



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I762454 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：105133927

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C07D471/22 (2006.01)

C08G61/12 (2006.01)

H01L51/30 (2006.01)

H01L51/46 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

(30)優先權：2015/10/21

歐洲專利局

15190894.4

(71)申請人：南韓商 C L A P 股份有限公司 (南韓) CLAP CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：葛紀保斯基 馬列克 GRZYBOWSKI, MAREK (PL)；葛利可 丹尼爾 T GRYKO, DANIEL T. (PL)；薩朵維斯基 巴特羅梅 SADOWSKI, BARTLOMIEJ (PL)；史翠絲爾 凱倫 STRASSEL, KAREN (DE)；海奧茲 帕斯卡 HAYOZ, PASCAL (CH)；卡畢恩 丹尼爾 KAELEBLEIN, DANIEL (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

WO 2014/072292A2

審查人員：官速貞

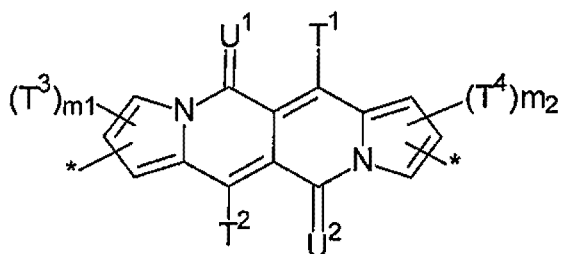
申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 89 頁

(54)名稱

基於二吡咯〔1, 2-b:1', 2'-g〕〔2, 6〕噻啉-5, 11-二酮之聚合物及化合物

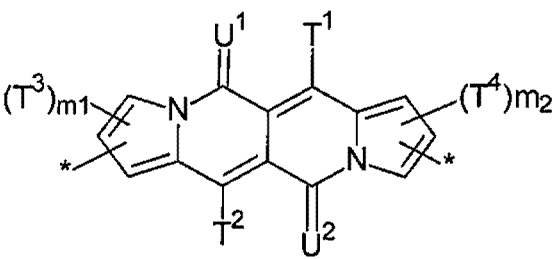
(57)摘要

本發明係關於包含式-[Ar-Y-Ar']-(V)之重複單元之聚合物及式 R¹⁰-Ar-Y-Ar'-R¹⁰(I)之化合物，其中 Y 為式



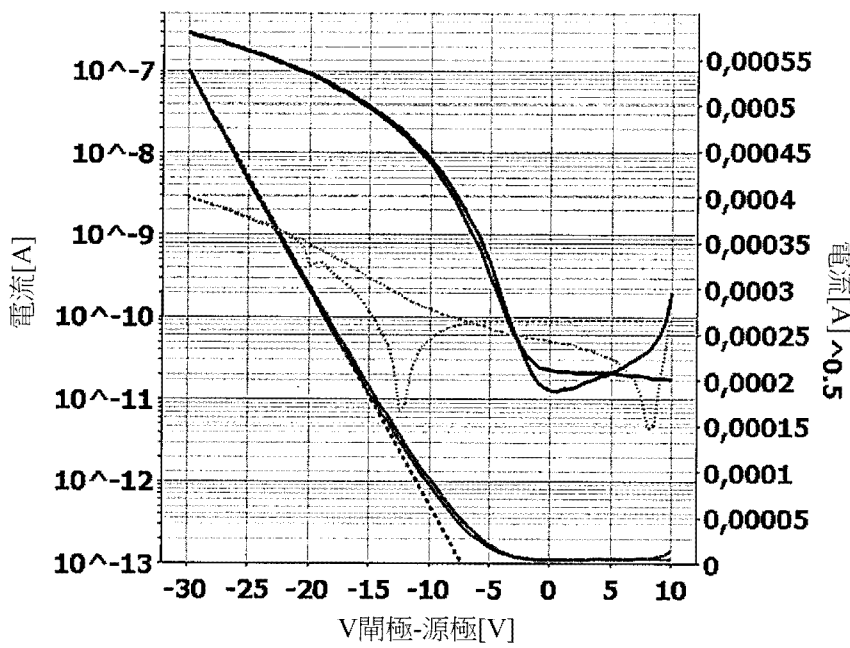
之基團，且係關於其在有機器件中，尤其在有機光伏打及光電二極體，或在含有二極體及/或有機場效電晶體之器件中作為有機半導體的用途。根據本發明之聚合物及化合物可具有在有機溶劑中之極佳溶解度及極佳成膜特性。此外，當根據本發明之聚合物及化合物用於有機場效電晶體、有機光伏打及光電二極體中時，可觀測到高能量轉換效率、極佳場效遷移率、良好開/關電流比及/或極佳穩定性。

The present invention relates to polymers comprising a repeating unit of the formula -[Ar-Y-Ar']-(V), and compounds of formula R¹⁰-Ar-Y-Ar'-R¹⁰(I), wherein Y is a group of formula



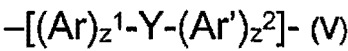
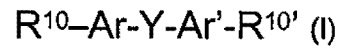
, and their use as organic semiconductor in organic devices, especially in organic photovoltaics and photodiodes, or in a device containing a diode and/or an organic field effect transistor. The polymers and compounds according to the invention can have excellent solubility in organic solvents and excellent film-forming properties. In addition, high efficiency of energy conversion, excellent field-effect mobility, good on/off current ratios and/or excellent stability can be observed, when the polymers and compounds according to the invention are used in organic field effect transistors, organic photovoltaics and photodiodes.

指定代表圖：



【圖1】

特徵化學式：





公告本

申請日: 105/10/20

I762454

【發明摘要】

IPC分類: **G07D 471/22** (2006.01)
G06G 61/12 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01)
H01L 51/46 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

【中文發明名稱】

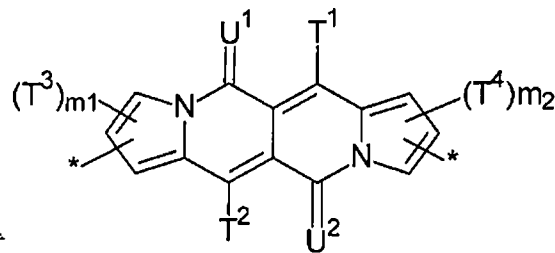
基於二吡咯〔1,2-b:1',2'-g〕〔2,6〕噻啉-5,11-二酮之
 聚合物及化合物

【英文發明名稱】

POLYMERS AND COMPOUNDS BASED ON DIPYRROLO[1,2-
 b:1',2'-g][2,6]NAPHTHYRIDINE-5,11-DIONE

【中文】

本發明係關於包含式-[Ar-Y-Ar']- (V)之重複單元之聚合物及式R¹⁰-



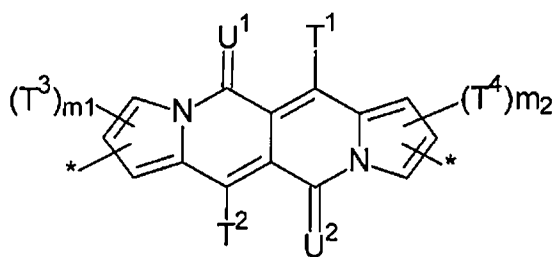
Ar-Y-Ar'-R^{10'} (I)之化合物，其中Y為式

之

基團，且係關於其在有機器件中，尤其在有機光伏打及光電二極體，或在含有二極體及/或有機場效電晶體之器件中作為有機半導體的用途。根據本發明之聚合物及化合物可具有在有機溶劑中之極佳溶解度及極佳成膜特性。此外，當根據本發明之聚合物及化合物用於有機場效電晶體、有機光伏打及光電二極體中時，可觀測到高能量轉換效率、極佳場效遷移率、良好開/關電流比及/或極佳穩定性。

【英文】

The present invention relates to polymers comprising a repeating unit of the formula -[Ar-Y-Ar']- (V), and compounds of formula R¹⁰-Ar-Y-Ar'-R^{10'} (I), wherein Y is a group of formula



, and their use as organic semiconductor in organic devices, especially in organic photovoltaics and photodiodes, or in a device containing a diode and/or an organic field effect transistor. The polymers and compounds according to the invention can have excellent solubility in organic solvents and excellent film-forming properties. In addition, high efficiency of energy conversion, excellent field-effect mobility, good on/off current ratios and/or excellent stability can be observed, when the polymers and compounds according to the invention are used in organic field effect transistors, organic photovoltaics and photodiodes.

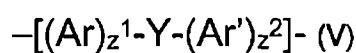
【指定代表圖】

圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

基於二吡咯〔1,2-b:1',2'-g〕〔2,6〕喹啉-5,11-二酮之
聚合物及化合物

【英文發明名稱】

POLYMERS AND COMPOUNDS BASED ON DIPYRROLO[1,2-
b:1',2'-g][2,6]NAPHTHYRIDINE-5,11-DIONE

【技術領域】

本發明係關於包含式(V)之重複單元之聚合物及式(I)之化合物以及其在有機器件中，尤其在有機光伏打及光電二極體，或在含有二極體及/或有機場效電晶體之器件中作為有機半導體的用途。根據本發明之聚合物及化合物可具有在有機溶劑中之極佳溶解度及極佳成膜特性。此外，當根據本發明之聚合物及化合物用於有機場效電晶體、有機光伏打及光電二極體中時，可觀測到高能量轉換效率、極佳場效遷移率、良好開/關電流比及/或極佳穩定性。

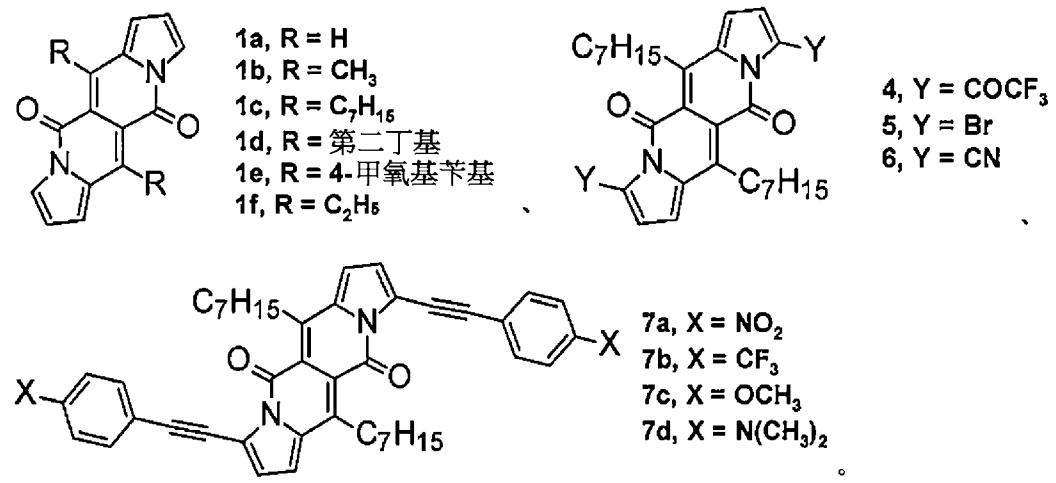
【先前技術】

Daniel D.Gryko等人，Chem. Commun., 2016, 52, 5108 [出版日期：2016年03月31日]報導基於在520 nm至740 nm之範圍內具有強烈螢光之二吡咯[1,2-b:10,20-g][2,6]喹啉-5,11-二酮(DPND)之紅色發射染料的合成。

在二氯甲烷中量測之DPND染料之光物理特性展示於表2中：

染料	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ [nm]	ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ [nm]	Θ_{fl}	$\delta_{\text{v}}^{\text{a}}$ [cm ⁻¹]
1a	509	26600	535	0.61 ^b	950
1b	499	29200	523	0.66 ^b	900
1c	504	29300	528	0.71 ^b	900
1d	505	23100	543	0.58 ^b	1400
1e	510	28300	536	0.26 ^b	950
1f	500	28000	526	0.67 ^b	1000
4	503	24600	601	0.46 ^b	3240
5	520	34200	549	0.21 ^b	1000
6	517	34600	537	0.25 ^b	720
7a	599	57300	633	0.51 ^c	900
7b	584	47400	616	0.51 ^c	900
7c	601	52400	643	0.59 ^c	1100
7d	645	56600	736	0.17 ^c	1900

^a 斯托克位移，亦即，最低能量吸收帶與最高能量發射帶之間的差，其以cm⁻¹表達。^b 基準：含若丹明6G之EtOH (Θ_{fl} =0.94)。^c 基準：含甲苯酚紫之MeOH (Θ_{fl} =0.54)。



所有化合物**1a**至**1f**均展示強結構化吸收帶，其中最大值在約500 nm處且分子吸收係數在24 000 M⁻¹ cm⁻¹至29 000 M⁻¹ cm⁻¹範圍之間。

除**1e**以外，所有樣本展示良好螢光量子產率(0.58至0.71)及小斯托克

位移(1000 cm⁻¹)。相比於初始DPND 1c，染料7a至7d中之苯基乙炔基取代基之存在引起吸收之80 nm至140 nm之較大長波位移。

WO08107089係關於矽烷基乙炔基化并苯雜環及調配物以及用彼等化合物製成之電子器件。

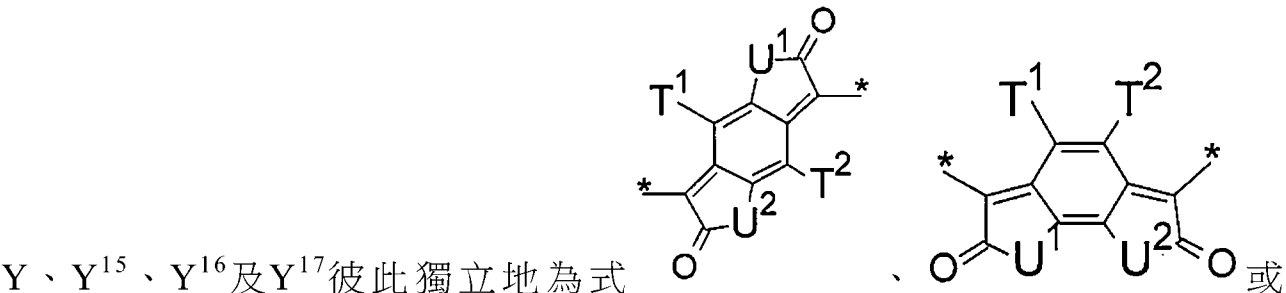
WO13050401係關於包含式

$$\text{---}[\text{Ar}^3]_c[\text{Ar}^2]_b[\text{Ar}^1]_a\text{---Y}[\text{Ar}^{1'}]_{a'}[\text{Ar}^{2'}]_{b'}[\text{Ar}^{3'}]_{c'}\text{---} \quad (\text{I})$$

之一或多個(重複)單元之聚合物及式

$$\text{A}^1\text{---Y---}[\text{A}^3\text{---Y}^{15}]_o[\text{A}^4\text{---Y}^{16}]_p[\text{A}^5\text{---Y}^{17}]_q\text{A}^2 \quad (\text{III})$$

之化合物，其中



之基團，以及其用作IR吸收器、有機器件中之有機半導體、尤其用於有機光伏打及光電二極體，或含有二極體及/或有機場效電晶體之器件中之用途。

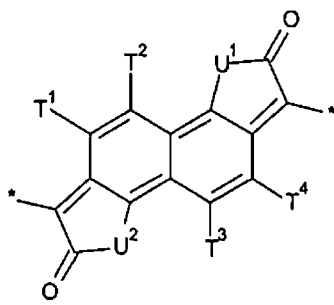
WO14072292係關於包含式

$$\text{---}[\text{Ar}^3]_c[\text{Ar}^2]_b[\text{Ar}^1]_a\text{---Y}[\text{Ar}^{1'}]_{a'}[\text{Ar}^{2'}]_{b'}[\text{Ar}^{3'}]_{c'}\text{---} \quad (\text{I})$$

之一或多個(重複)單元之聚合物及式

$$\text{A}^1\text{---Y---}[\text{A}^3\text{---Y}^{15}]_o[\text{A}^4\text{---Y}^{16}]_p[\text{A}^5\text{---Y}^{17}]_q\text{A}^2 \quad (\text{III})$$

之化合物，其中Y、Y¹⁵、Y¹⁶及Y¹⁷彼此獨立地為式



之基團，

以及其用作IR吸收器、有機器件中之有機半導體、尤其用於有機光伏打及光電二極體，或含有二極體及/或有機場效電晶體之器件中之用途。

【發明內容】

【圖式簡單說明】

圖1展示由聚合物P9製造之FET之代表性轉移特性，其中V_{GS}=10 V至-30 V，步長0.5V且V_{DS}=-30 V。汲極電流(黑色實心曲線)、閘極電流(灰點曲線)、汲極電流之平方根(灰色實心曲線)及平方根之擬合斜率(黑色虛短劃曲線)。

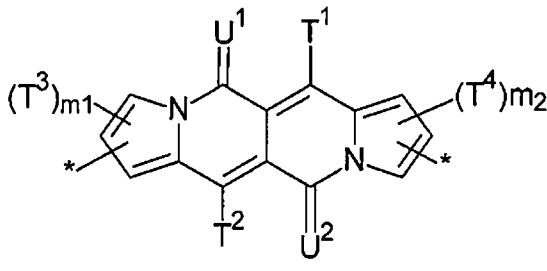
【實施方式】

本發明係關於式

R¹⁰-Ar-Y-Ar'-R^{10'} (I)之化合物，其中

Ar為式-[Ar³]_c-[Ar²]_b-[Ar¹]_a-**之基團，

Ar'為式**-[Ar^{1'}]_{a'}-[Ar^{2'}]_{b'}-[Ar^{3'}]_{c'}-之基團，



Y為式

之基團，

**指示至Y之鍵合，

a為0、1、2或3，a'為0、1、2或3，b為0、1、2或3，b'為0、1、2或3，c為0、1、2或3，c'為0、1、2或3，m1為0、1或2，m2為0、1或2，

U^1 為O或S，

U^2 為O或S，

T^1 、 T^2 、 T^3 及 T^4 彼此獨立地為氫、鹵素、氰基、 $-\text{COOR}^{103}$ 、 $-\text{OCOR}^{103}$ 、 $-\text{NR}^{112}\text{COR}^{103}$ 、 $-\text{CONR}^{112}\text{R}^{113}$ 、 $-\text{OR}^{103'}$ 、 $-\text{SR}^{103'}$ 、 $-\text{SOR}^{103'}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{103'}$ 、 $-\text{NR}^{112}\text{SO}_2\text{R}^{103'}$ 、 $-\text{NR}^{112}\text{R}^{113}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之 C_7 - C_{25} 芳基烷基；

C_1 - C_{100} 烷基，其可視情況經 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、鹵素、 C_5 - C_{12} 環烷基、硝基、氰基、乙烯基、烯丙基、 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 雜芳基或 E_{Si} 取代一或多次且/或可視情況間雜有 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{60}-$ 、 $\text{CONR}^{60}-$ 、 $\text{NR}^{60}\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ ，

C_2 - C_{100} 烯基，其可視情況經 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、鹵素、 C_5 - C_{12} 環烷基、硝基、氰基、乙烯基、烯丙基、 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 雜芳基或 E_{Si} 取代一或多次且/或可視情況間雜有 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{60}-$ 、 $\text{CONR}^{60}-$ 、 $\text{NR}^{60}\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ ，

C_2 - C_{100} 炔基，其可視情況經 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、鹵素、 C_5 - C_{12} 環烷基、硝基、氰基、乙烯基、烯丙基、 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 雜芳基或 E_{Si} 取代一或多次且/或可視情況間雜有 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{60}-$ 、 $\text{CONR}^{60}-$ 、 $\text{NR}^{60}\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ ，

C_3 - C_{12} 環烷基，其可視情況經 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、鹵素、 C_5 - C_{12} 環烷基、硝基、氰基、乙烯基、烯丙基、 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 雜芳基或 E_{Si} 取代一或多次且/或可視情況間雜有 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{60}-$ 、 $\text{CONR}^{60}-$ 、 $\text{NR}^{60}\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ ，

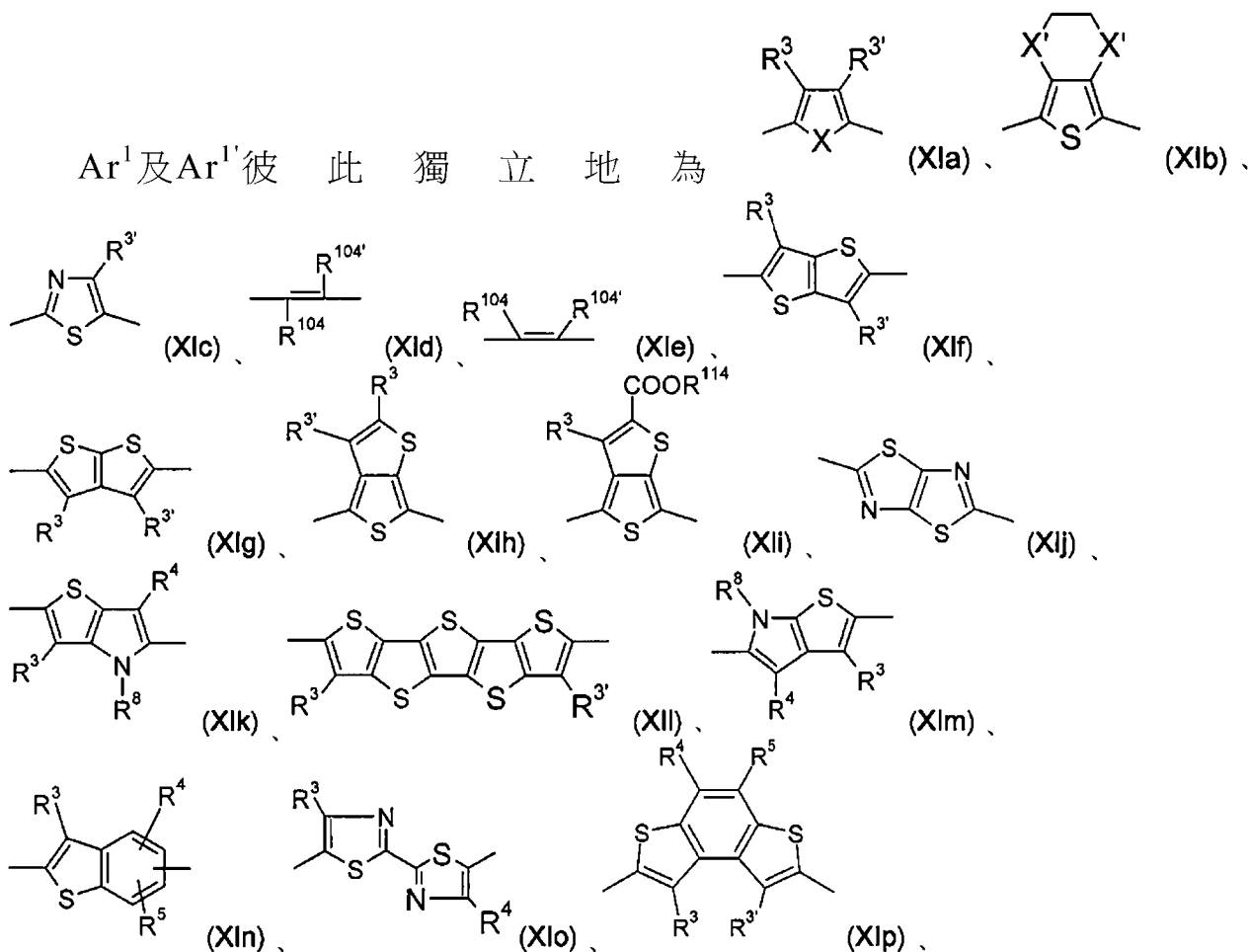
、 $\text{NR}^{60}\text{CO-}$ 、 -COO- 、 -CO- 或 -OCO- ，

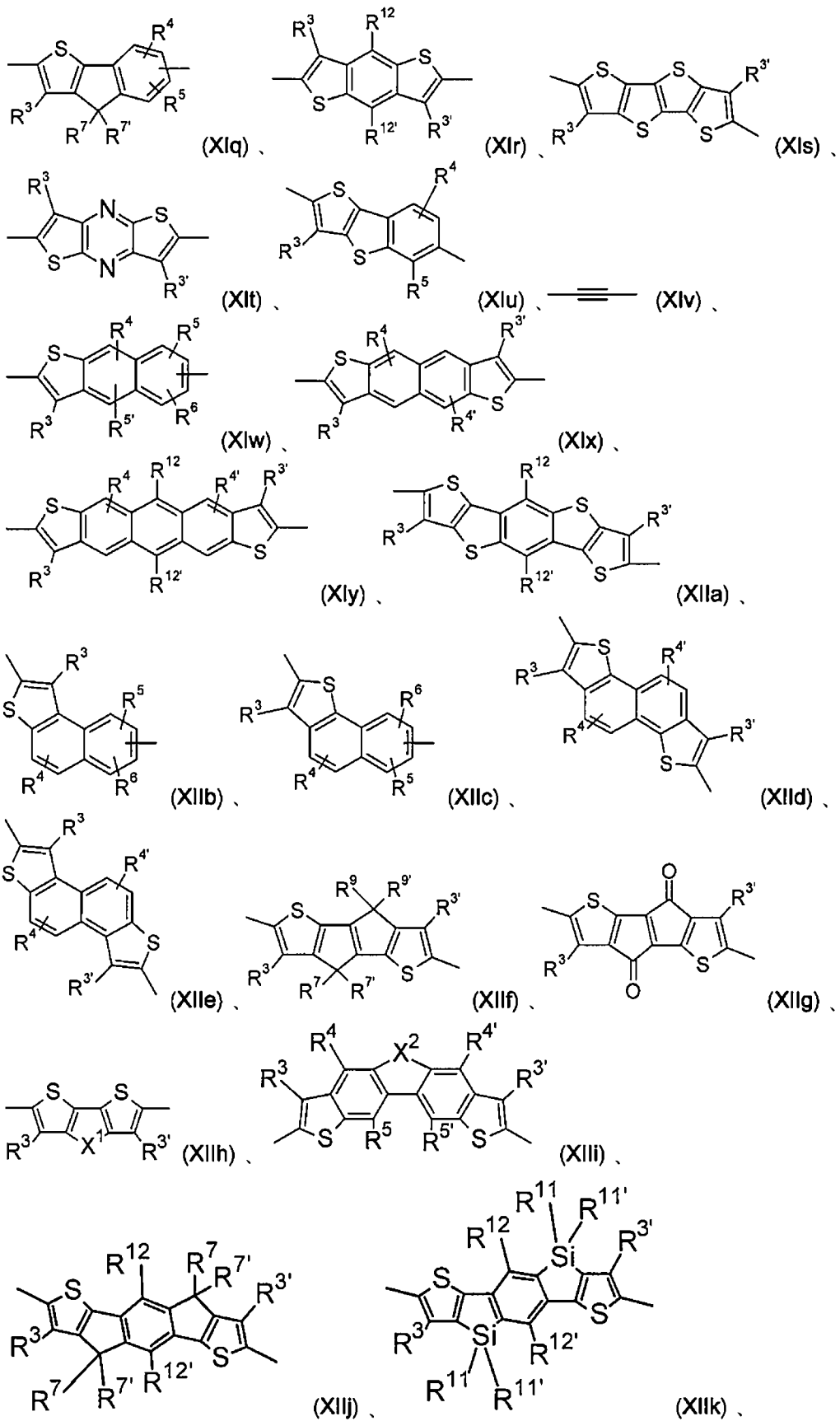
$\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 芳基，其可視情況經 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基、鹵素、 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基、硝基、氰基、乙烯基、烯丙基、 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 芳基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 雜芳基或 E_{Si} 取代一或多次；

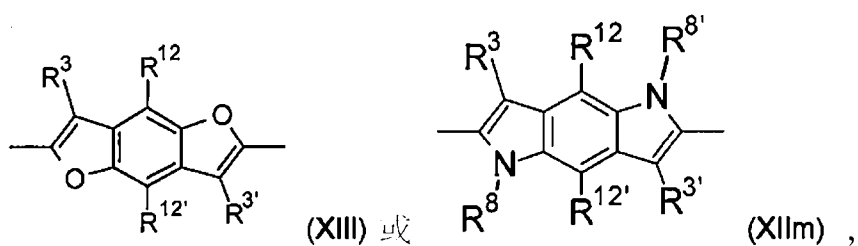
$\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 雜芳基，其可視情況經 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基、鹵素、 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基、硝基、氰基、乙烯基、烯丙基、 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 芳基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 雜芳基或 E_{Si} 取代一或多次；

$\text{-CO-C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{-CO-C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基或 $\text{-COO-C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基；

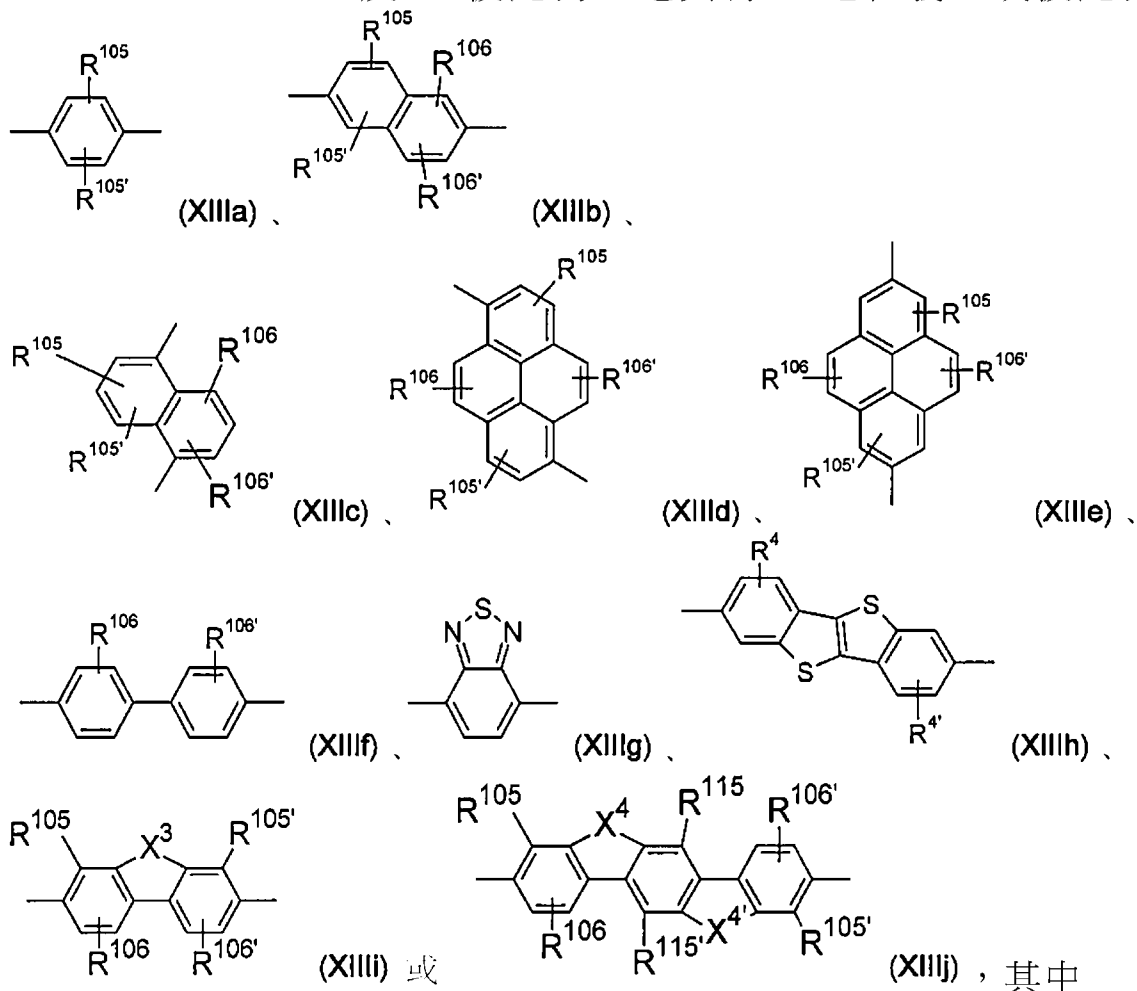
Ar^1 及 $\text{Ar}^{1'}$ 彼此獨立地為







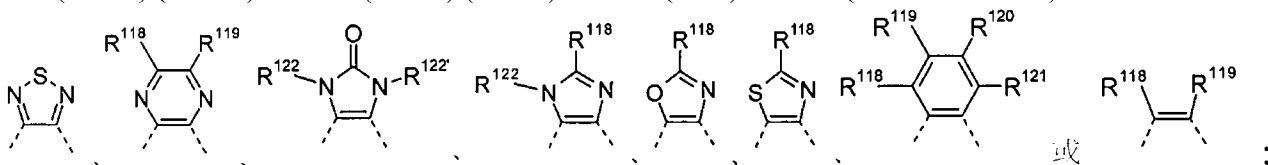
Ar^2 、 $Ar^{2'}$ 、 Ar^3 及 $Ar^{3'}$ 彼此獨立地具有 Ar^1 之含義，或彼此獨立地為



X 為O、S、Se、Te或 NR^8 ，

X' 為O或S，

X^1 、 X^2 及 X^3 彼此獨立地為S、O、 NR^{107} -、 $-Si(R^{117})(R^{117'})$ -、 $-Ge(R^{117})(R^{117'})$ -、 $-C(R^{108})(R^{109})$ -、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=CR^{110}R^{111})$ -、



X^4 及 $X^{4'}$ 彼此獨立地為S、O、 NR^{107} -、 $-Si(R^{117})(R^{117'})$ -、 $-Ge(R^{117})(R^{117'})$ -、 $-C(R^{108})(R^{109})$ -、 $-C(=O)$ -、 $-C(=CR^{110}R^{111})$ -，

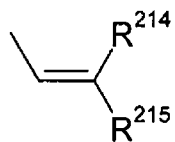
R^3 及 $R^{3'}$ 彼此獨立地為氫、鹵素、鹵化 C_1 - C_{25} 烷基(尤其為 CF_3)、氰基、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之 C_1 - C_{25} 烷基、 C_7 - C_{25} 芳基烷基或 C_1 - C_{25} 烷氧基；

R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^6 及 $R^{6'}$ 彼此獨立地為氫、鹵素、鹵化 C_1 - C_{25} 烷基(尤其為 CF_3)、氰基、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之 C_1 - C_{25} 烷基、 C_7 - C_{25} 芳基烷基或 C_1 - C_{25} 烷氧基；

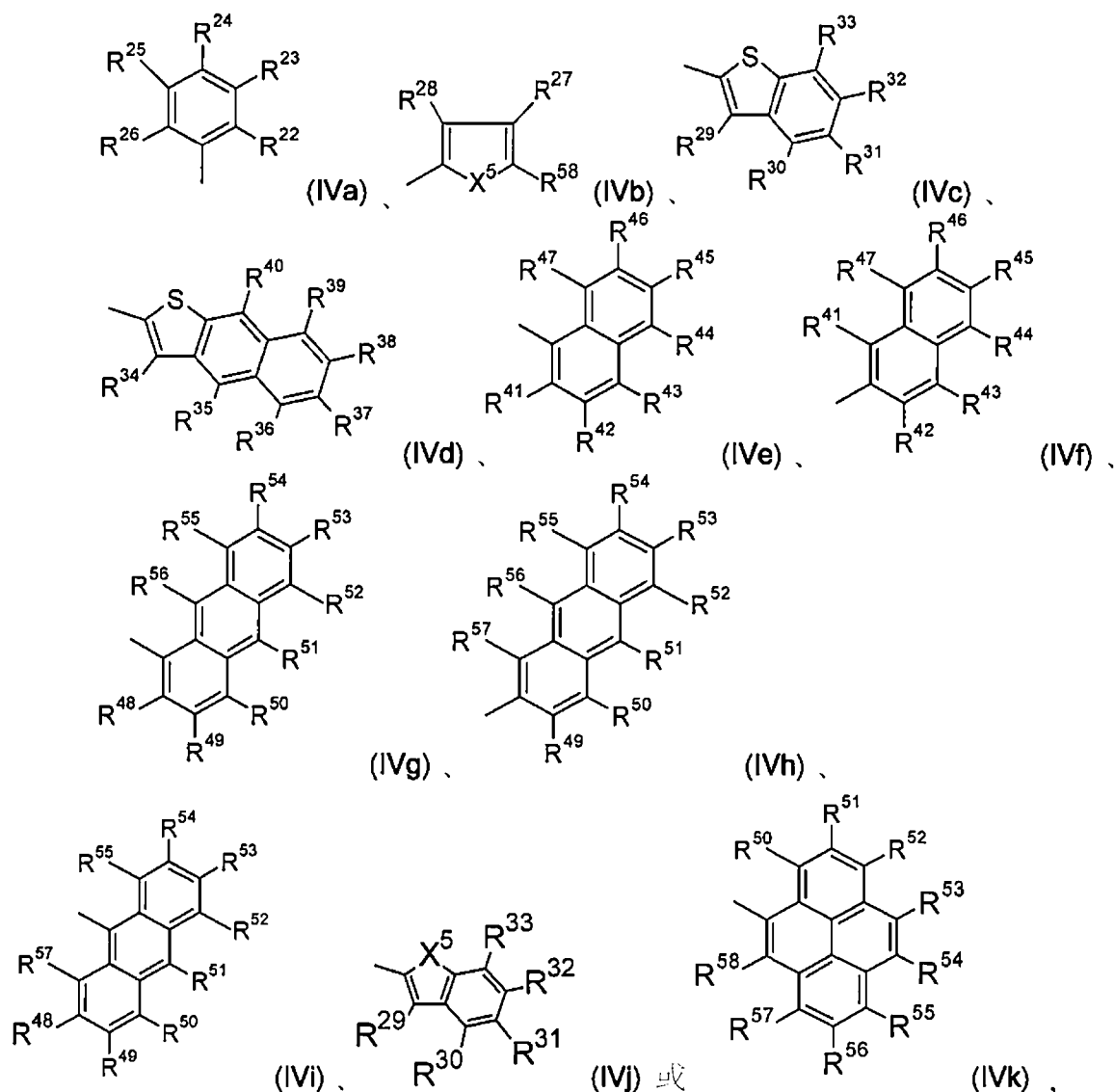
R^7 、 $R^{7'}$ 、 R^9 及 $R^{9'}$ 彼此獨立地為氫、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之 C_1 - C_{25} 烷基、或 C_7 - C_{25} 芳基烷基，

R^8 及 $R^{8'}$ 彼此獨立地為氫、 C_6 - C_{18} 芳基、經 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代之 C_6 - C_{18} 芳基、或可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之 C_1 - C_{25} 烷基、或 C_7 - C_{25} 芳基烷基，

R^{10} 及 $R^{10'}$ 彼此獨立地為氫、鹵素、 NO_2 、 $NR^{112}R^{113}$ 、氰基、 C_1 - C_{25} 烷基、經E取代一或多次(CF_3)且/或經D間雜一或多次之 C_1 - C_{25} 烷基、



R^{215} 、 COO - C_1 - C_{18} 烷基、 C_4 - C_{18} 環烷基、經G取代之 C_4 - C_{18} 環烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷硫基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、經E取代且/或間雜有D之 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、經G取代之 C_7 - C_{25} 芳烷基、或式IVa至IVk之基團：



X^5 為 O、S、Se、Te 或 NR^{59} ,

R^{11} 及 $R^{11'}$ 彼此獨立地為 C_1 - C_{25} 烷基、 C_7 - C_{25} 芳基烷基或可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次的苯基；

R^{12} 及 $R^{12'}$ 彼此獨立地為氫、鹵素、氰基、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之 C_1 - C_{25} 烷基、 C_1 - C_{25} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳基烷基或 $\equiv R^{13}$,
 R^{13} 為 C_1 - C_{10} 烷基或三(C_1 - C_8 烷基)矽烷基；

R^{22} 至 R^{26} 及 R^{29} 至 R^{58} 彼此獨立地表示 H、鹵素、氰基、 NO_2 、 NR^{112} 、 R^{113} 、 C_1 - C_{25} 烷基、經 E 取代且/或間雜有 D 之 C_1 - C_{25} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、經 G 取代之 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 雜芳基、經 G 取代之 C_2 - C_{20} 雜芳基、

C₄-C₁₈環烷基、經G取代之C₄-C₁₈環烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基、C₁-C₂₅烷硫基、C₁-C₂₅烷氧基、經E取代且/或間雜有D之C₁-C₂₅烷氧基、C₇-C₂₅芳烷基或經G取代之C₇-C₂₅芳烷基，

R²⁷及R²⁸彼此獨立地為氫、C₁-C₂₅烷基、鹵素、氰基或C₇-C₂₅芳烷基，或R²⁷及R²⁸一起表示均可經由氧及/或硫鍵合至噻吩基殘基且均可具有至多25個碳原子之伸烷基或伸烯基，

R⁵⁹為氫、C₆-C₁₈芳基、經C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代之C₆-C₁₈芳基、或可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之C₁-C₂₅烷基、或C₇-C₂₅芳基烷基，

R⁶⁰為氫、C₁-C₁₈鹵代烷基、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之C₁-C₂₅烷基、C₁-C₁₈醯基或C₇-C₂₅芳基烷基，

R¹⁰³及R^{103'}彼此獨立地為氫、C₁-C₁₀₀烷基、經E取代且/或間雜有D之C₁-C₂₅烷基、C₂-C₂₅烯基、經E取代且/或間雜有D之C₂-C₂₅烯基、C₇-C₂₅芳基烷基、C₆-C₂₄芳基、經G取代之C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀雜芳基或經G取代之C₂-C₂₀雜芳基，

R¹⁰⁴及R^{104'}彼此獨立地為氫、CN、C₁-C₁₈烷基、可視情況經G取代之C₆-C₁₀芳基、或可視情況經G取代之C₂-C₈雜芳基，

R¹⁰⁵、R^{105'}、R¹⁰⁶及R^{106'}彼此獨立地為氫、鹵素、氰基、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之C₁-C₂₅烷基、C₇-C₂₅芳基烷基或C₁-C₁₈烷氧基，

R¹⁰⁷為氫、C₇-C₂₅芳基烷基、C₆-C₁₈芳基、經C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代之C₆-C₁₈芳基、C₁-C₁₈全氟烷基、可間雜有-O-或-S-之C₁-C₂₅烷基、或-COOR¹⁰³，R¹⁰³如上文所定義；

R^{108} 及 R^{109} 彼此獨立地為H、 C_1 - C_{25} 烷基、經E取代且/或間雜有D之 C_1 - C_{25} 烷基、 C_7 - C_{25} 芳基烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、經G取代之 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 雜芳基、經G取代之 C_2 - C_{20} 雜芳基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、經E取代且/或間雜有D之 C_1 - C_{18} 烷氧基、或 C_7 - C_{25} 芳烷基，或

R^{108} 及 R^{109} 一起形成式 $=CR^{110}R^{111}$ 之基團，其中

R^{110} 及 R^{111} 彼此獨立地為H、 C_1 - C_{18} 烷基、經E取代且/或間雜有D之 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、經G取代之 C_6 - C_{24} 芳基、或 C_2 - C_{20} 雜芳基、或經G取代之 C_2 - C_{20} 雜芳基，或

R^{108} 及 R^{109} 一起形成可視情況經以下各者取代之五員或六員環： C_1 - C_{18} 烷基、經E取代且/或間雜有D之 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、經G取代之 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 雜芳基、經G取代之 C_2 - C_{20} 雜芳基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、經E取代且/或間雜有D之 C_1 - C_{18} 烷氧基、或 C_7 - C_{25} 芳烷基，

D為-CO-、-COO-、-S-、-O-或-NR¹¹²-，

E為 C_1 - C_8 烷硫基、 C_1 - C_8 烷氧基、CN、-NR¹¹²R¹¹³、-CONR¹¹²R¹¹³或鹵素，

G為E或 C_1 - C_{18} 烷基，且

R^{112} 及 R^{113} 彼此獨立地為H、 C_6 - C_{18} 芳基、經 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代之 C_6 - C_{18} 芳基、 C_1 - C_{18} 烷基、或間雜有-O-之 C_1 - C_{18} 烷基，

R^{114} 為可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之 C_1 - C_{25} 烷基，

R^{115} 及 $R^{115'}$ 彼此獨立地為氫、鹵素、氰基、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之 C_1 - C_{25} 烷基、 C_1 - C_{25} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳基烷基或 $\equiv R^{116}$ ，
 R^{116} 為 C_1 - C_{10} 烷基或三(C_1 - C_8 烷基)矽烷基；

R^{117} 及 $R^{117'}$ 彼此獨立地為 C_1 - C_{25} 烷基(尤其為 C_1 - C_8 烷基)、 C_7 - C_{25} 芳基烷基、或可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基；

R^{118} 、 R^{119} 、 R^{120} 及 R^{121} 彼此獨立地為氫、鹵素、鹵化 C_1 - C_{25} 烷基(尤其為 CF_3)、氰基、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之 C_1 - C_{25} 烷基、 C_7 - C_{25} 芳基烷基或 C_1 - C_{25} 烷氧基；

R^{122} 及 $R^{122'}$ 彼此獨立地為氫、 C_6 - C_{18} 芳基、經 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代之 C_6 - C_{18} 芳基、或可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之 C_1 - C_{25} 烷基、或 C_7 - C_{25} 芳基烷基，且

R^{124} 及 $R^{124'}$ 彼此獨立地為氫、氰基、 $COOR^{103}$ 、 C_1 - C_{25} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基或 C_2 - C_{20} 雜芳基，

E_{Si} 為 $-SiR^{161}R^{162}R^{163}$ 或 $-O-SiR^{161}R^{162}R^{163}$ ；

R^{161} 、 R^{162} 及 R^{163} 彼此獨立地為氫、 C_1 - C_{25} 烷基、可視情況經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_3 - C_{12} 環烷基、 C_1 - C_{25} 鹵代烷基、 C_2 - C_{25} 烯基、 $-O-SiR^{164}R^{165}R^{166}$ 、 $-(O-SiR^{164}R^{165})_d-R^{166}$ 、 C_1 - C_{25} 烷氧基、 C_3 - C_{24} (雜)芳氧基、 $NR^{167}R^{168}$ 、鹵素、 C_1 - C_{25} 鹽氧基、苯基、經 C_1 - C_{24} 烷基、鹵素、氰基或 C_1 - C_{25} 烷氧基取代1至3次之苯基；

R^{164} 、 R^{165} 及 R^{166} 彼此獨立地為氫、 C_1 - C_{25} 烷基、可視情況經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_3 - C_{12} 環烷基、 C_1 - C_{25} 鹵代烷基、 C_2 - C_{25} 烯基、 $-O-SiR^{169}R^{170}R^{171}$ 、 $-(O-SiR^{169}R^{170})_d-R^{171}$ 、 C_1 - C_{25} 烷氧基、 C_3 - C_{24} (雜)芳氧基、 $NR^{167}R^{168}$ 、鹵素、 C_1 - C_{25} 鹽氧基、苯基、經 C_1 - C_{24} 烷基、鹵素、氰基或 C_1 - C_{25} 烷氧基取代1至3次之苯基；

R^{169} 、 R^{170} 及 R^{171} 彼此獨立地為氫、 C_1 - C_{25} 烷基、可視情況經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_3 - C_{12} 環烷基、 C_1 - C_{25} 鹵代烷基、 C_2 - C_{25} 烯基、 $-O-Si(CH_3)_3$ 、

C_1-C_{25} 烷氧基、 C_3-C_{24} (雜)芳氧基、 $NR^{167}R^{168}$ 、鹵素、 C_1-C_{25} 鹽氧基、苯基、經 C_1-C_{24} 烷基、鹵素、氰基或 C_1-C_{25} 烷氧基取代 1 至 3 次之苯基；

R^{167} 及 R^{168} 彼此獨立地為氫、 C_6-C_{18} 芳基、經 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代之 C_6-C_{18} 芳基、或可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之 C_1-C_{25} 烷基、或 C_7-C_{25} 芳基烷基；

d 為 1 至 50 之整數；

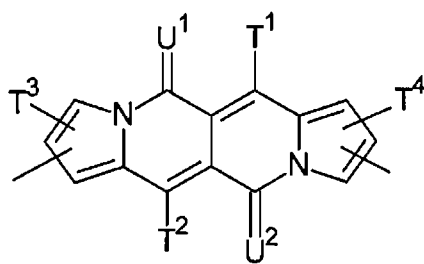
R^{214} 及 R^{215} 彼此獨立地為氫、 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 雜芳基、 $-CN$ 或 $COOR^{216}$ ；且

R^{216} 為 C_1-C_{25} 烷基、 C_1-C_{25} 鹵代烷基、 C_7-C_{25} 芳基烷基、 C_6-C_{24} 芳基或 C_2-C_{20} 雜芳基。

圖 1 展示由聚合物 **P9** 製造之 FET 之代表性轉移特性，其中 $V_{GS}=10\text{ V}$ 至 -30 V ，步長 0.5 V 且 $V_{DS}=-30\text{ V}$ 。汲極電流(黑色實心曲線)、閘極電流(灰點曲線)、汲極電流之平方根(灰色實心曲線)及平方根之擬合斜率(黑色虛短劃曲線)。

式(I)之化合物可在染料敏化及塊材異質接面太陽能電池、有機發光二極體、光電二極體、有機場效電晶體、螢光成像、感測器及固態染料雷射中用作功能性染料。

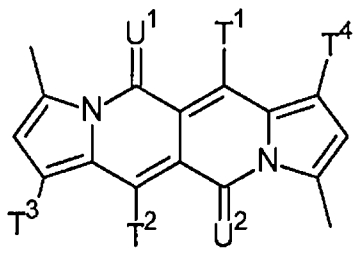
式(I)之化合物亦可展示極強螢光及雙光子吸收。由於此等特徵，此等染料為應用於諸如螢光成像、陽離子偵測及油畫用塗料或工業塗料之著色之領域中的極佳候選物。



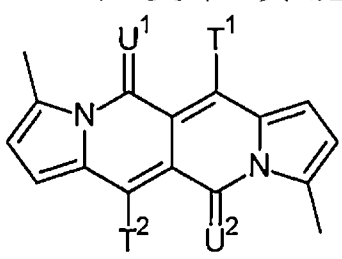
Y 較佳地為式

之基團，其中 T^1 、 T^2 、 T^3 、

T⁴、U¹及U²在上文及下文定義。

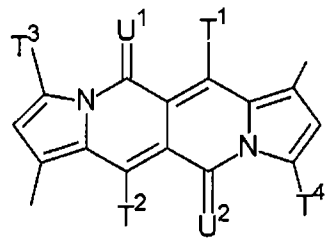


在更佳實施例中，Y為式

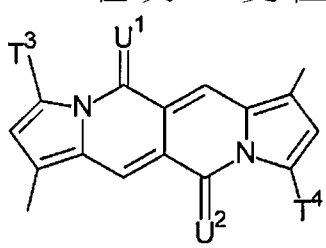


之基團，其中T¹、T²、T³、T⁴、U¹及U²

在上文及下文定義。

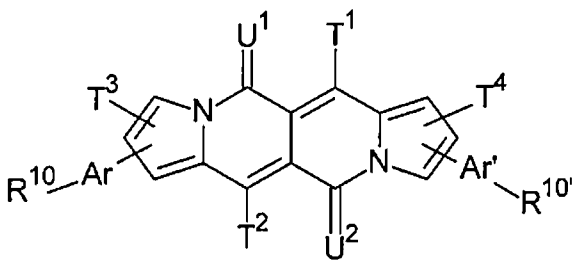


在另一更佳實施例中，Y為式



之基團，其中T¹、T²、T³、T⁴、U¹及U²在上文及下文

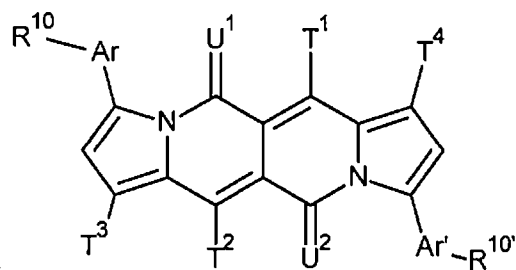
定義。



式(I)之化合物較佳地為式

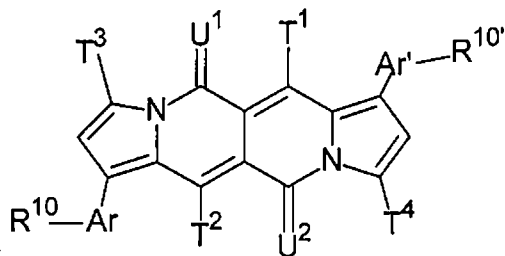
(Ia)之化

合物，其中T¹、T²、T³、T⁴、U¹、U²、Ar、Ar'、R¹⁰及R^{10'}在上文及下文定義。



式(I)之化合物更佳地為式

(Ia-1)之化



合物或式

(Ia-2)之化合物，其中 T^1 、 T^2 、 T^3 、

T^4 、 U^1 、 U^2 、 Ar 、 Ar' 、 R^{10} 及 $R^{10'}$ 在上文及下文定義。

T^1 及 T^2 較佳地為： H 、可視情況經 C_1 - C_{12} 烷氧基、鹵素、 C_5 - C_{12} 環烷基、氰基或 E_{Si} 取代一或多次且/或可視情況間雜有 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR^{60}$ 之 C_1 - C_{38} 烷基(其中 R^{60} 為 C_1 - C_{25} 烷基)，或可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基 C_1 - C_4 烷基，其中

E_{Si} 為 $-SiR^{161}R^{162}R^{163}$ ；

R^{161} 、 R^{162} 及 R^{163} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、可視情況經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_5 - C_6 環烷基、 C_1 - C_8 鹵代烷基、 C_2 - C_8 烯基、 $-O-SiR^{164}R^{165}R^{166}$ 、 $-(O-SiR^{164}R^{165})_d-R^{166}$ 或苯基；

R^{164} 、 R^{165} 及 R^{166} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 鹵代烷基、 C_2 - C_8 烯基、 $-O-SiR^{169}R^{170}R^{171}$ 、 $-(O-SiR^{169}R^{170})_d-R^{171}$ 或苯基；

R^{169} 、 R^{170} 及 R^{171} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 鹵代烷基、 C_2 - C_8 烯基、 $-O-Si(CH_3)_3$ 或苯基；

d 為1至10之整數。

T^3 及 T^4 較佳為 H 、可視情況經 C_1 - C_{12} 烷氧基、鹵素、 C_5 - C_{12} 環烷基、氰基或 E_{Si} 取代一或多次且/或可視情況間雜有 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR^{60}$ 之 C_1 - C_{38}

烷基(其中 R^{60} 為 C_1 - C_{25} 烷基)，或可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基 C_1 - C_4 烷基，其中

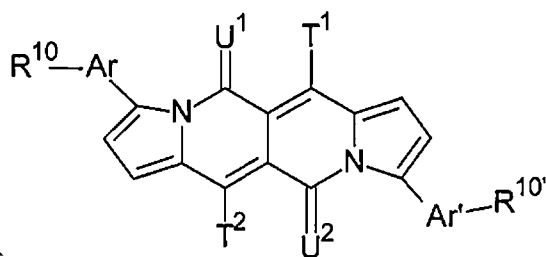
E_{Si} 為 $-SiR^{161}R^{162}R^{163}$ ；

R^{161} 、 R^{162} 及 R^{163} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、可視情況經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_5 - C_6 環烷基、 C_1 - C_8 鹵代烷基、 C_2 - C_8 烯基、 $-O-SiR^{164}R^{165}R^{166}$ 、 $-(O-SiR^{164}R^{165})_d-R^{166}$ 或苯基；

R^{164} 、 R^{165} 及 R^{166} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 鹵代烷基、 C_2 - C_8 烯基、 $-O-SiR^{169}R^{170}R^{171}$ 、 $-(O-SiR^{169}R^{170})_d-R^{171}$ 或苯基；

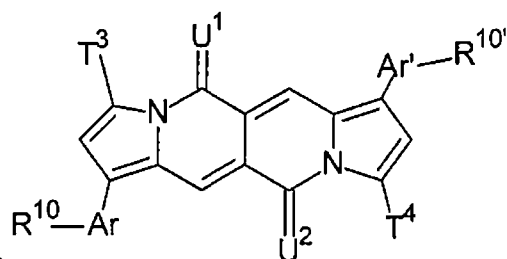
R^{169} 、 R^{170} 及 R^{171} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 鹵代烷基、 C_2 - C_8 烯基、 $-O-Si(CH_3)_3$ 或苯基；

d 為1至10之整數。



式(Ia-1)之化合物尤其為式

(Ia-1a)之化

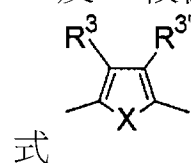


(Ia-2a)之化

合物。式(Ia-2)之化合物尤其為式

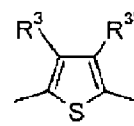
合物。 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 U^1 、 U^2 、 Ar 、 Ar' 、 R^{10} 及 $R^{10'}$ 在上文定義。

U^1 及 U^2 較佳地為O。

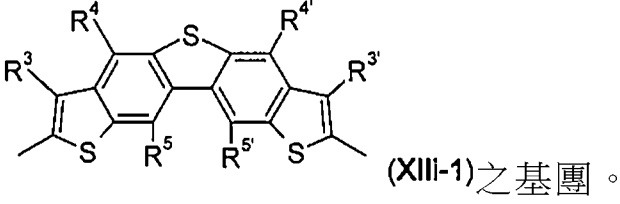
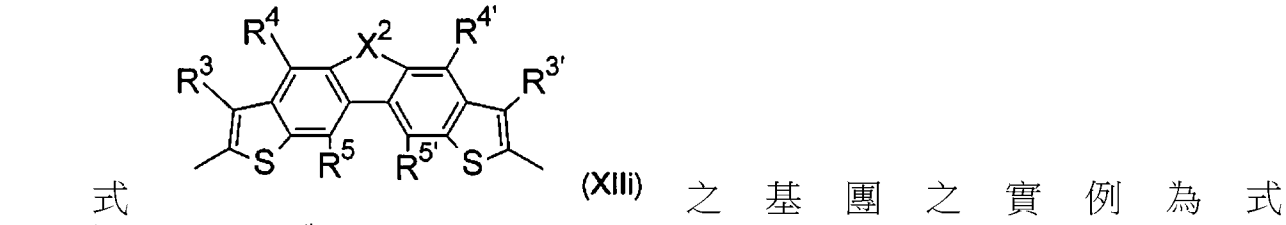
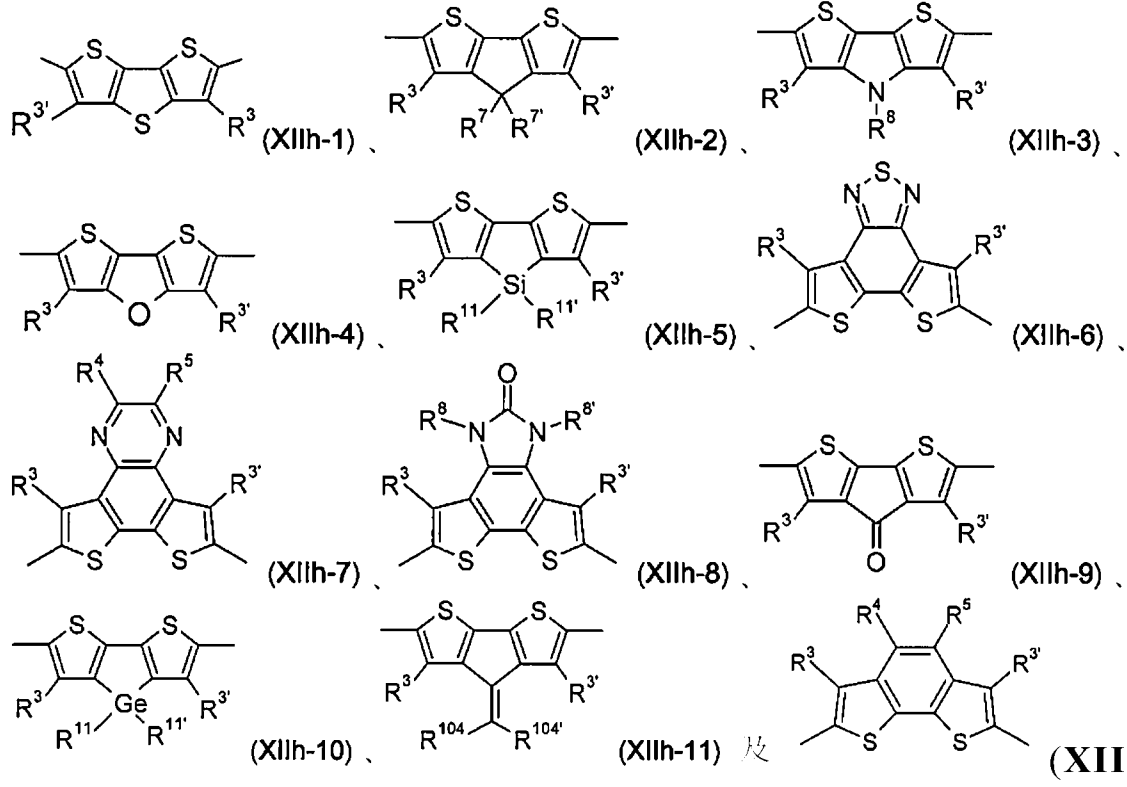
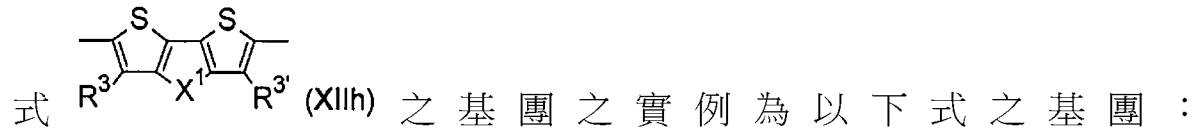
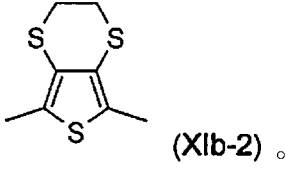
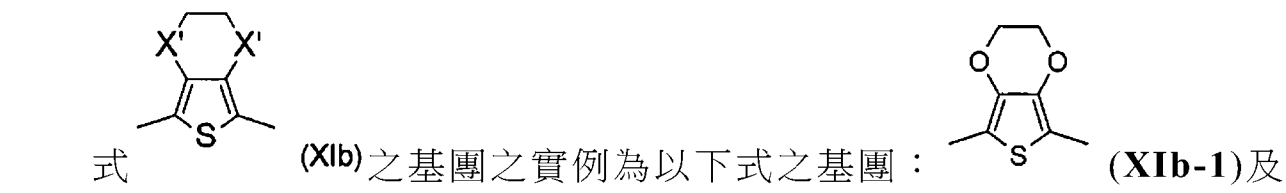
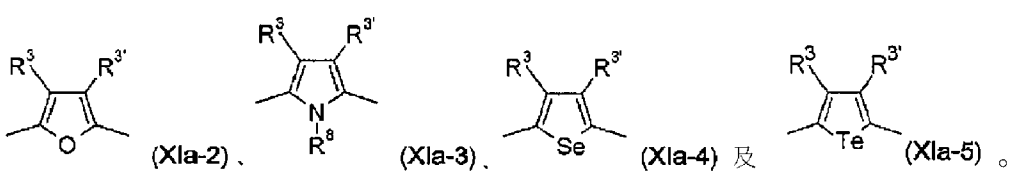


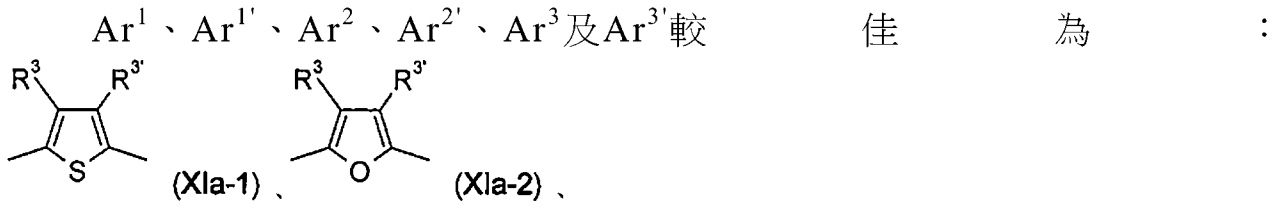
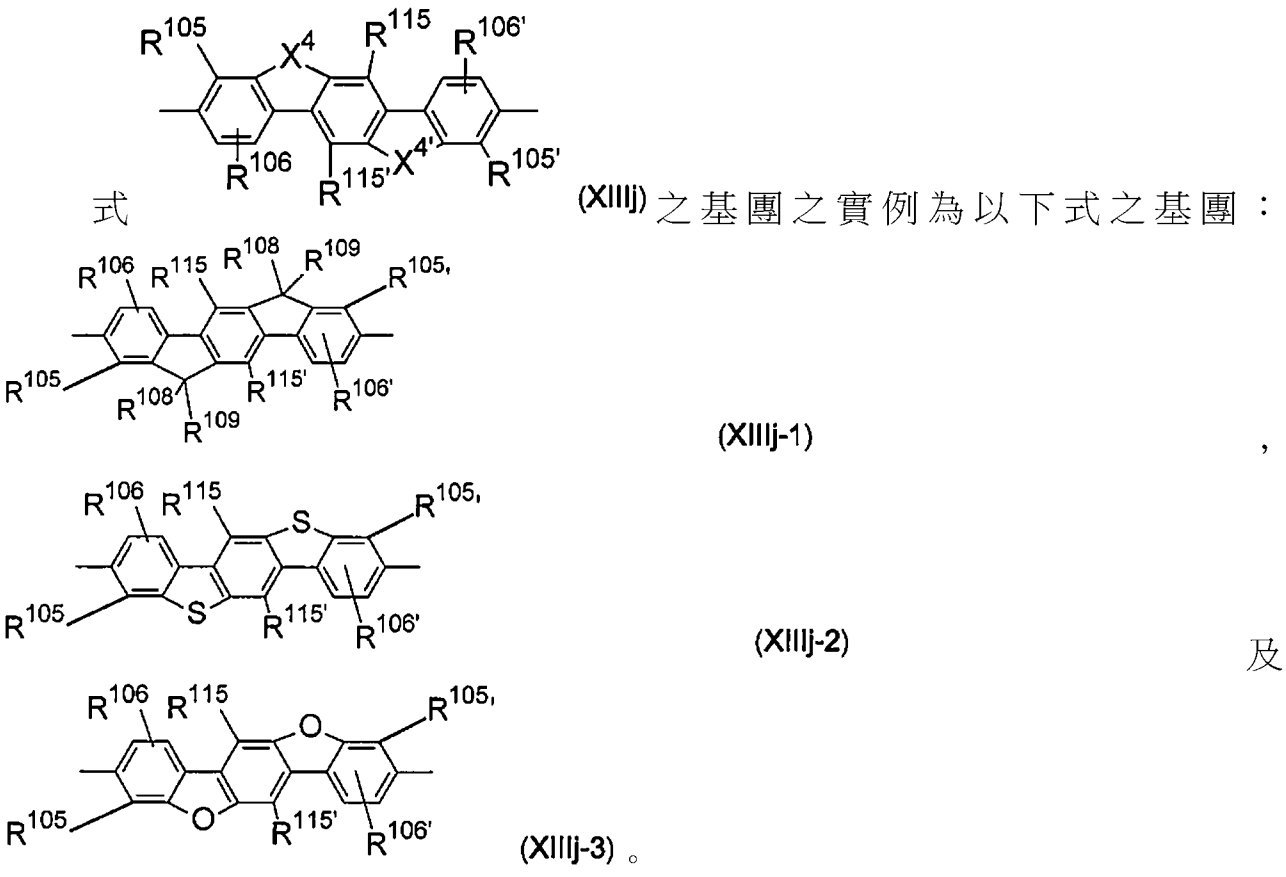
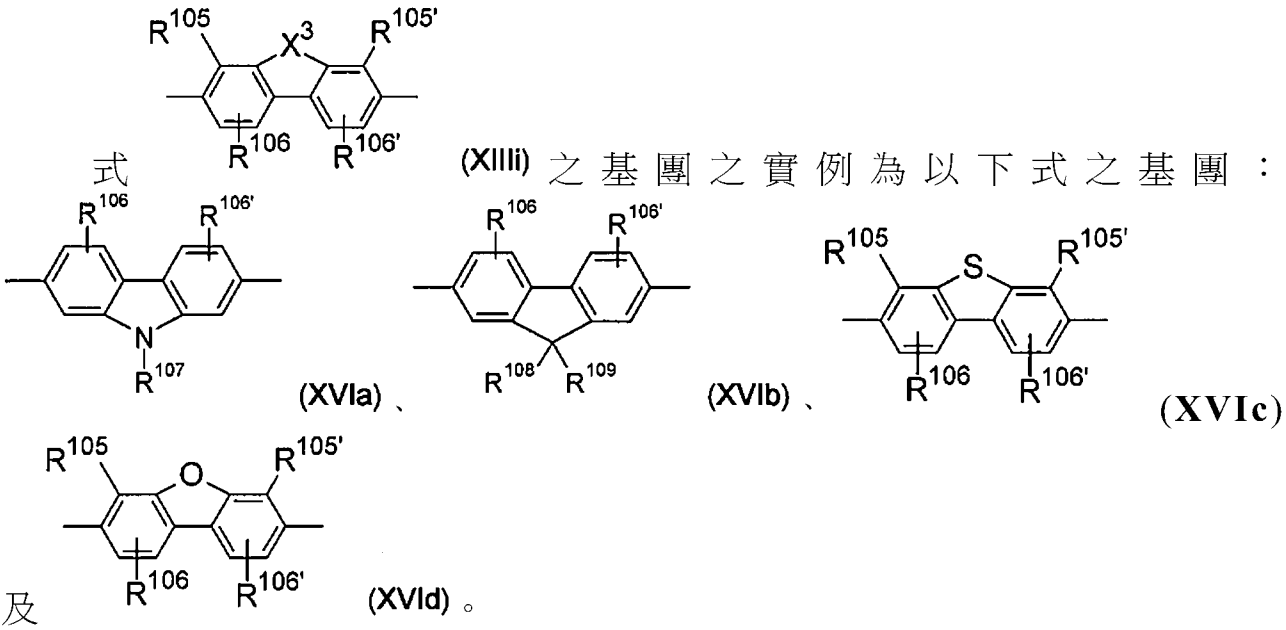
(Xla)

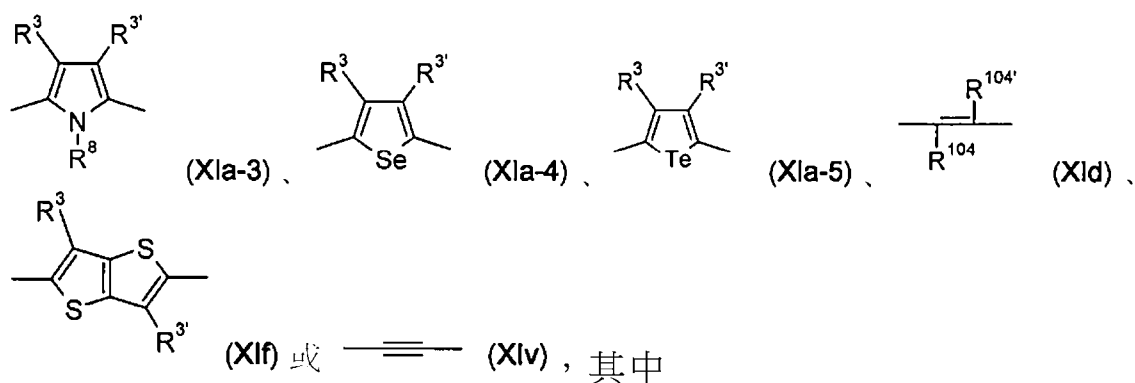
式 (Xla) 之基團之實例為以下式之基團：



(Xla-1)



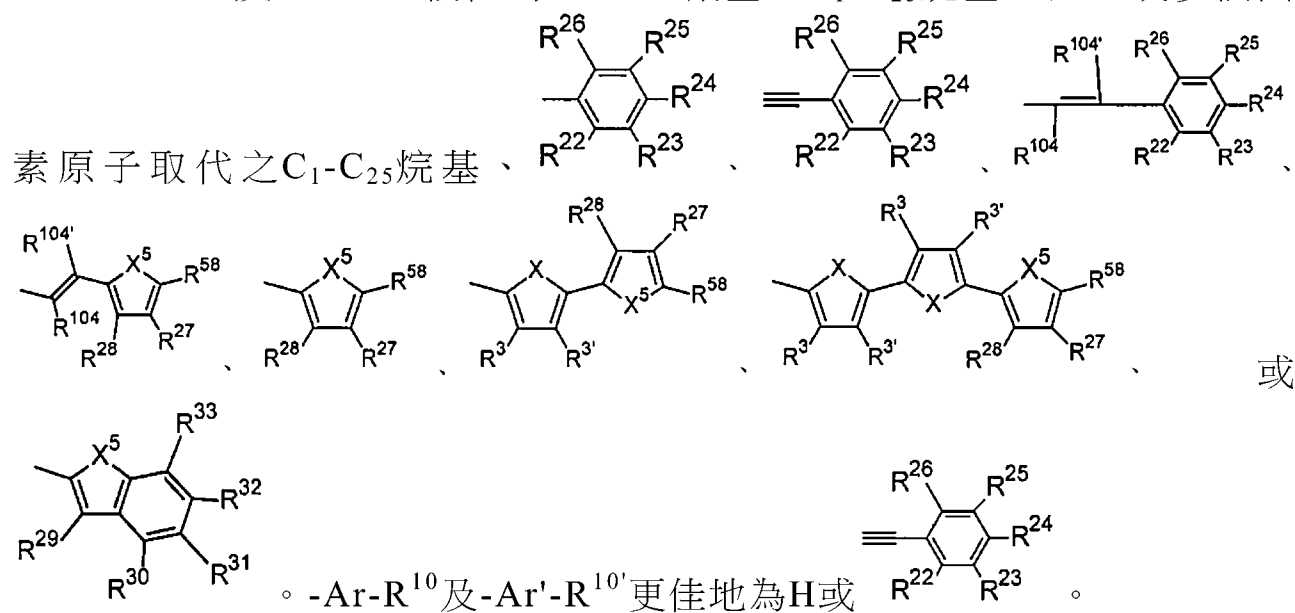




R^3 及 $R^{3'}$ 彼此獨立地為氫、F、 C_1 - C_{25} 烷基或 C_1 - C_{25} 烷氧基，

R^8 為氫或 C_1 - C_{25} 烷基，且 R^{104} 及 $R^{104'}$ 彼此獨立地為氫、氰基、 $COOR^{103}$ 或 C_1 - C_{25} 烷基，其中 R^{103} 為可視情況間雜有-O-或-S-之 C_1 - C_{25} 烷基。式(XIa-1)、(XIa-2)、(XIa-4)、(XId)、(XIIf)及(XIv)之基團甚至更佳。

-Ar- R^{10} 及-Ar'- $R^{10'}$ 較佳為H、F、氰基、 C_1 - C_{25} 烷基、經一或多個鹵



R^3 及 $R^{3'}$ 彼此獨立地為氫、F、 C_1 - C_{25} 烷基或 C_1 - C_{25} 烷氧基，

R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 及 R^{29} 至 R^{33} 彼此獨立地表示H、F、氰基、 C_1 - C_{25} 烷氧基、經一或多個F取代之 C_1 - C_{25} 烷基、間雜有一或多個-O-之 C_1 - C_{25} 烷基、或 C_1 - C_{25} 烷基，且

R^{24} 為H、F、氰基、 NO_2 、 $NR^{112}R^{113}$ 、苯基、 C_1 - C_{25} 烷氧基、 C_1 - C_{25}

烷硫基、經一或多個鹵素原子取代之 C_1 - C_{25} 烷基(CF_3)、間雜有一或多個-O-之 C_1 - C_{25} 烷基、或 C_1 - C_{25} 烷基；

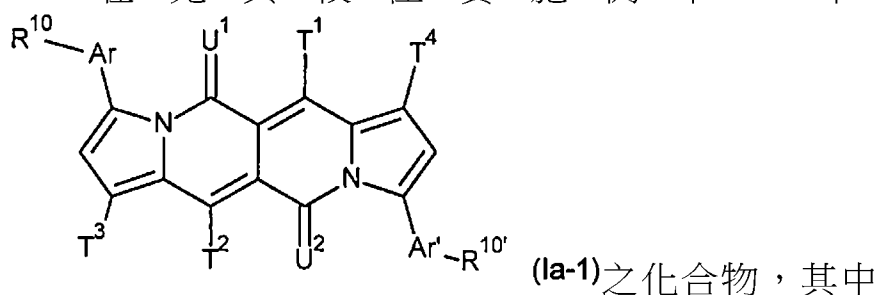
X 為O、S、Se或 NR^{58} ， X^5 為O、S、Se或 NR^{59} ，

R^{58} 為H、F、氰基、苯基、 C_1 - C_{25} 烷氧基、 C_1 - C_{25} 烷硫基、經一或多個鹵素原子取代之 C_1 - C_{25} 烷基(CF_3)、或 C_1 - C_{25} 烷基；

R^8 及 R^{59} 為氫、 C_6 - C_{18} 芳基、經 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代一至三次之 C_6 - C_{18} 芳基、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子且/或視情況經一或多個F取代之 C_1 - C_{25} 烷基、或 C_7 - C_{25} 芳基烷基，

R^{112} 及 R^{113} 彼此獨立地為氫、 C_6 - C_{18} 芳基、經 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代一至三次之 C_6 - C_{18} 芳基、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子且/或視情況經一或多個F取代之 C_1 - C_{25} 烷基、或 C_7 - C_{25} 芳基烷基。

在尤其較佳實施例中，本發明係有關式



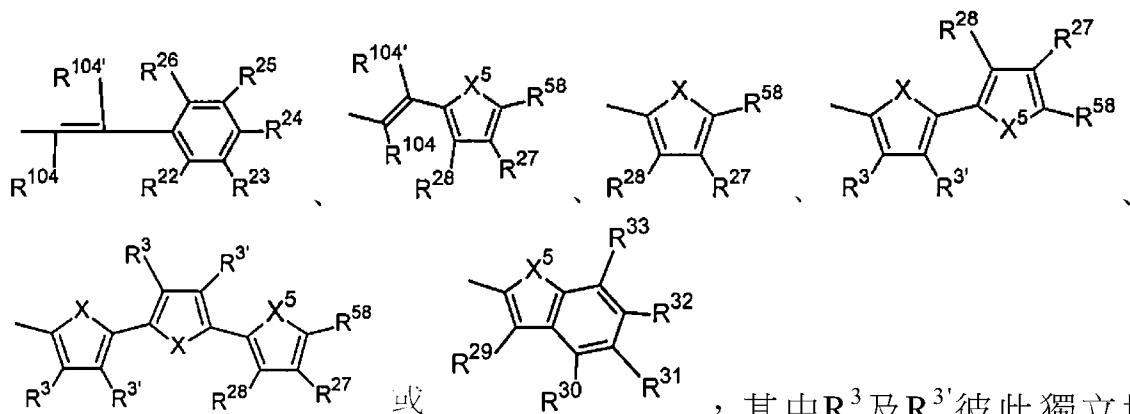
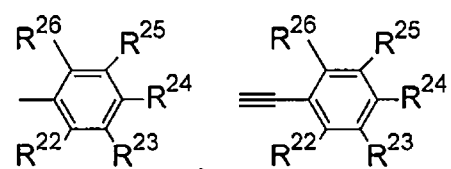
U^1 及 U^2 為O，

T^1 及 T^2 為H、可視情況間雜有-O-、-S-或 NR^{60} -之 C_1 - C_{38} 烷基(其中 R^{60} 為 C_1 - C_{25} 烷基)、或可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基 C_1 - C_4 烷基，

T^3 及 T^4 為H、可視情況間雜有-O-、-S-或 NR^{60} -之 C_1 - C_{38} 烷基(其中 R^{60} 為 C_1 - C_{25} 烷基)，或可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基 C_1 - C_4 烷基，且

-Ar- R^{10} 及-Ar'- $R^{10'}$ 彼此獨立地為H、F、氰基、經一或多個氟原子取

代之C₁-C₂₅烷基、C₁-C₂₅烷基、



，其中R³及R^{3'}彼此獨立地為氫、

F、C₁-C₂₅烷基或C₁-C₂₅烷氧基，

R²²、R²³、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸及R²⁹至R³³彼此獨立地表示H、F、氫基、C₁-C₂₅烷氧基、經一或多個F取代之C₁-C₂₅烷基、間雜有一或多個-O-之C₁-C₂₅烷基、或C₁-C₂₅烷基，且

R²⁴為H、F、氫基、NO₂、NR¹¹²R¹¹³、CF₃、苯基、C₁-C₂₅烷氧基、經一或多個鹵素原子取代之C₁-C₂₅烷基、間雜有一或多個-O-之C₁-C₂₅烷基、或C₁-C₂₅烷基；

X為O、S、Se或NR⁸，X⁵為O、S、Se或NR⁵⁹，

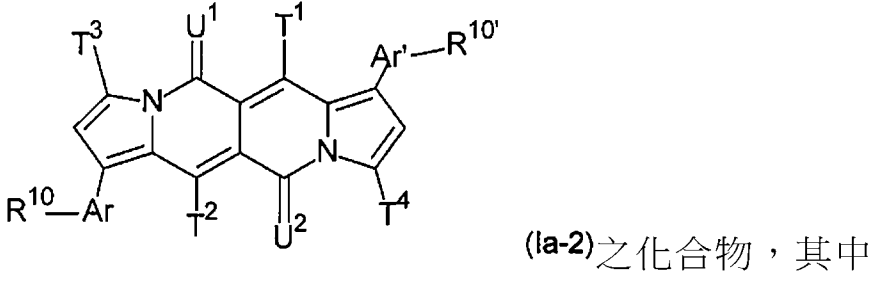
R⁵⁸為H、F、氫基、苯基、C₁-C₂₅烷氧基、C₁-C₂₅烷硫基、經一或多個鹵素原子取代之C₁-C₂₅烷基(CF₃)、或C₁-C₂₅烷基；

R⁸及R⁵⁹為氫、C₆-C₁₈芳基、經C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代一至三次之C₆-C₁₈芳基、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子且/或視情況經一或多個F取代之C₁-C₂₅烷基、或C₇-C₂₅芳基烷基，且

R¹¹²及R¹¹³彼此獨立地為氫、C₆-C₁₈芳基、經C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代一至三次之C₆-C₁₈芳基、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子且/或視情況經一或多個F取代之C₁-C₂₅烷基、或C₇-C₂₅芳基烷基。

在該實施例中， T^3 及 T^4 較佳為H，且本發明較佳地係有關式(1a-1a)之化合物。 T^1 及 T^2 較佳為H、 C_1 - C_{38} 烷基、或可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基 C_1 - C_4 烷基。

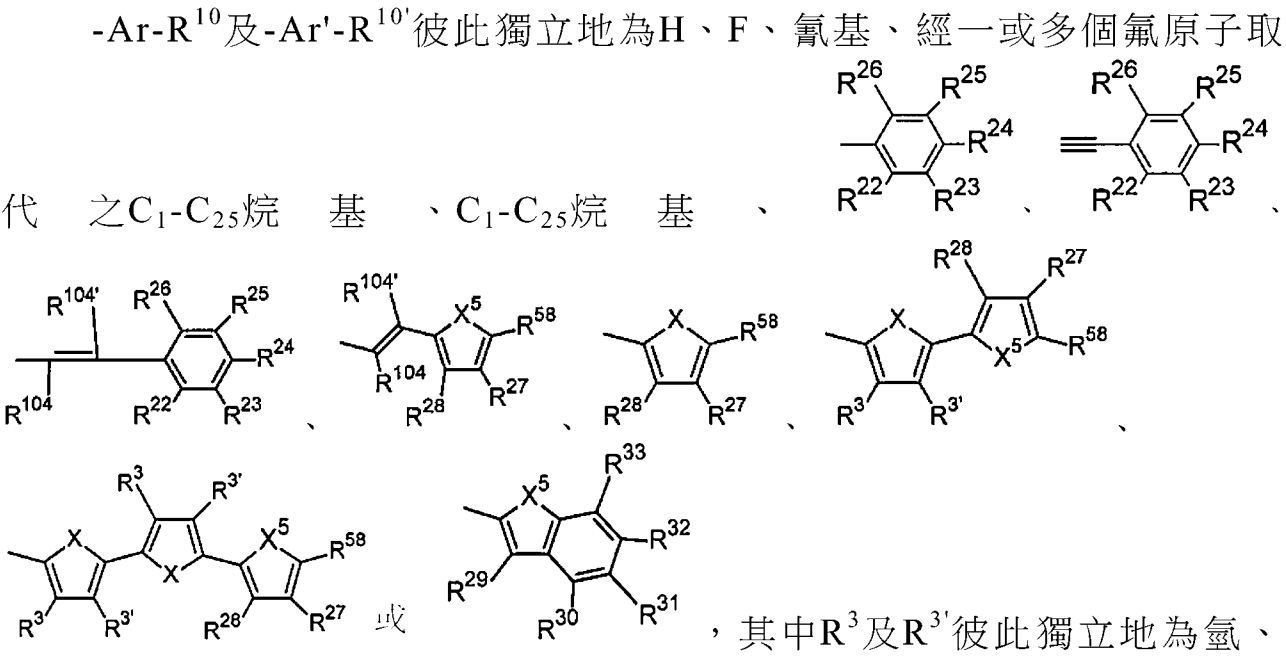
在另一尤其較佳實施例中，本發明係有關式



U^1 及 U^2 為O，

T^1 及 T^2 為H、可視情況間雜有-O-、-S-或-NR⁶⁰-之 C_1 - C_{38} 烷基(其中R⁶⁰為 C_1 - C_{25} 烷基)、或可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基 C_1 - C_4 烷基，

T^3 及 T^4 為H、可視情況間雜有-O-、-S-或-NR⁶⁰-之 C_1 - C_{38} 烷基(其中R⁶⁰為 C_1 - C_{25} 烷基)、或可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基 C_1 - C_4 烷基，且



F、C₁-C₂₅烷基或C₁-C₂₅烷氧基，

R²²、R²³、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸及R²⁹至R³³彼此獨立地表示H、F、氟基、C₁-C₂₅烷氧基、經一或多個F取代之C₁-C₂₅烷基、間雜有一或多個-O-之C₁-C₂₅烷基、或C₁-C₂₅烷基，且

R²⁴為H、F、氟基、NO₂、NR¹¹²R¹¹³、CF₃、苯基、C₁-C₂₅烷氧基、經一或多個鹵素原子取代之C₁-C₂₅烷基、間雜有一或多個-O-之C₁-C₂₅烷基、或C₁-C₂₅烷基；

X為O、S、Se或NR⁸，X⁵為O、S、Se或NR⁵⁹，

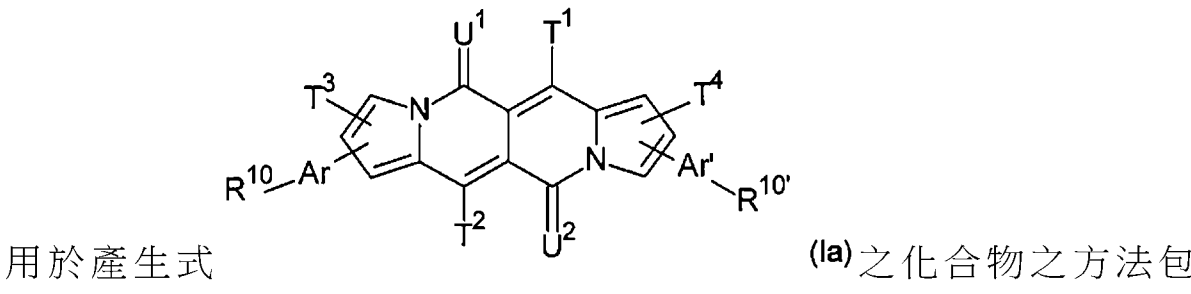
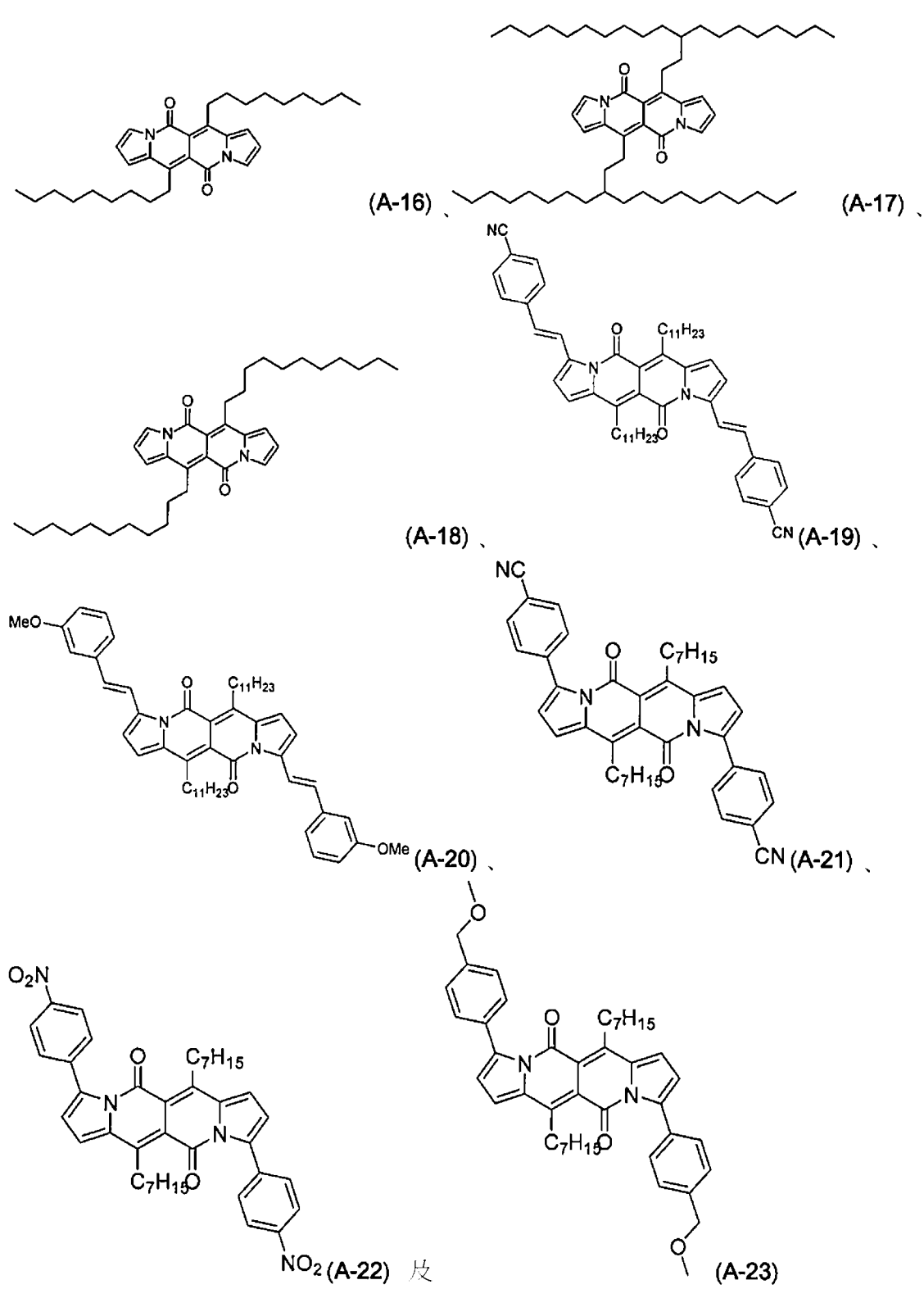
R⁵⁸為H、F、氟基、苯基、C₁-C₂₅烷氧基、C₁-C₂₅烷硫基、經一或多個鹵素原子取代之C₁-C₂₅烷基(CF₃)、或C₁-C₂₅烷基；

R⁸及R⁵⁹為氫、C₆-C₁₈芳基、經C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代一至三次之C₆-C₁₈芳基、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子且/或視情況經一或多個F取代之C₁-C₂₅烷基、或C₇-C₂₅芳基烷基，且

R¹¹²及R¹¹³彼此獨立地為氫、C₆-C₁₈芳基、經C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代一至三次之C₆-C₁₈芳基、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子且/或視情況經一或多個F取代之C₁-C₂₅烷基、或C₇-C₂₅芳基烷基。

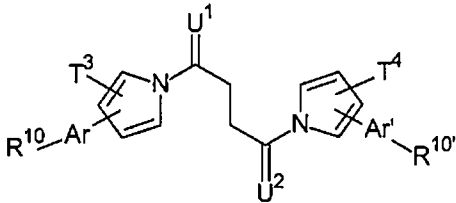
在該實施例中，T¹及T²較佳為H，且本發明較佳地係有關式(Ia-2a)之化合物。T³及T⁴較佳地為H、C₁-C₃₈烷基、或可經C₁-C₈烷基及/或C₁-C₈烷氧基取代一至三次之苯基C₁-C₄烷基。

式(I)之化合物之實例為展示於中請求項9中之化合物(A-1)至(A-15)及以下式之化合物：



含

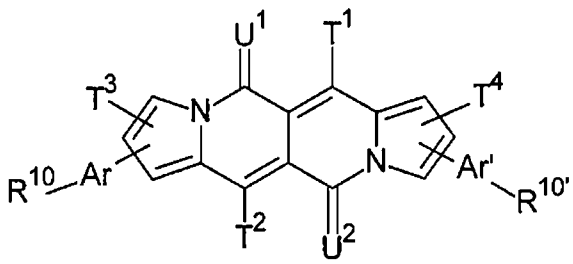
(a)使式



(XI) 之 化 合 物 與 式 T^1COOH (XIIa)及

T^2COOH (XIIb)或 T^1COOH (XIIa)之化合物在諸如二氯甲烷之溶劑中在諸如三氟乙酸及/或三氟乙酸酐之酸及/或酸酐存在下反應，其中 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 U^1 、 U^2 、 Ar 、 Ar' 、 R^{10} 及 $R^{10'}$ 在上文定義，且若式(XI)之化合物僅與式(XIIa)之化合物反應，則式(Ia)中之 T^2 具有 T^1 之含義。可使用其酸酐 $(T^1CO)_2O$ 及 $(T^2CO)_2O$ 代替酸 T^1COOH (XIIa)及 T^2COOH (XIIb)。

式(XI)、(XIIa)及(XIIb)之化合物為可商購的，或可根據此項技術中已知之程序來製備。

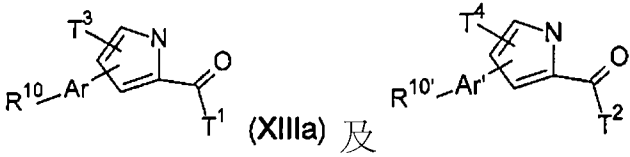


用於產生式

(Ia) 之 化 合 物 之 另 一 方 法

包含

(a)使式



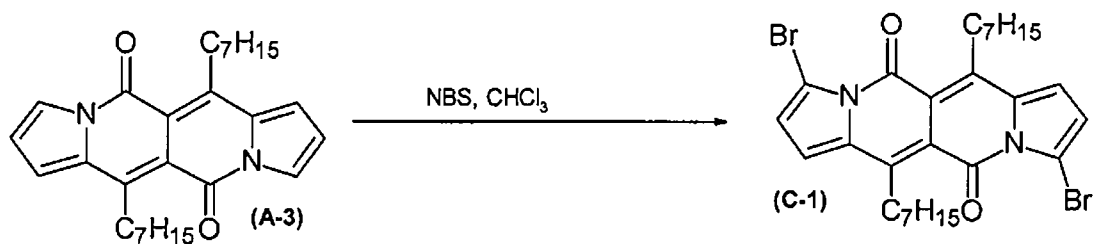
(XIIIa) 及 (XIIIb) 或(XIIIa)之 化 合 物 與 式

$ClCO(CH_2)_2COCl$ (XIV)之化合物在諸如二甲基甲醯胺(DMF)或二氯甲烷之溶劑中在諸如4-二甲胺基吡啶、三甲胺或碳酸鉀之鹼存在下反應，其中 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 U^1 、 U^2 、 Ar 、 Ar' 、 R^{10} 及 $R^{10'}$ 在上文定義，且若式(XIV)之化合物僅與式(XIIIa)之化合物反應，則式(Ia)中之 T^2 具有 T^1 之含

義。該方法可用於產生式(Ia)之化合物，其中 T^1 及 T^2 為H，諸如，化合物(A-1)。

式(XIIIa)、(XIIIa)及(XIV)之化合物為可商購的，或可根據此項技術中已知程序來製備。

如下文反應流程中所展示，化合物(C-1)可例如自化合物(A-3)開始來製備：



在-30°C與+50°C之間，較佳地在-10°C與室溫之間的溫度下(例如在0°C下)，於如氯仿之適合溶劑中使用兩個當量之N-溴-丁二醯亞胺進行溴化。

有利地，式I之化合物、或包含式I之化合物之有機半導體材料、層或組件可用於有機光伏打(太陽能電池)及光電二極體或有機場效電晶體(OFET)中。

含有式I之化合物之混合物產生半導體層，該半導體層包含式I之化合物(通常為0.1重量%至99.9999重量%，更具體言之1重量%至99.9999重量%，甚至更具體言之5重量%至99.9999重量%，尤其20重量%至85重量%)及至少另一材料。另一材料可為(但不限於)另一式I化合物、本發明之聚合物、半導體聚合物、不導電聚合物、有機小分子、碳奈米管、富勒烯衍生物、無機顆粒(量子點、量子棒、三腳型量子(quantum tripod)、TiO₂、ZnO等)、導電顆粒(Au、Ag等)、如針對閘極介電之絕緣體材料(PET、PS等)。

因此，本發明亦係關於包含式I之化合物之有機半導體材料、層或組件及包含式I之化合物及/或有機半導體材料、層或組件之半導體器件。

半導體較佳地用於有機光伏(PV)器件(太陽能電池)、光電二極體或有機場效電晶體。OFET器件之結構及組件已在下文更詳細地描述。

因此，本發明提供包含式I之化合物之有機光伏(PV)器件(太陽能電池)。

有機光伏打器件(太陽能電池)之結構例如描述於C.Deibel等人 Rep.Prog.Phys.73(2010)096401及Christoph Brabec,Energy Environ.Sci 2.(2009)347-303中。

PV器件以此順序包含：

- (a) 陰極(電極)，
- (b) 視情況存在之過渡層，諸如鹼金屬鹵化物，尤其氟化鋰，
- (c) 光敏層，
- (d) 視情況存在之平滑層，
- (e) 陽極(電極)，
- (f) 基板。

光敏層包含式I之化合物。較佳地，光敏層由作為電子供體之式I之化合物及作為電子受體之受體材料(如富勒烯，特定言之官能化富勒烯 PCBM)製成。如上所陳述，光敏層亦可含有聚合黏合劑。式I之小分子與聚合黏合劑的比率可在5%至95%之範圍內變化。較佳地，聚合黏合劑為諸如聚苯乙烯(PS)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)之半結晶性聚合物。

適用於本發明之富勒烯可具有寬廣範圍之大小(每分子中碳原子之數

量)。如本文所使用，術語富勒烯包括各種純碳籠狀分子，其包括巴克敏斯特富勒烯(C_{60})及相關「球形」富勒烯以及碳奈米管。富勒烯可選自此項技術中已知之在例如 C_{20} - C_{1000} 之範圍內的彼等富勒烯。較佳地，富勒烯係選自 C_{60} 至 C_{96} 之範圍。最佳地，富勒烯為 C_{60} 或 C_{70} ，諸如，[60]PCBM或[70]PCBM。亦容許利用經化學改質之富勒烯，其限制條件為經改質之富勒烯保留受體型及電子遷移率特徵。受體材料亦可為選自由以下各者組成之群之材料：另一式III之化合物或任何半導聚合物(諸如，式I之聚合物，其限制條件為該等聚合物保持受體型及電子遷移率特徵)、有機小分子、碳奈米管、無機顆粒(量子點、量子棒、三腳型量子、 TiO_2 、 ZnO 等等)。

光敏層由作為電子供體之式I化合物及作為電子受體之富勒烯(特定言之官能化之富勒烯PCBM)製成。此等兩種組分與溶劑混合且以溶液形式藉由例如旋塗法、滴鑄法、朗繆爾-布勞傑特(「LB」)法、噴墨印刷法及滴液法施用於平滑層上。壓輥或印刷方法亦可用以用此類光敏層塗佈較大表面。替代典型之甲苯，較佳地使用諸如氯苯之分散劑作為溶劑。在此等方法中，鑒於簡化操作及成本，真空沈積法、旋塗法、噴墨印刷法及鑄造法為尤其較佳的。

在使用旋塗法、鑄造法及噴墨印刷法來形成層的情況中，可使用藉由以0.01至90重量%之濃度將組合物溶解或分散在適當有機溶劑中所製備之溶液及/或分散液來進行塗佈，該等適當有機溶劑諸如：苯、甲苯、二甲苯、四氫呋喃、甲基四氫呋喃、N,N-二甲基甲醯胺、丙酮、乙腈、苯甲醚、二氯甲烷、二甲亞碲、氯苯、1,2-二氯苯及其混合物。

光伏打(PV)器件亦可由多接面太陽能電池組成，該等太陽能電池在

彼此頂部上經處理以便吸收更多太陽光譜。此類結構例如描述於App. Phys. Let. **90**, 143512 (2007), Adv. Funct. Mater. **16**, 1897-1903 (2006) 及WO2004/112161中。

所謂「串聯太陽能電池」以此次序包含：

- (a) 陰極(電極)，
- (b) 視情況存在之過渡層，諸如鹼金屬鹵化物，尤其氟化鋰，
- (c) 光敏層，
- (d) 視情況存在之平滑層，
- (e) 中間電極(諸如Au、Al、ZnO、TiO₂等)，
- (f) 視情況存在之匹配能量位準之額外電極，
- (g) 視情況存在之過渡層，諸如鹼金屬鹵化物，尤其氟化鋰，
- (h) 光敏層，
- (i) 視情況存在之平滑層，
- (j) 陽極(電極)，
- (k) 基板。

PV器件亦可例如在US20070079867及US 20060013549中所描述而在纖維上進行處理。

本發明之OFET器件較佳地包含：

- 源電極，
- 汲電極，
- 閘極電極，
- 半導體層，
- 一或多個閘極絕緣層，及

- 視情況存在之基板，其中半導體層包含式I之化合物。

OFET器件中之閘極電極、源電極及汲電極及絕緣層以及半導體層可以任何順序佈置，其限制條件為源電極及汲電極藉由絕緣層與閘極電極分離，閘極電極及半導體層兩者均接觸絕緣層，且源電極及汲電極兩者均接觸半導體層。

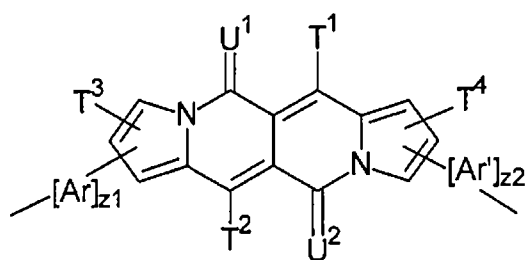
較佳地，OFET包含具有第一側面及第二側面之絕緣體、定位絕緣體之第一側面於上之閘極電極、定位於絕緣體之第二側面上之包含式I之化合物之層、及定位於聚合物層上之汲電極及源電極。

本發明亦有關包含下式之重複單元之聚合物

$-\text{[(Ar)}_z^1\text{-Y-(Ar')}_z^2\text{]}-\text{(V)}$ ，其中

z^1 及 z^2 彼此獨立地為0或1，

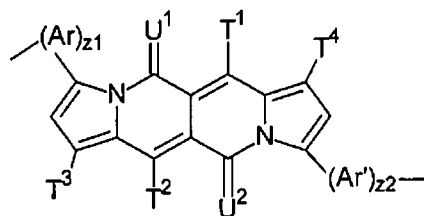
Y、Ar及Ar'在上文或下文定義。



(Va)之重

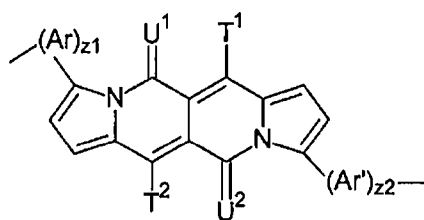
式(V)之重複單元較佳地為式
重複單元， z^1 及 z^2 彼此獨立地為0或1，且 T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 U^1 、 U^2 、Ar及Ar'在上文或下文定義。

在一更佳實施例中，式(V)之重複單元為式



(Va-1)

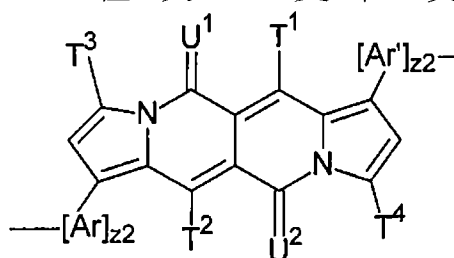
之重複單元，尤其式



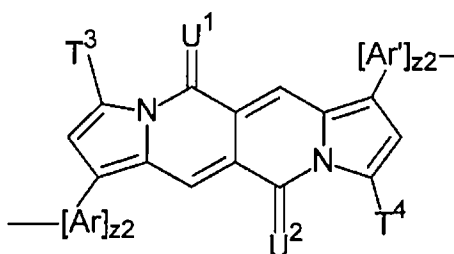
(Va-1a)之重複單元，其中 $z1$ 、 $z2$ 、 T^1 、 T^2 、 T^3 、

T^4 、 U^1 、 U^2 、Ar及Ar'在上文及下文定義。

在另一更佳實施例中，式(V)之重複單元為式



(Va-2) 之重複單元，尤其式



(Va-2a)之重複單元，其中 $z1$ 、 $z2$ 、 T^1 、 T^2 、

T^3 、 T^4 、 U^1 、 U^2 、Ar及Ar'在上文及下文定義。

U^1 及 U^2 較佳地為O。

較佳地， T^1 、 T^2 、 T^3 及 T^4 彼此獨立地為H、可視情況經 C_1 - C_{12} 烷氧基、鹵素、 C_5 - C_{12} 環烷基或 E_{Si} 取代一或多次且/或可視情況間雜有-O-或-S-之 C_1 - C_{38} 烷基、或可視情況經 C_1 - C_{12} 烷氧基、鹵素、 C_5 - C_{12} 環烷基或 E_{Si} 取代一或多次且/或可視情況間雜有-O-或-S-之 C_2 - C_{38} 烯基，其中 E_{Si} 為 $-SiR^{161}R^{162}R^{163}$ 。更佳地， T^1 、 T^2 、 T^3 及 T^4 彼此獨立地為H、可視情況經 C_1 - C_{12} 烷氧基、鹵素、 C_5 - C_{12} 環烷基或 E_{Si} 取代一或多次且/或可視情況間雜有-O-或-S-之 C_1 - C_{38} 烷基，其中 E_{Si} 為 $-SiR^{161}R^{162}R^{163}$ 。甚至更佳地， T^1 、 T^2 、 T^3 及 T^4 彼此獨立地為H、或可視情況間雜有-O-或-S-之 C_1 - C_{38} 烷基。最佳地， T^1 、 T^2 、 T^3 及 T^4 為H或 C_1 - C_{38} 烷基。

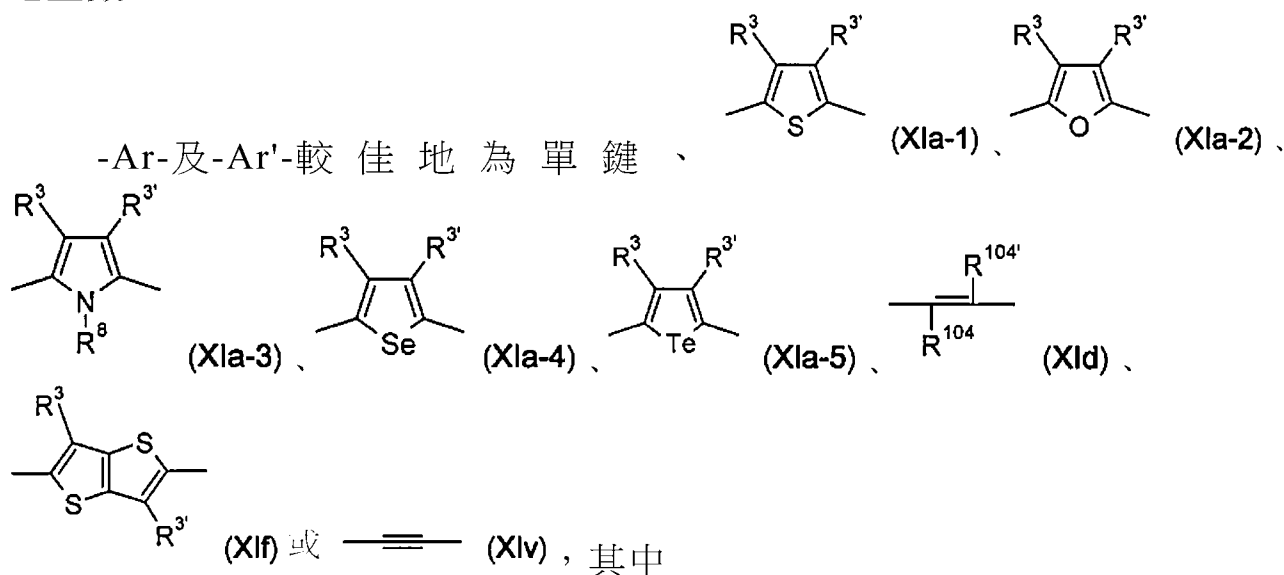
R^{161} 、 R^{162} 及 R^{163} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、可視情況經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_5 - C_6 環烷基、 C_1 - C_8 鹵代烷基、 C_2 - C_8 烯基、 $-O-SiR^{164}R^{165}R^{166}$ 、 $-(O-SiR^{164}R^{165})_d-R^{166}$ 或苯基；

R^{164} 、 R^{165} 及 R^{166} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 鹵代烷基、 C_2 - C_8 烯基、 $-O-SiR^{169}R^{170}R^{171}$ 、 $-(O-SiR^{169}R^{170})_d-R^{171}$ 或苯基；

R^{169} 、 R^{170} 及 R^{171} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 鹵代烷基、 C_2 - C_8 烯基、 $-O-Si(CH_3)_3$ 或苯基；

d 為1至10之整數。

較佳地， R^{161} 、 R^{162} 及 R^{163} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、 $-O-SiR^{164}R^{165}R^{166}$ 或 $-(O-SiR^{164}R^{165})_d-R^{166}$ 。較佳地， R^{164} 、 R^{165} 及 R^{166} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、 $-O-SiR^{169}R^{170}R^{171}$ 或 $-(O-SiR^{169}R^{170})_d-R^{171}$ 。較佳地， R^{169} 、 R^{170} 及 R^{171} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基或 $-O-Si(CH_3)_3$ 。 d 較佳地為1至5之整數。



R^3 及 $R^{3'}$ 彼此獨立地為氫、F、 C_1 - C_{25} 烷基或 C_1 - C_{25} 烷氧基，

R^8 為氫或 C_1 - C_{25} 烷基，且 R^{104} 及 $R^{104'}$ 彼此獨立地為氫、氰基、 $COOR^{103}$ 或 C_1 - C_{25} 烷基，其中 R^{103} 為可視情況間雜有-O-或-S-之 C_1 - C_{25} 烷

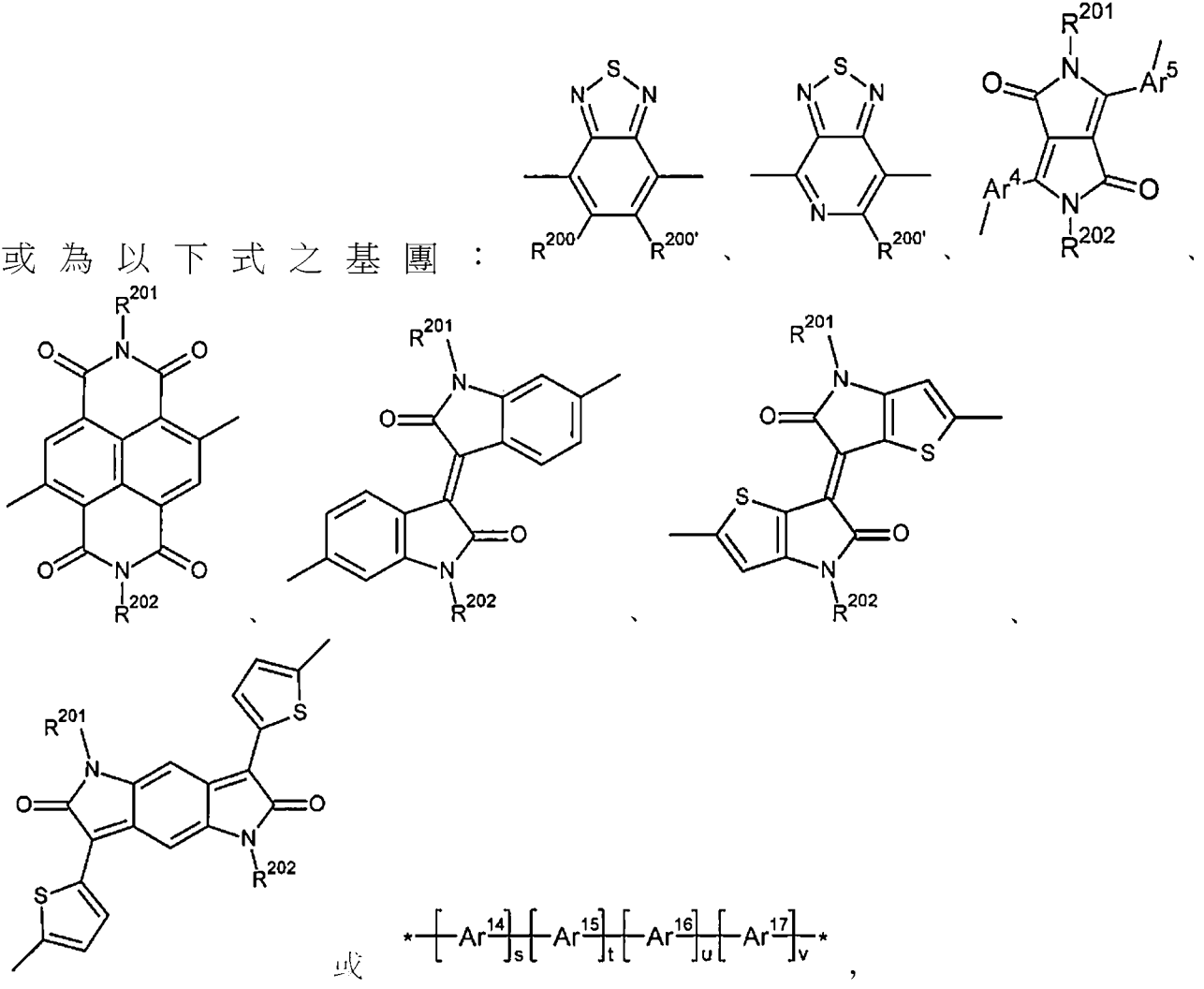
基。R³及R^{3'}較佳地為氫。較佳地，R¹⁰⁴及R^{104'}彼此獨立地為氫或氰基，最佳地氫。

式(XIa-1)、(XIa-2)、(XIa-4)、(XIId)、(XIIf)及(XIV)之基團甚至更佳。

在另一實施例中，本發明係有關聚合物，其包含式 $\ast\text{---}\text{A}\text{---}\ast$ 之重複單元及重複單元 $\ast\text{---}\text{COM}^1\text{---}\ast$ ，其中

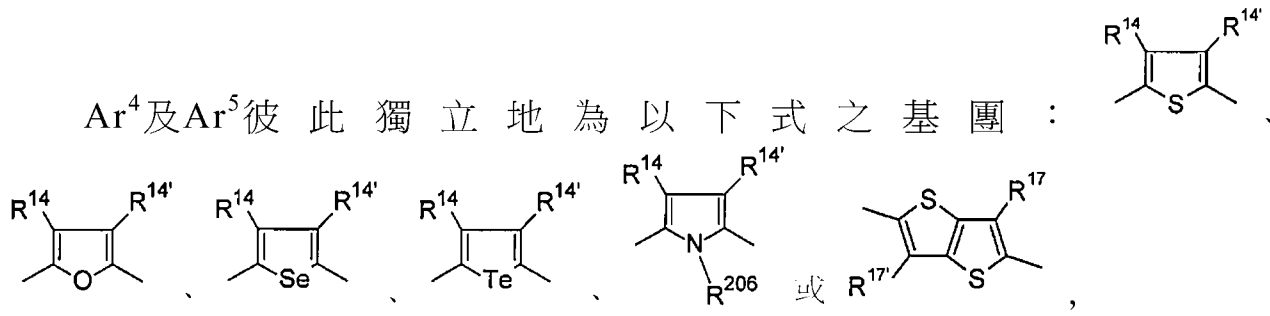
A為式(V)之重複單元，且

-COM¹-為具有Ar²之含義之重複單元，其中Ar²定義於請求項1中，

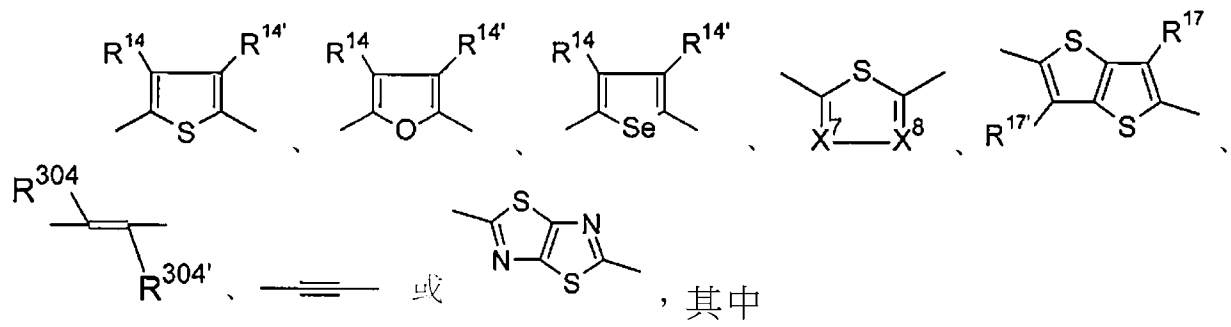


s為1，t為1，u為0或1，v為0或1，且

Ar⁴及Ar⁵彼此獨立地為以下式之基團：



Ar¹⁴、Ar¹⁵、Ar¹⁶及Ar¹⁷彼此獨立地為以下式之基團：



X⁷及X⁸中之一者為N且另一者為CR¹⁴，

R¹⁴、R^{14'}、R¹⁷及R^{17'}彼此獨立地為H、F、C₁-C₂₅烷基或C₁-C₂₅烷氧基，

R²⁰⁰及R^{200'}彼此獨立地為H或F，

R²⁰¹及R²⁰²彼此獨立地為H；C₁-C₁₀₀烷基，其可視情況經C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、鹵素、C₅-C₁₂環烷基、硝基、氰基、乙烯基、烯丙基、C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀雜芳基或E_{Si}取代一或多次且/或可視情況間雜有-O-、-S-、-NR⁶⁰-、CONR⁶⁰-、NR⁶⁰CO-、-COO-、-CO-或-OCO-，

C₂-C₁₀₀烯基，其可視情況經C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、鹵素、C₅-C₁₂環烷基、硝基、氰基、乙烯基、烯丙基、C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀雜芳基或E_{Si}取代一或多次且/或可視情況間雜有-O-、-S-、-NR⁶⁰-、CONR⁶⁰-、NR⁶⁰CO-、-COO-、-CO-或-OCO-，

C₃-C₁₀₀炔基，其可視情況經C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、鹵素、C₅-C₁₂環烷基、硝基、氰基、乙烯基、烯丙基、C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀雜芳基

或 E_{Si} 取代一或多次且/或可視情況間雜有-O-、-S-、-NR⁶⁰-、CONR⁶⁰-、NR⁶⁰CO-、-COO-、-CO-或-OCO-，

C₃-C₁₂環烷基，其可視情況經C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、鹵素、C₅-C₁₂環烷基、硝基、氰基、乙烯基、烯丙基、C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀雜芳基或 E_{Si} 取代一或多次且/或可視情況間雜有-O-、-S-、-NR⁶⁰-、CONR⁶⁰-、NR⁶⁰CO-、-COO-、-CO-或-OCO-，

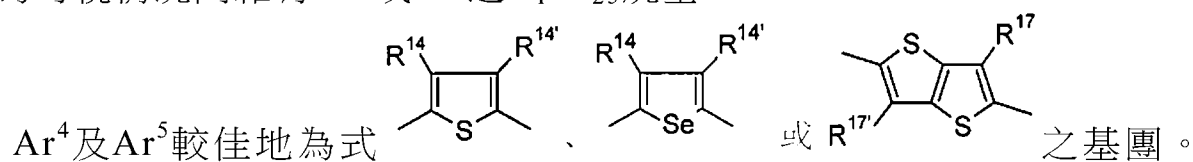
C₆-C₂₄芳基，其可視情況經C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、鹵素、C₅-C₁₂環烷基、硝基、氰基、乙烯基、烯丙基、C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀雜芳基或 E_{Si} 取代一或多次；

C₂-C₂₀雜芳基，其可視情況經C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、鹵素、C₅-C₁₂環烷基、硝基、氰基、乙烯基、烯丙基、C₆-C₂₄芳基、C₂-C₂₀雜芳基或 E_{Si} 取代一或多次，且 E_{Si} 定義於請求項1中，

R⁶⁰為氫、C₁-C₁₈鹵代烷基、可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之C₁-C₂₅烷基、C₁-C₁₈醯基或C₇-C₂₅芳基烷基，

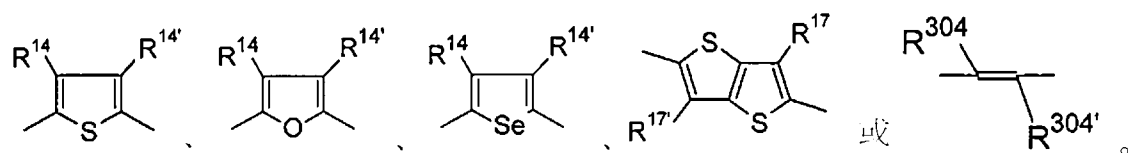
R²⁰⁶為氫、或C₁-C₂₅烷基或C₆-C₁₈芳基、經C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代之C₆-C₁₈芳基、或可視情況間雜有一或多個氧或硫原子之C₁-C₂₅烷基；且

R³⁰⁴及R^{304'}彼此獨立地為氫、氰基、COOR³⁰⁵或C₁-C₂₅烷基，其中R³⁰⁵為可視情況間雜有-O-或-S-之C₁-C₂₅烷基。



R¹⁴、R^{14'}、R¹⁷及R^{17'}較佳地為H。

較佳地，Ar¹⁴、Ar¹⁵、Ar¹⁶及Ar¹⁷彼此獨立地為以下式之基團：



E^{Si} 較佳地為 $-\text{SiR}^{161}\text{R}^{162}\text{R}^{163}$ ；

R^{161} 、 R^{162} 及 R^{163} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、可視情況經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_5 - C_6 環烷基、 C_1 - C_8 鹵代烷基、 C_2 - C_8 烯基、 $-\text{O}-\text{SiR}^{164}\text{R}^{165}\text{R}^{166}$ 、 $-(\text{O}-\text{SiR}^{164}\text{R}^{165})_d-\text{R}^{166}$ 或苯基；

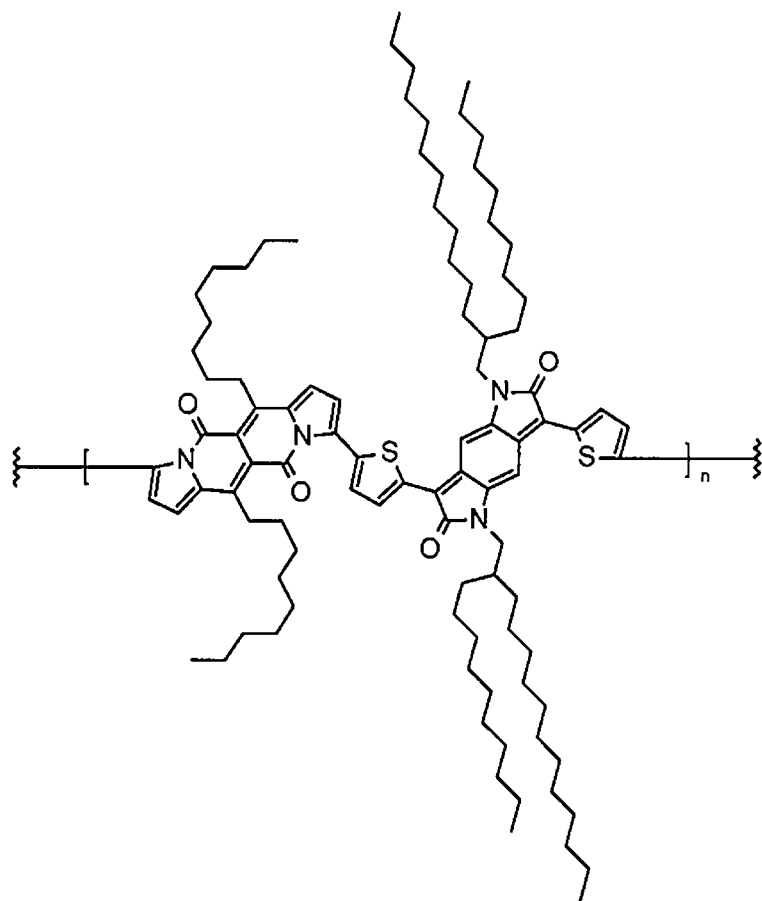
R^{164} 、 R^{165} 及 R^{166} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 鹵代烷基、 C_2 - C_8 烯基、 $-\text{O}-\text{SiR}^{169}\text{R}^{170}\text{R}^{171}$ 、 $-(\text{O}-\text{SiR}^{169}\text{R}^{170})_d-\text{R}^{171}$ 或苯基；

R^{169} 、 R^{170} 及 R^{171} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 鹵代烷基、 C_2 - C_8 烯基、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 或苯基；

d 為1至10之整數。

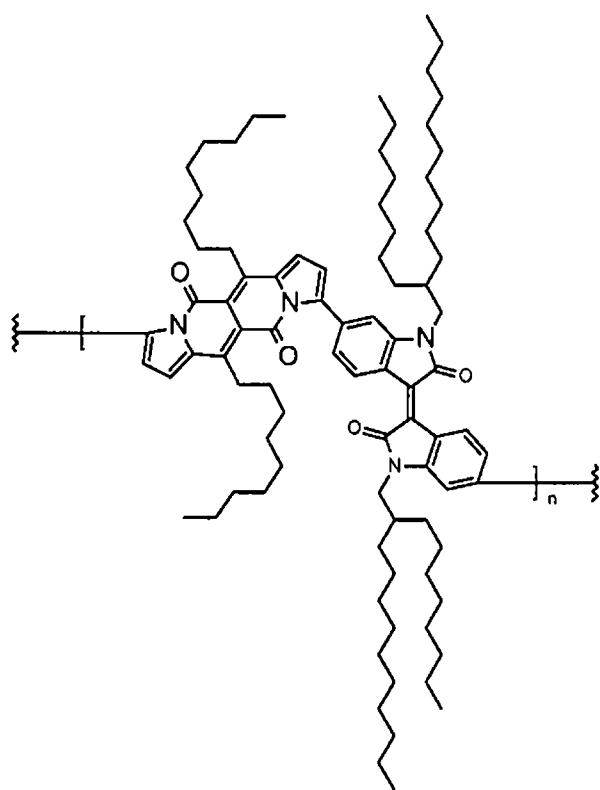
較佳地， R^{161} 、 R^{162} 及 R^{163} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、 $-\text{O}-\text{SiR}^{164}\text{R}^{165}\text{R}^{166}$ 或 $-(\text{O}-\text{SiR}^{164}\text{R}^{165})_d-\text{R}^{166}$ 。較佳地， R^{164} 、 R^{165} 及 R^{166} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基、 $-\text{O}-\text{SiR}^{169}\text{R}^{170}\text{R}^{171}$ 或 $-(\text{O}-\text{SiR}^{169}\text{R}^{170})_d-\text{R}^{171}$ 。較佳地， R^{169} 、 R^{170} 及 R^{171} 彼此獨立地為 C_1 - C_8 烷基或 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 。 d 較佳地為1至5之整數。較佳地， R^{201} 及 R^{202} 彼此獨立地為 H 、可視情況經鹵素或 E_{Si} 取代一或多次且/或可視情況間雜有 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 之 C_1 - C_{50} 烷基、或可視情況經鹵素或 E_{Si} 取代一或多次且/或可視情況間雜有 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 之 C_2 - C_{50} 烯基。更佳地， R^{201} 及 R^{202} 彼此獨立地為可視情況間雜有 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 之 C_1 - C_{50} 烷基。最佳地， R^{201} 及 R^{202} 為 C_1 - C_{50} 烷基。較佳地， R^{304} 及 $\text{R}^{304'}$ 彼此獨立地為氫或氰基。更佳地， R^{304} 及 $\text{R}^{304'}$ 為氫。

包含式(V)之重複單元之聚合物之實例為展示於請求項16中之聚合物(P-1)至(P-10)及下式之聚合物



(P-11)

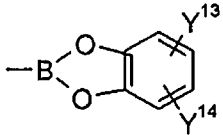
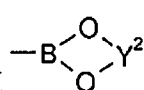
及



(P-12)。

為製備對應於式 $[-[A]-[COM]-]_n$ (VII) 之聚合物，在Pd及三苯膦之催化

作用下，式 X^6-A-X^6 之二鹵化物與一定量(等莫耳量)的對應於式 $X^{6'}-[COM^1]_n X^{6'}$ 之二酞酸或二酞酸鹽反應，或式 $X^6-[COM^1]_n X^6$ 之二鹵化物與一定量(等莫耳量)的對應於式 $X^{6'}-A-X^{6'}$ 之二酞酸或二酞酸鹽反應，其中 X^6 為鹵素，尤其Cl、Br或I，極尤其Br，且 $X^{6'}$ 在每次出現時獨立地為-

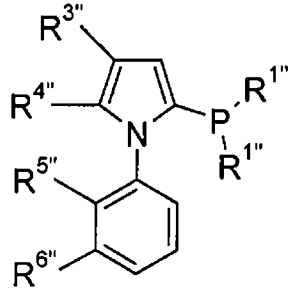
$B(OH)_2$ 、 $-B(OY^1)_2$ 、、或 ，其中 Y^1 在每次出現時獨立地為 C_1-C_{10} 烷基，且 Y^2 在每次出現時獨立地為 C_2-C_{10} 伸烷基(諸如， $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ 或 $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$)，其中 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{10} 、 Y^{11} 及 Y^{12} 彼此獨立地為氫或 C_1-C_{10} 烷基，尤其 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 或 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ ，且 Y^{13} 及 Y^{14} 彼此獨立地為氫或 C_1-C_{10} 烷基。反應通常在約 $0^\circ C$ 至 $180^\circ C$ 下於芳族烴溶劑(諸如甲苯、二甲苯)中進行。亦可單獨或與芳族烴混合使用其他溶劑，該等其他溶劑諸如二甲基甲醯胺、二噁烷、二甲氧基乙烷及四氫呋喃。使用鹼水溶液，較佳地碳酸鈉或碳酸氫鈉、磷酸鉀、碳酸鉀或碳酸氫鉀，用作酞酸、酞酸鹽之活化劑且用作HBr清除劑。聚合反應可耗時0.2至100小時。諸如氫氧化四烷銨之有機鹼及諸如TBAB之相轉移催化劑可促進硼之活性(參見例如Leadbeater & Marco; Angew.Chem.Int.Ed.Eng. 42(2003)1407及其中所引用之參考文獻)。反應條件之其他變化由T. I. Wallow及B. M. Novak在J. Org. Chem. 59 (1994) 5034-5037中及M. Remmers, M. Schulze及G.Wegner在Macromol. Rapid Commun. 17 (1996) 239-252中提供。分子量可藉由使用過量之二溴化物、二酞酸或二酞酸鹽或使用鏈終止劑來控制。

描述於WO2010/136352中之方法可例如用於製備式(VII)之聚合物。

聚合在存在以下各者之下進行：

- a) 催化劑/配體系統，其包含鈮催化劑及有機磷或磷化合物，
- b) 鹼，
- c) 溶劑或溶劑之混合物。

較佳之有機磷係選自式



之三取代磷。

Cpd.	R ^{1''}	R ^{5''}	R ^{6''}	R ^{3''}	R ^{4''}
PN-1		H	H	H	H
PN-2	環己基	H	H	H	H
PN-3	苯基	H	H	H	H
PN-4	金剛烷基	H	H	H	H
PN-5	環己基	-OCH ₃	H	H	H
PN-6	環己基	1)	1)	H	H
PN-7		1)	1)	H	H
PN-8	苯基	1)	1)	H	H
PN-9	金剛烷基	1)	1)	H	H
PN-10	環己基	H	H	2)	2)
PN-11		H	H	2)	2)
PN-12	苯基	H	H	2)	2)
PN-13	金剛烷基	H	H	2)	2)

1) R^{5''}及R^{6''}一起形成環。2) R^{3''}及R^{4''}一起形成環。

較佳催化劑之實例包括以下化合物：

乙醯基丙酮酸鈀(II)、鈀(0)二亞苺基丙酮錯合物、丙酸鈀(II)，

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$:[參(二亞苺基丙酮)二鈀(0)]，

$\text{Pd}(\text{dba})_2$:[雙(二亞苺基丙酮)鈀(0)]，

$\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$ ，其中 PR_3 為式VI之經三取代膦，

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$:[乙酸鈀(II)]，氯化鈀(II)，溴化鈀(II)，四氯鈀(II)酸鋰，

$\text{PdCl}_2(\text{PR}_3)_2$ ；其中 PR_3 為式VI之三取代膦；鈀(0)二烯丙醚錯合物，硝酸鈀(II)，

$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$:[二氯雙(苯甲腈)鈀(II)]，

$\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})$:[二氯雙(乙腈)鈀(II)]，及

$\text{PdCl}_2(\text{COD})$:[二氯(1,5-環辛二烯)鈀(II)]。

尤其較佳為 PdCl_2 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 或 $\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$ 。最佳為 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 及 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 。

鈀催化劑以催化量在反應混合物中存在。術語「催化量」係指以所使用之(雜)芳族化合物之當量計明確低於1當量之(雜)芳族化合物之量，較佳地0.001至5mol%，最佳地0.001至1mol%。

以所使用(雜)芳族化合物之當量計，反應混合物中膦或膦鹽之量較佳地為0.001至10mol%，最佳為0.01至5mol%。鈀:膦之較佳比率為1:4。

鹼可選自所有水性及非水性鹼，且可為無機或有機的。較佳地，在反應混合物中，每一硼官能基存在至少1.5當量之鹼。適合之鹼為例如鹼金屬及鹼土金屬之氫氧化物、羧酸鹽、碳酸鹽、氟化物及磷酸鹽，諸如鈉及鉀之氫氧化物、乙酸鹽、碳酸鹽、氟化物及磷酸鹽，亦或金屬醇化物。

亦有可能使用鹼之混合物。鹼較佳地為鋰鹽，諸如鋰之醇鹽(諸如甲醇鋰及乙醇鋰)、氫氧化鋰、甲酸鋰、碳酸鋰、氟化鋰及/或磷酸鋰。

目前最佳之鹼為水性 $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$ (LiOH 之單水合物)及(無水) LiOH 。

反應通常在約 0°C 至 180°C ，較佳地 20°C 至 160°C ，更佳地 40°C 至 140°C 且最佳地 40°C 至 120°C 下進行。聚合反應可耗時0.1小時，尤其0.2至100小時。

在本發明之一較佳實施例中，溶劑為THF，鹼為 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，且反應在THF之回流溫度(約 65°C)下進行。

舉例而言，溶劑係選自甲苯、二甲苯、苯甲醚、THF、2-甲基四氫呋喃、二噁烷、氯苯、氟苯或包含一或多種溶劑(如THF/甲苯)及視情況選用之水的溶劑混合物。最佳為THF或THF/水。

有利地，聚合在以下各者存在下進行：

a) 乙酸鈰(II)、或 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、(參(二亞苄基丙酮)二鈰(0))及有機磷**PN-1**至**PN-8**，

b) LiOH 或 $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$ ；及

c) THF及視情況選用之水。若使用 LiOH 之單水合物，則不需要添加水。

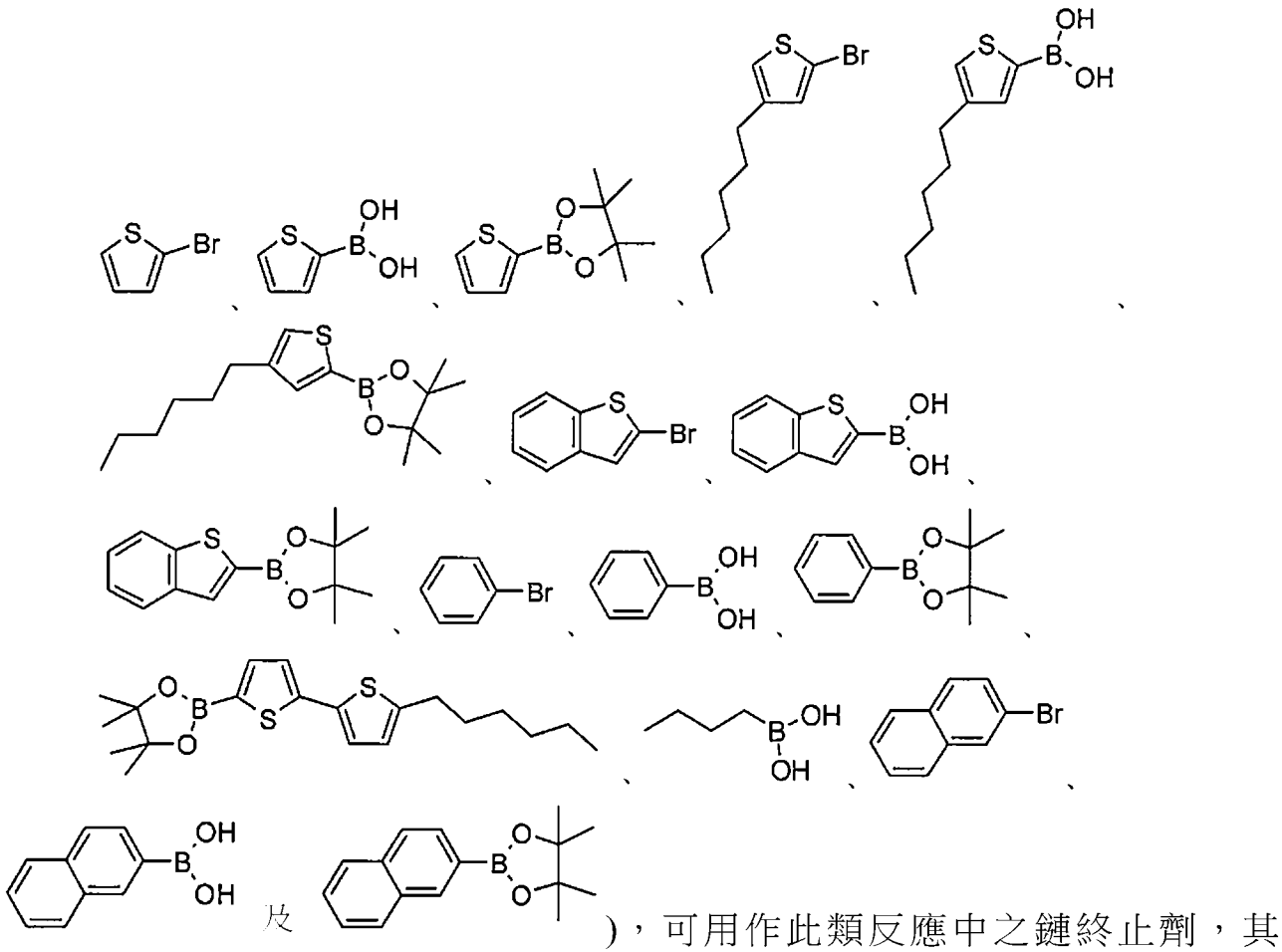
以所使用(雜)芳族化合物之當量計，鈰催化劑之存在量較佳地為約0.5莫耳%。以所使用(雜)芳族化合物之當量計，反應混合物中磷或磷鹽之量較佳地為約2莫耳%。 Pd :磷之較佳比率為約1:4。

較佳地，聚合反應在不存在氧氣之情況下於惰性條件下進行。使用氮氣且更佳氬氣作為惰性氣體。

描述於WO2010/136352中之方法適合於大型應用，可容易進行且以

高產率、高純度及高選擇性將起始物質轉化為各別聚合物。該方法可提供重量平均分子量為至少10,000，更佳至少20,000，最佳至少30,000之聚合物。目前最佳聚合物之重量平均分子量為30,000至80,000道爾頓。根據高溫凝膠滲透層析法(HT-GPC)使用聚苯乙烯標準物來測定分子量。聚合物之多分散性較佳地為1.01至10，更佳地1.1至3.0，最佳地1.5至2.5。

必要時，單官能性芳基鹵化物或芳基酮酸酯(諸如，



將使得形成末端芳基。

有可能藉由控制鈴木反應中單體進料之順序及組成來控制單體單元在所得共聚物中之定序。

本發明之聚合物亦可藉由施蒂勒耦合(Stille coupling)來合成(參見例如Babudri等人, J. Mater. Chem., 2004, 14, 11-34; J. K. Stille, Angew.

Chemie Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508)。為製備對應於式VII之聚合物，在惰性溶劑中在介於0°C至200°C範圍內之溫度下在含鈀催化劑存在下，式 X^6-A-X^6 之二鹵化物與式 $X^{6'}-[COM^1]_n X^{6'}$ 之化合物反應，或式 $X^6-[COM^1]_n X^6$ 之二鹵化物與式 $X^{6'}-A-X^{6'}$ 之化合物反應，其中 $X^{6'}$ 為基團-SnR²⁰⁷R²⁰⁸R²⁰⁹且 X^6 如上文所定義，其中R²⁰⁷、R²⁰⁸及R²⁰⁹相同或不同且為H或C₁-C₆烷基，其中兩個基團視情況形成共同環且此等基團為分支鏈或未分支鏈。此處必須確保所使用之所有單體全部之有機錫官能基與鹵素官能基的比率高度平衡。此外，在反應結束時藉由用單官能性試劑封端以移除任何過量反應基，可證明為有利的。為進行該方法，較佳地將錫化合物及鹵素化合物引入至一或多種惰性有機溶劑中，且在0至200°C（較佳地30至170°C）之溫度下攪拌1小時至200小時（較佳地5小時至150小時）之時間段。可藉由熟習此項技術者已知且適合於各別聚合物之方法來純化粗產物，例如重複進行再沈澱或甚至藉由透析。

用於所描述之方法的適合之有機溶劑為例如：醚（例如，乙醚、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、四氫呋喃、二噁烷、二氧雜環戊烷、二異丙基醚及第三丁基甲基醚）、烴（例如，己烷、異己烷、庚烷、環己烷、苯、甲苯及二甲苯）、醇（例如，甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、乙二醇、1-丁醇、2-丁醇及第三丁醇）、酮（例如，丙酮、乙基甲基酮及異丁基甲基酮）、醯胺（例如，二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺及N-甲基吡咯啉酮）、腈（例如，乙腈、丙腈及丁腈）及其混合物。

應以類似於鈴木變化形式之描述來選擇鈀及膦組分。

可替代地，亦可藉由根岸反應(Negishi reaction)使用鋅試劑A-(ZnX¹²)₂（其中X¹²為鹵素及鹵化物）與COM¹-(X^{6'})₂（其中X^{6'}為鹵素或三氟

甲磺酸根)或使用 $A-(X^{6'})_2$ 與 $COM^1-(ZnX^{12})_2$ 來合成本發明之聚合物。參照例如E. Negishi等人, *Heterocycles* 18 (1982) 117-22。

可替代地，亦可藉由檜山反應(Hiyama reaction)使用有機矽試劑 $A-(SiR^{210}R^{211}R^{212})_2$ (其中 R^{210} 、 R^{211} 及 R^{212} 相同或不同且為鹵素或 C_1 - C_6 烷基)與 $COM^1-(X^{6'})_2$ (其中 $X^{6'}$ 為鹵素或三氟甲磺酸根)或使用 $A-(X^{6'})_2$ 與 $COM^1-(SiR^{210}R^{211}R^{212})_2$ 來合成本發明之聚合物。參照例如T. Hiyama等人, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1471-1478及T. Hiyama等人, *Synlett* (1991) 845-853。

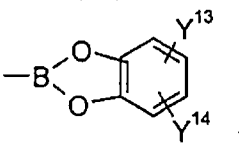
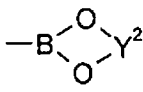
可替代地，亦可藉由直接芳基化聚合反應使用單體 $A-(H)_2$ 與 $COM^1-(X^{6'})_2$ (其中 $X^{6'}$ 為鹵素)或使用 $A-(X^{6'})_2$ 與 $COM^1-(H)_2$ (其中 $X^{6'}$ 為鹵素)來合成本發明之聚合物。參照P. Homyak等人, *Macromolecules* 2015, 48, 6978-6986, T. Nakanishi等人, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 4229-4238,或J. Kuwabara, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 2016, 54, 2337-2345。

在另一實施例中，本發明係有關類型 $(A)_n$ 之均聚物。類型 $(A)_n$ 之均聚物可經由二鹵化物 X^6-A-X^6 之Yamamoto耦合來獲得，其中 X^6 為鹵素，尤其Cl、Br或I，極尤其Br。可替代地，類型 $(A)_n$ 之均聚物可經由單元 X^6-A-X^6 與例如作為氧化劑之 $FeCl_3$ 之氧化聚合來獲得，其中 X^6 為氫。

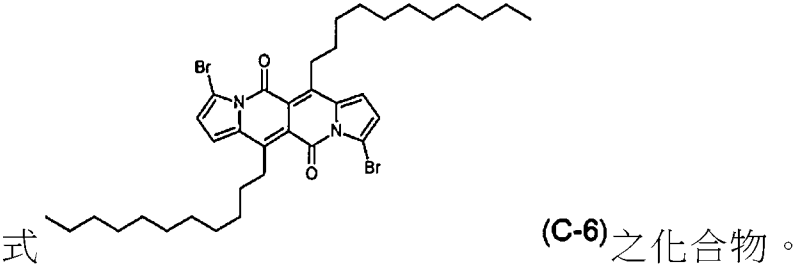
式 $X^6-Ar-Y-Ar'-X^{6'}(X)$ 之化合物為製造本發明之聚合物的新穎中間物，且形成本發明之另一主題。

Y、Ar及Ar'定義於請求項1中，且

X^6 及 $X^{6'}$ 彼此獨立地為鹵素(尤其Cl、Br或I，極尤其Br或I)、 ZnX^{12} 、 $-SnR^{207}R^{208}R^{209}$ ，其中 R^{207} 、 R^{208} 及 R^{209} 為相同或不同且為H或 C_1 - C_6 烷

基，其中兩個基團視情況形成共同環且此等基團視情況為分支鏈或未分支鏈，並且 X^{12} 為鹵素原子、或 $-OS(O)_2CF_3$ 、 $-OS(O)_2$ 、芳香基、 $-OS(O)_2CH_3$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^1)_2$ 、、、 $-BF_4Na$ 或 $-BF_4K$ ，其中 Y^1 在每次出現時獨立地為 C_1 - C_{10} 烷基，且 Y^2 在每次出現時獨立地為可視情況經一或多個 C_1 - C_8 烷基取代之 C_2 - C_{10} 伸烷基，該等 C_2 - C_{10} 伸烷基諸如 $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ 或 $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ ，其中 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{10} 、 Y^{11} 及 Y^{12} 彼此獨立地為氫、或 C_1 - C_{10} 烷基(尤其 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 或 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$)，且 Y^{13} 及 Y^{14} 彼此獨立地為氫或 C_1 - C_{10} 烷基。

式(X)之化合物之實例為展示於請求項23中之化合物(C-1)至(C-5)及



在本發明之上下文中，除非另外說明，術語鹵素、 C_1 - C_{25} 烷基(C_1 - C_{18} 烷基)、 C_2 - C_{25} 烯基(C_2 - C_{18} 烯基)、 C_2 - C_{25} 炔基(C_2 - C_{18} 炔基)、脂族基、脂族烴基、伸烷基、伸烯基、環脂族烴基、環烷基、環烯基、 C_1 - C_{25} 烷氧基(C_1 - C_{18} 烷氧基)、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、胺甲醯基、 C_6 - C_{24} 芳基(C_6 - C_{18} 芳基)、 C_7 - C_{25} 芳烷基及雜芳基各自定義如下：

鹵素為氟、氯、溴及碘，尤其氟。

在可能的情況下， C_1 - C_{25} 烷基(C_1 - C_{18} 烷基)通常為直鏈或分支鏈。實例為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、1,1,3,3-四甲基戊基、正

己基、1-甲基己基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、正庚基、異庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基及2-乙基己基、正壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十四烷基或二十五烷基。 C_1 - C_8 烷基通常為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基-丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基及2-乙基己基。 C_1 - C_4 烷基通常為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基。

鹵化 C_1 - C_{25} 烷基(C_1 - C_{25} 鹵代烷基)為 C_1 - C_{25} 烷基，其中部分或所有氫原子經鹵素原子(諸如， CF_3)置換。

C_2 - C_{25} 烯基(C_2 - C_{18} 烯基)為直鏈或分支鏈烯基，諸如，乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、異丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、異丁烯基、正五-2,4-二烯基、3-甲基-丁-2-烯基、正辛-2-烯基、正十二-2-烯基、異十二烯基、正十二-2-烯基或正十八-4-烯基。

C_{2-25} 炔基(C_{2-18} 炔基)為直鏈或分支鏈的，且較佳為 C_{2-8} 炔基，其可未經取代或經諸如乙炔基、1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、順-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、反-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基或1-二十四炔-24-基取代。

C_{1-25} 醯基(C_{2-18} 醯基)係指基團 $R^w-(C=O)-$ ，其中 R^w 為 C_{1-25} 烷基(C_{1-18} 烷基)。其特定實例包括乙醯基、正丙醯基、正丁醯基及第三丁醯基。

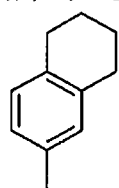
伸烷基為二價烷基，亦即，具有兩個(而非一個)自由價數之烷基，例

如伸丙基或伸丁基。

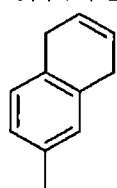
伸烯基為二價烯基，亦即具有兩個(而非一個)自由價數之烯基，例如 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 。

環烷基-烷基為經環烷基取代之烷基，例如環己基-甲基。

式IV之基團(其中 R^{22} 至 R^{26} 中彼此相鄰之兩個基團一起表示具有至多8個碳原子之伸烷基或伸烯基，由此形成環)為例如下式之基團：



(XXXII)或



(XXXIII)其中在式XXXII之基團中， R^{23} 及 R^{24} 一

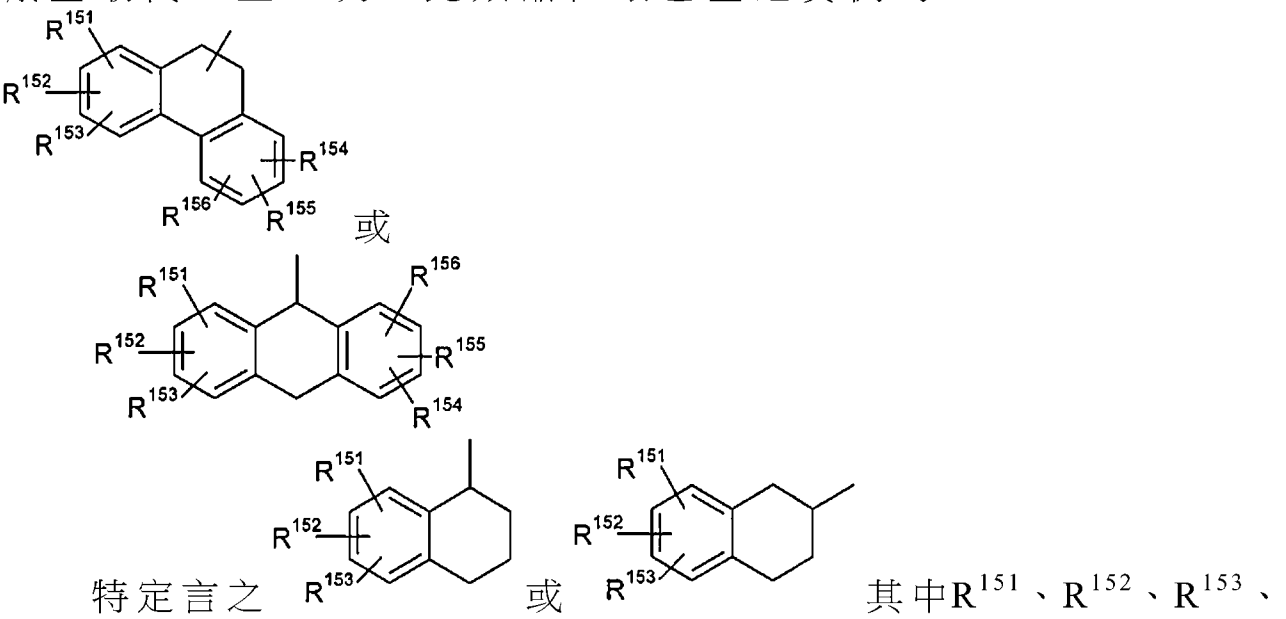
起表示1,4-伸丁基，且在式XXXIII之基團中， R^{23} 及 R^{24} 一起表示1,4-伸丁-2-烯基。

C_1 - C_{25} 烷氧基(C_1 - C_{18} 烷氧基)為直鏈或分支鏈烷氧基，例如：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、異戊氧基或第三戊氧基、庚氧基、辛氧基、異辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基及十八烷氧基。 C_1 - C_8 烷氧基之實例為：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、2-戊氧基、3-戊氧基、2,2-二甲基丙氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、1,1,3,3-四甲基丁氧基及2-乙基己氧基，較佳為 C_1 - C_4 烷氧基，諸如通常甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基。術語「 C_1 - C_{25} 烷硫基」意謂除於醚鍵之氧原子經硫原子置換以外與烷氧基相同之基團。

C_1 - C_{18} 全氟烷基(尤其 C_1 - C_4 全氟烷基)為分支鏈或未分支基團，諸如， $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 及 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 。

C₃-C₁₂環烷基或C₄-C₁₂環烷基通常為C₅-C₁₂環烷基，諸如：可未經取代或經取代之環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二基，較佳地環戊基、環己基、環庚基或環辛基。環烷基(尤其環己基)可與苯基縮合一或兩次，縮合產物可經C₁-C₄烷基、鹵素及

氰基取代一至三次。此類縮合環己基之實例為：



特定言之 其中R¹⁵¹、R¹⁵²、R¹⁵³、R¹⁵⁴、R¹⁵⁵及R¹⁵⁶彼此獨立地為C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、鹵素及氰基，特定言之氫。

C₆-C₂₄芳基(C₆-C₁₈芳基)通常為：可未經取代或經取代之苯基、茛基、萵基、萘基、聯苯基、as-二環戊二烯并苯基、s-二環戊二烯并苯基、茛基、茛基、菲基、茛基、聯伸三苯基、茛基、稠四苯基、茛基、茛基、稠五苯基、稠六苯基、茛基或茛基，較佳地為苯基、1-萘基、2-萘基、4-聯苯基、9-菲基、2-茛基或9-茛基、3-聯苯基或4-聯苯基。C₆-C₁₂芳基之實例為：可未經取代或經取代之苯基、1-萘基、2-萘基、3-聯苯基或4-聯苯基、2-茛基或9-茛基、或9-菲基。

C₇-C₂₅芳烷基通常為：苄基、2-苄基-2-丙基、β-苯基-乙基、α,α-二甲苄基、ω-苯基-丁基、ω,ω-二甲基-ω-苯基-丁基、ω-苯基-十二烷基、ω-苯基-十八烷基、ω-苯基-二十烷基或ω-苯基-二十二烷基，較佳地C₇-C₁₈芳烷基(諸如，苄基、2-苄基-2-丙基、β-苯基-乙基、α,α-二甲苄基、ω-苯基-丁基、ω,ω-二甲基-ω-苯基-丁基、ω-苯基-十二基或ω-苯基-十八基)，且尤其較佳C₇-C₁₂芳烷基(諸如，苄基、2-苄基-2-丙基、β-苯基-乙基、α,α-二甲苄基、ω-苯基-丁基或ω,ω-二甲基-ω-苯基-丁基，其中脂族烴基及芳族烴基兩者均可未經取代或經取代。較佳實例為苄基、2-苯乙基、3-苯丙基、蔡基乙基、蔡基甲基及茴香基。

[illegible]

上文所提及之基團之可能取代基為：C₁-C₈烷基、羥基、氫硫基、C₁-C₈烷氧基、C₁-C₈烷硫基、鹵素、鹵基-C₁-C₈烷基、氰基、胺甲醯基、硝基或矽烷基，尤其C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、C₁-C₈烷硫基、鹵素、鹵

基-C₁-C₈烷基或氰基。

間雜有一或多個O之C₁-C₂₅烷基為例如(CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x (其中R^x為H或C₁-C₁₀烷基)、CH₂-CH(OR^{y'})-CH₂-O-R^y (其中R^y為C₁-C₁₈烷基且R^{y'}包涵與R^y相同之定義或為H)。

間雜有一或多個S之C₁-C₂₅烷基為例如(CH₂CH₂S)₁₋₉-R^x (其中R^x為H或C₁-C₁₀烷基)、CH₂-CH(SR^{y'})-CH₂-S-R^y (其中R^y為C₁-C₁₈烷基且R^{y'}包涵與R^y相同之定義或為H)。

若取代基(諸如T³)在基團中出現超過一次，則該取代基可在每次出現時不同。

含有本發明之聚合物的混合物產生包含本發明之聚合物(通常5重量%至99.9999重量%，尤其20至85重量%)及至少另一材料的半導體層。另一材料可為(但不限於)：與本發明之聚合物相同但分子量不同之部分、本發明之另一聚合物、半導體聚合物、有機小分子、碳奈米管、富勒烯衍生物、無機顆粒(量子點、量子棒、三角型量子、TiO₂、ZnO等)、導電顆粒(Au、Ag等)、如閘極介電所描述之絕緣材料(PET、PS等)。

本發明之聚合物，可與本發明之式(I)之化合物、或描述於例如WO2009/047104、WO2010108873、WO09/047104、US6,690,029、WO2007082584及WO2008107089中之小分子摻合。

聚合物可含有小分子，或兩種或更多種小分子化合物之混合物。

因此，本發明亦係關於包含本發明之聚合物的有機半導體材料、層或組件。

本發明之聚合物可用作半導體器件中之半導體層。因此，本發明亦係關於包含本發明聚合物、或有機半導體材料、層或組之半導體器件。半

導體器件尤其為有機光伏打(PV)器件(太陽能電池)、光電二極體或有機場效電晶體。

本發明之聚合物可單獨或組合用作半導體器件之有機半導體層。該層可藉由任何適用之手段來提供，諸如氣相沈積(對於具有相對低分子量之材料)及印刷技術。本發明之化合物可充分溶於有機溶劑，且可經溶液沈積及經圖案化(例如藉由旋塗、浸塗、噴墨印刷、凹版印刷、柔版印刷、平版印刷、網板印刷、微接觸(波形)印刷、滴落鑄造或區域鑄造、或其他已知技術)。

本發明之聚合物可用於包含複數個OTFT之積體電路，以及用於各種電子物件。此類物件包括例如：無線射頻識別(RFID)標記、用於可撓性顯示器之背板(供例如個人電腦、蜂巢式電話或手持型器件中使用)、智慧卡、醫藥器件、記憶體器件、感測器(例如，光感測器、影像感測器、生物感測器、化學感測器、機械感測器或溫度感測器)，尤其光電二極體或安全器件及其類似者。

本發明之另一態樣為包含一或多種本發明之聚合物的有機半導體材料、層或組件。另一態樣為本發明之聚合物或材料在有機光伏打(PV)器件(太陽能電池)、光電二極體或有機場效電晶體(OFET)中之用途。另一態樣為包含本發明之聚合物或材料的有機光伏打(PV)器件(太陽能電池)、光電二極體或有機場效電晶體(OFET)。

本發明之聚合物通常用作呈薄有機層或膜(較佳地厚度小於30微)形式之有機半導體。通常本發明之半導體層之厚度為至多1微米(=1 μm)，但必要時其可更厚。對於各種電子器件應用，厚度亦可小於約1微米厚。舉例而言，對用於OFET而言，層厚度通常可為100 nm或或更小。層之準確厚

度將視例如使用該層之電子器件的需求而定。

舉例而言，OFET中汲極與源極之間的作用半導體通道可包含本發明之層。

本發明之OFET器件較佳地包含：

- 源電極，
- 汲電極，
- 閘極電極，
- 半導體層，
- 一或多個閘極絕緣層，及
- 視情況選用之基板，其中該半導體層包含一或多種本發明之聚合物。

OFET器件中之閘極電極、源電極及汲電極及絕緣層以及半導體層可以任何順序佈置，其限制條件為源電極及汲電極藉由絕緣層與閘極電極分離，閘極電極及半導體層兩者均接觸絕緣層，且源電極及汲電極兩者均接觸半導體層。

較佳地，OFET包含具有第一側面及第二側面之絕緣體、定位絕緣體之第一側面於上之閘極電極、定位於絕緣體之第二側面上之包含本發明之聚合物之層、及定位於聚合物層上之汲電極及源電極。

OFET器件可為頂閘極器件或底閘極器件。

OFET器件之適合之結構及製造方法為熟習此項技術者已知的，且描述於例如WO03/052841之文獻中。

閘極絕緣層可包含例如含氟聚合物，例如，可商購的Cytop809M®或Cytop107M® (自Asahi Glass)。較佳地，閘極絕緣層例如藉由旋塗、

刀片刮抹、環棒式塗佈、噴塗或浸塗或其他已知方法，自包含絕緣材料及一或多種具有一或多個氟原子之溶劑(含氟溶劑) (較佳地全氟溶劑)之調配物來沈積。適合之全氟溶劑為例如FC75® (可購自Acros，目錄號12380)。其他適合之氟聚合物及含氟溶劑為先前技術中已知的，例如全氟聚合物Teflon AF® 1600或2400 (自DuPont)或Fluoropel® (來自Cytonix)、或全氟溶劑FC43® (Acros，第12377號)。

包含本發明之聚合物之半導體層可額外包含至少另一材料。另一材料可為(但不限於)：本發明之另一聚合物、半導體聚合物、聚合黏合劑、不同於本發明聚合物之有機小分子、碳奈米管、富勒烯衍生物、無機顆粒(量子點、量子棒、三腳型量子、TiO₂、ZnO等)、導電顆粒(Au、Ag等)、絕緣體材料(如關於閘極介電所述之絕緣材料(PET、PS等))。如上所陳述，半導體層亦可由一或多種本發明之聚合物的混合物與聚合黏合劑組成。本發明之聚合物與聚合黏合劑的比率可在5%至95%之範圍內變化。較佳地，聚合黏合劑為諸如聚苯乙烯(PS)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)之半結晶性聚合物。使用此技術可避免電學效能之降低(參看WO2008/001123A1)。

本發明之聚合物宜用於有機光電(PV)器件(太陽能電池)。因此，本發明提供包含本發明之聚合物的PV器件。此構造之器件將亦具有整流特性，因此亦可稱為光電二極體。光響應器件應用作為自光生成電之太陽能電池及量測或偵測光之光偵測器。

PV器件以此順序包含：

- (a) 陰極(電極)，
- (b) 視情況存在之過渡層，諸如鹼金屬鹵化物，尤其氟化鋰，

- (c) 光敏層，
- (d) 視情況存在之平滑層，
- (e) 陽極(電極)，
- (f) 基板。

光敏層包含本發明之聚合物。較佳地，光敏層由本發明之共軛聚合物作為電子供體及受體材料(如富勒烯，尤其官能化之富勒烯PCBM)作為電子受體來製成。如上所陳述，光敏層亦可含有聚合黏合劑。式(V)之聚合物與聚合黏合劑的比率可在5%至95%之範圍內變化。較佳地，聚合黏合劑為諸如聚苯乙烯(PS)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)之半結晶性聚合物。

對於異質接面太陽能電池，作用層較佳地包含重量比為1:1至1:3之本發明之聚合物與富勒烯(諸如[60]PCBM (= 6,6-苯基-C₆₁-丁酸甲酯)或[70]PCBM)之混合物。適用於本發明之富勒烯可具有較大範圍之大小(每分子中碳原子之數量)。如本文所使用，術語富勒烯包括各種純碳籠狀分子，其包括巴克敏斯特富勒烯(C₆₀)及相關「球形」富勒烯以及碳奈米管。富勒烯可選自此項技術中已知之在例如C₂₀-C₁₀₀₀之範圍內的彼等富勒烯。較佳地，富勒烯選自C₆₀至C₉₆之範圍。最佳地，富勒烯為C₆₀或C₇₀，諸如，[60]PCBM或[70]PCBM。亦容許利用經化學改質之富勒烯，其限制條件為經改質之富勒烯保留受體型及電子遷移率特徵。受體材料亦可為選自由以下各者組成之群的材料：任何半導體聚合物(諸如本發明之聚合物)，其限制條件為該等聚合物保持受體型及電子遷移率特徵；有機小分子；碳奈米管；無機顆粒(量子點、量子棒、三腳型量子、TiO₂、ZnO等)。

光敏層由本發明之聚合物作為電子供體及富勒烯(尤其官能化富勒烯PCBM)作為電子受體來製備。此等兩種組分與溶劑混合且以溶液形式藉由例如旋塗法、滴鑄法、朗繆爾-布勞傑特(「LB」)法、噴墨印刷法及滴液法施用於平滑層上。壓輥或印刷方法亦可用以用此類光敏層塗佈較大表面。替代典型之甲苯，較佳地使用諸如氯苯之分散液作為溶劑。在此等方法中，鑒於簡化操作及成本，真空沈積法、旋塗法、噴墨印刷法及鑄造法為尤其較佳的。

至於使用旋塗法、鑄造法及噴墨印刷法來形成層，可使用藉由以0.01至90重量%之濃度將組合物溶解或分散在適當有機溶劑中來製備之溶液及/或分散液來進行塗佈，該等適當有機溶劑諸如：苯、甲苯、二甲苯、四氫呋喃、甲基四氫呋喃、N,N-二甲基甲醯胺、丙酮、乙腈、苯甲醚、二氯甲烷、二甲亞碲、氯苯、1,2-二氯苯及其混合物。

光伏打(PV)器件亦可由多接面太陽能電池組成，該等太陽能電池在彼此頂部上經處理以便吸收更多太陽光譜。此類結構例如描述於App. Phys. Let. **90**, 143512 (2007)，Adv. Funct. Mater. **16**, 1897-1903 (2006) 及WO2004/112161中。

所謂「串聯太陽能電池」以此次序包含：

- (a) 陰極(電極)，
- (b) 視情況存在之過渡層，諸如鹼金屬鹵化物，尤其氟化鋰，
- (c) 光敏層，
- (d) 視情況存在之平滑層，
- (e) 中間電極(諸如Au、Al、ZnO、TiO₂等)，
- (f) 視情況存在之匹配能量位準之額外電極，

- (g) 視情況存在之過渡層，諸如鹼金屬鹵化物，尤其氟化鋰，
- (h) 光敏層，
- (i) 視情況存在之平滑層，
- (j) 陽極(電極)，
- (k) 基板。

PV器件亦可例如在US20070079867及US 20060013549中所描述而在纖維上進行處理。

僅出於說明之目的而包括以下實例，且以下實例並不限制申請專利範圍之範疇。除非另外陳述，否則所有份數及百分比均以重量計。

重量平均分子量(Mw)及多分散性(Mw/Mn=PD)藉由熱溫度凝膠滲透層析法(HT-GPC)來測定[裝置：來自聚合物實驗室(Church Stretton,UK；現在Varian)之GPC PL 220，其自折射率(RI)產生響應；層析條件：管柱，3個來自聚合物實驗室(Church Stretton,UK)之「PLgel Olexis」管柱，其具有13 μ m之平均粒徑(尺寸300×8 mm I.D.)；移動相：1,2,4-三氯苯，其藉由真空蒸餾純化且藉由丁基羥基甲苯(BHT，200 mg/l)穩定；層析溫度：150℃；移動相流速：1 ml/min；溶質濃度：約1 mg/ml；注射體積：200 μ l；偵測：RI；分子量校準之程序：藉由使用一組自聚合物實驗室(Church Stretton,UK)獲得之10聚苯乙烯校準標準來進行相對校準，該等標準跨越介於1,930,000 Da至5,050 Da之分子量範圍，亦即，PS 1,930,000 Da、PS 1,460,000 Da、PS 1,075,000 Da、PS 560,000 Da、PS 330,000 Da、PS 96,000 Da、PS 52,000 Da、PS 30,300 Da、PS 10,100 Da、PS 5,050 Da。]使用多項式校準來計算分子量。

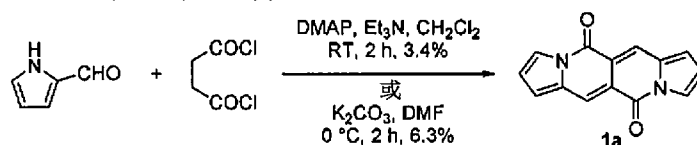
在以下實例中給出之所有聚合物結構均為經由所描述之聚合程序而

獲得的聚合物產物的理想化表示。若超過兩種組分與彼此共聚合，則視聚合條件而定，聚合物中之順序可為交替或隨機的。

實例

實例1

藉由2-甲醯基吡咯與丁二醯基氯化物之縮合來合成二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]喹啉-5,11-二酮(**1a** (A-1))



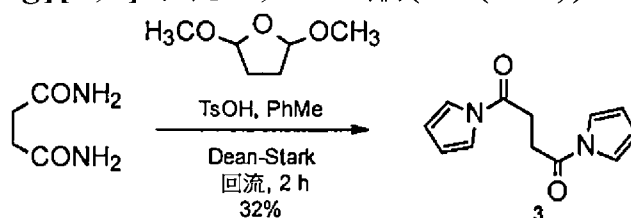
程序1。將2-甲醯基吡咯(1.14 g, 12.0 mmol)及4-二甲胺基吡啶(DMAP, 98 mg, 0.80 mmol)溶解於25 ml無水二氯甲烷中。在氬氣氛圍下攪拌混合物且添加三乙胺(2.2 ml, 15.8 mmol)。接著逐滴添加丁二醯基氯化物(0.44ml, 4.0 mmol)。在室溫下持續攪拌2 h。反應混合物含有大量黑色焦油，該黑色焦油藉由經矽藻土過濾而移除。接著用二氯甲烷洗滌矽藻土。向經合併之濾液添加水且分離各層。用二氯甲烷萃取水性層三次。用水洗滌經合併之有機層兩次且經Na₂SO₄乾燥。過濾出乾燥劑且將溶劑蒸發。藉由管柱層析(二氧化矽、二氯甲烷:丙酮=19:1)來純化產物，且藉由向產物於少量熱氯仿中之溶液緩慢添加戊烷來再結晶。獲得呈棕色粉末之化合物**1a** (32 mg, 3.4%產率)。Mp.>280°C(分解)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.97 (s, 1H, CH (6員環)), 7.81 (dd, *J* = 3.1, 0.7 Hz, 1H, 吡咯: 5-H), 6.80 (dd, *J* = 3.6, 1.2 Hz, 1H, 吡咯: 3-H), 6.54 (t, *J* = 3.4 Hz, 1H, 吡咯: 4-H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 158.4, 131.7, 125.2, 123.6, 120.3, 118.4, 116.2. C₁₄H₈N₂O₂之HRMS (EI)計算值(M⁺): 236.0586; 實驗值: 236.0580。C₁₄H₈N₂O₂之元素分析計算值(%): C 71.18, H 3.41, N 11.86; 實驗值: C 71.19, H 3.60, N 11.65。

除染料**1a**以外，亦自反應混合物分離未反應之2-甲醯基吡咯(0.74 g，初始量之65%)。

程序**2**。將由2-甲醯基吡咯(238 mg，2.5 mmol)、粉末狀碳酸鉀(1.38 g，10.0 mmol)及10 ml無水DMF組成之混合物在氬氣氛圍下在0℃下攪拌。逐滴添加丁二醯基氯化物(110 μ l，1.0 mmol)於1.0 ml無水二氯甲烷中之溶液。在0℃下繼續攪拌2 h。反應混合物接著用水稀釋且通過矽藻土，該矽藻土用水洗滌兩次。接著使兩份乙醇及三份氯仿通過矽藻土以便回收產物。合併此等濾液且用水洗滌兩次並且經Na₂SO₄乾燥。過濾出乾燥劑且將溶劑蒸發。藉由向其於少量熱氯仿中之溶液緩慢添加戊烷來再結晶產物。獲得呈棕色粉末之化合物**1a** (15 mg，6.4%產率)。藉由與先前合成樣本之比較來識別產物。

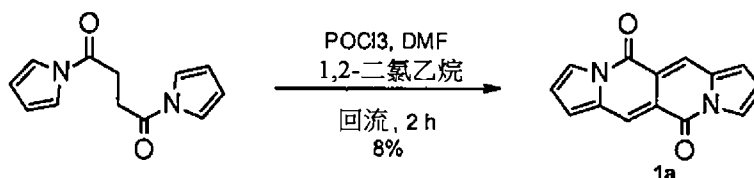
實例2

藉由1,4-二(吡咯-1-基)丁烷-1,4-二酮(**3**)之Vilsmeier-Haack甲醯化來合成二吡咯[1,2-b:1',2'-g][2,6]嘧啶-5,11-二酮(**1a** (A-1))



將丁二醯胺(1.16 g，10 mmol)、2,5-二甲氧基四氫呋喃(3.9 ml，30 mmol)、單水合對甲苯磺酸(190 mg，1.0 mmol)及25 ml甲苯之混合物在Dean-Stark裝置下回流2 h。使反應混合物冷卻，且過濾出在反應中形成之黑色沈澱物並且用氯仿洗滌。用水洗滌濾液三次且經Na₂SO₄乾燥。將溶劑蒸發，且藉由管柱層析(二氧化矽、己烷:二氯甲烷=1:2)來純化產物。自乙醇再結晶粗產物。獲得呈白色粉末狀之化合物**3** (632 mg，29%產率)。Mp. 162-164 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.36 (br s, 4H, 吡

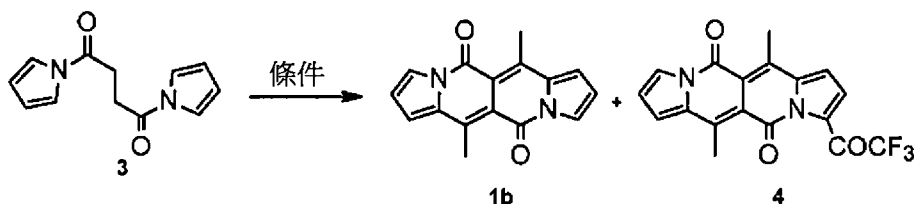
略：2-H及5-H), 6.36 - 6.27 (m, 4H, 吡咯：3-H及4-H), 3.34 (s, 4H, CH₂CH₂). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 168.2, 119.0, 113.5, 28.9。C₁₂H₁₂N₂O₂之HRMS (EI)計算值(M⁺)：216.0899；實驗值：216.0910。C₁₂H₁₂N₂O₂之元素分析計算值：C 66.65, H 5.59, N 12.96；實驗值：C 66.86, H 5.73, N 12.92。



在氬氣氛圍下，向化合物3 (432 mg, 2.0 mmol)於10 ml無水1,2-二氯乙烷中之溶液添加DMF (390 μl, 5.0 mmol)。接著逐滴加入氧氯化磷(V)(480 μl, 5.2 mmol)且使混合物回流2 h。藉由添加飽和碳酸氫鈉水溶液(10 ml)來淬滅反應。攪拌所得混合物5 min且用二氯甲烷及水稀釋。分離各層且用二氯甲烷萃取水性層三次。用水洗滌經合併之有機層且經Na₂SO₄乾燥。藉由管柱層析(二氧化矽、二氯甲烷:丙酮=19:1)來分離產物。藉由向其於少量熱氯仿中之溶液緩慢添加戊烷來再結晶染料**1a**。獲得呈棕色粉末之產物(39 mg, 8.3%產率)且藉由與先前合成樣本之比較來識別。除化合物**1a**以外，亦獲得2-甲醯基吡咯(127 mg, 33%產率)。

實例3

用乙酸對化合物3 (A-2)之醯化



在氬氣氛圍下，將化合物3 (216 mg, 1.0 mmol)溶解於4.5 ml無水二氯甲烷中，且使該溶液冷卻至0°C。添加三氟乙酸酐(3.0 ml, 22 mmol)及

乙酸(460 μ l, 8.0 mmol), 且將所得混合物在0 $^{\circ}$ C下攪拌10 min並接著在室溫下攪拌4 h。接著將反應混合物倒入至含有20 ml NaHCO₃飽和水溶液之燒杯中且混合(CO₂氣體析出)。當不再觀測到二氧化碳之析出時, 分離各層。用氯仿萃取水性層三次且用水洗滌經合併之有機層, 且經Na₂SO₄乾燥。使用管柱層析(二氧化矽、己烷:二氯甲烷=1:2 $\rightarrow$ 純二氯甲烷)來分離所得混合物以得到兩種粗產物(化合物**4**及化合物**1b**), 該等粗產物藉由向染料於少量氯仿中之熱溶液緩慢添加甲醇來再結晶。

6,12-二甲基-3-三氟乙醯基二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]噻啉-5,11-二酮(4)。獲得呈深棕色粉末之化合物**4** (34 mg, 9.4%產率)。Mp. > 180 $^{\circ}$ C (分解). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.84 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, DPND: 9-H), 7.19 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H, DPND: 1-H), 6.97 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H, DPND: 7-H), 6.89 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, DPND: 2-H), 6.56 (t, *J* = 3.4 Hz, 1H, DPND: 8-H), 2.86 (s, 3H, CH₃), 2.81 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 174.1 - 173.5 (m), 158.4, 143.3, 139.4, 137.8, 133.4, 128.4, 124.3, 124.3, 123.9, 119.1, 118.9, 116.0, 116.1 (q, *J* = 290 Hz), 114.80, 114.54, 18.27, 17.81. C₁₈H₁₁F₃N₂O₃Na之HRMS (ESI)計算值 (M+Na⁺): 383.0619; 實驗值: 383.0606。C₁₈H₁₁F₃N₂O₃之元素分析計算值(%): C 60.01, H 3.08, N 7.78; 實驗值: C 59.92, H 3.02, N 7.68。

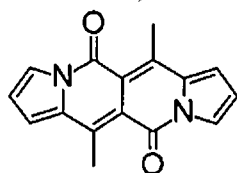
6,12-二甲基二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]噻啉-5,11-二酮(1b)。獲得呈深棕色粉末之化合物**1b** (33 mg, 12%產率)。Mp. > 280 $^{\circ}$ C (分解). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.84 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H, 吡咯: 5-H), 6.95 - 6.85 (m, 2H, 吡咯: 3-H), 6.54 (t, *J* = 3.3 Hz, 2H, 吡咯: 4-H), 2.85 (s, 6H, CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 159.1, 140.5, 133.7, 122.7, 117.1,

115.6, 115.0, 18.3. $C_{16}H_{12}N_2O_2Na$ 之HRMS (ESI)計算值($M+Na^+$): 287.0796; 實驗值: 287.0786。 $C_{16}H_{12}N_2O_2$ 之元素分析計算值(%): C 72.72, H 4.58, N 10.60; 實驗值: C 72.79, H 4.50, N 10.62。

實例4

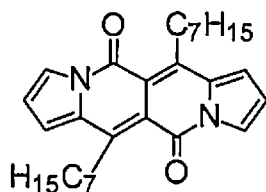
用於製備**6,12-經二取代之DPND衍生物(1b-1e)**之一般程序

在氬氣氛圍下，將化合物**3** (108 mg, 0.50 mmol)溶解於3.0 ml無水二氯甲烷中，且使該溶液冷卻至0°C。隨後，向反應燒瓶緩慢添加：羧酸 (3.0 mmol)、三氟乙酸酐(830 μ l, 6.0 mmol)及三氟乙酸(230 μ l, 3.0 mmol)。在室溫下攪拌所得混合物給定時間。接著將反應混合物緩慢倒入至含有20 ml經劇烈地攪拌之 $NaHCO_3$ 飽和水溶液之燒杯中(CO_2 析出)。當不再觀測到二氧化碳之析出時，用氯仿稀釋混合物且分離各層。用氯仿萃取水性層四次且用水洗滌經合併之有機層，且經 Na_2SO_4 乾燥。藉由管柱層析純化及再結晶產物(細節參見下文)。



6,12-二甲基二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]喹啉-5,11-二酮(1b (A-2))。

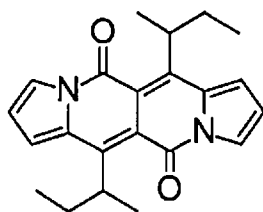
所使用羧酸：乙酸(172 μ l, 3.0 mmol)。反應時間：5 h。使用管柱層析(二氧化矽、二氯甲烷)來純化產物，且藉由向染料於少量氯仿中之熱溶液緩慢添加甲醇來再結晶。獲得呈深棕色粉末之化合物**1b** (23 mg, 17%產率)且藉由與先前合成樣本之比較來識別。



6,12-二庚基二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]喹啉-5,11-二酮(1c (A-3))。所

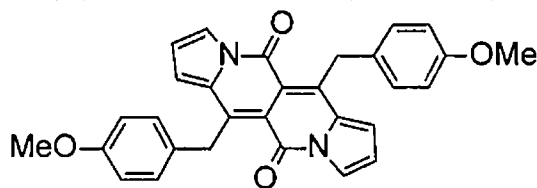
使用羧酸：辛酸(475 μ l, 3.0 mmol)。反應時間：3 h。使用管柱層析(二氧化矽、己烷：二氯甲烷 2:1 $\rightarrow$ 1:1)來純化產物，且藉由向染料於少量二氯甲烷中之溶液緩慢添加甲醇來再結晶。獲得呈紅色固體狀之化合物**1c** (63 mg, 29%產率)。Mp. 107-109 $^{\circ}$ C。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.84 (dd, $J = 3.0, 1.3$ Hz, 2H, 吡咯: 5-H), 6.87 (dd, $J = 3.7, 1.3$ Hz, 2H, 吡咯: 3-H), 6.54 (t, $J = 3.4$ Hz, 2H, 吡咯: 4-H), 3.35 - 3.22 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.76 - 1.62 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.58 - 1.47 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.44 - 1.35 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.35 - 1.23 (m, 8H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$)。 ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 158.6, 145.6, 133.4, 122.6, 116.7, 115.6, 114.6, 32.1, 31.2, 30.6, 30.5, 29.4, 22.8, 14.3。 $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_2$ 之HRMS (ESI)計算值($\text{M}+\text{H}^+$)：433.2855；實驗值：433.2848。 $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ 之元素分析計算值(%)：C 77.74, H 8.39, N 6.48；實驗值：C 77.48, H 8.48, N 6.33。

使用相同程序且使用以下量之試劑以10倍更大規模重複化合物**1c**之合成：化合物3 (1.08 g, 5.00 mmol)、辛酸(4.75 ml, 30 mmol)、三氟乙酸酐(8.3 ml, 60 mmol)、三氟乙酸(2.30 ml, 30 mmol)及作為溶劑之二氯甲烷(30 ml)。在室溫下反應3.5 h之後，獲得525 mg產物**1c** (23%產率)。



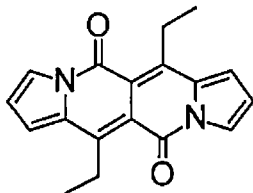
6,12-二-第二丁基二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]嘧啶-5,11-二酮(1d (A-4))。所使用羧酸:2-甲基丁酸(330 μ l, 3.0 mmol)。反應時間：6 h。使用管柱層析(二氧化矽、己烷:二氯甲烷=1:1)來純化產物，且藉由向染料於少

量二氯甲烷中之溶液緩慢添加甲醇來再結晶。獲得呈紅色晶體狀之化合物 **1d** (36 mg, 21%產率)。Mp. 176-178 °C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.79 (dd, $J = 2.9, 1.0$ Hz, 2H, 吡咯: 5-H), 7.01 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H, 吡咯: 3-H), 6.50 (t, $J = 3.4$ Hz, 2H, 吡咯: 4-H), 4.74 (br s, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.00 - 1.90 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.90 - 1.79 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.46 (dd, $J = 7.1, 1.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 159.7, 150.7, 130.3, 121.6, 118.7, 116.8, 115.2, 35.9, 30.6, 20.5, 13.1. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ 之HRMS (ESI)計算值($\text{M}+\text{Na}^+$): 371.1735; 實驗值: 371.1724. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ 之元素分析計算值(%): C 75.83, H 6.94, N 8.04; 實驗值: C 75.63, H 6.89, N 7.94。



6,12-雙(4-甲氧基苄基)二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]噻啉-5,11-二酮(1e (A-5))。所使用羧酸: 4-甲氧基苯乙酸(499 mg, 3.0 mmol)。反應時間: 6 h。使用管柱層析(二氧化矽、二氯甲烷→二氯甲烷:乙酸乙酯=19:1)來純化產物, 且藉由向染料於少量氯仿中之溶液緩慢添加甲醇來再結晶。獲得呈紅色晶體狀之化合物 **1e** (25 mg, 10.5%產率)。Mp. > 270 °C (分解). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.82 (dd, $J = 3.0, 1.2$ Hz, 2H, 吡咯: 5-H), 7.24 - 7.18 (AA'BB', 4H, 苯: 2-H及6-H), 6.91 (dd, $J = 3.7, 1.2$ Hz, 2H, 吡咯: 3-H), 6.83 - 6.78 (AA'BB', 4H, 苯: 3-H及5-H), 6.52 (t, $J = 3.4$ Hz, 2H, 吡咯: 4-H), 4.69 (s, 4H, CH_2Ar), 3.75 (s, 6H, OCH_3). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 158.2, 158.0, 142.4, 133.6, 130.8, 129.3, 123.1, 118.2,

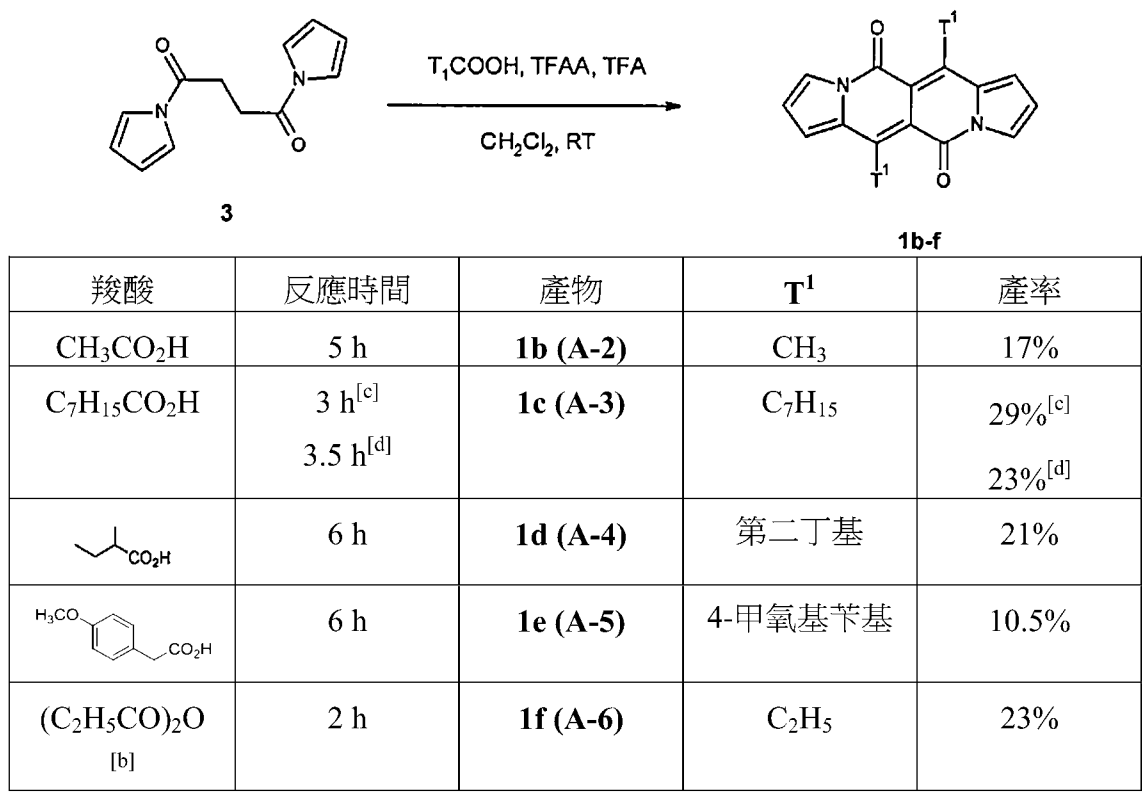
115.8, 115.3, 113.9, 55.2, 34.7. $C_{30}H_{24}N_2O_4Na$ 之HRMS (ESI)計算值 ($M+Na^+$): 499.1634; 實驗值: 499.1624。 $C_{30}H_{24}N_2O_4$ 之元素分析計算值 (%): C 75.62, H 5.08, N 5.88; 實驗值: C 75.65, H 5.10, N 5.92。



6,12-二乙基二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]嘧啶-5,11-二酮(1f (A-6))。

在氬氣氛圍下，將化合物**3** (216 mg, 1.0 mmol)溶解於6.0 ml無水二氯甲烷中，且使該溶液冷卻至0°C。隨後，向反應燒瓶緩慢添加：丙酸酐 (380 μ l, 3.0 mmol)、三氟乙酸酐(1.10 ml, 7.9 mmol)及三氟乙酸(920 μ l, 12.0 mmol)。在室溫下攪拌所得混合物2 h。接著將反應混合物緩慢倒入至含有20 ml經劇烈地攪拌(CO_2 析出)之 $NaHCO_3$ 飽和水溶液之燒杯中。當不再觀測到二氧化碳之析出時，用氯仿稀釋混合物且分離各層。用氯仿萃取水性層四次且用水洗滌經合併之有機層，且經 Na_2SO_4 乾燥。藉由管柱層析(二氧化矽、甲苯)來純化產物，且藉由向產物於少量二氯甲烷中之溶液緩慢添加甲醇來再結晶。獲得呈深紅色晶體狀之化合物**1f** (67 mg, 23%)。Mp. 226-229 °C. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.84 (dd, J = 3.0, 1.3 Hz, 2H, 吡咯: 5-H), 6.89 (dd, J = 3.6, 1.3 Hz, 2H, 吡咯: 3-H), 6.55 (t, J = 3.4 Hz, 2H, 吡咯: 4-H), 3.33 (q, J = 7.4 Hz, 4H, CH_2CH_3), 1.35 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH_2CH_3). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 158.5, 146.8, 133.0, 122.7, 116.7, 115.7, 114.5, 24.4, 14.5. $C_{18}H_{16}N_2O_4Na$ 之HRMS (ESI)計算值($M+Na^+$): 315.1109; 實驗值: 315.1097。

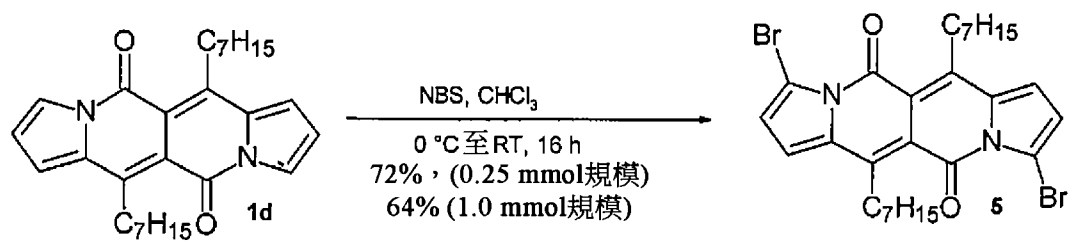
各種**6,12-經二取代之DPND**衍生物之合成。^[a]



[a] 試劑比例：3 (0.5 mmol)、羧酸(3 mmol)、TFAA (6 mmol)、TFA (3 mmol)。[b] 使用丙酸酐替代羧酸。[c] 0.5 mmol規模。[d] 5.0 mmol規模。

實例4

3,9-二溴-6,12-二庚基二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]噻啉-5,11-二酮(**5** (C-1))



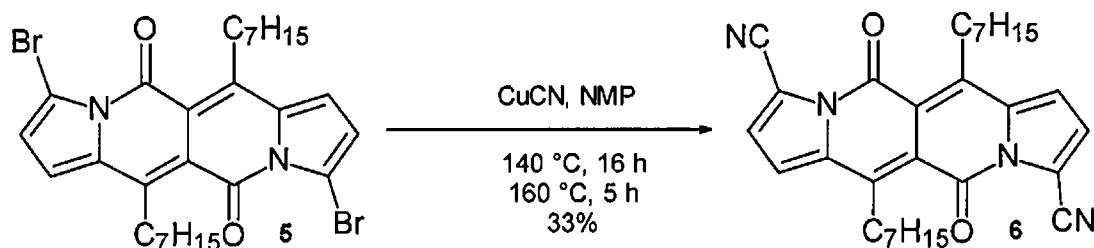
在0℃ (水-冰浴)下攪拌含化合物**1c** (108 mg, 0.25 mmol)於5 ml氯仿中之溶液。添加新近再結晶之*N*-溴代丁二醯亞胺(93 mg, 0.52 mmol)，且在黑暗(用鋁箔保護)中攪拌所得混合物16 h。在此時間期間，冰浴中之冰融化且反應混合物升溫至室溫。反應混合物用氯仿稀釋、用水洗滌三次且經Na₂SO₄乾燥。使用管柱層析(二氧化矽、己烷:二氯甲烷=3:1→2:1)來

純化產物，且藉由向染料於少量二氯甲烷中之溶液緩慢添加甲醇來再結晶。獲得呈紅色固體狀之化合物**5** (107 mg, 72%產率) Mp. 133-135°C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 6.81 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H, 吡咯: 3-H), 6.59 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H, 吡咯: 4-H), 3.24 - 3.05 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.71 - 1.59 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.55 - 1.46 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.41 - 1.23 (m, 12H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 158.9, 143.3, 135.0, 120.5, 115.8, 115.4, 106.6, 31.9, 30.3, 30.2 (2信號), 29.2, 22.7, 14.1. $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 之HRMS (ESI)計算值(M^+): 588.0987; 實驗值: 588.0985。 $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 之元素分析計算值(%): C 56.96, H 5.80, N 4.74; 實驗值: C 56.98, H 5.77, N 4.76。

使用相同程序及以下量之試劑以4倍更大規模重複化合物**5**之合成: 化合物**1c** (433 mg, 1.00 mmol)、*N*-溴代丁二醯亞胺(374 mg, 2.10 mmol)及作為溶劑之氯仿(15 ml)。獲得379 mg (64%產率)之產物**5**。

實例5

3,9-二氰基-6,12-二庚基二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]噻啉-5,11-二酮(6 (A-7))

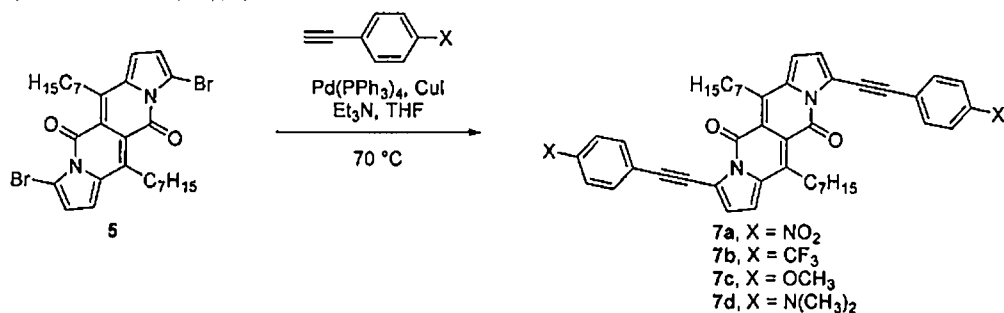


將化合物**5** (59 mg, 0.10 mmol)、氰化銅(I) (20 mg, 0.22 mmol)及 2 ml無水NMP之混合物在氫氣下在140°C下攪拌16 h且在160°C下攪拌5 h。用水稀釋混合物且通過用水洗滌之矽藻土。接著用一份乙醇及三份氯

仿自矽藻土萃取產物。合併有機濾液，用水洗滌兩次且經 Na_2SO_4 乾燥。藉由管柱層析(二氧化矽、己烷:二氯甲烷=2:3)來純化產物。在蒸發溶離劑之後，獲得16 mg (33%產率)產物，藉由向染料於少量氯仿中之溫熱溶液緩慢添加甲醇來使該產物再結晶。獲得呈紅色晶體狀之化合物**6** (11 mg, 23%產率)。Mp. 222-225°C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.19 (d, J = 4.0 Hz, 2H, 吡咯: 3-H), 6.92 (d, J = 4.0 Hz, 2H, 吡咯: 4-H), 3.43 - 3.15 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.76 - 1.62 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.59 - 1.47 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.42 - 1.25 (m, 12H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 0.90 (t, J = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 156.8, 146.6, 136.2, 127.0, 116.9, 116.0, 112.5, 106.4, 31.8, 31.1, 30.2, 30.1, 29.1, 22.7, 14.1. $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{Na}$ 之HRMS (ESI)計算值($\text{M}+\text{Na}^+$): 505.2579; 實驗值: 505.2574。

實例6

用於化合物**5** (**C-1**)與對經取代苯乙炔之Sonogashira偶合之一般程序——化合物**7a-7d**之合成



在含有磁性攪拌棒之Schlenk燒瓶中，置放以下各者：溴衍生物**5** (0.10 mmol, 59 mg)、碘化銅(I) (1.9 mg, 0.010 mmol)、肆(三苯基膦)鈰(0) (5.8 mg, 0.005 mmol)及對經取代苯乙炔(0.30 mmol)。抽空容器且用氬氣回填(3次)，且添加無水、經脫氣THF (3 ml)隨後添加無水三乙胺(56

μl , 0.40 mmol)。緊密封閉容器，且再次小心抽空(直至混合物開始沸騰)，且用氬氣回填(3次)。在70°C (高於沸點)下攪拌燒瓶之內含物20 h。將溶劑蒸發且如下文所描述來純化產物。

6,12-二庚基-3,9-雙((4-硝基苯基)乙炔基)二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]噻啉-5,11-二酮(7a (A-8))。由4-硝基苯乙炔(44 mg, 0.30 mmol)來製備。使用管柱層析(二氧化矽、己烷:二氯甲烷=1:1→1:2)來純化產物，且由甲苯來再結晶。獲得呈深紫色粉末狀之化合物**7a** (56 mg, 78%產率)。Mp. > 400°C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 50°C) δ 8.26 - 8.18 (AA'BB', 4H, 苯: 3-H及5-H), 7.77 - 7.67 (AA'BB', 4H, 苯: 2-H及6-H), 6.89 (s, 4H, 吡咯: 3-H及4-H), 3.34 - 3.27 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.80 - 1.69 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.61 - 1.54 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.44 - 1.23 (m, 12H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 50°C) δ 158.4, 147.5, 144.3, 135.5, 132.2, 130.3, 123.8, 118.6, 116.9, 116.3, 96.2, 88.1, 32.1, 31.0, 30.5 (2信號), 29.2, 22.8, 14.2. $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_6$ 之元素分析計算值(%) : C 73.11, H 5.86, N 7.75 ; 實驗值 : C 73.20, H 5.93, N 7.71。

6,12-二庚基-3,9-雙((4-(三氟甲基)苯基)乙炔基)二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]噻啉-5,11-二酮(7b (A-9))。由4-(三氟甲基)苯乙炔(51 mg, 0.30 mmol)來製備。使用管柱層析(二氧化矽、己烷:二氯甲烷=4:1→3:7)來純化產物，且藉由向染料於少量氯仿中之熱溶液緩慢添加甲醇來再結晶。獲得呈深綠色粉末狀之化合物**7b** (44 mg, 57%產率)。Mp. 200-203°C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.76 - 7.67 (AA'BB', 4H, 苯: 3-H及5-H), 7.67 - 7.58 (AA'BB', 4H, 苯: 2-H及6-H), 6.89 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H, 吡咯: 3-H),

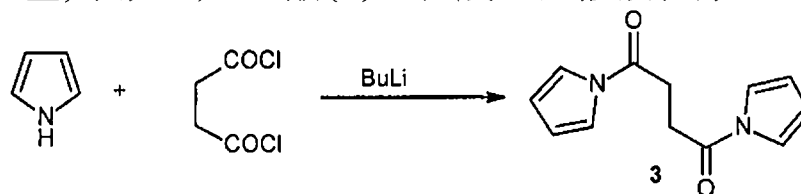
6.87 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H, 吡咯: 4-H), 3.34 - 3.23 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.77 - 1.68 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.59 - 1.52 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.48 - 1.40 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.38 - 1.29 (m, 8H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 158.5, 144.0, 135.1, 131.8, 125.5, 125.4, 123.4, 118.8, 116.6, 116.1, 96.5, 85.2, 32.1, 30.9, 30.5, 29.9, 29.2, 22.8, 14.3 (歸因於由 ^{13}C - ^{19}F 偶合引起之低強度，未識別到 CF_3 基團及鄰近碳原子之信號)。 $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ 之HRMS (ESI)計算值(M^+)：768.3150；實驗值：768.3153。

6,12-二庚基-3,9-雙((4-甲氧基苯基)乙炔基)二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]噻啉-5,11-二酮(7c (A-10))。由4-甲氧基苯乙炔(40 mg, 0.30 mmol)來製備。使用管柱層析(二氧化矽、己烷:二氯甲烷=3:2→5:4)來純化產物，且藉由向染料於少量二氯甲烷中之溶液緩慢添加甲醇來再結晶。獲得呈深紫色粉末狀之化合物**7c** (33 mg, 48%產率)。Mp. 185-187°C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.64 - 7.48 (AA'BB', 4H, 苯: 2-H及6-H), 6.95 - 6.87 (AA'BB', 4H, 苯: 3-H及5-H), 6.84 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H, 吡咯: 3-H), 6.77 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H, 吡咯: 4-H), 3.85 (s, 6H, OCH_3), 3.34 - 3.21 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.78 - 1.66 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.60 - 1.51 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.48 - 1.39 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.39 - 1.27 (m, 8H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 0.90 (t, $J = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 160.0, 158.6, 143.3, 134.3, 133.2, 122.1, 119.7, 116.0, 115.8, 115.5, 114.1, 98.3, 81.9, 55.3, 32.0, 30.7, 30.3, 29.0, 22.7, 14.2. $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}$ 之HRMS (ESI)計算值($\text{M}+\text{Na}^+$)：715.3512；實驗值：715.3506。

3,9-雙((4-(二甲胺基)苯基)乙炔基)-6,12-二庚基二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]吡啶-5,11-二酮(7d (A-11))。由4-(二甲胺基)苯乙炔(44 mg, 0.30 mmol)來製備。使用管柱層析(二氧化矽、己烷:二氯甲烷=1:1→1:3)來純化產物，且藉由向染料於少量二氯甲烷中之溶液緩慢添加甲醇來再結晶。獲得呈黑色粉末狀之化合物**7d** (40 mg, 56%產率)。Mp. 235-239°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.57 - 7.46 (AA'BB', 4H, 苯: 2-H及6-H), 6.83 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, 吡咯: 3-H), 6.74 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, 吡咯: 4-H), 6.73 - 6.59 (m, 4H, 苯: 3-H及5-H), 3.32 - 3.23 (m, 4H, CH₂(CH₂)₅CH₃), 3.02 (s, 12H, NCH₃), 1.77 - 1.68 (m, 4H, CH₂(CH₂)₅CH₃), 1.59 - 1.52 (m, 4H, CH₂(CH₂)₅CH₃), 1.47 - 1.40 (m, 4H, CH₂(CH₂)₅CH₃), 1.37 - 1.30 (m, 8H, CH₂(CH₂)₅CH₃), 0.90 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₂(CH₂)₅CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 158.7, 150.2, 142.8, 134.0, 132.9, 121.5, 120.2, 115.8, 111.9, 99.9, 81.8, 40.3, 32.1, 30.7, 30.4, 29.1, 22.7, 14.2. C₄₈H₅₅N₄O₂之HRMS(ESI)計算值(M+H⁺): 719.4325; 實驗值: 719.4325。C₄₈H₅₄N₄O₂之元素分析計算值(%): C 80.19, H 7.57, N 7.79; 實驗值: C 80.08, H 7.50, N 7.72。

實例7

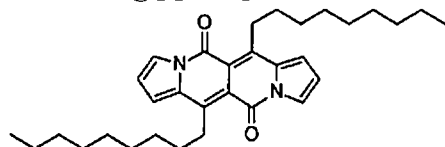
1,4-二(吡咯-1-基)丁烷-1,4-二酮(3)之合成，經修改程序



在-40°C下向吡咯(0.54 mL, 7.74 mmol)於THF(20 mL)中之溶液添加正丁基鋰(2.94 mL, 2.7 M含於己烷中, 7.94 mmol)。在0°C下攪拌15 min之後，使溶液再次冷卻至-40°C且逐滴加入琥珀醯氯(0.43 mL, 3.91

mmol)。在室溫下攪拌反應混合物3 h，用水(10 mL)淬滅並接著倒入至水(150 mL)上。產物沈澱為米色粉末且不經進一步純化即用於下一步驟中。

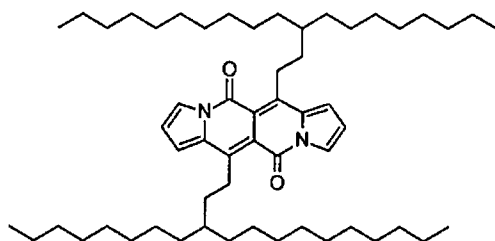
6,12-二壬基二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]吡啶-5,11-二酮(1g (A-16))之合成



根據針對化合物**1a**至**1e** (化合物3 (3.00 g, 14 mmol)、癸酸(14.34 g, 83.0 mmol)、三氟乙酸酐(34.97 g, 166 mmol)、三氟乙酸(9.49 g, 83 mmol)、90 ml二氯甲烷)給出的一般程序來製成化合物**1g**。反應時間：15 h。使用矽膠管柱層析來純化產物。獲得呈紅色固體狀之化合物**1g**。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.84 (dd, 2H), 6.88 (dd, 2H), 6.54 (t, 2H), 3.35 - 3.25 (m, 4H), 1.71 - 1.61 (m, 4H), 1.58 - 1.45 (m, 4H), 1.42 - 1.12 (m, 20H), 0.93 - 0.80 (t, 6H).

實例8

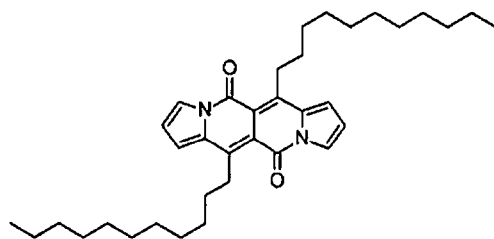
化合物(**1h (A-17)**)之合



根據針對化合物**1a**至**1e**給出之一般程序自化合物3、4-辛基-十四烷酸[1448593-51-8]、三氟乙酸酐、三氟乙酸製成化合物**1h**。反應時間：15 h。使用矽膠管柱層析來純化產物。

實例9

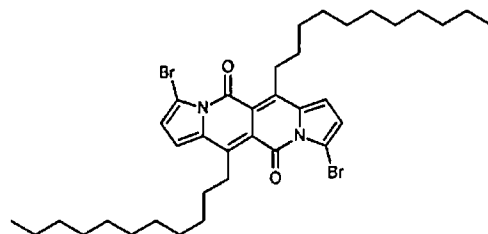
化合物(**1i (A-18)**)之合成



根據針對化合物**1a**至**1e**給出之一般程序自化合物**3**、十二烷酸、三氟乙酸酐、三氟乙酸製成化合物**1i**。反應時間：15 h。使用矽膠管柱層析來純化產物。

實例10

化合物(**5a** (**C-6**))之合成

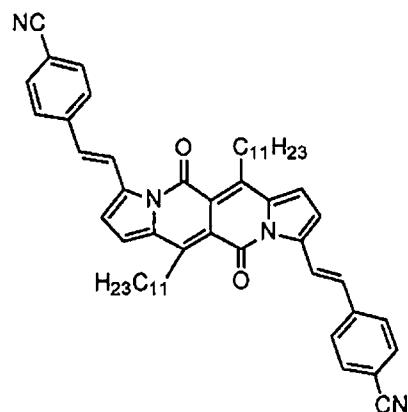


根據針對化合物**5**給出之一般程序自化合物**1i**及NBS製成化合物**5a**。使用矽膠管柱層析來純化產物。

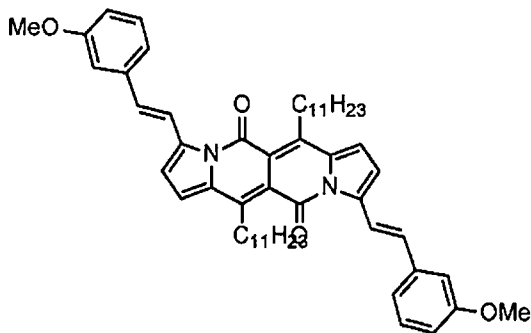
實例11

用於合成化合物**8a**及**8b**之一般程序

在含有磁性攪拌棒之Schlenck燒瓶中，置放以下各者：化合物**5a** (**C-6**) (0.1 mmol, 72.6 mg, 1.0 eq)、乙酸鈣(II)(2.2 mg, 0.01 mmol, 10 mol%)、三(鄰甲苯基)膦(6.1 mg, 0.02 mmol, 20 mol%)。抽空容器且用氬氣回填(3次)，且添加無水、經脫氣DMF (6 ml)，隨後添加氬氣化(*i*-Pr)₂NEt (Hünig's鹼) (0.1 mL)及苯乙烯(0.4 mmol, 4.0 eq)。緊密封閉容器，且再次小心地抽空且用氬氣回填(3次)。在90℃下攪拌燒瓶之內含物24 h。將所有揮發物蒸發且如下文所描述來純化產物。



3,9-雙((E)-4-氰基苯乙烯基)-6,12-二(十一烷基)-5H,11H-二吡咯 [1,2-b:1',2'-g][2,6]噻啉-5,11-二酮 (8a (A-19))。由4-氰基苯乙烯(51.7 mg, 0.4 mmol)製備。使用管柱層析(SiO₂、環己烷:二氯甲烷=1:1接著 1:2)來純化產物，且藉由向染料於少量氯仿中之熱溶液緩慢添加甲醇來再結晶。獲得呈深棕色晶體狀之化合物**8a** (44.7 mg, 56%產率)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.50 (d, 2H, *J* = 13.2 Hz), 7.63 (m, 8H), 7.06 (d, 2H, *J* = 16.4 Hz), 6.95 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 6.91 (d, 2H, *J* = 4.1 Hz), 3.25 (t, 4H, *J* = 7.7 Hz), 1.69 (m, 4H), 1.56 (m, 4H + 含H₂O之CDCl₃), 1.41 (m, 4H,) 1.30 (m, 24H + 溶劑殘餘物), 0.88 (t, 6H, *J* = 6.5 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 160.7, 143.3, 141.7, 138.9, 135.5, 132.5, 128.9, 127.1, 123.4, 119.0, 116.7, 115.8, 114.9, 110.7, 31.9, 30.7, 30.5, 30.3, 29.7, 29.7, 29.5, 29.4, 22.7, 14.1. C₅₄H₆₂N₄O₂之HRMS (EI)計算值 798.4873 [M⁺], 實驗值798.4851。



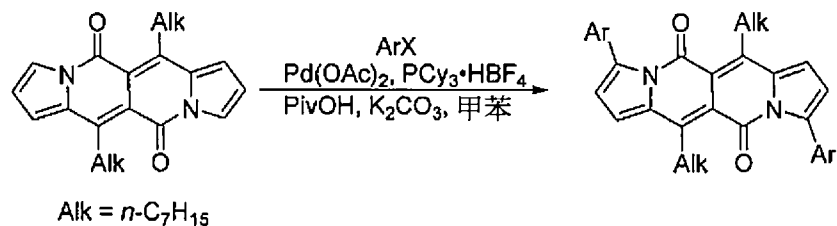
3,9-雙((E)-3-甲氧基苯乙烯基)-6,12-二(十一烷基)-5H,11H-二吡咯

[1,2-b:1',2'-g][2,6]嘧啶-5,11-二酮 (**8b** (**A-20**))。由3-甲氧基苯乙烯(53.7 mg, 0.4 mmol, 55.5 μ L)製備。使用管柱層析(SiO_2 、環己烷:二氯甲烷=3:2)來純化產物。用甲醇洗滌所獲得部分直至洗滌液為無色,以得到足夠純之化合物。獲得呈深棕色晶體狀之化合物**8b** (41.3 mg, 51%產率)。

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.35 (d, 2H, $J = 13.2$ Hz), 7.30 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz), 7.17 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz), 7.08 (t, 4H, $J = 8.7$ Hz), 6.92 (m, 4H), 7.08 (d, 2H, $J = 6.4$ Hz), 3.80 (s, 6H), 3.26 (t, 4H, $J = 6.0$ Hz), 1.70 (m, 4H), 1.55 (m, 4H), 1.40 (m, 4H), 1.28 (m, 24H + 溶劑殘餘物), 0.88 (t, 6H, $J = 5.6$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) δ 171.9, 161.3, 160.5, 143.1, 140.0, 139.2, 135.4, 131.2, 130.0, 120.8, 119.7, 116.8, 115.9, 114.3, 113.9, 112.5, 55.6, 32.3, 31.0, 30.9, 30.7, 30.1, 30.1, 29.9, 29.8, 23.1, 14.3. $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_4$ 之HRMS (EI)計算值808.5179[M^+], 實驗值808.5165。

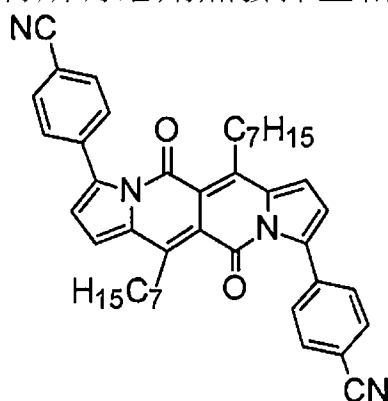
實例12

用於**DPND**與溴化芳烴之直接偶合的一般程序

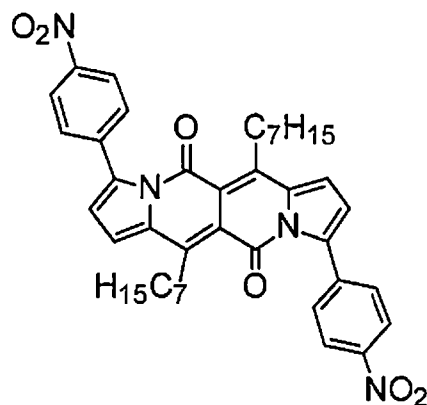


在含有磁性攪拌棒之Schlenk燒瓶中,置放以下各者:化合物**1c** (**A-3**) (0.1 mmol, 43.3 mg, 1.0 eq)、乙酸鈣(II) (1.1 mg, 0.005 mmol, 5 mol%)、 $\text{PCy}_3\cdot\text{HBF}_4$ (3.7 mg, 0.01 mmol, 10 mol%)、特戊酸(3.1 mg, 0.03 mmol, 30% mol)、 K_2CO_3 (55.2 mg, 0.4 mmol, 4.0 eq)及(若為固體)溴化芳烴(0.25 mmol, 2.5 eq)。抽空容器且用氬氣回填(3次)。若溴化

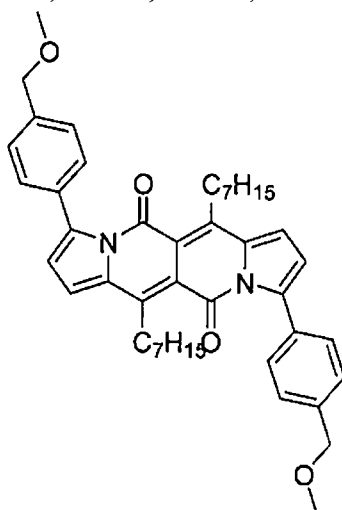
芳烴(0.25 mmol, 2.5 eq)為液體，則接下來使用注射器接著添加溴化芳烴，隨後添加無水、經脫氣甲苯(3 mL)。緊密封閉容器，且再次小心地抽空且用氬氣回填(3次)。通常在120°C下攪拌燒瓶之內含物24 h至72 h。在所指示時間之後，使燒瓶冷卻至室溫，且用二氯甲烷(3×25 mL)萃取三次，接著經硫酸鎂乾燥。將所有溶劑蒸發掉且藉由管柱層析純化殘餘物。



4,4'-(6,12-二庚基-5,11-二側氧基-5*H*,11*H*-二吡咯[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]噻啉-3,9-二基)二苯甲腈 (9a (A-21))。使用4-溴氰基苯(45.5 mg, 0.25 mmol)製備。使用管柱層析(SiO_2 、正己烷:二氯甲烷=1:3)來純化產物，且藉由向染料於少量氯仿中之熱溶液緩慢添加甲醇來再結晶。獲得呈深棕色晶體狀之化合物(47.8 mg, 64%產率)。 $R_f = 0.42$ (SiO_2 、正己烷/DCM=1:3)。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.68 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 7.56 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 6.92 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 6.59 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 3.20-3.17 (m, 4H), 1.71-1.67 (m, 4H), 1.50-1.44 (m, 4H), 1.37-1.29 (m, 12H), 0.88 (t, 6H, $J = 6.5$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 159.4, 144.2, 137.9, 137.3, 136.0, 131.4, 129.2, 119.5, 118.9, 116.0, 115.9, 111.2, 31.8, 30.5, 30.4, 30.1, 29.1, 22.7, 14.1. $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_2$ 之HRMS (ESI)計算值635.3386 $[\text{M}+\text{H}^+]$ ，實驗值635.3383。



6,12-二庚基-3,9-雙(4-硝基苯基)-5H,11H-二吡咯[1,2-b:1',2'-g][2,6] 啉啉-5,11-二酮 (9b (A-22))。使用4-溴硝基苯(43.3 mg, 0.25 mmol)製備。使用管柱層析(SiO₂、環己烷:二氯甲烷=1:1)來純化產物，且自甲苯來再結晶。獲得呈深棕色晶體狀之化合物(42.2 mg, 62%產率)。R_f = 0.30 (SiO₂、環己烷/DCM=1:1)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.26 (d, 4H, *J* = 8.5 Hz), 7.62 (d, 4H, *J* = 7.2 Hz), 6.94 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 6.64 (d, 2H, *J* = 3.5 Hz), 3.22-3.20 (m, 4H), 1.68-1.62 (m, 4H), 1.50-1.44 (m, 4H), 1.37-1.25 (m, 12H), 0.87 (t, 6H, *J* = 6.5 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 159.3, 147.0, 144.4, 139.2, 137.5, 136.2, 129.3, 123.0, 119.8, 116.1, 116.1, 31.8, 30.6, 30.4, 30.1, 29.1, 22.7, 14.1.

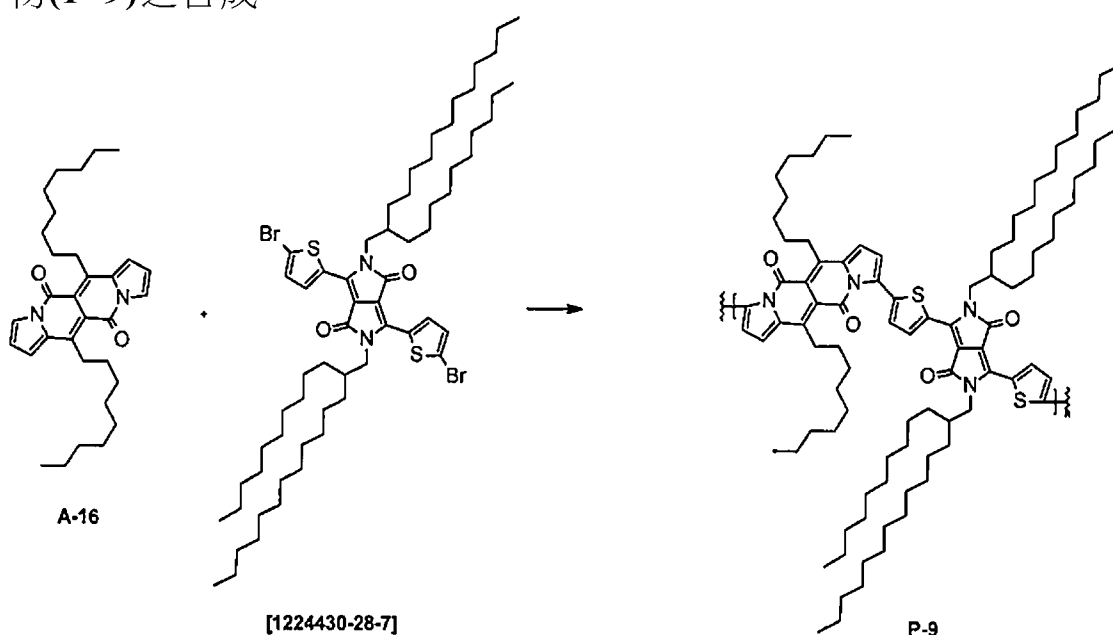


6,12-二庚基-3,9-雙(4-(甲氧基甲基)苯基)-5H,11H-二吡咯[1,2-b:1',2'-g][2,6] 啉啉-5,11-二酮 (9c (A-23))。由1-溴-4-(甲氧基甲基)苯

(43.3 mg, 0.25 mmol, 36.0 μ L)來製備。使用兩次管柱層析(SiO_2 、二氯甲烷)來純化產物。獲得呈深棕色晶體狀之具有銅光澤之化合物(14.8 mg, 22%產率)。 $R_f = 0.32$ (SiO_2 , DCM, 1:1). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.47 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz), 7.36 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz), 6.85 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 6.50 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 4.52 (s, 4H), 3.45 (s, 6H), 3.21-3.18 (m, 4H), 1.69-1.63 (m, 4H), 1.49-1.43 (m, 4H) 1.37-1.25 (m, 12H), 0.88 (t, 6H, $J = 6.5$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 159.7, 143.3, 139.8, 137.9, 135.3, 132.3, 128.7, 126.9, 118.2, 115.8, 115.5, 74.5, 58.3, 31.8, 30.5, 30.2, 29.7, 29.2, 22.7, 14.1. $\text{C}_{44}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_4$ 之HRMS (ESI)計算值 673.4005 $[\text{M}+\text{H}^+]$, 實驗值673.3992。

實例13

聚合物(P-9)之合成



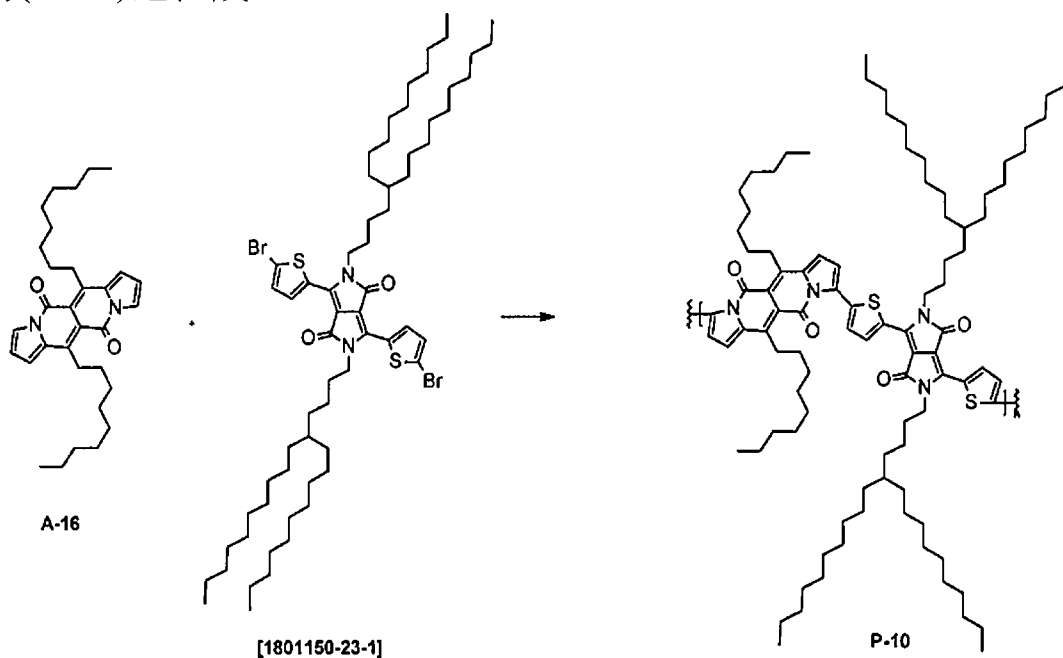
將化合物A-16 (100.0 mg, 0.205 mmol)、DPP [1224430-28-7] (231.5 mg, 0.205 mmol)、特戊酸(20.1 mg, 0.205 mmol)、 K_2CO_3 (113.1 mg, 0.818 mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (2.3 mg, 0.01 mmol, 5 mol%)及 $\text{PCy}_3 \cdot \text{HBF}_4$ (7.5 mg, 0.02 mol, 10 mol%)置放於Schlenk燒瓶中。抽空容

第 78 頁(發明說明書)

器且用氮氣回填(3次)，且經由注射器添加無水、經脫氣甲苯。封閉 Schlenk 燒瓶且在 120°C 下攪拌 48 h。使反應混合物冷卻至室溫且倒入至 MeOH (150mL) 中。在過濾之後，對所得固體進行莎列特式萃取(Soxhlet extraction) (連續地用庚烷及甲苯)。自甲苯部分移除溶劑得到淡藍色聚合物。粗聚合物之 HT-GPC： $M_n = 29,446 \text{ Da}$ ； $M_w = 77,720 \text{ Da}$ ； $PD = 2.64$ 。聚合物之 UV-Vis 光譜以甲苯記錄，該 UV-Vis 光譜展示在 866 nm 處具有 $\lambda_{\max}$ 之 NIR 中之強吸收。

實例 14

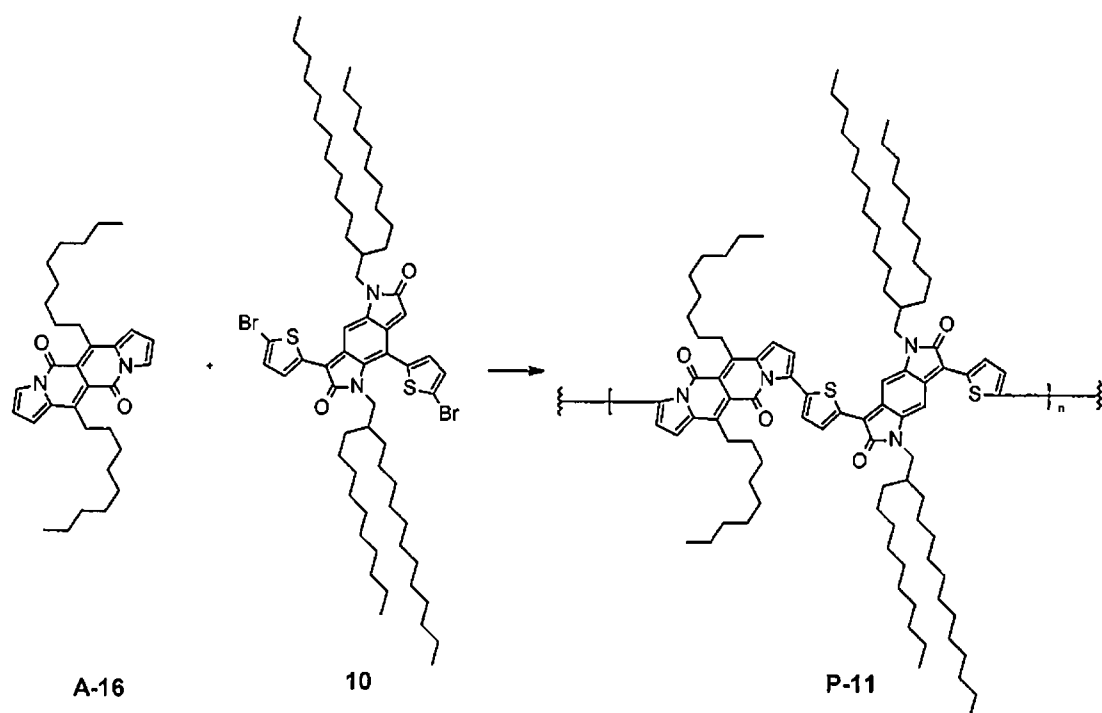
聚合物(P-10)之合成



根據針對聚合物 P9 給出之程序自化合物 A-16 及 DPP [1801150-23-1] 製成聚合物 P10。 $M_n = 19,717 \text{ Da}$ ； $M_w = 58,259 \text{ Da}$ ； $PD = 2.96$ 。

實例 15

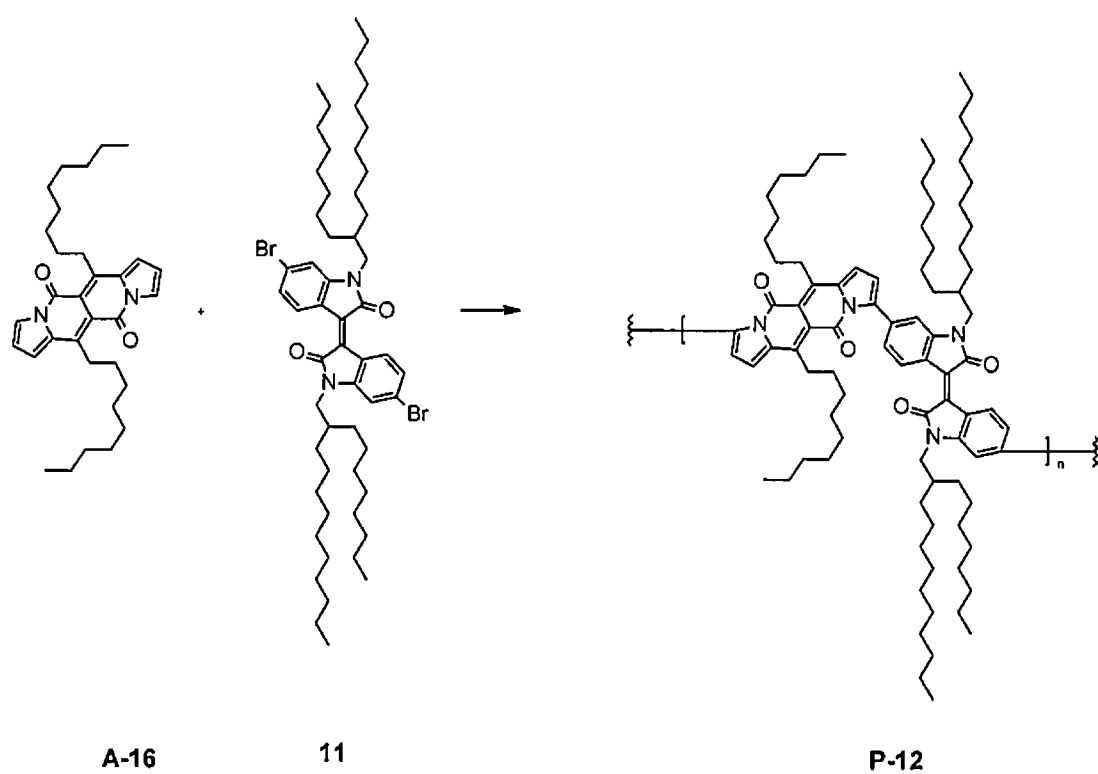
聚合物(P-11)之合成



根據針對聚合物**P9**給出之程序自化合物**A-16**及化合物**10**製成聚合物**P11**。 $M_n = 7,265 \text{ Da}$ ； $M_w = 15,068 \text{ Da}$ ； $PD = 2.07$ 。

實例16

聚合物(**P-12**)之合成



根據針對聚合物**P9**給出之程序自化合物**A-16**及化合物**11**製成聚合物

P12。 $M_n = 8,577 \text{ Da}$ ； $M_w = 21,864 \text{ Da}$ ； $PD = 2.55$ 。

應用實例A1

基於聚合物**P9**之有機場效應電晶體(**OFET**)之製造及電特徵

製備背接觸式頂部閘極**FET**

使化合物以0.75 wt%之濃度溶解在氯苯中，且隨後旋塗(1200 rpm、15 s)至具有經微影預圖案化之金觸點之PET-基板上，從而充當FET之源極觸點及汲極觸點。在塗佈完成之後，立即將各別基板轉移至預加熱之加熱板上且在90℃下加熱30s。接下來，將由Cytop CTL-809 M組成之閘極介電層旋塗於有機半導體之頂部上(1200 rpm，30 s)。在旋塗之後，再次將基板轉移至加熱板且在90℃下另外退火30 Min。藉由表面輪廓儀量測，介電層之厚度為620 nm。最後，藉由真空蒸發沈積70 nm厚之遮蔽罩圖案化之銀閘極電極以使BCTG組態中之FET完善。

電特徵

自飽和區域中之轉移特性曲線(實心灰色曲線)之根表示來計算遷移率 μ 。自圖1中之黑色點線判定斜率 m 。圖1中之黑點線擬合至汲極電流 I_D 之平方根表示之區域，以便獲得與根表示之線性斜率的良好相關性。

可自圖1中之黑色點線與X軸部分(V_{GS})之交叉處獲得臨限電壓 U_{Th} 。

為計算OFET之電特性，採用以下方程式：

$$\mu = \frac{m^2 * 2L}{C_G * W} \quad C_G = \epsilon_0 * \epsilon_r \frac{1}{d} \quad U_{Th} = -1 * \frac{m}{b} \quad ON/OFF = \frac{I_D \max}{I_D \min}$$

其中 ϵ_0 為 $8.85 \times 10^{-12} \text{ As/Vm}$ 之真空電容率。 ϵ_r =Cytop之2.1且 d 為介電質之厚度。寬長比 W/L 為25。

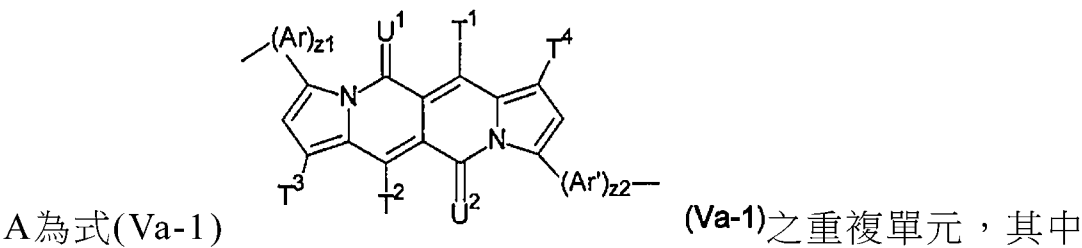
已針對各別聚合物自27 TFT之平均值計算以下遷移率、臨限電壓及開/關比率：

化合物	場效遷移率 μ [cm ² /Vs]	臨限電壓U _{TH} [V]	開/關比率
P9	0.013	-7.5	2E4

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種聚合物，其包含式 $\text{*}\text{---}\text{A}\text{---}\text{*}$ 之重複單元及重複單元 $\text{*}\text{---}\text{COM}^1\text{---}\text{*}$ ，其中

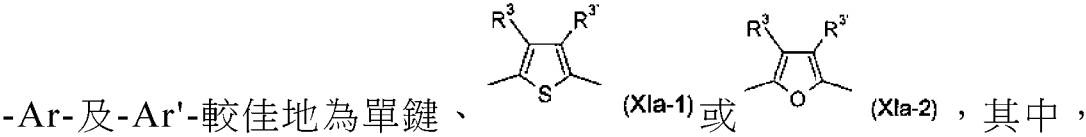


z^1 及 z^2 彼此獨立地為0或1，

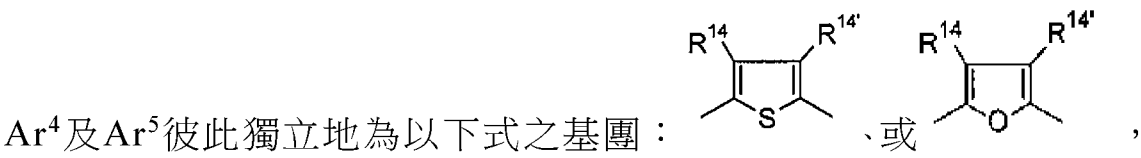
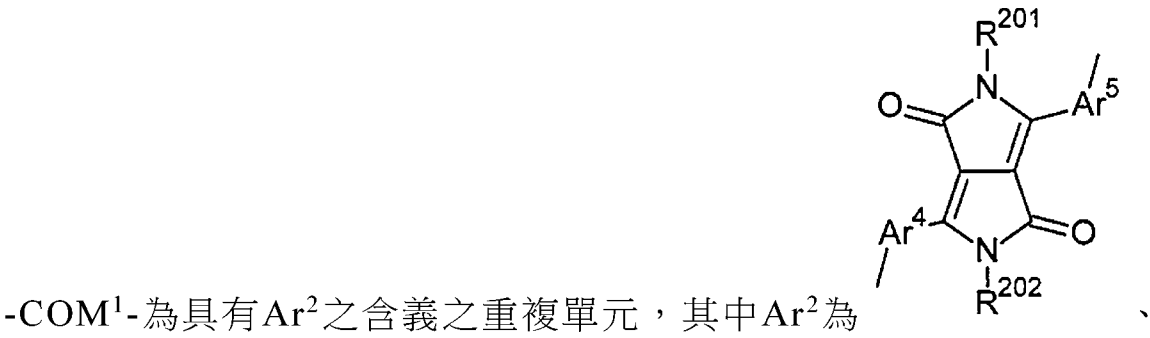
U^1 及 U^2 為O，

T^1 及 T^2 為H或可視情況間雜有-O-或-S-之 C_1 - C_{38} 烷基，

T^3 及 T^4 為H或可視情況間雜有-O-或-S-之 C_1 - C_{38} 烷基，



R^3 及 $R^{3'}$ 彼此獨立地為氫或 C_1 - C_{25} 烷基，且



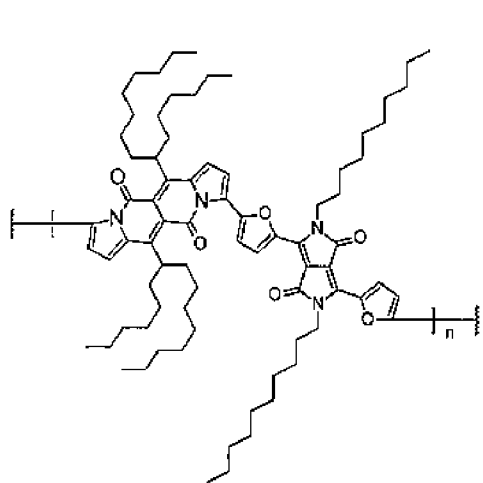
R^{14} 及 $R^{14'}$ 彼此獨立地為H或 C_1 - C_{25} 烷基，

R^{201} 及 R^{202} 彼此獨立地為H、可視情況間雜有-O-或-S-之 C_1 - C_{100} 烷

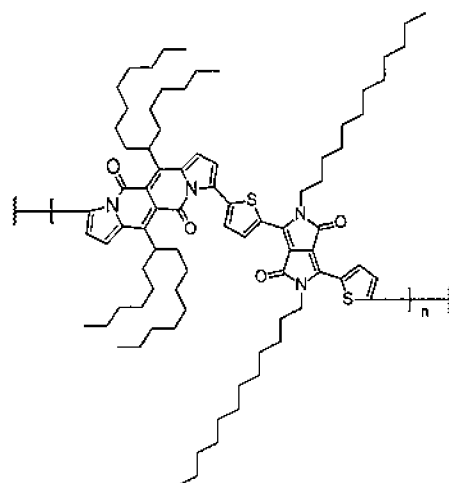
基。

【請求項2】

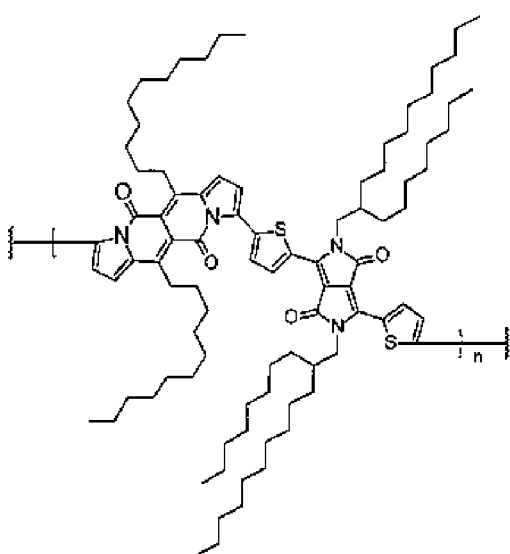
如請求項1之聚合物，其為以下式之聚合物：



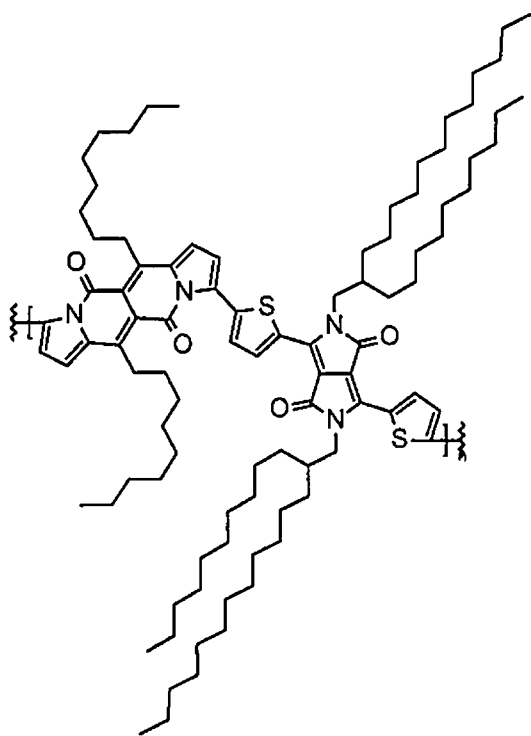
(P-1) 、



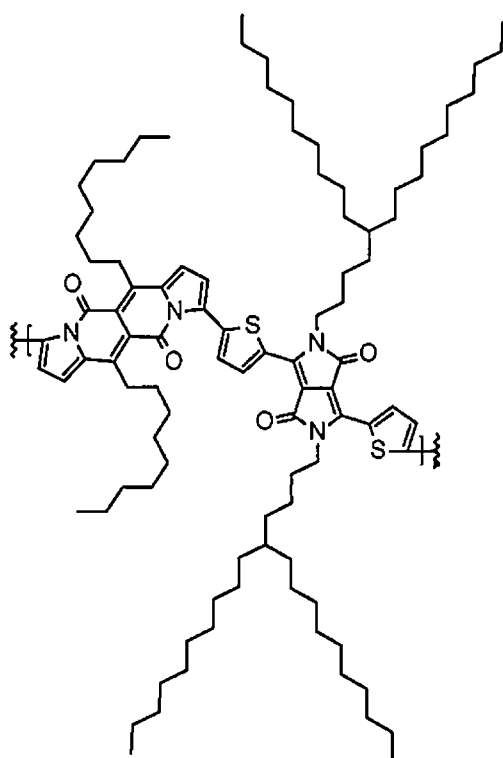
(P-4) 、



(P-5) 、



(P-9) 或



(P-10) 。

【請求項3】

一種有機半導體材料、層或組件，其包含如請求項1或2之聚合物。

【請求項4】

一種半導體器件，其包含如請求項1或2之聚合物及/或如請求項3之

有機半導體材料、層或組件。

【請求項5】

如請求項4之半導體器件，其為有機光伏打器件、光電二極體或有機場效電晶體。

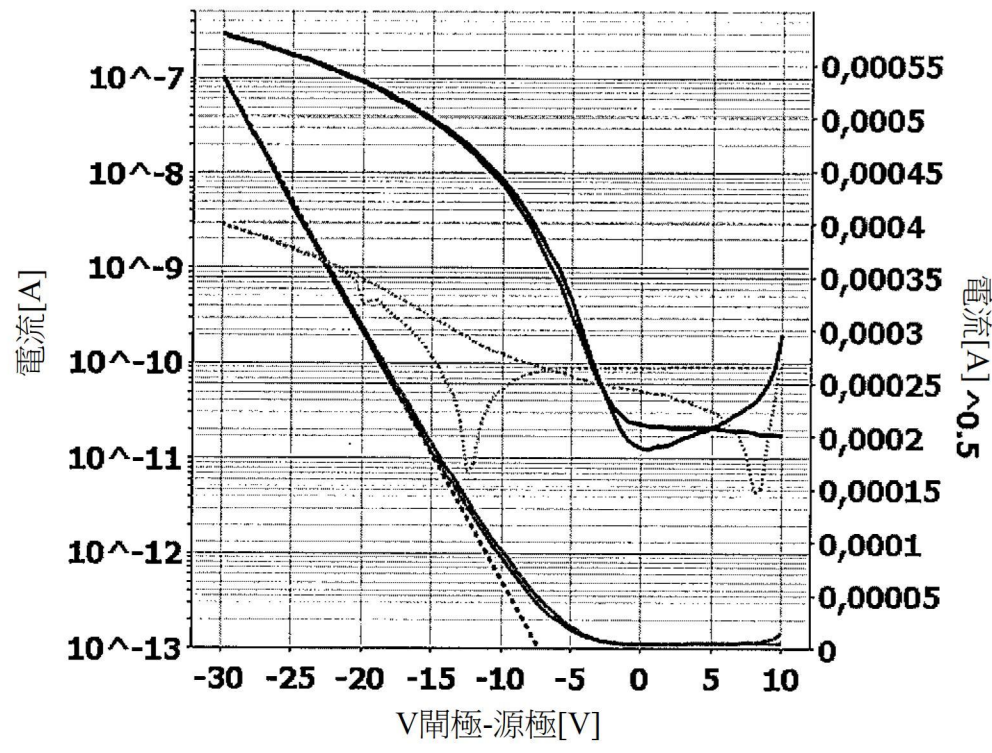
【請求項6】

一種用於製備有機半導體器件之方法，該方法包含將如請求項1或2之聚合物於有機溶劑中之溶液及/或分散液施用至適合之基板及移除該溶劑。

【請求項7】

一種將如請求項1或2之聚合物及/或如請求項3之有機半導體材料、層或組件在PV器件、光電二極體中作為IR吸收器或有機場效電晶體之用途。

【發明圖式】



【圖1】