



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101952988 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 16

(21) 申请号 200980104236. 7

(22) 申请日 2009. 02. 05

(30) 优先权数据

61/026, 311 2008. 02. 05 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/051313 2009. 02. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/098252 EN 2009. 08. 13

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

专利权人 破立纪元有限公司

(72) 发明人 M·卡斯特勒 S·瓦伊迪耶纳森

F·德兹 S·克勒 颜河

A·法凯蒂 鲁少峰 郑焱

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 黄草生

(51) Int. Cl.

C07D 471/06(2006. 01)

H01L 51/00(2006. 01)

H01L 51/30(2006. 01)

H01L 51/46(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1980791 A, 2007. 06. 13,

Brooks A. Jones et al. Tuning
Orbital Energetics in Arylene Diimide
Semiconductors, Materials Design for
Ambient Stability of n-Type Charge
Transport. 《Journal of American Chemical
Society》. American Chemical society, 2007, 第
149 卷 (第 49 期), 第 15259-15278 页.

Brooks A. Jones, et al. High-Mobility
Air-Stable n-Type Semiconductors with
Processing Versatility: Dicyanoperylene-3
, 4:9, 10-bis(dicarboximides). 《Angewandte
Chemie International Edition》. Wiley, 2004,
第 43 卷 (第 46 期), 6363-6366.

Frank Wulrthner, et al. Synthesis and
Optical and Electrochemical Properties
of Core-Fluorinated Perylene Bisimides.
《Organic Letters》. ACS, 2006, 第 8 卷 (第 17
期), 3765-3768.

Zhijian Chen et
al. Tetrachloro-substituted Perylene
Bisimide Dyes as Promising n-Type Organic
Semiconductors: Studies on Structural,
Electrochemical and Charge Transport
Properties. 《Journal of Chemical Physics and
Physical Chemistry》. Wiley, 2004, 第 5 卷 (第
1 期), 137-140.

审查员 路畅

(54) 发明名称

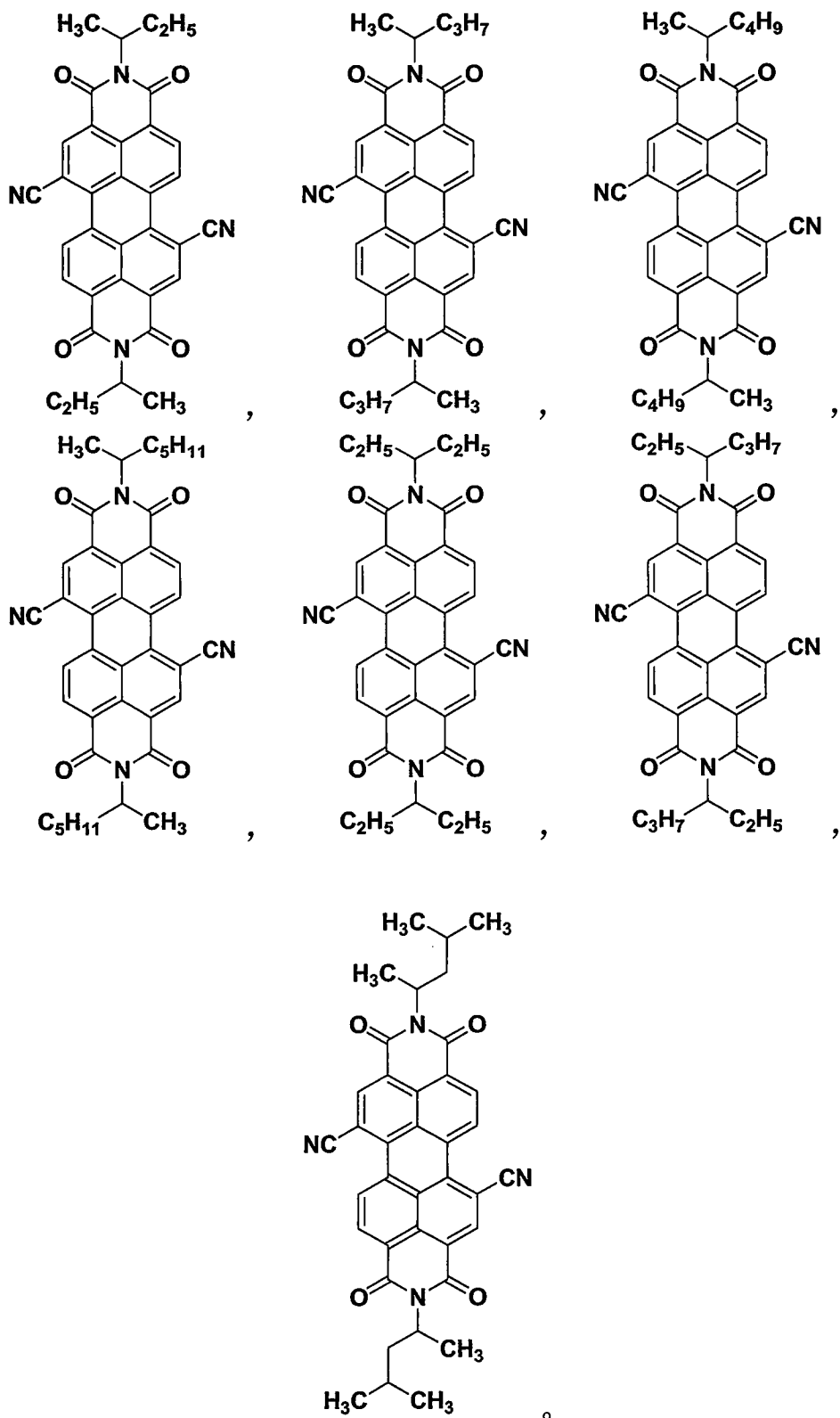
花半导体及其制备方法和用途

(57) 摘要

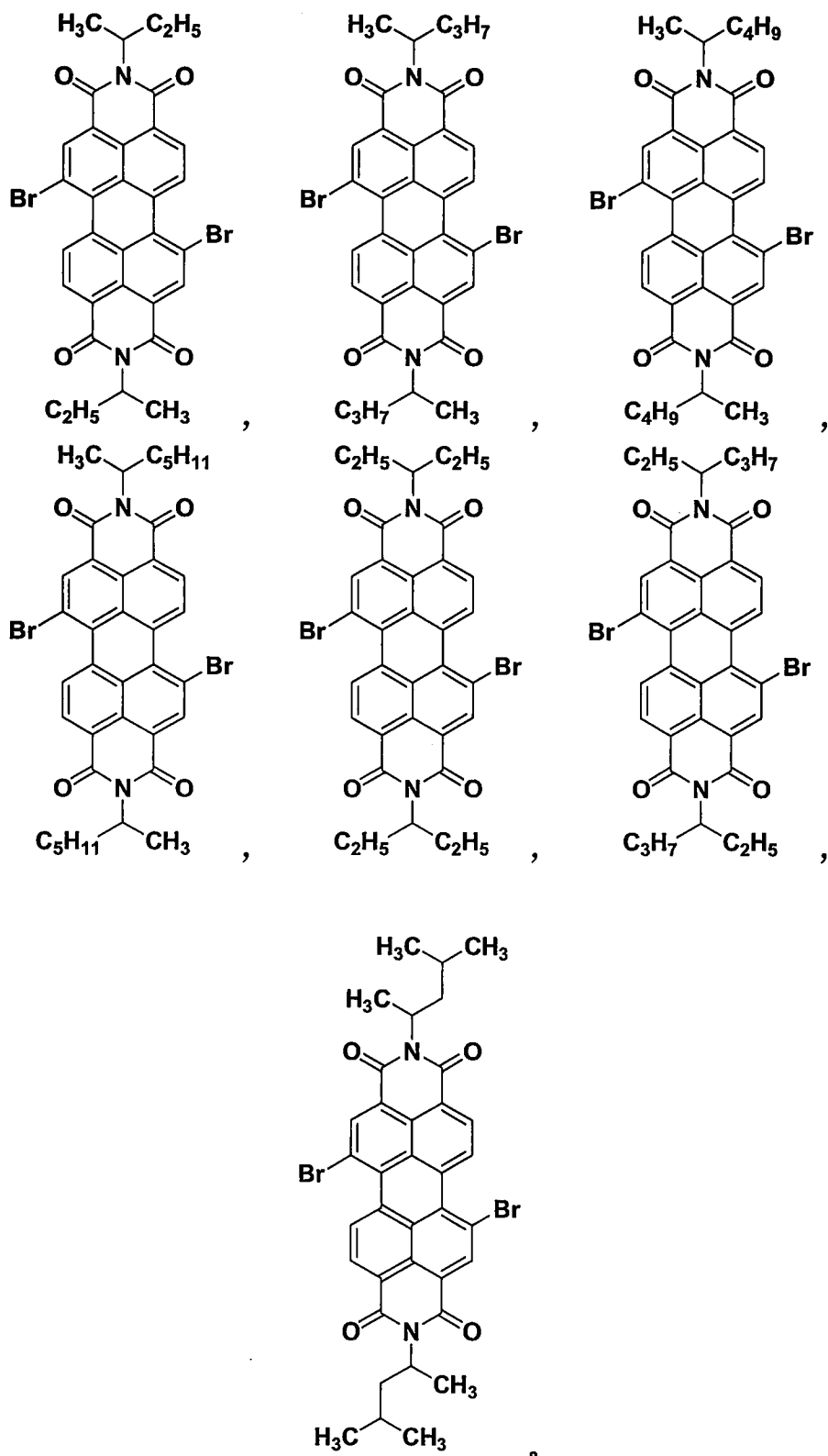
本发明提供半导体化合物、由这类化合物制
备的材料、这类化合物和半导体材料的制备方法,
以及引入该化合物和半导体材料的各种组合物、
复合物和器件。特别地, 与相关的代表性化合物相
比, 本发明化合物可以具有较高的电子传输效率
和在常用溶剂中的较高溶解度。

权利要求书5页 说明书25页 附图4页

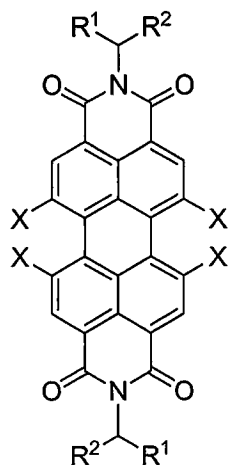
1. 下式的化合物：



2. 下式的化合物：



3. 一种制备权利要求 1 所述化合物的方法,所述方法包括使式 II 化合物与氰化物反应:



;

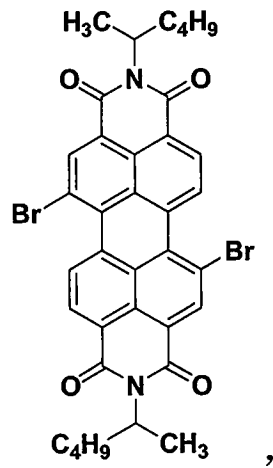
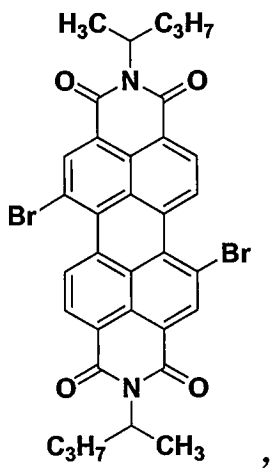
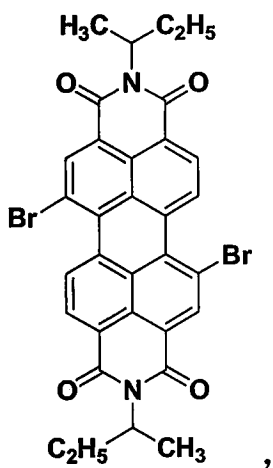
其中：

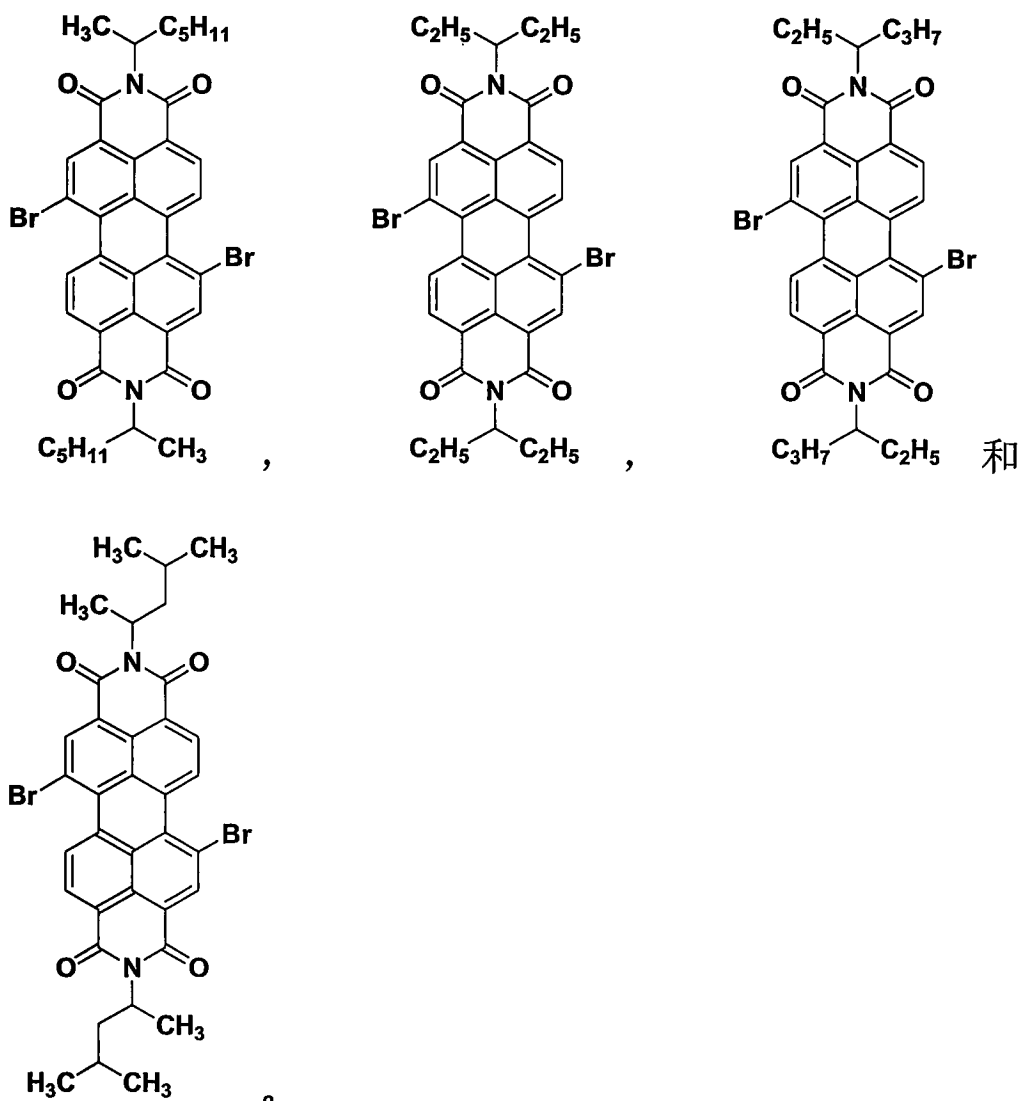
R^1 在每次出现时选自 C_{1-12} 烷基；和 R^2 在每次出现时选自 C_{1-6} 烷基；

X 在每次出现时为 H 或离去基团；以及

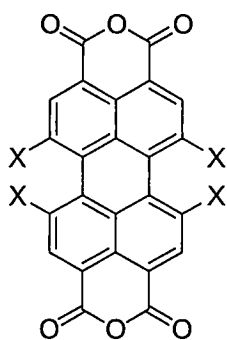
n 为 1、2、3 或 4，

并且所述式 II 化合物选自：



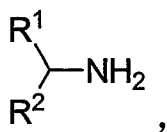


4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中所述式 II 化合物通过使式 III 化合物与胺在非质子溶剂中反应制备:



III ,

其中 X 如权利要求 3 中所定义, 且所述胺为



其中 R^1 和 R^2 如权利要求 3 中所定义。

5. 一种制品,其中所述制品为包含一种或多种权利要求 1 所述化合物的电子器件、光学器件或光电子器件。

6. 根据权利要求 5 所述的制品,其中所述制品为包含含有一种或多种权利要求 1 所述化合物的薄膜半导体的场效应晶体管器件。

7. 根据权利要求 5 所述的制品,其中所述制品为包含含有一种或多种权利要求 1 所述化合物的薄膜半导体的光伏器件。

8. 根据权利要求 5 所述的制品,其中所述制品为包含含有一种或多种权利要求 1 所述化合物的薄膜半导体的有机发光二极管器件。

9. 根据权利要求 5 所述的制品,其中所述制品为包含含有一种或多种权利要求 1 所述化合物的薄膜半导体的单极或互补电路器件。

茈半导体及其制备方法和用途

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2008 年 2 月 5 日提交的美国临时专利申请 No. 61/026,311 的优先权和权利,在此作为参考引入其全部公开内容。

[0003] 背景

[0004] 在有机发光二极管 (OLED)、光伏 (OPCV) 和场效应晶体管 (OFET) 中的最近发展已经在有机电子学领域中开拓出许多机会。在该领域中的一个挑战是发展具有高迁移率的环境稳定的电子传输 (n 型) 有机半导体的薄膜器件。n 型有机材料的性能和稳定性显著落后于它们的 p 型对应部分。对于提高 n 型有机材料技术的一些挑战包括它们的对环境条件 (例如空气) 的易损性和溶液加工性。例如合意的是这些材料可在常用溶剂中溶解以便可将它们制成用于廉价印刷过程的油墨。

[0005] 最普通的空气稳定的 n 型有机半导体包括全氟铜酞菁 (CuF_{16}Pc)、氟代酰基低聚噻吩类 (例如, DFCO-4TCO)、N, N' - 碳氟取代的萘二酰亚胺类 (例如, NDI-F, NDI-XF), 氰基取代的茈二酰亚胺类 (例如, PDI- FCN_2) 和氰基取代的萘二酰亚胺类 (例如, NDI- 8CN_2)。参见, 例如 Bao 等 (1998), J. Am. Chem. Soc., 120 :207-208 ;de Oteyza 等 (2005), Appl. Phys. Lett., 87 :183504 ;**Schön**等 (2000), Adv Mater. 12 :1539-1542 ;Ye 等 (2005), Appl. Phys. Lett., 86 :253505 ;Yoon 等 (2006), J. Am. Chem. Soc., 128 :12851-12869 ;Tong 等 (2006), J. Phys. Chem. B., 110 :17406-17413 ;Yuan 等 (2004), Thin Solid Films, 450 :316-319 ;Yoon 等 (2005), J. Am. Chem. Soc., 127 :1348-1349 ;Katz 等 (2000), J. Am. Chem. Soc., 122 :7787-7792 ;Katz 等 (2000), Nature (伦敦), 404 :478-481 ;Katz 等 (2001), Chem. Phys. Chem., 3 :167-172 ;Jung 等 (2006), Appl. Phys. Lett., 88 :183102 ;Yoo 等 (2006), IEEE Electron Device Lett., 27 :737-739 ;Jones 等 (2004), Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 43 :6363-6366 和 Jones 等 (2007), J. Am. Chem. Soc., 129 :15259-15278。萘嵌苯酰亚胺类 (Rylene imides) 由于它们的稳健性、灵活的分子轨道能量和优异的电荷传输性能而特别引人注意。然而, 包括 PDI- FCN_2 和 NDI-F 的高迁移率萘嵌苯化合物具有差的溶解性。另一方面, 可溶的萘嵌苯化合物通常具有差的电荷传输性能。

[0006] 因此, 考虑到在可以通过高产量卷对卷 (reel-to-reel) 加工生产的廉价且大面积有机电子器件中的潜在应用, 本领域需要新型的 n 型有机半导体化合物, 特别是具有例如空气稳定性、高电荷传输效率和在常用溶剂中良好溶解性的所需性能的那些。

[0007] 概述

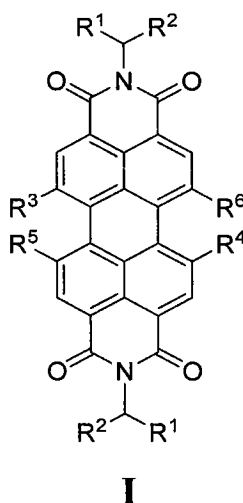
[0008] 鉴于前面所述, 本发明提供可以解决现有技术的各种缺陷和缺点 (包括上述那些) 的可以用作有机半导体的化合物以及相关的材料、组合物、复合物和 / 或器件。

[0009] 更具体地, 本发明提供了具有半导体活性的 1- 烷基取代的烷基氮官能化的茈二酰亚胺化合物和衍生物。由这些化合物制备的材料显示了预料不到的性能和结果。例如, 已经发现, 当与相关代表性化合物相比时, 本发明化合物在场效应器件中 (例如薄膜晶体管) 可具有较高的载流子迁移率和 / 或较好的电流调制特性。此外, 已经发现本发明化合物与相关代表性化合物相比可具有某些加工优势, 如允许溶液加工的较好溶解性和 / 或在环境

条件下的良好稳定性,例如空气稳定性。另外,该化合物可与其它组分相嵌以便应用于各种半导体器件中。

[0010] 在各个实施方案中,本发明化合物可具有下式 I :

[0011]



[0012] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 如本文所定义。

[0013] 本发明也提供了制备这类化合物和半导体材料的方法以及引入本文公开的化合物和半导体材料的各种组合物、复合物和器件。

[0014] 将由下述附图、说明书和权利要求书更全面理解前述内容以及本发明其它特征和优点。

[0015] 附图简述

[0016] 应理解的是以下所述附图只用作说明目的而不必按比例绘出。附图不意欲以任何方式限制本发明的范围。

[0017] 图 1 显示了用本发明化合物制造的薄膜晶体管器件的某些实施方案的代表性转移图,其中该薄膜晶体管器件包括作为半导体层的真空气相沉积(左)和溶液沉积(右)的 PDI1MP-CN₂膜。

[0018] 图 2 显示了用本发明化合物制造的薄膜晶体管器件的某些实施方案的代表性转移图,其中该薄膜晶体管器件包括作为半导体层的真空气相沉积(左)和溶液沉积(右)的 PDI1MB-CN₂膜。

[0019] 图 3 显示了用本发明化合物制造的薄膜晶体管器件的某些实施方案的代表性转移图,其中该薄膜晶体管器件包括作为半导体层的真空气相沉积(左)和溶液沉积(右)的 PDI1MPr-CN₂膜。

[0020] 图 4 显示了用本发明化合物制造的薄膜晶体管器件的某些实施方案的代表性转移图,其中该薄膜晶体管器件包括作为半导体层的溶液沉积的 PDI1EB-CN₂(左)膜和 PDI1EPr-CN₂(右)膜。

[0021] 图 5 显示了用本发明化合物制造的薄膜晶体管器件的某些实施方案的代表性转移图(上图)和输出图(下图),其中该薄膜晶体管器件包括在 110℃ 下(左)和在室温下(右)生长的 PDI1EB-CN₂气相沉积膜。

[0022] 图 6 说明场效应晶体管的不同构造。

[0023] 图 7 说明可以引入一种或多种本发明化合物作为给体和 / 或受体材料的本体异质

结有机光伏器件（也称作太阳能电池）的代表性结构。

[0024] 图 8 说明可以引入一种或多种本发明化合物作为电子传输和 / 或发射和 / 或空穴传输材料的有机发光器件的代表性结构。

[0025] 详细描述

[0026] 在整个说明书中,当组合物被描述为具有、包括或包含特定的组分时,或者当方法被描述为具有、包括或包含特定的方法步骤时,可以想到的是本发明的组合物也基本上由所述组分组成或者由所述组分组成,以及本发明的方法也基本上由所述方法步骤组成或者由所述方法步骤组成。

[0027] 在本申请中,当说到元素或组分被包括于和 / 或选自一系列所述的元素或组分时,应该理解的是该元素或组分可以为所述元素或组分的任何一个,以及可以选自所述元素或组分的两个或更多个。此外,应该理解的是本文中所述的组合物、装置或方法的元素和 / 或特征可以在不背离本发明的精神和范围的情况下以各种方式加以组合,不论在文中是明示或暗示。

[0028] 除非另有特别说明,使用的术语“包括”或“具有”通常应该理解为开放式的和非限制性的。

[0029] 除非另有特别说明,本文中使用的单数包括复数（反之亦然）。此外,除非另有特别说明,当在数值之前使用术语“约”时,本发明也包括特定数值本身。如本文中所使用,术语“约”是指偏离标称值 $\pm 10\%$ 。

[0030] 应该理解的是步骤的顺序或进行某些操作的顺序是非关键的,只要本发明仍可操作。此外,可以同时两个或更多个步骤或操作。

[0031] 如本文中所使用,“卤”或“卤素”是指氟、氯、溴和碘。

[0032] 如本文中所使用,“烷氧基”是指 -O- 烷基。烷氧基的实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基（例如正丙氧基和异丙氧基）、叔丁氧基等。-O- 烷基中的烷基可如本文所述被取代。

[0033] 如本文中所使用,“烷硫基”是指 -S- 烷基。烷硫基的实例包括但不限于甲硫基、乙硫基、丙硫基（例如正丙硫基和异丙硫基）、叔丁硫基等。-S- 烷基中的烷基可如本文所述被取代。

[0034] 如本文中所使用,“氧代”是指双键氧（即 = O）。

[0035] 如本文中所使用,“烷基”是指直链或支化饱和烃基。烷基的实例包括甲基（Me）、乙基（Et）、丙基（例如正丙基和异丙基）、丁基（例如正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基）、戊基（例如正戊基、异戊基、新戊基）等。烷基可具有 1-30 个碳原子,例如 1-20 个碳原子（即 C_{1-20} 烷基）。低级烷基通常具有至多 4 个碳原子。低级烷基的实例包括甲基、乙基、丙基（例如正丙基和异丙基）和丁基（例如正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基）。在一些实施方案中,烷基可如本文中所公开被取代。

[0036] 如本文中所使用,“卤代烷基”是指具有一个或多个卤素取代基的烷基。卤代烷基可具有 1-30 个碳原子,例如 1-10 个碳原子（即 C_{1-10} 卤代烷基）。卤代烷基的实例包括 CF_3 、 C_2F_5 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CCl_3 、 $CHCl_2$ 、 CH_2Cl 、 C_2Cl_5 等。在“卤代烷基”的定义中包括全卤代烷基,即其中所有氢原子均被卤素原子替代的烷基（例如 CF_3 和 C_2F_5 ）。例如, C_{1-20} 卤代烷基可具有式 $-C_aH_{2a+1-b}X_b$, 其中 X 在每次出现时为 F、Cl、Br 或 I, a 是 1-20 的整数, b 是 1-41 的整数,

条件是 b 不大于 $2a+1$ 。

[0037] 如本文中所使用,“烯基”是指具有一个或多个碳-碳双键的直链或支化烷基。在各个实施方案中,烯基可具有 2-30 个碳原子,例如 2-10 个碳原子(即 C_{2-10} 烯基)。烯基的实例包括但不限于乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、丁二烯基、戊二烯基、己二烯基等。该一个或多个碳-碳双键可以在内部(例如在 2-丁烯中)或在末端(例如在 1-丁烯中)。在一些实施方案中,烯基可如本文中所公开被取代。

[0038] 如本文中所使用,“炔基”是指具有一个或多个碳-碳三键的直链或支化烷基。炔基的实例包括乙炔、丙炔、丁炔、戊炔等。该一个或多个碳-碳三键可以在内部(例如在 2-丁炔中)或在末端(例如在 1-丁炔中)。在各个实施方案中,炔基可具有 2-30 个碳原子,例如 2-10 个碳原子(即 C_{2-10} 炔基)。在一些实施方案中,炔基可如本文中所公开被取代。

[0039] 如本文中所使用,“环结构部分”可包括一个或多个(例如 1-6 个)碳环或杂环。环结构部分可以是环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基(即可仅包括饱和键或可包括一个或多个不饱和键而不管芳香性),各自包括例如 3-22 个环原子,且可如本文所述任选地被取代。在其中环结构部分为“单环结构部分”的实施方案中,该“单环结构部分”可包括 3-14 元芳族或非芳族碳环或杂环。单环结构部分可包括例如苯基或 5- 或 6- 元杂芳基,它们各自可如本文所述任选地被取代。在其中环结构部分为“多环结构部分”的实施方案中,该“多环结构部分”可包括相互稠合(即分享共同的键)和/或通过螺原子或一个或多个桥原子相互连接的两个或更多个环。多环结构部分可包括 8-22 元芳族或非芳族碳环或杂环,例如 C_{8-22} 芳基或 8-22 元杂芳基,它们各自可如本文所述任选地被取代。

[0040] 如本文中所使用,“环烷基”是指非芳族碳环基,其包括环化的烷基、烯基和炔基。在各个实施方案中,环烷基可具有 3-22 个碳原子,例如 3-14 个碳原子(即 C_{3-14} 环烷基)。环烷基可以为单环(例如环己基)或多环(例如包含稠合环体系、桥环体系和/或螺环体系),其中碳原子位于环体系的内部或外部。环烷基的任何适合环位置可共价键合至定义的化学结构。环烷基的实例包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环戊烯基、环己烯基、环己二烯基、环戊三烯基、降冰片基、降蒎烷基、降莰烷基、金刚烷基和螺[4.5]癸烷基以及它们的同系物、异构体等。在一些实施方案中,环烷基可如本文所公开被取代。

[0041] 如本文中所使用,“杂原子”是指除了碳或氢以外的任何元素的原子,包括例如氮、氧、硅、硫、磷和硒。

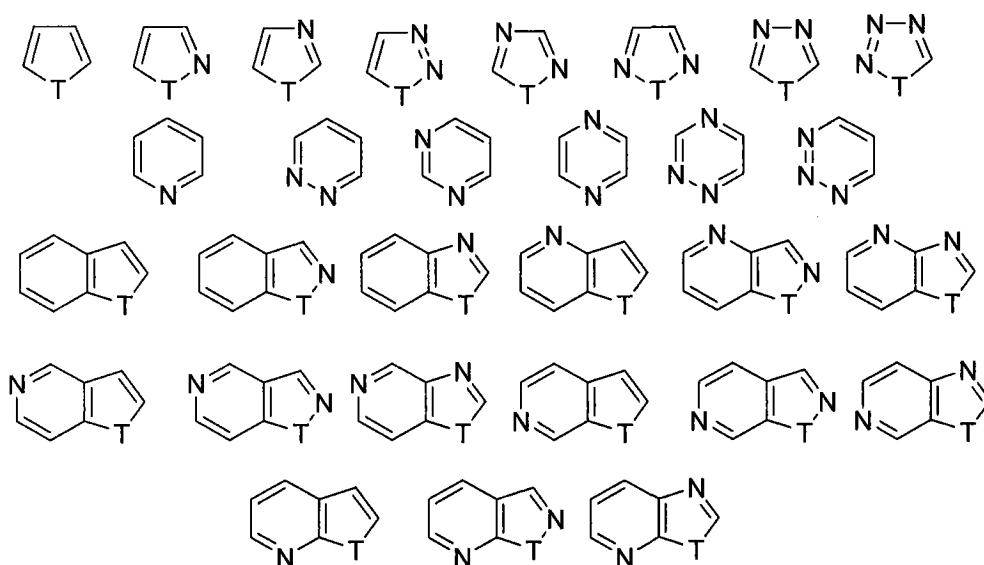
[0042] 如本文中所使用,“环杂烷基”是指包含至少一个选自 O, S, Se, N, P 和 Si (例如 O, S 和 N) 的环杂原子且任选包含一个或多个双键或三键的非芳族环烷基。环杂烷基可具有 3-22 个环原子,例如 3-14 个环原子(即 3-14 元环杂烷基)。环杂烷基环中的一个或多个 N, P, S 或 Se 原子(例如 N 或 S)可被氧化(例如吗啉 N-氧化物,硫代吗啉 S-氧化物,硫代吗啉 S, S- 二氧化物)。在一些实施方案中,环杂烷基的氮或磷原子可带有取代基,例如氢原子、烷基或如本文所述的其它取代基。环杂烷基也可以包含一个或多个氧代基团,例如氧代哌啶基、氧代噁唑烷基、二氧代-(1H, 3H)-嘧啶基,氧代-2(1H)-吡啶基等。环杂烷基的实例尤其包括吗啉基、硫代吗啉基、吡喃基、咪唑烷基、咪唑啉基、噁唑烷基、吡唑烷基、吡唑啉基、吡咯烷基、吡咯啉基、四氢呋喃基、四氢噻吩基、哌啶基、哌嗪基等。在一些实施方案中,环杂烷基可以如本文中所公开被取代。

[0043] 如本文中所使用,“芳基”是指芳族单环烃环体系或多环环体系,其中两个或更多

个芳族烃环被稠合（即具有共用键）在一起或者至少一个芳族单环烃环与一个或多个环烷基和 / 或环杂烷基环稠合。芳基可以在其环体系中具有 6-22 个环原子，例如 6-14 个环原子（即 C_{6-14} 芳基），其可包括多个稠环。在一些实施方案中，多环芳基可以具有 8-22 个碳原子。芳基的任何合适的环位置可共价键合至定义的化学结构。仅具有芳族碳环的芳基的实例包括但不限于苯基、1- 萘基（二环）、2- 萘基（二环）、蒽基（三环）、菲基（三环）等。其中至少一个芳族碳环与一个或多个环烷基和 / 或环杂烷基环稠合的多环环体系的实例尤其包括环戊烷的苯并衍生物（即 2,3- 二氢化茚基，其为 5,6- 二环环烷基 / 芳族环体系）、环己烷（即四氢萘基，其为 6,6- 二环环烷基 / 芳族环体系）、咪唑啉（即苯并咪唑啉基，其为 5,6- 二环环杂烷基 / 芳族环体系）和吡喃（即色烯基，其为 6,6- 二环环杂烷基 / 芳族环体系）。芳基的其它实例包括但不限于苯并二噁烷基、苯并间二氧杂环戊烯基、苯并二氢吡喃基、二氢吡喃基等。在一些实施方案中，芳基可以如本文中所述被取代。在一些实施方案中，芳基可以具有一个或多个卤素取代基，并且可称作“卤代芳基”。全卤代芳基，即其中所有氢原子被卤素原子替代的芳基（例如 $-C_6F_5$ ），包括于“卤代芳基”的定义中。在某些实施方案中，芳基被另一芳基取代，并且可被称为联芳基。联芳基中的每一个芳基可如本文中所公开被取代。

[0044] 如本文中所使用，“杂芳基”是指包含至少 1 个选自 O、N、S、Si 和 Se 的环杂原子的芳族单环环体系或其中存在于环体系中的至少一个环为芳族且包含至少 1 个环杂原子的多环环体系。多环杂芳基包括两个或更多个稠合在一起的杂芳基环以及与一个或多个芳族碳环、非芳族碳环和 / 或非芳族环杂烷基环稠合的单环杂芳基环。就整体而言，杂芳基可含有例如 5-22 个环原子（例如 5-14 元杂芳基）并且包含 1-5 个环杂原子。所述杂芳基可与定义的化学结构在任何杂原子或碳原子上连接，形成稳定的结构。通常杂芳基环不包含 O-O、S-S 或 S-O 键。然而，杂芳基中的一个或多个 N 或 S 原子可以被氧化（例如吡啶 N- 氧化物、噻吩 S- 氧化物、噻吩 S, S- 二氧化物）。杂芳基的实例包括例如如下所示的 5 元或 6 元单环和 5-6 二环环体系：

[0045]



[0046] 其中 T 为 O、S、NH、N- 烷基、N- 芳基、N-（芳烷基）（例如 N- 苄基）、 SiH_2 、 SiH -（烷基）、 Si （烷基）₂、 SiH -（芳烷基）、 Si -（芳烷基）₂ 或 Si （烷基）（芳烷基）。杂芳基的实例

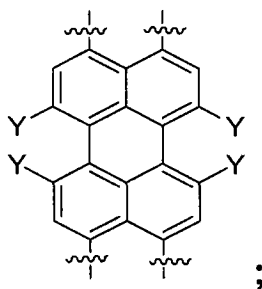
包括吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、异噻唑基、噻唑基、噻二唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、吡啶基、异吡啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹啉基、2-甲基喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、喹唑啉基、苯并三唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噁唑基、噌啉基、1H-吡唑基、2H-吡唑基、中氮茛基、异苯并呋喃基、萘啶基、酞嗪基、蝶啶基、嘌呤基、噁唑并吡啶基、噻唑并吡啶基、咪唑并吡啶基、呋喃并吡啶基、噻吩并吡啶基、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡啶并哒嗪基、噻吩并噻唑基、噻吩并噁唑基、噻吩并咪唑基等。其它杂芳基实例包括但不限于 4,5,6,7-四氢吡啶基、四氢喹啉基、苯并噻吩并吡啶基、苯并呋喃并吡啶基等。在一些实施方案中,杂芳基可如本文中所公开被取代。

[0047] 本发明化合物可以包括“二价基团”,在本文中将“二价基团”定义为能与两个其它结构部分形成共价键的连接基团。例如本发明化合物可包括二价 C_{1-20} 烷基,例如亚甲基。

[0048] 在本说明书的各处,化合物的取代基以组或范围公开。这种说明特别地旨在包括这些组和范围的成员的每一个和所有单独的子组合。例如,术语“ C_{1-6} 烷基”特别地旨在单独地公开 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_1-C_6 、 C_1-C_5 、 C_1-C_4 、 C_1-C_3 、 C_1-C_2 、 C_2-C_6 、 C_2-C_5 、 C_2-C_4 、 C_2-C_3 、 C_3-C_6 、 C_3-C_5 、 C_3-C_4 、 C_4-C_6 、 C_4-C_5 和 C_5-C_6 烷基。作为其它实例,范围为 0-40 的整数特别地旨在单独地公开 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39 和 40,范围为 1-20 的整数特别地旨在单独地公开 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 和 20。另外的实例包括短语“任选地被 1-5 取代基取代”特别地旨在单独地公开可以包括 0、1、2、3、4、5、0-5、0-4、0-3、0-2、0-1、1-5、1-4、1-3、1-2、2-5、2-4、2-3、3-5、3-4 和 4-5 个取代基的化学基团。

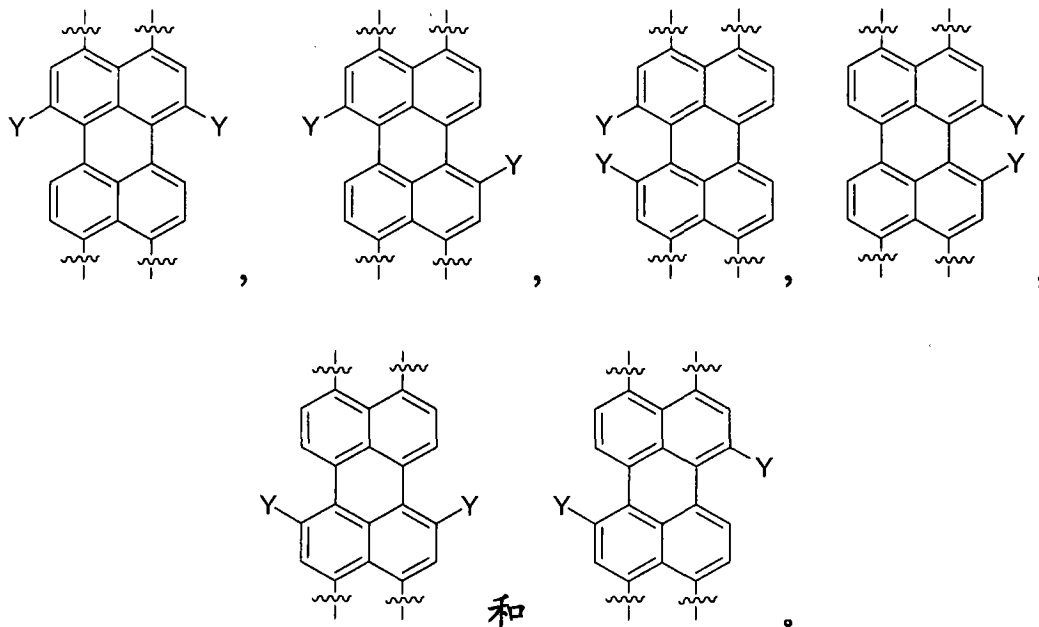
[0049] 在本文中所所述的化合物可以包含不对称原子(也称作手性中心)且一些化合物可以包含两个或更多个不对称原子或中心,因而它们可产生旋光异构体(对映体)和非对映体(几何异构体)。本发明包括这些旋光异构体和非对映体,包括它们各自拆分的对映体或非对映体纯异构体(例如(+)或(-)立体异构体)和它们的外消旋混合物,以及对映体和非对映体的其它混合物。在一些实施方案中,通过本领域熟练技术人员已知的标准方法可以获得对映体浓缩的或纯的形式的旋光异构体,所述标准方法包括例如手性分离、非对映体盐或酯生成、动力学拆分、酶法拆分和不对称合成。本发明还包括含有烯基结构部分(例如烯类和亚胺类)的化合物的顺式和反式异构体。还应该理解的是本发明包括所有可能纯的形式的位置异构体(regioisomer)及其混合物,其可用本领域熟练技术人员已知的标准分离方法如柱层析法、薄层色谱法、模拟移动床色谱法和高效液相色谱法获得。例如本发明的花化合物可包括它们纯的形式的任何花衍生物或其混合物,其中花衍生物可被 1、2、3、4、5、6、7 或 8 个取代基取代。特别地,该花衍生物可包括具有如下结构部分的化合物:

[0050]



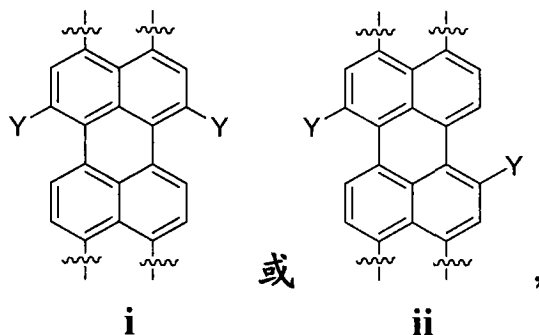
[0051] 其中 Y 在每次出现时可以为 H、吸电子基团或离去基团；其中该吸电子基团和离去基团如本文中所定义。在各个实施方案中，Y 基团中的两个可以为 H 而其它两个 Y 基团可独立地为吸电子基团或离去基团。因此，在其中 Y 基团中的两个为 H 而其它两个独立地为吸电子基团或离去基团的实施方案中，本发明的化合物可具有下式的位置异构体：

[0052]



[0053] 在某些实施方案中，本发明的化合物可包括具有式 i 或 ii 的化合物或它们的混合物：

[0054]



[0055] 其中 Y 可独立地为吸电子基团或离去基团，例如卤素如 Br 或 CN 基团。在特定实施方案中，Y 可以为 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 ，其中 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 如本文中所定义。此外，尤其想得到的是一个位置异构体的描述包括任何其它位置异构体和任何位置异构体混合物，除非另外特别说明。因此，式 i 化合物的使用包括式 ii 化合物（且反之亦然）以及式 i 和式 ii 化合物的混合物。

[0056] 已经确定、定量并公布了反映所有常见种类取代基的最常见取代基的给电子或吸电子性质。最常见的给电子和吸电子性质的定量化依据 Hammett σ 值。氢具有零 Hammett σ 值，而其它取代基具有与它们的吸电子或给电子特性直接相关的正或负增加的 Hammett σ 值。具有负 Hammett σ 值的取代基被认为是给电子的，而具有正 Hammett σ 值的那些被认为是吸电子的。参见 Lange's Handbook of Chemistry (兰氏化学手册)，第 12 版，McGraw Hill, 1979, 表 3-12, 第 3-134 至 3-138 页，其列出了大量常见取代基的 Hammett σ 值，在此

作为参考引入。应该理解的是术语“受电子基团”可在本文中“电子受体”和“吸电子基团”同义使用。特别地，“吸电子基团”(“EWG”)或“受电子基团”或“电子受体”是指吸引电子到自身超过占据分子中相同位置的氢原子吸引电子到自身的官能团。吸电子基团的实例包括但不限于卤素或卤(例如 F、Cl、Br、I), $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NC}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}^0$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}^0$, $-\text{S}(\text{R}^0)_2^+$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^0$, $-\text{NR}^0_2$, $-\text{N}(\text{R}^0)_3^+$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{R}^0$, $-\text{SO}_3\text{R}^0$, $-\text{SO}_2\text{NHR}^0$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^0)_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COR}^0$, $-\text{COOR}^0$, $-\text{CONHR}^0$, $-\text{CON}(\text{R}^0)_2$, C_{1-10} 卤代烷基、 C_{6-14} 芳基和 5-14 元杂芳基;其中 R^0 在每次出现时为 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{2-10} 炔基、 C_{1-10} 卤代烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{6-14} 芳基、 C_{3-14} 环烷基、3-14 元杂环烷基或 5-14 元杂芳基。

[0057] 如本文中所使用,“离去基团”(“LG”)是指由于例如取代或消除反应可被替代为稳定物类的带电或不带电原子(或原子的基团)。离去基团的实例包括但不限于卤素(例如 Cl、Br、I)、叠氮化物(N_3)、硫氰酸酯(SCN)、硝基(NO_2)、氰酸酯(CN)、水(H_2O)、氨(NH_3)和磺酸酯基团(例如 $\text{OSO}_2\text{-R}$, 其中 R 可以为 C_{1-10} 烷基或 C_{6-14} 芳基,每个任选被独立地选自 C_{1-10} 烷基和吸电子基团的 1-4 个基团取代),例如甲苯磺酸酯(甲苯磺酸酯, OTs)、甲磺酸酯(甲磺酸酯, OMs)、对溴苯磺酸酯(对溴苯磺酸酯, OBs)、硝基苯磺酸酯(4-硝基苯磺酸酯, ONs)和三氟甲磺酸酯(三氟甲磺酸酯, OTf)。

[0058] 如本文中所使用,“p 型半导体材料”或“p 型半导体”是指具有空穴作为大多数载流子的半导体材料。在一些实施方案中,当 p 型半导体材料沉积在基底上时,它可提供超过约 $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的空穴迁移率。就场效应器件而言,p 型半导体还可以显示大于约 10 的电流开/关比。

[0059] 如本文中所使用,“n 型半导体材料”或“n 型半导体”是指具有电子作为大多数载流子的半导体材料。在一些实施方案中,当 n 型半导体材料沉积在基底上时,它可提供超过约 $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的电子迁移率。就场效应器件而言,n 型半导体还可以显示大于约 10 的电流开/关比。

[0060] 如本文中所使用,“场效应迁移率”是指电荷载体,例如就 p 型半导体材料而言的空穴(或正电荷的单位)和就 n 型半导体材料而言的电子在电场的影响下穿过所述材料的速度度量。

[0061] 如本文中所使用,当化合物暴露于环境条件,例如空气、环境温度和湿度下一段时间之后,如果化合物的载流子迁移率或还原电位保持为约其初始测量值,则化合物可以被认为是“环境稳定的”或“在环境条件下稳定的”。例如,如果化合物的载流子迁移率或还原电位在暴露于环境条件,即空气、湿度和温度下 3 天、5 天或 10 天之后偏离其初始值不大于 20% 或不大于 10%,则化合物可以被描述为环境稳定的。

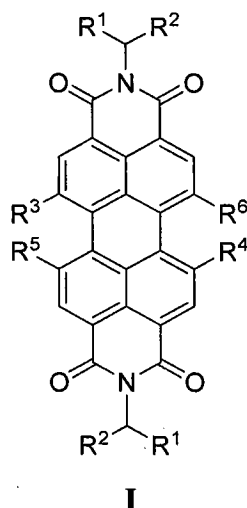
[0062] 如本文中所使用,“可溶液加工”是指化合物、材料或组合物可用于各种溶液相加工,包括旋涂、印刷(例如喷墨印刷、丝网印刷、凹版移印、凹版印刷、柔版印刷、胶版印刷、微接触印刷和石版印刷)、喷涂、电喷涂、滴落涂布(drop coating)、区域涂布、浸涂和刮涂。

[0063] 在本申请中各处,温度以范围形式公开。该描述特别旨在包括在这种范围内的较窄温度范围以及包括该温度范围的最大和最小温度。

[0064] 在整个说明书中,结构可以用或可以不用化学名表示。当出现关于命名法的任何问题时,以结构为准。

[0065] 一方面,本发明提供具有式 I 的化合物:

[0066]



[0067] 其中：

[0068] R^1 和 R^2 在每次出现时独立地选自H、 C_{1-30} 烷基、 C_{2-30} 烯基、 C_{2-30} 炔基、 C_{1-30} 卤代烷基、3-22元环结构部分，其中 C_{1-30} 烷基、 C_{2-30} 烯基、 C_{2-30} 炔基、 C_{1-30} 卤代烷基和3-22元环结构部分各自任选地被独立地选自卤素、-CN、-NO₂、-C(O)H、-C(O)OH、-CONH₂、-OH、-NH₂、-CO(C_{1-10} 烷基)、-C(O)OC₁₋₁₀烷基、-CONH(C_{1-10} 烷基)、-CON(C_{1-10} 烷基)₂、-S- C_{1-10} 烷基、-O-(CH₂CH₂O)_n(C_{1-10} 烷基)、-NH(C_{1-10} 烷基)、-N(C_{1-10} 烷基)₂、 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{2-10} 炔基、 C_{1-10} 卤代烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{6-14} 芳基、 C_{3-14} 环烷基、3-14元环杂烷基和5-14元杂芳基的1-4个基团取代；

[0069] 至少一个 R^1 和至少一个 R^2 ，二者与共同的碳原子相连，独立地选自 C_{1-30} 烷基、 C_{2-30} 烯基、 C_{2-30} 炔基、 C_{1-30} 卤代烷基和3-22元环结构部分，各自任选地如本文中所述被取代；

[0070] R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为H或吸电子基团；以及

[0071] n为1、2、3或4。

[0072] 在一些实施方案中， R^1 和 R^2 在每次出现时可独立地选自 C_{1-30} 烷基、 C_{2-30} 烯基、 C_{2-30} 炔基、 C_{1-30} 卤代烷基和3-22元环结构部分，各自任选地被独立地选自卤素、-CN、-NO₂、-C(O)H、-C(O)OH、-CONH₂、-OH、-NH₂、-CO(C_{1-10} 烷基)、-C(O)OC₁₋₁₀烷基、-CONH(C_{1-10} 烷基)、-CON(C_{1-10} 烷基)₂、-S- C_{1-10} 烷基、-O-(CH₂CH₂O)_n(C_{1-10} 烷基)、-NH(C_{1-10} 烷基)、-N(C_{1-10} 烷基)₂、 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{2-10} 炔基、 C_{1-10} 卤代烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{6-14} 芳基、 C_{3-14} 环烷基、3-14元环杂烷基和5-14元杂芳基的1-4个基团取代，且n如本文中所述。该3-22元环结构部分可选自 C_{6-22} 芳基、5-22元杂芳基、 C_{3-22} 环烷基和3-22元环杂烷基，它们各自可任选地如本文中所述被取代。

[0073] 在某些实施方案中， R^1 和 R^2 在每次出现时可独立地选自 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 卤代烷基和3-14元单环结构部分，各自任选地被独立地选自卤素、-CN、-NO₂、-C(O)H、-C(O)OH、-CONH₂、-OH、-NH₂、-CO(C_{1-10} 烷基)、-C(O)OC₁₋₁₀烷基、-CONH(C_{1-10} 烷基)、-CON(C_{1-10} 烷基)₂、-S- C_{1-10} 烷基、-O-(CH₂CH₂O)_n(C_{1-10} 烷基)、-NH(C_{1-10} 烷基)、-N(C_{1-10} 烷基)₂、 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{2-10} 炔基、 C_{1-10} 卤代烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{6-14} 芳基、 C_{3-14} 环烷基、3-14元环杂烷基和5-14元杂芳基的1-4个基团取代，且n为1、2或3。在特定实施方案中， R^1 和 R^2 在每次出现时可独立地选自 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 卤代烷基和任选地被独立地选自卤素、 C_{1-6} 烷基和 C_{1-6} 卤代烷基的1-4个

基团取代的苯基。例如, R^1 和 R^2 在每次出现时可选自 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 和任选地被 1-4 个卤素基团或 C_{1-6} 烷基取代的苯基。

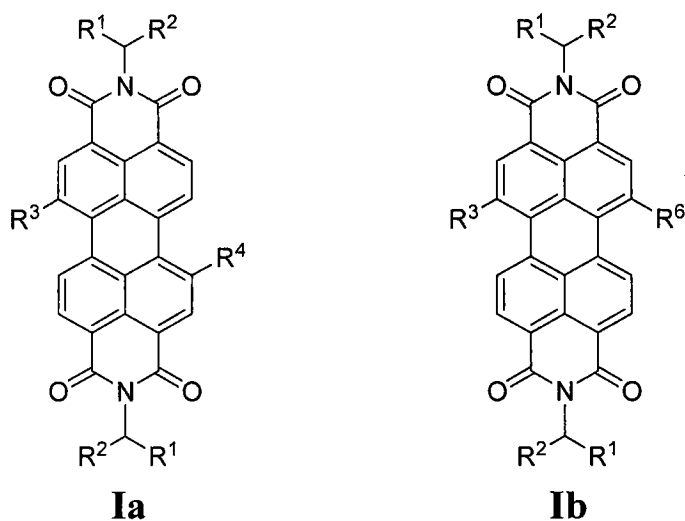
[0074] 在各个实施方案中, R^1 和 R^2 可以是不对称的 (即 R^1 和 R^2 都连接的碳原子可以是手性中心)。例如 R^1 和 R^2 可以在长度、化学基团类型或取代模式方面不同。在一些实施方案中, R^1 在每次出现时可以选自 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 卤代烷基和任选地被独立地选自卤素、 C_{1-6} 烷基和 C_{1-6} 卤代烷基的 1-4 个基团取代的苯基; 而 R^2 在每次出现时可与 R^1 不同且可为 C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 卤代烷基。例如 R^1 在每次出现时可以选自 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 和任选地被 1-4 个卤素基团或 C_{1-6} 烷基取代的苯基; 而 R^2 在每次出现时可与 R^1 不同且可选自 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 。

[0075] 在各个实施方案中, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中至少一个可以为吸电子基团。在一些实施方案中, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 可独立地选自 H、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{CO}_2$ (C_{1-10} 烷基)、 $-\text{CONH}$ (C_{1-10} 烷基)、 $-\text{CON}(\text{C}_{1-10}$ 烷基)₂、 $-\text{SO}_2$ (C_{1-10} 烷基)、 $-\text{SO}_3$ (C_{1-10} 烷基)、 $-\text{SO}_2\text{NH}$ (C_{1-10} 烷基) 和 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_{1-10}$ 烷基)₂。例如 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自可为 H、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 或 $-\text{OCF}_3$ 。

[0076] 在某些实施方案中, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中至少一个可以为 Br 或 $-\text{CN}$ 。例如 R^3 可为 H、F、Cl、Br、I 或 $-\text{CN}$; R^4 可为 H、F、Cl、Br、I 或 $-\text{CN}$; R^5 可为 H、F、Cl、Br、I 或 $-\text{CN}$; R^6 可为 H、F、Cl、Br、I 或 $-\text{CN}$ 。在特定实施方案中, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自可为 Br 或 $-\text{CN}$ 。例如 R^3 和 R^4 各自可为 Br 或 $-\text{CN}$; 而 R^5 和 R^6 各自可为 H。在其它实施方案中, R^3 和 R^6 各自可为 Br 或 $-\text{CN}$; 而 R^4 和 R^5 各自为 H。

[0077] 在各个实施方案中, 本发明化合物可具有式 Ia 或 Ib:

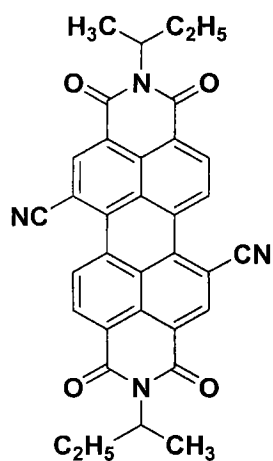
[0078]



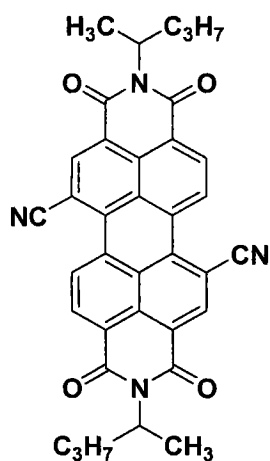
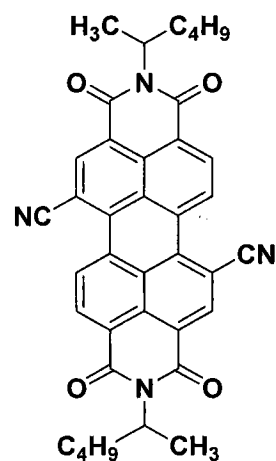
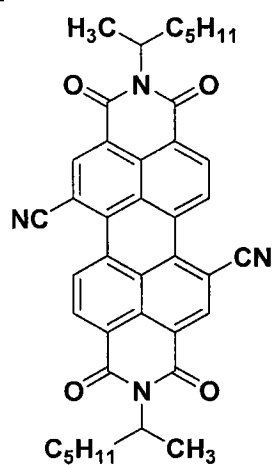
[0079] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^6 如本文中所定义。

[0080] 本发明化合物可包括但不限于下述化合物:

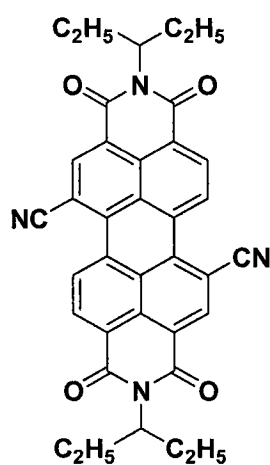
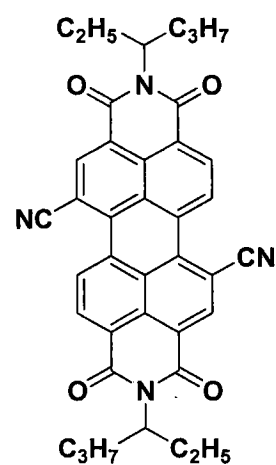
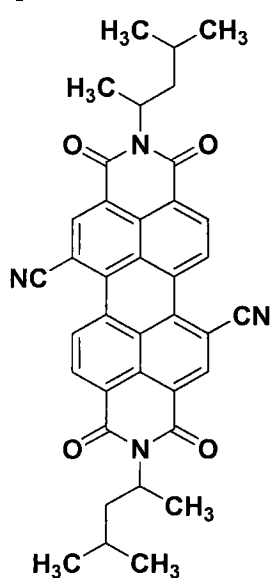
[0081]

[0082] PDI1MPr-CN₂,

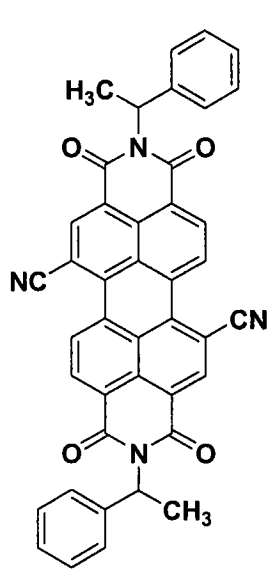
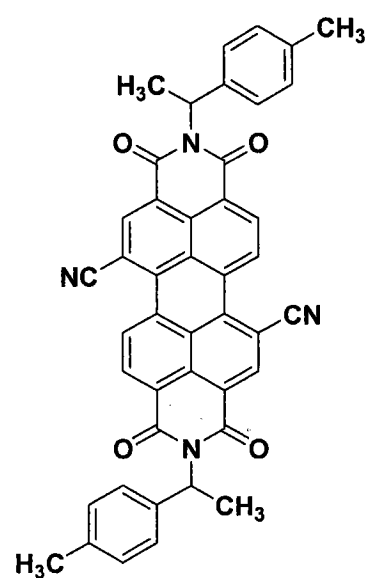
[0083]

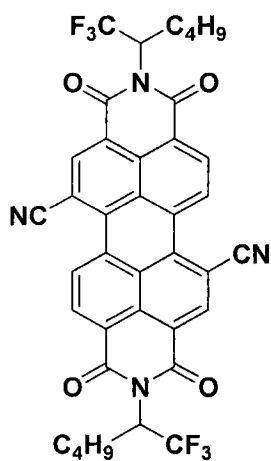
PDI1MB-CN₂,PDI1MP-CN₂,[0084] PDI1MH-CN₂,

[0085]

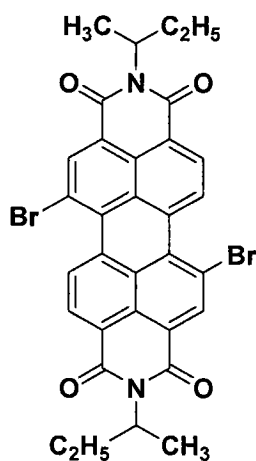
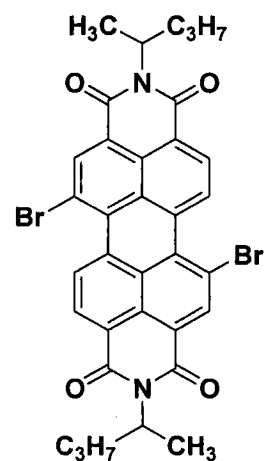
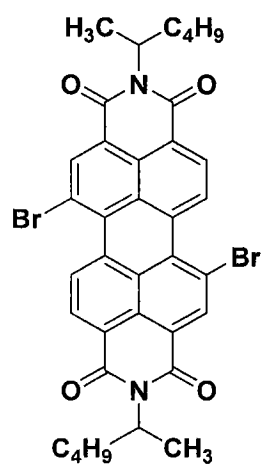
PDI1EPr-CN₂,PDI1EB-CN₂,[0086] PDI1M3MB-CN₂,

[0087]

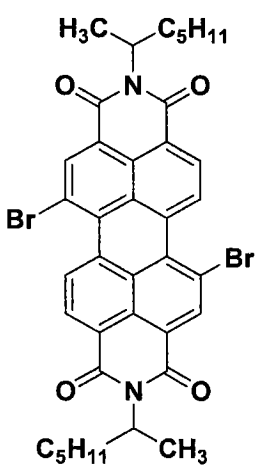
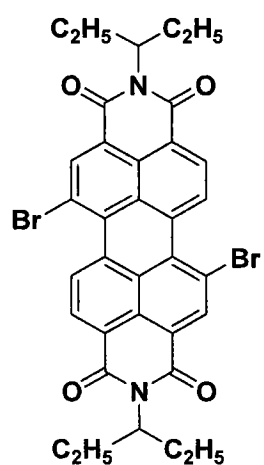
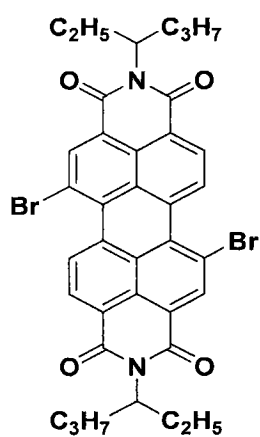
PDI1MPh-CN₂,PDI1MT₀-CN₂,

[0088] PDI1FMP-CN₂,

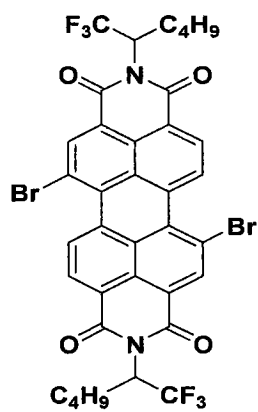
[0089]

PDI1MPr-Br₂,PDI1MB-Br₂,[0090] PDI1MP-Br₂,

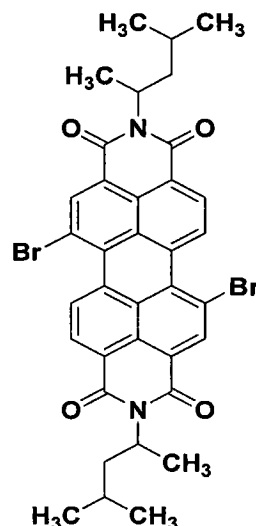
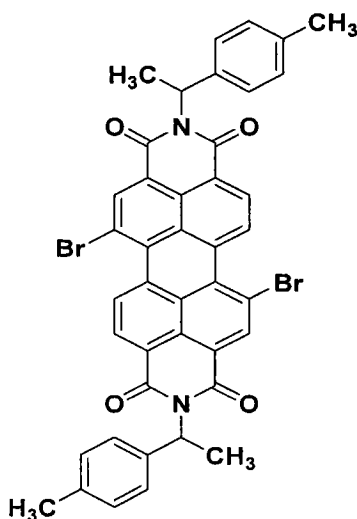
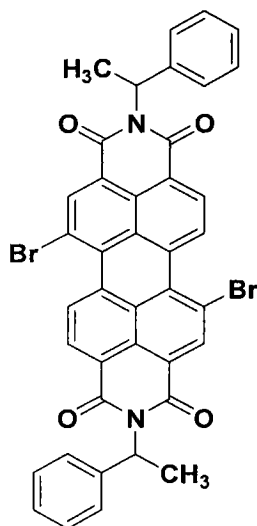
[0091]

PDI1MH-Br₂,PDI1EPr-Br₂,PDI1EB-Br₂,

[0092]

PDI1FMP-Br₂,

[0093]



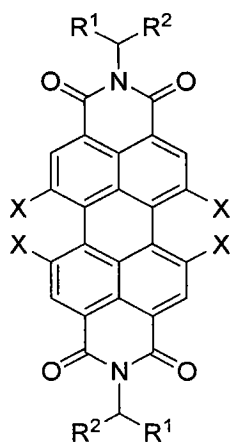
[0094] PDI1MPh-Br₂,

PDI1MTo-Br₂

和 DI1M3MB-Br₂。

[0095] 另一方面,本发明提供了如本文中所公开的化合物的制备方法。在各个实施方案中,该方法可包括使式 II 化合物与氰化物反应:

[0096]



II

;

[0097] 其中:

[0098] R¹和 R²在每次出现时独立地选自 H、C₁₋₃₀烷基、C₂₋₃₀烯基、C₂₋₃₀炔基、C₁₋₃₀卤代烷基、3-22 元环结构部分,其中 C₁₋₃₀烷基、C₂₋₃₀烯基、C₂₋₃₀炔基、C₁₋₃₀卤代烷基和 3-22 元环结构部分各自任选地被独立地选自卤素、-CN、-NO₂、-C(O)H、-C(O)OH、-CONH₂、-OH、-NH₂、-CO(C₁₋₁₀烷基)、-C(O)OC₁₋₁₀烷基、-CONH(C₁₋₁₀烷基)、-CON(C₁₋₁₀烷基)₂、-S-C₁₋₁₀烷基、-O-(CH₂CH₂O)_n(C₁₋₁₀烷基)、-NH(C₁₋₁₀烷基)、-N(C₁₋₁₀烷基)₂、C₁₋₁₀烷基、C₂₋₁₀烯基、C₂₋₁₀炔基、C₁₋₁₀卤代烷基、C₁₋₁₀烷氧基、C₆₋₁₄芳基、C₃₋₁₄环烷基、3-14 元环杂烷基和 5-14 元杂芳基的 1-4 个基团取代;

[0099] X 在每次出现时为 H 或离去基团;

[0100] n 为 1、2、3 或 4。

[0101] 在各个实施方案中,至少一个 R¹和至少一个 R²,二者与共同的碳原子相连,可独立地选自 C₁₋₃₀烷基、C₂₋₃₀烯基、C₂₋₃₀炔基、C₁₋₃₀卤代烷基和 3-22 元环结构部分,它们各自

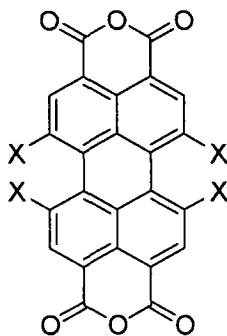
可任选地被独立地选自卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CO}(\text{C}_{1-10}\text{烷基})$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_{1-10}\text{烷基}$ 、 $-\text{CONH}(\text{C}_{1-10}\text{烷基})$ 、 $-\text{CON}(\text{C}_{1-10}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{S}-\text{C}_{1-10}\text{烷基}$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{C}_{1-10}\text{烷基})$ 、 $-\text{NH}(\text{C}_{1-10}\text{烷基})$ 、 $-\text{N}(\text{C}_{1-10}\text{烷基})_2$ 、 $\text{C}_{1-10}\text{烷基}$ 、 $\text{C}_{2-10}\text{烯基}$ 、 $\text{C}_{2-10}\text{炔基}$ 、 $\text{C}_{1-10}\text{卤代烷基}$ 、 $\text{C}_{1-10}\text{烷氧基}$ 、 $\text{C}_{6-14}\text{芳基}$ 、 $\text{C}_{3-14}\text{环烷基}$ 、3-14 元环杂烷基和 5-14 元杂芳基的 1-4 个基团取代。

[0102] 在一些实施方案中,氰化物可以为 LiCN 、 NaCN 、 KCN 、 CuCN 、 AgCN 或三甲基甲硅烷基氰化物 (TMSCN)。在某些实施方案中,该氰化物可以为 CuCN 或 AgCN 。在特定实施方案中,该氰化物可以为 CuCN 。

[0103] 在一些实施方案中,反应可在室温如约 $20-30^\circ\text{C}$ 下进行。在一些实施方案中,反应可在不同于室温的温度下进行。例如温度可低于或高于室温。在某些实施方案中,反应可在升高的温度,即高于室温的温度下进行。例如该升高的温度可以为约 $50-300^\circ\text{C}$ 。在特定实施方案中,该升高的温度可以为约 $50-180^\circ\text{C}$, 例如约 $70-150^\circ\text{C}$ (例如约 70°C 或约 150°C)。

[0104] 在各个实施方案中,式 II 化合物可通过使式 III 化合物与胺在非质子溶剂中反应制备:

[0105]

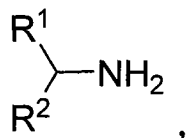


III ,

[0106] 其中 X 如本文中所定义。

[0107] 在各个实施方案中,胺可具有下式

[0108]



[0109] 其中 R^1 和 R^2 如本文中所定义。在一些实施方案中,该胺可选自丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺和辛胺。该胺的实例包括仲丁胺、1-甲基丁胺、1-甲基戊胺、1-甲基己胺、1-乙基丙胺、1-乙基丁胺和 1,3-二甲基丁胺。

[0110] 在各个实施方案中,非质子溶剂可以包括醚。在一些实施方案中,非质子溶剂可以包括 $(\text{C}_{1-6}\text{烷基})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{C}_{1-6}\text{烷基})$, 其中 m 可以为 1、2、3、4、5 或 6。在特定实施方案中,非质子溶剂可以为包括三甘醇二甲醚的溶剂或溶剂混合物。例如非质子溶剂可以为三甘醇二甲醚。

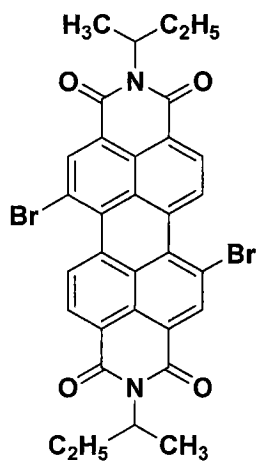
[0111] 在各个实施方案中,反应可在室温下进行。在各个实施方案中,反应可在不同于室温的温度下进行。例如温度可低于或高于室温。在某些实施方案中,反应可在升高的温度,即高于室温的温度下进行。例如该升高的温度可以为约 $50-300^\circ\text{C}$ 。在特定实施方案中,该

升高的温度可以为约 50-200℃, 例如约 70-180℃ (例如约 165℃)。

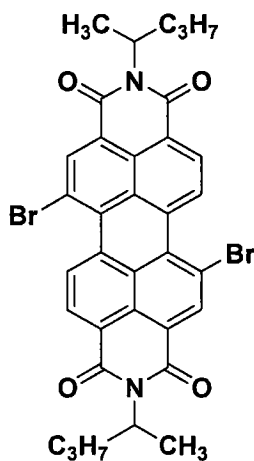
[0112] 在各个实施方案中, X 在每次出现时可为 H 或卤素。例如, X 在每次出现时可为 H、F、Cl、Br 或 I。在某些实施方案中, X 在每次出现时可为 H 或 Br。

[0113] 式 II 化合物可包括但不限于以下化合物:

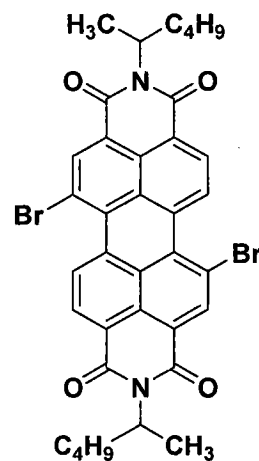
[0114]



PDI1MPr-Br₂,



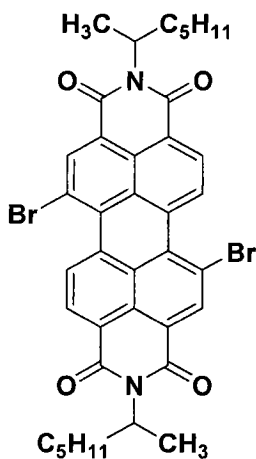
PDI1MB-Br₂,



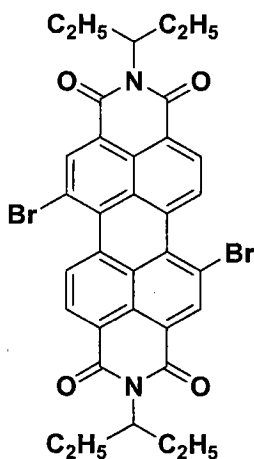
PDI1MP-Br₂,

[0115]

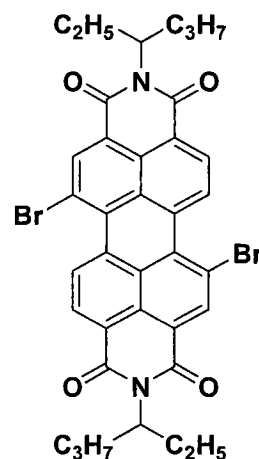
[0116]



PDI1MH-Br₂,



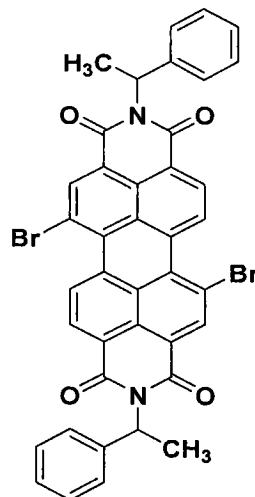
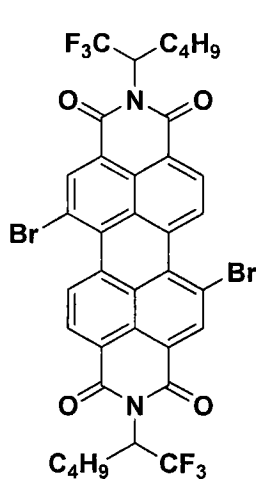
PDI1EPr-Br₂,



PDI1EB-Br₂,

[0117]

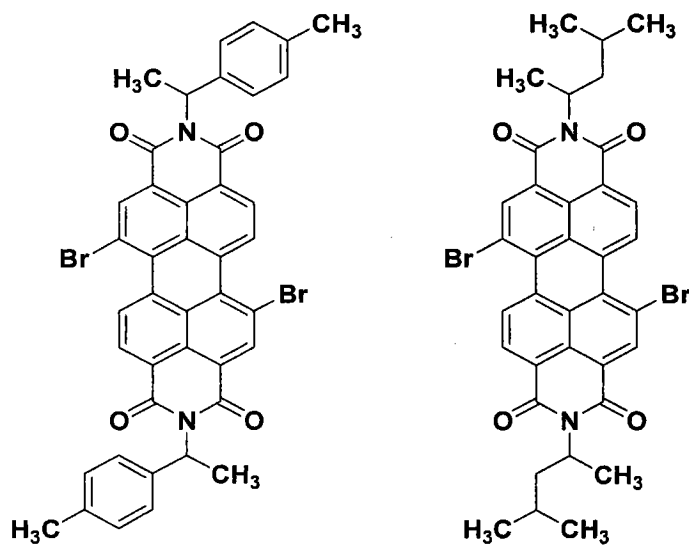
[0118]



[0119]

PDI1FMP-Br₂,PDI1MPh-Br₂,

[0120]



[0121]

PDI1MFO-Br₂和 PDIM3MB-Br₂。

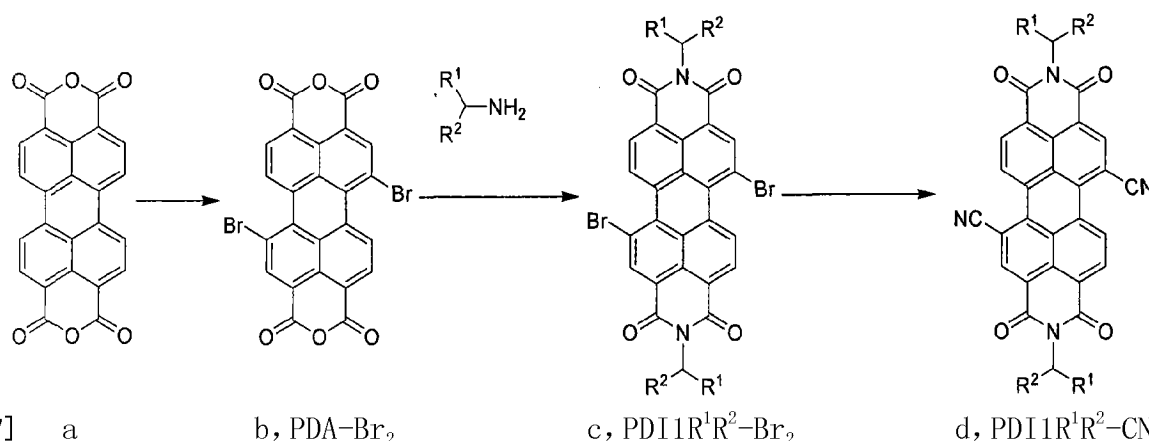
[0122] 本发明的化合物可以根据如下方案 1 描述的程序由市购原料、文献中已知的化合物或可容易制备的中间体通过使用本领域熟练技术人员已知的标准合成方法和程序制备。用于制备有机分子和官能团转化和操作的的标准合成方法和程序可以容易地获自相关科技文献或该领域的标准教科书。应该理解的是,除非另有说明,在给出通常的或优选的工艺条件(即反应温度、时间、反应物的摩尔比、溶剂、压力等)时,也可使用其它工艺条件。最优的反应条件可随特定的反应物或所用的溶剂而变,但是这样的条件可以由本领域熟练技术人员通过常规优化程序确定。有机合成领域的熟练技术人员将意识到合成步骤的性质和顺序可以变化以优化本文中所述化合物的形成。

[0123] 本文中描述的方法可以根据现有技术中已知的任何合适方法进行监测。例如,产物形成可以通过光谱法如核磁共振光谱法(NMR,例如¹H或¹³C)、红外光谱法(IR)、分光光度法(例如紫外-可见光)、质谱法(MS)进行监测,或者通过色谱法如高压液相色谱法(HPLC)、气相色谱法(GC)、凝胶渗透色谱法(GPC)或薄层色谱法(TLC)进行监测。

[0124] 在本文中描述的反应或方法可以在合适的溶剂中进行,有机合成领域的熟练技术人员很容易对所述溶剂加以选择。合适的溶剂通常与反应物、中间体和/或产物在进行反应的温度(即从溶剂的冻结温度至溶剂的沸腾温度的温度)下基本上不反应。在一种溶剂中或多种溶剂的混合物中进行一定的反应。取决于特定的反应步骤,可以选择用于特定反应步骤的合适溶剂。

[0125] 方案 1

[0126]



[0127] a b, PDA-Br₂ c, PDI1R¹R²-Br₂ d, PDI1R¹R²-CN₂

[0128] 如方案 1 所示, 茱 -3,4 :9,10- 四甲酸二酐 a 可在 1,7 位置上被溴化以得到 PDA-Br₂b, 当 b 与伯胺反应时可获得双 (二甲酰亚胺) c。在 c 中溴基被氰基取代可产生二氰基取代的双 (二甲酰亚胺) d。尽管在方案 1 中没有显示, a 的溴化也可产生 b 的位置异构体, 例如 1,6- 二溴茱 -3,4 :9,10- 四甲酸二酐, 随后得到 d 的位置异构体, 例如 1,6- 二氰基双 (二甲酰亚胺)。

[0129] 式 I 化合物可用于制备半导体材料 (例如组合物或复合物), 其又可用来制造各种制造品、结构和器件。在一些实施方案中, 引入一种或多种本发明化合物的半导体材料可表现出 n 型半导体活性。

[0130] 由于本文所公开的化合物的某些实施实例可在常用溶剂中溶解, 本发明可提供在制造电子器件如薄膜半导体、场效应器件、有机发光二极管 (OLED)、有机光伏、光检测器、电容器和传感器方面的加工优势。如本文中所使用, 当在 1 毫升溶剂中能够溶解至少 1 毫克化合物时, 则化合物可以被认为在溶剂中是可溶的。常用有机溶剂的实例包括石油醚; 乙腈; 芳烃类如苯、甲苯、二甲苯和 1,3,5- 三甲基苯; 酮类如丙酮和甲基乙基酮; 醚类如四氢呋喃、二噁烷、双 (2- 甲氧基乙基) 醚、乙醚、二异丙醚和叔丁基甲基醚; 醇类如甲醇、乙醇、丁醇和异丙醇; 脂族烃类如己烷; 乙酸酯类如乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸异丙酯和乙酸丁酯; 酰胺类如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺; 亚砜类如二甲亚砜; 卤代脂族和芳族烃类如二氯甲烷、氯仿、氯化乙烯、氯苯、二氯苯和三氯苯; 和环状溶剂类如环戊酮、环己酮和 2- 甲基吡咯烷酮。常用无机溶剂的实例包括水和离子液体。

[0131] 因此, 本发明进一步提供了包括一种或多种本文中所公开的溶解或分散在液体介质如有机溶剂、无机溶剂或它们的组合 (例如有机溶剂、无机溶剂或有机和无机溶剂的混合物) 中的化合物的组合物。在一些实施方案中, 组合物可进一步包括一种或多种独立地选自洗涤剂、分散剂、粘合剂、相容性试剂、固化剂、引发剂、保湿剂、消泡剂、湿润剂、pH 调节剂、杀虫剂和抑菌剂的添加剂。例如可包括表面活性剂和 / 或其它聚合物 (例如聚苯乙烯、聚乙烯、聚- α -甲基苯乙烯、聚异丁烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等) 作为分散剂、粘合剂、相容性试剂和 / 或消泡剂。在一些实施方案中, 这类组合物可包括一种或多种本文所公开的化合物, 例如两种或更多种本发明的不同化合物可溶解在有机溶剂中以制备用于沉积的组合物。在某些实施方案中, 组合物可包括两种或更多种位置异构体, 例如具有式 Ia 和 Ib 的化合物。此外, 应该理解的是本文所述的器件也可包含一种或多种本发明化合物, 例如如本文所述的两种或更多种位置异构体。在特定实施方案中, 组合物可包含两种或更多种具有式 Ia 和 Ib 的位置异构体。

[0132] 在制备有机电子器件中已经使用各种沉积技术,包括各种溶液加工技术。例如许多印刷电子技术已经集中在喷墨印刷上,主要是因为这种技术提供了对特征部位和多层合模的更大控制。喷墨印刷是一种非接触的方法,其提供了不需预制底版的优势(与接触印刷技术相比),以及数字控制喷墨的优势,因此提供了按需喷墨印刷。微喷印刷(micro dispensing)是另一种非接触印刷方法。然而,接触印刷技术具有相当适于非常快的辊对辊加工的关键优势。示范性的接触印刷技术包括但不限于丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷、柔版印刷、石版印刷、凹版移印和微接触印刷。如本文中所使用,“印刷”包括非接触方法,例如喷墨印刷、微喷印刷等,和接触方法,例如丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷、柔版印刷、石版印刷、凹版移印、微接触印刷等。其它溶液加工技术包括例如旋涂、滴落涂布、区域涂布、浸涂、刮涂或喷涂。另外,沉积步骤可通过真空气相沉积进行。

[0133] 因此,本发明还提供了制备半导体材料的方法。该方法可包括制备包含一种或多种本文中所公开的溶解或分散在液体介质如溶剂或溶剂混合物中的化合物的组合物,和将该组合物沉积在基底上以提供包含一种或多种本文中所公开的化合物的半导体材料(如薄膜半导体)。在各个实施方案中,液体介质可为有机溶剂、无机溶剂如水或它们的组合。在一些实施方案中,组合物可进一步包含独立地选自粘度调节剂、洗涤剂、分散剂、粘合剂、相容性试剂、固化剂、引发剂、保湿剂、消泡剂、湿润剂、pH 调节剂、杀虫剂和抗菌剂的一种或多种添加剂。例如可包括表面活性剂和/或聚合物(例如聚苯乙烯、聚乙烯、聚- α -甲基苯乙烯、聚异丁烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等)作为分散剂、粘合剂、相容性试剂和/或消泡剂。在一些实施方案中,沉积步骤可通过印刷,包括喷墨印刷和各种接触印刷技术(例如丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷、凹版移印、石版印刷、柔版印刷和微接触印刷)进行。在其它实施方案中,沉积步骤可通过旋涂、滴落涂布、区域涂布、浸涂、刮涂或喷涂进行。

[0134] 使用本文中公开的化合物和半导体材料的各种制品,包括电子器件、光学器件和光电子器件,如场效应晶体管(例如薄膜晶体管)、光伏、有机发光二极管(OLED)、互补金属氧化物半导体(CMOS)、互补反相器、D 触发器、整流器和环形振荡器,以及它们的制备方法在本发明的范围内。

[0135] 因此,本发明提供了制品如本文中所述的包含具有本发明半导体材料、基底组分和/或介电组分的复合物的各种器件。基底组分可选自包括掺杂硅、氧化铟锡(ITO)、ITO-涂布的玻璃、ITO-涂布的聚酰亚胺或其它塑料、铝或其它金属本身或涂布在聚合物或其它基底上的铝或其它金属、掺杂聚噻吩或其它聚合物等的材料。介电组分可以由无机介电材料如各种氧化物(例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2)、有机介电材料如各种聚合材料(例如聚碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯、聚卤乙烯、聚丙烯酸酯)和自组装超晶格/自组装纳米介电(SAS/SAND)材料(例如在 Yoon, M-H. 等人, PNAS, 102(13):4678-4682(2005)中所述,在此作为参考引入其全部公开内容),以及混合的有机/无机介电材料(例如在美国专利申请序号 No. 11/642,504 中所述,在此作为参考引入其全部公开内容)制得。在一些实施方案中,介电组分可以包括在美国专利申请序列 Nos. 11/315,076、60/816,952 和 60/861,308 中所述的交联聚合物的共混物,在此作为参考引入其各个全部公开内容。复合物还可以包括一种或多种电接点。用于源、漏和栅电极的合适材料包括金属(例如 Au、Al、Ni、Cu)、透明导电氧化物(例如 ITO、IZO、ZITO、GZO、GIO、GITO)和导电聚合物(例如聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)、聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy))。在本文中描述的一

种或多种复合物可引入各种有机电、光和光电子器件如有机薄膜晶体管 (OTFT), 特别是有机场效应晶体管 (OFET), 以及传感器、电容器、单极电路、互补电路 (例如倒相电路) 等中。

[0136] 因此, 本发明的一个方面涉及引入本发明的半导体材料的有机场效应晶体管的制造方法。本发明的半导体材料可用于制造各种类型的有机场效应晶体管, 包括顶栅顶接触电容器结构、顶栅底接触电容器结构、底栅顶接触电容器结构和底栅底接触电容器结构。图 6 显示了四个常用类型的 OFET 结构: 顶接触底栅结构 (左上), 底接触底栅结构 (右上), 底接触顶栅结构 (左下) 和顶接触顶栅结构 (右下)。如图 6 所示, OFET 可以包括介电层 (例如显示为 8、8'、8'' 和 8''')、半导体层 (例如显示为 6、6'、6'' 和 6''')、栅极接点 (例如显示为 10、10'、10'' 和 10''')、基底 (例如显示为 12、12'、12'' 和 12''') 以及源极和漏极接点 (例如显示为 2、2'、2''、2'''、4、4'、4'' 和 4''')。

[0137] 在某些实施方案中, 可以用本发明化合物在掺杂硅基底上, 使用 SiO_2 作为电介质, 采用顶接触几何结构制得 OTFT 器件。在特定实施方案中, 引入至少一种本发明化合物的活性半导体层可在室温或升高的温度下通过真空气相沉积而沉积。在其它实施方案中, 引入至少一种本发明化合物的活性半导体层可通过溶液方法如旋涂或喷墨印刷施用。对于顶接触器件, 可以使用荫罩在膜的顶部定型金属接点。

[0138] 在某些实施方案中, 可以用本发明化合物在塑料箔上, 使用聚合物作为电介质, 采用顶栅底接触几何结构制得 OTFT 器件。在特定实施方案中, 引入至少一种本发明化合物的活性半导体层可在室温或升高的温度下沉积。在其它实施方案中, 引入至少一种本发明化合物的活性半导体层可通过如本文中所述的旋涂或印刷施用。栅和源 / 漏极接点可以由 Au、其它金属或导电聚合物制得, 并通过气相沉积和 / 或印刷而沉积。

[0139] 其中本发明化合物有用的其它制品为光伏或太阳能电池。本发明化合物可以表现出宽的光吸收和 / 或非常正迁移的还原电势, 使得它们对于这些应用是合意的。因此, 本文中描述的化合物可在光伏设计中用作 n 型半导体, 其包括形成 p-n 结的相邻的 p 型半导体材料。化合物可以为薄膜半导体形式, 其可为沉积在基底上的薄膜半导体的复合物。本发明化合物在这些器件中的利用在本领域熟练技术人员知识范围内。

[0140] 因此, 本发明的另一方面涉及引入一种或多种本发明的半导体材料的有机发光晶体管、有机发光二极管 (OLED) 或有机光伏器件的制造方法。图 7 显示了可以引入一种或多种本发明化合物作为给体和 / 或受体材料的本体异质结有机光伏器件 (又称作太阳能电池) 的代表性结构。如图所示, 代表性的太阳能电池通常包括基底 20 (例如玻璃)、阳极 22 (例如 ITO)、阴极 26 (例如铝或钙) 和在阳极和阴极之间可以引入一种或多种本发明化合物作为电子给体 (p- 通道) 和 / 或电子受体 (n- 通道) 材料的活性层 24。图 8 显示了可以引入一种或多种本发明化合物作为电子传输和 / 或发射和 / 或空穴传输材料的 OLED 的代表性结构。如图所示, OLED 通常包括基底 30 (未示出)、透明阳极 32 (例如 ITO)、阴极 40 (例如金属) 和一个或多个可引入一种或多种本发明化合物作为空穴传输 (n- 通道) (如图所示层 34) 和 / 或发射 (如图所示层 36) 和 / 或电子传输 (p- 通道) 材料 (如图所示层 38) 的有机层。

[0141] 提供以下实施例用以进一步说明并帮助理解本发明, 但其不意欲以任何方式限制本发明。

[0142] 除非另有说明, 所有试剂购自商业源且未经进一步纯化而使用。一些试剂根据已

知方法合成。无水四氢呋喃 (THF) 由钠 / 二苯甲酮蒸馏而得。除非另有说明,反应在氮气下进行。在 Cary 型号 1 紫外 - 可见分光光度计上记录紫外 - 可见光谱。在 Varian Unity Plus 500 光谱仪 (^1H , 500MHz; ^{13}C , 125MHz) 上记录 NMR 光谱。在 Thermo Finnegan model LCQ Advantage 质谱仪上进行电喷雾质谱。

[0143] 实施例 1 :有机半导体的制备

[0144] A. 制备 $\text{N,N}'$ - 双 (1- 甲基戊基) -1,7- 二氰基芘 -3,4 :9,10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI1MP-CN_2)

[0145] 制备 $\text{N,N}'$ - 双 (1- 甲基戊基) -1,7- 二溴芘 -3,4 :9,10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI1MP-Br_2 , $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_4\text{H}_9$)。在 N_2 下将在三甘醇二甲醚 (5mL) 中的 PDA-Br_2 (550mg, 1.0mmol) 和 2- 氨基己烷 (0.32mL, 2.40mmol) 的混合物密封在管中并在 165°C 下搅拌 1 小时。冷却到室温后,将溶剂蒸掉以获得 680mg 固体残余物。用 CHCl_3 作为洗脱液通过柱层析法将产物纯化得到 400mg (0.56mmol, 产率 55.8%) 鲜红固体。元素分析 (计算 C, 60.35; H, 4.50; N, 3.91) :C, 60.29; H, 4.54; N, 3.91。

[0146] 制备 PDI1MP-CN_2 ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_9$)。在氮气下,将 CuCN (0.92g, 10.2mmol) 加入到 PDI1MP-Br_2 (400mg, 0.56mmol) 和二甲基甲酰胺 (DMF, 20mL) 的混合物中。将该混合物加热到 150°C 并搅拌 1 小时。将混合物冷却到室温后,形成沉淀物,通过过滤收集沉淀物并用 MeOH 洗涤几次。用 CHCl_3 作为洗脱液通过柱层析法纯化该粗产物 (340mg) 得到 262mg 红色固体。通过由 5mL DMF 重结晶纯化该固体得到棕色固体纯产物 (230mg, 0.38mmol, 产率 67.5%)。元素分析 (计算 C, 74.98; H, 5.30; N, 9.20) :C, 75.02; H, 5.20; N, 9.25; 溶解度 (DCB, 70°C) :41.8mg/mL。

[0147] B. 制备 $\text{N,N}'$ - 双 (1- 甲基丁基) -1,7- 二氰基芘 -3,4 :9,10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI1MB-CN_2)

[0148] 制备 $\text{N,N}'$ - 双 (1- 甲基丁基) -1,7- 二溴芘 -3,4 :9,10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI1MB-Br_2 , $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_3\text{H}_7$)。将在三甘醇二甲醚 (20mL) 中的 PDA-Br_2 (2.20g, 4.0mmol) 和 2- 氨基戊烷 (1.12mL, 9.60mmol) 的混合物在 165°C 下搅拌 1 小时。冷却到室温后,加入 MeOH (10mL), 通过过滤收集沉淀物,并用 CHCl_3 作为洗脱液通过柱层析法将该沉淀物纯化得到红色固体纯产物 (220mg, 0.32mmol, 产率 8%)。

[0149] ^1H NMR (CDCl_3 , 500MHz) : δ 9.50 (d, 2H, $J = 8.0\text{Hz}$), 8.92 (s, 2H), 8.70 (d, 2H, $J = 8.0\text{Hz}$), 5.33-5.29 (m, 2H), 2.26-2.20 (m, 2H), 1.92-1.85 (m, 2H), 1.61 (d, 6H, $J = 6.5\text{Hz}$), 1.40-1.28 (m, 6H), 0.94 (t, 6H, $J = 7.5\text{Hz}$)。元素分析 (计算 C, 59.32; H, 4.10; N, 4.07) :C, 59.44; H, 4.14; N, 4.11。

[0150] 制备 PDI1MB-CN_2 ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_3\text{H}_7$)。在氮气下将 CuCN (480mg, 5.3mmol) 加入到 DMF (10.5mL) 中的 PDI1MB-Br_2 (200mg, 0.29mmol) 的悬浮液中。将该混合物加热到 150°C 并搅拌 13 小时。冷却到室温后,形成沉淀物,通过过滤收集该沉淀物并用 MeOH 洗涤数次。用 CHCl_3 作为洗脱液用柱层析法纯化粗棕色固体 (150mg) 得到 40mg 红色固体 (0.07mmol, 产率 24%)。元素分析 (计算 C, 74.47; H, 4.86; N, 9.65) :C, 65.88; H, 4.33; N, 8.37。

[0151] C. 制备 $\text{N,N}'$ - 双 (1- 甲基丙基) -1,7- 二氰基芘 -3,4 :9,10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI1MPPr-CN_2)。

[0152] 制备 $\text{N,N}'$ - 双 (1- 甲基丙基) -1,7- 二溴芘 -3,4 :9,10- 双 (二甲酰亚胺)

(PDI1MP_r-Br₂, R¹ = CH₃, R² = C₂H₅)。在 N₂ 下将在三甘醇二甲醚 (5mL) 中的 PDA-Br₂ (550mg, 1.0mmol) 和仲丁胺 (0.24mL, 2.40mmol) 的混合物密封在 j-young 管中并在 165℃ 下搅拌 1 小时。冷却到室温后, 添加 MeOH (3mL) 并通过过滤收集固体。用 CHCl₃ 作为洗脱液通过柱层析法将产物纯化得到红色固体 (60mg, 产率 10%)。

[0153] ¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) : δ 9.50 (d, 2H, J = 8.0Hz), 8.92 (s, 2H), 8.70 (d, 2H, J = 8.0Hz), 5.24-5.19 (m, 2H), 2.27-2.21 (m, 2H), 2.00-1.95 (m, 2H), 1.61 (d, 6H, J = 6.5Hz), 0.94 (t, 6H, J = 7.2Hz)。元素分析 (计算 C, 58.20 ; H, 3.66 ; N, 4.24) : C, 58.33 ; H, 3.68 ; N, 4.22。

[0154] 制备 PDI1MP_r-CN₂ (R¹ = CH₃, R² = C₂H₅)。在氮气下将 CuCN (501mg, 5.5mmol) 加入到在 DMF (11mL) 中的 PDI1MP_r-Br₂ (200mg, 0.30mmol) 的悬浮液中。将该混合物加热到 150℃ 并搅拌 40 分钟。冷却到室温后, 通过过滤收集固体并用 MeOH 洗涤数次。用 CHCl₃ 作为洗脱液通过柱层析法纯化粗棕色固体 (169mg) 得到 139mg 红色固体 (0.25mmol, 产率 84%)。元素分析 (计算 C, 73.90 ; H, 4.38 ; N, 10.14) : C, 73.87 ; H, 4.46 ; N, 10.00。

[0155] D. 制备 N, N' - 双 (1- 甲基己基) -1, 7- 二氰基芘 -3, 4 : 9, 10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI1MH-CN₂)。

[0156] 制备 N, N' - 双 (1- 甲基己基) -1, 7- 二溴芘 -3, 4 : 9, 10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI1MH-Br₂, R¹ = CH₃, R² = C₅H₁₁)。将在三甘醇二甲醚 (10mL) 中的 PDA-Br₂ (1.10g, 2.0mmol) 和 2- 氨基庚烷 (0.72mL, 4.80mmol) 的混合物在 165℃ 下搅拌 1 小时。冷却到室温后, 加入 MeOH (15mL), 形成沉淀物, 通过过滤收集沉淀物。用 CHCl₃ 作为洗脱液通过柱层析法将该固体 (1.24g) 纯化得到深棕色固体的纯产物 (586mg, 0.79mmol, 产率 39%)。

[0157] ¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) : δ 9.50 (d, 2H, J = 8.0Hz), 8.91 (s, 2H), 8.69 (d, 2H, J = 8.5Hz), 5.31-5.26 (m, 2H), 2.26-2.18 (m, 2H), 1.94-1.87 (m, 2H), 1.60 (d, 6H, J = 6.5Hz), 1.40-1.20 (m, 12H), 0.86 (t, 6H, J = 7.0Hz)。元素分析 (计算 C, 61.30 ; H, 4.87 ; N, 3.76) : C, 61.45 ; H, 4.92 ; N, 3.89。

[0158] 制备 PDI1MH-CN₂ (R¹ = CH₃, R² = C₅H₁₁)。将 CuCN (131mg, 1.46mmol) 加入到 PDI1MH-Br₂ (372mg, 0.50mmol) 和 DMF (5.6mL) 的混合物中。将该混合物在 150℃ 下搅拌 1 小时。冷却到室温后, 将沉淀物过滤并用 MeOH 洗涤数次。用 CHCl₃ 作为洗脱液通过柱层析法纯化粗棕色固体 (312mg) 得到 213mg 红色固体 (0.33mmol, 产率 67%)。

[0159] ¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) : δ 9.70 (d, 2H, J = 8.0Hz), 8.96 (s, 2H), 8.91 (d, 2H, J = 8.0Hz), 5.31-5.26 (m, 2H), 2.25-2.17 (m, 2H), 1.96-1.89 (m, 2H), 1.61 (d, 6H, J = 7.0Hz), 1.40-1.20 (m, 12H), 0.86 (t, 6H, J = 7.0Hz)。元素分析 (计算 C, 75.45 ; H, 5.70 ; N, 8.80) : C, 75.49 ; H, 5.65 ; N, 8.90。

[0160] E. 制备 N, N' - 双 (1- 乙基丁基) -1, 7- 二氰基芘 -3, 4 : 9, 10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI1EB-CN₂)。

[0161] 制备 N, N' - 双 (1- 乙基丁基) -1, 7- 二溴芘 -3, 4 : 9, 10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI1EB-Br₂, R¹ = C₂H₅, R² = C₃H₇)。将在三甘醇二甲醚 (10mL) 和丙酸 (1.1mL) 中的 PDA-Br₂ (1.1g, 2.0mmol) 和 3- 氨基己烷 (486mg, 4.80mmol) 的混合物在 165℃ 下搅拌 1 小时。冷却到室温后, 加入 MeOH (15mL), 通过过滤收集得到的沉淀物。用 CHCl₃ 作为洗脱液通过柱层析法纯化该固体得到红色固体的纯产物 (383mg, 0.53mmol, 产率 26.7%)。元素分析

(计算 C, 60.35 ;H, 4.50 ;N, 3.91) :C, 60.57 ;H, 4.54 ;N, 4.05。

[0162] 制备 PDI1EB-CN₂ (R¹ = C₂H₅, R² = C₃H₇)。在氮气下, 将 CuCN (105mg, 1.17mmol) 加入到 PDI1EB-Br₂ (243mg, 0.40mmol) 和 DMF (4.5mL) 的混合物中。将该混合物加热到 150℃ 并搅拌 1 小时。冷却到室温后, 形成固体, 通过过滤收集固体并用 MeOH 洗涤数次。用 CHCl₃ 作为洗脱液通过柱层析法纯化该粗产物 (223mg) 得到深红色固体的纯产物 (150mg, 0.25mmol, 产率 62%)。元素分析 (计算 C, 74.98 ;H, 5.30 ;N, 9.20) :C, 72.92 ;H, 5.30 ;N, 8.97。

[0163] F. 制备 N,N' - 双 (1- 乙基丙基) -1,7- 二氰基芘 -3,4 :9,10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI1EPr-CN₂)。

[0164] 制备 N,N' - 双 (1- 乙基丙基) -1,7- 二溴芘 -3,4 :9,10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI1EPr-Br₂, R¹ = C₂H₅, R² = C₂H₅)。将在三甘醇二甲醚 (15mL) 和丙酸 (2.2mL) 中的 PDA-Br₂ (2.20g, 4.0mmol) 和 3- 氨基戊烷 (1.12mL, 9.60mmol) 的混合物在 165℃ 下搅拌 1 小时。冷却到室温后, 加入 MeOH (25mL), 并通过过滤收集沉淀物。用 CHCl₃ 作为洗脱液通过柱层析法纯化得到的固体得到红色固体 (1.11g, 1.61mmol, 产率 40.3%)。元素分析 (计算 C, 59.32 ;H, 4.10 ;N, 4.07) :C, 59.04 ;H, 4.07 ;N, 4.06。

[0165] 制备 PDI1EPr-CN₂ (R¹ = C₂H₅, R² = C₂H₅)。在氮气下, 将 CuCN (321mg, 3.57mmol) 加入到 PDI1EPr-Br₂ (826mg, 1.20mmol) 和 DMF (13.7mL) 的混合物中。将得到的混合物在 150℃ 下加热 1 小时。冷却到室温后, 通过过滤收集沉淀物并用 MeOH 洗涤数次。用柱层析法纯化该粗固体 (772mg) 得到红色固体的纯产物 (511mg, 0.88mmol, 产率 47.5%)。元素分析 (计算 C, 74.47 ;H, 4.86 ;N, 9.65) :C, 74.37 ;H, 4.93 ;N, 9.62。

[0166] G. 制备 N,N' - 双 (1,3- 二甲基丁基) -1,7- 二氰基芘 -3,4 :9,10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI1M3MB-CN₂)。

[0167] 制备 N,N' - 双 (1,3- 二甲基丁基) -1,7- 二溴芘 -3,4 :9,10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI1M3MB-Br₂, R¹ = CH₃, R² = 2- 甲基丙基)。在 N₂ 下将在三甘醇二甲醚 (15mL) 中的 PDA-Br₂ (2.20mg, 41.0mmol) 和 1,3- 二甲基丁胺 (1.35mL, 9.60mmol) 的混合物密封在管中并在 165℃ 下搅拌 1 小时。冷却到室温后, 加入 MeOH (25mL), 通过过滤收集沉淀物。通过柱层析法 (CHCl₃) 纯化粗产物得到红色固体的 PDI1M3MB-Br₂ (1.10g, 1.54mmol, 产率 39%)。

[0168] M. p. > 340 °C ;¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) : δ 9.48 (d, 2H, J = 8.0Hz), 8.91 (s, 2H), 8.67 (d, 2H, J = 8.5Hz), 5.41-5.36 (m, 2H), 2.26-2.20 (m, 2H), 1.74-1.68 (m, 2H), 1.59 (d, 6H, J = 6.5Hz), 1.56-1.46 (m, 2H), 0.97-0.93 (m, 12H)。元素分析 (计算 C, 60.35 ;H, 4.50 ;N, 3.91) :C, 60.35 ;H, 4.53 ;N, 3.91。

[0169] 制备 N,N' - 双 (1,3- 二甲基丁基) -1,7- 二氰基芘 -3,4 :9,10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI1M3MB-CN₂, R¹ = CH₃, R² = 2- 甲基丙基)。在氮气下, 将 CuCN (401mg, 4.46mmol) 加入到 PDI1M3MB-Br₂ (913mg, 1.50mmol) 和 DMF (17.1mL) 的混合物中。将该混合物加热到 150℃ 并搅拌 1 小时, 冷却并过滤。固体用 MeOH 洗涤数次并用柱层析法 (CHCl₃) 进行纯化得到 284mg 红色固体, 通过由 7mL DMF 重结晶进一步纯化该固体得到棕色固体的 PDI1M3MB-CN₂ (264mg, 0.43mmol, 产率 29%)。

[0170] M. p. > 340 °C ;¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) : δ 9.69 (d, 2H, J = 8.5Hz), 8.96 (s, 2H), 8.91 (d, 2H, J = 8.0Hz), 5.41-5.36 (m, 2H), 2.24-2.18 (m, 2H), 1.76-1.71 (m, 2H), 1.60 (d, 6H, J = 7.0Hz), 1.54-1.48 (m, 2H), 0.97-0.94 (m, 12H)。元素分析 (计算 C, 74.98 ;H, 5.30 ;

N, 9. 20) :C, 75. 04 ;H, 5. 31 ;N, 9. 16。溶解度 (DCB, 70℃) :37. 1mg/mL。

[0171] 实施例 2 :循环伏安

[0172] 用 Epsilon 单通道电位计和 BAS C3 池工作站 (cell stand) (具有 C 盘工作电极、裸 Ag 参比电极和 Pt 丝对电极的单室池) 进行循环伏安实验。在测试过程中采取适当的预防措施以消除水和氧气。所有的测试均在 N₂ 下通过将化合物 (1-3mg) 溶解在 0. 1M THF/TBAPF₆ 溶液中进行, 扫描速率为 60-150mV/s。当伏安图 (准) 可逆时, 对于正向和逆向扫描, 可取表观电位 ($E^{1/2}$) 为峰电位之间的中点。

[0173] 表 1 总结了本发明一些化合物的某些物理和电性能, 包括由循环伏安实验获得的 E_{red} 值。作为对比的代表性化合物包括 N, N' - 双 (4- 正辛基) -1, 7- 二氰基芘 -3, 4 :9, 10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI8-CN₂)、N, N' - 双 [(3S)-3, 7- 二甲基 -6- 辛烯基] -1, 7- 二氰基芘 -3, 4 :9, 10- 双 (二甲酰亚胺) (PDICitr-CN₂)、N, N' - 双 (2- 乙基己基) -1, 7- 二氰基芘 -3, 4 :9, 10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI2EH-CN₂) 和 N, N' - 双 (2- 甲基己基) -1, 7- 二氰基芘 -3, 4 :9, 10- 双 (二甲酰亚胺) (PDI2MH-CN₂)。

[0174] 表 1

[0175]

化合物	M.p. (°C)	E_{red} (V)	化合物	M.p. (°C)	E_{red} (V)	溶解度 (mg/mL)	
						DCB	CHCl ₃
PDI8-Br ₂	281-282	-0.40	PDI8-CN ₂	>303-305	-0.150	4	4
PDI2EH-Br ₂	225-227	-0.39	PDI2EH-CN ₂	319-321	-0.130	5	5
PDICitr-Br ₂	206-208	-0.40	PDICitr-CN ₂	278-280	-0.142	8	
PDI1MH-Br ₂	267-269	-0.38	PDI1MH-CN ₂	305-307	-0.094	52	54
PDI1MP-Br ₂	290-292	-0.41	PDI1MP-CN ₂	>328	-0.071	40	43
PDI1MB-Br ₂	316-318	-0.39	PDI1MB-CN ₂	>340	-0.083	5	
PDI1MPr-Br ₂	334-336	-0.40	PDI1MPr-CN ₂	>340	-0.091	8	
PDI1EB-Br ₂	319-321	-0.34	PDI1EB-CN ₂	>360	-0.106	10	8
PDI1EPr-Br ₂	309-311	-0.38	PDI1EPr-CN ₂	>360	-0.101	10	
PDI2MH-Br ₂	211-213	-0.40	PDI2MH-CN ₂	284-286	-0.120	5	
PDI1M3MB-Br ₂	>340	-0.39	PDI1M3MB-CN ₂	>340	-0.088	37	30

[0176] 如表 1 所示, 本发明化合物例如在冷的有机溶剂如氯仿和二氯苯中可表现出高达 50mg/mL 的溶解度。使用温热溶剂可获得更高的溶解度 (2-10 倍)。尤其应该注意到的是, 与由稍有不同的烷基或烯基取代的相似化合物 (即 PDI8-CN₂、PDI2EH-CN₂、PDICitr-CN₂ 和 PDI2MH-CN₂) 相比, 具有用 1- 烷基取代的烷基官能化的酰亚胺氮的芘化合物 (例如 PDI1MH-CN₂、PDI1MP-CN₂ 和 PDI1M3MB-CN₂) 在溶解度上表现出预料不到的增加。

[0177] 实施例 3 :FET 器件的制造和测试

[0178] 采用顶接触构造,用本发明化合物制造薄膜晶体管 (TFT) 器件 (通道长度 (L) 25-200 μm ,通道宽 (W) 1.0-4.0mm)。将用本发明化合物制备的半导体膜真空气相沉积 ($2\text{-}4\text{\AA}\text{s}^{-1}$, $P \approx 10^{-6}\text{Torr}$) 或旋涂在 n- 掺杂 Si/SiO₂ (300nm 厚热氧化物) 的基底上,该基底已用六甲基二硅烷基胺预处理。这些半导体膜的 XRD 曲线显示出急剧的反射,表明高的结晶度。栅区域通过对 Si 基底的欧姆接触而获得,且 Au 源和漏极接点通过荫罩蒸发到半导体层上。所有电测试均在环境大气中进行。以下报告的数据为由至少三个测试的器件在半导体膜上不同位置测得的平均值。

[0179] 为了允许与其它有机 FET 对比,迁移率 (μ) 可通过标准场效应晶体管等式计算。在常规金属-绝缘体-半导体 FET (MISFET) 中,在不同的 V_g 情况下在 I_{DS} 对 V_{DS} (其中 I_{DS} 为源-漏极饱和电流, V_{DS} 为源-漏极之间的电位, V_g 为栅极电压,参见例如图 13-17) 曲线上,通常具有线性和饱和状态 (regime)。在大的 V_{DS} 情况下,电流饱和且通过下式给出:

$$[0180] \quad (I_{DS})_{\text{sat}} = (WC_i/2L) \mu (V_g - V_t)^2 \quad (1)$$

[0181] 其中 L 和 W 分别为器件通道的长和宽, C_i 为氧化物绝缘体的电容 (对于 300nm SiO₂, $\sim 1 \times 10^{-8}\text{F/cm}^2$), 且 V_t 为阈值电压。

[0182] 迁移率 (μ) 通过重排等式 (1) 在饱和状态中计算:

$$[0183] \quad \mu_{\text{sat}} = (2I_{DS}L)/[WC_i(V_g - V_t)^2] \quad (2)$$

[0184] 阈值电压 (V_t) 可估为 V_g 对 $(I_{DS})^{1/2}$ (在 $V_{SD} = -100\text{V}$ 的情况下) 的曲线的线性部分的 X 截距。

[0185] 表 2 总结了通过真空沉积、旋涂或滴落涂布形成薄层半导体的本发明某些化合物和对比的代表性化合物的电子迁移率和电流开/关比。尤其应该注意到的是,与由稍有不同烷基或烯基取代的相似化合物 (即 PDI8-CN₂ 和 PDICitr-CN₂) 相比,具有由 1- 烷基取代的烷基官能化的酰亚胺氮的花化合物在 $I_{\text{on}}:I_{\text{off}}$ 电流比上表现出预料不到的增加。此外,本发明的某些化合物比已知的相似化合物如 PDI8-CN₂ 和 PDICitr-CN₂ 表现出预料不到的较高电子迁移率。

[0186] 表 2

[0187]

化合物	气相沉积		旋涂	
	迁移率 (cm^2/Vs)	$I_{\text{on}}:I_{\text{off}}$	迁移率 (cm^2/Vs)	$I_{\text{on}}:I_{\text{off}}$
PDI8-CN ₂	0.01-0.2	$10^4\text{-}10^5$	$10^{-5}\text{-}10^{-3}$	$10^2\text{-}10^4$
PDI2EH-CN ₂	0.1-0.3	$10^7\text{-}10^8$	0.2-0.3	$10^6\text{-}10^7$
PDICitr-CN ₂	0.01-0.1	$10^3\text{-}10^5$	$10^{-4}\text{-}10^{-3}$	$10^1\text{-}10^2$
PDI1MH-CN ₂	0.1-0.4	10^8	0.07-0.2	$10^6\text{-}10^8$
PDI1MP-CN ₂	0.3-0.8	10^8	0.03-0.2	$10^5\text{-}10^8$

[0188]

化合物	气相沉积		旋涂	
	迁移率 (cm^2/Vs)	$I_{\text{on}}:I_{\text{off}}$	迁移率 (cm^2/Vs)	$I_{\text{on}}:I_{\text{off}}$
PDI1MB-CN₂	0.8-2.0	10^9-10^{10}	0.03-0.1	10^5-10^7
PDI1MPr-CN₂	0.2-0.8	10^7	0.02-0.1	10^5-10^7
PDI1EB-CN₂	0.1-0.5	10^8	0.005-0.01	10^5
PDI1EPr-CN₂	0.01-0.1	10^7	0.005-0.01	10^5
PDI2MH-CN₂	0.1-0.3	10^7	0.01	10^6
PDI1M3MB-CN₂	0.3-0.5	10^7	0.03-0.2	10^7

[0189] 用本发明化合物制造的 TFT 器件的代表性转移曲线如图 1-5 所示。

[0190] 在不背离本发明精神或本质特征的情况下,本发明包括其它特定形式的实施方案。因此,前述实施方案在所有方面被认为是说明性的,而不是限制本文中所述的本发明。因此本发明的范围由所附权利要求书而不是由前面的说明表示,并且本发明旨在包括在权利要求的等同的含义和范围之内的所有变化。

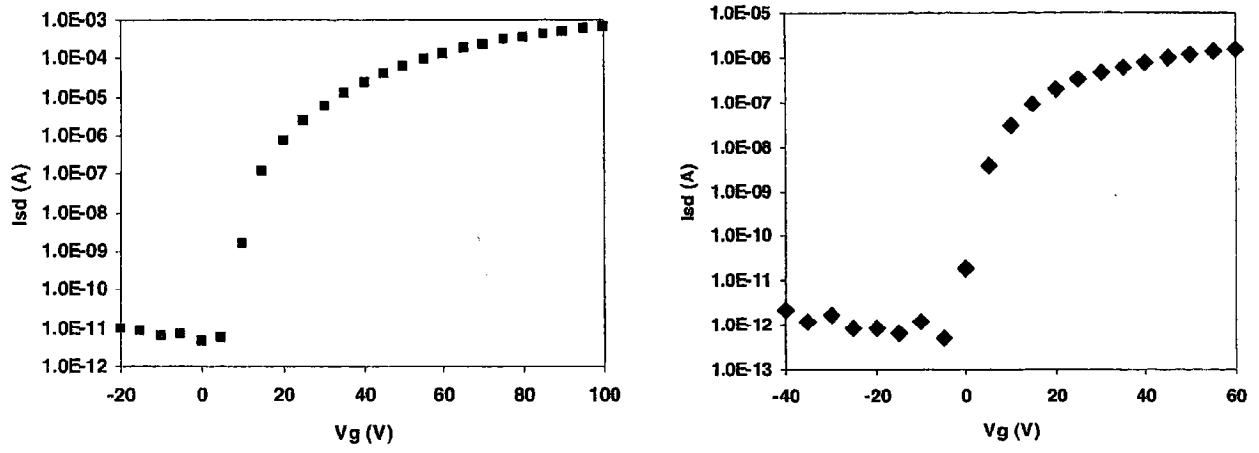


图 1

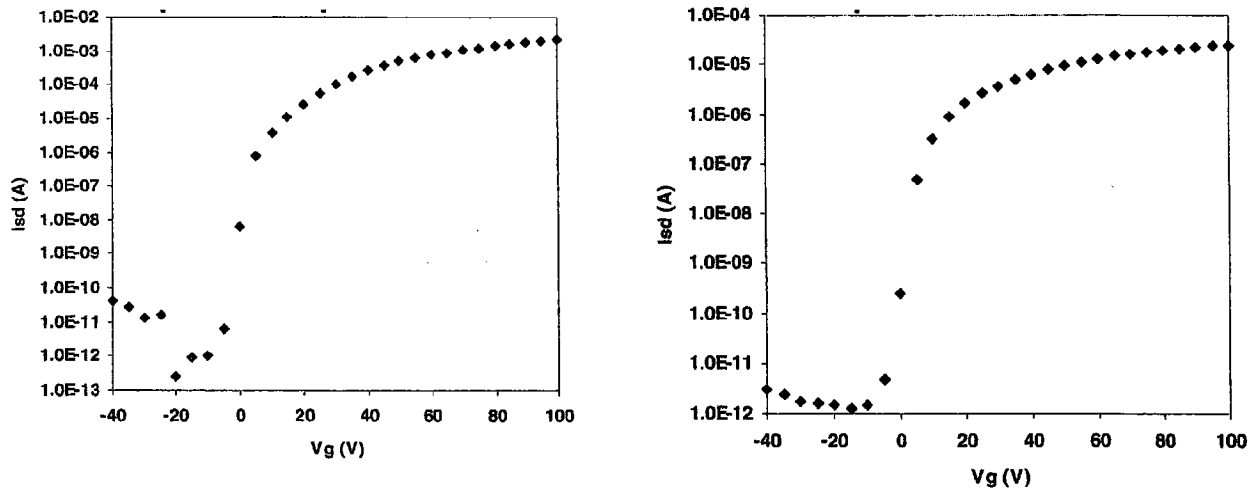


图 2

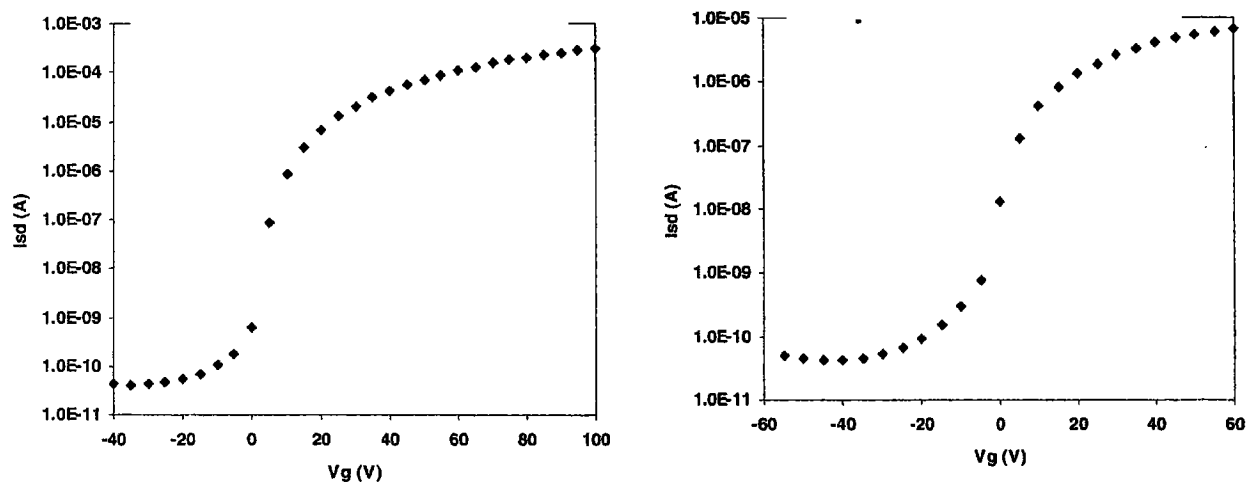


图 3

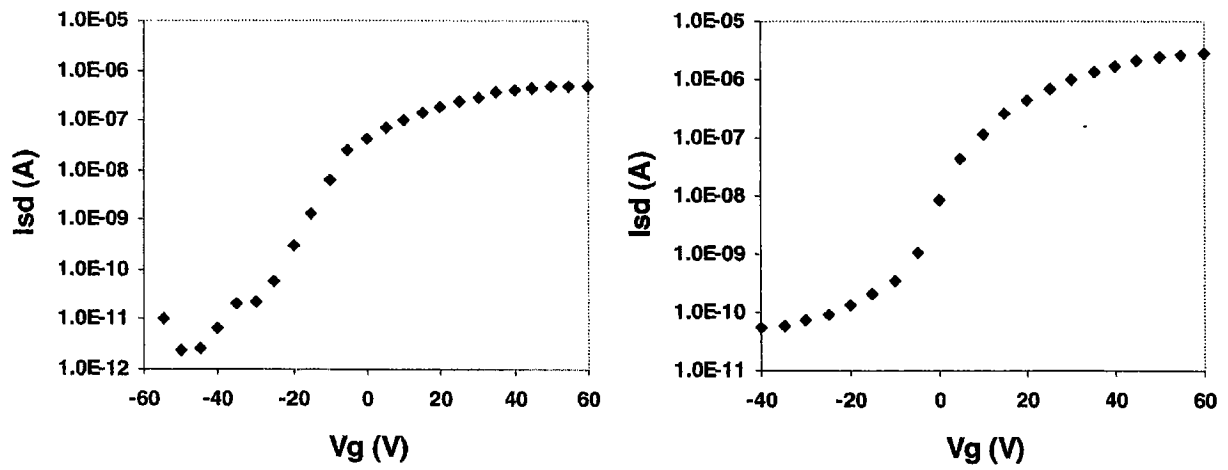


图 4

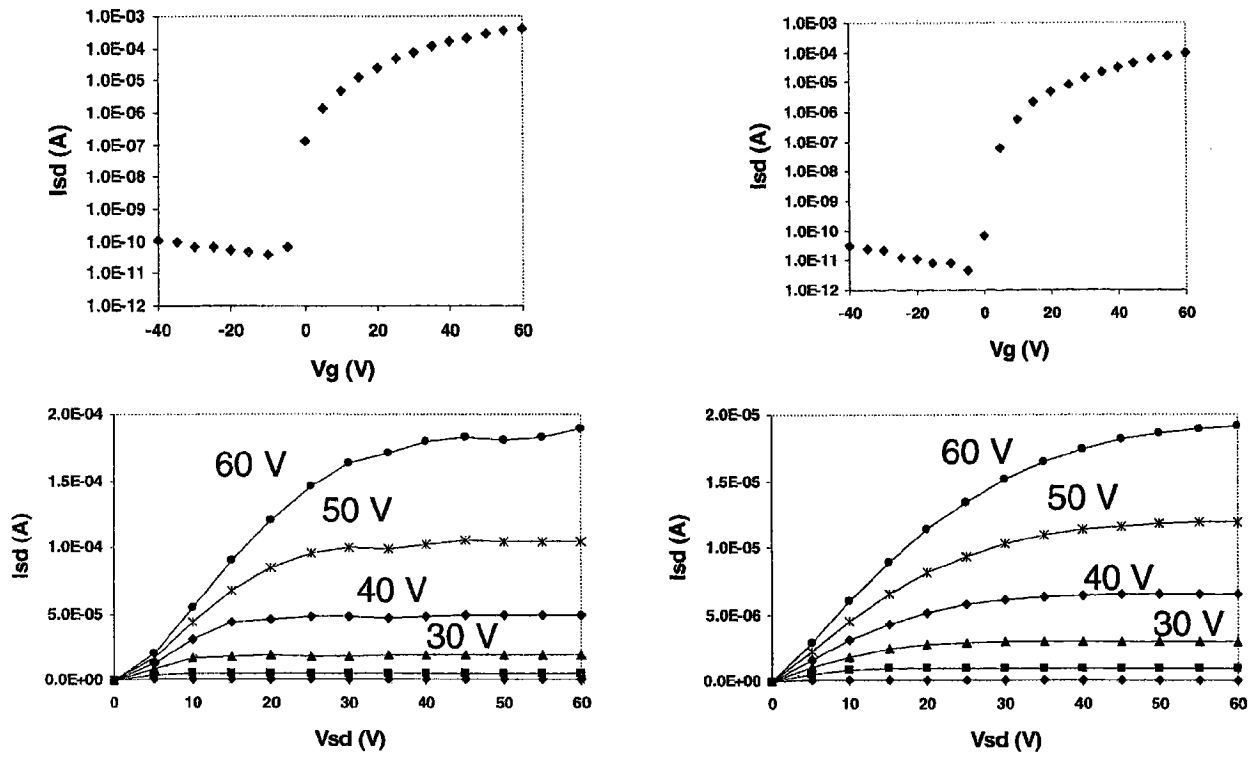


图 5

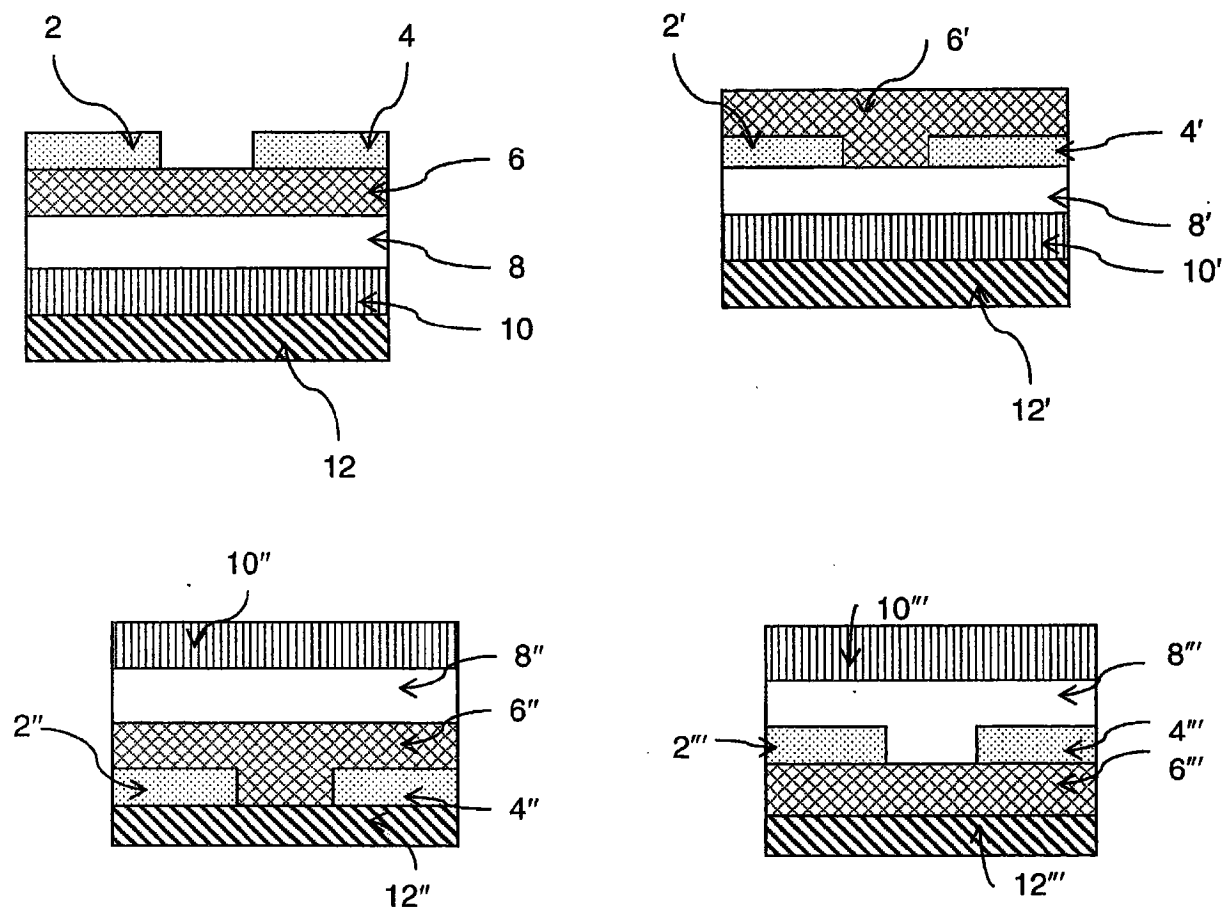


图 6

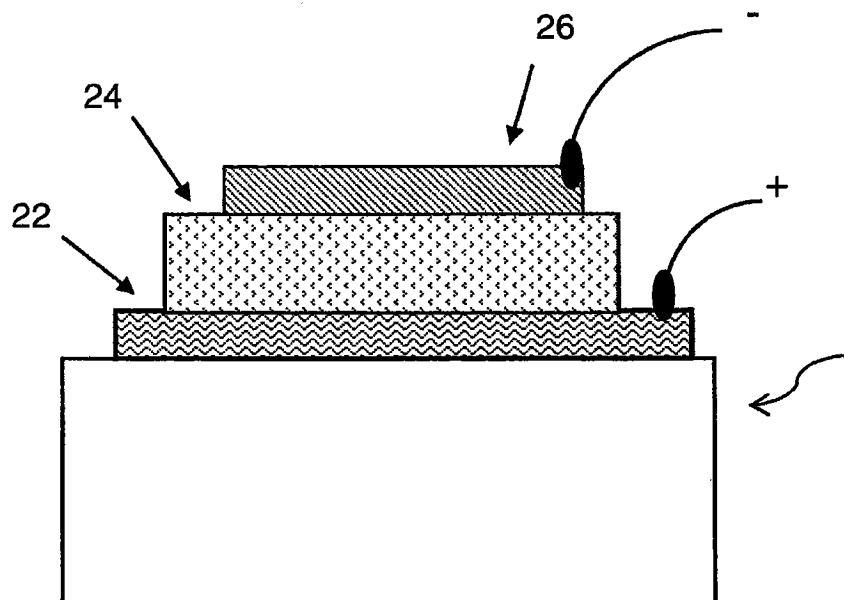


图 7

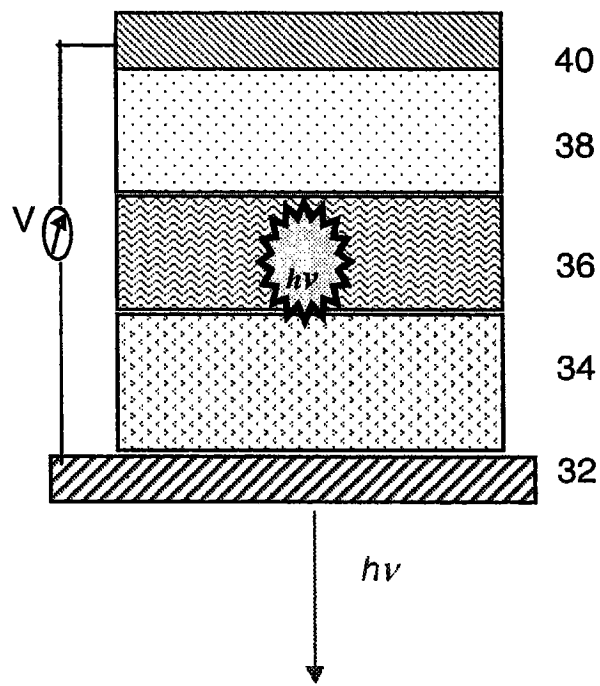


图 8