

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011115110/04, 20.08.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.08.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
19.09.2008 EP 08016527.7

(43) Дата публикации заявки: 27.10.2012 Бюл. № 30

(45) Опубликовано: 20.04.2014 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2007133705 A2 (North-Western
University), 22.11.2007. RU 2005108309 A
(Х.К.Штарк ГмбХ), 10.09.2006. US 6558819
B1 (Tatsuya Igarashi), 06.05.2003(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 19.04.2011(86) Заявка РСТ:
EP 2009/006047 (20.08.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/031480 (25.03.2010)

Адрес для переписки:

105082, Москва, Спартаковский пер., д. 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, "Евромаркпат"

(72) Автор(ы):

Стивен ТИРНИ (GB),
Клэр БЕЙЛИ (GB),
Уильям МИТЧЕЛЛ (GB),
Никола БЛУЕН (GB)

(73) Патентообладатель(и):

МЕРК ПАТЕНТ ГМБХ (DE)

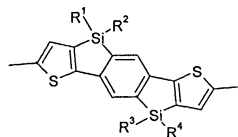
(54) ПОЛИМЕРЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОБИС(СИЛОЛОТИОФЕНА), И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В
КАЧЕСТВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

(57) Реферат:

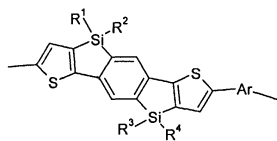
Изобретение относится к сопряженным полимерам, содержащим бензо-бис(силолотиофеновые) звенья или их производные, к способам их получения, и к применению полимеров в органических электронных (ОЕ) устройствах, и к ОЕ устройствам, содержащим полимеры. Предложен сопряженный полимер, содержащий одно или несколько идентичных или различных повторяющихся звеньев, выбранных из структур (I) или (II), где R¹⁻⁴ представляют собой независимо друг от друга одинаковые или разные группы, выбранные из карбила или

гидрокарбила с 1-40 атомами углерода, Ar¹ представляет собой необязательно замещенную арильную или гетероарильную группу, -CY¹=CY²- или -C≡C-, Y¹ и Y² представляют собой независимо друг от друга H, F, Cl или CN. Предложен также мономер для получения указанного полимера, способ получения полимера, его смесь, варианты их использования и устройство с их применением. Технический результат - возможность получения новых материалов с улучшенными характеристиками поглощения света, устойчивости к окислению и

подвижности носителей заряда. 7 н. и 6 з.п. ф-лы,
4 пр.



11



12

R U
2 5 1 3 6 4 3
C 2
3 4 9 3 1 5 2

R U
2 5 1 3 6 4 3
C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08G 61/12 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2011115110/04, 20.08.2009

(24) Effective date for property rights:
20.08.2009

Priority:

(30) Convention priority:
19.09.2008 EP 08016527.7

(43) Application published: 27.10.2012 Bull. № 30

(45) Date of publication: 20.04.2014 Bull. № 11

(85) Commencement of national phase: 19.04.2011

(86) PCT application:
EP 2009/006047 (20.08.2009)

(87) PCT publication:
WO 2010/031480 (25.03.2010)

Mail address:

105082, Moskva, Spartakovskij per., d. 2, str. 1,
seksija 1, ehtazh 3, "Evromarkpat"

(72) Inventor(s):

Stiven TIRNI (GB),
Klehr BEJLI (GB),
Uill'jam MITChELL (GB),
Nikola BLUEN (GB)

(73) Proprietor(s):

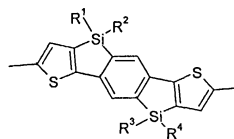
MERK PATENT GMBKh (DE)

(54) **POLYMERS, DERIVATIVES OF BENZOBIS(SILOLOTHIOPHENE) AND THEIR APPLICATION AS ORGANIC SEMICONDUCTORS**

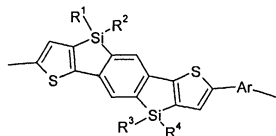
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to conjugated polymers, which contain benzo-bis(silolothiophene) links or their derivatives, to methods of their obtaining, and to application of polymers in organic electronic (OE) devices, as well as to OE devices, which contain polymers. Claimed is conjugated polymer, which contains one or several identical or different repeating links, selected from structures



11



12

(I) or (II), where R^{1-4} represent independently on each other similar or different groups, selected from carbyl or hydrocarbyl with 1-40 carbon atoms, Ar^1 represents optionally substituted aryl or heteroaryl group, - $CY^1=CY^2$ - or - $C\equiv C$ -, Y^1 and Y^2 represent independently on each other H, F, Cl or CN. Also claimed is monomer for obtaining claimed polymer, method of

polymer obtaining, its mixture, versions of their application and device with their application.

EFFECT: possibility of obtaining novel materials

with improved characteristics of light absorption, resistance to oxidation and mobility of charge carriers.

13 cl, 4 ex

R U 2 5 1 3 6 4 3 C 2

R U 2 5 1 3 6 4 3 C 2

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к сопряженным полимерам, содержащим бензо-бис (силолотиофеновые) звенья или их производные, к способам их получения, новым мономерным звеньям, в которых они используются, к применению полимеров в органических электронных (ОЕ) устройствах и к ОЕ устройствам, содержащим полимеры.

Предпосылки создания изобретения и известный уровень техники

В последнее время были разработаны органические полупроводниковые (OSC) материалы для получения более универсальных, недорогих электронных устройств.

Такие материалы находят применения в различных устройствах или аппаратах, включая например, органические транзисторы с управляемым полем (OFET), органические светоизлучающие диоды (OLED), фотодетекторы, органические фотоэлементы (OPV), сенсоры, запоминающие элементы и логические схемы. Органические полупроводниковые материалы обычно присутствуют в электронном устройстве в форме тонкого слоя, например, толщиной менее 1 микрона.

Функционирование OFET устройств главным образом основывается на подвижности носителей заряда полупроводникового материала и отношении уровней тока во включенном и выключенном состояниях таким образом, что идеальный полупроводник должен иметь низкую удельную электропроводность в выключенном состоянии, в комбинации с высокой подвижностью носителей заряда ($>1 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$).

Дополнительно, также важно, что полупроводниковый материал является относительно стабильным к окислению, то есть имеет высокий потенциал ионизации, так как окисление приводит к уменьшенному функционированию устройства. Другими требованиями к полупроводниковому материалу являются хорошая способность к обработке, в особенности для получения тонких слоев в промышленном масштабе, и заданные профили и высокая стабильность, однородность пленки и целостность органического полупроводникового слоя.

В известном уровне техники были предложены различные материалы для применения в качестве OSC в OFET, включая низкомолекулярные соединения, такие как, например, пентацен, и полимеры, такие как, например, полигексилтиофен. Тем не менее, исследуемые материалы и устройства до сих пор все еще имеют определенные недостатки, и их свойства, в частности способность к обработке, подвижность носителей заряда, отношение уровней в состояниях включено-выключено и стабильность, несомненно, нуждаются в дальнейшем улучшении.

В целом, существует потребность в OSC материалах, которые проявляют высокую подвижность носителей заряда. Кроме того, для применения в OFET существует потребность в OSC материалах, которые обеспечивают улучшенную инжекцию заряда в полупроводниковый слой полимера из электродов истока-стока. Для применения в OPV элементах существует потребность в OSC материалах, имеющих низкую запрещенную энергетическую зону, которые предоставляют возможность улучшенного собирания света фотоактивным слоем и могут приводить к более высоким производительностям элементов.

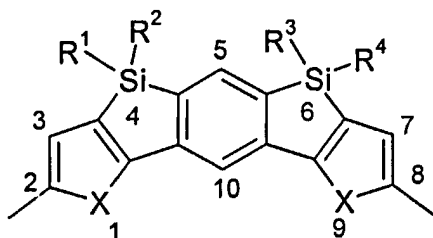
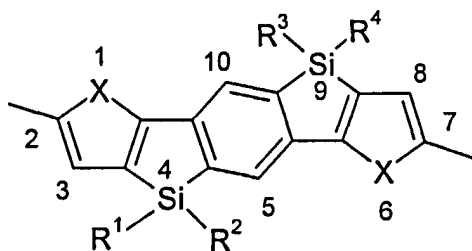
Для применения в OPV устройствах, в особенности для OPV устройств с объемным гетеропереходом (BHJ), существует большая потребность в новых органических полупроводниковых материалах р-типа, которые обеспечивают улучшенную производительность устройства и не имеют недостатков материалов из уровня техники. Ограничения существующих материалов р-типа относятся к дефектам в поглощении света, устойчивости к окислению и подвижности носителей заряда. В частности, новые

материалы должны обладать следующими свойствами:

- низкая запрещенная энергетическая зона,
- высокая подвижность носителей заряда,
- простота синтеза,
- высокая растворимость в органических растворителях,
- хорошая способность к обработке в процессе производства устройств,
- высокая устойчивость к окислению,
- большой срок службы в электронных устройствах.

Одной из задач настоящего изобретения является обеспечение новых OSC материалов р-типа, в особенности для применения в ВНЖ OPV устройствах, которые соответствуют вышеприведенным требованиям. Другой задачей является расширение пула OSC материалов, доступных для эксперта. Другие задачи настоящего изобретения будут непосредственно понятными для эксперта из следующего подробного описания.

Заявителями настоящего изобретения было обнаружено, что эти задачи могут быть решены путем обеспечения OSC материалов, как описано в настоящей заявке далее. Эти OSC материалы основываются на полимерах, содержащих одно или несколько бензо[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофеновых) звеньев или их соответствующих селенофеновых производных, как представлено следующими формулами:



(где X представляет собой S или Se и R¹⁻⁴ представляют собой, например, гидрокарбильные группы).

В известном уровне техники подход для обеспечения низкой запрещенной энергетической зоны полимеров, пригодных для применения в ВНЖ фотоэлектрических устройствах, часто осуществляют посредством повышения ГОМО энергетического уровня. Отрицательным следствием этого является потенциально более высокая чувствительность полимера к окислительному допированию и к потере предполагаемого напряжения холостого хода (V_{oc}) в ВНЖ устройстве, что уменьшает эффективность устройства.

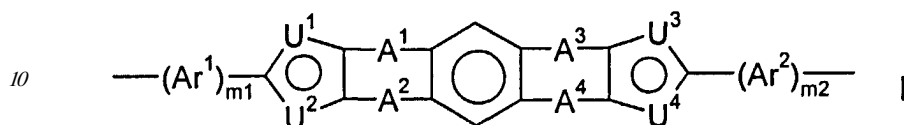
В отличие от этого, при использовании новых полимеров, как описано в настоящей заявке далее, изобретатели настоящего изобретения следуют подходу, который снижает LUMO энергетический уровень в полимере без влияния на ГОМО энергетический уровень. Следовательно, низкая запрещенная энергетическая зона полимера может быть получена без недостатков, указанных выше. В частности, включение кремниевых

мостиковых атомов в сопряженные виды снижает LUMO энергетический уровень.

Таким образом, полимеры согласно настоящему изобретению пригодны для применения в качестве OSC материалов p-типа в электронных устройствах, таких как OFET и OPV элементы, в особенности в ВНЖ OPV устройствах.

5 Сущность изобретения

Изобретение относится к сопряженным полимерам, которые содержат одно или несколько идентичных или различных повторяющихся звеньев формулы I



где

15 один из A^1 и A^2 представляет собой простую связь, а другой представляет собой SiR^1R^2 ,

один из A^3 и A^4 представляет собой простую связь, а другой представляет собой SiR^3R^4 ,

20 один из U^1 и U^2 представляет собой $-CH=$ или $=CH-$, а другой представляет собой $-X-$,

один из U^3 и U^4 представляет собой $-CH=$ или $=CH-$, а другой представляет собой $-X-$,

X в каждом случае независимо выбирают из $-S-$ и $-Se-$,

25 R^{1-4} представляют собой одинаковые или разные группы, которые независимо друг от друга выбраны из H , галогена, $-CN$, $-NC$, $-NCO$, $-NCS$, $-OCN$, $-SCN$, $-C(=O)NR^0R^{00}$, $-C(=O)X^0$, $-C(=O)R^0$, $-NH_2$, $-NR^0R^{00}$, $-SH$, $-SR^0$, $-SO_3H$, $-SO_2R^0$, $-OH$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-SF_5$, $P-Sp$, необязательно замещенного силила, или карбила или гидрокарбила с 1-40 атомами

30 углерода, который необязательно замещен и необязательно содержит один или несколько гетероатомов,

P представляет собой полимеризуемую группу,

Sp представляет собой спейсерную группу или простую связь,

X^0 представляет собой галоген,

35 R^0 и R^{00} представляют собой независимо друг от друга H или необязательно замещенную карбильную или гидрокарбильную группу, которая необязательно содержит один или несколько гетероатомов,

Ar^1 и Ar^2 представляют собой независимо друг от друга

40 необязательно замещенную арильную или гетероарильную группу, $-CY^1=CY^2-$ или $-C\equiv C-$,

Y^1 и Y^2 представляют собой независимо друг от друга H , F , Cl или CN ,

m_1 и m_2 представляют собой независимо друг от друга 0 или 1, 2, 3 или 4.

45 Изобретение также относится к составу, содержащему один или несколько полимеров или полимерных смесей в соответствии с настоящим изобретением и один или несколько растворителей, предпочтительно выбранных из органических растворителей.

Изобретение также относится к полимерной смеси, которая содержит один или несколько полимеров в соответствии с настоящим изобретением и один или несколько

полимеров, предпочтительно выбранных из полимеров, которые имеют полупроводниковые свойства, переноса заряда, электронно-дырочного транспорта, электронно-дырочного блокирования, электропроводящие, фотопроводящие или светоизлучающие свойства.

5 Изобретение также относится к применению полимеров, полимерных смесей и составов в соответствии с настоящим изобретением в качестве переносящего заряд, полупроводникового, электропроводящего, фотопроводящего или светоизлучающего материала в оптических, электрооптических, электронных, электролюминесцентных или фотолюминесцентных компонентах или устройствах.

10 Изобретение также относится к переносящему заряд, полупроводниковому, электропроводящему, фотопроводящему или светоизлучающему материалу или компоненту, содержащему один или несколько полимеров, полимерных смесей составов в соответствии с настоящим изобретением.

15 Изобретение также относится к оптическому, электрооптическому или электронному компоненту или устройству, которое содержит один или несколько полимеров, полимерных смесей, составов, компонентов или материалов в соответствии с настоящим изобретением.

Оптические, электрооптические, электронные, электролюминесцентные и фотолюминесцентные компоненты или устройства включают, без ограничений, органические транзисторы с управляемым полем (OFET), тонкопленочные транзисторы (TFT), интегральные микросхемы (IC), логические схемы, конденсаторы, интеллектуальные карточки с приемопередатчиком (RFID), устройства или компоненты, органические светоизлучающие диоды (OLED), органические светоизлучающие транзисторы (OLET), плоские индикаторные панели, задние подсветки дисплеев, органические фотоэлектрические устройства (OPV), фотоэлементы, лазерные диоды, фоторезисторы, фотодетекторы, электрофотографические устройства, электрофотографические записывающие устройства, органические запоминающие устройства, сенсорные устройства, слои с инъекцией заряда, слои для переноса заряда или промежуточные слои в полимерных светоизлучающих диодах (PLED), диоды Шоттки, планаризирующие слои, антистатические пленки, мембраны с полимерным электролитом (PEM), проводящие подложки, проводящие схемы, электродные материалы в батареях, ориентирующие слои, биосенсоры, биочипы, разграничения по категориям доступа, приборы системы безопасности и компоненты или устройства для обнаружения и дискриминации ДНК последовательностей.

35 Особенно предпочтительными компонентами и устройствами являются OPV устройства с объемным гетеропереходом.

Подробное описание изобретения

Полимеры в соответствии с настоящим изобретением легко синтезировать и они проявляют некоторые благоприятные свойства, такие как низкая запрещенная энергетическая зона, высокая подвижность носителей заряда, высокая растворимость в органических растворителях, хорошая способность к обработке в процессе производства устройств, высокая устойчивость к окислению и большой срок службы в электронных устройствах. Дополнительно они проявляют следующие благоприятные свойства:

45 i. Бензо[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофеновое) звено проявляет копланарную структуру в полупроводниковом состоянии, и, следовательно, отдельные полимерные цепи гомополимера, поли[бензо[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофен)], также будут принимать более высокую копланарную структуру в

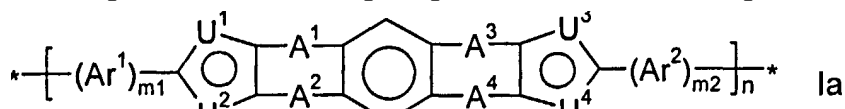
полупроводниковом состоянии, которая является благоприятной для переноса заряда. Было описано, что структурно сходная силольная структура, а именно производное бензо[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']бензо-тиофена), проявляет копланарную структуру в соответствии с кристаллографическим анализом с помощью рентгеновских лучей [см. K.Mouri, A.Wakamiya, H.Yamada, T.Kajiwara и S.Yamaguchi, Org. Lett. 2007, 9, 93].

ii. Включение двух кремниевых мостиковых атомов в бензо[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофеновое) звено приводит к полимерам с более низким LUMO энергетическим уровнем, что обеспечивает получение низкой запрещенной энергетической зоны, которая является желательной для улучшения сбора света и более высоких производительностей в ВНУ устройствах без любого изменения в ГОМО энергетическом уровне или V_{oc} потере в устройстве.

iii. Дополнительная точная настройка ГОМО энергетического уровня либо путем дальнейшей модификации бензо[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофенового) ядра, или сополимеризации с подходящим(и) электронодонорным(и) или электронодефицитным(и) со-мономером(ами) предоставляет возможность дальнейшей модификации запрещенной энергетической зоны. Это обеспечивает низкую запрещенную энергетическую зону полимеров, что является благоприятным в ВНУ фотоэлементах вследствие улучшения сбора света, и предоставляет возможность более высоких ВНУ производительностей элементов.

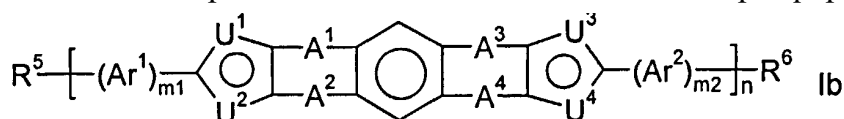
iv. Дополнительная растворимость может быть введена в полимер путем добавления к силильной группе более длинных алкильных цепей, разветвленных алкильных цепей или полиалкокси простых эфиров или сомономеров, содержащих множественные солюбилизирующие группы.

Сопряженные полимеры предпочтительно выбирают из формулы Ia



где U^{1-4} , A^{1-4} , $Ar^{1,2}$, m_1 и m_2 имеют значения формулы I и n представляет собой целое число >1 .

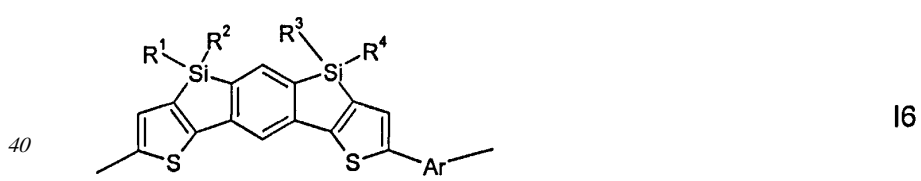
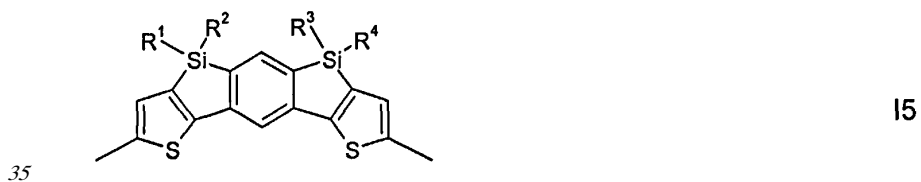
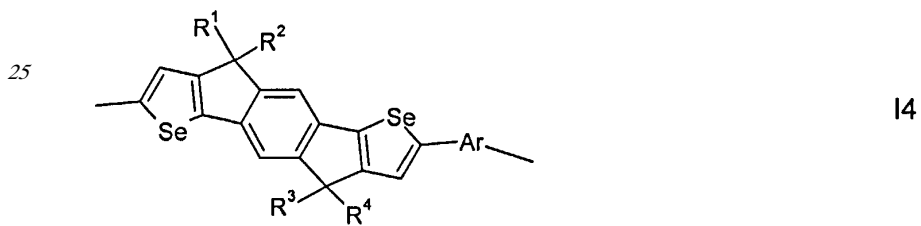
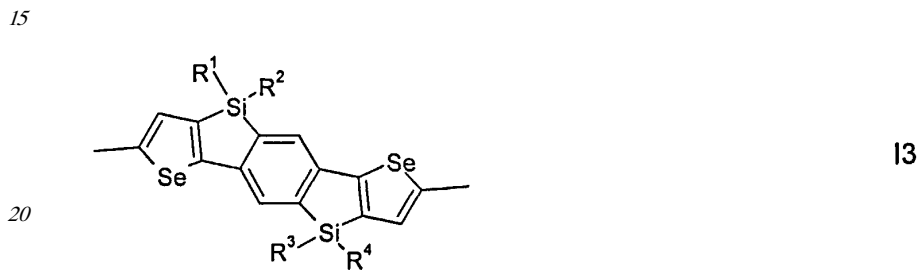
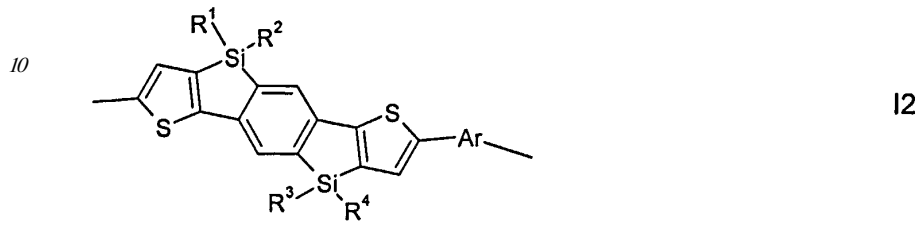
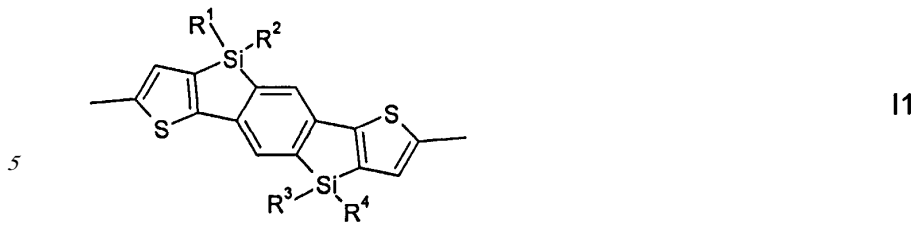
Особенно предпочтительными являются полимеры формулы Ib



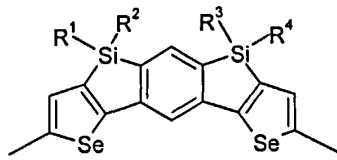
где U^{1-4} , A^{1-4} , $Ar^{1,2}$, m_1 , m_2 и n имеют значения формулы Ia, и

R^5 и R^6 имеют независимо друг от друга одно из значений для R^1 или представляют собой H, галоген, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$, $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$, $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$, $-\text{B}(\text{OH})_2$, или P-Sp, где P и Sp имеют значения, указанные выше, и R' , R'' и R''' имеют независимо друг от друга одно из значений для R^0 , представленных выше, и R' и R'' также могут образовывать кольцо вместе с гетероатомом, к которому они присоединены.

Особенно предпочтительными являются полимеры, которые содержат одно или несколько идентичных или различных повторяющихся звеньев, выбранных из группы, включающей следующие подформулы:

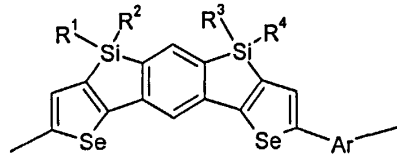


5



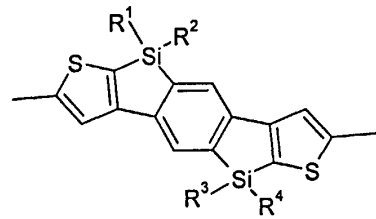
17

10



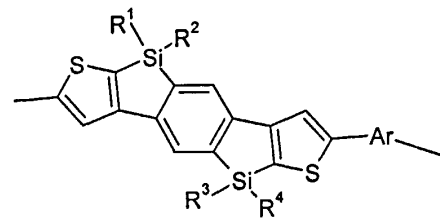
18

15



19

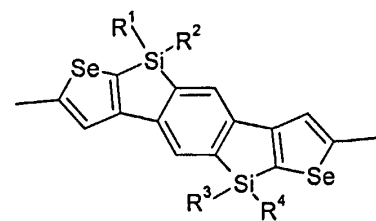
20



110

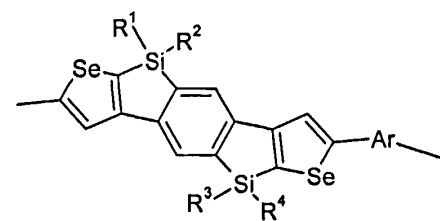
25

30



111

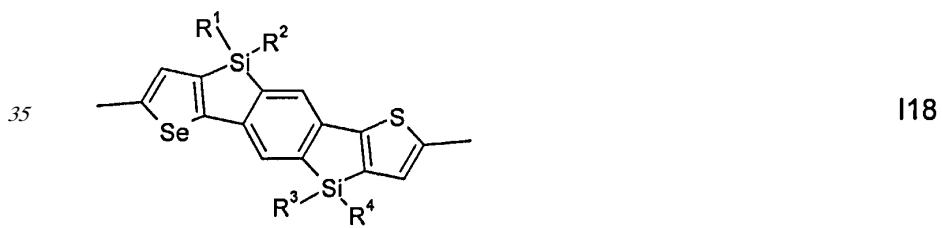
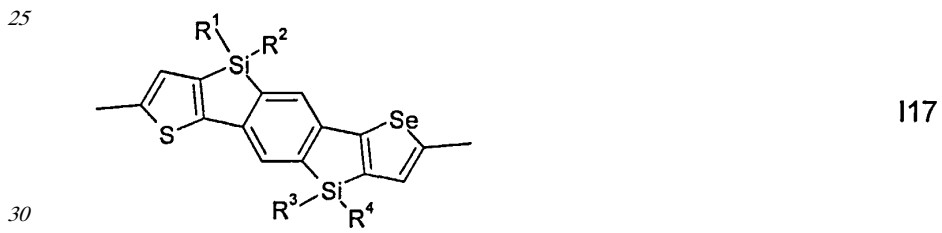
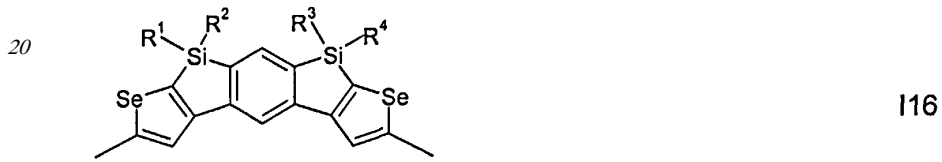
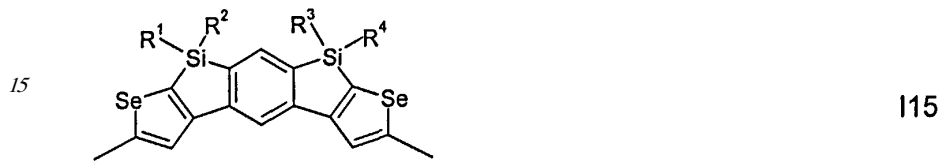
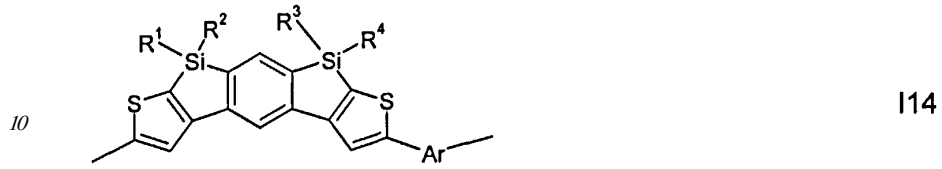
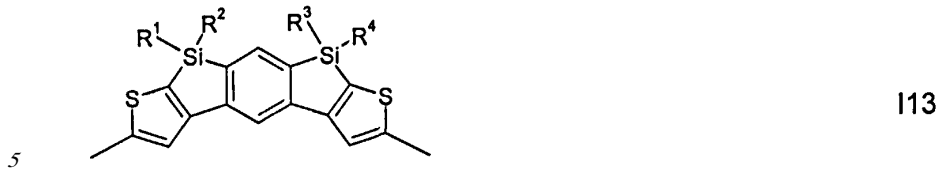
35

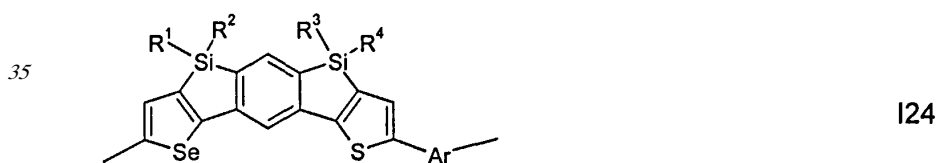
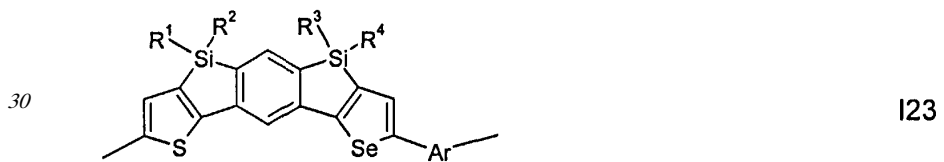
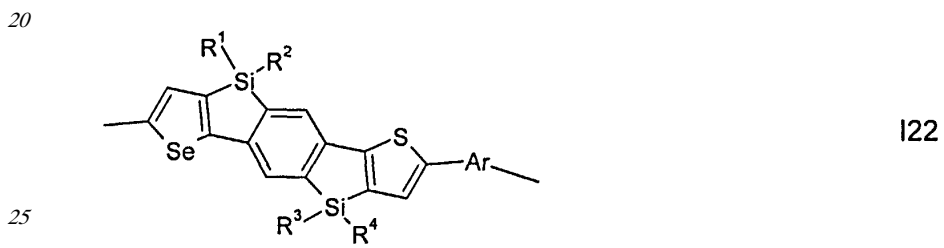
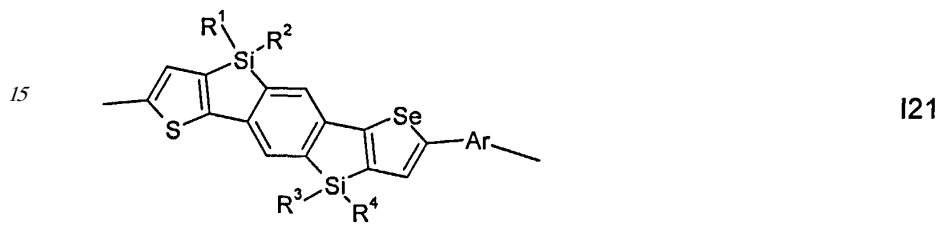
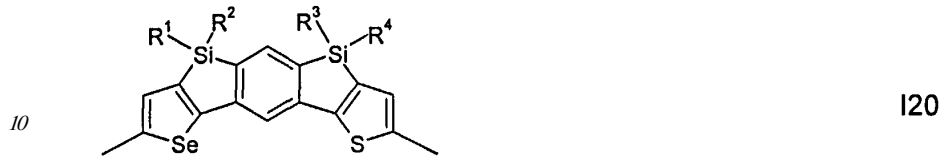
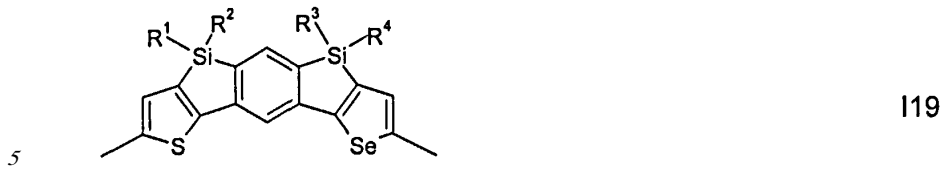


112

40

45

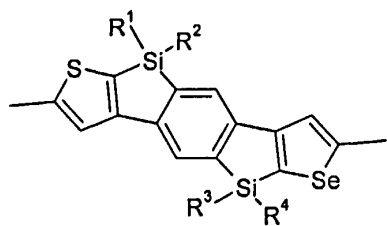




40

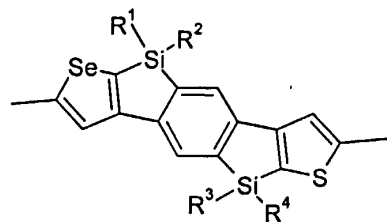
45

5



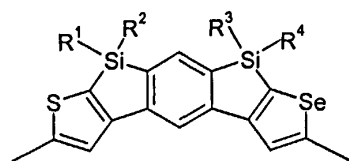
125

10



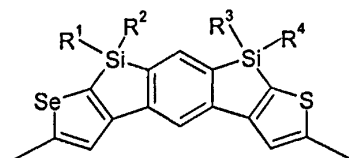
126

15



127

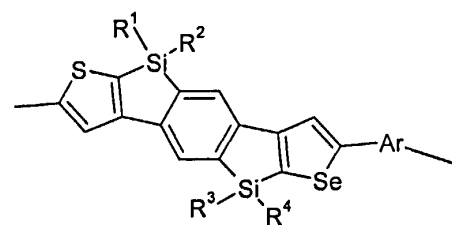
20



128

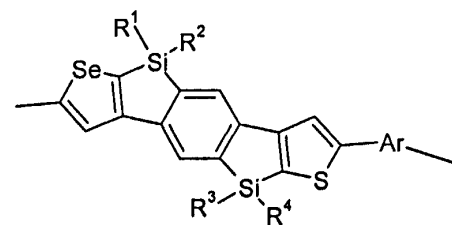
25

30



129

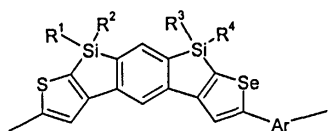
35



130

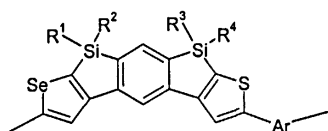
40

45



I31

5



I32

10

где R^{1-4} имеют значения, указанные для формулы I, и Ar имеет одно из значений для Ar^1 , представленные выше и ниже.

Особенно предпочтительными являются повторяющиеся звенья формул I1-I16.

15

Полимеры согласно настоящему изобретению предпочтительно содержат, более предпочтительно состоят из одного или нескольких идентичных или различных мономерных звеньев, выбранных из группы, включающей подформулы I1-I32.

Дальнейшими предпочтительными являются полимеры формулы Ia1:



20

где n имеет значения, указанные в формуле Ia, и "MU" представляет собой мономерное повторяющееся звено, выбранное из группы, включающей подформулы I1-I32, наиболее предпочтительно из группы, включающей подформулы I1-I16.

Дальнейшими предпочтительными являются полимеры формулы Ib1:

25



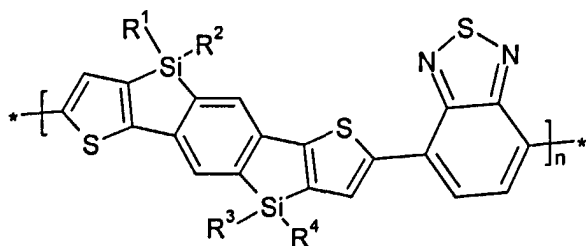
где R^5 , R^6 и n имеют значения, указанные для формулы Ib, и "MU" представляет собой мономерное повторяющееся звено, выбранное из группы, включающей подформулы I1-I32, наиболее предпочтительно из группы, включающей подформулы I1-I16.

30

Дальнейшими предпочтительными являются полимеры вышеуказанных формул, где Ar представляет собой 2,1,3-бензотиадиазол-4,7-диил или 2,1,3-бензоселенадиазол-4,7-диил.

Особенно предпочтительными являются полимеры следующей формулы:

35



Ia1A

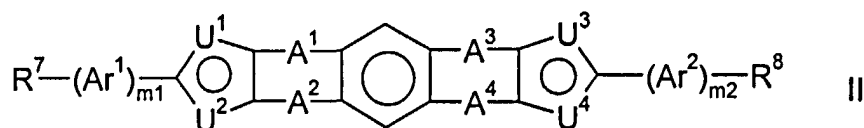
40

где n имеет значения, указанные в формуле Ia, R имеет одно из значений для R^1 , как указано выше, и предпочтительно выбирают из группы, включающей C_1 - C_{20} -алкил, C_1 - C_{20} -алкокси, C_2 - C_{20} -алкенил, C_2 - C_{20} -алкинил, C_1 - C_{20} -тиоалкил, C_1 - C_{20} -силил, C_1 - C_{20} -сложный эфир, C_1 - C_{20} -амино, и C_1 - C_{20} -фторалкил, все из которых являются

45

прямоцепочечными или разветвленными.

Дальнейший аспект изобретения относится к мономерам формулы II



5

где U^{1-4} , A^{1-4} , $Ar^{1,2}$, m_1 и m_2 имеют значения формулы I, и

R^7 и R^8 представляют независимо друг от друга галоген, $-CH_2Cl$, $-CHO$, $-CH=CH_2$, $-SiR'R''R'''$, $-SnR'R''R'''$, $-BR'R''$, $-B(OR')(OR'')$, $-B(OH)_2$, уходящую группу или P-Sp, где P
и Sp имеют значения, указанные выше, и R' , R'' и R''' имеют независимо друг от друга
одно из значений для R^0 , представленных выше, или представляют собой галоген, и R'
и R'' также могут образовывать кольцо вместе с гетероатомом, к которому они
присоединены.

Особенно предпочтительными являются мономеры, выбранные из формулы III:

15



где R^7 и R^8 имеют значения, указанные для формулы II, и "MU" представляет собой
мономерное звено, выбранное из группы, включающей подформулы I1-I32, наиболее
предпочтительно из группы, включающей подформулы I1-I16.

Особенно предпочтительными являются звенья формулы I, полимеры формулы Ia
и Ib, и мономеры формулы II, и их предпочтительные подформулы, как представлено
выше и ниже, где

- если A^1 представляет собой простую связь, то U^1 представляет собой X, и/или если
 A^2 представляет собой простую связь, то U^2 представляет собой X, и/или если A^3
представляет собой простую связь, то U^3 представляет собой X, и/или если A^4
представляет собой простую связь, то U^4 представляет собой X,

- X представляет собой S,
- R^{1-4} независимо друг от друга выбирают из, предпочтительно прямоцепочечного
или разветвленного, C_1-C_{20} -алкила, C_1-C_{20} -алкокси, C_2-C_{20} -алкенила, C_2-C_{20} -алкинила,
 C_1-C_{20} -тиоалкила, C_1-C_{20} -силила, C_1-C_{20} -сложного эфира, C_1-C_{20} -амино, и
 C_1-C_{20} -фторалкила,

- R^{1-4} представляют собой H,
- m_1 и m_2 представляют собой 0,
- m_1 и m_2 представляют собой 1 или 2,
- m_2 представляет собой 0 и m_1 представляет собой 1 или 2,
- Ar^1 и Ar^2 представляют собой независимо друг от друга арил или гетероарил,
предпочтительно выбирают из группы, включающей 2,1,3-бензотиадиазол-4,7-диил,
2,1,3-бензоселенадиазол-4,7-диил, 4,7-бис(2-тиенил)-2,1,3-бензотиадиазол-5,5'-диил, 4,7-
бис(2-селенофенил)-2,1,3-бензотиадиазол-5,5'-диил, 2,3-дициано-1,4-фенилен, 2,5-
дициано-1,4-фенилен, 2,3-дифтор-1,4-фенилен, 2,5-дифтор-1,4-фенилен, 2,3,5,6-
тетрафтор-1,4-фенилен, 3,4-дифтортиофен-2,5-диил, тиено[3,4-b]пиазин-2,5-диил,
хиноксалин-5,8-диил, селенофен-2,5-диил, тиофен-2,5-диил, тиено[3,2-b]тиофен-2,5-диил,
тиено[2,3-b]тиофен-2,5-диил, селенофено[3,2-b]селенофен-2,5-диил, селенофено[2,3-b]
селенофен-2,5-диил, селенофено[3,2-b]тиофен-2,5-диил, селенофено[2,3-b]тиофен-2,5-

диил, 1,4-фенилен, пиридин-2,5-диил, пиримидин-2,5-диил, p-p'-бифенил, нафталин-2,6-диил, бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен-2,6-диил, 2,2-дитиофен, 2,2-диселенофен, тиазол и оксазол, все из которых незамещены, моно- или полизамещены, предпочтительно с

помощью R^1 , как определено выше, особенно предпочтительно, где m равно 1 или 2,
 5 - n представляет собой по меньшей мере 4, предпочтительно по меньшей мере 10, более предпочтительно по меньшей мере 50 и вплоть до 5000, предпочтительно вплоть до 1000.

- M_w представляет собой по меньшей мере 5,000, предпочтительно по меньшей мере 10,000, более предпочтительно по меньшей мере 20,000 и представляет собой вплоть до 300,000, предпочтительно вплоть до 200,000,

- R^5 и R^6 выбирают из H, галогена, $-CH_2Cl$, $-CHO$, $-CH=CH_2$, $-SiR^1R^2R^3$, $-SnR^1R^2R^3$, $-BR^1R^2$, $-B(OR^1)(OR^2)$, $-B(OH)_2$, P-Sp, C_1-C_{20} -алкила, C_1-C_{20} -алкокси, C_2-C_{20} -алкенила, C_1-C_{20} -фторалкила и необязательно замещенного арила или гетероарила,

- R^7 и R^8 выбирают, предпочтительно независимо друг от друга, из группы, включающей Cl, Br, I, O-тозилат, O-трифлат, O-мезилат, O-нонафлат, $-SiMe_2F$, $-SiMe_2F_2$, $-O-SO_2Z$, $-B(OZ^1)_2$, $-CZ^2=C(Z^2)_2$, $-C\equiv CH$ и $-Sn(Z^3)_3$, где Z и Z^{1-3} выбирают из группы,

включающей алкил и арил, каждый необязательно замещен, и две группы Z^1 также могут образовывать циклическую группу,

- по меньшей мере одна, предпочтительно одна или две из R^{1-4} представляют собой P-Sp-.

Полимеры согласно настоящему изобретению включают гомополимеры и сополимеры, такие как статистические или неупорядоченные сополимеры, чередующиеся сополимеры и блок-сополимеры, а также их комбинации.

В полимерах в соответствии с настоящим изобретением общее число повторяющихся звеньев n равно предпочтительно ≥ 4 , более предпочтительно ≥ 10 , наиболее предпочтительно ≥ 50 и предпочтительно вплоть до 1000, более предпочтительно вплоть до 2,000, наиболее предпочтительно вплоть до 5,000, включая любую комбинацию вышеуказанных нижних и верхних пределов для n .

Термин "полимер" обычно обозначает молекулу высокой относительной молекулярной массы, структура которой по существу содержит множественный повтор звеньев, имеющих происхождение, фактически или концептуально, из молекул низкой относительной молекулярной массы (PAC, 1996, 68, 2291). Термин "олигомер" обычно обозначает молекулу промежуточной относительной молекулярной массы, структура которой по существу содержит небольшое множество звеньев, имеющих происхождение, фактически или концептуально, из молекул более низкой относительной молекулярной массы (PAC, 1996, 68, 2291). В предпочтительном понимании в соответствии с настоящим изобретением полимер обозначает соединение, имеющее >1 , предпочтительно ≥ 5 повторяющихся звеньев, и олигомер обозначает соединение с >1 и <10 , предпочтительно <5 повторяющимися звеньями.

Термин "повторяющееся звено" обозначает составное повторяющееся звено (CRU), которое представляет собой наименьшее составное звено повтора, из которого состоит обычная макромолекула, обычная олигомерная молекула, обычный блок или обычная цепь (PAC, 1996, 68, 2291).

Термин "уходящая группа" обозначает атом или группу (заряженную или незаряженную), которая отсоединяется от атома, который рассматривается как остаток

или основная часть молекулы, принимающей участие в указанной реакции (см. также РАС, 1994, 66, 1134).

Термин "сопряженный" обозначает соединение, которое содержит главным образом С атомы с sp^2 -гибридизацией (или необязательно также sp -гибридизацией), которые также могут быть заменены гетероатомами. В наиболее простом случае это представляет собой, например, соединение с чередующимися С-С простыми и двойными (или тройными) связями, но также включает соединения с такими звеньями, как 1,3-фенилен. "Главным образом" обозначает в этой связи, что соединение с природно (спонтанно) возникшими дефектами, которые могут приводить к прерыванию сопряжения, все еще рассматривается как сопряженное соединение.

Если специально не указано иначе, молекулярный вес представлен в виде среднечислового молекулярного веса M_n или средневесового молекулярного веса M_w , который определяется путем гелипроникающей хроматографии (GPC) относительно полистирольных стандартов. Степень полимеризации (n) обозначает среднечисловую степень полимеризации, представленную в виде $n=M_n/M_U$, где M_U представляет собой молекулярный вес единичного повторяющегося звена.

Термин "карбильная группа", как используется выше и ниже, обозначает любой моновалентный или мультивалентный органический радикальный компонент, который содержит по меньшей мере один атом углерода либо без любых неуглеродных атомов (такой как, например, $-C\equiv C-$), или необязательно в комбинации с по меньшей мере одним неуглеродным атомом, таким как N, O, S, P, Si, Se, As, Te или Ge (например, карбонил и др.). Термин "гидрокарбильная группа" обозначает карбильную группу, которая дополнительно содержит один или несколько атомов H и необязательно содержит один или несколько гетероатомов, таких как, например, N, O, S, P, Si, Se, As, Te или Ge.

Карбильная или гидрокарбильная группа, содержащая цепь из 3 или более атомов С, также может быть линейной, разветвленной и/или циклической, включая спиро- или конденсированные кольца.

Предпочтительные карбильные и гидрокарбильные группы включают алкил, алкокси, алкилкарбонил, алкоксикарбонил, алкилкарбонилокси и алкоксикарбонилокси, каждый из которых необязательно замещен и имеет от 1 до 40, предпочтительно от 1 до 25, более предпочтительно от 1 до 18 атомов углерода, кроме того, необязательно замещенный арил или арилокси, имеющий от 6 до 40, предпочтительно от 6 до 25 атомов углерода, кроме того, алкиларилокси, арилкарбонил, арилоксикарбонил, арилкарбонилокси и арилоксикарбонилокси, каждый из которых необязательно замещен и имеет от 6 до 40, предпочтительно от 7 до 40 атомов углерода.

Карбильная или гидрокарбильная группа может быть насыщенной или ненасыщенной ациклической группой, или насыщенной или ненасыщенной циклической группой.

Ненасыщенные ациклические или циклические группы предпочтительны, в особенности арильные, алкенильные и алкинильные группы (в особенности этинил). Если C_1-C_{40} карбильная или гидрокарбильная группа является ациклической, то группа может быть линейной или разветвленной. C_1-C_{40} карбильная или гидрокарбильная группа включает, например: C_1-C_{40} алкильная группа, C_2-C_{40} алкенильная группа, C_2-C_{40} алкинильная группа, C_3-C_{40} аллильная группа, C_4-C_{40} алкилдиенильная группа, C_4-C_{40} полиенильная группа, C_6-C_{18} арильная группа, C_2-C_{18} гетероарильная группа, C_6-C_{40} алкиларильная группа, C_6-C_{40} арилалкильная группа, C_4-C_{40} циклоалкильная группа, C_4-C_{40}

циклоалкенильная группа, и другие. Предпочтительными из вышеописанных групп являются C₁-C₂₀ алкильная группа, C₂-C₂₀ алкенильная группа, C₂-C₂₀ алкинильная группа, C₃-C₂₀ аллильная группа, C₄-C₂₀ алкилдиенильная группа, C₆-C₁₂ арильная группа, C₂-C₁₂ гетероарильная группа и C₄-C₂₀ полиенильная группа соответственно. Также включаются комбинации групп, имеющих атомы углерода, и групп, имеющих гетероатомы, такие как, например, алкинильная группа, предпочтительно этинил, который замещен силильной группой, предпочтительно триалкилсилильная группа.

Дальнейшие предпочтительные карбильные и гидрокарбильные группы включают прямоцепочечный, разветвленный или циклический алкил с 1-40, предпочтительно от 1 до 25 атомами углерода, который незамещен, моно- или полизамещен F, Cl, Br, I или CN, и где одна или несколько несмежных CH₂ групп необязательно заменены, в каждом случае независимо друг от друга, с помощью -O-, -S-, -NH-, -NR^{O-}, -SiR^OR^OO⁻, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -SO₂-, -CO-NR^{O-}, -NR^O-CO-, -NR^O-CO-NR^OO⁻, -CY¹=CY²- или -C≡C- таким образом, что O и/или S атомы не связаны непосредственно друг с другом, где Y¹ и Y² представляют собой независимо друг от друга H, F, Cl или CN, и R^O и R^OO⁻ представляют собой независимо друг от друга H или необязательно замещенный алифатический или ароматический углеводород с 1-20 атомами углерода.

R^O и R^OO⁻ предпочтительно выбирают из H, прямоцепочечного или разветвленного алкила с 1-12 атомами углерода или арила с 6-12 атомами углерода.

-CY¹=CY²- предпочтительно представляет собой -CH=CH-, -CF=CF- или -CH=C(CN)

Галоген представляет собой F, Cl, Br или I.

Предпочтительные алкильные группы включают, без ограничений, метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, изо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, 2-метилбутил, н-пентил, втор-пентил, циклопентил, н-гексил, циклогексил, 2-этилгексил, н-гептил, циклогептил, н-октил, циклооктил, додеканил, тетрадецил, гексадецил, трифторметил, перфтор-н-бутил, 2,2,2-трифторэтил, перфтороктил, перфторгексил и др.

Предпочтительные алкенильные группы включают, без ограничений, этенил, пропенил, бутенил, пентенил, циклопентенил, гексенил, циклогексенил, гептенил, циклогептенил, октенил, циклооктенил и др.

Предпочтительные алкинильные группы включают, без ограничений, этинил, пропинил, бутинил, пентинил, гексинил, октинил и др.

Предпочтительные алкоксигруппы включают, без ограничений, метокси, этокси, 2-метоксиэтокси, н-пропокси, изо-пропокси, н-бутокси, изо-бутокси, втор-бутокси, трет-бутокси, 2-метилбутокси, н-пентокси, н-гексокси, н-гептокси, н-октокси и др.

Предпочтительные аминогруппы включают, без ограничений, диметиламино, метиламино, метилфениламино, фениламино, и др.

Арильные группы могут быть одноядерными, то есть имеют только одно ароматическое кольцо (такое как, например, фенил или фенилен), или многоядерными, то есть имеют два или больше ароматических колец, которые могут быть конденсированы (такие как, например, нафтил или нафтилен), отдельно ковалентно связаны (такие как, например, бифенил), и/или комбинация как конденсированных, так и отдельно связанных ароматических колец. Предпочтительно арильная группа представляет собой ароматическую группу, которая по существу сопряжена на протяжении по существу целой группы.

Арил и гетероарил предпочтительно представляют собой моно-, би- или трициклическую ароматическую или гетероароматическую группу с вплоть до 25 атомами углерода, которая также может содержать сопряженные кольца и необязательно замещена.

5 Предпочтительные арильные группы включают, без ограничений, бензол, бифенилен, трифенилен, [1,1':3',1'']терфенил-2'-илен, нафталин, антрацен, бинафтилен, фенантрен, пирен, дигидропирен, хризен, перилен, тетрацен, пентацен, бензпирен, флуорен, инден, инденофлуорен, спиробифлуорен, и др.

10 Предпочтительные гетероарильные группы включают, без ограничений, 5-членные кольца, такие как пиррол, пиразол, имидазол, 1,2,3-триазол, 1,2,4-триазол, тетразол, фуран, тиофен, селенофен, оксазол, изоксазол, 1,2-тиазол, 1,3-тиазол, 1,2,3-оксадиазол, 1,2,4-оксадиазол, 1,2,5-оксадиазол, 1,3,4-оксадиазол, 1,2,3-тиадиазол, 1,2,4-тиадиазол, 1,2,5-тиадиазол, 1,3,4-тиадиазол, 6-членные кольца, такие как пиридин, пиридазин, пиримидин, пиразин, 1,3,5-триазин, 1,2,4-триазин, 1,2,3-триазин, 1,2,4,5-тетразин, 1,2,3,4-
15 тетразин, 1,2,3,5-тетразин, и сопряженные системы, такие как карбазол, индол, изоиндол, индолизин, индазол, бензимидазол, бензотриазол, пурин, нафtimiдазол, фенантримидазол, пир ид имидазол, пиразинимидазол, хиноксалинимидазол, бензоксазол, нафтоксазол, антроксазол, фенантроксазол, изоксазол, бензотиазол, бензофуран, изобензофуран, дибензофуран, хинолин, изохинолин, птеридин, бензо-5,6-
20 хинолин, бензо-6,7-хинолин, бензо-7,8-хинолин, бензоизохинолин, акридин, фенотиазин, феноксазин, бензопиридазин, бензопиримидин, хиноксалин, феназин, нафтиридин, азакарбазол, бензокарболин, фенантридин, фенантролин, тиено[2,3b]тиофен, тиено [3,2b]тиофен, дитиенотиофен, дитиенопиридин, изобензотиофен, дибензотиофен, бензотиадиазотиофен, или их комбинации. Гетероарильные группы могут быть
25 замещены алкильными, алкокси, тиоалкильными, фторовыми, фторалкильными или, кроме того, арильными или гетероарильными заместителями.

Предпочтительные арилалкильные группы включают, без ограничений, 2-толил, 3-толил, 4-толил, 2,6-диметилфенил, 2,6-диэтилфенил, 2,6-ди-изо-пропилфенил, 2,6-ди-трет-бутилфенил, о-трет-бутилфенил, м-трет-бутилфенил, п-трет-бутилфенил, 4-
30 феноксифенил, 4-фторфенил, 3-карбометоксифенил, 4-карбометоксифенил и др.

Предпочтительные алкиларильные группы включают, без ограничений, бензил, этилфенил, 2-феноксипропил, пропилфенил, дифенилметил, трифенилметил или нафталинилметил.

Предпочтительные арилокси группы включают, без ограничений, фенокси, нафтокси, 4-фенилфенокси, 4-метилфенокси, бифенилокси, антраценилокси, фенантренилокси и др.

Арильные, гетероарильные, карбильные и гидрокарбильные группы необязательно содержат один или несколько заместителей, предпочтительно выбранных из силила, сульфо, сульфонила, формила, амино, имино, нитрило, меркапто, циано, нитро, галогена, 40 C₁₋₁₂алкила, C₆₋₁₂ арила, C₁₋₁₂ алкокси, гидроксид, и/или их комбинации. Необязательные заместители могут содержать все химически возможные комбинации в одной и той же группе и/или множестве (предпочтительно двух) вышеуказанных групп (например, амино и сульфонила, если присоединены непосредственно друг с другом, представляют собой сульфамонийный радикал).

45 Предпочтительные заместители включают, без ограничений, F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR⁰R⁰⁰, -C(=O)X⁰, -C(=O)R⁰, -NR⁰R⁰⁰, необязательно замещенный силил, арил с 6-40, предпочтительно от 6 до 20 атомов углерода, гетероарил

с 2-40, предпочтительно от 2 до 20 атомов углерода, и неразветвленный или разветвленный алкил, алкокси, алкилкарбонил, алкокси-карбонил, алкилкарбонилокси или алкоксикарбонилокси с 1-20, предпочтительно от 1 до 12 атомов углерода, где один или несколько атомов Н необязательно заменены F или Cl, где R⁰ и R⁰⁰ имеют значения, 5
указанные выше, и X⁰ представляет собой галоген.

Особенно предпочтительные заместители выбирают из алкильных, алкокси, алкенильных, оксаалкильных, тиоалкильных, фторалкильных и фторалкокси групп, как определено для предпочтительных групп R^{1,2} ниже.

10 Если одна из R¹⁻⁴ представляет собой алкильный или алкокси радикал, то есть где концевая CH₂ группа заменена -O-, то она может быть прямоцепочечной или разветвленной. Она предпочтительно является прямоцепочечной и имеет от 2 до 8 атомов углерода и соответственно предпочтительно представляет собой этил, пропил, 15
бутил, пентил, гексил, гептил, октил, этокси, пропокси, бутокси, пентокси, гексилокси, гептокси, или октокси, кроме того, метил, нонил, децил, ундецил, додецил, тридецил, тетрадецил, пентадецил, нонокси, декокси, ундекокси, додекокси, тридекокси или тетрадекокси, например. Особенно предпочтительными являются n-гексил и n-додецил.

Если одна из R¹⁻⁴ представляет собой алкильную группу, где одна или несколько 20
CH₂ групп заменены -CH=CH-, то она может быть прямоцепочечной или разветвленной. Она предпочтительно является прямоцепочечной и имеет от 2 до 12 атомов углерода и, соответственно, предпочтительно представляет собой винил, проп-1-, или проп-2-енил, бут-1-, 2- или бут-3-енил, пент-1-, 2-, 3- или пент-4-енил, гекс-1-, 2-, 3-, 4-или гекс- 5-енил, гепт-1-, 2-, 3-, 4-, 5- или гепт-6-енил, окт-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- или окт-7-енил, нон- 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- или нон-8-енил, дец-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- или дец-9-енил, ундец- 25
1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- или ундец-10-енил, додец-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, -9, -10 или ундец-11-енил. Алкенильная группа может содержать C=C-связи с E- или Z-конфигурацией или их смесь.

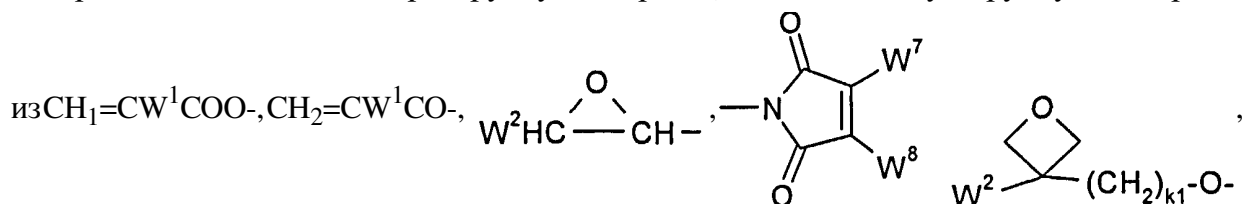
Если одна из R¹⁻⁴ представляет собой оксаалкил, то есть, где одна CH₂ группа 30
заменена -O-, предпочтительно представляет собой прямоцепочечный 2-оксапропил (=метоксиметил), 2- (=этокси метил) или 3-оксабутил (=2-метоксиэтил), 2-, 3-, или 4-оксапентил, 2-, 3-, 4-, или 5-оксагексил, 2-, 3-, 4-, 5-, или 6-оксагептил, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- или 7-оксаоктил, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- или 8-оксанонил или 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-или 9-оксадецил, 35
например.

Если одна из R¹⁻⁴ представляет собой тиоалкил, то есть, где одна CH₂ группа заменена 40
-S-, предпочтительно представляет собой прямоцепочечный тиометил (-SCH₃), 1-тиоэтил (-SCH₂CH₃), 1-тиопропил (=SCH₂CH₂CH₃), 1-(тиобутил), 1-(тиопентил), 1-(тиогексил), 1-(тиогептил), 1-(тиооктил), 1-(тиононил), 1-(тиодецил), 1-(тиоундецил) или 1-(тиододецил), где предпочтительно CH₂ группа, смежная с sp² гибридизированным винильным атомом углерода, заменена.

Если одна из R¹⁻⁴ представляет собой фторалкил или фторалкокси, то она 45
предпочтительно представляет собой прямоцепочечную группу (O)C_iF_{2i+1}, где i представляет собой целое число от 1 до 15, в частности CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₄F₉, C₅F₁₁, C₆F₁₃, C₇F₁₅ или C₈F₁₇, более предпочтительно C₆F₁₃, или соответствующую фторалкокси группу.

Полимеры могут быть замещены полимеризируемой или реакционно-способной группой, которая необязательно защищена в процессе образования полимера. Особенно предпочтительными полимерами этого типа являются полимеры формулы I, где R¹ обозначает P-Sp. Эти полимеры чрезвычайно пригодны в качестве полупроводников или материалов для переноса заряда, так они могут быть поперечно-связаны с помощью групп P, например, путем полимеризации in situ, в процессе или после обработки полимера в тонкую пленку для полупроводникового компонента, получая поперечно-сшитые полимерные пленки с высокой подвижностью носителей заряда и высокой термической, механической и химической стабильностью.

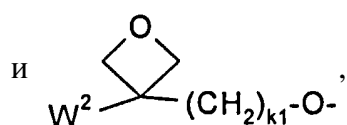
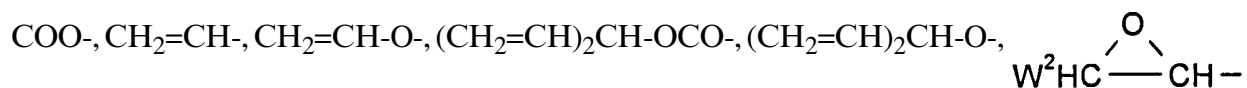
Предпочтительно полимеризируемую или реакционно-способную группу P выбирают



$CH_2=CW^2-(O)_{k_1}-$, $CH_3-CH=CH-O-$, $(CH_2=CH)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH)_2CH-O-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2N-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2N-CO-$, $HO-CW^2W^3-$, $HS-CW^2W^3-$, HW^2N- , $HO-CW^2W^3-NH-$, $CH_2=CW^1-CO-NH-$, $CH_2=CH-(COO)_{k_1}-Phe-(O)_{k_2}-$, $CH_2=CH-(CO)_{k_1}-Phe-(O)_{k_2}-$, $Phe-CH=CH-$, $HOOC-$, $OCN-$, и $W^4W^5W^6Si-$, где W¹ представляет собой H, F, Cl, CN, CF₃, фенил или алкил с 1-5 атомами углерода, в частности H, Cl или CH₃, W² и W³ независимо друг от друга представляют собой H или алкил с 1-5 атомами углерода, в частности H, метил, этил или н-пропил, W⁴, W⁵ и W⁶ независимо друг от друга представляют собой Cl, оксаалкил или оксакарбонилалкил с 1-5 атомами углерода, W⁷ и W⁸ независимо друг от друга представляют собой H, Cl или алкил с 1-5 атомами углерода, Phe представляет собой 1,4-фенилен, который необязательно замещен одной или несколькими группами L, как определено выше, и k₁ и k₂ независимо друг от друга представляют собой 0 или 1.

Альтернативно P представляет собой защищенное производное этих групп, которое не реакционно-способное в условиях, описанных для способа в соответствии с настоящим изобретением. Подходящие защитные группы известны квалифицированному специалисту и описаны в литературе, например, в Green, "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley and Sons, New York (1981), такие как, например, ацетали или кетали.

Особенно предпочтительными группами P являются $CH_2=CH-COO-$, $CH_2=C(CH_3)-$



или их защищенные производные.

Полимеризацию группу P можно осуществлять в соответствии с методами, которые

известны квалифицированному специалисту и описаны в литературе, например, в D.J.Broer; G.Challa; G.N.Mol, Macromol. Chem, 1991, 192, 59.

Термин «спейсерная группа» известен из уровня техники и подходящие спейсерные группы Sp известны квалифицированному специалисту (см., например, PureAppI. Chem. 73(5), 888 (2001)). Спейсерная группа Sp предпочтительно представляет собой формулу Sp'-X', такую как P-Sp-, представляет собой P-Sp'-X', где

Sp' представляет собой алкилен с вплоть до 30 атомов углерода, который незамещен или моно-, или полизамещен с помощью F, Cl, Br, I или CN, также одна или несколько несмежных CH₂ групп могут быть заменены, в каждом случае независимо друг от друга, с помощью -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- или -C≡C- таким образом, что O и/или S атомы не связаны непосредственно друг с другом,

X' представляет собой -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, CO-NR⁰-, -NR⁰-CO-, -NR⁰-CO-NR⁰⁰-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -CH=CR⁰-, -CY¹=CY²-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- или простую связь,

R⁰ и R⁰⁰ представляют собой независимо друг от друга H или алкил с 1-12 атомами углерода, и

Y¹ и Y² представляют собой независимо друг от друга H, F, Cl или CN.

X' предпочтительно представляет собой -O-, -S-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -CH=CR⁰-, -CY¹=CY²-, -C≡C- или простую связь, в частности -O-, -S-, -C≡C-, -CY¹=CY²- или простую связь. В другом предпочтительном варианте осуществления X' представляет собой группу, которая способна образовывать сопряженную систему, такую как -C≡C- или -CY¹=CY²-, или простую связь.

Типичные группы Sp' представляют собой, например, -(CH₂)_p-, -(CH₂CH₂O)_q-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂- или -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂- или -(SiR⁰R⁰⁰-O)_p-, где p представляет собой целое число от 2 до 12, q представляет собой целое число от 1 до 3 и R⁰ и R⁰⁰ имеет значения, указанные выше.

Предпочтительные группы Sp' представляют собой этилен, пропилен, бутилен, пентилен, гексилен, гептилен, октилен, нонилен, децилен, ундецилен, додецилен, октадецилен, этиленоксиэтилен, метиленоксибутилен, этилен-тиоэтилен, этилен-N-метил-иминоэтилен, 1-метилалкилен, этенилен, пропенилен и бутенилен, например.

Полимеры согласно настоящему изобретению могут быть синтезированы в соответствии с или аналогично методам, которые известны для специалиста в данной области техники и описаны в литературе. Другие методы получения можно найти в примерах. Например, подходяще они могут быть получены путем реакций арил-арил сочетания, такого как сочетание Ямамото, сочетание Сузуки, сочетание Стилла, сочетание Соногашира или сочетание Хека. Сочетание Сузуки и сочетание Ямамото являются особенно предпочтительными.

Мономеры, которые полимеризуются с образованием повторяющихся звеньев полимеров, могут быть получены в соответствии с методами, которые известны специалисту в данной области техники.

Другой аспект изобретения представляет собой способ приготовления полимера путем сочетания одного или нескольких идентичных или различных мономеров, основываясь на звене формулы I, друг с другом в реакции полимеризации.

5 Другой аспект изобретения представляет собой способ приготовления полимера путем сочетания одного или нескольких идентичных или различных мономеров, основываясь на звене формулы I, предпочтительно выбранных из формулы II или III, друг с другом и/или с одним или несколькими сомономерами, в реакции полимеризации, предпочтительно реакции арил-арил сочетания.

10 Подходящие и предпочтительные сомомеры представляют собой сомомеры следующих формул:



где Ar^1 , Ar^2 , R^7 и R^8 имеют значения, указанные выше.

15 Предпочтительные методы полимеризации представляют собой методы, которые приводят к C-C-сочетанию или C-N-сочетанию, такие как полимеризация Сузуки, как описано, например, в WO 00/53656, полимеризация Ямамото, как описано, например, в Т. Yamamoto и др., Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205 или в WO 2004/022626 A1, и сочетание Стилла. Например, если синтезируется линейный полимер путем
20 полимеризации Ямамото, то предпочтительно используют момеры, как описано выше, имеющие две реакционно-способные галогенидные группы $R^{7,8}$. Если синтезируется линейный полимер путем полимеризации Сузуки, предпочтительно используют мономер, как описано выше, где по меньшей мере одна реакционно-
25 способная группа $R^{7,8}$ представляет собой группу бороновой кислоты или производное бороновой кислоты.

Полимеризацию Сузуки можно использовать для получения гомополимеров, а также статистических, чередующихся и блок-неупорядоченных сополимеров. Статистические или блок-сополимеры могут быть получены, например, из вышеописанных мономеров
30 формулы II, где одна из реакционно-способных групп R^7 и R^8 представляет собой галоген и другая реакционно-способная группа представляет собой группу бороновой кислоты или производное бороновой кислоты. Синтез статистических, чередующихся и блок-сополимеров подробно описан, например, в WO 03/048225 A2 или WO 2005/014688 A2.

35 В качестве альтернативы галогенам, как описано выше, предпочтительные уходящие группы, которые представляют собой группы формулы $-O-SO_2Z$, можно использовать в качестве R^7 или R^8 , где Z представляет собой необязательно замещенный алкил, или арил, или их комбинацию, предпочтительно фторированный алкил с 1-12 атомами
40 углерода, или арил или алкиларил с 6-12 атомами углерода. Особенно предпочтительными примерами таких уходящих групп являются О-тозилат, О-мезилат, О-трифлат и О-нонафлат.

В полимеризации Сузуки применяют Pd(0) комплекс или Pd(II) соль. Предпочтительные Pd(0) комплексы представляют собой комплексы, которые несут по меньшей мере один фосфиновый лиганд, такой как Pd(Ph₃P)₄. Другой
45 предпочтительный фосфиновый лиганд представляет собой трис(орто-толил)фосфин, то есть Pd(o-Tol)₄. Предпочтительные Pd(II) соли включают ацетат палладия, то есть Pd(OAc)₂. Полимеризацию Сузуки осуществляют в присутствии основания, например

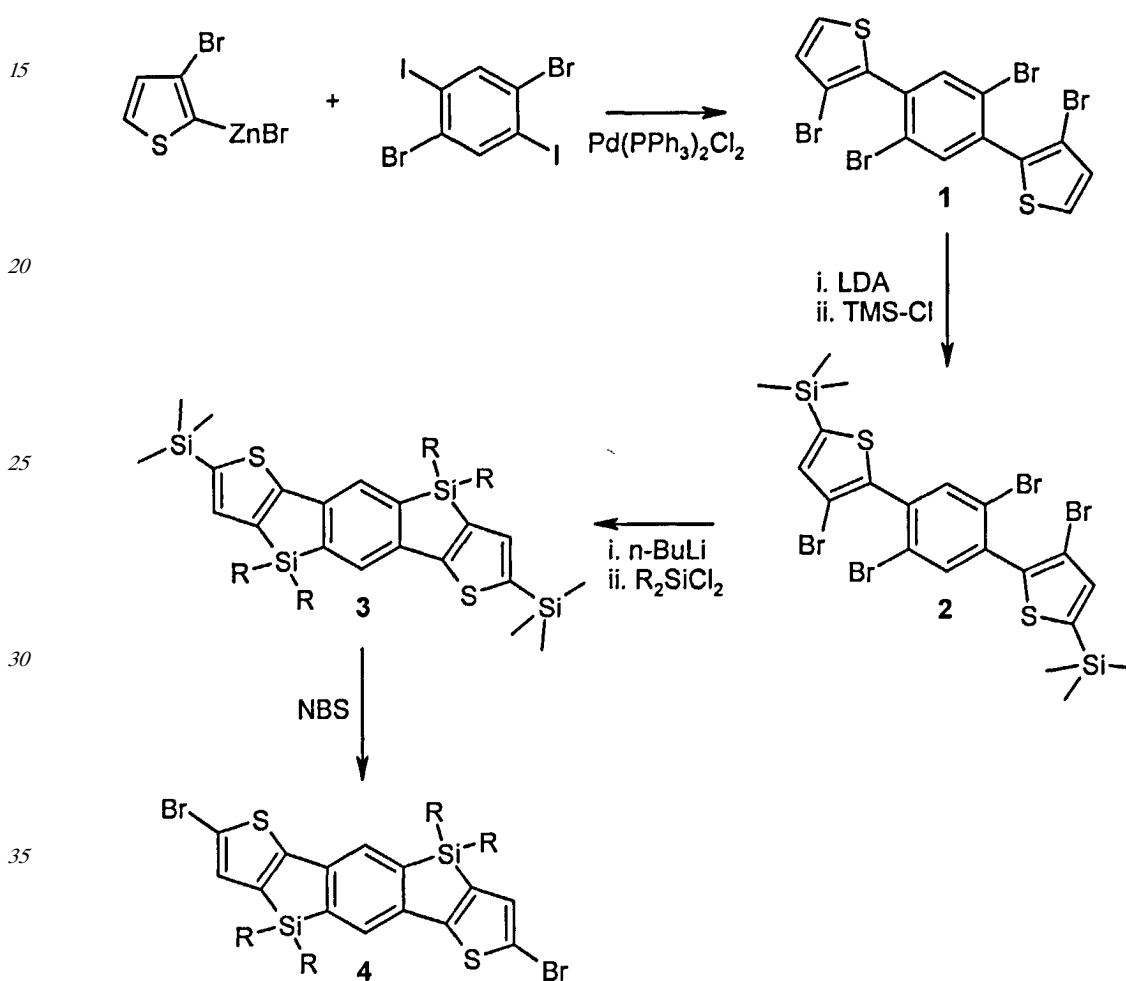
карбоната натрия, фосфата калия или органического основания, такого как карбонат тетраэтиламмония. В полимеризации Ямамото применяют Ni(0) комплекс, например бис(1,5-циклооктадиенил) никель(0).

Особенно подходящие и предпочтительные методы синтеза мономерных звеньев и мономеров формулы I и Ia и их гомо- и сополимеров формулы II и IIa иллюстрируются на схемах синтеза, представленных в настоящей заявке далее. В этом отношении R имеет одно из значений для R¹, представленных в формуле I.

Предпочтительные пути получения бензо[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']-бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофена) 7 примерно иллюстрируются на схемах 1-3.

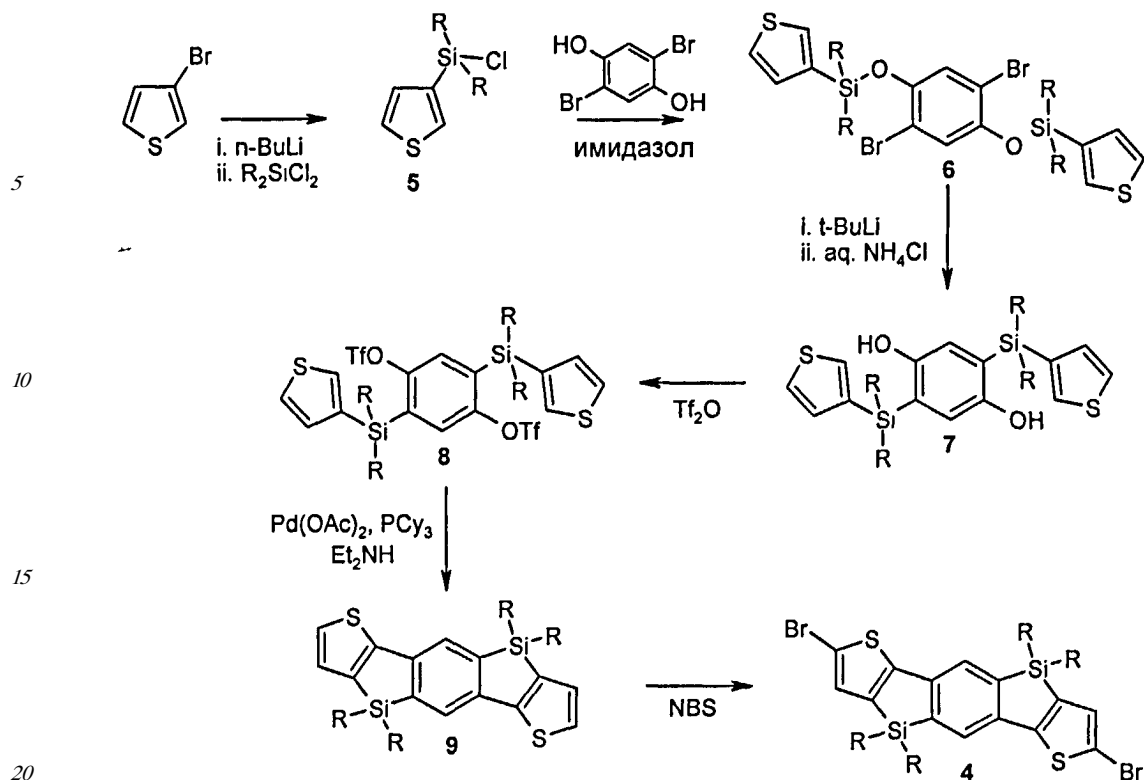
Предпочтительные пути получения бензо[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']-бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофена) 7 примерно иллюстрируется на схемах 1-2.

Схема 1



Бромид 3-бром-2-тиенилцинка сочетают с 1,4-дибром-2,5-дийодбензолом посредством катализируемого палладием сочетания Негиши, получая тетрабромид 1. Тетрабромид 1 обрабатывают с диизопропиламидом лития при криогенных температурах с последующей обработкой хлортриметилсиланом, получая TMS-защищенный тетрабромид 2. При обработке 2 с н-бутиллитием при криогенных температурах с последующей обработкой диалкилдихлорсиланом получают TMS-защищенный бензобис(силолотииофен) 3. При обработке 3 с N-бромсукцинимидом получают бензобис(силолотииофен) дибромид 4.

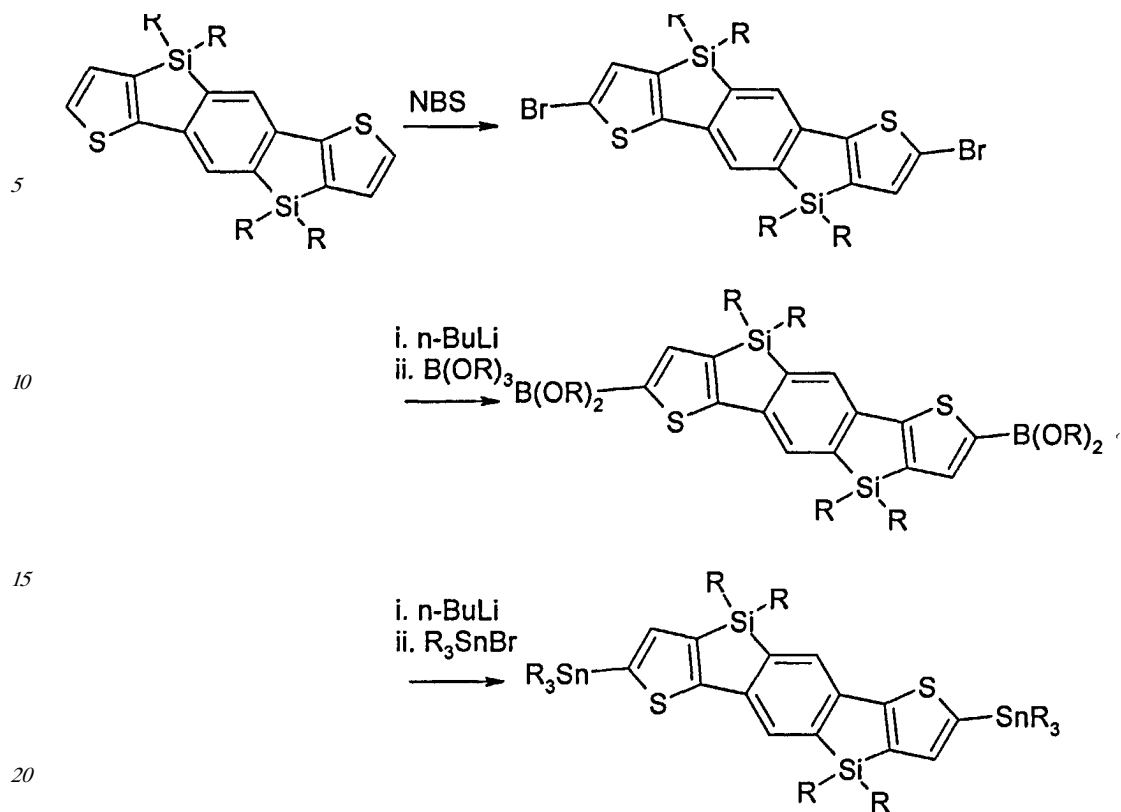
Схема 2



Осуществляя метод, аналогичный описанному Shimizu и др. (Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 9760), бензобис(силотиофен) 9 может быть получен следующим образом: 3-бромтиофен обрабатывают с н-бутиллитием при криогенных температурах с последующей обработкой диалкилдихлорсиланом, получая хлорсилан 5. При взаимодействии 5 с 2,5-дибромгидрохиноном в присутствии имидазола получают простой силиловый эфир 6. При обработке 6 с трет-бутиллитием при криогенных температурах, затем с водным хлоридом аммония при комнатной температуре получают силил фенол 7. Силил фенол 7 обрабатывают с трифторметансульфоновым ангидридом в присутствии основания, получая дитрифлат 8. Взаимодействие 8 с ацетатом палладия (II), трициклогексилфосфином и диэтиламино приводит к внутримолекулярному сочетанию и получают бензобис(силотиофен) 9. При обработке 9 с N-бромсукцинимидом получают бензобис(силотиофен) дибромид 4.

Функционализация бензо[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']-бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофена) примерно иллюстрируется на схеме 3.

Схема 3



Гомополимеризация бензо[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']-бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофена)
 примерно иллюстрируется на схеме 4.

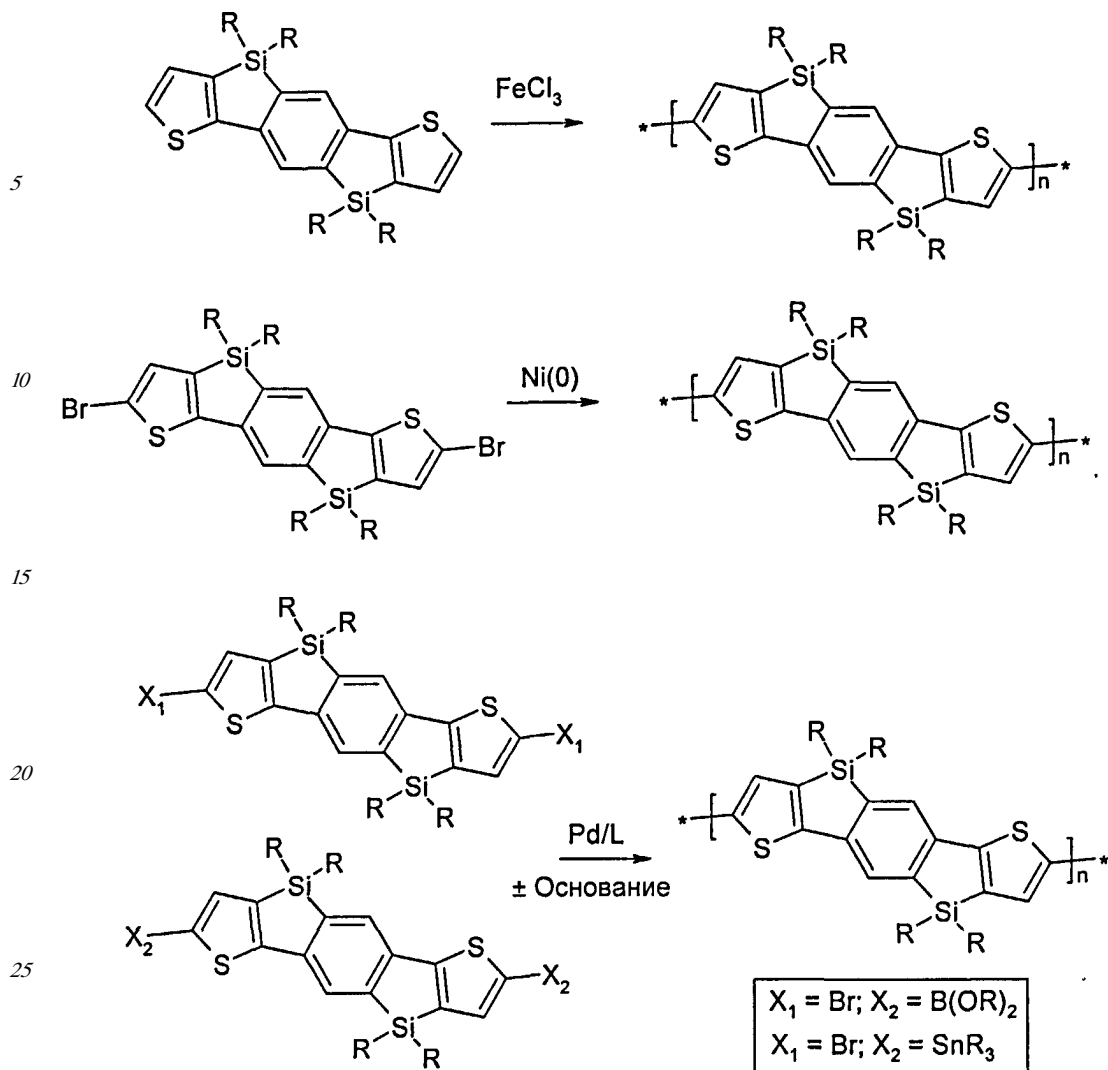
25 Схема 4

30

35

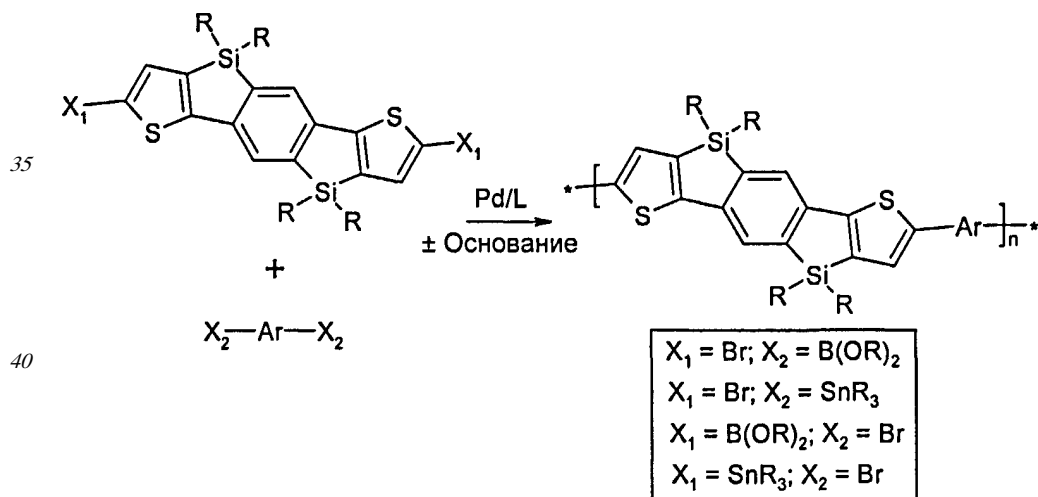
40

45



30 Сополимеризация бензо[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']-бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофена) примерно иллюстрируется на схеме 5.

Схема 5



45 Новые методы получения полимеров, описанные выше и ниже, составляют другой аспект изобретения.

Полимеры в соответствии с настоящим изобретением пригодны в качестве переносящих заряд, полупроводниковых, электропроводящих, фотопроводящих или светоизлучающих материалов в оптических, электрооптических, электронных,

электрорлюминесцентных или фотоллюминесцентных компонентах или устройствах.

Особенно предпочтительными устройствами являются OFET, TFT, IC, логические схемы, конденсаторы, RFID радиометки, OLED, OLET, OPV, фотоэлементы, лазерные диоды, фоторезисторы, фотодетекторы, электрофотографические устройства, электрофотографические записывающие устройства, органические запоминающие устройства, сенсорные устройства, слои с инъекцией заряда, диоды Шоттки, планаризирующие слои, антистатические пленки, проводящие подложки и проводящие схемы. В этих устройствах полимеры согласно настоящему изобретению обычно применяются в виде тонких слоев или пленок.

OFET, где органический полупроводниковый (OSC) материал представлен в виде тонкой пленки между изолирующим слоем затвора и стоком и электродом истока, в целом известны, и описаны, например, в US 5,892,244, WO 00/79617, US 5,998,804, и в ссылках, процитированных в разделе уровня техники. Благодаря преимуществам, таким как низкая стоимость производства, используя свойства растворимости полимеров в соответствии с изобретением и, следовательно, способность к обработке больших поверхностей, предпочтительными применениями этих FET являются, например, применения в интегральной схемотехнике, TFT дисплеях и приборах системы безопасности.

Полимеры в соответствии с настоящим изобретением также могут применяться в полимерных смесях, например, совместно с другими полимерами, обладающими свойствами переноса заряда, полупроводниковыми, электропроводящими, фотопроводящими и/или светоизлучающими полупроводниковыми свойствами, или, например, с полимерами, обладающими дыроболирующими или электрон-блолирующими свойствами, для применения в качестве промежуточных слоев или заряд-блолирующих слоев в OLED устройствах. Следовательно, другой аспект изобретения относится к полимерной смеси, которая содержит один или несколько полимеров в соответствии с настоящим изобретением и один или несколько других полимеров, обладающих одним или несколькими вышеуказанными свойствами. Эти смеси могут быть получены с помощью общеизвестных методов, которые описаны в уровне техники и известны специалисту в данной области техники. Обычно полимеры смешивают друг с другом или растворяют в подходящих растворителях, и растворы объединяют.

Другой аспект изобретения относится к составу, содержащему один или несколько полимеров или полимерных смесей, как описано выше и ниже, и один или несколько органических растворителей.

Примеры подходящих и предпочтительных органических растворителей включают, без ограничений, дихлорметан, трихлорметан, моноклорбензол, о-дихлорбензол, тетрагидрофуран, анизол, морфолин, толуол, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол, 1,4-диоксан, ацетон, метилэтилкетон, 1,2-дихлорэтан, 1,1,1-трихлорэтан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, этил ацетат, н-бутил ацетат, диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, тетралин, декалин, индан, метил бензоат, этил бензоат, мезитилен и/или их смеси.

Концентрация полимеров в растворе предпочтительно равна от 0,1 до 10% по весу, более предпочтительно от 0,5 до 5% по весу. Необязательно раствор также содержит один или несколько связующих для доведения реологических свойств, как описано, например, в WO 2005/055248 A1.

После подходящего смешивания и старения растворы оценивают согласно одной из следующих категорий: полный раствор, пограничный раствор или нерастворимый. Контурная линия используется для оценки растворимости по параметру пределов

образования водородных связей для разделения растворимости и нерастворимости. 'Полные' растворители, растворители, подпадающие в область растворимости, могут быть выбраны из литературных значений, таких как опубликованные в «Crowley, J.D., Teague, G.S. Jr и Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology, 38, No 496, 296 (1966)». Также можно использовать смеси растворителей и они могут быть идентифицированы, как описано в «Solvents, W.H.Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, с. 9-10, 1986». Такая процедура может привести к смеси 'не' растворителей, которые будут растворять оба полимера согласно настоящему изобретения, хотя является желательным иметь по меньшей мере один истинный растворитель в смеси.

Полимеры в соответствии с настоящим изобретением также можно использовать в сформированных OSC слоях в устройствах, как описано выше и ниже. Для применений в современной микроэлектронике в целом является желательным создавать небольшие структуры или схемы для уменьшения стоимости (больше площади устройство/звено), и энергозатрат. Компоновку тонких слоев, содержащих полимер в соответствии с настоящим изобретением, можно осуществлять, например, путем фотолитографии, электронно-лучевой литографии или лазерной компоновки.

Для применения в качестве тонких слоев в электронных или электрооптических устройствах полимеры, полимерные смеси или составы согласно настоящему изобретению могут быть осаждены с помощью любого подходящего метода. Жидкие покрытия устройств являются более желательными по сравнению с технологиями вакуумного осаждения. Методы осаждения растворов являются особенно предпочтительными. В составах согласно настоящему изобретению можно применять различные техники жидких покрытий. Предпочтительные методики осаждения включают, без ограничений, нанесение покрытия методом погружения, покрытие, полученное методом центрифугирования, струйную печать, высокую печать, трафаретную печать, покрытие, наносимое ножевым устройством, ротационную печать, обратнo-ротационную печать, офсетную печать, флексографическую печать, рулонную печать, нанесение покрытия распылением, нанесение покрытия при помощи щетки или тампонную печать. Струйная печать является особенно предпочтительной, поскольку она позволяет получать лазеры и устройства с высоким разрешением.

Выбранные составы согласно настоящему изобретению могут наноситься на предварительно приготовленные субстраты устройств путем струйной печати или микродиспергирования. Предпочтительно можно использовать промышленные пьезоэлектрические печатающие головки, такие как, но не ограничиваясь только ими, которые выпускаются следующими производителями Aprion, Hitachi-Koki, InkJet Technology, On Target Technology, Picojet, Spectra, Trident, Haar, для нанесения слоя органического полупроводника на субстрат.

Дополнительно можно использовать полупромышленные головки, такие как те, которые выпускаются Brother, Epson, Konica, Seiko Instruments Toshiba TEC, или микродиспенсеры с единичной форсункой, такие как те, которые производятся Microdrop и Microfab.

Для нанесения путем струйной печати или микродиспергирования полимеры сначала должны быть растворены в подходящем растворителе. Растворители должны соответствовать критериям, указанным выше, и не должны обладать любым нежелательным действием на выбранную печатающую головку. Дополнительно, растворители должны иметь точки кипения $>100^{\circ}\text{C}$, предпочтительно $>140^{\circ}\text{C}$ и более предпочтительно $>150^{\circ}\text{C}$ для предотвращения проблем работоспособности, вызываемых высушиванием раствора внутри печатной головки. Кроме растворителей, указанных

выше, подходящие растворители включают замещенные и незамещенные производные ксилола, ди-С₁₋₂-алкил формаид, замещенные и незамещенные анизолы и другие производные простых эфиров фенола, замещенные гетероциклы, такие как замещенные пиридины, пиразины, пиримидины, пирролидиноны, замещенные и незамещенные N,N-ди-С₁₋₂-алкиланилины и другие фторированные или хлорированные ароматические соединения.

Предпочтительный растворитель для осаждения полимера в соответствии с настоящим изобретением путем струйной печати содержит производное бензола, которое имеет бензольное кольцо, замещенное одним или несколькими заместителями, где общее число атомов углерода для одного или нескольких заместителей равно по меньшей мере трем. Например, производное бензола может быть замещено пропильной группой или тремя метильными группами, в каждом случае в целом присутствует по меньшей мере три атома углерода. Такой растворитель предоставляет возможность образования струйной жидкости, которая содержит растворитель с полимером, что уменьшает или предотвращает закупорку струй и разделения компонентов при распылении. Растворитель(и) могут включать растворители, которые выбраны из следующего перечня примеров: додецилбензол, 1-метил-4-трет-бутилбензол, терпинеол лимонен, изодурол, терпинолен, цимен, диэтилбензол. Растворитель может представлять собой смесь растворителей, которая представляет собой комбинацию двух или более растворителей, каждый растворитель предпочтительно имеет точку кипения >100°C, более предпочтительно >140°C. Такой(ие) растворитель(и) также усиливает(ют) образование пленки в осажденном слое и уменьшает дефекты в слое.

Струйная жидкость (которая представляет собой смесь растворителя, связующего полупроводникового соединения) предпочтительно имеет вязкость при 20°C 1-100 мПа·с, более предпочтительно 1-50 мПа·с и наиболее предпочтительно 1-30 мПа·с.

Полимеры или составы в соответствии с настоящим изобретением дополнительно могут содержать один или несколько дополнительных компонентов, таких как, например, поверхностно-активные соединения, замасливатели, смачивающие агенты, диспергирующие агенты, гидрофобные агенты, адгезионные средства, агенты для снижения гидравлических потерь, противовспенивающие присадки, деаэраторы, разбавители, которые могут быть реакционно-способными или неакционно-способными, вспомогательные вещества, красители, красящие вещества или пигменты, сенсibiliзирующие вещества, стабилизаторы, наночастицы или ингибиторы.

OFET устройство в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно содержит:

- электрод истока,
- электрод стока,
- электрод затвора,
- органический полупроводниковый (OSC) слой,
- один или несколько изолирующих слоев затвора,
- необязательно субстрат,

где OSC слой содержит один или несколько полимеров в соответствии с настоящим изобретением.

Электроды затвора, истока и стока и изолирующий и полупроводниковый слои в OFET устройстве могут быть встроены в любой последовательности при условии, что электрод истока и стока отделены от электрода затвора с помощью изолирующего слоя, электрод затвора и полупроводниковый слой оба контактируют с изолирующим слоем, и электрод истока и электрод стока оба контактируют с полупроводниковым

слоем. OFET устройство может быть устройством с верхним затвором или устройством с нижним затвором. Подходящие структуры и способы приготовления OFET устройства известны специалистам в данной области техники и описаны в литературе, например, в WO 03/052841.

5 OPV устройство в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно содержит:

- электрод с низкой работой выхода (например, алюминий),
- электрод с высокой работой выхода (например, ITO), один из которых является светопроницаемым,

10 - бислой, который состоит из дырочно-транспортирующего и электрон-транспортирующего материала; бислой может существовать в виде двух отдельных слоев или в виде составной смеси, так называемый объемный гетеропереход (BHJ) (см., например, Coakley, K.M. и McGehee, M.D. Chem. Mater. 2004, 16, 4533),

- необязательный проводящий полимерный слой (такой как, например, PEDOT:PSS) для модификации работы выхода электрода с высокой работой выхода для обеспечения омического контакта для дырки,

15 - необязательное покрытие на электроде с высокой работой выхода (такое как LiF) для обеспечения омического контакта для электронов.

Дырочно-транспортирующий полимер в смеси существует в одном из полимеров согласно настоящему изобретению. Электрон-транспортирующий материал может представлять собой неорганический материал, такой как оксид цинка или селенид кадмия, или органический материал, такой как производное фуллерена (например, PCBM, [сложный метиловый эфир (6,6)-фенил С61-масляной кислоты] или полимер, см., например, Coakley, K.M. и McGehee, M.D. Chem. Mater. 2004, 16, 4533). Для составной смеси может быть необходимой необязательная стадия отжига для оптимизации морфологии смеси и, следовательно, функционирования OPV устройства.

Для применения в системах безопасности, OFET и другие устройства с полупроводниковыми материалами в соответствии с настоящим изобретением, такие как транзисторы или диоды, можно использовать для RFID радиометок или 30 разграничения по категориям доступа для аутентификации и предотвращения фальсификации ценных документов, таких как банкноты, кредитные карточки или документы, удостоверяющие личность, национальные документы, удостоверяющие личность, лицензии или любой продукт с денежной ценностью, такой как марки, билеты, акции, чеки и др.

35 Альтернативно, материалы в соответствии с изобретением можно применять в органических светоизлучающих устройствах или диодах (OLED), например, для применения в дисплеях или в виде задней подсветки, например, жидких кристаллических дисплеев. Обычные OLED реализуются используя многослойные структуры.

Эмиссионный слой обычно располагается в промежутках между одним или несколькими 40 электрон-транспортирующим и/или дырочно-транспортирующими слоями. При применении электрического напряжения электроны и дырки в качестве носителей заряда движутся по направлению к эмиссионному слою, где их рекомбинация приводит к возбуждению и, следовательно, люминесценции люминофорных звеньев, содержащихся в эмиссионном слое. Соединения, материалы и пленки в соответствии с изобретением

45 могут применяться в одном или нескольких слоях для переноса заряда и/или в эмиссионном слое, в соответствии с их электрическими и/или оптическими свойствами. Кроме того, их применение в эмиссионном слое является чрезвычайно благоприятным, если соединения, материалы и пленки в соответствии с изобретением сами проявляют

электролюминесцентные свойства или содержат электролюминесцентные группы или соединения. Отбор, характеристика, а также обработка подходящих мономерных, олигомерных и полимерных соединений или материалов для применения в OLED в целом известны специалисту в данной области техники, см., например, Meerholz, Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128 и литературу, процитированную в этих источниках.

В соответствии с другим применением, материалы согласно я настоящему изобретению, в особенности те, которые проявляют фотолюминесцентные свойства, могут применяться в качестве материалов источников света, например, устройств отображения, например, как описано в EP 0889350 A1 или C. Weder и др., Science, 279, 1998, 835-837.

Дальнейший аспект изобретения относится как к окисленной, так и к восстановленной форме полимеров в соответствии с настоящим изобретением. Потеря либо захват электронов приводит к образованию чрезвычайно делокализованной ионной формы, которая имеет высокую удельную электропроводность. Это может происходить при обработке общеизвестными легирующими примесями. Подходящие легирующие примеси и способы легирования известны специалисту в данной области техники, например, из EP 0528662, US 5,198,153 или WO 96/21659.

Процесс легирования обычно предусматривает обработку полупроводникового материала с окислителем или восстановителем в окислительно-восстановительной реакции, получая делокализованные ионные центры в материале, с соответствующими противоионами, имеющими происхождения из применяемых легирующих добавок. Подходящие способы легирования включают, например, осуществление легирующего выпаривания при атмосферном давлении или при пониженном давлении, электрохимического легирования в растворе, содержащем легирующую добавку, контактирование легирующей добавки с полупроводниковым материалом для осуществления термической диффузии, и внедрения ионов легирующей добавки в полупроводниковый материал.

Если электроны используются в качестве носителей, то подходящие легирующие примеси представляют собой, например, галогены (например, I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr и IF), кислоты Льюиса (например, PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BCl₃, SbCl₅, BBr₃ и SO₃), протонные кислоты, органические кислоты, или аминокислоты (например, HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, FSO₃H и ClSO₃H), соединения переходных металлов, (например, FeCl₃, FeOCl, Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₅, WCl₆, UF₆ и LnCl₃ (где Ln представляет собой лантаноид), анионы (например, Cl⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻, и анионы различных сульфоновых кислот, такие как арил-SO₃⁻). Если в качестве носителей используются дыры, то примерами легирующих добавок являются катионы (например, H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ и Cs⁺), щелочные металлы (например, Li, Na, K, Rb, и Cs), щелочно-земельные металлы (например, Ca, Sr, и Ba), O₂, XeOF₄, (NO₂⁺)(SbF₆⁻), (NO₂⁺)(SbCl₆⁻), (NO₂⁺)(BF₄⁻), AgClO₄, H₂IrCl₆, La(NO₃)₃·6H₂O, FSO₂OOSO₂F, Eu, ацетилхолин, R₄N⁺, (R представляет собой алкильную группу), R₄P⁺ (R представляет собой алкильную группу), R₆As⁺ (R представляет собой алкильную группу), и R₃S⁺ (R

представляет собой алкильную группу).

Проводящую форму полимеров согласно настоящему изобретению можно использовать в качестве органического «металла» в применениях, включая, но не ограничиваясь только ими, слои с инжекцией заряда и ИТО планаризирующие слои в OLED
5 применениях, пленки для плоских индикаторных панелей и сенсорных экранов, антистатические пленки, печатные электропроводящие подложки, схемы или каналы в электронных применениях, таких как платы с печатным монтажом и конденсаторы.

В соответствии с другим применением материалы согласно настоящему изобретению можно использовать самостоятельно или совместно с другими материалами в или в
10 качестве ориентирующих слоев в LCD или OLED устройствах, как описано, например, в US 2003/0021913. Применение соединений, переносящих заряд, в соответствии с настоящим изобретением может повышать удельную электропроводность ориентирующего слоя. Когда они применяются в LCD, то эта повышенная удельная электропроводность может уменьшать побочные остаточные эффекты постоянного
15 тока в переключаемой LCD ячейке и подавлять послеизображение или, например, в сегнетоэлектрических LCD, уменьшать остаточный заряд, получаемый путем переключения заряда самопроизвольной поляризации сегнетоэлектрических LC. Когда они применяются в OLED устройстве, содержащем светоизлучающий материал, нанесенный на ориентирующий слой, то эта повышенная удельная электропроводность
20 может усиливать электролюминесценцию светоизлучающего материала. Соединения или материалы в соответствии с настоящим изобретением, обладающие мезогенными или жидкокристаллическими свойствами, могут образовывать ориентированные анизотропные пленки, как описано выше, которые чрезвычайно пригодны в качестве ориентирующих слоев для индуцирования или усиления ориентации в жидкой
25 кристаллической среде, обеспеченные на указанной анизотропной пленке. Материалы согласно настоящему изобретению также могут комбинироваться с фотоизомеризуемыми соединениями и/или хромофорами для применения в или в качестве фотоориентирующих слоев, как описано в US 2003/0021913.

В соответствии с другим применением материалы согласно настоящему изобретению,
30 в особенности их водорастворимые производные (например, с полярными или ионными боковыми группами) или ионно легированные формы, могут применяться в качестве химических сенсоров или материалов для обнаружения и дискриминации ДНК последовательностей. Такие применения описаны, например, в L. Chen, D.W.McBranch, H.Wang, R.Helgeson, F.Wudl и D.G.Whitten, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1999, 96, 12287;
35 D.Wang, X.Gong, P.S.Heeger, F.Rininsland, G.C.Bazan и A.J.Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2002, 99, 49; N. DiCesare, M.R.Pinot, K.S.Schanze и J.R.Lakowicz, Langmuir 2002, 18, 7785; D.T.McQuade, A.E.Pullen, T.M.Swager, Chem. Rev. 2000, 100, 2537.

Если в контексте специально не указано иначе, как используется в настоящей заявке, множественные формы терминов, используемые в настоящей заявке, рассматриваются
40 как включающие единичную форму и наоборот.

Для всего описания и пунктов формулы настоящей заявки слова «содержат» и «включают» и варианты этих слов, например, «содержащий» и «включающий», обозначают «включая, но не ограничиваясь только ими» и не предназначены для исключения других компонентов.

Следует принять во внимание, что могут быть осуществлены модификации вышеописанных вариантов осуществления изобретения, которые все еще подпадают под объем настоящего изобретения. Каждый характерный признак, раскрытый в настоящей заявке, если специально не указано иначе, может быть заменен

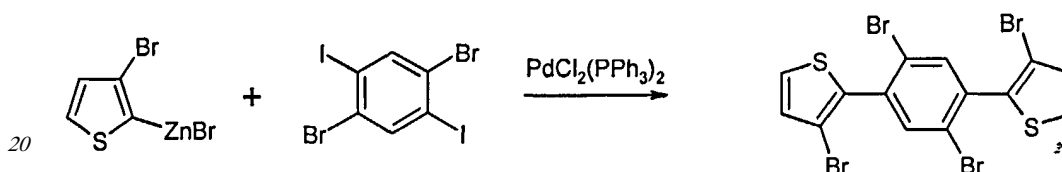
альтернативными характерными признаками, служащими для идентичной, эквивалентной или сходной цели. Таким образом, если специально не указано иначе, каждый описанный характерный признак является только одним из примеров родовых наборов эквивалентных или сходных характерных признаков.

- 5 Все из характерных признаков, раскрытых в настоящей заявке, могут быть объединены в любой комбинации, за исключением комбинаций, в которых по меньшей мере некоторые из таких характерных признаков и/или стадий являются взаимоисключающими. В частности, предпочтительные характерные признаки применимы во всех аспектах изобретения и могут использоваться в любой комбинации.
- 10 Аналогичным образом, признаки, описанные в несущественных комбинациях, могут использоваться отдельно (не в комбинации).

Далее изобретение описывается более подробно со ссылкой на следующие примеры, которые являются только иллюстративными и не ограничивают объем изобретения.

Пример 1

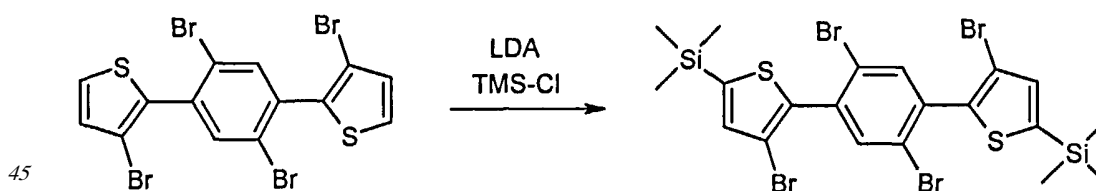
- 15 Получение 2,2'-(2,5-дибромбензол-1,4-диил)бис(3-бромтиофена):



- В высушенную в печи колбу объемом 2000 см³ загружали 1,4-дибром-2,5-дйодбензол (61,00 г, 125,1 ммоль), дихлорбис(трифенилфосфин)палладий(II) (2,195 г, 3,127 ммоль) и безводный тетрагидрофуран (300 см³). После растворения исходных веществ
- 25 переносили раствор 0,5 М 3-бромид бром-2-тиенилцинка в тетрагидрофуране (500 см³, 250,2 ммоль), используя канюлю, и реакцию нагревали до 85°C в течение 3 часов. Реакцию охлаждали в течение ночи и белый осадок отфильтровали. Этот осадок промывали водой (750 см³) и метанолом (250 см³), получая 25,77 г указанного в заглавии
- 30 продукта. После этого продукт восстанавливали из первоначального фильтрата.

- Фильтрат редуцировали приблизительно до 90 см³ в вакууме и затем добавляли 500 см³ метанола. Осадок отфильтровали, промывали водой (750 см³) и метанолом (250 см³) и в завершение растирали в порошок три раза в горячем пропан-2-оле, получая
- 35 дополнительно 12,72 г указанного в заглавии продукта. (38,49 г, Выход 55%). ЯМР (¹H, 300 МГц, CDCl₃): δ 7,71 (s, 2H); 7,42 (d, J=5,3 Гц, 2H); 7,09 (d, J=5,3 Гц, 2H). ЯМР (¹³C, 75 МГц, CDCl₃): δ 136,62; 136,10; 135,16; 130,50; 126,97; 123,52; 111,78.

- 40 Получение 2,2'-(2,5-дибромбензол-1,4-диил)бис(3-бром-5-триметилсилил-тиофена):



В высушенную в печи трехгорлую колбу объемом 1000 см³ загружали 2,2'-(2,5-дибромбензол-1,4-диил)бис(3-бромтиофен) (12,00 г, 21,51 ммоль) и безводный THF (430

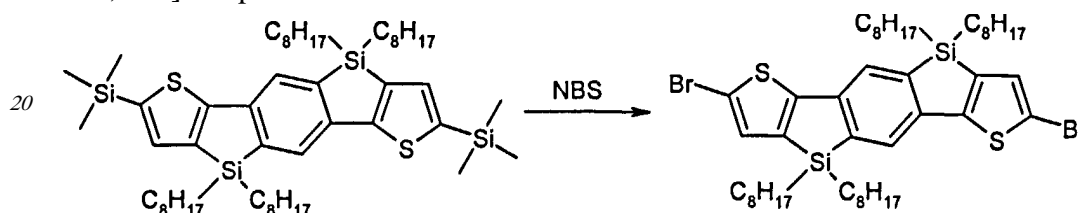
см³). Реакцию охлаждали до -78°C, используя ацетоновую баню с сухим льдом, и затем по каплям добавляли 2,0 М раствора (22,0 см³, 44,1 ммоль) диизопропиламида лития в тетрагидрофуране/гептане/этилбензоле. После завершения добавления реакционную смесь выдерживали при -78°C в течение часа, и затем быстро добавляли

хлортриметилсилан (6,00 см³, 47,3 ммоль). Реакции позволяли достичь 23°C в течение ночи, и затем добавляли метанол (100 см³) и воду (400 см³). Смесь экстрагировали простым диэтиловым эфиром (3×300 см³). Объединенные органические фазы промывали

разведенной водной соляной кислотой (3×250 см³) и водой (300 см³), высушивали над сульфатом магния, и затем растворитель удаляли в вакууме. Неочищенный продукт перекристаллизовывали в пропан-2-оле, получая указанный в заглавии продукт. (11,12 г, Выход: 74%). ЯМР (¹H, 300 МГц, CDCl₃): δ 7,68 (s, 2H); 7,16 (s, 2H); 0,36 (s, 18H). ЯМР

(¹³C, 75 МГц, CDCl₃): δ 142,52; 139,96; 136,60; 136,39; 136,25; 123,11; 112,71, -0,16.

Получение 2,7-дибром-5,5,10,10-тетраоктилбензо[1'',2'':4,5:4'',5'':4',5']-бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофена:

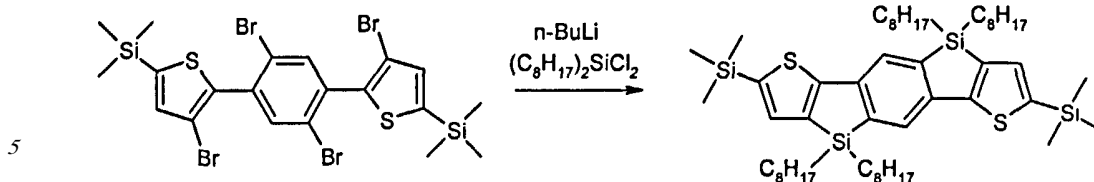


В высушенную в печи колбу объемом 50 см³ загружали 5,5,10,10-тетраоктилбензо-2,7-бистриметилсилил-бензо[1'',2'':4,5:4'',5'':4',5']-бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофен (0,900 г, 1,01 ммоль) и безводный тетрагидрофуран (30 см³). После растворения твердого вещества, N-бромсукцинимид (0,360 г, 2,02 ммоль) добавляли тремя порциями. За осуществлением реакции наблюдали с помощью ВЭЖХ, и небольшие порции (10 мг) N-бромсукцинимида добавляли до завершения реакции. Реакцию закачивали водой (75

см³) и экстрагировали простым диэтиловым эфиром (3×50 см³). Объединенные органические фракции высушивали над сульфатом магния, фильтровали и упаривали в вакууме. Неочищенный продукт очищали путем колоночной хроматографии на диоксиде кремния с петролейным эфиром в качестве элюента и затем три раза через диоксид кремния в обращенной фазой (C18) сначала с тетрагидрофураном/ацетонитрилом (50:50, объем), затем с тетрагидрофураном/ацетонитрилом (40:60, объем) и в завершение тетрагидрофураном/ацетонитрилом (50:50, объем) в качестве элюента.

(295 мг, Выход: 32%). ЯМР (¹H, 300 МГц, CDCl₃): δ 7,42 (s, 2H); 7,05 (s, 2H); 1,36 (m, 8H); 1,22 (m, 40H); 0,93 (m, 8H); 0,86 (t, J=6,8 Гц, 12H). ЯМР (¹³C, 75 МГц, CDCl₃): δ 157,28; 142,20; 141,11; 140,03; 132,52; 125,03; 112,26; 33,38; 32,01; 29,37; 29,25; 24,14; 22,81; 14,26; 12,09.

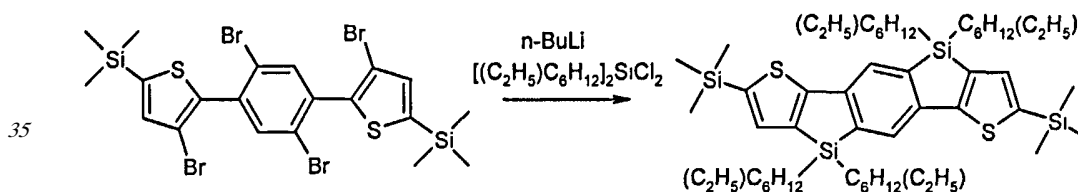
Получение 5,5,10,10-тетраоктил-2,7-бистриметилсилил-бензо[1'',2'':4,5:4'',5'':4',5']-бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофена:



В высушенную в печи трехгорлую колбу объемом 1000 см³ загружали 2,2'-(2,5-дибромбензол-1,4-диил)бис(3-бром-5-триметилсилилтиофен) (6,500 г, 9,255 ммоль) и безводный тетрагидрофуран (325 см³). Реакцию охлаждали до -78°C, используя ацетоновую баню с сухим льдом и 2,5 М раствор н-бутиллития в гексанах (16,7 см³, 41,6 ммоль) по каплям добавляли в течение 30 минут. За осуществлением литий-галогеновой обменной реакции наблюдали с помощью ГХ-МС. Дополнительное количество 2,5 М раствора н-бутиллития в гексанах (0,57 см³, 1,43 ммоль) добавляли для полного завершения литий-галогеновой обменной реакции, и затем ди-н-октилдихлорсилан (6,6 см³, 19,0 ммоль) медленно добавляли. Охлаждающую баню удаляли и реакционной смеси позволяли достичь 23°C. Через 1 час при 23°C реакцию закачивали водой (100 см³) и экстрагировали простым диэтиловым эфиром (3×250 см³). Объединенные органические фракции высушивали над сульфатом магния, фильтровали и упаривали в вакууме. Неочищенный продукт очищали путем колоночной хроматографии с петролейным эфиром в качестве элюента. (1,024 г, Выход: 9,8%, чистота (ВЭЖХ): 79%). ЯМР (¹H, 300 МГц, CDCl₃): δ 7,57 (s, 2H); 7,20 (s, 2H); 1,39 (m, 8H); 1,22 (m, 40H); 0,92 (m, 8H); 0,85 (t, J=6,9 Гц, 12H) 0,35 (s, 18H). ЯМР (¹³C, 75 МГц, CDCl₃): δ 162,70; 142,56; 142,28; 141,63; 140,97; 136,81; 125,60; 33,45; 32,04; 29,42; 24,25; 22,83; 14,27; 12,26; 1,48; 0,28.

Пример 2

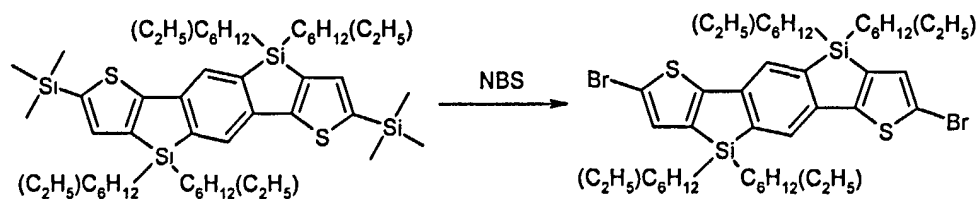
Получение 5,5',10,10'-тетра-2'-этилгексил-2,7-бистриметилсилил-бензо[1'',2'':4,5:4'',5'']-4',5'-бис(силоло[3,2-b:3',2'-b'])тиофена:



В высушенную в печи трехгорлую колбу объемом 1000 см³ загружали 2,2'-(2,5-дибромбензол-1,4-диил)бис(3-бром-5-триметилсилилтиофен) (11,00 г, 15,66 ммоль) и безводный тетрагидрофуран (550 см³). Реакцию охлаждали до -78°C, используя ацетоновую баню с сухим льдом и 2,5 М раствор н-бутиллития в гексанах (28,2 см³, 70,5 ммоль) по каплям добавляли в течение 30 минут. За осуществлением литий-галогеновой обменной реакции наблюдали с помощью ГХ-МС. Дополнительное количество 2,5 М раствора н-бутиллития в гексанах (1,55 см³, 3,88 ммоль) добавляли для полного завершения литий-галогеновой обменной реакции, и затем медленно добавляли ди-2-этилгексилдихлорсилан (10,45 г, 32,11 ммоль). Охлаждающую баню

удаляли и реакционной смеси позволяли достичь 23°C. Через 1 час при 23°C реакцию закаливали водой (200 см³) и экстрагировали простым диэтиловым эфиром (3×250 см³). Объединенные органические фракции высушивали над сульфатом магния, фильтровали и упаривали в вакууме. Неочищенный продукт очищали путем колоночной хроматографии с петролейным эфиром в качестве элюента. (1,020 г, Выход: 6,8%, чистота (ВЭЖХ): 93%). ЯМР (¹H, 300 МГц, CDCl₃): δ 7,57 (s, 2H); 7,19 (s, 2H); 1,39 (m, 4H); 1,22 (m, 12H); 1,12 (m, 24H); 0,95 (m, 4H); 0,75 (m, 24H); 0,33 (s, 18H). ЯМР (¹³C, 75 МГц, CDCl₃): δ 162,48; 143,21; 142,13; 141,66; 141,29; 137,12; 125,56; 36,01; 35,77; 29,10; 28,97; 23,13; 18,09; 14,33; 10,94; 0,22.

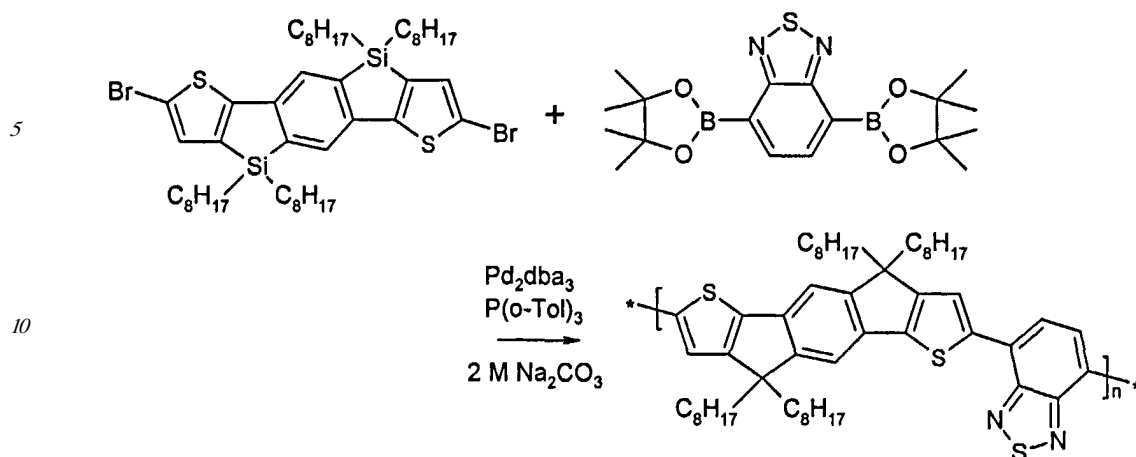
Получение 2,7-дибром-5,5,10,10-тетра-2'-этилгексил-бензо[1'',2'':4,5:4'',5'':4',5']-бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофена:



В высушенную в печи колбу объемом 100 см³ загружали 5,5,10,10-тетра-2'-этилгексил-бензо-2,7-бистриметилсил-бензо[1'',2'':4,5:4'',5'':4',5']-бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофен (0,920 г, 1,03 ммоль) и безводный тетрагидрофуран (50 см³). После растворения твердого вещества N-бромсукцинимид (0,367 г, 2,06 ммоль) добавляли тремя порциями. За осуществлением реакции наблюдали с помощью ВЭЖХ, и небольшие порции (10 мг) N-бромсукцинимиды добавляли до завершения реакции. Реакцию закаливали водой (75 см³) и экстрагировали простым диэтиловым эфиром (3×50 см³). Объединенные органические фракции высушивали над сульфатом магния, фильтровали и упаривали в вакууме. Неочищенный продукт очищали путем колоночной хроматографии на диоксиде кремния с петролейным эфиром в качестве элюента, и затем два раза через диоксид кремния в обращенной фазой (C18) сначала с тетрагидрофураном/ацетонитрилом (45:55, объем) и в завершение тетрагидрофураном/ацетонитрилом (40:60, объем) в качестве элюента. (399 мг, Выход: 43%). ЯМР (¹H, 300 МГц, CDCl₃): δ 7,43 (s, 2H); 7,04 (s, 2H); 1,39 (m, 4H); 1,22 (m, 12H); 1,12 (m, 24H); 0,95 (m, 4H); 0,75 (m, 24H). ЯМР (¹³C, 75 МГц, CDCl₃): δ 157,10; 141,96; 140,91; 140,79; 132,72; 125,04; 112,07; 35,88; 35,61; 29,00; 28,81; 23,09; 17,91; 14,31; 10,91.

Пример 3

Получение поли[2,7-(5,5,10,10-тетраоктилбензо[1'',2'':4,5:4'',5'':4',5']-бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофен))-alt-4,7-(2,1,3-бензотиадиазола)]



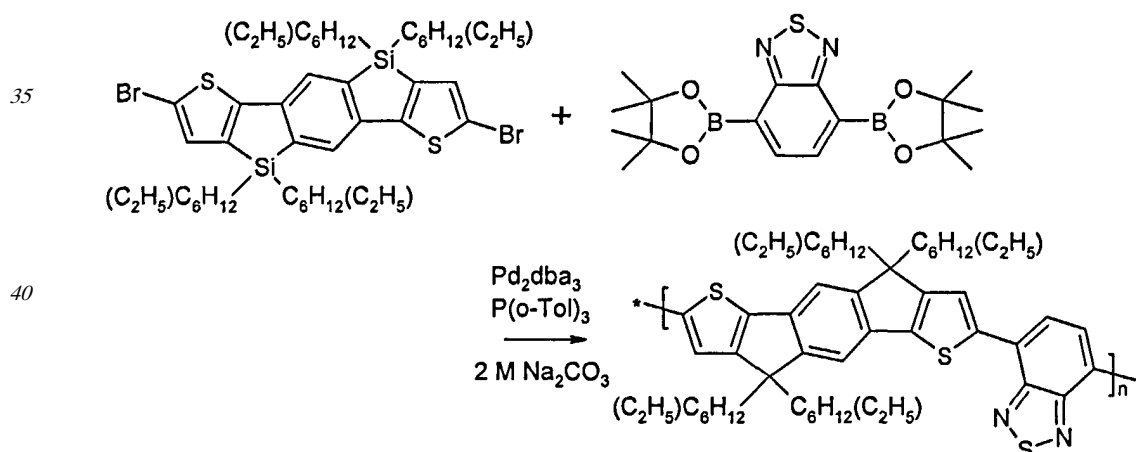
15 В высушенной колбе 2,7-дибром-5,5,10,10-тетраоктилбензо[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']-бис (силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофен (177,0 мг, 0,1955 ммоль), 4,7-бис(4,4,5,5-тетрамethyl-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,1,3-бензотиадиазол (75,9 мг, 0,1955 ммоль), -трис (дибензилиденацетон)дипалладий(0) (3,6 мг, 0,0039 ммоль) и три(о-толил)фосфин (4,8 мг, 0,0156 ммоль) растворяли в дегазированном толуоле (5,0 см³) и дегазированном 2

20 М водном карбонате натрия (0,5 см³). Реакционную смесь интенсивно перемешивали при 100-105°C в течение 24 часов. Полимер очищали путем осаждения в метаноле:воде (10:1), фильтровали и последовательно промывали при помощи экстракции в аппарате Сокслета с ацетоном, петролейным эфиром и хлороформом. Хлороформные фракции уменьшали до небольшого объема при пониженном давлении и осаждали в метаноле.

25 Осажденный полимер фильтровали и высушивали в вакууме при 25°C в течение ночи, получая указанный в заглавии продукт (ацетоновая фракция: 110 мг, выход 64%; CHCl₃ фракция: 10 мг, выход 6%). GPC (PhCl, 60°C, CHCl₃ фракция) M_w=8,600 г/моль, M_n=4,600 г/моль; λ_{max} (PhCl)=510 нм.

30 Пример 4

Поли[2,7-(5,5,10,10-тетра-2'-этилгексилбензо[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5']бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофен))-alt-4,7-(2,1,3-бензотиадиазол)]:

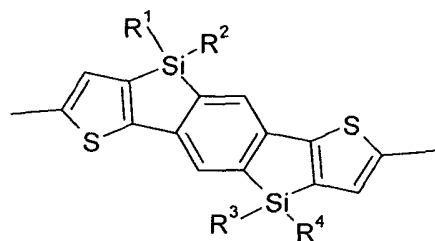


45 В высушенной колбе 2,7-дибром-5,5,10,10-тетра-2'-этилгексилбензо[1'',2'':4,5;4'',5'':4',5'':4',5'']-бис(силоло[3,2-b:3',2'-b']тиофен (200,0 мг, 0,2210 ммоль), 4,7-бис(4,4,5,5-тетрамethyl-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,1,3-бензотиадиазол (85,8 мг, 0,2210 ммоль), трис (дибензилиденацетон)дипалладий(0) (4,0 мг, 0,0044 ммоль) и три(о-толил)фосфин (5,4

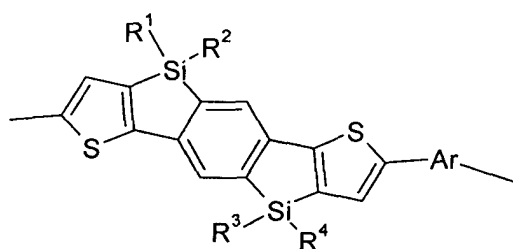
мг, 0,0177 ммоль) растворяли в дегазированном толуоле (5,0 см³) и дегазированном 2 М водном карбонате натрия (0,5 см³). Реакционную смесь интенсивно перемешивали при 100-105°C в течение 24 часов. Полимер очищали путем осаждения в метаноле:воде (10:1), фильтровали и последовательно промывали при помощи экстракции в аппарате Сокслета с ацетоном, петролейным эфиром и хлороформом. Ацетоновую и хлороформную фракции уменьшали до небольшого объема при пониженном давлении и осаждали в метаноле. Осажденный полимер фильтровали и высушивали в вакууме при 25°C в течение ночи, получая указанный в заглавии продукт (ацетоновая фракция: 99 мг, выход 51%; СНСl₃ фракция: 12 мг, выход 6%). GPC (PhCl, 60°C, СНСl₃ фракция) M_w=39,800 г/моль, M_n=15,700 г/моль; λ_{max} (PhCl)=515 нм.

Формула изобретения

1. Сопряженный полимер, содержащий одно или несколько идентичных или различных повторяющихся звеньев, выбранных из группы, включающей следующие подформулы:



I1



I2

где

R¹⁻⁴ представляют собой независимо друг от друга одинаковые или разные группы, выбранные из H, необязательно замещенного карбила или гидрокарбила с 1-40 атомами углерода, который необязательно замещен,

и

Ar имеет одно из значений для Ar¹

a Ar¹ представляет собой необязательно замещенную арильную или гетероарильную группу, -CY¹=CY²- или -C≡C-,

Y¹ и Y² представляют собой независимо друг от друга H, F, Cl или CN.

2. Полимер в соответствии с п.1, выбранный из формулы Ia1

-(MU)_n-

Ia1

где n представляет собой целое число >1, и "MU" представляет собой мономерное повторяющееся звено, выбранное из группы, включающей подформулы I1-I2, как

определено в п.1.

3. Полимер в соответствии с п.2, выбранный из формулы Ib1:



5 где R^5 и R^6 независимо друг от друга имеют одно из значений для R^1 или представляют собой H, галоген, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$, $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$, $-\text{BR}'\text{R}''$, $-\text{B(OR}')(OR'')$, $-\text{B(OH)}_2$, или P-Sp, где P представляет собой полимеризуемую группу, и Sp представляет собой спейсерную группу или простую связь, и R' , R'' и R''' имеют независимо друг от друга одно из значений, представляющих собой H или необязательно замещенную карбильную или гидрокарбильную группу, которая необязательно содержит один или несколько гетероатомов, и R' и R'' также могут образовывать кольцо вместе с гетероатомом, к которому они присоединены, и n имеет значения, указанные в п.2, и "MU" представляет собой мономерное повторяющееся звено, выбранное из группы, включающей подформулы I1-I2, как определено в п.1.

4. Мономер формулы II1



20 где R^7 и R^8 представляют независимо друг от друга галоген, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$, $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$, $-\text{BR}'\text{R}''$, $-\text{B(OR}')(OR'')$, $-\text{B(OH)}_2$, уходящую группу или P-Sp, где P представляет собой полимеризуемую группу, и Sp представляет собой спейсерную группу или простую связь, и R' , R'' и R''' имеют независимо друг от друга одно из значений, представляющих собой H или необязательно замещенную карбильную или гидрокарбильную группу, который необязательно содержит один или несколько гетероатомов, или представляют собой галоген, и R' и R'' также могут образовывать кольцо вместе с гетероатомом, к которому они присоединены, и "MU" представляет собой мономерное звено, выбранное из группы, включающей подформулы I1-I2, как определено в п.1.

5. Полимер по п.1, который отличается тем, что R^{1-4} независимо друг от друга выбирают из прямоцепочечного или разветвленного, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -алкила, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -алкокси, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -алкенила, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -алкинила, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -фторалкила.

35 6. Мономер по п.4, который отличается тем, что R^{1-4} независимо друг от друга выбирают из прямоцепочечного или разветвленного, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -алкила, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -алкокси, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -алкенила, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -алкинила, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -фторалкила.

40 7. Полимер по п.1, который отличается тем, что Ar^1 выбирают из группы, включающей 2,1,3-бензотиадиазол-4,7-диил, 2,1,3-бензоселенадиазол-4,7-диил, 2,3-дициано-1,4-фенилен, 2,5-дициано, 1,4-фенилен, 2,3-дифтор-1,4-фенилен, 2,5-дифтор, 1,4-фенилен, 2,3,5,6-тетрафтор, 1,4-фенилен, 3,4-дифтортиофен-2,5-диил, тиено[3,4-b]пиазин-2,5-диил, хиноксалин-5,8-диил, селенофен-2,5-диил, тиофен-2,5-диил, тиено[3,2-b]тиофен-2,5-диил, тиено[2,3-b]тиофен-2,5-диил, селенофено[3,2-b]селенофен-2,5-диил, селенофено[2,3-b]селенофен-2,5-диил, селенофено[3,2-b]тиофен-2,5-диил, селенофено[2,3-b]тиофен-2,5-диил, 1,4-фенилен, пиридин-2,5-диил, пиримидин-2,5-диил, p-p'-бифенил, нафталин-2,6-диил, бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен-2,6-диил, 2,2-дитиофен, 2,2-диселенофен, тиазол и оксазол, все из которых незамещены, моно- или полизамещены с помощью

R¹, как определено в п.1.

8. Мономер по п.4, который отличается тем, что Ar¹ выбирают из группы, включающей 2,1,3-бензотиадиазол-4,7-диил, 2,1,3-бензоселенадиазол-4,7-диил, 2,3-дициано-1,4-фенилен, 2,5-дициано, 1,4-фенилен, 2,3-дифтор-1,4-фенилен, 2,5-дифтор, 1,4-фенилен, 2,3,5,6-тетрафтор, 1,4-фенилен, 3,4-дифтортиофен-2,5-диил, тиено[3,4-b]пиразин-2,5-диил, хиноксалин-5,8-диил, селенофен-2,5-диил, тиофен-2,5-диил, тиено[3,2-b]тиофен-2,5-диил, тиено[2,3-b]тиофен-2,5-диил, селенофено[3,2-b]селенофен-2,5-диил, селенофено[2,3-b]селенофен-2,5-диил, селенофено[3,2-b]тиофен-2,5-диил, селенофено[2,3-b]тиофен-2,5-диил, 1,4-фенилен, пиридин-2,5-диил, пиримидин-2,5-диил, p-p'-бифенил, нафталин-2,6-диил, бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен-2,6-диил, 2,2-дитиофен, 2,2-диселенофен, тиазол и оксазол, все из которых незамещены, моно- или полизамещены с помощью R¹, как определено в п.1.

9. Полимерная смесь в качестве переносящего заряд материала, которая содержит один или несколько полимеров в соответствии с п.1 и один или несколько полимеров, предпочтительно выбранных из полимеров, которые имеют полупроводниковые свойства, переноса заряда, электронно-дырочного транспорта, электронно-дырочного блокирования, электропроводящие, фотопроводящие или светоизлучающие свойства.

10. Состав в качестве переносящего заряд материала, содержащий один или несколько полимеров или полимерных смесей в соответствии с п.1 и один или несколько растворителей, предпочтительно выбранных из органических растворителей.

11. Применение полимера по п.1 или полимерной смеси по п.9 в качестве переносящего заряд, полупроводникового, электропроводящего, фотопроводящего или светоизлучающего материала в оптических, электрооптических, электронных, электролюминесцентных или фотолюминесцентных компонентах или устройствах.

12. Оптический, электрооптический или электронный компонент или устройство, содержащий(ее) один или несколько полимеров в соответствии с п.1, или полимерные смеси в соответствии с п.9.

13. Компонент или устройство по п.12, который отличается тем, что его выбирают из группы, включающей органические транзисторы с управляемым полем (OFET), тонкопленочные транзисторы (TFT), интегральные микросхемы (IC), логические схемы, конденсаторы, интеллектуальные карточки с приемопередатчиком (RFID), устройства или компоненты, органические светоизлучающие диоды (OLED), органические светоизлучающие транзисторы (OLET), плоские индикаторные панели, задние подсветки дисплеев, органические фотоэлектрические устройства (OPV), фотоэлементы, лазерные диоды, фоторезисторы, фотодетекторы, электрофотографические устройства, электрофотографические записывающие устройства, органические запоминающие устройства, сенсорные устройства, слои с инжекцией заряда, слои для переноса заряда или промежуточные слои в полимерных светоизлучающих диодах (PLED), диоды Шоттки, планаризирующие слои, антистатические пленки, мембраны с полимерным электролитом (PEM), проводящие подложки, проводящие схемы, электродные материалы в батареях, ориентирующие слои, биосенсоры, биочипы, разграничения по категориям доступа, приборы системы безопасности и компоненты или устройства для обнаружения и дискриминации ДНК последовательностей.

14. Компонент или устройство по п.13, который(ое) представляет собой OPV устройство с объемным гетеропереходом.

15. Способ получения полимера в соответствии с п.1 путем подвергания мономера в соответствии с п.4 и необязательно одного или нескольких мономеров формулы

$R^7-Ar^1-R^8$, где R^7 , R^8 , Ar^1 имеют значения, указанные в п.4, реакции арил-арил сочетания.

5

10

15

20

25

30

35

40

45