



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102482402 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080031416. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 05. 21

C08G 61/12 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01B 1/12 (2006. 01)

61/180, 256 2009. 05. 21 US

H01L 51/00 (2006. 01)

61/323, 152 2010. 04. 12 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/035878 2010. 05. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02010/135723 EN 2010. 11. 25

(71) 申请人 破立纪元有限公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 潘华龙 颜河 姚彦 吕少峰

朱正国 安东尼欧·菲奇提

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有

限公司 11012

代理人 尹吉伟

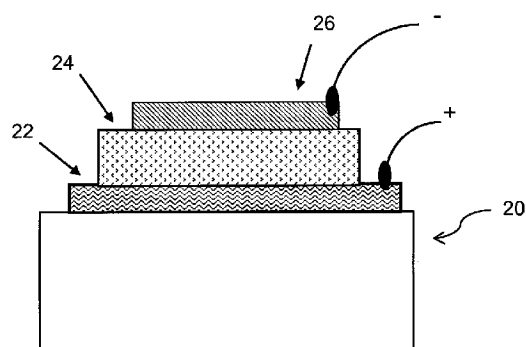
权利要求书 4 页 说明书 29 页 附图 1 页

(54) 发明名称

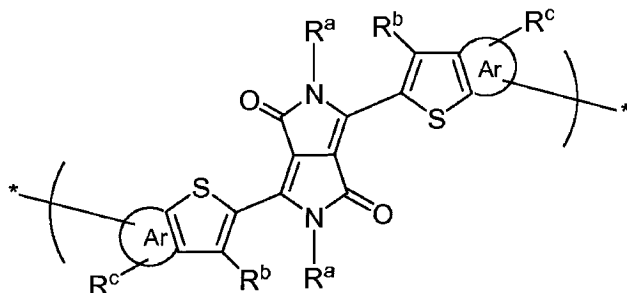
共轲聚合物及其在光电子器件中的用途

(57) 摘要

本发明公开了一些寡聚和共聚的化合物以及它们作为有机半导体在有机和杂化的光学、光电子和 / 或电子器件如光伏电池、发光二极管、发光晶体管和场效应晶体管中的用途。当用在光伏电池或晶体管中时,所公开的化合物可提供高的功率转换效率、填充因子、开路电压、场效应迁移率、开 / 关电流比和 / 或空气稳定性。所公开的化合物在常用的溶剂中可具有良好的溶解性,从而使器件的制造能通过溶液方法实现。



1. 一种寡聚或共聚的化合物,在其骨架中包含下式所示的重复单元:



其中:

每个 Ar 独立地为单环芳基或杂芳基;

R^a 选自 H、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基和 C_{1-40} 卤烷基,其中:

所述 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基和 C_{1-40} 卤烷基之中的每一个可以可选地被 1-10 取代基取代,所述取代基独立地选自卤素、 $-CN$ 、 NO_2 、 OH 、 $-NH_2$ 、 $-NH(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 、 $-N(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-S(O)_2OH$ 、 $-CHO$ 、 $-C(O)-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)-OC_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)NH_2$ 、 $-C(O)NH-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)N(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-OC_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-SiH_3$ 、 $-SiH(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-SiH_2(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 和 $-Si(C_{1-20} \text{ 烷基})_3$;并且

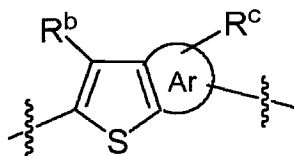
在所述 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基和 C_{1-40} 卤烷基中的一个或多个不相邻的 $-CH_2-$ 基团可由独立地选自以下的基团代替: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(C_{1-20} \text{ 烷基})-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$, 和 $-Si(C_{1-20} \text{ 烷基})_2-$;并且

R^b 和 R^c 中的每个独立地选自 H 或 $-L-R$, 其中:

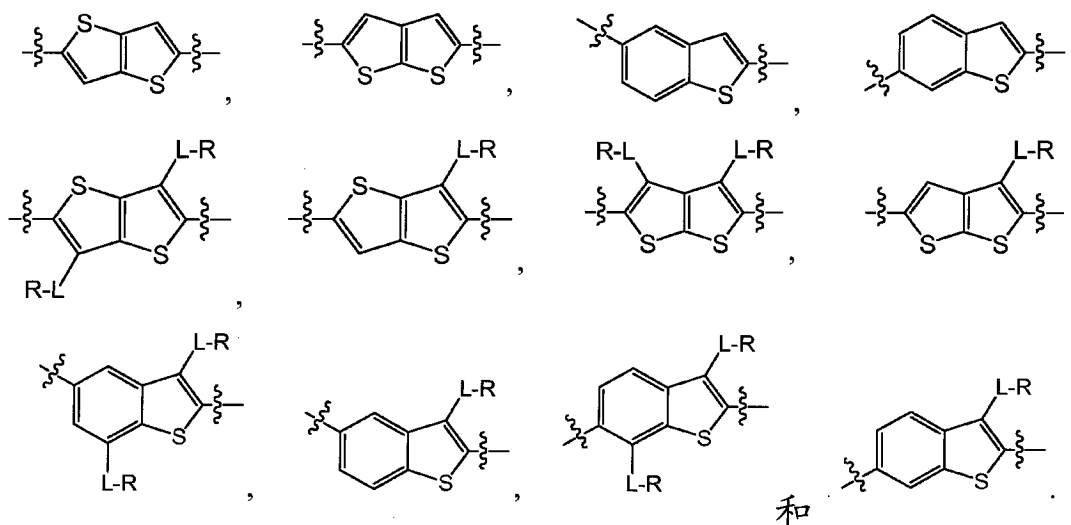
L 在每次出现时独立地选自 O、S 或共价键;并且

R 在每次出现时独立地为 C_{1-40} 烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物,其特征在于,以下部分:

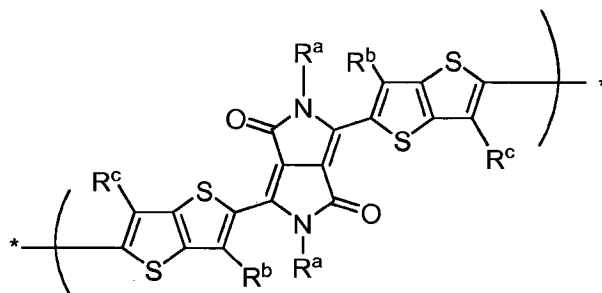


选自:



其中 L 和 R 如权利要求 1 所定义。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物,其特征在于,所述重复单元具有下式:

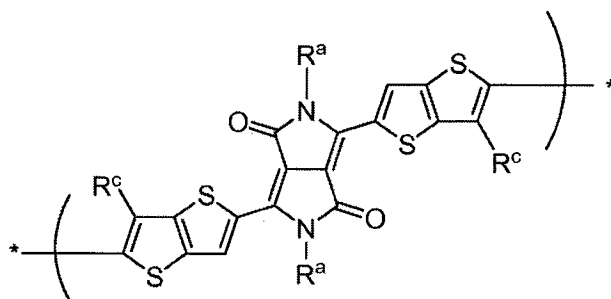


其中 R^a 、 R^b 和 R^c 如权利要求 1 所定义。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的化合物,其特征在于, R^a 为 C_{6-40} 烷基或 C_{6-40} 烯基。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的化合物,其特征在于, R^a 为支化的 C_{6-40} 烷基。

6. 根据权利要求 1 所述的化合物,其特征在于,所述重复单元具有下式:



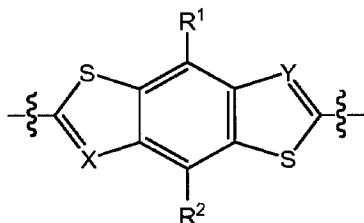
其中 R^a 为 C_{6-40} 烷基或 C_{6-40} 烯基, R^c 为 H、 C_{6-40} 烷氧基或 C_{6-40} 烷硫基。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的化合物,其特征在于,所述化合物包含第二重复单元,其中所述第二重复单元包含一个或多个可选地被取代的多环芳基或杂芳基。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的化合物,其特征在于,所述化合物包含第二重复单元,其中所述第二重复单元包含一个或多个可选地被取代的单环芳基或杂芳基。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的化合物,其特征在于,所述化合物包含第二重复单元,其中所述第二重复单元包含一个或多个直链共轭连接子。

10. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的化合物,其特征在于,所述第二重复单元具有下式:



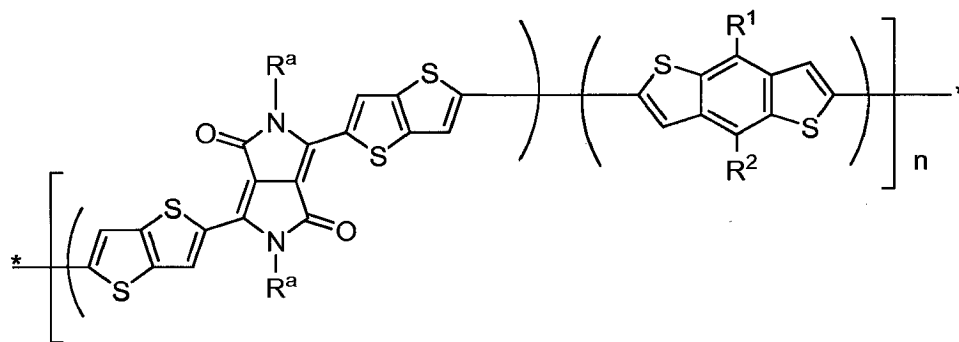
其中:

X 为 N 或 CR^3 ;

Y 为 N 或 CR^4 ; 并且

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 之中的每一个独立地选自 H 和 $-L-R$, 其中 L 和 R 如权利要求 1 所定义。

11. 根据权利要求 1 所述的化合物,其特征在于,所述化合物具有下式:



其中每个 R^a 为支化的 C_{6-40} 烷基； R^1 和 R^2 中的每一个均为可选地被硅基取代的、支化的 C_{6-40} 烷基或烷氧基；并且 n 为 10-10000 的整数。

12. 一种电子、光学或光电子器件，包括：

第一电极，

第二电极，和

置于所述第一电极和第二电极之间的半导体组件，所述半导体组件包含根据权利要求 1-11 中任一项所述的化合物。

13. 根据权利要求 12 所述的器件，其特征在于，所述器件被构造为一种有机光伏器件，所述有机光伏器件包含阳极、阴极和位于所述阳极与阴极之间的半导体组件。

14. 根据权利要求 13 所述的器件，其特征在于，所述有机光伏器件为本体异质结光伏器件。

15. 根据权利要求 14 所述的器件，其特征在于，所述半导体组件为光活性的，并且包含共混材料，所述共混材料包含根据权利要求 1-11 中任一项所述的化合物。

16. 根据权利要求 15 所述的器件，其特征在于，所述共混材料进一步包含富勒烯化合物。

17. 根据权利要求 16 所述的器件，其特征在于，所述富勒烯化合物为 [6,6]- 苯基 - C_{61} - 丁酸甲酯 (PCBM)。

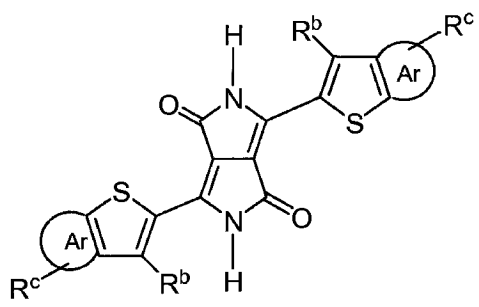
18. 根据权利要求 12 所述的器件，其特征在于，所述器件被构造为一种有机发光二极管，所述有机发光二极管包含基材、阳极、阴极和位于所述阳极和阴极之间的半导体组件。

19. 根据权利要求 12 所述的器件，其特征在于，所述器件被构造为一种有机晶体管，所述有机晶体管进一步包含第三电极和介电组件，其中所述半导体组件与所述第一电极和第三电极接触，所述介电组件的一侧与所述半导体组件接触，其相反的一侧与所述第二电极接触。

20. 根据权利要求 19 所述的器件，其特征在于，所述有机晶体管为有机薄膜晶体管。

21. 根据权利要求 19 所述的器件，其特征在于，所述有机晶体管为有机发光晶体管。

22. 一种具有下式的化合物：



其中：

每个 Ar 独立地为单环芳基或杂芳基；

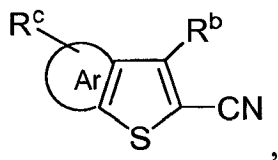
R^b 和 R^c 中的每一个独立地选自 H 和 $-L-R$ ，其中：

L 在每次出现时独立地选自 O、S、Se、 NR' 和共价键；

R 在每次出现时独立地为 C_{1-40} 烷基；并且

R' 选自 H 和 C_{1-40} 烷基。

23. 根据权利要求 22 所述的化合物的制备方法，所述方法包括使琥珀酸酯与下式所示的化合物发生反应：



其中 Ar、 R^b 和 R^c 如本文中所定义。

共轭聚合物及其在光电子器件中的用途

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2009 年 5 月 21 日提交的美国临时专利申请 US61/180,256 和 2010 年 4 月 12 日提交的美国临时专利申请 US61/323,152 的优先权和利益,上述两份美国临时专利申请的公开内容均以全部引用的方式并入本文中。

背景技术

[0003] 新一代的光电子器件,如有机光伏元件(OPV)及有机发光晶体管(OLET),是使用有机半导体作为其活性组分制造的。为了具有商业意义,这种以有机半导体为基础的器件应可以以经济划算的方式进行加工处理。

[0004] 本体异质结(BHJ)太阳能电池普遍被认为是最有前景的 OPV 结构,因为其可使用卷对卷(roll-to-roll)及大规模生产方式制造。BHJ 太阳能电池包含置于阳极及阴极之间的光活性层,其中,该光活性层由含有“供体”材料及“受体”材料的共混膜组成。图 1 例示了一代表性的 BHJ 有机太阳能电池结构。

[0005] 目前最先进的 BHJ 太阳能电池使用富勒烯基化合物作为受体材料。典型的富勒烯包括以增溶性侧链官能化的 C₆₀ 或 C₇₀ 的“巴克球”化合物,如 C₆₀[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲基酯(C₆₀PCBM)或 C₇₀PCBM。用于 BHJ 太阳能电池的最普遍的供体材料是聚(3-己基噻吩)(P3HT)。然而,以 P3HT/PCBM 为基础的太阳能电池具有多种根本上的局限性。例如,P3HT 的带隙为~2.0eV,它仅能吸收小部分(30%)的太阳光谱。

[0006] 因此,现有技术中需要一种新型有机半导体材料以用于光电子器件如有机光伏元件中。

发明内容

[0007] 基于上述内容,本教导提供可作为有机半导体使用的某些寡聚及聚合的化合物。还提供使用这些化合物的相关器件、制造这些化合物的相关方法以及这些化合物的用途。

[0008] 本发明的化合物可展现诸如在环境条件(ambient conditions)下优异的电荷输运特性、最优化的光吸收、化学稳定性、低温可加工性、在一般溶剂中大的溶解度,及工艺多样性(例如,通过各种溶液方法)等多种性质。因此,光电器件,如并入了一种或多种本发明的化合物作为光活性层的太阳能电池,可在环境条件下展现出高性能,例如,表现出低能带间隙、高填充因子、高开路电压,以及高功率转换效率中的一种或多种性能,优选表现出所有这些指标。相似地,其它以有机半导体为基础的器件,如 OLET,也可使用本文所述的有机半导体材料高效率地制造。

[0009] 本发明还提供制备这些化合物及半导体材料的方法,以及包含本文公开的化合物及半导体材料的各种组合物、复合体及器件。

[0010] 通过以下的附图、说明、实施例及权利要求,将会更全面地了解本发明的前述内容及其它特征和优点。

附图说明

[0011] 应当理解,下述附图仅用于例示的目的。这些附图无需依比例,其强调的重点一般在于对本发明的原理的示意性说明。这些附图并不用来以任何方式限制本发明的范围。

[0012] 图 1 示出了一代表性的本体异质结 (BHJ) 有机光伏器件 (亦称为太阳能电池) 的结构,其可并入一种或多种本教导的化合物作为其光活性层 (作为供体和 / 或受体材料)。

具体实施方式

[0013] 本发明提供有机半导体材料,该有机半导体材料由典型地具有一富电子的重复单元和一缺电子的重复单元的各种 π -共轭寡聚及聚合的化合物制备得到。本发明的化合物可表现出半导体特性,如在场效应器件中的高载流子迁移率及 / 或良好电流调制特性、在光伏器件中的最优光吸收 / 电荷分离,和 / 或在发光器件中的电荷输运 / 重组 / 发光。此外,本发明的化合物可拥有某些处理性优点,如在环境条件下的溶液可处理性和 / 或良好的稳定性 (例如,空气稳定性)。本发明的化合物可用于制备 p-型 (供体或空穴输运)、n-型 (受体或电子输运) 或双极性的半导体材料,其因而可被用以制造各种有机或杂化的光电子产品、结构及器件,包括有机光伏器件及有机发光晶体管。

[0014] 在本申请全文中,若组合物被描述为具有、含有或包含特定的组分,或若方法被描述为具有、含有,或包含特定的处理步骤,这意味着本发明的组合物也基本上或完全由所述组分组成,且本发明的方法也基本上或完全由所述处理步骤组成。

[0015] 在本申请中,若一元素或组分被描述为“被包含在”和 / 或“选自”一系列元素或组分,应该理解此元素或组分可为所述元件或组分之中的任一者,或此元素或组分可选自由所述元素或组分中的两种或更多种所组成的组。另外,应该理解,本文所述的组合物、设备,或方法的元素及 / 或特征可以以各种方式组合而不会脱离本文明示或暗示的本发明的精神及范围。

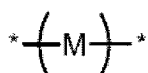
[0016] “包含”、“包括”或“具有”等用词的使用,除特别表示外,一般应理解为开放式且非限制性的。

[0017] 除特别说明外,本文中单数的使用是包含复数 (且反之亦然)。此外,若在一定量的数值前使用术语“约”,则除特别表示外,意为本发明亦包含此特定的定量数值本身。除非其它指示或暗示外,术语“约”在本文中使用时是指标称值 $\pm 10\%$ 的偏差。

[0018] 应该理解,只要本发明仍是可操作的,步骤的顺序或实施某些动作的顺序就并不重要。并且,两个或更多的步骤或动作可能同时进行。

[0019] 在本文中使用时,“寡聚化合物” (或“寡聚物”) 或“聚合化合物” (或“聚合物”) 指的是一种包含多个通过共价化学键连接的一种或多种重复单元的分子。寡聚或聚合的化合物可以以如下通式表示:

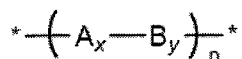
[0020]



[0021] 其中, M 是重复单元或单体。聚合度范围可从 2 至大于 10000。例如,对于寡聚化合物,聚合度范围可从 2 至 9;对于聚合化合物,聚合度范围可从 10 至约 10000。寡聚或聚合的化合物可仅具有一种重复单元也可以具有两种或更多种的不同重复单元。当聚合化合

物仅具有一种重复单元时,其可被称为均聚物。当聚合化合物具有两种或更多种的不同重复单元时,可替代使用术语“共聚物”或“共聚化合物”。寡聚或聚合的化合物可为线性或支化的。支化聚合物可包括树状聚合物,如树枝化聚合物、超支化聚合物、刷状聚合物(亦称为瓶刷状物)等。除非特别指出,共聚物中的重复单元的组合物可为头对尾、头对头,或尾对尾。此外,除非特别指出,共聚物可为无规共聚物、交替共聚物,或嵌段共聚物。例如,以下通式可被用以表示 A 和 B 的共聚物或共聚物:

[0022]



[0023] 其中具有 x 摩尔分数的 A 和 y 摩尔分数的 B,其中,共聚单体 A 和 B 的重复方式可为交替式、无规式、区域无规式(regiorandom)、区域规则式(regioregular),或嵌段式。聚合度(n)的范围可从 2 至大于 10000。

[0024] 在本文中使用时,“环状部分”可包含一个或更多个(例如,1-6 个)碳环或杂环。此环状部分可为环烷基、杂环烷基、芳基,或杂芳基(即,可仅含有饱和键,或可含有一个或多个不饱和键,而无论芳香性如何),每一种均含有例如 3-24 个环原子,且选择性地可如本文中所述的那样被取代。在环状部分是“单环部分”的实施方案中,所述“单环部分”可含有 3-14 元的、芳香族或非芳香族的碳环或杂环。单环部分可包含例如苯基或 5 元或 6 元的杂芳基,其中每一种均选择性地可如本文中所述的那样被取代。在所述环状部分是“多环部分”的实施方案中,所述“多环部分”可包含彼此耦合的(即,共享一共同的键)和/或经由螺原子或者一个或多个桥原子彼此连接的两个或更多个环。多环部分可含有 8-24 元的、芳香族或非芳香族的碳环或杂环,如 C₈₋₂₄ 芳基或 8-24 元的杂芳基,其中每一种可选择性地如本文中所述的那样被取代。

[0025] 在本文中使用时,“卤基”或“卤素”指氟、氯、溴和碘。

[0026] 在本文中使用时,“氧基”是指双键键合的氧(即,=O)。

[0027] 在本文中使用时,“烷基”是指直链或支化的饱和烃基。烷基的例子包括甲基(Me)、乙基(Et)、丙基(例如,正丙基及异丙基)、丁基(例如,正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基)、戊基(例如,正戊基、异戊基、新戊基)、己基等。在各种实施方案中,烷基可具有 1 至 40 个碳原子(即, C₁₋₄₀ 烷基),例如,1-20 个碳原子(即, C₁₋₂₀ 烷基)。在某些实施方案中,烷基可具有 1 至 6 个碳原子,且可称为“低级烷基”。低级烷基的例子包括甲基、乙基、丙基(例如,正丙基和异丙基),及丁基基团(例如,正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基)。在某些实施方案中,烷基可如本文所述的那样被取代。烷基一般是不以另一烷基、烯基或炔基取代的。

[0028] 在本文中使用时,“卤烷基”指具有一个或多个卤素取代基的烷基。在各种实施方案中,卤烷基可具有 1 至 40 个碳原子(即, C₁₋₄₀ 卤烷基),例如,1 至 20 个碳原子(即, C₁₋₂₀ 卤烷基)。卤烷基的例子包括 CF₃、C₂F₅、CHF₂、CH₂F、CCl₃、CHCl₂、CH₂Cl、C₂Cl₅ 等。全卤烷基,即其中所有氢原子均替换为卤素原子的烷基(例如, CF₃ 和 C₂F₅),是包含在“卤烷基”的定义内的。例如, C₁₋₄₀ 卤烷基可具有化学式 -C_sH_{2s+1-t}X⁰_t,其中, X⁰ 在每次出现时是 F、Cl、Br 或 I, s 是 1 至 40 的整数,且 t 是 1 至 81 的整数,前提是 t 小于等于 2s+1。非全卤烷基的卤烷基可如本文中所述那样被取代。

[0029] 在本文中使用时,“烷氧基”是指 -O- 烷基基团。烷氧基的例子包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基(例如,正丙氧基和异丙氧基)、叔丁氧基、戊氧基己氧基等。-O- 烷基中

的烷基可如本文中所述那样被取代。

[0030] 在本文中使用时,“烷硫基”是指-S-烷基基团(其在某些情况下可以表示为-S(O)_w-烷基,其中,w是0)。烷硫基的例子包括但不限于甲硫基、乙硫基、丙硫基(例如,正丙硫基和异丙硫基)、叔丁硫基、戊硫基、己硫基等。-S-烷基中的烷基可如本文中所述那样被取代。

[0031] 在本文中使用时,“芳烷基”是指-烷基-芳基基团,其中,芳烷基通过烷基与限定的化学结构共价连接。芳烷基包含在-Y-C₆₋₁₄芳基的定义内,其中,Y在本文中定义。芳烷基的例子是苯甲基(-CH₂-C₆H₅)。芳烷基选择性地可被取代,即,芳基和/或烷基可如本文中所述那样被取代。

[0032] 在本文中使用时,“烯基”是指具有一个或多个碳-碳双键的直链或支化的烃基。烯基的例子包含乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、丁二烯基、戊二烯基、己二烯基等。所述一个或多个碳-碳双键可在内部(如2-丁烯)或终端(如1-丁烯)。在各种实施方案中,烯基可具有2至40个碳原子(即,C₂₋₄₀烯基),例如,2至20个碳原子(即,C₂₋₂₀烯基)。在某些实施方案中,烯基可如本文中所述那样被取代。烯基一般不以另一烯基、烷基或炔基取代。

[0033] 在本文中使用时,“炔基”是指具有一个或多个碳-碳三键的直链或支化的烃基。炔基的例子包含乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基等。所述一个或多个碳-碳三键可在内部(如2-丁炔)或终端(如1-丁炔)。在各种实施方案中,炔基可具有2至40个碳原子(即,C₂₋₄₀炔基),例如,2至20个碳原子(即,C₂₋₂₀炔基)。在某些实施方案中,炔基可如本文中所述那样被取代。炔基一般不以另一炔基、烷基,或烯基取代。

[0034] 在本文中使用时,“环烷基”是指非芳香族的碳环基团,包括环化的烷基、烯基,及炔基。在各种实施方案中,环烷基可具有3至24个碳原子,例如,3至20个碳原子(例如,C₃₋₁₄环烷基)。环烷基可为单环(例如,环己基)或多环(例如,含有稠合、桥接和/或螺环系统),其中,碳原子位于此环系统的内或外。环烷基的任何适合的环位可与限定的化学结构共价连接。环烷基的例子包含环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环戊烯基、环己烯基、环己二烯基、环庚三烯基、降冰片基、降蒎基(norpinyl)、降莰基(norcaryl)、金刚烷基和螺[4.5]癸基,以及其同系物、异构体等。在某些实施方案中,环烷基可如本文中所述那样被取代。

[0035] 在本文中使用时,“杂原子”是指非碳或氢的任何元素的原子,包括例如氮、氧、硅、硫、磷和硒。

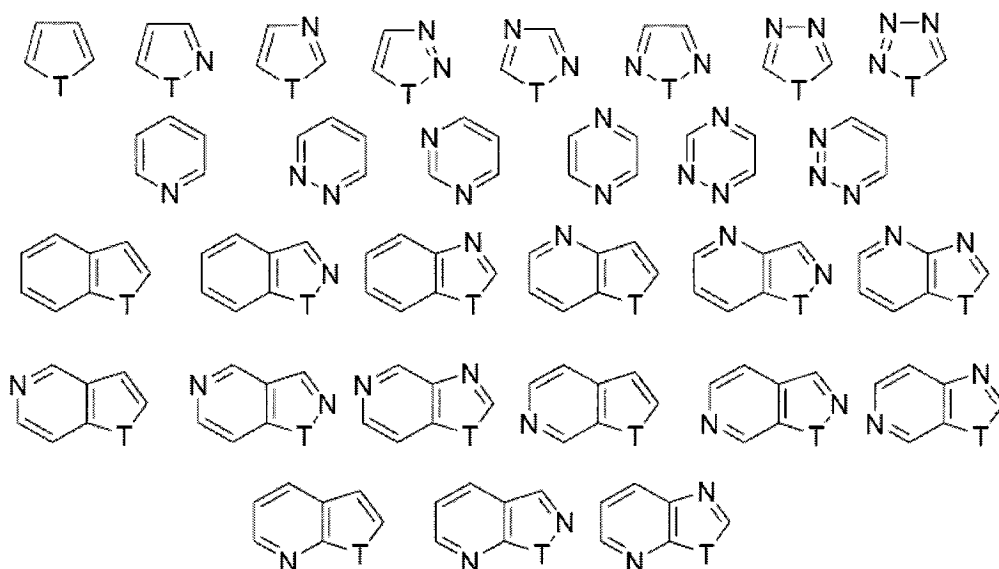
[0036] 在本文中使用时,“环杂烷基”是指含有至少一个选自O、S、Se、N、P和Si(例如,O、S和N)的环杂原子、且选择性地含有一或多个双键或三键的非芳香族环烷基。环杂烷基可具有3至24个环原子,例如,3至20个环原子(例如,3-14元的环杂烷基)。环杂烷基环中的一个或多个N、P、S或Se原子(例如,N或S)可被氧化(例如,吗啉N-氧化物、硫代吗啉S-氧化物、硫代吗啉S,S-二氧化物)。在某些实施方案中,环杂烷基的氮或磷原子可包含取代基,例如氢原子、烷基或如本文中所述的其它取代基。环杂烷基也可含有一或多个氧基,如氧哌啶基、氧恶唑烷基、二氧(1H,3H)-嘧啶基、氧-2(1H)-吡啶基等。环杂烷基的例子包含例如吗啉基、硫代吗啉基、吡喃基、咪唑烷基、咪唑啉基、恶唑烷基、吡唑烷基、吡唑啉基、吡咯烷基、吡咯啉基、四氢呋喃基、四氢苯硫基、哌啶基、哌嗪基等。在某些实施方案中,

环杂烷基可如本文中所述那样被取代。

[0037] 在本文中使用时,“芳基”是指芳香族单环状的烃环系统或多环状的环系统,所述多环状的环系统中,两个或更多个芳香族烃环被稠合在一起(即,具有一共同的键),或至少一个芳香族单环状的烃环与一个或多个环烷基环和/或环杂烷基环稠合。芳基在其环系统中可具有 6 至 24 个碳原子(例如, C_{6-20} 芳基),其可包括多个稠环。在某些实施方案中,多环状的芳基可具有 8 至 24 个碳原子。芳基的任何适合的环位可与限定的化学结构共价连接。仅具有芳香族碳环的芳基的例子包括苯基、1-萘基(二环)、2-萘基(二环)、蒽基(三环)、菲基(三环)、并五苯基(五环)等。其中至少一个芳香族碳环与一个或多个环烷基环和/或环杂烷基环稠合的多环状的环系统的例子包括例如环戊烷的苯并衍生物(即,茚满基,其为 5,6-二环的环烷基/芳香族环系统)、环己烷的苯并衍生物(即,四氢萘基,其为 6,6-二环状的环烷基/芳香族环系统)、咪唑啉的苯并衍生物(即,苯并咪唑啉基,其为 5,6-二环状的环杂烷基/芳香族环系统),及吡喃的苯并衍生物(即,苯并吡喃基,其为 6,6-二环状的环杂烷基/芳香族环系统)。芳基的其它例子包括苯并二恶烷基、苯并二氧杂环戊烯基(benzodioxolyl)、苯并二氢吡喃基、二氢吡喃基等。在某些实施方案中,芳基可如本文中所述那样被取代。在某些实施方案中,芳基可具有一个或多个卤素取代基,且可被称为“卤芳基”。全卤芳基,即其中所有氢原子均替代为卤素原子的芳基(例如, $-C_6F_5$),是包含于“卤芳基”的定义内的。在某些实施方案中,芳基是以另一芳基取代的,且可称为二芳基。二芳基中的每一个芳基可如本文中公开的所公开的那样被取代。

[0038] 在本文中使用时,“杂芳基”是指含有至少一个选自氧(O)、氮(N)、硫(S)、硅(Si)和硒(Se)的环杂原子的芳香族单环状的环系统,或其中存在的环中至少一个是芳香族且含有至少一个环杂原子的多环状的环系统。多环状杂芳基包含那些具有两个或更多个稠合在一起的杂芳环的基团,以及那些具有至少一个与一个或更多个芳香族碳环、非芳香族碳环,和/或非芳香族的环杂烷基环稠合的单环状杂芳环的基团。杂芳基整体可具有例如 5 至 24 个环原子,且含有 1-5 个环杂原子(即,5-20 元的杂芳基)。所述杂芳基可在任何能得到稳定结构的杂原子或碳原子处与限定的化学结构连接。一般地,杂芳环不含有 O-O、S-S 或 S-O 键。但是,在杂芳基中的一个或多个 N 或 S 原子可被氧化(例如,吡啶 N-氧化物、噻吩 S-氧化物、噻吩 S,S-二氧化物)。杂芳基的例子包括,例如,如下所示的 5 元或 6 元的单环状环系统及 5-6 二环状的环系统:

[0039]



[0040] 其中, T 是 O、S、NH、N-烷基、N-芳基、N-(芳烷基)(例如, N-苯甲基)、SiH₂、SiH(烷基)、Si(烷基)₂、SiH(芳烷基)、Si(芳烷基)₂ 或 Si(烷基)(芳烷基)。这样的杂芳基环的例子包括吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、三唑基、四唑基、吡唑基、咪唑基、异噻唑基、噻唑基、噻二唑基、异恶唑基、恶唑基、恶二唑基、𫎡唑基、异𫎡唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹啉基、2-甲基喹啉基、异喹啉基、喹恶啉基、喹唑啉基、苯并三唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异恶唑基、苯并恶二唑基、苯并恶唑基、噌啉基、1H-𫎡唑基、2H-𫎡唑基、𫎡唑嗪基、异苯并呋喃基、蔡啶基、酞嗪基、喋啶基、嘌呤基、恶唑并吡啶基、噻唑并吡啶基、咪唑并吡啶基、呋喃并吡啶基、噻吩并吡啶基、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡啶并哒嗪基、噻吩并噻唑基、噻吩并恶唑基、噻吩并咪唑基等。杂芳基的进一步例子包括 4,5,6,7-四氢𫎡唑基、四氢喹啉基、苯并噻吩并吡啶基、苯并呋喃并吡啶基等。在某些实施方案中,杂芳基可如本文中所述的那样被取代。

[0041] 本发明的化合物可含有本文中定义的“二价基团”作为能与两个其它部分形成共价键的连接基团。例如,本发明的化合物可包含二价的 C₁₋₂₀ 烷基(例如,甲撑基)、二价的 C₂₋₂₀ 烯基(例如,二价乙烯基)、二价的 C₂₋₂₀ 炔基(例如,二价乙炔基)、二价的 C₆₋₁₄ 芳基(例如,二价苯基);二价的 3-14 元的环杂烷基(例如,二价吡咯烷基),和/或二价 5-14 元的杂芳基(例如,二价噻吩基)。一般地,若在一化学基团(例如,-Ar-)的前后分别包含一个键,那么该基团将被理解为是二价的。

[0042] 反映所有一般种类的取代基的数百种最常见的取代基的供电子或吸电子的性质已被确定、量化及公开。供电子及吸电子性质的最普遍量化是以哈密特(Hammett) σ 值表示的。氢的哈密特 σ 值为 0,而其它取代基具有与其吸电子或供电子特性直接相关地正或负增加的哈密特 σ 值。具有负哈密特 σ 值的取代基被认为是供电子的,而具有正哈密特 σ 值的取代基被认为是吸电子的。见 Lange's Handbook of Chemistry(兰氏化学手册),第 12 版,McGraw Hill(麦格劳-希尔出版公司),1979,表 3-12,第 3-134 至 3-138 页,其中列示了大量的常见取代基的哈密特 σ 值,该书通过引用并入本文。

[0043] 应该理解,术语“接受电子的基团”在本文中可与“电子受体”及“吸电子基”同义使用。特别地,“吸电子基”(“EWG”)或“接受电子的基团”或“电子受体”所指的官能团与占据分子中的相同位置的氢原子相比,更能将电子拉向自己。吸电子基的例子包括但不限于

卤素或卤基（例如，F、Cl、Br、I）、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{S}(\text{R}^0)_2^+$ 、 $-\text{N}(\text{R}^0)_3^+$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^0)_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COR}^0$ 、 $-\text{COOR}^0$ 、 $-\text{CONHR}^0$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^0)_2$ 、 C_{1-40} 卤烷基、 C_{6-14} 芳基，及 5-14 元的缺电子杂芳基；其中， R^0 是 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{1-20} 卤烷基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{6-14} 芳基、 C_{3-14} 环烷基、3-14 元的环杂烷基，及 5-14 元的杂芳基，其每一种基团选择性地可如本文中所述那样被取代。例如， C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{1-20} 卤烷基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{6-14} 芳基、 C_{3-14} 环烷基、3-14 元的环杂烷基和 5-14 元的杂芳基之中的每一种均选择性地可以以 1-5 个小的吸电子基取代所述小的吸电子基诸如 F、Cl、Br、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{S}(\text{R}^0)_2^+$ 、 $-\text{N}(\text{R}^0)_3^+$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^0)_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COR}^0$ 、 $-\text{COOR}^0$ 、 $-\text{CONHR}^0$ 和 $-\text{CON}(\text{R}^0)_2$ 。

[0044] 应该理解，“供电子基”一词在本文中可与“电子供体”同义使用。特别地，“供电子基”或“电子供体”所指的官能团与占据分子中的相同位置的氢原子相比，更能向相邻原子贡献电子。供电子基的例子包括 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^0$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^0$ 、 $-\text{N}(\text{R}^0)_2$ ，及 5-14 元的富电子的杂芳基，其中， R^0 是 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{6-14} 芳基，或 C_{3-14} 环烷基。

[0045] 各种未被取代的杂芳基可被描述为富电子（或 π -过量）或缺电子（或 π -不足）的。这种分类基于与苯的碳原子相比每一个环原子上的平均电子密度。富电子系统的例子包括具有一个杂原子的 5 元杂芳基，如呋喃、吡咯及噻吩；及其相应的苯并稠合物，如苯并呋喃、苯并吡咯及苯并噻吩。缺电子系统的例子包括具有一个或多个杂原子的 6 元杂芳基，如吡啶、吡嗪、哒嗪及嘧啶；及其相应的苯并稠合物，如喹啉、异喹啉、喹恶啉、噌啉、酞嗪、茶啉、喹唑啉、菲啉、吡啶和嘌呤。混合的杂芳香族环可根据该环内的一个或多个杂原子的类型、数量及位置而归属于任一种类。见 Katritzky, A. R 及 Lagowski, J. M. 所著, Heterocyclic Chemistry (杂环化学) (John Wiley & Sons (约翰威立出版社), 纽约, 1960)。

[0046] 在本说明书的不同位置中，取代基是以组或以范围公开。这具体是指该描述包含这样的组或范围中的每个成员和这些成员的每一个独立的小组。例如，术语“ C_{1-6} 烷基”具体是指独立地公开了 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_3$ 、 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 、 $\text{C}_3\text{-C}_5$ 、 $\text{C}_3\text{-C}_4$ 、 $\text{C}_4\text{-C}_6$ 、 $\text{C}_4\text{-C}_5$ 和 $\text{C}_5\text{-C}_6$ 烷基。作为其它例子，0 至 40 范围的整数具体是指独立地公开了 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39 和 40，且 1 至 20 范围的整数具体是指独立地公开了 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 和 20。另外的例子包括：表述“选择性地以 1-5 个取代基取代”具体是指独立地公开了可含有 0、1、2、3、4、5、0-5、0-4、0-3、0-2、0-1、1-5、1-4、1-3、1-2、2-5、2-4、2-3、3-5、3-4 和 4-5 个取代基的化学基团。

[0047] 本文中所述的化合物可含有不对称原子（也称为手性中心），部分所述化合物可含有两个或更多个不对称原子或中心，其可因此产生光学异构体（镜像异构体）及非镜像异构体（几何异构体）。本发明包含这样的光学异构体及非镜像异构体，包括其分别经拆分的纯镜像异构体或纯非镜像异构体（例如，(+) 或 (-) 立体异构体）及它们的外消旋混合物；以及所述镜像异构体及非镜像异构体的其它混合物。在某些实施方案中，光学异构体可通过本领域普通技术人员所熟知的标准程序，以富镜像异构体或纯镜像异构体的形式获得，所述标准程序包括例如手性分离、形成非镜像异构体的盐，动力学拆分和不对称合成。本发明还包含含有烯基部分的化合物（例如，烯、偶氮和亚胺）的顺反异构体。还应该理解

的是,本发明的化合物包含纯净物形式的所有可能的区域异构体(regioisomer)及它们的混合物。在某些实施方案中,本发明的化合物的制备可包含:使用本领域普通技术人员所熟知的标准分离程序分离这些异构体,例如通过使用管柱色谱法、薄膜色谱术、模拟移动床色谱法以及高性能液相色谱法之中的一种或多种方法。但是,区域异构体的混合物可如本文中所述的那样和/或如本领域普通技术人员所熟知的那样,以类似于本发明的每一种单独的区域异构体的使用方式来进行使用。

[0048] 特别认为,除有特别说明以外,一种区域异构体的描述包含任何其它的区域异构体和任何的区域异构体混合物。

[0049] 在本文中,“离去基团”(“LG”)是指可因例如取代或消去反应而作为一稳定物质被替换的带电或不带电的原子(或原子组成的基团)。离去基团的例子包括但不限于卤素(例如,Cl、Br、I)、叠氮化物(N_3)、硫代氰酸酯(SCN)、硝基(NO_2)、氰酸酯(CN)、水(H_2O)、氨(NH_3)和磺酸酯基团(例如, OSO_2-R ,其中,R可为 C_{1-10} 烷基或 C_{6-14} 芳基,每种均可选择性地以1-4个独立地选自 C_{1-10} 烷基和吸电子基的基团取代),如甲苯磺酸酯(甲苯磺酸酯,OTs)、甲磺酸酯(甲烷磺酸盐,OMs)、对溴苯磺酸酯(p-溴苯磺酸酯,OBs)、对硝基苯磺酸酯(nosylate)(4-硝基苯磺酸酯,ONs)和三氟甲磺酸酯(三氟甲烷磺酸酯,OTf)。

[0050] 在本文中使用时,“p型半导体材料”或“供体”材料是指一具有空穴作为主要的载流子或荷电粒子的半导体材料。在某些实施方案中,当p型半导体材料沉积于基材上时,其可提供超过约 $10^{-5}cm^2/Vs$ 的空穴迁移率。在场效应器件的情况下,p型半导体还可展现大于约10的电流开/关比。

[0051] 在本文中使用时,“n型半导体材料”或“受体”材料是指具有电子作为主要的载流子或荷电粒子的半导体材料。在某些实施方案中,当n型半导体材料被沉积于基材上时,其可提供超过约 $10^{-5}cm^2/Vs$ 的电子迁移率。在场效应器件的情况下,n型半导体还展现大于约10的电流开/关比。

[0052] 在本文中使用时,“迁移率”是指表示荷电粒子——例如,p型半导体材料的空穴(或正电荷单元)和n型半导体材料的电子——在电场的影响下移动通过此材料的速率的量。该参数取决于器件的构造,可使用场效应器件或空间-电荷限流测量法来测量。

[0053] 在本文中使用时,填充因子(FF)是实际可获得的最大功率(P_m 或 $V_{mp} * J_{mp}$)与理论(非实际可获得)功率($J_{sc} * V_{oc}$)的比值(以百分率表示)。因此,FF可使用如下等式确定:

$$[0054] \quad FF = (V_{mp} * J_{mp}) / (J_{sc} * V_{oc})$$

[0055] 其中, J_{mp} 和 V_{mp} 分别表示在最大功率点(P_m)时的电流密度和电压,此点是通过改变电路的电阻直到 $J * V$ 达到其最大值而获得的;且 J_{sc} 和 V_{oc} 分别表示短路电流和开路电压。填充因子是评估太阳能电池性能的一个关键参数。商业上的太阳能电池典型地具有约0.60%或更大的填充因子。

[0056] 在本文中使用时,开路电压(V_{oc})是无外部负载连接时的一个器件的阳极和阴极之间的电位差。

[0057] 在本文中使用时,太阳能电池的功率转换效率(PCE)是由吸收的光转换成电能的功率的百分率。太阳能电池的PCE可由最大功率值(P_m)除以标准测试条件(STC)下的输入光辐照度($E, W/m^2$)和太阳能电池的表面积(A_c, m^2)来计算。STC典型地指25℃的温度及

1000W/m² 的辐照度及空气质量 1.5 (AM 1.5) 光谱。

[0058] 在本文中使用时,若一种组分(如一薄膜层)含有一种或多种可吸收光子以产生用于产生光电流的激子的化合物时,这种组分可被认为是“光活性”的。

[0059] 在本文中,若并入了一种化合物作为其半导性材料的晶体管在此化合物被曝露在环境条件(例如,空气、环境温度和湿度)下一段时间后展现出的载流子迁移率维持在大约其起始测量值,则所述化合物可被认为是“环境稳定”或“在环境条件下稳定”的。例如,若并入了一种化合物的晶体管在曝露在环境条件(包括空气、湿度及温度)下3天、5天或10天后表现出的载流子迁移率与其起始值相比的变化不多于20%或不多于10%,那么这种化合物可被描述为环境稳定的。

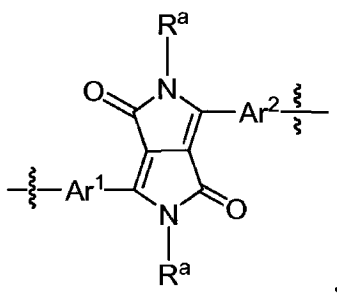
[0060] 在本文中使用时,“溶液可处理性”是指可被用于各种溶液相处理方法的化合物(例如,聚合物)、材料或组合物,所述溶液相处理方法包括旋转涂覆、印刷(例如,喷墨印刷、丝网印刷、移印、胶版印刷、凹版印刷、柔性版印刷、石印、大量印刷等)、喷涂、电喷涂、滴落涂布、浸渍涂覆,及刮刀涂覆。

[0061] 在说明书通篇中,结构可能会以或不以化学名称呈现。若出现任何关于命名法的问题,以结构为准。

[0062] 本发明涉及可作为有机半导体使用的某些寡聚及聚合的化合物。本发明的化合物在各种一般的溶剂中可具有良好可溶性,并且在空气中具有良好的稳定性。当被并入光学或光电子器件(包括但不限于光伏或太阳能电池、发光二极管,以及发光晶体管)中时,本发明的化合物可赋予其各种希望的性能性质。例如,当本发明的化合物被用于太阳能电池的光活性层(例如,本体异质结器件)中时,所述太阳能电池可展现出约2.0%或更高的功率转换效率、约40%或更大的填充因子,和/或约0.6V或更高的开路电压。在一些实施方案中,不经过热回火步骤也可将本发明的化合物加工成非常高效的太阳能电池,因此提供了节约时间和经济成本的优点,并且使更多种类的材料能够用于太阳能电池的各种组件中。

[0063] 更具体地,本发明的教导提供了多种共轭的寡聚及共聚化合物,其中每种化合物均包含可以以下式代表的重复单元:

[0064]



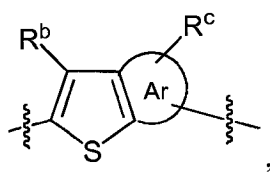
[0065] 其中:

[0066] Ar¹ 和 Ar² 独立地为可选地被取代的二环杂芳基部分,包含至少一个可选地被取代的噻吩基;和

[0067] R⁶ 可以为 H、C₁₋₄₀ 烷基、C₂₋₄₀ 烯基或 C₂₋₄₀ 炔基,其中 C₁₋₄₀ 烷基、C₂₋₄₀ 烯基或 C₂₋₄₀ 炔基可任选地被取代(例如以一个或多个卤素、甲硅烷基和/或环状部分取代)和/或包含一个或多个被杂原子(例如 O 或 S)或官能团(例如 C(O) 或 NH)替代的 -CH₂- 基。

[0068] 例如, Ar^1 和 Ar^2 可以下式代表:

[0069]



[0070] 其中:

[0071] Ar 为单环芳基或杂芳基;和

[0072] R^b 和 R^c 中的每一个独立地为 H 或 $-\text{L}-\text{R}$ 。

[0073] 其中:

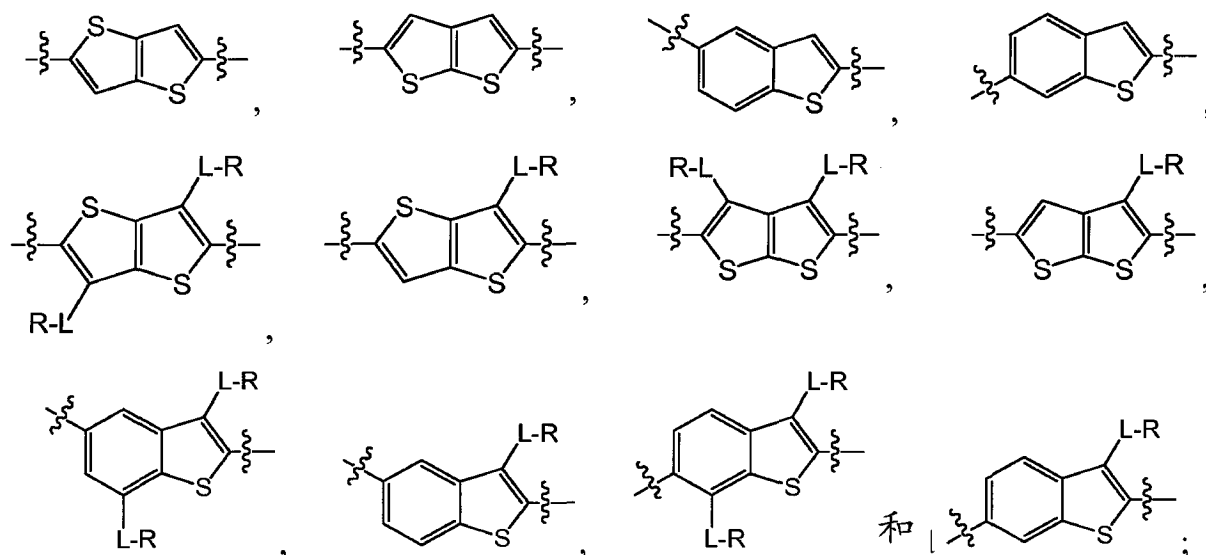
[0074] L 在每次出现时可独立地选自 O 、 S 、 Se 、 NR' 和共价键;

[0075] R 在每次出现时可独立地为 C_{1-40} 烷基;和

[0076] R' 可选自 H 和 C_{1-40} 烷基。

[0077] 为了进一步地说明, Ar^1 和 Ar^2 可选自:

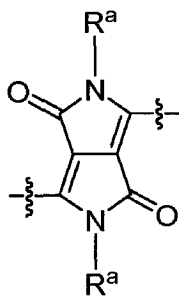
[0078]



[0079] 其中 L 和 R 如本文中所定义的。

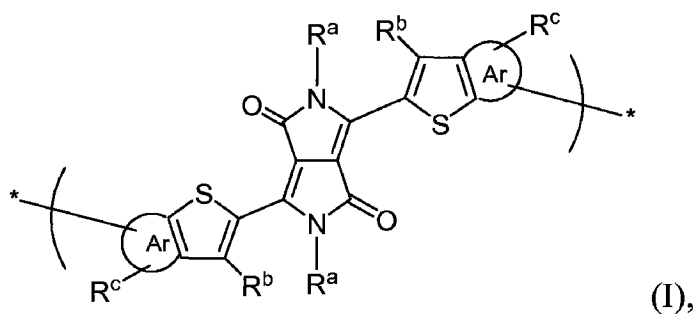
[0080] 在一些实施方案中, Ar^1 和 Ar^2 中的每一个可通过可选地被取代的噻吩基与二酮吡咯并吡咯基团连接:

[0081]



[0082] 因此, 本发明的一些化合物可具有以下式代表的重复单元:

[0083]



[0084] 其中 Ar、R^a、R^b 和 R^c 如本文中所定义。

[0085] 例如, R^a 可选自 H、C₁₋₄₀ 烷基、C₂₋₄₀ 烯基、C₂₋₄₀ 炔基、C₁₋₄₀ 卤烷基和 1-4 个环状部分, 其中:

[0086] 所述 C₁₋₄₀ 烷基、C₂₋₄₀ 烯基、C₂₋₄₀ 炔基和 C₁₋₄₀ 卤烷基之中的每一个可以可选地被 1-10 个取代基取代, 所述取代基独立地选自卤素、-CN、NO₂、OH、-NH₂、-NH(C₁₋₂₀ 烷基)、-N(C₁₋₂₀ 烷基)₂、-S(O)₂OH、-CHO、-C(O)-C₁₋₂₀ 烷基、-C(O)OH、-C(O)-OC₁₋₂₀ 烷基、-C(O)NH₂、-C(O)NH-C₁₋₂₀ 烷基、-C(O)N(C₁₋₂₀ 烷基)₂、-OC₁₋₂₀ 烷基、-SiH₃、-SiH(C₁₋₂₀ 烷基)₂、-SiH₂(C₁₋₂₀ 烷基) 和 -Si(C₁₋₂₀ 烷基)₃;

[0087] 所述 C₁₋₄₀ 烷基、C₂₋₄₀ 烯基、C₂₋₄₀ 炔基和 C₁₋₄₀ 卤烷基中的一个或多个 -CH₂- 基团可选择性地被一官能团(如 -O-、-S-、-NH-、-N(C₁₋₆ 烷基)-)代替; 和

[0088] 所述 1-4 个环状部分中的每一个可以相同或不同, 可以通过可选的连接子共价键合彼此或酰亚胺的氮, 可以可选地被 1-5 个取代基取代, 所述取代基独立地选自卤素、-CN、氧基、NO₂、OH、=C(CN)₂、-NH₂、-NH(C₁₋₄₀ 烷基)、-N(C₁₋₄₀ 烷基)₂、-S(O)₂OH、-CHO、-C(O)OH、-C(O)-C₁₋₄₀ 烷基、-C(O)-OC₁₋₄₀ 烷基、-C(O)NH₂、-C(O)NH-C₁₋₄₀ 烷基、-C(O)N(C₁₋₄₀ 烷基)₂、-SiH₃、-SiH(C₁₋₄₀ 烷基)₂、-SiH₂(C₁₋₄₀ 烷基)、-Si(C₁₋₄₀ 烷基)₃、-O-C₁₋₄₀ 烷基、C₁₋₄₀ 烷基、C₂₋₄₀ 烯基、C₂₋₄₀ 炔基和 C₁₋₄₀ 卤烷基; 其中所述 C₁₋₄₀ 烷基、C₂₋₄₀ 烯基、C₂₋₄₀ 炔基和 C₁₋₄₀ 卤烷基之中的每一个可以可选地被 1-5 个取代基取代, 所述取代基独立地选自卤素、-CN、NO₂、OH、-NH₂、-NH(C₁₋₆ 烷基)、-N(C₁₋₆ 烷基)₂、-S(O)₂OH、-CHO、-C(O)-C₁₋₆ 烷基、-C(O)OH、-C(O)-OC₁₋₆ 烷基、-C(O)NH₂、-C(O)NH-C₁₋₆ 烷基、-C(O)N(C₁₋₆ 烷基)₂、-OC₁₋₆ 烷基、-SiH₃、-SiH(C₁₋₆ 烷基)₂、-SiH₂(C₁₋₆ 烷基) 和 Si(C₁₋₆ 烷基)₃。

[0089] 在一些实施方案中, R^a 可选自 H、C₁₋₄₀ 烷基、C₂₋₄₀ 烯基、C₂₋₄₀ 炔基和 C₁₋₄₀ 卤烷基, 其中:

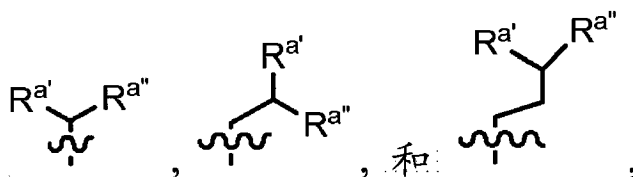
[0090] 所述 C₁₋₄₀ 烷基、C₂₋₄₀ 烯基、C₂₋₄₀ 炔基和 C₁₋₄₀ 卤烷基之中的每一个可以可选地被 1-10 个取代基取代, 所述取代基独立地选自卤素、-CN、NO₂、OH、-NH₂、-NH(C₁₋₂₀ 烷基)、-N(C₁₋₂₀ 烷基)₂、-S(O)₂OH、-CHO、-C(O)-C₁₋₂₀ 烷基、-C(O)OH、-C(O)-OC₁₋₂₀ 烷基、-C(O)NH₂、-C(O)NH-C₁₋₂₀ 烷基、-C(O)N(C₁₋₂₀ 烷基)₂、-OC₁₋₂₀ 烷基、-SiH₃、-SiH(C₁₋₂₀ 烷基)₂、-SiH₂(C₁₋₂₀ 烷基) 和 -Si(C₁₋₂₀ 烷基)₃; 并且

[0091] 在所述 C₁₋₄₀ 烷基、C₂₋₄₀ 烯基、C₂₋₄₀ 炔基和 C₁₋₄₀ 卤烷基中的一个或多个不相邻的 -CH₂- 基团可由独立地选自以下的基团替代: -O-、-S-、-NH-、-N(C₁₋₂₀ 烷基)-、-C(O)-、-C(O)O- 和 -Si(C₁₋₂₀ 烷基)₂-。

[0092] 为了进一步说明, 在多个实施方案中, R^a 可选自 C₃₋₄₀ 烷基、C₄₋₄₀ 烯基和 C₃₋₄₀ 卤烷基, 这些基团之中的每一个可为直链的或支化的。在一些实施方案中, R^a 在每次出现时可独立

地选自 C_{6-40} 烷基、 C_{6-40} 烯基和 C_{6-40} 卤烷基，其中的每一个均可为直链的或支化的。在特定的实施方案中， R^a 在每次出现时可独立地为 C_{6-40} 烷基和 C_{6-40} 卤烷基，其均可为直链的或支化的。例如， R^a 可为选自以下的支化烷基：

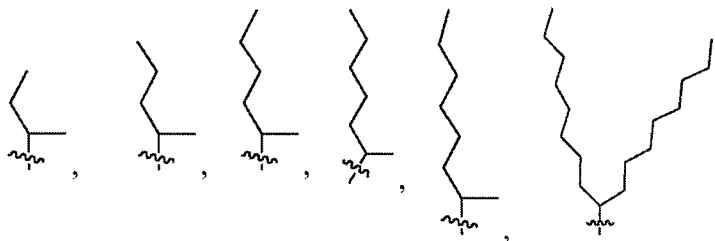
[0093]



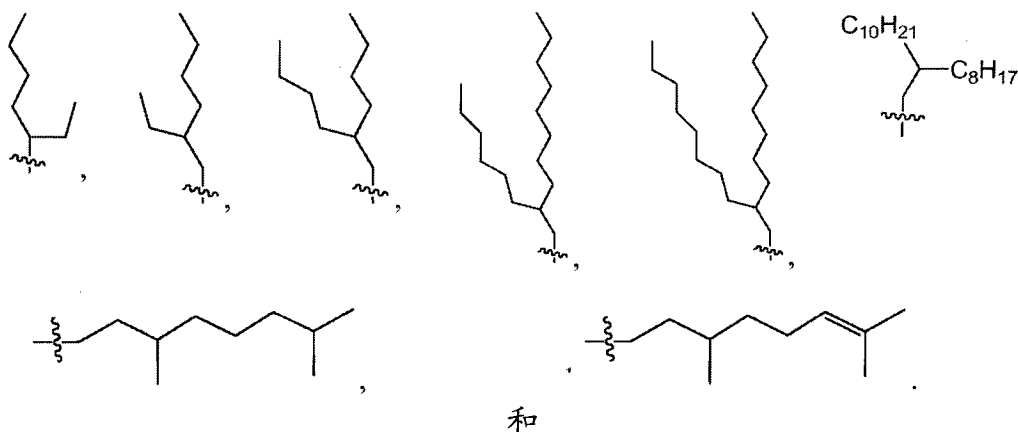
[0094] 其中 $R^{a'}$ 和 $R^{a''}$ 独立地为直链 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中， R^a 可为直链的或支化的 C_{2-40} 烯基（如上述限定的直链或支化的 C_{1-40} 烷基，但其中的一个或多个 $-CH_2CH_2-$ 基团被 $-CH=CH-$ 基团代替）。在一些实施方案中， R^a 可为直链的或支化的 C_{1-40} 卤烷基（如上述限定的直链或支化的 C_{1-40} 烷基，但其中的一个或多个氢原子被卤素原子（如 F）代替）。

[0095] R^a 另外的例子包括直链或支化的 C_{1-40} 烷基和 C_{2-40} 烯基，如：

[0096] 正己基，正十二烷基，



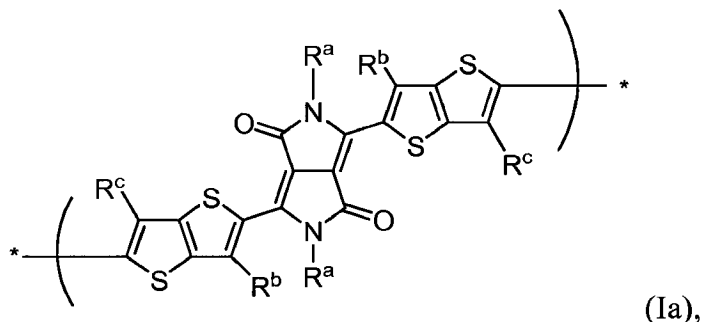
[0097]



和

[0098] 在一些实施方案中，本发明的化合物可具有下式所示的重复单元：

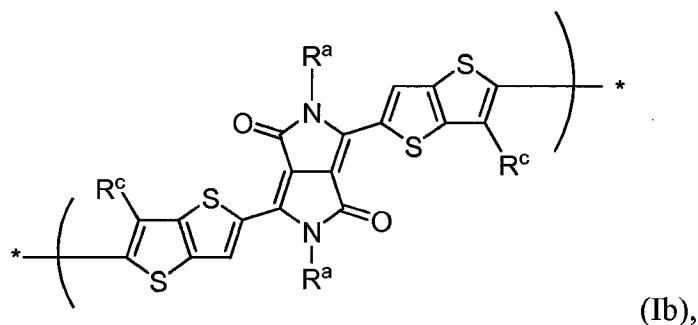
[0099]



[0100] 其中 R^a 、 R^b 和 R^c 如本文中所定义。例如 R^a 可为 C_{6-40} 烷基或 C_{6-40} 烯基, 尤其是支化的 C_{6-40} 烷基; 并且 R^b 和 R^c 中的每一个可独立地选自 H、 C_{6-40} 烷氧基或 C_{6-40} 烷硫基。

[0101] 在特定的实施方案中, 本发明的化合物可具有下式所示的重复单元:

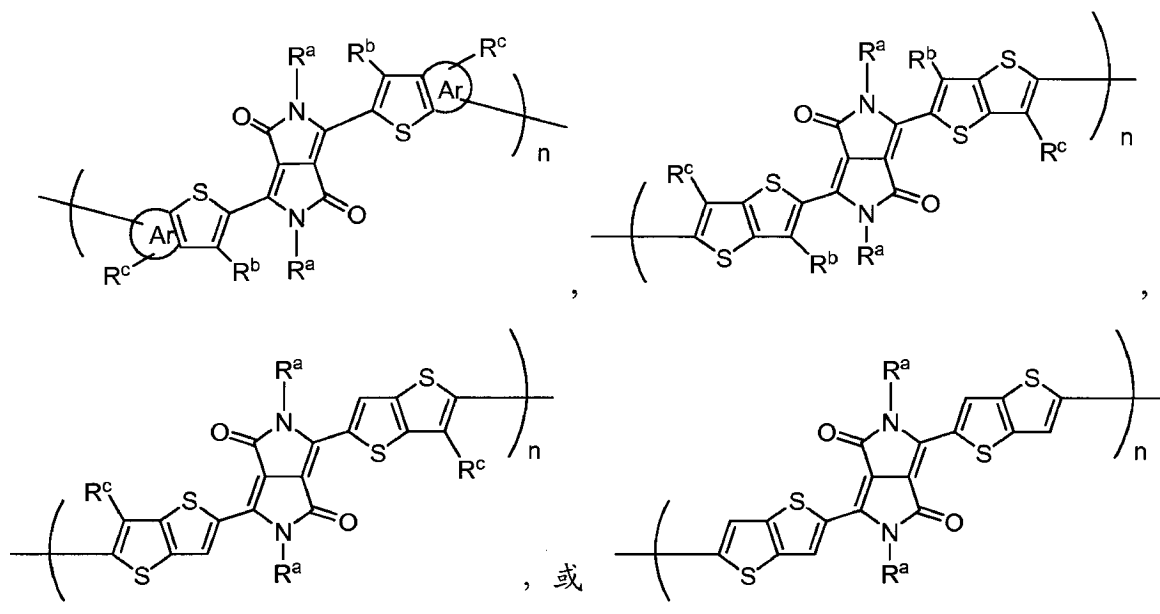
[0102]



[0103] 其中 R^a 和 R^c 如本文中所定义。例如 R^a 可为 C_{6-40} 烷基或 C_{6-40} 烯基, 尤其是支化的 C_{6-40} 烷基; 并且 R^c 可选自 H、 C_{6-40} 烷氧基或 C_{6-40} 烷硫基。

[0104] 在多个实施方案中, 本发明的化合物可为仅一种重复单元的寡聚物或聚合物, 即本发明的一些化合物可以下式代表:

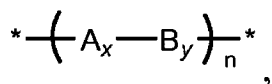
[0105]



[0106] 其中 R^a 可为 C_{6-40} 烷基; R^c 可选自 H、 C_{6-40} 烷氧基和 C_{6-40} 烷硫基; 并且聚合度 (n) 可在 2 至约 10000 的范围内。例如, 对于寡聚化合物, 所述聚合度可为 2-9; 对于聚合化合物, 所述聚合度可为 10-10000。

[0107] 在一些实施方案中, 本发明的化合物可以下式代表:

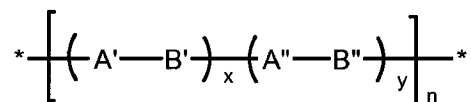
[0108]



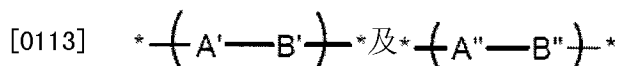
[0109] 其中 A 为式 I、Ia 或 Ib 所示的重复单元, B 为不同于 A 的第二重复单元, 并且 A 和 B 可以以无规或交替的形式重复; x 和 y 分别代表 A 和 B 的摩尔分数, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$, $0.1 \leq y \leq 0.9$, 并且 x 和 y 的和约为 1; n 代表聚合度, 为 2 至约 10000 或更大。

[0110] 在一些实施方案中, 本发明的化合物可由下式代表:

[0111]



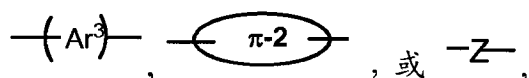
[0112] 其中, A' 和 A'' 具有如上所述的 A 的定义, B' 和 B'' 具有如上所述的 B 的定义, 但前提是 A' 与 A'' 和 / 或 B' 与 B'' 的取代是彼此不同的; x 和 y 表示摩尔分数, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.9, 0.1 \leq y \leq 0.9$, 且 x 和 y 的和约为 1; 且 n 表示范围从 2 至约 10000 或更大的聚合度。例如, A' 中的一个或多个部分可为被取代的, 同时 A 中相同的部分是未被取代的。相似地, B' 和 B'' 之一可被一个或多个增溶性基团取代, 同时另一个是未被取代的。在各种实施方案中, 以下的单元



[0114] 可以以无规的方式重复。

[0115] 因此, 在一个方面, 本发明涉及一种寡聚或共聚的化合物, 在其骨架中包含至少两个不同的重复单元 (第一重复单元和不同于所述第一重复单元的第二重复单元); 其中所述第一重复单元 (A) 为式 I (或式 Ia 或式 Ib) 的重复单元。重复单元 B 可为:

[0116]

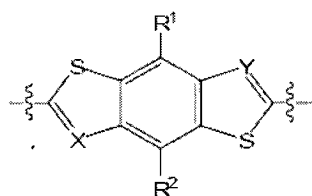


[0117] 其中 Ar^3 、 Z 和 $[\pi - 2]$ 如本文中定义; 也可为 Ar^3 、 Z 和 $[\pi - 2]$ 中两个或多个的组合。

[0118] 更具体而言, $[\pi - 2]$ 可为可选地被取代的多环部分, 例如, 可选地被取代的 C_{8-24} 芳基或 8-24 元的杂芳基。

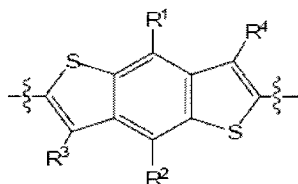
[0119] 在特定的实施方案中, $[\pi - 2]$ 可以下式代表:

[0120]



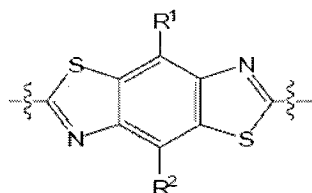
[0121] 其中, X 是 N 或 CR^3 且 Y 是 N 或 CR^4 , 即, 如下式所示的可选地被取代的苯并二噻吩基部分:

[0122]



[0123] 或, 如下式所示的可选地被取代的苯并二噻唑基部分:

[0124]



[0125] 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可独立地为 H, 或整体上可赋予所述化合物改进的希望的性质的取代基。例如, 某些含有一个或多个吸电子或供电子部分的取代基可调节此化合物的电子性质, 而含有一个或多个脂肪链的取代基可改进此化合物在有机溶剂中的溶解性。

[0126] 更特别地, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中的每一个可独立地选自 H、卤素、CN、 OR' 、 SR' 、 $C(O)R'$ 、 $C(O)OR'$ 、 SO_2R' 、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{1-40} 卤烷基、 $-L'$ – C_{3-10} 环烷基、 $-L'$ – C_{6-14} 芳基、 $-L'$ – C_{6-14} 卤芳基、 $-L'$ –3-12 元的环杂烷基, 以及 $-L'$ –5-14 元的杂芳基;

[0127] 其中:

[0128] L' 在每次出现时独立地选自二价 C_{1-20} 烷基、二价 C_{1-20} 卤烷基, 以及共价键;

[0129] R' 选自 H、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基, 及 C_{1-40} 卤烷基;

[0130] C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{1-40} 卤烷基、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 卤烷基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{6-14} 芳基、 C_{6-14} 卤芳基、3-12 元的环杂烷基, 及 5-14 元的杂芳基之中的每一种基团选择性地可以以 1-10 个独立地选自以下基团的取代基取代: 卤素、 $-CN$ 、 NO_2 、 OH 、 $-NH_2$ 、 $-NH(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 、 $-N(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-S(O)_2OH$ 、 $-CHO$ 、 $-C(O)-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)-OC_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)NH_2$ 、 $-C(O)NH-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)N(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-OC_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-SiH_3$ 、 $-SiH(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-SiH_2(C_{1-20} \text{ 烷基})$, 及 $-Si(C_{1-20} \text{ 烷基})_3$; 且

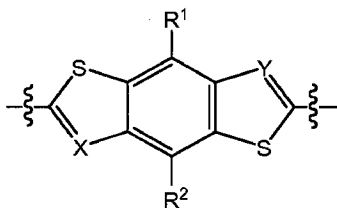
[0131] 所述 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基、 C_{1-40} 卤烷基、 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 卤烷基之中的一个或多个不相邻的 $-CH-$ 基团可以被一独立地选自以下的基团代替: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(C_{1-20} \text{ 烷基})-$ 、 $-Si(C_{1-20} \text{ 烷基})_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$, 及 $-OC(O)O-$ 。

[0132] 在一些实施方案中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 之中至少一个可独立地为直链或支化的 C_{3-40} 烷基, 其例子包括正己基、正辛基、正十二烷基、1-甲基丙基、1-甲基丁基、1-甲基苯基、1-甲基己基、1-乙基丙基、1-乙基丁基、1,3-二甲基丁基、2-乙基己基、2-己基辛基、2-辛基十二烷基和 2-癸基十四烷基。在一些实施方案中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 之中至少一个可独立地为直链或支化的 C_{3-40} 烯基 (如上述限定的直链或支化的 C_{3-40} 烷基, 但其中的一个或多个饱和键由不饱和键代替)。在特定的实施方案中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 之中至少一个可独立地为支化的 C_{3-20} 烷基或支化的 C_{3-20} 烯基。

[0133] 在一些实施方案中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 之中至少一个可独立地为直链或支化的 C_{6-40} 烷基或烯基、被直链或支化的 C_{6-40} 烷基或烯基取代的芳烷基 (例如苯甲基)、被直链或支化的 C_{6-40} 烷基或烯基取代的芳基 (例如苯基), 或被直链或支化的 C_{6-40} 烷基或烯基取代的二芳基 (例如联苯基), 其中这些基团中的每一个均可以可选地被 1-5 个卤基 (如 F) 取代。在一些实施方案中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 之中至少一个可独立地为二芳基, 其中两个芳基通过连接子共价连接。例如, 所述连接子可为二价的 C_{1-40} 烷基, 其中一个或多个不相邻的 CH_2 基可以可选地由 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-Se-$ 代替, 即 O、S 和 / 或 Se 原子彼此之间不直接相连。所述连接子可包括如本文所述的其它杂原子和 / 或官能团。

[0134] 在多个实施方案中, 共轭多环部分:

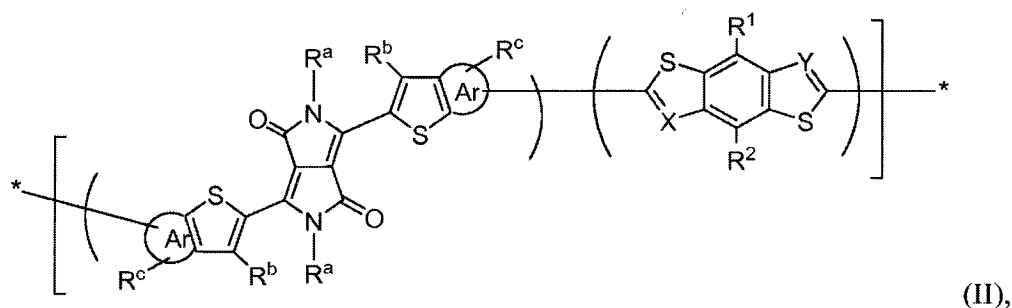
[0135]



[0136] 可被对称地取代,即 R^1 和 R^2 可为相同的基团,和 / 或当 X 和 Y 分别为 CR^3 和 CR^4 时, R^3 和 R^4 为相同的基团。例如, R^1 和 R^2 中的每一个和 / 或 R^3 和 R^4 中的每一个可为支化的 C_{3-40} 烷基、支化的 C_{3-40} 卤烷基、支化的 C_{3-40} 烷氧基、支化的 C_{3-40} 烷硫基,其中每一个均可以可选地被甲硅烷基 (例如 $-SiH_3$ 、 $-SiH(C_{1-6} \text{ 烷基})_2$ 、 $-SiH_2(C_{1-6} \text{ 烷基})$ 和 $-Si(C_{1-6} \text{ 烷基})_3$) 取代。

[0137] 因此,本发明的一些化合物可具有以下式代表的重复单元 (A-B) :

[0138]



[0139] 其中 :

[0140] Ar 是单环芳基或杂芳基 ;

[0141] R^a 可选自 H、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基和 C_{1-40} 卤烷基,其中 :

[0142] 所述 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基和 C_{1-40} 卤烷基之中的每一个可以可选地被 1-10 个取代基取代,所述取代基独立地选自卤素、 $-CN$ 、 NO_2 、 OH 、 $-NH_2$ 、 $-NH(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 、 $-N(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-S(O)_2OH$ 、 $-CHO$ 、 $-C(O)-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)-OC_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)NH_2$ 、 $-C(O)NH-C_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-C(O)N(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-OC_{1-20} \text{ 烷基}$ 、 $-SiH_3$ 、 $-SiH(C_{1-20} \text{ 烷基})_2$ 、 $-SiH_2(C_{1-20} \text{ 烷基})$ 和 $-Si(C_{1-20} \text{ 烷基})_3$; 并且

[0143] 在所述 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 烯基、 C_{2-40} 炔基和 C_{1-40} 卤烷基中的一个或多个不相邻的 $-CH_2-$ 基团可由独立地选自以下的基团替代: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(C_{1-20} \text{ 烷基})-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、和 $-Si(C_{1-20} \text{ 烷基})_2-$;

[0144] R^b 和 R^c 中的每个独立地为 H 或 $-L-R$;

[0145] X 为 N 或 CR^3 ;

[0146] Y 为 N 或 CR^4 ; 并且

[0147] R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 之中的每一个独立地选自 H 和 $-L-R$,

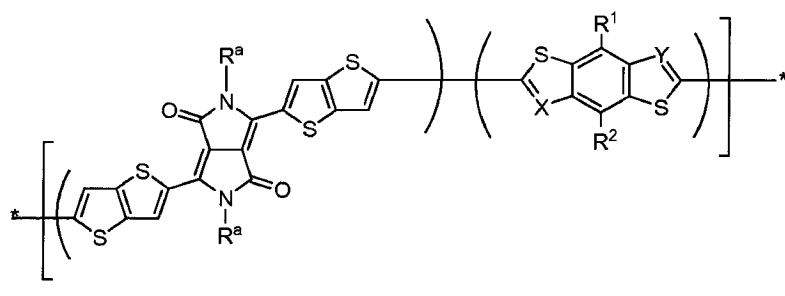
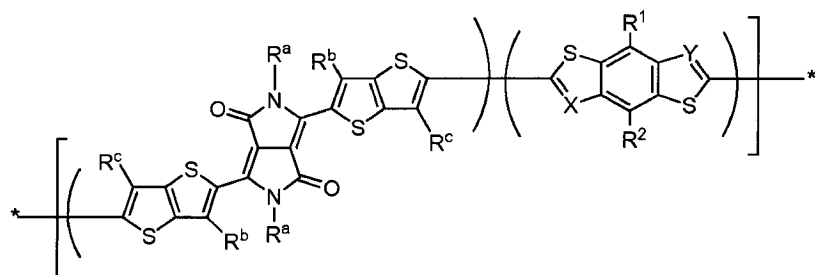
[0148] 其中 :

[0149] L 在每次出现时独立地选自 O、S 和共价键 ; 并且

[0150] R 在每次出现时独立地为 C_{1-40} 烷基。

[0151] 在一些实施方案中,本发明的化合物可具有以下式代表的重复单元 (A-B) :

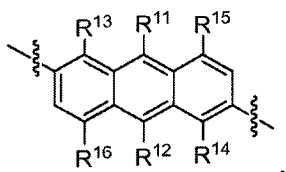
[0152]



[0153] 其中, R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^1 、 R^2 、 X 和 Y 如本文中所定义。例如, R^a 可为支化的 C_{6-40} 烷基; R^1 和 R^2 可为支化的 C_{6-40} 烷基或烷氧基; 以及 X 和 Y 可为 CH 。

[0154] 在另一些实施方案中, $[\pi-2]$ 可为如下式代表的、可选地被取代的蒽-2,6-二基部分:

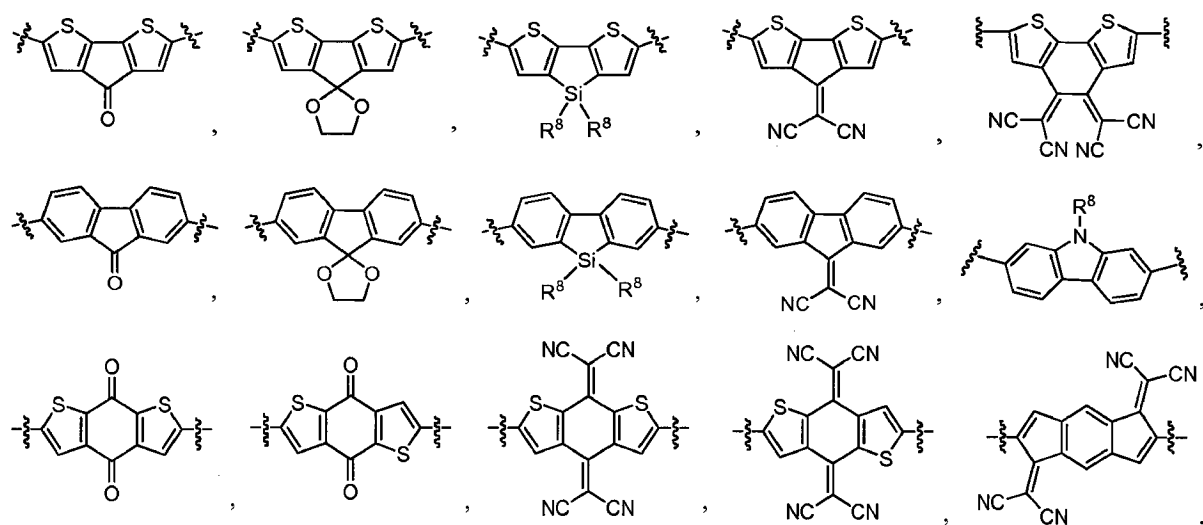
[0155]



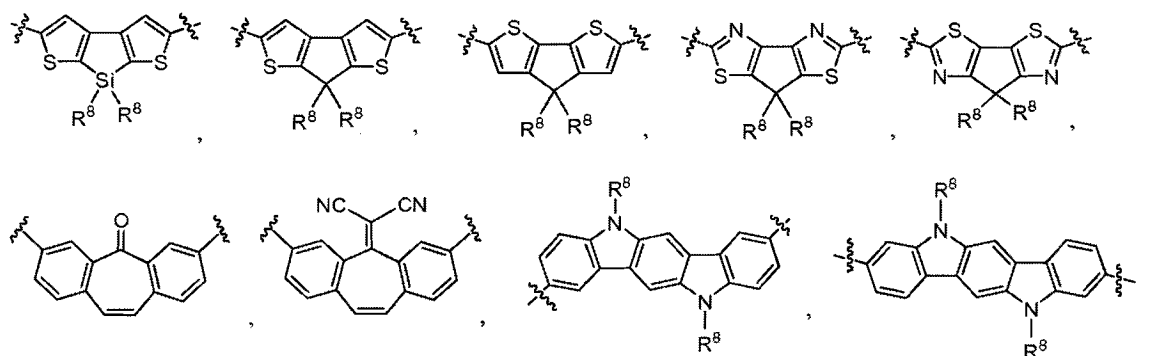
[0156] 其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 可独立地选自 H 和 $-L-R$, 其中 L 和 R 如本文中定义。

[0157] 在另一些实施方案中, $[\pi-2]$ 可为可选地被取代的多环部分, 例如选自以下的、可选地被取代的 C_{8-24} 芳基或 8-24 元的杂芳基:

[0158]



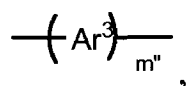
[0159]



[0160] 其中 R⁸ 在每次出现时可独立地为 H 或 C₁₋₄₀ 烷基。

[0161] 在一些实施方案中,所述重复单元B可以下式代表:

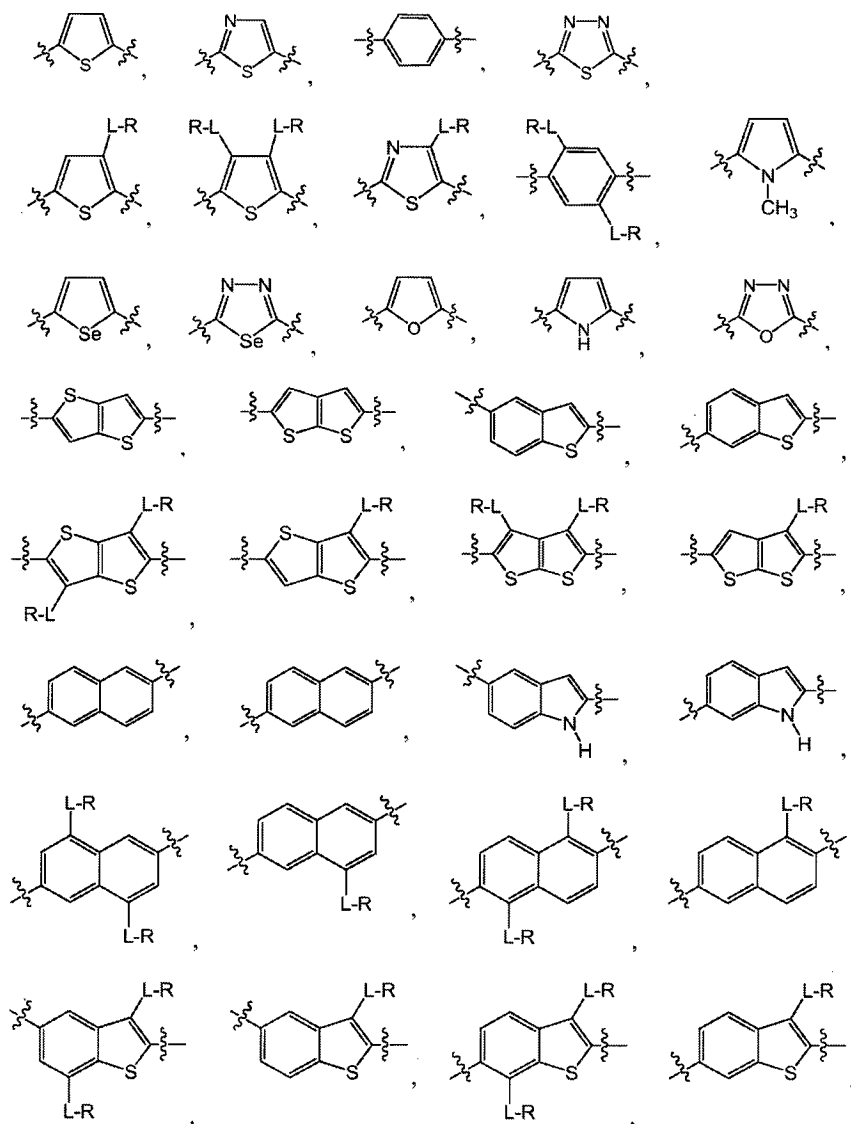
[0162]



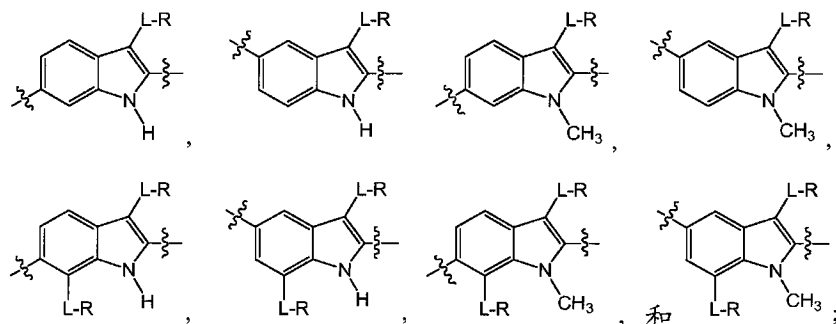
[0163] 其中 Ar³ 在每次出现时可独立地为可选地被取代的芳基或杂芳基, 并且

[0164] m'' 为 1、2、3 或 4。例如,为了进行说明,每个 Ar^3 可独立地选自:

[0165]



[0166]

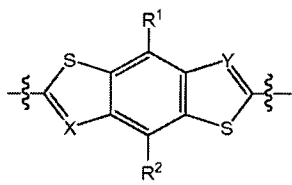


[0167] 其中 L 和 R 如本文定义。

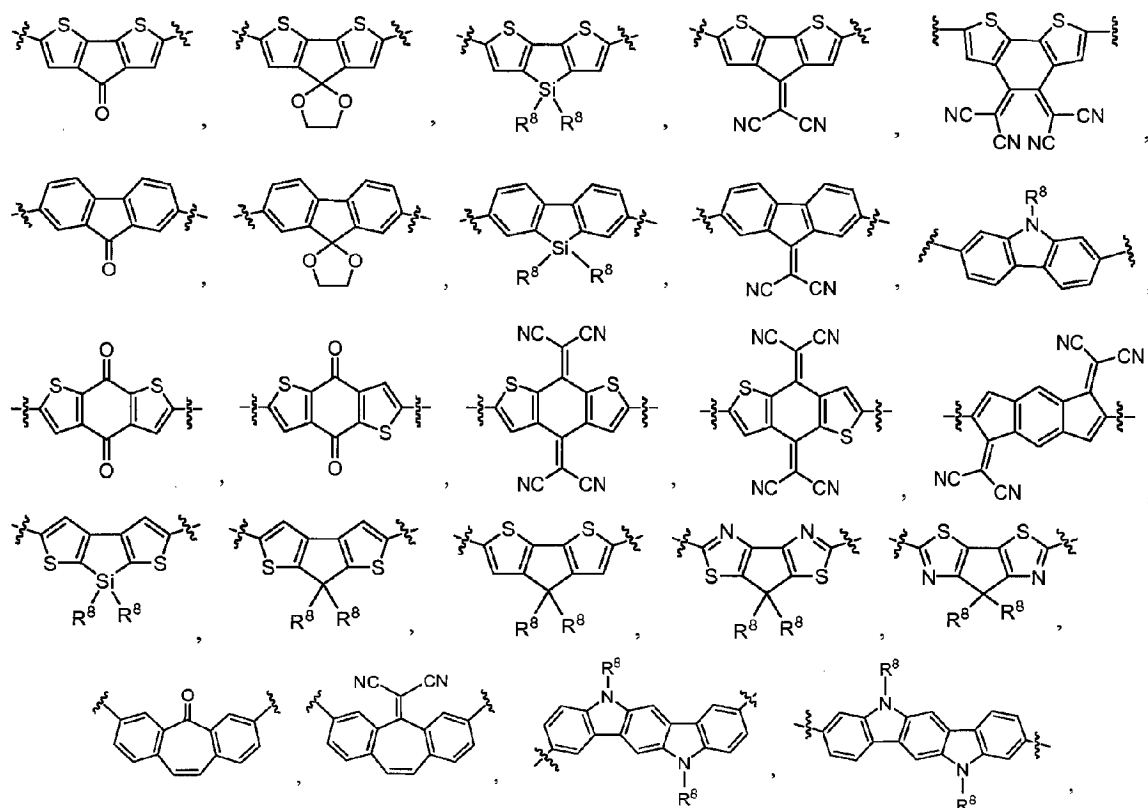
[0168] 在一些实施方案中,所述重复单元 B 可由下式代表:

[0169] $-(Ar^3)-[\pi-2]-(Ar^3)-$,[0170] 其中 Ar³ 和 $[\pi-2]$ 如本文定义。例如,Ar³ 可为可选地被取代的噻吩基, $[\pi-2]$ 可为:

[0171]

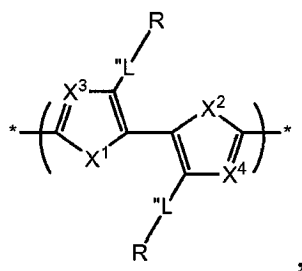
[0172] 其中 R¹、R²、X 和 Y 如本文定义,或者 $[\pi-2]$ 可选自:

[0173]

[0174] 其中 R⁸ 在每次出现时可独立地为 H 或 C₁₋₄₀ 烷基。

[0175] 在一些实施方案中,所述重复单元 B 可由下式代表:

[0176]



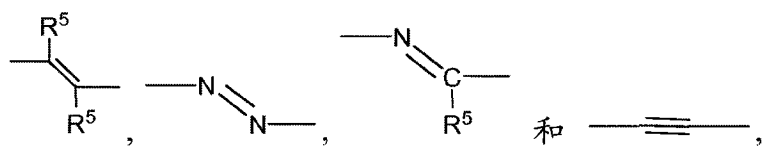
[0177] 其中：

[0178] L' 在每次出现时独立地选自 -CH₂-, -O-, -S-, 和 -Se-；[0179] X¹ 和 X² 在每次出现时独立地选自 S、O 和 Se；[0180] X³ 和 X⁴ 在每次出现时独立地选自 N、CH 和 CF；并且

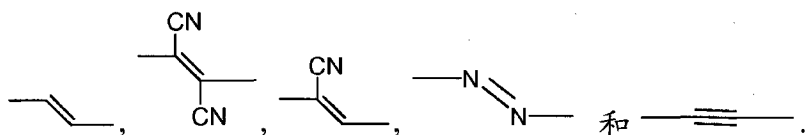
[0181] R 如本文中所定义。

[0182] 在多种实施方案中,所述重复单元 B 可包括直链的共轭连接子 Z,其自身可为一共轭系统(例如,包括两个或多个双键或三键),或可与其相邻部分形成一共轭系统。例如,Z 可为二价的乙烯基(即具有一个双键)、二价的乙炔基(即具有一个三键)、包含两个或多个共轭双键或三键的 C₄₋₄₀ 烯基或炔基,或者一些可包含杂原子如 Si、N、P 等的其它的非环共轭系统。例如,Z 可选自：

[0183]

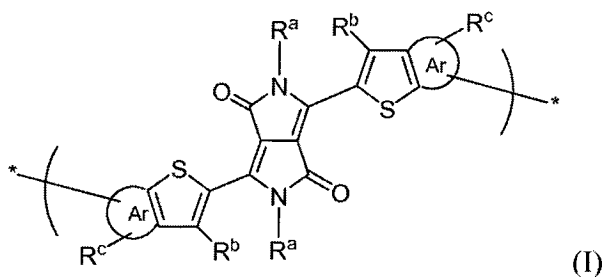
[0184] 其中 R⁵ 如本文中定义。在一些实施方案中,Z 可选自：

[0185]



[0186] 在一个方面,本发明涉及一种在其骨架中包含式 I、Ia 或 Ib 所示的重复单元的寡聚或聚合的化合物的合成方法。一般地,可制备本发明的一种具有以下重复单元的寡聚或聚合的化合物：

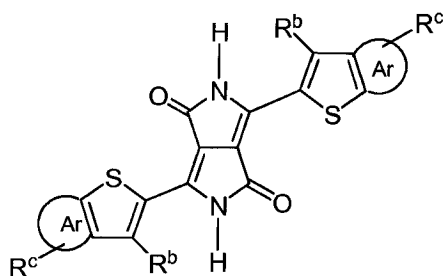
[0187]



(I)

[0188] 该寡聚或聚合的化合物部分地由以下的起始化合物制备而成：

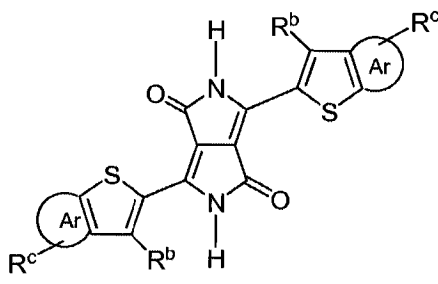
[0189]



[0190] 该起始化合物接下来被官能化,以包含 (a) 增溶性基团 R^a (例如通过烷基化) 和 / 或 (b) 能够自聚或与一种或多种其它单元共聚的可聚合的基团。这样的自聚和共聚可通过多种聚合体系实现,包括本领域的普通技术人员熟知的金属催化耦合反应,如 Stille 耦合、Suzuki 耦合、Negishi 耦合、Kumada 耦合和 Yamamoto 耦合。例如,所述可聚合的基团可选自卤素 (例如 Cl、Br、I)、磺酸酯基、有机锡基团和硼酸酯基团。

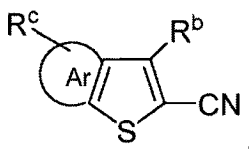
[0191] 具体地,可制备具有下式的化合物:

[0192]



[0193] 该化合物通过使琥珀酸衍生物 (优选琥珀酸酯) 与具有下式的化合物发生反应制得:

[0194]



[0195] 其中 Ar、 R^b 和 R^c 如本文中定义。

[0196] 所述重复单元 B (若存在) 的多种实施方案可由可购得的起始材料、文献中披露的化合物或借助其它容易制备的中间体,通过使用本领域普通技术人员熟知的标准合成方法和工序来进行制备。制备有机分子以及变换和操控官能团的标准合成方法和工序可容易地从相关的科技文献或本领域的标准教科书中获得。可以理解的是,在给定典型或优选的工艺条件 (即反应温度、时间、反应物的摩尔比、溶剂、压力等) 的情况下,除非另有说明,其它的工艺条件也是可以使用的。最优的反应条件可随使用的特定反应物或溶剂发生变化,但这样的条件是本领域普通技术人员通过常规的最优化工序可以确定的。有机合成领域的普通技术人员将会意识到,这里提出的合成步骤的本质和顺序可以为优化本文所述的化合物的形成而发生变化。

[0197] 本文所述的方法可按照本领域中已知的任何合适的方法进行监控。例如,产物的形成可通过光谱学手段进行监控,如核磁共振谱 (NMR, 例如 ^1H 或 ^{13}C)、红外光谱 (IR)、光吸收 / 发射谱 (例如, UV- 可见光谱)、质谱 (MS); 或通过色谱法,如高压液相色谱 (HPLC)、气相色谱 (GC)、凝胶渗透色谱 (GPC) 或薄层色谱 (TLC)。

[0198] 本文中所述的反应或方法可在合适的溶剂中进行,所述溶剂可由有机合成领域的普通技术人员容易地选择。合适的溶剂一般在反应进行的温度(即范围可在溶剂的凝点至溶剂的沸点之间的温度)下,基本不与反应物、中间体和/或产物反应。给定的反应可在一种溶剂或多于一种的溶剂的混合物中进行。根据特定的反应阶段,可选择适合该特定的反应阶段的溶剂。

[0199] 这里公开的一些实施方案在环境条件下可以稳定(“环境稳定”),并且可溶于常用的溶剂中。如这里所使用的,若并入了一种化合物作为其半导体材料的晶体管表现出的载流子迁移率在所述化合物暴露于环境条件(例如空气、环境温度和湿度)下一段时间之后,仍能保持其初始测量值,那么所述化合物可以被认为是在电学“环境稳定”的或“在环境条件下稳定”的。例如,若并入了本发明的一种化合物的晶体管在暴露于环境条件(包括空气、湿度和温度)下经过3天、5天或10天之后,表现出的载流子迁移率的变化不超过其初始值的20%或10%,那么所述化合物可被描述成环境稳定的。另外,若一种化合物膜在暴露于环境条件(包括空气、湿度和温度)下经过3天、5天或10天之后,其光吸收率的变化不超过其初始值的20%(优选变化不超过其初始值的10%),那么其相应的化合物可被认为是环境稳定的。

[0200] 如本文中所使用的,若一种化合物在1ml溶剂中可溶解至少0.1mg,那么所述化合物可被认为可溶于所述溶剂。常用的有机溶剂的例子包括:石油醚;乙腈;芳香烃类,如苯、甲苯、二甲苯和三甲苯;酮类,如丙酮和甲乙酮;醚类,如四氢呋喃、二氧六环、二(2-甲氧基乙基)醚、乙醚、异丙醚和叔丁基甲基醚;醇类,如甲醇、乙醇、丁醇和异丙醇;脂肪烃类,如己烷;酯类,如乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸异丙酯和乙酸丁酯;酰胺类,如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺;亚砷类,如二甲基亚砷;卤化脂肪烃或卤化芳香烃类,如二氯甲烷、氯仿、氯化乙烯、氯苯、二氯苯和三氯苯;以及环类溶剂,如环戊酮、环己酮和2-甲基吡咯烷酮。

[0201] 除了使用其它昂贵的方法如气相沉积之外,也可使用溶液处理技术将本发明的化合物制成各种制品。各种溶液处理技术已被用于有机电子器件。常用的溶剂处理技术包括例如旋转涂覆法、滴落涂布法、区域涂布法、浸渍涂覆法、刮刀涂覆法或喷涂法。溶液处理技术的另一个例子是印刷。如这里使用的,“印刷”包括非接触方法,如喷墨印刷、微喷技术等;还包括接触方法,如丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷、柔性版印刷、石印、移印、微接触印刷等。

[0202] 本发明的化合物可单独使用或与其它化合物并用以制备半导体材料(例如,组合物及复合物),因而可用以制造各种制品、结构体及器件。在某些实施方案中,并入了一种或多种本发明的化合物的半导体材料可展现p型半导体活性、双极活性、光吸收性和/或光发射性。

[0203] 因此,本发明进一步提供制备半导体材料的方法。所述方法可包括制备包含一种或多种本文中公开的化合物溶于或分散于液体介质(如一种溶剂或溶剂混合物)中的组合物(例如,溶液或分散液),使此组合物沉积于基材上以提供半导体材料前躯体,并处理(例如加热)此半导体前躯体以提供包含本文中公开的化合物的半导体材料(例如,光活性层)。在各种实施方案中,所述液体介质可为有机溶剂、无机溶剂(如水),或它们的组合。在某些实施方案中,所述组合物可进一步包含一种或多种添加剂,所述添加剂独立地选自

粘度调节剂、清洁剂、分散剂、结合剂、相容剂、固化剂、起始剂、保湿剂、消泡剂、润湿剂、pH 调节剂、杀生物剂和抑菌剂。例如,可包含表面活性剂和 / 或聚合物(例如,聚苯乙烯、聚乙烯、聚- α -甲基苯乙烯、聚异丁烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等)作为分散剂、结合剂、相容剂和 / 或消泡剂。在某些实施方案中,沉积步骤可通过印刷(包括喷墨印刷及各种接触印刷技术(例如,丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷、移印、石印、柔性版印刷及微接触印刷))来实施。在其它的实施方案中,所述沉积步骤可通过旋转涂覆、滴落涂布、区域涂布、浸渍涂覆、刮刀涂覆或喷涂来实行。

[0204] 使用本文中公开的化合物的各种制品,包括光学器件、光电子器件及电子器件,如薄膜半导体、光伏器件、光检测器、有机发光器件(如有机发光晶体管(OLET)),以及它们的制造方法是属于本发明的范围内的。本发明的化合物可在这些器件的制造和 / 或使用过程中提供加工处理和操作方面的优点。

[0205] 例如,诸如本文中所述的各种器件的制品可为光学或光电子器件,所述器件包含第一电极、第二电极,以及置于第一电极和第二电极之间的光活性组件,其中,光活性组件包含本发明的化合物。

[0206] 在各种实施方案中,光学或光电子器件可被构建为太阳能电池,特别是本体异质结太阳能电池。本发明的化合物可展现宽光学吸收和 / 或经调整的氧化还原性质以及本体载流子迁移率,使其适于这些应用领域。在各种实施方案中,根据本发明的本体异质结太阳能电池可并入含有作为供体材料的本发明的化合物和受体材料的共混材料(例如共混膜)作为光活性层。

[0207] 典型的受体材料包括富勒烯基化合物。用于本发明的富勒烯可具有宽范围的尺寸(每分子的碳原子数)。术语“富勒烯”在本文中使用包含各种笼状的纯碳分子,包含巴克明斯特富勒烯(C_{60})“巴克球”及相关的“球状”富勒烯与碳纳米管。富勒烯可选自本领域普通技术人员所知的那些,选择的范围是例如 C_{20} - C_{1000} 。在某些实施方案中,所述富勒烯可选自 C_{60} 至 C_{96} 的范围。在特别的实施方案中,所述富勒烯可为 C_{60} 或 C_{70} ,如 [60]PCBM 或 [70]PCBM。在某些实施方案中可使用化学改性的富勒烯,前提是所述改性的富勒烯保持受体型及电子迁移率特性。其它的受体材料可用以替代富勒烯,前提是其具有所需的受体类型及电子迁移率特性。例如,所述受体材料可为各种有机小分子、聚合物、碳纳米管或无机颗粒(量子点、量子杆、量子三脚杆、 TiO_2 、 ZnO 等)。

[0208] 根据本发明的光活性组件可以制备成从含有一种或多种本发明的化合物和受体化合物(如富勒烯(例如,PCBM))的混合物的溶液或分散液中沉积得到的共混薄膜。本发明的聚合物与受体化合物的比例范围以重量计可为约 10 : 1 至约 1 : 10,例如以重量计约 5 : 1 至约 1 : 5,以重量计约 3 : 1 至约 1 : 3,或以重量计约 2 : 1 至约 1 : 2。所述光活性层还可含有聚合物结合剂,其含量以重量计可为约 5% 至约 95%。所述聚合物结合剂例如可为选自聚苯乙烯(PS)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的半结晶性聚合物。

[0209] 图 1 例示了一种可并入一种或多种本发明的化合物作为供体和 / 或受体材料的本体异质结有机太阳能电池的代表性结构。如图所示,一代表性的太阳能电池一般含有基材 20、阳极 22、阴极 26 和位于阳极与阴极之间的光活性层 24,其可并入一种或多种本发明的化合物作为电子供体(p 通道)材料和 / 或电子受体(n 通道)材料。在某些实施方案中,

一可选的平滑层可存在于所述阳极和光活性层之间。

[0210] 所述基材可为例如玻璃或柔性基材（例如塑料）。所述电极可由金属或透明导电性氧化物（如氧化铟锡（ITO）、氧化镓铟锡（GITO）和氧化锌铟锡（ZITO））组成。例如，所述阴极可由铝或钙组成，而阳极可由 ITO 组成。

[0211] 在各种实施方案中，一可选的平滑层可存在于所述阳极与光活性层之间。例如，所述平滑层可包含 3,4- 聚乙烯二氧噻吩（PEDOT）的膜，或 3,4- 聚乙烯二氧噻吩：聚苯乙烯-磺酸酯（PEDOT:PSS）的膜。

[0212] 在某些实施方案中，根据本发明的太阳能电池可包含一透明玻璃基材，其上覆有由氧化铟锡（ITO）制成的电极层（阳极）。此电极层可能具有相对较粗糙的表面，由聚合物制成的平滑层可被覆于此电极层之上以增强其表面形貌，所述聚合物一般是通过掺杂而呈导电性的 PEDOT:PSS。光活性层如上所述一般由两种组分制成，并且可具有例如约 100nm 至数 μm 的层厚。在涂覆相对电极（阴极）前，一电绝缘的过渡层可覆于所述光活性层上。该过渡层可由碱金属卤化物（例如，LiF）制成，且可以是在真空中蒸气沉积的。

[0213] 本发明的另一方面涉及制造并入了一种或多种本发明的半导体材料的有机发光晶体管或有机发光二极管（OLED）的方法。例如，在 OLED 中，一种或多种本发明的化合物可作为电子输运和 / 或发射以及 / 或者空穴输运的材料来使用。OLED 一般包含基材、透明阳极（例如 ITO）、阴极（例如金属），以及一个或多个可并入一种或多种本发明的化合物作为空穴输运（p- 通道）和 / 或发射以及 / 或者电子输运（n- 通道）材料的有机层。在本发明的化合物仅具有空穴输运、电子输运和发射的性质之一或之二的实施方案中，本发明的化合物可与一种或多种其它的、具有其余所需的一个或多个性质的有机化合物共混。

[0214] 在其它实施方案中，所述制品可为一电子或光电子器件（例如，有机发光晶体管），其含有第一电极、第二电极，以及与第一电极和第二电极接触的半导性组件，其中，所述半导性组件含有本发明的化合物。这些器件可包含具有本发明的半导性组件（或半导体材料）及一基材组件和 / 或一介电组件的复合体。所述基材组件可选自掺杂的硅、氧化铟锡（ITO）、覆 ITO 的玻璃、覆 ITO 的聚酰亚胺或其它塑料、单独存在或覆于聚合物或其它基材上的铝或其它金属、掺杂的聚噻吩等。所述介电组件可由无机介电材料（如各种氧化物（例如， SiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2 ））、有机介电材料（如各种聚合物材料（例如，聚碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯、聚卤乙烯、聚丙烯酸酯））及自组装的超晶格 / 自组装的纳米介电（SAS/SAND）材料（例如，如 Yoon, M-H. 等人，PNAS（美国科学院院报），102(13)：4678-4682(2005) 所述，其全部内容通过引用并入本文），以及杂化的有机 / 无机介电材料（例如美国专利申请 US11/642,504 所述，其全部内容通过引入并入本文）。在某些实施方案中，介电组件可包含美国专利申请 US11/315,076、US60/816,952 和 US60/861,308 所述的交联聚合物共混物，它们的全部内容均通过应用并入本文。所述复合体还可含有一个或多个电接触。用于源极、漏极和栅极的适合材料包括金属（例如，Au、Al、Ni、Cu）、透明导电氧化物（例如，ITO、IZO、ZITO、GZO、GIO、GITO）以及导电聚合物（例如聚（3,4- 乙烯二氧噻吩）：聚（苯乙烯磺酸酯）（PEDOT:PSS）、聚苯胺（PANI）、聚吡咯（PPy））。本文中所述复合体之中的一种或多种可用于如上所述的各种有机电子、光学及光电子器件中，如上述的有机光伏元件（OPV）及有机发光晶体管（OLET）。

[0215] 下列实施例用以进一步说明并帮助理解本发明，且并不意欲以任何方式限制本发

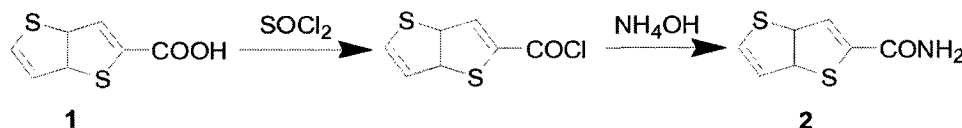
明。

[0216] 实施例 1- 合成

[0217] 实施例 1a : 3,6- 双 - 噻吩并 [3,2-b] 噻吩 -2- 基 -2,5- 二氢 - 吡咯并 [3,4-c] 吡咯 -1,4- 二酮的制备

[0218] 步骤 1 : 3a,6a- 二氢 - 噻吩并 [3,2-b] 噻吩 -2- 羧酸酰胺的制备

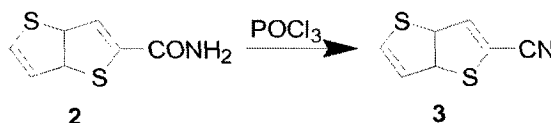
[0219]



[0220] 加热 3a,6a- 二氢 - 噻吩并 [3,2-b] 噻吩 -2- 羧酸 1 (5.0g, 26.8mmol, Fuller 等, J. Chem. Soc. (化学学会会刊), Perkin Trans 1, 3465-3470)、溶于 50ml 亚硫酰二氯 (SOCl_2) 形成的混合物, 使其回流 3 小时, 然后将过量的 SOCl_2 通过旋转蒸发器移除。加入二氯甲烷 (125ml) 并将得到的溶液滴加到处于冰 / 盐浴中的、 NH_4OH (150ml, 28-30%) 溶于 200ml 二氯甲烷形成的混合物中, 并且反应温度保持在 -5°C 以下。立即形成白色沉淀。将该混合物搅拌 20 分钟。通过真空过滤收集沉淀物并用水洗涤三次, 在 60°C 下真空干燥之后称重, 得到 4.87g (产率 98%)。 ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 500MHz) : δ 8.10 (b, 1H), 8.08 (s, 1H), 7.85 (d, 1H, $J = 5.0$), 7.53 (b, 1H), 7.50 (d, 1H, $J = 5.0$), ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 500MHz) : δ 168.51, 147.06, 146.98, 143.57, 136.55, 126.43, 125.60。

[0221] 步骤 2 : 3a,6a- 二氢 - 噻吩并 [3,2-b] 噻吩 -2- 甲腈的制备

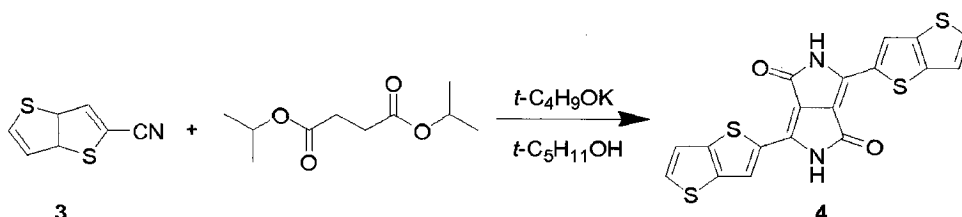
[0222]



[0223] 将 3a,6a- 二氢 - 噻吩并 [3,2-b] 噻吩 -2- 羧酸酰胺 2 (4.0g, 21.6mmol) 与 50ml POCl_3 混合, 将得到的混合物加热回流 2 小时, 然后将 POCl_3 用旋转蒸发器除去。加入二氯甲烷 (100ml), 然后滴加 100ml 冰水。用水 (30ml) 进一步洗涤有机层两次, 然后除去溶剂。用二氯甲烷作为洗脱液, 使得到的棕色油状物通过硅胶短柱。除去溶剂之后, 得到黄色油状物 (2.4g, 产率 67%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500MHz) : δ 7.80 (s, 1H), 7.72 (d, 1H, $J = 5.0$), 7.30 (d, 1H, $J = 5.0$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500MHz) : δ 143.39, 138.27, 133.52, 129.72, 119.38, 114.60, 110.27。

[0224] 步骤 3 : 3,6- 双 - 噻吩并 [3,2-b] 噻吩 -2- 基 -2,5- 二氢 - 吡咯并 [3,4-c] 吡咯 -1,4- 二酮的制备

[0225]

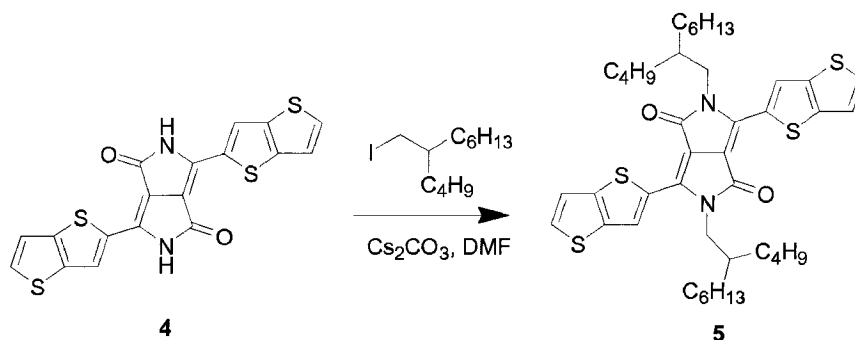


[0226] 用氩气冲刷 50ml 烧瓶, 向其中加入叔丁醇钾 ($t\text{-BuOK}$) (1.01g, 9.0mmol) 和 10ml 叔戊醇, 然后在 60°C 下保温直到所有固体溶解。一次性全部加入 3a,6a- 二氢 - 噻吩并 [3,

2-b] 噻吩-2-基-2,5-二氢-吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮 3 (1.0g, 6.0mmol) 溶于 5ml 叔戊醇中形成的溶液。将得到的溶液进一步在 85℃ 下保温 20 分钟以溶解所有固体。加入琥珀酸二异丙酯 (0.60g, 3.0mmol) 在 2ml 叔戊醇中形成的溶液, 并将该反应混合物加热到 100℃ 过夜。使温度降至 50℃, 然后加入 20ml 甲醇和 5ml 乙酸。通过真空过滤收集深红色粉末, 并用水和热甲醇洗涤。真空干燥后, 得到的粗产物 (1.30g) 的纯净度足以用于烷基化。

[0227] 实施例 1b: 2,5-双-(2-丁基-辛基)-3,6-双-噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基-2,5-二氢-吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮的制备

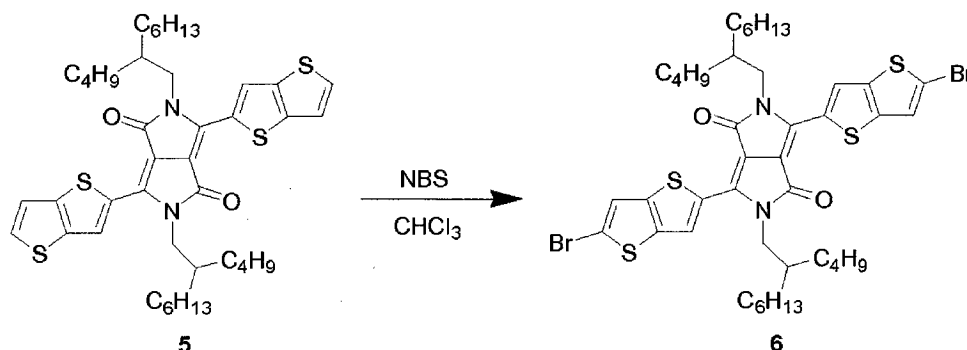
[0228]



[0229] 将 3,6-双-噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基-2,5-二氢-吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮 4 (1.2g, 2.9mmol)、5-碘甲基-十一烷 (2.59g, 8.7mmol)、 Cs_2CO_3 (3.13g, 9.6mmol) 注入 100ml 烧瓶中, 然后通入氩气 10 分钟, 接着加入 50ml 二甲基甲酰胺 (DMF)。得到的混合物在 60℃ 下加热 36 小时, 然后冷却至室温。加入 50ml 的氯仿。用水 (50ml $\times$ 3) 洗涤有机层, 然后用无水 Na_2SO_4 干燥。除去溶剂并从甲醇中形成沉淀, 得到黑色固体。用柱色谱仪纯化产物, 使用氯仿/己烷混合物 (1 : 1v/v) 作为洗脱液, 在干燥后称重, 得到 0.78g (产率 36%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500MHz): δ 9.28 (s, 2H), 7.61 (d, 2H, $J = 5.5$), 7.30 (d, 2H, $J = 5.5$), 4.01 (d, 4H, $J = 8$), 1.99 (b, 2H), 1.33 (m, 32H), 0.84 (m, 12H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500MHz): δ 161.74, 143.36, 140.59, 140.25, 132.07, 131.19, 127.52, 119.35, 108.37, 46.52, 37.86, 31.80, 31.15, 30.88, 29.74, 28.43, 26.16, 23.11, 22.65, 14.12, 14.07。

[0230] 实施例 1c: 3,6-双-(5-溴-噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基)-2,5-双-(2-丁基-辛基)-2,5-二氢-吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮的制备

[0231]



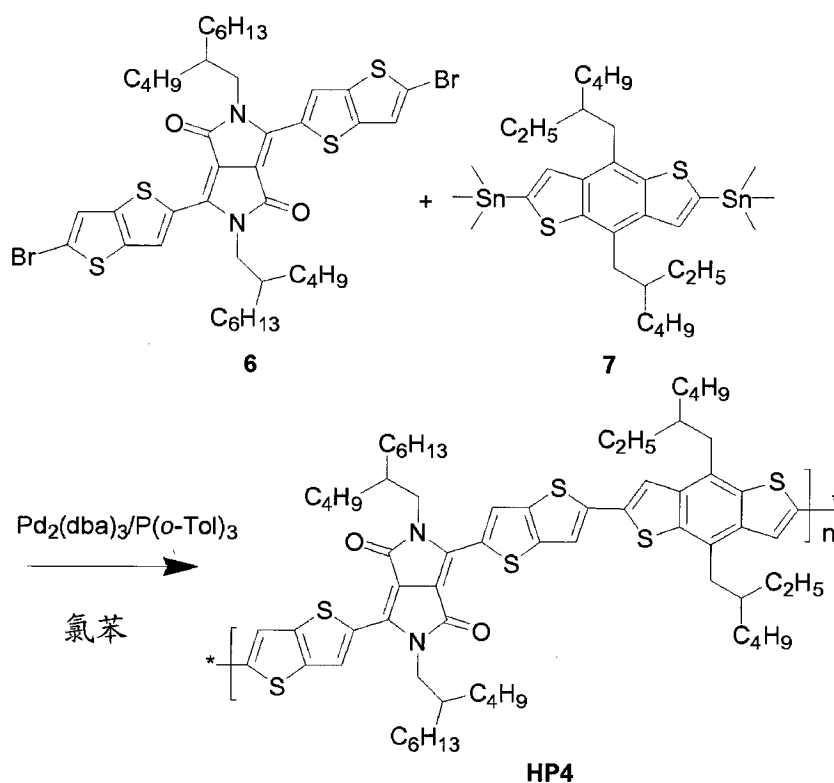
[0232] 用氩气清洗 2,5-双-(2-丁基-辛基)-3,6-双-噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基-2,5-二氢-吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮 5 (0.7g, 0.934mmol), 然后加入 30ml 氯仿。在一次性全部加入 0.466g NBS (2.06mmol) 之前, 避光保存上述体系。之后将该混合物搅拌过夜, 然后用 50ml 水骤冷。进一步用氯仿 (50ml) 萃取水层两次。合并后的有机层用无水

Na_2SO_4 干燥。除去溶剂之后,用硅胶柱以氯仿为洗脱液提纯产物。在异丙醇 / 甲醇中进行重结晶,得到红色固体产物 (0.74g, 产率 87.3%)。 ^1H NMR(CDCl_3 , 500MHz): δ 9.20(s, 2H), 7.33(s, 2H), 4.05(d, 4H, $J=7.5$), 1.96(b, 2H), 1.21(m, 32H), 0.85(m, 12H); ^{13}C NMR(CDCl_3 , 500MHz): δ 161.62, 142.01, 140.42, 140.30, 130.40, 126.90, 122.11, 119.01, 108.48, 49.54, 37.89, 31.79, 31.12, 30.86, 29.72, 28.42, 26.14, 23.09, 22.65, 14.11, 14.06。

[0233] 实施例 2- 聚合物合成

[0234] 实施例 2a: 聚合物合成 (HP4)

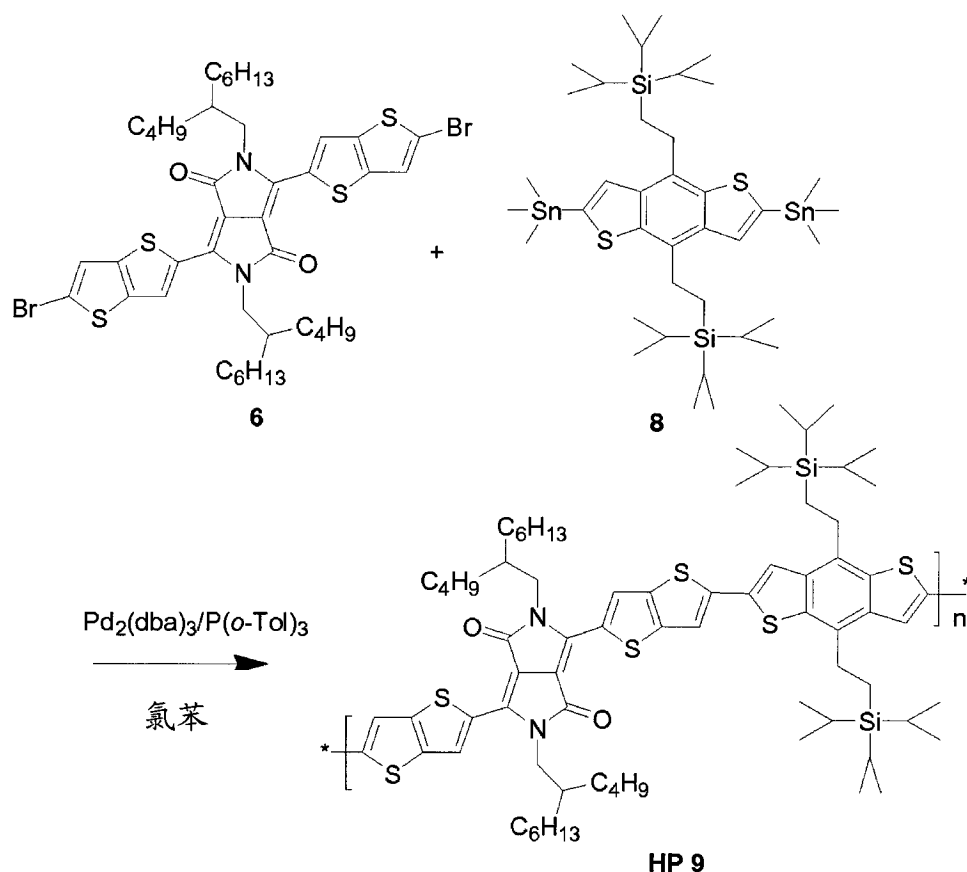
[0235]



[0236] 在 50ml 烧瓶中混合 3,6-双-(5-溴-噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基)-2,5-双-(2-丁基-辛基)-2,5-二氢-吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮 **6** (50mg, 0.055mmol)、4,8-双-(2-乙基-己基)-2,6-双-三甲基锡基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩 **7** (40.8mg, 0.055mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2.02mg, 2.20 μmol) 和 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (2.68mg, 8.82 μmol)。用氩气清洗该体系,之后加入 10ml 无水氯苯。该反应混合物在 130 $^\circ\text{C}$ 下加热 18 小时。冷却到室温后,从甲醇中沉淀出聚合物并用 Soxhlet 萃取法用甲醇、己烷、THF 和甲苯进一步纯化。产物用 Soxhlet 装置以氯仿再萃取一次,真空干燥后称重为 12.9mg (产率 20%)。

[0237] 实施例 2b: 聚合物合成 (HP9)

[0238]



[0239] 在50ml烧瓶中混合3,6-双-(5-溴-噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基)-2,5-双-(2-丁基-辛基)-2,5-二氢-吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮 **6** (45.3mg, 0.05mmol)、4,8-双-(2-三异丙基硅基-乙基)-2,6-双-三甲基锡基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩 **8** (44.3mg, 0.05mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.88mg, 2.05 μmol) 和 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (2.43mg, 7.98 μmol)。用氩气清洗该体系,之后加入10ml无水氯苯。该反应混合物在130℃下加热18小时。冷却到室温后,从甲醇中沉淀出聚合物并用 Soxhlet 萃取法用甲醇、己烷、THF 和甲苯进一步纯化。产物用 Soxhlet 装置以氯仿再萃取一次,真空干燥后称重为 32.0mg (产率 48.5%)。

[0240] 实施例 3 :- 器件制造

[0241] 制造了光伏器件并在空气中测试了这些器件的特性。通过 Keithley2400 源-测量装置获得电流-电压 (I-V) 曲线。使用带有大气质量 1.5 全局过滤器的氙灯太阳模拟器 (Newport 91160A 300W Class-A 太阳模拟器, 2 英寸 × 2 英寸均匀光束) 在模拟的 AM1.5G 辐照度 (100mW cm^{-2}) 下测量光电流。使用带有滤色器的 NREL 校准的硅光电二极管设定光强度。

[0242] 制造了并入了 HP9 和巴克球化合物 C_{70}PCBM 的光伏器件。在器件制造之前,通过依次在洗涤剂、去离子水、丙酮、异丙醇中进行超声处理,然后进行 15 分钟的紫外线-臭氧处理来清洁布图后的覆 ITO 的玻璃基材。约 40nm 厚的 PEDOT:PSS 层从水溶液中旋转涂覆到覆 ITO 的玻璃基材上,然后在 150℃ 下在空气中烘烤 30 分钟。制备聚合物/PCBM 混合物溶于含氯溶剂 (如氯仿) 中形成的溶液,使其浓度为 5 : 10mg/ml。然后,在手套箱中在 40℃ 下搅拌得到的溶液 ~ 2 小时,然后将其旋转涂覆到 PEDOT:PSS 层之上。活性层的厚度为约 100-300nm。为了完成所述器件的制造,在 ~ 10^{-6} 托 (Torr) 的真空中连续地热沉积一薄层氟化锂 (LiF) 和 100nm 厚的铝。该器件的活性面积约为 0.088 cm^2 。然后,在手套箱中用

UV 可固化环氧树脂以封装玻璃封装该器件。该器件达到了 $\sim 4.09\%$ 的功率转换效率。该器件同时实现了高 V_{oc} 和高 FF ($V_{oc} \sim 0.72V$, $FF \sim 50\%$)。

[0243] 本发明包括其它特定形式的实施方案,这些特定的形式不脱离本发明的精神和关键特征。因此,上述的实施方案在所有的方面均应被认为是说明性的,而并非对这里描述的本发明进行限制。因此,本发明的范围并非由上述说明书而是由所附的权利要求说明,应该理解,在权利要求书的等同范围和含义内所有的变化均包含在本公开的范围內。

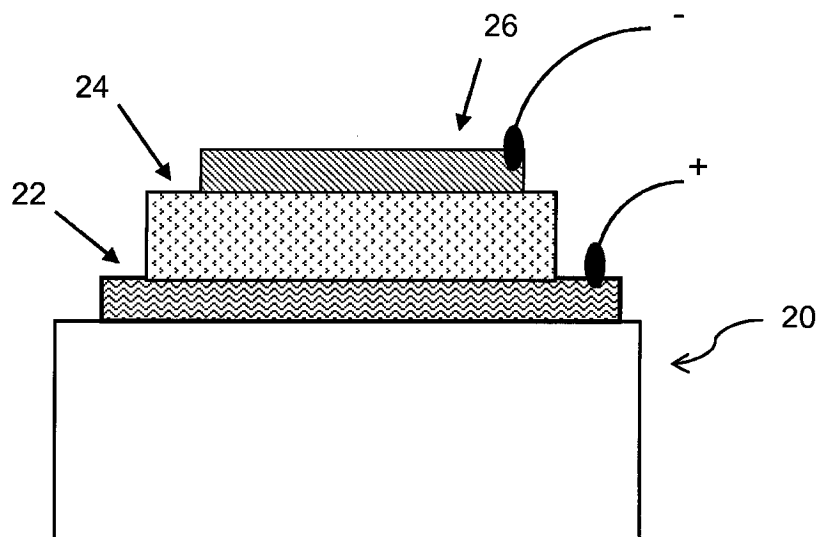


图 1