

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103229322 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 31

(21) 申请号 201180053112. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 10. 22

H01L 51/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/405, 870 2010. 10. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 05. 03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/057410 2011. 10. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02012/054910 EN 2012. 04. 26

(71) 申请人 破立纪元有限公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 朱正国 潘华龙 M·椎斯

H·乌斯塔 吕少峰 A·菲奇提

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司 11012

代理人 崔华

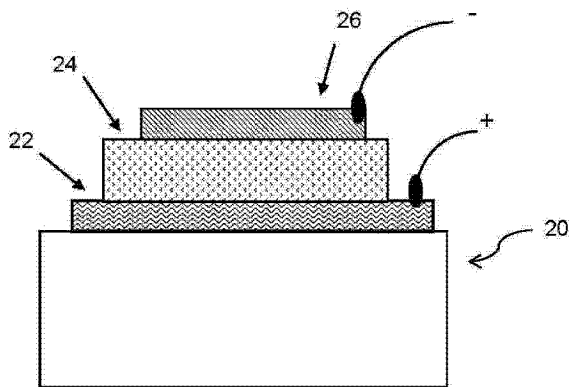
权利要求书14页 说明书52页 附图1页

(54) 发明名称

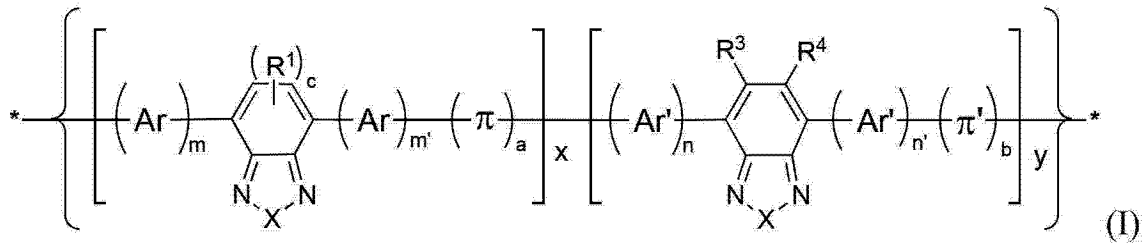
共轭聚合物和其在光电子器件中的用途

(57) 摘要

在此披露了某些聚合化合物和它们作为有机半导体在有机和杂化光学器件、光电子器件和/或电子器件如光伏电池、发光二极管、发光晶体管以及场效应晶体管中的用途。所披露的化合物可以提供改进的器件性能,例如当用于光伏电池或晶体管时如通过功率转换效率、填充因子、开路电压、场效应迁移率、开/关电流比和/或空气稳定性所测量。所披露的化合物在常见溶剂中可以具有良好的溶解性,从而能够经由溶液法制作器件。



1. 一种电子的、光学的或光电子的器件,该器件包括一个聚合物半导体部件,该聚合物半导体部件包含具有化学式 (I) 的一种聚合物:



其中:

Ar 和 Ar' 是相同或不同的任选取代的 5-8 元杂芳基;

$\pi$  和  $\pi'$  是相同或不同的任选取代的 11-24 元多环芳基或杂芳基;

R<sup>1</sup> 选自 F、Cl、-C(O)R<sup>5</sup>、-CF<sub>2</sub>R<sup>5</sup> 以及 CN;

R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地选自 H、F、Cl、-C(O)R<sup>5</sup>、CN、R<sup>5</sup>、OR<sup>5</sup> 以及 SR<sup>5</sup>, 其中 R<sup>5</sup> 在每次出现时独立地选自 C<sub>1-20</sub> 烷基和 C<sub>1-20</sub> 卤烷基;

X 是 O、S 或 NR<sup>6</sup>, 其中 R<sup>6</sup> 选自 H 和 C<sub>1-20</sub> 烷基;

a 和 b 独立地是 0 或 1;

c 是 1 或 2;

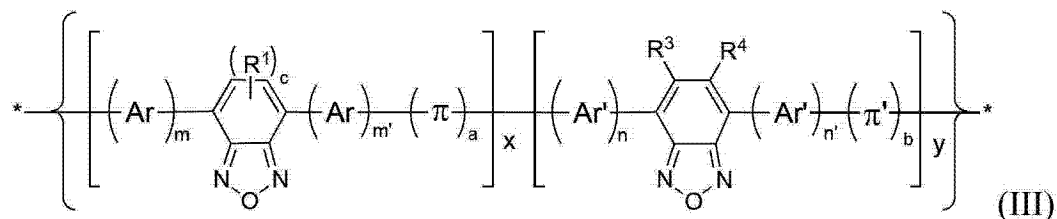
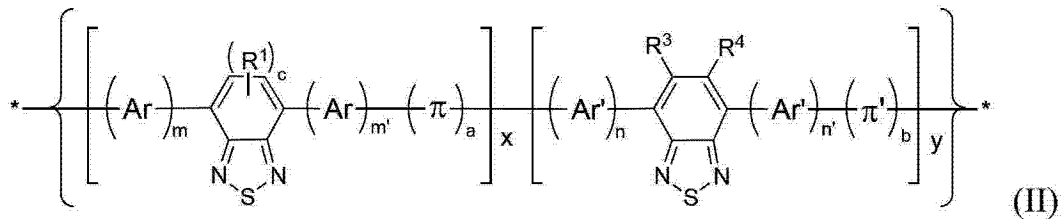
m 和 m' 是 0、1 或 2;

n 和 n' 是 0、1 或 2, 条件是 m 和 m' 是 1 和 / 或 n 和 n' 是 1, 和 / 或 a 和 b 中的至少一个是 1;

x 和 y 是表示摩尔分数的实数, 其中  $0.05 \leq x \leq 0.95$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.95$ , 并且 x 和 y 的和是约 1; 并且

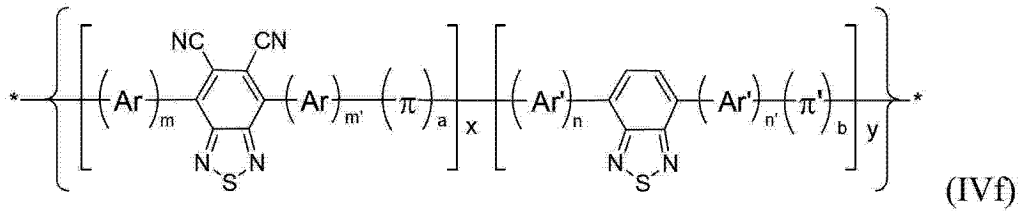
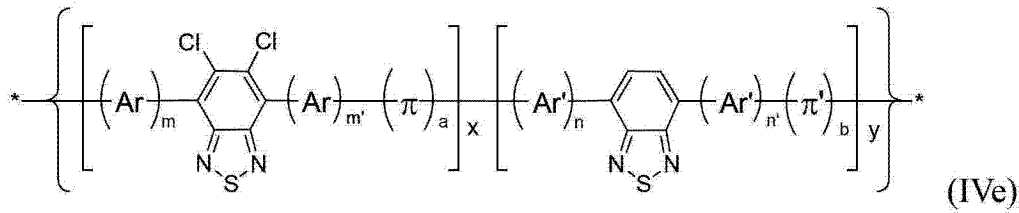
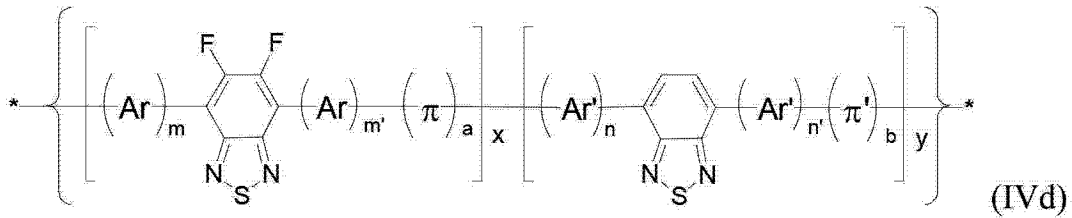
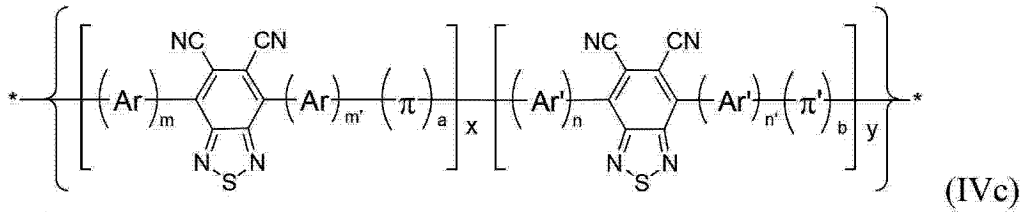
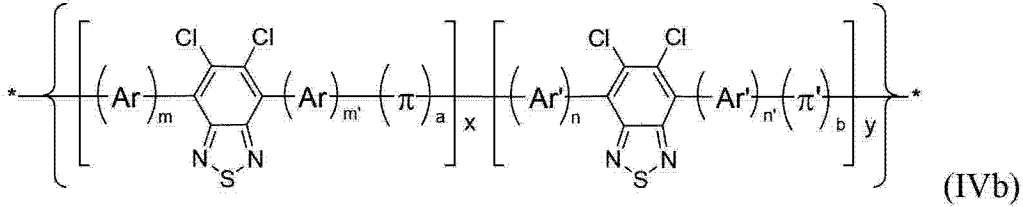
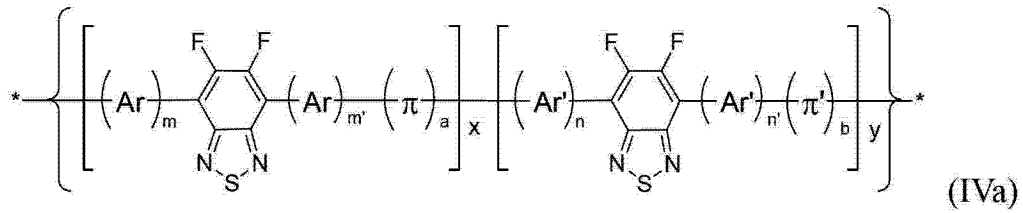
其中, 该聚合物具有约 3,000 至约 300,000 范围内的一个分子量。

2. 如权利要求 1 所述的器件, 其中该聚合物是由化学式 (II) 或 (III) 表示的:



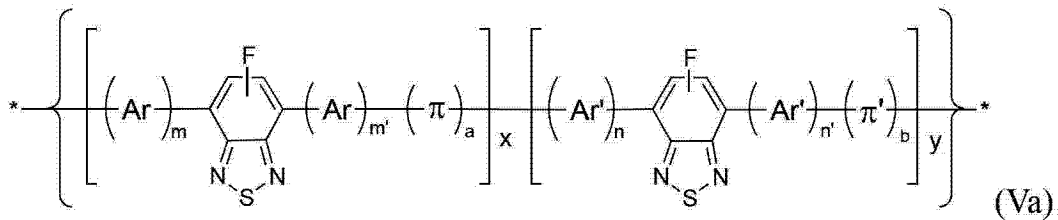
其中 Ar、Ar'、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、m、m'、n、n'、a、b、c、x 以及 y 是如权利要求 1 所定义的。

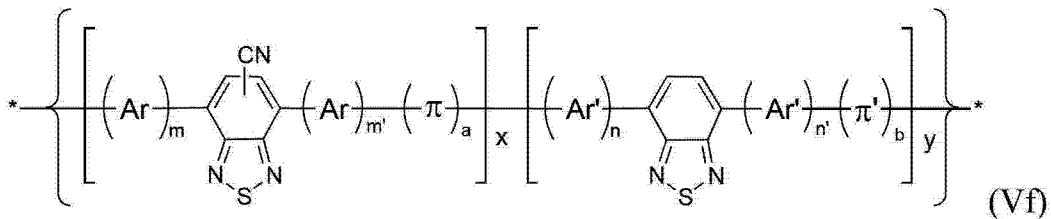
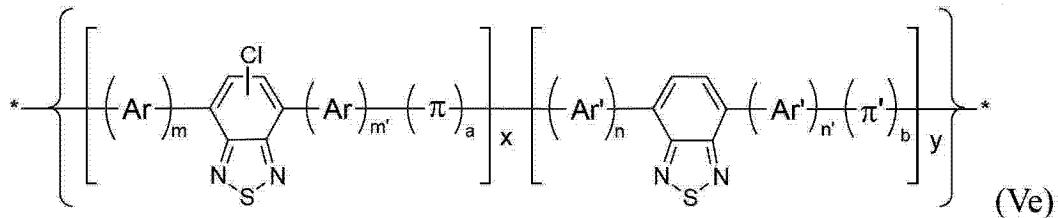
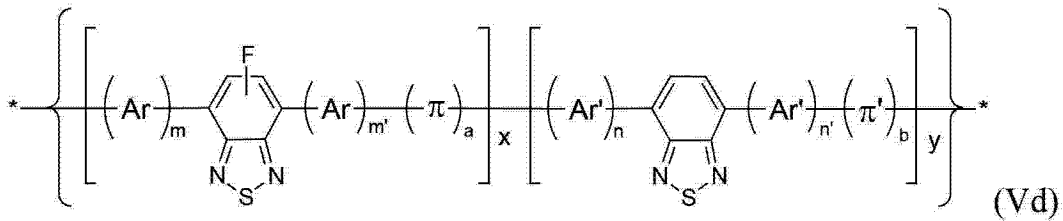
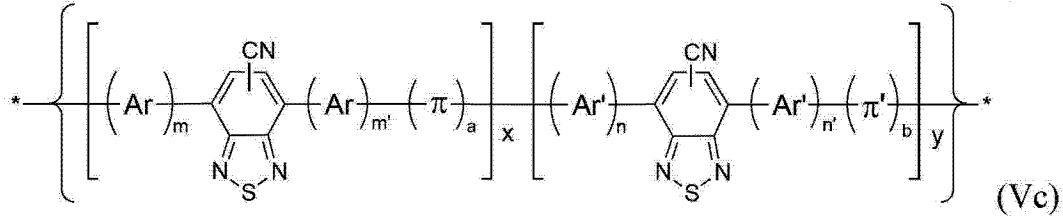
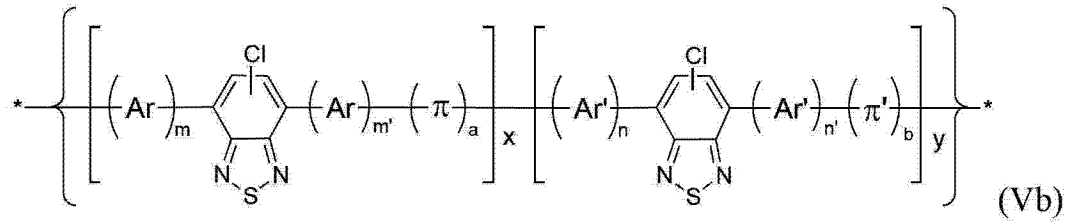
3. 如权利要求 1 所述的器件, 其中该聚合物是由化学式 (IVa)、(IVb)、(IVc)、(IVd)、(IVe) 或 (IVf) 表示的:



其中 Ar、Ar'、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、m、m'、n、n'、a、b、x 以及 y 是如权利要求 1 所定义的。

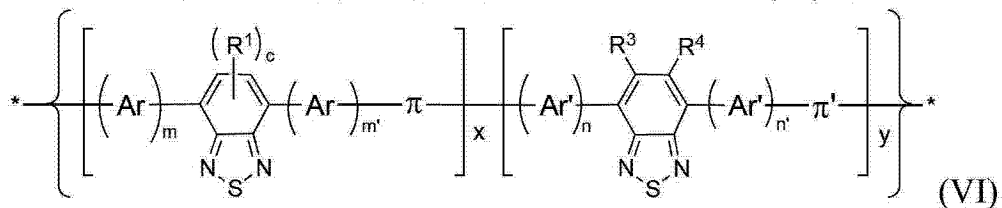
4. 如权利要求 1 所述的器件,其中该聚合物是由化学式 (Va)、(Vb)、(Vc)、(Vd)、(Ve) 或 (Vf) 表示的:





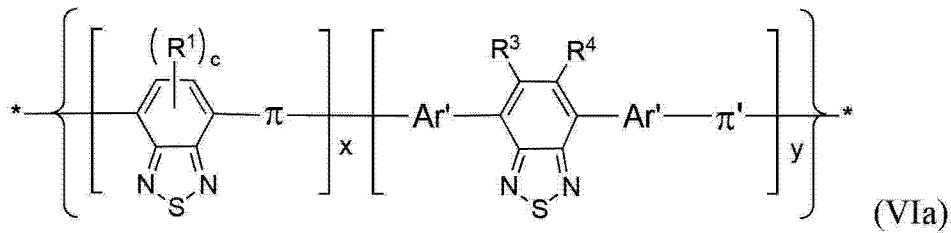
其中 Ar、Ar'、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、m、m'、n、n'、a、b、x 以及 y 是如权利要求 1 所定义的。

5. 如权利要求 1 所述的器件,其中该聚合物是由化学式 (VI) 表示的:



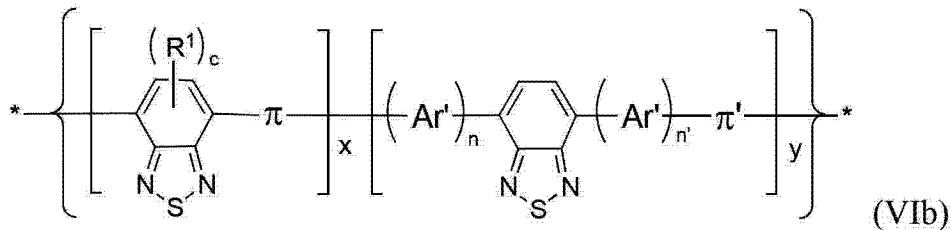
其中,如果 Ar 和 Ar' 两者均存在,则是不同的、和/或  $\pi$  和  $\pi'$  是不同的,并且 R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、c、m、m'、n、n'、x 以及 y 是如权利要求 1 所定义的。

6. 如权利要求 1 所述的器件,其中该聚合物是由化学式 (VIa) 表示的:



其中,  $\text{Ar}'$ 、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $c$ 、 $x$  以及  $y$  是如权利要求 1 所定义的。

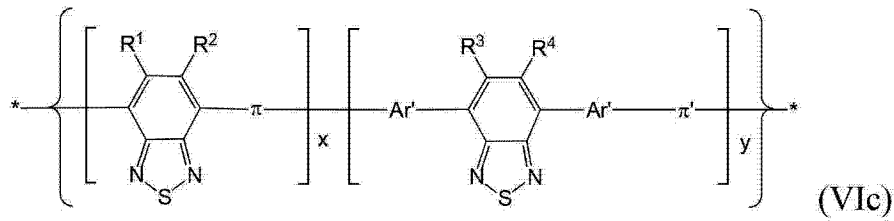
7. 如权利要求 1 所述的器件, 其中该聚合物是由化学式 (VIb) 表示的:



其中,  $\text{Ar}'$ 、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^1$ 、 $c$ 、 $n$ 、 $n'$ 、 $x$  以及  $y$  是如权利要求 1 所定义的。

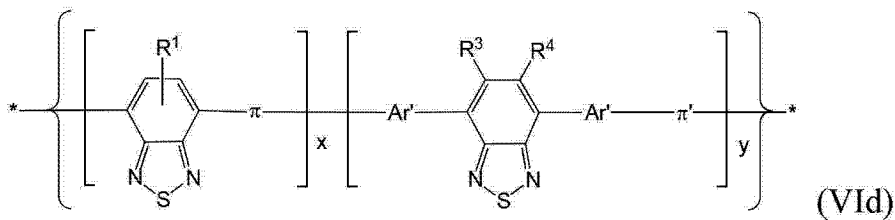
8. 如权利要求 1、2 以及 5-7 中任一项所述的器件, 其中  $R^1$  是 F 或 Cl。

9. 如权利要求 1 所述的器件, 其中该聚合物是由化学式 (VIc) 表示的:



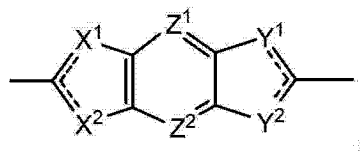
其中,  $R^1$  和  $R^2$  选自 F 和 Cl, 并且  $\text{Ar}'$ 、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $x$  以及  $y$  是如权利要求 1 所定义的。

10. 如权利要求 1 所述的器件, 其中该聚合物是由化学式 (VIId) 表示的:



其中,  $R^1$  选自 F 和 Cl, 并且  $\text{Ar}'$ 、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $x$  以及  $y$  是如权利要求 1 所定义的。

11. 如权利要求 1-10 中任一项所述的器件, 其中  $\pi$  和  $\pi'$  是具有如下化学式的任选取代的 11-24 元多环杂芳基:



其中:

$X^1$  和  $X^2$  独立地选自 S、O、 $\text{NR}^7$ 、 $\text{CH}=\text{CH}$  以及  $\text{CR}^8$ , 条件是  $X^1$  和  $X^2$  之一是选自 S、O、 $\text{CH}=\text{CH}$  以及  $\text{NR}^7$ , 并且  $X^1$  和  $X^2$  中的另一个是  $\text{CR}^8$ ;

$Y^1$  和  $Y^2$  独立地选自 S、O、 $\text{NR}^7$ 、 $\text{CH}=\text{CH}$  以及  $\text{CR}^8$ , 条件是  $Y^1$  和  $Y^2$  之一是选自 S、O、 $\text{CH}=\text{CH}$  以

及  $\text{NR}^7$ , 并且  $\text{Y}^1$  和  $\text{Y}^2$  中的另一个是  $\text{CR}^8$ ;

$\text{Z}^1$  和  $\text{Z}^2$  独立地选自  $\text{CR}^9$ 、 $\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $\text{NR}^{12}$  以及共价键, 条件是  $\text{Z}^1$  和  $\text{Z}^2$  中的至少一个是  $\text{CR}^9$ 、 $\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}$  或  $\text{NR}^{12}$ ;

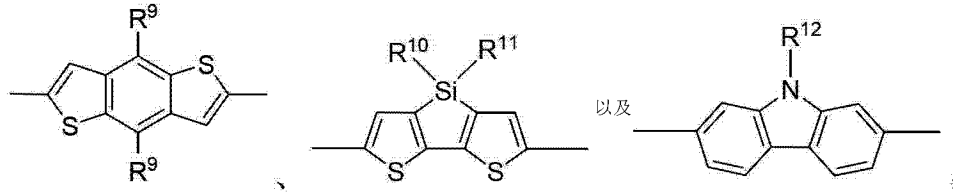
$\text{R}^7$  在每次出现时独立地选自 H 和  $\text{C}_{1-20}$  烷基;

$\text{R}^8$  和  $\text{R}^9$  独立地是 H、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{OR}^{12}$ 、 $\text{SR}^{12}$  或  $-\text{Het}-\text{R}^{12}$ , 其中  $-\text{Het}-$  是二价的 5-8 元芳基或杂芳基;

$\text{R}^{10}$  和  $\text{R}^{11}$  独立地选自  $\text{C}_{1-20}$  烷基、 $\text{C}_{1-20}$  烯基以及  $\text{C}_{1-20}$  卤烷基; 并且

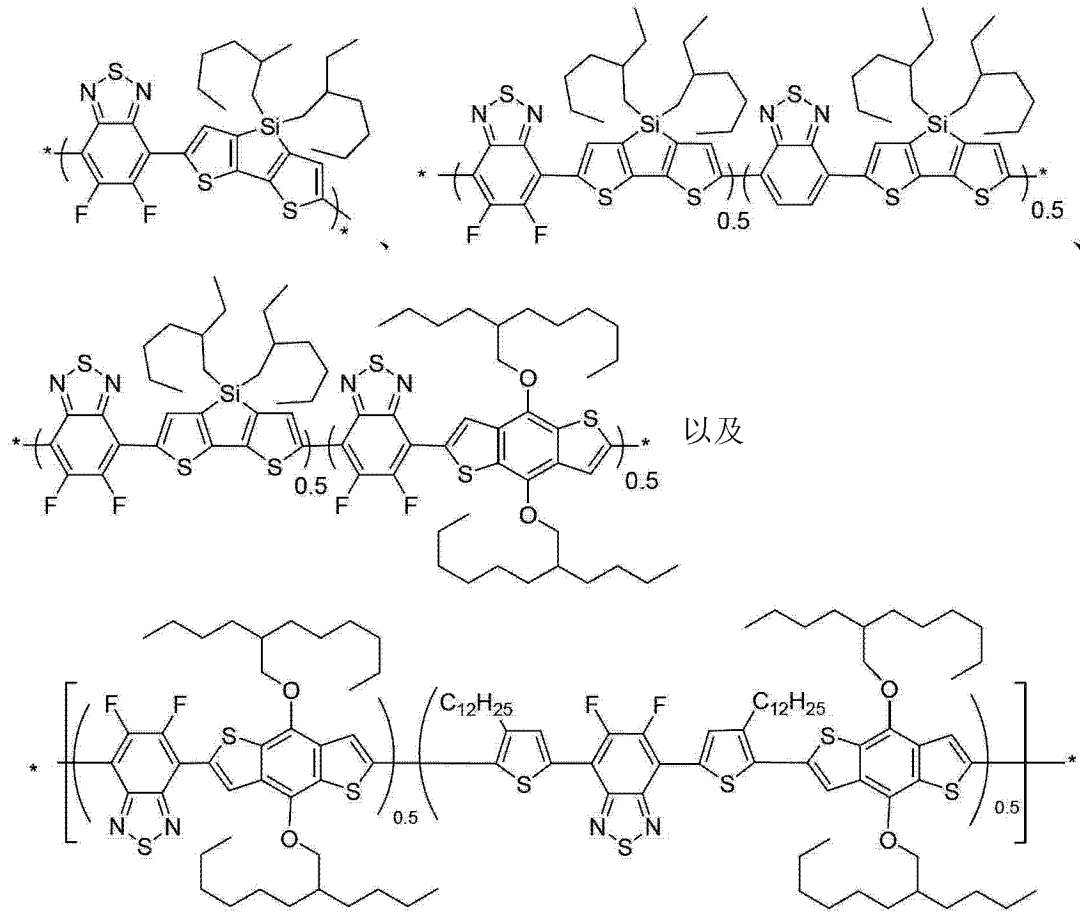
$\text{R}^{12}$  在每次出现时独立地选自  $\text{C}_{1-20}$  烷基、 $\text{C}_{1-20}$  烯基以及  $\text{C}_{1-20}$  卤烷基。

12. 如权利要求 11 所述的器件, 其中  $\pi$  和  $\pi'$  独立地选自:



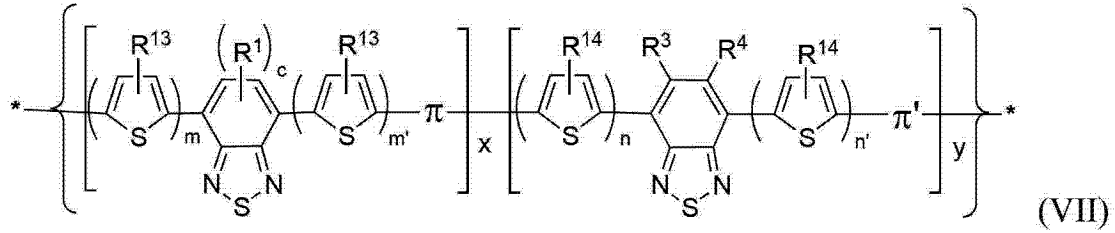
其中  $\text{R}^9$  选自  $\text{C}_{6-20}$  烷基、 $-\text{O}-\text{C}_{6-20}$  烷基、 $-\text{O}-\text{C}_{6-20}$  烯基、 $-\text{O}-\text{C}_{6-20}$  卤烷基、 $-\text{S}-\text{C}_{6-20}$  烷基、 $-\text{S}-\text{C}_{6-20}$  烯基、 $-\text{S}-\text{C}_{6-20}$  卤烷基、 $-\text{噻吩基}-\text{C}_{6-20}$  烷基、 $-\text{噻吩基}-\text{C}_{6-20}$  烯基以及  $-\text{噻吩基}-\text{C}_{6-20}$  卤烷基; 并且  $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$  以及  $\text{R}^{12}$  中的每一个独立地选自  $\text{C}_{6-20}$  烷基、 $\text{C}_{6-20}$  烯基以及  $\text{C}_{6-20}$  卤烷基。

13. 如权利要求 1 所述的器件, 其中该聚合物选自:



14. 如权利要求 1-10 中任一项所述的器件, 其中 Ar 和 Ar' 是相同的或不同的任选取代的噻吩基。

15. 如权利要求 1 所述的器件,其中该聚合物是由化学式 (VII) 表示的:

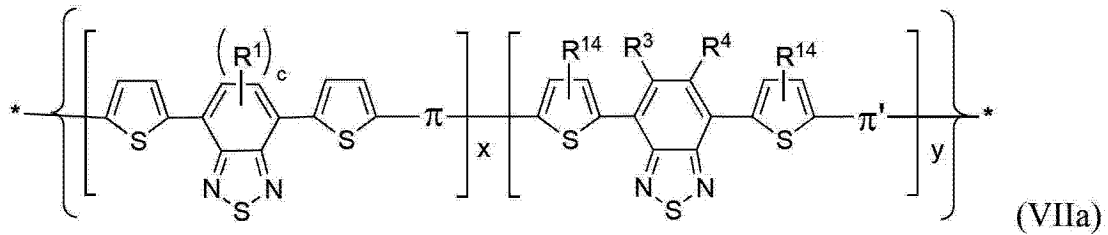


其中:

$R^{13}$  和  $R^{14}$  独立地选自  $H$ 、 $R^{15}$ 、 $OR^{15}$  以及  $SR^{15}$ , 其中  $R^{15}$  在每次出现时独立地选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  烯基以及  $C_{1-20}$  卤烷基; 并且

$\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $c$ 、 $m$ 、 $m'$ 、 $n$ 、 $n'$ 、 $x$  以及  $y$  是如权利要求 1 所定义的。

16. 如权利要求 1 所述的器件,其中该聚合物是由化学式 (VIIa) 表示的:

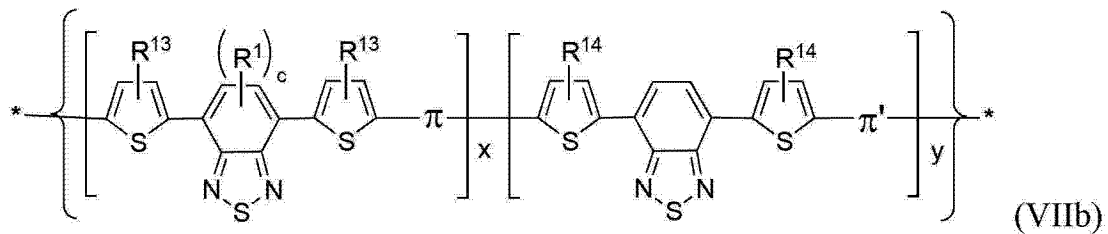


其中,  $R^{14}$  选自  $R^{15}$ 、 $OR^{15}$  以及  $SR^{15}$ , 其中  $R^{15}$  是  $C_{1-20}$  烷基; 并且  $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{14}$ 、 $c$ 、 $x$  以及  $y$  是如权利要求 1 所定义的。

17. 如权利要求 16 所述的器件,其中  $R^3$  和  $R^4$  中的至少一个是  $F$  或  $Cl$ 。

18. 如权利要求 16 所述的器件,其中  $R^3$  和  $R^4$  是  $H$ 。

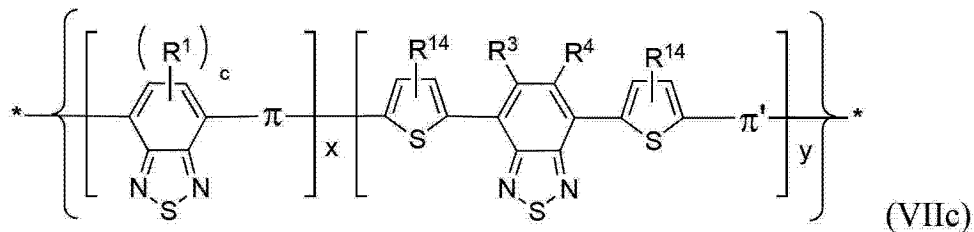
19. 如权利要求 1 所述的器件,其中该聚合物是由化学式 (VIIb) 表示的:



其中:

$R^{13}$  和  $R^{14}$  是相同的并且选自  $R^{15}$ 、 $OR^{15}$  以及  $SR^{15}$ , 其中  $R^{15}$  是  $C_{1-20}$  烷基; 并且  $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^1$ 、 $c$ 、 $x$  以及  $y$  是如权利要求 1 所定义的。

20. 如权利要求 1 所述的器件,其中该聚合物是由化学式 (VIIc) 表示的:



其中:

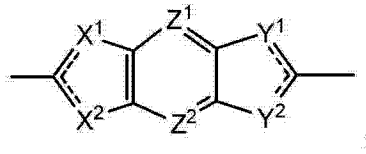
$R^{14}$  选自  $R^{15}$ 、 $OR^{15}$  以及  $SR^{15}$ , 其中  $R^{15}$  是  $C_{1-20}$  烷基;

$\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $c$ 、 $x$  以及  $y$  是如权利要求 1 所定义的。

21. 如权利要求 20 所述的器件,其中  $R^3$  和  $R^4$  中的至少一个是 F 或 Cl。

22. 如权利要求 20 所述的器件,其中  $R^3$  和  $R^4$  是 H。

23. 如权利要求 15-22 中任一项所述的器件,其中  $\pi$  和  $\pi'$  是具有如下化学式的任选取代的多环杂芳基:



其中:

$X^1$  和  $X^2$  独立地选自 S、O、 $NR^7$ 、 $CH=CH$  以及  $CR^8$ ,条件是  $X^1$  和  $X^2$  之一是选自 S、O、 $CH=CH$  以及  $NR^7$ ,并且  $X^1$  和  $X^2$  中的另一个是  $CR^8$ ;

$Y^1$  和  $Y^2$  独立地选自 S、O、 $NR^7$ 、 $CH=CH$  以及  $CR^8$ ,条件是  $Y^1$  和  $Y^2$  之一是选自 S、O、 $CH=CH$  以及  $NR^7$ ,并且  $Y^1$  和  $Y^2$  中的另一个是  $CR^8$ ;

$Z^1$  和  $Z^2$  独立地选自  $CR^9$ 、 $SiR^{10}R^{11}$ 、 $NR^{12}$  以及共价键,条件是  $Z^1$  和  $Z^2$  中的至少一个是  $CR^9$ 、 $SiR^{10}R^{11}$  或  $NR^{12}$ ;

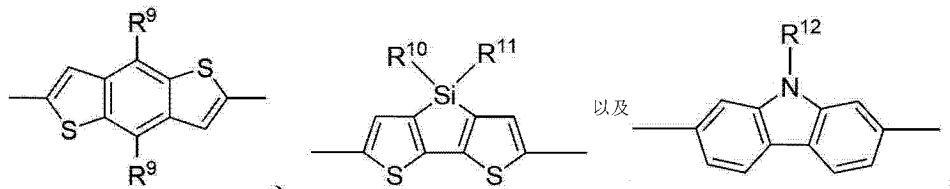
$R^7$  在每次出现时独立地选自 H 和  $C_{1-20}$  烷基;

$R^8$  和  $R^9$  独立地是 H、 $R^{12}$ 、 $OR^{12}$ 、 $SR^{12}$  或  $-Het-R^{12}$ ,其中  $-Het-$  是二价的 5-8 元芳基或杂芳基;

$R^{10}$  和  $R^{11}$  独立地选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  烯基以及  $C_{1-20}$  卤烷基;并且

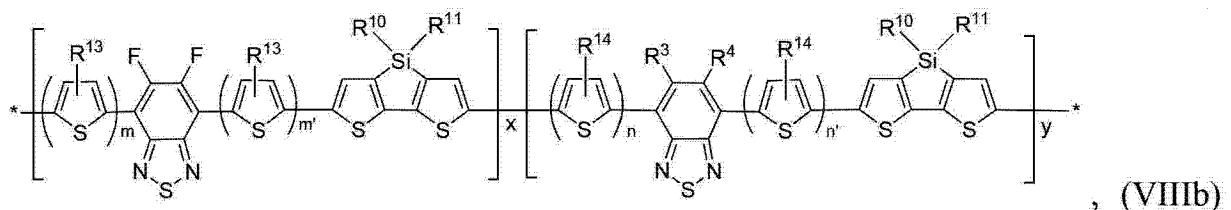
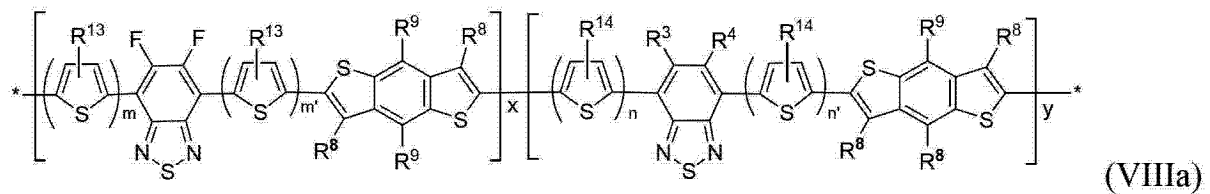
$R^{12}$  在每次出现时独立地选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  烯基以及  $C_{1-20}$  卤烷基。

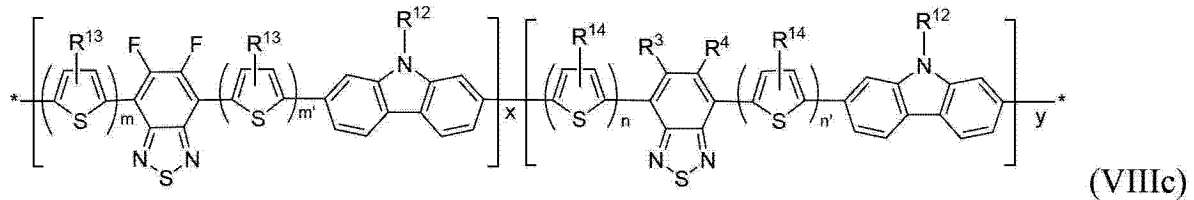
24. 如权利要求 23 所述的器件,其中  $\pi$  和  $\pi'$  独立地选自:



其中  $R^9$  选自  $C_{6-20}$  烷基、 $-O-C_{6-20}$  烷基、 $-O-C_{6-20}$  烯基、 $-O-C_{6-20}$  卤烷基、 $-S-C_{6-20}$  烷基、 $-S-C_{6-20}$  烯基、 $-S-C_{6-20}$  卤烷基、 $-噻吩基-C_{6-20}$  烷基、 $-噻吩基-C_{6-20}$  烯基以及  $-噻吩基-C_{6-20}$  卤烷基;并且  $R^{10}$ 、 $R^{11}$  以及  $R^{12}$  中的每一个独立地选自  $C_{6-20}$  烷基、 $C_{6-20}$  烯基以及  $C_{6-20}$  卤烷基。

25. 如权利要求 1 所述的器件,其中该聚合物是由化学式 (VIIIa)、(VIIIb) 或 (VIIIc) 表示的:





其中：

$R^8$  和  $R^9$  独立地是 H、 $R^{15}$ 、 $OR^{15}$ 、 $SR^{15}$  或  $-Het-R^{15}$ ，其中  $-Het-$  是二价的 5-8 元芳基或杂芳基，条件是  $R^8$  和  $R^9$  中的至少一个不是 H；

$R^{10}$  和  $R^{11}$  独立地选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  烯基以及  $C_{1-20}$  卤烷基；

$R^{12}$  在每次出现时独立地选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  烯基以及  $C_{1-20}$  卤烷基；

$R^{13}$  和  $R^{14}$  独立地选自 H、 $R^{15}$ 、 $OR^{15}$  以及  $SR^{15}$ ；

$R^{15}$  在每次出现时独立地选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  烯基以及  $C_{1-20}$  卤烷基；并且

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $m$ 、 $m'$ 、 $n$ 、 $n'$ 、 $x$  以及  $y$  是如权利要求 1 所定义的。

26. 如权利要求 25 所述的器件，其中  $R^8$  和  $R^9$  之一是支链的  $C_{6-20}$  烷氧基，并且  $R^8$  和  $R^9$  中的另一个是 H；并且  $R^{10}$ 、 $R^{11}$  以及  $R^{11}$  中的每一个独立地是支链的  $C_{6-20}$  烷基。

27. 如权利要求 26 所述的器件，其中  $m$  和  $m'$  是 0，并且  $n$  和  $n'$  是 1。

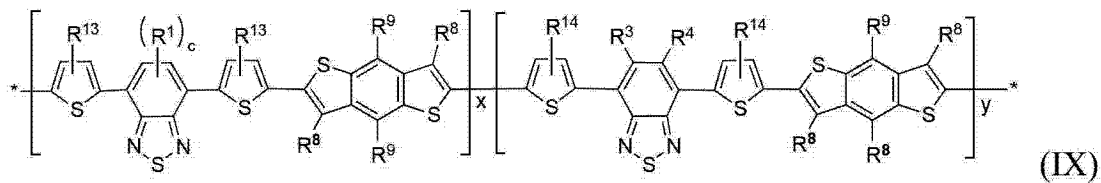
28. 如权利要求 27 所述的器件，其中  $R^3$  和  $R^4$  是 H。

29. 如权利要求 28 所述的器件，其中  $R^{13}$  和  $R^{14}$  是相同的。

30. 如权利要求 27 所述的器件，其中  $R^3$  和  $R^4$  是 F。

31. 如权利要求 28 所述的器件，其中  $R^{14}$  是  $C_{6-20}$  烷基。

32. 如权利要求 1 所述的器件，其中该聚合物是由化学式 (IX) 表示的：



$R^8$  和  $R^9$  独立地是 H、 $R^{15}$ 、 $OR^{15}$ 、 $SR^{15}$  或  $-Het-R^{15}$ ，其中  $-Het-$  是二价的 5-8 元芳基或杂芳基，条件是  $R^8$  和  $R^9$  中的至少一个不是 H；

$R^{13}$  和  $R^{14}$  独立地选自 H、 $R^{15}$ 、 $OR^{15}$  以及  $SR^{15}$ ；

$R^{15}$  在每次出现时独立地选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  烯基以及  $C_{1-20}$  卤烷基；并且

$R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $c$ 、 $x$  以及  $y$  是如权利要求 1 所定义的。

33. 如权利要求 32 所述的器件，其中  $R^8$  和  $R^9$  之一是支链的  $C_{6-20}$  烷氧基，并且  $R^8$  和  $R^9$  中的另一个是 H。

34. 如权利要求 33 所述的器件，其中  $R^3$  和  $R^4$  是 H。

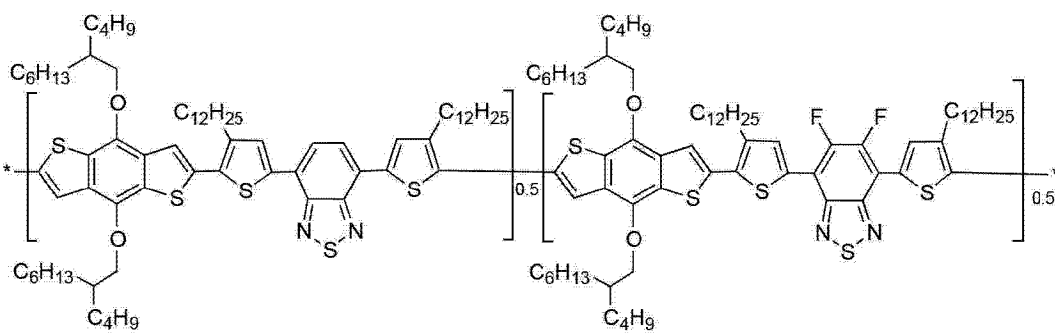
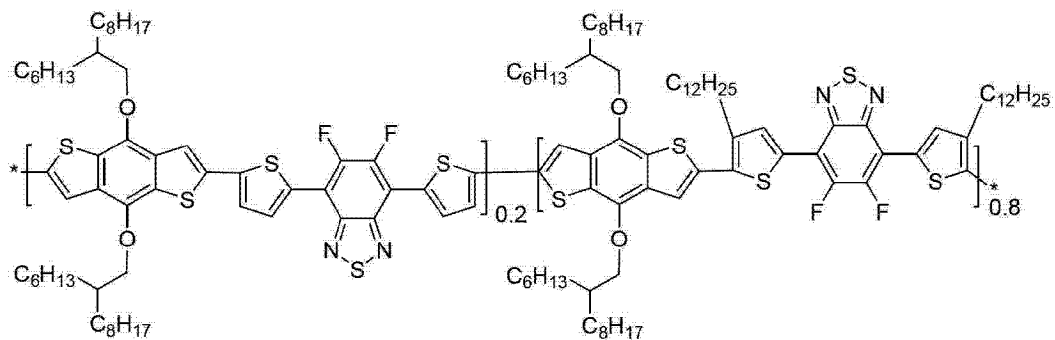
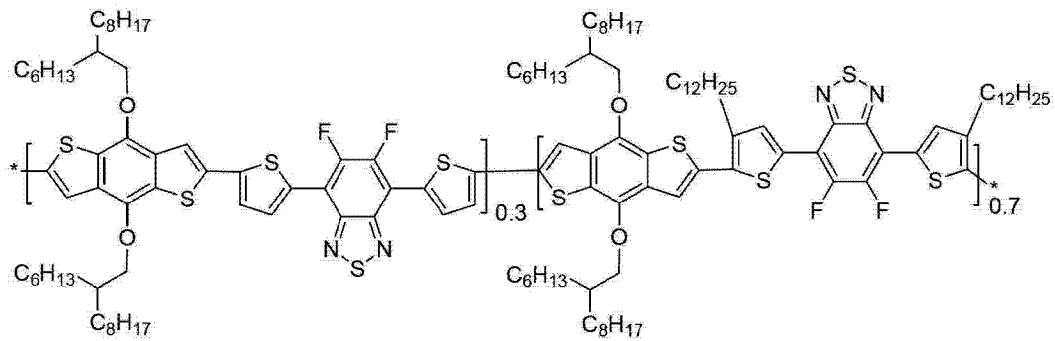
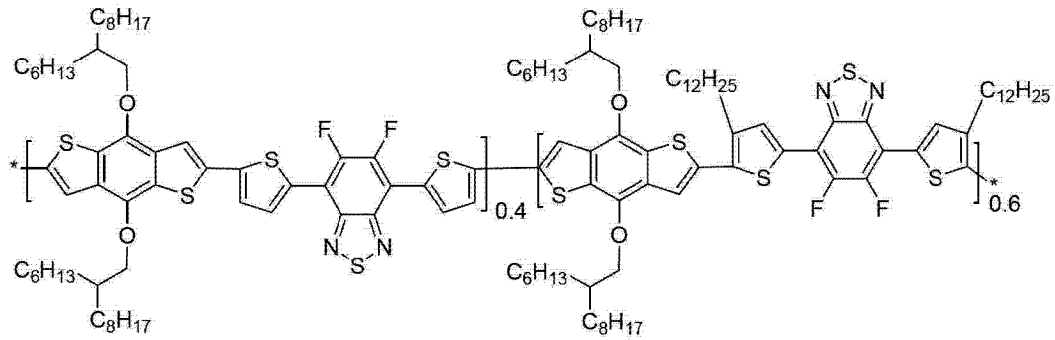
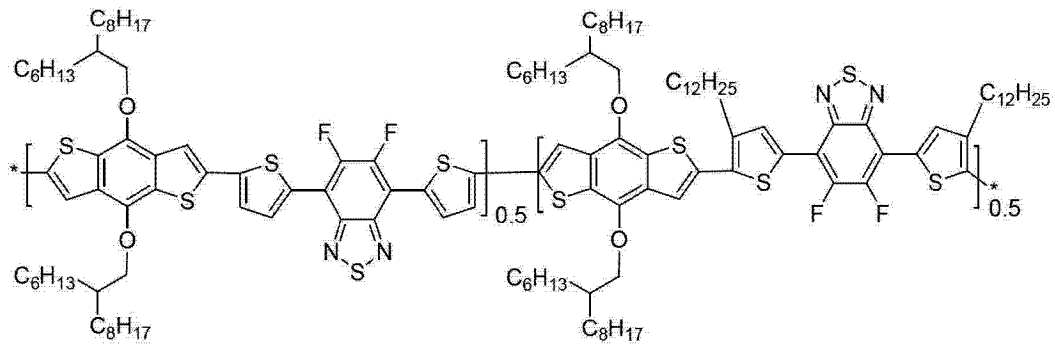
35. 如权利要求 34 所述的器件，其中  $R^{13}$  和  $R^{14}$  独立地是  $C_{6-20}$  烷基。

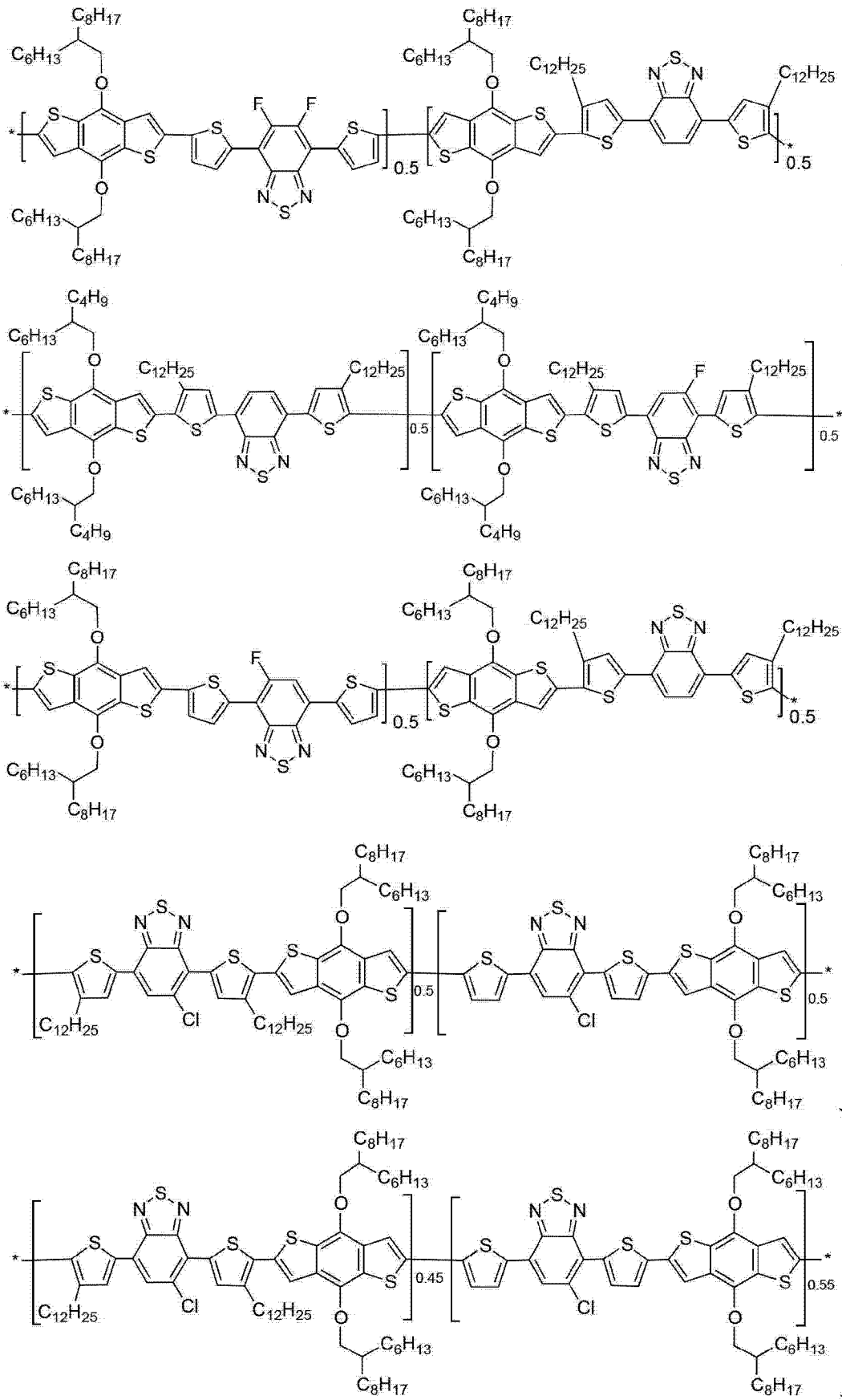
36. 如权利要求 34 所述的器件，其中  $R^{13}$  是 H 并且  $R^{14}$  是  $C_{6-20}$  烷基。

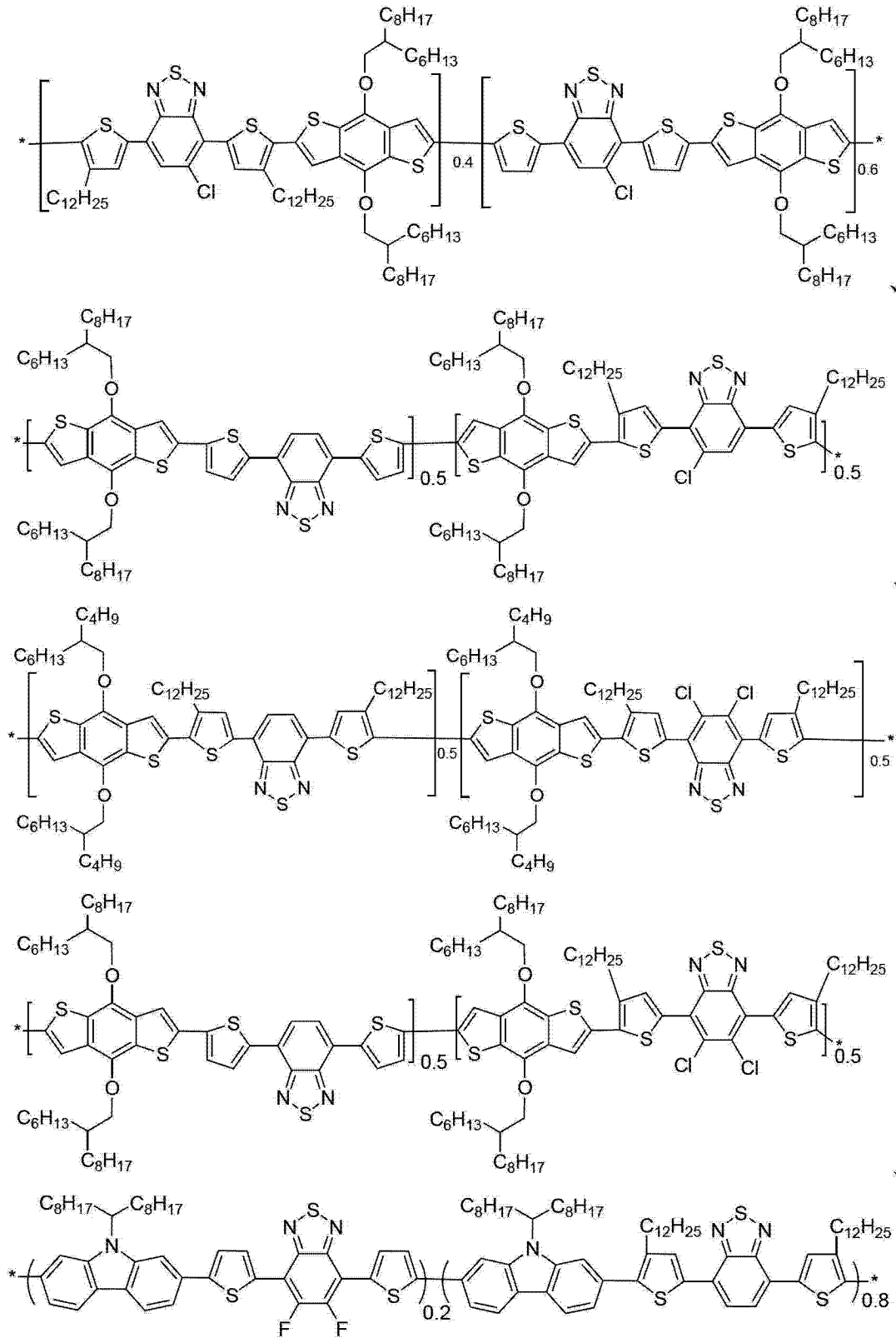
37. 如权利要求 33 所述的器件，其中  $R^3$  和  $R^4$  中的至少一个是 F 或 Cl。

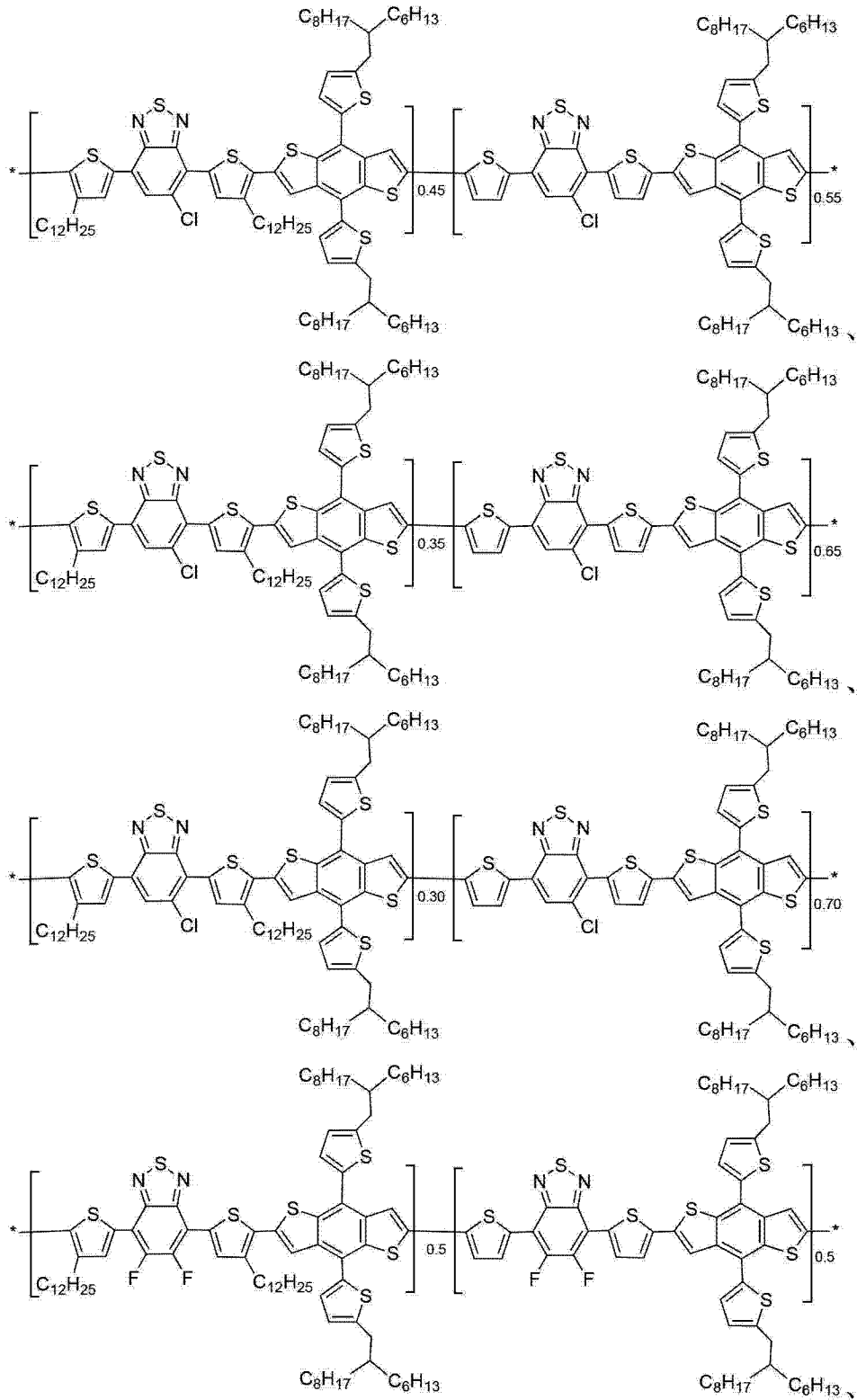
38. 如权利要求 37 所述的器件，其中  $R^{13}$  是 H 并且  $R^{14}$  是  $C_{6-20}$  烷基。

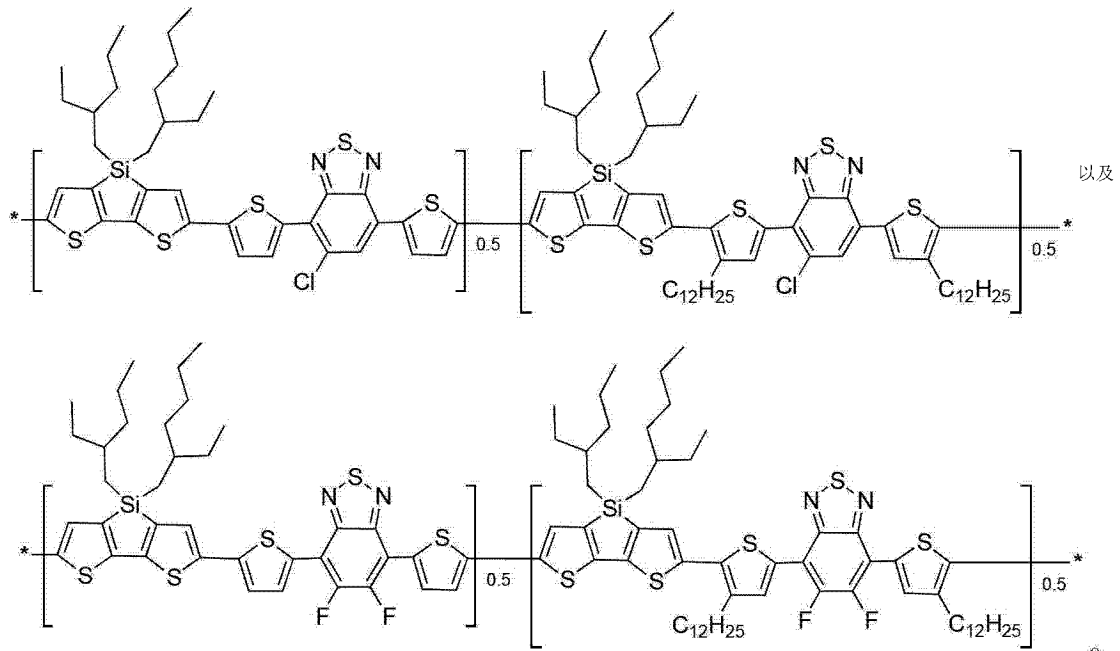
39. 如权利要求 1 所述的器件，其中该聚合物选自：



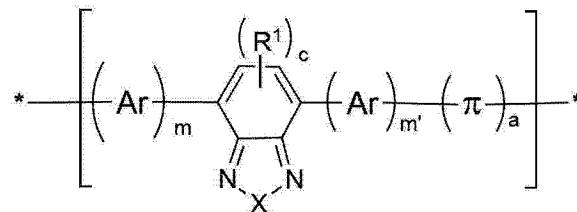




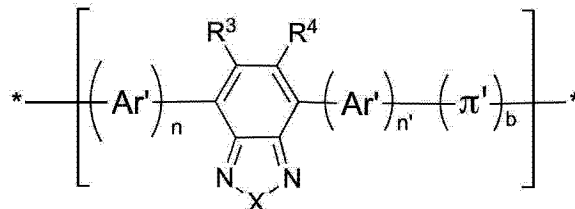




40. 如权利要求 1 所述的器件,其中在化学式 (I) 中,该重复单元:



是不同于如下重复单元:



其中, Ar、Ar'、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $m$ 、 $m'$ 、 $n$ 、 $n'$ 、 $a$ 、 $b$  以及  $c$  是如权利要求 1 所定义的;其中,  $0.1 \leq x \leq 0.9$  并且  $0.1 \leq y \leq 0.9$ , 并且  $x$  和  $y$  的和是约 1。

41. 如权利要求 40 所述的器件,其中  $0.3 \leq x \leq 0.7$  并且  $0.3 \leq y \leq 0.7$ , 并且其中  $x$  和  $y$  的和是约 1。

42. 如权利要求 40 所述的器件,其中包含  $x$  摩尔分数的该聚合物的重复单元和包含  $y$  摩尔分数的该聚合物的重复单元是按一种无规的方式重复的。

43. 如权利要求 1-42 中任一项所述的器件,该器件被配置成一种有机光伏器件,包括一个阳极、一个阴极、任选地一个或多个阳极中间层、任选地一个或多个阴极中间层以及位于该阳极与该阴极之间的根据权利要求 1 所述的聚合物半导体部件。

44. 如权利要求 43 所述的器件,其中该有机光伏器件是一个本体异质结光伏器件。

45. 如权利要求 44 所述的器件,其中该聚合物半导体部件是光活性的,并且具有化学式 (I) 的该聚合物是存在于一种共混材料中,其中具有化学式 (I) 的该聚合物作为一种电子供体化合物而起作用,并且该共混材料进一步包含一种电子受体化合物。

46. 如权利要求 45 所述的器件,其中该电子受体化合物是一种富勒烯化合物。

47. 如权利要求 46 所述的器件,其中该富勒烯化合物是 [6,6]-苯基-C<sub>61</sub>-丁酸甲酯(PCBM)或它的一种衍生物。

48. 如权利要求 43 所述的器件,其中功率转换效率是至少约 3%。

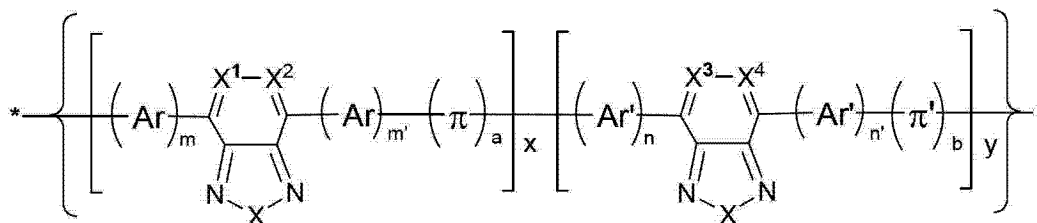
49. 如权利要求 1 所述的器件,该器件被配置成一种有机发光二极管,包括一个基板、一个阳极、一个阴极以及位于该阳极与该阴极之间的根据权利要求 1 所述的聚合物半导体部件。

50. 如权利要求 1 所述的器件,该器件被配置成一种有机晶体管,进一步包括一个源极、一个漏极、一个栅极以及一个介电层,其中该介电层是在一个表面上与该聚合物半导体部件相接触、并且在另一个表面上与该栅极相接触。

51. 如权利要求 50 所述的器件,其中该有机晶体管是一种有机场效应晶体管。

52. 如权利要求 50 所述的器件,其中该有机晶体管是一种有机发光晶体管。

53. 一种电子的、光学的或光电子的器件,该器件包括一个聚合物半导体部件,该聚合物半导体部件包含具有如下化学式的一种聚合物:



其中:

Ar 和 Ar' 是相同或不同的任选取代的 5-8 元杂芳基;

$\pi$  和  $\pi'$  是相同或不同的任选取代的 11-24 元多环芳基或杂芳基;

X<sup>1</sup> 是 CR<sup>1</sup>;

X<sup>2</sup> 是 N 或 CR<sup>2</sup>;

X<sup>3</sup> 是 N 或 CR<sup>3</sup>;

X<sup>4</sup> 是 N 或 CR<sup>4</sup>;

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 以及 R<sup>4</sup> 独立地选自 H、F、Cl、-C(O)R<sup>5</sup>、CN、R<sup>5</sup>、OR<sup>5</sup> 以及 SR<sup>5</sup>, 其中 R<sup>5</sup> 在每次出现时独立地选自 C<sub>1-20</sub> 烷基和 C<sub>1-20</sub> 卤烷基, 条件是 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 中的至少一个选自 F、Cl、-C(O)R<sup>5</sup>、-CF<sub>2</sub>R<sup>5</sup> 以及 CN;

X 是 O、S 或 NR<sup>6</sup>, 其中 R<sup>6</sup> 选自 H 和 C<sub>1-20</sub> 烷基;

a 和 b 是 0 或 1;

m、m'、n 以及 n' 是 0、1 或 2; 并且

x 和 y 是表示摩尔分数的实数, 其中 0.05 ≤ x ≤ 0.95, 0.05 ≤ y ≤ 0.95, 并且 x 和 y 的和是约 1; 并且

其中, 该聚合物具有约 3,000 至约 300,000 范围内的一个分子量。

## 共轭聚合物和其在光电子器件中的用途

### 背景技术

[0001] 新一代的光电子器件,如有机光伏元件(OPV)和有机发光晶体管(OLET),是使用有机半导体作为它们的活性组分而制作的。为了具有商业意义,这些基于有机半导体的器件应可以一种具有成本效益的方式进行加工。

[0002] 本体异质结(BHJ)太阳能电池普遍被认为是最有前景的 OPV 结构,因为它们可以使用卷对卷(roll-to-roll)和大规模生产来制作。BHJ 太阳能电池包括安置于一个阳极与一个阴极之间的一个光活性层,其中,该光活性层是由包括一种“供体”材料和一种“受体”材料的一个共混膜组成。目前最先进的 BHJ 太阳能电池使用基于富勒烯的化合物作为受体材料。典型的富勒烯类包括 C60 或 C70 “巴奇球”化合物,这些化合物被官能化具有增溶的侧链如 [6, 6]- 苯基 -C<sub>61</sub>- 丁酸甲酯(C60-PCBM)或 [6, 6]- 苯基 -C<sub>71</sub>- 丁酸甲酯(C70-PCBM)。在 BHJ 太阳能电池中所使用的最普遍的供体材料是聚(3-己基噻吩)(P3HT)。然而,众所周知的是 P3HT 具有差的空气稳定性。

[0003] 因此,本领域希望用于 OPV 器件的新材料。

### 发明内容

[0004] 鉴于上述内容,本传授内容提供了可以用作有机半导体材料的某些聚合化合物。还提供了相关的器件和用于制备和使用这些化合物的有关方法。本化合物可以展现出多种特性如最优的光吸收、在环境条件下良好的电荷传输特征和化学稳定性、低温可加工性、在常见溶剂中的溶解度大,以及加工多样性(例如,经由各种溶液法)。因此,光电器件(如并入了一种或多种本化合物作为光活性层的太阳能电池)可以在环境条件下展现出高性能,例如,证明了低能带间隙、高填充因子、高开路电压,以及高功率转换效率中的一种或多种,并且优选地表现出所有这些指标。类似地,其他基于有机半导体的器件(如 OLET)可以使用在此所描述的有机半导体材料来有效地制作。

[0005] 本传授内容还提供了制备此类化合物和半导体材料的方法,连同并入在此所披露的化合物和半导体材料的各种组合物、复合物以及器件。

[0006] 从以下的附图、说明、实例以及权利要求书中,将更完全地理解本传授内容的以上以及其他特征和优点。

### 附图说明

[0007] 应当理解的是,以下所描述的附图是仅用于说明目的。这些附图不必按比例,其中强调的重点一般在于图示本传授内容的原理。这些附图不旨在以任何方式限制本传授内容的范围。

[0008] 图 1 图示了一种代表性的本体异质结(BHJ)有机光伏器件(还称为太阳能电池)结构,该结构可以并入一种或多种本传授内容的化合物作为它的光活性层(作为供体和/或受体材料)。

## 具体实施方式

[0009] 本传授内容提供了基于至少一种重复单元的聚合化合物,该重复单元包含被一个或多个吸电子基团取代的一个缺电子多环杂芳基。

[0010] 本传授内容的化合物可以展现出半导体行为,如在光伏器件中的最优光吸收 / 电荷分离 ;在发光器件中的电荷传输 / 重新结合 / 光发射 ;和 / 或在场效应器件中的高载流子迁移率和 / 或良好的电流调制特征。此外,本化合物可以拥有某些加工优点,如在环境条件下的溶液可加工性和 / 或良好的稳定性(例如,空气稳定性)。本传授内容的化合物可以被用来制备 p- 型(供体或空穴传输)、n- 型(受体或电子传输)或双极性的半导体材料,而这些半导体材料又可以被用来制作各种有机或杂化的光电子物品、结构以及器件,包括有机光伏器件和有机发光晶体管。

[0011] 在整个申请中,在组合物被描述为具有、包括或包含特定的组分的情况下,或在工艺被描述为具有、包括或包含特定的工艺步骤的情况下,预期本传授内容的组合物还主要由所述组分组成或由其组成,并且本传授内容的工艺也主要由所述工艺步骤组成或由其组成。

[0012] 在本申请中,在一个元件或部件据说是包括在和 / 或选自所述元件或部件的列表的情况下,应当理解的是该元件或部件可以是所述元件或部件中的任何一个,或该元件或部件可以选自一个组,该组由所述元件或部件中的两个或更多个组成。此外,应当理解的是,在此所描述的组合物、装置或方法的要素和 / 或特征可以在不偏离本传授内容的精神和范围(无论在此是明示或暗示)的情况下,以多种方式加以组合。

[0013] 除非另外明确地陈述,否则术语“包括”、“包括了”、“包括着”、“具有”、“具有了”、或“具有着”的使用一般应当理解为开放性和非限制性的。

[0014] 除非另外明确地陈述,否则在此的单数的使用包括复数(并且反之亦然)。另外,在一个定量的值前使用术语“约”的情况下,除非另外明确地陈述,否则本传授内容还包括该特定的定量值本身。如在此使用,除非另外指明或推断,否则术语“约”是从标称值有  $\pm 10\%$  的变化。

[0015] 应当理解的是,步骤的顺序或用于实施某些动作的顺序无关紧要,只要本传授内容仍保持可操作即可。此外,可以同时两个或更多个步骤或动作。

[0016] 如在此使用,“p- 型半导体材料”或“供体”材料是指具有空穴作为主要的电流载流子或电荷载流子的一种半导体材料,例如一种有机半导体材料。在一些实施例中,当 p- 型半导体材料被沉积在一个基板上时,它可以提供超过约  $10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$  的空穴迁移率。在场效应器件的情况下,p- 型半导体还可以展现出大于约 10 的电流开 / 关比。

[0017] 如在此使用,“n- 型半导体材料”或“受体”材料是指具有电子作为主要的电流载流子或电荷载流子的一种半导体材料,例如一种有机半导体材料。在一些实施例中,当 n- 型半导体材料被沉积在一个基板上时,它可以提供超过约  $10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$  的电子迁移率。在场效应器件的情况下,n- 型半导体还可以展现出大于约 10 的电流开 / 关比。

[0018] 如在此使用,“迁移率”是指电荷载流子(例如,在 p 型半导体材料情况下的空穴(或正电荷单元)和在 n 型半导体材料情况下的电子(或负电荷单元))在一个电场的影响下移动穿过该材料的速率的一个度量。这个参数取决于器件的架构,可以使用一个场效应器件或空间 - 电荷限制的电流测量来进行测量。

[0019] 如在此使用,当并入了一种化合物作为它的半导体材料的一个晶体管在该化合物被暴露于环境条件(例如,空气、环境温度和湿度)下一段时间后仍展现出维持在大约它的起始测量值下的载流子迁移率时,该化合物可以被认为是“环境稳定的”或“在环境条件下稳定的”。例如,如果并入了一种化合物的晶体管在暴露于环境条件(包括空气、湿度以及温度)下达 3 天、5 天或 10 天的一个时期后示出从它起始值变化不多于 20% 或不多于 10% 的一个载流子迁移率,那么该化合物可以被描述为环境稳定的。

[0020] 如在此使用,填充因子(FF)是实际最大可获得的功率( $P_m$  或  $V_{mp} * J_{mp}$ )与理论(非实际可获得的)功率( $J_{sc} * V_{oc}$ )的比值(作为百分率给出)。因此,FF 可以使用以下方程式来确定:

$$[0021] \quad FF = (V_{mp} * J_{mp}) / (J_{sc} * V_{oc})$$

[0022] 其中,  $J_{mp}$  和  $V_{mp}$  对应地表示在最大功率点( $P_m$ )处的电流密度和电压,此点是通过改变电路中的电阻直到  $J * V$  处于它的最大值处而获得的;并且  $J_{sc}$  和  $V_{oc}$  对应地表示短路电流和开路电压。填充因子是评估太阳能电池的性能的一个关键参数。商业的太阳能电池典型地具有约 0.60% 或更大的填充因子。

[0023] 如在此使用,开路电压( $V_{oc}$ )是无外部负载连接时的一个器件的阳极与阴极之间的电势差。

[0024] 如在此使用,太阳能电池的功率转换效率(PCE)是由所吸收的光转换成电能的功率的百分率。太阳能电池的 PCE 可以通过最大功率点( $P_m$ )除以标准测试条件(STC)下的输入光辐照度( $E$ ,以  $W/m^2$  计)和该太阳能电池的表面积( $A_c$ ,以  $m^2$  计)来计算。STC 典型地指  $25^\circ C$  的温度和用空气质量 1.5 (AM1.5) 光谱  $1000W/m^2$  的辐照度。

[0025] 如在此使用,如果一个部件(如一个薄膜层)包含一种或多种可以吸收光子以便产生用于产生光电流的激子的化合物,则该部件可以被认为是“光活性”的。

[0026] 如在此使用,“溶液可加工的”是指这样化合物(例如,聚合物)、材料或组合物,它们可以被用在各种溶液相工艺中,这些溶液相工艺包括旋转涂覆、印刷(例如,喷墨印刷、凹版印刷、胶版印刷等等)、覆、电喷雾涂覆、落料流延、浸渍涂覆、以及刮刀涂覆。

[0027] 如在此使用,“半结晶聚合物”是指一种这样的聚合物,当它从熔融状态冷却或从溶液中沉积时、当经受动力学有利条件(如缓慢冷却或低溶剂蒸发速率等等)的影响时具有固有的至少部分结晶的倾向。通过使用数种分析方法(例如,差示扫描量热法(DSC)和 / 或 X-射线衍射(XRD))可易于鉴别结晶或其缺乏。

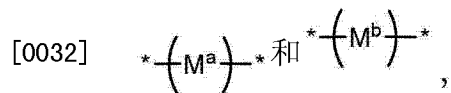
[0028] 如在此使用,“退火”是指在环境中或在减压 / 加压下,对半结晶聚合物膜进行沉积后热处理,持续多于 100 秒的一段持续时间,并且“退火温度”是指在这种退火过程中,该聚合物膜被暴露至少 60 秒的最大温度。不希望受任何具体理论约束,认为退火可以引起聚合物膜中的结晶度增加,在可能的情况下从而增加场效应迁移率。可以通过数种方法,例如通过比较这些沉积的和退火的膜的差示扫描量热法(DSC)或 X-射线衍射(XRD)测量值来监测结晶度的增加。

[0029] 如在此使用,“聚合化合物”(或“聚合物”)是指一种包括多个通过共价化学键连接的一种或多种重复单元的分子。聚合化合物可以由以下通式表示:

[0030]

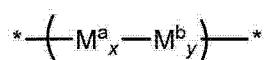


[0031] 其中, M 是重复单元或单体。该聚合化合物可以具有仅一种类型的重复单元以及两种或更多种类型的不同重复单元。当聚合化合物具有仅一种类型的重复单元时,它可以被称为均聚物。当聚合化合物具有两种或更多种类型的不同重复单元时,可以替代使用术语“共聚物”或“共聚化合物”。例如,一种共聚化合物可以包括重复单元:



[0033] 其中  $M^a$  和  $M^b$  表示两种不同的重复单元。除非另外说明,否则该共聚物中的重复单元的装配可以是头接尾、头接头或尾接尾。另外,除非另外说明,否则该共聚物可以是无规共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。例如,以下通式:

[0034]



[0035] 可以被用来表示在共聚物中具有 x 摩尔分数的  $M^a$  和 y 摩尔分数的  $M^b$  的  $M^a$  和  $M^b$  的一种共聚物,其中,共聚单体  $M^a$  和  $M^b$  重复的方式可以是交替的、无规的、区域无规的(regiorandom)、区域规则的(regioregular),或以嵌段形式。除了它的组成之外,聚合化合物的特征可以进一步在于它的聚合度(n)和摩尔质量(例如,取决于一种或多种测量技术的数均分子量( $M_n$ )和/或重均分子量( $M_w$ ))。

[0036] 如在此使用,“卤基”或“卤素”是指氟、氯、溴以及碘。

[0037] 如在此使用,“氧代”是指双键键合的氧(即,=O)。

[0038] 如在此使用,“烷基”是指直链或支链的饱和烃基。烷基的实例包括甲基(Me)、乙基(Et)、丙基(例如,正丙基和异丙基)、丁基(例如,正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基)、戊基(例如,正戊基、异戊基、新戊基)、己基等等。在不同的实施例中,烷基可以具有 1 至 40 个碳原子(即,  $C_{1-40}$  烷基),例如 1-20 个碳原子(即,  $C_{1-20}$  烷基)。在一些实施例中,烷基可以具有 1 至 6 个碳原子,并且可以被称为“低级烷基”。低级烷基的实例包括甲基、乙基、丙基(例如,正丙基和异丙基)以及丁基(例如,正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基)。在一些实施例中,烷基可以是如在此所描述被取代。烷基一般不被另一个烷基、烯基或炔基取代。

[0039] 如在此使用,“卤烷基”是指具有一个或多个卤素取代基的烷基。在不同的实施例中,卤烷基可以具有 1 至 40 个碳原子(即,  $C_{1-40}$  卤烷基),例如 1 至 20 个碳原子(即,  $C_{1-20}$  卤烷基)。卤烷基的实例包括  $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $CHF_2$ 、 $CH_2F$ 、 $CCl_3$ 、 $CHCl_2$ 、 $CH_2Cl$ 、 $C_2Cl_5$  等等。全卤烷基,即其中所有氢原子均被卤素原子替代的烷基(例如,  $CF_3$  和  $C_2F_5$ ),被包括在“卤烷基”的定义内。例如,  $C_{1-40}$  卤烷基可以具有化学式  $-C_sH_{2s+1-t}X^0_t$ , 其中,  $X^0$  在每次出现时是 F、Cl、Br 或 I, s 是 1 至 40 范围内的一个整数,并且 t 是 1 至 81 范围内的一个整数,条件是 t 小于或等于  $2s+1$ 。不是全卤烷基的卤烷基可以是如在此所描述被取代。

[0040] 如在此使用,“烷氧基”是指 -O- 烷基基团。烷氧基的实例包括但不限于:甲氧基、乙氧基、丙氧基(例如,正丙氧基和异丙氧基)、叔丁氧基、戊氧基、己氧基等等。在 -O- 烷基中的烷基可以是如在此所描述被取代。

[0041] 如在此使用,“烷硫基”是指 -S- 烷基。烷硫基的实例包括但不限于:甲硫基、乙硫

基、丙硫基(例如,正丙硫基和异丙硫基)、叔丁硫基、戊硫基、己硫基等等。在-S-烷基中的烷基可以是如在此所描述被取代。

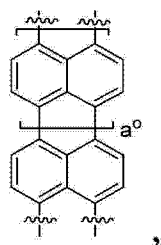
[0042] 如在此使用,“烯基”是指具有一个或多个碳-碳双键的直链或支链的烷基。烯基的实例包括乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、丁二烯基、戊二烯基、己二烯基等等。这个或这些碳-碳双键可以是内部的(如在2-丁烯中)或末端的(如在1-丁烯中)。在不同的实施例中,烯基可以具有2至40个碳原子(即,  $C_{2-40}$  烯基),例如2至20个碳原子(即,  $C_{2-20}$  烯基)。在一些实施例中,烯基可以是如在此所描述被取代。烯基一般不被另一个烯基、烷基或炔基取代。

[0043] 如在此使用,“炔基”是指具有一个或多个碳-碳三键的直链或支链的烷基。炔基的实例包括乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基等等。这个或这些碳-碳三键可以是内部的(如在2-丁炔中)或末端的(如在1-丁炔中)。在不同的实施例中,炔基可以具有2至40个碳原子(即,  $C_{2-40}$  炔基),例如2至20个碳原子(即,  $C_{2-20}$  炔基)。在一些实施例中,炔基可以是如在此所描述被取代。炔基一般不被另一个炔基、烷基或烯基取代。

[0044] 如在此使用,“环状部分”可以包括一个或多个(例如,1-6个)碳环或杂环。该环状部分可以是环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基(即,不考虑芳香性,可以仅包括饱和键,或可以包括一个或多个不饱和键),每一个均包括例如3-24个环原子并且任选地可以是如在此所描述被取代。在该环状部分是一种“单环部分”的实施例中,该“单环部分”可以包括3-14元的、芳香族或非芳香族的碳环或杂环。单环部分可以包括例如苯基或5元或6元的杂芳基,这些基团中的每一个均任选地可以是如在此所描述被取代。在该环状部分是“多环部分”的实施例中,该“多环部分”可以包括彼此稠合的(即,共享一个共同的键)和/或经由一个螺原子或者一个或多个桥联原子彼此连接的两个或更多个环。多环部分可以包括8-24元的、芳香族或非芳香族的碳环或杂环,如  $C_{8-24}$  芳基或8-24元的杂芳基,这些基团中的每一个任选地可以是如在此所描述被取代。

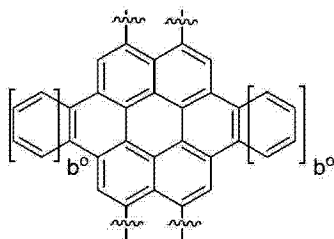
[0045] 如在此使用,“稠合的环”或“稠合的环部分”是指具有至少两个环的多环系统,其中这些环中的至少一个是芳香族的,并且这种芳香族环(碳环或杂环的)具有与至少一个其他的环共同的一个键,这些其他的环可以是芳香族或非芳香族的和碳环或杂环的。这些多环系统可以是高度  $\pi$ -共轭的,并且可以包括多环芳香族烃类,如具有以下化学式的萘嵌苯类(或其包含一个或多个杂原子的类似物):

[0046]



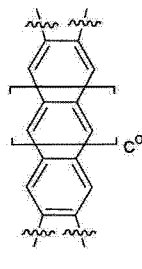
[0047] 其中  $a^\circ$  可以是0-3范围内的一个整数;具有以下化学式的萘嵌苯类(或其包含一个或多个杂原子的类似物):

[0048]



[0049] 其中  $b^\circ$  可以是 0-3 范围内的一个整数；以及具有以下化学式的线型并苯类(或其包含一个或多个杂原子的类似物)：

[0050]



[0051] 其中  $c^\circ$  可以是 0-4 范围内的一个整数。该稠合环部分可以是如在此所描述的任选地被取代。

[0052] 如在此使用，“环烷基”是指非芳香族的碳环基团，包括环化的烷基、烯基以及炔基。在不同的实施例中，环烷基可以具有 3 至 24 个碳原子，例如 3 至 20 个碳原子(例如， $C_{3-14}$  环烷基)。环烷基可以是单环(例如，环己基)或多环(例如，包含稠合的、桥联的和 / 或螺环系统)，其中这些碳原子位于该环系统的内部或外部。该环烷基的任何适合的环位置可以被共价键联至规定的化学结构上。环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环戊烯基、环己烯基、环己二烯基、环庚三烯基、降冰片基、降蒎基、降萘基、金刚烷基以及螺 [4.5] 癸基，连同它们的同系物、异构体等。在一些实施例中，环烷基可以是如在此所描述被取代。

[0053] 如在此使用，“杂原子”是指除了碳或氢之外的任何元素的原子，并且包括例如氮、氧、硅、硫、磷以及硒。

[0054] 如在此使用，“环杂烷基”是指包含至少一个选自 O、S、Se、N、P 以及 Si (例如，O、S 以及 N) 的环杂原子、并且任选地包含一个或多个双键或三键的非芳香族环烷基。环杂烷基可以具有 3 至 24 个环原子，例如 3 至 20 个环原子(例如，3-14 元的环杂烷基)。在环杂烷基环中的一个或多个 N、P、S 或 Se 原子(例如，N 或 S) 可以被氧化(例如，吗啉 N-氧化物、硫代吗啉 S-氧化物、硫代吗啉 S, S- 二氧化物)。在一些实施例中，环杂烷基的氮或磷原子可以带有一个取代基，例如氢原子、烷基或如在此所描述的其他取代基。环杂烷基也可以包含一个或多个氧代基团，如氧代哌啶基、氧代噁唑烷基、二氧代-(1H, 3H)-咪唑基、氧代-2(1H)-吡啶基等等。环杂烷基的实例包括尤其吗啉基、硫代吗啉基、吡喃基、咪唑烷基、咪唑啉基、噁唑烷基、吡唑烷基、吡唑啉基、吡咯烷基、吡咯啉基、四氢呋喃基、四氢噻吩基、哌啶基、哌啶基等等。在一些实施例中，环杂烷基可以是如在此所描述被取代。

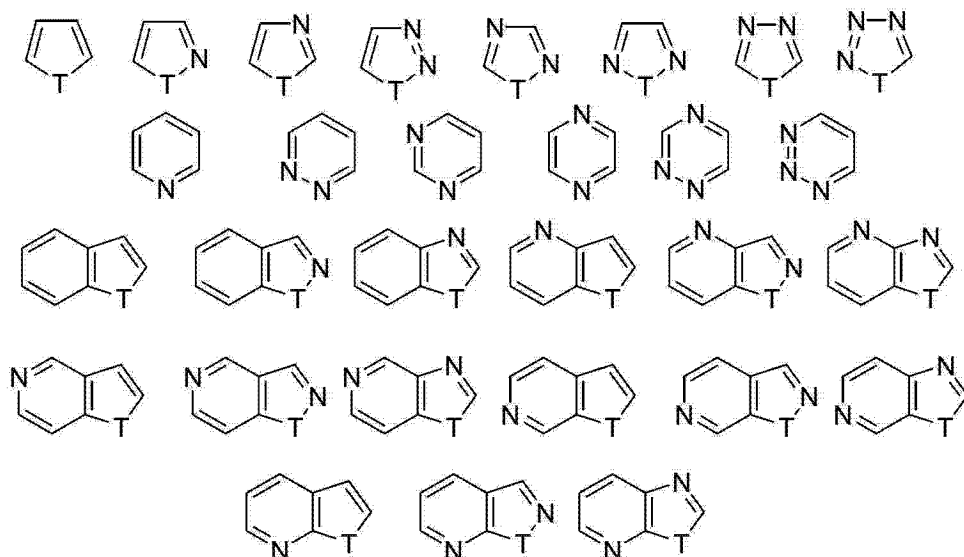
[0055] 如在此使用，“芳基”是指芳香族单环的烃环系统或多环系统，其中两个或更多个芳香族烃环被稠合(即，具有一个共同的键)在一起，或至少一个芳香族单环的烃环被稠合

至一个或多个环烷基环和 / 或环杂烷基环。芳基在它的环系统中可以具有 6 至 24 个碳原子(例如,  $C_{6-20}$  芳基), 该芳基可以包括多个稠合环。在一些实施例中, 多环的芳基可以具有 8 至 24 个碳原子。该芳基的任何适合的环位置可以被共价键联至指定的化学结构上。仅具有一个或多个芳香族碳环的芳基的实例包括苯基、1-萘基(二环的)、2-萘基(二环的)、蒽基(三环的)、菲基(三环的)、并五苯基(五环的)以及类似的基团。其中至少一个芳香族碳环是被稠合至一个或多个环烷基环和 / 或环杂烷基环的多环系统的实例包括尤其以下各物的苯并衍生物: 环戊烷(即, 茚满基, 其为 5, 6- 二环的环烷基 / 芳香族环系统)、环己烷(即, 四氢萘基, 其为 6, 6- 二环的环烷基 / 芳香族环系统)、咪唑啉(即, 苯并咪唑啉基, 其为 5, 6- 二环的环杂烷基 / 芳香族环系统)、以及吡喃(即, 苯并吡喃基, 其为 6, 6- 二环的环杂烷基 / 芳香族环系统)。芳基的其他实例包括苯并二噁烷基、苯并间二氧杂环戊烯基、苯并二氢吡喃基、二氢吡啶基等等。在一些实施例中, 芳基可以是如在此所描述被取代。在一些实施例中, 芳基可以具有一个或多个卤素取代基, 并且可以被称为“卤芳基”。全卤芳基, 即其中所有氢原子均被卤素原子替代的芳基(例如,  $-C_6F_5$ ), 被包括在“卤芳基”的定义内。在某些实施例中, 芳基是被另一个芳基取代, 并且可以被称为联芳基。在该联芳基中的每一个芳基可以是如在此所披露被取代。

[0056] 如在此使用, “芳烷基”是指 - 烷基 - 芳基, 其中, 该芳烷基是经由烷基共价键联至指定的化学结构上。芳烷基是在  $-Y-C_{6-14}$  芳基的定义内, 其中 Y 是如在此所定义的。芳烷基的一个实例是苯甲基 ( $-CH_2-C_6H_5$ )。芳烷基可以是任选地被取代的, 即, 该芳基和 / 或该烷基可以是如在此所披露被取代。

[0057] 如在此使用, “杂芳基”是指包含至少一个选自氧(O)、氮(N)、硫(S)、硅(Si) 以及硒(Se)的环杂原子的芳香族单环系统, 或其中存在于环系统中的至少一个环是芳香族的并且包含至少一个环杂原子的多环系统。多环杂芳基包括具有两个或更多个稠合在一起的杂芳基环的那些基团, 连同具有至少一个被稠合至一个或更多个芳香族碳环、非芳香族碳环和 / 或非芳香族环杂烷基环的单环杂芳基环的那些基团。杂芳基作为一个整体可以具有例如 5 至 24 个环原子, 并且包含 1-5 个环杂原子(即, 5-20 元的杂芳基)。该杂芳基可以在产生稳定结构的任何杂原子或碳原子处与指定的化学结构相连接。总体上, 杂芳基环不包含 O-O、S-S 或 S-O 键。然而, 在杂芳基中的一个或多个 N 或 S 原子可以被氧化(例如, 吡啶 N-氧化物、噻吩 S-氧化物、噻吩 S, S- 二氧化物)。杂芳基的实例包括, 例如, 以下所示的 5 元或 6 元的单环系统和 5-6 二环系统:

[0058]



[0059] 其中, T 是 O、S、NH、N- 烷基、N- 芳基、N-( 芳烷基) (例如, N- 苯甲基)、SiH<sub>2</sub>、SiH( 烷基)、Si( 烷基)<sub>2</sub>、SiH( 芳烷基)、Si( 芳烷基)<sub>2</sub>、或 Si( 烷基)( 芳烷基)。此类杂芳基环的实例包括: 吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、异噻唑基、噻唑基、噻二唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、吡啶基、异吡啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹啉基、2- 甲基喹啉基、异喹啉基、喹啉基、喹啉基、苯并三唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噁唑基、噌啉基、1H- 吡啶基、2H- 吡啶基、吡啶基、异苯并呋喃基、萘啶基、酞嗪基、喹啶基、嘌呤基、噁唑并吡啶基、噻唑并吡啶基、咪唑并吡啶基、呋喃并吡啶基、噻吩并吡啶基、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡啶并哒嗪基、噻吩并噻唑基、噻吩并噁唑基、噻吩并咪唑基等等。杂芳基的另外实例包括 4, 5, 6, 7- 四氢吡啶基、四氢喹啉基、苯并噻吩并吡啶基、苯并呋喃并吡啶基等等。在一些实施例中, 杂芳基可以如在此所描述被取代。

[0060] 本传授内容的化合物可以包括在此所定义的“二价基团”作为能与两个其他部分形成共价键的一个键联基团。例如, 本传授内容的化合物可以包括: 二价的 C<sub>1-20</sub> 烷基(例如, 亚甲基)、二价的 C<sub>2-20</sub> 烯基(例如, 二价乙烯基)、二价的 C<sub>2-20</sub> 炔基(例如, 二价乙炔基)、二价的 C<sub>6-14</sub> 芳基(例如, 二价苯基); 二价的 3-14 元的环杂烷基(例如, 二价吡咯烷基), 和 / 或二价的 5-14 元的杂芳基(例如, 二价噻吩基)。一般来说, 通过在一个化学基团(例如, -Ar-) 的前后的两个键的包含, 该基团应理解为二价的。

[0061] 反映所有常见类别的取代基的数百种最常见的取代基的供电子或吸电子特性已被确定、量化并且公开。供电子和吸电子特性的最常见量化是在哈密特(Hammett)  $\sigma$  值方面。氢具有为零的哈密特  $\sigma$  值, 而其他取代基具有与它们的吸电子或供电子特征直接相关地正或负增加的哈密特  $\sigma$  值。具有负哈密特  $\sigma$  值的取代基被认为是供电子的, 而具有正哈密特  $\sigma$  值的那些被认为是吸电子的。参见兰格(Lange)的化学手册, 第 12 版, 麦克劳希尔出版社(McGraw Hill), 1979, 表 3-12, 第 3-134 至 3-138 页, 其列出了大量普遍遇到的取代基的哈密特  $\sigma$  值, 并且将其通过引用结合在此。

[0062] 应当理解的是, 术语“接受电子的基团”在此可以与“电子受体”和“吸电子基团”同义使用。具体来说, “吸电子基团”(“EWG”)或“接受电子的基团”或“电子受体”是指如果氢原子占据分子中的同一位置的话, 比氢原子更能将电子拉向自己的一种官能团。吸电

子基团的实例包括但不限于：卤素或卤基（例如，F、Cl、Br、I）、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{S}(\text{R}^0)_2^+$ 、 $-\text{N}(\text{R}^0)_3^+$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^0)_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COR}^0$ 、 $-\text{COOR}^0$ 、 $-\text{CONHR}^0$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^0)_2$ 、 $\text{C}_{1-40}$  卤烷基、 $\text{C}_{6-14}$  芳基以及 5-14 元的缺电子杂芳基；其中， $\text{R}^0$  是  $\text{C}_{1-20}$  烷基、 $\text{C}_{2-20}$  烯基、 $\text{C}_{2-20}$  炔基、 $\text{C}_{1-20}$  卤烷基、 $\text{C}_{1-20}$  烷氧基、 $\text{C}_{6-14}$  芳基、 $\text{C}_{3-14}$  环烷基、3-14 元的环杂烷基以及 5-14 元的杂芳基，这些基团中的每一个可以是如在此所描述的任选地被取代。例如， $\text{C}_{1-20}$  烷基、 $\text{C}_{2-20}$  烯基、 $\text{C}_{2-20}$  炔基、 $\text{C}_{1-20}$  卤烷基、 $\text{C}_{1-20}$  烷氧基、 $\text{C}_{6-14}$  芳基、 $\text{C}_{3-14}$  环烷基、3-14 元的环杂烷基以及 5-14 元的杂芳基中的每一个均可以被 1-5 个小的吸电子基团任选地取代，这些吸电子基团如 F、Cl、Br、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{S}(\text{R}^0)_2^+$ 、 $-\text{N}(\text{R}^0)_3^+$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^0)_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COR}^0$ 、 $-\text{COOR}^0$ 、 $-\text{CONHR}^0$  以及  $-\text{CON}(\text{R}^0)_2$ 。

[0063] 应当理解的是，术语“供电子基团”在此可以与“电子供体”同义使用。具体来说，“供电子基团”或“电子供体”是指如果氢原子占据分子中的同一位置的话，比氢原子更能将电子贡献给相邻原子的一种官能团。供电子基团的实例包括： $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^0$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^0$ 、 $-\text{N}(\text{R}^0)_2$  以及 5-14 元的富电子杂芳基，其中  $\text{R}^0$  是  $\text{C}_{1-20}$  烷基、 $\text{C}_{2-20}$  烯基、 $\text{C}_{2-20}$  炔基、 $\text{C}_{6-14}$  芳基或  $\text{C}_{3-14}$  环烷基。

[0064] 各种未被取代的杂芳基可被描述为富电子（或过  $\pi$ ）或缺电子（或缺  $\pi$ ）的。这种分类是基于与苯中的一个碳原子相比每一个环原子上的平均电子密度。富电子系统的实例包括：具有一个杂原子的 5 元杂芳基，如呋喃、吡咯以及噻吩；和它们的苯并稠合对应物，如苯并呋喃、苯并吡咯以及苯并噻吩。缺电子系统的实例包括具有一个或多个杂原子的 6 元杂芳基，如吡啶、吡嗪、哒嗪以及嘧啶；以及它们的苯并稠合对应物，如喹啉、异喹啉、喹喔啉、噌啉、酞嗪、萘啶、喹唑啉、菲啶、吡啶以及嘌呤。混合的杂芳香族环可以取决于该环中的一个或多个杂原子的类型、数量以及位置而归属于任一个类别。参见卡特里茨基 (Katritzky) A. R & 拉格斯基 (Lagowski) J. M., 杂环化学杂志 (Heterocyclic Chemistry) (约翰威立父子出版社 (John Wiley & Sons), 纽约, 1960)。

[0065] 在本说明书的不同位置中，取代基是按组或按范围披露的。在本说明确切地旨在包括此类组或范围中的每个成员和这些成员的每一个单独的亚组合。例如，术语“ $\text{C}_{1-6}$  烷基”确切地旨在单独地披露  $\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$ 、 $\text{C}_4$ 、 $\text{C}_5$ 、 $\text{C}_6$ 、 $\text{C}_1-\text{C}_6$ 、 $\text{C}_1-\text{C}_5$ 、 $\text{C}_1-\text{C}_4$ 、 $\text{C}_1-\text{C}_3$ 、 $\text{C}_1-\text{C}_2$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_6$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_5$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_4$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_3$ 、 $\text{C}_3-\text{C}_6$ 、 $\text{C}_3-\text{C}_5$ 、 $\text{C}_3-\text{C}_4$ 、 $\text{C}_4-\text{C}_6$ 、 $\text{C}_4-\text{C}_5$  以及  $\text{C}_5-\text{C}_6$  烷基。举其他实例而言，0 至 40 范围内的一个整数确切地旨在单独地披露 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39 以及 40，并且 1 至 20 范围内的一个整数确切地旨在单独地披露 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 以及 20。另外的实例包括短语“被 1-5 个取代基任选地取代”确切地旨在单独地披露可以包括 0 个、1 个、2 个、3 个、4 个、5 个、0-5 个、0-4 个、0-3 个、0-2 个、0-1 个、1-5 个、1-4 个、1-3 个、1-2 个、2-5 个、2-4 个、2-3 个、3-5 个、3-4 个、以及 4-5 个取代基的化学基团。

[0066] 在此描述的化合物可以包含一个不对称原子（还称为手性中心），并且这些化合物中的一些可以包含两个或更多个不对称原子或中心，因此这可以产生光学异构体（对映异构体）和几何异构体（非对映异构体）。本传授内容包括此类光学异构体和几何异构体，包括它们对应的拆分的对映异构或非对映异构纯异构体（例如，(+) 或 (-) 立体异构体）和它们的外消旋混合物；连同这些对映异构体和非对映异构体的其他混合物。在一些实施例中，

光学异构体可以通过本领域技术人员已知的标准工序,以对映异构富集的或纯的形式来获得,这些标准工序包括例如手性分离、非对映异构体的盐形成、动力学拆分以及不对称合成。本传授内容还涵盖了包含烯基部分的化合物(例如,烯烃类、偶氮以及亚胺类)的顺和反异构体。还应当理解的是,本传授内容的化合物涵盖了纯净形式的所有可能的区域异构体和它们的混合物。在一些实施例中,本化合物的制备可以包括使用本领域技术人员已知的标准分离工序,例如通过使用柱色谱法、薄层色谱法、模拟移动床色谱法以及高效液相色谱法中的一种或多种来分离此类异构体。然而,区域异构体的混合物可以如在此所描述的和/或如本领域技术人员已知的,与本传授内容的每一种单独的区域异构体的使用相类似地加以使用。

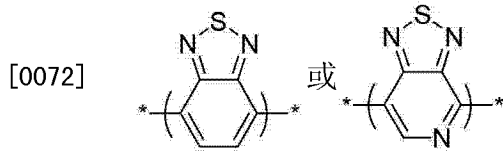
[0067] 除非另外明确地陈述,否则确切地预期对一种区域异构体的描述包括任何其他的区域异构体和任何的区域异构体混合物。

[0068] 如在此使用,“离去基”(“LG”)是指一种带电或不带电的原子(或具有多个原子的基团),它可以由于例如取代或消去反应而被替换为一个稳定种类。离去基团的实例包括但不限于:卤素(例如, Cl、Br、I)、叠氮化物( $N_3$ )、硫氰酸酯基(SCN)、硝基( $NO_2$ )、氰酸酯基(CN)、水( $H_2O$ )、氨( $NH_3$ )以及磺酸酯基(例如,  $OSO_2-R$ , 其中 R 可以是  $C_{1-10}$  烷基或  $C_{6-14}$  芳基,每一个均可以被 1-4 个独立地选自  $C_{1-10}$  烷基和吸电子基团的基团任选地取代),如甲苯磺酸酯基(tosylate)(甲苯磺酸酯基(toluenesulfonate), OT)、甲磺酸酯基(mesylate)(甲烷磺酸酯基(methanesulfonate), OM)、对溴苯磺酸酯基(brosylate)(对-溴苯磺酸酯基(p-bromobenzenesulfonate), OB)、间硝基苯磺酸酯基(nosylate)(4-硝基苯磺酸酯基(4-nitrobenzenesulfonate), ON)以及三氟甲基磺酸酯基(triflate)(三氟甲烷磺酸酯基(trifluoromethanesulfonate), OTf)。

[0069] 在整个说明书中,结构可能会或不会与化学名称一起呈现。在出现关于命名法的任何问题之处,以结构为准。

[0070] 本传授内容涉及可以作为有机半导体材料使用的聚合化合物。本发明的化合物在各种常见的溶剂中可以具有良好的溶解性,并且在空气中具有良好的稳定性。当被并入光学或光电子器件(包括但不限于光伏或太阳能电池、发光二极管以及发光晶体管)中时,本发明的化合物可以赋予各种所希望的性能特性。例如,当本化合物被用在一个太阳能电池(例如,本体异质结器件)的一个光活性层中时,该太阳能电池可以展现出非常高的功率转换效率(例如,约 3.0% 或更大)。

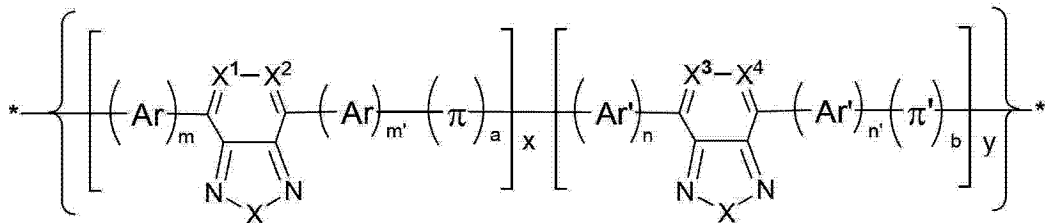
[0071] 本传授内容提供了基于至少一种重复单元的聚合化合物,该重复单元包括被一个或多个吸电子基团取代的一个缺电子多环杂芳基,从而提供了一个强受体部分。例如,该缺电子多环杂芳基可以是包括一个或多个氮原子的二环杂芳基。在一些实施例中,该缺电子多环杂芳基可以是包括一个或多个氮原子的苯并稠合的二环杂芳基。在其他的实施例中,该缺电子多环杂芳基可以是包括两个或更多个氮原子的吡啶并稠合的二环杂芳基。吸电子基团的实例包括 F、Cl、CN、酰基以及卤烷基。为了说明起见,本聚合物的各种实施例可以是基于至少一种重复单元的,该重复单元包括一个苯并 [c] [1, 2, 5] 噻二唑(2, 1, 3- 苯并噻二唑) 或一个噻二唑并 [3, 4-c] 吡啶,即:



[0073] 它们可以是被吸电子基团(如 F、Cl、CN、酰基、卤烷基或它们的一个组合)单或双取代的。

[0074] 因此,在不同的实施例中,本聚合化合物通常可以由如下化学式表示:

[0075]



[0076] 其中:

[0077] Ar 和 Ar' 是相同或不同的任选取代的 5-8 元杂芳基;

[0078]  $\pi$  和  $\pi'$  是相同或不同的任选取代的 11-24 元多环芳基或杂芳基;

[0079]  $X^1$  是  $CR^1$ ;

[0080]  $X^2$  是 N 或  $CR^2$ ;

[0081]  $X^3$  是 N 或  $CR^3$ ;

[0082]  $X^4$  是 N 或  $CR^4$ ;

[0083]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  以及  $R^4$  独立地选自 H、F、Cl、 $-C(O)R^5$ 、CN、 $R^5$ 、 $OR^5$  以及  $SR^5$ , 其中  $R^5$  在每次出现时独立地选自  $C_{1-20}$  烷基和  $C_{1-20}$  卤烷基, 条件是  $R^1$  和  $R^2$  中的至少一个选自 F、Cl、 $-C(O)R^5$ 、 $-CF_2R^5$  以及 CN;

[0084] X 是 O、S 或  $NR^6$ , 其中  $R^6$  选自 H 和  $C_{1-20}$  烷基;

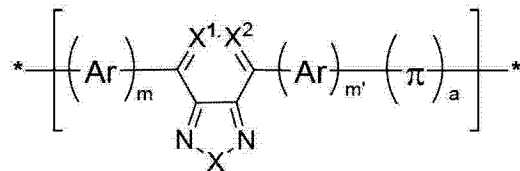
[0085] a 和 b 是 0 或 1;

[0086] m、m'、n 以及 n' 是 0、1 或 2; 并且

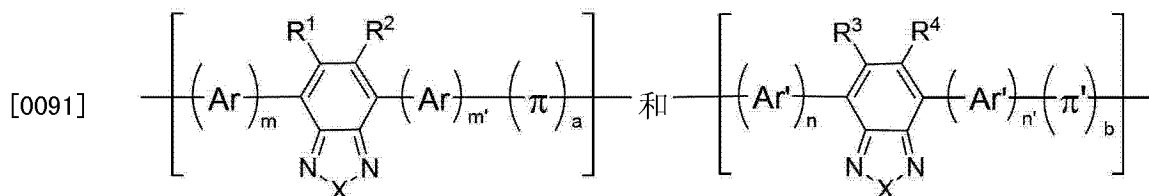
[0087] x 和 y 是表示摩尔分数的实数, 其中  $0.05 \leq x \leq 0.95$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.95$ , 并且 x 和 y 的和是约 1。

[0088] 本聚合化合物通常可以具有约 3,000 至约 300,000 范围内的一个分子量。在一些实施例中, 本化合物可以由如下化学式表示:

[0089]



[0090] 即, 当 Ar 与 Ar' 相同时,  $\pi$  与  $\pi'$  是相同的;  $X^1$  与  $X^3$  是相同的;  $X^2$  与  $X^4$  是相同的; m 与 n 是相同的; m' 与 n' 是相同的; 并且 a 与 b 是相同的。在其他的实施例中, 如下第一单元和第二单元:

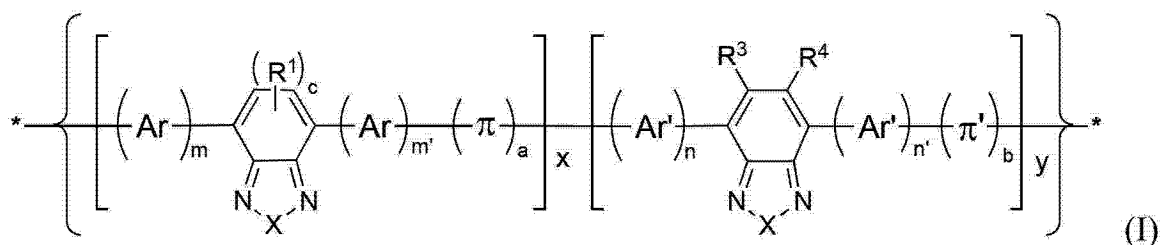


[0092] 是彼此以一种或多种方式不同的。例如,环状部分的类型、环状部分的数量、和/或这些环状部分中的至少一个的取代可以是不同的。包括不同的第一单元和第二单元的本化合物的实施例可以具有按无规或交替方式重复的两种单元。

[0093] 在本聚合物的大多数实施例中,该第一单元和该第二单元独立地可以包括 Ar/Ar' 和  $\pi/\pi'$  中的至少一个,即, m、m' 以及 a 中的至少一个是 1, 并且 n、n' 以及 b 中的至少一个是 1。在某些实施例中,该第一单元和该第二单元中的至少一个包括一个任选取代的多环芳基或杂芳基( $\pi/\pi'$ )。

[0094] 在一些实施例中,本化合物可以由化学式 (I) 表示:

[0095]



[0096] 其中:

[0097] Ar 和 Ar' 是相同或不同的任选取代的 5-8 元杂芳基;

[0098]  $\pi$  和  $\pi'$  是相同或不同的任选取代的 11-24 元多环芳基或杂芳基;

[0099] R<sup>1</sup> 选自 F、Cl、-C(O)R<sup>5</sup>、-CF<sub>2</sub>R<sup>5</sup> 以及 CN;

[0100] R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地选自 H、F、Cl、-C(O)R<sup>5</sup>、CN、R<sup>5</sup>、OR<sup>5</sup> 以及 SR<sup>5</sup>, 其中 R<sup>5</sup> 在每次出现时独立地选自 C<sub>1-20</sub> 烷基和 C<sub>1-20</sub> 卤烷基;

[0101] X 是 O、S 或 NR<sup>6</sup>, 其中 R<sup>6</sup> 选自 H 和 C<sub>1-20</sub> 烷基;

[0102] a 和 b 独立地是 0 或 1;

[0103] c 是 1 或 2;

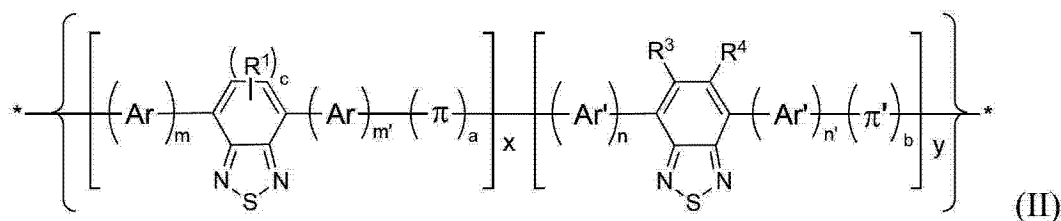
[0104] m 和 m' 是 0、1 或 2;

[0105] n 和 n' 是 0、1 或 2, 条件是 m 和 m' 是 1 和 / 或 n 和 n' 是 1, 和 / 或 a 和 b 中的至少一个是 1; 并且

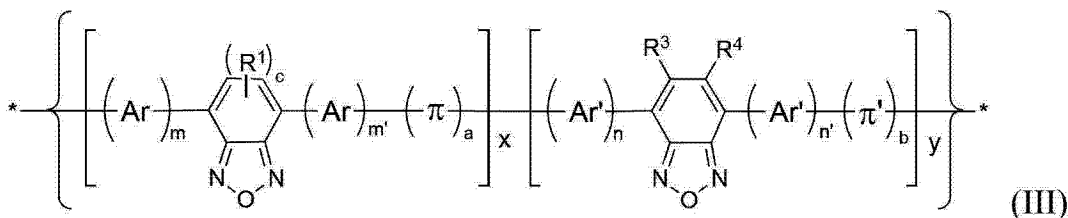
[0106] x 和 y 是表示摩尔分数的实数, 其中  $0.05 \leq x \leq 0.95$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.95$ , 并且 x 和 y 的和是约 1。

[0107] 在某些实施例中, X 可以是 S 或 O。因此, 这些实施例可以由化学式 (II) 或 (III) 表示:

[0108]



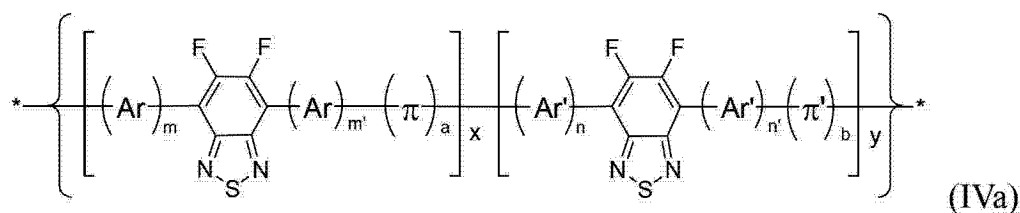
[0109]



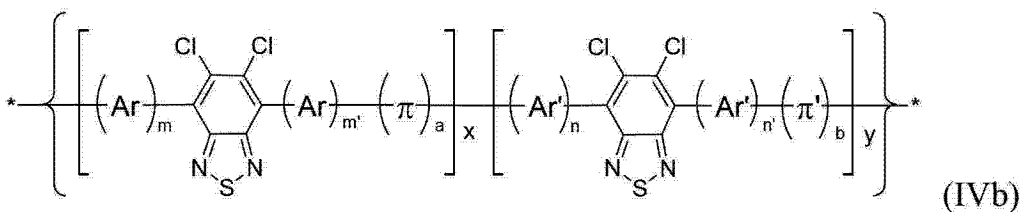
[0110] 其中 Ar、Ar'、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $m$ 、 $m'$ 、 $n$ 、 $n'$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $x$  以及  $y$  是如在此所定义的。

[0111] 在某些实施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  以及  $R^4$  可以是相同的，并且  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  以及  $R^4$  中的每一个可以是选自 F、Cl、CN、 $-C(O)-C_{1-10}$  烷基、 $-CF_2-C_{1-10}$  烷基以及  $-CF_2-C_{1-10}$  卤烷基的一个吸电子基团。例如，本化合物的某些实施例可以由化学式 (IVa)、(IVb) 或 (IVc) 表示：

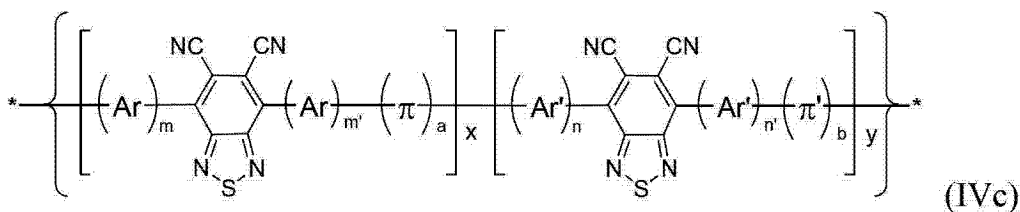
[0112]



[0113]



[0114]

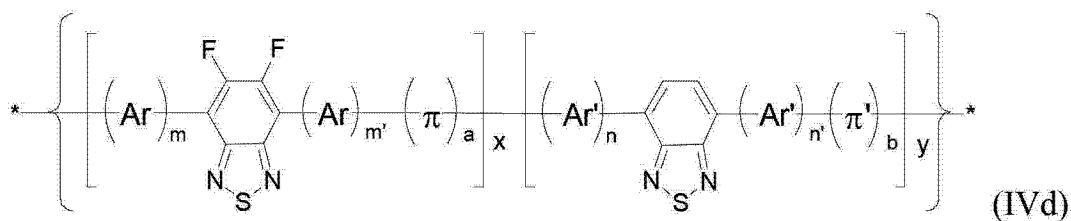


[0115] 其中 Ar、Ar'、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $m$ 、 $m'$ 、 $n$ 、 $n'$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $x$  以及  $y$  是如在此所定义的。

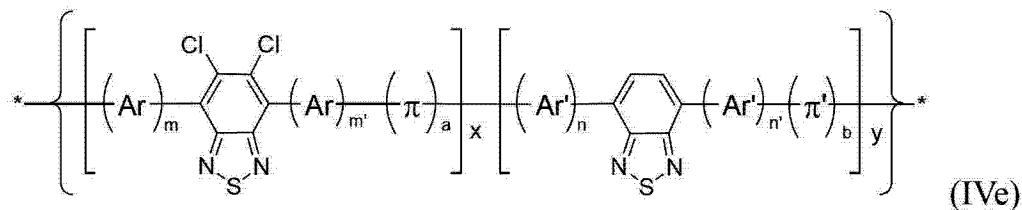
[0116] 在一些实施例中， $R^1$  和  $R^2$  可以是相同的， $R^3$  和  $R^4$  可以是相同的，但  $R^1/R^2$  是不同于  $R^3/R^4$  的。例如， $R^1$  和  $R^2$  中的每一个可以是选自 F、Cl、CN、 $-C(O)-C_{1-10}$  烷基、 $-CF_2-C_{1-10}$  烷基以及  $-CF_2-C_{1-10}$  卤烷基的吸电子基团；而  $R^3$  和  $R^4$  可以是 H。

[0117] 可替代地， $R^1/R^2$  和  $R^3/R^4$  可以是不同的吸电子基团。因此，例如，本化合物的某些实施例可以由化学式 (IVd)、(IVe) 或 (IVf) 表示：

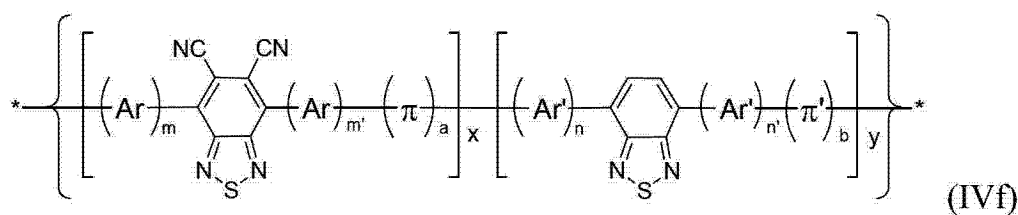
[0118]



[0119]

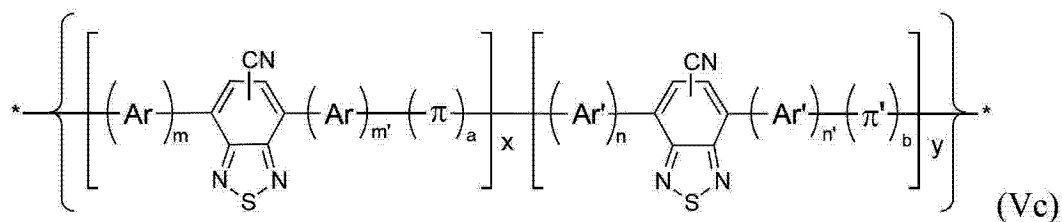
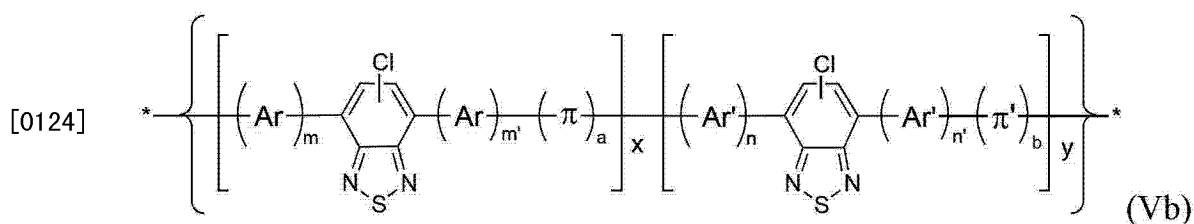
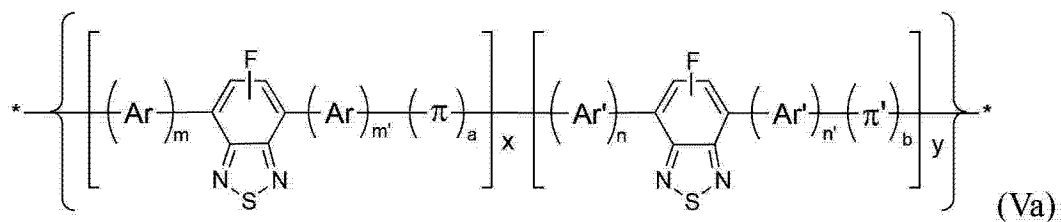


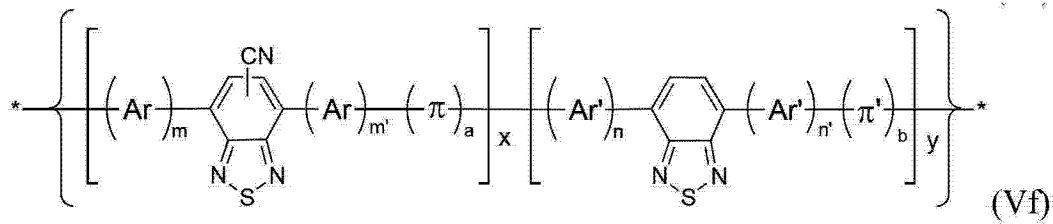
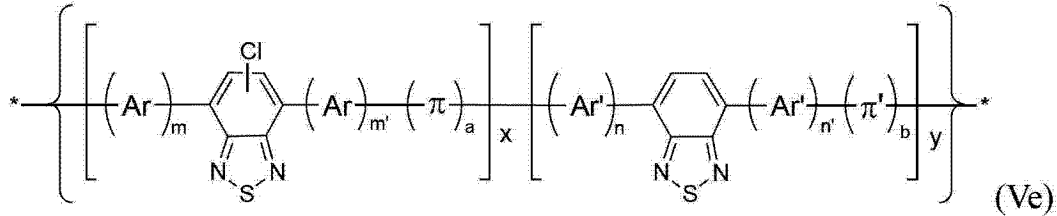
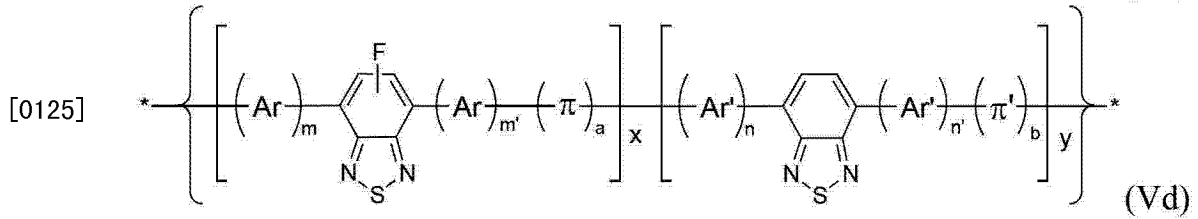
[0120]

[0121] 其中 Ar、Ar'、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、m、m'、n、n'、a、b、x 以及 y 是如在此定义的。

[0122] 在一些实施例中，该缺电子二环杂芳基可以是单取代的。例如，本化合物的某些实施例可以由化学式 (Va)、(Vb)、(Vc)、(Vd)、(Ve) 或 (Vf) 表示：

[0123]

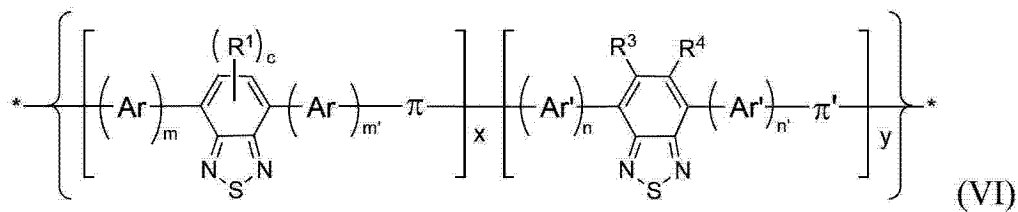




[0127] 其中 Ar、Ar'、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、m、m'、n、n'、a、b、x 以及 y 是如在此所定义的。

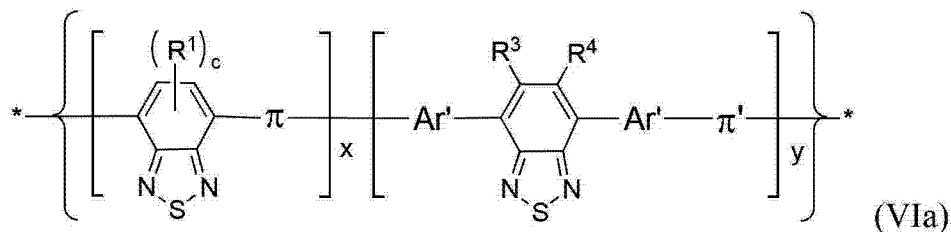
[0128] 在一些实施例中，该第一单元和该第二单元两者均可以包括一个多环基团。因此，本化合物的某些实施例可以由化学式 (VI) 表示：

[0129]



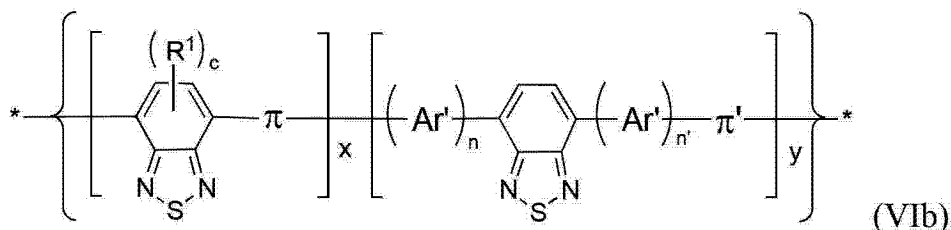
[0130] 其中 Ar、Ar'、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、c、m、m'、n、n'、x 以及 y 是如在此所定义的，条件是所述第一单元和所述第二单元是以一种或多种方式不同的。例如，在该第一单元中不存在 Ar，在这种情况下，该化合物可以由化学式 (VIa) 表示：

[0131]



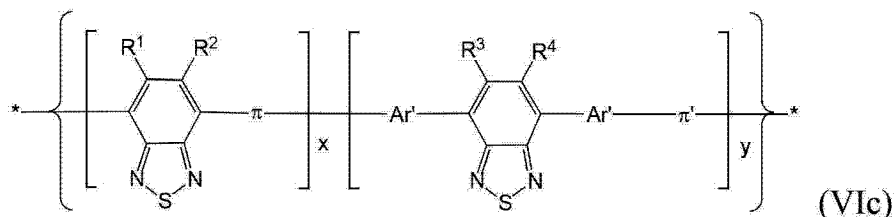
[0132] 其中，Ar'、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、c、x 以及 y 是如在此所定义的。在某些实施例中，2, 1, 3- 苯并噻二唑的取代可以是不同的。例如，本传授内容的某些化合物可以由化学式 (VIb) 表示：

[0133]



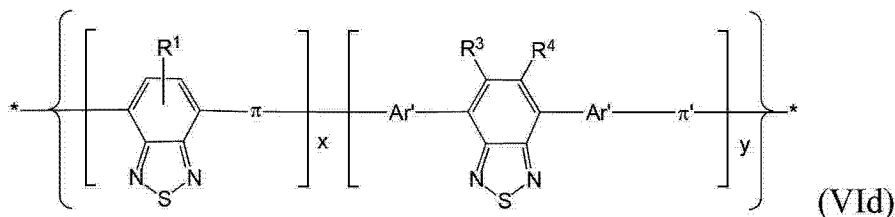
[0134] 其中,  $Ar'$ 、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^1$ 、 $c$ 、 $n$ 、 $n'$ 、 $x$  以及  $y$  是如在此所定义的。在由化学式 (VI)、(VIa) 以及 (VIb) 中的任何一个表示的实施例中,  $\pi$  和  $\pi'$  可以是相同或不同的, 并且  $R^1$  可以是 F 或 Cl。因此, 某些实施例可以由化学式 (VIc) 表示:

[0135]



[0136] 其中,  $R^1$  和  $R^2$  选自 F 和 Cl, 并且  $Ar'$ 、 $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $x$  以及  $y$  是如在此所定义的。在一些实施例中, 该第一和第二单元可以仅是多环部分 ( $\pi$  和  $\pi'$ ) 不同。例如, 此类实施例的某些化合物可以由化学式 (VIId) 表示:

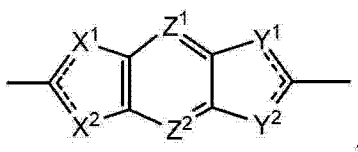
[0137]



[0138] 其中  $R^1$  可以选自 F 和 Cl;  $\pi$  和  $\pi'$  是不同的任选取代的 11-24 元多环杂芳基; 并且  $Ar'$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $x$  以及  $y$  是如在此所定义的。

[0139] 在不同的实施例中,  $\pi$  和  $\pi'$  是具有如下化学式的任选取代的 11-24 元多环杂芳基:

[0140]



[0141] 其中:

[0142]  $X^1$  和  $X^2$  独立地选自 S、O、 $NR^7$ 、 $CH=CH$  以及  $CR^8$ , 条件是  $X^1$  和  $X^2$  之一是选自 S、O、 $CH=CH$  以及  $NR^7$ , 并且  $X^1$  和  $X^2$  中的另一个是  $CR^8$ ;

[0143]  $Y^1$  和  $Y^2$  独立地选自 S、O、 $NR^7$ 、 $CH=CH$  以及  $CR^8$ , 条件是  $Y^1$  和  $Y^2$  之一是选自 S、O、 $CH=CH$  以及  $NR^7$ , 并且  $Y^1$  和  $Y^2$  中的另一个是  $CR^8$ ;

[0144]  $Z^1$  和  $Z^2$  独立地选自  $CR^9$ 、 $SiR^{10}R^{11}$ 、 $NR^{12}$  以及共价键, 条件是  $Z^1$  和  $Z^2$  中的至少一个是  $CR^9$ 、 $SiR^{10}R^{11}$  或  $NR^{12}$ ;

[0145]  $R^7$  在每次出现时独立地选自 H 和  $C^{1-20}$  烷基;

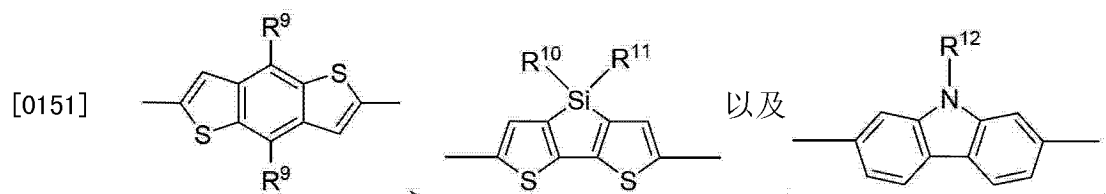
[0146]  $R^8$  和  $R^9$  独立地是 H、 $R^{12}$ 、 $OR^{12}$ 、 $SR^{12}$  或  $-Het-R^{12}$ ，其中  $-Het-$  是二价的 5-8 元芳基或杂芳基；

[0147]  $R^{10}$  和  $R^{11}$  独立地选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  烯基以及  $C_{1-20}$  卤烷基；并且

[0148]  $R^{12}$  在每次出现时独立地选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  烯基以及  $C_{1-20}$  卤烷基。

[0149] 在某些实施例中， $\pi$  和  $\pi'$  独立地可以是选自苯并二噻吩基、亚甲基硅基-联噻吩基、咪唑基以及二苯并硅杂环戊二烯基的多环杂芳基，这些基团中的每一个可以是如在此所描述任选地被取代。例如，该苯并二噻吩基、该亚甲基硅基-联噻吩基、该咪唑基以及该二苯并硅杂环戊二烯基可以被一个、两个、三个或四个增溶的基团取代。每一个增溶的基团可以是具有 6-20 个碳原子的直链或支链的脂肪族基团（例如，烷基、烯基、烷氧基或烷硫基）。在具体的实施例中，每一个增溶的基团可以是支链的  $C_{6-20}$  烷基或支链的  $C_{6-20}$  烷氧基。

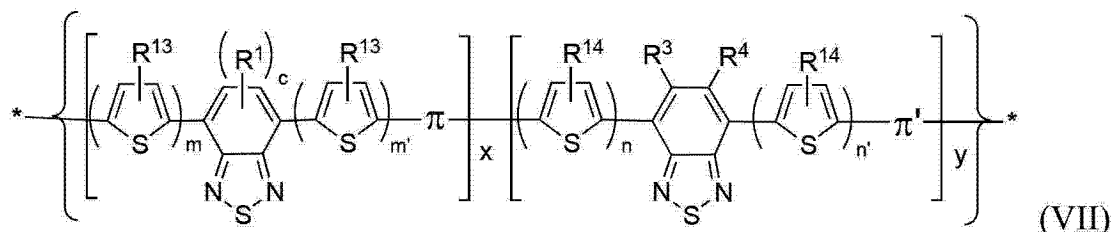
[0150] 因此，在某些实施例中， $\pi$  和  $\pi'$  独立地可以选自：



[0152] 其中  $R^9$  可以选自  $C_{6-20}$  烷基、 $-O-C_{6-20}$  烷基、 $-O-C_{6-20}$  烯基、 $-O-C_{6-20}$  卤烷基、 $-S-C_{6-20}$  烷基、 $-S-C_{6-20}$  烯基、 $-S-C_{6-20}$  卤烷基、-噻吩基- $C_{6-20}$  烷基、-噻吩基- $C_{6-20}$  烯基以及 -噻吩基- $C_{6-20}$  卤烷基；并且  $R^{10}$ 、 $R^{11}$  以及  $R^{12}$  中的每一个独立地可以选自  $C_{6-20}$  烷基、 $C_{6-20}$  烯基以及  $C_{6-20}$  卤烷基。

[0153] 在不同的实施例中， $Ar$  和  $Ar'$  可以是相同或不同的任选取代的苯基或噻吩基。例如，根据本传授内容的某些化合物可以由化学式 (VII) 表示：

[0154]



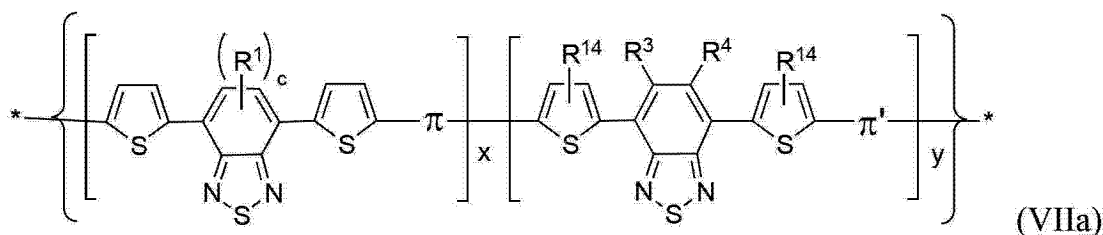
[0155] 其中：

[0156]  $R^{13}$  和  $R^{14}$  独立地选自 H、 $R^{15}$ 、 $OR^{15}$  以及  $SR^{15}$ ，其中  $R^{15}$  在每次出现时独立地选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  烯基以及  $C_{1-20}$  卤烷基；并且

[0157]  $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $c$ 、 $m$ 、 $m'$ 、 $n$ 、 $n'$ 、 $x$  以及  $y$  是如在此所定义的。

[0158] 在由化学式 (VII) 表示的实施例中， $R^{13}$  和  $R^{14}$  可以是不同的。具体来说， $R^{13}$  和  $R^{14}$  之一可以是 H，而  $R^{13}$  和  $R^{14}$  中的另一个可以选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  烷氧基以及  $C_{1-20}$  烷硫基。因此，根据此类实施例的某些化合物可以由化学式 (VIIa) 表示：

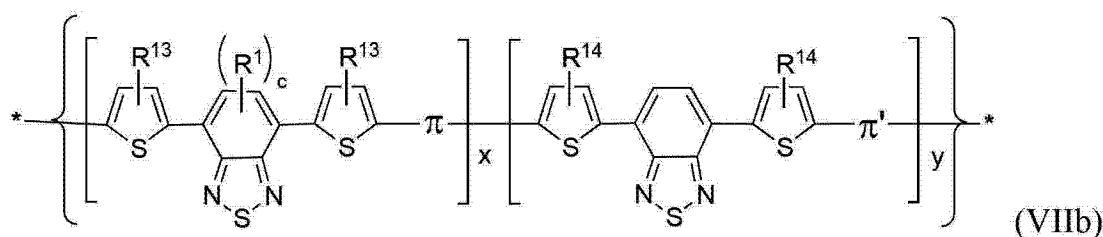
[0159]



[0160] 其中,  $R^{14}$  可以选自  $R^{15}$ 、 $OR^{15}$  以及  $SR^{15}$ , 其中  $R^{15}$  是  $C_{1-20}$  烷基; 并且  $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $x$  以及  $y$  是如在此所定义的。在一些实施例中,  $R^1$  可以选自 F 和 Cl。在某些实施例中,  $R^3$  和  $R^4$  可以是与  $R^1$  相同的。在替代实施例中,  $R^3$  和  $R^4$  可以是 H。

[0161] 在一些实施例中, Ar 和 Ar' 两者均可以是相同取代的噻吩基, 并且该第一单元和该第二单元可以基于  $R^1$  和  $R^3$  以及  $R^4$  之间的差异而彼此不同。因此, 本传授内容的某些化合物可以由化学式 (VIIb) 表示:

[0162]



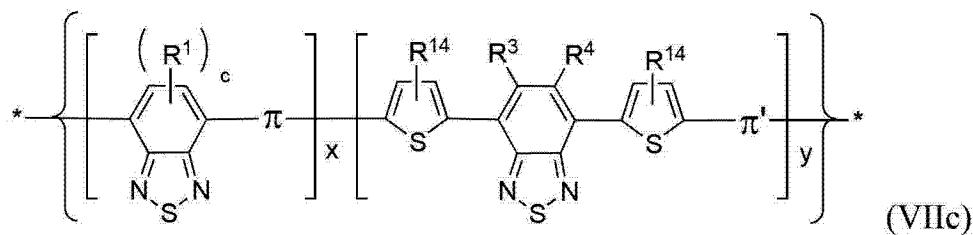
[0163] 其中:

[0164]  $R^{13}$  和  $R^{14}$  可以是相同的并且可以选自  $R^{15}$ 、 $OR^{15}$  以及  $SR^{15}$ , 其中  $R^{15}$  是  $C_{1-20}$  烷基; 并且

[0165]  $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^1$ 、 $c$ 、 $x$  以及  $y$  是如在此所定义的。

[0166] 在一些实施例中, 仅该第一单元和该第二单元中之一包括任选取代的噻吩基。例如, 某些化合物可以由化学式 (VIIc) 表示:

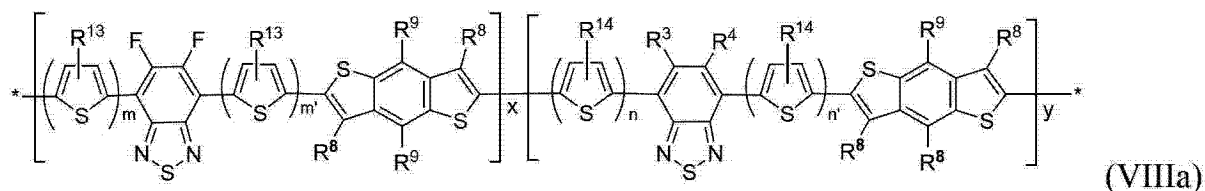
[0167]



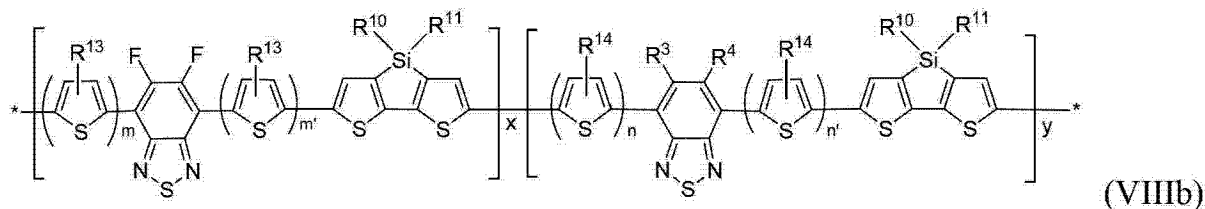
[0168] 其中,  $R^{14}$  可以选自  $R^{15}$ 、 $OR^{15}$  以及  $SR^{15}$ , 其中  $R^{15}$  是  $C_{1-20}$  烷基; 并且  $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $c$ 、 $x$  以及  $y$  是如在此所定义的。在一些实施例中,  $R^3$  和  $R^4$  可以是与  $R^1$  相同的。在其他的实施例中,  $R^3$  和  $R^4$  可以是 H。

[0169] 在一些实施例中,  $\pi$  和  $\pi'$  可以是如在此所描述的被一个或多个增溶的基团取代的多环部分。为了说明起见, 根据本传授内容的某些化合物可以由化学式 (VIIIa)、(VIIIb) 或 (VIIIc) 表示:

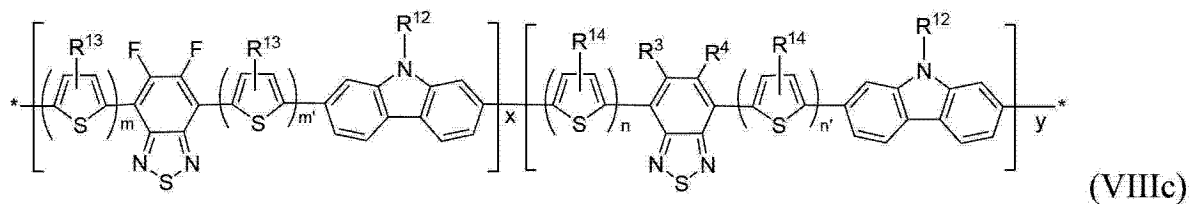
[0170]



[0171]



[0172]



[0173] 其中：

[0174]  $R^8$  和  $R^9$  独立地是 H、 $R^{15}$ 、 $OR^{15}$ 、 $SR^{15}$  或  $-Het-R^{15}$ ，其中  $-Het-$  是二价的 5-8 元芳基或杂芳基，条件是  $R^8$  和  $R^9$  中的至少一个不是 H；

[0175]  $R^{10}$  和  $R^{11}$  独立地选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  烯基以及  $C_{1-20}$  卤烷基；

[0176]  $R^{12}$  在每次出现时独立地选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  烯基以及  $C_{1-20}$  卤烷基；

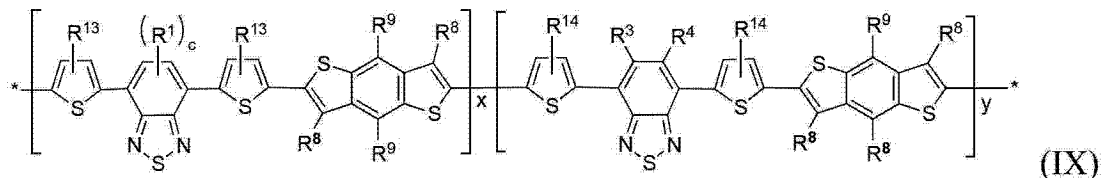
[0177]  $R^{13}$  和  $R^{14}$  独立地选自 H、 $R^{15}$ 、 $OR^{15}$  以及  $SR^{15}$ ；

[0178]  $R^{15}$  在每次出现时独立地选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  烯基以及  $C_{1-20}$  卤烷基；并且

[0179]  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $m$ 、 $m'$ 、 $n$ 、 $n'$ 、 $x$  以及  $y$  是如在此所定义的。

[0180] 例如，在化学式 VIIIa 中， $R^8$  和  $R^9$  之一可以是支链的  $C_{6-20}$  烷氧基，并且  $R^8$  和  $R^9$  中的另一个可以是 H。在化学式 VIIIb 中， $R^{10}$  和  $R^{11}$  独立地可以是支链的  $C_{6-20}$  烷基，并且在化学式 VIIIc 中， $R^{12}$  可以是支链的  $C_{6-20}$  烷基。该第一单元和该第二单元可以是以以下方式之一中不同。在一些实施例中，该任选取代的噻吩基可以仅存在于该第一单元中，但不存在于该第二单元中（即， $m$  和  $m'$  是 0，并且  $n$  和  $n'$  是 1）。在一些实施例中，这两个单元可以包括任选取代的噻吩基，如由化学式 (IX) 表示：

[0181]

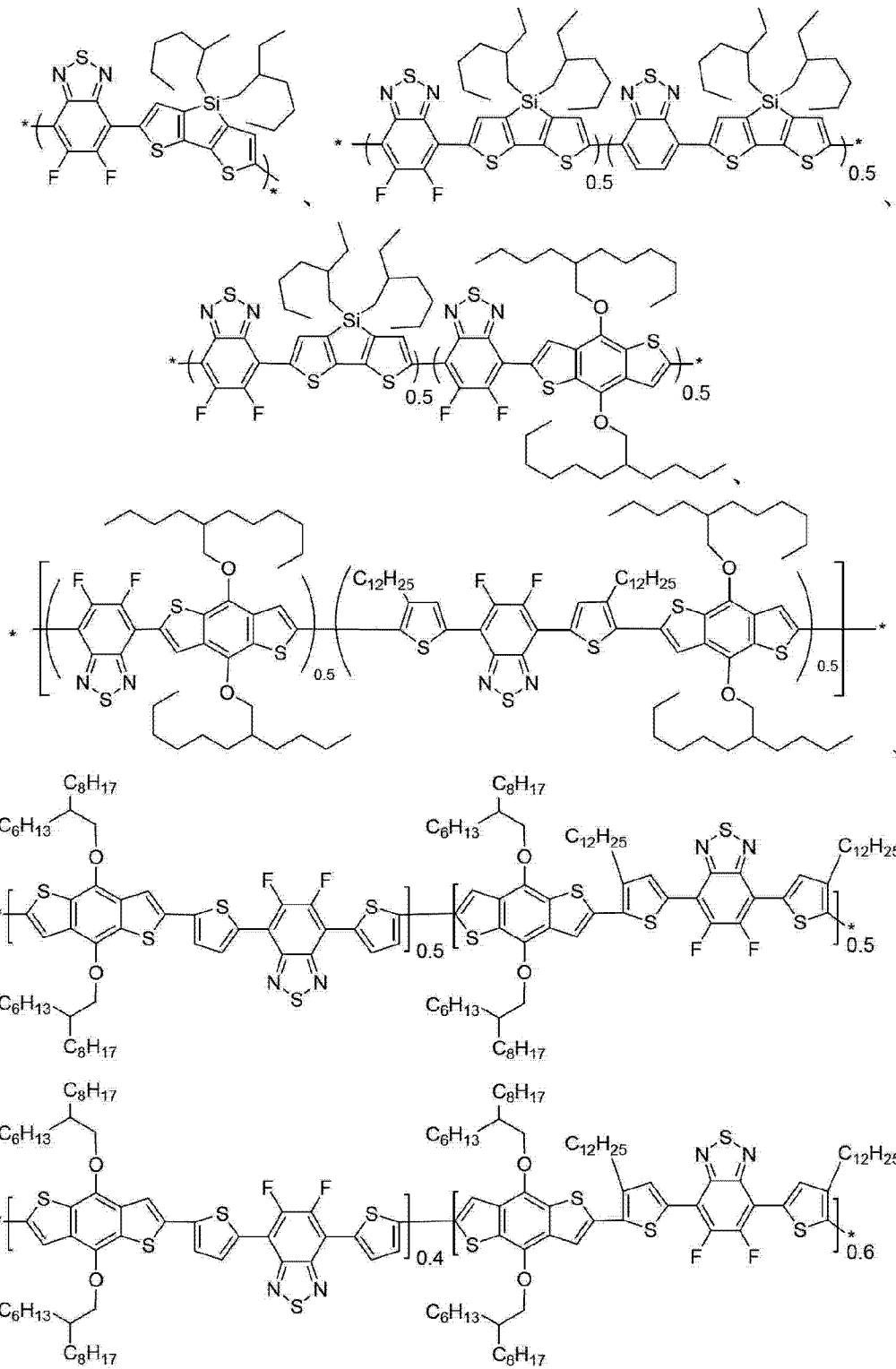


[0182] 其中， $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $c$ 、 $x$  以及  $y$  是如在此所定义的。在这些实施例中，Ar 和 Ar' 两者均可以是相同取代的噻吩基（即， $R^{13}$  和  $R^{14}$  是相同的），但  $R^{13}$  和  $R^{14}$  可以是 H。在一些实施例中， $R^{13}$  和  $R^{14}$  可以是与  $R^1$  相同的（例如，F 或 Cl）。在这些实施例中，Ar 和 Ar' 可以是不同取代的噻吩基（例如， $R^{14}$  可以是  $C_{6-20}$  烷基并且  $R^{13}$  可以是 H）。

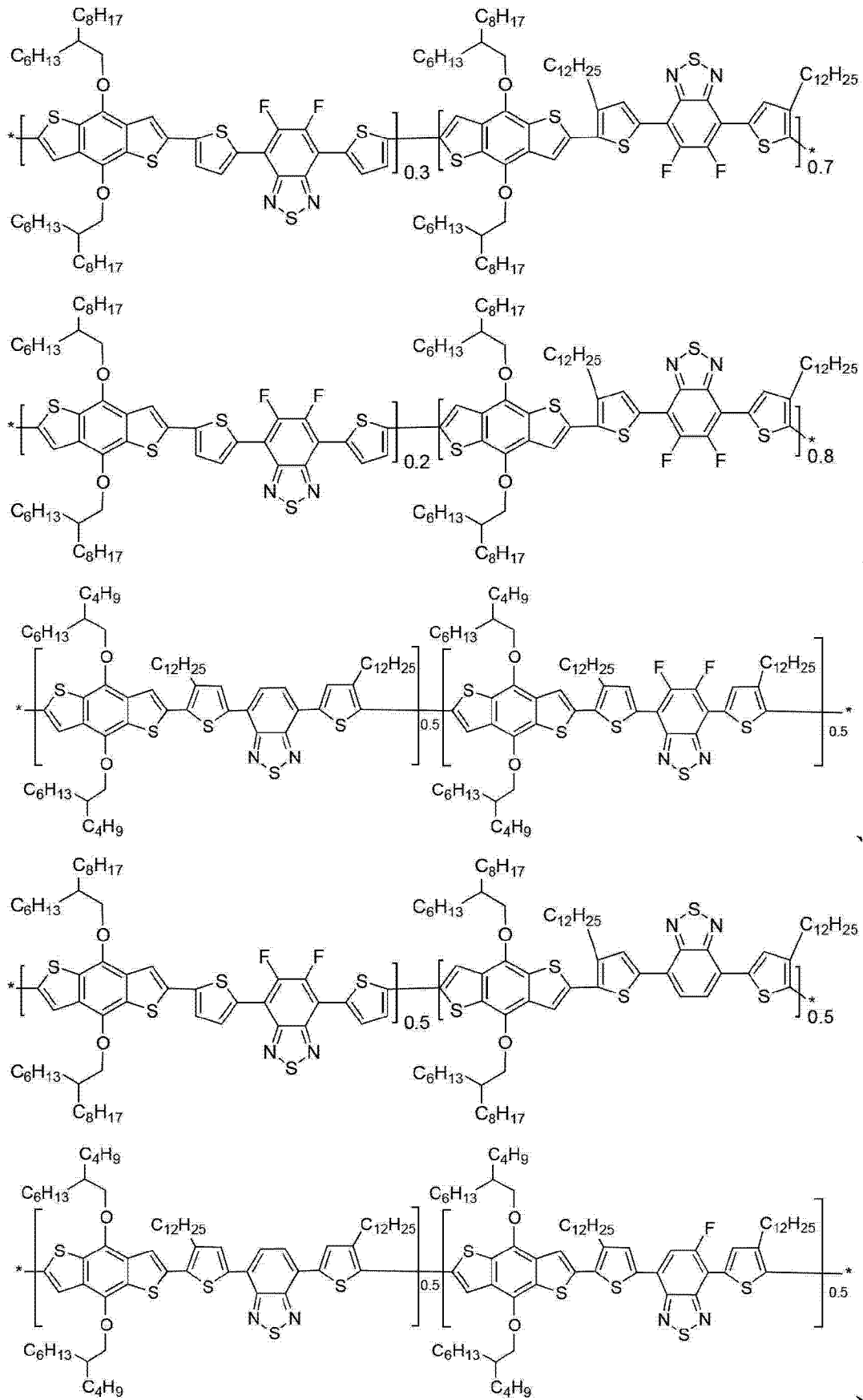
[0183] 在任何在此所提供的化学式 (fbrma1ae) 中, 该第一单元和该第二单元可以是不同的, 并且这两个单元可以按无规的方式重复。这两个单元的摩尔分数可以在约 0.05 与约 0.95 之间, 例如在约 0.1 与约 0.9 之间、在约 0.2 与约 0.8 之间、在约 0.3 与约 0.7 之间或在约 0.4 与约 0.6 之间。在某些实施例中, 本聚合物可以包括与该第二单元相同摩尔分数的该第一单元(即,  $x=y=0.5$ )。

[0184] 根据本传授内容的示例性的聚合物包括:

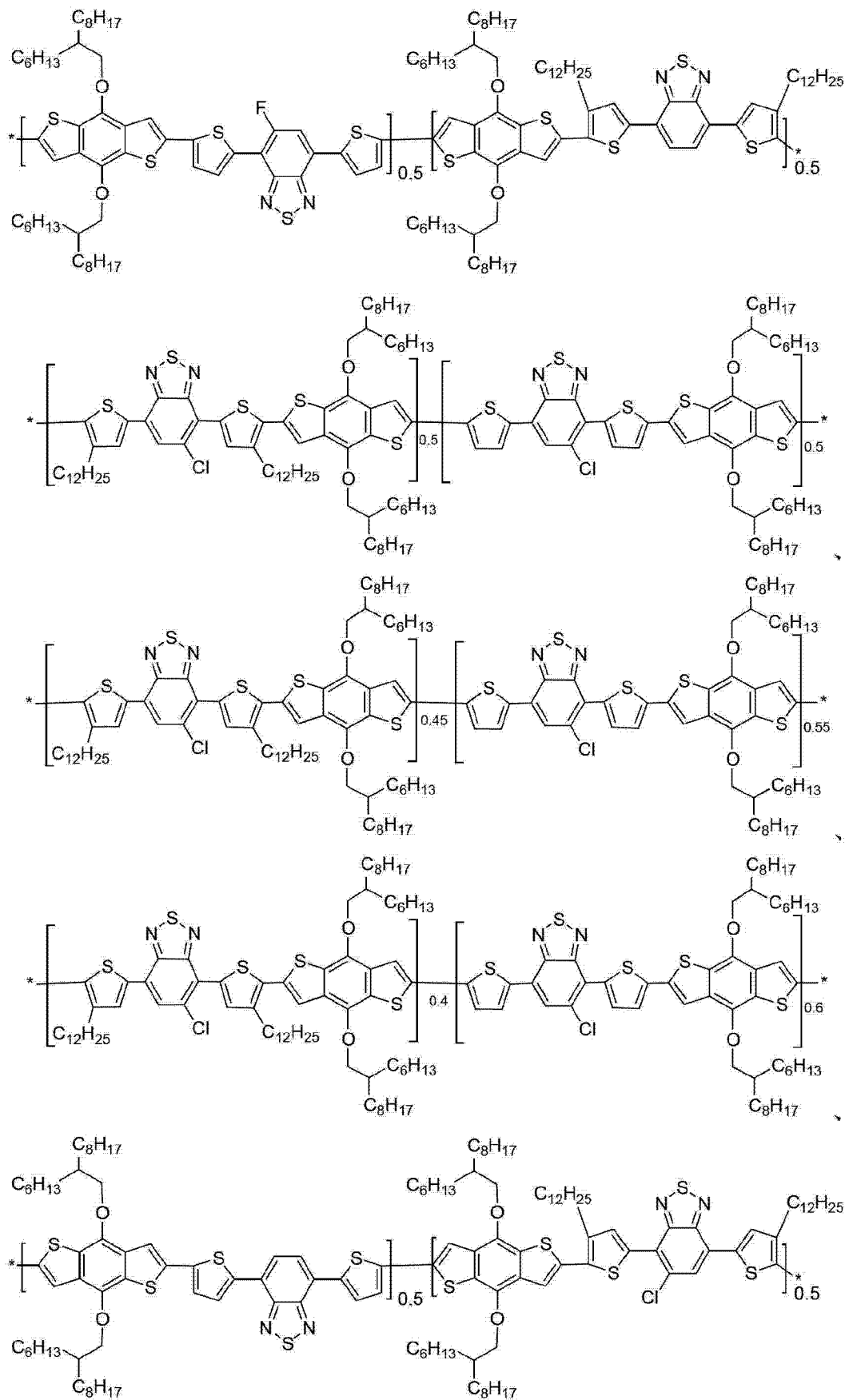
[0185]



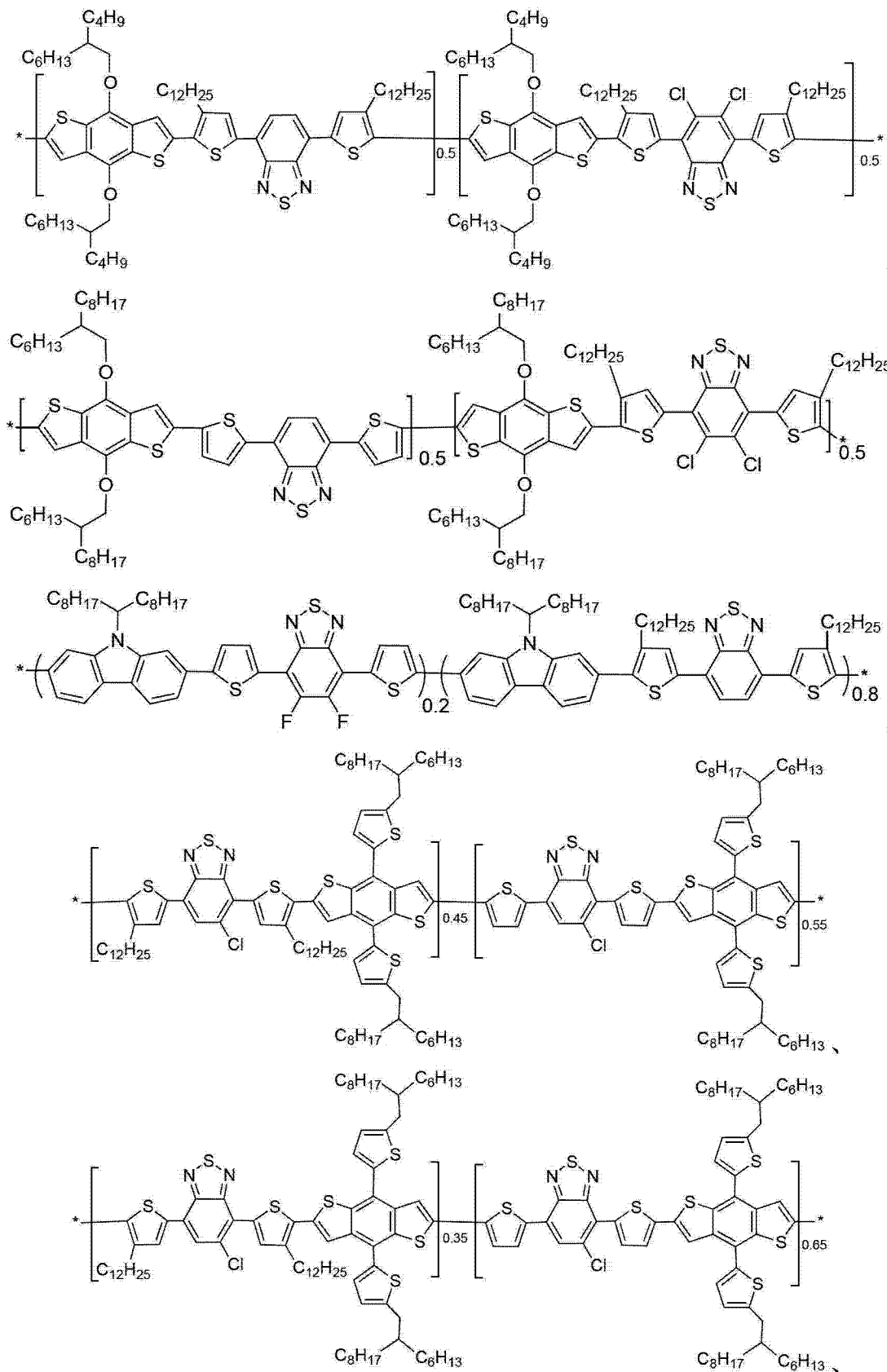
[0186]



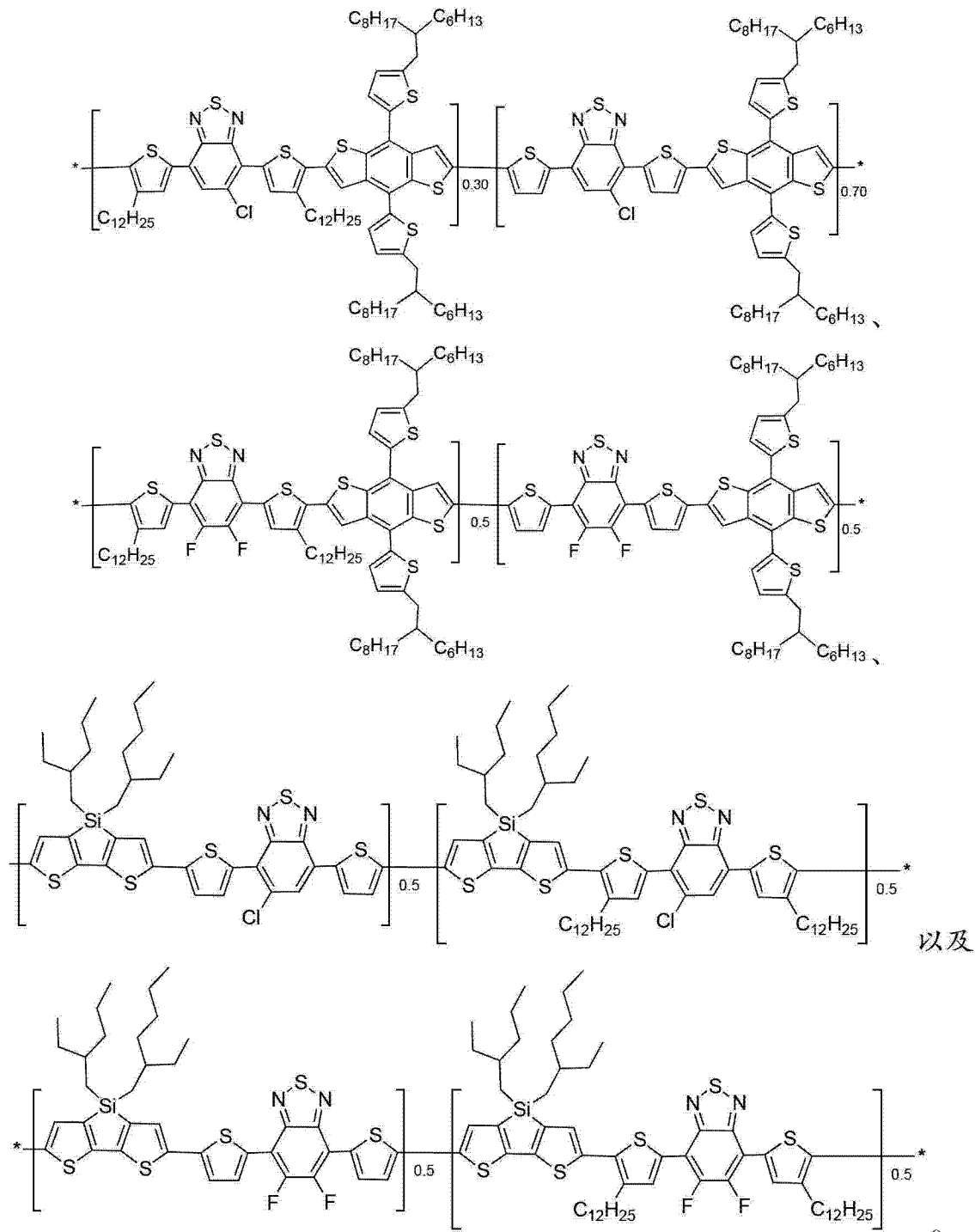
[0187]



[0188]



[0189]



[0190] 本传授内容的化合物和产生本化合物的单体可以根据类似于在实施例中所描述的那些的工序来制备。具体来说,可以使用斯蒂尔 (Stille) 偶联反应或铃木 (Suzuki) 偶联反应来制备根据本传授内容的共聚化合物,如通过  $^1H$ NMR 光谱、元素分析和 / 或 GPC 测量所确认,该共聚化合物具有高分子量和高产率 ( $\geq 75\%$ ) 以及高纯度。

[0191] 可替代地,本化合物可以从商业上可获得的起始材料、文献中已知的化合物或经由其他易于制备的中间体,通过采用本领域技术人员已知的标准合成方法和工序来制备。用于制备有机分子和官能团转化以及操控的标准合成方法和工序可以易于从本领域中相关的科学性文献或标准教科书中获得。应理解的是,如果给出典型或优选的工艺条件(即,反应温度、时间、反应物的摩尔比、溶剂、压力等),则除非另行说明,否则也可以使用其他的

工艺条件。最优的反应条件可以随所使用的具体反应物或溶剂而变化,但此类条件可以由本领域技术人员通过常规的最优化工序来确定。有机合成领域的技术人员将认识到,可以出于使在此所描述化合物的形成最优化的目的而改变所呈现的合成步骤的本质和顺序。

[0192] 在此所描述的工艺可以根据本领域已知的任何适合的方法来监测。例如,产物形成可以借助光谱手段,如核磁共振光谱(NMR,例如, $^1\text{H}$ 或 $^{13}\text{C}$ )、红外光谱(IR)、光吸收/发射光谱(例如,UV-可见光)、质谱法(MS),或通过色谱法如高压液相色谱法(HPLC)、气相色谱法(GC)、凝胶渗透色谱法(GPC),或薄层色谱法(TLC)来监测。

[0193] 在此所描述的反应或工艺可以在有机合成领域的技术人员可易于选择的、适合的溶剂中进行。适合的溶剂典型地是在反应所进行的温度(即,范围可以在从该溶剂的凝固温度至该溶剂的沸点温度的温度)下与反应物、中间体和/或产物基本上不反应的。可以在一种溶剂或多于一种溶剂的一种混合物中进行一个给定的反应。取决于具体的反应步骤,可以选择适合的溶剂用于一个具体反应步骤。

[0194] 在此披露的某些实施例可以是在环境条件下稳定的(“环境稳定的”)并且可溶于常见溶剂。如在此使用,当并入了一种化合物作为它的半导体材料的晶体管在该化合物暴露于环境条件(例如,空气、环境温度以及湿度)下一段时间之后仍展现出维持在大约它的起始测量值的载流子迁移率时,该化合物可以被认为是电学上“环境稳定的”或“在环境条件下稳定的”。例如,如果并入了根据本传授内容的一种化合物的晶体管在暴露于环境条件(包括空气、湿度以及温度)下达3天、5天,或10天的一个时期后示出从它的起始值变化不多于20%或不多于10%的载流子迁移率,那么该化合物可以被描述为环境稳定的。另外,如果暴露于环境条件(包括空气、湿度以及温度)下达3天、5天,或10天的一个时期后,一种化合物的相应的膜的光学吸收从它的起始值变化不多于20%(优选地变化不多于10%),那么该化合物可以被认为是环境稳定的。

[0195] 如在此使用,当至少0.1mg的一种化合物可以溶解于1mL的一种溶剂时,该化合物可以被认为可溶于该溶剂。常见有机溶剂的实例包括:石油醚类;乙腈;芳香烃类,如苯、甲苯、二甲苯以及均三甲苯;酮类,如丙酮和甲基乙基酮;醚类,如四氢呋喃、二噁烷、二(2-甲氧基乙基)醚、乙醚、二异丙醚以及叔丁基甲基醚;醇类,如甲醇、乙醇、丁醇以及异丙醇;脂肪烃类,如己烷;酯类,如乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸异丙酯以及乙酸丁酯;酰胺类,如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺;亚砷类,如二甲基亚砷;卤化脂肪烃类和卤化芳香烃类,如二氯甲烷、氯仿、氯化乙烯、氯苯、二氯苯以及三氯苯;以及环状物溶剂,如环戊酮、环己酮以及2-甲基吡咯烷酮。

[0196] 除其他更昂贵的工艺(如蒸气沉积)外,本化合物可以使用溶液加工技术制作成各种制品。各种溶液加工技术已与有机电子技术一起使用。常用溶液加工技术包括例如:旋转涂覆、落料流延、区域流延、浸渍涂覆、刮刀涂覆,或喷雾。溶液加工技术的另一个实例是印刷。如在此使用,“印刷”包括一种非接触方法(如喷墨印刷、微喷等等),和一种接触方法(如丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷、苯胺印刷、平版印刷、转移印刷、微接触印刷等等)。

[0197] 本传授内容的化合物可以单独使用或与其他化合物组合使用以便制备半导体材料(例如,组合物和复合物),而这些半导体材料又可以被用来制作各种制品、结构以及器件。在一些实施例中,并入了一种或多种本传授内容的化合物的半导体材料可以展现出p型半导体活性、双极活性、光吸收和/或光发射。

[0198] 因此,本传授内容进一步提供制备半导体材料的多种方法。这些方法可以包括:制备一种组合物(例如,一种溶液或分散液),该组合物包括溶于或分散于一种液体介质(如一种溶剂或具有多种溶剂的一种混合物)中的一种或多种在此所披露的化合物;使该组合物沉积于一个基板上以便提供一种半导体材料前体;并且加工(例如,加热)该半导体前体以便提供一种包括在此所披露的一种化合物的半导体材料(例如,光活性层)。在不同的实施例中,该液体介质可以是一种有机溶剂、一种无机溶剂(如水),或其组合。在一些实施例中,该组合物可以进一步包括一种或多种添加剂,这些添加剂独立地选自:粘度调节剂、洗涤剂、分散剂、粘合剂、相容剂、固化剂、引发剂、保湿剂、消泡剂、润湿剂、pH调节剂、杀生物剂以及抑菌剂。例如,可以包括表面活性剂和/或聚合物(例如,聚苯乙烯、聚乙烯、聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯、聚异丁烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等等)作为分散剂、粘合剂、相容剂和/或消泡剂。在一些实施例中,该沉积步骤可以通过印刷(包括喷墨印刷和各种接触印刷技术(例如,丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷、转移印刷、平版印刷、苯胺印刷以及微接触印刷))来进行。在其他的实施例中,该沉积步骤可以通过旋转涂覆、落料流延、区域流延、浸渍涂覆、刮刀涂覆或喷雾来进行。

[0199] 使用在此所披露的化合物的各种制品(包括光学器件、光电子器件以及电子器件如薄膜半导体、光伏器件、光检测器、有机发光器件(如有机发光晶体管(OLET)),如同制造它们的方法一样是在本传授内容的范围内的。本化合物可以在这些器件的制作和/或使用中提供加工和操作优点。

[0200] 例如,像在此所描述的各种器件的制品可以是一种光学或光电子的器件,该器件包括一个第一电极、一个第二电极,以及安置于该第一电极与该第二电极之间的一个光活性部件,其中该光活性部件包括本传授内容的一种化合物。

[0201] 在各种实施例中,该光学或光电子的器件可以被配置成一种太阳能电池,特别是一种本体异质结太阳能电池。本传授内容的化合物可以展现出宽的光学吸收和/或经过调整的氧化还原特性以及本体载流子迁移率,这使得它们对于此类应用是合意的。在不同的实施例中,根据本传授内容的本体异质结太阳能电池可以并入一种共混材料(例如,一种共混膜),该共混材料包括本传授内容的一种化合物作为供体材料和一种受体材料作为光活性层。虽然在大多数目前最先进的器件中,该共混膜的厚度经常被限于约100nm或更小(为了获得良好的器件性能),但本发明人观察到,由在此所描述的共聚物制备的膜在宽的厚度范围内有可比的性能,确切地说,是具有的厚度为约100nm或更小的薄膜,以及具有的厚度大于约200nm的膜。

[0202] 典型的受体材料包括基于富勒烯的化合物。在本传授内容中有用的富勒烯可以具有宽范围的大小(每个分子的碳原子数)。如在此使用的术语富勒烯包括各种笼状的纯碳分子,包括巴克明斯特富勒烯(C60)“巴克球”和相关的“球形”富勒烯以及碳纳米管。富勒烯可以选自本领域中已知的那些,范围从例如C20-C1000。在某些实施例中,该富勒烯可以选自C60至C96的范围。在具体的实施例中,该富勒烯可以是C60或C70,如C60-[6,6]-苯基-C<sub>61</sub>-丁酸甲酯(C60-PCBM)或C70-PCBM。在一些实施例中,可以使用化学改性的富勒烯,条件是改性的富勒烯保持受体类型和电子迁移率特征。可以使用其他的受体材料替代富勒烯,条件是它们具有所需的受体类型和电子迁移率特征。例如,该受体材料可以是各种有机小分子、聚合物、碳纳米管或无机颗粒(量子点、量子棒、量子三脚架、TiO<sub>2</sub>、ZnO等等)。

[0203] 根据本传授内容的一种光活性部件可以被制备成一种共混膜,该膜是从包含一种或多种本发明的化合物与受体化合物(如富勒烯(例如,PCBM))的一种混合物的溶液或分散液沉积的。本聚合物与该受体化合物的比值可以在按重量计从约 10:1 至约 1:10、例如按重量计从约 5:1 至约 1:5、按重量计从约 3:1 至约 1:3、或按重量计从约 2:1 至约 1:2 范围内。该光活性层还可以包含一种聚合粘合剂,该粘合剂可以按重量计从约 5% 至约 95% 而存在。该聚合粘合剂例如可以是一种半结晶聚合物,该聚合物选自聚苯乙烯(PS)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)以及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

[0204] 图 1 图示了一种本体异质结有机太阳能电池的一个代表性结构,该太阳能电池可以并入本传授内容的一种或多种化合物作为供体和 / 或受体材料。如所示的,一个代表性的太阳能电池一般包括一个基板 20、一个阳极 22、一个阴极 26 以及位于该阳极与该阴极之间的一个光活性层 24,该光活性层可以并入本传授内容的一种或多种化合物作为电子供体(p-通道)和 / 或电子受体(n-通道)材料。在一些实施例中,一个任选的平滑层可以存在于该阳极与该光活性层之间。

[0205] 该基板可以例如是玻璃或一种柔性基板(例如,塑料)。这些电极可以是由金属或透明导电氧化物(如氧化铟锡(ITO)、氧化镓铟锡(GITO)以及氧化锌铟锡(ZITO))组成。例如,该阴极可以是由铝或钙组成,而该阳极可以是由 ITO 组成。

[0206] 在不同的实施例中,一个任选的平滑层可以存在于该阳极与该光活性层之间。例如,该平滑层可以包括 3,4-聚乙炔二氧噻吩(PEDOT)、或 3,4-聚乙炔二氧噻吩:聚苯乙烯-磺酸盐(PEDOT:PSS)的膜。

[0207] 在某些实施例中,根据本传授内容的一种太阳能电池可以包括一个透明玻璃基板,将由氧化铟锡(ITO)制成的一个电极层(阳极)施加在该玻璃基板上。此电极层可以具有一个相对粗糙的表面,并且可以将由一种聚合物(典型地通过掺杂而制成导电性的 PEDOT:PSS)制成的一个平滑层施加在该电极层之上部以便增强它的表面形态。其他类似的中间层可以任选地存在于该阳极与该光活性层之间以用于改进器件的机械、化学和 / 或电子的特性。该光活性层一般由如上所述的两种组分制成,并且可以具有例如约 100nm 至数  $\mu\text{m}$  的一个层厚度。在施加对电极(阴极)前,可以将一个电绝缘的过渡层施加在该光活性层上。此过渡层可以由一种碱金属卤化物(例如,LiF)制成,并且可以是在真空中蒸气沉积的。再者,类似于该阳极,其他类似的中间层可以任选地存在于该光活性层与该阴极之间以用于改进器件的机械、化学和 / 或电子的特性。

[0208] 本传授内容的另一个方面涉及制造有机发光晶体管或有机发光二极管(OLED)的多种方法,该有机发光晶体管或有机发光二极管并入了本传授内容的一种或多种半导体材料。例如,在一个 OLED 中,本传授内容的一种或多种化合物可以被用作电子传输和 / 或发射和 / 或空穴传输材料。OLED 一般包括一个基板、一个透明阳极(例如,ITO)、一个阴极(例如,金属)、以及可以并入本传授内容的一种或多种化合物作为空穴传输(p-通道)和 / 或发射和 / 或电子传输(n-通道)材料的一个或多个有机层。在本化合物仅具有空穴传输、电子输运以及发射特性中的一种或两种的实施例中,本化合物可以与一种或多种另外的有机化合物相共混,这种或这些有机化合物具有剩余所需的一种或两种特性。

[0209] 在其他的实施例中,制品可以是一种电子或光电子器件(例如,一种有机发光晶体管),该器件包括一个第一电极、一个第二电极,以及与该第一电极和该第二电极相接触的

一个半导体部件,其中该半导体部件包括本传授内容的一种化合物。这些器件可以包括具有本传授内容的一个半导体组分(或半导体材料)和一个基板组分和/或一个介电组分的复合物。该基板组分可以选自掺杂的硅、氧化铟锡(ITO)、涂覆有 ITO 的玻璃、涂覆有 ITO 的聚酰亚胺或其他塑料、单独或涂覆于一种聚合物或其他基板上的铝或其他金属、掺杂的聚噻吩等等。该介电组分可以由以下材料制备:无机介电材料如各种氧化物(例如,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ ),有机介电材料如各种聚合材料(例如,聚碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯、聚卤乙烯、聚丙烯酸酯)、以及自组装的超晶格/自组装的纳米介电(SAS/SAND)材料(例如,如在 Yoon, M-H. 等人, PNAS, 102(13):4678-4682(2005) 中所述,该文献的全部披露内容是通过引用结合在此)、连同杂化的有机/无机介电材料(例如,美国专利申请序号 11/642,504 所述,该专利的全部披露内容是通过引用结合在此)。在一些实施例中,该介电组分可以包括美国专利申请序号 11/315,076、60/816,952 以及 60/861,308 所述的交联聚合物共混物,这些专利各自的全部披露内容均通过引用结合在此。该复合物还可以包括一个或多个电触点。用于源极、漏极以及栅极的适合材料包括金属(例如, Au、Al、Ni、Cu)、透明导电氧化物(例如, ITO、IZO、ZITO、GZO、GIO、GITO)以及导电聚合物(例如聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)、聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy))。在此所述的这些复合物中的一种或多种可以被实施在如上所述的各种有机电子、光学以及光电子器件内,如有机光伏元件(OPV)和有机发光晶体管(OLET)。

[0210] 提供以下实例来进一步说明并且促进理解本传授内容,并且这些实例并不旨在以任何方式限制本发明。

[0211] 除非另外指出,否则所有的试剂均购自商业来源,并且不用经过进一步纯化而使用。确切地讲,用于介电和半导体配制品的二噁烷、二氯苯(DCB)、氯仿( $\text{CHCl}_3$ )以及其他的氯化烃类(CHC)购自西格玛奥德里奇(Sigma Aldrich)公司并且于使用前蒸馏。从 Na/二苯甲酮蒸馏无水四氢呋喃(THF)。除非另外指出,否则使用常规的舒伦克(Schlenk)技术,并且在  $\text{N}_2$  下进行反应。4,7-二(4-十二烷基-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑(Yue 等人,大分子(Macromolecules), 42:6510-6518(2009))和 4,7-二(5-溴-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑(Moule 等人,材料化学杂志(Chem. Mater), 20:4045-4050(2008))是根据文献工序制备的。

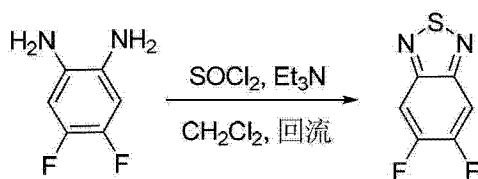
[0212] 在一些情况下,通过  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和/或元素分析提供表征数据。在 Inova500NMR 光谱仪上记录 NMR 光谱( $^1\text{H}$ , 500MHz)。由 Midwest Microlab, LLC 来进行元素分析。在室温下,在 THF 中,在一个 Waters GPC 系统(Waters 泵 510)上对比聚苯乙烯标准物来测定聚合物分子量。

[0213] 实例 1- 合成单体

[0214] 实例 1A: 制备 4,7-二溴-5,6-二氟苯并[1,2,5]噻二唑

[0215] 步骤 1: 5,6-二氟苯并[1,2,5]噻二唑

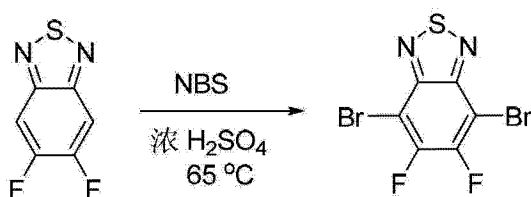
[0216]



[0217] 在室温下,将  $\text{SOCl}_2$  (4.04mL, 0.055mol) 逐滴添加至 4,5-二氟苯-1,2-二胺 (2.0g, 0.014mol) 和三乙胺 (7.8mL, 0.056mol) 在二氯甲烷 (80mL) 中的溶液之中。将所得到的反应混合物加热至回流过夜。然后允许该反应混合物冷却至室温,并且用水小心地淬灭。用二氯甲烷萃取所得到的混合物,经  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥并且在台旋转蒸发仪上浓缩,从而得到一种白色固体作为粗化合物。通过快速柱色谱法 (硅胶, 己烷) 来纯化该粗产物,从而得到作为白色结晶固体的 5,6-二氟苯并 [1,2,5] 噻二唑 (1.4g, 58% 产率)。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) :  $\delta$  : 7.76 (t, 2H,  $J=8.5\text{Hz}$ )。  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) :  $\delta$  154.94, 154.78, 152.86, 152.70, 150.89, 150.85, 150.81, 106.26, 106.21, 106.14, 106.09。 ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{S}$ ) 的分析计算值 : C, 41.86 ; H, 1.17 ; N, 16.27。实验值 : C, 41.41 ; H, 1.22 ; N, 15.87。熔点 : 64-65° C。

[0218] 步骤 2: 4,7-二溴-5,6-二氟苯并 [1,2,5] 噻二唑

[0219]

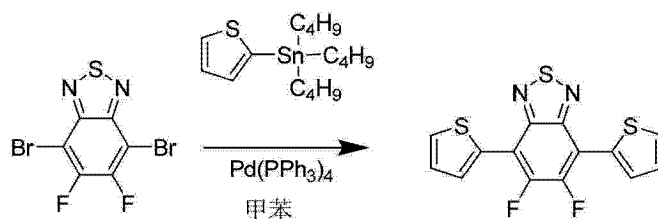


[0220] 在室温下,将 NBS (2.07g, 11.62mmol) 逐份添加至 5,6-二氟苯并 [1,2,5] 噻二唑 (500mg, 2.9mmol) 在浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (30mL) 中的溶液之中。将所得到的溶液加热至 55° C, 持续 2h。然后允许该反应混合物冷却至室温,并且然后添加至冰水混合物中并且过滤,从而得到一种白色固体作为粗产物。通过快速柱色谱法 (硅胶, 氯仿) 来纯化该粗产物,从而得到作为白色固体的 4,7-二溴-5,6-二氟苯并 [1,2,5] 噻二唑 (0.35g, 36% 产率)。  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) : 未观察到峰。  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) :  $\delta$  152.95, 152.78, 150.87, 150.69, 148.88, 148.86, 99.49, 99.43, 99.37, 99.30, 99.20。 ( $\text{C}_6\text{Br}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{S}$ ) 的分析计算值 : C, 21.84 ; H, 0.00 ; N, 8.49 ; Br, 48.43。实验值 : C, 22.01 ; H, 0.20 ; N, 8.26 ; Br, 48.69。熔点 : 148-149° C。

[0221] 实例 1B: 制备 4,7-双-(5-溴-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并 [1,2,5] 噻二唑

[0222] 步骤 1: 5,6-二氟-4,7-二-(噻吩-2-基)-苯并 [1,2,5] 噻二唑

[0223]

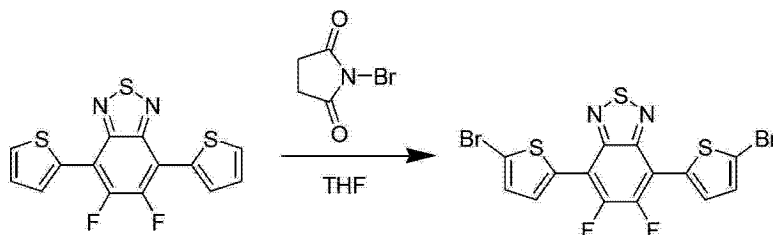


[0224] 将 4,7-二溴-5,6-二氟-苯并 [1,2,5] 噻二唑 (0.29g, 1mmol)、三丁基-噻吩-2-基-锡烷 (0.86g, 2.3mmol) 以及  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (20mg) 合并至一个 50mL 的舒伦克烧瓶中。对该系统进行抽真空并且用氩气回填三个循环,随后添加 20mL 无水甲苯。在 105° C 下将该混合物加热 4 天。在该反应冷却下来之后,通过旋转蒸发去除溶剂。通过硅胶柱用甲苯/己烷 (v/v, 1/2) 作为洗脱剂和从己烷/异丙醇混合物重结晶来进一步纯化该产物。在真空中干燥后,获得作为红色针状晶体的最终产物 (0.276g, 93.0% 产率)。  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) :  $\delta$  8.33 (d×d, 2H,  $J=4.0\text{Hz} \times 1.0\text{Hz}$ ),  $\delta$  7.66 (d×d, 2H,  $J=5.5\text{Hz} \times 1.0\text{Hz}$ ),

67. 30(d×d, 2H, J=5.5Hz×4.0Hz)。

[0225] 步骤 2: 4,7-二-(5-溴-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑

[0226]

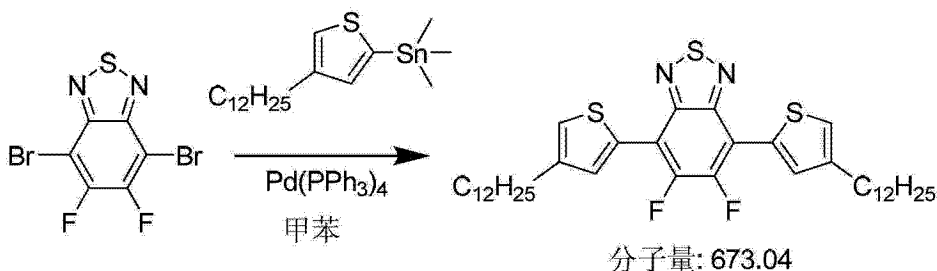


[0227] 将 5,6-二氟-4,7-二-(噻吩-2-基)-苯并[1,2,5]噻二唑 (0.276g, 0.820mmol) 添加至一个 100mL 的舒伦克烧瓶中。用氩气冲洗该系统 5 分钟, 随后添加 25mL 的无水 THF。在没有光存在下, 逐份添加 NBS (0.292g, 1.641mmol), 并且在室温下将所得到的混合物搅拌过夜。添加二氯甲烷 (100mL), 并且用盐水将该有机层洗涤 3 次, 随后用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。在去除溶剂和从甲苯/异丙醇混合物中重结晶之后, 获得该产物 (0.15g, 36.5% 产率)。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$  8.06 (d, 2H, J=4.0Hz),  $\delta$  7.25 (d, 2H, J=4.0Hz)。

[0228] 实例 1C: 制备 4,7-二-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑

[0229] 步骤 1: 4,7-二-(4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑

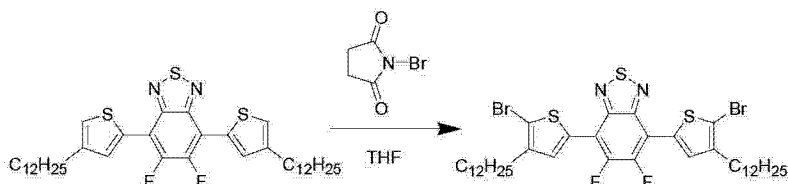
[0230]



[0231] 将 4,7-二溴-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑 (0.33g, 1mmol)、(4-十二烷基-噻吩-2-基)-三甲基-锡烷 (1.04g, 2.5mmol) 以及  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (20mg) 合并在一个 50mL 的舒伦克烧瓶中。对该系统进行抽真空并且用氩气回填三个循环, 随后添加 20mL 的无水甲苯。在  $105^\circ\text{C}$  下将该混合物加热 3 天。在该反应冷却下来之后, 通过旋转蒸发去除溶剂。通过硅胶柱用甲苯/己烷 (v/v, 1/4) 作为洗脱剂和从己烷/异丙醇混合物中重结晶来进一步纯化该产物。在真空中干燥后, 获得作为红色针状晶体的最终产物 (0.60g, 89.5% 产率)。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$  8.15 (d, 2H, J=1.0Hz),  $\delta$  7.23 (d, 2H, J=1.0Hz),  $\delta$  2.74 (t, 4H, J=7.5Hz),  $\delta$  1.73 (m, 4H),  $\delta$  1.29 (m, 18H),  $\delta$  0.90 (t, 6H, 7.0Hz)。  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$  150.8, 148.9, 143.7, 132.3, 131.2, 124.0, 111.7, 31.97, 30.60, 30.52, 29.74, 29.72, 29.70, 29.67, 29.53, 29.42, 29.39, 22.75, 14.19。

[0232] 步骤 2: 4,7-双-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑

[0233]

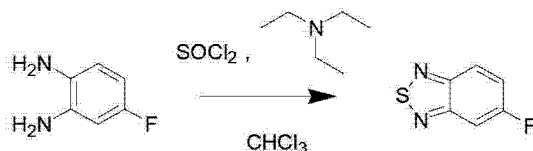


[0234] 将 5,6-二氟-4,7-二-(噻吩-2-基)-苯并[1,2,5]噻二唑(0.361g,0.536mmol) 添加至一个 100mL 的舒伦克烧瓶中。用氩气冲洗该系统 5 分钟,随后添加 30mL 的无水 THF。在没有光存在下,逐份添加 NBS (0.196g,1.18mmol),并且在室温下将所得到的混合物搅拌过夜。添加二氯甲烷(100mL),并且用盐水将该有机层洗涤 3 次,随后用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。通过硅胶柱用己烷作为洗脱剂来进一步纯化该产物(0.15g,36.5% 产率),并且在去除溶剂和从甲苯/异丙醇混合物中重结晶之后获得最终产物(0.30g,67.4% 产率)。 $^1\text{H}$ NMR( $\text{CDCl}_3$ ,500MHz):  $\delta$  7.99(s,2H),  $\delta$  2.69(t,4H, $J=7.5\text{Hz}$ ),  $\delta$  1.69(m,4H),  $\delta$  1.28(m,18H),  $\delta$  0.90(t,6H,7.0Hz)。

[0235] 实例 1D:制备 4,7-二溴-5-氟-苯并[1,2,5]噻二唑

[0236] 步骤 1 :5-氟-苯并[1,2,5]噻二唑

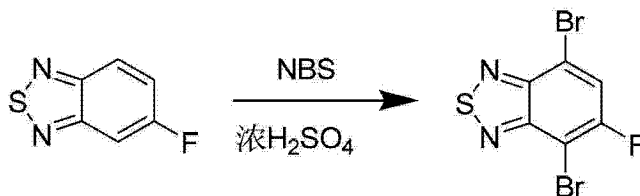
[0237]



[0238] 将 4-氟-苯-1,2-二胺(2.5g,19.8mmol)添加至一个 50mL 的舒伦克烧瓶中。用氩气冲洗该系统,接着添加 200mL 的氯仿,并且之后添加三乙胺(11.05mL,79.3mmol)。在室温下搅拌 10 分钟之后,观察到一种澄清的溶液。逐滴添加亚硫酰氯(5.18g,43.6mmol)。将该混合物加热至回流,持续 5 小时,随后冷却至室温。用盐水(100mL)洗涤该有机层,并且经无水  $\text{MgSO}_4$  进一步干燥。在去除溶剂之后,通过硅胶柱用己烷/二氯甲烷(v/v,1/2)作为洗脱剂来纯化该产物。在真空中干燥后,去除溶剂,得到一种无色油状物(1.35g,44.3% 产率)。 $^1\text{H}$ NMR( $\text{CDCl}_3$ ,500MHz):  $\delta$  7.93(d×d,1H, $J=9.0\text{Hz} \times 5.0\text{Hz}$ ),  $\delta$  7.56(d×d,1H, $J=9\text{Hz} \times 2.5\text{Hz}$ ),  $\delta$  7.38(m,1H)。

[0239] 步骤 2 :4,7-二溴-5-氟-苯并[1,2,5]噻二唑

[0240]



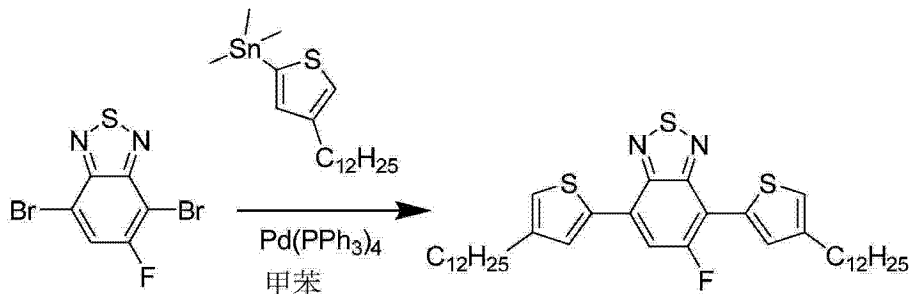
[0241] 将 5-氟-苯并[1,2,5]噻二唑(1.35g,8.75mmol)添加至一个 50mL 的舒伦克烧瓶中。用氩气冲洗该系统,随后添加 60mL 的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,并且观察到一个澄清的溶液。在没有光存在下,逐份添加 NBS(6.23g,35.0mmol)。将该混合物加热至  $65^\circ\text{C}$ ,持续 2 小时。通过将该混合物倾倒至碎冰中来终止反应。通过乙酸乙酯来萃取该产物并且用饱和  $\text{NaHSO}_3$  洗涤,并且然后通过硅胶柱用己烷/二氯甲烷(v/v,2/3)作为洗脱剂来纯化该产物。从己烷/异丙醇混合物中重结晶得到 0.82g 的白色针状晶体作为最终产物(29.7% 产率)。

$^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) :  $\delta$  161. 16, 159. 13, 152. 80, 150. 34, 123. 80, 114. 07, 98. 33.

[0242] 实例 1E : 制备 4,7- 双 -(5- 溴 -4- 十二烷基 - 噻吩 -2- 基) -5- 氟 - 苯并 [1,2,5] 噻二唑

[0243] 步骤 1 : 4,7- 双 -(4- 十二烷基 - 噻吩 -2- 基) -5- 氟 - 苯并 [1,2,5] 噻二唑

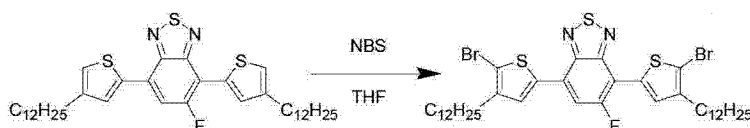
[0244]



[0245] 将 4,7- 二溴 -5- 氟 - 苯并 [1,2,5] 噻二唑 (0. 82g, 2. 63mmol)、(4- 十二烷基 - 噻吩 -2- 基) - 三甲基 - 锡烷 (2. 72g, 6. 57mmol) 以及  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (50mg) 合并至一个 100mL 的舒伦克烧瓶中。对该系统进行抽真空并且用氩气回填三个循环, 随后添加 50mL 的无水甲苯。在  $105^\circ\text{C}$  下将该混合物加热 3 天。在该反应冷却下来之后, 通过旋转蒸发去除溶剂。通过硅胶柱用二氯甲烷 / 己烷 (v / v, 1 / 4) 作为洗脱剂来进一步纯化该产物。在真空中干燥后, 去除溶剂得到作为红色粉末的最终产物 (0. 81g, 47. 0% 产率)。 $^1\text{H}$ NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) :  $\delta$  8. 03(d, 1H, J=1. 0Hz),  $\delta$  7. 92(d, 1H, J=1. 0Hz),  $\delta$  7. 67(d, 1H, J=15. 0Hz),  $\delta$  7. 08(d, 1H, J=1. 0Hz),  $\delta$  7. 02(d, 1H, J=1. 0Hz),  $\delta$  2. 63(m, 4H),  $\delta$  1. 63(m, 4H),  $\delta$  1. 26(m, 18H),  $\delta$  0. 81(t, 6H, 7. 0Hz)。

[0246] 步骤 2 : 4,7- 二 -(5- 溴 -4- 十二烷基 - 噻吩 -2- 基) -5- 氟 - 苯并 [1,2,5] 噻二唑

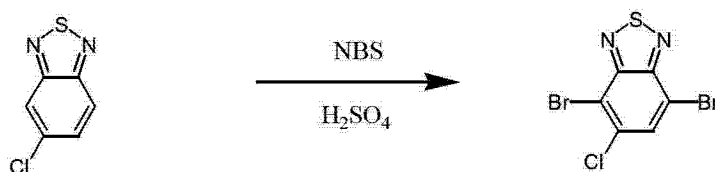
[0247]



[0248] 将 4,7- 二 -(4- 十二烷基 - 噻吩 -2- 基) -5- 氟 - 苯并 [1,2,5] 噻二唑 (0. 81g, 0. 536mmol) 添加至一个 100mL 的舒伦克烧瓶中。用氩气冲洗该系统 5 分钟, 随后添加 40mL 的无水 THF。在没有光存在下, 逐份添加 NBS (0. 451g, 2. 53mmol), 并且在室温下将所得到的混合物搅拌过夜。在去除溶剂之后, 通过硅胶柱用己烷作为洗脱剂来进一步纯化该产物。在去除溶剂和从二氯甲烷 / 乙醇混合物中重结晶之后, 获得作为红色针状的最终产物 (0. 87g, 87. 0% 产率)。 $^1\text{H}$ NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) :  $\delta$  7. 99(s, 1H),  $\delta$  7. 79(s, 1H),  $\delta$  7. 69(d, 1H, J=12. 5Hz),  $\delta$  2. 67(m, 4H),  $\delta$  1. 69(m, 4H),  $\delta$  1. 28(m, 18H),  $\delta$  0. 90(m, 6H)。

[0249] 实例 1F : 制备 4,7- 二溴 -5- 氯 -2,1,3- 苯并噻二唑

[0250]



[0251] 将 5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(0.50g, 2.93mmol) 溶解于浓硫酸(15mL) 中。添加 N-溴代琥珀酰亚胺(1.56g, 8.79mmol)。在室温下将该反应混合物搅拌 18 小时,并且然后加热至 50° C,持续 1 小时。

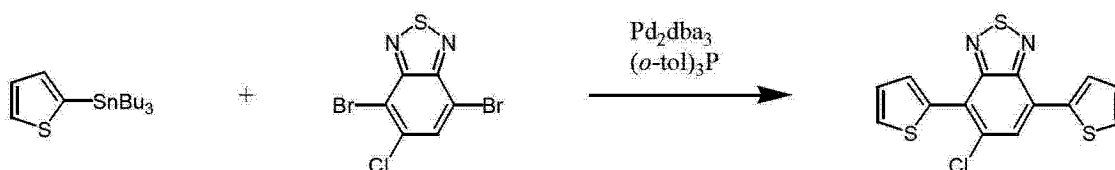
[0252] 将该反应冷却至室温,并且倾倒至冰水(100mL) 中。

[0253] 用氯仿萃取该混合物,并且分离有机层并且经 MgSO<sub>4</sub> 干燥。去除溶剂,并且通过色谱法(氯仿) 来纯化残余物,从而得到 4,7-二溴-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(658mg, 68%)。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) δ :7.95(s, 1H)。

[0254] 实例 1G:制备 4,7-二(5-溴-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑

[0255] 步骤 1 :4,7-二(2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑

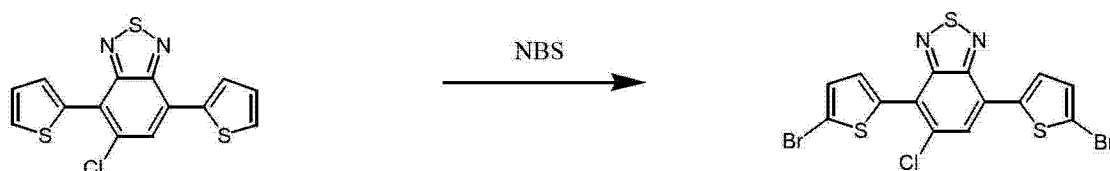
[0256]



[0257] 将 4,7-二溴-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(300mg, 0.193mmol)、2-(三丁基锡烷基)噻吩(852mg, 2.28mmol)、Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (10.5mg, 0.0114mmol) 以及 P(o-tol)<sub>3</sub> (27.8mg, 0.0913mmol) 置于一个舒伦克烧瓶中。对该烧瓶进行脱气并且用氩气回填三次。添加无水甲苯(30mL),并且将该反应加热至 130° C,持续 18 小时。将该反应冷却至室温,并且去除溶剂。通过色谱法(1/5, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/己烷)来纯化残余物,从而得到 4,7-二(2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑(107mg, 35%)。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) δ :8.14(dd, J=3.7, 1.1Hz, 1H), 7.98(s, 1H), 7.77(dd, J=3.7, 1.1Hz, 1H), 7.61(dd, J=5.1, 1.2Hz, 1H), 7.52(dd, J=5.1, 1.1Hz, 1H), 7.25(m, 2H)。

[0258] 步骤 2 :4,7-二(5-溴-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑

[0259]

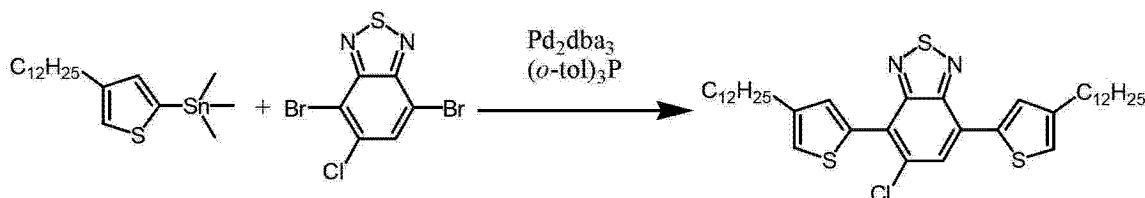


[0260] 将 4,7-二(2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(104mg, 0.311mmol) 溶解于氯仿(50mL) 中。添加乙酸(20mL) 和 N-溴代琥珀酰亚胺(110.6mg, 0.621mmol)。在室温下将该反应混合物搅拌过夜。去除溶剂并且用水洗涤残余物,然后干燥。将该粗产物溶解于氯仿中,并且通过一根短的硅胶柱。去除溶剂,并且从氯仿/乙醇中结晶残余物,从而得到 4,7-二(5-溴-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(110mg, 72%)。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) δ :7.88(s, 1H), 7.82(d, J=4.0Hz, 1H), 7.64(d, J=4.0Hz, 1H), 7.20(d, J=4.0Hz, 1H), 7.18(d, J=4.0Hz, 1H)。

[0261] 实例 1H:制备 4,7-二(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑

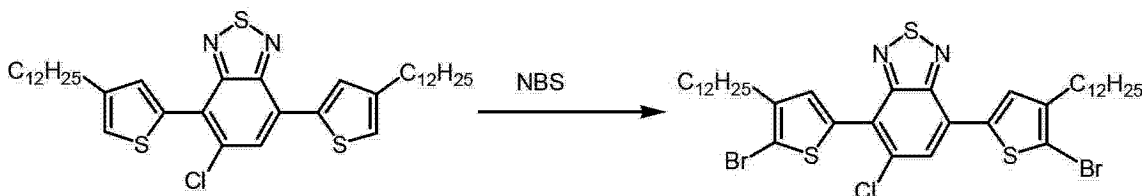
[0262] 步骤 1 :4,7-二(4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑

[0263]



[0264] 将 4,7-二溴-5-氯-2,1,3-苯并噁二唑(300mg, 0.193mmol)、2-(三甲基锡烷基)-4-十二烷基-噻吩(1.14g, 2.74mmol)、Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (12.5mg, 0.0137mmol)以及 P(o-tol)<sub>3</sub> (33.37mg, 0.110mmol) 置于一个舒伦克烧瓶中。对该烧瓶进行脱气并且用氩气回填三次。添加无水甲苯(30mL), 并且将该反应加热至 130° C, 持续 18 小时。将该反应冷却至室温, 并且去除溶剂。通过色谱法(1/10, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ 己烷)来纯化残余物, 从而得到 4,7-二(4-十二烷基-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噁二唑(107mg, 17%)。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) δ : 7.98(d, J=1.2Hz, 1H), 7.93(s, 1H), 7.60(d, J=1.3Hz, 1H), 7.18(s, 1H), 7.10(s, 1H), 2.70(q, J=7.9, 4H), 1.70(m, 4H), 1.34(m, 36H), 0.88(t, J=7.9, 6H)。

[0265] 步骤 2 : 4,7-二(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噁二唑  
[0266]

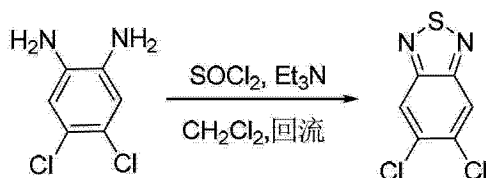


[0267] 将 4,7-二(4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噁二唑(105.5mg, 0.157mmol) 溶解于氯仿(50mL)中。添加乙酸(50mL)和 N-溴代琥珀酰亚胺(55.9mg, 0.314mmol)。在室温下将该反应混合物搅拌过夜。添加水(100mL), 并且用氯仿萃取该混合物。分离有机层, 用 10% 的 NaOH 水溶液、然后是水洗涤, 并且经 MgSO<sub>4</sub> 干燥。在真空中去除溶剂, 并且通过色谱法使用 1:20 的二氯甲烷/己烷作为洗脱剂来纯化残余物, 从而得到 4,7-双(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噁二唑(102mg, 78%)。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) δ : 7.85(s, 1H), 7.76(s, 1H), 7.26(s, 1H), 2.65(q, J=7.9, 4H), 1.66(m, 4H), 1.34(m, 36H), 0.87(t, J=7.9, 6H)。

[0268] 实例 11 : 制备 4,7-二溴-5,6-二氯苯并[1,2,5]噁二唑

[0269] 步骤 1 : 5,6-二氯苯并[1,2,5]噁二唑

[0270]

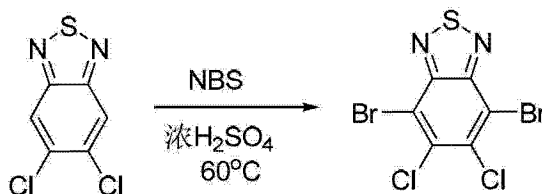


[0271] 在室温下, 将 SOCl<sub>2</sub>(4.92mL, 0.068mol) 逐滴添加至 4,5-二氯苯-1,2-二胺(3.0g, 0.017mol) 和三乙胺(9.45mL, 0.068mol) 在二氯甲烷(120mL) 中的溶液之中。将所得到的反应混合物加热至回流, 持续 20h。然后允许该反应混合物冷却至室温, 并且用水小心地淬灭。用二氯甲烷萃取所得到的混合物, 经 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥并且在一个旋转蒸发仪上浓缩, 从而得到一种深色固体作为粗化合物。通过快速柱色谱法(硅胶, CHCl<sub>3</sub>) 来纯化该粗化合物, 从

而得到作为灰白色结晶固体的 5,6-二氯苯并[1,2,5]噻二唑(2.35g,68%产率)。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>,500MHz): δ:8.19(t,2H,J=8.5Hz)。<sup>13</sup>CNMR(CDCl<sub>3</sub>,500MHz): δ 153.07,135.28,121.51。(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S)的分析计算值:C,35.14;H,0.98;N,13.66。实验值:C,35.08;H,1.01;N,13.56。熔点:108-110° C。

[0272] 步骤2:4,7-二溴-5,6-二氯苯并[1,2,5]噻二唑

[0273]

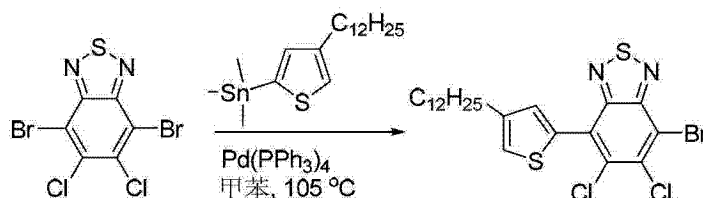


[0274] 在室温下,逐份地将 NBS(3.47g,19.5mmol)添加至 5,6-二氯苯并[1,2,5]噻二唑(1.0g,4.88mmol)在浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(60mL)中的溶液之中。将所得到的溶液加热至 60° C,持续 7h。然后允许该反应混合物冷却至室温,并且然后添加至冰水混合物中并且过滤,从而得到一种白色固体作为粗产物。通过快速柱色谱法(硅胶,氯仿)来纯化该粗产物,从而得到作为白色固体的 4,7-二溴-5,6-二氯苯并[1,2,5]噻二唑(0.95g,54%产率)。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>,500MHz):未观察到峰。<sup>13</sup>CNMR(CDCl<sub>3</sub>,500MHz): δ 151.29,136.39,114.94。(C<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S)的分析计算值:C,19.86;H,0.00;N,7.72。实验值:C,20.33;H,0.20;N,7.67。熔点:190-191° C。

[0275] 实例 1J:制备 4,7-二-(4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氯-苯并[1,2,5]噻二唑

[0276] 步骤 1:4-(4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氯-7-溴-苯并[1,2,5]噻二唑

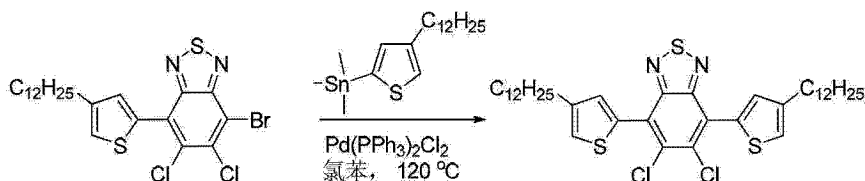
[0277]



[0278] 将 4,7-二溴-5,6-二氯-苯并[1,2,5]噻二唑(0.86g,2.37mmol)、(4-十二烷基-噻吩-2-基)-三甲基-锡烷(2.26g,5.45mmol)以及 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(54.8mg)置于一个 100mL 的舒伦克烧瓶中。将该系统经受三个迅速的真空-氮气循环,并且添加 40mL 无水甲苯。在 105° C 下将该混合物加热 2 天。2 天后,再添加 1.2g 的 (4-十二烷基-噻吩-2-基)-三甲基-锡烷并再添加 50mg 的 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>,并且在 105° C 下将该反应混合物搅拌另外 2 天。在该反应冷却下来之后,通过旋转蒸发去除溶剂。通过硅胶柱用氯仿/己烷(v/v,1/1)作为洗脱剂来纯化该产物。在真空中干燥后,获得作为黄色固体的最终产物(530mg,产率 42%)。该化合物直接用在下一个步骤中,而不用任何进一步的纯化和表征。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>,500MHz): δ 7.47(d,1H,J=1.0Hz),7.22(d,1H,J=1.0Hz),2.71(t,2H,J=8.0Hz),1.70(m,2H),1.26(m,18H),0.89(t,3H,7.0Hz)。

[0279] 步骤 2:4,7-双-(4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氯-苯并[1,2,5]噻二唑

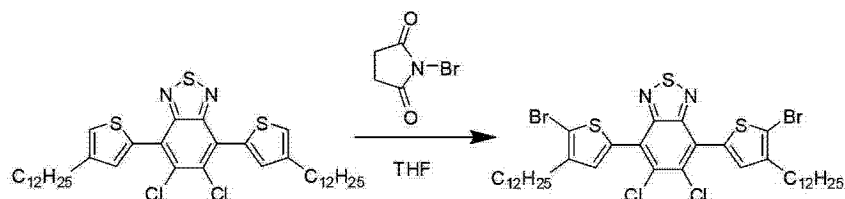
[0280]



[0281] 将 4-(4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氯-7-溴-苯并[1,2,5]噻二唑(0.530g, 0.99mmol)、(4-十二烷基-噻吩-2-基)-三甲基-锡烷(0.577g, 1.39mmol)以及  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (34.8mg) 置于一个 100mL 的舒伦克烧瓶中。将该系统经三个迅速的真空-氮气循环, 并且添加 40mL 无水氯苯。在  $120^\circ\text{C}$  下将该混合物加热 17 小时。在该反应冷却下来之后, 通过旋转蒸发去除溶剂。通过硅胶柱用氯仿/己烷(v/v, 1/1) 作为洗脱剂来纯化该产物。在真空中干燥后, 获得作为橘黄色固体的最终产物(650mg, 92.8% 产率)。 $^1\text{H}$ NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$  7.49 (d, 2H,  $J=1.0\text{Hz}$ ), 7.22 (d, 2H,  $J=1.0\text{Hz}$ ), 2.72 (t, 4H,  $J=8.0\text{Hz}$ ), 1.71 (m, 4H), 1.27 (m, 36H), 0.89 (t, 6H, 7.0Hz)。  $^{13}\text{C}$ NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$  152.71, 143.12, 134.32, 134.23, 132.64, 126.42, 123.09, 31.97, 30.53, 30.46, 29.74, 29.72, 29.70, 29.67, 29.54, 29.42, 22.75, 14.19。(  $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_3$  )的分析计算值: C, 64.65; H, 7.71; N, 3.97。实验值: C, 64.72; H, 7.65; N, 3.98。熔点:  $79-80^\circ\text{C}$ 。

[0282] 步骤 3: 4,7-二-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氯-苯并[1,2,5]噻二唑

[0283]

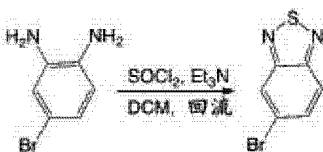


[0284] 在氮气下, 将一份 NBS (111mg, 0.623mmol) 添加至 4,7-二-(4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氯-苯并[1,2,5]噻二唑(200mg, 0.283mmol) 在无水 THF(20mL) 中的溶液之中, 并且在室温下将所得到的混合物搅拌过夜。然后添加 100mL 的二氯甲烷, 并且用盐水将该有机层洗涤 3 次、用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥并且在台旋转蒸发仪上浓缩, 从而得到一种红色油状物作为粗产物。通过硅胶柱用二氯甲烷/己烷(v/v, 1/100) 作为洗脱剂来纯化该粗产物, 从而得到作为橘黄色固体的 4,7-二-(5-溴代-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氯-苯并[1,2,5]噻二唑(70mg, 28.6% 产率)。  $^1\text{H}$ NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$  7.47 (s, 2H), 2.67 (t, 4H,  $J=7.5\text{Hz}$ ), 1.67 (m, 4H), 1.27 (m, 36H), 0.89 (t, 6H, 7.0Hz)。  $^{13}\text{C}$ NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$  152.26, 141.99, 134.10, 134.02, 132.75, 125.50, 113.17, 31.97, 31.64, 29.73, 29.70, 29.64, 29.61, 29.47, 29.41, 29.28, 29.10, 22.71, 14.18。熔点:  $60-61^\circ\text{C}$ 。

[0285] 实例 1K: 制备 5-氨基-2,1,3-苯并噻二唑

[0286] 步骤 1: 5-溴-2,1,3-苯并噻二唑

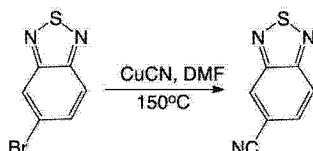
[0287]



[0288] 在室温下,将  $\text{SOCl}_2$  (4.08mL, 56mmol) 逐滴添加至 4-溴苯-1,2-二胺(5.236g, 28.0mmol)和 Hunig (虎宁)碱(19.5mL, 112mmol)在二氯甲烷(160mL)中的溶液之中。将所得的反应混合物加热至回流过夜。然后允许该反应混合物冷却至室温,并且用 10%的 HCl 淬灭直到 pH=2。用二氯甲烷(200mLx4)萃取所得到的混合物,经  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥并且浓缩。通过快速柱色谱法(硅胶,氯仿)来纯化该粗化合物,从而得到作为棕色固体的 5-溴苯并[1,2,5]噻二唑,该化合物直接用在下一个步骤中。 $^1\text{HMR}(\text{CDCl}_3, 500\text{MHz})$ :  $\delta$ : 8.21(d, 1H, J=1.5Hz), 7.87(d, 1H, J=8.5Hz), 7.69(dd, 1H, J=8.5, 1.5Hz)。

[0289] 步骤 2: 5-氰基-2,1,3-苯并噻二唑

[0290]

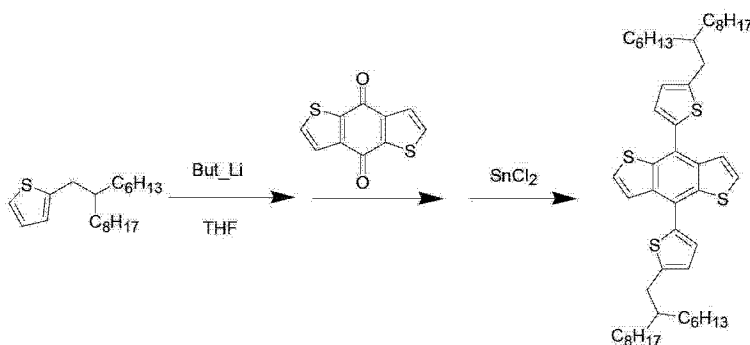


[0291] 在氮气下,将来自步骤 1 的 5-溴苯并[1,2,5]噻二唑溶解于无水 DMF(160mL)中。然后,添加 CuCN (7.27g, 81mmol), 并且将该混合物加热至 150°C 过夜。冷却之后,逐滴添加  $\text{FeCl}_3$  (19.7g) 在浓 HCl (7mL) 和水(40mL)中的溶液,并且在 70°C 下将该混合物搅拌 30 分钟。在用 DCM (200mLx2) 萃取后,用 HCl (6M, 100mLx3)、水(100mL)以及盐水(100mL)萃取合并的有机相,并且经  $\text{MgSO}_4$  干燥。浓缩得到一种棕色固体,该固体通过柱色谱法用 DCM 作为洗脱剂来纯化。最终,获得一种白色固体(2.95g, 两步的产率 65%)。 $^1\text{HMR}(\text{CDCl}_3, 500\text{MHz})$ :  $\delta$ : 8.48(d, 1H, J=1.5Hz), 8.16(d, 1H, J=9.0Hz), 7.75(dd, 1H, J=9.0, 1.5Hz)。

[0292] 实例 1L: 4,8-二-[5-(2-己基-癸基)-噻吩-2-基]-2,6-二-三甲基锡烷基-1,5-二噻-s-引达省

[0293] 步骤 1: 4,8-二-[5-(2-己基-癸基)-噻吩-2-基]-1,5-二噻-s-引达省

[0294]

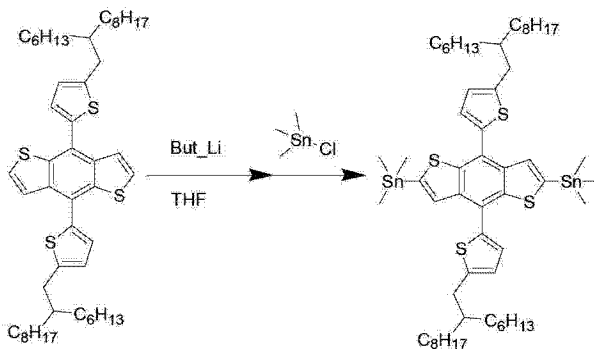


[0295] 将 2-(2-己基-癸基)-噻吩(7.12g, 0.013mol)添加至一个 500mL 的烧瓶中。在添加 250mL 的无水 THF 之前,对该系统进行抽真空并且用氩气回填三次。在该系统冷却至 0°C 持续 30 分钟之后,逐滴添加正丁基锂(在己烷中 2.5M, 0.022mol, 8.8mL)。将所得到的混合物在室温下搅拌 1.5 小时,随后在氩气流中添加 1,5-二噻-s-引达省-4,8-二酮(2.2g, 0.01mol)。将该混合物在 60°C 下加热 2 小时,随后冷却至室温。将  $\text{SnCl}_2$  (9.5g) 在 150mL 的 30% HCl 中的溶液缓慢添加至该反应系统中。将该混合物在 60°C 下加热另外 3 小时,随后冷却至室温。添加己烷(500mL),并且用饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液洗涤该混合物直到观察不到白色固体,接着用  $\text{MgSO}_4$  干燥。在去除溶剂之后,通过用色谱法使用己烷作为洗脱剂

进行纯化来获得最终产物 (5.0g, 62.2% 产率)。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$  7.67 (d, 2H,  $J=5.5\text{Hz}$ ),  $\delta$  7.48 (d, 2H,  $J=5.5\text{Hz}$ ),  $\delta$  7.32 (d, 2H,  $J=3.5\text{Hz}$ ),  $\delta$  6.91 (d, 2H,  $J=3.5\text{Hz}$ ),  $\delta$  2.88 (d, 4H,  $J=6.5\text{Hz}$ ),  $\delta$  1.76 (s, 2H),  $\delta$  1.38 ~ 1.32 (m, 48H),  $\delta$  0.91 (m, 12H)。

[0296] 步骤 2: 4,8-二-[5-(2-己基-癸基)-噻吩-2-基]-2,6-二-三甲基锡烷基-1,5-二噻-s-引达省

[0297]

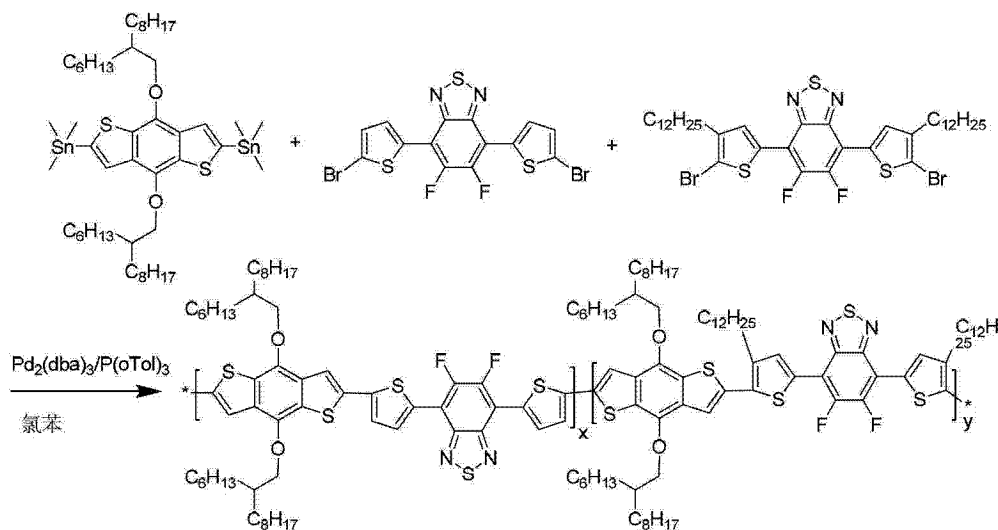


[0298] 将 4,8-二-[5-(2-己基-癸基)-噻吩-2-基]-1,5-二噻-s-引达省 (2.06g, 2.56mmol) 添加至一个 200mL 烧瓶中。对该系统进行抽真空并且用氩气回填 3 次, 随后注入 80mL 的无水 THF。在该混合物冷却至  $-78^\circ\text{C}$  之后, 添加正丁基锂 (在己烷中 2.5M, 2.3mL, 5.6mmol)。在  $-78^\circ\text{C}$  下将该混合物搅拌 30 分钟, 并且然后在室温下再搅拌一小时。再次将该系统冷却至  $-78^\circ\text{C}$ , 随后逐份添加三甲基氯化锡 (0.5g, 2.5mmol)。在室温下连续搅拌过夜。添加己烷 (200mL), 并且用 150mL 的水洗涤有机层。用 100mL 的己烷萃取水层两次。将合并的有机层经无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。在真空下去除溶剂, 在真空中干燥过夜之后得到一种黄色液体 (2.2g, 76.0% 产率) 作为最终产物。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz):  $\delta$  7.57 (s, 2H),  $\delta$  7.21 (d, 2H,  $J=3.0\text{Hz}$ ),  $\delta$  6.78 (d, 2H,  $J=3.5\text{Hz}$ ),  $\delta$  2.76 (d, 4H,  $J=6.5\text{Hz}$ ),  $\delta$  1.62 (s, 2H),  $\delta$  1.26 ~ 1.19 (m, 48H),  $\delta$  0.76 (m, 12H),  $\delta$  0.29 (m, 18H)。

[0299] 实例 2- 聚合物合成

[0300] 实例 2A: 制备聚合物 1A

[0301]

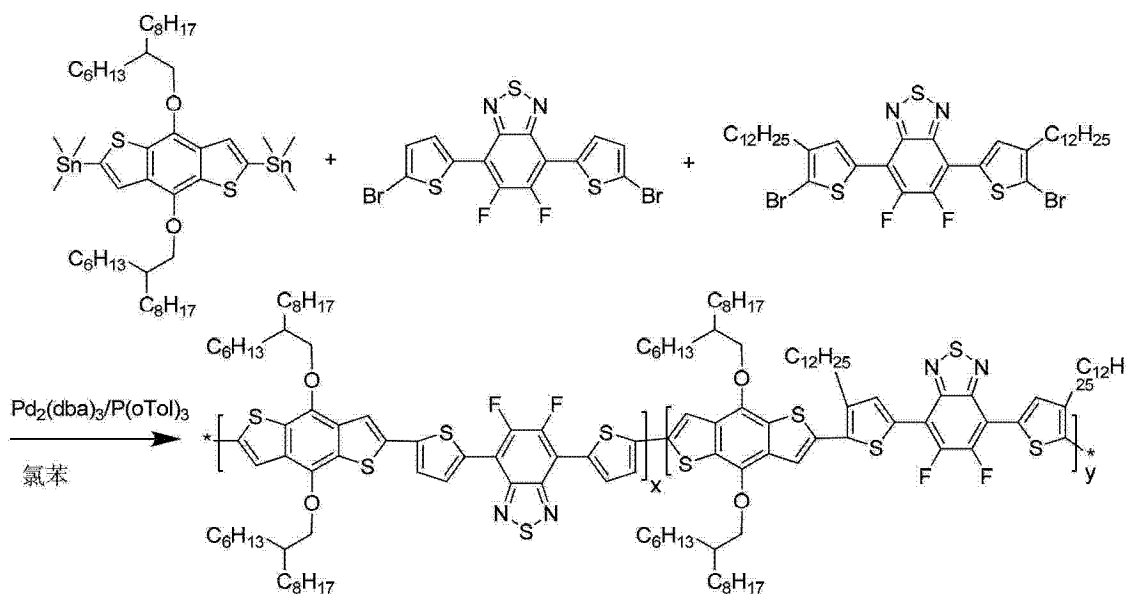


$x = 0.5, y = 0.5$

[0302] 将 4,7-二-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑(20.77mg,0.025mmol)、4,7-二-(5-溴-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑(12.35mg,0.025mmol)、4,8-二-(2-己基-癸氧基)-2,6-二-三甲基锡烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(52.3mg,0.055mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.83mg,2.0 $\mu\text{mol}$ )以及 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (2.43mg,8.0 $\mu\text{mol}$ )合并在一个50mL烧瓶中。用氩气净化该系统,随后添加10mL的无水氯苯。在130 $^\circ\text{C}$ 下将该反应混合物加热18小时。在冷却至室温之后,将聚合物从甲醇中沉淀出来,并且使用索格斯利特(Soxhlet)萃取用甲醇、乙酸乙酯以及二氯甲烷来进一步纯化。用氯仿萃取该产物,并且在去除溶剂并在真空中干燥之后,称重为16.0mg(27.5%产率)。

[0303] 实例 2B:制备聚合物 1B

[0304]

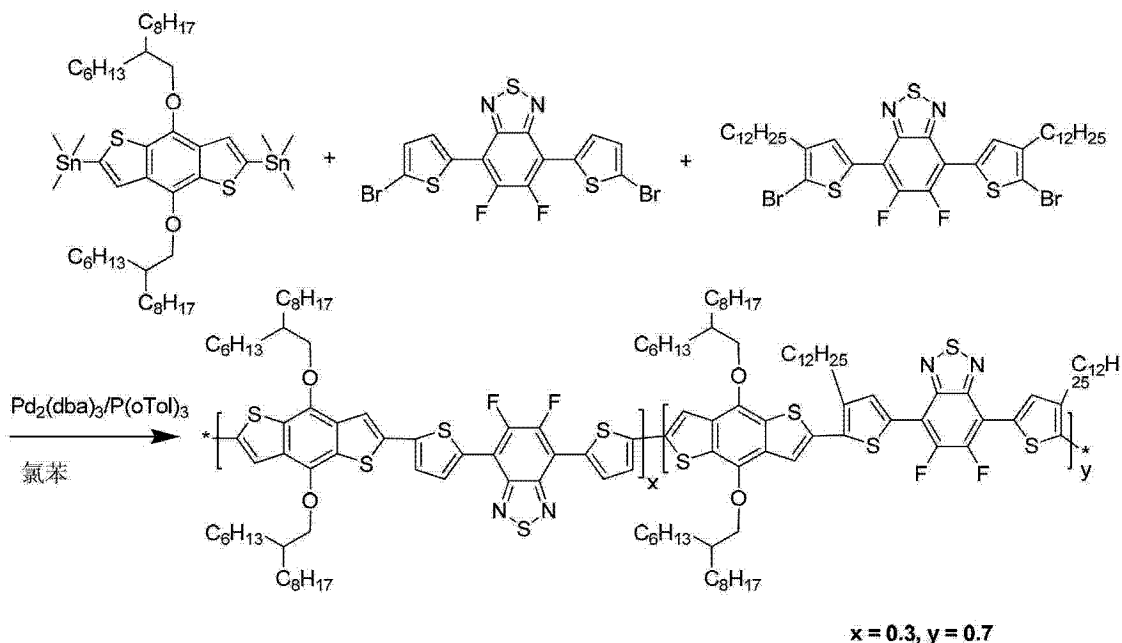


$$x = 0.4, y = 0.6$$

[0305] 将 4,7-二-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑(24.92mg,0.03mmol)、4,7-二-(5-溴-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑(9.88mg,0.02mmol)、4,8-二-(2-己基-癸基)-2,6-二-三甲基锡烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(52.3mg,0.055mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.83mg,2.0 $\mu\text{mol}$ )以及 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (2.43mg,8.0 $\mu\text{mol}$ )合并在一个50mL烧瓶中。用氩气净化该系统,随后添加10mL的无水氯苯。在131 $^\circ\text{C}$ 下将该反应混合物加热18小时。在冷却至室温之后,将该聚合物从150mL的甲醇中沉淀出来,并且通过索格斯利特萃取用甲醇、丙酮、己烷、乙酸乙酯以及二氯甲烷来进一步纯化。用氯仿萃取该产物,并且在去除溶剂并在真空中干燥之后,称重为38.0mg(64.0%产率)。

[0306] 实例 2C:制备聚合物 1C

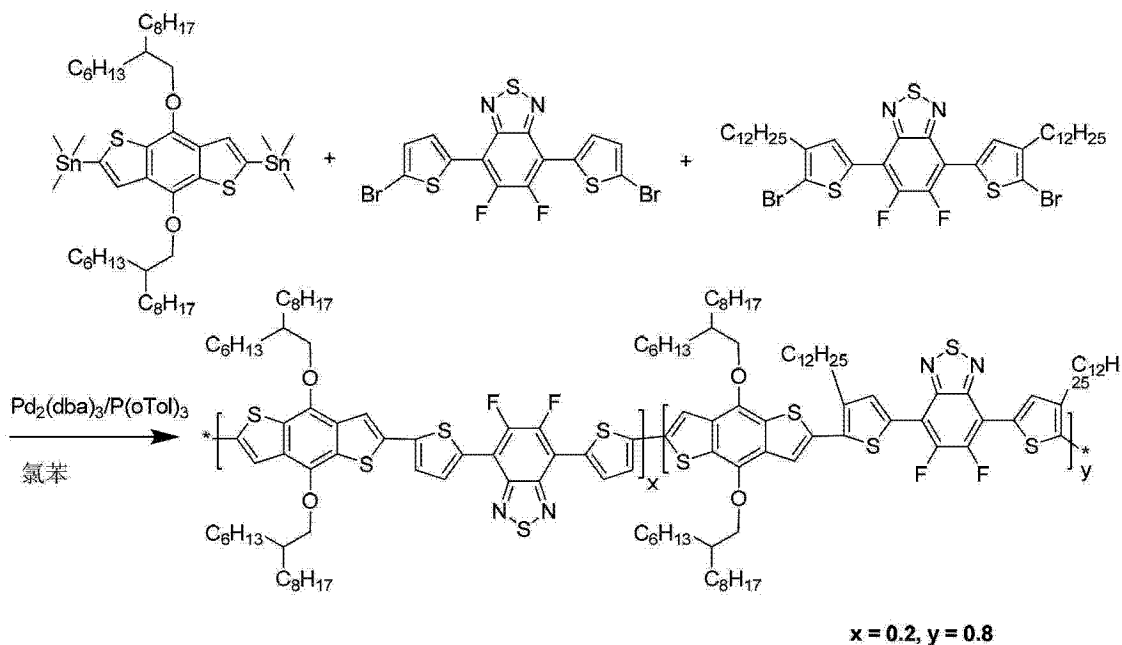
[0307]



[0308] 将 4,7-二-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑(29.08mg,0.035mmol)、4,7-二-(5-溴-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑(7.413mg,0.015mmol)、4,8-二-(2-己基-癸氧基)-2,6-二-三甲基锡烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(52.3mg,0.055mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (1.83mg,2.0 $\mu\text{mol}$ )以及 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (2.43mg,8.0 $\mu\text{mol}$ )合并在一个50mL烧瓶中。用氩气净化该系统,随后添加10mL的无水氯苯。在135 $^\circ\text{C}$ 下将该反应混合物加热18小时。在冷却至室温之后,将该聚合物从甲醇中沉淀出来,并且使用索格斯利特萃取用甲醇、乙酸乙酯、二氯甲烷来进一步纯化。用氯仿萃取该产物,并且在去除溶剂并在真空中干燥之后,称重为48.0mg(77.5%产率)。

[0309] 实例 2D:制备聚合物 1D

[0310]

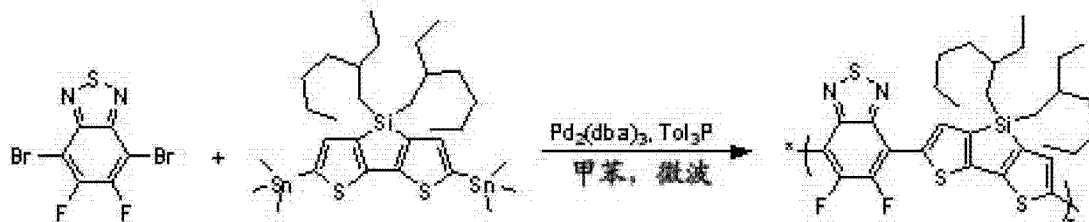


[0311] 将 4,7-二-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑(33.23mg,0.04mmol)、4,7-二-(5-溴-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]

噻二唑(4.94mg, 0.01mmol)、4,8-二-(2-己基-癸氧基)-2,6-二-三甲基锡烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(52.3mg, 0.055mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.83mg, 2.0  $\mu\text{mol}$ )以及 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (2.43mg, 8.0  $\mu\text{mol}$ )合并在一个50mL烧瓶中。用氩气净化该系统,随后添加10mL的无水氯苯。在135°C下将该反应混合物加热18小时。在冷却至室温之后,将该聚合物从甲醇中沉淀出来,并且使用索格斯利特萃取用甲醇、丙酮、己烷、乙酸乙酯以及二氯甲烷来进一步纯化。用氯仿萃取该产物,并且在去除溶剂并在真空中干燥之后,称重为36.0mg(60%产率)。

[0312] 实例 2E:制备聚合物 2

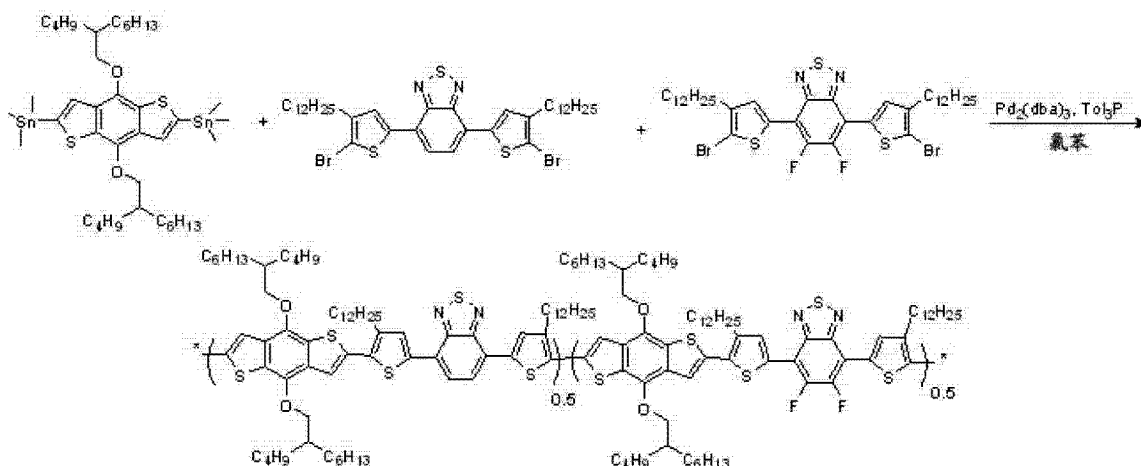
[0313]



[0314] 在氩气下,将3,3'-(二(2-乙基己基))亚甲硅烷基-5,5'-二(三甲基锡烷基)-2,2'-联噻吩(64.4mg, 88.4  $\mu\text{mol}$ )、4,7-二溴-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑(29.1mg, 88.2  $\mu\text{mol}$ )、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (4.0mg, 5mol%)以及三(邻甲苯基)膦(5.4mg, 20mol%)在无水甲苯(2mL)中在一个10mL微波管中进行混合。然后通过CEM Discover微波反应器将该管在30分钟内加热至180°C并且在这个温度下保持270分钟。冷却之后,将它倾倒入MeOH(50mL)中,过滤并且依次用MeOH、己烷、氯仿以及氯苯来进行索格斯利特萃取。将氯仿萃取物倾倒入MeOH(50mL)中,并且收集固体,从而得到一种栗色固体(18mg, 产率35%),同时将氯苯萃取物倾倒入MeOH(50mL)中,从而得到另一份的栗色固体(7mg, 14%产率)。

[0315] 实例 2F:制备聚合物 3

[0316]

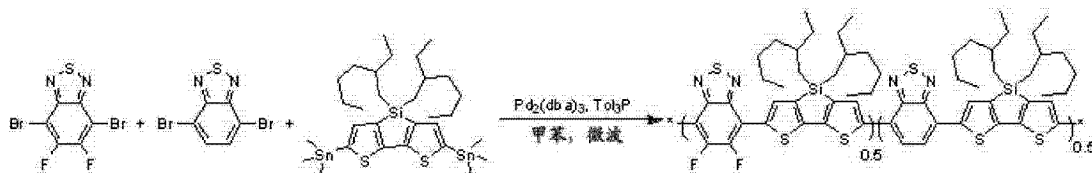


[0317] 在氩气下,在一个密封烧瓶中,将无水氯苯(10mL)中的反应物4,8-二-(2-丁基辛氧基)-2,6-二-三甲基锡烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(70mg, 0.08mmol)、4,7-二-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑(33.87mg, 0.04mmol)、4,7-二-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-苯并[1,2,5]噻二唑(31.45mg, 0.04mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2.9mg, 0.0032mmol)以及 $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (3.85mg, 0.0127mmol)在

135° C下加热 16h。在冷却至室温之后,将该深紫色粘稠的反应混合物倾倒至甲醇(100mL)中。通过真空过滤收集最终沉淀的聚合物并且在一个真空烘箱中干燥,从而得到作为黑色固体的聚合物(83.3mg,87%产率)。

[0318] 实例 2G:制备聚合物 4

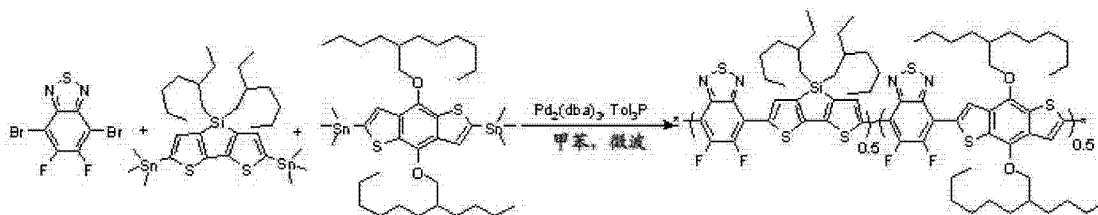
[0319]



[0320] 在氩气下,将 3,3'-(二(2-乙基己基))亚甲硅烷基-5,5'-二(三甲基锡烷基)-2,2'-二噻吩(72.2mg,99.1 μmol)、4,7-二溴-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑(16.3mg,49.5 μmol)、4,7-二溴-苯并[1,2,5]噻二唑(14.6mg,49.5 μmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(4.0mg,5mol%)以及三(邻甲苯基)膦(5.4mg,20mol%)在无水甲苯(2mL)中在一个 10mL 微波管中进行混合。然后,通过 CEM Discover 微波反应器,将该管在 140° C下保持 2 分钟,在 160° C下保持 2 分钟,并且然后在 180° C下保持 120 分钟。在冷却之后,将它倾倒至 MeOH (30mL)中并且过滤。在真空下干燥后,收集到一种黑色固体(47.3mg,84%产率)。

[0321] 实例 2H:制备聚合物 5

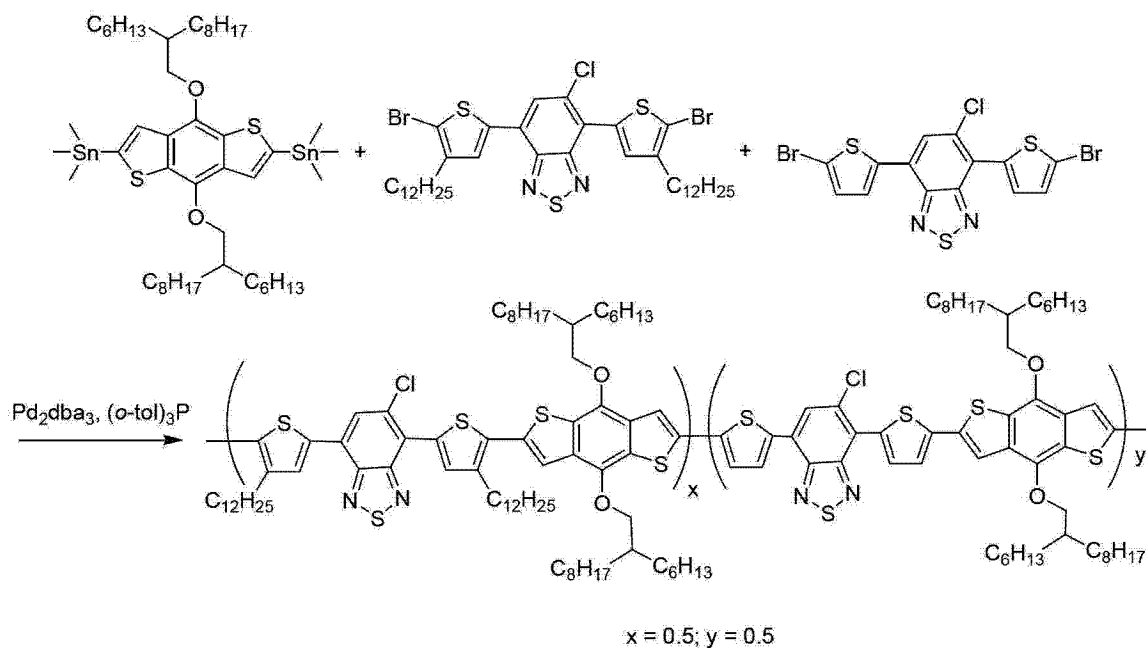
[0322]



[0323] 在氩气下,将 3,3'-(二(2-乙基己基))亚甲硅烷基-5,5'-二(三甲基锡烷基)-2,2'-二噻吩(36.8mg,50.5 μmol)、4,7-二溴-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑(33.3mg,101 μmol)、4,8-二(2-丁基辛氧基)-2,6-二(三甲基锡烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(44.7mg,50.5 μmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(4.6mg,5mol%)以及三(邻甲苯基)膦(6.1mg,20mol%)在无水甲苯(2.5mL)中在一个 10mL 微波管中进行混合。然后,通过 CEM Discover 微波反应器,将该管在 140° C下保持 2 分钟,在 160° C下保持 2 分钟,并且然后在 180° C下保持 120 分钟。在冷却之后,将它倾倒至 MeOH (30mL)中并且过滤。在真空下干燥后,收集到一种栗色固体(62.4mg,94%产率)。

[0324] 实例 2I:制备聚合物 6A

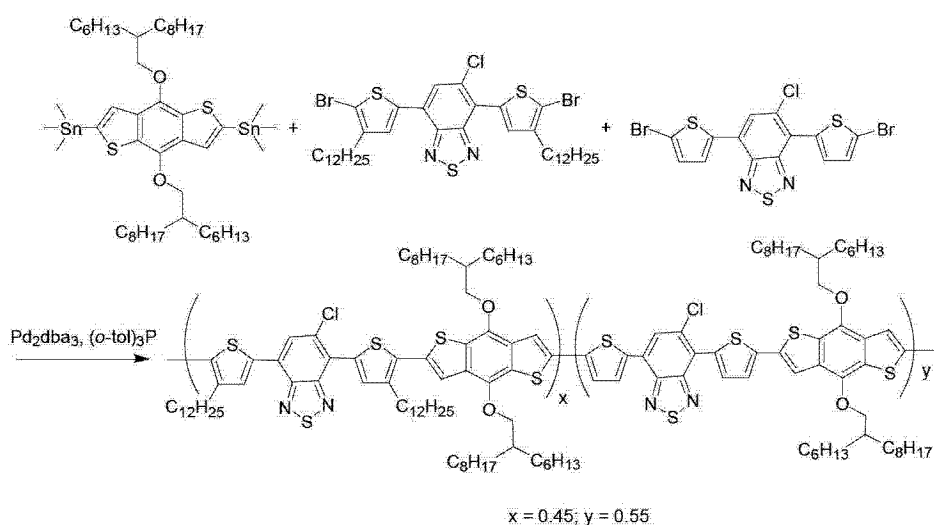
[0325]



[0326] 将 4,8-二[(2-己基癸基)氧基]-2,6-二(1,1,1-三甲基-锡烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(110mg,0.110mmol)、4,7-二(5-溴-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(27.18mg,0.0552mmol)、4,7-二(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(43.93mg,0.053mmol)、 $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (4.04mg,0.00441mmol) 以及  $\text{P}(\text{o-tol})_3$  (10.75mg,0.0353mmol) 置于一个舒伦克烧瓶中。对该烧瓶进行脱气并且用氩气回填三次。注入无水氯苯(10mL),并且将该反应加热至  $130^\circ\text{C}$ ,持续 18 小时。将该反应冷却至室温,并且将该烧瓶的内容物倾倒至甲醇(100mL)中。通过过滤收集沉淀物,并且将固体用甲醇萃取 3 小时,用乙酸乙酯萃取 3 小时,然后用二氯甲烷萃取 18 小时。最终,将聚合物萃取到氯仿中。将氯仿溶液倾倒至甲醇中,并且再次通过过滤收集沉淀物、在真空下干燥从而得到该聚合物(94mg,72%产率)。

[0327] 实例 2]:制备聚合物 6B

[0328]

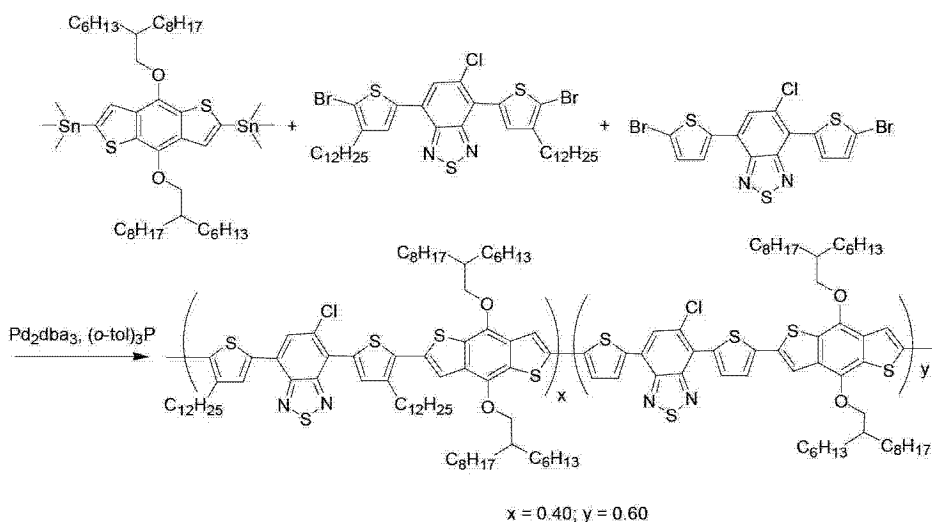


[0329] 将 4,8-二[(2-己基癸基)氧基]-2,6-二(1,1,1-三甲基-锡烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(104.66mg,0.105mmol)、4,7-二(5-溴-2-噻吩

基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(27.10mg,0.055mmol)、4,7-二(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(37.32mg,0.045mmol)、 $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (3.66mg,0.0042mmol)以及 $\text{P}(\text{o-tol})_3$  (9.76mg,0.0336mmol)置于一个舒伦克烧瓶中。对该烧瓶进行脱气并且用氩气回填三次。注入无水氯苯(20mL),并且将该反应加热至 $130^\circ\text{C}$ ,持续18小时。将该反应冷却至室温,并且将该烧瓶的内容物倾倒至甲醇(100mL)中。通过过滤收集沉淀物,并且将固体用甲醇萃取3小时,用乙酸乙酯萃取3小时,然后用二氯甲烷萃取18小时。最终,将聚合物萃取到氯仿中。将氯仿溶液倾倒至甲醇中,并且再次通过过滤收集沉淀物,然后在真空下干燥从而得到该聚合物(102mg,86.4%产率)。

[0330] 实例 2K:制备聚合物 6C

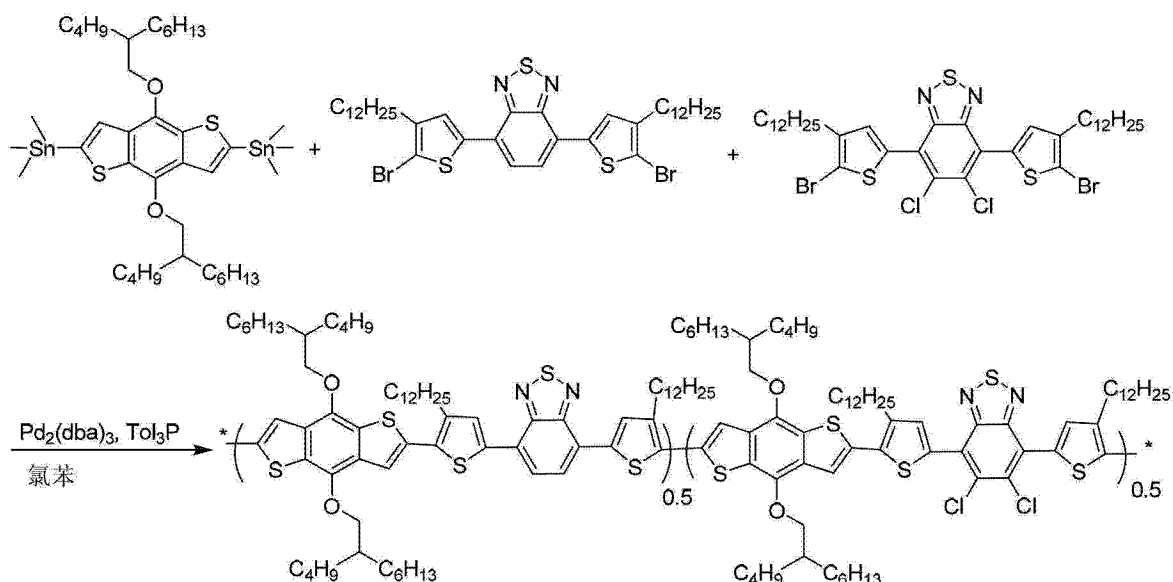
[0331]



[0332] 将4,8-二[(2-己基癸基)氧基]-2,6-二(1,1,1-三甲基-锡烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(104.66mg,0.105mmol)、4,7-二(5-溴-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(29.56mg,0.06mmol)、4,7-二(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(33.17mg,0.04mmol)、 $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (3.66mg,0.0042mmol)以及 $\text{P}(\text{o-tol})_3$  (9.76mg,0.0336mmol)置于一个舒伦克烧瓶中。对该烧瓶进行脱气并且用氩气回填三次。注入无水氯苯(20mL),并且将该反应加热至 $130^\circ\text{C}$ ,持续18小时。将该反应冷却至室温,并且将该烧瓶的内容物倾倒至甲醇(100mL)中。通过过滤收集沉淀物,并且将固体用甲醇萃取3小时,用乙酸乙酯萃取3小时,然后用二氯甲烷萃取18小时。最终,将聚合物萃取到氯苯中。将氯苯溶液倾倒至甲醇中,并且再次通过过滤收集沉淀物,然后在真空下干燥,从而得到该聚合物(81.7mg,76.3%产率)。

[0333] 实例 2L:制备聚合物 7

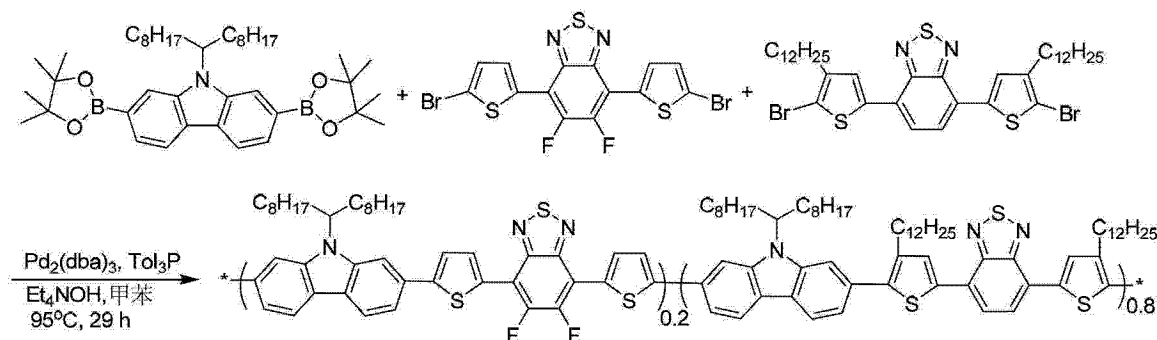
[0334]



[0335] 在氮气下,在一个密封烧瓶中,将无水氯苯(10mL)中的反应物 4,8-二-(2-丁基辛氧基)-2,6-二-三甲基锡烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(60.0mg,0.068mmol)、4,7-二-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氯-苯并[1,2,5]噻二唑(29.3mg,0.034mmol)、4,7-二-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-苯并[1,2,5]噻二唑(26.9mg,0.034mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (2.5mg,0.0027mmol) 以及  $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$  (3.3mg,0.011mmol) 在  $135^\circ\text{C}$  下加热 16 小时。在冷却至室温之后,将该深紫色粘稠的反应混合物倾倒入甲醇(100mL)中。通过真空过滤收集最终沉淀的聚合物并且在一个真空烘箱中干燥,从而得到作为黑色固体的聚合物(78mg,93.8%产率)。

[0336] 实例 2M:制备聚合物 8

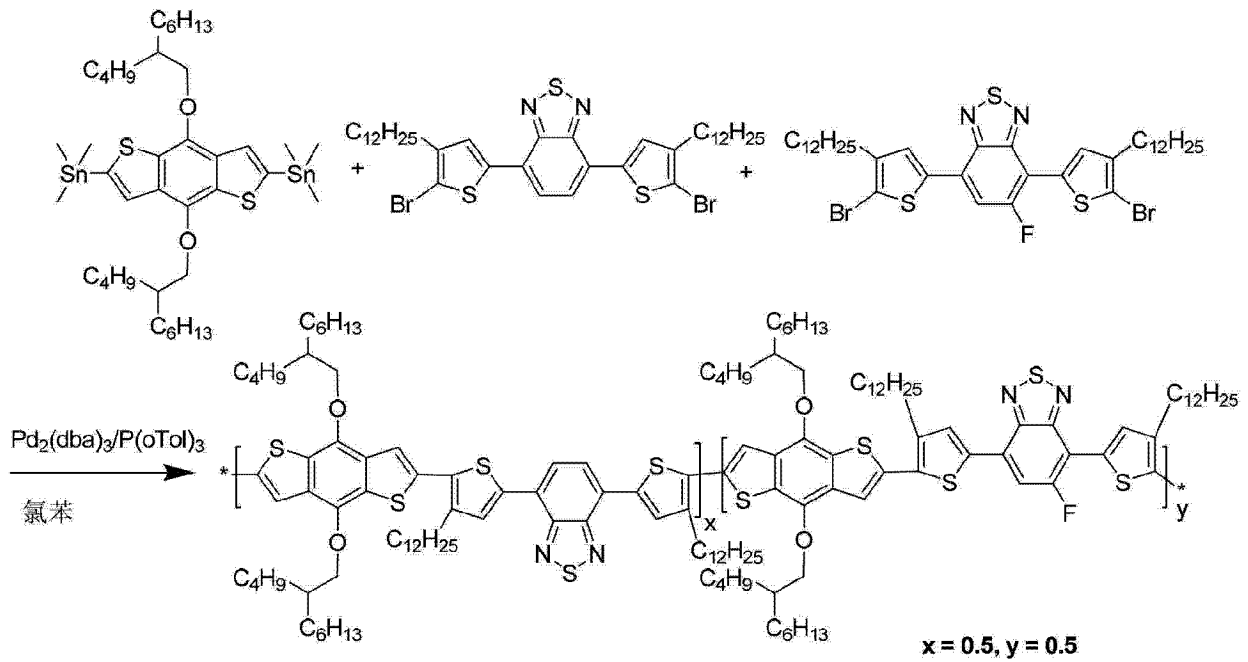
[0337]



[0338] 在氩气下,将 9-(1-辛基-壬基)-2,7-二-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二噁环戊硼烷-2-基)-9H-吡唑(65.8mg,0.1mmol)、4,7-二-(5-溴-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑(9.9mg,0.02mmol)、4,7-二-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-苯并[1,2,5]噻二唑(63.6mg,0.08mmol)、四乙基氢氧化铵溶液(在水中 20%)(0.6mL)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (4.6mg,5mol%) 以及三(邻甲苯基)膦(6.1mg,20mol%) 在无水的甲苯(4mL)中在一个圆底烧瓶中进行混合。然后在  $95^\circ\text{C}$  下将该混合物搅拌 29 小时。在冷却之后,将它倾倒入 MeOH(30mL)中并且过滤。在真空下干燥后,收集到一种红棕色固体(98mg,定量产率)。

[0339] 实例 2N:制备聚合物 9

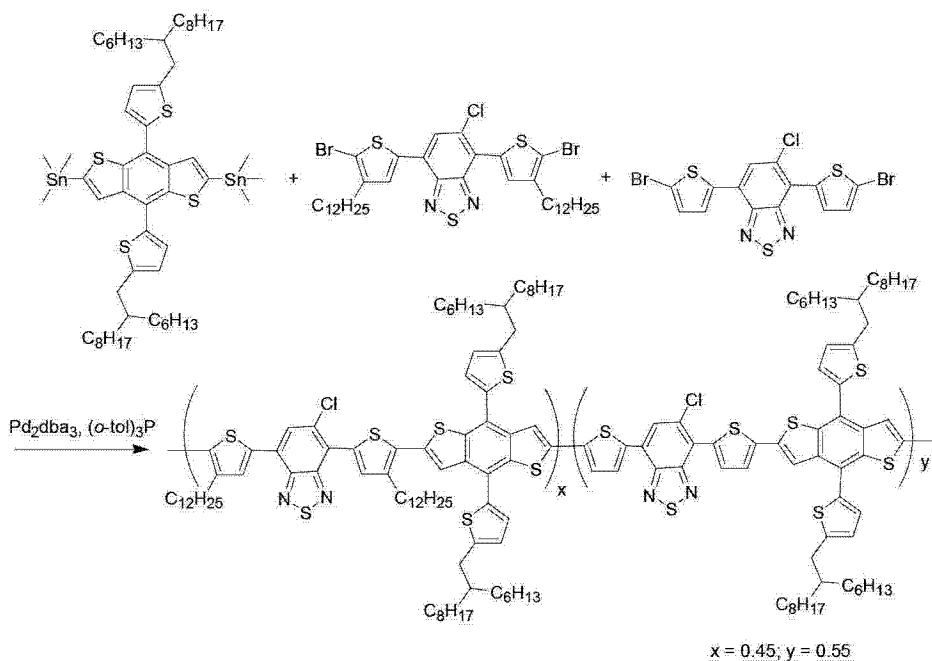
[0340]



[0341] 将 4,7-二-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5-氟-苯并[1,2,5]噻二唑(20.32mg, 0.025mmol)、4,7-二-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-苯并[1,2,5]噻二唑(19.87mg, 0.025mmol)、4,8-二-(2-丁基-辛基)-2,6-二-三甲基锡烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(44.23mg, 0.050mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (1.83mg, 2.0  $\mu\text{mol}$ ) 以及  $\text{P}(\text{o-Tol})_3$  (2.43mg, 8.0  $\mu\text{mol}$ ) 合并在一个 50mL 烧瓶中。用氩气净化该系统, 随后添加 10mL 的无水氯苯。在 132 $^\circ\text{C}$  下将该反应混合物加热 22 小时。在冷却至室温之后, 将该聚合物从甲醇中沉淀出来, 并且通过索格斯利特萃取用甲醇、乙酸乙酯、己烷以及二氯甲烷来进一步纯化。用二氯甲烷萃取产物, 并且在去除溶剂并在真空中干燥之后, 称重为 43mg (71.6% 产率)。

[0342] 实例 20: 制备聚合物 10A

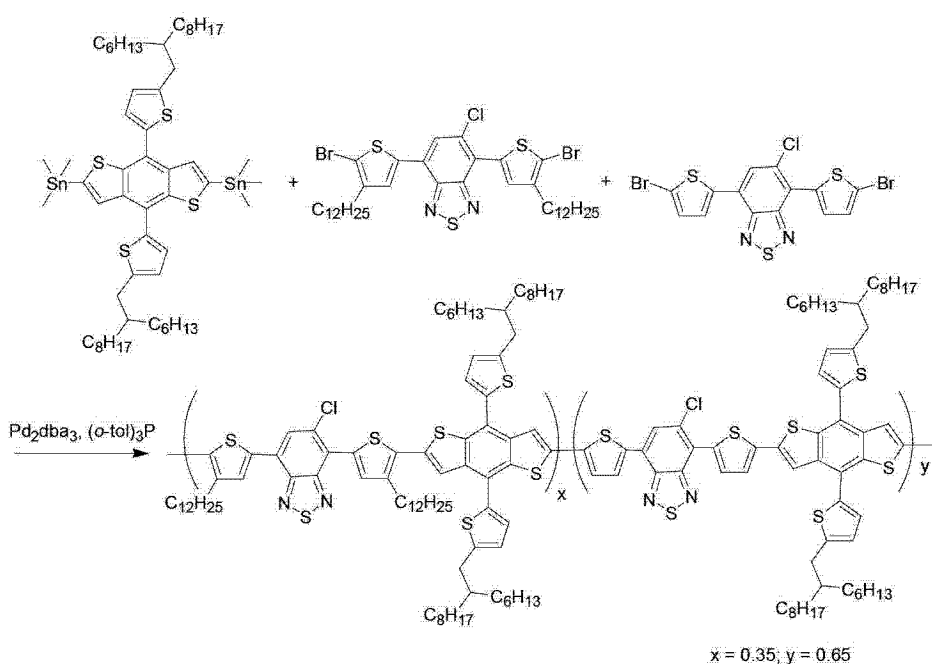
[0343]



[0344] 将 4,8-二[(2-己基癸基)氧基]-2,6-二(1,1,1-三甲基-锡烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(104.66mg,0.105mmol)、4,7-二(5-溴-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(27.10mg,0.055mmol)、4,7-二(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(37.32mg,0.045mmol)、Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (3.66mg,0.0042mmol)以及 P(o-tol)<sub>3</sub> (9.76mg,0.0336mmol)置于一个舒伦克烧瓶中。对该烧瓶进行脱气并且用氩气回填三次。注入无水氯苯(20mL),并且将该反应加热至 130° C,持续 18 小时。将该反应冷却至室温,并且将该烧瓶的内容物倾倒至甲醇(100mL)中。通过过滤收集沉淀物,并且将固体用甲醇萃取 3 小时,用乙酸乙酯萃取 3 小时,然后用二氯甲烷萃取 18 小时。最终,将聚合物萃取到氯仿中。将该氯仿溶液倾倒至甲醇中,并且再次通过过滤收集沉淀物,然后在真空下干燥从而得到聚合物(102mg,86.4%产率)。

[0345] 实例 2P:制备聚合物 10B

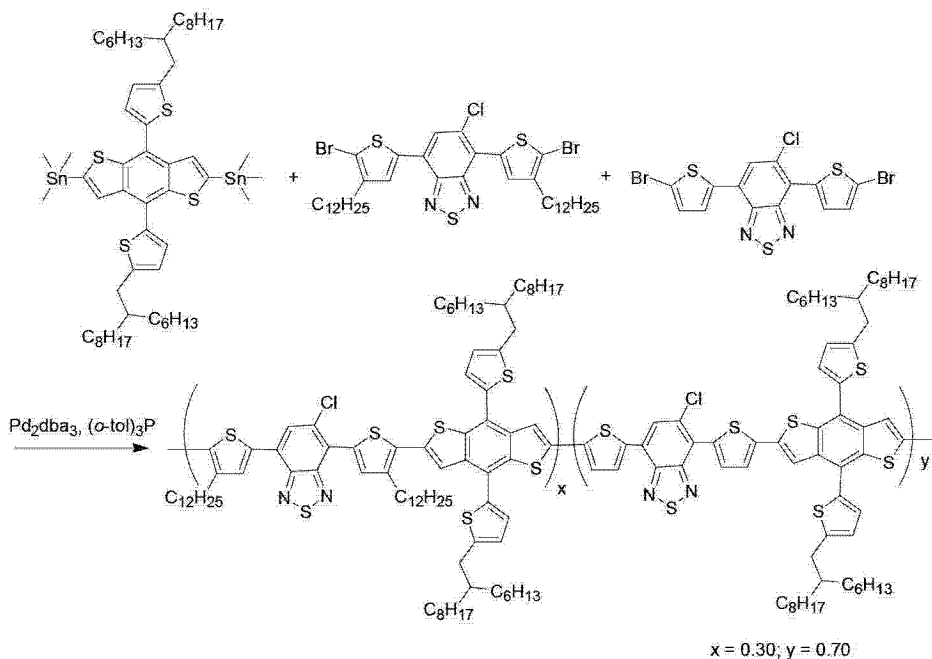
[0346]



[0347] 将 4,8-二[(2-己基癸基)氧基]-2,6-二(1,1,1-三甲基-锡烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(104.66mg,0.105mmol)、4,7-二(5-溴-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(27.10mg,0.055mmol)、4,7-二(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(37.32mg,0.045mmol)、Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (3.66mg,0.0042mmol)以及 P(o-tol)<sub>3</sub> (9.76mg,0.0336mmol)置于一个舒伦克烧瓶中。对该烧瓶进行脱气并且用氩气回填三次。注入无水氯苯(20mL),并且将该反应加热至 130° C,持续 18 小时。将该反应冷却至室温,并且将烧瓶的内容物倾倒至甲醇(100mL)中。通过过滤收集沉淀物,并且将固体用甲醇萃取 3 小时,用乙酸乙酯萃取 3 小时,然后用二氯甲烷萃取 18 小时。最终,将聚合物萃取到氯仿中。将该氯仿溶液倾倒至甲醇中,并且再次通过过滤收集沉淀物,然后在真空下干燥,从而得到该聚合物(102mg,86.4%产率)。

[0348] 实例 2Q:制备聚合物 10C

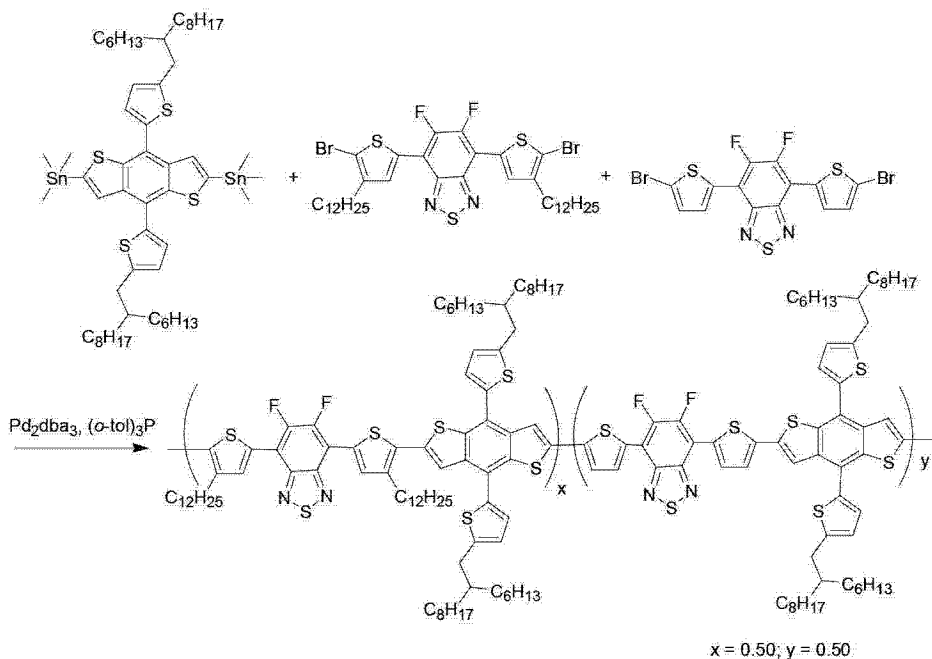
[0349]



[0350] 将 4,8-二[(2-己基癸基)氧基]-2,6-二(1,1,1-三甲基-锡烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(104.66mg,0.105mmol)、4,7-二(5-溴-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(34.49mg,0.07mmol)、4,7-二(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(24.88mg,0.03mmol)、 $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (3.66mg,0.0042mmol) 以及  $\text{P}(\text{o-tol})_3$  (4.86mg,0.0336mmol) 置于一个舒伦克烧瓶中。对该烧瓶进行脱气并且用氩气回填三次。注入无水氯苯(20mL),并且将该反应加热至  $130^\circ\text{C}$ ,持续 18 小时。将该反应冷却至室温,并且将该烧瓶的内容物倾倒至甲醇(100mL)中。通过过滤收集沉淀物,并且将固体用甲醇萃取 3 小时,用乙酸乙酯萃取 3 小时,然后用二氯甲烷萃取 18 小时。最终,将聚合物萃取到氯仿中。将该氯仿溶液倾倒至甲醇中,并且再次通过过滤收集沉淀物,然后在真空下干燥从而得到该聚合物(70.0mg,61.3%产率)。

[0351] 实例 2R:制备聚合物 11

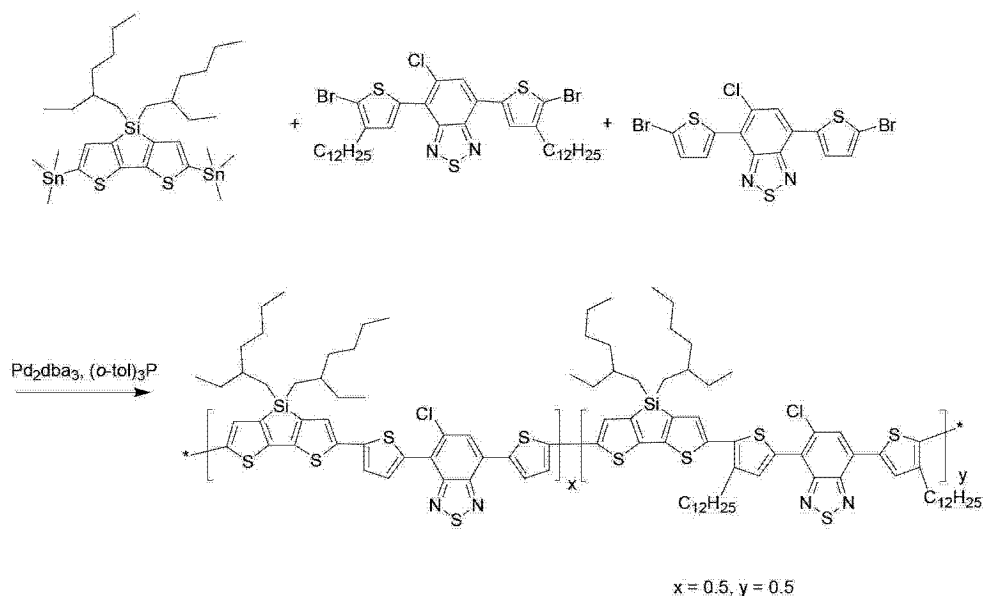
[0352]



[0353] 将 4,8-二[(2-己基癸基)氧基]-2,6-二(1,1,1-三甲基-锡烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(104.66mg,0.105mmol)、4,7-二(5-溴-2-噻吩基)-5,6-二氟-2,1,3-苯并噻二唑(24.71mg,0.050mmol)、4,7-二(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5,6-二氟-2,1,3-苯并噻二唑(41.54mg,0.050mmol)、 $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (3.66mg,0.0042mmol) 以及  $\text{P}(\text{o-tol})_3$  (9.76mg,0.0336mmol) 置于一个舒伦克烧瓶中。对该烧瓶进行脱气并且用氩气回填三次。注入无水氯苯(20mL),并且将该反应加热至  $130^\circ\text{C}$ ,持续 18 小时。将该反应冷却至室温,并且将该烧瓶的内容物倾倒至甲醇(100mL)中。通过过滤收集沉淀物,并且将固体用甲醇萃取 3 小时,用乙酸乙酯萃取 3 小时,然后用二氯甲烷萃取 18 小时。最终,将聚合物萃取到氯仿中。将该氯仿溶液倾倒至甲醇中,并且再次通过过滤收集沉淀物,然后在真空下干燥从而得到该聚合物(52mg,39.5%产率)。

[0354] 实例 2S:制备聚合物 12

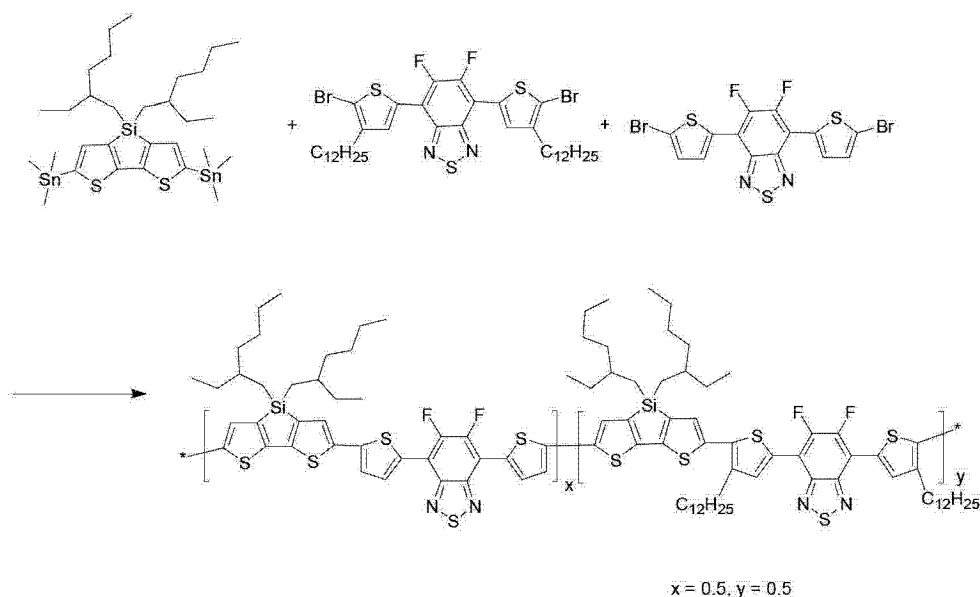
[0355]



[0356] 将 7,7-二-(2-乙基-己基)-2,5-二-三甲基锡烷基-7H-3,4-二噻-7-硅杂-环戊烷 [a] 并环戊二烯 (83.6mg, 0.112mmol)、4,7-二(5-溴-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑 (29.00mg, 0.059mmol)、4,7-二(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑 (39.93mg, 0.048mmol)、Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (3.92mg) 以及 P(o-tol)<sub>3</sub> (5.20mg) 置于一个舒伦克烧瓶中。对该烧瓶进行脱气并且用氩气回填三次。注入无水氯苯 (20mL), 并且将该反应加热至 130° C, 持续 18 小时。将该反应冷却至室温, 并且将该烧瓶的内容物倾倒入至甲醇 (100mL) 中。通过过滤收集沉淀物, 并且将固体用甲醇萃取 3 小时, 用乙酸乙酯萃取 3 小时, 然后用二氯甲烷萃取 18 小时。最终, 将聚合物萃取到氯仿中。将氯仿溶液倾倒入至甲醇中, 并且再次通过过滤收集沉淀物, 然后在真空下干燥从而得到该聚合物 (75mg, 72.8%)。

[0357] 实例 2T: 制备聚合物 13

[0358]



[0359] 将 7,7-二-(2-乙基-己基)-2,5-二-三甲基锡烷基-7H-3,4-二噻-7-硅杂-环戊烷 [a] 并环戊二烯 (59.55mg, 0.08mmol)、4,7-二(5-溴-2-噻吩基)-5,6-二氟-2,1,3-苯并噻二唑 (19.8mg, 0.04mmol)、4,7-二(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5,6-二氟-2,1,3-苯并噻二唑 (33.2mg, 0.04mmol)、Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (2.93mg) 以及 P(o-tol)<sub>3</sub> (3.89mg) 置于一个舒伦克烧瓶中。对该烧瓶进行脱气并且用氩气回填三次。注入无水氯苯 (16mL), 并且将该反应加热至 130° C, 持续 18 小时。将该反应冷却至室温, 并且将该烧瓶的内容物倾倒入至甲醇 (100mL) 中。通过过滤收集沉淀物, 并且将固体用甲醇萃取 3 小时, 用乙酸乙酯萃取 3 小时, 然后用二氯甲烷萃取 18 小时。最终, 将聚合物萃取到氯仿中。将该氯仿溶液倾倒入至甲醇中, 并且再次通过过滤收集沉淀物, 在真空下干燥从而得到该聚合物 (38mg, 51.6%)。

[0360] 实例 3- 器件制作和表征

[0361] 制作并且表征了并入根据本传授内容的多种共轭聚合物的光伏器件。在器件制作之前, 被图案化的涂覆有 ITO 的玻璃基板通过依次在洗涤剂、去离子水、丙酮以及异丙基醇中进行超声处理和 UV- 臭氧处理 15 分钟来进行清洁。从一种水溶液 (世泰科公司 (HC Stark), Baytron AI4083) 在涂覆有 ITO 的玻璃基板上旋转涂覆约 40nm 厚的一个 PEDOT:PSS

层,接着在空气中在 150° C 下烘烤 30 分钟。在各种溶剂中并且在不同的聚合物:富勒烯比值下,制备包括 C60-PCBM (购自 Nano-C 公司)和根据本传授内容的一种聚合物两者的溶液。将该聚合物 /PCBM 溶液旋转涂覆在该 PEDOT:PSS 层的上部。测试各种层的厚度。为完成该器件的制作,在约  $10^{-6}$  托的真空下依次热沉积一个氟化锂 (LiF) 薄层 (约 0.6nm) 和一个铝薄层 (约 100nm)。该器件的活性区域为  $0.93\text{cm}^2$ 。然后,在手套箱中使用 EPO-TEK OG112-6UV 可固化环氧树脂 (环氧树脂技术公司 (Epoxy Techn010gy)) 用一个盖玻璃将该器件封装起来。

[0362] 在空气中测试这些样品器件的光伏特征。通过一个吉时利 2400 源测量单元来获得电流-电压 (I-V) 曲线。在模拟的 AM1.5G 辐照度 ( $100\text{mWcm}^{-2}$ ) 下,使用带有一个空气质量 1.5 全局过滤器的氙灯太阳模拟器 (理波 91160A300WA 类太阳模拟器,2 英寸 × 2 英寸的均一光束) 来测量光电流。使用一个具有彩色滤光片的 NREL 校正的硅光电二极管来设定光强度。使用理波公司 (Newport) 的 QE 设备来测量外部量子效率。来自一个氙灯 (300W)、穿过一个单色器 (理波公司,Comerstone260) 的入射光被聚焦在该电池的活性区域上。使用一个电流前置放大器 (理波公司,70710QE) 和一个锁定放大器 (理波公司,70105 双通道 Merlin) 来测量输出电流。经过校正的硅二极管 (理波 70356) 被用作参比。

[0363] 结果被报告在下表 1 中。

[0364] 表 1:用代表性聚合物制作的太阳能电池的性能数据

[0365]

材料	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [mA / $\text{cm}^2$ ]	FF [%]	效率 [%]
聚合物 1B	0.85	10.4	68.2	6.00
聚合物 2	0.81	6.1	46.1	2-3
聚合物 4	0.68	8	47.7	2.6
聚合物 6A	0.82	12.03	66.0	6.51
聚合物 12	0.60	3.4	33.0	0.7
聚合物 13	0.62	9.1	64.7	3.6

[0366] 在不脱离本传授内容的精神或基本特征的情况下,本传授内容涵盖其他特定形式的实施例。因此,前述的实施例在所有方面均应被认为是说明性的,而并非对在此所述的本传授内容进行限制。因此,本发明的范围是由所附的权利要求书而不是由前述的说明书指明的,并且在本权利要求书的等同的意义和范围内的所有变化是旨在被包含在本发明中的。

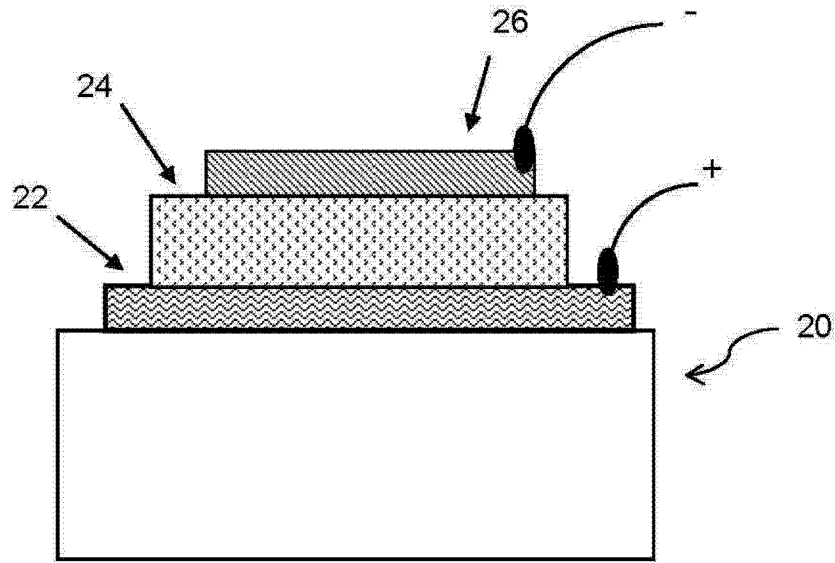


图 1

专利名称(译)	共轭聚合物和其在光电子器件中的用途		
公开(公告)号	<a href="#">CN103229322A</a>	公开(公告)日	2013-07-31
申请号	CN201180053112.8	申请日	2011-10-22
[标]申请(专利权)人(译)	天光材料科技股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	破立纪元有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	破立纪元有限公司		
[标]发明人	朱正国 潘华龙 M·椎斯 H·乌斯塔 吕少峰 A·菲奇提		
发明人	朱正国 潘华龙 M·椎斯 H·乌斯塔 吕少峰 A·菲奇提		
IPC分类号	H01L51/00		
CPC分类号	C08G75/06 H01L51/0036 H01L51/0043 H01L51/4253 H01L51/0094 H01L51/0035 Y02E10/549 C08G61/123 C08G2261/124 C08G2261/1412 C08G2261/1424 C08G2261/146 C08G2261/3223 C08G2261/3243 C08G2261/3246 C08G2261/344 C08G2261/364 C08G2261/414 C08G2261/512 C08G2261/794 C08G2261/91 C08G2261/92 C08G2261/95 H01L51/5012 H01L51/5048		
代理人(译)	崔华		
优先权	61/405870 2010-10-22 US		
其他公开文献	CN103229322B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

在此披露了某些聚合化合物和它们作为有机半导体在有机和杂化光学器件、光电子器件和/或电子器件如光伏电池、发光二极管、发光晶体管以及场效应晶体管中的用途。所披露的化合物可以提供改进的器件性能，例如当用于光伏电池或晶体管时如通过功率转换效率、填充因子、开路电压、场效应迁移率、开/关电流比和/或空气稳定性所测量。所披露的化合物在常见溶剂中可以具有良好的溶解性，从而能够经由溶液法制作器件。

