

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97125903

※申請日期：97.7.9

※IPC 分類：C08G 61/12 (2006.09)

C07D 343/00

C07D 577/04 (2006.09)

一、發明名稱：(中文/英文)

雜環稠合的硒吩單體

Heterocyclic Fused Selenophene Monomers

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

氣體產品及化學品股份公司/AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文) 馬克·L·羅傑斯 / RODGERS, MARK L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 史提夫·查恩 / ZAHN, STEFFEN

2. 凱瑞·A·卡斯帝洛 / COSTELLO, CARRIE A.

3. 馬克·麥羅斯 / MCLAWS, MARK

國籍：(中文/英文) 1.德國 / Germany ; 2.-3.美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2007/07/13；11/777,362

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

相關申請的交叉引用

本申請的主題與 2007 年 7 月 13 日提交的美國專利申請 No. 11/777386，題為“SELENIUM CONTAINING ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMERS AND METHOD OF MAKING ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMERS (含硒導電聚合物及製備導電聚合物的方法)”相關；其揭示內容在此一併引用作為參考。

發明所屬之技術領域

本發明揭示了一種涉及單體以及形成導電聚合物的單體的製備方法。

先前技術

已經發現導電聚合物用於各種有機光電子應用。這種光電子應用包括聚合物的光電子發射二極體(薄膜顯示器)、固體狀態照明、有機光電伏打、高級記憶設備、有機場效電晶體、超級電容器、電致發光設備、印製電子、導體、鐳射、感測器。

最初的導電聚合物的一種是聚乙炔，並且這種聚合物導電性的發現在其他類型導電聚合物方面引起相當的興趣。最近，已經發現共軛的聚(噻吩)和取代的噻吩衍生物具有導電性能。這些聚合物的一個特徵是它們可以被鑄(cast)成薄膜，並且與傳統的 p-和 n-型摻雜劑摻雜。此

外，摻雜的聚合物可以被鑄成薄膜，並且相應地改性其電子性能，因此導致它們本身適用於各種光電子應用。

已知的包括噻吩及其衍生物的噻吩單體和導電聚合物包括：

Sotzing 的美國專利申請揭示 No. US 2004/0010115 A1 揭示了用於電活化應用的包括噻吩并[3,4-b]噻吩重複單元的均聚物和共聚物。US 2004/0010115 A1 中揭示的噻吩并[3,4-b]噻吩化合物包括以下結構：



美國專利申請揭示 No. US 2004/0010115 A1 進一步揭示了用包括 3,4-乙烯二氧噻吩、二噻吩、吡咯、苯并噻吩的化合物能夠形成共聚物。

Giles 等人的美國專利 No. 6645401 揭示了二噻吩并噻吩(DTT)與乙烯撐或乙炔連接基團的共軛聚合物，適用於製備半導體或電荷傳送材料，用於電子光學設備和電子設備包括場效電晶體("FET")、光電伏打和感測器設備。

Marks 的美國專利 No. 6585914 揭示了氟碳-官能化的和/或雜環改性的聚(噻吩)例如 α,ω -二全氟己基六噻吩，用於形成作為 n-型半導體的薄膜。這些聚(噻吩)還可以用於形成用 FET 遷移的薄膜電晶體。

Heeney 等人的美國專利 No. 6676857 揭示了具有 3-取代-4-氟噻吩聚合單元的聚合物作為液晶材料，用於半導體

體、電荷傳送材料、電子光學場效電晶體、光電伏打和感測器設備。

Worrall 等人的美國專利 No.6695978 揭示了苯并[b]噻吩和二苯并[b]噻吩的聚合物，及其在電子光學設備中作為半導體和電荷傳送材料的使用。

Lelental 等人的美國專利 No.6709808 揭示了混有導電聚合物的圖像形成材料，該導電聚合物基於含吡咯的噻吩聚合物和含苯胺聚合物。

Gronowitz 在 Tetrahedron 1940, 36, 3317-3324 中揭示了硒基(seleno)(3,4-b)噻吩 (selenophene) 的製備。這一合成利用了脫羧過程，如果作為商業規模開發的話，這是一個常見的難題。

Heterocycles 1997, 45, 1891-1894 揭示了通過多步法製備硒 (selenolo) (2,3-c)噻吩。已經顯示多步法可用於小規模地合成材料，但是通常不利於大規模的工業裝置。

雖然上述參考文獻揭示了包括已知單體化合物以及這些已知化合物的製備方法，但是上述參考文獻中沒有一篇揭示了取代的硒基(3,4-b)噻吩、硒基(2,3-c)噻吩、或噻吩(3,4-b)噻吩單體和本發明稠合的噻吩單體的製備方法。

前述專利、專利申請和出版物的揭示內容在此全部一併引用作為參考。

需要的是能形成用於廣泛電子應用的導電聚合物的單體。在本領域中還需要一種單體，其可以通過已有的、容易控制的試劑來製備，並且可以聚合。

發明內容

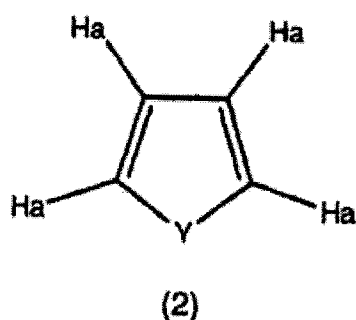
本發明揭示的一方面涉及式(1)化合物的製備方法：



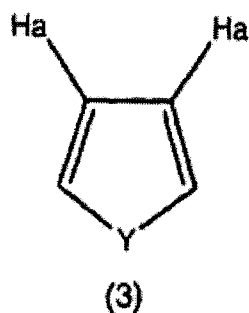
(1)

其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或兩個是 Se，R 是取代基。R 可以是能連接到環結構上的任意取代基。R 可以包括氫或其同位素，羥基，烷基，包括 C₁ 至 C₂₀ 的第一、第二或第三烷基，芳烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷基硫烷基，炔基，烷芳基，芳烷基，醯胺基，烷基亞硫醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳基胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞硫醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，或具有一個或多個磺酸(或其衍生物)、磷酸(或其衍生物)、羧酸(或其衍生物)、鹵素、胺基、硝基、羥基、氰基或環氧部分取代的烷基或苯基。在特定實施方式中，R 可以包括 α 反應位點，其中可以形成含硒環結構的支化的低聚、聚合或共聚結構。在特定實施方式中，R 可以包括氫、烷芳基、

芳烷基、芳基、雜芳基、 C_1 至 C_{12} 的第一、第二或第三烷基，其可以被 F、Cl、Br、I 或 CN 單取代或多取代，並且其中一個或多個不相鄰的 CH_2 基團可獨立地由下列基團替代： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 、 $-SiR'R''-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、或 $-C\equiv C-$ 以 O 和 / 或 S 原子不直接相互連接的方式，苯基和取代的苯基基團，環己基，萘基，羥基，烷基醚，全氟烷基，全氟芳基，羧酸，酯和磺酸基團，全氟代， SF_5 ，或 F。 R' 和 R'' 獨立地是 H、芳基或 1-12 個碳原子的烷基。該方法包括提供具有式(2)的第一反應物：

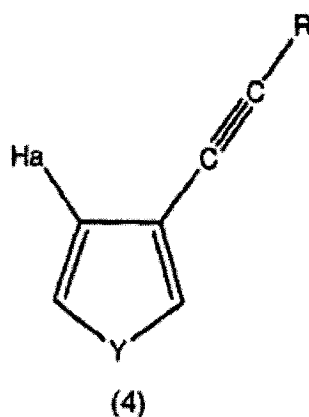


其中 Y 具有上述定義，並且 Ha 是含有鹵素的基團。在金屬還原劑的存在下第一反應物被還原形成為具有式(3)的第二反應物：

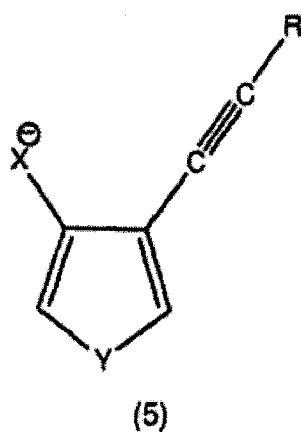


其中 Y 和 Ha 具有上述定義。隨後，在過渡金屬催化劑的存在下第二反應物與取代的 1-炔反應，以形成第三反應

物，第三反應物具有式(4)的結構：

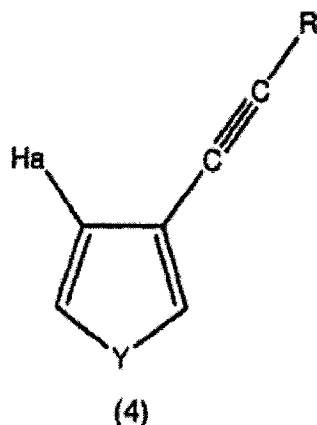


其中 R、Y 和 Ha 具有上述定義。隨後在含有 X 的化合物的存在下第三反應物與烷基鋰反應，X 具有上述定義，以製備具有式(5)的第四反應物：

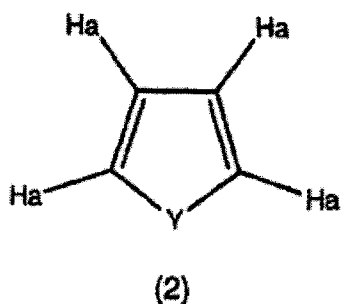


其中 R、X 和 Y 具有上述定義。隨後第四反應物與水反應形成具有式(1)的化合物。

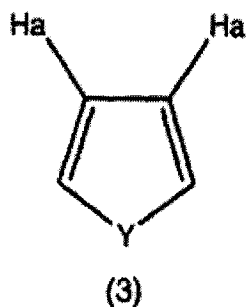
本發明揭示的另一方面包括根據下列式(4)的雜環稠合的硒吩的製備方法：



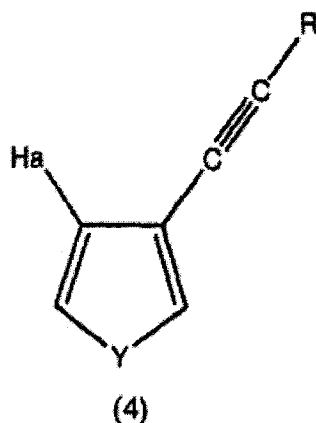
其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或兩個是 Se，R 是取代基並且可以包括上述討論的關於式(1)的部分。該方法進一步包括提供具有式(2)的第一反應物：



其中 X 具有上述定義，並且 Ha 是含有鹵素的基團。在金屬還原劑的存在下第一反應物被還原形成為具有式(3)的第二反應物：

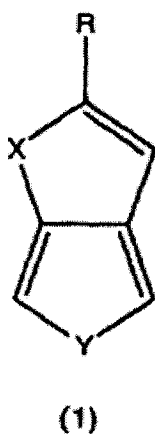


其中 Y 和 Ha 具有上述定義。隨後，在過渡金屬催化劑的存在下第二反應物與取代的 1-炔反應，以形成第三反應物，第三反應物具有式(4)的結構：

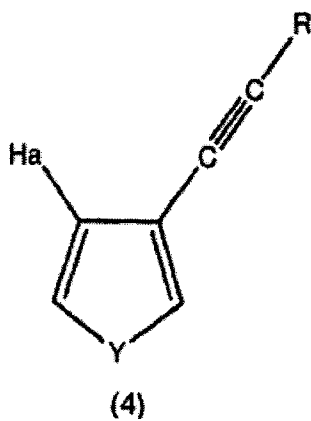


其中，Y、Ha 和 R 具有如上定義。

本發明揭示的另一方面包括式(1)化合物的製備方法：

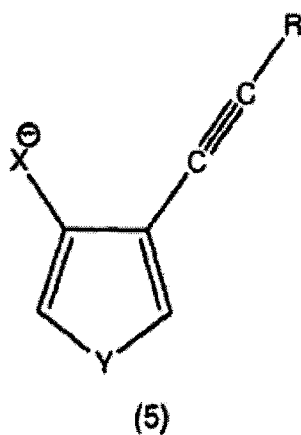


其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或兩個是 Se，R 是取代基並且可以包括上述討論的關於式(1)的部分。該方法進一步包括提供具有式(4)的反應物：



其中 R、Y 具有上述定義，並且 Ha 是含有鹵素的基團。隨

後在含有 X 的化合物的存在下該反應物與烷基鋰反應，X 具有上述定義，以製備具有式(5)的反應物：

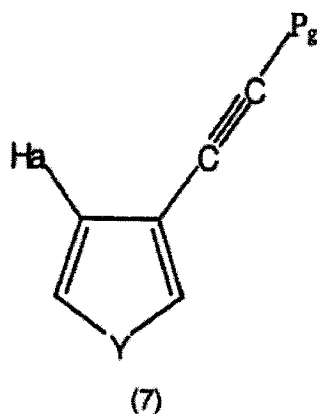


其中 R、X 和 Y 具有上述定義。隨後第四反應物與水反應形成具有式(1)的化合物。

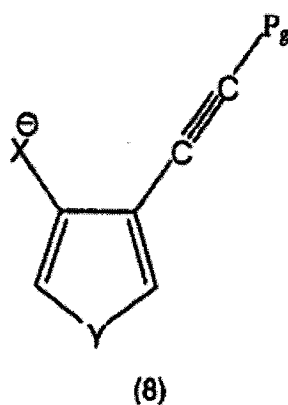
本發明揭示的另一方面包括式(6)化合物的製備方法：



其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或兩個是 Se。該方法進一步包括提供根據式(7)的反應物：



其中 Y 具有上述定義，並且 Ha 是含有鹵素的基團。P_g 是可水解的保護基團。隨後在含有 X 的化合物的存在下該反應物與烷基鋰反應，X 具有上述定義，以製備具有式(8)的反應物：



其中 P_g、X 和 Y 具有上述定義。隨後反應物與水反應形成具有式(6)的化合物。

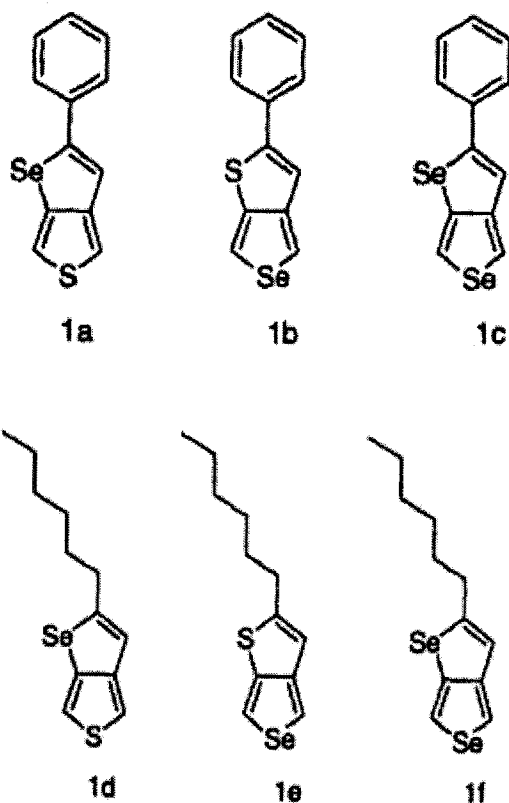
本發明揭示的另一實施方式包括根據下式的雜環單體化合物：



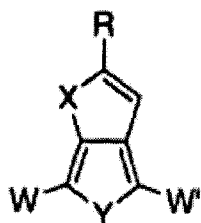
其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或兩個是 Se，R 是取代基。R 可以包括羥基，烷基，包括 C₁ 至 C₂₀ 的第一、第二或第三烷基，芳烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷基硫烷基，炔基，烷芳基，芳烷

基，醯胺基，烷基亞硫醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳基胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞硫醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，或具有一個或多個磺酸(或其衍生物)、磷酸(或其衍生物)、羧酸(或其衍生物)、鹵素、胺基、硝基、羥基、氰基或環氧部分取代的烷基或苯基。在特定實施方式中，R可以包括烷芳基、芳烷基、芳基、雜芳基、C₁至C₁₂的第一、第二或第三烷基，其可以被F、Cl、Br、I或CN單取代或多取代，並且其中一個或多個不相鄰的CH₂基團可獨立地由下列基團替代：-O-、-S-、-NH-、-NR'-、-SiR'R"-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-、或-C≡C-以O和/或S原子不直接相互連接的方式，苯基和取代的苯基基團，環己基，萘基，羥基，烷基醚，全氟烷基，全氟芳基，羧酸，酯和磺酸基團，全氟代，SF₅，或F。R'和R"獨立地是H、芳基或1-12個碳原子的烷基。

本發明揭示的另一實施方式包括雜環稠合的化合物咪唑啉酮、二氧雜環戊烯酮、咪唑啉硫酮或二氧雜環戊烯硫酮，包括2-苯基-硒[2,3-c]噻吩(1a)、2-苯基-硒[3,4-b]噻吩(1b)和2-苯基-硒[3,4-b]噻吩(1c)，以及硫代羰基化合物2-己基-硒[2,3-c]噻吩(1d)、2-己基-硒[3,4-b]噻吩(1e)和2-己基-硒[3,4-b]噻吩(1f)，全部如下列結構所示：

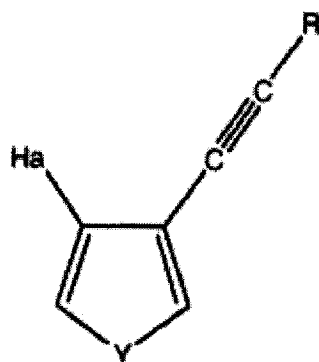


本發明揭示的另一實施方式包括根據下式的雜環單體化合物：



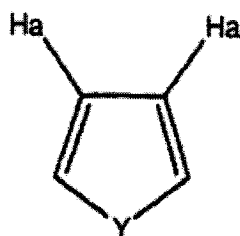
其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或兩個是 Se，R 是取代基並且可以包括上述討論的關於式(1)的部分。

本發明揭示的另一實施方式包括具有下式的化合物：



其中 Y 是 S 或 Se，R 是取代基並且可以包括上述討論的關於式(1)的部分，並且 Ha 是含有鹵素的基團。

本發明揭示的另一實施方式包括具有下式的化合物：



其中 Y 是 Se，Ha 是含有鹵素的基團。

本發明揭示包括基於雜環稠合的硒吩的單體。這些單體和由此衍生的聚合物，發現可以用於的領域包括，但不侷限於，電洞注射材料、電荷傳送材料、半導體和/或導體，光學、電子光學或電子設備，聚合的發光二極體(即 PLED)，電致發光設備，有機場效電晶體(即 FET 或 OFET)，平板顯示器應用(例如 LCD 的)，射頻識別(即 RFID)標記，印製電子，超級電容器，有機光電伏打(即 OPV)，感測器，鐳射，小分子或基於聚合物的記憶設備，電解電容器，抗蝕塗料，或作為儲氫材料。

根據本發明揭示實施方式的方法的一個優勢包括製備了上述未知的取代的硒吩單體，其更廣泛地用於多種電子

應用中。

根據本發明揭示實施方式的方法的另一優勢包括雜環稠合的硒吩單體的製備。本發明方法的一方面可以在不需要使用脫羧化學過程的方法下進行。

根據本發明揭示實施方式的方法的還有一個優勢包括以高產率製備了雜環硒吩單體，提供了有效的、合算的方法。例如，本發明方法可以製備具有至少約 65mol%單體的單體產物。

本發明揭示實施方式的一個優勢在於雜環稠合的硒吩單體及其衍生物可以用於製造具有低自由能的導電聚合物(例如聚合物導電性至少約 10^{-5}S/cm)。例如本發明揭示包括用於製造合適作為電洞注射材料的製備聚合物的單體。

本發明揭示實施方式的另一優勢在於雜環稠合的硒吩單體及其衍生物可以用於製造具有低帶隙的導電聚合物(例如帶隙約 $<2.5\text{eV}$)。例如本發明揭示包括用於製造適用於透明導體聚合物的單體。

本發明揭示實施方式還有一個優勢在於雜環稠合的硒吩單體及其衍生物可以用於製造具有廣泛電子應用的導電聚合物。

本發明揭示實施方式還有一個優勢在於雜環稠合的硒吩單體及其衍生物可以用於製造具有希望性能的電洞注射材料，包括在電致發光設備中電洞注射層("HIL")材料和發光層之間具有基本相同的自由能水準。

本發明揭示實施方式還有一個優勢在於雜環稠合的硒

吩單體及其衍生物可以用於製備氧化形式的聚合物。得到的聚合物可以具有希望的性能包括具有高導電性的高離域離子聚合物形式。

本發明揭示實施方式還有一個優勢在於雜環稠合的硒吩單體及其衍生物可以用於製備可溶液加工的材料。

本發明揭示實施方式還有一個優勢在於基於雜環稠合的硒吩的單體及其衍生物可以用於製備環境穩定的半導體聚合物。

本發明揭示的其他特徵和優勢將通過下面特定實施方式的更多詳細的描述來表示，結合所附的圖，其以示例性的方式表明本發明揭示的主旨。

實施方式

“稠合的”被定義為在噻吩和硒吩或硒吩和硒吩的環內共用一個共有的鍵，由此共同連接成環結構。

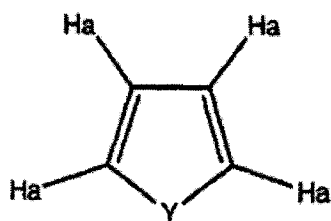
本發明揭示包括根據式(1)化合物的雜環稠合的硒吩的製備方法：



(1)

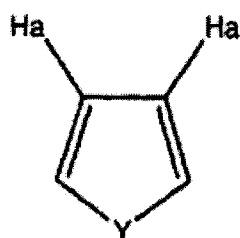
其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或

兩個是 Se，R 是取代基。R 可以是能連接到環結構上的任意取代基。R 可以包括氫或其同位素，羥基，烷基，包括 C_1 至 C_{20} 的第一、第二或第三烷基，芳烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷基硫烷基，炔基，烷芳基，芳烷基，醯胺基，烷基亞硫醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳基胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞硫醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，或具有一個或多個磺酸(或其衍生物)、磷酸(或其衍生物)、羧酸(或其衍生物)、鹵素、胺基、硝基、羥基、氰基或環氧部分取代的烷基或苯基。在特定實施方式中，R 可以包括 α 反應位點，其中可以形成含硒環結構的支化的低聚、聚合或共聚結構。在特定實施方式中，R 可以包括氫、烷芳基、芳烷基、芳基、雜芳基、 C_1 至 C_{12} 的第一、第二或第三烷基，其可以被 F、Cl、Br、I 或 CN 單取代或多取代，並且其中一個或多個不相鄰的 CH_2 基團可以獨立地由下列基團替代： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 、 $-SiR'R''-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、或 $-C\equiv C-$ 以 O 和/或 S 原子不直接相互連接的方式，苯基和取代的苯基基團，環己基，萘基，羥基，烷基醚，全氟烷基，全氟芳基，羧酸，酯和磺酸基團，全氟代， SF_5 ，或 F。R' 和 R'' 獨立地是 H、芳基或 1-12 個碳原子的烷基。該方法包括提供具有式(2)的第一反應物：



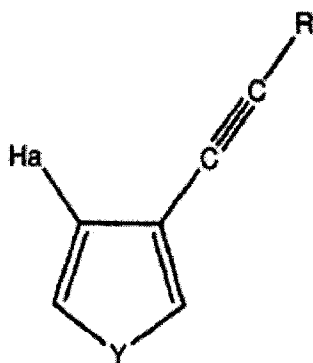
(2)

其中 Y 具有上述定義，並且 Ha 是含有鹵素的基團。含有鹵素基團可以包括，但是不侷限於，Cl、Br 或 I。在金屬還原劑的存在下第一反應物被還原形成為具有式(3)的第二反應物：



(3)

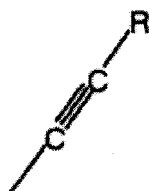
其中 Y 和 Ha 具有上述定義。金屬還原劑可以包括適用於還原第一反應物的任意金屬還原劑，並且可以包括，但是不侷限於鋅或鎂。隨後，在過渡金屬催化劑的存在下第二反應物與取代的 1-炔反應，以形成第三反應物，第三反應物具有式(4)的結構：



(4)

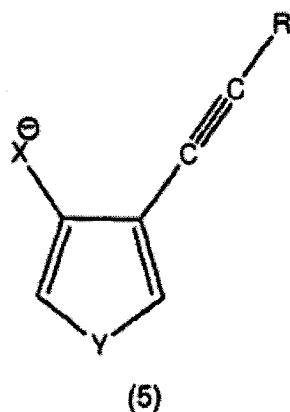
其中 R、Y 和 Ha 具有上述定義。過渡金屬催化劑可以包括，

但是不侷限於，含有鉑基團的催化劑，例如二氯-二-三苯基膦鉑或可以用於 Sonogashira 耦合反應的其他體系。取代的 1-炔包括具有下式的官能團：



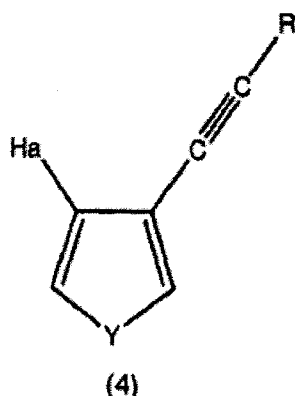
R 可以是能與三價碳鍵合的任何取代基。R 可以包括烷基，包括 C_1 至 C_{20} 的第一、第二或第三烷基，芳烷基，烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷基硫烷基，炔基，烷芳基，芳烷基，醯胺基，烷基亞硫醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳基胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞硫醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，或具有一個或多個磺酸(或其衍生物)、磷酸(或其衍生物)、羧酸(或其衍生物)、鹵素、胺基、硝基、羥基、氰基或環氧部分取代的烷基或苯基。在特定實施方式中，R 可以包括氫、烷芳基、芳烷基、芳基、雜芳基、 C_1 至 C_{12} 的第一、第二或第三烷基，其可以被 F、Cl、Br、I 或 CN 單取代或多取代，並且其中一個或多個不相鄰的 CH_2 基團可以獨立地由下列基團替代： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 、 $-SiR'R''-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、或 $-C\equiv C-$ 以 O 和 / 或 S 原子不直接相互連接的方式，苯基和取代的苯基基團，環己基，萘基，羥基，烷基醚，全氟烷

基，全氟芳基，羧酸，酯和磺酸基團，全氟代， SF_5 ，或 F。
 R' 和 R'' 獨立地是 H、芳基或 1-12 個碳原子的烷基。隨後在含有 X 的化合物的存在下第三反應物與烷基鋰反應，X 具有上述定義，以製備具有式(5)的第四反應物：



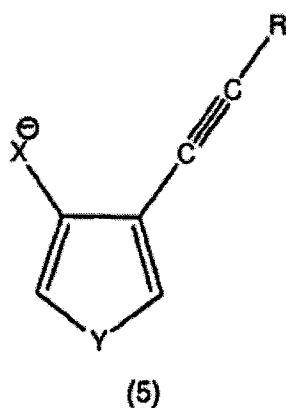
其中 R、X 和 Y 具有上述定義。烷基鋰可以包括含有烷基的鋰化合物，例如，但是不侷限於正丁基、第二和第三丁基鋰或其他烷基鋰試劑。含有 X 的化合物可以包括含有硫、硒或其混合的化合物。合適的化合物包括，但是不侷限於硒粉和硫(S_8)。隨後第四反應物與水反應形成具有式(1)的化合物。

本發明提供根據下列式(4)的雜環稠合的硒吩的製備方法：



其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或

兩個是 Se，R 是取代基並且可以包括上述討論的關於式(1)的部分。隨後在含有 X 的化合物的存在下該第三反應物與烷基鋰反應，X 具有上述定義，以製備具有式(5)的第四反應物：

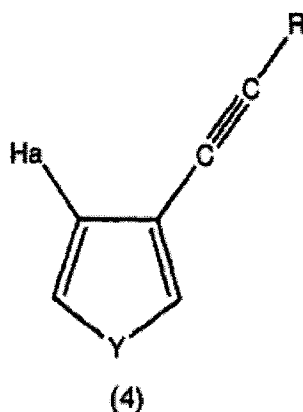


其中 R、X 和 Y 具有上述定義。隨後第四反應物與水反應形成具有式(1)的化合物。

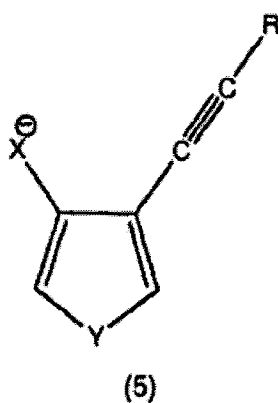
本發明揭示進一步包括式(1)化合物的製備方法：



其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或兩個是 Se，R 是取代基並且可以包括上述討論的關於式(1)的部分。該方法進一步包括提供具有式(4)的反應物：

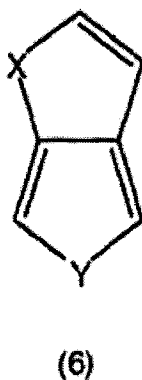


其中 R、Y 和 Ha 具有上述定義。隨後在含有 X 的化合物的存在下該反應物與烷基鋰反應，X 具有上述定義，以製備具有式(5)的反應物：



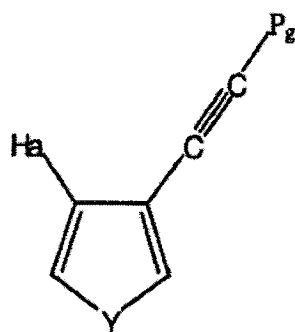
其中 R、X 和 Y 具有上述定義。隨後第四反應物與水反應形成具有式(1)的化合物。

本發明揭示進一步包括式(1)化合物的製備方法：



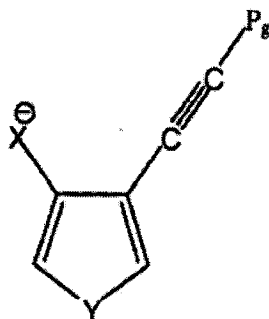
其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或

兩個是 Se。該方法進一步包括提供根據式(7)的反應物：



(7)

其中 Y 和 Ha 具有上述定義。Pg 是可水解的保護基團。該可水解的保護基團可以是能水解的任何合適的保護基團，並且可以包括，但是不侷限於三甲基甲矽烷基或第三丁基二甲基甲矽烷基。隨後在含有 X 的化合物的存在下該反應物與烷基鋰反應，X 具有上述定義，以製備具有式(8)的反應物：



(8)

其中 Pg、X 和 Y 具有上述定義。隨後反應物與水反應形成具有式(6)的化合物。

本發明揭示進一步包括根據式(1)的雜環稠合的硒吩單體化合物：

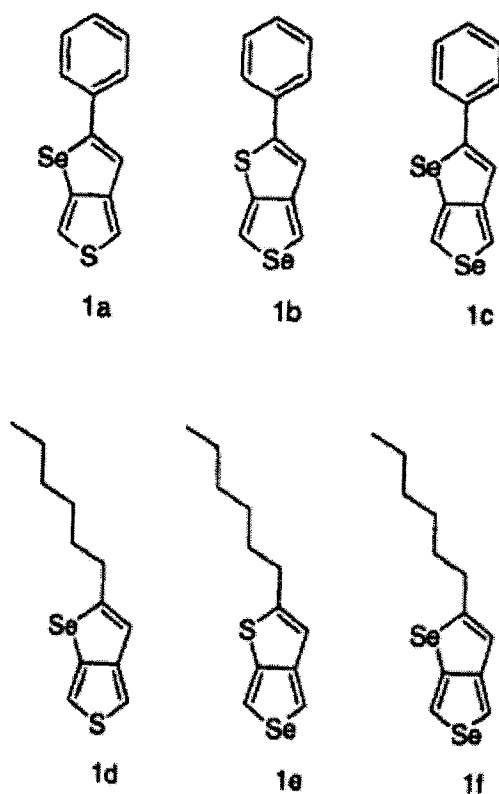


(1)

其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或兩個是 Se，R 是取代基。R 可以是能連接到環結構上的任意取代基。R 可以包括羥基，烷基，包括 C₁ 至 C₂₀ 的第一、第二或第三烷基，芳烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷基硫烷基，炔基，烷芳基，芳烷基，醯胺基，烷基亞硫醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳基胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞硫醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，或具有一個或多個磺酸(或其衍生物)、磷酸(或其衍生物)、羧酸(或其衍生物)、鹵素、胺基、硝基、羥基、氰基或環氧部分取代的烷基或苯基。在特定實施方式中，R 可以包括烷芳基、芳烷基、芳基、雜芳基、C₁ 至 C₁₂ 的第一、第二或第三烷基，其可以被 F、Cl、Br、I 或 CN 單取代或多取代，並且其中一個或多個不相鄰的 CH₂ 基團可以獨立地由下列基團替代：-O-、-S-、-NH-、-NR'-、-SiR'R"-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-、或 -C≡C- 以 O 和 / 或 S 原子不直接相互連接的方式，苯基和取代的苯基基團，環己基，

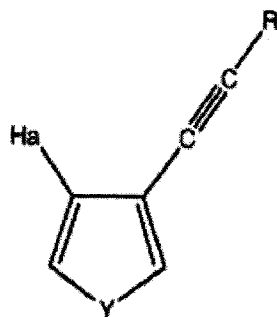
苯基，羥基，烷基醚，全氟烷基，全氟芳基，羧酸，酯和磺酸基團，全氟代， SF_5 ，或 F。R'和 R''獨立地是 H、芳基或 1-12 個碳原子的烷基。

本發明揭示的另一實施方式包括雜環稠合的化合物，包括 2-苯基-硒[2,3-c]噻吩(1a)、2-苯基-硒[3,4-b]噻吩(1b)和 2-苯基-硒[3,4-b]噻吩(1c)，以及硫代羧基化合物 2-己基-硒[2,3-c]噻吩(1d)、2-己基-硒[3,4-b]噻吩(1e)和 2-己基-硒[3,4-b]噻吩(1f)，全部如下列結構所示：



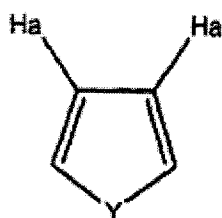
在本發明揭示的另一個實施方式中，在完全芳香稠合的雜環單體形成前或形成後得到雜環稠合的噻吩的的衍生物。

本發明揭示的另一實施方式包括具有下式的化合物：



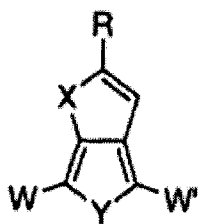
其中 Y 是 S 或 Se，R 是取代基並且可以包括上述討論的關於式(1)的部分，並且 Ha 是含有鹵素的基團。

本發明揭示的另一實施方式包括具有下式的化合物：



其中 Y 是 Se，Ha 是含有鹵素的基團。在特定的實施方式中在同一個分子裏，Ha 獨立地是 Br 或 I，或是 Br 和 I 的組合。

根據本發明揭示的單體衍生物可以包括具有下式的化合物：



其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或兩個是 Se，R 是取代基。R 可以是能連接到 P1 環結構上的任意取代基。R 可以包括氫或其同位素，羥基，烷基，包括 C₁ 至 C₂₀ 的第一、第二或第三烷基，芳烷基，鏈烯基，

全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷基硫烷基，炔基，烷芳基，芳烷基，醯胺基，烷基亞硫醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳基胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞硫醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，或具有一個或多個磺酸(或其衍生物)、磷酸(或其衍生物)、羧酸(或其衍生物)、鹵素、胺基、硝基、羥基、氰基或環氧部分取代的烷基或苯基。在特定實施方式中，R可以包括 α 反應位點，其中可以形成含硫環結構的支化的低聚、聚合或共聚結構。在特定實施方式中，R可以包括氫、烷芳基、芳烷基、芳基、雜芳基、 C_1 至 C_{12} 的第一、第二或第三烷基，其可以被F、Cl、Br、I或CN單取代或多取代，並且其中一個或多個不相鄰的 CH_2 基團可以獨立地由下列基團替代： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 、 $-SiR'R''-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、或 $-C\equiv C-$ 以O和/或S原子不直接相互連接的方式，苯基和取代的苯基基團，環己基，萘基，羥基，烷基醚，全氟烷基，全氟芳基，羧酸，酯和磺酸基團，全氟代， SF_5 ，或F。R'和R''獨立地是H、芳基或1-12個碳原子的烷基。W和W'是H、鹵素原子，例如F、Cl、Br和I，金屬有機物，例如MgCl、MgBr、MgI、 $Sn(R_2)_3$ ，其中 R_2 是 C_{1-6} 的烷基，或 C_{1-6} 的烷醚，硼酸，硼酸酯或乙烯基單元，例如 $-CH=CHR_3$ ，其中 R_3 是H或 C_{1-6} 的烷基，醚，即 $-OC_{1-6}$ 烷基，酯，即 $-COOC_{1-6}$

烷基， $-S-COR_4$ 和 $-COR_4$ ，其中 R_4 是 H 或 C_{1-6} 的烷基、 $-C\equiv C$ 和可聚合的芳香環，例如苯基、萘、吡咯和噻吩。要求保護組合物的取代衍生物可以在第二或第三官能度 (functionality) 加入之前或之後形成。

可以用選擇具有希望的聚合反應和希望的所得聚合物的 W 和 W' 部分來控制聚合反應及合成的聚合物。碳-碳鍵的形成反應可以用任何合適的方法來完成。適用於本發明揭示單體的方法包括，但是不侷限於 Suzuki 反應、Yamamoto 反應、Heck 反應、Stille 反應、Sonogashira-Hagihara 反應、Kumada-Corriu 反應、Riecke 反應以及 McCulloch 反應。

根據本發明揭示的衍生物可以包括均聚物和共聚物，其中 W 和 W' 是 H。在另一實施方式中，本發明揭示的化合物可以包括均聚物和共聚物，其中 W 和 W' 是 Br。在另一實施方式中，本發明揭示的化合物可以包括均聚物和共聚物，其中 W 和 W' 是三烷基甲錫烷基。

相應單體的許多衍生物，其中 W 和 W' 不是 H，在單體形成後才形成。在這樣的後一反應中，一個或兩個氫原子可以被其他官能團取代，例如溴或三甲基甲錫甲烷基團。氫原子的取代可以使用任何適應於雜環結構的反應機制來進行。在一個替代實施方式中，基於那些其中 W 和 W' 適合上述化學過程的單體，含有 W 和/或 W' 的衍生物可以在噻吩轉化為第一反應產物(例如 3,4-二羥基噻吩)之前形成，隨後進行上述反應過程以將 3,4-二羥基噻吩或 3,4-二羥基碲

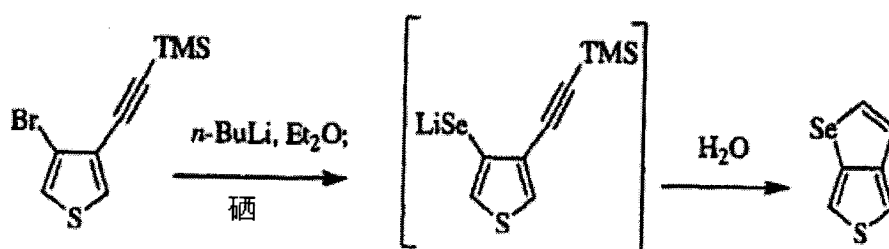
吩衍生物轉化為咪唑啉酮、二氧雜環戊烯酮、咪唑啉硫酮或二氧雜環戊烯硫酮。

實施例

提供下列實施例用於說明各種實施方式和對照例，但是不意味著限制本發明揭示的範圍。根據傳統方法用 NMR 確定通過下列實施例形成的化合物結構。

實施例 1

根據本發明揭示的方法，在單獨的反應混合物中製備了化合物硒[2,3-c]噻吩。

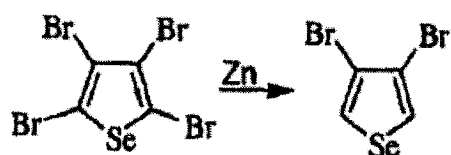


將 2-溴甲基-4-三甲基矽烷基-丁-1-烯-3-炔-1-硫醇 (5.00 g, 19.3 mmol) 在醚 (19.3 mL) 中的溶液在 N_2 中冷卻至 -80°C 。將溫度保持在 -50°C 以下，加入正丁基鋰 (在己烷中 2.5 M, 7.60 mL, 19.3 mmol)。將反應升溫至 -20°C ，隨後冷卻至 -30°C 。一次性加入硒粉 (1.60 g, 20.3 mmol)，並且在 -5°C 下攪拌 1 小時。將反應冷卻至 -30°C ，加入水 (19.3 mL)，並且用力振盪 20 秒。立即發生相分離。用冷水 (5.00 mL) 萃取醚層。合併水層，並且加熱至 70°C 1.5 小時。在冷卻至室溫後，反應混合物用 MTBE (3×20.0 mL) 萃取。合併

的 MTBE 萃取物用硫酸鎂乾燥並且濃縮成油。用層析柱(矽膠、環己烷)純化原油，以提供油狀的硒[2,3-c]噻吩(2.30 g, 12.3 mmol, 63.7 mol%): 500 MHz ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 7.96 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 7.61 (dd, $J = 2.7, 0.6$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H); 125 MHz ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 149.6, 135.4, 133.5, 120.2, 115.1, 114.8; 76 MHz ^{77}Se NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 429.3 (dd, $J \{^{77}\text{Se}-^1\text{H}\} = 47.0, 7.6$ Hz); UV-Vis $\lambda_{\text{max}} = 243.9$ nm (CH_2Cl_2); IR (ATR) ν 3096, 1548, 1483, 1422, 1340, 1278, 1169, 1070, 982, 834, 758, 726 cm^{-1} ; MS (+APCI) m/z ($M+1$) = 189。

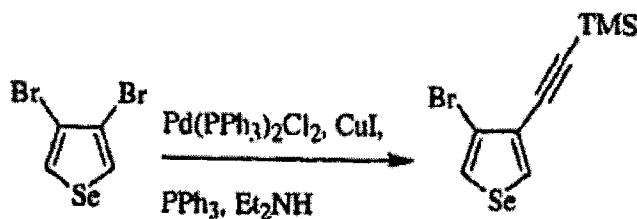
實施例 2

根據本發明揭示的方法，以一系列的反應製備了化合物硒[3,4-b]噻吩。

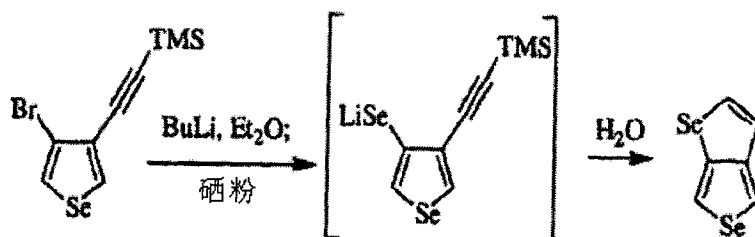


向置於 N_2 下攪拌的 2,3,4,5-四溴-噻吩(6.20 g, 13.9 mmol)的乙酸(10.0 mL)和水(20.0 mL)漿液中加入鋅(2.90 g, 45.1 mmol)。混合物加熱到 100°C 保持 3 小時。反應混合物用 MTBE 萃取。用飽和的碳酸氫鈉淬滅 MTBE 萃取物直至 pH 為 7-8。有機物用硫酸鈉乾燥、過濾並且濃縮成油。用層析柱(矽膠、環己烷)純化原油，以提供 3,4-二溴-噻吩(1.95 g, 6.75 mmol, 48.6 mol%): 500 MHz ^1H NMR (CDCl_3)

δ 7.93 (s, 2H); 125 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 127, 114.



向用 N_2 淨化的壓力容器中加入 3,4-二溴-硒吩 (3.69 g, 12.77 mmol)、DMF (10.0 mL)、三苯基膦 (0.669 g, 2.55 mmol)、碘化銅(I) (0.161 g, 0.843 mmol)、二乙胺 (用 KOH 乾燥, 20.0 mL, 191.55 mmol)、(三甲基矽烷基)乙炔 (0.910 mL, 6.39 mmol)、以及二氯-雙-三苯基膦鈀 (0.592 g, 0.843 mmol)。密封反應器，並且將混合物加熱至 90°C 保持 1 小時。在冷卻至室溫後，反應混合物用 MTBE (100.0 mL) 稀釋，並且用 0.1M 的 HCl (3×50.0 mL) 洗滌。合併的水層用 MTBE (50.0 mL) 萃取。合併的 MTBE 萃取物用飽和的碳酸氫鈉 (50.0 mL) 淬滅、用硫酸鈉乾燥並且濃縮成油。用層析柱 (矽膠、環己烷) 純化原油，以提供 (4-溴-硒吩-3-基乙炔基)-三甲基-矽烷 (1.55 g, 5.08 mmol, 79.5 mol%): 500 MHz ^1H NMR (CDCl_3) δ 8.15 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 7.58 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 0.26 (s, 9h); 125 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 135.4, 127.0, 126.4, 114.1, 99.8, 96.8, 0.2.

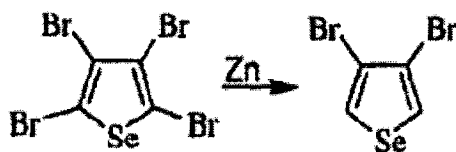


將置於 N_2 下的 (4-溴-硒吩-3-基乙炔基)-三甲基-矽烷 (1.51 g, 4.95 mmol) 的醚 (6.00 mL) 溶液冷卻至 -65°C 。將溫度保持在 -50°C 以上，加入正丁基鋰 (在己烷中 2.5M, 1.98 mL, 4.99 mmol)。升溫至 -20°C 時開始反應，隨後冷卻回到 -30°C 。一次性加入硒粉 (0.410 g, 5.20 mmol)，並且在 -5°C 下攪拌 1 小時。將反應冷卻至 -30°C ，加入水 (6.00 mL)，並且用力振盪混合物 20 秒。立即發生相分離。用冷水 (6.00 mL) 萃取醚層。合併水層，並且加熱至 70°C 保持 1 小時。在冷卻至室溫後，反應混合物用 MTBE (2×20.0 mL) 萃取。合併的 MTBE 萃取物用硫酸鎂乾燥並且濃縮成油。用層析柱 (矽膠、環己烷；以及 4:1 環己烷/戊烷) 純化原。粗製材料用戊烷重結晶，以提供黃白色的固體硒 [3,4-b] 硒吩 (0.127 g, 0.543 mmol, 11.0 mol%) : 500 MHz ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 8.29 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 8.17 (dd, $J = 2.2, 0.6$ Hz, 1H), 8.02 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H); 125 MHz ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 152.0, 136.4, 132.7, 121.3, 120.8, 119.5; 76 MHz ^{77}Se NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 734.5 (t, $J \{^{77}\text{Se}-^1\text{H}\} = 46.5$ Hz), 429.3 (dd, $J \{^{77}\text{Se}-^1\text{H}\} = 46.4, 7.1$ Hz); UV-Vis $\lambda_{\text{max}} = 249.5$ nm (MeOH); IR (ATR) ν 3100, 1548, 1493, 1437, 1318, 1272, 1152, 1108, 1067, 967, 895, 756, 730 cm^{-1} ; MS (+APCI) m/z ($M+1$) = 237。

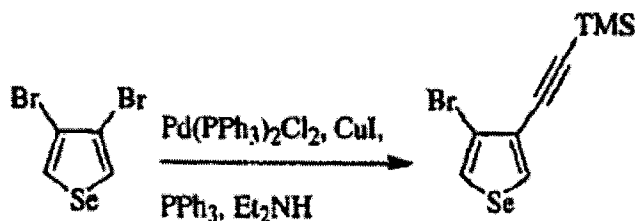
實施例 3

根據本發明揭示的方法，以一系列的反應製備了化合

物 2,3,4,5-四溴-硒吩。

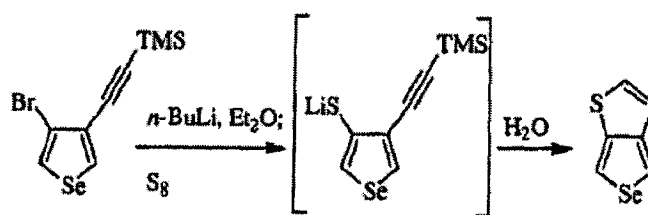


向置於 N_2 下的攪拌的 2,3,4,5-四溴-硒吩 (6.20 g, 13.9 mmol) 的乙酸 (10.0 mL) 和水 (20.0 mL) 漿液中加入鋅 (2.90 g, 45.1 mmol)。混合物加熱到 100°C 保持 3 小時。反應混合物用 MTBE 萃取。用碳酸氫鈉淬滅 MTBE 萃取物直至 pH 為 7-8。有機物用硫酸鈉乾燥、過濾並且濃縮成油。用層析柱 (矽膠、環己烷) 純化粗製油，以提供 3,4-二溴-硒吩 (1.95 g, 6.75 mmol, 48.6 mol%): 500 MHz ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.93 (s, 2H); 125 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 127, 114。



向用 N_2 淨化的壓力容器中加入 3,4-二溴-硒吩 (3.69 g, 12.77 mmol)、DMF (10.0 mL)、三苯基膦 (0.669 g, 2.55 mmol)、碘化銅(I) (0.161 g, 0.843 mmol)、二乙胺 (用 KOH 乾燥, 20.0 mL, 191.55 mmol)、(三甲基矽烷基)乙炔 (0.910 mL, 6.39 mmol)、以及二氯-雙-三苯基膦鈀 (0.592 g, 0.843 mmol)。密封反應容器，並且將混合物加熱至 90°C 保持 1 小時。在冷卻至室溫後，反應混合物用 MTBE (100.0 mL) 稀釋，並且用 0.1M 的 HCl (3×50.0 mL) 洗滌。合併的水層用 MTBE (50.0 mL) 萃取。合併的 MTBE 萃取物用飽和的碳

酸氫鈉(50.0 mL)淬滅 (quench)、用硫酸鈉乾燥並且濃縮成油。用層析柱(矽膠、環己烷)純化粗製油，以提供(4-溴-噻吩-3-基乙炔基)-三甲基-矽烷(1.55 g, 5.08 mmol, 79.5 mol%): 500 MHz ^1H NMR (CDCl_3) δ 8.15 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 7.58 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 0.26 (s, 9h); 125 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 135.4, 127.0, 126.4, 114.1, 99.8, 96.8, 0.2。

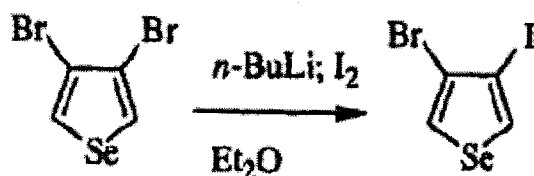


將置於 N_2 下的(4-溴-噻吩-3-基乙炔基)-三甲基-矽烷($\text{R}=\text{TMS}$, 1.90 g, 6.23 mmol)的醚(7.40 mL)溶液冷卻至 -70°C 。將溫度保持在 -50°C 以下，加入正丁基鋰(在己烷中 2.5 M, 2.50 mL, 6.23 mmol)。升溫至 -20°C 時開始反應，隨後冷卻回到 -30°C 。一次性加入硫(0.210 g, 6.54 mmol)，並且在 0°C 下攪拌 1 小時。將反應冷卻至 -30°C ，加入水(7.40 mL)，並且用力振盪混合物 20 秒。立即發生相分離。用冷水(4.00 mL)萃取醚層。合併水層，並且加熱至 70°C 保持 1.5 小時。在冷卻至室溫後，反應混合物用 MTBE (3×20.0 mL)萃取。合併的 MTBE 萃取物用硫酸鎂乾燥並且濃縮成油。用層析柱(矽膠、環己烷)純化粗製油，以提供油狀的噻吩[3,4-b]噻吩(0.344 g, 1.84 mmol, 29.5 mol%): 500 MHz ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 8.24 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 8.18 (dd, $J = 2.3$, 0.8 Hz, 1H), 7.68 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 6.88 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H); 125 MHz ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 149.7, 140.0, 133.0,

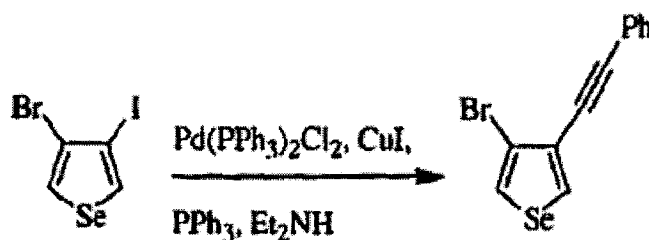
119.0, 117.4, 116.4; 76 MHz ^{77}Se NMR (DMSO- d_6) δ 739.7 (t, $J \{^{77}\text{Se}-^1\text{H}\} = 46.6$ Hz); UV-Vis $\lambda_{\text{max}} = 248.3$ nm (CH_2Cl_2); IR (ATR) ν 3095, 1549, 1488, 1319, 1289, 1152, 1077, 989, 804, 748 cm^{-1} ; MS (+APCI) m/z ($M+1$) = 189。

實施例 4

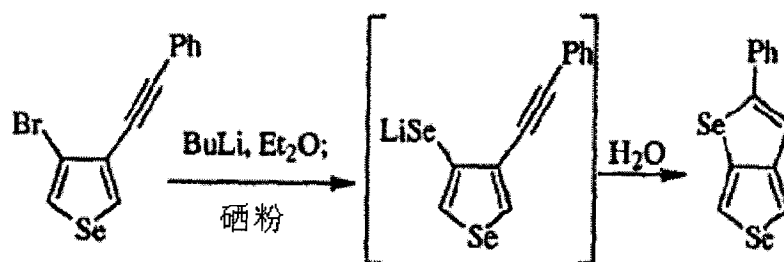
根據本發明揭示的新組合物，可以輕易在 2 位對單體進行衍生。本實施例說明了 2-苯基-硒[3,4-b]硒吩的製備，其根據本發明揭示的方法以一系列反應製備而成。



將置於 N_2 下的 3,4-二溴-硒吩 (2.36 g, 8.17 mmol) 的醚 (24.0 mL) 溶液冷卻至 -70°C 。將溫度保持在 -50°C 以下，加入正丁基鋰 (在己烷中 2.5 M, 3.43 mL, 8.58 mmol)。加入碘片 (2.28 g, 8.99 mmol)，並且將反應混合物以至少 1 小時升至 0°C 。在加入 MTBE (50.0 mL) 後，用碳酸氫鈉 (20.0 mL) 淬滅反應。發生相分離，並且將 MTBE/醚萃取物用額外的碳酸氫鈉 (20.0 mL) 淬滅。合併的 MTBE/醚萃取物用硫酸鎂乾燥並且濃縮成油。用層析柱 (矽膠、環己烷) 純化所述油。在環己烷中的合併部分用偏亞硫酸氫鈉處理、過濾並且濃縮，以提供油狀的 3-溴-4-碘-硒吩 (1.97 g, 5.87 mmol, 71.8 mol%)：300 MHz ^1H NMR (CDCl_3) δ 8.1 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H)。



向用 N_2 淨化的壓力容器中加入 3-溴-4-碘-硒吩 (1.97 g, 5.87 mmol)、DMF (5.20 mL)、三苯基膦 (0.307 g, 1.17 mmol)、碘化銅 (I) (0.0740 g, 0.387 mmol)、二乙胺 (用 KOH 乾燥, 9.20 mL, 88.0 mmol)、苯基乙炔 (0.645 mL, 5.87 mmol)、以及二氯-雙-三苯基膦鈀 (0.272 g, 0.387 mmol)。密封反應容器, 並且將混合物加熱至 70°C 保持 1 小時。在冷卻至室溫後, 反應混合物用 MTBE (50.0 mL) 稀釋, 並且用 0.1M 的 HCl (3×30.0 mL) 洗滌。合併的水層用 MTBE (30.0 mL) 萃取。富含 MTBE 層用硫酸鈉乾燥並且濃縮成油。用層析柱 (矽膠、環己烷) 純化粗製油, 以提供 3-溴-4-苯基乙炔基-硒吩 (1.07 g, 53.19 mmol, 54.3 mol%): 500 MHz ^1H NMR (CDCl_3) δ 8.18 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 7.58–7.54 (m, 2H), 7.36–7.32 (m, 3H); 125 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 134.2, 131.7, 128.5, 128.4, 126.8, 126.3, 122.9, 114.1, 91.0, 84.7。

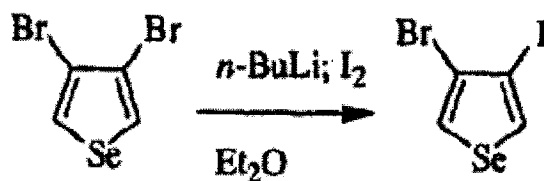


將置於 N_2 下的 3-溴-4-苯基乙炔基-硒吩 (2.00 g, 6.45

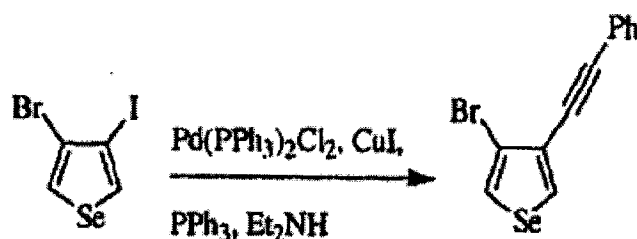
mmol)的醚(26.0 mL)溶液冷卻至 -65°C 。將溫度保持在 -50°C 以下，加入第三丁基鋰(在戊烷中 1.7 M, 7.59 mL, 12.9 mmol)。反應在 -60 至 -50°C 下攪拌 0.5 小時。一次性加入硒粉(0.530 g, 6.71 mmol)；混合物以 2 小時升至室溫，並且保持 1 小時。蒸發溶劑，並且加入氫氧化鉀(0.434 g, 7.74 mmol)的甲醇(25.0 mL)溶液，並且加熱迴流 15 小時。在冷卻至室溫後，濃縮成油，用 CH_2Cl_2 溶解，並用水萃取。水層用 CH_2Cl_2 萃取。合併的有機層用硫酸鎂乾燥並且濃縮成粗製始殘渣。粗製材料用 CH_2Cl_2 和甲醇重結晶，以提供亮橙色粉末的硒[3,4-b]噻吩(0.571 g, 1.84 mmol, 40.8 mol%)：500 MHz ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 8.34 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 8.22 (dd, $J = 2.2, 0.6$ Hz, 1H), 7.62–7.59 (m, 2H), 7.57 (s, 1H), 7.45–7.42 (m, 2H), 7.39–7.35 (m, 1H); 125 MHz ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 151.9, 148.3, 136.0, 134.6, 129.1, 128.5, 125.9, 122.6, 119.9, 116.9; 95 MHz ^{77}Se NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ 731.2 (t, $J \{^{77}\text{Se}-^1\text{H}\} = 45.8$ Hz), 427.7 (d, $J \{^{77}\text{Se}-^1\text{H}\} = 3.8$ Hz); UV-Vis $\lambda_{\text{max}} = 309.3$ nm (CH_2Cl_2); IR (ATR) ν 3088, 1553, 1482, 1438, 1327, 1303, 1221, 1152, 1074, 1028, 901, 843, 827, 750, 683 cm^{-1} ; MS (+APCI) m/z ($M+1$) = 313。

實施例 5

根據本發明揭示的新組合物，可以輕易在 2 位對單體進行衍生。本實施例說明了 2-苯基-硒[3,4-b]噻吩的製備，其根據本發明揭示的方法在一系列反應中製備而成。

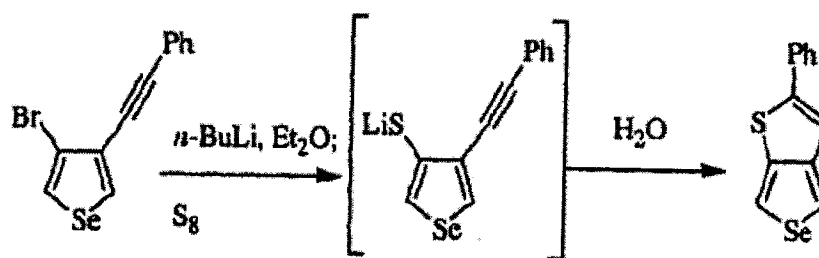


將置於 N_2 下的 3,4-二溴-硒吩 (2.36 g, 8.17 mmol) 的醚 (24.0 mL) 溶液冷卻至 -70°C 。將溫度保持在 -50°C 以下，加入正丁基鋰 (在己烷中 2.5M, 3.43 mL, 8.58 mmol)。加入碘片 (2.28 g, 8.99 mmol)，並且將反應混合物以至少 1 小時升至 0°C 。在加入 MTBE (50.0 mL) 後，用碳酸氫鈉 (20.0 mL) 淬滅反應。發生相分離，並且 MTBE/醚萃取物用額外的碳酸氫鈉 (20.0 mL) 淬滅。合併的 MTBE/醚萃取物用硫酸鎂乾燥並且濃縮成油。用層析柱 (矽膠、環己烷) 純化所述油。在環己烷中的合併部分用偏亞硫酸氫鈉處理、過濾並且濃縮，以提供油狀的 3-溴-4-碘-硒吩 (1.97 g, 5.87 mmol, 71.8 mol%)：300 MHz ^1H NMR (CDCl_3) δ 8.1 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H)。



向用 N_2 淨化的壓力容器中加入 3-溴-4-碘-硒吩 (1.97 g, 5.87 mmol)、DMF (5.20 mL)、三苯基膦 (0.307 g, 1.17 mmol)、碘化銅(I) (0.0740 g, 0.387 mmol)、二乙胺 (用 KOH 乾燥, 9.20 mL, 88.0 mmol)、苯基乙炔 (0.645 mL, 5.87 mmol)、以及二氯-雙-三苯基膦鈰 (0.272 g, 0.387 mmol)。

密封反應容器，並且將混合物加熱至 70℃ 保持 1 小時。在冷卻至室溫後，反應混合物用 MTBE (50.0 mL) 稀釋，並且用 0.1 M 的 HCl (3×30.0 mL) 洗滌。合併的水層用 MTBE (30.0 mL) 萃取。富含 MTBE 層用硫酸鈉乾燥並且濃縮成油。用層析柱(矽膠、環己烷)純化粗製油，以提供 3-溴-4-苯基乙炔基-硒吩 (1.07 g, 3.19 mmol, 54.3 mol%): 500 MHz ^1H NMR (CDCl_3) δ 8.18 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 7.58–7.54 (m, 2H), 7.36–7.32 (m, 3H); 125 MHz ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 134.2, 131.7, 128.5, 128.4, 126.8, 126.3, 122.9, 114.1, 91.0, 84.7。



將置於 N_2 下的 3-溴-4-苯基乙炔基-硒吩 (1.65 g, 5.32 mmol) 的醚 (6.0 mL) 溶液冷卻至 -70℃。將溫度保持在 -50℃ 以下，加入正丁基鋰 (在己烷中 2.5 M, 2.13 mL, 5.32 mmol)。使反應升溫至 -30℃，隨後冷卻回到 -50℃。一次性加入硫 (0.179 g, 5.59 mmol)，並且在 0℃ 下攪拌 2 小時。蒸發溶劑，加入 KOH (0.373 g, 6.65 mmol) 的甲醇 (6 mL) 溶液，並且加熱至迴流 19 小時。在冷卻至室溫後，在 CH_2Cl_2 中濃縮、重構反應物，並用水洗滌。用硫酸鎂和 Darco G60 處理 CH_2Cl_2 層。在過濾和加入甲醇後，蒸發 CH_2Cl_2 直至材料從溶液中結晶出來。粗製材料用 CH_2Cl_2 /甲醇重結晶，

以獲得亮棕色固體的 2-苯基-硒[3,4-b]噻吩 (0.355 g, 1.35 mmol, 25.4 mol%): 500 MHz ^1H NMR (DMSO-d_6) δ 8.29 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 8.22 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.46 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.40–7.37 (m, 2H); 125 MHz ^{13}C NMR (DMSO-d_6) δ 149.8, 148.0, 138.4, 134.3, 129.1, 128.7, 125.5, 120.1, 116.8, 113.7; 95 MHz ^{77}Se NMR (DMSO-d_6) δ 737.2 (t, $J \{^{77}\text{Se}-^1\text{H}\} = 45.8$ Hz); UV-Vis $\lambda_{\text{max}} = 308.2$ nm (CH_2Cl_2); IR (ATR) ν 3092, 1552, 1484, 1440, 1329, 1224, 1152, 1069, 1027, 924, 903, 819, 752, 735, 685 cm^{-1} ; MS (+APCI) m/z ($M+1$) = 265。

雖然在特定實施例中已經描述了本發明揭示的內容，但是本領域技術人員可以理解在不背離本發明範圍之內，可以進行各種改變，以及可以用元素取代等價物。此外，為了適應特別情況或材料，還可以根據本發明的教導在不背離本發明範圍之內進行許多改進。因此，這意味著本發明並不限於上述實施本發明作為最優方式的任何特別實施方式，但是本發明將包括在所附申請專利範圍內的所有實施方式。

五、中文發明摘要：

雜環稠合的硒吩單體以及式(1)的雜環稠合的硒吩的製備方法：

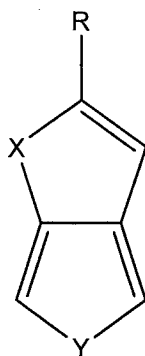


(1)

其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或兩個是 Se，R 是取代基。該單體可以聚合反應形成導電聚合物或寡聚物。

六、英文發明摘要：

A heterocyclic fused selenophenes and a method of making a heterocyclic fused selenophenes of formula (1):



(1)

wherein X is S or Se, Y is S or Se, wherein one or both of X and Y is Se, R is a substituent group. The monomer being capable of polymerization to form an electrically conductive polymer or oligomer.

十、申請專利範圍：

1. 一種根據下式的雜環單體化合物，



其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或兩個是 Se，R 是取代基並選自：羥基，烷基，包括 C₁ 至 C₂₀ 的第一、第二和第三烷基，芳烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷基硫烷基，炔基，烷芳基，芳烷基，醯胺基，烷基亞硫醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳基胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞硫醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，以及被一個或多個磺酸及磺酸衍生物、磷酸及磷酸衍生物、羧酸及羧酸衍生物、鹵素、胺基、硝基、羥基、氰基和環氧部分取代的烷基或苯基。

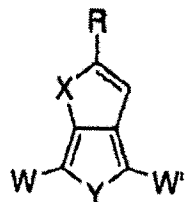
2. 如申請專利範圍第 1 項的化合物，其中 R 選自：烷芳基、芳烷基、芳基、雜芳基、C₁ 至 C₁₂ 的第一、第二或第三烷基，其可以被 F、Cl、Br、I 或 CN 單取代或多取代，並且其中一個或多個不相鄰的 CH₂ 基團可以獨立地由

下列基團替代： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 、 $-SiR'R''-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、或 $-C\equiv C-$ 以 O 和 / 或 S 原子不直接相互連接的方式，苯基和取代的苯基基團，環己基，萘基，羥基，烷基醚，全氟烷基，全氟芳基，羧酸，酯和磺酸基團，全氟代， SF_5 ，F 及其組合，其中 R' 和 R'' 各自獨立地是 H、芳基或具有 1-12 個碳原子的烷基。

3. 如申請專利範圍第 1 項的化合物，其中 R 選自 C_1 至 C_{12} 的第一、第二或第三烷基和全氟烷基基團。

4. 如申請專利範圍第 1 項的化合物，其中該化合物選自：2-苯基-硒[2,3-c]噻吩、2-苯基-硒[3,4-b]噻吩和 2-苯基-硒[3,4-b]噻吩，2-己基-硒[2,3-c]噻吩、2-己基-硒[3,4-b]噻吩和 2-己基-硒[3,4-b]噻吩。

5. 一種根據下式的雜環單體化合物，



其中 X 是 S 或 Se，Y 是 S 或 Se，其中 X 和 Y 中的一個或兩個是 Se，R 是選自以下的取代基：氫、氫的同位素，羥基，烷基，包括 C_1 至 C_{20} 的第一、第二和第三烷基，芳烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷

基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷基硫烷基，炔基，烷芳基，芳烷基，醯胺基，烷基亞硫醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳基胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞硫醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，和被一個或多個磺酸及磺酸衍生物、磷酸及磷酸衍生物、羧酸及羧酸衍生物、鹵素、胺基、硝基、羥基、氰基和環氧部分取代的烷基或苯基。

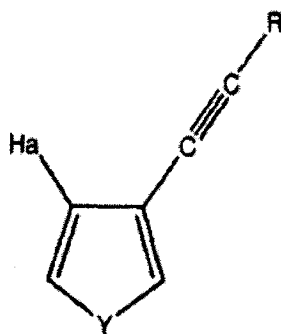
6. 如申請專利範圍第 5 項的化合物，其中 R 選自：氫、烷芳基、芳烷基、芳基、雜芳基、 C_1 至 C_{12} 的第一、第二或第三烷基，其可以被 F、Cl、Br、I 或 CN 單取代或多取代，並且其中一個或多個不相鄰的 CH_2 基團可以獨立地由下列基團替代： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 、 $-SiR'R''-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、或 $-C\equiv C-$ 以 O 和 / 或 S 原子不直接相互連接的方式，苯基和取代的苯基基團，環己基，萘基，羥基，烷基醚，全氟烷基，全氟芳基，羧酸，酯和磺酸基團，全氟代， SF_5 ，F 及其組合，其中 R' 和 R'' 各自獨立地是 H、芳基或 1-12 個碳原子的烷基。

7. 如申請專利範圍第 5 項的化合物，其中 W 和 W' 獨立地選自：鹵素原子，金屬有機物，硼酸，硼酸酯，含有乙烯的基團，醚，酯， $-C\equiv CH$ 和可聚合的芳環。

8. 如申請專利範圍第 5 項的化合物，其中 R 選自 C_1 至 C_{12} 的第一、第二或第三烷基和全氟烷基。

9. 如申請專利範圍第 5 項的化合物，其中 W 和 W' 獨立地是 Br 或硼酸酯。

10. 一種具有下式的化合物，



其中，Y 是 S 或 Se，R 是取代基並且 Ha 是含有鹵素的基團。

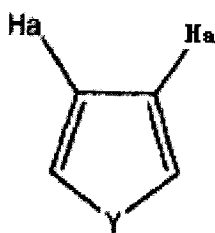
11. 如申請專利範圍第 10 項的化合物，其中 R 選自：氫、氫的同位素，羥基，烷基，芳烷基，鏈烯基，全氟烷基，全氟芳基，芳基，烷氧基，環烷基，環烯基，烷醯基，烷硫基，芳氧基，烷基硫烷基，炔基，烷芳基，芳烷基，醯胺基，烷基亞硫醯基，烷氧基烷基，烷基磺醯基，芳基，芳基胺基，二芳基胺基，烷基胺基，二烷基胺基，芳基芳基胺基，芳硫基，雜芳基，芳基亞硫醯基，烷氧基羰基，芳基磺醯基，羧基，鹵素，硝基，氰基，磺酸，以及被一個或多個磺酸及磺酸衍生物、磷酸及磷酸衍生物、羧酸及

羧酸衍生物、鹵素、胺基、硝基、羥基、氰基、環氧部分取代的烷基或苯基，及其組合。

12. 如申請專利範圍第 10 項的化合物，其中 R 選自：氫、烷芳基、芳烷基、芳基、雜芳基、 C_1 至 C_{12} 的第一、第二或第三烷基，其可以被 F、Cl、Br、I 或 CN 單取代或多取代，並且其中一個或多個不相鄰的 CH_2 基團可以獨立地由下列基團替代： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 、 $-SiR'R''-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、或 $-C\equiv C-$ 以 O 和 / 或 S 原子不直接相互連接的方式，苯基和取代的苯基基團，環己基，萘基，羥基，烷基醚，全氟烷基，全氟芳基，羧酸，酯和磺酸基團，全氟代， SF_5 ，F 及其組合，其中 R' 和 R'' 各自獨立地是 H、芳基或具有 1-12 個碳原子的烷基。

13. 如申請專利範圍第 10 項的化合物，其中 R 選自 C_1 至 C_{12} 的第一、第二或第三烷基和全氟烷基。

14. 一種具有下式的化合物，



其中 Y 是 Se，Ha 是含有鹵素的基團。

15. 如申請專利範圍第 14 項的化合物，其中 Ha 獨立地選自 Br 和 I。

16. 如申請專利範圍第 14 項的化合物，其中至少一個 Ha 是 Br 並且至少一個 Ha 是 I。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

[無]

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

