



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114585627 A

(43) 申请公布日 2022. 06. 03

(21) 申请号 202080071756.9

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

(22) 申请日 2020.10.23

专利代理师 王海宁

(30) 优先权数据

19205205.8 2019.10.24 EP

2011800.6 2020.07.29 GB

(51) Int.Cl.

G07D 495/14 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.04.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2020/052685 2020.10.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/079140 EN 2021.04.29

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 K·坎姆特卡尔

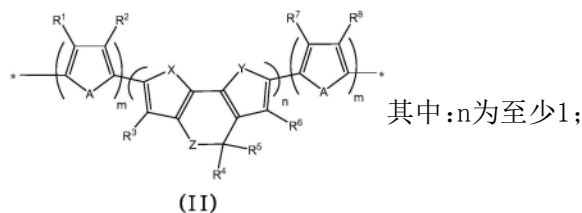
权利要求书2页 说明书33页 附图2页

(54) 发明名称

用于异质结有机太阳能电池的基于苯氧基吡嗪核心的分子材料

(57) 摘要

包含电子受主材料和电子施主材料的组合物,其中所述电子受主材料是式(I)的化合物: EAG-EDG-EAG(I),其中每个EAG是受电子基团并且EDG是式(II)的基团:



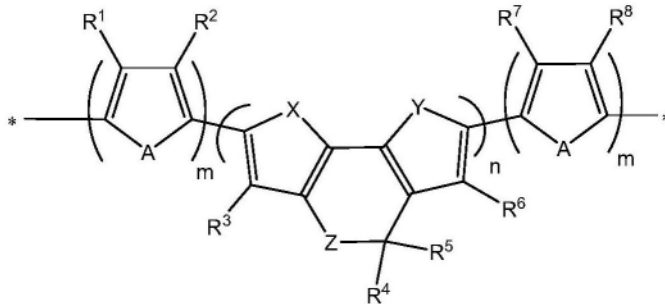
每个m独立地是0或至少1;每个X、Y和A独立地为O、S或Se;如果n大于1,则Z在每次出现时独立地为O、S、C=O或NR⁹,其中R⁹为H或取代基;并且R¹-R⁸各自独立地选自H或取代基。所述组合物可用作有机光检测器的光敏有机层。

1. 包含电子受主材料和电子施主材料的组合物,其中所述电子受主材料是式(I)的化合物:

EAG-EDG-EAG

(I)

其中每个EAG是受电子基团并且EDG是式(II)的基团:



(II)

其中:

n为至少1;

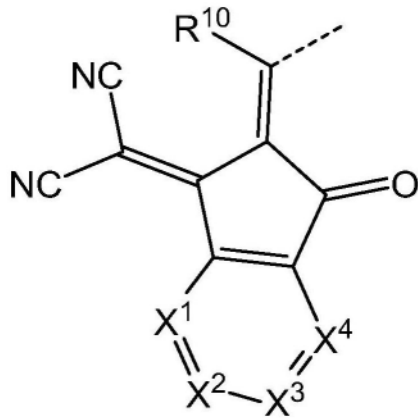
每个m独立地是0或至少1;

每个X、Y和A独立地为O、S或Se;

如果n大于1,则Z在每次出现时独立地为O、S、C=O或NR⁹,其中R⁹为H或取代基;并且R¹-R⁸各自独立地选自H或取代基。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中每个*直接与EAG的非环碳-碳双键结合。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中每个EAG是式(V)的基团:



(V)

其中:

R¹⁰在每次出现时是H或选自以下的取代基:C₁₋₁₂烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以用O、S、COO或CO替换,并且该烷基的一个或多个H原子可以用F替换;和芳族基团Ar²,该芳族基团是未取代的或者取代有选自F和C₁₋₁₂烷基的一个或多个取代基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以用O、S、COO或CO替换;

----表示到EDG的*的连接位置;以及

每个X¹-X⁴独立地为CR¹²或N,其中R¹²在每次出现时是H或选自C₁₋₂₀烃基和吸电子基团的

取代基。

4. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,其中每个m是0或1。
5. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,其中X和Y各自为S。
6. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,其中Z是O或NR⁹。
7. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,其中至少一个m为至少1并且所述或每个A为S。
8. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,其中R¹-R⁸各自独立地选自于由如下构成的组:
H;
直链、支化或环状的C₁₋₂₀烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以用O、S、NR¹²、CO或COO替换,并且其中该C₁₋₂₀烷基的一个或多个H原子可以用F替换;以及
式-(Ak)_u-(Ar¹)_v的基团,其中Ak为C₁₋₁₂亚烷基链,其中一个或多个C原子可以用O、S、CO或COO替换;u为0或1;Ar¹在每次出现时独立地是芳族或杂芳族基团,所述芳族或杂芳族基团是未取代的或者取代有一个或多个取代基;并且v为至少1。
9. 根据前述权利要求任一项所述的组合物,其中n为至少2。
10. 一种配制物,其包含溶解或分散在一种或多种溶剂中的根据前述权利要求任一项的组合物。
11. 一种有机光响应器件,其包括:阳极;阴极;以及设置在所述阳极和阴极之间的光敏有机层,其中所述光敏有机层包含根据前述权利要求任一项所述的组合物。
12. 根据权利要求11所述的有机光响应器件,其中所述光响应器件是有机光检测器。
13. 形成根据权利要求11或12所述的有机光响应器件的方法,该方法包括在阳极和阴极之一的上方形成所述光敏有机层,并且在所述光敏有机层上方形成阳极和阴极中的另一个,其中光敏有机层的形成包括沉积配制物,所述配制物包含溶解或分散在一种或多种溶剂中的组合物。
14. 一种光传感器,其包含光源和根据权利要求12所述的有机光检测器,所述有机光检测器被配置为检测从所述光源发射的光。
15. 根据权利要求14所述的光传感器,其中所述光源发射具有大于750nm的峰值波长的光,和/或其中所述有机光检测器被配置为按以下一种或多种方式检测从光源发射的光:从光源发射的光的吸收、反射和下变频。
16. 一种确定目标物质在样品中的存在和/或浓度的方法,该方法包括照射所述样品以及测量根据权利要求12所述的有机光检测器的响应。

用于异质结有机太阳能电池的基于苯氧基吡嗪核心的分子材料

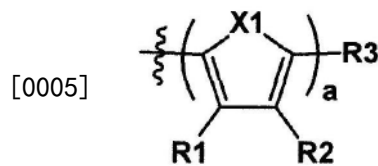
背景技术

[0001] 本公开的实施方案涉及适用于有机光响应器件的材料以及包含所述材料的器件。

[0002] 有机光伏器件和有机光检测器 (OPD) 是已知的。

[0003] EP3064500公开了具有化学式1作为末端单元的某些分子以及它们在太阳能电池中的用途：

[0004] [化学式1]



[0006] 其中X1是CRR'、NR、O、SiRR'、PR、S、GeRR' Se或Te。

[0007] Jung等人“A Small Molecule Composed of Dithienopyran and Diketopyrrolopyrrole as Versatile Electron Donor Compatible with Both Fullerene and Nonfullerene Electron Acceptors for High Performance Organic Solar Cells”, Chem. Mater. 2015, 27, 13, 4865-4870公开了由二噻吩并吡喃和二酮基吡咯并吡咯构成的化合物DTP-DPP。

[0008] Chu等人“Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyran-containing organic D- π -A sensitizers for dye-sensitized solar cells”公开了包含二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]吡喃的D- π -A敏化剂,以及含有这些敏化剂的染料敏化太阳能电池。

[0009] 发明概述

[0010] 下面阐述本文公开的某些实施方案的方面的概述。应当理解,呈现这些方面仅仅是为了向读者提供这些实施方案的简要概述,并且这些方面并不意图限制本公开的范围。实际上,本公开可以涵盖可能未被阐述的多个方面和/或方面的组合。

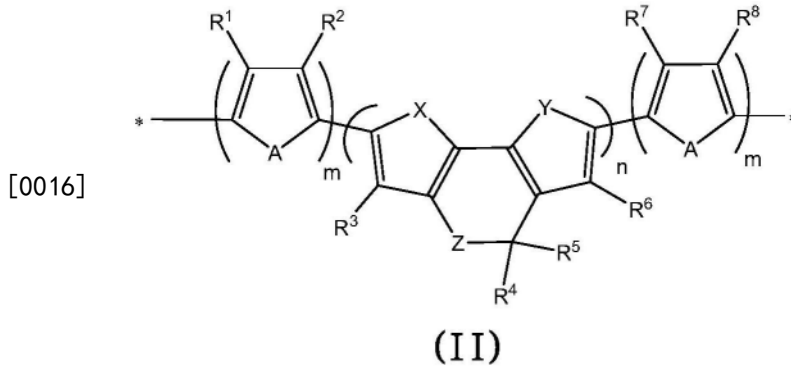
[0011] 根据一些实施方案,本公开提供了含有电子受主材料和电子施主材料的组合物。

[0012] 电子受主材料是式(I)的化合物:

[0013] EAG-EDG-EAG

[0014] (I)

[0015] 其中每个EAG是受电子基团并且EDG是式(II)的基团:



[0017] 其中：

[0018] n为至少1；

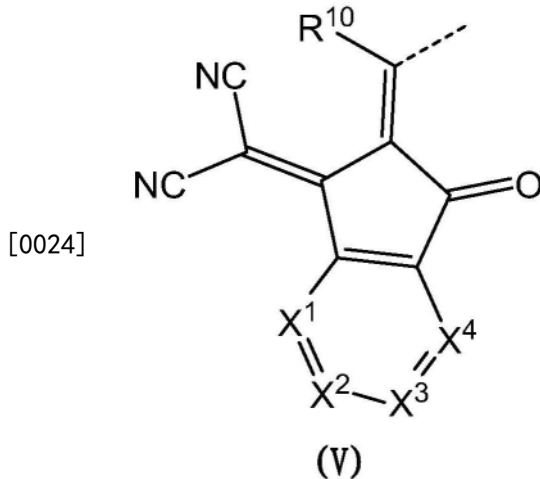
[0019] 每个m独立地是0或至少1；

[0020] 每个X、Y和A独立地为O、S或Se；

[0021] 如果n大于1，则Z在每次出现时独立地为O、S、C=O或NR⁹，其中R⁹为H或取代基；

[0022] R¹-R⁸各自独立地选自H或取代基。

[0023] 任选地，每个EAG是下式 (V) 的基团：



[0025] 其中：

[0026] R¹⁰在每次出现时是H或选自以下的取代基：C₁₋₁₂烷基，其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以用O、S、COO或CO替换，并且该烷基的一个或多个H原子可以用F替换；和芳族基团Ar²，该芳族基团是未取代的或者取代有选自F和C₁₋₁₂烷基的一个或多个取代基，其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以用O、S、COO或CO替换；

[0027] ----表示到EDG的*的连接位置；以及

[0028] 每个X¹-X⁴独立地为CR¹²或N，其中R¹²在每次出现时是H或选自C₁₋₂₀烃基和吸电子基团的取代基。

[0029] 任选地，至少一个R¹²是选自F、Br、Cl和CN的吸电子基团。

[0030] 任选地，每个m是0或1。

[0031] 任选地，X和Y各自为S。

[0032] 任选地，Z是O或NR⁹。

[0033] 任选地，至少一个m为至少1，并且所述或每个A为S。

[0034] 任选地, R^1 - R^8 各自独立地选自于由如下构成的组:

[0035] H;

[0036] 直链、支化或环状的 C_{1-20} 烷基, 其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以用O、S、 NR^{12} 、CO或COO替换, 并且其中该 C_{1-20} 烷基的一个或多个H原子可以用F替换; 以及

[0037] 式-(Ak) u -(Ar¹) v 的基团, 其中Ak为 C_{1-12} 亚烷基链, 其中一个或多个C原子可以用O、S、CO或COO替换; u 为0或1; Ar¹在每次出现时独立地是芳族或杂芳族基团, 所述芳族或杂芳族基团是未取代的或者取代有一个或多个取代基; 并且 v 为至少1。

[0038] 任选地, 每个*直接与EAG的非环碳-碳双键结合。

[0039] 根据一些实施方案, 本公开提供一种有机光响应器件, 其包括: 阳极; 阴极; 以及设置在所述阳极和阴极之间的光敏有机层。所述光敏有机层包含如本文所述的组合物。

[0040] 任选地, 所述光响应器件是有机光检测器。

[0041] 根据一些实施方案, 本公开提供了形成如本文所述的有机光响应器件的方法, 其中在阳极和阴极之一的上方形成光敏有机层, 并且在所述光敏有机层上方形成阳极和阴极中的另一个。

[0042] 任选地, 光敏有机层的形成包括沉积配制物, 所述配制物包含溶解或分散在一种或多种溶剂中的组合物。

[0043] 根据一些实施方案, 本公开提供一种传感器, 其具有光源和如本文所述的有机光响应器件, 所述有机光响应器件被配置为检测从所述光源发射的光。

[0044] 任选地, 所述光源发射具有大于750nm的峰值波长的光。

[0045] 任选地, 所述有机光检测器被配置为按以下一种或多种方式检测从光源发射的光: 从光源发射的光的吸收、反射和下变频。

[0046] 根据一些实施方案, 提供了一种确定目标物质在样品中的存在和/或浓度的方法, 该方法包括照射所述样品以及测量如本文所述的有机光检测器的响应。所述有机光检测器可以是本文所述传感器的一部分。

附图说明

[0047] 所公开的技术和附图描述了所公开的技术的一些实施方式。

[0048] 图1示出了根据一些实施方案的有机光响应器件; 以及

[0049] 图2示出了根据本公开实施方案的材料和比较材料的吸收光谱。

[0050] 附图未按比例绘制并且具有各种视角和角度。附图是一些实施方案和示例。另外, 出于讨论所公开技术的一些实施方案的目的, 一些部件和/或操作可以被分成不同的块或结合成单个块。此外, 尽管该技术可以进行各种修改和替代形式, 但是在附图中通过示例的方式示出了具体的实施方案, 并且在下面对所述具体实施方案进行详细描述。然而, 本发明并不意图将技术限于所描述的特定实施方式。相反, 该技术旨在覆盖落入由所附权利要求书限定的技术范围内的所有修改、等同形式和替代形式。

具体实施方式

[0051] 除非上下文清楚地另外要求, 否则在整个说明书和权利要求书中, 词语“包括”、“包含”等应被解释为包含性意义, 而不是排他性或穷举性含义; 也就是说, 为“包括但不限于

于”的意义。另外,当在本申请中使用,词语“本文”、“上文”,“下文”和类似含义的词语是指本申请整体,而不是本申请的任何特定部分。在上下文允许的情况下,详细描述中的使用单数或复数的词语也可以分别包括复数或单数。涉及两个或更多个项目的列表中的词语“或”涵盖该单词的所有以下解释:列表中的任何项目、列表中的所有项目以及列表中项目的任何组合。当在本申请中使用,提到一层在另一层“上方”意指所述层可以直接接触或者可以存在一个或多个居间层。当在本申请中使用,提到一层在另一层“上”意指所述层直接接触。对特定原子的提及包括该原子的任何同位素,除非另有明确说明。

[0052] 本文提供的技术的教导可以应用于其它系统,不一定是下面描述的系统。可以将下面描述的各个实施例的要素和动作进行组合以提供该技术的其它实施方式。该技术的一些替代实施方式不仅可以包括下文提到的那些实施方式的额外要素,而且可以包括更少的要素。

[0053] 可以根据以下详细描述对该技术进行这些和其它改变。尽管说明书描述了该技术的某些实施例,并且描述了所考虑的最佳模式,但是无论该描述有多么详细,该技术都可以按许多方式来实践。如上文所述,在描述该技术的某些特征或方面时使用的特定术语不应被认为暗示该术语在本文中被重新定义为限于与该术语相关联的技术的任何具体的特性、特征或方面。通常,不应将以下权利要求书中使用的术语解释为将该技术限制为说明书中公开的具体实例,除非详细描述章节明确定义了这些术语。因此,该技术的实际范围不仅涵盖所公开的实例,而且还包括实践或实施权利要求书下的技术的所有等效方式。

[0054] 为了减少权利要求的数目,以下以某些权利要求的形式呈现该技术的某些方面,但是申请人以任何数目的权利要求形式考虑该技术的各个方面。

[0055] 在下面的描述中,出于解释的目的,阐述了许多具体细节以便提供对所公开技术的实施方式的透彻理解。然而,本领域技术人员将清楚可以在没有这些具体细节中的一些的情况下实践所公开技术的实施方案。

[0056] 本发明人已经发现,式(I)的化合物可用作有机光响应器件中使用的施主-受主系统中的受主,所述有机光响应器件是例如光伏器件,如太阳能电池或有机光检测器。

[0057] 可以根据要吸收的光的期望波长来选择式(I)中的n。可见区域(例如约400-750nm)中的光吸收是优选的,其中n为1。

[0058] 该化合物可以吸收长波长的光,例如大于约750nm,特别是在n为至少2的情形中,使它们适合用在有机光检测器中用于检测近红外范围内的光。

[0059] 图1示出了根据本公开一些实施方案的有机光响应器件。该有机光响应器件包含阴极103、阳极107以及设置在阳极和阴极之间的本体异质结层105。该有机光响应器件可以被支承在基底101上,任选为玻璃或塑料基底。

[0060] 图1示出了一种布置,其中阴极被设置在基底和阳极之间。在其它实施方案中,阳极可被设置在阴极和基底之间。

[0061] 所述本体异质结层包含一种或多种电子受主和至少一种电子施主的混合物,所述电子受主包括至少一种式(I)的电子受主。任选地,所述本体异质结层由所述一种或多种电子施主以及所述一种或多种电子受主组成。

[0062] 在一些实施方案中,所述本体异质结层包含式(I)的电子受主和一种或多种其它电子受主。其它电子受主可选自富勒烯受主和非富勒烯受主。例如Cheng等人“Next-

generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors”, Nature Photonics volume 12, pages 131-142 (2018) 中描述了非富勒烯受主, 通过引用将其内容并入本文, 并且其包括但不限于PDI、ITIC、ITIC、IEICO及其衍生物, 例如其氟化衍生物, 例如ITIC-4F和IEICO-4F。示例性的富勒烯电子受主材料是C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈和C₈₄富勒烯或其衍生物, 包括但不限于PCBM型富勒烯衍生物(包括苯基-C61-丁酸甲基酯(C₆₀PCBM)、TCBM型富勒烯衍生物(例如甲苯基-C61-丁酸甲基酯(C₆₀TCBM)) 和ThCBM型富勒烯衍生物(例如噻吩基-C61-丁酸甲基酯(C₆₀ThCBM))。

[0063] 在一些实施方案中, 所述本体异质结层由单一电子受主和单一电子施主组成。阳极和阴极中的每一个可以独立地是单一导电层或者可以包括多个层。

[0064] 有机光响应器件可以包含除图1所示的阳极、阴极和本体异质结层以外的层。在一些实施方案中, 在阳极与本体异质结层之间设置空穴传输层。在一些实施方案中, 在阴极与本体异质结层之间设置电子传输层。在一些实施方案中, 在本体异质结层与阳极之间和/或在本体异质结层与阴极之间设置功函数调节层。

[0065] 在有机光响应器件是有机光检测器(OPD)的情形中, 其可提供在连接到用于向该器件施加反向偏压的电压源和/或配置为测量光电流的器件的电路中。施加到光检测器的电压可以是可变的。在一些实施方案中, 在使用时可以使光检测器连续地偏置。

[0066] 在一些实施方案中, 光检测器系统包含多个如本文所述的光检测器, 诸如相机的图像传感器。

[0067] 在一些实施方案中, 传感器可包含如本文所述的OPD和光源, 其中所述OPD被配置为接收从所述光源发射的光。

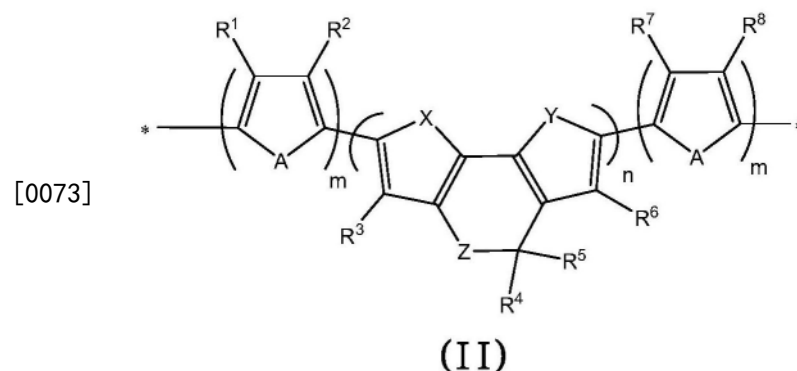
[0068] 在一些实施方案中, 来自光源的光在到达OPD之前可以改变或可以不改变。例如, 在光到达OPD之前其可以被反射、过滤、下变频或上变频。

[0069] 本体异质结层可包含式(I)的电子受主(n型)化合物:

[0070] EAG-EDG-EAG

[0071] (I)

[0072] 其中EAG是受电子基团并且EDG是式(II)的给电子基团:



[0074] 其中:

[0075] n为至少1;

[0076] 每个m独立地是0或至少1;

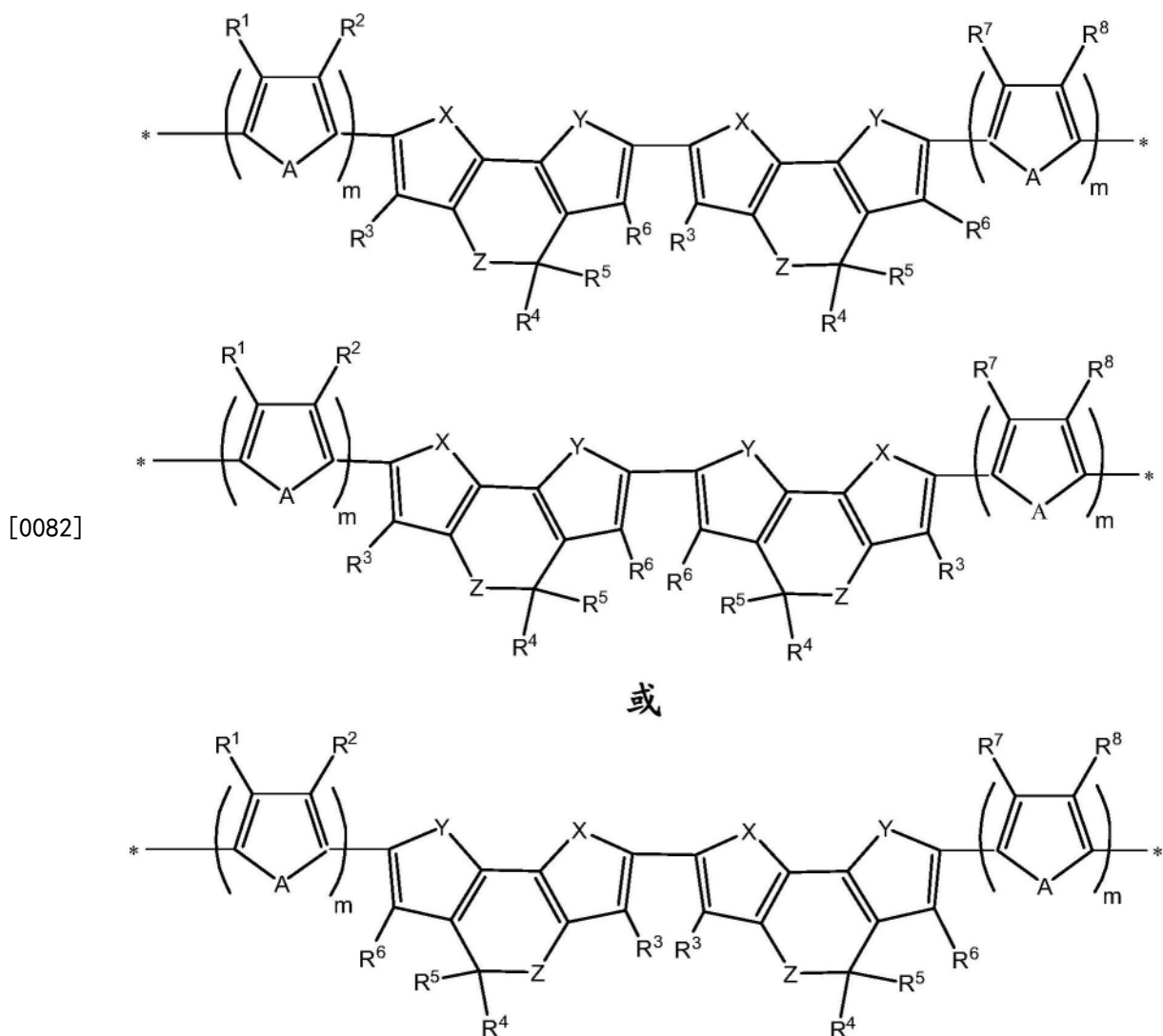
[0077] 每个X、Y和A独立地为O、S或Se;

[0078] 如果n大于1, 则Z在每次出现时独立地为O、S或NR⁹, 其中R⁹为H或取代基; 和

[0079] R^1 和 R^8 各自独立地为H或取代基。

[0080] n 优选为1、2或3。

[0081] 在 n 大于1的情形中, n 个基团可以以任何取向连接。例如,在 $n=2$ 的情形中,式(II)的基团可以是下列任何:



[0083] 在 n 大于1的情形中, X 、 Y 、 Z 和 R^3 - R^6 在每次出现时独立地可以相同或不同。

[0084] EAG具有比EDG更深(即更远离真空)的LUMO能级,优选地更深至少1eV。可以通过对EAG-H和H-EDG-H的LUMO能级进行建模来确定EAG和EDG的LUMO能级,即通过用与氢原子的键替换EAG和EDG之间的键。可以使用具有B3LYP(功能)和LACVP*(基组)的Gaussian09利用来自Gaussian的Gaussian09软件来进行建模。

[0085] 每个 m 优选为0或1。每个 m 优选相同。

[0086] X 和 Y 各自优选为S。

[0087] Z 优选为0或 NR^9 。其中 Z 为 NR^9 的式(I)化合物的吸收峰可以在比 Z 为0的化合物更长的波长处。

[0088] 任选地, R^9 是 C_{1-20} 烷基,例如 C_{1-20} 烷基或 C_{6-14} 芳族基团,例如苯基,其是未取代的或者取代有一个或多个 C_{1-12} 烷基。

[0089] 当存在时,每个A优选为S。

[0090] 任选地, R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 和 R^8 各自独立地选自:

[0091] H;

[0092] 直链、支化或环状的 C_{1-20} 烷基, 其中一个或多个不相邻的非末端C原子可被O、S、 NR^{12} 、CO或COO替换, 并且其中该 C_{1-20} 烷基的一个或多个H原子可以用F替换; 和

[0093] 式-(Ak) u -(Ar¹) v 的基团, 其中Ak是 C_{1-12} 亚烷基链, 其中一个或多个C原子可以被O、S、CO或COO替换; u 是0或1; Ar¹在每次出现时独立地是芳族或杂芳族基团, 该芳族或杂芳族基团是未取代的或者取代有一个或多个取代基; 并且 v 为至少1, 任选为1、2或3。

[0094] 如本文所用的, 烷基的“非末端”C原子是指除了直链(正烷基)的甲基C原子或支化烷基链的甲基C原子以外的烷基的C原子。

[0095] Ar¹优选为苯基。

[0096] 当存在时, Ar¹的取代基可以是取代基 R^{11} , 在每次出现时该取代基 R^{11} 独立地选自 C_{1-20} 烷基, 其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以被O、S、 NR^9 、CO或COO替换, 并且该 C_{1-20} 烷基的一个或多个H原子可以用F替换。

[0097] R^3 和 R^6 可以各自独立地选自: 上文关于 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 和 R^8 所述的基团; 以及式-B(R^{14}) $_2$ 的基团, 其中 R^{14} 在每次出现时是取代基, 任选为 C_{1-20} 烃基。在 $m=0$ 的情形中, -B(R^{14}) $_2$ 的B原子可以与相邻的受电子基团的芳族N原子形成配价键。

[0098] 优选地, R^1 和 R^8 (当存在时)各自为H。

[0099] 优选地, R^2 和 R^7 (当存在时)各自是取代基, 优选 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基。

[0100] 优选地, R^3 是H。

[0101] 优选地, R^6 是H。

[0102] 优选地, R^4 和 R^5 各自是取代基, 更优选为选自以下的取代基: C_{1-20} 烷基; 未取代的苯基; 和取代有一个或多个取代基的苯基, 任选地取代有一个或多个 C_{1-12} 烷基或 C_{1-12} 烷氧基。

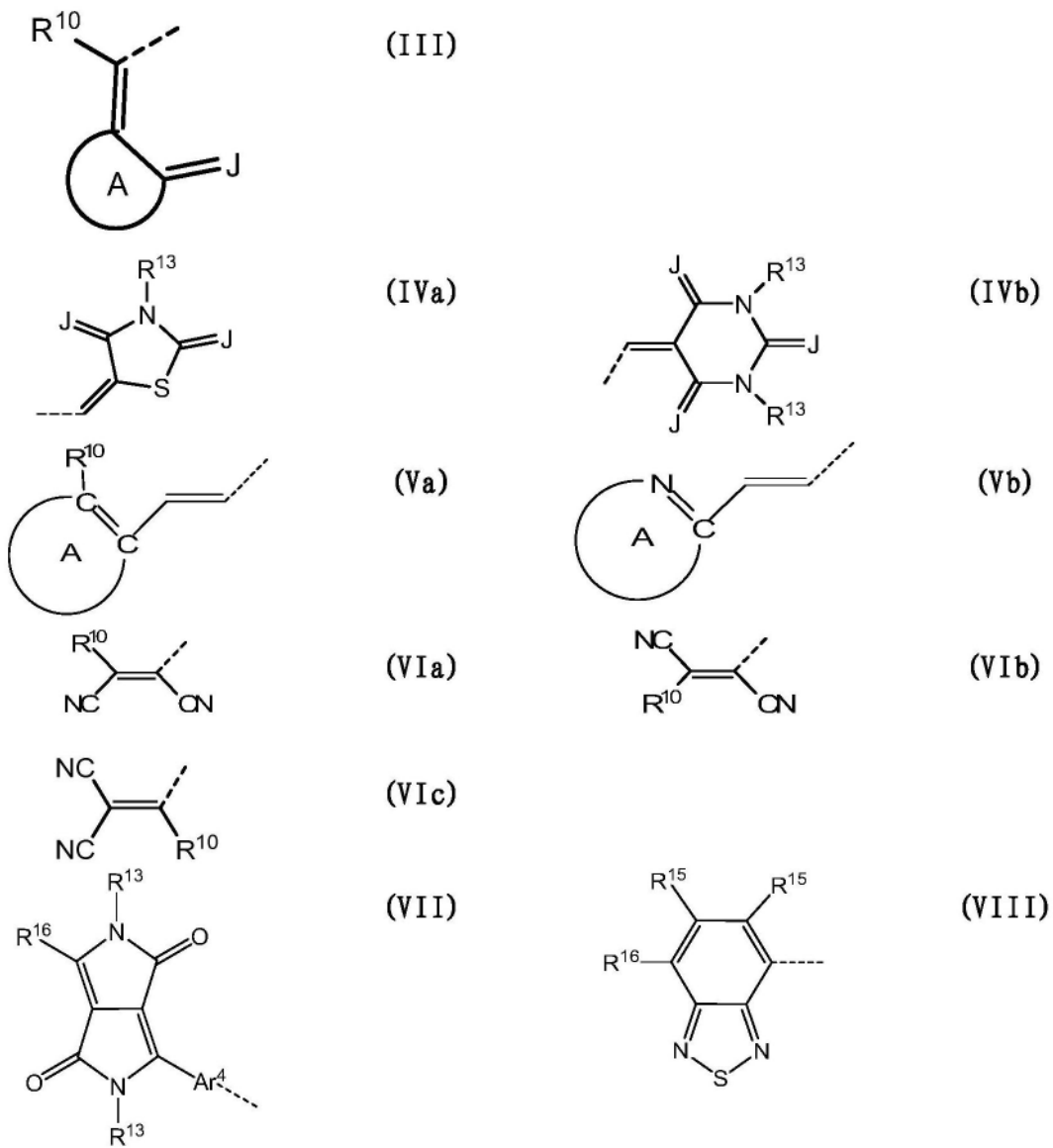
[0103] 任选地, 每个*直接与EAG的非环碳碳双键结合。

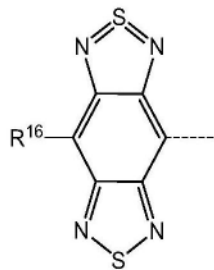
[0104] 本文所用的“非环碳碳双键”意指碳碳双键, 其中该双键的两个碳原子不是同一环的环原子。在一些优选的实施方案中, 所述双键的碳原子之一是环碳原子, 而另一个碳原子不是环碳原子。

[0105] 所述EAG可以相同或不同, 优选相同。

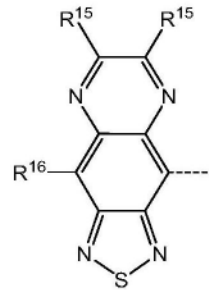
[0106] 任选地, 每个EAG选自式(III) - (XV):

[0107]

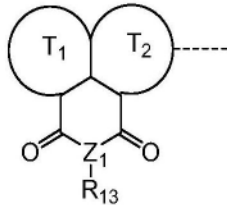




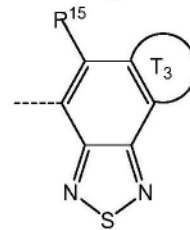
(IX)



(X)

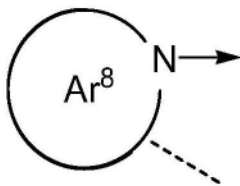


(XI)

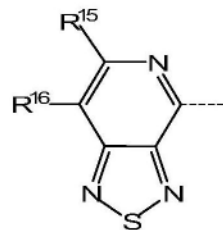


(XII)

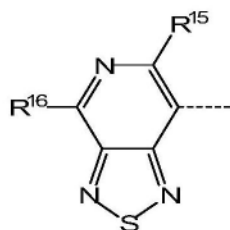
[0108]



(XIII)



(XIV)



(XV)

[0109] A是5元或6元环,其是未取代的或取代有一个或多个取代基,并且其可以稠合到一个或多个另外的环。

[0110] R^{10} 是H或取代基,优选为选自以下的取代基: C_{1-12} 烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以用O、S、COO或CO替换,并且该烷基的一个或多个H原子可以用F替换;和芳族基团 Ar^2 ,任选为苯基,其是未取代的或者取代有一个或多个取代基,所述取代基选自F和 C_{1-12} 烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以用O、S、COO或CO替换。

[0111] 优选地, R^{10} 是H。

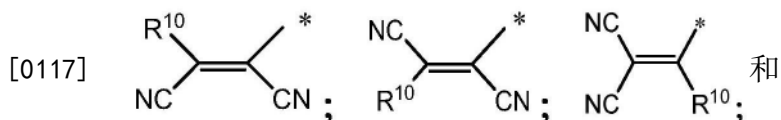
[0112] J为O或S。

[0113] R^{13} 在每次出现时是取代基,任选为 C_{1-12} 烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以用O、S、COO或CO替换,并且该烷基的一个或多个H原子可以用F替换。

[0114] R^{15} 在每次出现时独立地为:H;F; C_{1-12} 烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可用O、S、COO或CO替换,并且该烷基的一个或多个H原子可用F替换;或芳族基团 Ar^2 ,任选为苯基,其是未取代的或者取代有一个或多个取代基,所述取代基选自F和 C_{1-12} 烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以用O、S、COO或CO替换。

[0115] R^{16} 是取代基,优选为选自以下的取代基:

[0116] $-(Ar^3)_w$,其中 Ar^3 在每次出现时独立地是未取代的或者取代的芳基或杂芳基,优选噻吩,且w为1、2或3;



[0118] C_{1-12} 烷基, 其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以用O、S、COO或CO替换, 并且该烷基的一个或多个H原子可以用F替换。

[0119] Ar^4 是5元杂芳族基团, 优选噻吩或呋喃, 其是未取代的或者取代有一个或多个取代基。

[0120] Ar^3 和 Ar^4 的取代基(当存在时)任选地选自 C_{1-12} 烷基, 其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以用O、S、COO或CO替换, 并且该烷基的一个或多个H原子可以用F替换。

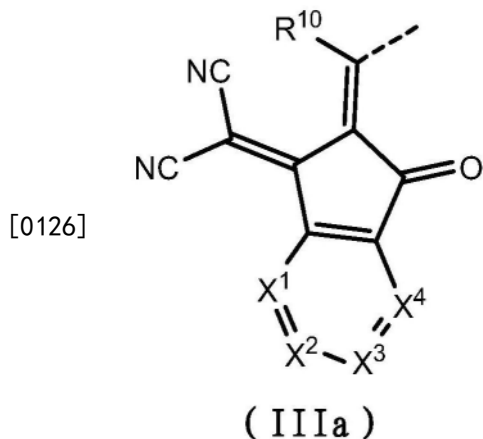
[0121] Z^1 是N或P。

[0122] T^1 、 T^2 和 T^3 各自独立地表示芳基或杂芳基环, 所述芳基或杂芳基环可以稠合到一个或多个另外的环。 T^1 、 T^2 和 T^3 的取代基(当存在时)任选地选自 R^{15} 的非H基团。

[0123] Ar^8 是稠合的杂芳族基团, 其是未取代的或者取代有一个或多个非H取代基 R^{10} 。

[0124] 式(III)的优选基团是式(IIIa)。

[0125] 优选地, 至少一个(更优选每个)EAG是式(IIIa)的基团:



[0127] 其中:

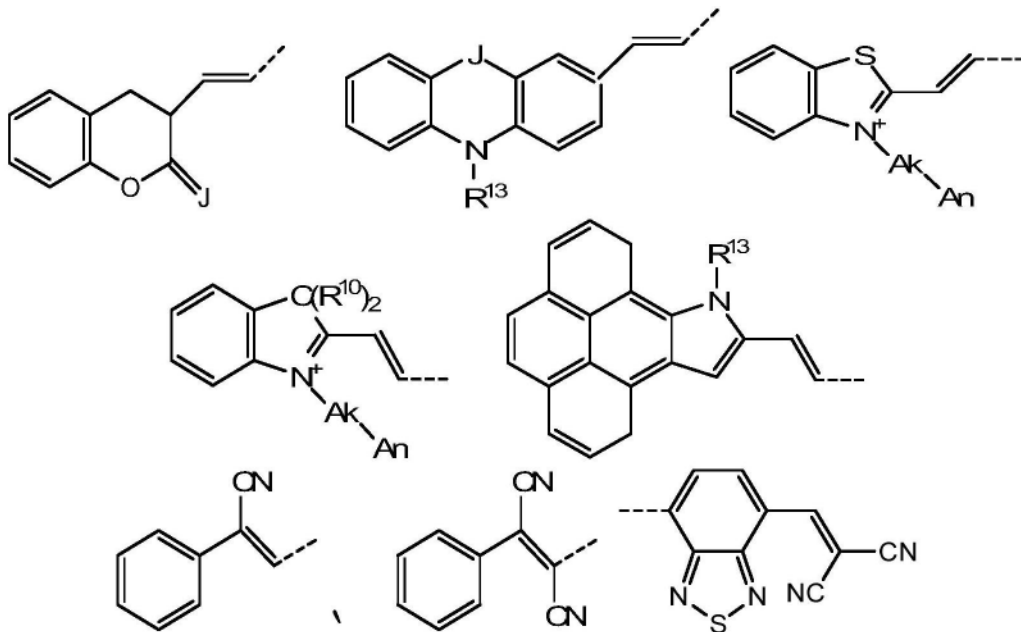
[0128] R^{10} 如上所述;

[0129] ---表示到EDG的*的连接位置; 以及

[0130] 每个 X^1 - X^4 独立地为 CR^{12} 或N, 其中 R^{12} 每次出现时是H或取代基, 该取代基选自 C_{1-20} 烷基和吸电子基团。任选地, 吸电子基团是F、Cl、Br或CN。

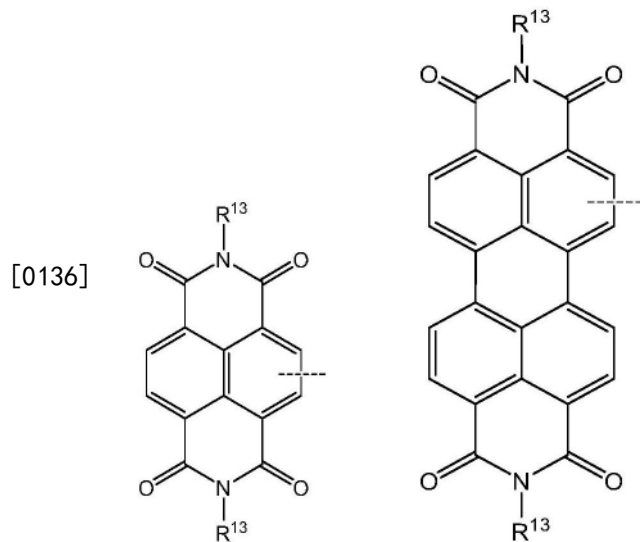
[0131] C_{1-20} 烷基 R^{12} 可选自: C_{1-20} 烷基; 未取代的苯基; 和取代有一个或多个 C_{1-12} 烷基的苯基。

[0132] 式(Va)或(Vb)的示例化合物包括:

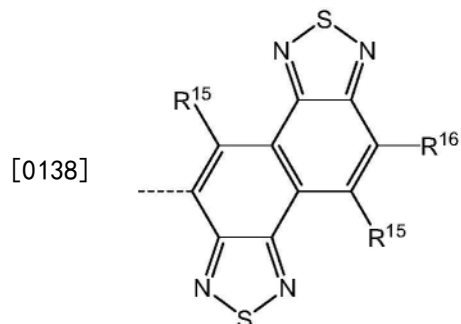


[0134] 其中Ak是 C_{1-12} 亚烷基链,其中一个或多个C原子可以被O、S、CO或COO替换;An是阴离子,任选为 $-SO_3^-$;并且每个苯环独立地是未取代的或者取代有一个或多个取代基,所述取代基选自关于 R^{10} 所述的取代基。

[0135] 式(XI)的示例性EAG是:



[0137] 式(XII)的示例性EAG基团是:



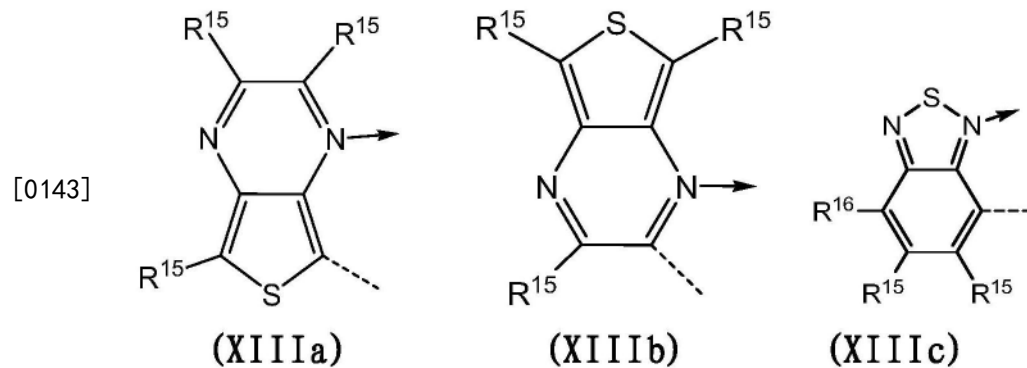
[0139] 在至少一个EAG是式(XIII)的基团的情形中,至少一个m是0; R^3 和 R^6 中的至少一个

是 $-B(R^{14})_2$, 其中 R^{14} 在每次出现时是取代基, 任选为 C_{1-20} 烷基; \rightarrow 是到 R^3 或 R^6 的 $-B(R^{14})_2$ 的硼原子的键; 并且 $---$ 是到 EDG 的键;

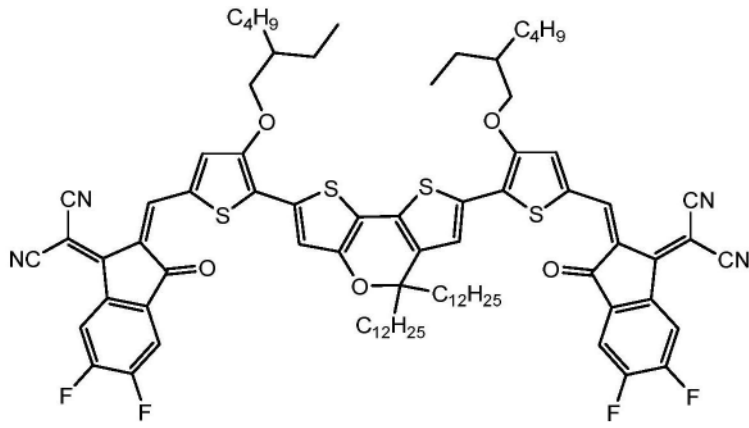
[0140] 任选地, R^{14} 选自: C_{1-12} 烷基; 未取代的苯基; 和取代有一个或多个 C_{1-12} 烷基的苯基。

[0141] EDG、EAG 以及 EDG 的 $B(R^{14})_2$ 取代基 R^3 或 R^6 可以连接在一起形成 5 元或 6 元环。

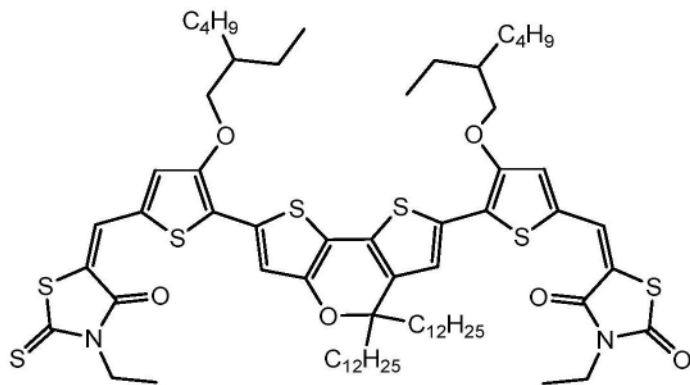
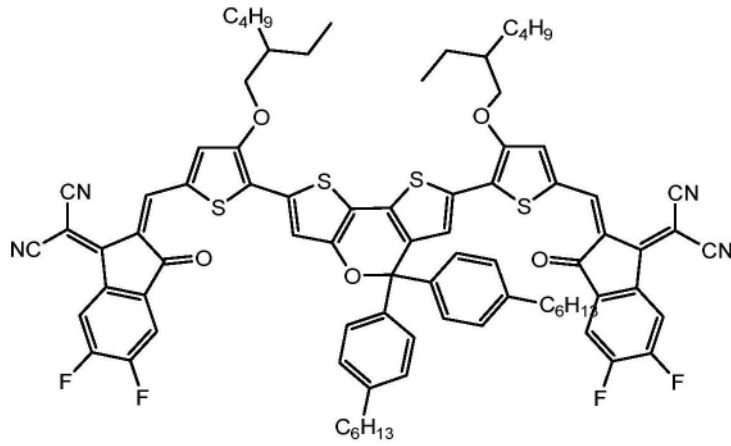
[0142] 在一些实施方案中, 式 (XIII) 的 EAG 选自式 (XIIIa)、(XIIIb) 和 (XIIIc):

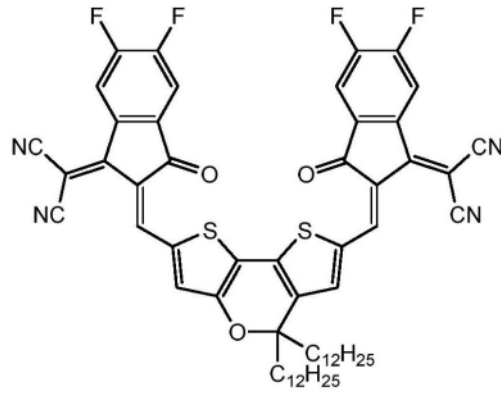
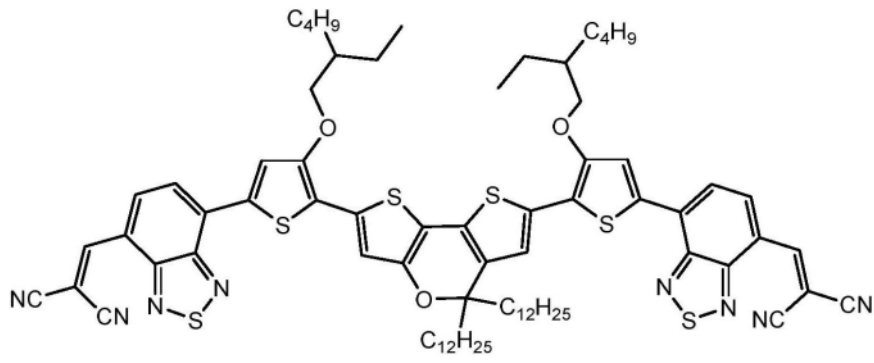


[0144] 示例性的式 (I) 化合物是:

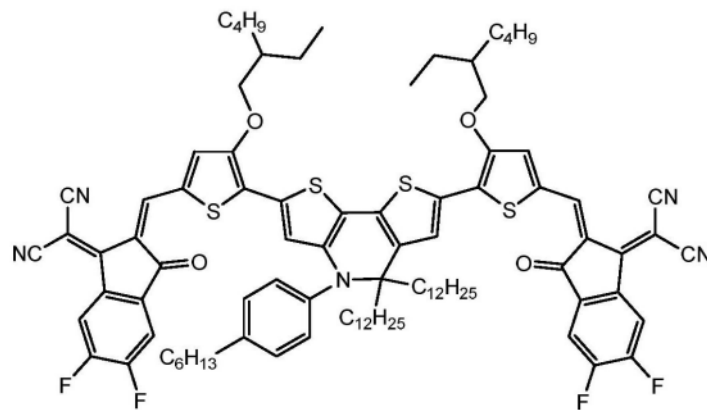
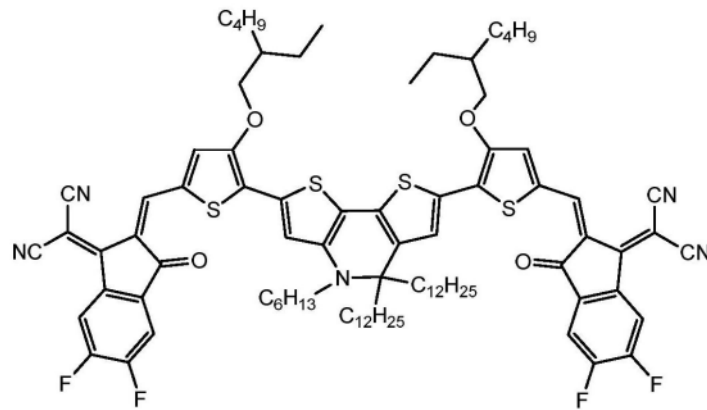


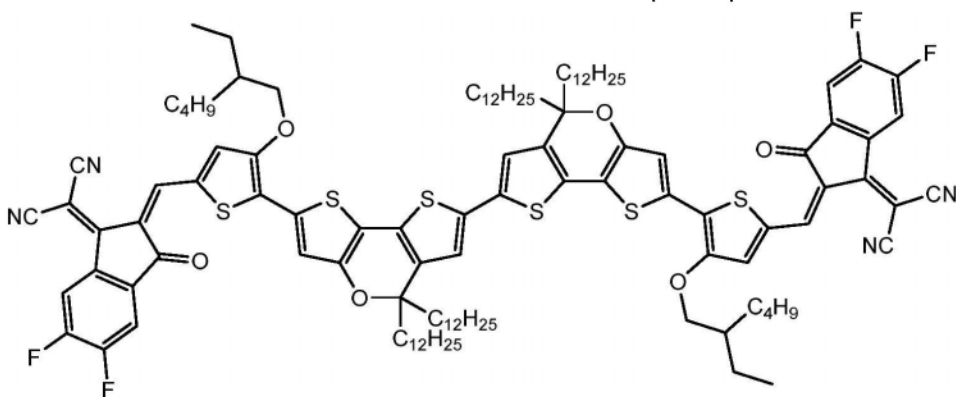
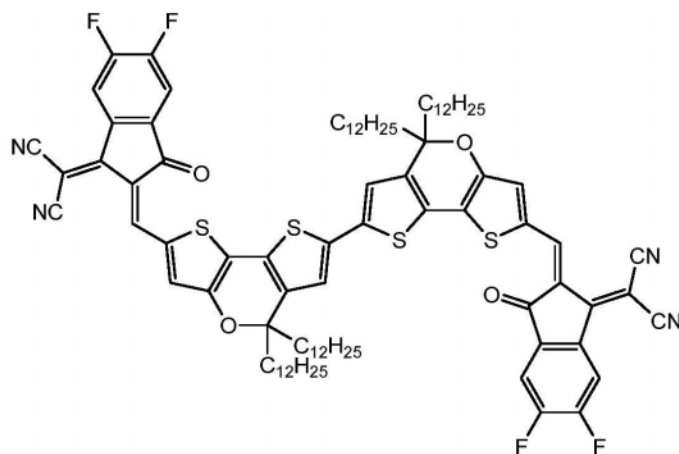
[0145]



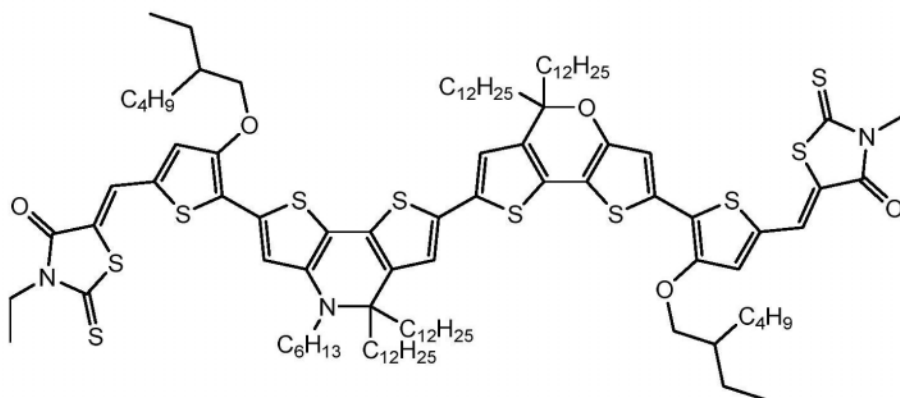
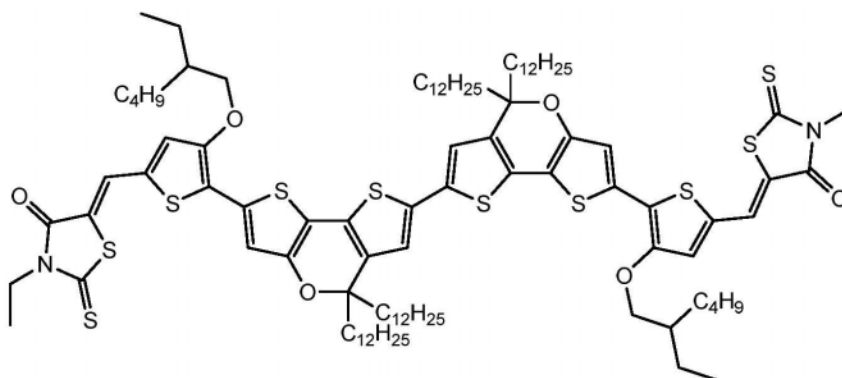


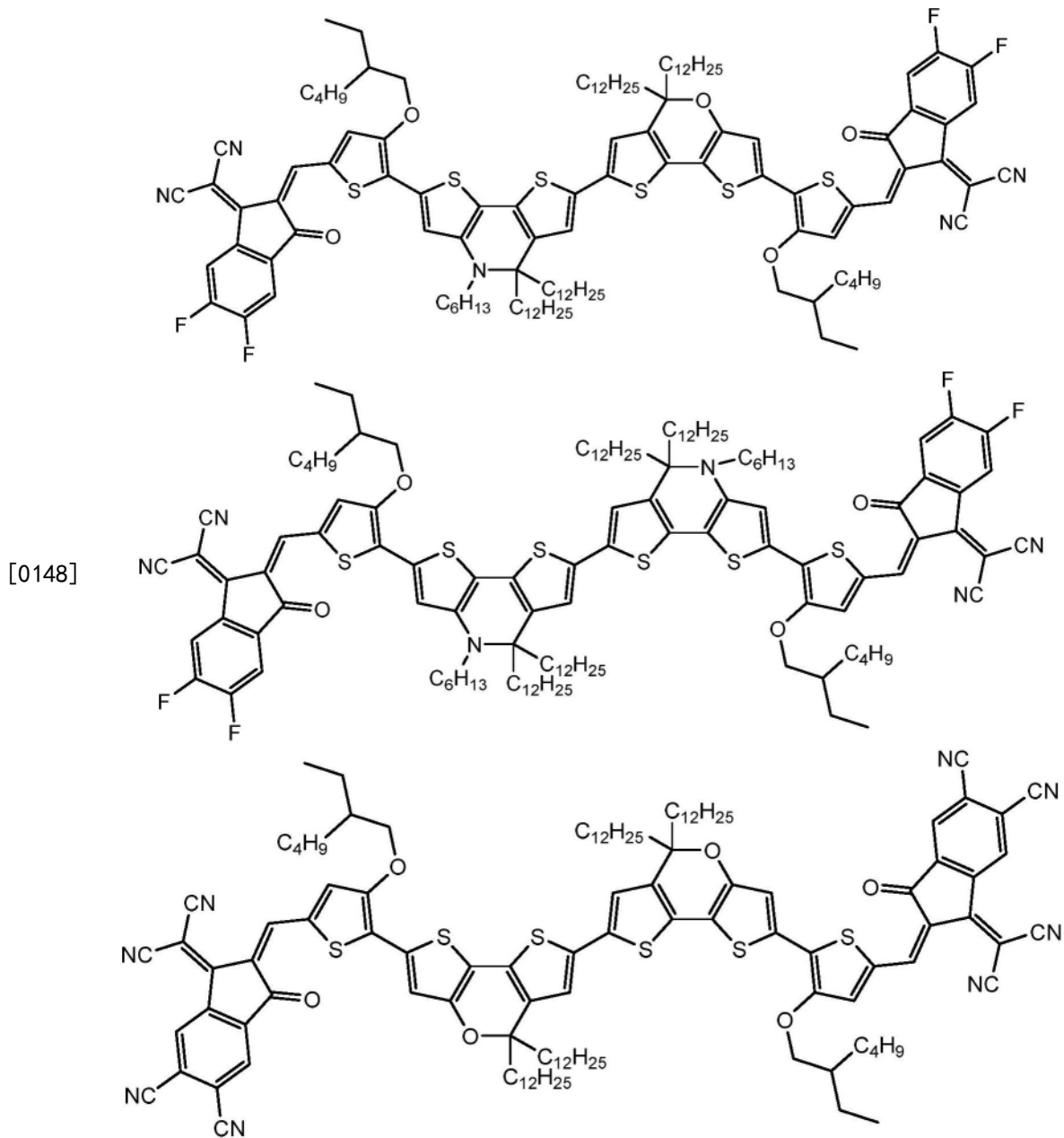
[0146]





[0147]





[0149] 施主 (p型) 化合物没有特别限制并且可以选自本领域技术人员已知的给电子材料,包括有机聚合物和非聚合有机分子。该p型化合物的HOMO比式(I)化合物的LUMO更深(更远离真空)。任选地,该p型施主的HOMO能级与式(I)的n型受主化合物的LUMO能级之间的间隙小于1.4eV。

[0150] 在优选的实施方案中,该p型施主化合物是有机共轭聚合物,其可以是均聚物或共聚物,包括交替、无规或嵌段的共聚物。优选的是非结晶或半结晶的共轭有机聚合物。进一步优选地,该p型有机半导体是具有低带隙的共轭有机聚合物,所述带隙典型在2.5eV和1.5eV之间,优选在2.3eV和1.8eV之间。作为示例性的p型施主聚合物,可以提及选自共轭的烃或杂环聚合物的聚合物,包括多并苯、聚苯胺、聚萘、聚苯并呋喃、聚茱、聚呋喃、聚茱并茱、聚吡啶、聚亚苯基、聚吡唑啉、聚茈、聚吡嗪、聚吡啶、聚三芳基胺、聚(亚苯基亚乙烯基)、聚(3-取代噻吩)、聚(3,4-二取代噻吩)、聚硒吩、聚(3-取代硒吩)、聚(3,4-二取代硒吩)、聚(二噻吩)、聚(三噻吩)、聚(二硒吩)、聚(三硒吩)、聚噻吩并[2,3-b]噻吩、聚噻吩并[3,2-b]

噻吩、聚苯并噻吩、聚苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩、聚异硫茛、聚(单取代的吡咯)、聚(3,4-二取代的吡咯)、聚-1,3,4-噁二唑、聚异硫茛、其衍生物和共聚物。p型施主的优选实例是：聚茛和聚噻吩(它们各自可以被取代)的共聚物,以及包含基于苯并噻二唑的重复单元和基于噻吩的重复单元(它们各自可以被取代)的聚合物。应当理解的是,该p型施主也可以由多种给电子材料的混合物组成。

[0151] 任选地,p型施主的HOMO能级离真空能级不超过5.5eV。任选地,p型施主的HOMO能级离真空能级至少4.1eV。

[0152] 除非另有说明,如本文所述的化合物的HOMO和LUMO能级是使用方波伏安法从化合物的膜测量的。

[0153] 在一些实施方案中,施主化合物与受主化合物的重量比为约1:0.5至约1:2。

[0154] 优选地,施主化合物与受主化合物的重量比为约1:1或约1:1.5。

[0155] 第一电极和第二电极中的至少一个是透明的,使得入射在器件上的光可以到达本体异质结层。在一些实施方案中,第一电极和第二电极都是透明的。

[0156] 对于400-750nm或750-1000nm或1000-2000nm范围内的波长,每个透明电极优选具有至少70%,任选至少80%的透射率。可根据式(I)化合物的吸收峰来选择透射率。

[0157] 在一些实施方案中,一个电极是透明的,而另一电极是反射的。

[0158] 任选地,透明电极包含透明导电氧化物的层或由其组成,优选为氧化铟锡或氧化铟锌。在优选的实施方案中,该电极可包含聚3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)。在其它优选实施方案中,该电极可包含PEDOT和聚苯乙烯磺酸盐(PSS)的混合物。该电极可由PEDOT:PSS的层组成。

[0159] 任选地,反射电极可以包含反射金属层。该层反射材料可以是铝或银或金。在一些实施方案中,可以使用双层电极。例如,该电极可以是氧化铟锡(ITO)/银双层,ITO/铝双层或ITO/金双层。

[0160] 可以通过如下方式形成器件:在由基底支承的阳极和阴极之一上方形成本体异质结层,并且在本体异质结层上方沉积阳极或阴极中的另一个。

[0161] OPD的面积可以小于约 3cm^2 ,小于约 2cm^2 ,小于约 1cm^2 ,小于约 0.75cm^2 ,小于约 0.5cm^2 或小于约 0.25cm^2 。该基底可以是(不限于)玻璃或塑料基底。可以将基底描述为无机半导体。在一些实施方案中,基底可以是硅。例如,基底可以是硅晶片。如果在使用中入射光要透射穿过基底和由基底支承的电极,则基底是透明的。

[0162] 如果在使用中入射光要透射穿过阳极和阴极中的另一个,则支承阳极和阴极之一的基底可以是透明的或可以不是透明的。

[0163] 本体异质结层可以通过任何工艺形成,包括但不限于热蒸发和溶液沉积方法。

[0164] 优选地,通过沉积包含溶解或分散在溶剂或两种以上溶剂的混合物中的受主材料和电子施主材料的配制物来形成本体异质结层。可以通过任何涂覆或印刷方法来沉积该配制物,包括但不限于:旋涂、浸涂、辊涂、喷涂、刮刀涂布、线棒涂布、狭缝涂布、喷墨印刷、丝网印刷、凹版印刷和柔性版印刷。

[0165] 配制物中的一种或多种溶剂可任选地包含苯或由苯组成,所述苯取代有选自氯、 C_{1-10} 烷基和 C_{1-10} 烷氧基的一个或多个取代基,其中两个或更多个取代基可连接形成环,所述环可以是未取代的或者取代有一个或多个 C_{1-6} 烷基,任选为甲苯、二甲苯、三甲基苯、四甲基

苯、苯甲醚、茛满及其烷基取代的衍生物,以及四氢化萘及其烷基取代的衍生物。

[0166] 所述配制物可包含两种或更多种溶剂的混合物,优选为包含如下的混合物:如上所述的取代有一个或多个取代基的至少一种苯,以及一种或多种其它溶剂。所述一种或多种其它溶剂可以选自酯,任选为烷基或芳基羧酸的烷基酯或芳基酯,任选为C₁₋₁₀烷基苯甲酸酯,苯甲酸苄基酯或二甲氧基苯。在优选的实施方案中,将三甲基苯和苯甲酸苄基酯的混合物用作溶剂。在其它优选实施方案中,将三甲基苯和二甲氧基苯的混合物用作溶剂。

[0167] 除了电子受主、电子施主和所述一种或多种溶剂之外,该配制物还可包含其它组分。作为这样的组分的实例,可以提及:粘合剂,消泡剂,脱气剂,粘度增强剂,稀释剂,助剂,流动改进剂,着色剂,染料或颜料,敏化剂,稳定剂,纳米颗粒,表面活性化合物,润滑剂,润湿剂,分散剂和抑制剂。

[0168] 如本文所述的有机光响应器件可以是有机光伏器件或有机光检测器。本文所述的有机光检测器可用于广泛的应用中,包括但不限于检测环境光的存在和/或亮度,以及用于包含有机光检测器和光源的传感器中。可以配置所述光检测器使得从光源发射的光入射在该光检测器上,并且可以检测光的波长和/或亮度的变化,例如由于来自物体(例如设置在光源和有机光检测器之间的光路中的样品中的目标材料)的光的吸收、反射和/或发射。样品可以是非生物样品例如水样品,或取自人类或动物受试者的生物样品。所述传感器可以是但不限于:气体传感器、生物传感器、X射线成像器件、图像传感器(例如相机图像传感器)、运动传感器(例如用于安全应用)、接近传感器或指纹传感器。1D或2D光电传感器阵列可以在图像传感器中包括多个如本文所述的光检测器。

[0169] 实施例

[0170] HOMO和LUMO测量

[0171] 本文提供的HOMO和LUMO值是通过方波伏安法(SWV)测量的。

[0172] 在SWV中,测量工作电极处的电流,同时使工作电极和参比电极之间的电位随时间线性扫描。将正向脉冲和反向脉冲之间的差值电流作为电位的函数绘图以产生伏安图。可以使用CHI 660D恒电位仪进行测量。

[0173] 通过SWV测量HOMO或LUMO能级的设备可以包括电池(cell),该电池含有:0.1M叔丁基六氟磷酸铵的乙腈溶液;3mm直径的玻璃碳工作电极;铂对电极和无泄漏Ag/AgCl参比电极。

[0174] 为了计算的目的,在实验结束时将二茂铁直接添加到已有电池中,其中使用循环伏安法(CV)确定二茂铁相对于Ag/AgCl的氧化和还原的电位。

[0175] 将样品溶解在甲苯(3mg/ml)中并以3000rpm直接旋涂到玻璃碳工作电极上。

[0176] LUMO=4.8-E二茂铁(峰到峰的平均值)-E样品还原(峰最大值)

[0177] HOMO=4.8-E二茂铁(峰到峰的平均值)+E样品氧化(峰最大值)

[0178] 典型的SWV实验如下进行:15Hz的频率;25mV的幅度和0.004V的增量步长。从3个新旋涂的膜样品计算HOMO和LUMO数据的结果。

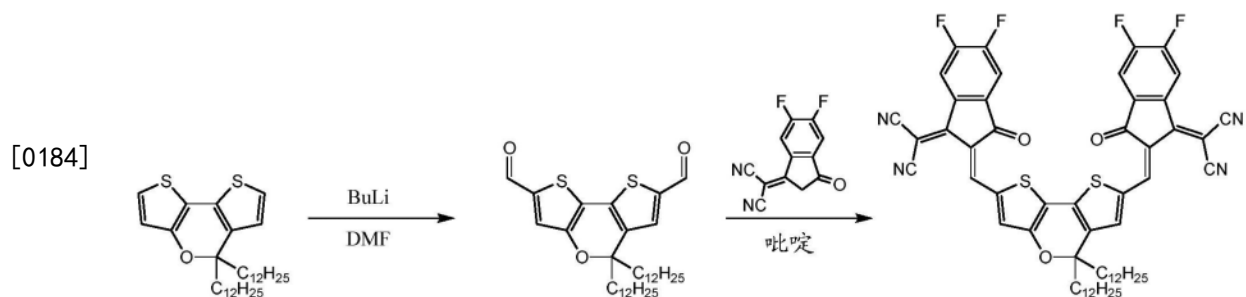
[0179] 吸收测量

[0180] 本文所述的吸收光谱是使用Cary 5000UV-vis-IR光谱仪从15微克/ml的溶液测量的。

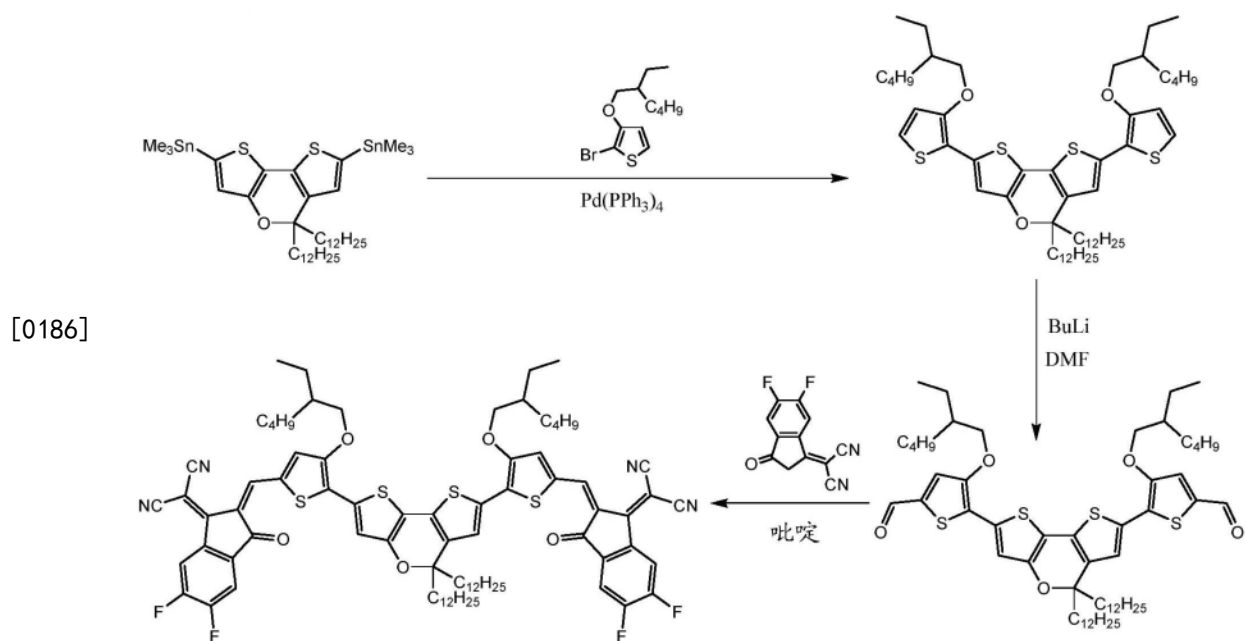
[0181] 合成

[0182] 式(I)化合物可根据以下反应方案制备:

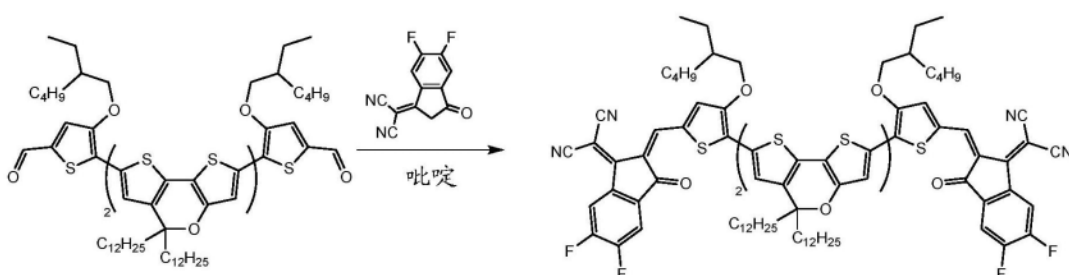
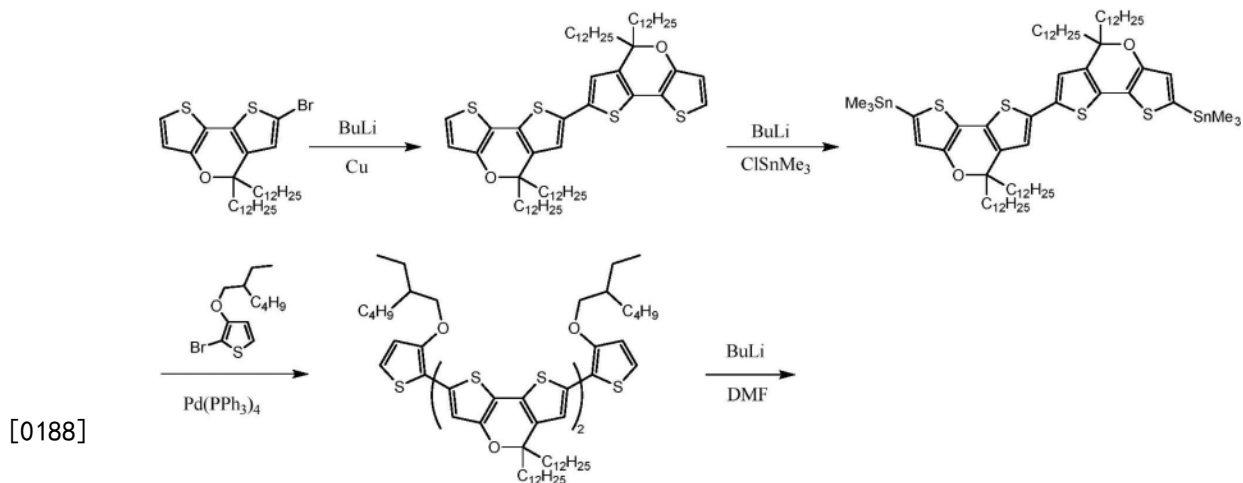
[0183] 方案1



[0185] 方案2

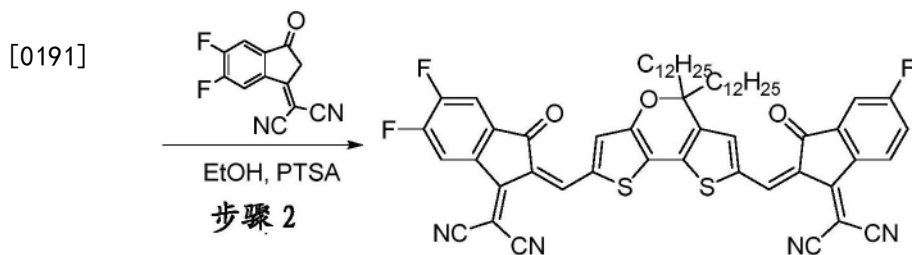


[0187] 方案3



[0189] 化合物实施例1

[0190] 根据以下反应方案制备化合物实施例1:



化合物实施例 1

[0192] 步骤1: 5,5-双十二烷基-5H-二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]吡喃-2,7-二甲醛

[0193] 将5,5-双十二烷基-5H-二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]吡喃 (1g, 1.88mmol) 和N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (1.88mmol, 0.28mL) 在氮气下溶解在15mL干燥THF中。将该溶液冷却至-78℃。向该溶液中逐滴添加n-BuLi (2.5M, 4.65mmol, 1.86mL)。将反应混合物在-78℃下保持搅拌1小时, 然后将干燥DMF (5.27mmol, 0.41mL) 逐滴添加到反应混合物中。将反应物搅拌过夜, 使温度升高至室温。将反应混合物用50mL水猝灭, 并用乙酸乙酯萃取。在MgSO₄上干燥有机层, 然后在减压下除去溶剂。在硅胶柱上纯化该化合物, 使用二氯甲烷 (25-45%) 和庚烷的混合物作为洗脱剂。将含产物的级分合并, 并在减压下浓缩, 从而得到具有97.3% HPLC纯

度的亮橙色油 (0.8g) 形式的产物。

[0194] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 9.86 (s, 1H) , 9.82 (s, 1H) , 7.36 (s, 1H) , 7.29 (s, 1H) , 1.82-1.96 (m, 4H) , 1.3-1.4 (m, 2H) , 1.3-1.1 (m, 38H) , 0.83-0.9 (m, 6H) 。

[0195] 步骤2

[0196] 在氮气下向5,5-双十二烷基-5H-二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]吡喃-2,7-二甲醛 (0.49mmol, 0.29g) 于乙醇 (135mL) 中的溶液中添加对甲苯磺酸 (4.86mmol, 0.92g) 和IC-2F (3.88mmol, 0.89g) 。将该反应混合物加热到65°C过夜。将产物过滤掉,用乙醇洗涤并加载到反相硅胶柱上(在分离时作为固体)。使用THF:乙腈的1:1.5混合物洗脱级分。合并含有产物的级分并在真空中浓缩,从而得到具有98.89%HPLC纯度的深蓝色产物 (87mg) 。

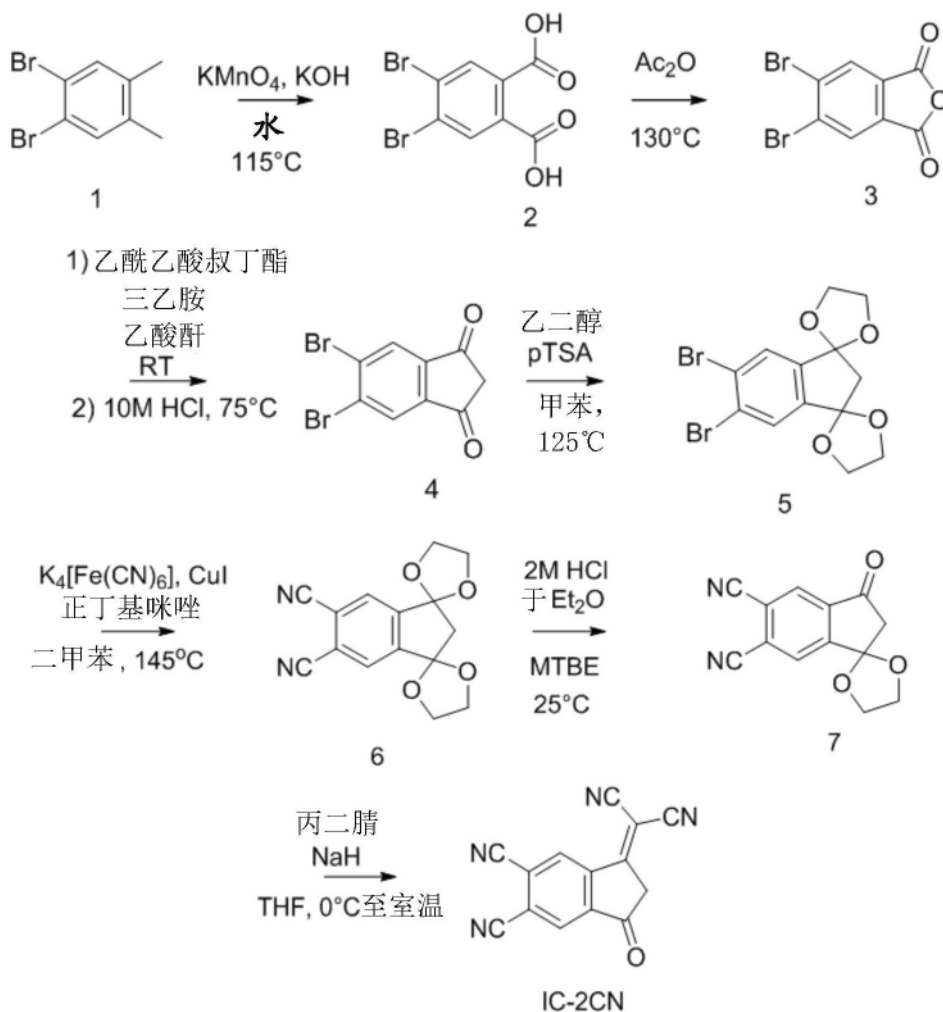
[0197] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.83 (s, 1H) , 8.75 (s, 1H) , 8.52-8.6 (m, 2H) , 7.7-7.76 (m, 2H) , 7.38-7.42 (m, 2H) , 1.86-2 (m, 4H) , 1.32-1.4 (m, 2H) , 1.17-1.3 (m, 38H) , 0.85 (t, $J=7.16\text{Hz}$, 6H) 。

[0198] 化合物实施例1具有5.79eV的HOMO能级以及4.18eV的LUMO能级,如通过本文所述的方波伏安法所测量,这产生1.61eV的带隙。

[0199] 化合物实施例2

[0200] 通过以下方式制备化合物实施例2:将稠合的给电子基团连接到噻吩桥连基团,并将噻吩桥连基团连接到IC-2CN以形成受电子基团。

[0201] 根据以下反应方案来形成IC-2CN:



[0202]

[0203] 中间体2

[0204] 将1,2-二溴-4,5-二甲基苯 (100g, 0.38mol)、氢氧化钾 (105g, 1.89mol) 和高锰酸钾 (298g, 1.89mol) 与水 (2L) 混合, 并将反应混合物在 115°C 加热24小时。在冷却到室温之后, 添加硫酸氢钠, 使用10%氢氧化钾溶液将pH调节至8, 将混合物过滤通过硅藻土垫 (celite pad), 用水 ($2 \times 50\text{ml}$) 洗涤该硅藻土垫。用浓HCl将水层酸化至pH为1, 得到白色沉淀, 将该白色沉淀过滤、用水 ($2 \times 250\text{ml}$) 洗涤并用甲醇研制。过滤所得固体并在真空下干燥从而得到中间体2 (46g, 38%产率)。

[0205] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : δ [ppm] 8.18 (s, 2H)。

[0206] 中间体3

[0207] 将中间体2 (200g, 618mmol) 在乙酸酐 (1L) 中在 130°C 下加热4小时。在冷却到室温之后, 过滤粗制固体, 用甲苯 (200ml) 洗涤并在真空下干燥从而得到中间体3 (200g)。

[0208] 中间体4

[0209] 向中间体4 (200g, 654mmol)、乙酸酐 (1L) 和三乙胺 (600ml) 的混合物中添加叔丁基乙酰乙酸酯 (103g, 654mmol), 并且将反应混合物在 25°C 下搅拌16小时。在保持温度低于 50°C 时用1L (10M HCl) 和冰 (1kg) 的混合物进行猝灭之后, 将混合物加热到 75°C 持续2小时并冷却至室温。过滤固体并干燥, 从而得到褐色固体形式的中间体4 (132g, 68%产率)。

[0210] LCMS: 96.8%纯度。

[0211] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ [ppm] 3.28 (s, 2H) , 8.25 (s, 2H) 。

[0212] 中间体5

[0213] 将中间体4 (120g, 394mmol) 、乙二醇 (244g, 3.9mol) 和对-甲苯磺酸 (6.78g, 39.4mmol) 在甲苯 (1.5L) 中的溶液在125℃下加热40小时。在冷却到室温之后, 将反应混合物添加到水中 (500ml) , 分离有机层并在真空下浓缩。将粗残留物悬浮于己烷 (1L) 中, 搅拌30分钟并过滤从而得到中间体5 (91g, 59%产率) 。

[0214] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ [ppm] 2.56 (s, 2H) , 4.09-4.12 (m, 4H) , 4.20-4.24 (m, 4H) , 7.65 (s, 2H) 。

[0215] 中间体6

[0216] 将铁氰化钾 (48.6g, 132.0mmol) 、1-丁基咪唑 (42.9g, 383.8mmol) 和碘化铜 (I) (12.5g, 65.6mmol) 分三个部分加入中间体5 (65g, 165.8mmol) 在邻二甲苯 (2.5L) 中的溶液中。在140℃下加热44小时之后, 将反应混合物冷却至室温, 过滤通过弗罗里硅土塞 (Florisil plug) , 并用甲苯洗涤, 然后用乙酸乙酯洗涤。在减压下将滤液浓缩至1L并在25℃下搅拌16小时。过滤所得固体, 用己烷洗涤并通过柱色谱法 (硅胶60-120目, 己烷: 乙酸乙酯 (2:8) 作为洗脱剂) 纯化。将含有期望产物的级分在减压下浓缩, 向残留物中添加己烷 (1L) , 并过滤所得产物并在真空下干燥, 得到中间体6 (30g, 64%产率) 。

[0217] HPLC: 98.9%纯度。

[0218] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ [ppm] 2.62 (s, 2H) , 4.15-4.21 (m, 4H) , 4.24-4.28 (m, 4H) , 7.83 (s, 2H) 。

[0219] 中间体7

[0220] 将在二乙醚 (2M, 500ml, 1.0mol) 和水 (5ml) 中的氯化氢添加到中间体6 (90g, 316.6mmol) 在叔丁基甲基醚 (1L) 中的溶液。在25℃下搅拌48小时, 过滤混合物, 用二乙醚 (100ml \times 3) 洗涤所得固体, 并用丙酮 (500ml) 搅拌3次持续1小时并过滤。将所得固体在真空下干燥从而得到中间体7 (61g, 80%产率) 。

[0221] HPLC: 95%纯度。

[0222] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz) (CDCl_3) : δ [ppm] 3.07 (s, 2H) , 4.20-4.36 (m, 4H) , 8.11 (s, 1H) , 8.16 (s, 1H) 。

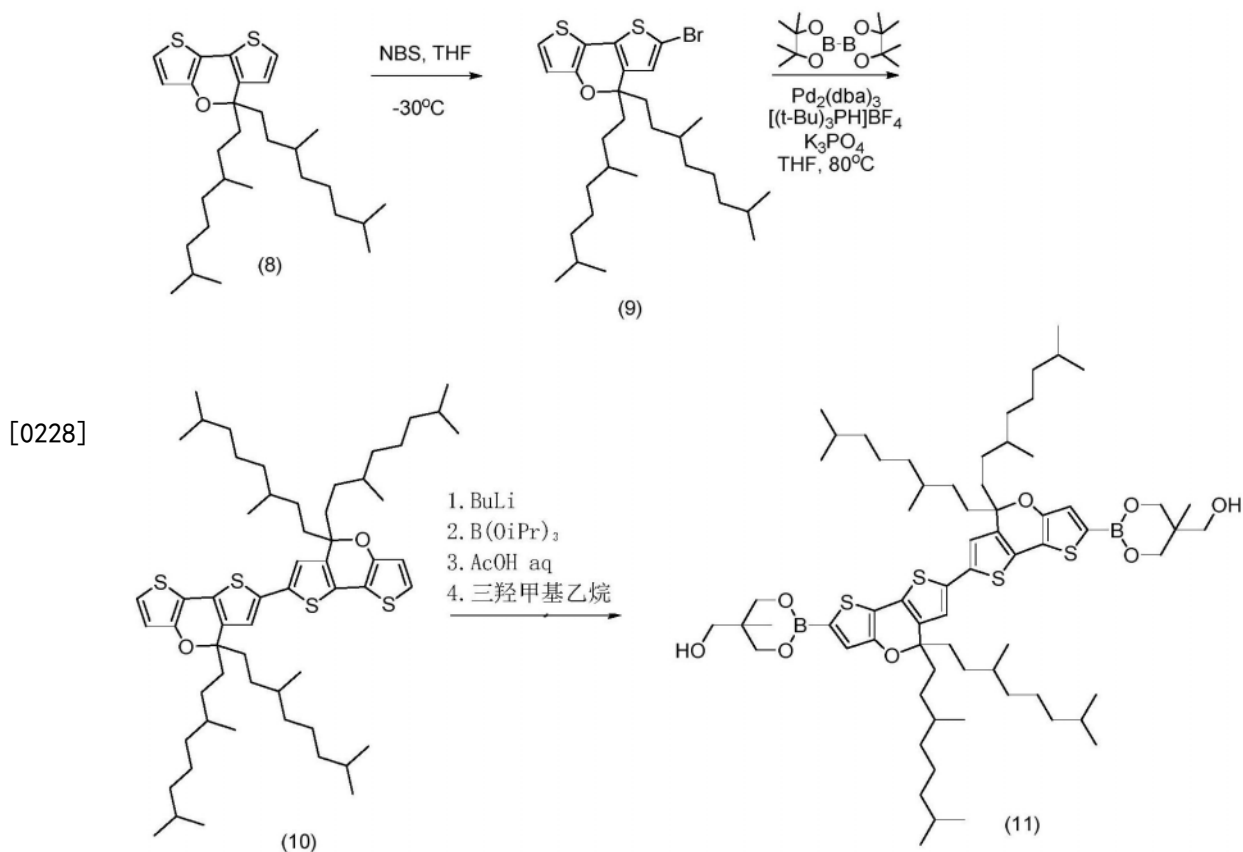
[0223] IC-2CN

[0224] 将丙二腈 (5.49g, 83.2mmol) 在THF (200ml) 中的溶液添加到氢化钠 (3.31g, 83.2mmol) 在THF (200ml) 中的25℃悬浮液中, 并在25℃下搅拌1小时。将所得混合物添加到中间物7 (20g, 83.2mmol) 在THF (600mL) 中的0℃悬浮液中, 并且将反应混合物在25℃下搅拌16小时。将所得混合物在真空下浓缩, 从而得到深紫色固体形式的粗产物。对另外40g的中间物7重复该工序。将粗制物合并, 通过柱色谱法 (硅胶230-400目, 10%至20%的MeOH在DCM中作为洗脱剂) 纯化两次。合并含有期望产物的级分, 在减压下浓缩, 并将残留物在二氯甲烷和乙腈的混合物中搅拌从而得到IC-2CN (20.2g, 33%产率) 。

[0225] LCMS: 96.35%纯度。

[0226] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CD_3OD) : δ [ppm] 3.61 (s, 2H) , 5.55 (s, 1H) , 7.73 (s, 1H) , 8.29 (s, 1H) 。

[0227] 根据以下反应方案形成耦合的给电子基团:



[0229] 按W02013005569中所述方式合成化合物(8),通过引用将其内容并入本文。

[0230] 化合物(9)

[0231] 将N-溴代丁二酰亚胺(1.71g,9.58mmol)分批添加到化合物(8)(5g,10.53mmol)在THF(105ml)中的-30℃溶液中。在-30℃搅拌1小时之后,在室温下用硫代硫酸钠溶液猝灭反应混合物,用庚烷萃取,在硫酸镁上干燥并在减压下浓缩,从而得到黄色油(6.1g)形式的化合物(9)。

[0232] HPLC:94.1%纯度。

[0233] 化合物(10)

[0234] 向(化合物9)(6.11g,11.03mmol)在THF(50ml)中的溶液添加磷酸三钾溶液(3M水溶液,50ml,150mmol),并将氮气鼓入混合物持续30分钟。添加三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(0.4g,0.44mmol)、三叔丁基四氟硼酸磷(0.51g,1.76mmol)和双(频哪醇)二硼(1.4g,5.51mmol),并且将混合物在80℃加热20小时。将反应混合物冷却到室温之后,用乙酸乙酯萃取反应混合物,用水洗涤合并的有机相,用硫酸镁干燥并在减压下浓缩。通过柱色谱法(硅胶KP-Si1 340g,庚烷作为洗脱剂)纯化残留物。合并含有期望产物的级分并在减压下浓缩,得到油状的化合物(10)(4.57g,87%产率)。

[0235] HPLC:99.19%纯度。

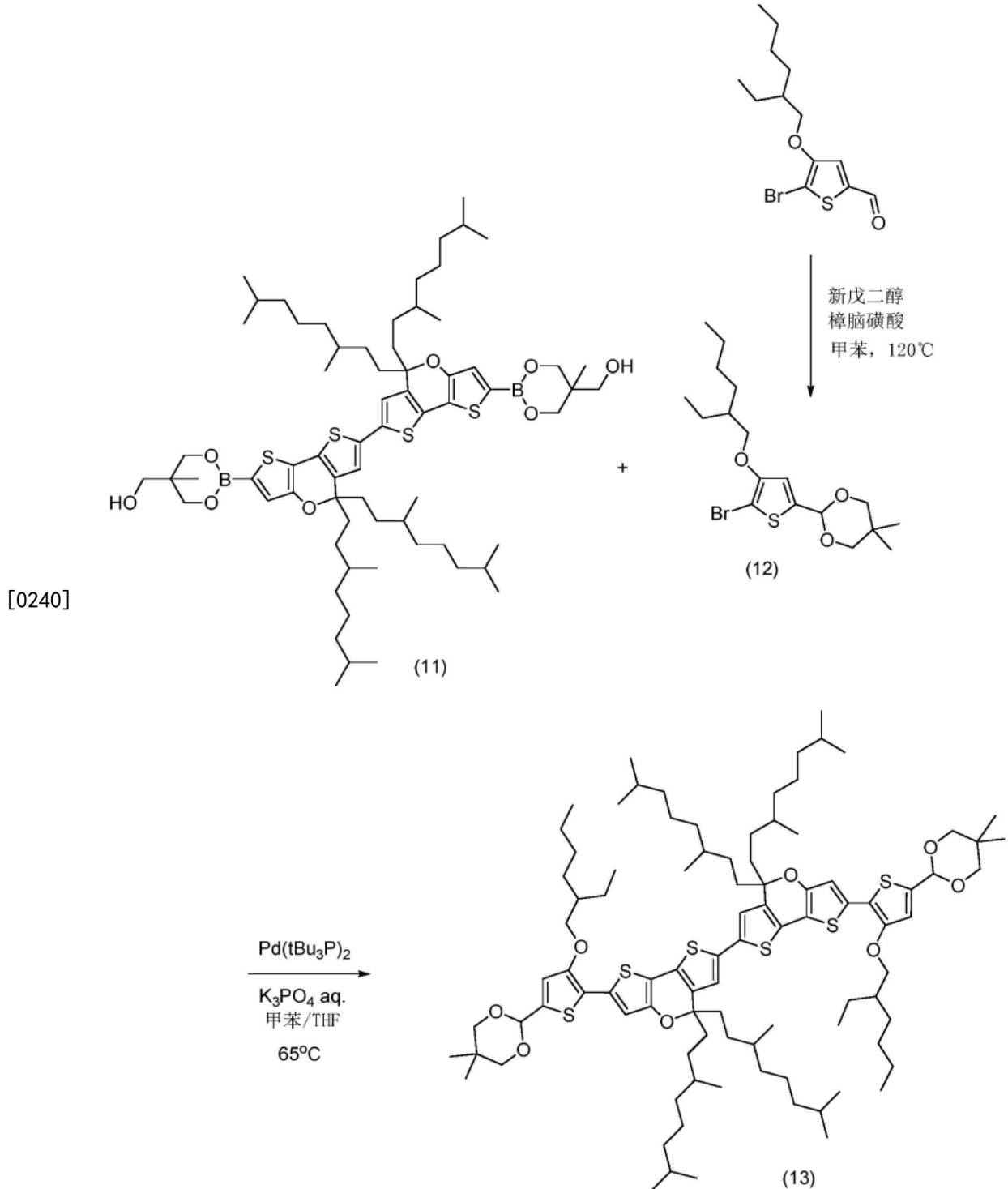
[0236] 化合物(11)

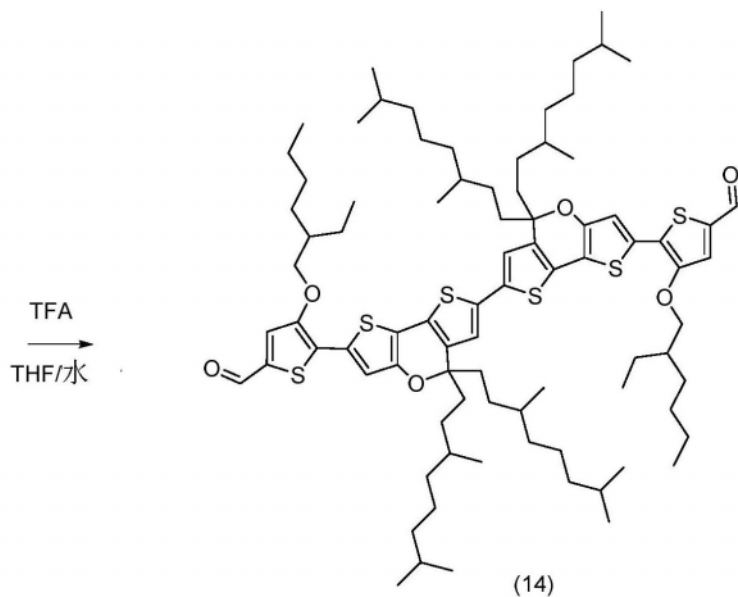
[0237] 将N,N,N',N'-四甲基乙二胺(0.32ml,2.11mmol)添加到化合物(10)(2g,2.11mmol)在THF(16ml)中的溶液中,将混合物冷却到-78℃,并逐滴添加n-BuLi(2.5M,2.09ml,5.21mmol)。将混合物在-78℃下搅拌2小时,逐滴添加三异丙基硼酸酯(1.36ml,5.91mmol),并将混合物在-78℃下搅拌另外的小时。在加热到高于0℃之后,添加乙酸的脱

气溶液(11%,在水中,23ml),将混合物搅拌10分钟,并加入脱气的甲苯(40ml)。使层分离,并且用注射器除去水。添加三羟甲基乙烷(0.76g,6.33mmol)和硫酸镁(13g),并将混合物在室温下搅拌过夜,过滤通过硅藻土塞并在减压下浓缩。使残留物从甲苯和庚烷混合物中再结晶,所得固体在真空下干燥,从而得到橙色固体形式的化合物(11)(2g,79%产率)。

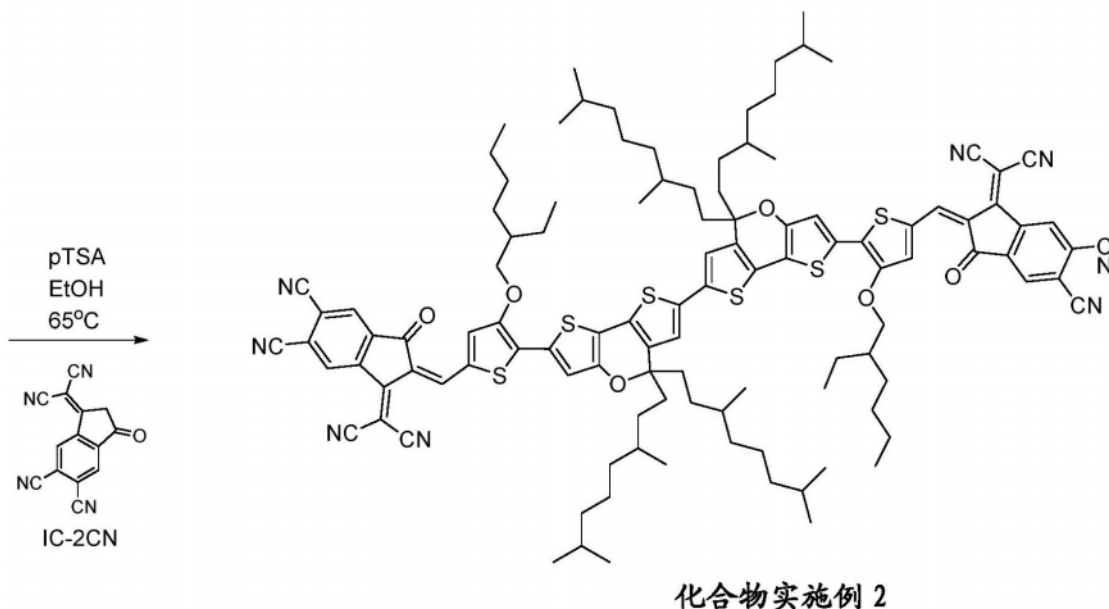
[0238] HPLC:97.98%纯度。

[0239] 根据以下反应方案制备化合物实施例2:





[0241]



[0242] 按以下文献中所述方式合成5-溴-4-((2-乙基己基)氧基)噻吩-2-甲醛:Journal of Materials Chemistry A:Materials for Energy and Sustainability(2020),8(10), p5163-5170。

[0243] 化合物(12)

[0244] 将5-溴-4-((2-乙基己基)氧基)噻吩-2-甲醛(20g,626.4mmol)、新戊二醇(13g,125.2mmol)和樟脑磺酸(0.7g,3.0mmol)在甲苯(800ml)中的混合物加热到120℃并搅拌2小时。在冷却至室温后,添加水(100ml),用二乙醚(2x200ml)萃取混合物,将合并的有机物层用盐水(200ml)洗涤并在硫酸钠上干燥并浓缩。通过柱色谱法(硅胶230-400目,在石油醚中的5%乙酸乙酯作为洗脱剂)纯化粗产物,得到黄色油形式的产物(15.4g,61%产率)。

[0245] HPLC:>99%纯度。

[0246] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ [ppm] 0.74 (s, 3H), 0.86-0.91 (m, 6H), 1.13 (s, 3H), 1.33-1.47 (m, 8H), 1.57-1.62 (m, 1H), 3.59-3.66 (m, 4H), 3.91 (d, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 5.59 (s,

1H), 7.06 (s, 1H)。

[0247] 化合物 (13)

[0248] 将水 (45ml) 添加到溶解在脱气 THF (30ml) 和甲苯 (50ml) 中的化合物 (11) (1.50g, 1.24mmol) 和化合物 (12) (1.50g, 3.72mmol) 的溶液中。使用甲苯将双(三叔丁基膦) 钯 (0) (25.3mg, 0.050mmol) 添加到反应混合物中, 将烧瓶放置在加热到 65°C 的油浴中并添加脱气的磷酸三钾 (2.61g, 12.3mmol) 水溶液 (5ml), 将混合物在该温度下搅拌 3.5 小时。在冷却到室温并用甲苯和水稀释之后, 将有机相分离并用水洗涤, 在硫酸镁上干燥并在减压下浓缩至干燥。将其残留物过滤通过硅胶塞 (silica plug), 用二氯甲烷和庚烷 (1:1) 的混合物洗脱, 并浓缩至干燥从而得到深红色油 (2.4g) 形式的化合物 (13)。

[0249] 化合物 (14)

[0250] 在 15°C 和 27°C 之间, 向化合物 (13) (1.97g, 1.23mmol) 在 THF (50ml) 中的溶液分批添加水 (20ml) 和三氟乙酸。在室温下搅拌 1 小时之后, 将混合物倒入冰/水 (150ml) 中, 用甲苯 (100ml) 萃取, 并用碳酸氢钠的饱和溶液 (2 × 50ml) 和水 (3 × 50ml) 洗涤有机相, 在硫酸镁上干燥并在减压下浓缩至干燥。通过柱色谱法 (硅胶, DCM-庚烷作为洗脱剂) 将粗产物纯化, 将含有期望产物的级分浓缩并且将残留物悬浮在甲醇中并过滤从而得到深紫色固体形式的化合物 (14) (0.87mg, 50% 产率)。

[0251] HPLC: 92.39% 纯度

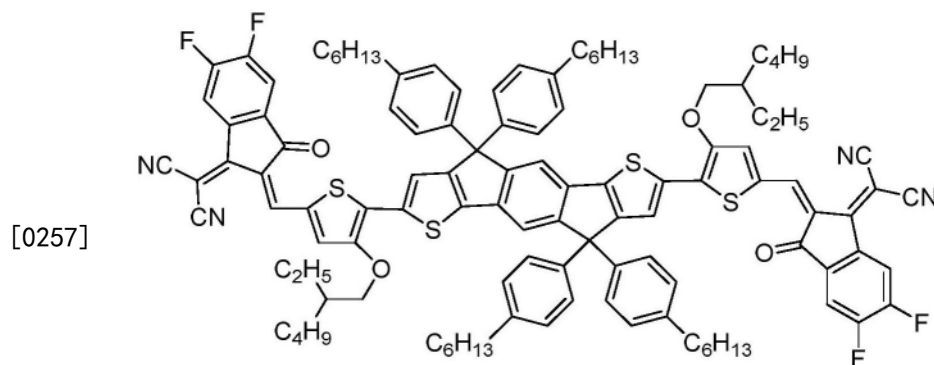
[0252] 化合物实施例 2

[0253] 将化合物 (14) (0.87g, 0.61mmol)、IC-2CN (0.75g, 3.1mmol)、对甲苯磺酸一水合物 (0.87g, 4.6mmol)、甲苯 (15ml) 和乙醇 (30ml) 的混合物在 65°C 加热 1 小时。在冷却到室温之后, 将粗产物过滤并通过柱色谱法 (硅胶, 庚烷-乙酸乙酯, DCM 和 DCM-THF 作为洗脱剂) 纯化。将含有期望产物的级分合并, 在减压下浓缩, 溶解在 THF 中并逐滴添加到乙醇 (200ml) 中。将所得固体在真空下干燥从而得到深蓝色固体形式的化合物实施例 2 (63mg, 54% 产率)。

[0254] HPLC: 93.0% 纯度。

[0255] 通过紫外-可见吸收光谱法测量, 化合物实施例 2 的峰值最大吸收在膜中为 1053nm 并且在溶液中为 948nm。

[0256] 表 1 中提供了通过方波伏安法测量的化合物实施例 2 和比较化合物 IEICO-4F 的膜的 HOMO 和 LUMO 能级。



IEICO-4F

[0258] 表 1

| | | | | |
|--------|----------|-----------|-----------|---------------------|
| [0259] | 化合物 | HOMO (eV) | LUMO (eV) | E _g (eV) |
| | 化合物实施例2 | 5.20 | 4.19 | 1.01 |
| | IEICO-4F | 5.44 | 4.04 | 1.40 |

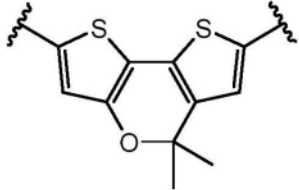
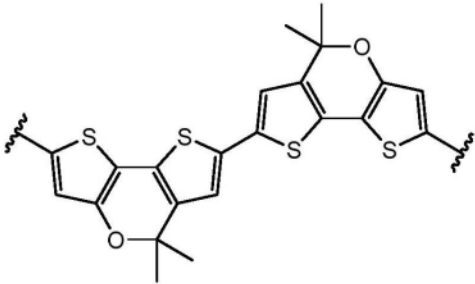
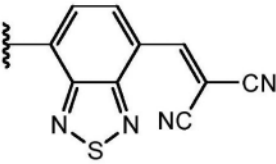
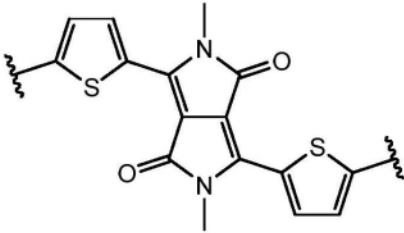
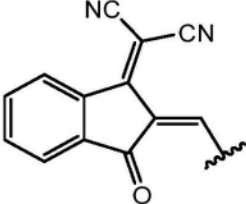
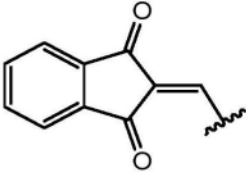
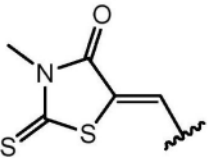
[0260] 建模数据—吸电子基团和受电子基团

[0261] 对式 (II) 的某些给电子基团的LUMO能级进行建模并且将结果示于表1中,其中与式 (I) 的受电子基团的每个键 (由表2中的波浪线表示) 被与H的键替换。

[0262] 为了比较,包括了某些受电子基团的LUMO能级。

[0263] 使用Gaussian09利用B3LYP (功能) 和LACVP* (基组), 利用可获自Gaussian的Gaussian09软件进行量子化学建模。

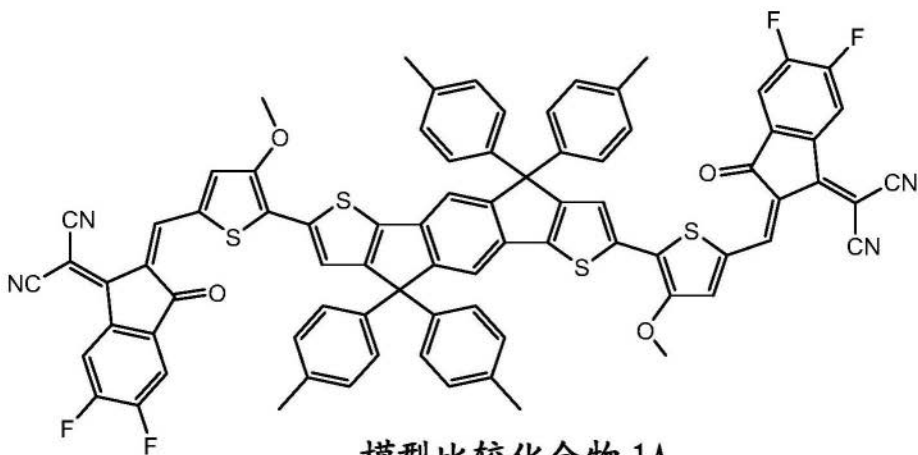
[0264] 表2

| 基团 | 结构 | LUMO/eV |
|-----|--|---------|
| EDG |  | -1.094 |
| EDG |  | -1.758 |
| EAG |  | -3.553 |
| EAG |  | -2.475 |
| EAG |  | -3.379 |
| EAG |  | -2.462 |
| EAG |  | -2.509 |

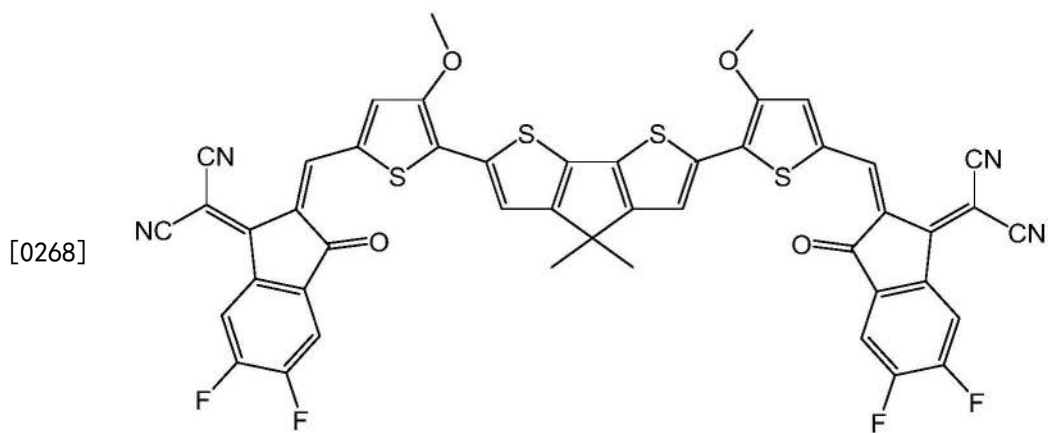
[0265]

[0266] 建模数据一式(I)的化合物

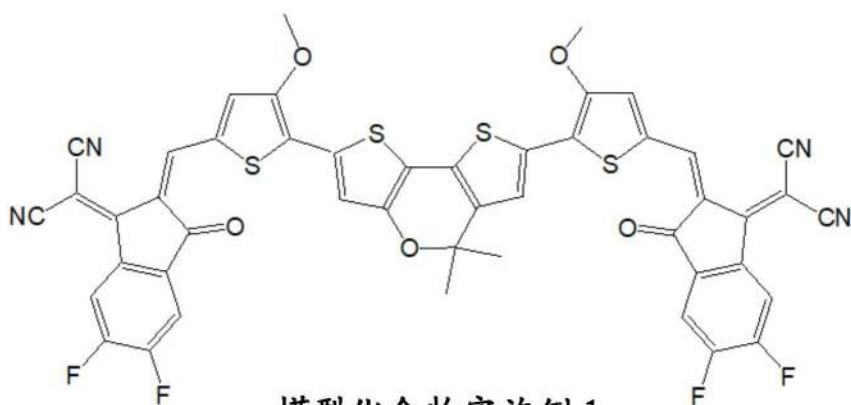
[0267] 如上文所述对下列化合物的HOMO和LUMO能级进行建模,结果示于表3中。



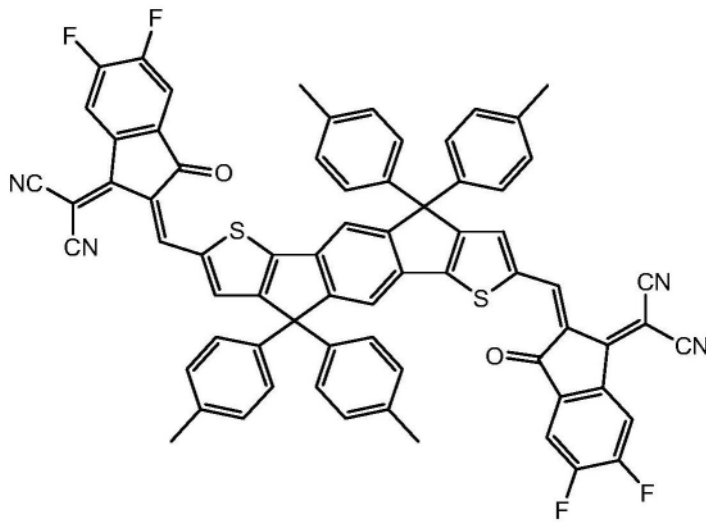
模型比较化合物 1A



模型比较化合物 1B

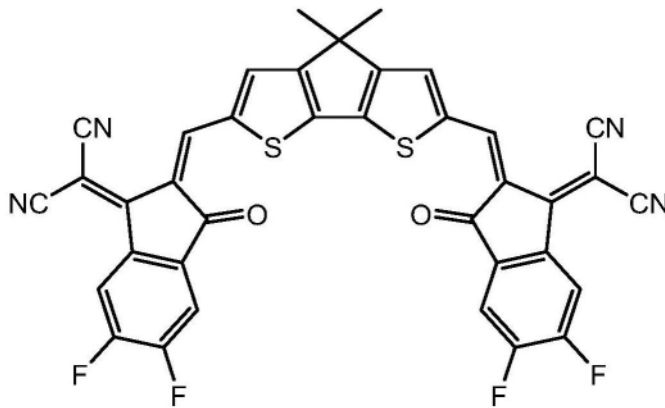


模型化合物实施例 1

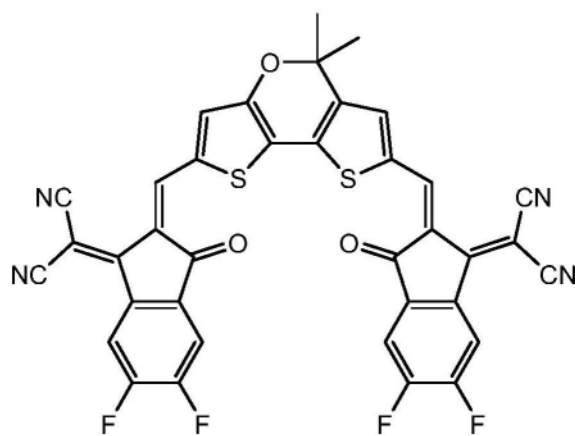


模型比较化合物 2A

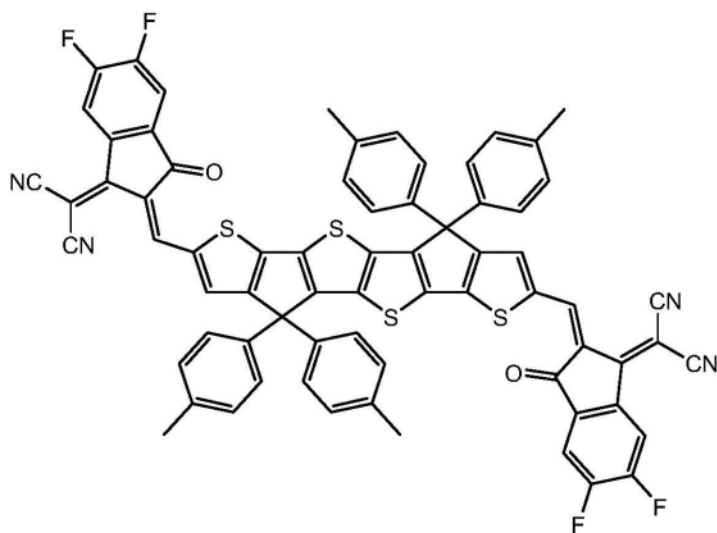
[0269]



模型比较化合物 2B

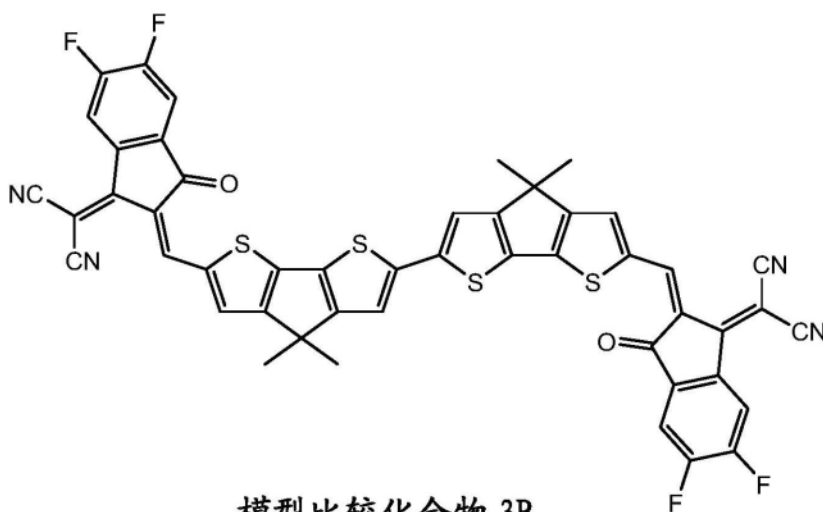


模型化合物实施例 2

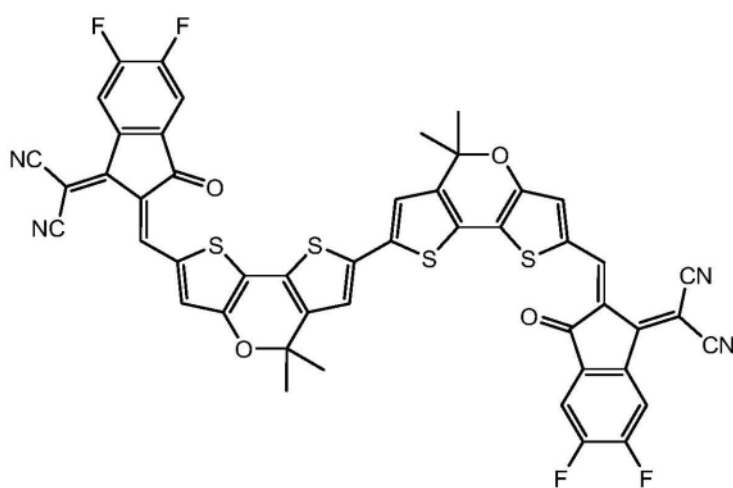


模型比较化合物 3A

[0270]



模型比较化合物 3B



模型化合物实施例 3

[0271] 表3

[0272]

| 化合物 | HOMO (eV) | LUMO (eV) | 带隙 (eV) |
|-----|-----------|-----------|---------|
|-----|-----------|-----------|---------|

| | | | |
|-----------|--------|--------|-------|
| 模型比较化合物1A | -5.147 | -3.409 | 1.738 |
| 模型比较化合物1B | -5.240 | -3.595 | 1.645 |
| 模型化合物实施例1 | -5.215 | -3.610 | 1.605 |
| 模型比较化合物2A | -5.777 | -3.566 | 2.211 |
| 模型比较化合物2B | -6.092 | -3.901 | 2.191 |
| 模型化合物实施例2 | -5.989 | -3.914 | 2.074 |
| 模型比较化合物3A | -4.954 | -3.411 | 1.543 |
| 模型比较化合物3B | -4.971 | -3.433 | 1.537 |
| 模型化合物实施例3 | -4.952 | -3.468 | 1.484 |

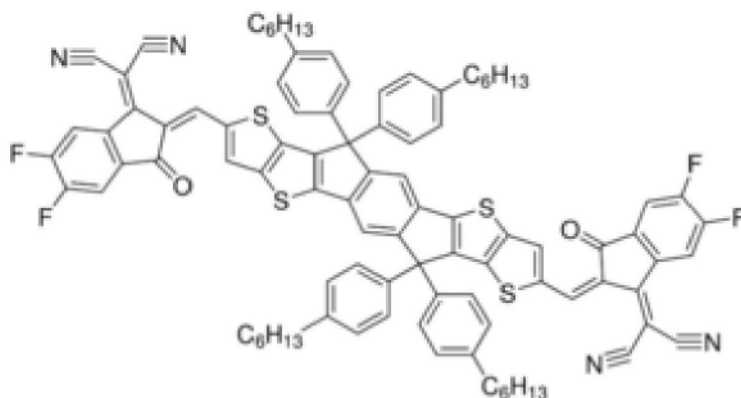
[0273] 模型化合物实施例1的施主基团EDG具有桥连中心稠合基团和受主 (EAG) 基团的噻吩。该化合物的带隙比具有不同中心稠合基团的模型比较化合物1A和1B更小, 这表明模型化合物实施例1能够吸收的光波长比模型比较化合物1A和1B更长。

[0274] 与其中不存在桥连噻吩基团的模型比较化合物2A和2B相比, 对于模型化合物实施例2也观察到更小的带隙。

[0275] 其中式 (I) 的n为2的模型化合物实施例3的带隙比模型化合物实施例1和2任一个的带隙更小, 并且其带隙比模型比较化合物3A和3B任一个的带隙更小。

[0276] 图2示出了化合物实施例1和ITIC-4F的吸收光谱:

[0277]



ITIC-4F

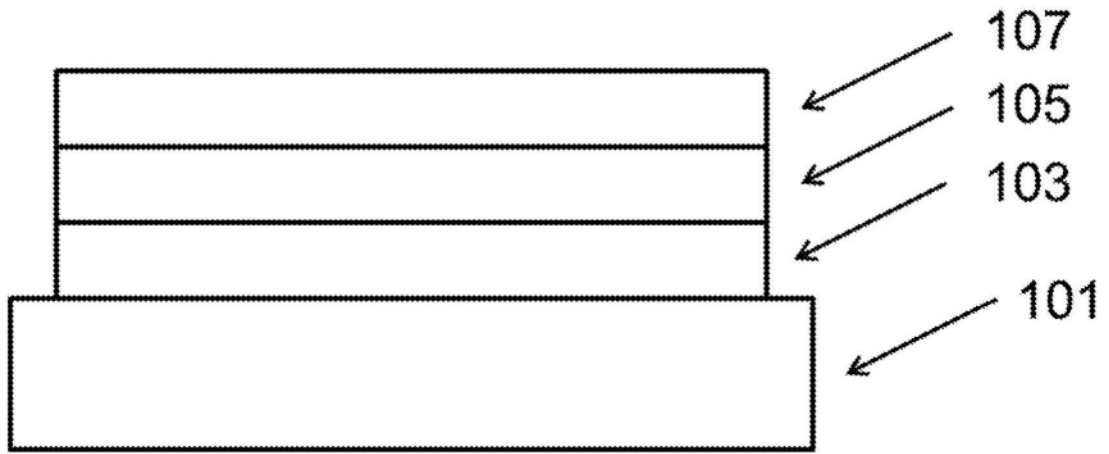


图1

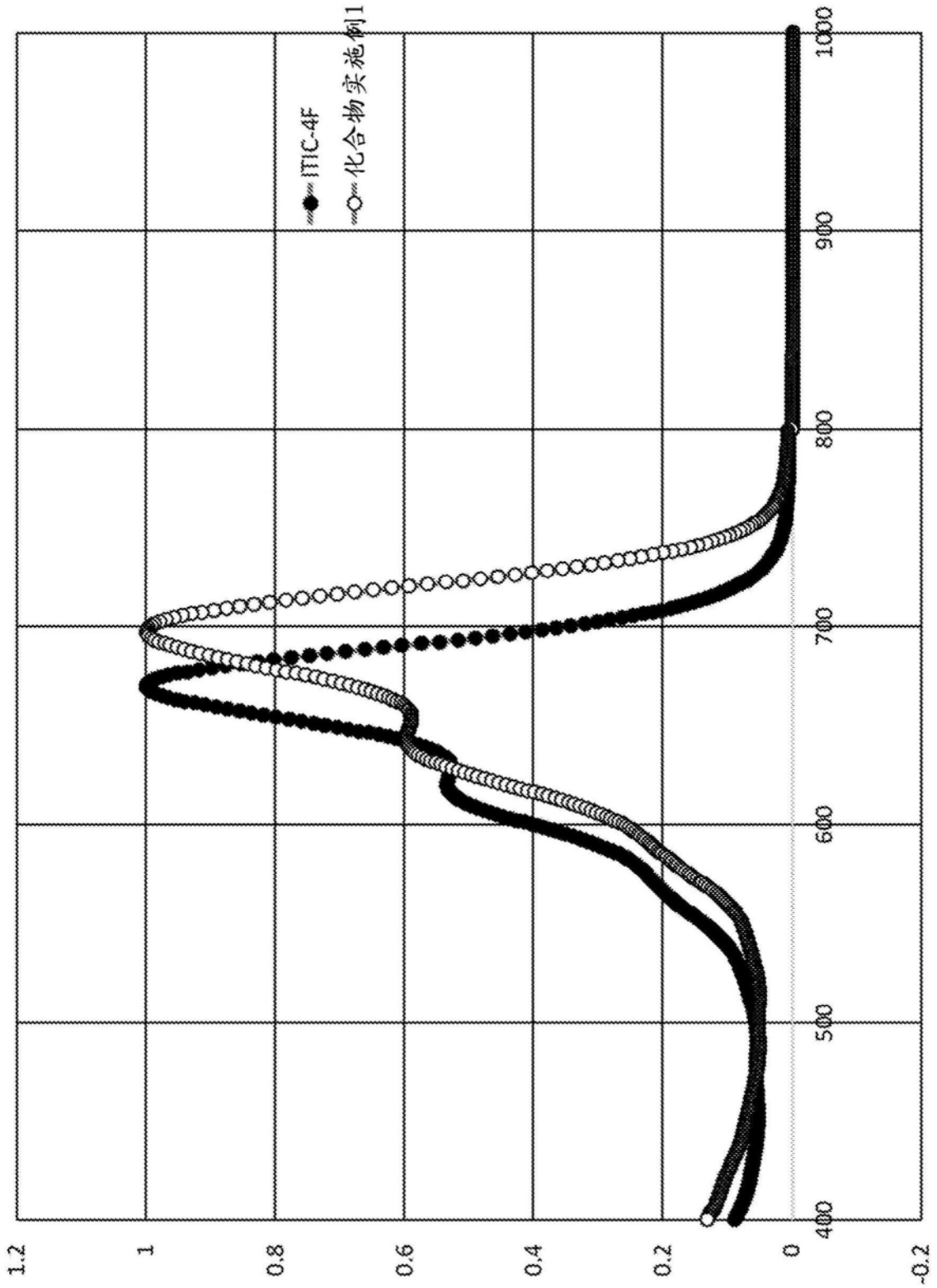


图2