



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106458808 B

(45) 授权公告日 2021.04.20

(21) 申请号 201580032066.1

JP 2012094829 A, 2012.05.17

(22) 申请日 2015.05.26

EP 2457898 A1, 2012.05.30

(65) 同一申请的已公布的文献号

US 2014026948 A1, 2014.01.30

申请公布号 CN 106458808 A

WO 2009086210 A2, 2009.07.09

(43) 申请公布日 2017.02.22

Youjun He等.High-performance polymer photovoltaics based on rationally designed fullerene acceptors.《Solar Energy Materials & Solar Cells》.2013, 第118卷

(30) 优先权数据

Youjun He等.High performance low band gap polymer solar cells with a non-conventional acceptor.《Chem. Commun.》.2012, 第48卷

62/013,431 2014.06.17 US

Hyunbum Kang等.Controlling Number of Indene Solubilizing Groups in Multiadduct Fullerenes for Tuning Optoelectronic Properties and Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells.《ACS Appl. Mater. Interfaces》.2012,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

Yutaka Matsuo等.Addition of

2016.12.15

Dihydromethane Group to Fullerenes to Improve the Performance of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells.

(86) PCT国际申请的申请数据

《Adv. Mater.》.2013, 第25卷 (续)

PCT/EP2015/001073 2015.05.26

审查员 臧丽红

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/192942 EN 2015.12.23

(73) 专利权人 天光材料科技股份有限公司

地址 中国台湾新竹科学工业园区园区二路
60号二楼

专利权人 纳米C公司

(72) 发明人 N·布劳因 S·博尼

E·A·杰克逊 H·里奇特

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 汤在彦

(51) Int.Cl.

C07C 35/44 (2006.01)

(续)

(56) 对比文件

CN 102070133 A, 2011.05.25

权利要求书3页 说明书63页 附图2页

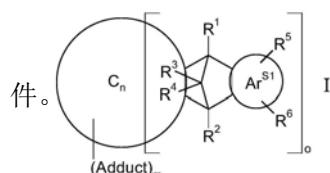
(54) 发明名称

富勒烯衍生物

(57) 摘要

本发明涉及式I的富勒烯衍生物,含有它们的混合物和制剂,富勒烯衍生物、混合物和制剂作为有机半导体而用于电子器件,尤其是有机光伏(OPV)器件和有机光电探测器(OPD)的用途或用于制备电子器件,尤其是有机光伏(OPV)

器件和有机光电探测器(OPD)的用途,以及包含这些富勒烯衍生物、混合物或制剂或由这些富勒烯衍生物、混合物或制剂所制得的电子器



[接上页]

(51) Int.Cl.

C07C 69/157 (2006.01)

C07C 69/16 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

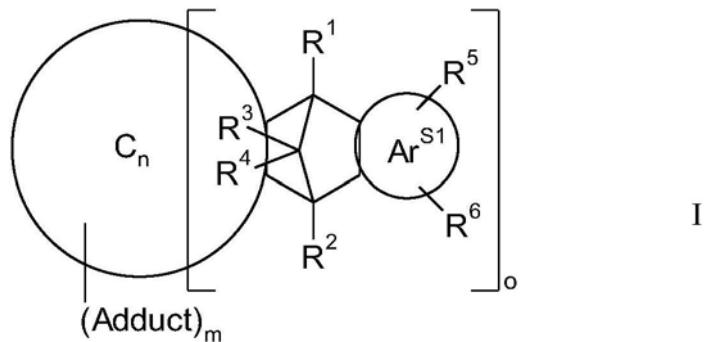
(56) 对比文件

Wallace W. H. Wong等. Single Isomer of

Indene-C70 Bisadduct-Isolation and Performance in Bulk Heterojunction Solar Cells.《Chem. Mater.》.2014, 第26卷

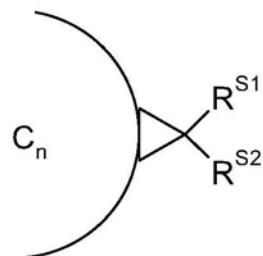
Petr P. Khlyabich等.Efficient Ternary Blend Bulk Heterojunction Solar Cells with Tunable Open-Circuit Voltage.《J. Am. Chem. Soc.》.2011, 第133卷

1. 式I的化合物



其中

C_n 表示包含n个碳原子的富勒烯, 任选地有陷于内部的一个或多个原子,
Adduct为一种二级加合物, 其选自式S-5:



S-5

R^{S1} 和 R^{S2} 彼此独立地表示H、卤素或CN, 或具有 R^5 或 R^6 的含义之一,

m 为0或 ≥ 1 的整数,

o 为 ≥ 1 的整数,

n 为60或70,

Ar^{S1} 为任选地被一个或多个基团 R^5 取代的苯、噻吩或萘基团,

R^5 至 R^6 彼此独立地表示H、卤素、CN、 R^7 或 R^8 ,

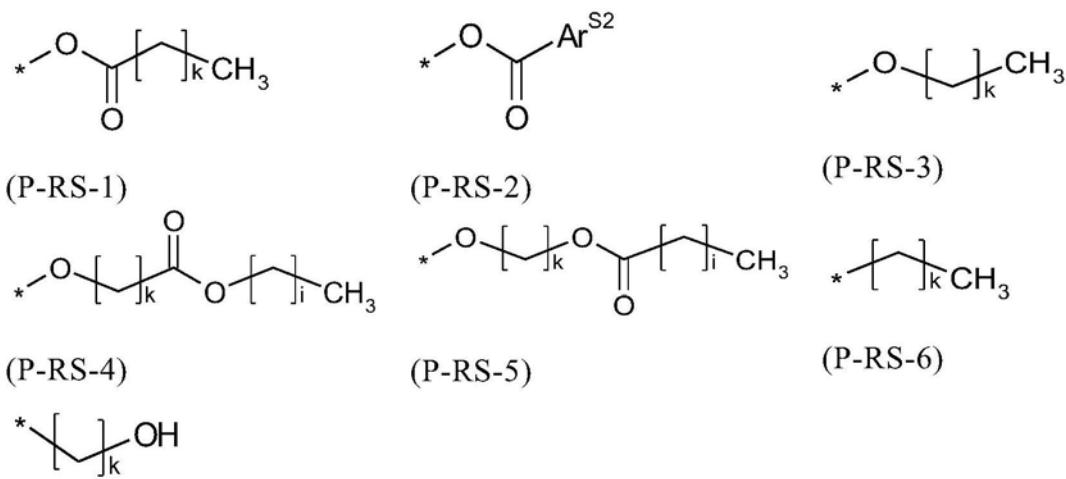
R^7 在每次出现时相同地或不同地表示饱和或不饱和的非芳族碳环或杂环基团、或芳基、杂芳基、芳氧基或杂芳氧基, 其中每个前述基团具有3至20个环原子、为单环或多环、任选地含有稠合环、和任选地被一个或多个卤素原子或CN基团取代或被一个或多个相同或不同的基团 R^8 取代,

R^8 在每次出现时相同地或不同地表示具有至多30个C原子的烷基, 其为直链、支链或环状, 和其中一个或多个 CH_2 基团任选地被-0-、-S-、-C(=O)-、-C(=S)-、-C(=O)-0-、-O-C(=O)-、-NR⁰-、-C(=O)-NR⁰-、-NR⁰-C(=O)-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CF₂-、-CHR⁰=CR⁰⁰-、-CY¹=CY²-或-C≡C-以使得O和/或S原子彼此不直接连接的方式替代, 和其中一个或多个H原子任选地被F、Cl、Br、I或CN替代,

Y^1 和 Y^2 彼此独立地表示H、F、Cl或CN,

R^0 和 R^{00} 彼此独立地表示H或具有1至12个C原子的烷基,

R^2 、 R^3 和 R^4 是H, R^1 选自式P-RS-1至P-RS-7:



其中

Ar^{S2} 表示 R^7 或具有 Ar^{S1} 的含义之一，

i 为0或从1至9的整数，

k 为0或从1至9的整数。

2. 权利要求1的化合物，其中 C_n 选自 (C_{60-Ih}) [5,6]富勒烯、 (C_{70-D5h}) [5,6]富勒烯、 $La@C_{60}$ 或前述富勒烯中的两种或更多种的混合物。

3. 根据权利要求1的化合物，其中 o 为1。

4. 根据权利要求1的化合物，其中 R^1 选自式P-RS-1或P-RS-7。

5. 根据权利要求1的化合物，其中 k 为0。

6. 根据权利要求1的化合物，其中 n 为60。

7. 根据权利要求1的化合物，其中 R^5 和 R^6 为H。

8. 根据权利要求1的化合物，其中 Ar^{S1} 为苯基， $o=1$ 或2， R^2 、 R^3 和 R^4 是H， R^1 选自H、-O-C(=O)-CH₃-或-OH。

9. 权利要求8的化合物的用途，其用作半导体材料、有机电子器件或有机电子器件的组件中的电子受体或n-型半导体。

10. 组合物，其包含一种或多种根据权利要求8的化合物。

11. 权利要求10的组合物，其包含两种或更多种富勒烯衍生物，该富勒烯衍生物中的一种或多种为权利要求8的化合物。

12. 权利要求10的组合物，其包含一种或多种权利要求8的化合物作为电子受体或n-型半导体组分，和另外包含一种或多种具有电子给体或p-型性质的半导体化合物。

13. 权利要求10的组合物，其包含一种或多种权利要求8的化合物和一种或多种选自共轭有机聚合物的p-型有机半导体化合物。

14. 权利要求10的组合物，其包含一种或多种权利要求8的化合物和一种或多种选自下列的化合物：具有半导体、电荷传输、空穴传输、电子传输、空穴阻挡、电子阻挡、导电、光导、光活性和发光性质中的一种或多种的化合物。

15. 权利要求8的化合物或权利要求10至14中任一项的组合物的用途，其用作半导体、电荷传输、导电、光导、光活性、热电材料或发光材料，或用于电子器件中、或这样的电子器

件的组件中、或包含这样的电子器件或这样的组件的装配件中。

16. 半导体、电荷传输、导电、光导、光活性、热电材料或发光材料,其包含权利要求8的化合物或权利要求10至14中任一项的组合物。

17. 配制剂,其包含一种或多种权利要求8的化合物或权利要求10至14中任一项的组合物,并且进一步包含一种或多种有机溶剂。

18. 电子器件或其组件或包含它们的装配件,其包含权利要求8的化合物、权利要求10至14中任一项的组合物或权利要求16的材料。

19. 权利要求18的电子器件或其组件或装配件,其使用权利要求17的配制剂制备。

20. 根据权利要求18或19的电子器件,其为光学、电光学、电子、电致发光、光致发光、光活性或热电器件。

21. 根据权利要求20的电子器件,其选自有机场效应晶体管 (OFET)、有机薄膜晶体管 (OTFT)、有机发光二极管 (OLED)、有机发光晶体管 (OLET)、有机光伏器件 (OPV)、有机光电探测器 (OPD)、有机太阳能电池、染料敏化太阳能电池 (DSSC)、钙钛矿基太阳能电池、热电器件、激光二极管、肖特基二极管、光电导体和光电探测器。

22. 权利要求18的组件,其选自电荷注入层、电荷传输层、中间层、平坦化层、抗静电膜、聚合物电解质膜 (PEM)、导电基板和导电图案。

23. 权利要求18的装配件,其选自集成电路 (IC)、射频识别 (RFID) 标签或安全标记或含有它们的安全器件、平板显示器或其背光、电子照相器件、电子照相记录器件、有机存储器件、传感器器件、生物传感器和生物芯片。

24. 根据权利要求18的电子器件,其为本体异质结 (BHJ) OPV 器件或倒置型 BHJ OPV 器件。

25. 本体异质结,其包含权利要求13的组合物或由权利要求13的组合物形成。

富勒烯衍生物

技术领域

[0001] 本发明涉及新颖的富勒烯衍生物,它们的制备方法和其中所使用的离析物或中间体,含有它们的混合物和配制剂,该富勒烯衍生物、混合物和配制剂作为有机半导体而用于电子器件、尤其是有机光伏(OPV)器件和有机光电探测器(OPD)中的用途或用于制备电子器件、尤其是有机光伏(OPV)器件和有机光电探测器(OPD)的用途,以及包含这些富勒烯衍生物、混合物或配制剂的电子器件或由这些富勒烯衍生物、混合物或配制剂所制得的电子器件。

背景技术

[0002] 近年来,为了制造更通用、成本更低的电子器件,已开发有机半导体(OSC)材料。这样的材料应用于广泛范围的器件或设备,仅举几例,该器件或设备包括有机场效应晶体管(OFET)、有机发光二极管(OLED)、有机光探测器(OPD)、有机光伏(OPV)电池、传感器、存储元件和逻辑电路。有机半导体材料通常在电子器件中以薄层的形式存在,例如具有50nm至1μm的厚度。

[0003] 在OPV或OPD器件中的光敏层通常包含至少两种材料,p型半导体如聚合物、低聚物或限定的分子单元,以及n型半导体如富勒烯衍生物、石墨烯、金属氧化物或量子点。近年来,已经制备了许多p型半导体,主要是聚合物,以增强OPV器件的性能。相比之下,n型半导体的发展已经被限于仅少数选出的候选物。

[0004] 作为PCBM-C₆₀富勒烯的有前途的替代物的新型n型半导体是有限的。图1示出了一些已知的富勒烯衍生物,包括均在WO2008/018931和WO2010/087655中描述富勒烯F1和各种多种(multiple)加合物、均在US 8,217,260中描述的富勒烯F2和多重加合物、在JP 2012-094829中描述的富勒烯F3、在WO2009/008323和JP 2011-98906中描述的富勒烯F4以及均在JP 2011-181719中描述的富勒烯F5和各种多重加合物。但是,这些富勒烯衍生物的物理性质,如溶解度、光稳定性和热稳定性,限制了它们在商业应用中的用途。

[0005] 已经报导含有富勒烯F2衍生物(即如US8,217,260中所述的单-和双-茚-C₆₀富勒烯)的OPV器件显示出经由开路电压(V_{oc})的增加而使功率转换效率(PCE)增加,同时维持类似于具有PCBM-C₆₀的等效器件(使用P3HT作为给体聚合物以形成本体异质结(BHJ))的短路电位(J_{sc})。然而,单-茚富勒烯溶解度受到限制,导致差的涂布品质,因此限制化合物的工业用途,而双-茚富勒烯多组分混合物不适合于非晶形聚合物,导致差的BHJ形态和因此差的J_{sc}。

[0006] 因此,对于容易合成,特别是通过适用于批量生产的方法,展示出良好的结构组织和成膜特性,展示出良好的电子特性,特别是高的电荷载流子迁移率,良好的可加工性,特别是在有机溶剂中高的溶解度,以及高的光和热稳定性的富勒烯衍生物仍存在需求。

[0007] 本发明的目的是提供具有一种或多种上述有利特性的富勒烯衍生物。本发明的另一目的是扩展对于专业人员可用的n型OSC材料的库(pool)。本发明的其他目的由下列详细的说明对专业人员是立即明了的。

[0008] 本发明的发明人已经发现上述目标中的一个或多个可通过提供如下文所公开和要求保护的式I的被取代的茚富勒烯而实现。

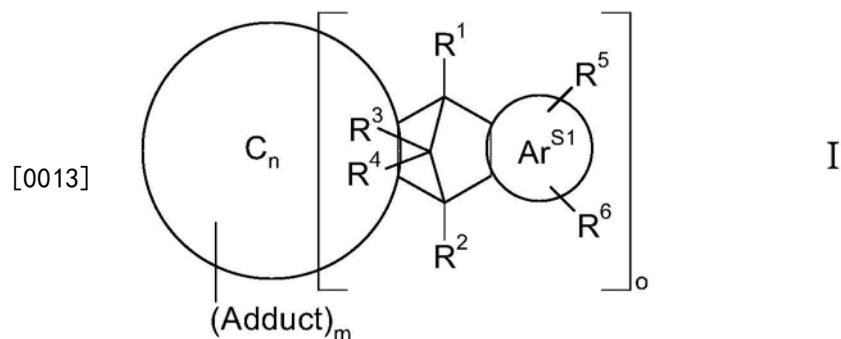
[0009] 出人意料地发现,相比于现有技术中公开的富勒烯,这些富勒烯展示出一种或多种改进的上述特性,特别是对于在OPV/OPD应用中使用。此外,这些在下文中公开和要求保护的富勒烯也可以在其他电子器件如OFET或OLED中作为半导体使用。

[0010] 到目前为止,在现有技术中仅报导少数的单-或双-茚富勒烯。如图2中所示的被取代的单茚 C_{70} 富勒烯A已经在Chem. Commun., 2012, 48, 7616-7618中报导,而如图2中所示的具有在位置2上的环外的双键单茚 C_{60} (富勒烯B)已经在Org. Lett., 2013, 15, 4030-4033中报导。然而,还未公开也未暗示这些富勒烯可导向具有与PCBM- C_{60} 相比改进的热和/或光稳定性的BHJ OPV器件。

[0011] 因此,直到目前为止还未考虑被取代的茚富勒烯作为OPV或OPD器件活性层中的PCBM型富勒烯的潜在的替代物,也未曾用作OFET或OLED器件中的p-型或n-型半导体。

发明内容

[0012] 本发明涉及式I的化合物,包括其异构体,



[0014] 其中

[0015] C_n 表示包含n个碳原子的富勒烯,任选地有陷于内部的一个或多个原子,

[0016] Adduct为以任何连接附接至该富勒烯 C_n 的二级(secondary)加合物或二级加合物的组合,

[0017] m 为0、 ≥ 1 的整数、或 >0 的非整数,

[0018] o 为 ≥ 1 的整数,

[0019] Ar^{S1} 表示具有5至20,优选5至15个环原子的芳基或杂芳基,其为单环或多环,

[0020] R^1 至 R^6 彼此独立地表示H、卤素、CN、 R^7 、 R^8 或 R^9 ,

[0021] R^7 在每次出现时相同地或不同地表示饱和或不饱和的非芳族碳环或杂环基团、或芳基、杂芳基、芳氧基或杂芳氧基,其中每个前述基团具有3至20个环原子、为单环或多环、任选地含有稠合环、和任选地被一个或多个卤素原子或CN基团取代或被一个或多个相同或不同的基团 R^8 或 R^9 取代,

[0022] R^8 在每次出现时相同地或不同地表示具有1至30个C原子的烷基,其为直链、支链或环状,和其中一个或多个 CH_2 基团任选地被-0-、-S-、-C(=O)-、-C(=S)-、-C(=O)-0-、-0-C(=O)-、-NR⁰-、-C(=O)-NR⁰-、-NR⁰-C(=O)-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CF₂-、-CHR⁰=CR⁰⁰-、-CY¹=CY²-或-C≡C-以使得O和/S原子彼此不直接连接的方式替代,和其中一个或多个H原子任选地

被F、Cl、Br、I或CN替代，

[0023] R^9 在每次出现时相同地或不同地表示具有1至50, 优选2至50, 更优选2至25, 最优选2至12个C原子的直链、支链或环状烷基, 其中一个或多个 CH_2 或 CH_3 基团被阳离子或阴离子基团替代，

[0024] Y^1 和 Y^2 彼此独立地表示H、F、Cl或CN，

[0025] R^0 和 R^{00} 彼此独立地表示H或任选地被取代的具有1至40个C原子的碳基或烃基，

[0026] 条件为：

[0027] a) R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个不为H, 和

[0028] b) 若 $n=70$, 则当 R^2 为H时 R^1 不为 $-C(=O)-O-CH_3$, 和当 R^1 为H时 R^2 不为 $-C(=O)-O-CH_3$ 。

[0029] 本发明进一步涉及式I的化合物作为电子受体或n-型半导体的用途。

[0030] 本发明进一步涉及式I的化合物作为半导体材料、有机电子器件或有机电子器件的组件中的电子受体或n-型组分的用途。

[0031] 本发明进一步涉及包含一种或多种选自式I的化合物的组合物。

[0032] 本发明进一步涉及包含两种或更多种富勒烯衍生物的组合物, 该富勒烯衍生物中的一种或多种选自式I。

[0033] 本发明进一步涉及包含一种或多种优选地作为电子受体或n-型组分的选自式I的化合物且另外包含一种或多种优选地具有电子给体或p-型性质的半导体化合物的组合物。

[0034] 本发明进一步涉及包含一种或多种选自式I的化合物且另外包含一种或多种优选选自共轭有机聚合物的p-型有机半导体化合物的组合物。

[0035] 本发明进一步涉及包含一种或多种选自式I的化合物且另外包含一种或多种选自下列的化合物的组合物: 具有半导体、电荷传输、空穴传输、电子传输、空穴阻挡、电子阻挡、导电、光导、光活性和发光性质中的一种或多种的化合物。

[0036] 本发明进一步涉及选自式I的化合物或包含其的组合物作为半导体、电荷传输、导电、光导、光活性或发光材料, 或在电子器件中, 或在这样的电子器件的组件中或在包含这样的电子器件或这样的组件的装配件中的用途。

[0037] 本发明进一步涉及半导体、电荷传输、导电、光导、光活性或发光材料, 其包含如上下文所述的选自式I的化合物或包含该化合物的组合物。

[0038] 本发明进一步涉及包含如上下文所述的一种或多种选自式I的化合物或包含该化合物的组合物或材料且另外包含一种或多种溶剂的制剂, 该溶剂优选选自有机溶剂、非常优选选自非氯化有机溶剂, 最优选选自非卤化有机溶剂。

[0039] 本发明进一步涉及电子器件或其组件或包含其的装配件, 它们是使用如上下文所述的制剂而制得。

[0040] 本发明进一步涉及电子器件或其组件或包含其的装配件, 它们包含如上下文所述的选自式I的化合物或包含该化合物的组合物或材料。

[0041] 电子器件优选光学、电光学、电子、光活性、电致发光或光致发光器件。

[0042] 电子器件包括但不限于有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光二极管(OLED)、有机发光晶体管(OLET)、有机光伏器件(OPV)、有机光电探测器(OPD)、有机太阳能电池、染料敏化太阳能电池(DSSC)、钙钛矿基太阳能电池、太阳能电池、激光二

极管、肖特基二极管、光电导体、光电探测器和热电器件。

[0043] 优选的电子器件为OFET、OTFT、OPV、OPD和OLED,特别为本体异质结(BHJ)OPV或倒置型BHJ OPV。

[0044] 更优选的是根据本发明的化合物、组合物或共混物作为DSSC或钙钛矿基太阳能电池中的染料的用途,以及包含根据本发明的化合物、组合物或共混物的DSSC或钙钛矿基太阳能电池的用途。

[0045] 上述电子器件的组件包括但不限于电荷注入层、电荷传输层、中间层、平坦化层、抗静电膜、聚合物电解质膜(PEM)、导电基板和导电图案。

[0046] 包含这样的电子器件或组件的装配件包括但不限于集成电路(IC)、射频识别(RFID)标签或安全标记或含有它们的安全器件、平板显示器或其背光、电子照相器件、电子照相记录器件、有机存储器件、传感器器件、生物传感器和生物芯片。

[0047] 另外,本发明的化合物和组合物可用作电池中和用于检测和鉴别DNA序列的组件或器件中的电极材料。

[0048] 本发明进一步涉及本体异质结,其包含组合物或由其形成,该组合物包含一种或多种选自式I的化合物和一种或多种选自共轭有机聚合物的p-型有机半导体化合物。本发明进一步涉及本体异质结(BHJ)OPV器件或包含这样的本体异质结的倒置型BHJ OPV器件。

附图说明

[0049] 图1和图2示出了根据现有技术的被取代的富勒烯。

[0050] 图3示出了根据实施例1以及对比例1和2的OPV器件的热稳定性。

[0051] 术语和定义

[0052] 本文中使用的任何提及的“式I”或“式I和其子式”被理解为包括任何在下文中示出的式I的特定子式。

[0053] 本文中使用的术语“富勒烯”被理解为表示包含偶数个碳原子的化合物,其形成了笼状的具有包含六元环和五元环的平面的稠环,其通常具有十二个五元环并且剩余的是六元环,任选地具有一个或多个陷在其中的原子。富勒烯的表面也可以含有杂原子如B或N。

[0054] 本文中使用的术语“内嵌富勒烯”被理解为表示具有一个或多个陷在其中的原子的富勒烯。

[0055] 本文中使用的术语“金属富勒烯”被理解为表示陷在其中的原子选自金属原子的内嵌富勒烯。

[0056] 本文中使用的术语“碳基富勒烯”被理解为表示没有任何陷在其中的原子的富勒烯,并且其中表面只含有碳原子。

[0057] 本文中使用的术语“聚合物”应理解为意指高相对分子质量的分子,其结构基本上包含实际上或概念上得自低相对分子质量的分子的单元的多次重复(Pure Appl.Chem., 1996, 68, 2291)。术语“低聚物”应理解为意指中等相对分子质量的分子,其结构基本上包含实际上或概念上得自较低相对分子质量的分子的少数多个单元(Pure Appl.Chem., 1996, 68, 2291)。如本文(本发明)所用,在优选含义中,聚合物应理解为意指具有>1个(即至少2个)重复单元,优选≥5个重复单元的化合物,且低聚物应理解为意指具有>1个且<10个,优选<5个重复单元的化合物。

[0058] 此外,本文中使用的术语“聚合物”应理解为意指涵盖一种或多种不同类型的重复单元(分子的最小组成单元)的主链(backbone)(还称为“主链(main chain)”)且包括通常已知的术语“低聚物”、“共聚物”、“均聚物”等。另外,应理解术语聚合物除聚合物本身外包括来自伴随这种聚合物合成的引发剂、催化剂和其他要素的残余物,其中这种残余物应理解为未共价并入其中。另外,这种残余物和其他要素虽然通常在聚合后纯化过程期间移除,但通常与聚合物混合或共混,以使得当聚合物在容器之间或溶剂或分散介质之间转移时它们一般与聚合物保留在一起。

[0059] 在显示聚合物或重复单元的式中,如本文所使用的星号(*)应理解为意指在聚合物主链中至相邻单元或至端基的化学键联。在环中,如例如苯环或噻吩环,星号(*)应理解为意指稠合至相邻环的C原子。

[0060] 本文中使用的术语“重复单元”、“重复性单元”和“单体单元”可互换使用且应理解为意指组成重复单元(CRU),其为最小组成单元,该最小组成单元的重复构成了规则大分子、规则低聚型分子、规则嵌段或规则链(Pure Appl. Chem., 1996, 68, 2291)。如本文中另外所用,术语“单元”应理解为意指就其自身而言可为重复单元或可连同其他单元形成组成重复单元的结构单元。

[0061] 如本文所用,“端基”应理解为意指封端聚合物主链的基团。表述“在主链的末端位置中”应理解为意指在一侧连接至这种端基且在另一侧连接至另一重复单元的二价单元或重复单元。这种端基包括封端基团或反应性基团(其连接至不参与聚合反应的形成聚合物主链的单体),如例如具有如下文所定义的R²³或R²⁴的含义的基团。

[0062] 本文中使用的术语“封端基团”应理解为意指附接至或替代聚合物主链的端基的基团。可通过封端工艺将封端基团引入至聚合物中。可例如通过使聚合物主链的端基与单官能化合物(“封端剂(endcapper)”) (如例如烷基卤化物或芳基卤化物、烷基锡烷或芳基锡烷或烷基硼烷酸酯(borinate)或芳基硼烷酸酯)反应来进行封端。可例如在聚合反应之后添加封端剂。备选地,可在聚合反应之前或期间将封端剂原位添加至反应混合物中。原位添加封端剂也可用于终止聚合反应,并因此控制形成的聚合物的分子量。典型的封端基团为例如H、苯基和低级烷基。

[0063] 本文中使用的术语“小分子”应理解为意指通常不含有反应性基团(通过其可反应以形成聚合物)且指示以单体形式使用的单体化合物。与此相反,除非另外说明,否则术语“单体”应理解为意指携带一个或多个反应性官能团(通过其可反应以形成聚合物)的单体化合物。

[0064] 本文中使用的术语“给体”或“供给”和“受体”或“接受”应理解为分别意指电子给体或电子受体。“电子给体”应理解为意指向另一化合物或一种化合物的原子的另一基团供给电子的化学实体(chemical entity)。“电子受体”应理解为意指接受从另一化合物或一种化合物的原子的另一基团转移至其的电子的化学实体。还参见International Union of Pure and Applied Chemistry, Compendium of Chemical Technology, Gold Book, 版本2.3.2, 2012年8月19日、第477和480页。

[0065] 如本文所使用的术语“n型”或“n型半导体”将被理解为是指其中导电电子密度超过移动空穴密度的非本征半导体,和术语“p-型”或“p-型半导体”将被理解为是指其中移动空穴密度超过导电电子密度的非本征半导体(还参见J. Thewlis, Concise Dictionary of

Physics, Pergamon Press, Oxford, 1973)。

[0066] 如本文所使用的术语“离去基团”将被理解为是指被认为是参加指定反应的分子的剩余或主体部分中的原子上分离的原子或基团(其可为带电荷或不带电荷的)(还参见Pure Appl. Chem., 1994, 66, 1134)。

[0067] 如本文使用的,术语“共轭”将理解为是指主要含有具有sp²-杂化(或任选还有sp-杂化)的C原子的化合物(例如聚合物),并且其中这些C原子还可以被杂原子替代。在最简单的情况下,这例如是具有交替的C-C单和双(或三)键的化合物,但是也包括具有芳香族单元例如1,4-亚苯基的化合物。就此而论,术语“主要”将理解为是指具有天然(自发)存在的缺陷、或具有通过设计而包括的缺陷(这会导致共轭中断)的化合物仍被视为共轭化合物。

[0068] 除非另外说明,否则如本文所用的分子量以数均分子量M_n或重均分子量M_w给出,其在诸如四氢呋喃、三氯甲烷(TCM,氯仿)、氯苯或1,2,4-三氯苯的洗脱溶剂中通过凝胶渗透色谱法(GPC)针对聚苯乙烯标准物测定。除非另外说明,否则使用1,2,4-三氯苯作为溶剂。聚合度,也称为重复单元的总数(n),应理解为意指以n=M_n/M_w给出的数均聚合度,其中M_n为数均分子量且M_w为单个重复单元的分子量,参见J.M.G.Cowie, Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials, Blackie, Glasgow, 1991。

[0069] 本文中使用的术语“碳基”应理解为意指包含至少一个碳原子的不具有任何非碳原子(例如-C≡C-)或任选与诸如B、N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge的至少一个非碳原子组合的任何单价或多价有机部分(例如羧基等)。

[0070] 本文中使用的术语“烃基”应理解为意指另外含有一个或多个H原子且任选含有一个或多个例如B、N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge的杂原子的碳基。

[0071] 本文中使用的术语“杂原子”应理解为意指在有机化合物中的不是H或C原子的原子,并且优选应理解为意指B、N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge。

[0072] 包含3个或更多个C原子的链的碳基或烃基可为直链、支链和/或环状,且可包括螺连接环和/或稠环。

[0073] 优选的碳基和烃基包括烷基、烷氧基、烷基羧基、烷氧基羧基、烷基羧基氧基和烷氧基羧基氧基,其各自任选被取代且具有1至40、优选1至25、非常优选1至18个C原子,另外包括具有6至40、优选6至25个C原子的任选被取代的芳基或芳氧基,另外包括烷基芳氧基、芳基羧基、芳氧基羧基、芳基羧基氧基和芳氧基羧基氧基,其各自任选被取代且具有6至40、优选7至40个C原子,其中所有这些基团均任选含有一个或多个优选选自B、N、O、S、P、Si、Se、As、Te和Ge的杂原子。

[0074] 进一步优选的碳基和烃基基团包括例如:C₁-C₄₀烷基基团、C₁-C₄₀氟烷基基团、C₁-C₄₀烷氧基或氧杂烷基基团、C₂-C₄₀烯基基团、C₂-C₄₀炔基基团、C₃-C₄₀烯丙基基团、C₄-C₄₀烷基二烯基基团、C₄-C₄₀多烯基基团、C₂-C₄₀酮基团、C₂-C₄₀酯基团、C₆-C₁₈芳基基团、C₆-C₄₀烷基芳基基团、C₆-C₄₀芳基烷基基团、C₄-C₄₀环烷基基团、C₄-C₄₀环烯基基团等。前述基团中优选的分别为C₁-C₂₀烷基基团、C₁-C₂₀氟烷基基团、C₂-C₂₀烯基基团、C₂-C₂₀炔基基团、C₃-C₂₀烯丙基基团、C₄-C₂₀烷基二烯基基团、C₂-C₂₀酮基团、C₂-C₂₀酯基团、C₆-C₁₂芳基基团,和C₄-C₂₀多烯基基团。

[0075] 还包括具有碳原子的基团与具有杂原子的基团的组合,例如经甲硅烷基、优选三烷基甲硅烷基取代的炔基,优选乙炔基。

[0076] 碳基或烃基可为非环状基团或环状基团。在碳基或烃基为非环状基团的情况下,其可为直链或支链。在碳基或烃基为环状基团的情况下,其可为非芳族碳环或杂环基,或芳基或杂芳基。

[0077] 如上文及下文提及的非芳族碳环基为饱和或不饱和且优选具有4至30个环C原子。如上文及下文提及的非芳族杂环基优选具有4至30个环C原子,其中C环原子中的一个或多个任选被杂原子(优选选自N、O、S、Si和Se)或-S(0)-或-S(0)₂基团替代。非芳族碳环基和杂环基为单环或多环,也可含有稠环,优选含有1、2、3或4个稠合或非稠环,且任选被一个或多个基团L取代,其中

[0078] L选自卤素、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、任选被取代的甲硅烷基或任选被取代且任选包含一个或多个杂原子的具有1至40个C原子的碳基或烃基,并且优选为任选被氟化的具有1至20个C原子的烷基、烷氧基、硫代烷基、烷基羰基、烷氧基羰基或烷氧基羰基氧基,X⁰为卤素,优选F、Cl或Br,且R⁰、R⁰⁰具有上文及下文所给出的含义,并且优选表示H或具有1至12个C原子的烷基。

[0079] 优选的取代基L选自卤素,最优选为F,或具有1至12个C原子的烷基、烷氧基、氧杂烷基、硫代烷基、氟烷基和氟烷氧基或具有2至12个C原子的烯基或炔基。

[0080] 优选的非芳族碳环基或杂环基为四氢呋喃、茚满、吡喃、吡咯烷、哌啶、环戊烷、环己烷、环庚烷、环戊酮、环己酮、二氢呋喃-2-酮、四氢吡喃-2-酮和氧杂环庚烷-2-酮(oxepan-2-one)。

[0081] 如上文及下文提及的芳基优选具有4至30个环C原子,为单环或多环且也可含有稠环,优选含有1、2、3或4个稠合或非稠环,且任选被一个或多个如上文所定义的基团L取代。

[0082] 如上文及下文提及的杂芳基优选具有4至30个环C原子,其中C环原子中的一个或多个被优选选自N、O、S、Si和Se的杂原子替代,为单环或多环且也可含有稠环,优选含有1、2、3或4个稠合或非稠环,且任选被一个或多个如上文所定义的基团L取代。

[0083] 如本文所用,“亚芳基”应理解为意指二价芳基,且“亚杂芳基”应理解为意指二价杂芳基,包括如上文及下文所给出的芳基和杂芳基的所有优选含义。

[0084] 优选的芳基和杂芳基为苯基(其中,此外,一个或多个CH基团可经N替代)、萘、噻吩、硒吩、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、芴和噁唑,所有这些可以是未取代的、被如上定义的L单或多取代的。非常优选的环选自吡咯(优选N-吡咯)、呋喃、吡啶(优选2-或3-吡啶)、嘧啶、哒嗪、吡嗪、三唑、四唑、吡唑、咪唑、异噻唑、噻唑、噻二唑、异噁唑、噁唑、噁二唑、噻吩(优选2-噻吩)、硒吩(优选2-硒吩)、噻吩并[3,2-b]噻吩、噻吩并[2,3-b]噻吩、呋喃并[3,2-b]呋喃、呋喃并[2,3-b]呋喃、硒吩并[3,2-b]硒吩、硒吩并[2,3-b]硒吩、硒吩并[2,3-b]硒吩、噻吩并[3,2-b]硒吩、噻吩并[3,2-b]呋喃、咪唑、异咪唑、苯并[b]呋喃、苯并[b]噻吩、苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩、苯并[2,1-b;3,4-b']二噻吩、醌醇(quinole)、2-甲基醌醇(2-methylquinole)、异醌醇(isoquinole)、喹喔啉、喹唑啉、苯并三唑、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并异噻唑、苯并异噁唑、苯并噁二唑、苯并噁唑、苯并噻二唑、4H-环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩,7H-3,4-二硫杂-7-硅(sila)-环戊并[a]并环戊二烯,其中的所有均可未被取代、经如上文所定义的L单取代或多取代。芳基和杂芳基的其他实例为选自下文所显示的基团的那些。

[0085] 烷基基团或烷氧基基团,即其中末端CH₂基团被-O-代替的基团,可以是直链或支

链的。优选的是直链的，具有2、3、4、5、6、7、8、12或16个碳原子的，并且因此优选的是例如乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、十二烷基或十六烷基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、十二烷氧基或十六烷氧基，此外还有甲基、壬基、癸基、十一烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。

[0086] 烯基(即其中一个或多个 CH_2 基团经- $\text{CH}=\text{CH}-$ 替代)可为直链或支链。其优选为直链，具有2至10个C原子，且因此优选为乙烯基；丙-1-烯基或丙-2-烯基；丁-1-烯基、丁-2-烯基或丁-3-烯基；戊-1-烯基、戊-2-烯基、戊-3-烯基或戊-4-烯基；己-1-烯基、己-2-烯基、己-3-烯基、己-4-烯基或己-5-烯基；庚-1-烯基、庚-2-烯基、庚-3-烯基、庚-4-烯基、庚-5-烯基或庚-6-烯基；辛-1-烯基、辛-2-烯基、辛-3-烯基、辛-4-烯基、辛-5-烯基、辛-6-烯基或辛-7-烯基；壬-1-烯基、壬-2-烯基、壬-3-烯基、壬-4-烯基、壬-5-烯基、壬-6-烯基、壬-7-烯基或壬-8-烯基；癸-1-烯基、癸-2-烯基、癸-3-烯基、癸-4-烯基、癸-5-烯基、癸-6-烯基、癸-7-烯基、癸-8-烯基或癸-9-烯基。

[0087] 尤其优选的烯基为 $\text{C}_2-\text{C}_7-1\text{E}$ -烯基、 $\text{C}_4-\text{C}_7-3\text{E}$ -烯基、 C_5-C_7-4 -烯基、 C_6-C_7-5 -烯基和 C_7-6 -烯基，特别是 $\text{C}_2-\text{C}_7-1\text{E}$ -烯基、 $\text{C}_4-\text{C}_7-3\text{E}$ -烯基和 C_5-C_7-4 -烯基。特别优选的烯基的实例为乙烯基、1E-丙烯基、1E-丁烯基、1E-戊烯基、1E-己烯基、1E-庚烯基、3-丁烯基、3E-戊烯基、3E-己烯基、3E-庚烯基、4-戊烯基、4Z-己烯基、4E-己烯基、4Z-庚烯基、5-己烯基、6-庚烯基等。具有多达5个C原子的基团通常是优选的。

[0088] 氧杂烷基(即其中一个 CH_2 基团经-0-替代)优选为例如直链2-氧杂丙基(=甲氧基甲基)；2-氧杂丁基(=乙氧基甲基)或3-氧杂丁基(=2-甲氧基乙基)；2-氧杂戊基、3-氧杂戊基或4-氧杂戊基；2-氧杂己基、3-氧杂己基、4-氧杂己基或5-氧杂己基；2-氧杂庚基、3-氧杂庚基、4-氧杂庚基、5-氧杂庚基或6-氧杂庚基；2-氧杂辛基、3-氧杂辛基、4-氧杂辛基、5-氧杂辛基、6-氧杂辛基或7-氧杂辛基；2-氧杂壬基、3-氧杂壬基、4-氧杂壬基、5-氧杂壬基、6-氧杂壬基、7-氧杂壬基或8-氧杂壬基；或2-氧杂癸基、3-氧杂癸基、4-氧杂癸基、5-氧杂癸基、6-氧杂癸基、7-氧杂癸基、8-氧杂癸基或9-氧杂癸基。

[0089] 在其中一个 CH_2 基团经-0-替代且一个 CH_2 基团经- $\text{C}(\text{O})-$ 替代的烷基中，这些基团优选是相邻的。因此，这些基团一起形成羰基氧基- $\text{C}(\text{O})-0-$ 或氧基羰基- $0-\text{C}(\text{O})-$ 。此基团优选为直链且具有2至6个C原子。因此，其优选为乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、戊酰氧基、己酰氧基、乙酰氧基甲基、丙酰氧基甲基、丁酰氧基甲基、戊酰氧基甲基、2-乙酰氧基乙基、2-丙酰氧基乙基、2-丁酰氧基乙基、3-乙酰氧基丙基、3-丙酰氧基丙基、4-乙酰氧基丁基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基、戊氧基羰基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、丙氧基羰基甲基、丁氧基羰基甲基、2-(甲氧基羰基)乙基、2-(乙氧基羰基)乙基、2-(丙氧基羰基)乙基、3-(甲氧基羰基)丙基、3-(乙氧基羰基)丙基、4-(甲氧基羰基)-丁基。

[0090] 其中两个或更多个 CH_2 基团经-0-和/- $\text{C}(\text{O})$ 0-替代的烷基可为直链或支链。其优选为直链基团且具有3至12个C原子。因此，其优选为双-羧基-甲基、2,2-双-羧基-乙基、3,3-双-羧基-丙基、4,4-双-羧基-丁基、5,5-双-羧基-戊基、6,6-双-羧基-己基、7,7-双-羧基-庚基、8,8-双-羧基-辛基、9,9-双-羧基-壬基、10,10-双-羧基-癸基、双-(甲氧基羰基)-甲基、2,2-双-(甲氧基羰基)-乙基、3,3-双-(甲氧基羰基)-丙基、4,4-双-(甲氧基羰基)-丁基、5,5-双-(甲氧基羰基)-戊基、6,6-双-(甲氧基羰基)-己基、7,7-双-(甲氧基羰基)-庚基。

基、8,8-双-(甲氧基羰基)-辛基、双-(乙氧基羰基)-甲基、2,2-双-(乙氧基羰基)-乙基、3,3-双-(乙氧基羰基)-丙基、4,4-双-(乙氧基羰基)-丁基、5,5-双-(乙氧基羰基)-己基。

[0091] 硫代烷基(即其中一个 CH_2 基团经-S-替代)优选为直链硫代甲基(- SCH_3)、1-硫代乙基(- SCH_2CH_3)、1-硫代丙基(= $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-(硫代丁基)、1-(硫代戊基)、1-(硫代己基)、1-(硫代庚基)、1-(硫代辛基)、1-(硫代壬基)、1-(硫代癸基)、1-(硫代十一烷基)或1-(硫代十二烷基),其中优选替代与 SP^2 杂化乙烯基碳原子相邻的 CH_2 基团。

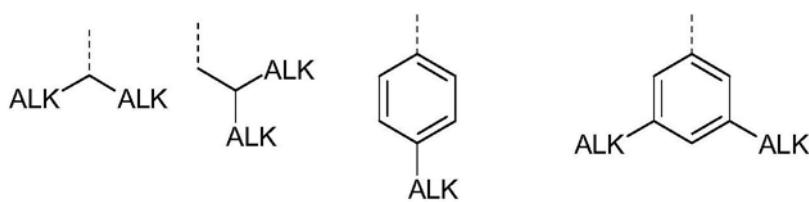
[0092] 氟化烷基是全氟化烷基 $\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$,其中i是1至15的整数,特别是 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 或 C_8F_{17} ,非常优选 C_6F_{13} ,或部分氟化的烷基,优选具有1至15个碳原子的,特别是1,1-二氟烷基,上述所有的都是直链或支链的。

[0093] 优选地,“氟化烷基”表示部分氟化(即不是全氟化的)烷基基团。

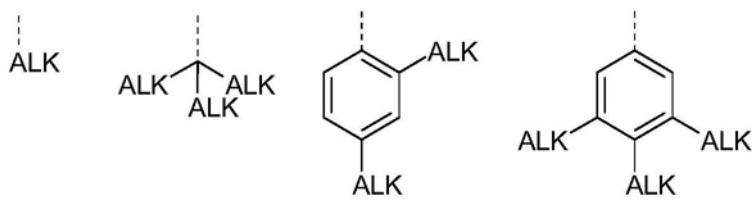
[0094] 烷基、烷氧基、烯基、氧杂烷基、硫代烷基、羰基和羧基基团可以是非手性或手性的基团。特别优选的手性基团例如是2-丁基(=1-甲基丙基)、2-甲基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2-乙基己基、2-丁基辛基、2-己基癸基、2-辛基十二烷基、2-丙基戊基,特别是2-甲基丁基、2-甲基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、2-乙基-己氧基、2-丁基辛氧基、2-己基癸氧基、2-辛基十二烷氧基、1-甲基己氧基、2-辛氧基、2-氧杂-3-甲基丁基、3-氧杂-4-甲基-戊基、4-甲基己基、2-己基、2-辛基、2-壬基、2-癸基、2-十二烷基、6-甲氧基辛氧基、6-甲基辛氧基、6-甲基辛酰氧基、5-甲基庚氧基-羰基、2-甲基丁酰氧基、3-甲基戊酰氧基、4-甲基己酰氧基、2-氯-丙酰氧基、2-氯-3-甲基丁酰氧基、2-氯-4-甲基戊酰氧基、2-氯-3-甲基戊酰氧基、2-甲基-3-氧杂戊基、2-甲基-3-氧杂-己基、1-甲氧基丙基-2-氧基、1-乙氧基丙基-2-氧基、1-丙氧基丙基-2-氧基、1-丁氧基丙基-2-氧基、2-氟辛氧基、2-氟癸氧基、1,1,1-三氟-2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-辛基、2-氟甲基辛氧基。非常优选的是2-乙基己基、2-丁基辛基、2-己基癸基、2-辛基十二烷基、2-己基、2-辛基、2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-己基、1,1,1-三氟-2-辛基和1,1,1-三氟-2-辛氧基。

[0095] 优选的非手性支链基团是异丙基、异丁基(=甲基丙基)、异戊基(=3-甲基丁基)、叔丁基、异丙氧基、2-甲基-丙氧基和3-甲基丁氧基。

[0096] 在一优选实施方式中,烷基彼此独立地选自具有1至30个C原子的伯、仲或叔烷基或烷氧基,其中一个或多个H原子任选被F替代,或任选被烷基化或烷氧基化且具有4至30个环原子的芳基、芳氧基、杂芳基或杂芳氧基。非常优选的此类基团选自下式:



[0097]



[0098] 其中“ALK”表示具有1至20个、优选1至12个C原子(在叔基团(tertiary group)的情况下非常优选具有1至9个C原子)的任选被氟化的优选直链烷基或烷氧基,且虚线表示与

这些基团连接的环的键联。在这些中尤其优选的是其中所有ALK子基均相同的那些。

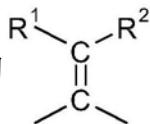
[0099] 如本文所用,“卤素(halogen)”或“卤素(hal)”包括F、Cl、Br或I,优选F、Cl或Br。

[0100] 本文中使用的-CO-、-C(=O)-和-C(O)-被理解为表示羰基基团,即具有结构



的基团。

[0101] 本文中使用的C=CR¹R²被理解为表示亚基(ylidene)基团,即具有结构



的基团。

[0102] 上下文中,Y¹和Y²彼此独立地是H、F、Cl或CN。

[0103] 上下文中,R⁰和R⁰⁰彼此独立地是H或任选地取代的具有1至40个碳原子的碳基或烃基基团,并且优选表示H或具有1至12个碳原子的烷基。

[0104] 详细说明

[0105] 式I的化合物是容易合成的,特别是通过适合于大规模生产的方法,并且其表现出有利的特性,例如良好的结构组织和成膜特性、良好的电子特性,特别是高的电荷载流子迁移率、良好的可加工性,特别是在有机溶剂中的高溶解度,和高的光稳定性和热稳定性。

[0106] 式I的化合物特别合适作为电子受体或n型半导体(特别是在含有给体和受体组分的半导体材料中),和用于制备适合在BHJ OPV器件和OPD器件中使用的p型和n型半导体的混合物。

[0107] 对于OPV和OPD应用,式I的化合物,或者包含两种或更多种富勒烯衍生物(其中的一种或多种选自式I的化合物)与其他p型半导体(如聚合物、低聚物或限定的分子单元)共混以形成OPV/OPD器件中的活性层(也被称为“光活性层”)。

[0108] 所述OPV/OPD器件通常还包含通常在透明或半透明基材上提供的在活性层的一侧上的第一透明或半透明的电极,和在活性层的另一侧上的第二金属或半透明电极。额外的作为空穴阻挡层、空穴传输层、电子阻挡层和/或电子传输层的中间层(一个或多个)通常包含金属氧化物(例如ZnO_x、TiO_x、ZTO、MoO_x、NiO_x)、盐(例如LiF、NaF)、共轭聚合物电解质(例如PEDOS:PSS或PFN)、共轭聚合物(例如PTAA)或有机化合物(例如NPB、Alq₃、TPD),其可以插入活性层和电极之间。

[0109] 相比于之前公开的用于OPV/OPD应用的富勒烯衍生物,式I的化合物展示出下列改进的性质:

[0110] i) 在R¹至R⁴位置的电子受体和/或给体单元(一个或多个)减少了富勒烯的带隙,并因此降低了用于改善的光吸收的电位。

[0111] ii) 通过仔细地选择R¹至R⁴位置的电子受体和/或给体单元(一个或多个)的对电子能量(HOMO/LUMO能级)的额外的微调增加了开路电位(V_{oc})。

[0112] iii) 当在OPV或OPD器件的活性层中使用时,通过仔细地选择R¹至R⁴位置的电子受体和/或给体单元(一个或多个)的对电子能量(HOMO/LUMO能级)的额外的微调降低了富勒烯衍生物和p型材料(例如聚合物、低聚物或限定的分子单元)之间的电子传输过程的能量损失。

[0113] iv) 在位置R¹至R⁴中的一个或多个中的取代,其每个都可具有多于一个增溶基团,

能实现更高的富勒烯溶解度,尤其是在非卤化溶剂中,这归因于增溶基团数量的增加。

[0114] v) 在位置R¹至R⁴中的一个或多个中的取代,其每个都可具有多于一个增溶基团,能经由富勒烯2+2狄尔斯-阿尔德二聚合反应的调解(mediation)而使本体异质结有更高的光稳定性。

[0115] vi) 在位置R¹至R⁴中的一个或多个中的取代,其每个都可具有多于一个增溶基团,能经由富勒烯结晶和/或相分离动力学的调解而使本体异质结有更高的热稳定性,因此稳定在BHJ中的初始平衡热力学。

[0116] vii) 在位置R¹至R⁴中的一个或多个中的取代,可产生对映异构体和/或非对映异构体的混合物,因此减少化合物结晶的自由能,能经由富勒烯结晶和/或相分离动力学的调解而使本体异质结有更高的热稳定性,因此稳定在BHJ中的初始平衡热力学。

[0117] viii) 在位置R¹至R⁴中的一个或多个中的取代,可产生对映异构体和/或非对映异构体的混合物,因此增加化合物溶解的自由能,能实现更高的富勒烯溶解度,尤其是在非卤化溶剂中,这归因于增加混合熵。

[0118] 在式I和其子式的化合物中,o优选表示1、2、3或4,非常优选1或2。

[0119] 在式I和其子式中,富勒烯C_n可以包含任何数量n的碳原子。优选地,在式I和其子式中,富勒烯C_n包含的碳原子的数量n是60、70、76、78、82、84、90、94或96,非常优选60或70。

[0120] 在式I和其子式中,富勒烯C_n优选选自碳基富勒烯、内嵌富勒烯或它们的混合物,非常优选选自碳基富勒烯。

[0121] 合适和优选的碳基富勒烯包括但不限于(C_{60-Ih}) [5,6]富勒烯、(C_{70-D5h}) [5,6]富勒烯、(C_{76-D2*}) [5,6]富勒烯、(C_{84-D2*}) [5,6]富勒烯、(C_{84-D2d}) [5,6]富勒烯,或者两种或更多种上述碳基富勒烯的混合物。

[0122] 所述内嵌富勒烯优选是金属富勒烯。合适和优选的金属富勒烯包括但不限于La@C₆₀、La@C₈₂、Y@C₈₂、Sc₃N@C₈₀、Y₃N@C₈₀、Sc₃C₂@C₈₀或者两种或更多种上述金属富勒烯的混合物。

[0123] 优选地,富勒烯C_n在[6,6]和/或[5,6]键上取代,优选在至少一个[6,6]键上取代。

[0124] 除了在式I中示出的环己二烯环之外,富勒烯C_n可以具有任何数量(m)的附加的二级加合物,在式I中命名为“Adduct”。所述二级加合物可以是任何可能的与富勒烯具有任何连接的加合物或加合物的组合。

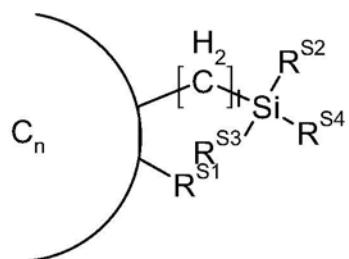
[0125] 在式I和其子式的化合物中,任何加合物可以在最终产物中或者在合成过程中以任何组合彼此连接,以在最终产物中促使优选的性质。

[0126] 在式I和其子式的化合物中,附接至富勒烯C_n的二级加合物的数量m是0、≥1的整数或>0的非整数如0.5或1.5,优选是0、1或2。

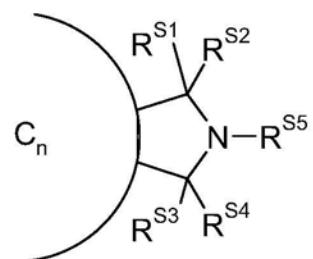
[0127] 在优选的实施方式中,附接至富勒烯C_n的二级加合物的数量m是0。

[0128] 在另一优选的实施方式中,附接至富勒烯C_n的二级加合物的数量m>0,优选是1或2。

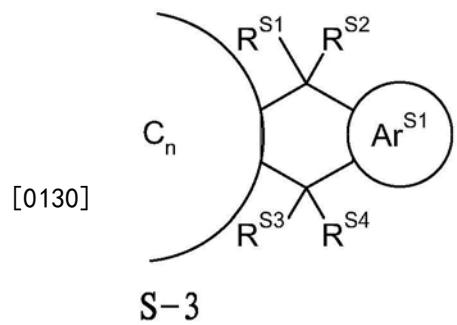
[0129] 所述二级加合物,在式I和其子式中命名为“Adduct”,优选选自下列式:



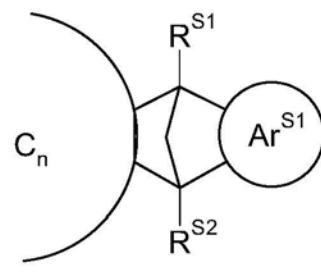
S-1



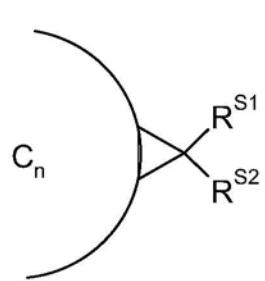
S-2



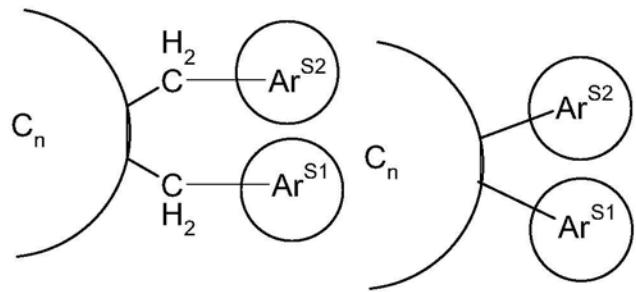
S-3



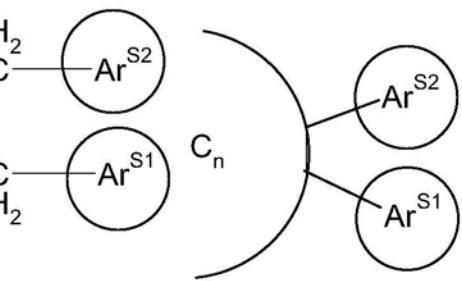
S-4



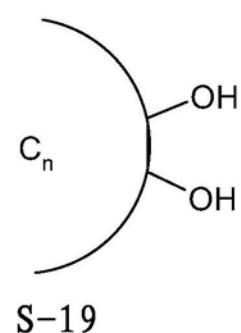
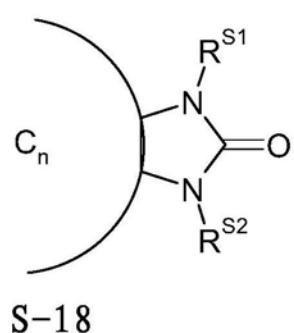
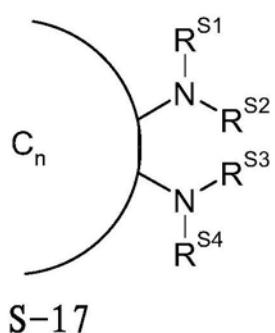
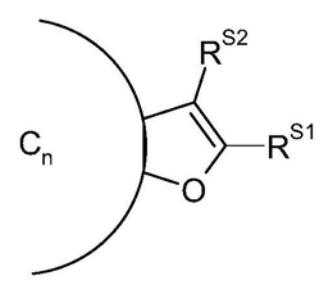
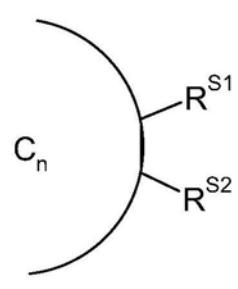
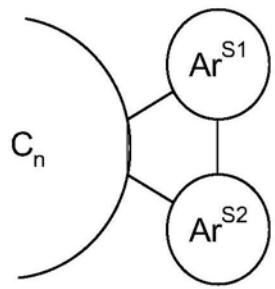
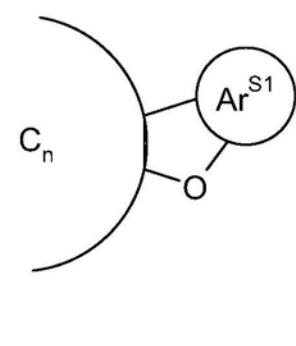
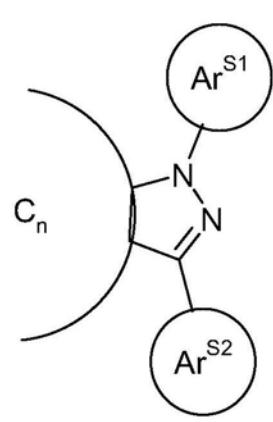
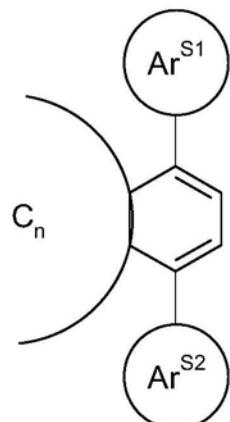
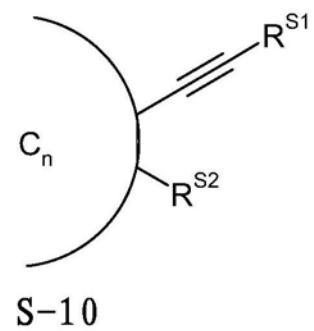
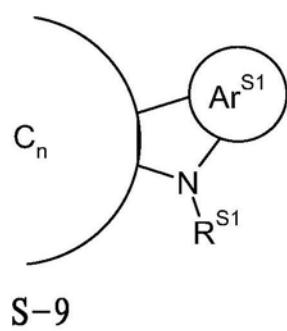
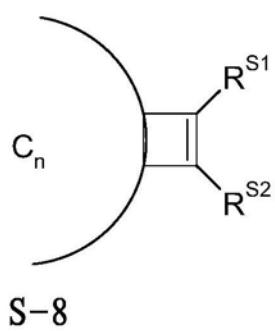
S-5

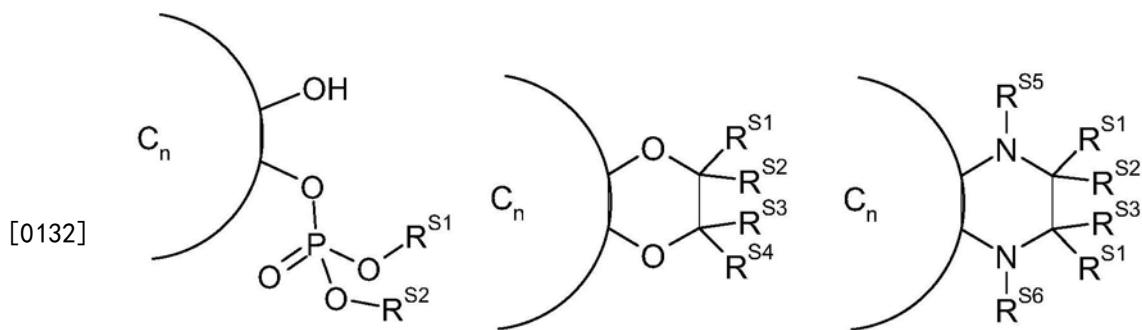


S-6



S-7





S-20

S-21

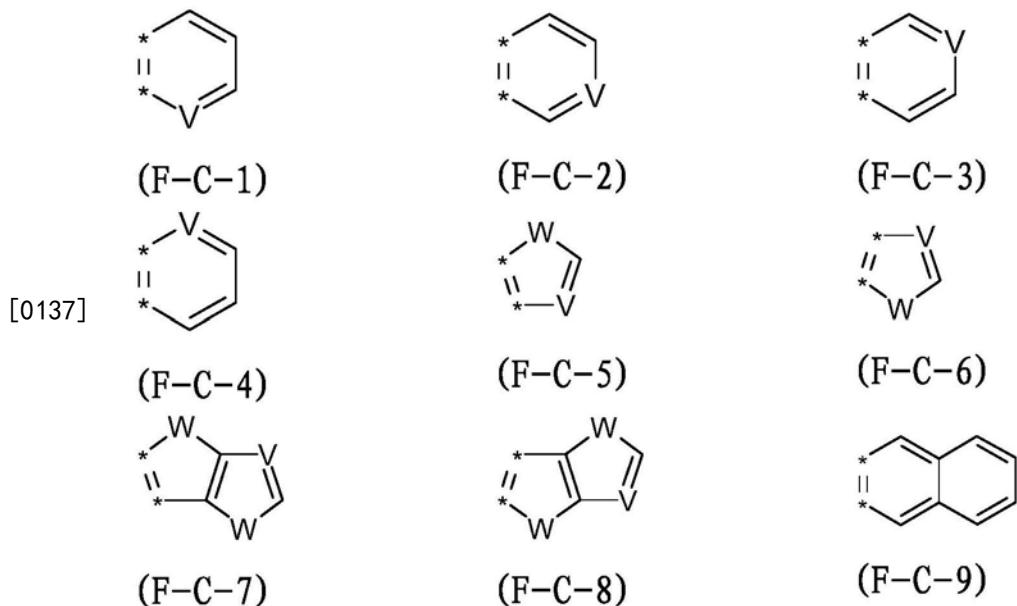
S-22

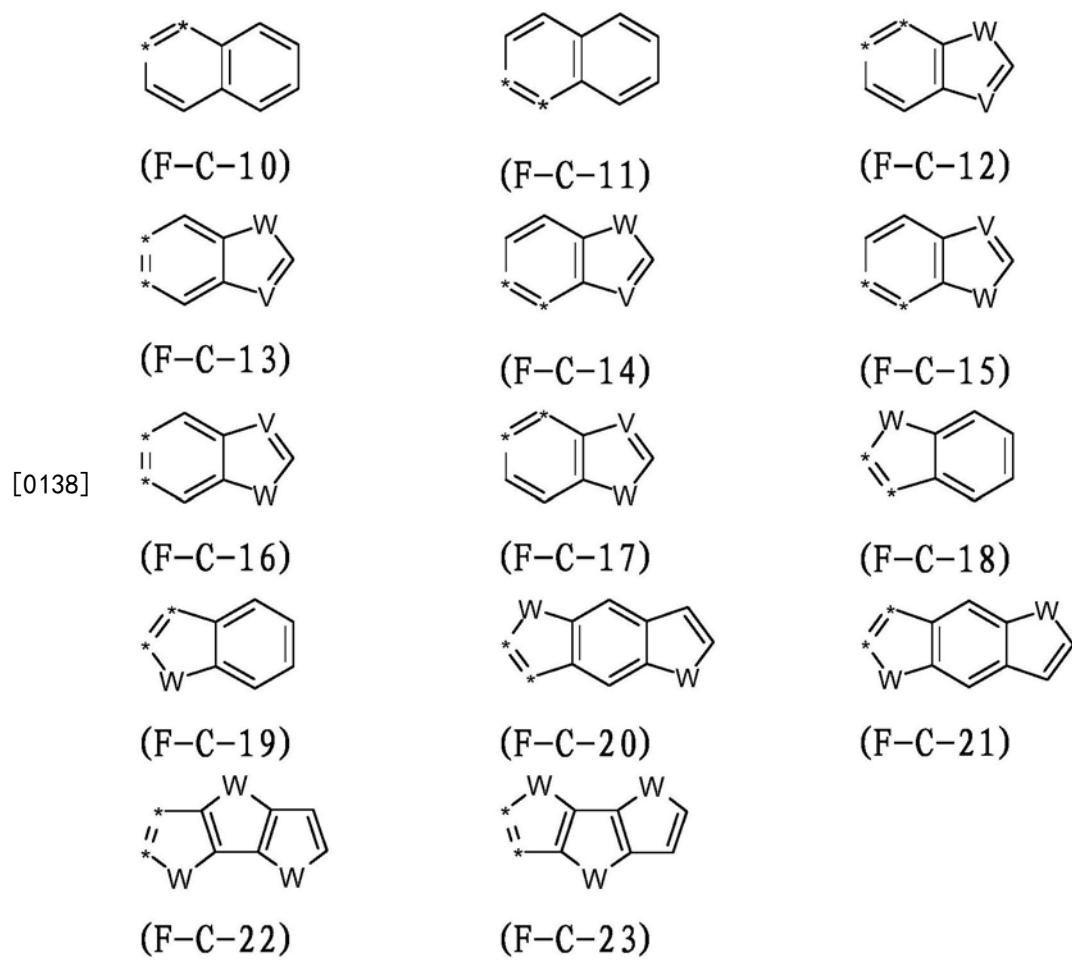
[0133] 其中，

[0134] R^{S1} 、 R^{S2} 、 R^{S3} 、 R^{S4} 、 R^{S5} 和 R^{S6} 彼此独立地表示H、卤素或CN，或具有如式I中所给出的 R^5 或 R^6 含义之一，和 Ar^{S2} 具有式I中 Ar^{S1} 的含义或如上下文所给出的其优选含义之一。

[0135] 在式I中， Ar^{S1} 优选具有5至20，优选5至15个环原子的芳基或杂芳基，其为单环或多环，和其优选地被一个或多个(优选两个或更多个)相同或不同的取代基 R^5 或 R^6 取代，该取代基不同于H且优选地选自卤素(非常优选为F)、具有1至30，优选4至20，非常优选为5至15个C原子的直链、支链或环状烷基，其中一个或多个 CH_2 基团任选地被-0-、-S-、-C(0)-、-C(S)-、-C(0)-0-、-0-C(0)-、-S(0)2-、-NR0-、-SiR0R00-、-CF2-替代，其中 R^0 和 R^{00} 具有上下文中给出的含义之一。

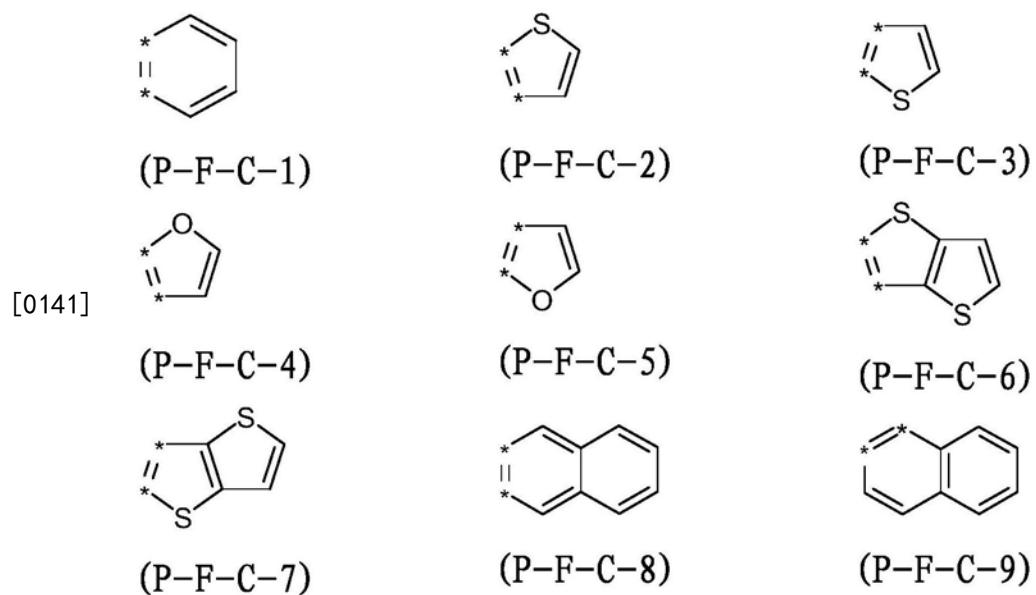
[0136] Ar^{S1} 优选选自以下组：

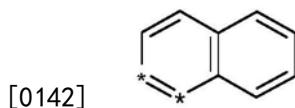




[0139] 其任选地被一个或多个基团R⁵取代, 和其中V为CH或N, 和W独立地选自S、O和Se。

[0140] Ar^{S1}更优选选自以下组:





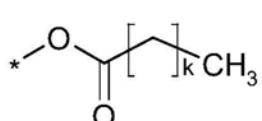
(P-F-C-10)

[0143] 其任选地被一个或多个基团R⁵取代。

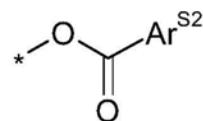
[0144] Ar^{S1}非常优选地表示任选地被一个或多个基团R⁵取代的苯或萘环。

[0145] 在式I的化合物中, 优选的取代基R¹、R²、R³和R⁴彼此独立地选自具有1至30, 优选4至20个C原子的烷基、烷氧基和烷基羰氧基, 其中一个或多个CH₂基团任选地被-O-、-S-、-C(0)-、-C(S)-、-C(0)-O-、-O-C(0)-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CF₂-、-CHF-、-CCl₂-替代, 此外选自具有5至15个环原子的芳氧基、芳基羰氧基、杂芳氧基和杂芳基羰氧基, 其任选地被一个或多个如上下文所定义的基团R⁵取代。

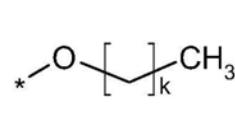
[0146] 在式I的化合物中, 优选的取代基R¹、R²、R³和R⁴选自下式:



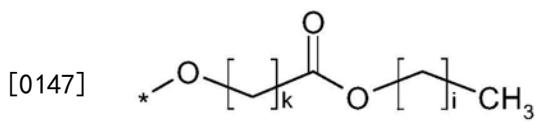
(P-RS-1)



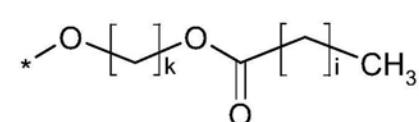
(P-RS-2)



(P-RS-3)



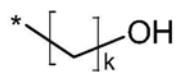
(P-RS-4)



(P-RS-5)



(P-RS-6)



(P-RS-7)

[0148] 其中

[0149] Ar^{S2}表示R⁷或具有如上下文所给出的Ar^{S1}的含义之一,

[0150] i为0或从1至9的整数, 优选0或从1至2的整数,

[0151] k为0或从1至9的整数, 优选0或从1至5的整数。

[0152] 优选的式I的化合物为其中R³和R⁴为H的那些。

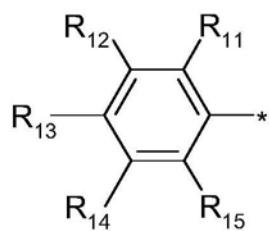
[0153] 更优选的式I的化合物为其中R¹和R²中的一个为H并且另一个不为H的那些。

[0154] 非常优选的式I的化合物为其中R²、R³和R⁴为H, 和R¹不为H且优选地选自上式P-RS-1至P-RS-7, 和n优选60的那些。

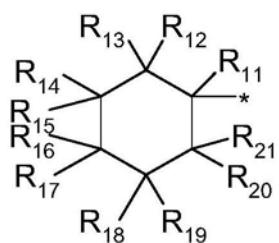
[0155] 更优选的式I的化合物为其中R²、R³和R⁴为H, 和R¹选自上式P-RS-1至P-RS-7, 非常优选选自式P-RS-1或P-RS-7, 特别是其中k为0, 和n为60的那些。

[0156] 在式I及其子式的化合物中, R⁵和R⁶优选地表示具有1至30, 优选4至30, 非常优选为4至20个C原子的直链、支链或环状烷基, 其中一个或多个CH₂基团任选地被-O-、-S-、-C(0)-、-C(S)-、-C(0)-O-、-O-C(0)-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CF₂-替代, 和其中一个或多个H原子被氟原子替代, 其中R⁰和R⁰⁰具有上下文所给出的含义之一。

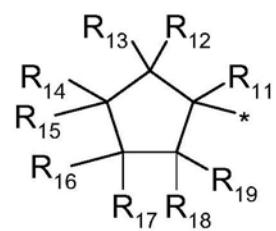
[0157] 在式I的化合物中, R⁷优选地表示选自下式的碳环或杂环基团:



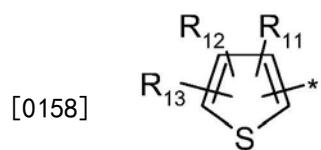
C-1



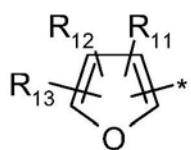
C-2



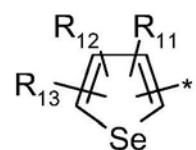
C-3



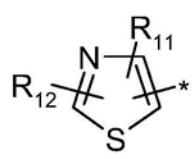
C-4



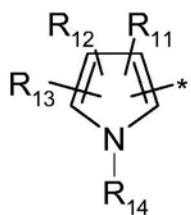
C-5



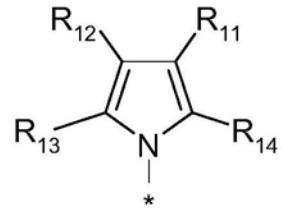
C-6



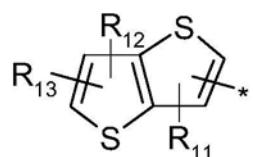
C-7



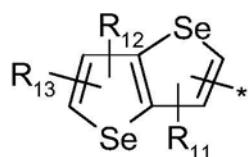
C-8



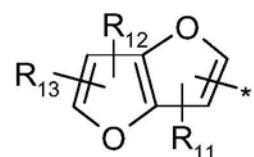
C-9



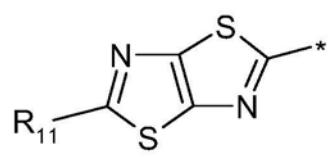
C-10



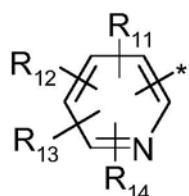
C-11



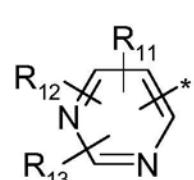
C-12



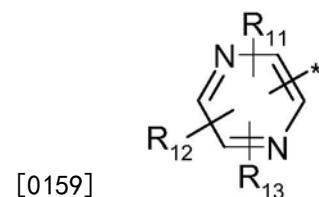
C-13



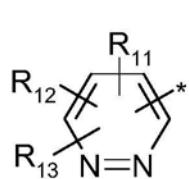
C-14



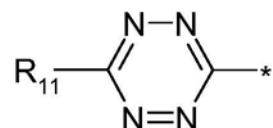
C-15



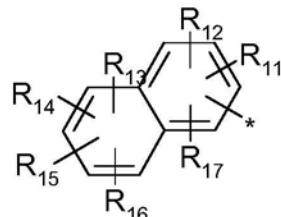
C-16



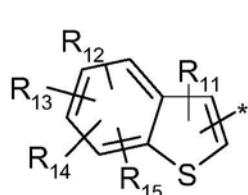
C-17



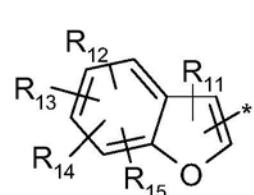
C-18



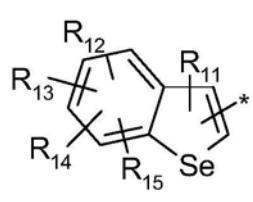
C-19



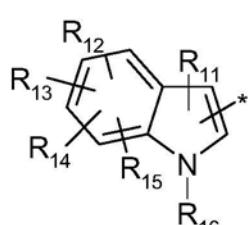
C-20



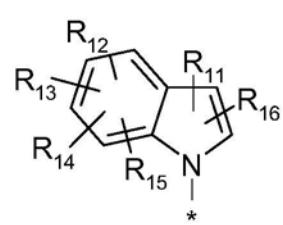
C-21



C-22



C-23



C-24

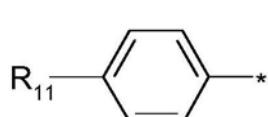
[0160] 其中R⁰和R⁰⁰是如上下文定义的，R⁰⁰⁰具有不同于H的R⁰⁰的含义之一，R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷和R¹⁸彼此独立地表示H、卤素或CN或具有上文给出的R⁸的含义或其优选含义之一，并且其中在式C-1中R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴和R¹⁵中的至少一个不同于H，和在式C-4中R¹¹、R¹²和R¹³中的至少一个不同于H。优选地，在每个上述的式中，至少一个取代基R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷或R¹⁸不同于H。

[0161] 在式C-4、C-5、C-6和C-7中,与相邻的基团的连接基优选位于2-位(相对于杂原子),和在5-位的取代基R¹³优选不同于H。

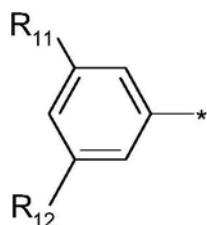
[0162] 在式C-10、C-11和C-12中,与相邻基团的连接基优选位于2-位(相对于杂原子),和在5-位的取代基R¹³优选不同于H。

[0163] 在式C-20、C-21和C-22中,与相邻基团的连接基优选位于2-位(相对于杂原子)。

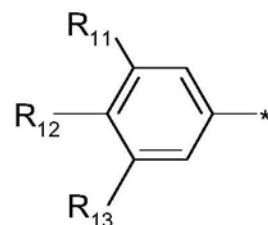
[0164] R⁷非常优选地表示选自下式的碳环或杂环基团:



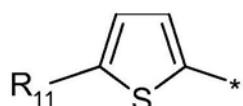
S-C-1



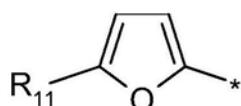
S-C-2



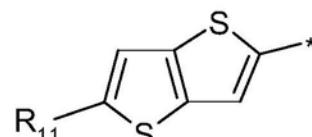
S-C-3



S-C-4

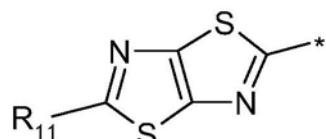


S-C-5

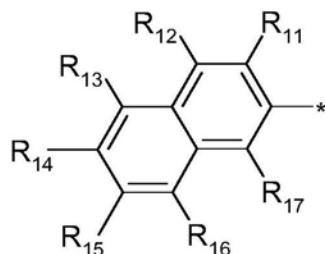


S-C-6

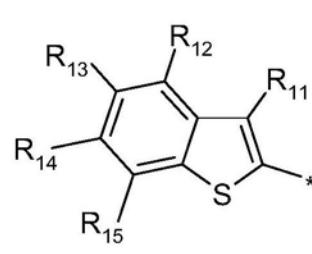
[0165]



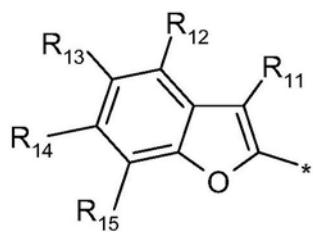
S-C-7



S-C-8



S-C-9



S-C-10

[0166] 其中R⁰和R⁰⁰如上下文所定义,R⁰⁰⁰具有不为H的R⁰⁰的含义之一,R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷和R¹⁸彼此独立地表示H、卤素或CN,或具有R⁸的含义或如上文所给出的其优选含义之一。在每个前述的式中,优选地至少一个取代基R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷或R¹⁸不为H。

[0167] 在式I的化合物中,R⁸优选地表示具有1至30,优选4至30,非常优选为4至20个C原子的直链、支链或环状烷基,其中一个或多个CH₂基团任选地被-O-、-S-、-C(0)-、-C(S)-、-C

(O)-O-、-O-C(0)-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CF₂-替代,和其中一个或多个H原子被氟原子替代,其中R⁰和R⁰⁰具有上下文所给出的含义之一。

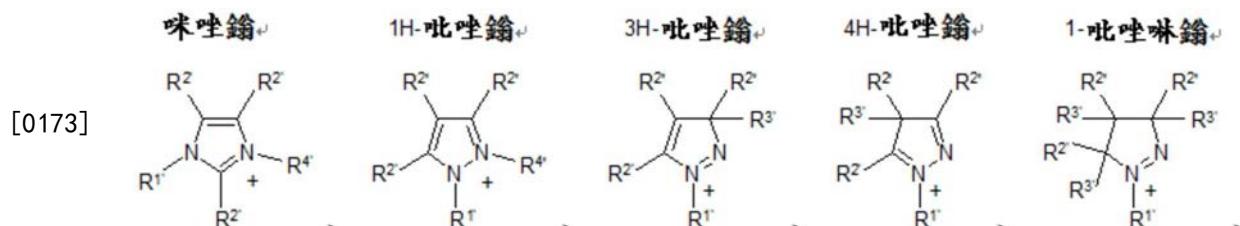
[0168] 非常优选的基团R⁸选自具有1至30,优选4至30,非常优选为4至20,最优选5至15个C原子的烷基、氟烷基、烷氧基和硫烷基。

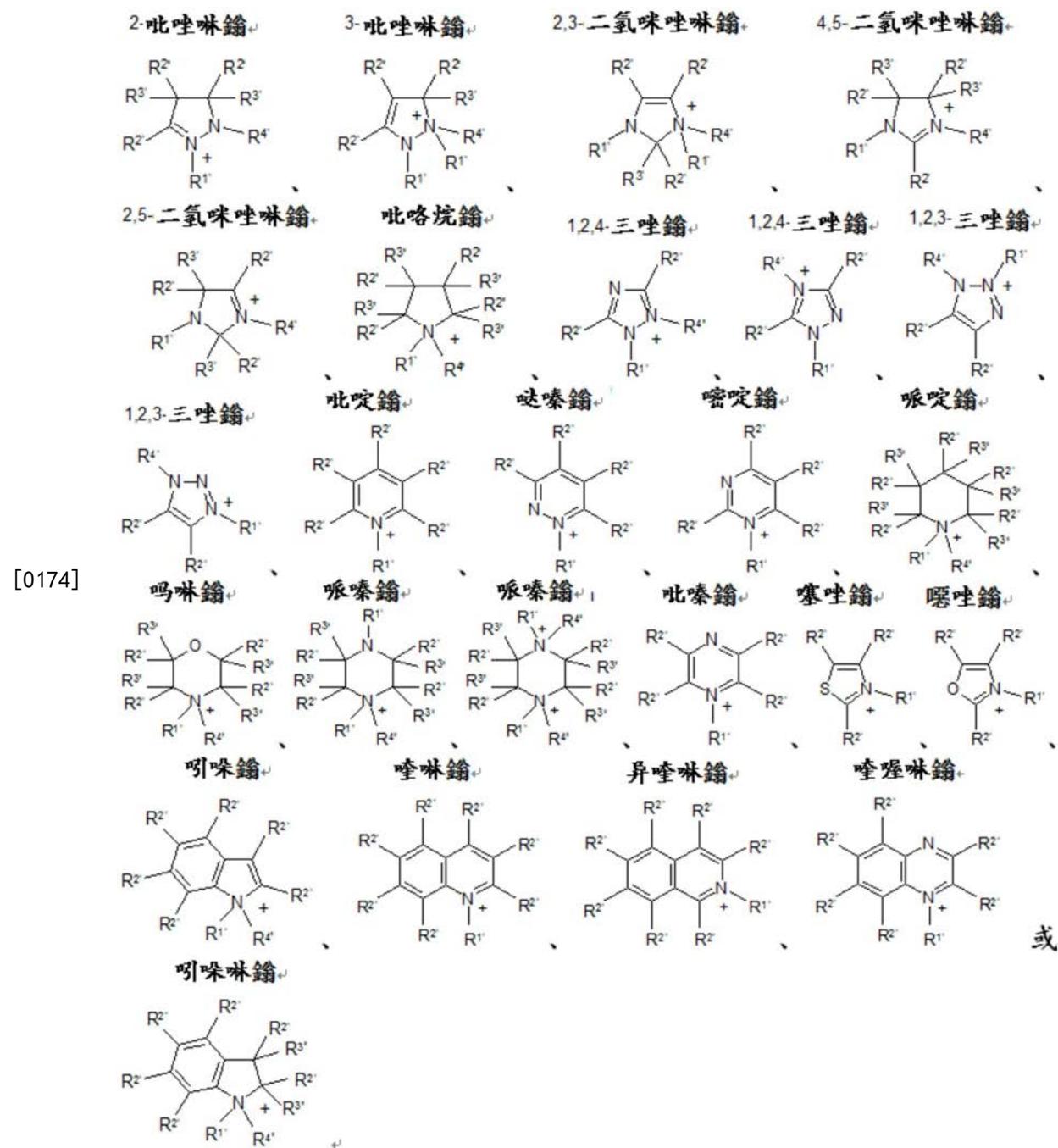
[0169] 在式I及其子式的化合物的另一优选的实施方案中,R¹至R⁶中的一个或多个表示R⁹,其中R⁹为具有1至50,优选2至50,更优选2至25,最优选2至12个C原子的直链、支链或环状烷基,其中一个或多个CH₂或CH₃基团被阳离子或阴离子基团替代。

[0170] 阳离子基团优选选自:𬭸、锍、铵、脲鎓(uronium)、硫脲鎓(thiouronium)、胍鎓(guanidinium)或杂环阳离子,诸如咪唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、三唑鎓、吗啉鎓(morpholinium)或哌啶鎓阳离子。

[0171] 优选的阳离子基团选自:四烷基铵、四烷基𬭸、N-烷基吡啶鎓、N,N-二烷基吡咯烷鎓、1,3-二烷基咪唑鎓,其中“烷基”优选表示具有1至12个C原子的直链或支链烷基。

[0172] 更优选的阳离子基团选自下式:





[0174] 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 , 彼此独立地表示H、具有1至12个碳原子的直链或支链的烷基基团或非芳族的碳环或杂环基团或芳基或杂芳基基团, 每个上述基团具有3至20个, 优选5至15个环原子, 是单环或多环的, 并且任选地被一个或多个相同或不同的上文定义的取代基 R^8 取代, 或者分别表示至基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 的连接(link)。

[0176] 在上述式的上述阳离子基团中, 基团 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 , 中的任意一个(如果它们代替 CH_3 基团)可以表示至各个基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 的连接, 或者两相邻的基团 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 , (如果它们代替 CH_2 基团)可以表示至各个基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 或 R^6 的连接。

[0177] 所述阴离子基团优选选自硼酸根、酰亚胺(imide)、磷酸根、磺酸根、硫酸根、琥珀酸根、环烷酸根或羧酸根, 非常优选选自磷酸根、磺酸根或羧酸根。

[0178] R^0 和 R^{00} 优选彼此独立地表示H或具有1至12个碳原子的烷基。 R^{00} 优选表示具有1至

12个碳原子的烷基。

[0179] 进一步优选的式I的化合物选自下列优选的实施方案,包括其任何组合:

[0180] $-m$ 为0,

[0181] $-o$ 为1,

[0182] $-m$ 为0且 o 为1,

[0183] $-n$ 为60或70,

[0184] $-n$ 为60,

[0185] $-Ar^{S1}$ 表示任选地被一个或多个基团 R^5 取代的苯或萘环,

[0186] $-R^1$ 和 R^2 选自式P-RS-1至P-RS-7,优选式P-RS-1,

[0187] $-R^1$ 和 R^2 中的一个为H并且另一个不为H,

[0188] $-R^1$ 和 R^2 中的一个为H并且另一个选自式P-RS-1至P-RS-7,优选式P-RS-1,

[0189] $-R^1$ 和 R^2 中一个或两个选自式P-RS-7,

[0190] $-R^1$ 和 R^2 中的一个为H和另一者选自式P-RS-7,

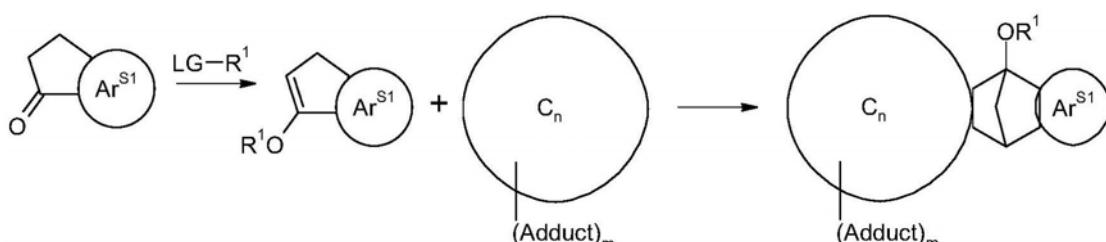
[0191] $-$ 在式P-RS-1中的 k 为0,

[0192] $-$ 在式P-RS-7中的 k 为0,

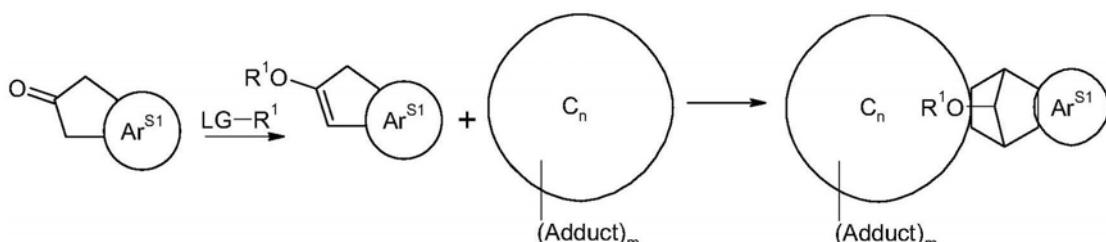
[0193] $-R^3$ 和 R^4 为H,

[0194] $-R^8$ 选自具有1至30,优选4至30,非常优选4至20,最优选5至15个C原子的烷基、氟烷基、烷氧基、硫烷基、 $-COO-$ 烷基和 $-CO-$ 烷基。

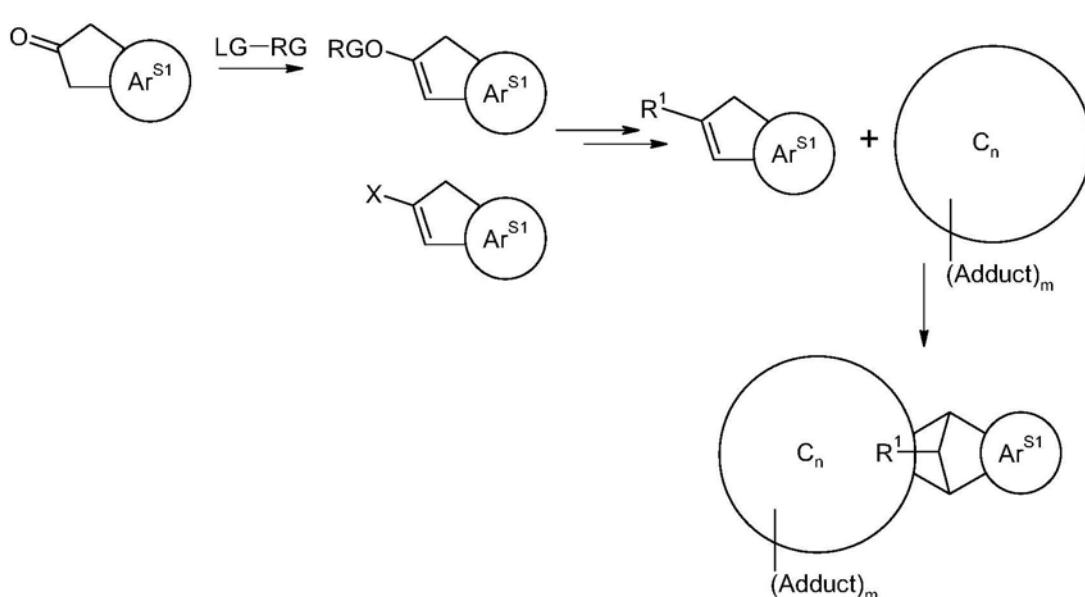
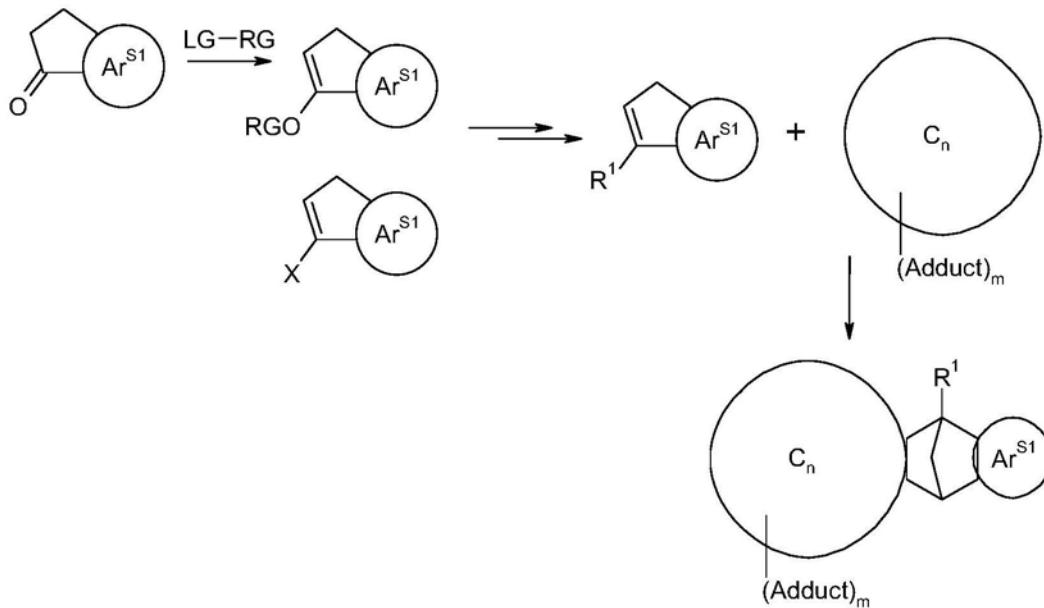
[0195] 式I的化合物可根据或以类似于本领域技术人员已知且描述于文献中的方法来合成。式I的化合物是由4+2环加成反应来制备,诸如使用被取代的茚作为前体的狄尔斯-阿尔德反应,如方案1和2中所述。在方案2中,茚前体可例如由卤化或基于烷氧基的反应基团来制备。在一些情况下,式I的化合物可在以富勒烯中间体进一步反应之后获得,如方案3中所述,此反应是使用化学基团保护和去保护策略。其他合成反应可从实施例获得。



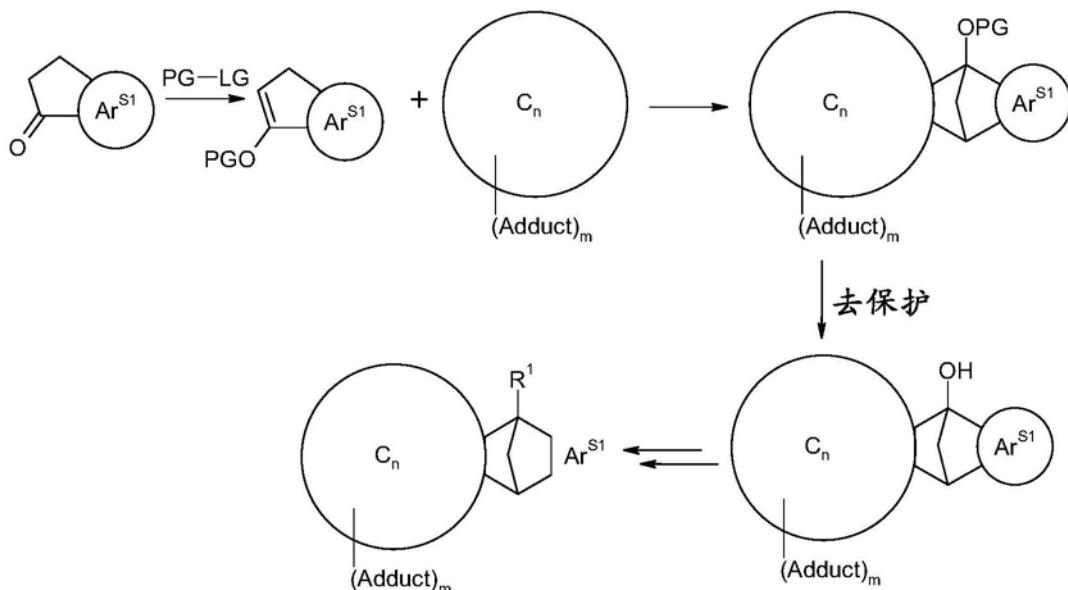
[0196]



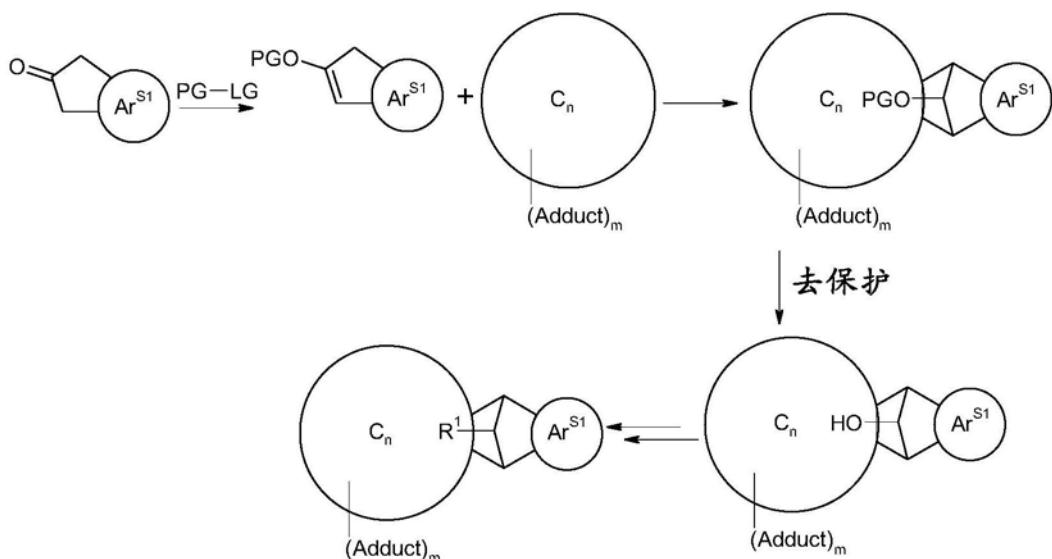
[0197] 方案1:由被取代的茚使用4+2环加成反应来合成式I的化合物 (LG=离去基团)。



方案2:由被取代的茚使用4+2环加成反应来合成式I的化合物 (LG=离去基团, RG=反应基团,X=卤素(halogenure))。



[0200]



[0201] 方案3:由被取代的茚使用4+2环加成反应,接着在羟基去保护之后进一步化学反应来合成式I的化合物(LG=离去基团;PG=保护基团)。

[0202] 制备如上下文所述的富勒烯衍生物的新颖方法和其中所使用的中间体为本发明的另一方面。

[0203] 式I和其子式的化合物也在混合物中使用,例如与其他单体化合物或聚合物一起,具有半导体、电荷传输、空穴传输、电子传输、空穴阻挡、电子阻挡、导电、光导和发光性质中的一种或多种。

[0204] 因此,本发明的另一方面涉及组合物(在下文中称为“富勒烯组合物”),其包含一种或多种选自上下文所述的优选的实施方式的式I和其子式的富勒烯衍生物(下文中简单称为“本发明的富勒烯衍生物”),和一种或多种额外的化合物,优选具有半导体、电荷传输、空穴传输、电子传输、空穴阻挡、电子阻挡、导电、光导和发光性质中的一种或多种。

[0205] 在优选的实施方式中,所述组合物基本上由,或者由,一种或多种包括式I和其子式的化合物的组分组成。

[0206] 在富勒烯组合物中的额外的化合物可以例如选自不同于本发明的那些的富勒烯衍生物,或选自共轭的有机聚合物。

[0207] 本发明的优选的实施方式涉及富勒烯组合物,其包含一种或多种富勒烯衍生物,其中至少一种是本发明的富勒烯衍生物,并且还包含一种或多种共轭有机聚合物,其优选选自电子给体或p型半导体聚合物。

[0208] 此种富勒烯组合物特别适合在OPV或OPD器件的光活性层中使用。优选地,所述富勒烯(一种或多种)和聚合物(一种或多种)如此选择,使得富勒烯组合物形成本体异质结(BHJ)。

[0209] 用于根据本发明的富勒烯组合物中的合适的共轭有机聚合物(下文中简称为“聚合物”)可以选自现有技术例如在WO/2010/008672、WO/2010/049323、WO2011/131280、WO/2011/052709、WO/2011/052710、US/2011/0017956、WO/2012/030942或US/8334456B2中描述的聚合物。

[0210] 优选的聚合物选自聚(3-取代的噻吩)和聚(3-取代的硒吩),例如聚(3-烷基噻吩)或聚(3-烷基硒吩),优选聚(3-己基噻吩)或聚(3-己基硒吩)。

[0211] 进一步优选的聚合物包含一种或多种选自式PIIa和PIIb的重复单元:

[0212] $-[(Ar^1)_a - (D)_b - (Ar^2)_c - (Ar^3)_d]^-$ PIIa

[0213] $-[(Ar^1)_a - (Ac)_b - (Ar^2)_c - (Ar^3)_d]^-$ PIIb

[0214] 其中

[0215] Ac是具有5至30个环原子的亚芳基或杂亚芳基,其任选地被一个或多个基团R^S取代,并且优选具有电子受体性质,

[0216] D是具有5至30个环原子的不同于A的亚芳基或杂亚芳基,任选地被一个或多个基团R^S取代,并且优选具有电子给体性质,

[0217] Ar¹、Ar²、Ar³在每次出现时相同或不同地,并且彼此独立地是不同于A和D的亚芳基或杂亚芳基,优选地具有5至30个环原子,并且任选地取代,优选被一个或多个基团R^P取代,

[0218] R^P在每次出现时相同或不同地是F、Br、Cl、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(O)NR⁰R⁰⁰、-C(O)X⁰、-C(O)R⁰、-C(O)OR⁰、-NH₂、-NR⁰R⁰⁰、-SH、-SR⁰、-SO₃H、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅、任选地取代的甲硅烷基、具有1至40个碳原子的碳基或烃基,其任选地取代并且任选地包含一个或多个杂原子,

[0219] R⁰和R⁰⁰彼此独立地是H或任选地取代的C₁₋₄₀碳基或烃基,并且优选表示H或具有1至12个碳原子的烷基,

[0220] X⁰是卤素,优选F、Cl或Br,

[0221] a、b、c在每次出现时相同或不同地是0、1或2,

[0222] d在每次出现时相同或不同地是0或1至10的整数。

[0223] 优选地,所述聚合物包含至少一种式PIIa的重复单元,其中b至少是1。进一步优选地,所述聚合物包含至少一种式PIIa的重复单元,其中b至少是1,和至少一种式PIIb的重复单元,其中b至少是1。

[0224] 除了式PIIa和/或PIIb的单元之外,进一步优选的聚合物包含一种或多种选自任选地取代的单环或多环亚芳基或杂亚芳基基团的重复单元。

[0225] 这些额外的重复单元优选选自式PIII

[0226] $-\left[\left(\text{Ar}^1\right)_a-\left(\text{Ar}^2\right)_c-\left(\text{Ar}^3\right)_d\right]-$ PIII

[0227] 其中, Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 a 、 c 和 d 如在式PIIa中定义。

[0228] 优选地, R^p 在每次出现时相同或不同地表示 H 、具有 1 至 30 个碳原子的直链、支链或环状的烷基, 其中一个或多个 CH_2 基团任选地被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{S})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{SiR}^0\text{R}^{00}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHR}^0=\text{CR}^{00}-$ 、 $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 以使得 O 和/或 S 原子彼此不直接相连的方式代替, 并且其中一个或多个 H 原子任选地被 F 、 Cl 、 Br 、 I 或 CN 代替, 或者表示具有 4 至 20 个环原子的芳基、杂芳基、芳氧基或杂芳氧基, 其任选地取代, 优选被卤素或被一个或多个上述的烷基或环烷基基团取代, 其中 R^0 和 R^{00} 以及 Y^1 和 Y^2 具有上下文给出的含义之一, R^0 和 R^{00} 优选表示 H 或具有 1 至 12 个碳原子的烷基, 并且 Y^1 和 Y^2 优选表示 F 、 Cl 或 Br 。

[0229] 进一步优选地, 聚合物选自式PIV:

[0230] $*-\left[\begin{array}{c} (\text{A})_x-(\text{B})_y-(\text{C})_z \end{array}\right]_{n1}-*$ PIV

[0231] 其中

[0232] A 、 B 、 C 彼此独立地表示式PIIa、PIIb 或 PIII 的不同的单元,

[0233] $x > 0$ 并且 ≤ 1 ,

[0234] $y \geq 0$ 并且 < 1 ,

[0235] $z \geq 0$ 并且 < 1 ,

[0236] $x+y+z$ 是 1, 和

[0237] $n1$ 是 > 1 的整数。

[0238] 优选地, B 或 C 中的至少一个表示式PIIa的单元。非常优选地, B 和 C 中的一个表示式PIIa的单元, 以及 B 和 C 中的一个表示PIIb的单元。

[0239] 式PIV的优选的聚合物选自下列式

[0240] $*-\left[\left(\text{Ar}^1-\text{D}-\text{Ar}^2\right)_x-\left(\text{Ar}^3\right)_y\right]_{n1}-*$ PIVa

[0241] $*-\left[\left(\text{Ar}^1-\text{D}-\text{Ar}^2\right)_x-\left(\text{Ar}^3-\text{Ar}^3\right)_y\right]_{n1}-*$ PIVb

[0242] $*-\left[\left(\text{Ar}^1-\text{D}-\text{Ar}^2\right)_x-\left(\text{Ar}^3-\text{Ar}^3-\text{Ar}^3\right)_y\right]_{n1}-*$ PIVc

[0243] $*-\left[\left(\text{Ar}^1\right)_a-\left(\text{D}\right)_b-\left(\text{Ar}^2\right)_c-\left(\text{Ar}^3\right)_d\right]_{n1}-*$ PIVd

[0244] $*-\left[\left(\left(\text{Ar}^1\right)_a-\left(\text{D}\right)_b-\left(\text{Ar}^2\right)_c-\left(\text{Ar}^3\right)_d\right)_x-\left[\left(\text{Ar}^1\right)_a-\left(\text{Ac}\right)_b-\left(\text{Ar}^2\right)_c-\left(\text{Ar}^3\right)_d\right]_y\right]_{n1}-*$ PIVe

[0245] $*-\left[\left(\text{D}-\text{Ar}^1-\text{D}\right)_x-\left(\text{Ar}^2-\text{Ar}^3\right)_y\right]_{n1}-*$ PIVf

[0246] $*-\left[\left(\text{D}-\text{Ar}^1-\text{D}\right)_x-\left(\text{Ar}^2-\text{Ar}^3-\text{Ar}^2\right)_y\right]_{n1}-*$ PIVg

[0247] $*-\left[\left(\text{D}\right)_b-\left(\text{Ar}^1\right)_a-\left(\text{D}\right)_b-\left(\text{Ar}^2\right)_c\right]_{n1}-*$ PIVh

[0248] $*-\left[\left(\text{D}\right)_b-\left(\text{Ar}^1\right)_a-\left(\text{D}\right)_b-\left(\text{Ar}^2\right)_c\right]_x-\left[\left(\text{Ac}\right)_b-\left(\text{Ar}^1\right)_a-\left(\text{Ac}\right)_b-\left(\text{Ar}^2\right)_d\right]_y\right]_{n1}-*$ PIVi

[0249] $*-\left[\left(\text{D}-\text{Ar}^1\right)_x-\left(\text{D}-\text{Ar}^2\right)_y-\left(\text{D}-\text{Ar}^3\right)_z\right]_{n1}-*$ PIVk

[0250] 其中, D 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 a 、 b 、 c 和 d 在每次出现时相同或不同地具有在式PIIa中给出的含义之一, Ac 在每次出现时相同或不同地具有在式PIIb中给出的含义之一, 并且 x 、 y 、 z 和 $n1$ 如在式PIV中定义, 其中这些聚合物可以是交替或无规共聚物, 并且其中在式PIVd和PIVe 中, 在重复单元 $\left[\left(\text{Ar}^1\right)_a-\left(\text{D}\right)_b-\left(\text{Ar}^2\right)_c-\left(\text{Ar}^3\right)_d\right]$ 的至少一种中和在重复单元 $\left[\left(\text{Ar}^1\right)_a-\left(\text{Ac}\right)_b-\left(\text{Ar}^2\right)_c-\left(\text{Ar}^3\right)_d\right]$ 的至少一种中, b 至少是 1, 并且其中在式PIVh和PIVi 中, 在重复单元 $\left[\left(\text{D}\right)_b-\left(\text{Ar}^1\right)_a-\left(\text{D}\right)_b-\left(\text{Ar}^2\right)_d\right]$ 的至少一种中和在重复单元 $\left[\left(\text{D}\right)_b-\left(\text{Ar}^1\right)_a-\left(\text{D}\right)_b-\left(\text{Ar}^2\right)_d\right]$ 的至少一种中, b 至少是 1。

[0251] 在式PIV和其子式PIVa至PIVk的聚合物中, b在所有重复单元中优选是1。

[0252] 在式PIV和其子式PIVa至PIVk的聚合物中, x优选是0.1至0.9, 非常优选0.3至0.7。

[0253] 在本发明的优选的实施方式中, y和z之一是0, 并且另一个>0。在本发明的另一优选的实施方式中, y和z都是0。在本发明的又一优选的实施方式中, y和z都>0。如果在式PIV和其子式PIVa至PIVk的聚合物中y或z>0, 那么其优选是0.1至0.9, 非常优选0.3至0.7。

[0254] 在聚合物中, 重复单元n1的总数优选是2至10,000个。重复单元n1的总数优选 ≥ 5 , 非常优选 ≥ 10 , 最优选 ≥ 50 , 并且优选 ≤ 500 , 非常优选 $\leq 1,000$, 最优选 $\leq 2,000$, 包括上述n1的下限和上限的任意组合。

[0255] 所述聚合物可以是均聚物或共聚物, 如统计或无规共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物, 或上述的组合。

[0256] 特别优选的是选自下列组的聚合物:

[0257] -组A, 其由单元D或($\text{Ar}^1\text{-D}$)或($\text{Ar}^1\text{-D-Ar}^2$)或($\text{Ar}^1\text{-D-Ar}^3$)或($\text{D-Ar}^2\text{-Ar}^3$)或($\text{Ar}^1\text{-D-Ar}^2\text{-Ar}^3$)或($\text{D-Ar}^1\text{-D}$)的均聚物组成, 即其中所有重复单元都是相同的,

[0258] -组B, 其由通过相同的单元($\text{Ar}^1\text{-D-Ar}^2$)或($\text{D-Ar}^1\text{-D}$)与相同的单元(Ar^3)形成的无规或交替共聚物组成,

[0259] -组C, 其由通过相同的单元($\text{Ar}^1\text{-D-Ar}^2$)或($\text{D-Ar}^1\text{-D}$)与相同的单元(A^1)形成的无规或交替共聚物组成,

[0260] -组D, 其由通过相同的单元($\text{Ar}^1\text{-D-Ar}^2$)或($\text{D-Ar}^1\text{-D}$)与相同的单元($\text{Ar}^1\text{-Ac-Ar}^2$)或($\text{Ac-Ar}^1\text{-Ac}$)形成的无规或交替共聚物组成,

[0261] 其中, 所有这些基团D、Ac、 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 是如上下文定义的, 在组A、B和C中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 不同于单键, 和在组D中, Ar^1 和 Ar^2 之一也可以表示单键。

[0262] 式PIV和PIVa至PIVk的优选的聚合物选自式PV

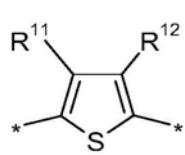
[0263] $\text{R}^{21}\text{-链-}\text{R}^{22}$ PV

[0264] 其中, “链”表示式PIV或PIVa至PIVk的聚合物链, 并且 R^{21} 和 R^{22} 彼此独立地具有上文定义的 R^s 的含义之一, 或者彼此独立地表示H、F、Br、Cl、I、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CR}'=\text{CR}''$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{SiR}'\text{X}'\text{X}''$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{X}'$ 、 $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{BR}'\text{R}''$ 、 $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{O-SO}_2\text{R}'$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C-SiR}'_3$ 、 $-\text{ZnX}'$ 或封端基团, X' 和 X'' 表示卤素, R' 、 R'' 和 R''' 彼此独立地具有在式I中给出的 R^0 的含义之一, 并且 R' 、 R'' 和 R''' 中的两个也可以与其相连的各个杂原子共同形成具有2至20个碳原子的环甲硅烷基、环甲锡烷基、环硼烷或环硼烷酸酯(cycloboronate)基团。

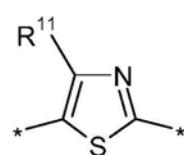
[0265] 优选的封端基团 R^{21} 和 R^{22} 是H、 C_{1-20} 烷基, 或任选地取代的 C_{6-12} 芳基或 C_{2-10} 杂芳基, 非常优选H或苯基。

[0266] 在通过式PIV、PIVa至PIVk或PV表示的聚合物中, x、y和z分别表示单元A、B和C的摩尔分数, 和n表示单元A、B和C的聚合程度或总数。这些式包括A、B和C的嵌段共聚物、无规或统计共聚物和交替共聚物, 以及在 $\text{x}>0$ 和 $\text{y}=\text{z}=0$ 的情况下A的均聚物。

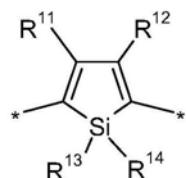
[0267] 在式PIIa、PIIb、PIII、PIV、PIVa-PIVk和PV的重复单元和聚合物中, 优选地D、 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 选自下列式



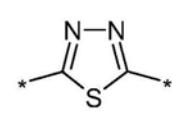
(D1)



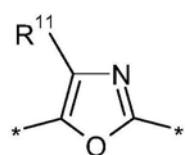
(D2)



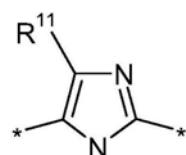
(D3)



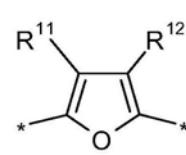
(D4)



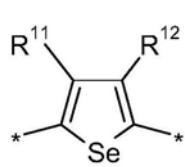
(D5)



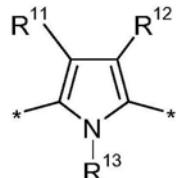
(D6)



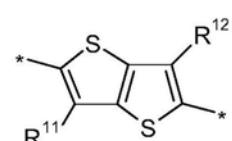
(D7)



(D8)

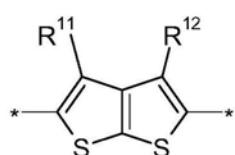


(D9)

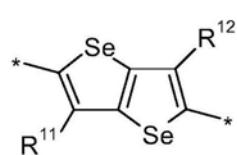


(D10)

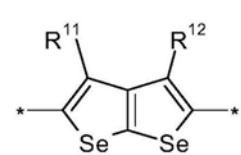
[0268]



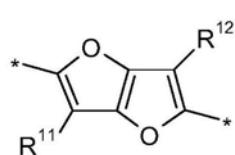
(D11)



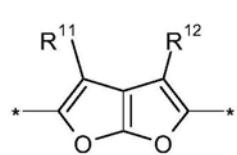
(D12)



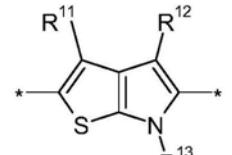
(D13)



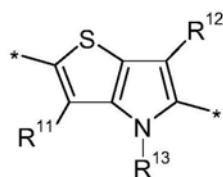
(D14)



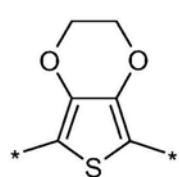
(D15)



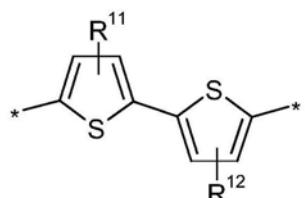
(D16)



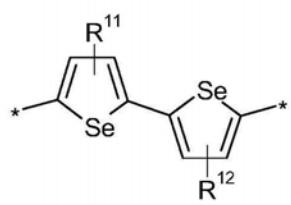
(D17)



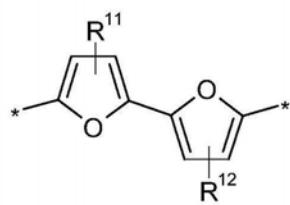
(D18)



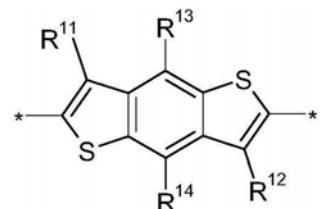
(D19)



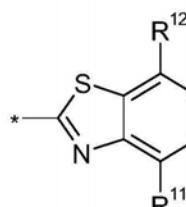
(D20)



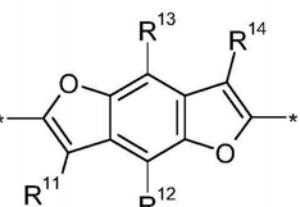
(D21)



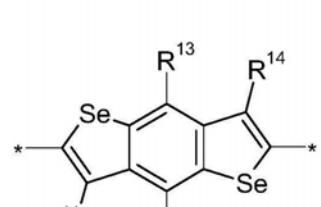
(D22)



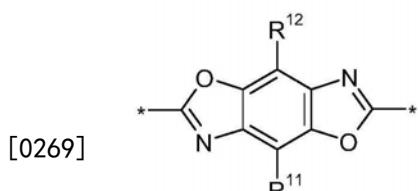
(D23)



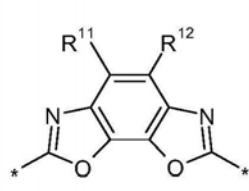
(D24)



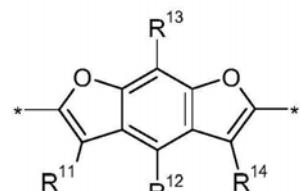
(D25)



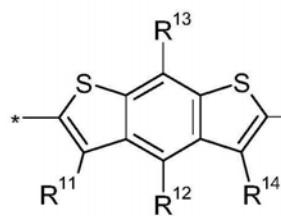
(D26)



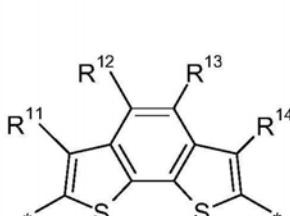
(D27)



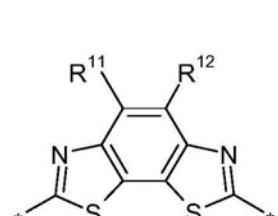
(D28)



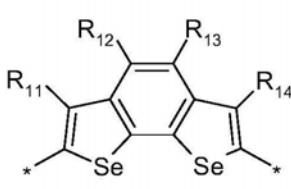
(D29)



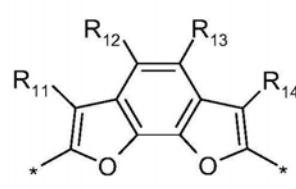
(D30)



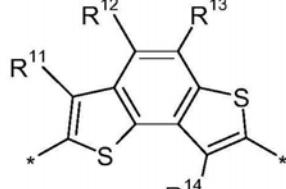
(D31)



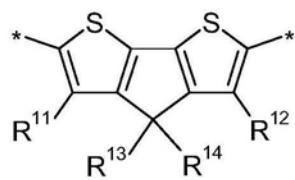
(D32)



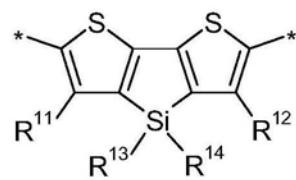
(D33)



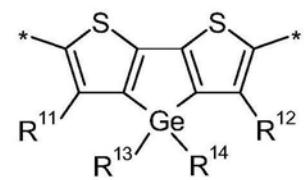
(D34)



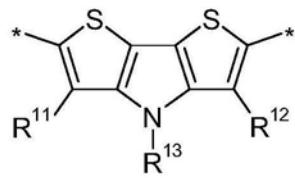
(D35)



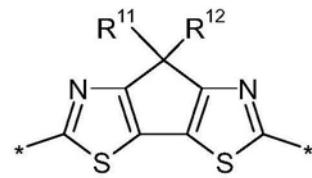
(D36)



(D37)



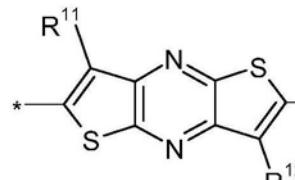
(D38)



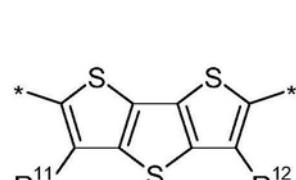
(D39)



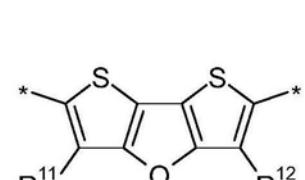
(D40)



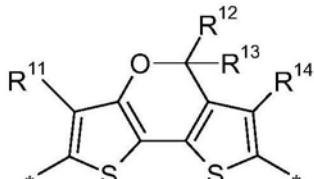
(D41)



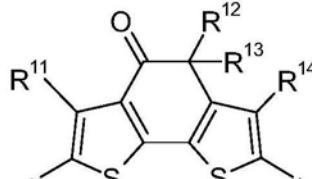
(D42)



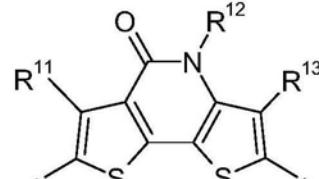
(D43)



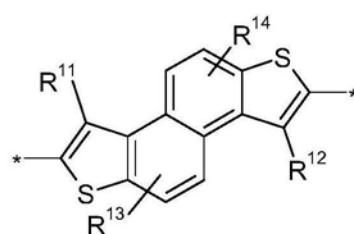
(D44)



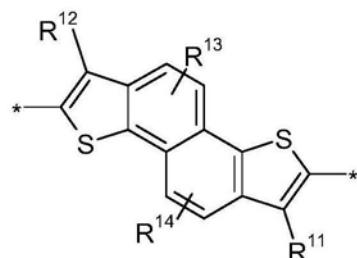
(D45)



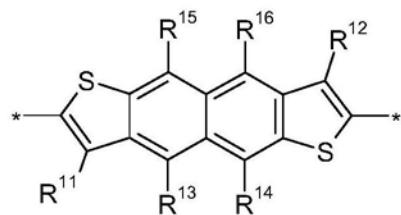
(D46)



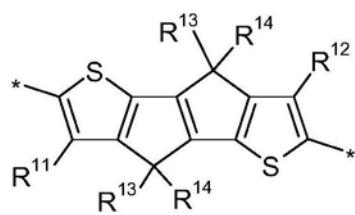
(D47)



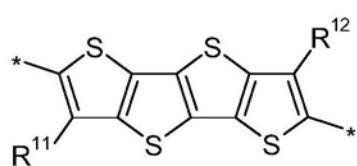
(D48)



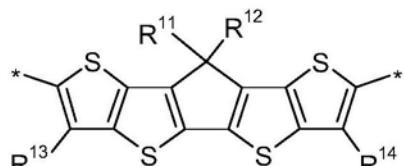
(D49)



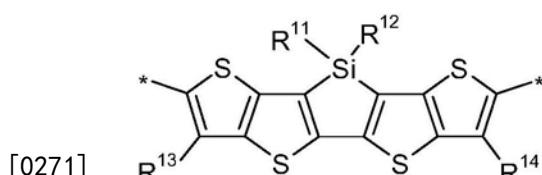
(D50)



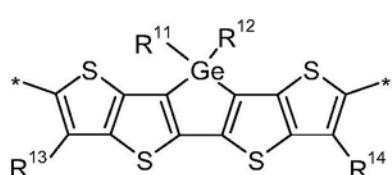
(D51)



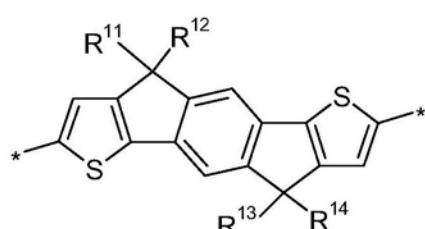
(D52)



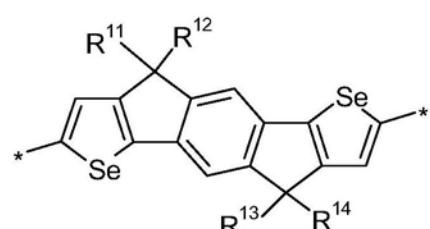
(D53)



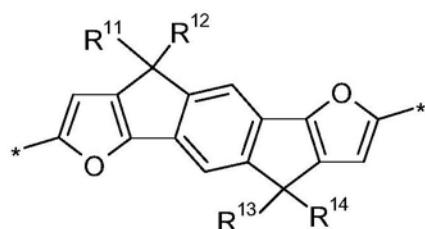
(D54)



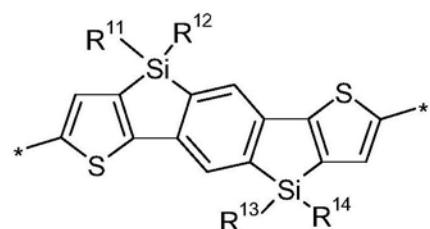
(D55)



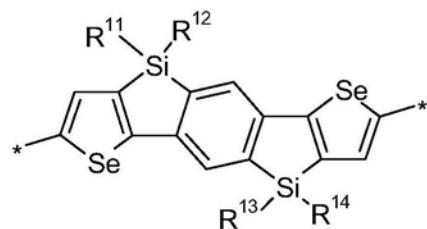
(D56)



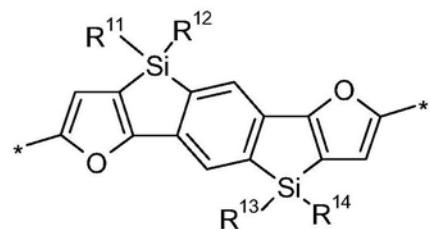
(D57)



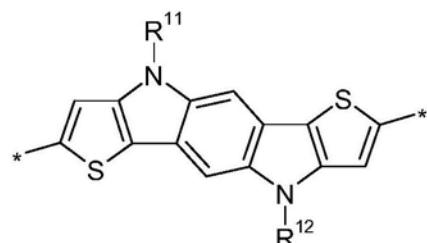
(D58)



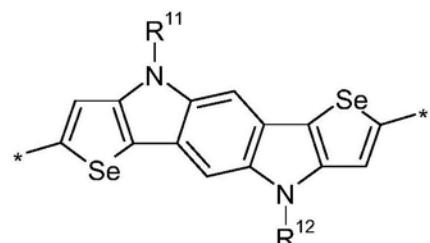
(D59)



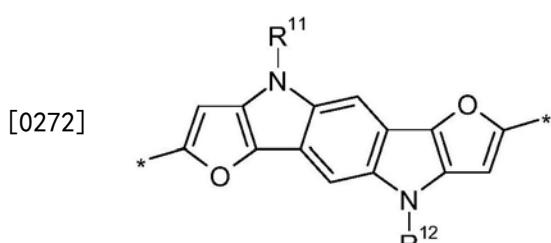
(D60)



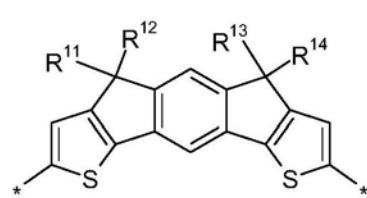
(D61)



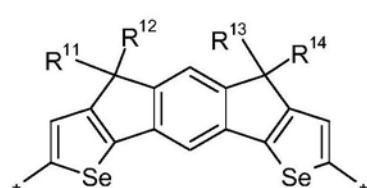
(D62)



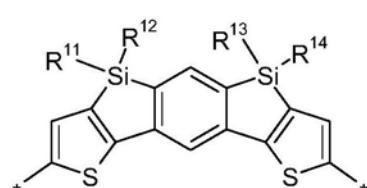
(D63)



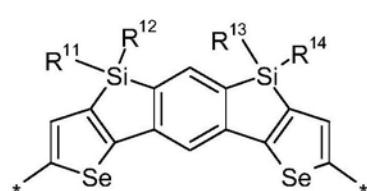
(D64)



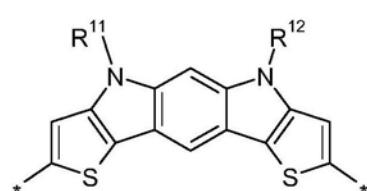
(D65)



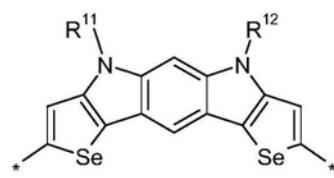
(D66)



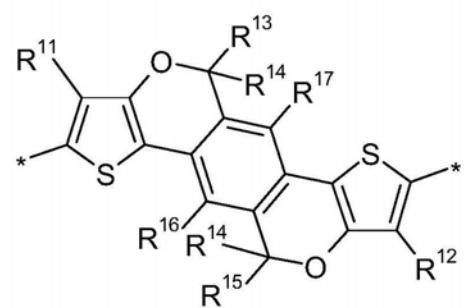
(D67)



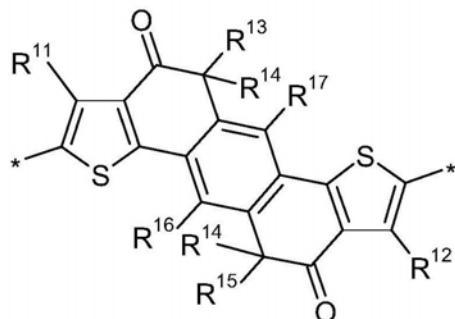
(D68)



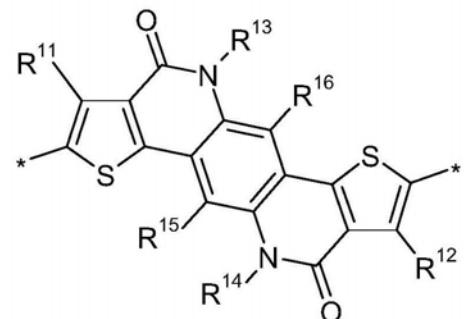
(D69)



(D70)

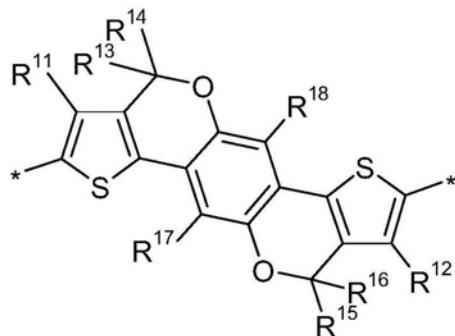


(D71)

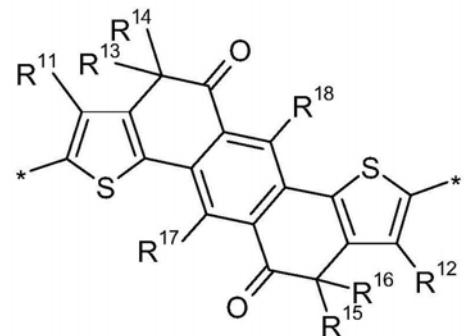


(D72)

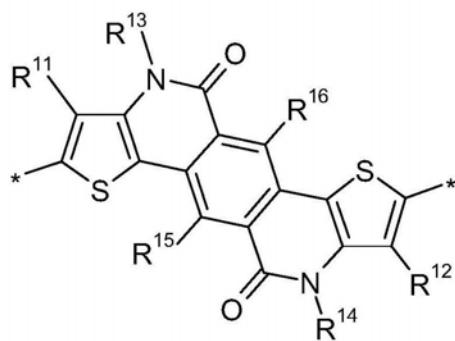
[0273]



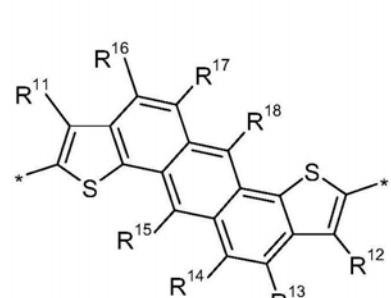
(D73)



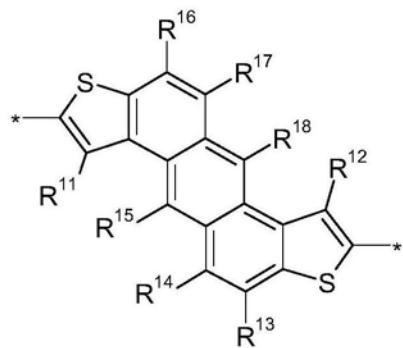
(D74)



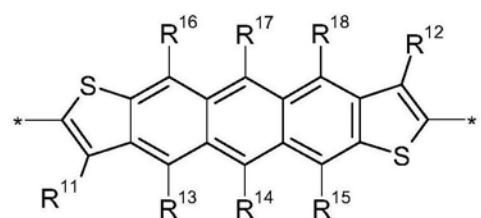
(D75)



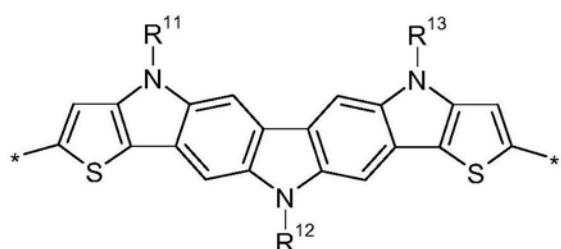
(D76)



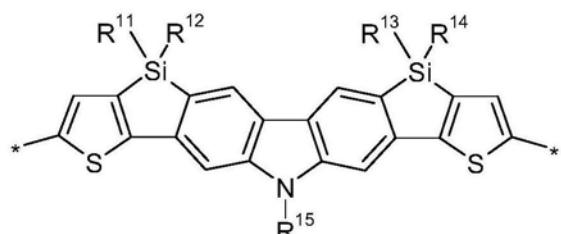
(D77)



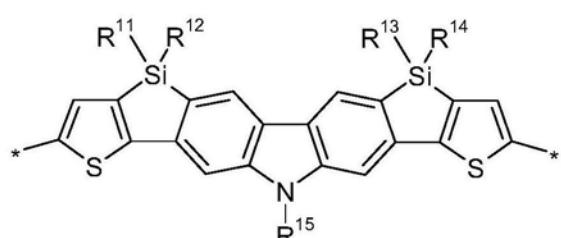
(D78)



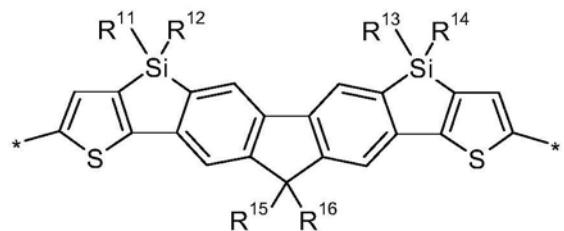
[0274] (D79)



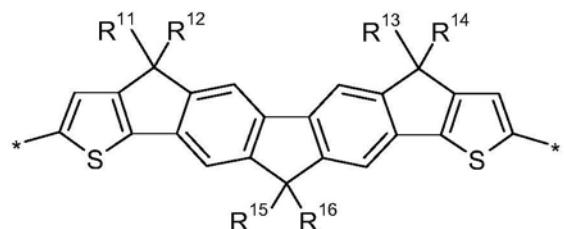
(D80)



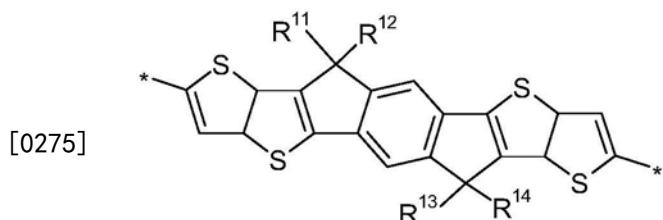
(D81)



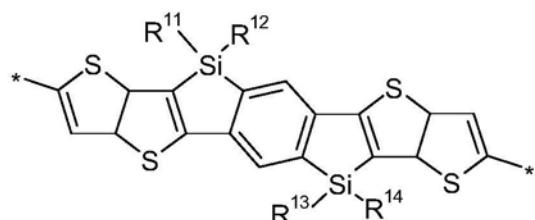
(D82)



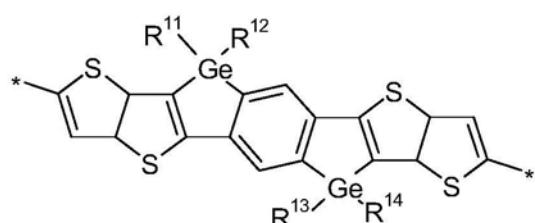
(D83)



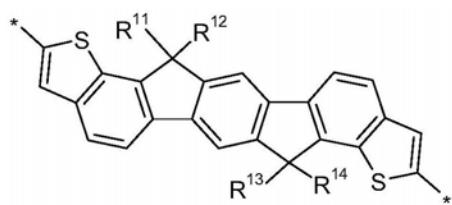
(D84)



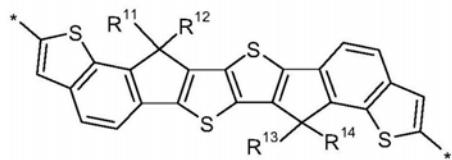
(D85)



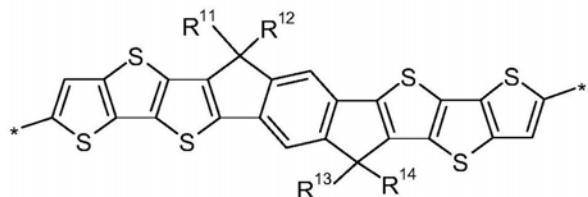
(D86)



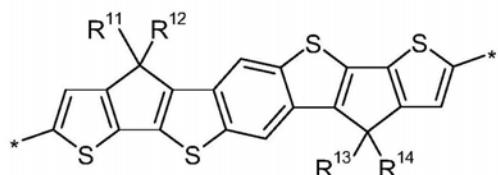
(D87)



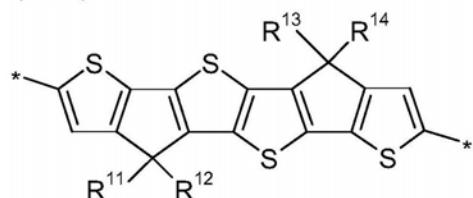
(D88)



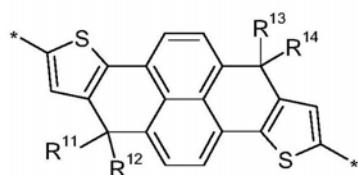
[0276] (D89)



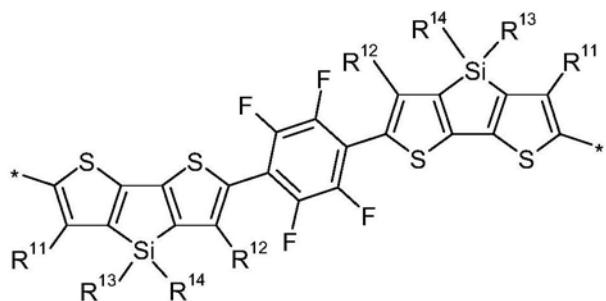
(D90)



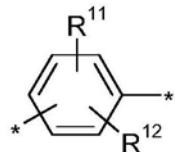
(D91)



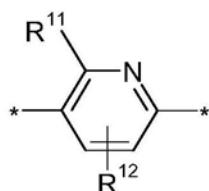
(D92)



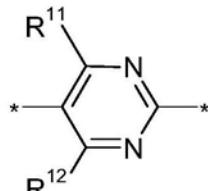
(D93)



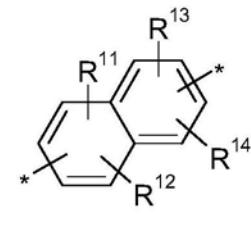
(D94)



(D95)

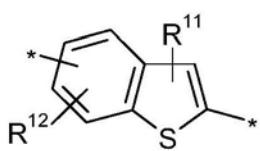


(D96)

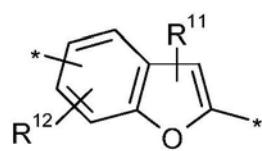


(D97)

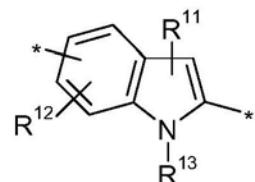
[0277]



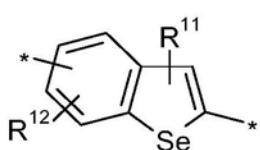
(D98)



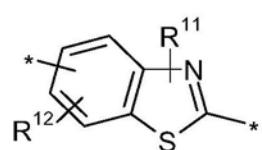
(D99)



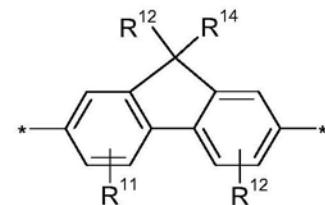
(D100)



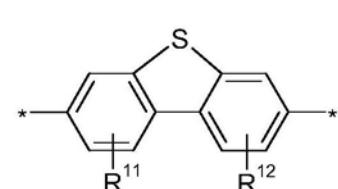
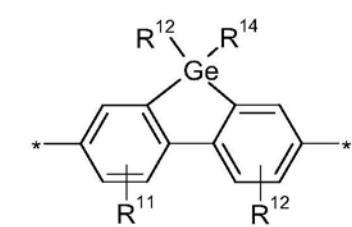
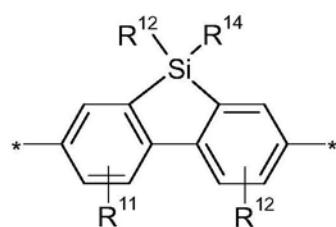
(D101)



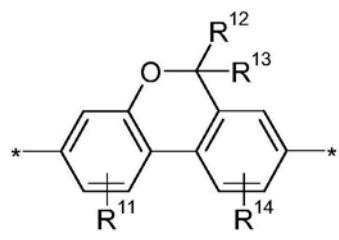
(D102)



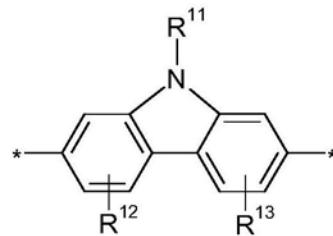
(D103)



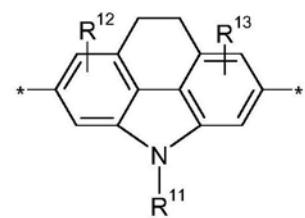
(D104)



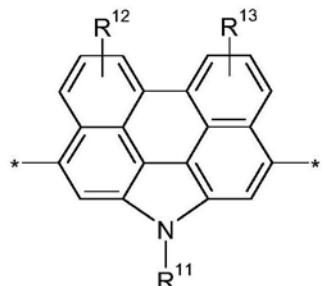
(D105)



(D106)

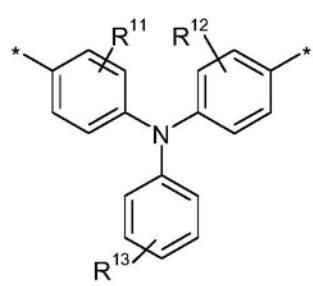


(D107)

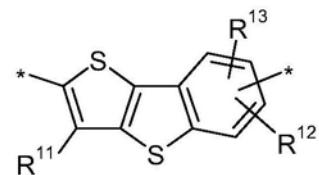


[0278]

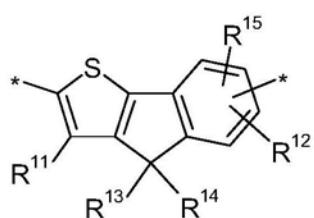
(D108)



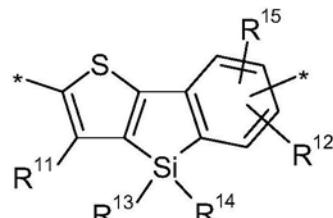
(D109)



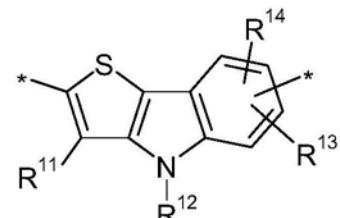
(D110)



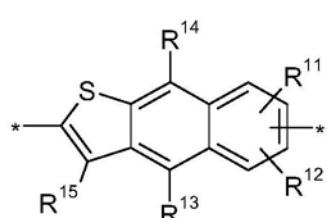
(D111)



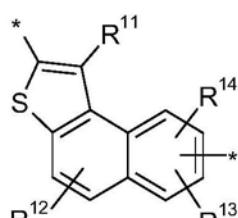
(D112)



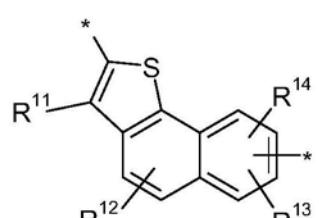
(D113)



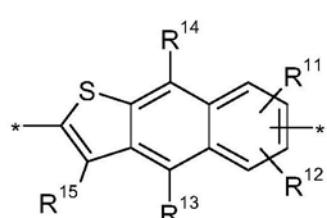
(D114)



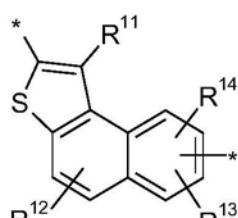
(D115)



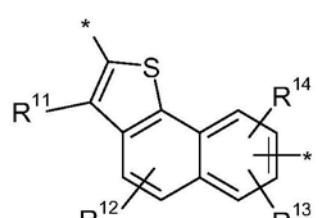
(D116)

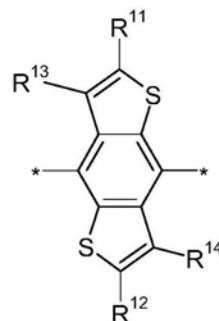


(D117)

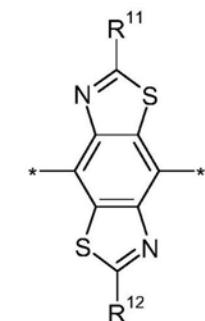


(D118)

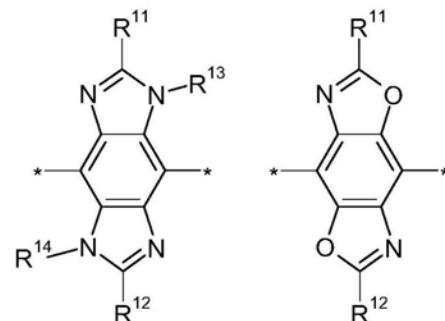




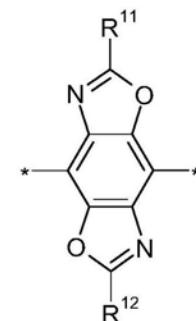
(D119)



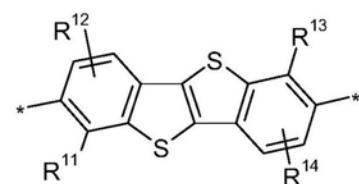
(D120)



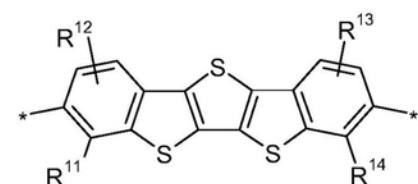
(D121)



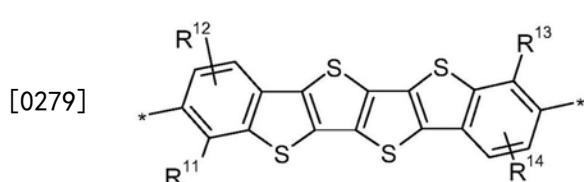
(D122)



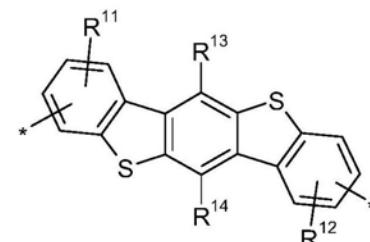
(D123)



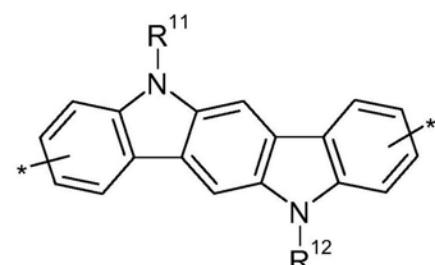
(D124)



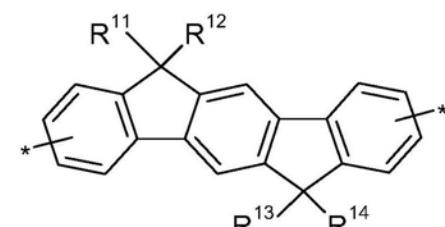
(D125)



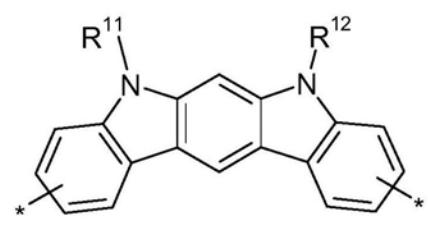
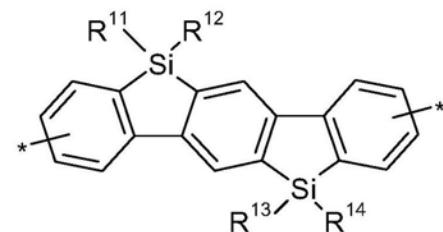
(D126)



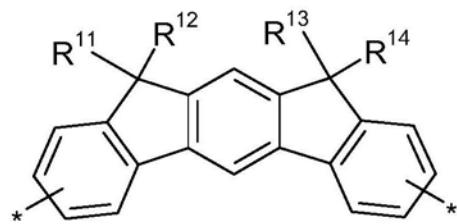
(D127)



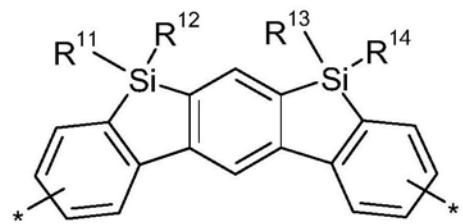
(D128)



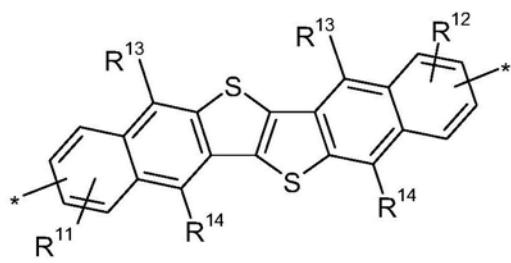
(D129)



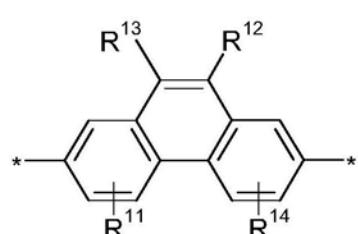
(D130)



(D131)

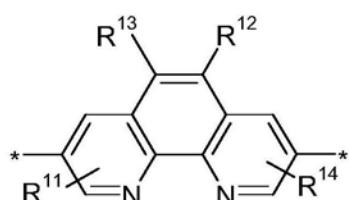


(D132)

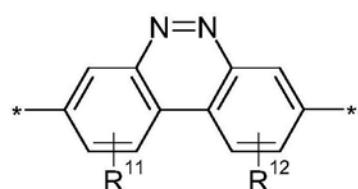


[0280]

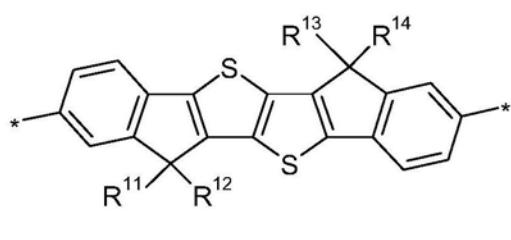
(D133)



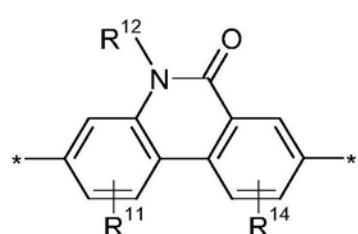
(D134)



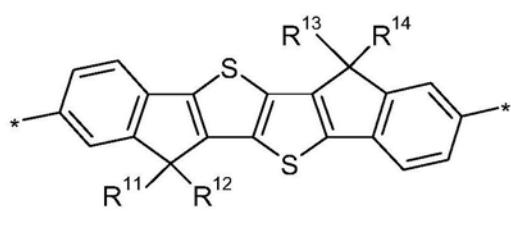
(D135)



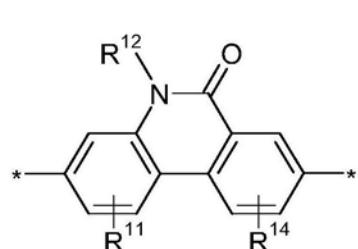
(D136)

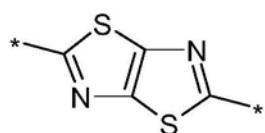


(D137)

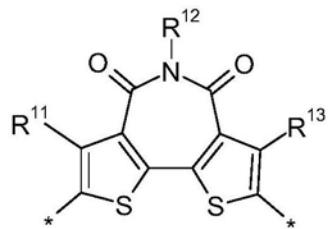


(D138)

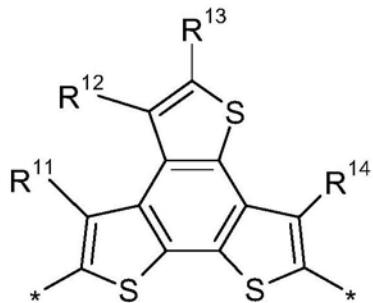




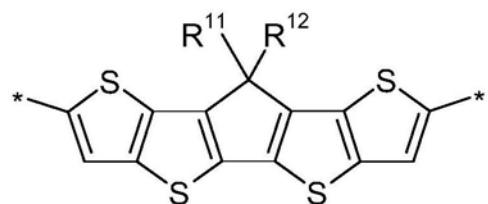
(D139)



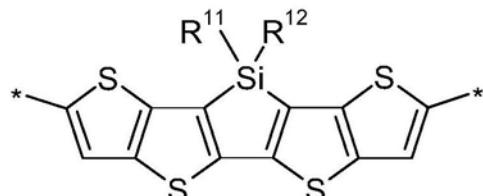
(D140)



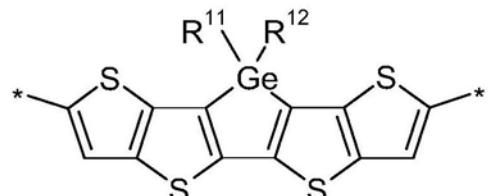
[0281] (D141)



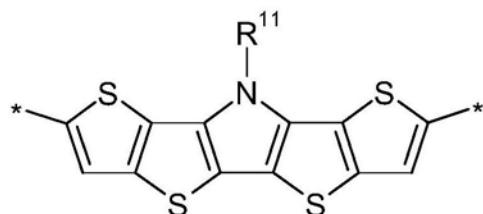
(D142)



(D143)



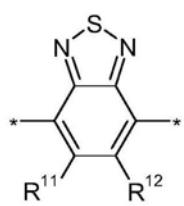
(D144)



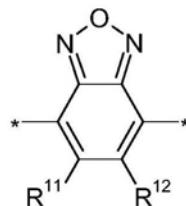
(D145)

[0282] 其中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 彼此独立地表示H,或者具有上下文中定义的 R^P 的含义之一。

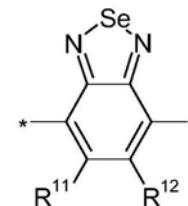
[0283] 在式PIIa、PIIb、PIII、PIV、PIVa-PIV_k和PV的重复单元和聚合物中,优选地Ac、 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 选自下列式



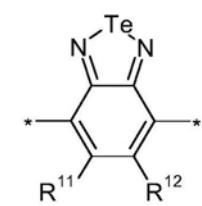
(A1)



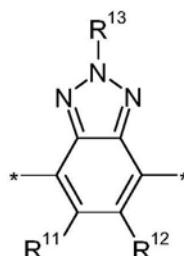
(A2)



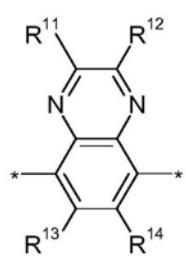
(A3)



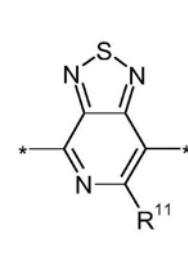
(A4)



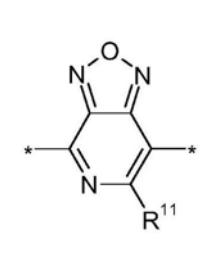
(A5)



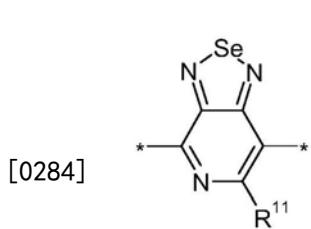
(A6)



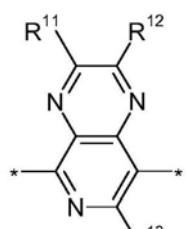
(A7)



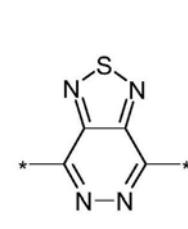
(A8)



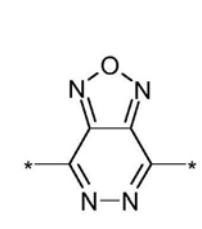
(A9)



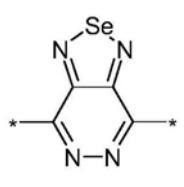
(A10)



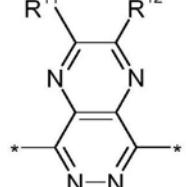
(A11)



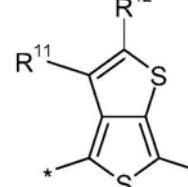
(A12)



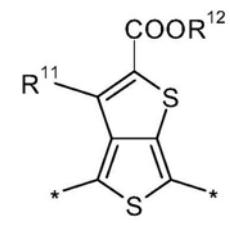
(A13)



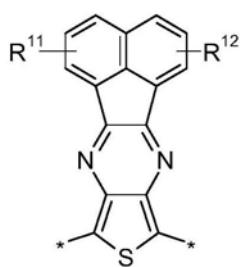
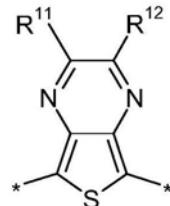
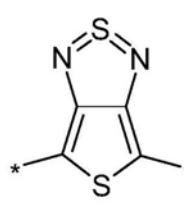
(A14)



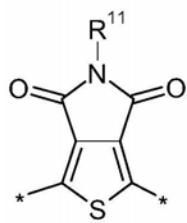
(A15)



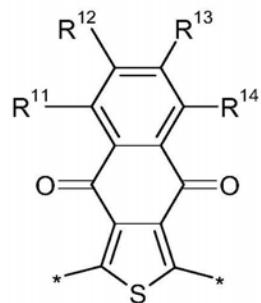
(A16)



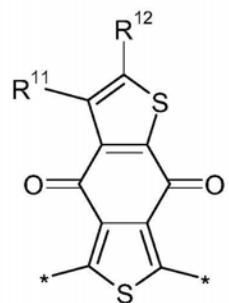
(A17)



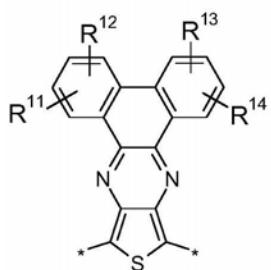
(A18)



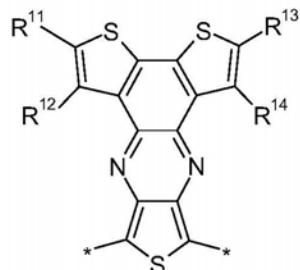
(A19)



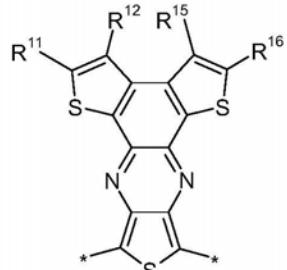
(A20)



(A21)

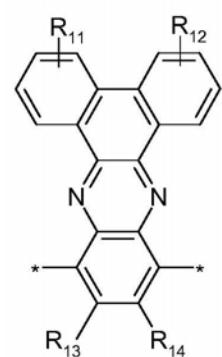


(A22)

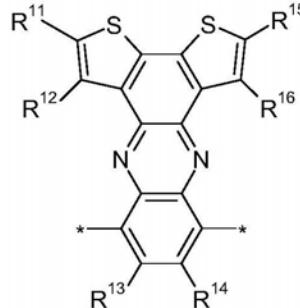


[0285]

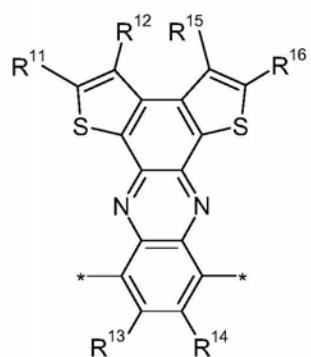
(A23)



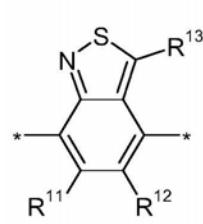
(A24)



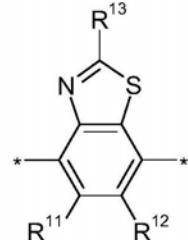
(A25)



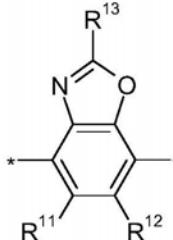
(A26)



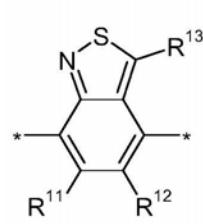
(A27)



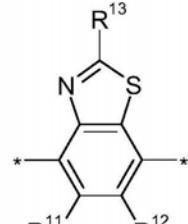
(A28)



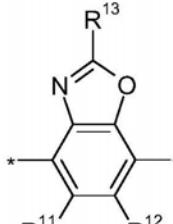
(A29)



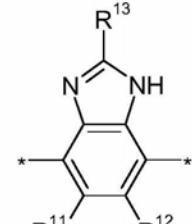
(A30)

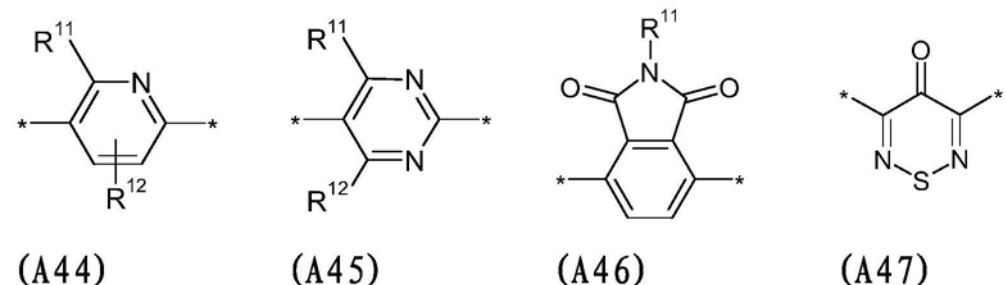
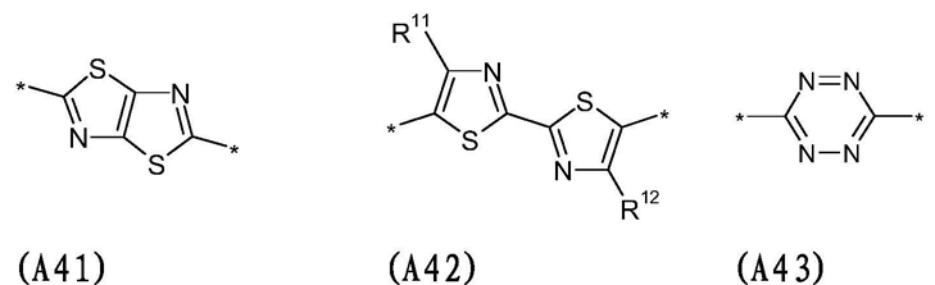
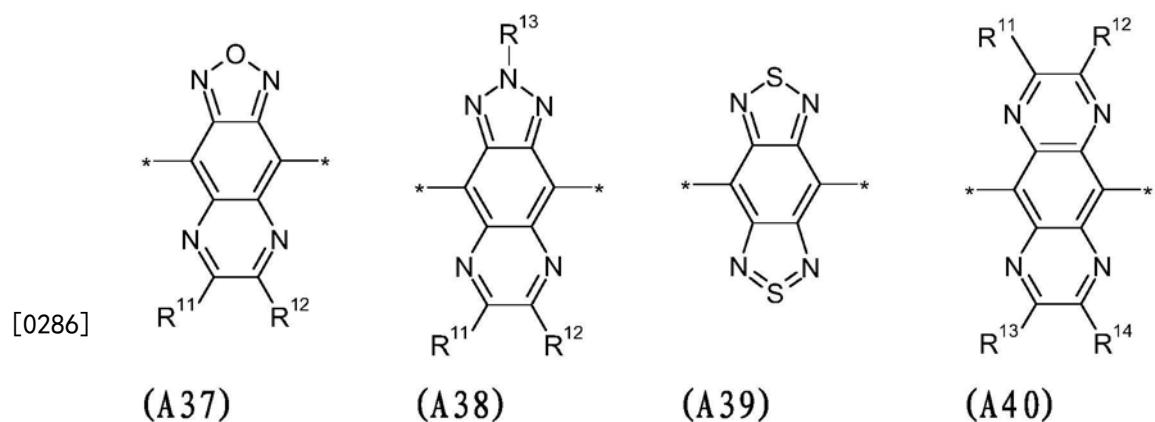
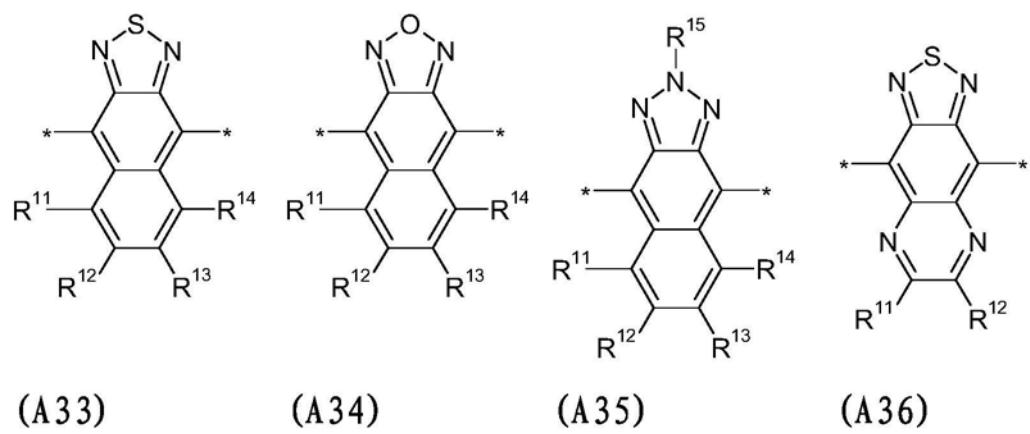


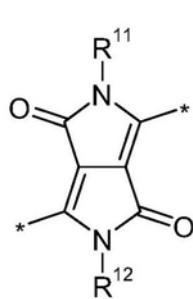
(A31)



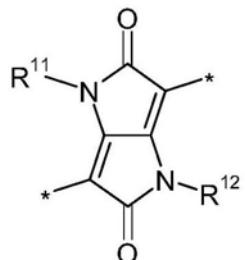
(A32)



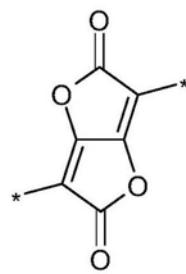




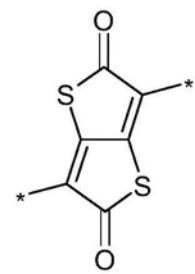
(A48)



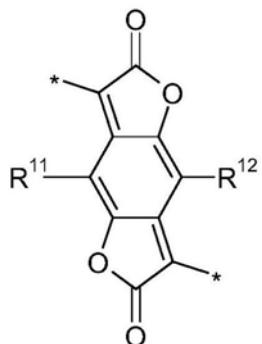
(A49)



(A50)

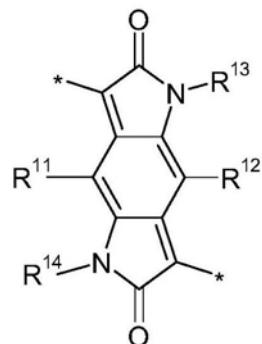


(A51)

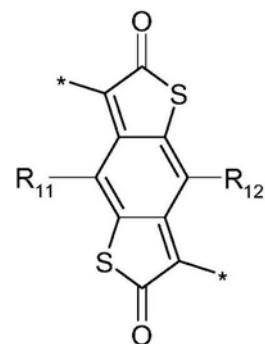


[0287]

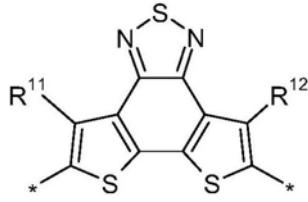
(A52)



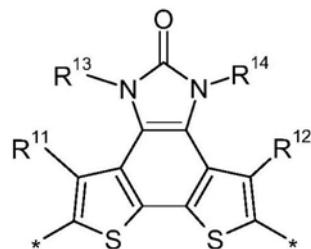
(A53)



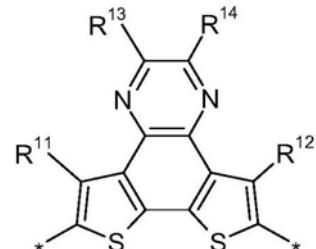
(A54)



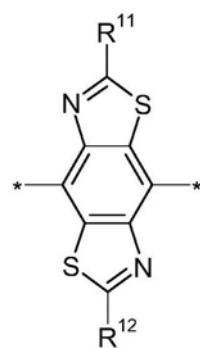
(A55)



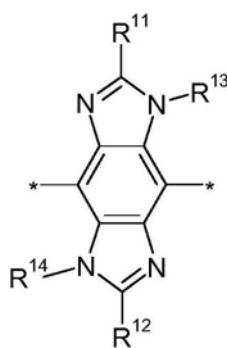
(A56)



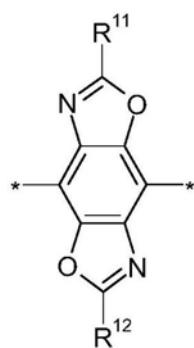
(A57)



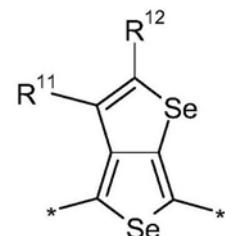
(A58)



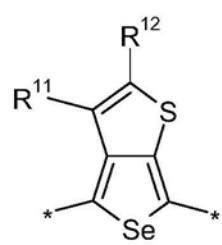
(A59)



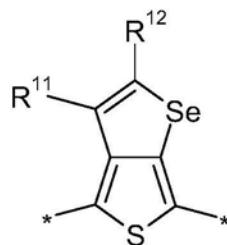
(A60)



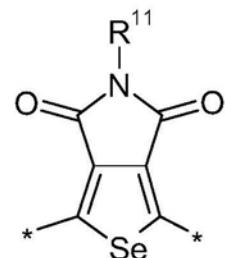
(A61)



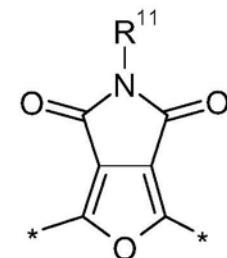
(A62)



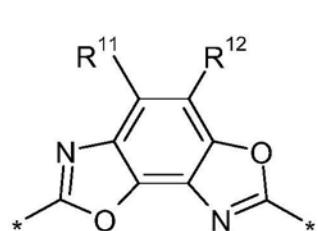
(A63)



(A64)

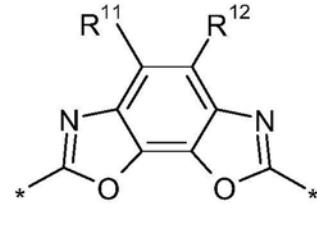


(A65)



(A66)

[0288]



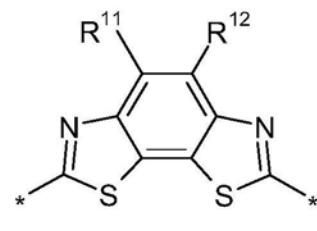
(A67)



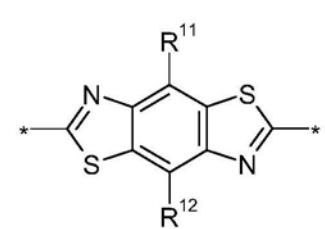
(A68)



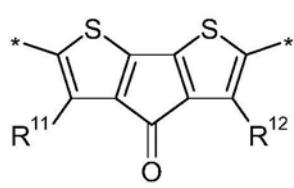
(A69)



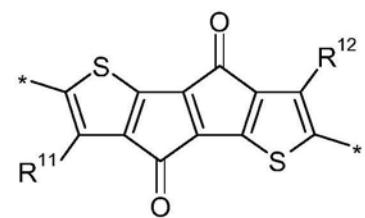
(A70)



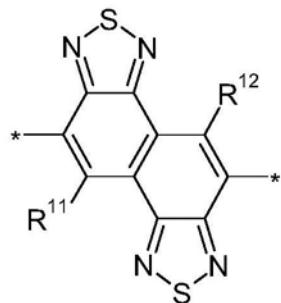
(A71)



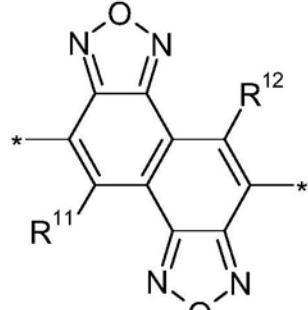
(A72)



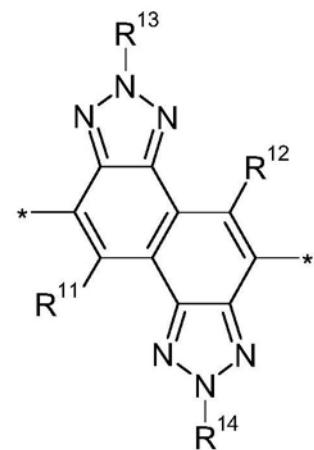
(A73)



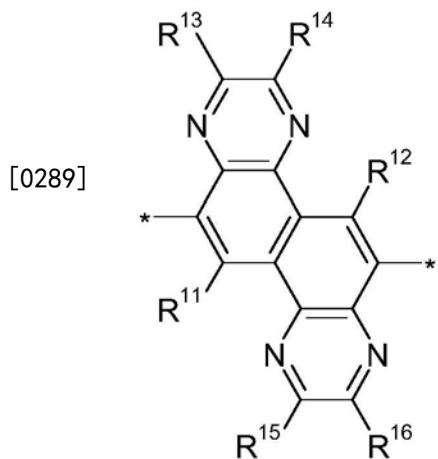
(A74)



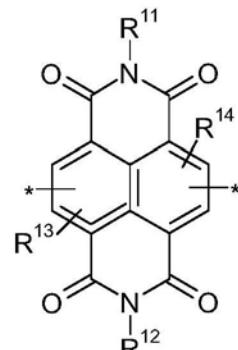
(A75)



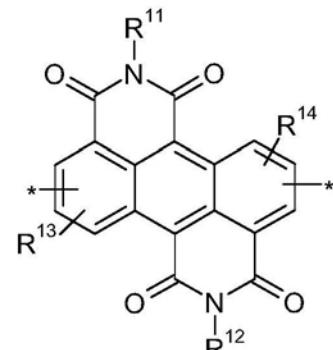
(A76)



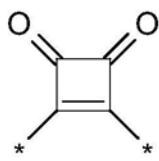
(A77)



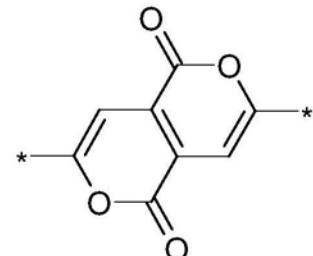
(A78)



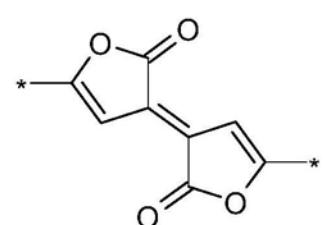
(A79)



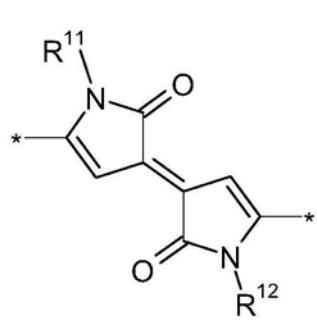
(A80)



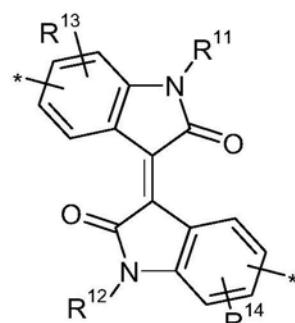
(A81)



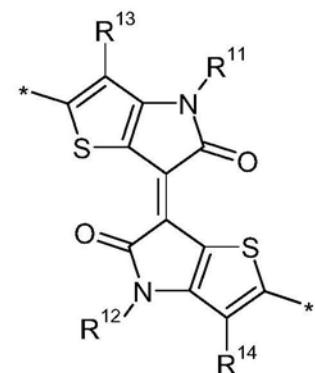
(A82)



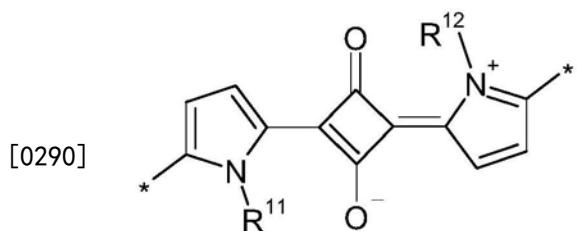
(A83)



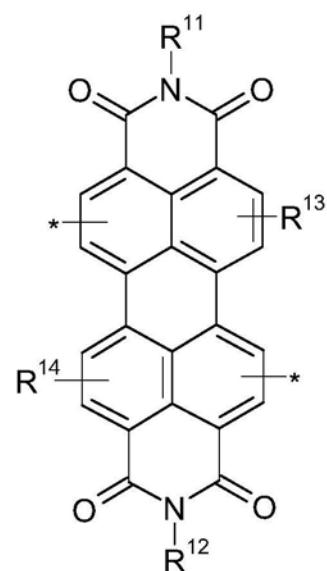
(A84)



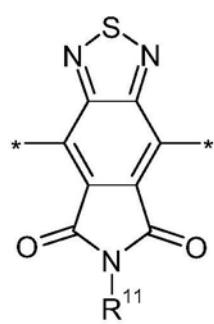
(A85)



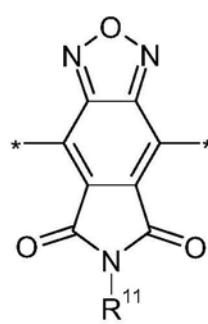
(A86)



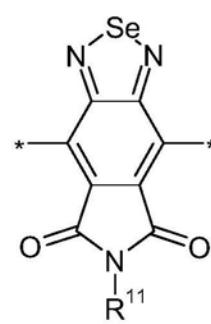
(A87)



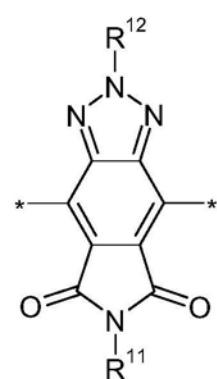
(A88)



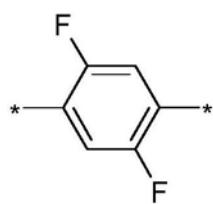
(A89)



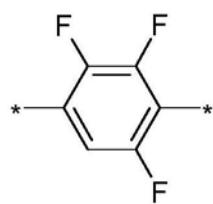
(A90)



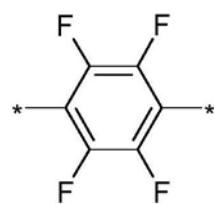
(A91)



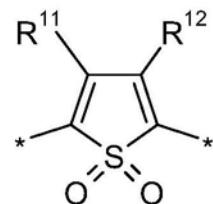
(A92)



(A93)

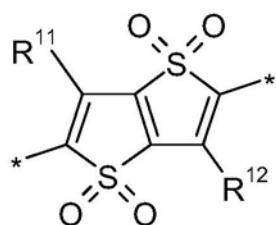


(A94)

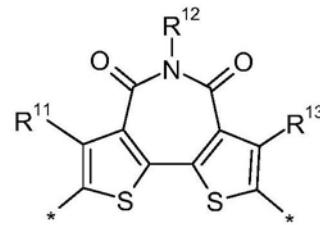


(A95)

[0291]



(A96)



(A97)

[0292] 其中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 彼此独立地表示H或者具有上下文定义的 R^P 的含义之一。

[0293] 所述聚合物可以例如由选自下列式的单体制备

[0294] $R^{23} - (Ar^1)_a - D - (Ar^2)_c - R^{24}$ PVIa

[0295] $R^{23} - D - (Ar^1)_a - D - R^{24}$ PVIb

[0296] $R^{23} - (Ar^1)_a - Ac - (Ar^2)_c - R^{24}$ PVIc

[0297] $R^{23} - Ac - (Ar^1)_a - Ac - R^{24}$ PVId

[0298] $R^{23} - (Ar^1)_a - (Ar^2)_c - R^{24}$ PVIe

[0299] 其中, Ac 、 D 、 Ar^1 、 Ar^2 、 a 和 b 具有式PVIa和PVIb的含义,或上下文中描述的优选含义之一,并且 R^{23} 和 R^{24} 优选彼此独立地选自H、Cl、Br、I、0-甲苯磺酸酯基、0-三氟甲磺酸酯基、0-甲磺酸酯基、0-九氟丁磺酸酯基、- $SiMe_2F$ 、- $SiMeF_2$ 、-0- SO_2Z^1 、-B(OZ²)₂、-CZ³=C(Z³)₂、-C≡CH、-C≡CSi(Z¹)₃、-ZnX⁰和-Sn(Z⁴)₃,其中X⁰是卤素,优选Cl、Br或I,Z¹⁻⁴选自烷基或芳基,每个是任选地取代的,并且两个基团Z²也可以连同B和0原子共同形成具有2至20个碳原子的环硼烷酸酯基团。

[0300] 合适的单体例如选自下列子式

[0301] $R^{23} - Ar^1 - D - Ar^2 - R^{24}$ PVIa1

[0302] $R^{23} - D - R^{24}$ PVIa2

[0303] $R^{23} - Ar^1 - D - R^{24}$ PVIa3

[0304] $R^{23} - D - Ar^2 - R^{24}$ PVIa4

[0305] $R^{23} - D - Ar^1 - D - R^{24}$ PVIb1

[0306] $R^{23} - Ar^1 - Ac - Ar^2 - R^{24}$ PVIc1

[0307] $R^{23} - Ac - R^{24}$ PVIc2

[0308] $R^{23} - Ar^1 - Ac - R^{24}$ PVIc3

[0309] $R^{23} - Ac - Ar^2 - R^{24}$ PVIc4

[0310] $R^{23} - Ac - Ar^1 - Ac - R^{24}$ PVIId1

[0311] $R^{23}-Ar^1-R^{24}$ PVIe1

[0312] $R^{23}-Ar^1-Ar^2-R^{24}$ PVIe2

[0313] 其中,Ac、D、 Ar^1 、 Ar^2 、a、c、 R^{23} 和 R^{24} 是如式PVIa-PVIe定义的。

[0314] 所述聚合物可以根据或类似于本领域技术人员已知的并且在文献中描述的方法合成。制备的其他方法可以取自实施例。例如,所述聚合物可以通过芳基-芳基偶联反应合适地制备,所述偶联反应如Yamamoto偶联、Suzuki偶联、Stille偶联、Sonogashira偶联、C-H活化偶联、Heck偶联或Buchwald偶联。Suzuki偶联、Stille偶联和Yamamoto偶联是特别优选的。聚合以形成聚合物的重复单元的单体可以根据本领域技术人员已知的方法制备。

[0315] 例如,所述聚合物可以通过在芳基-芳基偶联反应中偶联一种或多种选自式PVIa-PVIe和其子式的单体制备,其中 R^{23} 和 R^{24} 选自Cl、Br、I、-B(OZ²)₂和-Sn(Z⁴)₃。

[0316] 用于上下文所述的方法中的优选的芳基-芳基偶合和聚合方法为Yamamoto偶联、Kumada偶联、Negishi偶联、Suzuki偶联、Stille偶联、Sonogashira偶联、Heck偶联、C-H活化偶联、Ullmann偶联或Buchwald偶联。尤其优选为Suzuki偶联、Negishi偶联、Stille偶联和Yamamoto偶联。Suzuki偶联描述于例如W000/53656A1中。Negishi偶联描述于例如J.Chem.Soc.,Chem.Commun.,1977,683-684中。Yamamoto偶联描述于例如T.Yamamoto等人,Prog.Polym.Sci.,1993,17,1153-1205或W02004/022626A1中,和Stille偶联描述于例如Z.Bao等人,J.Am.Chem.Soc.,1995,117,12426-12435中。例如,当使用Yamamoto偶联时,优选使用具有两个反应性卤基(halide)基团的单体。当使用Suzuki偶联时,优选使用式PVIa-PVIe和其子式的具有两个反应性硼烷酸(boronic acid)或硼烷酸酯基团或两个反应性卤基基团的单体。当使用Stille偶联时,优选使用具有两个反应性锡烷基团或两个反应性卤基基团的单体。当使用Negishi偶联时,优选使用具有两个反应性有机锌基团或两个反应性卤基基团的单体。

[0317] 优选的催化剂(尤其是用于Suzuki、Negishi或Stille偶合的催化剂)选自Pd(0)络合物或Pd(II)盐。优选的Pd(0)络合物为带有至少一个诸如Pd(Ph₃P)₄的膦配体的那些。另一优选的膦配体为三(邻甲苯基)膦,即Pd(o-Tol₃P)₄。优选的Pd(II)盐包括乙酸钯,即Pd(OAc)₂。备选地,Pd(0)络合物可通过使Pd(0)二亚苄基丙酮络合物(例如三(二亚苄基丙酮)二钯(0)、双(二亚苄基丙酮)钯(0))或Pd(II)盐(例如乙酸钯)与膦配体(例如三苯基膦、三(邻甲苯基)膦或三(叔丁基)膦)混合来制备。Suzuki聚合在例如碳酸钠、碳酸钾、氢氧化锂、磷酸钾或有机碱(诸如碳酸四乙基铵或氢氧化四乙基铵)的碱的存在下进行。Yamamoto聚合利用Ni(0)络合物,例如双(1,5-环辛二烯基)镍(0)。

[0318] Suzuki和Stille聚合反应可以用于制备均聚物以及统计、交替和嵌段无规共聚物。统计、或嵌段共聚物可以例如由上述式PVI或其子式的单体制备,其中反应性基团之一是卤素,和其他的反应性基团是硼烷酸、硼烷酸衍生物基团或和烷基锡烷。统计、交替和嵌段共聚物的合成例如在W0 03/048225 A2或W0 2005/014688 A2中详细地描述。

[0319] 本发明的富勒烯衍生物,或富勒烯组合物在根据本发明的制剂(包括溶剂)中的浓度优选是0.1至10%重量%,更优选0.5至5重量%。本发明的富勒烯衍生物在包含根据本发明的富勒烯衍生物和聚合物的组合物(即不包括溶剂)中的浓度优选是10至90重量%,非常优选33至80重量%。

[0320] 本发明的另一方面涉及包含一种或多种本发明的富勒烯衍生物或上文所述的富

勒烯组合物，并且还包含一种或多种溶剂(优选选自有机溶剂)的配制剂。

[0321] 此种配制剂优选作为用于制备电子器件，如OPV或OPD器件的半导体层的载体使用，其中富勒烯衍生物或富勒烯组合物例如在光活性层中使用。

[0322] 任选地，所述配制剂还包含一种或多种粘合剂以调整流变性质，如例如在W0 2005/055248 A1中描述的。

[0323] 根据本发明的配制剂优选形成溶液。

[0324] 本发明额外地提供包含本发明的富勒烯衍生物或富勒烯组合物的电子器件，或包含其的半导体层，如在上下文中描述的。

[0325] 特别优选的器件是OFET、TFT、IC、逻辑电路、电容器、RFID标签、OLED、OLET、OPED、OPV、OPD，基于钙钛矿的太阳能电池、染料敏化太阳能电池、太阳能电池、激光二极管、光导体、光电探测器、电子照相器件、电子照相记录器件、有机存储器件、传感器器件、电荷注入层、肖特基二极管、平坦化层、抗静电膜、导电基材和导电图案。

[0326] 尤其优选的电子器件为OFET、OLED、OPV和OPD器件，特别是本体异质结(BHJ)OPV器件和OPD器件。在OFET中，例如在漏极与源极之间的有源半导体沟道(active semiconductor channel)可包含本发明的层。作为另一实例，在OLED器件中，电荷(空穴或电子)注入或传输层可包含本发明的层。作为另一实例，在钙钛矿太阳能电池器件中，电荷(空穴或电子)注入层、中间层或传输层可包含本发明的层。

[0327] 对于在OPV或OPD器件中的用途，优选使用含有p型(电子给体)半导体和n型(电子受体)半导体的富勒烯组合物。所述p型半导体例如是具有式PIIa、PIIb或PIII的重复单元的共轭聚合物，或式PIV、PV或其子式的聚合物(如上文示出的)、小分子、两种或更多种聚合物的混合物、或一种或多种聚合物与一种或多种小分子的混合物。n-型半导体为本发明的富勒烯衍生物、两种或更多种富勒烯(其中的至少一种为本发明的富勒烯衍生物)的混合物。

[0328] 器件优选地另外包含在活性层的一侧的透明或半透明基板上的第一透明或半透明电极和在活性层的另一侧的第二金属或半透明电极。

[0329] 根据本发明的活性层优选地进一步与额外的有机和无机化合物共混，以增强器件性质。例如，由于近场效应(即等离子体效应)而增强光采集的金属粒子，诸如Au或Ag纳米粒子或Au或Ag纳米棱柱，如例如在Adv. Mater. 2013, 25 (17), 2385-2396和Adv. Ener. Mater. 10.1002/aenm.201400206中所述；用于增加光电导性的分子掺杂剂，诸如2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氟代二甲基苯醌，如例如在Adv. Mater. 2013, 25 (48), 7038-7044中所述；或由UV吸收剂和/或抗自由基剂和/或抗氧化剂所组成的稳定剂，诸如2-羟基二苯甲酮、2-羟基苯基苯并三唑、草酸苯胺化物、羟基苯基三唑、邻花青素、受阻酚、N-芳基-硫代吗啉、N-芳基-硫代吗啉-1-氧化物、N-芳基-硫代吗啉-1,1-二氧化物、N-芳基-四氢噻唑、N-芳基-四氢噻唑-1-氧化物、N-芳基-四氢噻唑-1,1-二氧化物和1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷，如例如在W02012095796A1和W02013021971A1中所述。

[0330] 器件优选地可进一步包含UV至可见光的光转换层，诸如在例如J. Mater. Chem. 2011, 21, 12331中所述，或NIR至可见光或IR至NIR的光转换层，诸如在例如J. Appl. Phys. 2013, 113, 124509中所述。

[0331] OPV或OPD器件进一步优选地包含在活性层与第一或第二电极之间的一个或多个

额外的缓冲层,充当空穴传输层和/或电子阻挡层,其包含诸如以下的材料:金属氧化物,如例如,ZTO、 MoO_x 、 NiO_x ;掺杂的共轭聚合物,如例如PEDOT:PSS和聚吡咯-聚苯乙烯磺酸酯(PPy:PSS);共轭聚合物,如例如聚三芳基胺(PTAA);有机化合物,如例如被取代的三芳基胺衍生物,诸如N,N'-二苯基-N,N'-双(1-萘基)(1,1'-联苯)-4,4'二胺(NPB)、N,N'-二苯基-N,N'-(3-甲基苯基)(1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD);基于石墨烯的材料,如例如石墨烯氧化物和石墨烯量子点;或备选地充当为空穴阻挡层和/或电子传输层,其包含诸如以下材料:金属氧化物,如例如 ZnO_x 、 TiO_x 、AZO(掺杂铝的氧化锌);盐,如例如LiF、NaF、CsF;共轭聚合物电解质,如例如聚[3-(6-三甲基铵己基)噻吩]、聚(9,9-双(2-乙基己基)-芴)-b-聚[3-(6-三甲基铵己基)噻吩]或聚[(9,9-双(3'-(N,N-二甲基氨基)丙基)-2,7-芴)-交替-2,7-(9,9-二辛基芴)];聚合物,如例如聚(亚乙基亚胺)或经交联的含N化合物衍生物;或有机化合物,如例如三(8-羟基喹啉(quinolinolato))-铝(III)(Alq₃)、菲咯啉衍生物;或基于C₆₀或C₇₀的富勒烯,如例如在Adv.Energy Mater.2012,2,82-86中所述。

[0332] 在包含根据本发明的富勒烯衍生物和聚合物的富勒烯组合物中,聚合物:富勒烯衍生物的比例优选是5:1至1:5(重量),更优选是1:0.5至1:3(重量),最优选是1:1至1:2(重量)。聚合粘合剂也可以以5至95重量%被包含。粘合剂的例子包括聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

[0333] 为了制备电子器件如BHJ OPV器件中的薄层,根据本发明的富勒烯衍生物、富勒烯组合物或配制剂可以通过任何适合的方法沉积。器件的液体涂布比真空沉积技术更令人期望。溶液沉积法是尤其优选的。本发明的配制剂能够使用许多液体涂布技术。优选的沉积技术包括但不限于浸涂、旋涂、喷墨印刷、喷嘴印刷、凸版印刷、丝网印刷、凹版印刷、刮刀涂布、滚筒印刷、反向滚筒印刷、平版印刷、干式平版印刷、柔性版印刷、卷筒纸印刷、喷涂、幕涂、刷涂、狭缝型染料涂布(slot dye coating)或移印。就OPV器件和模块的制造而言,与可挠性基材相容的区域印刷(area printing)方法是优选的,例如狭缝型染料涂布、喷涂等。

[0334] 当制备适合的含有具有根据本发明的富勒烯衍生物(作为n型组分)和聚合物(作为p型组分)的溶液或配制剂时,应当如此选择溶剂,以确保p型和n型组分的完全溶解,并且考虑通过所选的印刷方法引入的边界条件(例如流变性质)。

[0335] 有机溶剂通常用于此目的。典型的溶剂可以是芳族溶剂、卤化溶剂或氯化溶剂,包括氯化芳族溶剂。优选的溶剂为脂族烃、氯化烃、芳族烃、酮、醚及其混合物。实例包括但不限于二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、氯苯、邻-二氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,8-二碘辛烷、1-氯萘、1,8-辛烷-二硫醇、苯甲醚、2-甲基苯甲醚、苯乙醚、4-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、2,6-二甲基苯甲醚、2,5-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、3,5-二甲基苯甲醚、4-氟苯甲醚、3-氟苯甲醚、3-三氟甲基苯甲醚、4-氟-3-甲基苯甲醚、2-氟苯甲醚、甲苯、邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯、邻-、间-与对-二甲苯异构体的混合物、1,2,4-三甲基苯、1,2,3,4-四甲基苯、戊基苯、均三甲苯、异丙苯、伞花烃、环己基苯、二乙基苯、环己烷、1-甲基萘、2-甲基萘、1,2-二甲基萘、四氢萘、十氢萘、茚满、1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-环己烯(d-柠檬烯)、6,6-二甲基-2-亚甲基双环[3.1.1]庚烷(β-蒎烯)、2,6-二甲基吡啶、2-氟-间-二甲苯、3-氟-邻-二甲苯、2-氯-三氟甲苯、2-氯-6-氟甲苯、2,3-二甲基吡嗪、2-氟苯甲腈、4-氟黎芦醚(4-fluoroveratrol)、3-氟苯甲腈、1-氟-3,5-二甲氧基苯、3-氟三氟甲苯、三氟甲苯、三氟甲氧基苯、4-氟三氟甲苯、3-氟吡啶、甲苯、2-

氟甲苯、2-氟三氟甲苯、3-氟甲苯、4-异丙基联苯、苯基醚、吡啶、4-氟甲苯、2,5-二氟甲苯、1-氯-2,4-二氟苯、2-氟吡啶、3-氯氟苯、1-氯-2,5-二氟苯、4-氯氟苯、2-氯氟苯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、硝基苯、苯甲醛、苯甲腈、四氢呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、吗啉、丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯、乙酸正丁基酯、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲亚砜和/或其混合物。

[0336] 特别优选的是选自非氯化的脂族或芳族烃或它们的混合物的溶剂。

[0337] 进一步优选的是选自非氯化的脂族或芳族烃或它们的混合物的溶剂,其含有少于5%的卤化但非氯化(例如氟化、溴化或碘化)的脂族或芳族烃,例如1,8-二碘辛烷。

[0338] 此类型的优选溶剂选自1,2,4-三甲基苯、1,2,3,4-四甲基苯、戊基苯、均三甲苯、异丙苯、伞花烃、环己基苯、二乙基苯、四氢萘、十氢萘、2,6-二甲基吡啶、N,N-二甲基甲酰胺、2,3-二甲基吡嗪、2-甲基苯甲醚、苯乙醚、4-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、2,5-二甲基-苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、3,5-二甲基-苯甲醚、N,N-二甲基苯胺、苯甲酸乙酯、1-甲基萘、2-甲基萘、N-甲基吡咯烷酮、二噁烷、4-异丙基联苯、苯基醚、吡啶、1,8-辛烷二硫醇、硝基苯、1-氯萘、对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯、或邻-、间-与对-异构体的混合物。

[0339] OPV器件可以是由文献已知的任何OPV器件种类(参见例如Waldauf等人的Appl.Phys.Lett.,2006,89,233517)。

[0340] 根据本发明的第一优选的OPV器件包含下列层(以由底到顶的顺序):

[0341] -任选的基材,

[0342] -高功函数电极,优选包含金属氧化物,例如ITO,充当阳极或导电栅极,

[0343] -任选的导电聚合物层或空穴传输层,优选包含有机聚合物或聚合物共混物,例如PEDOT:PSS(聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚(苯乙烯-磺酸酯)),取代的三芳基胺衍生物,例如,TBD(N,N'-二苯基-N-N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺)或NBD(N,N'-二苯基-N-N'-双(1-萘基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺),

[0344] -也被称作“光活性层”的层,包含p型和n型有机半导体,其可以例如作为p型/n型双层或作为不同的p型和n型层,或作为p型和n型半导体的共混物存在,形成BHJ,

[0345] -任选的具有电子传输性质的层,例如包含LiF、TiO_x、ZnO_x、PFN、聚(亚乙基亚胺)或交联的含有氮的化合物衍生物或菲咯啉衍生物,

[0346] -低功函数电极,优选包含金属例如铝,充当阴极,

[0347] 其中至少一个电极,优选阳极,是至少部分对可见光透明的,和

[0348] 其中n型半导体是本发明的富勒烯衍生物。

[0349] 根据本发明的第二优选的OPV器件是倒置的OPV器件,并且包含下列层(以由底到顶的顺序):

[0350] -任选的基材,

[0351] -高功函数金属或金属氧化物电极,包含例如ITO,充当阴极,或导电栅极,

[0352] -具有空穴阻挡性质的层,优选包含金属氧化物如TiO_x或ZnO_x,或包含有机化合物如聚合物如聚(亚乙基亚胺)或交联的含有氮的化合物衍生物或菲咯啉衍生物,

[0353] -光活性层,包含p型和n型有机半导体,位于电极之间,其可以例如作为p型/n型双层或作为不同的p型和n型层,或作为p型和n型半导体的共混物存在,形成BHJ,

[0354] -任选的导电聚合物层或空穴传输层,优选包含有机聚合物或聚合物共混物,例如

PEDOT:PSS或取代的三芳基胺衍生物,例如TBD或NBD,

[0355] -包含高功函数金属的电极,所述金属例如银,充当阳极,

[0356] 其中至少一个电极,优选阴极,是至少部分对可见光透明的,和

[0357] 其中n型半导体是本发明的富勒烯衍生物。

[0358] 在本发明的OPV器件中,p型和n型半导体材料优选选自如上文描述的材料,如聚合物/富勒烯体系。

[0359] 当光活性层沉积在基底上时,它形成了以纳米尺度水平相分离的BHJ。关于纳米尺度相分离的讨论,参见Dennler等人,Proceedings of the IEEE,2005,93 (8),1429或Hoppe等人,Adv.Func.Mater,2004,14 (10),1005。随后任选的退火步骤可以是必须的以优化共混物形态和最终OPV器件的性能。

[0360] 另一个优化器件性能的方法是制备用于生产OPV (BHJ) 器件的制剂,其可以包括具有可变的高沸点的添加剂使得以正确的方式促进相分离。已使用1,8-辛烷二硫醇、1,8-二碘辛烷、硝基苯、1-氯萘、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和其他添加剂以得到高效率的太阳能电池。例子在J.Peat等人的Nat.Mater.,2007,6,497或Fréchet等人的J.Am.Chem.Soc.,2010,132,7595-7597中公开。

[0361] 如在非限定性的工作实施例中进一步描绘的,可以制备光伏器件,其具有例如至少2.5%,或至少3.0%,或至少4.0%,或至少5.0%的功率转换效率 (PCE)。由于PCE不存在特别的上限,所以PCE可以例如低于20%,或低于15%,或低于10%。

[0362] 本发明的另一优选的实施方式涉及根据本发明的富勒烯衍生物或富勒烯组合物作为染料、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层和/或电子阻挡层在DSSC或基于钙钛矿的太阳能电池中的用途,并且涉及包含根据本发明的化合物组合物或聚合物共混物的DSSC或基于钙钛矿的太阳能电池。

[0363] DSSC和基于钙钛矿的太阳能电池可以如在文献中描述的那样制造,例如在Chem.Rev.2010,110,6595-6663、Angew.Chem.Int.Ed.2014,53,2-15或WO2013171520A1中。

[0364] 本发明的富勒烯衍生物和富勒烯组合物也可以作为染料或颜料在其他应用中使用,例如作为有色涂料、油墨、塑料、织物、化妆品、食品和其他材料中的油墨染料、激光染料、荧光标记物、溶剂染料、食品染料、对比染料 (contrast dye) 或颜料。

[0365] 本发明的富勒烯衍生物、富勒烯组合物和半导体层也适合作为其他电子器件或器件组件中的n型半导体使用,例如在OFET器件的半导体沟道中,或者在OLED或OPV器件的缓冲层、电子传输层 (ETL) 或空穴阻挡层 (HBL) 中。

[0366] 因此,本发明也提供了包含栅电极、绝缘(或栅绝缘体)层、源电极、漏电极和连接源电极与漏电极的有机半导体沟道的OFET,其中所述有机半导体沟道包含根据本发明的作为n型半导体的本发明的富勒烯衍生物、富勒烯组合物或有机半导体层。所述OFET的其他特征对本领域技术人员是熟知的。

[0367] 其中OSC材料作为薄膜布置在栅电介质与漏和源电极之间的OFET是通常已知的且描述于例如US 5,892,244、US 5,998,804、US 6,723,394中以及在背景部分中引用的参考文献中。由于这些优点,如利用根据本发明的化合物的溶解性质的低成本生产以及由此的大表面的加工性,这些FET的优选应用是如集成电路、TFT显示器和安全应用。

[0368] 在OFET器件中栅、源和漏电极以及绝缘和半导体层可以任何顺序布置,条件是源

电极和漏电极通过绝缘层与栅电极隔开,栅电极和半导体层均与绝缘层接触,以及源电极和漏电极二者均与半导体层接触。

[0369] 根据本发明的OFET器件优选包含:

[0370] -源电极,

[0371] -漏电极,

[0372] -栅电极,

[0373] -半导体层,

[0374] -一个或多个栅绝缘层,

[0375] -任选的基材,

[0376] 其中半导体层包含本发明的富勒烯衍生物或上下文中描述的富勒烯组合物。

[0377] OFET器件可以是顶栅器件或底栅器件。OFET器件的合适结构和制造方法对本领域技术人员是已知的且描述于文献,例如US2007/0102696A1中。

[0378] 栅绝缘层优选包含含氟聚合物,例如可商购获得的Cytop 809M®或Cytop 107M®(来自Asahi Glass)。优选将栅绝缘层沉积,例如通过旋涂、刮刀涂覆、绕线棒涂覆、喷涂或浸涂或其它已知方法,由包含绝缘材料和一种或多种具有一个或多个氟原子的溶剂(含氟溶剂)、优选全氟溶剂的配制剂进行沉积。合适的全氟溶剂是例如FC75®(可从Acros获得,产品目录号12380)。其它合适的含氟聚合物和含氟溶剂在现有技术中是已知的,如例如全氟聚合物Teflon AF®1600或2400(来自DuPont)或Fluoropol®(来自Cytonix)或全氟溶剂FC43®(Acros、No.12377)。特别优选的是具有1.0—5.0、非常优选1.8—4.0的低电容率(或介电常数)的有机介电材料(“低k材料”),例如US 2007/0102696 A1或US 7,095,044中所公开的。

[0379] 在安全应用中,具有根据本发明的半导体材料的OFET和其它器件,如晶体管或二极管,可用于RFID标签或安全标记以鉴定和防止有价证券如钞票、信用卡或ID卡、国家ID文件、执照或任何具有货币价值的产品如邮票、票、股票、支票等的伪造。

[0380] 或者,根据本发明的富勒烯衍生物、富勒烯组合物和半导体层可以在OLED中使用,例如在OLED的缓冲层、ETL或HBL中使用。所述OLED器件可以例如作为平板显示器器件中的有源(active)显示层,或者作为平板显示器例如液晶显示器的背光使用。普通的OLED采用多层结构来实现。发射层通常夹在一个或多个电子传输和/或空穴传输层之间。通过施加电压,电子和空穴作为载流子向发射层移动,在那里它们的再组合导致包含在发射层中的发光团(lumophor)单元的激发并因此发光。

[0381] 根据本发明的富勒烯衍生物、富勒烯组合物和半导体层可以在ETL、HBL或缓冲层中的一个或多个中使用,特别是它们的水溶性衍生物(例如具有极性或离子侧基团)或离子掺杂形式。此种在OLED中使用的包含本发明的半导体材料的层的加工是本领域技术人员通常已知的,参见例如Müller等人的Synth. Metals, 2000, 111-112, 31-34、Alcalá, J. Appl. Phys., 2000, 88, 7124-7128、O'Malley等人的Adv. Energy Mater. 2012, 2, 82-86和其中引用的文献。

[0382] 根据另一用途,根据本发明的富勒烯衍生物、富勒烯组合物和材料,特别是展示出光致发光性质的那些,可以例如在显示器器件中作为光源的材料使用,如在EP 0 889 350

A1或C.Weder等人的Science,1998,279,835-837中描述的。

[0383] 本发明的其他方面涉及根据本发明的富勒烯衍生物的氧化和还原形式两者。失去或得到电子导致形成高度离域的离子形式,其具有高导电性。这可以在暴露于常规的掺杂剂时发生。合适的掺杂剂和掺杂方法对本领域技术人员是已知的,例如由EP 0 528 662、US 5,198,153或WO 96/21659获知。

[0384] 掺杂工艺典型地意味着用氧化或还原剂在氧化还原反应中处理半导体材料,以在材料中形成具有衍生自所用掺杂剂的相应反离子的离域的离子中心。合适的掺杂方法包括例如在大气压或在减压下暴露于掺杂蒸气中、在含有掺杂剂的溶液中电化学掺杂、使掺杂剂与要热扩散的半导体材料接触以及掺杂剂离子植入(implantation)半导体材料中。

[0385] 当将电子用作载流子时,合适的掺杂剂例如为卤素(例如I₂、Cl₂、Br₂、ICl、ICl₃、IBr和IF)、路易斯酸(例如PF₅、AsF₅、SbF₅、BF₃、BCl₃、SbCl₅、BBr₃和SO₃)、质子酸、有机酸或氨基酸(例如HF、HCl、HNO₃、H₂SO₄、HC1O₄、FSO₃H和ClSO₃H)、过渡金属化合物(例如FeCl₃、FeOCl、Fe(ClO₄)₃、Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃、TiCl₄、ZrCl₄、HfCl₄、NbF₅、NbCl₅、TaCl₅、MoF₅、MoCl₅、WF₅、WC1₆、UF₆和LnCl₃(其中Ln是镧系元素)、阴离子(例如Cl⁻、Br⁻、I⁻、I₃⁻、HSO₄⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、FeCl₄⁻、Fe(CN)₆³⁻,和各种磺酸阴离子,例如芳基-SO₃⁻)。当将空穴用作载流子时,掺杂剂的实例是阳离子(例如H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺和Cs⁺)、碱金属(例如Li、Na、K、Rb和Cs)、碱土金属(例如Ca、Sr和Ba)、O₂、XeOF₄、(NO₂⁺)(SbF₆⁻)、(NO₂⁺)(SbCl₆⁻)、(NO₂⁺)(BF₄⁻)、AgClO₄、H₂IrCl₆、La(NO₃)₃·6H₂O、FSO₂00SO₂F、Eu、乙酰胆碱、R₄N⁺(R是烷基)、R₄P⁺(R是烷基)、R₆As⁺(R是烷基),和R₃S⁺(R是烷基)。

[0386] 本发明的富勒烯衍生物的导电形式可以在应用中作为有机“金属”使用,所述应用包括,但不限于,OLED应用中的电荷注入层和ITO平坦化层、用于平板显示器和触摸屏的膜、抗静电膜、印刷导电基材、电子应用(如印刷电路板和电容器(condenser))中的图案或区域(tract)。

[0387] 根据另一种用途,根据本发明的富勒烯衍生物和富勒烯组合物可单独使用或与其它材料一起使用,用于LCD或OLED器件中的配向层中或用作配向层,如例如描述于US 2003/0021913中的。根据本发明的电荷传输化合物的使用可以增加配向层的导电性。当用于LCD中时,该增加的导电性可以降低在可转换的LCD盒中的不利的残余dc影响和抑制图像粘滞,或例如在铁电LCD中降低由铁电LC的自发极化电荷的转换所产生的残余电荷。当用于包含提供在配向层上的发光材料的OLED器件中时,该提高的导电性可以增强发光材料的电致发光性。根据本发明的富勒烯衍生物、富勒烯组合物和材料还可以与可光异构化的化合物和/或生色团结合用于或者用作光配向层,如US 2003/0021913 A1中所描述的。

[0388] 根据另一用途,根据本发明的富勒烯衍生物、富勒烯组合物和材料,特别是它们的水溶性衍生物(例如具有极性或离子侧基的)或离子掺杂形式,可用作用于检测和区别DNA序列的化学传感器或材料。这样的用途例如描述于L.Chen,D.W.McBranch,H.Wang,R.Helgeson,F.Wudl和D.G.Whitten,Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A.,1999,96,12287;D.Wang,X.Gong,P.S.Heeger,F.Rininsland,G.C.Bazan和A.J.Heeger,Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A.,2002,99,49;N.DiCesare,M.R.Pinot,K.S.Schanze和J.R.Lakowicz,Langmuir,2002,18,7785;D.T.McQuade,A.E.Pullen,T.M.Swager,Chem.Rev.,2000,100,2537中。

[0389] 除非上下文另有明确说明,本文所用的本文中的术语的复数形式将被理解为包括单数形式,并且反之亦然。

[0390] 贯穿本申请的说明书和权利要求书,措辞“包含 (comprise)”和“含有”以及该词的变形例如“包含着 (comprising)”和“包括 (comprises)”指的是“包括但不限于”,并不旨在(以及不)排除其它组分。

[0391] 将理解的是可以对前述本发明的实施方案做出更改,而仍然落入本发明的范围。除非另有说明,公开在本说明书的每个特征可由起到相同、等同或类似目的的备选特征所替代。因此,除非另有说明,所公开的每个特征只是一般系列等同或类似特征的一个实例。

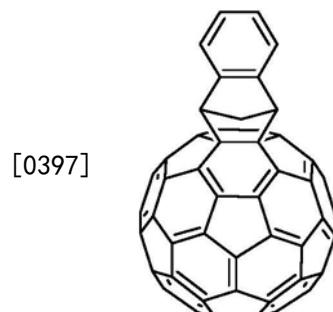
[0392] 在本说明书中公开的所有特征可以任何组合结合,除了其中至少一些这样的特征和/或步骤是互相排斥的组合之外。特别地,本发明的优选特征适用于本发明的所有方面且可以任何组合使用。同样地,非必要的组合中描述的特征可单独使用(不以组合形式)。

[0393] 上下文中,除非另有说明,百分数是重量百分数和温度以°C给出。介电常数 ϵ (“电容率”)指的是在20°C和1000Hz下获取的值。

[0394] 现将参考以下实施例更详细地描述本发明,该实施例仅为说明性的且不限制本发明的范围。

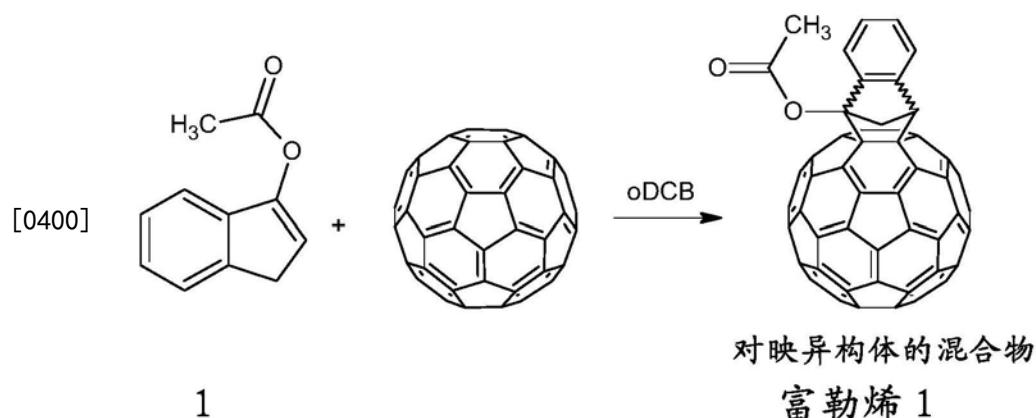
[0395] A) 化合物实施例

[0396] 比较例1-富勒烯C1



[0398] 富勒烯C1 (ICMA-C60) 和其制备公开于US 8217260 B2中。

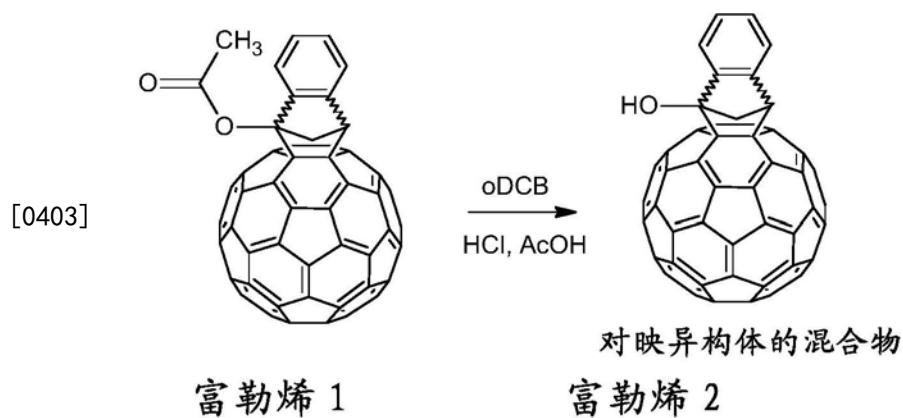
[0399] 实施例1-富勒烯1



[0401] 将油浴升温至185°C。将4.83克(6.70毫摩尔,1.00当量)C₆₀富勒烯、1.18克(6.70毫摩尔,1.00当量)1-茚-1-羧酸甲酯(1)和483立方厘米试剂级1,2-二氯苯添加至具有搅拌棒的清洁干燥的1立方分米圆底烧瓶中。将圆底烧瓶装备有冷凝器、密封并以氮气和真空吹扫三次。将混合物下降至油浴中并使其回流3天。以旋转蒸发移除1,2-二氯苯,添加100立方厘

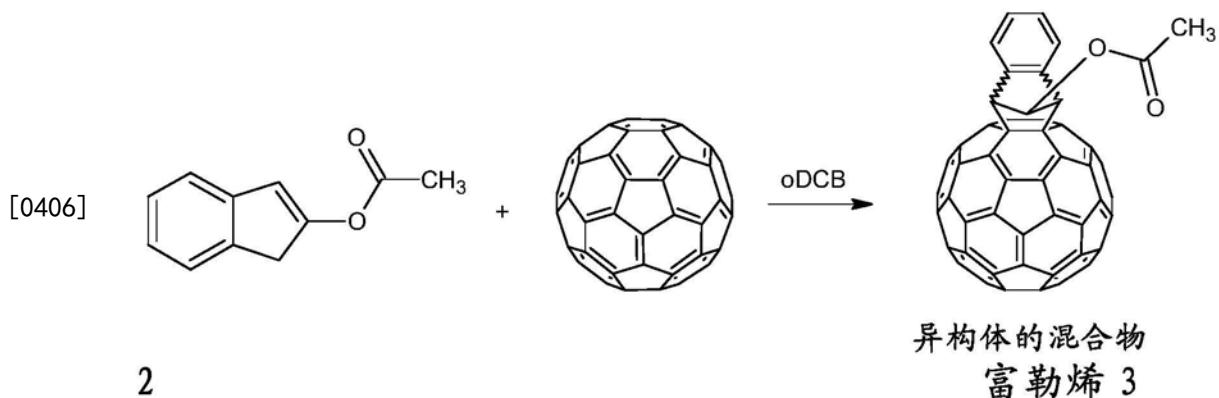
米甲苯,对混合物进行声波处理并通过过滤分离出固体C₆₀富勒烯(3.72克)。以较少量的甲苯重复此过程,以获得第二部分的C₆₀富勒烯(0.70克)。将粗制材料蒸发至二氧化硅上,装载至二氧化硅柱中并使用以1:1的甲苯:环己烷,接着以100%甲苯作为洗脱液的硅胶色谱法纯化。收集相对高纯度的产物级份(fraction),浓缩至50立方厘米甲苯中并经受使用具有Cosmosil Buckyprep材料作为固定相(来自Nacalai Tesque;经芘基丙基键合的二氧化硅)和甲苯作为移动相的柱的制备型中压液相色谱法。将含有相对高纯度的产物的级份合并并使用旋转蒸发移除溶剂。将样品置于减小的压力下的70°C的烘箱中过夜,以移除残余溶剂。分离出作为棕色结晶固体的产物(富勒烯1)(425毫克,6.75%的收率)。使用具有Cosmosil Buckyprep材料作为固定相(来自Nacalai Tesque;经芘基丙基键合的二氧化硅)和甲苯作为移动相的柱的分析性HPLC确定纯度为99.80%。

[0402] 实施例2-富勒烯2



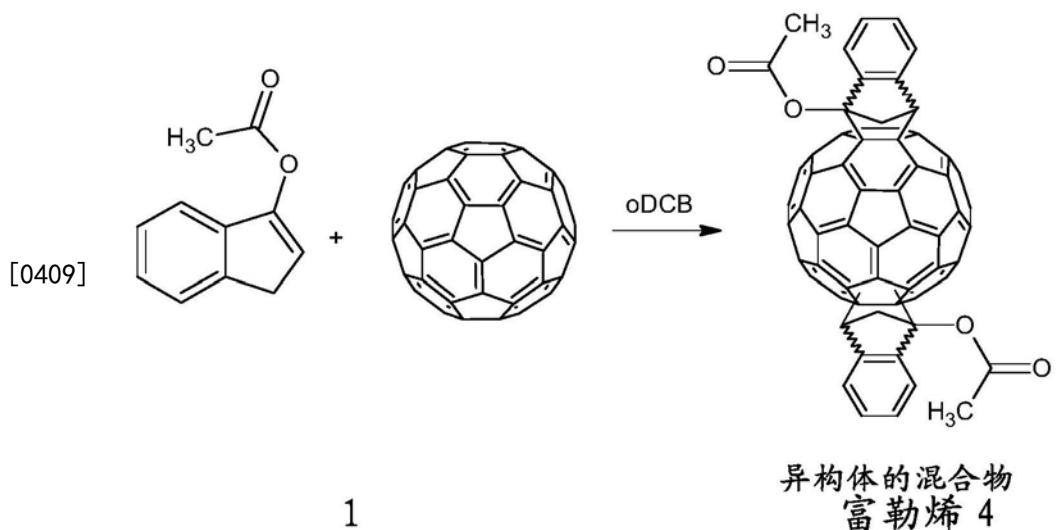
[0404] 将油浴升温至110°C。将658毫克富勒烯1、32.9立方厘米邻-二氯苯、82.3立方厘米冰醋酸和32.9立方厘米浓盐酸添加至具有搅拌棒的清洁干燥的250立方厘米圆底烧瓶中。接着将烧瓶装备有冷凝器和橡胶塞、以氮气和真空吹扫三次,落入(drop)至110°C的浴中并剧烈搅拌4天。将反应转移至分液漏斗中。添加250立方厘米甲苯和250立方厘米水。将混合物充分摇动(shaken well)并使其分离。移除水层并将甲苯层以相同份量的水再清洗两次。接着将甲苯层经硫酸镁干燥并过滤。以旋转蒸发移除所有的溶剂。将残余物再溶解于甲苯中并以硅胶色谱法(甲苯作为洗脱液)纯化。在此初始纯化之后,接着使用具有Cosmosil Buckyprep材料作为固定相(来自Nacalai Tesque;经芘基丙基键合的二氧化硅)和甲苯作为移动相柱的中压液相色谱法纯化。将含有纯产物的级份合并并使用旋转蒸发移除溶剂。将样品置于减小的压力下的70°C的烘箱中过夜,以移除残余溶剂。分离出作为棕色结晶固体的产物(富勒烯2)(397毫克,63.3%)。

[0405] 实施例3-富勒烯3



[0407] 将油浴升温至200°C。将3.75克(5.20毫摩尔,1.00当量)C₆₀富勒烯、4.58克(26.00毫摩尔,5.00当量)茚-2-羧酸甲酯(2)和375立方厘米试剂级1,2-二氯苯添加至具有搅拌棒的清洁干燥的0.5立方分米压力容器中。将压力容器以氮气和真空吹扫三次、密封、下降至油浴中(在反应前方放置防爆屏蔽)并使其搅拌3-5天,直到实现期望的转化率为止(在此情况下为22.9%,通过HPLC)。以旋转蒸发移除1,2-二氯苯,添加100立方厘米甲苯,对混合物进行声波处理并通过过滤分离出固体C₆₀富勒烯(2.32克)。收集总甲苯滤液,以旋转蒸发减少至~75立方分米并装载于二氧化硅柱上(5厘米直径,0.5米长度),和使用以甲苯作为洗脱液的硅胶色谱法纯化。收集相对高纯度的产物级份,浓缩至50立方厘米甲苯中并经受使用具有Cosmosil Buckyprep材料作为固定相(来自Nacalai Tesque;经芘基丙基键合的二氧化硅)和甲苯作为移动相的柱的制备型中压液相色谱法。将含有相对高纯度的产物的级份合并并使用旋转蒸发移除溶剂,直到期望的产物沉淀为止。接着将期望的产物再溶解于甲苯中并再使用旋转蒸发移除甲苯,直到期望的产物沉淀为止。将固体再过滤并置于减小的压力下的70°C的烘箱中过夜,以移除残余溶剂。分离出作为棕色结晶固体的产物(富勒烯3)(265毫克,4.74%的收率)。使用具有Cosmosil Buckyprep材料作为固定相(来自Nacalai Tesque;经芘基丙基键合的二氧化硅)和甲苯作为移动相的柱的分析性HPLC确定纯度为99.0%。

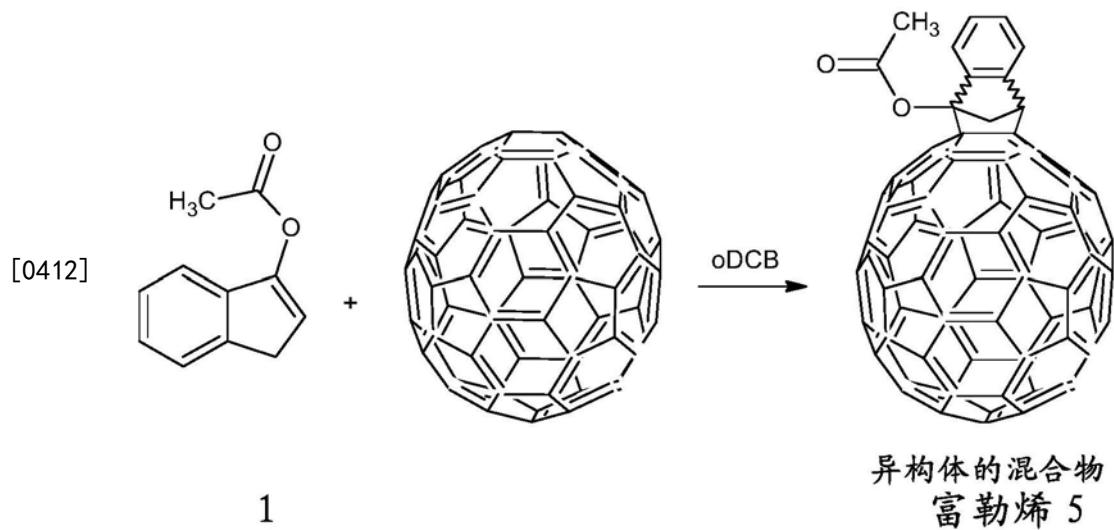
[0408] 实施例4-富勒烯4



[0410] 将油浴升温至185°C。将10.55克(14.64毫摩尔,1.00当量)C₆₀富勒烯、12.9克(73.21毫摩尔,5.00当量)1-茚-1-羧酸甲酯(1)和1.055立方分米试剂级1,2-二氯苯添加至

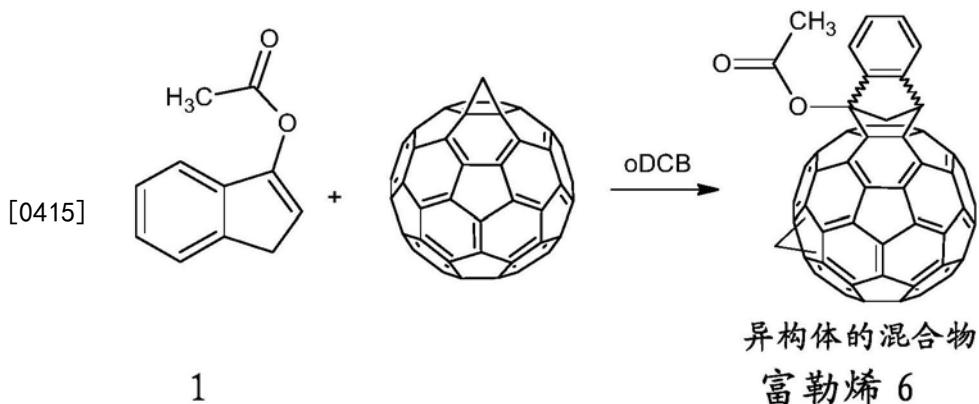
具有搅拌棒的清洁干燥的2立方分米圆底烧瓶中。将圆底烧瓶装备有冷凝器、密封并以氮气和真空吹扫三次。将混合物下降至油浴中并使其回流3.5天。以旋转蒸发移除1,2-二氯苯，添加100立方厘米甲苯，对混合物进行声波处理并通过过滤分离出主要的固体C₆₀富勒烯(5克)。将滤液以300立方厘米1:1的甲苯:环己烷稀释，装载至二氧化硅柱中并使用以1:1的甲苯:环己烷，接着以100%甲苯作为洗脱液的硅胶色谱法纯化。收集产物级份，浓缩至少量甲苯中并接着通过添加己烷而沉淀出富勒烯材料。将滤渣(filtrand)再溶解于20立方厘米甲苯中并经受使用具有Cosmosil Buckyprep材料作为固定相(来自Nacalai Tesque;经芘基丙基键合的二氧化硅)和甲苯作为移动相的柱的制备型中压液相色谱法。将含有相对高纯度的产物的级份合并并使用旋转蒸发移除溶剂。将样品置于减小的压力下的70℃的烘箱中过夜，以移除残余溶剂。分离出作为棕色结晶固体的产物(富勒烯4)(299.6毫克,1.9%收率)。使用具有Cosmosil Buckyprep材料作为固定相(来自Nacalai Tesque;经芘基丙基键合的二氧化硅)和甲苯作为移动相的柱的分析性HPLC确定纯度为99.98%。

[0411] 实施例5-富勒烯5



[0413] 将油浴升温至185°C。将1克(1.19毫摩尔,1.00当量)C₇₀富勒烯、1.05克(5.95毫摩尔,5.00当量)1-茚-1-羧酸甲酯(1)和100立方厘米试剂级1,2-二氯苯添加至具有搅拌棒的清洁干燥的250立方厘米圆底烧瓶中。将该圆底装备有冷凝器、密封并以氮气和真空吹扫三次。将混合物下降至油浴中并使其回流3天。以旋转蒸发移除1,2-二氯苯,添加1:1的甲苯:环己烷,将粗制材料装载至二氧化硅柱中并使用1:1的甲苯:环己烷作为洗脱液的硅胶色谱法纯化。收集相对高纯度的产物级份,浓缩至25立方厘米甲苯中并经受使用具有Cosmosil Buckyprep材料作为固定相(来自Nacalai Tesque;经芘基丙基键合的二氧化硅)和甲苯作为移动相的柱的制备型中压液相色谱法。将含有相对高纯度的产物的级份合并并使用旋转蒸发器移除许多的溶剂。添加己烷以沉淀出期望的产物(其被过滤)。将滤渣置于减小的压力下的70°C的烘箱中过夜,以移除残余溶剂。分离出作为棕色结晶固体的产物(富勒烯5)(473毫克,39.16%收率)。使用具有Cosmosil Buckyprep材料作为固定相(来自Nacalai Tesque;经芘基丙基键合的二氧化硅)和甲苯作为移动相的柱的分析性HPLC确定纯度为99.90%。

[0414] 实施例6-富勒烯6



[0416] 将加热套和沙浴升温至190°C。将0.82克(1.12毫摩尔,1.00当量)C₆₁H₂(桥亚甲基[C₆₀]富勒烯)、0.983克(5.58毫摩尔,5.00当量)1-茚-1-羧酸甲酯(1)和82立方厘米试剂级1,2-二氯苯添加至具有搅拌棒的清洁干燥的250立方厘米双颈圆底烧瓶中。将该圆底装备有冷凝器、密封并以氮气和真空吹扫三次。将混合物下降至沙浴中并使其回流2天。通过注射器添加在少量1,2-二氯苯中的另一0.44克(2.50毫摩尔,2.24当量)1-茚-1-羧酸甲酯(1)并使反应再回流1天。以旋转蒸发移除1,2-二氯苯,添加1立方分米1:1的甲苯:环己烷,并将混合物使用1:1的甲苯:环己烷,接着100%甲苯作为洗脱液的硅胶色谱法纯化。收集相对高纯度的产物级份,浓缩并经受使用具有Cosmosil Buckyprep材料作为固定相(来自Nacalai Tesque;经芘基丙基键合的二氧化硅)和甲苯作为移动相的柱的制备型中压液相色谱法。将含有相对高纯度的产物的级份合并并使用旋转蒸发器移除大部分的溶剂。接着通过添加甲醇而沉淀出产物并通过过滤分离出产物。将样品置于减小的压力下的70°C的烘箱中过夜,以移除残余溶剂。分离出作为棕色结晶固体的产物(富勒烯6)(213毫克,21.0%的收率)。使用具有Cosmosil Buckyprep材料作为固定相(来自Nacalai Tesque;经芘基丙基键合的二氧化硅)和甲苯作为移动相的柱的分析性HPLC确定纯度为99.84%。

[0417] B) 用途实施例

[0418] 关于富勒烯C1 (ICMA)、PCBM C60和富勒烯1-6的本体异质结有机光伏器件 (OPV)

[0419] 有机光伏 (OPV) 器件是在购自LUMTEC Corporation的预图案化ITO-玻璃基板 (13 Ω /sq.) 上制得。在超声波浴中使用常见的溶剂 (丙酮、异丙醇、去离子水) 清洁基板。将掺杂有聚(苯乙烯磺酸) 的导电聚合物聚(亚乙基二氧噻吩) [Clevios VPAI 4083 (H.C. Starck)] 与去离子水以1:1的比率混合。将此溶液使用0.45 μ m 过滤器过滤, 然后旋涂以实现20纳米的厚度。在旋涂工艺之前, 将基板暴露于臭氧中以确保良好的润湿性质。接着将膜在140 $^{\circ}$ C 下在氮气氛围中退火30分钟, 将膜在剩余的工艺期间保持在氮气氛围中。制备活性材料溶液 (即聚合物+富勒烯) 以完全溶解溶质, 在1,2-二氯苯 (oDCB) 中或在2,4-二甲基苯甲醚 (DMA) +1%的1,8-二碘辛烷 (DIO) 中具有30毫克. 厘米⁻³的溶液浓度。在氮气氛围中旋涂或刮涂薄膜以实现介于50与500纳米之间的活性层厚度, 如使用表面光度仪所测量。随后经短的干燥期以确保任何残余溶剂的移除。

[0420] 通常地,将经刮涂的膜在70℃的热板上干燥2分钟。关于器件制造的最终步骤,将Ca(30纳米)/Al(100纳米)阴极经由荫罩热蒸发,以限定电池(cell)。使用Keithley 2400SMU测量电流-电压特征,同时以Newport太阳模拟器(Solar Simulator)以100毫瓦·厘米⁻²的白光照射太阳能电池。太阳模拟器配备有AM1.5G滤光片。使用Si光电二极管校准照明

强度。所有的器件制备和表征均在干燥氮气氛围中进行。

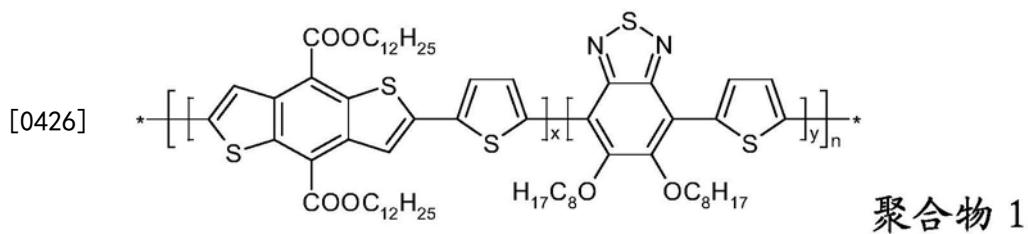
[0421] 功率转换效率是使用以下表达式计算

$$[0422] \eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

[0423] 其中FF定义为

$$[0424] FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

[0425] 将由邻-二氯苯或DMA+DIO溶液涂布的聚合物1与富勒烯的共混物的OPV器件特征显示于表1中。



[0427] 聚合物1及其制备公开于WO 2011/131280中。

[0428] 光伏电池特征总结于以下表1中。

[0429] 表1. 光伏电池特征

富勒烯	聚	聚合物：	溶剂	Voc	Jsc	FF	PCE	
合	富勒烯比			mV	mA·cm ⁻²	%	%	
物								
PCBM-C								
	60	1	1.00:1.50	oDCB	773	-11.9	68	6.3
	C1	1	1.00:1.50	oDCB	715	-0.8	30	0.2
	C1	1	1.00:1.50	DMA+DIO	765	-12.3	60	5.7
	1	1	1.00:2.00	oDCB	738	-13.1	57	5.5
[0430]	1	1	1.00:1.50	DMA+DIO	764	-10.0	62	4.7
	2	1	1.00:2.00	oDCB	753	-6.5	61	3.0
	2	1	1.00:2.00	DMA+DIO	754	-4.0	45	1.4
	4	1	1.00:2.00	oDCB	905	-3.8	49	1.7
	4	1	1.00:2.00	DMA+DIO	874	-4.1	45	1.6
	5	1	1.00:2.00	oDCB	792	-6.5	44	2.2
	5	1	1.00:2.00	DMA+DIO	727	-1.1	30	0.3
	6	1	1.00:2.00	oDCB	886	-4.8	47	2.0
	6	1	1.00:2.00	DMA+DIO	863	-6.8	43	2.5

[0431] 与含有现有技术的富勒烯C1的BHJ相比,可看出含有根据本发明的被苯基取代的茚富勒烯1和2的BHJ在从氯化溶剂沉积时显示出PCE的大的增加。与含有现有技术的富勒烯C1的BHJ相比,也可看出含有被苯基取代的茚富勒烯4、5和6的BHJ在从氯化溶剂沉积时也显示出PCE的改进。

[0432] 图3显示了在120℃下作为器件退火时间的函数的标准化PCE。相对于在现有技术中所公开的富勒烯C1 (ICMA-C60) 和PCBM-C6,可看出含有根据本发明的被取代的茚富勒烯1的BHJ在从非氯化溶剂沉积时显示器件热稳定性的增加。

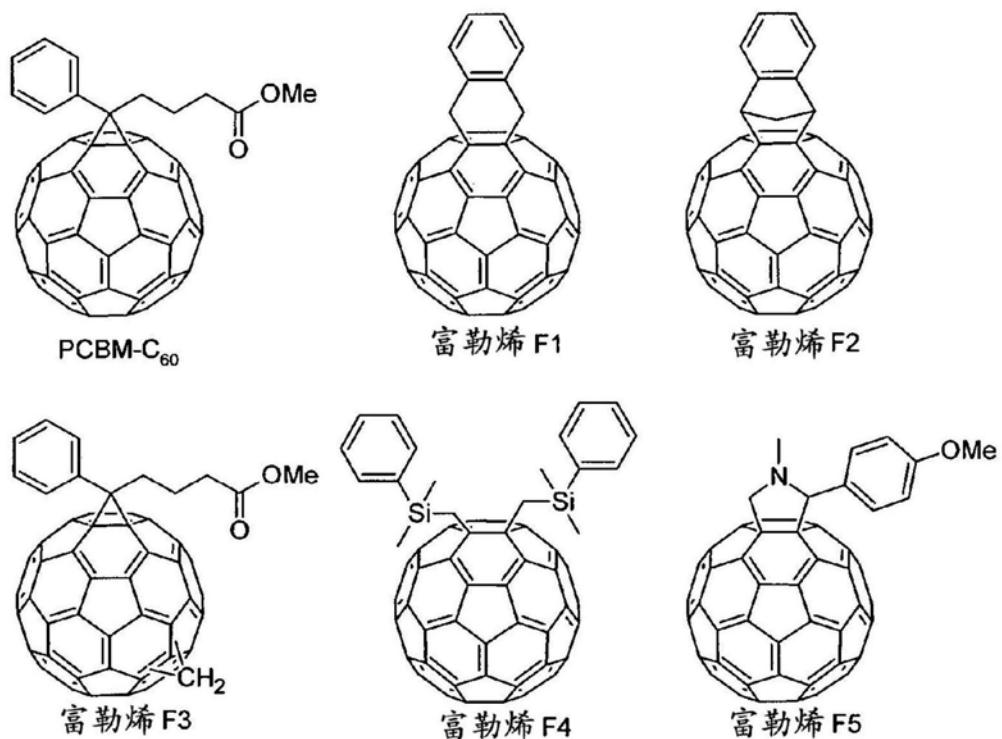


图1

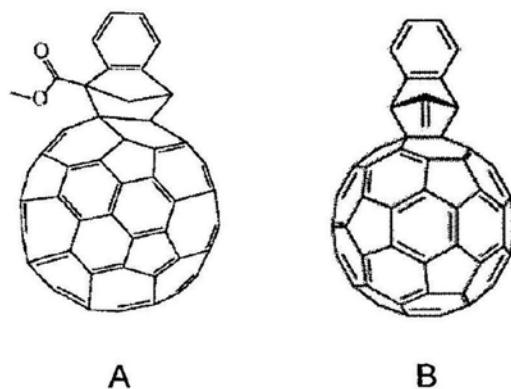


图2

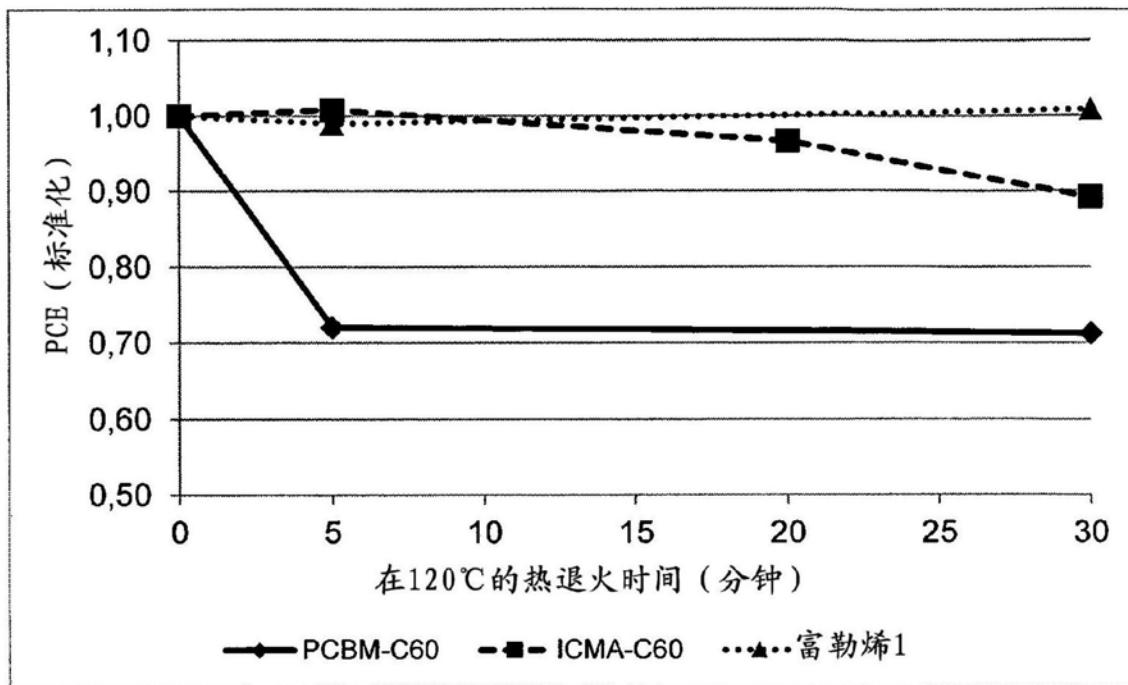


图3