



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101115783 B

(45) 授权公告日 2011.09.07

- (21) 申请号 200680004606.6
WO 2005/014691 A2, 2005.02.17, 权利要求 1-45.
- (22) 申请日 2006.01.17
US 4711742 A, 1987.12.08, 实施例 1.
US 2959589 A, 1960.11.08, 实施例 12.
US 5247062 A, 1993.09.21, 实施例 1, 说明书第 1 栏第 13-15 行, 第 3 栏第 7-9 行.
- (30) 优先权数据
05002918.0 2005.02.11 EP
US 2004/024171 A1, 2004.02.05, 说明书第 0003, 0016, 0111, 0113, 0139 段.
- (85) PCT 申请进入国家阶段日
2007.08.10
D.E. Pearson et al.. A study of the entrainment method for making Grignard reagents. The Journal of Organic Chemistry 24 4. 1959, 24(4), 504-509.
- (86) PCT 申请的申请数据
PCT/EP2006/000360 2006.01.17
Huanyu Mao et al.. Synthesis and structure-property relationships of regioirregular poly(3-hexylthiophenes). Macromolecules 26 5. 1993, 26(5), 1163-1169.
- (87) PCT 申请的公布数据
W02006/084545 EN 2006.08.17
Robert S. Loewe et al.. Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity. Macromolecules 34 13. 2001, 34(13), 4324-4333.
- (73) 专利权人 默克专利股份有限公司
地址 德国达姆施塔特
审查员 田振
- (72) 发明人 M·希尼 I·麦克洛克 M·吉尔斯 G·科勒 张卫民
- (74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 刘明海
- (51) Int. Cl.
C08G 61/12 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01)
- (56) 对比文件
US 5391622 A, 1995.02.21, 实施例 1, 权利要求 1-10, 说明书第 1 栏第 64 行至第 2 栏第 2 行.

权利要求书 4 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

制备区域规整聚合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备区域规整的聚合物, 尤其具有高的区域规整度的头尾 (HT) 聚 (3-取代) 噻吩的方法, 和通过这一方法制备的新型聚合物, 以及该新型聚合物作为半导体或电荷传输材料在光学、电光学或电子器件, 其中包括场效应晶体管 (FET)、电致发光、光生伏打和传感器器件中的用途, 含该新型聚合物的 FET 和其它半导体材料。

1. 由噻吩制备聚合物的方法,所述噻吩在 3- 位被所述方法条件下不与镁反应的基团取代并在 2- 和 5- 位具有能与镁反应的基团,该方法通过在催化量的有机卤化物或有机镁卤化物存在下,使所述噻吩与镁反应,以形成区域化学的格氏中间体或者区域化学的格氏中间体的混合物,和在催化剂存在下将所述格氏中间体聚合而进行,

其中,通过下述步骤进行所述方法:

a) 提供镁在有机溶剂中的悬浮液,

b) 添加任选地溶解在溶剂中的具有能与镁反应的两个基团的噻吩,

c) 添加有机卤化物或有机镁卤化物,其用量为噻吩的 > 0 至 0.5 个当量,使得噻吩与镁反应,以形成区域化学的格氏中间体,或者区域化学的格氏中间体的混合物,和任选地进一步添加所述噻吩或噻吩溶液,

d) 添加催化剂,或者将反应混合物添加到催化剂中,和任选地搅拌所得混合物,以形成聚合物,和

e) 从该混合物中回收聚合物,

其中任选地,通过将所述噻吩和所述有机卤化物或有机镁卤化物一起添加到镁中,而结合步骤 b) 和 c),和

其中任选地,通过将所述有机卤化物或有机镁卤化物在噻吩之前加入到镁中,而在步骤 b) 之前进行步骤 c)。

2. 权利要求 1 的方法,其中步骤 b) 中所述溶剂是溶剂混合物。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述有机卤化物或有机镁卤化物的添加量为所述噻吩的 > 0 至 0.1 个当量。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述聚合物是区域规整度为 $\geq 95\%$ 的头尾 (HT) 偶联数的区域规整的聚 (3- 取代噻吩),所述噻吩在 2- 和 5- 位上具有氯和 / 或溴基,并且所述方法在溶剂中进行。

5. 权利要求 4 的方法,其中所述方法在溶剂混合物中进行。

6. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其特征在于 3- 取代噻吩是 3- 取代的 2,5- 二溴噻吩。

7. 权利要求 4 的方法,其特征在于聚 (3- 取代噻吩) 的区域规整度 $\geq 98\%$ 。

8. 权利要求 1、3 和 4 中任一项的方法,其特征在于溶剂是 THF。

9. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其特征在于镁的用量为噻吩反应物摩尔量的 1.02 - 1.20 倍。

10. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其特征在于在添加催化剂之前,从反应混合物中除去未反应的镁。

11. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其特征在于催化剂是 Ni (II) 催化剂。

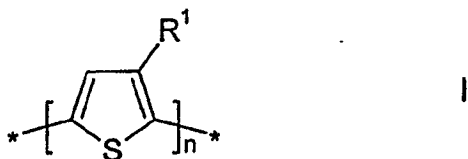
12. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其特征在于催化剂选自 Ni (dppp)Cl₂ (1,3- 二苯基膦基丙烷氯化镍 (II)) 或 Ni (dppe)Cl₂ (1,2- 双 (二苯基膦基) 乙烷氯化镍 (II))。

13. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其特征在于在 $+5$ 到 -5°C 的温度下进行区域化学的格氏中间体的形成。

14. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其特征在于在从室温到回流温度的温度下进行聚合。

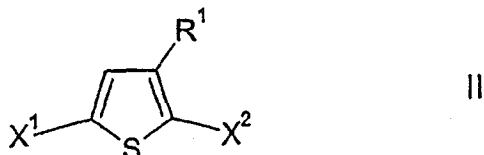
15. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其特征在于在从反应混合物中回收之后纯化聚合物。

16. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其特征在于该聚合物具有化学式 I:



其中 n 是 > 1 的整数,和 R¹ 是在所述方法条件下不与镁反应的基团。

17. 权利要求 16 的方法,其特征在于 3- 取代噻吩具有化学式 II:



其中 R¹ 具有权利要求 16 中所给的含义,和 X¹ 与 X² 彼此独立地为 Br 或 Cl。

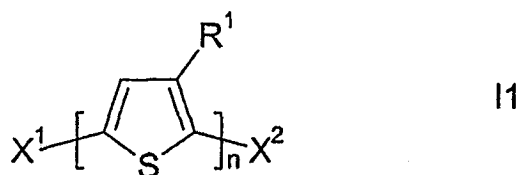
18. 权利要求 16 的方法,其特征在于 R¹ 选自被一个或多个氟原子任选取代的 C₁-C₂₀-烷基, C₁-C₂₀-链烯基, C₁-C₂₀-炔基, C₁-C₂₀-烷氧基, C₁-C₂₀-硫代烷基, C₁-C₂₀-甲硅烷基, C₁-C₂₀-氨基。

19. 权利要求 18 的方法,其特征在于 R¹ 选自直链或支化戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基或十二烷基。

20. 权利要求 17 的方法,其特征在于 X¹ 与 X² 是 Br。

21. 权利要求 16 的方法,其特征在于 n 是整数 50-1000。

22. 权利要求 17 的方法,其特征在于聚合物具有化学式 II:



其中 n 和 R¹ 具有权利要求 16 中所给的含义,和 X¹ 和 X² 彼此独立地为 Br 或 Cl。

23. 权利要求 22 的方法,其特征在于 R¹ 选自被一个或多个氟原子任选取代的 C₁-C₂₀-烷基, C₁-C₂₀-链烯基, C₁-C₂₀-炔基, C₁-C₂₀-烷氧基, C₁-C₂₀-硫代烷基, C₁-C₂₀-甲硅烷基, C₁-C₂₀-氨基。

24. 权利要求 23 的方法,其特征在于 R¹ 选自直链或支化戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基或十二烷基。

25. 权利要求 22 的方法,其特征在于 X¹ 与 X² 是 Br。

26. 权利要求 22 的方法,其特征在于 n 是整数 50-1000。

27. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其特征在于有机卤化物或有机镁卤化物具有化学式 III:



其中

R³ 是被一个或多个基团 L 任选地取代的芳基或杂芳基,或者具有 1-20 个碳原子的直链、支化或环状烷基,所述烷基任选地被 F、Cl、Br 或 I 单或多取代,和其中一个或多

个非相邻的 CH_2 基团任选在每一情况下彼此独立地被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{SiR}^0\text{R}^{00}-$ 、 $-\text{CY}^1 = \text{CY}^2-$ 或 $-\text{C} \equiv \text{C}-$ 替代,其方式使得 O 和 / 或 S 原子彼此不直接相连,

L 是 F、Cl、Br、I 或具有 1-20 个碳原子的烷基、烷氧基或硫代烷基,其中一个或多个 H 原子可被 F 或 Cl 取代,

Y^1 和 Y^2 彼此独立地为 H、F 或 Cl,

R^0 和 R^{00} 彼此独立地为 H,具有 1-12 个碳原子的烷基,或芳基,

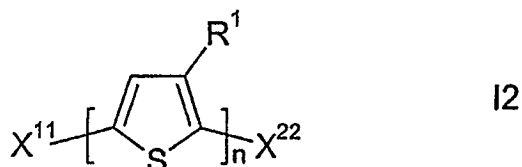
X^3 是 Br、Cl 或 I。

28. 权利要求 27 的方法,其特征在于 X^3 是 Br。

29. 权利要求 27 的方法,其特征在于 R^3 是具有 1-12 个碳原子的直链或支化烷基或链烯基,苯基或苄基,和 X^3 是 Cl 或 Br。

30. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其特征在于将聚合物的一个或多个端基化学改性,即‘封端’。

31. 权利要求 30 的方法,其特征在于封端之后的聚合物具有化学式 I2:



其中 n 和 R^1 具有权利要求 16 中给出的含义,

X^{11} 和 X^{22} 彼此独立地为 H、 $\text{Sn}(\text{R}^0)_3$ 或具有 1-20 个碳原子的直链、支化或环状烷基,所述烷基可未取代,或者被 F、Cl、Br、I、 $-\text{CN}$ 和 / 或 $-\text{OH}$ 单或多取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团也可以在每一情况下彼此独立地被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{SiR}^0\text{R}^{00}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{CY}^1 = \text{CY}^2-$ 或 $-\text{C} \equiv \text{C}-$ 替代,其方式使得 O 和 / 或 S 原子彼此不直接相连,任选取代的芳基或杂芳基,或 P-Sp,

R^0 和 R^{00} 彼此独立地为 H 或具有 1-12 个碳原子的烷基,和

Y^1 和 Y^2 彼此独立地为 H、F、Cl 或 CN,

P 是任选地被保护的或者反应性基团,和

Sp 是间隔基或单键。

32. 权利要求 31 的方法,其特征在于 R^1 选自被一个或多个氟原子任选取代的 C_1-C_{20} -烷基, C_1-C_{20} -链烯基, C_1-C_{20} -炔基, C_1-C_{20} -烷氧基, C_1-C_{20} -硫代烷基, C_1-C_{20} -甲硅烷基, C_1-C_{20} -氨基。

33. 权利要求 32 的方法,其特征在于 R^1 选自直链或支化戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基或十二烷基。

34. 权利要求 31 的方法,其特征在于 n 是整数 50-1000。

35. 权利要求 31 的方法,其特征在于 X^{11} 和 X^{22} 彼此独立地为被一个或多个氟原子任选取代的烷基,链烯基,炔基,烷氧基,硫代烷基,甲硅烷基,酯基,或氨基,所有这些基团是直链或支化的且具有 1-20 个碳原子,或者任选取代的芳基或杂芳基,或者是权利要求 31 中定义的 P-Sp。

36. 权利要求 35 的方法,其特征在于 X^{11} 和 X^{22} 表示具有 1-6 个碳原子的直链或支化烷基。

37. 权利要求 35 的方法,其特征在于 X^{11} 和 X^{22} 之一或两者表示反应性基团或者被保护的反应性基团。

38. 权利要求 37 的方法,其特征在于所述化学式 I2 的聚合物借助端基 X^{11} 和 / 或 X^{22} 与具有不同的基团 R^1 和 / 或 X^{11} 和 / 或 X^{22} 的化学式 I2 的另一聚合物进一步反应,或者与具有不同于化学式 I2 的结构 of 的聚合物进一步反应。

制备区域规整聚合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备区域规整聚合物,尤其是具有高的区域规整度的头尾 (HT) 聚 (3-取代) 噻吩的方法,和通过这一方法制备的新型聚合物。本发明进一步涉及该新型聚合物在光学、电光学或电子器件,其中包括场效应晶体管 (FET)、电致发光、光生伏打和传感器器件中作为半导体或电荷传输材料的用途。本发明进一步涉及含该新型聚合物的 FET 和其它半导体材料。

[0002] 背景技术和现有技术

[0003] 有机材料最近已显示出有前景在有机基薄膜晶体管和有机场效应晶体管 (OFET) 中作为有源层 [参见 H. E. Katz, Z. Bao 和 S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 5, 359]。这种器件在智能卡、安全标签和平板显示器内的开关元件中具有潜在的应用。设想,与其硅类似物相比,如果有机材料可以从溶液中沉积,则有机材料具有显著的成本优势,因为这能实现快速、大面积的制造路线。

[0004] 器件性能主要基于半导体材料的电荷载流子迁移率和电流的通/断比,因此理想的半导体在断开状态下应当具有低的电导率,并结合有高的电荷载流子迁移率 ($>1 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)。另外,重要的是,半导体材料对氧化相对稳定,即它具有高的电离电势,因为氧化导致降低的器件性能。

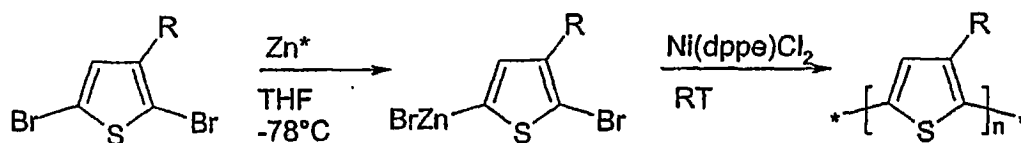
[0005] 现有技术的区域规整的头尾 (HT) 聚 (3-烷基噻吩),尤其聚 (3-己基噻吩) 中被建议用作半导体材料,因为它显示出介于 1×10^{-5} 至 $0.1 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 的电荷载流子迁移率。此外,聚 (3-烷基噻吩) 在有机溶剂中显示出良好的溶解度,且可溶液加工,以制造大面积的膜。

[0006] 聚 (3-烷基噻吩) 的高区域规整度对于其电子和光子性能来说是重要的,因为它导致改进的封装和优化的微结构,从而导致改进的电荷载流子迁移率 [参见, US6166172, H. Sirringhaus 等人, *Science*, 1998, 280, 1741-1744 ; H. Sirringhaus 等人, *Nature*, 1999, 401, 685-688 ; 和 H. Sirringhaus 等人, *Synthetic Metals*, 2000, 111-112, 129-132]。区域规整度强烈地受到制备聚合物的方法的影响。

[0007] 现有技术中,例如在 R. D. McCullough 的综述, *Adv. Mater.*, 1998, 10 (2), 93-116 和在其中引用的参考文献中报道了生产高区域规整性的 HT-聚 (3-烷基噻吩) 的数种方法。

[0008] 由 2,5-二溴-3-烷基噻吩起始制备区域规整度 $\geq 90\%$ 的 HT-聚 (3-烷基噻吩) 的已知方法包括,例如,通过在 THF 中使反应物 (educt) (其中 R 是烷基) 与高反应性的锌反应的“Rieke 方法”,如以下所示。

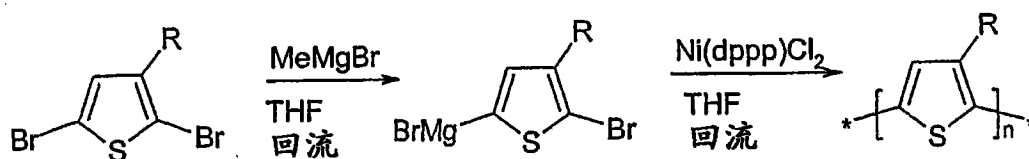
[0009]



[0010] 同样已知的是 McCullough 等人在 *Adv. Mater.*, 1999, 11 (3), 250-253 和 EP1028136 与 US6166172 中所述的方法,这些文献的全部公开内容通过参考引入本申请。根据这一路

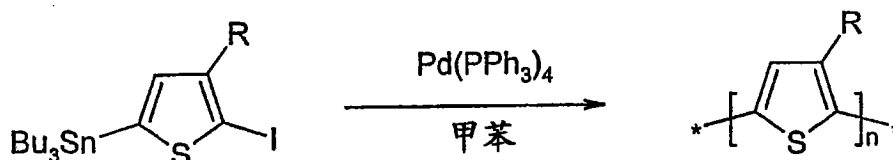
线,反应物与甲基溴化镁在 THF 中反应,如以下所示。

[0011]



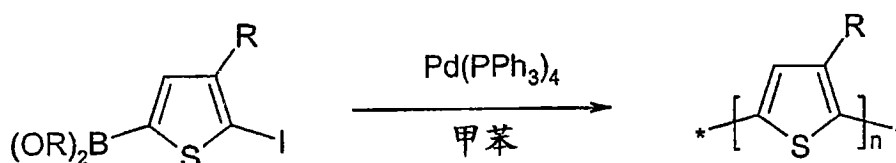
[0012] 还报道了通过如以下所示的“Stille 方法”(参见, Stille, Iraqi, Barker 等人, J. Mater. Chem., 1998, 8, 25) :

[0013]



[0014] 或者以下所示的“Suzuki 方法”(参见, Suzuki, Guillerez, Bidan 等人, Synth. Met., 1998, 93, 123) 来制备区域规整性的聚(3-烷基噻吩)。

[0015]



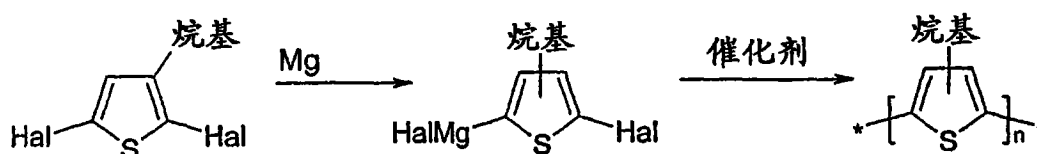
[0016] 然而,现有技术中所述的方法具有几个缺点。例如,Rieke 方法要求高成本且困难地制备高活性的“Rieke 锌”。Stille 和 Suzuki 方法要求额外的加工步骤,其降低工艺效率。McCullough 方法要求高成本的格氏试剂甲基溴化镁。另外,它产生化学计量用量的甲基溴作为副产物,这特别地在大规模生产中引起环境问题。因为甲基溴不可能用气体洗涤器从废气中除去,因此需要高成本的技术和废气燃烧装置。

[0017] 现有技术还报道了通过镍催化格氏试剂偶联制备未取代的聚噻吩,所述格氏试剂由 2,5-二卤代噻吩与镁反应形成。

[0018] 1984 年首次报道了这一路线 (J. P. Montheard ;T. Pascal, Synth. Met., 1984, 9, 389 和 M. Kobayashi ;J. Chen ;T. -C. Chung ;F. Moraes ;A. J. Heeger ;F. Wudl, Synth. Met., 1984, 9, 77)。然而,这一方法仅仅得到低分子量。此外,与 3-烷基取代的聚噻吩相比,这些聚合物仅仅具有低的溶解度。

[0019] 还有报道使用由 2,5-二卤代 3-烷基噻吩与镁形成的格氏试剂的镍催化的偶联,制备聚(3-烷基噻吩),如以下所示。

[0020]



[0021] T. Yamamoto ;K. -I. Sanechika ;A. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1983, 56, 1497

和 US4521589 公开了在 THF 中格氏偶联 2,5-二卤代-3-烷基噻吩,其中烷基是具有 1-4 个碳原子的低级烷基,例如甲基。然而,据报道,所得聚合物具有低的分子量(1370 或 2300)和低的区域规整度(如可从 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中看出的那样)。US4521589 还提及聚合度为 96 的较高重量级分,这根据 IR 光谱得出结论,但没有给出分子量测量数据。Elsenbaumer 等人的一系列出版物还公开了通过格氏偶联合成聚(3-烷基噻吩)(R. L. Elsenbaumer ;K. Y. Jen ; R. Oboodi, Synth. Met, 1986, 15, 169 ;此外, K. Y. Jen ;R. Oboodi ;R. L. Elsenbaumer, Polym. Mater. Sci. Eng. , 1985, 53, 79 和 K. -Y. Jen ;G. G. Miller ;R. L. Elsenbaumer, J Chem Soc, Chem Commun, 1986, 1346)。然而,这些聚合物大多数具有的分子量 (M_n) 范围为 3000-8000,例外的是由 2,5-二碘-3,4-二甲基噻吩获得的均聚物和由 2,5-二碘-3-甲基-和 2,5-二碘-3-正丁基噻吩获得的共聚物,据报道其分子量分别为 26000 和 35000。US4711742(Elsenbaumer 等人)报道了通过在 2-甲基四氢呋喃中格氏偶联二碘代单体,合成聚(3-丁基噻吩),从而得到对应于聚合度 300 的分子量 41400。然而,在上述文献中公开的聚(3-烷基噻吩)是区域无规的且具有相对低含量的所需头尾头尾 (HT-HT) 三单元组(参见,例如 K. -Y. Jen ;G. G. Miller ;R. L. Elsenbaumer, J Chem Soc, ChemCommun, 1986, 1346)。

[0022] 在通过三种不同路线制备的聚(3-癸基噻吩)的研究中(参见 P. C. Stein ; C. Botta ;A. Bolognesi ;M. Catellani, Synth. Met. 1995, 69, 305),通过 $^1\text{H-NMR}$ 发现使用格氏聚合二碘代单体制备的样品具有 70% 的区域规整度。使用 2,5-二碘-3-己基噻吩与镁在醚中的格氏反应合成聚(3-己基噻吩)的研究(参见 H. Mao ;S. Holdcroft, Macromolecules, 1992, 25, 554) 导致 5200 的分子量 (M_n)。没有给出直接的区域规整度数据,但 $^1\text{H-NMR}$ 显示来自所有四种可能的三单元组的峰,暗示相对低的区域规整度。相同作者的另一研究(参见 H. Mao ;S. Holdcroft, Macromolecules, 1993, 26, 1163) 报道了仅仅具有低区域规整度的聚(3-己基噻吩)(最多至 58% HT-HT 三单元组或者最多至 80% HT 二单元组)。

[0023] 总之,尽管在文献中公开了通过用镁的格氏反应制备聚(3-烷基噻吩),但据报道,所合成的聚合物具有低的分子量和 / 或低或无规的区域规整度。

[0024] 因此,仍需要以经济、有效和环境有益的方式制备具有高的区域规整度、高分子量、高纯度和高收率的聚合物,尤其聚(3-取代)噻吩的改进方法,该方法特别地适合于工业大规模生产。

发明内容

[0025] 本发明的目的是提供制备具有这些优点的聚合物,但不具有以上提及的现有技术方法的缺点的改进方法。

[0026] 根据下述详细说明,本发明的其它目的对于本领域的技术人员来说将是立即显而易见的。

[0027] 本发明的发明人已发现,可通过提供以下所述的根据本发明的制备聚合物,尤其聚(3-取代)噻吩的方法来实现这些目的,且可解决上述问题。根据这一方法,在催化量的有机基卤化物或有机基卤化镁存在下,在合适的溶剂中,具有至少两个基团的 3-取代的噻吩单体与镁反应,形成中间体,其中这些基团是能与镁反应的离去基团,所述中间体然后在

合适催化剂存在下聚合。令人惊奇地发现,通过使用这一方法,可以良好的收率获得具有高区域规整度、高分子量和高纯度的聚合物,尤其聚(3-取代)噻吩且避免需要去除的大量有害的副产物。

[0028] 通过本发明方法制备的聚合物特别地可用作半导体或发光材料、组件或器件的电荷传输材料。

[0029] 发明概述

[0030] 本发明涉及通过在催化量的有机卤化物或有机镁卤化物存在下,使具有能与镁反应的至少两个基团的任选地取代的噻吩与镁反应,形成区域化学的格氏中间体或者区域化学的格氏中间体的混合物,和在合适催化剂存在下聚合所述格氏中间体,而由所述噻吩制备聚合物的方法。

[0031] 上下文所使用的术语“催化量”是指有机卤化物或有机镁卤化物的用量,其明显地低于其它共反应物,例如噻吩单体的 1 个当量,优选噻吩单体的 >0 至 0.5 ,非常优选 >0 至 0.1 ,最优选 >0 至 0.05 个当量。

[0032] 本发明进一步涉及上下文所述的方法,其中噻吩是在 2- 和 5- 位具有能与镁反应的基团的 3- 取代的可溶噻吩。

[0033] 本发明进一步涉及上下文所述的方法,其中聚合物是区域规整度 $\geq 90\%$,优选 $\geq 95\%$,非常优选 $\geq 98\%$ 的区域规整的头尾 (HT) 聚合物。

[0034] 本发明进一步涉及通过下述步骤进行的上下文所述的方法:

[0035] a) 优选在室温下,或在冷却到低于室温的温度下,提供镁在有机溶剂中的悬浮液,

[0036] b) 添加任选地溶解在溶剂或者溶剂混合物中的具有能与镁反应的两个基团的噻吩,

[0037] c) 添加有机卤化物或有机镁卤化物,其用量为噻吩的 >0 至 0.5 个当量,以便所述噻吩与镁反应,形成区域化学的格氏中间体,或者区域化学的格氏中间体的混合物,和任选地进一步添加噻吩或噻吩溶液,

[0038] d) 添加催化剂,或者将反应混合物添加到催化剂中,和任选地搅拌所得混合物,形成聚合物,和

[0039] e) 从该混合物中回收聚合物,

[0040] 其中任选地,将噻吩和有机卤化物或有机镁卤化物一起添加到镁中,即结合步骤 b) 和 c), 和

[0041] 其中任选地在步骤 b) 之前进行步骤 c), 即:将有机卤化物或有机镁卤化物在噻吩之前加入到镁中, 和

[0042] 其中在步骤 d) 中任选地,在添加催化剂之前,温热反应混合物到室温或者更高的温度。

[0043] 本发明进一步涉及通过上下文所述的方法可获得或者获得的新型聚合物,尤其新型的聚 3- 取代的噻吩。

[0044] 本发明进一步涉及包含上下文所述的一种或多种聚合物的半导体或电荷传输材料、组件或器件。

[0045] 本发明进一步涉及根据本发明的聚合物作为电荷传输、半导、导电、光导或发光材料用于光学、电光学或电子组件或器件、有机场效应晶体管 (OFET)、集成电路 (IC)、薄

膜晶体管 (TFT)、平板显示器、射频识别 (RFID) 标签、电致发光或光致发光器件或组件、有机发光二极管 (OLED)、显示器的背光灯、光生伏打或传感器器件、电荷注入层、肖特基 (Schottky) 二极管、平面化层、抗静电膜、导电衬底或图案、在电池内的电极材料、光导体、电子照相应用、电子照相记录、有机存储器件、配向层中或者用于检测和鉴别 DNA 序列的用途。

[0046] 本发明进一步涉及含本发明的半导体或电荷传输材料、组件或器件的光学、电光学或电子器件、FET、集成电路 (IC)、TFT、OLED 或配向层。

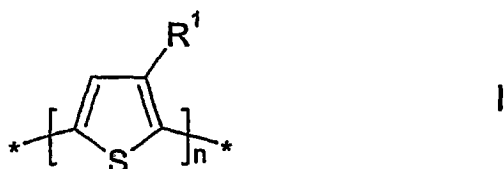
[0047] 本发明进一步涉及用于平板显示器的 TFT 或 TFT 阵列、射频识别 (RFID) 标签、电致发光显示器或背光灯，它包括本发明的半导体或电荷传输材料、组件或器件或 FET、IC、TFT 或 OLED。

[0048] 本发明进一步涉及安全标记或器件，它包括本发明的 FET 或 RFID 标签。

[0049] 发明详述

[0050] 通过本发明方法制备的聚合物优选选择具有化学式 I：

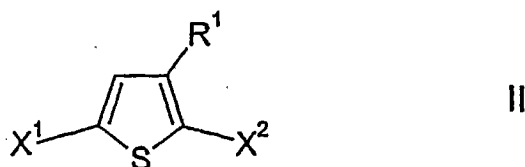
[0051]



[0052] 其中 n 是 >1 的整数，和 R¹ 是在上下文对根据本发明的方法所述的条件下不与镁反应的基团。优选地，R¹ 是有机基团，当它是未取代和未改性的直链或支化烷基时，它具有大于或等于 5 个碳原子。非常优选地，R¹ 是具有大于或等于 5 个碳原子的有机基团。

[0053] 在本发明的方法中作为反应物所使用的噻吩优选选择具有化学式 II：

[0054]



[0055] 其中 R¹ 具有与化学式 I 中给出的含义，和 X¹ 与 X² 彼此独立地为能与镁反应的基团。特别优选地，X¹ 与 X² 是 Cl 和 / 或 Br，最优选 Br。

[0056] 在本发明方法中使用的有机卤化物或有机镁卤化物优选是化学式 III 的烷基或芳基卤化物：

[0057] $R^3-(Mg)-X^3$ III

[0058] 其中

[0059] R³ 是被一个或多个基团 L 任选地取代的芳基或杂芳基，或者具有 1-20 个碳原子的直链、支化或环状烷基，所述烷基任选地被 F、Cl、Br 或 I 单或多取代，和其中，一个或多个非相邻的 CH₂ 基团在每一情况下彼此独立地被 -O-、-S-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CY¹ = CY²- 或 -C ≡ C- 任取代，其方式使得 O 和 / 或 S 原子彼此不直接相连，

[0060] L 是 F、Cl、Br、I 或具有 1-20 个碳原子的烷基、烷氧基或硫代烷基，其中一个或多个 H 原子可被 F 或 Cl 取代，

[0061] Y^1 和 Y^2 彼此独立地为 H、F 或 Cl，

[0062] R^0 和 R^{00} 彼此独立地为 H，具有 1-12 个碳原子的烷基，或芳基，

[0063] X 是 Br、Cl 或 I，优选 Br。

[0064] 若 R^3 是芳基或杂芳基，则它优选选自苯基、苄基、氟化苯基、吡啶、嘧啶、联苯、萘、噻吩、硒吩、氟化噻吩、苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩、噻唑和噁唑，这些全部未被取代或者被以上定义的 L 单或多取代。

[0065] 若 R^3 是烷基，则它可以是直链或支化的。优选直链，具有 2、3、4、5、6、7 或 8 个碳原子，因此优选例如是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基或十五烷基。

[0066] 若 R^3 是烷基，其中一个或多个 CH_2 基团被 $-CH=CH-$ 替代，则它可以是直链或支化的。优选直链的，具有 2-10 个碳原子，因此优选是乙烯基、丙-1-烯基或丙-2-烯基、丁-1-、2-或丁-3-烯基、戊-1-、2-、3-或戊-4-烯基、己-1-、2-、3-、4-或己-5-烯基、庚-1-、2-、3-、4-、5-或庚-6-烯基、辛-1-、2-、3-、4-、5-、6-或辛-7-烯基、壬-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-或壬-8-烯基、癸-1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或癸-9-烯基。

[0067] R^3 也可以是手性基团，例如 2-丁基 (= 1-甲基丙基)、2-甲基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2-乙基己基、2-丙基戊基、4-甲基己基、2-己基、2-辛基、2-壬基、2-癸基、2-十二烷基、1,1,1-三氟-2-辛基、1,1,1-三氟-2-己基或非手性支化基团，例如异丙基、异丁基 (= 甲基丙基) 或异戊基 (= 3-甲基丁基)。

[0068] 非常优选 R^3 是具有 1-12 个碳原子的直链或支化烷基或链烯基，苯基或苄基。

[0069] 特别合适且优选的有机卤化物例如是甲基溴、乙基溴、异丙基溴、乙烯基溴和苄基溴。

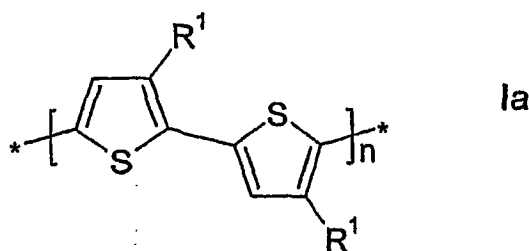
[0070] 优选添加用量为噻吩单体的 0.001-0.1，非常优选 0.01-0.05 个当量的有机卤化物或有机镁卤化物。

[0071] 与在现有技术中公开的方法相比，本发明的方法特别地在经济和生态方面提供显著的优点，同时以相当或者甚至更好收率和质量提供聚噻吩。

[0072] 采用本发明方法，可在大于或等于 50% 的收率下制备区域规整度大于或等于 90% 的聚噻吩，尤其 HT-聚(3-取代)噻吩(相对于噻吩反应物)。如上所述，这些高区域规整的 HT-聚(3-取代)噻吩尤其适合于在电子或光学器件中用作电荷传输或半导体材料。

[0073] 本发明的区域规整的聚合物因此具有大量的以下式 Ia 所示的 HT-连接的重复单元并且优选仅仅由这些重复单元组成：

[0074]



[0075] 此外，本发明的方法是成本有效的且安全的，尤其具有下述优点：

[0076] - 仅仅生成少量的烷基卤副产物。这是有利的, 因为烷基卤副产物可能干扰聚合, 从而引起非所需的封端和较低的分子量。此外, 可避免大量有害副产物, 例如甲基溴的排放。

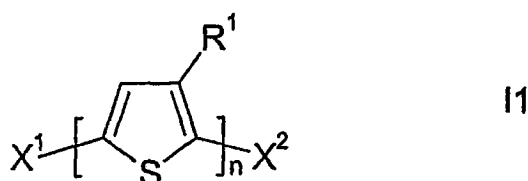
[0077] - 可直接使用金属镁, 而不是预形成的烷基格氏试剂的空气敏感溶液。而且, 反应也可在环状醚, 例如 THF 而不是乙醚中进行。

[0078] - 可在低温下进行格氏反应。这允许向噻吩单体上包括敏感官能度。

[0079] 在聚合之后, 优选例如通过常规的后处理, 从反应混合物中回收聚合物并纯化。这可根据本领域技术人员已知和在文献中所述的标准方法来实现。

[0080] 本发明方法的结果是, 通常通过在噻吩单体, 或其衍生物的 2- 和 5- 位上能与镁反应的离去基团封端所得聚噻吩。在使用化学式 I 的噻吩反应物的情况下, 所得聚合物对应于化学式 II:

[0081]



[0082] 其中 n 、 R^1 、 X^1 和 X^2 具有化学式 I 和 II 中给出的含义。

[0083] 在本发明另一优选的实施方案中, 在聚合过程中或者之后, 化学改性聚合物的端基 (‘封端’)

[0084] 可在从聚合反应混合物中回收聚合物之前或之后, 在聚合物的后处理之前或之后, 或者在其纯化之前或之后, 进行封端, 这取决于在所涉及的材料成本、时间和反应条件方面上述哪一个更加合适和更加有效。例如, 在昂贵的共反应物用于封端的情况下, 在纯化聚合物之后进行封端可能更加经济。若在经济上纯化工作比共反应物更加重要, 则在纯化之前或者甚至在从聚合反应混合物中回收聚合物之前进行封端可能是优选的。

[0085] 作为本发明方法的结果是, 在聚合步骤结束时, 端基 X^1 和 X^2 是卤素或者格氏基团。此外, 作为与源自噻吩中间体制备的副产物 R^3X^3 反应的结果是, 可能存在少量端基 R^3 。对于封端来说, 典型地加入脂族格氏试剂 $RMgX$ 或二烷基格氏试剂 MgR_2 (其中 X 是卤素和 R 是脂族基团) 或活性镁, 以将剩余的卤素端基转化成格氏基团。随后, 例如为了得到烷基端基, 添加将与格氏试剂偶联的过量 ω - 卤代烷烃。或者, 为了得到质子端基, 向非溶剂, 例如醇中, 猝灭聚合。

[0086] 为了提供反应性官能端基, 例如羟基或胺基或其被保护变体, 卤素端基例如与格氏试剂 $R' MgX$ 反应, 其中 R' 是这种反应性官能团或者 被保护的反应性官能团。

[0087] 代替格氏试剂, 也可使用有机基锂试剂进行封端, 接着添加 ω - 卤代烷烃。

[0088] 还可通过使用例如 US6602974 中所述的方法, 例如 Vilsmeier 反应, 以引入醛基团, 接着用金属氢化物还原, 以形成羟基, 从而用反应性官能团替代 H 端基。

[0089] 若在封端之前充分地后处理聚合物, 则优选将聚合物溶解在格氏偶联反应的良溶剂, 如乙醚或 THF 中。然后例如用以上提及的有机格氏试剂 $RMgX$ 或 MgR_2 或 $R' MgX$ 或者用锌试剂, $RZnX$ 、 $R' ZnX$ 或 ZnR_2 处理该溶液, 其中 R 和 R' 如上所定义。然后与卤代烷烃一起添加合适的镍或钯催化剂。

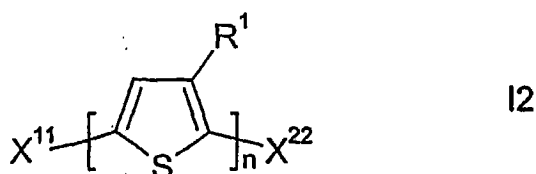
[0090] 非常优选封端聚合物,其中在聚合过程中或之后用 H 或烷基替代端基(下文也称为“用 H 或烷基封端的聚合物”)。

[0091] 优选在纯化聚合物之前进行封端。进一步优选在上下文所述的方法的步骤 d) 之后进行封端。在本发明另一优选的实施方案中,在聚合过程之中添加封端剂,以除去端基和可能地控制聚合物的分子量。

[0092] 优选地,根据本发明,将聚合物样品内的基本上所有分子封端,但至少 80%,优选至少 90%,最优选至少 98% 被封端。

[0093] 通过化学改性本发明聚合物的端基(封端),可制备具有不同端基的新型聚合物。这些聚合物优选选择具有化学式 I2:

[0094]



[0095] 其中 n 和 R¹ 具有化学式 I 和 II 中给出的含义,和 X¹¹ 与 X²² 彼此独立地为 H、卤素、锡酸根、硼酸根或是还可以包括一个或多个杂原子的脂族、脂环族或芳族基团。

[0096] 特别优选 X¹¹ 与 X²² 选自 H 或具有 1-20, 优选 1-12, 非常优选 1-6 个碳原子的直链或支化烷基,最优选直链烷基或支化烷基,例如异丙基或叔丁基。芳族基团 X¹¹ 与 X²² 倾向于体积大而是较不优选的。

[0097] 如上所述,优选通过使化学式 I1 的聚合物与如上所述的格氏试剂 MgRX、MgR₂ 或 MgR' X 反应,而引入端基 X¹¹ 与 X²²,其中 R 和 R' 是在化学式 I2 中定义的 X¹¹ 或 X²²。

[0098] 通过引入合适的官能端基 X¹¹ 和 / 或 X²²,可由本发明的聚合物制备嵌段共聚物。例如,若在化学式 I2 的聚合物中端基 X¹¹ 与 X²² 中的一个或两个是反应性基团或被保护反应性基团,例如任选地被保护的羟基或胺基,则(在除去保护基之后)它们可与化学式 I2 的另一聚合物(例如具有不同的基团 R¹ 和 / 或 X¹¹ 和 / 或 X²²) 的端基反应,或者与不同结构的聚合物反应。若 X¹¹ 与 X²² 之一是反应性基团,则可形成二嵌段共聚物。若 X¹¹ 与 X²² 二者均是反应性基团,则可形成三嵌段共聚物。

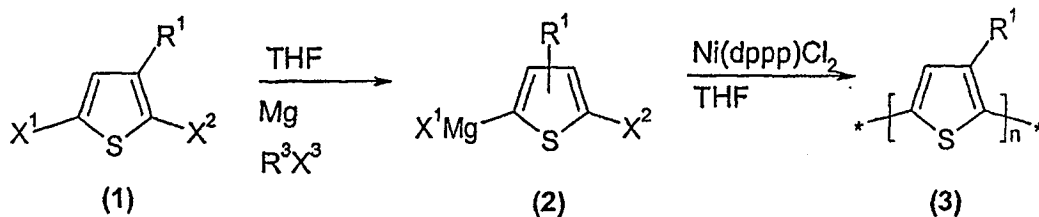
[0099] 或者,可通过引入反应性或者被保护的反应性基团 X¹¹ 和 / 或 X²²,添加催化剂和一种或多种单体,和由基团 X¹¹ 和 / 或 X²² 的位置起始,引发新的聚合反应,从而形成嵌段共聚物。

[0100] 可从上述公开内容和从现有技术获得合适的官能端基及其引入方法。也可例如从 US6602974 获得如何制备嵌段共聚物的细节。

[0101] 以下的流程图 1 例举性示出了本发明的方法,其中 n、R¹、R³、X¹、X² 和 X³ 具有化学式 I、II 和 III 的含义。

[0102] 流程图 1

[0103]



[0104] R^3X^3 优选是以催化量, 优选 (1) 的 0.01-0.05 个当量添加的有机卤化物, 例如 MeBr、i-PropBr、EtBr。若 R^1 是在上下文所述的工艺条件下与镁反应性的基团, 则优选将它转化成保护基或者与保护基偶联, 以便不参与形成 (2) 和 (3) 的反应。合适的保护基是本领域技术人员已知的且公开于文献, 例如 Greene 和 Greene, “Protective Groups in Organic Synthesis”, John Wiley and Sons, New York (1981) 中。

[0105] 本发明方法中所使用的起始材料和试剂可商购 (例如购自 Aldrich) 或者可通过本领域的技术人员公知的方法容易地合成。

[0106] 在一些情况下, 可合适地进一步纯化噻吩单体和其它试剂, 之后在本发明的方法中使用它们。可通过本领域技术人员已知且在文献中所述的标准方法进行纯化。

[0107] 优选如下所述进行流程图 1 中所列举描述的本发明的方法:

[0108] 在第一步 (a) 中, 例如在室温 (RT) 或略高于室温的温度下, 优选冷却到低于 RT 的温度下, 非常优选低于 $+5^\circ\text{C}$ 下, 最优选低于 0°C 下, 特别地 0 到 -5°C 下, 提供镁在溶剂, 例如 THF 或溶剂混合物中的悬浮液。以至少为噻吩反应物 (1) 的摩尔量, 优选以噻吩反应物 (1) 的摩尔量的大于 1 至 3, 优选 1.01-2.00, 非常优选 1.02-1.50, 最优选 1.02-1.20 倍的过量, 提供镁。

[0109] 在第二步 (b) 中, 将优选在溶剂, 例如 THF 或溶剂混合物中溶解的 3- 取代的噻吩 (1), 优选 3- 取代的 2,5- 二卤代噻吩, 最优选 3- 取代的 2,5- 二溴噻吩, 例如 2,5- 二溴-3- 烷基噻吩, 加入到镁的悬浮液中, 同时保持温度处于或低于 RT, 优选低于 $+5^\circ\text{C}$ 。

[0110] 溶剂或溶剂混合物优选由一种或多种极性非质子溶剂组成, 所述溶剂可以是这一类型的任何溶剂, 例如二烷基醚, 如乙醚、二正丁基醚、二正丙基醚、二异丙基醚、二醇醚, 例如 1,2 二甲氧基乙烷, 具有两个不同烷基的醚, 例如叔丁基甲基醚, 环状醚, 例如四氢呋喃 (THF)、2- 甲基四氢呋喃, 四氢吡喃或 1,4- 二噁烷, 或这些溶剂的混合物, 或芳族或脂族溶剂的混合物, 例如甲苯与上述醚的混合物。

[0111] 优选地, 溶剂选自环状醚, 特别优选选自 THF 或 2- 甲基四氢呋喃。

[0112] 在溶剂中的噻吩反应物 (1) 的浓度优选 40-200g/l, 非常优选 80-130g/l。

[0113] 在下一步 (步骤 c)) 中, 将催化量, 优选用量为噻吩的 0.01-0.05 当量的有机卤化物或有机镁卤化物, 优选化学式 III 的有机镁卤化物 (任选地溶解在有机溶剂, 例如 THF 中) 加入到反应混合物中。这引发格氏反应。优选在 -5 到 $+5^\circ\text{C}$ 的温度下, 任选地搅拌或者在其它情况下 搅动反应混合物, 直到所有镁被消耗, 得到中间体 (2)。

[0114] 取决于试剂的总量, 还可通过, 优选在较长的时间间隔 (例如, 数小时) 内, 添加既含噻吩又含有机卤化物或有机镁卤化物的溶液到镁悬浮液中, 而结合步骤 b) 和 c)。

[0115] 还可在步骤 b) 之前进行步骤 c), 即首先添加有机卤化物或者有机镁卤化物, 然后添加噻吩或噻吩溶液。

[0116] 噻吩的总量为小于或等于镁的约 1 个当量。可在步骤 b) 中以一份将全部量的噻吩

添加到反应混合物中。然而,在优选的实施方案中,在步骤 b) 中,仅仅将噻吩或噻吩溶液总量中的小部分加入到反应混合物中,优选数量为镁的 >0 至 50mol%,非常优选 1-50mol%,最优选 5-20%。然后,如步骤 c) 所述,添加有机卤化物或者有机镁卤化物,以引发格氏反应。优选在 -5 到 +5°C 的温度下,任选地搅拌或者在其它情况下搅动反应混合物,同时添加其余部分的噻吩或噻吩溶液。优选在 -5 到 +5°C 的温度下,继续搅拌或搅动,直到所有的镁被消耗,以得到中间体 (2)。

[0117] 在任选的下一步中,然后例如通过过滤,从反应混合物中除去未反应的镁。优选除去镁。在除去镁之前,可温热该溶液到 RT 或者比室温高的温度。

[0118] 在下一步 (d) 中,温热反应混合物到 RT 或高于 RT 的温度,和将有效量的合适催化剂加入到反应混合物中,以借助格氏易位反应引发聚合。通常,在没有其它措施的情况下,催化剂的反应性足以引发聚合,然而,在实践中,典型地搅拌混合物,同时添加催化剂。然后任选地在搅动和 / 或加热反应混合物下,例如加热至回流下,允许进行聚合交叉偶联反应的时间段足以得到聚合物 (3)。

[0119] 或者,也可将反应混合物添加到催化剂中。

[0120] 在步骤 d) 中的催化剂可以是适合于反应的任何催化剂,其中涉及有机金属试剂,包括例如 Ni、Pd 或其它过渡金属催化剂。优选地,它选自镍催化剂,尤其 Ni (II) 催化剂,例如 Ni (dppp)Cl₂ (1,3-二苯基膦基丙烷氯化镍 (II)) 或 Ni (dppe)Cl₂ (1,2-双(二苯基膦基)乙烷氯化镍 (II)),此外,例如铜催化剂,例如 CuI、CuBr 或 Li₂CuCl₄ 或 Pd 催化剂,例如 Pd(PPh₃)、PdCl₂(dppe)、PdCl₂(dppf) 或铁催化剂,例如 Fe(acac)₃。

[0121] 优选添加用量为噻吩反应物的 0.1-5%,优选 0.5-2mol% 的催化剂。

[0122] 可在提供充足的转化速率的任何温度下进行本发明的方法。优选在 -5°C 至溶剂回流温度之间的温度下,尤其在上下文明确说明的温度下进行反应。术语“回流温度”包括溶剂沸点的温度或者略低于溶剂沸点的温度。

[0123] 合适的反应时间的选择取决于单个反应的实际速率。优选地,反应时间如上下文所给出的。

[0124] 对于噻吩反应物与镁的反应(步骤 c))来说,反应温度范围优选为 +5 到 -5°C,最优选 0 到 -5°C。反应时间为 15 分钟-24 小时,优选 30 分钟-6 小时。

[0125] 对于聚合反应(步骤 d))来说,温度范围优选为 -5°C 到回流温度,最优选室温到回流温度。反应时间为 15 分钟-48 小时,优选 45 分钟-4 小时。

[0126] 任选地在搅动反应混合物下进行步骤 b)、c) 和 d),所述搅动可通过已知的方法来实现。

[0127] 步骤 a)-d),尤其步骤 c) 和 d) 优选在干燥和惰性的气氛下,例如在氮气下进行。

[0128] 可通过常见的后处理,和采用本领域技术人员公知的标准工序的纯化,分离通过本发明方法制备的反应产物 (2) 和 (3)。

[0129] 直接在步骤 d) 中使用步骤 b) 中获得的中间体 (2)。然而,对于例如研究反应过程的进行或者分析所产生的区域化学中间体的比例的目的来说,可能合适的是猝灭反应混合物。

[0130] 在下一步 (e) 中,从反应混合物中回收聚合物 (3)。优选地,通过用醇溶液或水溶液猝灭反应混合物或 / 和沉淀聚合物,从而从混合物中回收聚合物。

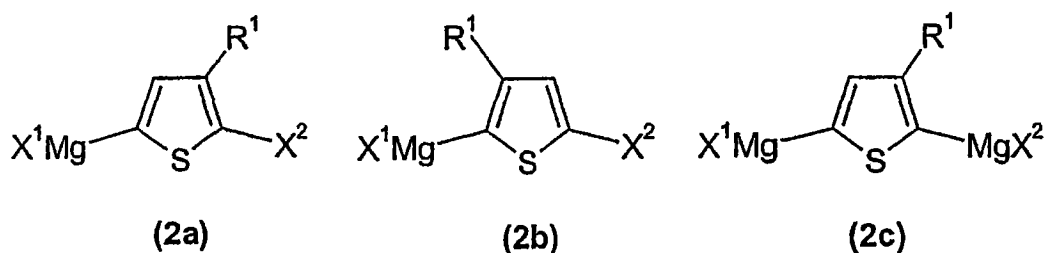
[0131] 然后,可通过已知方法纯化聚合物,以除去无机杂质以及单体和短链低聚物,或者也可以,在没有进一步纯化的情况下使用该聚合物。优选将聚合物纯化。合适和优选的纯化方法包括固相萃取、液液萃取、沉淀、吸附和过滤。优选地,选择纯化方法的结合,以获得最适合于应用的高纯度产物。

[0132] 例如,优选的纯化方法包括例如用氯仿/水的混合物的含水猝灭,任选的液液萃取或蒸馏掉起始溶剂,向极性溶剂,例如甲醇中沉淀,和用非极性溶剂,例如庚烷洗涤。

[0133] 也可从文献中获得用于步骤 d) 和 e), 包括中间体 (2) 反应成聚合物 (3) 的过程的合适试剂和工艺条件。

[0134] 通常以区域化学异构体 (2a) 和 (2b) 的混合物形式获得中间体 (2), 并且也可包括典型地小量以下所示的双格氏产物 (2c), 其中 X^1 、 X^2 和 R^1 具有化学式 I 和 I1 中的含义:

[0135]



[0136] 这些中间体的比例取决于例如镁的摩尔过量、溶剂、温度和反应时间。

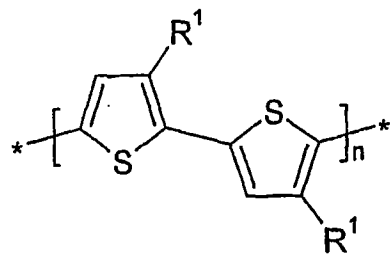
[0137] 例如,若根据以上所述的特别优选的实施方式进行反应,则可获得比例为 85/5/10 的中间体 2a、2b 和 2c。

[0138] 取决于加工条件,例如溶剂和镁的用量,异构体中间体 2a/2b/2c 的比例可以变化。优选的工艺包括 80-90/2-20/0-20 的异构体中间体比例 2a/2b/2c。

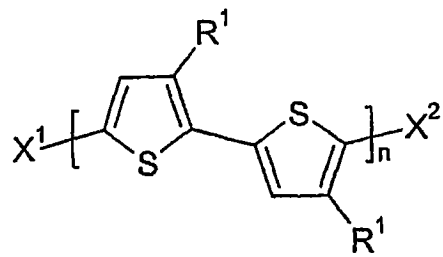
[0139] 本发明的聚合物特别优选是区域规整的 HT-聚(3-取代)噻吩。在这些聚合物中的区域规整度(=头尾偶联数除以总的偶联数,并以百分数形式表达)优选至少 85%, 尤其大于或等于 90%, 非常优选大于或等于 95%, 最优选 98-100%。

[0140] 因此,具有高百分数 HT-偶联数的化学式 I、I1 和 I2 的聚合物具有相应高数量的以下所示的 HT 二单元组或 HT-HT 三单元组化学式 Ia/b、I1a/b 和 I2a/b。

[0141]

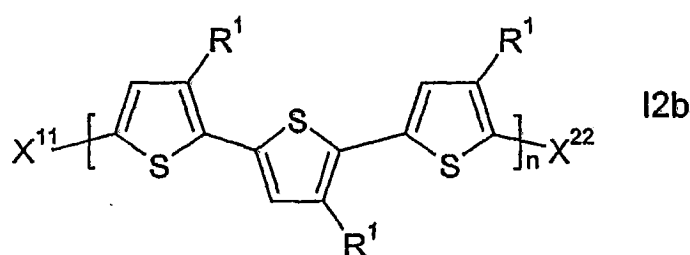
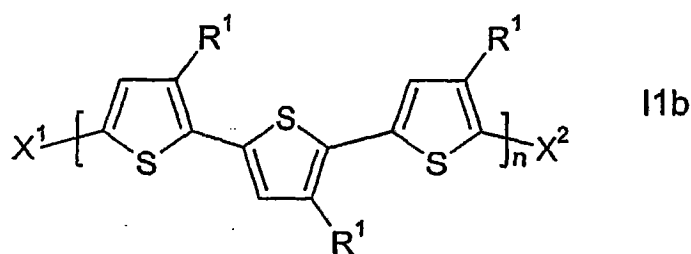
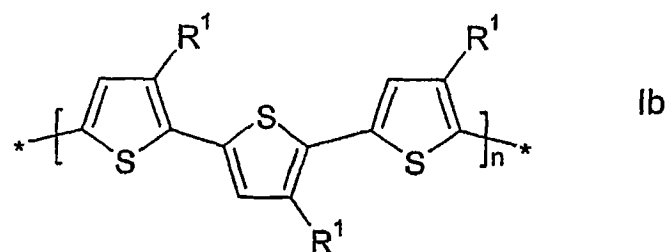
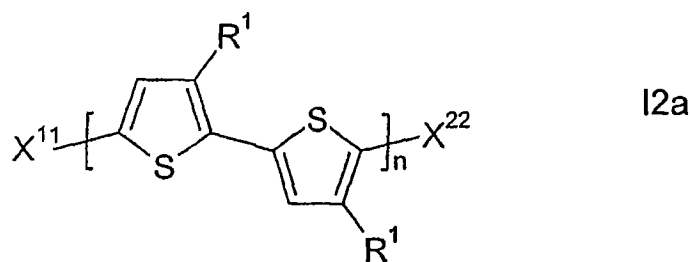


Ia



IIa

[0142]



[0143] 其中 R^1 、 X^1 、 X^2 、 X^{11} 、 X^{22} 具有以上给出的含义。

[0144] 区域规整的聚(3-取代)噻吩是有利的,因为它们显示出强的链间 $\pi-\pi$ 堆积相互作用和高的结晶度,从而使得它们成为具有高载流子迁移率的有效电荷传输材料。

[0145] 本发明的聚合物优选具有的聚合度(或重复单元数 n)为 2-5000,尤其 10-5000,或者 110-5000,非常优选 50-1000,最优选高于 100 到 1000。

[0146] 进一步优选分子量为 5000-300,000,尤其 10,000-100,000,优选 15,000-100,000,非常优选 20,000-100,000 的聚合物。

[0147] 在化学式 I、I1 和 II 中的 R^1 优选是有机基团,优选非反应性或者被保护的反应性有机基团,所述基团优选具有大于或等于 5 个碳原子。

[0148] 特别优选 R^1 是具有大于或等于 1,优选大于或等于 5,非常优选 1-20 个碳原子的直链、支化或环状烷基,所述烷基可未取代、被 F、Cl、Br 或 I 单或多取代,其中,一个或多个非相邻的 CH_2 基团在每一情况下彼此独立地任选地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CY^1 = CY^2-$ 或 $-C \equiv C-$ 替代,其方式使得 O 和 / 或 S 原子彼此不直接相连,具有优选 1-30 个碳原子的任选取代的芳基或杂芳基,或 P-Sp,其中

- [0149] R^0 和 R^{00} 彼此独立地为 H 或具有 1-12 个碳原子的烷基，
- [0150] Y^1 和 Y^2 彼此独立地为 H、F 或 Cl，
- [0151] P 是任选地被保护的或可聚合的或者反应性基团，和
- [0152] Sp 是间隔基或单键。
- [0153] 在化学式 I1 和 II 中的 X^1 和 X^2 优选彼此独立地选自卤素，非常优选 Cl 或 Br，最优选 Br。
- [0154] 在化学式 I2 中的 X^{11} 和 X^{22} 优选彼此独立地选自 H、卤素、 $B(OR') (OR'')$ 或 $SnR^0R^{00}R^{000}$ 或具有 1-20 个碳原子的直链、支化或环状烷基，所述烷基可未取代，或者被 F、Cl、Br、I、-CN 和 / 或 -OH 单或多取代，一个或多个非相邻的 CH_2 基团也可在每一情况下彼此独立地被 -O-、-S-、-NH-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CY¹ = CY²- 或 -C ≡ C- 替代，其方式使得 O 和 / 或 S 原子彼此不直接相连，任选取代的芳基或杂芳基，或 P-Sp，其中 R^0 、 R^{00} 、 Y^1 、 Y^2 、P 和 Sp 具有以上给出的含义。
- [0155] R^{000} 是 H 或具有 1-12 个碳原子的烷基，和
- [0156] R' 和 R'' 彼此独立地为 H 或具有 1-12 个碳原子的烷基，或者 OR' 与 OR'' 连同硼原子一起也可形成具有 2-10 个碳原子的环状基团。
- [0157] 特别优选化学式 I、II、I1 和 I2 的聚合物和化合物，其中
- [0158] $-R^1$ 是有机基团，优选具有大于或等于 5 个碳原子的烷基，
- [0159] $-R^1$ 是具有 1-12，优选 5-12 个碳原子的直链烷基，
- [0160] $-R^1$ 是正己基，
- [0161] $-R^1$ 选自被一个或多个氟原子任选取代的 C_1 - C_{20} - 烷基， C_1 - C_{20} - 链烯基、 C_1 - C_{20} - 炔基、 C_1 - C_{20} - 烷氧基、 C_1 - C_{20} - 硫代烷基、 C_1 - C_{20} - 甲硅烷基、 C_1 - C_{20} - 氨基、 C_1 - C_{20} - 氟代烷基、任选取代的芳基或杂芳基，或 P-Sp-，尤其 C_1 - C_{20} - 烷基或 C_1 - C_{20} - 氟代烷基，优选直链基团，
- [0162] $-R^1$ 选自被一个或多个氟原子、链烯基、炔基、烷氧基、硫代烷基或氟代烷基任选取代的烷基，所有这些基团是直链的且具有 1-12，优选 5-12 个碳原子，
- [0163] $-R^1$ 选自戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基或十二烷基，
- [0164] $-X^1$ 和 X^2 具有相同的含义，
- [0165] $-X^1$ 和 X^2 表示 Br，
- [0166] $-X^{11}$ 和 X^{22} 具有相同的含义，
- [0167] $-X^{11}$ 和 X^{22} 表示 H，
- [0168] $-X^{11}$ 和 X^{22} 选自被一个或多个氟原子、链烯基、炔基、烷氧基、硫代烷基、甲硅烷基、酯、氨基或氟代烷基任选取代的烷基，所有这些基团是直链或支化的且具有 1-20，优选 1-12，最优选 1-6 个碳原子，或者任选取代的芳基或杂芳基，或上文定义的 P-Sp，尤其直链或支化的 C_1 - C_6 - 烷基，最优选异丙基、叔丁基或 2- 甲基丁基，
- [0169] -n 为 2-5000 的整数，尤其 50-1000。
- [0170] 若在化学式 I、II、I1 和 I2 中， R^1 是烷基或烷氧基，即其中末端 CH_2 基团被 -O- 替代，则它可以是直链或支化的。它优选是直链的，具有 2-8 个碳原子，因此优选例如是乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基或辛氧基，此外，甲基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。特别优选正己基和正十二烷基。

[0171] 若在化学式 I、II、I1 和 I2 中, R^1 是氧杂烷基, 即其中一个 CH_2 基团被 $-O-$ 替代, 则它优选例如是直链的 2- 氧杂丙基 (= 甲氧基甲基)、2-(= 乙氧基甲基) 或 3- 氧杂丁基 (= 2- 甲氧基乙基)、2-, 3- 或 4- 氧杂戊基, 2-, 3-, 4- 或 5- 氧杂己基, 2-, 3-, 4-, 5- 或 6- 氧杂庚基, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 或 7- 氧杂辛基, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 或 8- 氧杂壬基, 或 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 或 9- 氧杂癸基。

[0172] 若在化学式 I、II 和 I1 中, R^1 是硫代烷基, 即其中一个 CH_2 基团被 $-S-$ 替代, 则它优选是直链硫代甲基 ($-SCH_3$)、1- 硫代乙基 ($-SCH_2CH_3$)、1- 硫代丙基 (= $-SCH_2CH_2CH_3$)、1-(硫代丁基)、1-(硫代戊基)、1-(硫代己基)、1-(硫代庚基)、1-(硫代辛基)、1-(硫代壬基)、1-(硫代癸基)、1-(硫代十一烷基) 或 1-(硫代十二烷基), 其中优选与 sp^2 杂化乙烯基碳原子相邻的 CH_2 基团被替代。

[0173] 若在化学式 I、II、I1 和 I2 中, R^1 是氟代烷基, 则它优选是直链全氟烷基 C_iF_{2i+1} , 其中 i 是整数 1-15, 尤其 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 或 C_8F_{17} , 非常优选 C_6F_{13} 。

[0174] $-CY^1 = CY^2-$ 优选是 $-CH = CH-$ 、 $-CF = CF-$ 或 $-CH = C(CN)-$ 。

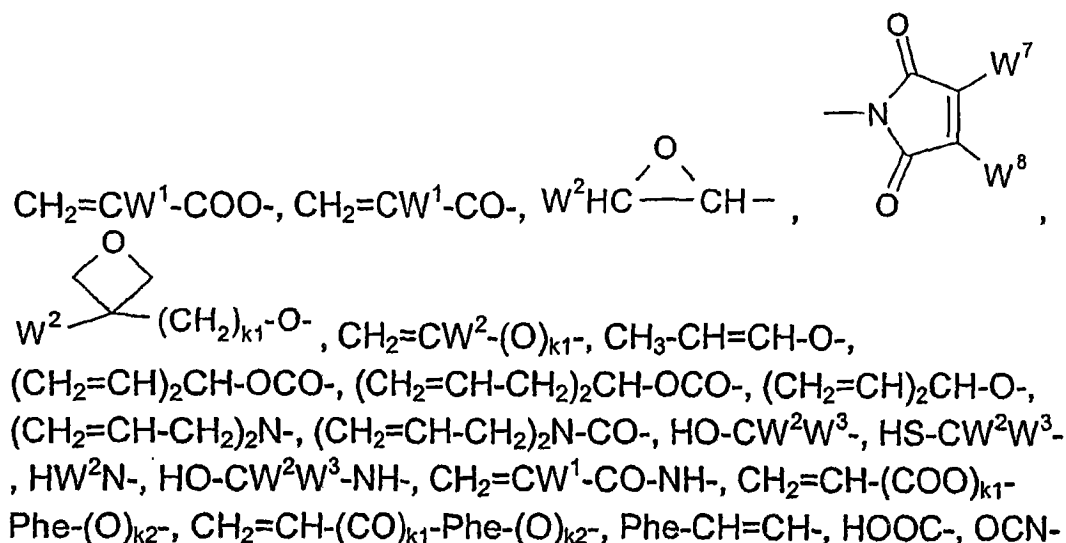
[0175] 芳基和杂芳基优选表示具有最多至 25 个碳原子的单、双或三环芳族或杂芳族基团, 所述基团也可包括稠合环且任选地被一个或多个基团 L 取代, 其中 L 是卤素或具有 1-12 个碳原子的烷基、烷氧基、烷基羰基或烷氧基羰基, 其中一个或多个氢原子可被 F 或 Cl 替代。

[0176] 特别优选的芳基和杂芳基是苯基, 其中一个或多个 CH 基团可另外被 N 替代, 萘、噻吩、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、烷基茈和噁唑, 所有这些可以未取代、被以上定义的 L 单或多取代。

[0177] 本发明另一优选的实施方案涉及在 3- 位上被可聚合的或反应性基团取代的聚噻吩, 所述基团可在形成聚噻吩工艺过程中任选地被保护, 尤其优选的这类聚合物是其中 R^1 表示 P-Sp 的化学式 I、I1 或 I2 的那些。这些聚合物尤其可用作半导体或者电荷传输材料, 因为在将聚合物加工成半导体组件的薄膜期间或之后, 它们可借助基团 P, 例如通过原位聚合而交联, 得到电荷载流子迁移率高和热、机械与化学稳定性高的交联的聚合物膜。

[0178] 优选地, 可聚合的或反应性基团 P 选自:

[0179]



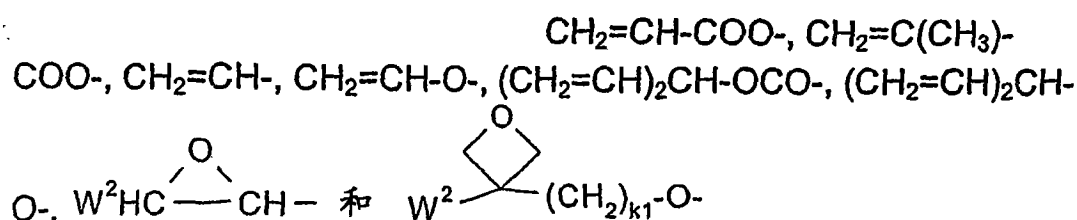
[0180] 和 $W^4W^5W^6Si-$, 其中 W^1 是 H、Cl、CN、 CF_3 、苯基或具有 1-5 个碳原子的烷基, 尤其 H、Cl 或 CH_3 , W^2 和 W^3 彼此独立地为 H 或具有 1-5 个碳原子的烷基, 尤其 H、甲基、乙基或正丙基, W^4 、 W^5 和 W^6 彼此独立地为 Cl、具有 1-5 个碳原子的氧杂烷基或氧杂羰基烷基, W^7 和 W^8 彼此独立地为 H、Cl 或具有 1-5 个碳原子的烷基, Phe 是被一个或多个以上定义的 L 基团任选取代的 1,4- 亚苯基, 和 k_1 与 k_2 彼此独立地为 0 或 1,

[0181] 或者在本发明方法所述的条件下对镁为非反应性的这些基团的被保护的衍生物。合适的保护基是本领域技术人员已知的且公开于文献, 例如 Greene 和 Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley and Sons, New York (1981) 中, 例如缩醛或缩酮。

[0182] 然而, 优选地, 在聚合之后, 作为最后一步将可聚合基团加入到本发明的聚合物中。

[0183] 特别优选的基团 P 是

[0184]



[0185] 或其被保护的衍生物。

[0186] 可根据本领域技术人员已知且在文献, 例如 D. J. Broer ; G. Challa ; G. N. Mol, Macromol. Chem., 1991, 192, 59 中公开的方法进行基团 P 的聚合。

[0187] 作为间隔基 Sp , 可使用本领域技术人员已知的用于此目的的所有基团。间隔基 Sp 优选具有化学式为 $Sp' - X'$, 使得 $P-Sp-$ 是 $P-Sp' - X'$, 其中

[0188] Sp' 是具有最多至 30 个碳原子的亚烷基, 所述亚烷基未取代或者被 F、Cl、Br、I 或 CN 单或多取代, 一个或多个非相邻的 CH_2 基团也可能在每一情况下彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C \equiv C-$ 替代, 其方式使得 O 和 / 或 S 原子彼此不直接相连,

[0189] X' 是

[0190] $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-$

[0191] NR^0-CO- 、 $-NR^0-CO-NR^{00}-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-$

[0192] CH_2S- 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-$

[0193] CH_2CF_2- 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、

[0194] $-CY^1=CY^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$

[0195] 或单键,

[0196] R^0 和 R^{00} 彼此独立地为 H 或具有 1-12 个碳原子的烷基, 和

[0197] Y^1 和 Y^2 彼此独立地 H、F、Cl 或 CN。

[0198] X' 优选为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CY^1=CY^2-$

CY²-、-C≡C- 或单键, 尤其 -O-、-S-、-C≡C-、-CY¹=CY²- 或单键。在另一优选的实施方案中, X' 是能形成共轭体系的基团, 例如 -C≡C- 或 -CY¹=CY²-, 或单键。

[0199] 典型的 Sp' 基团例如是 -(CH₂)_p-、-(CH₂CH₂O)_q-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂- 或 -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂- 或 -(SiR⁰R⁰⁰-O)_p-, 其中 p 是整数 2-12, q 是整数 1-3, 以及 R⁰ 和 R⁰⁰ 具有以上给出的含义。

[0200] 优选的 Sp' 基团例如是亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚十八烷基、亚乙基氧基亚乙基、亚甲基氧基亚丁基、亚乙基-硫代亚乙基、亚乙基-N-甲基-亚氨基亚乙基、1-甲基亚烷基、亚乙烯基、亚丙烯基和亚丁烯基。

[0201] 本发明的聚合物可用作光学、电子和半导体材料, 尤其在场效应晶体管 (FET) 中用作电荷传输材料, 例如用作集成电路、ID 标签或 TFT 应用的组件。或者, 它们可在电致发光显示器应用中用于有机发光二极管 (OLED) 中或者用作例如液晶显示器的背光灯, 作为光伏打或传感器材料, 用于电子照相记录和用于其它半导体应用。

[0202] 本发明的聚合物显示出特别有利的溶解度性能, 这种性能允许使用这些化合物的溶液的生产方法。因此, 可通过低成本的生产技术, 例如旋涂, 生成膜, 其中包括层和涂层。合适的溶剂或溶剂混合物包含烷烃和 / 或芳族化合物, 特别是其氟化或氯化衍生物。

[0203] 本发明的聚合物特别地可在 FET 中用作电荷传输材料。例如从 US5892244、W000/79617、US5998804 和从在背景技术和现有技术章节中引用的以及以下列举的参考文献中, 其中有机半导体材料以膜的形式排列在栅极-电介质和漏与源电极之间的这种 FET 是公知的。由于利用本发明化合物的溶解度性能的多个优点, 例如低成本生产和因此大表面的可加工性, 因此这些 FET 的优选应用是例如集成电路、TFT 显示器和安全应用。

[0204] 在安全应用中, 具有半导体材料的场效应晶体管和其它器件, 例如晶体管或二极管, 可用于 ID 标签或者安全标记, 以鉴别有价票据 (documents) 并防止对其伪造, 所述有价票据例如钞票、信用卡或 ID 卡、国家 ID 文件、许可证或具有货币价值的任何产品, 例如邮票、门票、股票、支票等。

[0205] 或者, 本发明聚合物可用于有机发光器件或二极管 (OLED) 中, 例如在显示器应用中或者用作例如液晶显示器的背光灯。普通的 OLED 使用多层结构实现。发射层通常夹在一层或多层电子传输和 / 或空穴传输层之间。通过施加电压, 作为载流子的电子和空穴移向发射层, 在此其重组导致激发, 并因而包含在发射层内的发光单元发光。本发明的化合物、材料和膜可用于与其电和 / 或光学性能相对应的一层或多层电荷传输层和 / 或发射层内。此外, 若本发明的聚合物本身显示出电致发光性能或者包含电致发光基团或化合物, 则它们在发射层内的应用是尤其有利的。选择、表征以及加工用于在 OLED 中的合适的单体、低聚物和聚合物型化合物或材料是本领域的技术人员公知的, 参见例如 Meerholz, Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128 和在其中引用的文献。

[0206] 根据另一用途, 本发明的聚合物, 特别是显示出光致发光性能的那些, 可用作光源, 例如显示器件的光源的材料, 例如如 EP0889350A1 中或由 C. Weder 等人, Science, 279, 1998, 835-837 中所述的那些。

[0207] 本发明进一步的方面涉及本发明聚合物的被氧化和被还原这两种形式。电子的任

何损失或增益导致形成电导率高的高度离域的离子形式。这可在暴露于常见的掺杂剂时发生,合适的掺杂剂和掺杂方法是本领域技术人员已知的,例如从 EP0528662、US5198153 或 W096/21659 中已知。

[0208] 掺杂工艺典型地暗示在氧化还原反应中用氧化或还原剂处理半导体材料,以在材料内形成离域的离子中心,其中相应的抗衡离子衍生自所采用的掺杂剂。合适的掺杂方法包括例如在大气压下或者在减压下暴露于掺杂蒸气下,在含掺杂剂的溶液中电化学掺杂,使掺杂剂与待热扩散的半导体材料接触,和将掺杂剂离子植入到半导体材料中。

[0209] 当电子用作载流子时,合适的掺杂剂例如是卤素(例如, I_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 和 IF)、路易斯酸(例如, PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 $SbCl_5$ 、 BBr_3 和 SO_3)、质子酸、有机酸或氨基酸(例如, HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 FSO_3H 和 $ClSO_3H$)、过渡金属化合物(例如, $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 $Fe(4-CH_3C_6H_4SO_3)_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 MoF_5 、 $MoCl_5$ 、 WF_5 、 WCl_6 、 UF_6 和 $LnCl_3$ (其中 Ln 是镧系元素)、阴离子(例如, Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 I_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、和各种磺酸的阴离子,例如芳基 $-SO_3^-$)。当空穴用作载流子时,掺杂剂的例子是阳离子(例如, H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+)、碱金属(例如, Li 、 Na 、 K 、 Rb 和 Cs)、碱土金属(例如, Ca 、 Sr 和 Ba)、 O_2 、 $XeOF_4$ 、 $(NO_2^+)(SbF_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(BF_4^-)$ 、 $AgClO_4$ 、 H_2IrCl_6 、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 FSO_2OOSO_2F 、 Eu 、乙酰基胆碱、 R_4N^+ (R 是烷基)、 R_4P^+ (R 是烷基)、 R_6As^+ (R 是烷基)和 R_3S^+ (R 是烷基)。

[0210] 本发明聚合物的导电形式可作为有机“金属”用于应用领域,例如,但不限于,在有机发光二极管应用中的电荷注入层和 ITO 平面化层,平板显示器和触摸屏的膜,在电子应用,例如印刷电路板和电容器中的抗静电膜、印刷导电衬底、图案或束道(tract)。

[0211] 根据另一用途,本发明的聚合物,特别是其水溶性衍生物(例如,具有极性或者离子侧基)或离子掺杂形式,可用作化学传感器或者检测和鉴别 DNA 序列的材料。这种用途公开于例如 L. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. Wudl 和 D. G. Whitten, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 1999, 96, 12287; D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. Bazan 和 A. J. Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2002, 99, 49; N. DiCesare, M. R. Pinot, K. S. Schanze 和 J. R. Lakowicz, Langmuir 2002, 18, 7785; D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev. 2000, 100, 2537 中。

[0212] 在上下文中,所有温度以摄氏度给出,和所有百分数以重量计,除非另有说明。“室温”是指 18-20°C。

具体实施方式

[0213] 以下的实施例用于举例说明本发明而不是限制本发明。在此,在 Bruker AV-300(300MHz)上,使用 $CDCl_3$ 的残留溶剂共振作为内参,记录 1H -和 ^{13}C -NMR 谱图并以 ppm 为单位给出。由使用带有 5973MSD(EI)的 6890 系列 GC 的 Agilent GCMS 获得质谱。在使用串联的两个聚合物实验室混合的 B 柱的 Agilent 1100 系列 HPLC 上,在氯苯溶液中,进行分子量测定,且相对于窄重量 PL 的聚苯乙烯校正标准物校正该体系。

[0214] 实施例 1

[0215] 在氮气下,向干燥的 3-颈烧瓶中添加镁填料(354mg, 14.6mmol)。制备 2,5-二溴-3-己基噻吩(4.41g, 13.5mmol)在无水 THF(45ml)中的溶液,并在 5°C 下,将 5ml 的这一

溶液添加到镁中。通过添加 2- 溴丙烷 (80mg, 0.65mmol) 引发反应。在 5 分钟之后, 滴加其余 2,5- 二溴噻吩的溶液, 并保持低于 10°C 的温度。温热所得黄色溶液到室温, 并在这一温度下搅拌 4 小时。取等分试样, 用稀盐酸水解, 并通过 GCMS 分析, 表明 98% 形成单格氏试剂和 2% 形成双格氏试剂。没有残留起始材料。借助套管将溶液转移到新的反应容器内, 并加热至回流。添加作为固体形式的 1,2- 双 { 二苯基膦基丙烷 } 二氯镍 (II) (72mg, 1mol%) 并且反应回流 4 小时。冷却反应到室温并向甲醇中沉淀。过滤所得聚合物, 并用额外的甲醇 (索氏提取器) 和庚烷 (索氏提取器) 洗涤。将所得聚合物溶解在氯仿中, 并向甲醇中沉淀, 得到 0.6g 聚合物。

[0216] GPC(氯苯): $M_n = 10,000$; $M_w = 15,000$ 。

[0217] $^1\text{H-NMR}$ 得到区域规整度为 96%。

[0218] 实施例 2

[0219] 使用 0.5% 双 { 二苯基膦基丙烷 } 二氯镍 (II), 如上重复反应, 得到 0.86g 聚合物。

[0220] GPC(氯苯): $M_n = 12,000$; $M_w = 22,000$ 。

[0221] $^1\text{H-NMR}$ 得到区域规整度为 95%。