



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I506053 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099129943

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 03 日

(51)Int. Cl.：

*C08G61/12 (2006.01)**C07D495/04 (2006.01)**C07D497/22 (2006.01)**C07D207/12 (2006.01)**C07F7/08 (2006.01)**H01L31/0216(2014.01)**H01L51/30 (2006.01)*

(30)優先權：2009/09/04

美國

61/240,137

2009/09/11

美國

61/241,813

2009/10/02

美國

61/248,335

2009/12/22

美國

61/289,314

2009/12/29

美國

61/290,844

2010/02/23

美國

61/307,387

2010/09/01

美國

12/874,163

(71)申請人：索爾維美國有限公司 (美國) SOLVAY USA INC. (US)

美國

(72)發明人：席納 伊連那 E SHEINA, ELENA E. (KZ)；布朗 克里斯多福 T BROWN,

CHRISTOPHER T. (US)；葛倫尼爾 克里斯多夫 瑞恩 葛斯頓 (FR)；蘭迪斯

查德 LANDIS, CHAD (US)；桂葉 艾塔 GUEYE, ATTA (SN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

WO 2008/127029A1

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：31 項 圖式數：8 共 244 頁

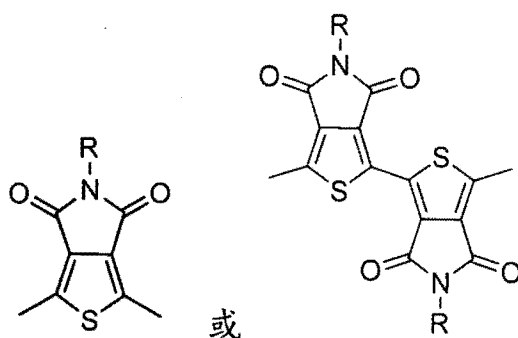
(54)名稱

包含光伏打電池及以二酮為主之聚合物之有機電子裝置及聚合物

ORGANIC ELECTRONIC DEVICES AND POLYMERS, INCLUDING PHOTOVOLTAIC CELLS AND DIKETONE-BASED POLYMERS

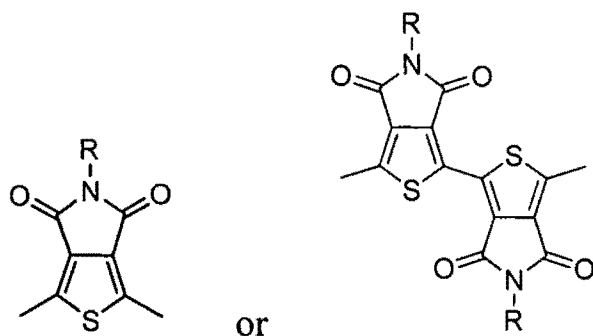
(57)摘要

本發明係關於可用於有機電子裝置及光伏打電池之 p 型材料中之聚合物。本發明亦係關於包含以下結構之化合物、單體、二聚體、三聚體及聚合物：



可達成良好光伏打效率及壽命。R 基團可提供溶解性、環境穩定性以及光譜特性及/或電子特性之微調。可製備促成多個能帶隙及寬且強吸收之不同聚合物微觀結構。羰基可與鄰近噻吩環相互作用以為主鏈提供剛性，誘導平面性且降低及/或消除分子內鏈扭轉缺陷。包含苯并二噻吩及/或苯并噻二唑結構之聚合物可展示尤其高之效能。

Polymers which can be used in p-type materials for organic electronic devices and photovoltaic cells. Compounds, monomers, dimers, trimers, and polymers comprising:



Good photovoltaic efficiency and lifetime can be achieved. The R group can provide solubility, environmental stability, and fine tuning of spectroscopic and/or electronic properties. Different polymer microstructures can be prepared which encourage multiple band gaps and broad and strong absorptions. The carbonyl can interact with adjacent thiophene rings to provide backbone with rigidity, induce planarity, and reduce and/or eliminate intramolecular chain twisting defects. Polymers comprising benzodithiophene and/or benzothiadiazole structures can show particularly high performance.

(無元件符號說明)

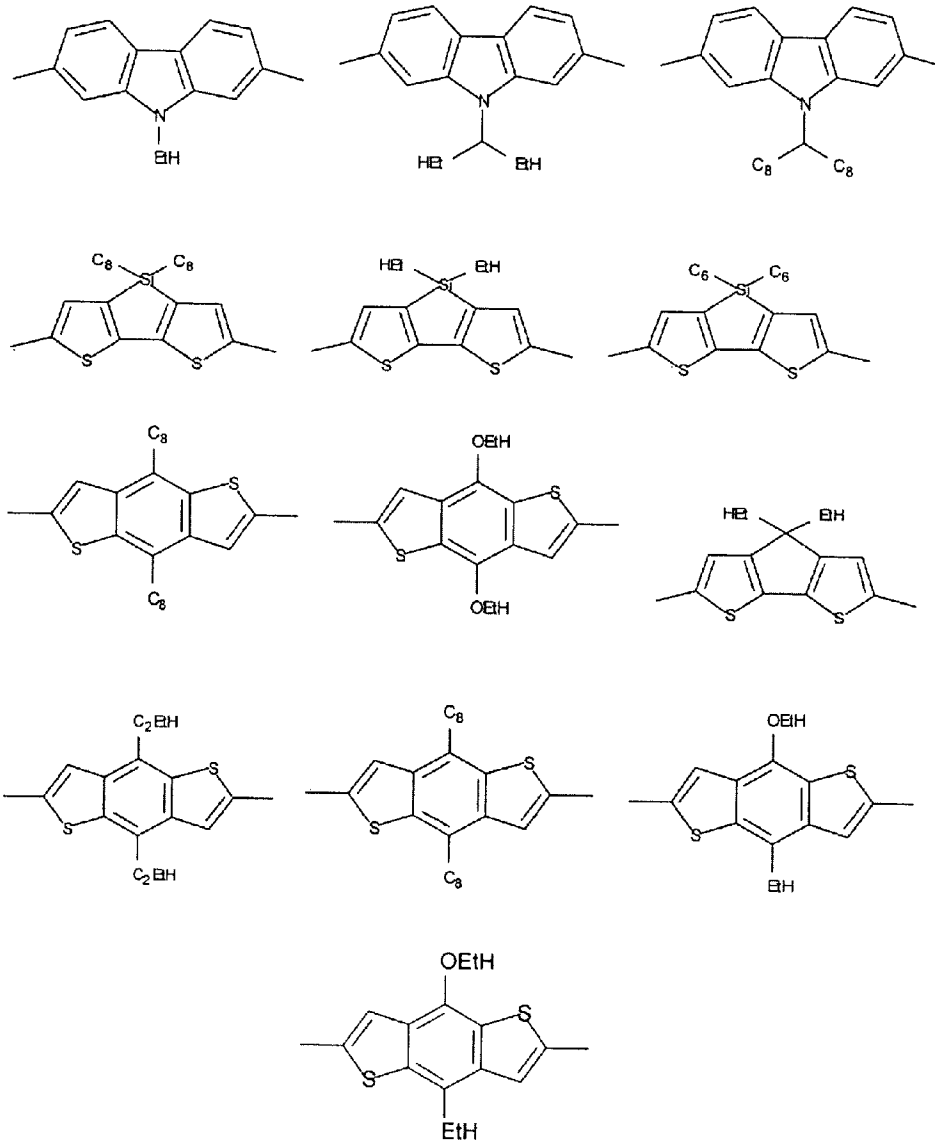


圖 1

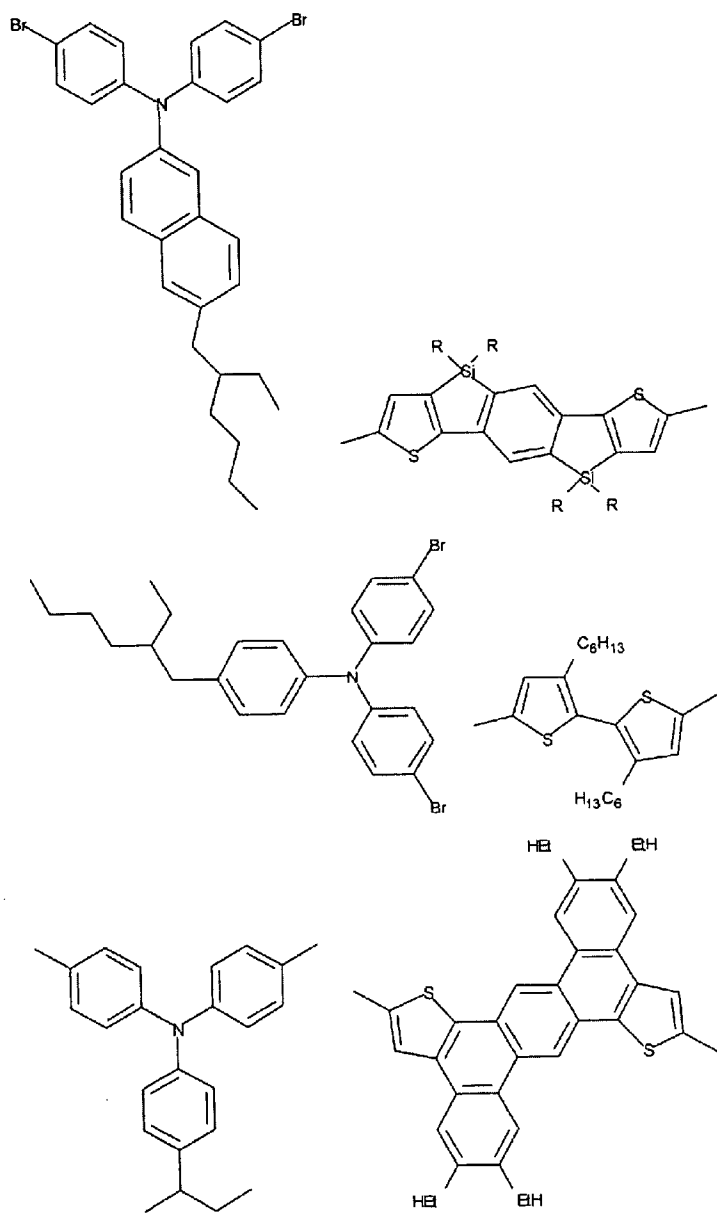


圖1 (續)

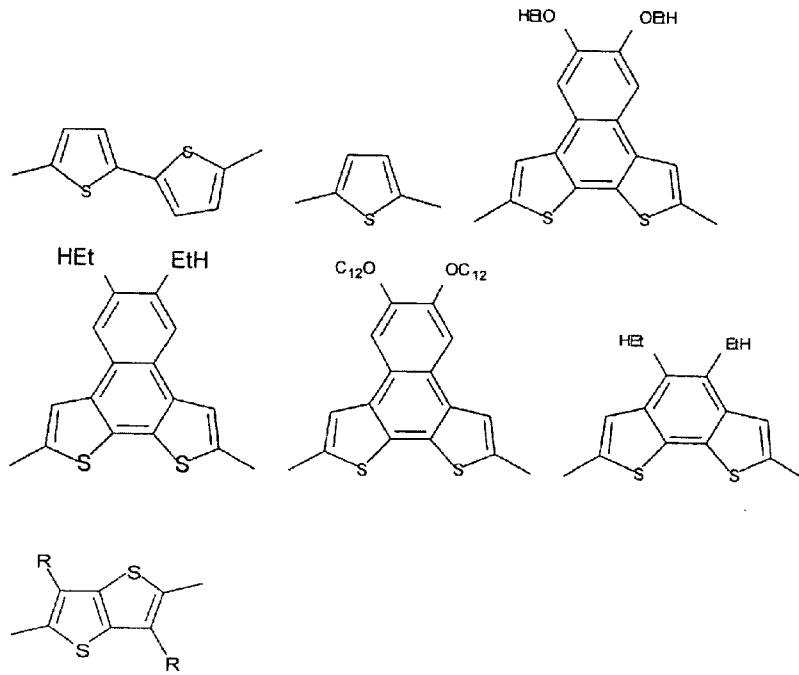


圖1 (續)

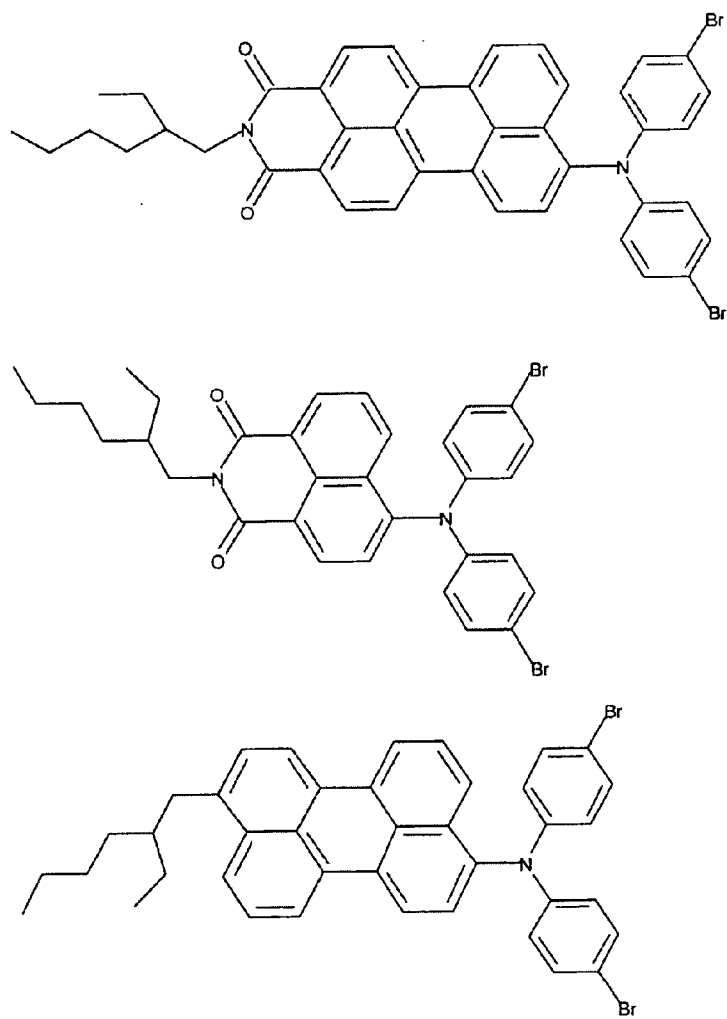


圖1 (續)

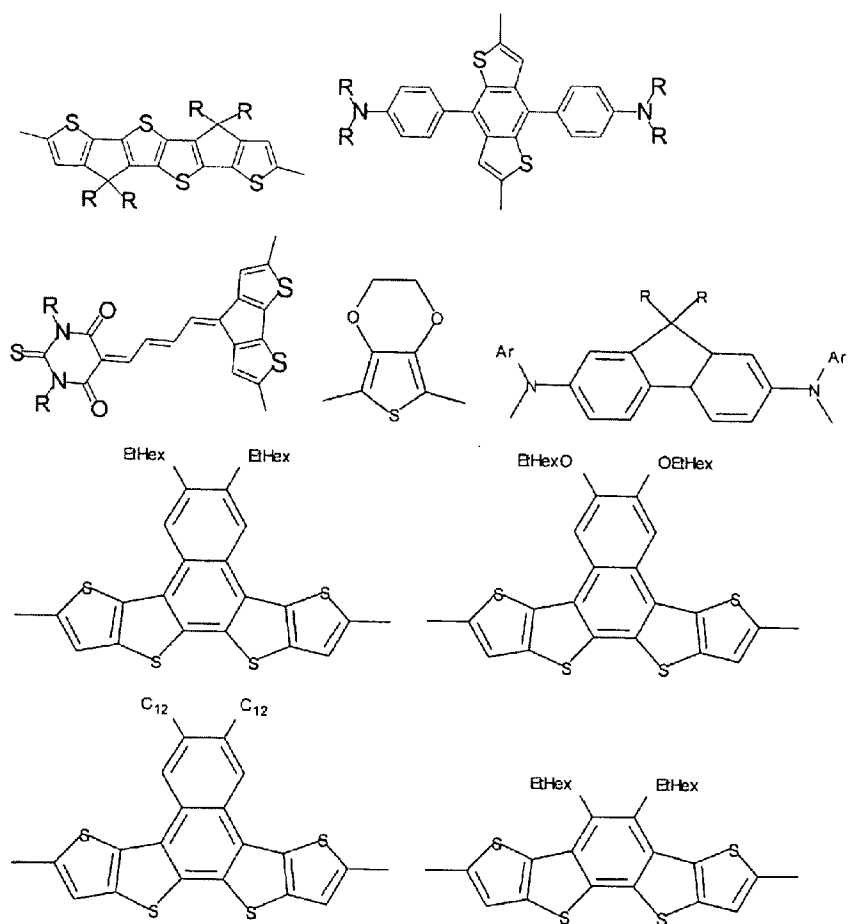
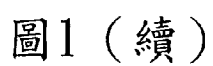
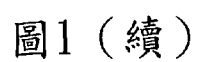


圖1 (續)



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99129943

※申請日：99 9 3

※IPC 分類：C07D, H01L

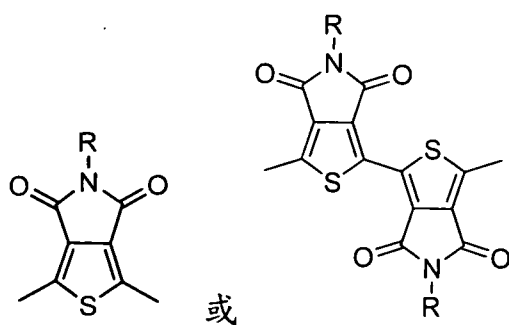
一、發明名稱：(中文/英文)

包含光伏打電池及以二酮為主之聚合物之有機電子裝置及聚合物

ORGANIC ELECTRONIC DEVICES AND POLYMERS, INCLUDING PHOTOVOLTAIC CELLS AND DIKETONE-BASED POLYMERS

二、中文發明摘要：

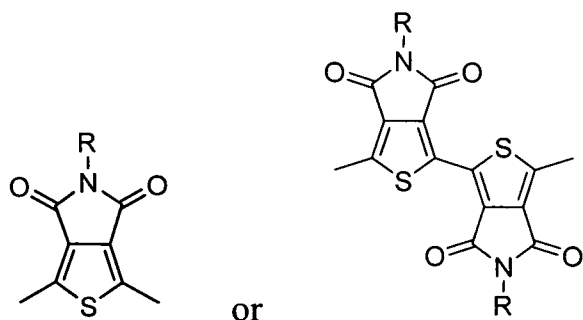
本發明係關於可用於有機電子裝置及光伏打電池之p型材料中之聚合物。本發明亦係關於包含以下結構之化合物、單體、二聚體、三聚體及聚合物：



可達成良好光伏打效率及壽命。R基團可提供溶解性、環境穩定性以及光譜特性及/或電子特性之微調。可製備促成多個能帶隙及寬且強吸收之不同聚合物微觀結構。羰基可與鄰近噻吩環相互作用以為主鏈提供剛性，誘導平面性且降低及/或消除分子內鏈扭轉缺陷。包含苯并二噻吩及/或苯并噻二唑結構之聚合物可展示尤其高之效能。

三、英文發明摘要：

Polymers which can be used in p-type materials for organic electronic devices and photovoltaic cells. Compounds, monomers, dimers, trimers, and polymers comprising:



Good photovoltaic efficiency and lifetime can be achieved. The R group can provide solubility, environmental stability, and fine tuning of spectroscopic and/or electronic properties. Different polymer microstructures can be prepared which encourage multiple band gaps and broad and strong absorptions. The carbonyl can interact with adjacent thiophene rings to provide backbone with rigidity, induce planarity, and reduce and/or eliminate intramolecular chain twisting defects. Polymers comprising benzodithiophene and/or benzothiadiazole structures can show particularly high performance.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

此申請案主張2009年9月4日申請之美國臨時申請案第61/240,137號；2009年9月11日申請之61/241,813；2009年10月2日申請之61/248,335；2009年12月22日申請之61/289,314；2009年12月29日申請之61/290,844；及2010年2月23日申請之61/307,387之優先權，該等文獻以全文引用的方式併入本文中。

【先前技術】

需要提供包含較佳太陽能電池或光伏打裝置之較佳電子及光子裝置。若該等裝置之一些態樣係以有機材料為主，包含有機聚合物，則可降低成本。

詳言之，需要提供用於有機光伏打裝置之較佳活性層。此等活性層可包含p型材料與n型材料之組合。p型材料可為共軛聚合物。聚物理論上應滿足多種化學-物理特性，諸如溶解性、可加工性、良好的薄膜形成、適當吸收特性、適當HOMO/LUMO(分子軌域及能階)、能帶隙、電荷載流子移動力及其他特性。然而，可能難以達到特性組合，且使一個特性增益可能導致另一個特性受損。

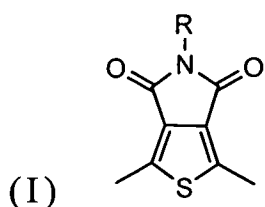
對於有機光伏打技術之綜述，參見例如Sun及Saraciftci(編), Organic Photovoltaics, Mechanisms, Materials, and Devices, CRC, 2005。

【發明內容】

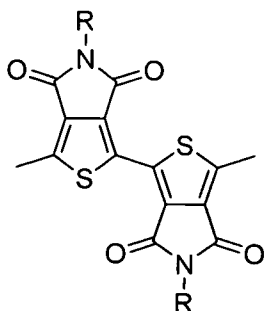
本文提供之實施例包含例如組合物、裝置及製造及使用其之方法。組合物包含例如單體、寡聚物及聚合物組合物

以及墨水調配物。組合物亦可包含藉由特定製程製備之彼等組合物。裝置包含包括光伏打及/或太陽能電池裝置之模組及裝置，其包含複數個光伏打及/或太陽能電池裝置。可製備經塗佈基板，其中基板具剛性或可撓性。

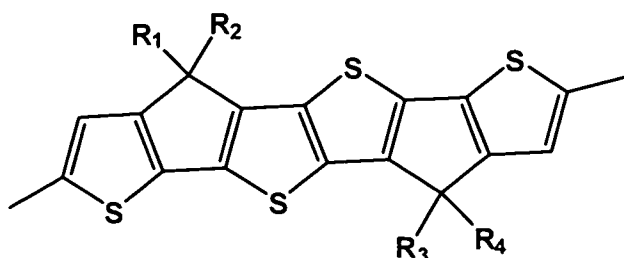
舉例而言，一實施例提供一種裝置，其包含：至少一個陰極；至少一個陽極；及至少一個安置於該陰極與該陽極之間且包含至少一種p型材料及至少一種n型材料之光伏打活性層，其中該p型材料包含至少一種包含以下主鏈部分之聚合物：



結構I可為例如以下結構之一部分：

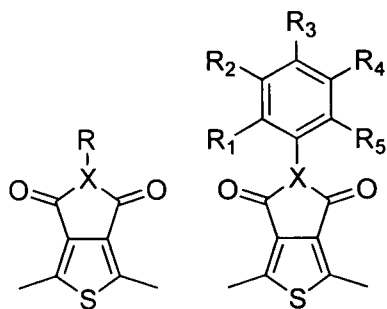


聚合物亦可包含例如：

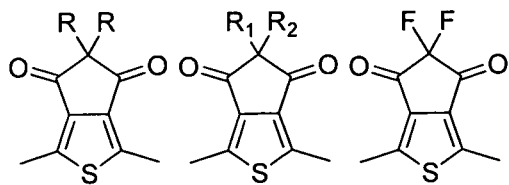


其中R1、R2、R3及R4獨立地為氫或增溶基。

在另一實施例中，聚合物包含至少一種以下結構：

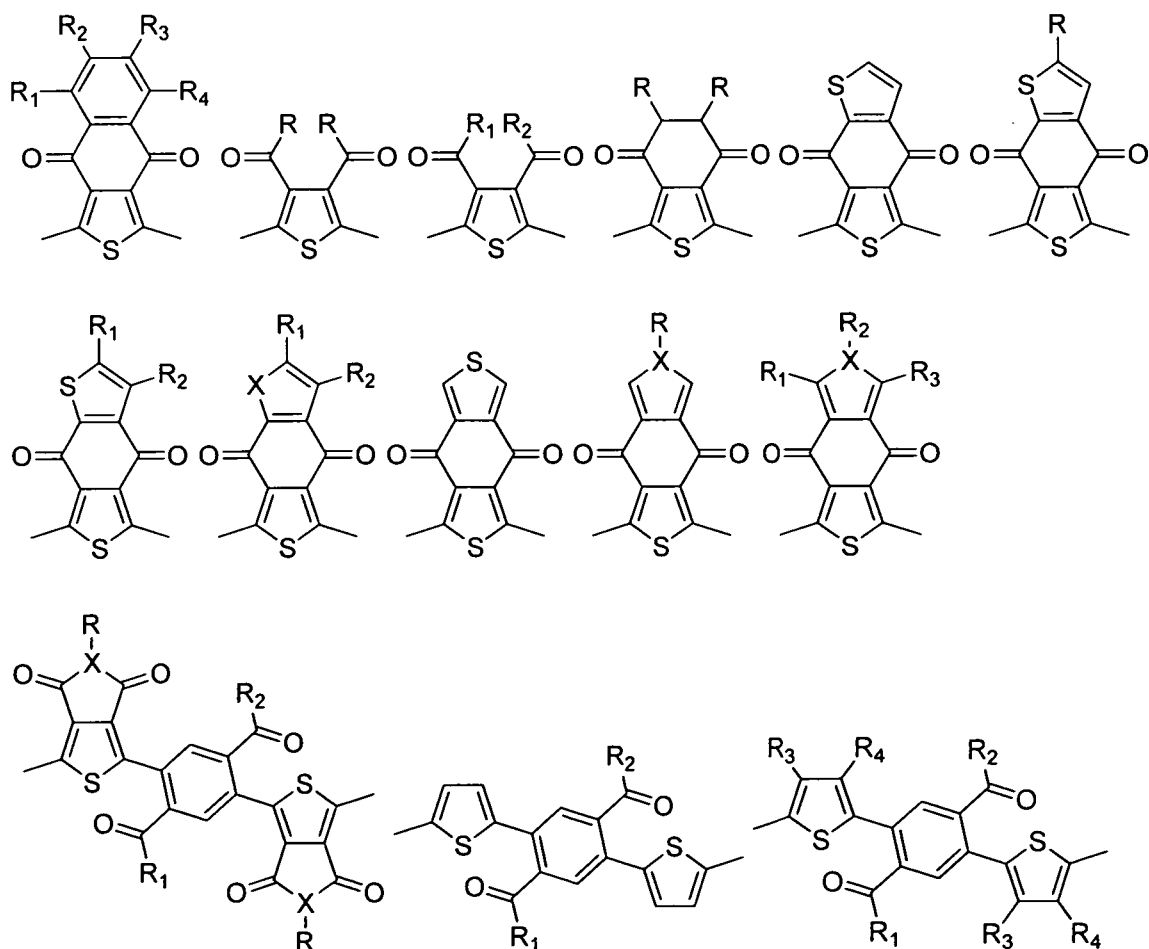


在另一實施例中，聚合物包含至少一種以下結構：

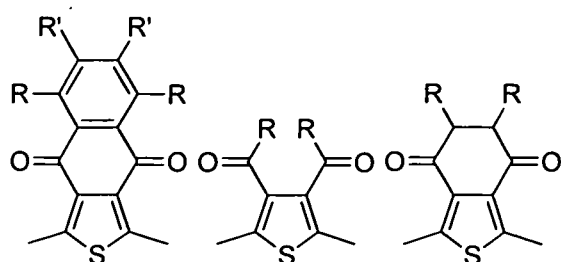


其中R、R1及/或R2可獨立地為增溶基或氫。

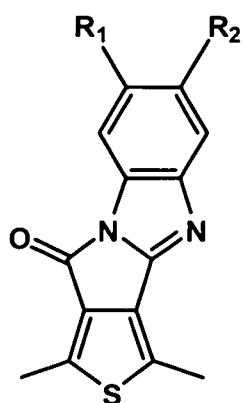
在另一實施例中，聚合物包含至少一種以下結構：



在另一實施例中，聚合物包含至少一種以下結構：



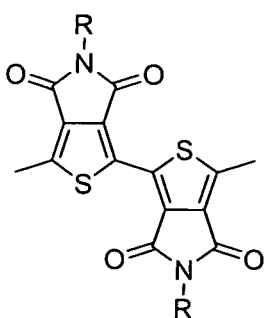
在另一實施例中，p型材料包含至少一種以下結構：



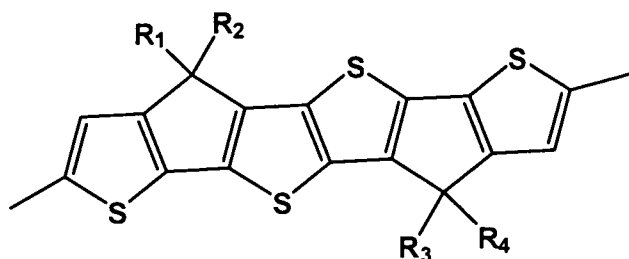
其中R1及R2獨立地為氫或增溶基。

在另一實施例中，聚合物包含至少一種芳基胺。在另一實施例中，聚合物包含至少一個其他供體或受體。供體-受體聚合物可具有至少三個作為供體及/或受體之部分。

另一實施例提供包含以下結構之單體、寡聚物或聚合物：

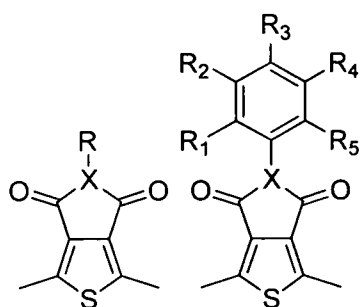


另一實施例提供包含以下結構之單體、寡聚物或聚合物：

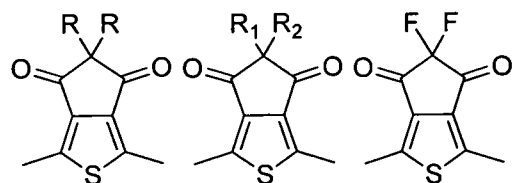


其中 R₁、R₂、R₃ 及 R₄ 獨立地為氫或增溶基。

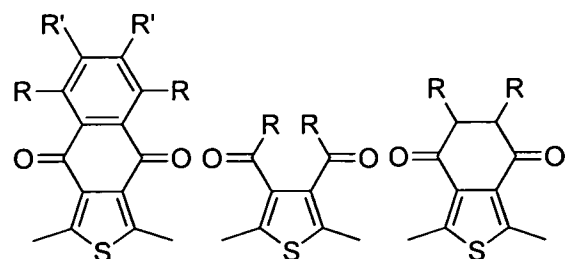
另一實施例提供包含以下結構之單體、寡聚物或聚合物：



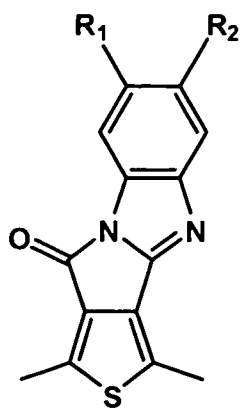
另一實施例提供包含以下結構之單體、寡聚物或聚合物：



另一實施例提供包含以下結構之單體、寡聚物或聚合物：

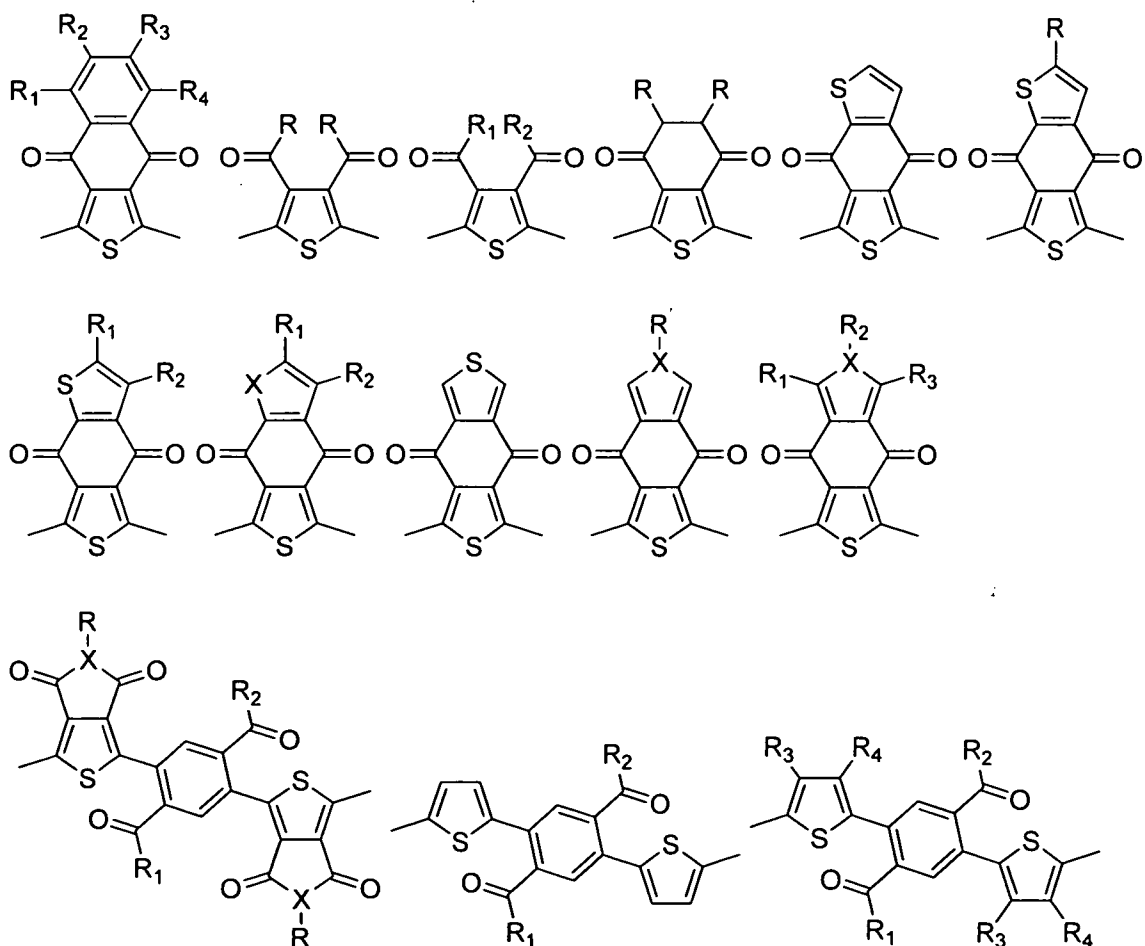


另一實施例提供包含以下結構之單體、寡聚物或聚合物：

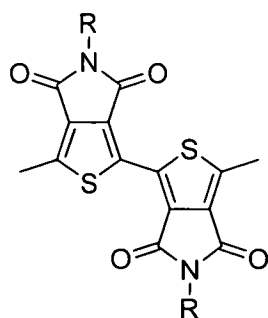


其中R1及R2獨立地為氫或增溶基。

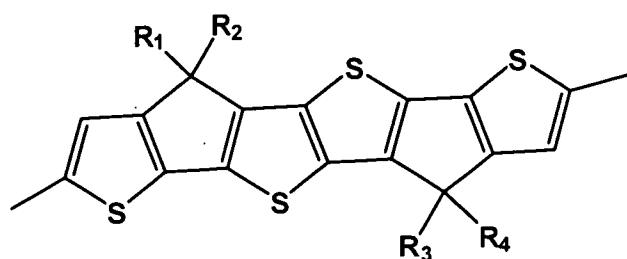
另一實施例提供包含以下結構之單體、寡聚物或聚合物：



另一實施例提供包含至少一種包含以下結構之供體-受體聚合物之組合物：

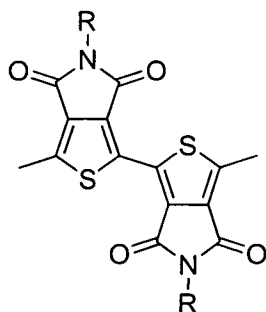


其中R為增溶基。另一實施例提供另外包含至少一種苯并二噻吩之聚合物。另一實施例提供另外包含以下結構之聚合物：

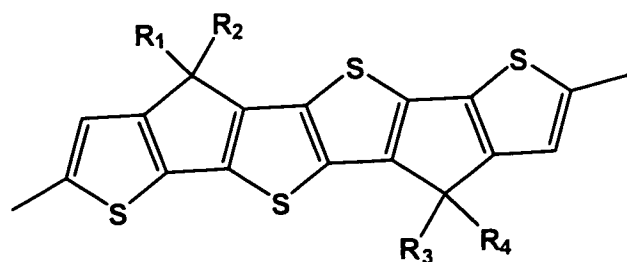


其中R1、R2、R3及R4獨立地為氫或增溶基。

另一實施例提供包含至少一種包含以下結構之寡聚物或聚合物之墨水組合物：

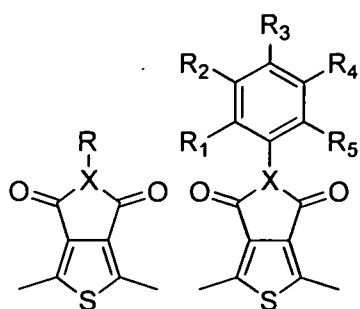


另一實施例提供包含至少一種包含以下結構之寡聚物或聚合物之墨水組合物：

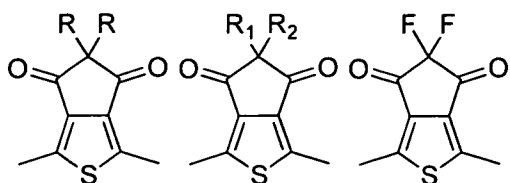


其中R1、R2、R3及R4獨立地為氫或增溶基。

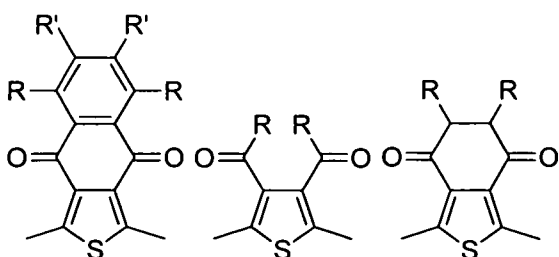
另一實施例提供包含至少一種包含以下結構之寡聚物或聚合物之墨水組合物：



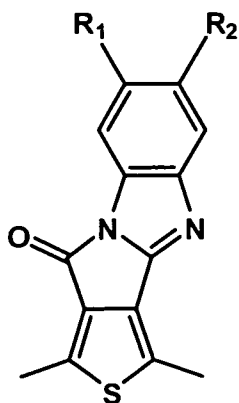
另一實施例提供包含至少一種包含以下結構之寡聚物或聚合物之墨水組合物：



另一實施例提供包含至少一種包含以下結構之寡聚物或聚合物之墨水組合物：

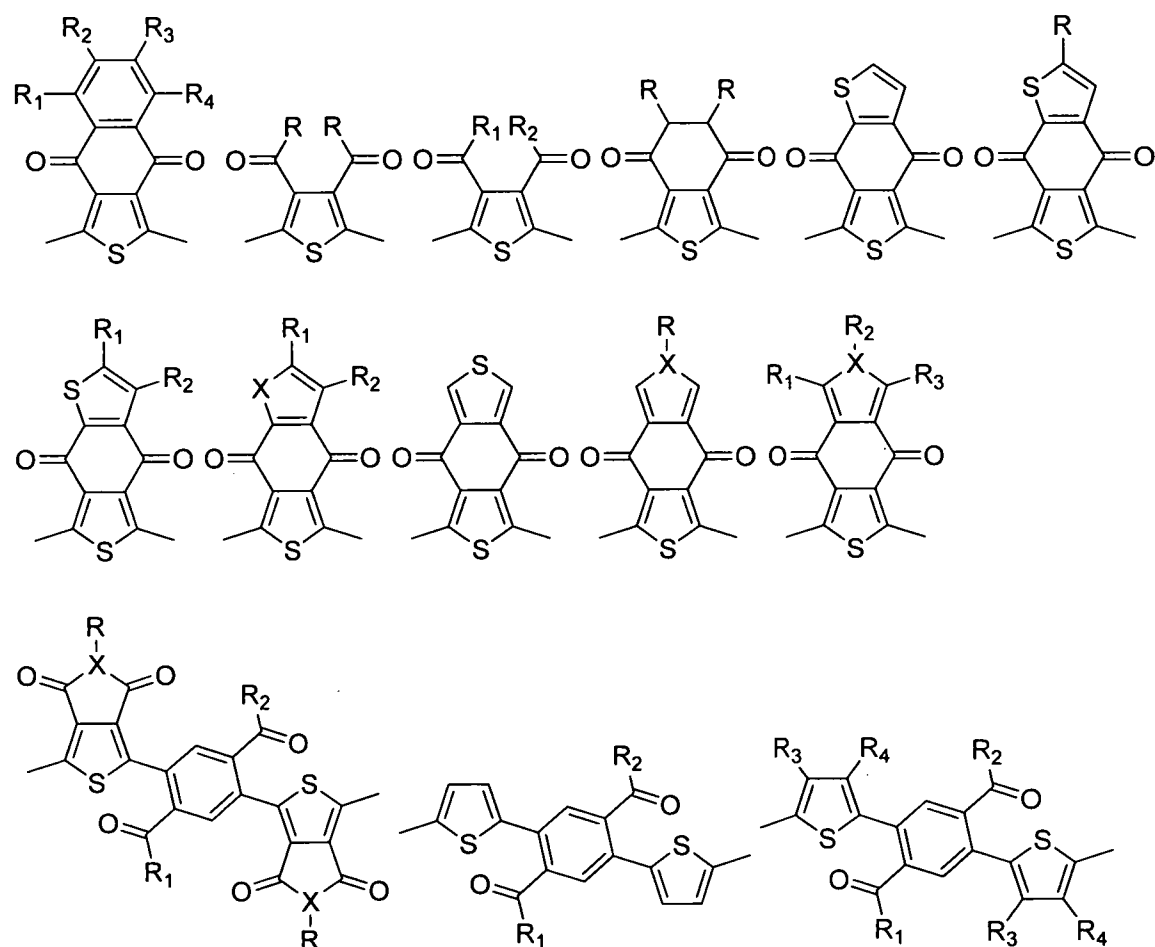


另一實施例提供包含至少一種包含以下結構之寡聚物或聚合物之墨水組合物：



其中 R1 及 R2 獨立地為氫或增溶基。

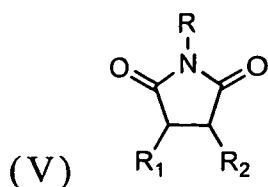
另一實施例提供包含至少一種包含以下結構之寡聚物或聚合物之墨水組合物：



另一實施例提供包含供體-受體結構之聚合物，且其中該聚合物包含相同總量之供體及受體，但該聚合物包含 (i) 至少一個第一受體及至少一個第二受體，且第一受體與第二受體之量不相同，或 (ii) 至少一個第一供體及至少一個第二供體，且第一供體與第二供體之量不相同。另一實施例提供包含 D1-D1-A1-A1 供體-受體結構之聚合物。

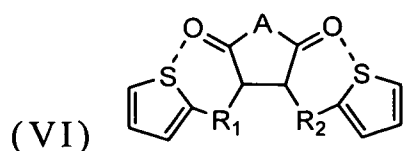
另一實施例提供一種裝置，其包含：至少一個陰極；至少一個陽極；及至少一個安置於該陰極與該陽極之間且包

含至少一種p型材料及至少一種n型材料之光伏打活性層，其中該p型材料包含至少一種包含以下主鏈部分之聚合物：



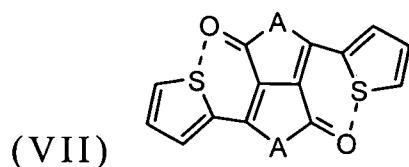
其中部分V經由R₁及R₂基團二價連接至聚合物主鏈，且R₁及R₂基團形成環。

另一實施例提供一種裝置，其包含：至少一個陰極；至少一個陽極；及至少一個安置於該陰極與該陽極之間且包含至少一種p型材料及至少一種n型材料之光伏打活性層，其中該p型材料包含至少一種包含以下主鏈部分之聚合物：



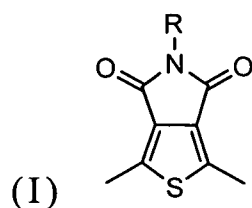
其中A可為雜原子，且其中部分VI經由連接至R₁及R₂基團之所示噻吩環二價連接至聚合物主鏈，且R₁及R₂基團形成環。

一實施例亦提供一種裝置，其包含：至少一個陰極；至少一個陽極；及至少一個安置於該陰極與該陽極之間且包含至少一種p型材料及至少一種n型材料之光伏打活性層，其中該p型材料包含至少一種包含以下主鏈部分之聚合物：



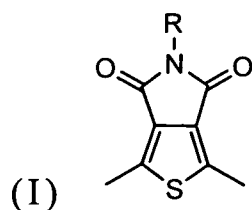
其中A可為雜原子，且其中部分VII經由所示噻吩環連接至聚合物主鏈。

至少另一實施例包含一種裝置，其包含：至少一個陰極；至少一個陽極；至少一個安置於該陰極與該陽極之間且包含至少一種p型材料及至少一種n型材料之光伏打活性層，其中該p型材料包含至少一種包含供體-受體結構之聚合物，該供體-受體結構包含第一受體主鏈部分：



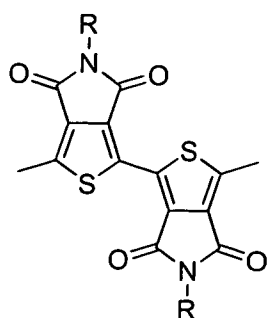
且其中該供體包含至少一個苯并二噻吩結構，且該聚合物包含至少一個不為(I)之第二受體。

另一實施例包含一種裝置，其包含：至少一個陰極；至少一個陽極；至少一個安置於該陰極與該陽極之間且包含至少一種p型材料及至少一種n型材料之光伏打活性層，其中該p型材料包含至少一種包含供體-受體結構之聚合物，該供體-受體結構包含第一受體主鏈部分：



且該聚合物包含至少一個不為(I)且包含苯并噻二唑結構之第二受體。

其他實施例包括組合物及裝置，其中結構I為以下結構之一部分：



其他實施例包括本文所述之單體、二聚體、三聚體、寡聚物及聚合物組合物以及包含其之墨水組合物。可製備經塗佈基板，其中該基板為任何固體表面，包括例如玻璃、陶瓷、金屬及聚合物。

其他實施例包括製造及使用本文所述聚合物組合物之方法，以及製造及使用本文所述裝置及其他物品之方法。

至少一個實施例之至少一個優點為良好的光伏打效能，包括效率(包括功率轉換效率)、填充因子、開路電壓及/或短路電流及其組合。至少一個實施例之至少一個其他優點為改良的壽命及環境穩定性。至少一個實施例之至少一個其他優點為高莫耳吸收率，有時稱為 α 及/或莫耳吸收/消光係數。至少一個實施例之至少一個其他優點為具有電子振動結構或特徵之吸收概況。此可提供(例如)較寬吸收帶。在固態或溶液狀態下可觀測到電子振動結構。至少一個實施例之至少一個其他優點為良好的電荷遷移率。至少一個實施例之至少一個其他優點為良好的激子擴散長度。至少一個實施例之至少一個其他優點為延長的共軛長度。至少

一個其他優點為使用受阻較少之側基及剛性較強之供體-發色團。至少一個實施例之至少一個其他優點為良好的可加工性。至少一個實施例之至少一個其他優點為如由例如X光繞射所偵測，在薄膜中存在有序性(order)。至少一個實施例之至少一個其他優點為改良的塊體異質接面形成。至少一個實施例之至少一個其他優點為改良的聚合物溶解性，包括與相對較高分子量結合之改良溶解性。儘管聚合物主鏈具剛性，但仍可達成相對較高分子量。至少一個實施例之至少一個其他優點為能夠藉由控制共聚物微觀結構(包括受體比率)來改良光伏打效率。至少一個實施例之至少一個其他優點為同時降低LUMO並加深HOMO以達成最佳電流及電壓效能。至少一個實施例之至少一個其他優點為由不同種類之供體及受體調整效能之能力。

【實施方式】

引言

本文所引用之所有參考文獻均以全文引用的方式併入本文中。

並不承認本申請案中所引用之任何參考文獻為先前技術。

以下六個美國臨時申請案以全文引用的方式併入本文中，包括針對其單體及聚合物結構(包括供體及受體結構)併入：(i) 2009年9月4日申請之61/240,137；(ii) 2009年9月11日申請之61/241,813；(iii) 2009年10月2日申請之61/248,335；(iv) 2009年12月22日申請之61/289,314；及

(v) 2009年12月29日申請之61/290,844；及(vi) 2010年2月23日申請之61/307,387，該等文獻各以全文引用的方式併入本文中。

另外，2010年6月30日申請之專利申請案US 12/828,121以全文引用的方式併入本文中。

另外，各在2010年6月8日申請之PCT專利申請案第PCT/US2010/037802號及第PCT/US2010/037805號各以全文引用的方式併入本文中。

低能帶隙材料在此項技術中已知。參見例如Blouin等人，Accounts of Chemical Research, 1110-1119, 2008年9月，41, 9。

聚合物太陽能電池在此項技術中已知。參見例如Chen等人，Advanced Materials, 2009, 21, 1-16；Hoppe, Adv. Polym. Sci., 2008, 214, 1-86；Gunes等人，Chem. Rev., 2007, 107, 1324-1338。亦參見例如有機光伏打技術，其於例如一系列論文中有所描述：Accounts of Chemical Research, 42, 11, 2009年11月，包括Zhu等人，(1779-1787)；Bredas等人，(1691-1699)；Chen等人，(1709-1718)；Heremans等人，(1740-1747)；Nelson等人，(1768-1778)；Peet等人，(1700-1708)；Potsavage等人，(1758-1767)；Roncali (1719-1730)。

包括芳基胺及TPD之有機半導體在此項技術中已知。參見例如Walzer等人，Chem. Rev., 2007, 107, 1233-1271。

太陽能電池之活性層中所用之聚合物在此項技術中已

知。參見例如 Sheina 等人，2009 年 2 月 13 日申請之 PCT/US2009/034157 及 2009 年 6 月 30 日申請之美國臨時申請案 61/222,053 (兩者皆讓渡予 Plextronics, Inc.)。

一示例性實施例提供包含至少一種共軛共聚物之組合物，其中該共聚物主鏈包含至少一個供體部分及至少一個受體部分，且其中該共聚物具有至少兩個高消光係數發色團藉此覆蓋太陽光譜之高光子通量部分，約 400-1000 nm 且集中於約 750-800 nm。需要包括直至近紅外區的寬吸收。可偵測到電子振動結構。

對於本文所示之所有結構而言，對於單體、寡聚物及聚合物而言，側基可經修改為如本文所另外描述之增溶基。

第 I 部分：聚合物

聚合物及共軛聚合物及共聚物

聚合物可包含如此項技術中已知之主鏈及側基。參見例如 Billmeyer, Textbook of Polymer Science, 1984。共聚物在此項技術中已知且包含例如三聚物及嵌段共聚物，以及交替及無規共聚物。可製備聚合物摻合物。

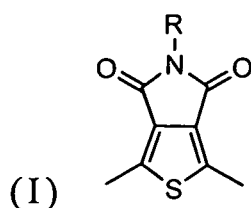
共軛聚合物描述於例如 T. A. Skotheim, Handbook of Conducting Polymers, 第 3 版 (兩卷), 2007; Meijer 等人, Materials Science and Engineering, 32 (2001), 1-40; 及 Kim, Pure Appl. Chem., 74, 11, 2031-2044, 2002 中。

共軛聚合物可於光伏活性層中用作 p 型材料。p 型活性材料可包含具有共同聚合物主鏈但所衍生之側基不同以修整聚合物之特性的類似聚合物家族之成員。

共軛聚合物可包含平面化主鏈，及在共軛中斷之前漸增之共軛長度。

包含結構(I)之聚合物

可製備包含由(I)表示之主鏈部分之聚合物：



在(I)中，噻吩環之2位及5位之線展示在此處連接至另一部分，諸如用於聚合或偶合之聚合物鏈或反應性基團。

包含(I)之聚合物之重要態樣為其具有足夠溶解度以便可形成墨水且可實現溶液加工。可檢驗於有機或水性溶劑中之溶解度。熟習此項技術者可修改R基團及聚合物鏈及側基之其他部分以及分子量以產生足夠溶解度。有機溶劑可為例如鹵化及非鹵化溶劑。溶劑可為單一溶劑或溶劑混合物。鹵化溶劑之實例為鄰二氯苯，且此溶劑可用以量測溶解度。可在25°C下量測溶解度。溶解度可為例如至少1 mg/mL或至少20 mg/mL。在一些實施例中，溶解度可經修改以提供良好的塊體異質接面(BHJ)層形態。舉例而言，在一些實施例中，若當分子量過低時溶解度高，則BHJ形成會受損。較高分子量對於調節溶解度而言可為較佳的，且分子量可與包括添加劑之其他調配策略一起使用以調節溶解度及/或BHJ形成。另外，聚合物可溶解並功能上分散於溶劑中，以便不論是否形成真溶液均可實現溶液加工。

R基團可經修改以促進或提供溶解度。R基團亦可經修

改以提供所需電子特性。R基團亦可經修改以提供空間及分子堆疊特性。

鍵結至聚合物鏈之R基團中之原子可為例如碳。

舉例而言，R基團可為視情況經取代之烷基、視情況經取代之直鏈烷基、視情況經取代之分支鏈烷基、視情況經取代之芳基、視情況經取代之烷基芳基、視情況經取代之芳基烷基、視情況經取代之烷氧基或視情況經取代之芳氧基。R基團可具有例如3-30個碳或4-25個碳或5-15個碳。實例包括丁基、辛基及十二基以及乙基己基。視需要同一聚合物中可使用不同R基團。R基團可具對掌性。R基團可視需要官能化或經取代。取代基之實例包括胺基、羧酸、酯、鹵素(包括氟基及氯基)、假鹵素(例如氰基)及此項技術中已知之其他官能基。

R基團可包含雜原子，諸如碳鏈中之氧或氮(分別例如醚或胺基鍵)。R基團可包含例如C1-C20烷氧基或C1-C20伸烷氧基。R基團可為寡醚，諸如烷氧基烷氧基或烷氧基烷氧基烷氧基，諸如甲氧基乙氧基乙氧基。

包含結構(I)之聚合物可能不含保護基，且詳言之R基團可能不含保護基。

R基團可經修改以調節或調整LUMO，包括提供降低或增加LUMO，或提供較佳固態充填，或提供改良之電荷傳輸，及/或提供環境穩定性。舉例而言，R基團可經鹵化，包括包含有含氯或氟之基團。R基團可例如經全氟化。R基團可為例如全氟烷基，諸如-C₃F₇。R基團可為例如全氟

芳基，諸如 $-C_6F_5$ 。對於使用鹵化取代基以調節 LUMO 及固態充填，參見例如 Schmidt 等人, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 6215-6228。

可改變一或多種聚合物中之 R 基團，且可使用不同 R 基團，諸如 R1、R2、R3 或 R'、R''、R''' 及其類似基團，其均為 R 之實例。舉例而言，可製備包含 R1 及 R2 之單一聚合物，其中此等基團各為 R。舉例而言，具有 R1 之單體可與包含 R2 之單體共聚合。或者，包含 R1 之聚合物可與包含 R2 之聚合物摻合。R 基團可相同或不同。

包含 (I) 之寡聚及聚合結構在此項技術中已知。參見例如 Nielsen 等人, Organic Letters, 2004, 6, 19, 3381-3384 (描述二側氧基吡咯基官能化聚噻吩)；Zhang 等人, J. Am. Chem. Soc., 120, 22, 1998 年 6 月 10 日 (結構 12 及 21)；Zhang 等人, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 5065-5066。

其他參考文獻 (包括提供理論思考之參考文獻) 包括 Li 等人, Polymeric Materials Science and Engineering (PMSE) Preprints, 2007, 96, 757-758；Pomerantz 等人, Synthetic Metals, 2003, 135-136, 257-258；Pomerantz 等人, Tetrahedron Letters, 2003, 44(8), 1563-1565；及 Pomerantz 等人, Tetrahedron Letters, 40, 1999, 3317-3320。

包含 (I) 之聚合物可為無規共聚物或有規交替共聚物。包含 (I) 之聚合物可包含多個重複部分。

聚合物鏈中之部分可為共軛提供碳-碳鍵，且另外可提供電荷傳輸。

聚合物側基可提供吸電子或受電子特徵，且其強度可變化，例如弱或強，或由弱變強。可產生推挽電子效應。適當時亦可使用供電子側基。

可保護聚合物側基或使其脫去保護基。舉例而言，可使用丁氧羰基(BOC)來保護胺基側基。然而，實施例包含聚合物完全不含保護基。

可製備嵌段共聚物。所有嵌段體可為如本文所述之實施例，或僅一小部分嵌段體可為本文所述之實施例。舉例而言，嵌段共聚物可包含共軛聚合物嵌段體及非共軛聚合物嵌段體，或供體-受體嵌段體以及非供體-受體嵌段體。此外，可製備包含不同供體及受體之嵌段體之嵌段共聚物，例如(D1-A1)-b-(D1-A2)及其類似物。

在一實施例中，聚合物包含至少 6,000 g/mol，或至少 7,500 g/mol 或至少 10,000 g/mol 之數量平均分子量 M_n 。在另一實施例中，聚合物包含至少 20,000 或至少 30,000 或至少 40,000 或至少 50,000 之數量平均分子量 M_n 。

在另一實施例中，聚合物包含含有至少兩個受體之供體-受體結構，其中至少一個受體由結構(I)表示且至少一個受體由結構(VII)(下文)表示。

在另一實施例中，聚合物包含供體-受體結構，且供體包含至少一個包含三個稠環之三環單元。該等環可提供共軛或可為共軛環。舉例而言，在一實施例中，供體包含由 A-B-C 表示之三環結構，其中 A 及 C 為稠合至中心環 B 之噻吩環，該中心環 B 視情況可包含雜原子。中心環 B 可為例

如 5 員或 6 員環。雜原子之實例為矽或氮。在另一實施例中，供體包含兩個稠環。可使用至少一個噻吩并噻吩。

在另一實施例中，聚合物包含供體-受體結構，且供體包含至少一個包含三個稠環之三環單元，其中該等環中之兩者為噻吩環且該等環中之一者為苯環。在另一實施例中，聚合物包含供體-受體結構，且供體包含至少一個包含三個稠環之三環單元，其中該等環中之兩者為噻吩環且該等環中之一者為苯環，且苯環處於三環結構中間。在另一實施例中，聚合物包含供體-受體結構，且供體為對稱部分。在另一實施例中，聚合物包含供體-受體結構，且供體包含至少一個包含三個稠環之三環單元，其中該等環中之兩者為噻吩環且該等環中之一者為苯環。如熟習此項技術者所已知，若供體包含兩個噻吩環，則該等噻吩環相對於彼此可為順式或反式。

在另一實施例中，聚合物之供體與受體均不含保護基。

聚合物可展現如由例如紫外可見吸收光譜法所量測之電子振動結構及/或結構化吸收概況。

包括 R 基團之結構(I)可經修改以使分子量小於例如 1,000 g/mol，或甚至小於 500 g/mol。

本文描述包含(I)之其他聚合結構。

供體-受體聚合物

重要實施例為此項技術中已知之供體-受體聚合物。參見例如 Zhang 等人, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 4437-4447 ; Sun 及 Saraciftci (編), Organic Photovoltaics,

Mechanisms, Materials, and Devices, CRC, 2005。結構(I)可見於供體-受體聚合物之受體結構中。

如此項技術中所已知及如藉由聚合物合成所測定，供體-受體(D-A)結構可為交替型或無規型。舉例而言，交替結構可表示為 $-(D-A)_n-$ (D-A有規交替供體-受體重複單元)且無規結構可為 $-(D_xA_y)-$ (D及A無規分散)。可製備嵌段共聚物，其中供體及受體單元包括於二聚體、三聚體及寡聚物中，且此等二聚體、三聚體及寡聚物進一步聚合。

供體-受體結構可經調整及修改以提供較低能帶隙及/或較佳吸收特性。舉例而言，可調整供體及受體能階，例如HOMO及LUMO。同一聚合物中可使用具有不同HOMO及LUMO之不同供體及受體。供體可具有例如-4.9-5.6；或-4.9-5.4，或-5.1-5.4，或-5.2-5.3 eV之HOMO。聚合物結構可經修改以提供較深HOMO。

聚合物結構可經修改以提供較小單態/三重態能量差，包括例如使用可使減少路徑減到最少之剛性發色團。

供體-受體結構可包含一或多個染料結構，且染料結構可處於主鏈或側基中。

該等結構可經修改以提供低及/或多個能帶隙。能帶隙之實例包括小於2 eV之能帶隙，包括約1.4至約1.9 eV，或約1.4 eV至約1.8 eV之能帶隙。低能帶隙可能與高電勢相關。

結構可經修改以藉由例如消除幾乎相同或相同之p型及n型之LUMO(例如可消除0.3 eV或0.3 eV以下之差異)而消除

重組部位。

結構可經修改以提供有序及/或平坦總成。可使用平面芳族樣結構。

可藉由使用例如結晶合成中間物實現或改良材料及/或結構純度。

聚合物之分子量(數量平均分子量， M_n)可為例如約10,000至約1,000,000，或約25,000至約500,000，或約25,000至約100,000，或約25,000至約40,000，或約10,000至約25,000。多分散性可為例如約1.5至約4.0，或約1.5至約3.0，或約2.0至約2.8。

可使用模型光譜設計聚合物結構。

可使用聚合物薄膜吸收概況計算理論光伏打電池效率。

可製備提供約 10^5 cm^{-1} 之吸收/消光係數(α)之材料。

吸收可於吸收光譜之紅色及藍色區域之間平衡。

可使間隔基之使用減到最少或避免使用以改變或降低鄰近環之間的旋轉二面角。

供體-供體及/或供體-受體及/或受體-受體之間的平面化非共價結合相互作用可用以剛化發色團，此舉可有助於增加材料充填密度及/或 α 。

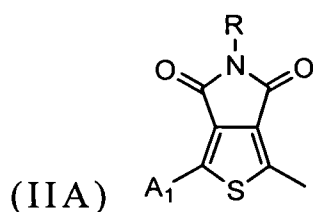
供體與受體之間的空間相互作用可減到最小。

可產生包含至少一個供體分子或單體及至少一個受體分子或單體之套組。

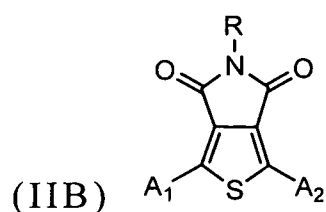
本文描述其他供體-受體結構。

部分IIA及IIB

作為包括聚合物之較大分子之一部分，例如結構(I)可為諸如 IIA 或 IIB 之另一較大部分之一部分：



其中 A1 包含連接至 (I) 之噻吩環，其於該噻吩環之 2 位或 5 位連接；及



其中 A1 與 A2 均包含連接至 (I) 之噻吩環，其於該噻吩環之 2 位或 5 位連接。

結構 IIA 及 IIB 可經由 A1 及 A2 基團併入聚合物主鏈中。結構 A1 及 A2 可為例如供體部分之一部分。舉例而言，供體部分苯并二噻吩包含兩個噻吩環，任一者可為 A1 或 A2。

此處，A1 可包含連接至 (I) 之噻吩環，其於所示噻吩環之 2 位或 5 位連接。類似地，A2 (及 A1 與 A2) 亦可包含連接至 (I) 之噻吩環，其於所示噻吩環之 2 位或 5 位連接。A1 及 A2 中之噻吩環可為單一噻吩環；兩個、三個或三個以上二價連接之噻吩環之寡聚物系列；或作為較大稠環結構之一部分之噻吩環。舉例而言，A1 及 / 或 A2 可由 -TT- 或 -TTT- 或 -TTTT- 或 -TTTTT- 表示，其中 T 為在噻吩環之 2 位及 5 位連接之噻吩環。噻吩環可為包括間隔基部分之較大結構之一部分。

如此項技術中所已知，噻吩環可視情況在3位及/或4位經取代以促進溶解，包括使用視情況經取代之烷基、寡醚、聚醚、酯、酮或伸烷氧基取代基，該等取代基包括正烷基(諸如C6-C8)或分支鏈烷基(例如己基、乙基己基或甲氧基乙氧基乙氧基取代基)。

包括羰基與噻吩硫之相互作用的分子內非共價相互作用

儘管本文所述之各種實施例不必受理論限制，但多種分子內非共價相互作用，諸如靜電、庫倫、氫鍵結或螯合劑仍可用以使聚合物鏈及其發色團之剛性及/或平面性增加。剛性增加可用以增加良好激發態之可能性且產生良好的激子擴散距離及使自激發態損失能量之路徑(例如電荷捕獲、極子淬滅、激發態失活或甚至定域化)最少。可使用吸收概況來檢驗該等特徵。

詳言之，儘管本文所述之各種實施例不必受理論限制，但咸信對於至少一些實施例而言，當例如如IIA或IIB所示噻吩環共價連接至(I)時，羰基可與噻吩硫相互作用。羰基氧帶負電，與此相對比，噻吩硫相對帶正電。此可使主鏈平面化及/或剛性增加且改良效能。相互作用可由此項技術中已知之方法來量測，包括例如X光或NOE(核奧佛好塞效應(Nuclear Overhauser Effect))。參見例如Pomerantz等人，Synthetic Metals, 2003, 135-136, 257-258；Pomerantz等人，Tetrahedron Letters, 2003, 44(8), 1563-1565；及Pomerantz等人，Tetrahedron Letters, 40, 1999, 3317-3320。另外，對於硫氧相互作用，參見例如Turbiez等人，

Chem.-Eur. J. 2005, 11, 3742-3752 ; 及 Apperloo 等人, J. L. Chem.-Eur. J. 2002, 8, 2384-2396。

包含二酮基型結構(諸如二氧基吡咯基官能基)之供體-受體聚合物可提供分子內相互作用作為合成用於有機電子學(諸如 OPV)之新穎材料之「設計規則」從而實現出乎意料之效能。

噻吩環可為分離噻吩部分或稠環噻吩部分之一部分，諸如見於苯并二噻吩中之噻吩。

電子振動結構

本文所述之聚合物可展現如例如紫外可見吸收光譜法所示之電子振動結構及/或結構化吸收概況。p型發色團中之電子振動結構可指示有組織且剛性及/或平面化結構。此可提供更為良好的激發態行為及激子擴散長度。電子振動結構可見於固體薄膜狀態或溶液狀態。詳言之，例如第一峰(0-0躍遷)與第二峰(0-1躍遷)之比可能高於1。

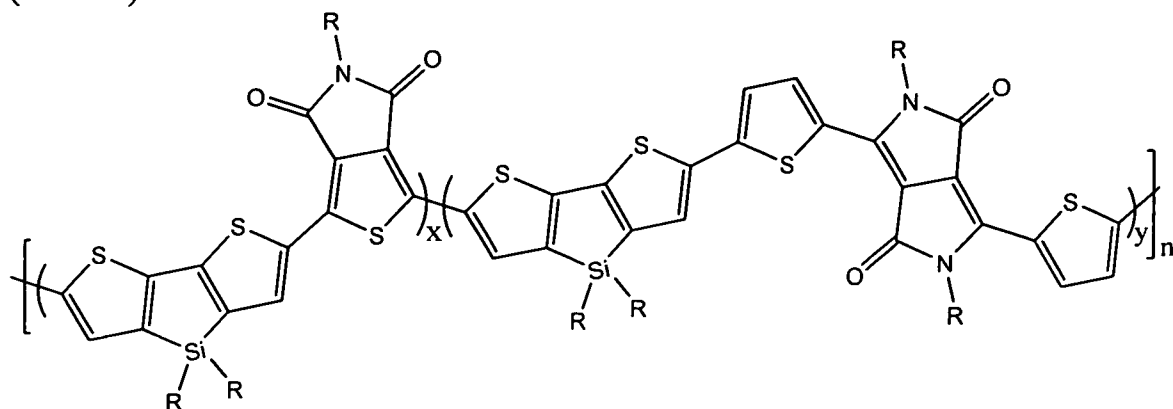
可提供電子振動特徵及電子振動結構。電子振動結構描述於例如 Handbook of Conducting Polymers, Skotheim, T.A., Handbook of Conducting Polymers; Marcel Dekker: New York, 1986, 包括第9章 (McCullough等人), 第14章 (Scherf), 及第28章 (Del Zoppo等人)中。亦參見 Brown 等人, Phys. Rev. B, 67, 064203 (2003)。

可藉由此項技術中已知之方法經由實驗及理論檢驗電子振動結構及特徵。

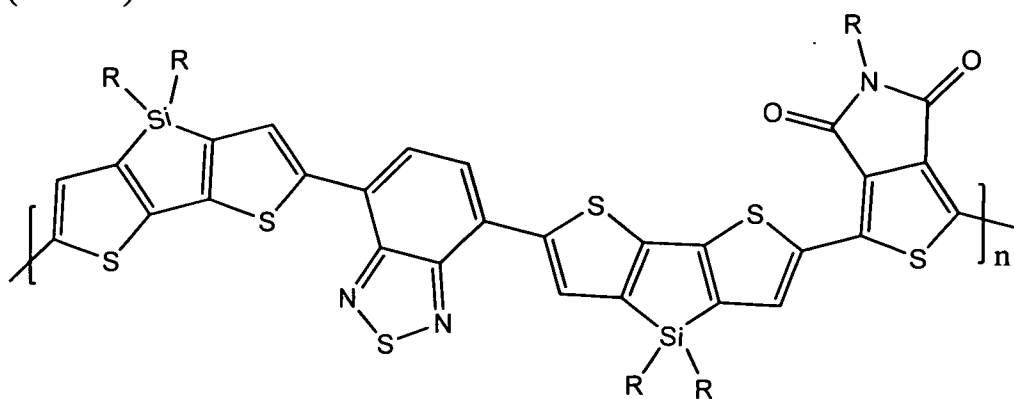
特定聚合物結構

包含(I)以及多種供體及受體之特定聚合物結構如 IIIA-K 所示。亦參見下文工作實例。

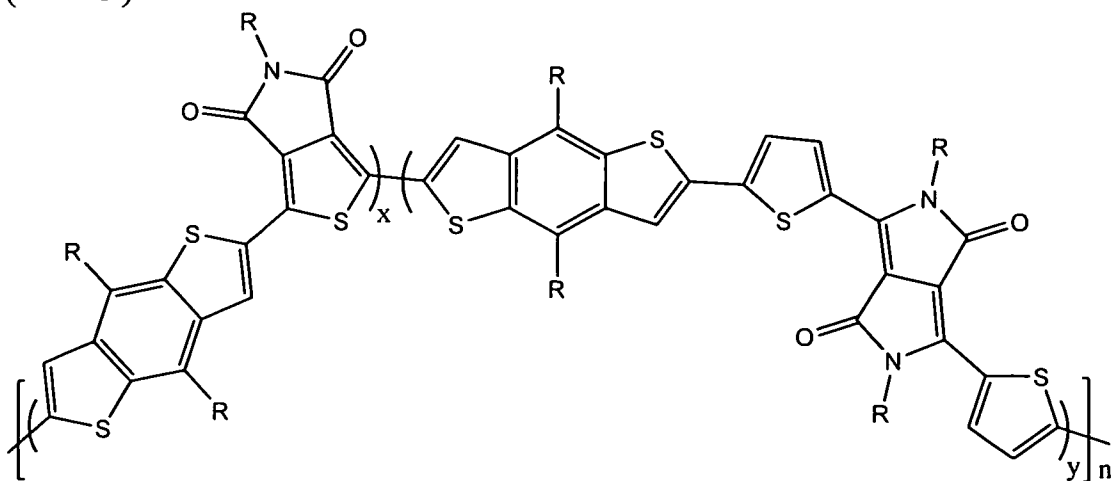
(III-A)



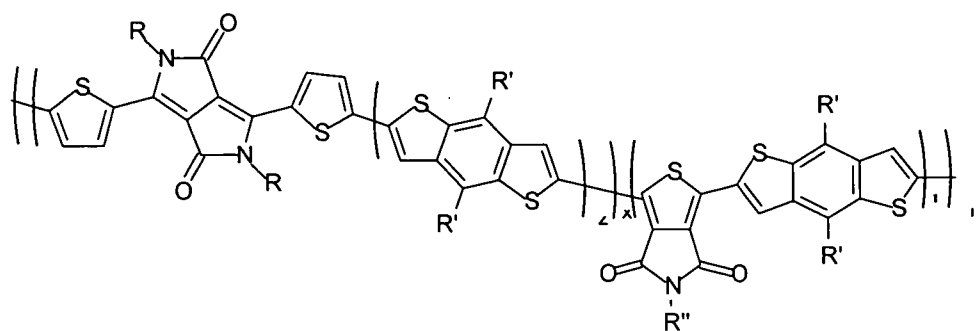
(III-B)



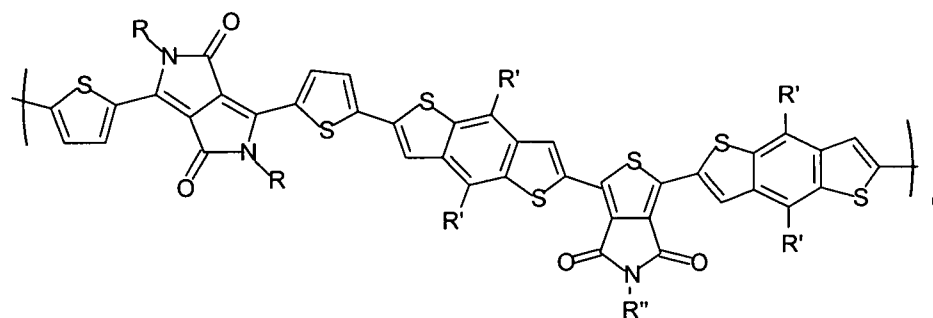
(III-C)



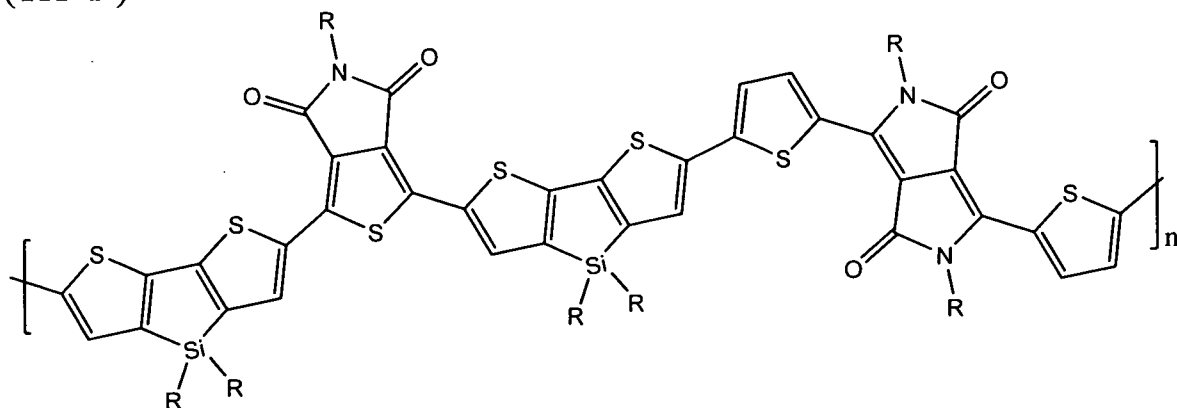
(III-D)



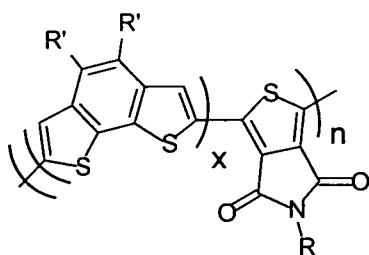
(III-E)



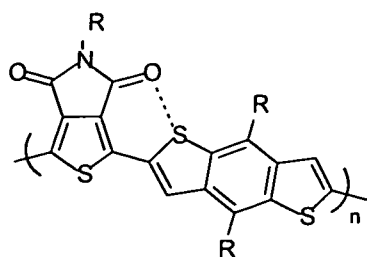
(III-F)



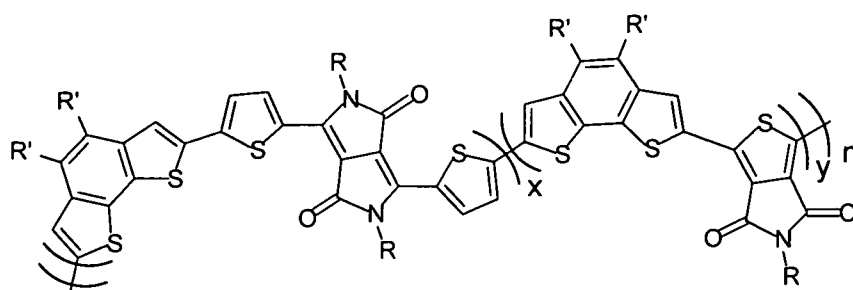
(III-G)



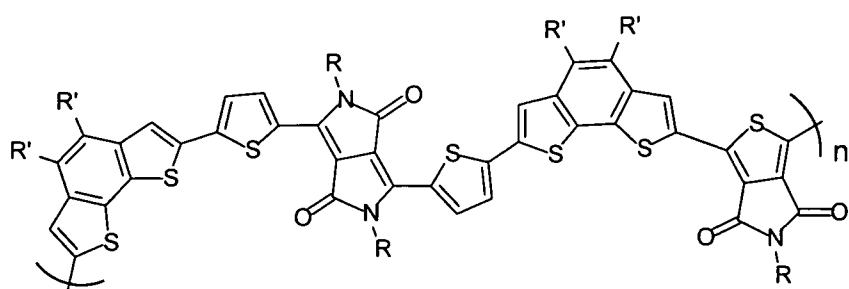
(III-H)



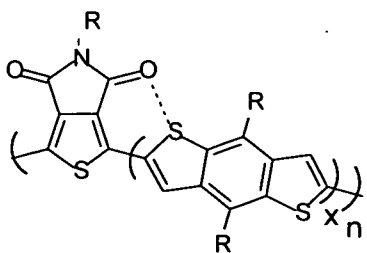
(III-I)



(III-J)



(III-K)



在結構IIIA-K中，諸如n、x及y之變數可大於1；且此等變數可小於整數；且此等變數可經修改以進行偶合從而形成如此項技術中已知及如本文說明書、圖式、申請專利範

圍及工作實例所述之二聚體、三聚體、寡聚物及聚合物。分子量以及反應化學計量及混合次序可用以確定此等變數 n 、 x 及 y 。在一些結構中，結構可表示如熟習此項技術者已知之聚合物材料之統計學表示。

供體及其他受體

此項技術中已知多種供體或供體部分。圖1說明可使用之供體結構之例示性清單。圖1所示之結構可用於單體、二聚體、三聚體、寡聚物及聚合物中。側基可改變且不受圖1所示結構之側基限制。參見例如上文針對可用於結構(I)中亦可用於供體側基之側基類型之R的描述。在圖1中， $-R$ 或 $R-$ 之表示意謂反應性基團之鍵聯位置或連接至另一部分(如二聚體、三聚體、寡聚物或聚合物)之鍵聯位置。兩個此等位置之說明意謂該部分可二價連接至另一部分，包括聚合物鏈。

可使用對稱供體結構。苯并二噻吩單元可用作供體。尤其有用之供體展示於下文實例9中。參見例如Liang等人, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 56-57; 亦參見J. Am. Chem. Soc., 131, 7792, 2009, (「Highly Efficient Solar Cell Polymers Developed via Fine-Tuning of Structural and Electronic Properties」)。亦參見Hou等人, Macromolecules, 2008, 41, 6012-6018。另外，可使用二噻吩并矽羅或二噻吩并吡咯部分。參見例如實例2。可使用三環單元，包括包含中心環稠合至另外兩個噻吩環之三環單元。

另外，其他受體或受體部分可與結構(I)之受體一起使

用。實例包括(但不限於)圖2所示之彼等受體。圖2所示之結構可用於單體、二聚體、三聚體、寡聚物及聚合物中。側基可改變且不受圖2所示結構限制。參見例如上文針對可用於結構(I)以及圖2受體之側基類型之R的描述。在圖2中，-R或R-之表示意謂反應性基團之鍵聯位置或反應之後連接至另一部分(如二聚體、三聚體、寡聚物或聚合物)之鍵聯位置。兩個此等位置之說明意謂該部分可二價連接至另一部分，包括聚合物鏈。

受體之實例為以二酮基吡咯并吡咯為主之受體部分。參加例如Zhou等人, Chemistry of Materials, 2009, 「Synthesis and Photovoltaic Properties of Diketopyrrolopyrrole-Based Donor-Acceptor Complexes」。參加例如工作實例9。

對於單一聚合物而言，可使用一個以上供體：例如D1、D2、D3及其類似物。另外，對於單一聚合物而言，可使用一個以上受體：例如A1、A2、A3及其類似物。

聚合物可包含D1-A1部分、D2-A2部分、D3-A3部分及其類似物，以及其混合部分，諸如D1-A2及其類似物。

使用一個以上供體或受體可提供更寬及/或更強之吸收帶及/或電子振動結構。

詳言之，供體結構之實例可見於2009年6月30日申請之美國臨時申請案第61/222,053號中。

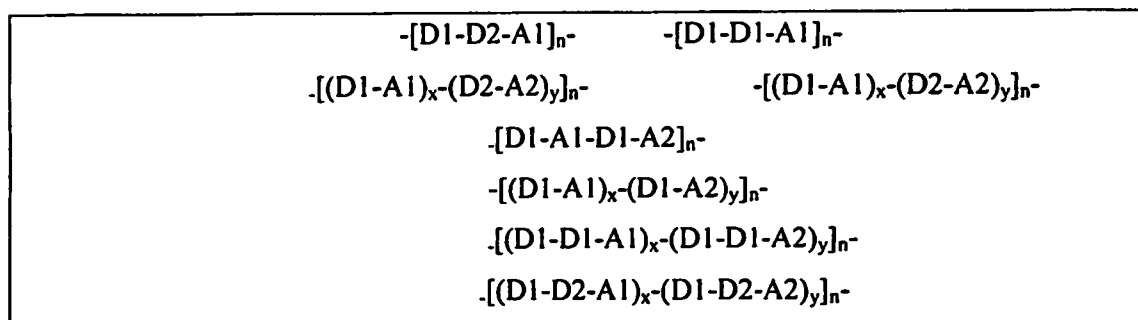
視需要可使用間隔基部分。

出於描述其他實施例之目的，可將圖1及圖2中所示任何部分稱為結構(IV)。

以 D1、D2、A1 及 A2 為主之共聚物架構之實施例

104 年 4 月 15 日 修正
封線 頁(2)

以下圖表展示具有不同供體(D1及D2供體)及不同受體(A1及A2受體)之共聚物架構之不同例示性實施例。圖表 I 展示不同於先前技術中所見之-[D-A]-交替式之實例。



圖表 I

受體 A1、A2 或兩者可包含結構 I 且亦可包含圖 2 所列舉之任何受體。

供體可選自例如圖 1 所列舉之彼等供體。

圖表 I 所示結構可擴展為另外包括其他供體，例如 D3、D4、D5 及其類似物，或其他受體，例如 A3、A4、A5 或其類似物。

在一些實施例中，共軛主鏈可於發生共軛之碳鏈中包含非噻吩單元。舉例而言，苯環可經由例如苯并二噻吩單元形成共軛結構之一部分。

供體及受體之比率

供體及受體之莫耳比可為 1、小於 1 或大於 1。在計算此

比率時，可存在單一供體及/或單一受體，或可存在1個以上供體及/或1個以上受體。換言之，聚合物不需要包含等莫耳量之供體及受體。聚合物可包含與受體相比更多之供體，或與供體相比更多之受體。圖表I展示此實例。舉例而言，比率可為2:1。此外，聚合物內不同供體及受體之比率不需要包含等莫耳量，例如聚合物中供體及受體部分之總比率可為1，其中供體包含不同比率之D1及D2及其類似物之和，及/或受體包含不同比率之A1、A2及其類似物之和。換言之，D1及D2之莫耳量之比率不必為1，且A1及A2之莫耳量之比率不必為1。

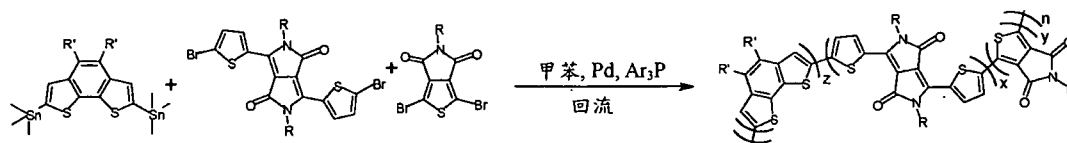
無規或交替共聚物

可如熟悉聚合物化學技術者所已知製備不同共聚物微觀結構。舉例而言，可產生無規共聚物結構。可進行混合單體聚合。可產生非無規共聚物結構。

對於無規共聚物實施例而言，可使用適當合成序列來獲得良好材料。合成方法包括例如用於聚合之熊田(Kumada)、鈴木(Suzuki)、根岸(Negishi)或史帝爾(Stille)偶合。參見例如(a) Cross-Coupling Reactions: A Practical Guide, Miyaura編, 2002；(b) Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Negishi編, 2002；(c) Kuwano等人, J. Org. Chem., 2002, 67, 6479-6486；(d) Yu等人, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 56；(e) Hou等人, Macromolecules, 2008, 41 (16), 6012-6018；(f) Blouin等人, J. Am. Chem. Soc. 2008 130 (2), 732-742；(g) Swager

等人, Adv. Mater. 2001, 13, 1775 ; (h) Koeckelberghs 等人, Macromolecules. 2007, 40, 4173 ; (i) High-Efficient-Low-Cost Photovoltaics, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2009, Petrova-Kock, V.; Goetzberger, A. 編, 195-222 。

舉例而言，一實施例提供：



一實施例提供諸如三聚體之高純度中間物的製備。

可產生有規交替共聚物結構。圖表I展示此實例。

聚合物特性/發色團/吸收光譜

聚合物特性可經修改以提供良好光伏打特性及遵循本文所示之設計規則。

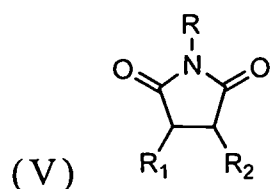
λ 最大值可為例如大於 600 nm 。

吸收邊緣可延伸至紅色區域。吸收邊緣可包含銳緣。

吸收光譜為聚合物，尤其光伏打應用之重要參數。已知記錄共軛聚合物之吸收光譜，包括紫外可見吸收光譜。參見例如 Brown 等人, Phys. Rev. B, 67, 064203 (2003)(描述各種聚噻吩之光譜)。

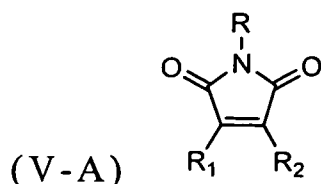
包含結構 V 之聚合物

另外，可製備聚合物主鏈包含部分(V)之聚合物：



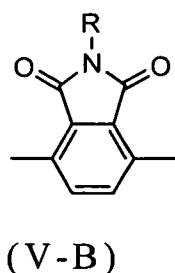
其中部分 V 經由 R1 及 R2 基團二價連接至聚合物主鏈，其可

形成環。在結構V中，吡咯環之碳原子3及4可由雙鍵連接以形成延長共軛聚合物鏈之一部分，如結構V-A所示：



R1及R2基團可連接在一起以形成環，包括例如5員或6員環，包括全碳環或包含雜原子之環，包括雜環，包括例如噻吩環或苯環。由R1及R2形成之環可為芳環或假芳環。環可經二價官能化以使其可併入聚合物主鏈中。

結構(I)為結構V及V-A之實施例。另一實例為結構V-B：

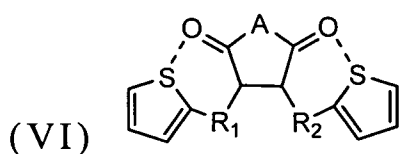


本文關於(I)所述之R基團亦可用於(V)中。對於結構(V)而言，如同結構(I)一樣，一或多個聚合物中之R基團可改變，且可使用不同R基團，諸如R1、R2、R3或R'、R''、R'''及其類似基團，其均為R之實例。舉例而言，可製備包含R1及R2之單一聚合物，其中此等基團各為R。舉例而言，具有R1之單體可與包含R2之單體共聚合。或者，包含R1之聚合物可與包含R2之聚合物摻合。R基團可相同或不同。

可以與本文所述結構(I)類似之方式使用結構(V)。

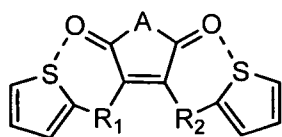
包含結構VI之聚合物

亦可製備包含至少一個由以下結構表示之主鏈部分之聚合物：



其中A可為視情況經取代之伸烷基部分(例如視情況經取代之亞甲基或伸乙基)、 $-(CH_2)_x-$ 或雜原子，且其中部分V經由連接至R1及R2基團之所示噻吩環二價連接至聚合物主鏈。在VI中，儘管以噻吩環硫與羰基氧之間的虛線說明非共價相互作用，但該相互作用視情況存在且不需要。噻吩環可在其2位及5位連接至聚合物。噻吩環可連接至其他噻吩環。

如同結構V一樣，在結構VI中，包含伸烷基或雜原子A之頂環之碳原子3及4可由雙鍵連接以形成延長共軛聚合物鏈之一部分，如結構VI-B所示：



(VI-B)

在A之雜原子實施例中，A可為例如氮、氧、硫或硒。若氮為雜原子A，則其可如(I)所示官能化。結構(I)中之R基團經修改以鍵結至氮原子。在諸如VI之本文所述之其他結構中，R可結合至除氮外之其他原子，且R可相應修改。

以與結構V類似之方式，R₁及R₂可形成5員或6員環，包

括芳環或假芳環，包括雜環，包括苯環或噻吩環。

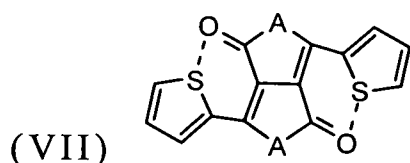
可使用包括芳環結構之芳環結構，包括聯苯胺環結構及聯苯結構。

結構(I)、(II)及(V)可為結構(VI)之實施例。

如同結構(I)及(V)一樣，一或多個聚合物中之結構(VI)中之R基團(R1及R2)可改變，且可使用不同R基團，諸如R1、R2、R3或R'、R''、R'''及其類似基團，其均為R之實例。舉例而言，可製備包含R1及R2之單一聚合物，其中此等基團各為R。舉例而言，具有R1之單體可與包含R2之單體共聚合。或者，包含R1之聚合物可與包含R2之聚合物摻合。R基團可相同或不同。

包含結構VII之聚合物

亦可製備主鏈包含由VII表示之結構之聚合物：



此處，如上文針對結構(VI)所述，A可為視情況經取代之伸烷基或雜原子，諸如N、O、S或Se。A基團可包含取代基，諸如結構I中之R基團。舉例而言，結構(VII)中之R基團可經修改以鍵結至氮原子。在諸如(VII)之本文所述結構中，R可結合至除氮外之其他原子，且R可相應修改。

結構(VII)可經由所示噻吩環連接至聚合物鏈。

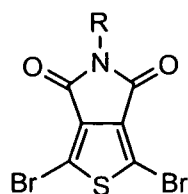
如同結構(I)、(V)及(VI)一樣，一或多個聚合物中之結構(VII)中之R基團可改變，且可使用不同R基團，諸如

R1、R2、R3或R'、R''、R'''及其類基團，其均為R之實例。舉例而言，可製備包含R1及R2之單一聚合物，其中此等基團各為R。舉例而言，具有R1之單體可與包含R2之單體共聚合。或者，包含R1之聚合物可與包含R2之聚合物摻合。R基團可相同或不同。

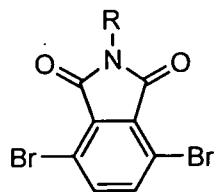
製造單體及寡聚物之方法

可如此項技術(包括有機合成及聚合物化學技術)中已知製備可用於另外合成及聚合之單體或低分子量化合物。參見例如 March's Advanced Organic Chemistry, 第6版, Wiley, 2007; Nielsen等人, Org. Lett., 2004, V6, 338; Watson等人, J. Am. Chem. Soc. 2009 131, 7206-7207。

單體之實例包括



(IA); 及



(VB)

舉例而言，噻吩可在3位及4位溴化，接著在3位及4位，溴轉化為醯基氯化物。接著噻吩可在2位及5位溴化。接著，醯基氯化物與如正丁胺之一級胺反應可形成醯亞胺且使環閉合以形成具有兩個溴位置供聚合之I所示之結構。

參見 Zhang 等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 22, 1998, 5355-5362。

一般而言，可製備展示供體或受體結構之雙官能單體，例如 X-D-X，其中供體部分 D 具備反應性基團 X；或 Y-A-Y，其中受體 A 具備反應性基團 Y；反應性基團 X 及 Y 可經修改以與彼此反應且共價偶合供體及受體成為二聚體。

可製造二聚體且隨後視需要修改及聚合。

可製造三聚體且隨後視需要修改及聚合。舉例而言，雙官能單元可與兩個單功能單元反應以製備三聚體。可製造寡聚物。寡聚物在此項技術中已知。參見例如 Radke 等人, *Organic Letters*, 2005, 7, 23, 5253-5256, 其描述史帝爾偶合。

製造聚合物之方法

聚合反應在此項技術中已知，包括例如電化學或氧化化學聚合，或金屬促進之交叉偶合聚合，例如熊田、鈴木、根岸、霍納-埃蒙斯 (Horner-Emmons) 或史帝爾偶合 ((a) Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 508; (b) Farina, V. 等人, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9585; (c) Bao, Z. 等人, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 12426.) 及山本型聚合 (Yamamoto-type polymerization) (Yamamoto, T. 等人, *Macromolecules* 1992, 25, 1214.)。

雙官能單體、二聚體、三聚體及/或寡聚物可例如如下所示聚合 (其中 A 及 B 可偶合以形成碳-碳鍵且 X 及 Y 為單體、二聚體、三聚體或其類似物)：

A-X-A+B-Y-B X-Y(末端基團未圖示)。

先前臨時申請案中所述之聚合物

以下四個美國臨時申請案均以全文引用的方式併入本文中，包括針對其單體及聚合物結構(包括供體及受體結構)以引用的方式併入本文中：(i) 2009年9月11日申請之61/241,813(例如揭示包含稠環結構之聚合物)；(ii) 2009年10月2日申請之61/248,335(例如揭示有規交替共聚物)；(iii) 2009年12月22日申請之61/289,314(例如揭示氟化溶劑)；及(iv) 2009年12月29日之61/290,844(例如揭示包含芳基胺部分之聚合物)。詳言之，此等申請案中所述之聚合物可經修改以包含本文所述之結構，包括結構I、IIA、IIB、V、VA、VB、VI、VIB及VII。

第II部分：其他實施例及申請案

聚合物之使用

本文第I部分、工作實例及申請專利範圍中所述之材料、單體、二聚體、三聚體、寡聚物、聚合物及共聚物可用於有機電子裝置中，包括例如OLED、OPV(包括用作OPV活性層)、電晶體、OFET、電池組及一般印刷電子設備以及感測器。第II部分中所述之方法可針對使用之特定化合物及聚合物進行修改。

舉例而言，光伏打電池(太陽能電池)在此項技術中已知。參加例如 Sun 及 Sariciftci, Organic Photovoltaics, Mechanisms, Materials, and Devices, 2005。光伏打電池可包含活性層，該活性層包含含有至少一種p型材料及至少

一種n型材料之組合物。可工程改造p型材料及n型材料之HOMO、LUMO及能帶隙以達到良好效能。活性層之形態可經修改以提供良好效能。舉例而言，可製備奈米規模形態。實例為塊體異質接面。可如例如Ayzner等人, J. Phys. Chem. C., 2009, 113, 20050-20060(例如描述太陽能電池中之所有溶液加工之雙層)所述製造雙層。

光伏打裝置可包含至少一個陰極、至少一個陽極及至少一個安置於該陰極與該陽極之間的光伏打活性層。活性層可包含p型材料及n型材料。

在OPV活性層中，可作為p型材料之本文所述聚合物可與諸如芴及芴衍生物之n型材料或受體部分組合。芴衍生物之實例為PCBM。芴亦可如例如Laird等人之2007年5月2日申請之PCT專利公開案WO 2008/018931及2008年12月25日公開之美國專利公開案2008/0319207(Plextronics, Inc.)所述衍生。可使用此項技術中已知之其他類型之n型材料。必要時，可製造較大面積之光伏打裝置。參見例如Bundgaard等人, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007, 91, 1019-1025。

聚合物太陽能電池(包括聚合物芴太陽能電池)描述於例如Hoppe等人, Adv. Polym. Sci. (2008), 214: 1-86; Zhu等人, 「Design Rules for Efficient Organic Solar Cells」, 第13章, 195-222 High-Efficient Low-Cost Photovoltaics, Springer, 2009。

OLED裝置在此項技術中已知，包括白色OLED或

WOLED。參見例如 Li 及 Meng, *Organic Light Emitting Materials and Devices*, CRC Taylor, 2006 及 2006 年 4 月 13 日公開之美國專利公開案 2006/0078761。該等裝置可包含例如多層結構，其包括例如陽極，包括透明導體，諸如玻璃或 PET 或 PEN 上之透明導電氧化物(TCO)；電洞注入層；電致發光層，諸如聚合物層；調節層，諸如 LiF；及陰極，諸如 Ca、Al 或 Ba。

可使用此項技術中已知之方法製造包括例如 OLED 裝置之有機電子裝置。可使用此項技術中已知之方法量測亮度、效率及壽命。OLED 專利包括例如美國專利第 4,356,429 號及第 4,539,507 號(Kodak)。發光之導電聚合物描述於例如美國專利第 5,247,190 號及第 5,401,827 號(Cambridge Display Technologies)中。亦參見 Kraft 等人，「Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light」，*Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 402-428，包括裝置架構、物理原則、溶液加工、多層化、摻合及材料合成及調配，該文獻以全文引用的方式併入本文中。

另外，印刷電子設備一般在此項技術中已知。參見例如 *Printed Organic and Molecular Electronics*, D. Gamota 等人編，2004。舉例而言，第 1 章及第 2 章描述有機半導體，第 3 章描述印刷電路之製造平台，第 4 章描述電晶體及電路之電性能，第 5 章描述應用且第 6 章描述分子電子學。亦參見 Pope 等人，*Electronic Processes in Organic Crystals and*

Polymers, 1999。

溶液及墨水調配物

可使材料、聚合物及共聚物呈溶液或分散液形式(包括墨水調配物)，以供進一步加工，從而適合於臨近之特定應用，包括電子裝置及有機電子裝置，諸如 OLED、太陽能電池及太陽能電池之活性層。

可實現較低成本電子裝置，此係因為可將聚合物(諸如本文所述之彼等聚合物)加工成墨水，接著可將其以與習知印刷製程中之墨水相同之方式進行處理。可藉由將 p 型及 n 型材料溶解於視情況含有其他添加劑之溶劑系統中來製造用於形成例如有機光伏打裝置之活性層的墨水組合物。

溶劑及共軛聚合物墨水可經調配或經修改以用於特定應用，諸如可包括諸如電子受體之其他添加劑之太陽能電池。添加劑及溶劑可經修改以提供 n 型材料及 p 型材料之良好分散性、n 型材料及 p 型材料之良好溶解性及墨水調配物之良好穩定性。舉例而言，可使用為芴或芴衍生物 n 型化合物提供良好溶解性或分散性之溶劑。考慮到法規，溶劑可經修改成環保型，且可例如無鹵素。在其他實施例中，添加劑可包括於墨水中，該墨水可改良最終薄膜形態或其他特性。舉例而言，可包括 2009 年 4 月 30 日公開之 Bazan 等人之標題為「Processing Additives for Fabricating Organic Photovoltaic Cells」之美國專利公開案 2009/0108255 中所揭示之溶劑添加劑。

可自墨水組合物移除溶劑及溶劑添加劑，且可形成薄膜。可形成包含溶劑及溶劑添加劑、實質上不含溶劑及溶劑添加劑或不含溶劑及溶劑添加劑之固體薄膜。舉例而言，剩餘溶劑之量可小於約5重量%，或小於約1重量%或小於約0.1重量%。舉例而言，剩餘溶劑添加劑之量可小於約5重量%，或小於約1重量%或小於約0.1重量%。

可使用習知方法自組合物澆鑄聚合物材料以提供固體形式，包括薄膜形式及印刷形式。舉例而言，活性層之p型及n型聚合物可溶解於溶劑中以形成墨水，接著使其乾燥。已知適合塗佈方法。此等方法包括卷軸式塗佈、網版印刷、旋轉澆鑄、旋轉塗佈、刀片刮抹、浸漬塗佈、噴塗或墨噴印刷及其他已知塗佈及印刷方法。

墨水組分

可使用此項技術中已知之墨水組分，包括例如溶劑及n型材料。組分之量可經修改以改良效能。

n型材料

例如太陽能電池中之活性層組合物可包括n型組分或電子受體或電子受體部分。此等材料可為具有強電子親和力及良好受電子特徵之材料。n型組分應提供快速轉移、良好穩定性及良好可加工性。n型材料可理想地溶解於溶劑中、分散於溶劑中或另外與溶劑混溶以提供溶液加工。n型組分可呈粒子形式，包括微粒及奈米粒子、無機粒子、有機粒子及/或半導體粒子。

舉例而言，活性層可包含包含至少一個芴結構之n型材

料。芙在此項技術中已知。芙可稱為球狀碳化合物。舉例而言，如此項技術中所已知，芙表面可存在[6,6]鍵結及[6,5]鍵結。芙可具有包含6員及5員環之表面。芙可為例如C60、C70或C84，且可經由衍生基團添加其他碳原子。參見例如Hirsch, A.; Brettreich, M., *Fullerenes: Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005，其以引用的方式併入本文中，包括以下教示：芙命名及合成、衍生、還原反應(第2章)、親核加成(第3章)、環加成(第4章)、氫化(第5章)、自由基加成(第6章)、過渡金屬複合物形成(第7章)、氧化及與親電子試劑反應(第8章)、鹵化(第9章)、區域化學(regiochemistry)(第10章)、叢集修改(第11章)、雜芙(第12章)及高碳芙(第13章)。本文所述之方法可用以合成芙衍生物及加合物。

詳言之，活性層可包含至少一種n型材料，其中n型材料包含至少一種衍生之芙或芙衍生物。衍生化合物可為例如加合物。如本文所用之術語「衍生芙」、「芙衍生物」可互換使用且可為例如包含1至84、或1至70、或1至60、1至20、1至18、1至10、或1至6、或1至5或1至3個取代基各共價鍵結至例如球狀碳化合物中之一或兩個碳之芙。衍生芙可包含藉由[4+2]環加成共價鍵結至至少一個衍生部分R之芙。

n型材料之實例為PCBM。

n型材料之實例描述於例如Laird等人之2008年2月14日公開之國際專利公開案第WO/2008/018931號及2008年12月

25日公開之美國專利公開案2008/0319207中。對於用於OPV中之n型小分子及/或聚合物，亦參見例如：a) Shin, 等人, Chem. Mater. 2007, 19, 1892-1894；b) Hoppe, 等人, Adv Polym Sci. 2008, 214, 1；c) Panagiotis, 等人, Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 1；d) Frechet, J. M. J. 等人, Chem. Mater. 2009, 21, 1775。

溶劑

溶劑可經鹵化或未經鹵化。適用於本發明之溶劑可包括例如鹵化苯、烷基苯、鹵化甲烷及噻吩衍生物及其類似物。更特定言之，溶劑可為例如氯苯、二氯苯、三氯苯、二甲苯、甲苯、氯仿、3-甲基噻吩、3-丙基噻吩、3-己基噻吩及其混合物。可使用至少兩種溶劑。

溶劑系統可包括至少兩種溶劑，至少一種第一溶劑及至少一種第二溶劑(例如溶劑添加劑)，其彼此不同。其可為有機溶劑。尤其有用之溶劑系統可如Sheina等人之公開為2008/0299293之標題為「Solvent System for Conjugated Polymers」之同在申請中之美國專利申請案及2009年8月14日申請之標題為「Improved Solvent System」之同在申請中之美國專利申請案第12/541,500號所述使用，該等文獻以全文引用的方式併入本文中。

溶劑添加劑

可使用溶劑添加劑，其中相對較小添加量之組分(例如1-6重量%或1-3重量%)可對效能有較大影響。舉例而言，一級或第一溶劑可與溶劑添加劑結合使用。溶劑添加劑可

具揮發性且溶劑移除時可移除。或溶劑添加劑可具較小揮發性且溶劑移除時仍留在薄膜中。

存在溶劑添加劑之不同實例。舉例而言，溶劑添加劑可包含至少一個雜環。雜環可為例如至少一個噻吩環。第二溶劑可為例如烷基噻吩。在一些情況下，雜環不為含氮環。或其可為含氮環。因此，在一些實施例中，第二溶劑為或不為吡啶、吡嗪、嘧啶或吡咯啉酮。在一些實施例中，雜環包括至少一個S原子及至少一個O原子。適合溶劑添加劑之實例包括(但不限於)噻吩衍生物(亦即經取代之噻吩)。苯及/或噻吩環可在環之不同位置經取代或未經取代。然而，在一些情況下，噻吩衍生物不含鹵原子。烷基噻吩及其組合可用作第二溶劑。烷基可為例如C1、C2、C3、C4及其類似基團，直至且包括C8、C12、C16及C20。烷基可為直鏈或分支鏈。適合烷基噻吩之特定實例包括甲基噻吩、乙基噻吩、丙基噻吩、丁基噻吩、戊基噻吩、己基噻吩、庚基噻吩、辛基噻吩、壬基噻吩及癸基噻吩。可使用氟化溶劑及添加劑。

可如下所述使用溶劑系統之其他實例：前述同在申請中之美國專利申請案；2009年4月30日公開之Bazan等人之標題為「Processing Additives for Fabricating Organic Photovoltaic Cells」之美國專利公開案2009/0108255；或Peet等人，「Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols」, Nat. Mater., 2007, 6, 497-500。

裝置製備

可製造包含一或多個包含本文所述聚合物之層，及一或多個電極(包括陽極及陰極)的裝置。各層可堆積於基板上。參見例如Chen等人，Advanced Materials, 2009, 21, 1-16。

可使用例如ITO作為基板上之陽極材料來製造使用本發明之裝置。其他陽極材料可包括例如諸如Au之金屬、碳奈米管、單層或多層及其他透明導電氧化物。陽極之電阻率可維持低於例如15 Ω/sq 或15 Ω/sq 以下、25 Ω/sq 或25 Ω/sq 以下、50 Ω/sq 或50 Ω/sq 以下、100 Ω/sq 或100 Ω/sq 以下、或200 Ω/sq 或200 Ω/sq 以下、或250 Ω/sq 或250 Ω/sq 以下。基板可具剛性或可撓性，且可為例如玻璃、塑膠(PTFE、聚矽氧烷、熱塑膠、PET、PEN及其類似物)、金屬(Al、Au、Ag)、金屬箔、金屬氧化物(TiOx、ZnOx、NiOx及其類似物)及半導體(諸如Si)。可在裝置層沈積之前使用此項技術中已知之技術清潔基板上之ITO。

陽極與太陽能電池之活性層或OLED之發射層之間可包括多層。此等層通常稱為電洞傳輸層(HTL)、電洞注入層(HIL)、電洞收集層(HCL)、電子阻斷層(EBL)及/或中間層。

可使用各種電洞傳輸層、電洞注入層、電洞收集層及/或電洞萃取層。舉例而言，各種電洞傳輸層描述於以下參考文獻中：1) Hammond等人，2009年8月4日頒佈之美國專利第7,569,159號；2007年7月13日申請之2008年9月10日公

開為2008/0248313之US 11/826,394；2009年4月9日申請之US 12/422,159；2008年10月27日申請之US 61/108,851；及2008年11月18日申請之US 61/115,877。

可使用例如旋轉澆鑄、噴墨、刀片刮抹、噴射澆鑄、浸漬塗佈、氣相沈積或任何其他已知沈積方法添加電洞傳輸層(HTL)。

可由例如 PEDOT、PEDOT/PSS 或 TBD 或 NPB 或 PLEXCORE® OC墨水(Plextronics, Pittsburgh, PA)形成呈薄膜形式之HTL。

HTL或HIL層之厚度可為例如約單層至約10 nm或約300 nm之厚度，或30 nm至60 nm，60 nm至100 nm，或100 nm至200 nm。接著可使薄膜視情況在惰性氛圍中在110°C至200°C下視情況乾燥及/或溶劑及/或溫度處理及/或退火1分鐘至1小時。

活性層厚度可為例如約50 nm至約250 nm，包括用於OPV裝置。

可由n型材料與p型材料之混合物調配活性層。可將n型材料及p型材料以例如以重量計約0.1至4.0(p型)比約1(n型)、或約1.1至約3.0(p型)比約1(n型)或約1.1至約1.5(p型)比約1(n型)之比率混合。可針對特定應用改變各類材料之量或兩類組分之間的比率。

接著可藉由旋轉澆鑄、噴墨、刀片刮抹、噴射澆鑄、浸漬塗佈、氣相沈積或任何其他已知沈積方法使活性層沈積於HTL或HIL薄膜之上。接著使薄膜在惰性氛圍中在例如

約 40°C 至約 250°C 或約 150°C 至 180°C 下視情況熱退火約 10 分鐘至 1 小時。視需要亦可進行溶劑退火。可在例如周圍溫度(對於低沸點溶劑而言)下進行溶劑退火。亦可視情況在溶劑飽和及/或惰性及/或真空氛圍中乾燥薄膜。亦可使用電場使活性層退火(「電場退火」)。舉例而言,可在電場中循環裝置,其在一些情況下可改良效能。內部加熱亦可有助於電場退火。

可將陰極層添加至裝置中,通常使用例如熱蒸鍍一或多種金屬。亦可使用溶液加工。舉例而言,經由遮罩於活性層上熱蒸鍍 1 至 15 nm 鈣層,隨後沈積 10 至 300 nm 鋁層。

陰極與太陽能電池之活性層或 OLED 之發射層之間可包括多層。此等層通常稱為電子傳輸層(ETL)、電子注入層(EIL)、電洞阻斷層(HBL)及/或中間層。

在一些實施例中,視情況存在之中間層可包括於活性層與陰極之間及/或 HTL 或 HIL 與活性層之間。此中間層之厚度可為例如 0.5 nm 至約 100 nm 或約 1 nm 至 3 nm。中間層可包含電子調節、電洞阻斷或萃取材料,諸如 LiF、BCP、金屬氧化物、浴銅靈、芴或芴衍生物,諸如 C60、C70、C84 及本文所討論之其他芴及芴衍生物。

電子傳輸層可用於例如太陽能電池裝置中。參見例如 2008 年 11 月 21 日申請之美國專利申請案第 61/116,963 號。

可如例如 2009 年 11 月 20 日申請之 PCT/US2009/006236 (Plextronics, Inc.) 所述使用界面改質層(interfacial modification layer)。界面改質層可包含例如由例如金屬摻

雜之有機半導體(例如 BPhen:Yb)。界面改質層可藉由真空沈積法製備。其可具有例如 3 nm 至 25 nm 或 5 nm 至 15 nm 之厚度。可在上面安置鋁層。

接著可使用可固化膠或以其他環氧樹脂或塑膠塗層密封之蓋玻片囊封裝置。亦可使用具有吸氣劑/乾燥劑之中空玻璃。

另外，活性層可包含其他成分，例如界面活性劑、分散劑、氧及水清除劑。

活性層可包含多個層或可為多層的。

活性層組合物可由包含混合物之墨水形成為薄膜形式。可在使用及測試之前使薄膜及裝置退火。可進行熱/電退火及溶劑退火。

可製造反相太陽能電池。參見例如 Chen 等人, Advanced Materials, 2009, 21, 1-16。可製造串聯式太陽能電池。

裝置測試

可藉由此項技術中已知之方法量測已知太陽能電池參數，包括例如 J_{sc} (mA/cm²) 及 V_{oc} (V) 及填充因子 (FF) 及功率轉換效率 (%，PCE)。參見例如上文引用之 Hoppe 論文及其中引用之參考文獻。

可使用 Oriel 太陽能模擬器測定 PV 特性，包括例如 FF、 J_{sc} 、 V_{oc} 及效率。模擬器可藉由此項技術中已知之方法校正，包括例如用 KG5-Si 參照電池校正。可量測外量子效率 (EQE)。

可藉由此項技術中已知之方法量測墨水、薄膜及裝置之

其他特性。

功率轉換效率(PCE)可為例如至少約1%、或至少約2%、或至少約3%、或至少約4%、或至少約5%、或至少約6%、或至少約7%、或至少約8%或更高。

可以0與1之間的數字或0與100%之間的百分比表示之填充因子可為例如至少約0.4(40%)、或至少約0.5(50%)、或至少約0.6、或至少約0.7、或至少約0.8、或至少約0.9或更高。

以V為單位之開路電壓(V_{OC})可為例如至少約0.3、或至少約0.4、或至少約0.5、或至少約0.6 V、或至少約0.7 V、或至少約0.8 V、或至少約0.9 V、或至少約1.0 V、或至少約1.1 V、或至少約1.2 V、或至少約1.3 V或更高。

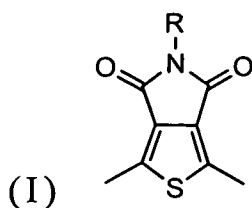
短路電流(J_{SC})可為例如至少約0.5、或至少約0.6、或至少約0.7、或至少約0.8、或至少約0.9、或至少約1.0、或至少約2.0、或至少約3.0、或至少約4.0、或至少約5.0、或至少約10.0或更高(mA/cm^2)。

其他實施例(包括高效能實施例)

一些實施例在例如光伏打及/或太陽能電池測試中提供尤其高之效能，包括效率及開路電壓。參見例如下文工作實例14-22及工作實例20，及由此製備之裝置及裝置中使用之聚合物。實施例包含例如單體、寡聚物、聚合物、墨水、裝置及製造及使用其之方法。

舉例而言，一實施例提供提供一種裝置，其包含：至少一個陰極；至少一個陽極；及至少一個安置於該陰極與該

陽極之間且包含至少一種p型材料及至少一種n型材料之的光伏打活性層，其中p型材料包含至少一種包含供體-受體結構之聚合物，該供體-受體結構包含第一受體主鏈部分：



且其中該供體包含至少一個苯并二噻吩結構，且該聚合物包含至少一種不為(I)之第二受體。或者，裝置可包含包含至少一種不為(I)之第二受體的聚合物，該第二受體包含苯并噻二唑結構且視情況包含苯并二噻吩結構。在一實施例中，不為(I)之第二受體包含苯并噻二唑結構。在一實施例中，舉例而言，不為(I)之第二受體包含苯并噻二唑結構，且第一受體之莫耳量大於第二受體之莫耳量。在一實施例中，不為(I)之第二受體包含苯并噻二唑結構，且相對於第一受體及第二受體組合結構之總莫耳量，第一受體之莫耳量為55%至75%，且第二受體之莫耳量為25%至45%。在一實施例中，不為(I)之第二受體包含苯并噻二唑結構，且相對於第一受體及第二受體組合結構之總莫耳量，第一受體之莫耳量約65%，且第二受體之莫耳量約35%。在一實施例中，苯并二噻吩結構包含至少一個烷基取代基。在一實施例中，苯并二噻吩結構包含至少一個C6-C12分支鏈烷基結構。在一實施例中，R基團為C6-C12分支鏈烷基結構。在另一實施例中，苯并二噻吩可未經取代或經雙甲基取

代。適當時可調整側鏈密度。在一實施例中，聚合物為無規聚合物。在一實施例中，聚合物之數量平均分子量為至少10,000或至少20,000。在一實施例中，聚合物可溶於氯仿中。在一實施例中，裝置之功率轉換效率為至少6%。在一實施例中，裝置之開路電壓為至少0.9 V。在一實施例中，裝置之功率轉換效率為至少6%，且開路電壓為至少0.9 V。在一實施例中，裝置具有至少一個緊鄰活性層安置之電洞傳輸層。在一實施例中，裝置具有至少一個緊鄰活性層安置之電洞傳輸層，其中電洞傳輸層包含至少一種磺化區域有規聚噻吩。在一實施例中，裝置具有至少一個界面改質層，該界面改質層包含至少一種摻雜有至少一種金屬之有機半導體。在一實施例中，使活性層退火。在一實施例中，使活性層熱退火。在一實施例中，使活性層溶劑退火。在一實施例中，p型材料與n型材料之重量比為約1:1.5至約1:3或約1:1.8至約1:2.2。在另一實施例中，其為約1:1。在一實施例中，活性層之厚度為約60 nm至約200 nm或約75 nm至約80 nm。在一實施例中，藉由沈積包含至少一種氟化溶劑之墨水來形成活性層。

可修改單體含量之比率以提供較高分子量、溶解性、薄膜形成及/或效能的最佳平衡。

可視需要修改單體之側基(諸如分支)例如以提供溶解性及/或對聚合物主鏈之電子影響。

高效能聚合物可藉由使至少三種單體反應來製備，該等單體包括(i)包含至少兩個錫基團(或更通常，在聚合反應

中將與鹵素反應之基團)的苯并二噻吩單體，(ii)包含有含至少兩個鹵代基(例如兩個溴基)之結構(I)的單體，及(iii)包含至少兩個鹵代基(例如兩個溴基)之苯并噻二唑單體。參見例如下文實例20。單體之側基及比率可經修改以實現最佳光伏打效能、溶解性及薄膜形成。供體與受體之比率可為約1:1。聚合條件可經修改以提供足夠分子量。可進行聚合以產生無規結構。

在另一實施例中，可將多個單體單元製成交替有規結構。舉例而言，可將諸如用於實例20中之聚合物中之三個重複單元製成有規交替結構。

聚合之後，可將提供高效能之聚合物與至少一種溶劑及至少一種n型材料一起調配以提供墨水。

亦可製備包含結構(V)、(VI)及/或(VII)之高效能聚合物。舉例而言，亦可製備包含此等結構(V)、(VI)及/或(VII)亦包含苯并二噻吩作為供體及苯并噻二唑作為第二受體結構之聚合物。

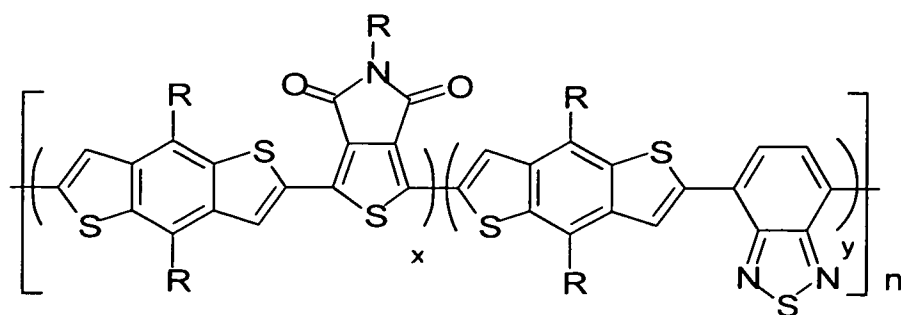
不為(I)之第二受體可為包含至少兩個稠環結構或至少三個稠環結構之結構。苯并噻二唑(BTD)為兩個稠環結構之實例。必要時可將BTD之苯基進一步稠合至第三環。一個環結構可為不為(I)之第二受體之苯環，且苯環可視情況經R基團取代，且R基團可形成另一環狀結構。在不為(I)之第二受體中，苯環之兩個碳原子可稠合至第二環結構，如在例如苯并噻二唑中所見(其中-N-S-N-形成第二環)。第二環結構可包含-N-X(R)-N-，其中X為雜原子，如硫、硒、

可製備包含以下三個主鏈部分之聚合物：供體及第一受體部分及第二受體部分。在一實施例中，可製備僅包含實例20中之三個主鏈重複單元的聚合物。在一實施例中可排除所有其他類型之重複單元。

高效能聚合物之實例包括下文TV-1及TV-2：

The chemical structure shows a central succinimide ring (a five-membered ring with one nitrogen atom and two carbonyl groups) connected to two side chains. Each side chain consists of a thiophene ring linked to a benzene ring, which is further linked to a benzothiadiazole ring. The side chains are substituted with long alkyl groups. The structure is enclosed in brackets with a subscript 'n', indicating it is a polymer. The central succinimide ring is labeled with '0.65' and the benzothiadiazole ring is labeled with '0.35', likely representing their molar fractions in the copolymer.

TV2



其中 TV-1 及 TV-2 中之 R 基團彼此獨立地可經修改以提供如本文所述之分支、溶解性及電子調整。TV-1 及 TV-2 中之 R 基團之實例為分支鏈烷基，如乙基己基。x 及 y 及 n 之值可針對特定應用進行修改。

第 III 部分：工作及預示性實例

藉助於非限制性工作及預示性實例提供其他實施例。

I. 合成：單體及聚合物

以下合成實例為說明性的且不意欲具限制性。除非明確說明，否則在預純化之氮氣或氬氣下，使用烘乾及/或火焰乾燥之玻璃器皿進行反應。冰/水、乾冰/丙酮分別用於 0°C 及 -78°C 浴。工業化學品係購自 Aldrich Chemical Co., Inc. 且未經進一步純化即使用。按照 Love 等人, J. Org. Chem. 1999, 64, 3755 所述之程序進行格林納/有機鋰試劑 (Grignard/organolithium reagent) 滴定。

材料

以下材料之合成係由公開程序修改：

4,4'-雙(2-乙基己基)二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]矽羅[參考文獻：Hou 等人, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 16144]；

4,8-二辛氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩[參考文獻：Hou等人, *Macromolecules* 2008, 41, 6012]；

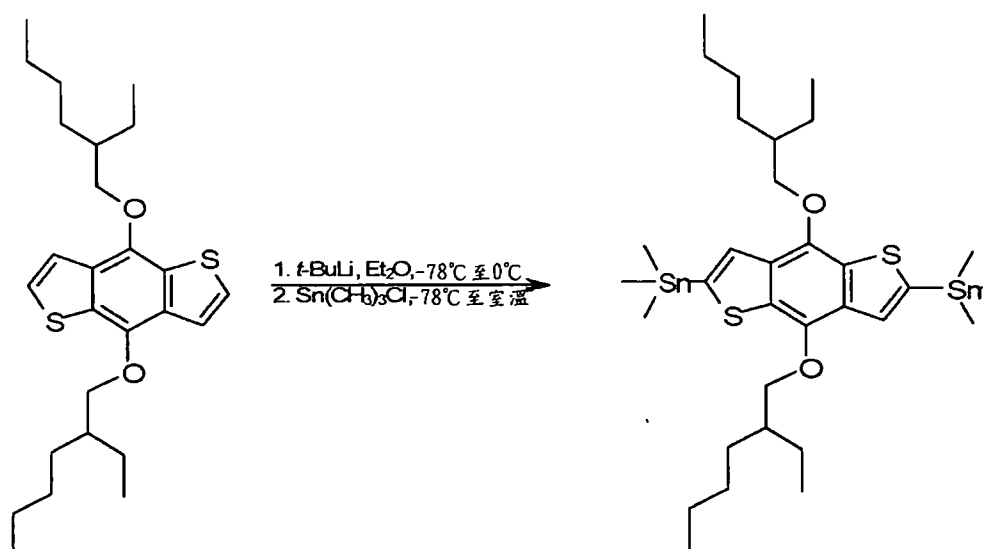
2,5-二乙基己基-3,6-雙(5-溴噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮[參考文獻：Tamayo等人, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 15543]；

4,7-二溴-苯并[1,2,5]噻二唑[參考文獻：Hou等人, *Mater. Chem.* 2002, 10, 2887]；

1,3-二溴-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮；
係來自 Acoris, Inc.(合成係由 Zhang 等人, *J. M. J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 5065 修改)。

由醛合成炔烴之通用合成係由 Roth, 等人, *Synthesis, Journal of Synthetic Organic Chemistry*, 2004, 1, 59 修改。

實例 1. 2,6-雙(三甲基錫)-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩

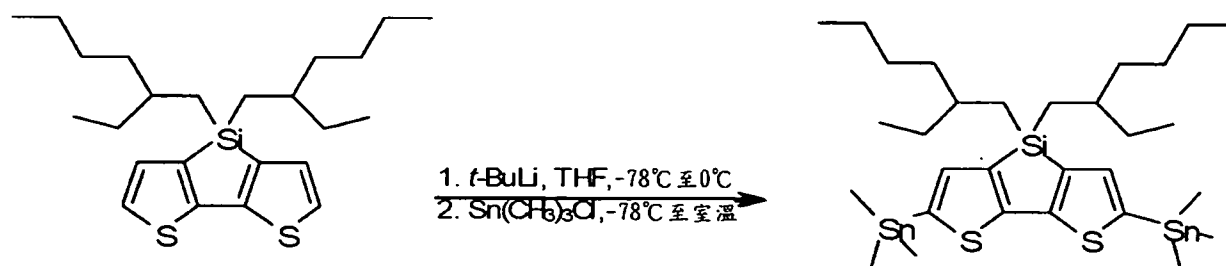


用 N_2 沖洗乾燥 500 mL 三頸燒瓶且經由去氧化注射器填充 4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩 (6.9 g, 0.015

mol)及乙醚(Et_2O)(150 mL, 0.1 M)。使反應燒瓶冷卻至 -78°C 且經由去氧化注射器逐滴添加 1.7 M 第三丁基鋰之己烷溶液(23 mL, 0.038 mol)。在 -78°C 下攪拌 30 分鐘之後，使溶液冷卻至 0°C 且持續攪拌 5 分鐘，此時使反應混合物冷卻回 -78°C 。將 1 M 氯化三甲基錫之 THF 溶液(39 mL, 0.038 mol)逐滴添加至反應燒瓶中且在 -76°C 下持續攪拌 1 小時。移除冷卻浴且使反應混合物升溫至周圍溫度。當反應完成後，將冷 DI 水(20 mL)緩慢添加至反應燒瓶中。接著將反應混合物傾入 100 mL 冷水中且用己烷(150 mL)萃取三次。用水洗滌經合併之有機層兩次且經無水硫酸鎂(MgSO_4)乾燥。產物過濾之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。藉由自 THF/甲醇中再結晶三次純化粗產物，得到白色結晶固體(7.3 g, 61%)。

光譜數據： ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 7.15 (s, 2H), 4.18 (d, 4H), 1.81 (m, 4H), 1.60 (m, 14H), 1.08 (t, 6H), 0.95 (t, 6H), 0.45 (s, 18H)。

實例 2. 4,4'-雙(2-乙基己基)-5,5'-雙(三甲基錫)二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]矽羅

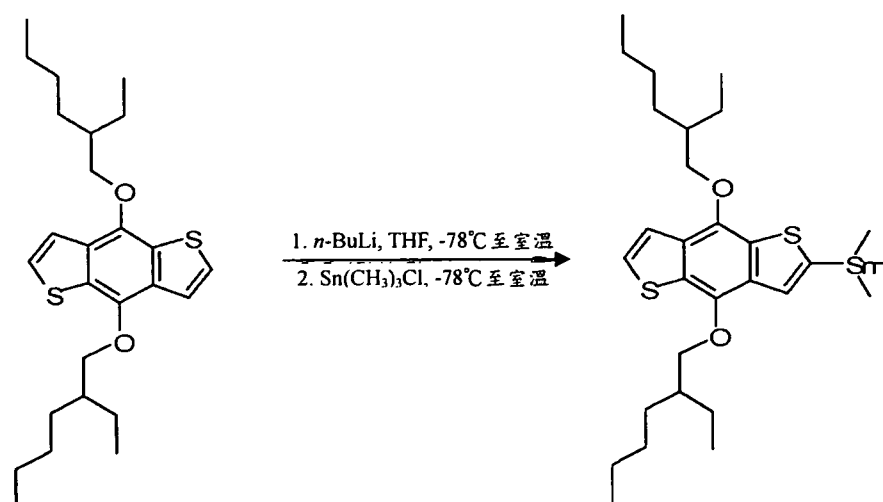


用 N_2 沖洗乾燥 500 mL 三頸燒瓶且經由去氧化注射器填充 4,4'-雙(2-乙基己基)二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]矽羅(10.4 g,

0.025 mol)及 THF(250 mL, 0.1 M)。使反應燒瓶冷卻至 -78°C 且經由去氧化注射器逐滴添加 1.6 M 第三丁基鋰之己烷溶液(37 mL, 0.062 mol)。在 -78°C 下攪拌 30 分鐘之後，使溶液冷卻至 0°C 且持續攪拌 5 分鐘，此時使反應混合物冷卻回 -78°C 。將 1 M 氯化三甲基錫之 THF 溶液(62 mL, 0.062 mol)逐滴添加至反應燒瓶中且在 -78°C 下持續攪拌 1 小時。移除冷卻浴且使反應混合物升溫至周圍溫度。當反應完成後，將冷 DI 水(50 mL)緩慢添加至反應燒瓶中。接著將反應混合物傾入 200 mL 冷水中且用己烷(200 mL)萃取三次。用水洗滌經合併之有機層兩次且經無水硫酸鎂(MgSO_4)乾燥。產物過濾之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。獲得呈微黃綠色油狀之產物(17.5 g, 96%)。

光譜數據： ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 7.09 (s, 2H), 1.25 (m, 18H), 0.80 (m, 16H), 0.45 (s, 18H)。

實例 3. 2-三甲基錫-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩

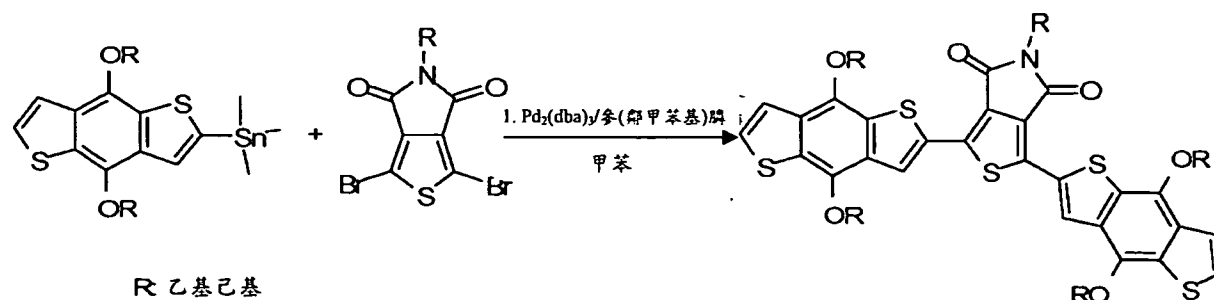


用 N_2 沖洗乾燥 500 mL 三頸燒瓶且經由去氧化注射器填充

4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩(4.0 g, 9.0 mmol)及THF(100 mL, 0.10 M)。使反應燒瓶冷卻至 -78°C 且經由去氧化注射器逐滴添加2.17 M正丁基鋰之己烷溶液(4.1 mL, 9.0 mmol)。在 -78°C 下攪拌30分鐘之後，使溶液冷卻至 0°C 且持續攪拌5分鐘，此時使反應混合物冷卻回 -78°C 。將1 M氯化三甲基錫之THF溶液(13.5 mL, 13.5 mmol)逐滴添加至反應燒瓶中且在 -76°C 下持續攪拌1小時。移除冷卻浴且使反應混合物升溫至周圍溫度。當反應完成後，將冷DI水(20 mL)緩慢添加至反應燒瓶中。接著將反應混合物傾入100 mL冷水中且用己烷(150 mL)萃取三次。用水洗滌經合併之有機層兩次且經無水硫酸鎂(MgSO_4)乾燥。產物過濾之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。獲得呈黃色油狀之產物(5.3 g, 96%)。

光譜數據： ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 7.50 (d, 2H), 7.35 (s, 1H), 4.20 (s, 4H), 1.28-1.92 (bm, 20H), 0.98 (d, 12H), 0.46 (t, 9H)。

實例4. 1,3-雙(4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩)-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮

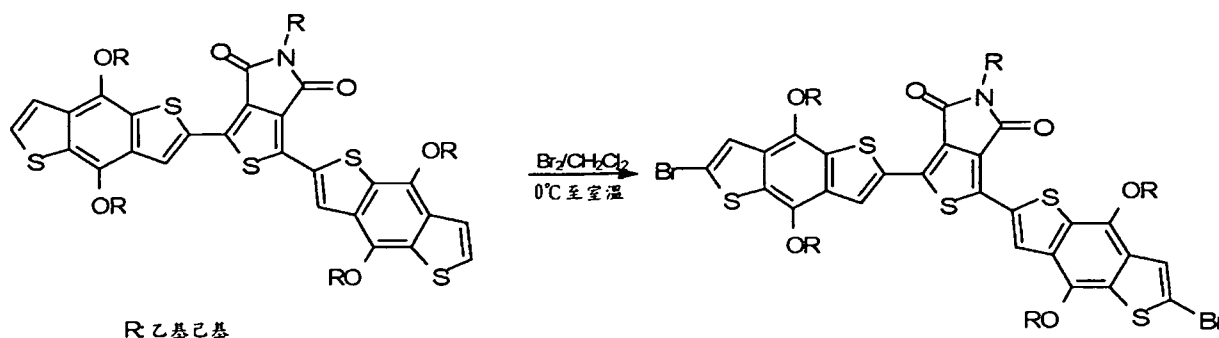


在手套箱中，稱取2-三甲基錫-4,8-二乙基己氧基苯并

[1,2-b;3,4-b]二噻吩(1.0 g, 1.64 mmol)、1,3-二溴-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.33 g, 0.78 mmol)、參(二亞苺基丙酮)二鈹(0)(0.018 g, 0.020 mmol)及參(鄰甲苺基)磷(0.024 g, 0.080 mmol)置於火焰乾燥之 50 mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加 10 mL 去氧化甲苺。將混合物抽真空且用氬氣再充填五次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至 110°C 之油浴中且在氬氣流下攪拌 2 小時。移除油浴且冷卻至室溫之後，將最終混合物傾入 40 mL 甲苺第三丁基醚(MTBE)中且用其萃取(3×50 mL)。用水洗滌經合併之有機層兩次且經無水硫酸鎂(MgSO₄)乾燥。產物過濾之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。使產物首先通過急驟矽膠層析管柱(己烷/氯仿(梯度))，接著通過biobeads SX-1管柱(氯仿)。獲得橙色蠟狀外觀之固體糊狀物(0.40 g, 60%)。

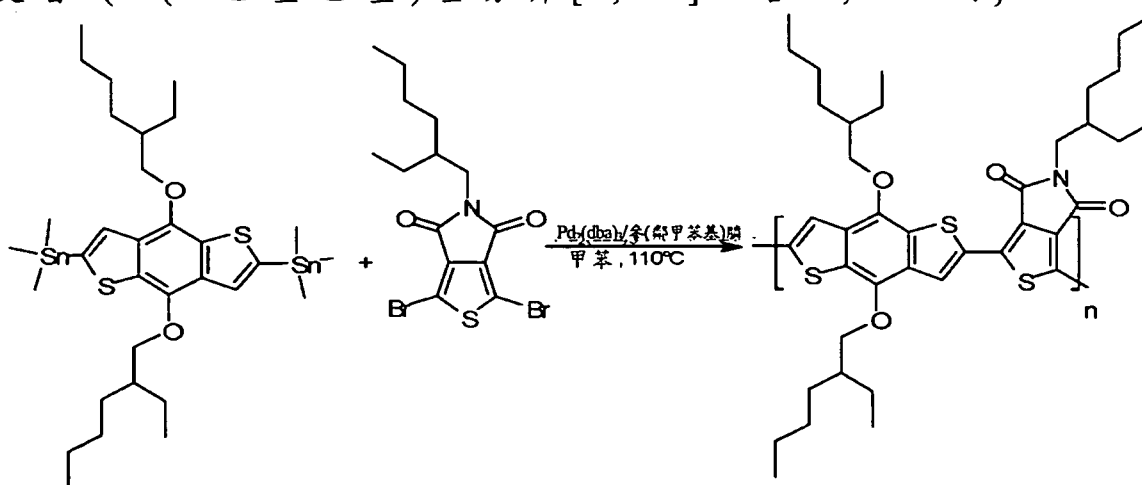
光譜數據：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 8.76 (s, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.42 (d, 2H), 4.32 (d, 4H), 4.20 (d, 4H), 3.63 (d, 2H), 1.25-1.94 (bm, 55H), 0.86-1.08 (bm, 30H)。

實例 5. 1,3-雙(4,8-二乙基己氧基苺并[1,2-b;3,4-b]二噻吩)-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮之溴化



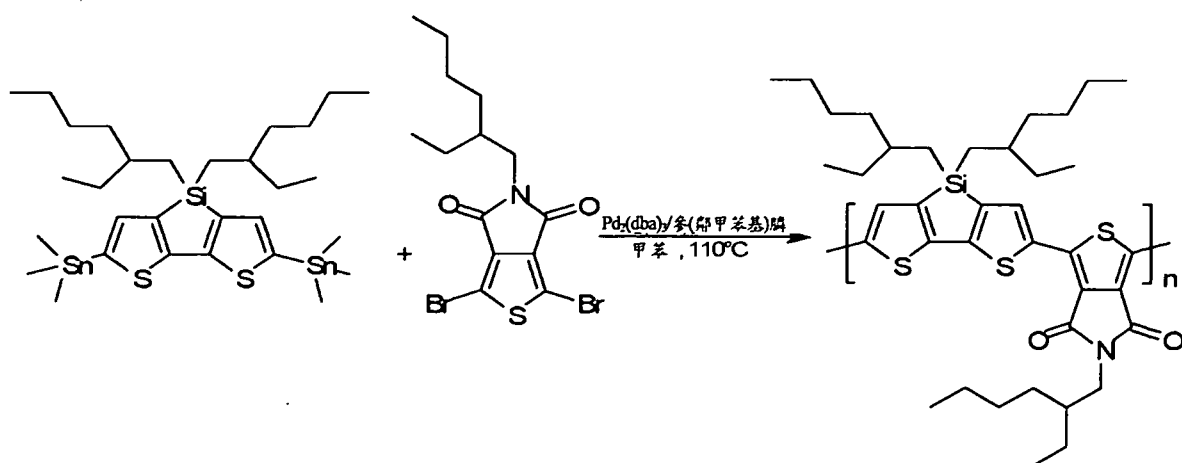
將 1,3-雙(4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩)-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.20 g, 0.17 mmol)填充至裝備有冷凝器、攪拌棒、加料漏斗及氣體(HBr)出口之乾燥 50 mL 三頸燒瓶中。將無水二氯甲烷(CH_2Cl_2)(10 mL)填充至燒瓶中。使反應燒瓶冷卻至 0°C 且經由加料漏斗將含溴(0.06 mL, 0.37 mmol)之 10 mL 二氯甲烷逐滴添加至反應燒瓶中。在 0°C 下攪拌溶液混合物 2 小時，接著在室溫下(RT)再攪拌 6 小時。必要時，可將第二份溴溶液添加至反應燒瓶中且可再反應 2 小時。完成後，將反應物添加至 $\text{NaOH}/\text{NaHSO}_3$ 溶液(5%)中。分離各層且用 MTBE 萃取水層三次，且收集有機層，用 NaOH 、水洗滌，且經無水 MgSO_4 乾燥。產物過濾之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。使粗產物首先通過急驟矽膠層析管柱(己烷/氯仿(梯度))，接著通過 biobeads SX-1 管柱(氯仿)。獲得橙色黏稠狀之固體糊狀物，產率介於 70% 至 80% 之範圍內。藉由 NMR 檢查純度。

實例 6. 聚{2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-(5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)}



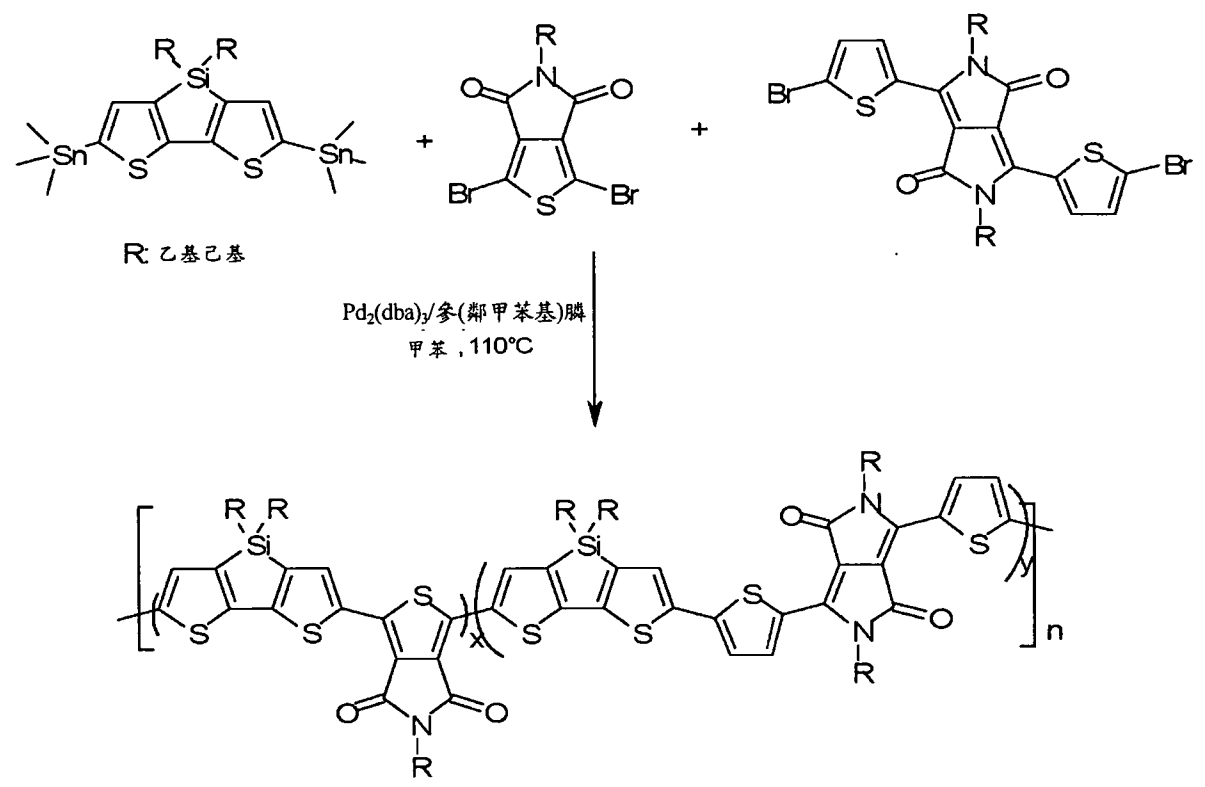
在手套箱中，稱取 2,6-雙(三甲基錫)-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩(0.4 g, 0.52 mmol)、1,3-二溴-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.22 g, 0.52 mmol)、參(二亞苺基丙酮)二鈮(0)(0.012 g, 0.013 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(0.016 g, 0.052 mmol)置於火焰乾燥之 50 mL Schlenk 燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加 6 mL 去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填 5 次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至 110°C 之油浴中且在氬氣流下攪拌 12 小時。用 0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在 110°C 下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將 40 mL 甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入 200 mL 甲醇中且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取(S Soxhlet extraction)來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑，產生棕銅色聚合物(0.18 g, 50%)。藉由 GPC 用 1,3,5-三氯苯(1 mL/min, 在 150°C 下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=24,700$, $M_w=49,100$, $PDI=2.0$ 。

實例 7. 聚{4,4'-雙(2-乙基己基)二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]矽羅-交替-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮}



在手套箱中，稱取4,4'-雙(2-乙基己基)-5,5'-雙(三甲基錫)二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]矽羅(0.98 g, 1.3 mmol)、1,3-二溴-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.50 g, 1.2 mmol)、參(二亞苺基丙酮)二鈹(0)(0.030 g, 0.033 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(0.040 g, 0.13 mmol)置於火焰乾燥之100 mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加20 mL去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至110°C之油浴中且在氬氣流下攪拌36小時。用0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在110°C下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將40 mL甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入500 mL甲醇中且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑，產生棕銅色聚合物(0.18 g, 氯仿可溶部分之20%)。藉由GPC用氯仿(1 mL/min, 在35°C下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=9,900$, $M_w=16,000$, $PDI=1.6$ 。

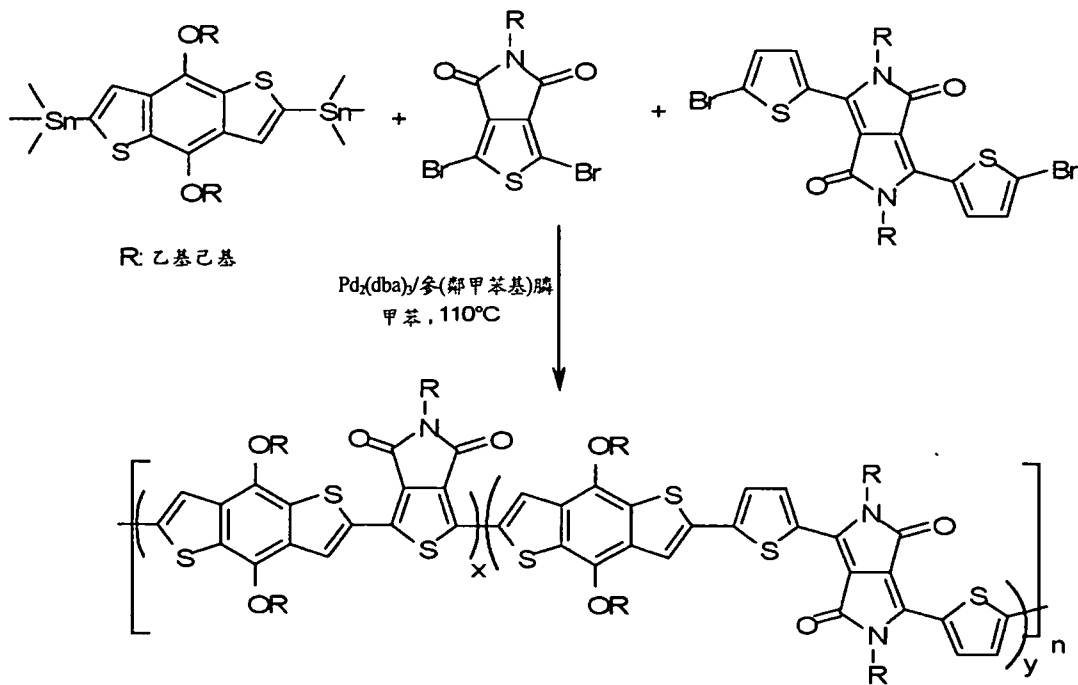
實例 8：聚{(4,4'-雙(2-乙基己基)二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]矽羅-交替-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)-交替-(4,4'-雙(2-乙基己基)二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]矽羅-交替-5-二乙基己基-3,6-二噻吩-2-基吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮)}



在手套箱中，稱取 4,4'-雙(2-乙基己基)-5,5'-雙(三甲基錫)二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]矽羅(0.44 g, 0.60 mmol)、1,3-二溴-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.12 g, 0.28 mmol)、2,5-二乙基己基-3,6-雙(5-溴噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮(0.19 g, 0.28 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈀(0)(0.014 g, 0.015 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(0.018 g, 0.059 mmol)置於火焰乾燥之 50 mL Schlenk 燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加 8 mL 去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填 5 次。將反應燒瓶

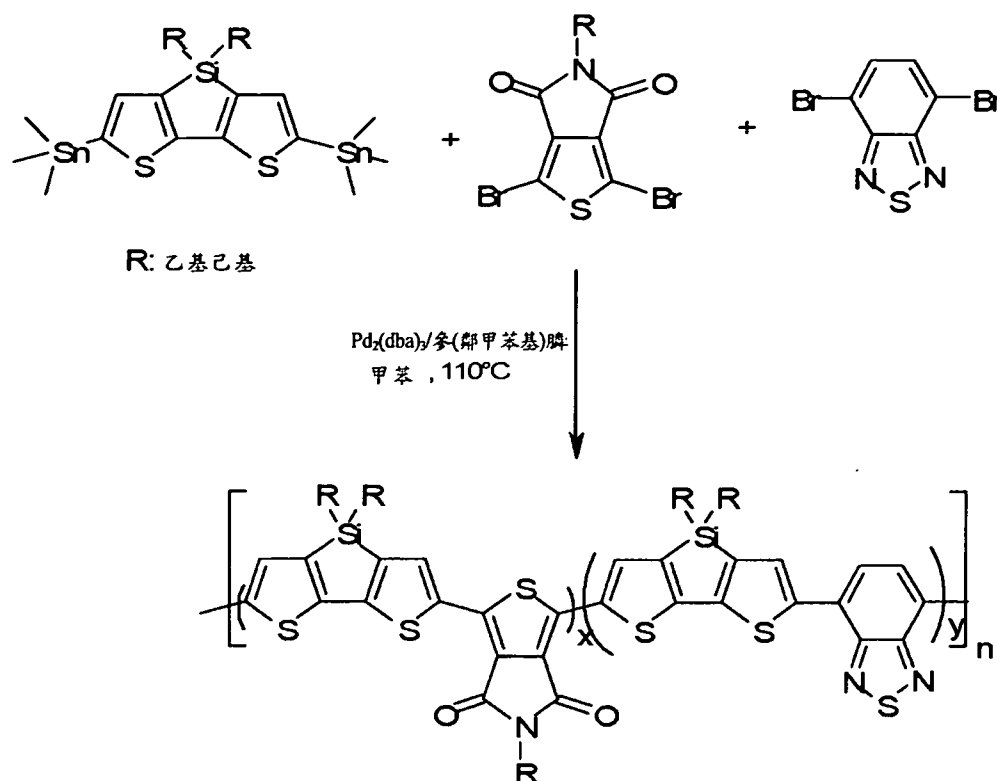
浸漬於預先加熱至110℃之油浴中且在氬氣流下攪拌12小時。用0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在110℃下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將40 mL 甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入200 mL 甲醇中且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑，產生棕銅色聚合物(0.38 g, 81%)。藉由GPC用氯仿(1 mL/min, 在35℃下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=12,900$, $M_w=95,700$, $PDI=7.4$ 。

實例 9. 聚{(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-(5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)-交替-(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-5-二乙基己基-3,6-二噻吩-2-基吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮)}



在手套箱中，稱取2,6-雙(三甲基錫)-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩(0.4 g, 0.52 mmol)、1,3-二溴-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.11 g, 0.26 mmol)、2,5-二乙基己基-3,6-雙(5-溴噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮(0.18 g, 0.26 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈹(0)(0.012 g, 0.013 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(0.016 g, 0.052 mmol)置於火焰乾燥之50 mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加6 mL去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至110°C之油浴中且在氬氣流下攪拌12小時。用0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在110°C下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將40 mL甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入200 mL甲醇中且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑，產生棕銅色聚合物(0.29 g, 67%)。藉由GPC用1,3,5-三氯苯(1 mL/min, 在150°C下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=26,100$, $M_w=74,100$, $PDI=2.8$ 。

實例10. 結構IIIG. 聚{(4,4'-雙(2-乙基己基)二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]矽羅-交替-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)-交替-(4,4'-雙(2-乙基己基)二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]矽羅-交替-2-苯并[1,2,5]噻二唑)}

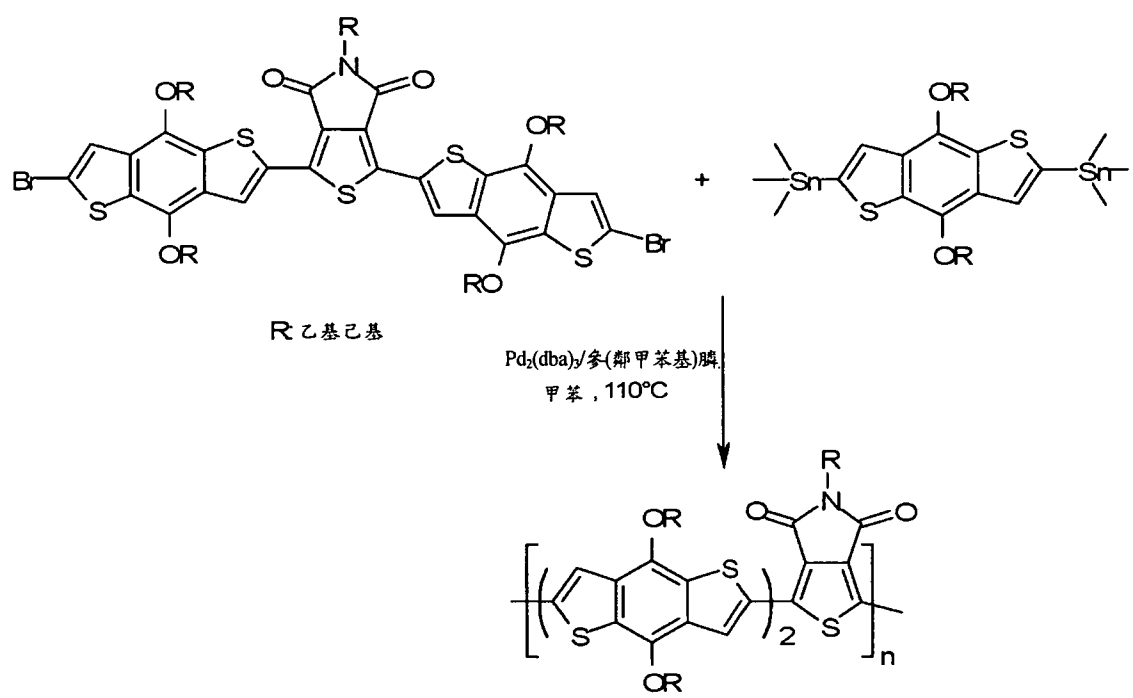


在手套箱中，稱取4,4'-雙(2-乙基己基)-5,5'-雙(三甲基錫)二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]矽羅(0.40 g, 0.54 mmol)、1,3-二溴-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.11 g, 0.26 mmol)、4,7-二溴-苯并[1,2,5]噻二唑(0.075 g, 0.26 mmol)、參(二亞苺基丙酮)二鈹(0)(0.012 g, 0.013 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(0.016 g, 0.053 mmol)置於火焰乾燥之50 mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加7 mL去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至110°C之油浴中且在氬氣流下攪拌12小時。用0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在110°C下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將40 mL甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入200 mL甲醇中且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮及己烷進行連續索司勒萃取

來純化聚合物。使己烷部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑，產生棕銅色聚合物(0.15 g，45%)。藉由GPC用氯仿(1 mL/min，在35℃下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=4,910$ ， $M_w=10,700$ ， $PDI=2.2$ 。

預示性實例：

實例11. 經由史帝爾交叉偶合聚合反應合成4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩濃化聚{雙(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩)-交替-(5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)}之(預示性)通用程序



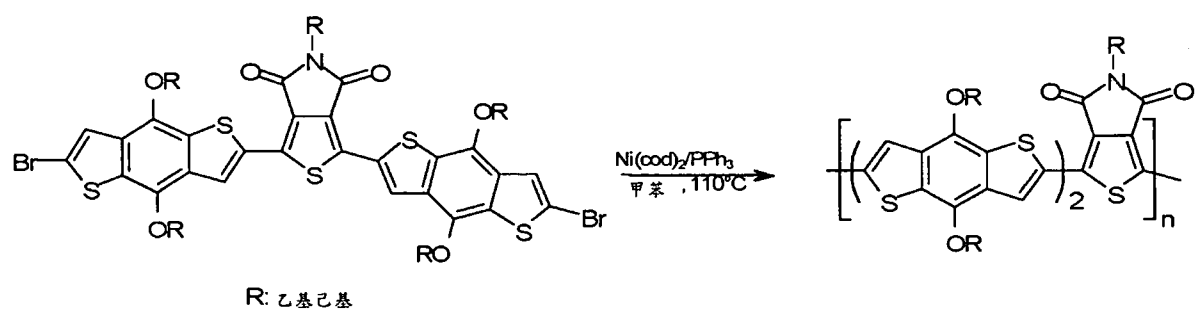
在手套箱中，將二溴-(1,3-雙(4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩)-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)(0.50 mmol)、2,6-雙(三甲基錫)-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩(0.50 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈦(0)(2.5 mol%)及參(鄰甲苯基)膦(0.050 mmol)填充至火

焰乾燥之 50 mL Shlenk 燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加 6 mL 去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填 5 次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至 110°C 之油浴中且在氬氣流下攪拌 12 小時。用 0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在 110°C 下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將 40 mL 甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入 200 mL 甲醇中，且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑產生聚合物。濃縮己烷及氯仿部分，於甲醇中再沈澱，經由過濾分離且藉由凝膠滲透層析法 (GPC) 及 NMR 分析。

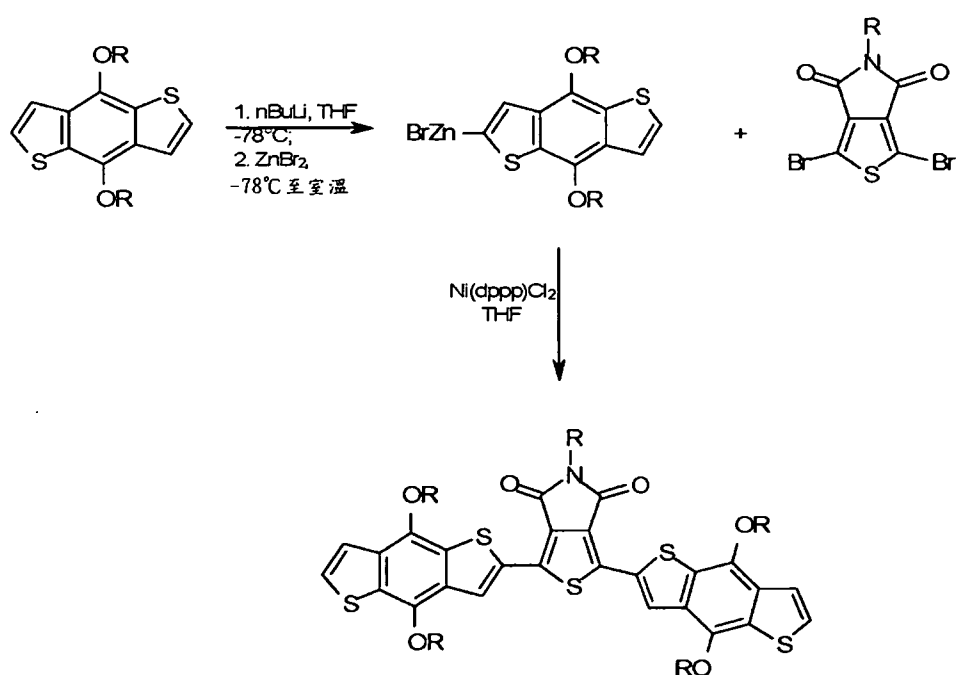
另外，除實例 11 之外，用於合成交替之以二側氧基吡咯基為主之供體-受體聚合物的以過渡金屬輔助/催化之交叉偶合反應為主的許多其他補充程序可擴展至許多其他有機金屬物質，該等供體-受體聚合物在聚合物主鏈中將保存單體序列之有規交替。下文提供若干例示性合成流程，其涉及使用格林納試劑 (熊田交叉偶合；參考文獻：Yamamoto 等人, *Macromolecules* 1992, 25, 1214.; 流程 A) 及/或有機鋅試劑 (根岸交叉偶合；參考文獻：Knochel, 等人, 流程 B)，及/或有機錫中間物 (Woo, 等人, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 16324.; 流程 C)。

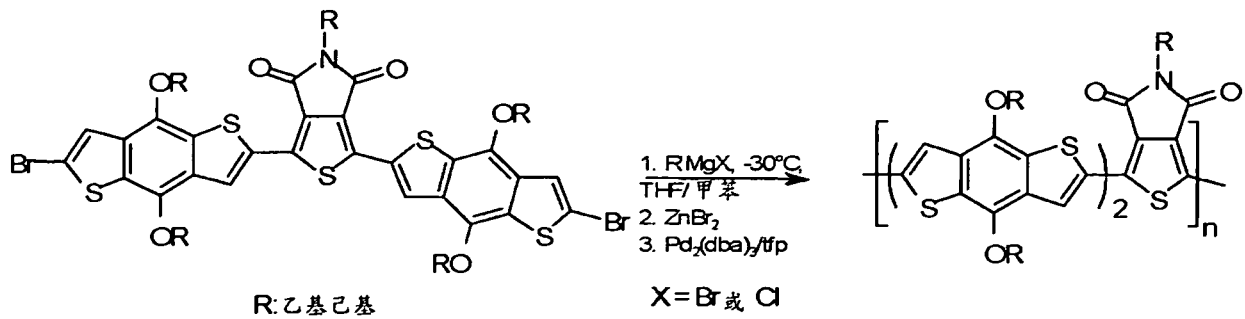
流程 A. 經由熊田交叉偶合聚合反應合成 4,8-二乙基己氧基苯并 [1,2-b;3,4-b] 二噻吩濃化聚 {雙 (2,6'-4,8-二乙基己氧基

苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩)-交替-(5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮}之(預示性)通用合成流程

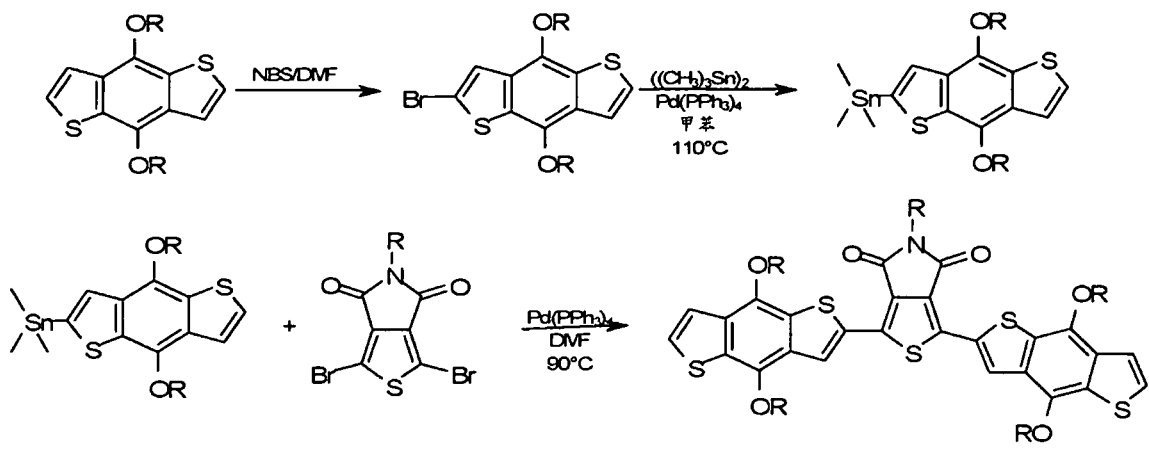


流程B. 經由根岸交叉偶合反應合成1,3-雙(4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩)-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(上)及4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩濃化聚{雙(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩)-交替-(5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)}(下)之通用程序





流程 C. 經由史帝爾交叉偶合反應合成 1,3-雙(4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩)-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮之通用程序



將所有聚合物樣品於甲醇中沈澱，過濾且藉由相繼利用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行索司勒萃取及/或通過矽藻土床來純化。濃縮己烷及氯仿部分，於甲醇中再沈澱，經由過濾分離且藉由凝膠滲透層析法(GPC)及NMR分析。

II. 聚合物測試(包括裝置製造及測試)

圖 3. 由不同溶劑旋轉澆鑄之薄膜中含有二氧基吡咯基官能基之聚合物 III-H(實例 6)供體-受體聚合物之紫外可見吸收概況。

圖 3 展示一系列聚合物 III-H/C60-PCBM(實例 6)薄膜之吸收光譜。在所有此等薄膜中觀測到的重要結果為存在指示

明確定義之發色團之電子振動結構。儘管不受理論限制，但此可由存在強氧-硫相互作用產生，該氧-硫相互作用可有助於剛化及/或顯著平面化供體-受體單元，由此減小鄰近噻吩環之間的二面角。此平面化非共價結合相互作用可用以剛化發色團，此舉可能有助於增加消光(歸因於充填密度增加)、電荷傳輸且產生良好的光物理學(例如長激子擴散長度及激發態壽命)。二面角扭轉通常為激發態鬆弛之結果。消除該效應可產生前述改良之化學物理特性。此電子振動結構效應可見於如卟啉之剛性發色團中，而在如P3HT之半結晶共軛聚合物中較少見。咸信在先前技術中合成之大部分非晶形D-A共軛聚合物中不存在或幾乎不存在該效應。

使用聚合物及受體製造太陽能電池裝置

用芳衍生物受體及溶劑調配墨水。

氧化銦錫(「ITO」)塗佈之玻璃基板係購自Thin Film Devices(「TFD」, Anaheim, CA)。將此等基板在10,000級清潔室中藉由用肥皂溶液音波處理20分鐘，隨後用水音波處理20分鐘，用丙酮音波處理20分鐘且用IPA音波處理20分鐘來清潔。最終，將基板暴露於UV臭氧(300 W)中10分鐘。清潔之後，接著藉由在空氣中在400 rpm下旋轉塗佈5秒，隨後在6000 rpm下旋轉塗佈1分鐘，將各基板塗以約30 nm厚度之Baytron AI4083(H.C Stark)層。接著將裝置轉移至N₂氛圍手套箱中且在175°C之加熱板上退火30分鐘。

接著經Headway旋轉器在300-1000 rpm範圍內之旋轉速

度下將活性層旋塗於PEDOT:PSS層之上，獲得所要活性層厚度。使活性層薄膜在手套箱中乾燥或在加熱板上退火至乾燥。最終，在退火之後，由約 7×10^{-7} 之基礎壓力氣相沈積陰極。在所有以下工作實例中，裝置之陰極為Ca(25 nm)及Al(200 nm)之雙層。分別以0.3 Å/s及4 Å/s之速率沈積Ca及Al。接著經由用EPO-TEK OG112-4 UV可固化膠密封之蓋玻片(毯覆式)囊封來囊封該等裝置。在UV照射(80 mW/cm²)下固化經囊封之裝置4分鐘且如下進行測試。

使用裝備有Keithley 2400來電源電錶及以氙燈為主之Oriel 300 W太陽能模擬器(輸出強度為100 mW/cm² (AM1.5G))之系統量測白光暴露(Air Mass 1.5 Global Filter)下裝置之光伏打特徵。使用NREL認證之Si-KG5矽光電二極體設定光強度。

功率轉換效率測定

如上文所述製備裝置，使用Oriel太陽能模擬器測試且由反向至正向偏壓掃描電壓。由所量測之所得電流測定各裝置之功率轉換效率。各裝置之數據以及各裝置之相關加工參數概述於表1中。

表1. 以包含二氧基吡咯基官能基之供體-受體聚合物為主之單層OPV的光伏打效能。

聚合物	N型	P:N 比率	溶劑 (體積含固量)	乾燥條件	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	PCE (%)
實例6	C70-PCBM	1:1	二氯苯 (0.0157)	不退火	8.11	0.78	0.57	3.6
實例9	C70-PCBM	1:4	三氯苯 (0.011)	在60°C下 退火18分 鐘	10.12	0.69	0.53	3.6

表 2. 聚(3-己基噻吩)及包含二氧基吡咯基官能基之供體-受體聚合物之吸收係數 α 之比較

聚合物	Abs	b(cm)	b(nm)	α^* (cm ⁻¹)
P3HT	0.270	6.40×10^{-6}	64	0.97×10^5
實例9	0.196	2.25×10^{-6}	22	2.01×10^5
實例6	0.409	5.70×10^{-6}	57	1.65×10^5

$\alpha^* = 2.3 \times \text{Abs}_{(\text{在 } \lambda_{\text{max}} \text{ 下})} / b_{(\text{以公分為單位之薄膜厚度})} [\text{薄膜中}]$

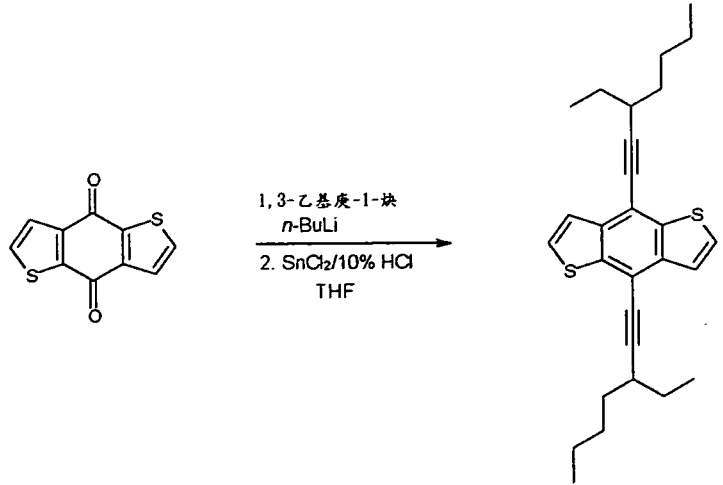
新穎聚合物展現相對於P3HT吸收率增加約2倍(基於 α)，從而表明更平面結構、密集/小鏈間距離(可引起 J_{SC} 增加)、及因此之優良OPV效能(P3HT為聚(3-己基噻吩))。

圖 4：具有 III-H:C60-PCBM 摻合物之裝置之吸收及 EQE 光譜之比較。數據表明以 III-H(實例 6)為主之裝置展現覆蓋約 400 nm 至約 650 nm 之相對較寬的反應範圍。吸收相對平坦而無實質間隙。

圖 5：具有 III-C:C60-PCBM 摻合物(實例 9 為結構 III-C)之裝置之吸收及 EQE 光譜之比較。與圖 4 相比吸收更寬，直至紅色區域。

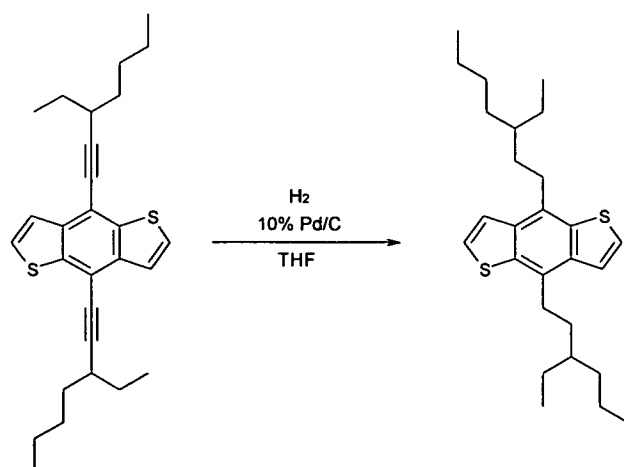
其他實施例

實例 12. 4,8-雙(3-乙基庚-1-炔基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩



將 3-乙基庚-1-炔(7.96 g, 0.0641 mol)充填至附接有回流冷凝器及加料漏斗之乾燥 100 mL 三頸燒瓶中且用 N₂ 沖洗。經由去氧化注射器逐滴添加 2 M 氯化異丙基鎂之 THF 溶液(21.1 mL, 0.0583 mol)。在周圍溫度下攪拌反應混合物 30 分鐘且經由加料漏斗逐份添加苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二酮(5.7 g, 0.0256 mol)於無水 THF(130 mL)中之 0.2 M 溶液。加熱反應物至回流維持 1 小時。反應完成後，將其冷卻至室溫。將 SnCl₂(12 g)溶解於 10% HCl(114 mL)中之溶液添加至反應燒瓶中且攪拌，升溫至回流維持 1 小時接著冷卻反應物至周圍溫度。接著將反應物傾入含有 10 mL 10% HCl 之 100 mL 冷水中且用 MTBE(200 mL)萃取三次。經無水硫酸鎂(MgSO₄)乾燥經合併之有機層。產物過濾之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。使用矽膠管柱層析(己烷)來純化產物，產生無色油狀物(7.8 g, 70%)。

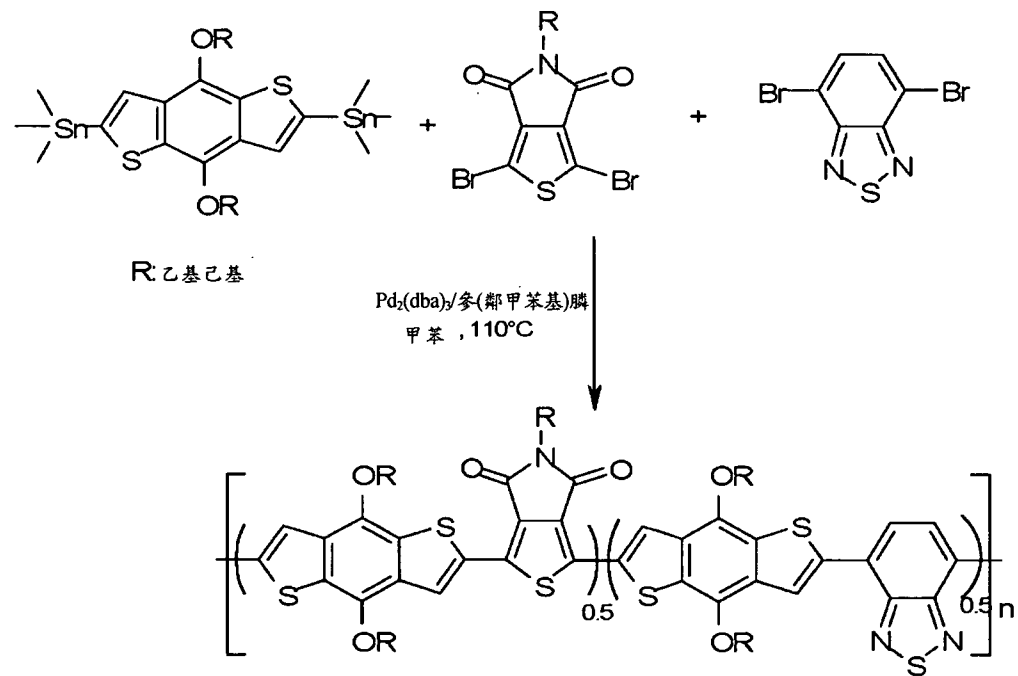
實例 13. 4,8-雙(3-乙基庚基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩



用 N₂ 沖洗乾燥 250 mL 一頸燒瓶且用 4,8-雙(3-乙基庚-1-炔基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩(3.04 g, 0.007 mol)、Pd/C 濕

載體(0.82 g, 10%)及 THF(15 mL, 0.5 M)填充。將燒瓶抽真空且用氫氣回填。將燒瓶保持於氫氣氛圍下且藉由 TLC 監測。反應完成之後，經由矽藻土過濾混合物且藉由旋轉蒸發移除溶劑。將固體溶解於己烷中且藉由管柱層析純化產生油狀物(1.66 g, 54%)。

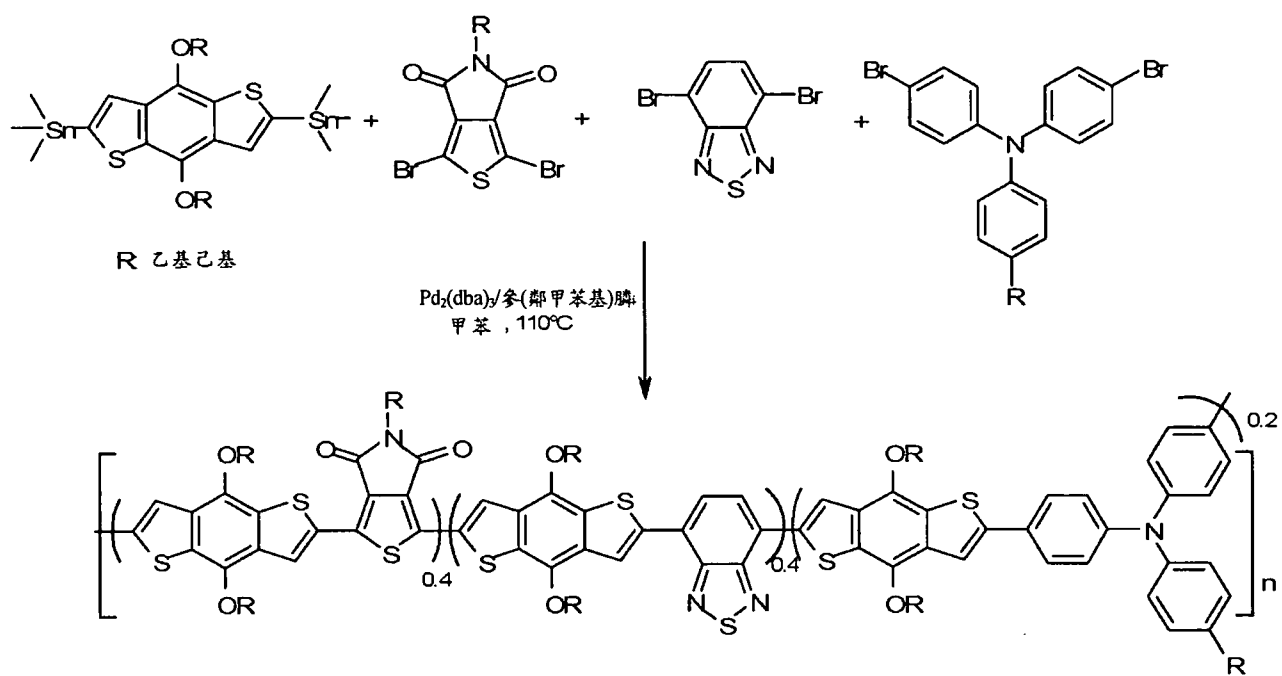
實例 14. 聚{(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-(5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)-無規-(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-4,7-[2,1,3-苯并噻二唑])}



在手套箱中，稱取 2,6-雙(三甲基錫)-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩(0.30 g, 0.39 mmol)、1,3-二溴-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.082 g, 0.19 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(0.057 g, 0.19 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈀(0)(8.9 mg, 0.010 mmol)及

參(鄰甲基)膦(0.012 g, 0.039 mmol)置於火焰乾燥之 50 mL Schlenk 燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加 10 mL 去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氫氣再充填 5 次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至 110°C 之油浴中且在氫氣流下攪拌 48 小時。用 0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在 110°C 下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將 30 mL 甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入 200 mL 甲醇中且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。將氯仿不溶部分再溶解於 oDCB 中，於甲醇:IPA:水混合物中沈澱，且經由過濾收集聚合物 (0.20 g, 80%)。藉由 GPC 用 1,3,5-三氯苯 (1 mL/min, 在 150°C 下) 相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=40,100$, $M_w=151,850$, $PDI=3.8$ 。

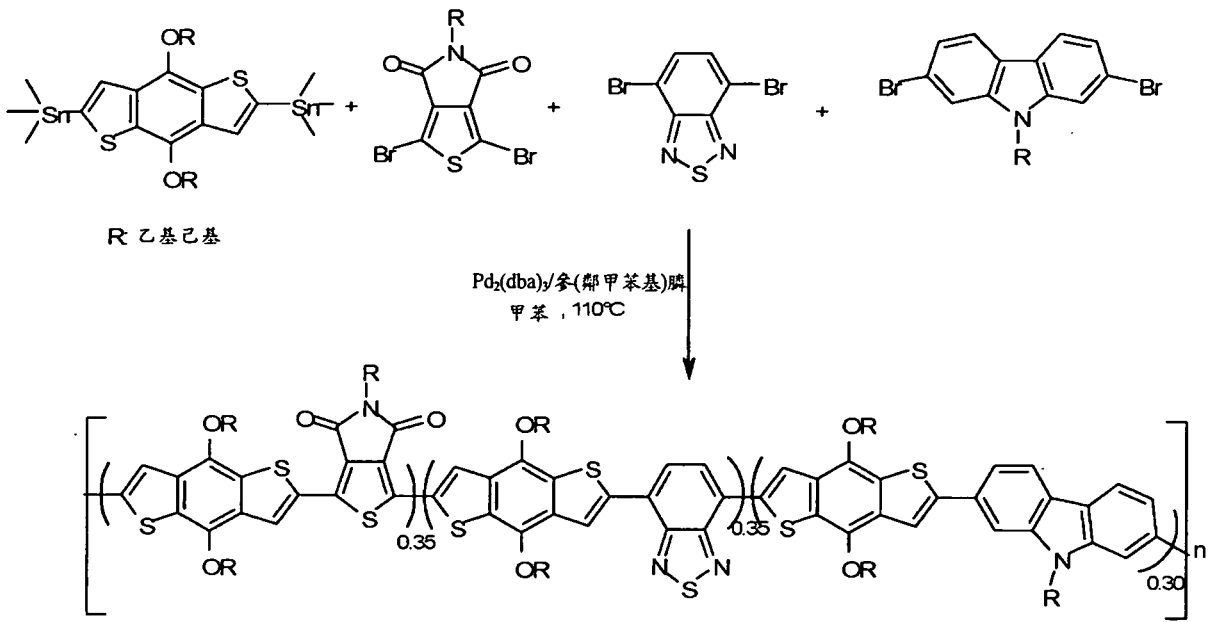
實例 15. 聚{(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-(5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)-無規-(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-4,7-[2,1,3-苯并噻二唑])-無規-(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-4-(2-乙基己基)-N,N-二苯基-苯胺))}



在手套箱中，稱取 2,6-雙(三甲基錫)-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩(0.50 g，0.65 mmol)、1,3-二溴-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.11 g，0.26 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(0.76 g，0.26 mmol)、4-溴-N-(4-溴苯基)-N-[4-(2-乙基己基)苯基]苯胺(0.067 g，0.13 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鉀(0)(15 mg，0.016 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(0.020 g，0.065 mmol)置於火焰乾燥之 100 mL Shlenk 燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加 51 mL 去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填 5 次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至 110°C 之油浴中且在氬氣流下攪拌 48 小時。用 0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在 110°C 下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將 30 mL 甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入 200 mL 甲醇中且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連

續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑，產生棕銅色聚合物(40%)。藉由GPC用1,3,5-三氯苯(1 mL/min，在150℃下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=15,300$ ， $M_w=33,100$ ， $PDI=2.2$ 。

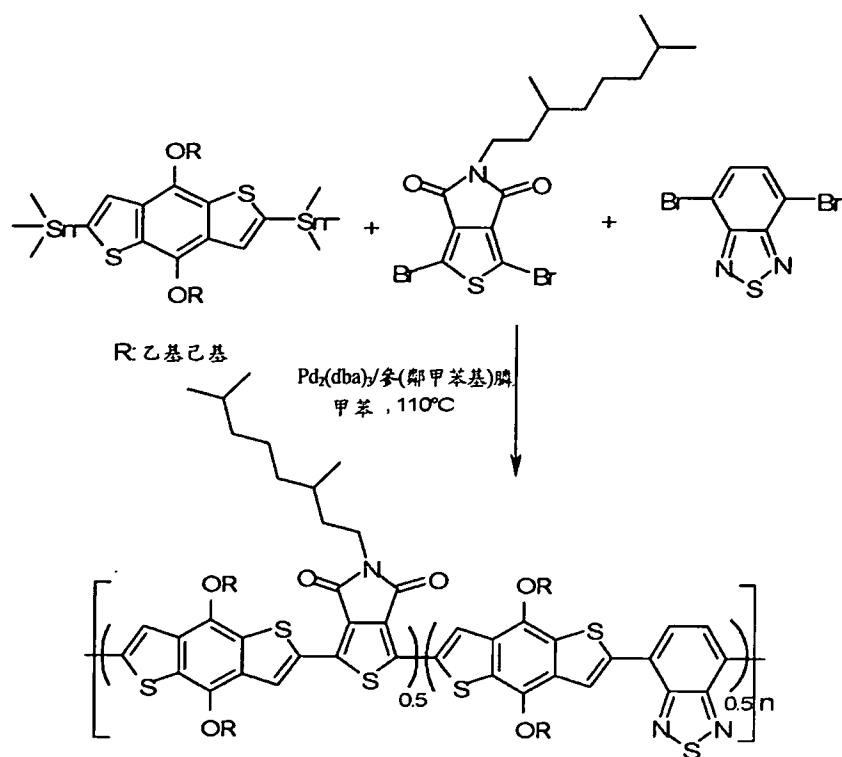
實例 16. 聚{(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-(5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)-無規-(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-4,7-[2,1,3-苯并噻二唑])-無規-(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-9-(2-乙基己基)咔唑)}



在手套箱中，稱取2,6-雙(三甲基錫)-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩(0.50 g，0.65 mmol)、1,3-二溴-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.096 g，0.23 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(0.066 g，0.23 mmol)、2,7-二溴-9-(2-乙基己基)咔唑(0.085 g，0.19

mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈮(0)(15 mg, 0.016 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(0.020 g, 0.065 mmol)置於火焰乾燥之100 mL Shlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加13 mL去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至110°C之油浴中且在氬氣流下攪拌48小時。用0.2 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在110°C下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將30 mL甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入200 mL甲醇中且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑，產生棕銅色聚合物(40%)。藉由GPC用1,3,5-三氯苯(1 mL/min, 在150°C下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=24,220$, $M_w=68,700$, $PDI=2.8$ 。

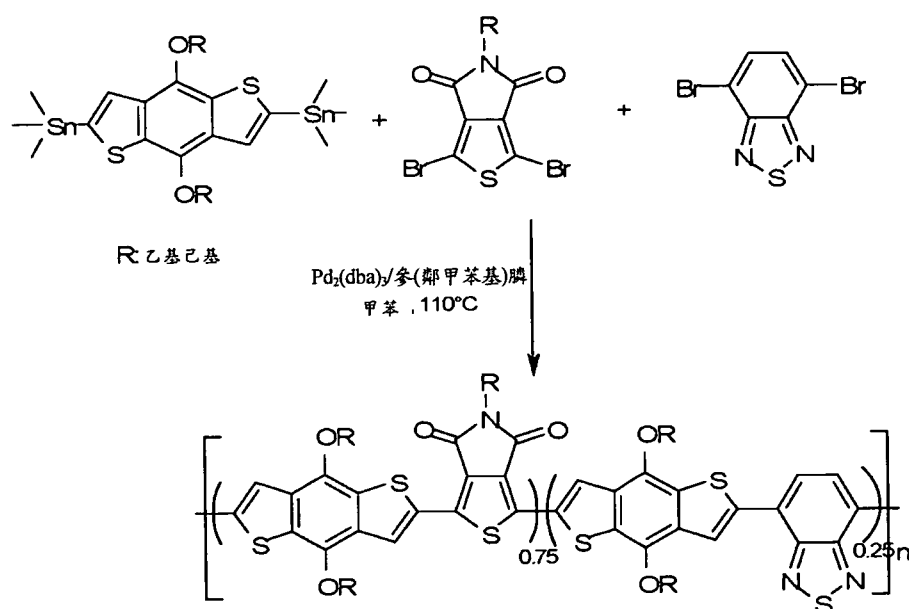
實例 17. 聚{(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-(5-(3,7-二甲基辛基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)-無規-(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-4,7-[2,1,3-苯并噻二唑])}



在手套箱中，稱取2,6-雙(三甲基錫)-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩(0.3 g, 0.39 mmol)、1,3-二溴-5-(3,7-二甲基辛基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.088 g, 0.19 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(0.057 g, 0.19 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈀(0)(8.9 mg, 0.010 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(0.012 g, 0.039 mmol)置於火焰乾燥之50 mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加20 mL去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至110°C之油浴中且在氬氣流下攪拌48小時。用0.2 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在110°C下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將30 mL酸化(1 mL 5 N HCl)甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中以誘發沈澱。將最終混合物傾入200 mL甲醇中且經由過濾收集聚合物。藉由按序用MTBE、己烷及氯

仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。將氯仿不溶部分再溶解於oDCB中，於甲醇:IPA:水混合物中沈澱，且經由過濾收集聚合物(0.20 g, 77%)。藉由GPC用1,3,5-三氯苯(1 mL/min, 在150°C下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=33,800$, $M_w=109,400$, $PDI=3.8$ 。

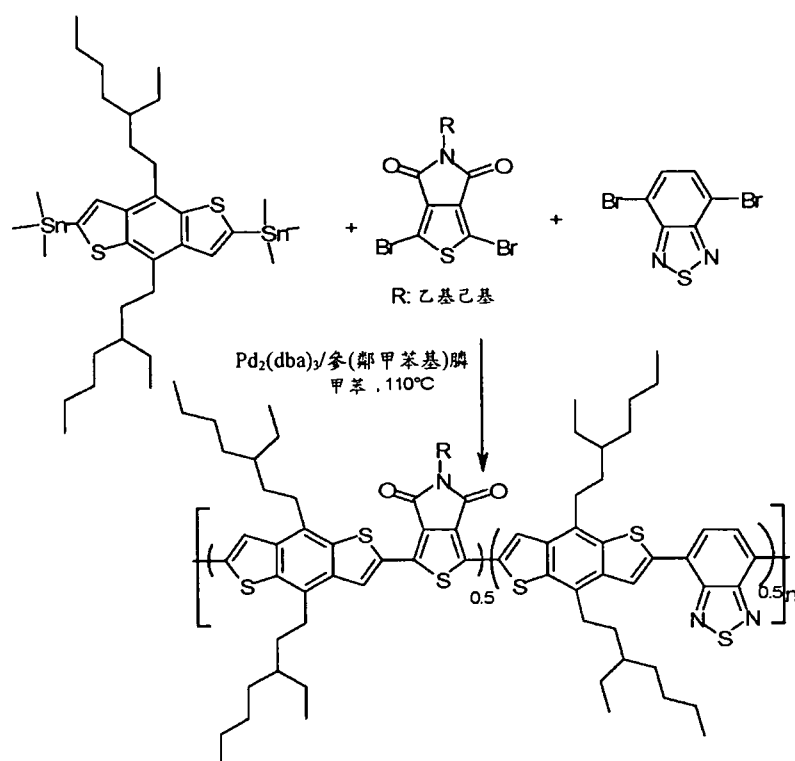
實例 18. 聚{(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-(5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)-無規-(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-4,7-[2,1,3-苯并噻二唑])}



在手套箱中，稱取2,6-雙(三甲基錫)-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩(0.30 g, 0.39 mmol)、1,3-二溴-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.12 g, 0.29 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(0.028 g, 0.097 mmol)、參(二亞苺基丙酮)二鈹(0)(8.9 mg, 0.010 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(0.012 g, 0.039 mmol)置於火焰乾燥之50

mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加20 mL去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至110°C之油浴中且在氬氣流下攪拌48小時。用0.2 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在110°C下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將30 mL酸化甲醇(2 mL乙酸)添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入200 mL甲醇中且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑，產生棕銅色聚合物(40%)。藉由GPC用1,3,5-三氯苯(1 mL/min，在150°C下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=37,160$ ， $M_w=103,400$ ， $PDI=2.8$ 。

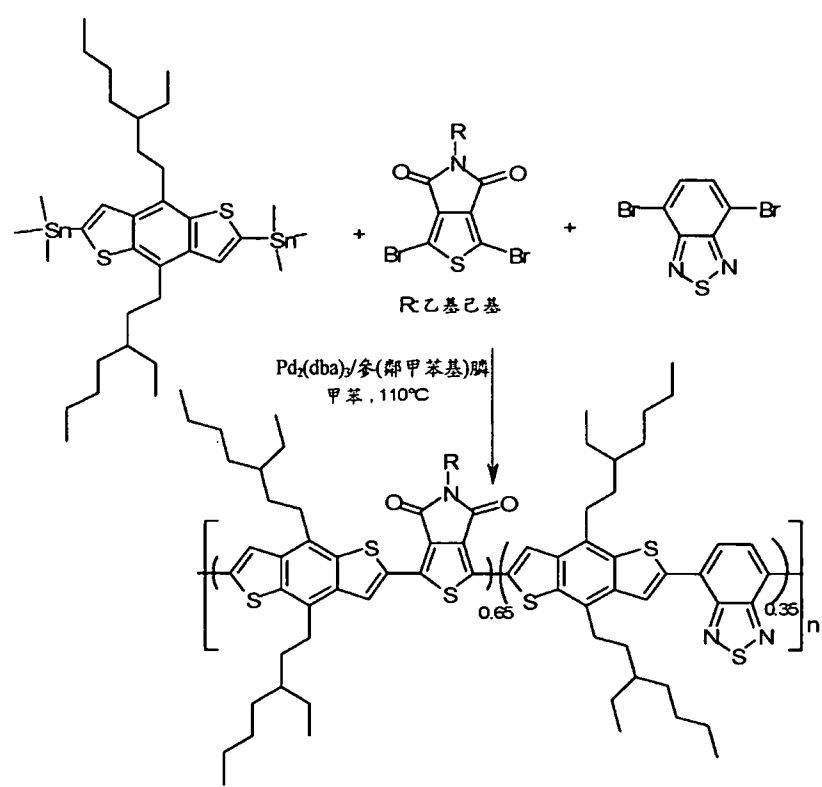
實例 19. 聚{(4,8-雙(3-乙基庚基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩-交替-(5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)-無規-(4,8-雙(3-乙基庚基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩-交替-4,7-[2,1,3-苯并噻二唑])}



在手套箱中，稱取[4,8-雙(3-乙基庚基)-6-三甲基錫烷基-噻吩并[2,3-f]苯并噻吩-2-基]-三甲基-錫烷(0.30 g, 0.39 mmol)、1,3-二溴-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.082 g, 0.19 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(0.057 g, 0.19 mmol)、參(二亞苺基丙酮)二鉀(0)(8.9 mg, 0.010 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(0.012 g, 0.039 mmol)置於火焰乾燥之50 mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加20 mL去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至110°C之油浴中且在氬氣流下攪拌14小時。用0.2 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在110°C下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將30 mL酸化甲醇(2 mL乙酸)添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入200 mL甲醇中且經由過濾收集聚合物。藉由按序用

甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。將氯仿不溶部分再溶解於oDCB中，於甲醇:IPA:水混合物中沈澱，且經由過濾收集聚合物(0.20 g, 80%)。藉由GPC用1,3,5-三氯苯(1 mL/min, 在150°C下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=23,150$, $M_w=88,200$, $PDI=3.8$ 。

實例 20. 聚{(4,8-雙(3-乙基庚基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩-交替-(5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)-無規-(4,8-雙(3-乙基庚基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩-交替-4,7-[2,1,3-苯并噻二唑])}



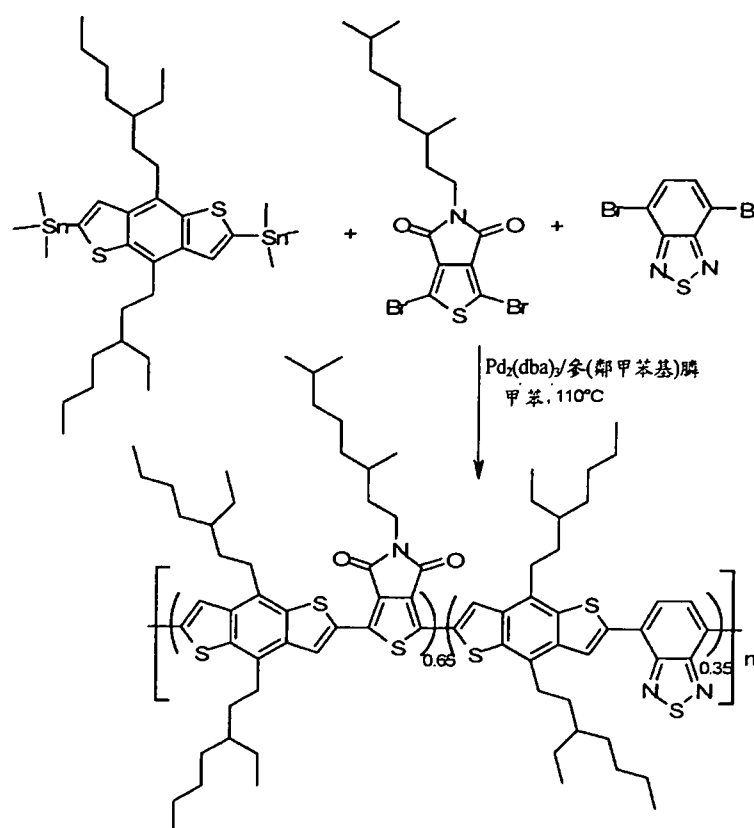
在手套箱中，稱取[4,8-雙(3-乙基庚基)-6-三甲基錫烷基-噻吩并[2,3-f]苯并噻吩-2-基]-三甲基-錫烷(0.30 g, 0.39 mmol)、1,3-二溴-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二

酮(0.11 g, 0.25 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(0.040 g, 0.14 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈀(0)(8.9 mg, 0.010 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(0.012 g, 0.039 mmol)置於火焰乾燥之50 mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加20 mL去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至110°C之油浴中且在氬氣流下攪拌48小時。用0.2 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在110°C下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將30 mL MTBE添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入200 mL MTBE中且經由過濾收集聚合物。藉由按序用MTBE、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，真空移除溶劑產生棕銅色聚合物，將其再溶解於氯仿中，於甲醇:IPA:水混合物中沈澱且經由過濾收集(80%)。藉由GPC用1,3,5-三氯苯(1 mL/min, 在150°C下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=21,100$, $M_w=77,400$, PDI=3.6。

將此聚合物轉化為墨水調配物。在有及無添加劑之情況下製造墨水調配物。當在無添加劑之情況下由如鄰二氯苯之溶劑加工時，聚合物及裝置運作良好。對於使用諸如氯仿與鄰二氯苯之50:50混合物之某些溶劑摻合物而言，使用諸如氟化添加劑之溶劑添加劑或使用如溶劑退火之外部處理提供適度改良。

實例21. 聚{(4,8-雙(3-乙基庚基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩-交

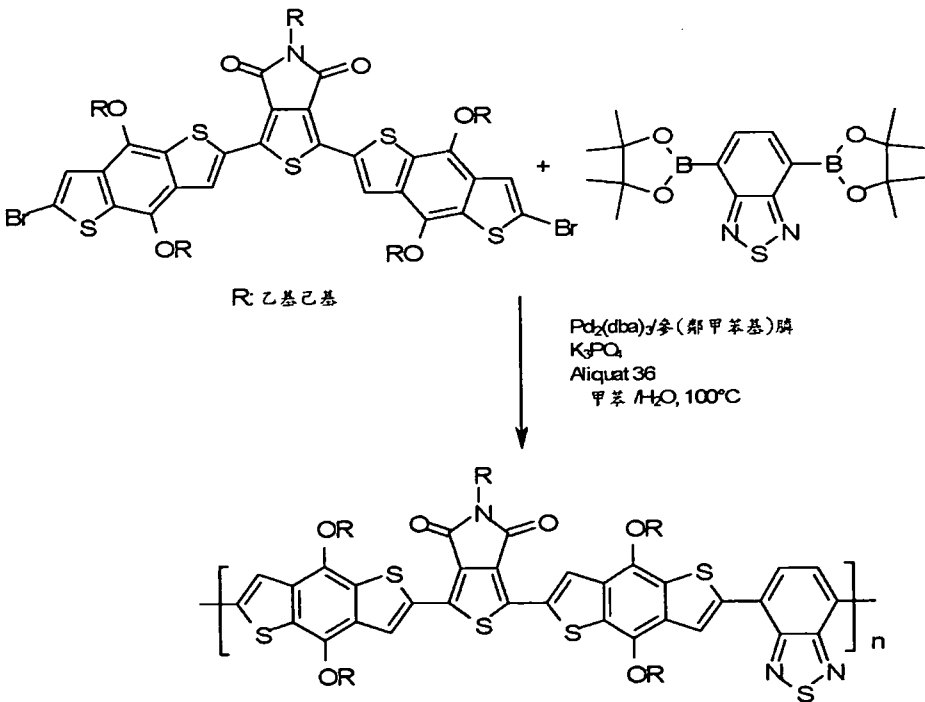
替-(5-(3,7-二甲基辛基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)-無規-(4,8-雙(3-乙基庚基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩-交替-4,7-[2,1,3-苯并噻二唑]))}



在手套箱中，稱取[4,8-雙(3-乙基庚基)-6-三甲基錫烷基-噻吩并[2,3-f]苯并噻吩-2-基]-三甲基-錫烷(0.30 g, 0.39 mmol)、1,3-二溴-5-(3,7-二甲基辛基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.11 g, 0.25 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(0.040 g, 0.14 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈹(0)(8.9 mg, 0.010 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(0.012 g, 0.039 mmol)置於火焰乾燥之50 mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加20 mL去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至110°C之油浴中且在氬氣流下攪拌48小時。用0.2 mL 2-碘

噻吩淬滅聚合反應且在110℃下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將30 mL 甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入200 mL 甲醇中且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、MTBE、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑產生棕銅色聚合物，將其再溶解於氯仿中，於甲醇:IPA:水混合物中沈澱，且經由過濾收集(80%)。藉由GPC用1,3,5-三氯苯(1 mL/min，在150℃下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=19,900$ ， $M_w=65,000$ ， $PDI=3.3$ 。

實例 22. 聚{(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-(5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)-交替-(2,6'-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩-交替-4,7-[2,1,3-苯并噻二唑])}

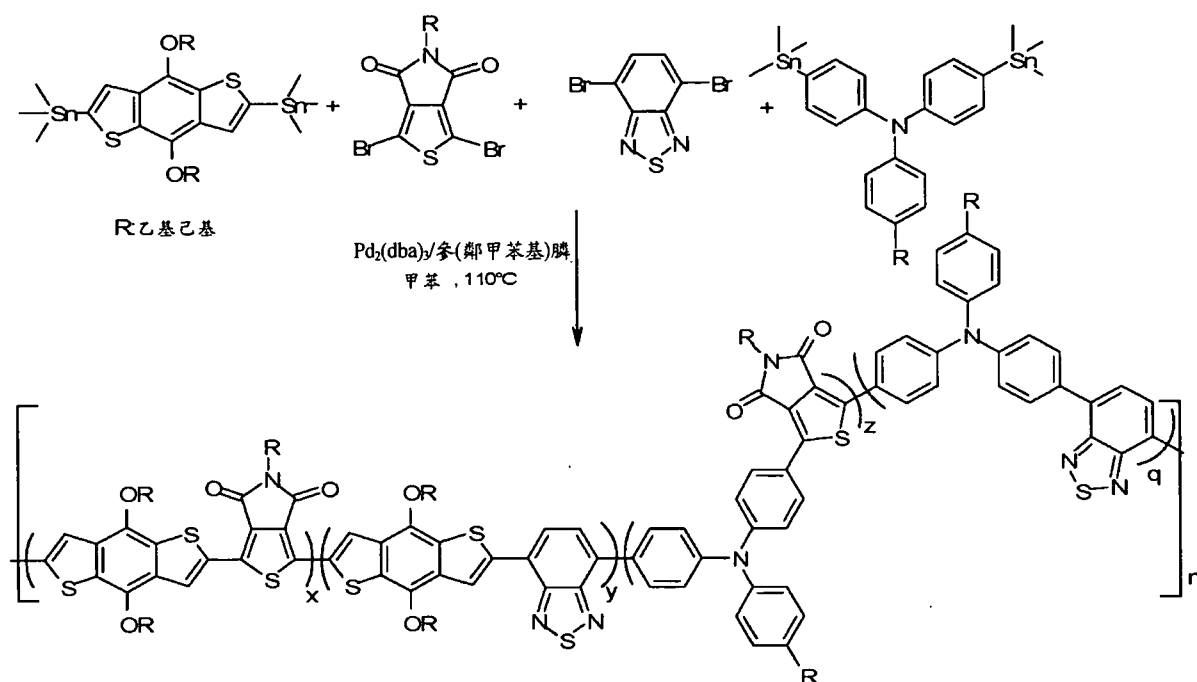


在手套箱中，將二溴-1,3-雙(4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩)-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(13.8 mg, 0.105 mmol)、2,1,3-苯并噻二唑-4,7-雙(酞酸頻哪醇酯)(40.8 mg, 0.105 mmol)、參(二亞苈基丙酮)二鈹(0)(2.40 mg, 2.5 mol%)、參(鄰甲苯基)磷(3.20 mg, 0.0105 mmol)及 K_3PO_4 (0.112 g, 0.525 mmol)填充至火焰乾燥之50 mL Shlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加5 mL去氧化甲苯、0.5 mL水及催化量之Aliquat 36。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至100°C之油浴中且在氬氣流下攪拌72小時。用0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在100°C下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將50 mL甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入200 mL甲醇中，且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿可溶部分及氯仿不溶部分(將其再溶解於oDCB中)通過矽藻土以移除殘餘催化劑。真空移除溶劑產生棕銅色聚合物，將其再溶解於oDCB中，於甲醇:IPA:水混合物中沈澱，且經由過濾收集(每一部分約30%)。藉由GPC用1,3,5-三氯苯(1 mL/min, 在150°C下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=26,100$, $M_w=60,300$, $PDI=2.3$ [CHCl₃不溶部分]； $M_n=20,000$, $PDI=2.0$ [CHCl₃可溶部分]。

其他預示性實施例

實例23. 經由史帝爾交叉偶合聚合反應合成無規交替共聚

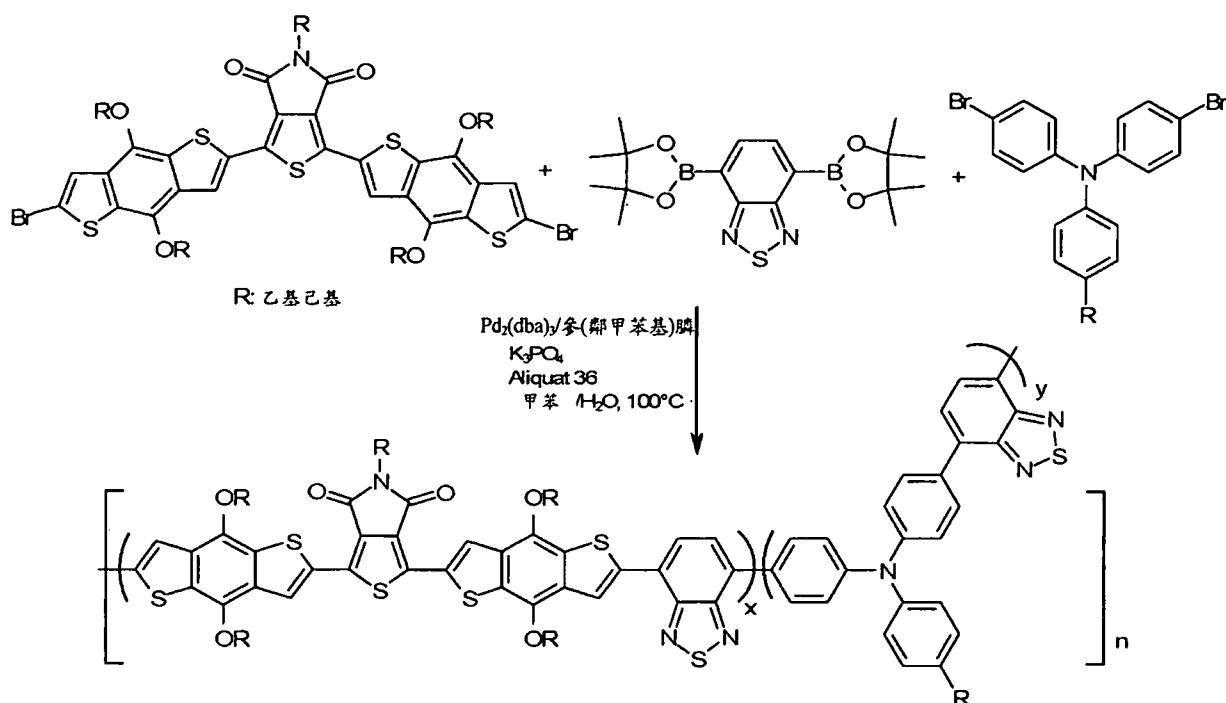
物之通用程序



在手套箱中，稱取 2,6-雙(三甲基錫)-4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩 (0.39 mmol)、1,3-二溴-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮 (0.26 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑 (0.26 mmol)、4-三甲基錫-N-(4-三甲基錫苯基)-N-[4-(2-乙基己基)苯基]苯胺 (0.13 mmol)、參(二亞苳基丙酮)二鈹(0) (15 mg, 0.016 mmol) 及參(鄰甲苯基)膦 (0.020 g, 0.065 mmol) 置於火焰乾燥之 100 mL Shlenk 燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加 50 mL 去氧化甲苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填 5 次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至 110°C 之油浴中且在氬氣流下攪拌 48 小時。用 0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在 110°C 下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將 30 mL 甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入 200 mL 甲醇中且經由過濾收集聚合物。藉由按

序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。濃縮氯仿部分，通過矽藻土以移除殘餘催化劑，於甲醇中再沈澱，經由過濾分離且藉由凝膠滲透層析法 (GPC) 及 NMR 分析。

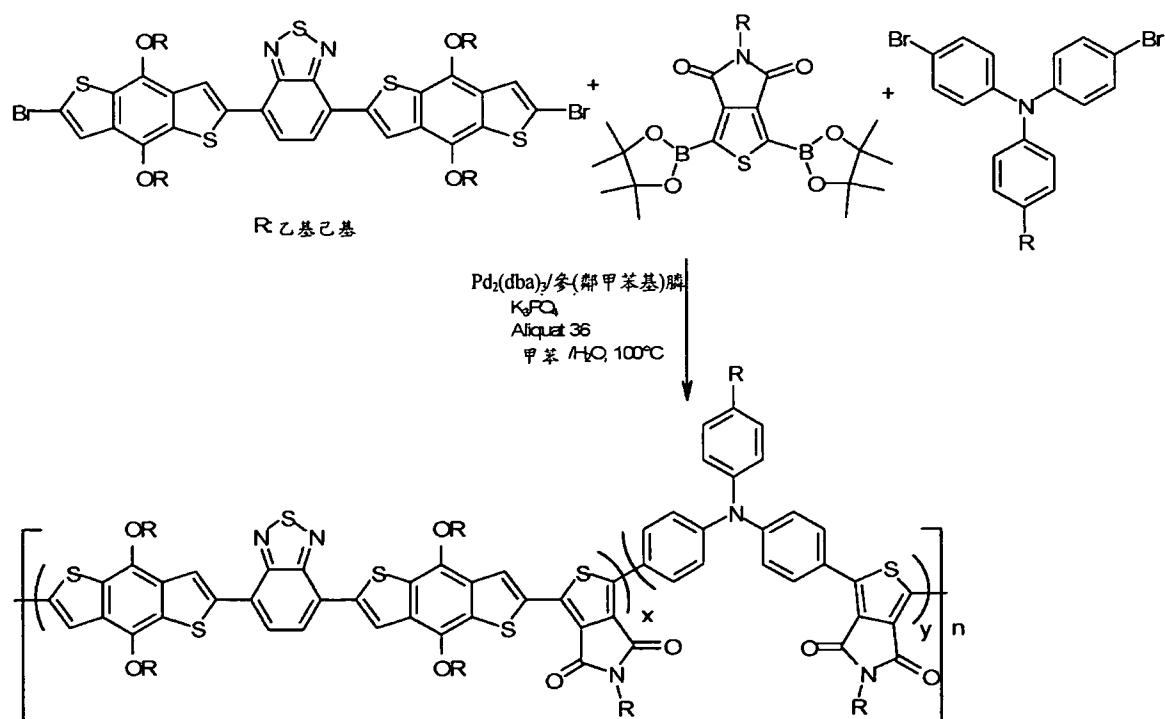
實例 24. 經由鈴木交叉偶合聚合反應合成交替共聚物之通用程序



在手套箱中，將二溴-1,3-雙(4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-b;3,4-b]二噻吩)-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮 (0.40 mmol)、2,1,3-苯并噻二唑-4,7-雙(酞酸頻哪醇酯) (0.50 mmol)、4-溴-N-(4-溴苯基)-N-[4-(2-乙基己基)苯基]苯胺 (0.10 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈹(0) (2.5 mol%) 及參(鄰甲苯基)膦 (0.050 mmol)、 K_3PO_4 (2.5 mmol) 填充至火焰乾燥之 50 mL Shlenk 燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加 15 mL 去氧化甲苯、水及催化量之

Aliquat 36。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至100°C之油浴中且在氬氣流下攪拌24小時。用0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在100°C下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將15 mL 甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入200 mL 甲醇中，且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑產生聚合物。濃縮氯仿部分，於甲醇中再沈澱，經由過濾分離且藉由凝膠滲透層析法(GPC)及NMR分析。

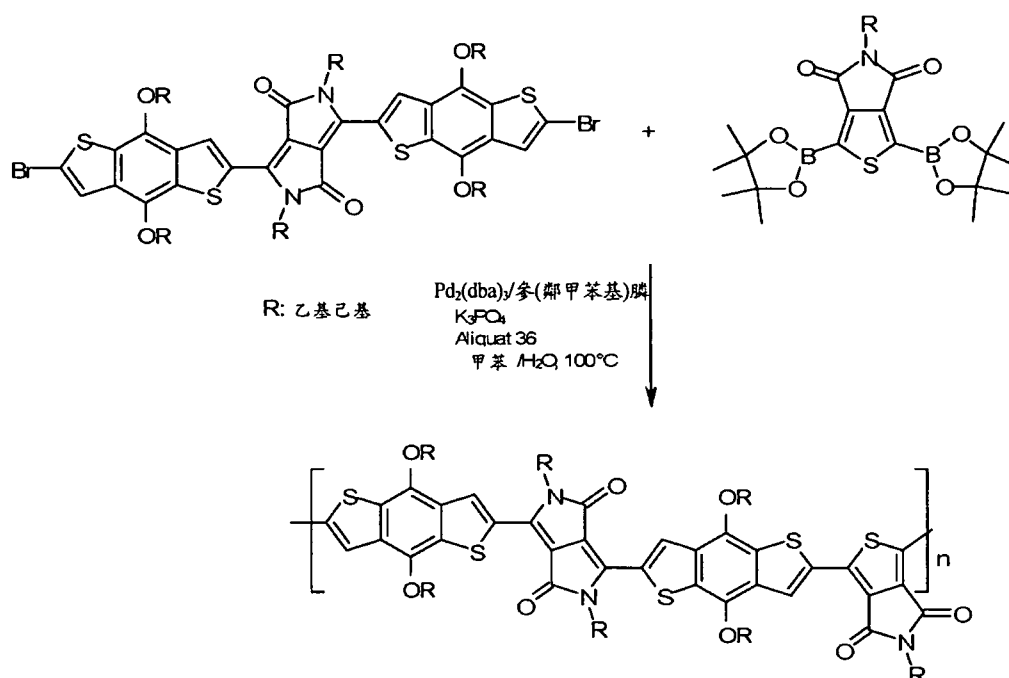
實例25. 經由鈴木交叉偶合聚合反應合成交替共聚物之通用程序



在手套箱中，將4,7-雙[2-溴-4,8-雙(2-乙基己氧基)噻吩

并[2,3-f]苯并噻吩-6-基]-2,1,3-苯并噻二唑(0.40 mmol)、5-(2-乙基己基)-1,3-雙(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼啉-2-基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.50 mmol)、4-溴-N-(4-溴苯基)-N-[4-(2-乙基己基)苯基]苯胺(0.10 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈹(0)(2.5 mol%)及參(鄰甲苯基)膦(0.050 mmol)、 K_3PO_4 (2.5 mmol)填充至火焰乾燥之50 mL Shlenk 燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加15 mL 去氧化甲苯、水及催化量之Aliquat 36。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至100°C之油浴中且在氬氣流下攪拌24小時。用0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在100°C下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將15 mL 甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入200 mL 甲醇中，且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑產生聚合物。濃縮氯仿部分，於甲醇中再沈澱，經由過濾分離且藉由凝膠滲透層析法(GPC)及NMR分析。

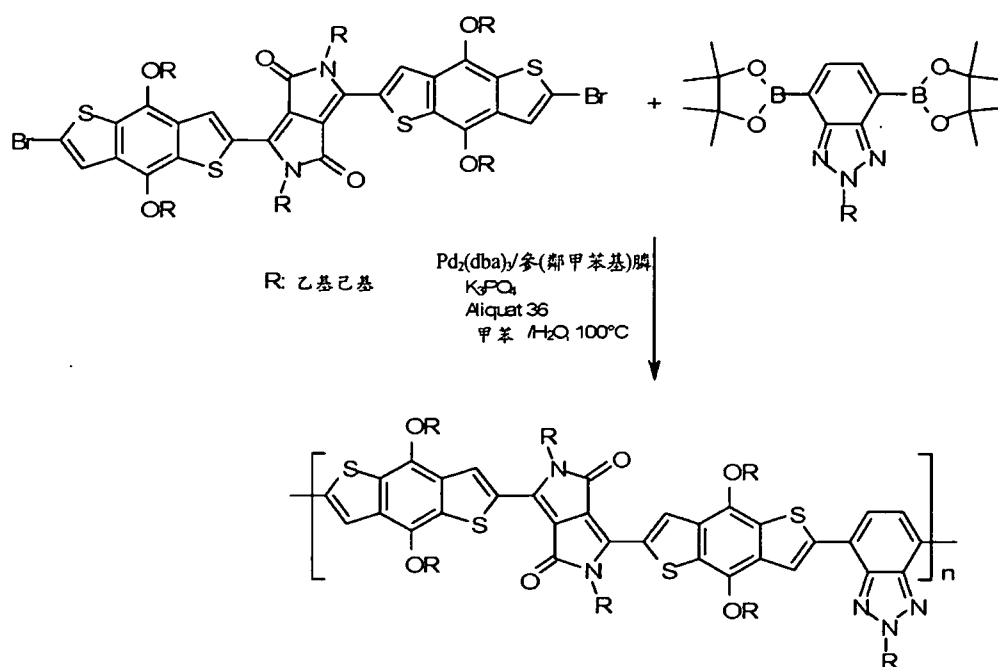
實例 26. 經由鈴木交叉偶合聚合反應合成交替共聚物之通用程序



在手套箱中，將二溴-4-[4-(2-乙基己氧基)-8-(2-乙基己基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩-6-基]-1-[8-(2-乙基己氧基)-4-(2-乙基己基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩-6-基]-2,5-二氫吡咯并[3,4-c]吡咯-3,6-二酮(0.50 mmol)、5-(2-乙基己基)-1,3-雙(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼啉-2-基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.50 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈀(0)(2.5 mol%)及參(鄰甲苯基)膦(0.050 mmol)、 K_3PO_4 (2.5 mmol)填充至火焰乾燥之50 mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加15 mL去氧化甲苯、水及催化量之Aliquat 36。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至 100°C 之油浴中且在氬氣流下攪拌24小時。用0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在 100°C 下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將15 mL甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入200 mL甲醇中，且經由過濾收集聚合物。藉

由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑產生聚合物。濃縮氯仿部分，於甲醇中再沈澱，經由過濾分離且藉由凝膠滲透層析法(GPC)及NMR分析。

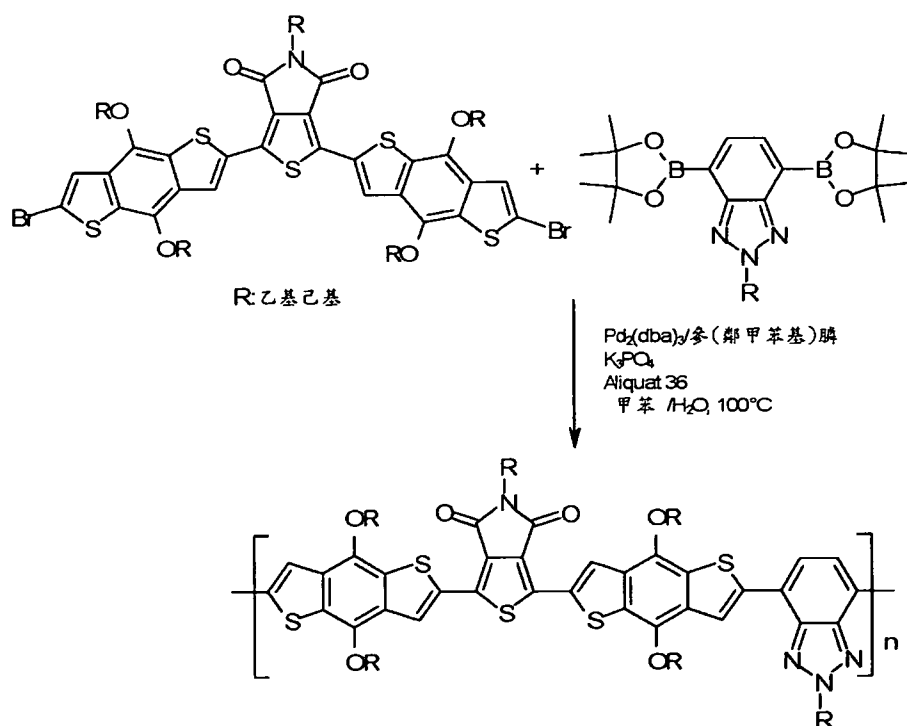
實例 27. 經由鈴木交叉偶合聚合反應合成交替共聚物之通用程序



在手套箱中，將二溴-4-[4-(2-乙基己氧基)-8-(2-乙基己基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩-6-基]-1-[8-(2-乙基己氧基)-4-(2-乙基己基)噻吩并[2,3-f]苯并噻吩-6-基]-2,5-二氫吡咯并[3,4-c]吡咯-3,6-二酮(0.50 mmol)、2-(2-乙基己基)-4,7-雙(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼啉-2-基)苯并三唑(0.50 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈀(0)(2.5 mol%)及參(鄰甲苯基)膦(0.050 mmol)、K₃PO₄(2.5 mmol)填充至火焰乾燥之50 mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器

添加 15 mL 去氧化甲苯、水及催化量之 Aliquat 36。將混合物抽真空且用氫氣再充填 5 次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至 100°C 之油浴中且在氫氣流下攪拌 24 小時。用 0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在 100°C 下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將 15 mL 甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入 200 mL 甲醇中，且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑產生聚合物。濃縮氯仿部分，於甲醇中再沈澱，經由過濾分離且藉由凝膠滲透層析法 (GPC) 及 NMR 分析。

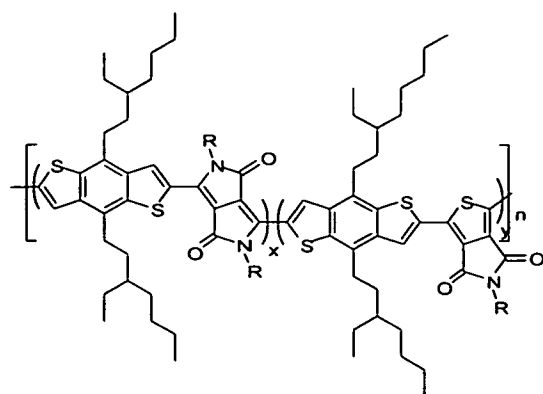
實例 28. 經由鈴木交叉偶合聚合反應合成交替共聚物之通用程序



在手套箱中，將二溴-1,3-雙(4,8-二乙基己氧基苯并[1,2-

b;3,4-b]二噻吩)-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.50 mmol)、2-(2-乙基己基)-4,7-雙(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼啉-2-基)苯并三唑(0.50 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈹(0)(2.5 mol%)及參(鄰甲苯基)膦(0.050 mmol)、 K_3PO_4 (2.5 mmol)填充至火焰乾燥之50 mL Shlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加15 mL去氧化甲苯、水及催化量之Aliquat 36。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至100°C之油浴中且在氬氣流下攪拌24小時。用0.3 mL 2-碘噻吩淬滅聚合反應且在100°C下再攪拌兩小時。移除油浴且在冷卻至室溫之後，將15 mL甲醇添加至處於劇烈攪拌下之反應混合物中誘發沈澱。將最終混合物傾入200 mL甲醇中，且經由過濾收集聚合物。藉由按序用甲醇、丙酮、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化聚合物。使氯仿部分通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑產生聚合物。濃縮氯仿部分，於甲醇中再沈澱，經由過濾分離且藉由凝膠滲透層析法(GPC)及NMR分析。

其他預示性實施例包括：



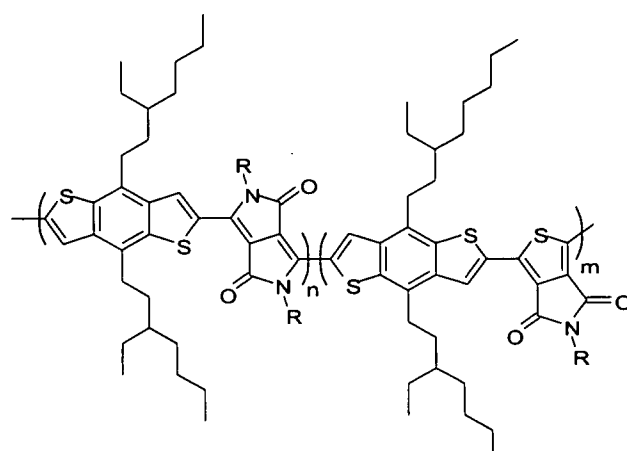


表 3. 以包含二氧基吡咯基官能基之供體-受體聚合物為主之單層 OPV 之光伏打效能。

聚合物 實例 編號	n 型	p/n 比 率	濃度/ 溶劑/添加劑 ¹	HIL	陰極	退火 T°C/t/atm ²	J _{sc} mA/cm ²	V _{oc} (V)	FF	η(%)
實例 6	C70PCBM	1:1	0.0157/oDCB	PEDOT:PSS	Ca/Al	NA	8.11	0.78	0.57	3.6
實例 9	C70PCBM	1:4	0.0110/TCB	PEDOT:PSS	Ca/Al	60/18/GB	10.12	0.69	0.53	3.7
實例 14	C70PCBM	1:2	0.0157/oDCB	PEDOT:PSS	Ca/Al	NA	11.24	0.81	0.52	4.73
	C70PCBM	1:2	0.0157/oDCB	PEDOT:PSS	Ca/Al	120/15/Sol	11.38	0.84	0.57	5.42
實例 16	C70PCBM	1:2	0.0157/TCB	PEDOT:PSS	Ca/Al	NA	9.67	0.83	0.50	3.98
實例 17	C70PCBM	1:2	0.0157/oDCB	PEDOT:PSS	Ca/Al	NA	9.26	0.83	0.39	2.99
	C70PCBM	1:2.3	0.0157/oDCB/DIO	PEDOT:PSS	Ca/Al	NA	11.17	0.79	0.45	3.94
	C70PCBM	1:2.3	0.0157/oDCB	PEDOT:PSS	Ca/Al	NA	10.75	0.77	0.52	4.32
實例 18	C70PCBM	1:3	0.0157/oDCB	PEDOT:PSS	Ca/Al	NA	8.50	0.85	0.62	4.45
實例 19	C70PCBM	1:2	0.0157/oDCB	PEDOT:PSS	Ca/Al	NA	9.43	0.83	0.45	3.51
	C70PCBM	1:2.3	0.0157/oDCB	PEDOT:PSS	Ca/Al	NA	10.00	0.85	0.49	4.16
	C70PCBM	1:2	0.0157/oDCB	PEDOT:PSS	Ca/Al	120/15/Sol	9.93	0.93	0.52	4.80
實例 20	C70PCBM	1:2	0.0157/TCB	PEDOT:PSS	Ca/Al	NA	9.52	0.91	0.62	5.39
	C70PCBM	1:2	0.0157/TCB	HIL A	Ca/Al	NA	9.68	0.98	0.66	6.30
	C70PCBM	1:2	0.0157/TCB	HIL A	Bphen:Yb	NA	10.58	0.99	0.62	6.51
實例 21	C70PCBM	1:2.3	0.0157/TCB	PEDOT:PSS	Ca/Al	NA	9.27	0.88	0.58	4.76
	C70PCBM	1:2.3	0.0157/TCB	HIL A	Ca/Al	120/15/Sol	8.47	0.96	0.60	4.84
	C70PCBM	1:2	0.0157/TCB	HIL A	Bphen:Yb	NA	9.56	0.98	0.55	5.13

¹oDCB:DIO-二氯苯:二碘辛烷(97:3%)；TCB-三氯苯

²GB-手套箱(N₂)；Sol-溶劑氬圍(CHCl₃)維持 15 分鐘

注意：HIL A 為 HIL 墨水調配物，其包含 96.860 份水；
2.826 份 Nafion(磺化全氟化共聚物)；及 0.314 份磺化聚噻吩，如 PCT 公開案 WO 2008/073149 所述。

表 4. 聚(3-己基噻吩)及包含二氧基吡咯基官能基之供體-受體聚合物之吸收係數 α 之比較

聚合物	Abs	b(cm)	b(nm)	$\alpha^*(\text{cm}^{-1})$
P3HT	0.270	6.40×10^{-6}	64	0.97×10^5
實例9	0.196	2.25×10^{-6}	22	2.01×10^5
實例6	0.409	5.70×10^{-6}	57	1.65×10^5
實例14	0.621	8.40×10^{-6}	84	1.70×10^5

$$^*\alpha = 2.3 \times \text{Abs}_{(\text{在 } \lambda_{\text{max}} \text{ 下})} / b_{(\text{以公分為單位之薄膜厚度})} [\text{薄膜中}]$$

新穎聚合物展現相對於P3HT吸收率增加約2倍(基於 α)，從而表明更平面結構、密集/小鏈間距離(可引起 J_{sc} 增加)、及因此之優良OPV效能(P3HT為聚(3-己基噻吩))。

圖 6A 展示 D-A 聚合物及 C_{70} -PCBM 之 J-V 曲線(裝置製造/調配詳細說明及 OPV 特徵列於表 3 第三項中，實例 20，OPV 效率為 6.51%)。

圖 6B 展示在 AM1.5G 模擬照明 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 下與 6A 相同之裝置光電流之電壓依賴性。光電流定義為照明下與黑暗中兩者之間的電流密度差異。有效電壓定義為補償電壓(光電流等於零之電壓)與外加電壓之間的差異。

圖 6B 亦展示光電流在低偏壓(約 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 下相對較低且在大負偏壓下明顯增加。在大負偏壓下，咸信所有或實質上所有光生電子-電洞對在電極處解離及收集。在此特定裝置中，在 -5 V 之偏壓下光電流達到 $11.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 且不達到飽和極限，由此表明此材料中之最大光電流甚至高於此值且形態需進一步優化。

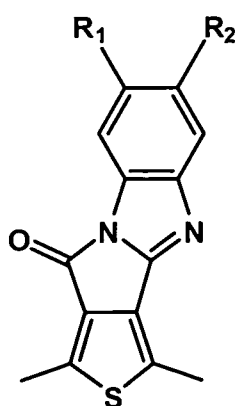
圖 7. 呈固態之包含二氧基吡咯基官能基之區位無規供體-受體聚合物之歸一化紫外可見吸收概況。本發明所示之 D-A 聚合物之材料特性(例如可加工性、溶解性、平面性/有序性及/或能帶隙)可藉由改變起始物質之莫耳組成及/或官能基來調整(圖 7 展示分別在含有二氧基吡咯基之受體或苯并噻二唑部分增加下吸收概況中光譜特徵及/或紅移之外觀)。

圖 8. TCB 溶劑中區域有規供體-受體聚合物對區位無規供體-受體聚合物(分別為實例 22 及實例 14)之歸一化紫外可見吸收概況。吸收概況中存在之光譜特徵及/或電子振動結構指示區域有規聚合物相對於區位無規聚合物之平面性/有序性改良，其可產生改良之 OPV 效能。

第 IV 部分：其他實施例

第 IVa 部分：

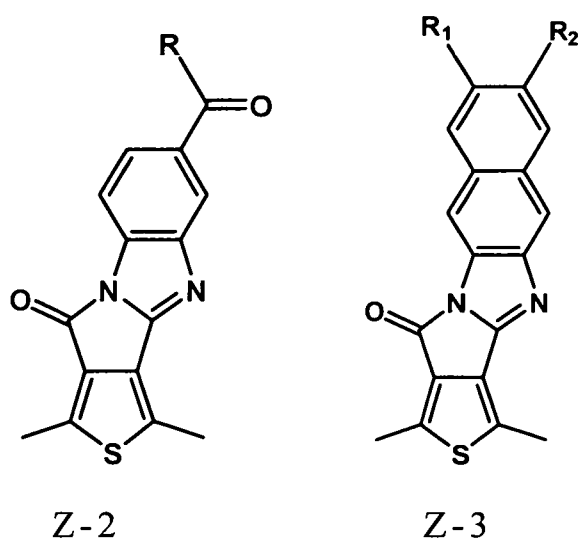
可包括於聚合物中之部分之另一實例由下文 Z-1 表示：



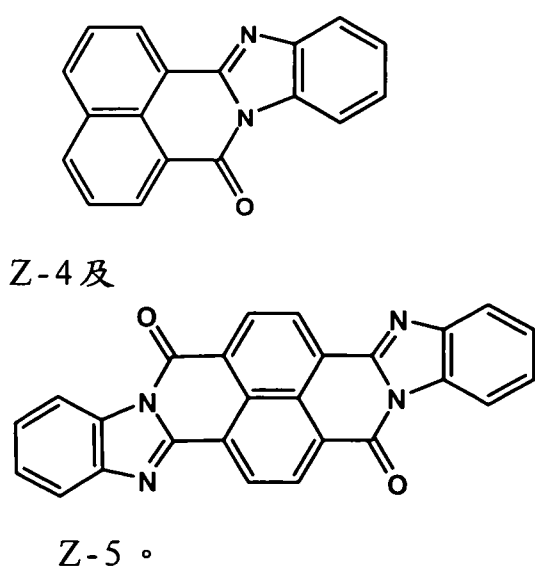
Z-1，其中 R1 及 R2 可獨立地相同或不同，諸如視情況經取代之烴基，諸如氫或直鏈或分支鏈基團，諸如烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基。舉例而言，R1 及 R2 可獨立地

為 C1 至 C25 基團。R1 及 / 或 R2 上之視情況取代可引入諸如氮或氧之雜原子，呈胺、羰基、烷氧基或羧基結構。R1 與 R2 之實例為諸如乙基己基之分支鏈烷基。

Z-1 結構之其他實例如下文 Z-2 及 Z-3 所示，其中 R、R1 及 / 或 R2 可為多種基團，包括例如視情況經取代之 C1-C25 烷基或芳基：



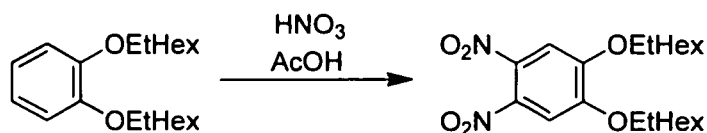
可包括於單體、寡聚物及聚合物中之其他實施例可包含例如：



在描述諸如 Z-1、Z-2 及 Z-3 之單元的此部分中，合成可

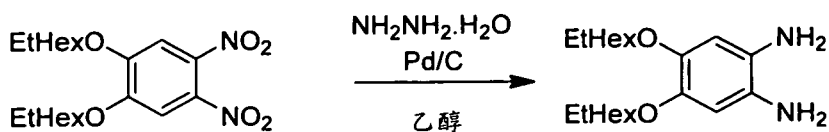
由 WO 2005/123,737 A2 修改。溴化可由 Org. Lett. 2004, 6, 3381 修改。

實例。合成 1,2-雙((2-乙基己基)氧基)-4,5-二硝基苯



將 1,2-雙(2-乙基己基)-氧基-苯(10 g, 0.03 mol)填充至裝備有加料漏斗之 1 L 圓底燒瓶中。用冰浴將燒瓶冷卻至 0°C 之後，添加二氯甲烷[CH₂Cl₂](160 mL)及冰醋酸(160 mL)。經由加料漏斗逐滴添加濃硝酸(100 mL)。在 0°C 下攪拌溶液 10 分鐘，接著升溫至室溫且再攪拌 30 分鐘。使反應物再冷卻至 0°C 且逐滴添加 200 mL 硝酸。在 0°C 下攪拌反應物 10 分鐘且升溫至室溫隔夜。藉由 TLC 監測反應是否完成。將反應物傾入冰水中且用 CH₂Cl₂ 萃取。經無水 MgSO₄ 乾燥有機部分，且蒸發溶劑產生產物(8.9 g, 70%)。

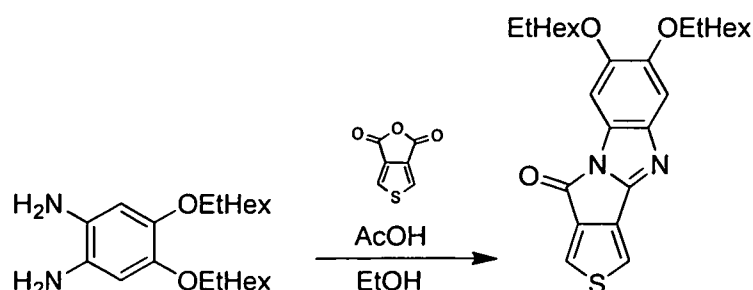
預示性實例。合成 4,5-雙((2-乙基己基)氧基)苯-1,2-二胺



將 1,2-雙((2-乙基己基)氧基)-4,5-二硝基苯(8.9 g, 0.021 mol)、單水合肼(11.6 g, 0.231 mol)、Pd/C(0.27 g)及乙醇(100 mL)填充至裝有冷凝器之 250 mL 三頸圓底燒瓶中。在氮氣下使混合物升溫至回流隔夜。在氮氣層下趁熱過濾混合物。冷卻後沈澱出固體，用甲醇洗滌且真空乾燥隔夜產

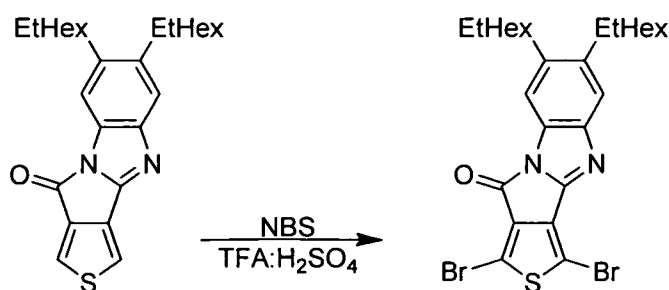
生呈白色固體狀之產物。

預示性實例．合成 6,7-雙((2-乙基己基)氧基)-10H-苯并[d]噻吩并[3',4':3,4]吡咯并[1,2-a]咪唑-10-酮



在 100 mL 乙酸:乙醇(1:1)溶劑混合物中回流 4,5-雙((2-乙基己基)氧基)苯-1,2-二胺(5.8 g, 0.016 mol)及噻吩并[3,4-c]呋喃-1,3-二酮(2.5 g, 0.016 mol)之混合物 24 小時。蒸餾出溶劑且藉由管柱層析(CHCl_3)純化粗產物，產生最終產物。

預示性實例．合成 1,3-二溴-6,7-雙((2-乙基己基)氧基)-10H-苯并[d]噻吩并[3',4':3,4]吡咯并[1,2-a]咪唑-10-酮



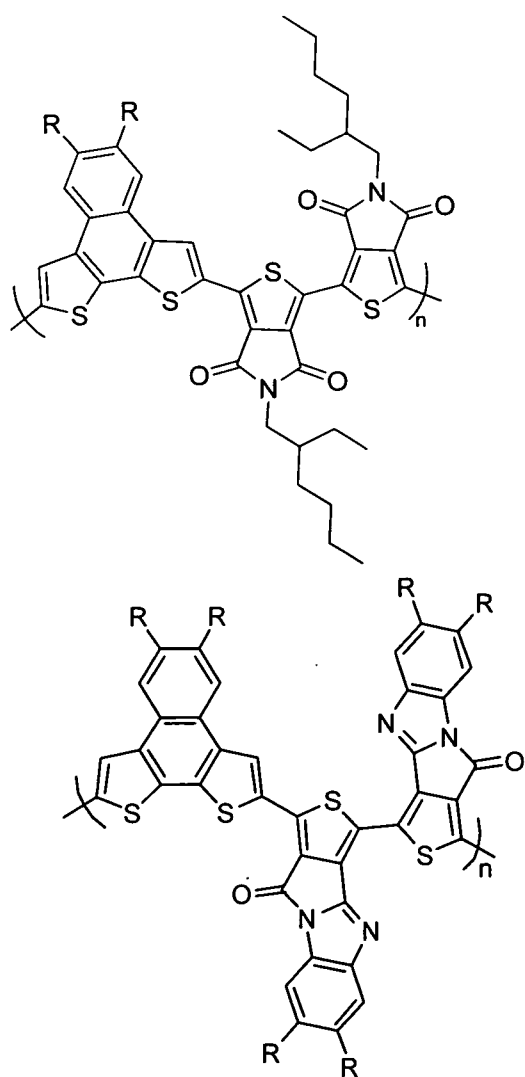
將 6,7-雙((2-乙基己基)氧基)-10H-苯并[d]噻吩并[3',4':3,4]吡咯并[1,2-a]咪唑-10-酮(5.4 g, 0.011 mol)溶解於 12 mL 濃硫酸及 40 mL 三氟乙酸中。添加 N-溴丁二醯亞胺(NBS)(7.8 g, 0.044 mol)，且在 55°C 下攪拌混合物隔夜。將溶液傾入冰水中且用 MTBE 萃取。收集有機部分，

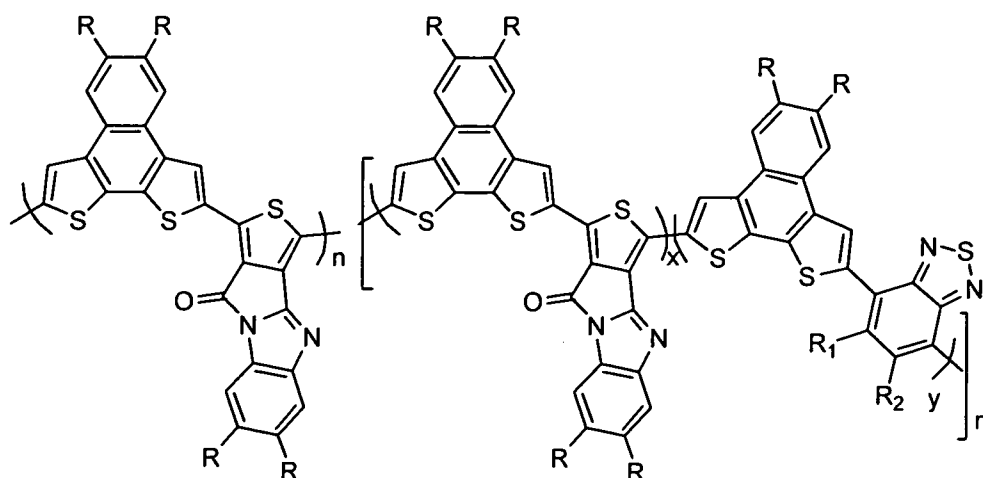
經無水 MgSO_4 乾燥，過濾且濃縮。藉由管柱層析純化粗產物。

可由單體製造且測試聚合物(包括供體受體共聚物)、墨水及裝置，包括光伏打裝置。

第IVb部分：

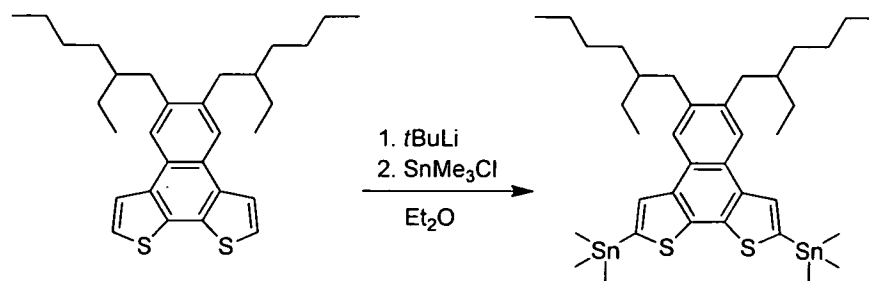
各申請於2010年6月30日之專利申請案US 12/828,121及PCT/US2010/040664描述一系列可如本文所述修改，包括經修改以包括結構I之聚合物。舉例而言，提出以下四種聚合物：





在此等結構中，R基團(彼此獨立)及分子量可經修改以提供如本文所述之可溶性聚合物。R基團獨立地可為氫、鹵素(包括氟基、氯基、溴基或碘基)或可修整能帶隙及HOMO/LUMO電子能階之另一基團。

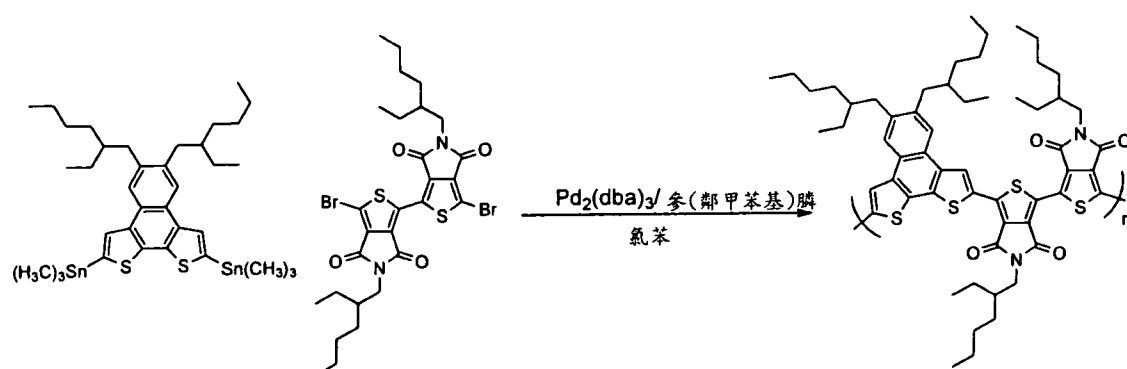
實例．合成(5,6-雙(2-乙基己基)萘并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,9-二基)雙(三甲基錫烷)



用 N_2 沖洗乾燥100 mL三頸燒瓶且經由去氧化注射器填充5,6-雙(2-乙基己基)萘并[2,1-b:3,4-b']二噻吩(0.50 g, 1.1 mmol)及乙醚(Et_2O)(11 mL, 0.10 M)。使反應燒瓶冷卻至 $-78^\circ C$ 且經由去氧化注射器逐滴添加1.3 M第三丁基鋰之己烷溶液(2.3 mL, 3.0 mmol)。在 $-78^\circ C$ 下攪拌30分鐘之後，使溶液冷卻至 $0^\circ C$ 且持續攪拌5分鐘，此時使反應混合物冷卻回 $-78^\circ C$ 。將1 M氯化三甲基錫之己烷溶液(4.4 mL, 4.4 mmol)逐滴添加至反應燒瓶中且在 $-76^\circ C$ 下持續攪拌30分

鐘。移除冷卻浴且使反應混合物升溫至周圍溫度。當反應完成時，將冷DI水(10 mL)緩慢添加至反應燒瓶中。接著將反應混合物傾入50 mL冷水中且用MTBE(100 mL)萃取三次。用水洗滌經合併之有機層兩次且經無水硫酸鎂(MgSO₄)乾燥。產物過濾之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。粗產物藉由由THF溶液於甲醇中沈澱來純化，產生淺黃色油狀物(0.73 g, 84%)。

實例. 合成聚(3-(5,6-雙(2-乙基己基)萘并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2-基)-交替-5,5'-雙(2-乙基己基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮)



在手套箱中，將3,3'-二溴-5,5'-雙(2-乙基己基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮(304 mg, 0.44 mmol)、(5,6-雙(2-乙基己基)萘并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,9-二基)雙(三甲基錫烷)(350 mg, 0.44 mmol)、Pd₂dba₃(10 mg, 0.011 mmol)、參(鄰甲苯基)膦(13 mg, 0.044 mmol)填充至100 mL schlenk燒瓶中。自手套箱移出燒瓶，連接至真空/氬氣管線，且用五個真空-氬氣循環沖洗側臂，此後對燒瓶通氬氣。經由去氧化注射器添加用氬

氣除氣隔夜之無水甲苯(20 mL)。用氫氣淨化燒瓶5次，且浸漬於預先加熱至110℃之燒瓶中48小時。冷卻之後，添加甲醇以使聚合物沈澱。經由索司勒套管(Soxhlet thimble)過濾聚合物，且按序用甲醇、MTBE、己烷及氯仿進行索司勒萃取。分離氯仿不溶部分為最終聚合物(270 mg，65%)。藉由GPC用氯苯(1 mL/min，在80℃下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=23,700$ ， $M_w=168,300$ ， $PDI=7.1$ 。該聚合物標記為APP-1，且太陽能電池製備及測試效能展示於表5中。

表5. 以包含二氧基吡咯基官能基之供體-受體聚合物為主之單層OPV的光伏打效能(關於縮寫參見上文表3)

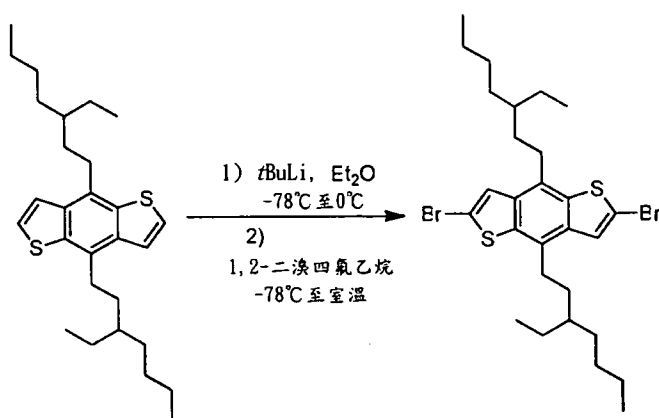
聚合物 實例編號	n型	p/n 比率	濃度/ 溶劑/添加劑 ¹	HIL	陰極	退火 T°C/t/atm ²	J _{sc} mA/cm ²	V _{oc} (V)	FF	η(%)
APP-1	C70PCBM	1:2	0.011/CHCl ₃ :oDCB (66:34)	HIL A	Ca/Al	NA	6.41	1.05	0.50	3.49
	C70PCBM	1:2	0.011/CHCl ₃ :oDCB (66:34)	HIL A	Ca/Al	NA	6.45	1.05	0.50	3.56
BPP-1	C70PCBM	1:2	0.0157/CB:TCB:DBT (90:10+3)	HIL A	Ca/Al	NA	7.06	0.87	0.45	2.83
	C70PCBM	1:2	0.0157/CB:TCB:DBT (90:10+3)	HIL A	Ca/Al	NA	6.45	0.87	0.45	2.78
LRB-1	C70PCBM	1:2	0.0157/oDCB:DIO (100+3)	HIL A	Ca/Al	NA	5.93	0.94	0.39	2.17

DBT-二溴 甲 苯

第IVc部分：

提供製備建構至聚合物主鏈之部分之合成流程。

實例. 合成2,6-二溴-4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']
二噻吩

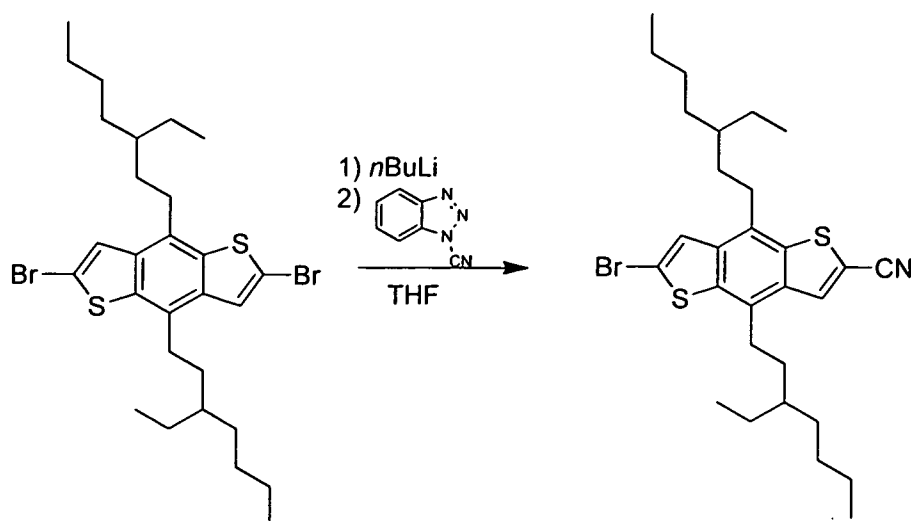


用 N_2 沖洗乾燥 500 mL 三頸燒瓶且經由去氧化注射器填充 4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(5.9 g, 0.013 mol)及乙醚(Et_2O)(133 mL, 0.1 M)。使反應燒瓶冷卻至 -78°C 且經由去氧化注射器逐滴添加 1.3 M 第三丁基鋰之己烷溶液(28 mL, 0.036 mol)。在 -78°C 下攪拌 30 分鐘之後，使溶液冷卻至 0°C 且持續攪拌 5 分鐘，此時使反應混合物冷卻回 -78°C 。將 1,2-二溴四氟乙烷(6.3 mL, 0.053 mol)逐滴添加至反應燒瓶中且在 -76°C 下持續攪拌 30 分鐘。移除冷卻浴且使反應混合物升溫至周圍溫度。當反應完成時，將冷 DI 水(20 mL)緩慢添加至反應燒瓶中。接著將反應混合物傾入 100 mL 冷水中且用 MTBE(150 mL)萃取三次。用水洗滌經合併之有機層兩次且經無水硫酸鎂(MgSO_4)乾燥。產物過濾之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。藉由矽石管柱層析使用己烷純化粗產物，產生黃色固體(7.0 g, 88%)。

光譜數據： ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 7.39 (s, 2H), 3.0-2.9 (m, 4H), 1.7-1.6 (m, 4H), 1.5-1.3 (m, 18H), 1.0-0.9 (t, 12H)。

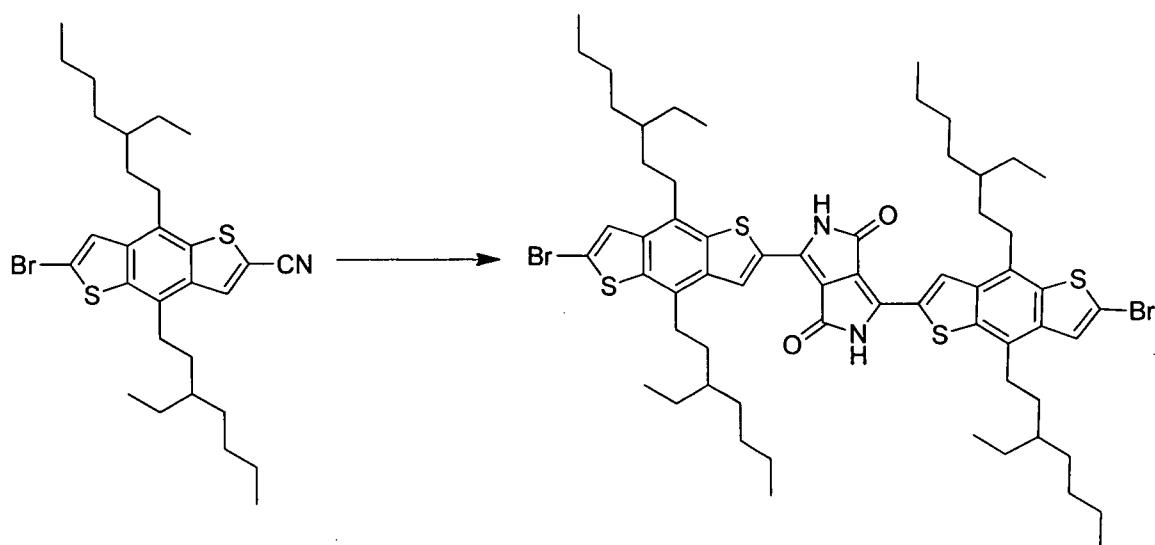
實例．合成 6-溴-4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻

吩-2-甲腈



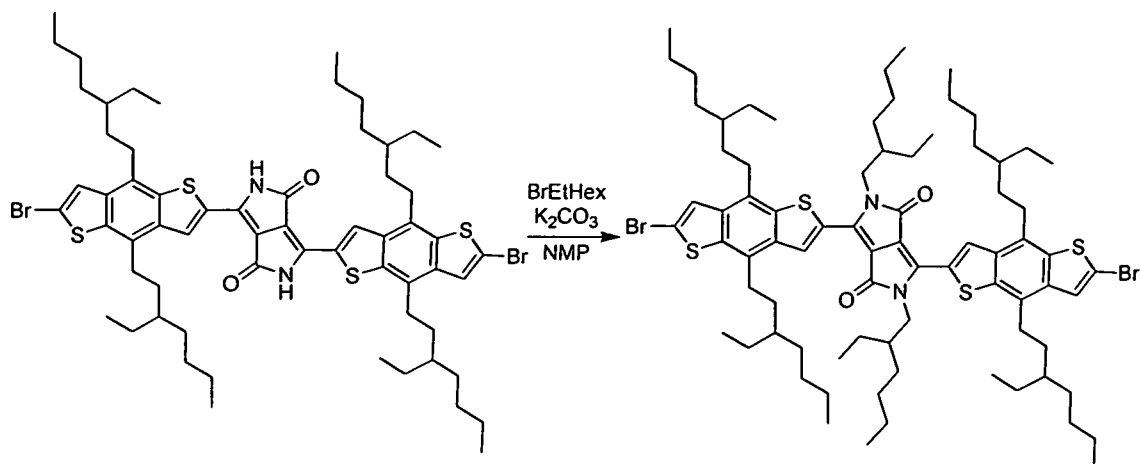
將 2,6-二溴-4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩 (6.7 g, 0.011 mol) 溶解於 56 mL 無水 THF 中且冷卻至 -78°C 。逐滴添加 2.1 M 正丁基鋰之己烷溶液 (5.2 mL) 且監測反應是否完成。接著將懸浮液轉移至含有溶解於 THF 中且預先冷卻至 -78°C 之 1-氰基咪唑 (2.07 g, 0.022 mol) 之另一燒瓶中。藉由 TLC 監測反應且當完成時，將反應混合物傾入飽和氯化銨溶液中且攪拌 30 分鐘。用 MTBE 萃取混合物且經 MgSO_4 乾燥有機層。蒸發溶劑且藉由管柱層析純化粗產物 (75%)。

預示性實例。合成 3,6-雙(6-溴-4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩-2-基)吡咯并[3,4-*c*]吡咯-1,4(2H,5H)-二酮



將金屬鈉(0.71 g, 0.031 mol)及戊醇(20 mL)添加至附有溫度計及回流冷凝器之100 mL三頸燒瓶中。添加催化量之 FeCl_3 且將混合物設為 90°C ，直至鈉完全熔融。使混合物冷卻至 50°C 且逐滴添加腈(0.015 mol)。使混合物再升溫至 90°C 且經30分鐘藉由注射泵添加戊醇(5 mL)及丁二酸異丙酯(1.17 mL)之溶液。在 90°C 下攪拌反應物隔夜接著冷卻至 50°C 。將冰醋酸(20 mL)添加至燒瓶中且將混合物設回回流維持30分鐘。冷卻至室溫之後，用水稀釋反應物且用MTBE萃取產物。經無水 MgSO_4 乾燥經合併之有機部分，過濾且藉由旋轉蒸發移除溶劑。藉由管柱層析純化粗產物。

預示性實例．合成3,6-雙(6-溴-4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2-基)-2,5-雙(2-乙基己基)吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4(2H,5H)-二酮



將 3,6-雙(6-溴-4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4(2H,5H)-二酮(0.0017 mol)、 K_2CO_3 (0.005 mol)及 20 mL NMP 填充至烘乾之 100 mL 燒瓶中。使混合物升溫至 $120^\circ C$ 維持 1 小時。將 2-乙基己基溴逐滴添加至反應燒瓶中且在 $120^\circ C$ 下攪拌 12 小時。使混合物冷卻至室溫，傾入水中且隨後用 $CHCl_3$ 萃取。經 $MgSO_4$ 乾燥經合併之有機層，過濾且藉由旋轉蒸發移除溶劑。藉由管柱層析用己烷: $CHCl_3$ (1:1) 混合物純化產物。

可將單體併入包括含結構 I 之結構的聚合物結構中。

第 IVd 部分：

單體、寡聚物及聚合物之其他實施例包括以下結構：



SNP-1 SNP-2 SNP-3，

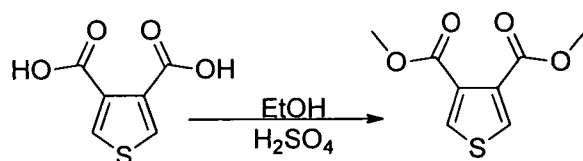
其中 R 基團 R、R1 及 R2 可為氫或增溶基。

預示性實例

注意：可根據 Dallemagne 及合作者所述之程序進行中間物

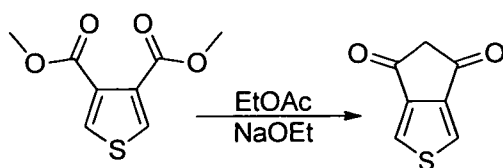
4H-環戊二烯并[c]噻吩-4,6(5H)-二酮之合成。參見例如 Dallemagne 等人, *Heterocycles*, 36, 2, 1993 287-294 ; Dallemagne 等人, *Tetrahedron Letters*, 27, 23, 2607-2610。然而, 下文所述之預示性合成可更簡單且易於按比例放大。

預示性實例. 合成噻吩-3,4-二甲酸二乙酯



將噻吩-3,4-二甲酸(10 g, 58 mmol)置於裝備有氫氣入口及水冷凝器之乾燥三頸圓底燒瓶中。將無水乙醇(100 mL)以及催化量之冷濃硫酸(1 mL)添加至燒瓶中。藉由取等分試樣進行NMR分析來確定反應完成。完成時, 使反應物冷卻至室溫。蒸發乙醇且經由管柱層析使用100%己烷至60%己烷/40%乙酸乙酯梯度純化所得產物。

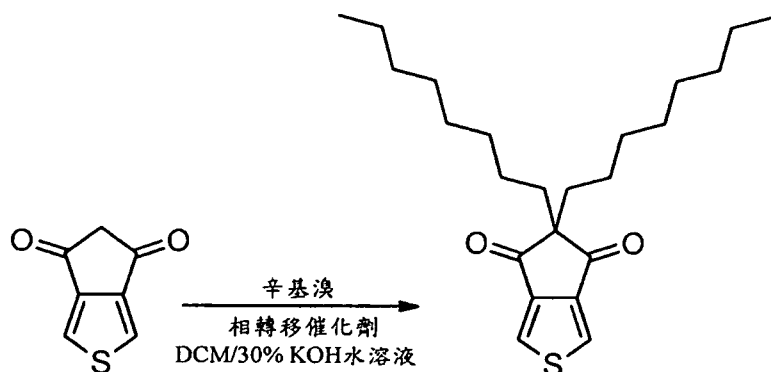
預示性實例. 合成4H-環戊二烯并[c]噻吩-4,6(5H)-二酮



在有氫氣入口及水冷凝器之乾燥三頸燒瓶中, 使噻吩-3,4-二甲酸二乙酯(3.7 g, 16.2 mmol)與乙醇鈉(1.1 g, 16.2 mmol)混合。加熱至100°C之後, 經1小時經由注射泵添加乙酸乙酯(1.4 g, 16.2 mmol)。進一步加熱混合物維持幾小時。在70°C下將殘餘物再溶解於水中且添加濃硫酸(1

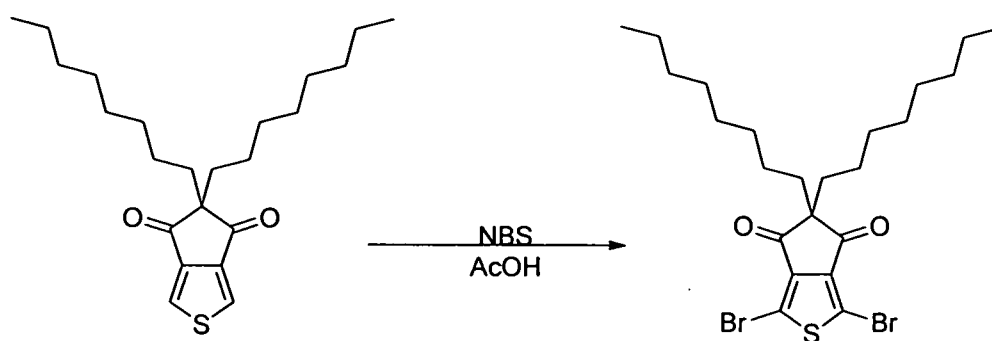
mL)。在此溫度下加熱混合物1小時以確保完全去羧基。

預示性實例．合成5,5-二辛基-4H-環戊二烯并[c]噻吩-4,6(5H)-二酮



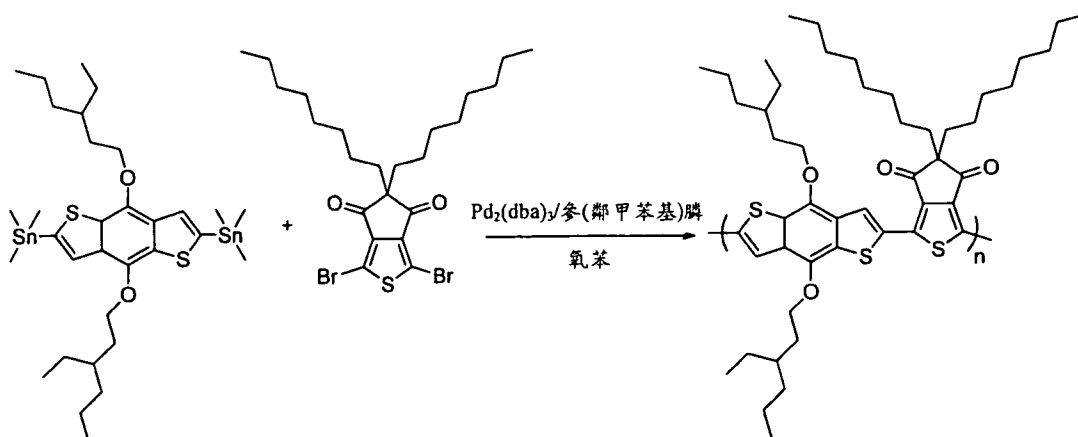
在圓底燒瓶中，將4H-環戊二烯并[c]噻吩-4,6(5H)-二酮(0.3 g, 2 mmol)及二辛基溴(1.53 g, 7.9 mmol)溶解於二氯甲烷(10 mL)中。添加30%氫氧化鉀水溶液(10 mL)以及氯化苄基三乙基銨(120 mg, 0.5 mmol)。在室溫下攪拌混合物隔夜。分離有機相且另外用二氯甲烷萃取水相。用水洗滌經合併之有機層，用無水MgSO₄乾燥。過濾之後，真空移除溶劑且藉由急驟層析使用己烷/氯仿梯度純化混合物。

預示性實例．合成1,3-二溴-5,5-二辛基-4H-環戊二烯并[c]噻吩-4,6(5H)-二酮



在裝備有氫氣入口且用鋁箔避光之三頸圓底燒瓶中，將5,5-二辛基-4H-環戊二烯并[c]噻吩-4,6(5H)-二酮(1 g, 1.87 mmol)溶解於乙酸中。將NBS(830 mg, 4.7 mmol)整份添加至溶液中。攪拌混合物隔夜且藉由TLC判定完成。完成之後，將混合物傾於水中，接著用MTBE萃取。用水洗滌經合併之有機層，接著用硫酸鎂乾燥。過濾之後蒸發溶劑。藉由矽石管柱層析使用己烷/氯仿梯度純化所得產物。

預示性實例. 合成聚(1-(4,8-雙((2-乙基己基)氧基)-4a,7a-二氫苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2-基)-交替-5,5-二辛基-4H-環戊二烯并[c]噻吩-4,6(5H)-二酮)



在手套箱中，將1,3-二溴-5,5-二辛基-4H-環戊二烯并[c]噻吩-4,6(5H)-二酮(1當量)、4,8-雙(2-乙基己氧基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)雙(三甲基錫烷)(1當量)、 Pd_2dba_3 (0.025當量)、參(鄰甲苯基)膦(0.1當量)填充至100 mL schlenk燒瓶中。將燒瓶連接至真空/氫氣管線之後，用5個真空-氫氣循環沖洗側臂且對燒瓶通氫氣。添加用氫氣除氣隔夜之甲苯。經由真空-氫氣循環淨化該燒瓶5次，接著置於在110°C下預先加熱之燒瓶中48小時。冷卻之後，

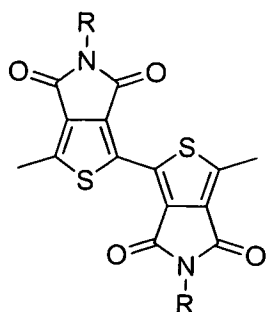
添加甲醇以使聚合物沈澱。經由索司勒套管過濾聚合物，且按序用甲醇、MTBE、己烷及氯仿進行索司勒萃取。

如本文其他地方所述，合成及聚合可經修改以使側基不同於所示者。

第IVe部分：

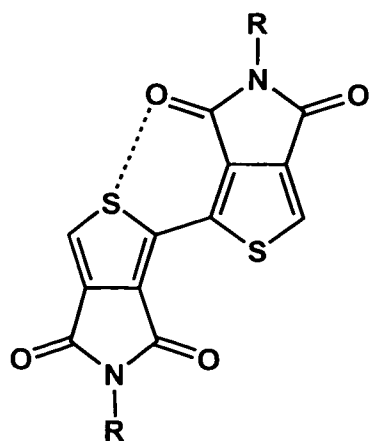
本文描述為(I)之結構可自身連接以形成較大結構，諸如(I)-(I)或(I)-(I)或(I)-(I)-(I)。當(I)自身連接時，側基R可相同或不同。

舉例而言，可包括於單體、寡聚物及聚合物中之其他基團包括：

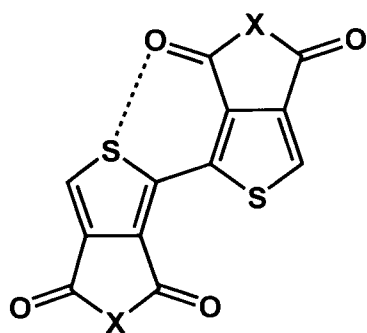


PP-1

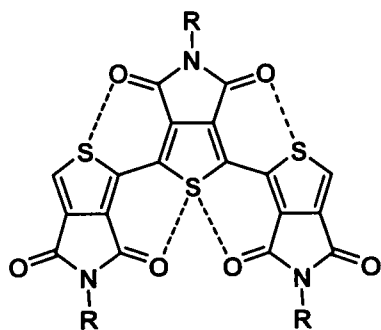
及



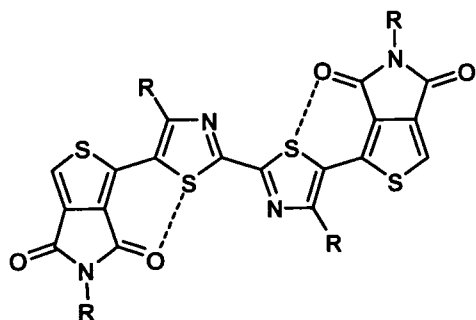
PP-2，展示氧與硫之間的相互作用，其中R可為如本文所述之增溶基，



PP-3，其中X可為例如氮、二價碳或視情況經取代之苯環的兩個碳，其連接兩個羰基且形成視情況經取代之苯環。

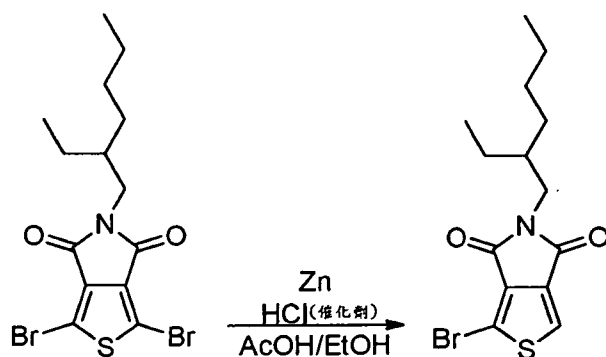


PP-4



PP-5

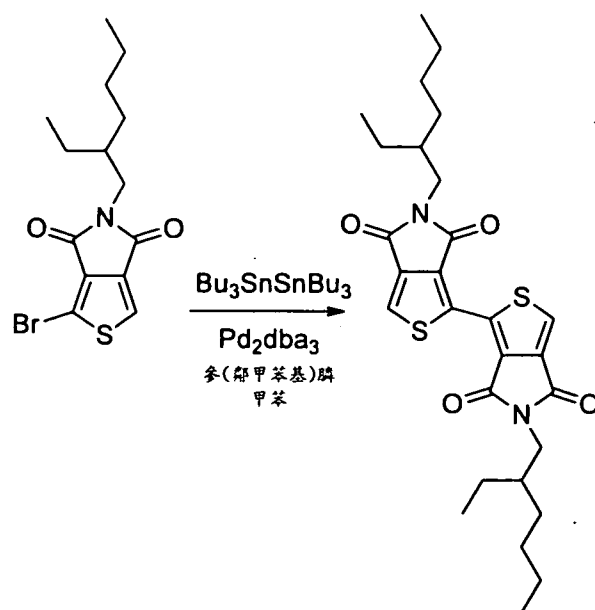
實例．合成 1-溴 -5-(2-乙基己基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮



將 1,3-二溴-5-(2-乙基己基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮(2.6 g, 5 mmol)置於裝備有水冷凝器並含有乙醇(35 mL)、乙酸(10 mL)及三滴 1 M HCl 之三頸圓底燒瓶中。加熱混合物直至起始物質完全溶解。此時，整份添加鋅(310 mg, 5 mmol)。使混合物回流 1 小時，此後取等分試樣進行 GC 分析及 NMR，指示反應完成。冷卻之後，經由燒結玻璃過濾溶液，消除剩餘 Zn 粒子且真空蒸發溶劑。藉由矽石層析(1.1 g, 52%)使用 100% 己烷至 100% CHCl₃ 梯度獲得產物。

光譜數據：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 0.88 (t, 3H, 6.8 Hz), 0.9 (t, 3H, 7.4 Hz), 1.2-1.4 (m, 8H), 1.72-1.84 (m, 1H), 3.5 (d, 2H, 7.2 Hz), 7.72 (s, 1H)。

實例．合成 5,5'-雙(2-乙基己基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮

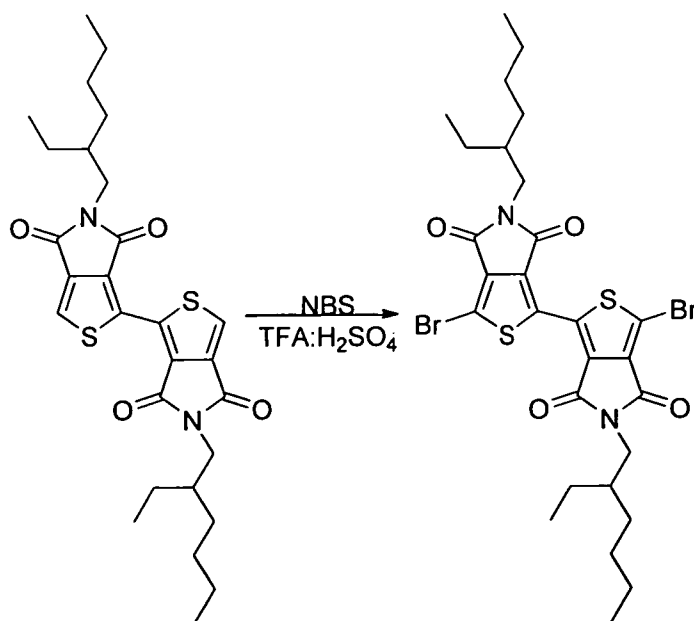


將 1-溴-5-(2-乙基己基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-

二酮(2.2 g, 6 mmol)、 Pd_2dba_3 (137 mg, 0.15 mmol)、參(鄰甲苯基)膦(182 mg, 0.6 mmol)及雙(三丁基錫)(1.7 g, 3 mmol)填充至schlenk燒瓶中。在手套箱外，將燒瓶連接至氫氣管線且添加甲苯(40 ml, 用氫氣鼓泡隔夜)。用真空氫氣循環淨化燒瓶，接著置於在 110°C 下預先加熱之油浴中。在彼溫度下攪拌混合物12小時，此後將其冷卻且添加KF水溶液。攪拌溶液1小時。在分離之後，另外用甲苯萃取水相。用水洗滌有機相，用 MgSO_4 乾燥且在過濾之後蒸發溶劑。藉由矽石層析使用100%己烷/100%氯仿梯度獲得呈黃色固體狀之最終產物。

光譜數據： ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 0.82-0.96 (m, 12H), 1.16-1.46 (m, 16H), 1.72-1.87 (m, 2H), 3.54 (d, 4H), 7.88 (s, 2H)。

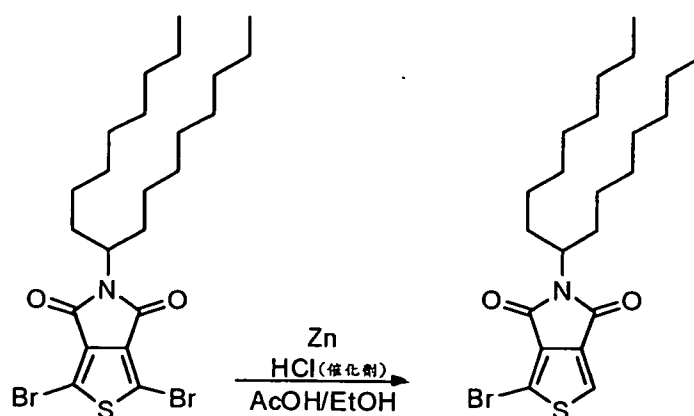
實例. 合成3,3'-二溴-5,5'-雙(2-乙基己基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮



將 5,5'-雙(2-乙基己基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮(1.7 g, 3.21 mmol)溶解於處於氮氣氛圍下，用鋁箔包覆且裝備有內部溫度計之三頸圓底燒瓶中三氟乙酸(53 ml)與硫酸(12 mL)之3:1混合物中。整份添加N-溴丁二醯亞胺(NBS)(1.26 g, 7.1 mmol，在使用之前再結晶)。在添加之後立即觀測到放熱，且攪拌反應物直至溫度回至室溫。取等分試樣進行NMR，由此確認反應完成。將混合物傾入冰冷水中接著用CHCl₃萃取水溶液。用水洗滌有機相，用無水MgSO₄乾燥且真空移除溶劑。藉由矽石管柱層析使用100%己烷至100% CHCl₃梯度純化混合物，產生黃色固體(1.5 g, 70%)。

光譜數據：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 0.82-0.96 (m, 12H), 1.2-1.4 (m, 16H), 1.72-1.86 (m, 2H), 3.54 (d, 4H)。

實例．合成1-溴-5-(十七碳-9-基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮

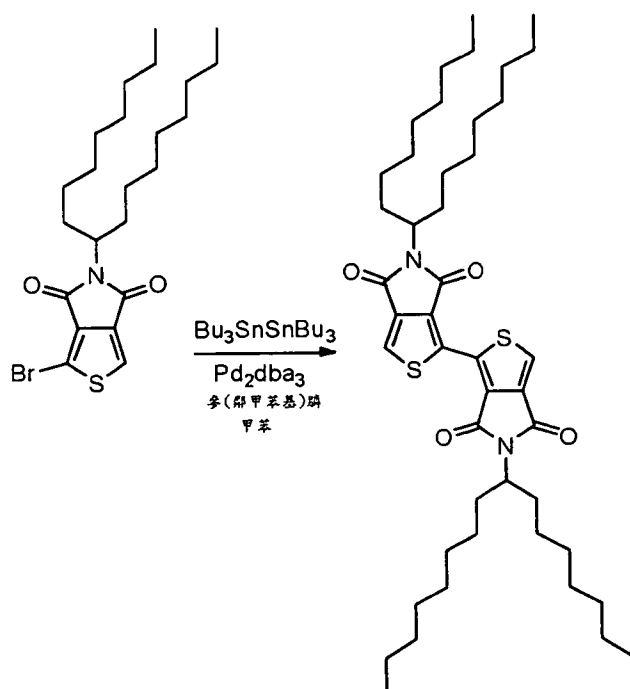


將 1,3-二溴-5-(十七碳-9-基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮(9.43 g, 20.04 mmol)及鋅(1.31 g, 20.04 mmol)置於裝備有水冷凝器並含有乙醇(130 mL)、乙酸(40

mL)及1 M HCl(2.5 mL)之三頸圓底燒瓶中。使混合物回流1小時，此後取等分試樣進行NMR分析，指示反應完成。冷卻之後，經由燒結玻璃過濾溶液消除剩餘Zn粒子且真空蒸發溶劑。藉由矽石層析使用100%己烷至100% CHCl₃梯度獲得產物。

光譜數據：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 0.8-0.9 (t, 6H), 1.13-1.34 (m, 24H), 1.56-1.72 (m, 2H), 1.92-2.08 (m, 2H), 4.02-4.16 (m, 1H), 7.7 (s, 1H)。

實例．合成5,5'-二(十七碳-9-基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮



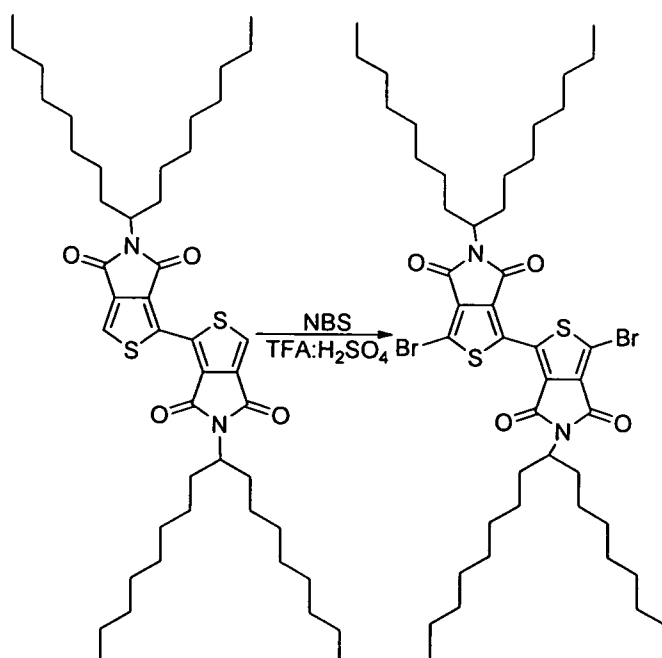
將1-溴-5-(十七碳-9-基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮(575 mg, 1.22 mmol)、Pd₂dba₃(28 mg, 0.03 mmol)、參(鄰甲苯基)膦(37.2 mg, 0.122 mmol)及雙(三丁基錫)(0.31 mL, 0.61 mmol)填充至schlenk燒瓶中。在手套箱

外，將燒瓶連接至氫氣管線且添加甲苯(10 ml，用氫氣鼓泡隔夜)。用真空氫氣循環淨化燒瓶，接著置於在110℃下預先加熱之油浴中。在彼溫度下攪拌混合物12小時，此後將其冷卻且添加KF水溶液。攪拌溶液1小時。在分離之後，另外用甲苯萃取水相。用水洗滌有機相，用無水MgSO₄乾燥且在過濾之後蒸發溶劑。藉由矽石層析使用100%己烷/100%氯仿梯度獲得呈黃色固體狀之最終產物(347 mg，產率36%)。

光譜數據：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 0.85 (寬t, 12H, 6.92 Hz), 1.12-1.36 (m, 48H), 1.58-1.76 (m, 4H), 1.95-2.13 (m, 4H), 4.07-4.2 (m, 2H), 7.86 (s, 2H)。

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 14.31, 22.86, 26.92, 29.43, 29.5, 29.66, 32.04, 32.49, 53.26, 126.43, 132.55, 136.84。

實例．合成3,3'-二溴-5,5'-二(十七碳-9-基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮

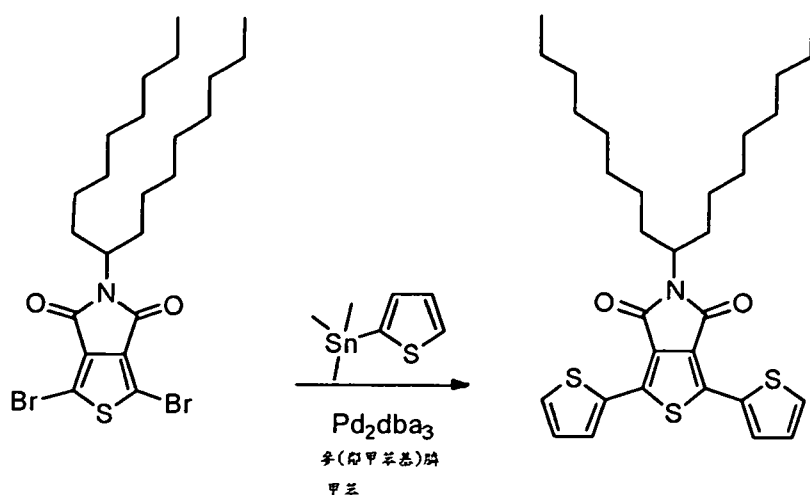


將 5,5'-二(十七碳-9-基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮(347 mg, 0.444 mmol)溶解於處於氮氣氛圍下，用鋁箔包覆且裝備有內部溫度計之三頸圓底燒瓶中三氟乙酸(16 mL)與硫酸(4 mL)之4:1混合物中。整份添加N-溴丁二醯亞胺(178 mg, 1 mmol，在使用之前再結晶)。在添加之後立即觀測到放熱，且攪拌反應物直至溫度回至室溫。取等分試樣進行NMR，由此確認反應完成。將混合物傾入冰冷水中接著用CHCl₃萃取水溶液。用水洗滌有機相，用無水MgSO₄乾燥且真空移除溶劑。藉由矽石管柱層析使用100%己烷至100% CHCl₃梯度(406 mg, 97%)純化混合物。

光譜數據：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 0.83 (t, 12H, 6.94); 1.1-1.32 (m, 48H), 1.57-1.73 (m, 4H), 1.9-2.08 (m, 4H), 4.02-4.17 (m, 2H)。

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 14.06, 22.6, 26.66, 29.16, 29.21, 29.37, 31.77, 32.16, 53.67, 115.98, 132.57, 133.75, 134.04。

實例. 合成5-(十七碳-9-基)-1,3-二(噻吩-2-基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮

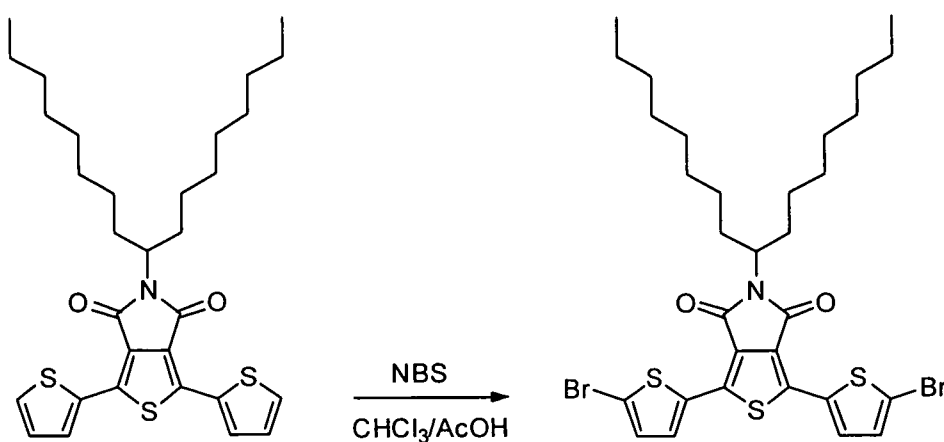


將 1,3-二溴-5-(十七碳-9-基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮 (2 g, 3.64 mmol)、 Pd_2dba_3 (167 mg, 0.18 mmol)、參(鄰甲苯基)膦 (221 mg, 0.72 mmol) 及 2-三甲基錫-噻吩 (3.4 g, 9.1 mmol) 填充至 schlenk 燒瓶中。在手套箱外，將燒瓶連接至氫氣管線且添加甲苯 (70 mL，用氫氣鼓泡隔夜)。用真空氫氣循環淨化燒瓶，接著置於在 110°C 下預先加熱之油浴中。在彼溫度下攪拌混合物 12 小時，此後將其冷卻且添加 KF 水溶液。攪拌溶液 1 小時。在分離之後，另外用甲苯萃取水相。用水洗滌有機相，用 MgSO_4 乾燥且在過濾之後蒸發溶劑。首先藉由矽石層析使用 100% 己烷/100% 氯仿梯度純化產物。最終產物黃色固體另外藉由溶解於氯仿中，隨後用甲醇沈澱來純化 (1.2 g, 56%)。

光譜數據： ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 0.8 (t, 6H, 7.22 Hz), 1.13-1.35 (m, 24H), 1.62-1.77 (m, 2H), 1.97-2.17 (m, 2H), 4.1-4.24 (m, 1H), 7.13 (dd, 2H, 3.7 Hz, 5.1 Hz), 7.44 (dd, 5.1 Hz, 1.1 Hz)。

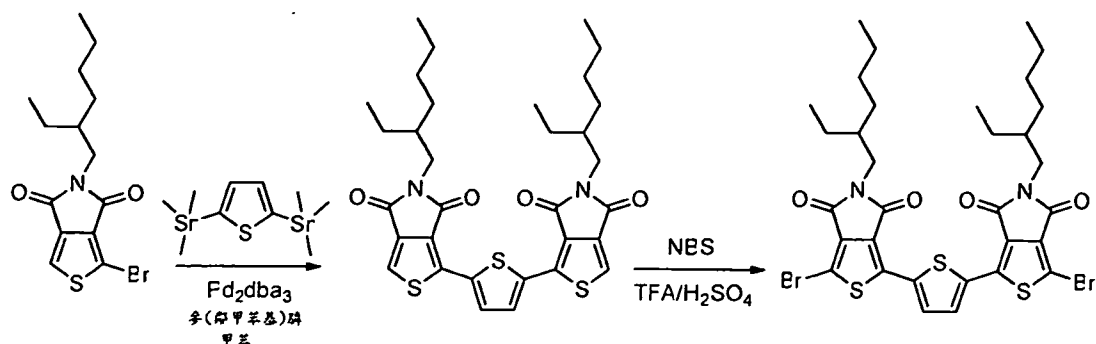
實例．合成 1,3-雙(5-溴噻吩-2-基)-5-(十七碳-9-基)-4H-噻

吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮

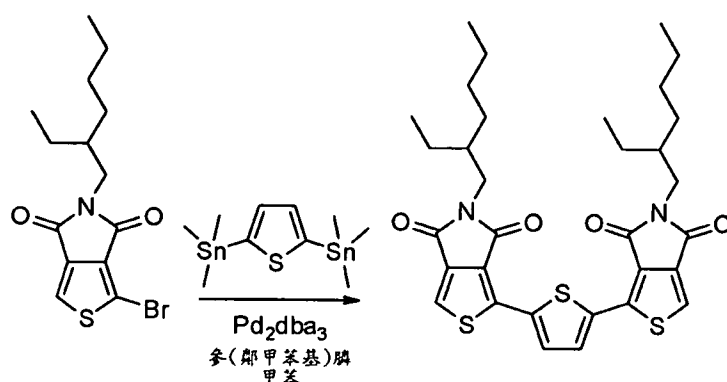


將 5-(十七碳-9-基)-1,3-二(噻吩-2-基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮(0.62 g, 1.115 mmol)溶解於處於氮氣氛圍下，用鋁箔包覆且裝備有內部溫度計之三頸圓底燒瓶中乙酸(20 mL)與氯仿(20 mL)之1:1混合物中。整份添加N-溴丁二醯亞胺(0.4 g, 2.23 mmol，在使用之前再結晶)。在添加之後立即觀測到放熱，且攪拌反應物直至溶液回至室溫。取等分試樣進行NMR，由此確認反應完成。將混合物傾入冰冷水中接著用CHCl₃萃取水溶液。用水洗滌有機相，用無水MgSO₄乾燥且真空移除溶劑。藉由矽石管柱層析使用100%己烷至100% CHCl₃梯度純化混合物。接著藉由以下步驟進一步純化產物：首先溶解於最少量之氯仿中，隨後溶解於大量甲醇中以使純產物沈澱，在過濾之後獲得黃色固體(0.5 g, 63%)。

光譜數據：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 0.85 (t, 6H, 7 Hz), 1.17-1.31 Hz (m, 24H), 1.6-1.78 (m, 2H), 1.95-2.15 (m, 2H), 4.07-4.21 (m, 1H), 7.08 (d, 2H, 4.25 Hz), 7.64 (d, 2H, 4.25 Hz)。



實例．合成 1,1'-(噻吩-2,5-二基)雙(5-(2-乙基己基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮)

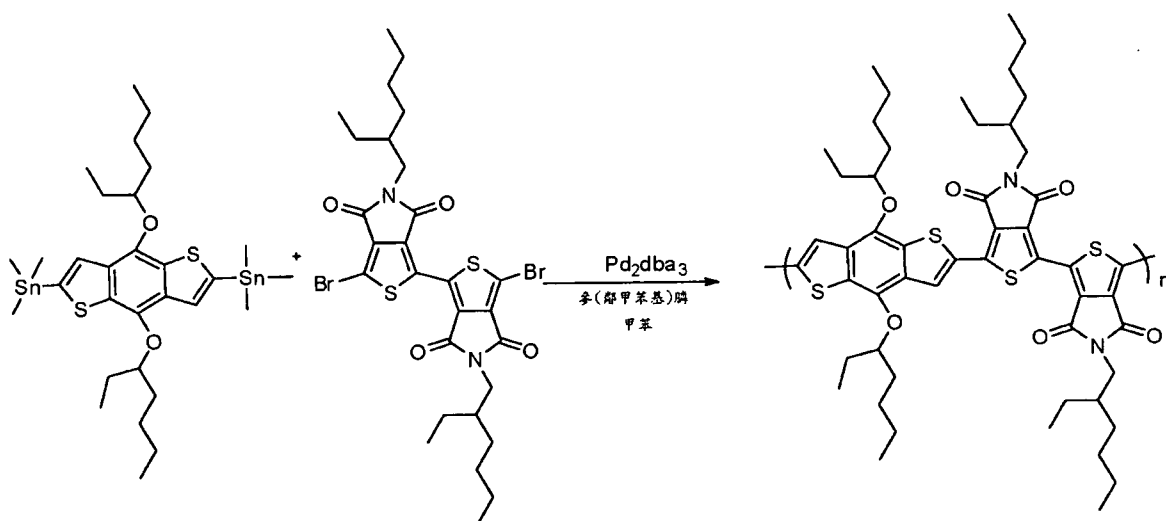


在手套箱中，將 1-溴-5-(2-乙基己基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮(1.55 g, 4.5 mmol)、2,5-雙(三甲基錫)-噻吩(0.74 g, 1.8 mmol)、 Pd_2dba_3 (41 mg, 0.045 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(55 mg, 0.18 mmol)填充至 schlenk 燒瓶中。在手套箱外，將燒瓶連接至氫氣管線且添加甲苯(11 mL，用氫氣鼓泡隔夜)。用真空氫氣循環淨化燒瓶，接著置於在 110°C 下預先加熱之油浴中。在彼溫度下攪拌混合物 12 小時，此後將其冷卻且添加 KF 水溶液。攪拌溶液 1 小時。在分離之後，另外用甲苯萃取水相。用水洗滌有機相，用無水 MgSO_4 乾燥且在過濾之後蒸發溶劑。首先藉由矽石層析使用 100% 己烷/100% 氯仿梯度純化產物。最終產

物黃色固體藉由溶解於氯仿中，隨後用甲醇沈澱來進一步純化。

光譜數據： ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 0.92 (t, 12H, 7.33 Hz), 1.22-1.42 (m, 16H), 1.76-1.92 (m, 2H), 3.56 (d, 4H, 7.51 Hz), 7.67 (s, 2H), 8.02 (s, 2H)。

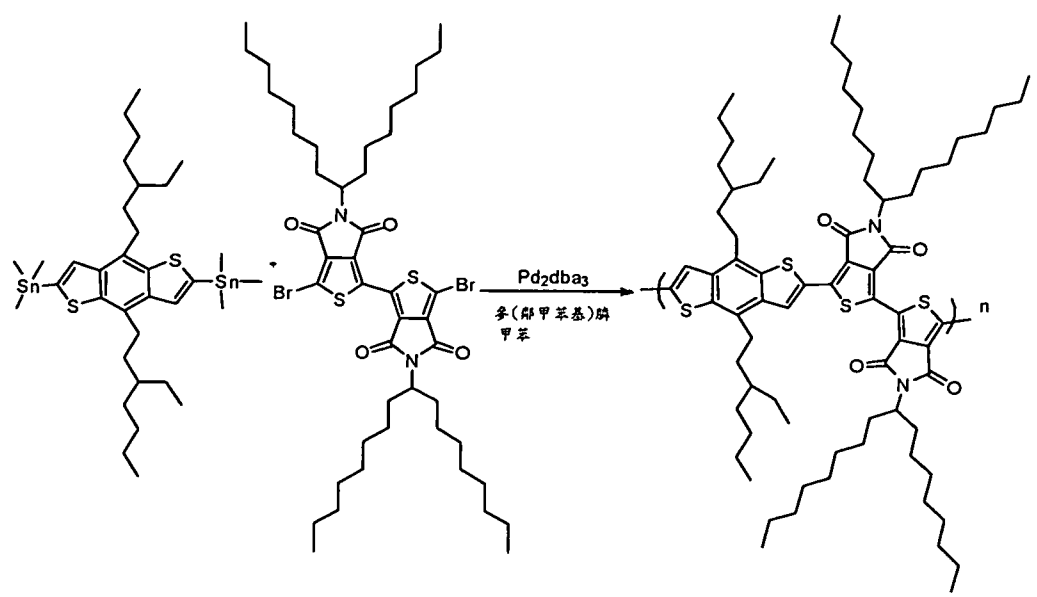
實例．合成聚(3-(4,8-雙(庚-3-基氧基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2-基)-交替-5,5'-雙(2-乙基己基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮)



在手套箱中，將3,3'-二溴-5,5'-雙(2-乙基己基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮(267 mg, 0.388 mmol)、(4,8-雙(2-乙基己基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)雙(三甲基錫烷)(300 mg, 0.39 mmol)、 Pd_2dba_3 (9 mg, 0.01 mmol)、參(鄰甲苯基)膦(12 mg, 0.04 mmol)填充至100 mL schlenk燒瓶中。將燒瓶連接至真空/氫氣管線之後，用5個真空-氫氣循環沖洗側臂且對燒瓶通氫氣。添加用氫氣除氣隔夜之甲苯(20 mL)。經由真空-氫氣循環淨化該燒瓶5次，接著置於在110°C下預先加熱之燒

瓶中48小時。冷卻之後，添加甲醇以使聚合物沈澱。經由索司勒套管過濾聚合物，且按序用甲醇、MTBE、己烷及氯仿 (340 mg) 進行索司勒萃取。藉由 GPC 用氯苯 (1 mL/min，在 80℃ 下) 相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=25,000$ ， $M_w=137,500$ ， $PDI=5.5$ 。

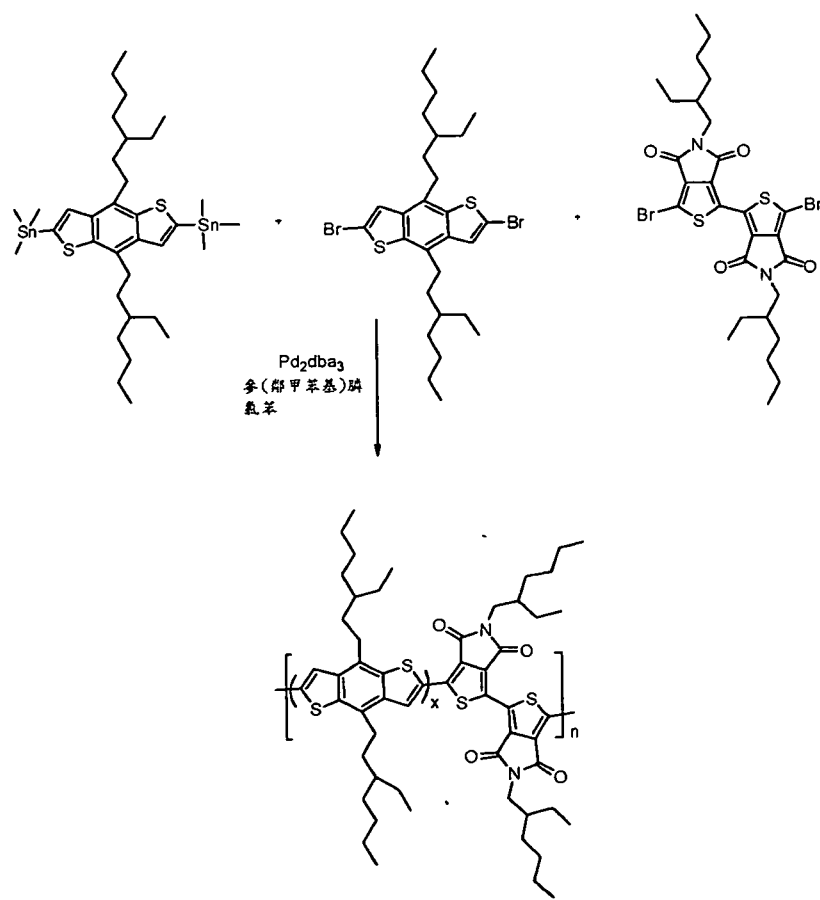
實例. 合成聚(3-(4,8-雙(2-乙基己基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2-基)-交替-5,5'-二(十七碳-9-基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮)



在手套箱中，將3,3'-二溴-5,5'-二(十七碳-9-基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮 (0.454 mmol)、(4,8-雙(2-乙基己基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)雙(三甲基錫烷)(0.454 mmol)、 Pd_2dba_3 (10.4 mg，0.011 mmol)、參(鄰甲苯基)膦(13.8 mg，0.044 mmol)填充至100 mL schlenk燒瓶中。將燒瓶連接至真空/氬氣管線之後，用5個真空-氬氣循環沖洗側臂且對燒瓶通氬氣。添加用氬氣除氣隔夜之甲苯(20 mL)。經由真空-氬氣循環淨化

該燒瓶5次，接著置於在110℃下預先加熱之燒瓶中48小時。冷卻之後，添加甲醇以使聚合物沈澱。經由索司勒套管過濾聚合物，且按序用甲醇、MTBE、己烷及氯仿(200 mg)進行索司勒萃取。藉由GPC用氯苯(1 mL/min，在80℃下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=27,300$ ， $M_w=62,800$ ， $PDI=2.3$ 。

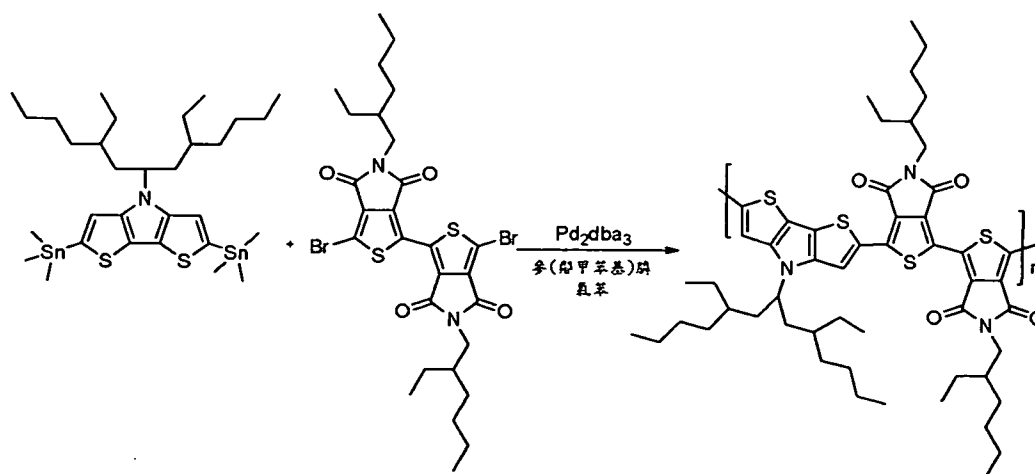
實例．合成聚(3-(4,8-雙(2-乙基己基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2-基)-無規-5,5'-雙(2-乙基己基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮)



在手套箱中，將3,3'-二溴-5,5'-雙(2-乙基己基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮(180 mg，0.262 mmol)、2,6-二溴-4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-

b:4,5-b']二噻吩(77.4 mg, 0.129 mmol)、(4,8-雙(2-乙基己基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)雙(三甲基錫烷)(300 mg, 0.390 mmol)、 Pd_2dba_3 (9.00 mg, 0.010 mmol)、參(鄰甲苯基)膦(12.0 mg, 0.040 mmol)填充至50 mL schlenk燒瓶中。將燒瓶連接至真空/氫氣管線之後，用5個真空-氫氣循環沖洗側臂且對燒瓶通氫氣。添加用氫氣除氣隔夜之氯苯(10 mL)。經由真空-氫氣循環淨化該燒瓶5次，接著置於在110°C下預先加熱之燒瓶中48小時。冷卻之後，添加甲醇以使聚合物沈澱。經由索司勒套管過濾聚合物，且按序用甲醇、MTBE(335 mg)進行索司勒萃取。藉由GPC用氯苯(1 mL/min, 在80°C下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=7,000$, $M_w=12,600$, $\text{PDI}=1.8$ 。

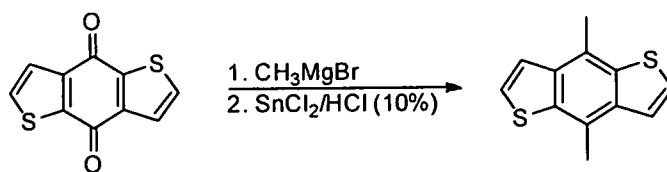
實例. 合成聚{(3-4-(5,9-二乙基十三碳-7-基)-4H-二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]吡咯-2-基)-交替-(5,5'-雙(2-乙基己基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮))}



在手套箱中，將4-(5,9-二乙基十三碳-7-基)-2,6-雙(三甲

基錫烷基)4H-二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]吡咯(0.30 g, 0.40 mmol)、1-溴-3-[3-溴-5-(2-乙基己基)-4,6-二側氧基-噻吩并[3,4-c]吡咯-1-基]-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.28 g, 0.40 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈹(0)(9.2 mg, 0.010 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(12 mg, 0.040 mmol)填充至火焰乾燥之50 mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加10 mL去氧化氯苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於110°C油浴中且在氬氣流下攪拌2天。冷卻至室溫之後，將40 mL甲醇添加至反應混合物中。經由過濾收集聚合物，且藉由按序用甲醇、MTBE、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化。使氯仿溶液通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑產生聚合物。將聚合物再溶解於少量氯仿中，於IPA、水及甲醇之混合物中再沈澱，經由離心分離且乾燥，產生64%之聚合物。藉由GPC用氯苯(1 mL/min, 在80°C下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=24,400$, $M_w=47,300$, $PDI=1.9$ 。

實例. 合成4,8-二甲基苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩

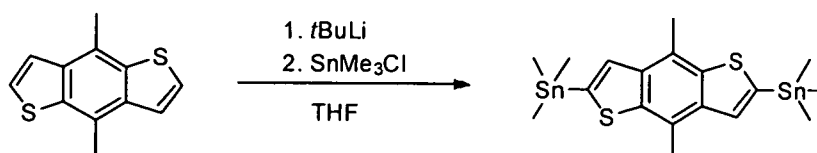


用 N_2 沖洗裝備有回流冷凝器及加料漏斗之乾燥250 mL三頸燒瓶且經由去氧化注射器用1 M溴化甲基鎂之THF溶液(11 mL)填充。逐滴添加苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二酮

(1.0 g, 4.5 mmol)於THF(40 mL)中之0.1 M溶液。加熱反應物至回流維持1小時。當反應完成時，使燒瓶冷卻至周圍溫度且將SnCl₂(2.1 g)溶解於10% HCl(20 mL)中之溶液添加至反應燒瓶中。在升溫至回流下持續攪拌1小時接著冷卻反應物至周圍溫度。接著將反應物傾入含有10 mL 10% HCl之100 mL冷水中且用CHCl₃(100 mL)萃取三次。經無水硫酸鎂(MgSO₄)乾燥經合併之有機層。產物過濾之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。使用矽膠管柱層析用己烷/氯仿(梯度)純化產物產生白色固體(0.46 g, 40%)。

光譜數據：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 7.42 (dd, 4H), 2.8 (s, 6H)。

實例. 合成(4,8-二甲基苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)雙(三甲基錫烷)

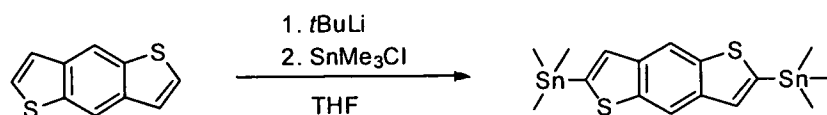


用N₂沖洗乾燥250 mL三頸圓底燒瓶，且經由去氧化注射器填充4,8-二甲基苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(1.02 g, 4.70 mmol)及無水四氫呋喃(THF)(75.0 mL, 0.01 M)。使反應燒瓶冷卻至-78°C且經由去氧化注射器逐滴添加1.3 M第三丁基鋰之己烷溶液(9.00 mL, 23.0 mmol)。在-78°C下攪拌30分鐘之後，使溶液冷卻至0°C且持續攪拌5分鐘，此時使反應混合物冷卻回-78°C。將1 M氯化三甲基錫之己烷溶液(19.0 mL, 37.0 mmol)逐滴添加至反應燒瓶中且在-76°C下

持續攪拌30分鐘。移除冷卻浴且使反應混合物升溫至周圍溫度。當反應完成時，將冷DI水(10 mL)緩慢添加至反應燒瓶中。接著將反應混合物傾入50 mL冷水中且用MTBE(100 mL)萃取三次。用水洗滌經合併之有機層兩次且經無水硫酸鎂(MgSO₄)乾燥。產物過濾之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。粗產物藉由由THF溶液於甲醇中沈澱來純化，產生白色固體(1.90 g, 74%)。

光譜數據：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 7.59 (s, 2H), 2.8 (s, 6H), 0.54 (s, 18H)。

實例. 合成2,6-雙(三甲基錫烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩

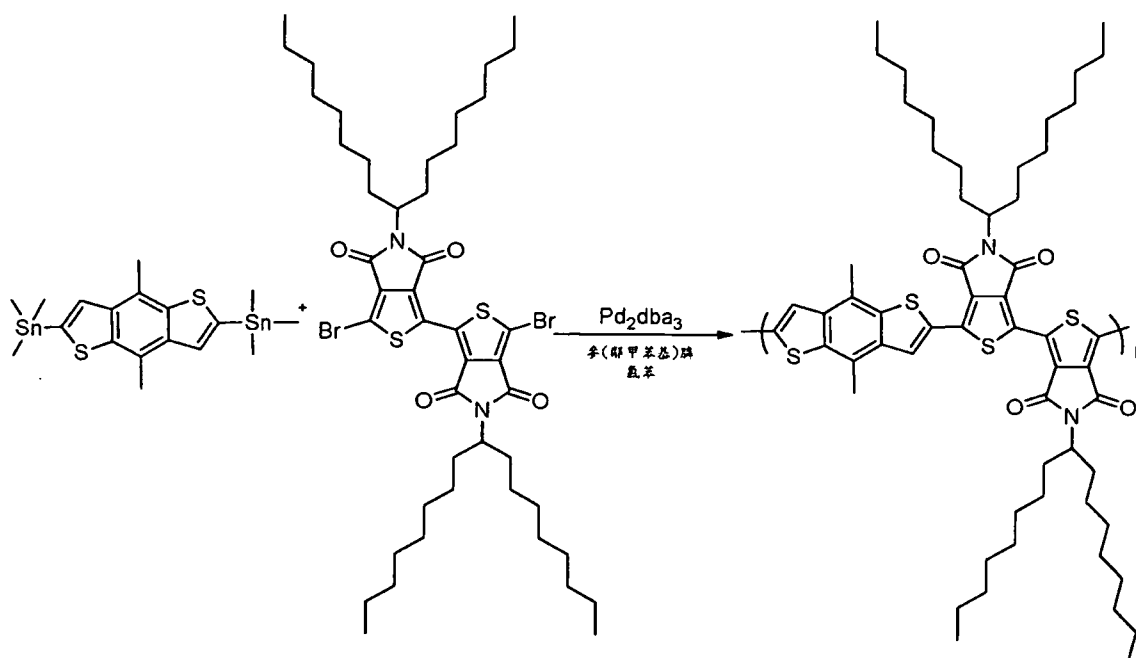


用N₂沖洗乾燥1 L三頸圓底燒瓶，且經由去氧化注射器填充苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(5.20 g, 26.3 mmol)及無水四氫呋喃(THF)(300 mL, 0.01 M)。使反應燒瓶冷卻至-78℃且經由去氧化注射器逐滴添加1.3 M第三丁基鋰之己烷溶液(53.0 mL, 68.8 mmol)。在-78℃下攪拌30分鐘之後，使溶液冷卻至0℃且持續攪拌5分鐘，此時使反應混合物冷卻回-78℃。將1 M氯化三甲基錫之己烷溶液(105 mL, 100 mmol)逐滴添加至反應燒瓶中且在-76℃下持續攪拌30分鐘。移除冷卻浴且使反應混合物升溫至周圍溫度。當反應完成時，將冷DI水(50 mL)緩慢添加至反應燒瓶中。接著將反應混合物傾入300 mL冷水中且用MTBE(300 mL)萃取三次。用水洗滌經合併之有機層兩次且經無水硫

酸鎂(MgSO_4)乾燥。產物過濾之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。粗產物藉由由 THF 溶液於甲醇中沈澱來純化，產生白色固體(12.0 g, 88%)。

光譜數據： ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 8.24 (s, 2H), 7.42 (s, 2H), 0.42 (s, 18H)。

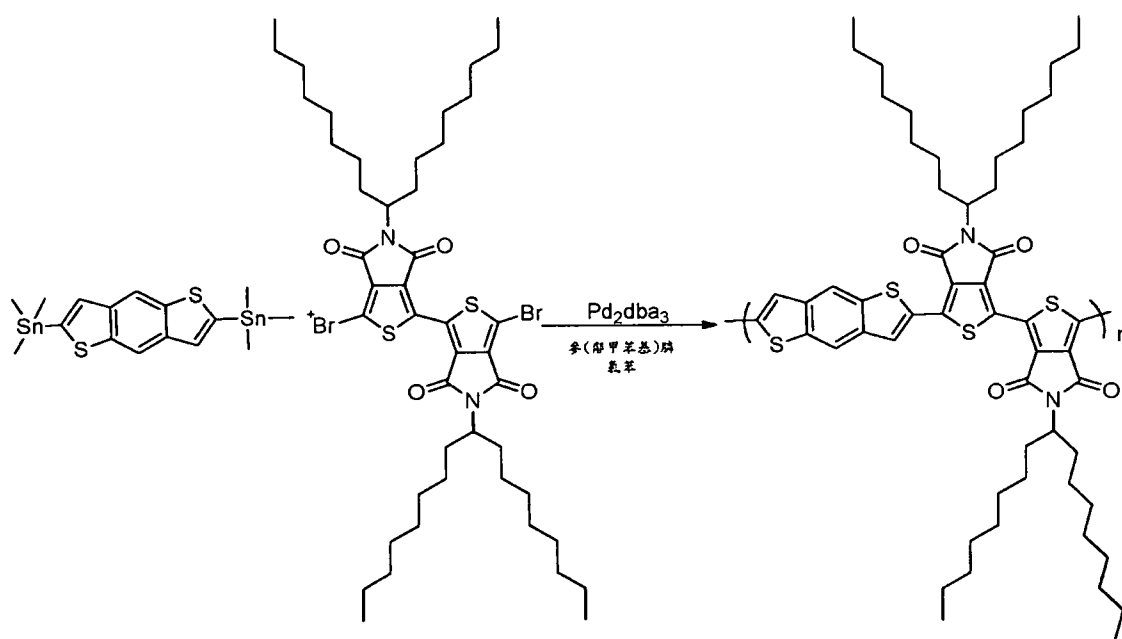
實例．合成聚(3-(4,8-二甲基苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2-基)-交替-5,5'-二(十七碳-9-基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮)



在手套箱中，將 3,3'-二溴-5,5'-二(十七碳-9-基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮 (345.2 mg, 0.37 mmol)、(4,8-二甲基苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)雙(三甲基錫烷)(200 mg, 0.37 mmol)、 Pd_2dba_3 (9 mg, 0.0098 mmol)、參(鄰甲苯基)膦 (12 mg, 0.039 mmol) 填充至 100 mL schlenk 燒瓶中。將燒瓶連接至真空/氬氣管線之後，用 5 個真空-氬氣循環沖洗側臂且對燒瓶通氬氣。

添加氯苯(20 mL, 用氫氣除氣隔夜)。經由真空-氫氣循環淨化該燒瓶5次, 接著置於在110°C下預先加熱之燒瓶中48小時。冷卻之後, 添加甲醇以使聚合物沈澱。經由索司勒套管過濾聚合物, 且用甲醇、MTBE、己烷進行索司勒純化。經由CHCl₃索司勒萃取聚合物, 且在真空蒸發溶劑之後獲得呈反光棕色固體狀之聚合物(250 mg)。

實例. 合成聚(3-(苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2-基)-交替-5,5'-雙(1-辛基壬基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮)

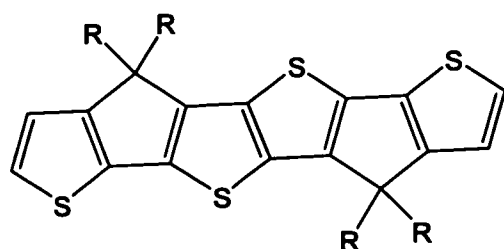


在手套箱中, 將3,3'-二溴-5,5'-二(十七碳-9-基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮(364 mg, 0.388 mmol)、苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)雙(三甲基錫烷)(200 mg, 0.388 mmol)、Pd₂dba₃(9 mg, 0.0098 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(12 mg, 0.039 mmol)填充至100 mL schlenk燒瓶中。將燒瓶連接至真空/氫氣管線之

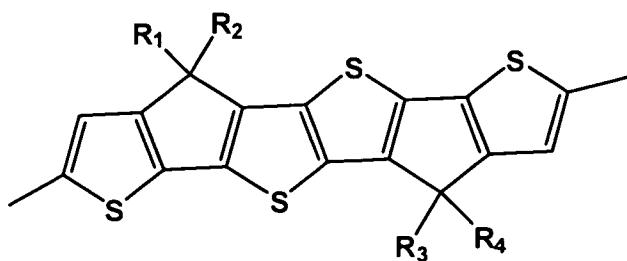
後，用5個真空-氫氣循環沖洗側臂且對燒瓶通氫氣。添加氯苯(20 mL，用氫氣除氣隔夜)。經由真空-氫氣循環淨化該燒瓶5次，接著置於在110°C下預先加熱之燒瓶中48小時。冷卻之後，添加甲醇以使聚合物沈澱。經由索司勒套管過濾聚合物，且按序用甲醇、MTBE、己烷及氯仿進行索司勒萃取。乾燥之後，自套管收集呈反光棕色固體狀之聚合物(210 mg)。

第IVf部分：

下文以BG-1及BG-2說明可包括於供體受體聚合物中之其他基團：



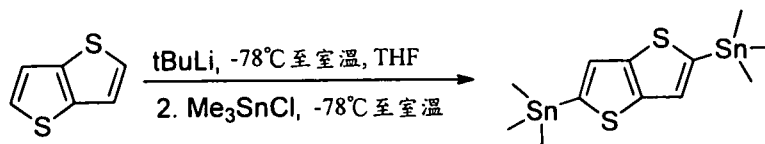
BG-1



BG-2，其中BG-2展示該基團連接至聚合物或鍵結至反應性基團之具體位置。基團R1、R2、R3及/或R4可獨立地為各種基團，包括例如氫或如本文所述之增溶基。其可為例如C1-C25視情況經取代之烷基、芳基、烷基芳基或芳基烷基。實例包括苯基，其中苯基視情況在4位經例如烷基，

諸如分支鏈基團(諸如乙基己基)進一步取代。

實例. 合成2,5-雙(三甲基錫烷基)噻吩并[3,2-b]噻吩

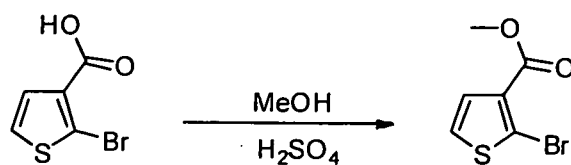


在裝備有氬氣入口及加料漏斗之三頸圓底燒瓶中，將噻吩并[3,2-b]噻吩(7.5 g, 54 mmol)溶解於四氫呋喃(1 L)中。在使用異丙醇/乾冰浴將溶液冷卻至-78°C之後，藉由插管將t-BuLi(100 mL, 170 mmol)轉移至加料漏斗中。接著逐滴添加有機鋰試劑。添加完成之後，在-78°C下攪拌混合物20分鐘，接著用異丙醇浴升溫至室溫維持30分鐘，在此期間形成黃色沈澱。使溶液冷卻回-78°C，且在插管轉移至加料漏斗之後，逐滴添加氯化三甲基錫(200 mL於THF中之1 M溶液，200 mmol)。在添加氯化三甲基錫期間，沈澱消失且溶液轉變為淺棕色。升溫至室溫之後，攪拌溶液30分鐘，接著傾入冰冷水中。另外用己烷萃取水相。用冷水洗滌經合併之有機相，接著用硫酸鎂乾燥。過濾之後，真空蒸發溶劑產生灰棕色固體。藉由將氯仿溶液於甲醇中沈澱隨後過濾來純化產物(13.2 g, 53%)。

光譜數據： ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ_{H} 0.41 (s, 18H), 7.26 (s, 2H)。

^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): δ 7.99, 126.29, 141.4, 147.62。

實例. 合成2-溴噻吩-3-甲酸甲酯

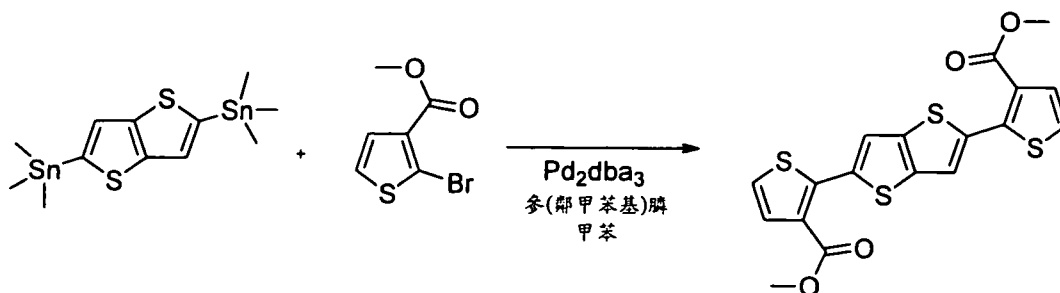


將噻吩-2-溴-3-甲酸(10 g, 45 mmol)置於裝備有氫氣入口及水冷凝器之乾燥三頸圓底燒瓶中。將無水甲醇(100 mL)以及催化量之冷濃硫酸(1 mL)添加至燒瓶中。藉由取等分試樣進行NMR分析來確定反應完成。當完成時，使反應物冷卻至室溫。蒸發甲醇且經由管柱層析使用100%己烷至60%己烷/40%乙酸乙酯梯度純化所得產物，產生澄清微黃色油狀物(9 g, 91%)。

光譜數據： ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ_{H} 3.89 (s, 3H), 7.23 (d, 5.76), 7.36 (d, 5.78 Hz)。

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 52.13, 120.15, 126.09, 129.48, 131.07, 162.61。

實例．合成2,2'-(噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基)雙(噻吩-3-甲酸甲酯)



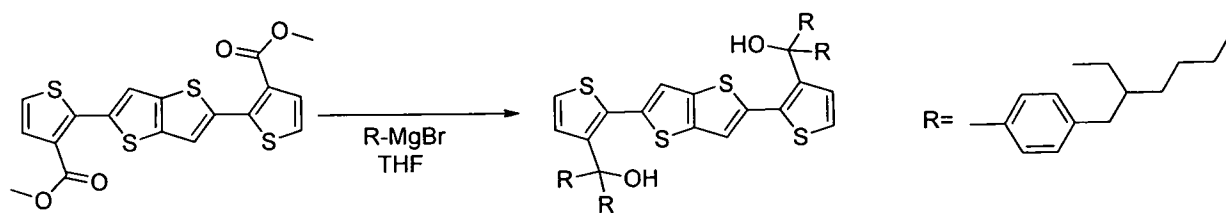
在手套箱中，將2,5-雙(三甲基錫烷基)噻吩并[3,2-b]噻吩(2.67 g, 5.7 mmol)、2-溴噻吩-3-甲酸甲酯(2.5 g, 11.31 mmol)、 Pd_2dba_3 (131 mg, 0.14 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(174 mg, 0.57 mmol)填充至schlenk燒瓶中。將燒瓶連接至氫氣/真空管線且淨化側臂5次，之後對燒瓶通氫氣。添

加甲苯(100 mL, 用氬氣淨化隔夜), 且用真空氬氣循環淨化混合物5次。將燒瓶置於在110°C下預先加熱之浴中, 且攪拌混合物隔夜。隨時間推移形成黃綠色沈澱。冷卻之後, 過濾沈澱且用己烷洗滌。NMR分析指示產物為純產物(2 g, 42%)且因此其未經進一步純化即使用。

光譜數據: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ_{H} 3.85 (s, 6H), 7.25 (d, 2H, 5.46 Hz), 7.51 (d, 2H, 5.39 Hz)。

^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): δ 52.11, 121.47, 124.77, 128.07, 130.88, 147.69, 163.69。

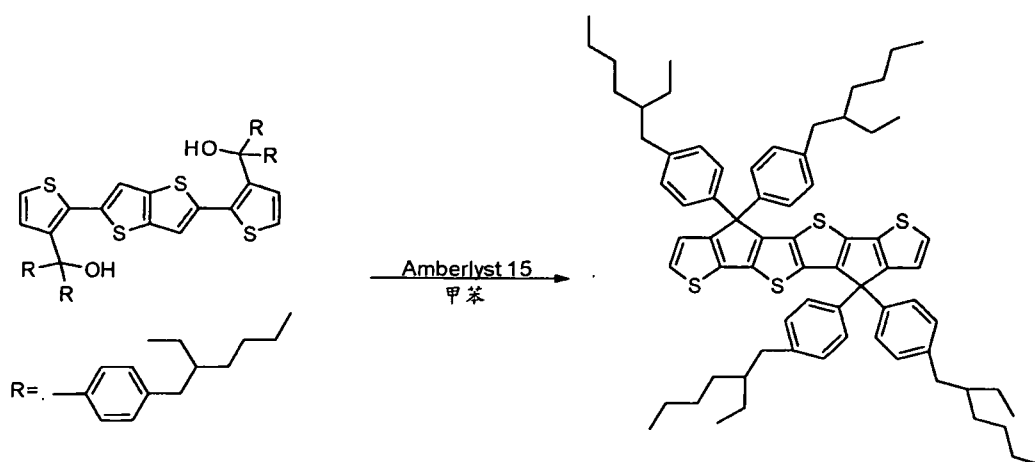
實例. 合成(2,2'-(噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基)雙(噻吩-3,2-二基))雙(雙(4-(2-乙基己基)苯基)甲醇)



將鎂(0.81 g, 33 mmol)及無水THF(30 mL)(經由去氧化注射器添加)填充至裝備有氬氣入口、水冷凝器及加料漏斗之火焰乾燥之三頸圓底燒瓶中。添加少量碘晶體以起始反應, 且逐滴添加4-(2-乙基己基)-苯基溴(7.5 g, 27.9 mmol)。使溶液回流幾小時, 直至等分試樣之GC分析展示無起始物質剩餘。冷卻之後, 整份添加2,2'-(噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基)雙(噻吩-3-甲酸甲酯)(2.0 g, 4.8 mmol)。使溶液回流且藉由TLC監測其進程。反應完成後, 冷卻反應物且傾入1 M HCl溶液中。用MTBE萃取水相。用水洗滌經合併之有機相, 接著用無水硫酸鎂乾燥。過濾之後, 真空

移除溶劑，且在使用 100% 己烷至 100% CHCl_3 梯度進行矽石管柱層析之後獲得呈暗橙色黏稠油狀之最終產物 (2.6 g, 48%)。

實例．合成 5,5,10,10-肆(4-(2-乙基己基)苯基)-3,5,8,10-四氫-環戊二烯并[1,2-b:5,4-b']二噻吩[2',1':4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩

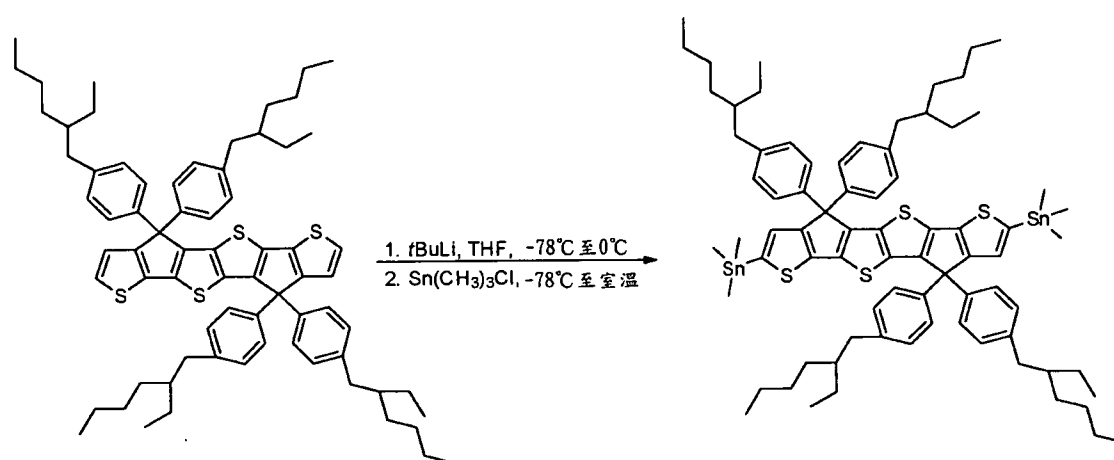


在氫氣氛圍下將 (2,2'-(噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基)雙(噻吩-3,2-二基))雙(雙(4-(2-乙基己基)苯基)甲醇) (2.1 g, 1.78 mmol) 填充至 schlenk 燒瓶中。添加甲苯 (200 mL, 用氫氣鼓泡隔夜) 以及 Amberlyst 15 (1 g)。用真空-氫氣循環淨化燒瓶 5 次，接著置於在 110°C 下預先加熱之浴中。藉由 TLC 使用己烷作為溶離劑監測反應。當反應完成時，使其冷卻至室溫，且立即經由矽石栓塞過濾，產生呈黃橙色固體狀之產物 (1.1 g, 57%)。光譜數據： ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ_{H} 0.72-0.96 (t, 24H, 7.39 Hz), 1.12-1.35 (m, 32H), 1.43-1.6 (m, 4H), 2.46 (d, 8H, 6.9 Hz), 7.03 (d, 8H, 8.21 Hz), 7.07 (d, 2H, 4.86 Hz), 7.13 (d, 8H, 7.95 Hz), 7.15

(d, 2H, ~3.9Hz)。

^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): δ 10.94, 14.34, 23.2, 25.62, 29.01, 32.49, 39.9, 41.01, 62.11, 123.54, 125.36, 127.83, 129.48, 135.15, 137.31, 140.82, 148.68, 157.24。

實例. 合成(5,5,10,10-肆(4-(2-乙基己基)苯基)-3,5,8,10-四氫-環戊二烯并[1,2-b:5,4-b']二噻吩[2',1':4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二基)雙(三甲基錫烷)

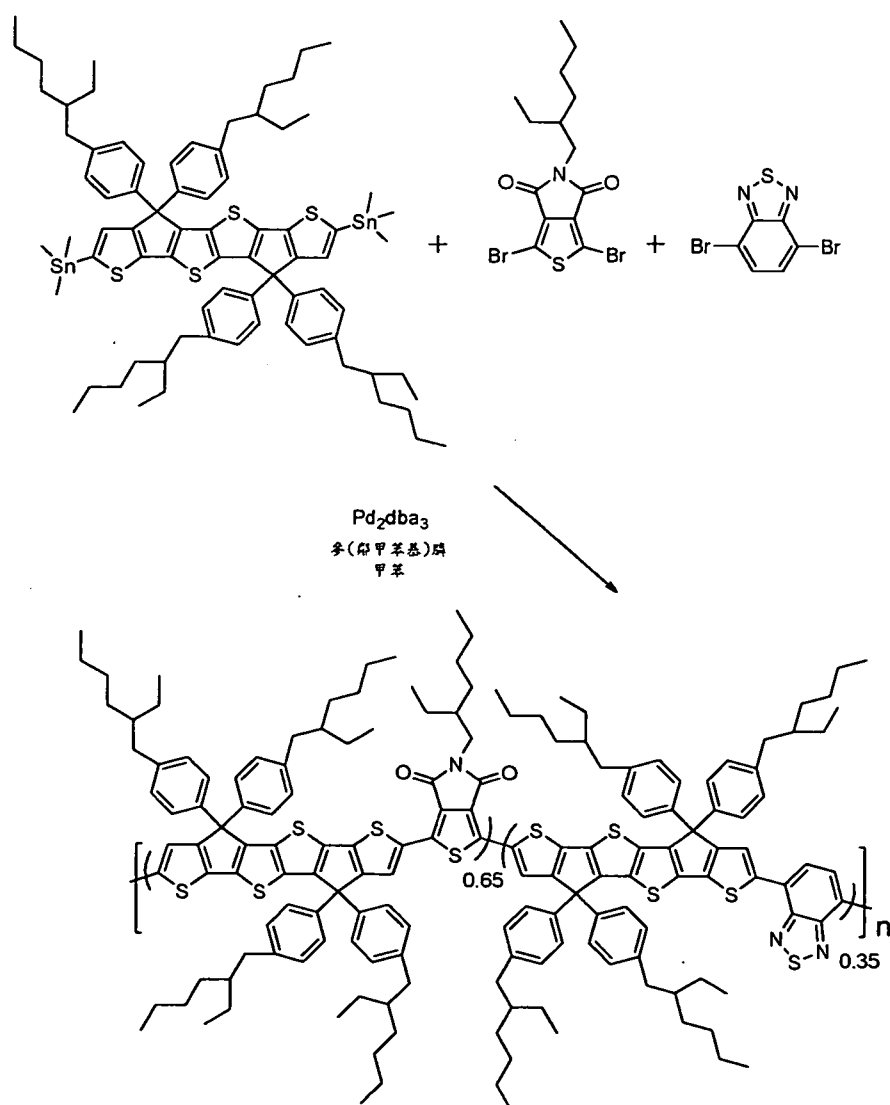


將起始化合物(530 mg, 0.49 mmol)溶解於乾燥 schlenk 燒瓶中之 THF(150 mL)中。使溶液冷卻至 -78°C 且經由注射器逐滴添加第三丁基鋰(0.87 mL 1.7 M 溶液, 1.5 mmol)。添加完成之後, 在 -78°C 下攪拌混合物 60 分鐘, 在室溫下攪拌 15 分鐘(使用 RT 之 IPA 浴), 在此期間溶液由橙色變成暗棕橙色。使溶液冷卻回 -78°C , 且逐滴添加氯化三甲基錫(2 mL 於 THF 中之 1 M 溶液, 2 mmol)。在添加完成之後使混合物升溫至室溫, 且在彼溫度下攪拌 30 分鐘, 接著傾入冰冷水中。另外用己烷萃取水相。合併經合併之有機相, 且用冷水洗滌, 接著用硫酸鎂乾燥。過濾之後, 真空

蒸發溶劑產生橙色固體。藉由將氯仿溶液於甲醇中沈澱隨後過濾來純化產物(540 mg, 78%)。

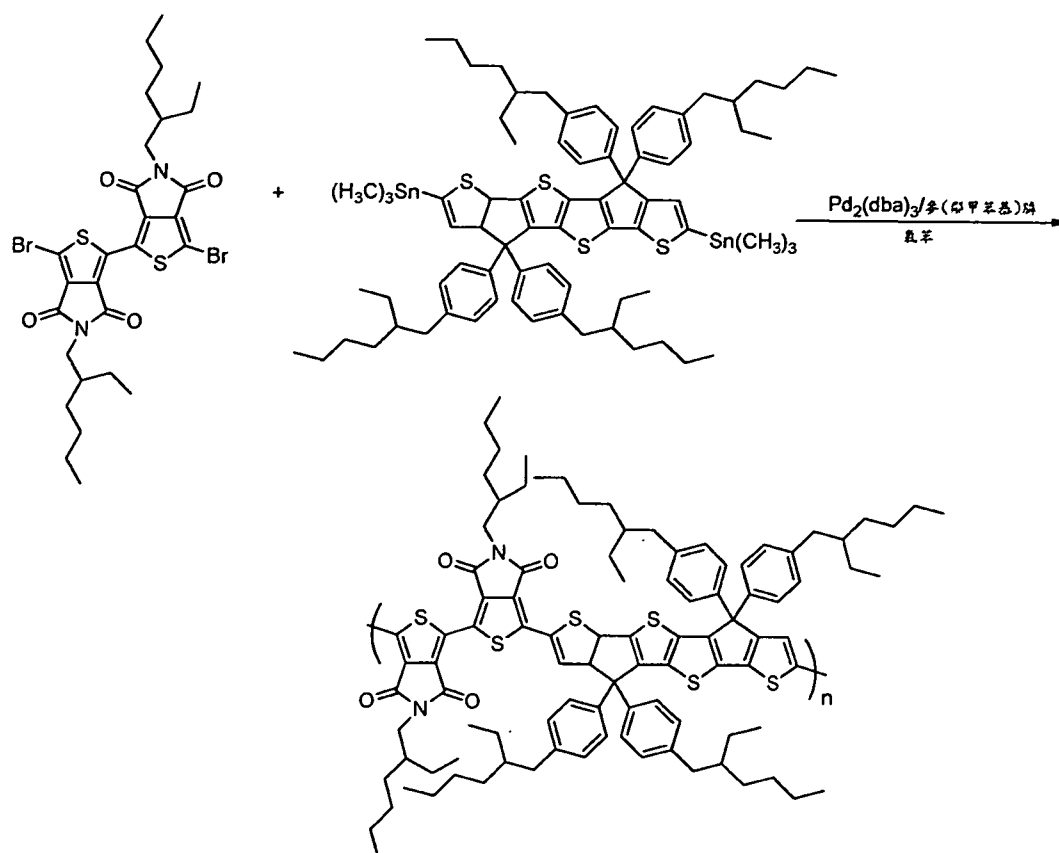
光譜數據： ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ_{H} 0.36 (s, 18H), 0.83 (t, 12H, 6.04 Hz), 0.84 (t, 12H, 7.21 Hz), 1.13-1.34 (m, 32H), 1.46-1.59 (m, 4H), 2.46 (d, 8H, 6.86 Hz), 7.03 (d, 8H, 8.18 Hz), 7.07 (s, 2H), 7.13 (d, 8H, 8.36 Hz)。

實例. 合成以5,5,10,10-肆(4-(2-乙基己基)苯基)-3,5,8,10-四氫-環戊二烯并[1,2-b:5,4-b']二噻吩[2',1':4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩為主之供體-受體無規共聚物



在手套箱中，將 1,3-二溴-5-(2-乙基己基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮 (43.78 mg, 0.10 mmol)、(5,5,10,10-肆(4-(2-乙基己基)苯基)-3,5,8,10-四氫-環戊二烯并[1,2-b:5,4-b']二噻吩[2',1':4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二基)雙(三甲基錫烷)(224 mg, 0.159 mmol)、4,7-二溴苯并[c][1,2,5]噻二唑(16.38 mg, 0.056 mmol)、Pd₂dba₃(3.64 mg, 0.004 mmol)、參(鄰甲苯基)膦(4.84 mg, 0.016 mmol)填充至 100 ml Schlenk 燒瓶中。將燒瓶連接至真空/氬氣管線之後，用 5 個真空-氬氣循環沖洗側臂且對燒瓶通氬氣。添加用氬氣除氣隔夜之甲苯(10 mL)。經由真空-氬氣循環淨化該燒瓶 5 次，接著置於在 110°C 下預先加熱 48 小時之燒瓶中。冷卻之後，添加甲醇以使聚合物沈澱。經由索司勒套管過濾聚合物，且按序用甲醇、MTBE、己烷及氯仿(100 mg)進行索司勒萃取。藉由 GPC 用氯苯(1 mL/min, 在 80°C 下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=28,100$, $M_w=47,800$, PDI=1.7。

實例．合成以 5,5,10,10-肆(4-(2-乙基己基)苯基)-3,5,8,10-四氫-環戊二烯并[1,2-b:5,4-b']二噻吩[2',1':4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩及 5,5'-雙(2-乙基己基)-4H,4'H-[1,1'-聯噻吩并[3,4-c]吡咯]-4,4',6,6'(5H,5'H)-四酮為主之供體-受體無規共聚物

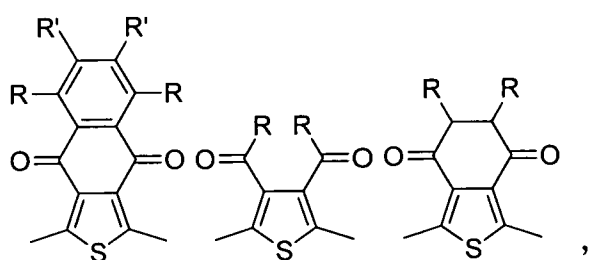


在手套箱中，將(5,5,10,10-肆(4-(2-乙基己基)苯基)-3,5,8,10-四氫-環戊二烯并[1,2-b:5,4-b']二噻吩[2',1':4,5]噻吩并[2,3-d]噻吩-2,7-二基)雙(三甲基錫烷)(0.40 mmol)、1-溴-3-[3-溴-5-(2-乙基己基)-4,6-二側氧基-噻吩并[3,4-c]吡咯-1-基]-5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮(0.40 mmol)、參(二亞苺基丙酮)二鈀(0)(9.2 mg, 0.010 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(12 mg, 0.040 mmol)填充至火焰乾燥之50 mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加10 mL去氧化氯苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於110°C油浴中且在氬氣流下攪拌2天。冷卻至室溫之後，將40 mL甲醇添加至反應混合物中。經由過濾收集聚合物，且藉由按序用甲醇、MTBE、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化。使氯仿溶液通過

矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑產生聚合物。將聚合物再溶解於少量氯仿中，於IPA、水及甲醇之混合物中再沈澱，經由離心分離且乾燥(200 mg)。藉由GPC用氯苯(1 mL/min，在80°C下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=31,500$ ， $M_w=91,350$ ， $PDI=2.9$ 。該聚合物稱為BPP-1，且太陽能電池製備及測試效能展示於表V中。

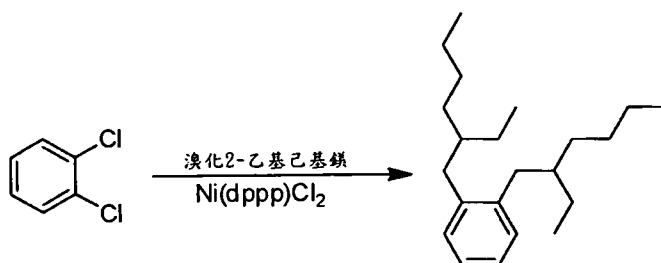
第IVg部分：

單體、寡聚物及聚合物亦可包含以下結構：



其中R及R'又可彼此獨立地為氫或增溶基。

實例．合成1,2-雙(2-乙基己基)苯



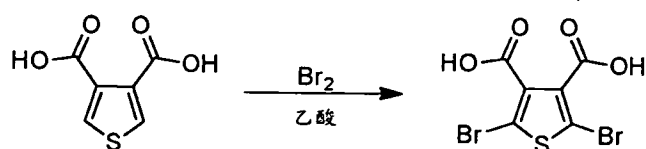
將 $Ni(dppp)_2Cl_2$ (0.99 g，1.83 mmol)及二氯苯(26.7 g，182 mmol)填充至裝備有冷凝器及加料漏斗之乾燥1 L三頸圓底燒瓶中。使反應溶液冷卻至0°C，接著在氮氣下經由加料漏斗逐滴添加溴化(2-乙基己基)鎂溶液(400 mmol)。添加完成之後，加熱反應物至回流維持12小時接著冷卻至室溫。將反應溶液傾入100 mL DI水中。用MTBE萃取混合

物(3×100 mL)。合併有機相，經無水MgSO₄乾燥，過濾且藉由旋轉蒸發移除溶劑。藉由減壓蒸餾來純化混合物，得到呈無色油狀之產物(11.5 g, 21%)。

光譜數據：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 7.10 (s, 4H), 2.60-2.45 (m, 4H), 1.56 (m, 2H), 1.35-1.20 (m, 16H), 0.89-0.84 (t, 12H)。

實例．合成2,5-二溴噻吩-3,4-二甲酸

[合成可由參考文獻Zhang等人, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 5065修改]

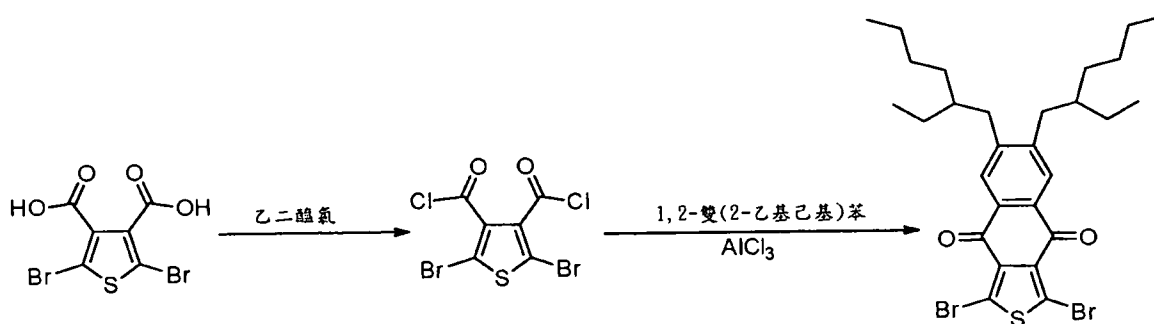


將噻吩-3,4-二甲酸(29 g, 0.17 mol)及冰醋酸(280 mL)填充至500 mL一頸圓底燒瓶中。將溴(52 mL, 1.0 mol)逐滴添加至反應燒瓶中且在室溫下攪拌混合物12小時。添加硫酸氫鈉水溶液直至微紅色消失。鹼化混合物且過濾。酸化濾液得到灰色固體，將其過濾，用冷水洗滌且乾燥得到產物。將粗產物自水中再結晶兩次(60%)。

光譜數據：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 13.6 (br s, 2H)。

¹³C NMR (300 MHz, DMSO): δ 162.5, 135.0, 118。

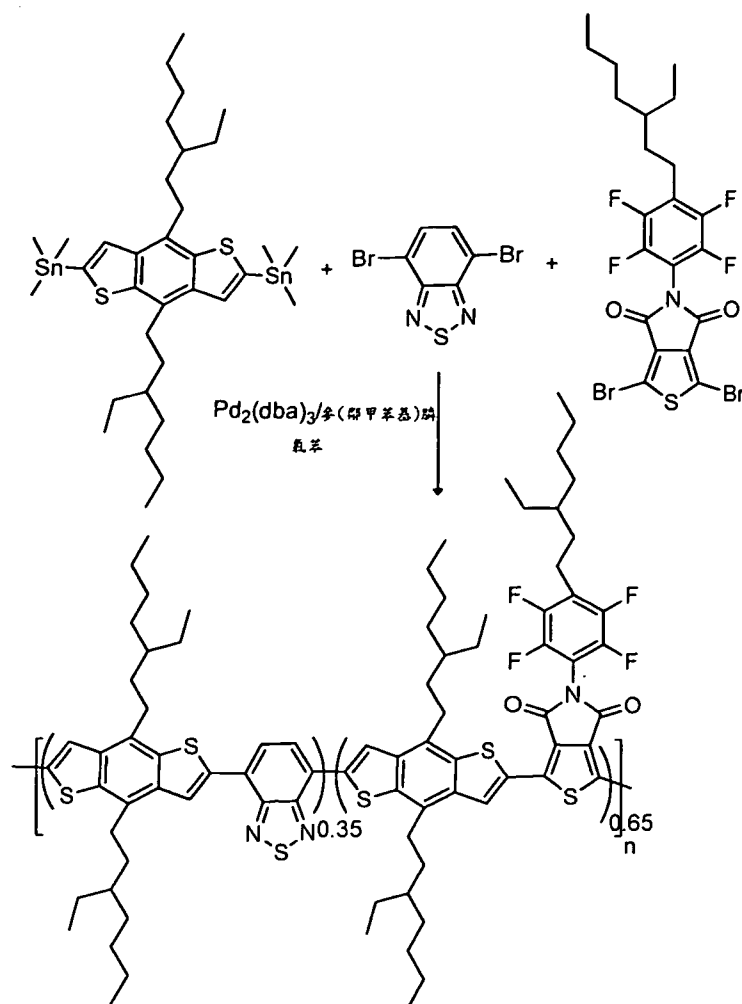
實例．合成1,3-二溴-6,7-雙(2-乙基己基)萘并[2,3-c]噻吩-4,9-二酮)



向 100 mL 三頸圓底燒瓶中填充 2,5-二溴噻吩-3,4-二甲酸 (3.0 g, 9.0 mmol) 之溶液且冷卻至 0℃。整份添加 乙二醯氯 (4.6 g, 36 mmol) 至反應燒瓶中且添加一滴無水 DMF 作為催化劑。加熱混合物至回流維持 1 小時，接著冷卻至室溫。使用旋轉蒸發器移除 乙二醯氯及溶劑。乾燥殘餘酸氯化物，再溶解於 CH₂Cl₂ 中接著在 0℃ 下緩慢添加至含 AlCl₃ (5.3 g, 40 mmol) 之二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 中。在 0℃ 下攪拌混合物 10 分鐘。逐滴添加 1,2-雙(2-乙基己基)苯 (2.7 g, 9.0 mmol)。攪拌混合物 30 分鐘接著傾入冰中。用 CH₂Cl₂ (3×100 mL) 萃取混合物。用飽和 NaHCO₃ 溶液、水洗滌經合併之有機層，接著經無水 MgSO₄ 乾燥。溶劑蒸發之後剩餘之殘餘物藉由急驟層析用含 10% 乙酸乙酯之己烷純化，得到呈黃色固體狀之產物 (2.0 g, 37%)。

光譜數據：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 8.0 (s, 2H), 2.70-2.62 (d, 4H), 1.70-1.50 (m, 6H), 1.40-1.20 (m, 12H), 0.90-0.80 (t, 12H)。

實例. 合成聚{[(3-(4,8-雙(2-乙基己基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2-基)-交替-(6,7-雙(2-乙基己基)萘并[2,3-c]噻吩-4,9-二酮)]-無規-[(3-(4,8-雙(2-乙基己基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2-基)-交替-(苯并[c][1,2,5]噻二唑))]}

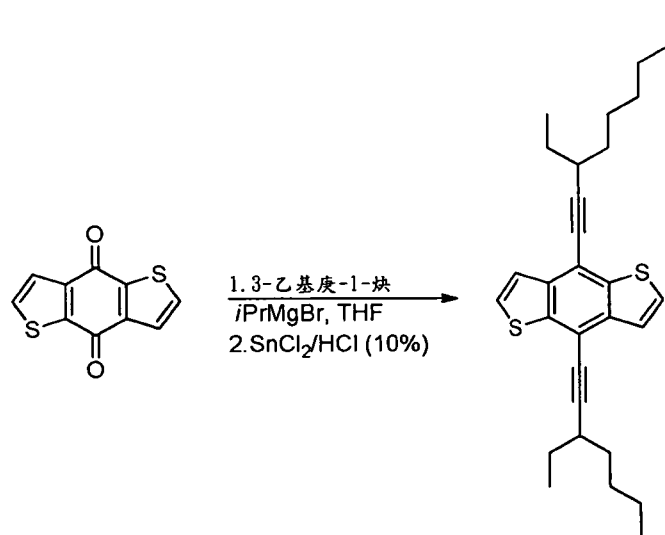


在手套箱中，將(4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)雙(三甲基錫烷)(0.30 g, 0.39 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(0.040 g, 0.14 mmol)、1,3-二溴-6,7-雙(2-乙基己基)萘并[2,3-c]噻吩-4,9-二酮)(0.15 g, 0.253 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈀(0)(9.0 mg, 0.010 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(12 mg, 0.039 mmol)填充至火焰乾燥之50 mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加10 mL去氧化氯苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至110°C之油浴中且在氬氣流下攪拌2天。冷卻至室溫之後，將40 mL甲醇

添加至反應混合物中。經由過濾收集聚合物，且藉由按序用甲醇、MTBE、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化。使氯仿溶液通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑產生聚合物。將聚合物再溶解於少量氯仿中，於IPA、水及甲醇之混合物中再沈澱，經由離心分離且乾燥，產生85%之聚合物。藉由GPC用氯苯(1 mL/min，在80°C下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=41,440$ ， $M_w=124,500$ ， $PDI=3.0$ 。該聚合物稱為LRB-1，且太陽能電池製備及測試效能展示於表5中。

第IVh部分：

實例．合成4-(3-乙基庚-1-炔-1-基)-8-(3-乙基壬-1-炔-1-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩

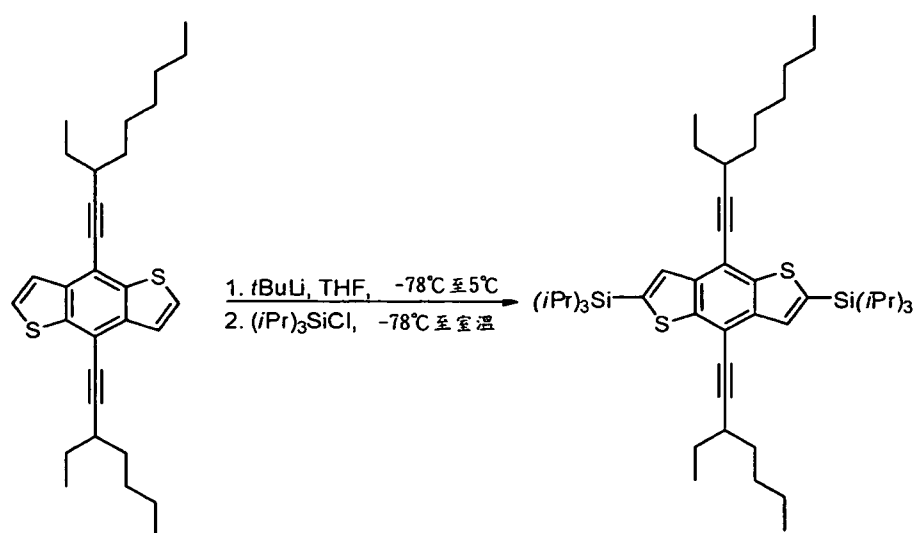


用 N_2 沖洗裝備有回流冷凝器及加料漏斗之乾燥250 mL三頸燒瓶且填充3-乙基庚-1-炔(2.8 g, 0.022 mol)。經由去氧化注射器逐滴添加2.0 M溴化異丙基鎂之THF溶液(10.2 mL, 0.022 mol)。在周圍溫度下攪拌15分鐘之後，逐份添

加苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二酮(2.0 g, 9.0 mmol)於THF(44 mL)中之0.2 M溶液。加熱反應物至回流維持1小時。當反應完成時，使燒瓶冷卻至周圍溫度且將SnCl₂(4.2 g)溶解於10% HCl(40 mL)中之溶液添加至反應燒瓶中。在升溫至回流下持續攪拌1小時接著冷卻反應物至周圍溫度。接著將反應物傾入含有20 mL 10% HCl之200 mL冷水中且用MTBE(200 mL)萃取三次。經無水硫酸鎂(MgSO₄)乾燥經合併之有機層。產物過濾之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。使用矽膠管柱層析用己烷/氯仿(梯度)來純化產物，產生無色油狀物(3.24 g, 83%)。

光譜數據：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 7.58-7.56 (d, 2H), 7.51-7.49 (d, 2H), 2.7 (m, 2H), 1.76-1.34 (m, 16H), 1.19 (t, 6H), 0.97 (t, 6H)。

實例. 合成(4-(3-乙基庚-1-炔-1-基)-8-(3-乙基壬-1-炔-1-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)雙(三異丙基矽烷)

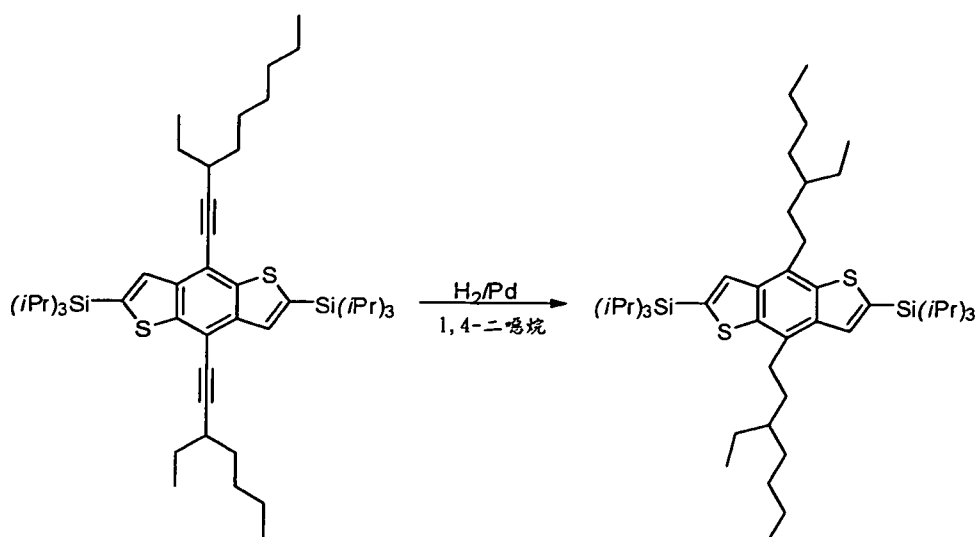


用N₂沖洗乾燥250 mL三頸燒瓶且經由去氧化注射器填充

4-(3-乙基庚-1-炔-1-基)-8-(3-乙基壬-1-炔-1-基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(2.0 g, 4.6 mmol)及THF(100 mL, 0.05 M)。使反應燒瓶冷卻至-78°C且經由去氧化注射器逐滴添加1.3 M第三丁基鋰之己烷溶液(8.8 mL, 0.012 mol)。在-78°C下攪拌30分鐘之後，使溶液冷卻至0°C且持續攪拌5分鐘，此時使反應混合物冷卻回-78°C。將氯化三異丙基矽烷(4.0 mL, 0.018 mol)逐滴添加至反應燒瓶中且在-76°C下持續攪拌30分鐘。移除冷卻浴且使反應混合物升溫至周圍溫度。當反應完成時，將冷DI水(20 mL)緩慢添加至反應燒瓶中。接著將反應混合物傾入100 mL冷水中且用MTBE(150 mL)萃取三次。用水洗滌經合併之有機層兩次且經無水硫酸鎂(MgSO₄)乾燥。產物過濾之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。粗產物藉由由氯仿溶液於甲醇中沈澱來純化，產生白色固體(3.13 g, 91%)。

光譜數據：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H 7.73 (s, 2H), 2.72 (m, 2H), 1.75-1.60 (m, 12H), 1.48-1.35 (m, 10H), 1.23-1.16 (m, 42H), 0.97 (t, 6H)。

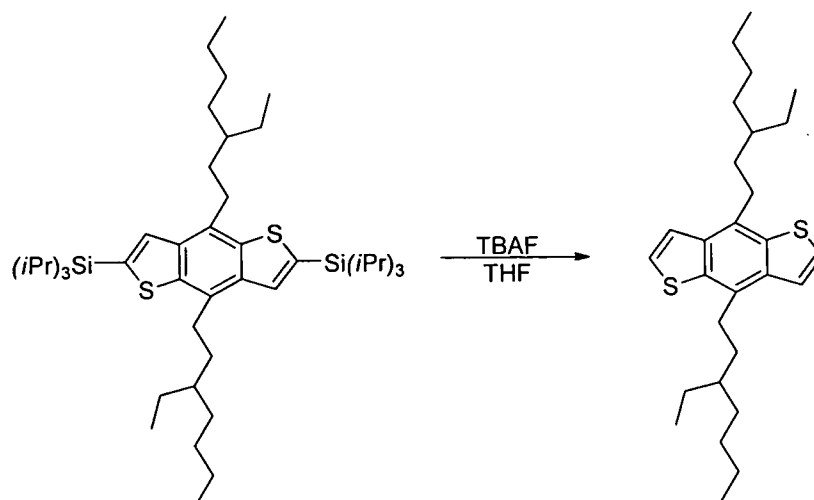
實例. 合成(4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)雙(三異丙基矽烷)



用 N_2 沖洗裝備有冷凝器之乾燥 100 mL 三頸圓底燒瓶且填充 (4-(3-乙基庚-1-炔-1-基)-8-(3-乙基壬-1-炔-1-基) 苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩-2,6-二基) 雙(三異丙基矽烷)(2.5 g, 3.3 mmol)、Pd/C 乾燥載體(0.70 g, 10%)及無水 1,4-二噁烷(30 mL, 0.11 M)。將燒瓶抽真空且用氫氣回填。將反應物保持於氫氣氛圍下且緩慢加熱至 95°C 。藉由 TLC 監測氫化作用是否完成。氫化作用完成之後，使混合物冷卻至周圍溫度，經由矽藻土過濾且藉由旋轉蒸發移除溶劑。將固體溶解於氯仿中且於甲醇中沈澱，產生白色固體(2.42 g, 97%)。

光譜數據： ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 7.59 (s, 2H), 3.21-3.15 (m, 4H), 1.80-1.72 (m, 4H), 1.5-1.3 (m, 24H), 1.18-1.16 (d, 36H), 0.95-0.9 (m, 12H)。

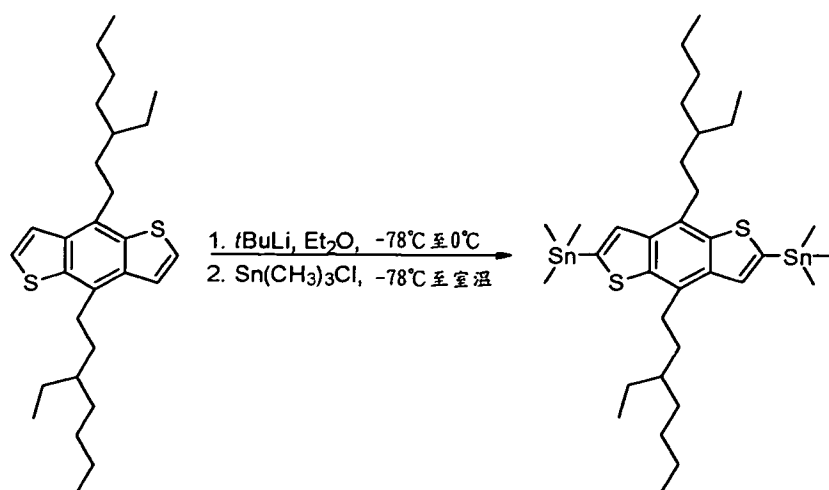
實例．合成 4,8-雙(3-乙基庚基)苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩



用 N_2 沖洗裝備有氮氣配接器之乾燥 100 mL 三頸圓底燒瓶且經由氫化注射器添加 (4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)雙(三異丙基矽烷)(2.0 g, 2.6 mmol)及無水 THF(6.5 mL)。將 1 M TBAF 之 THF 溶液(6.5 mL)逐滴添加至反應燒瓶中。藉由 TLC 監測反應是否完成。反應完成(在周圍溫度下 30 分鐘)之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。使用矽膠管柱層析用己烷來純化目標產物，產生微黃色油狀物(0.98 g, 85%)(亦可經由真空蒸餾純化產物)。

光譜數據： 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H 7.46 (s, 4H), 3.2-3.1 (m, 4H), 1.8-1.7 (m, 4H), 1.5-1.3 (m, 18H), 0.96-0.92 (m, 12H)。

實例．合成(4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)雙(三甲基錫烷)

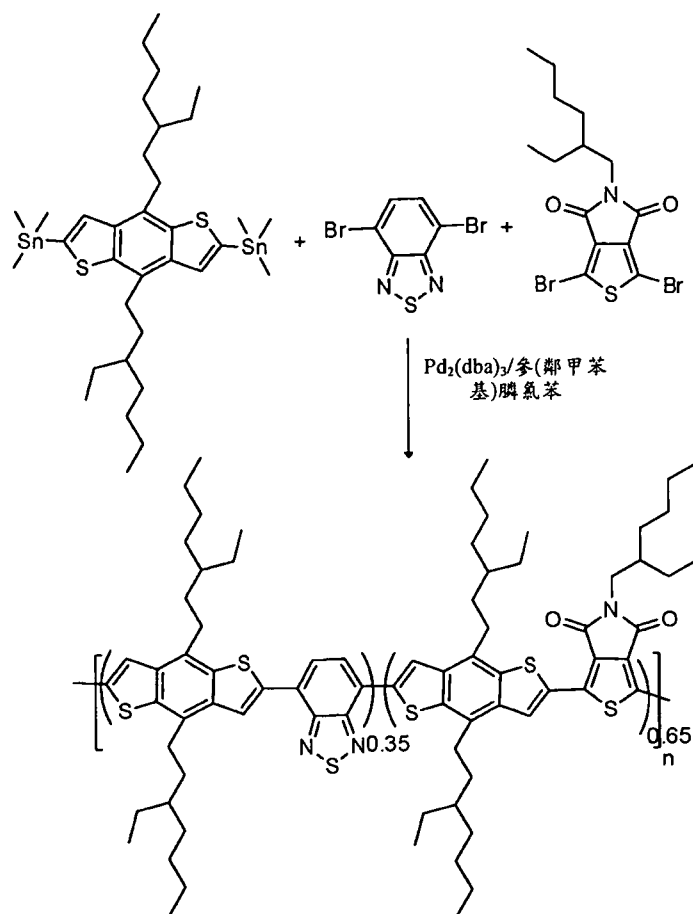


用 N_2 沖洗乾燥 100 mL 三頸燒瓶且經由去氧化注射器填充 4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(0.50 g, 1.1 mmol)及乙醚(Et_2O)(11 mL, 0.10 M)。使反應燒瓶冷卻至 -78°C 且經由去氧化注射器逐滴添加 1.3 M 第三丁基鋰之己烷溶液(2.3 mL, 3.0 mmol)。在 -78°C 下攪拌 30 分鐘之後，使溶液冷卻至 0°C 且持續攪拌 5 分鐘，此時使反應混合物冷卻回 -78°C 。將 1 M 氯化三甲基錫之己烷溶液(4.4 mL, 4.4 mmol)逐滴添加至反應燒瓶中且在 -76°C 下持續攪拌 30 分鐘。移除冷卻浴且使反應混合物升溫至周圍溫度。當反應完成時，將冷 DI 水(10 mL)緩慢添加至反應燒瓶中。接著將反應混合物傾入 50 mL 冷水中且用 MTBE(100 mL)萃取三次。用水洗滌經合併之有機層兩次且經無水硫酸鎂(MgSO_4)乾燥。產物過濾之後，藉由旋轉蒸發移除溶劑。粗產物藉由由 THF 溶液於甲醇中沈澱來純化，產生白色固體(0.71 g, 84%)。

光譜數據： ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 7.49 (s, 2H), 3.2 (m, 4H), 1.75 (m, 4H), 1.6-1.20 (m, 18H), 0.95 (m, 12H),

0.4 (s, 18H)。

實例．合成聚{[(2,6'-4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-交替-(5-(2-乙基己基)噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮)]-無規-[(2,6'-4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-交替-(苯并[c][1,2,5]噻二唑)]}



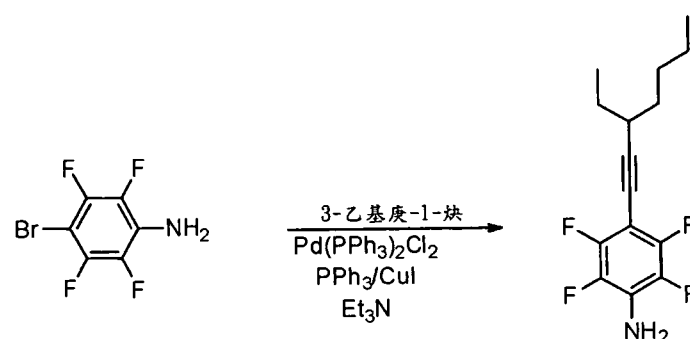
在手套箱中，將(4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)雙(三甲基錫烷)(0.30 g, 0.39 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(0.040 g, 0.14 mmol)、1,3-二溴-5-(2-乙基己基)-4H-噻吩并[2,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮(0.11 g, 0.25 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈀(0) [Pd₂(dba)₃](9.0 mg, 0.010 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(12

mg, 0.039 mmol)填充至火焰乾燥之 50 mL Schlenk 燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加 10 mL 去氧化氯苯。將混合物抽真空且用氫氣再充填 5 次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至 110°C 之油浴中且在氫氣流下攪拌 3 小時，冷卻至周圍溫度且添加另一份 $\text{Pd}2(\text{dba})_3$ 及參(鄰甲苯基)膦(分別 9.0 mg 及 12 mg)。將混合物抽真空且用氫氣再充填五次，最終浸漬於預先加熱至 110°C 之油浴中且在氫氣流下攪拌 2 天。冷卻至室溫之後，將 40 mL MTBE/甲醇 (50:50 混合物)添加至反應燒瓶中。經由過濾收集聚合物，且藉由按序用甲醇、MTBE、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化。使氯仿溶液通過矽膠床及矽藻土，移除催化劑及/或其他小分子或殘餘物，且真空移除溶劑產生聚合物。將聚合物再溶解於少量氯仿中，於 IPA、水及甲醇之混合物中再沈澱，經由離心分離，乾燥以產生棕銅色聚合物 (0.21 g, 80%)。藉由 GPC 用氯苯 (1 mL/min, 在 80°C 下) 相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量： $M_n=24,000$, $M_w=90,500$, $\text{PDI}=3.8$ 。

第 IVi 部分：

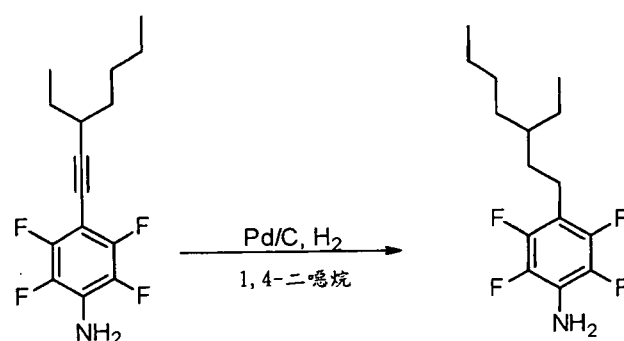
合成由 a) Yao, Y.-H.; Kung, L.-R.; Hsu, C.-S. J. of Polymer Research 2006, 13, 277; b) Nielsen, C. B; Bjørnholm, T. Org. Lett. 2004, 6, 3381 修改。

實例：合成 4-(3-乙基庚-1-炔)-2,3,5,6-四氟苯胺



用氮氣淨化含 4-溴-2,3,5,6-四氟-苯胺 (5.0 g, 20 mmol) 之 41 mL 三乙胺 30 分鐘。將 3-乙基庚-1-炔 (3.1 g, 25 mmol)、氯化雙[三苯膦]鉀(II)(0.72 g, 1 mmol)、三苯膦 (0.15 當量) 及碘化銅(I)(0.39 g, 2.0 mmol) 添加至反應溶液中。將反應混合物密封於燒瓶中且加熱至 85°C 維持 12 小時。冷卻至室溫之後，用 500 mL 己烷稀釋混合物且經由厚矽膠墊溶離。藉由旋轉蒸發移除溶劑得到產物。

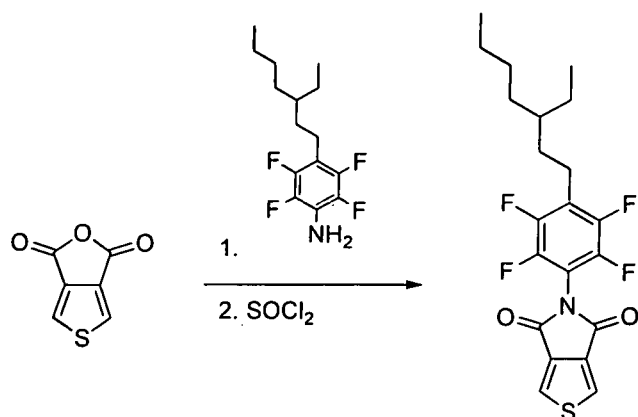
預示性實例. 合成 4-(3-乙基庚基)-2,3,5,6-四氟苯胺



用 N_2 沖洗裝備有冷凝器之乾燥 100 mL 三頸圓底燒瓶且填充 4-(3-乙基庚-1-炔)-2,3,5,6-四氟苯胺 (0.5 mmol)、 Pd/C [10 wt% 乾燥載體] (20%) 及無水 1,4-二噁烷 (0.10 M)。將燒瓶抽真空且用氮氣回填。將反應物保持於氮氣氛圍下且緩慢加熱至 95°C 。藉由 TLC 監測氫化作用是否完成。氫化作用完成之後，使混合物冷卻至周圍溫度，經由矽藻土過濾

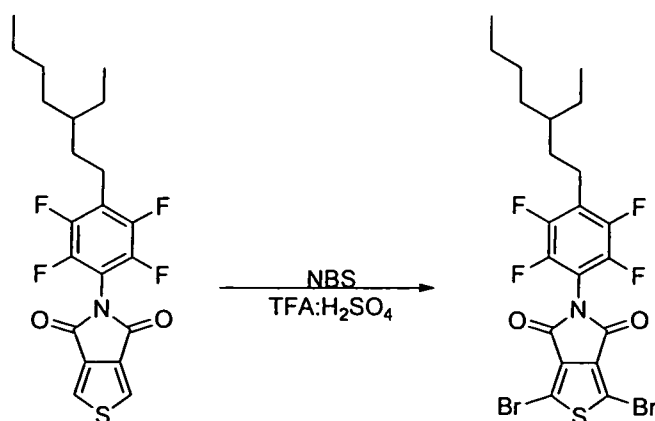
且藉由旋轉蒸發移除溶劑。經由矽石管柱層析來純化目標分子。

預示性實例. 合成 5-(4-(3-乙基庚基)-2,3,5,6-四氟苯基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮



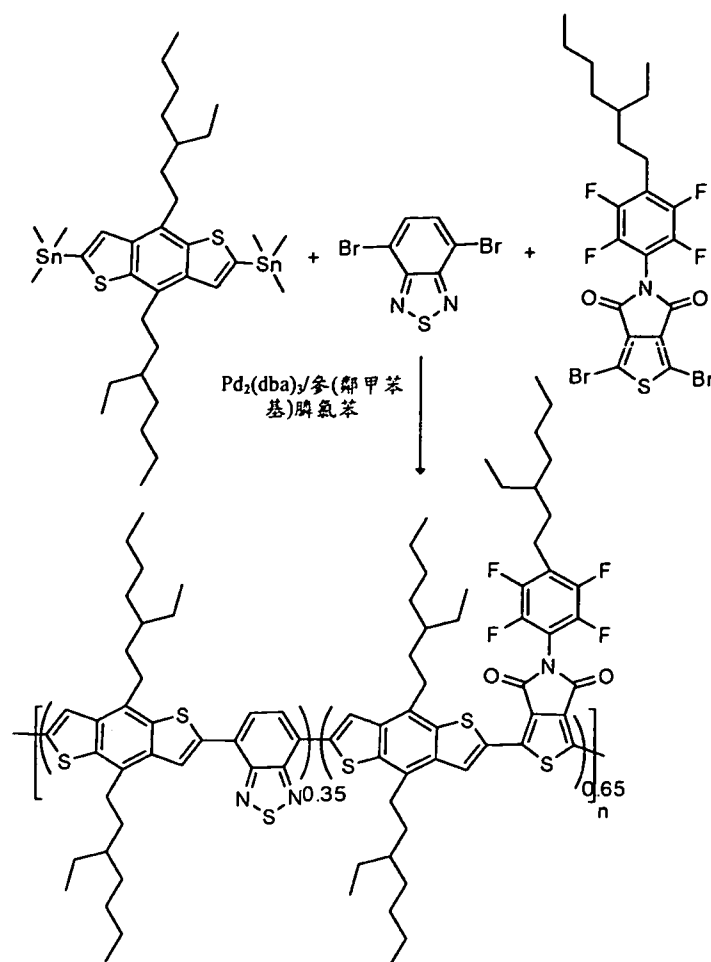
使噻吩-3,4-二羧酸酐 (8.0 mmol) 及 4-(3-乙基庚基)-2,3,5,6-四氟苯胺 (8.5 mmol) 於 125 ml 甲苯中之溶液回流 24 小時。藉由過濾冷反應混合物收集粗產物。可藉由用 5% 鹽酸洗滌濾液回收另一份產物，接著蒸發溶劑。目標分子藉由自甲苯中再結晶來純化，溶解於 150 ml 亞硫酰氯中且回流 3 小時。濃縮反應混合物，乾燥且純化。

預示性實例. 合成 1,3-二溴-5-(4-(3-乙基庚基)-2,3,5,6-四氟苯基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮



將 5-(4-(3-乙基庚基)-2,3,5,6-四氟苯基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮(0.5 mmol)溶解於處於氮氣氛圍下，用鋁箔包覆且裝備有內部溫度計之三頸圓底燒瓶中三氟乙酸(16 mL)與硫酸(4 mL)之4:1混合物中。整份添加N-溴丁二醯亞胺(1 mmol，在使用之前再結晶)。在添加之後立即觀測到放熱，且攪拌反應物直至溫度回至室溫。取等分試樣進行NMR，由此確認反應完成。將混合物傾入冰冷水中接著用CHCl₃萃取水溶液。用水洗滌有機相，用無水MgSO₄乾燥且真空移除溶劑。藉由矽石管柱層析使用100%己烷至100% CHCl₃梯度純化混合物。

預示性實例。合成聚{[(2,6'-4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-交替-(5-(4-(3-乙基庚基)-2,3,5,6-四氟苯基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮]-無規-[(2,6'-4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-交替-(苯并[c][1,2,5]噻二唑)]}



在手套箱中，將(4,8-雙(3-乙基庚基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基)雙(三甲基錫烷)(0.39 mmol)、4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(0.14 mmol)、1,3-二溴-5-(4-(3-乙基庚基)-2,3,5,6-四氟苯基)-4H-噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6(5H)-二酮(0.25 mmol)、參(二亞苺基丙酮)二鈀(0) [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$](0.010 mmol)及參(鄰甲苯基)膦(0.039 mmol)填充至火焰乾燥之50 mL Schlenk燒瓶中。自手套箱移出反應燒瓶且經由注射器添加10 mL去氧化氯苯。將混合物抽真空且用氬氣再充填5次。將反應燒瓶浸漬於預先加熱至110°C之油浴中且在氬氣流下攪拌3小時，冷卻至周圍溫度且添加另一份 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 及參(鄰甲苯基)膦(分別0.010 mmol及0.039

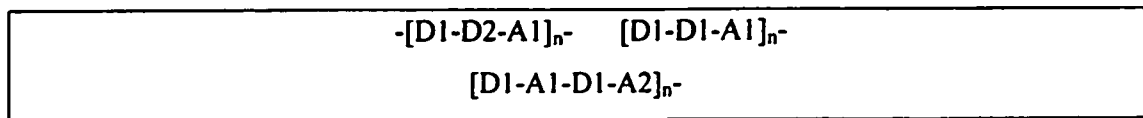
mmol)。將混合物抽真空且用氫氣再充填5次，最終浸漬於預先加熱至110°C之油浴中且在氫氣流下攪拌2天。冷卻至室溫之後，將40 mL MTBE/甲醇(50:50混合物)添加至反應燒瓶中。經由過濾收集聚合物，且藉由按序用甲醇、MTBE、己烷及氯仿進行連續索司勒萃取來純化。使氯仿溶液通過矽藻土以移除殘餘催化劑，且真空移除溶劑產生聚合物。將聚合物再溶解於少量氯仿中，於IPA、水及甲醇之混合物中再沈澱，經由離心分離，乾燥。藉由GPC用氯苯(1 mL/min，在80°C下)相對於聚苯乙烯標準物來測定分子量。

第IVj部分：

2009年10月2日申請之美國臨時申請案61/248,335提供其他實施例。此等實施例可經修改以包括本文所述包括結構I之結構。

尤其關注包含至少三個部分之有規交替共聚物。在一些情況下，至少三個部分包含至少一個供體部分及至少一個受體部分。其可包含兩個或兩個以上供體部分或兩個或兩個以上受體部分。其甚至可包含兩個或兩個以上供體部分及兩個或兩個以上受體部分。其可另外包含間隔基部分。

下文圖表II中展示該等共聚物之一些實例，其中D1及D2表示供體部分且A1及A2表示受體部分。



圖表 II

其中 n 為整數。其他實施例包括例如 $-[A1-A2-D1]_n-$ 及 $-[A1-A1-D1]_n-$ 。

第 IVk 部分：

2009 年 12 月 29 日申請之美國臨時申請案 61/290,844 提供其他實施例。此等實施例可經修改以包括本文所述包括結構 I 之結構。

另外，可提供芳基胺實施例。舉例而言，供體受體聚合物可在主鏈共軛結構中包含氮。實例為在主鏈中具有芳基胺基團。芳基胺可視情況包含吡啶或可能不為吡啶。芳基胺單元可為供體部分，儘管供體或受體特徵可由芳基胺上之取代基調整。

重要實施例包括彼等聚合物，其中該聚合物在聚合物主鏈中包含芳基胺部分。芳基胺聚合物主鏈在此項技術中已知。舉例而言，亦稱為芳基胺重複部分之芳基胺主鏈部分描述於 Seshadri 等人 2008 年 10 月 27 日申請之標題為「Polyarylamine Ketones」的美國臨時申請案第 61/108,851 號及 Sheshadri 等人 2008 年 11 月 18 日申請之標題為

「Aminobenzene Compositions」的美國臨時申請案第61/115,877號中，兩文獻皆以全文引用的方式併入本文中。芳基胺亦描述於例如美國專利第7,166,010號、專利公開案WO 2003/037844及專利公開案WO 2008/032631中，所有該等文獻均以全文引用的方式併入本文中。

芳基胺部分可包含例如單一氮原子，或可包含多個氮原子，包括兩個、三個或三個以上氮原子。

如此項技術中已知，共軛聚合物主鏈可包含氮原子而不破壞共軛。

芳基胺可經此項技術中已知之側基取代。在一特定實施例中，芳基胺可經至少一個供體及經至少一個受體取代。在另一實施例中，芳基胺可經染料取代。

以引用的方式併入本文中之61/290,844之圖16說明芳基胺主鏈部分之實例。

以引用的方式併入本文中之61/290,844之圖17說明特定芳基胺聚合物之實例。

芳基胺主鏈部分在此項技術中已知。參見例如Lim等人，Organic Letters, 2006, 8(21), 2703-4706；Fusake等人，Polymers for Advanced Technologies, 2002, 13, 601-604；Shirota等人，Chem. Rev., 2007, 107, 953-1010；Z. Li及H. Meng編，Organic Light-Emitting Materials and Devices, CRC Press (Taylor and Francis Group, LLC), Boca Raton (2007)及其參考文獻。芳基胺主鏈部分可各包含至少一個氮原子及至少一個苯環，以使聚合物主鏈可包含至少一個

來自芳基胺之芳基與氮原子。芳基亦可出現於側基中。一或多個氮可出現於側基中。作為非限制性實例，芳基胺主鏈部分可包含一個苯環鍵結至氮原子；兩個苯環鍵結至氮原子；或三個苯環鍵結至氮原子。

芳基胺主鏈部分可包含一或多個芳族基，諸如苯、萘、蒽及菲基團。芳族基可經取代或未經取代。作為非限制性實例，其可經一或多個C₁-C₁₀烷基、全氟烷基、硫烷基、烷氧基、烷基芳基、芳基烷基、芳氧基、雜芳基、氰基、鹵基及烷基硫基或其組合取代。

在一些實施例中，芳基胺主鏈部分可包含N,N'-二苯基聯苯胺。N,N'-二苯基聯苯胺芳基可例如未經取代，或作為非限制性實例可例如經C₁-C₁₀烷基、全氟烷基、硫烷基、烷氧基、烷基芳基、芳基烷基、芳氧基、雜芳基、氰基、鹵基、烷基硫基、三烷基矽烷基、三烷氧基矽烷基及三烷基矽烷基氧基取代。通常，N,N'-二苯基聯苯胺之芳基的取代可涉及一或多個並非聚合物主鏈之一部分之芳基。芳基胺主鏈部分通常可包含N,N'-二苯基-1,4-苯二胺。N,N'-二苯基-1,4-苯二胺芳基可例如未經取代，或作為非限制性實例可例如經C₁-C₁₀烷基、全氟烷基、硫烷基、烷氧基、烷基芳基、芳基烷基、芳氧基、雜芳基、氰基、鹵基、烷基硫基、三烷基矽烷基、三烷氧基矽烷基及三烷基矽烷基氧基取代。通常，N,N'-二苯基-1,4-苯二胺之芳基的取代可涉及一或多個並非聚合物主鏈之一部分之芳基。在一些實施例中，芳基胺主鏈部分可包含芳基胺主

鏈部分之混合物。

第IVI部分：

2009年12月22日申請之美國臨時申請案61/289,314提供其他實施例。此等實施例可經修改以包括本文所述包括結構I之結構。

在一些實施例中，墨水可包含一或多種氟化溶劑，或墨水可包含有含一或多種氟化溶劑之溶劑摻合物，或墨水可包含一或多種氟化溶劑添加劑。

舉例而言，一實施例提供一種組合物，其包含：(i)至少一種供體受體共軛聚合物，(ii)至少一種不同於該聚合物之n型材料，(iii)至少一種用於該聚合物之溶劑，(iv)至少一種不同於該溶劑之氟化溶劑添加劑。供體受體共軛聚合物及n型材料可形成塊體異質接面。在一些實施例中，含氟溶劑或添加劑可與非氟溶劑結合使用。

溶劑摻合物中之氟化溶劑或添加劑之量相對於溶劑及液體組分之總量可為例如約50重量%或50重量%以下，或約25重量%或25重量%以下，或約10重量%或10重量%以下，或約5重量%或5重量%以下，或約3重量%或3重量%以下。在一些實施例中，較低量可為例如至少約0.1重量%，或至少約1重量%或至少約2重量%。在一些實施例中，唯一鹵化溶劑為氟化溶劑。在一些實施例中，溶劑系統包含鹵化溶劑及不同於該鹵化溶劑之氟化溶劑。在一些實施例中，溶劑系統可包含非鹵化溶劑及氟化溶劑。溶劑系統可包含至少兩種、至少三種或至少四種溶劑，包括至少一種氟化

溶劑。

氟化溶劑描述於例如 Handbook of Fluorous Chemistry, Gladysz, Curran, Horvath, Wiley編, 2004中, 包括關於氟化溶劑之第3章及第6章。氟化溶劑及材料亦可獲自例如 SynQuest Lab., Inc., Alachua, FL。

氟化溶劑或添加劑可為例如離子型或非離子型。其可具揮發性且在移除溶劑時自固體材料移除。其可經充分氟化、全氟化或部分氟化。其在室溫及壓力下可為液體。可使用異構混合物。

氟化溶劑添加劑可為例如烷基或芳基化合物。氟化溶劑添加劑可為例如氟烷烴、全氟烷烴、氟烯烴、全氟烯烴、氟炔烴或全氟炔烴。氟化溶劑添加劑可為例如苯衍生物或烷烴衍生物。

氟化芳族溶劑可作為溶劑或於溶劑摻合物中, 或作為添加劑使用。該等溶劑之實例包括氟五氟苯、五氟硫酚 (pentafluorothiophenol/pentafluorobenzenethiol)、2-氟三氟甲苯、3-氟三氟甲苯、4-氟三氟甲苯、鄰氟甲苯、 α,α,α -三氟甲苯 (α,α,α -trifluorotoluene/benzotrifluoride)、2,5-二氟三氟甲苯、3,4-二氟三氟甲苯、2,4-二氟三氟甲苯、五氟苯、六氟苯、八氟甲苯、1,3-雙(三氟甲基)苯 (BTFMB)、1-氟-2,4-二氟苯、1-氟-2,5-二氟苯、1,3-二氟-2-氟苯、2,4-二氟-1-氟苯及2,3,4,5,6-五氟苯胺。其他實例包括六氟苯 (HFB) 及八氟甲苯 (OFT)。另一實例為二氟烷烴。

其他氟化溶劑可作為溶劑或於溶劑摻合物中，或作為添加劑使用。該等溶劑之實例包括全氟萘、全氟-1,3-二甲基環己烷、全氟壬烷、十六氟庚烷、1,6-二碘全氟己烷及甲氧基九氟丁烷。

氟化物之密度可為例如約1.3-1.9 g/cc。沸點可為例如約50°C至約300°C，或約50°C至約250°C，或約50°C至約200°C，約100°C至約175°C。

氟化溶劑、溶劑摻合物或添加劑可改良有機電子裝置之效能。舉例而言，當太陽能電池活性層係用氟化溶劑、溶劑摻合物或添加劑製備時，效率可得以改良。

氟化溶劑或含氟溶劑之優點及作用之一些實例包括：

1. 在至少一些實施例中，高密度含氟溶劑可提供於其中具較大溶解性之物質可經由p型或n型經氟化之正交偏析(orthogonal segregation)，以隨後改良：(i)可混溶性(或缺乏可混溶性，例如選擇性氟化之p型材料可限制不合需要之與芴及其非氟化衍生物之插入，其可阻止重組，(ii)充填密度，(iii)電荷傳輸[參考文獻：a) A. Facchetti等人，Adv. Mater. 2003, 15, 33；b) P. H. Wobkenberg等人，Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 143310 (Fluorine containing C₆₀ derivatives for high-performance electron transporting field-effect transistors and integrated circuits)；c) Q. Wei等人，Adv. Mater. 2008, 20,2211 (Self-organized buffer layers in organic solar cells)，(iv)改變能階(HOMO/LUMO)，(v)分子間分子內相互作用，(vi)與含氟HTL或

HIL之相容性

2. 一定範圍之與各種有機溶劑之溫度依賴性可混溶性
3. 防潮
4. 周圍、UV及環境穩定性
5. OPV裝置壽命增加。

詳言之，可組合使用氟化溶劑以及OPV活性層之熱退火。

氟化溶劑添加劑可與氟化聚合物、氟化n型材料(包括氟化芴)、氟化中間層(例如HIL)及其他氟化材料及溶劑結合使用。活性層中之p型材料與n型材料均可氟化。氟化芴描述於例如Wei等人, Adv. Mater. 2008, 20, 2211-2216中。氟聚合物亦用於太陽能電池中。參見Kang等人, Applied Physics Letters 93, 133302 (2008)。對於氟化聚合物而言，氟化作用可發生於主鏈中或側基上。

另一實施例提供一種組合物，其包含：(i)至少一種供體受體共軛聚合物，(ii)至少一種不同於該聚合物之n型材料，(iii)至少一種用於該聚合物之溶劑，及(iv)至少一種不同於該溶劑之氟化溶劑添加劑。

在一實施例中，相對於溶劑及添加劑之總量，添加劑之量為約10重量%或10重量%以下。在一實施例中，相對於溶劑及添加劑之總量，添加劑之量為約5重量%或5重量%以下。在一實施例中，相對於溶劑及添加劑之總量，添加劑之量為約1重量%至約5重量%。

在一實施例中，溶劑不包含鹵素。在一實施例中，溶劑

為苯衍生物。

在一實施例中，添加劑為非離子型化合物。在一實施例中，添加劑經全氟化。在一實施例中，添加劑經部分氟化。

在一實施例中，氟化添加劑之沸點為約 50°C 至約 300°C。在一實施例中，氟化添加劑之沸點為約 100°C 至約 175°C。

在一實施例中，氟化添加劑為苯衍生物。在一實施例中，氟化添加劑為氟化芳族溶劑。在一實施例中，氟化添加劑為 HFB、OFT 或 BTFMB。

在一實施例中，聚合物為氟化聚合物。在一實施例中，聚合物包含氟化主鏈。在一實施例中，聚合物包含氟化側基。

在一實施例中，n 型材料為芳衍生物。在一實施例中，n 型材料為 C60 或 C70 芳衍生物。在一實施例中，n 型材料經氟化。

在一實施例中，聚合物經氟化且 n 型材料經氟化。

在一實施例中，聚合物與 n 型材料之重量比為約 1:1 至約 1:6。在一實施例中，聚合物與 n 型材料之重量比為約 1:2 至約 1:5。

在一實施例中，聚合物及 n 型材料之組合量之重量百分比為約 0.001 至約 0.2。在一實施例中，聚合物及 n 型材料之組合量之重量百分比為約 0.003 至約 0.1。

在一實施例中，聚合物在聚合物主鏈中包含至少一個

氮。在一實施例中，聚合物在聚合物主鏈中包含至少一個芳基胺。

在一實施例中，聚合物包含至少一個包含三個稠環之三環單元。

在一實施例中，聚合物包含至少一個包含至少三個稠環之供體部分，其中中心環為稠合至兩個噻吩環之苯環。

在一實施例中，聚合物之分子量 M_n 為至少10,000。

在一實施例中，進一步提供一種組合物，其包含：(i)至少一種經修改以與n型材料一起發揮作用且於太陽能電池之活性層中發揮作用之供體受體共軛聚合物，(ii)至少一種不同於該聚合物之n型材料，其經修改以與該聚合物一起於太陽能電池之活性層中發揮作用，(iii)至少一種用於聚合物及n型材料之溶劑，(iv)至少一種不同於該溶劑且以小於該溶劑之量存在之氟化溶劑添加劑，其中該氟化溶劑添加劑提高包含由該組合物製造之活性層的太陽能電池裝置之功率轉換效率，與包含由無溶劑添加劑之實質上類似組合物製造之活性層的裝置相比。

在一實施例中，氟化溶劑亦提高填充因子、開路電壓及/或短路電流。在一實施例中，在使用氟化添加劑之情況下，功率轉換效率提高至少50%。在一實施例中，在使用氟化添加劑之情況下，功率轉換效率提高至少100%。在一實施例中，在使用氟化添加劑之情況下，功率轉換效率提高至少150%。在一實施例中，在使用氟化添加劑之情況下，功率轉換效率為至少4%。在一實施例中，在使用

氟化添加劑之情況下，功率轉換效率為至少5%。在一實施例中，在使用氟化添加劑之情況下，功率轉換效率為至少6%。在一實施例中，在使用氟化添加劑之情況下，開路電壓為至少0.7 V。在一實施例中，在使用氟化添加劑之情況下，開路電壓為至少0.8 V。在一實施例中，在使用氟化添加劑之情況下，短路電流為至少10 mA/cm²。在一實施例中，在使用氟化添加劑之情況下，短路電流為至少11 mA/cm²。在一實施例中，在使用氟化添加劑之情況下，填充因子為至少40%。在一實施例中，在使用氟化添加劑之情況下，填充因子為至少50%。

在一實施例中，相對於溶劑及添加劑之總量，添加劑之量為約5重量%或5重量%以下。在一實施例中，相對於溶劑及添加劑之總量，添加劑之量為約1重量%至約5重量%。

在一實施例中，溶劑不包含鹵素。

在一實施例中，溶劑為苯衍生物。

在一實施例中，添加劑為非離子型化合物。在一實施例中，添加劑經全氟化。在一實施例中，添加劑經部分氟化。在一實施例中，氟化添加劑之沸點為約50°C至約300°C。在一實施例中，氟化添加劑之沸點為約100°C至約175°C。

在一實施例中，氟化添加劑為苯衍生物或烷烴衍生物。

在一實施例中，氟化添加劑為氟化芳族溶劑。

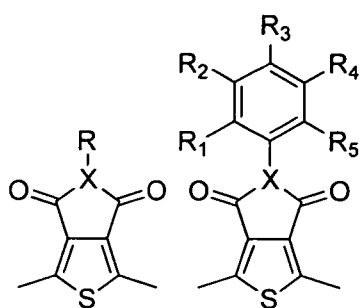
在一實施例中，聚合物為氟化聚合物。

在一實施例中，n型材料為芴衍生物。在一實施例中，n型材料經氟化。

在一實施例中，聚合物與n型材料之重量比為約1:1至約1:6。在墨水之一實施例中，聚合物及n型材料之組合量之重量百分比為約0.001至約0.2。

第IVm部分：

單體、寡聚物及聚合物之其他實施例包括例如：



其中X及R基團(R、R1、R2、R3、R4、R5)可如本文針對氫、鹵素或如本文其他地方所述之增溶基所述。

第IVn部分：

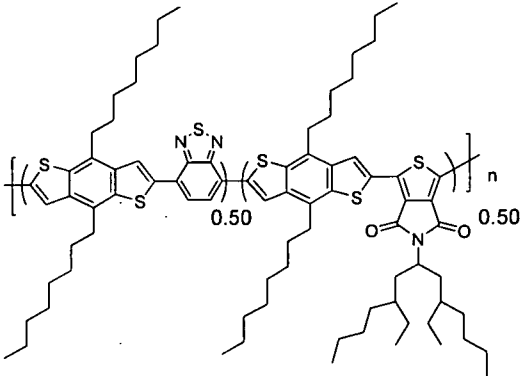
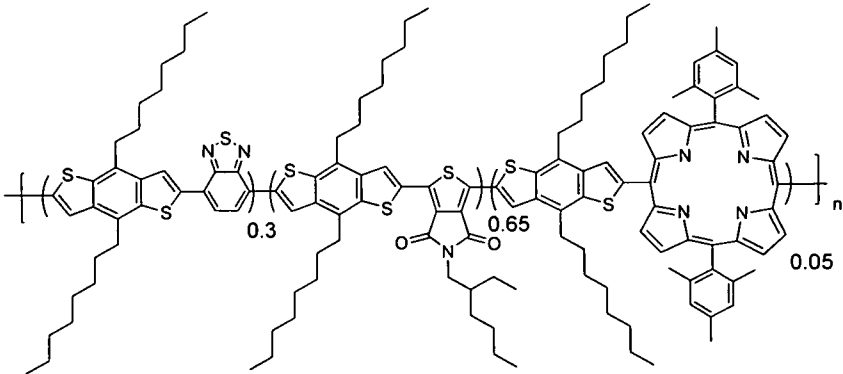
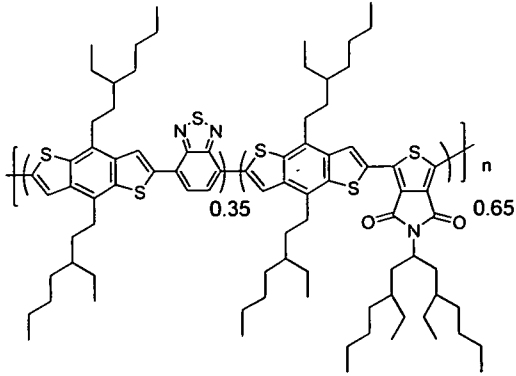
為純化本文所述聚合物，可使聚合物通過矽藻土、矽膠及/或金屬-清除劑-官能化矽膠(例如硫醇官能化矽膠)。此外，可使聚合物通過再循環GPC以移除小分子量部分及/或低分子量殘餘雜質，其係經由單體合成及/或聚合物聚合後處置攜帶。

第IVo部分：

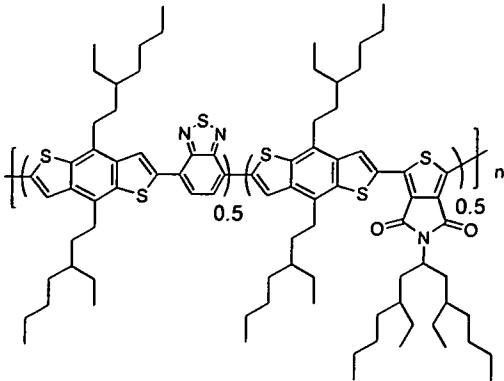
以下聚合物清單提供包含結構I之一系列聚合物之結構A-NNNN。側基可由聚合物清單所示之結構修改以提供例如如本文其他地方所述之溶解性或電子能階調整。另外，

分子量及n、x、m及其類似物之值可如本文其他地方所述進行修改以提供寡聚物、低分子量聚合物、中等分子量聚合物及高分子量聚合物。亦可製備與此等聚合物類似之相應寡聚物。

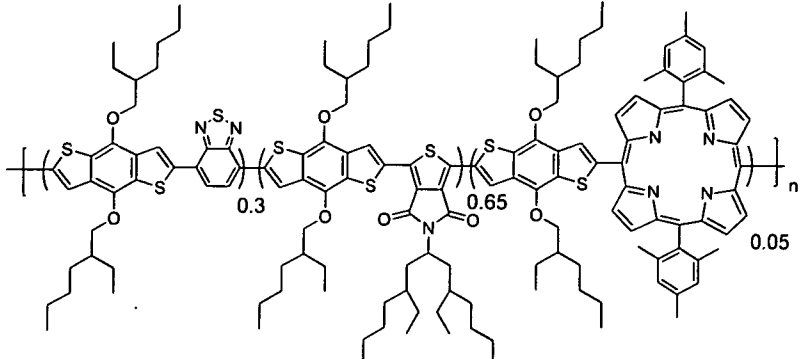
聚合物清單：

識別符	聚合物結構
A	
B	
C	

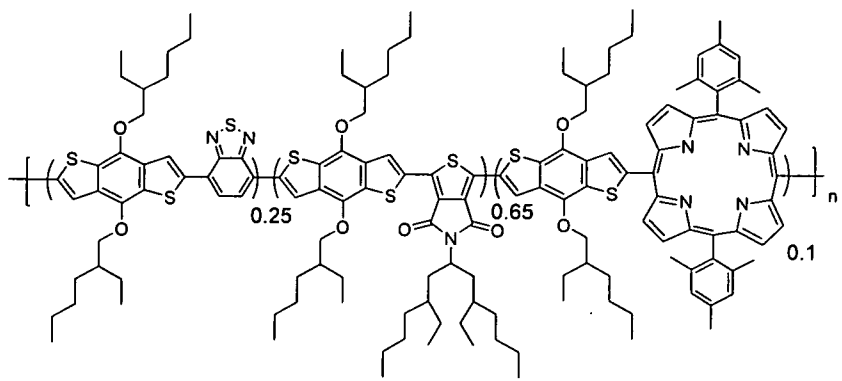
D



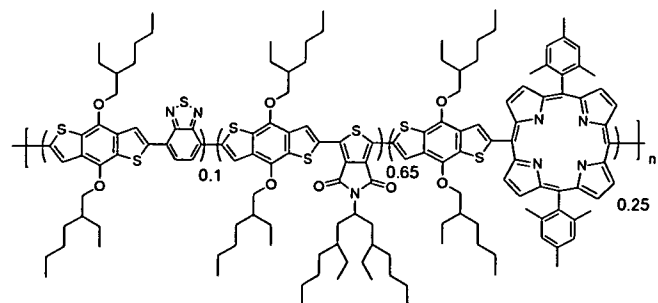
E



F

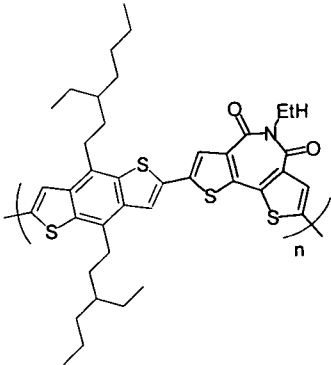


G

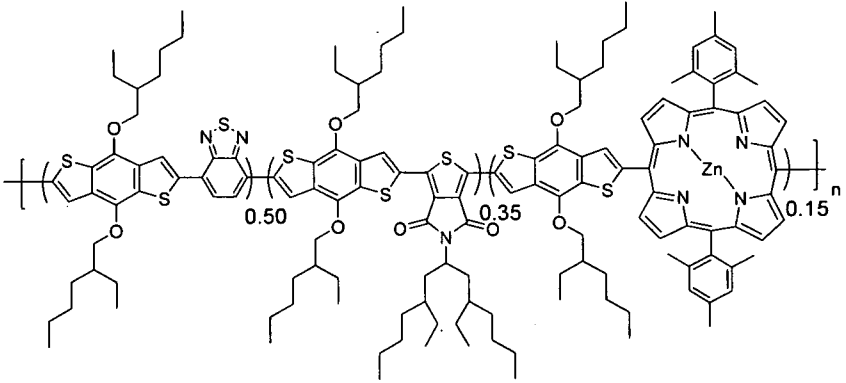


H	Chemical structure H: A polymer repeat unit consisting of a 1,3,4-thiadiazole ring substituted with a 2,5-diphenyl-1,3,4-thiadiazole group. The repeat unit is shown with a subscript 'n' and a weight fraction of 0.35.
---	---

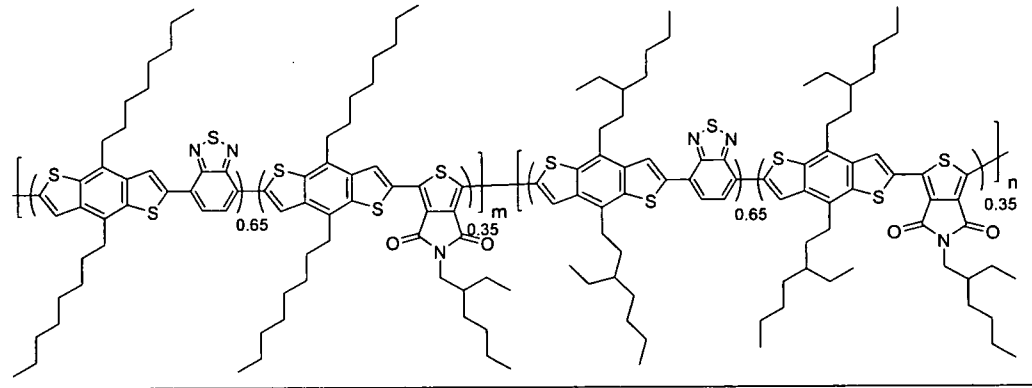
I



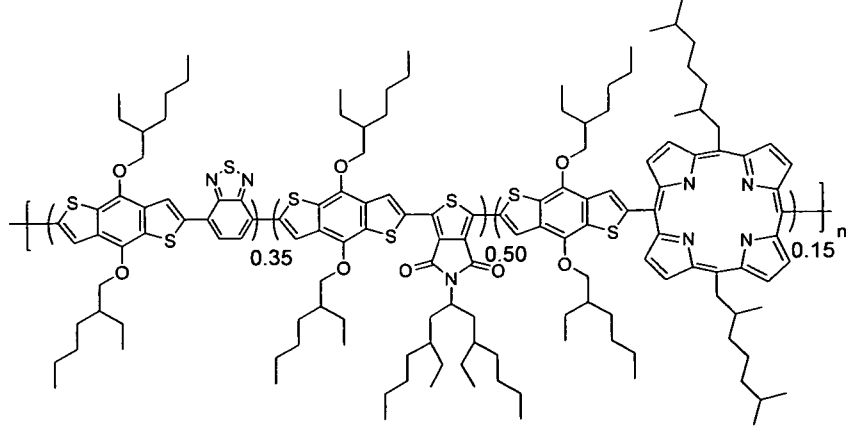
J



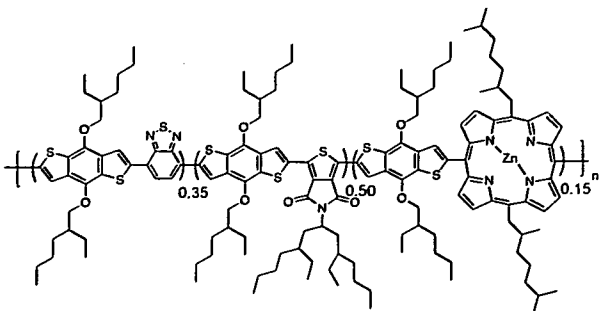
K



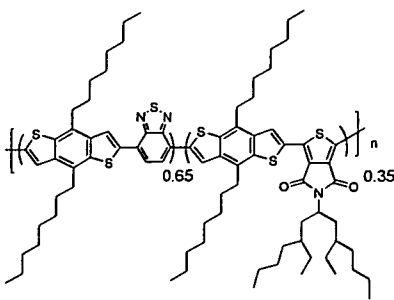
L



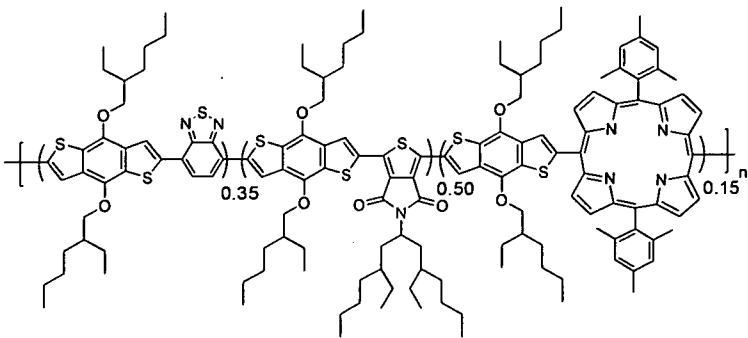
M



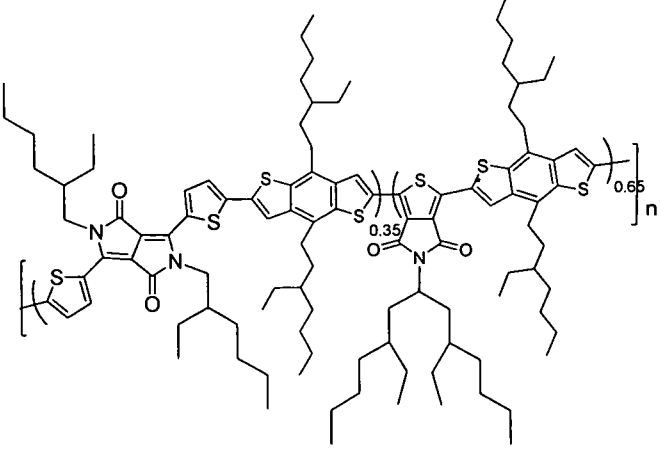
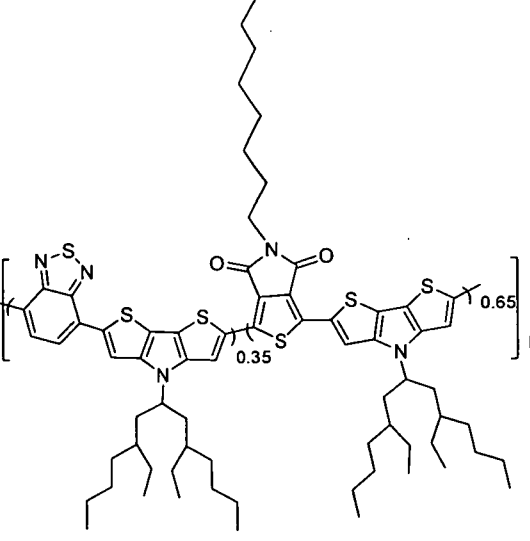
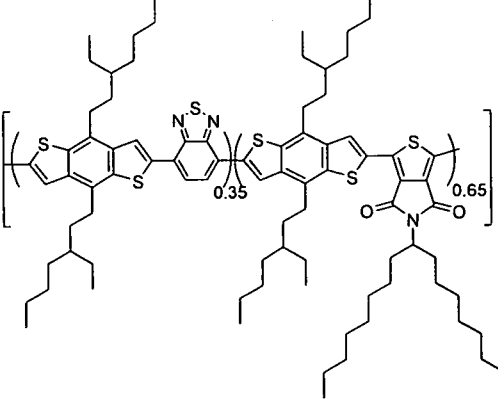
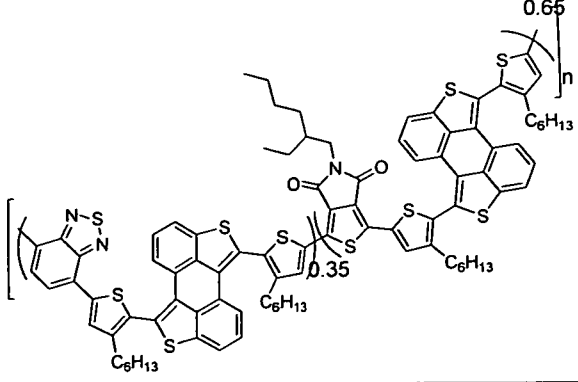
N



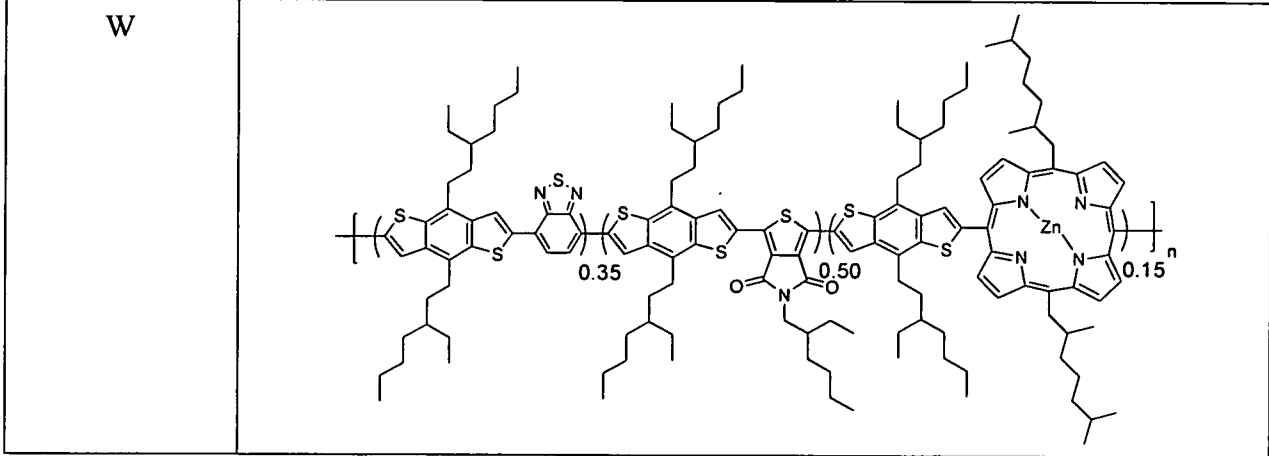
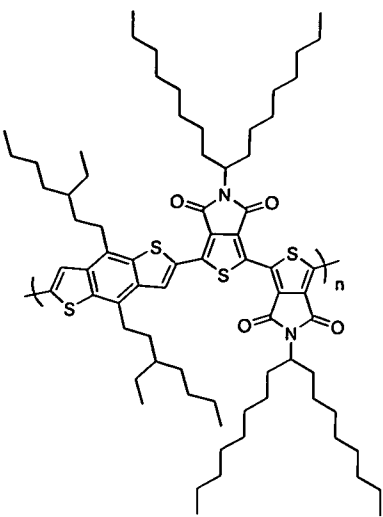
O



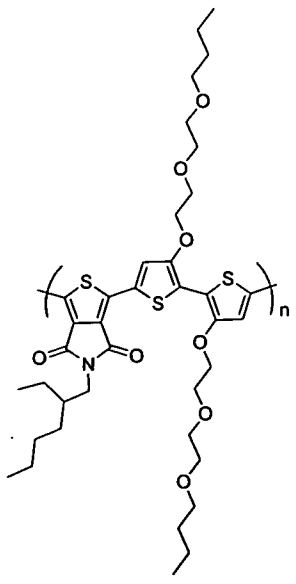
P	
Q	

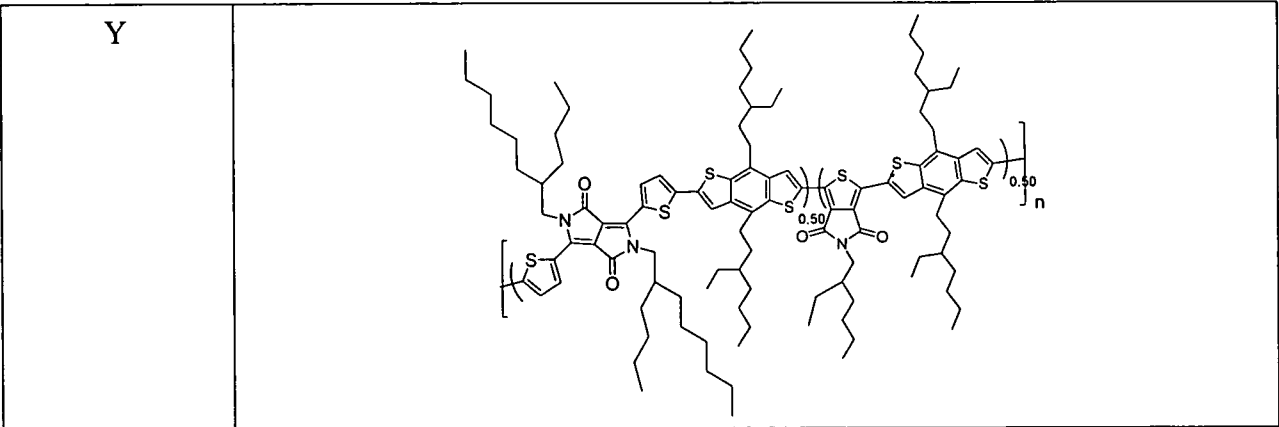
R	
S	
T	
U	

V

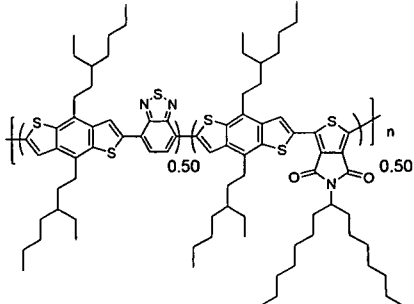


X

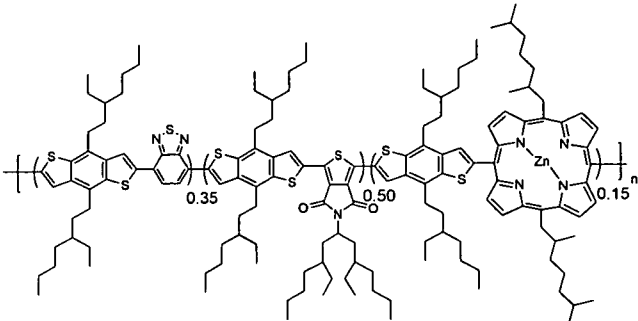




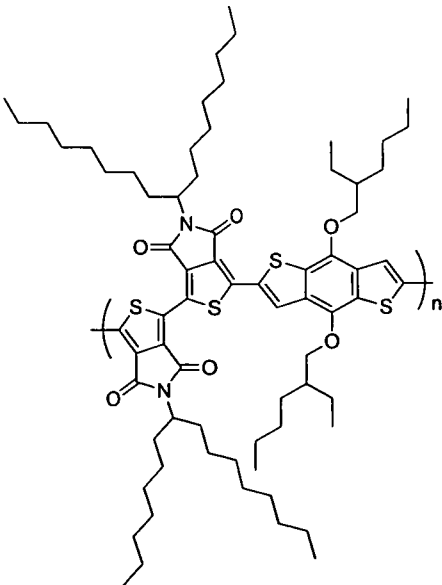
Z



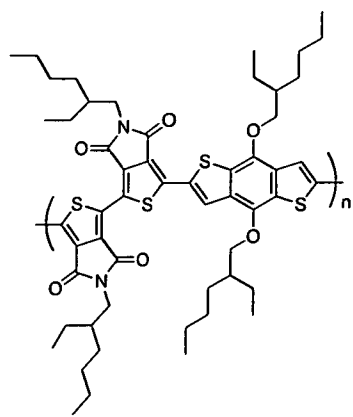
AA



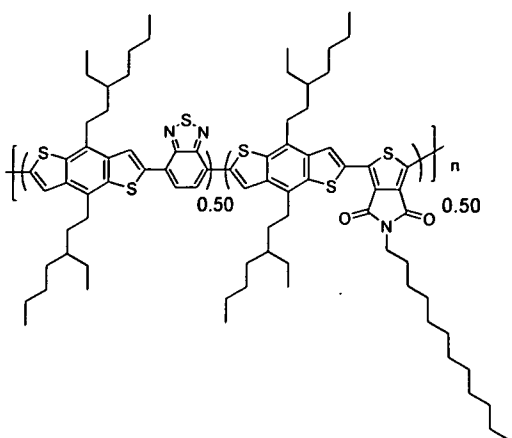
BB



CC

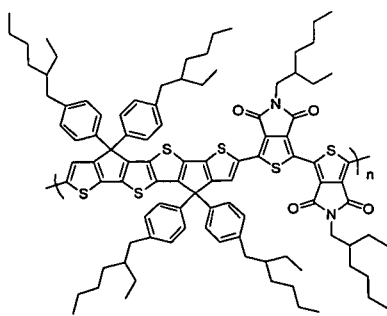


DD

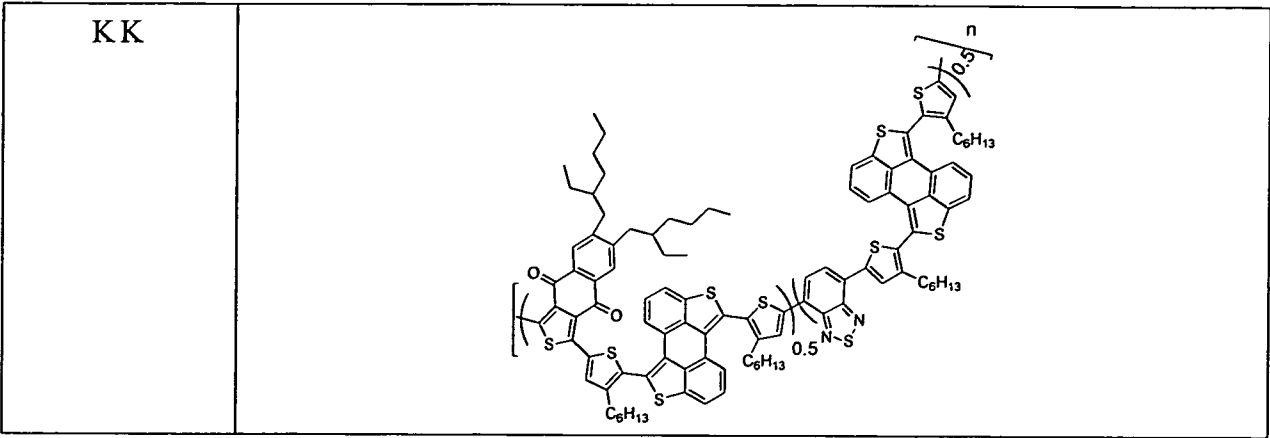


EE	
FF	

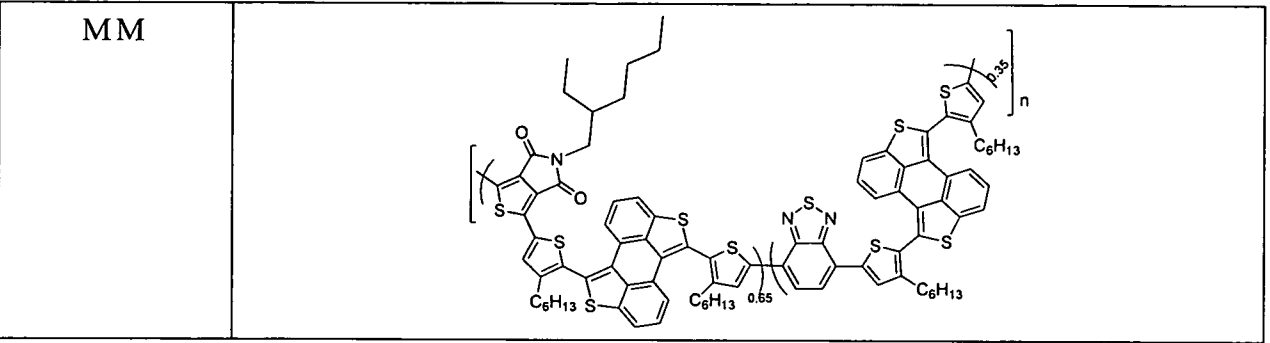
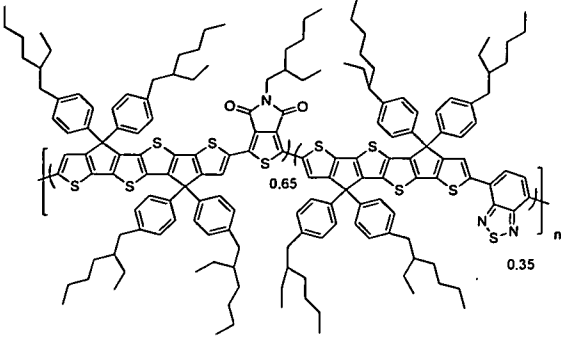
GG



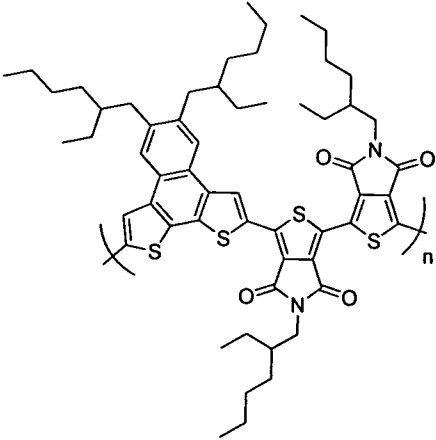
HH	
II	
JJ	

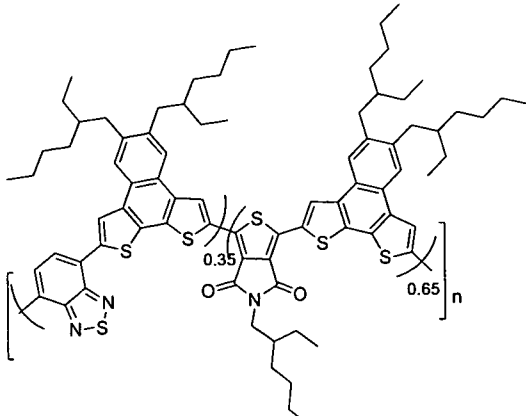
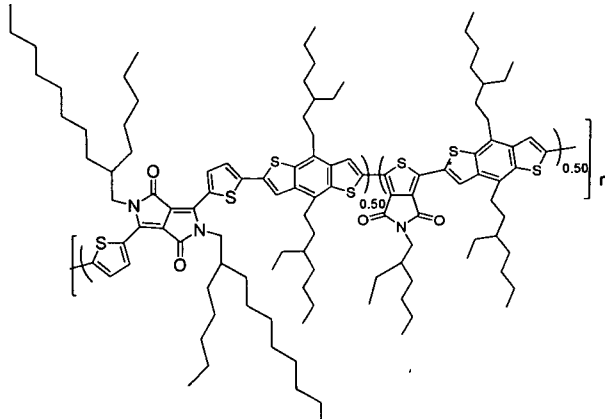
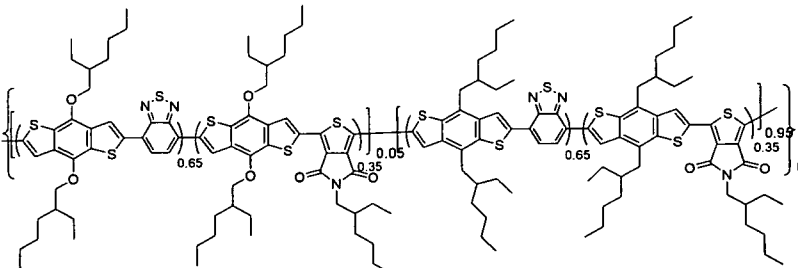
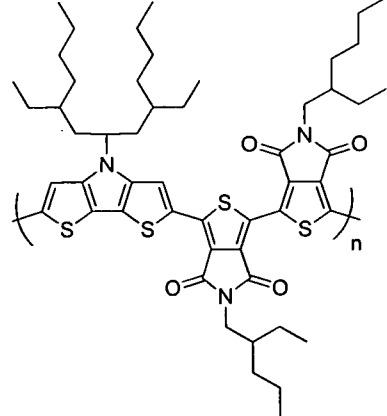


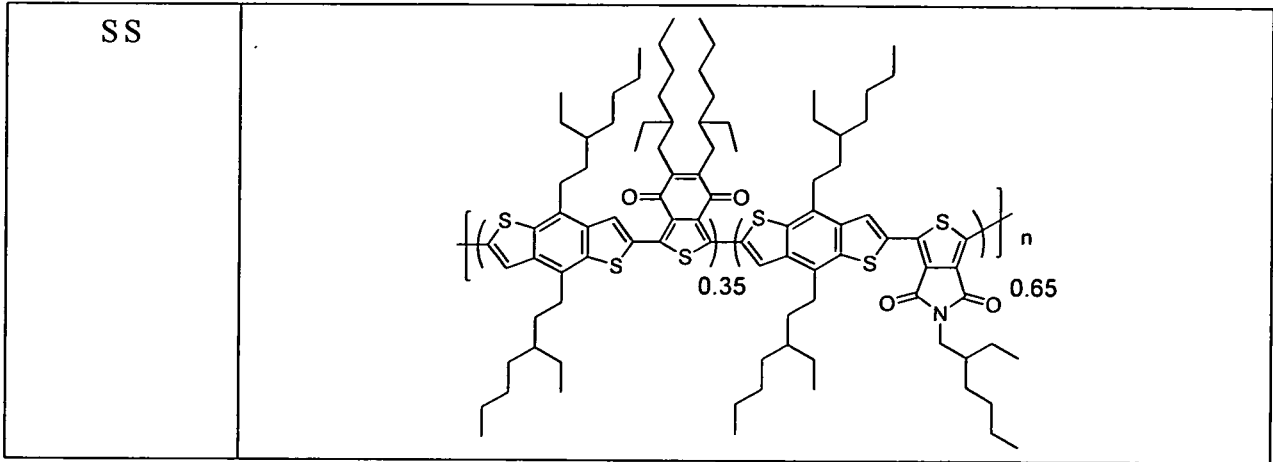
LL



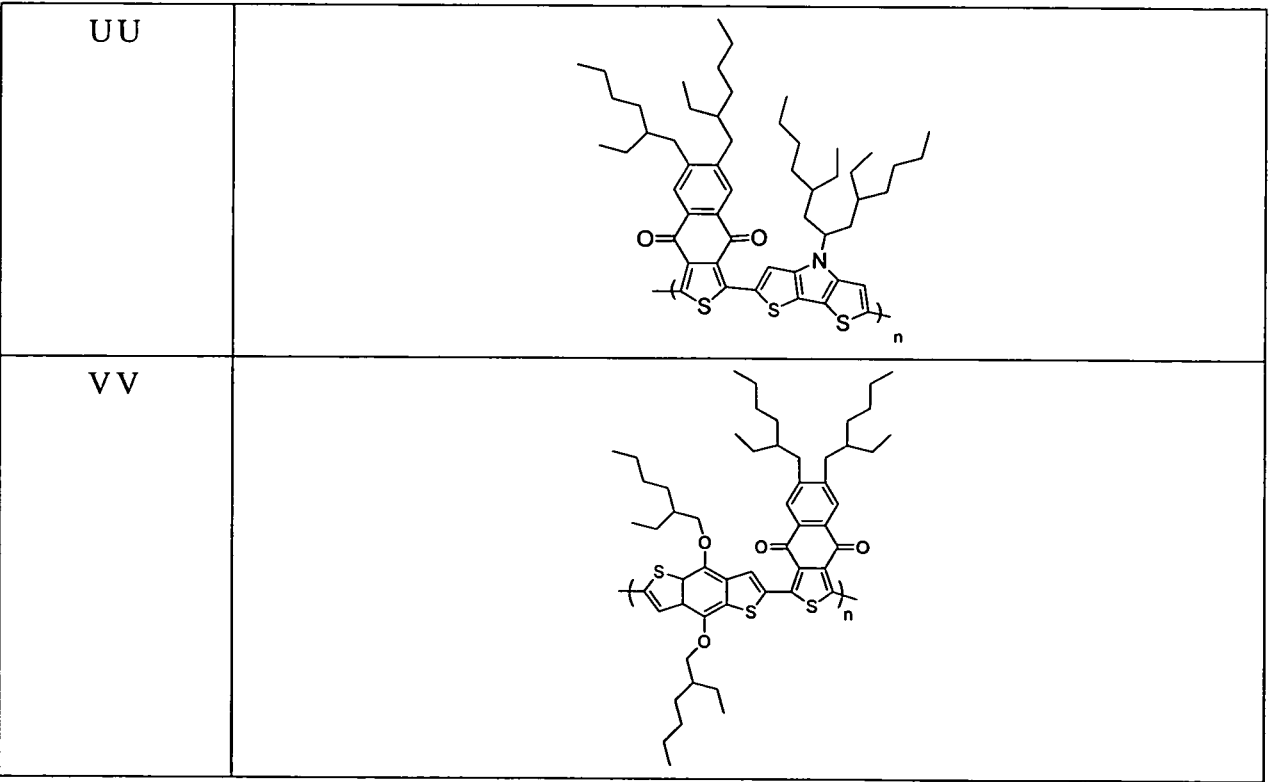
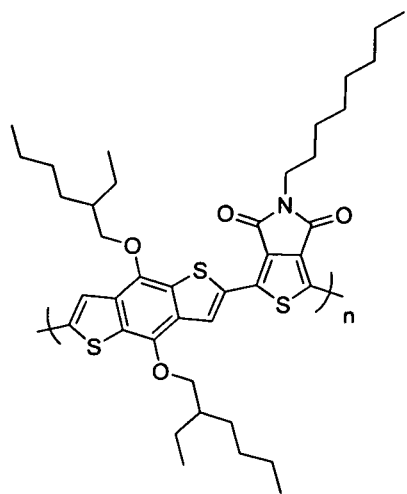
NN



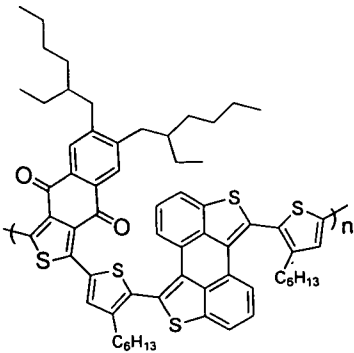
OO	
PP	
QQ	
RR	



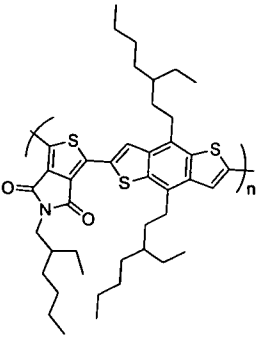
TT



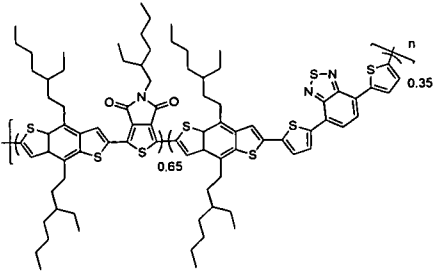
WW



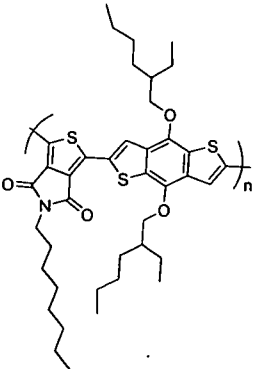
XX



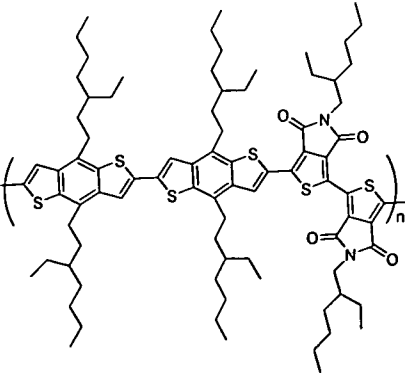
YY

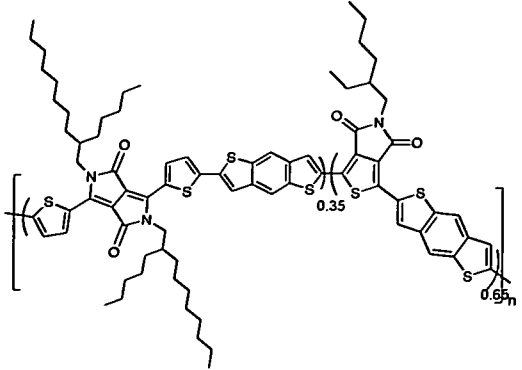
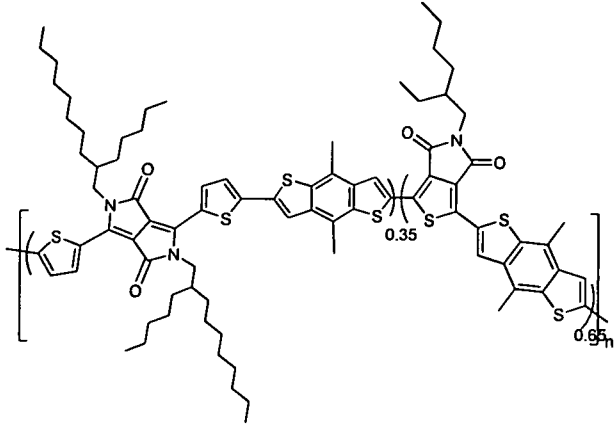
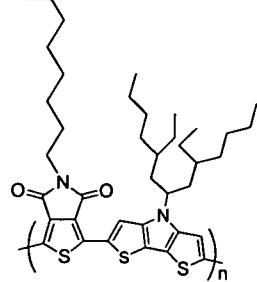


ZZ

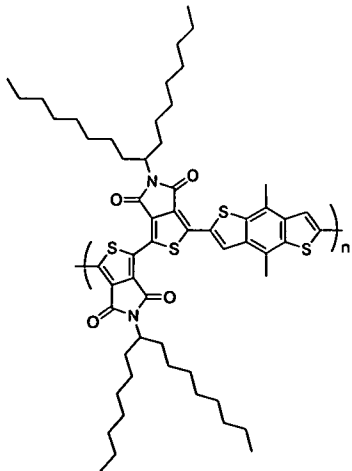


AAA

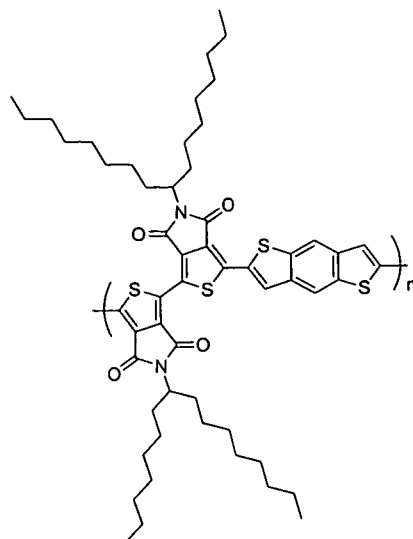


BBB	 Chemical structure of polymer BBB, showing a repeating unit with a central benzothienothiophene core, flanked by two thienothiophene units, and terminated by two long alkyl chains. The structure includes a 0.35 subscript and a 0.65 subscript.
CCC	 Chemical structure of polymer CCC, showing a repeating unit with a central benzothienothiophene core, flanked by two thienothiophene units, and terminated by two long alkyl chains. The structure includes a 0.35 subscript and a 0.65 subscript.
DDD	 Chemical structure of polymer DDD, showing a repeating unit with a central benzothienothiophene core, flanked by two thienothiophene units, and terminated by two long alkyl chains. The structure includes a subscript n.

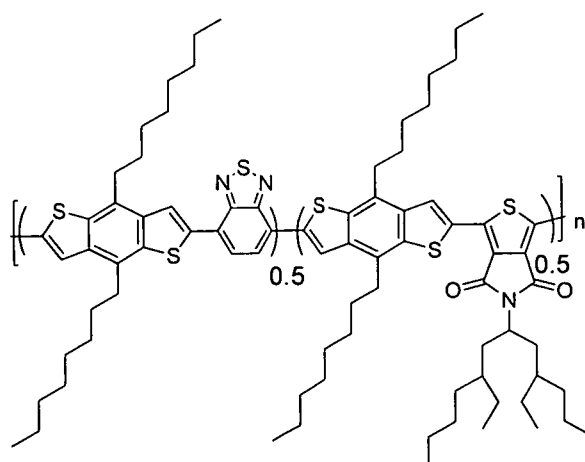
EEE



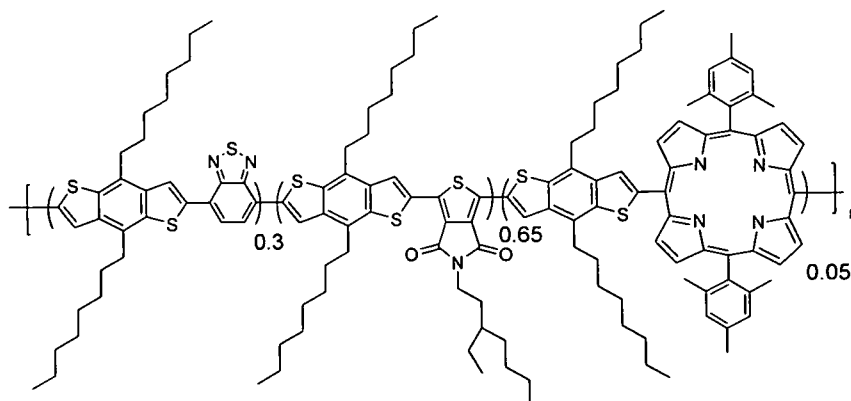
FFF



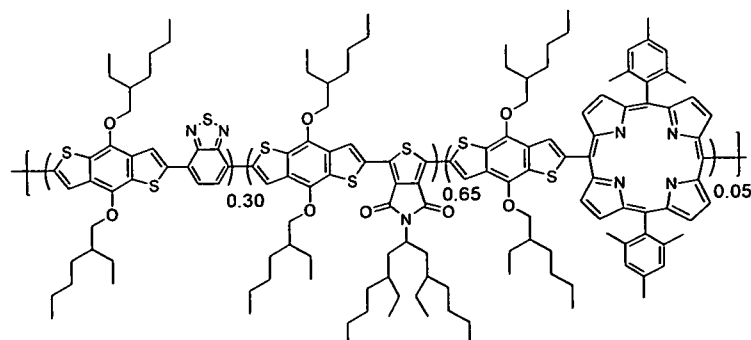
GGG



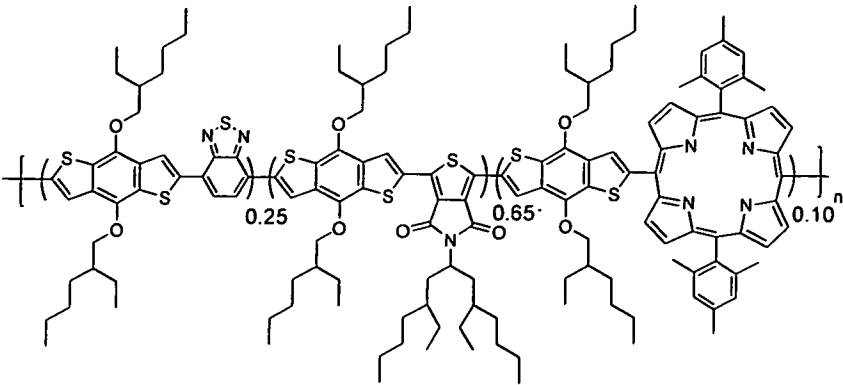
HHH



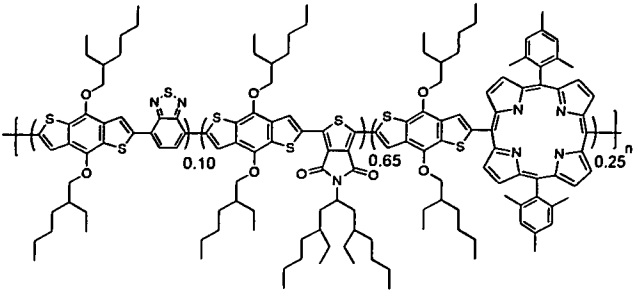
III



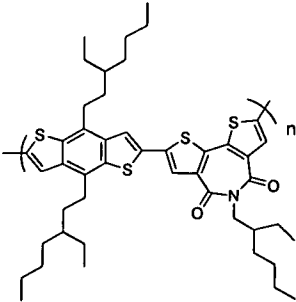
JJJ



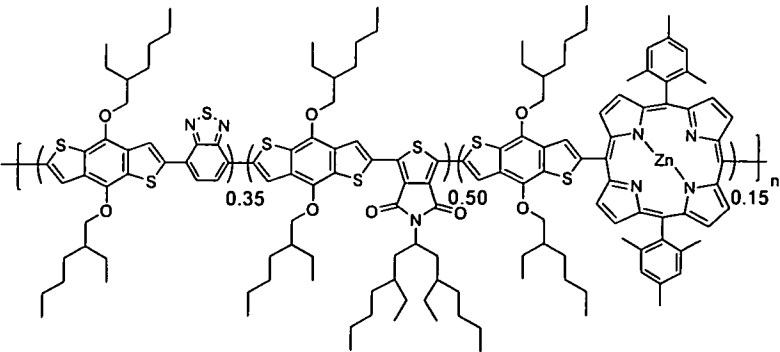
KKK



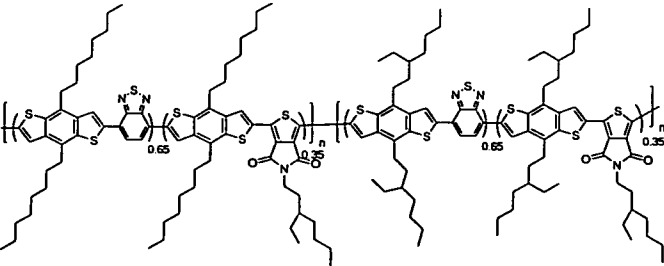
LLL



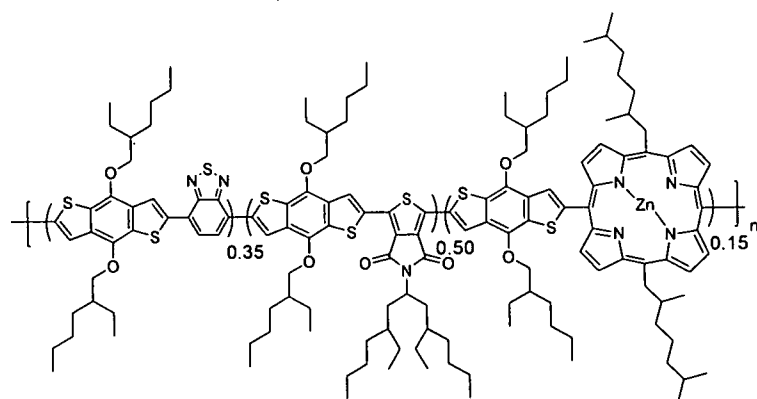
MMM



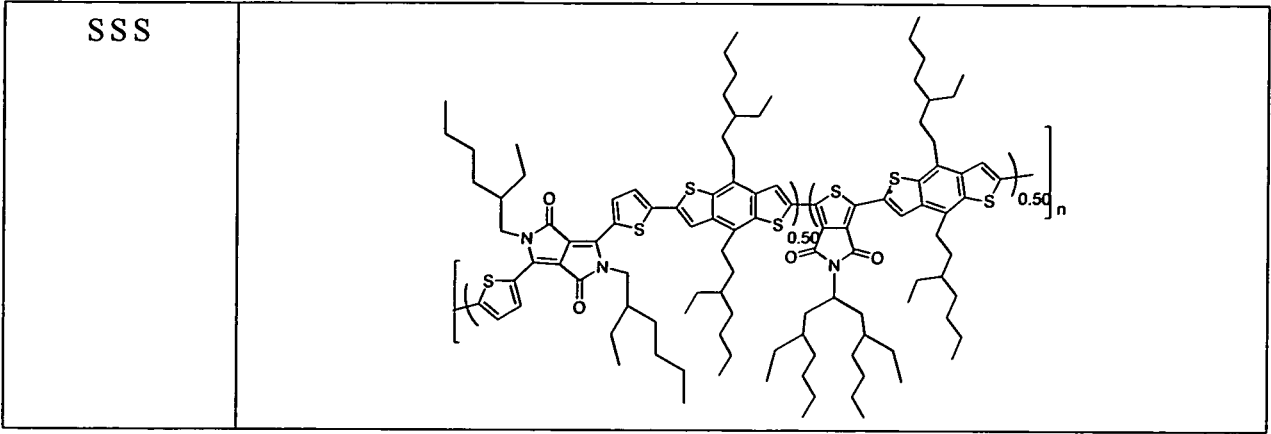
NNN



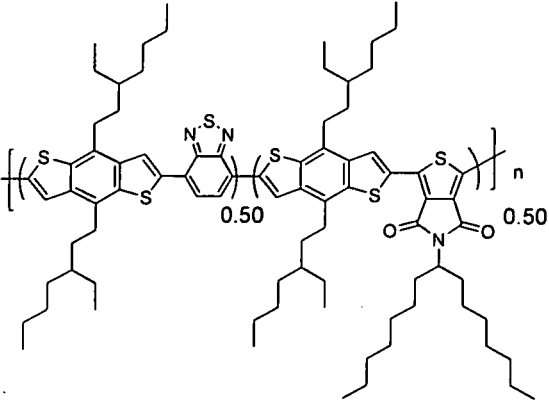
000



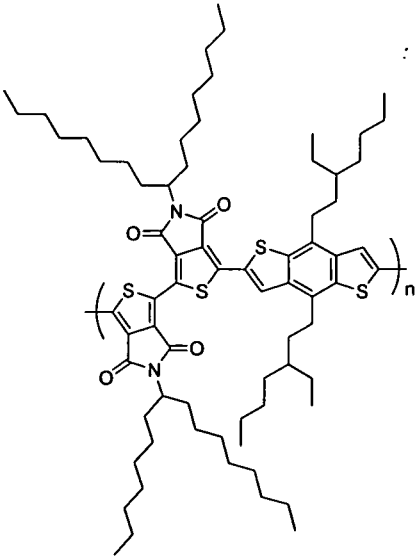
PPP	Chemical structure of a copolymer. It features a thienothiopyran unit (0.35) linked to a polymer chain. The chain consists of a thienothiopyran unit (0.65) and a thienothiopyran unit (0.35). The thienothiopyran units are linked by sulfur atoms. The thienothiopyran units are substituted with a 2-ethylhexyloxy group and a 2-ethylhexyl group. The thienothiopyran units are linked by sulfur atoms.
QQQ	Chemical structure of a copolymer. It features a thienothiopyran unit (0.35) linked to a polymer chain. The chain consists of a thienothiopyran unit (0.65) and a thienothiopyran unit (0.35). The thienothiopyran units are linked by sulfur atoms. The thienothiopyran units are substituted with a 2-ethylhexyloxy group and a 2-ethylhexyl group. The thienothiopyran units are linked by sulfur atoms.
RRR	Chemical structure of a copolymer. It features a thienothiopyran unit (0.50) linked to a polymer chain. The chain consists of a thienothiopyran unit (0.50) and a thienothiopyran unit (0.50). The thienothiopyran units are linked by sulfur atoms. The thienothiopyran units are substituted with a 2-ethylhexyloxy group and a 2-ethylhexyl group. The thienothiopyran units are linked by sulfur atoms.



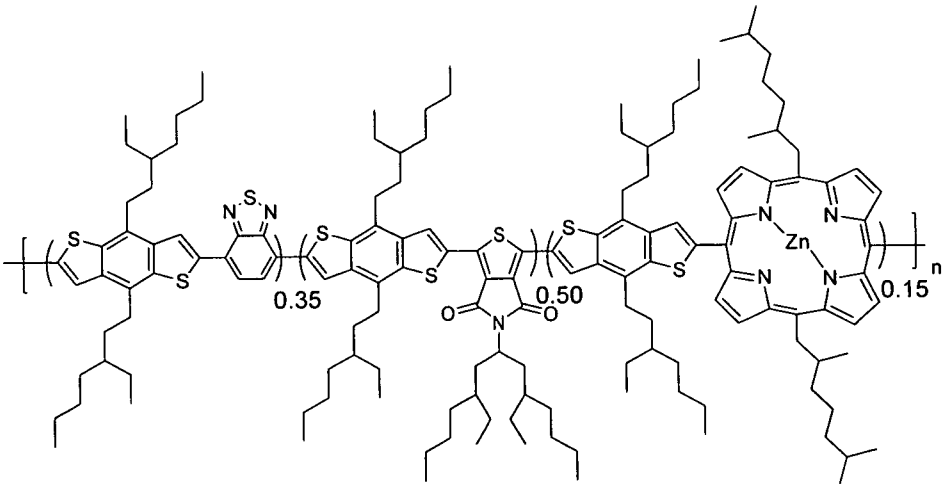
TTT



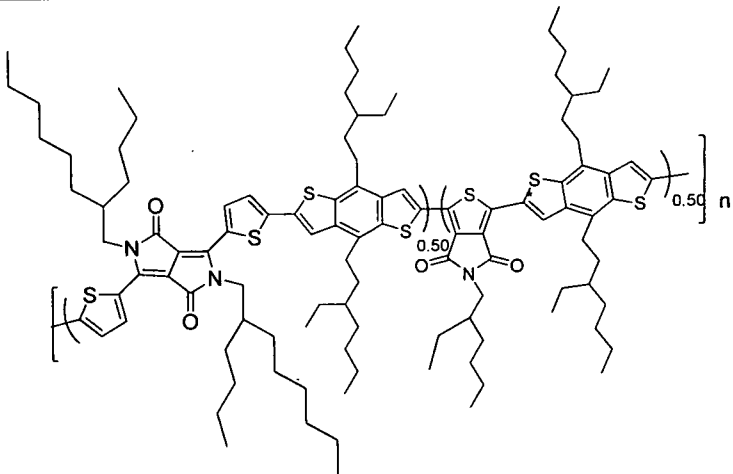
UUU



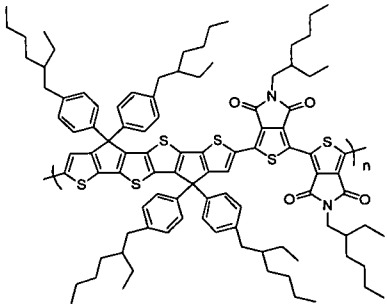
VVV



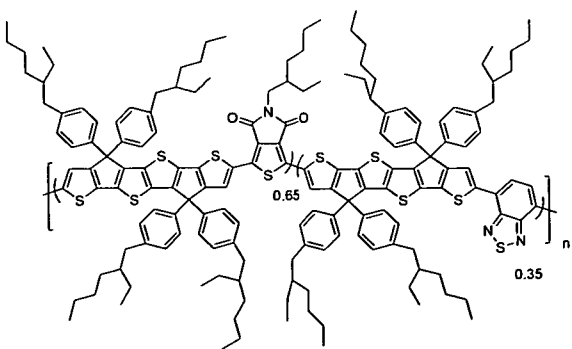
WWW



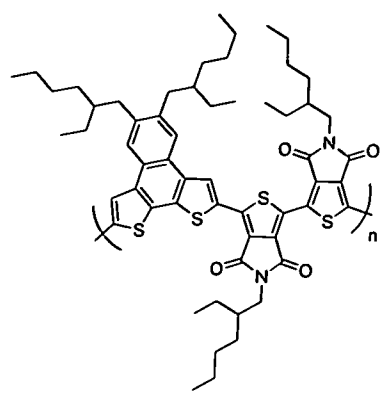
XXX



YYY

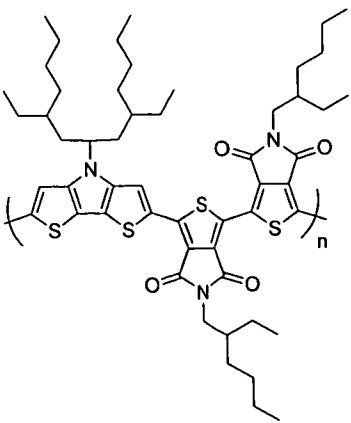


ZZZ



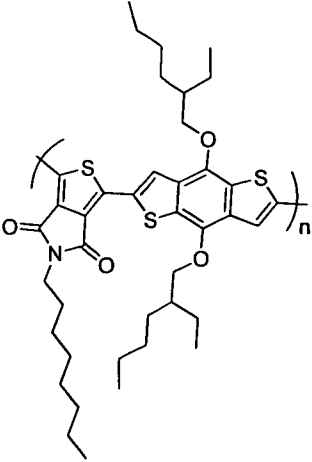
AAAA	
BBBB	
CCCC	

DDDD

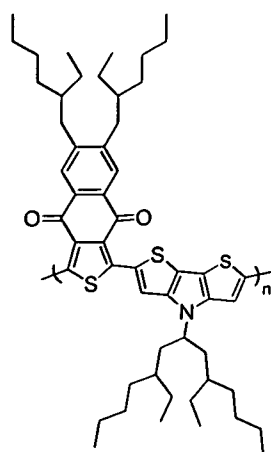


EEEE	Chemical structure of a polymer repeat unit. It features a central thiophene-thiophene linkage. The left thiophene ring is substituted with a phthalimide group at the 2-position and a long alkyl chain at the 5-position. The right thiophene ring is substituted with a phthalimide group at the 2-position and a long alkyl chain at the 5-position. The repeat unit is indicated by a subscript 'n'.
FFFF	Chemical structure of a polymer repeat unit. It features a central thiophene-thiophene linkage. The left thiophene ring is substituted with a phthalimide group at the 2-position and a long alkyl chain at the 5-position. The right thiophene ring is substituted with a phthalimide group at the 2-position and a long alkyl chain at the 5-position. The repeat unit is indicated by a subscript 'n'.

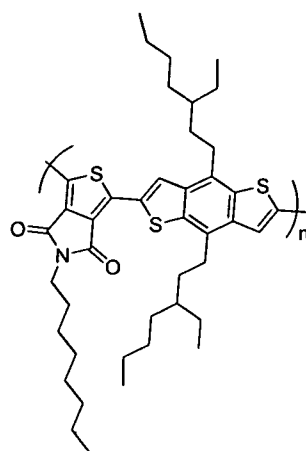
GGGG



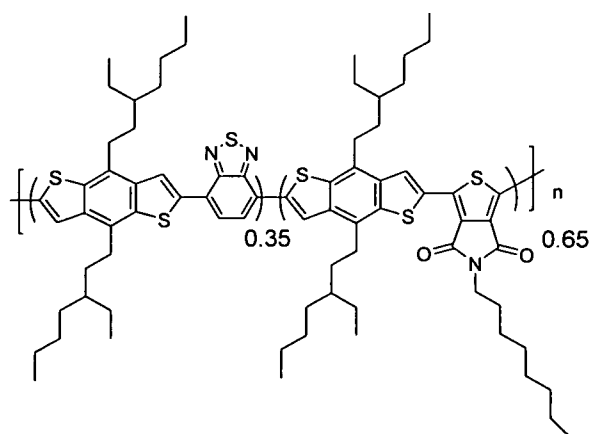
HHHH



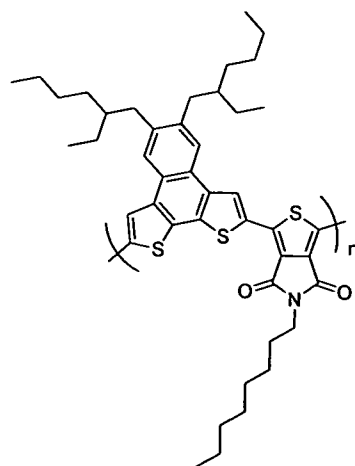
IIII



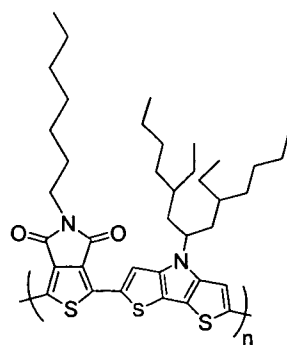
JJJJ



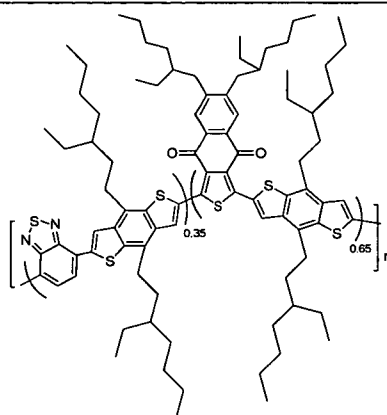
KKKK



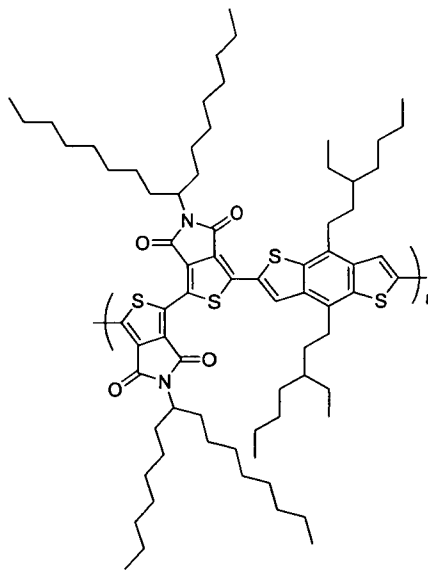
LLLL



MMMM



NNNN



【圖式簡單說明】

圖 1 提供適用於單體及聚合物之例示性供體部分之清單。所示側基具代表性且可經調節以提供例如所需電子、空間及反應性效應。側基亦可充當增溶基。側基亦可視情況經取代。

圖 2 提供適用於單體及聚合物之例示性受體部分之清

單。所示側基具代表性且可經調節以提供例如所需電子、空間及反應性效應。側基亦可充當增溶基。側基亦可視情況經取代。

圖3展示由四種具有四種不同溶劑之溶液(無n型材料)製備之四種供體-受體聚合物薄膜之吸收光譜。

圖4展示光伏打裝置活性層中與n型材料(C60衍生物)混合之供體-受體聚合物(實例6)之EQE及吸收光譜。

圖5展示光伏打裝置活性層中與n型材料(C60衍生物)混合之供體-受體聚合物(實例9)之EQE及吸收光譜。

圖6A及圖6B展示裝置之電學測試。

圖7展示紫外可見光譜測試。

圖8展示紫外可見光譜測試。

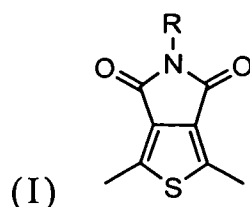
七、申請專利範圍：

1. 一種裝置，其包含：

至少一個陰極；

至少一個陽極；

至少一個安置於該陰極與該陽極之間且包含至少一種 p 型材料及至少一種 n 型材料之光伏活性層，其中該 p 型材料包含至少一種包含供體-受體結構之聚合物，該供體-受體結構包含第一受體主鏈部分：



其中 R 包含視情況經取代之烷基、視情況經取代之芳基、視情況經取代之烷氧基或視情況經取代之芳氧基，且其中該供體包含至少一個苯并二噻吩結構，且該聚合物包含至少一種不為 (I) 之第二受體，其中該不為 (I) 之第二受體包含苯并噻二唑結構。

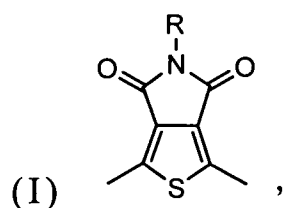
2. 如請求項 1 之裝置，其中該第一受體之莫耳量大於該第二受體之莫耳量。
3. 如請求項 1 之裝置，其中相對於第一受體及第二受體組合結構之總莫耳量，該第一受體之莫耳量為 55% 至 75%，且該第二受體之莫耳量為 25% 至 45%。
4. 如請求項 1 之裝置，其中相對於該第一受體及第二受體組合結構之總莫耳量，該第一受體之莫耳量為約 65%，且該第二受體之莫耳量為約 35%。

5. 如請求項1之裝置，其中該苯并二噻吩結構包含至少一個烷基取代基。
6. 如請求項1之裝置，其中R包含視情況經取代之直鏈烷基、視情況經取代之分支鏈烷基、視情況經取代之烷基芳基、視情況經取代之芳基烷基，且視情況其中R另外包含氟。
7. 一種裝置，其包含：

至少一個陰極；

至少一個陽極；

至少一個安置於該陰極與該陽極之間且包含至少一種p型材料及至少一種n型材料之光伏打活性層，其中該p型材料包含至少一種包含供體-受體結構之聚合物，該供體-受體結構包含第一受體主鏈部分：



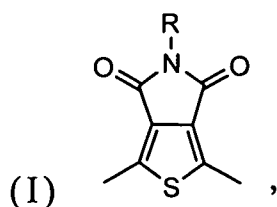
其中R係如請求項1所定義，

且該聚合物包含至少一個不為(I)且包含苯并噻二唑結構之第二受體。

8. 如請求項7之裝置，其中該供體包含至少一個苯并二噻吩結構。
9. 如請求項7之裝置，其中該第一受體之莫耳量係大於該第二受體之莫耳量。
10. 如請求項7之裝置，其中相對於第一受體及第二受體組合

結構之總莫耳量，該第一受體之莫耳量為55%至75%，且該第二受體之莫耳量為25%至45%。

11. 如請求項7之裝置，其中相對於該第一受體及第二受體組合結構之總莫耳量，該第一受體之莫耳量為約65%，且該第二受體之莫耳量為約35%。
12. 如請求項7之裝置，其中該供體包含至少一個苯并二噻吩結構，且該苯并二噻吩結構包含至少一個烷基取代基。
13. 如請求項7之裝置，其中R包含視情況經取代之直鏈烷基、視情況經取代之分支鏈烷基、視情況經取代之烷基芳基、視情況經取代之芳基烷基，且視情況其中R另外包含氟。
14. 一種組合物，其包含至少一種包含供體-受體結構之聚合物，該供體-受體結構包含第一受體主鏈部分：



其中R係如請求項1所定義，

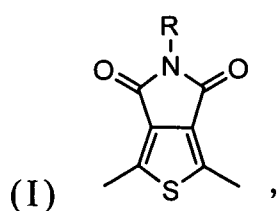
且其中該供體包含至少一個苯并二噻吩結構，且該聚合物包含至少一種不為(I)之第二受體，

其中該不為(I)之第二受體包含苯并噻二唑。

15. 如請求項14之化合物，其中該第一受體之莫耳量大於該第二受體之莫耳量。
16. 如請求項14之化合物，其中相對於第一受體及第二受體組合結構之總莫耳量，該第一受體之莫耳量為55%至

75%，且該第二受體之莫耳量為25%至45%。

17. 如請求項14之化合物，其中相對於該第一受體及第二受體組合結構之總莫耳量，該第一受體之莫耳量為約65%，且該第二受體之莫耳量為約35%。
18. 如請求項14之化合物，其中該苯并二噻吩結構包含至少一個烷基取代基。
19. 如請求項14之化合物，其進一步包含至少一種n型材料。
20. 如請求項19之化合物，其中該n型材料包含芴。
21. 如請求項19之化合物，其中R包含視情況經取代之直鏈烷基、視情況經取代之分支鏈烷基、視情況經取代之烷基芳基、視情況經取代之芳基烷基，且視情況其中R另外包含氟。
22. 一種組合物，其包含至少一種包含供體-受體結構之聚合物，該供體-受體結構包含第一受體主鏈部分：



其中R係如請求項1所定義，

且該聚合物包含至少一個不為(I)且包含苯并噻二唑結構之第二受體。

23. 如請求項22之組合物，其中該供體包含至少一個苯并二噻吩結構。
24. 如請求項22之組合物，其中該第一受體之莫耳量大於該

第二受體之莫耳量。

25. 如請求項22之組合物，其中相對於第一受體及第二受體組合結構之總莫耳量，該第一受體之莫耳量為55%至75%，且該第二受體之莫耳量為25%至45%。
26. 如請求項22之組合物，其中相對於該第一受體及第二受體組合結構之總莫耳量，該第一受體之莫耳量為約65%，且該第二受體之莫耳量為約35%。
27. 如請求項22之組合物，其中該供體包含至少一個苯并二噻吩結構，及該苯并二噻吩結構包含至少一個烷基取代基。
28. 如請求項22之組合物，其進一步包含至少一種n型材料。
29. 如請求項28之組合物，其中該n型材料包含芴。
30. 如請求項22之組合物，其中R包含視情況經取代之直鏈烷基、視情況經取代之分支鏈烷基、視情況經取代之烷基芳基、視情況經取代之芳基烷基，且視情況其中R另外包含氟。
31. 一種墨水組合物，其包含如請求項14至30中任一項之組合物及至少一種溶劑。

八、圖式：

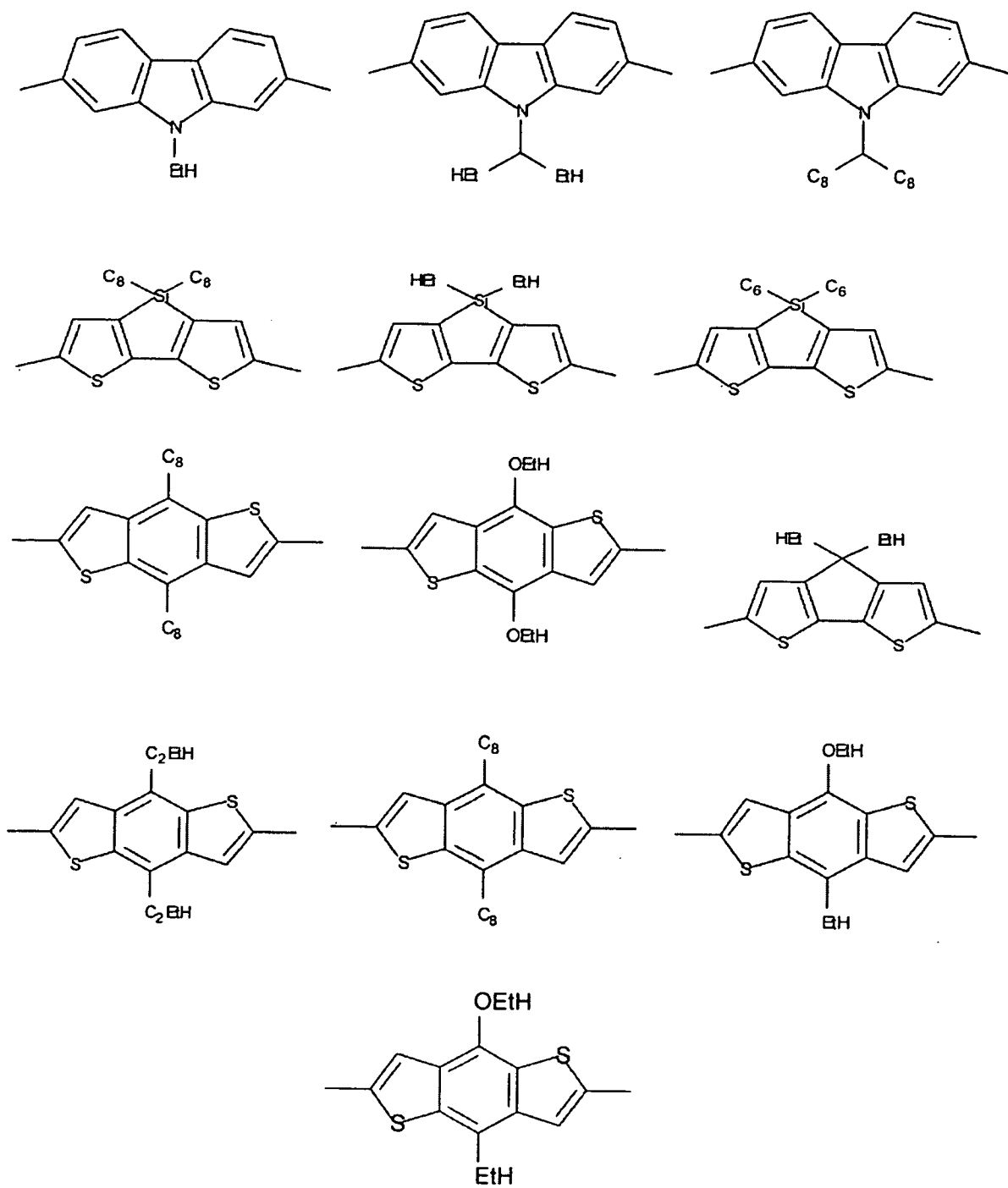


圖 1

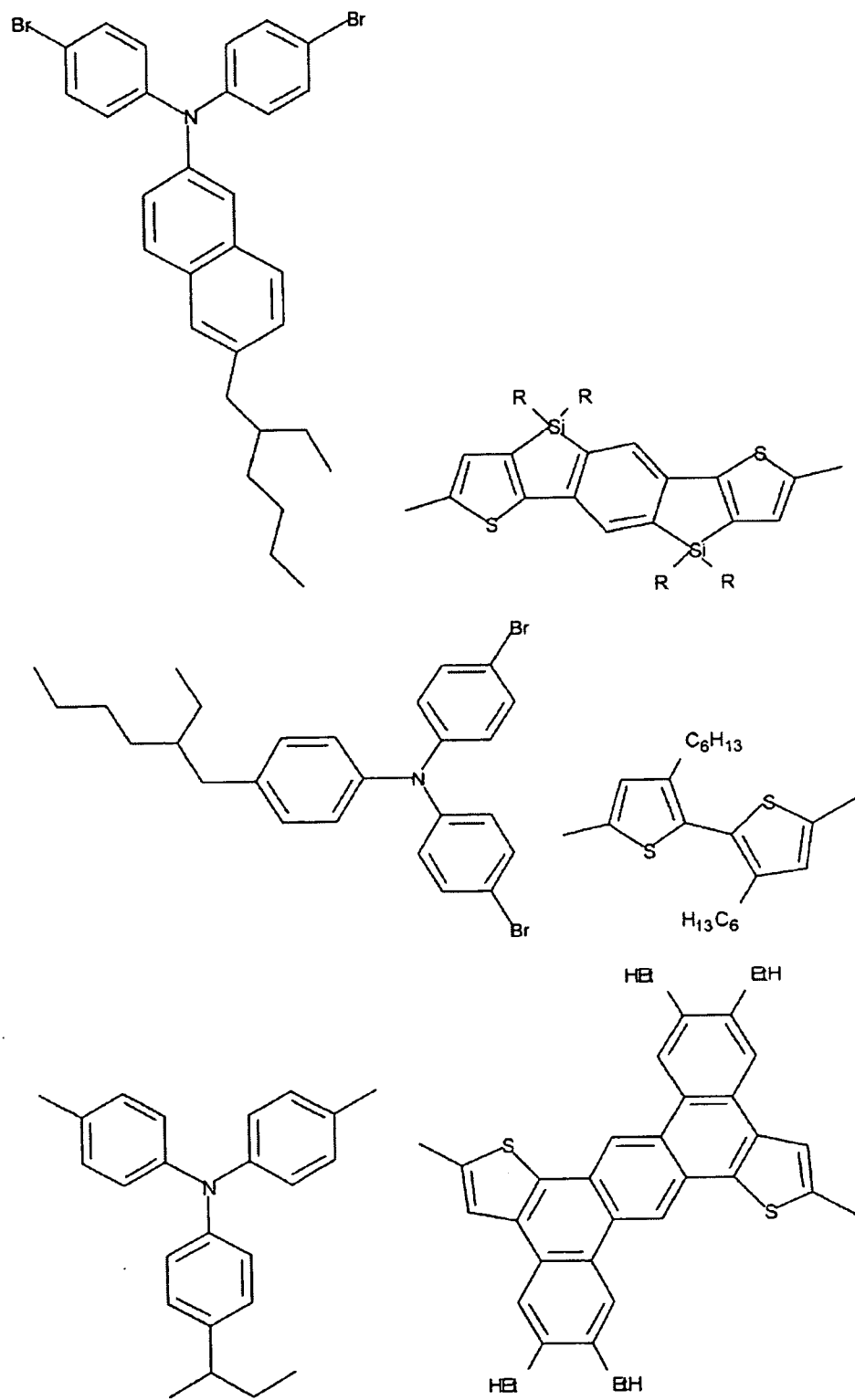


圖1 (續)

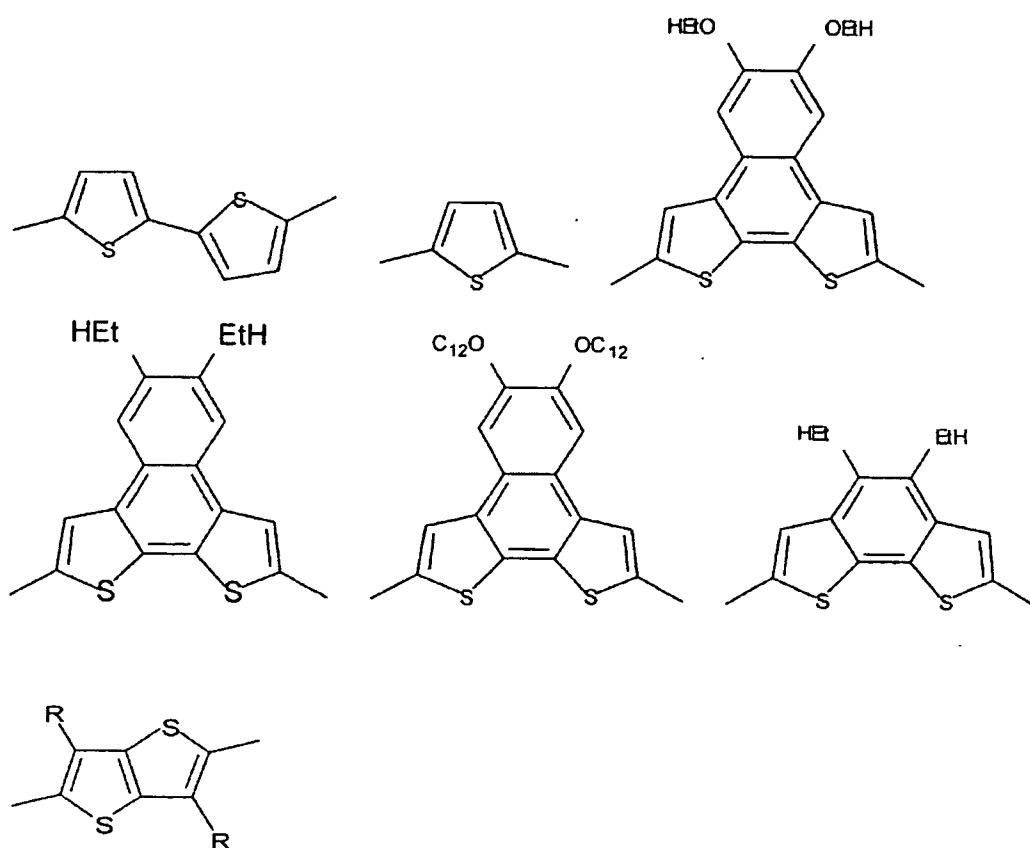


圖1 (續)

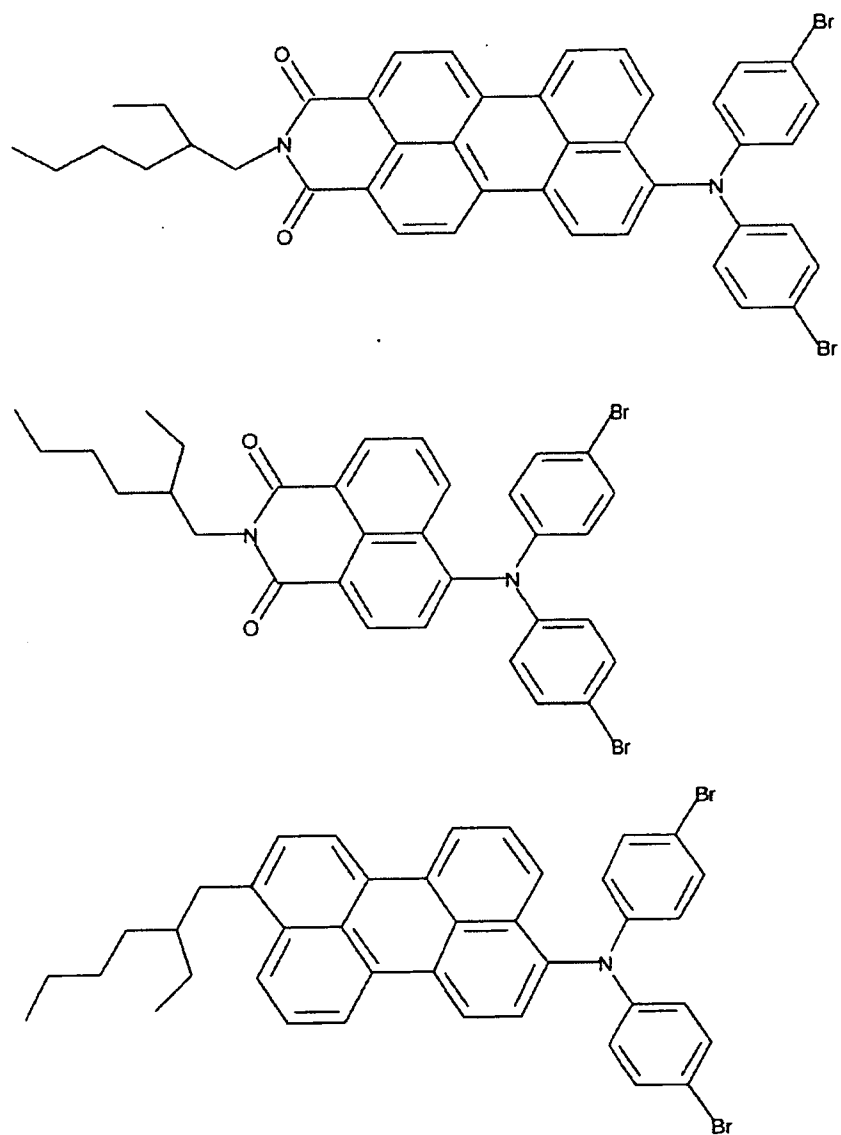


圖1 (續)

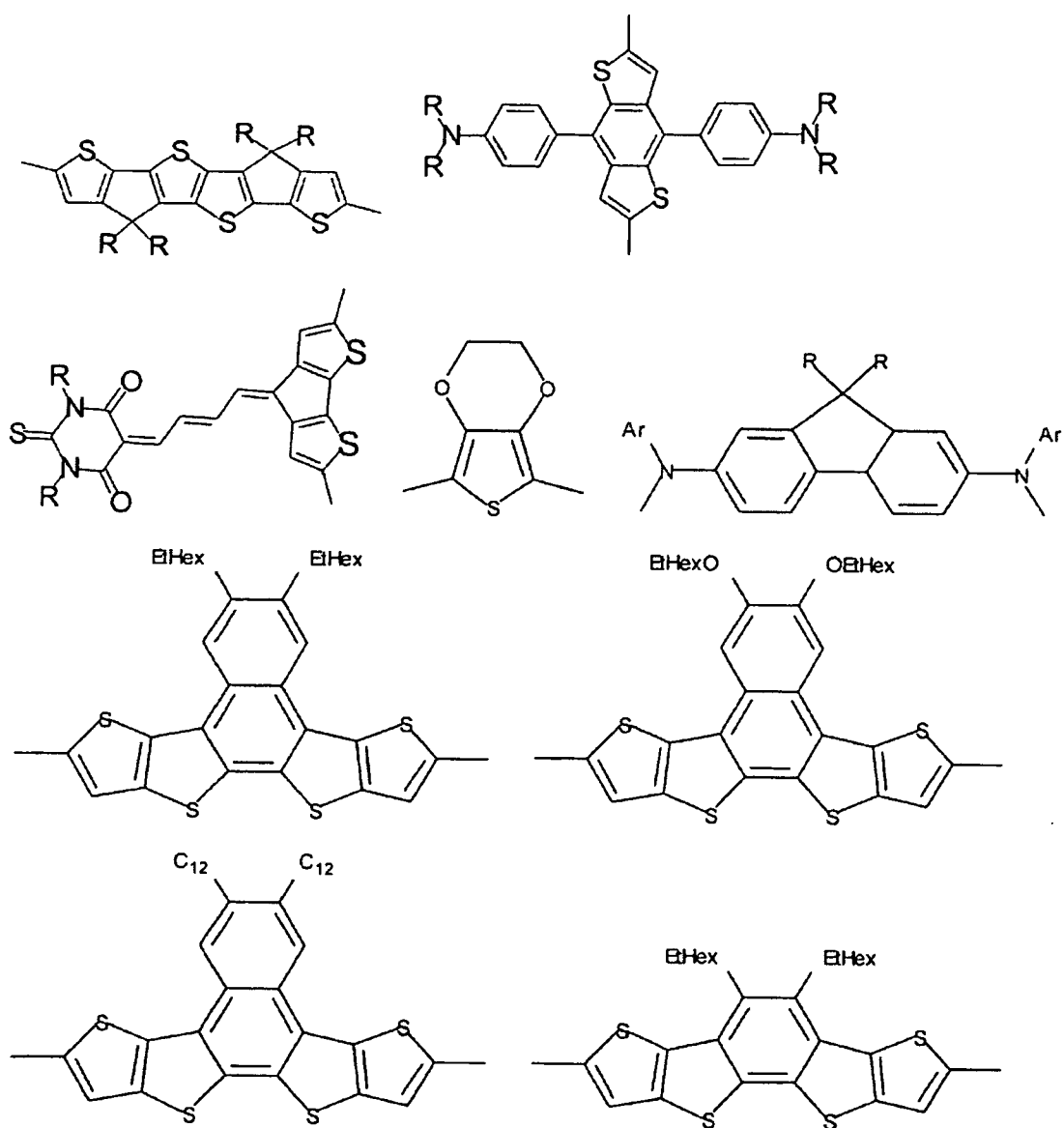


圖1 (續)

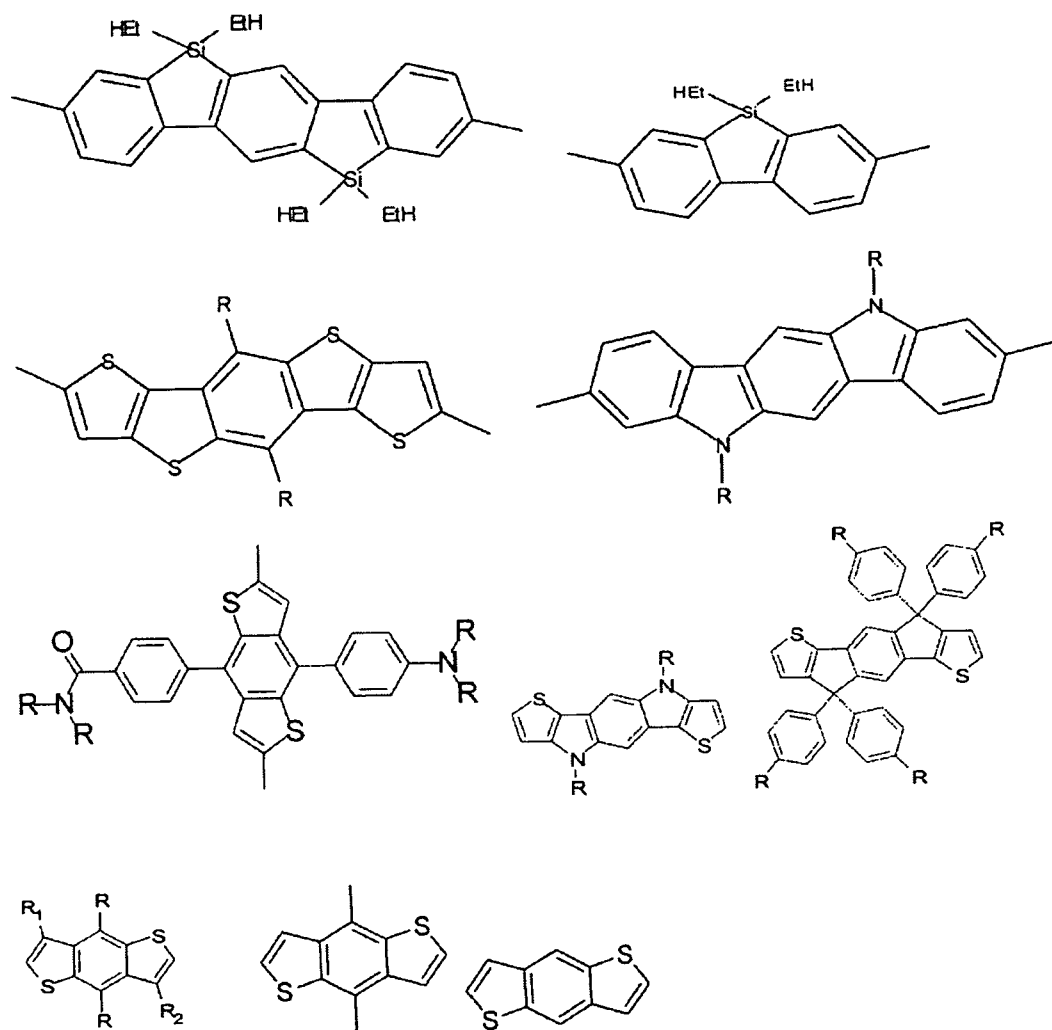


圖1 (續)

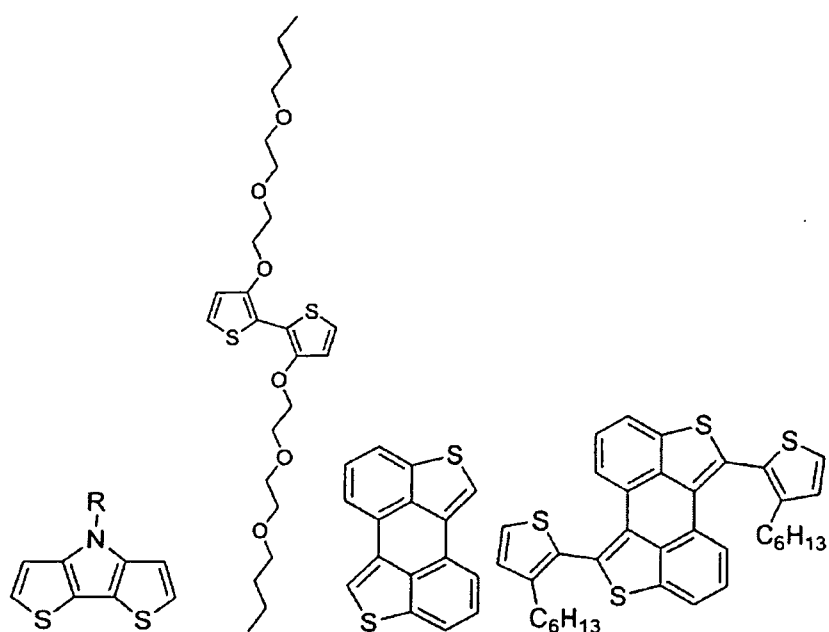


圖1 (續)

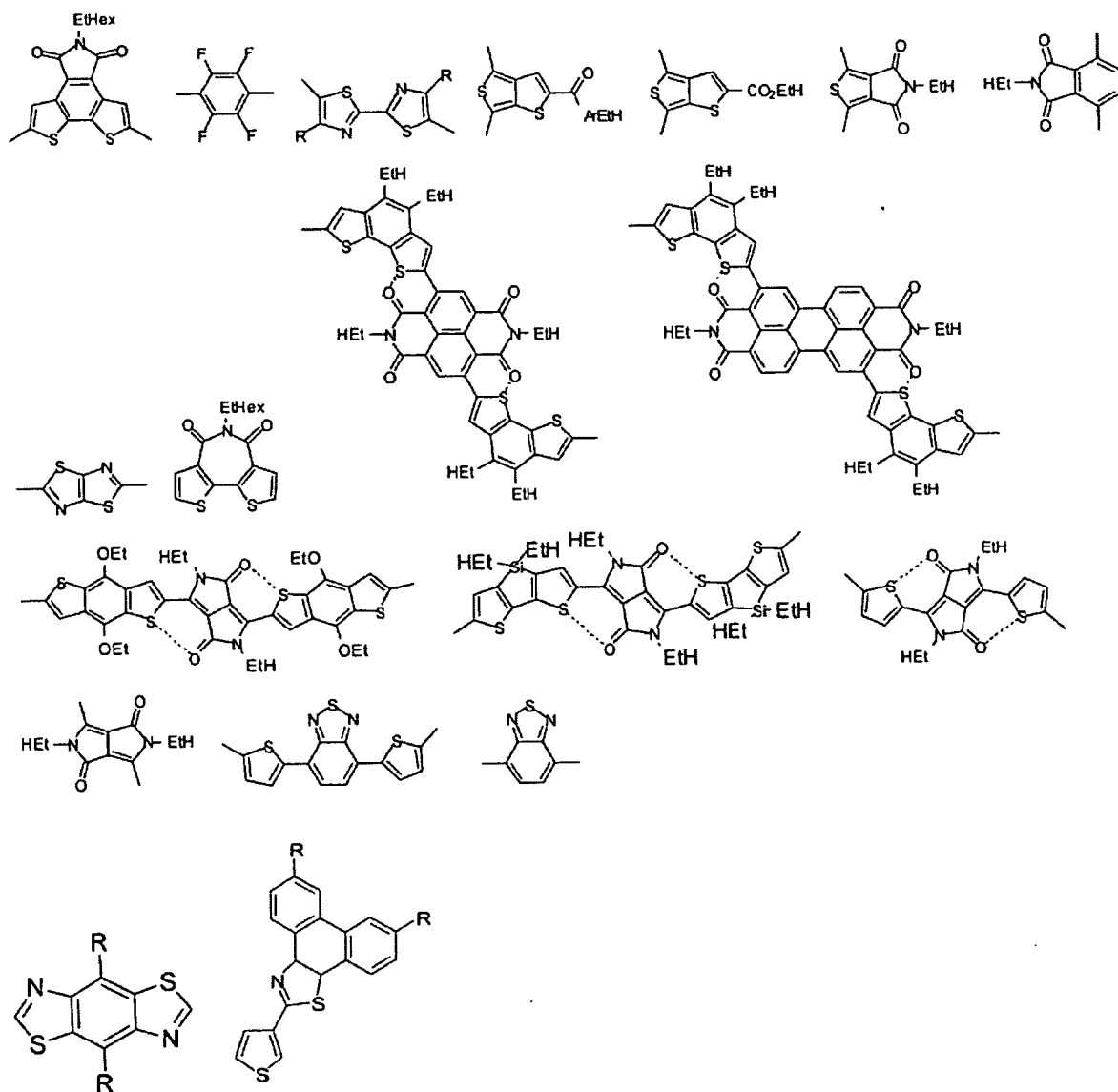


圖2

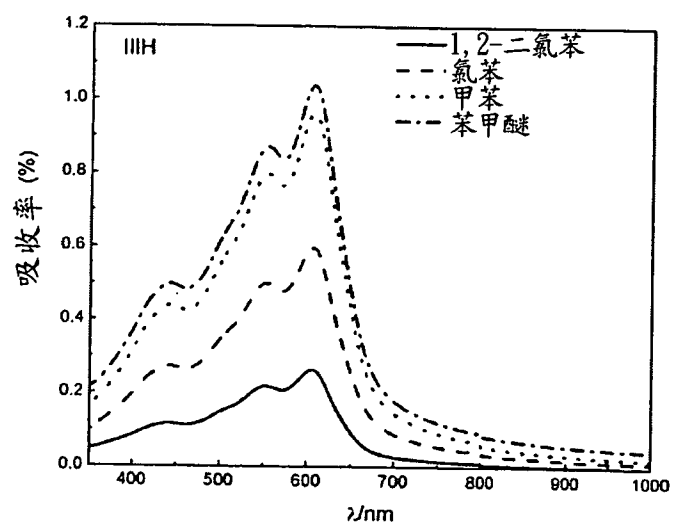


圖3

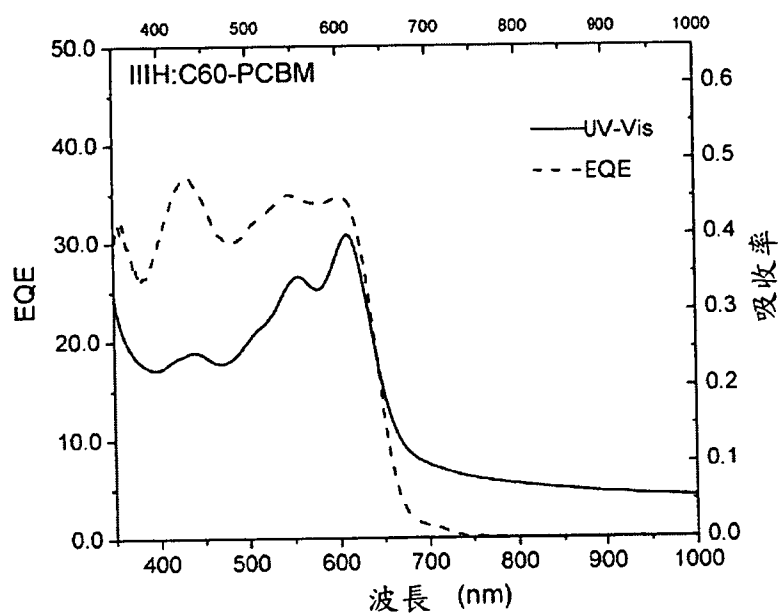


圖4

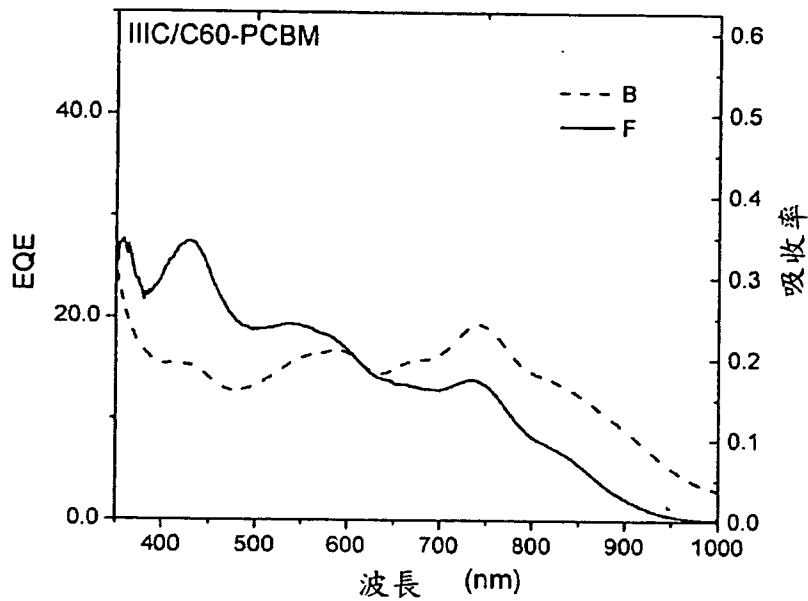


圖5

(左)；

(右)。

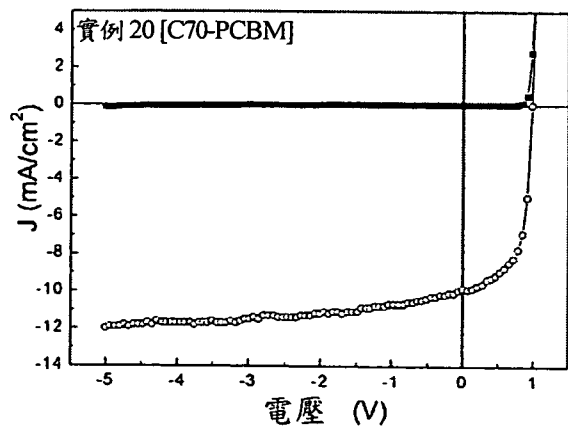


圖6A

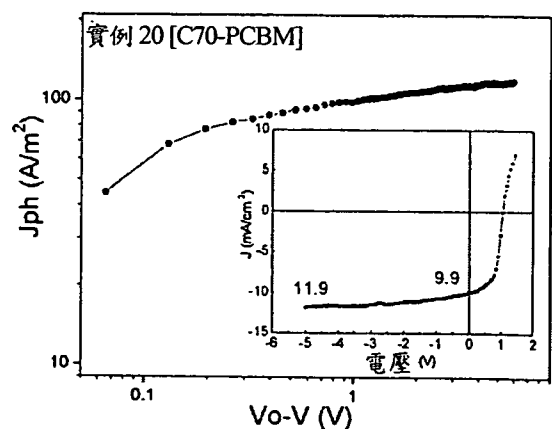


圖6B

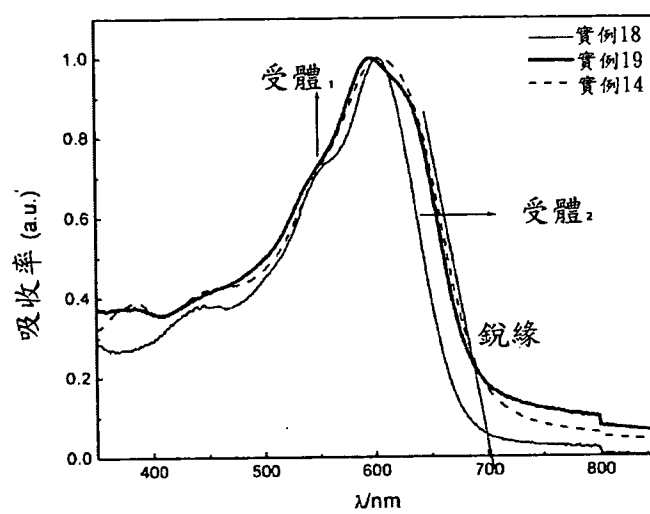


圖 7

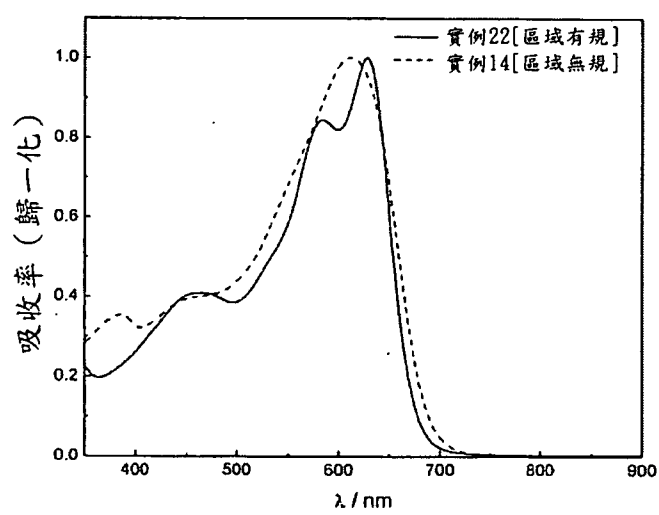


圖8