



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102443141 B

(45) 授权公告日 2013.08.07

(21) 申请号 201010509494.8

H01L 51/54(2006.01)

(22) 申请日 2010.10.15

H01L 51/30(2006.01)

(73) 专利权人 海洋王照明科技股份有限公司

H01S 5/36(2006.01)

地址 518100 广东省深圳市南山区南海大道  
海王大厦 A 座 22 层

专利权人 深圳市海洋王照明技术有限公司

(72) 发明人 周明杰 黄杰 刘贻锦

## (56) 对比文件

CN 1631890 A, 2005.06.29, 全文.

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理  
有限公司 44224

WO 2007/051974 A1, 2007.05.10, 全文.

代理人 何平

审查员 胡新亮

(51) Int. Cl.

C08G 61/12(2006.01)

权利要求书4页 说明书26页 附图1页

C07F 7/10(2006.01)

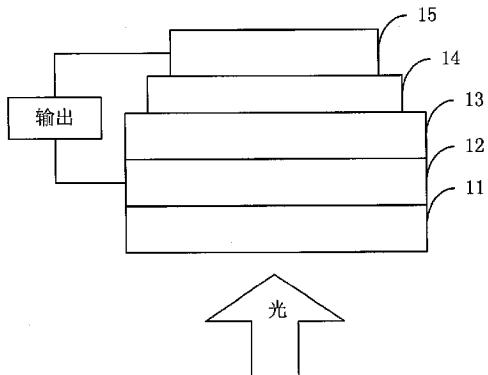
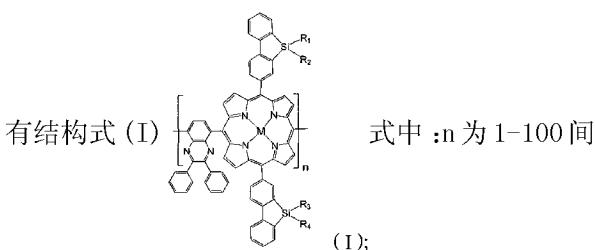
C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/46(2006.01)

## (54) 发明名称

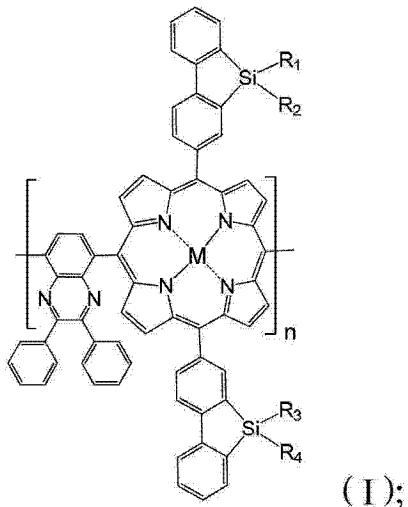
金属卟啉-喹喔啉有机半导体材料及其制备  
方法和应用

## (57) 摘要

本发明属于光电子材料领域，其公开了一种  
金属卟啉-喹喔啉有机半导体材料及其制备方法  
和应用；该金属卟啉-喹喔啉有机半导体材料具

B 102443141 整数，R<sub>1</sub>，R<sub>2</sub>，R<sub>3</sub>，R<sub>4</sub>为H、C<sub>1</sub>~C<sub>32</sub>的烷基、苯基、含  
有一个或多个C<sub>1</sub>~C<sub>32</sub>的烷基苯或烷氧基苯；M为金  
属离子。本发明提供的一种金属卟啉-喹喔啉有  
机半导体材料，光吸收范围宽，提高了其对太阳光  
的利用率；还具有较好的热稳定性和环境稳定性  
。此外，其制备方法工艺简单、易于操作和控制。

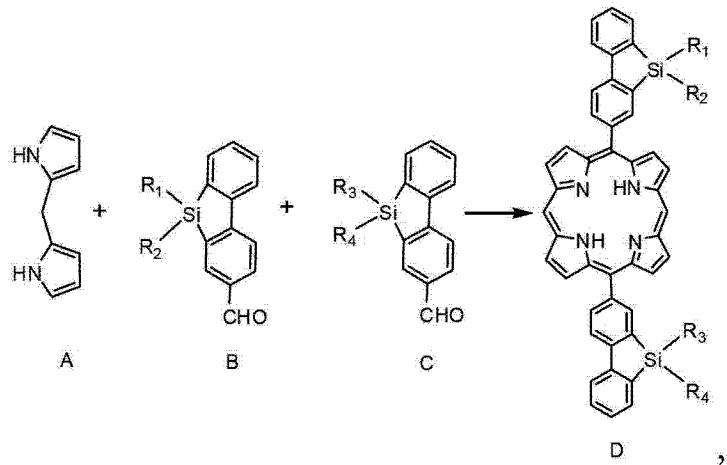
1. 一种具有如下通式(I)的金属卟啉-喹喔啉有机半导体材料：



式中：n 为 1-100 间的整数，R<sub>1</sub>，R<sub>2</sub>，R<sub>3</sub>，R<sub>4</sub> 为相同或不相同的 H、C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> 的烷基、苯基或含有一个或多个 C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> 的烷基的苯基或烷氧基的苯基；M 为金属离子 Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pt<sup>2+</sup>、Zr<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 或 Sn<sup>2+</sup> 中的一种。

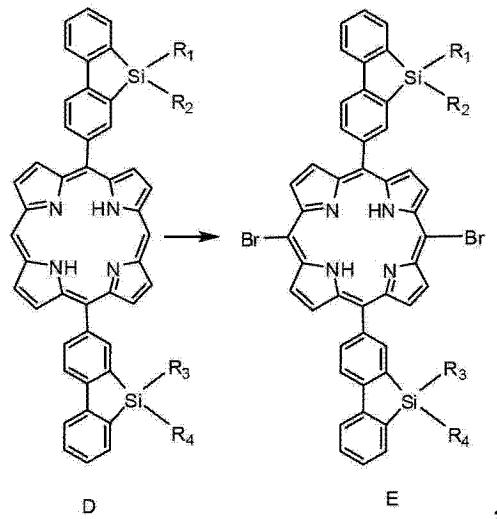
2. 一种金属卟啉-喹喔啉有机半导体材料的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括如下步骤：

步骤 S1、将二吡咯甲烷(A)、第一硅芳衍生物(B)以及第二硅芳衍生物(C)按摩尔比 i:j:k 溶于含有氧化剂和第一催化剂的第一有机溶剂中，并于 20-100℃下反应 1-24 小时，得到硅芳卟啉衍生物(D)，其中，i:j:k=2:1:1；反应式如下：

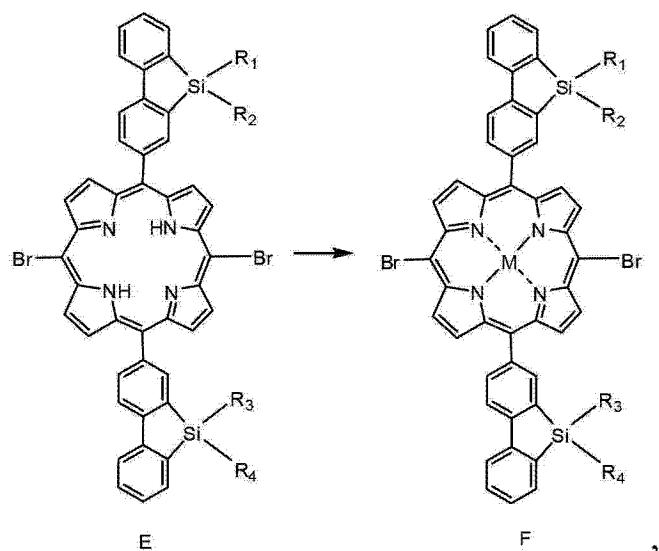


式中，R<sub>1</sub>，R<sub>2</sub>，R<sub>3</sub>，R<sub>4</sub> 为相同或不相同的 H、C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> 的烷基、苯基或含有一个或多个 C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> 的烷基的苯基或烷氧基的苯基；

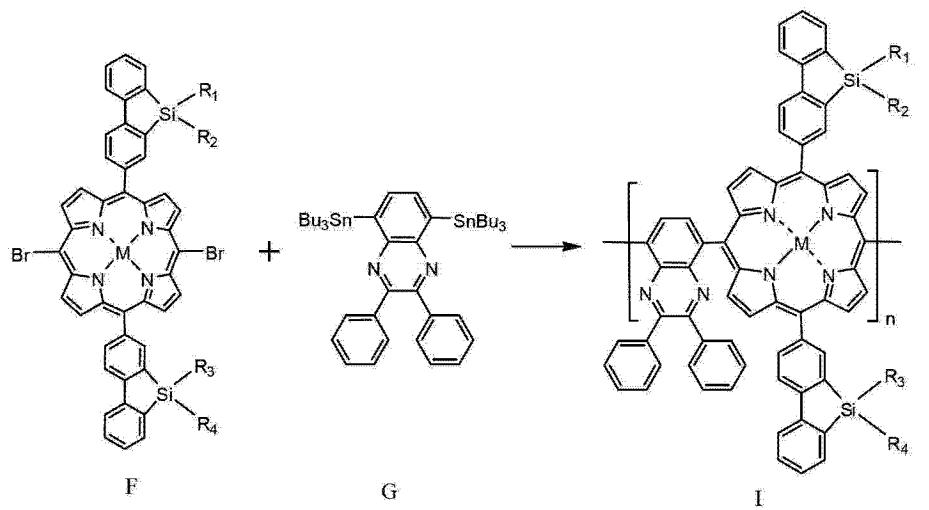
步骤 S2、将步骤 S1 中得到的硅芳卟啉衍生物(D)和溴化剂按摩尔比 1:2 ~ 1:5 溶于第二有机溶剂中，于 0 ~ 120℃下反应 1 ~ 72 小时，得到二溴硅芳卟啉衍生物(E)；反应式如下：



步骤 S3、将步骤 S2 中得到的二溴硅芳卟啉衍生物(E)溶于第三有机溶剂中,接着加入含 M 金属离子的溶液,于 0~30℃下搅拌 0.5~24 小时,得到二溴硅芳金属卟啉衍生物(F),其中,所述二溴硅芳卟啉衍生物(E)和 M 金属离子的摩尔比为 1:1 ~ 1:5;M 金属离子为 Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pt<sup>2+</sup>、Zr<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 或 Sn<sup>2+</sup> 中的一种;反应式如下:



步骤 S4、无氧环境中,将步骤 S3 中得到的二溴硅芳金属卟啉衍生物(F)和 5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉(G)按摩尔比 1:2 ~ 2:1 溶于含有第二催化剂的第四有机溶剂中,于 50~120℃下进行 Stille 耦合反应 12 ~ 72 小时,得到所述金属卟啉-喹喔啉有机半导体材料(I);反应式如下:



式中, n 为 1-100 间的整数。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 S1 中, 所述第一催化剂为丙酸、三氟乙酸; 所述氧化剂为二氯二氰基苯醌; 所述第一有机溶剂为三氯甲烷、二氯甲烷中的一种或两种。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 S2 中, 所述溴化剂为 N- 溴代丁二酰亚胺; 所述第二有机溶剂为四氢呋喃、氯仿或 邻二氯苯中的至少一种。

5. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 S3 中, 所述第三有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、苯或甲苯中的至少一种; 含 M 金属离子的溶液的溶剂为甲醇、乙醇或水中的至少一种。

6. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 S4 中, 所述第二催化剂为有机钯或有机钯与有机膦配体的混合物; 所述第二催化剂的摩尔用量为 5,8- 二 (三丁基锡) -2,3- 双 (苯基) 喹喔啉(G) 摩尔用量的 0.01%-20%;

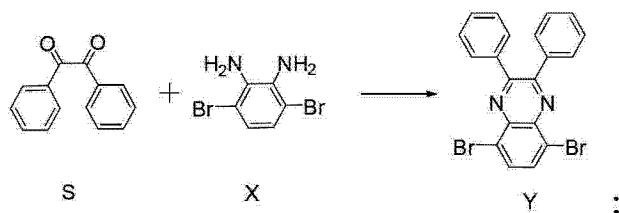
所述有机钯为  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  或  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ;

所述有机膦配体为  $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 、三环己基膦;

所述第四有机溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、二氧六环、乙二醇二甲醚、二甲基亚砜、苯、氯苯或甲苯中的至少一种。

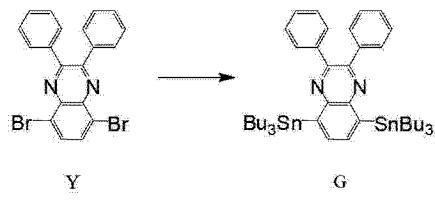
7. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 S4 中, 所述 5,8- 二 (三丁基锡) -2,3- 双 (苯基) 喹喔啉(G) 是采用如下步骤制得的:

步骤 S41、将二苯基乙二酮(S) 与 1,4- 对二溴邻苯二胺(X) 以摩尔比 1:5 ~ 5:1 加入第五有机溶剂中, 并于 20° C-120° C 下反应 1-24 小时, 得到 5,8- 二溴 2,3- 双 (苯基) 喹喔啉(Y), 反应式如下:



步骤 S42: 将上述 5,8- 二溴 2,3- 双 (苯基) 喹喔啉(Y) 溶于第六有机溶剂中, 随后用液氮 / 异丙醇降温至 -30°C, 滴加正丁基锂, 然后在 -30°C 反应 1-3h, 再加入  $\text{SnBu}_3\text{Cl}$  在 -30°C 反应

0.5-2h, 然后自然升温至室温, 反应3-36小时, 得到所述5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉(G); 反应式如下:



8. 根据权利要求7所述的制备方法, 其特征在于, 所述第五有机溶剂中为乙酸、间甲苯酚、对甲苯磺酸、氯仿、甲醇、乙醇或丁醇中的至少一种, 第六有机溶剂为四氢呋喃、乙醚或者二氧六环中的至少一种; 所述5,8-二溴2,3-二苯喹喔啉(Y)与SnBu<sub>3</sub>Cl的摩尔比1:1-10。

9. 一种如权利要求1所述具有下述通式(I)的金属卟啉-喹喔啉有机半导体材料在有机太阳能电池, 有机电致发光器件, 有机场效应晶体管, 有机光存储, 有机非线性器件和有机激光器件领域中的应用。

## 金属卟啉 - 噩唑啉有机半导体材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机半导体材料,更具体的涉及一种金属卟啉 - 噬唑啉有机半导体材料。  
[0002] 本发明还涉及金属卟啉 - 噬唑啉有机半导体材料的制备方法及其应用。

### 背景技术

[0003] 利用廉价材料制备低成本、高效能的太阳能电池一直是光伏领域的研究热点和难点。目前用于地面的硅晶电池由于生产工艺复杂、成本高,使其应用受到限制。为了降低电池成本,拓展应用范围,长期以来人们一直在寻找新型的太阳能电池材料。有机半导体材料以其原料易得、廉价、制备工艺简单、环境稳定性好、有良好的光伏效应等优点备受关注。自1992年N. S. Sariciftci等在SCIENCE(N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, et al. Science, 1992, 258, 1474)上报道共轭聚合物与C<sub>60</sub>之间的光诱导电子转移现象后,人们在聚合物太阳能电池方面投入了大量研究,并取得了飞速的发展,但是仍比无机太阳能电池的转换效率低得多。限制性能提高的主要制约因素有:有机半导体材料的光谱响应与太阳辐射光谱不匹配,有机半导体相对较低的载流子迁移率以及较低的载流子的电极收集效率等。为了使聚合物太阳能电池得到实际的应用,开发新型的材料,大幅度提高其能量转换效率仍是这一研究领域的首要任务。

[0004] 吲哚分子是在吲哚环上连有取代基的一类大环化合物的总称,吲哚是由四个吡咯环和四个次甲基桥联起来的单双键交替的平面结构大环离域π电子共轭体系。它们电荷转移和能量转移反应的量子效率较高,具有良好的电子缓冲性和光稳定性,良好的刚柔性和较好热稳定性和环境稳定性。因此,吲哚类有机半导体材料是一类很有前途的材料,其在光伏领域的应用已得到广泛研究。元素周期表中几乎所有的金属和一些非金属元素都可以与吲哚作用形成配合物。在这些化合物中,包括了大部分的主族和副族金属元素,一些镧系金属(Pr, Eu, Yb等)也已经合成。由于吲哚是具有18个π电子的大共轨体系,其环内电子流动性非常好,因此,大多数金属吲哚化合物都有较好的光电性质。

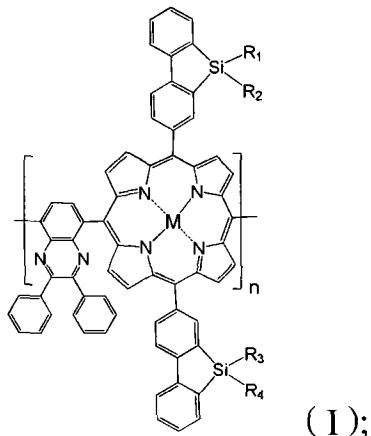
[0005] 噬唑啉是优秀的光电材料单元,具有吸电子特性,它具有高度的电子转移能力,将其与电子给体材料进行匹配,可以降低有机光伏材料的能隙,具有较宽的太阳光吸收。

[0006] 然而含有硅芳的金属卟啉 - 噬唑啉的有机半导体材料至今仍没有文献和专利报道,这就大大限制了有机半导体材料的应用范围。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种金属卟啉 - 噬唑啉有机半导体材料,其可以解决上述问题。  
[0008] 本发明的目的还在于提供该金属卟啉 - 噬唑啉有机半导体材料的制备方法及其应用。  
[0009] 本发明所涉及的金属卟啉 - 噬唑啉有机半导体材料,具有以下结构(I):

[0010]

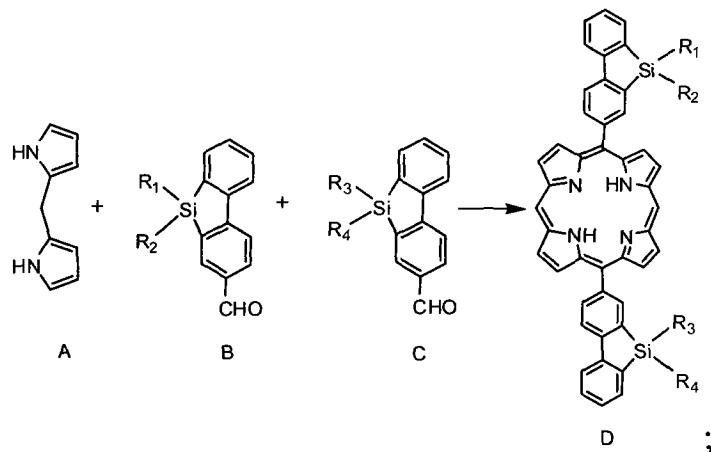


[0011] 式中 :n 为 1-100 间的整数, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 为相同或不相同的 H、C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> 的烷基、苯基、含有一个或多个相同或不相同的 C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> 的烷基苯或烷氧基苯 ;M 为金属离子, 可以但不限于 Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pt<sup>2+</sup>、Zr<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup> 等金属离子。

[0012] 本发明的金属卟啉 - 喹喔啉有机半导体材料, 是采用如下步骤制得 :

[0013] 步骤 S1 : 将二吡咯甲烷 (A)、第一硅芳衍生物 (B) 以及第二硅芳衍生物 (C) 按摩尔比 i : j : k 溶于含有氧化剂和第一催化剂的第一有机溶剂中, 并于 20-100℃ 下反应 1-24 小时, 得到硅芳卟啉衍生物 (D), 反应式如下 :

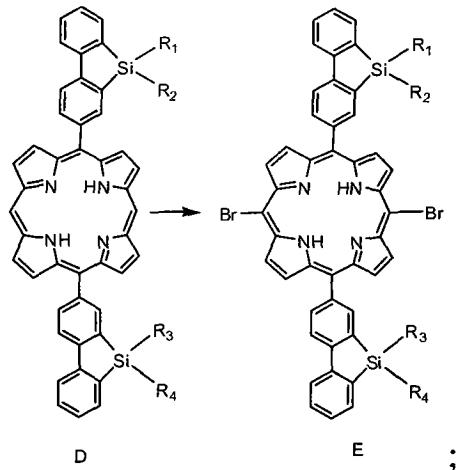
[0014]



[0015] 其中, i : j : k = 1 : 1 ~ 100 : 1 ~ 100, 且 i = +k, i ≥ j > 0 ; 第一催化剂采用有机酸, 如丙酸、三氟乙酸 ; 氧化剂可以采用二氯二氟基苯醌 (DDQ), 第一有机溶剂可以为三氯甲烷或二氯甲烷中的一种或两种 ;

[0016] 步骤 S2 : 将步骤 S1 中得到的硅芳卟啉衍生物 (D) 和溴化剂按摩尔比 1 : 2 ~ 1 : 5 溶于第二有机溶剂中, 于 0 ~ 120℃ 下反应 1 ~ 72 小时, 得到二溴硅芳卟啉衍生物 (E), 在 0-120℃ 条件下反应 1 ~ 72 小时, 得到二溴硅芳卟啉衍生物 (结构式为 e) ; 反应式如下 :

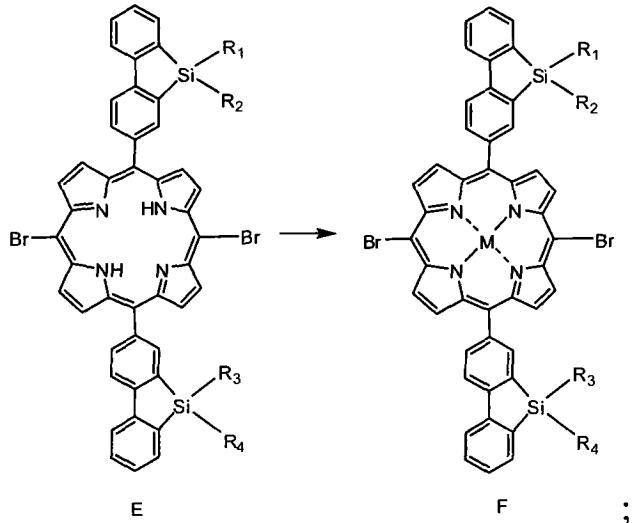
[0017]



[0018] 其中,硅芴卟啉衍生物(结构式为d)和溴化剂的用量摩尔比为1:2~1:5;溴化剂可以为N-溴代丁二酰亚胺(NBS),第二有机溶剂为四氢呋喃(THF)、氯仿(CHCl<sub>3</sub>)、二甲基酰胺(DMF)或邻二氯苯中的至少一种;

[0019] 步骤S3:将步骤S2中得到的二溴硅芴卟啉衍生物(E)溶于第三有机溶剂中,如二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、苯或甲苯中的至少一种,接着加入含M金属离子的溶液,于0~30℃下搅拌0.5~24小时,得到二溴硅芴金属卟啉衍生物(F);反应式如下:

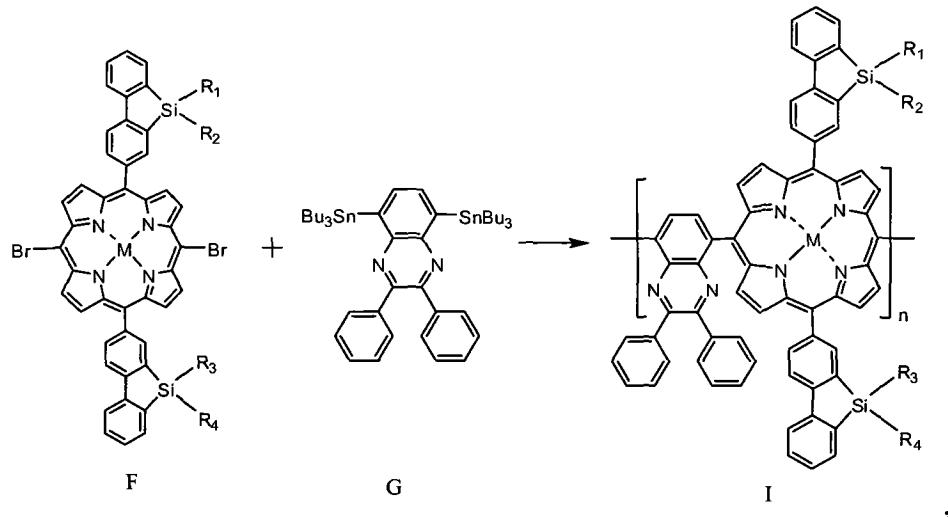
[0020]



[0021] 其中,所述二溴硅芴卟啉衍生物(E)和M金属离子的摩尔比为1:1~1:5,M金属离子可以但不限于Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pt<sup>2+</sup>、Zr<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>等,M金属盐类可以包括M(OAc)<sub>2</sub>、MCl<sub>2</sub>、MSO<sub>4</sub>、M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等;

[0022] 步骤S4:在无氧环境中(包括氮气和/或氩气等构成的惰性气体保护氛围),将步骤S3中得到的二溴硅芴金属卟啉衍生物(F)和5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉(G)按摩尔比1:2~2:1溶于含有第二催化剂的第四有机溶剂中,于50~120℃下进行Stille耦合反应12~72小时,得到所述金属卟啉-喹喔啉有机半导体材料(I);反应式如下:

[0023]



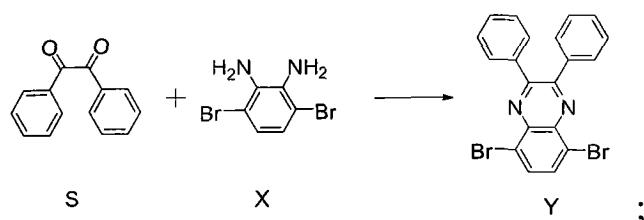
[0024] 式中, n 为 1~100 间的整数;

[0025] 其中,第二催化剂可以为有机钯或有机钯和有机磷配体的混合物(有机钯和有机磷配体的摩尔比为 1 : 1~20),如:Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>/P(o-Tol)<sub>3</sub>、Pd(OAc)<sub>2</sub>/三环己基膦、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 或 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 等;第二催化剂的摩尔用量为 5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉(G)摩尔量的 0.01%~20%;所述第四有机溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、二氧六环、二甲基酰胺、二甲基亚砜、乙二醇二甲醚、氯苯、苯或甲苯等中的至少一种。

[0026] 上述制备方法的步骤 S4 中,5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉(G)是采用如下步骤制得的

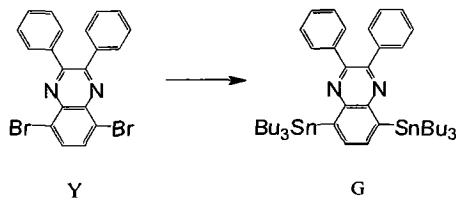
[0027] 步骤 S41、将二苯基乙二酮(S)与 1,4-对二溴邻苯二胺(X)以摩尔比 1 : 5~5 : 1 加入第五有机溶剂中,并于 20℃~120℃下反应 1~24 小时,得到 5,8-二溴 2,3-二(苯基)喹喔啉(Y),反应式如下:

[0028]



[0029] 步骤 S42:将上述 5,8-二溴 2,3-二(苯基)喹喔啉(Y)溶于第六有机溶剂中,随后用液氮/异丙醇降温至 -30℃,滴加正丁基锂,然后在 -30℃ 反应 1~3h,再加入 SnBu<sub>3</sub>Cl(三正丁基氯化锡,下同)或者 SnMe<sub>3</sub>Cl(三甲基氯化锡,下同)在 -30℃ 反应 0.5~2h,然后自然升温之室温,反应 3~36 小时,得到所述 5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉(G);反应式如下:

[0030]



[0031] 上述金属卟啉-喹喔啉有机半导体材料可以被广泛应用于有机太阳能电池,有机

电致发光,有机场效应晶体管,有机光存储,有机非线性器件和有机激光器件等领域中。

[0032] 本发明开发的含硅芴的金属卟啉-喹喔啉的有机半导体材料,该类材料通过引入硅芴基团到卟啉架构上,并通过金属离子的配位作用,调整了卟啉聚合物的带隙,进而获得更好的稳定性和良好的成膜性,拓宽了可见光谱吸收范围,使其吸收范围延伸至近红外区,提高其对太阳光的利用率,同时提高了载流子迁移率,扩大了它们在有机太阳能电池等领域的应用范围。

[0033] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0034] 1. 本发明中的有机半导体材料分子中含有的硅芴单元,具有良好的热稳定性,以及较高的电子亲和力和较高的电子注入和传输能力;

[0035] 2. 同时还含有卟啉单元,具有平面结构的大环离域  $\pi$  电子共轭体系,电荷转移和能量转移反应的量子效率较高,具有良好的刚柔性和较好热稳定性和环境稳定性。

[0036] 3. 同时还含有喹喔啉单元,具有很高的电子传输性质和玻璃化转变温度,优异的电化学还原性质等,它还具有强的吸电子特性,是一种优良的受体单元,将其与电子给体材料进行匹配,可以降低材料的能隙,拓宽对太阳光的吸收范围。

[0037] 4. 本发明的有机半导体材料由于同时包含了硅芴结构单元、卟啉单元和喹喔啉单元,兼顾了它们的性能优势,并扩展了该有机半导体材料对太阳光的吸收范围,增加了与太阳辐射光谱的匹配度,从而有效扩展了该有机半导体材料在聚合物太阳能电池、有机电致发光器件、有机场效应晶体管、有机光存储器件或 / 和有机激光器件中的应用;

[0038] 5. 所述有机半导体材料的制备工艺简单,易于操作和控制。

## 附图说明

[0039] 图 1 为以本发明中的有机半导体材料作为活性层的有机太阳能电池器件的结构示意图。

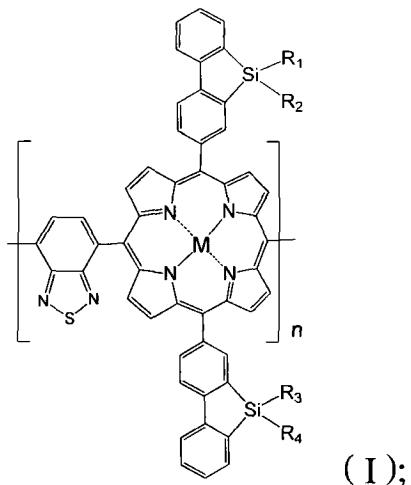
[0040] 图 2 为以本发明中的有机半导体材料作为发光层的有机电致发光器件的结构示意图。

[0041] 图 3 为以本发明中的有机半导体材料作为有机半导体层的有机场效应晶体管器件的结构示意图。

## 具体实施方式

[0042] 本发明所涉及的金属卟啉-喹喔啉有机半导体材料,具有以下结构(I):

[0043]

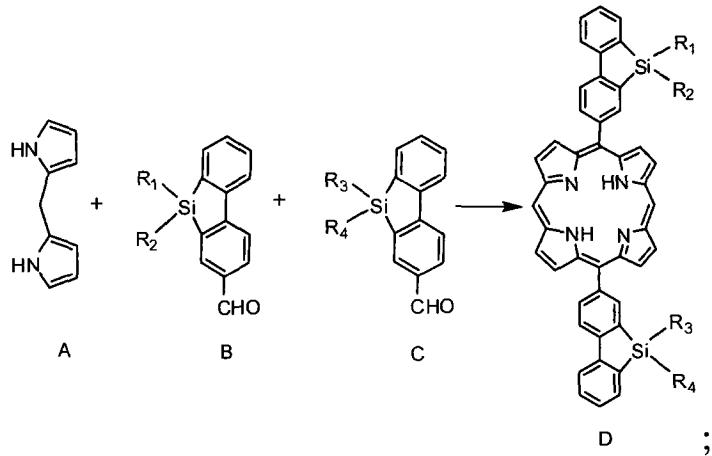


[0044] 式中 :n 为 1-100 间的整数, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 为相同或不相同的 H、C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> 的烷基、苯基、含有一个或多个相同或不相同的 C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> 的烷基苯或烷氧基苯 ;M 为金属离子, 可以但不限于 Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pt<sup>2+</sup>、Zr<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup> 等金属离子。

[0045] 本发明所设计的金属卟啉 - 噻喔啉有机半导体材料的制备方法, 步骤如下 :

[0046] 步骤 S1 : 将二吡咯甲烷 (A)、第一硅芳衍生物 (B) 以及第二硅芳衍生物 (C) 按摩尔比 i : j : k 溶于含有氧化剂和第一催化剂的第一有机溶剂中, 在所述第一有机溶剂中添加氧化剂、第一催化剂, 并于 20-100°C 下反应 1-24 小时, 得到硅芳卟啉衍生物 (D), 反应式如下 :

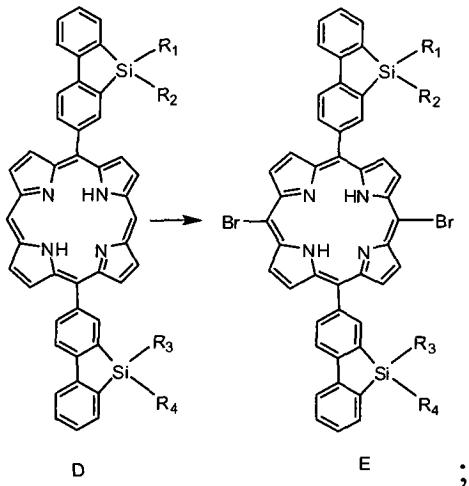
[0047]



[0048] 其中, i : j : k = 1 : 1 ~ 100 : 1 ~ 100, 且 i = j+k, i ≥ j > 0 ; 第一催化剂采用有机酸, 如丙酸、三氟乙酸 ; 氧化剂可以采用二氯二氰基苯醌 (DDQ), 第一有机溶剂可以为三氯甲烷或二氯甲烷中的一种或两种 ;

[0049] 步骤 S2 : 将步骤 S1 中得到的硅芳卟啉衍生物 (D) 和溴化剂按摩尔比 1 : 2 ~ 1 : 5 溶于第二有机溶剂中, 于 0 ~ 120°C 下反应 1 ~ 72 小时, 得到二溴硅芳卟啉衍生物 (E) ; 反应式如下 :

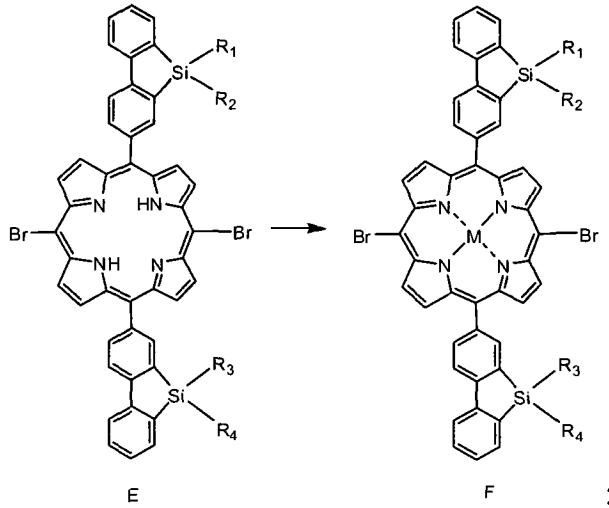
[0050]



[0051] 其中,硅芴卟啉衍生物(D)和溴化剂的用量摩尔比为1:2~1:5;溴化剂可以为N-溴代丁二酰亚胺(NBS),第二有机溶剂为四氢呋喃(THF)、氯仿(CHCl<sub>3</sub>)、二甲基酰胺(DMF)或邻二氯苯中的至少一种;

[0052] 步骤S3:将步骤S2中得到的二溴硅芴卟啉衍生物(E)溶于第三有机溶剂中,如二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、苯或甲苯中的至少一种,接着加入含M金属离子的溶液,于0~30℃下搅拌0.5~24小时,得到二溴硅芴金属卟啉衍生物(F);反应式如下:

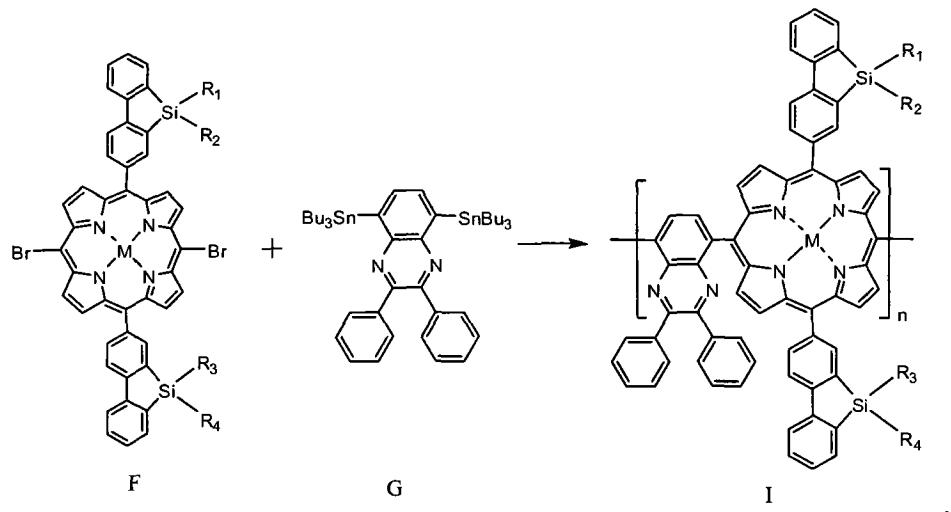
[0053]



[0054] 其中,所述二溴硅芴卟啉衍生物(E)和M金属离子的摩尔比为1:1~1:5,M金属离子可以但不限于Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pt<sup>2+</sup>、Zr<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>等,M金属盐类可以包括M(OAc)<sub>2</sub>、MCl<sub>2</sub>、MSO<sub>4</sub>、M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等;

[0055] 步骤S4:在无氧环境中(包括氮气和/或氩气等构成的惰性气体保护氛围),将步骤S3中得到的二溴硅芴金属卟啉衍生物(F)和5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉(G)按摩尔比1:2~2:1溶于含有第二催化剂的第四有机溶剂中,于50~120℃下进行Stille耦合反应12~72小时,得到所述金属卟啉-喹喔啉有机半导体材料(I);反应式如下:

[0056]



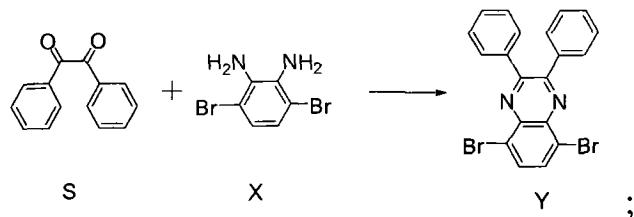
[0057] 式中, n 为 1~100 间的整数;

[0058] 其中,第二催化剂可以为有机钯或有机钯和有机磷配体的混合物(有机钯和有机磷配体的摩尔比为 1 : 1~20),如:Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>/P(o-Tol)<sub>3</sub>、Pd(OAc)<sub>2</sub>/三环己基膦、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 或 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 等;第二催化剂的摩尔用量为 5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉(G)摩尔量的 0.01%~20%;所述第四有机溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、二氧六环、二甲基酰胺、二甲基亚砜、乙二醇二甲醚、氯苯、苯或甲苯等中的至少一种。

[0059] 上述制备方法的步骤 S4 中,5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉(G)是采用如下步骤制得的

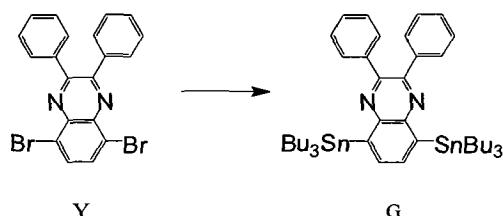
[0060] 步骤 S41、将二苯基乙二酮(S)与 1,4-对二溴邻苯二胺(X)以摩尔比 1 : 5~5 : 1 加入第五有机溶剂中,并于 20℃~120℃下反应 1~24 小时,得到 5,8-二溴 2,3-二(苯基)喹喔啉(Y),反应式如下:

[0061]



[0062] 步骤 S42:将上述 5,8-二溴 2,3-二苯基喹喔啉(Y)溶于第六有机溶剂中,随后用液氮/异丙醇降温至 -30℃,滴加正丁基锂,然后在 -30℃ 反应 1~3h,再加入 SnBu<sub>3</sub>Cl 或者 SnMe<sub>3</sub>Cl 在 -30℃ 反应 0.5~2h,然后自然升温之室温,反应 3~36 小时,得到所述 5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉(G);反应式如下:

[0063]



[0064] 2-溴-9-取代硅芴由 2-溴硅芴与相应溴化物在催化剂/溶剂条件下制得(参考

文献 :Macromolecules 2002, 35, 3474), 2- 醛 -9- 取代硅芴由 2- 溴 -9- 取代硅芴在正丁基锂 / 二甲基甲酰胺 / 四氢呋喃体系中制得 (参考文献 :Macromolecules 2006, 39, 456), 二吡咯甲烷由甲醛与吡咯在催化剂作用下制得 (参考文献 :Tetrahedron 1994, 39, 11427)。

[0065] 上述金属卟啉 - 噻喔啉有机半导体材料可以被广泛应用于有机太阳能电池, 有机电致发光, 有机场效应晶体管, 有机光存储, 有机非线性器件和有机激光器件等领域中。

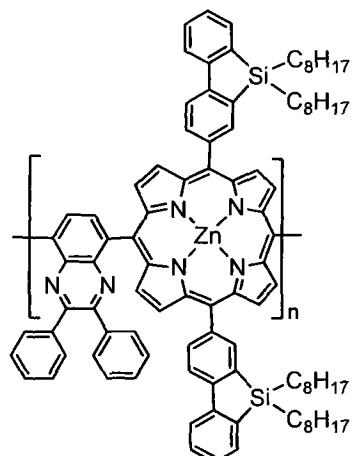
[0066] 本发明开发的含硅芴的金属卟啉 - 噻喔啉的有机半导体材料, 该类材料通过引入硅芴基团到卟啉架构上, 并通过金属离子的配位作用, 调整了卟啉聚合物的带隙, 进而获得更好的稳定性和良好的成膜性, 拓宽了可见光谱吸收范围, 使其吸收范围延伸至近红外区, 提高其对太阳光的利用率, 同时提高了载流子迁移率, 扩大了它们在有机太阳能电池等领域的应用范围。

[0067] 下面结合附图, 对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[0068] 实施例 1

[0069] 本实施例公开一种结构如下的硅芴锌卟啉 - 噻喔啉有机半导体材料

[0070]

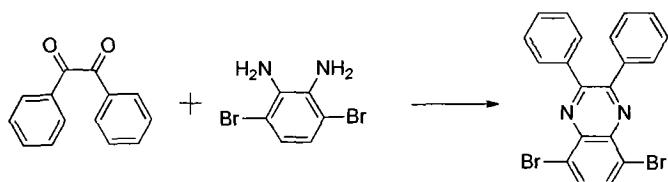


[0071] 上式中, n = 10 ;

[0072] 上述有机半导体材料制备步骤如下 :

[0073] 一、5,8- 二溴 -2,3- 双 ( 苯基 ) 噻喔啉的合成

[0074]

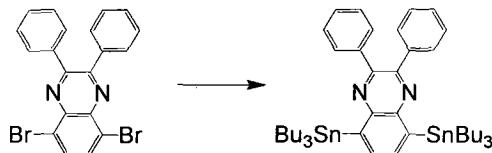


[0075] 在 120℃ 将 3,6- 二溴 - 邻苯二胺 (1.01g, 3.7mmol) 加入到化合物二苯基乙二酮 (0.39g, 1.8mmol) 的 20ml 乙酸溶液中。回流过夜, 将反应液倒入水中, 碳酸氢钠中和至中性。氯仿萃取, 饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥。旋转蒸发除去溶剂, 粗产品柱层析得白色固体。然后氯仿 / 正己烷重结晶得到白色固体粉末, 产率 86%。

[0076] GC-MS(EI-m/z) :440(M<sup>+</sup>)

[0077] 二、5,8- 二 ( 三丁基锡 ) -2,3- 双 ( 苯基 ) 噻喔啉的合成

[0078]

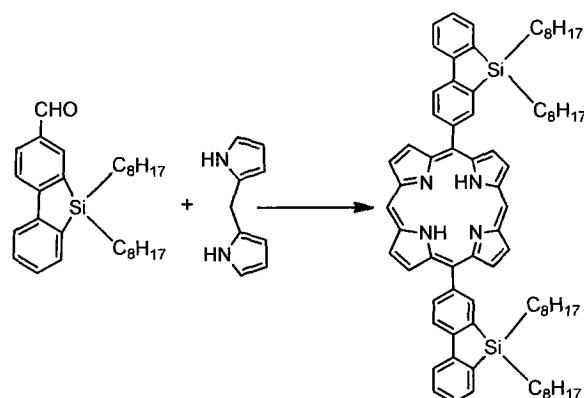


[0079] 在 500ml 三口烧瓶中,加入 5,8-二溴 -2,3- 双 (苯基) 喹喔啉 (1.32g,3mmol), 300ml 四氢呋喃,将体系降温至 -30 °C, 滴加的正丁基锂 (2.5ml, 2.5M, 6.3mmol), 然后在 -30 °C 反应 1h, 再一次性加入  $\text{SnBu}_3\text{Cl}$  (2.08g, 6.4mmol), 在 -30 °C 反应 30min, 然后自然升温至室温, 搅拌反应过夜。将反应物倒入冰水中, 用乙醚萃取, 无水硫酸镁干燥, 减压蒸馏除去溶剂, 用硅胶 / 石油醚 (30 ~ 60 °C) 进行柱层析分离, 得到产物, 产率 80%。

[0080] GC-MS (EI-m/z) :860 ( $\text{M}^+$ )

[0081] 三、5,15- 二 (9',9' - 二辛基) 硅芴卟啉的合成

[0082]

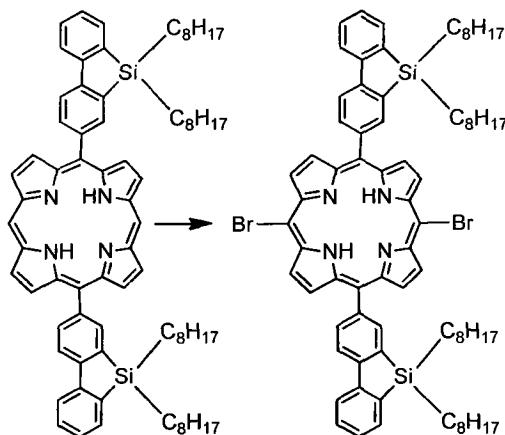


[0083] 搭好无水无氧装置, 称取中间体 2- 醛 -9,9- 二辛基硅芴 (0.44g, 1mmol) 与二吡咯甲烷 (0.15g, 1mmol), 溶解于 250ml 二氯甲烷中, 通入氮气 30min, 注射器加入丙酸 1ml, 20 °C 下搅拌 24h, 然后加入二氯二氰基苯醌 (DDQ) (0.91g, 4mmol), 继续在室温下搅拌 30min, 然后加入 1ml 三乙胺淬灭反应, 浓缩溶剂, 过滤, 收集滤液并旋干溶剂, 用二氯甲烷在硅胶柱上快速淋洗, 旋干溶剂, 用乙醚 / 甲醇重结晶到产物, 产率约为 85%。

[0084] GC-MS (EI-m/z) :1120 ( $\text{M}^+$ )

[0085] 四、5,15- 二溴 -10,20- 二 (9',9' - 二辛基) 硅芴卟啉的合成

[0086]



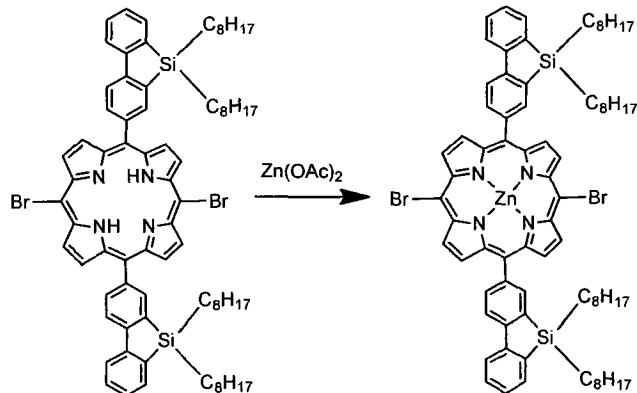
[0087] 搭好无水无氧装置, 称取 10,20- 二 (9',9' - 二辛基) 硅芴卟啉 (0.23g, 0.2mmol) 溶解于 80ml 氯仿中, 加入 1ml 吡啶, 将反应物降到 0 °C, 加入 N- 溴代丁二酰亚胺 (0.07g,

0.4mmol), 搅拌 72h 后, 混合物恢复到室温, 然后继续搅拌 4h, 加入 5ml 丙酮终止反应, 除去溶剂, 用乙醚 / 甲醇进行重结晶得到产物, 产率 81%。

[0088] GC-MS (EI-m/z) :1278 ( $M^+$ )

[0089] 五、5,15-二溴-10,20-二(9',9'-二辛基)硅芴锌卟啉的合成

[0090]

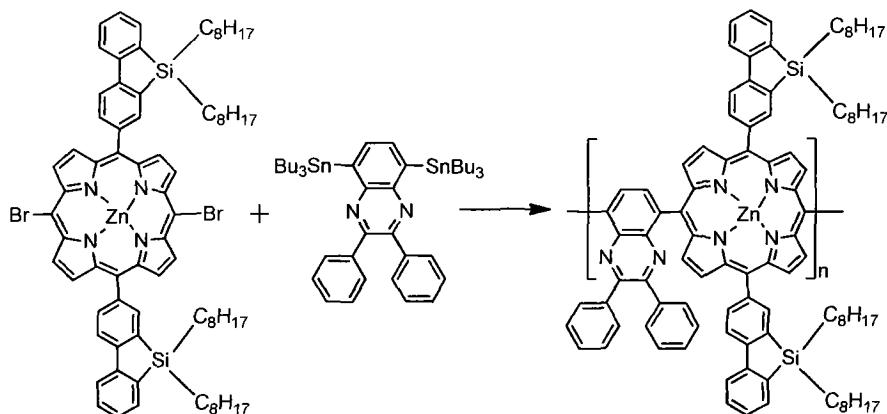


[0091] 称取中间体 5,15-二溴-10,20-二(9,9-二辛基芴)卟啉 (0.25g, 0.2mmol) 溶解于 50ml 二氯甲烷中, 加入含醋酸锌 (0.11g, 0.5mmol) 的甲醇溶液 (5ml), 室温下搅拌 5h, 旋干溶剂, 然后用二氯甲烷 / 石油醚 (1/1) 在硅胶柱上淋洗, 收集并旋干溶剂得到产物, 产率 94%。

[0092] GC-MS (EI-m/z) :1340 ( $M^+$ )

[0093] 六、硅芴锌卟啉-喹喔啉有机半导体材料的合成

[0094]

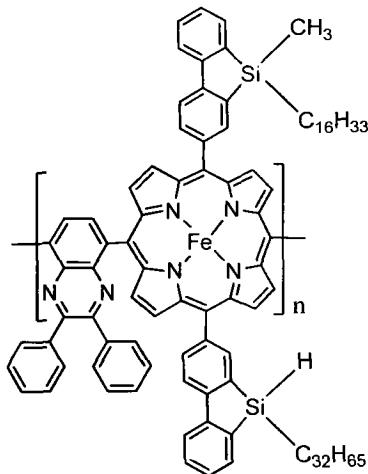


[0095] 在氮气保护下, 加入 5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉 (172mg, 0.2mmol)、5,15-二溴-10,20-二(9',9'-二辛基)硅芴锌卟啉 (268mg, 0.2mmol) 和甲苯溶剂 50ml, 抽真空除氧并充入氮气, 然后加入 5mg  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  与 2ml  $NaHCO_3$  (50%) 溶液, 加热到 100℃ 反应 56h。冷却至室温后将混合液滴加到 300ml 甲醇中进行沉降。抽滤, 甲醇洗涤, 干燥。然后用甲苯溶解, 加入到二乙基二硫代氨基甲酸钠的水溶液中, 然后将混合液加热到 80℃ 搅拌过夜。将有机相通过氧化铝的柱层析, 氯苯淋洗。减压除去有机溶剂, 甲醇沉降。抽滤, 所得固体用丙酮索氏提取器提取三天。甲醇沉降, 抽滤。真空泵下抽过夜得到产物, 产率 70%。Molecular weight (GPC, THF, R. I) : Mn = 14600, Mw/Mn = 2.62 ;)

[0096] 实施例 2

[0097] 本实施例公开一种结构如下的硅芴铁卟啉-喹喔啉有机半导体材料

[0098]

[0099] 上式中,  $n = 28$ ;

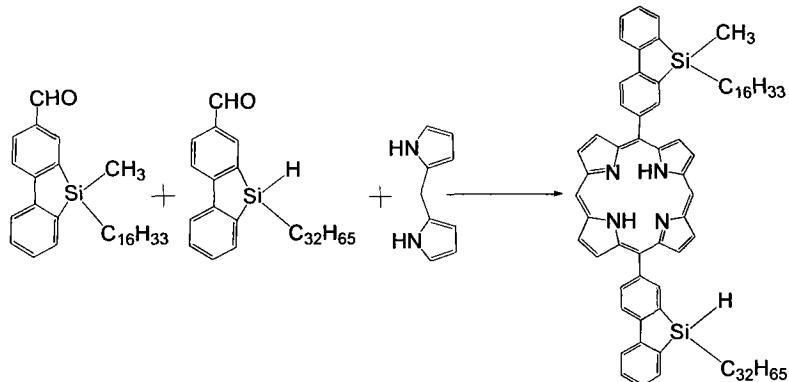
[0100] 上述有机半导体材料制备步骤如下:

[0101] 一、5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉的合成

[0102] 其制备详见实施例1.

[0103] 二、5-(9'-甲基-9'-十六烷基)硅芴-15-(9'-三十二烷基)硅芴卟啉的合成

[0104]

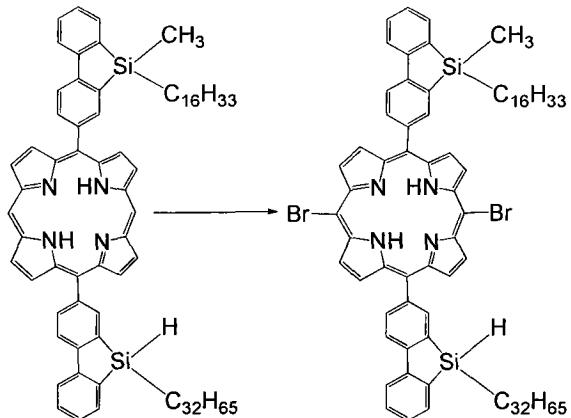


[0105] 搭好无水无氧装置,称取中间体2-醛-9-甲基-9-十六烷基硅芴(0.45g,1mmol)、2-醛-9-三十二烷基硅芴(0.66g,1mmol)、二吡咯甲烷(0.30g,2mmol),溶解于250ml二氯甲烷中,通入氮气30min,注射器加入三氟乙酸2ml,100℃下搅拌1h,然后加入二氯二氰基苯醌(DDQ)(1.82g,8mmol),继续在室温下搅拌30min,然后加入2ml吡啶淬灭反应,浓缩溶剂,过滤,收集滤液并旋干溶剂,用二氯甲烷在硅胶柱上快速淋洗,旋干溶剂,用乙醚/甲醇重结晶到产物,产率约为71%。

[0106] GC-MS(EI- $m/z$ ) :1359( $M^+$ )

[0107] 三、5,15-二溴-10-(9'-甲基-9'-十六烷基)硅芴-20-(9'-三十二烷基)硅芴卟啉的合成

[0108]

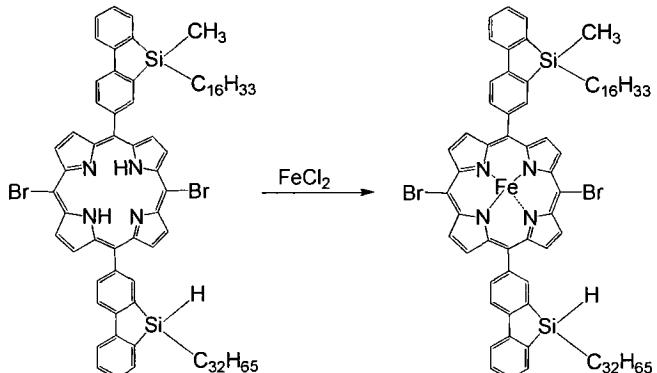


[0109] 搭好无水无氧装置,称取 5-(9' - 甲基 -9' - 十六烷基) 硅芴-15-(9' - 三十二烷基) 硅芴卟啉 (0.27g, 0.2mmol) 溶解于 80ml 氯仿中, 加入 1ml 吡啶, 将反应物降到 0℃, 加入 N- 溴代丁二酰亚胺 (0.07g, 0.4mmol), 搅拌 0.5h 后, 混合物升温至 120℃, 然后继续搅拌 1h 后, 加入 5ml 丙酮终止反应, 除去溶剂, 用乙醚 / 甲醇进行重结晶得到产物, 产率 72%。

[0110] GC-MS(EI-m/z) :1516(M<sup>+</sup>)

[0111] 四、5,15- 二溴 -10-(9' - 甲基 -9' - 十六烷基) 硅芴-20-(9' - 三十二烷基) 硅芴铁卟啉的合成

[0112]

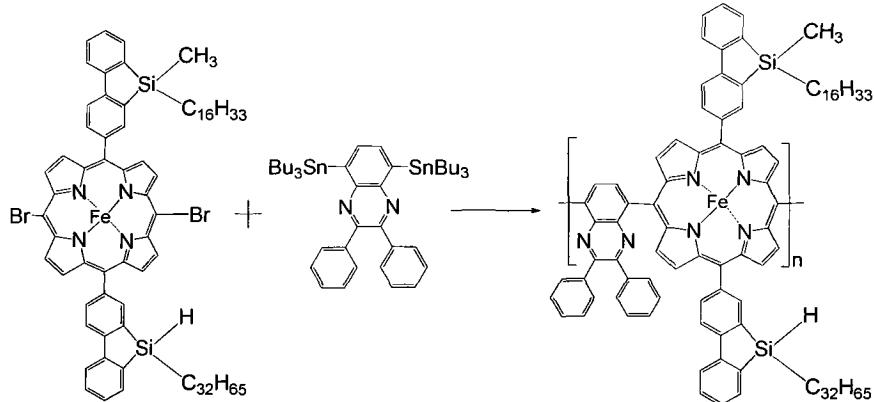


[0113] N<sub>2</sub> 条件下, 称取中间体 5,15- 二溴 -10-(9' - 甲基 -9' - 十六烷基) 硅芴-20-(9' - 三十二烷基) 硅芴卟啉 (0.31g, 0.2mmol) 溶解于 50ml 二氯甲烷中, 加入含氯化亚铁 (0.12g, 1mmol) 的甲醇溶液 (5ml), 室温下搅拌 8h, 旋干溶剂, 然后用二氯甲烷 / 石油醚 (1/1) 在硅胶柱上淋洗, 收集并旋干溶剂得到产物, 产率 95%。

[0114] GC-MS(EI-m/z) :1569(M<sup>+</sup>)

[0115] 五、硅芴铁卟啉 - 喹喔啉有机半导体材料的合成

[0116]

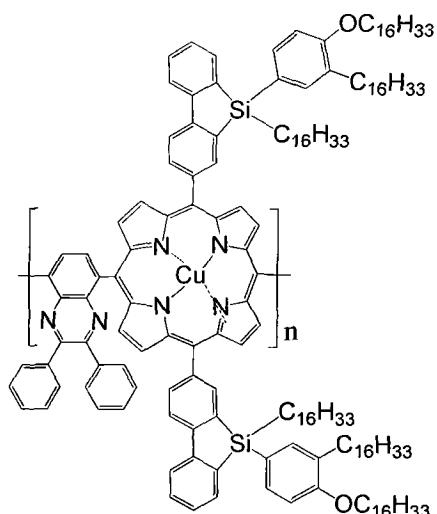


[0117] 在氮气保护下,加入5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉(172mg,0.2mmol)、5,15-二溴-10-(9'-甲基-9'-十六烷基)硅芴-20-(9'-三十二烷基)硅芴铁卟啉(314mg,0.2mmol)和甲苯溶剂120ml,抽真空除氧并充入氮气,然后加入Pd(OAc)<sub>2</sub>(2.5mg)/三环己基膦(6.5mg)和2ml 20% (wt)Et<sub>4</sub>NOH溶液,加热到120℃反应24h。冷却至室温后将混合液滴加到200ml甲醇中进行沉降。抽滤,甲醇洗涤,干燥。然后用甲苯溶解,加入到二乙基二硫代氨基甲酸钠的水溶液中,然后将混合液加热到80℃搅拌过夜。将有机相通过氧化铝的柱层析,氯苯淋洗。减压除去有机溶剂,甲醇沉降。抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天。甲醇沉降,抽滤。真空泵下抽过夜得到产物,产率81%。Molecular weight(GPC, THF, R. I) : Mn = 47300, Mw/Mn = 2.94 ;)

[0118] 实施例3

[0119] 本实施例公开一种结构如下的)硅芴铜卟啉-喹喔啉有机半导体材料

[0120]



[0121] 上式中, n = 40;

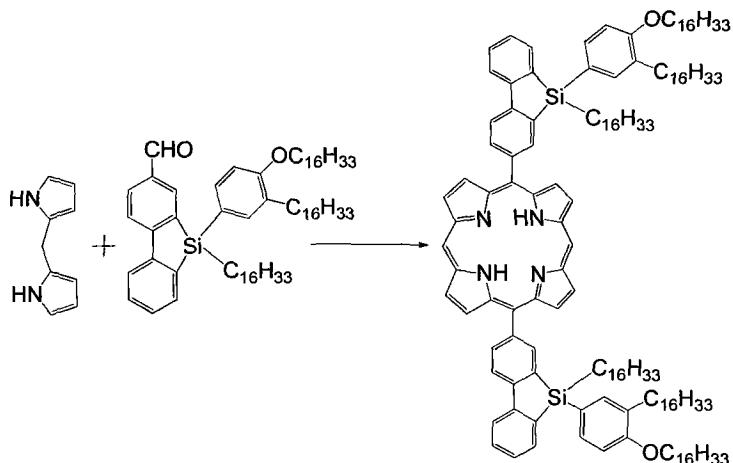
[0122] 上述有机半导体材料制备步骤如下:

[0123] 一、5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉的合成

[0124] 其制备详见实施例1.

[0125] 二、10,20-二(9'-十六烷基-9'-(3"-十六烷基-4"-十六烷氧基)苯)硅芴卟啉的合成

[0126]

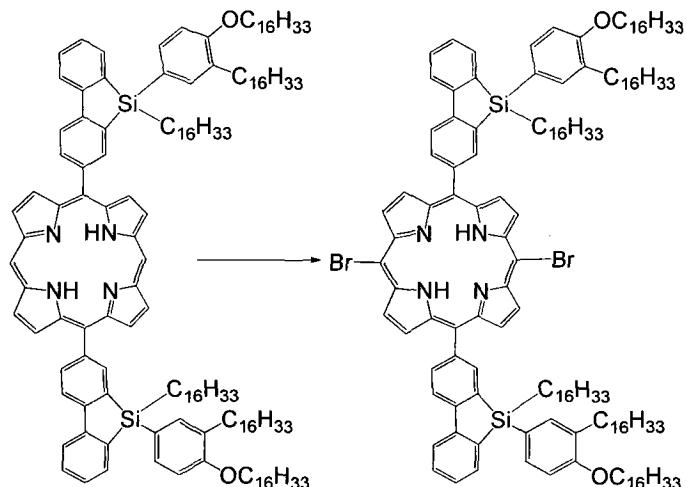


[0127] 搭好无水无氧装置,称取中间体 2- 醛 -9- 十六烷基 -9-(3'- 十六烷基 -4'- 十六烷氧基 ) 苯 ) 硅芴 (1.95g, 2mmol) 与二吡咯甲烷 (0.30g, 2mmol), 溶解于 300ml 二氯甲烷中, 通入氮气 30min, 注射器加入三氟乙酸 2ml, 室温下搅拌 3h, 然后加入二氯二氰基苯醌 (DDQ) (1.82g, 8mmol), 继续在室温下搅拌 30min, 然后加入 2ml 三乙胺淬灭反应, 浓缩溶剂, 过滤, 收集滤液并旋干溶剂, 用二氯甲烷在硅胶柱上快速淋洗, 旋干溶剂, 用乙醚 / 甲醇重结晶到产物, 产率约为 85%。

[0128] GC-MS(EI-m/z) :2201(M<sup>+</sup>)

[0129] 三、5,15- 二溴 -10,20- 二 (9'- 十六烷基 -9'-(3''- 十六烷基 -4''- 十六烷氧基 ) 苯 ) 硅芴卟啉的合成

[0130]

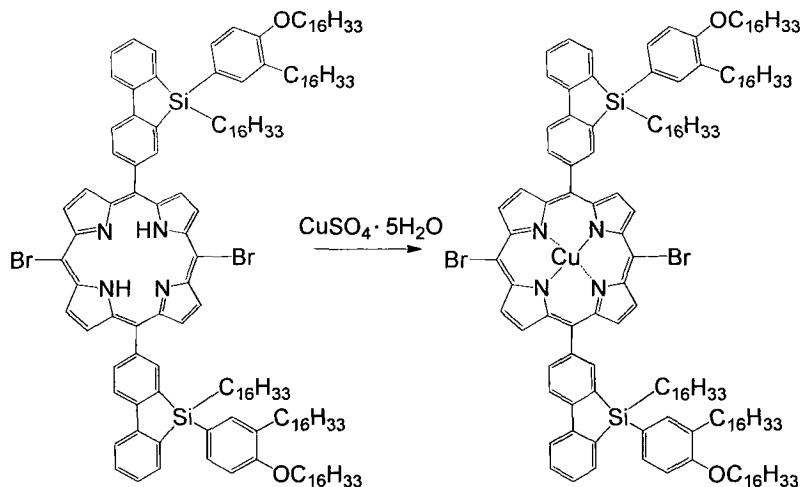


[0131] 搭好无水无氧装置, 称取 10,20- 二 (9'- 十六烷基 -9'-(3''- 十六烷基 -4''- 十六烷氧基 ) 苯 ) 硅芴卟啉 (0.44g, 0.2mmol) 溶解于 80ml 氯仿中, 加入 1ml 吡啶, 将反应物降到 0℃, 加入 N- 溴代丁二酰亚胺 (0.07g, 0.4mmol), 搅拌 0.5h 后, 混合物升温至 30℃, 然后继续搅拌 48h, 加入 5ml 丙酮终止反应, 除去溶剂, 用乙醚 / 甲醇进行重结晶得到产物, 产率 72%。

[0132] GC-MS(EI-m/z) :2360(M<sup>+</sup>)

[0133] 四、5,15- 二溴 -10,20- 二 (9'- 十六烷基 -9'-(3''- 十六烷基 -4''- 十六烷氧基 ) 苯 ) 硅芴铜卟啉的合成

[0134]

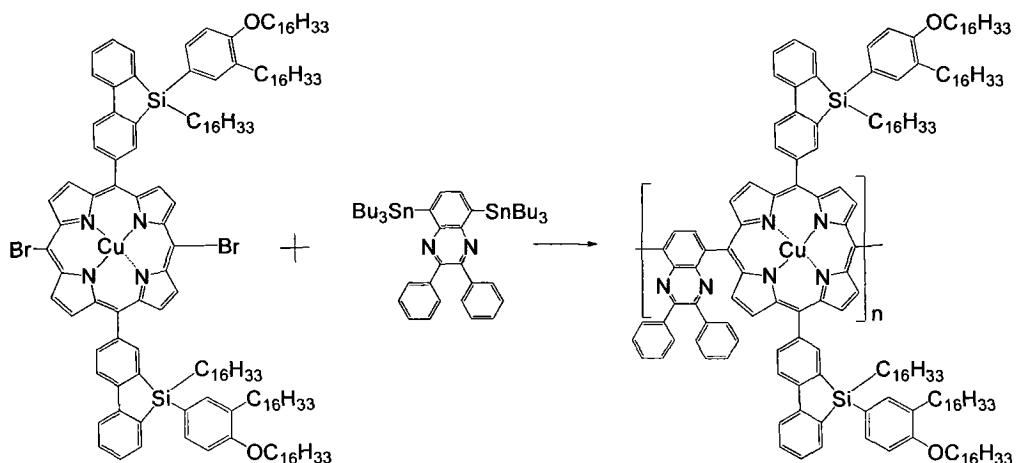


[0135] 称取中间体 5,15- 二溴 -10,20- 二 (9' - 十六烷基 -9' -(3" - 十六烷基 -4" - 十六烷氧基) 苯) 硅芴卟啉 (0.47g, 0.2mmol) 溶解于 50ml 二氯甲烷中, 加入  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.05g, 0.2mmol) 溶液 (5ml), 室温下搅拌 5h, 旋干溶剂, 然后用二氯甲烷 / 石油醚 (1/1) 在硅胶柱上淋洗, 收集并旋干溶剂得到产物, 产率 93%。

[0136] GC-MS (EI-m/z) : 2416 ( $\text{M}^+$ )

[0137] 五、硅芴铜卟啉 - 喹喔啉有机半导体材料的合成

[0138]

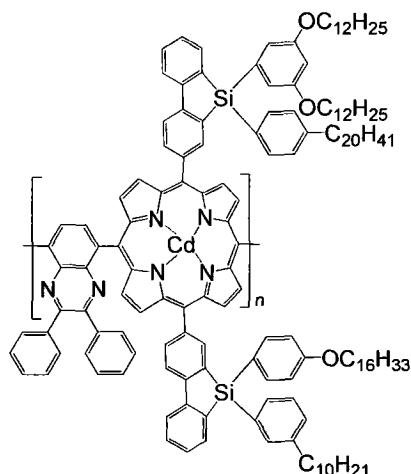


[0139] 在氮气保护下, 加入 5,8- 二 (三丁基锡) -2,3- 双 (苯基) 喹喔啉 (172mg, 0.2mmol)、5,15- 二溴 -10,20- 二 (9' - 十六烷基 -9' -(3" - 十六烷基 -4" - 十六烷氧基) 苯) 硅芴铜卟啉 (483mg, 0.2mmol) 和甲苯溶剂 100ml, 抽真空除氧并充入氮气, 然后加入 10mg  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2$  与 2ml  $\text{KHCO}_3$  (30%) 溶液, 加热到 50℃ 反应 72h。冷却至室温后将混合液滴加到 300ml 甲醇中进行沉降。抽滤, 甲醇洗涤, 干燥。然后用甲苯溶解, 加入到二乙基二硫代氨基甲酸钠的水溶液中, 然后将混合液加热到 80℃ 搅拌过夜。将有机相通过氧化铝的柱层析, 氯苯淋洗。减压除去有机溶剂, 甲醇沉降。抽滤, 所得固体用丙酮索氏提取三天。甲醇沉降, 抽滤。真空泵下抽过夜得到产物, 产率 72%。Molecularweight(GPC, THF, R. I.) :  $M_n = 101600$ ,  $M_w/M_n = 3.41$  ;)

[0140] 实施例 4

[0141] 本实施例公开一种结构如下的硅芴铜卟啉 - 喹喔啉有机半导体材料

[0142]



[0143] 上式中,  $n = 56$  ;

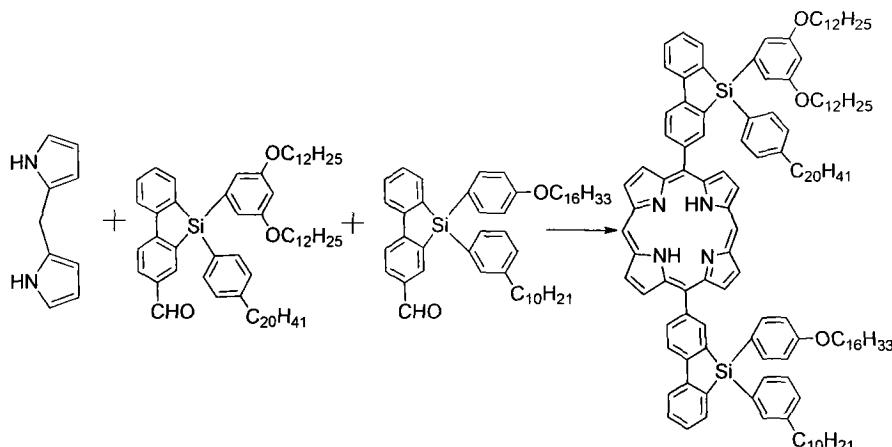
[0144] 上述有机半导体材料制备步骤如下 :

[0145] 一、5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉的合成

[0146] 其制备详见实施例 1.

[0147] 二、5-(9'-对二十烷基苯-9'-(3",5"-双十二烷氧基苯))硅芴-15-(9'-对十六烷氧基苯-9'-间癸烷基苯)硅芴卟啉的合成

[0148]

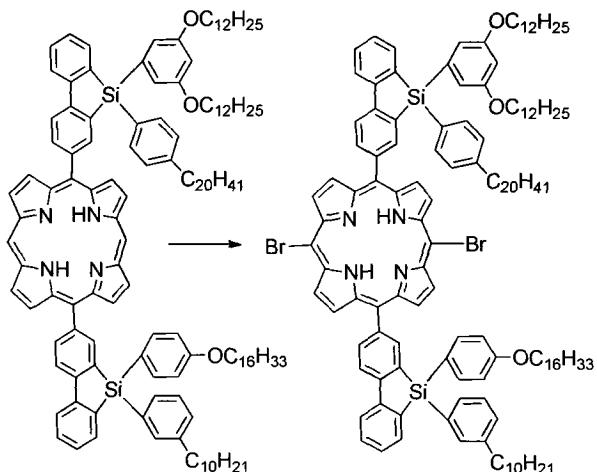


[0149] 搭好无水无氧装置,称取中间体 2-醛-9-对二十烷基苯-9-(3',5'-双十二烷氧基苯)硅芴 (1.02g, 1mmol)、2-醛-9-对十六烷氧基苯-9-间癸烷基苯硅芴 (0.74g, 1mmol) 与二吡咯甲烷 (0.30g, 2mmol), 溶解于 250ml 二氯甲烷中, 通入氮气 30min, 注射器加入乙酸 1ml, 20℃下搅拌 24h, 然后加入二氯二氰基苯醌 (DDQ) (0.91g, 4mmol), 继续在室温下搅拌 30min, 然后加入 1ml 三乙胺淬灭反应, 浓缩溶剂, 过滤, 收集滤液并旋干溶剂, 用二氯甲烷在硅胶柱上快速淋洗, 旋干溶剂, 用乙醚 / 甲醇重结晶到产物, 产率约为 83%。

[0150] GC-MS (EI-m/z) :2205 ( $M^+$ )

[0151] 三、5,15-二溴-10-(9'-对二十烷基苯-9'-(3",5"-双十二烷氧基苯))硅芴-20-(9'-对十六烷氧基苯-9'-间癸烷基苯)硅芴卟啉的合成

[0152]

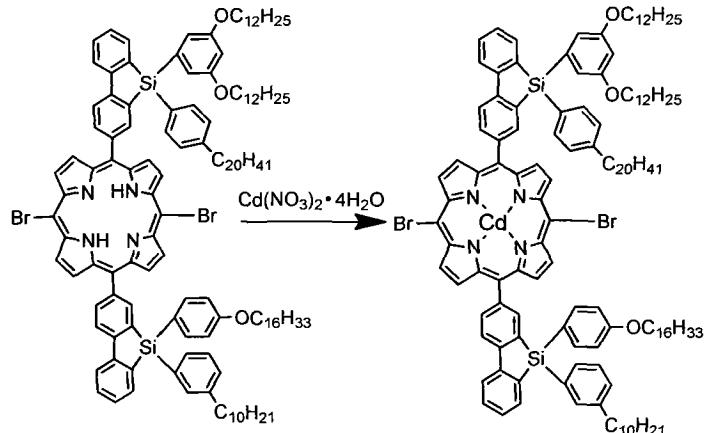


[0153] 搭好无水无氧装置,称取 5,15-二溴-10-(9'-对二十烷基苯-9'-(3",5"-双十二烷氧基苯))硅芴-20-(9'-对十六烷氧基苯-9'-间癸烷基苯)硅芴卟啉 (0.44g, 0.2mmol) 溶解于 80ml DMF 中, 将反应物降到 0℃, 加入 N-溴代丁二酰亚胺 (0.07g, 0.4mmol), 搅拌 72h 后, 混合物恢复到室温, 然后继续搅拌 4h, 加入 5ml 丙酮终止反应, 除去溶剂, 用乙醚 / 甲醇进行重结晶得到产物, 产率 82%。

[0154] GC-MS (EI-m/z) : 2162 (M<sup>+</sup>)

[0155] 四、5,15-二溴-10-(9'-对二十烷基苯-9'-(3",5"-双十二烷氧基苯))硅芴-20-(9'-对十六烷氧基苯-9'-间癸烷基苯)硅芴镉卟啉的合成

[0156]

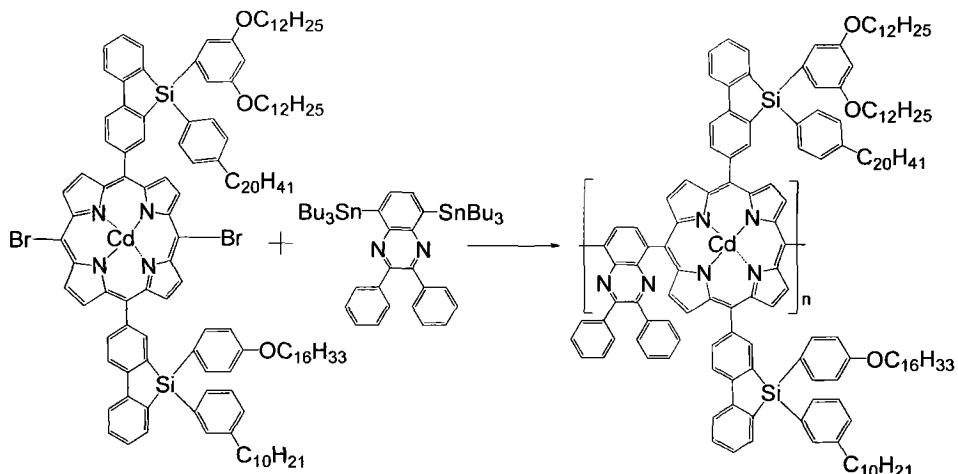


[0157] 称取中间体 5,15-二溴-10-(9'-对二十烷基苯-9'-(3",5"-双十二烷氧基苯))硅芴-20-(9'-对十六烷氧基苯-9'-间癸烷基苯)硅芴卟啉 (0.43g, 0.2mmol) 溶解于 50ml 二氯甲烷中, 加入 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (0.31g, 1mmol) 的甲醇溶液 (5ml), 室温下搅拌 5h, 旋干溶剂, 然后用二氯甲烷 / 石油醚 (1/1) 在硅胶柱上淋洗, 收集并旋干溶剂得到产物, 产率 94%。

[0158] GC-MS (EI-m/z) : 2271 (M<sup>+</sup>)

[0159] 五、硅芴镉卟啉 - 噻喔啉有机半导体材料的合成

[0160]

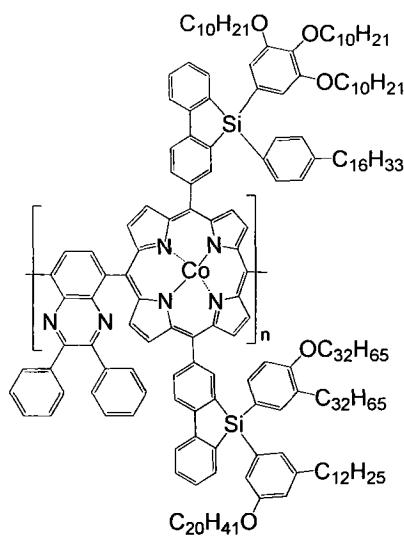


[0161] 在氮气保护下,加入5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉(172mg,0.2mmol)、5,15-二溴-10-(9'-对二十烷基苯-9'-(3",5"-双十二烷氧基苯))硅芴-20-(9'-对十六烷氧基苯-9'-间癸烷基苯)硅芴卟啉(454mg,0.2mmol)和二氧六环溶剂60ml,抽真空除氧并充入氮气,然后加入Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(5mg)/P(o-Tol)<sub>3</sub>(8mg)与15%的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3ml)溶液,加热到80℃反应36h。冷却至室温后将混合液滴加到250ml甲醇中进行沉降。抽滤,甲醇洗涤,干燥。然后用甲苯溶解,加入到二乙基二硫代氨基甲酸钠的水溶液中,然后将混合液加热到80℃搅拌过夜。将有机相通过氧化铝的柱层析,氯苯淋洗。减压除去有机溶剂,甲醇沉降。抽滤,所得固体用丙酮索氏提取器提取三天。甲醇沉降,抽滤。真空中抽过夜得到产物,产率74%。Molecular weight(GPC, THF, R. I) : Mn = 134800, Mw/Mn = 3.77;

[0162] 实施例5

[0163] 本实施例公开一种结构如下的硅芴钴卟啉-喹喔啉有机半导体材料

[0164]



[0165] 上式中, n = 78;

[0166] 上述有机半导体材料制备步骤如下:

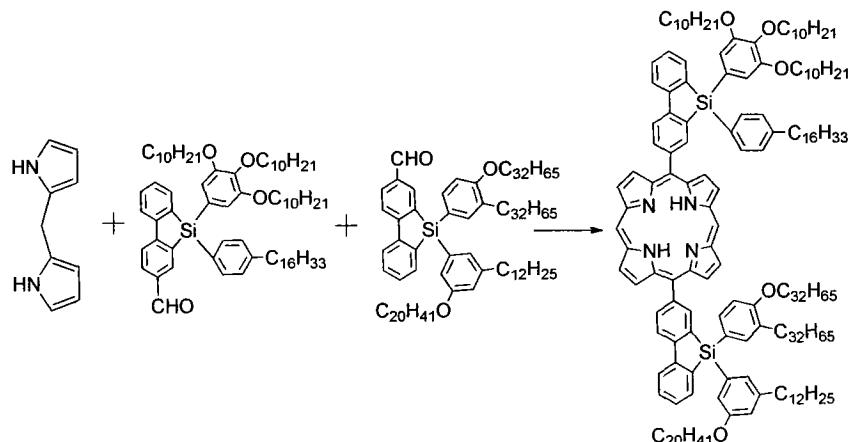
[0167] 一、5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉的合成

[0168] 其制备详见实施例1.

[0169] 二、5-(9'-(3",4",5"-三癸烷氧基)苯-9'-对十六烷基苯)硅

芴-15-(9'-(3''-十二烷基-5''-二十烷氧基)苯-9'--(3''-三十二烷基-4''-三十二烷氧基)苯)硅芴卟啉的合成

[0170]

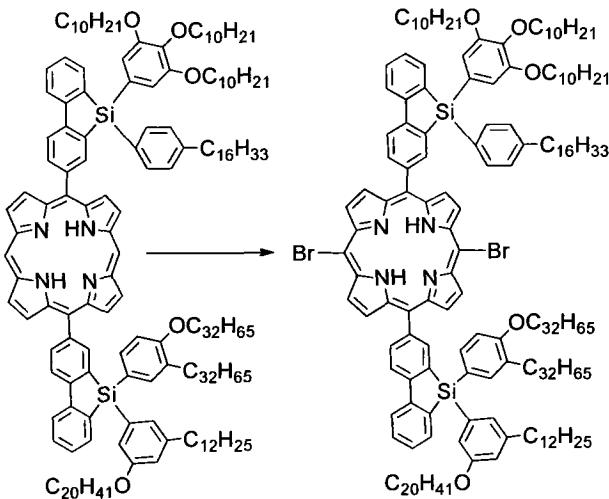


[0171] 搭好无水无氧装置,称取中间体2-醛-9-(3',4',5'-三癸烷氧基)苯-9-对十六烷基苯硅芴(1.06g,1mmol)、2-醛-9-(3'-十二烷基-5'-二十烷氧基)-9-(3'-三十二烷基-4'-三十二烷氧基)苯硅芴(1.74g,1mmol)、二吡咯甲烷(0.30g,2mmol),溶解于250ml二氯甲烷中,通入氮气30min,注射器加入丙酸2ml,100℃下搅拌1h,然后加入二氯二氰基苯醌(DDQ)(1.82g,8mmol),继续在室温下搅拌30min,然后加入2ml吡啶淬灭反应,浓缩溶剂,过滤,收集滤液并旋干溶剂,用二氯甲烷在硅胶柱上快速淋洗,旋干溶剂,用乙醚/甲醇重结晶到产物,产率约为74%。

[0172] GC-MS(EI-m/z):3047(M<sup>+</sup>)

[0173] 三、5,15-二溴-10-(9'-(3'',4'',5''-三癸烷氧基)苯-9'-对十六烷基苯)硅芴-20-(9'-(3''-十二烷基-5''-二十烷氧基)苯-9'--(3''-三十二烷基-4''-三十二烷氧基)苯)硅芴卟啉的合成

[0174]



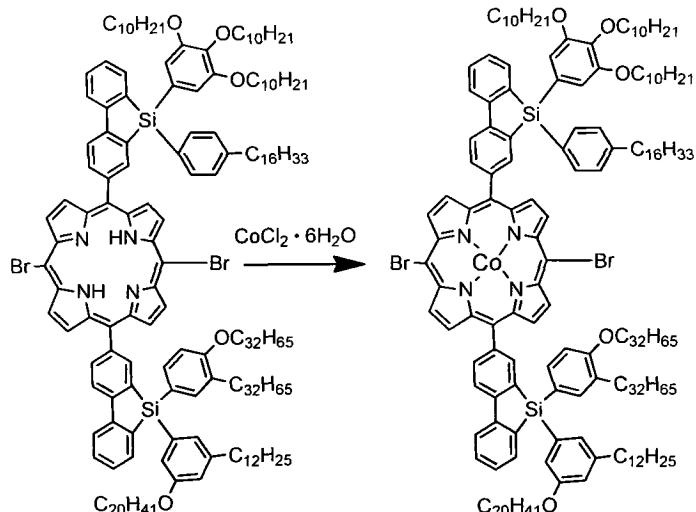
[0175] 搭好无水无氧装置,称取5-(9'-(3'',4'',5''-三癸烷氧基)苯-9'-对十六烷基苯)硅芴-15-(9'--(3''-十二烷基-5'-二十烷氧基)苯-9'--(3''-三十二烷基-4''-三十二烷氧基)苯)硅芴卟啉(0.61g,0.2mmol)溶解于40ml四氢呋喃中,加入0.5ml三乙胺,将反应物降到0℃,加入N-溴代丁二酰亚胺(0.07g,0.4mmol),搅拌0.5h后,混合物升温至回

流,然后继续搅拌 1h 后,加入 5ml 丙酮终止反应,除去溶剂,用乙醚 / 甲醇进行重结晶得到产物,产率 82%。

[0176] GC-MS (EI-m/z) :3204 ( $M^+$ )

[0177] 四、5-(9'-(3",4",5"-三癸烷氧基)苯-9'-对十六烷基苯)硅芳-15-(9'-(3"-十二烷基-5"-二十烷氧基)苯-9'-(3"-三十二烷基-4"-三十二烷氧基)苯)硅芳钴卟啉的合成

[0178]

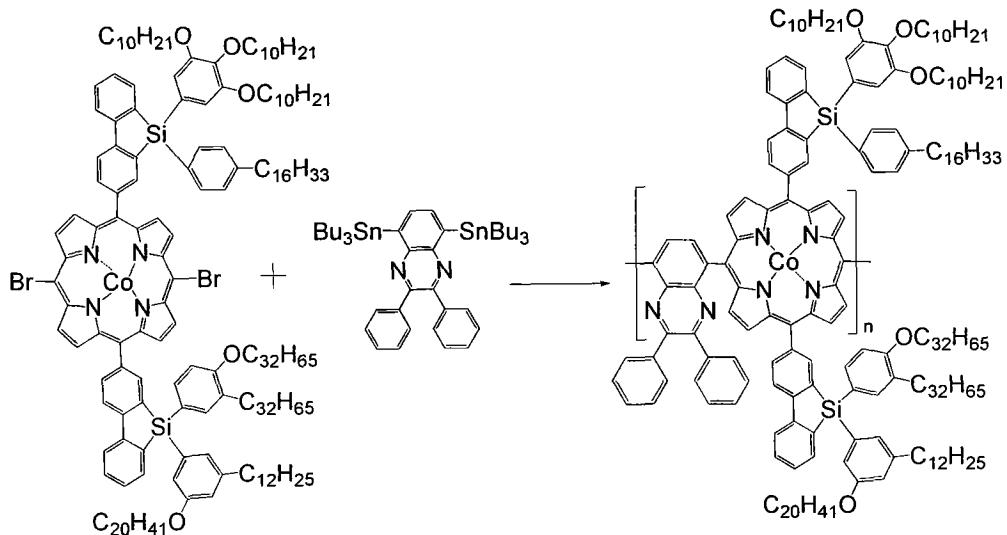


[0179] 称取中间体 5-(9'-(3",4",5"-三癸烷氧基)苯-9'-对十六烷基苯)硅芳-15-(9'-(3"-十二烷基-5"-二十烷氧基)苯-9'-(3"-三十二烷基-4"-三十二烷氧基)苯)硅芳卟啉 (0.64g, 0.2mmol) 溶解于 50ml 二氯甲烷中, 加入  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.12g, 0.5mmol) 溶液 (5ml), 室温下搅拌 12h, 旋干溶剂, 然后用二氯甲烷 / 石油醚 (1/1) 在硅胶柱上淋洗, 收集并旋干溶剂得到产物, 产率 96%。

[0180] GC-MS (EI-m/z) :3257 ( $M^+$ )

[0181] 五、硅芳钴卟啉 - 喹喔啉有机半导体材料的合成

[0182]



[0183] 在氮气保护下, 加入 5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉 (172mg, 0.2mmol)、5,15-二溴-10-(9'-(3",4",5"-三癸烷氧基)苯-9'-对十六烷基苯)硅

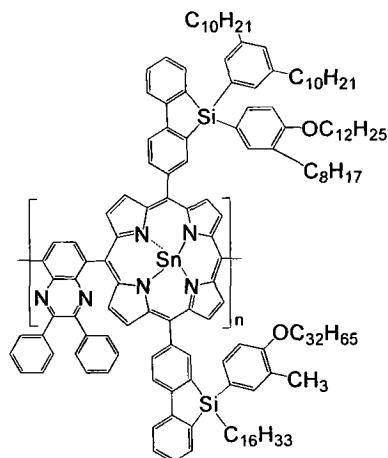
芴-20-(9'-(3''-十二烷基-5''-二十烷氧基)苯-9'-(3''-三十二烷基-4''-三十二烷氧基)苯)硅芴钴卟啉(650mg, 0.2mmol)和DMF溶剂80ml, 抽真空除氧并充入氮气, 然后加入Pd(OAc)<sub>2</sub>(2.5mg)/三环己基膦(6.5mg)和2ml 20% (wt)Et<sub>3</sub>NOH溶液, 加热到80℃反应48h。冷却至室温后将混合液滴加到250ml甲醇中进行沉降。抽滤, 甲醇洗涤, 干燥。然后用甲苯溶解, 加入到二乙基二硫代氨基甲酸钠的水溶液中, 然后将混合液加热到80℃搅拌过夜。将有机相通过氧化铝的柱层析, 氯苯淋洗。减压除去有机溶剂, 甲醇沉降。抽滤, 所得固体用丙酮索氏提取三天。甲醇沉降, 抽滤。真空泵下抽过夜得到产物, 产率80%。

Molecular weight(GPC, THF, R. I) : Mn = 263700, Mw/Mn = 4.02;

[0184] 实施例6

[0185] 本实施例公开一种结构如下的硅芴锡卟啉-喹喔啉有机半导体材料

[0186]



[0187] 上式中, n = 100;

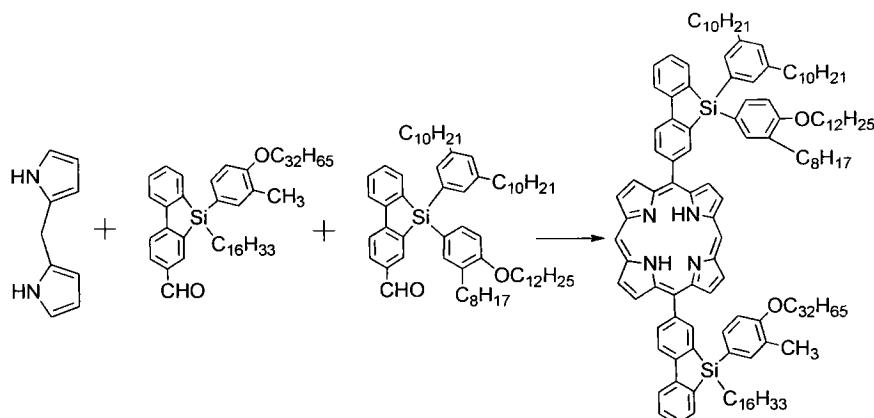
[0188] 上述有机半导体材料制备步骤如下:

[0189] 一、5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉的合成

[0190] 其制备详见实施例1.

[0191] 二、5-(9'-十六烷基-9'-(3'-甲基-4'-三十二烷氧基)苯)硅芴-15-(9'-(3',5''-二癸烷基)苯-9'-(3''-辛基-4''-十二烷氧基)苯)硅芴卟啉的合成

[0192]



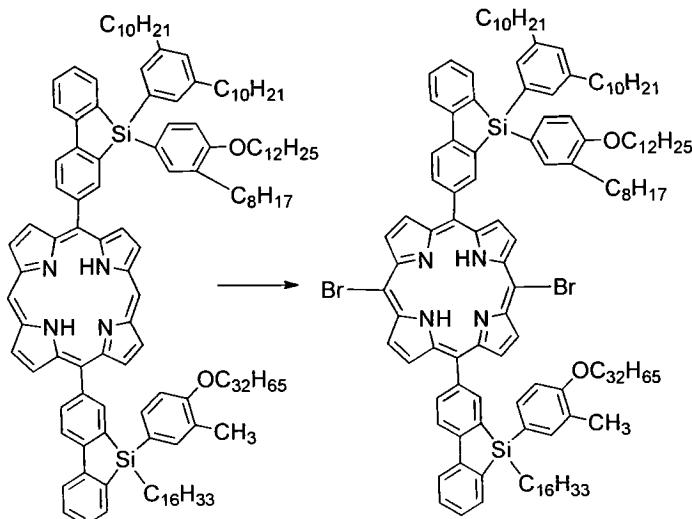
[0193] 搭好无水无氧装置, 称取中间体2-醛-9-十六烷基-9-(3'-甲基-4'-三十二烷氧基)苯硅芴(0.99g, 1mmol)、2-醛-9-(3',5'-二癸烷基)苯-9-(3'-辛基-4'-十二烷氧基)苯硅芴(0.94g, 1mmol)、二吡咯甲烷(0.30g, 2mmol), 溶解于250ml二氯甲烷中, 通

入氮气 30min, 注射器加入三氟乙酸 2ml, 100℃下搅拌 1h, 然后加入二氯二氰基苯醌 (DDQ) (1.82g, 8mmol), 继续在室温下搅拌 30min, 然后加入 2ml 三乙胺淬灭反应, 浓缩溶剂, 过滤, 收集滤液并旋干溶剂, 用二氯甲烷在硅胶柱上快速淋洗, 旋干溶剂, 用乙醚 / 甲醇重结晶到产物, 产率约为 74%。

[0194] GC-MS (EI-m/z) :2179 ( $M^+$ )

[0195] 三、5,15-二溴-10-(9'-十六烷基-9'-(3"-甲基-4"-三十二烷氧基)苯)硅芴-20-(9'-(3",5"-二癸烷基)苯-9'-(3"-辛基-4"-十二烷氧基)苯)硅芴卟啉的合成

[0196]

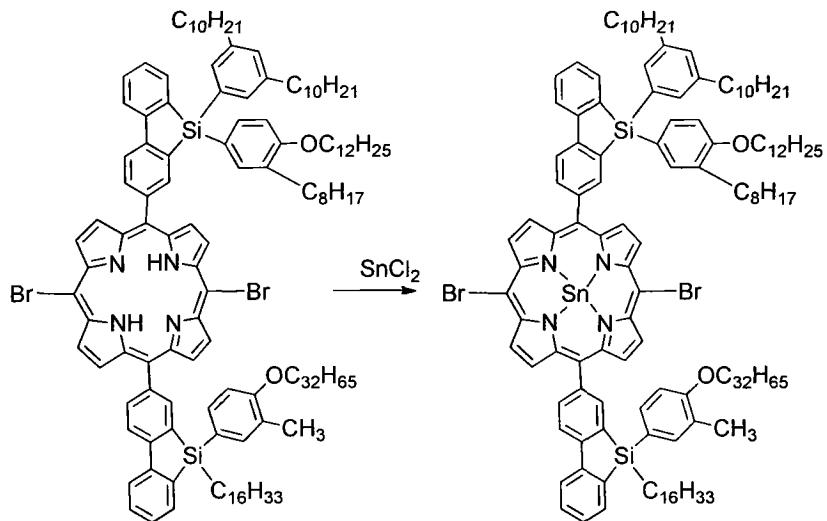


[0197] 搭好无水无氧装置, 称取 5-(9'-十六烷基-9'-(3"-甲基-4"-三十二烷氧基)苯)硅芴-15-(9'-(3",5"-二癸烷基)苯-9'-(3"-辛基-4"-十二烷氧基)苯)硅芴卟啉 (0.44g, 0.2mmol) 溶解于 80ml 邻二氯苯中, 加入 1ml 吡啶, 将反应物降到 0℃, 加入 N-溴代丁二酰亚胺 (0.07g, 0.4mmol), 搅拌 0.5h 后, 混合物升温至 120℃, 然后继续搅拌 1h 后, 加入 5ml 丙酮终止反应, 除去溶剂, 用乙醚 / 甲醇进行重结晶得到产物, 产率 85%。

[0198] GC-MS (EI-m/z) :2337 ( $M^+$ )

[0199] 四、5,15-二溴-10-(9'-十六烷基-9'-(3"-甲基-4"-三十二烷氧基)苯)硅芴-20-(9'-(3",5"-二癸烷基)苯-9'-(3"-辛基-4"-十二烷氧基)苯)硅锡卟啉的合成

[0200]

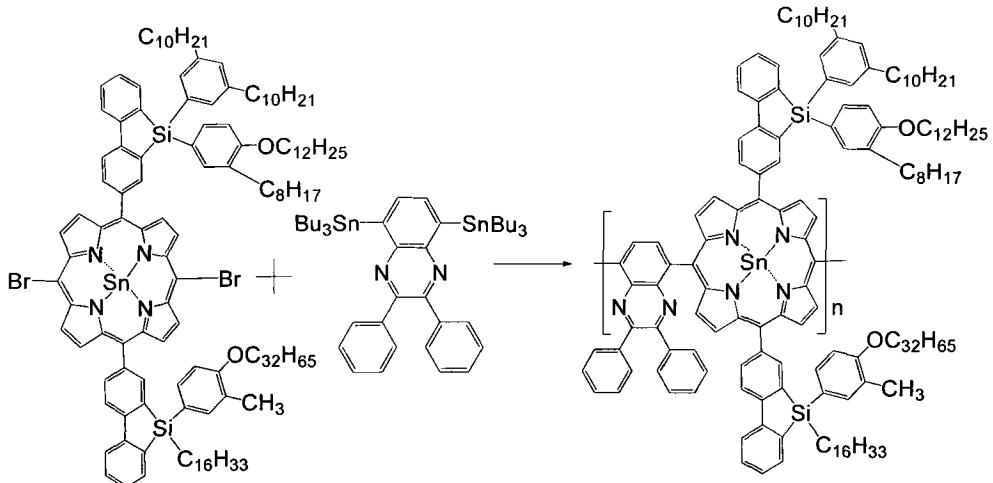


[0201] N<sub>2</sub>氛围下,称取中间体 5,15-二溴-10-(9'-十六烷基-9'-(3"-甲基-4"-三十二烷氧基)苯)硅芴-20-(9'-(3",5"-二癸烷基)苯-9'-(3"-辛基-4"-十二烷氧基)苯)硅芴卟啉(0.47g,0.2mmol)溶解于50ml二氯甲烷中,加入含SnCl<sub>2</sub>(0.11g,0.6mmol)的乙醇溶液(5ml),室温下搅拌24h,旋干溶剂,然后用二氯甲烷/石油醚(1/1)在硅胶柱上淋洗,收集并旋干溶剂得到产物,产率95%。

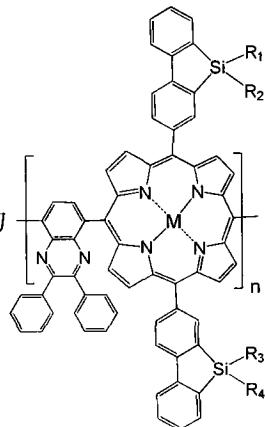
[0202] GC-MS(EI-m/z):2451(M<sup>+</sup>)

[0203] 五、硅芴锡卟啉-喹喔啉有机半导体材料的合成

[0204]



[0205] 在氮气保护下,加入5,8-二(三丁基锡)-2,3-双(苯基)喹喔啉(172mg,0.2mmol)、5,15-二溴-10-(9'-十六烷基-9'-(3"-甲基-4"-三十二烷氧基)苯)硅芴-20-(9'-(3",5"-二癸烷基)苯-9'-(3"-辛基-4"-十二烷氧基)苯)硅芴锡卟啉(490mg,0.2mmol)和乙二醇二甲醚溶剂80ml,抽真空除氧并充入氮气,然后加入10mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>和4ml K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(5%)溶液,加热到80℃反应24h。冷却至室温后将混合液滴加到250ml甲醇中进行沉降。抽滤,甲醇洗涤,干燥。然后用甲苯溶解,加入到二乙基二硫代氨基甲酸钠的水溶液中,然后将混合液加热到80℃搅拌过夜。将有机相通过氧化铝的柱层析,氯苯淋洗。减压除去有机溶剂,甲醇沉降。抽滤,所得固体用丙酮索氏提取三天。甲醇沉降,抽滤。真空泵下抽过夜得到产物,产率72%。Molecular weight(GPC, THF, R. I):Mn = 257400, Mw/Mn = 3.98;



[0206] 本发明还提供了结构式为

$R_3, R_4$  为相同或不相同的 H、 $C_1-C_{32}$  的烷基、苯基、含有一个或多个  $C_1-C_{32}$  的烷基苯或烷氧基苯；M 为金属离子，可以但不限于  $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Pt^{2+}$ 、 $Zr^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$  等）的金属卟啉 - 喹喔啉有机半导体材料在有机太阳能电池，有机电致发光，有机场效应晶体管，有机光存储，有机非线性器件和有机激光器件等领域中的应用。

[0207] 以下实施例是金属卟啉 - 喹喔啉有机半导体材料在有机太阳能电池，有机场效应晶体管，有机电致发光器件中的应用。

#### [0208] 实施例 7

[0209] 以实施例 1 中的金属卟啉 - 喹喔啉有机半导体材料为活性层材料的有机太阳能电池器件

[0210] 一种有机太阳能电池器件，其结构如图 1 所示。其中，本实施例中的衬底采用 ITO 玻璃，玻璃作为衬底基材，ITO 作为导电层。

[0211] 该有机太阳能电池器件的结构为：玻璃 11/ITO 层 12/PEDOT:PSS 层 13/活性层 14/A1 层 15；其中，活性层的材质为混合物，包括电子给体材料，PCBM 为电子受体材料；电子给体材料以实施例 1 中的金属卟啉 - 喹喔啉有机半导体材料为材质，电子受体材料为 [6,6]-苯基 - $C_{61}$ - 丁酸甲酯（简称 PCBM）；ITO 是方块电阻为 10–20  $\Omega$  / 口的氧化铟锡，PEDOT 为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)，PSS 为聚(苯乙烯磺酸)；优选方块电阻为 18  $\Omega$  / 口的 ITO。

[0212] 该有机太阳能电池器件的制备过程为：ITO 玻璃经过超声波清洗后，用 O-Plasma 处理，在 ITO 层上涂上一层以 PEDOT:PSS 为材质的修饰层，然后将本发明中的有机半导体材料与 PCBM 溶解共混后涂覆在修饰层上，形成活性层，再在活性层上蒸镀 A1 层，得到太阳能电池器件，最后用环氧树脂封装后，置于 110℃ 密闭条件下退火 1.5 小时，再降到室温，得到有机太阳能电池器件。由于器件经过退火后，材料的化学结构更加规整有序，提高了载流子的传输速度和效率，从而提高了器件的光电转换效率。优选 ITO、PEDOT:PSS 层、活性层、A1 层的厚度分别为 140nm、40nm、140nm、120nm。

#### [0213] 实施例 8

[0214] 以实施例 1 中的金属卟啉 - 喹喔啉有机半导体材料为材质的机电致发光器件

[0215] 一种有机电致发光器件，其结构如图 2 所示；本实施例中的衬底采用 ITO 玻璃，玻璃作为衬底基材，ITO 作为导电层。

[0216] 该有机电致发光器件的结构为：玻璃 21/ITO 层 22/发光层 23/LiF 缓冲层 24/A1 层 25；其中：发光层以实施例 1 中的金属卟啉 - 喹喔啉有机半导体材料为材质。

[0217] 该有机电致发光器件的制备过程为：

[0218] 在玻璃基片 21 的一个表面沉积一层方块电阻为 10–20 Ω / 口的氧化铟锡 (ITO) 层 22, 形成作为阳极的导电层, 厚度为 50–300nm ; 优选方块电阻为 10 Ω / 口的 ITO。

[0219] 通过旋涂技术在 ITO 表面制备一层以实施例 1 中的金属卟啉 – 喹喔啉有机半导体材料为材质的发光层 23, 厚度约为 50–300nm ;

[0220] 在发光层上真空蒸镀 LiF, 作为缓冲层 14, 厚度约为 0.3–2nm ;

[0221] 在所述发光层上真空蒸镀金属铝, 形成作为阴极的金属铝层 25, 得到所述有机电致发光器件。

[0222] 实施例 9

[0223] 以含实施例一中的实施例一中的金属卟啉 – 喹喔啉有机半导体材料为材质的有机场效应晶体管

[0224] 一种有机场效应晶体管, 其结构如图 3 所示; 本实施例中的衬底采用掺杂硅片 (Si) 作为衬底。

[0225] 该有机场效应晶体管的结构为 :Si 31/450nm 厚的 SiO<sub>2</sub> 绝缘层 32/ 用于修饰 SiO<sub>2</sub> 的十八烷基三氯硅烷 (OTS) 层 33/ 有机半导体层 34/ 以金为材质的源电极 (S) 35 和漏电极 (D) 36 ; 其中, 有机半导体层以实施例 1 中的金属卟啉 – 喹喔啉有机半导体材料为材质; 其中, 源电极 (S) 和漏电极 (D) 材质也可以选用铜材。

[0226] 该有机场效应晶体管的制备过程为 :

[0227] 首先, 在清洗过后的掺杂硅片 31 的一个表面上涂覆一层 450nm 厚的 SiO<sub>2</sub> 绝缘层 32 ; 其次, 在所述 SiO<sub>2</sub> 绝缘层上涂覆一层起修饰作用的十八烷基三氯硅烷层 33, 厚度为 10–200nm ; 接着, 在所述十八烷基三氯硅烷层上旋涂一层以实施例 1 中的金属卟啉 – 喹喔啉有机半导体材料为材质的有机半导体层 34, 厚度约为 50–300nm ; 最后, 在所述有机半导体层上间隔设置有以金但不仅限于金为材质的源电极 (S) 35 和漏电极 (D) 36, 得到所述有机场效应晶体管。

[0228] 应当理解的是, 上述针对本发明较佳实施例的表述较为详细, 并不能因此而认为是对本发明专利保护范围的限制, 本发明的专利保护范围应以所附权利要求为准。

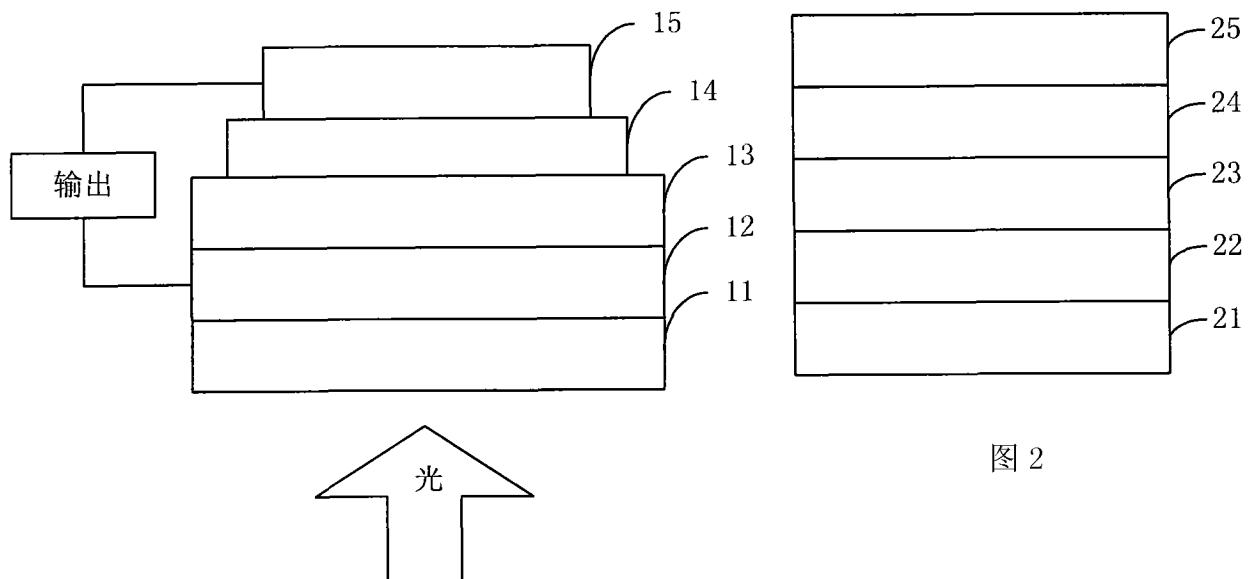


图 1

图 2

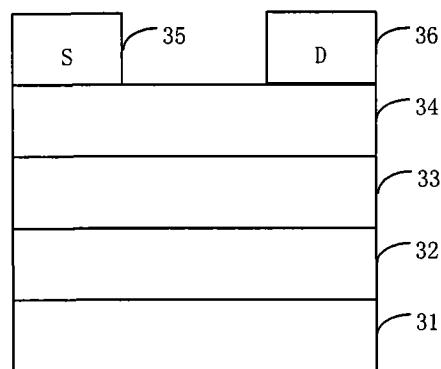


图 3