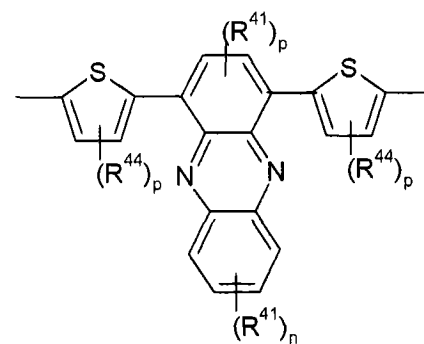
(XXIVf),



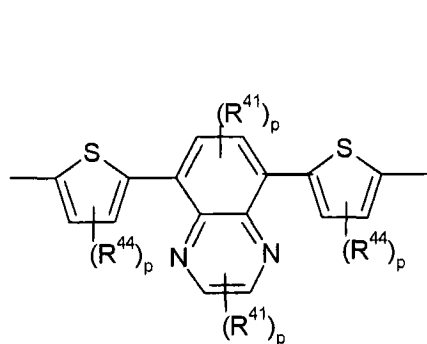
(XXIVg),



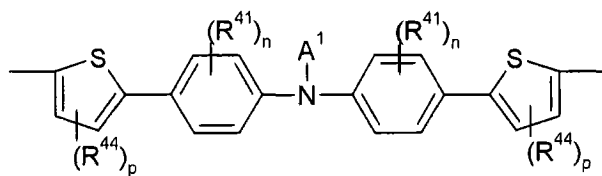
(XXIVh),



(XXIVi),

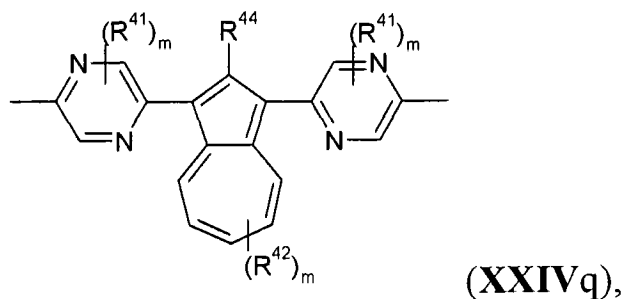
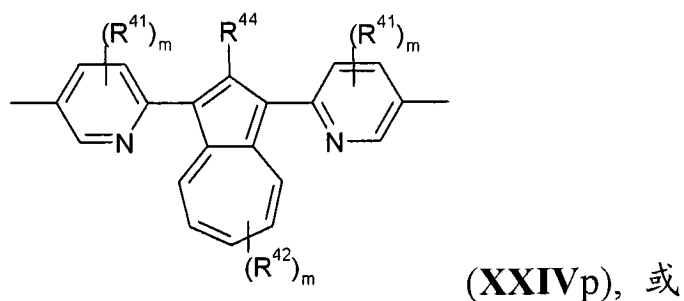
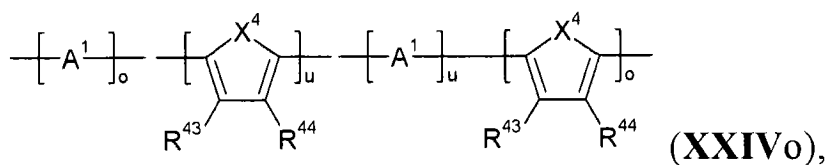
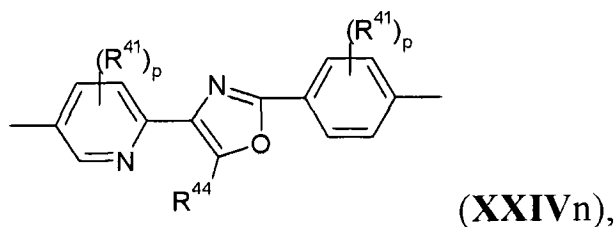
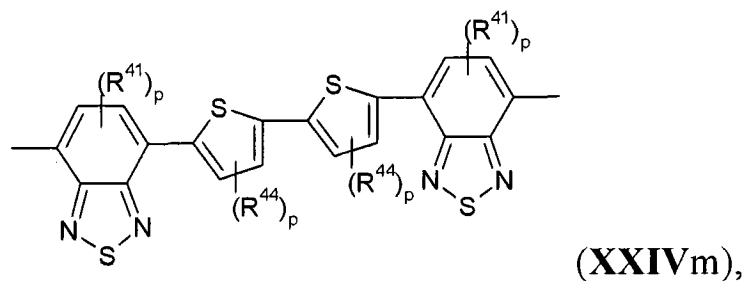
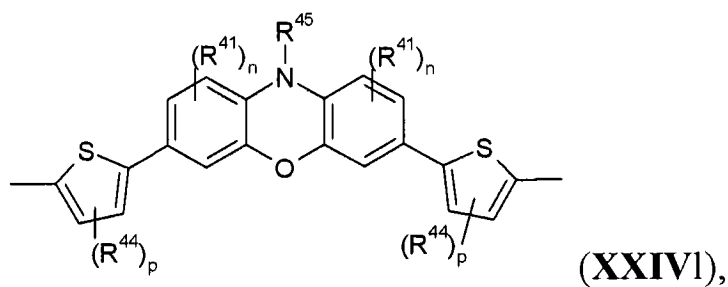


(XXIVj),



(XXIVk),

[0320]



[0321] 其中  $X^4$  为 O、S、或  $NR^{45}$ ，

[0322]  $R^{43}$  为氢原子、 $C_1$ - $C_{25}$  烷基、 $C_4$ - $C_{18}$  环烷基、 $C_1$ - $C_{25}$  烷氧基，其中彼此不相邻的一个或多个碳原子可以被  $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、

[0323] 或  $-O-C(=O)-O-$  取代，和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F、 $C_6$ - $C_{24}$  芳基、或

C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳氧基取代, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S、或 N 取代, 和 / 或其可以被一个或多个非芳族基团 R<sup>41</sup>、或 CN 取代, 或

[0324] 彼此相邻的两个或多个基团 R<sup>43</sup> 和 / 或 R<sup>44</sup> 形成环;

[0325] o 为 1、2 或 3, 特别为 1 或 2, u 为 1、2、3 或 4,

[0326] 并且 A<sup>1</sup>、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>、m、n 和 p 如上定义。在上述式 XXIV 的单元中, 式 (XXIVa)、(XXIVb)、(XXIVc)、(XXIVd) 和 (XXIVe) 的单元是优选的。

[0327] 式 XXII-XXV 的重复单元的存在可以得到下列优点:

[0328] 如果存在基团 XXII 的结构, 例如式 XXIIa-XXIIr 的重复单元, 则可以观察到改进的聚合物的空穴注入和 / 或空穴传输性能。如果用于 PLEDs, 则 PLEDs 在给定的电压下显示更高的电流密度和电致发光性。这一性能在移动应用, 诸如例如移动电话和 PDAs 的显示器中具有高度重要性, 此时能量消耗可以减少。如果存在基团 XXIII 的结构, 例如式 XXIIIa-XXIIIk 的重复单元, 则可以观察到改进的聚合物的电子注入或电子传输性能。基团 XXIV 的结构, 例如式 XXIVa-XXIVp 的重复单元的存在能够改变电子带隙, 并因此改变颜色性能。

[0329] 生成基团 XXII、XXIII、XXIV 和 XXV 的单元的单体的制备记载于例如 W003/020790 中。

[0330] 在一个实施方案中, 根据本发明的聚合物仅由一种或多种类型的式 I 的重复单元组成。在一个优选的实施方案中, 根据本发明的聚合物精确地由一种类型的式 I 的重复单元组成 (均聚物)。

[0331] 根据本发明, 术语“聚合物”包括聚合物以及低聚物, 其中聚合物为具有高相对分子质量的分子, 其结构基本上包括实际上或概念上衍生自具有低相对分子质量的分子的单元的重复, 而低聚物为具有中间分子质量的分子, 其结构基本上包括许多小的实际上或概念上衍生自具有较低相对分子质量的分子的单元。如果一个分子具有随着一个或一些单元的除去其性能不显著变化的性能, 则该分子被认为具有高相对分子质量。如果一个分子具有随着一个或一些单元的除去其性能确实显著变化的性能, 则该分子被认为具有中间分子质量。

[0332] 根据本发明均聚物是衍生自一个种类的 (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得。这些单体可容易地被看到发生反应得到“隐含单体”, 该单体的均聚将得到实际的产物, 该产物可被视为均聚物。一些聚合物是通过其它聚合物的化学改性获得的, 以便构成所得聚合物的大分子的结构可被认为是通过假设单体的均聚形成的。

[0333] 因此共聚物是衍生自多于一个种类的单体的聚合物, 例如二聚物、三聚物、四聚物等。

[0334] 本发明的低聚物具有 < 2,000 道尔顿的重均分子量。本发明的聚合物优选具有 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, 且最优选 20,000-750,000 道尔顿的重均分子量。分子量使用聚苯乙烯标准根据凝胶渗透色谱测定。

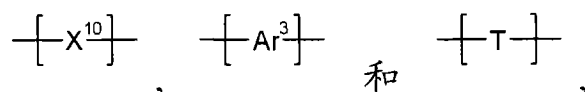
[0335] 在本发明的一个方面, 除式 I 的重复单元外同时还具有至少一个另外的重复单元 Ar<sup>3</sup> 或 T 的聚合物是优选的, 另外的重复单元选自基团 XXII-XXVI。在该方面, 根据本发明的

聚合物包含 1-99mol% 的式 I 的重复单元和优选 5-95mol% 的基团 XXII-XXVI 的重复单元，更优选 10-90mol% 的基团 XXII-XXVI 的重复单元，最优选 25-75mol% 的基团 XXII-XXVI 的重复单元。

[0336] 在本发明的所述方面，除式 I 的重复单元外同时还具有至少两个另外的重复单元的聚合物是优选的，另外的重复单元选自至少两个不同的基团 XXII-XXVI。

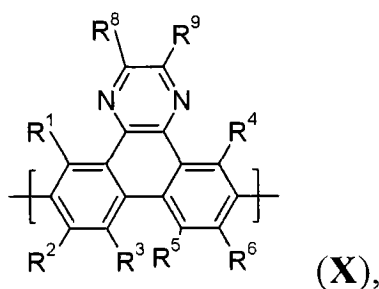
[0337] 因此，在一个优选实施方案中，本发明涉及下述聚合物，其中该聚合物包含下式的重复单元：

[0338]

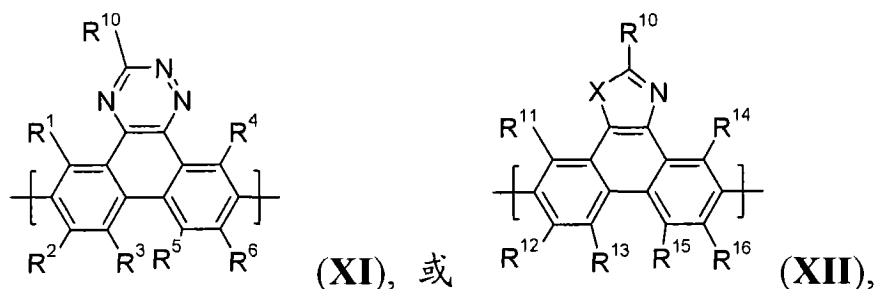


[0339] 其中  $X^{10}$  是式 I 的重复单元，特别为

[0340]

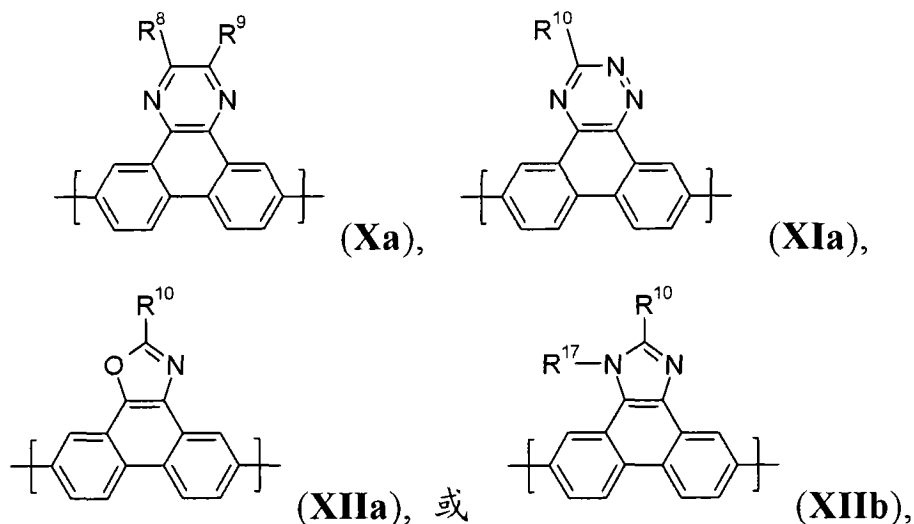


[0341]



[0342] 其中 X、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  和  $R^{16}$  如上定义，非常特别为

[0343]

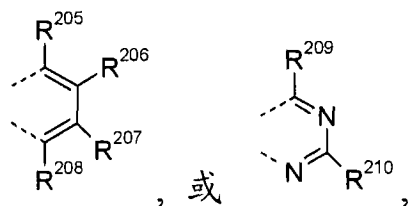




[0344] 其中  $R^8$  和  $R^9$  彼此独立地是 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、或基团  $-X^2-R^{18}$ ,

[0345]  $R^8$  和  $R^9$  一起形成下列基团：

[0346]



[0347] 其中  $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$  和  $R^{210}$  彼此独立地是 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基,

[0348]  $R^{10}$  是 H、 $C_6$ - $C_{18}$  芳基,其可被 G 取代,  $C_2$ - $C_{18}$  杂芳基,其可被 G 取代,  $C_1$ - $C_{18}$  烷基,被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基,  $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基,  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基,被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基,或基团  $-X^2-R^{18}$ ,其中  $X^2$  是间隔基,例如  $C_6$ - $C_{12}$  芳基、或  $C_6$ - $C_{12}$  杂芳基,特别是苯基、或萘基,其可以被  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基取代一次或多次,特别是一次或两次,

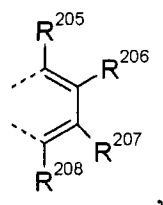
[0349]  $R^{17}$  是  $C_6$ - $C_{18}$  芳基;被  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基、或  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基取代的  $C_6$ - $C_{18}$  芳基;  $C_1$ - $C_{18}$  烷基;或被 -O- 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基;和

[0350]  $R^{18}$  是 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基;条件是

[0351] 在式 X 的情况下,  $R^8$  和  $R^9$  的至少一个是式  $-(Sp)_{x1}$ -HEI 的基团,或

[0352] 如果  $R^8$  和  $R^9$  一起形成下列基团：

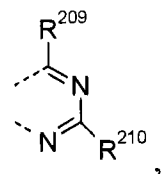
[0353]



[0354] 则  $R^{206}$  和  $R^{207}$  的至少一个是式  $-(Sp)_{x1}$ -HEI 的基团,或

[0355] 如果  $R^8$  和  $R^9$  一起形成下列基团：

[0356]



[0357] 则  $R^{209}$  和  $R^{210}$  的至少一个是式  $-(Sp)_{x1}$ -HEI 的基团；

[0358] 在式 XI 的情况下,  $R^{10}$  是式  $-(Sp)_{x1}$ -HEI 的基团；

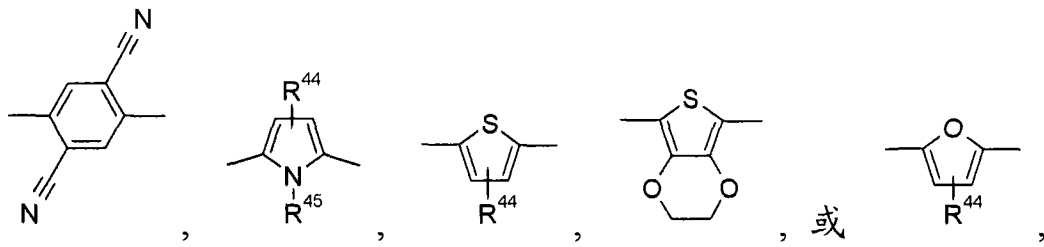
[0359] 在式 XII 的情况下,  $R^{10}$  是式  $-(Sp)_{x1}$ -HEI 的基团,或

[0360] 如果 X 是基团  $N-R^{17}$ ,则  $R^{10}$  和  $R^{17}$  的至少一个是式  $-(Sp)_{x1}$ -HEI 的基团。

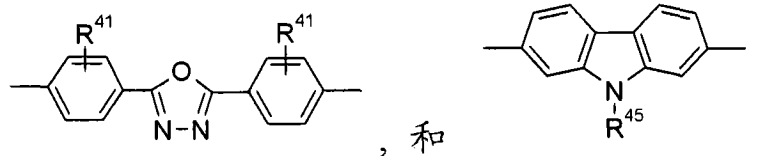
[0361] 在所述实施方案中, T 优选为式 XXVIa 或 XXVIb 的重复单元,并且  $Ar^3$  优选选自下

式的重复单元：

[0362]



[0363]

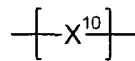


[0364]  $R^{44}$  和  $R^{41}$  是氢、 $C_1-C_{18}$  烷基、或  $C_1-C_{18}$  烷氧基、和

[0365]  $R^{45}$  是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，特别是被 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基，其中 D 和 E 如上定义。

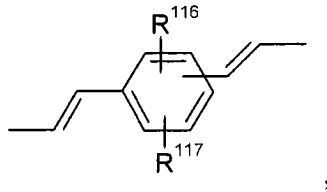
[0366] 在本发明的所述方面，下述三聚物是最优选的，该三聚物包含下式的重复单元：

[0367]



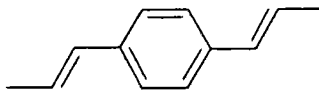
[0368] 下式的重复单元：

[0369]



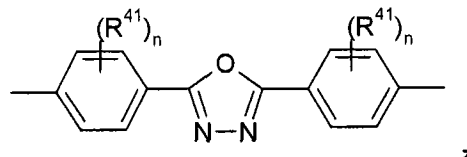
[0370] 特别是

[0371]



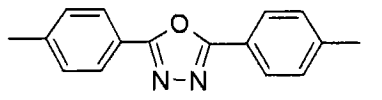
[0372] 和下式的重复单元：

[0373]



[0374] 特别是

[0375]



[0376] 其中  $X^{10}$  是式 I，特别是 X、XI 和 XII，非常特别是 Xa、XIa、XIIa 和 XIIb 的重复单

元,其中  $R^{116}$  和  $R^{117}$  如上定义并且优选为 H、卤素、CN、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、或  $C_6-C_{14}$  芳基,更优选 H、 $C_1-C_{12}$  烷基、或  $C_1-C_{18}$  烷氧基,

[0377]  $R^{41}$  为 Cl、F、CN、 $N(R^{45})_2$ 、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、或  $C_6-C_{14}$  芳基,

[0378]  $n$  为 0、1 或 2。

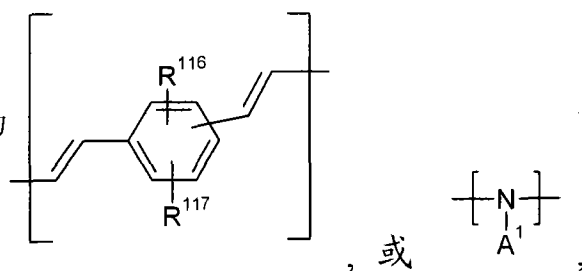
[0379] 在另一个优选的实施方案中,本发明涉及下述聚合物,其中该聚合物包含下式的重复单元:

[0380]



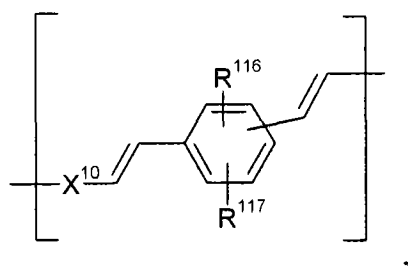
[0381]

特别为



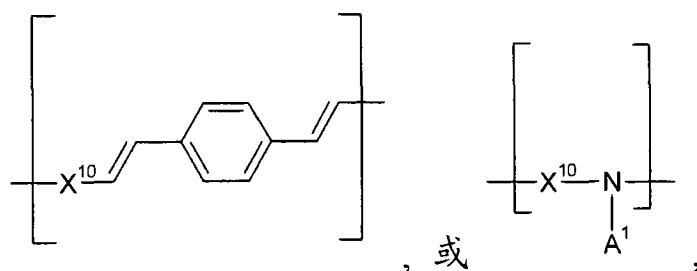
[0382] 更优选

[0383]



[0384] 最优选

[0385]



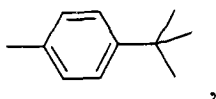
[0386] 其中

[0387]  $X^{10}$  是式 I,特别是 X、XI 和 XII,非常特别是 Xa、XIa、XIIa 和 XIIb 的重复单元。

[0388]  $R^{116}$  和  $R^{117}$  如上定义并且特别为 H、卤素、CN、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、或  $C_6-C_{14}$  芳基,

[0389]  $A^1$  为  $C_6-C_{24}$  芳基、 $C_2-C_{30}$  杂芳基,其可以被一个或多个非芳族基团  $R^{41}$  取代,特别为苯基,其可以被  $C_1-C_4$  烷基取代,特别为

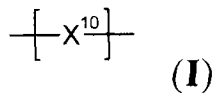
[0390]



[0391] 或葱基, 特别为葱-2-基。

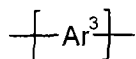
[0392] 在另一个优选实施方案中, 聚合物包含下式的重复单元:

[0393]



[0394] 和重复单元:

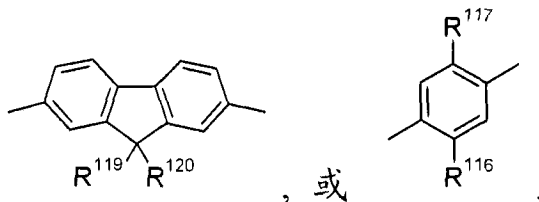
[0395]



[0396] 其中  $X^{10}$  是式 I, 特别是 X、XI 和 XII (XVI、XVII 和 XVIII) 非常特别是 Xa、XIa、XIIa 和 XIIb ((XVIa、XVIIa、XVIIIa 和 XVIIIb) 的重复单元;

[0397] 和  $-Ar^3-$  是下式的基团:

[0398]



[0399] 其中

[0400]  $R^{116}$  和  $R^{117}$  彼此独立地为 H,  $C_1-C_{18}$  烷基, 其可任选被 0 间隔, 或  $C_1-C_{18}$  烷氧基, 其可任选被 0 间隔,

[0401]  $R^{119}$  和  $R^{120}$  彼此独立地为  $C_1-C_{18}$  烷基, 其可任选被 0 间隔, 或

[0402]  $R^{119}$  和  $R^{120}$  一起形成式  $=CR^{100}R^{101}$  的基团, 其中

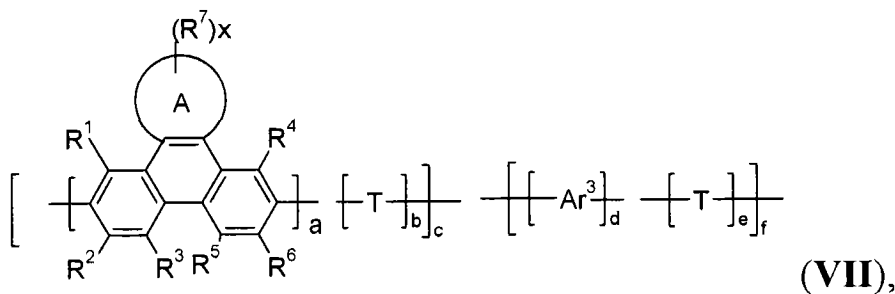
[0403]  $R^{100}$  和  $R^{101}$  彼此独立地为 H,  $C_1-C_{18}$  烷基, 或

[0404]  $R^{119}$  和  $R^{120}$  一起形成五或六元环, 其可任选被  $C_1-C_{18}$  烷基取代。

[0405] 基于以下特别优选的实施方案更详细地举例说明本发明, 但不应对其进行限制。

[0406] 在所述实施方案中, 聚合物为下式的聚合物:

[0407]



[0408] 其中

[0409] A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  和 x 如上定义, T 和  $Ar^3$  如上定义,

[0410] a 为 1,

[0411] b 为 0 或 1,

[0412] c 为 0.005-1,

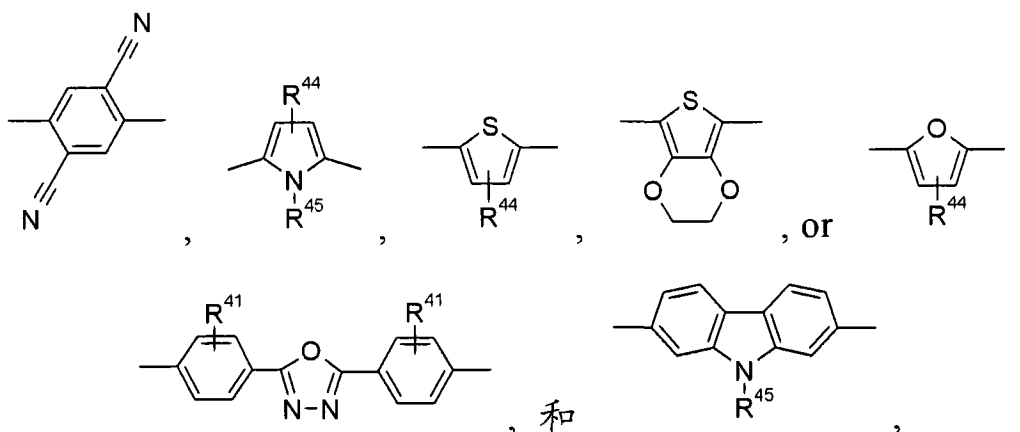
[0413] d 为 0 或 1,

[0414] e 为 0 或 1, 其中如果 d 为 0, 则 e 不为 1,

[0415] f 为 0.995-0, 其中 c 和 f 的和为 1。

[0416] T 优选为式 XXVIa、XXVIb 或 XXVIc 的重复单元, 并且 Ar<sup>3</sup> 优选选自下式的重复单元:

[0417]



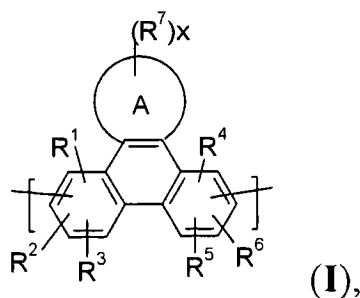
[0418] 其中

[0419] R<sup>44</sup> 和 R<sup>41</sup> 为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、或 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基, 和

[0420] R<sup>45</sup> 为 H、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基, 特别是被 -O- 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基, 其中 D 和 E 如上定义。

[0421] 式 VII 的均聚物 (其中 a = 1, b = 0, c = 1, d = 0, e = 0, f = 0) 例如通过镍偶联反应, 特别是 Yamamoto 反应获得:

[0422]

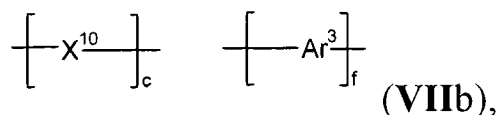


[0423] 其中 A、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> 和 x 如上定义。

[0424] 在所述方面由式 X、XI 或 XII 的重复单元组成的均聚物是优选的, 并且由式 Xa、XIa、XIIa 和 XIIb 的重复单元组成的均聚物是最优选的。

[0425] 式 VII 的共聚物, 包括式 I 的重复单元和 -Ar<sup>3</sup>- (a = 1, c = 0.995-0.005, b = 0, d = 1, e = 0, f = 0.005-0.995) 可以通过镍偶联反应获得:

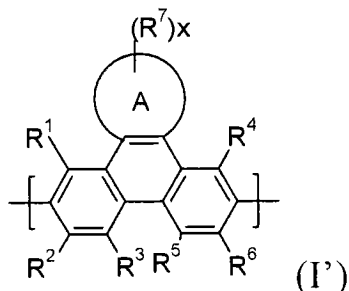
[0426]



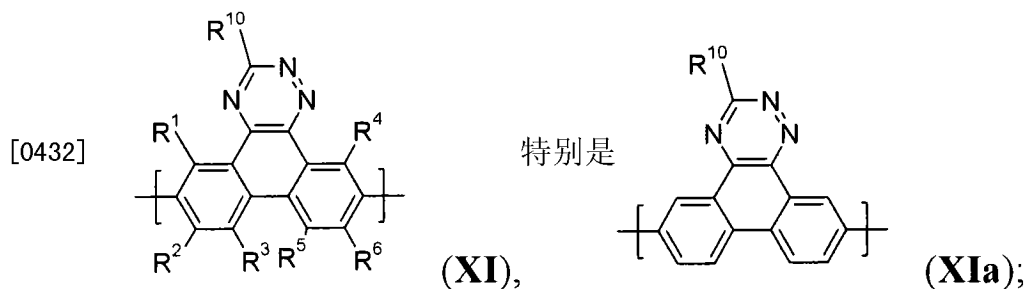
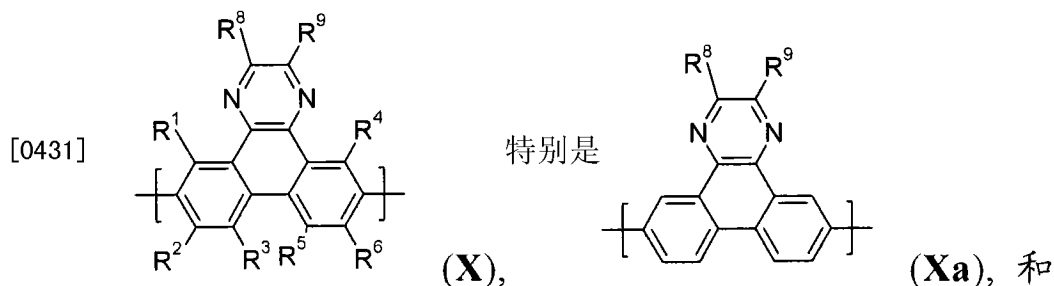
[0427] 其中  $X^{10}$ 、c、f 和  $Ar^3$  如上定义。

[0428] 在特别优选的实施方案中,本发明涉及共聚物,其包含至少两个不同的下式的重复单元:

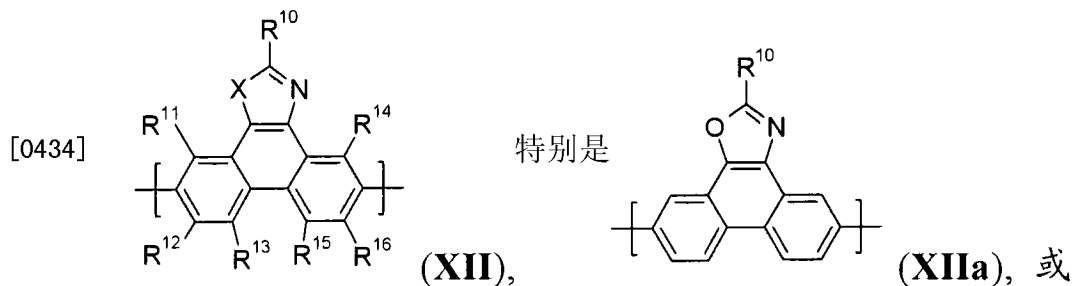
[0429]



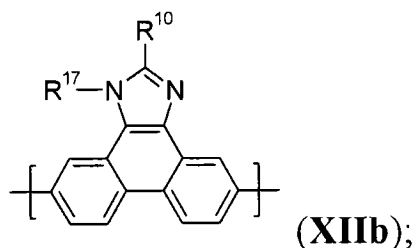
[0430] 在所述实施方案中,共聚物是更优选的,其包含至少一个其中 A 是 5 元杂芳环的式 I' 的重复单元和至少一个其中 A 是 6 元杂芳环的式 I' 的重复单元。包含 6 元杂芳环的重复单元的适当的实例为下式的化合物:



[0433] 包含 5 元杂芳环的重复单元的实例为下式的化合物:



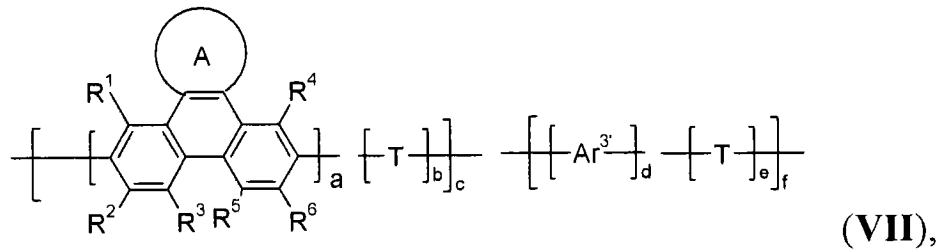
[0435]



[0436] 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{17}$  如上定义。在本发明的所述方面,包含式 Xa 和 XIIa 和 / 或 XIIa (Xa 和 XIIa ;Xa 和 XIIa ;Xa 和 Xa ;XIIa 和 XIIb), 或 XIa 和 XIIa 和 / 或 XIIa (Xia 和 XIIa ;Xia 和 XIIa ;Xia 和 Xa ;XIIa 和 XIIb) 的共聚物是最优选的。

[0437] 在另一个优选的实施方案中,聚合物是下式的聚合物:

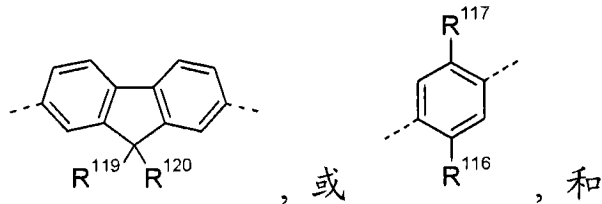
[0438]



[0439] 其中 a、b、c、d、e、f、A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  和 x 如上定义,

[0440] T' 是下式的基团:

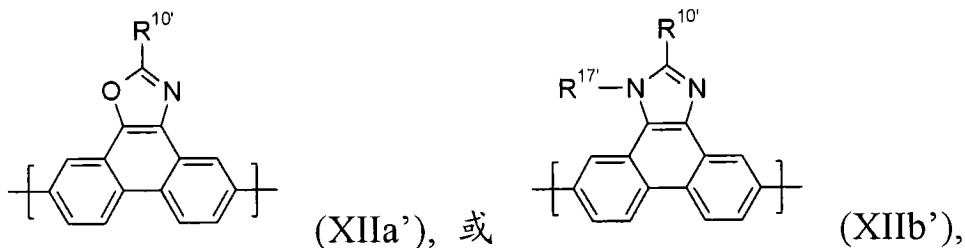
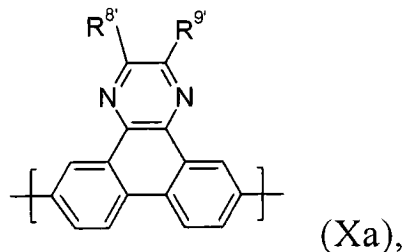
[0441]



[0442]  $Ar^3$  是如 W006/097419 所述的重复单元。

[0443] 在所述实施方案中,本发明的重复单元优选具有式 X 或 XIIb, 并且  $Ar^3$  优选是下式的重复单元:

[0444]



[0445] 其中  $R^8$  和  $R^9$  彼此独立地是 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、或基团  $-X^2$ 、 $-R^{18}$ ,

[0446]  $R^{10}$  是 H、 $C_6$ - $C_{18}$  芳基,其可被 G 取代, $C_2$ - $C_{18}$  杂芳基,其可被 G 取代, $C_1$ - $C_{18}$  烷基,被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基, $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基, $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基,被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基,或基团  $-X^2$ 、 $-R^{18}$ ,其中  $X^2$  是间隔基,例如  $C_6$ - $C_{12}$  芳基、或  $C_6$ - $C_{12}$  杂芳基,特别是苯基、

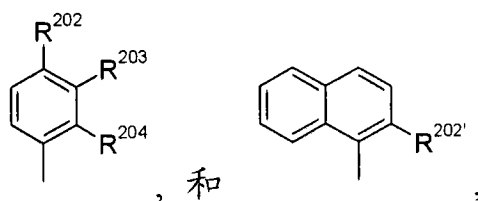
或萘基,其可以被  $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基取代一次或多次,特别是一次或两次,

[0447]  $R^{17}$  是  $C_6-C_{18}$  芳基;被  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基或  $C_1-C_{18}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{18}$  芳基; $C_1-C_{18}$  烷基;或被 -O- 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基,

[0448]  $R^{18}$  是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基。

[0449]  $R^{10}$  优选是  $C_6-C_{12}$  芳基,其可任选地被 1-3 个选自  $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基的基团取代;特别为

[0450]



[0451] 其中  $R^{202}$  是  $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基,特别是  $C_1-C_{18}$  烷氧基;

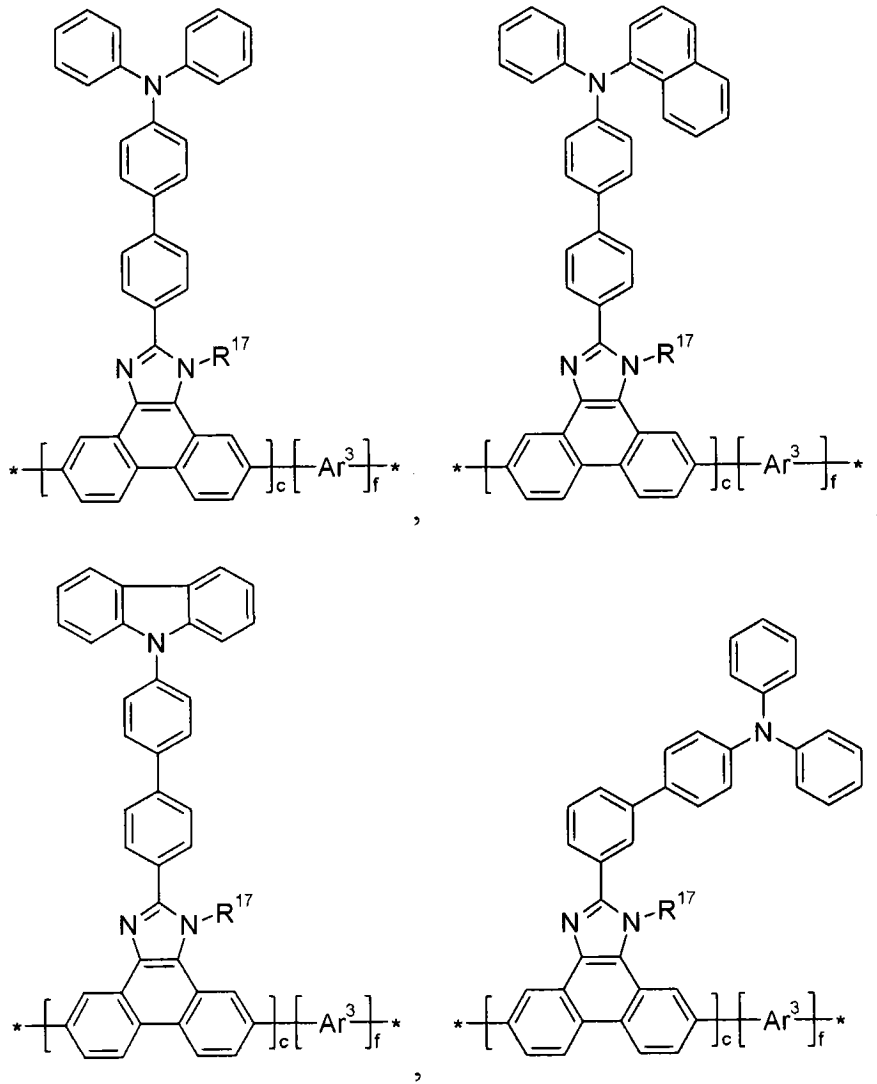
[0452]  $R^{202}$ 、 $R^{203}$  和  $R^{204}$  之一是  $R^{202}$ ,而其它基团是 H、或  $R^{202}$ 。

[0453]  $R^{17}$  优选是  $C_1-C_{18}$  烷基,特别是  $C_4-C_{12}$  烷基,例如正丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基和 2-十六烷基。

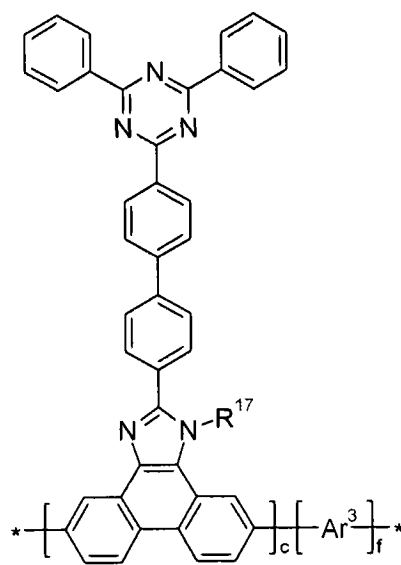
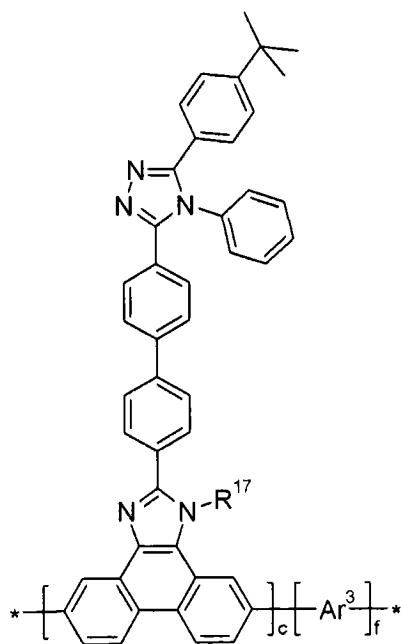
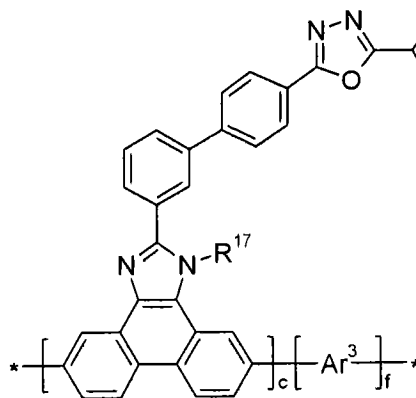
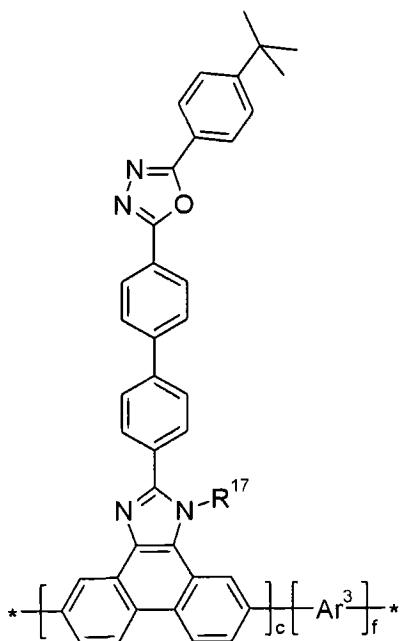
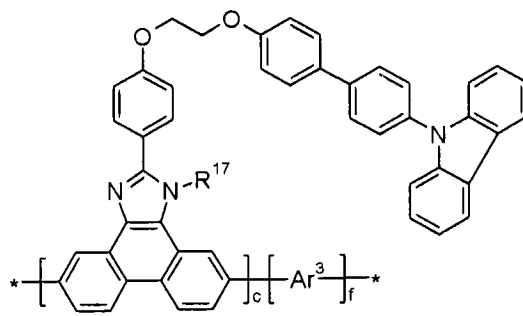
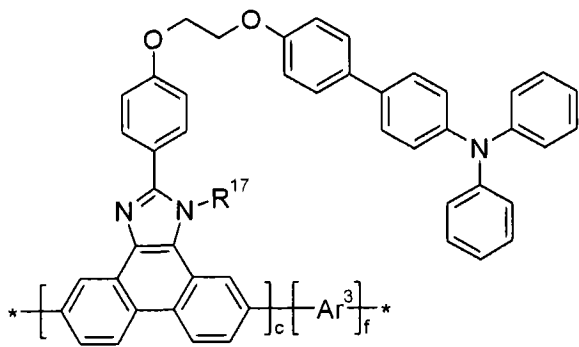
[0454] 下列聚合物是特别优选的:

[0455]

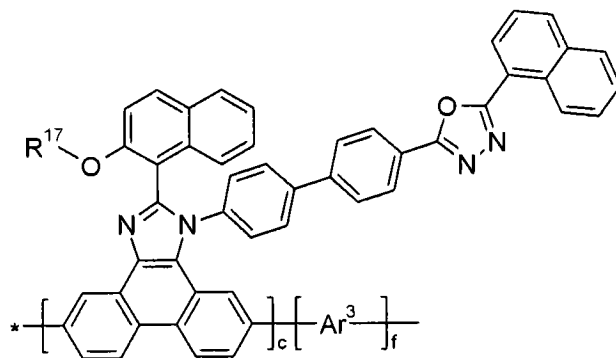
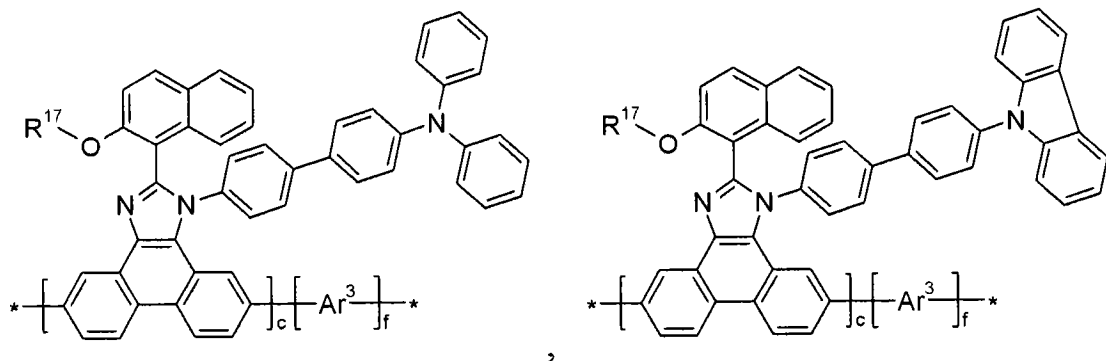
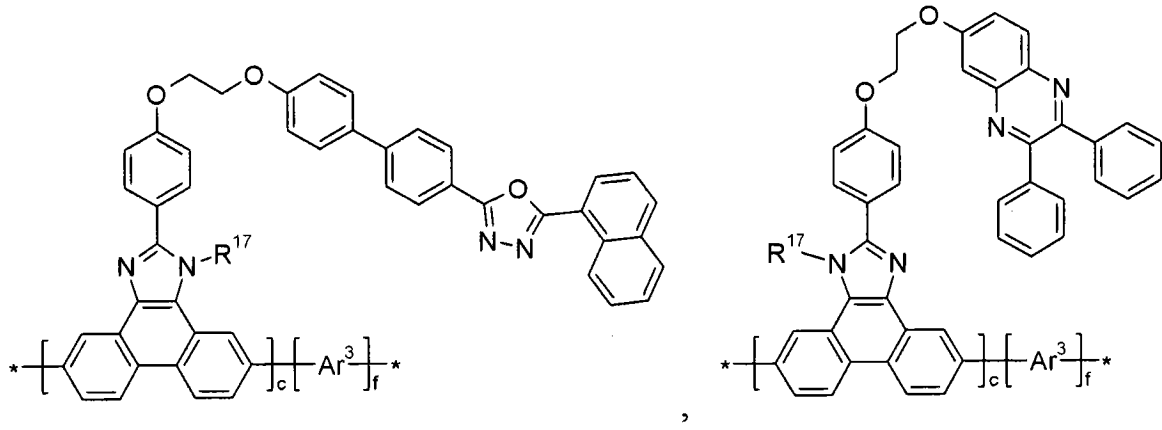
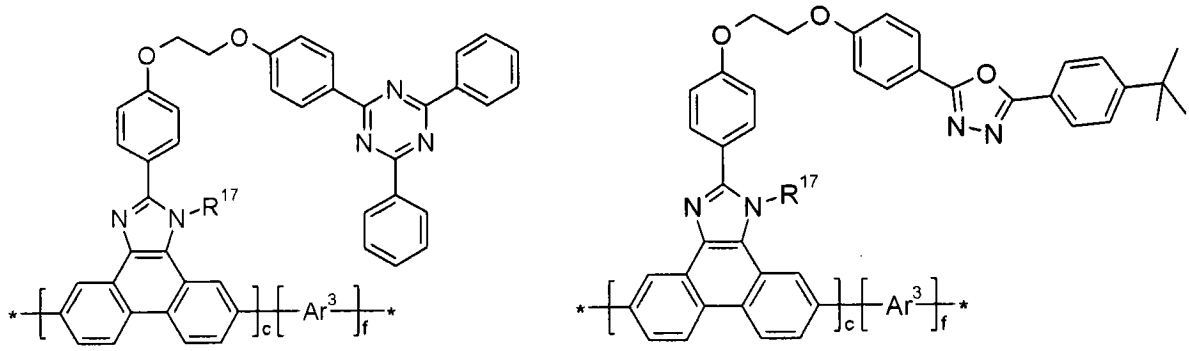




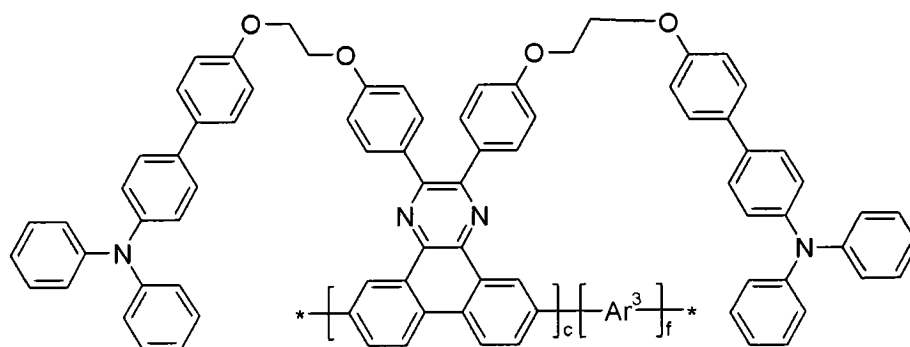
[0456]



[0457]

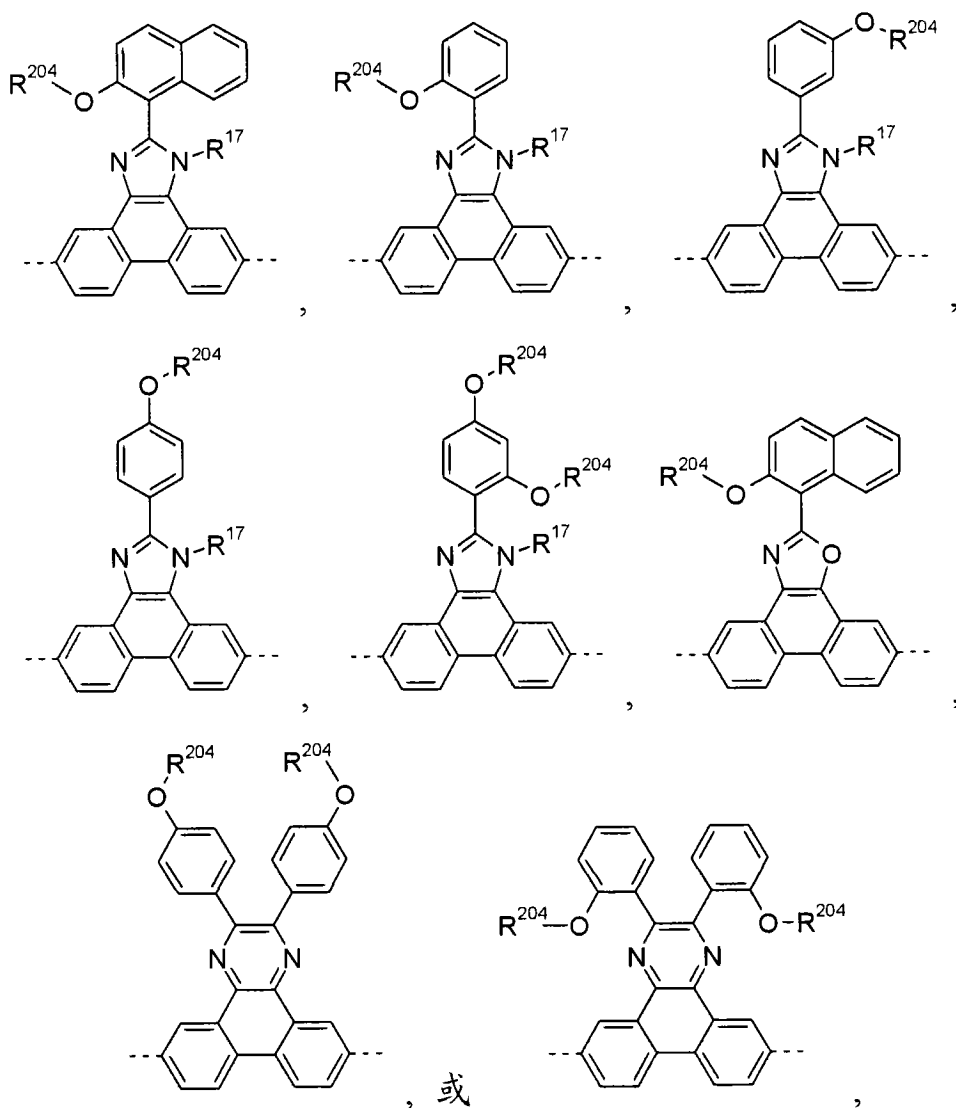


[0458]



[0459] 其中 Ar<sup>3</sup> 是

[0460]



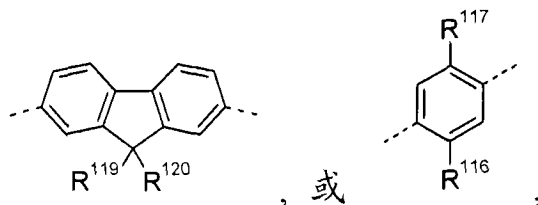
[0461] 其中  $c = 0.995-0.005$ ,  $f = 0.005-0.995$ ,

[0462] R<sup>17</sup> 是 C<sub>4</sub>-C<sub>25</sub> 烷基, 例如正丁基、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、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、2-己基癸基、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, 特别是 2-乙基己基、正辛基、2-己基癸基、或 1-己基癸基, 并且 R<sup>204</sup> 为 C<sub>4</sub>-C<sub>25</sub> 烷基, 例如正丁基、

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、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、2-己基癸基、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，特别是 2-乙基己基、正辛基、2-己基癸基、或 1-己基癸基。

[0463] 另外，上述聚合物可以包含下列重复单元之一：

[0464]

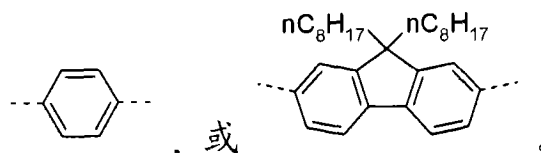


[0465] 其中

[0466]  $R^{116}$  和  $R^{117}$  彼此独立地为 H,  $C_1-C_{18}$  烷基, 其可任选被 0 间隔, 或  $C_1-C_{18}$  烷氧基, 其可任选被 0 间隔,

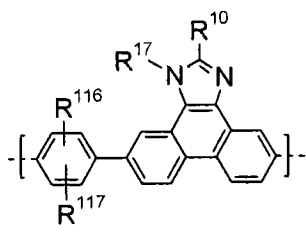
[0467]  $R^{119}$  和  $R^{120}$  彼此独立地为  $C_1-C_{18}$  烷基, 其可任选被 0 间隔, 特别为

[0468]



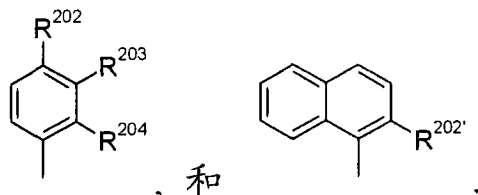
[0469] 在另外的优选实施方案中, 本发明涉及下式的聚合物:

[0470]



[0471] 其中  $R^{10}$  是  $C_6-C_{12}$  芳基, 其可任选地被 1-3 个选自  $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基的基团取代; 特别为

[0472]



[0473] 其中  $R^{202'}$  是  $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  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 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷氧基, 特别是  $C_1-C_{18}$  烷氧基;

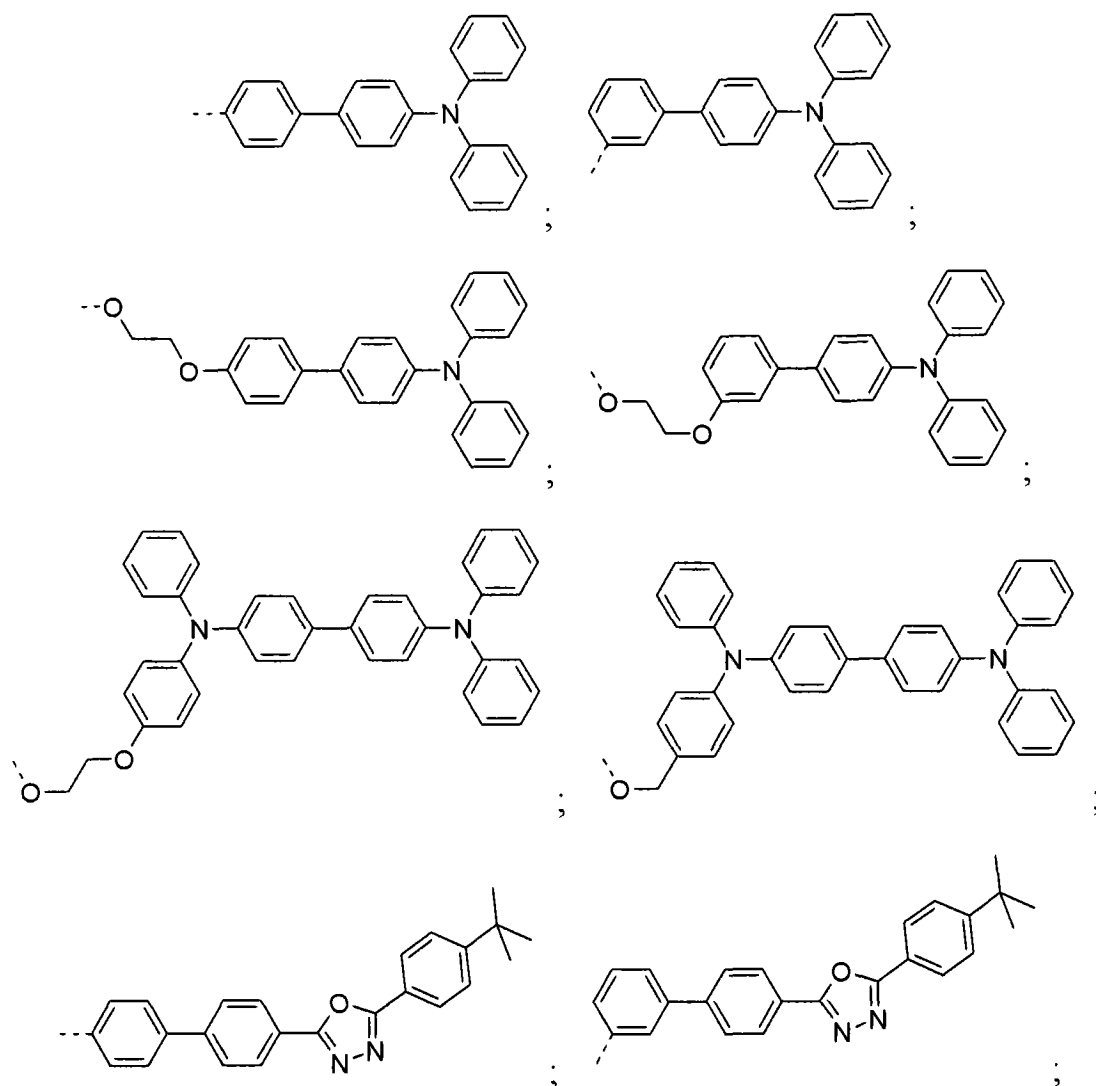
[0474]  $R^{202}$ 、 $R^{203}$  和  $R^{204}$  之一是  $R^{202'}$ , 而其它基团是 H、或  $R^{202'}$ 。

[0475]  $R^{116}$  和  $R^{117}$  是 H、 $C_1-C_{18}$  烷基、被 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  全氟烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧

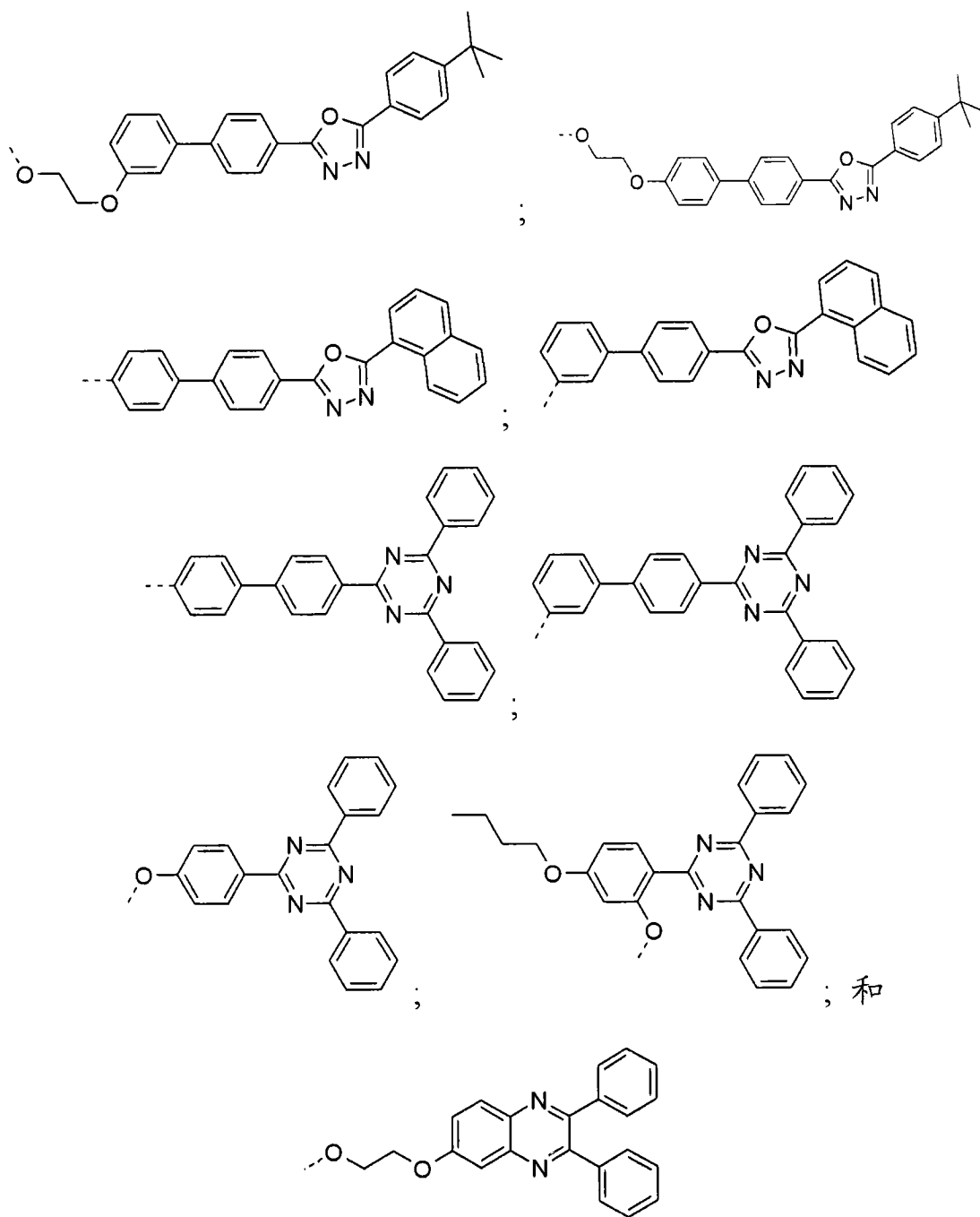
基、或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基,特别是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基;

[0476] R<sup>17</sup> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基,或 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基,其可任选地被 1-3 个 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷氧基基团取代,其中 R<sup>10</sup> 和 R<sup>17</sup> 之一是式 -(Sp)<sub>x1</sub>-HEI 的基团,特别是

[0477]

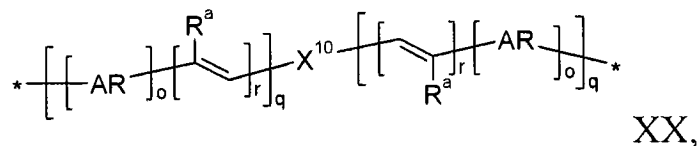


[0478]



[0479] 在另外的优选实施方案中,本发明涉及包含下式重复单元的聚合物:

[0480]



[0481] 其中  $\text{R}^{10}$  是式 I, 特别是 X、XI 和 XII (XVI、XVII 和 XVIII), 非常特别是 Xa、XIa、XIIa 和 XIIb ((XVIa、XVIIa、XVIIIa 和 XVIIIb) 的重复单元;

[0482]  $q$  是 0、1 或 2 的整数,  $o$  是 0、1 或 2,  $r$  是 0 或 1;

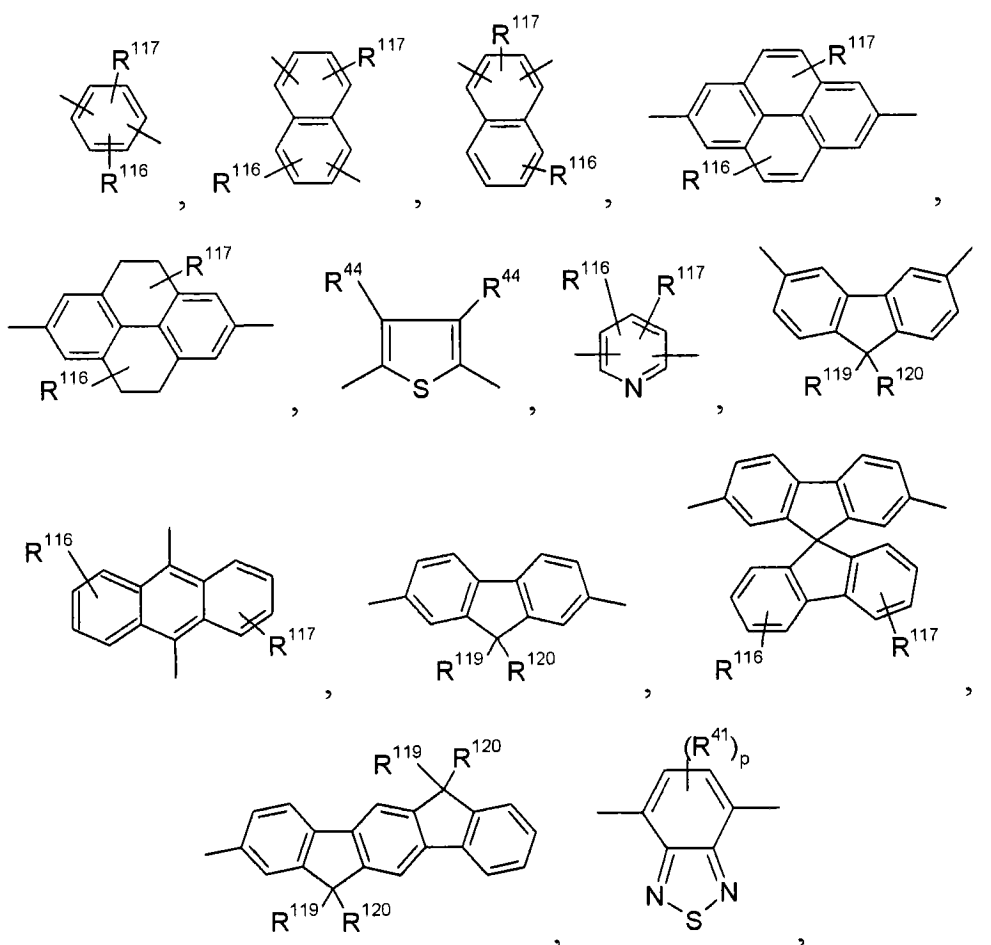
[0483] AR 是  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$  芳基、被 G 取代的  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$  芳基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$  杂芳基、被 G 取代的  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$  杂芳基,

[0484]  $R^a$  为 H、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  全氟烷基、 $C_2$ - $C_{18}$  烯基、 $C_2$ - $C_{18}$  炔基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的  $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基, 其中 E、D 和 G 如上定义。

[0485] AR 在每次出现时相同或不同。AR 可以衍生自噁吩、2,7-N- 烷基咪唑、2,7-N- 芳基咪唑、3,6-N- 烷基咪唑、3,6-N- 芳基咪唑、苯、吡啶、茱、螺二茱、葱、菲、芘、喹啉、或萘, 其被 0-2 个取代基  $R^a$  取代。

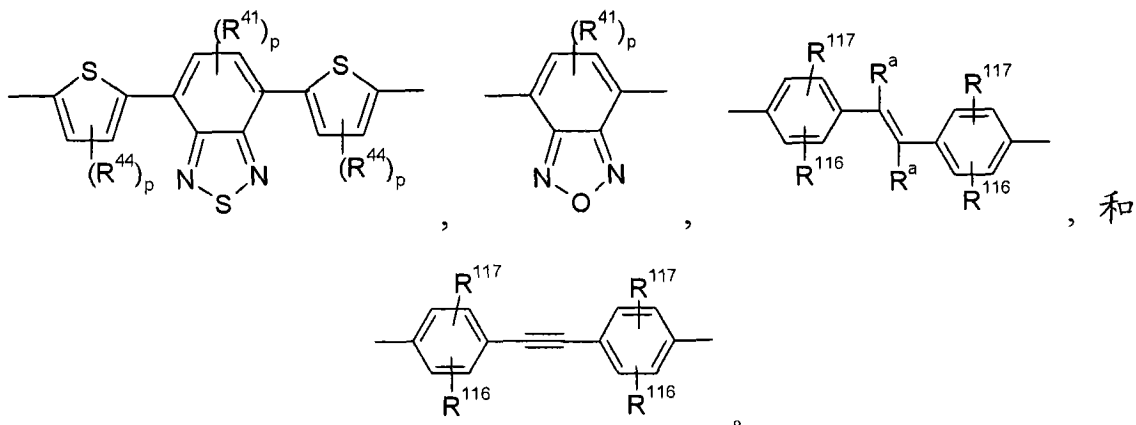
[0486] 另外的重复单元的实例特别选自邻-、间- 或对- 亚苯基、1,4- 亚萘基、9,10- 亚葱基、2,7- 亚菲基、1,6- 芘、2,7- 芘、4,9- 芘、2,7- 四氢芘、亚噁二唑基、2,5- 亚噁吩基、2,5- 亚吡咯基、2,5- 亚呋喃基、2,5- 亚吡啶基、2,5- 亚嘧啶基、5,8- 亚喹啉基、茱、螺-9,9'- 二茱、茱并茱、杂茱并茱、2,7-N- 烷基咪唑、2,7-N- 芳基咪唑、3,6-N- 烷基咪唑、和 3,6-N- 芳基咪唑。另外的重复单元的优选实例为

[0487]



[0488]





[0489] 本发明的聚合物可以显示高光致发光性和 / 或电致发光性。

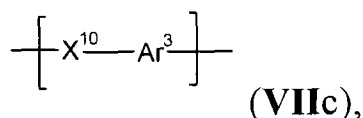
[0490] 仅涉及二卤-官能反应物的聚合方法可以使用镍偶联反应进行。一个这种偶联反应由 Colon 等在 J. Pol. Sci., Part A, Polymer Chemistry Edition 28 (1990) 367 中和由 Colon 等在 J. Org. Chem. 51 (1986) 2627 中描述。该反应典型地在含有催化量的镍盐、相当大量的三苯基膦和大量过量的锌粉的极性非质子溶剂（例如二甲基乙酰胺）中进行。该方法的变化方法由 Ioyda 等在 Bull. Chem. Soc. Jpn. 63 (1990) 80 中描述，其中有机-可溶性碘化物用作加速剂。

[0491] 另一种镍偶联反应由 Yamamoto 在 Progress in Polymer Science 17 (1992) 1153 中公开，其中使用在惰性溶剂中的过量的镍（1,5-环辛二烯）络合物处理二卤芳族化合物的混合物。当应用于两种或多种芳族二卤化物的混合物时，所有镍-偶联反应均产生基本无规的共聚物。这种聚合反应可以通过向聚合反应混合物中添加少量的水而终止，其将用氢基团取代终端卤素基团。可选择地，可以使用单官能芳基卤化物作为这种反应中的链终止剂，这将导致形成终端芳基基团。

[0492] 镍-偶联聚合基本上产生均聚物或包含式 I 的单元和衍生自其它共聚单体的单元的无规共聚物。

[0493] 式 VII 的均聚物，其中  $a = 1$ ,  $c = 1$ ,  $b = 0$ ,  $d = 1$ ,  $e = 0$ ,  $f = 1$ , 可以例如通过 Suzuki 反应获得：

[0494]

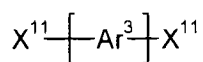


[0495] 其中  $X^{10}$  和  $Ar^3$  如上定义。

[0496] 通常称为“Suzuki 反应”的芳族硼酸盐和卤化物，特别是溴化物的缩合反应能够耐受多种有机官能团的存在，如由 N. Miyaura 和 A. Suzuki 在 Chemical Reviews, Vol. 95, pp. 457-2483 (1995) 中报道。可以应用该反应制备高分子量聚合物和共聚物。优选的催化剂是 2-二环己基膦基-2',6'-二烷氧基联苯 / 乙酸钯 (II)。特别优选的催化剂是 2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯 (sPhos) / 乙酸钯 (II)。

[0497] 为制备对应于式 VIIc 的聚合物，在 Pd 和膦配位体，特别是三苯基膦的催化作用下，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的对应于下式的二硼酸或二硼酸盐反应：

[0498]



[0499] 其中  $X^{11}$  在每次出现时独立地为  $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^1)_2$  或  $-B \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown Y^2 \diagup \end{array}$

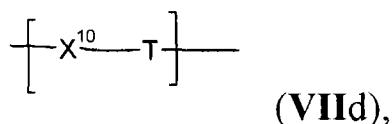
[0500] 其中  $Y^1$  在每次出现时独立地为  $C_1$ - $C_{10}$  烷基, 和  $Y^2$  在每次出现时独立地为  $C_2$ - $C_{10}$  亚烷基, 例如  $-CY^3Y^4-CY^5Y^6$  或  $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ , 其中  $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Y^6$ 、 $Y^7$ 、 $Y^8$ 、 $Y^9$ 、 $Y^{10}$ 、 $Y^{11}$  和  $Y^{12}$  彼此独立地为氢或  $C_1$ - $C_{10}$  烷基, 特别是  $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$  或  $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ 。该反应典型地在约  $70^\circ C$  - $180^\circ C$  在芳族烃溶剂如甲苯中进行。其它的溶剂如二甲基甲酰胺和四氢呋喃也可以单独使用或以与芳族烃的混合物使用。含水碱, 优选碳酸钠、碳酸钾、 $K_3PO_4$  或碳酸氢盐用作  $HBr$  清除剂。根据反应物的反应性, 聚合反应可以进行 2-100 小时。有机碱, 例如四烷基氢氧化铵, 和相转移催化剂, 例如 TBAB 可以促进硼的活性 (参见例如 Leadbeater&Marco; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 42 (2003) 1407 及其中引用的参考文献)。反应条件的其它变化由 T. I. Wallow 和 B. M. Novak 在 *J. Org. Chem.* 59 (1994) 5034-5037 中; 及 M. Remmers、M. Schulze 和 G. Wegner 在 *Macromol. Rapid Commun.* 17 (1996) 239-252 中给出。

[0501] 如果需要, 可以使用单官能芳基卤化物或芳基硼酸盐作为这种反应中的链终止剂, 这将导致形成终端芳基基团。

[0502] 通过控制 Suzuki 反应中单体进料的顺序和组成, 可以控制所得共聚物中单体单元的顺序。

[0503] 式 VII 的均聚物, 其中  $a = 1$ ,  $c = 1$ ,  $b = 1$ ,  $d = 0$ ,  $e = 0$ ,  $f = 0$ , 可以例如通过 Heck 反应获得:

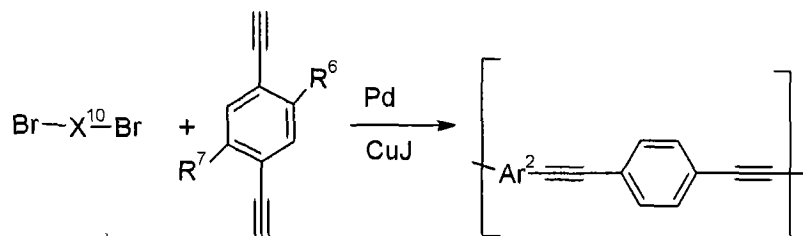
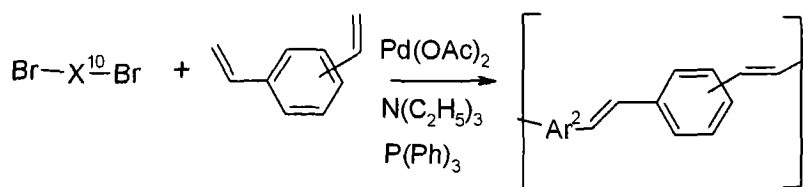
[0504]



[0505] 其中  $X^{10}$  和 T 如上定义。

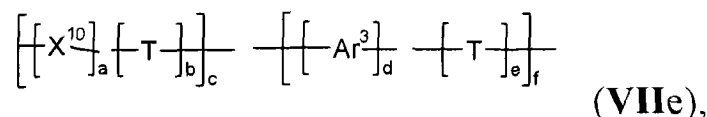
[0506] 聚苯乙烯 (polyphenylenethenylene) 衍生物和聚苯乙炔 (polyphenylenethynylene) 衍生物可以通过二乙烯基或二乙炔基化合物与二卤化合物的聚合经过 Heck 反应 (R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, New York 1985, pp. 179; L. S. Hegedus, *Organometallics in Synthesis*, Ed. M. Schlosser, Wiley, Chichester, UK 1994, pp. 383; Z. Bao, Y. Chen, R. Cai, L. Yu, *Macromolecules* 26 (1993) pp. 5281; W. -K. Chan, L. Yu, *Macromolecules* 28 (1995) pp. 6410; 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) 获得:

[0507]



[0508] 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, 也可以通过 Heck 反应获得:

[0509]



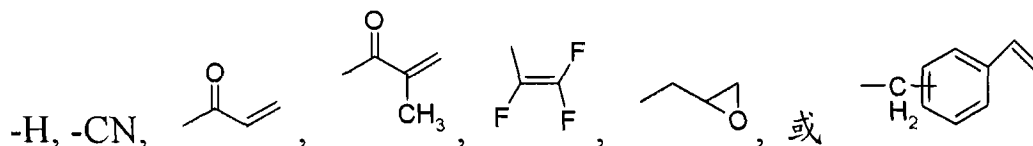
[0510] 其中 a、b、c、d、e、f、 $\text{X}^{10}$ 、 $\text{Ar}^3$  和 T 如上定义。

[0511] 包含式 (I) 基团的聚合物可以由任何合适的方法制备, 但优选由上述方法制备。

[0512] 本发明的聚合物可以任选地包括终端部分  $\text{E}^1$ , 其中  $\text{E}^1$  为可任选被能够进行扩链或交联的反应性基团或三 ( $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ ) 烷基甲硅烷氧基基团取代的芳基部分。如在此所用的, 能够进行扩链或交联的反应性基团是指能够与另一个相同的基团或另一个基团反应以形成一个键来制备聚合物的任何基团。优选, 这种反应性基团是羟基、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)、耦合到  $\text{E}^1$  的芳环上的三氟乙烯基醚部分或环丁烯部分。

[0513] 本发明的聚合物能够交联以形成耐溶剂、在  $100^\circ\text{C}$  或更高, 更优选在  $150^\circ\text{C}$  或更高耐热的膜, 其中  $\text{E}^1$  是如上定义的反应性基团。优选, 这种交联在  $350^\circ\text{C}$  或更低, 优选  $300^\circ\text{C}$  或更低且最优选  $250^\circ\text{C}$  或更低发生。本发明的可交联聚合物在  $100^\circ\text{C}$  或更高和更优选  $150^\circ\text{C}$  或更高是稳定的。在此使用的“稳定的”表示这种聚合物在所述温度或更低温度不进行交联或聚合反应。如果需要可交联材料, 则  $\text{E}^1$  优选为乙烯基苯基、乙炔基苯基、或 4-(或 3-) 苯并环丁烯基基团。在另一个实施方案中,  $\text{E}^1$  选自式  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{Y}$  的酚衍生物, 其中 Y 为

[0514]



[0515] 如果需要, 可交联基团可以存在于聚合物链的其它部分。例如, 共聚单体 T 的取代基之一可以是可交联基团  $\text{E}^1$ 。

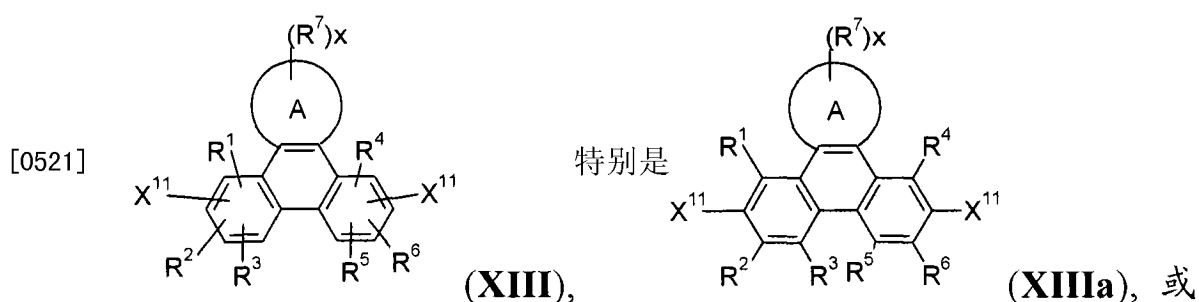
[0516] 将封端剂  $\text{E}^1-\text{X}^{12}$  ( $\text{E}^1$  如上定义并且  $\text{X}^{12}$  为 Cl 或 Br) 在所得聚合物基本上被反应性基团  $\text{E}^1$  封端的条件下引入到聚合物中。可用于该目的的反应是上述的镍偶联 Heck 反应和 Suzuki 反应。

[0517] 平均聚合度由单体与封端剂的摩尔比控制。

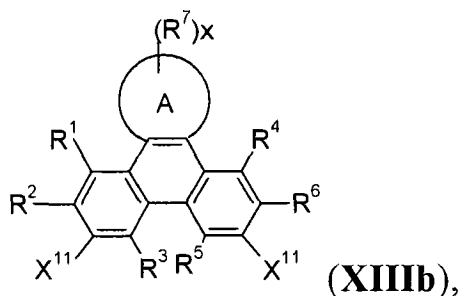
[0518] 根据本发明的聚合物可以通过本领域技术人员熟悉的已知方法后处理,如例如在 D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Praktikum der makromolekularen Stoffe*, 1<sup>st</sup> Edn., Wiley VCH, Weinheim 1999, p. 68-79 或 R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall, London 1991 中所述。例如,反应混合物可以过滤,用含水酸稀释,提取,并且在干燥和汽提掉溶剂后获得的粗产物可以进一步通过添加沉淀剂从合适的溶剂中再沉淀而纯化。残余的钯可以通过使用活性炭、色谱法等除去。有利地,通过采用 L-半胱氨酸的水溶液在室温至有机溶剂的沸点洗涤包含聚合物的粗有机溶剂层,特别是通过采用 L-半胱氨酸的水溶液在 85-90°C 洗涤包含聚合物的甲苯层,任选随后采用 L-半胱氨酸和硫代硫酸钠的溶液在 78-82°C 洗涤,可将残余的钯减少到 < 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)。另外, Pd 可以通过采用 NaCN 水溶液洗涤聚合物而除去,如在 US-B-6, 956, 095 中所述。聚合物-类似反应可以随后进行以将聚合物进一步官能化。因此,例如,终端卤素原子可以通过采用例如 LiAlH<sub>4</sub> 还原来还原地除去(参见例如 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Edn. McGraw-Hill, p. 510)。

[0519] 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环氧乙烷;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;和交联的聚合物如交联的环氧树脂、交联的酚醛树脂、交联的丙烯酸酯树脂和交联的聚氨酯树脂的聚合物材料构成。这些聚合物的实例可见 *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, W. R. Sorenson 和 T. W. Campbell, 第 2 版, Interscience Publishers (1968)。同样可以用于共混物的是共轭聚合物如聚苯乙炔、取代的聚苯乙炔、取代的聚苯和聚噻吩。这些共轭聚合物的实例由 Greenham and Friend in *Solid State Physics*, Vol. 49, pp. 1-149 (1995) 给出。

[0520] 本发明的另外的实施方案由下式的单体代表:

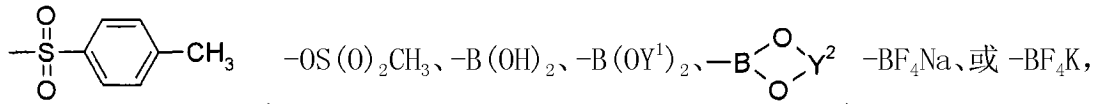


[0522]



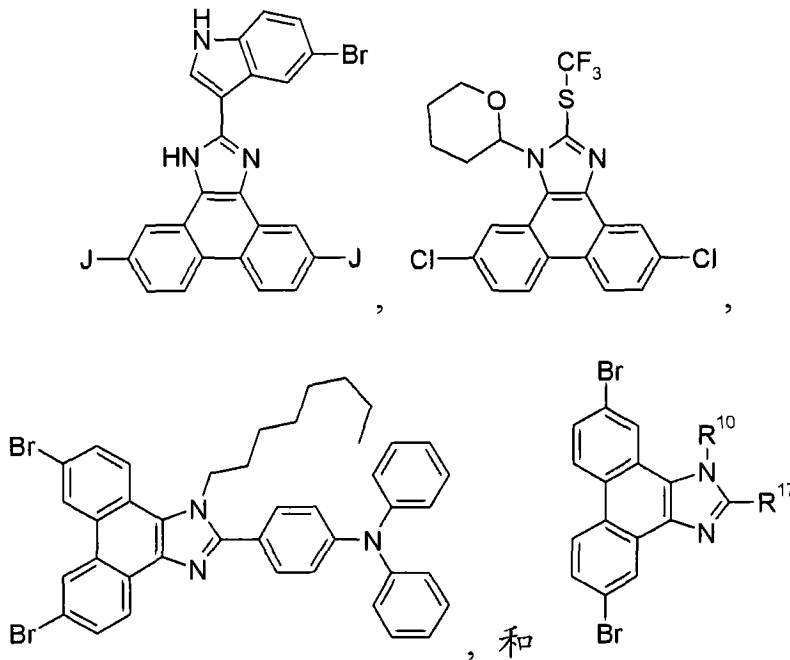
[0523] 其中 A、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> 和 x 如上定义，

[0524] X<sup>11</sup> 在每次出现时独立地为卤素原子、或 -OS(O)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-OS(O)<sub>2</sub>- 芳基，特别是

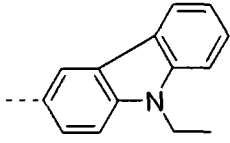
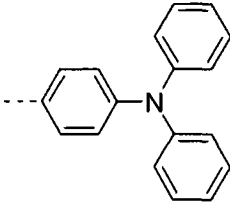


[0525] 其中 Y<sup>1</sup> 在每次出现时独立地为 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基，和 Y<sup>2</sup> 在每次出现时独立地为 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 亚烷基，例如 -CY<sup>3</sup>Y<sup>4</sup>-CY<sup>5</sup>Y<sup>6</sup>- 或 -CY<sup>7</sup>Y<sup>8</sup>-CY<sup>9</sup>Y<sup>10</sup>-CY<sup>11</sup>Y<sup>12</sup>-，其中 Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>、Y<sup>7</sup>、Y<sup>8</sup>、Y<sup>9</sup>、Y<sup>10</sup>、Y<sup>11</sup> 和 Y<sup>12</sup> 彼此独立地为氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基，特别是 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 或 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-，条件是不包括下列化合物：7:8(?) - 二溴 - 3' - 硝基菲并咪唑、5:10(?) - 二溴 - 3' - 硝基菲并咪唑、7:8(?) - 二溴 - 4' - 硝基菲并咪唑 (J. Chem. Soc. (1923) 1560)，

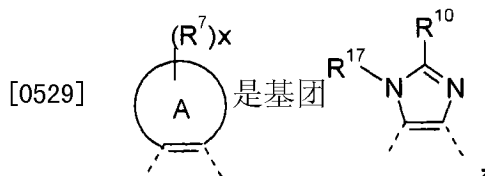
[0526]



[0527]

$R^{10}$	$R^{17}$
	H
“	1-辛基
“	2-乙基己基
“	2-己基癸基
	H
“	2-乙基己基
“	2-己基癸基

[0528] 并且另外的条件是如果

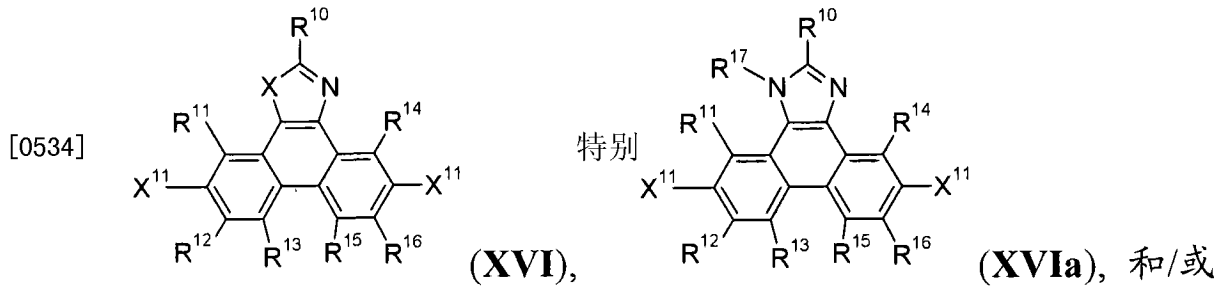
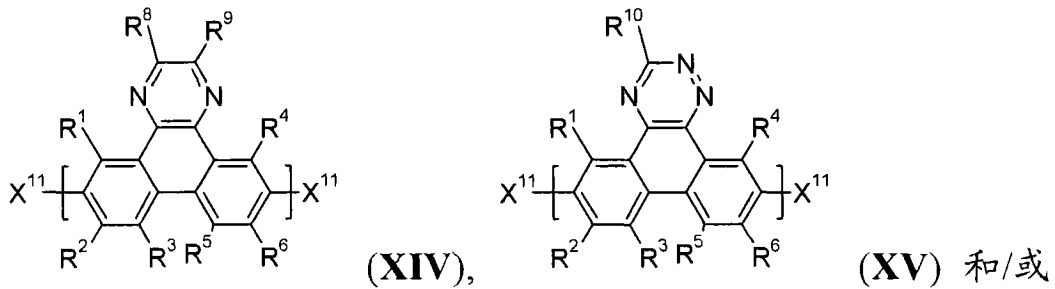


[0530] 则  $R^{10}$  不同于基团  $-S(O)_{n9}-R'$ , 其中  $R'$  是  $CF_2CF_2H$ , 并且  $n9$  是 0-2 (SU1001855)。

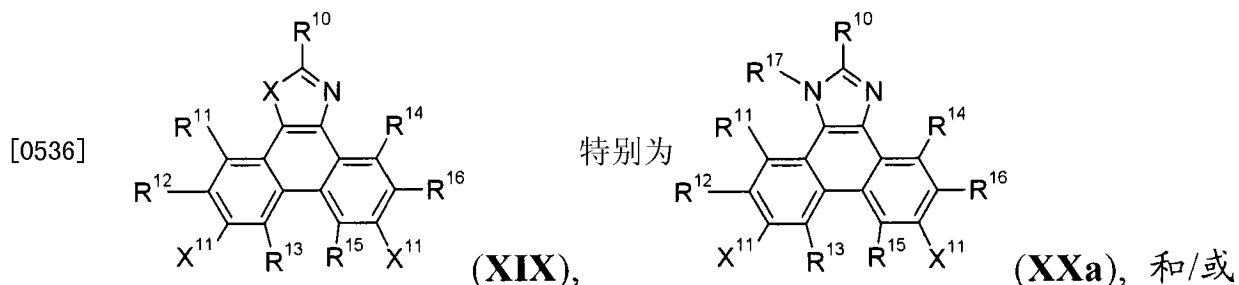
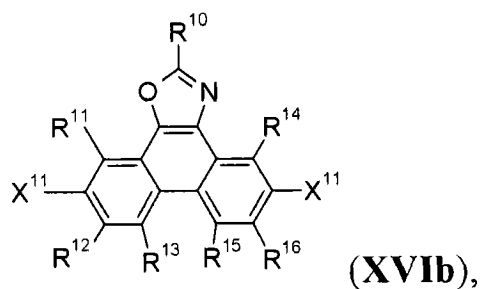
[0531] 根据本发明, 其中基团  $X^{11}$  在 2,7 或 3,6 位的单体是优选的。

[0532] 优选下式的单体:

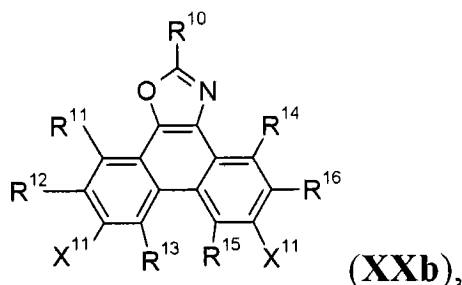
[0533]



[0535]



[0537]



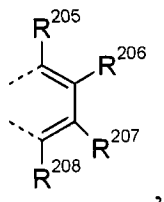
[0538] 其中  $X^{11}$  在每次出现时独立地为卤素, 特别是 Br 或 I, 特别是 Br, 或  $-OS(O)_2CF_3$ ,  $-B(OH)_2$ ,  $-B(OY^1)_2$  或  $-B \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} Y^2$ ,

[0539] 其中  $Y^1$  在每次出现时独立地为  $C_1-C_{10}$  烷基, 和  $Y^2$  在每次出现时独立地为  $C_2-C_{10}$  亚烷基, 例如  $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$  或  $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ , 其中  $Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Y^7, Y^8, Y^9, Y^{10}, Y^{11}$  和  $Y^{12}$  彼此独立地为氢或  $C_1-C_{10}$  烷基, 特别是  $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$  或  $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ , 条件是

[0540] 在式 X 的情况下,  $R^8$  和  $R^9$  的至少一个是式  $-(Sp)_{x1}-HEI$  的基团, 或

[0541] 如果  $R^8$  和  $R^9$  一起形成下列基团:

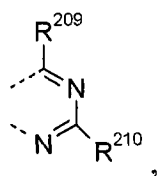
[0542]



[0543] 则  $R^{206}$  和  $R^{207}$  的至少一个是式  $-(Sp)_{x1}-HEI$  的基团, 或

[0544] 如果  $R^8$  和  $R^9$  一起形成下列基团:

[0545]



[0546] 则  $R^{209}$  和  $R^{210}$  的至少一个是式  $-(Sp)_{x1}-HEI$  的基团；

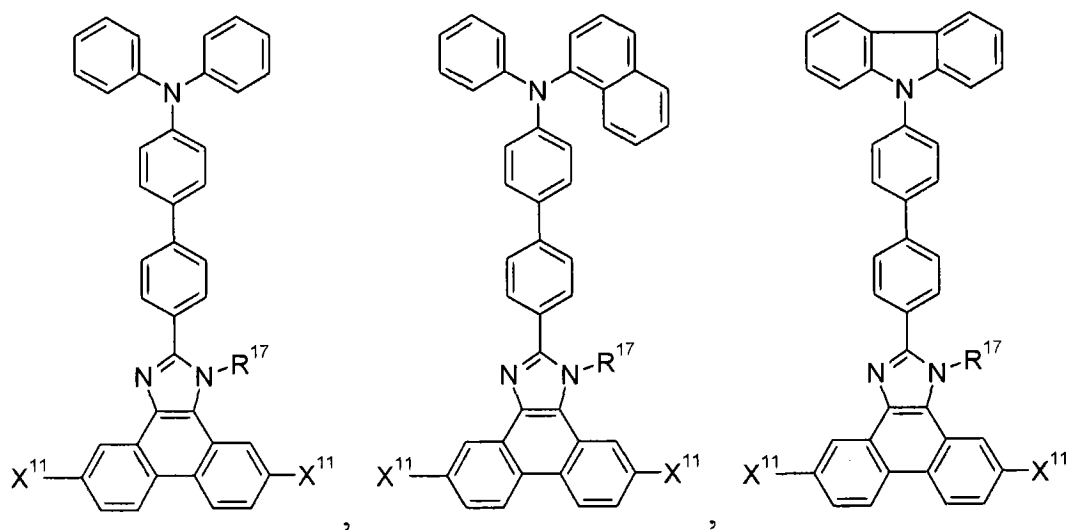
[0547] 在式 XI 的情况下， $R^{10}$  是式  $-(Sp)_{x1}-HEI$  的基团；

[0548] 在式 XII 的情况下， $R^{10}$  是式  $-(Sp)_{x1}-HEI$  的基团，或

[0549] 如果 X 是基团  $N-R^{17}$ ，则  $R^{10}$  和  $R^{17}$  的至少一个是式  $-(Sp)_{x1}-HEI$  的基团。

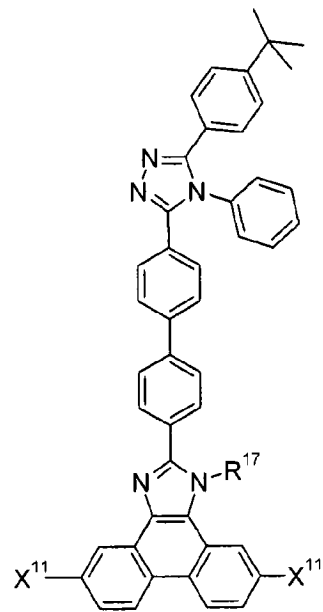
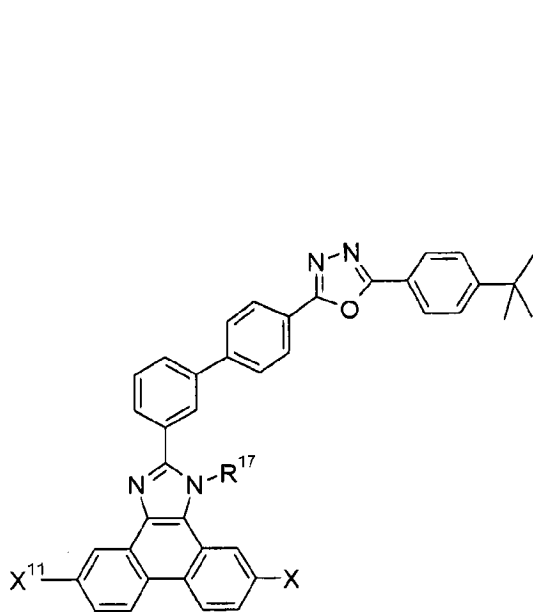
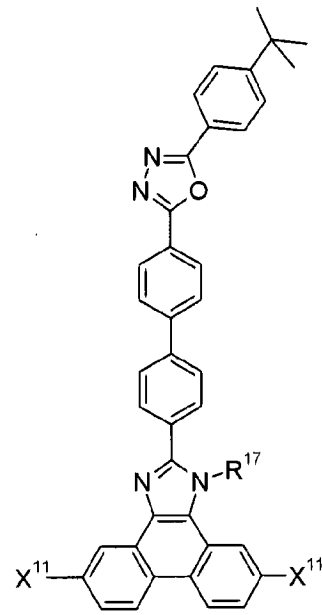
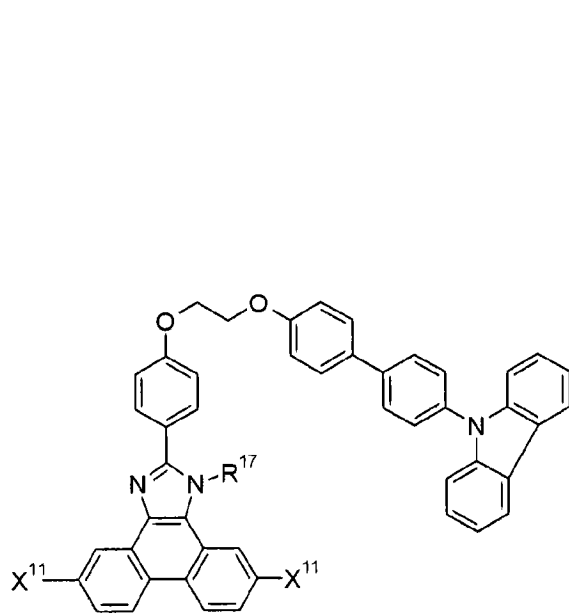
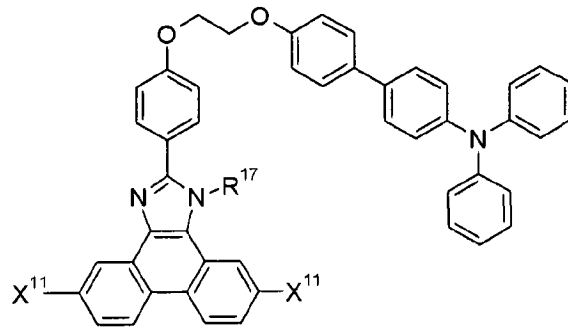
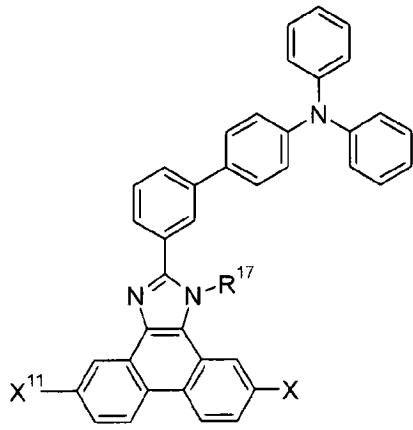
[0550] 下列单体是特别优选的：

[0551]

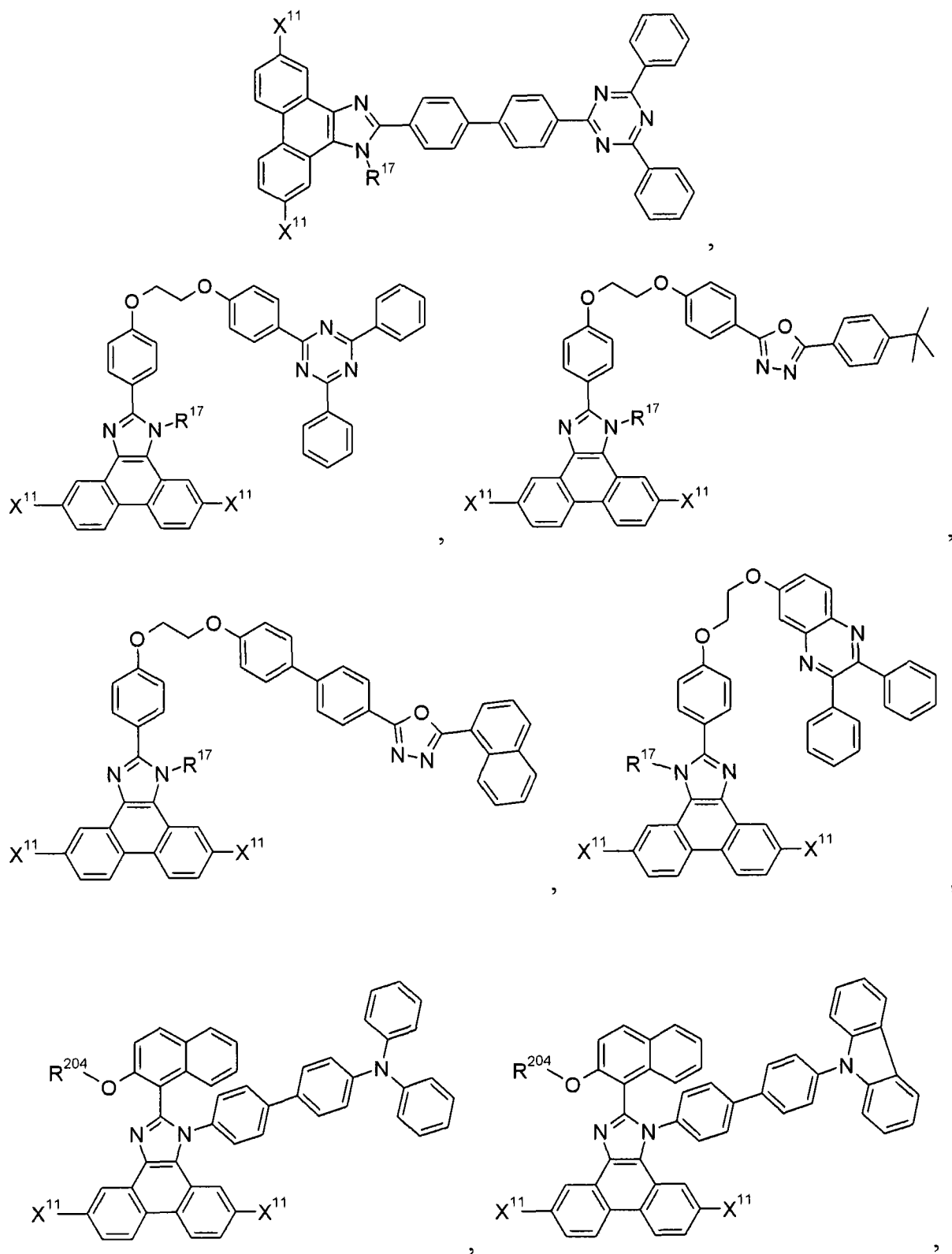


[0552]

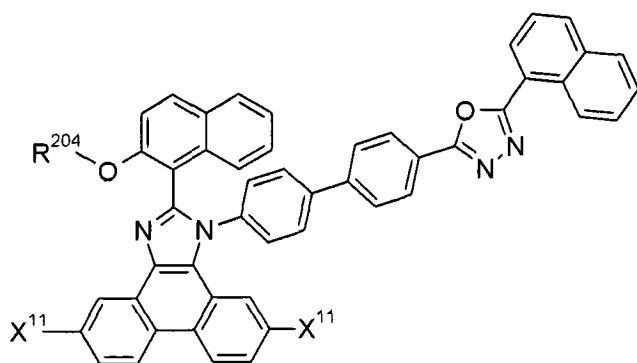




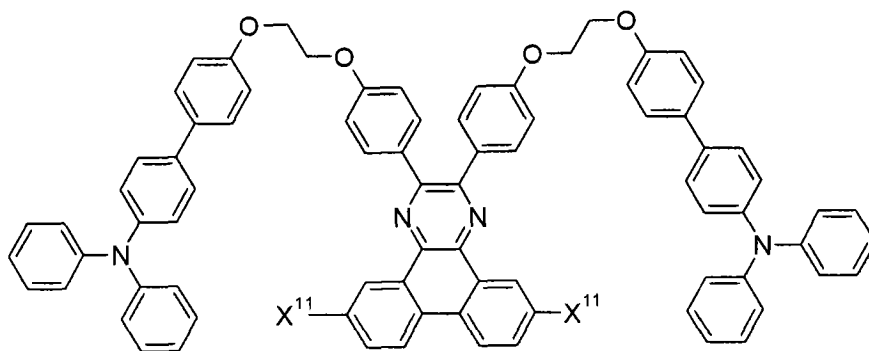
[0553]



[0554]



, 和



,

[0555] 其中 $R^{17}$ 为 $C_4-C_{25}$ 烷基,例如正丁基、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、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、2-己基癸基、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,特别是2-乙基己基、正辛基、2-己基癸基、或1-己基癸基,并且 $R^{204}$ 为 $C_4-C_{25}$ 烷基,例如正丁基、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、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、2-己基癸基、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,特别是2-乙基己基、正辛基、2-己基癸基、或1-己基癸基,并且 $X^{11}$ 如上定义。

[0556] 卤素是氟、氯、溴和碘。

[0557]  $C_1-C_{25}$ 烷基典型地是线性的或支化的,当可能时。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。 $C_1-C_8$ 烷基典型地为甲基、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。 $C_1-C_4$ 烷基典型地为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基。

[0558]  $C_1-C_{25}$ 烷氧基基团是直链或支化的烷氧基基团,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, 优选  $C_1-C_4$  烷氧基例如典型地为甲氧基、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“烷硫基基团”表示与烷氧基相同的基团, 只是醚键的氧原子被硫原子替代。

[0559]  $C_2-C_{25}$  烯基基团是直链或支化的烯基基团, 例如乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、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。

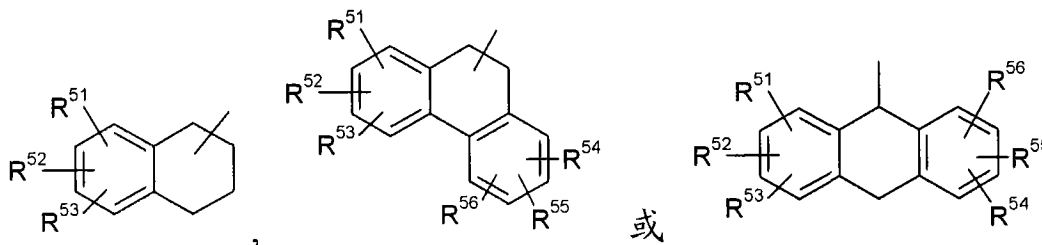
[0560]  $C_2-C_{24}$  炔基是直链或支化的, 并且优选  $C_2-C_8$  炔基, 其可以是未取代或取代的, 例如乙炔基、1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、顺-3-甲基-2-戊-4-炔-1-基、反-3-甲基-2-戊-4-炔-1-基、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基或 1-二十四炔-24-基。

[0561]  $C_1-C_{18}$  全氟烷基, 特别是  $C_1-C_4$  全氟烷基是支化的或未支化的基团, 例如  $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$  和  $-C(CF_3)_3$ 。

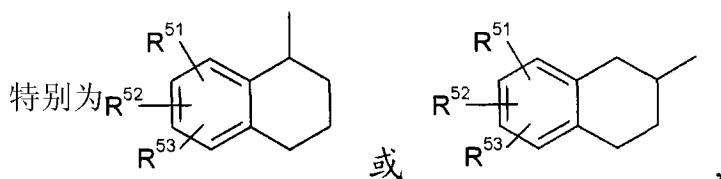
[0562] 术语“卤代烷基、卤代烯基和卤代炔基”表示通过用卤素部分或全部取代上述烷基、烯基和炔基所得到的基团, 例如三氟甲基等。“醛基团、酮基团、酯基团、氨基甲酰基基团和氨基基团”包括被烷基基团、环烷基基团、芳基基团、芳烷基基团或杂环基团取代的那些, 其中烷基基团、环烷基基团、芳基基团、芳烷基基团和杂环基团可以是未取代的或取代的。术语“甲硅烷基”表示式  $-SiR^{62}R^{63}R^{64}$  的基团, 其中  $R^{62}$ 、 $R^{63}$  和  $R^{64}$  彼此独立地为  $C_1-C_8$  烷基, 特别是  $C_1-C_4$  烷基、 $C_6-C_{24}$  芳基或  $C_7-C_{12}$  芳烷基, 例如三甲基甲硅烷基。术语“硅氧烷基”表示式  $-O-SiR^{62}R^{63}R^{64}$  的基团, 其中  $R^{62}$ 、 $R^{63}$  和  $R^{64}$  如上定义, 例如三甲基硅氧烷基。

[0563] 术语“环烷基基团”典型地为  $C_5-C_{12}$  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, 其可以是未取代的或取代的。术语“环烯基基团”表示含有一个或多个双键的不饱和脂环烃基团, 例如环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基等, 其可以是未取代的或取代的。环烷基基团, 特别是环己基基团, 可以被苯基稠合一次或两次, 所述苯基可以被  $C_1-C_4$  烷基、卤素和氰基取代 1-3 次。这种稠合环己基基团的实例为:

[0564]



[0565]



[0566] 其中  $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$  和  $R^{56}$  彼此独立地为  $C_1-C_8$  烷基、 $C_1-C_8$  烷氧基、卤素和氰基,

特别是氢。

[0567] 芳基通常是  $C_6-C_{30}$  芳基, 优选  $C_6-C_{24}$  芳基, 其任选可被例如苯基、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 (tetracyl)、并五苯基 (pentacyl)、并六苯基 (hexacyl)、或四联苯基 (quaderphenylyl), 其可以是未取代的或取代的。

[0568] 术语“芳烷基基团”典型地为  $C_7-C_{24}$  芳烷基, 例如苄基、2-苄基-2-丙基、 $\beta$ -苯基-乙基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基、 $\omega$ -苯基-丁基、 $\omega$ ,  $\omega$ -二甲基- $\omega$ -苯基-丁基、 $\omega$ -苯基-十二烷基、 $\omega$ -苯基-十八烷基、 $\omega$ -苯基-二十烷基或  $\omega$ -苯基-二十二烷基, 优选  $C_7-C_{18}$  芳烷基, 例如苄基、2-苄基-2-丙基、 $\beta$ -苯基-乙基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基、 $\omega$ -苯基-丁基、 $\omega$ ,  $\omega$ -二甲基- $\omega$ -苯基-丁基、 $\omega$ -苯基-十二烷基或  $\omega$ -苯基-十八烷基, 并且特别优选  $C_7-C_{12}$  芳烷基, 例如苄基、2-苄基-2-丙基、 $\beta$ -苯基-乙基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基、 $\omega$ -苯基-丁基、或  $\omega$ ,  $\omega$ -二甲基- $\omega$ -苯基-丁基, 其中脂族烃基团和芳族烃基团两者均可以是未取代的或取代的。

[0569] 术语“芳基醚基团”典型地为  $C_6-C_{24}$  芳氧基基团, 即  $O-C_{6-24}$  芳基, 例如苯氧基或 4-甲氧基苯基。术语“芳基硫醚基团”典型地为  $C_6-C_{24}$  芳硫基基团, 即  $S-C_{6-24}$  芳基, 例如苯硫基或 4-甲氧基苯硫基。术语“氨基甲酰基基团”典型地为  $C_1-C_{18}$  氨基甲酰基基团, 优选  $C_1-C_8$  氨基甲酰基基团, 其可以是未取代的或取代的, 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酮基氨基甲酰基。

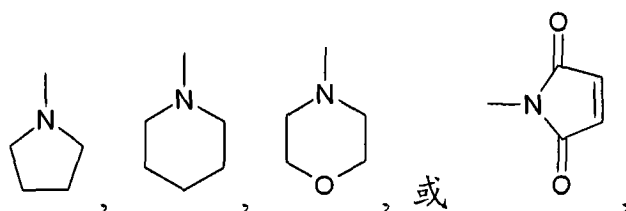
[0570] 烷基氨基基团、二烷基氨基基团、烷基芳基氨基基团、芳基氨基基团和二芳基基团中的术语“芳基”和“烷基”典型地分别为  $C_1-C_{25}$  烷基和  $C_6-C_{24}$  芳基。

[0571] 烷基芳基是指烷基取代的芳基基团, 特别是  $C_7-C_{12}$  烷基芳基。实例为甲苯基, 例如 3-甲基-、或 4-甲基苯基, 或二甲苯基, 例如 3,4-二甲基苯基、或 3,5-二甲基苯基。

[0572] 杂芳基典型地为  $C_2-C_{26}$  杂芳基, 即具有 5-7 个环原子的环或稠合或体系, 其中氮、氧或硫是可能的杂原子, 并且典型地为具有 5-30 个原子具有至少 6 个共轭  $\pi$ -电子的不饱和杂环基团, 例如噻吩基、苯并 [b, d] 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、苯氧基噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡啶基、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、吡啶基、嘌呤基、喹啉基、喹啉基、异喹啉基、2,3-二氮杂萘基、1,5-二氮杂萘基、喹啉基、喹啉基、噌啉基、蝶啶基、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, 其可以是未取代的或取代的。

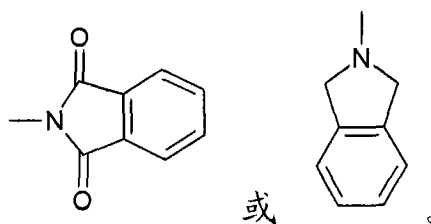
[0573] 分别由例如  $R^{16}$  和  $R^{17}$  或  $R^{65}$  和  $R^{66}$  形成的五或六元环的实例为具有 3-5 个碳原子的杂环烷烃或杂环烯烃, 其可以具有一个选自氮、氧和硫的另外的原子, 例如

[0574]



[0575] 其可以是双环体系的一部分,例如

[0576]



[0577] 上述基团的可能取代基是  $C_1-C_8$  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、醛基团、酮基团、羧基基团、酯基团、氨基甲酰基基团、氨基基团、硝基基团或甲硅烷基基团。

[0578] 如果一个取代基,例如  $R^7$  在一个基团中出现一次以上,则其在每次出现时可以不同。

[0579] 表述“被 G 取代”表示可能存在一个或多个,特别是 1-3 个取代基 G。

[0580] 如上所述,上述基团可以被 E 取代,和 / 或如果需要被 D 间隔。当然间隔仅在基团含有至少 2 个通过单键彼此连接的碳原子的情况下是可能的;  $C_6-C_{18}$  芳基不被间隔;间隔的芳烷基或烷芳基在烷基部分含有单元 D。被一个或多个 E 取代和 / 或被一个或多个单元 D 间隔的  $C_1-C_{18}$  烷基为例如  $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$ , 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,并且  $R^{y'}$  包括与  $R^y$  相同的定义或为 H;

[0581]  $C_1-C_8$  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、 $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$ , 并且  $R^x$  包括与上述相同的定义;

[0582]  $CH_2CH_2-O-CO-CH=CH_2$ ;  $CH_2CH(OH)CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$ 。

[0583] 优选的亚芳基基团是 1,4-亚苯基、2,5-亚甲苯基、1,4-亚萘基、1,9-亚蒽基、2,7-亚菲基和 2,7-二氢菲基。

[0584] 优选的亚杂芳基基团为 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。

[0585] 本发明的另一方面为由本发明的聚合物形成的膜。这种膜可以用于聚合物发光二极管 (PLEDs)。优选,这种膜用作发射层。这些膜也可以用作电子器件的保护涂层和用作荧光涂层。涂层或膜的厚度取决于最终用途。通常该厚度可以为 0.01-200 微米。在其中涂层用作荧光涂层的实施方案中,涂层或膜的厚度为 10-200 微米。在其中涂层用作电子保护层的实施方案中,涂层的厚度为 5-20 微米。在其中涂层用作聚合物发光二极管的实施方案中,形成的层的厚度为 0.01-0.5 微米。本发明的聚合物形成良好的无针孔和无缺陷膜。这种膜可以通过本领域公知的方法制备,包括旋涂、喷涂、浸涂和辊涂。这种涂层通过下述方法制备,所述方法包括将组合物施涂到基材上,和将施涂的组合物暴露于能够形成膜的条件。形成膜的条件取决于施涂技术。优选,溶液包含 0.1-10wt% 的聚合物。通过需要的方法将该组合物施涂到适当的基材上,并允许溶剂蒸发。残留的溶剂可以通过真空和 / 或通过热干燥除去。膜的厚度优选基本是均匀的,并且基本上无针孔。在另一个实施方案中,

聚合物可以部分固化。这被称为 B- 阶段。

[0586] 本发明的聚合物适合作为磷光化合物的基质材料,其中磷光化合物与聚合物共混或共价结合。

[0587] 本发明的另一个实施方案涉及电子器件及其组件,其包括基材和根据本发明的聚合物。

[0588] 在这种器件中,根据本发明的聚合物用作电致发光材料。为本发明的目的,术语“电致发光材料”用来表示可以用作或用于电致发光器件中的有源层的材料。术语“有源层”表示当施加电场时该层能够发光(发光层)和/或其改进正和/或负电荷的注入和/或传输(电荷注入或电荷传输层)。因此本发明还涉及根据本发明的聚合物作为电致发光材料的用途。本发明另外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发光显示器元件,例如控制灯、字母数字显示器、标记和用于光电耦合器。

[0589] 根据本发明的器件可以根据 W099/48160 的公开内容制备,引入其内容作为参考。根据本发明的聚合物可以作为唯一的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。可选择地,器件可包括本发明聚合物、空穴传输聚合物和/或电子传输聚合物的不同层。

[0590] 在一个实施方案中,电子器件包括电致发光器件,其包括:

[0591] (a) 用于注入正载流子的电荷注入层,

[0592] (b) 用于注入负载流子的电荷注入层,

[0593] (c) 位于层 (a) 和 (b) 之间的包含本发明聚合物的发光层。

[0594] 层 (a) 可以是正载流子传输层,其位于发光层 (c) 与阳极电极层之间,或可以是阳极电极层。

[0595] 层 (b) 可以是负载流子传输层,其位于发光层 (c) 与阴极电极层之间,或可以是阴极电极层。任选地,有机电荷传输层可以位于发光层 (c) 与载流子注入层 (a) 和 (b) 之一之间。

[0596] EL 器件在可见光电磁谱 400nm-780nm 之间发光,优选在 430nm-470nm 之间发蓝光,优选在 520nm-560nm 之间发绿光,优选在 600nm-650 之间发红光。通过在聚合物骨架中引入特殊的重复单元,发射甚至可以移至近红外区 (NIR, > 780nm)。

[0597] 应该理解,发光层可以由包括一种或多种本发明聚合物和任选的另外的不同聚合物的材料的共混物或混合物形成。另外的不同聚合物可以是所谓的空穴传输聚合物(即改进向发光材料传输空穴的效率)或电子传输聚合物(即改进向发光材料传输电子的效率)。优选共混物或混合物将包含至少 0.1wt% 的本发明聚合物,优选 0.2-50wt%,更优选 0.5-30wt%。

[0598] 有机 EL 器件典型地由夹在阳极和阴极之间的有机膜组成,使得当对器件施加正偏压时,空穴被从阳极注入到有机膜中,并且电子被从阴极注入到有机膜中。空穴和电子的组合可产生激发子,其可以通过释放光子而进行到基态的辐射衰变。在实践中阳极通常是为了其导电性和透明性的锡和铟的混合氧化物。混合氧化物 (ITO) 沉积在透明基材例如玻璃或塑料上,以便可以观察到由有机膜发射的光。有机膜可以是几种单个层的复合层,每层设计用于不同的功能。由于空穴从阳极注入,所以紧邻阳极的层需要具有传输空穴的功能。类似地,紧邻阴极的层需要具有传输电子的功能。在许多情况下,空穴-(电子)传输层也

用作发射层。在一些情况下,一层可以执行空穴和电子传输及发光的组合功能。有机膜的各层实际上可以都是聚合物的,或聚合物膜与通过热蒸发沉积的小分子膜的组合。优选的是有机膜的总厚度小于 1000 纳米 (nm)。更优选的是总厚度小于 500nm。最优选的是总厚度小于 300nm。优选的是有源(发光)层的厚度小于 400 纳米 (nm)。更优选的是该厚度在 40-160nm 的范围。

[0599] 用作基材和阳极的 ITO-玻璃可以在通常用清洁剂、有机溶剂和 UV-臭氧处理清洁之后用于涂布。其也可以首先涂布一薄层导电物质以促进空穴注入。这种物质包括铜酞菁、聚苯胺 (PANI) 和聚(3,4-亚乙基二氧基-噻吩)(PEDOT);后两者以它们的(掺杂的)导电形式掺杂有例如  $\text{FeCl}_3$  或  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。它们含有聚苯乙烯磺酸 (PSS) 作为抗衡离子以确保水溶解性。优选该层的厚度为 200nm 或更小;更优选该厚度为 100nm 或更小。

[0600] 在其中使用空穴传输层的情况下,可以使用 U. S. P. 5, 728, 801 中描述的聚合芳基胺。也可以使用其它已知的空穴传输聚合物,例如聚乙烯基咪唑。该层对下一步将施涂的共聚物膜的溶液的腐蚀的抵抗性显然对成功制造多层器件是至关重要的。该层的厚度可以为 500nm 或更小,优选为 300nm 或更小,最优选为 150nm 或更小。

[0601] 在其中使用电子传输层的情况下,可以通过热蒸发低分子量材料或通过溶液涂布含有溶剂的聚合物来施涂它,所述溶剂不会引起对下层膜的显著损害。

[0602] 低分子量材料的实例包括 8-羟基喹啉的金属络合物(如 Burrows 等在 Appl. Phys. Lett. 64(1994)2718-2720 中所述)、10-羟基苯并喹啉的金属络合物(如 Hamada 等在 Chem. Lett. (1993)906-906 中所述)、1,3,4-噁二唑(如 Hamada 等在 Optoelectronics-Devices and Technologies 7(1992)83-93 中所述)、1,3,4-三唑(如 Kido 等在 Chem. Lett. (1996)47-48 中所述)、和茛的二甲酰亚胺(如 Yoshida 等在 Appl. Phys. Lett. 69(1996)734-736 中所述)。

[0603] 聚合电子传输材料例如为含 1,3,4-噁二唑的聚合物(如 Li 等在 J. Chem. Soc. (1995)2211-2212, Yang 和 Pei 在 J. Appl. Phys. 77(1995)4807-4809 中所述)、含 1,3,4-三唑的聚合物(如 Strukelj 等在 Science 267(1995)1969-1972 中所述)、含喹啉的聚合物(如 Yamamoto 等在 Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994)L250-L253, O'Brien 等在 Synth. Met. 76(1996)105-108 中所述)、和氰基-PPV(如 Weaver 等在 Thin Solid Films 273(1996)39-47 中所述)。该层的厚度可以为 500nm 或更小,优选为 300nm 或更小,最优选为 150nm 或更小。

[0604] 可以通过热蒸发含通过溅射沉积阴极材料。阴极的厚度可以为 1nm-10,000nm,优选 5nm-500nm。

[0605] 根据本发明制备的 OLEDs 可以包括分散在器件的发射层的、能够获得接近 100% 的内量子效率的磷光掺杂剂。如在此所用,术语“磷光”是指来自有机或金属有机分子的三重激发态的发射。已经证明使用磷光掺杂剂的高效率有机发光器件使用了几种不同的导电基质材料(M. A. Baldo 等, Nature, Vol. 395, 151(1998), C. Adachi 等, Appl. Phys. Lett., Vol. 77, 904(2000))。

[0606] 在优选的实施方案中,电致发光器件包含由本发明的聚合物构成的至少一种空穴传输聚合物膜和发光聚合物膜,排列在阳极材料与阴极材料之间,以便在施加的电压下,空穴从阳极材料注入到空穴传输聚合物膜中,而当器件被施加正向偏压时电子从阴极材料注



入到发光聚合物膜中,导致从发光层发光。

[0607] 在另一个优选的实施方案中,空穴传输聚合物的层的排列使得最接近阳极的层具有较低的氧化电势,其中邻近的层具有逐渐增高的氧化电势。通过这些方法,可以制备具有较高每单位电压光输出的电致发光器件。

[0608] 在此使用的术语“空穴传输聚合物膜”是指聚合物膜的层,当将其布置在对其施加电场并且空穴从阳极注入的两个电极之间时,该层允许适当将空穴传输到发射聚合物中。空穴传输聚合物典型地由三芳基胺部分组成。在此使用的术语“发光聚合物膜”是指聚合物膜的层,通过发射光子,允许对应于可见光范围内的波长,其激发态可衰减到基态。在此使用的术语“阳极材料”是指功函数为 4.5 电子伏特 (eV) 至 5.5eV 的半透明或透明的导电膜。实例为金、银、铜、铝、铟、铁、锌、锡、铬、钛、钒、钴、镍、铅、锰、钨等,金属合金如镁 / 铜、镁 / 银、镁 / 铝、铝 / 铟等,半导体如 Si、Ge、GaAs 等,金属氧化物如氧化铟锡 (“ITO”)、ZnO 等,金属化合物如 CuI 等,和另外的导电聚合物如聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚对亚苯基等。铟和锡、及金的氧化物及混合氧化物是优选的。最优选的是 ITO,特别是在作为基材的玻璃或塑料材料,如聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 上的 ITO。

[0609] 在此使用的术语“阴极材料”是指功函数为 2.0eV 至 4.5eV 的导电膜。实例为碱金属、碱土金属、13 族元素、银和铜及其合金或混合物如钠、锂、钾、钙、氟化锂 (LiF)、钠-钾合金、镁、镁-银合金、镁-铜合金、镁-铝合金、镁-铟合金、铝、铝-氧化铝合金、铝-锂合金、铟、钙和 EP-A499,011 中列举的材料,如导电聚合物,例如聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔等。优选使用锂、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,电极也可以通过真空沉积方法形成。在使用金属或金属合金作为形成电极的材料的情况下,电极可以另外通过化学镀方法形成(参见例如 Handbook of Electrochemistry, pp 383-387, Mazuren, 1985)。在使用导电聚合物的情况下,电极可以通过借助阳极氧化聚合方法将它形成到膜中而在基材上制备,所述基材预先提供有导电涂层。

[0610] 作为形成所述薄膜的方法,存在例如真空沉积方法、旋涂方法、流延方法、Langmuir-Blodgett (“LB”) 方法、喷墨印刷方法等。在这些方法中,就操作容易性和成本而言,真空沉积方法、旋涂方法、喷墨印刷方法和流延方法是特别优选的。

[0611] 在通过使用旋涂方法、流延方法和喷墨印刷方法形成层的情况下,涂层可以使用一种溶液进行,所述溶液通过将组合物以 0.0001-90wt% 的浓度溶解在适当的有机溶剂如苯、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、二甲基亚砷及其混合物中而制备。

[0612] 本发明的有机 EL 器件被看作壁挂式电视机的平板显示器、平面发光器件如壁纸、复印件或打印机的光源、液晶显示器或计算器的光源、显示器标志牌和信号灯的未来的替代技术,并且甚至可能替代白炽灯和荧光灯。本发明的聚合物和组合物可以用于有机 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。

[0613] 因此,本发明也涉及包含一种或多种本发明的聚合物的 PLEDs、有机集成电路 (O-ICs)、有机场效应晶体管 (OFETs)、有机薄膜晶体管 (OTFTs)、有机太阳能电池 (O-SCs)、热电器件、电致变色器件或有机激光二极管。

[0614] 提供下列实施例仅用于举例说明的目的,而非限制权利要求的范围。除非另外规

定,所有份和百分比按重量计。

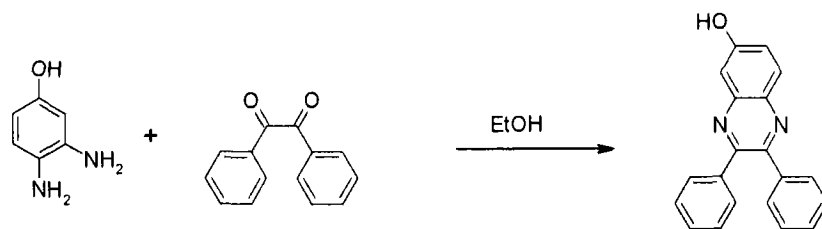
[0615] 重均分子量 ( $M_w$ ) 和多分散性 ( $M_w/M_n = PD$ ) 由凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定 [仪器: GPC<sub>max</sub>+TDA 302, 来自 Viscotek (Houston, TX, USA), 产生来自折射率 (RI)、小角光散射 (LALS)、直角光散射 (RALS) 和差示粘度 (DP) 测量的响应。色谱条件: 柱: PL<sub>凝胶</sub> 混合 C (300×7.5mm, 5 μm 颗粒), 覆盖分子量范围为约  $1 \times 10^3$ - 约  $2.5 \times 10^6$  Da, 来自 Polymer Laboratories (Church Stretton, UK); 流动相: 含有 5g/l 三氟乙酸钠的四氢呋喃; 流动相流速: 0.5 或 0.7ml/min; 溶质浓度: 约 1-2mg/ml; 注射体积: 100 μl; 检测: RI, LALS, RALS, DP。分子量校准步骤: 相对校准是通过采用一组 10 个获自 Polymer Laboratories (Church Stretton, UK) 的分子量范围跨度为 1'930'000 Da-5'050Da, 即 PS 1'930'000、PS 1'460'000、PS 1'075'000、PS 560'000、PS 330'000、PS 96'000、PS 52'000、PS 30'300、PS 10'100、PS 5'050 Da 的聚苯乙烯校准标准物进行的。绝对校准是基于 LALS、RALS 和 DP 的响应进行的。通过大量研究, 该组合提供了最佳分子量数据校准。通常 PS 96'000 用作分子量校准标准物, 但一般而言属于待测分子量范围的每一个其它 PS 均可以选择用于该目的。

[0616] 以下实施例中给出的所有聚合物结构是通过所述聚合步骤获得的聚合物产物的理想代表。如果两个以上组分彼此共聚, 则聚合物中的序列可以是交替或无规的, 取决于聚合条件。

[0617] 实施例

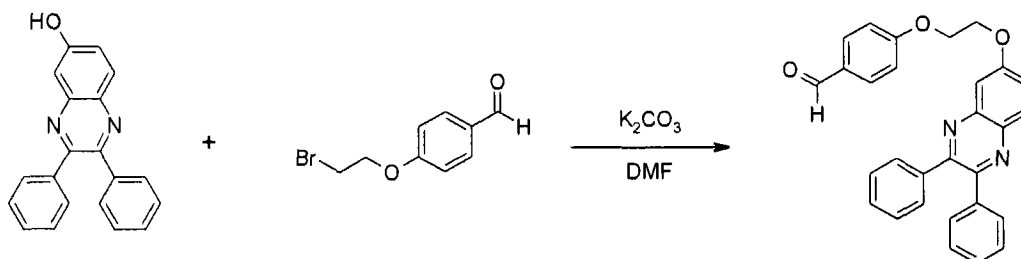
[0618] 实施例 1

[0619]



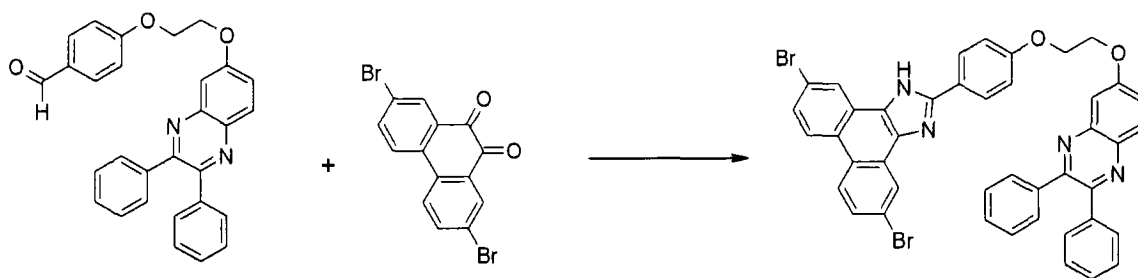
[0620] a) 将 5.00g (40.3mmol) 3,4-二氨基苯酚加入到 7.06g (33.6mmol) 偶苯酰在乙醇 (200ml) 中的悬浮液中。在回流下搅拌反应混合物。3h 后加入水 (200ml), 并将反应混合物冷却到室温, 过滤, 并用乙醇洗涤, 得到产物, 为灰棕色固体 (产率: 9.89g (99%))。

[0621]



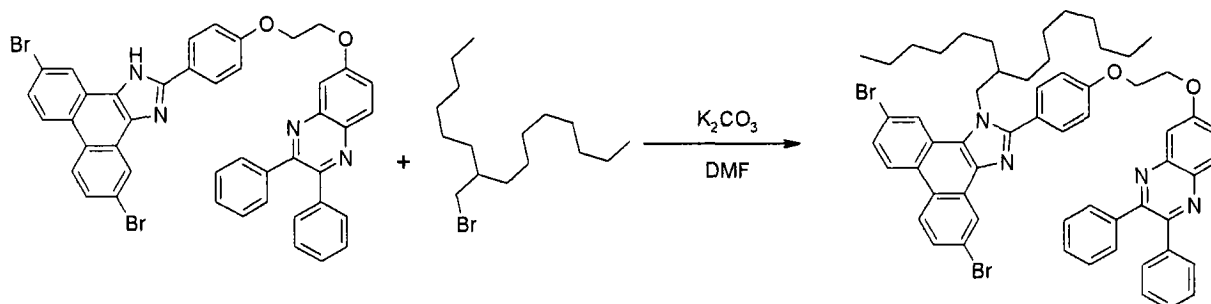
[0622] b) 将 4.14g (18.1mmol) 4-(2-溴-乙氧基)-苯甲醛、5.21g (37.7mmol) 碳酸钾和 60ml 二甲基甲酰胺加入到 4.50g (15.1mmol) 实施例 1a 的产物中。在氮气下在 100℃ 搅拌反应混合物。3.5h 后加入水 (60ml), 将混合物冷却到室温, 过滤, 并用水洗涤, 得到产物, 为浅棕色固体 (产率: 6.61g (98%))。

[0623]



[0624] c) 将 2.31g(6.31mmol)2,7-二溴-菲-9,10-二酮、4.86g(63.1mmol) 乙酸铵和 43ml 乙酸加入到 2.68g(6.01mmol) 实施例 1b 的产物中。在氮气下在 120℃ 搅拌反应混合物。22h 后将混合物冷却到室温, 过滤, 并用水洗涤, 得到产物, 为米色固体 (产率: 4.81g(96%) )。

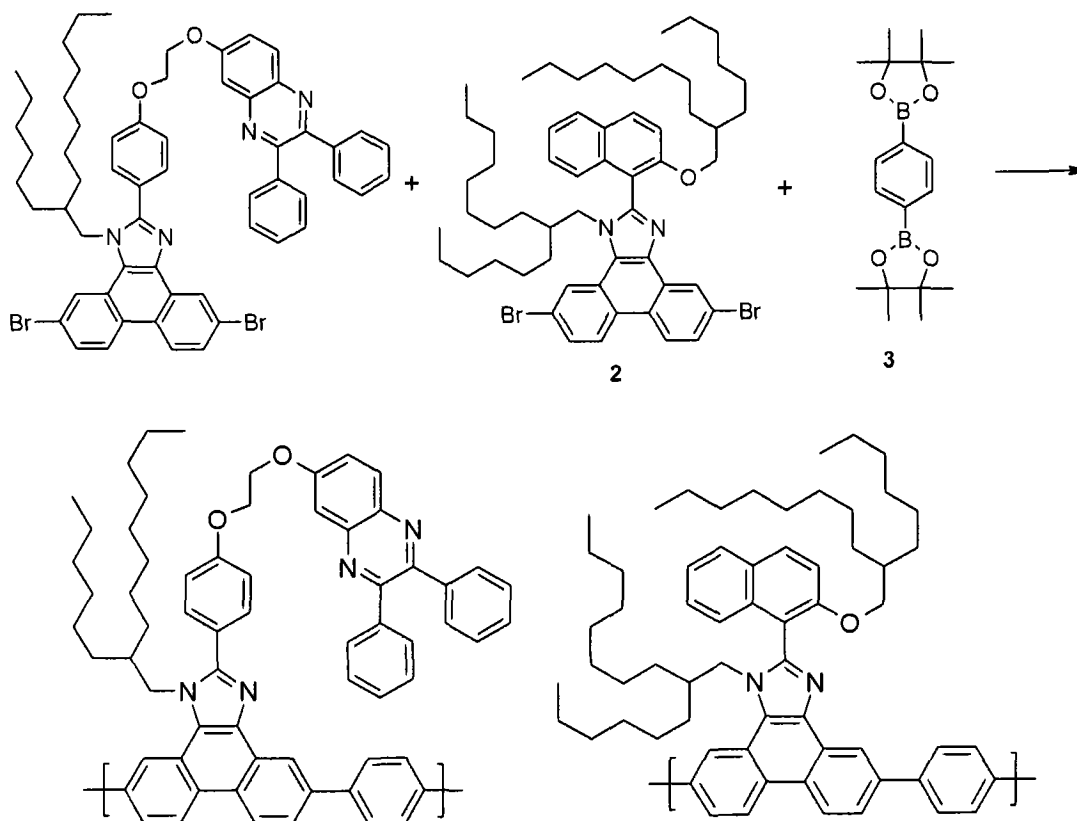
[0625]



[0626] d) 将 6.06g(19.8mmol)1-溴-2-己基癸烷、3.13g(22.6mmol) 碳酸钾和 45ml 二甲基甲酰胺加入到 4.50g(5.68mmol) 实施例 1c 的产物中。在氮气下在 120℃ 搅拌反应混合物。48h 后将混合物冷却到室温, 倒入水中, 并用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  提取 3 次。有机层经  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 过滤, 并在真空下浓缩。通过快速色谱 (环己烷 /EtOAc 6 : 1) 纯化, 得到产物, 为浅黄色固体 (产率: 3.62g(63%) )。

[0627] 实施例 2

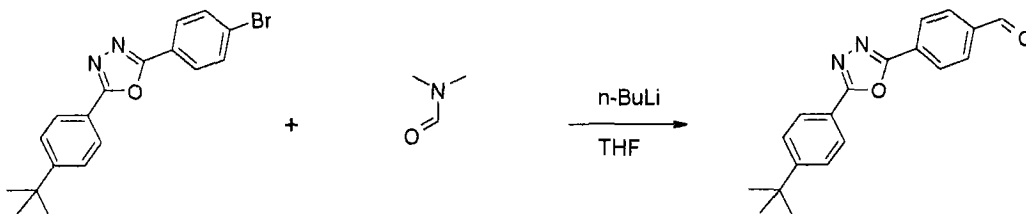
[0628]



[0629] 将 521.5mg (1.5801mmol, 1eq.) 3 和 321.4g (0.3216mmol, 0.2eq.) 实施例 1d) 的产物及 1.2225g (1.2641mmol, 0.8eq.) 2 溶解在 5ml 甲苯和 5ml 二噁烷中。采用氩气对该混合物脱气。加入 38.9 (0.0948mmol) 2-二环己基磷基-2',6'-二甲氧基联苯, 然后加入 35mg (0.0158mmol) 乙酸钡 (II)。加入 1.915g (7.900mmol) 磷酸三钾一水合物在 3ml 水中的脱气溶液。在氩气气氛下在 90℃ 搅拌反应混合物 27h。在反应期间采用 45ml 甲苯稀释反应混合物。加入 0.443g (2.3702mmol) 脱气的 4-溴苯甲醚, 并搅拌反应混合物 17h。加入在 3ml 脱气甲苯中的 0.925g (3.95mmol) 2-(4-甲氧基-苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂戊烷。搅拌反应混合物 2h, 并且在加入 100ml 1% 氰化钠溶液后搅拌 3h。分离出有机相并将其倒入甲醇中。过滤掉聚合物并用甲醇洗涤。重复该步骤一次。将聚合物溶解在四氢呋喃 (THF) 中, 倒入甲醇中, 并过滤。M<sub>w</sub>(GPC, 聚苯乙烯步骤) = 348000g/mol; PD = 2.10。

[0630] 实施例 3

[0631]

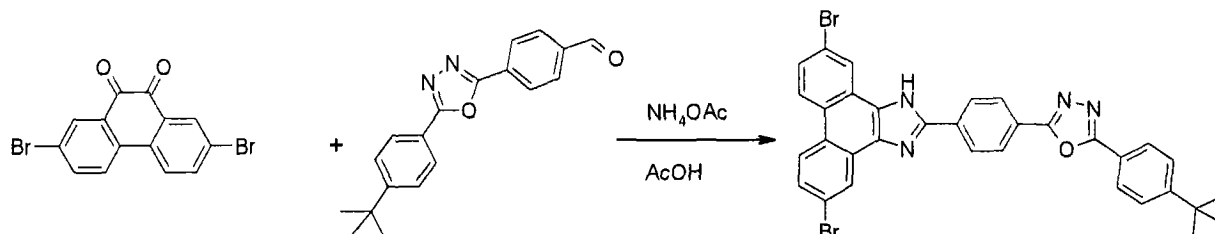


[0632] 2-(4-溴-苯基)-5-(4-叔丁基-苯基)-[1,3,4] 噁二唑可以如 Macromolecules 2002, 35, 3, 850-856 所述制备。

[0633] a) 在氩气下将 5.00g (14mmol) 2-(4-溴-苯基)-5-(4-叔丁基-苯基)-[1,3,4] 噁二唑溶解在 230ml 四氢呋喃 (THF) 中。将该溶液冷却至 -78℃ 并加入 5.9ml (14.7mmol) 2.5M

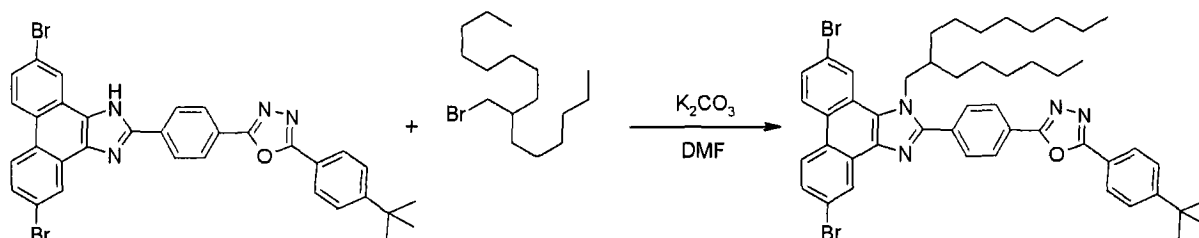
的正丁基锂在己烷中的溶液。将反应混合物搅拌 10min。加入 5.12g (70.0mmol) 二甲基甲酰胺 (DMF)。将反应混合物温热至 25℃。加入水和二氯甲烷。分离有机相并用硫酸镁干燥。真空下除去溶剂。加入乙醚并使混合物回流。将混合物冷却至 25℃后过滤产物 (产率 :2.83g (66%))。

[0634]



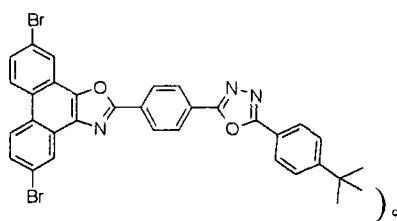
[0635] b) 向 2.50g (6.83mmol) 2,7-二溴-菲-9,10-二酮、2.51g (8.20mmol) 实施例 3a 的产物和 2.63g (34.2mmol) 乙酸铵中加入 150ml 乙酸。在氮气下使反应混合物回流 1h, 冷却至 25℃, 并过滤产物。采用乙酸、水、碳酸氢钠溶液和甲醇洗涤产物 (产率 :3.89g (89%))。

[0636]



[0637] c) 在氮气下在 120℃加热在 20ml 二甲基甲酰胺 (DMF) 中的 3.90g (5.98mmol) 实施例 3b 的产物、1.65g (12.0mmol) 碳酸钾和 1.83g (5.98mmol) 7-溴甲基-十五烷 48h。将反应混合物冷却到 25℃, 加入二氯甲烷, 并在硅胶上过滤该溶液。真空下除去溶剂并加入环己烷。过滤掉噁唑衍生物 (形成的副产物)。蒸馏掉溶剂 (产率 :1.94g (69%)) 的咪唑型产物和 0.43g 下式的噁唑衍生物 :

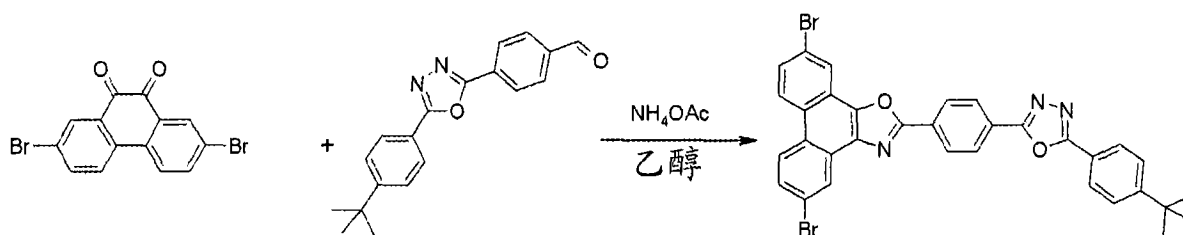
[0638]



[0639] 实施例 4

[0640] 重复实施例 2, 不同之处在于使用实施例 3c 的产物替代实施例 1d 的产物。

[0641]



[0642] 实施例 5

[0643] 向 500mg (1.37mmol) 2,7-二溴-菲-9,10-二酮、500mg (1.64mmol) 实施例 3a 的产物和 530mg (6.83mmol) 乙酸铵中加入 40ml 乙醇。在氮气下使反应混合物回流 5h。将反应混合物冷却至 25°C, 过滤产物, 并采用乙酸、水、碳酸氢钠溶液和甲醇洗涤 (产率: 700mg (78%))。

[0644] 实施例 6

[0645] 重复实施例 2, 不同之处在于使用实施例 5 的产物替代实施例 1d 的产物。