

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-533970
(P2024-533970A)

(43)公表日 令和6年9月18日(2024.9.18)

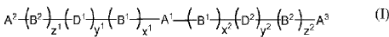
(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
C 0 7 D	519/00 (2006.01)	C 0 7 D	519/00	3 0 1	3 K 1 0 7
H 1 0 K	30/60 (2023.01)	C 0 7 D	519/00		C S P 5 F 1 4 9
H 1 0 K	30/30 (2023.01)	H 1 0 K	30/60		
H 1 0 K	85/60 (2023.01)	H 1 0 K	30/30		
H 1 0 K	85/10 (2023.01)	H 1 0 K	85/60		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全82頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-506742(P2024-506742)	(71)出願人	000002093		
(86)(22)出願日	令和4年8月5日(2022.8.5)		住友化学株式会社		
(85)翻訳文提出日	令和6年2月2日(2024.2.2)		東京都中央区日本橋二丁目7番1号		
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/072162	(74)代理人	100114188		
(87)国際公開番号	WO2023/012364		弁理士 小野 誠		
(87)国際公開日	令和5年2月9日(2023.2.9)	(74)代理人	100119253		
(31)優先権主張番号	2111398.0		弁理士 金山 賢教		
(32)優先日	令和3年8月6日(2021.8.6)	(74)代理人	100124855		
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 坪倉 道明		
	英国(GB)	(74)代理人	100129713		
(31)優先権主張番号	2204177.6		弁理士 重森 一輝		
(32)優先日	令和4年3月24日(2022.3.24)	(74)代理人	100137213		
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 安藤 健司		
	英国(GB)	(74)代理人	100183519		
(31)優先権主張番号	2204179.2		弁理士 櫻田 芳恵		
		最終頁に続く		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 オプトエレクトロニクスデバイス用のA－D－A’－D－Aタイプの光応答性非フラーレン受容体

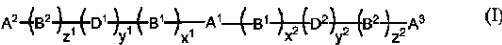
(57)【要約】

式（I）の化合物であって、式中、A¹は二価のヘテロ芳香族電子受容性基であり、A²及びA³は、各々独立して一価の電子受容性基であり、D¹及びD²は、各出現時に独立して、電子供与性基であり、B¹及びB²は各出現時に独立して架橋基であり、x¹及びx²は、各々独立して、0、1、2、又は3であり、y¹及びy²は、各々独立して少なくとも1であり、z¹及びz²は、各々独立して、0、1、2、又は3であるが、但し、z¹及びz²のうち少なくとも1つが少なくとも1であることを条件とする、化合物。前記式（I）の化合物は、有機光検出器中で電子受容性材料として使用され得る。

【化1】



【選択図】 なし

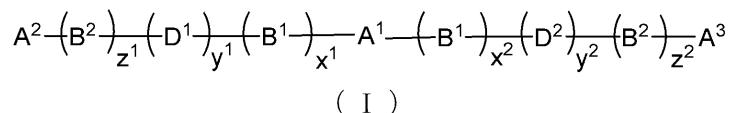


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) の化合物であって、

【化 1】



式中、

A^1 は二価のヘテロ芳香族電子受容性基であり、

10

A^2 及び A^3 は、各々独立して一価の電子受容性基であり、

D^1 及び D^2 は、各出現時に独立して、電子供与性基であり、

B^1 及び B^2 は各出現時に独立して架橋基であり、

x^1 及び x^2 は、各々独立して、0、1、2、又は3であり、

y^1 及び y^2 は、各々独立して少なくとも1であり、

z^1 及び z^2 は、各々独立して、0、1、2、又は3である

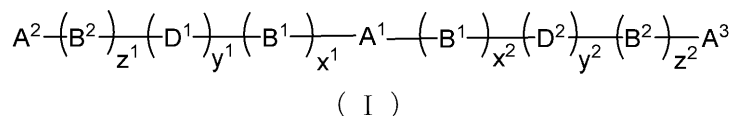
が、但し、 z^1 及び z^2 のうち少なくとも1つが少なくとも1であることを条件とする、化合物。

【請求項 2】

式 (I) の化合物であって、

20

【化 2】



式中、

A^1 は、少なくとも3つの縮合環を含む二価のヘテロ芳香族電子受容性基であり、

A^2 及び A^3 は、各々独立して一価の電子受容性基であり、

30

D^1 及び D^2 は、各出現時に独立して、電子供与性基であり、

B^1 及び B^2 は各出現時に独立して架橋基であり、

x^1 及び x^2 は、各々独立して、0、1、2、又は3であり、

y^1 及び y^2 は、各々独立して少なくとも1であり、

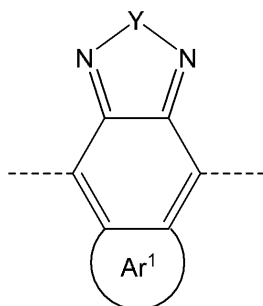
z^1 及び z^2 は、各々独立して、0、1、2、又は3である

が、但し、 x^1 、 x^2 、 z^1 、及び z^2 のうち少なくとも1つが少なくとも1であることを条件とする、化合物。

【請求項 3】

A^1 は式 (I I) の基であり、

【化 3】



(I I)

40

50

式中、

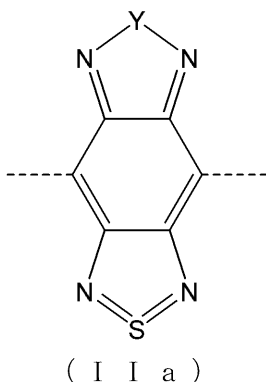
Ar^1 は、単環式又は多環式の芳香族基又はヘテロ芳香族基であり、

Y は、 O 、 S 、 NR^4 又は $R^1-C=C-R^1$ であり、式中、 R^1 は各出現時に独立して H 又は置換基であり、2つの置換基 R^1 が結合して単環式環又は多環式環を形成してもよく、 R^4 は H 又は置換基である、請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

A^1 は式 (I I a) の基である、請求項 3 に記載の化合物。

【化 4】

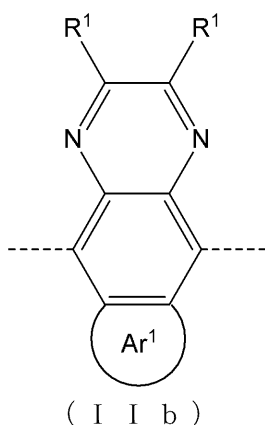


10

【請求項 5】

前記式 (I I) の基が、式 (I I b) を有する、請求項 3 に記載の化合物。

【化 5】



20

30

【請求項 6】

2つの R^1 基が結合していない、請求項 5 に記載の化合物。

【請求項 7】

各 R^1 が、 H 、 F 、 CN 、 NO_2 、1つ以上の非隣接 C 原子が、 O 、 S 、 CO 、 COO 、 NR^4 、 PR^4 、又は $Si(R^3)_2$ で置き換えられてもよく、1つ以上の H 原子が F で置き換えられてもよい $C_{1\sim 20}$ アルキル、及び非置換であってもよく、又は1つ以上の置換基で置換されていてもよいアリール又はヘテロアリールから独立して選択され、式中、 $R^3 \sim R^4$ は、各々独立して H 又は置換基である、請求項 6 に記載の化合物。

40

【請求項 8】

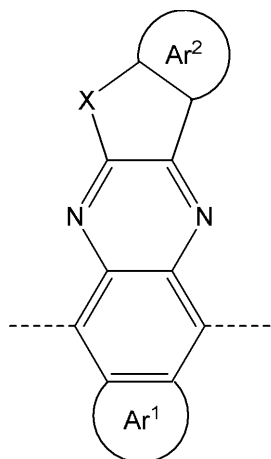
2つの R^1 基が結合している、請求項 5 に記載の化合物。

【請求項 9】

前記式 (I I b) の化合物が、式 (I I b-1) 又は (I I b-2) を有し、

50

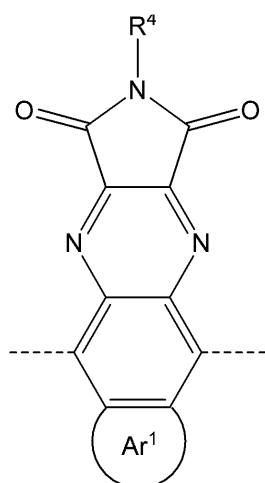
【化 6】



(I I b - 1)

10

【化 7】



(I I b - 2)

20

30

式中、

Ar^2 は、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されている芳香族又はヘテロ芳香族基であり、

X は、 O 、 S 、 SO_2 、 NR^4 、 PR^4 、 $C(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_2C=O$ 、 $C=S$ 、及び $C=C(R^5)_2$ から選択され、ここで、 R^3 及び R^4 は、各出現時に独立して、 H 及び置換基から選択され、 R^5 は各出現時に独立して電子求引性基である、請求項 8 に記載の化合物。

40

【請求項 10】

Ar^2 が、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されているベンゼンである、請求項 9 に記載の化合物。

【請求項 11】

x^1 及び x^2 のうち少なくとも 1 つが少なくとも 1 であり、 B^1 は各出現時に独立して、それぞれが非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されているビニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、アリーレンビニレン及びヘテロアリーレンビニレンから選択される、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 12】

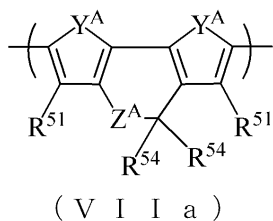
z^1 及び z^2 のうち少なくとも 1 つが少なくとも 1 であり、 B^2 は各出現時に独立して、それぞれが非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されているビニレン、アリー

50

レン、ヘテロアリーレン、アリーレンビニレン及びヘテロアリーレンビニレンから選択される、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の化合物。

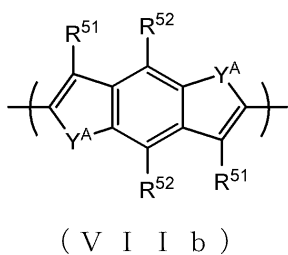
【請求項 13】

D¹ 及び D² が、各々独立して式 (VII a) ～ (VII p) の単位から選択され、
【化 8】



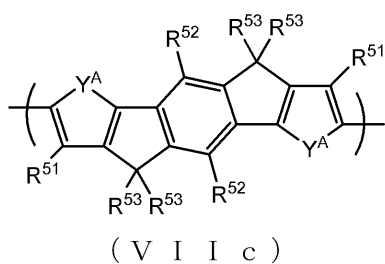
10

【化 9】



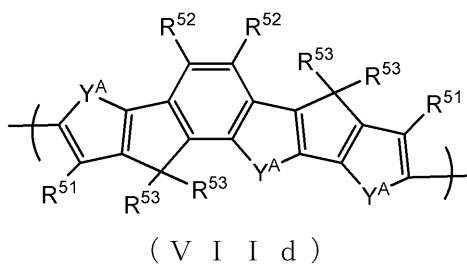
20

【化 10】



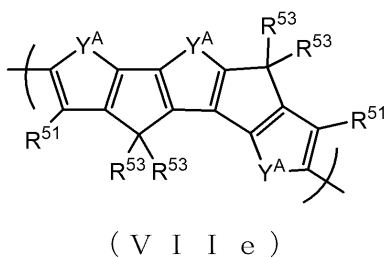
30

【化 11】



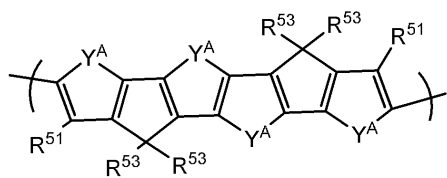
40

【化 12】



50

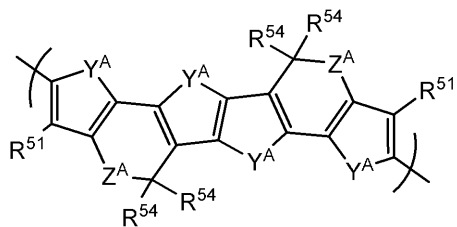
【化 1 3】



(VII f)

【化 1 4】

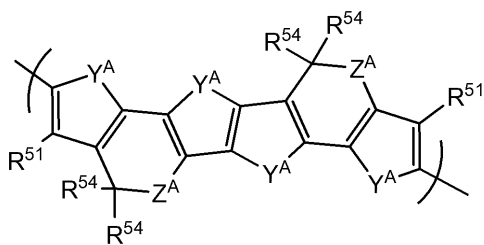
10



(VII g)

【化 1 5】

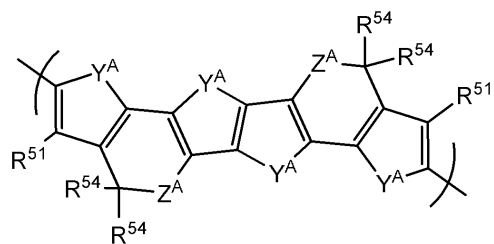
20



(VII h)

【化 1 6】

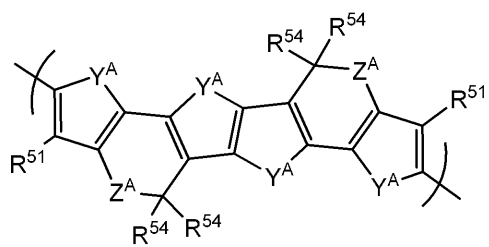
30



(VII i)

【化 1 7】

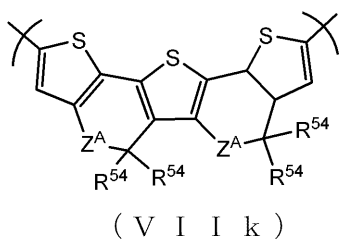
40



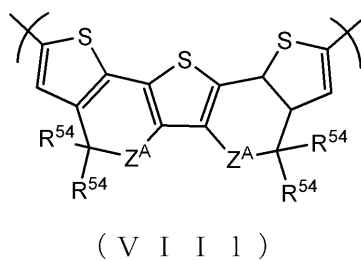
(VII j)

50

【化 1 8】

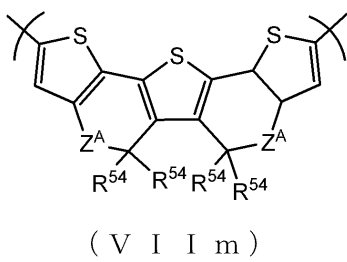


【化 1 9】



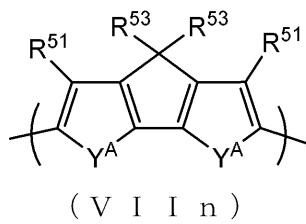
10

【化 2 0】



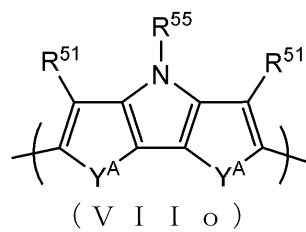
20

【化 2 1】



30

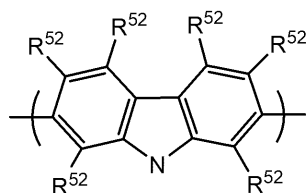
【化 2 2】



40

50

【化 2 3】



(V I I p)

式中、 Y^A は各出現時に独立してO、S、又は NR^{55} であり、 Z^A は各出現時にO、S、 NR^{55} 、又は $C(R^{54})_2$ であり、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{54} 、及び R^{55} は各出現時に独立してH又は置換基であり、 R^{53} は各出現時に独立して置換基である、請求項1～12のいずれか一項に記載の化合物。

10

【請求項 1 4】

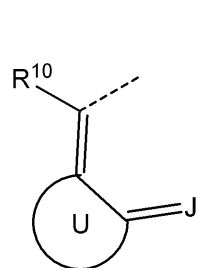
A^2 及び A^3 のうち少なくとも1つが非芳香族炭素－炭素二重結合を含み、前記炭素－炭素二重結合の炭素原子が、 D^1 若しくは D^2 に、又は存在する場合は B^2 に直接結合している、請求項1～13のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 1 5】

A^2 及び A^3 が、各々独立して式(I I I a)～(I I I q)の基から選択され、

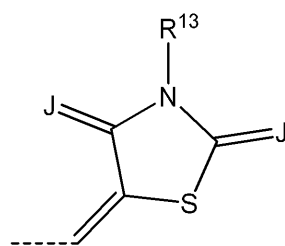
【化 2 4】

20

(I
I I
a)

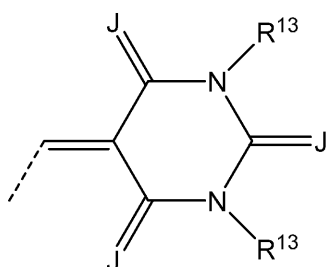
【化 2 5】

30

(I
I I
b)

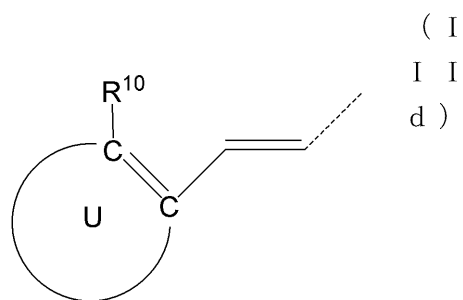
【化 2 6】

40

(I
I I
c)

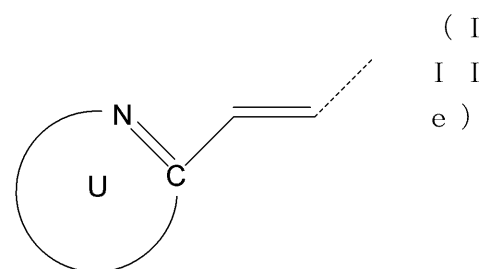
50

【化 2 7】



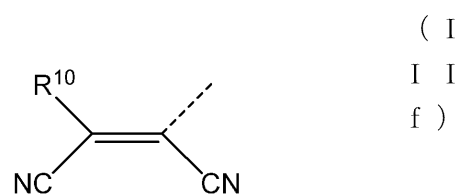
10

【化 2 8】

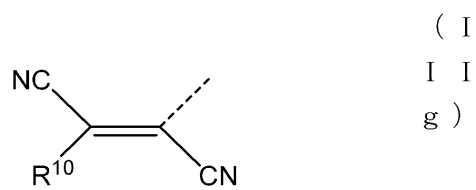


20

【化 2 9】

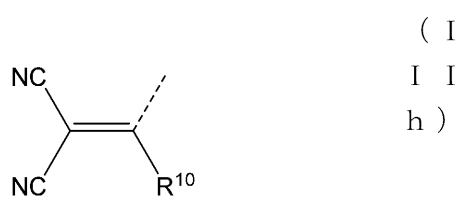


【化 3 0】



30

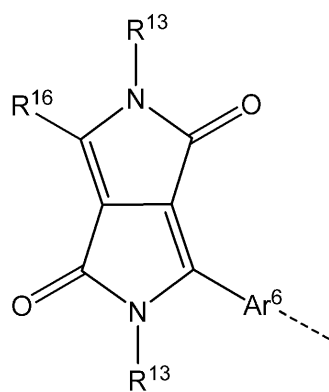
【化 3 1】



40

50

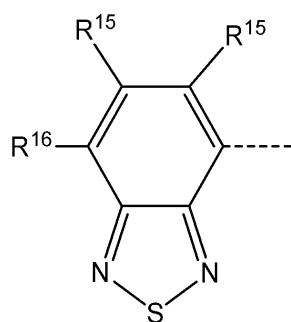
【化 3 2】



(I
I I
i)

10

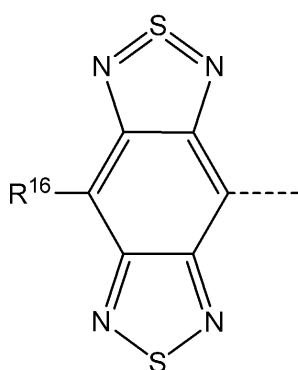
【化 3 3】



(I
I I
j)

20

【化 3 4】



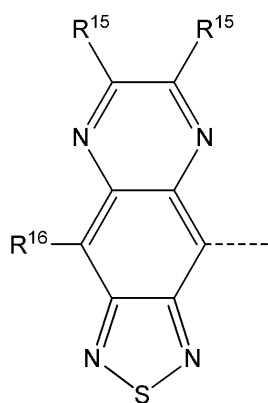
(I
I I
k)

30

40

50

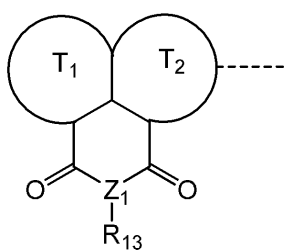
【化 3 5】



(I
I I
l)

10

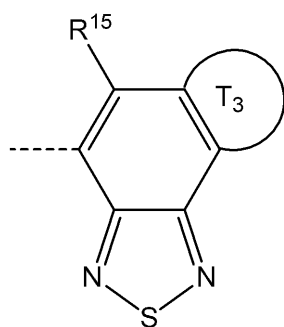
【化 3 6】



(I
I I
m)

20

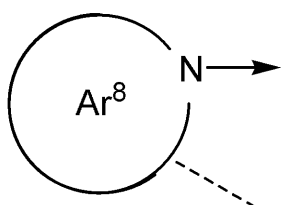
【化 3 7】



(I
I I
n)

30

【化 3 8】

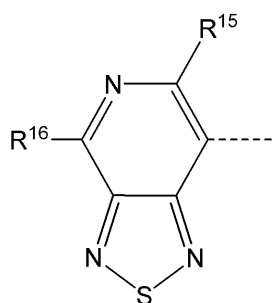


(I
I I
o)

40

50

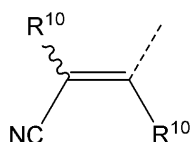
【化 3 9】



(I
I I
p)

10

【化 4 0】



(I
I I
q)

式中、

20

U は、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されており、1 つ以上の更なる環に縮合され得る 5 又は 6 員環であり、

R¹⁰ は H 又は置換基であり、

J は O 又は S であり、

R¹³ は各出現時において、置換基であり、

R¹⁵ は各出現時に独立して H 又は置換基であり、

R¹⁶ は置換基であり、

Ar⁶ は、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されている 5 員のヘテロ芳香族基であり、

T¹、T²、及び T³ は、各々独立して、1 つ以上の更なる環に縮合され得るアリール又はヘテロアリール環を表し、T¹、T²、及び T³ のそれぞれは独立して非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換され、

30

Ar⁸ は、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されており、且つ B² の芳香族 C 原子及び B² のホウ素置換基に結合した縮合ヘテロ芳香族基である、請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の化合物。

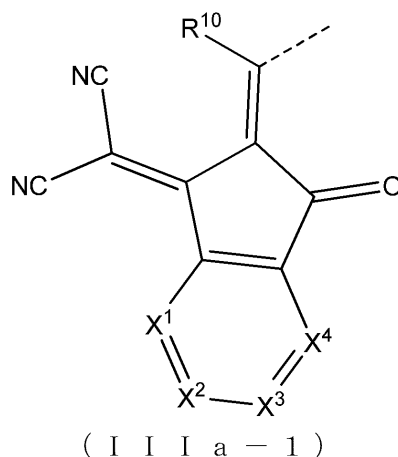
【請求項 16】

A² 及び A³ のうち少なくとも 1 つが式 (I I I a - 1) の基であり、

40

50

【化 4 1】



10

式中、

各 $X^1 \sim X^4$ は、独立して、 CR^{12} 又は N であり、式中、 R^{12} は各出現時において、 H であるか、又は $C_{1 \sim 20}$ ヒドロカルビル及び電子求引性基から選択される置換基である、請求項 15 に記載の化合物。

20

【請求項 17】

前記ポリマーが 900 nm を超える吸収ピークを有する、請求項 1 ～ 16 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 18】

電子供与性材料及び電子受容性材料を含む組成物であって、前記電子受容性材料が、請求項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載の化合物である、組成物。

【請求項 19】

請求項 1 ～ 18 のいずれか一項に記載の化合物又は組成物を含む活性層を含む、有機電子デバイス。

【請求項 20】

前記有機電子デバイスは、アノードとカソードとの間に配置されたバルクヘテロ接合層を含む有機光応答性デバイスであり、前記バルクヘテロ接合層は、請求項 18 に記載の組成物を含む、請求項 19 に記載の有機電子デバイス。

30

【請求項 21】

前記有機光応答性デバイスは、有機光検出器である、請求項 20 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 22】

光源と、請求項 21 に記載の有機光検出器とを含む光センサであって、前記光センサは、前記光源から放出された光を検出するように構成されている、光センサ。

【請求項 23】

前記光源が、 900 nm を超えるピーク波長を有する光を放出する、請求項 22 に記載の光センサ。

40

【請求項 24】

1 つ以上の溶媒中に溶解又は分散された請求項 1 ～ 18 のいずれか一項に記載の化合物又は組成物を含む、配合物。

【請求項 25】

前記活性層の形成が、表面上への請求項 24 に記載の配合物の堆積と、前記 1 つ以上の溶媒の蒸発と、を含む、請求項 19 ～ 21 のいずれか一項に記載の有機電子デバイスを形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

50

【0001】

本開示の実施形態は、電子受容性化合物に関し、より具体的には、限定するものではないが、電子受容性単位及び電子供与性単位を含有する化合物に関し、該化合物は光応答性デバイスにおける電子受容性材料としての使用に好適である。

【0002】

電子受容性非フラレン化合物は既知である。

【0003】

Yoon et al, “Effects of Electron Donating and Electron-Accepting Substitution on Photovoltaic Performance in Benzothiadiazole-Based A-D-A'-D-A-Type Small-Molecule Acceptor Solar Cells” ACS Appl. Energy Mater. 2020, 3, 12, 12327-12337は、太陽電池用のA-D-A'-D-Aタイプ受容体を開示している。

10

【0004】

Gao et al, “Non-fullerene acceptors with nitrogen-containing six-membered heterocycle cores for the applications in organic solar cells” Solar Energy Materials and Solar Cells 225, 2021, 111046は、コアとしてピラジン又はピリダジンを備える非フラレン受容体を開示している。

20

【0005】

Wang et al, “Near-infrared absorbing non-fullerene acceptors with unfused D-A-D core for efficient organic solar cells” Organic Electronics 92, 2021, 106131は、A部分として3-ビス(4-(2-エチルヘキシル)-チオフェン-2-イル)-5,7-ビス(2-エチルヘキシル)ベンゾ-[1,2:4,5-c']-ジチオフェン-4,8-ジオン(BDD)単位、及びD部分として4,4'-ジアルキル-4H-シクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェン(CPDT)単位を用いるD-A-Dコアを開示している。

30

【0006】

中国特許第110379926号明細書は、ベンゾジチアゾール近赤外線レセプターに基づく有機太陽電池を開示している。

【0007】

中国特許第112608333号明細書は、ビスチアジアゾールカルバゾール誘導体に基づく小分子を開示している。

【0008】

中国特許第112259687号明細書は、三元フラレン有機太陽電池を開示している。

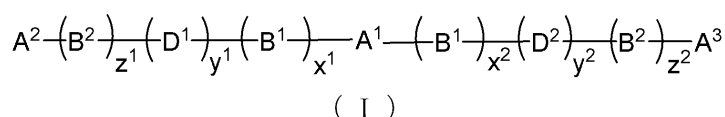
【発明の概要】

40

【0009】

いくつかの実施形態では、本開示は、式(I)の化合物を提供し、

【化1】



【0010】

式中、

50

【0011】

A¹は二価のヘテロ芳香族電子受容性基であり、

【0012】

A²及びA³は、各々独立して一価の電子受容性基であり、

【0013】

D¹及びD²は、各出現時に独立して、電子供与性基であり、

【0014】

B¹及びB²は各出現時に独立して架橋基であり、

【0015】

x¹及びx²は、各々独立して、0、1、2、又は3であり、

10

【0016】

y¹及びy²は、各々独立して少なくとも1であり、

【0017】

z¹及びz²は、各々独立して、0、1、2、又は3である

【0018】

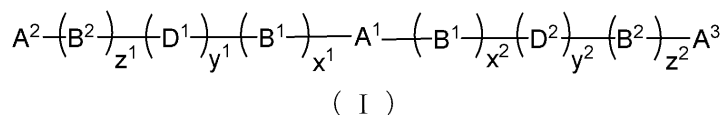
が、z¹及びz²のうち少なくとも1つが少なくとも1であることを条件とする。

【0019】

いくつかの実施形態では、本開示は、式(I)の化合物を提供し、

【化2】

20



【0020】

式中、

【0021】

A¹は、少なくとも3つの縮合環を含む二価のヘテロ芳香族電子受容性基であり、

【0022】

A²及びA³は、各々独立して一価の電子受容性基であり、

30

【0023】

D¹及びD²は、各出現時に独立して、電子供与性基であり、

【0024】

B¹及びB²は各出現時に独立して架橋基であり、

【0025】

x¹及びx²は、各々独立して、0、1、2、又は3であり、

【0026】

y¹及びy²は、各々独立して少なくとも1であり、

【0027】

z¹及びz²は、各々独立して、0、1、2、又は3である

40

【0028】

が、x¹、x²、z¹、及びz²のうち少なくとも1つが少なくとも1であることを条件とする。

【図面の簡単な説明】

【0029】

開示される技術及び添付の図面は、開示される技術のいくつかの実装形態を説明する。

【図1】いくつかの実施形態による有機光応答性デバイスを示す。

【図2】本開示の実施形態による化合物及び非架橋の比較化合物の吸収スペクトルを示す。

【図3】本開示の実施形態による化合物を含有する有機光検出器及び非架橋の比較化合物

50

を含有する有機光検出器の外部量子効率対波長を示す。

【図4】図3の有機光検出器の暗電流密度対電圧を示す。図面は、縮尺通りには描かれておらず、様々な視点及び見方を有する。図面は、いくつかの実装形態及び実施例である。加えて、いくつかの構成要素及び／又は操作は、本開示の技術の実装形態のうちいくつかの実装形態の説明を目的として、異なるブロックに分離されてもよく、又は単一のブロックに組み合わされてもよい。更に、技術は、様々な修正及び代替形態に適用可能であるが、具体的な実装形態は、例として図面に示されており、以下に詳細に記載される。しかしながら、意図は、記載の特定の実装形態に技術を限定することではない。対照的に、当該技術は、添付の特許請求の範囲によって定義される当該技術の範囲内にある全ての修正物、同等物、及び代替物を網羅することが意図される。

10

【発明を実施するための形態】

【0030】

別段文脈が明らかに要求しない限り、明細書及び特許請求の範囲全体を通して、「含む (comprise)」、「含むこと (comprising)」などの単語は、排他的又は徹底的な意味とは対照的に、包括的な意味、すなわち、「含むが、これに限定されない」という意味で解釈されるものとする。更に、「ここに」、「上に」、「下に」、及び同様の意味を持つ単語は、本出願で用いられる場合、本出願の特定の部分ではなく、本出願全体を指す。文脈が許す場合、単数又は複数を用いる詳細な説明における単語は、それぞれ、複数又は単数も含み得る。2つ以上の項目の一覧に関連する「又は」という単語は、その単語の以下の解釈の全て、つまり、一覧内の項目のうちのいずれか、一覧内の項目の全て、及び一覧内の項目の任意の組み合わせを網羅する。本出願で使用される場合、別の層の「上方の」層への言及は、層が直接接触し得るか、又は1つ以上の介在層が存在し得ることを意味する。本出願で使用される場合、別の層の「上の」層への言及は、層が直接接触していることを意味する。特定原子への言及は、特に明記しない限り、その原子の任意の同位体を含む。

20

【0031】

本明細書に提供される当該技術の教示は、必ずしも以下に記載のシステムではなく、他のシステムに適用されてもよい。以下に説明する様々な実施例の要素及び動作を組み合わせ、当該技術の更なる実装形態を提供することができる。当該技術のいくつかの代替的な実装形態は、以下に記述されるそれらの実装形態に対する追加の要素を含み得るだけでなく、より少ない要素もまた含み得る。

30

【0032】

以下の詳細な説明を考慮に入れて、これら及び他の変更が、当該技術に対して行われ得る。本説明は当該技術の特定の例を説明し、考えられる最良の方法を説明するが、説明がどれほど詳細に見えても、当該技術は多くの方法で実施され得る。上に記述されるように、技術のある特定の特色又は態様を記載する場合に使用される特定の用語は、その用語に関連する技術の任意の特定の特徴、特色、又は態様に制限されるように、その用語が本明細書で再定義されることを意味するものと解釈されるべきではない。一般に、以下の特許請求の範囲で使用される用語は、発明を実施するための形態の項でそのような用語を別段明示的に定義しない限り、技術を本明細書に開示の特定の実施例に限定するものと解釈されるべきではない。したがって、当該技術の実際の範囲は、開示された例だけでなく、特許請求の範囲に基づく当該技術を実施又は実装する全ての同等な方法を包含する。

40

【0033】

クレームの数を低減するために、当該技術の特定の態様は、特定のクレームの形態で以下に提示されるが、本出願者は、任意の数のクレームの形態における当該技術の様々な態様を企図する。

【0034】

以下の説明では、説明の目的で、開示される当該技術の実装形態の完全な理解を提供するために、多数の具体的な詳細が記載されている。しかしながら、開示される当該技術の実装形態が、これらの具体的な詳細のいくつかがなしに実施され得ることは、当業者には

50

明らかであろう。

【0035】

本明細書に記載される式 (I) の化合物は、光応答性デバイス、好ましくは光検出器のバルクヘテロ接合層に提供されてもよく、バルクヘテロ接合層は、アノードとカソードとの間に配置される。

【0036】

バルクヘテロ接合層は、本明細書に記載の電子供与性材料及び式 (I) の電子受容性化合物を含むか又はそれらからなる。

【0037】

いくつかの実施形態では、バルクヘテロ接合層は、2つ以上の受容性材料及び／又は2つ以上の電子受容性材料を含有する。

10

【0038】

いくつかの実施形態では、電子供与性材料 (複数可) 対電子受容性材料 (複数可) の重量は、約 1 : 0.5 ~ 約 1 : 2、好ましくは約 1 : 1.1 ~ 約 1 : 2 である。

【0039】

好ましくは、電子供与性材料は、電子受容性材料との II 型界面を有し、すなわち、電子供与性材料は、電子受容性材料の対応する HOMO 準位及び LUMO 準位よりも浅い HOMO 及び LUMO を有する。好ましくは、式 (I) の化合物は、電子供与性材料の HOMO よりも少なくとも 0.05 eV 深い、任意選択的に少なくとも 0.10 eV 深い HOMO 準位を有する。

20

【0040】

任意選択的に、電子供与性材料の HOMO 準位と式 (I) の電子受容性化合物の LUMO 準位との間のギャップは、1.4 eV 未満である。

【0041】

特に明記しない限り、本明細書に記載される材料の HOMO 準位及び LUMO 準位は、方形波ボルタンメトリー (SWV) によって測定されたものである。

【0042】

SWV において、作用電極と基準電極との間の電位を時間的に直線的に掃引させながら、作用電極における電流は、測定される。順方向パルスと逆方向パルスとの間の差電流は、電位の関数としてプロットされて、ボルタモグラムが得られる。測定は、CHI 660D ポテンシオスタットを用いることができる。

30

【0043】

SWV によって HOMO 又は LUMO エネルギーレベルを測定する装置は、アセトニトリル中の 0.1 M の三級ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェートを含有するセル、直径 3 mm のガラス状炭素作用電極、白金対電極、及び漏れのない Ag / AgCl 基準電極を備え得る。

【0044】

フェロセンは、計算目的のために実験の終了時に既存のセルに直接添加し、フェロセン対 Ag / AgCl の酸化及び還元のために環状ボルタメトリー (CV) を使用して電位を判定する。

40

【0045】

試料をトルエンに溶解し (3 mg / ml)、ガラス状炭素作用電極上で直接 3000 rpm で回転させる。

【0046】

$LUMO = 4.8 - E_{\text{フェロセン}} (\text{ピークツーピーク平均}) - \text{試料の } E_{\text{還元}} (\text{ピーク最大})$ 。

【0047】

$HOMO = 4.8 - E_{\text{フェロセン}} (\text{ピークツーピーク平均}) + \text{試料の } E_{\text{酸化}} (\text{ピーク最大})$ 。

【0048】

50

典型的なSWV実験は、15 Hzの周波数、25 mVの振幅、および0.004 Vの増分ステップで実行する。結果は、HOMOデータ及びLUMOデータの両方について新たにスピンされた3つの膜試料から計算する。

【0049】

好ましくは、式(I)の化合物は、1000 nm超、より好ましくは1100 nm又は1200 nm超の吸収ピークを有する。

【0050】

特に明記しない限り、本明細書に記載される材料の吸収スペクトルは、Cary 5000 UV-VIS-NIR分光計を使用して測定される。測定は、データ分解能を最適に制御するために可変スリット幅(0.01 nmまで)を有する拡張測光範囲用のPbS mart NIR検出器を使用して300 nm~2500 nmで行った。

10

【0051】

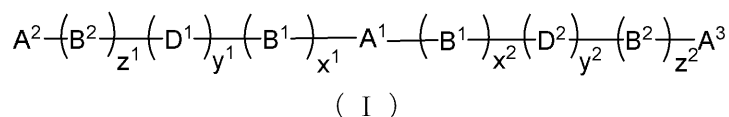
吸収データは、溶液試料を透過した放射線の強度を測定することによって得られる。吸収強度は、吸収スペクトルを生成するために入射波長に対してプロットされる。溶液の吸収は、石英キュベット中の0.015 mg/mLの溶液、及び溶媒のみを含有するキュベットと比較することから測定され得る。

【0052】

いくつかの実施形態では、電子受容性化合物は、式(I)を有し、

【化3】

20



【0053】

D¹及びD²は、各出現時に独立して、電子供与性基である。

【0054】

A¹、A²、及びA³は、各々独立して電子受容性基である。

【0055】

B¹及びB²は、各出現時に独立して架橋基である。

30

【0056】

x¹及びx²は、各々独立して、0、1、2、又は3であり、好ましくは0又は1である。

【0057】

y¹及びy²は、各々独立して少なくとも1、好ましくは1、2又は3、より好ましくは1である。

【0058】

z¹及びz²は、各々独立して、0、1、2、又は3、好ましくは1である。

【0059】

電子受容性基A¹、A²、及びA³のそれぞれは、電子供与性基D¹又はD²のいずれかのLUMOよりも深い(すなわち、真空から遠い)、好ましくは少なくとも1 eV深い、最低空分子軌道(LUMO)準位を有する。電子受容性基及び電子供与性基のLUMO準位は、隣接する基への各結合が水素原子への結合で置き換えられる、これらの基のLUMO準位をモデル化することによって判定され得る。モデル化は、B3LYP(汎関数)及びLACVP*(基底関数系)を有するGaussian09を使用して、Gaussianから入手可能なGaussian09ソフトウェアを使用して実施されてもよい。好ましくは、A¹は少なくとも3つの縮合環を含む。

40

【0060】

受容体単位A¹

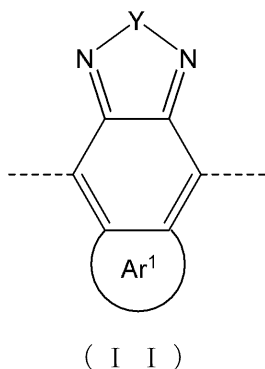
【0061】

50

A^1 は、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されている多環式ヘテロ芳香族基であり得る。

【0062】

式 (I) の好ましい基である A^1 は、式 (II) の基の基であり、
【化 4】



10

【0063】

式中、

【0064】

Ar^1 は、単環式又は多環式の芳香族基又はヘテロ芳香族基であり、

20

【0065】

Y は、 O 、 S 、 NR^4 又は $R^1 - C = C - R^1$ であり、ここで、 R^1 は各出現時に独立して H 又は置換基であり、2 つの置換基 R^1 が結合して単環式環又は多環式環を形成してもよく、 R^4 は H 又は置換基である。

【0066】

R^2 が各出現時に独立して置換基である、 R^2 基。

【0067】

好ましい R^2 基は以下から選択される：

【0068】

F 、

30

【0069】

CN 、

【0070】

NO_2 、

【0071】

$C_1 \sim C_{20}$ アルキル（ここで、1 つ以上の非隣接 C 原子が、 O 、 S 、 NR^7 で置き換えられていてもよく、式中、 R^7 は $C_1 \sim C_{12}$ ヒドロカルビル、 COO 、又は CO であり、アルキルの 1 つ以上の H 原子が F で置き換えられていてもよい）、

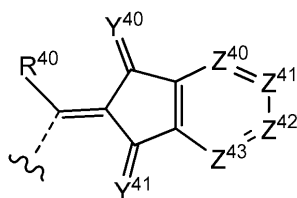
【0072】

40

非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換された芳香族又はヘテロ芳香族基、好ましくはフェニル、及び

50

【化 5】

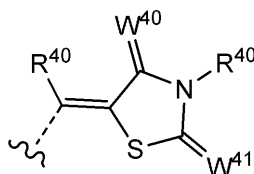


【0073】

10

又は

【化 6】



20

【0074】

から選択される基であって、

【0075】

式中、 Z^{40} 、 Z^{41} 、 Z^{42} 、及び Z^{43} は各々独立して CR^{13} 又はNであり、 R^{13} は各出現時にH又は置換基、好ましくは C_{1-20} ヒドロカルビル基であり、 Y^{40} 及び Y^{41} は各々独立してO、S、 NX^{71} （式中、 X^{71} はCN又は $COOR^{40}$ である）、又は $CX^{60}X^{61}$ （式中、 X^{60} 及び X^{61} は独立してCN、 CF_3 、又は $COOR^{40}$ である）であり、 W^{40} 及び W^{41} は各々独立してO、S、 NX^{71} 、又は $CX^{60}X^{61}$ （式中、 X^{60} 及び X^{61} は独立してCN、 CF_3 、又は $COOR^{40}$ である）であり、 R^{40} は各出現時にH又は置換基、好ましくはH又は C_{1-20} ヒドロカルビル基である、基。芳香族又はヘテロ芳香族基 R^2 の例示的な置換基は、F、CN、 NO_2 、及び C_{1-12} アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又はC=Oで置き換えられていてもよく、またアルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）である。

30

【0076】

本明細書の任意の箇所に記載される R^7 は、例えば C_{1-12} アルキル、非置換フェニル、又は1つ以上の C_{1-6} アルキル基で置換されたフェニルであってもよい。

【0077】

本明細書の任意の箇所に記載されるアルキル基のC原子が別の原子又は基と置き換えられる場合、置き換えられたC原子は、アルキル基の末端C原子又は非末端C原子であり得る。

40

【0078】

本明細書の任意の箇所で使用されるアルキル基の「非末端C原子」とは、 n -アルキル鎖の末端のメチル基のC原子又は分岐アルキル鎖の末端のメチル基のC原子以外のC原子を意味する。

【0079】

本明細書の任意の箇所に記載される基の末端C原子が置き換えられる場合、得られる基は対カチオン、例えばアンモニウム又は金属対カチオン、好ましくはアンモニウム又はアルカリ金属カチオンを含むアニオン性基であり得る。

【0080】

50

本明細書の任意の箇所に記載される別の原子又は基で置き換えられるアルキル置換基の C 原子は、好ましくは非末端 C 原子であり、得られる置換基は好ましくは非イオン性である。

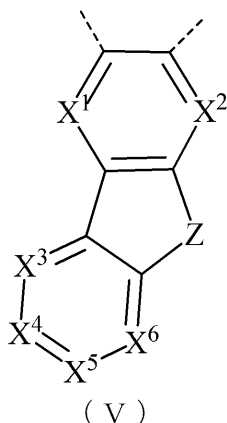
【0081】

例示的な単環式ヘテロ芳香族基 Ar^1 は、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、及び非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されている 1, 4-ジアジンである。チアジアゾールが特に好ましい。

【0082】

例示的な多環式ヘテロ芳香族基 Ar^1 は、式 (V) の基であり：

【化 7】



【0083】

X^1 及び X^2 は各々独立して N 及び CR^3 から選択され、ここで、 R^3 は H 又は置換基であり、任意選択的に H 又は上記の置換基 R^2 である。

【0084】

X^3 、 X^4 、 X^5 、及び X^6 は各々独立して N 及び CR^3 から選択されるが、 X^3 、 X^4 、 X^5 、及び X^6 のうち少なくとも 1 つが CR^3 であることを条件とする。

【0085】

Z は、O、S、 SO_2 、 NR^4 、 PR^4 、 $C(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_2C=O$ 、 $C=S$ 、及び $C=C(R^5)_2$ から選択され、ここで、 R^3 は上記のとおりであり、 R^4 は H 又は置換基であり、 R^5 は各出現時で電子求引性基である。

【0086】

任意選択的に、本明細書の任意の場所に記載される任意の NR^4 又は PR^4 の各 R^4 は、H と、 $C_{1\sim 20}$ アルキル（ここで、N 又は P に結合した C 原子以外の 1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又は CO で置き換えられていてもよく、アルキルの 1 つ以上の H 原子が F で置き換えられていてもよい）と、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基、任意選択的に 1 つ以上の $C_{1\sim 12}$ アルキル基（ここで、該アルキルの 1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又は CO で置き換えられていてもよく、アルキルの 1 つ以上の H 原子が F で置き換えられていてもよい）で置換されたフェニルと、から独立して選択される。

【0087】

好ましくは、各 R^5 は、 CN 、 $COOR^{40}$ 、又は $CX^{60}X^{61}$ であり、ここで、 X^{60} 及び X^{61} は独立して CN 、 CF_3 、又は $COOR^{40}$ であり、 R^{40} は、各出現時で H 又は置換基、好ましくは H 又は $C_{1\sim 20}$ ヒドロカルビル基である。

【0088】

式 (II) の A^1 基は、好ましくは式 (II a) 及び (II b) の基から選択される。

10

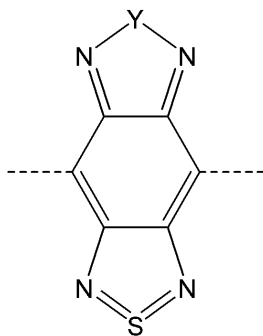
20

30

40

50

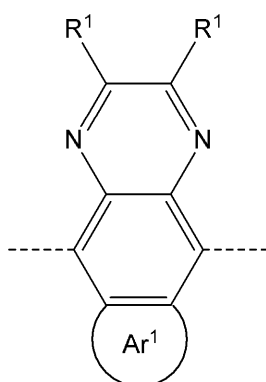
【化 8】



(I I a)

10

【化 9】



(I I b)

20

【0089】

式 (I I b) の化合物の場合、2つの R^1 基は結合していてもよく、結合していなくてもよい。

【0090】

好ましくは、2つの R^1 基が結合していない場合、各 R^1 は、H、F、CN、NO₂、C₁~20アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、NR⁷、CO、COO、NR⁴、PR⁴、又はSi(R³)₂で置き換えられていてもよく、式中、R³及びR⁴は上記のとおりであり、1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）、及び非置換であっても1つ以上の置換基で置換されていてもよいアリール又はヘテロアリール、好ましくはフェニルから独立して選択される。アリール又はヘテロアリール基の置換基は、F、CN、NO₂、及びC₁~20アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、NR⁷、CO、COOで置き換えられていてもよく、1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）のうちの1つ以上から選択されてもよい。

30

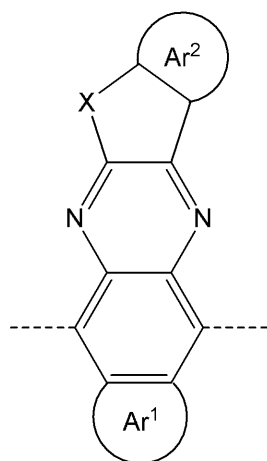
【0091】

好ましくは、2つの R^1 基が結合している場合、式 (I I b) の基は式 (I I b - 1) 又は (I I b - 2) を有し、

40

50

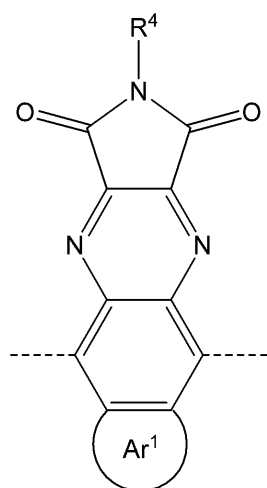
【化 1 0】



(I I b - 1)

10

【化 1 1】



(I I b - 2)

20

30

【0092】

Ar^2 は、非置換であるか、又は1つ以上の置換基で置換されている芳香族又はヘテロ芳香族基、好ましくはベンゼンである。 Ar^2 は、上記のように非置換であってもよく、又は1つ以上の置換基 R^2 で置換されていてもよい。

【0093】

X は、 O 、 S 、 SO_2 、 NR^4 、 PR^4 、 $C(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_2C=O$ 、 $C=S$ 、及び $C=C(R^5)_2$ から選択され、ここで、 R^3 、 R^4 、及び R^5 は上記のとおりである。

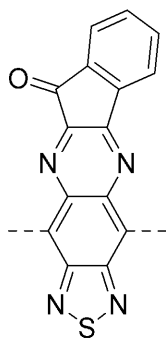
40

【0094】

式(I I)の例示的な電子受容性基としては、限定されないが以下が挙げられ、

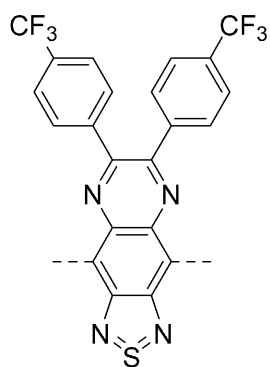
50

【化 1 2】



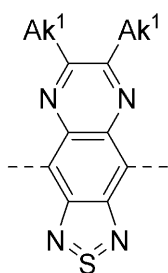
10

【化 1 3】



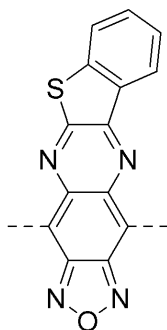
20

【化 1 4】



30

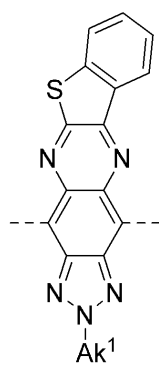
【化 1 5】



40

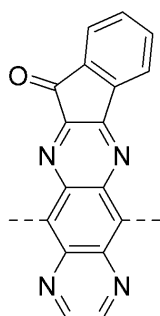
50

【化 1 6】



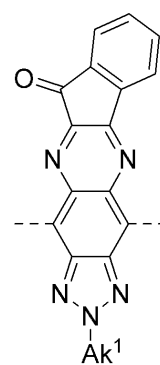
10

【化 1 7】



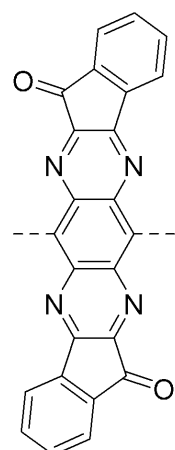
20

【化 1 8】



30

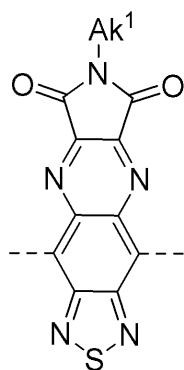
【化 1 9】



40

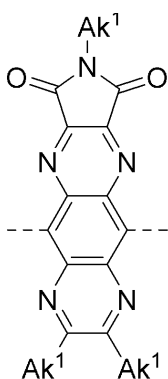
50

【化 2 0】



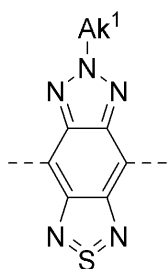
10

【化 2 1】



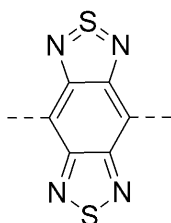
20

【化 2 2】



30

【化 2 3】



40

【0095】

式中、 Ak^1 は $C_{1\sim 20}$ アルキル基である。

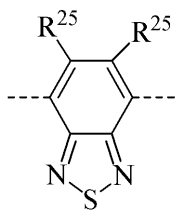
【0096】

式 (I I) 以外の二価の電子受容性基は、式 (I V a) ~ (I V j) から任意に選択され、

50

【化 2 4】

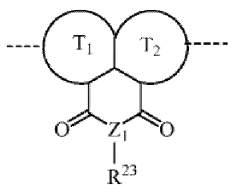
(I V a)



10

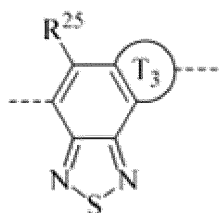
【化 2 5】

(I V b)



【化 2 6】

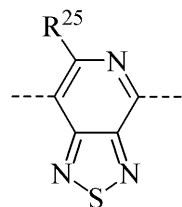
(I V c)



20

【化 2 7】

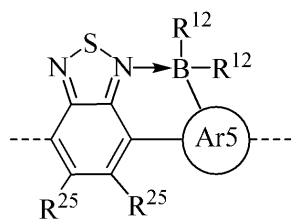
(I V d)



30

【化 2 8】

(I V e)

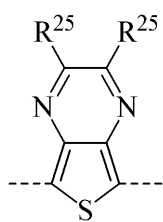


40

50

【化 2 9】

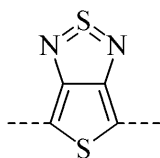
(I V f)



【化 3 0】

10

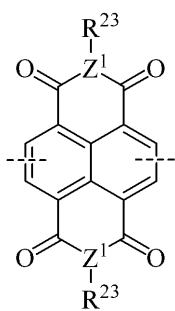
(I V g)



【化 3 1】

(I V h)

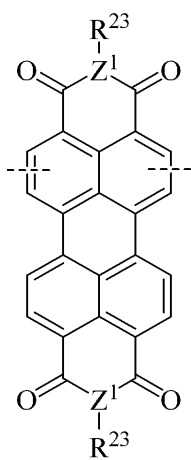
20



【化 3 2】

(I V i)

30

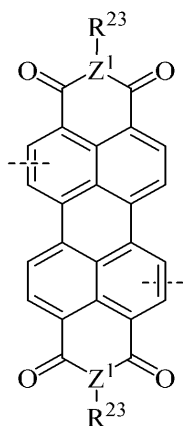


40

50

【化 3 3】

(I V j)



10

【0097】

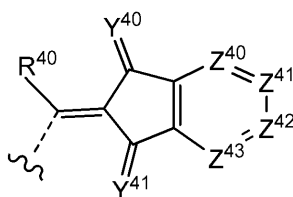
R²³は、各出現時で、置換基、任意選択的にC₁~₁₂アルキル（ここで、Z¹に結合したC原子以外の1つ以上の非隣接C原子が、O、S、NR⁷、COO、又はCOと置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）である。

20

【0098】

R²⁵は、各出現時に独立して、H、F、CN、NO₂、C₁~₁₂アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、NR⁷、COO、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）、非置換であるか、又はF及びC₁~₁₂アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、NR⁷、COO、又はCOで置き換えられていてもよい）から選択される1つ以上の置換基で置換された芳香族基、任意選択的にフェニル、又は

【化 3 4】

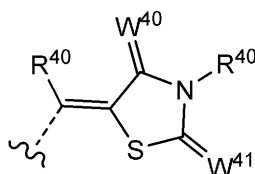


30

【0099】

又は

【化 3 5】



40

【0100】

から選択される基であって、

式中、Z⁴⁰、Z⁴¹、Z⁴²、及びZ⁴³は、各々独立して、CR¹³又はNであり、R¹³は、各出現時で、H又は置換基、好ましくはC₁~₂₀ヒドロカルビル基であり、

【0101】

Y⁴⁰及びY⁴¹は各々独立してO、S、NX⁷¹（ここで、X⁷¹はCN若しくはCO

50

OR^{40} である)、又は $CX^{60}X^{61}$ (ここで、 X^{60} 及び X^{61} は独立して CN 、 CF_3 、又は $COOR^{40}$ である)であり、

【0102】

W^{40} 及び W^{41} は各々独立して O 、 S 、 NX^{71} (ここで、 X^{71} は CN 若しくは $COOR^{40}$ である)、又は $CX^{60}X^{61}$ (ここで、 X^{60} 及び X^{61} は独立して CN 、 CF_3 、又は $COOR^{40}$ である)であり、

【0103】

R^{40} は、各出現において、 H 又は置換基、好ましくは H 又は C_{1-20} ヒドロカルビル基である。

【0104】

Z^1 は、 N 又は P である。

【0105】

T^1 、 T^2 、及び T^3 は各々独立して1つ以上の更なる環に縮合され得るアリール又はヘテロアリール環、任意選択的にベンゼンを表す。 T^1 、 T^2 、及び T^3 の置換基は、存在する場合、任意選択的に、 R^{25} の非 H 基から選択される。

【0106】

各出現における R^{12} は、置換基、好ましくは、 C_{1-20} ヒドロカルビル基である。

【0107】

Ar^5 は、非置換であってもよく、又は1つ以上の置換基、任意選択的に R^{25} から選択される1つ以上の非 H 基で置換されてもよい、アリーレン基又はヘテロアリーレン基、任意選択的に、チオフェン、フルオレン、又はフェニレンである。

【0108】

電子受容性基 A^2 及び A^3

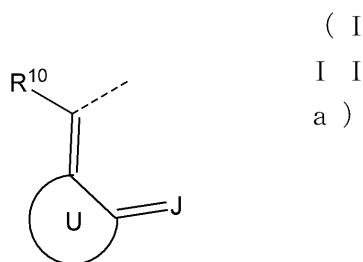
【0109】

一価の受容体基 A^2 及び A^3 は、当業者に既知の任意のこのような単位から各々独立して選択され得る。 A^2 及び A^3 は同じでも異なってもよく、好ましくは同じである。

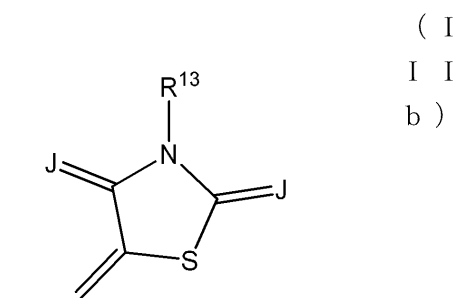
【0110】

例示的な一価の受容体単位としては、式(III a)～(III q)の単位が挙げられるが、これらに限定されず、

【化36】



【化37】



10

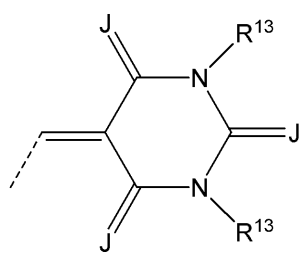
20

30

40

50

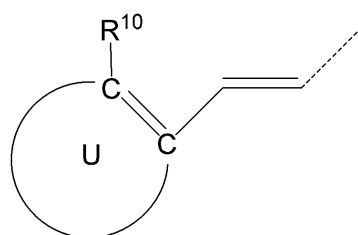
【化 3 8】



(I
I I
c)

10

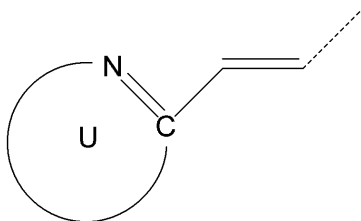
【化 3 9】



(I
I I
d)

20

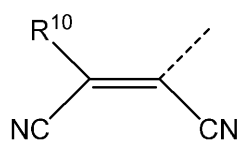
【化 4 0】



(I
I I
e)

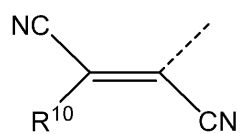
30

【化 4 1】



(I
I I
f)

【化 4 2】

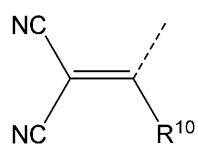


(I
I I
g)

40

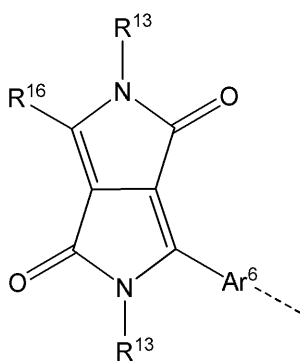
50

【化 4 3】



(I
I I
h)

【化 4 4】

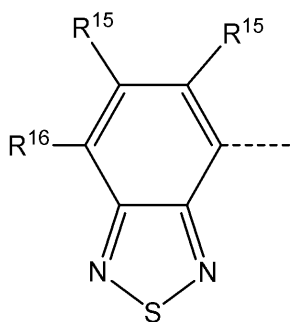


(I
I I
i)

10

20

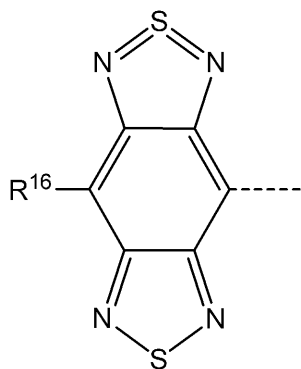
【化 4 5】



(I
I I
j)

30

【化 4 6】

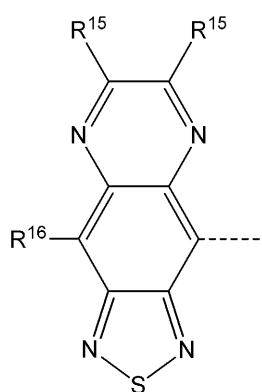


(I
I I
k)

40

50

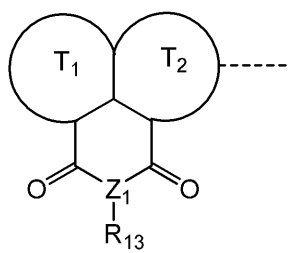
【化 4 7】



(I
I I
l)

10

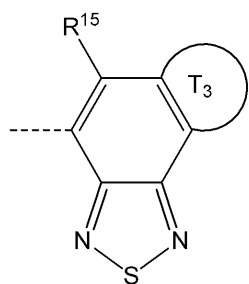
【化 4 8】



(I
I I
m)

20

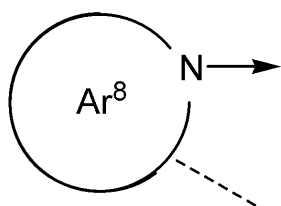
【化 4 9】



(I
I I
n)

30

【化 5 0】

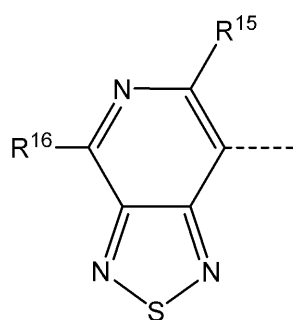


(I
I I
o)

40

50

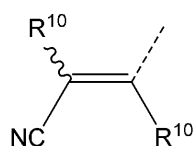
【化 5 1】



(I
I I
p)

10

【化 5 2】



(I
I I
q)

20

【0 1 1 1】

U は、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されており、1 つ以上の更なる環に縮合され得る 5 又は 6 員環である。

【0 1 1 2】

式 (I I I e) の N 原子は非置換であっても置換されていてもよい。

【0 1 1 3】

R¹⁰ は、H 又は置換基、好ましくは、C₁~₁₂ アルキル（ここで、1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、NR⁷、COO、又は CO で置き換えられていてもよく、アルキルの 1 つ以上の H 原子が F で置き換えられていてもよい）、及び非置換であるか、又は F 及び C₁~₁₂ アルキル（ここで、1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、NR⁷、COO、又は CO で置き換えられていてもよい）から選択される 1 つ以上の置換基で置換された芳香族基、任意選択的にフェニルからなる群から選択される置換基である。

30

【0 1 1 4】

好ましくは、R¹⁰ は H である。

【0 1 1 5】

J は、O 又は S、好ましくは O である。

【0 1 1 6】

R¹³ は、各出現時で、置換基、任意選択的に C₁~₁₂ アルキル（ここで、1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、NR⁷、COO、又は CO と置き換えられていてもよく、アルキルの 1 つ以上の H 原子が F で置き換えられていてもよい）である。

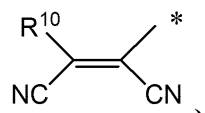
40

【0 1 1 7】

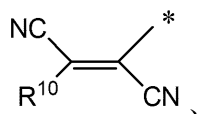
R¹⁵ は、各出現時に独立して H、F、C₁~₁₂ アルキル（ここで、1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、NR⁷、COO、又は CO で置き換えられていてもよく、アルキルの 1 つ以上の H 原子が F で置き換えられていてもよい）、非置換であるか、又は F 及び C₁~₁₂ アルキル（ここで、1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、NR⁷、COO、又は CO で置き換えられていてもよい）から選択される 1 つ以上の置換基で置換された芳香族基 Ar²、任意選択的にフェニル、又は

50

【化 5 3】

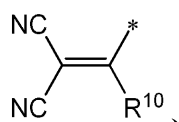


【化 5 4】

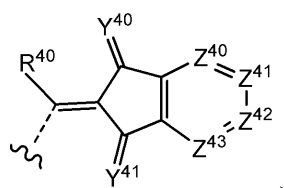


10

【化 5 5】

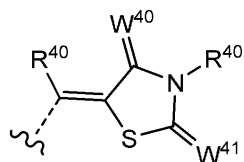


【化 5 6】



20

【化 5 7】



30

【0 1 1 8】

から

【0 1 1 9】

選択される基である。

【0 1 2 0】

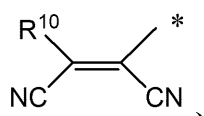
 R^{16} は、H、又は置換基、好ましくは、

【0 1 2 1】

— (Ar^3)_w (式中、 Ar^3 は、各出現時に独立して、非置換又は置換アリール又はヘテロアリール基、好ましくはチオフエンであり、wは、1、2、又は3である)、

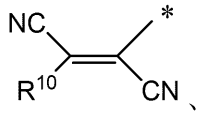
40

【化 5 8】

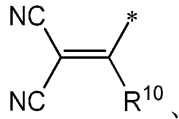


50

【化 5 9】

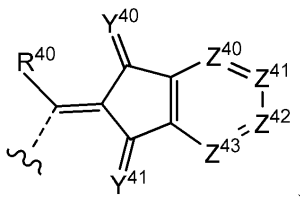


【化 6 0】

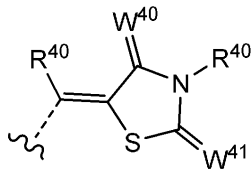


10

【化 6 1】



【化 6 2】



20

【0 1 2 2】

及び

【0 1 2 3】

C₁～C₁₂アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、NR⁷、COO、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）から選択される置換基である。

30

【0 1 2 4】

Ar⁶は、非置換であるか、又は1つ以上の置換基で置換されている、5員ヘテロ芳香族基、好ましくはチオフェン又はフランである。

【0 1 2 5】

Ar³及びAr⁶の置換基は、存在する場合、任意選択で、C₁～C₁₂アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、NR⁷、COO、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）から選択される。

40

T¹、T²、及びT³は、各々独立して、上記したとおりである。

【0 1 2 6】

Ar⁸は、非置換であるか、又は1つ以上の置換基、任意選択的に1つ以上の非H置換基R¹⁰で置換されており、且つB²の芳香族C原子及びB²のホウ素置換基に結合した縮合ヘテロ芳香族基である。

【0 1 2 7】

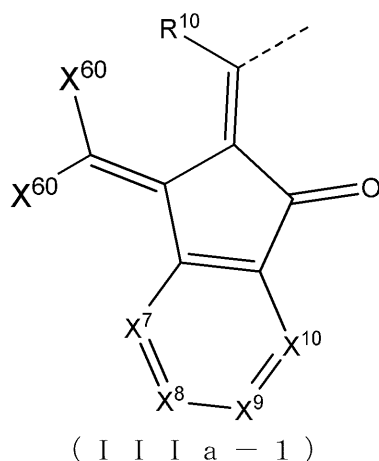
好ましい基A²及びA³は、D¹若しくはD²、又は存在する場合はB²に直接結合した非芳香族炭素－炭素結合を有する基である。

【0 1 2 8】

好ましくは、A²及びA³のうち少なくとも1つ、好ましくはA²及びA³の両方が、

50

式 (I I I a - 1) の基を有し、
【化 6 3】



10

【0129】

式中、

【0130】

R^{10} が、上述したとおりであり、

【0131】

各 $X^7 \sim X^{10}$ は、独立して、 CR^{12} 又は N であり、ここで、 R^{12} は各出現時で H であるか、又は $C_1 \sim 20$ ヒドロカルビル及び電子求引性基から選択される置換基である。好ましくは、電子求引性基は F、Cl、Br 又は CN であり、より好ましくは F、Cl 又は CN であり、

20

【0132】

X^{60} 及び X^{61} は独立して CN、 CF_3 又は $COOR^{40}$ であり、ここで R^{40} は各出現時で H 又は置換基、好ましくは H 又は $C_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基である。好ましくは、 X^{60} 及び X^{61} はそれぞれ CN である。

【0133】

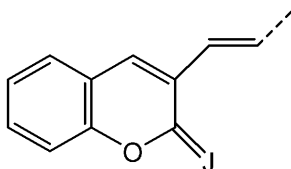
$C_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基 R^{12} は、 $C_1 \sim 20$ アルキル、非置換フェニル、及び 1 つ以上の $C_1 \sim 12$ アルキル基で置換されたフェニルから選択され得る。

30

【0134】

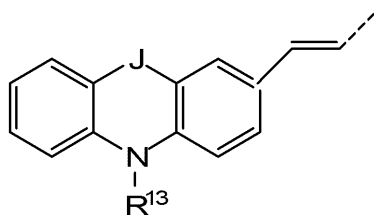
式 (I I I d) の例示的な基としては、以下が挙げられる。

【化 6 4】



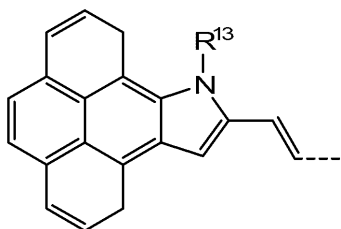
40

【化 6 5】



50

【化 6 6】

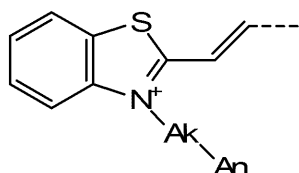


【0 1 3 5】

10

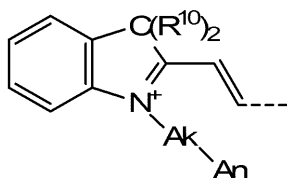
式 (I I I e) の例示的な基としては、以下が挙げられる。

【化 6 7】



【化 6 8】

20

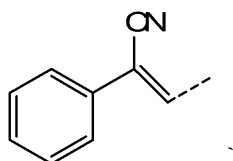


【0 1 3 6】

式 (I I I q) の例示的な基は以下である。

【化 6 9】

30

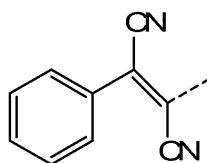


【0 1 3 7】

式 (I I I g) の例示的な基は以下である。

【化 7 0】

40

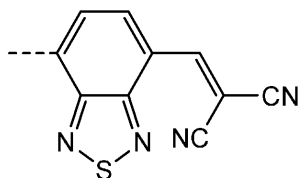


【0 1 3 8】

式 (I I I j) の例示的な基は以下であり、

50

【化 7 1】



【0 1 3 9】

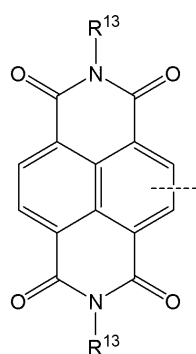
式中、 A_k は、 $C_1 \sim 12$ アルキレン鎖（1つ以上のC原子が、O、S、 NR^7 、CO、又はCOOにより置き換えられていてもよい）であり、 A_n は、アニオン、任意選択的に $-SO_3^-$ であり、各ベンゼン環は、独立して、非置換であるか、又は R^{10} に関して記載されている置換基から選択される1つ以上の置換基で置換されている。

10

【0 1 4 0】

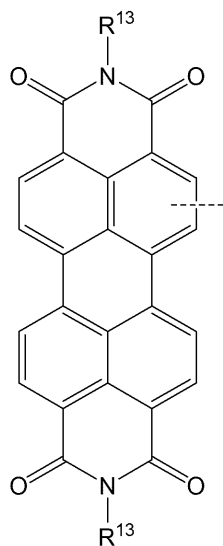
式（IIIm）の例示的な基は、以下である。

【化 7 2】



20

【化 7 3】



30

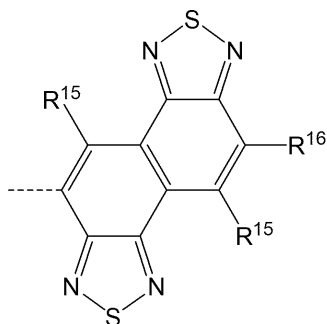
40

【0 1 4 1】

式（IIIn）の例示的な基は以下である。

50

【化 7 4】



10

【0 1 4 2】

式 (I I I o) の基は、 $-B(R^{14})_2$ で置換された架橋基 B^2 に直接結合し、ここで、 R^{14} は各出現時で置換基、任意選択的に $C_1 \sim 20$ ヒドロカルビル基であり、 $\rightarrow$ は、 R^3 又は R^6 のホウ素原子 $-B(R^{14})_2$ への結合であり、 $---$ は、 B^2 への結合である。

【0 1 4 3】

任意選択的に、 R^{14} は、 $C_1 \sim 12$ アルキル、非置換フェニル、及び 1 つ以上の $C_1 \sim 12$ アルキル基で置換されたフェニルから選択される。

【0 1 4 4】

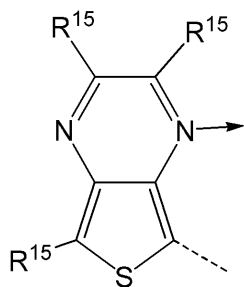
式 (I I I o) の基、 B^2 基、及び B^2 の $B(R^{14})_2$ 置換基は、共に結合して 5 又は 6 員環を形成してもよい。

20

【0 1 4 5】

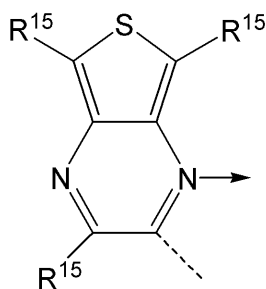
任意選択的に、式 (I I I o) の基は以下から選択される。

【化 7 5】



30

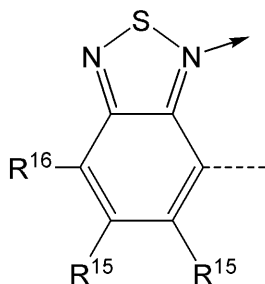
【化 7 6】



40

50

【化 7 7】



10

【0 1 4 6】

架橋単位

【0 1 4 7】

架橋単位 B^1 及び B^2 は、好ましくは、それぞれが非置換であってもよく、又は1つ以上の置換基で置換されていてもよい、ビニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、アリーレンビニレン及びヘテロアリーレンビニレンからそれぞれ選択され、ここで、アリーレン基及びヘテロアリーレン基は単環式基又は二環式基である。

【0 1 4 8】

架橋単位 B^1 及び B^2 は、好ましくは単環式又は縮合二環式アリーレン基又はヘテロアリーレン基であり、より好ましくは単環式又は縮合二環式ヘテロアリーレン基である。

20

【0 1 4 9】

x^1 及び x^2 がそれぞれ少なくとも1である場合、各 B^1 は同じであることが好ましい。

【0 1 5 0】

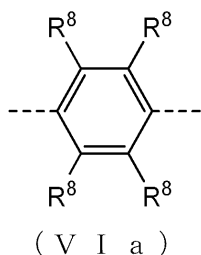
z^1 及び z^2 がそれぞれ少なくとも1である場合、各 B^2 は同じであることが好ましい。

【0 1 5 1】

任意選択的に、 B^1 及び B^2 は、独立して式 (V I a) ~ (V I n) の単位から選択され、

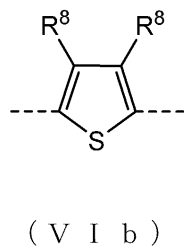
【化 7 8】

30



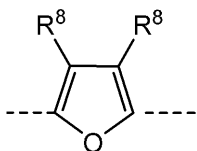
【化 7 9】

40



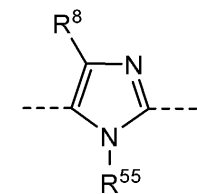
50

【化 8 0】



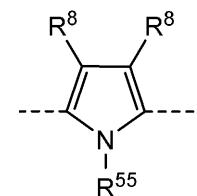
(V I c)

【化 8 1】



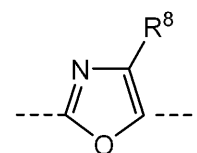
(V I d)

【化 8 2】



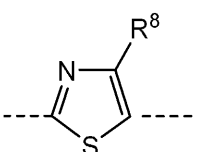
(V I e)

【化 8 3】



(V I f)

【化 8 4】



(V I g)

10

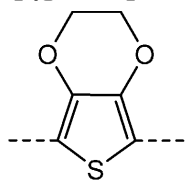
20

30

40

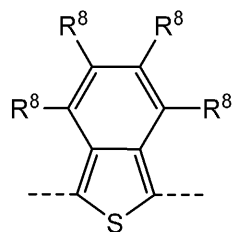
50

【化 8 5】



(V I h)

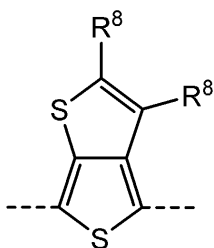
【化 8 6】



(V I i)

10

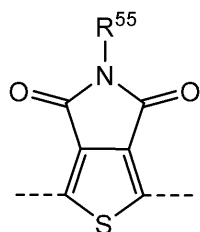
【化 8 7】



(V I j)

20

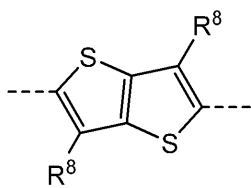
【化 8 8】



(V I k)

30

【化 8 9】

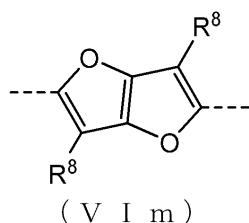


(V I l)

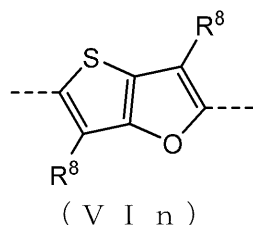
40

50

【化 9 0】



【化 9 1】



10

【0 1 5 2】

式中、 R^{55} は H 又は置換基であり、 R^8 は各出現時に独立して H 又は置換基であり、好ましくは、H、又は F、CN、NO₂、C₁～20 アルキル（ここで、1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、NR⁷、COO、又は CO で置き換えられていてもよく、アルキルの 1 つ以上の H 原子が F で置き換えられていてもよい）、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されたフェニル、並びに $-B(R^{14})_2$ （ここで、 R^{14} は各出現時で置換基、任意選択的に C₁～20 ヒドロカルビル基である）から選択される置換基である。式 (V I a)、(V I b) 及び (V I c) の R^8 基は、結合して、二環式環、例えばチエノピラジンを形成してもよい。

20

【0 1 5 3】

R^8 は、好ましくは、H、C₁～20 アルキル、 $-COO-C_1\sim 19$ アルキル、C₁～19 アルコキシ、又は C₁～19 チオアルキルである。

【0 1 5 4】

電子供与性基 D^1 及び D^2

30

【0 1 5 5】

電子供与性基は、好ましくは縮合芳香族又はヘテロ芳香族基であり、より好ましくは、3 つ以上の環を含有する縮合ヘテロ芳香族基である。特に好ましい電子供与性基は、縮合チオフェン環又はフラン環、任意選択的に、チオフェン環又はフラン環、並びにベンゼン、シクロペンタジエン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロチオピラン、及びピペリジン環から選択される 1 つ以上の環を含む縮合環を含み、上記の環のそれぞれは、非置換であるか、又は 1 つ以上の置換基で置換されている。

【0 1 5 6】

D^1 と D^2 とは同じでも異なってもよい。好ましくは、それらは同じである。

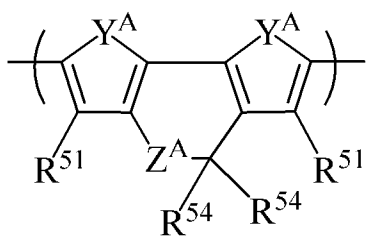
【0 1 5 7】

例示的な電子供与性基 D^1 及び D^2 としては、式 (V I I a) ～ (V I I p) の基が挙げられ、

40

50

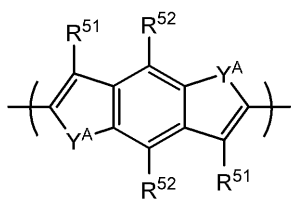
【化 9 2】



(V I I a)

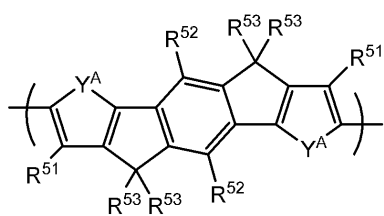
10

【化 9 3】



(V I I b)

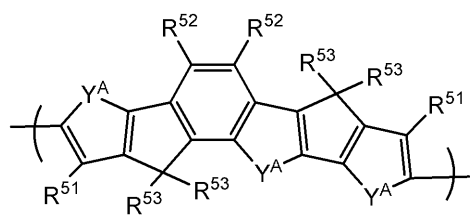
【化 9 4】



(V I I c)

20

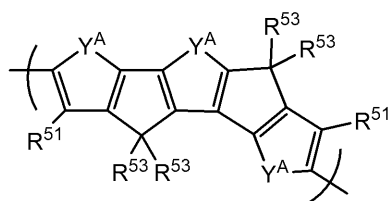
【化 9 5】



(V I I d)

30

【化 9 6】

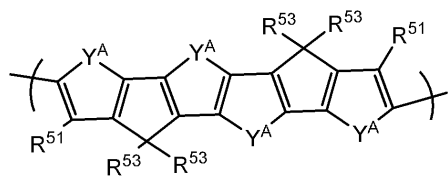


(V I I e)

40

50

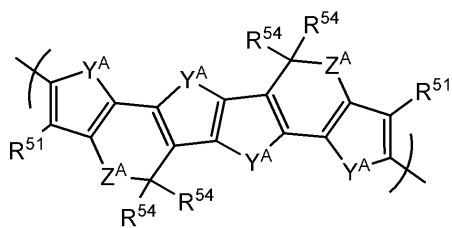
【化 9 7】



(V I I f)

【化 9 8】

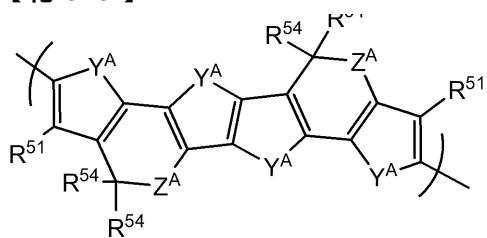
10



(V I I g)

【化 9 9】

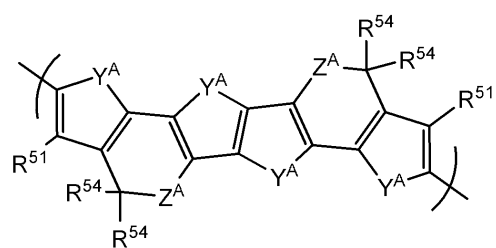
20



(V I I h)

【化 1 0 0】

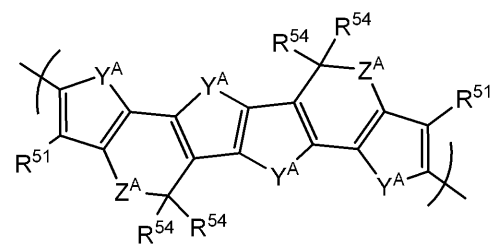
30



(V I I i)

【化 1 0 1】

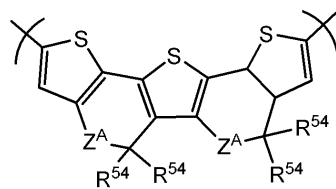
40



(V I I j)

50

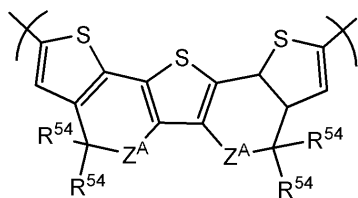
【化 1 0 2】



(V I I k)

【化 1 0 3】

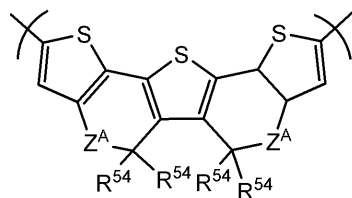
10



(V I I l)

【化 1 0 4】

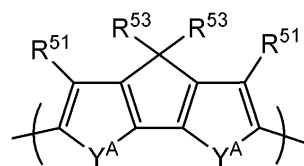
20



(V I I m)

【化 1 0 5】

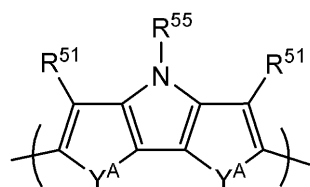
30



(V I I n)

【化 1 0 6】

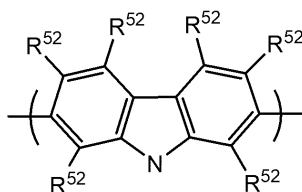
40



(V I I o)

50

【化 1 0 7】



(V I I p)

【 0 1 5 8】

式中、 Y^A は、各出現時に独立して、O、S、又は NR^{55} であり、 Z^A は、各出現時にO、CO、S、 NR^{55} 、または $C(R^{54})_2$ であり、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{54} 及び R^{55} は、各出現時に独立して、H又は置換基であり、 R^{53} は、各出現時に独立して、置換基である。

10

【 0 1 5 9】

任意選択的に、 R^{51} 及び R^{52} は、各出現時に独立して、H、F、 $C_{1\sim 20}$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、COO、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）、及び非置換であるか、又は1つ以上の置換基で置換された芳香族又はヘテロ芳香族基 Ar^3 から選択される。

20

【 0 1 6 0】

いくつかの実施形態では、 Ar^3 は、芳香族基、例えばフェニルであり得る。

【 0 1 6 1】

Ar^3 の1つ以上の置換基は、存在する場合、 $C_{1\sim 12}$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、COO、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）から選択されてもよい。

【 0 1 6 2】

好ましくは、各 R^{54} は、

【 0 1 6 3】

H、

30

【 0 1 6 4】

F、

【 0 1 6 5】

直鎖状、分岐状、又は環状 $C_{1\sim 20}$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、CO、又はCOOによって置き換えられていてもよく、ここで、 R^7 は $C_{1\sim 12}$ ヒドロカルビルであり、 $C_{1\sim 20}$ アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）、及び

【 0 1 6 6】

式 $(Ak)_u - (Ar^7)_v$ の基（式中、 Ak は、 $C_{1\sim 20}$ アルキレン鎖（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、CO、又はCOOにより置き換えられていてもよい）であり、 u は、0又は1であり、 Ar^7 は、各出現時に独立して、非置換であるか、又は1つ以上の置換基で置換された芳香族又はヘテロ芳香族基であり、 v は少なくとも1であり、任意選択的に1、2、又は3である）からなる群から選択される。

40

【 0 1 6 7】

Ar^7 の置換基は、存在する場合、好ましくは、F、Cl、 NO_2 、CN、及び $C_{1\sim 20}$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、CO、又はCOOで置き換えられていてもよく、1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）から選択される。好ましくは、 Ar^7 はフェニルである。

【 0 1 6 8】

好ましくは、各 R^{51} はHである。

50

【0169】

任意選択的に、 R^{53} は、各出現時に独立して、 $C_{1\sim 20}$ アルキル（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）、及び、非置換であるか、又は1つ以上の置換基、任意選択的に1つ以上の $C_{1\sim 12}$ アルキル基（ここで、1つ以上の非隣接C原子が、O、S、 NR^7 、 COO 、又はCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子がFで置き換えられていてもよい）で置換されたフェニルから選択される。

【0170】

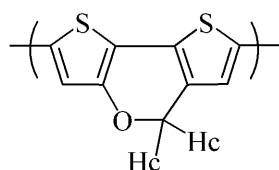
好ましくは、本明細書の任意の箇所に記載される R^{55} は、H又は $C_{1\sim 30}$ ヒドロカルビル基である。

10

【0171】

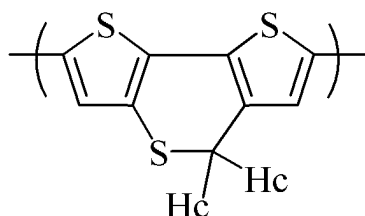
好ましくは、 D^1 及び D^2 は、各々独立して式(VIIa)の基である。式(VIIa)の例示的な基としては、非限定的に以下が挙げられ、

【化108】



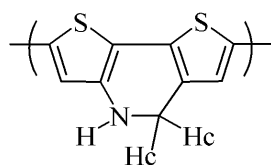
20

【化109】

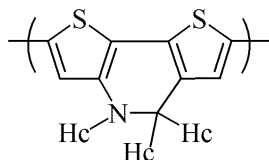


30

【化110】



【化111】



40

【0172】

式中、Hcは、各出現時に独立して、 $C_{1\sim 20}$ ヒドロカルビル基、例えば、 $C_{1\sim 20}$ アルキル、非置換アリール、又は1つ以上の $C_{1\sim 12}$ アルキル基で置換されたアリールである。アリール基は、好ましくはフェニルである。

【0173】

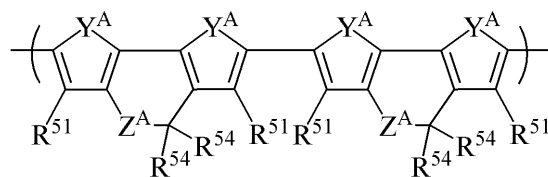
いくつかの実施形態では、 y^1 及び y^2 はそれぞれ1である。

50

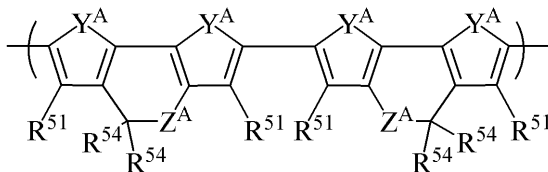
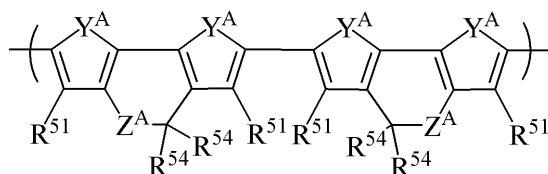
【0174】

いくつかの実施形態では、 y^1 及び y^2 のうちの少なくとも1つは、1を超える。これらの実施形態では、 D^1 基及び／又は D^2 基の鎖はそれぞれ、任意の配向で連結され得る。例えば、 D^1 が式 (V I I a) の基であり、 y^1 が2である場合、 $-[D^1] y^1-$ は、以下のいずれかから選択され得る。

【化112】



10



20

【0175】

電子供与性材料

【0176】

本明細書に記載のバルクヘテロ接合層は、電子供与性材料と、本明細書に記載の式 (I) 又は (X) の化合物とを含む。

【0177】

例示的な供与体材料は、例えば、国際公開第2013/051676号パンフレットに開示されており、その内容は参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0178】

電子供与性材料は、非ポリマー材料であってもポリマー材料であってもよい。

【0179】

好ましい実施形態では、電子供与性材料は、有機共役ポリマーであり、該有機共役ポリマーは、ホモポリマー又はコポリマー（交互コポリマー、ランダムコポリマー又はブロックコポリマーを含む）であり得る。共役ポリマーは、好ましくは、電子供与性繰り返し単位と電子受容繰り返し単位とを交互に含む供与体-受容体ポリマーである。

【0180】

好ましいのは、非結晶性又は半結晶性共役有機ポリマーである。

40

【0181】

更に好ましくは、電子供与性ポリマーは、低バンドギャップ、典型的には2.5 eVと1.5 eVとの間、好ましくは2.3 eVと1.8 eVとの間の共役有機ポリマーである。任意選択的に、電子供与性ポリマーは、真空準位から5.5 eV以下のHOMO準位を有する。任意選択的に、電子供与性ポリマーは、真空準位から少なくとも4.1 eVのHOMO準位を有する。例示的な電子供与性ポリマーとしては、ポリアセン、ポリアニリン、ポリアズレン、ポリベンゾフラン、ポリフルオレン、ポリフラン、ポリインデノフルオレン、ポリインドール、ポリフェニレン、ポリピラゾリン、ポリピレン、ポリピリダジン、ポリピリジン、ポリトリアリルアミン、ポリ（フェニレンビニレン）、ポリ（3-置換チオフェン）、ポリ（3,4-二置換チオフェン）、ポリセレノフェン、ポリ（3-置換

50

セレノフェン)、ポリ(3,4-二置換セレノフェン)、ポリ(ビスチオフェン)、ポリ(テルチオフェン)、ポリ(ビスセレノフェン)、ポリ(テルセレノフェン)、ポリチエノ[2,3-b]チオフェン、ポリチエノ[3,2-b]チオフェン、ポリベンゾチオフェン、ポリベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン、ポリイソチアナフテン、ポリ(一置換ピロール)、ポリ(3,4-二置換ピロール)、ポリ-1,3,4-オキサジアゾール、ポリイソチアナフテン、これらの誘導体及びコポリマーを含む共役炭化水素又は複素環式ポリマーから選択されるポリマーが言及され得る。

【0182】

供与体ポリマーの好ましい例は、各々が置換されてもよいポリフルオレンとポリチオフェンとのコポリマー、並びに各々が置換されていてもよいベンゾチアジアゾール系及びチオフェン系の繰り返し単位を含むポリマーである。

10

【0183】

特に好ましい供与体ポリマーは、ポリマーの繰り返し単位として提供される供与体単位(VIIa)を含み、最も好ましくは電子受容性繰り返し単位、例えばポリマー繰り返し単位として提供される本明細書に記載の二価の電子受容性単位を有する。

【0184】

追加の電子受容性材料

【0185】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載の式(I)又は(X)の化合物は、バルクヘテロ接合層の唯一の電子受容性材料である。

20

【0186】

いくつかの実施形態では、バルクヘテロ接合層は、式(I)又は(X)の化合物、及び1つ以上の更なる電子受容性材料を含有する。1つ以上の更なる電子受容性材料は、非フラーレン受容体及びフラーレンから選択され得る。

【0187】

非フラーレン受容体は、例えば、Cheng et. al., "Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors", Nature Photonics volume 12, pages 131-142 (2018) (その内容が参照により本明細書に組み込まれる)に記載されており、これとしては、限定するものではないが、PDI、ITIC、ITIC、IEICO、及びこれらの誘導体、例えばITIC-4F及びIEICO-4Fなどのこれらのフッ素化誘導体が挙げられる。

30

【0188】

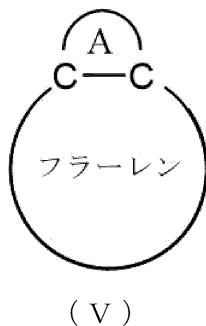
例示的なフラーレン電子受容性化合物は、C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、及びC₈₄フラーレン又はこれらの誘導体であり、これとしては、限定するものでないが、フェニル-C₆₁-酪酸メチルエステル(C₆₀PCBM)を含むPCBMタイプフラーレン誘導体、TCBMタイプフラーレン誘導体(例えばトリル-C₆₁-酪酸メチルエステル(C₆₀TCBM))、及びThCBMタイプフラーレン誘導体(例えばチエニル-C₆₁-酪酸メチルエステル(C₆₀ThCBM))が挙げられる。

【0189】

フラーレン誘導体は、式(V)を有してもよく、

40

【化 1 1 3】



10

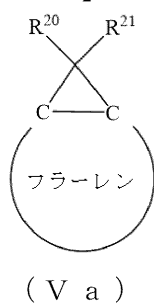
【0 1 9 0】

式中、Aは、フラーレンのC—C基と共に、非置換であってもよく、又は1つ以上の置換基で置換されていてもよい単環式基又は縮合環基を形成する。

【0 1 9 1】

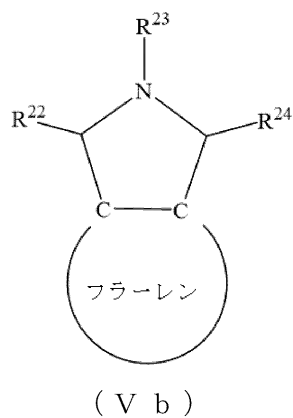
例示的なフラーレン誘導体としては、式 (V a) 、 (V b) 、及び (V c) が挙げられ

【化 1 1 4】



20

【化 1 1 5】

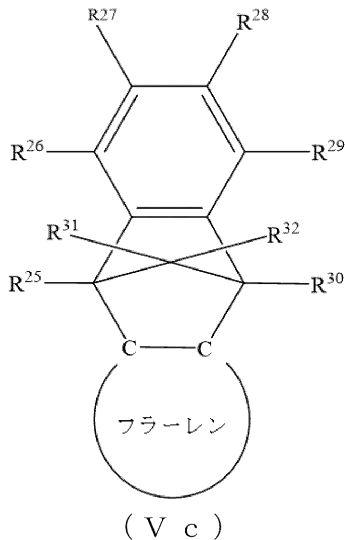


30

40

50

【化 1 1 6】



10

【 0 1 9 2】

式中、 $R^{20} \sim R^{32}$ は、各々独立して H 又は置換基である。

【 0 1 9 3】

20

置換基 $R^{20} \sim R^{32}$ は、任意選択的に且つ各出現時に独立して、非置換であっても 1 つ以上の置換基で置換されていてもよいアリール又はヘテロアリール、任意選択的にフェニル、及び $C_{1 \sim 20}$ アルキル（ここで、1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、 NR^7 、CO、又は COO で置き換えられていてもよく、1 つ以上の H 原子が F で置き換えられていてもよい）からなる群から選択される。

【 0 1 9 4】

アリール又はヘテロアリールの置換基は、存在する場合、任意選択で、 $C_{1 \sim 12}$ アルキル（ここで、1 つ以上の非隣接 C 原子が、O、S、 NR^7 、CO、又は COO で置き換えられていてもよく、1 つ以上の H 原子が F で置き換えられていてもよい）から選択される。

30

【 0 1 9 5】

配合物

【 0 1 9 6】

バルクヘテロ接合層は、熱蒸発及び溶液堆積法を含むがこれらに限定されない、任意のプロセスによって形成され得る。

【 0 1 9 7】

好ましくは、バルクヘテロ接合層は、電子供与性材料（複数可）、電子受容性材料（複数可）、及び溶媒又は 2 つ以上の溶媒の混合物に溶解又は分散されたバルクヘテロ接合層の他の任意の成分を含む配合物を堆積させることによって形成される。配合物は、スピニング、ディップコーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング、ドクターブレードコーティング、ワイヤーバーコーティング、スリットコーティング、インクジェット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、及びフレキソ印刷を含むが、これらに限定されない任意のコーティング又は印刷方法によって堆積されてもよい。

40

【 0 1 9 8】

配合物の 1 つ以上の溶媒は、任意選択的に、塩素、 $C_{1 \sim 10}$ アルキル及び $C_{1 \sim 10}$ アルコキシ（ここで、2 つ以上の置換基が連結されて、非置換であってもよく、又は 1 つ以上の $C_{1 \sim 6}$ アルキル基で置換されていてもよい環を形成することができる）、任意選択的に、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、アニソール、インダン、及びそのアルキル置換誘導体、並びにテトラリン及びそのアルキル置換誘導体から選択される 1 つ以上の置換基で置換されたベンゼンを含むか、又はこれからなり得る

50

。

【0199】

配合物は、2つ以上の溶媒の混合物、好ましくは、上述したように1つ以上の置換基により置換された少なくとも1つのベンゼンと、1つ以上の更なる溶媒とを含む混合物を含んでもよい。1つ以上の更なる溶媒は、エステル、任意選択的にアルキル又はアルキル若しくはアリールカルボン酸のアリールエステル、任意選択的にC₁~10アルキルベンゾエート、ベンジルベンゾエート、又はジメトキシベンゼンから選択されてもよい。好ましい実施形態では、トリメチルベンゼンとベンジルベンゾエートとの混合物を溶媒として使用する。他の好ましい実施形態では、トリメチルベンゼン及びジメトキシベンゼンの混合物を溶媒として使用する。

10

【0200】

配合物は、電子受容性材料、電子供与性材料、及び1つ以上の溶媒に加えて、更なる成分を含んでもよい。そのような成分の例として、接着剤、消泡剤、脱気剤、粘度増強剤、希釈剤、補助剤、流動性向上剤着色剤、染料又は顔料、増感剤、安定剤、ナノ粒子、表面活性化化合物、潤滑剤、湿潤剤、分散剤、及び阻害剤が言及され得る。

【0201】

有機電子デバイス

【0202】

本明細書に記載されるポリマー又は組成物は、有機電子デバイスの活性層として提供され得る。好ましい実施形態では、有機光応答性デバイス、より好ましくは有機光検出器のバルクヘテロ接合層は、本明細書に記載される組成物を含む。

20

【0203】

図1は本開示のいくつかの実施形態による有機光応答性デバイスを示す。有機光応答性デバイスは、カソード103と、アノード107と、アノードとカソードとの間に配置されたバルクヘテロ接合層105と、を備える。有機光応答性デバイスは、基板101、任意選択的にガラス又はプラスチック基板上に支持され得る。

【0204】

アノード及びカソードの各々は、独立して、単一の導電層であってもよく、又は複数の層を含んでもよい。

【0205】

アノード及びカソードのうちの少なくとも一方は、デバイスに入射する光がバルクヘテロ接合層に到達できるように透明である。いくつかの実施形態では、アノード及びカソードの両方が透明である。透明電極の透過率は、有機光検出器と共に使用するための光源の放射波長に従って選択され得る。

30

【0206】

図1は、カソードが基板とアノードとの間に配置される構成を示す。他の実施形態では、アノードは、カソードと基板との間に配置され得る。

【0207】

有機光応答性デバイスは、図1に示すアノード、カソード、及びバルクヘテロ接合層以外の層を備え得る。いくつかの実施形態では、正孔輸送層は、アノードとバルクヘテロ接合層との間に配置される。いくつかの実施形態では、電子輸送層は、カソードとバルクヘテロ接合層との間に配置される。いくつかの実施形態では、仕事関数修正層は、バルクヘテロ接合層とアノードとの間、及び／又はバルクヘテロ接合層とカソードとの間に配置される。

40

【0208】

OPDの面積は、約3 cm²未満、約2 cm²未満、約1 cm²未満、約0.75 cm²未満、約0.5 cm²未満、又は約0.25 cm²未満であり得る。任意選択的に、各OPDは、OPDアレイの一部であってもよく、各OPDは、本明細書に記載される面積、任意選択的に1 mm²未満、任意選択的に0.5ミクロン²~900ミクロン²の範囲の面積を有するアレイの画素である。

50

【0209】

基板は、ガラス又はプラスチック基板であってもよいが、これらに限定されない。基板は、無機半導体であり得る。いくつかの実施形態では、基板は、シリコンであり得る。例えば、基板は、シリコンのウエハであり得る。使用時に、入射光が基板及び基板によって支持された電極を通して透過される場合、基板は透明である。

【0210】

バルクヘテロ接合層は、本明細書に記載されるポリマーと電子受容性化合物とを含有する。バルクヘテロ接合層は、これらの材料からなってもよく、或いは1つ以上の更なる材料、例えば、1つ以上の更なる電子供与性材料及び／又は1つ以上の更なる電子受容性化合物を含んでもよい。

【0211】

用途

【0212】

回路は、デバイス及び／又は光電流を測定するように構成されたデバイスに逆バイアスを印加するための電圧源に接続されたOPDを含み得る。光検出器に印加される電圧は可変であり得る。いくつかの実施形態では、光検出器は、使用時に連続的にバイアスがかけられてもよい。

【0213】

いくつかの実施形態では、光検出器システムは、本明細書に記載される複数の光検出器、例えば、カメラのイメージセンサを含む。

【0214】

いくつかの実施形態では、センサは、本明細書に記載されるOPDと、光源とを含んでもよく、ここでOPDは、光源から放出された光を受け取るように構成されている。いくつかの実施形態では、光源は、少なくとも900nm又は少なくとも1000nm、任意選択的に1000～1500nmの範囲のピーク波長を有する。

【0215】

本発明者らは、式(I)の電子受容性単位を含む材料が、より長い波長、特に1300～1400nmの光の検出に使用され得ることを見出した。

【0216】

いくつかの実施形態では、光源からの光は、OPDに到達する前に変更されても変更されなくてもよい。例えば、光は、OPDに到達する前に、反射、フィルタリング、ダウンコンバート、又はアップコンバートされてもよい。

【0217】

本明細書に記載される有機光応答性デバイスは、有機光起電デバイス又は有機光検出器であってもよい。本明細書に記載される有機光検出器は、周囲光の存在及び／又は明るさの検出を含むがこれらに限定されない広範囲の用途で、並びに有機光検出器及び光源を含むセンサで使用されてもよい。光検出器は、光源から放出された光が、光検出器に入射し、光の波長及び／又は輝度の変化が、例えば、対象物、例えば、光源と有機光検出器との間の光路に配置された試料中の標的材料からの光の吸収、反射、及び／又はその放出に起因して検出され得るように、構成されてもよい。サンプルは、非生物学的サンプル、例えば、水サンプル、又はヒト若しくは動物対象から採取された生物学的サンプルであってもよい。センサは、ガスセンサ、バイオセンサ、X線撮像デバイス、カメラ撮像センサなどの撮像センサ、モーションセンサ（例えば、セキュリティ用途で使用するための）、近接センサ、又は指紋センサであってもよいが、これらに限定されない。1D又は2D光センサアレイは、画像センサ内に本明細書に記載される複数の光検出器を備え得る。光検出器は、光源による照射時に光を放出するか、又は光源による照射時に光を放出する発光タグに結合される、標的分析物から放出された光を検出するように構成されてもよい。光検出器は、標的分析物又はそれに結合された発光タグによって放出された光の波長を検出するように構成されてもよい。

【0218】

【実施例】

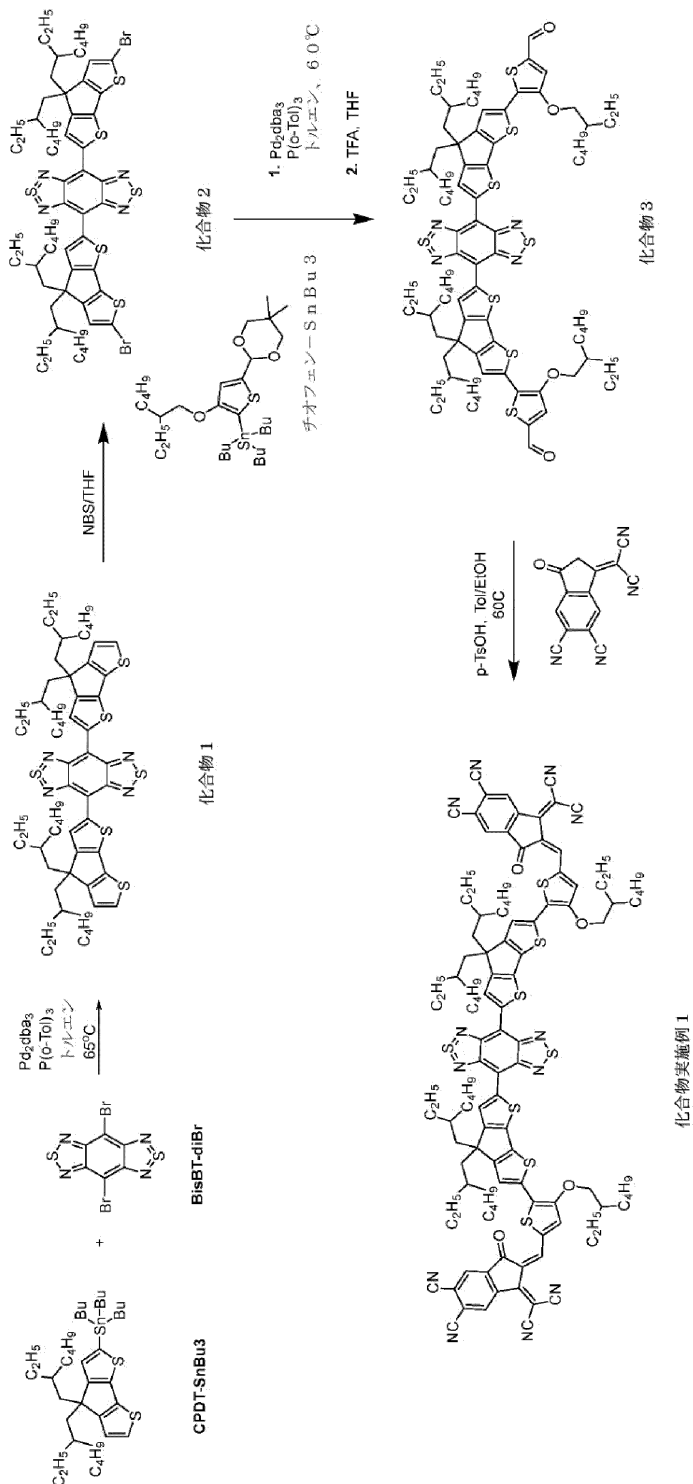
【0219】

化合物実施例 1

【0220】

以下の反応スキームに従って、化合物実施例 1 を調製した。

【化117】



【0221】

化合物 1 の合成

10

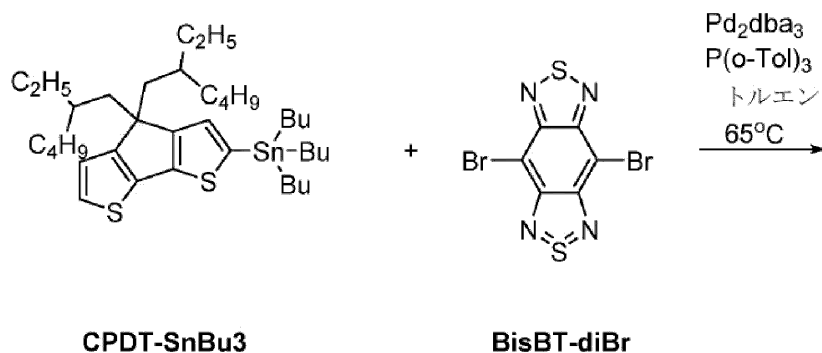
20

30

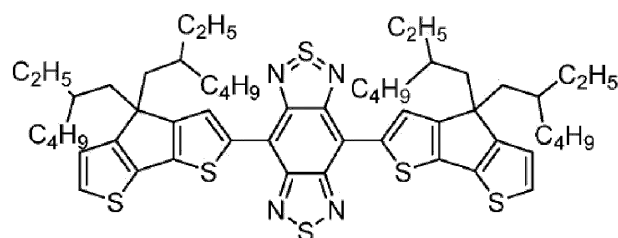
40

50

【化 1 1 8】



10



20

化合物 1

【0 2 2 2】

トルエン (60 ml) を、窒素下で、CPDT-SnBu₃ (4.84 g、7.00 mmol) 及び BisBT-diBr (1.15 g、3.26 mmol) に添加した。混合物を15分間脱気し、トリス (2-メチルフェニル) ホスフィン (0.30 g、0.98 mmol) 及びトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0.24 g、0.26 mmol) を添加し、混合物を更に5分間脱気した。混合物を70℃で30分間加熱し、続いて100℃で一晩加熱した。終了後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル; ヘプタン/トルエン) によって精製して、化合物 1 (2.37 g) を暗褐色油として得た。

30

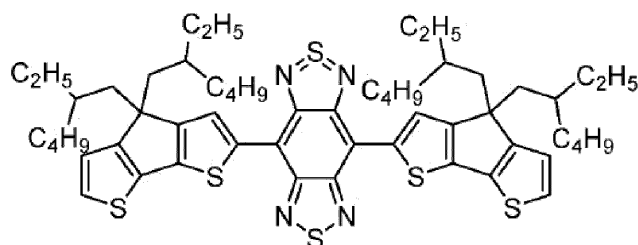
【0 2 2 3】

化合物 2 の合成

40

50

【化 1 1 9】

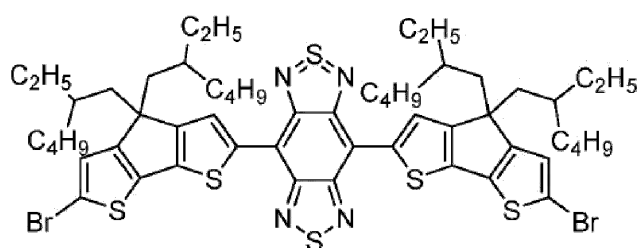


化合物 1

10



NBS/THF



20

化合物 2

【0 2 2 4】

THF (5 ml) 中の化合物 1 (0.5 g、0.50 mmol) の溶液を -40°C まで冷却し、N-ブロモスクシンイミド (0.18 g、1 mmol) を少しずつ添加した。混合物をこの温度で 4.5 時間攪拌し、10% チオ硫酸ナトリウム溶液でクエンチし、ヘプタンで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、蒸発させて、化合物 2 を黒色の油として得た。

30

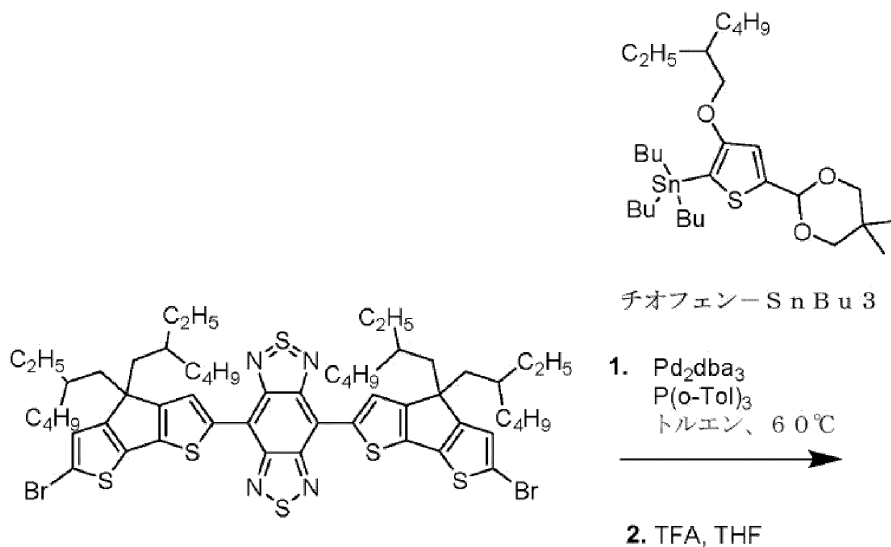
【0 2 2 5】

化合物 3 の合成

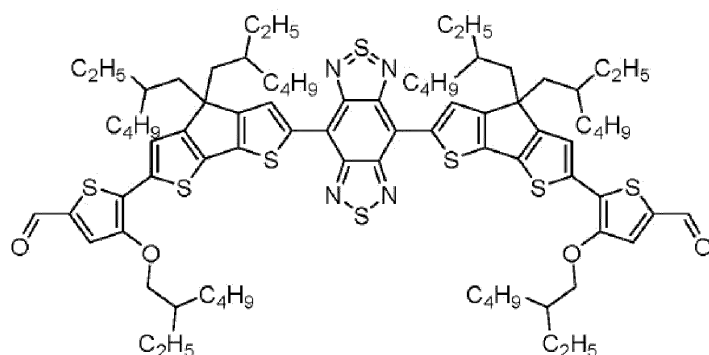
40

50

【化 1 2 0】



化合物 2



化合物 3

【0 2 2 6】

トルエン（ 9 mL ）中の化合物 2（ 0.53 g 、 0.46 mmol ）及びチオフェン- SnBu_3 （ 1.03 g 、 1.67 mmol ）の溶液を、 15 分間脱気した。トリス（ 2 -メチルフェニル）ホスフィン（ 0.04 g 、 0.14 mmol ）及びトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（ 0.03 g 、 0.04 mmol ）を添加し、混合物を更に 5 分間脱気した。混合物を 70°C で 30 分間加熱し、続いて 100°C で一晩加熱した。終了後、これをトルエンで希釈し、水で抽出した。有機相をフラスコに入れ、トリフルオロ酢酸（ 4 mL ）を添加し、これを室温で 30 分間、次いで 40°C で更に 30 分間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却し、水（ 10 mL ）を添加し、続いて炭酸水素ナトリウムの飽和溶液を添加し、これを分液漏斗に移し、この溶液で更に抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、真空下で濃縮して、紫色の油を得た。カラムクロマトグラフィー（シリカゲル；ヘプタン／トルエン）による精製により、化合物 3（ 0.25 g ）を紫色の固体として得た。

【0 2 2 7】

化合物 4 の合成

10

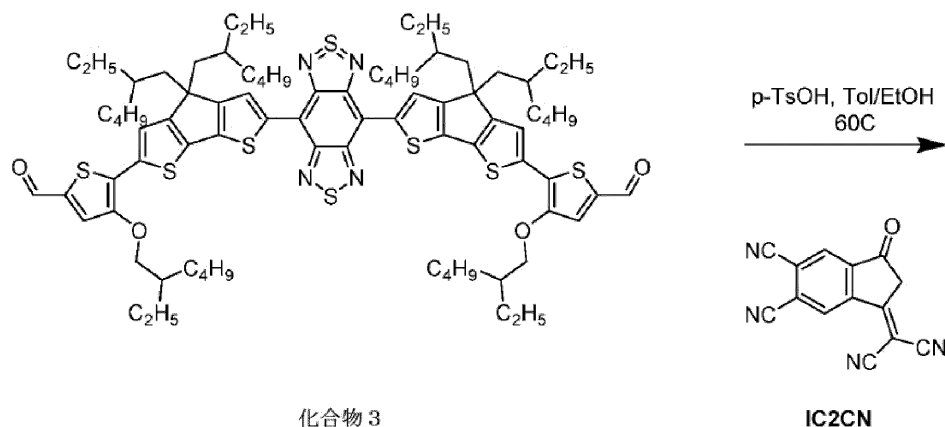
20

30

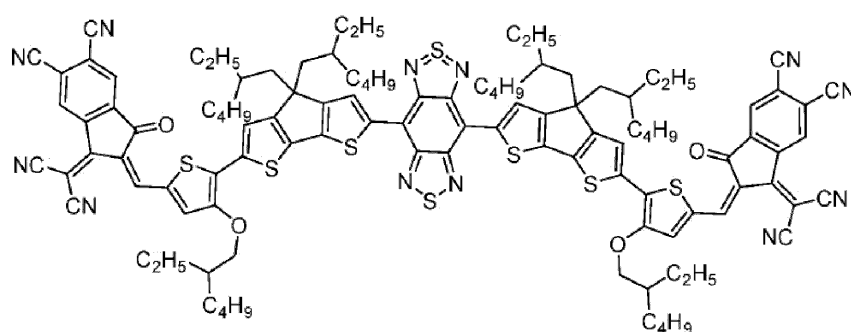
40

50

【化 1 2 1】



10



20

【0 2 2 8】

化合物 3 (0.25 g、0.17 mmol)、IC2CN (0.21 g、0.83 mmol) 及びパラトルエンスルホン酸 (0.24 g、1.24 mmol) をフラスコに入れ、トルエン (6 ml) 及びエタノール (8 ml) を添加し、混合物を窒素で 15 分間脱気し、70℃で一晩加熱した。この後、混合物を濾過し、得られた固体を熱エタノール、メタノール、及びペンタンで洗浄した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル；トルエン DCM 及び THF) による精製により、化合物実施例 1 (0.07 g) を得た。

30

【0 2 2 9】

^1H NMR (300 MHz, THF- d_8): δ 9.28 (s, 2H)、8.98 (s, 2H)、8.79 (s, 2H)、8.35 (s, 2H)、7.97 (t, 2H)、7.83 (s, 2H)、4.35 (d, 4.7 Hz, 4H)、2.22 (m, 8H)、1.96 (m, 2H)、1.49–1.44 (m, 9H)、1.12–0.93 (m, 54H)、0.75–0.60 (m, 27H)。

40

【0 2 3 0】

LCMS (APCI+ve): 1924.91 ([M+H]⁺)。

【0 2 3 1】

バンドギャップ及び吸収スペクトル

【0 2 3 2】

図 2 は、 α -ジクロロベンゼン溶液中の化合物実施例 1 及び表 1 に示す非架橋の比較化合物の吸収スペクトルを示す。

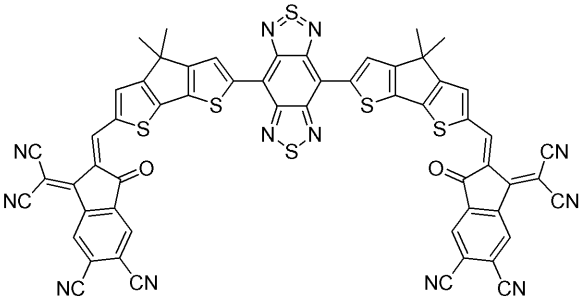
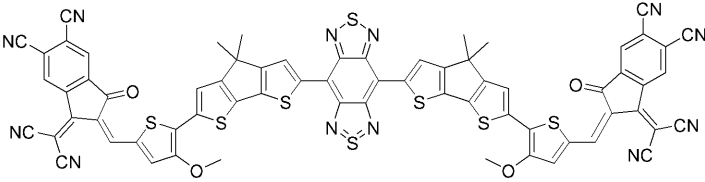
【0 2 3 3】

表 1 を参照すると、化合物実施例 2 は、方形波ボルタンメトリーで測定して、比較化合物よりも小さい HOMO–LUMO バンドギャップを有する。

表 1

50

【表 1】

構造	H O M O / e V	L U M O / e V	E g / e V
 比較化合物	- 5 . 4 1	- 4 . 1 5	1 . 2 6
 化合物実施例 2	5 . 1 3	4 . 1 0	1 . 0 3

【 0 2 3 4 】

デバイス実施例 1

【 0 2 3 5 】

以下の構造を有するデバイスを調製した。

【 0 2 3 6 】

カソード／供与体：受容体層／アノード

【 0 2 3 7 】

インジウムスズ酸化物（ITO）層でコーティングされたガラス状基板をポリエチレンイミン（PEIE）で処理して、ITOの作業機能を修飾した。

【 0 2 3 8 】

供与体：受容体質量比が 1：0.8 の供与体ポリマーと化合物実施例 1（受容体）との混合物を、o-ジクロロベンゼン中 15 mg／ml 溶液からバーコーティングによって修飾ITO層上に堆積させた。フィルムを 80℃で乾燥させて、約 500 nm の厚さのバルクヘテロ接合層を形成した。

【 0 2 3 9 】

MoO₃（10 nm）及びITO（50 nm）のアノードスタックを、熱蒸発（MoO₃）及びスパッタリング（ITO）によってバルクヘテロ接合上に形成した。

【 0 2 4 0 】

以下に示す供与体ポリマーは、式（VII a）の供与体繰り返し単位と受容体繰り返し単位とを有する。供与体ポリマーは、参照により国際公開第 2013／051676 号パンフレット（その内容が本明細書に組み込まれる）に記載されるとおりに調製してよい。

10

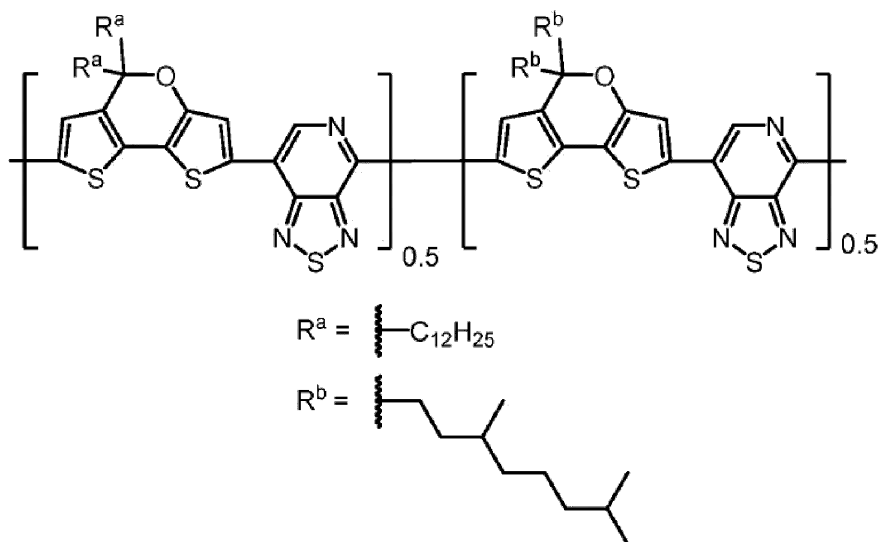
20

30

40

50

【化 1 2 2】



供与体ポリマー1

10

【 0 2 4 1】

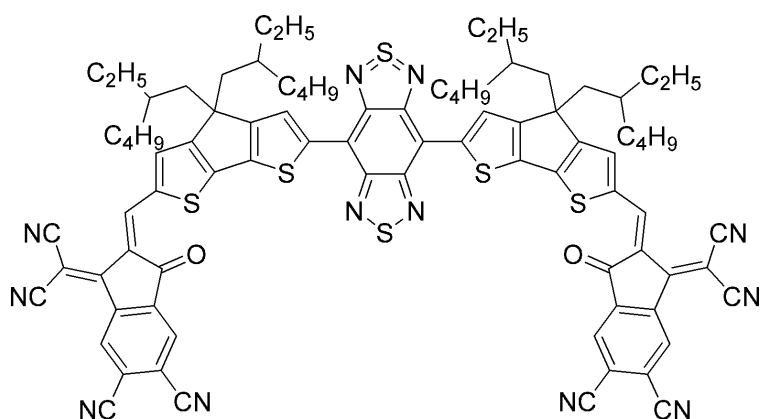
比較デバイス 1

20

【 0 2 4 2】

比較のために、比較デバイス 1 を、デバイス実施例 1 に記載されるとおりに調製したが、化合物実施例 1 の代わりに比較化合物 1 を使用し、供与体ポリマー／比較化合物 1 の混合物を、1，2，4 トリメチルベンゼン：メチルベンゾエート 50：50 v／v 溶媒混合物から堆積させた。

【化 1 2 3】



30

【 0 2 4 3】

比較化合物 1

40

【 0 2 4 4】

図 3 を参照すると、デバイス実施例 1 の外部量子効率、1400～1700 nm あたりで比較デバイスの外部量子効率よりも高い。

【 0 2 4 5】

デバイス実施例 1 及び比較デバイス 1 の暗電流密度を図 4 に示す。

【 0 2 4 6】

モデル化実施例

【 0 2 4 7】

これらの実施例に記載される全てのモデル化は、B3LYP（汎関数）を有する G a u

50

ssian09を使用して、Gaussianから入手可能なGaussian09ソフトウェアを使用して実施した。

【0248】

HOMO及びLUMO準位を、個々の供与体及び受容体単位に関してモデル化した。結果を表2～4に示す。

表 2

【表 2】

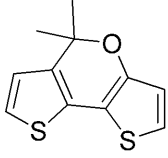
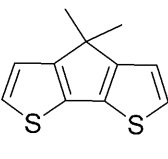
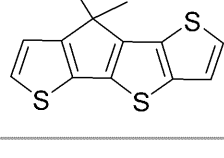
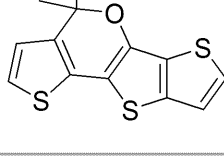
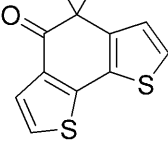
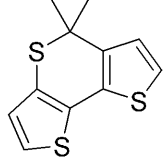
供与体単位 D ¹ 、D ²	HOMO / e V	LUMO / e V
	- 5 . 0 8	- 1 . 0 9
	- 5 . 1 8	- 1 . 0 1
	- 5 . 0 6	- 1 . 2 5
	- 4 . 9 7	- 1 . 3 2
	- 5 . 7 4	- 1 . 8 7
	- 5 . 2 7	- 1 . 3 3

表 3

10

20

30

40

50

【表 3】

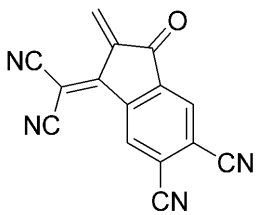
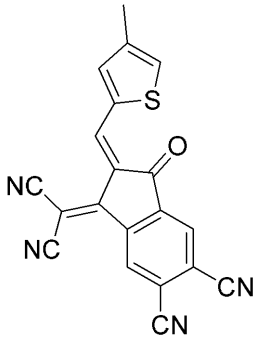
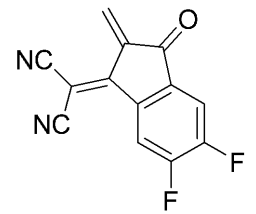
受容体単位 A ² 、A ³	HOMO / eV	LUMO / eV
	- 7 . 9 5	- 4 . 2 3
	- 6 . 3 2	- 3 . 3 4
	- 7 . 3 9	- 3 . 5 7

表 4

10

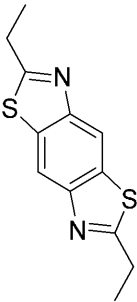
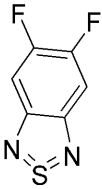
20

30

40

50

【表 4－1】

受容体単位 A ¹	H O M O / e V	L U M O / e V
	- 6 . 0 2	- 1 . 2 5
	- 6 . 9 5	- 2 . 6 0

10

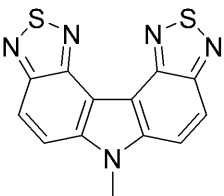
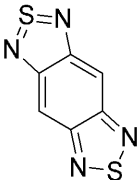
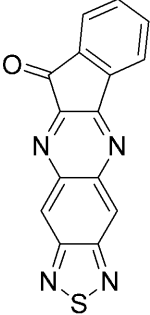
20

30

40

50

【表 4－2】

	－ 5 . 7 2	－ 2 . 1 5
	－ 5 . 8 0	－ 2 . 8 2
	－ 6 . 1 7	－ 2 . 9 3
	－ 6 . 2 0	－ 3 . 5 6
	－ 6 . 4 4	－ 3 . 3 6

【 0 2 4 9 】

受容体単位 A¹ は、真空準位から少なくとも 2 . 9 e V 又は少なくとも 3 . 0 e V のモデル化 LUMO を有することが好ましい。

【 0 2 5 0 】

HOMO 及び LUMO 準位を、A² と D¹ との間に架橋がない (z¹ = 0) 又は A³ と D² との間に架橋がない (z² = 0) 、式 (I) の化合物に関してモデル化した。

【 0 2 5 1 】

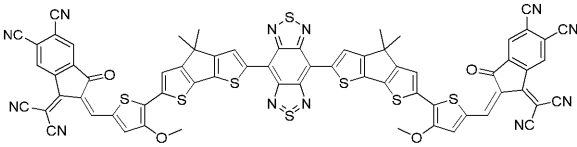
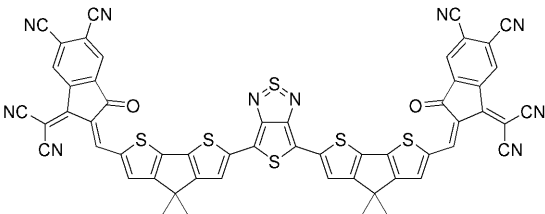
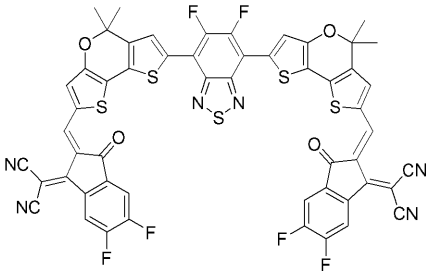
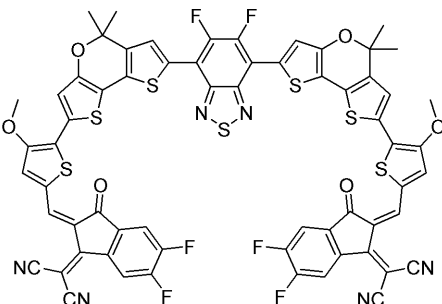
結果を表 5 に示す。S 1 f は、S 1 からの遷移の振動子強度に対応し (吸収強度を予測する) 、E o p t はモデル化された光学ギャップである。

【 0 2 5 2 】

上記に示したように、方形波ボルタンメトリーで測定した場合、化合物実施例 1 は比較化合物 1 よりも小さいバンドギャップを有する。表 5 の最初の 2 つのエントリに示されるように、このより小さいバンドギャップは、対応するモデル化合物のモデル化されたエネルギー準位でも観察され、対応するモデル化合物は、計算を簡単にするためにアルキル基がメチルである点のみで化合物実施例 1 及び比較化合物 1 と異なる。これはモデルの精度を示す。

表 5

【表 5 - 1】

構造	H O M O / e V	L U M O / e V	E g / n m	S 1 f	E o p t / n m
	- 5 . 1 0	- 4 . 2 3	1 4 2 4	2 . 3 2	1 4 3 0
 比較化合物	- 5 . 5 9	- 4 . 3 5	1 0 0 2	2 . 4 2	1 0 2 5
 比較化合物	- 5 . 4 9	- 3 . 7 4	7 0 8	2 . 1 1	8 0 2
 比較化合物	- 5 . 0 2	- 3 . 5 1	8 2 1	2 . 0 3	9 3 7

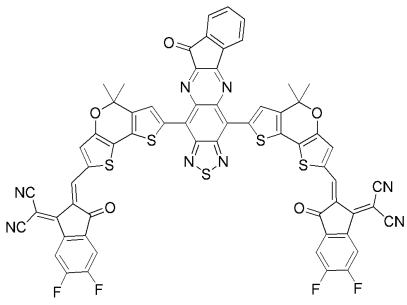
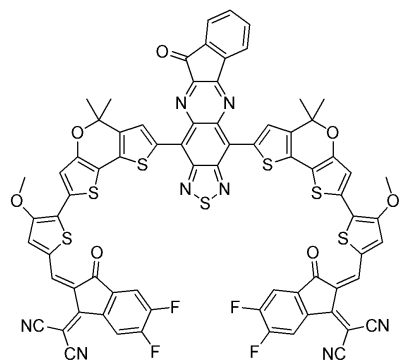
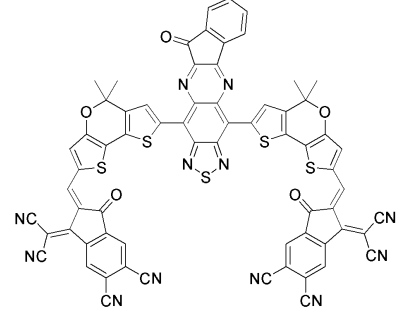
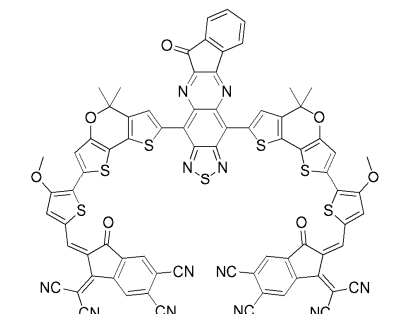
10

20

30

40

【表 5 - 2】

 比較化合物	- 5 . 3 1	- 4 . 0 9	1 0 1 6	1 . 0 8	1 1 5 3
	- 4 . 8 4	- 3 . 7 8	1 1 6 5	1 . 2 3	1 3 2 9
 比較化合物	- 5 . 6 2	- 4 . 3 8	1 0 0 0	1 . 3 2	1 1 2 3
	- 5 . 1 1	- 4 . 0 5	1 1 8 0	1 . 4 1	1 3 2 7

10

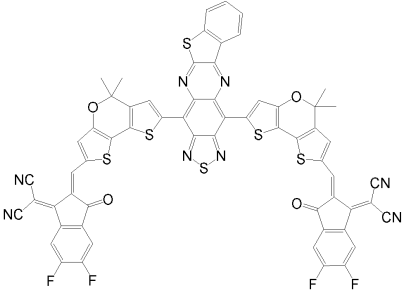
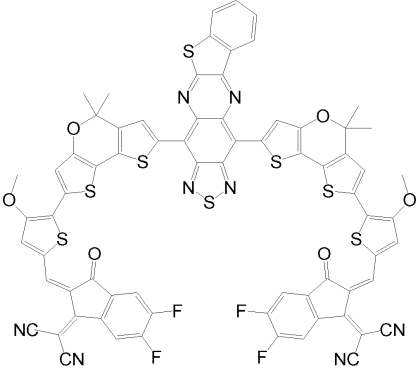
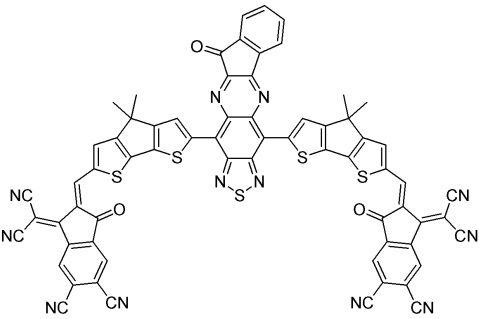
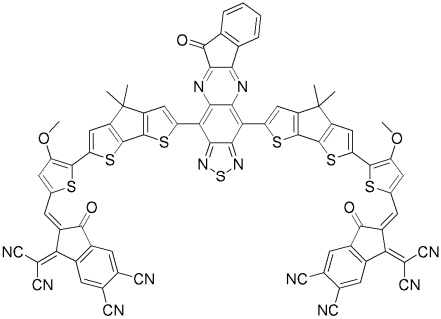
20

30

40

50

【表 5 - 3】

	- 5 . 2 5	- 4 . 0 2	1 0 0 8	1 . 2 6	1 1 1 9
	- 5 . 0 8	- 3 . 6 1	1 0 3 7	0 . 6 6	1 2 3 8
 比較化合物	- 5 . 7 0	- 4 . 3 9	9 4 6	1 . 5 8	1 0 6 2
	- 5 . 1 8	- 4 . 0 8	1 1 2 9	1 . 8 6	1 1 2 9

10

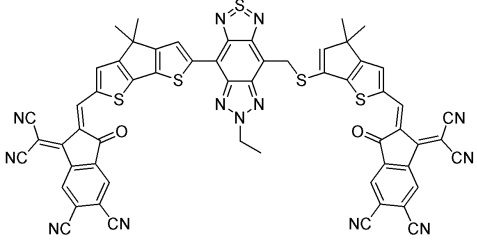
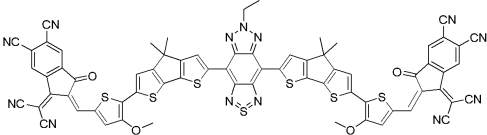
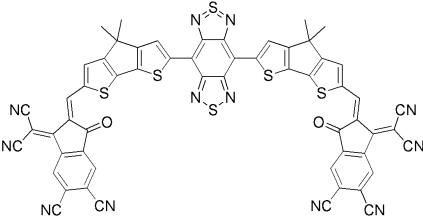
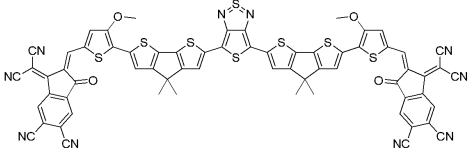
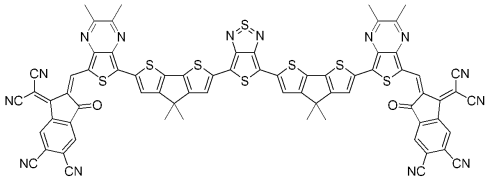
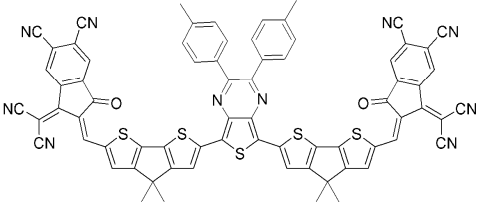
20

30

40

50

【表 5 - 4】

 比較化合物	- 5 . 5 6	- 4 . 2 7	9 6 0	2 . 5 2	9 9 5
 比較化合物	- 5 . 0 6	- 3 . 9 8	1 1 5 5	3 . 6 2	1 1 8 2
 比較化合物	- 5 . 6 3	- 4 . 5 7	1 1 7 3	1 . 6 0	1 2 0 9
 比較化合物	- 5 . 0 7	- 4 . 0 3	1 2 0 1	3 . 2 5	1 2 1 7
 比較化合物	- 5 . 2 0	- 4 . 1 9	1 2 3 0	3 . 2 7	1 2 3 8
 比較化合物	- 5 . 5 1	- 4 . 0 3	8 3 8	2 . 9 6	8 9 6

10

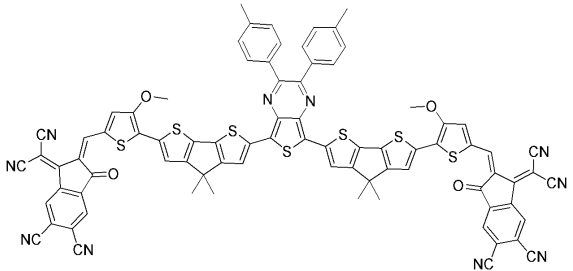
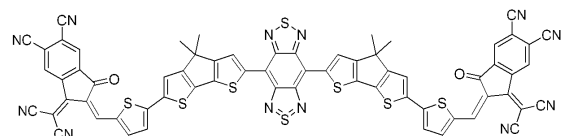
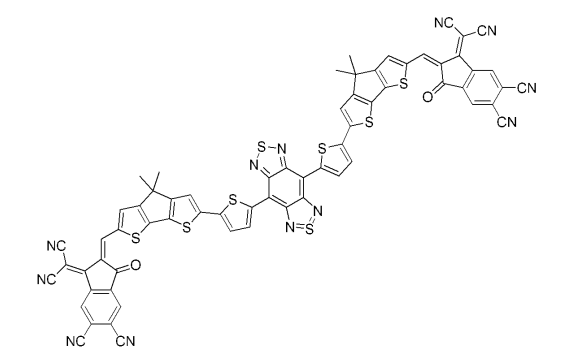
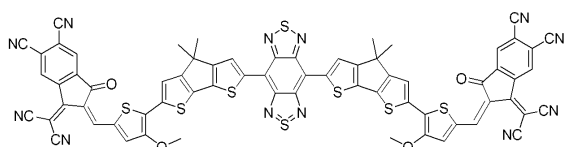
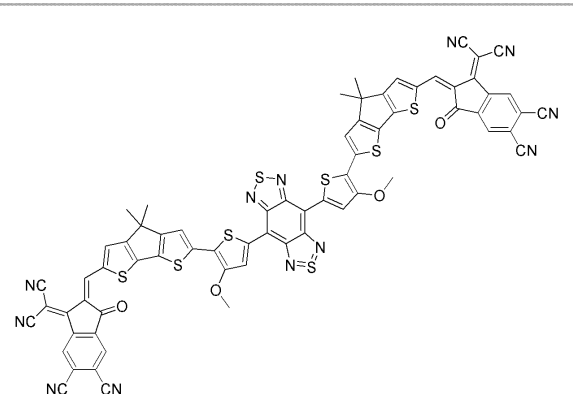
20

30

40

50

【表 5 - 5】

	- 5 . 0 4	- 3 . 8 2	1 0 1 6	3 . 5 5	1 0 8 1
	- 5 . 2 8	- 4 . 3 1	1 2 8 0	2 . 1 6	1 3 3 7
	- 5 . 4 1	- 4 . 3 4	1 1 6 8	2 . 0 8	1 2 6 3
	- 5 . 1 0	- 4 . 2 3	1 4 2 4	2 . 3 2	1 4 3 0
	- 5 . 2 6	- 4 . 3 8	1 4 1 9	1 . 9 7	1 4 4 8

【 0 2 5 3 】

様々な架橋基の効果を表 6 に示す。

表 6

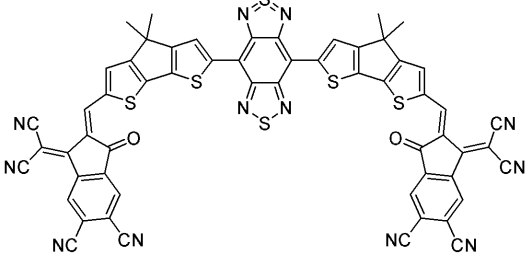
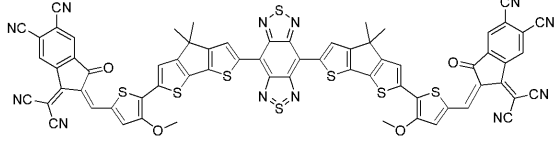
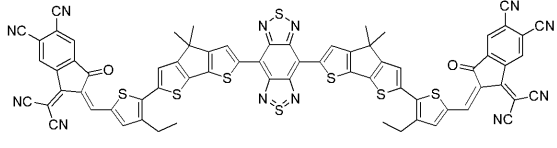
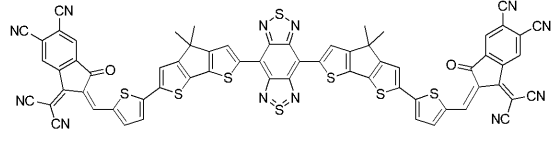
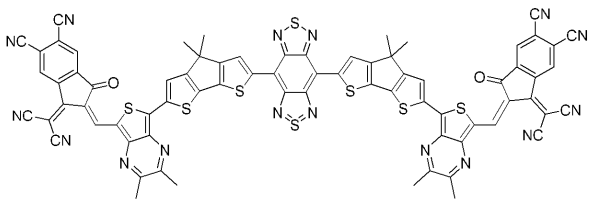
10

20

30

40

【表 6】

構造	H O M O ／ e V	L U M O / e V	E g ／ n m	S 1 f	E o p t / n m
	− 5 . 6 3	− 4 . 5 7	1 1 7 3	1 . 6 0	1 2 0 9
	− 5 . 1 0	− 4 . 2 3	1 4 2 4	2 . 3 2	1 4 3 0
	− 5 . 2 1	− 4 . 2 6	1 3 1 4	2 . 1 7	1 3 6 7
	− 5 . 2 8	− 4 . 3 1	1 2 8 0	2 . 1 6	1 3 3 7
	− 5 . 2 3	− 4 . 3 8	1 4 5 9	2 . 3 7	1 4 5 0

10

20

30

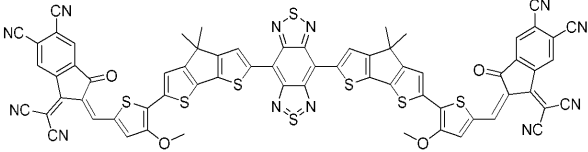
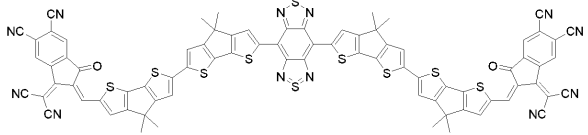
【 0 2 5 4 】

表 7 は、受容体基の間に架橋及び供与体基を有する化合物と、受容体基の間に 2 つの供与体基を有する化合物とを比較する。バンドギャップは類似しているが、2 つの供与体基を含む化合物の H O M O はかなり浅く、その結果、化合物の安定性の低下が予想され得る。

40

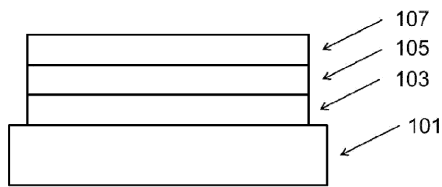
表 7

【表 7】

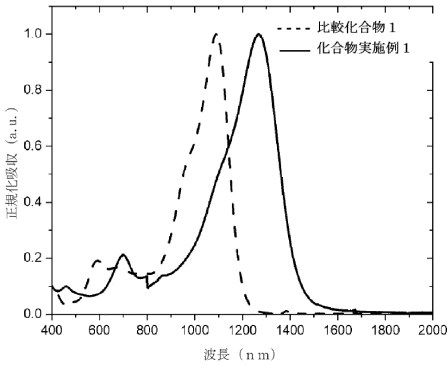
構造	H O M / e V	L U M / e V	E g / n m	S 1 f	E o p t / n m
	− 5 . 1 0	− 4 . 2 3	1 4 2 4	2 . 3 2	1 4 3 0
 比較化合物	− 5 . 0 3	− 4 . 1 0	1 3 4 7	2 . 6 1	1 4 3 8

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

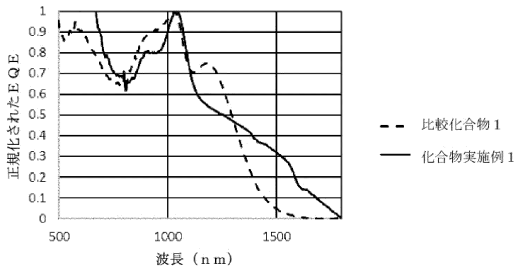
20

30

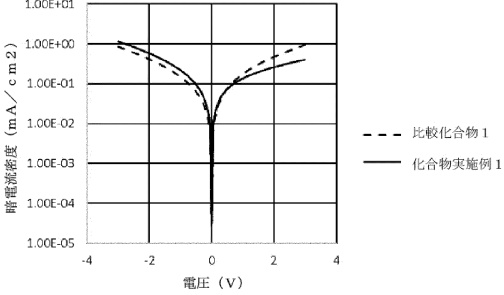
40

50

【図 3】



【図 4】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/072162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D519/00 H01L51/00 H01L51/42
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2018/026200 A1 (PARK JUNGHYUN [KR] ET AL) 25 January 2018 (2018-01-25)	1, 11-25
Y	Specific compound 1-3 and groups of compounds 1-5 to 1-8 wherein the group L1 of [Chemical Formula 1] is an acceptor group; claims 1, 8, 9	2-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2022

Date of mailing of the international search report

26/10/2022

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stroeter, Thomas

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/072162

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ATA IBRAHIM ET AL: "The influence of the central acceptor unit on the optoelectronic properties and photovoltaic performance of A-D-A-D-A-type co-oligomers", ORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS, vol. 4, no. 5, 10 February 2017 (2017-02-10), pages 755-766, XP055953296, DOI: 10.1039/C7QO00043J	1,11-25
Y	page 758, left-hand column, paragraph 2; figures 1, 2a versus 2b; compounds 3, 4 -----	2-10
Y	KR 2021 0027929 A (NAT UNIV PUSAN IND UNIV COOP FOUND [KR] ET AL.) 11 March 2021 (2021-03-11) compounds of paragraphs 103-109; claims -----	2-10
Y	CN 108 586 496 A (UNIV CHANGZHOU) 28 September 2018 (2018-09-28) compounds of paragraphs 14 and 15; claims -----	2-10
Y	CASTRO EDISON ET AL: "Low-Energy-Gap Organic Based Acceptor--Donor-Acceptor [pi]-Conjugated Small Molecules for Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells : Organic [pi]-Conjugated Small Molecules for Organic Solar Cells", EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 2015, no. 21, 5 June 2015 (2015-06-05), pages 4629-4634, XP055927017, DE ISSN: 1434-193X, DOI: 10.1002/ejoc.201500552 table 1; compound ECTBT (Scheme 1) -----	2-10
Y	IRFAN AHMAD ET AL: "Computational Designing of Low Energy Gap Small Molecule Acceptors for Organic Solar Cells", MEXICAN CHEMICAL SOCIETY JOURNAL, vol. 61, no. 4, 1 January 2017 (2017-01-01), pages 309-316, XP055953290, MX ISSN: 1870-249X, DOI: 10.29356/jmcs.v61i4.461 figures 1, 2; table 2 -----	2-10
Y	CN 112 920 204 A (INST CHEMISTRY CAS) 8 June 2021 (2021-06-08) see other appl.; claims; compounds A1, A2 -----	2-10
-/--		

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/072162

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	TAOUALI W ET AL: "Theoretical design of new small molecules with a low band-gap for organic solar cell applications: DFT and TD-DFT study", COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 150, 1 April 2018 (2018-04-01), pages 54-61, XP085399892, ISSN: 0927-0256, DOI: 10.1016/J.COMMATSCI.2018.03.038 figure 1 (moiety M3); compound SM3 -----	2-10
Y	CN 112 608 333 A (UNIV SOUTH CHINA TECH) 6 April 2021 (2021-04-06) cited in the application figure 1 (on drawing page 1/3); compounds DBTeH-4F, -4Cl; DBTC6-4F, -4Cl -----	2-10
Y	WO 2018/140578 A1 (HARVARD COLLEGE [US]) 2 August 2018 (2018-08-02) first two compounds omn page 43; claim 15 -----	2-10

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/072162**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: **1-25 (partially)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims;; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP2022/072162

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: 1-25 (partially)

In the two formulae (I) of independent compound claims 1 and 2 the D(onor) groups and the A(acceptor) groups are merely functionally defined and should have been structurally defined for a clear and unambiguous scope of the claims in the sense of Art. 6 PCT as the property whether a group is e.g. electron-donating depends on the presence of an acceptor and its relative potential and thus those chemical groups which are meant to be encompassed by the definition of the groups D and A cannot be determined with certainty. Furthermore, the B(bridging) groups are only defined in that they are bivalent but may mean any thinkable structural moiety. Even those bridging groups as structurally defined in present dependent claim 11 or 12, including optionally substituted moieties, may well be donors or acceptors thus overlapping in scope with the D and A groups. Therefore, the B groups encompass moieties which are not expected to be mere "linkers" and thus may disturb the "A-D-A'-D-A" concept of the presently claimed acceptor compounds.

These objections also apply to dependent compound claims 3-17 and further claims 18-25 (which refer to all the compound claims), because none of these claims provides a sufficient structural definition of the compounds encompassed in their scopes. Consequently, present claims 1-25 are not only unclearly defined in violation of Art. 6 PCT, but also relate to an extremely large number of possible compounds while support and disclosure in the sense of Article 6 and 5 PCT is to be found however for only a very small proportion of the compounds claimed, see the exemplified compounds given in the present description.

The non-compliance with the substantive provisions is to such an extent, that the search was performed taking into consideration the non-compliance in determining the extent of the search of said claims (PCT Guidelines 9.19 and 9.23). As there is no fall-back position in any of the dependent compound claims which could be seen as reasonable generalisation of the example compounds, only the example compounds could be searched completely. Consequently, the subject-matter of present claims 1-25 can be seen as (partially) searched insofar as it relates to the example compounds.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guidelines C-IV, 7.2), should the problems which led to the Article 17(2) PCT declaration be

International Application No. PCT/~~EP~~2022 /072162

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210	
overcome.	

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/072162

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2018026200 A1	25-01-2018	CN 107207534 A	26-09-2017
		EP 3260456 A2	27-12-2017
		KR 20160101701 A	25-08-2016
		US 2018026200 A1	25-01-2018
		WO 2016133368 A2	25-08-2016

KR 20210027929 A	11-03-2021	NONE	

CN 108586496 A	28-09-2018	NONE	

CN 112920204 A	08-06-2021	NONE	

CN 112608333 A	06-04-2021	NONE	

WO 2018140578 A1	02-08-2018	NONE	

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
H 1 0 K 85/10

テーマコード (参考)

(32)優先日 令和4年3月24日(2022.3.24)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(31)優先権主張番号 2208329.9

(32)優先日 令和4年6月7日(2022.6.7)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100196483
弁理士 川崎 洋祐(74)代理人 100160749
弁理士 飯野 陽一(74)代理人 100160255
弁理士 市川 祐輔(74)代理人 100216839
弁理士 大石 敏幸(74)代理人 100146318
弁理士 岩瀬 吉和(74)代理人 100127812
弁理士 城山 康文(72)発明者 マチエイチック, マイケル
イギリス国、ピーイー29・2エックスジー・ゴッドマンチェスター、カーディナル・ウェイ、カーディナル・パーク・ユニット・12、ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド気付(72)発明者 ヤコビーグロス, ニール
イギリス国、ピーイー29・2エックスジー・ゴッドマンチェスター、カーディナル・ウェイ、カーディナル・パーク・ユニット・12、ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド気付F ターム (参考) 3K107 AA03 EE68 FF13
5F149 AB11 BA09 BB03 CB05 DA30 EA04 FA04 GA02 LA01 XA01
XA43