

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03824336.9

C09K 11/00

C09K 11/02

C09K 11/08

H01L 23/00

H01L 31/00

B32B 19/00

B32B 19/02

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1688670A

[22] 申请日 2003.9.4 [21] 申请号 03824336.9

[30] 优先权

[32] 2002. 9. 5 [33] US [31] 60/408,722

[32] 2003. 3. 4 [33] US [31] 60/452,232

[86] 国际申请 PCT/US2003/027847 2003.9.4

[87] 国际公布 WO2004/022714 英 2004.3.18

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.18

[71] 申请人 奈米系统股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 杰佛瑞·A·怀特佛德

米海·A·布勒堤

艾立克·C·雪尔

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 张宜红

权利要求书 12 页 说明书 47 页 附图 31 页

[54] 发明名称 促进电荷转移至纳米结构或自纳米结构转移出电荷的有机物

[57] 摘要

本发明提供组合物(小分子、低聚物及聚合物),其可用于改良横越奈米晶体表面或含有奈米晶体的基质内的电荷传送,本发明也提供制造及使用此新颖组合物的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种导电组合物，其用于改良横越含有奈米结构的基质的电荷传送，此组合物包含：
- 5        主体结构，包含共轭有机部分；
- 头部基团，其在所述共轭有机部分上的第一位置处耦合至所述主体结构，其中所述头部基团包含一可结合至奈米结构表面的官能化头部基团，或一结合至奈米结构表面的头部基团；以及
- 尾部基团，其在共轭有机部分的第二位置处耦合至所述主体结构；
- 10       其中所述导电组合物的一个或多个部分，当连接至奈米结构的表面时，可自奈米结构移除电荷或增加电荷至奈米结构，由此改良横越含有奈米结构的基质的电荷传送。
2. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述奈米结构为奈米晶体。
3. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述奈米结构为无机奈米晶
- 15       体。
4. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述官能化头部基团包含一或多磷酸、羧酸、胺、磷或硫醇部分。
5. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述官能化头部基团或结合
- 的头部基团包含单齿结构。
- 20       6. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述官能化或结合
- 的头部基团包含多齿结构。
7. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述主体结构包含一共轭烷
- 基部分或共轭芳基部分。
8. 如权利要求第 7 项所述的导电组合物，其中所述主体结构包含亚苯基、
- 25       噻吩、乙烯、乙炔、苯胺、茛、吡啶、茈、菲、蒽、烯基或多环芳族部分。
9. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述主体结构还包含耦合至
- 所述共轭有机部分的一个或多个 O-连接或 N-连接的侧链。
10. 如权利要求第 9 项所述的导电组合物，其中所述侧链包含一供电子
- 基。
- 30       11. 如权利要求第 9 项所述的导电组合物，其中所述侧链包含一吸电子
- 基。
12. 如权利要求第 9 项所述的导电组合物，其中所述侧链包含一传导化

学结构，由此使一或多侧链延伸主体结构的共轭作用。

13. 如权利要求第 9 项所述的导电组合物，其中所述侧链包含一可聚合部分。

14. 如权利要求第 13 项所述的导电组合物，其中所述可聚合部分包含一  
5 丙烯酸酯部分、一甲基丙烯酸酯部分或一乙烯基部分。

15. 如权利要求第 9 项所述的导电组合物，其中第一侧链在第一侧链位置处耦合至所述主体结构，其中第二侧链在第二侧链位置处耦合至所述主体结构。

16. 如权利要求第 15 项所述的导电组合物，其中所述第一及第二侧链为  
10 不同的化学部分。

17. 如权利要求第 15 项所述的导电组合物，其中所述第一及第二侧链为相同的化学部分。

18. 如权利要求第 9 项所述的导电组合物，其中所述侧链改变组合物的溶解度。

19. 如权利要求第 9 项所述的导电组合物，其中所述侧链与含有奈米结构的基质的基质组合物官能性地和/或电地相配合。

20. 如权利要求第 9 项所述的导电组合物，其中所述侧链包含 O-连接的己烷部分、O-连接的 2-乙基己基部分、O-连接的辛基部分、O-连接的癸基部分，或包含 5-22 个碳原子的 O-连接的烷基部分。

21. 如权利要求第 9 项所述的导电组合物，其中所述侧链包含 N-连接的己烷部分、N-连接的 2-乙基己基部分、N-连接的辛基部分、N-连接的癸基部分，或包含 5-22 个碳原子的 N-连接的烷基部分。

22. 如权利要求第 9 项所述的导电组合物，其中所述侧链包含具有大于 22 个碳原子的化学取代基。

23. 如权利要求第 9 项所述的导电组合物，其中所述一或多侧链及尾部基团包含相同的化学组合物。

24. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述主体结构包含一低聚物或聚合物结构。

25. 如权利要求第 24 项所述的导电组合物，其中所述主体结构包含聚(亚苯基)、聚(噻吩)、聚(乙烯)、聚(乙炔)、聚(苯胺)、聚(茱)、聚(吡啶)或聚(多环芳族)部分。

26. 如权利要求第 24 项所述的导电组合物，其中所述主体结构还包含一

或多侧链，该侧链耦合至低聚物或聚合物结构的一个或多个部分上。

27. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述尾部基团包含一传导性化学结构。

28. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述尾部基团包含一非  
5 传导化学结构。

29. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述尾部基团包含一烯类或炔类部分。

30. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述尾部基团包含 1-丙炔、1-丁炔、1-戊炔、1-己炔、1-庚炔、1-辛炔、1-壬炔、1-癸炔，或含有 3-22  
10 个碳的炔类。

31. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述尾部包含含有超过 22 个碳的炔类。

32. 如权利要求第 30 项所述的导电组合物，其中所述尾部基团还包含位于所述主体结构及所述炔类部分之间的噻吩部分。

33. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述尾部基团包含一化学官能性基团，其可结合至所述奈米结构表面或另外的奈米结构的表面。  
15

34. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述尾部基团包含一单齿结构。

35. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述尾部基团包含一多  
20 齿结构。

36. 如权利要求第 1 项所述的导电组合物，其中所述尾部基团包含可聚合部分。

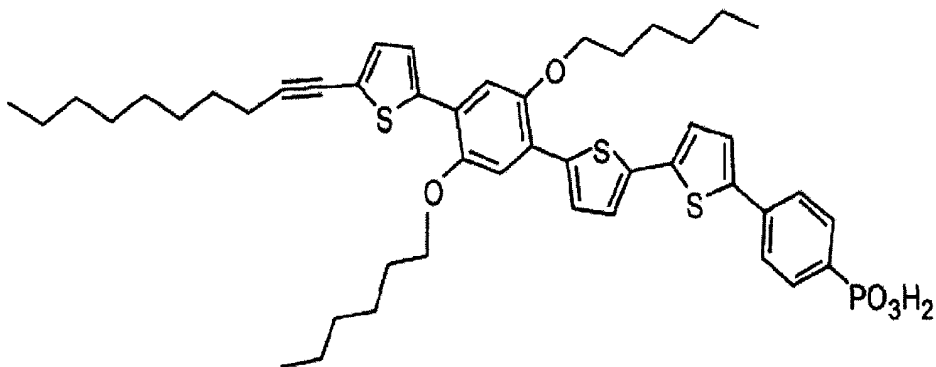
37. 一种导电组合物，其用于改良横越含有奈米结构的基质的电荷传送，此组合物具有下述结构式：

25



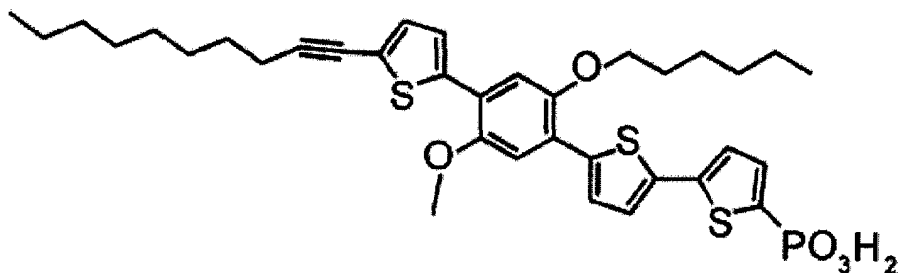
38. 如权利要求第 37 项的导电组合物，其中所述奈米结构为奈米晶体。

39. 一种导电组合物，其用于改良横越含有奈米结构的基质的电荷传送，此组合物具有下述结构式：



40. 如权利要求第 39 项的导电组合物，其中所述奈米结构为奈米晶体。

41. 一种导电组合物，其系用于改良横越含有奈米结构的基质的电荷传送，此组合物具有下述结构式：

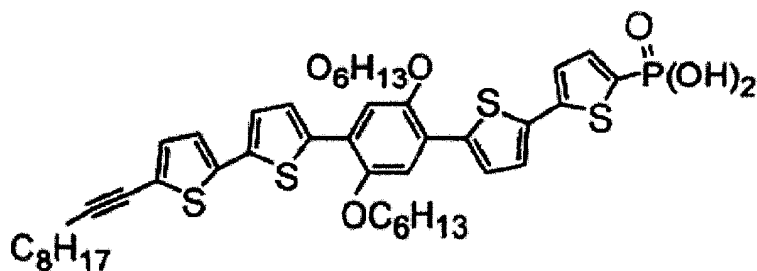


5

。

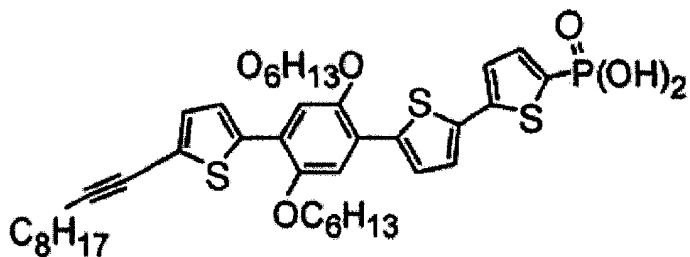
42. 如权利要求第 41 项的导电组合物，其中所述奈米结构为奈米晶体。

43. 一种导电组合物，其系用于改良横越含有奈米结构的基质的电荷传送，此组合物具有下述结构式：



44. 如权利要求第 43 项的导电组合物，其中所述奈米结构为奈米晶体。

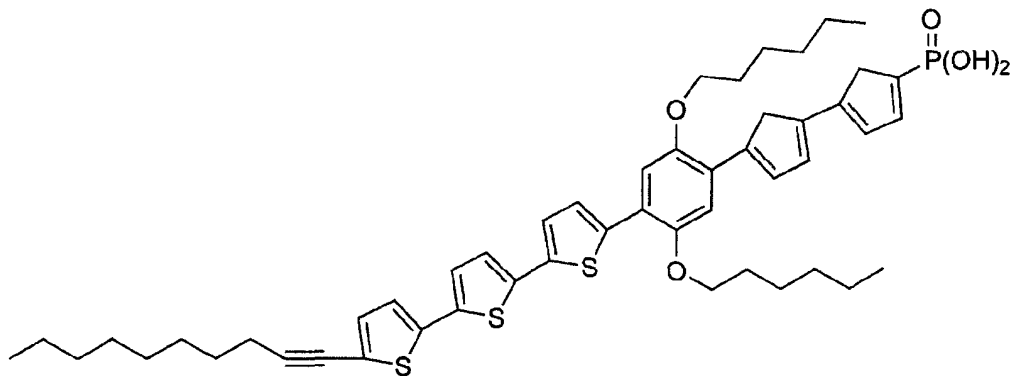
45. 一种导电组合物，其用于改良横越含有奈米结构的基质的电荷传送，此组合物具有下述结构式：



5

46. 如权利要求第 45 项的导电组合物，其中所述奈米结构为奈米晶体。

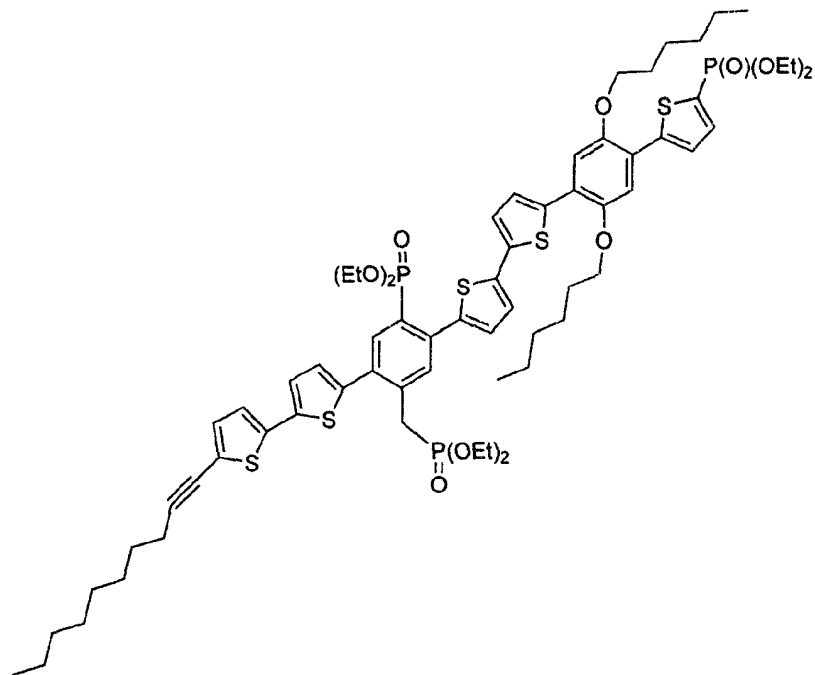
47. 一种导电组合物，其用于改良横越含有奈米结构的基质的电荷传送，此组合物具有下述结构式：



10

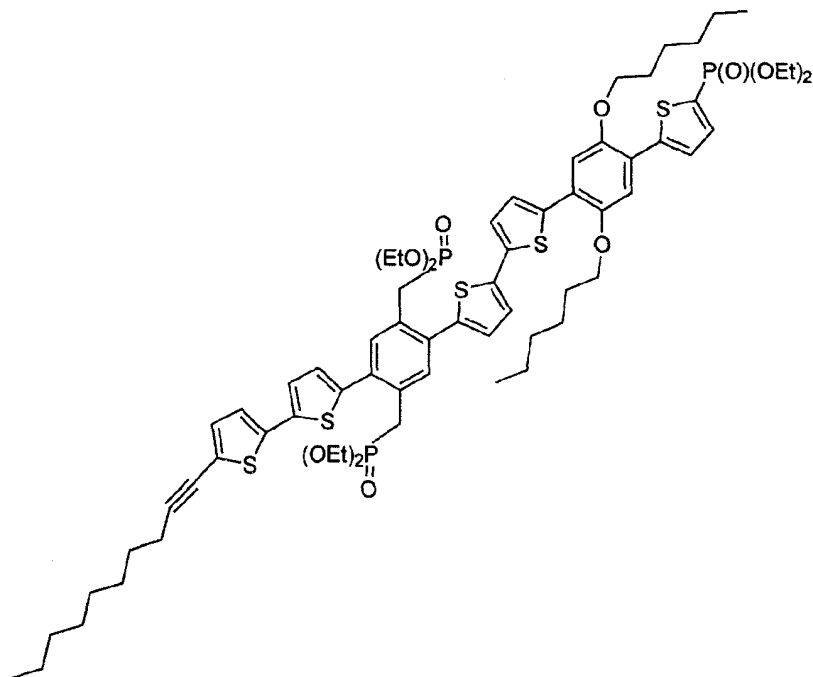
48. 如权利要求第 43 项所述的导电组合物，其中所述奈米结构为奈米晶体。

49. 一种导电组合物，其系用于改良横越含有奈米结构的基质的电荷传送，此组合物具有下述结构式：



50. 如权利要求第 43 项所述的导电组合物，其中所述奈米结构为奈米晶  
5 体。

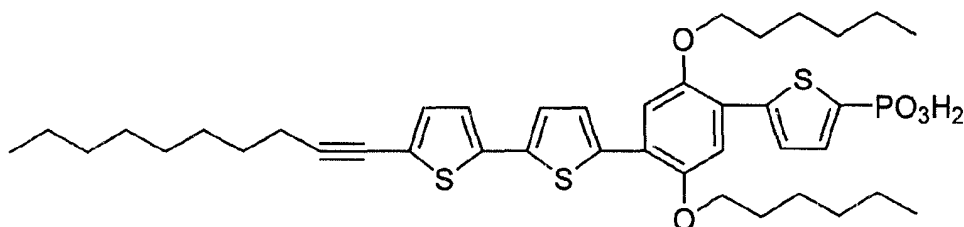
51. 一种导电组合物，其系用于改良横越含有奈米结构的基质的电荷传送，此组合物具有下述结构式：



52. 如权利要求第 43 项所述的导电组合物，其中所述奈米结构为奈米晶

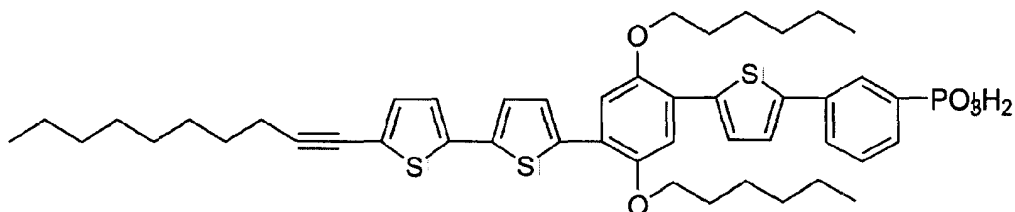
体。

53. 一种导电组合物，其系用于改良横越含有奈米结构的基质的电荷传送，此组合物具有下述结构式：



5 54. 如权利要求第 43 项所述的导电组合物，其中所述奈米结构为奈米晶体。

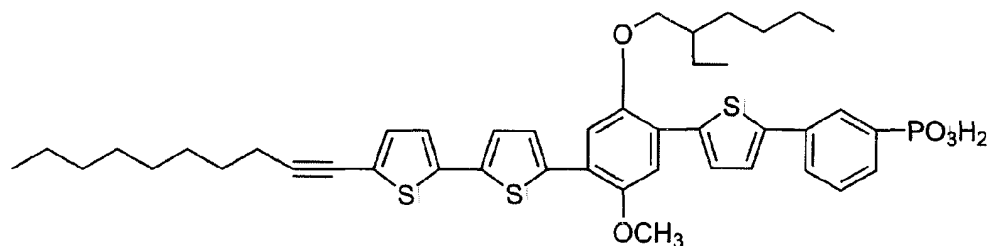
55. 一种导电组合物，其系用于改良横越含有奈米结构的基质的电荷传送，此组合物具有下述结构式：



10 。

56. 如权利要求第 43 项所述的导电组合物，其中所述奈米结构为奈米晶体。

57. 一种导电组合物，其系用于改良横越含有奈米结构的基质的电荷传送，此组合物具有下述结构式：



15

58. 如权利要求第 43 项的导电组合物，其中所述奈米结构为奈米晶体。

59. 一种聚合物导电组合物，它包含结构： $[H_x-B_y-T_z]_n$ ，

20 其中 H 包含至少一个可结合至奈米结构表面的官能化头部基团，或至少一个结合至奈米结构表面的头部基团；



其中 B 包含主体结构，所述主体结构包含一个或多个的共轭有机部分，其中第一共轭有机部分系耦合至一紧邻的官能化头部基团或结合的头部基团；

其中 T 包含至少一尾部基团，所述尾部基团耦合至所述主体结构；以及

其中 x、y、z 及 n 系各自独立地包含等于或大于 1 的整数；以及其中整数  
5 x、y、z 及 n 的总和系等于或大于 5。

60. 如权利要求第 59 项的聚合物导电组合物，其中头部基团包含一或多种磷酸、羧酸、胺、膦、或硫醇部分。

61. 如权利要求第 59 项的聚合物导电组合物，其中所述主体结构包含亚  
10 苯基、噻吩、乙烯、乙炔、苯胺、苄、吡啶、茈、菲、蒽、烯基、或多环芳族  
部分。

62. 如权利要求第 59 项的聚合物导电组合物，其中所述主体结构包含聚  
(亚苯基)、聚(噻吩)、聚(乙烯)、聚(乙炔)、聚(苯胺)、聚(苄)、聚(吡啶)部  
分或聚(多环芳族)部分。

63. 如权利要求第 59 项的聚合物导电组合物，其中所述尾部基团包含 1-  
15 丙炔、1-丁炔、1-戊炔、1-己炔、1-庚炔、1-辛炔、1-壬炔、1-癸炔或包含 3-22  
个碳原子的炔。

64. 如权利要求第 59 项的聚合物导电组合物，其中所述主体结构还包含  
一或多种 O-连接或 N-连接取代基，其耦合至一或多个组分共轭的有机部分，  
其中所述取代基改变聚合物导电组合物的电子信号或溶解度。

20 65. 如权利要求第 64 项的聚合物导电组合物，其中所述聚合物导电组合物  
经由一个或多个取代基上的可聚合部分来聚合。

66. 如权利要求第 64 项的聚合物导电组合物，其中所述一个或多个取代  
基系各自独立地包含供电子基、吸电子基、传导化学结构或非传导化学结构。

67. 一种奈米结构基质组合物，它包含：  
25 奈米结构，其包含一外表面，其中所述奈米结构的外表面的一部分系结合  
至如权利要求第 1 项所述的导电组合物；以及

基质，其位于紧邻所述奈米结构的共轭外表面处。

68. 如权利要求第 67 项的奈米结构基质组合物，其中所述基质包含聚-3-  
己基噻吩 (P3HY)。

30 69. 如权利要求第 67 项的奈米结构基质组合物，其中所述基质系共价地  
耦合至如权利要求第 1 项所述的导电组合物。

70. 如权利要求第 67 项的奈米结构基质组合物，其中所述导电组合物系

官能化地或电子地与所述基质的一或多取代基匹配。

71. 如权利要求第 67 项的奈米结构基质组合物，其中所述奈米结构为奈米晶体。

72. 一种含有奈米结构的基质组合物，包含：

5 一奈米结构，其包含一外表面；以及

一基质组合物，其位于邻近所述奈米结构的外表面处，其中所述基质组合物包含一导电性聚合物，所述聚合物具有结构： $[T_x-B_y-H_z]_n$ ，其中 H 包含至少一个可结合至奈米结构表面的官能化头部基团；其中 B 包含主体结构，所述主体结构包含一个或多个共轭有机部分，其中第一共轭有机部分系耦合至至少一个官能化头部基团上；其中 T 包含至少一尾部基团，所述尾部基团耦合至所述主体结构；以及其中 x、y、z 及 n 系各自独立地包含等于或大于 1 的整数。

73. 如权利要求第 72 项的含有奈米结构的基质组合物，其中所述奈米结构的外表面的一部分系与如权利要求第 1 项所述的导电组合物形成共轭。

74. 如权利要求第 73 项的含有奈米结构的基质组合物，其中所述基质组合物及所述导电组合物系官能性地和/或电子地匹配。

75. 如权利要求第 73 项的含有奈米结构的基质组合物，其中所述基质组合物及所述导电组合物系共价地耦合。

76. 如权利要求第 73 项的含有奈米结构的基质组合物，其中所述奈米结构为奈米晶体。

20 77. 一种合成有机组合物的方法，所述有机组合物可用于含有奈米结构的装置来促进电荷转移，所述方法包括下述步骤：

(a) 提供一共轭有机前体，其中所述共轭有机前体包含至少三个位置可供取代基模块的连接；

25 (b) 提供第一取代基模块，其中第一取代基模块包含磷酸衍生物、羧酸衍生物、胺衍生物、磷衍生物、硫醇衍生物、噻吩衍生物或其组合；

(c) 提供第二取代基模块，其中第二取代基模块包含一炔衍生物，其包含 3-22 个碳原子；

(d) 任选地，提供第三取代基模块，其中任选的第三取代基模块包含一烷基衍生物，所述烷基衍生物包含 1-22 个碳原子；以及

30 (e) 在第一位置耦合所述第一取代基模块，在第二位置耦合所述第二取代基模块，以及任选地，在第三位置耦合所述第三取代基模块，由此合成有机组合物；

其中所述取代基模块与所述主体结构的耦合不会破坏所述主体结构的电子共轭，以及

其中所述第一取代基模块、第二取代基模块或第三取代基模块中至少一者能够结合至一奈米结构表面，或已结合至一奈米结构表面。

5        78. 如权利要求第 77 项的合成有机组合物的方法，其中所述共轭有机前体包含一共轭烷基部分，或一共轭芳基部分。

79. 如权利要求第 78 项的合成有机组合物的方法，其中所述共轭有机前体包含亚苯基、噻吩、乙烯、乙炔、苯胺、茱、吡啶、茺、菲、蒽、烯基或多核芳族衍生物。

10       80. 如权利要求第 78 项的合成有机组合物的方法，其中所述共轭有机前体包含聚(亚苯基)、聚(噻吩)、聚(乙烯)、聚(乙炔)、聚(苯胺)、聚(茱)或聚(吡啶)衍生物。

81. 如权利要求第 77 项的合成有机组合物的方法，其中一或多所述取代基模块与所述主体结构的耦合，延伸所述主体结构的共轭。

15       82. 如权利要求第 77 项的合成有机组合物的方法，其中所述任选的第三取代基模块系在耦合所述第一和/或第二取代基模块之前，耦合至所述共轭有机前体。

83. 如权利要求第 77 项的合成有机组合物的方法，其中提供所述第一取代基模块包括提供一噻吩衍生物。

20       84. 如权利要求第 83 项的合成有机组合物的方法，其中提供第一取代基模块的步骤包含：

(a) 提供一芳基卤化物的芯结构；

(b) 在第一卤化物位置处锂化芳基卤化物的芯结构并与三甲基氯硅烷(TMSCl)反应以产生 TMS-芳基中间体芯结构；(c) 在第二卤化物位置锂化 TMS-中间体芯结构并与氯化三甲基锡( $\text{Me}_3\text{SnCl}$ )反应以产生甲锡烷基化的第二中间体；和

(d) 组合第二中间体与卤化噻吩以形成包含 TMS-芳基-噻吩衍生物的第一取代基模块。

30       85. 如权利要求第 83 项的合成有机组合物的方法，其中所述第一取代基模块包含一芳基-噻吩部分，其中耦合所述第一取代基模块的步骤包含：

(a) 进行 Stille 耦合反应以形成一碘化中间体；

(b) 使所述碘化中间体的碘取代基换成 TMS 取代基；以及

(c) 经由钯催化机理, 将一亚磷酸酯基团耦合至所述结合的第一取代基模块的芳基部分。

86. 如权利要求第 83 项的合成有机组合物的方法, 其中所述第一取代基模块包含亚磷酸二乙酯, 其中耦合所述第一取代基模块的步骤包含进行钯催化的亚磷酸酯-芳基耦合。

87. 如权利要求第 77 项的合成有机组合物的方法, 其中耦合所述第二取代基模块的步骤包含进行 Sonogashira 耦合反应。

88. 如权利要求第 77 项的合成有机组合物的方法, 其中提供所述第一取代基模块和/或提供所述第二取代基模块的步骤包含产生所述第一取代基模块和/或所述第二取代基模块的噻吩衍生物。

89. 如权利要求第 77 项的合成有机组合物的方法, 其中耦合任选的第三取代基模块的步骤包含在包含一羟基或胺部分的第三位置处, 烷基化所述共轭有机前体, 以形成一侧链取代的中间体组合物。

90. 如权利要求第 77 项的合成有机组合物的方法, 其中提供所述第三取代基模块的步骤包含:

提供约 1.1 摩尔当量的侧链取代基的卤化衍生物;

所述第三取代基模块与共轭的有机前体的耦合包括:

(i) 在碳酸钾 ( $K_2CO_3$ ) 及二甲基甲酰胺 (DMF) 存在下, 组合卤化的衍生物与共轭有机前体, 以形成反应混合物; 以及

(ii) 加热反应混合物至约  $70^\circ C$ , 由此耦合第三取代基至所述共轭有机部分。

91. 如权利要求第 77 项的合成有机组合物的方法, 其中耦合所述第三取代基模块的步骤还包含将一第四取代基在第四位置处耦合至所述主体结构。

92. 如权利要求第 91 项的合成有机组合物的方法, 其中所述第三取代基及所述第四取代基包含不同种类的化学物。

93. 如权利要求第 91 项的合成有机组合物的方法, 其中所述第三取代基及所述第四取代基包含相同种类的化学物; 以及其中耦合所述第一取代基及耦合所述第四取代基的步骤系在单一反应混合物中进行。

94. 如权利要求第 77 项的合成有机组合物的方法, 还包含下述步骤: (f) 耦合头部基团至奈米结构的外表面, 由此提供一结合奈米结构的组合物。

95. 如权利要求第 94 项的合成有机组合物的方法, 其中所述奈米结构包含 CdTe 或 InP。

96. 如权利要求第 94 项的合成有机组合物的方法,其中耦合头部基团至奈米结构的外表面的步骤包含使头部基团中的一或多自由电子与所述奈米结构的邻近金属部分相互作用。

97. 如权利要求第 94 项的合成有机组合物的方法,其一步包含下述步骤:  
5 (g) 在耦合所述组合物至所述奈米晶体表面后,聚合所述有机组合物,由此形成一聚合的有机组合物。

98 如权利要求第 77 项的合成有机组合物的方法,其中所述含有奈米结构的装置包含一光伏打装置。

99. 一种改良奈米结构与外部基质之间的相互作用的方法,包含下述步骤:  
10 利用如权利要求第 1 项所述的导电组合物处理一奈米结构;以及  
形成一含有奈米结构的基质,其包含经处理的奈米结构与基质组合物。

100. 如权利要求第 99 项的改良奈米结构及外部基质之间的相互作用的方法,其中处理所述奈米结构的步骤还包含使如权利要求第 1 项所述的导电组合物聚合以形成一聚合的导电组合物。

15 101. 如权利要求第 99 项的改良奈米结构及外部基质之间的相互作用的方法,其中所述基质组合物包含如权利要求第 59 项所述的聚合物的导电组合物。

102. 如权利要求第 99 项的改良奈米结构及外部基质之间的相互作用的方法,其中所述奈米结构为一奈米晶体。

103. 一种装置,包含:  
20 第一电极表面;  
如权利要求第 67 项所述的奈米结构基质组合物,其电耦合至所述第一电极表面;以及  
第二电极表面,其电耦合至所述含奈米结构的基质组合物。

104. 如权利要求第 103 项的装置,其中所述奈米结构基质组合物包含一或多  
25 奈米晶体。

105. 一种装置,包含:  
(d) 第一电极表面;  
(e) 如权利要求第 72 项所述的包含奈米结构的基质组合物,其电耦合至所述  
30 第一电极表面;以及

(f) 第二电极表面,其电耦合至所述含有奈米结构的基质组合物。

106. 如权利要求第 105 项的装置,其中所述含有奈米结构的基质组合物包含一或多奈米晶体。

促进电荷转移至纳米结构或自纳米结构转移出电荷的有机物

#### 5 相关申请的交叉文献

本发明系关于 Mihai Buretea 等人于 2002 年 9 月 5 日提出申请的美国临时专利申请案 USSN 60/408,722, 发明名称为“奈米复合材料”；以及 Jeffery A. Whiteford 等人于 2003 年 3 月 4 日提出申请的美国临时专利申请案 USSN 60/452,232, 发明名称为“促进电荷转移至奈米结构或自奈米结构转移的有机物种类”。本专利申请案依据各个这些先前申请案主张优先权及权益，所述二  
10 申请案在一切情况下以全文并入本案说明书中以供参考。

#### 技术领域

本发明属于奈米技术领域。更特别地，本发明系着重于导电性配位基及与使用  
15 用于奈米结构的基质，以及用于制造及使用导电组合物的相关方法，以及掺合导电组合物的相关装置。

#### 背景技术

以聚合物为主的发光及光伏打装置，包括掺合含有奈米晶体聚合物者，  
20 在习知技术中为已知。以聚合物为主的光电打装置的效能已例如藉由将半导体奈米晶体包埋入聚合物基质中来改良。例如，以奈米复合材料为主的光电打装置系描述于 2002 年 9 月 5 日申请的 USSN 60/408,722, filed September 5, 2002；2002 年 10 月 25 日申请的 USSN 60/421,353；以及 2003 年 3 月 4 日申请的 USSN 60/452038。然而，应用奈米晶体的这些及其他装置的性能可进一步  
25 改良。

半导体化奈米晶体可依特殊的光学性质和/或电子结构来设计，部分藉由控制在光伏打装置中用作为光捕捉元件的奈米晶体的尺寸及形状来达成。再者，涵括奈米晶体的聚合物基质可经选择以兼吸收光。然而，在光伏打装置内的电荷传送一般是因为基质约束，而非因为奈米晶体的吸收特性而受到限制。因此，通过基质和/或在奈米晶体之间的电荷传送为最适化的光伏打操作的重要因素。  
30

奈米晶体合成一般是产生表面涂覆有表面活性剂层的颗粒，例如具有长脂

族链的分子层，所述脂族链例如烷基磷酸、烷基胺、烷基羧酸、烷基磷或烷基磷氧化物。这些配位基在奈米晶体表面上形成实质非导电性层。在所希望的是有效率地自奈米晶体移除电荷或增加电荷至奈米晶体结体的应用中，残余的脂族配位基限制电荷转移至表面。可发光的水溶性半导体奈米晶体的合成，已描述于例如颁给 Bawendi 等人的 USPN 6, 251, 303 中，发明名称为“水溶性萤光奈米晶体 s”（2001 年 6 月 6 日）以及颁给 Bawendi 等人的 USPN 6, 319, 426，发明名称为“水溶性萤光半导体”（2001 年 11 月 20 日）。

虽然导电性聚合物为习知技术中已知者（参见，例如，H. S. Nalwa (ed.)，有机导电性分子及聚合物手册，John Wiley & Sons 1997；颁给 Li 的 USPN 6, 399, 224，发明名称为“具有可调频的电荷射入能力的共轭聚合物”；以及颁给 Heeger 等人的 USPN 5, 504, 323，发明名称为“双功传导聚合物二极体”），这些聚合物不具有任何可强力地结合至奈米晶体表面的官能基。因此，这些聚合物无法达到与奈米晶体的最适化接触。

若经由奈米晶体的电荷的移除或增加能更有高能量效率的话，可改良以奈米晶体为主的发光及光电伏打装置的性能。因此，习知技术对于用于奈米晶体结构的改良配位基仍有需求。本发明藉由提供用于奈米晶体的新颖组合物，以及制造及使用此新颖组合物的方法，可符合习知的此类需求及其他需求。在阅读完下述内容后，将可获得对于发明的完全了解。

## 20 发明内容

本发明提供组合物（小分子、低聚物及聚合物），其可用于改良横越一表面或奈米结构（例如奈米晶体）表面或在一含有奈米结构（例如奈米晶体）的基质内的电荷传送，本发明也提供制造及使用此新颖组合物的方法。此组合物含有共轭的有机物种类，以及至少一可与奈米结构（例如奈米晶体）表面相互作用的结合基团；在使用过程中，组合物经由结合基耦合至奈米结构（例如奈米晶体）表面，使组合物对于经由 / 通过奈米结构（例如奈米晶体）传送的电子和/或空穴（例如在抽取或注入电子或空穴的过程中），实质上有导电性。本发明的组合物可任选地衍生有额外的化学基团，例如用以增进芯有机物种类的电子共轭作用，用以耦合邻近的奈米结构（例如奈米晶体），或用于促进奈米结构（例如奈米晶体）在不同的基质中的分散、混合和/或掺合。

在一方面，本发明提供用于改良电荷传送横越一含有奈米结构（例如奈米晶体）的基质的导电组合物。此导电组合物一般包括(a)作为“主体结构”

或导电性分子的芯的共轭有机部分，(b)结合奈米结构（例如奈米晶体）的“头部基团”，所述“头部基团”在所述共轭有机部分上的第一位置处耦合至所述主体结构；以及(c)“尾部基团”，所述“尾部基团”在所述共轭有机部分上的第二位置处耦合至所述主体结构。在含有奈米结构（例如奈米晶体）的基质中形成激发子后，导电组合物促进相对于所连接的奈米结构的电荷注入和/或抽取作用（电子和/或空穴），由此改良横越含有奈米结构的基质的电荷传送。

组合物的模块特性（以及合成此组合物的对应方法），赋予它趋向于基于所要求的用途，来改良或调整组合物的不同组成部分（头部、主体、尾部）。因此，各种不同的取代基可用于构成不同的组合物组成部分。例如，主体结构一般包含一共轭烷基部分或一共轭芳基部分（例如亚苯基、噻吩、乙烯、乙炔、苯胺、芴、吡啶、茈、菲（phenanthralene）、蒽、炔基或多环芳族部分）。用于作为官能化头部基团的化学结构包括，但不限制于一或多种磷酸、羧酸、胺、膦、磺酸盐、亚磺酸盐或硫醇部分。尾部基团结构可为传导或非传导化学部分；较佳的尾部基团取代基包括，但不限制于1-丙炔、1-丁炔、1-戊炔、1-己炔、1-庚炔、1-辛炔、1-壬炔、1-癸炔或包含3-22个碳原子的炔类。任选地，头部基团及尾部基团中的一者或二者进一步包括一或多种噻吩部分，所述噻吩部分系位在所述主体结构及所述头部或尾部取代基之间。

在一些具体实施例中，尾部基团亦包括一结合奈米结构（例如奈米晶体）的部分（例如磷酸、羧酸、胺、膦或硫醇部分）。再者，结合奈米结构的头部基团和/或结合奈米结构的尾部基团可提供单一化学部分以连接至所述奈米结构（即单齿）或多重结合部分（即多齿）。任选地，挑选或选择这些部分结合所选定的奈米结构形式的的能力（例如，头部基团一个或多个选择性地结合p-型奈米晶体，同时尾部基团一个或多个选择性地结合n-型奈米晶体）。

主体结构任选地包括一或多种耦合至共轭有机物种类的额外的取代基，或“侧链”。在一些具体实施例中，侧链为耦合至共轭有机部分的O-连接或N-连接的侧链。将侧链（或其他取代基）增加至主体结构，较佳不会破坏芯有机物种类的共轭部分；然而，在一些具体实施例中，侧链部分（一或多）延伸共轭。因此，用于作为侧链部分的取代基可包括，但不限制于供电子基、吸电子基、传导化学结构、非传导化学结构，或各种不同反应性官能基或可聚合的部分（例如丙烯酸酯部分、甲基丙烯酸酯部分或乙烯基部分）。在一些具体实施例中，侧链系官能性地和/或电子地与含有奈米结构（例如奈米晶体）的基质相配，在其他具体实施例中，侧链部分简单地改变组合物的溶解度。较佳地，



本发明的共轭组合物具有耦合至主体结构的二侧链取代基；然而，侧链的化学组合物不需要相同。任选地，侧链可应用于连接和/或对准邻近的奈米结构。

用于本发明组合物的例示侧链取代基包括，但不限制于 O-连接的己烷部分、O-连接的 2-乙基己基部分、O-连接的辛基部分、O-连接的癸基部分、N-连接的己烷部分、N-连接的 2-乙基己基部分、N-连接的辛基部分，以及 N-连接的癸基部分。然而，可预期到使用于本发明的任何 N-连接或 O-连接的烷基部分具有 1-22（或更多）个碳原子。

在本发明的一些具体实施例中，应用于导电组合物的主体结构为低聚物或聚合物结构，而不是单体的化学结构。例示的多体主体结构组分包括，但不限制于聚(亚苯基)、聚(噻吩)、聚(乙烯)、聚(乙炔)、聚(苯胺)、聚(芴)、聚(吡啶)、聚(多环)部分，及其组合。任选地，多体主体结构系由二或更多的藉由连接区域连接的单体主体结构部分组成，例如二噻吩部分。较佳地，连接部分容许或增进主体结构部分之间的电子共轭。对于单体具体实施例而言，多体主体结构可任选地包括一或更多的侧链，其耦合至低聚物或聚合物结构的一或更多的部分。

本发明亦提供使用于奈米结构（例如奈米晶体）的聚合物导电组合物（例如在奈米晶体的例子中，为奈米晶体涂层或聚合物基质）。聚合物导电组合物具有结构： $[H_x-B_y-T_z]_n$ ，其中 H 包含至少一官能化头部基团，其可结合至奈米结构表面或至少一结合至奈米结构表面的头部基团；其中 B 包含主体结构，所述主体结构包含一或更多的共轭有机部分，其中第一共轭有机部分系耦合至一紧邻的官能化头部基团或经结合的头部基团；其中 T 包含至少一尾部基团，所述尾部基团耦合至所述主体结构；以及其中 x、y、z 及 n 系各自独立地包含等于或大于 1 的整数。整数 x、y、z 及 n 的总和系等于或大于 5，以致于至少一部分（头部、主体或尾部）系以超过一“复本”以上的方式存在于聚合物导电组合物中。聚合物导电组合物系藉由单体前体的聚合作用，经由一或多取代基上的各种不同可聚合部分的耦合来合成。

在这些聚合物导电组合物中，头部基团任选地为一或多种磷酸、羧酸、胺、膦、膦氧化物或硫醇部分；主体结构系任选地为亚苯基、噻吩、乙烯、乙炔、苯胺、芴、吡啶、茱、菲、蒽、炔基部分、多环芳族部分或其聚合物；以及尾部基团系任选地为 1-丙炔、1-丁炔、1-戊炔、1-己炔、1-庚炔、1-辛炔、1-壬炔、1-癸炔或包含 3-22 个碳原子的炔类。在其他具体实施例中，主体结构还包含一或多种 O-连接或 N-连接取代基（例如给电子或吸电子基、传导化学

结构，或非传导化学结构），其耦合至一或多聚合物次单元（例如成员共轭有机部分）。可使用这些 O-连接或 N-连接的取代基，例如改变组合物的电子信号（signature），或改变聚合物导电组合物的溶解度。

在另一方面，本发明提供含有奈米结构（例如奈米晶体）的基质组合物。

5 在一具体实施例中，奈米结构-基质组合物包括奈米结构，其系耦合至本发明的导电组合物（例如配位基）的奈米结构，以及基质，其位在紧邻所述奈米结构的配位基-共轭外表面处。任选地，基质亦共价地耦合至结合奈米结构的导电组合物。在一较佳的具体实施例中，导电组合物系官能性地或电子地与基质的一或多取代基配合。

10 在另一具体实施例中，含有奈米结构（例如奈米晶体）的基质组合物包括一奈米结构及一基质，所述基质系由本发明的聚合物导电组合物组成。在一具体实施例中，一部分奈米结构外表面系耦合至聚合物基质。在另一具体实施例中，奈米结构在包埋入聚合物导电组合物之前，系利用本发明的导电组合物产生衍生物或官能化。任选地，聚合物导电组合物及结合奈米结构的导电组合物系官能性地或电子地配合。此外，基质组合物及导电组合物可任选地共价耦合。

在本发明的又一具体实施例中，奈米结构-基质组合物包括本发明的导电组合物，其在第一位置耦合至第一奈米结构（例如奈米晶体）以及在第二位置耦合至第二奈米结构，以及一基质，其位在紧邻所述奈米结构的外表面处。在  
20 一可选择的实施例中，第一奈米结构为 p-型奈米晶体，以及第二奈米结构为 n-型奈米晶体。

本发明亦提供合成有机组合物的方法，所述有机组合物可用于含有奈米结构的装置来促进电荷转移。使用这些方法制备的有机组合物特别适用于光伏打装置。这些方法包括下述步骤：(a) 提供一共轭有机前体，其中所述共轭  
25 有机前体包含至少三位置可供取代基模块（例如头部、尾部及侧链）的连接；(b) 提供第一取代基模块，其中第一取代基模块包含磷酸衍生物、羧酸衍生物、胺衍生物、膦衍生物、硫醇衍生物、噻吩衍生物或其组合；(c) 提供第二取代基模块，其中第二取代基模块包含一炔类衍生物，其包含 3-22 个碳原子；(d) 任选地，提供第三取代基模块，其中可选择的第三取代基模块包含一烷基衍生物，所述烷基衍生物包含 1-22 个碳原子；以及(e) 在第一位置耦合所述第一取代基模块，在第二位置耦合所述第二取代基模块，以及任选地，在第三位置耦合所述第三取代基模块，由此合成有机组合物。

第一、第二或第三取代基模块中至少一取代基可结合至奈米结构表面（或任选地，成分已结合至奈米结构表面）。耦合各种不同模块至主体结构不会破坏主体结构的电子共轭。然而，在一较佳的具体实施例中，一或多个取代基模块耦合至主体结构延伸所述主体结构的共轭作用。

5        在本发明的一些具体实施例中，第一取代基模块为噻吩衍生物。可制备含有噻吩的头部基团取代基模块，例如，藉由(a)提供一芳基卤化物芯结构；(b)在第一卤化物位置锂化芳基卤化物芯结构并与三甲基氯硅烷(TMSCl)反应以产生 TMS-芳基中间体芯结构；(c)在第二卤化物位置锂化中间体芯结构并将产物与氯化三甲基锡( $\text{Me}_3\text{SnCl}$ )反应以产生甲锡烷基化(stannylated)的第二中间  
10        体；以及(d)组合第二中间体与卤化噻吩以形成包含 TMS-芳基-噻吩衍生物的第一取代基模块。耦合亚磷酸盐部分至 TMS-芳基-噻吩衍生物可藉由例如钯催化的亚磷酸盐-芳基耦合来完成。在耦合模块至主体结构之前，或在模块已连接的后，第一取代基模块可利用结合奈米结构部分（例如亚磷酸盐基）来官能化。

15        用于作为第二取代基模块的炔类部分的耦合，可经由例如 Sonogashira 耦合来进行。任选地，主体结构在增加头部及尾部部分之前，已利用噻吩部分在第一（例如头部）和/或第二（例如尾部）位置官能化。

各种不同的反应可应用于耦合任选的第三取代基至主体结构。例如，烷基化反应（例如威廉逊(Williamson)醚合成、弗瑞德-克来福特(Friedel-Crafts)  
20        烷基化反应，或其他的芳族的亲电子性取代反应）可用于在具有羟基或胺部分的第三位置，耦合第三取代基至共轭有机前体，以形成侧链取代的中间体组合物。

在一较佳的具体实施例中，任选的第三取代基模块（例如一或多侧链）系在连接第一和/或第二取代基模块之前，耦合至共轭有机前体。例如，提供及  
25        耦合第三取代基模块可包含：(a)提供约 1.1 摩尔当量的侧链取代基的卤化衍生物；(b)在碳酸钾( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )及二甲基甲酰胺(DMF)存在下，组合卤化衍生物与共轭有机前体，以形成反应混合物；以及(c)加热反应混合物至约  $70^\circ\text{C}$ ，由此耦合第三取代基至所述共轭有机部分。

任选地，在第三取代基耦合步骤期间，可加成额外的侧链取代基至共轭有  
30        机前体。例如，耦合第三取代基模块的步骤任选地进一步包括在第四位置耦合第四取代基至所述主体结构。第三及第四取代基可为相同或不同的化学物种类。

在本发明的一些具体实施例中，制造导电组合物的方法亦包括下述步骤：耦合或共结合头部基团（及任何其他掺合至组合物中的结合奈米结构的部分）至奈米结构的外表面，由此提供一结合奈米结构的组合物。任选地，此步骤可在导电组合物的合成（例如固相合成）期间进行。

- 5 关于利用取代基模块的具体实施例，所述取代基模块中掺合有可聚合的成分，制造导电组合物的方法可任选地还包含下述步骤：在耦合组合物至奈米结构表面后聚合有机组合物，由此形成聚合的共轭有机组合物。

在又另一方面，本发明亦提供改良奈米结构（例如奈米晶体）及外部基质间的相互作用的方法。这些方法包含下述步骤：(a)利用本发明的导电组合物处理奈米结构；以及(b)形成含有奈米结构的基质，所述基质包含经处理的奈米结构及基质组合物，由此改良奈米结构及外部基质之间的相互作用。任选地，施与至奈米结构的导电组合物可在原位聚合，以形成聚合的导电组合物。在另一具体实施例中，基质组合物，其中放置有经涂覆的奈米结构，系构成本发明的聚合物导电组合物。

- 15 本发明亦提供掺合有本发明的导电性聚合物的装置，例如光电装置、光伏打装置及发光装置(LEDs)。本发明的导电组合物可耦合至奈米级及非奈米级（例如整体结晶性）总成。本发明的装置一般包括第一电极表面及第二电极表面，以及具有半导体或含有奈米结构的基质组合物，所述基质组合物包含设置于二电极之间且电耦合至第一电极表面及第二电极表面的导电组合物。在一具体实施例中，本发
- 20 明的导电组合物系掺合入光伏打装置，所述光伏打装置例如描述于2002年10月25日申请的美国专利申请案USSN 60/421,353；2003年3月4日申请的USSN 60/452,038；2003年9月4日申请的USSN [代理人档案编号：40-001320US]；以及国际专利申请案[代理人档案编号：40-001320PC]。或者，本发明的组合物可用于使电荷注入含有萤光的芯/外壳的奈米结构的装置，例如制造用于作为显示器或
- 25 白光光源的LED。

#### 附图的简要说明

- 图1图示了本发明的导电组合物；
- 图2图示本发明其他的示范性导电组合物；
- 30 图3示出了本发明的组合物的一具体实施例的化学合成反应；
- 图4图示了本发明的组合物的另一具体实施例的化学合成反应；
- 图5图示了本发明的组合物的另一具体实施例的化学合成反应；

图 6 图示了本发明的组合物的另一具体实施例的化学合成反应；

图 7 图示了本发明的组合物的另一具体实施例的化学合成反应；

图 8 提供本发明的另一具体实施例的图示表面法，其中掺合有单体及聚合物的导电组合物；

5 图 9-19 示出了本发明的例示组合物的质谱和/或 NMR 数据；

图 20-28 示出了本发明的另外具体实施例的另外化学合成反应。

### 详细说明

10 本发明提供导电性小分子、低聚物及聚合物，其可用于改良横越奈米结构表面或在含有奈米结构的基质（例如奈米复合材料，例如包含一或多奈米晶体，例如一或多无机奈米晶体）内的电荷传送。

光伏打装置将光（太阳能）转换成可贮存的能量。当光由奈米复合材料（例如含有奈米晶体的组合物）中的奈米晶体性结构吸收时，此吸收造成电子-空穴（亦称为“激发性电子”）的形成。此电子及空穴可复合或保持分离，其部分依奈米复合材料的构形而定。电子及空穴的复合在一些应用中是理想的（例如 LEDs 中的发光）以及在其他应用中是不理想的。

在应用于光伏打装置的奈米复合材料中，例如，电子及空穴较佳为不复合，但移动至相对电极。然而，奈米结构（例如奈米线、分支奈米线、奈米晶体、非晶形奈米结构、奈米颗粒、奈米四角锥等）一般包含一或多个表面配位基（例如在合成期间引入的表面活性剂分子），其本质上为非导电性。参见例如美国专利申请案第 60/389,029 号（Empedocles 于 2002 年 6 月 13 日申请），发明名称为“奈米技术使光电元件变为可能”以及 Milliron 等人(2003)“设计用于调节 CdSe 奈米晶体及有机半导体之间电子转移的电活化表面活性剂”Adv. Mater. 15:58-61。这些非导电性奈米结构涂层的存在降低光伏打装置中电荷分离的效率。本发明的组合物系设计以缓和、增进或控制奈米复合材料中产生的电子及空穴的传送（例如分离）。在使用期间，组合物系耦合至奈米晶体表面，以致于组合物中的共轭有机物种类与经由奈米晶体传送的电子和/或空穴电气地相互作用。如上所述，此与目前可取得的本质为非导电性的有机奈米晶体性涂层相反。

### 30 定义

在详细描述本发明之前，需了解到本发明不受限于特定装置或生物系统，此装置及系统当然可改变。亦应了解到，在本案说明书中所使用的用语仅为了

描述特定具体实施例，并非企图构成限制。如同在本案说明书及后附申请专利范围中所使用者，除非在本案说明书中清楚地另外指明，单数形式“一”（a, an）及“所述”（the）包括复数的指称物。因此，例如，关于“一奈米晶体表面”或一“奈米结构表面”包括二或更多表面的组合；关于“一取代基”，

5 包括多取代基的混合物等。

除非另外说明，在本说明书中使用的所有技术及科学用语的意义，与熟习本发明相关技术的人士所一般了解的意义相同。虽然类似于或等效于本说明书中所述的任何方法及材料可用于实施本发明的试验，在本发明中描述较佳的材料及方法。在描述及界定本发明专利范围时，下述用语将良据下述的定义来使用。

10 用。

在本案说明书中使用的“导电组合物”一词意指单体（例如配位基）、低聚物或聚合物组合物，其具有电子传导、空穴传导的能力，或具有进行电荷转移的能力。

“共轭有机部分”一词意指有机（亦即含碳）分子，其具有二或多个与单键交替存在的双键，以及因此同时包括线形及环状结构。

15 键交替存在的双键，以及因此同时包括线形及环状结构。

在本案说明书中使用的“官能化”一词意指反应性化学部分或官能性的存在。

在本案说明书中使用的“烷基”一词意指一化学取代基，其系由单价基团  $C_nH_{2n}$  组成，或含有所述单价基团，其中  $n$  为大于 0 的整数。

在本案说明书中使用的“芳基”一词意指化学取代基，其系由芳族基团组成或包含所述芳族基团。

20 在本案说明书中使用的“芳基”一词意指化学取代基，其系由芳族基团组成或包含所述芳族基团。

“单齿（monodentate）”及“多齿（multidentate）”意指连接位址的数目（单齿具有一位址以及多齿具有一以上的位址）。

在本案说明书中使用的“可聚合部分”一词意指一化学取代基或部分，其可进行自聚合反应和/或共聚合反应，以及因此包括，但不限制于乙烯基衍生物、丁二烯类、三烯类、四烯类、二烯类、乙炔类、丁二炔类、苯乙烯衍生物，以及其他熟习所述项技术者已知的反应性官能基。

25 可进行自聚合反应和/或共聚合反应，以及因此包括，但不限制于乙烯基衍生物、丁二烯类、三烯类、四烯类、二烯类、乙炔类、丁二炔类、苯乙烯衍生物，以及其他熟习所述项技术者已知的反应性官能基。

在本案说明书中使用的“低聚物”及“聚合物”是可互换的，意指多聚性结构，其具有一以上的成分单体或次单元。

在本案说明书中使用的“基质”一词意指一材料，通常是聚合物材料，其中包埋有或包围有第二材料（例如奈米晶体性组合物）。基质可为导电组合物、半导体组合物，或非导电组合物。

30 在本案说明书中使用的“基质”一词意指一材料，通常是聚合物材料，其中包埋有或包围有第二材料（例如奈米晶体性组合物）。基质可为导电组合物、半导体组合物，或非导电组合物。

“奈米结构”为一种具有至少一区域或特征尺寸的结构，其具有小于约500 nm 的尺寸，例如小于约 200 nm，小于约 100 nm，小于约 50 nm，或甚至小于约 20 nm。一般而言，此区域或特征尺寸将沿着结构的最小轴。此类结构的例子包括奈米线、奈米杆、奈米管、分支的奈米晶体、奈米四角锥、三角锥、二角锥、奈米晶体、奈米点、量子点、奈米颗粒、分支的四角锥（例如无机树状聚合物（dendrimers））及其类似结构。奈米结构在材料特性上可为实质均相，或在某些具体实施例中，可为非均相（例如杂结构）。奈米结构可为例如实质结晶性、实质单晶性、多晶性、非晶形或其组合。在一方面，在奈米晶体的三维度中，各自具有小于约 500 nm 的尺寸，例如小于约 200 nm，小于约 100 nm，小于约 50 nm，或甚至小于约 20 nm。奈米结构可包含一或多表面配位基（例如表面活性剂）。

“结晶性”或“实质结晶性”等用语，当使用于奈米结构时，意指奈米结构一般呈现出横越结构的一或多尺寸的长距离有序（long-range ordering）的事实。一熟习所述项技术者应可了解到，“长距离有序（long range ordering）”一词将依特定奈米结构的绝对尺寸而定，单晶的有序无法延伸超过晶体的界限。在此例子中，“长距离有序（long range ordering）”将意指横越至少大部分奈米结构的尺寸的实质有序。在一些例子中，奈米结构可带有一氧化物或其他涂层，或可由芯及至少一外壳所组成。在此例子中，将可了解到，氧化物、外壳，或其他涂层不需要呈现其他有序（例如可为非晶形、多晶或其他）。在这些例子中，“结晶性”、“实质结晶性”、“实质单晶性”或“单晶性”意指奈米结构的中央芯（排除涂覆层或外壳）。使用于本案说明书的“结晶性”或“实质结晶性”等用语企图亦涵括包含各种不同缺陷、叠层缺陷、原子取代及其类似物的结构，只要所述结构呈现实质长距离有序（long range ordering）（例如有序超过至少约 80% 的奈米结构或其芯的至少一轴的长度）。再者，应可了解到，在介于芯及奈米结构的外侧之间的界面，或介于芯及邻近外壳之间的界面，或介于外壳及第二邻近外壳之间的界面，可包含非结晶性区域且甚至可为非晶形。此无法避免奈米结构成为如本案说明书所定义的结晶性或实质结晶性。

“单晶性”一词，当使用于奈米结构时，意指奈米结构为实质结晶性以及包含实质上为单晶。当使用于奈米结构的包含芯及一或多外壳的杂结构时，“单晶性”意指芯为实质结晶性且实质上包含一单晶。

“奈米晶体”为一实质上单晶的奈米结构。奈米晶体因此具有至少一区域

或尺寸小于约 500 nm 的特征尺寸，例如小于约 200 nm，小于约 100 nm，小于约 50 nm，或甚至小于约 20 nm。一般而言，区域或特征尺寸将沿着结构的最小的轴。此结构的例子包括奈米线、奈米杆、奈米管、奈米点、量子点、奈米颗粒及奈米带等。奈米晶体在材料性质上可为实质均相，或在某些具体实施例中，可为非均相（例如杂结构）。任选地，奈米晶体可包含一或多表面配位基（例如表面活性剂）。奈米晶体可任选地在结构上为实质单晶（一“单晶结构”或一“单晶性奈米结构”）。虽然使用于本发明的奈米结构可实际上由任何习用材料来制造，较佳地，奈米结构系由无机材料制备，例如无机导电性或半导电性材料。导电性或半导电性奈米结构通常呈现 1-维量子拘限，例如电子通常可仅沿着结构的一维度移动。奈米结构在材料特性上可为实质均相，或在某些具体实施例中，可为非均相（例如杂结构）。“奈米晶体”一词企图涵括实质单晶性奈米结构，其包含不同缺陷、叠层缺陷、原子取代及其类似物的结构，以及不含此类缺陷或取代的实质单晶性奈米结构。在包含芯及一或多外壳的奈米晶体杂结构的例子中，奈米晶体的芯一般为实质单晶性，但外壳不需如此。奈米晶体可主要由任何习知材料（一或多）来制造。

“奈米线”为一奈米结构，其具有一较其他二主轴长的主轴。因此，奈米线的纵横尺寸比大于 1；本发明的奈米线的纵横尺寸比为大于约 1.5 或大于约 2。短奈米线，有时候称为奈米杆，一般纵横尺寸比为界于约 1.5 至约 1.0。长奈米线的纵横尺寸比大于约 10，大于约 20，大于约 50，或大于约 100，或甚至大于约 10,000。奈米线的直径一般小于约 500 nm，较佳为小于约 200 nm，更佳为小于约 150 nm，以及最佳为小于约 100 nm，约 50 nm，或约 25 nm，或甚至小于约 10 nm 或约 5 nm。奈米线的长度一般大于约 100 nm，例如大于 200 nm，大于 500 nm，或甚至大于 1000 nm。本发明的奈米线在材料特性上可为实质均相，或在某些具体实施例中，可为非均相（例如奈米线杂结构）。奈米线可大致上由任何习用的材料（一或多种）制造。奈米线可包含“纯”材料，实质“纯”材料及掺杂的材料等，且可包括绝缘体、导体及半导体。奈米线一般为实质结晶性和/或实质单晶性。奈米线可具有可变的直径或具有实质均一的直径，换言之，直径的变化小于约 20%（例如小于约 10%，小于约 5%，或小于约 1%），在最大变化性的区域或线性尺寸至少为 5 nm（例如至少 10 nm，至少 20 nm，或至少 50 nm）范围内。一般而言，直径系以距离奈米线的端点来估算（例如超过奈米线的中心 20%、40%、50% 或 80%）。奈米线的长轴的整个长度或一部分可为直线形或可为例如曲线形或弯曲形。在某些具体实



施例中，奈米线或其部分可呈现二-或三-维度的量子局限效应。根据本发明的奈米线可明确地排除碳奈米管，以及在某些具体实施例中，排除“须晶”或“奈米须晶”，尤其是直径大于 100 nm，或大于约 200 nm 的须晶。奈米杆、奈米丝及其他系详细描述于 USSN [代理人档案编号：40-000820US]，与本案共同申  
5 请，所述文献的全部内容并入本案说明书中以供参考。

“纵横尺寸比”为奈米结构的第一轴的长度除以奈米结构的第二及第三轴的长度平均值的比值，其中第二及第三轴为长度几乎彼此相等的二个轴。例如，对于完美的杆的纵横尺寸比应为其长轴的长度除以与长轴垂直的截面直径。

10 介于 HOMO 及 LUMO 之间的“能隙差”意指进行横越分隔价带及传导带的“能隙”区域的跃迁所需的能量。

### 导电组合物

在一方面，本发明提供用于改良电荷传送的导电组合物，所述电荷传送例如横越含有奈米结构的基质。此组合物系用于与奈米结构组合物接合，例如含有奈米晶体的光电打基质。或者，本发明的导电组合物可与非奈米级半导电  
15 性成分一起应用。本发明的导电组合物一般包括三主要组件：芯部分或“主体结构”；“头部基团”，其在第一位置耦合至所述主体结构且可与奈米结构表面结合；以及“尾部”基团，其在第二位置耦合至主体结构。此外，此导电组合物可任选地包括一或多“侧链”部分，其在一额外的位置耦合至所述主体结构（亦即第三位置，第四位置等）。

20 每一这些组件将在下文中较详细地描述。本发明导电组合物所包含的组件共同作用，以提供位在结合表面（例如奈米晶体表面）上的导电性涂层，或包含半导体表面的聚合物基质，由此容许和/或增进电子和/或空穴转移。例如，当光冲击一光电装置（例如光电打装置）的奈米晶体元件时，由奈米晶体吸收的光子在奈米晶体内产生激发性电子。藉由传导电子远离空穴，产生可供利  
25 用的电子电位。本发明的导电组合物（例如配位基型涂层和/或聚合物基质）有助于电子电位的产生。此帮助可为例如，经由给与（注入）电子至奈米晶体或其他半导电性材料，或经由传导（抽取）空穴远离奈米晶体或半导体。在一较佳的具体实施例中，藉由本发明的导电组合物增进的电荷迁移率（电子的移动），快至足以避免电子与空穴的复合。电荷分离及传送的进一步讨论，因为  
30 其有关本发明的导电组合物及相关装置（例如光电打装置及 LEDs），可参见 Scher 等人于 2003 年 3 月 4 日申请的美国临时专利申请案 USSN 60/452, 038，且其发明名称为“以奈米复合材料为主的光电打装置”。

### 主体结构

选择共轭有机部分用于导电组合物的芯。此共轭部分一般为共轭烷基部分或共轭芳基部分。用于本发明的组合物的例示主体结构包括，但不限制于亚苯基、噻吩、乙烯、乙炔、苯胺、吡啶、菲、各种不同的烯基结构及其类似物。

5 在一些具体实施例中，多环芳族部分（例如多环芳族烃，或 PAH）系应用于作为共轭有机部分。例示的 PAH 化合物包括，但不限制于蒽、苯并[a]蒽、蒾、芴、茚、芘、萘、二氢茚、茚（acenaphthalene）、菲、芘、苯并[a]芘及其类似物。

在一具体实施例中，共轭有机部分的功能为提供自晶体至聚合物基质（及

10 任选地，至例如光电打装置的电极或电极表面）的空穴传送。沿着此导电组合物的共轭“骨架”的空穴传送（例如电荷传送）系藉由选择及配合主体结构的电特性来增进，以致于相对于电子传送，偏好自奈米晶体至聚合物基质的空穴传送（亦即导电组合物的主体结构部分具有比奈米晶体高的 HOMO 能阶，以及比周围聚合物低的 HOMO 能阶）。或者，本发明的导电组合物可模块地设计

15 成供电子传送。

在本发明的一些具体实施例中，主体结构为低聚物或聚合物结构，例如聚（亚苯基）、聚（噻吩）、聚（乙烯）、聚（乙炔）、聚（苯胺）、聚（茚）、聚（吡啶）、聚（PAH）及其类似物。聚合作用的程度范围可自仅有一些重复部分（例如 2、3、4、5、6 等）或较长的聚合物（例如具有数十个重复单位）。再者，熟习所述

20 项技术者已知的额外或可替代的低聚物或聚合物共轭结构也可应用于作为本发明组合物的主体结构。

### 头部基团

本发明的导电组合物进一步包括在共轭有机部分上的第一位置耦合至主体结构的“头部基团”。在未结合的构形中，头部基团为可结合至奈米结构表面的官能化的部分。任选地，头部基团为一结合头部基团（例如组合物与奈米结构结合的实施例）。结合及官能化结构皆可视为本发明中的“头部基团”。

25

用于官能化本发明中的头部基团的例示化学部分 包括，但不限制于磷酸、次磷酸、羧酸、胺、胺氧化物、膦、膦氧化物、磺酸盐、亚磺酸盐、己氧基及硫醇部分。

30 或者，含氮芳族化合物或杂环（例如咪唑、苯并咪唑、吡啶、嘧啶、嘌呤或喹啉）可用于作为本发明的组合物的结合奈米结构头部基团部分。例示的化合物包括，但不限制于 2-甲基吡啶、3-乙基吡啶、4-氯吡啶、可力丁

(collidine)、二甲基喹啉及其他一般用于作为奈米结构生长终止剂者。

在一些具体实施例中，官能化（或结合）的头部基团为单齿结构（例如可结合奈米结构的单一部分）。在另一替代的具体实施例中，头部基团为可与奈米结构表面进行多数相互作用的多齿结构。

5 任选地，头部基团部分包括一或多可聚合的部分。在一些具体实施例中，可聚合的部分可应用于制备具有连接至（例如线性地）单一主体结构的多数头部基团模块的导电组合物。一此种组合物具有化学式 $(H_x)_n-B-T$ ，其中例如在共轭组合物的合成期间， $x$ 份复本的头部部分(H)连接至主体结构(B)及尾部基团(T)。或者，在头部基团的可聚合物部分系用于聚合导电组合物的邻近部分。

10 聚合作用可发生于二头部基团之间，或一头部基团及导电组合物的另一部分（例如尾部基团或可选择的侧链）之间。具有此本质的例示组合物系藉由化学式 $(H-B-T)_n$ 来描述，其中 $n$ 代表聚合物中成员组合物的数目（或平均数）。虽然邻近部分较好在连接至奈米结构表面后再聚合，在一些聚合物具体实施例中，这些部分系在曝露至奈米结构之前聚合。

#### 15 尾部基团

本发明的导电组合物亦包括一尾部基团，其在共轭有机部分的第二位置（尾部位置）耦合主体结构。传导或非传导化学结构可应用于本发明作为尾部基团。一般而言，尾部基团为一 $n$ 个碳的炔类结构（其中 $n$ 等于3-22）；然而，即使更大的炔类结构（具有大于22个碳）亦可预期可使用于本发明的组合物。

20 使用于本发明的例示炔类包括，但不限制于1-丙炔、1-丁炔、1-戊炔、1-己炔、1-庚炔、1-辛炔、1-壬炔及1-癸炔。任选地，任何包含3-22个碳（或更长）的炔类，可应用于本发明作为尾部基团。

炔类结构可为直链或分支，部分依组合物欲应用的特定系统而定。例如，在一些具体实施例中，由应用于作为尾部基团的分支炔基链所产生的立体位阻增加，可影响导电组合物的共轭作用（例如，藉由改变主体结构的芳基部分的位置）。分子-分子及聚合物-分子、堆叠及堆叠上次序的改变，亦可对于电子特性及电荷传送能力有影响。在一较佳的具体实施例中，线性（例如非分支）烷基链较佳系用于作为尾部基团部分。

30 在一些具体实施例中，尾部基团进一步包括噻吩部分；当存在时，噻吩较佳系位在炔类部分及主体结构之间（例如噻吩使尾部基团在主体结构的第二位置耦合至共轭有机物种类）。

任选地，尾部基团进一步包括能结合至奈米结构表面的化学官能性。如同

头部基团部分所描述者，尾部基团可为单齿或多齿结构。当存在时，任选地利用将结合奈米结构的官能性并入尾部基团中，以供耦合至第二奈米结构表面（例如在邻近奈米晶体之间，形成桥接组合物）。

例如，在另一具体实施例中，本发明的导电组合物可包括二-炔类或二-烯类尾部基团取代基，其具有化学式： $CC-(CH_2)_n-CC$ ，其中  $CC$  代表双键或叁键结合的碳原子（在此具体实施例中，位在烷基侧部）。任选地，结合奈米结构的部分（例如 phosphanate）系结合在尾部部分内，例如在一远离接触主体结构位址的位址（如化学式  $(OH)_2P(O)-CC-(CH_2)_n-CC$  所示）。在尾部基团模块内存在多数炔类或烯类部分，可用于改变尾部的几何形状且可影响头部基团的结合。结合入尾部基团的结合奈米结构的部分，可与存在于头部基团者相同或不同。任选地，结合入尾部基团的结合奈米结构的部分可用于结合至作为头部基团的相同奈米结构，或可耦合至邻近的晶体（亦即连接晶体）。在另一具体实施例中，偏好连接至不同奈米结构的不同的结合奈米结构部分系应用于本发明的多齿导电组合物中（形成例如一不对称性双齿导电组合物）。此组合物可应用于例如在晶体系统中对准奈米结构。

在另一本发明的具体实施例中，尾部基团包括一或多可聚合部分。如同前述，可聚合物部分可应用在一些具体实施例中，以制备具有多数连接（例如线性地）至单一主体结构的尾部基团模块的导电组合物。一此类的组合物将具有化学式： $H-B-(T_z)$ ，其中  $z$  份复本的尾部部分系连接至主体结构。或者，在尾部基团的可聚合部分系用于聚合导电组合物的邻近部分，类似于头部基团的任选的可聚合部分所描述者（例如介于二尾部基团之间，或介于尾部基团及另一导电组合物的部分之间）。虽然邻近部分较佳在连接至奈米结构表面后聚合，但可聚合的部分可在组合物曝露至奈米结构之前耦合。

#### 任选的侧链

主体结构任选地包括一或多耦合至共轭有机物种类的侧链。任选地，导电组合物包括二、三或四侧链（虽然额外的可预期获得适当构形的主体结构）。

可使用侧链组合物中的改变例，例如改变导电组合物的溶解度，以用于组合物的电气调整，和/或聚合作用的目的。例如，侧链可任选地包括一羰基酯部分；由于羰基的拉电子特性的结果，含有此侧链的导电组合物将增进（有利于）电子转移。或者，结合简单的烷基链作为侧链取代基，将藉由取代基的给电子本质，有利于空穴转移。

传导或非传导化学结构可应用于本发明中作为侧链。传导化学结构具有延

伸有机芯结构的共轭作用的附加优点。

在一较佳的具体实施例中，侧链为 O-连接或 N-连接的化学结构（例如耦合至存在于主体结构上的羟基或胺基）。使用于本发明的例示侧链部分包括，但不限制于 O-连接或 N-连接的己烷部分、O-连接或 N-连接的 2-乙基己基部分、O-连接或 N-连接的辛基部分、O-连接或 N-连接的癸基部分。任选地，任何包含 5-22（或更多）碳原子的 O-连接或 N-连接烷基部分可用于作为侧链部分（包括烷、烯、炔、乙烯基及芳基结构）。

如上所述，应用于作为侧链部分的化学取代基可任选地为供电子基或吸电子基，依所欲用途而定。例如，电荷传送的改良涉及电子传送的具体实施例中，较佳为吸电子基；相反地，对于“空穴”的传送，供电子基的功能较佳。

在一较佳的具体实施例中，第一侧链系在第一侧链位置（亦即共轭有机物种类上第三位置）耦合至主体结构，以及第二侧链系在第二侧链位置（亦即共轭有机物种类上第四位置）耦合至主体结构。侧链可为相同的化学部分，或可具有不同的化学结构。视要地，侧链可具有相同的化学组合物以作为头部基团或尾部基团。

在本发明的一些具体实施例中，侧链取代基系官能性地和/或电气地与含有奈米结构基质的基质组合物配合。例如，侧链任选地可包括与基质官能性相互作用的官能性（例如亲合力结合、离子相互作用、共价相互作用和/或键结形成及其类似者）。或者，侧链部分可用于影响周围基质的电子信号（signature）。例如，导电组合物（例如配位基）及聚合物基质之间的距离、芳基基质-基质堆叠距离及堆叠次序，和/或基质-配位基堆叠距离及包装，可藉由改变导电组合物的侧链部分而改变或控制，由此影响侧链与周围基质的相互作用，以及改良基质-配位基-奈米结构系统的电子信号（signature）。

侧链的烷基部分的长度可用于影响溶解度；因此可为任何长度或分支反应图。经由各种不同侧链部分的组合，溶解度及电子特性可同时（或个别）调整。

在本发明的另一具体实施例中，侧基包括一或多可聚合的部分。在本发明的组合物的一些具体实施例中，侧链上的可聚合部分可彼此相互作用，由此交联导电组合物的个别成员，以形成聚合物导电组合物。聚合作用可发生在侧链及邻近导电组合物之间，侧链及导电组合物的另一部分（例如头部基团或尾部基团）之间。虽然邻近部分较佳在连接至奈米结构表面后聚合，在一些具体实施例中，但此部分可在组合物曝露至奈米结构之前聚合。

或者，可聚合的部分可应用至制备延伸的侧链元件（例如作为耦合额外部

分至导电组合物的元件)。

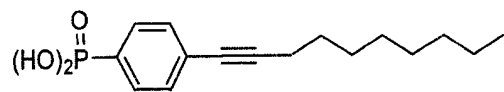
例示的化学部分，其可结合以作为侧链部分，包括但不限于烷基（例如烷、烯或炔）链，长度范围为1个碳至22个碳（或更长），羰基、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、肉桂酯及其类似物。在一些具体实施例中，侧链部分包括羰基酯，其具有二烯部分，例如丁二烯（例如  $O-C(O)-(CH_2)_n-$  丁二烯）。二烯部分，其可沿着酯化烷基链置于任何位置（例如接近羰基、朝向烷基链由间、位在远离  $O$ -连接的端部等），可接着任选地聚合，例如，利用光经由  $2+2$  或  $4+4$  的聚合反应。例如，参见 Paleos (ed.) 有机介质中的聚合作用 (Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia, 1992)。

10 再者，本发明的导电组合物的化学合成的模块方式（例如收敛周围改良 (e. g., convergent periphery modification)）适用于不同头部部分、尾部基团及任选的侧链部分的多数组合。

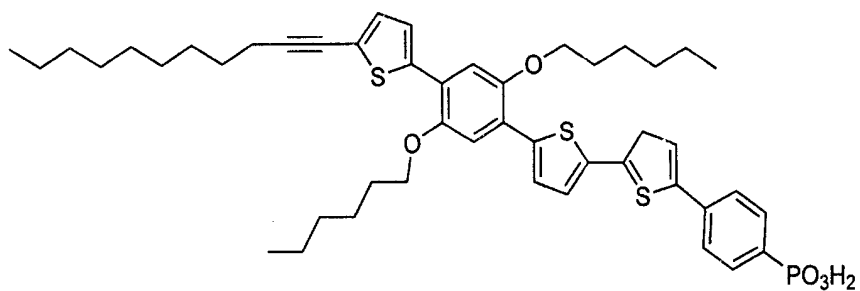
本发明的例示导电组合物系提供下述表 1 以及图式及实施例中。

表 1：例示的导电组合物

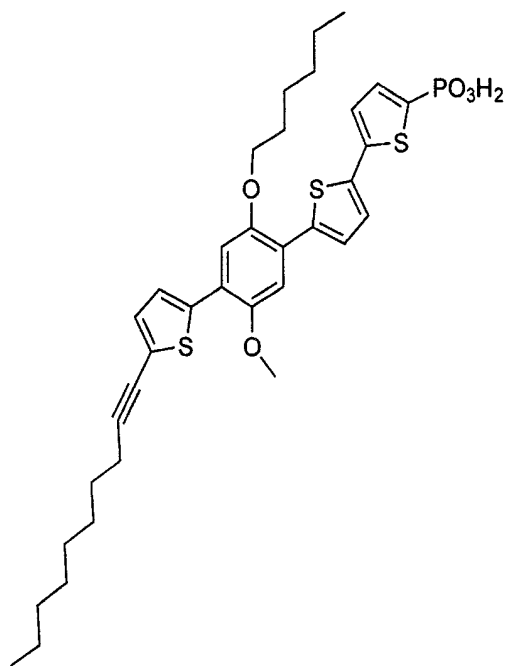
5b

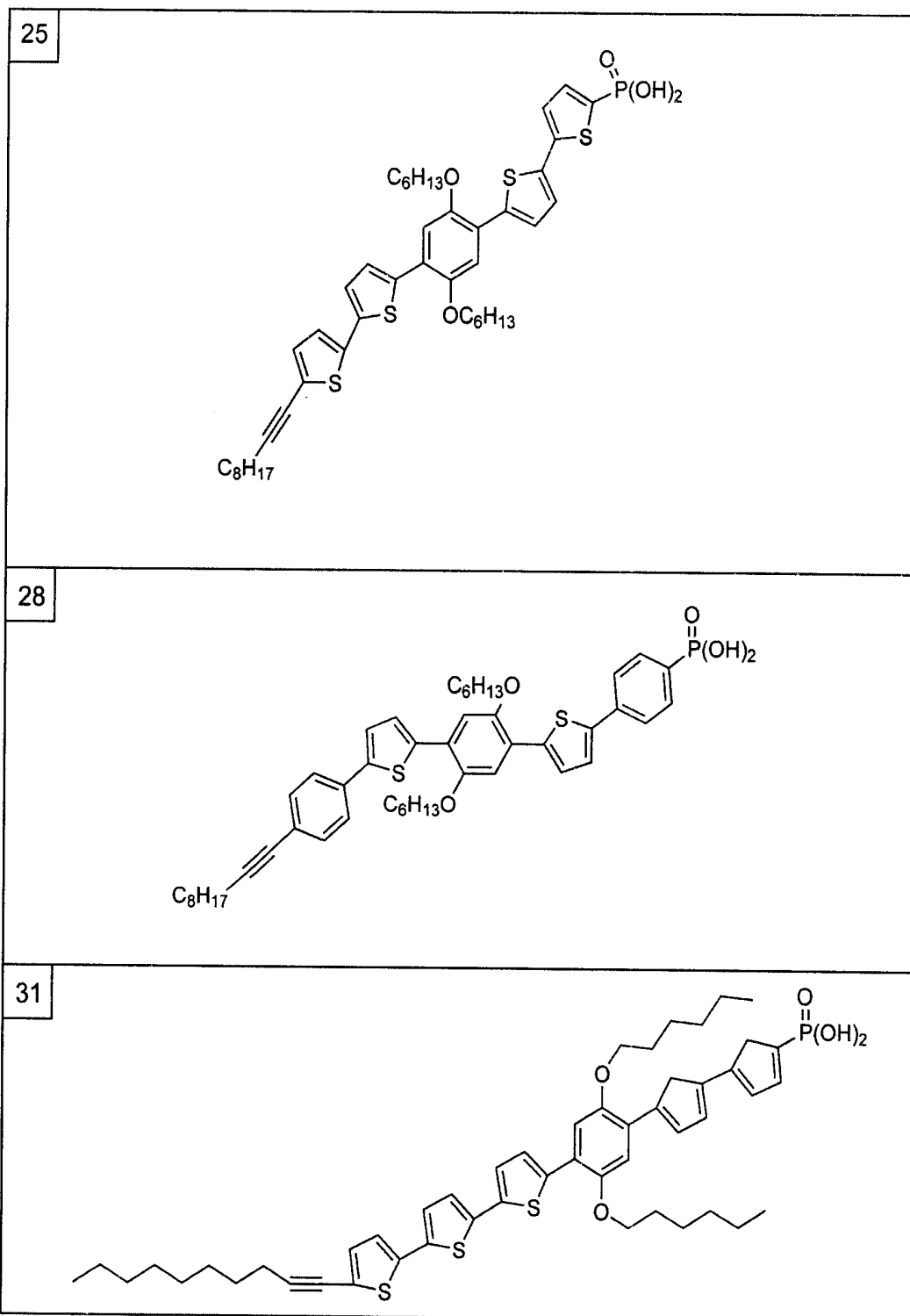


16



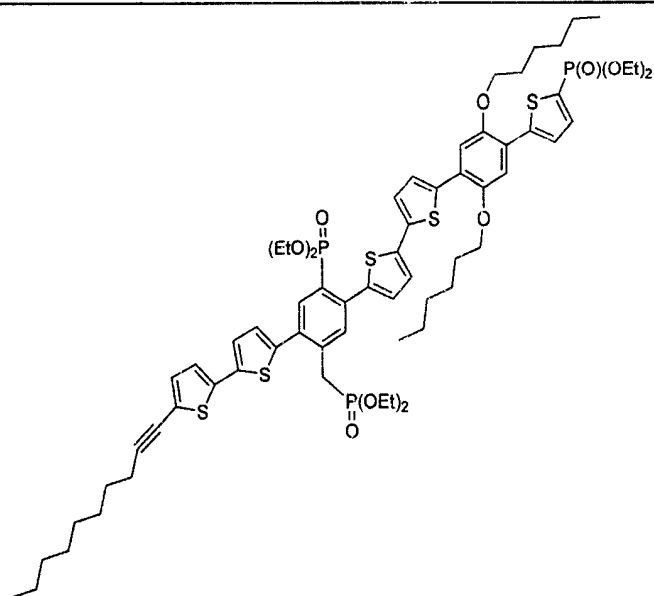
21b



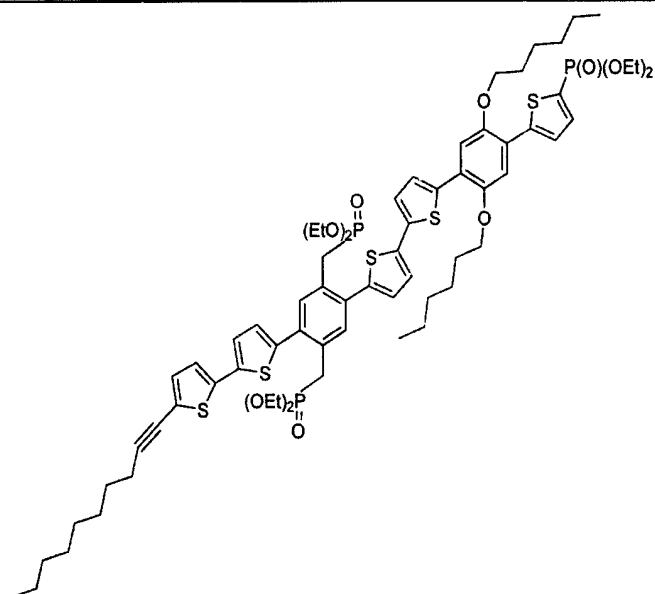




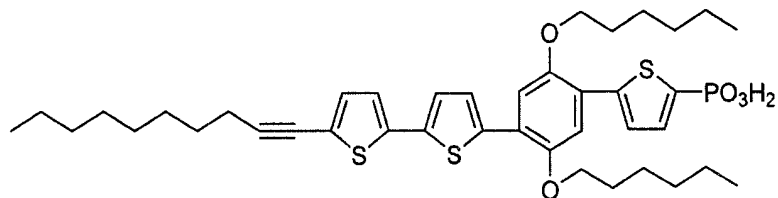
36

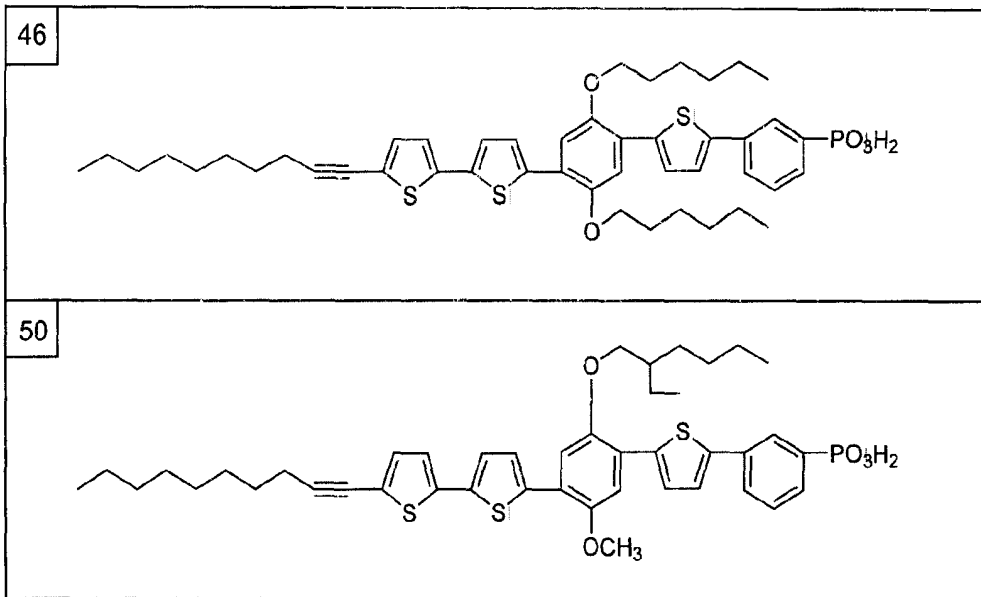


41a



43





### 聚合物的具体实施方式

如上所述，一或多导电组合物的组成成分可任选地包括可聚合成分。本发明亦提供用于奈米结构的低聚物及聚合物导电组合物。低聚物及聚合物导电组合物可用于作为奈米结构上的涂层包埋入基质中的奈米结构。任选地，利用本发明的第一导电组合物涂覆奈米结构，以及包埋在额外的（例如第二）聚合物导电组合物中。在一额外的具体实施中，不同形式的奈米结构（例如 p-型及 n-型奈米晶体）系经由本发明的导电组合物，耦合或交联于基质内。完成有效率的电荷传送系经由能隙调整，藉由设计空穴及电子的“楼梯”来进行，其中基质聚合物可具有最高填满分子轨域（HOMO）阶层，稍高于结合奈米结构导电组合物配位基的 HOMO（其本身具有高于奈米结构的 HOMO 阶层）。因为空穴传送的能量偏好路径系由低至高 HOMO 阶层，其设计将促使空穴自奈米结构传送至配位基至聚合物至电极。相反地，基质聚合物可具有 LUMO（最低空的分子轨域）阶层，其稍低于配位基 LUMO，以及配位基 LUMO 可低于晶体 LUMO 阶层。此将有利于电子自聚合物经由配位基及奈米结构传送至电极。我们已进行配位基及聚合物的能隙、HOMO 及 LUMO 阶层的模块计算，显示出藉由调整配位基及聚合物二者可达到符合这些要求。一种完成的方式为聚合物及低聚物使用类似的元件，所以每一电子信号（signature）是类似的但可稍微调整以提供分别供空穴及电子传送的适当电子。

### 可聚合的部分

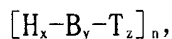
本发明的导电组合物的任何部分（头部基团、主体结构、尾部基团 和/或

侧链)可包括一或多可聚合的部分。例示的化学取代基,其可结合至组合物中,但不限制于乙烯基衍生物、丁二烯、三烯、四烯、二烯、乙炔、丁二炔、苯乙烯衍生物及其类似物。例示的侧链取代基和/或衍生物(以及用于耦合或交联的机构)可由例如上文中 Paleos 的文献提供。

- 5 对于交联反应而言,可聚合的部分可置于所选择的元件的末端,或其可为内部(例如在烷基链取代基中)。本发明已构思各种不同的聚合物作用反应图,包括但不限于聚加成反应(热、光-引发或辐射-引发);聚缩合作用、氧化耦合及其类似者。较佳的聚合作用反应图为邻近导电组合物中侧链取代基的乙烯基聚合物作用。

## 10 聚合物的组合物

在一较佳的具体实施例中,本发明的聚合物导电组合物一般具有结构:



- 其中 H 代表头部基团, B 代表主体结构以及 T 代表尾部基团。下标 x、y 及 z 代表在聚合物的“单体”次单位中存在的重复部分的数目(分别为头部基团、主体结构或尾部基团),而 n 值表示提供存在于聚合物中的单体单位数目;这些值为整数。于一具体实施例中, x、y、z 及 n 皆等于 1 系相当于前述的单体导电组合物。因此,对于本发明的聚合物组合物而言,这些整数的总和(x+y+z+n)为大于 4 的整数(亦即 5 或更大)。

- 20 侧链亦可存在、耦合至聚合物导电组合物中的一或多主体结构;这些任选的侧链并未独立于主体结构 B 而明示于化学式中,但可任选地存在。在一些本发明的聚合物具体实施例中,侧链部分系出现在主体结构的主要部分上(亦即至少 50%的主体结构);在另一具体实施例中,侧链的存在比例为至少 75%、90%、95%、99%或实际上为主体结构成员的全部。任选地,这些侧链部分可具有相同的化学官能性;或者,侧链的组合物可与随主体结构的不同而不同。
- 25 例如,在一具体实施例中,聚合物的主体结构交错地界于二不同侧链部分的连接之间。在另一具体实施例中,存在于组合物中的多数侧链为二、三、四或更多化学取代基的无规混合物。

- 当使用时(例如在奈米结构存在下),至少一聚合物导电组合物的头部基团部分系结合至奈米结构表面。任选地,头部基团的部分(例如至少 50%、约 30 75%、约 90%、约 95%、约 99%或实际上为头部基团的全部)为结合形式。如上述部分所述,聚合作用可在导电组合物结合至奈米结构之前或的后进行;再者,聚合物可在最初步骤中部分交联,以及在与奈米结构相互作用时进一步



施例为应用导电性聚合物。

使用于本发明的例示聚合物包括，但不限制于热塑性聚合物（例如聚烯烃、聚酯、聚硅氧烷、聚丙烯腈树脂、聚苯乙烯树脂、聚氯乙烯、聚二氯乙烯、聚乙烯乙酸酯或氟塑胶）；热固性聚合物（例如酚树脂、树脂、蜜胺树脂、环氧树脂、聚胺基甲酸酯树脂）；工程塑料（例如聚酰胺、聚丙烯酸酯树脂、聚酮、聚二醯亚胺、聚砜、聚碳酸酯、聚缩醛）；以及液晶聚合物，包括主链液晶聚合物（例如聚(羟基萘甲酸)）以及侧链液晶聚合物（例如聚[n-((4'(4''-氰苯基)苯氧基)烷基)乙烯醚]）。特定具体实施例包括导电性有机聚合物，参见 T. A. Skatherin (ed.) 1986《导电聚合物手册》(Marcel Dekker, New York)。

10 用于作为本发明的基质的导电性聚合物的例子，包括但不限于聚(3-己基噻吩)(P3HT)、聚[2-甲氧基, 5-(2'-乙基-己氧基)-对-亚苯基-乙烯撑](MEH-PPV)、聚(对-亚苯基乙烯撑)(PPV)及聚苯胺。

#### 纳米结构

如上文所述，用于本发明的结构包括，但不限制于奈米级及非-奈米级（例如整体结晶性）总成。奈米结构，例如奈米晶体、奈米线、奈米杆、奈米颗粒及其类似物，可藉由熟习所述项技术者已知的许多机制来制造。再者，其尺寸可藉由可适用于不同材料的许多方便方法中任何一者来控制。

15

例如，不同组合物的奈米晶体的合成系描述于例如 Peng 等人，(2000)“CdSe 奈米晶体的形状控制” *Nature* 404, 59-61; Puntès 等人 (2001) “胶态奈米晶体形状及尺寸控制：钴的例子” *Science* 291, 2115-2117; 颁给 Alivisatos 等人的 USPN 6, 306, 736 (2001 年 10 月 23 日)，发明名称为“形成成型的第 III-V 族半导体奈米晶体的方法，及利用此方法形成的产品”；颁给 Alivisatos 等人的 USPN 6, 225, 198 (2001 年 5 月 1 日)，发明名称为“形成成型的第 II-VI 族半导体奈米晶体的方法，及利用此方法形成的产品”；颁给 Alivisatos 等人的 USPN 5, 505, 928 (1996 年 4 月 9 日)，发明名称为“III-V 半导体奈米晶体的制备”；颁给 Alivisatos 等人的 USPN 5, 751, 018 (1998 年 5 月 12 日)，发明名称为“利用自组合单层将半导体奈米晶体共价键结至固态无机表面”；颁给 Gallagher 等人的 USPN 6, 048, 616 (2000 年 4 月 11 日)，发明名称为“包埋量子尺寸的掺杂半导体颗粒及其制造方法”；以及颁给 Weiss 等人的 USPN 5, 990, 479 (1999 年 11 月 23 日)，发明名称为“供生物应用的有机萤光半导体奈米晶体探针及制造与利用此探针的方法”。

20

25

30

具有不同纵横尺寸比的奈米线的生长，包括具有经控制的直径的奈米线，

系描述于例如 Gudiksen 等人 (2000)“半导体奈米线的直径选择性合成” J. Am. Chem. Soc. 122, 8801-8802; Cui 等人(2001)“单晶硅奈米线的直径控制性合成” Appl. Phys. Lett. 78, 2214-2216; Gudiksen 等人(2001)“单晶半导体奈米线的直径及长度的合成控制” J. Phys. Chem. B 105, 4062-4064; Morales 5 等人(1998)“结晶性半导体奈米线的雷射脱离法” Science 279, 208-211; Duan 等人(2000)“化合物半导体 奈米线的一般合成” Adv. Mater. 12, 298-302; Cui 等人(2000)“在硅奈米线中的掺杂及电子输送” J. Phys. Chem. B 104, 5213-5216; Peng 等人(2000)“CdSe 奈米晶体的形状控制”《自然》404, 59-61; Puntès 等人(2001)“胶态奈米晶体形状及尺寸的控制: 钴的例子”《科学》291, 10 2115-2117; USPN 6, 306, 736 (2001年10月23日), 发明名称为“形成成型的第 III-V 族半导体奈米晶体的方法, 及利用此方法形成的产品”; 颁给 Alivisatos 等人的 USPN 6, 225, 198 (2001年5月1日), 发明名称为“形成成型的第 II-VI 族半导体奈米晶体的方法, 及利用此方法形成的产品”; 颁给 Lieber 等人的 USPN 6, 036, 774 (2000年3月14日), 发明名称为“制造金 15 属氧化物奈米杆的方法”; 颁给 Lieber 等人的 USPN 5, 897, 945 (1999年4月27日), 发明名称为“金属氧化物奈米杆”; ; 颁给 Lieber 等人的 USPN 5, 997, 832 (1999年12月7日), 发明名称为“碳化物奈米杆的制备”; Urbau 等人(2002)的“钛酸钡及钛酸锶组成的单-结晶性钙钛矿奈米线的合成” J. Am. Chem. Soc., 124, 1186; 以及 Yun 等人 (2002)“藉由扫描式探针显微镜法 20 研究个别钛酸钡奈米线的铁电性质” Nanoletters 2, 447。

分支奈米线(例如奈米四角锥、三角锥、二角锥及分支四角锥)的方法系描述于 Jun 等人(2001): “利用单表面活性剂系统的多臂 CdS 奈米杆结构的控制合成” J. Am. Chem. Soc. 123, 5150-5151; 以及 Manna 等人(2000)“可溶及可加工的杆-、箭-、泪滴-及四角锥-状 CdSe 奈米晶体的合成” J. Am. Chem. 25 Soc. 122, 12700-12706。

奈米颗粒的合成系描述于颁给 Clark Jr. 等人的 USPN 5, 690, 807 (1997年11月25日), 发明名称为“制造半导体颗粒的方法”; 颁给 El-Shall 等人的 USPN 6, 136, 156 (2000年10月24日), 发明名称为“硅氧化物合金的奈米颗粒”; 颁给 Ying 等人的 USPN 6, 413, 489 (2002年7月2日), 发明名称为“藉 30 由逆相微胞调节技术合成奈米尺寸颗粒”; 以及 Liu 等人(2001)“自立铁电性锆酸钛酸铅奈米颗粒的溶胶-凝胶合成” J. Am. Chem. Soc. 123, 4344。奈米颗粒的合成亦描述于上述有关奈米晶体、奈米线, 及分支奈米线的生长的文献

中，其中所得的奈米结构的纵横尺寸比小于约 1.5。

芯-外壳奈米结构杂结构的合成，亦即奈米晶体及奈米线（例如奈米杆）芯-外壳杂结构的合成，系描述于例如 Peng 等人(1997)“具有光稳定性及电子可及性的高度萤光 CdSe / CdS 芯 / 外壳 奈米晶体的外延生长” J. Am. Chem. Soc. 119, 7019-7029; Dabbousi 等人(1997)“(CdSe)ZnS 芯-外壳 量子点：高度萤光奈米结晶性的尺寸系列的合成及特征化” J. Phys. Chem. B 101, 9463-9475; Manna 等人(2002)“在胶态奈米杆上的分级 CdS/ZnS 外壳的外延生长及光化学退火” J. Am. Chem. Soc. 124, 7136-7145; 以及 Cao 等人(2000)“具有 InAs 芯的半导体芯 / 外壳奈米晶体的生长及特性” J. Am. Chem. Soc. 122, 9692-9702。类似的方法可应用于其他芯-外壳奈米结构的生长。

包括奈米线杂结构的均相族的奈米线的生长，其中不同材料系沿着奈米线的长轴分布在不同的位置，系描述在例如 Gudiksen 等人(2002)“奈米层级光子学及电子学的奈米线超晶格结构的生长” Nature 415, 617-620; Bjork 等人(2002)“电子实行的一度空间障碍赛跑 (One-dimensional steeplechase)” Nano Letters 2, 86-90; Wu 等人(2002)“单结晶性 Si / SiGe 超晶格奈米线的逐嵌段生长” Nano Letters 2, 83-86; 以及 Empedocles 的美国专利申请案第 60/370,095 号 (2002 年 4 月 2 日)，发明名称为“编码讯息的奈米线杂结构”。类似的方法可应用于其他杂结构的生长。

在特定具体实施例中，奈米结构的集合体或族群在尺寸和/或形状上为单分散性。参见 Bawendi 等人的美国专利公开案第 20020071952 号，发明名称为“奈米晶体的制备”。

无机奈米线的直径可改变以例如控制萤光奈米线的发射波长。奈米线的直径较佳为界于约 2 nm 至约 100 nm，更佳为约 2 nm 至约 5 nm，或界于约 10 nm 至约 50 nm。奈米线的长度亦可改变。在特定具体实施例中，无机奈米线的纵横尺寸比界于约 10 至约 10,000（例如界于约 20 至约 10,000，界于约 50 至约 10,000，或界于约 100 至约 10,000）。

奈米线可实际上可由任何习知材料制备（例如半导体材料、铁电材料、金属等）且实质上可包含单一材料或可为杂结构。

应用于本发明的含有奈米结构基质的奈米结构实际上可由任何习知材料制备，例如奈米晶体可包含无机材料，例如半导体材料，例如包含选自于周期表第 2 族或第 16 族选出的第一元素以及自第 16 族选出的第二元素的材料（例如 ZnS、ZnO、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、MgS 及类似

材料)；包含选自于第 13 族的第一元素及选自于第 15 族的第二元素的材料(例如 GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb 及类似材料)；包含第 14 族元素的材料(Ge、Si 及类似材料)；例如 PbS、PbSe、PbTe、AlS、AlP 及 AlSb 的材料；或其合金或混合物。再者，有关使用于本发明的奈米结晶性结构的详细内容可参见例如 2002 年 10 月 25 日申请的 USSN 60/421,353；以及 Scher 等人 2003 年 3 月 4 日共同申请的 USSN 60/452038，发明名称为“奈米复合材料为主的光电伏打装置”。

在一较佳的具体实施例中，本发明的装置应用包含 CdSe、CdTe 和/或 InP 作为奈米晶体材料的奈米晶体。

#### 10 导电组合物的合成方法

本发明亦提供合成促进电荷转移的有机物种类的方法，例如供使用于含有奈米结构光电伏打装置。本发明提供合成步骤的模块化方法，以致于各种不同的头部基团、尾部基团及侧链可独立地耦合至经选择的主体结构。

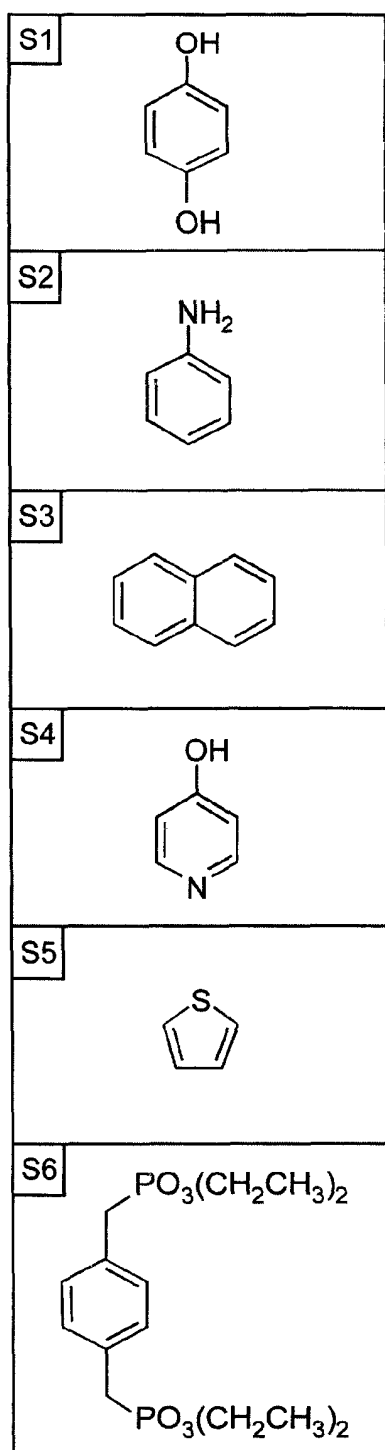
本发明的方法包括下述步骤：(a)提供共轭有机前体，其中所述共轭有机前体包含至少三可供连接取代基模块的位置；(b)提供第一取代基模块(例如头部基团或其他奈米结构结合部分)，其中所述第一取代基模块包含一奈米结构结合部分，例如磷酸衍生物、羧酸衍生物、胺衍生物、膦衍生物、硫醇衍生物、噻吩衍生物或其组合；以及(c)提供第二取代基模块(例如尾部基团)，其中第二取代基模块包含炔类衍生物，所述炔类衍生物包含 3-22 个碳原子。任选地，此方法还包含提供第三取代基模块(例如侧链)，其中任选的第三取代基模块包含烷基衍生物，烷基衍生物包含 1-22 个碳原子。接着将取代基模块耦合至共轭有机前体(例如主体结构)：将第一取代基模块耦合在第一位置，将第二取代基模块耦合至第二位置，以及将任选的第三取代基模块耦合至第三位置，由此合成有机组合物。(第一、第二及第三位置界定共轭有机部分上可供连接的位址，以及不代表合成期间的连接次序上或有关共轭有机物种类的 IUPAC 编号协定)。一般而言，任选的第三取代基，系在第一(头部)及第二(尾部)取代基之前，耦合至主体结构。较佳地，模块至主体的耦合不破坏主体结构的电子共轭；再者，第一、第二或第三取代基模块的至少一取代基系可结合至奈米结构表面(或已结合至奈米结构表面)。

#### 30 具有连接的侧链部分的芯主体结构的合成

主体结构提供本发明的共轭有机物种类的芯。一般而言，主体结构为一共轭有机物种类，其可官能化(例如藉由卤化)或可与其他官能化部分(头部基







以适当成分合成方法（模块）设计及制备本发明的导电组合物的优点在于对合成反应图的每一元件的反应性调整或“调频”的能力。例如，芳基-芳基耦合的速率可藉由对每一个别元件选择适当的供电子基或吸电子基来增加或减低。吸电子基倾向加速在钯催化的耦合反应中的氧化加成步骤（参见 Kuehl 等人（1997）Organometallics 16: 1897）。因此，藉由包括一拉电子取代基

在一元件上，使耦合速率增加。虽然本发明不限制于一特定机制，耦合的增进可藉由吸电子基弱化芳基卤化物或芳基-锡烷键结，因而使钯催化更容易插入这些部分之间来达成。例如，将炔基尾部基团部分连接至一噻吩前体，接着连接三甲基锡烷，以及接着耦合此元件至主体，与逐步组合相较，造成较快的耦合速率以及较高的整体生产量。若炔基部分系在噻吩及主体元年耦合的后，以分歧的逐步方式添加，可观察到耦合速率变慢。

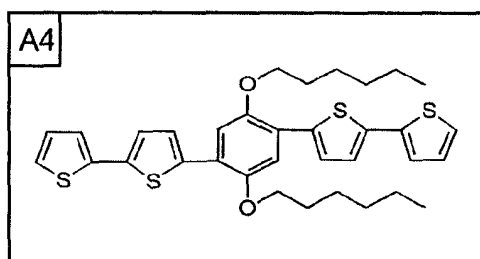
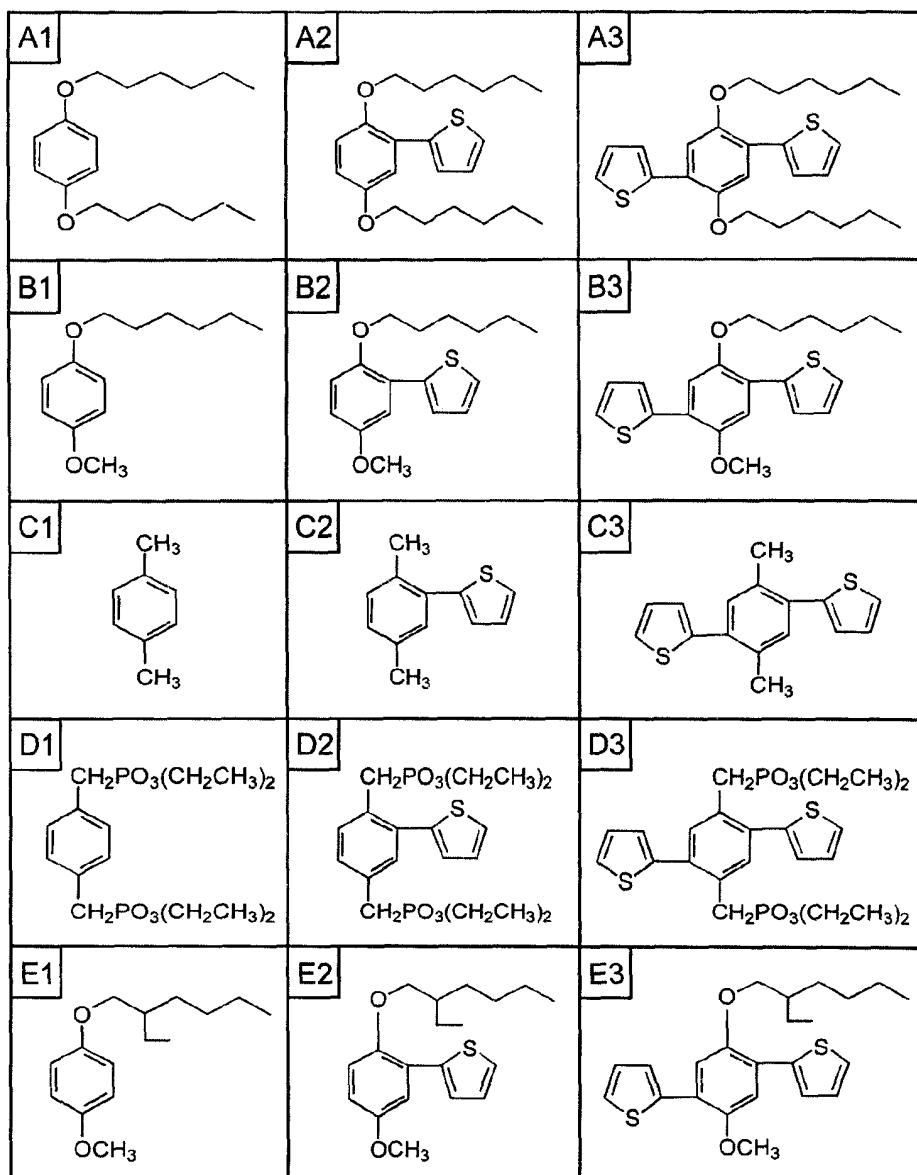
本发明的导电组合物通常包括耦合至主体结构的一或二侧链，或“臂”（亦即本发明通常包括一或二侧链，或“臂”（亦即第三及第四取代基模块））。在方法的一较佳具体实施例中，任选的第三及第四取代基模块系在耦合第一（头部）和/或第二（尾部）取代基模块之前，耦合至共轭有机前体。例如，共轭有机前体可在具有羟基或胺部分的第三位置烷基化，以形成 O-连接或 N-连接的经侧链取代的中间体组合物。

例如，利用卤化物官能的侧链部分（例如 I 或 Br）可用于烷基化经选择的共轭有机物种类及提供经侧链取代的主体结构，其系利用习知技术已知的方法进行。例如，对于描述于本案说明书的含羟基的共轭有机前体而言，提供第三取代基模块，其包含约 1.1 摩尔当量的经选择的侧链取代基的卤化衍生物；以及耦合第三取代基模块与共轭有机前体包含下述步骤：(a) 在例如碳酸钾 ( $K_2CO_3$ ) 及二甲基甲酰胺 (DMF) 存在下，组合卤化侧链衍生物与共轭有机前体，以形成反应混合物；以及 (b) 加热反应混合物至约  $70^\circ C$ ，由此耦合第三取代基至共轭有机部分。同样的反应可供设计耦合功能化侧链部分至含胺的主体结构前体。或者，若可得的话，用于作为受质以产生本发明的组合物的侧链-耦合主体结构，可购自不同的供应商（例如 SIGMA-Aldrich）。

在主体结构具有二（或更多）的相同侧链部分时，第三及第四取代基的耦合反应一般系同时进行（例如在单一反应混合物中）。

使用于本发明的方法及组合物的一较佳主体结构为氢醌（1,4-二羟基苯）。表 3 提供使用于本案说明书所述的合成步骤的例示受质，以具有耦合在苝氢醌结构的羟基位置的二侧链取代部分的氢醌主体结构为主。

表 3：具有连接侧链的例示主体结构



- 5 如表中数据所示，位在氢醌主体结构的位置 1 及 4 的二侧链元件可以，但非必要地为相同的化学部分。

#### 头部基团部分的合成

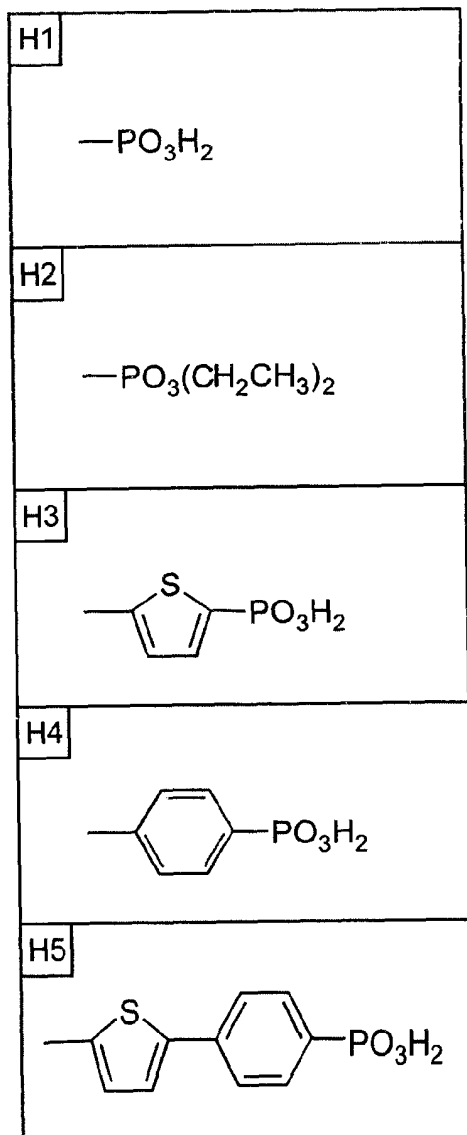
第一取代基模块包含官能化结合奈米结构的头部基团。例如，对于第一取

代基模块包含二乙基亚磷酸盐的具体实施例而言，耦合第一取代基模块至主体结构可经由钯催化的亚磷酸盐-芳基耦合反应来进行。

5 在另一具体实施例中，制备具有结合奈米结构部分（例如亚磷酸盐）及共轭物种类（例如苯环或噻吩）的较大头部模块（前体），以供连接结合奈米结构部分至主体结构。头部模块的合成可藉由例如提供芳基卤化物芯结构及进行二锂-卤素交换反应来达成。芳基卤化物芯结构系卤化在第一卤化物位置并与三甲基氯硅烷(TMSCl)反应以产生 TMS-芳基中间体芯结构；TMS-中间体芯结构接着锂化在第二卤化物位置并与氯化三甲基锡( $\text{Me}_3\text{SnCl}$ )反应以产生甲锡烷基化第二中间体。任选地，锂化反应可以逆顺序进行。这些反应的产物接着与例  
10 如卤化噻吩组合以作为共轭物种类，以形成第一取代基模块，其在此具体实施例中包含 TMS-芳基-噻吩衍生物。结合奈米结构部分（例如亚磷酸盐基）可接着经由钯催化机制（在头部模块连接至主体结构之前或后），耦合至结合头部基团模块的芳基部分。

可使用于本发明的例示的结合奈米结构部分包括，但不限制于表 4 中所列  
15 出者。

表 4；具有用于作为头部基团的结合奈米结构部分的例示合成受质



### 尾部部分的合成

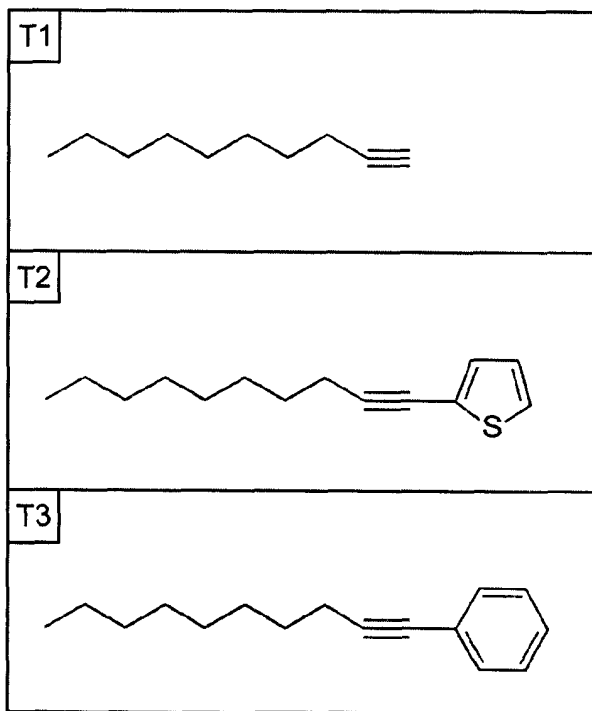
- 导电组合物亦包括尾部基团，一般定位在远离结合奈米结构头部基团处。
- 5 任选地，尾部基团亦可包括一或多结合奈米结构部分；在这些具体实施例中，导电组合物可用于作为邻近奈米结构或奈米结构之间的连接基。任选地，对于本案说明书中具有自组特性的具体实施例而言，本发明的导电组合物亦可应用于作为对准配位基，例如用于对准和/或排列结合的奈米结构（共同申请的参见例如 USSN[代理人档案编号：40-003300US]及 PCT 申请案[代理人档案编号：10 40-003300PC]）。

第二取代基模块（例如含炔类尾部部分）的耦合可藉由使用钯催化剂，进行芳基耦合反应来完成。例示的反应流程包括，但不限制于 Sonogashira 耦合（Sonogashira 等人，1975 *Tetrahedron Lett.* 50: 4467-4470）；Suzuki 耦

合 (Miyaura 1979 Tetrahedron Lett. 3437); Hartwig-Buchwald 耦合 (用于 N-连接取代基); Heck 反应 (Patel 等人, 1977 J. Org. Chem. 42:3903) 等。或者, 铜媒介反应, 例如 Ullmann 耦合及 Stephens-Castro 耦合可用于耦合第二取代基模块至主体结构。任选地, 催化剂 (用于本案说明书所述的此处  
5 反应或其他反应) 可提供在固态撑体上或耦合至水溶性聚合物, 以改良物质的回收 (参见例如 Bergbreiter “结合水溶性聚合物的催化剂”; Bergbreiter 及 Martin (Eds.) (1989) 官能性聚合物 (Plenum Press, New York, pp. 143-158); Tafesh 及 Beller (1995) “使用水溶性催化剂的芳族硝基化合物的第一选择性反应” Tetrahedron Lett. 36:9305。

10 用于作为本发明的尾部基团部分的化学取代基包括, 但不限制于显示于表 5 的结构。

表 5: 使用于作为尾部基团的例示炔类前体



15

### 导电组合物的模块合成

藉由个别地制备此主体结构 (有或无可任意选择的伴随侧链), 头部基团及尾部基团部分, 可容易地且快速地制备各种不同导电组合物。本发明的组合物的化学合成的模块方式, 适合于各种不同的头部基团、尾部基团, 及可任意选择的侧链  
20 元素的多数组合, 部分组合系描述于第 1 图及第 2 图中。

任选地，合成方法还包括下述步骤：将头部基团耦合至一结构的外表面，例如奈米晶体（或其他奈米结构），由此提供结合奈米晶体的组合物。或者，可将头部基团耦合至一非奈米级的表面以及应用于与非奈米级半导体组合物组合使用的导电组合物。半导体及奈米级半导体组合物为习知技术领域已知者。具有可应用于耦合步骤的外表面的奈米结构可由任何前文中描述的例示性半导体材料来制备。在一较佳具体例中，奈米晶体可为 II/VI 族或 III/V 族结构，而将头部基团耦合至奈米晶体的外表面包含例如使头部基团中自由电子与此奈米晶体的邻近金属部分缔合。所应用的头部基团模块可基于待接触的结构或奈米结构的组合物来作选择，以致于在未过多实验下可制备导电组合物，例如用于任何奈米结构 / 奈米晶体组合物者。

再者，本发明的方法亦可任意选择地包括下述步骤：于将组合物耦合至奈米结构后，聚合此有机组合物，由此形成一经聚合的有机组合物。

本发明的含有奈米结构装置特别适用于光伏打装置。例如，参见 Huynh 等人，（2002），Science 295:2425-2427；Huynh 等人，（1999），Adv. Mater. 11:923-927；Greenham 等人，（1996），Phys. Rev. B-Condens Matter 54: 17628-17637；以及 Greenham 等人，（1997），Synthetic Metals 84: 545-546；以及描述于 2002 年 9 月 5 日提出申请的美国临时专利申请案 USSN 60/408,722、2002 年 10 月 25 日提出申请的美国临时专利申请案 60/421,353，以及 2002 年 3 月 4 日提出申请的 USSN 60/452,038 中的例示性含有奈米晶体的光伏打装置。本发明的导电组合物亦可应用于聚合物 / 奈米复合物光伏打装置，所述光伏打装置系描述于美国专利第 6,239,355 号及美国专利第 6,512,172 号中，以及可应用于染料敏化晶体光伏打装置，例如描述于美国专利第 5,728,487 号，以及美国专利第 6,245,988 号中。

可发光的水溶性半导体奈米晶体的合成系描述于例如颁给 Bawendi 等人的美国专利第 6,251,303 中，发明名称为“水溶性萤光奈米晶体”（2001 年 6 月 6 日），以及颁给 Bawendi 等人的美国专利第 6,319,426 号，发明名称为“水溶性萤光半导体”（2001 年 11 月 20 日）。

#### 改良奈米结构及基质之间的相互作用的方法

在另外一方面，本发明亦提供改良一奈米结构及一外部基质之间的相互作用的方法。此方法包括下述步骤：(a) 利用本发明的导电性聚合物处理一奈米结构；以及 (b) 形成一含有奈米结构的基质，所述基质包含经处理的奈米结构及一基质组合物。可任意选择地，处理此奈米结构的步骤亦可包括使导电组合物聚合以形成一



经聚合的导电组合物。在这些方法的一些具体实施例中，在本案说明书中描述的聚合导电组合物可应用于作为这些方法中的基质。

#### 本发明的方法、装置及组合物的用途

在未偏离本发明的精神及范畴的下，可对上述的方法及材料进行改良，以及  
5 本发明可实施在许多不同的用途上，包括：

将本案说明书中描述的方法，使用于制备供用于改良涉及一奈米结构的相互作用，例如界于一奈米晶体及一基质之间的相互作用。

将本案说明书中描述的方法，使用于缔结本发明的导电组合物与一或多种奈米结构。

10 将本案说明书中描述的方法或导电组合物，使用于制造含有奈米结构的装置。

使用本案说明书中描述的导电组合物、奈米结构：导电组合物、奈米结构：基质组合物中任一者，或上文中所描述的方法的套组或系统。套组将可任意选择地包含进行这些方法的指引、包装材料、一或多种容器，所述容器中含有导电组合物或用于制备此组合物的材料和/或其类似物。

15 在另一方面，本发明提供具体实施上文中描述的方法及装置的套组。本发明的套组可任意选择地包含一或多种下述物质：(1)用于本发明的导电组合物的模块合成的各种不同的结构部分（主体结构、头部基团、尾部基团、侧链）；(2)奈米晶体或其他奈米结构的一或多种制剂；(3)用于制备奈米晶体：基质组合物的成分和/或指引；(4)实施本案说明书所述的方法的指引；和/或(5)包装材料。

20 在另一方面中，本发明提供将本案说明书所述的任何成分或套组，用于实施本案说明书所述的任何方法的用途，和/或将任何装置或套组，用于实施任何本案说明书所述的任何方法的用途。

#### 实施例

25 下述实施例系供例示说明的用，并非用以限制本发明。应了解的是，在本案说明书中所描述的实施例及具体实施例仅供例示说明的用，且对熟习所述项技术者而言，可基于本案说明书的内容的建议，进行各种不同的改良或变化，且这些改良及变化系包括在本申请案的精神及范围以及后附的申请专利范围内。

30 本发明的导电组合物的合成的方法系描述于本案说明书及后附图式中。有关合成技术的其他资讯可见于例如 Fessendon 及 Fessendon, (1982), Organic Chemistry, 第 2 版, Willard Grant Press, 波士顿, 麻省诸塞州; Carey & Sundberg, (1990), Advanced Organic Chemistry, 第 3 版, 部分 A 及部分 B, Plenum Press,

纽约州；以及 March, (1985), Advanced Organic Chemistry, 第3版, John Wiley and Sons, 纽约州。可任意选择地, 在本案说明书中所描述的标准化学反应已经过改良以增进反应效率、产率和/或方便性。

#### 实施例 1: 典型导电组合物 4-癸炔基-苯-1-磷酸的合成

- 5 所设计的合成方案系用于测试合成本发明的导电组合物的模块方法(第3图)。典型导电组合物 **5b** 系利用 1-碘-4-溴苯作为主体结构之前体, 以 1-癸炔作为尾部基团部分, 以及亚磷酸二乙酯作为头部基团部分来制备。在氩气下的手套箱中, 于氩气下配备有蛋形搅拌子的 500 mL 舒伦克(schlenk)烧瓶中, 添加二氯钼(1.0 mmol, 0.177g)、碘化铜(I) (2.36 mmol, 0.450 g), 以及三苯基膦(2.0 mmol, 0.525g)。
- 10 在真空系统 (schlenk line) 上, 添加 1-碘-4-溴苯 (50 mmol, 14.15 g, 化合物 1), 并塞住容器, 以及将烧瓶放置在真空下并利用氩气 (3X) 回填。在正氩气气压下, 于烧瓶中设置一隔膜, 并在正氩气气压下, 将烧瓶装上隔片, 在搅拌下, 经由套管添加经脱气的二异丙胺 (100mL)。接下来, 在氩气下, 经由注射筒添加经脱气的 1-癸炔 (50 mmol, 6.91 g, 化合物 2)。最后, 在氩气下, 经由套管转移,
- 15 添加无水、经脱气的四氢呋喃, 利用玻璃塞子密封容器并容许在大气条件下搅拌 16 小时, 接着加热至 55°C 达 1 小时。于冷却至室温后, 藉由旋转蒸发作用去除溶剂, 将残余物溶解于乙醚 (200 mL) 中, 并利用氯化铵 (饱和水溶液, 3 x 100 mL) 冲洗。分离有机层并在硫酸镁上方干燥, 过滤及藉由旋转蒸发作用去除溶剂。所得的油系溶解于己烷中并利用硅胶堵塞。去除溶剂得到 4-癸炔基-溴苯 **3** 的黄色油状物 (14.34g, 产率 98%)。

- 将此物质在未进一步纯化下使用于磷酸酯部分的连接。于含有上述化合物 **3** (23.87 mmol, 7.0g) 的具有铁氟龙(Teflon)阀及搅拌子的 100 mL 舒伦克(schlenk)管中, 添加四[三苯基膦]钼(0) (1.19 mmol, 1.38g)。在真空系统 (schlenk line) 上, 接着在氩气下, 经由注射筒, 依序添加经脱气的三乙胺 (11 mL) 及经脱气的
- 25 甲苯。接下来, 在氩气下, 经由注射筒添加经脱气的亚磷酸二乙酯 **4** (26.26 mmol, 3.63 g)。密封反应容器, 搅拌混合物并加热至 100°C 达 2 小时。藉由旋转蒸发作用去除溶剂, 以及将残余物溶于乙酸乙酯 (200 mL) 中, 并利用饱和氯化铵水溶液 (3 x 75 mL) 冲洗, 在硫酸镁上方干燥, 过滤及藉由旋转蒸发作用去除溶剂。藉由硅胶层析法 (1: 1 乙酸乙酯: 己烷), 得到 4-癸炔基苯-1-磷酸二乙酯 **5a**, 为
- 30 无色油状物 (7.19 g, 产率 90%)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.70 (m, 2 H), 7.45 (m, 2 H), 4.10 (m, 4 H), 2.42 (t, 2 H), 1.61 (m, 2 H), 1.45 (m, 2H), 1.32 (t, 8H), 1.27 (m, 6 H), 0.89 (t, 3 H)。由无耦合尾部的磷酸酯化的苜基环 (反应副产物)

得到的 MS 信号如图 9 所示。

将所述酯水解成磷酸系藉由下述步骤来完成。于含有化合物 **5a** (10 mmol, 3.5 g) 及无水二氯甲烷 (65 mL) 的 250 mL 舒伦克 (schlenk) 烧瓶中, 在氩气下, 利用搅拌, 经由注射筒添加溴化三甲基硅烷 (40 mmol, 6.1g)。于在室温下搅拌 4.5 小时后, 在真空系统 (schlenk line) 上在真空下去除溶剂。接下来添加丙酮 (32 mL) 及水 (0.775 mL), 并在室温下搅拌混合物达 45 分钟。藉由旋转蒸作用去除丙酮/水, 然后添加二氯甲烷, 以及旋转蒸发所有溶剂, 得到磷酸衍生物 **5b** (2.9 g, 产率 100%)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 图 18) δ 7.75 (m, 2 H), 7.45 (m, 2 H), 2.44 (t, 2 H), 1.63 (m, 2 H), 1.45 (m, 2H), 1.32 (t, 8H), 0.93 (t, 3 H)。{<sup>1</sup>H} <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 图 19) δ 24.0。

### 实施例 2: 导电组合物 **16** 的合成

本发明的方法的一优点为感兴趣的各种不同导电组合物的合成的模块方式。利用此方式容许制备及使用共同的合成中间体及芯结构。用于制备本发明的导电组合物的一例示合成反应图系描述于第 4 图并于本案说明书中进一步描述。在此模块方式中, 组合物 (主体结构、头部基团、尾部基团) 的各种不同的结构部分, 系合成成为个别独立的结构, 其接着耦合在一起以形成导电性结构。

### 头部基团前体的制备

本发明的部分具体实施例的一共同中间体为活化的头部基团前体化合物 **9**, 其可基于例如描述于第 4 图中的已知的合成方案来制备。

### 侧臂部分与主体结构的耦合

在本发明的许多具体实施例中, 侧臂部分系在耦合头部及尾部结构部分之前, 耦合至主体结构部分。用于导电组合物的一较佳侧壁结构部分为 O-键结的己基部分。因此, 可用于含有 2,5-二己氧的导电组合物的另一中间体系为 1,4-二碘-2,5-二己氧基苯 (化合物 **13**)。此由芳族主体结构 (苯) 及二 O-键结的侧臂链组成的芯结构可由氢醌 (化合物 **10**), 藉由第 4 图提供的标准程序来制备。

### 噻吩结构部分至主体结构的添加

在一较佳具体实施例中, 主体结构包含一或多耦合至芳族环芯结构的噻吩部分。此可藉由提供含有噻吩的芯结构, 或藉由提供含有噻吩的头部基团或尾部基团部分来合成地达成。例示性的含有噻吩的芯结构 (包括经耦合的侧臂) 为 1,4-二噻吩-2,5-二己氧基苯 (化合物 **15a**)。此化合物, 其为碘化中间体化合物 **15b** 之前体, 系藉由下述步骤制备。于配备有搅拌子及特氟龙 (Teflon) 阀的 100 mL 舒伦克 (schlenk) 管中, 于手套箱中添加二氯钼 (1.0 mmol, 0.177g)、三苯基砷

(2.0 mmol, 0.610 g), 以及 LiCl (20 mmol, 0.859 g)。在真空系统 (schlenk line) 上添加 1,4-二碘-2,5-二己氧基苯 **13** (10 mmol, 5.30 g), 并将容器放置在真空下并利用氩气 (3 x) 回填。接着, 在正氩气压力下, 利用套管转移经脱气的二甲基甲酰胺 (DMF)。密封容器并加热至 100°C 至最多 6 天。冷却反应混合物并  
5 并利用乙酸乙酯 (200 mL) 稀释, 并利用饱和的碳酸氢钠水溶液 (125 mL)、去离子水 (50 mL) 及盐水 (150 mL) 冲洗。将有机层放置在真空下, 去除溶剂并截留在 250 mL 舒伦克 (schlenk) 烧瓶中。藉由闪蒸层析法纯化 (乙酸乙酯: 己烷, 0、1、2, 及 5% 梯度), 以及藉由旋转蒸发作用去除溶剂, 得到 1,4-二噻吩-2,5-二己氧基苯的黄色晶体 (2.2 g, 产率 49%, 化合物 **15a**)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 图 16)  
10 δ 7.53 (d, 2 H), 7.34 (d, 2 H), 7.25 (s, 2H), 7.09 (dd, 2 H), 4.09 (t, 4H), 1.91 (m, 4 H), 1.55 (m, 4H), 1.36 (m, 8H), 0.93 (t, 6 H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) δ 149.2, 139.3, 126.8, 125.8, 125.2, 123.0, 112.9, 69.9, 31.9, 29.7, 26.2, 22.9, 14.4。

接着如下述, 藉由碘化噻吩结构部分中的一者, 将中间体 **15a** 转化成化合物  
15 **15b**。于配备有搅拌子及特氟龙 (Teflon) 阀的 100 mL 舒伦克 (schlenk) 烧瓶中, 添加 1,4-二噻吩-2,5-二己氧基苯 **15a** (2.49 mmol, 1.10 g), 并利用塞子封闭烧瓶, 放置在真空下, 以及利用氩气 (3 x) 回填。接下来, 在正氩气压力下, 套管转移无水氯仿 (30 mL), 并搅拌混合物。在氩气下, 于搅拌的溶液中, 一部分一部分地添加 *N*-碘琥珀酰亚胺 (2.49 mmol, 0.560 g), 利用铁氟龙 (Teflon) 套  
20 筒式塞子密封容器, 并在室温下搅拌反应物 4.5 小时, 接着加热至 40°C, 并再搅拌 22 小时。于冷却后, 将粗反应产物经由硅胶 (5% 乙酸乙酯: 95% 己烷) 堵塞, 接着利用 10% 硫代硫酸钠水溶液 (3 x 50 mL)、盐水 (50 mL) 冲洗, 以及在硫酸镁上干燥有机层, 以及藉由旋转蒸发去除溶剂, 得到粗质化合物 **15b**, 为黄色油状固体 (1.40 g, 产率 99%)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 图 13) δ 7.53 (m, 1 H), 7.43 (d,  
25 1H), 7.35 (m, 1 H), 7.26-7.20 (m, 3H), 7.13 (d, 1H) 7.09 (dd, 1 H), 7.02 (s, 1H), 4.09 (t, 4H), 2.45 (t, 2H), 1.93 (m, 4 H), 1.70-1.25 (m, 24H), 0.94 (m, 9 H); 基质辅助雷射脱附游离 / 飞行时间质谱分析 (MALDI-TOF MS) (M+H) 569 *m/z*。

#### 尾部基团及头部基团的耦合

30 将尾部基团及头部基团部分添加至碘化的中间体 **15b**, 导致产生导电组合物 **16**。尾部部分系以类似于前述用于化合物 **5a** 的方式, 耦合至如第 4 图所示的主体结构的碘化噻吩结构部分。头部基团的耦合, 系在合成所欲的导电组合物 **16** 的最

后步骤中进行。

### 实施例 3: 具有不对称侧壁结构部分的组合物的合成

导电组合物的二侧壁部分在结构上不需要为相同或对称。在本发明的组合物的另一具体实施例中，二不同的侧壁部分系应用于导电组合物 **21** 的模块合成。如第 5 图所示，4-甲氧酚（化合物 **17**）系在未保护的羟基位置，利用 1.1 当量的 1-碘己烷（化合物 **11**），在碳酸钠及 DMF 存在下，在 70°C 下烷基化，以形成中间体化合物 **18**（图 15），其系经碘化（化合物 **19**，图 17）、以噻吩部分衍生，并以类似于实施例 2 的方式，耦合至 1-癸炔尾部部分（T1）及噻吩-磷酸酯头部基团（H3）。

### 实施例 4: 尾部基团部分 1-甲锡烷基-5-癸炔基-噻吩的合成

应用于本发明的部分具体实施例的合成的另一共同中间体为含有噻吩的尾部基团部分，1-甲锡烷基-5-癸炔基-噻吩（化合物 **22**），其中噻吩部分及尾部基团系在耦合至主体结构之前结合（与图 4-5 所示的合成反应形成对照，其中噻吩部分系在耦合至尾部基团部分之前，结合至主体结构）。此噻吩-尾部基团中间体可依下述方式制备（第 6 图）。于配备有可脱离的铁氟龙（Teflon）阀及蛋形搅拌子的 100 mL 舒伦克（schlenk）管中，在手套箱中添加二氯化钼（0.413 mmol, 0.073 g）、三苯基膦（0.826 mmol, 0.217g），以及碘化铜(I)（0.413 mmol, 0.079 g）。在真空系统（schlenk line）上，在氩气下，经由注射筒，依序地添加经脱气的 2-溴噻吩 **8**（20.66 mmol, 3.37 g）、二异丙胺（30 mL）、1-癸炔 **2**（20.66 mmol, 2.86 g）以及甲苯（50 mL）。利用阀密封反应容器，将反应混合物加热至 100°C，并搅拌隔夜。将反应混合物冷却至室温，并藉由旋转蒸发作用去除溶剂。将残余物溶解于乙醚（250 mL）中，利用饱和氯化铵水溶液（3 x 125 mL）冲洗，在硫酸钠上干燥、过滤，以及藉由旋转蒸发作用去除溶剂，得到黄色油状物。利用己烷透过硅胶堵塞来进行纯化，得到 2-癸炔基噻吩（化合物 **22a**），为淡黄色油状物（4.32 g, 产率 95%）。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.18 (d, 1 H), 7.12 (d, 2 H), 6.94 (dd, 1H), 2.44 (t, 2 H), 1.70-1.30 (m, 12 H), 0.92 (t, 3 H); GC/MS (M<sup>+</sup> 220 m/z)。此化合物在未进一步纯化下使用。

在手套箱中，于配备有蛋形搅拌子的 1 L 舒伦克（schlenk）烧瓶中，藉由吸量管添加 2-癸炔基噻吩 **22a**（57.44 mmol, 12.658 g）。在真空系统（schlenk line）上，经由隔膜，将四氢呋喃（300 mL）套管转移至反应容器中。将反应混合物冷却至 -78°C，并经由注射管逐滴添加正丁基锂（35.9 mL, 1.6 M 的己烷溶液），以及搅拌反应混合物 45 分钟。于反应容器中配备另一漏斗，并经由隔膜，在正氩气压下，将氯化三甲基锡（57.4 mL, 1.0 M 的四氢呋喃溶液）套管转移至漏斗中。

将氯化三甲基锡溶液，在 15 分钟内，在  $-78^{\circ}\text{C}$  下，逐滴添加至搅拌的锂盐溶液中。容许反应混合物随着搅拌隔夜加热至室温。在真空系统 (schlenk line) 上，在真空下去除溶剂，并捕留溶剂于 1L 舒伦克 (schlenk) 烧瓶中。所得残余物系溶解在乙醚 (500 mL) 中，利用盐水 (3 x 200 mL) 冲洗，在硫酸镁上干燥，过滤，并藉由旋转蒸发去除溶剂，获得 1-甲锡烷基-5-癸炔基-噻吩 **22b**，为淡棕色油状物 (20.6 g, 产率 94%)。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.20 (d, 1 H), 7.00 (d, 2 H), 2.43 (t, 2 H), 1.60 (m, 2 H), 1.44 (m, 2H), 1.30 (m, 8H), 0.899 (t, 3 H), 0.37 (s, 9H); GC/MS ( $\text{M}^+$ ) 384  $m/z$ , ( $\text{M}^+-\text{CH}_3$ ) 369  $m/z$ 。

#### 实施例 5: 共轭组合物 **25** 的合成

10 本发明的共轭组合物的另一例子为表 1 及第 6 图中所示的化合物 **25**。此化合物系藉由使用噻吩-衍生的尾部基团部分 **22b** 以及主体结构 **15b**，依下述方式制备。

于手套箱中，于配备有搅拌子的 50 mL 舒伦克 (schlenk) 管中，添加二氯化钪 (0.12 mmol, 0.021g)、三苯膦 (0.24 mmol, 0.073 g)、LiCl (2.4 mmol, 0.103 g)，以及 1-甲锡烷基-5-癸炔基-噻吩 **22b**。在真空系统 (schlenk line) 上，将化合物 **15b** 溶解于经脱气的二甲基甲酰胺中，并在正氩气压力下，套管转移至舒伦克 (schlenk) 管中。将反应混合物放置在真空下，利用氩气回填，密封容器，并加温至  $100^{\circ}\text{C}$  多达 4 天。将反应混合物利用乙酸乙酯 (250 mL) 稀释，并利用去离子水 (100 mL) 冲洗，分离有机层并在真空下去除溶剂。藉由氧化硅闪蒸层析法纯化 (4% 乙酸乙酯: 96% 己烷)，得到化合物 **23** 的前体 (前体结构未显示)，为黄色油状固体 (0.360 g, 产率 23%)。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.54 (m, 1 H), 7.35 (d, 1 H), 7.25-7.16 (m, 4H), 7.09 (dd, 1 H), 4.09 (m, 4H), 1.93 (m, 4 H), 1.56 (m, 4H), 1.39 (m, 8H), 0.94 (m, 9H); 基质辅助雷射脱附游离 / 飞行时间质谱分析 (MALDI-TOF MS) ( $\text{M}+\text{H}$ ) 661  $m/z$ 。

于配备有铁氟龙阀、搅拌子、化合物 **23** 之前体及氯仿 (6.2 mL) 氯的 50 mL 舒伦克 (schlenk) 烧瓶中，在氩气下添加一部分的 *N*-碘琥珀醯亚胺 (0.515 mmol, 0.116 g)。密封反应容器，并将混合物加热至  $40^{\circ}\text{C}$  达 22 小时。将反应混合物利用乙酸乙酯 (100 mL) 稀释，利用 10% 硫代硫酸钠水溶液 (3 x 25 mL)、盐水 (2 x 25 mL) 冲洗，在硫酸镁上干燥、过滤及利用乙酸乙酯透过硅胶堵塞。藉由旋转蒸发作用去除溶剂，得到粗产物 **23**，为黏稠黄色固体，(0.402 g, 99%)，在未经进一步纯化下使用。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 (d, 1 H), 7.56 (m, 1 H), 7.50 (d, 1H), 7.40-7.32 (m, 2H), 7.30-7.20 (m, 2H), 7.11 (dd, 1 H), 5.18 (t, 2H), 4.13 (m, 4H), 2.15 (m, 2H), 1.95 (m, 4H), 1.58 (m, 8H), 1.50-1.20 (m, 14H), 1.28

0.93 (m, 9 H)。

在本发明的此特定具体实施例中，噻吩-耦合的头部基团部分 **24** 系制备以供经由耦合至化合物 **15b** 的未碘化噻吩，而连接至主体结构。将前体头部基团部分 **24** 添加至粗反应产物 **23** 中，以形成依第 6 图所述进行所得的导电组合物 **25**。

#### 5 实施例 6: 共轭组合物 28 的合成

本发明的共轭组合物的另一例子为化合物 **28**，如表 1 及第 7 图所述。此组合物系利用含有噻吩的主体结构 **15b** 及含有苯甲基的尾部部分，以类似于第 7 图所述方式来制备。另外，化合物 **28** 可以采用图 10 所示的中间体来合成（即采用具有苄基环的主体结构代替具有苄基环的头部基团）。

10 图 11 所示的导电组合物可以采用主体结构 **15b**、苄基化的头部（例如图 9 所示）和含噻吩的尾部（例如化合物 **22**），以同样的模块方式合成。

#### 实施例 7: 化合物 25 的模块合成的替代方法

亦可预期到用于制备导电组合物 **25** 的制备的模块替代方法，如第 20 图所示。在此方法中，二噻吩结构部分系连接至作为主体结构的单元，而非使用含噻吩的头部及尾部基团的结构部分。在此合成方法中，碘化的主体结构 **13** 系由上述的氢醌 **10** 来制备。接着利用二个二噻吩结构来置换代碘部分，以形成化合物 **30**。中间体 **30** 接着结合至尾部基团 **2** 以及磷酸头部基团，如第 20 图所示，以形成导电组合物 **25**。

#### 实施例 8: 共轭组合物 31 的合成

20 第 21 图所述，二-碘化中间体 **13** 亦可使用于本发明的导电组合物的一额外具体实施例—化合物 **31** 的合成，如第 21 图所述。

#### 实施例 9: 可聚合导电性聚合物的合成

预期到导电组合物的一或多成分（例如主体结构、头部、尾部）系以多单元存在的本发明具体实施例。例如，一些具体实施例包括藉由耦合或聚合二或多主体结构制备的主体结构。耦合可在连接头部及尾部部分至个别的主体结构组件之前或的后进行。这些具体实施一般称为导电组合物，其结构为  $[H_x-B_y-T_z]_n$ ，其中 H 包含至少一官能化的头部基团，其可结合至奈米晶体表面（或在结合奈米结构的具体实施例中，至少一结合至奈米晶体的头部基团）；其中 B 包含一主体结构，所述主体结构包含一或多共轭的有机部分，其中第一共轭的有机部分系耦合至邻近官能化头部基团，或结合至头部基团；其中 T 包含至少一耦合至主体结构的尾部基团；以及其中  $x$ 、 $y$ 、 $z$  及  $n$  系个别独立地包含等于或大于 1 的整数。

30 图 22 提供用于制备导电组合物（化合物 **36**）的合成反应图，其并入二芯主体

5 结构的结构部分、对二甲苯单元（衍生自化合物 32）以及 O-烷基化羟醌单元（化合物 12）。然而，应注意的是，虽然二主体结构的结构部分系由合成观点来应用，最终产物（在此实施例中，化合物 36）亦可视为具有一大主体结构部分，所述大主体结构部分具有藉由二噻吩部分耦合的二芳族环，以及具有连接至所述整体主体结构的第一端的尾部部分，以及连接至所述整体主体结构的第二端的头部部分。如同本发明的化学组合物的许多具体实施例所示，主体结构、头部基团及尾部基团结构部分之间的区别，部分系基于所选择的合成方法（如上述的得到化合物 25 的二模块方法），且因此不应视为具限制性。

10 化合物 36 可利用如第 23 图所述方式来合成。以类似方式，化合物 41 亦可利用如第 24 图所述方式来合成。在此模块方式中，主体结构（化合物 38）的第一部分系制备并接着耦合至尾部基团 22（以形成中间体 39）；第二主体结构部分（化合物 20）系经甲锡烷基化，并耦合至一头部基团（以形成中间体 40），以及接着耦合这些合成的中间体，以形成化合物 41。

15 化合物 36 及 41 是令人特别感兴趣的部分，因为这些组合物亦具体实施了本发明的一额外任意可选择的特征，导电组合物的聚合作用方面的一。如第 23 图所示，主体结构的对二甲苯衍生部分的侧壁结构部分可在立体选择性的碱存在下，与如第 23 图所示的酮官能基反应，所述碱例如二异丙酰胺锂（LDA）。在含有酮基的导电组合物（较佳是在不同奈米结构上）之间的交叉反应导致邻近导电组合物的交联。

20 此令人特别感兴趣的具体实施例为奈米结构-基质组合物，其同时具有掺合入 n-型及 p-型奈米晶体。一 n-型奈米晶体耦合至一邻近的 p-型奈米晶体将容许基质内电子及空穴的更有效的转移。

#### 实施例 10：导电组合物 43 的合成

25 二-碘化中间体 13 也可用于本发明的导电组合物的一个额外具体实施方式——化合物 43（见图 25）——的合成。就此化合物的合成而言，中间体 30 系如上述所述般制备。头部基团及尾部基团部分系接着耦合至主体结构，利用第 25 图所示的方案，以产生化合物 43。

#### 实施例 11：导电组合物 46 的合成

30 二-碘化中间体 13 亦可使用于本发明的导电组合物的一额外具体实施例的合成（参见第 26 图）。

在手套箱中，于配备有蛋形搅拌子的 50 mL 舒伦克（schlenk）烧瓶中，添加前体 22b（0.997 mmol, 0.659 g）。紧塞容器，置于真空下，并利用氩气（3 x）



回填。在真空系统 (schlenk line) 上, 经由隔膜, 套管转移四氢呋喃 (5 mL) 至反应容器中。将反应混合物冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$  并经由注射器逐滴添加正丁基锂 (0.623 mL, 1.6 M 的己烷溶液), 以及将反应混合物加热至  $-50^{\circ}\text{C}$ , 并搅拌 1 小时。将反应混合物冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$ , 并在  $-78^{\circ}\text{C}$  下, 经由注射器逐滴添加氯化三甲基锡 (0.997 mL, 1.0 M 的四氢呋喃溶液) 至搅拌中的锂盐溶液中。容许反应混合物随着搅拌隔夜加热至室温。在真空系统 (schlenk line) 上, 在真空下去除溶剂, 并捕留溶剂于 1L 舒伦克 (schlenk) 烧瓶中。将所得残余物利用己烷 (3 X 50 mL) 萃取并套管转移, 接着在真空下去除溶剂, 得到中间体化合物 **44**, 为一黄色油状物。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.67 (d, 1 H), 7.45 (d, 1 H), 7.28–7.22 (m, 2 H) 7.20 (d, 1H) 7.15 (d, 1H), 7.03 (s, 2H), 4.12 (m, 4H), 2.46 (t, 2 H), 1.93 (m, 4H), 1.62 (m, 2 H), 1.44 (m, 2H), 1.39 (m, 8H), 0.95 (m, 9 H), 0.37 (s, 9H)。

为了制备官能化头部部分 **45**, 化合物 **13** (50.0 mmol, 14.15g) 及四[三苯基磷]钼(0) (2.50 mmol, 2.89 g) 系添加至配备有铁氟龙阀及搅拌子的 200 mL 舒伦克 (schlenk) 管中。接着在真空系统 (schlenk line) 上, 在氩气下, 经由注射器, 依序添加经脱气的三乙胺 (20.9 mL) 及经脱气的甲苯 (50 mL)。接下来, 在氩气下, 经由注射器, 添加经脱气的磷酸二乙酯 (50.0 mmol, 6.91 g)。密封反应容器, 在室温下搅拌混合物 12 小时, 接着加热至  $50^{\circ}\text{C}$  达 1 小时。藉由旋转蒸发作用去除溶剂, 以及将残余物溶解于乙酸乙酯 (500 mL) 中, 并利用饱和氯化铵水溶液 (3 x 200 mL) 冲洗, 在硫酸镁上干燥, 过滤, 以及藉由旋转蒸发作用去除溶剂。藉由硅胶层析法分离 (1: 1 乙酸乙酯: 己烷), 得到化合物 **45**, 为无色油状物 (9.17 g, 产率 62%)。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.90–7.50 (m, 4 H), 4.30–4.10 (m, 4 H) 1.50–1.30 (m, 6H);  $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  18.8 (s)。

在手套箱中, 于配备有搅拌子的 50 mL 舒伦克 (schlenk) 管中, 添加二氯化钼 (0.06 mmol, 0.010g)、三苯基肿 (0.10 mmol, 0.031 g)、LiCl (1.0 mmol, 0.043 g) 以及化合物 **45** (1.05 mmol, 0.370g)。在真空系统 (schlenk line) 上, 将化合物 **44** 溶解于经脱气的二甲基甲酰胺 (6 mL) 中, 并在正氩气压力下, 套管转移至舒伦克 (schlenk) 管中。将反应混合物置于真空中, 并利用氩气回填, 密封容器, 并加热至  $100^{\circ}\text{C}$  达 12 小时。利用乙酸乙酯 (250 mL) 稀释反应混合物, 并利用去离子水 (100 mL) 冲洗, 分离有机层, 并在真空下去除溶剂。藉由氧化硅闪蒸层析法纯化 (乙酸乙酯: 己烷 1: 1), 得到化合物 **46**, 为黄色油状物 (0.124 g, 产率 14%)。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.85–7.80 (m, 2 H) 7.76–7.72 (m, 2H) 7.65 (d, 1 H), 7.46 (d, 1 H), 7.42 (d, 2 H) 7.25 (m, 2H) 7.15 (d, 1H), 7.04 (s,

1H), 7.03 (s, 1H) 4.15 (m, 4H), 2.46 (t, 2 H), 1.97 (m, 4H), 1.62 (m, 2 H), 1.42 (m, 2H), 1.37 (m, 8H), 0.95 (m, 9 H); {1H}<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 19.6 (s)。

#### 实施例 12: 导电组合物 50 的合成

采用碘化的主体结构 48 来制备化合物 50, 如图 27 所示。在手套箱中, 于配  
5 备有铁氟龙阀、搅拌子的 250 mL 舒伦克(schlenk)管中, 添加二氯化钼(2.05 mmol, 0.363g)、三苯基砷(4.1 mmol, 1.255 g)、及 LiCl (41 mmol, 1.759 g)。在真空系统(schlenk line)上, 添加 1,4-二碘-2-(2-乙基己氧基)-5-甲氧基苯(化合物 47b, 20.5 mmol, 10.0 g), 并将容器置于真空下, 并利用氩气(3 x)回填。接下来, 在正氩气压力下, 套管转移经脱气的二甲基甲酰胺(DMF, 100 mL)。密封容器并加热至 100°C 达 1 天。冷却反应混合物, 并利用乙酸乙酯(500 mL)稀释, 并利用饱和酸钠水溶液(3 x 150 mL)及盐水(3 x 150 mL)冲洗。分离有机相, 在硫酸镁上干燥, 过滤, 并藉由旋转蒸发作用去除溶剂。藉由闪蒸层析法纯化(乙酸乙酯: 己烷, 0, 1、2、5 及 10%梯度)并藉由旋转蒸发去除溶剂, 得到 1,4-二噻吩-2-(2-乙基己氧基)-5-甲氧基苯(7.55 g, 产率 92%), 为无色油状物。<sup>1</sup>H NMR  
10 (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.56 (m, 2 H), 7.37 (d, 2 H), 7.29 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.13 (m, 2 H), 4.01 (d, 2H), 3.97 (s, 3H), 1.87 (m, 1 H), 1.61 (m, 4H), 1.38 (m, 8H), 1.00 (t, 3 H), 0.98 (t, 3H)。

在手套箱中, 于配备有蛋形搅拌子 500 mL 舒伦克(schlenk)烧瓶中, 添加反应产物(16.85 mmol, 6.75 g)。紧塞容器, 置于真空下, 并利用氩气(3 x)  
20 回填。在真空系统(schlenk line)上, 透过隔膜将四氢呋喃(241 mL)套管转移至反应容器中。接下来, 经由注射器将 N,N-四甲基乙烯基二胺(16.85 mmol, 1.96 g)转移至反应混合物中。将反应混合物冷却至-78°C 以及经由注射器逐滴添加正丁基锂(10.53 mL, 1.6 M 的己烷溶液), 并搅拌反应混合物达 1 小时。在-78°C 下, 将 1,2-二碘乙烷(21.91 mmol, 6.174 g)的 THF 溶液(70 mL)套管转移至  
25 搅拌的锂盐溶液中。伴随搅拌, 容许反应混合物加热至室温隔夜。藉由旋转蒸发作用去除溶剂, 并将残余物溶解于乙酸乙酯(225 mL)中, 并利用 10%硫代硫酸钠(1 x 150 mL)及盐水(200 mL)冲洗。分离有机相, 在硫酸镁上干燥, 过滤, 以及藉由旋转蒸发作用去除溶剂。藉由闪蒸层析法纯化(乙酸乙酯: 己烷, 0、1、2、5 及 10%梯度)并藉由旋转蒸发作用去除溶剂, 获得 4-碘-(1,4-二噻吩-2-(2-乙  
30 基己氧基)-5-甲氧基苯(化合物 48, 6.21 g, 产率 70%), 为黄色油状物。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.55 (m, 1 H), 7.38 (d, 1 H), 7.29 (s, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.13 (dd, 1 H), 4.01 (d, 2H), 3.99 (s, 3H), 1.88 (m,

1 H), 1.61 (m, 4H), 1.36 (m, 8H), 1.01 (t, 3 H), 0.98 (t, 3H)。

然后, 将碘化的主体结构 48 耦合至尾部部分上, 形成中间体化合物 49 (如图 27 所示)。在手套箱中, 于配备有搅拌子的 100 mL 舒伦克 (schlenk) 管中, 添加氯化钡 (0.32 mmol, 0.057g)、三苯基砷 (0.64 mmol, 0.197 g)、LiCl (6.43  
5 mmol, 0.277 g) 以及 1-甲锡烷基-5-癸炔基-噻吩 **22b**。在真空系统 (schlenk line) 上, 将化合物 **48** 溶解于经脱气的四甲基甲酰胺, 并在正氩气压力下, 套管转移至舒伦克 (schlenk) 管中。将反应混合物置于真空下, 利用氩气回填, 密封容器, 并加热至 100°C 高达 1 天。利用乙酸乙酯 (250 mL) 稀释反应混合物, 并利用去离子水 (100 mL) 冲洗, 分离有机层, 并在真空下去除溶剂。藉由硅胶闪胶层析法纯  
10 化 (5-15% 乙酸乙酯: 95-85% 己烷), 得到前体化合物, 为黄色油状物 (2.83 g, 产率 71%)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.57 (d, 1 H), 7.47 (m, 1 H), 7.38 (m, 1H), 7.32-7.25 (m, 2 H), 7.17 (d, 1H), 7.13 (dd, 1H) 7.09-7.00 (m, 2H), 4.00 (m, 2H), 3.99 (s, 3H), 2.47 (t, 2H) 1.87 (m, 1H), 1.63 (m, 4H), 1.45 (m, 2H), 1.36 (m, 8H), 1.30-0.94 (m, 9H); 基质辅助雷射脱附游离 / 飞行时间质谱分  
15 析 (MALDI-TOF MS) (M+H) 618 *m/z*。

在手套箱中, 于配备有蛋形搅拌子的 100 mL 舒伦克 (schlenk) 烧瓶中, 添加前体 **49** (4.56 mmol, 2.82 g)。紧塞容器, 置于真空下, 并利用氩气 (3 x) 回填。在手套箱中, 定量地吸取四氢呋喃 (23.3 mL) 至反应容器并使在室温下基  
20 质溶解。将反应混合物冷却至 -78°C, 并经由注射器逐滴添加正丁基锂 (2.85 mL, 1.6 M 的己烷溶液), 以及将反应混合物加热至 -50°C, 并搅拌 1 小时。将反应混合物再冷却至 -78°C, 并在 -78°C 下, 经由注射器, 将氯化磷酸二乙酯 (0.456 mmol, 0.658 mL) 逐滴添加至搅拌中的锂盐溶液中。伴随搅拌, 容许反应混合物加热至室温隔夜。藉由旋转蒸发作用去除溶剂, 并将所得的残余物溶解于乙酸乙酯 (150 mL) 中, 在硫酸钠上干燥, 过滤。藉由氧化硅闪蒸层析法纯化 (5-15% 乙酸乙酯: 95-85  
25 % 己烷), 得到前体化合物, 为橘色油状物。

#### 实施例 13: 导电组合物 **25** 的合成

第 28 图提供合成导电组合物 **25** 的替代方法。

#### 实施例 14: 奈米结构的制备

过量有机表面活性剂, 例如三辛基膦 (TOP)、氧化三辛基膦 (TOPO)、十六  
30 烷基磷酸 (HDPA)、十八烷基磷酸 (ODPA), 以及三正丁基膦 (TBP), 为普遍存在奈米结构制剂中的成分, 其系由本案说明书所引用的标准技术来制备。任选地, 任何过量的有机表面活性剂系在与本发明的导电组合物缔结之前, 由奈米结构制剂

中移除。此可藉由例如添加一溶剂混合物来达成，所述溶剂混合物系由第一溶剂及第二溶剂所制备，所述第一溶剂可溶解奈米结构(例如，甲苯或氯仿)，所述第二溶剂无法溶解奈米结构(异丙醇或长链醇类，或乙酸酯，例如乙酸乙酯)。虽然在所制备的溶剂混合物中，第一溶剂相对于第二溶剂的比率范围一般为介于1:1至10:1之间，一较佳溶剂混合物为4份甲苯对1份异丙醇。

接着添加额外量的第二溶剂，所述额外量系足够自所述溶剂混合物中沉淀所述奈米结构的量(但不超过所述过量表面活性剂的量)。接着将经沉淀的奈米结构与所述溶剂混合物分离(例如藉由离心)，由此自所述奈米结构去除过量的有机表面活性剂。可任意选择地，经沉淀的奈米结构可利用所述溶剂混合物，额外冲洗一或多次，例如若分析测定出所述奈米结构制剂仍含有非所欲量的过量表面活性剂时进行。

额外地，任何过量的有机盐类，可藉由在奈米晶体反应混合物中，在奈米晶体上，进行吡啶交换，并沉淀有机盐类，同时将奈米晶体留在溶液中，而自所述奈米晶体反应混合物中去除。吡啶交换系例如藉由加热奈米晶体反应混合物至150°C达约1小时来进行。

再者，虽然为了澄清及了解起见，本发明已在一定详细程度下描述，但熟习所述项技术者于阅读本案说明书的揭露内容后，应可清楚了解在未偏离本发明的真实范围下，可进行各种不同形式及细节上的改变。例如，所有上述的技术及装置皆可以不同的组合来应用。所有本案说明书引用的公开案、专利、专利申请案、和/或其他文献，皆实际上全文并入本案说明书中以供参考，如同个别地指出每一独立公开案、专利、专利申请案、和/或其他文献系实际上并入本文以供参考一般。

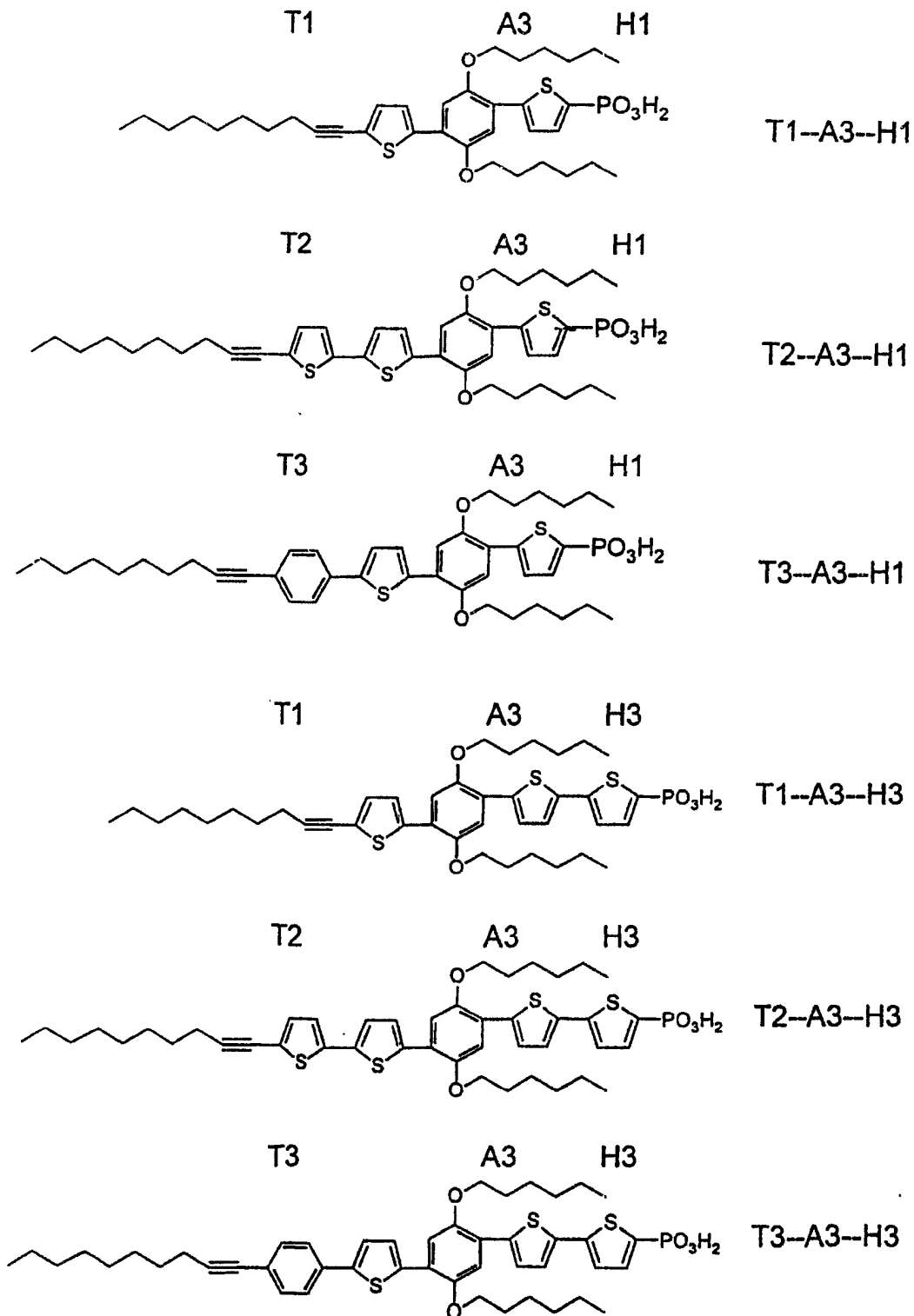


图 1

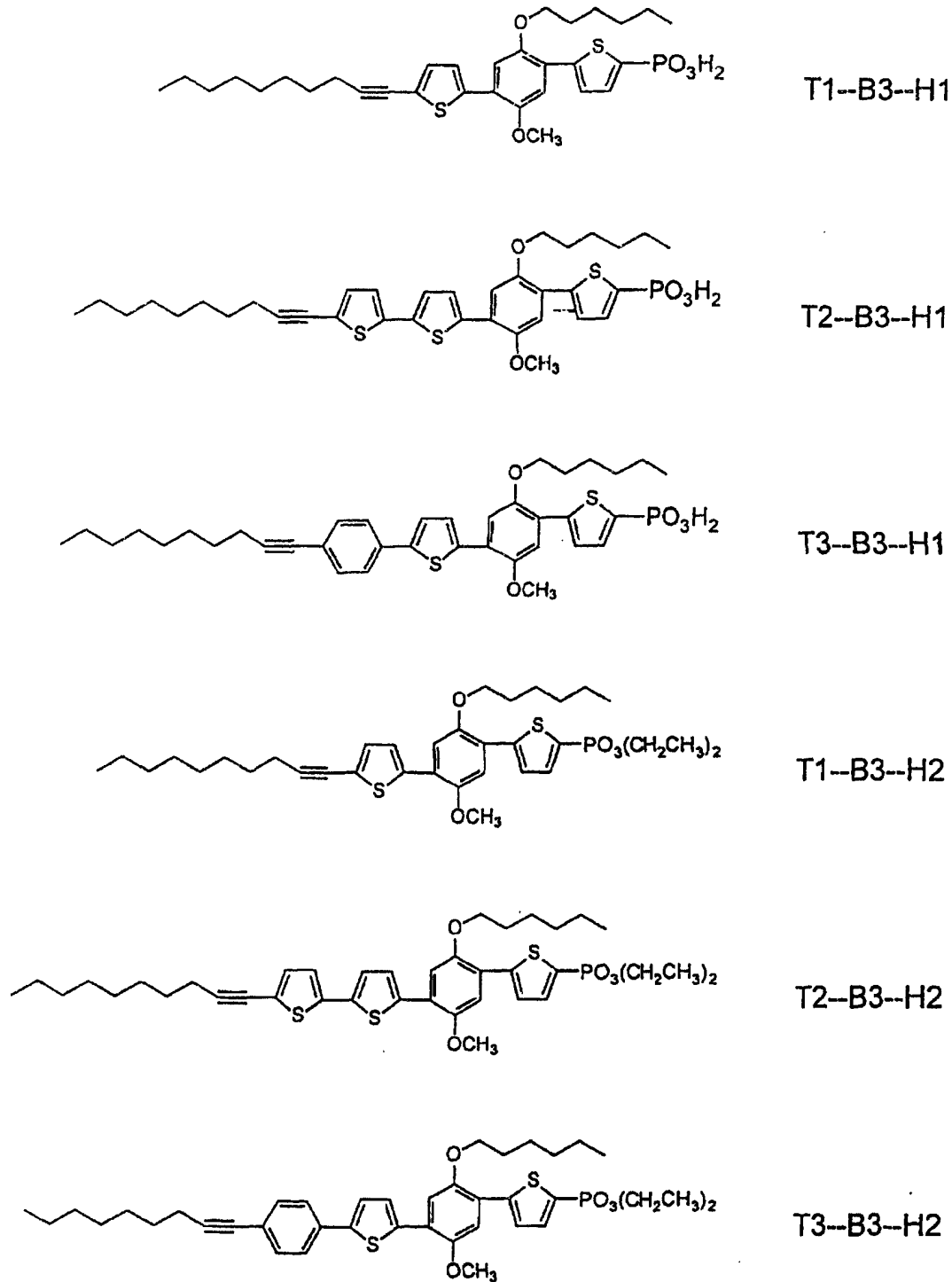


图 1续

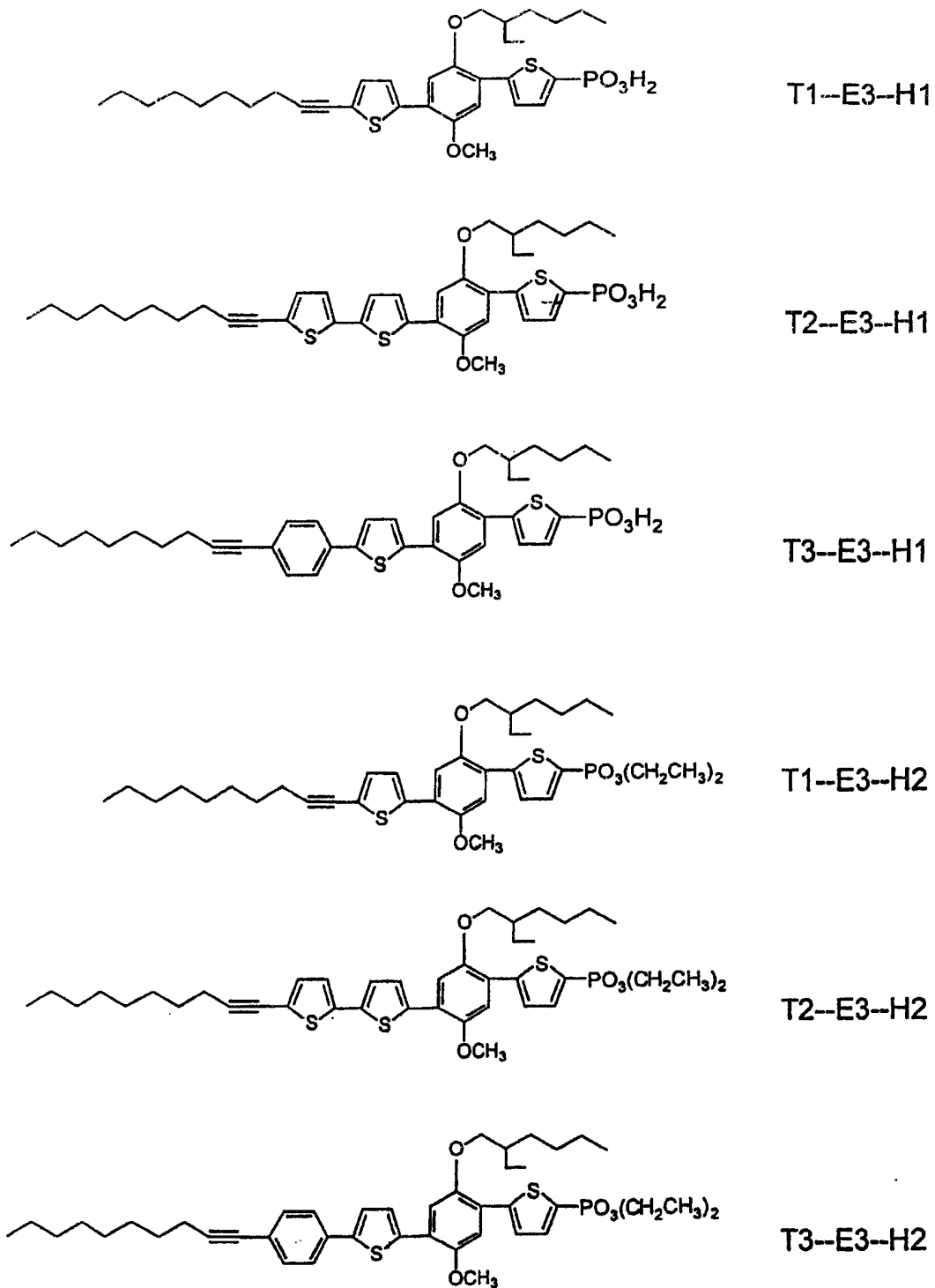


图 1续

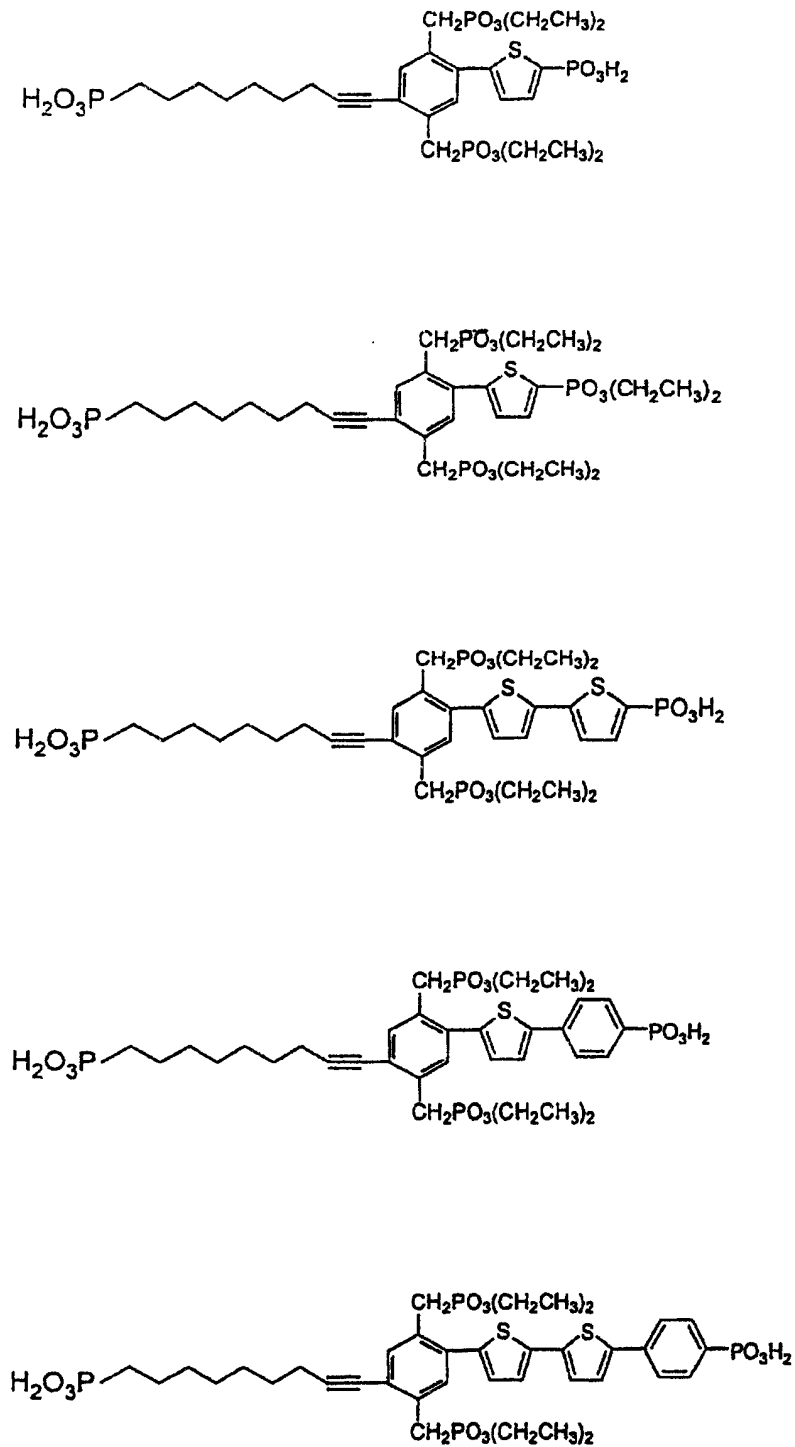


图 2



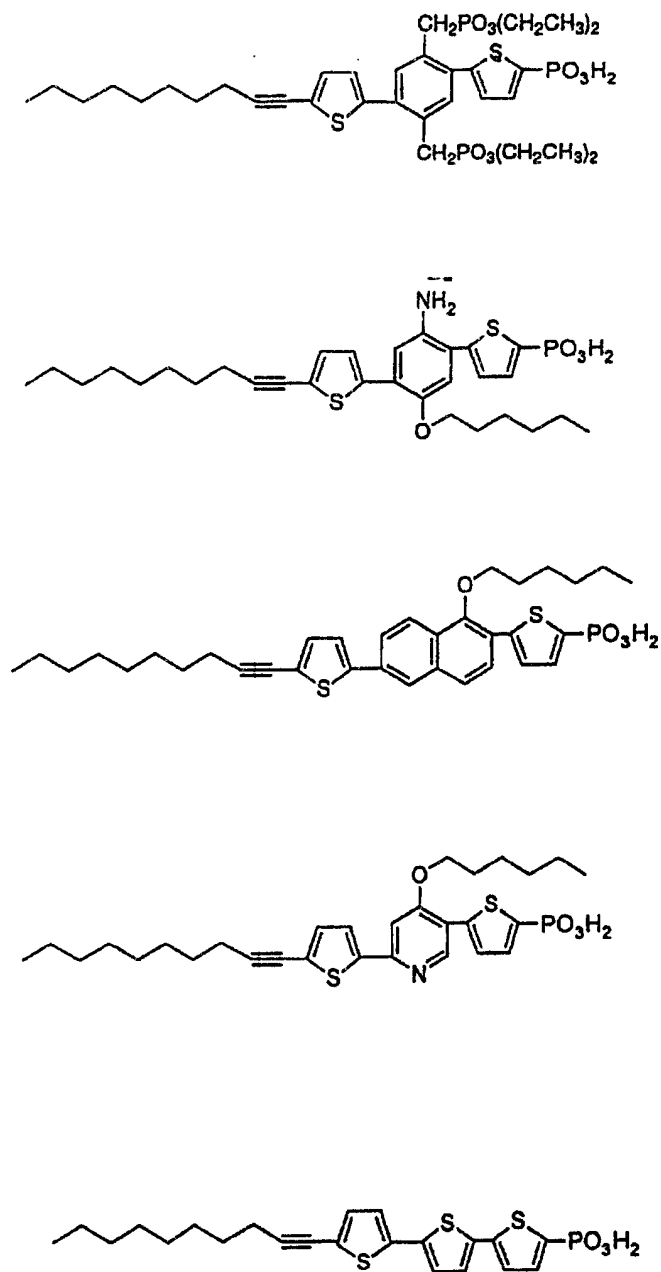


图 2续

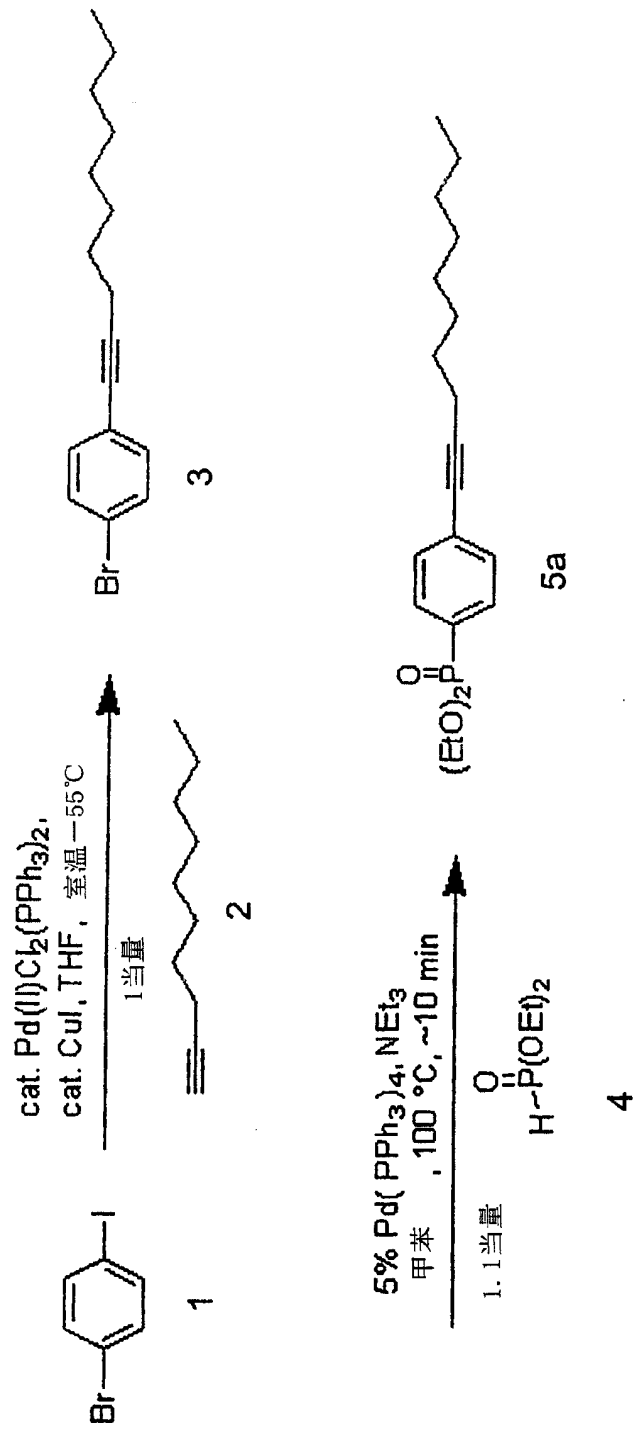


图 3

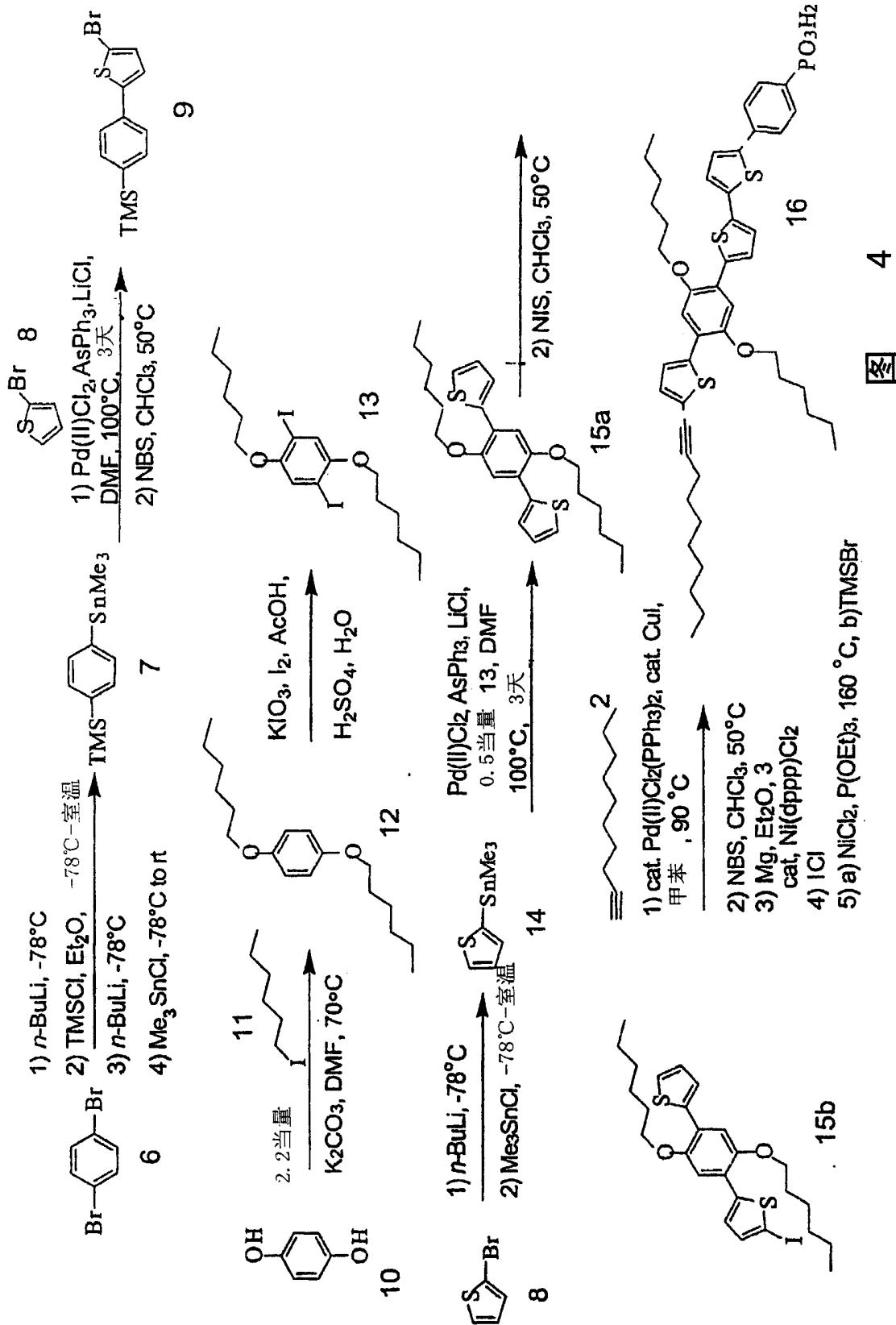


图 4

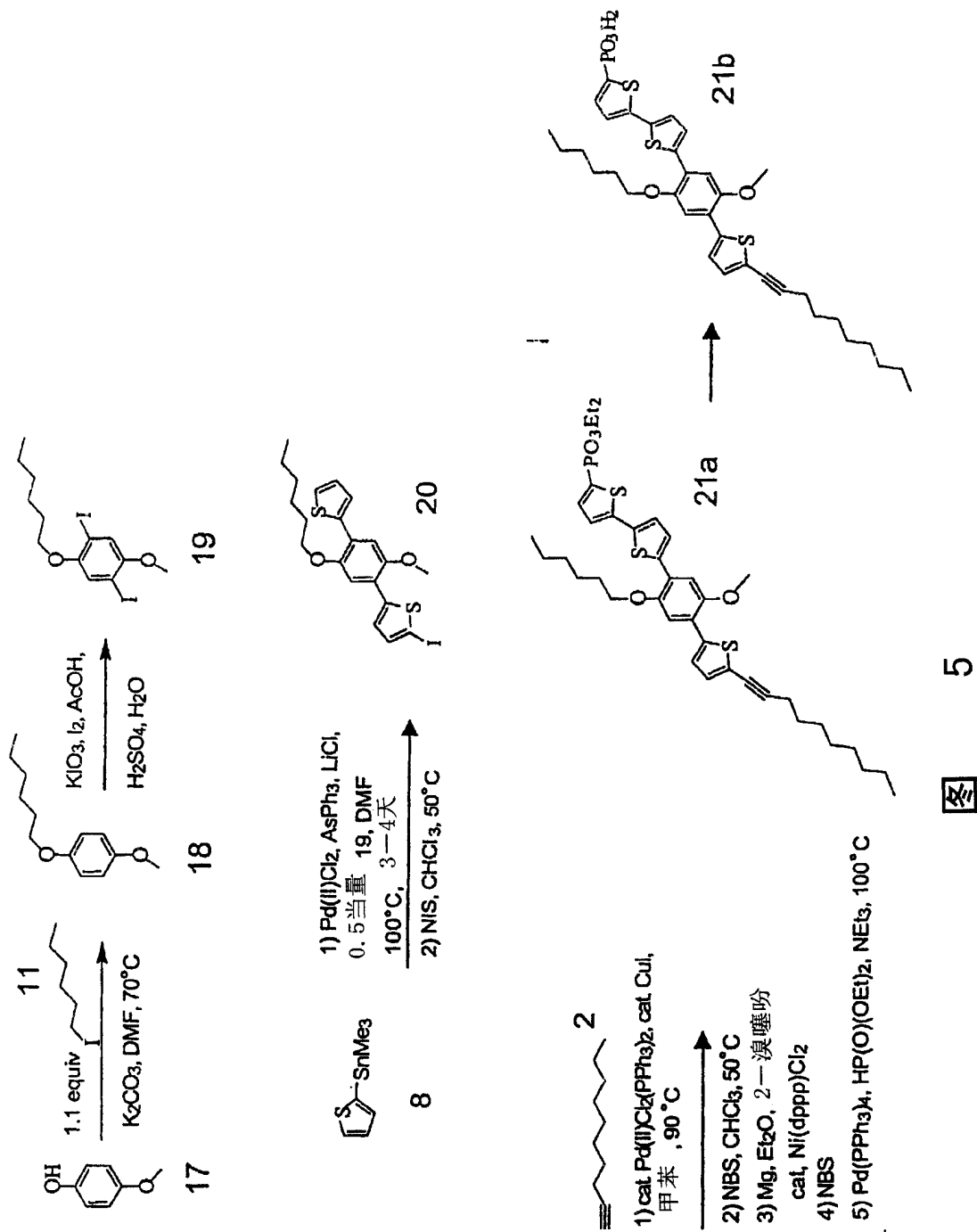


图 5

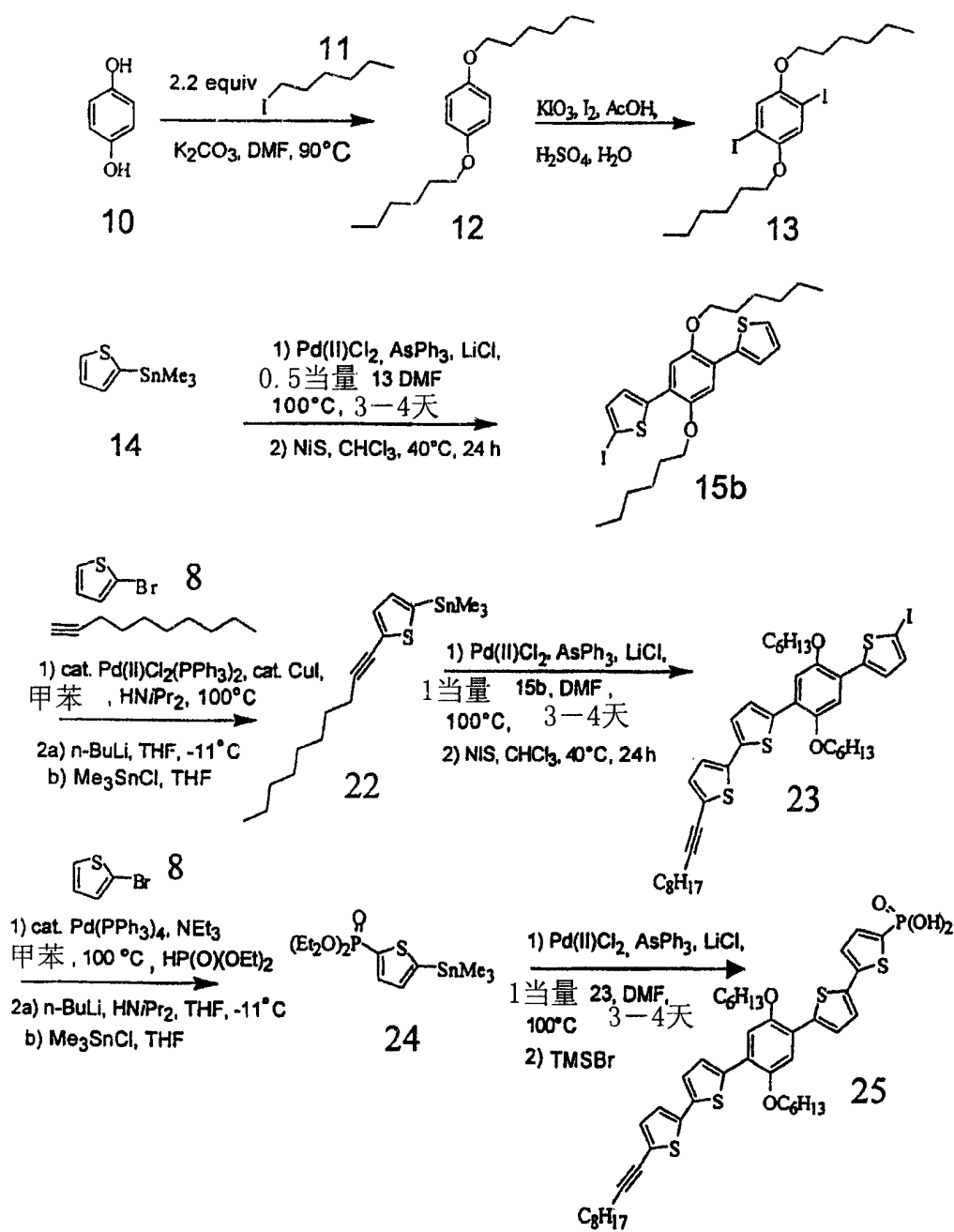


图 6

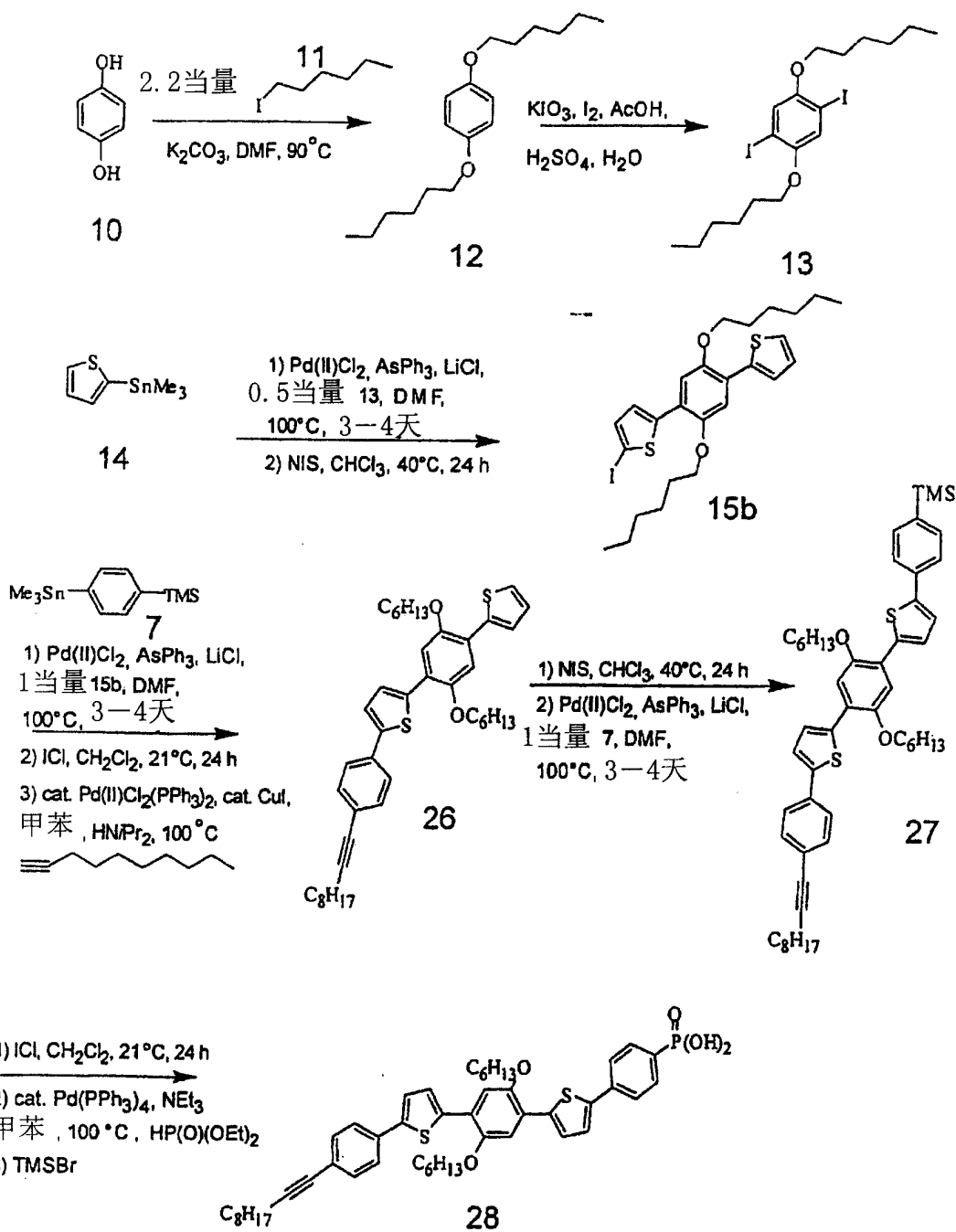


图 7

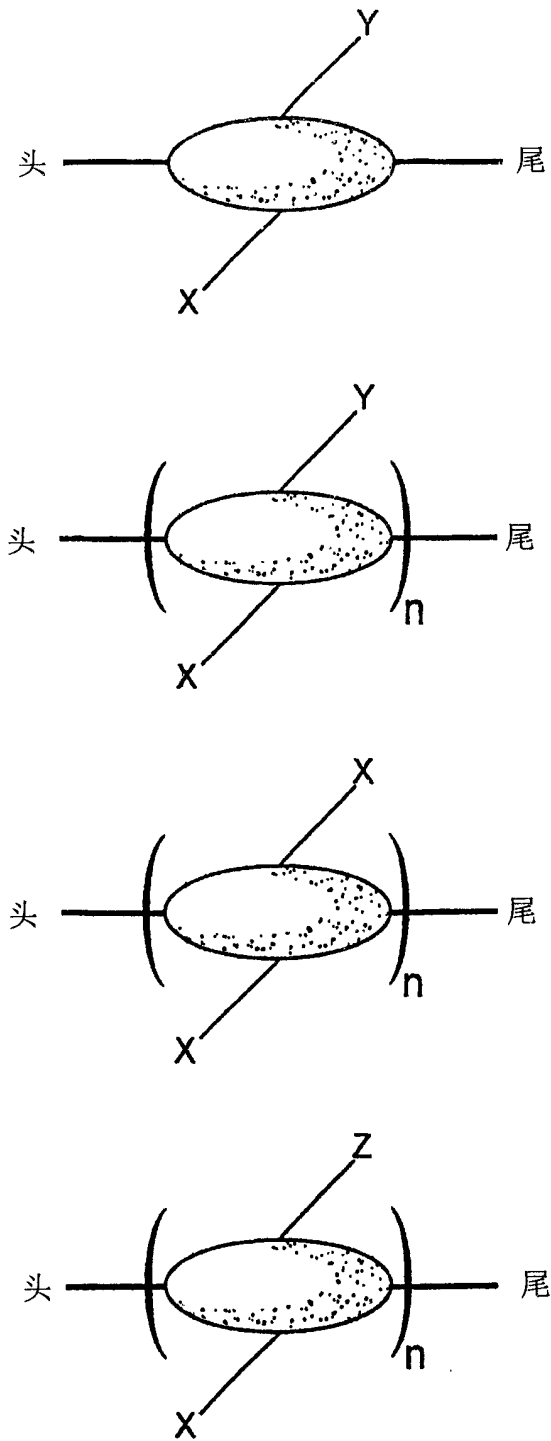
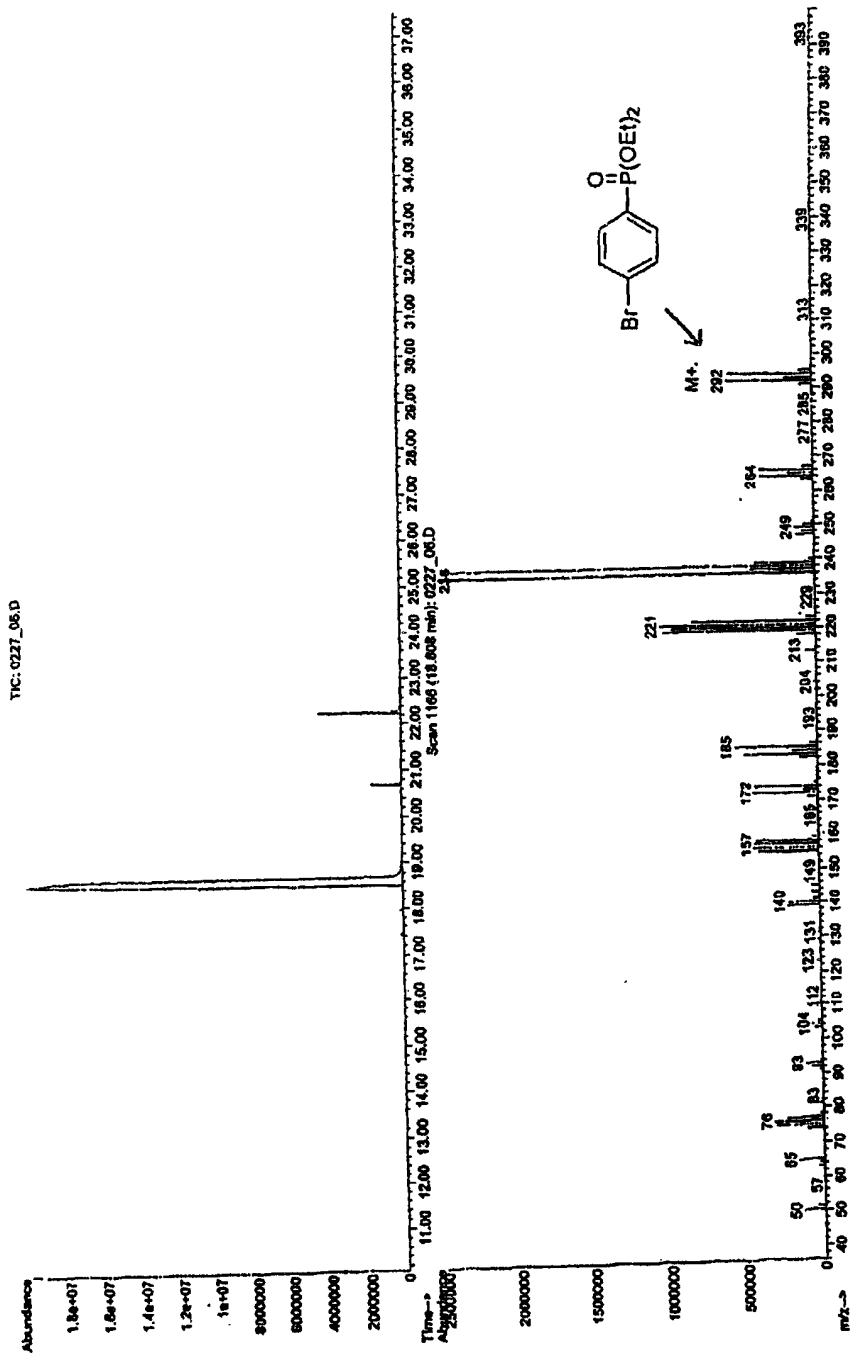


图 8

File : D:\MSDCHEM\1\DATA\ROUTINE\FEB03\0227\0227\_06.D  
Operator : 27 Feb 2003 17:02 using AcqMethod RTNSPLIT  
Acquired :  
Instrument : Agilent 6  
Sample Name : 9007  
Misc Info :  
Vial Number : 94





# MALDI TOF

Original Filename: d:\data\2003\february\02140318590a.ms

This File # 3 = D:\DATA\2003\FEBRUARY\02140318590A.MS

Method: MFP  
Accelerating Voltage: 20000  
Grid Voltage: 94.700 %  
Orbit Wire Voltage: 0.030 %  
Delay: 140 ON  
Sample: 26

Laser: 7700  
Scans Averaged: 58  
Pressure: 3.21E-07  
Low Mass Gate: 400.0  
Negative Ions: OFF  
Collected: 2/14/03 12:10 PM

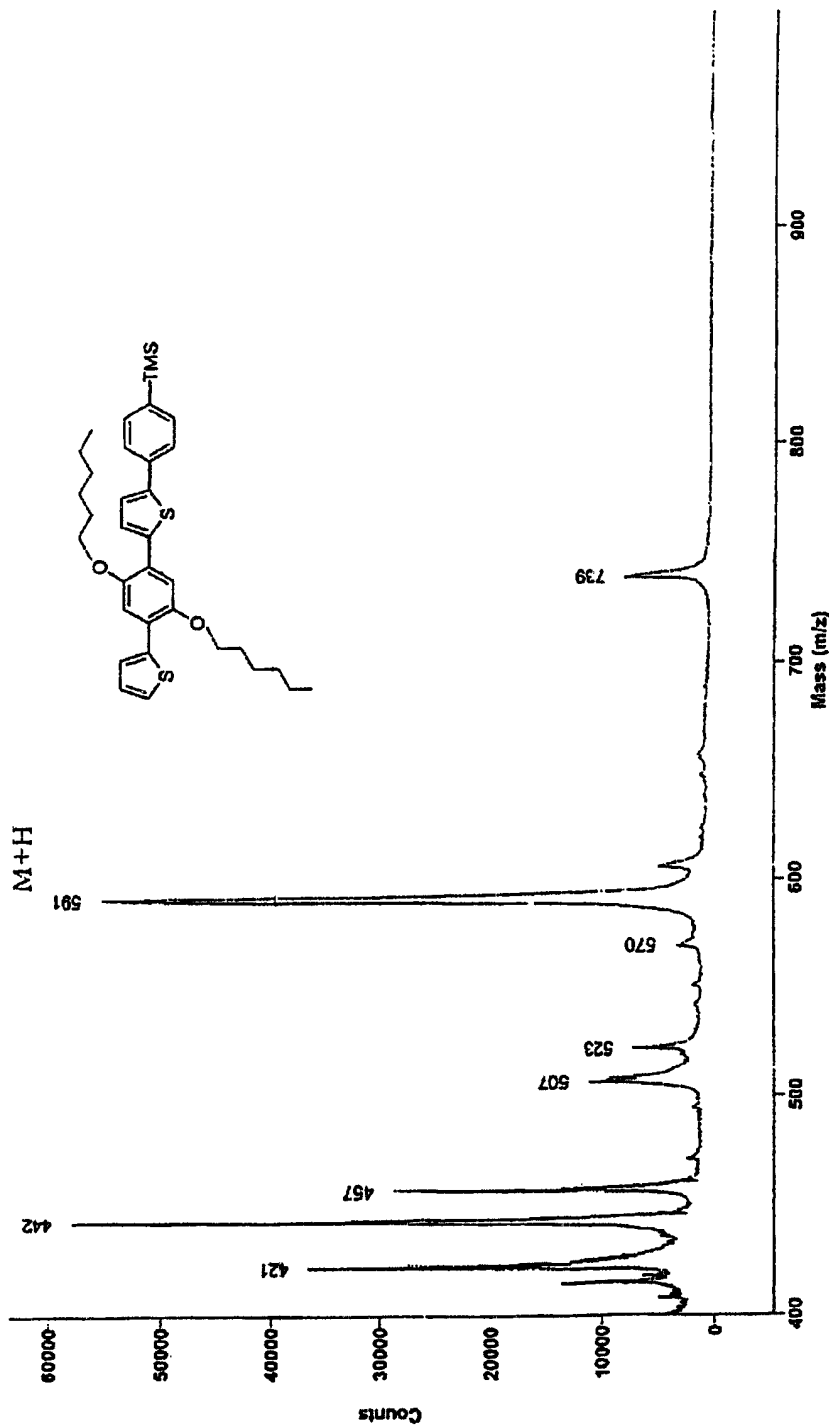


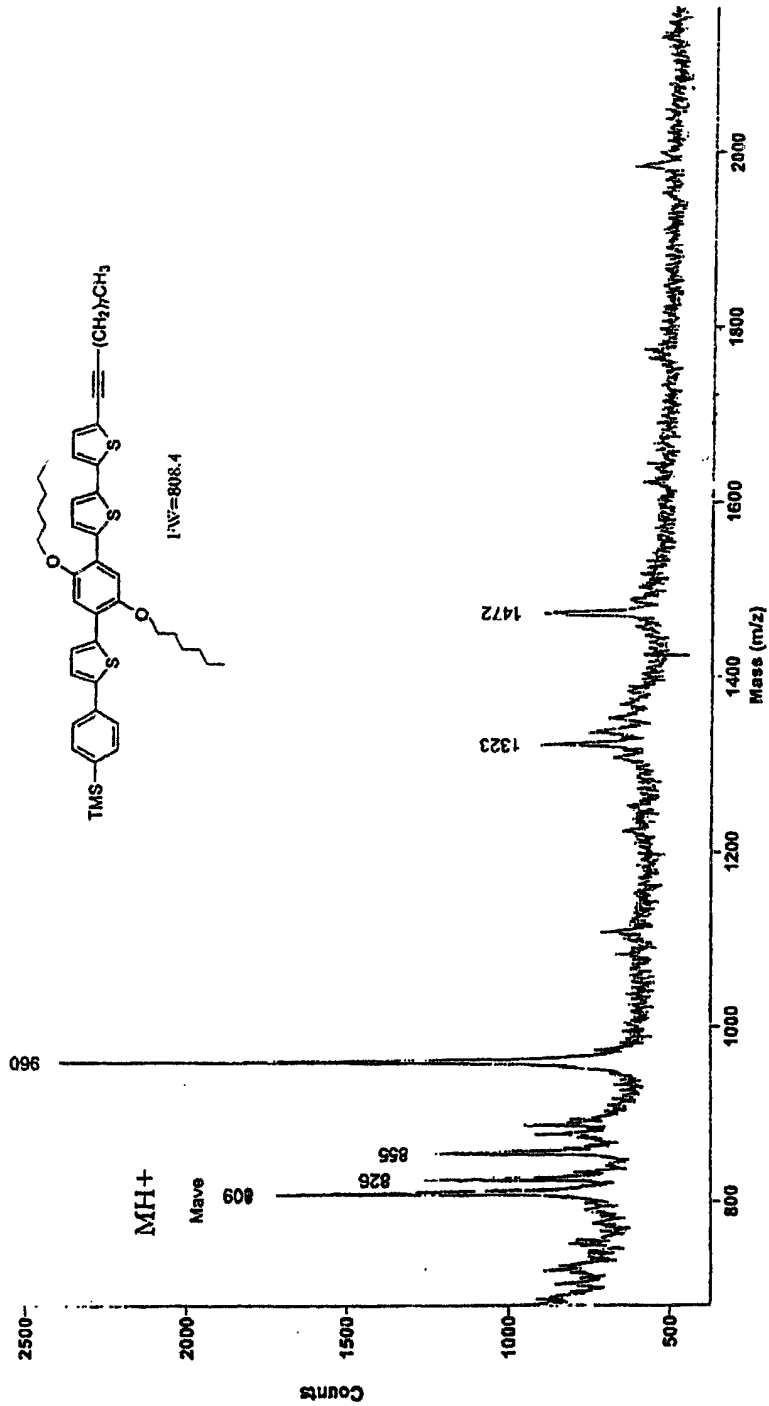
图 10

# MALDI TOF

Method: PEP  
Accelerating Voltage: 70000  
Grid Voltage: 94 200 %  
Guide Wire Voltage: 0.630 %  
Delay: 140 ON  
Sample: 67

Laser: 2150  
Scans Averaged: 170  
Pressure: 2.28e-07  
Low Mass Gate: OFF  
Negative Ions: OFF  
Collected: 2/28/03 3:40 PM

Original Filename: d:\data\2003\feb\ms\2859081.ms  
This File # 3 = D:\DATA\2003\FEBRUARY\2859081.MS



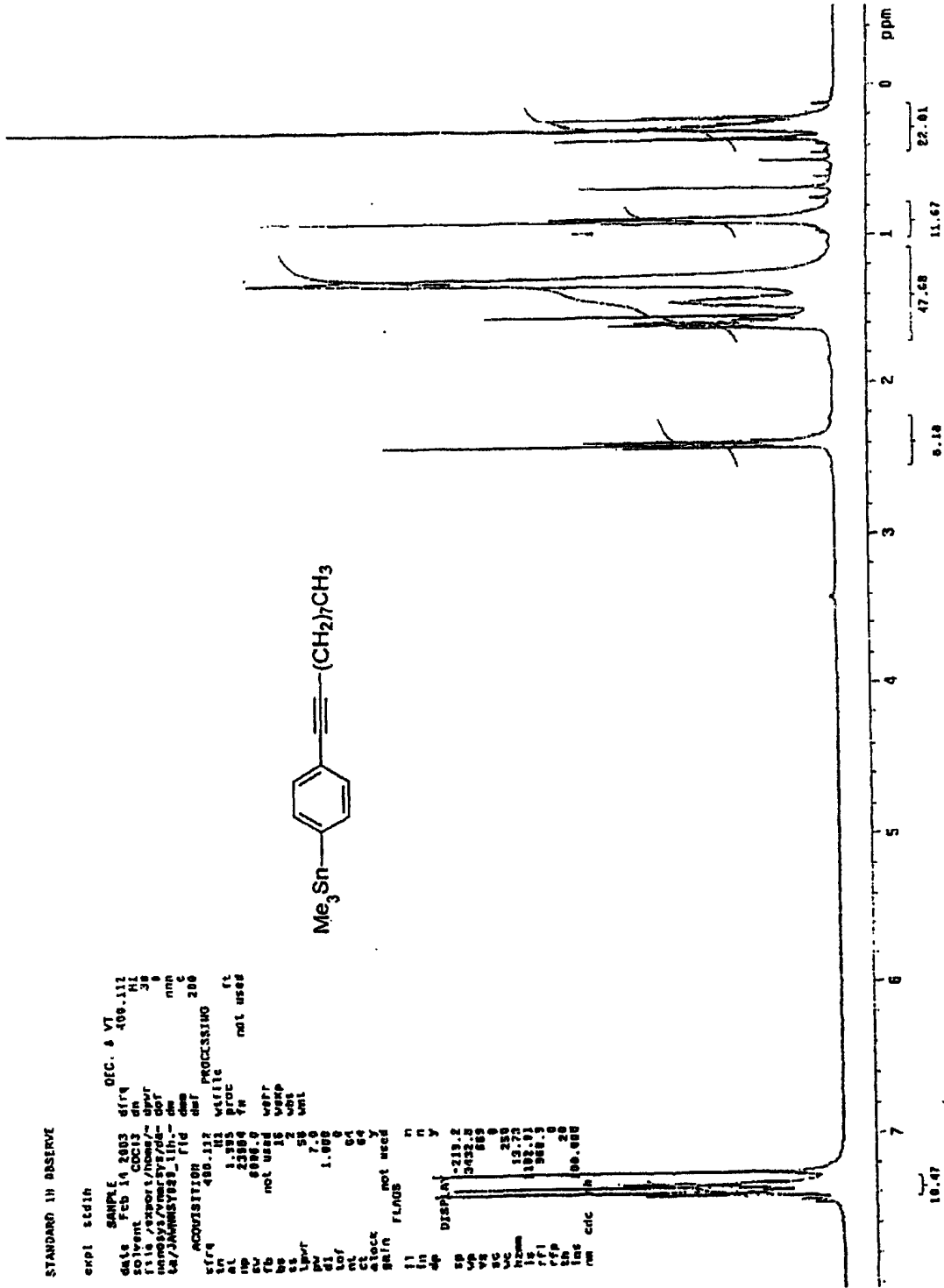
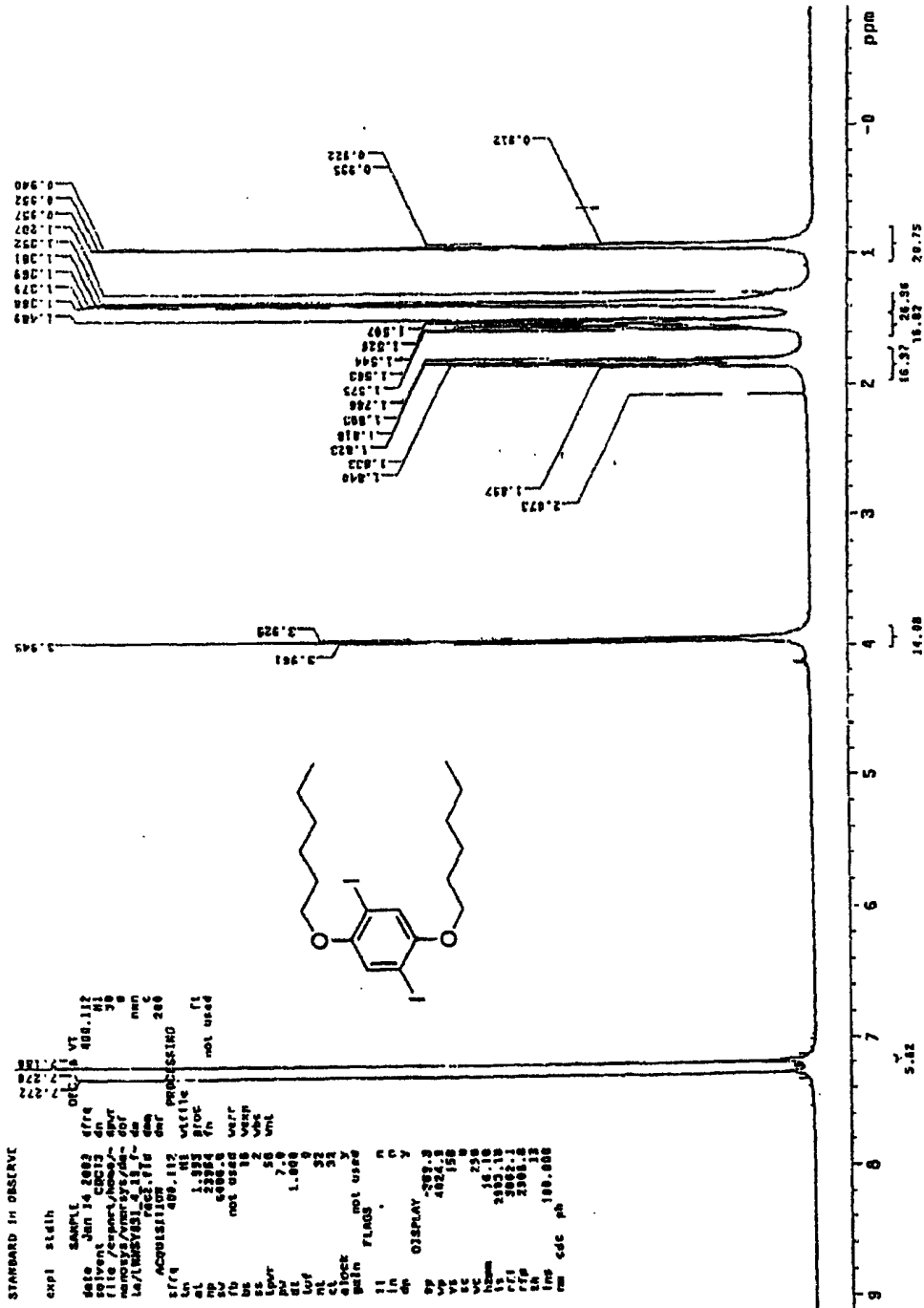
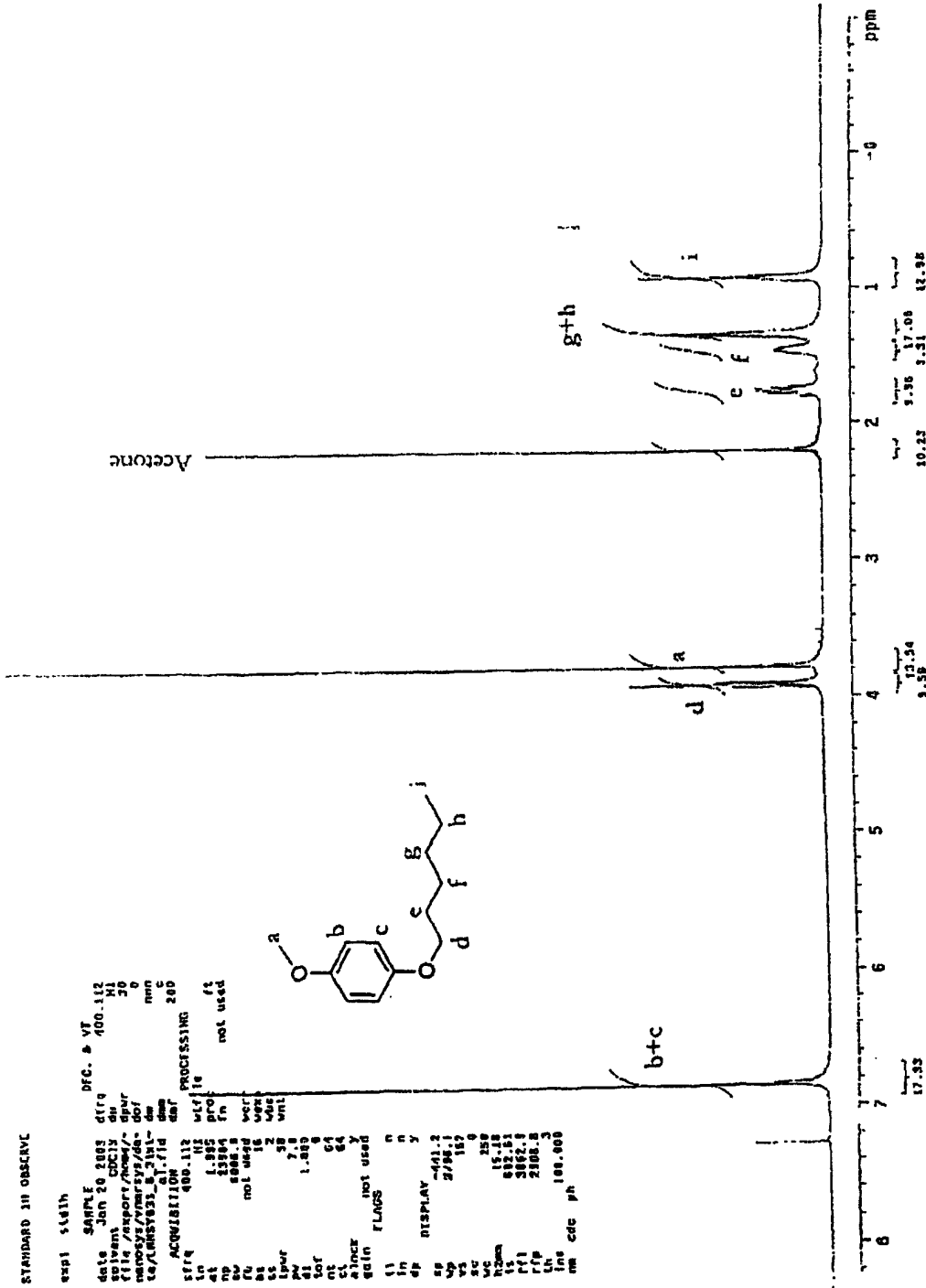


图 12







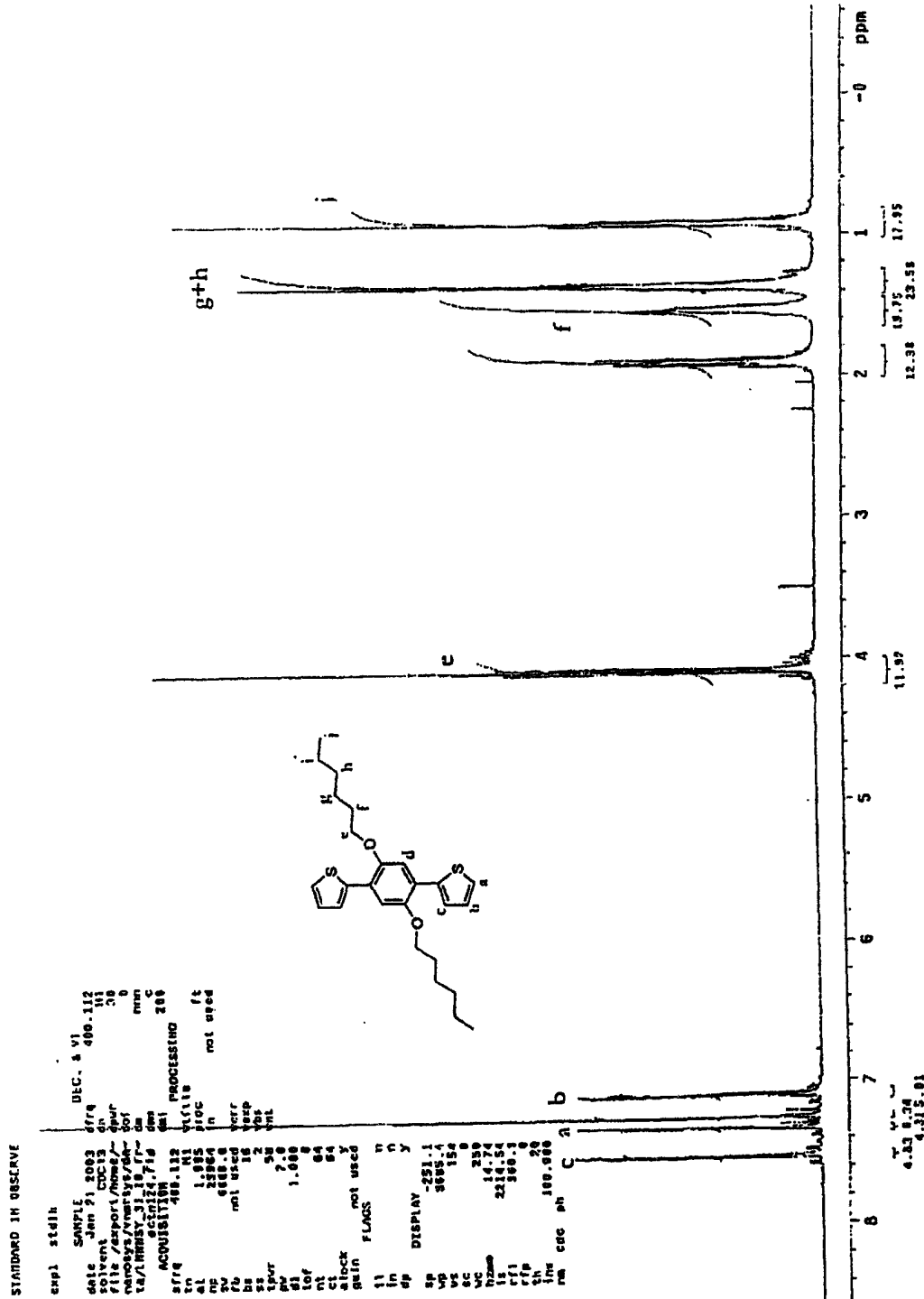
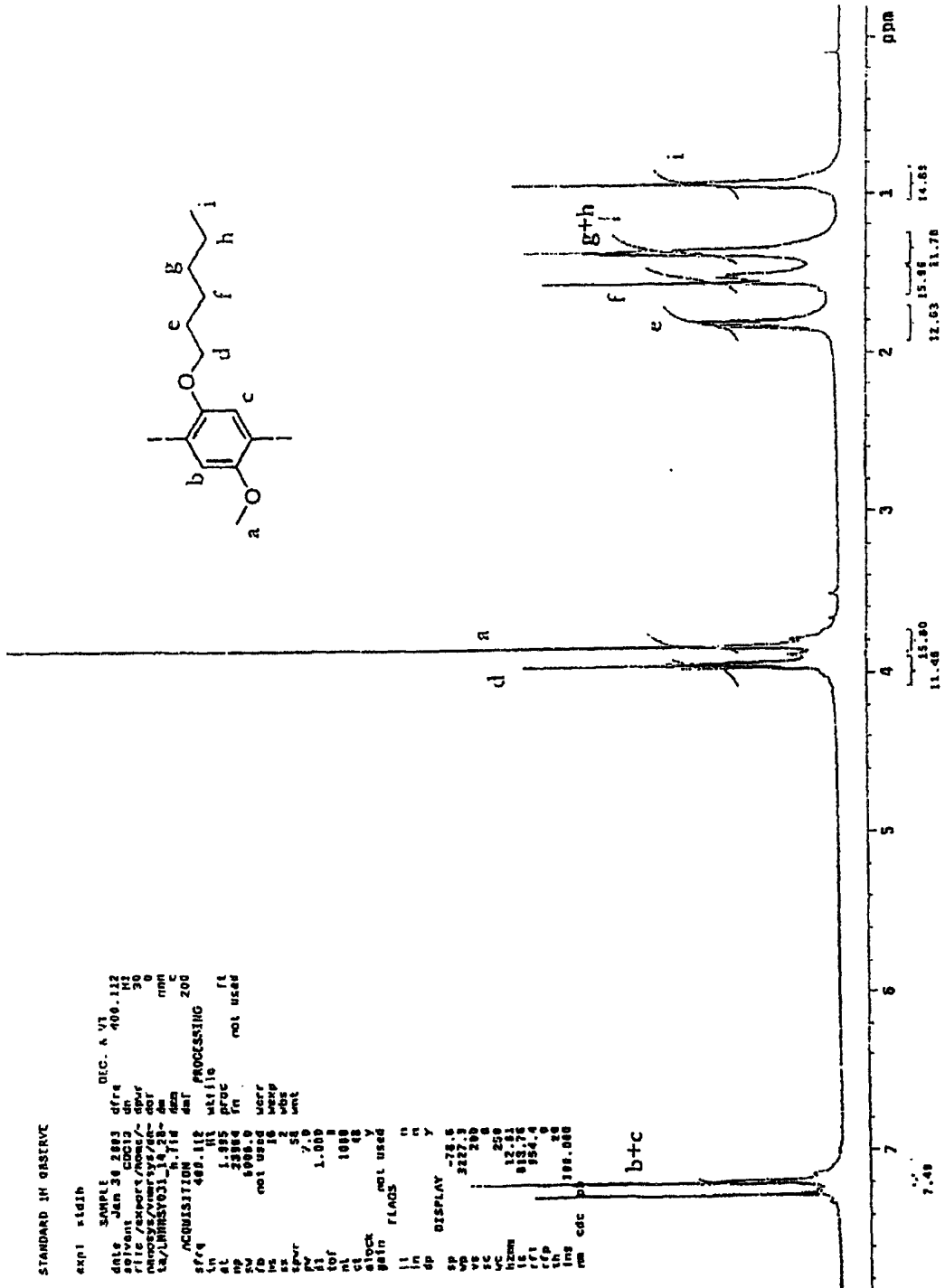


图 16



STANDARD IN OBSERVE

```

exp1 xidih
SAMPLE
date_ Jan 30 2003
time_ 09:42
file_ /sawpoc/chem/03824336
anncsyz/mer/sy/sk-001
ta/LMHSY031_10-23-03
nmr C
ACQUISITION
prg_ 400.112
in_ 13
at_ 1.935
pu_ 23814
fb_ not used
ns_ 12
tprv_ 58
pv_ 7.0
f1_ 1.000
rt_ 1000
atlock Y
pbin_ not used
FLAGS
ii n
in y
dp DISPLAY
sp -78.6
vb 3227.3
vs 200
vc 250
hzcm 12.81
ls 813.76
rf1 954.4
t1p 20
line 1000.000
nm cdc
  
```





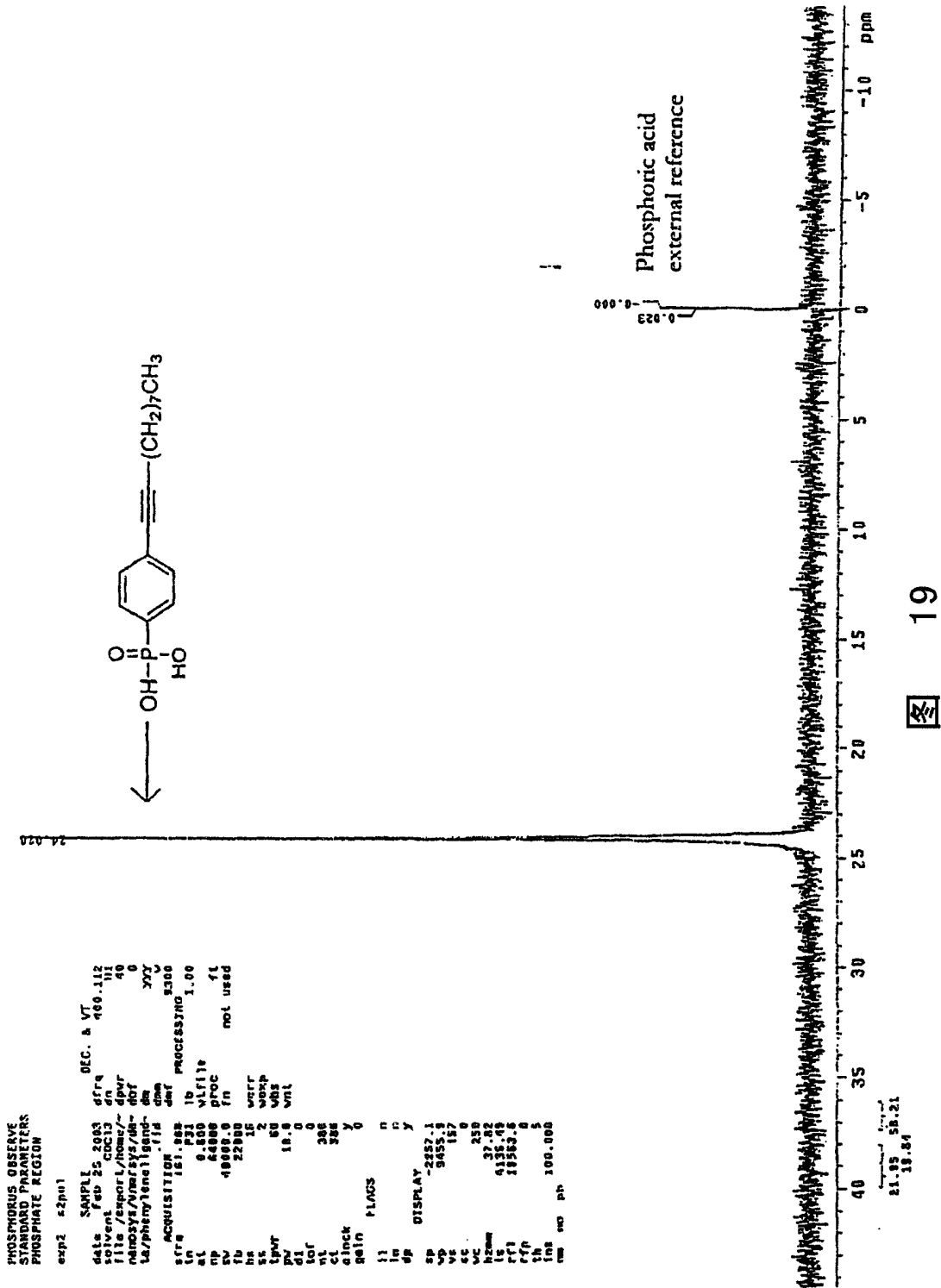


图 19

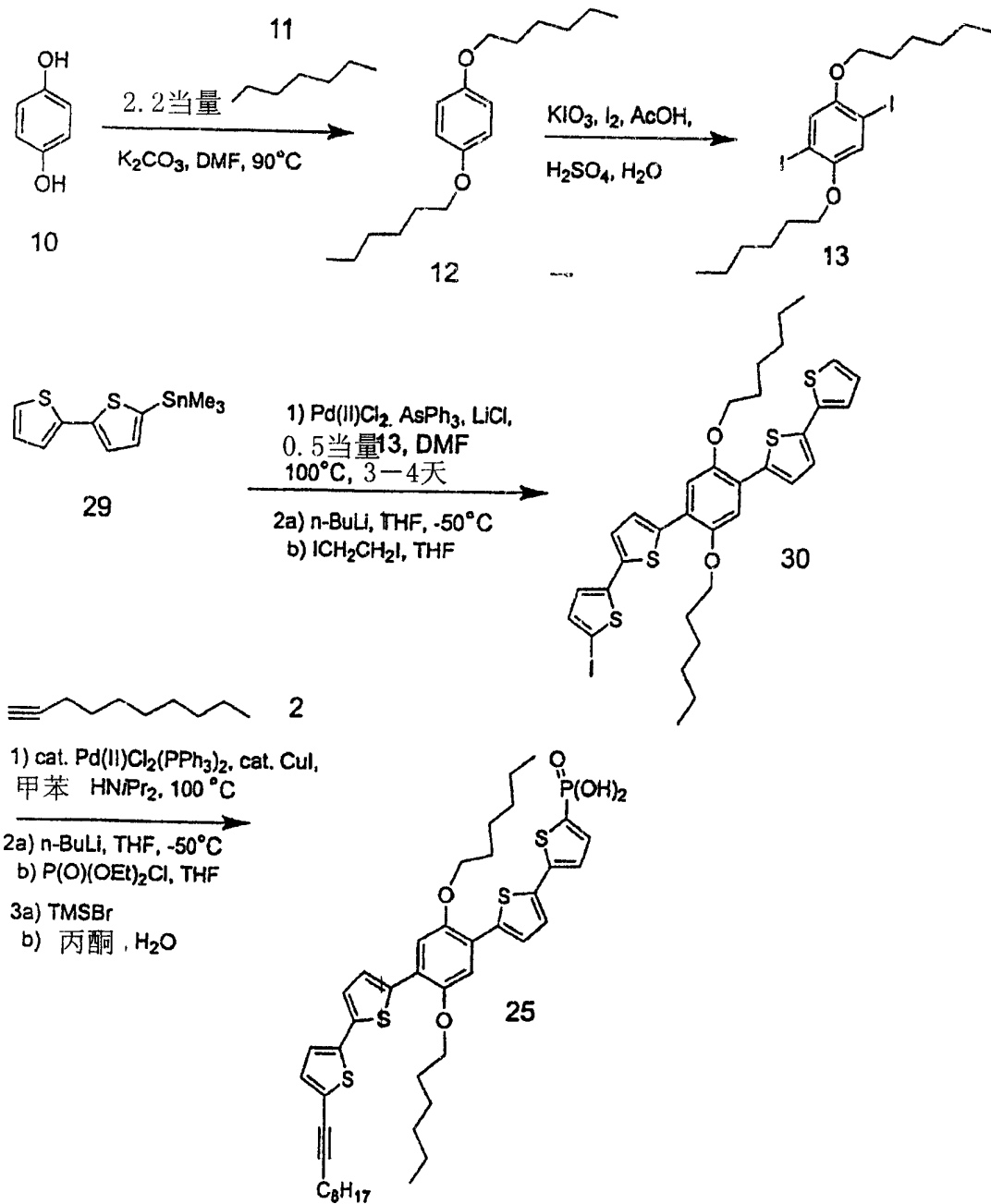


图 20

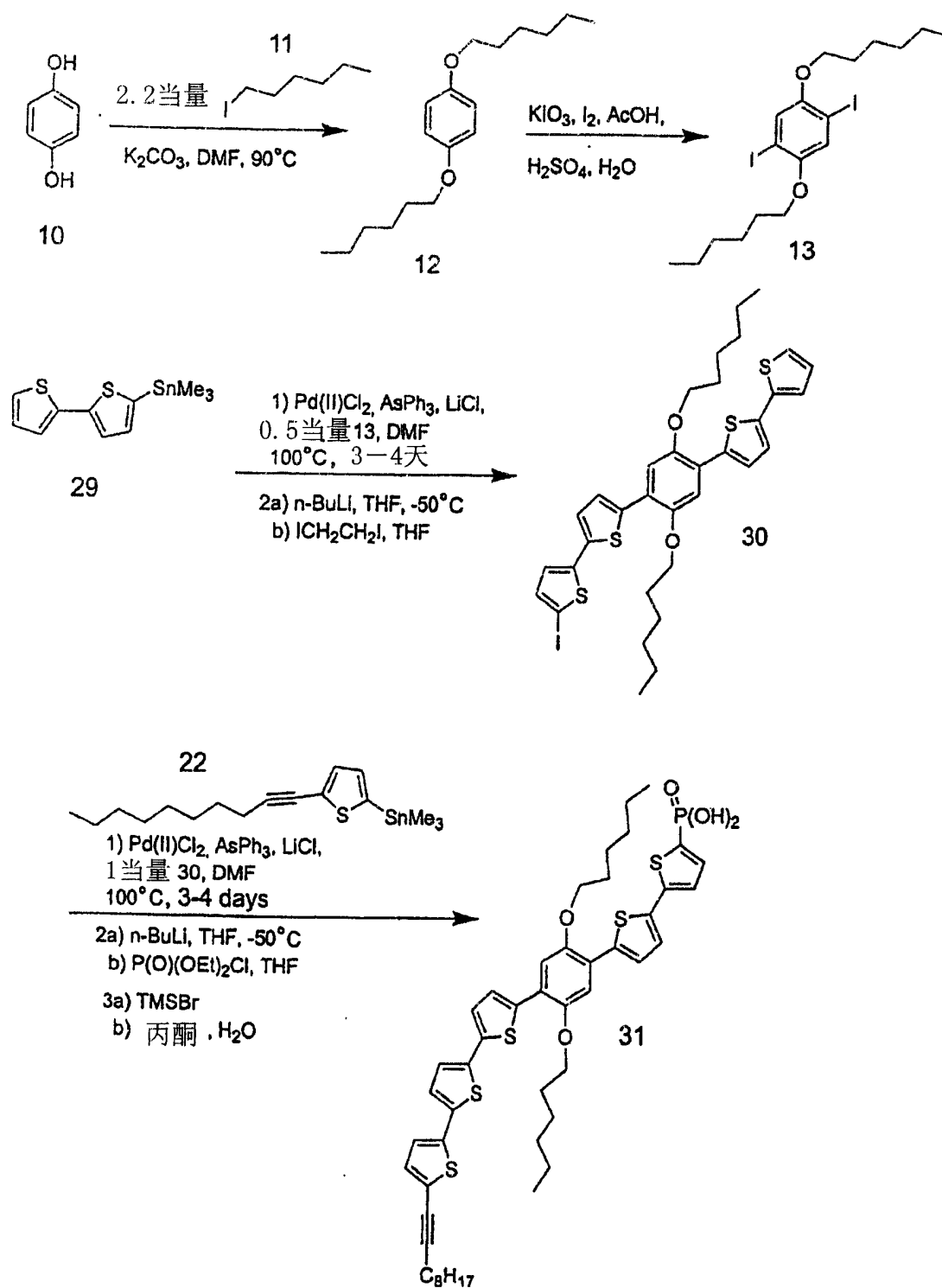


图 21

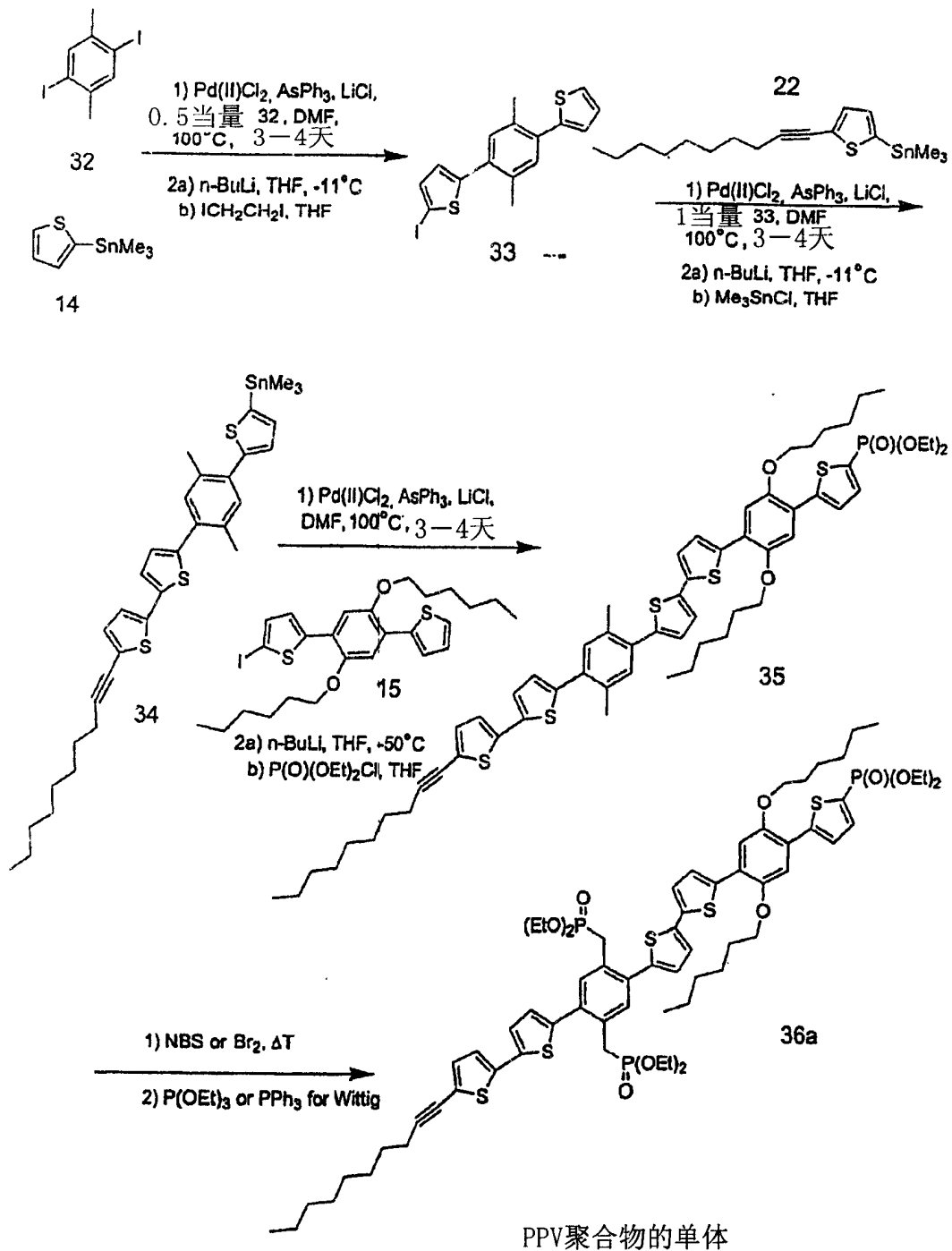


图 22



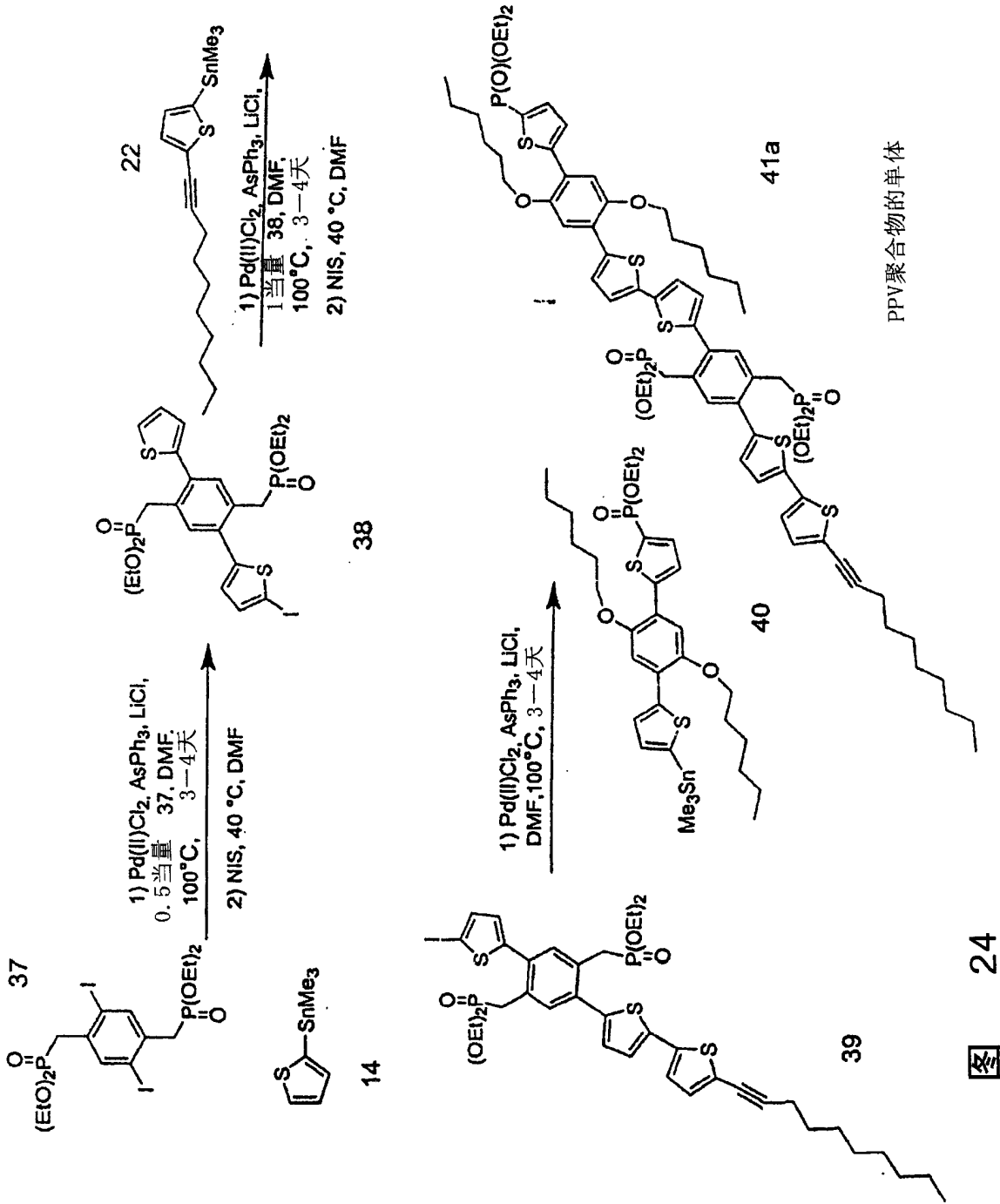


图 24

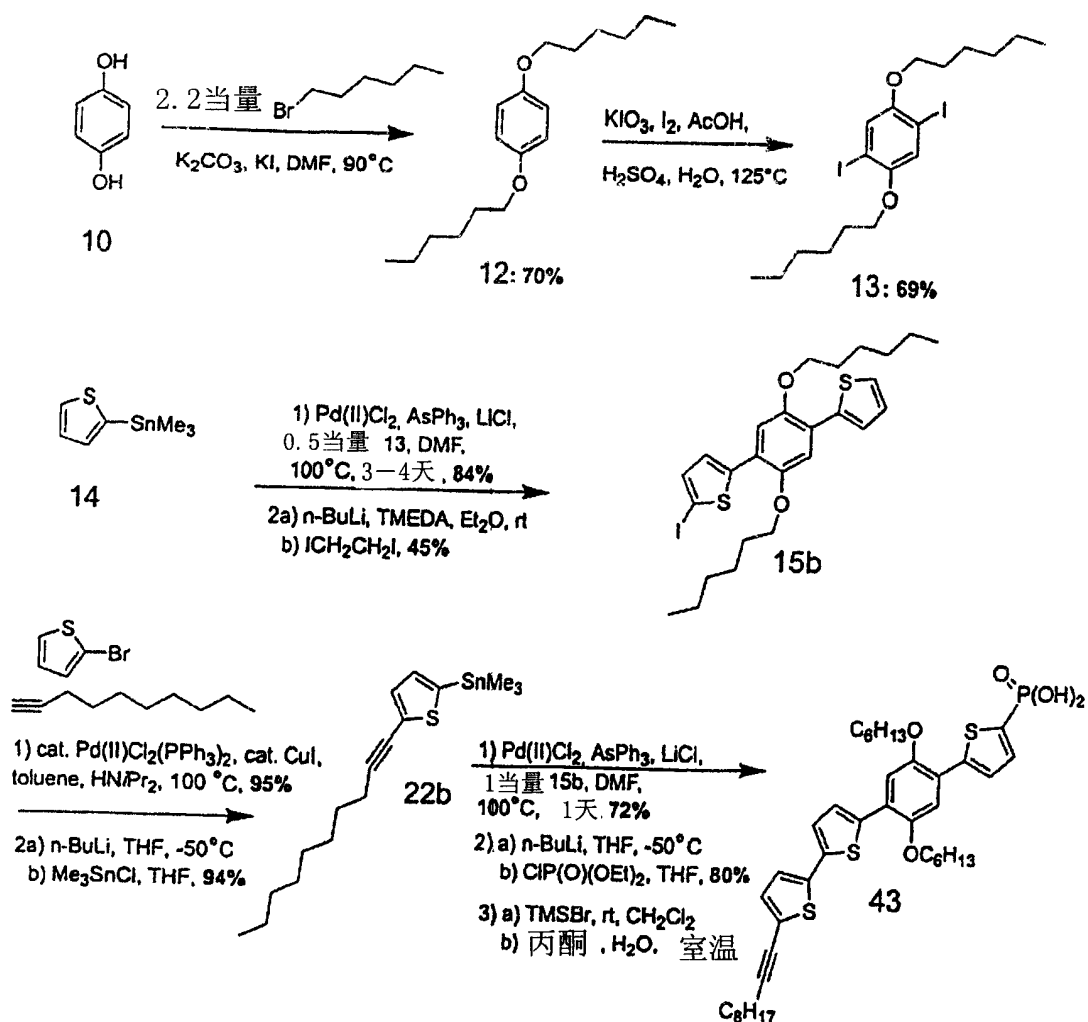


图 25

Fig. 25



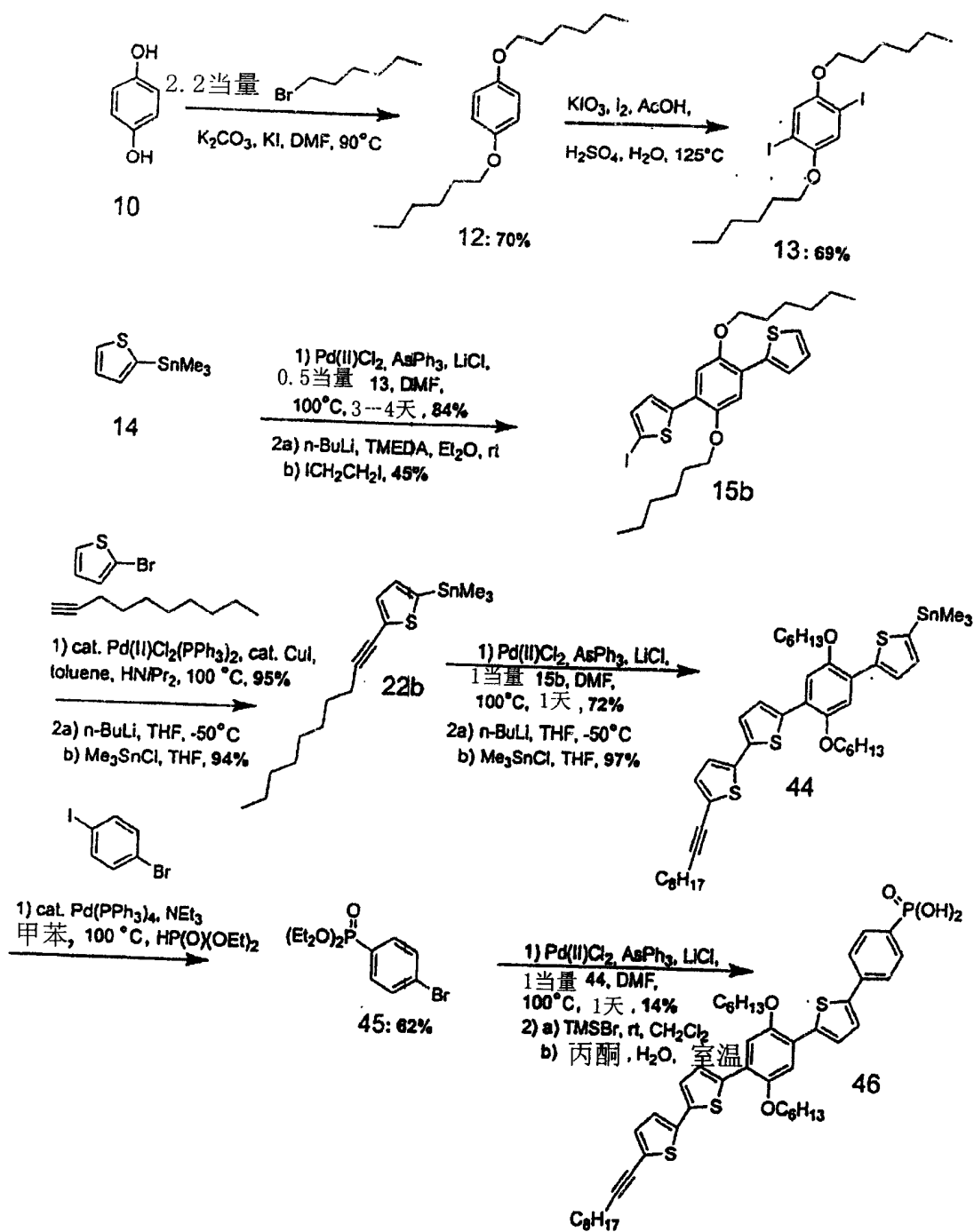


图 26

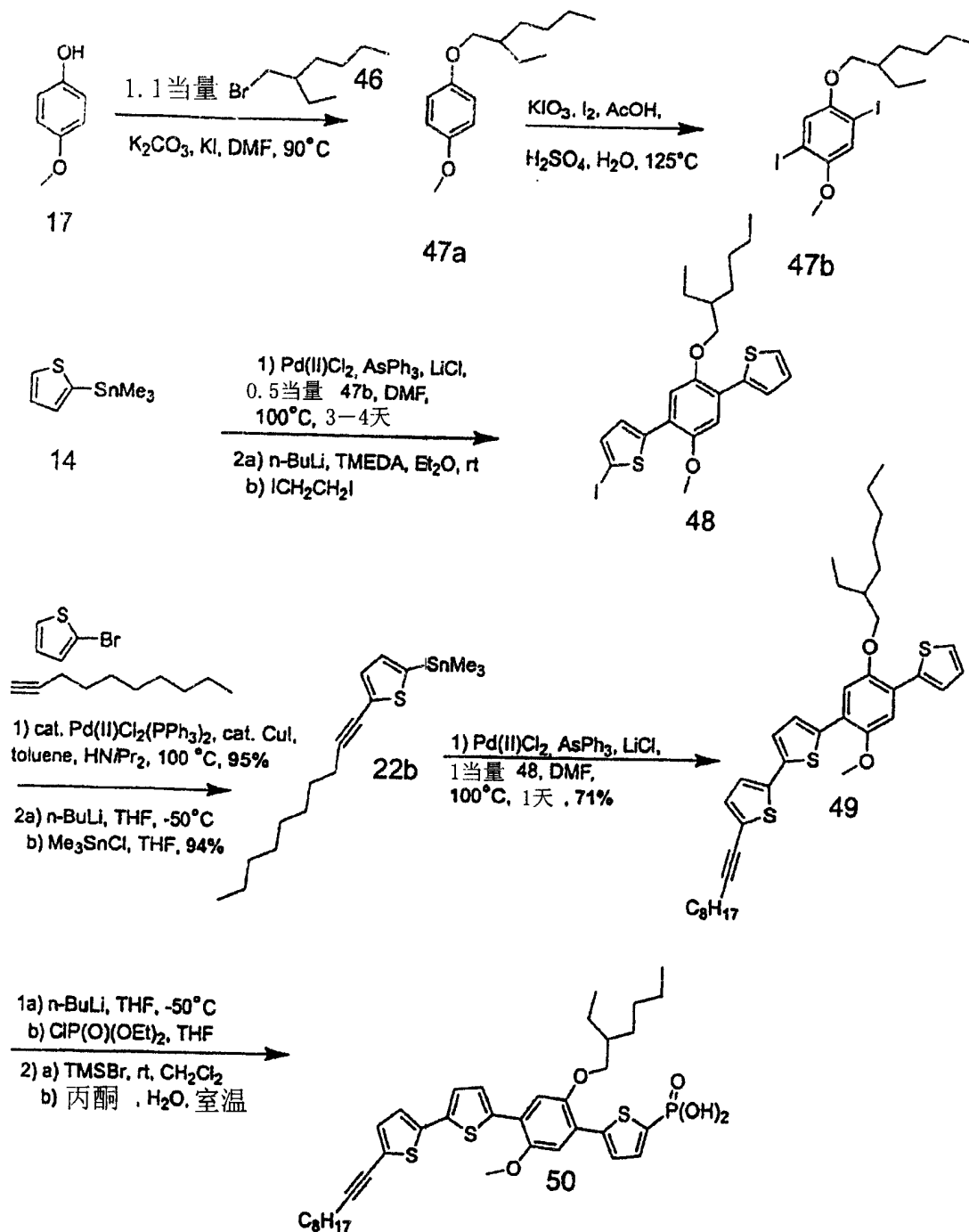


图 27

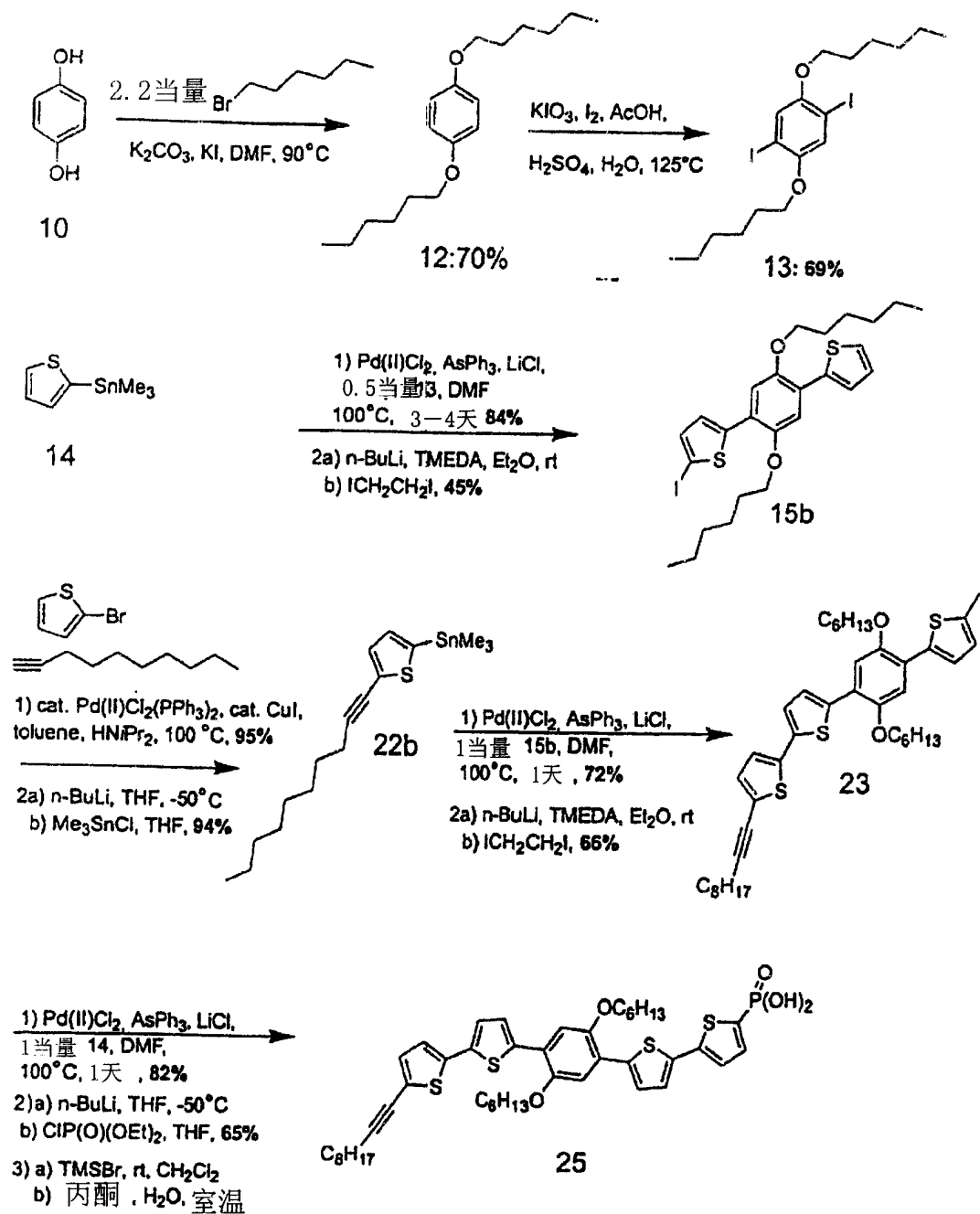


图 28