



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113169283 B

(45) 授权公告日 2025. 05. 13

(21) 申请号 201980078458.X

(22) 申请日 2019.11.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113169283 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(30) 优先权数据
1819623.8 2018.11.30 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.05.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2019/053390 2019.11.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/109821 EN 2020.06.04

(73) 专利权人 住友化学株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 K·坎姆特卡尔

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
专利代理师 王海宁

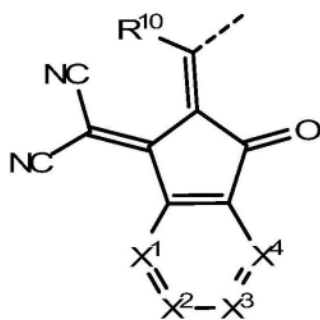
(51) Int.Cl.
C07D 495/04 (2006.01)
H10K 85/60 (2023.01)
H10K 30/60 (2023.01)
C07D 495/22 (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01)

(56) 对比文件
JP H0312658 A, 1991.01.21
US 5112759 A, 1992.05.12
审查员 朱军

权利要求书3页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称
光活性化合物

(57) 摘要
式(I)的化合物: EAG—EDG—EAG (I) 其中EDG是包含多环杂芳族基团的给电子基团, 并且每个EAG是式(II)的电子接受基团:

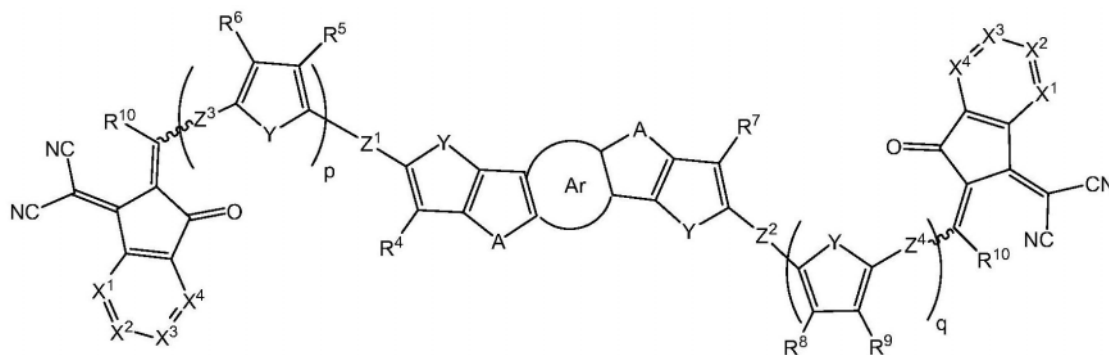


其中R¹⁰在每次出现

(II)

CN 113169283 B
时为H或取代基; ----是与EDG的键; 并且每个X¹-X⁴独立地为CR¹¹或N, 其中R¹¹在每次出现时为H或取代基, 条件是X¹-X⁴中至少一个的至少一次出现为N。该化合物可用作有机光检测器的本体异质结层中的受主。

1. 式 (Ia) 的化合物:



(Ia)

其中:

Ar 是呋喃、噻吩、噻吩并噻吩或苯, 所述呋喃、噻吩、噻吩并噻吩或苯是未取代的或者取代有一个或多个取代基;

每个 Y 独立地为 O 或 S;

每个 A 独立地为 O、S 或 CR^1R^2 , 其中 R^1 和 R^2 在每次出现时独立地为取代基;

每个 R^4 - R^9 独立地为 H 或取代基;

p 为 0、1、2 或 3;

q 是 0、1、2 或 3;

Z^1 是直接键或与 R^4 或 R^5 一起形成芳族或杂芳族基团 Ar^1 ;

Z^2 是直接键或与 R^7 或 R^8 一起形成芳族或杂芳族基团 Ar^2 ;

Z^3 是直接键或与 R^6 一起形成芳族或杂芳族基团 Ar^3 ; 和

Z^4 是直接键或与 R^9 一起形成芳族或杂芳族基团 Ar^4 ;

其中 R^{10} 在每次出现时为 H 或取代基;

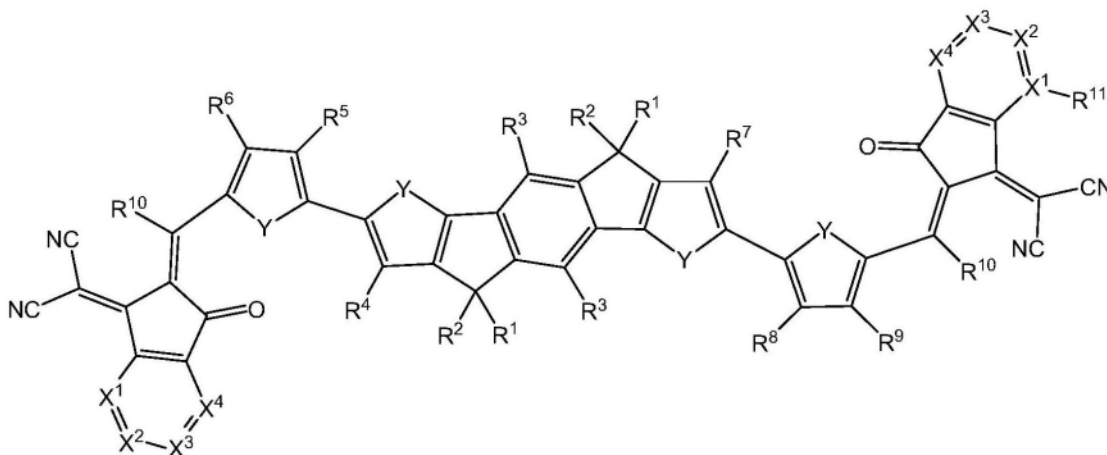
每个 X^1 - X^4 独立地为 CR^{11} 或 N, 其中 R^{11} 在每次出现时为 H 或取代基, 条件是 X^1 - X^4 中至少一个的至少一次出现为 N。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中每个 X^3 是 N。

3. 根据权利要求 2 所述的化合物, 其中每个 X^1 、 X^2 和 X^4 为 CR^{11} 。

4. 根据前述权利要求 1-3 任一项所述的化合物, 其中每个 R^{11} 独立地选自 H 和 C_{1-12} 烷基。

5. 根据权利要求 1-3 任一项所述的化合物, 其中所述化合物具有式 (Ib):



(Ib)

其中每个 R^3 在每次出现时独立地为H或取代基。

6. 根据权利要求1-3任一项所述的化合物,其中 R^1 和 R^2 在每次出现时独立地选自:

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,其中 R^{12} 为 C_{1-12} 烷基,并且该 C_{1-20} 烷基的一个或多个H原子可以被F替换;和

式(Ak) $_u$ —(Ar 6) $_v$ 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;Ar 6 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。

7. 根据权利要求6所述的化合物,其中 R^1 和 R^2 中的至少一个是苯基,该苯基是未取代的或者取代有一个或多个取代基,该取代基选自 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^{12} 、CO或COO替换,并且该 C_{1-20} 烷基的一个或多个H原子可以被F替换。

8. 根据权利要求1-3任一项所述的化合物,其中每个 R^4 - R^9 独立地选自:

H;

C_{1-12} 烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以被O、S、COO或CO替换;和芳族或杂芳族基团Ar 5 ,其是未取代的或者取代有一个或多个取代基。

9. 根据权利要求5所述的化合物,其中每个 R^3 在每次出现时独立地选自:

H;

C_{1-12} 烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以被O、S、COO或CO替换;和芳族或杂芳族基团Ar 5 ,其是未取代的或者取代有一个或多个取代基。

10. 一种组合物,其包含根据权利要求1-9中任一项的化合物以及能够向该化合物供给电子的给电子材料。

11. 一种制剂,其包含溶解或分散在一种或多种溶剂中的根据权利要求1-9任一项所述的化合物或根据权利要求10所述的组合物。

12. 一种有机光检测器,其包括:阳极;阴极;和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权利要求1-9任一项所述的化合物。

13. 形成根据权利要求12所述的有机光检测器的方法,该方法包括在所述阳极和阴极之一上方形成光敏有机层,以及在所述光敏有机层上方形成所述阳极和阴极中的另一个。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中光敏有机层的形成包括根据权利要求11的制剂

的沉积和所述一种或多种溶剂的蒸发。

15. 一种光电传感器,其包括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。

16. 根据权利要求15所述的光电传感器,其中所述光源发射具有大于750nm的峰值波长的光。

17. 根据权利要求15或16所述的光电传感器,该光电传感器被配置为在所述有机光检测器与所述光源之间的光路中接收样品。

18. 一种确定目标材料在样品中的存在和/或浓度的方法,所述方法包括照射样品并测量根据权利要求12所述的有机光检测器的响应,所述有机光检测器被配置为接收当照射时从样品发射的光。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述有机光检测器是根据权利要求15-17中任一项所述的光电传感器的有机光检测器。

光活性化合物

技术领域

[0001] 本公开的实施方案涉及光活性化合物以及它们在有机电子器件特别是有机光检测器 (photodetector) 中的用途。

背景技术

[0002] 包含有机半导体材料的一系列有机电子器件是已知的,包括有机发光器件、有机场效应晶体管、有机光伏器件和有机光检测器 (OPD)。

[0003] WO 2018/065352公开了一种具有光活性层的OPD,该光活性层含有不含富勒烯结构部分的小分子受主以及具有施主和受主单元的共轭共聚物电子施主。

[0004] WO 2018/065356公开了一种具有光活性层的OPD,该光活性层含有不含富勒烯结构部分的小分子受主和具有随机分布的施主和受主单元的共轭共聚物电子施主。

[0005] Yao et al, "Design, Synthesis, and Photovoltaic Characterization of a Small Molecular Acceptor with an Ultra-Narrow Band Gap", Angew Chem Int Ed Engl. 2017Mar 6; 56(11):3045-3049公开了一种带隙为1.24eV的非富勒烯受主。

发明内容

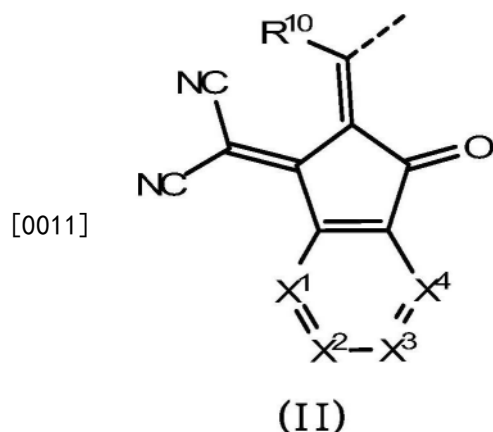
[0006] 下面阐述本文公开的某些实施方案的方面的概述。应当理解,呈现这些方面仅仅是为了向读者提供这些实施方案的简要概述,并且这些方面并不意图限制本公开的范围。实际上,本公开可以涵盖可能未阐述的多个方面和/或方面的组合。

[0007] 本公开的实施方案提供了式 (I) 的化合物:

[0008] EAG—EDG—EAG

[0009] (I)

[0010] 其中EDG是包含多环杂芳族基团的给电子基团,并且每个EAG是式 (II) 的电子接受基团:



[0012] 其中R¹⁰在每次出现时为H或取代基;

[0013] ----是与EDG的键;和

[0014] 每个X¹-X⁴独立地为CR¹¹或N,其中R¹¹在每次出现时为H或取代基,条件是X¹-X⁴中至

少一个的至少一次出现为N。

[0015] 本发明人已发现,式(I)化合物可以能够吸收长波长的光,例如大于750nm,任选地大于900nm,任选地至多约1500nm,从而允许将这些化合物用于有机光检测器中,特别是用于包含这种OPD和近红外光源的光电传感器中。

[0016] 因此,在一些实施方案中,提供了一种组合物,其包含如本文所述的电子接受(n型)化合物和电子施主(p型)化合物。

[0017] 在一些实施方案中,提供了包含溶解或分散在一种或多种溶剂中的本文所述组合物的制剂。

[0018] 在一些实施方案中,提供了一种有机光检测器,其具有:阳极;阴极;以及设置在阳极和阴极之间的光敏有机层,其中该光敏有机层包含式(I)的施主化合物和受主化合物。

[0019] 在一些实施方案中,提供了一种形成如本文所述的有机光检测器的方法,该方法包括在阳极和阴极之一上方形成光敏有机层,以及在该光敏有机层上方形成阳极和阴极中的另一个。

[0020] 在一些实施方案中,提供了一种电路,该电路包括如本文所述的有机光检测器,以及下列至少之一:用于向所述有机光检测器施加反向偏压的电压源和配置为测量由所述光检测器产生的光电流的器件。

[0021] 在一些实施方案中,提供了一种光电传感器,该光电传感器包含光源和如本文所述的配置为检测从光源发射的光的有机光检测器。

[0022] 在一些实施方案中,提供了一种确定目标材料在样品中的存在和/或浓度的方法,该方法包括照射样品并测量如本文所述的有机光检测器的响应,该有机光检测器被配置为接收当照射时从样品发射的光。

附图说明

[0023] 所公开的技术和附图描述了所公开技术的一些实施方式。

[0024] 图1示出了根据一些实施方案的有机光检测器;和

[0025] 图2示出了根据本公开一些实施方案的化合物和比较化合物的吸收光谱。

[0026] 附图未按比例绘制并且具有各种视角和角度。附图是一些实施方式和示例。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

[0027] 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”的意义。本文中所使用的术语“连接”、“偶联”或其任何变体是指两个或更多个元件之间的任何连接或偶联,无论是直接还是间接的;元件之间的偶联或连接可以是物理的、逻辑的、电磁的或其组合。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。

[0028] 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。

[0029] 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。该系统的细节在其具体实施方式中可能显著变化,但仍被本文公开的技术所涵盖。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。

[0030] 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设想该技术的各个方面。例如,虽然该技术的一些方面可以被陈述为计算机可读介质权利要求,但是其它方面可以同样地体现为计算机可读介质权利要求,或者以其它形式体现,例如体现为装置加功能的权利要求。

[0031] 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。

[0032] 图1示出了根据本公开一些实施方案的OPD。该OPD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界层105。该OPD可以被支承在基底101上,任选为玻璃或塑料基底。

[0033] 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。

[0034] 体异质结界层包含电子受主和电子施主的混合物。任选地,该本体异质结界层由电子受主和电子施主组成。

[0035] 阳极和阴极中的每一个可以独立地是单个导电层或可以包括多个层。

[0036] OPD可以包括除图1所示的阳极、阴极和本体以外的层。在一些实施方案中,在阳极与本体异质结界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界层之间设置电子传输层。在一些实施方案中,在本体异质结界层与阳极之间和/或在本体异质结界层与阴极之间设置功函数调整层。

[0037] 在使用中,如本公开中所描述的光检测器可以连接到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。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。

[0038] 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,例如照相机

的图像传感器。

[0039] 在一些实施方案中,传感器可以包括光源以及如本文所述的OPD,其中该OPD被配置为接收从光源发射的光。

[0040] 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,在到达OPD之前所述光可以被过滤、降频转换或升频转换。

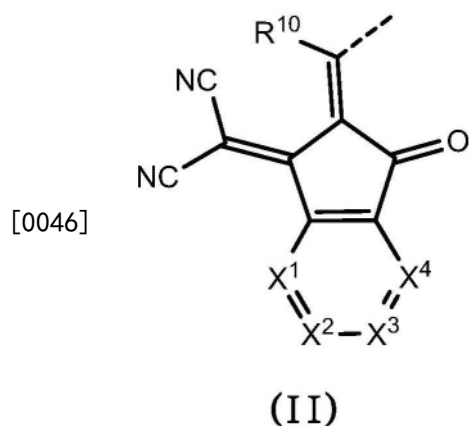
[0041] 在一些实施方案中,光源的峰值波长大于750nm,任选地大于900nm,任选地小于1500nm。

[0042] 本体异质结层可以包含式(I)的电子受主(n型)化合物:

[0043] EAG—EDG—EAG

[0044] (I)

[0045] 其中EDG是包含多环杂芳族基团的给电子基团,并且每个EAG是式(II)的电子接受基团:



[0047] 其中 R^{10} 在每次出现时为H或取代基;

[0048] ----是与EDG的键;和

[0049] 每个 X^1 - X^4 独立地为 CR^{11} 或N,其中 R^{11} 在每次出现时为H或取代基,条件是 X^1 - X^4 中至少一个的至少一次出现为N。

[0050] 任选地,每个 X^3 为N。

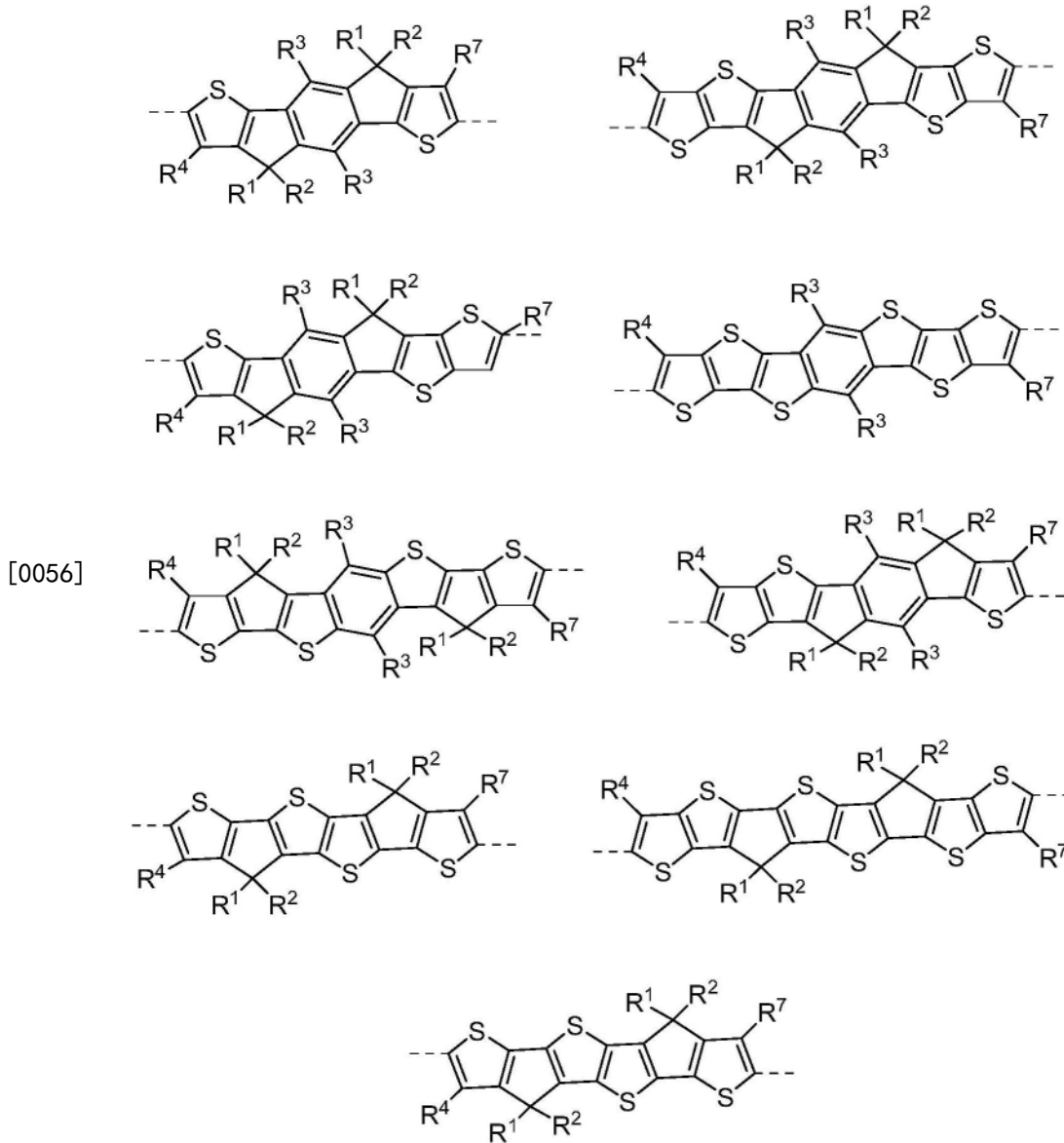
[0051] 任选地,每个 X^1 、 X^2 和 X^4 为 CR^{11} 。

[0052] 任选地,每个 R^{11} 独立地选自H和 C_{1-12} 烷基。

[0053] 式(II)的每个EAG具有比EDG更深的LUMO能级(即,更远离真空),优选更深至少1eV。可以通过对EAG-H和H-EDG-H的LUMO能级建模来确定EAG和EDG的LUMO能级,即通过用与氢原子的键代替EAG和EDG之间的键。可以使用可获自Gaussian的Gaussian09软件进行建模,利用具有B3LYP(功能)和LACVP*(基组)的Gaussian09。

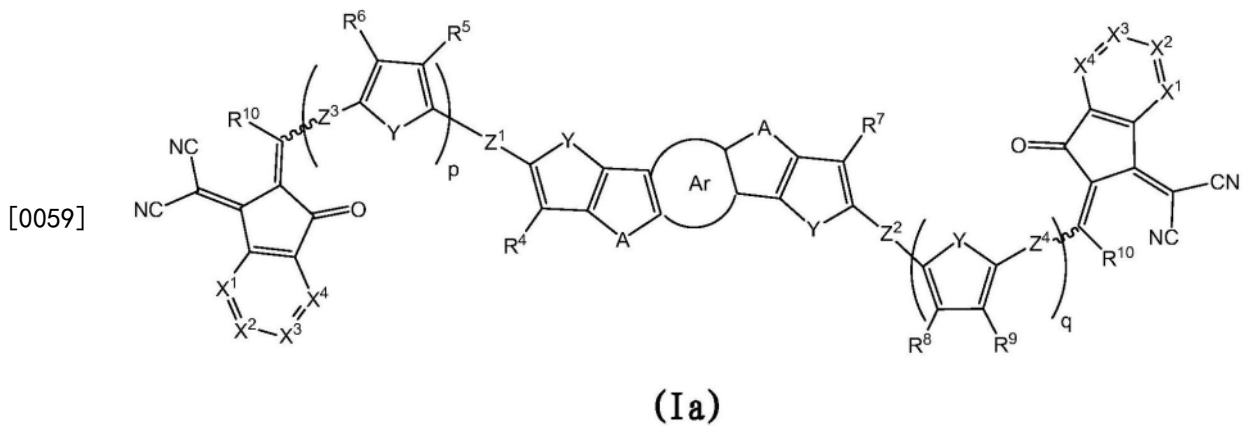
[0054] 任选地,EDG包括含有至少一个稠合噻吩的稠合杂芳族基团。任选地,稠合的杂芳族基团包括以下或由以下组成:稠合的噻吩以及苯和环戊二烯基团中的一者或两者,它们各自可以独立地是未取代的或者取代有一个或多个取代基。每个噻吩任选地是未取代的或者取代有一个或多个除H以外的基团 R^4 。每个苯任选地是未取代的或者取代有一个或多个除H以外的基团 R^3 。每个环戊二烯任选地是未取代的或者取代有一个或多个 R^1 基团。 R^1 、 R^3 和 R^4 如下文关于式(Ia)所述。

[0055] 任选地,EDG选自:



[0057] 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 和 R^7 在每次出现时独立地如下文关于式(Ia)所述。

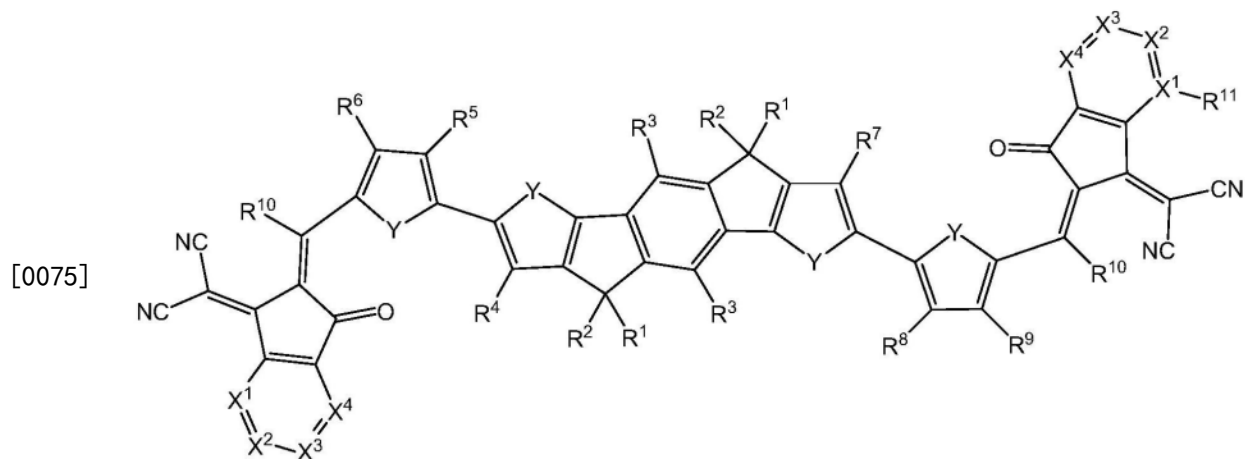
[0058] 任选地,式(I)的化合物具有式(Ia) :



[0060] 其中:

[0061] Ar是呋喃、噻吩或苯,所述呋喃、噻吩或苯是未取代的或者取代有一个或多个取代基;

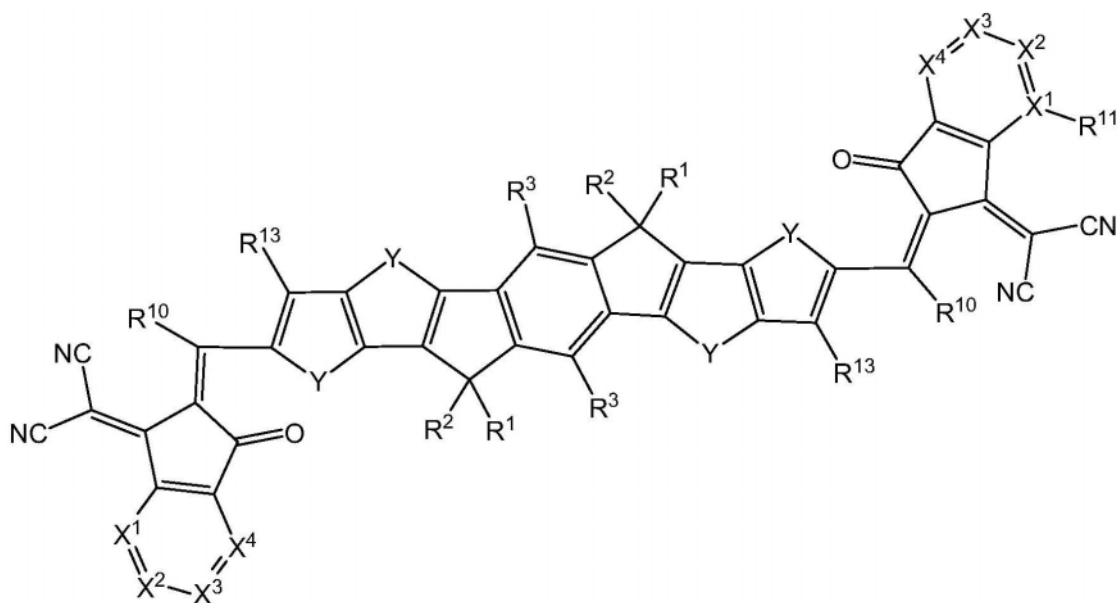
- [0062] 每个Y独立地为O或S；
- [0063] 每个A独立地为O、S或CR¹R²，其中R¹和R²在每次出现时独立地为取代基；
- [0064] 每个R⁴-R⁹独立地为H或取代基；
- [0065] p为0、1、2或3；
- [0066] q是0、1、2或3；
- [0067] Z¹是直接键或与R⁴或R⁵一起形成芳族或杂芳族基团Ar¹；
- [0068] Z²是直接键或与R⁷或R⁸一起形成芳族或杂芳族基团Ar²；
- [0069] Z³是直接键或与R⁶一起形成芳族或杂芳族基团Ar³；和
- [0070] Z⁴是直接键或与R⁹一起形成芳族或杂芳族基团Ar⁴。
- [0071] 在一些实施方案中，每个Z¹-Z⁴是直接键。
- [0072] 在Z¹-Z⁴中的一个或多个分别形成芳族或杂芳族基团Ar¹-Ar⁴的一部分的实施方案中，每个Ar¹-Ar⁴（当存在时）优选为噻吩。
- [0073] Ar¹-Ar⁴各自独立地是未取代的或者取代有一个或多个取代基。任选地，Ar¹-Ar⁴的取代基选自C₁₋₁₂烷基，其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以被O、S、COO或CO替换。
- [0074] 任选地，式(I)的化合物具有式(Ib)：



(Ib)

- [0076] 其中每个R³在每次出现时独立地为H或取代基。
- [0077] 任选地，式(I)的化合物具有式(Ic)：

[0078]



(Ic)

[0079] 其中 R^{13} 在每次出现时独立地是H或取代基,任选地是H或 C_{1-12} 烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以被O、S、COO或CO替换。

[0080] 任选地,式(Ia)、(Ib)或(Ic)的 R^1 和 R^2 在每次出现时独立地选自:

[0081] 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,其中 R^{12} 为 C_{1-12} 烷基,并且该 C_{1-20} 烷基的一个或多个H原子可以被F替换;和

[0082] 式(Ak) u —(Ar⁶) 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;Ar⁶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。

[0083] Ar⁶优选为苯基。

[0084] 当存在时,Ar⁶的取代基可以是取代基 R^{14} ,其中 R^{14} 在每次出现时独立地选自 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^{12} 、CO或COO替换,并且该 C_{1-20} 烷基的一个或多个H原子可以被F替换。

[0085] 如本文中任何地方所述的烷基任选地选自: 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。

[0086] 如果 v 为3或更大,则—(Ar⁶) v 可以是Ar⁶基团的直链或支化链。如本文所述的Ar⁶基团的直链具有仅一个单价的末端Ar⁶基团,而Ar⁶基团的支化链具有至少两个单价的末端Ar⁶基团。

[0087] 任选地, R^1 和 R^2 中的至少一个在每次出现时是苯基,任选地每个 R^1 和 R^2 是苯基,该苯基是未取代的或者取代有一个或多个取代基,该取代基选自上文所述的 R^{14} 。

[0088] 任选地,式(Ia)或(Ib)的每个 R^4 — R^9 独立地选自:

[0089] H;

[0090] C_{1-12} 烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以被O、S、COO或CO替换;和

[0091] 芳族或杂芳族基团Ar⁵,其是未取代的或者取代有一个或多个取代基。

[0092] 任选地,式(Ib)的每个 R^3 在每次出现时独立地选自:

[0093] H;

[0094] C_{1-12} 烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以被O、S、COO或CO替换;和

[0095] 芳族或杂芳族基团 Ar^5 ,其是未取代的或者取代有一个或多个取代基。

[0096] Ar^5 优选为芳族基团,更优选为苯基。

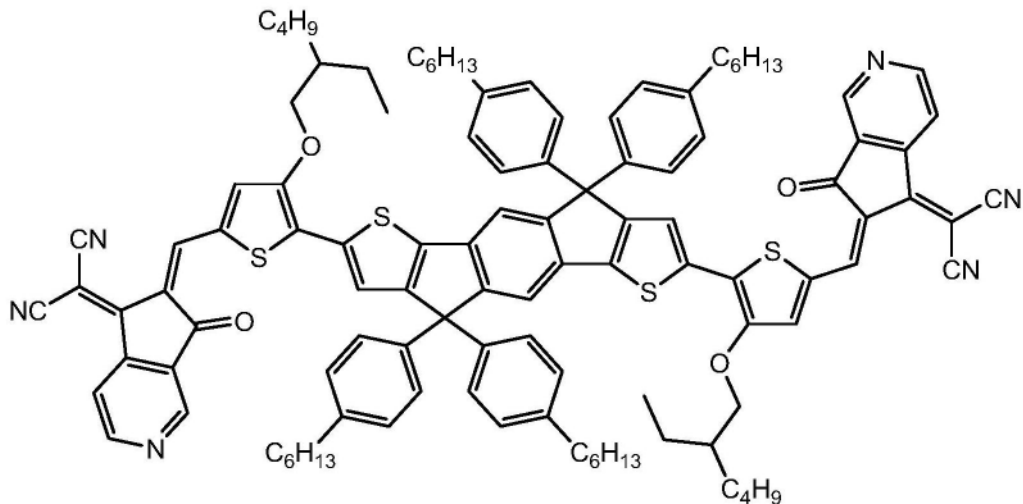
[0097] Ar^5 的所述一个或多个取代基,如果存在的话,可以选自 C_{1-12} 烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以被O、S、COO或CO替换。

[0098] 在一些实施方案中,每个 R^3-R^{10} 为H; C_{1-20} 烷基;或 C_{1-20} 烷氧基。

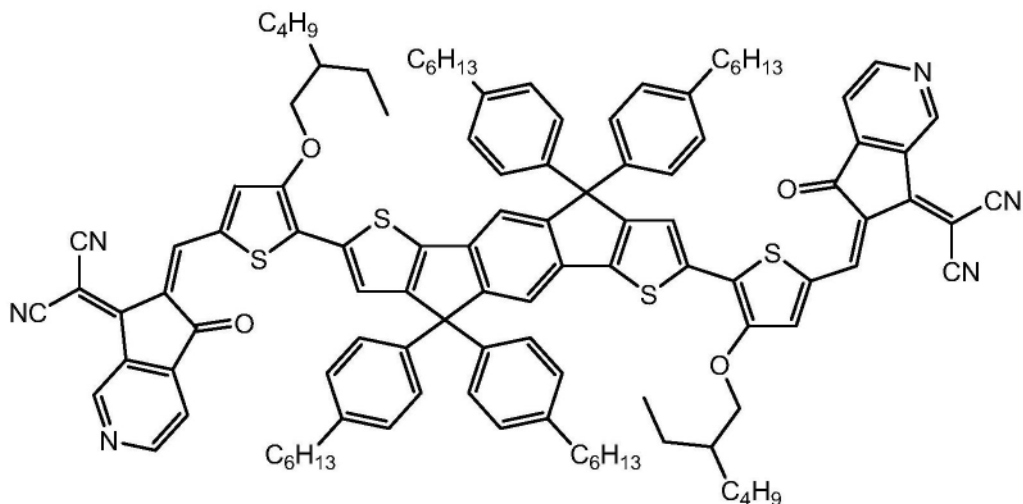
[0099] 在一些实施方案中, R^5 和 R^8 中的至少一个不是H,任选地 R^5 和 R^8 两者都不是H,并且每个 R^3 、 R^4 和 R^6-R^{10} 是H。

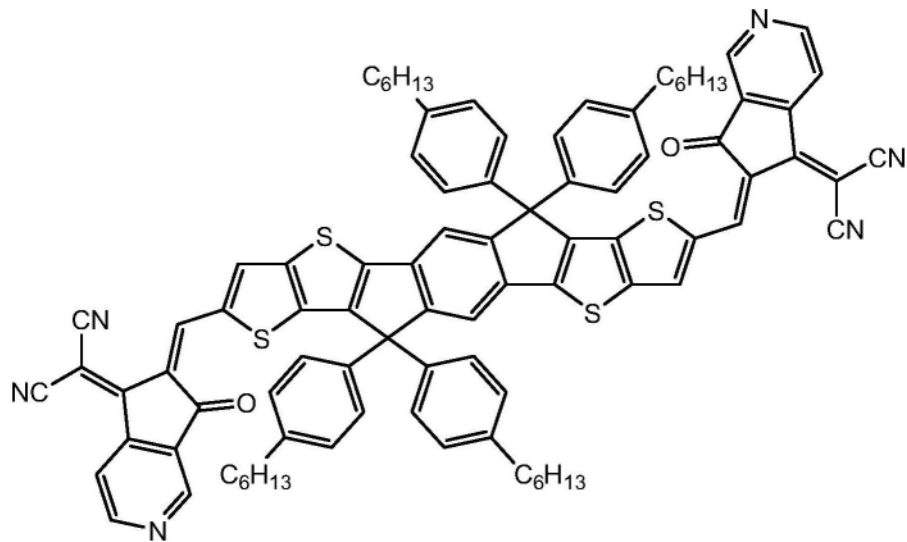
[0100] 如本文所用的,烷基的“非末端”C原子是指除了直链(正烷基)链的甲基C原子或支化烷基链的甲基C原子以外的烷基的C原子。

[0101] 式(I)的示例性化合物为:

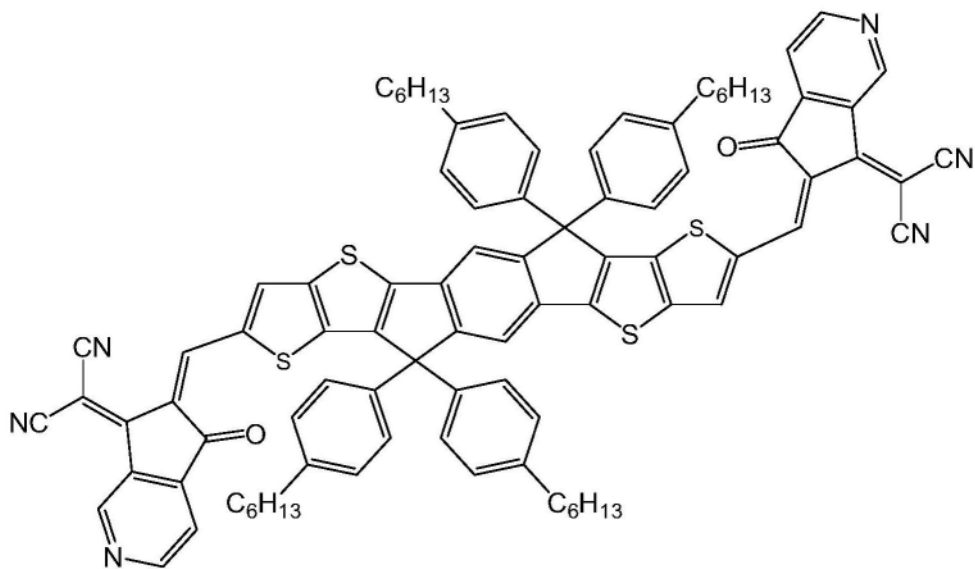


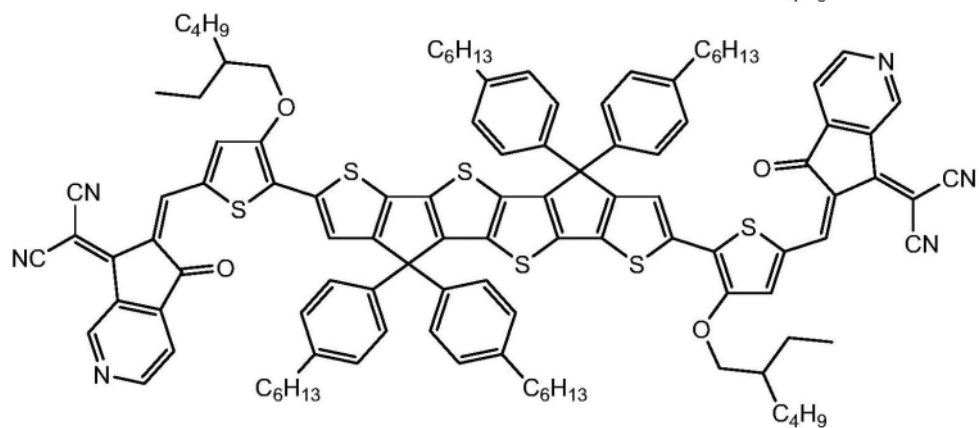
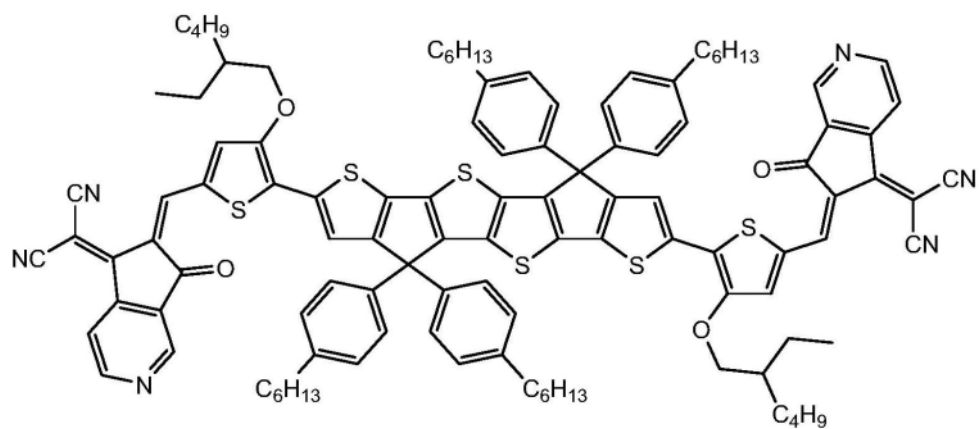
[0102]



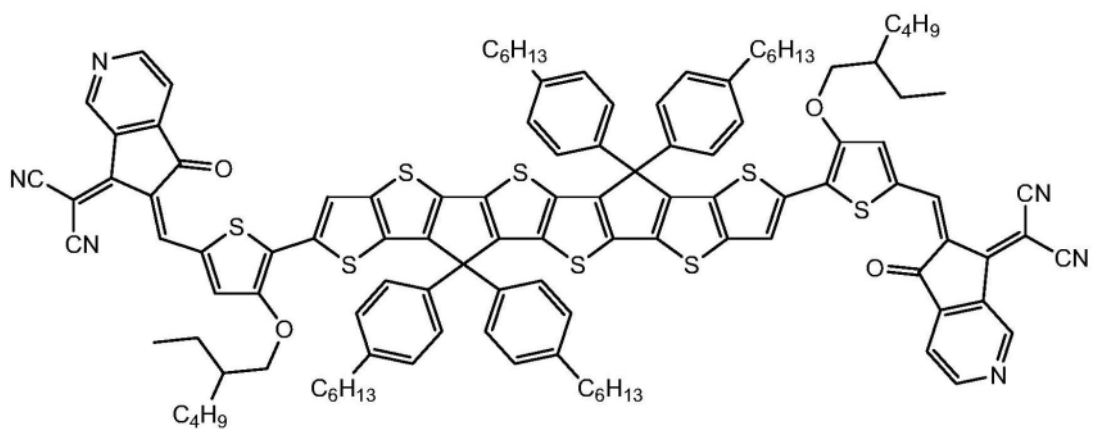
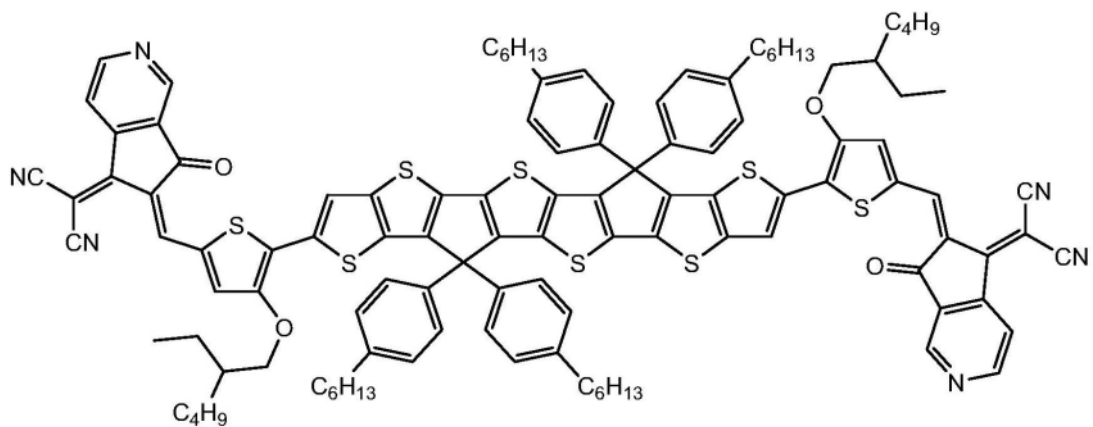


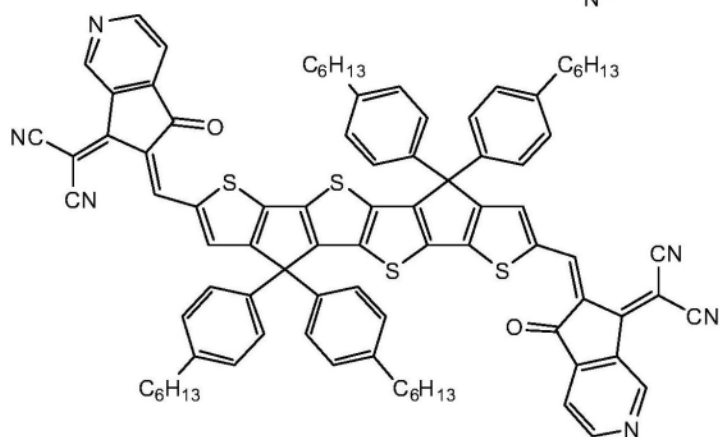
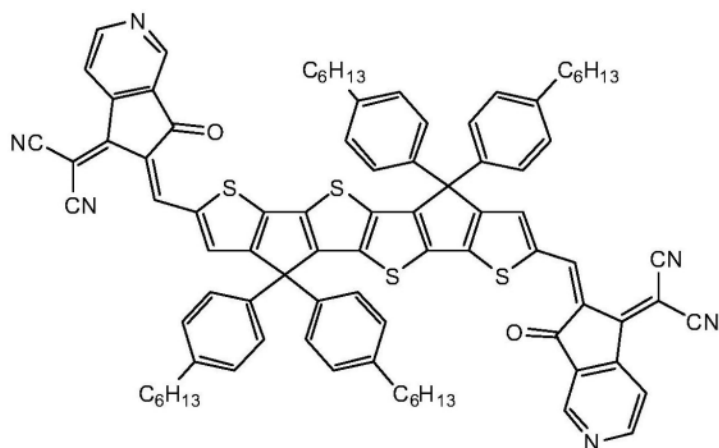
[0103]



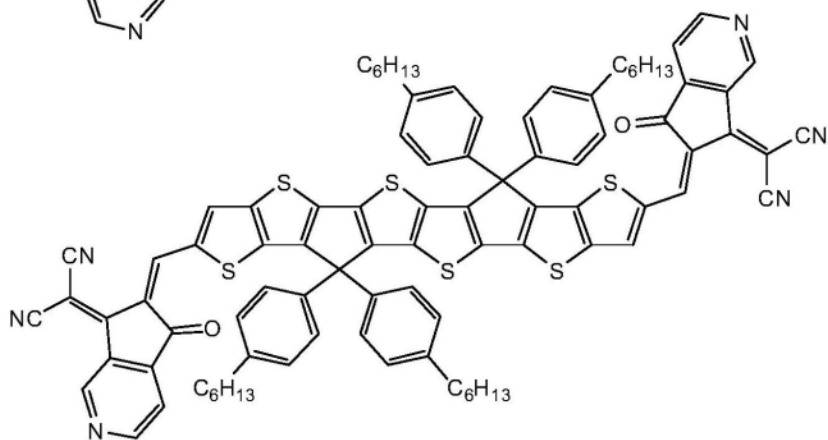
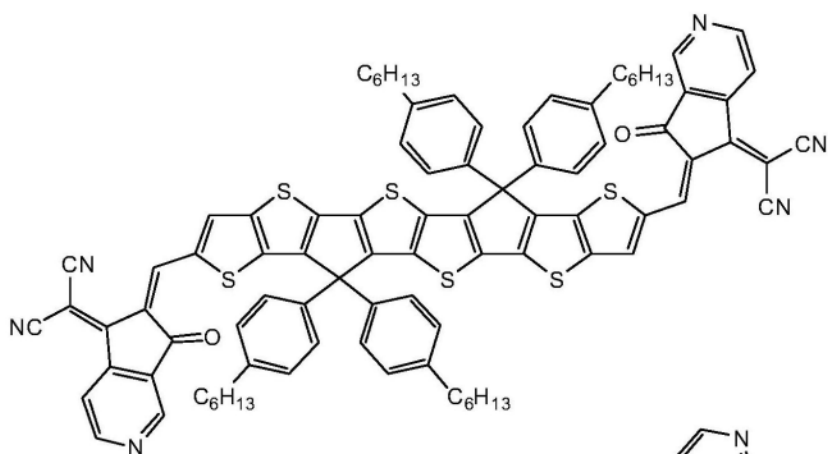


[0104]





[0105]



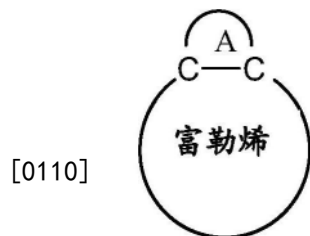
[0106] 式(I)的化合物可与富勒烯受主结合使用。

[0107] 式(I)的化合物:富勒烯受主的重量比可以在约1:0.1-1:1的范围内,优选在约1:

0.1-1:0.5的范围内。

[0108] 富勒烯可以是 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 和 C_{84} 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-丁酸甲酯(C_{60} -PCBM)和苯基-C71-丁酸甲酯(C_{70} -PCBM)),TCBM型富勒烯衍生物(例如甲苯基-C61-丁酸甲酯(C_{60} -TCBM))和ThCBM型富勒烯衍生物(例如噻吩基-C61-丁酸甲酯(C_{60} -ThCBM))。

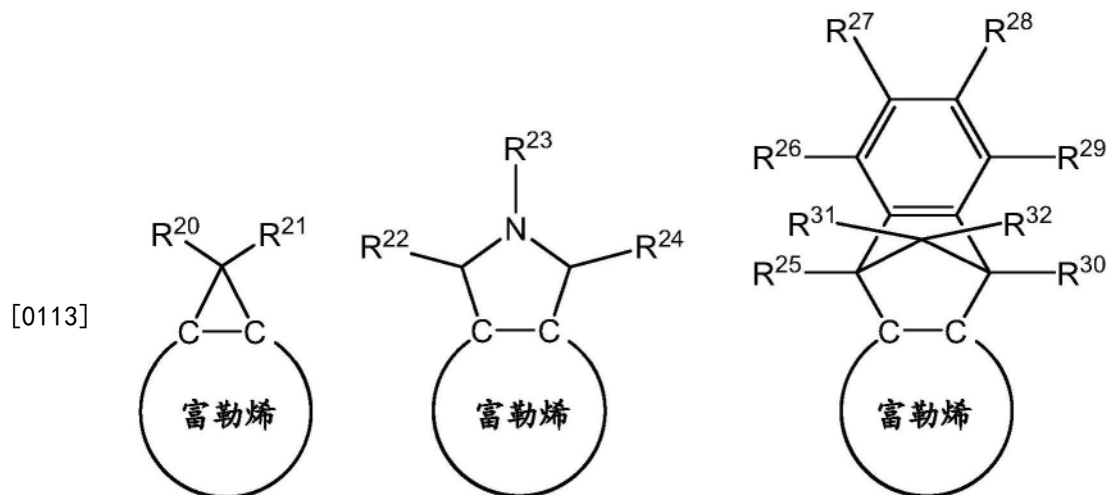
[0109] 当存在时,富勒烯受主可具有式(III):



(III)

[0111] 其中A与富勒烯的C-C基团一起形成单环或稠环基团,该基团可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基。

[0112] 示例性的富勒烯衍生物包括式(IIIa)、(IIIb)和(IIIc):



(IIIa)

(IIIb)

(IIIc)

[0114] 其中 R^{20} - R^{32} 各自独立地为H或取代基。

[0115] 取代基 R^{20} - R^{32} 在每次出现时任意地且独立地选自:芳基或杂芳基,任选为苯基,其可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基;和 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、CO或COO替换并且一个或多个H原子可以被F替换。

[0116] 芳基或杂芳基的取代基 R^{20} - R^{32} (当存在时)任意地选自 C_{1-12} 烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以被O、S、CO或COO替换,并且一个或多个H原子可以被F替换。

[0117] 施主(p型)化合物没有特别限制并且可以适当地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)。任意地,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

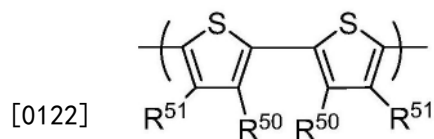
的间隙小于1.4eV。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 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、聚茈、聚呋喃、聚茛并茈、聚吡啶、聚亚苯基、聚吡啶、聚茈、聚吡啶、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)、聚噻吩、聚(3-取代噻吩)、聚(3,4-二取代噻吩)、聚(二噻吩)、聚(三噻吩)、聚(二噻吩)、聚(三噻吩)、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、聚异硫茈、聚(单取代的吡咯)、聚(3,4-二取代的吡咯)、聚-1,3,4-噻二唑、聚异硫茈、其衍生物和共聚物。p型施主的优选实例是:聚茈和聚噻吩(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。

[0121] 任选地,施主聚合物包含式(IV)的重复单元:



(IV)

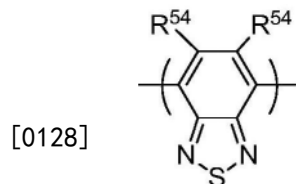
[0123] 其中R⁵⁰和R⁵¹在每次出现时独立地为H或取代基。

[0124] 取代基R⁵⁰和R⁵¹可以选自关于R⁴和R⁷所述的除H以外的基团。

[0125] 优选地,每个R⁵⁰是取代基。在一个优选的实施方案中,R⁵⁰基团连接从而形成式-Z¹-C(R⁵²)₂-的基团,其中Z¹为O、NR⁵³或C(R⁵²)₂;R⁵²在每次出现时为H或取代基,优选为关于R¹所述的取代基,最优选为C₁₋₃₀烷基;并且R⁵³是取代基,优选为C₁₋₃₀烷基。

[0126] 优选地,每个R⁵¹为H。

[0127] 任选地,施主聚合物包含式(V)的重复单元:



(V)

[0129] 其中R⁵⁴在每次出现时独立地为H或取代基。任选地,取代基R⁵⁴选自F、CN、NO₂和C₁₋₂₀烷基,其中一个或多个不相邻的非末端C原子可以被O、S、CO或COO替换,并且一个或多个H原子可以被F替换。

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 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。

[0133] 对于300-900nm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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 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制剂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制剂,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。

[0142] 制剂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。

[0143] 所述制剂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 C_{1-10} 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。

[0144] 除了电子受主、电子施主和所述一种或多种溶剂之外,该制剂还可包含其它组分。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

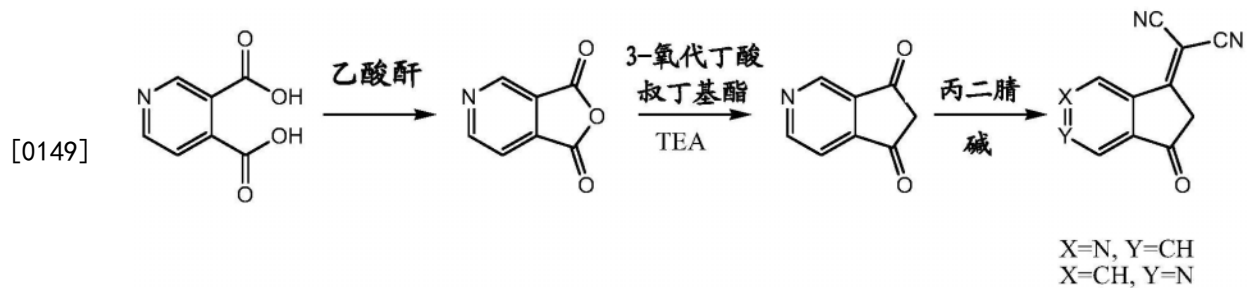
剂,分散剂和抑制剂。

[0145] 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吸收光和/或发射光。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。光检测器可以被配置为检测从目标分析物发射的光,该目标分析物在被光源照射时发射光,或者该目标分析物被结合到发光标签,所述发光标签在被光源照射时发射光。光检测器可以被配置为检测由目标分析物或与其结合的发光标签发射的光的波长。

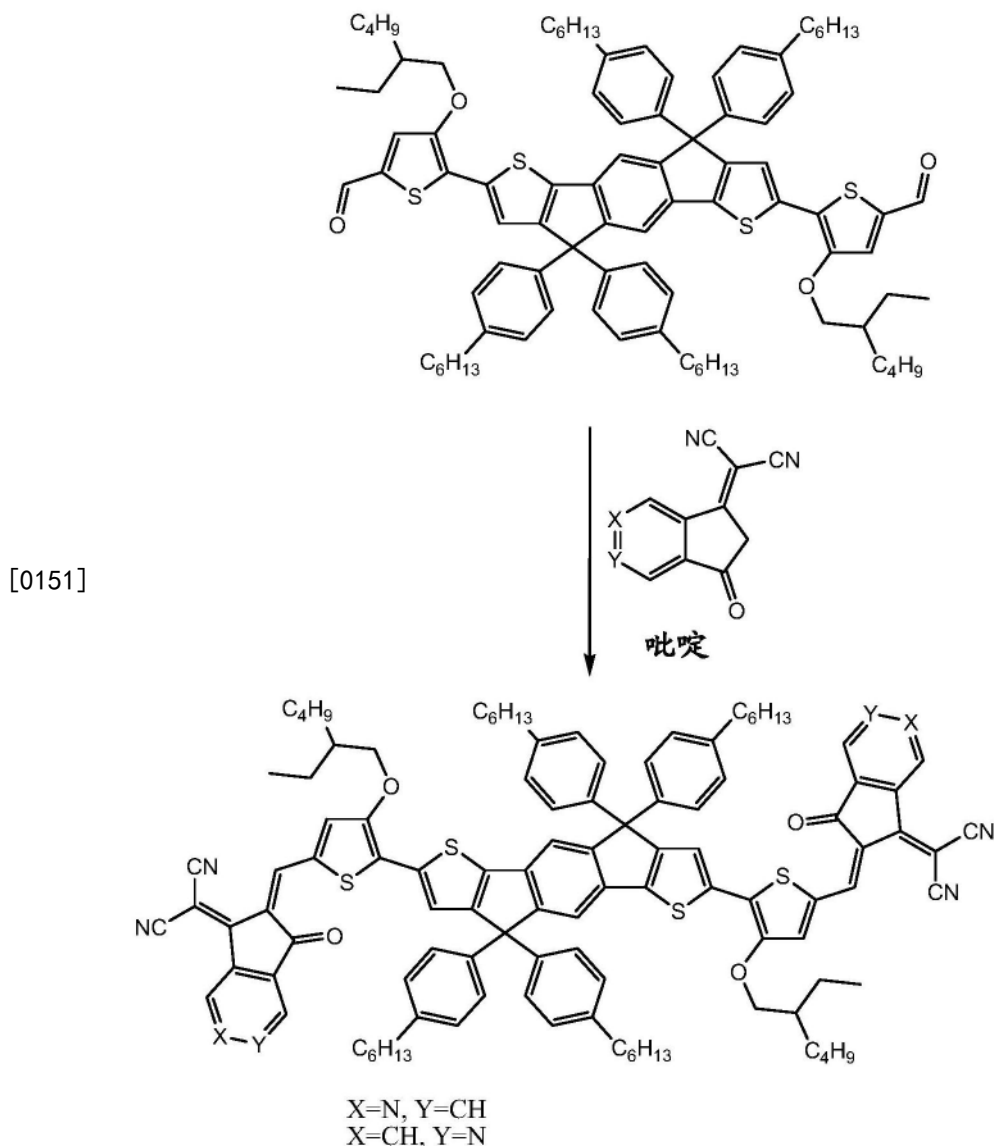
[0146] 实施例

[0147] 合成

[0148] 根据以下反应方案制备电子受主基团前体(异构体的混合物):



[0150] 根据以下反应方案,通过电子受主基团前体的反应形成化合物实施例1:



[0152] 步骤1和2

[0153] 在氮气气氛下在乙酸酐 (70mL) 中将吡啶-3,4-二羧酸 (10g, 59.8mmol) 回流30分钟。冷却后,逐滴添加三甲胺 (16.5mL, 119mmol), 然后逐滴添加3-氧代丁酸叔丁酯 (9.46g, 59.8mmol), 并将反应混合物在室温下搅拌18小时。除去挥发物,留下粗物质。通过硅胶柱色谱法纯化该粗物质,用甲醇在DCM中的10%溶液洗脱,得到12g的粘性固体。将该物质溶解在水中,并在冰浴中冷却。添加1.5N HCl (100mL) 和浓HCl (5mL) 以便将混合物酸化至pH 2-3。形成棕色沉淀物,并通过过滤分离。将该固体用丙酮研制两次,然后过滤并干燥。将5g该物质从乙腈中重结晶,并将其放置在冷冻器中过夜,从而产生2.9g的粗双酮 (bis-ketone)。

[0154] 步骤3

[0155] 在氮气气氛下将丙二腈 (7.79g, 118mmol) 溶解在乙醇 (300mL) 中。加入乙酸钠 (8.07g, 98.4mmol), 并将混合物在室温下搅拌1小时。将粗制的第2阶段材料 (2.9g) 分批添加到该混合物中,并搅拌16小时。浓缩反应混合物,并将粗产物置于丙酮 (300mL) 中,并搅拌4小时。过滤除去固体并浓缩滤液,从而得到12g粗产物。通过反相柱色谱法纯化该粗产物,用10%的乙腈水溶液洗脱。将含有产物的级分浓缩并置于冷冻器中从而获得600mg。将产物

悬浮在1.5N HCl (25mL) 中,并置于冷冻干燥器中。完成时,将其用于下一步而无进一步纯化。

[0156] 第4步骤

[0157] 在氮气气氛下,将噻吩核 (400mg, 288 μ mol) 和第3阶段材料 (562mg, 115 μ mol) 溶解在氯仿中。加入吡啶 (5mL), 并将反应在65 $^{\circ}$ C搅拌65小时。冷却后,除去溶剂,并通过硅胶柱色谱法对粗残余物进行纯化,用甲醇在氯仿中的2%溶液洗脱。将含有产物的级分浓缩并用乙腈研制3小时。过滤后,将固体从DCM/己烷 (3/30mL) 中沉淀两次,将固体滤出并干燥从而得到495mg产物。LCMS显示纯度为98.31%。

[0158] 建模数据

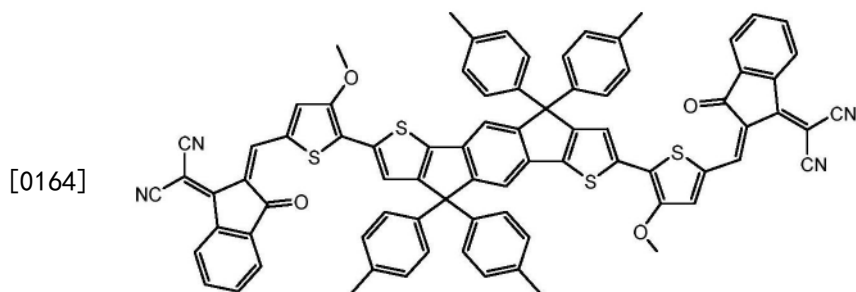
[0159] 对式 (Ib) 化合物的LUMO能级和HOMO-LUMO带隙进行建模,其中R¹、R²、R⁵和R⁸各自为甲基;R³、R⁴、R⁶、R⁷、R⁹和R¹⁰各自为H;以及X¹-X⁴如表1所示。

[0160] 为了比较,还对其中式 (Ib) 的X¹-X⁴基团是C-H或用F替换的C-F的化合物进行建模。

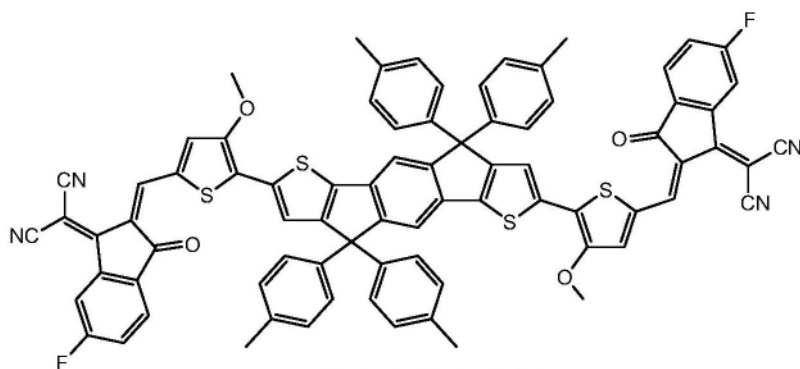
[0161] 使用可从Gaussian获得的Gaussian09软件进行量子化学建模,利用具有B3LYP (功能) 和LACVP* (基组) 的Gaussian09。

[0162] 表1

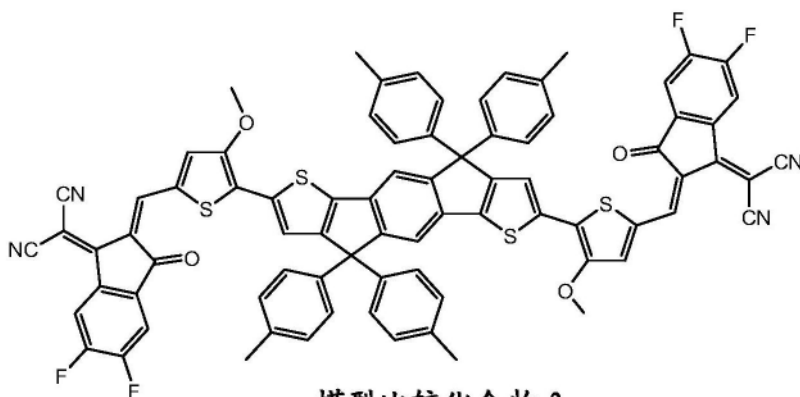
化合物	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	LUMO (eV)	带隙 (eV)
模型比较化合物 1	CH	CH	CH	CH	3.26	1.77
模型比较化合物 2	CH	CF	CH	CH	3.36	1.73
模型比较化合物 3	CH	CF	CF	CH	3.39	1.74
模型化合物实施例 1	CH	CH	N	CH	3.50	1.69
模型化合物实施例 2	CH	N	CH	CH	3.46	1.75



模型比较化合物 1

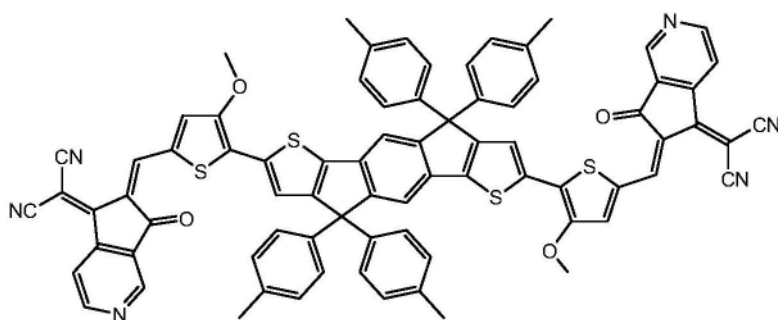


模型比较化合物 2

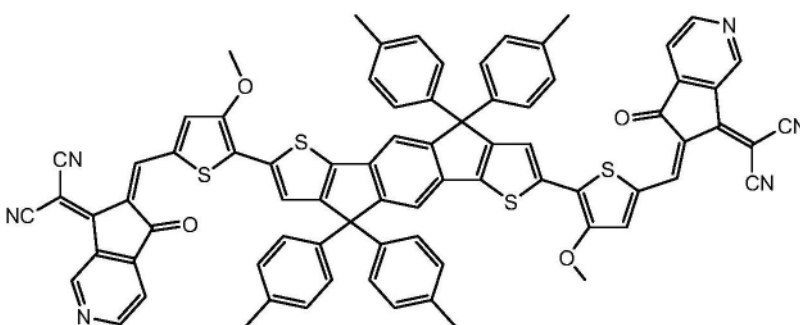


模型比较化合物 3

[0165]



模型化合物实施例 1

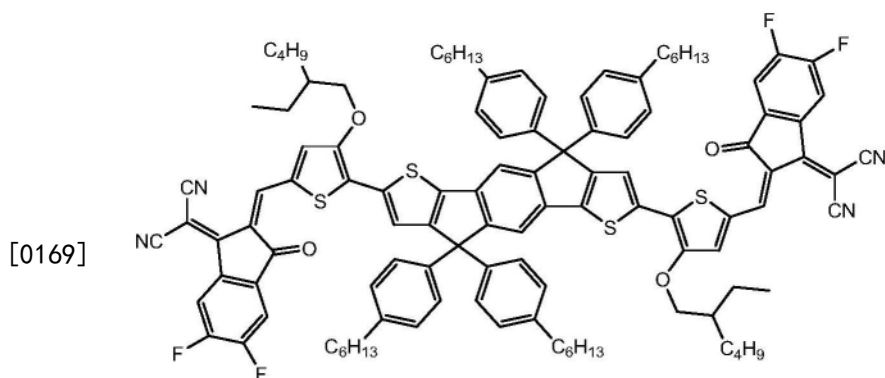


模型化合物实施例 2

[0166] 参考表1,与模型比较化合物1-3相比,模型化合物实施例1和2具有更深的LUMO(即更远离真空能级)以及类似或更小的带隙。

[0167] 吸收

[0168] 图2示出了化合物实施例1和比较化合物IEICO-4F的吸收光谱。化合物实施例1的峰值波长(786nm)显著长于IEICO-4F的峰值波长(762nm)。



IEICO-4F

[0170] HOMO和LUMO能级

[0171] 通过方波伏安法(SWV)测定化合物实施例1和比较化合物IEICO-4F的膜的HOMO和LUMO能级,结果列于表2中。

[0172] 与具有化合物实施例1的结构但是每个X²和X³均为CF的比较化合物IEICO-4F相比,化合物实施例1的LUMO能级更深并且其HOMO-LUMO间隙更小。

[0173] 表2

	膜 HOMO /eV	膜 LUMO /eV	HOMO-LUMO 间隙(eV)
[0174] 化合物实施例 1	-5.45	-4.07	1.38
IEICO-4F (比较)	-5.45	-4.03	1.42

[0175] 本文所报道的化合物的HOMO和LUMO能级是在室温下使用SWV从化合物的膜测定的。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从而产生伏安图。通过SWV测量HOMO或LUMO能级的设备可包括电池(cell),该电池含有在乙腈中的叔丁基高氯酸铵或叔丁基六氟磷酸铵;玻璃碳工作电极;铂对电极和无泄漏Ag/AgCl参比电极。

[0176] 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。

[0177] 设备:

[0178] CHI 660D恒电位仪

[0179] 3mm直径的玻璃碳工作电极

[0180] 无泄漏Ag/AgCl参比电极

[0181] Pt丝辅助电极或对电极

[0182] 在乙腈中的0.1M六氟磷酸四丁铵。

[0183] 方法:

- [0184] 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。
- [0185] $LUMO = 4.8 - E_{二茂铁}(\text{峰到峰的平均值}) - E_{样品还原}(\text{峰最大值})$
- [0186] $HOMO = 4.8 - E_{二茂铁}(\text{峰到峰的平均值}) + E_{样品氧化}(\text{峰最大值})$
- [0187] 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。
- [0188] 所有实验均在氩气吹扫下进行。

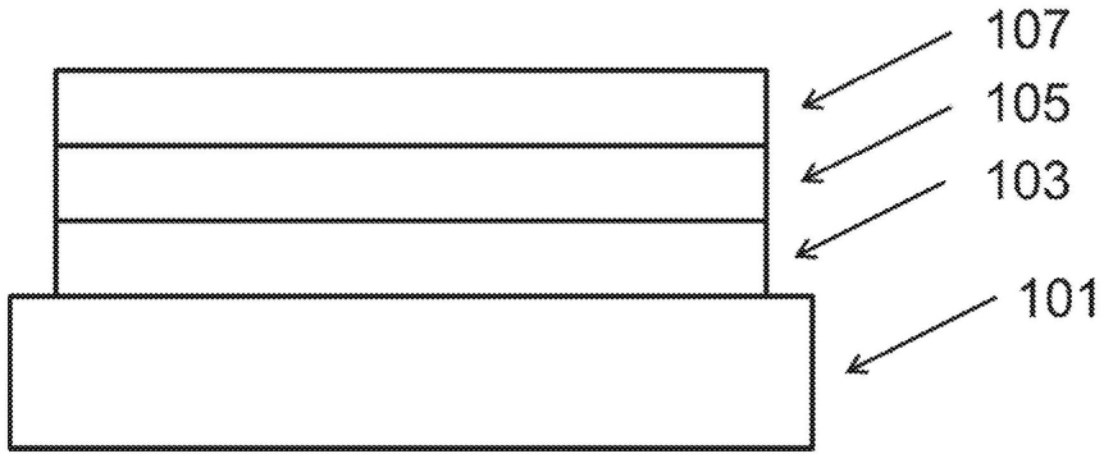


图1

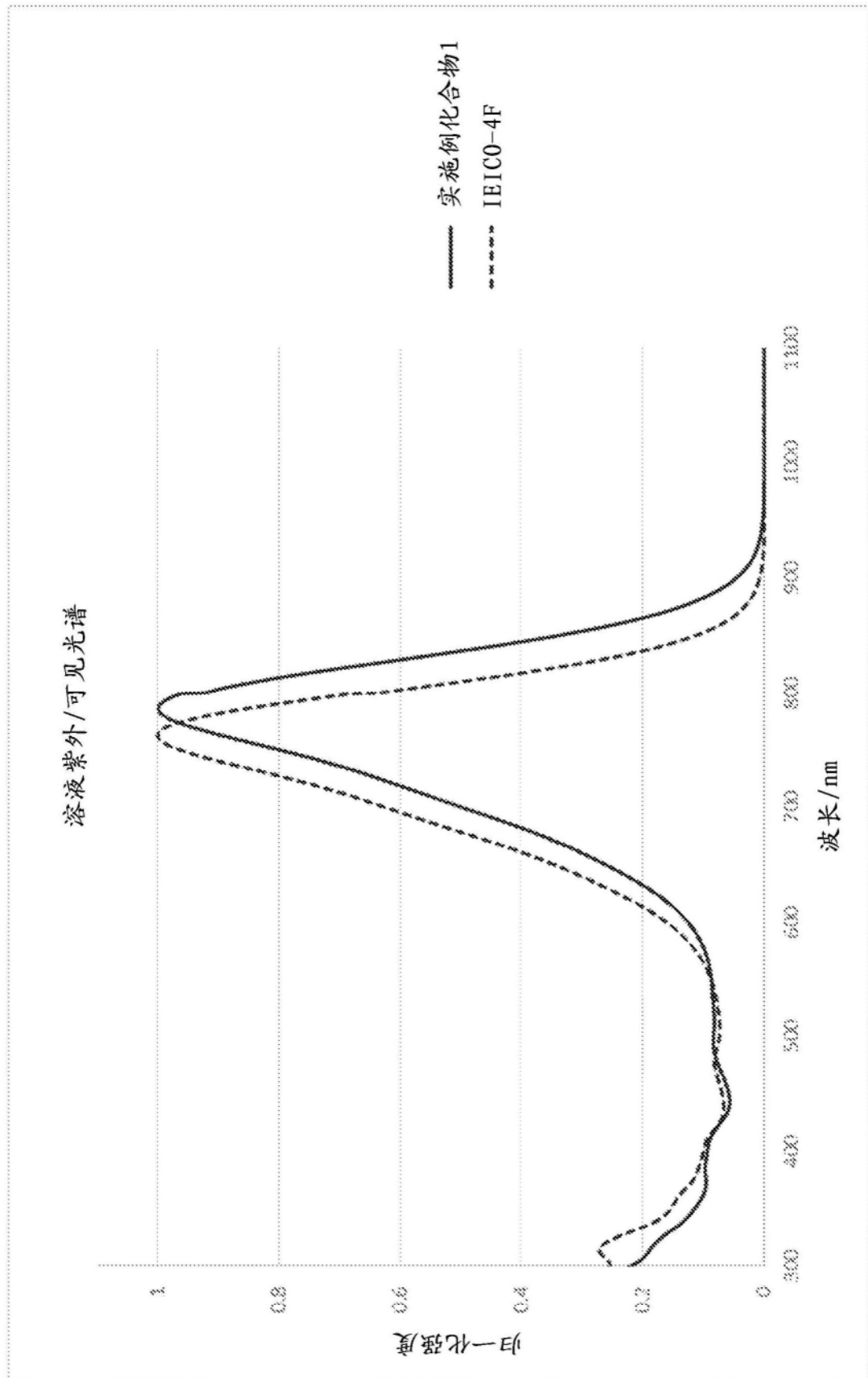


图2