



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102057015 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 200980121043. 2

C07D 493/06(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 06. 05

C09K 11/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 51/50(2006. 01)

102008027214. 0 2008. 06. 06 DE

H01L 51/42(2006. 01)

61/116, 760 2008. 11. 21 US

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

W0 2007/116001 A2, 2007. 10. 18, 权利要求
1, 15, 17, 25-27, 说明书第 12, 44, 45 和 60 页.

2010. 12. 06

审查员 郑少君

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/056942 2009. 06. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/147237 EN 2009. 12. 10

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·克内曼 G·麦特恩

F·维特内尔 C·勒格尔

R·施密特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07D 471/06(2006. 01)

权利要求书3页 说明书42页 附图2页

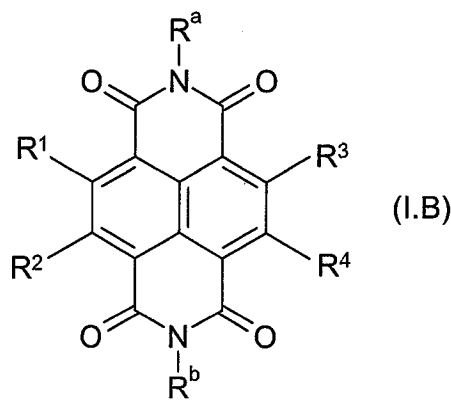
(54) 发明名称

氯化萘四甲酸衍生物、其制备及其在有机电子部件中的用途

(57) 摘要

本发明涉及氯化萘四甲酸衍生物、其制备及其作为电荷输送材料、激子输送材料或发射体材料的用途。

1. 通式 (I. B) 化合物在有机场效应晶体管中作为 n- 型半导体或在太阳能电池中作为电荷输送材料和 / 或激子输送材料的用途：



其中基团 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的两个为 Cl 且剩余基团为氢，

R^a 和 R^b 各自独立地为 1H, 1H- 全氟 $-C_2-C_{10}$ 烷基或 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟 $-C_3-C_{10}$ 烷基。

2. 根据权利要求 1 的用途，其中 R^1 和 R^3 各自为 Cl。

3. 根据权利要求 1 的用途，其中 R^1 和 R^4 各自为 Cl。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的用途，其中 R^a 和 R^b 各自独立地为 2, 2, 2- 三氟乙基、2, 2, 3, 3, 3- 五氟丙基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4- 七氟丁基、1H, 1H- 全氟戊基、1H, 1H- 全氟己基、1H, 1H- 全氟庚基、1H, 1H- 十五氟辛基、1H, 1H- 全氟壬基、1H, 1H- 全氟癸基、3, 3, 3- 三氟丙基、3, 3, 4, 4, 4- 五氟丁基、1H, 1H, 2H, 2H- 全氟戊基、1H, 1H, 2H, 2H- 全氟己基、1H, 1H, 2H, 2H- 全氟庚基、1H, 1H, 2H, 2H- 全氟辛基或 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟壬基。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项的用途，其中在激子型太阳能电池中作为激子输送材料。

6. 根据权利要求 4 的用途，其中在激子型太阳能电池中作为激子输送材料。

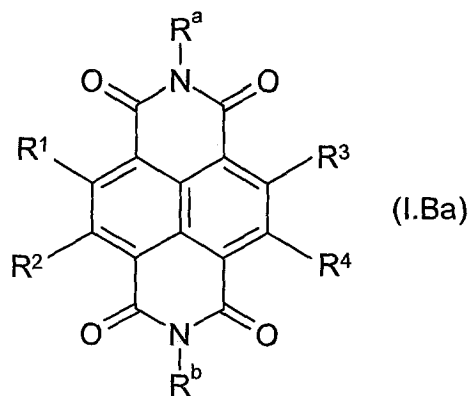
7. 一种包含具有至少一个栅极结构、源极和漏极以及作为 n- 型半导体的至少一种如权利要求 1-4 中任一项所定义的式 (I. B) 化合物的衬底的有机场效应晶体管。

8. 一种包含多个有机场效应晶体管的衬底，其中至少一些场效应晶体管包含至少一种如权利要求 1-4 中任一项所定义的式 (I. B) 化合物作为 n- 型半导体。

9. 一种包含至少一个如权利要求 8 所定义的衬底的半导体组件。

10. 一种包含至少一种如权利要求 1-4 中任一项所定义的式 (I. B) 化合物的有机太阳能电池。

11. 一种式 (I. Ba) 的化合物：



其中 R^1 和 R^3 各自为 Cl 且 R^2 和 R^4 各自为氢, 或

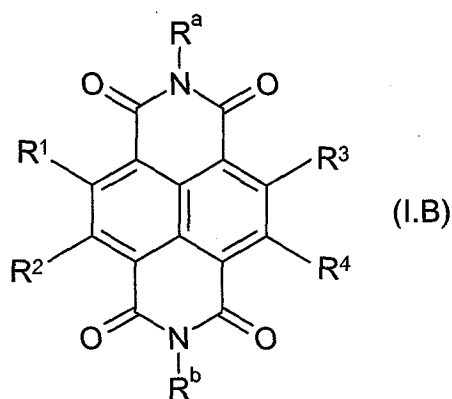
R^1 和 R^4 各自为 Cl 且 R^2 和 R^3 各自为氢,

R^a 和 R^b 各自独立地为 1H, 1H- 全氟 $-C_2-C_{10}$ 烷基或 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟 $-C_3-C_{10}$ 烷基。

12. 根据权利要求 11 的式 (I. Ba) 的化合物, 其中 R^a 和 R^b 各自独立地为 2, 2, 2- 三氟乙基、2, 2, 3, 3, 3- 五氟丙基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4- 七氟丁基、1H, 1H- 全氟戊基、1H, 1H- 全氟己基、1H, 1H- 全氟庚基、1H, 1H- 十五氟辛基、1H, 1H- 全氟壬基、1H, 1H- 全氟癸基、3, 3, 3- 三氟丙基、3, 3, 4, 4, 4- 五氟丁基、1H, 1H, 2H, 2H- 全氟戊基、1H, 1H, 2H, 2H- 全氟己基、1H, 1H, 2H, 2H- 全氟庚基、1H, 1H, 2H, 2H- 全氟辛基或 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟壬基。

13. 根据权利要求 11 或 12 的式 (I. Ba) 的化合物, 其中 R^1 和 R^4 各自为 Cl 且 R^2 和 R^3 各自为氢。

14. 一种制备式 (I. B) 化合物的方法:



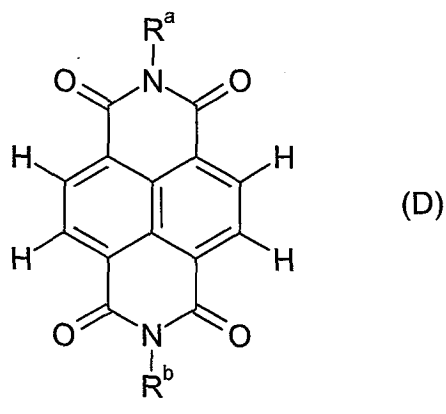
其中 R^1 和 R^4 各自为 Cl 且 R^2 和 R^3 各自为氢, 或

R^1 和 R^3 各自为 Cl 且 R^2 和 R^4 各自为氢,

R^a 和 R^b 各自独立地为 1H, 1H- 全氟 $-C_2-C_{10}$ 烷基或 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟 $-C_3-C_{10}$ 烷基,

其中

a2) 使萘-1, 8 : 4, 5- 四甲酸二酐与式 R^a-NH_2 的胺及任选式 R^b-NH_2 的胺反应得到式 (D) 的化合物:



b2) 使步骤 a2) 中得到的化合物在碘作为催化剂存在下与氯气反应而氯化。

15. 根据权利要求 14 的方法, 其中 R^a 和 R^b 各自独立地为 2,2,2- 三氟乙基、2,2,3,3,3- 五氟丙基、2,2,3,3,4,4,4- 七氟丁基、1H,1H- 全氟戊基、1H,1H- 全氟己基、1H,1H- 全氟庚基、1H,1H- 十五氟辛基、1H,1H- 全氟壬基、1H,1H- 全氟癸基、3,3,3- 三氟丙基、3,3,4,4,4- 五氟丁基、1H,1H,2H,2H- 全氟戊基、1H,1H,2H,2H- 全氟己基、1H,1H,2H,2H- 全氟庚基、1H,1H,2H,2H- 全氟辛基或 1H,1H,2H,2H- 全氟壬基。

16. 根据权利要求 14 或 15 的方法, 其中步骤 b2) 中式 (D) 化合物的氯化通过在氯磺酸中及在催化量的碘存在下与氯气反应而进行。

氯化萘四甲酸衍生物、其制备及其在有机电子部件中的用途

[0001] 本发明涉及氯化萘四甲酸衍生物、其制备及其作为电荷输送材料、激子输送材料或发射体材料的用途。

[0002] 预计在将来不仅经典的无机半导体,而且基于低分子量或聚合物材料的有机半导体日益在许多电子工业领域使用。在许多情况下,这些有机半导体优于传统无机半导体,例如基于它们的半导体组件具有更好的衬底相容性和更好的加工性能。它们允许在柔性衬底上加工并且用分子设计方法将它们的界面轨道能量精确调节至特定的应用范围。这种组件的成本显著降低引起了有机电子部件研究领域的复兴。“有机电子部件”原则上涉及生产基于有机半导体层的电子组件的新材料和制备方法的开发。它们尤其包括有机场效应晶体管 (OFET) 和有机发光二极管 (OLED),以及光电部件。例如在记忆元件和集成的光电器件中,有机场效应晶体管具有巨大的开发潜能。有机发光二极管 (OLED) 利用材料在受到电流激发时的发光性能。作为阴极射线管和液晶显示器的替代品以生产平面可视显示单元, OLED 尤其受到关注。包含 OLED 的器件由于非常紧密的构造和固有的低能耗,它们特别适于移动应用,例如用于移动电话、笔记本电脑等。巨大的开发潜能也归属于具有如下性能的材料,对于光致激发态具有最大输送宽度和高迁移率(高激发扩散长度)并因此有利地适合在所谓的激子型太阳能电池中用作活性材料。基于这类材料的太阳能电池通常可实现非常高的量子产率。

[0003] H. Tachikawa 和 H. Kawabata 在 Jpn. J. Appl. Phys., 第 44 卷, 编号 6A(2005), 第 3769-3773 页中描述了对卤化萘-1,8:4,5-四甲酸二酐复合物的杂化密度官能理论研究。在这些研究中,卤素取代基对电子状态的影响仅用计算机模拟。卤化萘-1,8:4,5-四甲酸二酐的实施性合成及对实际存在化合物的测定没有描述。

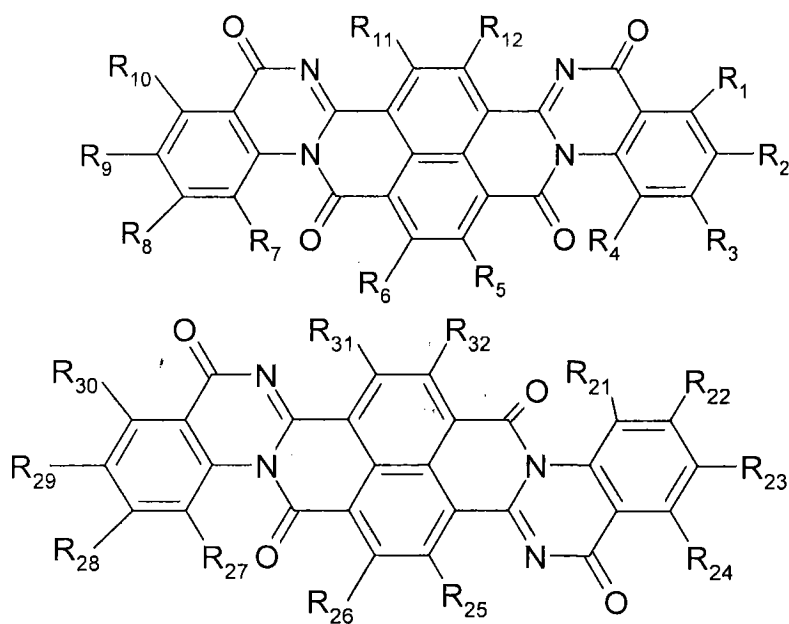
[0004] DE 3620332 描述了 2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐和 2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐亚胺及制备这些化合物的方法。

[0005] DE 37 03 131 A1 描述了 2,3,6,7-四氟萘-1,8:4,5-四甲酸二酐亚胺、其制备方法及其在制备具有电子传导性的自由基阴离子盐中的用途。

[0006] DE 101 48 172 A1 描述了在环上的 2 位和 6 位具有给电子取代基的荧光萘-1,8:4,5-四甲酸二酐亚胺及其在分子量有机和无机材料着色中作为荧光染料,在荧光标记中作为激光染料以及在生物分子中作为荧光标签中的用途。

[0007] JP 11149984 描述了包含基于至少一种如下化合物的层的有机电致发光装置:

[0008]



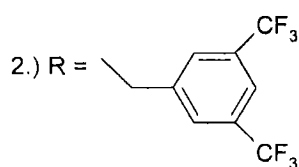
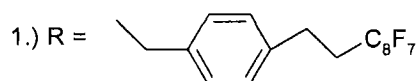
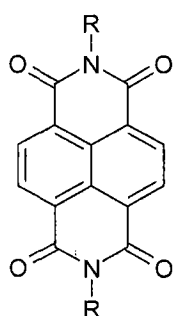
[0009] 其中 R_1 - R_{12} 和 R_{21} - R_{32} 分别代表氢原子、卤素原子、烷基、环烷基、烷氧基、环状烷氧基或者取代或未取代的芳基。

[0010] B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasiliewski 和 T. J. Marks 在 Web11/14/2007 出版的 JACS ARTICLES 中描述了在环境条件下 n- 型半导体稳定性的结构和电子标准。还描述了氰化萘四甲酸衍生物, 尽管取得的迁移率仍需改进。

[0011] US 2005/0176970 A1 描述了基于取代的二萘嵌苯-3,4-二甲酰亚胺和二萘嵌苯-3,4,9,10-二(二甲酰亚胺)的 n- 型半导体。该文献非常一般地而没有任何制备实施例的证据描述了取代的萘-1,8-二甲酰亚胺和萘-1,4;5,8-二(二甲酰亚胺)及其作为 n- 型半导体的用途。

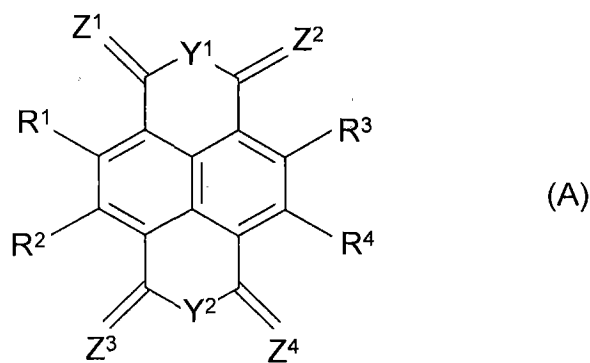
[0012] K. C. See, C. Landis, A. Sarjeant 和 H. E. Katz 在 Chem. Mater. 2008, 20, 3609-3616 中描述了基于以下两种化合物的半导体:

[0013]



[0014] WO 2007/074137 描述了通式 (A) 的化合物及其在有机场效晶体管中作为 n- 型半导体的用途：

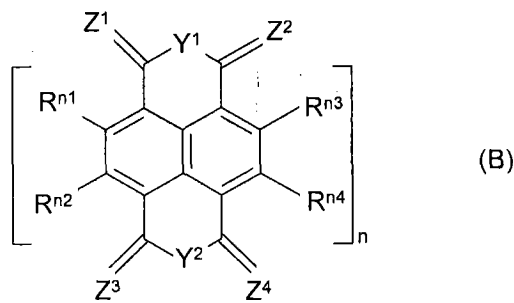
[0015]



[0016] 其中基团 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个为选自 Br、F 和 CN 的取代基， Y^1 为 O 或 NR^a ，其中 R^a 为氢或有机基团， Y^2 为 O 或 NR^b ，其中 R^b 为氢或有机基团， Z^1 和 Z^2 各自独立地为 O 或 NR^c ，其中 R^c 为有机基团， Z^3 和 Z^4 各自独立地为 O 或 NR^d ，其中 R^d 为有机基团，其中在 Y^1 为 NR^a 且 Z^1 和 Z^2 基团中至少一个为 NR^c 的情况下， R^a 与一个 R^c 基团也可一起为在侧接键 (flanking bond) 之间具有 2-5 个碳原子的桥连基团，和其中在 Y^2 为 NR^b 且 Z^3 和 Z^4 基团中的至少一个为 NR^d 的情况下， R^b 与一个 R^d 基团也可一起为在侧接键之间具有 2-5 个碳原子的桥连基团。

[0017] WO 2007/093643 描述了通式 (B) 的化合物作为半导体，尤其是 n- 型半导体，用于有机电子部件，尤其是用于有机场效应晶体管、太阳能电池和有机发光二极管的用途：

[0018]



[0019] 其中 n 为 2、3 或 4，

[0020] R^{n1} 、 R^{n2} 、 R^{n3} 和 R^{n4} 基团中至少一个为氟，

[0021] 合适的话至少一个其它 R^{n1} 、 R^{n2} 、 R^{n3} 或 R^{n4} 基团为独立地选自 Cl 和 Br 的取代基，且剩余基团各自为氢，

[0022] Y^1 为 O 或 NR^a ，其中 R^a 为氢或有机基团，

[0023] Y^2 为 O 或 NR^b ，其中 R^b 为氢或有机基团，

[0024] Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 各自为 O，

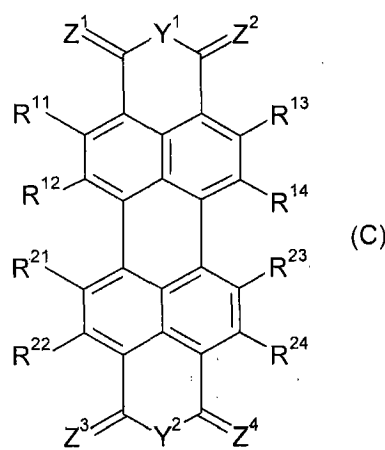
[0025] 其中在 Y^1 为 NR^a 的情况下， Z^1 和 Z^2 基团中的一个也可为 NR^c ，其中基团 R^a 和 R^c 一起为桥连基团，和

[0026] 其中在 Y^2 为 NR^b 的情况下， Z^3 和 Z^4 基团中的一个也可为 NR^d ，其中 R^b 和 R^d 基团一起为桥连基团。

[0027] 在本申请的优先权日期未公开的欧洲专利申请 07114556.9 描述了通式 (C) 的化

合物作为发射体材料、电荷输送材料或激子输送材料的用途：

[0028]



[0029] 其中 Y^1 为 O 或 NR^a , 其中 R^a 为氢或有机基团,

[0030] Y^2 为 O 或 NR^b , 其中 R^b 为氢或有机基团,

[0031] Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 各自为 O,

[0032] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 基团各自为氯和 / 或氟,

[0033] 其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 基团中的一个或两个也可为 CN 和 / 或 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 基团中的一个可为氢, 和

[0034] 其中, 在 Y^1 为 NR^a 的情况下, Z^1 和 Z^2 基团中的一个也可为 NR^c , 其中 R^a 和 R^c 基团一起为桥连基团 X, 和

[0035] 其中, 在 Y^2 为 NR^b 的情况下, Z^3 和 Z^4 基团中的一个也可为 NR^d , 其中 R^b 和 R^d 基团一起为桥连基团 X。

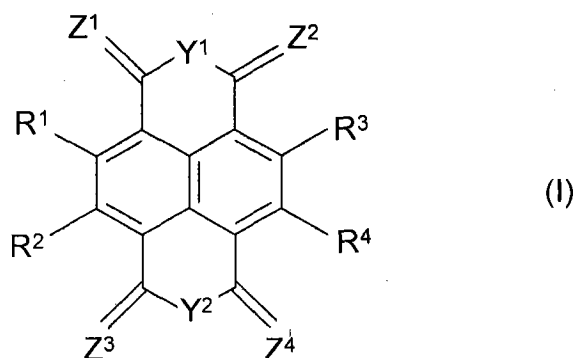
[0036] 同样描述了氯化化合物的制备, 其中氯化通过在氯磺酸中及在催化量的碘存在下与氯反应而发生。

[0037] 仍然需要有利地适用于有机电子部件, 特别是用于有机场效应晶体管和有机太阳能电池的半导体材料。需求的尤其是在可见波长范围内, 特别是在 450nm 以上的波长范围内为基本透明的半导体材料。优选半导体材料在 450nm 以上的波长范围内的吸收率小于 10%, 尤其是无吸收, 其为空气稳定的和高电荷迁移率。同样, 需求的尤其是可以液体形式加工的半导体材料; 即半导体材料应充分可溶, 这允许直接湿加工并制作出低成本的有机电子部件。优选, 例如当通过真空沉积方法沉积时半导体材料应具有的电荷载迁移率为至少 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 或当以液体形式沉积时应具有的电荷载迁移率为至少 $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

[0038] 现在令人惊讶地发现, 氯化萘四甲酸衍生物特别有利地适合作为电荷输送材料、激子输送材料或发射体材料。它们尤其显著地作为具有高电荷迁移率如优选至少 $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的 n- 型半导体。此外, 由其产生的组件为空气稳定的。

[0039] 因此, 本发明首先提供了通式 (I) 的化合物作为电荷输送材料、激子输送材料或发射体材料的用途。它们尤其显著地作为电荷输送材料。

[0040]



[0041] 其中基团 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少两个为 C1 且剩余基团为氢，

[0042] Y^1 为 O 或 NR^a ，其中 R^a 为氢或有机基团，

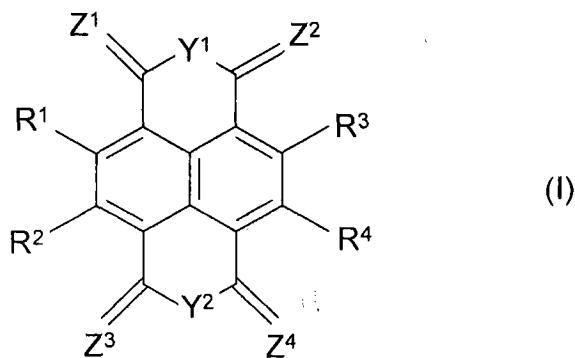
[0043] Y^2 为 O 或 NR^b ，其中 R^b 为氢或有机基团，

[0044] Z^1 和 Z^2 各自为 O，

[0045] Z^3 和 Z^4 各自为 O。

[0046] 本发明进一步提供了通式 (I) 的化合物：

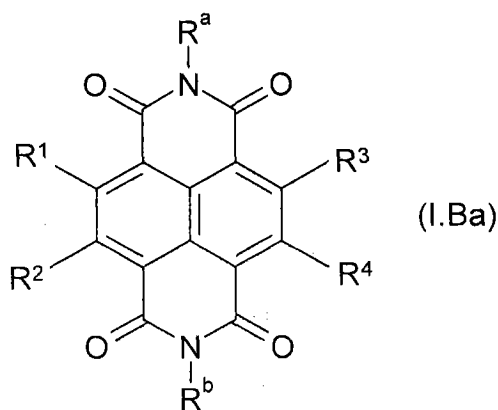
[0047]



[0048] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自为 C1 且 R^4 为氢，或者 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自为 C1， Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 各自为 O 且 Y^1 和 Y^2 各自如上所定义且在下文详细定义，2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐和 2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酰亚胺除外。

[0049] 本发明进一步提供了式 (I. Ba) 的化合物：

[0050]



[0051] 其中 R^1 和 R^4 各自为 C1 且 R^2 和 R^3 各自为氢，或

[0052] R^1 和 R^3 各自为 C1 且 R^2 和 R^4 各自为氢，和

[0053] R^a 和 R^b 各自独立地为 1H, 1H-全氟 $-C_2-C_{30}$ 烷基或 1H, 1H, 2H, 2H-全氟 $-C_2-C_{30}$ 烷

基。

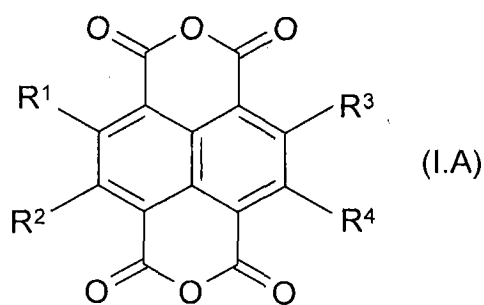
[0054] 本发明进一步提供了制备通式 (I) 化合物的方法。

[0055] 本发明还涉及式 (I) 化合物作为发射体材料、电荷输送材料或激子输送材料的用途。

[0056] 本发明还提供了包含至少一种式 (I) 化合物的有机场效应晶体管 (OFET)、包含多个有机场效应晶体管的衬底、半导体装置、有机发光二极管 (OLED) 和有机太阳能电池。

[0057] 在优选实施方案中, 式 (I) 化合物选自式 (I. A) 的化合物:

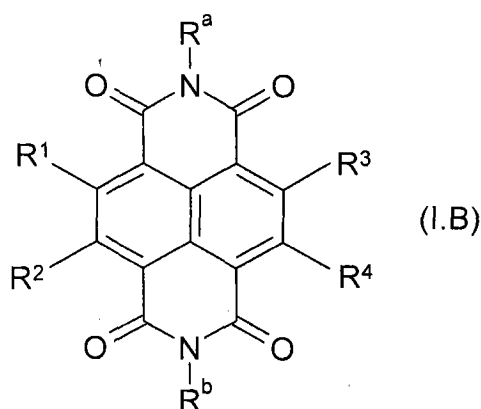
[0058]



[0059] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自如上所定义且在下文详细定义。

[0060] 在另一优选实施方案中, 式 (I) 化合物选自式 (I. B) 的化合物:

[0061]



[0062] 其中基团 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少两个为 C1 且剩余基团为氢; 和 R^a 和 R^b 各自独立地为氢或者未取代或取代的烷基、链烯基、链二烯基、炔基、环烷基、双环烷基、环烯基、杂环烷基、芳基或杂芳基。

[0063] 优选在式 (I. B) 的化合物中, R^a 和 R^b 各自独立地为 1H, 1H- 全氟 $-C_2-C_{30}$ 烷基、1H, 1H, 2H, 2H- 全氟 $-C_3-C_{30}$ 烷基或支化 C_3-C_{30} 烷基。

[0064] 优选在式 (I) 和式 (I. A) 及式 (I. B) 的化合物中, R^1 和 R^3 基团各自为 C1 且 R^2 和 R^4 基团各自为氢。

[0065] 另外优选在式 (I) 和式 (I. A) 及式 (I. B) 的化合物中, R^1 和 R^4 基团各自为 C1 且 R^2 和 R^3 基团各自为氢。

[0066] 另外优选在式 (I) 和式 (I. A) 及式 (I. B) 的化合物中, R^1 、 R^2 和 R^3 基团各自为 C1 且 R^4 基团各自为氢。

[0067] 另外优选在式 (I) 和式 (I. A) 及式 (I. B) 的化合物中, 基团 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自为 C1。

[0068] 如本文所用,表述“未取代或取代的烷基、链烯基、链二烯基、炔基、环烷基、双环烷基、环烯基、杂环烷基、芳基或杂芳基”指未取代或取代的烷基、未取代或取代的链烯基、未取代或取代的链二烯基、未取代或取代的炔基、未取代或取代的环烷基、未取代或取代的双环烷基、未取代或取代的环烯基、未取代或取代的杂环烷基、未取代或取代的芳基或未取代或取代的杂芳基。

[0069] 在本发明上下文中,表述“烷基”包括直链或支化烷基。优选直链或支化 C_1-C_{70} 烷基,尤其是 C_1-C_{30} 烷基,更尤其是 C_1-C_{20} 烷基,例如 C_1-C_{12} 烷基。烷基的实例尤其为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基和正二十烷基。优选的支化烷基为燕尾状烷基(见下文)

[0070] 表述“烷基”也包括其碳链可插入一个或多个选自下列的非相邻基团的烷基: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^f-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 和 / 或 $-S(=O)_2-$ 。 R^f 优选为氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基。表述烷基也包括取代的烷基。取决于烷基链长度,取代的烷基可具有一个或多个(例如 1、2、3、4、5 或超过 5 个)取代基。这些取代基优选相互独立地选自环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、卤素、羟基、巯基、 $COOH$ 、羧酸化物基团(carboxylate)、 SO_3H 、磺酸化物基团(sulfonate)、 NE^1E^2 、硝基和氰基,其中 E^1 和 E^2 各自独立地为氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基。卤素取代基优选为氟、氯或溴。

[0071] 羧酸化物基团和磺酸化物基团分别为羧酸官能或磺酸官能的衍生物,尤其是金属羧酸盐或磺酸盐、羧酸酯或磺酸酯官能或羧酰胺或磺酰胺官能。烷基的环烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基取代基又可以是未取代或取代的;合适的取代基为在下文中对这些基团提及的那些。

[0072] 上述对烷基的说明也适用于烷氧基、烷基氨基、烷硫基、烷基亚磺酰基、烷基磺酰基等中的烷基结构部分。

[0073] 芳基取代的烷基(“芳基烷基”)具有至少一个未取代或取代的如下所定义的芳基。“芳基烷基”中的烷基可带有至少一个其它取代基和 / 或插入一个或多个选自下列的非相邻基团: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^e-$ 、 $-CO-$ 和 / 或 $-SO_2-$ 。 R^e 如上所定义。芳基烷基优选为苯基- C_1-C_{10} 烷基,更优选苯基- C_1-C_4 烷基,例如苄基、1-苯乙基、2-苯乙基、1-苯丙-1-基、2-苯丙-1-基、3-苯丙-1-基、1-苯丁-1-基、2-苯丁-1-基、3-苯丁-1-基、4-苯丁-1-基、1-苯丁-2-基、2-苯丁-2-基、3-苯丁-2-基、4-苯丁-2-基、1-(苯甲)乙-1-基、1-(苯甲基)-1-(甲基)乙-1-基或(苯甲基)-1-(甲基)丙-1-基;优选苄基和 2-苯乙基。

[0074] 在本发明上下文中,表述“链烯基”包括直链和支化链烯基,其取决于链长可带有一个或多个双键(例如 1、2、3、4 或超过 4 个)。具有两个双键的链烯基在下文中也称作链二烯基。优选 C_2-C_{18} 链烯基,特别优选 C_2-C_{12} 链烯基。表述“链烯基”也包括可带有一个或多个(例如 1、2、3、4、5 或超过 5 个)取代基的取代链烯基。合适的取代基例如选自环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、卤素、羟基、烷氧基、烷硫基、巯基、 $COOH$ 、羧酸化物基团、 SO_3H 、磺酸化物基团、 NE^3E^4 、硝基和氰基,其中 E^3 和 E^4 各自独立地为氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基。

[0075] 链烯基因此例如为乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、

5-己烯基、戊-1,3-二烯-1-基、己-1,4-二烯-1-基、己-1,4-二烯-3-基、己-1,4-二烯-6-基、己-1,5-二烯-1-基、己-1,5-二烯-3-基、己-1,5-二烯-4-基、庚-1,4-二烯-1-基、庚-1,4-二烯-3-基、庚-1,4-二烯-6-基、庚-1,4-二烯-7-基、庚-1,5-二烯-1-基、庚-1,5-二烯-3-基、庚-1,5-二烯-4-基、庚-1,5-二烯-7-基、庚-1,6-二烯-1-基、庚-1,6-二烯-3-基、庚-1,6-二烯-4-基、庚-1,6-二烯-5-基、庚-1,6-二烯-2-基、辛-1,4-二烯-1-基、辛-1,4-二烯-2-基、辛-1,4-二烯-3-基、辛-1,4-二烯-6-基、辛-1,4-二烯-7-基、辛-1,5-二烯-1-基、辛-1,5-二烯-3-基、辛-1,5-二烯-4-基、辛-1,5-二烯-7-基、辛-1,6-二烯-1-基、辛-1,6-二烯-3-基、辛-1,6-二烯-4-基、辛-1,6-二烯-5-基、辛-1,6-二烯-2-基、癸-1,4-二烯基、癸-1,5-二烯基、癸-1,6-二烯基、癸-1,7-二烯基、癸-1,8-二烯基、癸-2,5-二烯基、癸-2,6-二烯基、癸-2,7-二烯基、癸-2,8-二烯基等。对链烯基的说明也适用于在链烯基氧基、链烯基硫基中的链烯基。

[0076] 表述“炔基”包括具有一个或多个非相邻叁键的未取代或取代的炔基，例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基等。对炔基的说明也适用于在炔基氧基、炔基硫基等中的炔基。取代的炔基优选带有一个或多个（例如 1、2、3、4、5 或超过 5 个）在上面对烷基提及的取代基。

[0077] 在本发明上下文中，术语“环烷基”包括未取代或者取代的环烷基，优选 C₃-C₈环烷基，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或环辛基，尤其是 C₅-C₈环烷基。取代的环烷基可具有一个或多个（例如 1、2、3、4、5 或超过 5 个）取代基。这些优选各自独立地选自烷基、烷氧基、烷硫基和上面对烷基提及的取代基。在取代的情况下，环烷基优选带有一个或多个，例如 1、2、3、4 或 5 个 C₁-C₆烷基。

[0078] 优选环烷基的实例为环戊基，2-和 3-甲基环戊基，2-和 3-乙基环戊基，环己基，2-、3-和 4-甲基环己基，2-、3-和 4-乙基环己基，2-、3-和 4-丙基环己基，2-、3-和 4-异丙基环己基，2-、3-和 4-丁基环己基，2-、3-和 4-仲丁基环己基，2-、3-和 4-叔丁基环己基，环庚基，2-、3-和 4-甲基环庚基，2-、3-和 4-乙基环庚基，2-、3-和 4-丙基环庚基，2-、3-和 4-异丙基环庚基，2-、3-和 4-丁基环庚基，2-、3-和 4-仲丁基环庚基，2-、3-和 4-叔丁基环庚基，环辛基，2-、3-、4-和 5-甲基环辛基，2-、3-、4-和 5-乙基环辛基，2-、3-、4-和 5-丙基环辛基。

[0079] 表述环烯基包括具有 3-8 个，优选 5-6 个碳环成员的未取代和取代的单不饱和烃基如环戊烯-1-基、环戊烯-3-基、环己烯-1-基、环己烯-3-基、环己烯-4-基等。合适的取代基为在上面对环烷基公开的那些。

[0080] 表述双环烷基优选包括具有 5-10 个碳原子的双环烃基，如双环 [2.2.1] 庚-1-基、双环 [2.2.1] 庚-2-基、双环 [2.2.1] 庚-7-基、双环 [2.2.2] 辛-1-基、双环 [2.2.2] 辛-2-基、双环 [3.3.0] 辛基、双环 [4.4.0] 癸基等。表述双环烷基包括取代或未取代的双环烷基。取代的双环烷基可以具有一个或多个（例如 1、2、3 或超过 3 个）取代基。这些优选各自独立地选自烷基、烷氧基、烷硫基和上面对烷基提及的取代基。

[0081] 在本发明上下文中，表述“芳基”包括单-或多环芳族烃基，其可以是未取代或取代的。芳基优选为未取代或取代的苯基、萘基、蒽基、茚基、芴基、蒽基、菲基、并四苯基、苯并菲基

(chrysenyl)、蒽基等,更优选苯基或萘基。取决于它们的环体系的数目和大小,取代的芳基可具有一个或多个(例如 1、2、3、4、5 或超过 5 个)取代基。它们优选各自独立地选自烷基、烷氧基、烷硫基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、卤素、羟基、巯基、COOH、羧酸化物基团、SO₃H、磺酸化物基团、NE⁵E⁶、硝基和氰基,其中 E⁵和 E⁶各自独立地为氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基。卤素取代基优选为氟、氯或溴。芳基更优选为苯基,其在取代的情况下通常可带有 1、2、3、4 或 5 个,优选 1、2 或 3 个取代基。

[0082] 带有一个或多个基团的芳基例如为 2-、3- 和 4- 甲基苯基,2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二甲基苯基,2,4,6- 三甲基苯基,2-、3- 和 4- 乙基苯基,2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二乙基苯基,2,4,6- 三乙基苯基,2-、3- 和 4- 丙基苯基,2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二丙基苯基,2,4,6- 三丙基苯基,2-、3- 和 4- 异丙基苯基,2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二异丙基苯基,2,4,6- 三异丙基苯基,2-、3- 和 4- 丁基苯基,2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二丁基苯基,2,4,6- 三丁基苯基,2-、3- 和 4- 异丁基苯基,2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二异丁基苯基,2,4,6- 三异丁基苯基,2-、3- 和 4- 仲丁基苯基,2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二仲丁基苯基,2,4,6- 三仲丁基苯基,2-、3- 和 4- 叔丁基苯基,2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二叔丁基苯基和 2,4,6- 三叔丁基苯基;2-、3- 和 4- 甲氧基苯基,2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二甲氧基苯基,2,4,6- 三甲氧基苯基,2-、3- 和 4- 乙氧基苯基,2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二乙氧基苯基,2,4,6- 三乙氧基苯基,2-、3- 和 4- 丙氧基苯基,2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二丙氧基苯基,2-、3- 和 4- 异丙氧基苯基,2,4-、2,5-、3,5- 和 2,6- 二异丙氧基苯基和 2-、3- 和 4- 丁氧基苯基;2-、3- 和 4- 氰基苯基。

[0083] 在本发明上下文中,表述“杂环烷基”包括通常具有 5-8 个环原子,优选 5 或 6 个环原子的非芳族,不饱和或全饱和脂环族基团,其中 1、2 或 3 个环碳原子被选自氧、氮、硫的杂原子和 -NR^e- 基团替换,并且杂环烷基是未取代的或被一个或多个,例如 1、2、3、4、5 或 6 个 C₁-C₆烷基取代。R^e如上所定义。这类杂脂环族基团的实例包括吡咯烷基、哌啶基、2,2,6,6- 四甲基哌啶基、咪唑烷基、吡唑烷基、**噁唑烷基**、吗啉基、噻唑烷基、异噻唑烷基、异**噁**唑烷基、哌嗪基、四氢噻吩基、二氢噻吩 -2- 基、四氢呋喃基、二氢呋喃 -2- 基、四氢吡喃基、1,2- **噁**唑啉 -5- 基、1,3- **噁**唑啉 -2- 基和二**噁**烷基。

[0084] 在本发明上下文中,表述“杂芳基”包括未取代或取代的杂芳族单-或多环基团,优选吡啶基、喹啉基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、吡啶基、吡啶基、苯并三唑基、1,2,3- 三唑基、1,3,4- 三唑基和呋唑基,其中这些杂环芳族基团在取代的情况下通常可带有 1、2 或 3 个取代基。取代基优选选自 C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、羟基、羧基、卤素和氰基。

[0085] 任选包含选自氧和硫的其它杂原子的 5-7 元含氮杂环烷基或杂芳基例如包括吡咯基、吡唑基、咪唑基、三唑基、吡咯烷基、吡唑啉基、吡唑烷基、咪唑啉基、咪唑烷基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、哌啶基、哌嗪基、**噁**唑基、异**噁**唑基、噻唑基、异噻唑基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基或喹哪啶基。

[0086] 卤素为氟、氯、溴或碘。

[0087] 在式 (I) 或 (I. B) 的化合物中,R^a和 R^b基团可定义相同或不同。在优选实施方案中,R^a和 R^b基团具有相同定义。

[0088] 在第一优选实施方案中,R^a和 R^b基团都为氢。

[0089] 不同于氢的 R^a和 R^b基团的具体实例为如下基团:

[0090] 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基和正二十烷基, 2- 甲氧基乙基、2- 乙氧基乙基、2- 丙氧基乙基、2- 丁氧基乙基、3- 甲氧基丙基、3- 乙氧基丙基、3- 丙氧基丙基、3- 丁氧基丙基、4- 甲氧基丁基、4- 乙氧基丁基、4- 丙氧基丁基、3,6- 二氧杂庚基、3,6- 二氧杂辛基、4,8- 二氧杂壬基、3,7- 二氧杂辛基、3,7- 二氧杂壬基、4,7- 二氧杂辛基、4,7- 二氧杂壬基、2- 和 4- 丁氧基丁基、4,8- 二氧杂癸基、3,6,9- 三氧杂癸基、3,6,9- 三氧杂十一烷基、3,6,9- 三氧杂十二烷基、3,6,9,12- 四氧杂十三烷基和 3,6,9,12- 四氧杂十四烷基;

[0091] 2- 甲硫基乙基、2- 乙硫基乙基、2- 丙硫基乙基、2- 丁硫基乙基、3- 甲硫基丙基、3- 乙硫基丙基、3- 丙硫基丙基、3- 丁硫基丙基、4- 甲硫基丁基、4- 乙硫基丁基、4- 丙硫基丁基、3,6- 二硫杂庚基、3,6- 二硫杂辛基、4,8- 二硫杂壬基、3,7- 二硫杂辛基、3,7- 二硫杂壬基、2- 和 4- 丁硫基丁基、4,8- 二硫杂癸基、3,6,9- 三硫杂癸基、3,6,9- 三硫杂十一烷基、3,6,9- 三硫杂十二烷基、3,6,9,12- 四硫杂十三烷基和 3,6,9,12- 四硫杂十四烷基;

[0092] 2- 单甲基 - 和 2- 单乙基氨基乙基、2- 二甲基氨基乙基、2- 和 3- 二甲基氨基丙基、3- 单异丙基氨基丙基、2- 和 4- 单丙基氨基丁基、2- 和 4- 二甲基氨基丁基、6- 甲基 -3,6- 二氮杂庚基、3,6- 二甲基 -3,6- 二氮杂庚基、3,6- 二氮杂辛基、3,6- 二甲基 -3,6- 二氮杂辛基、9- 甲基 -3,6,9- 三氮杂癸基、3,6,9- 三甲基 -3,6,9- 三氮杂癸基、3,6,9- 三氮杂十一烷基、3,6,9- 三甲基 -3,6,9- 三氮杂十一烷基、12- 甲基 -3,6,9,12- 四氮杂十三烷基和 3,6,9,12- 四甲基 -3,6,9,12- 四氮杂十三烷基;

[0093] (1- 乙基乙叉基) 氨基亚乙基、(1- 乙基乙叉基) 氨基亚丙基、(1- 乙基乙叉基) 氨基亚丁基、(1- 乙基乙叉基) 氨基亚癸基和 (1- 乙基乙叉基) 氨基亚十二烷基;

[0094] 丙 -2- 酮 -1- 基、丁 -3- 酮 -1- 基、丁 -3- 酮 -2- 基和 2- 乙基戊 -3- 酮 -1- 基;

[0095] 2- 甲基亚磺酰基乙基、2- 乙基亚磺酰基乙基、2- 丙基亚磺酰基乙基、2- 异丙基亚磺酰基乙基、2- 丁基亚磺酰基乙基、2- 和 3- 甲基亚磺酰基丙基、2- 和 3- 乙基亚磺酰基丙基、2- 和 3- 丙基亚磺酰基丙基、2- 和 3- 丁基亚磺酰基丙基、2- 和 4- 甲基亚磺酰基丁基、2- 和 4- 乙基亚磺酰基丁基、2- 和 4- 丙基亚磺酰基丁基和 4- 丁基亚磺酰基丁基;

[0096] 2- 甲基磺酰基乙基、2- 乙基磺酰基乙基、2- 丙基磺酰基乙基、2- 异丙基磺酰基乙基、2- 丁基磺酰基乙基、2- 和 3- 甲基磺酰基丙基、2- 和 3- 乙基磺酰基丙基、2- 和 3- 丙基磺酰基丙基、2- 和 3- 丁基磺酰基丙基、2- 和 4- 甲基磺酰基丁基、2- 和 4- 乙基磺酰基丁基、2- 和 4- 丙基磺酰基丁基和 4- 丁基磺酰基丁基;

[0097] 羧基甲基、2- 羧基乙基、3- 羧基丙基、4- 羧基丁基、5- 羧基戊基、6- 羧基己基、8- 羧基辛基、10- 羧基癸基、12- 羧基十二烷基和 14- 羧基十四烷基;

[0098] 磺基甲基、2- 磺基乙基、3- 磺基丙基、4- 磺基丁基、5- 磺基戊基、6- 磺基己基、8- 磺基辛基、10- 磺基癸基、12- 磺基十二烷基和 14- 磺基十四烷基;

[0099] 2- 羟基乙基、2- 和 3- 羟基丙基、3- 和 4- 羟基丁基和 8- 羟基 -4- 氧杂辛基;

[0100] 2- 氰基乙基、3- 氰基丙基、3- 和 4- 氰基丁基;

[0101] 2- 氯乙基、2- 和 3- 氯丙基、2-、3- 和 4- 氯丁基、2- 溴乙基、2- 和 3- 溴丙基和

[0102] 2-、3- 和 4- 溴丁基;

[0103] 2- 硝基乙基、2- 和 3- 硝基丙基和 2-、3- 和 4- 硝基丁基;

- [0104] 甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基和己氧基；
- [0105] 甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基和己硫基；
- [0106] 乙炔基,1- 和 2- 丙炔基,1-、2- 和 3- 丁炔基,1-、2-、3- 和 4- 戊炔基,1-、2-、3-、4- 和 5- 己炔基,1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8- 和 9- 癸炔基,1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10- 和 11- 十二碳炔基和 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-、11-、12-、13-、14-、15-、16- 和 17- 十八碳炔基；乙烯基,1- 和 2- 丙烯基,1-、2- 和 3- 丁烯基,1-、2-、3- 和 4- 戊烯基,1-、2-、3-、4- 和 5- 己烯基,1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8- 和 9- 癸烯基,1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10- 和 11- 十二碳烯基以及 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-、11-、12-、13-、14-、15-、16- 和 17- 十八碳烯基；甲基氨基、乙基氨基、丙基氨基、丁基氨基、戊基氨基、己基氨基、二环戊基氨基、二环己基氨基、二环庚基氨基、二苯基氨基和二苳基氨基；甲酰氨基、乙酰氨基、丙酰氨基和苯甲酰氨基；
- [0107] 氨基甲酰基、甲基氨基羰基、乙基氨基羰基、丙基氨基羰基、丁基氨基羰基、戊基氨基羰基、己基氨基羰基、庚基氨基羰基、辛基氨基羰基、壬基氨基羰基、癸基氨基羰基和苯基氨基羰基；
- [0108] 氨基磺酰基、N- 十二烷基氨基磺酰基、N, N- 二苯基氨基磺酰基和 N, N- 二(4- 氯苯基) 氨基磺酰基；
- [0109] 甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、己氧基羰基、十二烷氧基羰基、十八烷氧基羰基、苯氧基羰基、(4- 叔丁基苯氧基) 羰基和(4- 氯代苯氧基) 羰基；
- [0110] 甲氧基磺酰基、乙氧基磺酰基、丙氧基磺酰基、丁氧基磺酰基、己氧基磺酰基、十二烷氧基磺酰基、十八烷氧基磺酰基、苯氧基磺酰基、1- 和 2- 萘氧基磺酰基、(4- 叔丁基苯氧基) 磺酰基和(4- 氯代苯氧基) 磺酰基；
- [0111] 二苯基膦基、二(邻甲苯基) 膦基和二苯基氧膦基；
- [0112] 苯基偶氮基、2- 萘基偶氮基、2- 吡啶偶氮基和 2- 嘧啶偶氮基；
- [0113] 环丙基,环丁基,环戊基,2- 和 3- 甲基环戊基,2- 和 3- 乙基环戊基,环己基,2-、3- 和 4- 甲基环己基,2-、3- 和 4- 乙基环己基,3- 和 4- 丙基环己基,3- 和 4- 异丙基环己基,3- 和 4- 丁基环己基,3- 和 4- 仲丁基环己基,3- 和 4- 叔丁基环己基,环庚基,2-、3- 和 4- 甲基环庚基,2-、3- 和 4- 乙基环庚基,3- 和 4- 丙基环庚基,3- 和 4- 异丙基环庚基,3- 和 4- 丁基环庚基,3- 和 4- 仲丁基环庚基,3- 和 4- 叔丁基环庚基,环辛基,2-、3-、4- 和 5- 甲基环辛基,2-、3-、4- 和 5- 乙基环辛基和 3-、4- 和 5- 丙基环辛基；3- 和 4- 羟基环己基,3- 和 4- 硝基环己基和 3- 和 4- 氯代环己基；
- [0114] 1-、2- 和 3- 环戊烯基,1-、2-、3- 和 4- 环己烯基,1-、2- 和 3- 环庚烯基和 1-、2-、3- 和 4- 环辛烯基；
- [0115] 2- 二噁烷基,1- 吗啉基,1- 硫代吗啉基,2- 和 3- 四氢呋喃基,1-、2- 和 3- 吡咯烷基,1- 哌嗪基,1- 二酮哌嗪基和 1-、2-、3- 和 4- 哌啶基；苯基,2- 萘基,2- 和 3- 吡咯基,2-、3- 和 4- 吡啶基,2-、4- 和 5- 嘧啶基,3-、4- 和 5- 吡唑基,2-、4- 和 5- 咪唑基,2-、4- 和 5- 噻唑基,3-(1,2,4- 三嗪基)、2-(1,3,5- 三嗪基),6- 喹哪啶基,3-、5-、6- 和 8- 喹啉基,2- 苯并噁唑基,2- 苯并噻唑基,5- 苯并噻二唑基,2- 和 5- 苯并咪唑基和 1- 和 5- 异喹啉基；
- [0116] 1-、2-、3-、4-、5-、6- 和 7- 吲哚基,1-、2-、3-、4-、5-、6- 和 7- 异吲哚基,5-(4- 甲

基异吡啶基), 5-(4- 苯基异吡啶基)、1-、2-、4-、6-、7- 和 8-(1,2,3,4- 四氢异喹啉基), 3-(5- 苯基)-(1,2,3,4- 四氢异喹啉基), 5-(3- 十二烷基-(1,2,3,4- 四氢异喹啉基), 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7- 和 8-(1,2,3,4- 四氢喹啉基) 和 2-、3-、4-、5-、6-、7- 和 8- 苯并二氢吡喃基, 2-、4- 和 7- 喹啉基、2-(4- 苯基喹啉基) 和 2-(5- 乙基喹啉基);

[0117] 2-、3- 和 4- 甲基苯基, 2,4-、3,5- 和 2,6- 二甲基苯基, 2,4,6- 三甲基苯基, 2-、3- 和 4- 乙基苯基, 2,4-、3,5- 和 2,6- 二乙基苯基, 2,4,6- 三乙基苯基, 2-、3- 和 4- 丙基苯基, 2,4-、3,5- 和 2,6- 二丙基苯基, 2,4,6- 三丙基苯基, 2-、3- 和 4- 异丙基苯基, 2,4-、3,5- 和 2,6- 二异丙基苯基, 2,4,6- 三异丙基苯基, 2-、3- 和 4- 丁基苯基, 2,4-、3,5- 和 2,6- 二丁基苯基, 2,4,6- 三丁基苯基, 2-、3- 和 4- 异丁基苯基, 2,4-、3,5- 和 2,6- 二异丁基苯基, 2,4,6- 三异丁基苯基, 2-、3- 和 4- 仲丁基苯基, 2,4-、3,5- 和 2,6- 二仲丁基苯基和 2,4,6- 三仲丁基苯基, 2-、3- 和 4- 甲氧基苯基, 2,4-、3,5- 和 2,6- 二甲氧基苯基, 2,4,6- 三甲氧基苯基, 2-、3- 和 4- 乙氧基苯基, 2,4-、3,5- 和 2,6- 二乙氧基苯基, 2,4,6- 三乙氧基苯基, 2-、3- 和 4- 丙氧基苯基, 2,4-、3,5- 和 2,6- 二丙氧基苯基, 2-、3- 和 4- 异丙氧基苯基, 2,4- 和 2,6- 二异丙氧基苯基和 2-、3- 和 4- 丁氧基苯基; 2-、3- 和 4- 氯苯基以及 2,4-、3,5- 和 2,6- 二氯苯基; 2-、3- 和 4- 羟基苯基和 2,4-、3,5- 和 2,6- 二羟基苯基; 2-、3- 和 4- 氰基苯基; 3- 和 4- 羧基苯基; 3- 和 4- 甲酰氨基苯基, 3- 和 4-N- 甲基甲酰氨基苯基和 3- 和 4-N- 乙基甲酰氨基苯基; 3- 和 4- 乙酰基氨基苯基, 3- 和 4- 丙酰基氨基苯基以及 3- 和 4- 丁酰基氨基苯基; 3- 和 4-N- 苯基氨基苯基, 3- 和 4-N-(邻甲苯基) 氨基苯基, 3- 和 4-N-(间甲苯基) 氨基苯基和 3- 和 4-N-(对甲苯基) 氨基苯基; 3- 和 4-(2- 吡啶基) 氨基苯基, 3- 和 4-(3- 吡啶基) 氨基苯基, 3- 和 4-(4- 吡啶基) 氨基苯基, 3- 和 4-(2- 嘧啶基) 氨基苯基和 4-(4- 嘧啶基) 氨基苯基;

[0118] 4- 苯基偶氮基苯基, 4-(1- 萘基偶氮基) 苯基, 4-(2- 萘基偶氮基) 苯基, 4-(4- 萘基偶氮基) 苯基, 4-(2- 吡啶基偶氮基) 苯基, 4-(3- 吡啶基偶氮基) 苯基, 4-(4- 吡啶基偶氮基) 苯基, 4-(2- 嘧啶基偶氮基) 苯基, 4-(4- 嘧啶基偶氮基) 苯基和 4-(5- 嘧啶基偶氮基) 苯基;

[0119] 苯氧基, 苯硫基, 2- 萘氧基, 2- 萘硫基, 2-、3- 和 4- 吡啶氧基, 2-、3- 和 4- 吡啶硫基, 2-、4- 和 5- 嘧啶氧基和 2-、4- 和 5- 嘧啶硫基。

[0120] 优选氟化的 R^a 和 R^b 基团如下:

[0121] 2,2,2- 三氟乙基、2,2,3,3,3- 五氟丙基、2,2- 二氟乙基、2,2,3,3,4,4,4- 七氟丁基、1H,1H- 全氟戊基、1H,1H- 全氟己基、1H,1H- 全氟庚基、1H,1H- 十五氟辛基、1H,1H- 全氟壬基、1H,1H- 全氟癸基、3- 溴 -3,3- 二氟丙基、3,3,4,4,4- 五氟丁基、1H,1H,2H,2H- 全氟戊基、1H,1H,2H,2H- 全氟己基、1H,1H,2H,2H- 全氟庚基、1H,1H,2H,2H- 全氟辛基、1H,1H,2H,2H- 全氟壬基、1H,1H,2H,2H- 全氟癸基、3-(全氟辛基) 丙基、4,4- 二氟丁基、4,4,4- 三氟丁基、5,5,6,6,6- 五氟己基、2,2- 二氟丙基、2,2,2- 三氟 -1- 苯基乙基氨基、1- 苄基 -2,2,2- 三氟乙基、2- 溴 -2,2- 二氟乙基、2,2,2- 三氟 -1- 吡啶 -2- 基乙基、2,2,2- 三氟 -1-(4- 甲氧基苯基) 乙基氨基、2,2,2- 三氟 -1- 苯基乙基、2,2- 二氟 -1- 苯基乙基、1-(4- 溴苯基) -2,2,2- 三氟乙基、3- 溴 -3,3- 二氟丙基、3,3,3- 三氟丙基胺、3,3,3- 三氟正丙基、3-(全氟辛基) 丙基、五氟苯基、2,3,5,6- 四氟苯基、4- 氰基 -(2,3,5,6)- 四氟苯基、4- 羧基 -2,3,5,6- 四氟苯基、2,4- 二氟苯基、2,4,5- 三氟苯基、2,4,6- 三氟苯基、2,

5-二氟苯基、2-氟-5-硝基苯基、2-氟-5-三氟甲基苯基、2-氟-5-甲基苯基、2,6-二氟苯基、4-甲酰胺基-2,3,5,6-四氟苯基、2-溴-4,6-二氟苯基、4-溴-2-氟苯基、2,3-二氟苯基、4-氯-2-氟苯基、2,3,4-三氟苯基、2-氟-4-碘苯基、4-溴-2,3,5,6-四氟苯基、2,3,6-三氟苯基、2-溴-3,4,6-三氟苯基、2-溴-4,5,6-三氟苯基、4-溴-2,6-二氟苯基、2,3,4,5-四氟苯基、2,4-二氟-6-硝基苯基、2-氟-4-硝基苯基、2-氯-6-氟苯基、2-氟-4-甲基苯基、3-氯-2,4-二氟苯基、2,4-二溴-6-氟苯基、3,5-二氯-2,4-二氟苯基、4-氰基-2-氟苯基、2-氯-4-氟苯基、2-氟-3-三氟甲基苯基、2-三氟甲基-6-氟苯基、2,3,4,6-四氟苯基、3-氯-2-氟苯基、5-氯-2-氟苯基、2-溴-4-氯-6-氟苯基、2,3-二氰基-4,5,6-三氟苯基、2,4,5-三氟-3-羧基苯基、2,3,4-三氟-6-羧基苯基、2,3,5-三氟苯基、4-三氟甲基-2,3,5,6-四氟苯基、2-氟-5-羧基苯基、2-氯-4,6-二氟苯基、6-溴-3-氯-2,4-二氟苯基、2,3,4-三氟-6-硝基苯基、2,5-二氟-4-氰基苯基、2,5-二氟-4-三氟甲基苯基、2,3-二氟-6-硝基苯基、4-三氟甲基-2,3-二氟苯基、2-溴-4,6-二氟苯基、4-溴-2-氟苯基、2-硝基四氟苯基、2,2',3,3',4,5,5',6,6'-九氟联苯基、2-硝基-3,5,6-三氟苯基、2-溴-6-氟苯基、4-氯-2-氟-6-碘苯基、2-氟-6-羧基苯基、2,4-二氟-3-三氟苯基、2-氟-4-三氟苯基、2-氟-4-羧基苯基、4-溴-2,5-二氟苯基、2,5-二溴-3,4,6-三氟苯基、2-氟-5-甲基磺酰基苯基、5-溴-2-氟苯基、2-氟-4-羟基甲基苯基、3-氟-4-溴甲基苯基、2-硝基-4-三氟甲基苯基、4-三氟甲基苯基、2-溴-4-三氟甲基苯基、2-溴-6-氯-4-(三氟甲基)苯基、2-氯-4-三氟甲基苯基、3-硝基-4-(三氟甲基)苯基、2,6-二氯-4-(三氟甲基)苯基、4-三氟苯基、2,6-二溴-4-(三氟甲基)苯基、4-三氟甲基-2,3,5,6-四氟苯基、3-氟-4-三氟甲基苯基、2,5-二氟-4-三氟甲基苯基、3,5-二氟-4-三氟甲基苯基、2,3-二氟-4-三氟甲基苯基、2,4-二(三氟甲基)苯基、3-氯-4-三氟甲基苯基、2-溴-4,5-二(三氟甲基)苯基、5-氯-2-硝基-4-(三氟甲基)苯基、2,4,6-三(三氟甲基)苯基、3,4-二(三氟甲基)苯基、2-氟-3-三氟甲基苯基、2-碘-4-三氟甲基苯基、2-硝基-4,5-二(三氟甲基)苯基、2-甲基-4-(三氟甲基)苯基、3,5-二氯-4-(三氟甲基)苯基、2,3,6-三氯-4-(三氟甲基)苯基、4-(三氟甲基)苄基、2-氟-4-(三氟甲基)苄基、3-氟-4-(三氟甲基)苄基、3-氯-4-(三氟甲基)苄基、4-氟苄基、3-(三氟甲基)苄基、2-氯-6-氟苄基、2,6-二氯苄基、3-氟苄基、2-氟苄基、(2-三氟甲基)苄基、4-氟苄基、3-氟苄基、4-三氟甲基苄基、2,3-二氟苄基、3,4-二氟苄基、2,4-二氟苄基、2,5-二氟苄基、3,5-二氟苄基、2,6-二氟苄基、4-(4-氟苯基)苄基、3,5-二(三氟甲基)苄基、五氟苄基、2,4-二(三氟甲基)苄基、2-硝基-4-(三氟甲基)苄基、(2-氟-3-三氟甲基)苄基、(2-氟-5-三氟甲基)苄基、(3-氟-5-三氟甲基)苄基、(4-氟-2-三氟甲基)苄基、(4-氟-3-三氟甲基)苄基、(2-氟-6-三氟甲基)苄基、(2,3,6-三氟)苄基、(2,4,5-三氟)苄基、(2,4,6-三氟)苄基、(2,3,4-三氟)苄基、(3,4,5-三氟)苄基、(2,3,5-三氟)苄基、(2-氯-5-氟)苄基、(3-氟-4-三氟甲基)苄基、(2-氯-5-三氟甲基)苄基、(2-氟-3-氯-5-三氟甲基)苄基、(2-氟-3-氯)苄基、(4-氟-3-氯)苄基、(2-氟-4-氯)苄基、(2,3-二氟-4-甲基)苄基、2,6-二氟-3-氯苄基、(2,6-二氟-3-甲基)苄基、(2-三氟甲基-5-氯)苄基、(6-氯-2-氟-5-甲基)苄基、(2,4-二氯-5-氟)苄基、5-氯-2-氟苄基、(2,5-二氟-6-氯)苄基、(2,3,4,5-四氟)

苯乙基、(2-氟-4-三氟甲基)苯乙基、2,3-(二氟-4-三氟甲基)苯乙基、(2,5-二(三氟甲基))苯乙基、2-氟-3,5-二溴苯乙基、(3-氟-4-硝基)苯乙基、(2-溴-4-三氟甲基)苯乙基、2-(溴-5-氟)苯乙基、(2,6-二氟-4-溴)苯乙基、(2,6-二氟-4-氯)苯乙基、(3-氯-5-氟)苯乙基、(2-溴-5-三氟甲基)苯乙基等。

[0122] 在非常优选的实施方案中, R^a 和 R^b 基团各自独立地为 1H, 1H-全氟 $-C_2-C_{30}$ 烷基或 1H, 1H, 2H, 2H-全氟 $-C_3-C_{30}$ 烷基, 优选 1H, 1H-全氟 $-C_2-C_{20}$ 烷基或 1H, 1H, 2H, 2H-全氟 $-C_3-C_{20}$ 烷基, 尤其是 1H, 1H-全氟 $-C_2-C_{10}$ 烷基或 1H, 1H, 2H, 2H-全氟 $-C_3-C_{10}$ 烷基, 例如 2, 2, 2-三氟乙基、2, 2, 3, 3, 3-五氟丙基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-七氟丁基、1H, 1H-全氟戊基、1H, 1H-全氟己基、1H, 1H-全氟庚基、1H, 1H-十五氟辛基、1H, 1H-全氟壬基、1H, 1H-全氟癸基、3, 3, 3-二氟丙基、3, 3, 4, 4, 4-五氟丁基、1H, 1H, 2H, 2H-全氟戊基、1H, 1H, 2H, 2H-全氟己基、1H, 1H, 2H, 2H-全氟庚基、1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基、1H, 1H, 2H, 2H-全氟壬基。

[0123] 在另一优选实施方案中, R^a 和 R^b 基团各选自通式 (II) 的基团:

[0124] $\#-(A)_p-C(R^f)_x$ (II),

[0125] 其中 # 代表与酰亚胺氮原子的连接位置,

[0126] p 为 0 或 1,

[0127] x 为 2 或 3,

[0128] A 如果存在的话为可插入一个或多个选自 $-O-$ 和 $-S-$ 的非相邻基团的 C_1-C_{10} 亚烷基,

[0129] 其中在 x 为 2 的情况下, 带有 R^f 基团的碳原子额外带有氢原子,

[0130] R^f 基团各自独立地选自可插入一个或多个非相邻氧原子的 C_1-C_{30} 烷基, 例如 C_4-C_{30} 烷基, 其中至少一个 R^f 基团也可作为 C_4-C_{30} 烷氧基或 C_4-C_{30} 烷硫基。

[0131] 式 (II) 的优选基团例如为 2-乙基己-1-基。

[0132] R^a 和 R^b 基团更优选选自式 (II. 1) 的基团 (所谓的燕尾基团)。在式 (II. 1) 基团中, R^f 基团选自 C_1-C_{30} 烷基, 优选 C_1-C_{12} 烷基, 更优选 C_1-C_8 烷基, 例如 C_4-C_8 烷基, 优选 C_5-C_7 烷基。因此 R^a 和 R^b 基团优选均为下式基团:

[0133]



[0134] 其中 # 代表与酰亚胺氮原子的连接位置, 和

[0135] R^f 基团独立地选自 C_1-C_{30} 烷基, 优选 C_1-C_{12} 烷基, 更优选 C_1-C_8 烷基。在一个实施方案中, R^f 基团各自独立地选自 C_1-C_8 烷基, 例如 C_4-C_8 烷基, 优选 C_5-C_7 烷基。因此 R^f 基团尤其为没有插入氧原子的线性烷基。在一个实施方案中, R^f 各自具有相同含义。在另一实施方案中, R^f 各自具有不同含义。

[0136] 优选的式 (II. 1) 基团例如为 1-乙基丙基、1-甲基丙基、1-丙基丁基、1-乙基丁基、1-甲基丁基、1-丁基戊基、1-丙基戊基、1-乙基戊基、1-甲基戊基、1-戊基己基、1-丁基己基、1-丙基己基、1-乙基己基、1-甲基己基、1-己基庚基、1-戊基庚基、1-丁基庚基、1-丙基庚基、1-乙基庚基、1-甲基庚基、1-庚基辛基、1-己基辛基、1-戊基辛基、1-丁基辛基、1-丙基辛基、1-乙基辛基、1-甲基辛基、1-辛基壬基、1-庚基壬基、1-己基壬基、1-戊基壬基、1-丁基壬基、1-丙基壬基、1-乙基壬基、1-甲基壬基、1-壬基癸基、1-辛基癸基、1-庚

基癸基、1-己基癸基、1-戊基癸基、1-丁基癸基、1-丙基癸基、1-乙基癸基、1-甲基癸基、
1-癸基十一烷基、1-壬基十一烷基、1-辛基十一烷基、1-庚基十一烷基、1-己基十一烷基、
1-戊基十一烷基、1-丁基十一烷基、1-丙基十一烷基、1-乙基十一烷基、1-甲基十一烷基、
1-十一烷基十二烷基、1-癸基十二烷基、1-壬基十二烷基、1-辛基十二烷基、1-庚基十二烷
基、1-己基十二烷基、1-戊基十二烷基、1-丁基十二烷基、1-丙基十二烷基、1-乙基十二烷
基、1-甲基十二烷基、1-十二烷基十三烷基、1-十一烷基十三烷基、1-癸基十三烷基、1-壬
基十三烷基、1-辛基十三烷基、1-庚基十三烷基、1-己基十三烷基、1-戊基十三烷基、1-丁
基十三烷基、1-丙基十三烷基、1-乙基十三烷基、1-甲基十三烷基、1-十三烷基十四烷基、
1-十一烷基十四烷基、1-癸基十四烷基、1-壬基十四烷基、1-辛基十四烷基、1-庚基十四
烷基、1-己基十四烷基、1-戊基十四烷基、1-丁基十四烷基、1-丙基十四烷基、1-乙基十四
烷基、1-甲基十四烷基、1-十五烷基十六烷基、1-十四烷基十六烷基、1-十三烷基十六烷
基、1-十二烷基十六烷基、1-十一烷基十六烷基、1-癸基十六烷基、1-壬基十六烷基、1-辛
基十六烷基、1-庚基十六烷基、1-己基十六烷基、1-戊基十六烷基、1-丁基十六烷基、1-丙
基十六烷基、1-乙基十六烷基、1-甲基十六烷基、1-十六烷基十八烷基、1-十五烷基十八烷
基、1-十四烷基十八烷基、1-十三烷基十八烷基、1-十二烷基十八烷基、1-十一烷基十八烷
基、1-癸基十八烷基、1-壬基十八烷基、1-辛基十八烷基、1-庚基十八烷基、1-己基十八烷
基、1-戊基十八烷基、1-丁基十八烷基、1-丙基十八烷基、1-乙基十八烷基、1-甲基十八烷
基、1-十九烷基二十烷基、1-十八烷基二十烷基、1-十七烷基二十烷基、1-十六烷基二十烷
基、1-十五烷基二十烷基、1-十四烷基二十烷基、1-十三烷基二十烷基、1-十二烷基二十
烷基、1-十一烷基二十烷基、1-癸基二十烷基、1-壬基二十烷基、1-辛基二十烷基、1-庚基
二十烷基、1-己基二十烷基、1-戊基二十烷基、1-丁基二十烷基、1-丙基二十烷基、1-乙
基二十烷基、1-甲基二十烷基、1-二十烷基二十二烷基、1-十九烷基二十二烷基、1-十八
烷基二十二烷基、1-十七烷基二十二烷基、1-十六烷基二十二烷基、1-十五烷基二十二
烷基、1-十四烷基二十二烷基、1-十三烷基二十二烷基、1-十一烷基二十二烷基、1-癸基
二十二烷基、1-壬基二十二烷基、1-辛基二十二烷基、1-庚基二十二烷基、1-己基二十二烷
基、1-戊基二十二烷基、1-丁基二十二烷基、1-丙基二十二烷基、1-乙基二十二烷基、1-甲
基二十二烷基、1-二十三烷基二十四烷基、1-二十二烷基二十四烷基、1-十九烷基二十四
烷基、1-十八烷基二十四烷基、1-十七烷基二十四烷基、1-十六烷基二十四烷基、1-十五
烷基二十四烷基、1-十四烷基二十四烷基、1-十三烷基二十四烷基、1-十二烷基二十四烷
基、1-十一烷基二十四烷基、1-癸基二十四烷基、1-壬基二十四烷基、1-辛基二十四烷基、
1-庚基二十四烷基、1-己基二十四烷基、1-戊基二十四烷基、1-丁基二十四烷基、1-丙基二十四烷基、1-乙基二十四烷基、1-甲基二十四烷基、1-二十七
烷基二十八烷基、1-二十六烷基二十八烷基、1-二十五烷基二十八烷基、1-二十四烷基二
十八烷基、1-二十三烷基二十八烷基、1-二十二烷基二十八烷基、1-十九烷基二十八烷
基、1-十八烷基二十八烷基、1-十七烷基二十八烷基、1-十六烷基二十八烷基、1-十六烷
基二十八烷基、1-十五烷基二十八烷基、1-十四烷基二十八烷基、1-十三烷基二十八烷基、
1-十二烷基二十八烷基、1-十一烷基二十八烷基、1-癸基二十八烷基、1-壬基二十八烷基、
1-辛基二十八烷基、1-庚基二十八烷基、1-己基二十八烷基、1-戊基二十八烷基、1-丁基
二十八烷基、1-丙基二十八烷基、1-乙基二十八烷基、1-甲基二十八烷基。

[0137] 更优选的基团例如为 1-甲基乙基、1-甲基丙基、1-甲基丁基、1-甲基戊基、1-甲基己基、1-甲基庚基、1-甲基辛基、1-乙基丙基、1-乙基丁基、1-乙基戊基、1-乙基己基、1-乙基庚基、1-乙基辛基、1-丙基丁基、1-丙基戊基、1-丙基己基、1-丙基庚基、1-丙基辛基、1-丁基戊基、1-丁基己基、1-丁基庚基、1-丁基辛基、1-戊基己基、1-戊基庚基、1-戊基辛基、1-己基庚基、1-己基辛基、1-庚基辛基。

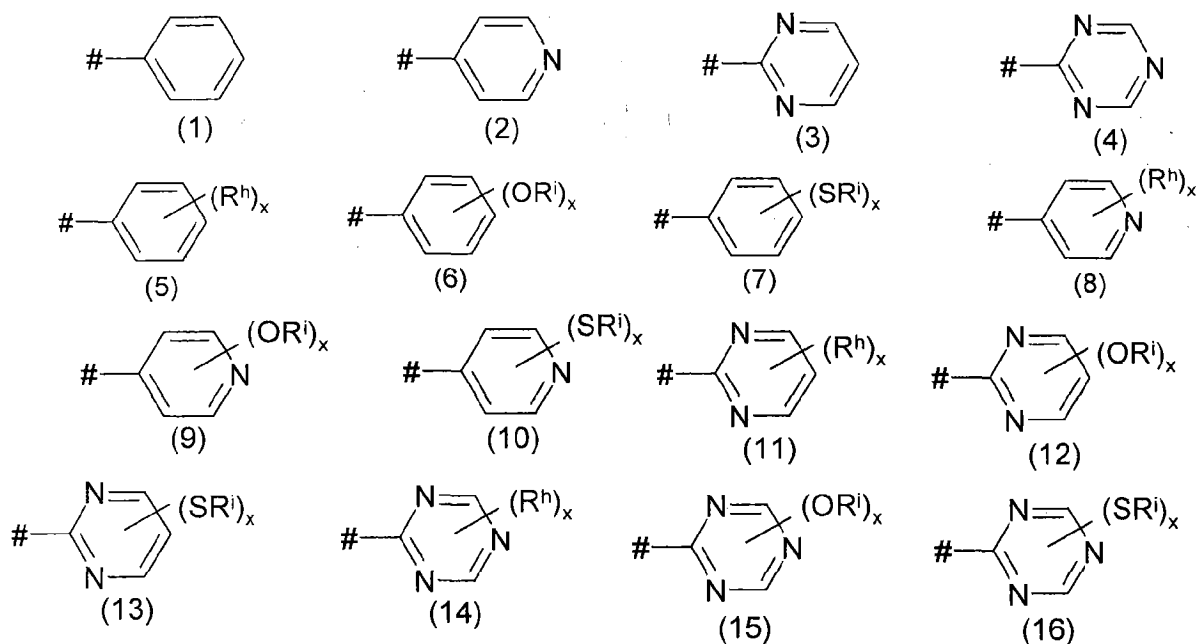
[0138] 其中 R^f 各自具有相同含义的式 (II. 1) 基团的非常优选实例为 1-丁基戊-1-基、1-戊基己-1-基和 1-己基庚-1-基。其中 R^f 各自具有不同含义的式 (II. 1) 基团的优选实例为 2-乙基己基、1-甲基丁基、1-甲基庚基或 1-甲基己基。

[0139] 在另一优选实施方案中, R^a 选自式 (III. A) 的基团: $-(C_nH_{2n})-R^{a1}$ 且 R^b 选自式 (III. B) 的基团: $-(C_nH_{2n})-R^{b1}$, 其中 R^{a1} 和 R^{b1} 各自独立地选自未取代或取代的环烷基、双环烷基、环烯基、杂环烷基、芳基和杂芳基, 且 n 为 1-4 的整数。

[0140] 因此 R^a 优选选自 $-CH_2-R^{a1}$ 、 $-CH_2CH_2-R^{a1}$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-R^{a1}$ 和 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-R^{a1}$ 。 R^b 优选选自 $-CH_2-R^{b1}$ 、 $-CH_2CH_2-R^{b1}$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-R^{b1}$ 和 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-R^{b1}$ 。

[0141] 因此 R^{a1} 和 R^{b1} 优选选自通式 (1)-(16) 的基团:

[0142]



[0143] 其中 # 代表与 (C_nH_{2n}) 基团的连接位置,

[0144] R^h 基团在式 5、8、11 和 14 中各自独立地选自 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 氟代烷基、氟、氯、溴、 NE^1E^2 、硝基和氰基, 其中 E^1 和 E^2 各自独立地为氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基,

[0145] R^i 基团在式 6、7、9、10、12、13、15 和 16 中各自独立地选自 C_1 - C_3 烷基,

[0146] x 在式 5、6 和 7 中为 1、2、3、4 或 5,

[0147] 在式 8、9 和 10 中为 1、2、3 或 4,

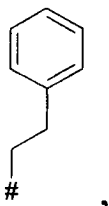
[0148] 在式 11、12 和 13 中为 1、2 或 3,

[0149] 在式 14、15 和 16 中为 1 或 2。

[0150] 优选 n 在式 $(C_nH_{2n})-R^{a1}$ 和 $(C_nH_{2n})-R^{b1}$ 中为 1 或 2。

[0151] 优选 R^a 和 R^b 均为如下基团:

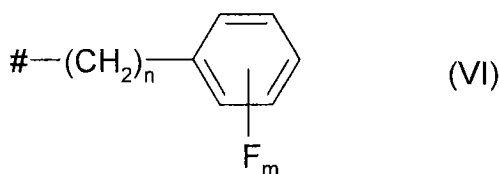
[0152]



[0153] 其中 # 代表与酰亚胺氮原子的连接位置。

[0154] 在另一优选实施方案中, R^a 和 R^b 选自 1,1-二氢全氟 $-C_2-C_9$ 烷基, 尤其是 1,1-二氢全氟 $-C_2-C_6$ 烷基。[0155] 因此 R^a 和 R^b 选自通式 (IV) 的基团: $\#-CH_2-$ (全氟 $-C_1-C_9$ 烷基) (IV), 其中 # 代表与酰亚胺氮原子的连接位置, 尤其选自 $\#-CH_2-$ (全氟 $-C_1-C_5$ 烷基)。[0156] 式 (IV) 中优选的全氟 $-C_1-C_5$ 烷基为三氟甲基、五氟乙基、正七氟丙基 ($n-C_3F_7$)、七氟异丙基 ($CF(CF_3)_2$)、正九氟丁基 ($n-C_4F_9$)、正十一氟戊基 ($n-C_5F_{11}$) 以及 $C(CF_3)_3$ 、 $CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $CF(CF_3)(C_2F_5)$ 。式 (IV) 中优选的全氟 $-C_6-C_9$ 烷基包括 $n-C_6F_{13}$ 、 $n-C_7F_{15}$ 、 $n-C_8F_{17}$ 或 $n-C_9F_{19}$ 。[0157] 根据优选实施方案, R^a 和 R^b 相同。优选 R^a 和 R^b 均为 $-CH_2-(n-C_3F_7)$ 或 $CH_2-(n-C_4F_9)$ 。[0158] 在另一优选实施方案中, R^a 和 R^b 选自 1,1,2,2-四氢全氟 $-C_3-C_{10}$ 烷基。[0159] 因此 R^a 和 R^b 选自通式 (V) 的基团: $\#-CH_2-CH_2-$ (全氟 $-C_1-C_8$ 烷基) (V), 其中 # 代表与酰亚胺氮原子的连接位置。[0160] 式 (V) 中优选的全氟 $-C_1-C_8$ 烷基为三氟甲基、五氟乙基、正七氟丙基 ($n-C_3F_7$)、七氟异丙基 ($CF(CF_3)_2$)、正九氟丁基 ($n-C_4F_9$)、正十一氟戊基 ($n-C_5F_{11}$)、 $n-C_6F_{13}$ 、 $n-C_7F_{15}$ 、 $n-C_8F_{17}$ 、 $C(CF_3)_3$ 、 $CF_2CF(CF_3)_2$ 或 $CF(CF_3)(C_2F_5)$ 。根据优选实施方案, R^a 和 R^b 相同。[0161] 在另一优选实施方案中, R^a 和 R^b 各自选自通式 (VI) 的氟代苯基烷基:

[0162]

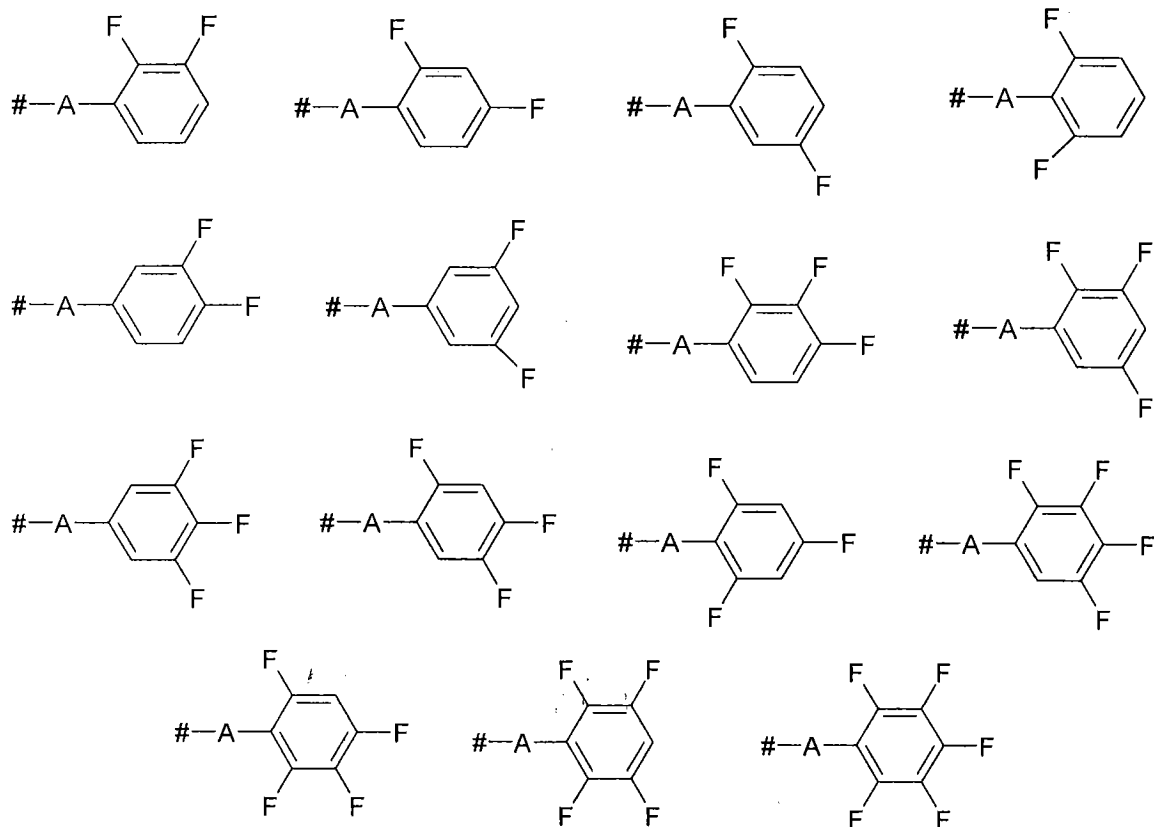


[0163] 其中 # 代表与酰亚胺氮原子的连接位置,

[0164] m 为 1-5, 且[0165] n 为 1-10, 优选 2-5。[0166] 在通式 (VI) 的基团中, m 优选 5。[0167] 在通式 (VI) 的化合物中, n 优选 2。

[0168] 通式 (VI) 的氟代苯基烷基优选选自如下基团:

[0169]

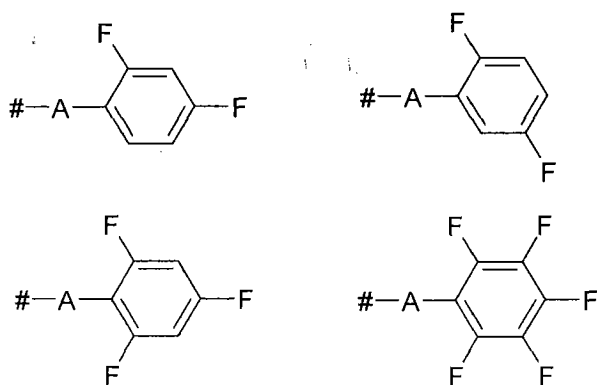


[0170] 其中 # 代表与酰亚胺氮原子的连接位置,且

[0171] A 为 CH_2 、 $(\text{CH}_2)_2$ 或 $(\text{CH}_2)_3$ 。

[0172] 氟代苯基烷基更优选选自如下通式的基团:

[0173]



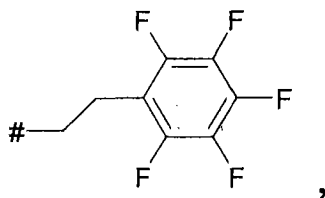
[0174] 其中 # 代表与酰亚胺氮原子的连接位置,且

[0175] A 为 CH_2 、 $(\text{CH}_2)_2$ 或 $(\text{CH}_2)_3$ 。

[0176] 在上式中, A 尤其为 $(\text{CH}_2)_2$ 。

[0177] 在优选的实施方案中, R^a 和 R^b 均为如下基团:

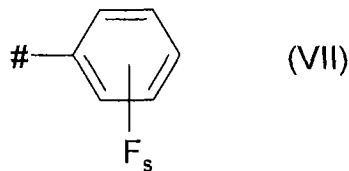
[0178]



[0179] 其中 # 代表与酰亚胺氮原子的连接位置。

[0180] 在另一优选实施方案中, R^a 和 R^b 选自通式 (VII) 的氟代苯基:

[0181]

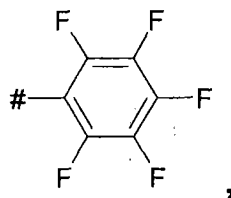


[0182] 其中 # 代表与酰亚胺氮原子的连接位置, 且

[0183] s 为 1-5。

[0184] 在优选的实施方案中, R^a 和 R^b 均为如下基团:

[0185]



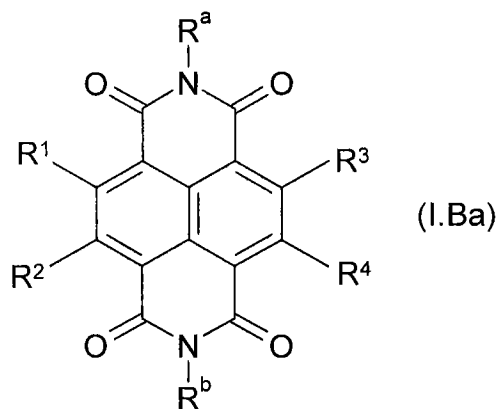
[0186] 其中 # 代表与酰亚胺氮原子的连接位置。

[0187] 本发明的另一目的涉及式 (I) 的新型三-和四氯化萘化合物, 2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐和 2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酰亚胺除外。具体实例包括式 I 的那些化合物, 其中 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 各自为 0; Y^1 为 NR^a ,

[0188] 其中 R^a 为 1H, 1H-全氟 $-C_2-C_{30}$ 烷基或 1H, 1H, 2H, 2H-全氟 $-C_3-C_{30}$ 烷基; Y^2 为 NR^b , 其中 R^b 为 1H, 1H-全氟 $-C_2-C_{30}$ 烷基或 1H, 1H, 2H, 2H-全氟 $-C_3-C_{30}$ 烷基; R^1 、 R^2 和 R^3 各自为 Cl 且 R^4 为氢, 或 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自为 Cl。

[0189] 本发明的另一目的为式 (I. Ba) 的二氯化萘四甲酸二酰亚胺化合物:

[0190]



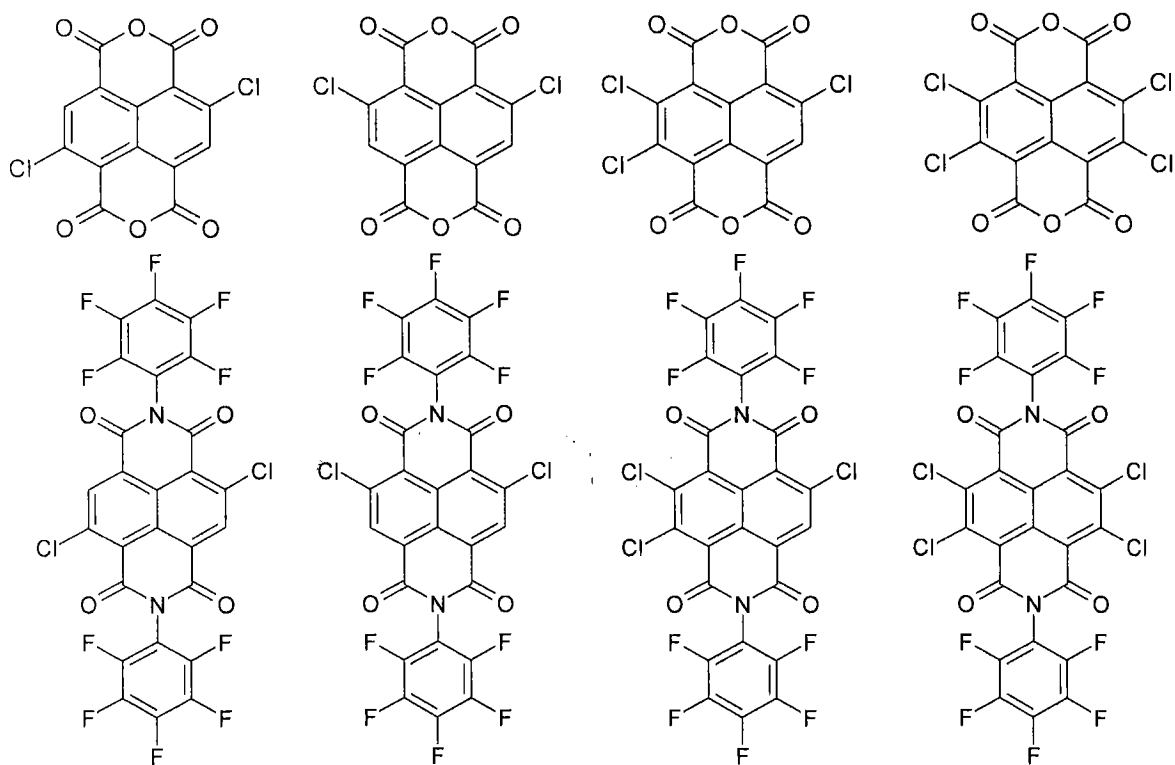
[0191] 其中 R^a 和 R^b 独立地为 1H, 1H-全氟 $-C_2-C_{30}$ 烷基或 1H, 1H, 2H, 2H-全氟 $-C_3-C_{30}$ 烷基; 和

[0192] R^1 和 R^4 各自为Cl且 R^2 和 R^3 各自为氢,或

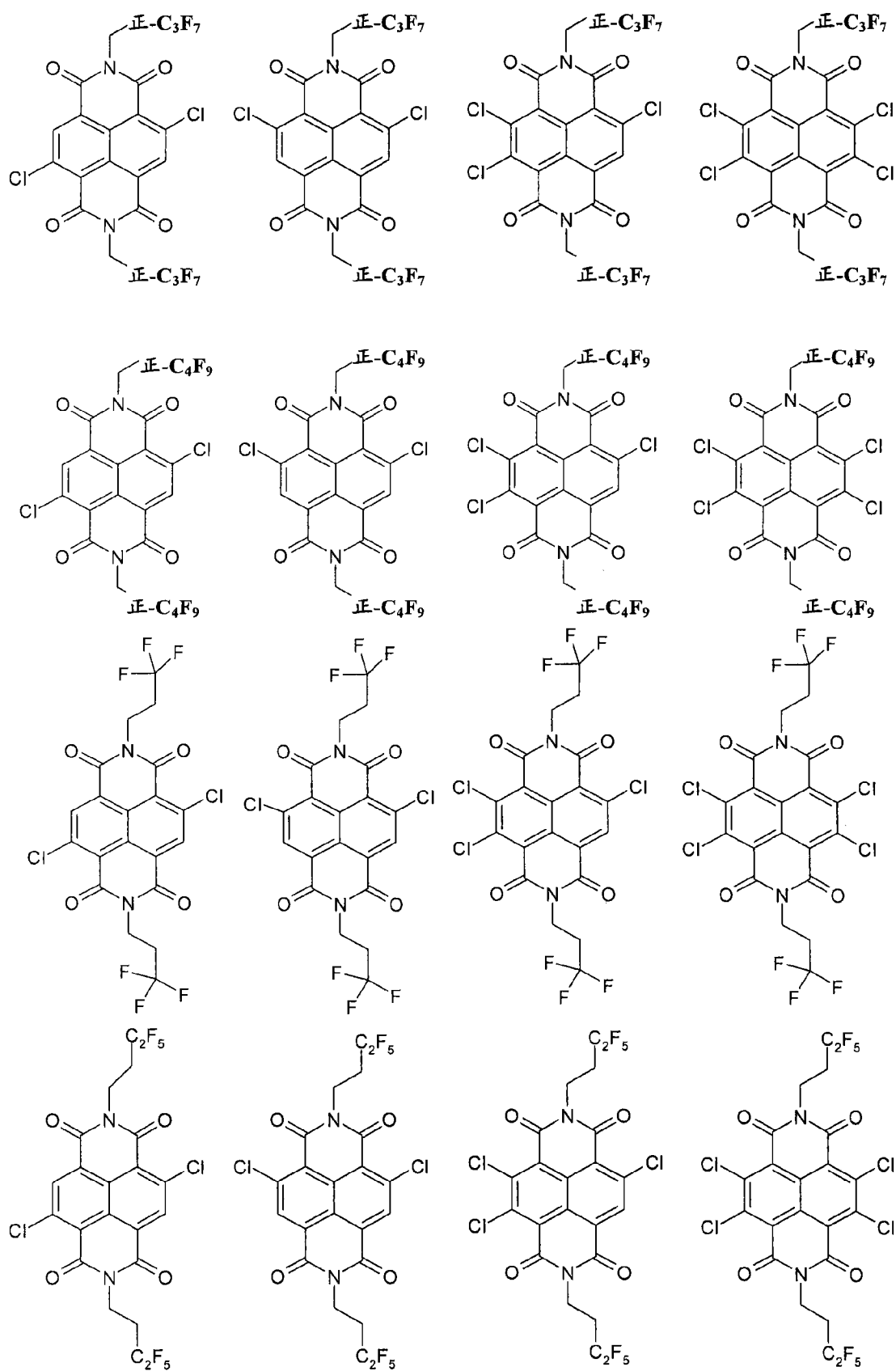
[0193] R^1 和 R^3 各自为Cl且 R^2 和 R^4 各自为氢。

[0194] 式(I)合适化合物的具体实例如下所示:

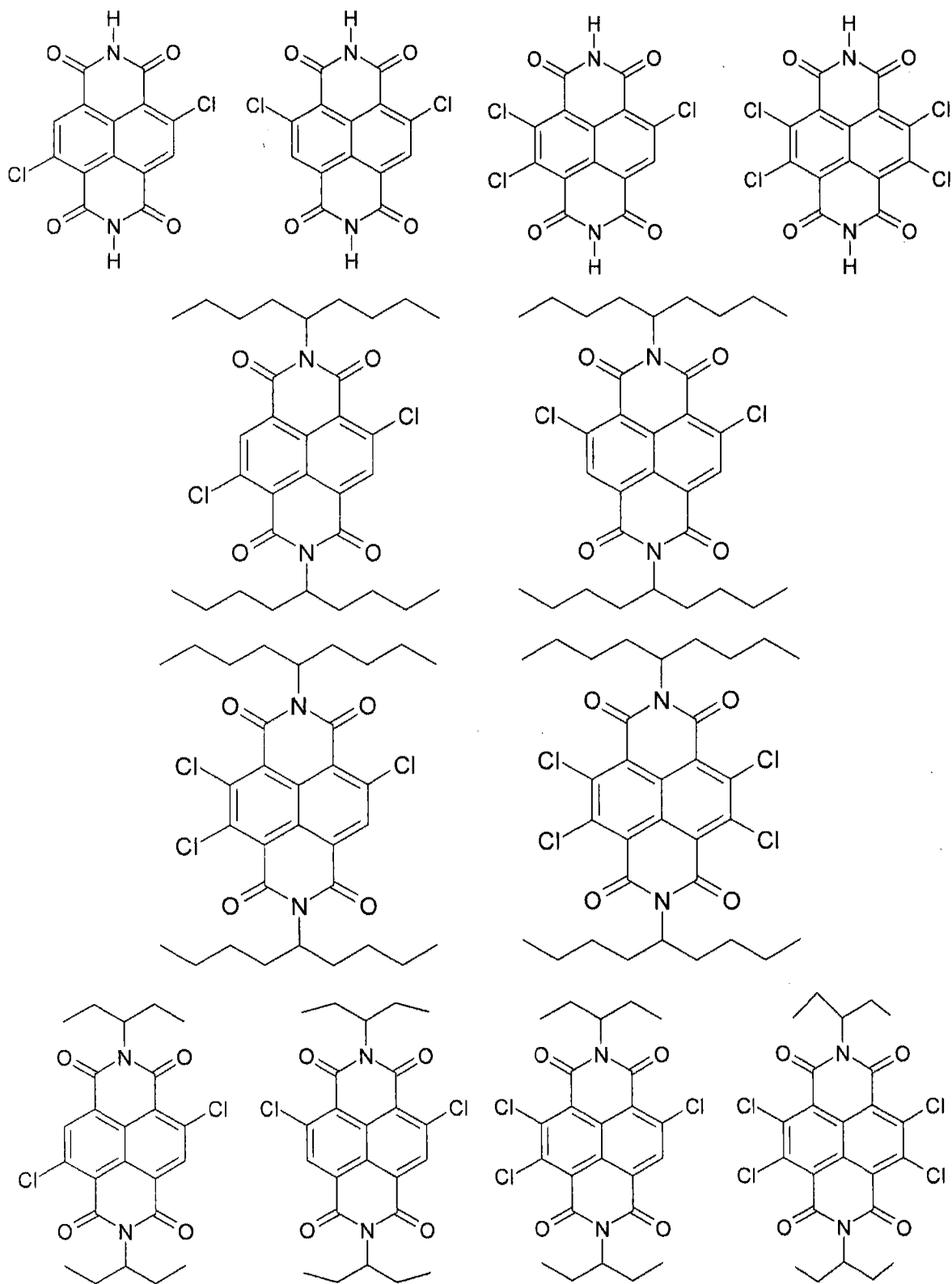
[0195]



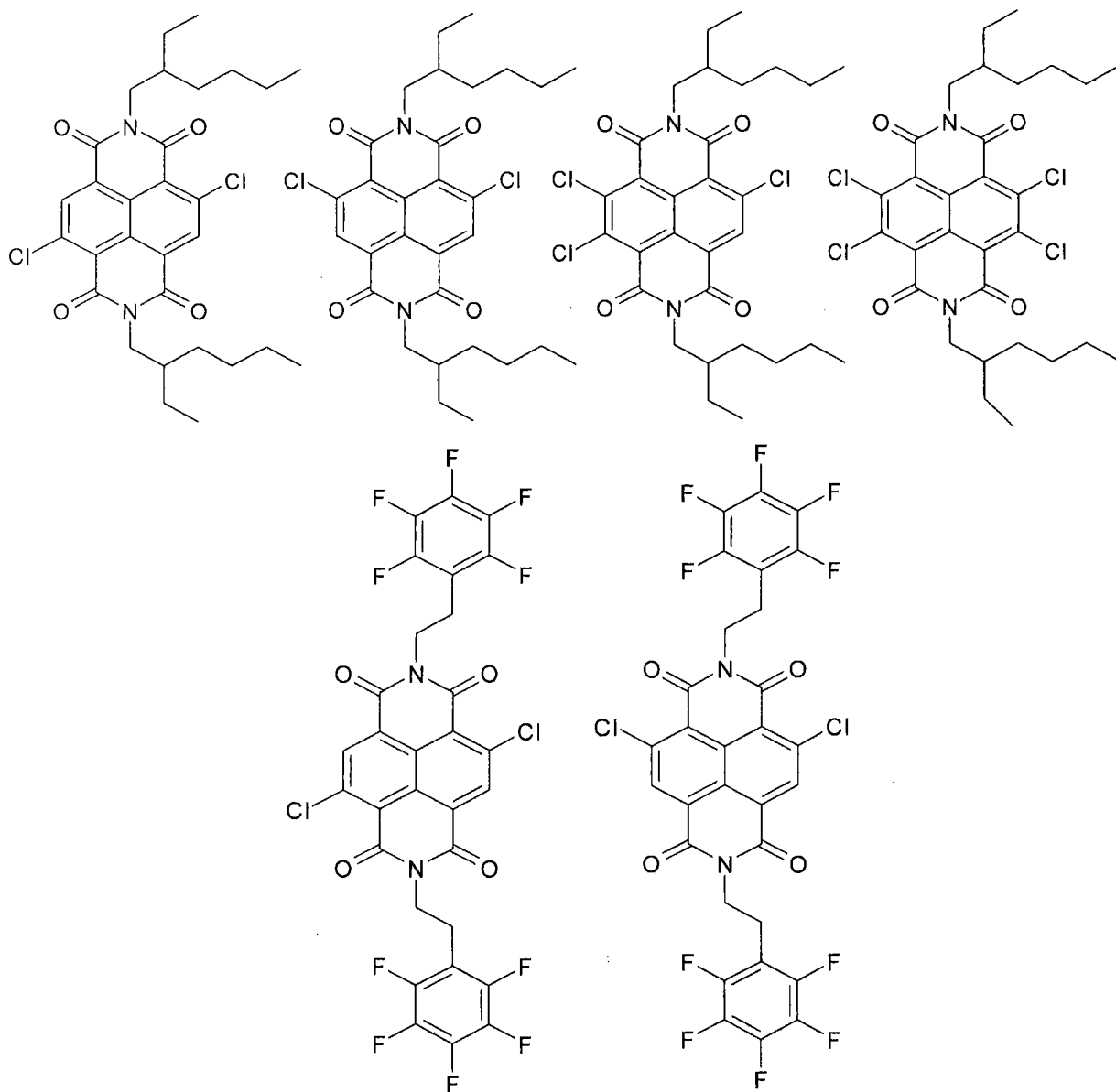
[0196]

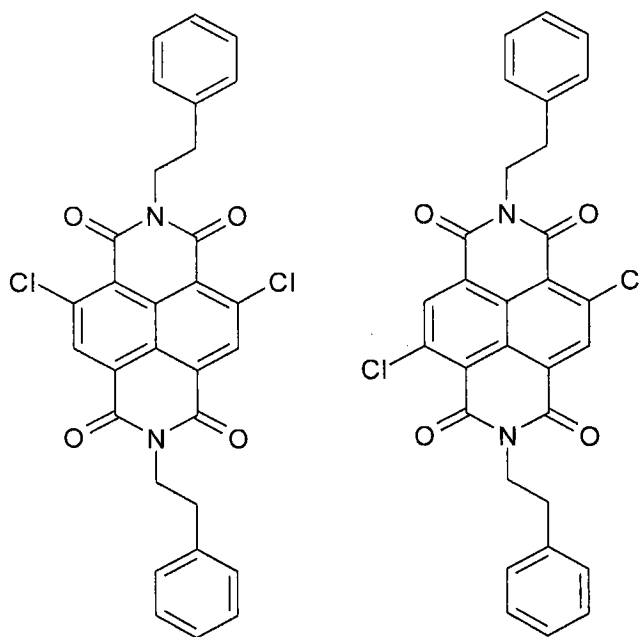
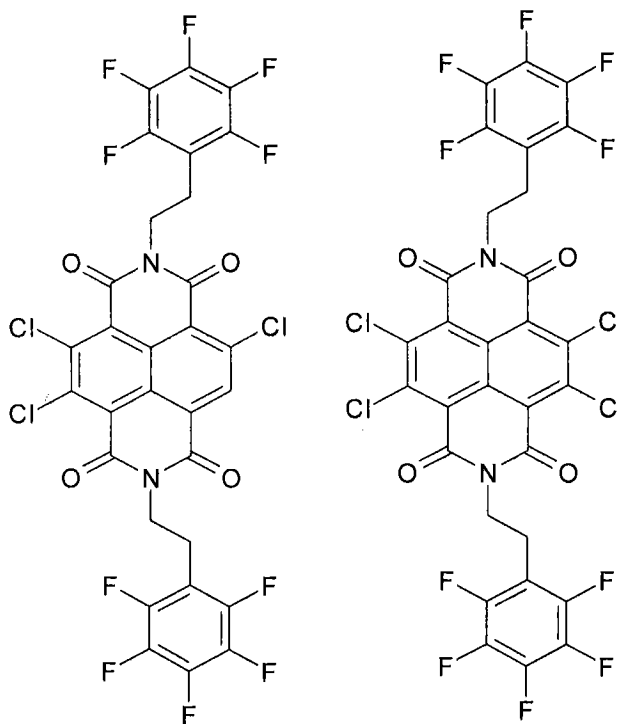


[0197]

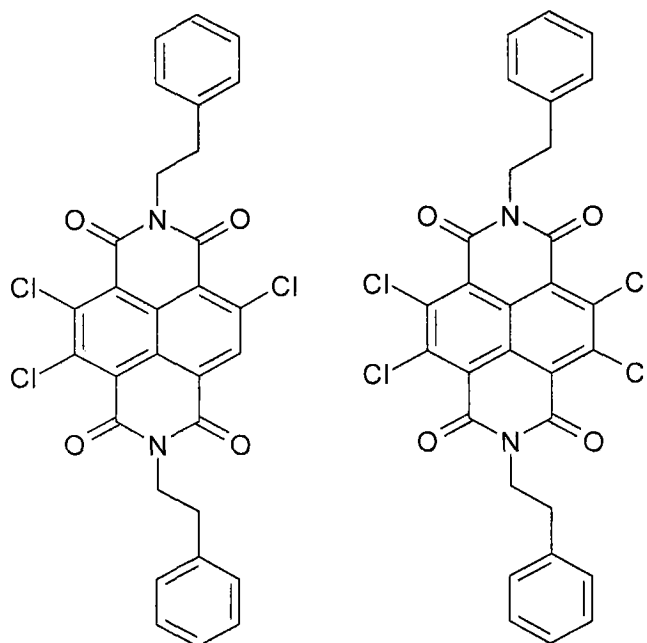


[0198]



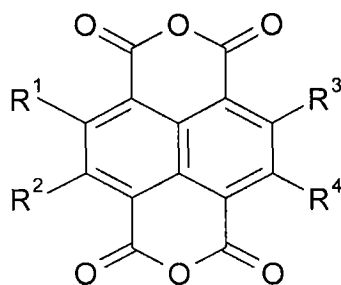


[0200]



[0201] 本发明进一步提供了一种制备式 (I. A) 化合物的方法：

[0202]



(I.A)

[0203] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自为 Cl 且 R^4 为氢，或者 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自为 Cl，其中使萘-1,8:4,5-四甲酸二酐在氯磺酸中及合适的话在碘作为催化剂存在下与氯气反应而氯化。

[0204] 萘-1,8:4,5-四甲酸二酐可在氯磺酸作为溶剂中与氯气反应而氯化。

[0205] 萘-1,8:4,5-四甲酸二酐与氯化剂的反应优选在碘作为催化剂存在下进行。

[0206] 氯化的温度和持续时间可用于控制化合物 (I. A) 的氯化度。

[0207] 与氯化剂反应的反应温度通常为 35-150°C，优选 35-110°C，更优选 60-100°C，例如 45-95°C。

[0208] 萘-1,8:4,5-四甲酸二酐与氯化剂的反应可在标准压力或在升高压力下进行，例如氯化压力为 1-100 巴。通常氯化压力为 1-10 巴。

[0209] 通常通过沉淀从反应混合物中分离式 (I. A) 化合物。沉淀例如通过加入不溶解化合物或仅略微溶解化合物但与惰性溶剂溶混的液体而引起。优选的沉淀剂为水。因此，沉淀产物可通过过滤分离且通常具有足够高的纯度。

[0210] 2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐也可根据 DE 36 20 332 中所述方法制备。

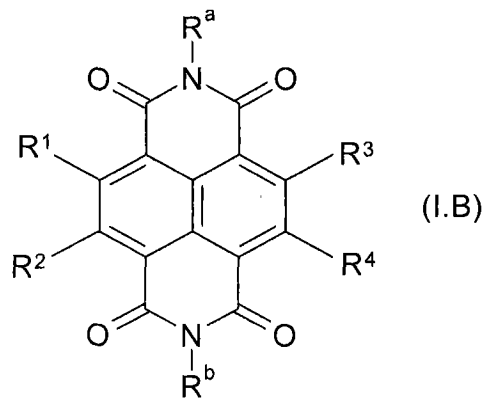
[0211] 对于产物作为半导体的用途，可能有利的是对式 (I. A) 化合物进行进一步提纯。实例包括柱层析方法，其中使例如溶解在卤代烃如二氯甲烷或甲苯 / 乙酸乙酯或石油醚 /

乙酸乙酯混合物中的产物在硅胶上分离或过滤。此外,可通过升华或结晶提纯。

[0212] 需要的话,将提纯步骤重复一次或超过一次和 / 或将不同的提纯步骤结合以获得非常纯的化合物 (I. A)。

[0213] 本发明进一步提供了一种制备式 (I. B) 化合物的方法:

[0214]

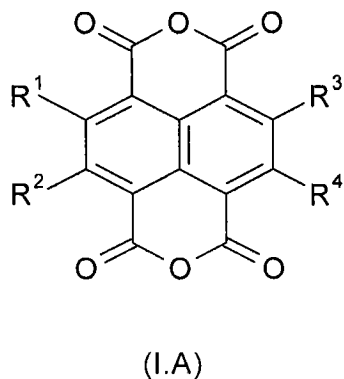


[0215] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自为 C1 且 R^4 为氢, 或者 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自为 C1, R^a 和 R^b 各自独立地为氢或未取代或取代的烷基、链烯基、链二烯基、炔基、环烷基、双环烷基、环烯基、杂环烷基、芳基或杂芳基,

[0216] 其中

[0217] a1) 使萘 -1,8:4,5- 四甲酸二酐在氯磺酸中及合适的话在碘作为催化剂存在下与氯气反应而氯化得到通式 I. A 的化合物:

[0218]



[0219] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自为 C1 且 R^4 为氢, 或者 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自为 C1,

[0220] b1) 使步骤 1) 中获得的化合物与式 R^a-NH_2 的胺及合适的话式 R^b-NH_2 的胺反应。

[0221] 对于反应步骤 a1), 参考上面针对萘 -1,8:4,5- 四甲酸二酐氯化的论述。

[0222] 反应步骤 b1) 中羧酸酐基团的酰亚胺化原则上是已知的。优选使酐与伯胺在极性非质子溶剂存在下反应。合适的极性非质子溶剂为含氮杂环, 如吡啶、嘧啶、喹啉、异喹啉、喹哪啶、N- 甲基哌啶、N- 甲基哌啶酮和 N- 甲基吡咯烷酮。

[0223] 反应可在酰亚胺化催化剂存在下进行。合适的酰亚胺化催化剂为有机和无机酸例如甲酸、乙酸、丙酸和磷酸。合适的酰亚胺化催化剂还有过渡金属如锌、铁、铜和镁的有机和无机盐。实例包括乙酸锌、丙酸锌、氧化锌、乙酸亚铁 (II)、氯化铁 (III)、硫酸亚铁 (II)、乙酸铜 (II)、氧化铜 (II) 和乙酸镁。酰亚胺化催化剂优选用于芳族胺的反应中且通常也对于脂环族胺的反应有利。在脂族胺, 特别是短链脂族胺的反应中, 通常可以不使用酰亚胺化催

化剂。酰亚胺化催化剂的用量基于待酰亚胺化的化合物的总重量通常为 5-80 重量%，更优选 10-75 重量%。

[0224] 胺与二酐的定量摩尔比优选为约 2 : 1-4 : 1, 更优选 2.2 : 1-3 : 1。

[0225] 步骤 b1) 中的反应温度通常为室温至 200℃, 优选 40-180℃。脂族和脂环族胺的反应优选在约 60-100℃的温度下进行。芳族胺的反应优选在约 120-160℃的温度下进行。

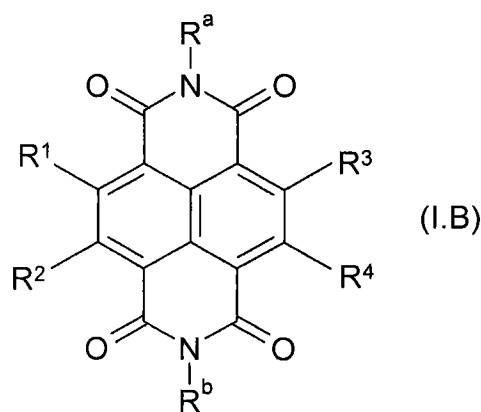
[0226] 优选步骤 b1) 中的反应在保护气氛, 例如氮气下进行。

[0227] 步骤 b1) 中的反应可在标准压力或需要的话在升高压力下进行。合适的压力范围为约 0.8-10 巴。当使用挥发性胺 (例如沸点 ≤ 180℃) 时, 优选在升高压力下进行。

[0228] 通常而言, 步骤 b1) 中得到的二胺可不经进一步提纯而用于后续反应。然而, 对于将产物用作半导体, 有利的是也可使产物经受进一步提纯。实例包括柱层析方法, 其中使产物优选溶于卤代烃如二氯甲烷、氯仿或四氯乙烷中并使其在硅胶上分离或过滤。最后, 除去溶剂。

[0229] 本发明进一步提供了一种制备式 (I.B) 化合物的方法:

[0230]



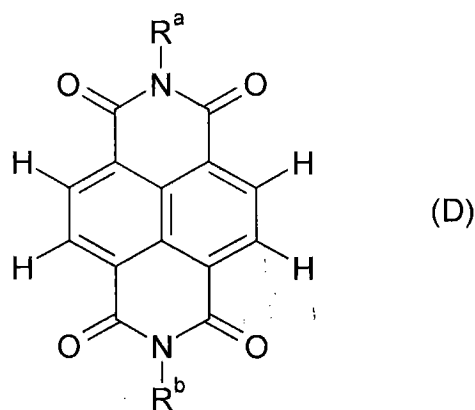
[0231] 其中 R^1 和 R^4 各自为 Cl 且 R^2 和 R^3 各自为氢, 或者 R^1 和 R^3 各自为 Cl 且 R^2 和 R^4 各自为氢, 或者 R^1 、 R^2 和 R^3 各自为 Cl 且 R^4 为氢, 或者 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自为 Cl,

[0232] R^a 和 R^b 各自独立地为氢或未取代或取代的烷基、环烷基、双环烷基、杂环烷基、氯化芳基或氯化杂芳基,

[0233] 其中

[0234] a2) 使萘-1,8:4,5-二甲酸二酐与式 R^a-NH_2 的胺及合适的话式 R^b-NH_2 的胺反应得到式 (D) 的化合物:

[0235]



[0236] b2) 使步骤 a2) 中得到的化合物在碘作为催化剂存在下与氯气反应而氯化。

[0237] 在优选实施方案中, 萘-1,8:4,5- 四甲酸二酐在步骤 a2) 中通过使用式 R^a-NH_2 的胺及合适的话式 R^b-NH_2 的胺而转化, 其中 R^a 和 R^b 各自为不能通过在碘作为催化剂存在下与氯气反应而氯化的基团。优选步骤 b2) 中式 (D) 化合物的氯化通过在氯磺酸中及在催化量的碘存在下与氯气反应而进行。碘的量基于氯气的量为 1-10 重量%, 优选 2-5 重量%。

[0238] 与氯气反应的反应温度通常为 40-150°C, 优选 60-100°C。

[0239] 萘-1,8:4,5- 四甲酸二酐与氯气的反应可在标准压力或在升高压力下进行, 例如氯化压力为 1-100 巴。通常氯化压力为 1-10 巴。

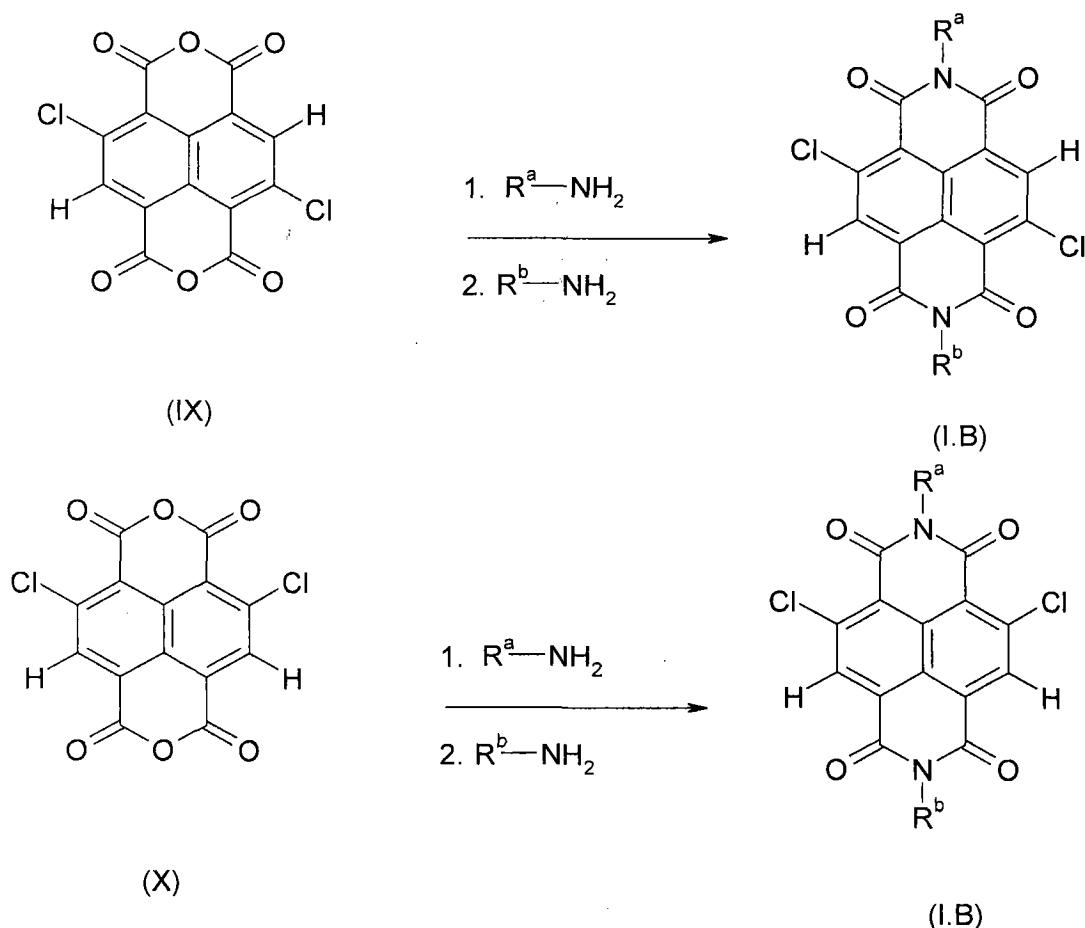
[0240] 反应时间通常为 2-48 小时, 优选 4-16 小时。氯化的反应温度和反应时间可用于控制氯化度。

[0241] 通常对于 2-20mmol 式 (D) 化合物使用约 50ml 氯磺酸作为溶剂。

[0242] 其中 R^1 和 R^4 各自为 Cl 且 R^2 和 R^3 各自为氢或者 R^1 和 R^3 各自为 Cl 且 R^2 和 R^4 各自为氢的式 (I.B) 化合物也可如方案 1 所述制备:

[0243] 方案 1:

[0244]



[0245] 在方案 1 中, R^a 和 R^b 如上所定义。式 (IX) 和 (X) 的二氯萘四甲酸二酐分别用式 R^a-NH_2 的胺及合适的话式 R^b-NH_2 的胺处理, 此时 R^a 和 R^b 不相同。该反应通常在溶剂中进行。合适的溶剂包括 C_1-C_6 链烷羧酸, 例如乙酸。式 (IX) 的 2,6-二氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐和式 (X) 的 2,7-二氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐 (即式 (I.A) 化合物, 其中 R^1 和 R^4 均为 Cl 且 R^2 和 R^3 各自为氢或者 R^1 和 R^3 均为 Cl 且 R^2 和 R^4 各自为氢) 也可根据 J. Org. Chem. 2006, 71, 8098-8105 中所述方法制备。

[0246] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为 Cl 的式 (I.B) 化合物可类似于方案 1 中所述方法由 2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐开始制备, 2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐可根据 DE 36 20 332 中所述方法制备。

[0247] 式 (I) 及更具体是式 (I.A) 和 (I.B) 的化合物特别有利地适合用作有机半导体。它们通常起 n-型半导体的功能。当根据本发明将式 (I) 化合物与其它半导体结合使用且能级的位置使得其它半导体起 n-型半导体的功能时, 在例外的情况下化合物 (I) 也可起 p-型半导体的功能。

[0248] 式 (I) 化合物的显著之处在于它们的空气稳定性。惊人的是, 包含式 (I) 化合物的有机场效应晶体管具有显著的空气稳定性和湿度稳定性。

[0249] 式 (I) 化合物拥有高的电荷输送迁移率和 / 或具有高的通断比 (on/off ratio)。式 (I) 化合物当通过真空沉积方法沉积时具有至少 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的电荷迁移率或者当以液体形式沉积时具有至少 $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的电荷迁移率。平均通断比为至少 10^4 , 优选至少 10^5 。它们以特别有利的方式适用于有机场效应晶体管 (OFET)。

[0250] 本发明化合物特别有利地适用于制备集成电路 (IC), 为此通常使用 n- 通道 MOSFET (金属氧化物半导体场效应晶体管 (MOSFET))。这些为类似 CMOS 的半导体组件, 例如用于微处理器、微控制器、静态 RAM 和其它数字逻辑电路。

[0251] 为生产半导体材料, 本发明式 (I) 化合物可进一步通过下列工艺之一加工: 印刷 (胶版、柔性版、凹版、丝网印刷、喷墨、电子印刷)、蒸发、激光转印、照相平版、液滴涂布 (drop casting)。它们尤其适合用于显示器 (特别是大表面积和 / 或弯曲显示器) 和 RFID 标签。

[0252] 本发明式 (I) 化合物也特别适合在 OLED 中作为荧光发射体, 其中它们通过电致发光或通过合适的磷光发射体经 **Förster** 能量转移 (FRET) 激发。

[0253] 本发明式 (I) 化合物也特别适合用于如下显示器, 该显示器基于电泳作用经由带电的着色染料而开关颜色。该电泳显示器例如描述于 US2004/0130776 中。

[0254] 本发明进一步提供了包含具有至少一个栅极结构、源极和漏极以及作为 n- 型半导体的至少一种如上所定义的式 (I) 化合物的衬底的有机场效应晶体管。本发明进一步提供了具有多个有机场效应晶体管的衬底, 其中至少一些场效应晶体管包含至少一种如上所定义的式 (I) 化合物作为 n- 型半导体。本发明还提供了包含至少一种这种衬底的半导体组件。

[0255] 特定实施方案为具有有机场效应晶体管图形 (结构) 的衬底, 其中各晶体管包含:

[0256] - 设置在衬底上的有机半导体;

[0257] - 用于控制传导通道的电导率的栅极结构; 和

[0258] - 在通道两端的传导源 (conductive source) 和漏极

[0259] 其中有机半导体由至少一种式 (I) 化合物构成或包含式 (I) 化合物。此外, 有机场效应晶体管通常包含电介质。

[0260] 另一特定实施方案为具有有机场效应晶体管图形 (结构) 的衬底, 其中各晶体管形成集成电路或为集成电路的一部分且至少一些晶体管包含至少一种式 (I) 化合物。

[0261] 合适的衬底原则上为已知用于此的材料, 合适的衬底例如包括金属 (优选周期表第 8、9、10 或 11 族金属如 Au、Ag、Cu), 氧化物材料 (如玻璃、石英、陶瓷、SiO₂), 半导体 (如掺杂的 Si、掺杂的 Ge), 金属合金 (如基于 Au、Ag、Cu 等), 半导体合金, 聚合物 (如聚氯乙烯, 聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯, 聚酯, 氟聚合物, 聚酰胺, 聚酰亚胺, 聚氨酯, 聚 (甲基) 丙烯酸烷基酯, 聚苯乙烯及其混合物和复合物), 无机固体 (如氯化铵), 纸张及其组合。取决于所需用途, 衬底可以是柔性或非柔性的且具有弯曲或平面几何结构。

[0262] 用于半导体组件的典型衬底包括基材 (例如石英或聚合物基材) 以及任选的介电顶层。

[0263] 合适的电介质为 SiO₂, 聚苯乙烯, 聚 α -甲基苯乙烯, 聚烯烃 (如聚丙烯、聚乙烯、聚异丁烯), 聚烯基吡唑, 氟化聚合物 (如 Cytop、CYMM), 氰基支链淀粉 (cyanopullulan), 聚烯基苯酚, 聚对二甲苯, 聚氯乙烯, 或可热交联或通过大气水分交联的聚合物。特定的电介质为“自组装纳米电介质”, 即由包含 SiCl 官能的单体, 如 Cl₃SiOSiCl₃、Cl₃Si-(CH₂)₆-SiCl₃、Cl₃Si-(CH₂)₁₂-SiCl₃ 得到的聚合物, 和 / 或可由大气水分或加入用溶剂稀释的水交联的聚合物 (例如参见 Faccietti Adv. Mat. 2005, 17, 1705-1725)。除水之外,

也可将含羟基的聚合物如聚乙烯基苯酚或聚乙烯醇或乙烯基苯酚和苯乙烯的共聚物用作交联组分。在交联操作过程中,也可存在至少一种其它聚合物如聚苯乙烯,因此也将其交联(参见 Facietti, 美国专利申请 2006/0202195)。

[0264] 衬底也可额外具有电极,如 OFET 的栅极电极、漏极和源极,其通常位于衬底上(例如沉积或嵌入电介质上的不导电层中)。衬底可额外包含 OFET 的传导性栅极电极,其通常设置在电介质顶层(即栅极电介质)的下面。

[0265] 在特定实施方案中,绝缘体层(栅极绝缘层)存在于至少一部分衬底表面上。绝缘体层包含至少一种绝缘体,其优选选自无机绝缘体如 SiO_2 、 Si_3N_4 等,铁电绝缘体如 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 La_2O_5 、 TiO_2 、 Y_2O_3 等,有机绝缘体如聚酰亚胺、苯并环丁烯(BCB)、聚乙烯醇、聚丙烯酸酯等及其组合。

[0266] 适合源极和漏极的材料原则上为导电材料。它们包括金属,优选周期表第 8、9、10 或 11 族的金属如 Pd、Au、Ag、Cu、Al、Ni、Cr 等。还合适的是导电聚合物如 PEDOT(=聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)); PSS(=聚(苯乙烯磺酸盐)); 聚苯胺、表面改性的金等。优选导电材料的电阻率为小于 10^{-3} 欧姆 $\times$ 米,优选小于 10^{-4} 欧姆 $\times$ 米,特别是小于 10^{-6} 或 10^{-7} 欧姆 $\times$ 米。

[0267] 在特定实施方案中,漏极和源极至少部分存在于有机半导体材料的上。应理解的是衬底可包含其它常用于半导体材料或 IC 的组件,如绝缘体、电阻器、电容器、导体带等。

[0268] 电极可通过常规方法如蒸发、平版印刷方法或其它构造方法施加。

[0269] 半导体材料也可用合适的助剂(聚合物、表面活性剂)在分散相中通过印刷加工。

[0270] 在第一优选实施方案中,沉积至少一种通式(I)的化合物(以及合适的话其它半导体材料)通过气相沉积方法(物理气相沉积, PVD)进行。PVD 方法在高真空条件下进行且包括如下步骤:蒸发、传输、沉积。令人惊讶地发现,通式(I)的化合物特别有利地适用于 PVD 方法,因为它们基本不分解和/或形成不希望的副产物。沉积的材料以高纯度得到。在特定实施方案中,沉积的材料以晶体形式得到或包含高晶体含量。通常而言,对于 PVD,将至少一种通式(I)的化合物加热至高于其蒸发温度的温度并通过冷却至低于结晶温度而沉积在衬底上。在沉积中,衬底温度优选为约 20–250°C,更优选 50–200°C。

[0271] 所得半导体层的厚度足以使源极和漏极之间欧姆接触。沉积可在惰性气氛如在氮气、氩气或氦气下进行。

[0272] 沉积通常在环境压力或降低的压力下进行。合适的压力范围为约 10^{-7} –1.5 巴。

[0273] 优选将式(I)化合物以 10–1000nm,更优选 15–250nm 的厚度沉积在衬底上。在特定实施方案中,式(I)化合物至少部分以结晶形式沉积。为此,上述 PVD 方法特别合适。此外,也可使用预先制备的有机半导体晶体。适合得到这种晶体的方法描述于 R. A. Laudise 等人,“Physical Vapor Growth of Organic Semi-Conductors”, Journal of Crystal Growth 187(1998), 第 449–454 页,和“Physical Vapor Growth of Centimeter-sized Crystals of α -Hexathiophene”, Journal of Crystal Growth 1982(1997), 第 416–427 页中,此处将其引入作为参考。

[0274] 通式(I)化合物也可有利地由溶液加工。此时,例如通过旋涂将至少一种通式(I)的化合物施用至衬底(以及合适的话其它半导体材料)上。此外,通过溶液剪切将至少一种式(I)化合物施用至衬底上。沉积的类型例如描述于 Adv. Mater. 2008, 20, 2588–2594。

这包括典型的刮涂法如气刀涂布、刮刀涂布、气刀刮涂、挤涂、滚涂和吻涂。为此,例如将式 (I) 化合物的溶液施用至第一衬底上并随后使第二衬底与溶液接触。然后引入剪切能。根据优选的实施方案,将至少一种式 (I) 化合物的少量溶液如一滴加在衬底上。衬底温度范围在室温和所用溶剂沸点 60–80% 的温度之间以控制溶剂蒸发率。剪贴固定硅片拉动顶部硅片在溶液上的硅片之间施加剪切力。剪切速度通常为 0.01–0.5mm/sec, 优选 0.0866–0.1732mm/sec。可能有利的是使用具有疏水表面的衬底。使衬底表面疏水化的合适化合物包括烷基三烷氧基硅烷如正十八烷基三甲氧基硅烷、正十八烷基三乙氧基硅烷、正十八烷基三(正丙基)氧基硅烷或正十八烷基三(异丙基)氧基硅烷或苯基三氯硅烷。

[0275] 在通式 (I) 化合物由溶剂加工的情况下,所用溶剂可以具有低沸点或高沸点。合适的溶剂为芳族溶剂如甲苯、二甲苯、**菜**、萘、十氢萘、八氢萘、氯苯或二氯苯,尤其是邻二氯苯,或者线性或环状酯如四氢呋喃、二甘醇甲基醚,或者芳族醚如二苯醚、甲氧基苯,全氟聚醚如 HT-60 或 HT 90 CT135(来自 Solvay,在链首端和末端带有 CF_3 基团的全氟乙二醇、全氟丙二醇共聚物), C_1 – C_6 羧酸的 C_1 – C_6 烷基酯如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯及其混合物。根据优选实施方案,使用溶剂的混合物,特别是一种溶剂,其中至少两种溶剂具有不同沸点。优选沸点差高于 30°C。

[0276] 式 (I) 化合物也适合通过印刷方法生产半导体元件,特别是 OFET。为此可使用常规印刷方法(喷墨、柔性版、平版、照相凹版;凹版印刷、纳米印刷)。优选的用于在印刷方法中使用的式 (I) 化合物的溶剂为芳族溶剂如甲苯、二甲苯,环状醚如二**噁**烷、四氢呋喃,或线性醚如二甲氧基乙烷、乙二醇二乙基醚、叔丁基甲基醚等。也可向这些“半导体油墨”中加入增稠物质如聚合物,如聚苯乙烯等。此时,所用电介质为上述化合物。

[0277] 在具体实施方案中,本发明场效应晶体管为薄膜晶体管(TFT)。在常规结构中,薄膜晶体管具有设置在衬底上的栅极电极,设置在其上和衬底上的栅极绝缘层,设置在栅极绝缘层上的半导体层,在半导体层上的欧姆接触层和欧姆接触层上的源极和漏极。

[0278] 在特定实施方案中,在沉积至少一种通式 (I) 的化合物(以及合适的话至少一种其它半导体材料)之前,使衬底表面经受改性。该改性用于形成连接半导体材料的区域和/或形成其上不可沉积半导体材料的区域。衬底表面优选至少一种适用于与衬底表面和式 (I) 化合物连接的化合物 (C1) 改性。在合适的实施方案中,用至少一种化合物 (C1) 涂覆衬底的部分表面或全部表面,以改进至少一种通式 (I) 的化合物(以及合适的话其它半导体化合物)的沉积。另一实施方案包括通过相应的生产方法将通式 (C1) 的化合物的图形沉积在衬底上。这些方法包括已知用于此的掩模方法和所谓的“图案化”方法,这例如描述于 US-2007-0190783-A1 中,此处将其完全引入作为参考。

[0279] 合适的式 (C1) 的化合物能够与衬底和至少一种通式 (I) 的半导体化合物相互连接。术语“相互连接”包括形成化学键(共价键)、离子键、配位相互作用、范德华相互作用如偶极-偶极相互作用等,及其组合。合适的通式 (C1) 化合物为:

[0280] – 硅烷、膦酸、羧酸、异羟肟酸,如烷基三氯硅烷,如正十八烷基三氯硅烷;芳基三氯硅烷,例如苯基三氯硅烷;具有三烷氧基硅烷基团的化合物,如烷基三烷氧基硅烷如正十八烷基三甲氧基硅烷、正十八烷基三乙氧基硅烷、正十八烷基三(正丙基)氧基硅烷、正十八烷基三(异丙基)氧基硅烷;三烷氧基氨基烷基硅烷如三乙氧基氨基丙基硅烷和 N-[(3-三乙氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺;三烷氧基烷基 3-缩水甘油基醚硅烷如三乙氧基

丙基 3- 缩水甘油基醚硅烷 ; 三烷氧基烯丙基硅烷如烯丙基三甲氧基硅烷 ; 三烷氧基 (异氰酸酯基烷基) 硅烷 ; 三烷氧基甲硅烷基 (甲基) 丙烯酰氧基链烷和三烷氧基甲硅烷基 (甲基) 丙烯酰胺基链烷如 1- 三乙氧基甲硅烷基 -3- 丙烯酰氧基丙烷。- 胺、膦和含硫化合物, 特别是硫醇。

[0281] 化合物 (C1) 优选选自烷基三烷氧基硅烷, 特别是正十八烷基三甲氧基硅烷、正十八烷基三乙氧基硅烷 ; 苯基三氯硅烷 ; 六烷基二硅氮烷, 特别是六甲基二硅氮烷 (HMDS) ; C_8 - C_{30} 烷基硫醇, 特别是十六烷基硫醇 ; 巯基羧酸和巯基磺酸, 特别是巯基乙酸、3- 巯基丙酸、巯基琥珀酸、3- 巯基 -1- 丙烷磺酸及其碱金属盐和铵盐。

[0282] 包含本发明半导体的各种半导体设计也是可接受的, 例如顶部接触、顶部栅极、底部接触、底部栅极, 或者垂直结构, 例如 VOFET (垂直有机场效应晶体管), 其例如描述于 US 2004/0046182。

[0283] 在半导体中, 层厚度例如为 10nm 至 $5\mu m$, 在电介质中层厚度为 50nm 至 $10\mu m$; 电极例如可为 20nm 至 $1\mu m$ 。OFET 也可结合形成其它组件如环振荡器或反相器。

[0284] 本发明的另一方面为提供包含多个半导体组件的电子组件, 其可为 n- 型和 / 或 p- 型半导体。这类组件的实例为场效应晶体管 (FET)、双极结型晶体管 (BJT)、隧道二极管、转换器、发光组件、生物和化学检测器或传感器、温度相关检测器、光检测器如极化敏感光检测器, 门, AND、NAND、NOT、OR、TOR 和 NOR 门, 寄存器, 开关, 时钟单元, 静态或动态存储器及其它静态或顺序、逻辑或其它包括编程开关的数字组件。

[0285] 特定的半导体元件为反相器。在数字逻辑中, 反相器为转换输入信号的门。反相器也称作 NOT 门。真正的反相器开关具有输出电流, 该输出电流构成了输入电流的相对电流。典型的值对于 TTL 开关例如为 (0, +5V)。数字反相器的操作再现了电压传递曲线 (VTC), 即输入电流相对于输出电流的曲线。理想的是, 其为分段功能, 实际测量的曲线与该段越接近, 反相器越好。在本发明的特定实施方案中, 将式 (I) 化合物在反相器中用作有机 n- 型半导体。

[0286] 本发明的式 (I) 化合物以及更具体为式 (I. A) 和 (I. B) 化合物也特别有利地适用于有机光电部件 (OPV)。

[0287] 有机太阳能电池通常具有层结构且通常包括至少一个如下层 : 阳极、光电层和阴极。这些层通常位于常规用于此的衬底之上。有机太阳能电池的结构例如描述于 US 2005/0098726A1 和 US 2005/0224905A1 中, 此处将其作为参考完全引入。

[0288] 本发明进一步提供了包含至少一种如上所定义的式 I 化合物作为光活性材料的有机太阳能电池。

[0289] 用于有机太阳能电池的合适衬底例如有氧化物材料 (如玻璃、陶瓷、 SiO_2 , 特别是石英等), 聚合物 (如聚氯乙烯, 聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯, 聚酯, 氟聚合物, 聚酰胺, 聚氨酯, 聚 (甲基) 丙烯酸烷基酯, 聚苯乙烯及其混合物和复合物) 及其组合。

[0290] 合适的电极 (阴极, 阳极) 原则上为金属 (优选周期表第 8、9、10、11 族的金属如 Pt、Au、Ag、Cu、Al、In、Mg、Ca), 半导体 (如掺杂的 Si、掺杂的 Ge、铟锡氧化物 (ITO)、镓铟锡氧化物 (GITO)、锌铟锡氧化物 (ZITO) 等), 金属合金 (如基于 Pt、Au、Ag、Cu 等, 特别是 Mg/Ag 合金), 半导体合金等。电极之一, 例如所用阳极优选为对入射光基本透明的材料。这例如包括 ITO、掺杂的 ITO、ZnO、FTO (氟掺杂的氧化锡)、AZO (铝掺杂的 ZnO)、 TiO_2 、Ag、Au、Pt。

另一电极,例如所用阴极优选为基本反射入射光的材料。这例如包括金属膜,如 Al、Ag、Au、In、Mg、Mg/Al、Ca 等的膜。

[0291] 光活化层包含至少一层下述层或由至少一层下述层组成,该层通过本发明方法提供且包含至少一种如上所定义的式 Ia 和 / 或 Ib 化合物作为有机半导体材料。除了光活化层之外,还可存在一个或多个其它层,这些例如包括:

[0292] - 具有电子传导性能的层 (ETL, 电子输送层),

[0293] - 无需吸收的包含空穴传导材料的层 (空穴传导层, HTL),

[0294] - 不应吸收的激子 - 和空穴阻挡层 (例如激子阻挡层, EBL), 和

[0295] - 增殖层。

[0296] 合适的激子 - 和空穴阻挡层例如描述于 US 6, 451, 415 中。

[0297] 合适的激子阻挡层材料例如为 2,9- 二甲基 -4,7- 联苯 -1,10- 邻二氮杂菲 (bathocuproin) (BCP)、4,4', 4'' - 三 [3- 甲基苯基 -N- 苯基氨基] 三苯基胺 (m-MTDATA) 或聚亚乙基二氧基噻吩 (PEDOT)。

[0298] 本发明太阳能电池基于光活化给体 - 受体异质接 (heterojunction)。当将至少一种式 (I) 化合物用作 HTM (空穴输送材料) 时,必须选择相应的 ETM (激子输送材料),以使在化合物激发之后,电子快速转移至 ETM。合适的 ETM 例如为 C60 和其它富勒烯,二萘嵌苯 -3, 4:9,10- 二 (二甲酸酐亚胺) (PTCDI) 等。当将至少一种式 (I) 化合物用作 ETM 时,必须选择补充 HTM,以使在激发之后,空穴快速转移至 HTM。异质接必须具有平面构造 (参见 Two layer organic photovoltaic cell, C.W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48 (2), 183-185 (1986) 或 N. Karl, A. Bauer, **J. Holzäpfel**, J. Marktanner, **M. Möbus**, **F. Stölzle**, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 252, 243-258 (1994))。异质接也可设计为整体异质接或相互穿插的给体 - 受体网络 (例如参见 C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, Adv. Funct. Mater., 11 (1), 15 (2001))。

[0299] 式 (I) 化合物可作为光活性材料用于具有 MiM、pin、pn、Mip 或 Min 结构的太阳能电池 (M = 金属, p = p- 型掺杂的有机或无机半导体, n = n- 型掺杂的有机或无机半导体, i = 由有机层构成的内在导电体系;例如参见 B. J. Drechsel 等人, Org. Electron., 5 (4), 175 (2004) 或 Maennig 等人, Appl. Phys. A 79, 1-14 (2004))。

[0300] 式 (I) 化合物也可作为光活性材料用于串叠型电池 (tandem cell), 这例如描述于 P. Peumnas, A. Yakimov, S. R. Forrest, J. Appl. Phys., 93 (7), 3693-3723 (2003) (参见专利 US 4, 461, 922、US 6, 198, 091 和 US 6, 198, 092)。

[0301] 式 (I) 化合物也可作为光活性材料用于包含两个或更多个相互堆叠的 MiM、pin、Mip 或 Min 二极管的串叠型电池 (参见专利申请 DE 103 13232. 5) (J. Drechsel 等人, Thin Solid Films, 451452, 515-517 (2004))。

[0302] M、n、i 和 p 层的层厚度通常为 10-1000nm, 优选 10-400nm, 更优选 10-100nm。薄层可通过在减压下或惰性气氛中气相沉积或通过激光烧蚀或通过可溶液 - 或分散体加工的方法, 如旋涂、刮涂、浇铸方法、喷雾、浸涂或印刷 (如喷墨、柔性版、平版、照相凹版; 凹版、纳米印刷) 而生产。

[0303] 如上所述, 合适的有机太阳能电池可包含至少一种本发明的式 I 化合物作为电子给体 (n- 型半导体) 或电子受体 (p- 型半导体)。除了通式 I 的化合物, 下述半导体材料也

适用于有机光电部件：

[0304] 未卤化或卤化的酞菁，这些包括不含金属的酞菁或包含二价金属或含金属的基团的酞菁，特别是钛氧基 (titanyloxy)、钒氧基 (vanadyloxy)、铁、铜、锌等的那些。合适的酞菁特别是酞菁铜、酞菁锌和不含金属的酞菁。在特定实施方案中，使用卤化酞菁。这些包括：2,6,10,14-四氟酞菁，例如 2,6,10,14-四氟酞菁铜和 2,6,10,14-四氟酞菁锌；1,5,9,13-四氟酞菁，例如 1,5,9,13-四氟酞菁铜和 1,5,9,13-四氟酞菁锌；2,3,6,7,10,11,14,15-八氟酞菁，例如 2,3,6,7,10,11,14,15-八氟酞菁铜和 2,3,6,7,10,11,14,15-八氟酞菁锌；十六氯酞菁和十六氟酞菁，例如十六氯酞菁铜、十六氯酞菁锌、不含金属的十六氯酞菁、十六氟酞菁铜、十六氟酞菁或无金属的十六氟酞菁。

[0305] 卟啉，例如 5,10,15,20-四(3-吡啶基)卟啉(TpyP)，或者四苯并卟啉，例如不含金属的四苯并卟啉，四苯并卟啉铜或四苯并卟啉锌。特别优选的为下述四苯并卟啉：其如同本发明所用式 I 化合物，作为可溶性前体由溶液加工且通过在衬底上热解而转化成颜料型光活性组分。

[0306] 并苯(acene)，如蒽、并四苯、并五苯(pentacene)，其中各自可为未取代或取代的。取代的并苯优选包含至少一个取代基，所述取代基选自给电子基团(例如烷基、烷氧基、酯基、羧化物基团或硫代烷氧基)、吸电子基团(例如卤素、硝基或氰基)及其组合。这些包括 2,9-二烷基并五苯和 2,10-二烷基并五苯、2,10-二烷氧基并五苯、1,4,8,11-四烷氧基并五苯和红荧烯(5,6,11,12-四苯基并四苯)。合适的取代并五苯例如描述于 US 2003/0100779 和 US6,864,396 中，其在此引入供参考。优选的并苯为红荧烯。

[0307] 液晶(LC)材料，如蒽类，如例如六苯并蒽(HBC-PhC₁₂)，蒽二酰亚胺或苯并菲如 2,3,6,7,10,11-六己基硫代苯并菲(HTT₆)、2,3,6,7,10,11-六(4-正壬基苯基)苯并菲(PTP₉)或 2,3,6,7,10,11-六(十一烷基氧基)苯并菲(HAT₁₁)。特别优选碟状液晶材料。

[0308] 噻吩、低聚噻吩及其取代的衍生物；合适的低聚噻吩为四噻吩、五噻吩、六噻吩、 α ， ω -二(C₁-C₈)烷基低聚噻吩如 α ， ω -二己基四噻吩、 α ， ω -二己基五噻吩和 α ， ω -二己基六噻吩、聚(烷基噻吩)如聚(3-己基噻吩)、二(二噻吩并噻吩)、双噻吩蒽(anthradiithiophene)和二烷基双噻吩蒽如二己基双噻吩蒽、亚苯基噻吩(P-T)低聚物及其衍生物，特别是 α ， ω -烷基取代的亚苯基-噻吩低聚物。

[0309] 还合适的是 α ， α' -二(2,2-二氰基乙烯基)五噻吩(DCV₅T)型化合物、(3-(4-辛基苯基)-2,2'-二噻吩)(PTOPT)型化合物、聚(3-(4'-(1,4,7-三氧杂辛基)苯基)噻吩)(PEOPT)型化合物、聚(3-(2'-甲氧基-5'-辛基苯基)噻吩)(POMeOPT)型化合物、聚(3-辛基噻吩)(P3OT)型化合物，聚(吡啶并吡嗪亚乙烯基)-聚噻吩共混物，如 EHH-PpyPz、PTPTB 共聚物、BBL 共聚物、F₈BT 共聚物、PFMO 共聚物；参见 Brabec C., Adv. Mater., 2996, 18, 2884(PCPDTBT) 聚[2,6-(4,4-二(2-乙基己基)-4H-环五[2,1-b;3,4-b']二噻吩)-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑)]。

[0310] 对苯乙炔和含对苯乙炔的低聚物和聚合物，例如聚对苯乙炔(PPV)、MEH-PPV(聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己基氧基)-1,4-苯乙炔))、MDMO-PPV(聚(2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛基氧基)-1,4-苯乙炔))、PPV、CN-PPV(及各种烷氧基衍生物)。

[0311] 对亚苯基亚乙炔基(Phenyleneethynylene)/苯乙炔混合聚合物(PPE-PPV)。

[0312] 聚茱和交替聚茱共聚物，例如与 4,7-二噻吩-2'-基-2,1,3-苯并噻二唑的共

聚物。还合适的是聚(9,9'-二辛基芴-共聚-苯并噻二唑)(F₈BT)、聚(9,9'-二辛基芴-共聚-二-N,N'-(4-丁基苯基)-二-N,N'-苯基-1,4-苯二胺)(PFB)。

[0313] 聚呋唑,即包含呋唑的低聚物和聚合物。

[0314] 聚苯胺,即包含苯胺的低聚物和聚合物。

[0315] 三芳基胺、聚三芳基胺、聚环戊二烯、聚吡咯、聚呋喃、聚硅杂环戊二烯(polysilole)、聚磷杂环戊二烯(polyphosphole)、N,N'-二(3-甲基苯基)-N,N'-二(苯基)联苯胺(TPD)、4,4'-二(呋唑-9-基)联苯(CBP)、2,2',7,7'-四-(N,N-二对甲氧基苯胺)-9,9'-螺二芴(螺-MeOTAD)。

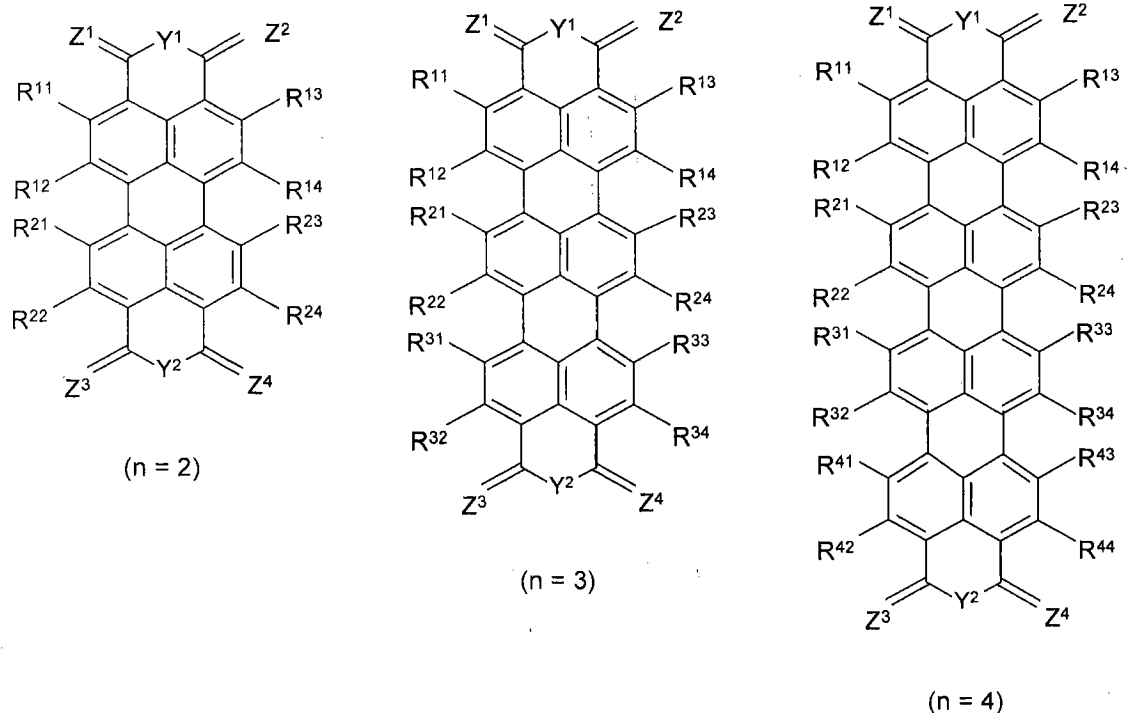
[0316] 富勒烯;在这种电池中,富勒烯衍生物为空穴导体。

[0317] 在本申请内容中,术语“富勒烯”意指由碳构成的材料且具有规则的三维网状稠合碳环。这些可以具有球形、柱形、卵形、平形或角形结构。合适的富勒烯例如为C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₈₀、C₈₂、C₈₄、C₈₆、C₉₀、C₉₆、C₁₂₀、单壁碳纳米管(SWNT)和多壁碳纳米管(MWNT)。富勒烯衍生物的实例为苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PCBM)、苯基-C₇₁-丁酸甲酯([71]PCBM)、苯基-C₈₄-丁酸甲酯([84]PCBM)、苯基-C₆₁-丁酸丁酯([60]PCBB)、苯基-C₆₁-丁酸辛酯([60]PCBO)和噻吩基-C₆₁-丁酸甲酯([60]ThCBM)。特别优选使用C₆₀或PCBM(=[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯)。

[0318] 特别优选在有机太阳能电池中使用包含至少一种本发明化合物和卤化酞菁的半导体材料。

[0319] 萘嵌苯(rylene)。在本文中,术语“萘嵌苯”意指具有由近邻萘单元构成的分子结构单元的化合物。根据萘单元的数目,它们可以是二萘嵌苯(n=2)、三萘嵌苯(n=3)、四萘嵌苯(n=4)或更高级的萘嵌苯。因此,它们可以为下式的二萘嵌苯、三萘嵌苯或四萘嵌苯:

[0320]



[0321] 其中 R^{n1} 、 R^{n2} 、 R^{n3} 和 R^{n4} 基团在 n 为 1-4 时可以各自独立地为氢、卤素或不同于卤素的基团，

[0322] Y^1 为 O 或 NR^a ，其中 R^a 为氢或有机基团，

[0323] Y^2 为 O 或 NR^b ，其中 R^b 为氢或有机基团，

[0324] Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 各自为 O ，

[0325] 其中在 Y^1 为 NR^a 的情况下， Z^1 和 Z^2 基团中的一个也可可为 NR^c ，其中 R^a 和 R^c 基团一起为在侧接键之间具有 2-5 个原子的桥连基团，和其中在 Y^2 为 NR^b 的情况下， Z^3 和 Z^4 基团中的一个也可可为 NR^d ，其中 R^b 和 R^d 基团一起为在侧接键之间具有 2-5 个原子的桥连基团。

[0326] 合适的萘嵌苯例如描述于 W02007/074137、W02007/093643 和 W02007/116001 (= PCT/EP2007/053330)，其在此引入本文供参考。

[0327] 特别优选在有机太阳能电池中使用包含至少一种本发明式 I 化合物的半导体材料的组合。

[0328] 所有上述半导体材料也可以是掺杂的。在具体实施方案中，在本发明有机太阳能电池中，式 I 化合物和 / 或（存在的话）与其不同的另一半导体材料因此与至少一种掺杂剂结合使用。对于用作 n - 型半导体的化合物 I 而言合适的掺杂剂例如为焦宁 (pyronin) B 和若丹明。

[0329] 本发明进一步涉及包含至少一种式 I 化合物的有机发光二极管 (OLED)。

[0330] 有机发光二极管原则上由数层组成。这些层包括 1. 阳极、2. 空穴输送层、3. 发光层、4. 电子输送层、5. 阴极。有机发光二极管也可不具有所有所述层；例如，包含层 (1) (阳极)、(3) 发光层和 (5) (阴极) 的有机发光二极管同样是合适的，其中层 (2) (空穴输送层) 和 (4) (电子输送层) 的功能通过邻接层来承担。具有层 (1)、(2)、(3) 和 (5) 或具有层 (1)、(3)、(4) 和 (5) 的 OLED 同样也是合适的。有机发光二极管的结构及其制备方法对本领域熟练技术人员原则上是已知的，例如由 W0 2005/019373 已知。用于 OLED 的各层的合适材料公开于例如 W0 00/70655 中。此处参考这些文献的公开内容。化合物 I 可借助常规技术（即热蒸发、化学气相沉积和其它技术）通过从气相中沉积而施用至衬底上。

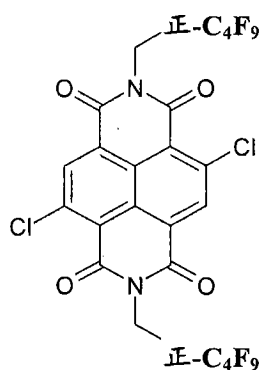
[0331] 本发明参考如下非限制性实施例详细说明。

实施例

[0332] 1. 制备式 (I.B) 的化合物

[0333] 实施例 1：

[0334]



[0335] 将 550mg (1.63mmol) 异构体纯的 2,6-二氯-1,4,5,8-萘四甲酸二酐 (如 J. Org. Chem. 2006, 71, 8098-8105 中所述制备) 与 1.62g (6.52mmol) 1H, 1H-全氟戊基胺一起加入 25ml 乙酸中并加热至 140℃ 保持 1 小时。之后, 在减压下除去乙酸并用甲醇洗涤固体几次。为了除去过量反应物, 产物用 2% NaHCO₃ 溶液煮沸并通过柱色谱法 (THF) 提纯未溶解的固体。得到 420mg (32%) 浅黄色固体。

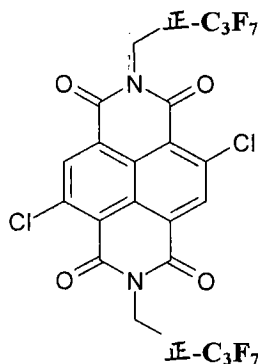
[0336] 通过三区梯度升华进行提纯, 所述区为 200℃、150℃ 和 116℃。由 300mg 负载得到 157mg 升华产物。

[0337] 实施例 4.3 化合物在邻二氯苯中的 UV-vis 光谱显示在 450nm 以上的波长范围内没有吸收。

[0338] 主题化合物显示室温下 1 重量% 的甲苯溶解度和室温下 3 重量% 的四氢呋喃溶解度。

[0339] 实施例 2 :

[0340]



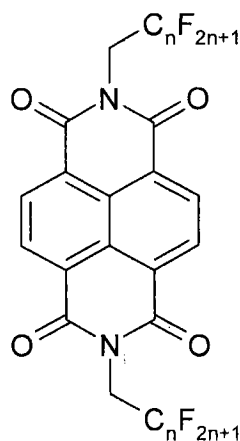
[0341] 如实施例 1 中所述进行合成, 不同之处在于使用 1H, 1H-全氟丁基胺。通过使用三区炉在 180℃、130℃ 和 100℃ 下升华提纯化合物。由 302mg 标题化合物开始得到 177mg 纯化产物。

[0342] 实施例 2 化合物在邻二氯苯中的 UV-vis 光谱显示在 450nm 以上的波长范围内没有吸收。

[0343] 主题化合物显示室温下 0.8 重量% 的甲苯溶解度和室温下 1.5 重量% 的四氢呋喃溶解度。

[0344] 实施例 3 : 制备其中 R^a 和 R^b 为 1H, 1H-全氟烷基且 n 为 1-30 的式 (D) 的二 (1H, 1H-全氟烷基)-1,4,5,8-萘四甲酸二酐亚胺的常规程序

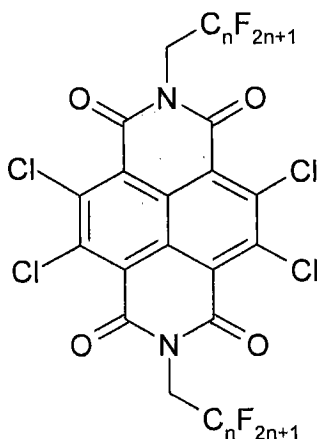
[0345]



[0346] 将 25ml N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、3ml 乙酸、2.68g (0.01mol) 1,4,5,8-萘四甲酸二酐和 0.05mol 1H,1H-全氟烷基胺的混合物加热至 90℃并维持 5 小时。随后,将反应混合物浇至 100ml 稀盐酸上,过滤并用约 50ml 水并随后用乙醇洗涤几次,之后在 70℃及减压下干燥。粗产物可通过从二氯甲烷中结晶而提纯。标题化合物以 65-90%的收率得到。

[0347] 实施例 4:制备其中 R^a 和 R^b 为 1H,1H-全氟烷基, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为氯且 n 为 1-30 的式 (I. B) 的四氯化化合物的常规程序

[0348]



[0349] 将实施例 3 下获得的产物 (约 3.0-5.0g) 在氯磺酸 (50ml) 中与碘 (1.0g) 混合并加热。在 85℃的温度下,在 8-16 小时内将 1 巴氯气引入反应混合物中,其中氯气引入溶液表面以下。反应过程通过 DC 监控。冷却至室温之后,将反应混合物加入水中。过滤沉淀出来的固体并用水洗涤和在减压下干燥。标题化合物的收率为 62-98%,纯度为约 90% (DC)。标题化合物通过从甲苯和 / 或二氯甲烷中结晶或通过柱色谱提纯。

[0350] 可通过使用三区炉升华进一步提纯化合物。例如:实施例 4.3 的化合物:在 200℃、140℃和 100℃下升华;实施例 4.4 的化合物:在 230℃、160℃和 100℃下升华。由 591mg 实施例 4.4 的化合物开始,得到 436mg 升华化合物。

[0351] 实施例 4.3 化合物在邻二氯苯中的 UV-vis 光谱显示在 450nm 以上的波长范围内没有吸收。

[0352] 其中 $n = 1, 2, 3$ 和 4 的主题化合物的甲苯溶解度和四氢呋喃 (THF) 溶解度在室温下测定。

[0353]

实施例	n	甲苯溶解度, 重量%	THF 溶解度, 重量%
4.1	1	1	4
4.2	2	2	4
4.3	3	2	4
4.4	4	1.5	4

[0354] II. 在场效应晶体管中使用时的性能测试

[0355] 用通过梯度升华提纯的化合物进行所有性能测试。

[0356] II.1 借助气相沉积生产半导体衬底

[0357] 将高掺杂的n型(100nm)硅片(导电率 $<0.004\ \Omega^{-1}\text{cm}$)用作装置衬底。作为栅介质的 SiO_2 层(单位面积电容 $C_i=10\text{nF}/\text{cm}^2$) 在Si衬底上热生长至**3000Å**的厚度。然后用食人鱼溶液(H_2SO_4 和 H_2O_2 的7:3混合物, 体积%) 清洁30分钟, 用去离子水洗涤并使用氮枪干燥, 随后用UV-臭氧等离子体(Jetlight UV0-清洁器Model 42-100V) 处理 SiO_2/Si 水20分钟。在**0.2-0.3Å/s**的沉积速率和 10^{-6} 托压力下使用真空沉积腔(Angstrom Engineering Inc., 加拿大) 将有机半导体薄膜(45nm) 气相沉积在保持在确切定义的温度下(见表1) 的Si/ SiO_2 衬底上。为测量材料的电荷迁移率, 使用以顶部接触构造的薄膜晶体管。将金的源极和漏极(通道长度通常为 $100\ \mu\text{m}$ 且长/宽比为约20) 通过阴罩(shadowmask) 气相沉积。使用Keithley 4200-SCS 半导体参数分析仪测定装置的电流-电压(I-V) 特性。主要装置参数如电荷载子迁移率(μ)、阈值电压(V_t) 和通断电流比($I_{\text{通}}/I_{\text{断}}$) 使用标准程序由源极-漏极电流(I_d) 对比栅极电压(V_g) 特性中抽取。迁移率在饱和区中由图(I_{DS}) $^{1/2}$ 对 V_g 的斜度确定。

[0358] 表面处理(任选)

[0359] OTS-V

[0360] 在清洁 SiO_2 涂覆片之后, 用十八烷基三甲氧基硅烷(OTS) 在三氯乙烯中的3mM 溶液旋涂 SiO_2/Si 衬底, 然后置于用氨蒸气饱和的环境中12小时, 随后超声清洗, 之后洗涤和干燥。之后, 如上所述将有机半导体真空沉积。

[0361] 表1:在氮气气氛中测量的在各种基材温度下($T_{\text{衬底}}$) 的式(I.B) 化合物的场效应迁移率(μ)、通断比($I_{\text{通}}/I_{\text{断}}$) 和阈值电压(V_t)

[0362]

实施例的 化合物	$T_{\text{衬底}}$ [°C]	衬底	在氮气气氛中		
			$\mu(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})^a$	$I_{\text{通}}/I_{\text{断}}$	$V_t(\text{V})$
1	70	OTS	1.12±0.10(1.26)^b	$(2.2\pm0.9)\times10^7$	15±2
2	50	OTS	0.65±0.16(0.85)	$(2.2\pm0.8)\times10^6$	29±4
	50	无覆盖	0.70±0.09(0.86)	$(5.3\pm1.3)\times10^5$	20±1

[0363] ^a对至少三个装置获得的平均值。^b报告的最大迁移率

[0364] 表2:在环境空气中测量的在各种基材温度下($T_{\text{基材}}$) 的式(I.B) 化合物的场效应

迁移率 (μ)、通断比 ($I_{\text{通}}/I_{\text{断}}$) 和阈值电压 (V_t)

[0365]

实施例的 化合物	$T_{\text{衬底}}$ [°C]	衬底	在环境空气中		
			$\mu(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})^a$	$I_{\text{通}}/I_{\text{断}}$	$V_t(\text{V})$
1	70	OTS	$1.32 \pm 0.10(1.43)^b$	$(5.3 \pm 0.6) \times 10^7$	23 ± 2
2	50	OTS	$0.61 \pm 0.15(0.80)$	$(1.9 \pm 0.9) \times 10^6$	39 ± 4
	50	无覆盖	$0.75 \pm 0.13(0.91)$	$(3.8 \pm 1.7) \times 10^6$	25 ± 2

[0366] ^a对至少三个装置获得的平均值。^b报告的最大迁移率

[0367] II. 2 借助溶液剪切沉积生产半导体衬底

[0368] 将高掺杂的 n 型硅 (100) 片 ($< 0.004 \Omega \text{ cm}$) 用作衬底。作为栅介质的 SiO_2 层 (单位面积电容 $C_i = 10 \text{ nF/cm}^2$) 热生长至 Si 衬底上。用食人鱼溶液 (H_2SO_4 和 H_2O_2 的 7 : 3 混合物, 体积%) 清洁这些硅片 30 分钟, 用去离子水洗涤并通过 N_2 干燥。通过下述程序在 SiO_2/Si 衬底上获得苯基三氯硅烷 (PTS) 处理的表面: 将清洁 SiO_2/Si 衬底在 80°C 下过夜浸渍在 PTS 在甲苯中的 3 重量% 溶液中。随后用甲苯、丙酮、异丙醇冲洗衬底并用氮气流干燥。PTS 处理的 SiO_2/Si 衬底的接触角接近 70°C 。通过溶液剪切法将有机半导体薄膜沉积在 SiO_2/Si 衬底上。如下所述制备溶液剪切薄膜: 在 70°C 过夜干燥这些样品之后, 将 40 nm 金接触物蒸发至膜上以制造通道长度为 $50 \mu\text{m}$ (L) 且 W/L 比约 20 的装置。OTFT 传输和输出特性在 N_2 填充手套箱中通过使用 Keithley 4200 半导体参数分析仪 (Keithley 仪器, Cleveland OH) 报告。对于空气稳定性, 也可以在样品于空气中暴露后按照时间监控。如果没有注明有相反情况的话, 该装置具有与剪切方向平行的通道长度。

[0369] 溶液剪切:

[0370] 将化合物溶于邻二氯苯 (5 或 10 mg ml^{-1}) 中并将溶液滴在置于热位置上的硅片衬底上。将用 PTS 处理的 SiO_2/Si 片置于溶液液滴之上。以恒定速率拉动顶部硅片以对溶液施加剪切力。剪切速率: 0.0086 mm/s ; 温度: 126°C 。

[0371] 表 3: 通过溶液剪切法 (溶剂: 邻二氯苯) 沉积的式 (I. B) 化合物的电学性能

[0372]

实施例的 化合物	$T_{\text{衬底}}$ [°C]	最大迁移率 [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	迁移率 [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	平均通断比	$V_t(\text{V})$
1	126	6.50×10^{-2}	$(4.50 \pm 2.16) \times 10^{-2}$	1.92×10^5	-36 ± 13
2	126	2.16×10^{-1}	$(1.73 \pm 0.60) \times 10^{-1}$	2.65×10^5	-23 ± 10
4.3	126	3.99×10^{-2}	$(2.20 \pm 1.20) \times 10^{-2}$	1.03×10^5	2 ± 3
4.4	126	5.66×10^{-2}	$(3.66 \pm 0.56) \times 10^{-2}$	2.28×10^4	39 ± 4

[0373] $T_{\text{衬底}} = T_{\text{衬底}}$

[0374] 平均值由至少 4 个装置获得。

[0375] 通过测量迁移率、通断比和阈值电压 (V_t) 与时间的关系监控所研究分子的空气稳定性测试。OTFT 在空气中电学性能的波动通常归因于相对湿度的影响。1、2 和 4.3 的平均迁移率在暴露于空气中一个半月后分别从 4.50×10^{-2} 、 1.73×10^{-1} 、 2.20×10^{-2} 至 1.88×10^{-2} 、 1.09×10^{-1} 、 $8.63 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 轻微降低。图 1a (迁移率) 和图 1b (通断比) 显示通过实

施例 2 中化合物的溶液剪切沉积制造的 OTFT 电学性能在空气中取决于相对湿度在 50 天内的波动。图 1c 显示在空气中阈值电压和时间 (50 天) 之间的关系。在图 1a、1b 和 1c 中, 黑色填充环在每次出现时对应在氮气手套箱中的电气性能且 RH 意指相对湿度。

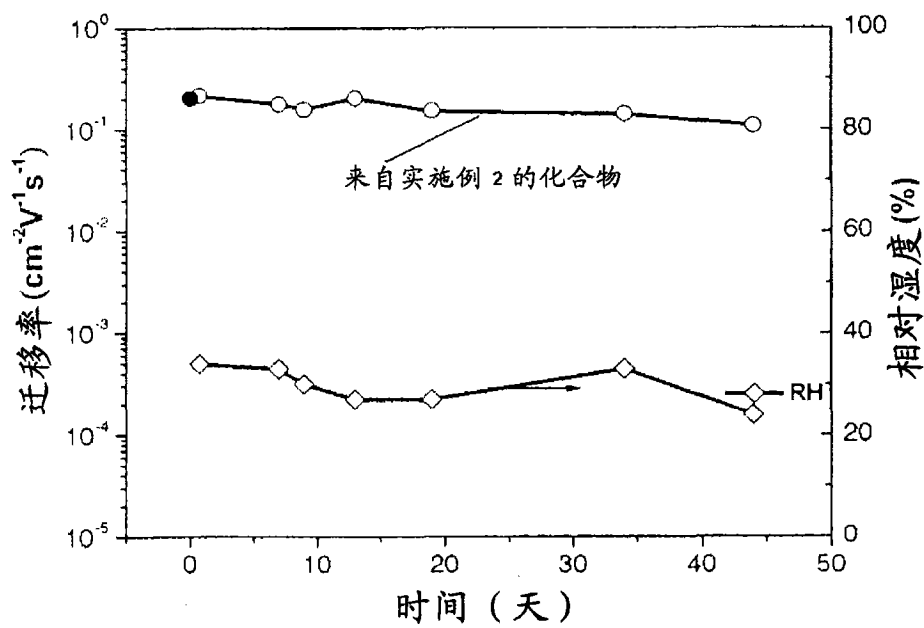


图 1a

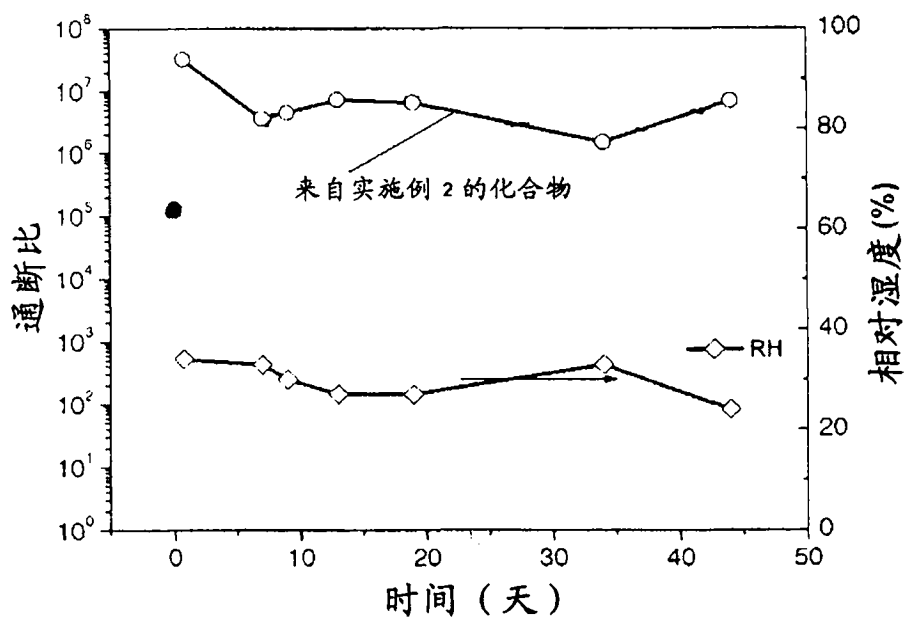


图 1b

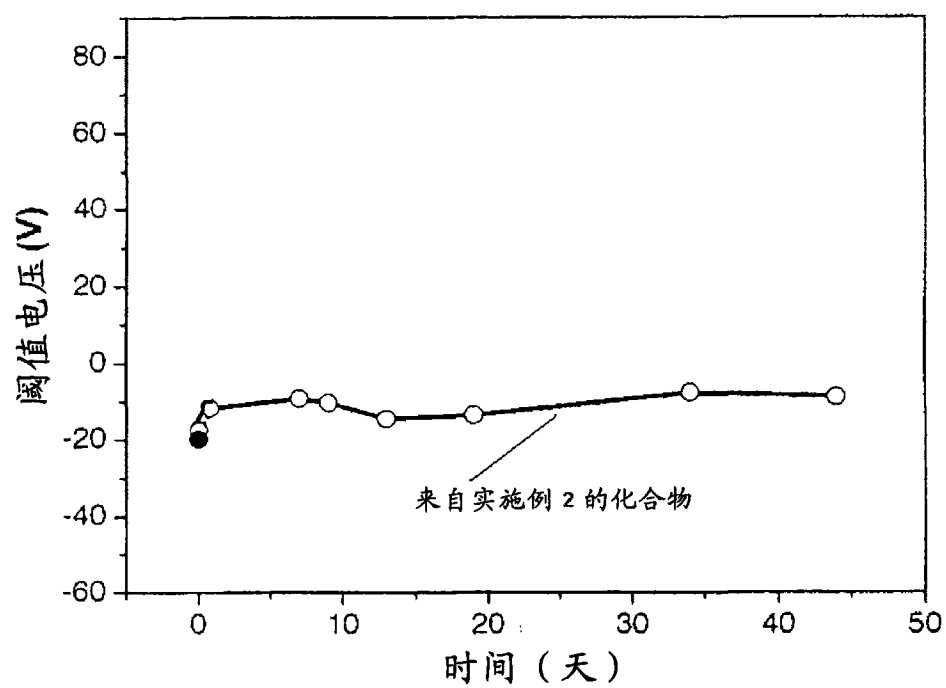


图 1c