

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-533977
(P2024-533977A)

(43)公表日 令和6年9月18日(2024.9.18)

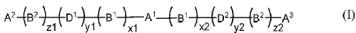
(51)国際特許分類		F I	テーマコード (参考)	
C 0 7 D	519/00 (2006.01)	C 0 7 D	519/00	C S P 3 K 1 0 7
H 1 0 K	30/60 (2023.01)	H 1 0 K	30/60	4 J 0 3 2
H 1 0 K	30/30 (2023.01)	H 1 0 K	30/30	5 F 1 4 9
C 0 8 G	61/12 (2006.01)	C 0 8 G	61/12	
H 1 0 K	85/60 (2023.01)	H 1 0 K	85/60	
		審査請求 未請求	予備審査請求 未請求	(全105頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-506930(P2024-506930)	(71)出願人	000002093	
(86)(22)出願日	令和4年8月5日(2022.8.5)		住友化学株式会社	
(85)翻訳文提出日	令和6年2月5日(2024.2.5)		東京都中央区日本橋二丁目7番1号	
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/072160	(74)代理人	100114188	
(87)国際公開番号	WO2023/012363		弁理士 小野 誠	
(87)国際公開日	令和5年2月9日(2023.2.9)	(74)代理人	100119253	
(31)優先権主張番号	2111398.0		弁理士 金山 賢教	
(32)優先日	令和3年8月6日(2021.8.6)	(74)代理人	100124855	
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 坪倉 道明	
	英国(GB)	(74)代理人	100129713	
(31)優先権主張番号	2204177.6		弁理士 重森 一輝	
(32)優先日	令和4年3月24日(2022.3.24)	(74)代理人	100137213	
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 安藤 健司	
	英国(GB)	(74)代理人	100183519	
(31)優先権主張番号	2204179.2		弁理士 櫻田 芳恵	
		最終頁に続く	最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 オプトエレクトロニクス用のA－D－A’－D－Aタイプの光活性非フラーレン受容体

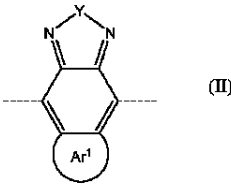
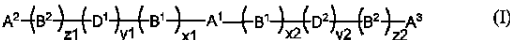
(57)【要約】

式（I）の化合物であって、D¹及びD²は電子供与性基であり、A²及びA³は電子受容性基であり、B¹及びB²は架橋基であり、x¹及びx²は0、1、2、又は3であり、y¹及びy²は少なくとも1であり、z¹及びz²は0、1、2、又は3であり、A¹は式（II）の基であり、式中、Ar¹は芳香族基又はヘテロ芳香族基であり、YはO、S、NR⁴、又はR¹－C＝C－R¹であり、式中、R¹は各出現時に独立してH又は置換基であり、式中、2つの置換基R¹が結合して単環式環又は多環式環を形成してもよく、R⁴はH又は置換基である、化合物。前記化合物は、有機光検出器中で電子供与性材料と共に電子受容性材料として使用され得る。

【化1】



【化2】

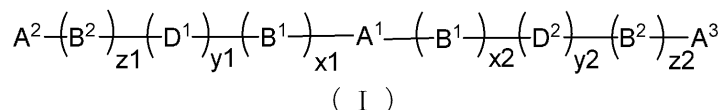


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) の化合物であって、

【化 1】



式中、

D¹ 及び D² は、各出現時に独立して、電子供与性基であり、

10

A² 及び A³ は、各々独立して電子受容性基であり、

B¹ 及び B² は、各出現時に独立して架橋基であり、

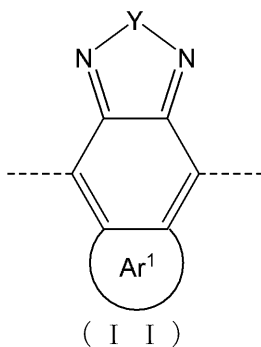
x¹ 及び x² は、各々独立して、0、1、2、又は3であり、

y¹ 及び y² は各々独立して少なくとも1であり、

z¹ 及び z² は各々独立して0、1、2、又は3であり、

A¹ は式 (II) の基であり、

【化 2】



20

式中、

Ar¹ は芳香族基又はヘテロ芳香族基であり、

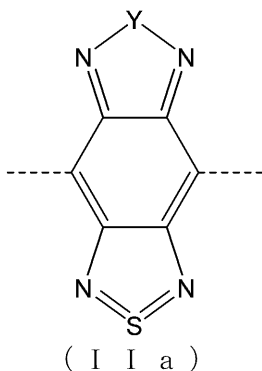
30

Y は、O、S、NR⁴ 又は R¹-C=C-R¹ であり、式中、R¹ は各出現時に独立して H 又は置換基であり、2つの置換基 R¹ が結合して単環式環又は多環式環を形成してもよく、R⁴ は H 又は置換基である、化合物。

【請求項 2】

前記式 (II) の基が、式 (IIa) を有する、請求項 1 に記載の化合物。

【化 3】



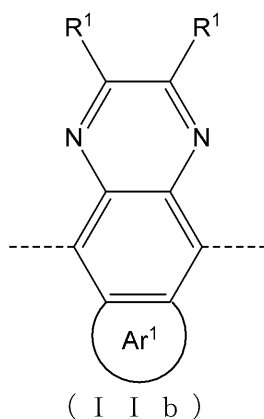
40

【請求項 3】

前記式 (II) の基が、式 (IIb) を有する、請求項 1 に記載の化合物。

50

【化 4】



10

【請求項 4】

2つの R^1 基が結合していない、請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 5】

各 R^1 が、H、F、CN、 NO_2 、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、CO、COO、 NR^4 、 PR^4 、又は $Si(R^3)_2$ で置き換えられてもよく、1つ以上のH原子がFで置き換えられてもよい $C_{1\sim 20}$ アルキル、及び非置換であってもよく、又は1つ以上の置換基で置換されていてもよいアリール又はヘテロアリールから独立して選択され、式中、 R^3 及び R^4 は、各々独立してH又は置換基である、請求項 4 に記載の化合物。

20

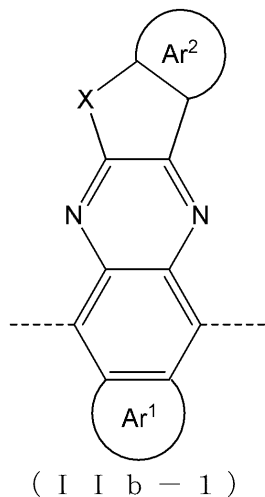
【請求項 6】

2つの R^1 基が結合している、請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 7】

前記式 (I I b) の化合物が、式 (I I b - 1) 又は (I I b - 2) を有し、

【化 5】

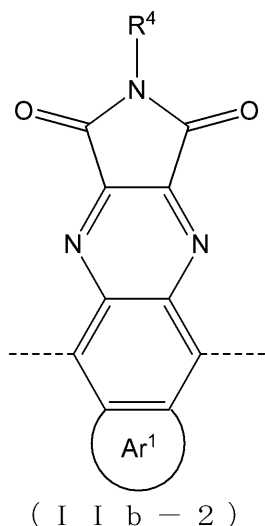


30

40

50

【化 6】



10

式中、

Ar^2 は、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されている芳香族又はヘテロ芳香族基であり、

X は、 O 、 S 、 SO_2 、 NR^4 、 PR^4 、 $C(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_2C=O$ 、 $C=S$ 、及び $C=C(R^5)_2$ から選択され、 R^3 及び R^4 は、各出現時に独立して、 H 及び置換基から選択され、 R^5 は各出現時に独立して電子求引性基である、請求項 6 に記載の化合物。

20

【請求項 8】

Ar^2 が、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されているベンゼンである、請求項 7 に記載の化合物。

【請求項 9】

x_1 及び x_2 のうち少なくとも 1 つが少なくとも 1 であり、 B^1 は各出現時に独立して、それぞれが非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されているビニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、アリーレンビニレン及びヘテロアリーレンビニレンから選択される、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の化合物。

30

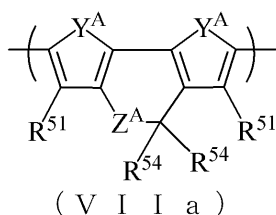
【請求項 10】

z_1 及び z_2 のうち少なくとも 1 つが少なくとも 1 であり、 B^2 は各出現時に独立して、それぞれが非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されているビニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、アリーレンビニレン及びヘテロアリーレンビニレンから選択される、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 11】

D_1 及び D_2 が、各々独立して式 (V I I a) ～ (V I I p) の単位から選択され、

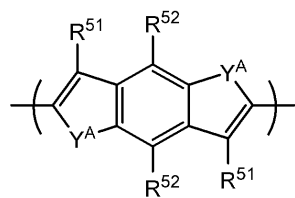
【化 7】



40

50

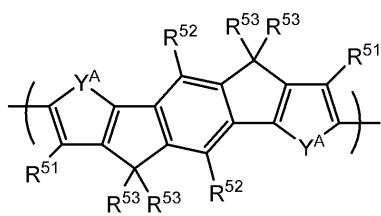
【化 8】



(V I I b)

【化 9】

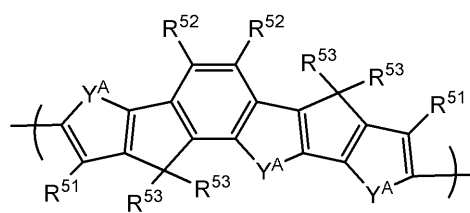
10



(V I I c)

【化 1 0】

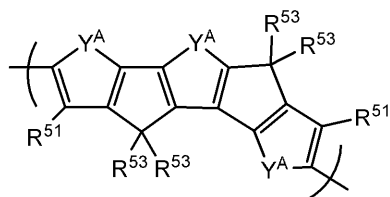
20



(V I I d)

【化 1 1】

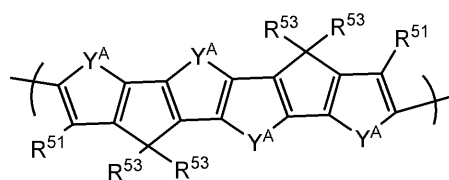
30



(V I I e)

【化 1 2】

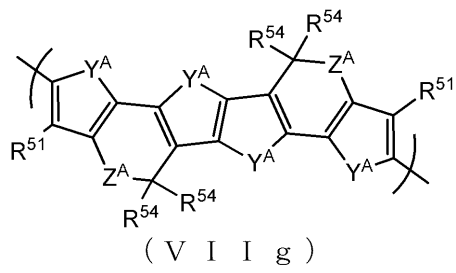
40



(V I I f)

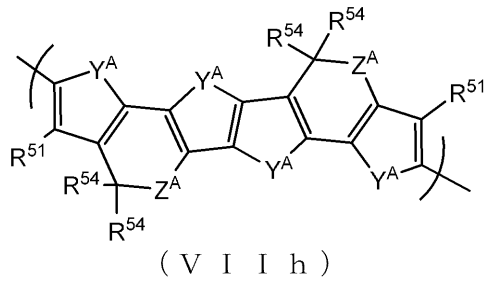
50

【化 1 3】



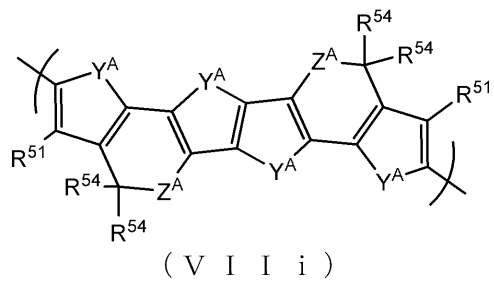
10

【化 1 4】



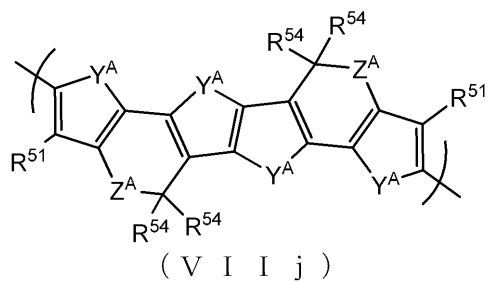
20

【化 1 5】

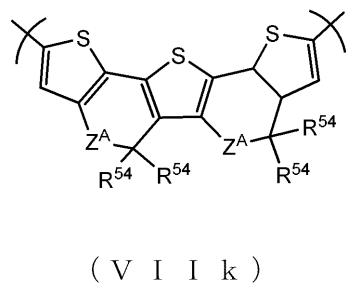


30

【化 1 6】



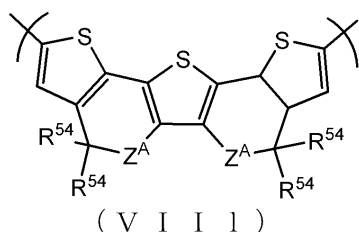
【化 1 7】



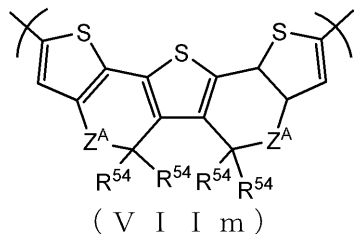
40

50

【化 1 8】

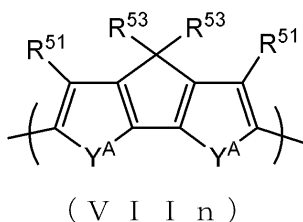


【化 1 9】



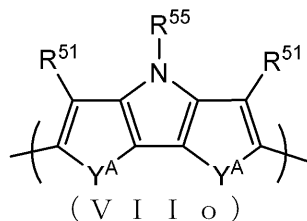
10

【化 2 0】



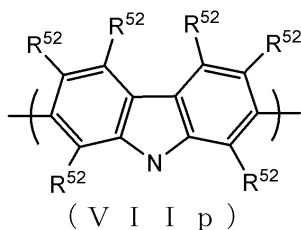
20

【化 2 1】



30

【化 2 2】



40

式中、 Y^A は各出現時に独立して O、S、又は NR^{55} であり、 Z^A は各出現時に O、S、 NR^{55} 、又は $C(R^{54})_2$ であり、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{54} 、及び R^{55} は各出現時に独立して H 又は置換基であり、 R^{53} は各出現時に独立して置換基である、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 1 2】

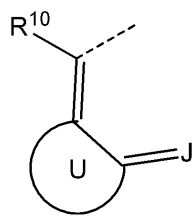
A^2 及び A^3 のうち少なくとも 1 つが非芳香族炭素－炭素二重結合を含み、前記炭素－炭素二重結合の炭素原子が、 D^1 若しくは D^2 に、又は存在する場合は B^2 に直接結合している、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 1 3】

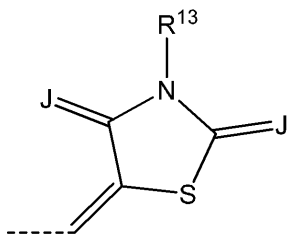
A^2 及び A^3 が、各々独立して式 (III a)～(III q) の基から選択され、

50

【化 2 3】

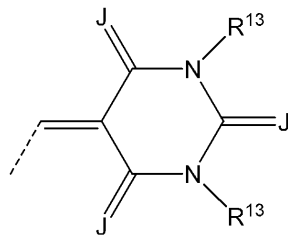
(I I
I a)

【化 2 4】

(I I
I b)

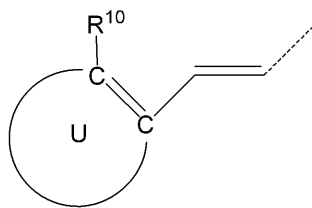
10

【化 2 5】

(I
I I
c)

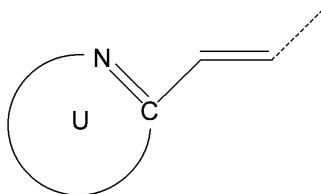
20

【化 2 6】

(I I
I d)

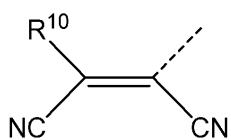
30

【化 2 7】

(I
I I
e)

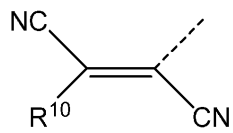
40

【化 2 8】

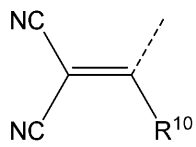
(I I
I f)

50

【化 2 9】

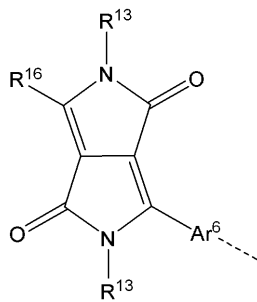
(I
I I
g)

【化 3 0】

(I I
I h)

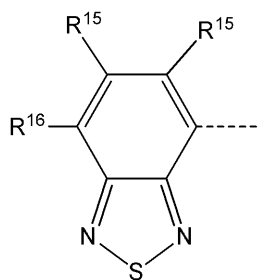
10

【化 3 1】

(I I
I i)

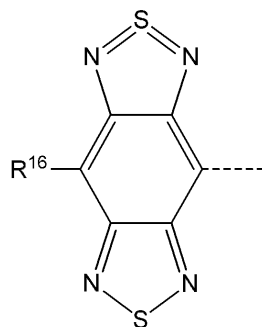
20

【化 3 2】

(I
I I
j)

30

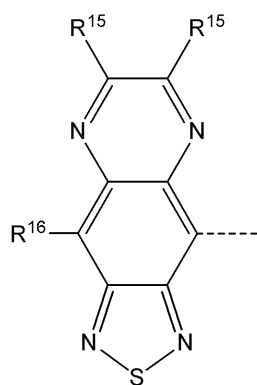
【化 3 3】

(I I
I k)

40

50

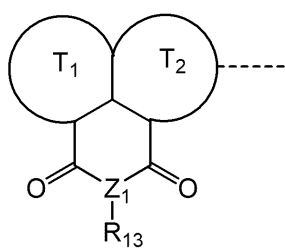
【化 3 4】



(I
I I
I)

10

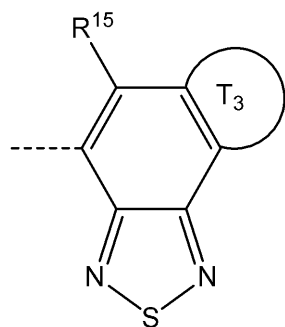
【化 3 5】



(I I
I m)

20

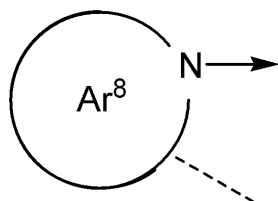
【化 3 6】



(I
I I
n)

30

【化 3 7】

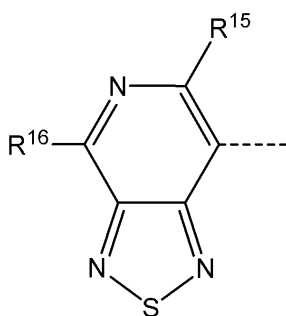


(I I
I o)

40

50

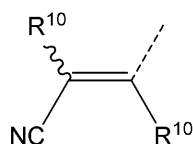
【化 3 8】



(I
I I
p)

10

【化 3 9】



(I I
I q)

式中、

U は、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されており、1 つ以上の更なる環に縮合され得る 5 又は 6 員環であり、

20

R¹⁰ は H 又は置換基であり、

J は O 又は S であり、

R¹³ は各出現時に置換基であり、

R¹⁵ は各出現時に独立して H 又は置換基であり、

R¹⁶ は置換基であり、

Ar⁶ は、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されている 5 員のヘテロ芳香族基であり、

T¹、T²、及び T³ は、各々独立して、1 つ以上の更なる環に縮合され得るアリール又はヘテロアリール環を表し、T¹、T²、及び T³ のそれぞれは独立して非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換され、

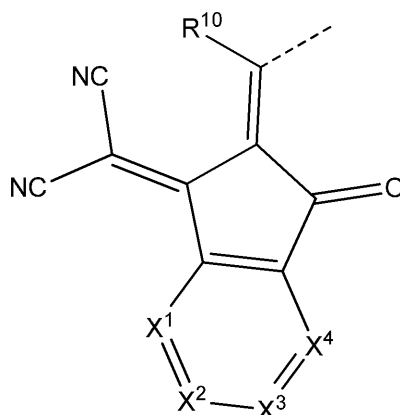
30

Ar⁸ は、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されており、且つ B² の芳香族 C 原子及び B² のホウ素置換基に結合した縮合ヘテロ芳香族基である、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 1 4】

少なくとも 1 つの A が式 (I I I a - 1) の基であり、

【化 4 0】



(I I I a - 1)

40

50

式中、

各 $X^1 \sim X^4$ は、独立して、 CR^{12} 又は N であり、式中、 R^{12} は各出現時において H であるか、又は $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル及び電子求引性基から選択される置換基である、請求項 13 に記載の化合物。

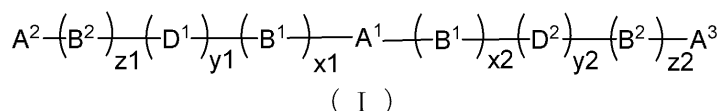
【請求項 15】

前記ポリマーが 900 nm を超える吸収ピークを有する、請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 16】

式 (I) の化合物であって、

【化 4 1】



10

式中、

A^1 は電子受容性基であり、

D^1 及び D^2 は、各出現時に独立して、電子供与性基であり、

A^1 、 A^2 、及び A^3 は、各々独立して電子受容性基であり、

B^1 及び B^2 は、各出現時に独立して架橋基であり、

x_1 及び x_2 は、各々独立して、0、1、2、又は 3 であり、

20

y_1 及び y_2 は各々独立して少なくとも 1 であり、

z_1 及び z_2 は各々独立して 0、1、2、又は 3 であり、

(i) ～ (iv) :

(v) $(D^1)_{y1}$ と $(D^2)_{y2}$ とが異なる、

(vi) A^2 と A^3 とが異なる、

(vii) $(B^1)_{x1}$ と $(B^1)_{x2}$ とが異なる、及び

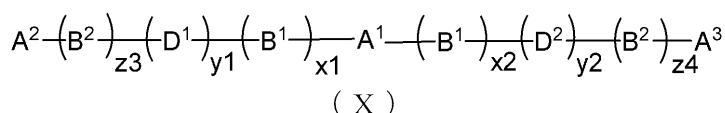
(viii) $(B^2)_{z1}$ と $(B^2)_{z2}$ とが異なるのうち少なくとも 1 つが該当する

、化合物。

【請求項 17】

式 (X) の化合物であって、

【化 4 2】



30

式中、

A^1 、 A^2 、及び A^3 は、各々独立して電子受容性基であり、

D^1 及び D^2 は、各出現時に独立して、電子供与性基であり、

B^1 及び B^2 は各出現時に独立して架橋基であり、

x_1 及び x_2 は、各々独立して、0、1、2、又は 3 であり、

40

y_1 及び y_2 は各々独立して少なくとも 1 であり、

z^3 及び z^4 は、各々独立して、0、1、2、又は 3 であるが、但し、 z^3 及び z^4 のうち少なくとも 1 つが少なくとも 1 であることを条件とする、化合物。

【請求項 18】

電子供与性材料及び電子受容性材料を含む組成物であって、前記電子受容性材料が、請求項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載の化合物である、組成物。

【請求項 19】

請求項 1 ～ 18 のいずれか一項に記載の化合物又は組成物を含む活性層を含む、有機電子デバイス。

【請求項 20】

50

前記有機電子デバイスは、アノードとカソードとの間に配置されたバルクヘテロ接合層を含む有機光応答性デバイスであり、前記バルクヘテロ接合層は、請求項 18 に記載の組成物を含む、請求項 19 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 21】

前記有機光応答性デバイスは、有機光検出器である、請求項 20 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 22】

光源と、請求項 21 に記載の有機光検出器とを含む光センサであって、前記光センサは、前記光源から放出された光を検出するように構成されている、光センサ。

【請求項 23】

前記光源が、900 nm を超えるピーク波長を有する光を放出する、請求項 22 に記載の光センサ。

【請求項 24】

1 つ以上の溶媒中に溶解又は分散された請求項 1 ～ 18 のいずれか一項に記載の化合物又は組成物を含む、配合物。

【請求項 25】

前記活性層の形成が、表面上への請求項 24 に記載の配合物の堆積と、前記 1 つ以上の溶媒の蒸発と、を含む、請求項 19 ～ 21 のいずれか一項に記載の有機電子デバイスを形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本開示の実施形態は、電子受容性化合物に関し、より具体的には、限定するものではないが、電子受容性単位及び電子供与性単位を含有する化合物に関し、該化合物は光応答性デバイスにおける電子受容性材料としての使用に好適である。

【0002】

電子受容性非フラレン化合物は既知である。

【0003】

Yoon et al, “Effects of Electron Donating and Electron-Accepting Substitution on Photovoltaic Performance in Benzothiadiazole-Based A-D-A'-D-A-Type Small-Molecule Acceptor Solar Cells” ACS Appl. Energy Mater. 2020, 3, 12, 12327-12337 は、太陽電池用の A-D-A'-D-A-タイプ受容体を開示している。

【0004】

Gao et al, “Non-fullerene acceptors with nitrogen-containing six-membered heterocycle cores for the applications in organic solar cells” Solar Energy Materials and Solar Cells 225, 2021, 111046 は、コアとしてピラジン又はピリダジンを備える非フラレン受容体を開示している。

【0005】

Wang et al, “Near-infrared absorbing non-fullerene acceptors with unfused D-A-D core for efficient organic solar cells” Organic Electronics 92, 2021, 106131 は、A 部分として 3-ビス(4-(2-エチルヘキシル)-チオフエン-2-イル)-5,7-ビス(2-エチルヘキシル)ベンゾ-[1,2:4,5-c']-ジチオフエン-4,8-ジオン(BD)単位、及び D 部分として 4,4-ジアルキル-4H-シクロペンタ[2,1-b:3

10

20

30

40

50

、4-b'] ジチオフエン (CPDT) 単位を用いる D-A-D コアを開示している。

【0006】

中国特許第110379926号明細書は、ベンゾジチアゾール近赤外線レセプターに基づく有機太陽電池を開示している。

【0007】

中国特許第112608333号明細書は、ビスチアジアゾールカルバゾール誘導体に基づく小分子を開示している。

【0008】

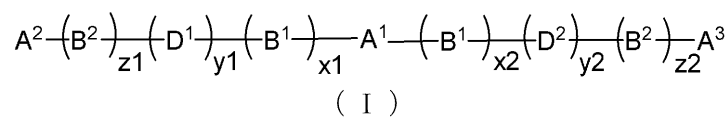
中国特許第112259687号明細書は、三元フラーレン有機太陽電池を開示している。

【発明の概要】

【0009】

いくつかの実施形態では、本開示は、式 (I) の化合物を提供し、

【化1】



式中、

D¹ 及び D² は、各出現時に独立して、電子供与性基であり、

A² 及び A³ は、各々独立して電子受容性基であり、

B¹ 及び B² は、各出現時に独立して架橋基であり、

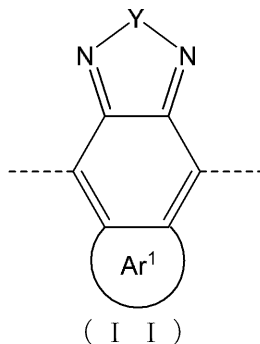
x₁ 及び x₂ は、各々独立して、0、1、2、又は3であり、

y₁ 及び y₂ は各々独立して少なくとも1であり、

z₁ 及び z₂ は各々独立して0、1、2、又は3であり、

A¹ は式 (II) の基であり、

【化2】



式中、

Ar¹ は芳香族基又はヘテロ芳香族基であり、

Y は、O、S、NR⁴ 又は R¹-C=C-R¹ であり、式中、R¹ は各出現時に独立して H 又は置換基であり、2つの置換基 R¹ が結合して単環式環又は多環式環を形成してもよく、R⁴ は H 又は置換基である。

【0010】

任意選択的に、式 (II) の基は、式 (IIa) を有する。

10

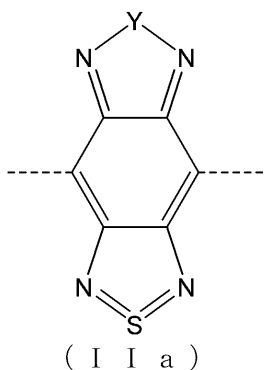
20

30

40

50

【化 3】

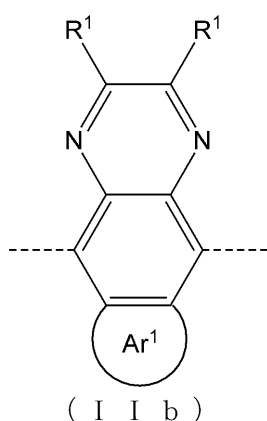


10

【0011】

任意選択的に、式 (I I) の基は、式 (I I b) を有する。

【化 4】



20

【0012】

いくつかの実施形態では、2つの R^1 基は結合していない。これらの実施形態によれば、任意選択的に、各 R^1 は、H、F、CN、 NO_2 、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、CO、COO、 NR^4 、 PR^4 、又は $Si(R^3)_2$ で置き換えられていてもよく、1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい $C_{1\sim 20}$ アルキル、及び非置換であってもよく、又は1つ以上の置換基で置換されていてもよいアリール又はヘテロアリールから独立して選択され、式中、 R^3 および R^4 は、各々独立してH又は置換基である。

30

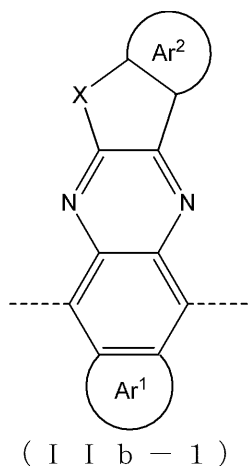
【0013】

いくつかの実施形態では、2つの R^1 基は結合している。これらの実施形態によれば、任意選択的に、式 (I I b) の化合物は式 (I I b - 1) 又は (I I b - 2) を有し、

40

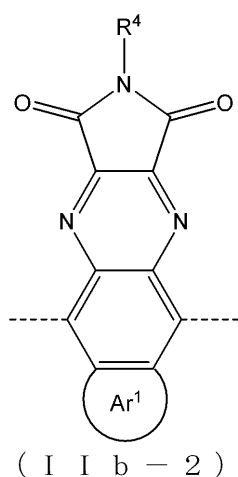
50

【化 5】



10

【化 6】



20

式中、

Ar^2 は、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されている芳香族又はヘテロ芳香族基であり、

30

X は、 O 、 S 、 SO_2 、 NR^4 、 PR^4 、 $C(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_2C=O$ 、 $C=S$ 、及び $C=C(R^5)_2$ から選択され、 R^3 及び R^4 は、各出現時に独立して、 H 及び置換基から選択され、 R^5 は各出現時に独立して電子求引性基である。

【0014】

任意選択的に、 Ar^2 は、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されたベンゼンである。

【0015】

任意選択的に、 x_1 及び x_2 のうち少なくとも 1 つが少なくとも 1 であり、 B^1 は各出現時に独立して、それぞれが非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されているビニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、アリーレンビニレン及びヘテロアリーレンビニレンから選択される。

40

【0016】

任意選択的に、 z_1 及び z_2 のうち少なくとも 1 つが少なくとも 1 であり、 B^2 は各出現時に独立して、それぞれが非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されているビニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、アリーレンビニレン及びヘテロアリーレンビニレンから選択される。

【0017】

任意選択的に、 D^1 及び D^2 は、各々独立して、本明細書に記載される式 (V I I a) ~ (V I I p) の単位から選択される。

50

【0018】

任意選択的に、 A^2 及び A^3 のうち少なくとも1つが非芳香族炭素－炭素二重結合を含み、該炭素－炭素二重結合の炭素原子が、 D^1 若しくは D^2 に直接結合し、又は存在する場合は B^2 に直接結合している。

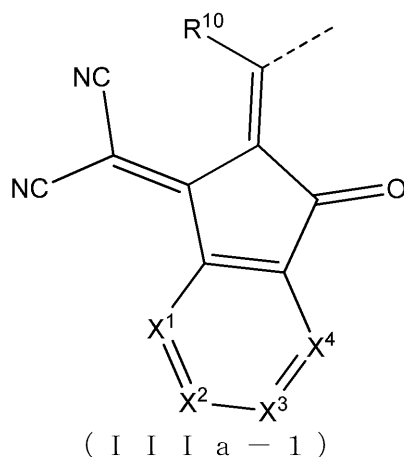
【0019】

任意選択的に、 A^2 及び A^3 が、各々独立して、本明細書に記載される式 (III a) ~ (III q) の基から選択される。

【0020】

任意選択的に、少なくとも1つの A が式 (III a-1) の基であり、

【化7】



10

20

式中、

各 $X^1 \sim X^4$ は、独立して、 CR^{12} 又は N であり、ここで、 R^{12} は各出現時に H であるか、又は $C_{1 \sim 20}$ ヒドロカルビル及び電子求引性基から選択される置換基であり、 R^{10} は H 又は置換基である。

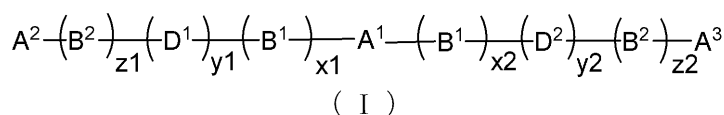
【0021】

任意選択的に、ポリマーは 900 nm 超の吸収ピークを有する。

【0022】

いくつかの実施形態によれば、本開示は、式 (I) の化合物を提供し、

【化8】



30

式中、

A^1 は電子受容性基であり、

D^1 及び D^2 は、各出現時に独立して、電子供与性基であり、

A^1 、 A^2 、及び A^3 は、各々独立して電子受容性基であり、

B^1 及び B^2 は、各出現時に独立して架橋基であり、

x_1 及び x_2 は、各々独立して、0、1、2、又は3であり、

y_1 及び y_2 は各々独立して少なくとも1であり、

z_1 及び z_2 は、各々独立して、0、1、2、又は3であり、

(i) ~ (iv) のうち少なくとも1つが適用される：

(D^1) $_{y1}$ と (D^2) $_{y2}$ とが異なる、

A^2 と A^3 とが異なる、

(B^1) $_{x1}$ と (B^1) $_{x2}$ とが異なる、及び

(B^2) $_{z1}$ と (B^2) $_{z2}$ とが異なる。

【0023】

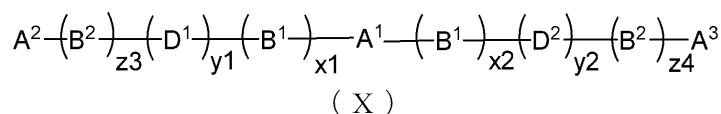
40

50

これらの実施形態によれば、 D^1 、 D^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 B^1 、 B^2 、 x_1 、 x_2 、 y_1 、 y_2 、 z_1 、及び z_2 は、本明細書の任意の箇所に記載される通りであり得る。

【0024】

いくつかの実施形態では、本開示は、式(X)の化合物を提供し、
【化9】



式中、

10

A^1 、 A^2 、及び A^3 は、各々独立して電子受容性基であり、

D^1 及び D^2 は、各出現時に独立して、電子供与性基であり、

B^1 及び B^2 は各出現時に独立して架橋基であり、

x_1 及び x_2 は、各々独立して、0、1、2、又は3であり、

y_1 及び y_2 は各々独立して少なくとも1であり、

z^3 及び z^4 は、各々独立して、0、1、2、又は3であるが、但し、 z^3 及び z^4 のうち少なくとも1つが少なくとも1であることを条件とする。

【0025】

式(X)の D^1 、 D^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 B^1 、 B^2 、 x_1 、 x_2 、 y_1 、 y_2 、 z_1 、及び z_2 は、本明細書の任意の箇所に記載される通り、例えば式(I)の化合物に関して記載される通りであり得る。

20

【0026】

いくつかの実施形態では、本開示は、電子供与性材料及び電子受容性材料を含む組成物を提供し、電子受容性材料は本明細書に記載の化合物である。

【0027】

いくつかの実施形態では、本開示は、本明細書に記載される化合物又は組成物を含む活性層を備える、有機電子デバイスを提供する。

【0028】

任意選択的に、有機電子デバイスは、アノードとカソードとの間に配置されたバルクヘテロ接合層を含む有機光応答性デバイスであり、バルクヘテロ接合層は、本明細書に記載の組成物を含む。

30

【0029】

任意選択的に、有機光応答性デバイスは、有機光検出器である。

【0030】

いくつかの実施形態では、本開示は、光源と、本明細書に記載の有機光検出器とを含む光センサを提供し、光センサは、光源から放出された光を検出するように構成される。

【0031】

任意選択的に、光源は、900nm超のピーク波長を有する光を放出する。

【0032】

いくつかの実施形態では、本開示は、1つ以上の溶媒に溶解又は分散された、本明細書に記載の化合物又は組成物を含む配合物を提供する。

40

【0033】

いくつかの実施形態では、本開示は、本明細書に記載の有機電子デバイスを形成する方法を提供し、活性層の形成は、表面上への本明細書に記載の配合物の堆積と、1つ以上の溶媒の蒸発と、を含む。

【0034】

開示される技術及び添付の図面は、開示される技術のいくつかの実装形態を説明する。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】いくつかの実施形態による有機光応答性デバイスを示す。

50

【図 2 A】本開示の実施形態による化合物の化合物実施例 1 及び 2、並びに比較化合物 1 の膜の吸収スペクトルを示す。

【図 2 B】本開示の実施形態の化合物である化合物実施例 1 及び 2、並びに比較化合物 2 の膜の吸収スペクトルを示す。

【図 3 A】化合物実施例 3 の膜の吸収スペクトルを示す。

【図 3 B】図 3 A のスペクトルの長波長範囲の詳細を示す。

【図 3 C】化合物実施例 3 の溶液の吸収スペクトルを示す。

【図 3 D】図 3 C のスペクトルの長波長範囲の詳細を示す。

【図 4 A】化合物実施例 4 の膜の吸収スペクトルを示す。

【図 4 B】図 4 A のスペクトルの長波長範囲の詳細を示す。

10

【図 4 C】化合物実施例 4 の溶液の吸収スペクトルを示す。

【図 4 D】図 4 C のスペクトルの長波長範囲の詳細を示す。

【図 5】化合物実施例 5、6 及び 7 の α -ジクロロベンゼン溶液の吸収スペクトルを示す。

【図 6】化合物実施例 6 及び 8 の α -ジクロロベンゼンの吸収スペクトルを示す。

【図 7】化合物実施例 9 及び比較化合物の α -ジクロロベンゼンの吸収スペクトルを示す。

【図 8】本開示の一実施形態による、化合物実施例 1 を含む有機光検出器の 500 ~ 1700 nm における外部量子効率のグラフである。

【図 9 A】本開示の一実施形態による、暗条件下、並びに 940 nm、1200 nm 及び白色光の照明下での、化合物実施例 3 を含む有機光検出器の電流密度対逆バイアス電圧のグラフである。

20

【図 9 B】図 6 A のデバイスの -2 V 印加電圧における外部量子効率対波長のグラフである。

【図 10】本開示の一実施形態による、化合物実施例 4 を含む有機光検出器の -5 V 印加電圧における外部量子効率対波長のグラフである。

【図 11】本開示の一実施形態による、化合物実施例 5、6、及び 7 を含む有機光検出器の -5 V 印加電圧における外部量子効率対波長のグラフである。

【0036】

図面は、縮尺通りには描かれておらず、様々な視点及び見方を有する。図面は、いくつかの実装形態及び実施例である。加えて、いくつかの構成要素及び／又は操作は、本開示の技術の実施形態のうちいくつかの実施形態の説明を目的として、異なるブロックに分離されてもよく、又は単一のブロックに組み合わせられてもよい。更に、技術は、様々な修正及び代替形態に適用可能であるが、具体的な実施形態は、例として図面に示されており、以下に詳細に記載される。しかしながら、意図は、記載の特定の実装形態に技術を限定することではない。対照的に、当該技術は、添付の特許請求の範囲によって定義される当該技術の範囲内にある全ての修正物、同等物、及び代替物を網羅することが意図される。

30

【発明を実施するための形態】

【0037】

別段文脈が明らかに要求しない限り、明細書及び特許請求の範囲全体を通して、「含む (comprise)」、「含むこと (comprising)」などの単語は、排他的又は徹底的な意味とは対照的に、包括的な意味、すなわち、「含むが、これに限定されない」という意味で解釈されるものとする。更に、「ここに」、「上に」、「下に」、及び同様の意味を持つ単語は、本出願で用いられる場合、本出願の特定の部分ではなく、本出願全体を指す。文脈が許す場合、単数又は複数を用いる詳細な説明における単語は、それぞれ、複数又は単数も含み得る。2 つ以上の項目の一覧に関連する「又は」という単語は、その単語の以下の解釈の全て、つまり、一覧内の項目のうちのいずれか、一覧内の項目の全て、及び一覧内の項目の任意の組み合わせを網羅する。本出願で使用される場合、別の層の「上方の」層への言及は、層が直接接触し得るか、又は 1 つ以上の介在層が存在し得ることを意味する。本出願で使用される場合、別の層の「上の」層への言及は、層が直

40

50

接接触していることを意味する。特定原子への言及は、特に明記しない限り、その原子の任意の同位体を含む。

【0038】

本明細書に提供される当該技術の教示は、必ずしも以下に記載のシステムではなく、他のシステムに適用されてもよい。以下に説明する様々な実施例の要素及び動作を組み合わせて、当該技術の更なる実装形態を提供することができる。当該技術のいくつかの代替的な実装形態は、以下に記述されるそれらの実装形態に対する追加の要素を含み得るだけでなく、より少ない要素もまた含み得る。

【0039】

以下の詳細な説明を考慮に入れて、これら及び他の変更が、当該技術に対して行われ得る。本説明は当該技術の特定の例を説明し、考えられる最良の方法を説明するが、説明がどれほど詳細に見えても、当該技術は多くの方法で実施され得る。上に記述されるように、技術のある特定の特色又は態様を記載する場合に使用される特定の用語は、その用語に関連する技術の任意の特定の特徴、特色、又は態様に制限されるように、その用語が本明細書で再定義されることを意味するものと解釈されるべきではない。一般に、以下の特許請求の範囲で使用される用語は、発明を実施するための形態の項でそのような用語を別段明示的に定義しない限り、技術を本明細書に開示の特定の実施例に限定するものと解釈されるべきではない。したがって、当該技術の実際の範囲は、開示された例だけでなく、特許請求の範囲に基づく当該技術を実施又は実装する全ての同等な方法を包含する。

【0040】

クレームの数を低減するために、当該技術の特定の態様は、特定のクレームの形態で以下に提示されるが、本出願者は、任意の数のクレームの形態における当該技術の様々な態様を企図する。

【0041】

以下の説明では、説明の目的で、開示される当該技術の実装形態の完全な理解を提供するために、多数の具体的な詳細が記載されている。しかしながら、開示される当該技術の実施形態が、これらの具体的な詳細の一部なしに実施され得ることは、当業者には明らかであろう。

【0042】

本明細書に記載される式 (I) 又は (X) の化合物は、光応答性デバイス、好ましくは光検出器のバルクヘテロ接合層に提供されてもよく、バルクヘテロ接合層は、アノードとカソードとの間に配置される。

【0043】

バルクヘテロ接合層は、本明細書に記載の電子供与性材料及び式 (I) 又は (X) の電子受容性化合物を含むか又はそれらからなる。

【0044】

いくつかの実施形態では、バルクヘテロ接合層は、2つ以上の受容性材料及び／又は2つ以上の電子受容性材料を含有する。

【0045】

いくつかの実施形態では、電子供与性材料（複数可）対電子受容性材料（複数可）の重量は、約1：0.5～約1：2、好ましくは約1：1.1～約1：2である。

【0046】

好ましくは、電子供与性材料は、電子受容性材料とのII型界面を有し、すなわち、電子供与性材料は、電子受容性材料の対応するHOMO準位及びLUMO準位よりも浅いHOMO及びLUMOを有する。好ましくは、式 (I) 又は (X) の化合物は、電子供与性材料のHOMOよりも少なくとも0.05 eV深い、任意選択的に少なくとも0.10 eV深いHOMO準位を有する。

【0047】

任意選択的に、電子供与性材料のHOMO準位と式 (I) 又は (X) の電子受容性化合物のLUMO準位との間のギャップは、1.4 eV未満である。

10

20

30

40

50

【0048】

特に明記しない限り、本明細書に記載される材料のHOMO準位及びLUMO準位は、方形波ボルタンメトリー（SWV）によって測定されたものである。

【0049】

SWVにおいて、作用電極と基準電極との間の電位を時間的に直線的に掃引させながら、作用電極における電流が測定される。順方向パルスと逆方向パルスとの間の差電流は、電位の関数としてプロットされて、ボルタモグラムが得られる。測定は、CHI 660Dポテンシオスタットを用いることができる。

【0050】

SWVによってHOMOまたはLUMOエネルギーレベルを測定する装置は、アセトニトリル中の0.1Mの三級ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェートを含むセル、直径3mmのガラス状炭素作用電極、白金対電極、および漏れのないAg/AgCl基準電極を備え得る。

10

【0051】

フェロセンは、計算目的のために実験の終了時に既存のセルに直接添加し、フェロセン対Ag/AgClの酸化および還元のために環状ボルタメトリー（CV）を使用して電位を判定する。

【0052】

試料をトルエンに溶解し（3mg/ml）、ガラス状炭素作用電極上で直接3000rpmで回転させる。

20

【0053】

$LUMO = 4.8 - E_{\text{フェロセン}}(\text{ピークツーピーク平均}) - E_{\text{試料の還元}}(\text{ピーク最大})$ 。

【0054】

$HOMO = 4.8 - E_{\text{フェロセン}}(\text{ピークツーピーク平均}) + E_{\text{試料の酸化}}(\text{ピーク最大})$ 。

【0055】

典型的なSWV実験は、15Hzの周波数、25mVの振幅、及び0.004Vの増分ステップで実行される。結果は、HOMOデータ及びLUMOデータの両方について新たにスピンされた3つの膜試料から計算する。

30

【0056】

いくつかの実施形態では、式（I）又は（X）の化合物は、900nm超、任意選択的に1000nm超、任意選択的に1200nm超の吸収ピークを有する。

【0057】

特に明記しない限り、本明細書に記載される材料の吸収スペクトルは、Cary 5000 UV-VIS-NIR分光計を使用して測定される。測定は、データ分解能を最適に制御するために可変スリット幅（0.01nmまで）を有する拡張測光範囲用のPbS Mart NIR検出器を使用して175nm～3300nmで行った。

【0058】

吸収データは、溶液試料を透過した放射線の強度を測定することによって得られる。吸収強度は、吸収スペクトルを生成するために入射波長に対してプロットされる。膜吸収率を測定するための方法は、石英キュベット中の15mg/mlの溶液を測定することと、溶媒のみを含むキュベットと比較することとを含み得る。

40

【0059】

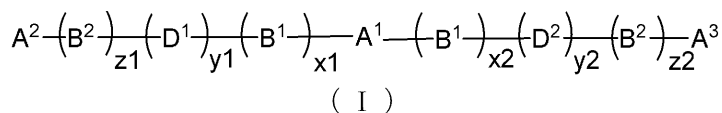
特に明記しない限り、本明細書で提供される吸収データは、トルエン溶液中で測定されたものである。

【0060】

いくつかの実施形態では、電子受容性化合物は、式（I）を有し、

50

【化 1 0】



D^1 及び D^2 は、各出現時に独立して、電子供与性基である。

【0 0 6 1】

A^1 、 A^2 、及び A^3 は、各々独立して電子受容性基である。

【0 0 6 2】

B^1 及び B^2 は、各出現時に独立して架橋基である。

10

【0 0 6 3】

x_1 及び x_2 は、各々独立して、0、1、2、又は3であり、好ましくは0又は1である。

【0 0 6 4】

y_1 及び y_2 は、各々独立して少なくとも1、好ましくは1、2又は3、より好ましくは1である。

【0 0 6 5】

z_1 及び z_2 は、各々独立して、0、1、2、又は3であり、好ましくは0又は1である。

【0 0 6 6】

電子受容性基 A^1 、 A^2 、及び A^3 のそれぞれは、電子供与性基 D^1 又は D^2 のいずれかの LUMO よりも深い（すなわち、真空から遠い）、好ましくは少なくとも 1 eV 深い、最低空分子軌道（LUMO）準位を有する。電子受容性基及び電子供与性基の LUMO 準位は、隣接する基への各結合が水素原子への結合で置き換えられる、これらの基の LUMO 準位をモデル化することによって判定され得る。モデル化は、B3LYP（汎関数）及び LACVP*（基底関数系）を有する Gaussian 09 を使用して、Gaussian から入手可能な Gaussian 09 ソフトウェアを使用して実施されてもよい。

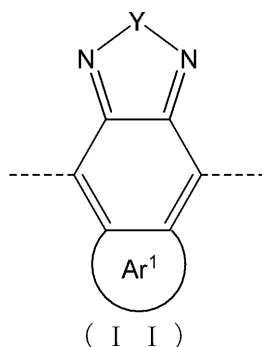
20

【0 0 6 7】

いくつかの実施形態では、式 (I) の A^1 は、式 (II) の基であり、

【化 1 1】

30



40

式中、

Ar^1 は芳香族基又はヘテロ芳香族基であり、

Y は、O、S、 NR^4 又は $R^1-C=C-R^1$ であり、ここで、 R^1 は各出現時に独立して H 又は置換基であり、2つの置換基 R^1 が結合して単環式環又は多環式環を形成してもよく、 R^4 は H 又は置換基である。

【0 0 6 8】

いくつかの実施形態では、式 (I) の化合物は、 $-(B^1)_{x1}-(D^1)_{y1}-(B^2)_{z1}-A^2$ が $-(B^1)_{x2}-(D^2)_{y2}-(B^2)_{z2}-A^3$ と同じである、「対称」化合物である。

【0 0 6 9】

50

いくつかの実施形態では、式 (I) の化合物は、 $-(B^1)_x1-(D^1)_y1-(B^2)_z1-A^2$ が $-(B^1)_x2-(D^2)_y2-(B^2)_z2-A^3$ と異なる化合物である。このような化合物は、以下に「非対称」化合物として記載される。

【0070】

式 (I) の非対称化合物では、(i) ~ (iv) のうち少なくとも1つが適用される、
 (i) $(D^1)_y1$ と $(D^2)_y2$ とが異なる、
 (ii) A^2 と A^3 とが異なる、
 (iii) $(B^1)_x1$ と $(B^1)_x2$ とが異なる、及び
 (iv) $(B^2)_z1$ と $(B^2)_z2$ とが異なる。

【0071】

任意選択的に、 D^1 と D^2 とは異なり、 $y1$ と $y2$ とは同じか又は異なる。

【0072】

任意選択的に、 $y1$ と $y2$ は異なり、 D^1 と D^2 とは同じか又は異なる。

【0073】

$x1$ と $x2$ とが同じか又は異なり、両方とも1より大きい場合、任意選択的に $(B^1)_{x1}$ の B^1 は $(B^1)_{x2}$ の B^1 とは異なる。

【0074】

任意選択的に、 $x1$ と $x2$ とは異なる。

【0075】

$z1$ と $z2$ とが同じか又は異なり、両方とも1より大きい場合、任意選択的に $(B^2)_{z1}$ の B^2 は $(B^2)_{z2}$ の B^2 とは異なる。

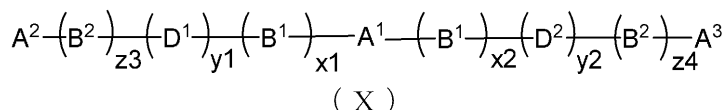
【0076】

任意選択的に、 $z1$ と $z2$ とは異なる。

【0077】

いくつかの実施形態では、本開示は、式 (X) の化合物を提供し、

【化12】



式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 B^1 、 B^2 、 D^1 、 D^2 、 $x1$ 、 $x2$ 、 $y1$ 、及び $y2$ は、式 (I) に関して上述したとおりであり、 $z3$ 及び $z4$ は各々独立して0、1、2、又は3であるが、 $z3$ 及び $z4$ のうち少なくとも1つが少なくとも1であることを条件とする。

【0078】

受容体単位 A^1

A^1 が式 (II) の基である場合、 A^1 は、非置換であるか、又は1つ以上の R^2 基で置換された単環式又は多環式のヘテロ芳香族基であり得、ここで、 R^2 は各出現時に独立して置換基である。

【0079】

好ましい R^2 基は以下から選択される

F、

CN、

NO₂、

C₁~20アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、NR⁷で置き換えられていてもよく、R⁷はC₁~12ヒドロカルビル、COO、又はCOであり、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）、

非置換であるか、又は1つ以上の置換基で置換された芳香族又はヘテロ芳香族基、好ましくはフェニル、及び

10

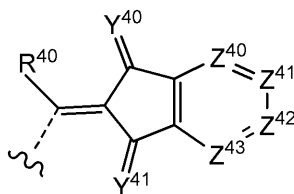
20

30

40

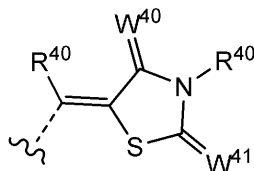
50

【化 1 3】



又は

【化 1 4】



10

から選択される基であって、

式中、 Z^{40} 、 Z^{41} 、 Z^{42} 、及び Z^{43} は各々独立して CR^{13} 又はNであり、 R^{13} は各出現時にH又は置換基、好ましくは $C_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基であり、 Y^{40} 及び Y^{41} は各々独立してO、S、 NX^{71} （式中、 X^{71} はCN又は $COOR^{40}$ である）、又は $CX^{60}X^{61}$ （式中、 X^{60} 及び X^{61} は独立してCN、 CF_3 、又は $COOR^{40}$ である）であり、 W^{40} 及び W^{41} は各々独立してO、S、 NX^{71} 、又は $CX^{60}X^{61}$ （式中、 X^{60} 及び X^{61} は独立してCN、 CF_3 、又は $COOR^{40}$ である）であり、 R^{40} は各出現時にH又は置換基、好ましくはH又は $C_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基である、基。芳香族又はヘテロ芳香族基 R^2 の例示的な置換基は、F、CN、 NO_2 、及び $C_1 \sim 12$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又はC=Oで置き換えられていてもよく、またアルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）である。

20

【0080】

本明細書の任意の箇所に記載される R^7 は、例えば $C_1 \sim 12$ アルキル、非置換フェニル、又は1つ以上の $C_1 \sim 6$ アルキル基で置換されたフェニルであってもよい。

30

【0081】

本明細書の任意の箇所に記載されるアルキル基のC原子が別の原子又は基と置き換えられる場合、置き換えられたC原子は、アルキル基の末端C原子又は非末端C原子であり得る。

【0082】

本明細書の任意の箇所で使用されるアルキル基の「非末端C原子」とは、 n -アルキル鎖の末端のメチル基のC原子又は分岐アルキル鎖の末端のメチル基のC原子以外のC原子を意味する。

【0083】

本明細書の任意の箇所に記載される基の末端C原子が置き換えられる場合、得られる基は対カチオン、例えばアンモニウム又は金属対カチオン、好ましくはアンモニウム又はアルカリ金属カチオンを含むアニオン性基であり得る。

40

【0084】

本明細書の任意の箇所に記載される別の原子又は基で置き換えられるアルキル置換基のC原子は、好ましくは非末端C原子であり、得られる置換基は好ましくは非イオン性である。

【0085】

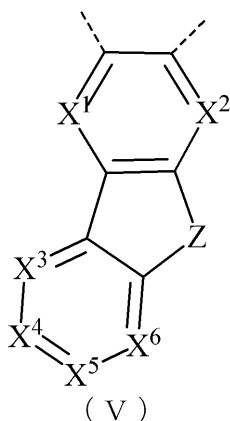
例示的な単環式ヘテロ芳香族基 Ar^1 は、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、及び非置換であるか、又は1つ以上の置換基で置換されている1,4-ジアジンである。チアジアゾールが特に好ましい。

50

【 0 0 8 6 】

例示的な多環式ヘテロ芳香族基 $A r^1$ は、式 (V) の基であり：

【 化 1 5 】



10

X^1 及び X^2 は各々独立して N 及び $C R^3$ から選択され、ここで、 R^3 は H 又は置換基であり、任意選択的に H 又は上記の置換基 R^2 である。

【 0 0 8 7 】

X^3 、 X^4 、 X^5 、及び X^6 は各々独立して N 及び $C R^3$ から選択されるが、 X^3 、 X^4 、 X^5 、及び X^6 のうち少なくとも 1 つが $C R^3$ であることを条件とする。

20

【 0 0 8 8 】

Z は、O、S、 SO_2 、 NR^4 、 PR^4 、 $C(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_2C=O$ 、 $C=S$ 、及び $C=C(R^5)_2$ から選択され、ここで、 R^3 は上記のとおりであり、 R^4 は H 又は置換基であり、 R^5 は各出現時で電子求引性基である。

【 0 0 8 9 】

任意選択的に、本明細書の任意の箇所に記載される任意の NR^4 又は PR^4 の各 R^4 は、H と、 $C_1 \sim 20$ アルキル（ここで、N 又は P に結合した C 原子以外の 1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又は CO で置き換えられていてもよく、アルキルの 1 つ以上の H 原子が F で置き換えられていてもよい）と、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基、任意選択的に 1 つ以上の $C_1 \sim 12$ アルキル基（ここで、該アルキルの 1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又は CO で置き換えられていてもよく、アルキルの 1 つ以上の H 原子が F で置き換えられていてもよい）で置換されたフェニルと、から独立して選択される。

30

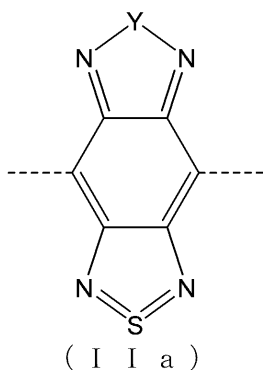
【 0 0 9 0 】

好ましくは、各 R^5 は、 CN 、 $COOR^{40}$ 、又は $CX^{60}X^{61}$ であり、ここで、 X^{60} 及び X^{61} は独立して CN 、 CF_3 、又は $COOR^{40}$ であり、 R^{40} は、各出現時で H 又は置換基、好ましくは H 又は $C_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基である。

【 0 0 9 1 】

式 (II) の A^1 基は、好ましくは式 (II a) 及び (II b) の基から選択される。

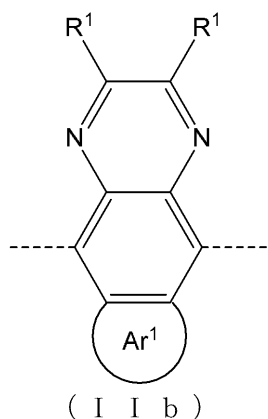
【 化 1 6 】



40

50

【化 17】



10

【0092】

式 (I I b) の化合物の場合、2つの R^1 基は結合していてもよく、結合していなくてもよい。

【0093】

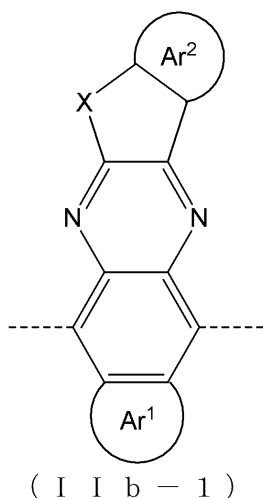
好ましくは、2つの R^1 基が結合していない場合、各 R^1 は、H、F、CN、 NO_2 、 $C_1 \sim 20$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、CO、COO、 NR^4 、 PR^4 、又は $Si(R^3)_2$ で置き換えられていてもよく、 R^3 及び R^4 は上記のとおりであり、1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）、および非置換であっても1つ以上の置換基で置換されていてもよいアリール又はヘテロアリール、好ましくはフェニルから独立して選択される。アリール又はヘテロアリール基の置換基は、F、CN、 NO_2 、及び $C_1 \sim 20$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、CO、COOで置き換えられていてもよく、1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）のうちの1つ以上から選択されてもよい。

20

【0094】

好ましくは、2つの R^1 基が結合している場合、式 (I I b) の基は式 (I I b - 1) 又は (I I b - 2) を有し、

【化 18】

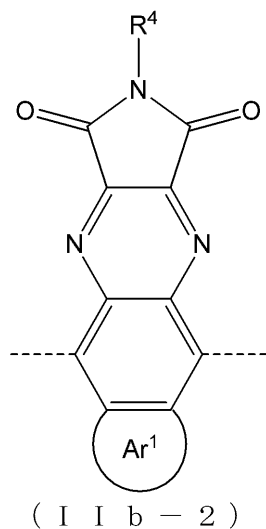


30

40

50

【化 1 9】



10

Ar^2 は、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されている芳香族又はヘテロ芳香族基、好ましくはベンゼンである。 Ar^2 は、上記のように非置換であってもよく、又は 1 つ以上の置換基 R^2 で置換されていてもよい。

20

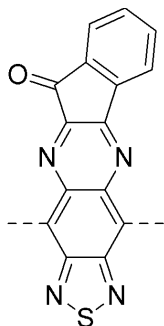
【0095】

X は、 O 、 S 、 SO_2 、 NR^4 、 PR^4 、 $C(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_2C=O$ 、 $C=S$ 、及び $C=C(R^5)_2$ から選択され、ここで、 R^3 、 R^4 、及び R^5 は上記のとおりである。

【0096】

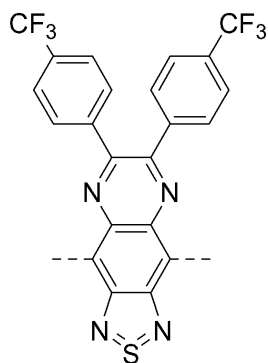
式 (I I) の例示的な電子受容性基としては、限定されないが以下が挙げられ、

【化 2 0】



30

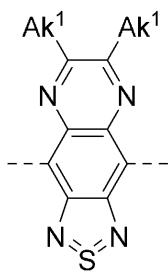
【化 2 1】



40

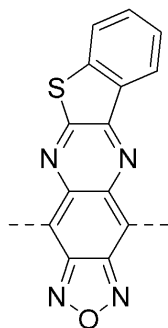
50

【化 2 2】



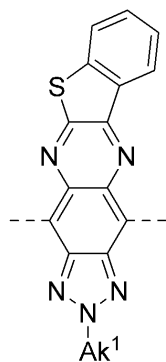
【化 2 3】

10



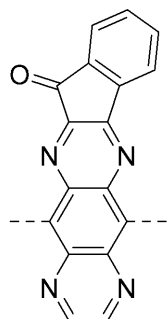
20

【化 2 4】



30

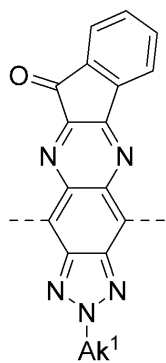
【化 2 5】



40

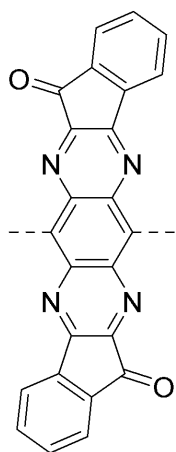
50

【化 2 6】



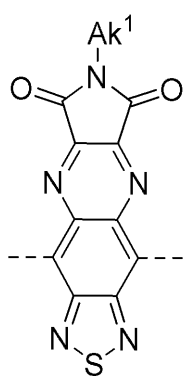
10

【化 2 7】



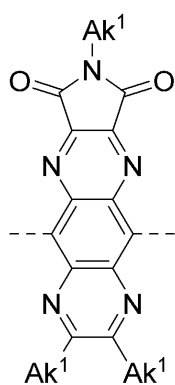
20

【化 2 8】



30

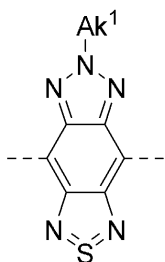
【化 2 9】



40

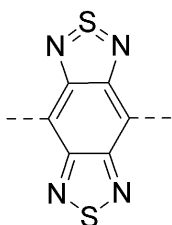
50

【化 3 0】



【化 3 1】

10



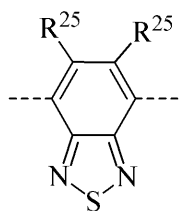
式中、 Ak^1 は $C_1 \sim 20$ アルキル基である

【0097】

式 (I I) 以外の二価の電子受容性基は、式 (I V a) ~ (I V j) から任意に選択され、

20

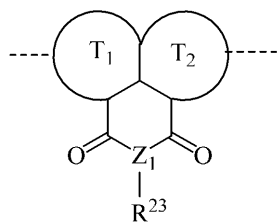
【化 3 2】

(I V
a)

30

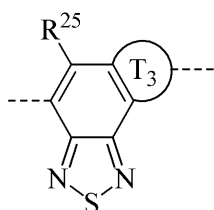
【化 3 3】

(I V b)



40

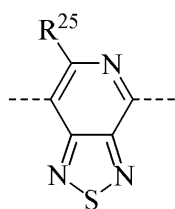
【化 3 4】

(I V
c)

50

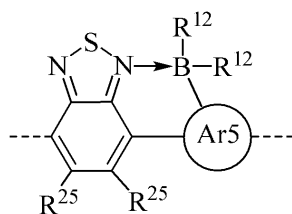
【化 3 5】

(I V d)



【化 3 6】

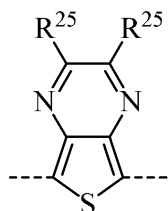
10

(I V
e)

【化 3 7】

(I V f)

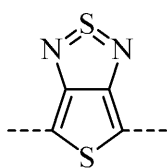
20



【化 3 8】

(I V
g)

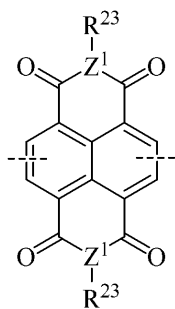
30



【化 3 9】

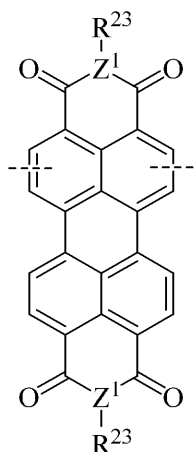
(I V h)

40



50

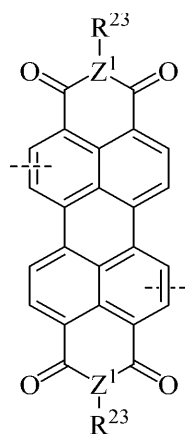
【化 4 0】

(I V
i)

10

【化 4 1】

(I V j)



20

30

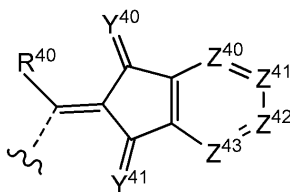
R^{23} は、各出現時で、置換基、任意選択的に $C_{1\sim 12}$ アルキル（ここで、 Z^1 に結合した C 原子以外の 1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又は CO と置き換えられていてもよく、アルキルの 1 つ以上の H 原子が F で置き換えられていてもよい）である。

【0098】

R^{25} は、各出現時に独立して、H、F、CN、 NO_2 、 $C_{1\sim 12}$ アルキル（ここで、1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又は CO で置き換えられていてもよく、アルキルの 1 つ以上の H 原子が F で置き換えられていてもよい）、非置換であるか、又は F 及び $C_{1\sim 12}$ アルキル（ここで、1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又は CO で置き換えられていてもよい）から選択される 1 つ以上の置換基で置換される芳香族基、任意選択的にフェニル、又は

40

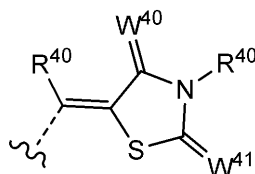
【化 4 2】



又は

50

【化 4 3】



から選択される基であって、

式中、 Z^{40} 、 Z^{41} 、 Z^{42} 、及び Z^{43} は、各々独立して、 CR^{13} 又はNであり、 R^{13} は、各出現時で、H又は置換基、好ましくは C_{1-20} ヒドロカルビル基であり、

Y^{40} 及び Y^{41} は各々独立してO、S、 NX^{71} （ここで、 X^{71} はCN若しくは $COOR^{40}$ である）、又は $CX^{60}X^{61}$ （ここで、 X^{60} 及び X^{61} は独立してCN、 CF_3 、又は $COOR^{40}$ である）であり、

W^{40} 及び W^{41} は各々独立してO、S、 NX^{71} （式中、 X^{71} はCN若しくは $COOR^{40}$ である）、又は $CX^{60}X^{61}$ （式中、 X^{60} 及び X^{61} は独立してCN、 CF_3 、又は $COOR^{40}$ である）であり、

R^{40} は、各出現において、H又は置換基、好ましくはH又は C_{1-20} ヒドロカルビル基である。

【0099】

Z^1 は、NまたはPである。

【0100】

T^1 、 T^2 、及び T^3 は各々独立して1つ以上の更なる環に縮合され得るアリール又はヘテロアリール環、任意選択的にベンゼンを表す。 T^1 、 T^2 、及び T^3 の置換基は、存在する場合、任意選択的に、 R^{25} の非H基から選択される。

【0101】

各出現における R^{12} は、置換基、好ましくは、 C_{1-20} ヒドロカルビル基である。

【0102】

Ar^5 は、非置換であってもよく、又は1つ以上の置換基、任意選択的に R^{25} から選択される1つ以上の非H基で置換されてもよい、アリーレン基又はヘテロアリーレン基、任意選択的に、チオフェン、フルオレン、又はフェニレンである。

【0103】

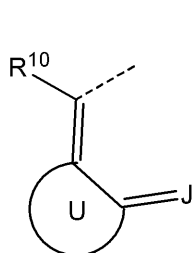
電子受容性基 A^2 、 A^3

一価の受容体基 A^2 及び A^3 は、当業者に既知の任意のこのような単位から各々独立して選択され得る。 A^2 及び A^3 は同じでも異なってもよく、好ましくは異なる。

【0104】

例示的な一価の受容体単位としては、式(I I I a)～(I I I q)の単位が挙げられるが、これらに限定されず

【化 4 4】



(I I
I a)

10

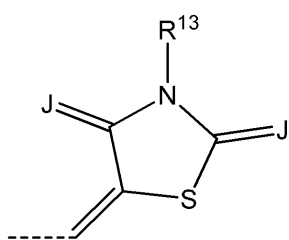
20

30

40

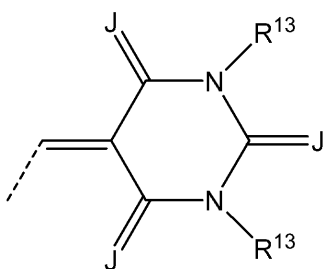
50

【化 4 5】

(I I
I b)

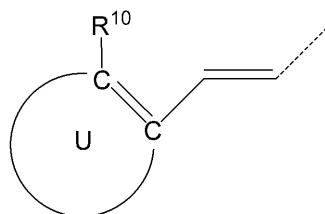
10

【化 4 6】

(I I
I c)

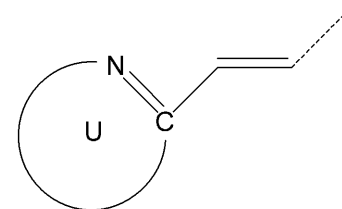
20

【化 4 7】

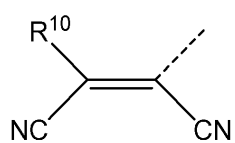
(I I
I d)

30

【化 4 8】

(I I
I e)

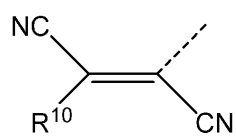
【化 4 9】

(I I
I f)

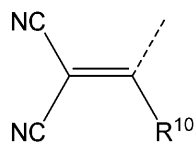
40

50

【化 5 0】

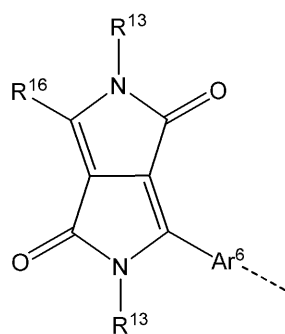
(I I
I g)

【化 5 1】

(I I
I h)

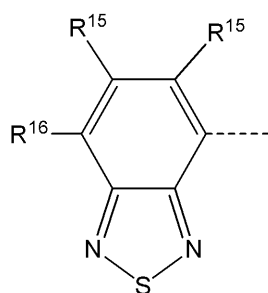
10

【化 5 2】

(I I
I i)

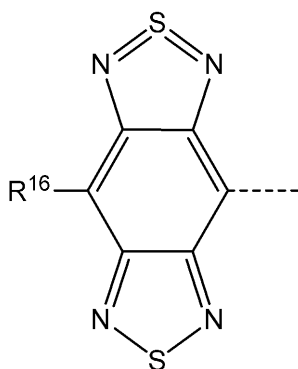
20

【化 5 3】

(I I
I j)

30

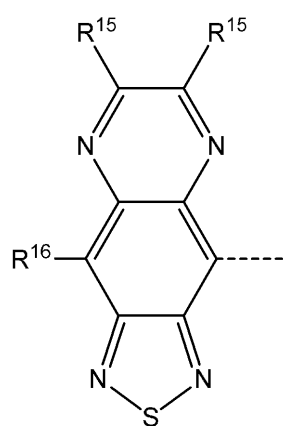
【化 5 4】

(I I
I k)

40

50

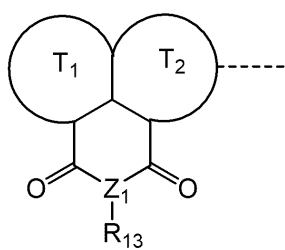
【化 5 5】



$$\begin{pmatrix} \text{I} & \text{I} \\ \text{I} & \text{I} \end{pmatrix}$$

10

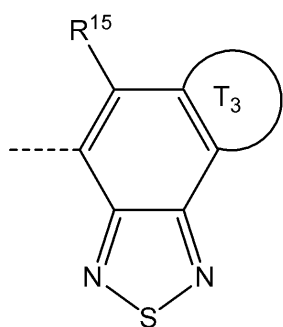
【化 5 6】



$$\begin{pmatrix} \text{I} & \text{I} \\ \text{I} & \text{m} \end{pmatrix}$$

20

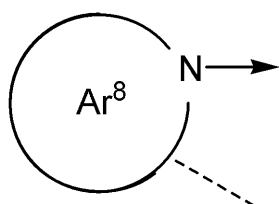
【化 5 7】



$$\begin{pmatrix} \text{I} & \text{I} \\ \text{I} & \text{n} \end{pmatrix}$$

30

【化 5 8】

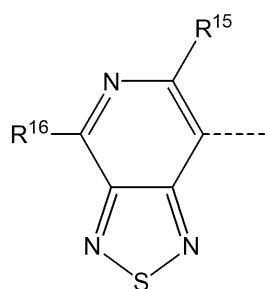


$$\begin{pmatrix} \text{I} & \text{I} \\ \text{I} & \text{o} \end{pmatrix}$$

40

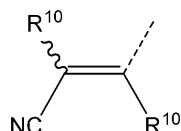
50

【化 5 9】

(I I
I p)

10

【化 6 0】

(I I
I q)

Uは、非置換であるか、又は1つ以上の置換基で置換されており、1つ以上の更なる環に縮合され得る5又は6員環である。

20

【0105】

式 (I I I e) の N 原子は非置換であっても置換されていてもよい。

【0106】

R^{10} は、H又は置換基、好ましくは、 $C_{1\sim12}$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）、及び非置換であるか、又はF及び $C_{1\sim12}$ アルキルから選択される1つ以上の置換基で置換され、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又はCOで置き換えられていてもよい芳香族基、任意選択的にフェニルからなる群から選択される置換基である。

【0107】

好ましくは、 R^{10} はHである。

30

【0108】

Jは、O又はS、好ましくはOである。

【0109】

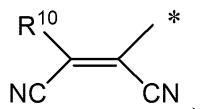
R^{13} は、各出現時で、置換基、任意選択的に $C_{1\sim12}$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又はCOと置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）である。

【0110】

R^{15} は、各出現時に独立してH、F、 $C_{1\sim12}$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）、非置換であるか、又はF及び $C_{1\sim12}$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又はCOで置き換えられていてもよい）から選択される1つ以上の置換基で置換された芳香族基 Ar^2 、任意選択的にフェニル、又は：

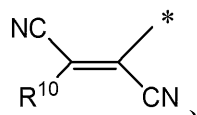
40

【化 6 1】

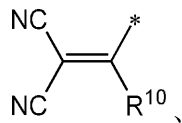


50

【化 6 2】

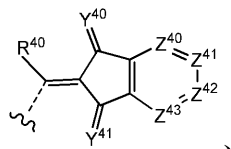


【化 6 3】

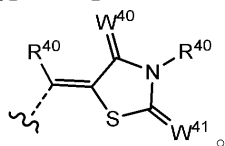


10

【化 6 4】



【化 6 5】



20

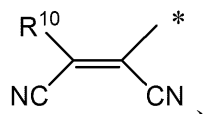
から選択される基である。

【0 1 1 1】

R¹⁶ は、H、又は置換基、好ましくは、

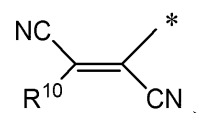
— (Ar³)_w (式中、Ar³ は、各出現時に独立して、非置換又は置換アリール又はヘテロアリール基、好ましくはチオフェンであり、w は、1、2、又は3である)、

【化 6 6】

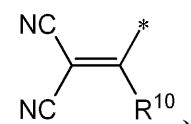


30

【化 6 7】

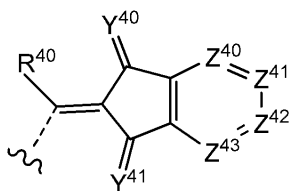


【化 6 8】



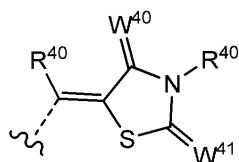
40

【化 6 9】



50

【化 7 0】



及び

C₁～C₁₂アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、NR⁷、COO、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）から選択される置換基である。

10

【0112】

Ar⁶は、非置換であるか、または1つ以上の置換基で置換されている、5員ヘテロ芳香族基、好ましくはチオフェンまたはフランである。

【0113】

Ar³及びAr⁶の置換基は、存在する場合、任意選択で、C₁～C₁₂アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、NR⁷、COO、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）から選択される。

【0114】

T¹、T²、及びT³は、各々独立して、上記したとおりである。

20

【0115】

Ar⁸は、非置換であるか、又は1つ以上の置換基、任意選択的に1つ以上の非H置換基R¹⁰で置換されており、且つB²の芳香族C原子及びB²のホウ素置換基に結合した縮合ヘテロ芳香族基である。

【0116】

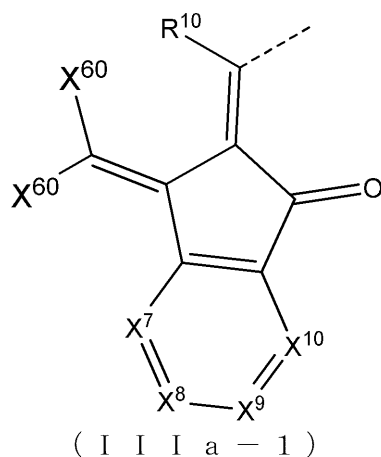
好ましい基A²及びA³は、D¹若しくはD²、又は存在する場合はB²に直接結合した非芳香族炭素-炭素結合を有する基である。

【0117】

好ましくは、A²及びA³のうち少なくとも1つ、好ましくはA²及びA³の両方が、式(I I I a-1)の基を有し、

30

【化 7 1】



40

式中、

R¹⁰が、上述したとおりであり、

各X⁷～X¹⁰は、独立して、CR¹²又はNであり、ここで、R¹²は各出現時でHであるか、又はC₁～C₂₀ヒドロカルビル及び電子求引性基から選択される置換基である。好ましくは、電子求引性基はF、Cl、Br又はCNであり、より好ましくはF、Cl

50

又はCNであり、

X^{60} 及び X^{61} は独立してCN、 CF_3 又は $COOR^{40}$ であり、ここで、 R^{40} は各出現時でH又は置換基、好ましくはH又は $C_{1\sim20}$ ヒドロカルビル基である。好ましくは、 X^{60} 及び X^{61} はそれぞれCNである。

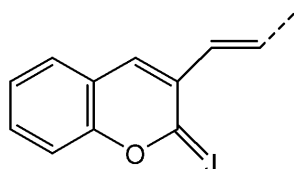
【0118】

$C_{1\sim20}$ ヒドロカルビル基 R^{12} は、 $C_{1\sim20}$ アルキル、非置換フェニル、及び1つ以上の $C_{1\sim12}$ アルキル基で置換されたフェニルから選択され得る。

【0119】

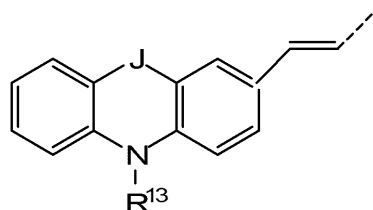
式 (IIId) の例示的な基としては、以下が挙げられる。

【化72】



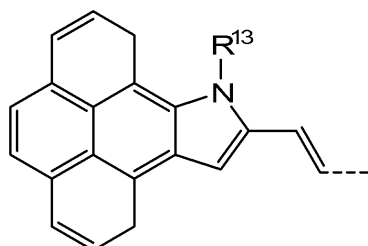
10

【化73】



20

【化74】

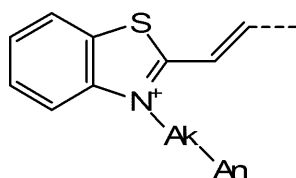


30

【0120】

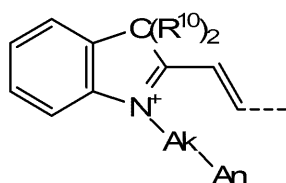
式 (IIIe) の例示的な基としては、以下が挙げられる。

【化75】



40

【化76】

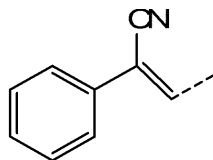


【0121】

50

式 (I I I q) の例示的な基は以下である。

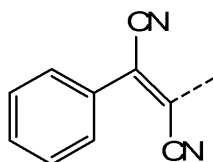
【化 7 7】



【0 1 2 2】

式 (I I I g) の例示的な基は以下である。

【化 7 8】

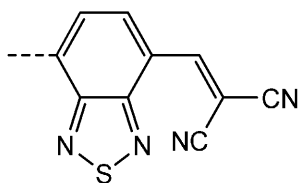


10

【0 1 2 3】

式 (I I I j) の例示的な基は以下であり、

【化 7 9】



20

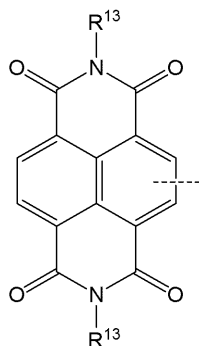
式中、A_kは、C₁～12アルキレン鎖（1つ以上のC原子が、O、S、NR⁷、CO、又はCOOにより置き換えられていてもよい）であり、A_nは、アニオン、任意選択的に-SO₃⁻であり、各ベンゼン環は、独立して、非置換であるか、又はR¹⁰に関して記載されている置換基から選択される1つ以上の置換基で置換されている。

【0 1 2 4】

30

式 (I I I m) の例示的な基は、以下である。

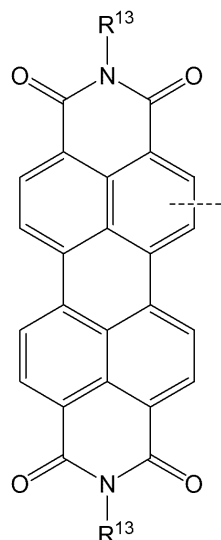
【化 8 0】



40

50

【化 8 1】

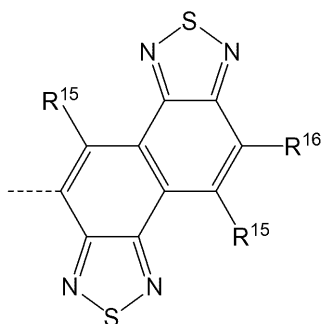


10

【0 1 2 5】

式 (I I I n) の例示的な基は以下である。

【化 8 2】



20

【0 1 2 6】

式 (I I I o) の基は、 $-B(R^{14})_2$ で置換された架橋基 B^2 に直接結合し、ここで、 R^{14} は各出現時で置換基、任意選択的に $C_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基であり、 $\rightarrow$ は、 R^3 又は R^6 のホウ素原子 $-B(R^{14})_2$ への結合であり、 $---$ は、 B^2 への結合である。

30

【0 1 2 7】

任意選択的に、 R^{14} は、 $C_1 \sim 12$ アルキル、非置換フェニル、及び 1 つ以上の $C_1 \sim 12$ アルキル基で置換されたフェニルから選択される。

【0 1 2 8】

式 (I I I o) の基、 B^2 基、及び B^2 の $B(R^{14})_2$ 置換基は、共に結合して 5 又は 6 員環を形成してもよい。

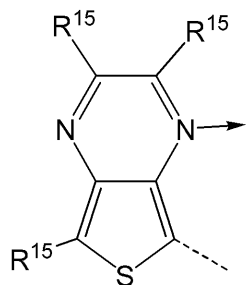
40

【0 1 2 9】

任意選択的に、式 (I I I o) の基は以下から選択される。

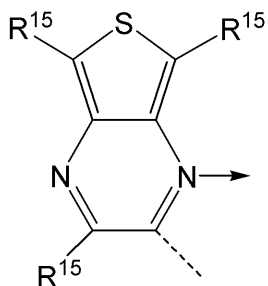
50

【化 8 3】



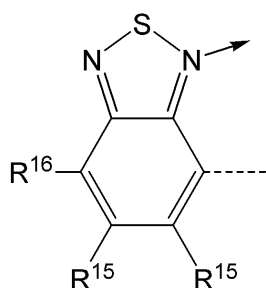
10

【化 8 4】



20

【化 8 5】



30

【0 1 3 0】

架橋単位

架橋単位 B^1 及び B^2 は、好ましくは、それぞれが非置換であってもよく、又は1つ以上の置換基で置換されていてもよい、ビニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、アリーレンビニレン及びヘテロアリーレンビニレンからそれぞれ選択され、ここで、アリーレン基及びヘテロアリーレン基は単環式基又は二環式基である。

【0 1 3 1】

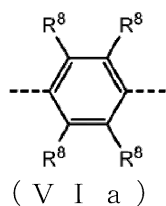
架橋単位 B^1 及び B^2 は、好ましくは単環式又は縮合二環式アリーレン基又はヘテロアリーレン基であり、より好ましくは単環式又は縮合二環式ヘテロアリーレン基である。

【0 1 3 2】

任意選択的に、 B^1 及び B^2 は、式 (V I a) ~ (V I g) の単位から選択され、

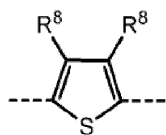
40

【化 8 6】



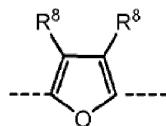
50

【化 8 7】



(V I b)

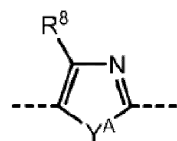
【化 8 8】



(V I c)

10

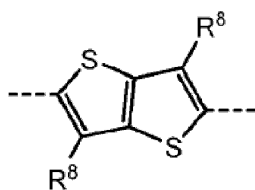
【化 8 9】



(V I d)

20

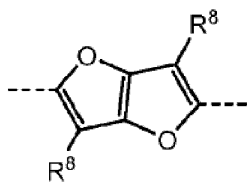
【化 9 0】



(V I e)

30

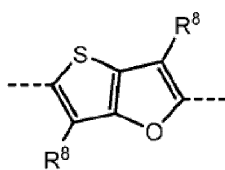
【化 9 1】



(V I f)

40

【化 9 2】



(V I g)

50

式中、 Y^A は、O、S、又は NR^{55} であり、ここで、 R^{55} はH又は置換基であり、 R^8 は各出現時に独立して、H、又は置換基、好ましくはH、又はF、CN、 NO_2 、 $C_{1\sim 20}$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、COO、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）、非置換であるか、若しくは1つ以上の置換基で置換されたフェニル、並びに $-B(R^{14})_2$ （ここで、 R^{14} は各出現時で置換基、任意選択的に $C_{1\sim 20}$ ヒドロカルビル基である）から選択される置換基である。式(VI a)、(VI b)及び(VI c)の R^8 基は、結合して、二環式環、例えばチエノピラジンを形成してもよい。

【0133】

R^8 は、好ましくは、H、 $C_{1\sim 20}$ アルキル、又は $C_{1\sim 19}$ アルコキシである。

10

【0134】

電子供与性基 D^1 及び D^2

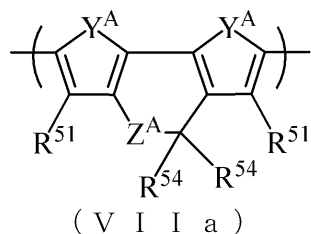
電子供与性基は、好ましくは縮合芳香族又はヘテロ芳香族基であり、より好ましくは、3つ以上の環を含有する縮合ヘテロ芳香族基である。特に好ましい電子供与性基は、縮合チオフェン環又はフラン環、任意選択的に、チオフェン環又はフラン環、並びにベンゼン、シクロペンタジエン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロチオピラン、及びピペリジン環から選択される1つ以上の環を含む縮合環を含み、上記の環のそれぞれは、非置換であるか、又は1つ以上の置換基で置換されている。

【0135】

例示的な電子供与性基 D^1 及び D^2 としては、式(VII a)～(VII p)の基が挙げられ、

20

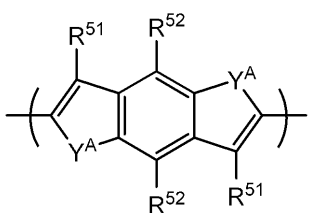
【化93】



(VII a)

【化94】

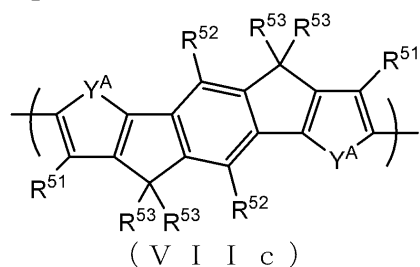
30



(VII b)

【化95】

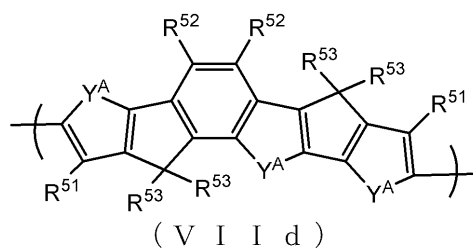
40



(VII c)

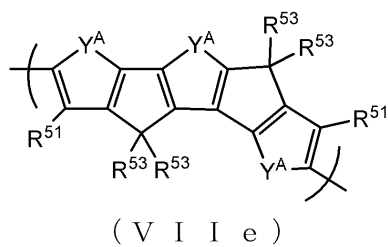
50

【化 9 6】



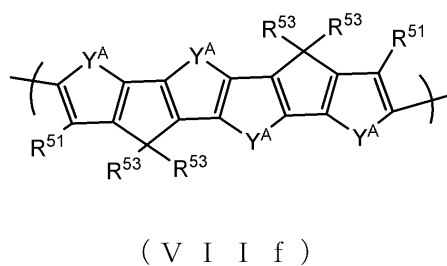
【化 9 7】

10



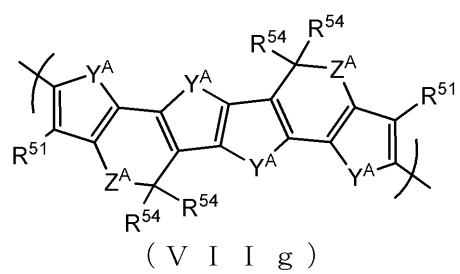
【化 9 8】

20



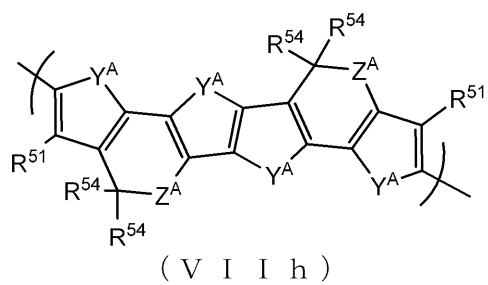
【化 9 9】

30



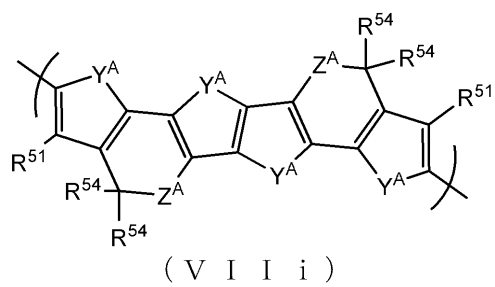
【化 1 0 0】

40



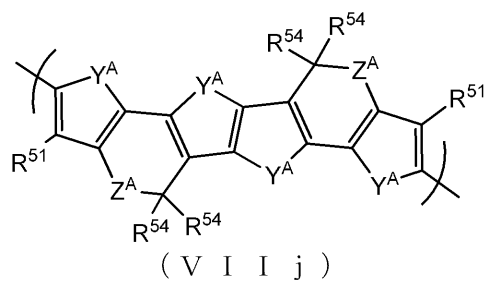
50

【化 1 0 1】



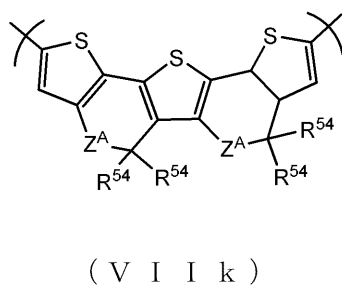
10

【化 1 0 2】



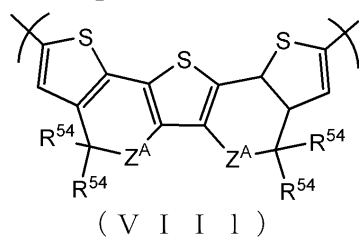
20

【化 1 0 3】



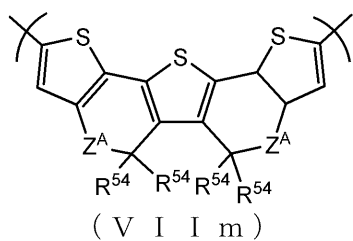
30

【化 1 0 4】



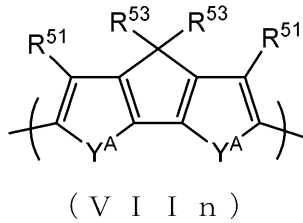
40

【化 1 0 5】

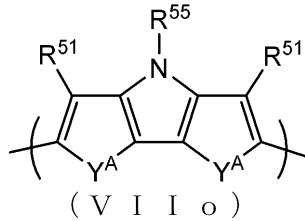


50

【化 1 0 6】

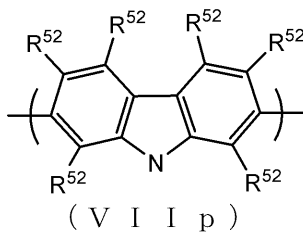


【化 1 0 7】



10

【化 1 0 8】



20

式中、 Y^A は各出現時に独立してO、S、又は NR^{55} であり、 Z^A は各出現時でO、CO、S、 NR^{55} 、又は $C(R^{54})_2$ であり、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{54} 、及び R^{55} は各出現時に独立してH又は置換基であり、 R^{53} は各出現時に独立して置換基である。

【0 1 3 6】

任意選択的に、 R^{51} 及び R^{52} は、各出現時に独立して、H、F、 $C_{1\sim 20}$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、COO、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）、及び非置換であるか、又は1つ以上の置換基で置換された芳香族又はヘテロ芳香族基 Ar^3 から選択される。

30

【0 1 3 7】

いくつかの実施形態では、 Ar^3 は、芳香族基、例えばフェニルであり得る。

【0 1 3 8】

Ar^3 の1つ以上の置換基は、存在する場合、 $C_{1\sim 12}$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、COO、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）から選択されてもよい。

【0 1 3 9】

好ましくは、各 R^{54} は、

H、

F、

直鎖状、分岐状、又は環状 $C_{1\sim 20}$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、CO、又はCOOによって置き換えられていてもよく、ここで、 R^7 は $C_{1\sim 12}$ ヒドロカルビルであり、 $C_{1\sim 20}$ アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）、及び

40

式 $(Ak)_u - (Ar^7)_v$ の基（式中、 Ak は、 $C_{1\sim 20}$ アルキレン鎖（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、CO、又はCOOにより置き換えられていてもよい）であり、 u は、0又は1であり、 Ar^7 は、各出現時に独立して、非置換であ

50

るか、又は1つ以上の置換基で置換された芳香族又はヘテロ芳香族基であり、 v は少なくとも1であり、任意選択的に1、2、又は3である）からなる群から選択される。

【0140】

Ar^7 の置換基は、存在する場合、好ましくは、F、Cl、 NO_2 、CN、及び $C_1 \sim 20$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、CO、又はCOOで置き換えられていてもよく、1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）から選択される。好ましくは、 Ar^7 はフェニルである。

【0141】

好ましくは、各 R^{51} はHである。

【0142】

任意選択的に、 R^{53} は、各出現時に独立して、 $C_1 \sim 20$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、COO、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）、及び、非置換であるか、又は1つ以上の置換基、任意選択的に1つ以上の $C_1 \sim 12$ アルキル基（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、COO、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）で置換されたフェニルから選択される。

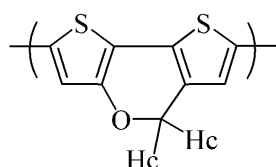
【0143】

好ましくは、本明細書の任意の箇所に記載される R^{55} は、H又は $C_1 \sim 30$ ヒドロカルビル基である。

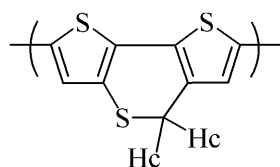
【0144】

好ましくは、 D^1 及び D^2 は、各々独立して式(VIIa)の基である。式(VIIa)の例示的な基としては、非限定的に以下が挙げられ、

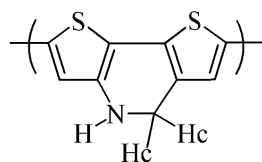
【化109】



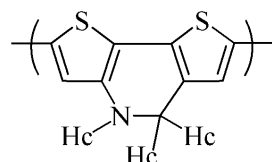
【化110】



【化111】



【化112】



式中、Hcは、各出現時に独立して、C₁～20ヒドロカルビル基、例えば、C₁～20アルキル、非置換アリール、又は1つ以上のC₁～12アルキル基で置換されたアリールである。アリール基は、好ましくはフェニルである。

【0145】

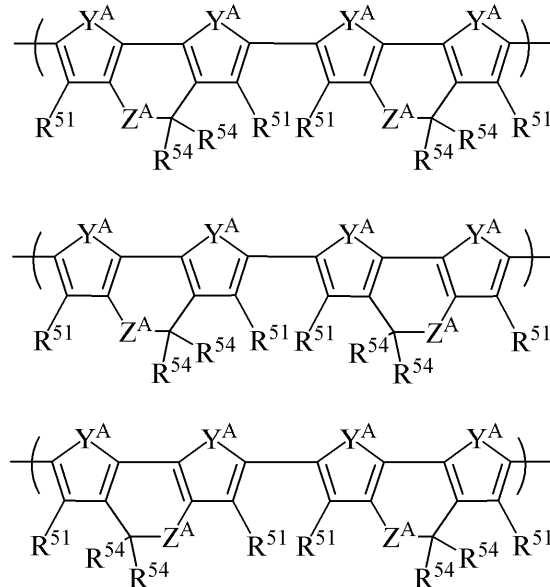
いくつかの実施形態では、y₁及びy₂はそれぞれ1である。

【0146】

いくつかの実施形態では、y₁及びy₂のうち少なくとも1つは、1を超える。これらの実施形態では、D¹基及び／又はD²基の鎖はそれぞれ、任意の配向で連結され得る。例えば、D¹が式(VIIa)の基であり、y₁が2である場合、-[D¹]_{y₁}-は、以下のいずれかから選択され得る。

10

【化113】



20

【0147】

電子供与性材料

30

本明細書に記載のバルクヘテロ接合層は、電子供与性材料と、本明細書に記載の式(I)又は(X)の化合物とを含む。

【0148】

例示的な供与体材料は、例えば、国際公開第2013051676号パンフレットに開示されており、その内容は参照により本明細書に組み込まれる。

【0149】

電子供与性材料は、非ポリマー材料であってもポリマー材料であってもよい。

【0150】

好ましい実施形態では、電子供与性材料は、有機共役ポリマーであり、該有機共役ポリマーは、ホモポリマー又はコポリマー（交互コポリマー、ランダムコポリマー又はブロックコポリマーを含む）であり得る。共役ポリマーは、好ましくは、電子供与性繰返し単位と電子受容繰返し単位とを交互に含む供与体-受容体ポリマーである。

40

【0151】

好ましいのは、非結晶性又は半結晶性共役有機ポリマーである。

【0152】

更に好ましくは、電子供与性ポリマーは、低バンドギャップ、典型的には2.5 eVと1.5 eVの間、好ましくは2.3 eVと1.8 eVの間の共役有機ポリマーである。任意選択的に、電子供与性ポリマーは、真空準位から5.5 eV以下のHOMO準位を有する。任意選択的に、電子供与性ポリマーは、真空準位から少なくとも4.1 eVのHOMO準位を有する。例示的な電子供与性ポリマーとしては、ポリアセン、ポリアニリン、ポ

50

リアズレン、ポリベンゾフラン、ポリフルオレン、ポリフラン、ポリインデノフルオレン、ポリインドール、ポリフェニレン、ポリピラゾリン、ポリピレン、ポリピリダジン、ポリピリジン、ポリトリアリルアミン、ポリ（フェニレンビニレン）、ポリ（3-置換チオフエン）、ポリ（3, 4-二置換チオフエン）、ポリセレノフェン、ポリ（3-置換セレノフェン）、ポリ（3, 4-二置換セレノフェン）、ポリ（ビスチオフエン）、ポリ（テルチオフエン）、ポリ（ビスセレノフェン）、ポリ（テルセレノフェン）、ポリチエノ[2, 3-b]チオフエン、ポリチエノ[3, 2-b]チオフエン、ポリベンゾチオフエン、ポリベンゾ[1, 2-b:4, 5-b']ジチオフエン、ポリイソチアナフテン、ポリ（一置換ピロール）、ポリ（3, 4-二置換ピロール）、ポリ-1, 3, 4-オキサジアゾール、ポリイソチアナフテン、これらの誘導体及びコポリマーを含む共役炭化水素又は複素環式ポリマーから選択されるポリマーが言及され得る。

10

【0153】

供与体ポリマーの好ましい例は、各々が置換されてもよいポリフルオレンとポリチオフエンとのコポリマー、並びに各々が置換されていてもよいベンゾチアジアゾール系及びチオフエン系の繰り返し単位を含むポリマーである。

【0154】

特に好ましい供与体ポリマーは、ポリマーの繰り返し単位として提供される供与体単位（V I I a）を含み、最も好ましくは電子受容性繰り返し単位、例えばポリマー繰り返し単位として提供される本明細書に記載の二価の電子受容性単位を有する。

【0155】

追加の電子受容性材料

いくつかの実施形態では、本明細書に記載の式（I）又は（X）の化合物は、バルクヘテロ接合層の唯一の電子受容性材料である。

【0156】

いくつかの実施形態では、バルクヘテロ接合層は、式（I）又は（X）の化合物、及び1つ以上の更なる電子受容性材料を含有する。1つ以上の更なる電子受容性材料は、非フラレン受容体及びフラレンから選択され得る。

【0157】

非フラレン受容体は、例えば、Cheng et. al., “Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors”, Nature Photonics volume 12, pages 131-142 (2018)（その内容が参照により本明細書に組み込まれる）に記載されており、これとしては、限定するものではないが、PDI、ITIC、ITIC、IEICO、及びこれらの誘導体、例えばITIC-4F及びIEICO-4Fなどのこれらのフッ素化誘導体が挙げられる。

30

【0158】

例示的なフラレン電子受容性化合物は、C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、及びC₈₄フラレン又はこれらの誘導体であり、これとしては、限定するものではないが、フェニル-C₆₁-酪酸メチルエステル（C₆₀PCBM）を含むPCBMタイプフラレン誘導体、TCBMタイプフラレン誘導体（例えばトリル-C₆₁-酪酸メチルエステル（C₆₀TCBM））、及びThCBMタイプフラレン誘導体（例えばチエニル-C₆₁-酪酸メチルエステル（C₆₀ThCBM））が挙げられる。

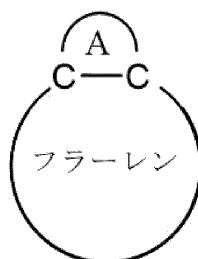
40

【0159】

フラレン誘導体は、式（V）を有してもよく、

50

【化 1 1 4】



(V)

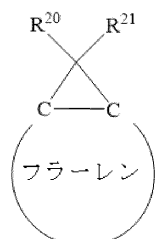
10

式中、A は、フラーレンの C - C 基と共に、非置換であってもよく、又は 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい単環式基又は縮合環基を形成する。

【 0 1 6 0】

例示的なフラーレン誘導体としては、式 (V a)、(V b)、及び (V c) が挙げられ、

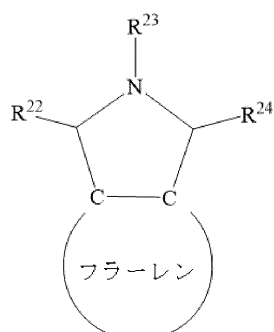
【化 1 1 5】



(V a)

20

【化 1 1 6】



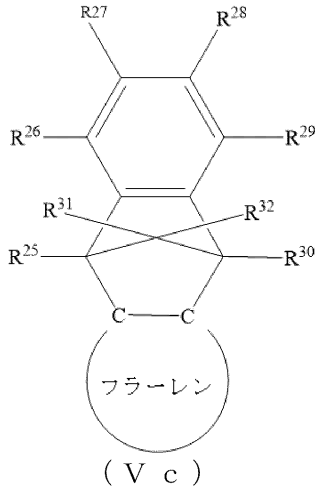
(V b)

30

40

50

【化 1 1 7】



10

式中、 $R^{20} \sim R^{32}$ は、各々独立してH又は置換基である。

【0 1 6 1】

置換基 $R^{20} \sim R^{32}$ は、任意選択的に且つ各出現時に独立して、非置換であっても1つ以上の置換基で置換されていてもよいアリール又はヘテロアリール、任意選択的にフェニル、及び $C_{1} \sim 20$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、CO、又はCOOで置き換えられていてもよく、1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）からなる群から選択される。

20

【0 1 6 2】

アリール又はヘテロアリールの置換基は、存在する場合、任意選択的に、 $C_{1} \sim 12$ アルキル（1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、CO、又はCOOで置き換えられていてもよく、1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）から選択される。

【0 1 6 3】

配合物

バルクヘテロ接合層は、熱蒸発及び溶液堆積法を含むがこれらに限定されない、任意のプロセスによって形成され得る。

30

【0 1 6 4】

好ましくは、バルクヘテロ接合層は、電子供与性材料（複数可）、電子受容性材料（複数可）、及び溶媒又は2つ以上の溶媒の混合物に溶解又は分散されたバルクヘテロ接合層の他の任意の成分を含む配合物を堆積させることによって形成される。配合物は、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング、ドクターブレードコーティング、ワイヤーバーコーティング、スリットコーティング、インクジェット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、及びフレキソ印刷を含むが、これらに限定されない任意のコーティング又は印刷方法によって堆積されてもよい。

【0 1 6 5】

配合物の1つ以上の溶媒は、任意選択的に、塩素、 $C_{1} \sim 10$ アルキル及び $C_{1} \sim 10$ アルコキシ（ここで、2つ以上の置換基が連結されて、非置換であってもよく、又は1つ以上の $C_{1} \sim 6$ アルキル基で置換されていてもよい環を形成することができる）、任意選択的に、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、アニソール、インダン、及びそのアルキル置換誘導体、並びにテトラリン及びそのアルキル置換誘導体から選択される1つ以上の置換基で置換されたベンゼンを含むか、又はこれからなり得る。

40

【0 1 6 6】

配合物は、2つ以上の溶媒の混合物、好ましくは、上述したように1つ以上の置換基により置換された少なくとも1つのベンゼンと、1つ以上の更なる溶媒とを含む混合物を含んでもよい。1つ以上の更なる溶媒は、エステル、任意選択的にアルキル又はアルキル若

50

しくはアリールカルボン酸のアリールエステル、任意選択的に $C_{1\sim 10}$ アルキルベンゾエート、ベンジルベンゾエート、又はジメトキシベンゼンから選択されてもよい。好ましい実施形態では、トリメチルベンゼンとベンジルベンゾエートとの混合物を溶媒として使用する。他の好ましい実施形態では、トリメチルベンゼン及びジメトキシベンゼンの混合物を溶媒として使用する。

【0167】

配合物は、電子受容性材料、電子供与性材料、及び1つ以上の溶媒に加えて、更なる成分を含んでもよい。そのような成分の例として、接着剤、消泡剤、脱気剤、粘度増強剤、希釈剤、補助剤、流動性向上剤、着色剤、染料又は顔料、増感剤、安定剤、ナノ粒子、表面活性化化合物、潤滑剤、湿潤剤、分散剤、及び阻害剤が言及され得る。

10

【0168】

有機電子デバイス

本明細書に記載されるポリマー又は組成物は、有機電子デバイスの活性層として提供され得る。好ましい実施形態では、有機光応答性デバイス、より好ましくは有機光検出器のバルクヘテロ接合層は、本明細書に記載される組成物を含む。

【0169】

図1は本開示のいくつかの実施形態による有機光応答性デバイスを示す。有機光応答性デバイスは、カソード103と、アノード107と、アノードとカソードとの間に配置されたバルクヘテロ接合層105と、を備える。有機光応答性デバイスは、基板101、任意選択的にガラス又はプラスチック基板上に支持され得る。

20

【0170】

アノード及びカソードの各々は、独立して、単一の導電層であってもよく、又は複数の層を含んでもよい。

【0171】

アノード及びカソードのうちの少なくとも一方は、デバイスに入射する光がバルクヘテロ接合層に到達できるように透明である。いくつかの実施形態では、アノード及びカソードの両方が透明である。透明電極の透過率は、有機光検出器と共に使用するための光源の放出波長に従って選択され得る。

【0172】

図1は、カソードが基板とアノードとの間に配置される構成を示す。他の実施形態では、アノードは、カソードと基板との間に配置され得る。

30

【0173】

有機光応答性デバイスは、図1に示すアノード、カソード、及びバルクヘテロ接合層以外の層を備え得る。いくつかの実施形態では、正孔輸送層は、アノードとバルクヘテロ接合層との間に配置される。いくつかの実施形態では、電子輸送層は、カソードとバルクヘテロ接合層との間に配置される。いくつかの実施形態では、仕事関数修正層は、バルクヘテロ接合層とアノードとの間、及び／又はバルクヘテロ接合層とカソードとの間に配置される。

【0174】

OPDの面積は、約 3 cm^2 未満、約 2 cm^2 未満、約 1 cm^2 未満、約 0.75 cm^2 未満、約 0.5 cm^2 未満、又は約 0.25 cm^2 未満であり得る。任意選択的に、各OPDは、OPDアレイの一部であってもよく、各OPDは、本明細書に記載される面積、任意選択的に 1 mm^2 未満、任意選択的に $0.5\text{ ミクロン}^2\sim 900\text{ ミクロン}^2$ の範囲の面積を有するアレイの画素である。

40

【0175】

基板は、ガラス又はプラスチック基板であってもよいが、これらに限定されない。基板は、無機半導体であり得る。いくつかの実施形態では、基板は、シリコンであり得る。例えば、基板は、シリコンのウエハであり得る。使用時に、入射光が基板及び基板によって支持された電極を通して透過される場合、基板は透明である。

【0176】

50

バルクヘテロ接合層は、本明細書に記載されるポリマーと電子受容性化合物とを含有する。バルクヘテロ接合層は、これらの材料からなってもよく、或いは1つ以上の更なる材料、例えば、1つ以上の更なる電子供与性材料及び／又は1つ以上の更なる電子受容性化合物を含んでもよい。

【0177】

用途

回路は、デバイス及び／又は光電流を測定するように構成されたデバイスに逆バイアスを印加するための電圧源に接続されたOPDを含み得る。光検出器に印加される電圧は可変であり得る。いくつかの実施形態では、光検出器は、使用時に連続的にバイアスがかけられてもよい。

10

【0178】

いくつかの実施形態では、光検出器システムは、本明細書に記載される複数の光検出器、例えば、カメラのイメージセンサを含む。

【0179】

いくつかの実施形態では、センサは、本明細書に記載されるOPDと、光源とを含んでもよく、ここでOPDは、光源から放出された光を受け取るように構成されている。いくつかの実施形態では、光源は、少なくとも900nm又は少なくとも1000nm、任意選択的に1000～1500nmの範囲のピーク波長を有する。

【0180】

本発明者らは、式(I)の電子受容性単位を含む材料が、より長い波長、特に1300～1400nmの光の検出に使用され得ることを見出した。

20

【0181】

いくつかの実施形態では、光源からの光は、OPDに到達する前に変更されても変更されなくてもよい。例えば、光は、OPDに到達する前に、反射、フィルタリング、ダウンコンバート、又はアップコンバートされてもよい。

【0182】

本明細書に記載される有機光応答性デバイスは、有機光起電デバイス又は有機光検出器であってもよい。本明細書に記載される有機光検出器は、周囲光の存在および／または明るさの検出を含むがこれらに限定されない広範囲の用途で、ならびに有機光検出器および光源を含むセンサで使用されてもよい。光検出器は、光源から放出された光が、光検出器に入射し、光の波長及び／又は輝度の変化が、例えば、対象物、例えば、光源と有機光検出器との間の光路に配置された試料中の標的材料からの光の吸収、反射、及び／又はその放出に起因して検出され得るように、構成されてもよい。サンプルは、非生物学的サンプル、例えば、水サンプル、又はヒト若しくは動物対象から採取された生物学的サンプルであってもよい。センサは、ガスセンサ、バイオセンサ、X線撮像デバイス、カメラ撮像センサなどの撮像センサ、モーションセンサ（例えば、セキュリティ用途で使用するのための）、近接センサ、又は指紋センサであってもよいが、これらに限定されない。1D又は2D光センサアレイは、画像センサ内に、本明細書に記載される複数の光検出器を備え得る。光検出器は、光源による照射時に光を放出するか、又は光源による照射時に光を放出する発光タグに結合される、標的分析物から放出された光を検出するように構成されてもよい。光検出器は、標的分析物又はそれに結合された発光タグによって放出された光の波長を検出するように構成されてもよい。

30

40

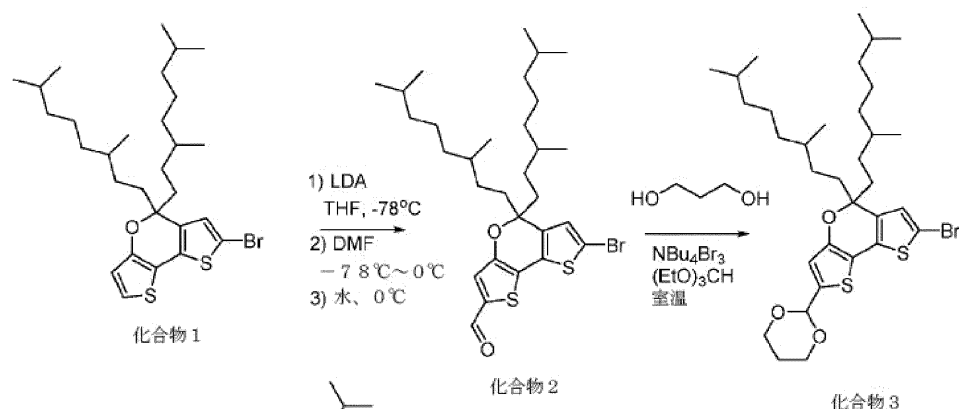
【実施例】

【0183】

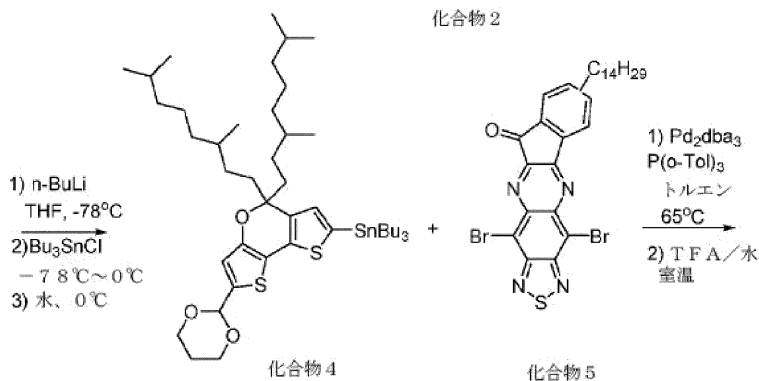
化合物実施例1

以下の反応スキームに従って、化合物実施例1（NFA1）を調製した。

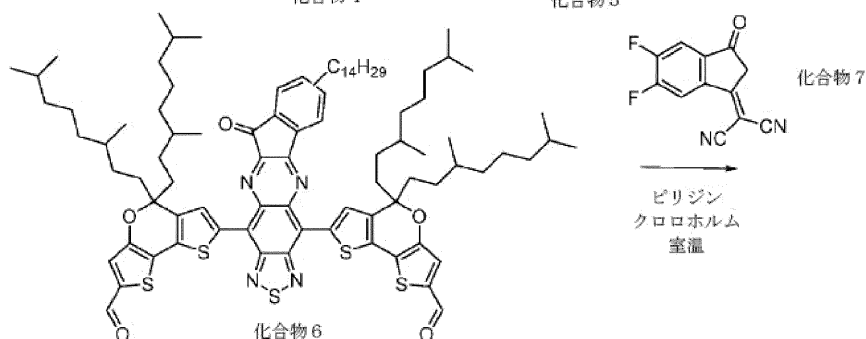
【化 1 1 8】



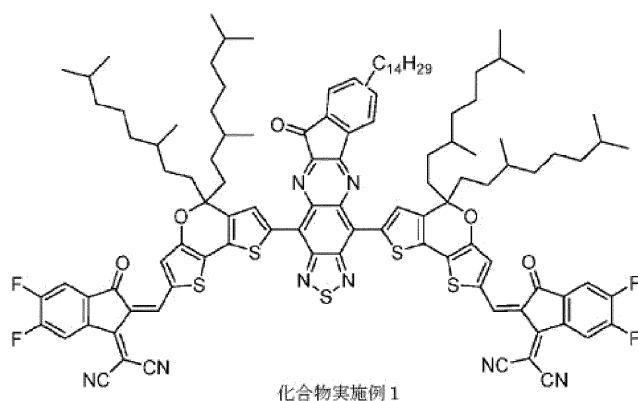
10



20



30



40

【0 1 8 4】

工程 1

工程 1

無水THF (15 mL) 中の化合物 1 (0.52 g、0.94 mmol) の溶液に、 -85°C で LDA (0.79 mL、0.99 mmol) を滴下した。混合物を -80°C で 45 分間攪拌した。DMF (0.11 mL、1.40 mmol) を 5 分間かけて滴下し、混合物を -80°C 未満で 20 分間攪拌した後、室温まで温めた。反応を 10 mL の 2 M HCl でクエンチし、トルエンで抽出し、有機相を水で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮乾固した。カラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘプタン中 30% ジクロロ

50

メタン) による精製により、化合物 2 を黄色の油として得た (0.17 g、収率 31%)。

【0185】

工程 2

化合物 2 (0.17 g、0.29 mmol)、プロパン-1, 3-ジオール (0.08 mL、1.16 mmol)、三臭化テトラブチルアンモニウム (1.4 mg、0.003 mmol)、オルトギ酸トリエチル (0.05 mL、0.32 mmol)、p-トルエンスルホン酸一水和物 (0.07 g、0.35 mmol)、及びトルエン (0.4 mL) を室温で 1 時間、70℃で 1.5 時間、次いで 100℃で 1.5 時間攪拌した。反応混合物を室温に冷却し、10 mL のトルエンで希釈し、有機相を NaHCO₃ 水溶液 (15 mL) 及び水で 1 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮乾固した。カラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘプタン中 2%~5% 酢酸エチル) による精製により、化合物 3 を黄色の油として得た (70 mg、収率 38%)。

10

【0186】

工程 3

-93℃の無水 THF (7 mL) 中の化合物 3 (0.07 g、0.11 mmol) の溶液に、n-ブチルリチウム (0.05 mL、0.13 mmol) を滴下し、混合物を約 -90℃で 15 分間攪拌した。塩化トリブチルスズ (0.04 mL、0.14 mmol) を滴下し、混合物を 4.5 時間かけて 7℃までゆっくりと温め、続いて 0℃まで冷却し、内部温度を約 0℃に維持しながら水 (10 mL) をゆっくりと添加した。混合物をトルエンで抽出し、有機相を水で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮乾固して、化合物 4 を得た (94.3 mg、収率 101%)。生成物を、更に精製することなく次の工程に使用した。

20

【0187】

工程 4

脱気したトルエン (10 mL) に、化合物 4 (0.09 g、0.11 mmol) 及び化合物 5 (0.03 g、0.047 mmol) を添加した。この混合物に、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0.004 g、0.003 mmol) 及びトリス (オートリル) ホスフィン (0.003 g、0.014 mmol) を添加し、混合物を更に 5 分間脱気し、続いて 30 分間かけて 70℃まで加熱した。100℃まで昇温し、混合物を 1 時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却し、水 (10 mL) を添加し、混合物を 5 分間攪拌した。水相を除去し、水 (1 mL) を添加し、続いてトリフルオロ酢酸 (2 mL) を添加した。混合物を室温で 1 時間攪拌し、反応混合物に 0℃で水 (10 mL) を添加し、10 分間攪拌した。有機相を飽和炭酸水素ナトリウム溶液 (2×15 mL) 及び水 (2×15 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で濃縮した。カラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘプタン中 50%~100% ジクロロメタン) による精製により、化合物 6 を褐色の油として得た (15 mg、収率 62%)。

30

【0188】

工程 5

化合物 6 (0.04 g、0.029 mmol) をクロロホルム (3 mL) に溶解させた。溶液を窒素で 5 分間脱気し、ピリジン (0.02 mL、0.29 mmol) を添加した。溶液を 15 分間脱気し、5℃まで冷却し、化合物 7 (0.03 g、0.112 mmol) を固体として一度に添加した。この混合物を室温まで温め、2 時間攪拌した。メタノールを添加し、混合物を濃縮乾固した。カラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘプタン中ジクロロメタン) による精製により、化合物実施例 1 (0.005 g、収率 9%) を得た。

40

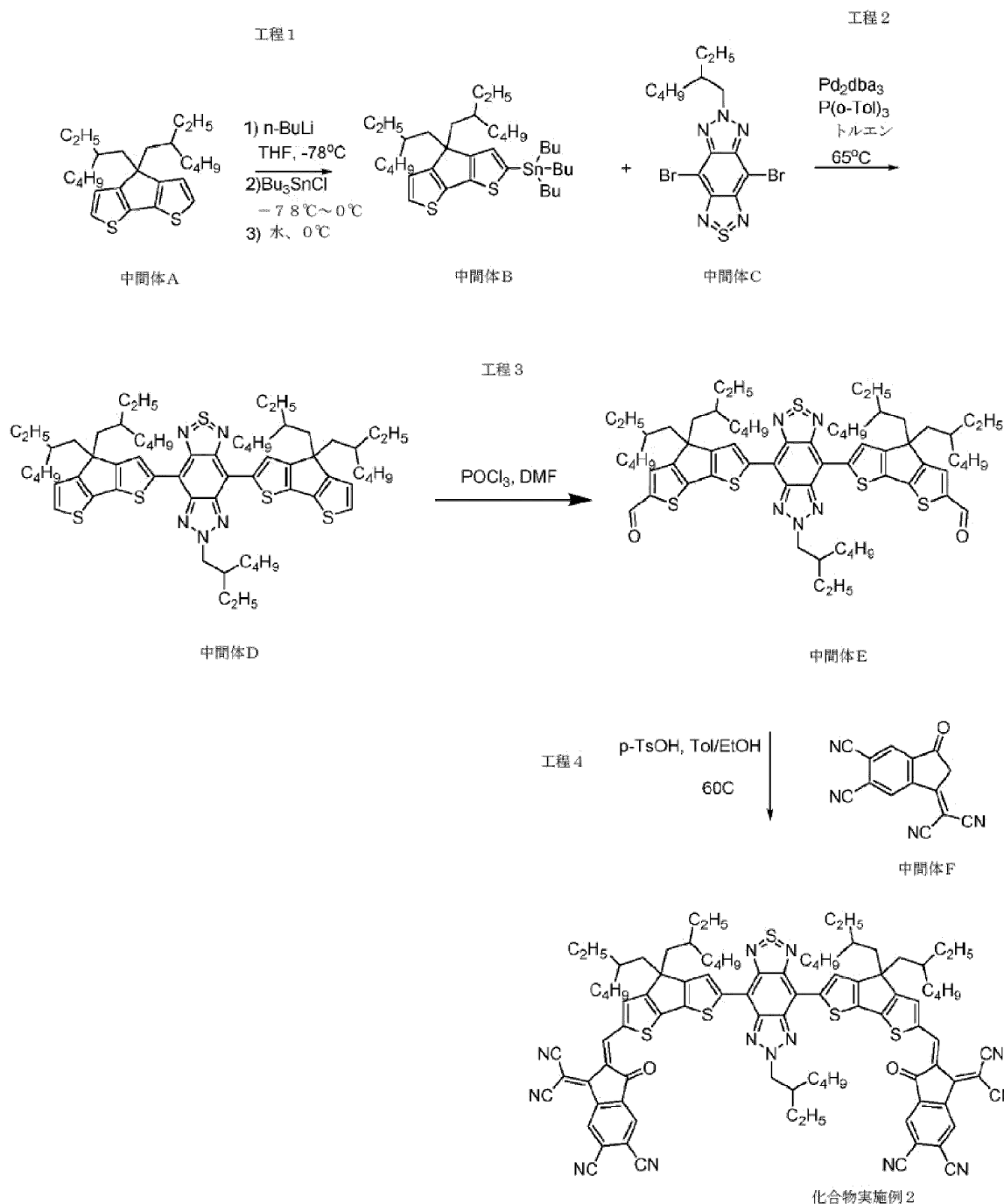
【0189】

化合物実施例 2

以下の反応スキームに従って、化合物実施例 2 (NFA2) を調製した。

50

【化 1 1 9】



10

20

30

40

50

【0 1 9 0】

工程 1

−78℃の窒素下で、 $n\text{-BuLi}$ (1.01 mL、2.53 mmol) を THF 中の中間体 A (1 g、2.48 mmol) の溶液に添加し、混合物を 3 時間攪拌した。この後、塩化トリブチルスズ (0.71 mL、2.48 mmol) を添加し、混合物を 3 時間かけてゆっくりと室温まで温めた。混合物を 0℃まで冷却し、水でクエンチし、ジエチルエーテルで抽出し、水及び飽和 NaCl で洗浄し、 MgSO_4 で乾燥させ、濾過した。溶媒を蒸発させて、中間体 A を褐色の油として得た (1.65 g、収率 96%)。生成物を、更に精製することなく次の工程に使用した。LCMS は、予期される生成物の質量を確認した。

【0 1 9 1】

工程 2

トリ（オートリル）ーホスフィン（0.09 g、0.30 mmol）及びトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）（0.07 g、0.08 mmol）を、トルエン中の中間体C（0.45 g、0.99 mmol）及び中間体B（1.63 g、2.37 mmol）の溶液に添加し、混合物を70℃で30分間加熱し、その後、温度を更に2時間かけて100℃まで上げた。続いて、反応混合物を冷却し、トルエンで希釈し、シリカプラグを通して濾過し、トルエンで洗浄した。カラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘプタン中5～10%トルエン）による精製により、中間体Dを深緑色の油として得た（1.03 g、収率95.3%）。LCMSは、予期される生成物の質量を確認した。

【0192】

工程3

中間体D（0.5 g、0.46 mmol）をDMF（15 mL）に溶解して冷却した。オキシ塩化リン（0.43 mL、4.58 mmol）を2℃で滴下した。反応混合物をこの温度で1時間、続いて80℃で2時間攪拌し、その後、反応混合物を室温まで冷却し、飽和NaOAcをゆっくりと添加した。混合物を希釈し、DCMで抽出し、有機相（organic phase）を飽和NaCl及び水で洗浄し、MgSO₄で乾燥させ、濾過し、蒸発させた。カラムクロマトグラフィー（溶離液：16%～100%のジクロロメタン：ヘプタン）による精製により、中間体Eを黒色油として得た（0.51 g、収率97%）。LCMSは、予期される生成物の質量を確認した。

【0193】

工程4

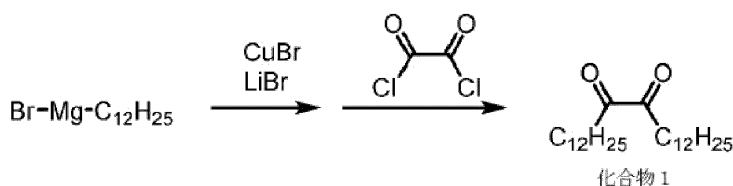
中間体E（0.51 g、0.45 mmol）、中間体F（0.57 g、2.22 mmol）、及びp-TsOH（0.63 g、3.33 mmol）はトルエン（11.5 mL）であり、エタノール（23 mL）を窒素下で65℃まで加熱した。3時間後、反応混合物を濾過し、メタノール、エタノール、ジクロロメタン、及びペンタンで洗浄して、化合物実施例2を黒色固体として得た（0.43 g、収率61%）。LCMSは、予期される生成物の質量を確認した。

【0194】

化合物実施例3

化合物1の合成

【化120】



【0195】

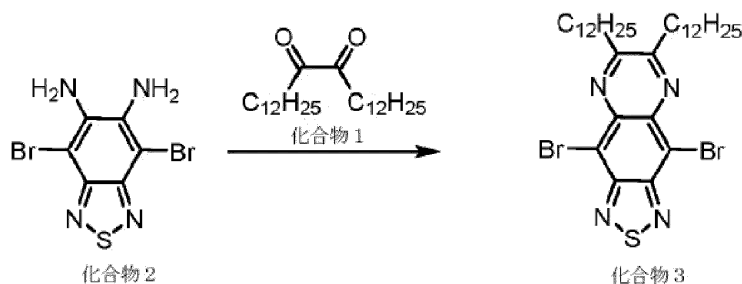
CuBr（5.24 g、36.7 mmol）及びLiBr（6.35 g、73.1 mmol）を、攪拌子を備えた500 mLの丸底フラスコに入れた。フラスコを乾燥N₂ガスでフラッシュし、無水THF（244 mL）を添加した。反応混合物を15分間攪拌し、続いてドライアイス／アセトン浴中で-78℃まで冷却した。続いて、Et₂O中C₁₂H₂₅MgBrの1.0 M溶液（36.6 mL、36.6 mmol）を5分間かけて溶液に添加した。15分後、塩化オキサリル（2.23 g、17.55 mmol）を添加し、続いて反応物を-78℃で3時間攪拌した。続いて、反応物を室温まで温め、1時間攪拌した。塩化アンモニウムの飽和水溶液を用いて反応をクエンチした。回転蒸発を用いて溶媒を除去し、残渣をCHCl₃で処理した。有機層を水で洗浄し、続いてMgSO₄で乾燥させ、真空下で濃縮して、粗生成物を得た。ヘキサンで洗浄した後、CHCl₃からの再結晶化により、3.60 gの化合物1（9.12 mmol、収率52%）を白色固体として得た。¹H-NMR（400 MHz、クロロホルム-D）δ 2.71（4H）、1.52-1.59（4H）、1.24-1.27（36H）、0.83-0.88（6H）

)

【0196】

化合物3の合成

【化121】



10

【0197】

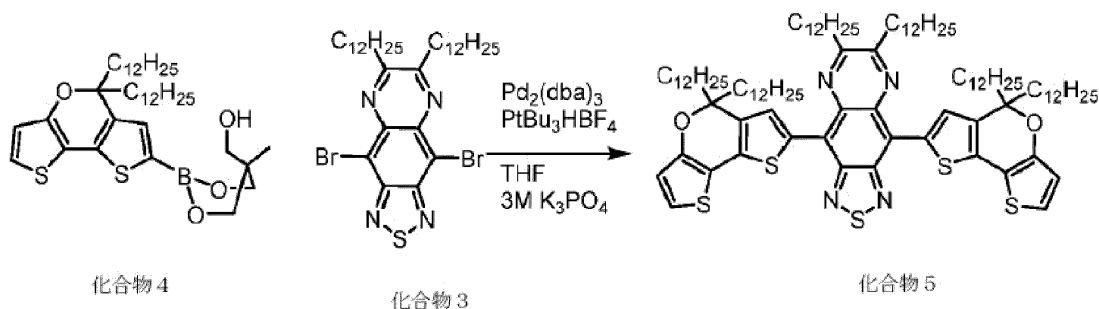
0.452 g (1.40 mmol) of compound 2, 0.551 g (1.40 mmol) of compound 1, 0.015 g of BHT (0.07 mmol), and 0.023 g of Mg_2SO_4 were dissolved in 6.0 g of toluene and 6.0 g of AcOH. The mixture was stirred at 55 °C for 4 hours. After cooling to room temperature, the mixture was added to water and extracted with toluene. The organic extract was washed with water twice, dried with anhydrous Na_2SO_4 , and the solvent was removed by vacuum distillation. The product was purified by silica gel column chromatography (eluent: hexane/ethyl acetate = 50/50 → 10/90 weight %) to give 0.541 g of compound 3 (0.79 mmol, 57% yield). ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.08 (t, 4H), 1.94–2.02 (4H), 1.47–1.54 (4H), 1.16–1.45 (32H), 0.86 (6H).

20

【0198】

化合物5の合成

【化122】



30

【0199】

Compound 3 (0.53 g, 0.80 mmol), compound 4 (1.17 g, 1.77 mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.059 g, 0.06 mmol), $P(tBu)_3HBF_4$ (0.039 g, 0.13 mmol), THF (8.0 mL), and 3M K_3PO_4 aqueous solution (8.0 mL) were mixed under N_2 and heated at 60 °C for 2 hours. After cooling to room temperature, the organic layer was separated, toluene was added, and the mixture was washed with water twice, dried with anhydrous $MgSO_4$, and filtered. The solvent was removed, and the solid was purified by silica gel column chromatography (eluent: hexane:ethyl acetate 100:0 ~ 80:20) to give 1.07 g of compound 5 (84% yield). ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.87 (s, 2H), 7.04 (d, 2H), 6.71 (d, 2H), 3.16 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.96–2.15 (12H), 1.17–1.54 (116H), 0.82–0.88 (18H).

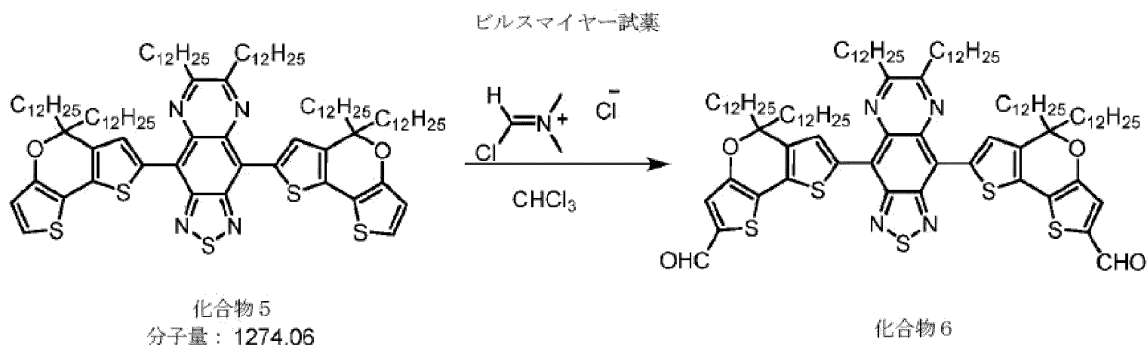
40

【0200】

化合物6の合成

50

【化 1 2 3】



10

【0 2 0 1】

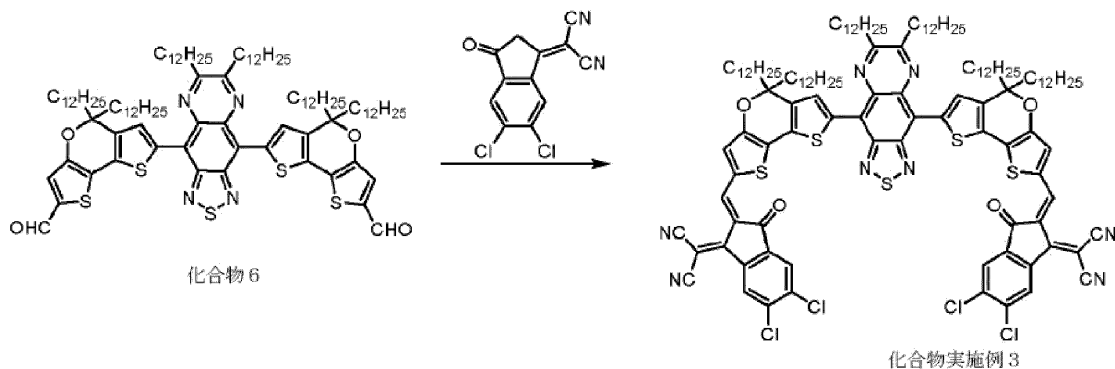
化合物 5 (1.00 g、0.70 mmol) を無水クロロホルム (35 mL) に溶解し、続いて (クロロメチレン) ジメチルイミニウムクロリド (0.252 g、1.97 mmol) を添加した。この混合物を 60 °C で 2 時間加熱した。室温まで冷却した後、飽和 NaHCO₃ 水溶液を添加し、10 分間攪拌した。有機層を分離し、水で 2 回洗浄し、無水 MgSO₄ で乾燥し、濾過した。溶媒を除去した後、得られた固体をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (溶離液としてヘキサン：酢酸エチル 96：4) によって精製して、化合物 6 を 1.07 g 得た (収率 93%)。¹H-NMR (400 MHz, クロロホルム-d) δ 9.79 (s, 2H)、8.94 (s, 2H)、7.31 (s, 2H)、3.20 (t, J = 7.5 Hz, 4H)、1.96–2.16 (m, 12H)、1.17–1.60 (m, 116H)、0.81–0.88 (m, 18H)

20

【0 2 0 2】

化合物実施例 3 の合成

【化 1 2 4】



30

【0 2 0 3】

無水クロロホルム (13.6 g) 中の化合物 6 (450 mg、0.275 mmol) 及び 2-(5,6-ジクロロ-3-オキソインダン-1-イルイリデン)-マロノニトリル (217 mg、0.82 mmol) の溶液に、ピリジン (0.217 g、2.74 mmol) を添加した。続いて、混合物を窒素で脱気した。反応混合物を 60 °C まで温め、2 時間攪拌した。続いて、反応混合物をアセトンに添加し、得られた固体をアセトンで粉砕し、濾過により収集した。粗生成物をトルエン／ヘキサンの混合物で洗浄して、化合物実施例 3 (277 mg、47%) を黒色固体として得た。

40

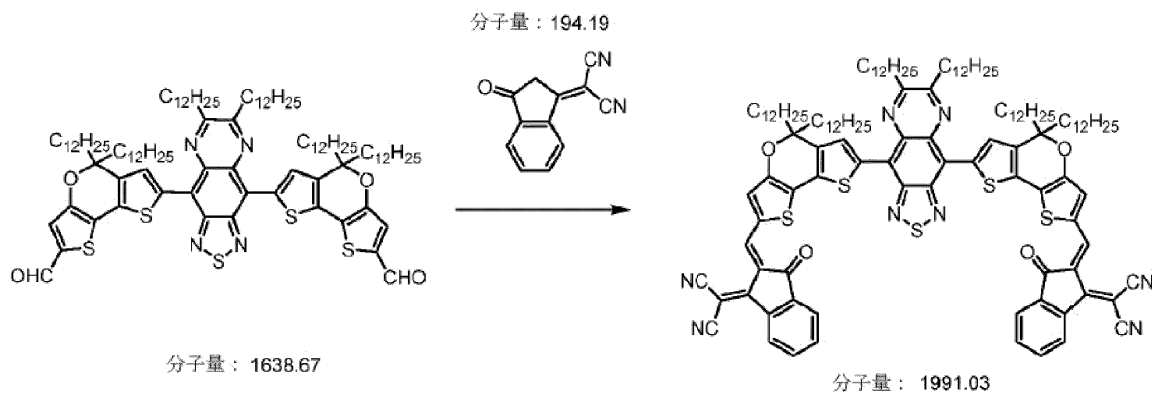
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.06 (s, 2H)、8.62 (2H)、8.56 (2H)、7.78 (2H)、7.40 (2H)、3.26 (t, 4H)、2.20–2.00 (m, 12H)、1.64 (m, 8H)、1.49–1.18 (m, 108H)、0.82 (m, 18H, -CH₃)。

【0 2 0 4】

化合物実施例 4

50

【化 1 2 5】



化合物実施例 4

10

【0 2 0 5】

無水クロロホルム（19 g）中の化合物 6（630 mg、0.384 mmol）及び 2-（3-オキソインダン-1-イリデン）-マロノニトリル（224 mg、1.15 mmol）の溶液に、ピリジン（0.304 g、3.84 mmol）を添加した。続いて、混合物を窒素で脱気した。反応混合物を 60℃まで温め、3 時間攪拌した。室温まで冷却した後、沈殿物を濾過し、クロロホルム及びアセトンで洗浄して、化合物実施例 4 を黒色固体として得た（324 mg、42%）。

20

^1H NMR（400 MHz， CDCl_3 ）： δ 9.04（s，2H）、8.68（s，2H）、8.60（2H）、7.84（2H）、7.69（4H）、7.43（s，2H）、3.26（t，4H）、2.19–2.01（m，12H）、1.61（m，8H）、1.51–1.15（m，108H）、0.82（m，18H， $-\text{CH}_3$ ）。

【0 2 0 6】

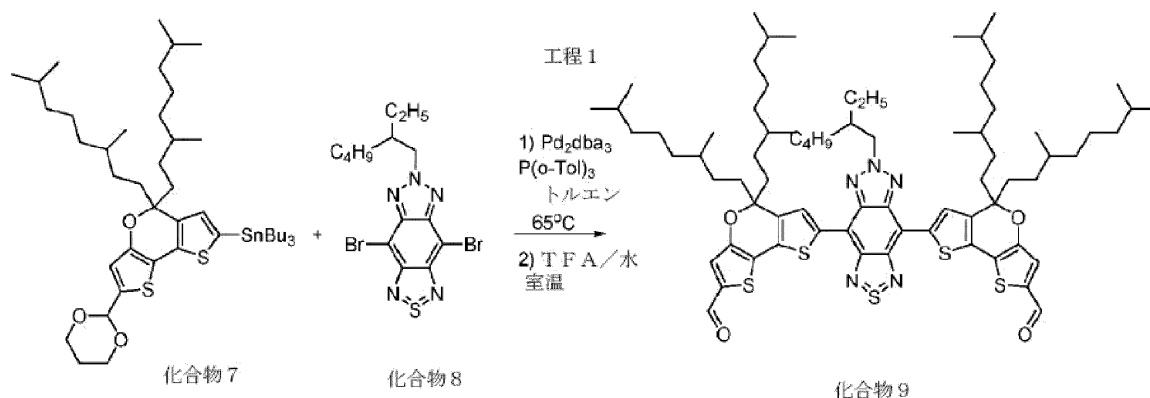
化合物実施例 5

30

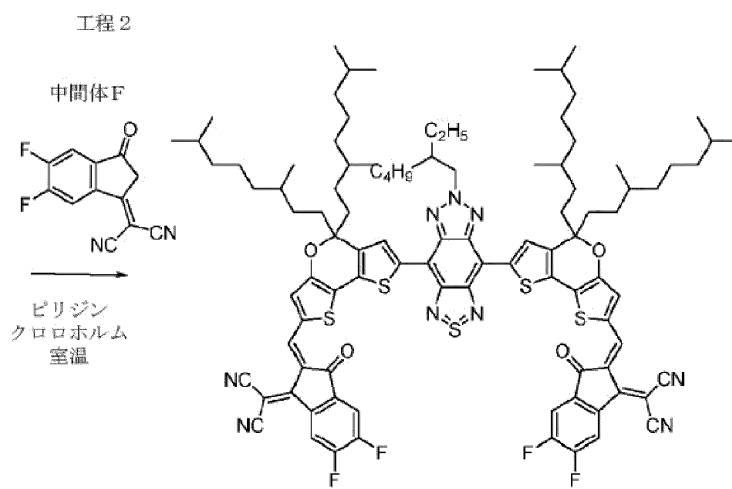
40

50

【化 1 2 6】



10



20

【0 2 0 7】

工程 1

脱気したトルエン（10 mL）溶液に、化合物 7（1.175 g、0.983 mmol）及び化合物 8（0.182 g、0.409 mmol）を添加した。この混合物に、触媒のトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0.030 g、0.030 mmol）、続いてリガンドのトリス（オートリル）ホスフィン（0.030 g、0.12 mmol）を添加し、混合物を更に 5 分間脱気し、続いて 2 時間かけて 70°C まで加熱した。反応物を室温まで冷却し、20 mL の水を添加し、混合物を 5 分間攪拌した。水相を除去し、1 mL の水を添加し、続いてトリフルオロ酢酸（3 mL）をゆっくりと添加した。混合物を室温で 3 時間攪拌した。20 mL の水を 0°C で反応物に添加し、10 分間攪拌した。相を分離し、有機相を飽和炭酸水素ナトリウム溶液、続いて水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で濃縮した。粗生成物を、ジクロロメタン 60%～100% のジクロロメタン／ヘプタン混合物を用いるカラムクロマトグラフィーにより精製した。生成物を含む画分を蒸発させた後で、赤色の油として 236 mg（45%）の化合物 9 を得た。LCMS は、予期される生成物の質量を確認した。

30

40

【0 2 0 8】

工程 2

化合物 9（0.263 g、0.445 mmol）、中間体 F（0.246 g、1.01 mmol）及び p-TsOH（0.261 g、1.52 mmol）をフラスコに入れ、トルエン（6 mL）及びエタノール（12 mL）を添加した。混合物を窒素下で 65°C まで加熱した。3 時間後、メタノール（20 mL）を添加し、溶液をブフナー漏斗を使用して濾過し、メタノールで洗浄した。粗生成物を、クロロホルムを用いたカラムクロマトグラ

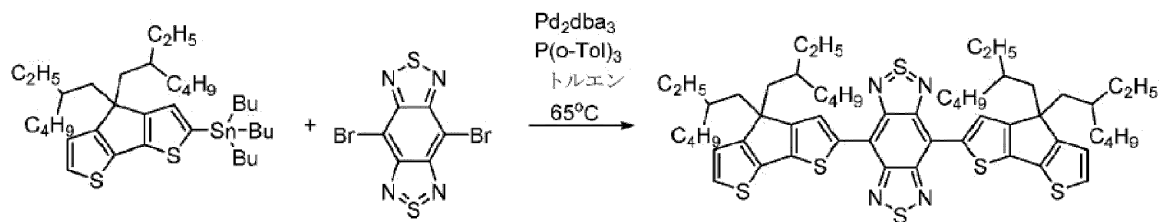
50

フィーによって精製した。生成物を含む画分を蒸発させた後で、ヘプタンで洗浄し、黒色固体の 0.113 g の生成物である化合物実施例 5 を得た (32%)。LCMS は、予期される生成物の質量を確認した。

【0209】

化合物実施例 6

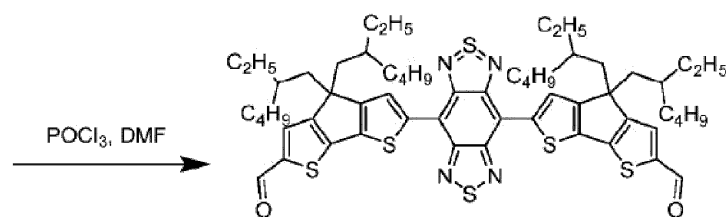
【化127】



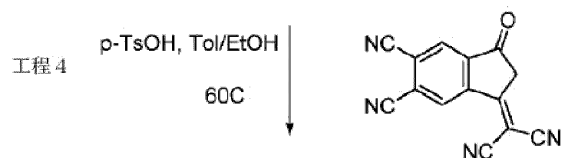
化合物 10

化合物 11

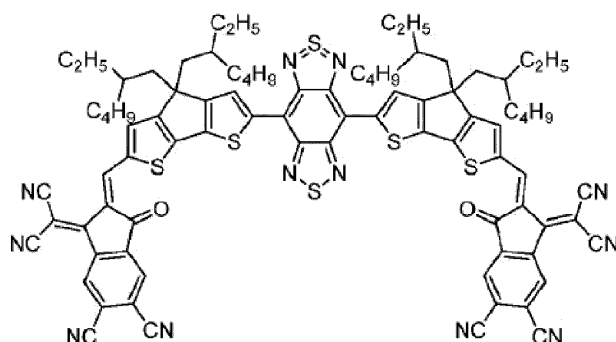
化合物 12



化合物 13



中間体 F



化合物実施例 6

【0210】

工程 1

化合物 10 (1.64 g、2.38 mmol) 及び化合物 11 (0.350 g、0.994 mmol) をフラスコに入れた。トルエン (20 mL) を添加し、15 分間脱気し、次いでトリ (オートリル) -ホスフィン (0.090 g、0.298 mmol) 及びトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (0.073、0.079 mmol) を添加した。混合物を更に 5 分間脱気し、70 °C で 30 分間加熱し、その後、温度を 100 °C まで上げ、更に一晩攪拌した。反応混合物を冷却し、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。粗生成物を、ヘプタン/トルエン混合物を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製した。溶媒を蒸発させて、暗褐色の油の 0.935 g (94.5%) の化合物 12 を得た。LCMS は、予期される生成物の質量を確認した。

【0211】

工程 2

化合物 12 (0.935 g、0.939 mmol) を DMF (30 mL) に溶解し、冷却した。オキシ塩化リン (0.87 mL、9.39 mmol) を 3 °C で滴下した。反応混合物をこの温度で 1 時間、続いて 80 °C で 2 時間攪拌し、その後、反応混合物を室温まで冷却し、これに飽和 NaOAc をゆっくり添加した。混合物を、DCM で希釈及び抽出した。有機相を飽和 NaCl 及び水で洗浄し、MgSO₄ で乾燥させ、濾過し、蒸発させた。生成物を、ジクロロメタン 16 % ~ 100 % のジクロロメタン / ヘプタン混合物を用いるカラムクロマトグラフィーにより精製した。生成物を含む画分を蒸発させて、暗赤色の発泡性泡状固体として 0.665 g (67 %) の化合物 13 を得た。LCMS は、予期される生成物の質量を確認した。

10

【0212】

工程 3

化合物 13 (0.660 g、0.628 mmol)、中間体 F (0.800 g、3.130 mmol) 及び p-TsOH (0.893 g、4.700 mmol) をフラスコに入れ、トルエン (16 mL) 及びエタノール (32 mL) を添加した。混合物を窒素下で 65 °C まで加熱した。4 時間後、反応混合物をブフナー漏斗を使用して濾過し、メタノール及びエタノールで洗浄した。粗生成物を、ジクロロメタン 50 % ~ 100 % のジクロロメタン / ヘプタン溶媒混合物を用いるカラムクロマトグラフィーにより精製した。生成物を含む画分を蒸発させ、ジクロロメタン : クロロホルム混合物に懸濁させ、濾過し、トルエン及びヘプタンで洗浄して、黒色固体として 0.496 g (52 %) の化合物実施例 6 を得、LCMS は、予期される生成物の質量を確認した。

20

【0213】

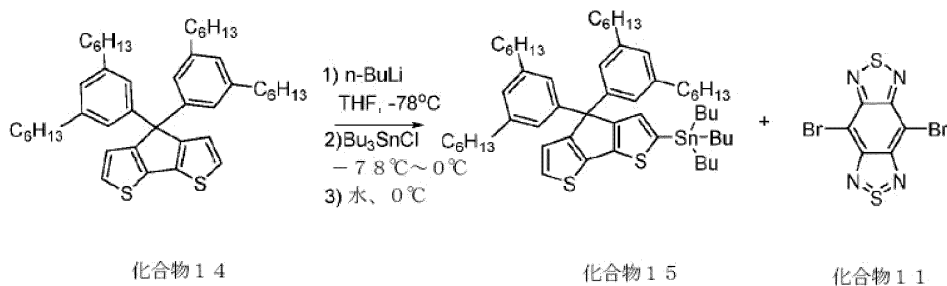
化合物実施例 7

30

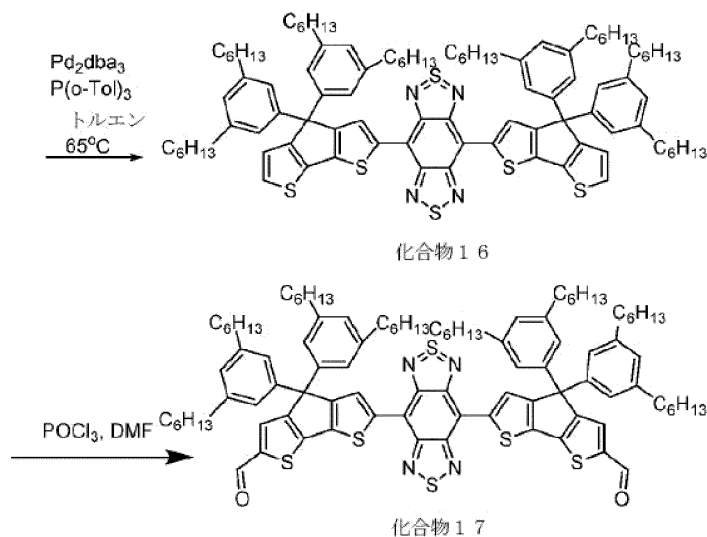
40

50

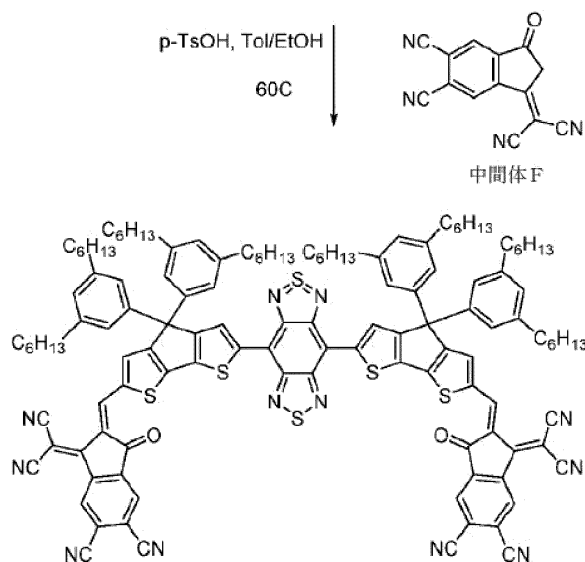
【化 1 2 8】



10



20



30

【 0 2 1 4】

工程 1

化合物 1 4 (4.2 g、6.25 mmol) を N_2 下のフラスコに入れ、THF (55 mL) に溶解し、 -78°C まで冷却した。 $n\text{-BuLi}$ (2.55 mL、6.37 mmol) を添加し、混合物をこの温度で 3 時間攪拌した。この後、 -70°C まで温め、塩化トリブチルスズ (1.79 mL、6.25 mmol) を添加して混合物を -15°C にした。混合物をゆっくりと室温まで温めて一晩攪拌した。混合物を 0°C にし、水でクエンチし、ジエチルエーテルで抽出し、水及び飽和 NaCl で洗浄し、 MgSO_4 で乾燥させ、濾過した。溶媒の大部分を蒸発させて、6.545 g (109%) の化合物 1 5 を褐色／オレ

50

ンジ色の油として得た。LCMSは、予期される生成物を確認し、これを更に精製することなく次の工程で使用了。

【0215】

工程2

化合物15 (6.545 g、5.12 mmol) 及び化合物11 (0.837 g、2.38 mmol) をフラスコに入れた。トルエン (43 mL) を添加し、15 分間脱気し、次いでトリ (オートリル) -ホスフィン (0.217 g、0.714 mmol) 及びトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (0.174、0.190 mmol) を添加した。混合物を更に5 分間脱気し、70 °Cで1 時間加熱し、その後、温度を100 °Cまで上げ、更に一晚攪拌した。反応混合物を冷却し、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。粗生成物を、トルエン0 % ~ 20 %のヘプタン / トルエン混合物を用いるカラムクロマトグラフィーにより精製した。生成物を含む画分を蒸発させて、3.212 g (89 %) の化合物16を暗褐色の油として得た。LCMSは、予期される生成物の質量を確認した。

10

【0216】

工程3

化合物16 (3.212 g、2.10 mmol) を、トルエン (12 mL) 及びヘプタン混合物 (20 mL) に溶解した。これにDMF (70 mL) を添加し、混合物を氷浴で冷却した。オキシ塩化リン (1.95 mL、21.0 mmol) を3 °Cで滴下した。反応混合物をこの温度で1 時間、続いて80 °Cで2 時間攪拌し、その後、反応混合物を室温まで冷却し、これに飽和酢酸ナトリウムをゆっくり添加した。混合物を、トルエンで希釈及び抽出した。有機相を飽和NaCl 及び水で洗浄し、MgSO₄で乾燥させ、濾過し、蒸発させた。生成物を、ジクロロメタン16 % ~ 100 %のジクロロメタン / ヘプタン混合物を用いるカラムクロマトグラフィーにより精製した。生成物を含む画分を蒸発させて、深赤色の発泡性泡状固体として2.719 g (82 %) の化合物17を得た。LCMSは、予期される生成物の質量を確認した。

20

【0217】

工程4

化合物17 (1.700 g、1.07 mmol)、中間体F (1.36 g、5.35 mmol) 及びp-TsOH (1.52 g、4.700 mmol) をフラスコに入れ、トルエン (27 mL) 及びエタノール (55 mL) を添加した。混合物を窒素下で65 °Cまで加熱した。約4 時間後、反応混合物をブフナー漏斗を使用して濾過し、メタノール及びエタノールで洗浄した。粗生成物を、クロロホルム50 % ~ 100 %のクロロホルム / ヘプタン溶媒混合物を用いるカラムクロマトグラフィーにより精製した。生成物を含む画分を蒸発させ、ジクロロメタンに溶解し、ペンタンに沈殿させ、ジクロロメタン及びペンタンで洗浄して、黒色固体として0.298 g (21 %) の化合物実施例7を得、LCMSは、予期される生成物の質量を確認した。

30

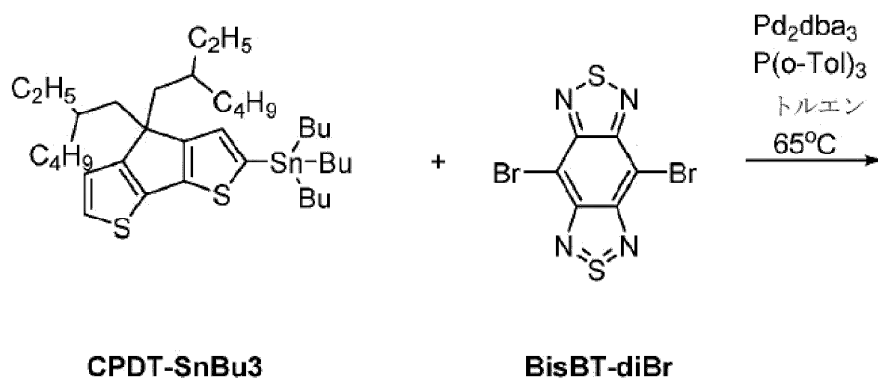
【0218】

化合物実施例8

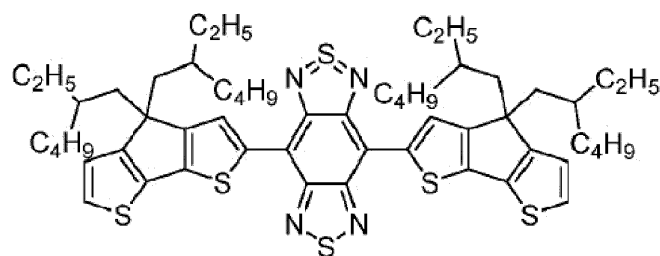
化合物18の合成

40

【化 1 2 8】



10



20

化合物 1 8

【0 2 1 9】

トルエン（60 mL）を、窒素下で、CPDT-SnBu₃（4.84 g、7.00 mmol）及びBisBT-diBr（1.15 g、3.26 mmol）に添加した。混合物を15分間脱気し、トリス（2-メチルフェニル）ホスフィン（0.30 g、0.98 mmol）及びトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0.24 g、0.26 mmol）を添加し、混合物を更に5分間脱気した。混合物を70℃で30分間加熱し、続いて100℃で一晩加熱した。終了後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去し、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル；ヘプタン／トルエン）によって精製して、化合物18（2.37 g）を暗褐色の油として得た。

30

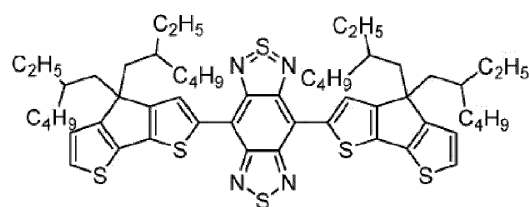
【0 2 2 0】

化合物19の合成

40

50

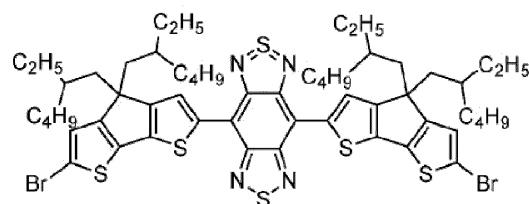
【化 1 2 9】



化合物 1 8



NBS/THF



化合物 1 9

10

20

【 0 2 2 1】

THF (5 ml) 中の化合物 18 (0.5 g、0.50 mmol) の溶液を -40°C まで冷却し、N-ブロモスクシンイミド (0.18 g、1 mmol) を少しずつ添加した。混合物をこの温度で 4.5 時間攪拌し、10% チオ硫酸ナトリウム溶液でクエンチし、ヘプタンで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、蒸発させて、化合物 19 を黒色の油として得た。

【 0 2 2 2】

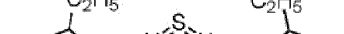
化合物 20 の合成

30

40

50

CCCCC1=CC=C(C2=CC=CC=C2C3=CC=CC=C3C4=CC=CC=C4C5=CC=CC=C5C6=CC=CC=C6C7=CC=CC=C7C8=CC=CC=C8C9=CC=CC=C9C10=CC=CC=C10C11=CC=CC=C11C12=CC=CC=C12C13=CC=CC=C13C14=CC=CC=C14C15=CC=CC=C15C16=CC=CC=C16C17=CC=CC=C17C18=CC=CC=C18C19=CC=CC=C19C20=CC=CC=C20C21=CC=CC=C21C22=CC=CC=C22C23=CC=CC=C23C24=CC=CC=C24C25=CC=CC=C25C26=CC=CC=C26C27=CC=CC=C27C28=CC=CC=C28C29=CC=CC=C29C30=CC=CC=C30C31=CC=CC=C31C32=CC=CC=C32C33=CC=CC=C33C34=CC=CC=C34C35=CC=CC=C35C36=CC=CC=C36C37=CC=CC=C37C38=CC=CC=C38C39=CC=CC=C39C40=CC=CC=C40C41=CC=CC=C41C42=CC=CC=C42C43=CC=CC=C43C44=CC=CC=C44C45=CC=CC=C45C46=CC=CC=C46C47=CC=CC=C47C48=CC=CC=C48C49=CC=CC=C49C50=CC=CC=C50C51=CC=CC=C51C52=CC=CC=C52C53=CC=CC=C53C54=CC=CC=C54C55=CC=CC=C55C56=CC=CC=C56C57=CC=CC=C57C58=CC=CC=C58C59=CC=CC=C59C60=CC=CC=C60C61=CC=CC=C61C62=CC=CC=C62C63=CC=CC=C63C64=CC=CC=C64C65=CC=CC=C65C66=CC=CC=C66C67=CC=CC=C67C68=CC=CC=C68C69=CC=CC=C69C70=CC=CC=C70C71=CC=CC=C71C72=CC=CC=C72C73=CC=CC=C73C74=CC=CC=C74C75=CC=CC=C75C76=CC=CC=C76C77=CC=CC=C77C78=CC=CC=C78C79=CC=CC=C79C80=CC=CC=C80C81=CC=CC=C81C82=CC=CC=C82C83=CC=CC=C83C84=CC=CC=C84C85=CC=CC=C85C86=CC=CC=C86C87=CC=CC=C87C88=CC=CC=C88C89=CC=CC=C89C90=CC=CC=C90C91=CC=CC=C91C92=CC=CC=C92C93=CC=CC=C93C94=CC=CC=C94C95=CC=CC=C95C96=CC=CC=C96C97=CC=CC=C97C98=CC=CC=C98C99=CC=CC=C99C100=CC=CC=C100C101=CC=CC=C101C102=CC=CC=C102C103=CC=CC=C103C104=CC=CC=C104C105=CC=CC=C105C106=CC=CC=C106C107=CC=CC=C107C108=CC=CC=C108C109=CC=CC=C109C110=CC=CC=C110C111=CC=CC=C111C112=CC=CC=C112C113=CC=CC=C113C114=CC=CC=C114C115=CC=CC=C115C116=CC=CC=C116C117=CC=CC=C117C118=CC=CC=C118C119=CC=CC=C119C120=CC=CC=C120C121=CC=CC=C121C122=CC=CC=C122C123=CC=CC=C123C124=CC=CC=C124C125=CC=CC=C125C126=CC=CC=C126C127=CC=CC=C127C128=CC=CC=C128C129=CC=CC=C129C130=CC=CC=C130C131=CC=CC=C131C132=CC=CC=C132C133=CC=CC=C133C134=CC=CC=C134C135=CC=CC=C135C136=CC=CC=C136C137=CC=CC=C137C138=CC=CC=C138C139=CC=CC=C139C140=CC=CC=C140C141=CC=CC=C141C142=CC=CC=C142C143=CC=CC=C143C144=CC=CC=C144C145=CC=CC=C145C146=CC=CC=C146C147=CC=CC=C147C148=CC=CC=C148C149=CC=CC=C149C150=CC=CC=C150C151=CC=CC=C151C152=CC=CC=C152C153=CC=CC=C153C154=CC=CC=C154C155=CC=CC=C155C156=CC=CC=C156C157=CC=CC=C157C158=CC=CC=C158C159=CC=CC=C159C160=CC=CC=C160C161=CC=CC=C161C162=CC=CC=C162C163=CC=CC=C163C164=CC=CC=C164C165=CC=CC=C165C166=CC=CC=C166C167=CC=CC=C167C168=CC=CC=C168C169=CC=CC=C169C170=CC=CC=C170C171=CC=CC=C171C172=CC=CC=C172C173=CC=CC=C173C174=CC=CC=C174C175=CC=CC=C175C176=CC=CC=C176C177=CC=CC=C177C178=CC=CC=C178C179=CC=CC=C179C180=CC=CC=C180C181=CC=CC=C181C182=CC=CC=C182C183=CC=CC=C183C184=CC=CC=C184C185=CC=CC=C185C186=CC=CC=C186C187=CC=CC=C187C188=CC=CC=C188C189=CC=CC=C189C190=CC=CC=C190C191=CC=CC=C191C192=CC=CC=C192C193=CC=CC=C193C194=CC=CC=C194C195=CC=CC=C195C196=CC=CC=C196C197=CC=CC=C197C198=CC=CC=C198C199=CC=CC=C199C200=CC=CC=C200C201=CC=CC=C201C202=CC=CC=C202C203=CC=CC=C203C204=CC=CC=C204C205=CC=CC=C205C206=CC=CC=C206C207=CC=CC=C207C208=CC=CC=C208C209=CC=CC=C209C210=CC=CC=C210C211=CC=CC=C211C212=CC=CC=C212C213=CC=CC=C213C214=CC=CC=C214C215=CC=CC=C215C216=CC=CC=C216C217=CC=CC=C217C218=CC=CC=C218C219=CC=CC=C219C220=CC=CC=C220C221=CC=CC=C221C222=CC=CC=C222C223=CC=CC=C223C224=CC=CC=C224C225=CC=CC=C225C226=CC=CC=C226C227=CC=CC=C227C228=CC=CC=C228C229=CC=CC=C229C230=CC=CC=C230C231=CC=CC=C231C232=CC=CC=C232C233=CC=CC=C233C234=CC=CC=C234C235=CC=CC=C235C236=CC=CC=C236C237=CC=CC=C237C238=CC=CC=C238C239=CC=CC=C239C240=CC=CC=C240C241=CC=CC=C241C242=CC=CC=C242C243=CC=CC=C243C244=CC=CC=C244C245=CC=CC=C245C246=CC=CC=C246C247=CC=CC=C247C248=CC=CC=C248C249=CC=CC=C249C250=CC=CC=C250C251=CC=CC=C251C252=CC=CC=C252C253=CC=CC=C253C254=CC=CC=C254C255=CC=CC=C255C256=CC=CC=C256C257=CC=CC=C257C258=CC=CC=C258C259=CC=CC=C259C260=CC=CC=C260C261=CC=CC=C261C262=CC=CC=C262C263=CC=CC=C263C264=CC=CC=C264C265=CC=CC=C265C266=CC=CC=C266C267=CC=CC=C267C268=CC=CC=C268C269=CC=CC=C269C270=CC=CC=C270C271=CC=CC=C271C272=CC=CC=C272C273=CC=CC=C273C274=CC=CC=C274C275=CC=CC=C275C276=CC=CC=C276C277=CC=CC=C277C278=CC=CC=C278C279=CC=CC=C279C280=CC=CC=C280C281=CC=CC=C281C282=CC=CC=C282C283=CC=CC=C283C284=CC=CC=C284C285=CC=CC=C285C286=CC=CC=C286C287=CC=CC=C287C288=CC=CC=C288C289=CC=CC=C289C290=CC=CC=C290C291=CC=CC=C291C292=CC=CC=C292C293=CC=CC=C293C294=CC=CC=C294C295=CC=CC=C295C296=CC=CC=C296C297=CC=CC=C297C298=CC=CC=C298C299=CC=CC=C299C300=CC=CC=C300C301=CC=CC=C301C302=CC=CC=C302C303=CC=CC=C303C304=CC=CC=C304C305=CC=CC=C305C306=CC=CC=C306C307=CC=CC=C307C308=CC=CC=C308C309=CC=CC=C309C310=CC=CC=C310C311=CC=CC=C311C312=CC=CC=C312C313=CC=CC=C313C314=CC=CC=C314C315=CC=CC=C315C316=CC=CC=C316C317=CC=CC=C317C318=CC=CC=C318C319=CC=CC=C319C320=CC=CC=C320C321=CC=CC=C321C322=CC=CC=C322C323=CC=CC=C323C324=CC=CC=C324C325=CC=CC=C325C326=CC=CC=C326C327=CC=CC=C327C328=CC=CC=C328C329=CC=CC=C329C330=CC=CC=C330C331=CC=CC=C331C332=CC=CC=C332C333=CC=CC=C333C334=CC=CC=C334C335=CC=CC=C335C336=CC=CC=C336C337=CC=CC=C337C338=CC=CC=C338C339=CC=CC=C339C340=CC=CC=C340C341=CC=CC=C341C342=CC=CC=C342C343=CC=CC=C343C344=CC=CC=C344C345=CC=CC=C345C346=CC=CC=C346C347=CC=CC=C347C348=CC=CC=C348C349=CC=CC=C349C350=CC=CC=C350C351=CC=CC=C351C352=CC=CC=C352C353=CC=CC=C353C354=CC=CC=C354C355=CC=CC=C355C356=CC=CC=C356C357=CC=CC=C357C358=CC=CC=C358C359=CC=CC=C359C36



1. Pd_2dba_3
 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$
 トルエン、 60°C

2. TFA, THF

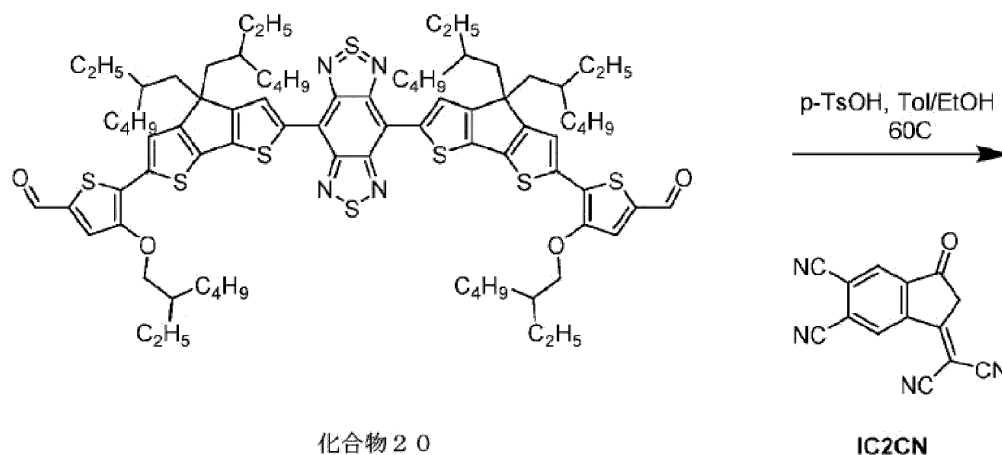
Chemical structure of compound 10, a bis-benzothienyl-phenylene derivative. The structure features a central phenylene ring connected to two benzothienyl units. Each benzothienyl unit is further substituted with a thienyl ring, which is linked to a thienyl ring with a carbonyl group. The structure includes various alkyl substituents: C₂H₅, C₄H₉, and C₆H₁₃.

トルエン（9 ml）中の化合物 19（0.53 g、0.46 mmol）及びチオフェン-SnBu₃（1.03 g、1.67 mmol）の溶液を、15 分間脱気した。トリス（2-メチルフェニル）ホスフィン（0.04 g、0.14 mmol）及びトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0.03 g、0.04 mmol）を添加し、混合物を更に 5 分間脱気した。混合物を 70℃で 30 分間加熱し、続いて 100℃で一晩加熱した。終了後、これをトルエンで希釈し、水で抽出した。有機相をフラスコに入れ、トリフルオロ酢酸（4 ml）を添加し、これを室温で 30 分間、次いで 40℃で更に 30 分間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却し、水（10 ml）を添加し、続いて炭酸水素ナトリウムの飽和溶液を添加し、これを分液漏斗に移し、この溶液で更に抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、真空下で濃縮して、紫色の油を得た。カラムクロマトグラフィー（シリカゲル；ヘプタン／トルエン）による精製により、化合物 20（0.25 g）を紫色の固体として得た。

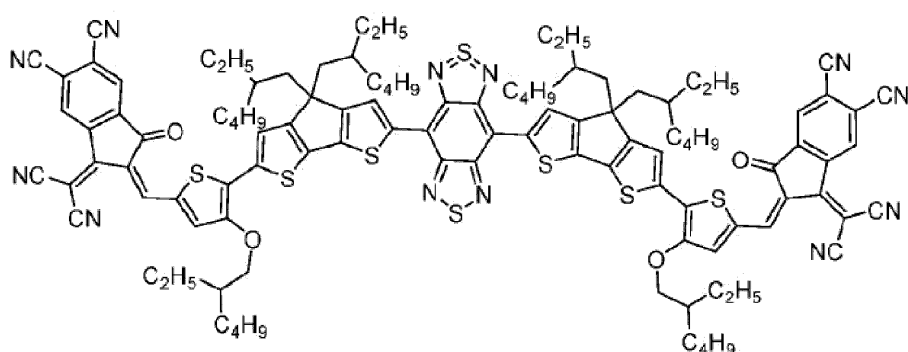
化合物実施例 8 の合成

50

【化 1 3 1】



10



20

【0 2 2 5】

化合物 2 0 (0.25 g、0.17 mmol)、IC2CN (0.21 g、0.83 mmol) 及びパラトルエンスルホン酸 (0.24 g、1.24 mmol) をフラスコに入れ、トルエン (6 ml) 及びエタノール (8 ml) を添加し、混合物を窒素で 15 分間脱気し、70℃で一晩加熱した。この後、混合物を濾過し、得られた固体を熱エタノール、メタノール、及びペンタンで洗浄した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル；トルエン DCM 及び THF) による精製により、化合物実施例 8 (0.07 g) を得た。

30

^1H NMR (300 MHz, THF- d_8): δ 9.28 (s, 2H)、8.98 (s, 2H)、8.79 (s, 2H)、8.35 (s, 2H)、7.97 (t, 2H)、7.83 (s, 2H)、4.35 (d, 4.7 Hz, 4H)、2.22 (m, 8H)、1.96 (m, 2H)、1.49–1.44 (m, 9H)、1.12–0.93 (m, 54H)、0.75–0.60 (m, 27H)。

40

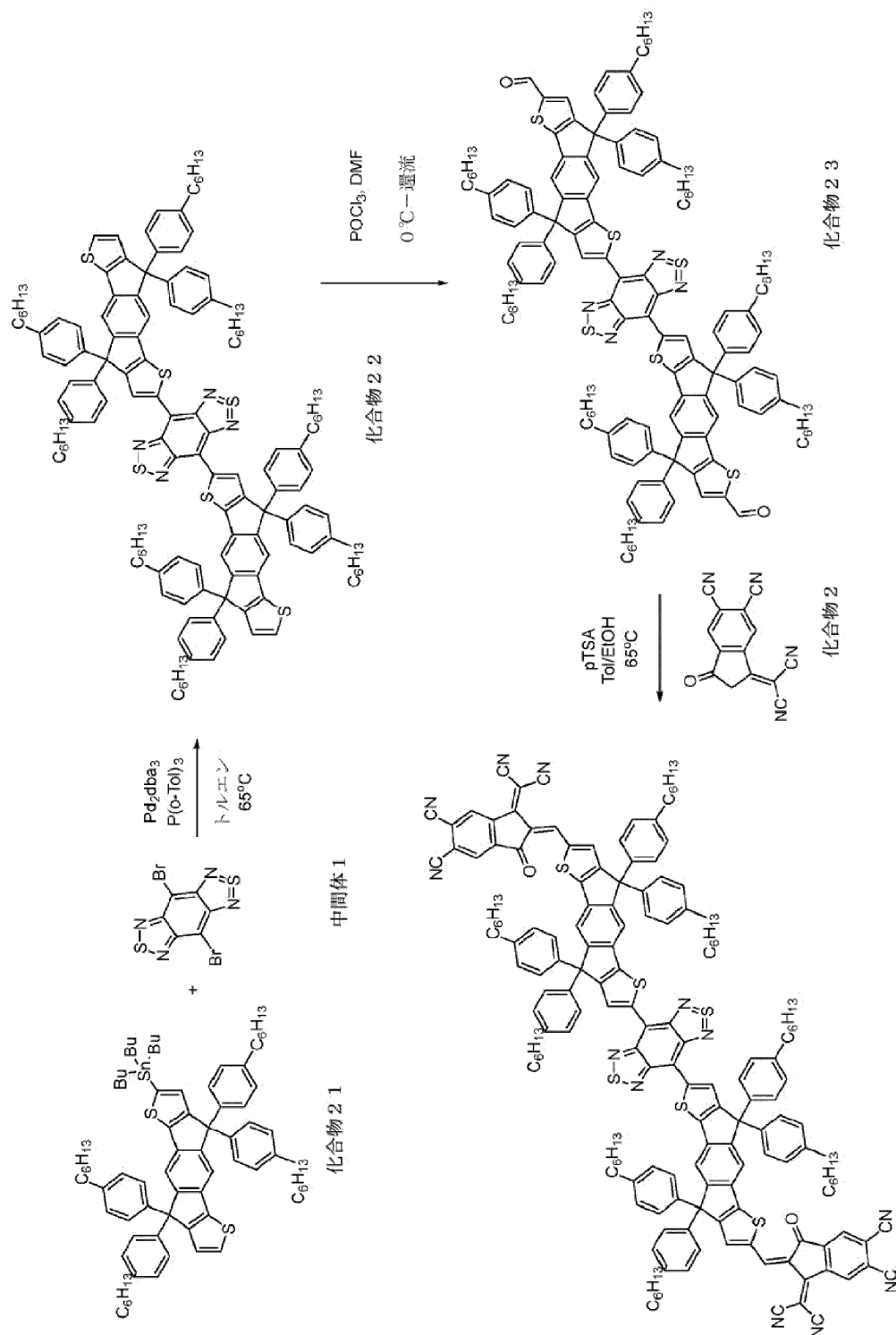
LCMS (APCI+ve): 1924.91 ([M+H]⁺)。

【0 2 2 6】

化合物実施例 9

50

【化 1 3 2】



10

20

30

40

【0227】

化合物 21 は、Zhang et al, “Electron-Deficient and Quinoid Central Unit Engineering for Unfused Ring-Based A₁-D-A₂-D-A₁-Type Acceptor Enables High Performance Nonfullerene Polymer Solar Cells with High V_{oc} and PCE Simultaneously” Small 2020, 16, 1907681 に記載されるとおりに調製した。

【0228】

50

化合物 2 2

トルエン (100 mL) 中化合物 2 1 (3.94 g、1.97 mmol) の溶液を 45 分間脱気した。中間体 1 (0.29 g、0.82 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.06 g、0.07 mmol)、及び $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (0.08 g、0.25 mmol) を添加し、窒素下で 3.5 時間かけて混合物を 65 °C に加熱し、室温で一晩攪拌した。この後、追加の触媒 (60 mg) 及びリガンド (75 mg) を添加し、溶液を 1 時間かけて 100 °C に加熱した。更に 90 mg の BisBT-diBr を添加し (50 mg)、溶液を 100 °C で更に 4.5 時間加熱した。この後、混合物を室温に冷却し、溶媒を真空下で除去して、赤／褐色固体を得た。粗残渣をカラムクロマトグラフィー (ヘプタン／ジクロロメタン及びトルエン／ヘプタン) により精製し、化合物 2 2 (100 g) を暗赤／褐色固体として得た。

10

【0229】

化合物 2 3

化合物 2 2 (0.90 g、0.45 mmol) を窒素下で DMF (30 mL) に添加し、混合物を溶解するまで穏やかに加熱した。次いで、氷浴で混合物を約 2 °C まで冷却した。 POCl_3 (0.45 mL、4.47 mmol) を滴下した (温度を 5 °C 未満に維持)。添加が完了したら、混合物を室温で 15 分間攪拌し、その後 3.5 時間かけて 80 °C まで加熱した。次いで、反応物を室温に冷却し、飽和酢酸ナトリウムでクエンチし、次いで追加の水を添加した。混合物をトルエンで 3 回抽出し、有機相を合わせ、 NaCl 水溶液で抽出して、一切の残留 DMF を除去した。粗残渣をカラムクロマトグラフィー (トルエン) により精製して、化合物 2 3 (0.99 g) を赤／褐色固体として得た。

20

【0230】

化合物実施例 9

化合物 2 3 (0.63 g、0.30 mmol)、中間体 2 (0.39 g、1.52 mmol) 及び p -トルエンスルホン酸 (0.43 g、2.28 mmol) を窒素下でフラスコに入れた。トルエン (8 mL) 及びエタノール (16 mL) を添加し、混合物を窒素で 15 分間バージした。次いで、これを一晩かけて 65 °C まで加熱した。室温まで冷却した後、これを濾過し、熱 EtOH (25 mL) で 2 回、熱 MeOH (25 mL) で 3 回、ペンタン (25 mL) で 3 回洗浄して、0.66 g の黒色固体を得た。粗製固体をカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン／ヘプタン) により精製し、ジクロロメタン (10 mL) に溶解し、ペンタン (100 mL) 中に再沈殿させて、化合物実施例 9 (0.23 g) を黒色固体として得た。

30

^1H NMR (300 MHz, THF- d_8): δ 9.15 (bs, 2H)、9.01 (d, 3.93 Hz, 2H)、8.42 (s, 2H)、8.12 (s, 2H)、8.05 (bs, 2H)、7.88 (s, 2H)、7.38 (d, 8.11 Hz, 8H)、7.27 (d, 7.73 Hz, 8H)、7.13 (t, 7.93 Hz, 16H)、2.58 (t, 7.01 Hz, 16H)、1.62–1.57 (m, 16H)、1.36–1.28 (m, 48H)、0.89–0.85 (m, 24H)。

LCMS (APCI+ve): 2513.45 ([M]⁺)。

40

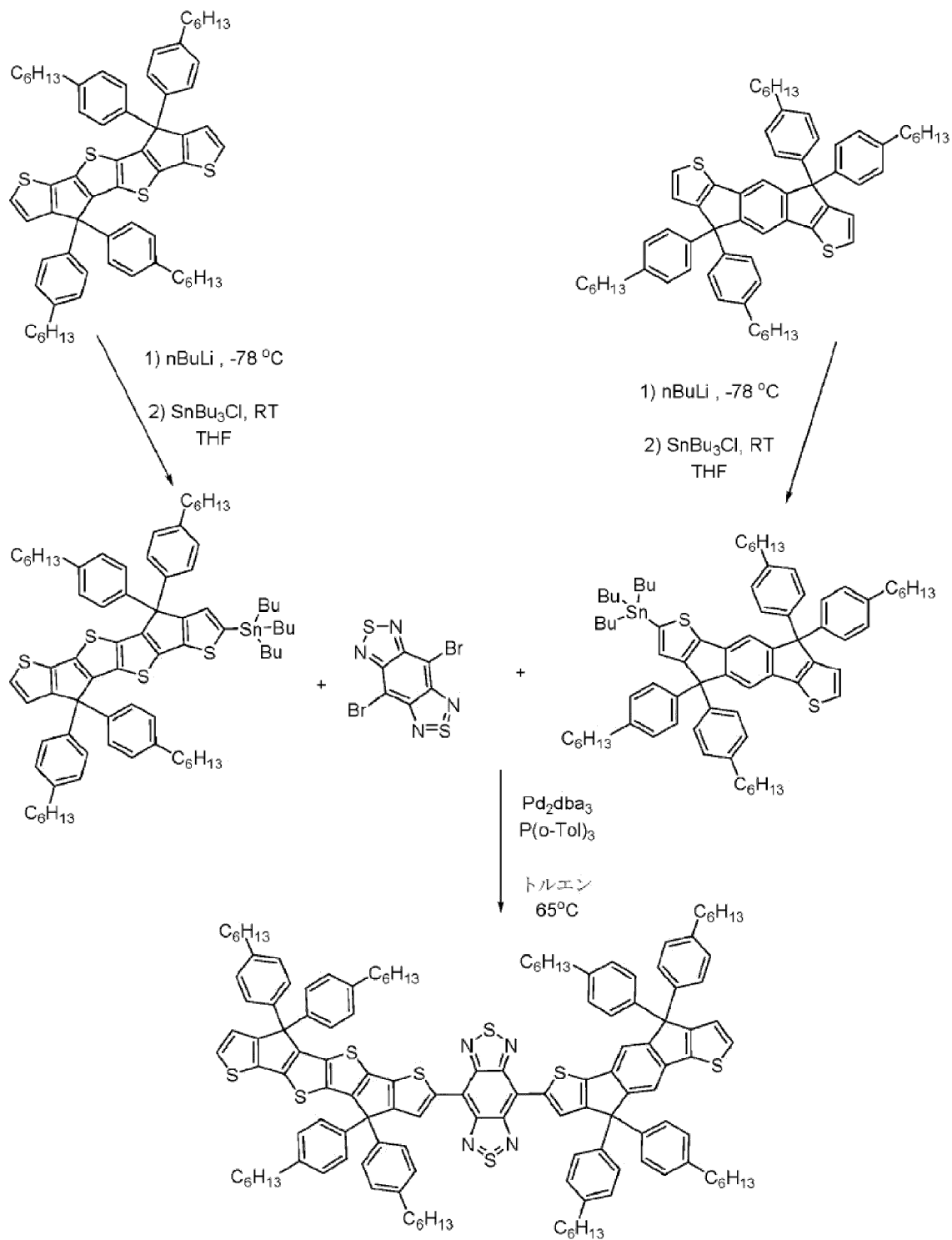
【0231】

化合物実施例 10

供与体基が異なる化合物は、以下の反応スキームに従って調製することができる。

50

【化 1 3 3】



10

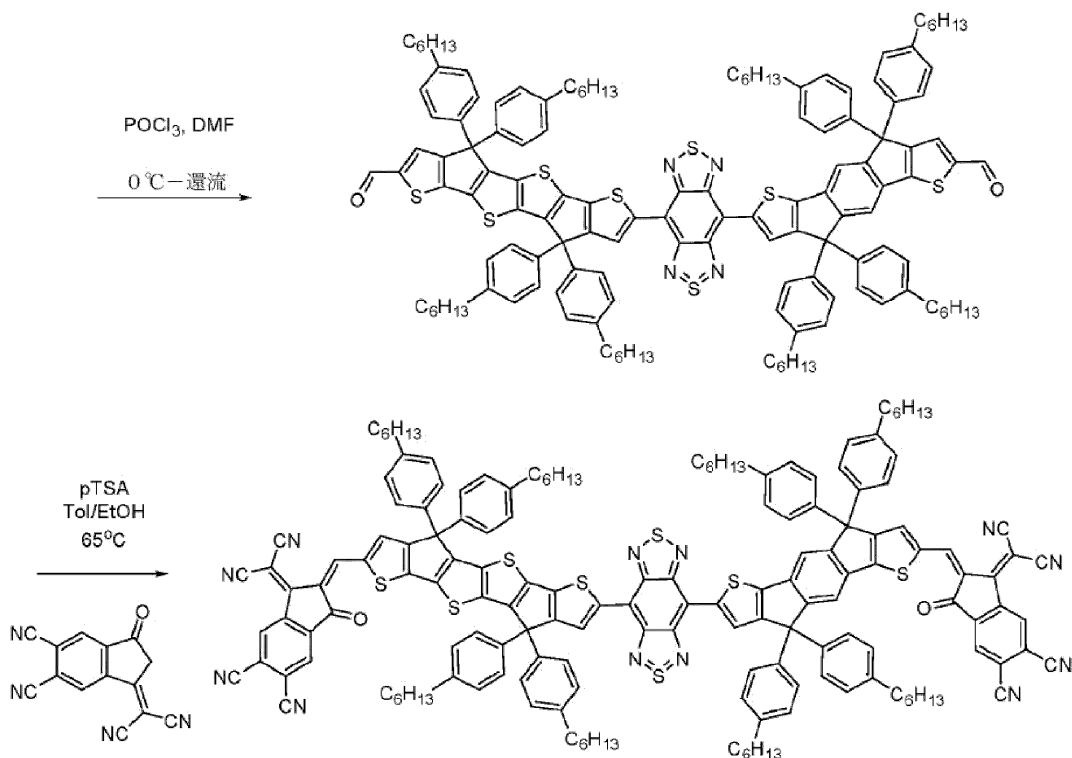
20

30

40

50

【化 1 3 4】



10

20

【0 2 3 2】

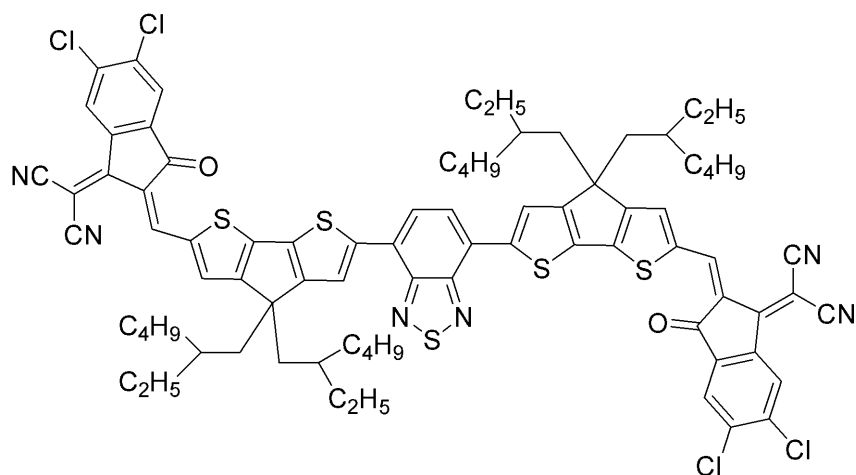
吸収測定

化合物実施例 1～4 の吸収スペクトルを、キシレン溶液中か、又は化合物のキシレン溶液をスピコートすることによって形成された膜中で測定した。

【0 2 3 3】

図 2 A は、比較化合物 1 と比較した化合物実施例 1 及び 2 の膜の吸収スペクトルを示す。

【化 1 3 5】



比較化合物 1

30

40

【0 2 3 4】

比較化合物 1 の吸収スペクトルは、Pang et al, "Nonfused Nonfullerene Acceptors with an A-D-A'-D-A Framework and a Benzothiadiazole Core for High-Performance Organic Solar Cells", ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 14, 165

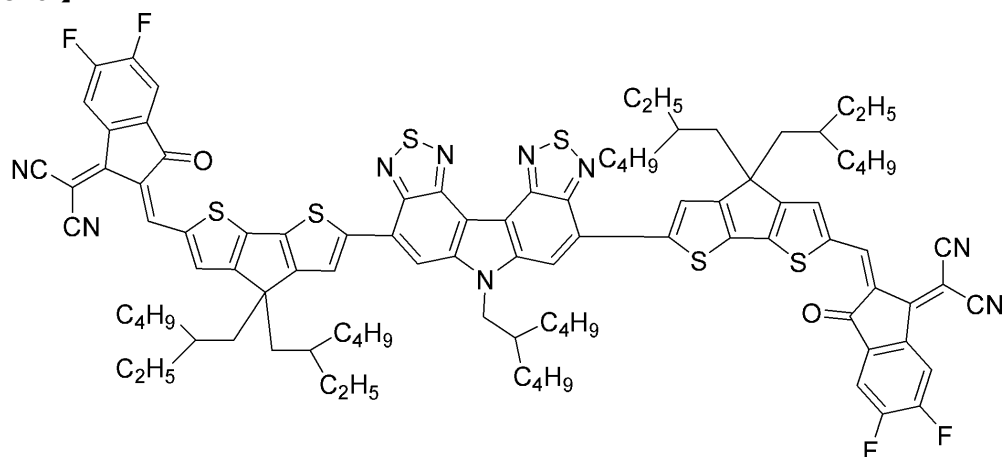
50

3 1 - 1 6 5 4 0 から取った。

【 0 2 3 5 】

図 2 B は、比較化合物 2 と比較した化合物実施例 1 及び 2 の膜の吸収スペクトルを示す。

【 化 1 3 6 】



比較化合物 2

10

【 0 2 3 6 】

比較化合物 2 の吸収スペクトルは、中国特許第 1 1 2 6 0 8 3 3 号明細書から取った。

20

【 0 2 3 7 】

図 3 A 及び 3 B は、化合物実施例 3 の膜吸収スペクトルを示す。

【 0 2 3 8 】

図 3 C 及び 3 D は、化合物実施例 3 の溶液吸収スペクトルを示す。

【 0 2 3 9 】

図 4 A 及び 4 B は、化合物実施例 4 の膜吸収スペクトルを示す。

【 0 2 4 0 】

図 4 C 及び 4 D は、化合物実施例 4 の溶液吸収スペクトルを示す。

【 0 2 4 1 】

化合物例 1 ～ 4 のそれぞれは、1 0 0 0 n m 超の波長の強い膜内吸収を示す。

30

【 0 2 4 2 】

1 × 1 0 ⁻⁶ M の o - ジクロロベンゼン溶液中の化合物 5 ～ 7 の吸収スペクトルを図 5 に示す。

【 0 2 4 3 】

チオフェン架橋を含む化合物実施例 8 の o - ジクロロベンゼン溶液の吸収スペクトルを図 6 に示す。比較のために、非架橋類似体化合物実施例 6 の対応する o - ジクロロベンゼン溶液のスペクトルも示す。化合物実施例 8 の架橋の存在により、より長い吸収波長へのシフトが生じる。

【 0 2 4 4 】

o - ジクロロベンゼン溶液における化合物実施例 9 の吸収スペクトルを図 7 に示す。これは、以下に示す比較化合物 3 の吸収スペクトルと重ねられており、これは、Zhang et al, "Electron-Deficient and Quinoid Central Unit Engineering for Unfused Ring-Based A₁-D-A₂-D-A₁-Type Acceptor Enables High Performance Nonfullerene Polymer Solar Cells with High V_{oc} and PCE Simultaneously", Small, DOI: 10. 1002 / sml. 201907681.

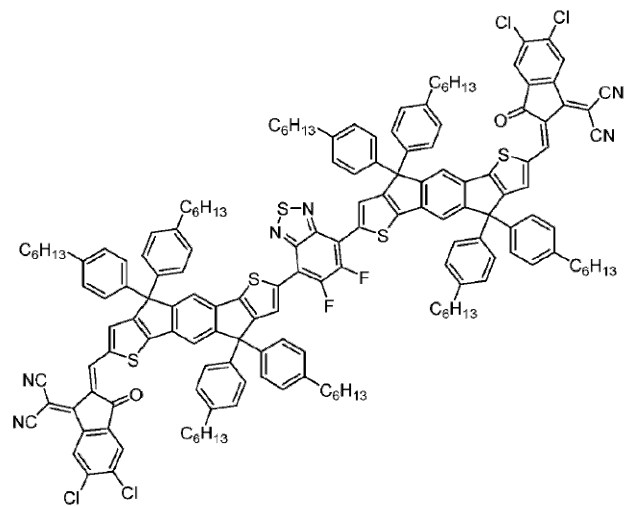
40

【 0 2 4 5 】

図 7 に示すように、化合物実施例 9 の吸収ピークは 1 0 0 0 n m 前後であるのに対し、

50

比較化合物 3 の吸収ピークは 7 0 0 n m 前後である。
【化 1 3 7】



比較化合物 3

【 0 2 4 6 】
方形波ボルタンメトリー測定
実施例化合物の膜の H O M O 及び L U M O エネルギーレベルを、方形波ボルタンメトリーによって測定した。
【表 1】

化合物	H O M O / e V	L U M O / e V
化合物実施例 1	- 5 . 5 4	- 3 . 9 2
化合物実施例 2	- 5 . 4 0	- 4 . 1 0
化合物実施例 5	- 5 . 3 2	- 4 . 2 2
化合物実施例 6	- 5 . 4 1	- 4 . 1 5
化合物実施例 7	- 5 . 4 9	- 4 . 1 9

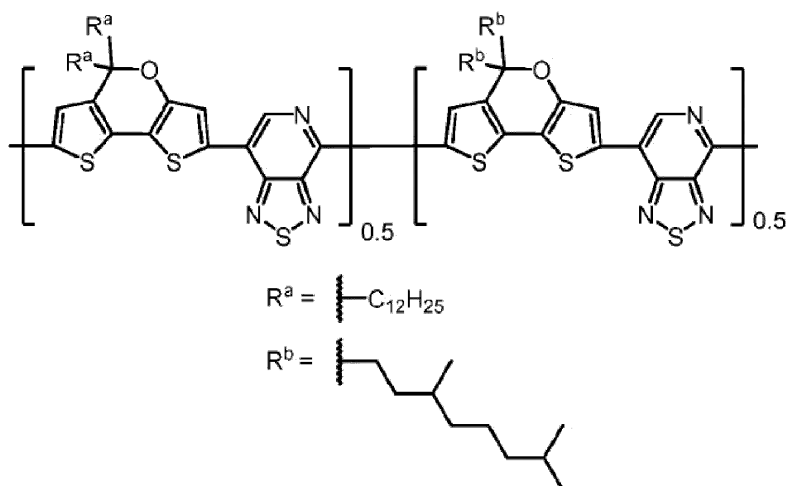
【 0 2 4 7 】
デバイス実施例 1
以下の構造を有する有機光検出器を調製した。
【 0 2 4 8 】
カソード／供与体：受容体層／アノード
インジウムスズ酸化物（ I T O ）層でコーティングされたガラス状基板をポリエチレンイミン（ P E I E ）で処理して、 I T O の作業機能を修飾した。

【 0 2 4 9 】
1 ： 1 . 5 の供与体：受容体質量比の供与体ポリマー 1 （供与体）及び化合物実施例 1 （受容体）の混合物を、 1 , 2 , 4 トリメチルベンゼン； 1 , 2 -ジメトキシベンゼン 9 5 ： 5 v / v 溶媒混合物中の 1 5 m g / m l 溶液からブレードコーティングによって修飾 I T O 層上に堆積させた。フィルムを 8 0 ° C で乾燥させて、約 5 0 0 n m の厚さのバルクヘテロ接合層を形成した。

【 0 2 5 0 】
供与体ポリマー 1 は、式（ V I I a ）の供与体繰り返し単位及び受容体繰り返し単位を有する、以下に示す供与体－受容体ポリマーである。供与体ポリマー 1 は、参照によりそ

の内容が本明細書に組み込まれる国際公開第 2 0 1 3 / 0 5 1 6 7 6 号パンフレットに記載されるとおりに調製してよい。

【化 1 3 8】



10

供与体ポリマー1

【0 2 5 1】

供与体ポリマー1は933 nmのピーク吸収波長を有する。

20

【0 2 5 2】

MoO₃ (10 nm) 及びITO (50 nm) のアノードスタックを、熱蒸発 (MoO₃) 及びスパッタリング (ITO) によってバルクヘテロ接合上に形成した。

【0 2 5 3】

外部量子効率 (EQE) を、様々な波長にわたって測定した。結果を図 8 に示す。

【0 2 5 4】

デバイス実施例 2

有機光検出器は以下のとおりに調製した。

【0 2 5 5】

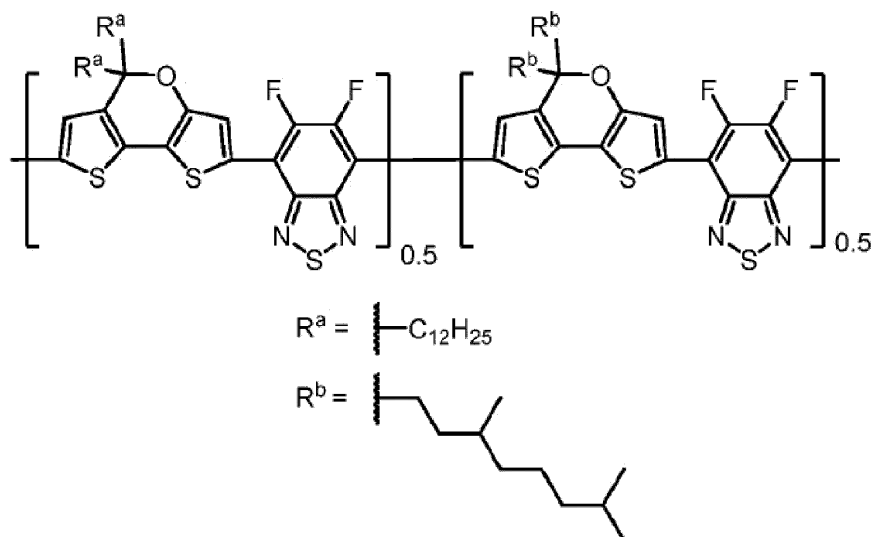
オルト-ジクロロベンゼン中の供与体ポリマー2 (1 重量%) 及び化合物実施例 3 (1 重量%) の配合物を、酸化インジウムスズ (ITO) (45 nm) の層でコーティングされたガラス基板上にスピンコーティングによって堆積させ、乾燥させてバルクヘテロ接合層 (300 nm) を形成させ、続いて ZnO 層 (50 nm) 及び銀層 (60 nm) を形成させた。デバイスを 100 °C で 10 分間アニーリングし、カバーガラスを使用して基板上に封止した。

30

40

50

【化 1 3 9】



供与体ポリマー2

10

【0 2 5 6】

図 9 A に示すように、逆バイアスを印加すると、暗電流と明確に区別できる応答が 9 4 0 nm、1 2 0 0 nm の波長及び白色光条件下で観察される。

20

【0 2 5 7】

図 9 B に示すように、9 0 0 nm を超える波長で応答が観察される。

【0 2 5 8】

デバイス実施例 3

デバイスを、化合物実施例 3 の代わりに化合物実施例 4 を使用したことを除いて、デバイス実施例 2 について記載したように調製した。

【0 2 5 9】

− 5 V のバイアスを印加した場合の、様々な波長にわたるこのデバイスの外部量子効率を図 1 0 に示す。

30

【0 2 6 0】

デバイス実施例 4 ～ 6

デバイス実施例 4 ～ 6 は、化合物実施例 1 の代わりに化合物実施例 5 ～ 7 をそれぞれ使用したことを除いて、デバイス実施例 1 について記載したように調製した。

【0 2 6 1】

− 5 V のバイアスを印加した場合の、様々な波長にわたるこれらのデバイスの外部量子効率を図 1 1 に示す。

【0 2 6 2】

モデル化実施例 (1)

これらの実施例に記載される全てのモデル化は、B 3 L Y P (汎関数) を有する G a u s s i a n 0 9 を使用して、G a u s s i a n から入手可能な G a u s s i a n 0 9 ソフトウェアを使用して実施した。

40

【0 2 6 3】

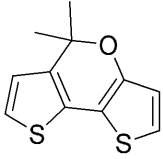
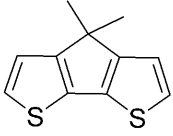
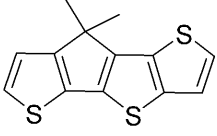
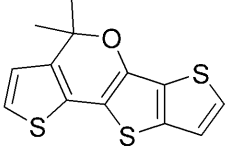
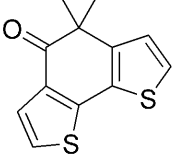
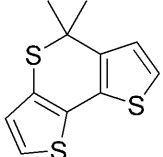
H O M O 及び L U M O 準位を、個々の供与体及び受容体単位に関してモデル化した。結果を表 1 ～ 3 に示す。

【0 2 6 4】

50

【表 2】

表 1

供与体単位 D ¹ 、D ²	HOMO / eV	LUMO / eV
【化 1 4 0】 	- 5 . 0 8	- 1 . 0 9
【化 1 4 1】 	- 5 . 1 8	- 1 . 0 1
【化 1 4 2】 	- 5 . 0 6	- 1 . 2 5
【化 1 4 3】 	- 4 . 9 7	- 1 . 3 2
【化 1 4 4】 	- 5 . 7 4	- 1 . 8 7
【化 1 4 5】 	- 5 . 2 7	- 1 . 3 3

【 0 2 6 5 】

10

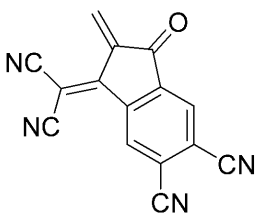
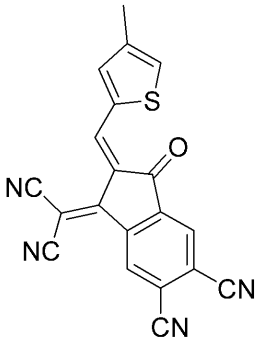
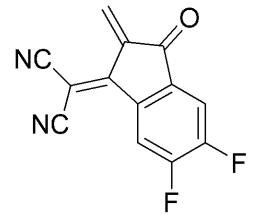
20

30

40

50

【表 3】
表 2

受容体単位 A ² 、A ³	HOMO / eV	LUMO / eV
【化 1 4 6】 	- 7 . 9 5	- 4 . 2 3
【化 1 4 7】 	- 6 . 3 2	- 3 . 3 4
【化 1 4 8】 	- 7 . 3 9	- 3 . 5 7

【 0 2 6 6 】

10

20

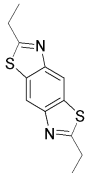
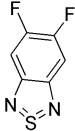
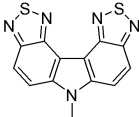
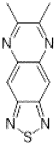
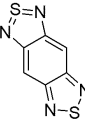
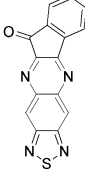
30

40

50

【表 4】

表 3

受容体単位 A ¹	H O M O / e V	L U M O / e V
【化 1 4 9】 	- 6 . 0 2	- 1 . 2 5
【化 1 5 0】 	- 6 . 9 5	- 2 . 6 0
【化 1 5 1】 	- 5 . 7 2	- 2 . 1 5
【化 1 5 2】 	- 5 . 8 0	- 2 . 8 2
【化 1 5 3】 	- 6 . 1 7	- 2 . 9 3
【化 1 5 4】 	- 6 . 2 0	- 3 . 5 6
【化 1 5 5】 	- 6 . 4 4	- 3 . 3 6

【0 2 6 7】

受容体単位 A¹ は、真空準位から少なくとも 2 . 9 e V 又は少なくとも 3 . 0 e V のモデル化 L U M O を有することが好ましい。

【0 2 6 8】

H O M O 及び L U M O 準位を、A² と D¹ との間に架橋がない (z 1 = 0) 又は A³ と D² との間に架橋がない (z 2 = 0) 、式 (I) の化合物に関してモデル化した。

【0 2 6 9】

結果を表 4 に示す。S 1 f は、S 1 からの遷移の振動子強度に対応し (吸収強度を予測する) 、E o p t はモデル化された光学ギャップである。

10

20

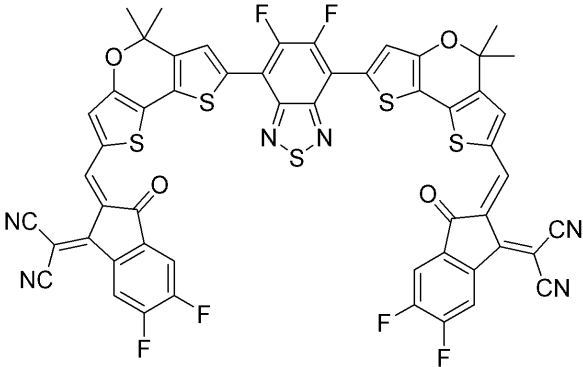
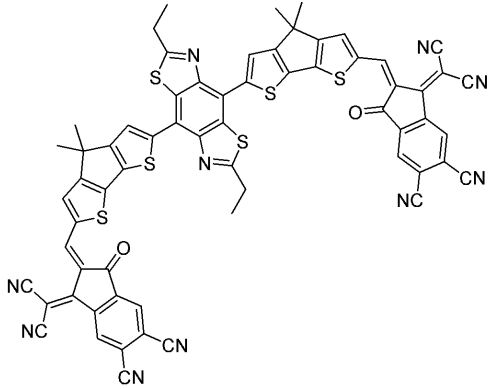
30

40

50

【0270】
【表5-1】

表 4

構造／I D	H O M O / e V	L U M O / e V	E g / e V	S l f	E o p t / n m
4 0 5 比較 【化 1 5 6】 	− 5 . 4 9	− 3 . 7 4	7 0 8	2 . 1 1	8 0 2
比較例 6 3 8 【化 1 5 7】 	− 5 . 8 0	− 3 . 8 5	6 3 4	2 . 4 7	7 1 1

10

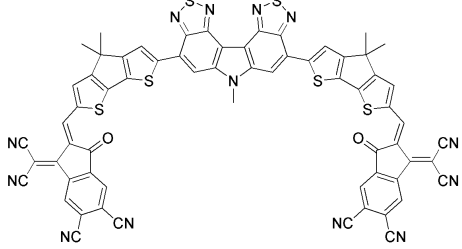
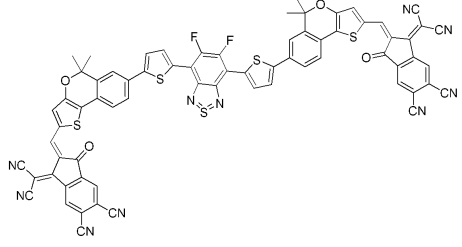
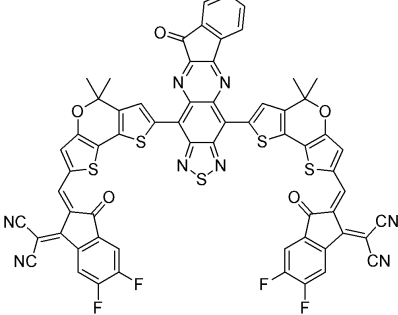
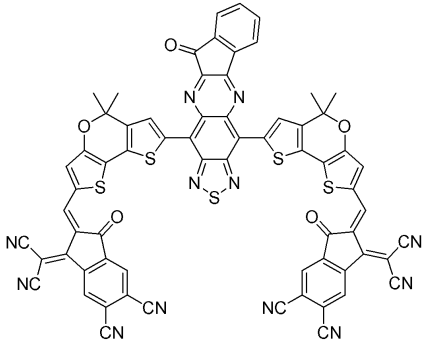
20

30

40

50

【表 5 - 2】

比較例 6 4 1 【化 1 5 8】 	- 5 . 7 1	- 3 . 9 1	6 8 8	2 . 5 5	7 7 7
比較例 6 4 2 【化 1 5 9】 	- 5 . 7 2	- 3 . 8 7	6 6 9	2 . 4 1	7 6 0
5 6 8 【化 1 6 0】 	- 5 . 3 0	- 4 . 0 7	1 0 0 8	1 . 3 2	1 1 4 2
5 6 6 【化 1 6 1】 	- 5 . 6 2	- 4 . 3 8	1 0 0 0	1 . 3 2	1 1 2 3

10

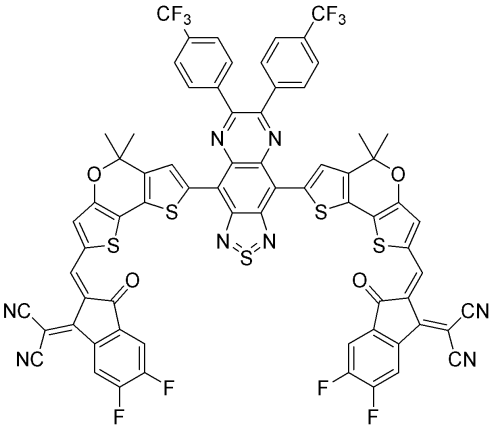
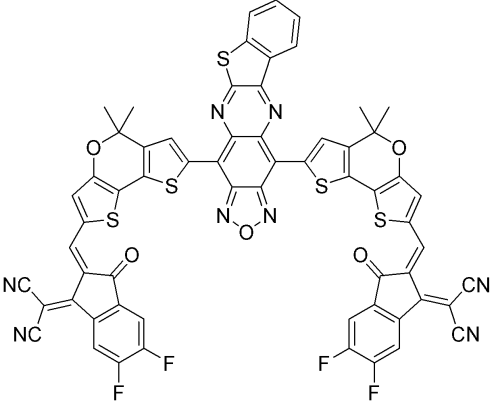
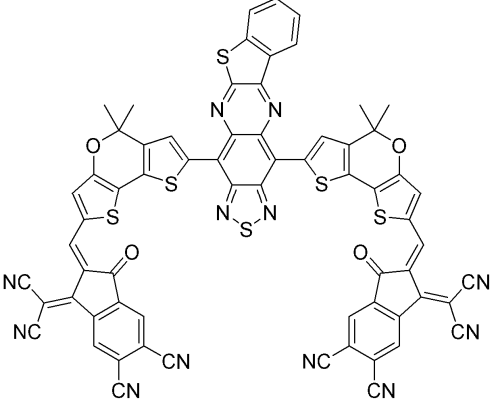
20

30

40

50

【表 5 - 3】

4 9 2 【化 1 6 2】 	- 5 . 3 1	- 4 . 1 1	1 0 2 7	1 . 2 7	1 1 3 3
4 8 9 【化 1 6 3】 	- 5 . 2 8	- 4 . 0 8	1 0 3 6	1 . 3 8	1 1 1 4
4 9 0 【化 1 6 4】 	- 5 . 5 5	- 4 . 3 4	1 0 1 8	1 . 4 5	1 1 1 8

10

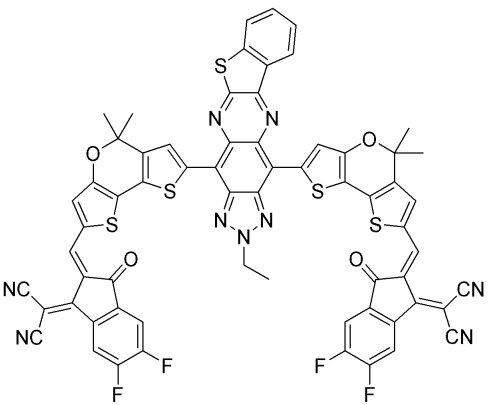
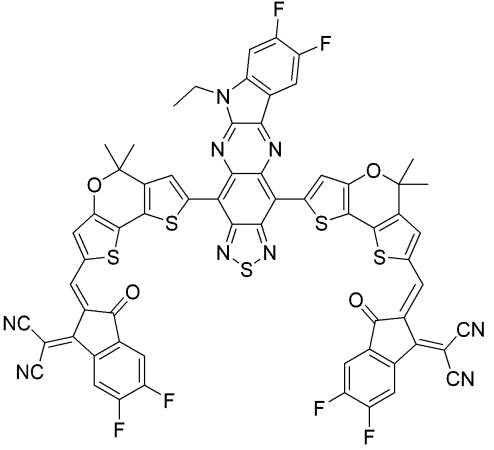
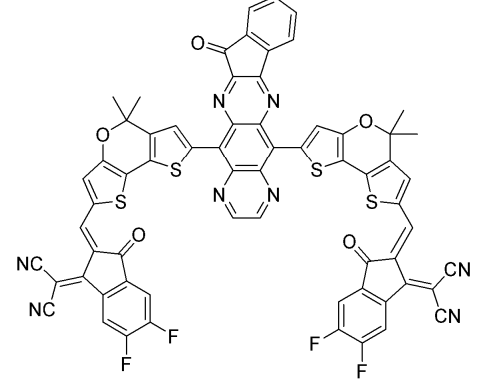
20

30

40

50

【表 5 - 4】

4 8 2 【化 1 6 5】 	- 5 . 2 0	- 3 . 7 3	8 4 2	1 . 8 3	9 2 7
4 8 6 【化 1 6 6】 	- 5 . 2 3	- 3 . 9 4	9 5 8	1 . 3 0	1 0 7 6
4 7 6 【化 1 6 7】 	- 5 . 3 1	- 3 . 9 5	9 1 1	1 . 1 3	1 0 6 0

10

20

30

40

50

【表 5 - 5】

4 7 7 【化 1 6 8】	- 5 . 2 6	- 3 . 7 9	8 4 3	1 . 5 1	9 4 9
4 7 9 【化 1 6 9】	- 5 . 3 0	- 3 . 9 8	9 3 7	0 . 8 9	1 1 2 4
5 4 1 【化 1 7 0】	- 5 . 3 4	- 4 . 2 4	1 1 2 0	1 . 1 2	1 2 4 2

10

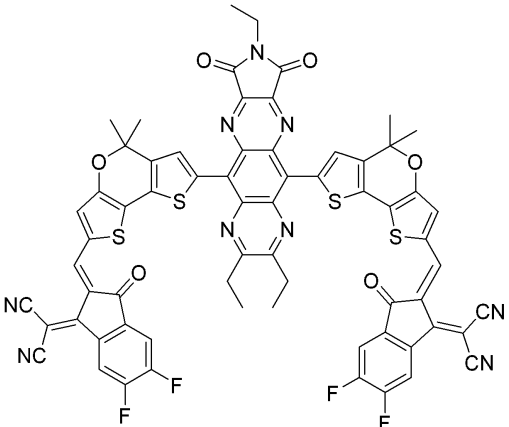
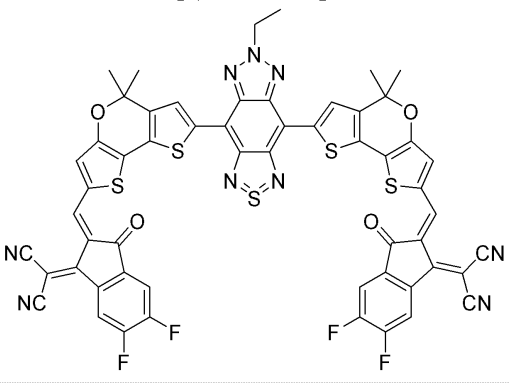
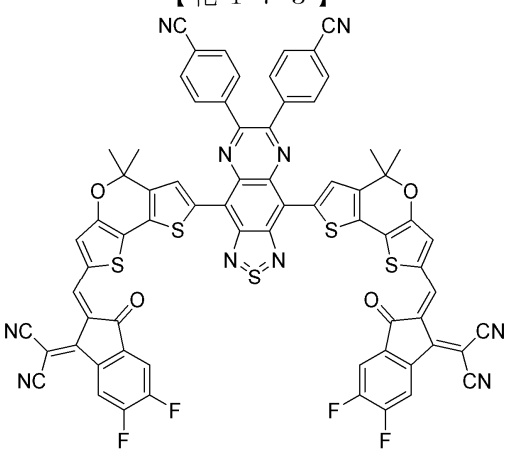
20

30

40

50

【表 5 - 6】

5 4 2 【化 1 7 1】 	- 5 . 3 0	- 3 . 9 6	9 2 8	1 . 2 5	1 0 7 4
4 9 1 【化 1 7 2】 	- 5 . 1 6	- 3 . 9 0	9 8 9	1 . 9 0	1 0 3 2
4 9 3 【化 1 7 3】 	- 5 . 3 9	- 4 . 2 1	1 0 4 6	1 . 2 0	1 1 5 7

10

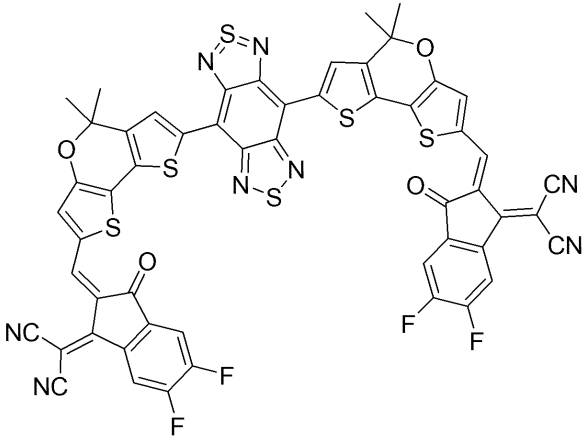
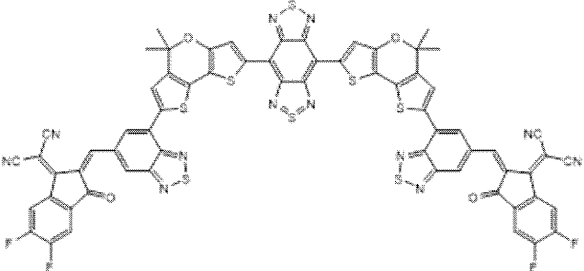
20

30

40

50

【表 5 - 7】

5 0 4 【化 1 7 4】 	- 5 . 2 2	- 4 . 2 2	1 2 3 9	1 . 2 0	1 2 8 1
【化 1 7 5】 	- 4 . 6 7	- 3 . 7 6	0 . 9 3		1 2 8 8

【 0 2 7 1】

モデル化実施例（ 2 ）

HOMO及びLUMO準位を、A²とD¹との間に架橋がある（z₁ = 1）及びA³とD²との間に架橋がある（z₂ = 1）、式（I）の化合物に関してモデル化した。

10

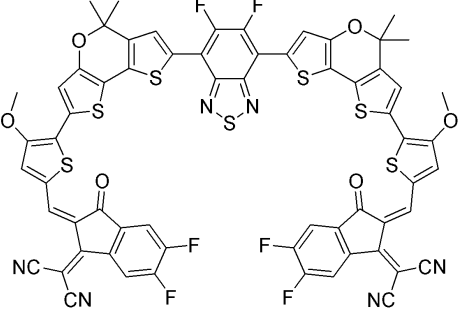
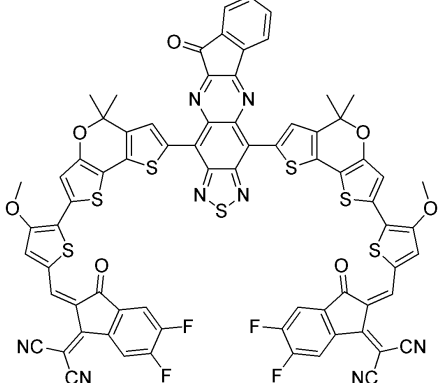
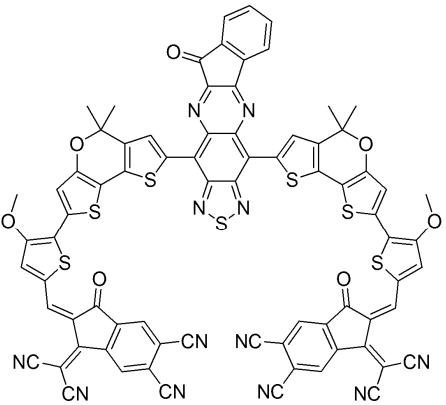
20

30

40

50

【表 6 - 1】

構造 / I D	H O M O / e V	L U M O / e V	E g / e V	S 1 f	E o p t / n m
4 0 6 【化 1 7 6】 	- 5 . 0 2	- 3 . 5 1	8 2 1	2 . 0 3	9 3 7
5 6 5 【化 1 7 7】 	- 4 . 8 4	- 3 . 7 8	1 1 6 5	1 . 2 3	1 3 2 9
5 6 7 【化 1 7 8】 	- 5 . 1 1	- 4 . 0 5	1 1 8 0	1 . 4 1	1 3 2 7

10

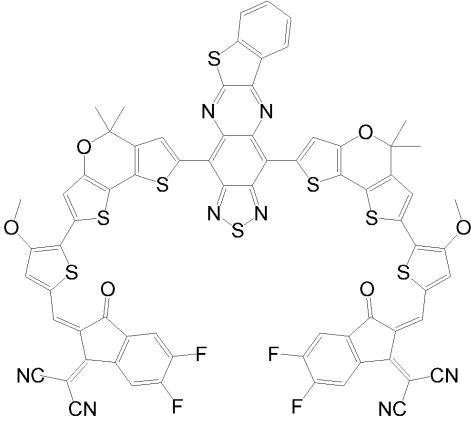
20

30

40

50

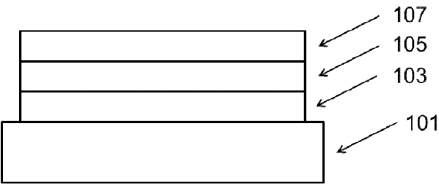
【表 6 - 2】

4 8 3 【化 1 7 9】 	− 5 . 0 8	− 3 . 6 1	1 0 3 7	0 . 6 6	1 2 3 8

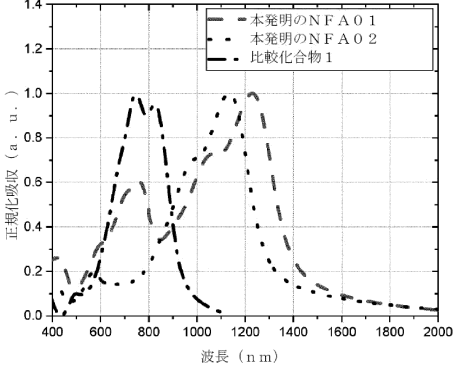
10

【図面】

【図 1】



【図 2 A】



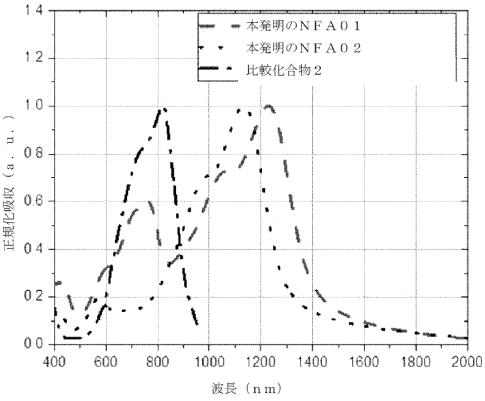
20

30

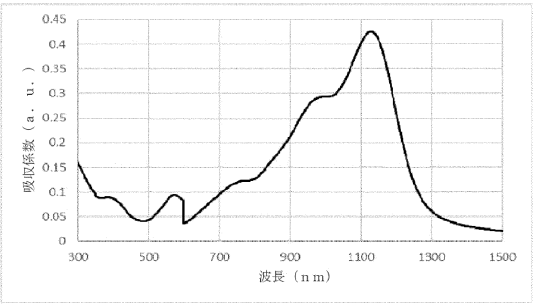
40

50

【図 2 B】

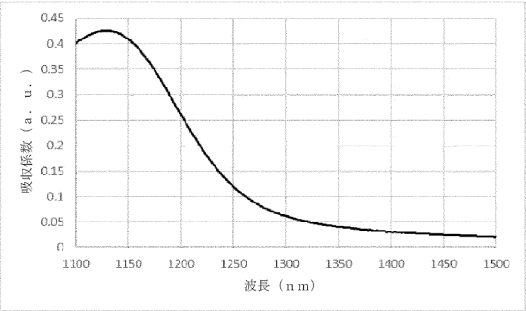


【図 3 A】

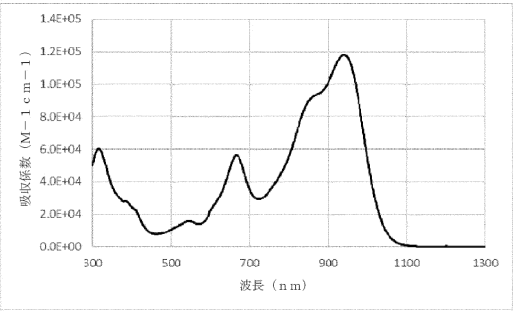


10

【図 3 B】

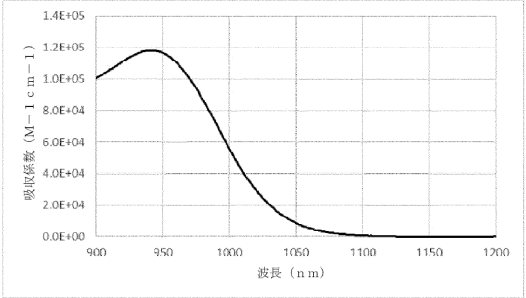


【図 3 C】

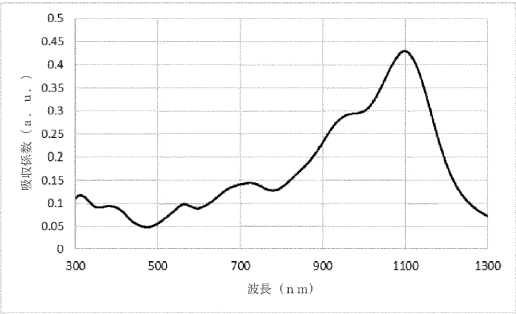


20

【図 3 D】



【図 4 A】

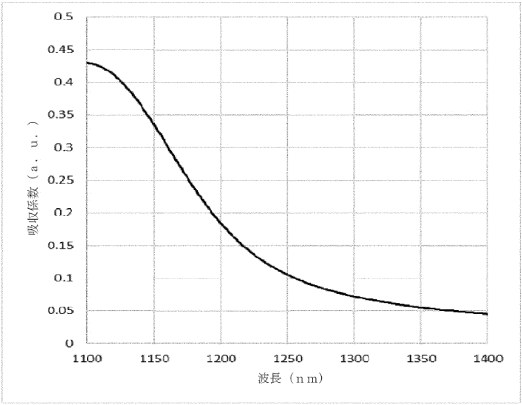


30

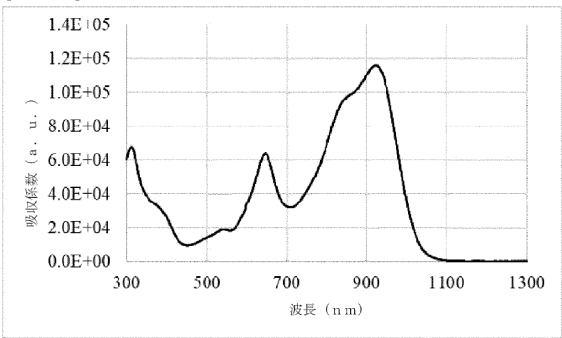
40

50

【図 4 B】

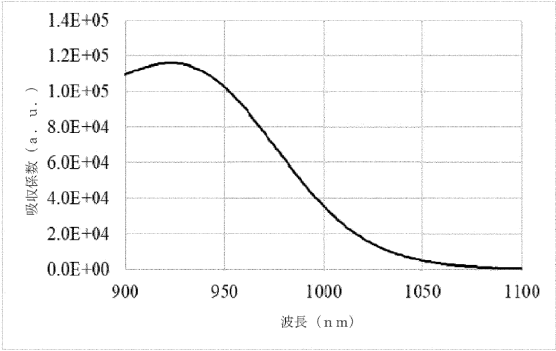


【図 4 C】

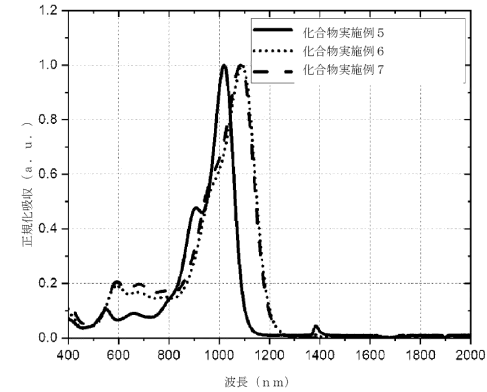


10

【図 4 D】

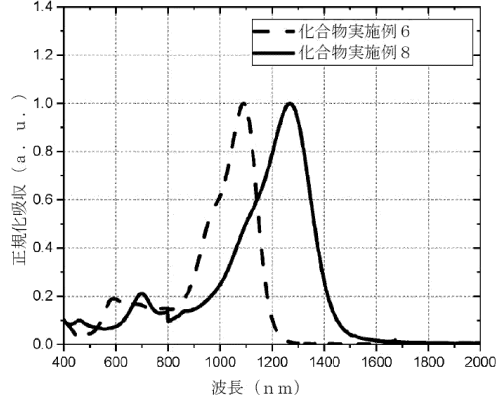


【図 5】

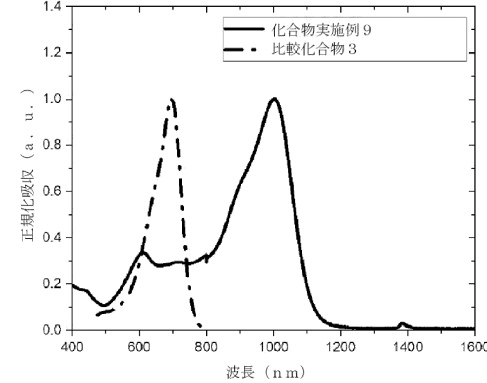


20

【図 6】



【図 7】

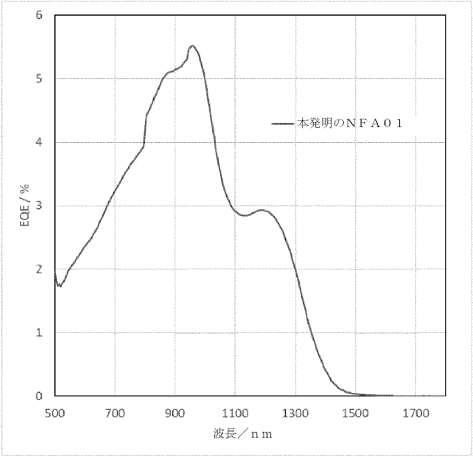


30

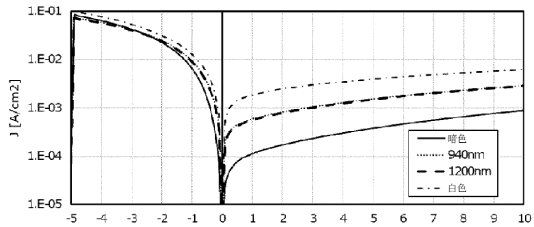
40

50

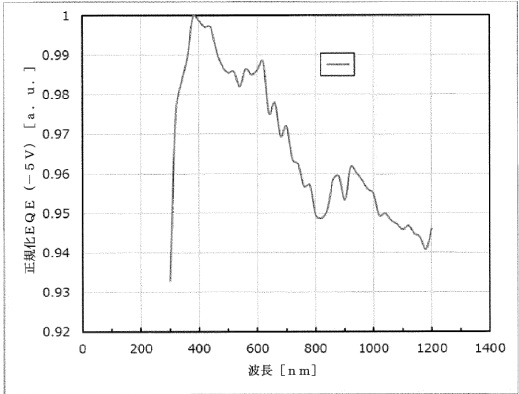
【図 8】



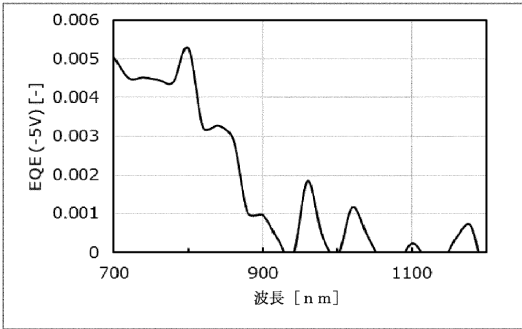
【図 9 A】



【図 9 B】



【図 10】



10

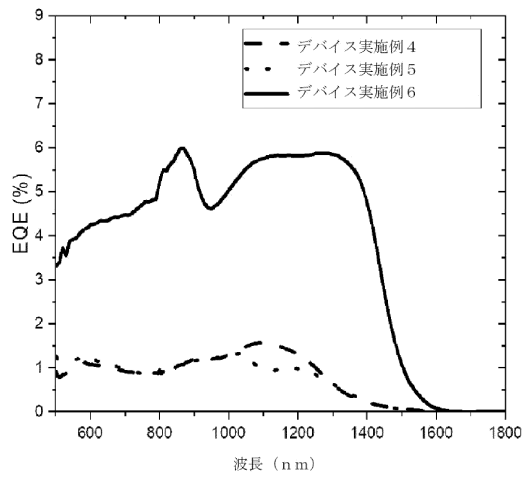
20

30

40

50

【図 1 1】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/072160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D519/00 H01L51/00 H01L51/42
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112 920 204 A (INST CHEMISTRY CAS) 8 June 2021 (2021-06-08) Paragraphs 16 and 17 define compounds A1 and A2 (translated): "(A1) pi is the structure represented by the formula II; A is the structure represented by the formula IV, and X is a fluorine atom, R is an octyl group, and R1 is a hexyl group; (A2) pi is the structure represented by the formula III; A is the structure represented by the formula VI, R is a hexyl group, and R1 is an octyl group."; claims 1, 2, 10 ----- -/--	1-15, 18-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2022

Date of mailing of the international search report

21/12/2022

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stroeter, Thomas

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2022/072160
C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TAOUALI W ET AL: "Theoretical design of new small molecules with a low band-gap for organic solar cell applications: DFT and TD-DFT study", COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 150, 1 April 2018 (2018-04-01), pages 54-61, XP085399892, ISSN: 0927-0256, DOI: 10.1016/J.COMMATSCI.2018.03.038 featuring central acceptor moiety M3; figures 1, 3; compound SM3 -----	1-15, 18-25
X	IRFAN AHMAD ET AL: "Computational Designing of Low Energy Gap Small Molecule Acceptors for Organic Solar Cells", MEXICAN CHEMICAL SOCIETY JOURNAL, vol. 61, no. 4, 1 January 2017 (2017-01-01), pages 309-316, XP055953290, MX ISSN: 1870-249X, DOI: 10.29356/jmcs.v61i4.461 figures 1, 2, 7-9; compounds CSx-TAy combinations: see table 2 -----	1-15, 18-25
X	WO 2018/140578 A1 (HARVARD COLLEGE [US]) 2 August 2018 (2018-08-02) first two compounds of page 43 (claim 15), see also scheme 2 on page 25; claims -----	1-15, 18-25
A	LI SHUIXING ET AL: "Near-Infrared Nonfullerene Acceptors Based on Benzobis(thiazole) Unit for Efficient Organic Solar Cells with Low Energy Loss", SMALL METHODS, vol. 3, no. 12, 16 August 2019 (2019-08-16), page 1900531, XP055968004, DE ISSN: 2366-9608, DOI: 10.1002/smt.201900531 figure 1a); compounds X-PCIC, X1-PCIC ----- -/-	1-15, 18-25

1

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2022/072160

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PANG SHUTING ET AL: "Nonfused Nonfullerene Acceptors with an A-D-A'-D-A Framework and a Benzothiadiazole Core for High-Performance Organic Solar Cells", APPLIED MATERIALS & INTERFACES, vol. 12, no. 14, 20 March 2020 (2020-03-20), pages 16531-16540, XP055967983, US ISSN: 1944-8244, DOI: 10.1021/acsami.0c01850 cited in the application features "Comparative Compound 1" of the present application (= BTCIC-4Cl); figure 1; compounds Y6, BTCIC, BTCIC-4Cl, -----	1-15, 18-25
A	CN 112 608 333 A (UNIV SOUTH CHINA TECH) 6 April 2021 (2021-04-06) cited in the application features "Comparative Compound 2" of the present application (= DBTEh-4F); page 12; figure 1; compounds DBTEh-4F, DBTEh-4Cl, DBTC6-4F, DBTC6-4Cl -----	1-15, 18-25
A	ZHANG CHAO ET AL: "Electron-Deficient and Quinoid Central Unit Engineering for Unfused Ring-Based A 1 -D-A 2 -D-A 1 -Type Acceptor Enables High Performance Nonfullerene Polymer Solar Cells with High V oc and PCE Simultaneously", SMALL, vol. 16, no. 22, 6 June 2020 (2020-06-06), page 1907681, XP055967992, ISSN: 1613-6810, DOI: 10.1002/smll.201907681 cited in the application features "Comparative Compound 3" of the present application (= BT2FIDT-4Cl); figure 1; compounds B02FIDT-4Cl, BT2FIDT-4Cl -----	1-15, 18-25
X,P	CN 114 380 847 A (ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY UNIV) 22 April 2022 (2022-04-22) claims; figures 1, 2 (drawing page 1/2); compounds SM1, SM2 -----	1-15, 18-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/072160

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 112920204 A	08-06-2021	NONE	
WO 2018140578 A1	02-08-2018	NONE	
CN 112608333 A	06-04-2021	NONE	
CN 114380847 A	22-04-2022	NONE	

10

20

30

40

50

International Application No. PCT/EP2022/072160

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-15 (completely); 18-25 (partially)

A compound of formula (I) according to claim 1 and any claimed subject-matter directed to such a compound

2. claims: 16 (completely); 18-25 (partially)

A compound of formula (I) according to claim 16 and any claimed subject-matter directed to such a compound

3. claims: 17 (completely); 18-25 (partially)

A compound of formula (X) according to claim 17 and any claimed subject-matter directed to such a compound

10

20

30

40

50

International Application No. PCT/EP2022 /072160

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: 1-15, 18-25(all partially)

In the two formulae (I) of independent claims 1 and 16 and further formula (X) of independent claim 17 the D(onor) groups and the A(acceptor) groups are merely functionally defined and should have been structurally defined for a clear and unambiguous scope of the claims in the sense of Art. 6 PCT as the property whether a group is e.g. electron-donating depends on the presence of an acceptor and its relative potential and thus those chemical groups which are meant to be encompassed by the definition of the groups D and A cannot be determined with certainty. Furthermore, the B(bridging) groups are only defined in that they are bivalent but may mean any thinkable structural moiety. Even those bridging groups as structurally defined in present dependent claim 9 or 10, including optionally substituted moieties, may well be donors or acceptors thus overlapping in scope with the D and A groups. Therefore, the B groups encompass moieties which are not expected to be mere "linkers" and thus may disturb the "A-D-A'-D-A" concept of the presently claimed acceptor compounds.

These objections also apply to dependent compound claims 2-15 and further claims 18-25 (which refer to all the compound claims), because none of these claims provides a sufficient structural definition of the compounds encompassed in their scopes. Consequently, present claims 1-25 are not only unclearly defined in violation of Art. 6 PCT, but also relate to an extremely large number of possible compounds while support and disclosure in the sense of Article 6 and 5 PCT is to be found however for only a very small proportion of the compounds claimed, see the exemplified compounds given in the present description.

The non-compliance with the substantive provisions is to such an extent, that the search was performed taking into consideration the non-compliance in determining the extent of the search of said claims (PCT Guidelines 9.19 and 9.23). As there is no fall-back position in any of the dependent compound claims which could be seen as reasonable generalisation of the example compounds, only the example compounds could be searched completely. Consequently, the subject-matter of the first invention, i.e. present claims 1-15 and 18-25 (all partially), can be seen as searched insofar as it relates to the example compounds.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guidelines C-IV, 7.2),

10

20

30

40

50

International Application No. PCT/EP2022 /072160

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

should the problems which led to the Article 17(2) PCT declaration be overcome.

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/072160**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: **1-15, 18-25 (all partially)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

10

20

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims;; it is covered by claims Nos.:
1-15 (completely); 18-25 (partially)

30

40

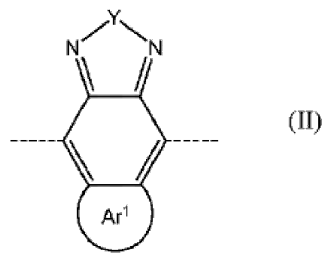
Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 1 0 K 71/12 (2023.01)	H 1 0 K 71/12	
(32)優先日	令和4年3月24日(2022.3.24)	
(33)優先権主張国・地域又は機関	英国(GB)	
(31)優先権主張番号	2208329.9	
(32)優先日	令和4年6月7日(2022.6.7)	
(33)優先権主張国・地域又は機関	英国(GB)	
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW	
(74)代理人	100196483 弁理士 川崎 洋祐	
(74)代理人	100160749 弁理士 飯野 陽一	
(74)代理人	100160255 弁理士 市川 祐輔	
(74)代理人	100216839 弁理士 大石 敏幸	
(74)代理人	100146318 弁理士 岩瀬 吉和	
(74)代理人	100127812 弁理士 城山 康文	
(72)発明者	マチェイチュク, マイケル イギリス国、ピーイー２９・２エックスジー・ゴッドマンチェスター、カーディナル・ウェイ、カーディナル・パーク、ユニット・１２、ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド気付	
(72)発明者	ヤアコビーグロス, ニル イギリス国、ピーイー２９・２エックスジー・ゴッドマンチェスター、カーディナル・ウェイ、カーディナル・パーク、ユニット・１２、ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド気付	
(72)発明者	ブルセット, フローレンス イギリス国、ピーイー２９・２エックスジー・ゴッドマンチェスター、カーディナル・ウェイ、カーディナル・パーク、ユニット・１２、ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド気付	
(72)発明者	ガードナー, ベン イギリス国、ピーイー２９・２エックスジー・ゴッドマンチェスター、カーディナル・ウェイ、カーディナル・パーク、ユニット・１２、ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド気付	
(72)発明者	横井 優季 イギリス国、ピーイー２９・２エックスジー・ゴッドマンチェスター、カーディナル・ウェイ、カーディナル・パーク、ユニット・１２、ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド気付	
F ターム (参考)	3K107 AA03 4J032 BA04 BA05 BA12 BB03 BC05 5F149 AB11 XA53	

【要約の続き】



【選択図】 なし