

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 1 月 23 日 (23.01.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/015029 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 51/30 (2006.01) **H01L 51/56** (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/099487

(22) 国际申请日: 2018 年 8 月 9 日 (09.08.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810806814.2 2018年7月18日 (18.07.2018) CN
201810789867.8 2018年7月18日 (18.07.2018) CN
201810790026.9 2018年7月18日 (18.07.2018) CN

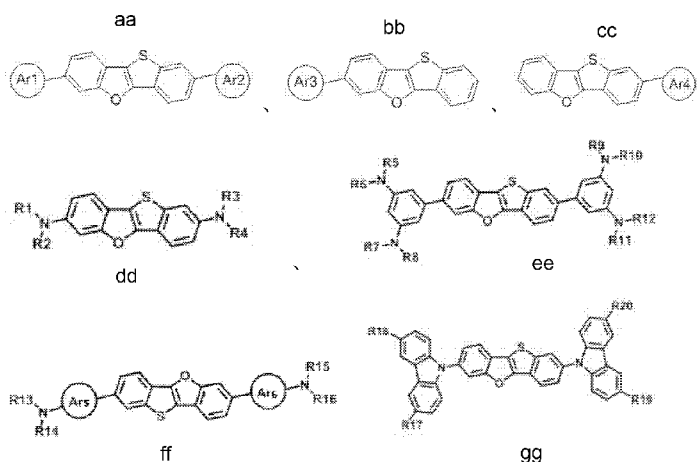
(71) 申请人: 北京大学深圳研究生院(PEKING UNIVERSITY SHENZHEN GRADUATE SCHOOL) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽镇丽水路2199号北京大学深圳校区, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 孟鸿(MENG, Hong); 中国广东省深圳市南山区西丽镇丽水路2199号北京大学深圳校区, Guangdong 518055 (CN)。 贺耀武(HE, Yaowu); 中国广东省深圳市南山区西丽镇丽水路2199号北京大学深圳校区, Guangdong 518055 (CN)。 郭升晖(GUO, Shenghui); 中国广东省深圳市南山区西丽镇丽水路2199号北京大学深圳校区, Guangdong 518055 (CN)。 施明(SHI, Ming); 中国广东省深圳市南山区西丽镇丽水路2199号北京大学深圳校区, Guangdong 518055 (CN)。 张天(ZHANG, Tian); 中国广东省深圳市南山区西丽镇丽水路2199号北京大学深圳校区, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市君胜知识产权代理事务所(普通合伙)(JOHNSON INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY(SHENZHEN)); 中国广东省深圳市南山区粤海街道高新区社区高新南七道20号深圳国家工程实验室大楼A503, Guangdong 518000 (CN)。

(54) Title: SEMICONDUCTOR MATERIAL, PREPARATION METHOD FOR SAME, AND APPLICATION

(54) 发明名称: 一种半导体材料及其制备方法与应用



(57) Abstract: A semiconductor material, a preparation method for same, and an application. A general formula of a molecular structure of the semiconductor material is one of aa-gg, where Ar1 and Ar2 are an alkyl group or an aryl group, Ar3, Ar4, Ar5, and Ar6 are an aryl group, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15, and R16 are an aryl group, and R17, R18, R19, and R20 are an aryl group or an alkyl group. The characteristics of a thiophene derivative having higher carrier mobility and a furan derivative having better fluorescence properties are combined in the present invention, so as to design the semiconductor material comprising both a thiophene functional group and a furan functional group, thereby resolving the issue in existing organic semiconductor materials of being unable to have at the same time both high carrier mobility and high fluorescence efficiency.

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种半导体材料及其制备方法与应用, 其中, 所述半导体材料的分子结构通式为aa-gg中的一种, 其中, 所述Ar1和Ar2均为烷基或芳基; 所述Ar3、Ar4、Ar5和Ar6均为芳基, 所述R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15和R16均为芳基, 所述R17, R18, R19和R20均为芳基或烷基。结合噻吩衍生物具有较高的载流子迁移率以及呋喃衍生物具有较高荧光性能的特点, 设计了一种同时含有噻吩官能团和呋喃官能团的半导体材料, 有效解决了现有有机半导体材料不能同时具有高载流子迁移率与高荧光效率的问题。

一种半导体材料及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及有机半导体材料领域，尤其涉及一种半导体材料及其制备方法与应用。

背景技术

有机薄膜晶体管（OTFTs）具有低生产成本和可大面积制造等优势，在柔性器件、智能卡及电子纸等领域将会有广泛的应用。因此，应用于OTFT的有机小分子半导体材料的研究引起了科研工作者的关注。然而，具有高迁移率、空气稳定性及可溶液加工等特征的有机半导体材料仍是这一领域的挑战。[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并噻吩（BTBT）作为一个经典的半导体母核，因其优异的器件性能而引起了科研工作者广泛的兴趣。

呋喃衍生物因其独特的性质而在发光领域具有潜在的应用前景，呋喃是最简单的杂环芳香化合物之一，与噻吩具有十分相似的化学结构和电子性质。然而，噻吩含有相对重的硫原子，由于重原子产生旋轨耦合作用发生内转换，所以导致荧光淬灭。而呋喃半导体则不存在旋轨耦合作用导致荧光淬灭的问题，相比于噻吩半导体，具有更加出色的荧光性质，因此可以用来制备有机半导体发光器件。

噻吩衍生物具有较强的载流子迁移率特点，而呋喃衍生物具有较强的荧光性能，两者因其各自的结构不同而具有不同的特性。然而，现有技术缺少一种同时具有高载流子迁移率以及高荧光性能的半导体材料。

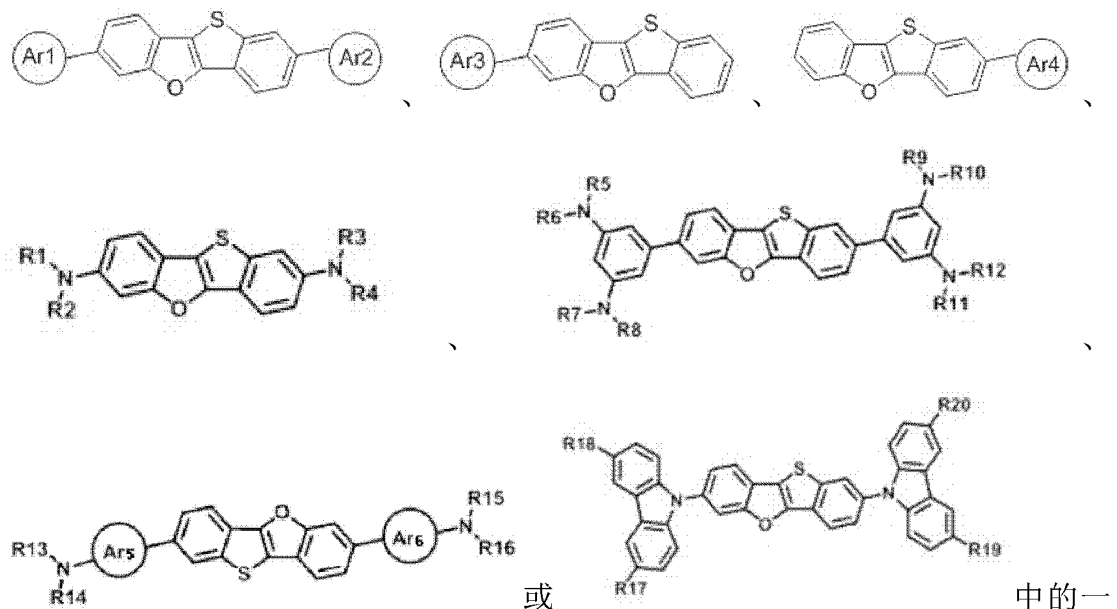
因此，现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

鉴于上述现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种半导体材料及其制备方法与应用，旨在解决现有有机半导体材料的高载流子迁移率与高荧光效率不可兼得的问题。

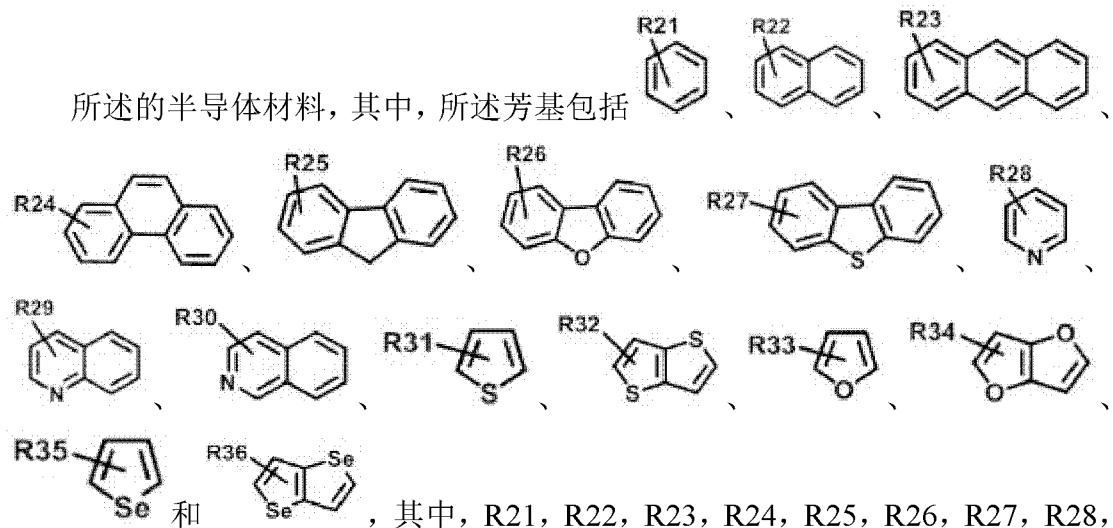
本发明的技术方案如下：

一种半导体材料，其中，所述半导体材料的分子结构通式为



种，其中，所述 Ar1 和 Ar2 均为烷基或芳基；所述 Ar3、Ar4、Ar5 和 Ar6 均为

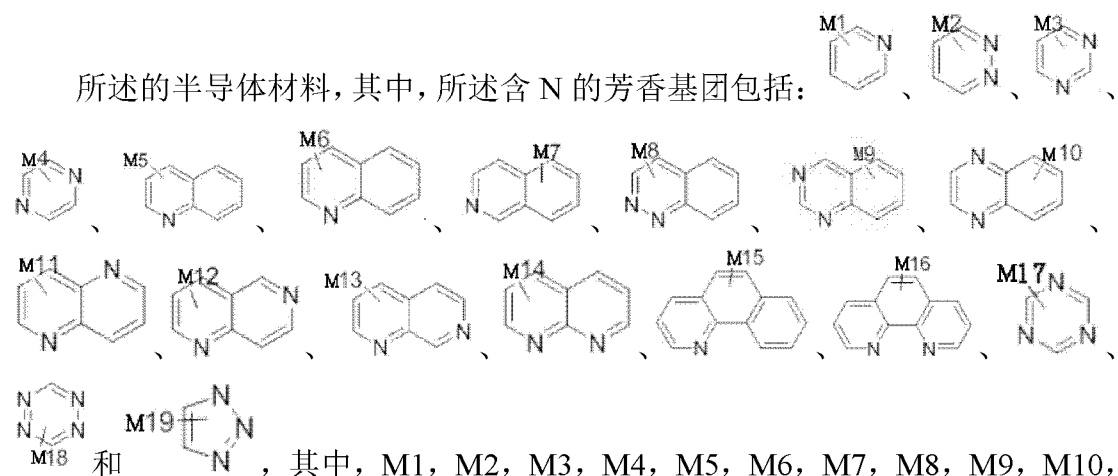
芳基, 所述 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15 和 R16 均为芳基, 所述 R17, R18, R19 和 R20 均为芳基或烷基。



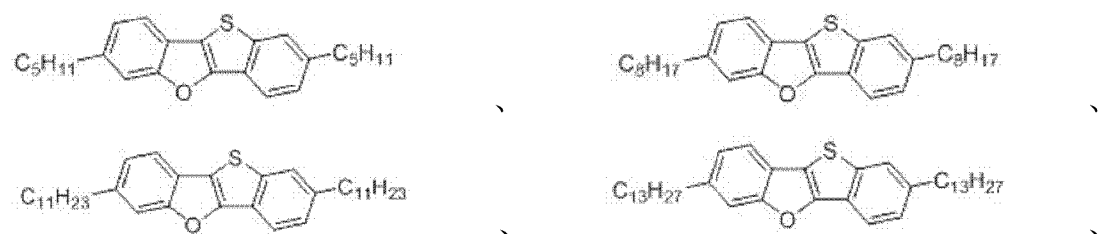
所述的半导体材料, 其中, 所述半导体材料的分子结构通式为

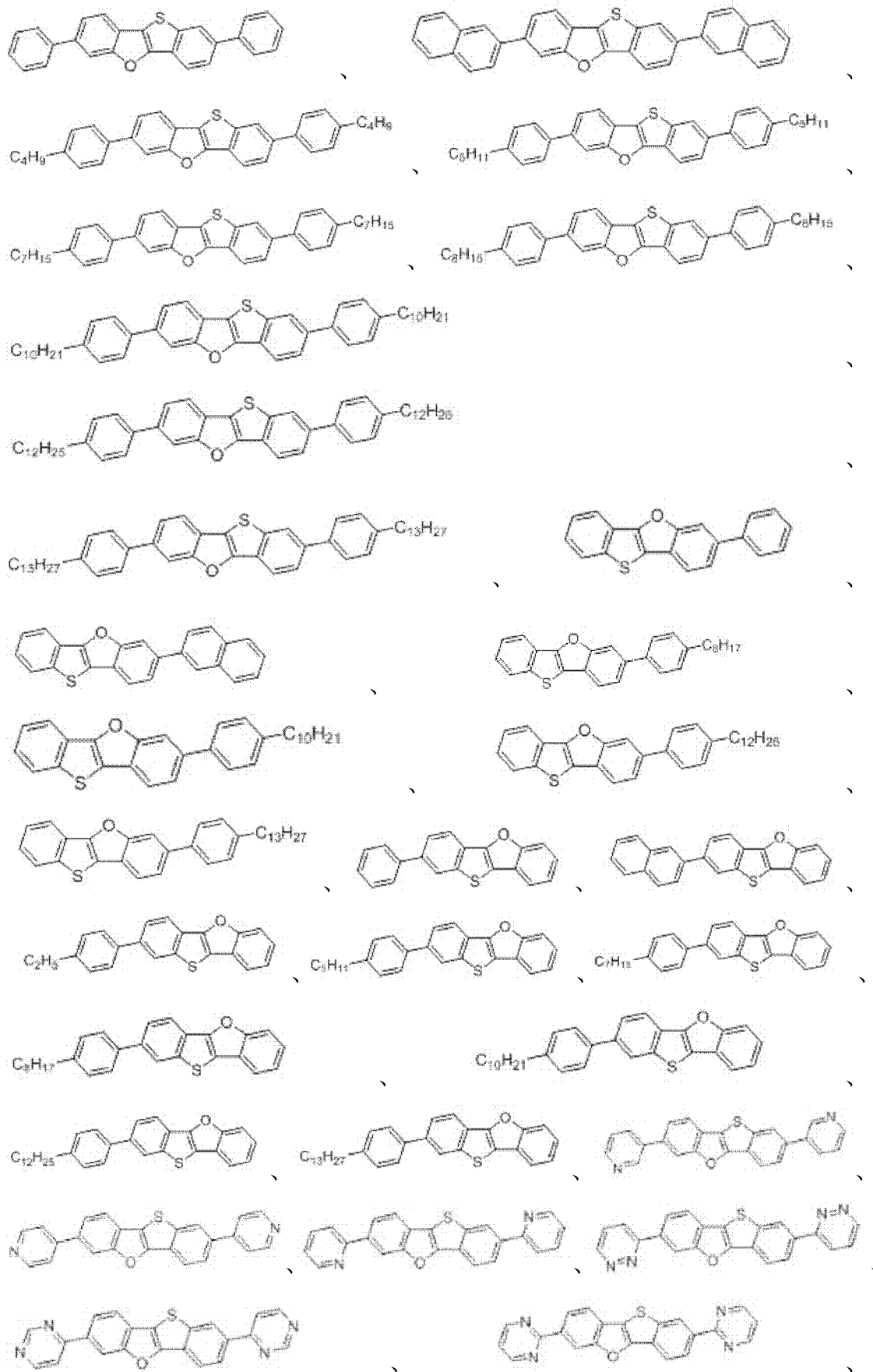
, 其中, 所述 Ar1 和 Ar2 均为含 N 的芳香基团或缺电子基团取代的芳香基团。

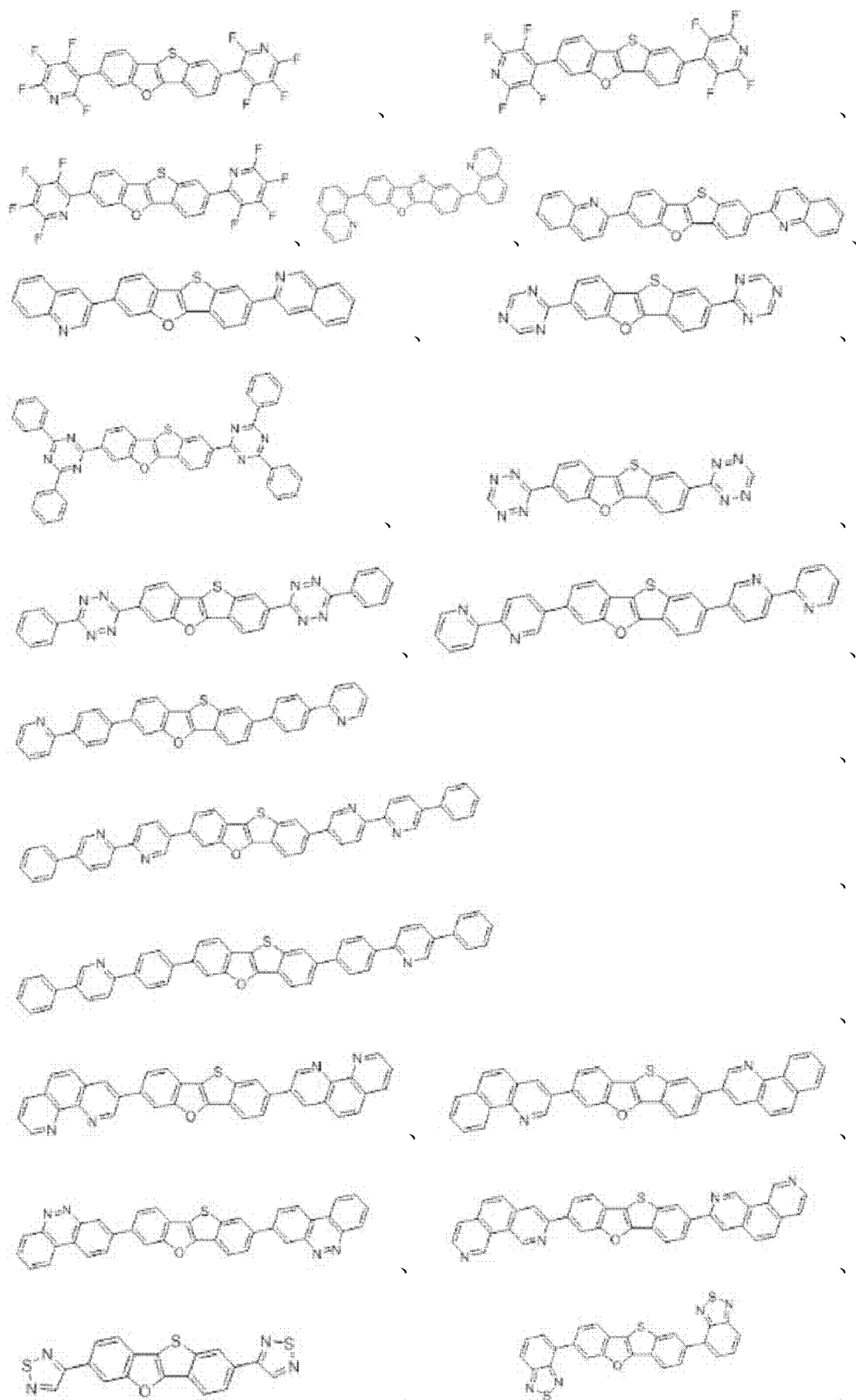
所述的半导体材料, 其中, 所述缺电子基团包括氰基、硝基和卤基。

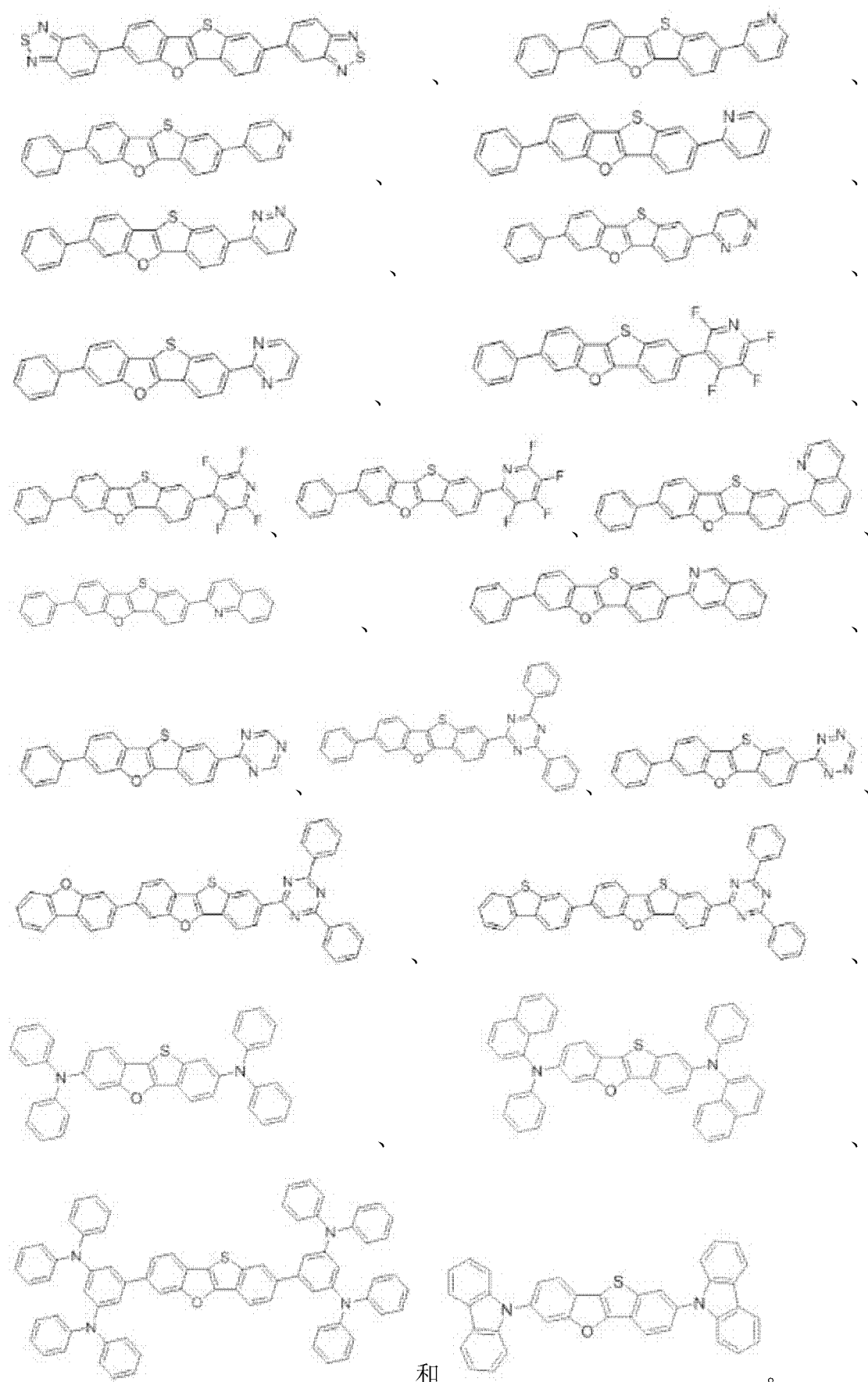


所述的半导体材料, 其中, 所述半导体材料的分子结构式包括:





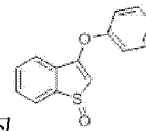




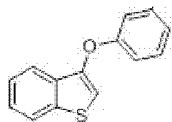
一种半导体材料的制备方法，其中，包括步骤：

将苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴苯并噻吩；

将所述 3-溴苯并噻吩与双氧水混合，反应生成苯并噻吩氧化物；



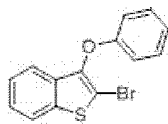
将所述苯并噻吩氧化物与苯酚混合，反应生成分子结构式为



的第二中间体；

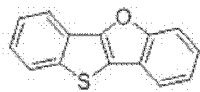
将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为

将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生成分子结构式为



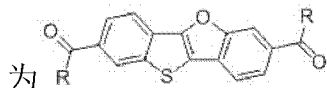
的第三中间体；

将所述第三中间体与催化剂 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 混合，反应生成分子结构式为



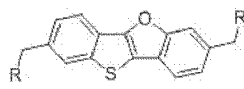
的第四中间体；

将所述第四中间体与分子结构式为 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$ 的酰氯混合，反应生成分子结构式为



的第五中间体；

将所述第五中间体与氢氧化钾、水合肼以及三缩乙二醇混合，在加热条件下发生还原反应，生成分子结构式为

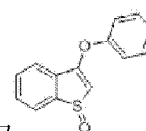


的半导体材料，其中，所述 R 为烷基。

一种半导体材料的制备方法，其中，包括步骤：

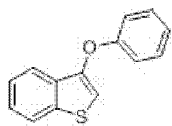
将苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴苯并噻吩；

将所述 3-溴苯并噻吩与双氧水混合，反应生成苯并噻吩氧化物；



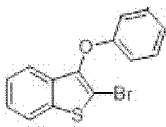
将所述苯并噻吩氧化物与苯酚混合，反应生成分子结构式为

将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为



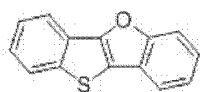
的第二中间体；

将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生



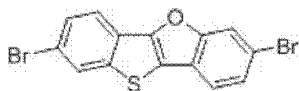
成分子结构式为 的第三中间体；

将所述第三中间体与 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂混合，反应生成分子结构式为



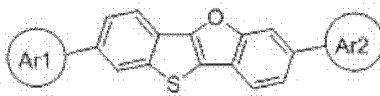
的第四中间体；

将所述第四中间体与液溴混合，反应生成分子结构式为



的第五中间体；

将所述第五中间体与芳基硼酸或芳基锡混合并通过 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂催

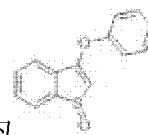


化偶联，反应得到分子结构式为 的半导体材料，其中，Ar1 和 Ar2 均为芳基。

一种半导体材料的制备方法，其中，包括步骤：

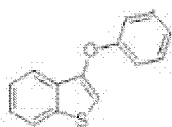
将苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴苯并噻吩；

将所述 3-溴苯并噻吩与双氧水混合，反应生成苯并噻吩氧化物；



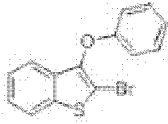
将所述苯并噻吩氧化物与苯酚混合，反应生成分子结构式为 的第一中间体；

将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为

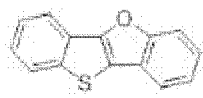


的第二中间体；

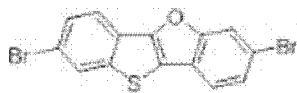
将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生

成分子结构式为  的第三中间体；

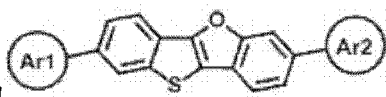
将所述第三中间体与催化剂 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 混合，反应生成分子结构式为

 的第四中间体；

将所述第四中间体与液溴混合，反应生成分子结构式为

 的第五中间体；

将所述第五中间体与含 N 芳基硼酸、含 N 芳基锡、缺电子基团取代的芳香基硼酸或缺电子基团取代的芳香基锡中的一种混合并通过 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂

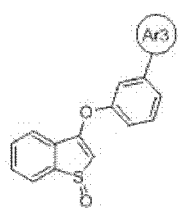
催化偶联，反应得到分子结构式为  的半导体材料，其中，Ar1 和 Ar2 均为含 N 的芳香基团或缺电子基团取代的芳香基团。

一种半导体材料的制备方法，其中，包括步骤：

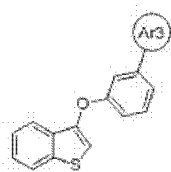
将苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴苯并噻吩；

将所述 3-溴苯并噻吩与双氧水混合，反应生成苯并噻吩氧化物；

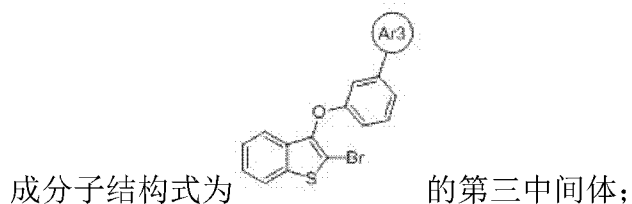
将所述苯并噻吩氧化物与芳基取代的苯酚混合，反应生成分子结构式为

 的第一中间体；

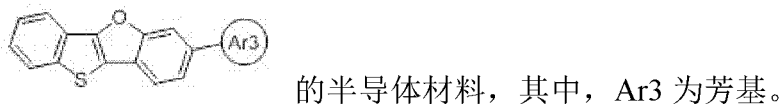
将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为

 的第二中间体；

将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生



将所述第三中间体与 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂混合，反应生成分子结构式为

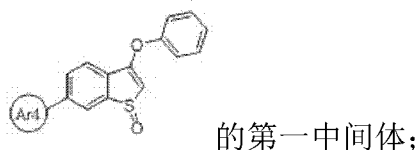


一种半导体材料的制备方法，其中，包括步骤：

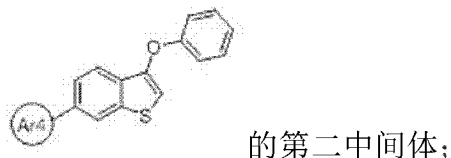
将芳基取代的苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴芳基取代苯并噻吩；

将所述 3-溴芳基取代苯并噻吩与双氧水混合，反应生成芳基取代苯并噻吩氧化物；

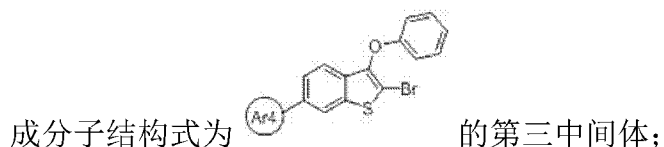
将所述芳基取代苯并噻吩氧化物与苯酚混合，反应生成分子结构式为



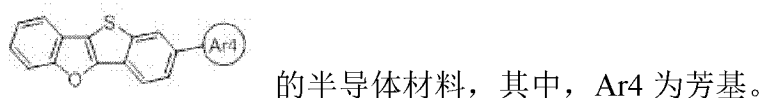
将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为



将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生



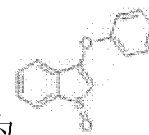
将所述第三中间体与 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂混合，反应生成分子结构式为



一种半导体材料的制备方法，其中，包括步骤：

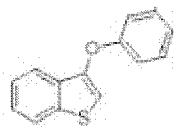
将苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴苯并噻吩；

将所述 3-溴苯并噻吩与双氧水混合，反应生成苯并噻吩氧化物；



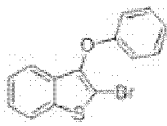
将所述苯并噻吩氧化物与苯酚混合，反应生成分子结构式为

的第一中间体；



的第二中间体；

将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生



成分子结构式为

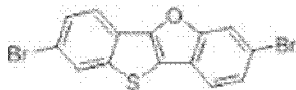
的第三中间体；

将所述第三中间体与催化剂 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 混合，反应生成分子结构式为



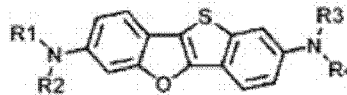
的第四中间体；

将所述第四中间体与液溴混合，反应生成分子结构式为



的第五中间体；

将所述第五中间体与二芳基胺混合，并加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ， $\text{HF}_4\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 和叔丁

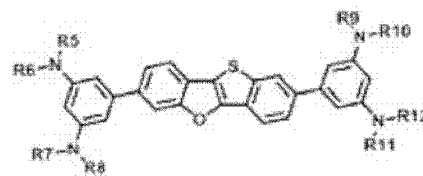


醇钾进行催化反应，生成分子结构通式为

的胺类衍生

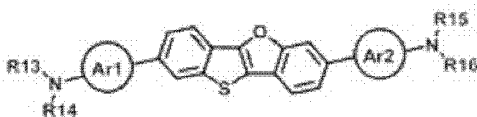
物，其中， R_1 ， R_2 ， R_3 和 R_4 均为芳基；

或者，将所述第五中间体与含芳胺的芳基硼酸酯混合，并加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 进



行催化反应，生成分子结构通式为

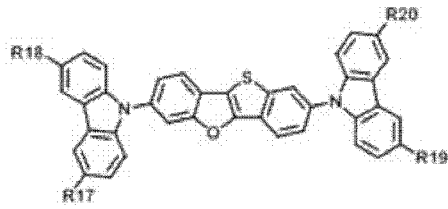
或



的胺类衍生物，其中，所述 Ar_1 ， Ar_2 ， R_5 ，

R_6 ， R_7 ， R_8 ， R_9 ， R_{10} ， R_{11} ， R_{12} ， R_{13} ， R_{14} ， R_{15} 和 R_{16} 均为芳基；

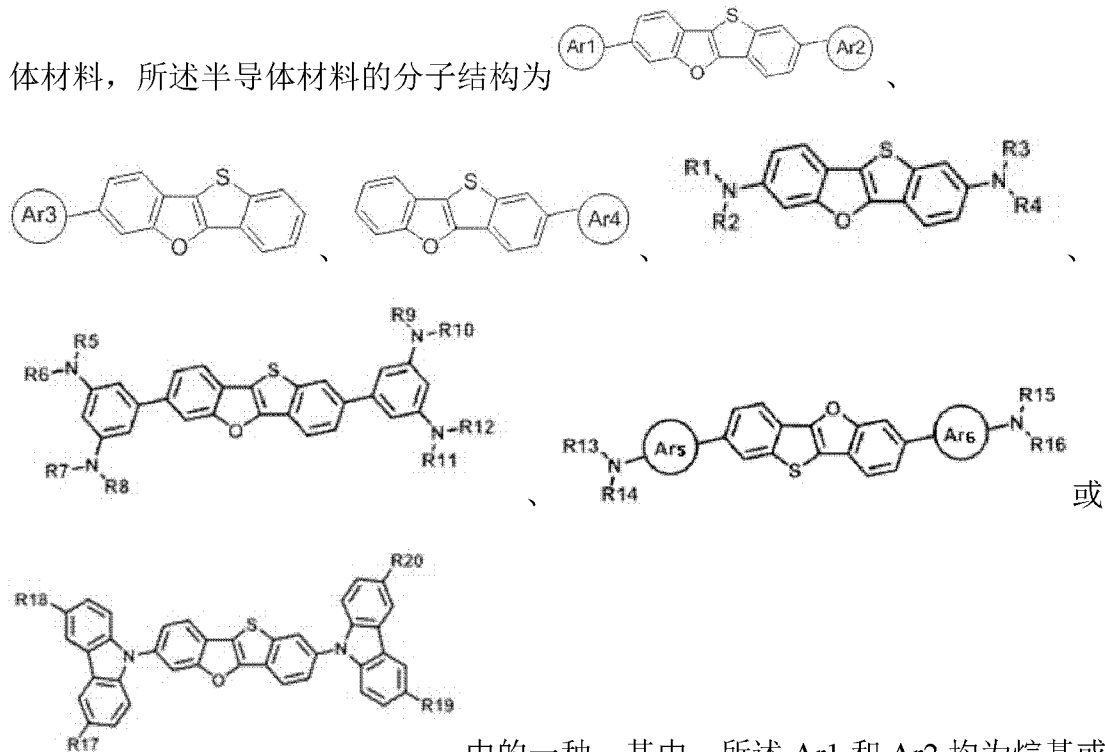
或者，将所述第五中间体与芳基取代的咪唑混合，并加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ， $\text{HF}_4\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 和叔丁醇钾进行催化反应，生成分子结构通式为



的胺类衍生物，其中，R17，R18，R19 和 R20 均为芳基。

一种半导体材料的应用，其中，将一种半导体材料应用于制备有机薄膜晶体管器件和发光器件。

有益效果：本发明结合噻吩衍生物具有较高的载流子迁移率以及呋喃衍生物具有较高荧光性能的特点，设计了一种同时含有噻吩官能团和呋喃官能团的半导体材料，所述半导体材料的分子结构为



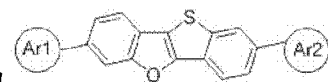
中的一种，其中，所述 Ar1 和 Ar2 均为烷基或芳基；所述 Ar3、Ar4、Ar5 和 Ar6 均为芳基，所述 R1，R2，R3，R4，R5，R6，R7，R8，R9，R10，R11，R12，R13，R14，R15 和 R16 均为芳基，所述 R17，R18，R19 和 R20 均为芳基或烷基。本发明提供的半导体材料能有效解决现有有机半导体材料高载流子迁移率与高荧光效率不兼得的问题。

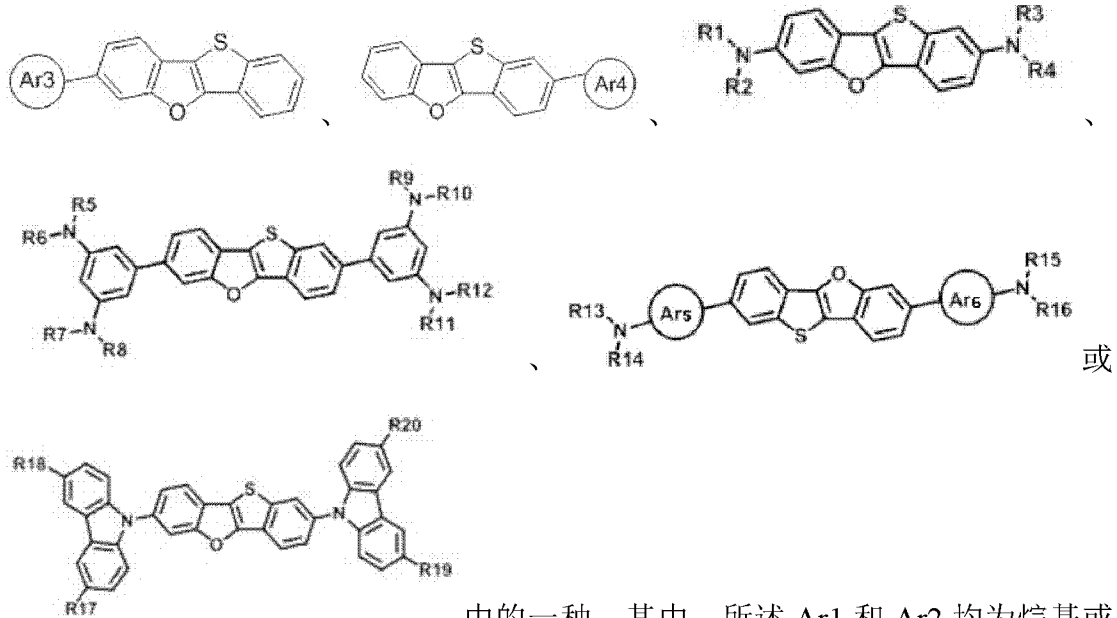
具体实施方式

本发明提供一种半导体材料及其制备方法与应用，为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本发明进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

为解决现有半导体材料高载流子迁移率以及高荧光效率不可兼得的问题，本

发明提供了一种半导体材料，其分子结构通式为



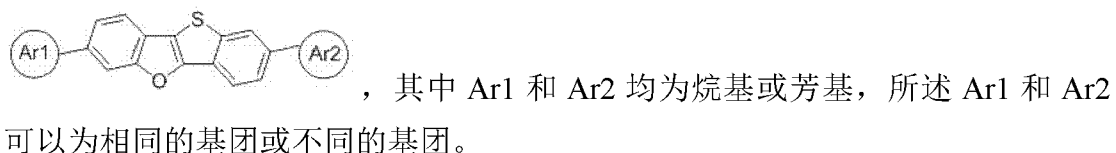


中的一种, 其中, 所述 Ar1 和 Ar2 均为烷基或芳基; 所述 Ar3、Ar4、Ar5 和 Ar6 均为芳基, 所述 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15 和 R16 均为芳基, 所述 R17, R18, R19 和 R20 均为芳基或烷基。

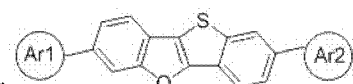
呋喃环已经广泛被用于构建 π -共轭分子, 呋喃衍生物具有以下优势: (1) 用氧取代硫原子一方面会降低芳香性, 分子具有更多的醌式结构特征, 使得 π -电子更好地离域; 另一方面可以降低氧化电位, 使得 HOMO 轨道能级升高, 因此有利于空穴的注入和传输。(2) 噻吩含有相对重的硫原子, 由于重原子产生旋轨偶合作用发生内转换, 所以导致荧光淬灭, 而呋喃半导体则不存在旋轨偶合作用导致荧光淬灭的问题, 相比于噻吩半导体, 具有更加出色的荧光性质, 因此可以用来制备有机半导体发光器件, 包括 OLEDs 和有机发光晶体管(OLETs)。(3) 呋喃化合物具有较小的芳香性, 分子间 π - π 相互作用较小, 所以溶解度相对较大。(4) 呋喃是生物可降解材料, 可从生物可再生原料来制备, 这使得它更适合大规模应用。

本发明结合噻吩衍生物具有较高的载流子迁移率以及呋喃衍生物具有较高荧光性能的特点, 设计了一种同时含有噻吩官能团和呋喃官能团的半导体材料, 所述半导体材料的名称为[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃衍生物。本发明提供的半导体材料同时具有高载流子迁移率与高荧光效率, 可作为有机薄膜晶体管的有源层及发光器件中的发光层, 通过真空蒸镀或旋涂法制成半导体薄膜, 进一步制备出具有高载流子迁移率和高荧光效率的有机薄膜晶体管或发光器件。

具体来讲, 本发明提供的半导体材料包括单侧取代[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃衍生物和双侧取代[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃衍生物。所述双侧取代[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃衍生物的分子结构通式包括

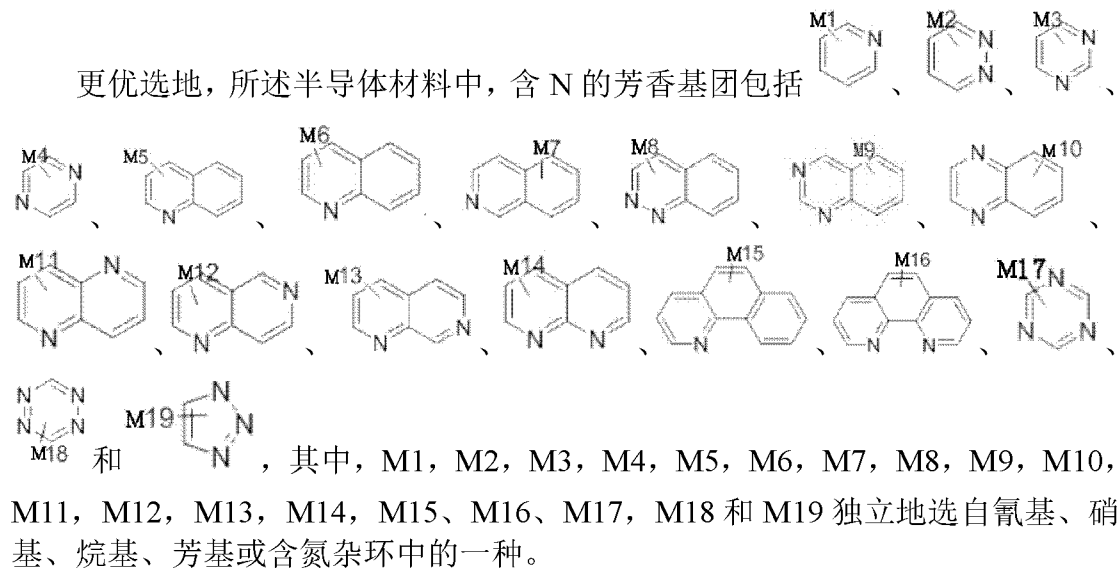


进一步地, 当所述半导体材料的分子结构通式为

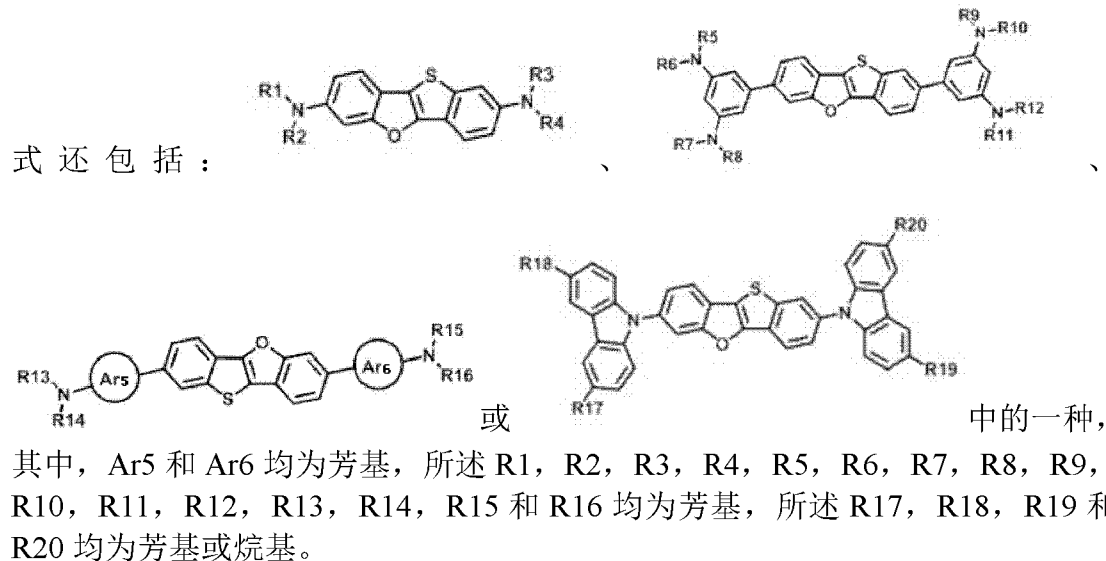


时, 所述 Ar1 和 Ar2 优选均为含 N 的芳香基团或缺电子基团取代的芳香基团, 所述含 N 的芳香基团或缺电子基团取代的芳香基团由于引入了缺电子官能团, 从而能够促进[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃具有更强的电子迁移率以及发光效率, 因此, 本发明提供的该结构式的半导体材料能够作为有机发光二极管器件的电子功能层, 通过真空蒸镀或旋涂法将所述半导体材料制成半导体薄膜, 进一步制备出具有高电子迁移率和高荧光效率的有机发光二极管器件。

优选地, 所述缺电子基团包括氰基、硝基和卤基。

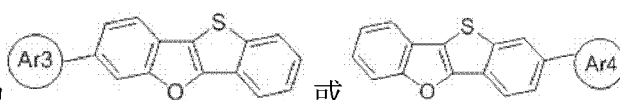
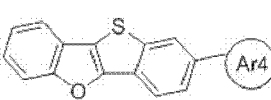


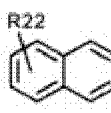
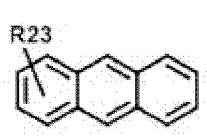
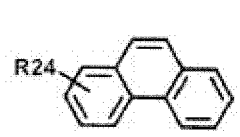
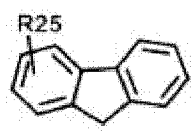
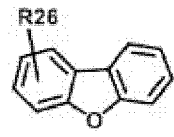
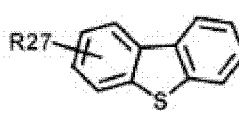
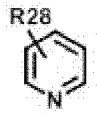
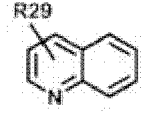
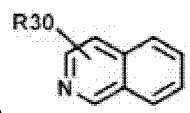
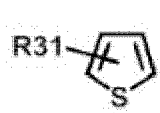
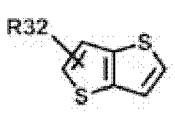
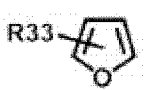
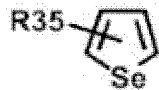
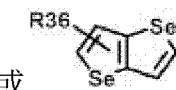
进一步地, 所述双侧取代[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃衍生物的分子结构通



在本实施方式中, 所述[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃上的芳香胺基团能进一步加强[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃的空穴迁移率以及发光效率, 因此, 本发明提供的基于[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃的胺类衍生物能够作为有机发光二极管器件的空穴功能层, 通过真空蒸镀或旋涂法将所述胺类衍生物制成半导体薄膜, 进一步制备出具有高空穴迁移率和高荧光效率的有机发光二极管器件。

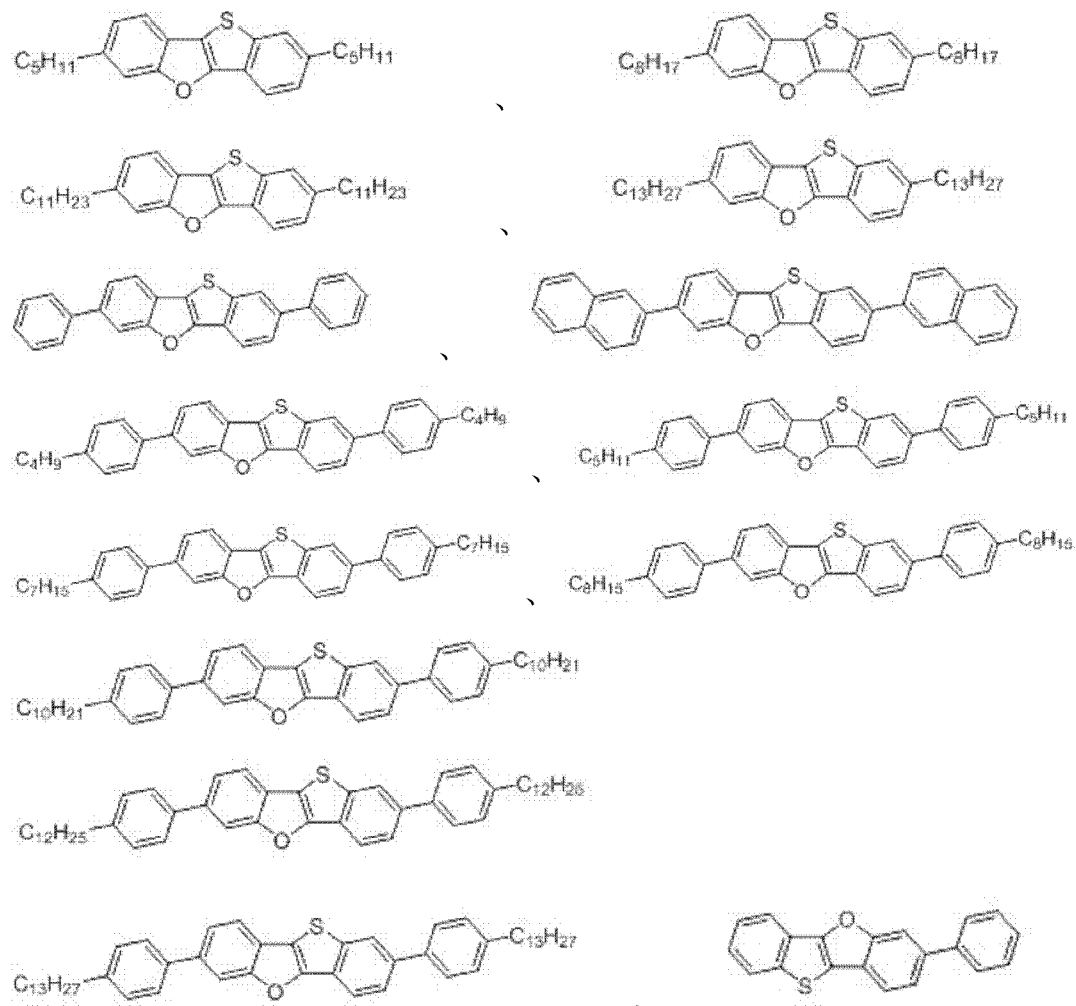
更进一步地, 所述单侧取代[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃衍生物的分子结构

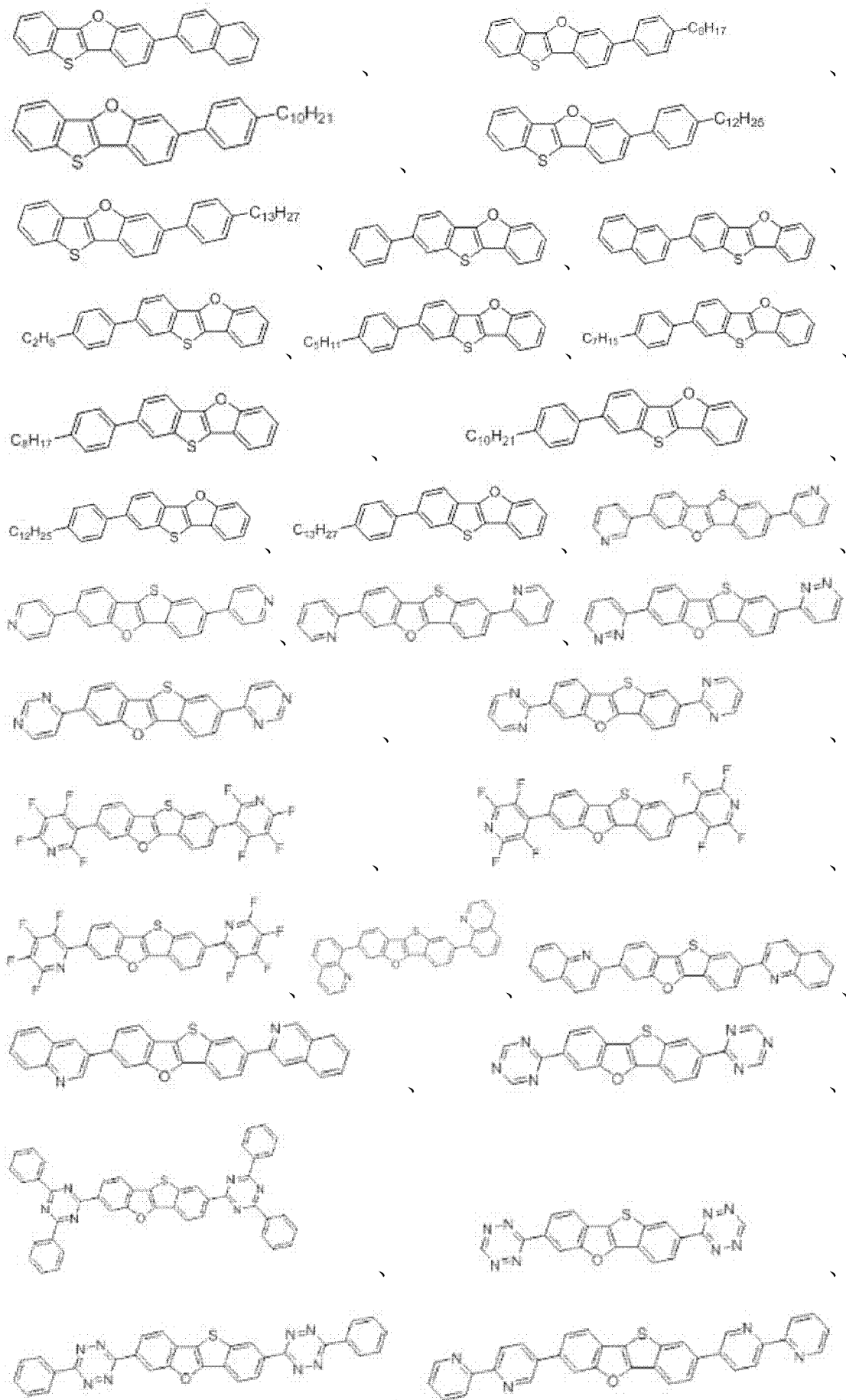
通式为  或  , 其中, 所述 Ar3 和 Ar4 均为芳基, 优选地, 所述芳基为烷基取代的芳基。

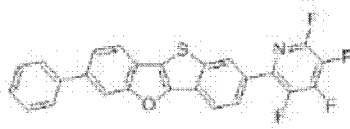
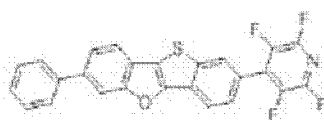
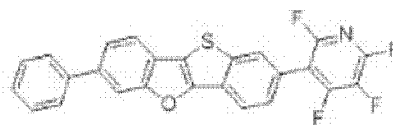
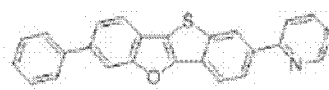
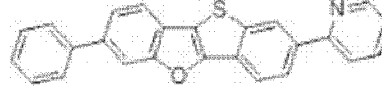
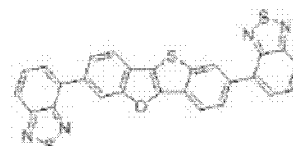
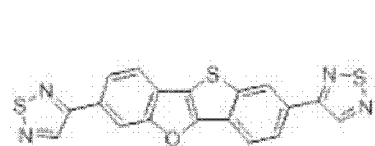
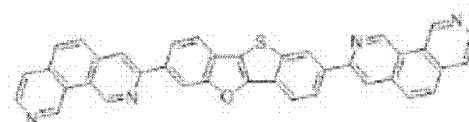
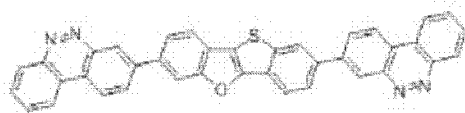
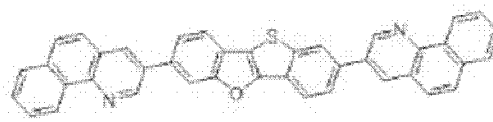
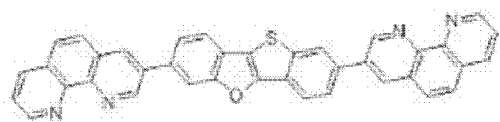
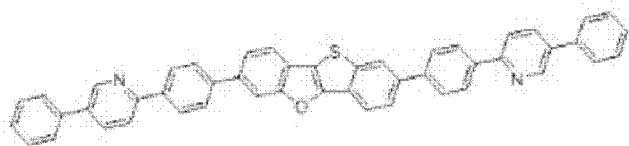
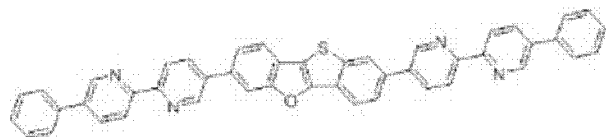
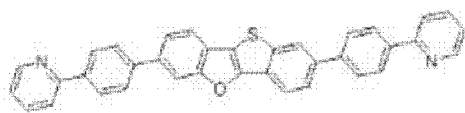
优选地, 在本发明中, 所述芳基独立地选自芳基包括  、  、  、  、  、  、  、  、  、  、  、  、  、  、  或  中的一种, 但不限于此。

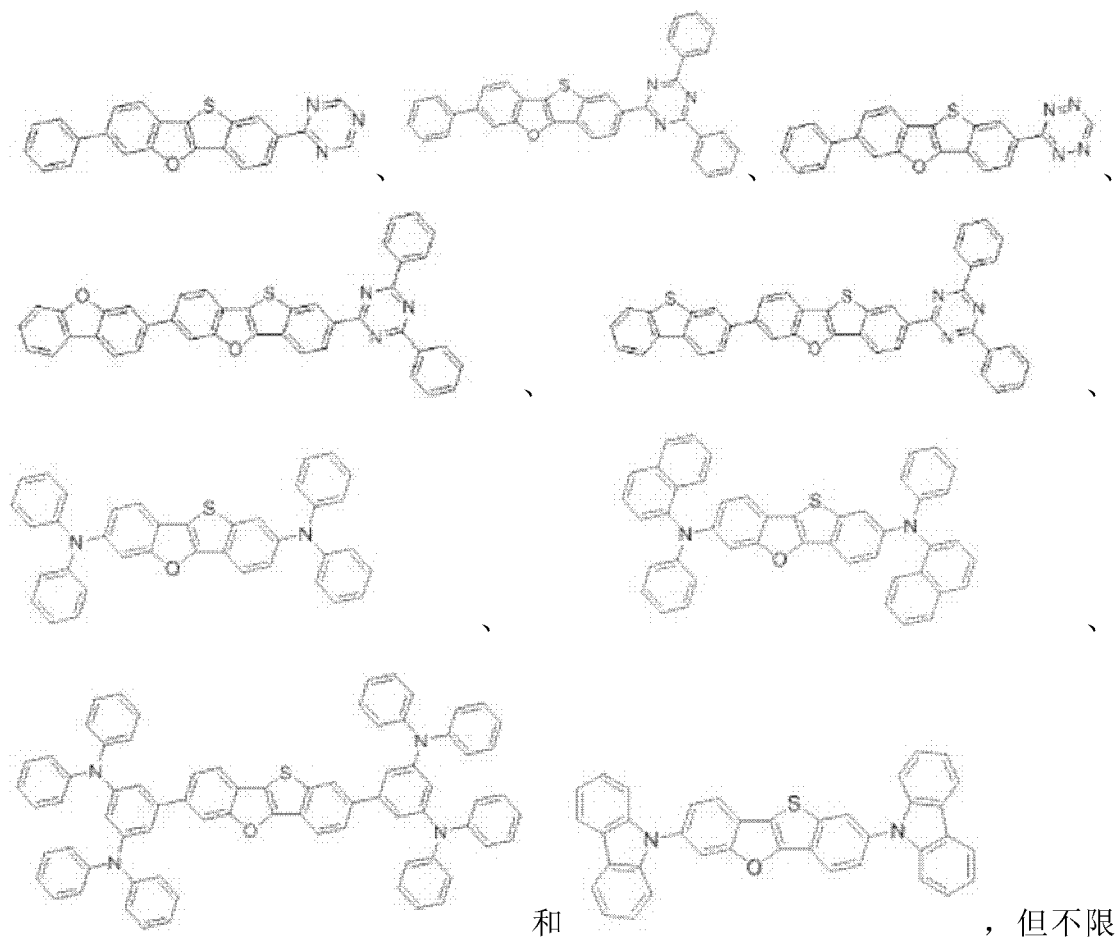
其中, R21, R22, R23, R24, R25, R26, R27, R28, R29, R30, R31, R32, R33, R34, R35 和 R36 均为芳基或烷基。

作为举例, 本发明提供的半导体材料的分子结构式具体包括:

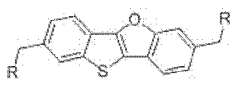






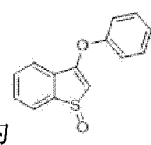


于此。

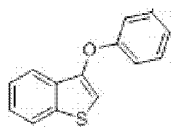
基于上述半导体材料，本发明提供一种分子结构通式为  的半导体材料的制备方法，其中，包括步骤：

将苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴苯并噻吩；

将所述 3-溴苯并噻吩与双氧水混合，反应生成苯并噻吩氧化物；

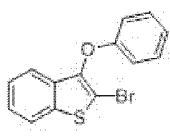
将所述苯并噻吩氧化物与苯酚混合，反应生成分子结构式为  的第一中间体；

将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为

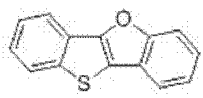


的第二中间体；

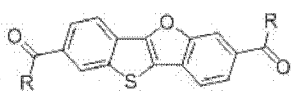
将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生

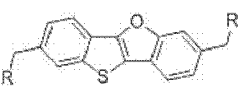
成分子结构式为  的第三中间体；

将所述第三中间体与催化剂 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 混合，反应生成分子结构式为

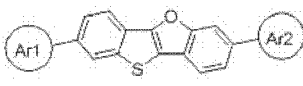
 的第四中间体；

将所述第四中间体与分子结构式为 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$ 的酰氯混合，反应生成分子结构式

为  的第五中间体；

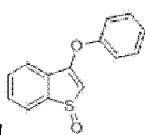
将所述第五中间体与氢氧化钾、水合肼以及三缩乙二醇混合，在加热条件下发生还原反应，生成分子结构式为  的半导体材料，其中，所述 R 为烷基。

作为其中一实施方式，本发明还提供一种分子结构通式为

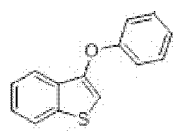
 的半导体材料的制备方法，其中，包括步骤：

将苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴苯并噻吩；

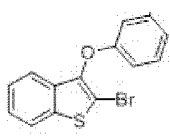
将所述 3-溴苯并噻吩与双氧水混合，反应生成苯并噻吩氧化物；

将所述苯并噻吩氧化物与苯酚混合，反应生成分子结构式为  的第一中间体；

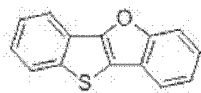
将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为

 的第二中间体；

将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生

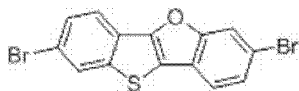
成分子结构式为  的第三中间体；

将所述第三中间体与 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂混合，反应生成分子结构式为



的第四中间体；

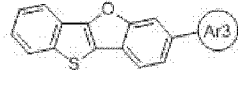
将所述第四中间体与液溴混合，反应生成分子结构式为



的第五中间体；

将所述第五中间体与芳基硼酸或芳基锡混合并通过 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂催

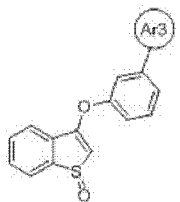
化偶联，反应得到分子结构式为  的半导体材料，其中，Ar1 和 Ar2 均为芳基。

作为其中一实施方式，本发明还提供一种分子结构通式为  的半导体材料的制备方法，其中，包括步骤：

将苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴苯并噻吩；

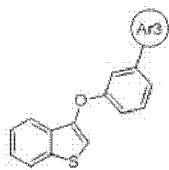
将所述 3-溴苯并噻吩与双氧水混合，反应生成苯并噻吩氧化物；

将所述苯并噻吩氧化物与芳基取代的苯酚混合，反应生成分子结构式为



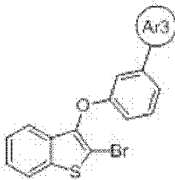
的第一中间体；

将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为



的第二中间体；

将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生

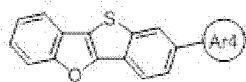
成分子结构式为  的第三中间体；

将所述第三中间体与 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂混合，反应生成分子结构式为



的半导体材料，其中，Ar3 为芳基。

作为其中一实施方式，本发明还提供一种分子结构通式为

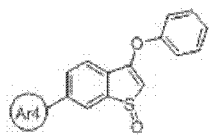


的半导体材料的制备方法，其中，包括步骤：

将芳基取代的苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴芳基取代苯并噻吩；

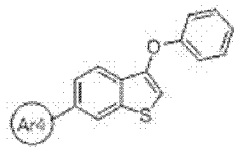
将所述 3-溴芳基取代苯并噻吩与双氧水混合，反应生成芳基取代苯并噻吩氧化物；

将所述芳基取代苯并噻吩氧化物与苯酚混合，反应生成分子结构式为



的第一中间体；

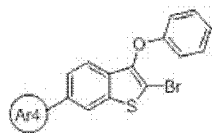
将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为



的第二中间体；

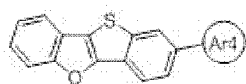
将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生

成分子结构式为



的第三中间体；

将所述第三中间体与 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂混合，反应生成分子结构式为

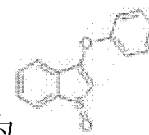


的半导体材料，其中，Ar4 为芳基。

作为其中一实施方式，本发明还提供一种半导体材料的制备方法，其中，包括步骤：

将苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴苯并噻吩；

将所述 3-溴苯并噻吩与双氧水混合，反应生成苯并噻吩氧化物；



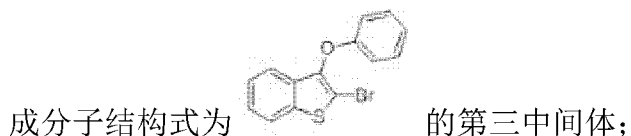
将所述苯并噻吩氧化物与苯酚混合，反应生成分子结构式为

的第一中间体；



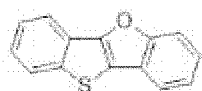
的第二中间体；

将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生



成分子结构式为

的第三中间体；



的第四中间体；

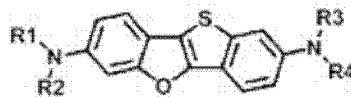
将所述第四中间体与液溴混合，反应生成分子结构式为



的第五中间体；

将所述第五中间体与二芳基胺混合，并加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ， $\text{HF}_4\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 和叔丁

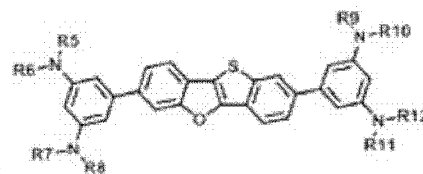
醇钾进行催化反应，生成分子结构通式为



的胺类衍生

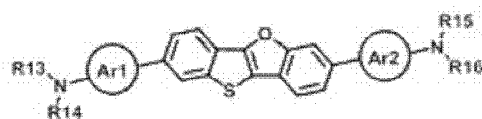
物，其中，R1，R2，R3 和 R4 均为芳基；

或者，将所述第五中间体与含芳胺的芳基硼酸酯混合，并加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 进



行催化反应，生成分子结构通式为

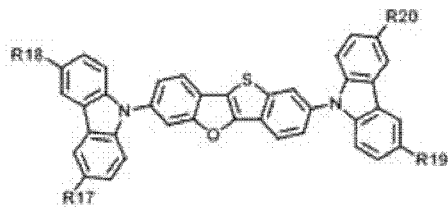
或



的胺类衍生物，其中，所述 Ar1，Ar2，R5，

R6，R7，R8，R9，R10，R11，R12，R13，R14，R15 和 R16 均为芳基；

或者，将所述第五中间体与芳基取代的咪唑混合，并加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ， $\text{HF}_4\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 和叔丁醇钾进行催化反应，生成分子结构通式为



的胺类衍生物，其中，R17，R18，R19 和 R20

均为芳基。

进一步地，本发明还提供一种半导体材料的应用，其中，将本发明制备的半导体材料用于制备有机薄膜晶体管或发光器件。具体地，可通过真空蒸镀或旋涂法将所述半导体材料制成半导体薄膜，作为有机薄膜晶体管的有源层或发光器件中的发光层。

作为其中一实施方式，以制备有机薄膜晶体管为例，首先分别采用纯净水，丙酮和异丙醇对硅片衬底进行超声清洗，氮气吹干之后，用 UV 辐射。获得洁净的硅片。然后在 0.1mol/L OTS 的甲苯溶液中，65℃下浸泡 20 min；然后用甲苯清洗除去表面的残渣，氮气吹干，获得 OTS 修饰的硅片，待用；

用半导体掩膜版对所述硅片进行掩膜，选取合适的衬底温度，在高真空下进行薄膜的制备。控制半导体材料蒸镀速率，薄膜制备还之后再用电极掩膜版进行电极的蒸镀，电极材料使用 Au。用半导体分析仪对制备的有机薄膜晶体管器件性能进行测试。测试 Id-Vg 和 Id-Vd 曲线，利用公式下面公式

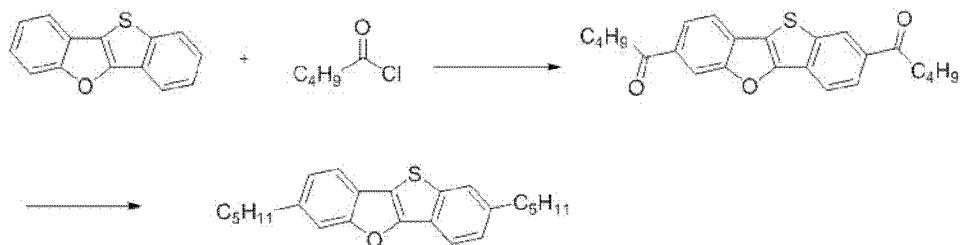
$$I_d = (W/2L)\mu_{TFT}C_i(V_g - V_{th})^2$$

进行迁移率的计算。

下面通过具体实施例对本发明一种半导体材料的制备方法做进一步的解释说明：

实施例 1

2,7-二戊基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃（C5-BTBF）的合成流程为：



，其具体

制备步骤包括：

将 20 g (150 mmol) 苯并噻吩溶解在 150 mL 氯仿中，0℃下分批加入 33.2g (186 mmol) N-溴代丁二酰亚胺，加毕，在 0℃下反应 4 h 之后升至室温继续搅拌 24 h。加入 60 mL 氯仿，分别用硫代硫酸钠水溶液，饱和碳酸钠和水洗涤，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析得 3-溴苯并噻吩。

将 10 g (46 mmol) 3-溴苯并噻吩溶解在 80 mL 二氯甲烷和 80 mL 三氟乙酸溶液中，在室温下搅拌 5 分钟之后，加入 4 mL，35% 的双氧水，搅拌至原料反应完全，用饱和碳酸钠溶液中和至中性，分液，有机相用饱和碳酸氢钠和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的化合物 3-溴苯并噻吩-1-氧。

将2.3g (10 mmol) 3-溴苯并噻吩-1-氧, 3.4g (20mmol) 苯酚, 2.76 g (20 mmol) 碳酸钾与30 mL无水DMF在70°C条件下搅拌反应过夜, 降至室温, 浓缩, 残留物溶解在50 mL二氯甲烷中, 用饱和食盐水和水洗, 有机相用无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析得到3-苯氧基苯并噻吩-1-氧。

将2.54 g (8 mmol) 3-苯氧基苯并噻吩-1-氧溶解在50 mL无水甲苯中, 在0°C条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝 (16 mmol, 13 mL, 20%的甲苯溶液), 加毕, 在65°C下搅拌反应至原料消失, 冷却至0°C, 用2M的氢氧化钠水溶液中和, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 有机相用水洗至中性, 无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析得到3-苯氧基苯并噻吩。

将1.82 g (6 mmol) 3-苯氧基苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中, 加入1.2 g (6.6 mmol) NBS, 搅拌10分钟, 继续在55°C下搅拌反应2 h。冷却至室温, 加入80 mL冰水, 用乙酸乙酯萃取三次, 合并有机相, 有机相用饱和碳酸钠, 饱和食盐水和水洗, 无水硫酸镁干燥, 柱层析得2-溴-3-苯氧基苯并噻吩。

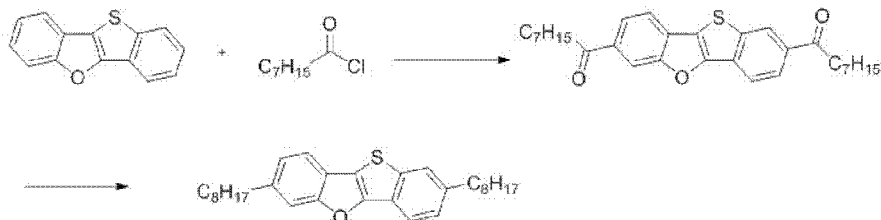
将1.51 g (4 mmol) 2-溴-3-苯氧基苯并噻吩, 0.67 g (8 mmol) 醋酸钠溶解在80 mL N,N-二甲基乙酰胺中, 氮气条件下加入0.14 g (0.2 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 在140°C条件下搅拌过夜, 冷却至室温, 加入200 mL 1mol/L 盐酸, 用500 mL 乙酸乙酯和正己烷 (体积比1:1) 萃取, 有机相用饱和食盐水和水洗, 无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析得到目标化合物 [1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

将2.24 g (10 mmol) [1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃溶解在200 mL干燥二氯甲烷中, 冷冻至-20°C, 加入5.3 g (40 mmol) 无水三氯化铝, 加毕, 冷却至-70°C, 加入1.44 g (12 mmol) 戊酰氯, 升至室温继续搅拌, TLC检测至反应完全, 加入少量水; 依次用 NaHCO_3 和水洗涤, 干燥, 柱层析得到2,7-二戊酰基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃;

将1.96 g (5 mmol) 2,7-二戊酰基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃, 1.4 g (25 mmol) 氢氧化钾和100 mmol水合肼与50 mL三缩乙二醇在100°C下加热1 h之后, 在210°C继续加热5 h, 冷却至室温, 过滤, 固体用水和甲醇洗涤, 柱层析纯化得2, 7-二戊基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例2

2,7-二辛基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃 (C8-BTBF) 的合成流程为:



, 其具体制备

步骤包括:

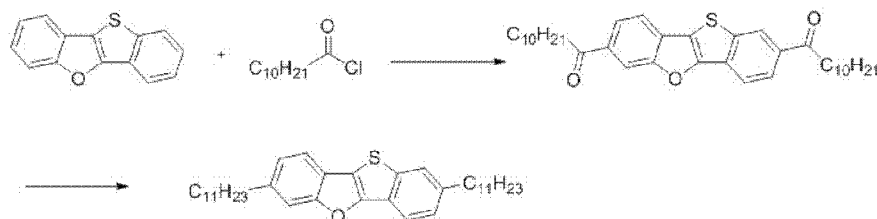
采用与实施例1相同的步骤制备[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃;

将2.24 g (10 mmol) [1]苯并噻吩[3, 2-b][1]苯并呋喃溶解在200 mL干燥二氯甲烷中, 冷冻至-20°C, 加入5.3 g (40 mmol) 无水三氯化铝, 加毕, 冷却至-70°C, 加入1.94 g (12 mmol) 辛酰氯, 升至室温继续搅拌, TLC检测至反应完全, 加入少量水。依次用 NaHCO_3 和水洗涤, 干燥, 柱层析得到2,7-二戊酰基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃;

将2.38 g (5 mmol) 2,7-二辛酰基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃, 1.4 g (25 mmol) 氢氧化钾和100 mmol水合肼与50 mL三缩乙二醇在100℃下加热1 h之后, 在210℃继续加热5 h, 冷却至室温, 过滤, 固体用水和甲醇洗涤, 柱层析纯化得2,7-二辛基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例3

2,7-二(十一烷基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(C11-BTBF)的合成流



程为:

, 其具

体制备步骤包括:

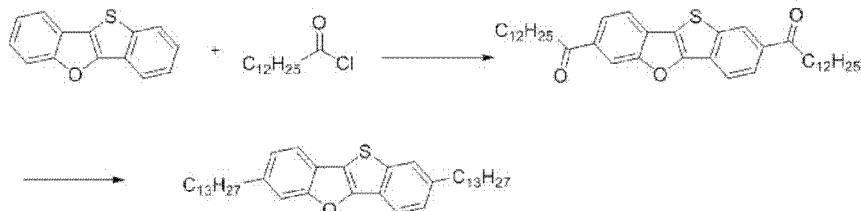
采用与实施例1相同的步骤制备[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃;

将2.24 g (10 mmol) [1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃溶解在200 mL干燥二氯甲烷中, 冷冻至-20℃, 加入5.3 g (40 mmol)无水三氯化铝, 加毕, 冷却至-70℃, 加入2.62 g (12 mmol)十一酰氯, 升至室温继续搅拌, TLC检测至反应完全, 加入少量水。依次用NaHCO₃和水洗涤。干燥, 柱层析得到2,7-二戊酰基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

将2.94 g (5 mmol) 2,7-二(十一酰基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃, 1.4 g (25 mmol)氢氧化钾和100 mmol水合肼与50 mL三缩乙二醇在100℃下加热1 h之后, 在210℃继续加热5 h, 冷却至室温, 过滤, 固体用水和甲醇洗涤, 柱层析纯化得2,7-二(十一烷基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例4

2,7-二(十三烷基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(C13-BTBF)的合成流



程为:

, 其具体

制备步骤包括:

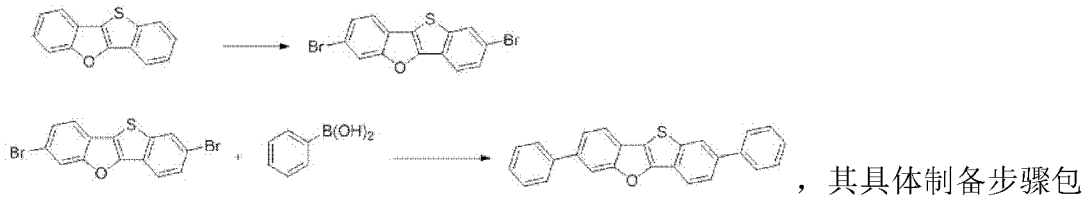
采用与实施例1相同的步骤制备[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃;

将2.24 g (10 mmol) [1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃溶解在200 mL干燥二氯甲烷中, 冷冻至-20℃, 加入5.3 g (40 mmol)无水三氯化铝, 加毕, 冷却至-70℃, 加入2.78 g (12 mmol)十三酰氯, 升至室温继续搅拌, TLC检测至反应完全, 加入少量水。依次用NaHCO₃和水洗涤。干燥, 柱层析得到2,7-二戊酰基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

将3.08 g (5 mmol) 2,7-二(十三酰基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃, 1.4 g (25 mmol)氢氧化钾和100 mmol水合肼与50 mL三缩乙二醇在100℃下加热1 h之后, 在210℃继续加热5 h, 冷却至室温, 过滤, 固体用水和甲醇洗涤, 柱层析纯化得2,7-二(十三烷基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例5

2,7-二苯基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃的合成流程为:



括:

采用与实施例 1 相同的步骤制备[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃;

将4.48 g, 20 mmol [1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃溶解在0℃下每100 mL含9.6 g, 60 mmol液溴的氯仿溶液, 继续滴加液溴的氯仿溶液, 至原料反应完全, 加入饱和的硫代硫酸钠水溶液还原过量的液溴。有机相用饱和碳酸氢钠水溶液、水洗涤之后干燥, 用石油醚作为洗脱剂柱层析得到得2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

将1.9 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和1.83 g (15 mmol, 3当量) 苯硼酸溶解在50 mL甲苯中, 加入10 mL 2M的碳酸钾水溶液, 用氮气吹吸30 min, 加入Pd(PPh₃)₄ (2%当量), 在氮气环境下110℃下搅拌24 h, 反应混合物倒入100 mL甲醇中, 过滤, 固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到2,7-二苯基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例6

2, 7-二萘基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃 (DNa-BTBF) 的合成流程为



, 其具体制备步骤包括:

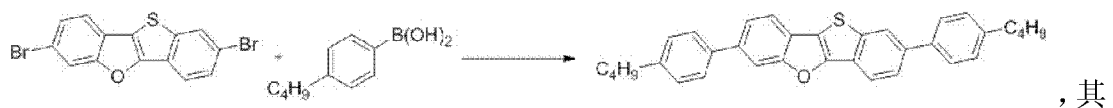
采用与实施例 1 相同的步骤制备[1]苯并噻吩[3, 2-b][1]苯并呋喃;

将 4.48 g, 20 mmol [1]苯并噻吩[3, 2-b][1]苯并呋喃溶解在 0℃下 100 mL 含 9.6 g, 60 mmol 液溴的氯仿溶液, 继续滴加液溴的氯仿溶液, 至原料反应完全, 加入饱和的硫代硫酸钠水溶液还原过量的液溴。有机相用饱和碳酸氢钠水溶液、水洗涤之后干燥, 用石油醚作为洗脱剂柱层析得到得 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃;

将1.9 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和2.58 g (15 mmol, 3当量) 2-萘硼酸溶解在50 mL甲苯中, 加入10 mL 2M的碳酸钾水溶液, 用氮气吹吸30 min, 加入Pd(PPh₃)₄ (2%当量), 在氮气环境下110℃下搅拌24 h, 反应混合物倒入100 mL甲醇中, 过滤, 固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到2,7-二萘基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例7

2,7-二(4-丁基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(D-C4-Ph-BTBF)的合成流程为:



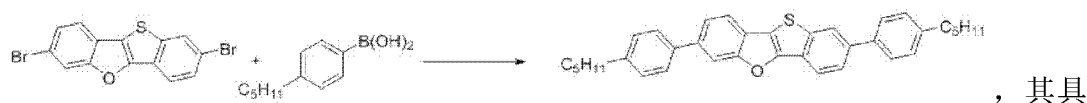
具体制备步骤包括:

采用与实施例6相同的步骤制备2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃;

将1.9 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和2.67 g (15 mmol, 3当量) 4-丁基苯基溶解在50 mL甲苯中, 加入10 mL 2M的碳酸钾水溶液, 用氮气吹吸30 min, 加入Pd(PPh₃)₄ (2%当量), 在氮气环境下110℃下搅拌24 h, 反应混合物倒入100 mL甲醇中, 过滤, 固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到2,7-二萘基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例8

2,7-二(4-戊基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(D-C5-Ph-BTBF)的合成流程为:



体制备步骤包括:

采用与实施例6相同的步骤制备2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃;

将1.9 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和2.88 g (15 mmol, 3当量) 4-戊基苯基硼酸溶解在50 mL甲苯中, 加入10 mL 2M的碳酸钾水溶液, 用氮气吹吸30 min, 加入Pd(PPh₃)₄ (2%当量), 在氮气环境下110℃下搅拌24 h, 反应混合物倒入100 mL甲醇中, 过滤, 固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到2,7-二(4-戊基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例9

2,7-二(4-庚基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(D-C7-Ph-BTBF)的合成流程为:



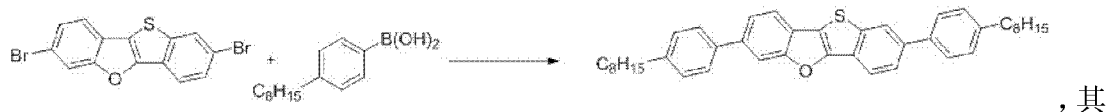
, 其具体制备步骤包括:

采用与实施例6相同的步骤制备2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃;

将1.9 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和3.30 g (15 mmol, 3当量) 4-庚基苯基硼酸溶解在50 mL甲苯中, 加入10 mL 2M的碳酸钾水溶液, 用氮气吹吸30 min, 加入Pd(PPh₃)₄ (2%当量), 在氮气环境下110℃下搅拌24 h, 反应混合物倒入100 mL甲醇中, 过滤, 固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到2,7-二(4-庚基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例10

2,7-二(4-辛基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(D-C8-Ph-BTBF)的合成流程为:



具体制备步骤包括:

采用与实施例6相同的步骤制备2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃;

将1.9 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和3.48 g (15 mmol, 3当量) 4-辛基苯基硼酸溶解在50 mL甲苯中, 加入10 mL 2M的碳酸钾水溶液, 用氮气吹吸30 min, 加入Pd(PPh₃)₄ (2%当量), 在氮气环境下110℃下搅拌24 h, 反

应混合物倒入100 mL甲醇中，过滤，固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到2,7-二(4-辛基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例11

2,7-二(4-癸基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(D-C10-Ph-BTBF)的合成流程为：



其具体制备步骤包括：

采用与实施例6相同的步骤制备2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃；

将1.9 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和3.69 g (15 mmol, 3当量) 4-癸基苯基硼酸溶解在50 mL甲苯中，加入10 mL 2M的碳酸钾水溶液，用氮气吹吸30 min，加入Pd(PPh₃)₄ (2%当量)，在氮气环境下110℃下搅拌24 h，反应混合物倒入100 mL甲醇中，过滤，固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到2,7-二(4-癸基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例12

2,7-二(4-十二烷基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(D-C12-Ph-BTBF)的合成流程为：



其具体制备步骤包括：

采用与实施例6相同的步骤制备2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃；

将1.9 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和4.35 g (15 mmol, 3当量) 4-十二烷基苯基硼酸溶解在50 mL甲苯中，加入10 mL 2M的碳酸钾水溶液，用氮气吹吸30 min，加入Pd(PPh₃)₄ (2%当量)，在氮气环境下110℃下搅拌24 h，反应混合物倒入100 mL甲醇中，过滤，固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到2,7-二(4-十二烷基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例13

2,7-二(4-十三烷基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(D-C13-Ph-BTBF)的合成流程为：



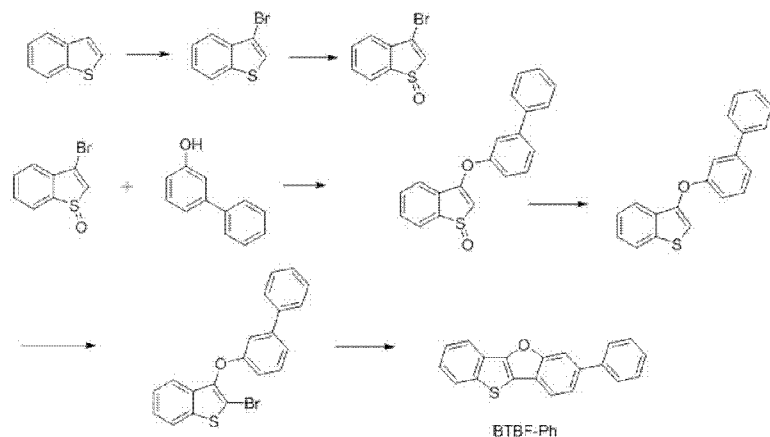
，其具体制备步骤包括：

采用与实施例6相同的步骤制备2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃；

将1.9 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和4.53 g (15 mmol, 3当量) 4-十三烷基苯基硼酸溶解在50 mL甲苯中，加入10 mL 2M的碳酸钾水溶液，用氮气吹吸30 min，加入Pd(PPh₃)₄ (2%当量)，在氮气环境下110℃下搅拌24 h，反应混合物倒入100 mL甲醇中，过滤，固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到2,7-二(4-十三烷基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例14

7-苯基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃 (BTBF-Ph) 的合成流程为：



，其具体制备步骤

包括：

将 20 g (150 mmol) 苯并噻吩溶解在 150 mL 氯仿中，0℃下分批加入 33.2 g (186 mmol) N-溴代丁二酰亚胺，加毕，在 0℃下反应 4 h 之后升至室温继续搅拌 24 h。加入 60 mL 氯仿，分别用硫代硫酸钠水溶液，饱和碳酸钠和水洗涤，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析得 3-溴苯并噻吩。

将 10 g (46 mmol) 3-溴苯并噻吩溶解在 80 mL 二氯甲烷和 80 mL 三氟乙酸溶液中，在室温下搅拌 5 分钟之后，加入 4 mL，35% 的双氧水，搅拌至原料反应完全，用饱和碳酸钠溶液中和至中性，分液，有机相用饱和碳酸氢钠和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的化合物 3-溴苯并噻吩-1-氧。

将 2.3 g (10 mmol) 3-溴苯并噻吩-1-氧，3.4 g (20 mmol) 3-苯基苯酚，2.76 g (20 mmol) 碳酸钾与 30 mL 无水 DMF 在 70℃ 条件下搅拌反应过夜，降至室温，浓缩，残留物溶解在 50 mL 二氯甲烷中，用饱和食盐水和水洗，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的 3-苯氧基苯并噻吩-1-氧。

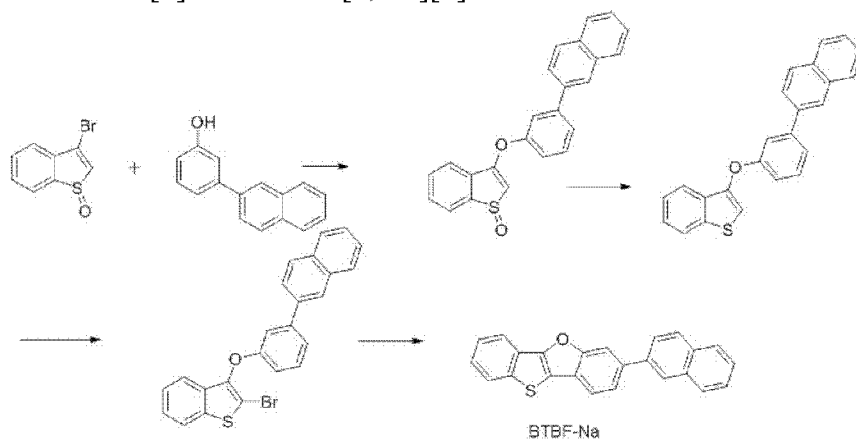
将 2.54 g (8 mmol) 3-苯氧基苯并噻吩-1-氧溶解在 50 mL 无水甲苯中，在 0℃ 条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝 (16 mmol, 13 mL, 20% 的甲苯溶液)，加毕，在 65℃ 下搅拌反应至原料消失，冷却至 0℃，用 2M 的氢氧化钠水溶液中和，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，有机相用水洗至中性，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的 3-苯氧基苯并噻吩。

将 1.82 g (6 mmol) 3-苯氧基苯并噻吩溶解在 30 mL 冰乙酸中，加入 1.2 g (6.6 mmol) NBS，搅拌 10 分钟，继续在 55℃ 下搅拌反应 2 h。冷却至室温，加入 80 mL 冰水，用乙酸乙酯萃取三次，合并有机相，有机相用饱和碳酸钠，饱和食盐水和水洗涤，无水硫酸镁干燥，柱层析得 2-溴-3-苯氧基苯并噻吩。

将 1.51 g (4 mmol) 2-溴-3-苯氧基苯并噻吩，0.67 g (8 mmol) 醋酸钠溶解在 80 mL N,N-二甲基乙酰胺中，氮气条件下加入 0.14 g (0.2 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ，在 140℃ 条件下搅拌过夜，冷却至室温，加入 200 mL 1 mol/L 盐酸，用 500 mL 乙酸乙酯和正己烷 (体积比 1:1) 萃取，有机相用饱和食盐水和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的目标化合物 7-苯基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃 (BTBF-Ph)。

实施例 15

7-萘基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃（BTBF-Na）的合成流程为：



，其具体制备步骤包括：

步骤包括：

将2.3g（10 mmol）3-溴苯并噻吩-1-氧，4.4g（20 mmol）3-萘基苯酚，2.76 g（20 mmol）碳酸钾与30 mL无水DMF在70℃条件下搅拌反应过夜，降至室温，浓缩，残留物溶解在50 mL二氯甲烷中，用饱和食盐水和水洗，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-萘氧基苯并噻吩-1-氧。

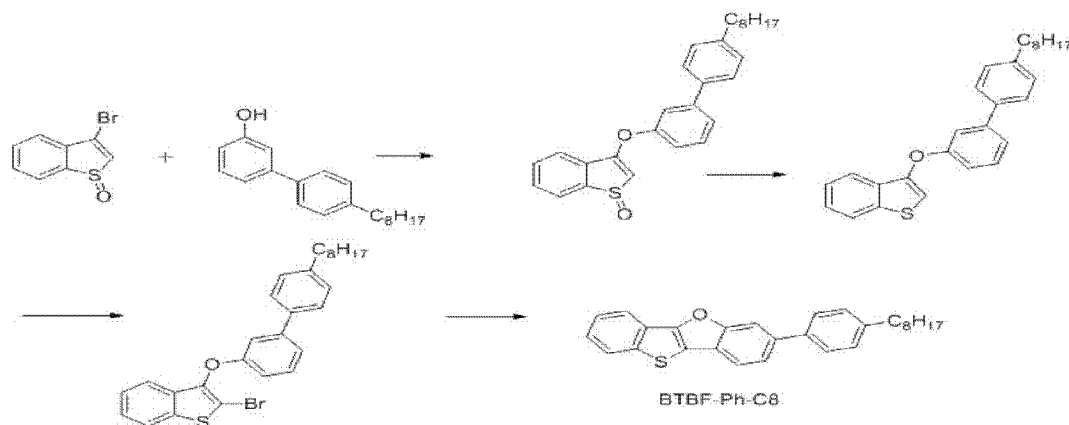
将2.94 g（8 mmol）3-萘氧基苯并噻吩-1-氧溶解在50 mL无水甲苯中，在0℃条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝（16 mmol, 13 mL, 20%的甲苯溶液），加毕，在65℃下搅拌反应至原料消失，冷却至0℃，用2M的氢氧化钠水溶液中和，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，有机相用水洗至中性，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-萘氧基苯并噻吩。

将2.11 g（6 mmol）3-萘氧基苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中，加入1.2 g（6.6 mmol）NBS，搅拌10分钟，继续在55℃下搅拌反应2 h。冷却至室温，加入80 mL冰水，用乙酸乙酯萃取三次，合并有机相，有机相用饱和碳酸钠，饱和食盐水和水洗涤，无水硫酸镁干燥，柱层析得2-溴-3-萘氧基苯并噻吩。

将1.72 g（4 mmol）2-溴-3-萘氧基苯并噻吩，0.67 g（8 mmol）醋酸钠溶解在80 mL N,N-二甲基乙酰胺中，氮气条件下加入0.14 g（0.2 mmol）PdCl₂(PPh₃)₂，在140℃条件下搅拌过夜，冷却至室温，加入200 mL 1mol/L盐酸，用500 mL乙酸乙酯和正己烷（体积比1:1）萃取，有机相用饱和食盐水和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的目标化合物7-萘基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃（BTBF-Ph）。

实施例16

7-（4-辛基苯基）[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃（BTBF-Ph-C8）的合成流程为：



，其具体制备步骤包括：

将2.3 g (10 mmol) 3-溴苯并噻吩-1-氧，5.64 g (20 mmol) 3-(4-辛基苯基)苯酚，2.76 g (20 mmol) 碳酸钾与30 mL无水DMF在70℃条件下搅拌反应过夜，降至室温，浓缩，残留物溶解在50 mL二氯甲烷中，用饱和食盐水和水洗涤，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-(4-辛基苯氧基)苯并噻吩-1-氧。

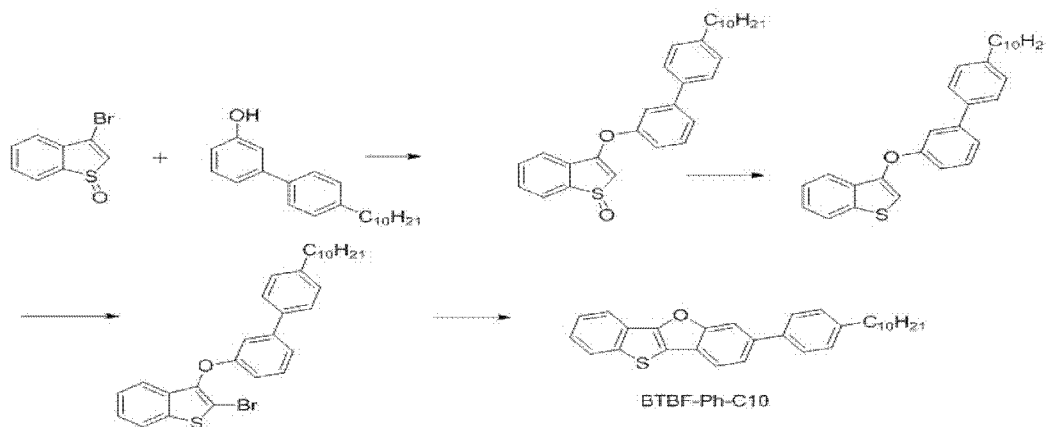
将3.44 g (8 mmol) 3-(4-辛基苯氧基)苯并噻吩-1-氧溶解在50 mL无水甲苯中，在0℃条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝(16 mmol, 13 mL, 20%的甲苯溶液)，加毕，在65℃下搅拌反应至原料消失，冷却至0℃，用2M的氢氧化钠水溶液中和，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，有机相用水洗至中性，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-(4-辛基苯氧基)苯并噻吩。

将2.48 g (6 mmol) 3-(4-辛基苯氧基)苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中，加入1.2 g (6.6 mmol) NBS，搅拌10分钟，继续在55℃下搅拌反应2 h。冷却至室温，加入80 mL冰水，用乙酸乙酯萃取三次，合并有机相，有机相用饱和碳酸钠，饱和食盐水和水洗涤，无水硫酸镁干燥，柱层析得2-溴-3-(4-辛基苯氧基)苯并噻吩。

将1.97 g (4 mmol) 2-溴-3-(4-辛基苯氧基)苯并噻吩，0.67 g (8 mmol) 醋酸钠溶解在80 mL N,N-二甲基乙酰胺中，氮气条件下加入0.14 g (0.2 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ，在140℃条件下搅拌过夜，冷却至室温，加入200 mL 1mol/L盐酸，用500 mL乙酸乙酯和正己烷(体积比1:1)萃取，有机相用饱和食盐水和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的目标化合物7-(4-辛基苯基)[1,3,2-b]苯并呋喃(BTBF-Ph-C8)。

实施例17

7-(4-癸基苯基)[1,3,2-b]苯并呋喃(BTBF-Ph-C10)的合成流程为：



，其具体制备步骤包括：

将2.3g (10 mmol) 3-溴苯并噻吩-1-氧，6.2 g (20 mmol) 3-(4-癸基苯基)苯酚，2.76 g (20 mmol) 碳酸钾与30 mL无水DMF在70℃条件下搅拌反应过夜，降至室温，浓缩，残留物溶解在50 mL二氯甲烷中，用饱和食盐水和水洗，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-(4-癸基苯氧基)苯并噻吩-1-氧。

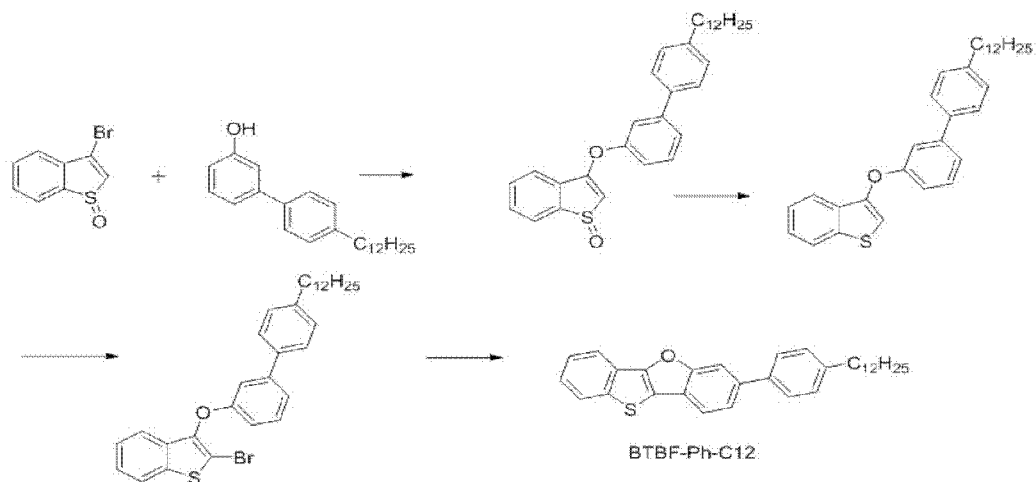
将3.66g (8 mmol) 3-(4-癸基苯氧基)苯并噻吩-1-氧溶解在50 mL无水甲苯中，在0℃条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝(16 mmol, 13 mL, 20%的甲苯溶液)，加毕，在65℃下搅拌反应至原料消失，冷却至0℃，用2M的氢氧化钠水溶液中和，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，有机相用水洗至中心，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-(4-癸基苯氧基)苯并噻吩。

将2.65 g (6 mmol) 3-(4-癸基苯氧基)苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中，加入1.2 g (6.6 mmol) NBS，搅拌10分钟，继续在55℃下搅拌反应2 h。冷却至室温，加入80 mL冰水，用乙酸乙酯萃取三次，合并有机相，有机相用饱和碳酸钠，饱和食盐水和水洗，无水硫酸镁干燥，柱层析得2-溴-3-(4-癸基苯氧基)苯并噻吩。

将2.08 g (4 mmol) 2-溴-3-(4-癸基苯氧基)苯并噻吩，0.67 g (8 mmol) 醋酸钠溶解在80 mL N,N-二甲基乙酰胺中，氮气条件下加入0.14 g (0.2 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ，在140℃条件下搅拌过夜，冷却至室温，加入200 mL 1mol/L盐酸，用500 mL乙酸乙酯和正己烷(体积比1:1)萃取，有机相用饱和食盐水和水洗，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的目标化合物7-(4-癸基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(BTBF-Ph-C10)。

实施例18

7-(4-十二烷基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(BTBF-Ph-C12)的合成流程为：



，其具体制备步骤包括：

将2.3g (10mmol) 3-溴苯并噻吩-1-氧，6.76g (20mmol) 3-(4-十二烷基苯基)苯酚，2.76 g (20 mmol) 碳酸钾与30 mL无水DMF在70℃条件下搅拌反应过夜，降至室温，浓缩，残留物溶解在50 mL二氯甲烷中，用饱和食盐水和水洗，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-(4-十二烷基苯氧基)苯并噻吩-1-氧。

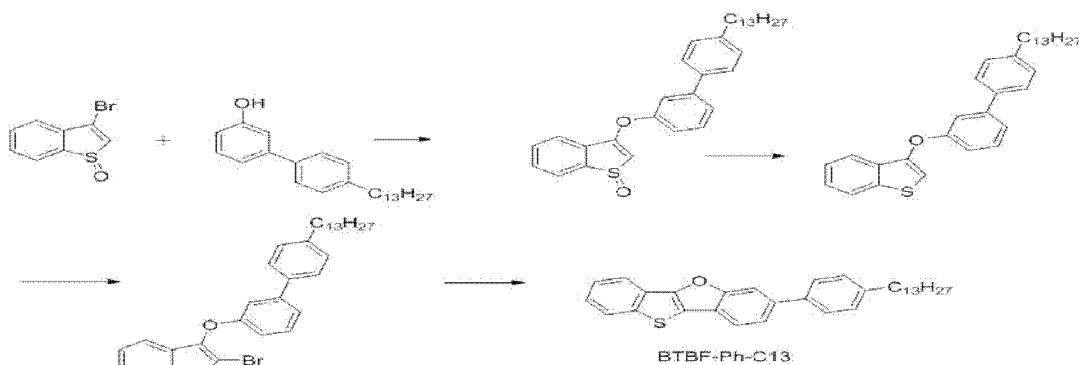
将3.88 g (8 mmol) 3-(4-十二烷基苯氧基)苯并噻吩-1-氧溶解在50 mL无水甲苯中，在0℃条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝(16 mmol, 13 mL, 20%的甲苯溶液)，加毕，在65℃下搅拌反应至原料消失，冷却至0℃，用2M的氢氧化钠水溶液中和，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，有机相用水洗至中心，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-(4-十二烷基苯氧基)苯并噻吩。

将2.82 g (6 mmol) 3-(4-十二烷基苯氧基)苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中，加入1.2 g (6.6 mmol) NBS，搅拌10分钟，继续在55℃下搅拌反应2 h。冷却至室温，加入80 mL冰水，用乙酸乙酯萃取三次，合并有机相，有机相用饱和碳酸钠，饱和食盐水和水洗，无水硫酸镁干燥，柱层析得2-溴-3-(4-十二烷基苯氧基)苯并噻吩。

将2.19 g (4 mmol) 2-溴-3-(4-十二烷基苯氧基)苯并噻吩，0.67 g (8 mmol) 醋酸钠溶解在80 mL N,N-二甲基乙酰胺中，氮气条件下加入0.14 g (0.2 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ，在140℃条件下搅拌过夜，冷却至室温，加入200 mL 1mol/L盐酸，用500 mL乙酸乙酯和正己烷(体积比1:1)萃取，有机相用饱和食盐水和水洗，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的目标化合物7-(4-十二烷基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(BTBF-Ph-C12)。

实施例19

7-(4-十三烷基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(BTBF-Ph-C13)的合成流程为：



，其具体制备步骤包括：

将2.3g (10 mmol) 3-溴苯并噻吩-1-氧，7.04g (20 mmol) 3-(4-十三烷基苯基)苯酚，2.76 g (20 mmol) 碳酸钾与30 mL无水DMF在70℃条件下搅拌反应过夜，降至室温，浓缩，残留物溶解在50 mL二氯甲烷中，用饱和食盐水和水洗，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-(4-十三烷基苯氧基)苯并噻吩-1-氧。

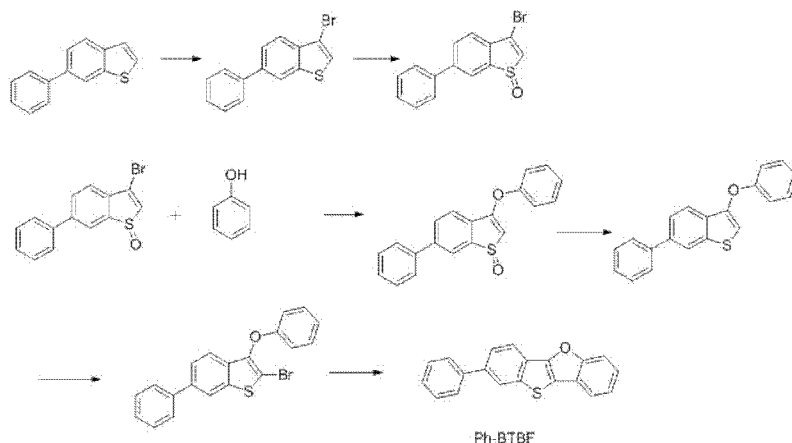
将4.0 g (8 mmol) 3-(4-十三烷基苯氧基)苯并噻吩-1-氧溶解在50 mL无水甲苯中，在0℃条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝(16 mmol, 13 mL, 20%的甲苯溶液)，加毕，在65℃下搅拌反应至原料消失，冷却至0℃，用2M的氢氧化钠水溶液中和，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，有机相用水洗至中性，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-(4-十三烷基苯氧基)苯并噻吩。

将2.9 g (6 mmol) 3-(4-十三烷基苯氧基)苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中，加入1.2 g (6.6 mmol) NBS，搅拌10分钟，继续在55℃下搅拌反应2 h。冷却至室温，加入80 mL冰水，用乙酸乙酯萃取三次，合并有机相，有机相用饱和碳酸钠，饱和食盐水和水洗，无水硫酸镁干燥，柱层析得2-溴-3-(4-十三烷基苯氧基)苯并噻吩。

将2.25 g (4 mmol) 2-溴-3-(4-十三烷基苯氧基)苯并噻吩，0.67 g (8 mmol) 醋酸钠溶解在80 mL N,N-二甲基乙酰胺中，氮气条件下加入0.14 g (0.2 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ，在140℃条件下搅拌过夜，冷却至室温，加入200 mL 1mol/L盐酸，用500 mL乙酸乙酯和正己烷(体积比1:1)萃取，有机相用饱和食盐水和水洗，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的目标化合物7-(4-十三烷基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(BTBF-Ph-C13)。

实施例20

2-苯基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(Ph-BTBF)的合成流程为：



，其具体制备步

骤包括：

将4.2 g (20 mmol) 6-苯基苯并噻吩溶解在30 mL氯仿中，0℃下分批加入4.45 g (25 mmol) N-溴代丁二酰亚胺，加毕，在0℃下反应4 h之后升至室温继续搅拌反应至原料消失。分别用硫代硫酸钠水溶液，饱和碳酸钠和水洗涤，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析得3-溴-6-苯基苯并噻吩。

将4.32 g (15 mmol) 3-溴苯并噻吩溶解在30 mL二氯甲烷和30 mL三氟乙酸溶液中，在室温下搅拌5分钟之后，加入1.0 mL，35%的双氧水，搅拌至原料反应完全，用饱和碳酸钠溶液中和至中性，分液，有机相用饱和碳酸氢钠和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的化合物3-溴-6-苯基苯并噻吩-1-氧。

将2.87 g (10 mmol) 3-溴-6-苯基苯并噻吩-1-氧，1.88 g (20 mmol) 苯酚，2.76 g (20 mmol) 碳酸钾与30 mL无水DMF在70℃条件下搅拌反应过夜，降至室温，浓缩，残留物溶解在50 mL二氯甲烷中，用饱和食盐水和水洗涤，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-苯氧基-6-苯基苯并噻吩-1-氧。

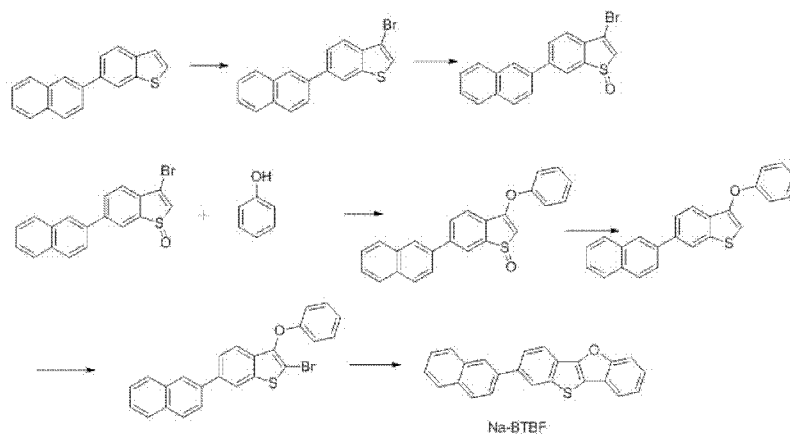
将2.54g (8 mmol) 3-苯氧基-6-苯基苯并噻吩-1-氧溶解在50 mL无水甲苯中，在0℃条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝(16 mmol, 13 mL, 20%的甲苯溶液)，加毕，在65℃下搅拌反应至原料消失，冷却至0℃，用2M的氢氧化钠水溶液中和，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，有机相用水洗至中心，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-苯氧基-6-苯基苯并噻吩。

将1.81g (6 mmol) 3-苯氧基-6-苯基苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中，加入1.2 g (6.6 mmol) NBS，搅拌10分钟，继续在55℃下搅拌反应2 h。冷却至室温，加入80 mL冰水，用乙酸乙酯萃取三次，合并有机相，有机相用饱和碳酸钠，饱和食盐水和水洗涤，无水硫酸镁干燥，柱层析得2-溴-3-苯氧基-6-苯基苯并噻吩。

将1.52g (4 mmol) 2-溴-3-苯氧基-6-苯基苯并噻吩，0.67 g (8 mmol) 醋酸钠溶解在80 mL N,N-二甲基乙酰胺中，氮气条件下加入0.14 g (0.2 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ，在140℃条件下搅拌过夜，冷却至室温，加入200 mL 1mol/L盐酸，用500 mL乙酸乙酯和正己烷(体积比1:1)萃取，有机相用饱和食盐水和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的目标化合物2-苯基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(Ph-BTBF)。

实施例21

2-萘基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃 (Na-BTBF) 的合成流程为:



，其具体制备步骤包

括：

将5.2g (20 mmol) 6-萘基苯并噻吩溶解在30 mL氯仿中, 0℃下分批加入4.45 g (25 mmol) N-溴代丁二酰亚胺, 加毕, 在0℃下反应4 h之后升至室温继续搅拌反应至原料消失。分别用硫化钠水溶液, 饱和碳酸钠和水洗涤, 有机相用无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析得3-溴-6-萘基苯并噻吩。

将5.05g (15 mmol) 3-溴-6-萘基苯并噻吩溶解在30 mL二氯甲烷和30 mL三氟乙酸溶液中，在室温下搅拌5分钟之后，加入1.0 mL，35%的双氧水，搅拌至原料反应完全，用饱和碳酸钠溶液中和至中性，分液，有机相用饱和碳酸氢钠和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的化合物3-溴-6-萘基苯并噻吩-1-氧。

将3.53g (10 mmol) 3-溴-6-萘基苯并噻吩-1-氧, 1.88g (20 mmol) 苯酚, 2.76g (20 mmol) 碳酸钾与30 mL无水DMF在70℃条件下搅拌反应过夜, 降至室温, 浓缩, 残留物溶解在50 mL二氯甲烷中, 用饱和食盐水和水洗涤, 有机相用无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析的3-苯氧基-6-萘基苯并噻吩-1-氧。

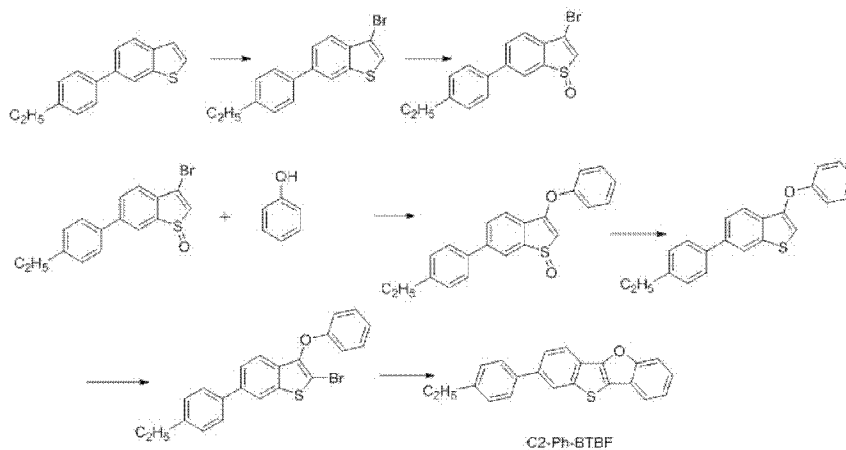
将2.94g (8 mmol) 3-苯氧基-6-萘基苯并噻吩-1-氧溶解在50 mL无水甲苯中，在0℃条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝（16mmol, 13 mL, 20%的甲苯溶液），加毕，在65℃下搅拌反应至原料消失，冷却至0℃，用2M的氢氧化钠水溶液中和，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，有机相用水洗至中心，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-苯氧基-6-萘基苯并噻吩。

将2.11g (6 mmol)3-苯氧基-6-萘基苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中，加入1.2 g (6.6 mmol)NBS，搅拌10分钟，继续在55℃下搅拌反应2 h。冷却至室温，加入80 mL冰水，用乙酸乙酯萃取三次，合并有机相，有机相用饱和碳酸钠，饱和食盐水和水洗，无水硫酸镁干燥，柱层析得2-溴-3-苯氧基-6-萘基苯并噻吩。

将1.72g (4 mmol) 2-溴-3-苯氧基-6-萘基苯并噻吩, 0.67 g (8 mmol)醋酸钠溶解在80 mLN,N-二甲基乙酰胺中, 氮气条件下加入0.14 g(0.2 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 在140℃条件下搅拌过夜, 冷却至室温, 加入200 mL 1mol/L盐酸, 用500 mL乙酸乙酯和正己烷(体积比1:1)萃取, 有机相用饱和食盐水和水洗滌, 无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析的目标化合物2-萘基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(Na-BTBF)。

实施例22

2-(4-乙基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃 (C2-Ph-BTBF) 的合成流程为:



，其具体制

备步骤包括：

将4.76g (20 mmol) 6-(4-乙基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL氯仿中，0℃下分批加入4.45g (25 mmol) N-溴代丁二酰亚胺，加毕，在0℃下反应4 h之后升至室温继续搅拌反应至原料消失。分别用硫代硫酸钠水溶液，饱和碳酸钠和水洗涤，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析得3-溴-6-(4-乙基苯基)苯并噻吩。

将4.73g (15 mmol) 3-溴-6-(4-乙基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL二氯甲烷和30 mL三氟乙酸溶液中，在室温下搅拌5分钟之后，加入1.0 mL，35%的双氧水，搅拌至原料反应完全，用饱和碳酸钠溶液中和至中性，分液，有机相用饱和碳酸氢钠和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的化合物3-溴-6-(4-乙基苯基)苯并噻吩-1-氧。

将3.31g (10 mmol) 3-溴-6-(4-乙基苯基)苯并噻吩-1-氧，1.88g (20 mmol) 苯酚，2.76g (20 mmol) 碳酸钾与30 mL无水DMF在70℃条件下搅拌反应过夜，降至室温，浓缩，残留物溶解在50 mL二氯甲烷中，用饱和食盐水和水洗涤，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-苯氧基-6-(4-乙基苯基)苯并噻吩-1-氧。

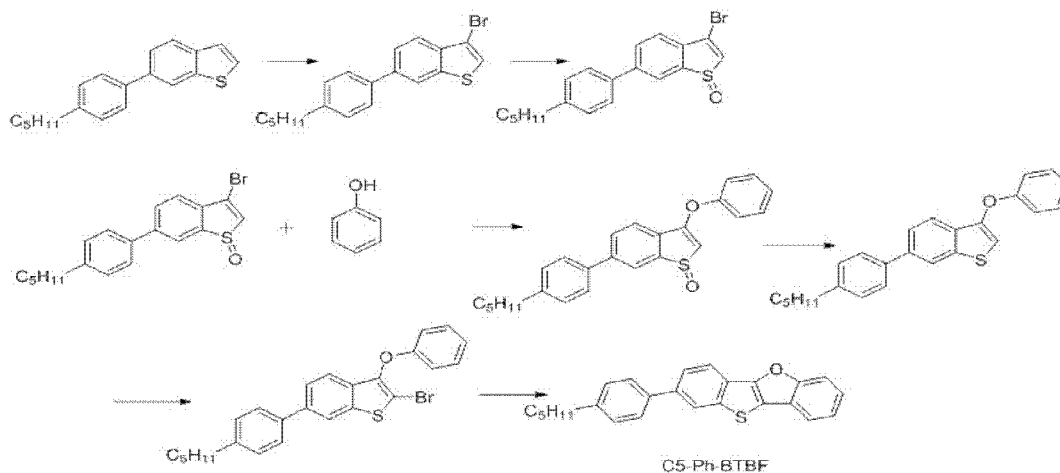
将2.77g (8mmol) 3-苯氧基-6-(4-乙基苯基)苯并噻吩-1-氧溶解在50mL无水甲苯中，在0℃条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝(16mmol,13mL,20%的甲苯溶液)，加毕，在65℃下搅拌反应至原料消失，冷却至0℃，用2M的氢氧化钠水溶液中和，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，有机相用水洗至中心，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-苯氧基-6-(4-乙基苯基)苯并噻吩。

将1.98g (6 mmol)3-苯氧基-6-(4-乙基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中，加入1.2 g (6.6 mmol)NBS，搅拌10分钟，继续在55℃下搅拌反应2 h。冷却至室温，加入80 mL冰水，用乙酸乙酯萃取三次，合并有机相，有机相用饱和碳酸钠，饱和食盐水和水洗涤，无水硫酸镁干燥，柱层析得2-溴-3-苯氧基-6-(4-乙基苯基)苯并噻吩。

将1.63g (4 mmol) 2-溴-3-苯氧基-6-(4-乙基苯基)苯并噻吩，0.67g (8 mmol) 醋酸钠溶解在80mLN,N-二甲基乙酰胺中，氮气条件下加入0.14g(0.2 mmol) PdCl₂(PPh₃)₂在140℃条件下搅拌过夜，冷却至室温，加入200mL 1mol/L盐酸，用500 mL乙酸乙酯和正己烷（体积比1:1）萃取，有机相用饱和食盐水和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的目标化合物2-(4-乙基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(C2-Ph-BTBF)。

实施例 23

2-(4-戊基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(C5-Ph-BTBF)的合成流程为:



其具体制备步骤包括:

将5.6g (20 mmol) 6-(4-戊基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL氯仿中, 0℃下分批加入4.45 g (25 mmol) N-溴代丁二酰亚胺, 加毕, 在0℃下反应4 h之后升至室温继续搅拌反应至原料消失。分别用硫代硫酸钠水溶液, 饱和碳酸钠和水洗涤, 有机相用无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析得3-溴-6-(4-戊基苯基)苯并噻吩。

将5.37g (15 mmol) 3-溴-6-(4-戊基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL二氯甲烷和30 mL三氟乙酸溶液中, 在室温下搅拌5分钟之后, 加入1.0 mL, 35%的双氧水, 搅拌至原料反应完全, 用饱和碳酸钠溶液中和至中性, 分液, 有机相用饱和碳酸氢钠和水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析的化合物3-溴-6-(4-戊基苯基)苯并噻吩-1-氧。

将3.74g (10 mmol) 3-溴-6-(4-戊基苯基)苯并噻吩-1-氧, 1.88 g (20 mmol) 苯酚, 2.76g (20 mmol) 碳酸钾与30 mL无水DMF在70℃条件下搅拌反应过夜, 降至室温, 浓缩, 残留物溶解在50 mL二氯甲烷中, 用饱和食盐水和水洗涤, 有机相用无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析的3-苯氧基-6-(4-戊基苯基)苯并噻吩-1-氧。

将3.10g (8 mmol) 3-苯氧基-6-(4-戊基苯基)苯并噻吩-1-氧溶解在50 mL无水甲苯中, 在0℃条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝(16 mmol, 13 mL, 20%的甲苯溶液), 加毕, 在65℃下搅拌反应至原料消失, 冷却至0℃, 用2M的氢氧化钠水溶液中和, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 有机相用水洗至中心, 无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析的3-苯氧基-6-(4-戊基苯基)苯并噻吩。

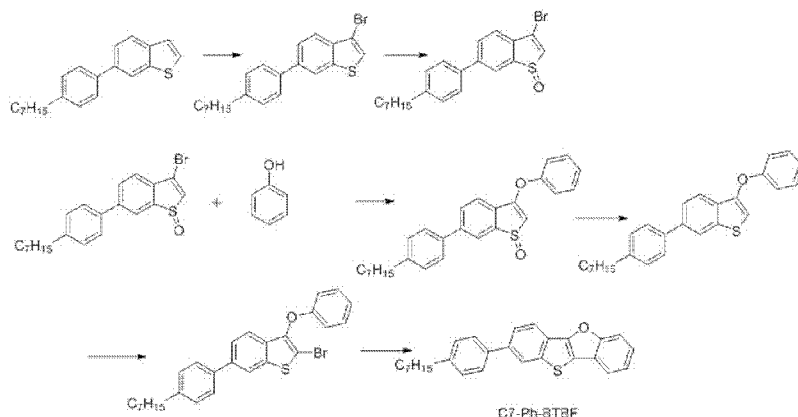
将2.23g (6 mmol) 3-苯氧基-6-(4-戊基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中, 加入1.2 g (6.6 mmol) NBS, 搅拌10分钟, 继续在55℃下搅拌反应2 h。冷却至室温, 加入80 mL冰水, 用乙酸乙酯萃取三次, 合并有机相, 有机相用饱和碳酸钠, 饱和食盐水和水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 柱层析得2-溴-3-苯氧基-6-(4-戊基苯基)苯并噻吩。

将1.80g (4 mmol) 2-溴-3-苯氧基-6-(4-戊基苯基)苯并噻吩, 0.67 g (8 mmol) 醋酸钠溶解在80 mL N,N-二甲基乙酰胺中, 氮气条件下加入0.14 g (0.2 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 在140℃条件下搅拌过夜, 冷却至室温, 加入200 mL 1mol/L盐酸, 用500 mL乙酸乙酯和正己烷(体积比1:1)萃取, 有机相用饱和食盐水和水洗涤,

无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的目标化合物2-(4-庚基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(C5-Ph-BTBF)。

实施例 24

2-(4-庚基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(C7-Ph-BTBF)的合成流



程为：

，其具体制备

步骤包括：

将6.16g (20 mmol) 6-(4-庚基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL氯仿中，0℃下分批加入4.45 g (25 mmol) N-溴代丁二酰亚胺，加毕，在0℃下反应4 h之后升至室温继续搅拌反应至原料消失。分别用硫代硫酸钠水溶液，饱和碳酸钠和水洗涤，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析得3-溴-6-(4-庚基苯基)苯并噻吩。

将5.79g (15 mmol) 3-溴-6-(4-庚基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL二氯甲烷和30 mL三氟乙酸溶液中，在室温下搅拌5分钟之后，加入1.0 mL，35%的双氧水，搅拌至原料反应完全，用饱和碳酸钠溶液中和至中性，分液，有机相用饱和碳酸氢钠和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的化合物3-溴-6-(4-庚基苯基)苯并噻吩-1-氧。

将4.02g (10 mmol) 3-溴-6-(4-庚基苯基)苯并噻吩-1-氧，1.88g (20 mmol) 苯酚，2.76g (20mmol) 碳酸钾与30mL无水DMF在70℃条件下搅拌反应过夜，降至室温，浓缩，残留物溶解在50 mL二氯甲烷中，用饱和食盐水和洗涤，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-苯氧基-6-(4-庚基苯基)苯并噻吩-1-氧。

将3.33g (8 mmol) 3-苯氧基-6-(4-庚基苯基)苯并噻吩-1-氧溶解在50 mL无水甲苯中，在0℃条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝(16 mmol, 13 mL, 20%的甲苯溶液)，加毕，在65℃下搅拌反应至原料消失，冷却至0℃，用2M的氢氧化钠水溶液中和，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，有机相用水洗至中性，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-苯氧基-6-(4-庚基苯基)苯并噻吩。

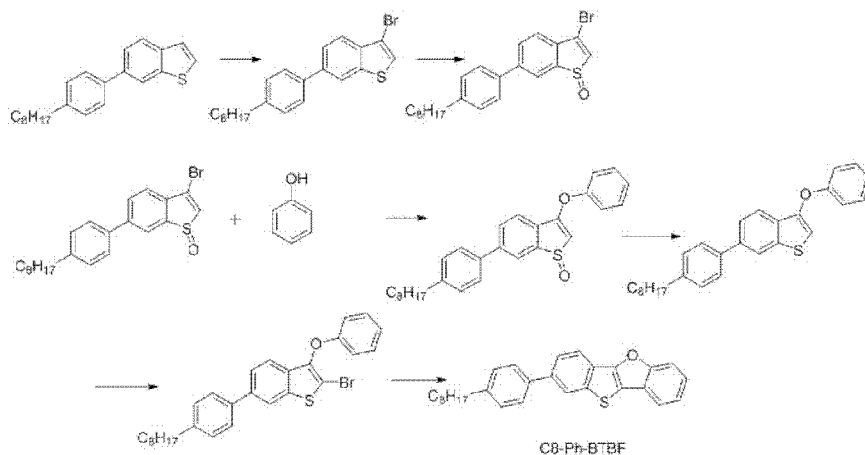
将2.40g (6 mmol) 3-苯氧基-6-(4-庚基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中，加入1.2 g (6.6 mmol) NBS，搅拌10分钟，继续在55℃下搅拌反应2 h。冷却至室温，加入80 mL冰水，用乙酸乙酯萃取三次，合并有机相，有机相用饱和碳酸钠，饱和食盐水和洗涤，无水硫酸镁干燥，柱层析得2-溴-3-苯氧基-6-(4-庚基苯基)苯并噻吩。

将1.91g (4 mmol) 2-溴-3-苯氧基-6-(4-庚基苯基)苯并噻吩，0.67 g (8 mmol) 醋酸钠溶解在80 mL N,N-二甲基乙酰胺中，氮气条件下加入0.14 g (0.2 mmol) PdCl₂(PPh₃)₂，在140℃条件下搅拌过夜，冷却至室温，加入200 mL 1mol/L盐酸，

用500 mL乙酸乙酯和正己烷（体积比1:1）萃取，有机相用饱和食盐水和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的目标化合物2-（4-庚基苯基）[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃（C7-Ph-BTBF）。

实施例 25

2-（4-辛基苯基）[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃（C8-Ph-BTBF）的合成流



程为：

，其具体

制备步骤包括：

将6.44g (20 mmol) 6-（4-辛基苯基）苯并噻吩溶解在30 mL氯仿中，0℃下分批加入4.45 g (25 mmol) N-溴代丁二酰亚胺，加毕，在0℃下反应4 h之后升至室温继续搅拌反应至原料消失。分别用硫代硫酸钠水溶液，饱和碳酸钠和水洗涤，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析得3-溴-6-（4-辛基苯基）苯并噻吩。

将6.00 g (15 mmol) 3-溴-6-（4-辛基苯基）苯并噻吩溶解在30 mL二氯甲烷和30 mL三氟乙酸溶液中，在室温下搅拌5分钟之后，加入1.0 mL，35%的双氧水，搅拌至原料反应完全，用饱和碳酸钠溶液中和至中性，分液，有机相用饱和碳酸氢钠和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的化合物3-溴-6-（4-辛基苯基）苯并噻吩-1-氧。

将4.16 g (10 mmol) 3-溴-6-（4-辛基苯基）苯并噻吩-1-氧，1.88 g (20 mmol) 苯酚，2.76 g (20 mmol) 碳酸钾与30 mL无水DMF在70℃条件下搅拌反应过夜，降至室温，浓缩，残留物溶解在50 mL二氯甲烷中，用饱和食盐水和水洗涤，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-苯氧基-6-（4-辛基苯基）苯并噻吩-1-氧。

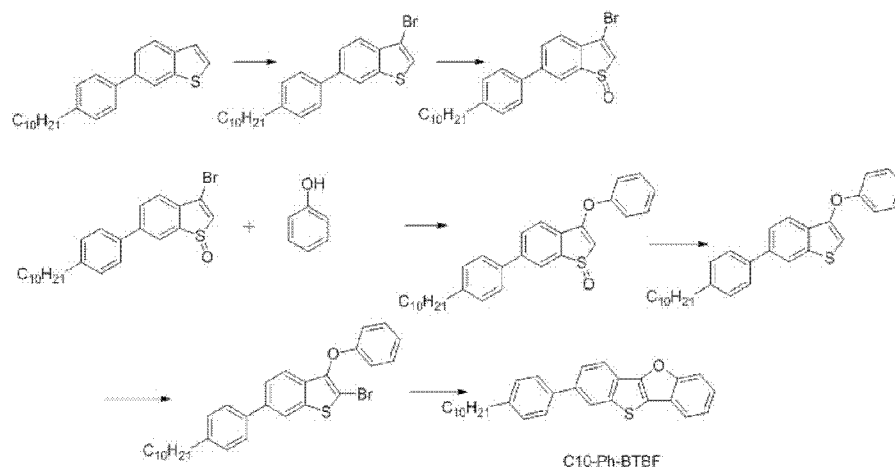
将3.44 g (8 mmol) 3-苯氧基-6-（4-辛基苯基）苯并噻吩-1-氧溶解在50 mL无水甲苯中，在0℃条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝（16 mmol, 13 mL, 20%的甲苯溶液），加毕，在65℃下搅拌反应至原料消失，冷却至0℃，用2M的氢氧化钠水溶液中和，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，有机相用水洗至中心，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-苯氧基-6-（4-辛基苯基）苯并噻吩。

将2.48 g (6 mmol) 3-苯氧基-6-（4-辛基苯基）苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中，加入1.2 g (6.6 mmol) NBS，搅拌10分钟，继续在55℃下搅拌反应2 h。冷却至室温，加入80 mL冰水，用乙酸乙酯萃取三次，合并有机相，有机相用饱和碳酸钠，饱和食盐水和水洗涤，无水硫酸镁干燥，柱层析得2-溴-3-苯氧基-6-（4-乙基苯基）苯并噻吩。

将1.97 g (4 mmol) 2-溴-3-苯氧基-6-(4-辛基苯基) 苯并噻吩, 0.67 g (8 mmol) 醋酸钠溶解在80 mL N,N-二甲基乙酰胺中, 氮气条件下加入0.14 g(0.2 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 在140℃条件下搅拌过夜, 冷却至室温, 加入200 mL 1mol/L盐酸, 用500 mL乙酸乙酯和正己烷(体积比1:1)萃取, 有机相用饱和食盐水和水洗, 无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析的目标化合物2-(4-乙基苯基) [1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(C8-Ph-BTBF)。

实施例26

2-(4-癸基苯基) [1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(C10-Ph-BTBF)的合成流



程为:

体制备步骤包括:

将7.0 g (20 mmol) 6-(4-癸基苯基) 苯并噻吩溶解在30 mL氯仿中, 0℃下分批加入4.45 g (25 mmol) N-溴代丁二酰亚胺, 加毕, 在0℃下反应4 h之后升至室温继续搅拌反应至原料消失。分别用硫代硫酸钠水溶液, 饱和碳酸钠和水洗涤, 有机相用无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析得3-溴-6-(4-癸基苯基) 苯并噻吩。

将6.42 g (15 mmol) 3-溴-6-(4-癸基苯基) 苯并噻吩溶解在30 mL二氯甲烷和30 mL三氟乙酸溶液中, 在室温下搅拌5分钟之后, 加入1.0 mL, 35%的双氧水, 搅拌至原料反应完全, 用饱和碳酸钠溶液中和至中性, 分液, 有机相用饱和碳酸氢钠和水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析的化合物3-溴-6-(4-癸基苯基) 苯并噻吩-1-氧。

将4.44 g (10 mmol) 3-溴-6-(4-癸基苯基) 苯并噻吩-1-氧, 1.88 g (20 mmol) 苯酚, 2.76 g (20 mmol) 碳酸钾与30 mL无水DMF在70℃条件下搅拌反应过夜, 降至室温, 浓缩, 残留物溶解在50 mL二氯甲烷中, 用饱和食盐水和水洗, 有机相用无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析的3-苯氧基-6-(4-癸基苯基) 苯并噻吩-1-氧。

将3.66 g (8 mmol) 3-苯氧基-6-(4-癸基苯基) 苯并噻吩-1-氧溶解在50 mL无水甲苯中, 在0℃条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝(16 mmol, 13 mL, 20%的甲苯溶液), 加毕, 在65℃下搅拌反应至原料消失, 冷却至0℃, 用2M的氢氧化钠水溶液中和, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 有机相用水洗至中性, 无水硫酸镁干燥, 浓缩, 柱层析的3-苯氧基-6-(4-癸基苯基) 苯并噻吩。

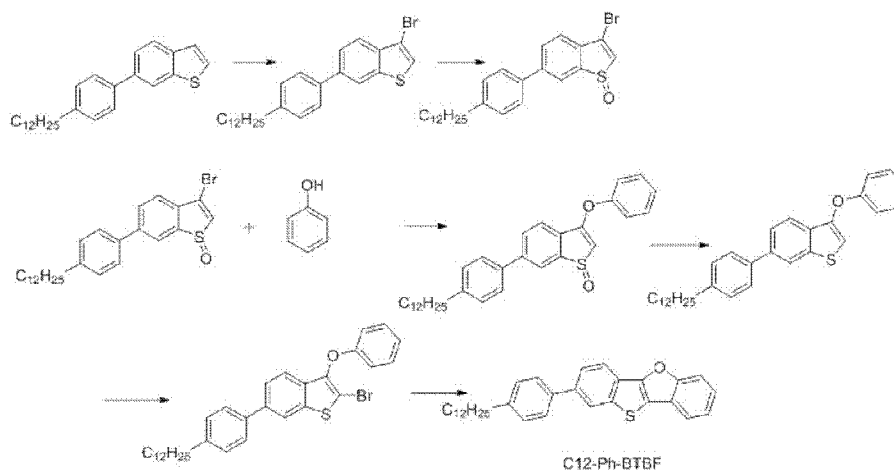
将2.65 g (6 mmol) 3-苯氧基-6-(4-癸基苯基) 苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中, 加入1.2 g (6.6 mmol) NBS, 搅拌10分钟, 继续在55℃下搅拌反应2 h。冷却至室温,

加入80 mL冰水，用乙酸乙酯萃取三次，合并有机相，有机相用饱和碳酸钠，饱和食盐水和水洗，无水硫酸镁干燥，柱层析得2-溴-3-苯氧基-6-(4-癸基苯基)苯并噻吩。

将2.08 g (4 mmol) 2-溴-3-苯氧基-6-(4-癸基苯基)苯并噻吩，0.67 g (8 mmol) 醋酸钠溶解在80 mL N,N-二甲基乙酰胺中，氮气条件下加入0.14 g (0.2 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ，在140℃条件下搅拌过夜，冷却至室温，加入200 mL 1mol/L盐酸，用500 mL乙酸乙酯和正己烷（体积比1:1）萃取，有机相用饱和食盐水和水洗，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的目标化合物2-(4-癸基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃（C10-Ph-BTBF）。

实施例27

2-(4-十二烷基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃（C12-Ph-BTBF）的合成



成流程为：

其具体制备步骤包括：

将7.56 g (20 mmol) 6-(4-十二烷基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL氯仿中，0℃下分批加入4.45 g (25 mmol) N-溴代丁二酰亚胺，加毕，在0℃下反应4 h之后升至室温继续搅拌反应至原料消失。分别用硫代硫酸钠水溶液，饱和碳酸钠和水洗涤，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析得3-溴-6-(4-十二烷基苯基)苯并噻吩。

将6.84 g (15 mmol) 3-溴-6-(4-十二烷基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL二氯甲烷和30 mL三氟乙酸溶液中，在室温下搅拌5分钟之后，加入1.0 mL，35%的双氧水，搅拌至原料反应完全，用饱和碳酸钠溶液中和至中性，分液，有机相用饱和碳酸氢钠和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的化合物3-溴-6-(4-十二烷基苯基)苯并噻吩-1-氧。

将4.72 g (10 mmol) 3-溴-6-(4-十二烷基苯基)苯并噻吩-1-氧，1.88 g (20 mmol) 苯酚，2.76 g (20 mmol) 碳酸钾与30 mL无水DMF在70℃条件下搅拌反应过夜，降至室温，浓缩，残留物溶解在50 mL二氯甲烷中，用饱和食盐水和水洗，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-苯氧基-6-(4-十二烷基苯基)苯并噻吩-1-氧。

将3.89 g (8 mmol) 3-苯氧基-6-(4-十二烷基苯基)苯并噻吩-1-氧溶解在50 mL无水甲苯中，在0℃条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝（16 mmol, 13 mL, 20%的甲苯溶液），加毕，在65℃下搅拌反应至原料消失，冷却至0℃，用2M的氢氧化钠水

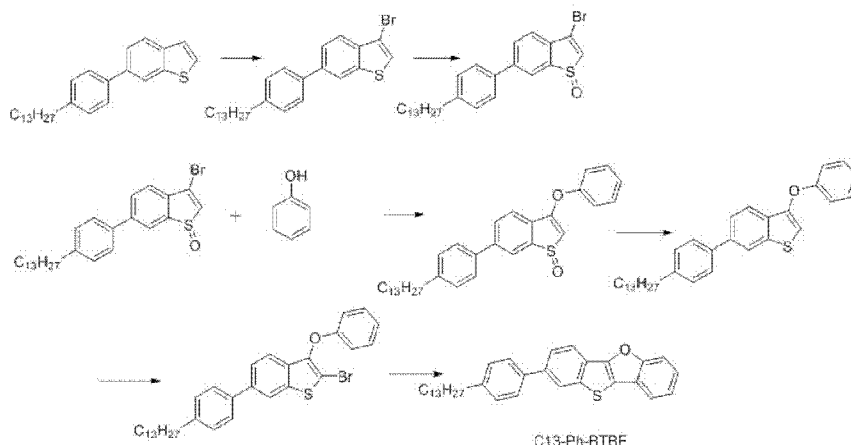
溶液中和，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，有机相用水洗至中性，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的3-苯氧基-6-(4-十二烷基苯基)苯并噻吩。

将2.82 g (6 mmol) 3-苯氧基-6-(4-十二烷基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中，加入1.2 g (6.6 mmol) NBS，搅拌10分钟，继续在55℃下搅拌反应2 h。冷却至室温，加入80 mL冰水，用乙酸乙酯萃取三次，合并有机相，有机相用饱和碳酸钠，饱和食盐水和水洗，无水硫酸镁干燥，柱层析得2-溴-3-苯氧基-6-(4-十二烷基苯基)苯并噻吩。

将2.19 g (4 mmol) 2-溴-3-苯氧基-6-(4-十二烷基苯基)苯并噻吩，0.67 g (8 mmol) 醋酸钠溶解在80 mL N,N-二甲基乙酰胺中，氮气条件下加入0.14 g (0.2 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ，在140℃条件下搅拌过夜，冷却至室温，加入200 mL 1 mol/L 盐酸，用500 mL 乙酸乙酯和正己烷（体积比1:1）萃取，有机相用饱和食盐水和水洗，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的目标化合物2-(4-十二烷基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(C12-Ph-BTBF)。

实施例28

2-(4-十三烷基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(C13-Ph-BTBF)的合成



成流程为：

，其

具体制备步骤为：

将7.84 g (20 mmol) 6-(4-十三烷基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL 氯仿中，0℃下分批加入4.45 g (25 mmol) N-溴代丁二酰亚胺，加毕，在0℃下反应4 h之后升至室温继续搅拌反应至原料消失。分别用硫代硫酸钠水溶液，饱和碳酸钠和水洗涤，有机相用无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析得3-溴-6-(4-十三烷基苯基)苯并噻吩。

将7.05 g (15 mmol) 3-溴-6-(4-十三烷基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL 二氯甲烷和30 mL 三氟乙酸溶液中，在室温下搅拌5分钟之后，加入1.0 mL，35%的双氧水，搅拌至原料反应完全，用饱和碳酸钠溶液中和至中性，分液，有机相用饱和碳酸氢钠和水洗涤，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析的化合物3-溴-6-(4-十三烷基苯基)苯并噻吩-1-氧。

将4.86 g (10 mmol) 3-溴-6-(4-十三烷基苯基)苯并噻吩-1-氧，1.88 g (20 mmol) 苯酚，2.76 g (20 mmol) 碳酸钾与30 mL 无水DMF在70℃条件下搅拌反应过夜，降至室温，浓缩，残留物溶解在50 mL 二氯甲烷中，用饱和食盐水和水洗，无水硫酸镁干燥，浓缩，柱层析得2-(4-十三烷基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(C13-Ph-BTBF)。

洗涤,有机相用无水硫酸镁干燥,浓缩,柱层析的3-苯氧基-6-(4-十三烷基苯基)苯并噻吩-1-氧。

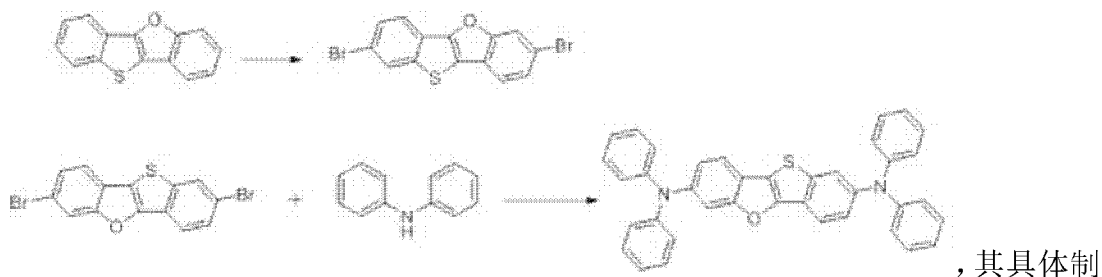
将4.0 g (8 mmol) 3-苯氧基-6-(4-十三烷基苯基)苯并噻吩-1-氧溶解在50 mL 无水甲苯中,在0℃条件下缓慢滴加二异丁基氢化铝(16 mmol,13 mL,20%的甲苯溶液),加毕,在65℃下搅拌反应至原料消失,冷却至0℃,用2M的氢氧化钠水溶液中和,二氯甲烷萃取三次,合并有机相,有机相用水洗至中心,无水硫酸镁干燥,浓缩,柱层析的3-苯氧基-6-(4-十三烷基苯基)苯并噻吩。

将2.90 g (6 mmol)3-苯氧基-6-(4-十三烷基苯基)苯并噻吩溶解在30 mL冰乙酸中,加入1.2 g (6.6 mmol)NBS,搅拌10分钟,继续在55℃下搅拌反应2 h。冷却至室温,加入80 mL冰水,用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,有机相用饱和碳酸钠,饱和食盐水和水洗,无水硫酸镁干燥,柱层析得2-溴-3-苯氧基-6-(4-十三烷基苯基)苯并噻吩。

将2.25 g (4 mmol) 2-溴-3-苯氧基-6-(4-十三烷基苯基)苯并噻吩,0.67 g (8 mmol)醋酸钠溶解在80 mLN,N-二甲基乙酰胺中,氮气条件下加入0.14 g(0.2 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 在140℃条件下搅拌过夜,冷却至室温,加入200 mL 1mol/L盐酸,用500 mL乙酸乙酯和正己烷(体积比1:1)萃取,有机相用饱和食盐水和水洗,无水硫酸镁干燥,浓缩,柱层析的目标化合物2-(4-十三烷基苯基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(C13-Ph-BTBF)。

实施例 29

$\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^7,\text{N}^7$ -四苯基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃-2,7-二胺的合成流程为:



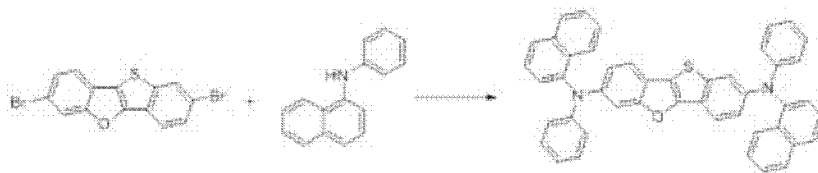
备步骤包括:

采用与实施例6相同的步骤制备2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

将 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃(1.9 g, 5 mmol)、二苯胺(2.63 g, 15mmol)溶解于 100 mL 甲苯中,除去体系中的氧之后,加入催化量的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{HF}_4\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 和叔丁醇钾(1.68 g, 15 mmol),在惰性气体保护下加热反应至原料反应完毕;然后冷却至室温,用饱和食盐水和水洗,无水硫酸钠干燥,浓缩,残留物用石油醚和二氯甲烷为洗脱液柱层析得到 $\text{N}^2,\text{N}^2,\text{N}^7,\text{N}^7$ -四苯基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃-2,7-二胺。

实施例30

N^2,N^7 -二苯基- N^2,N^7 -二(1-萘基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃-2,7-二胺的



合成流程为：

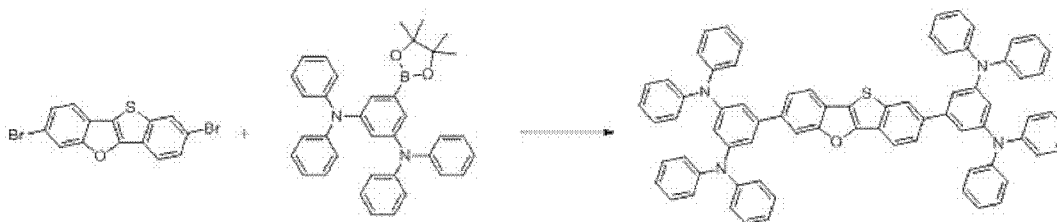
制备方法包括步骤：

采用与实施例6相同的步骤制备2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并咪唑。

将2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并咪唑(1.9 g, 5 mmol)、苯基-1-萘胺(3.28 g, 15 mmol)溶解于100 mL 甲苯中,除去体系中的氧之后,加入催化量的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{HF}_4\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 和叔丁醇钾(1.68 g, 15 mmol), 在惰性气体保护下加热反应至原料反应完毕; 然后冷却至室温, 用饱和食盐水和水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 浓缩, 残留物用石油醚和二氯甲烷为洗脱液柱层析得 N^2, N^7 -二苯基- N^2, N^7 -二(1-萘基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并咪唑-2,7-二胺。

实施例 31

2,7-二(3,5-二苯氨基)苯基-1-基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并咪唑的合成流程为：



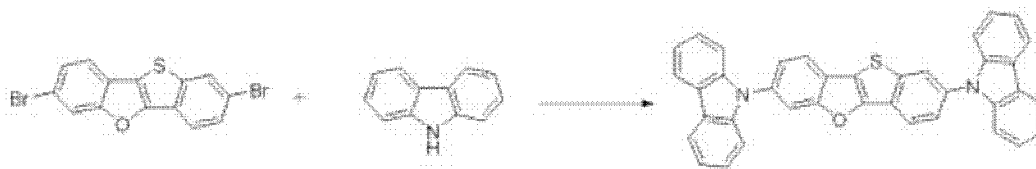
，其制备方法包括步骤：

采用与实施例6相同的步骤制备2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并咪唑。

将1.9 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并咪唑和8.07 g (15 mmol, 3当量) 3,5-二苯氨基苯-1-基硼酸频哪醇酯溶解在50 mL 甲苯中, 加入10 mL 2M的碳酸钾水溶液, 用氮气吹吸30 min, 加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2%当量), 在氮气环境下 110°C 下搅拌24 h, 反应混合物倒入100 mL 甲醇中, 过滤, 固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到2,7-二(3,5-二苯氨基)苯基-1-基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并咪唑。

实施例32

2,7-二(9H-吡唑基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并咪唑-2,7-二胺的合成流程为：



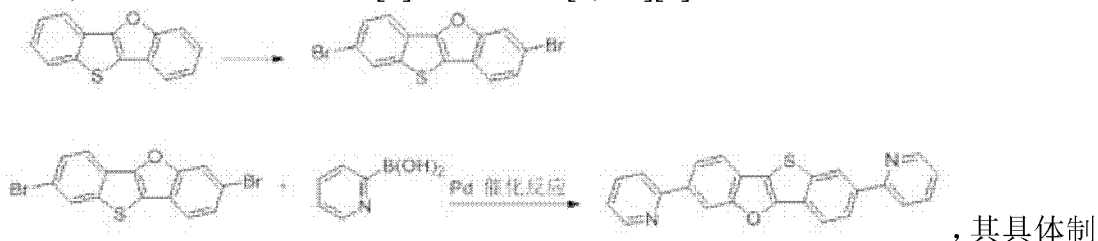
其制备方法包括步骤：

采用与实施例6相同的步骤制备2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并咪唑。

将 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃 (1.9 g, 5 mmol)、咪唑 (2.5 g, 15mmol) 溶解于 100 mL 甲苯中, 除去体系中的氧之后, 加入催化量的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{HF}_4\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 和叔丁醇钾(1.68 g, 15 mmol), 在惰性气体保护下加热反应至原料反应完毕; 然后冷却至室温, 用饱和食盐水和水洗, 无水硫酸钠干燥, 浓缩, 残留物用石油醚和二氯甲烷为洗脱液柱层析得 2,7-二(9H-咪唑基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃-2,7-二胺。

实施例 33

2,7-二(吡啶-2-基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃的合成流程为:



采用与实施例6相同的步骤制备2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

将 2.0 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和 1.84 g (15 mmol, 3当量) 吡啶-2-硼酸溶解在 50 mL 甲苯中, 加入 10 mL 2M 的碳酸钾水溶液, 用氮气吹吸 30 min, 加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2%当量), 在氮气环境下 110°C 下搅拌 24 h, 反应混合物倒入 100 mL 甲醇中, 过滤, 固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到 2,7-二(吡啶-2-基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例 34

2,7-二(吡啶-3-基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃的合成流程为:

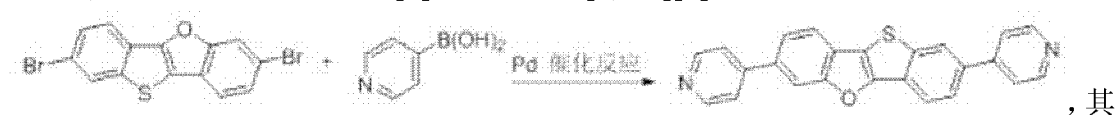


采用与实施例 6 相同的步骤制备 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃;

将 2.0 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和 1.84 g (15 mmol, 3 当量) 吡啶-3-硼酸溶解在 50 mL 甲苯中, 加入 10 mL 2M 的碳酸钾水溶液, 用氮气吹吸 30 min, 加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2%当量), 在氮气环境下 110°C 下搅拌 24 h, 反应混合物倒入 100 mL 甲醇中, 过滤, 固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到 2,7-二(吡啶-3-基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例 35

2,7-二(吡啶-4-基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃的合成流程为:



具体制备步骤包括：

采用与实施例 6 相同的步骤制备 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃；

将 2.0 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和 1.84 g (15 mmol, 3 当量) 吡啶-4-硼酸溶解在 50 mL 甲苯中，加入 10 mL 2M 的碳酸钾水溶液，用氮气吹吸 30 min，加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2%当量)，在氮气环境下 110℃ 下搅拌 24 h，反应混合物倒入 100 mL 甲醇中，过滤，固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到 2,7-二(吡啶-4-基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例 36

2,7-二(喹啉-3-基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃的合成流程为：



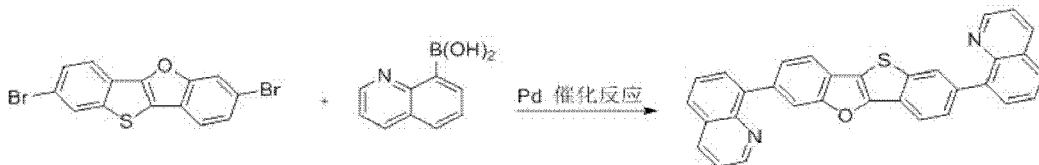
，其具体制备步骤包括：

采用与实施例 6 相同的步骤制备 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃；

将 2.0 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和 2.60 g (15 mmol, 3 当量) 喹啉-3-硼酸溶解在 50 mL 甲苯中，加入 10 mL 2M 的碳酸钾水溶液，用氮气吹吸 30 min，加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2%当量)，在氮气环境下 110℃ 下搅拌 24 h，反应混合物倒入 100 mL 甲醇中，过滤，固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到 2,7-二(喹啉-3-基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例 37

2,7-二(喹啉-8-基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃的合成流程为：



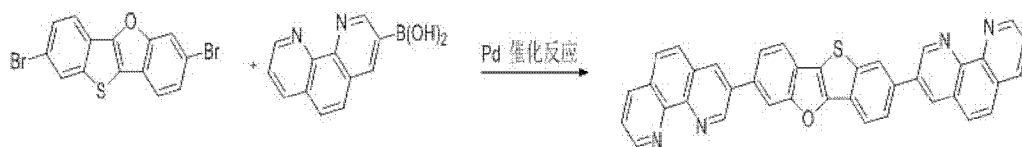
，其具体制备步骤包括：

采用与实施例 6 相同的步骤制备 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃；

将 2.0 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和 2.60 g (15 mmol, 3 当量) 喹啉-8-硼酸溶解在 50 mL 甲苯中，加入 10 mL 2M 的碳酸钾水溶液，用氮气吹吸 30 min，加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2%当量)，在氮气环境下 110℃ 下搅拌 24 h，反应混合物倒入 100 mL 甲醇中，过滤，固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到 2,7-二(喹啉-8-基)[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例 38

2,7-二(1,10-邻菲咯啉-3-基)-4-基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃的合成流程为：



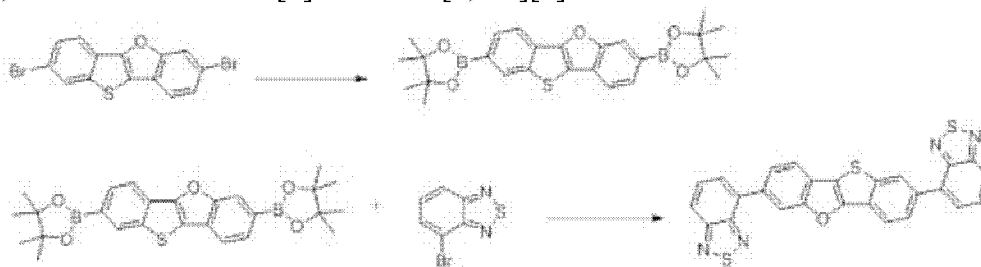
，其具体制备步骤包括：

采用与实施例 6 相同的步骤制备 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃；

将 2.0 g (5 mmol) 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和 3.36 g (15 mmol, 3 当量) 1,10-邻菲咯啉-3-硼酸溶解在 50 mL 甲苯中，加入 10 mL 2M 的碳酸钾水溶液，用氮气吹吸 30 min，加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2%当量)，在氮气环境下 110℃ 下搅拌 24 h，反应混合物倒入 100 mL 甲醇中，过滤，固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到 2,7-二(1,10-邻菲咯啉-3-基)-4-基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例 39

2,7-二-苯并噻唑-4-基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃的合成流程为：



其具体制备步骤包括：

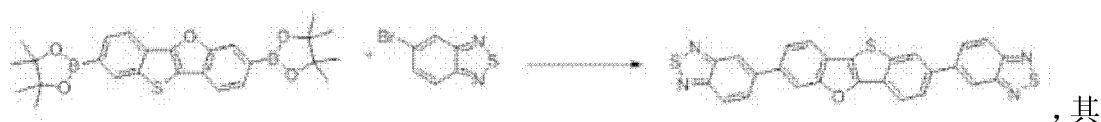
采用与实施例 6 相同的步骤制备 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃；

氮气保护下，将 2,7-二溴[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃 (3.8 g, 10 mmol)，双联频哪醇硼酸酯 (7.62 g, 30 mmol)，乙酸钾 (3.92 g, 40 mmol) 和 [1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钯(II)二氯甲烷络合物 (0.3 mmol, 0.25 g) 溶解在 100 mL 二甲基亚砜，用氮气吹洗 15 分钟，80℃ 下加热 10 h，冷却至室温，倒入冰水中，用二氯甲烷萃取三次，合并有机相，有机相用水洗三次，硫酸镁干燥，浓缩，柱层析纯化得 2,7-二频哪醇硼酸酯基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃；

将 2.38 g (5 mmol) 2,7-二频哪醇硼酸酯基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和 3.23 g (15 mmol, 3 当量) 4-溴苯并噻唑溶解在 50 mL 甲苯中，加入 10 mL 2M 的碳酸钾水溶液，用氮气吹吸 30 min，加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2%当量)，在氮气环境下 110℃ 下搅拌 24 h，反应混合物倒入 100 mL 甲醇中，过滤，固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到 2,7-二-苯并噻唑-4-基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例 40

2,7-二-苯并噻唑-5-基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃的合成流程为：



，其

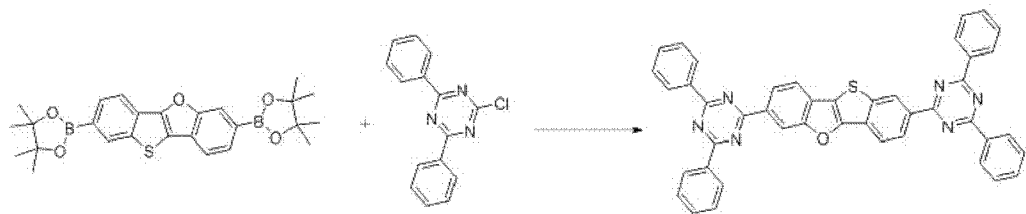
具体制备步骤包括：

采用与实施例 39 相同的步骤制备 2,7-二频哪醇硼酸酯基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃；

将 2.38 g (5 mmol) 2,7-二频哪醇硼酸酯基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和 3.23 g (15 mmol, 3 当量) 5-溴苯并噻二唑溶解在 50 mL 甲苯中，加入 10 mL 2M 的碳酸钾水溶液，用氮气吹吸 30 min，加入 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (2%当量)，在氮气环境下 110℃ 下搅拌 24 h，反应混合物倒入 100 mL 甲醇中，过滤，固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到 2,7-二-苯并噻唑-5-基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

实施例 41

2,7-二-（2,4-二苯基-1,3,5-三嗪-6-基）[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃的合成流程为：



，其具体制备步骤包括：

采用与实施例 39 相同的步骤制备 2,7-二频哪醇硼酸酯基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃；

将 2.38g (5mmol) 2,7-二频哪醇硼酸酯基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃和 4.00 g (15mmol, 3 当量) 2,4-二苯基-6-氯-1,3,5-三嗪溶解在 50 mL 甲苯中，加入 10 mL 2M 的碳酸钾水溶液，用氮气吹吸 30 min，加入 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (2%当量)，在氮气环境下 110℃ 下搅拌 24 h，反应混合物倒入 100 mL 甲醇中，过滤，固体用盐酸和水洗涤。用高真空升华的方式得到 2,7-二-苯并噻唑-5-基[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃。

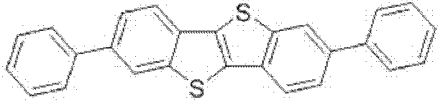
实施例42

器件制备及性能测试：

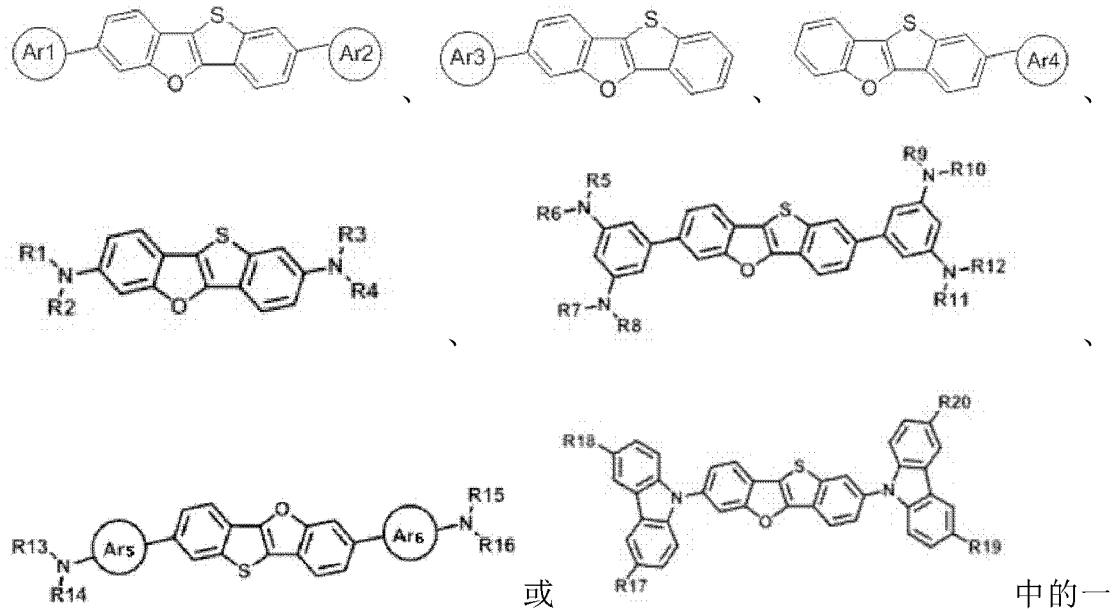
分别采用现有材料 DPh-BTBT 以及本发明实施例中的 DPh-BTBF、BTBF-Ph-C12、D-C12-Ph-BTBF 材料来制备同样的有机薄膜晶体管器件，分别测试其载流子迁移率以及荧光量子效率，结果如下所示：

化合物	载流子迁移率	荧光量子产率
DPh-BTBT	0.36-0.46 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	18%
DPh-BTBF	0.38-0.45 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	51%
BTBF-Ph-C12	0.33-0.50 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	42%
D-C12-Ph-BTBF	0.40-0.49 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	52%

通过上述实验结果可知,本发明制备的[1]苯并噻吩[3,2-b][1]苯并呋喃衍生物

与现有  (DPh-BTBT) 材料均具有较高的载流子迁移率,但是本发明提供的材料相较于现有DPh-BTBT材料具有更高的荧光效率。

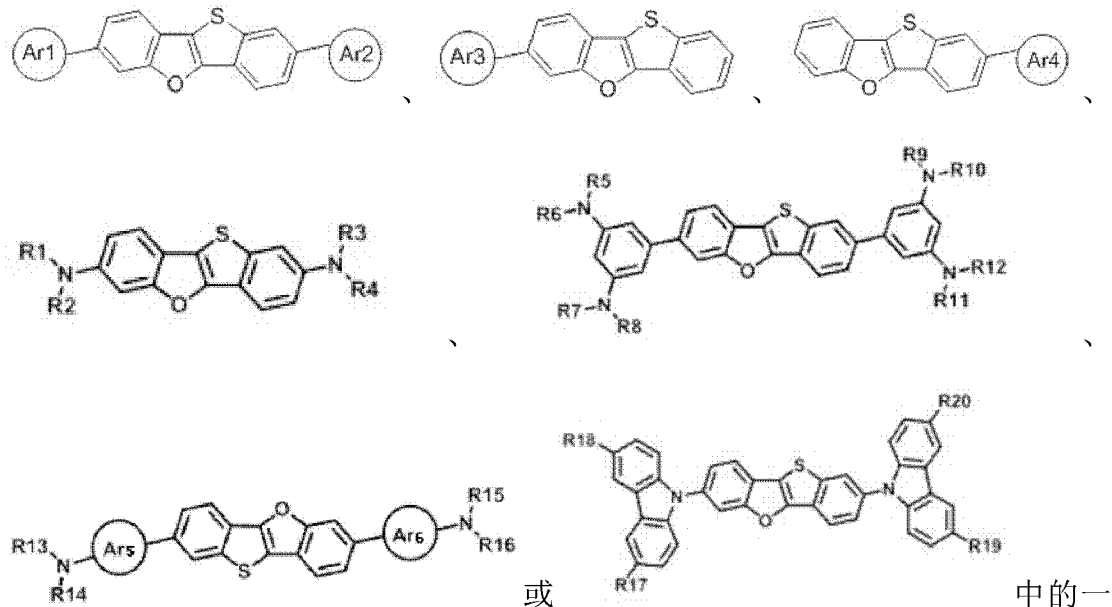
综上所述,本发明结合噻吩衍生物具有较高的载流子迁移率以及呋喃衍生物具有较高荧光性能的特点,设计了一种同时含有噻吩官能团和呋喃官能团的半导体材料,所述半导体材料的分子结构为所述半导体材料的分子结构通式为



种,其中,所述 Ar1 和 Ar2 均为烷基或芳基;所述 Ar3、Ar4、Ar5 和 Ar6 均为芳基,所述 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15 和 R16 均为芳基,所述 R17, R18, R19 和 R20 均为芳基或烷基。本发明提供的半导体材料可作为有机薄膜晶体管的有源层及发光器件中的发光层,通过真空蒸镀或旋涂法制成半导体薄膜,进一步制备有机薄膜晶体管或发光器件,旨在解决现有有机半导体材料高载流子迁移率与高荧光效率不兼得的问题。

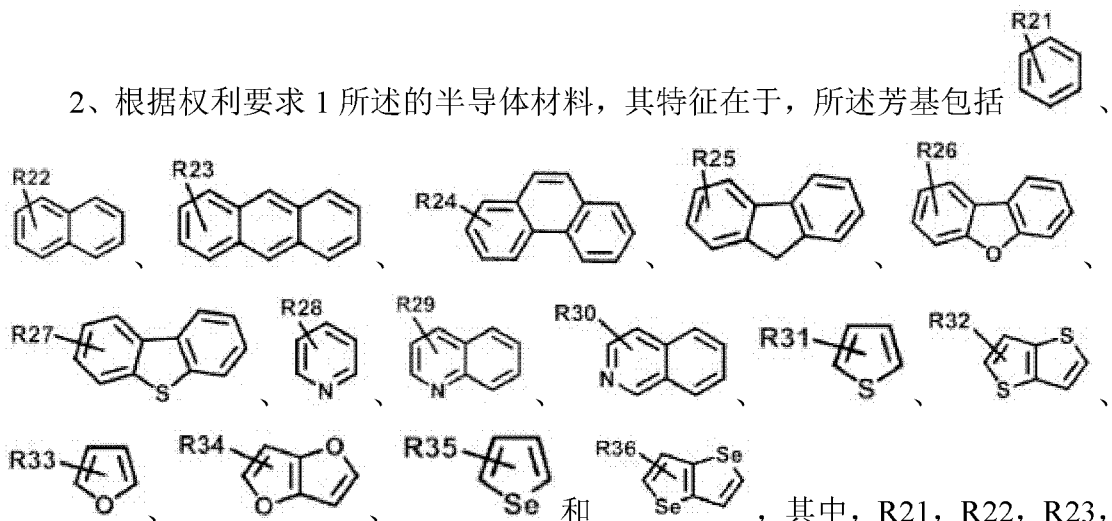
应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

1、一种半导体材料，其特征在于，所述半导体材料的分子结构通式为

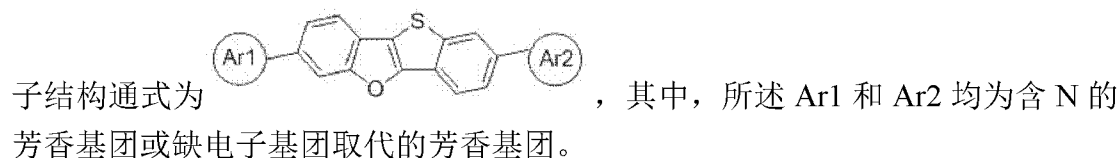


种，其中，所述 Ar1 和 Ar2 均为烷基或芳基；所述 Ar3、Ar4、Ar5 和 Ar6 均为芳基，所述 R1，R2，R3，R4，R5，R6，R7，R8，R9，R10，R11，R12，R13，R14，R15 和 R16 均为芳基，所述 R17，R18，R19 和 R20 均为芳基或烷基。

2、根据权利要求 1 所述的半导体材料，其特征在于，所述芳基包括

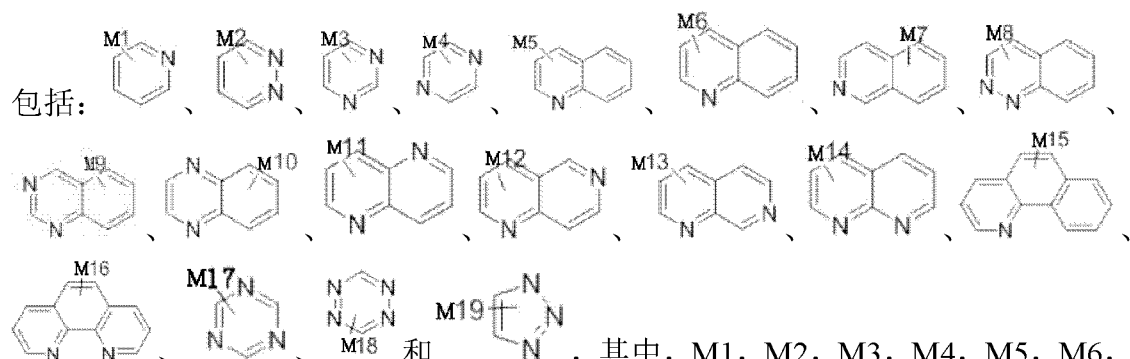


3、根据权利要求 1 所述的半导体材料，其特征在于，所述半导体材料的分子结构通式为



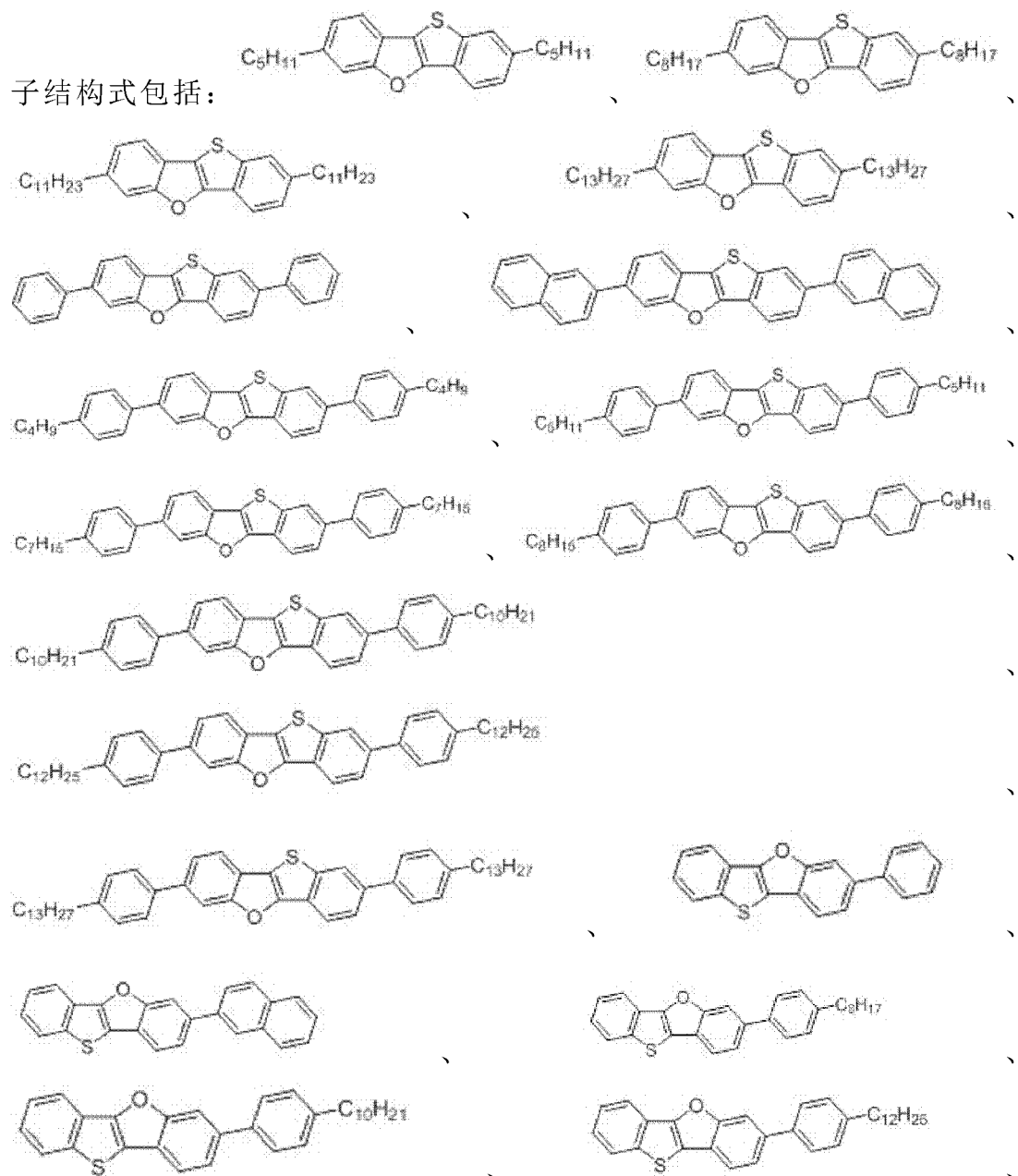
4、根据权利要求 3 所述的半导体材料，其特征在于，所述缺电子基团包括氰基、硝基和卤基。

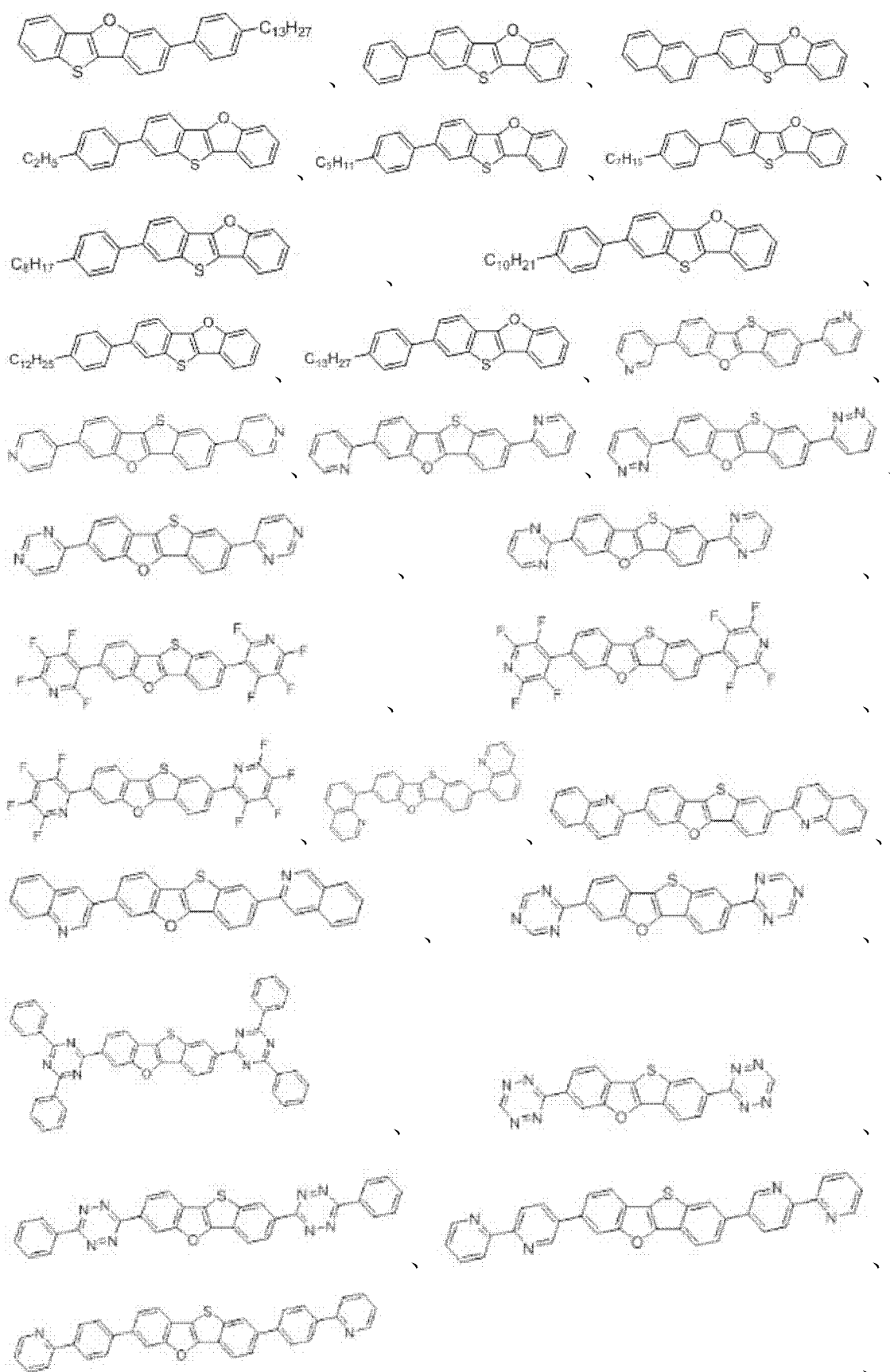
5、根据权利要求 3 所述的半导体材料，其特征在于，所述含 N 的芳香基团

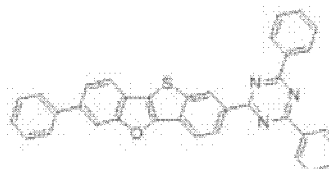
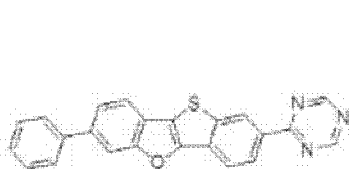
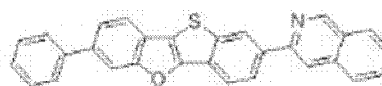
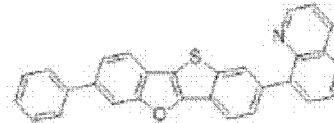
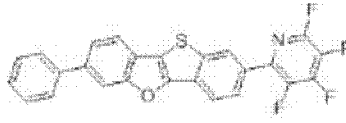
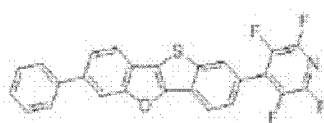
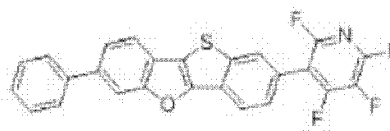
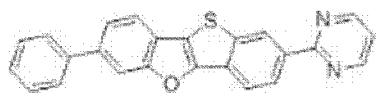
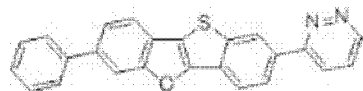
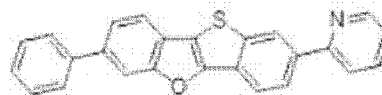
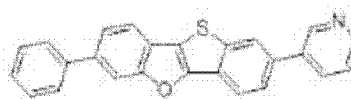
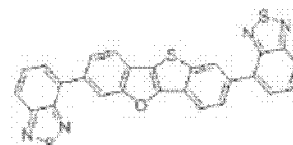
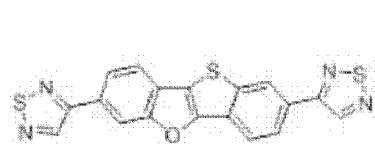
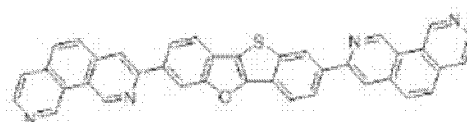
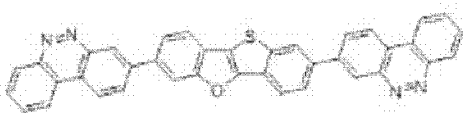
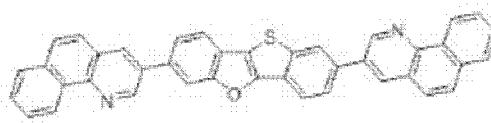
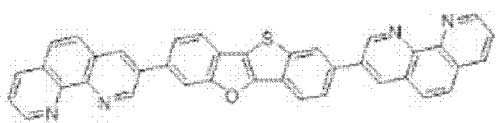
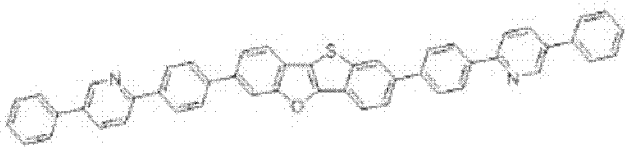
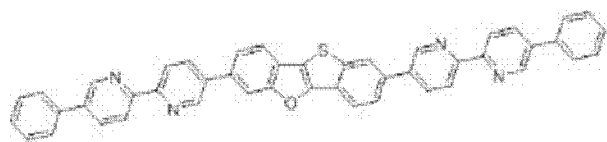
包括：，其中，M1，M2，M3，M4，M5，M6，M7，M8，M9，M10，M11，M12，M13，M14，M15、M16、M17，M18 和 M19 独立地选自氰基、硝基、烷基、芳基或含氮杂环中的一种。

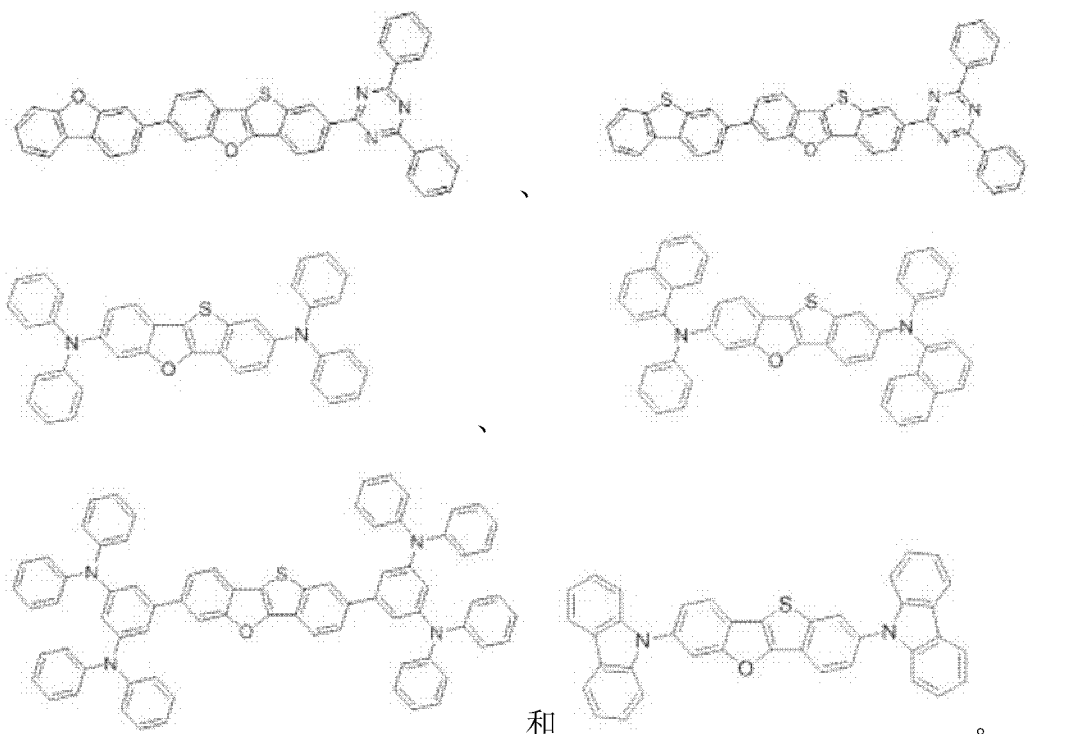
6、根据权利要求 1 所述的半导体材料，其特征在于，所述半导体材料的分子

子结构式包括：





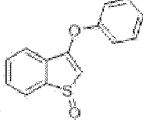




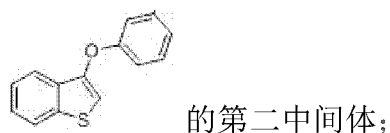
7、一种半导体材料的制备方法，其特征在于，包括步骤：

将苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴苯并噻吩；

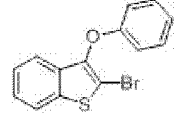
将所述 3-溴苯并噻吩与双氧水混合，反应生成苯并噻吩氧化物；

将所述苯并噻吩氧化物与苯酚混合，反应生成分子结构式为  的第一中间体；

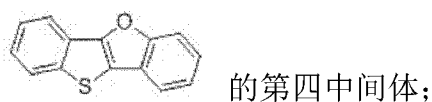
将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为

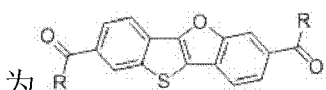


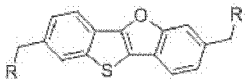
将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生

成分子结构式为  的第三中间体；

将所述第三中间体与催化剂 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 混合，反应生成分子结构式为



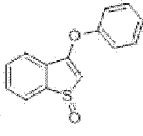
将所述第四中间体与分子结构式为  的酰氯混合，反应生成分子结构式为  的第五中间体；

将所述第五中间体与氢氧化钾、水合肼以及三缩乙二醇混合，在加热条件下发生还原反应，生成分子结构式为  的半导体材料，其中，所述 R 为烷基。

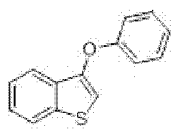
8、一种半导体材料的制备方法，其特征在于，包括步骤：

将苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴苯并噻吩；

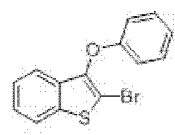
将所述 3-溴苯并噻吩与双氧水混合，反应生成苯并噻吩氧化物；

将所述苯并噻吩氧化物与苯酚混合，反应生成分子结构式为  的第一中间体；

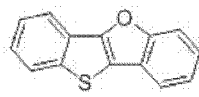
将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为

 的第二中间体；

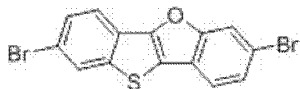
将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生

成分子结构式为  的第三中间体；

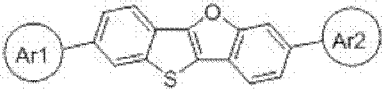
将所述第三中间体与 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂混合，反应生成分子结构式为

 的第四中间体；

将所述第四中间体与液溴混合，反应生成分子结构式为

 的第五中间体；

将所述第五中间体与芳基硼酸或芳基锡混合并通过 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂催

化偶联，反应得到分子结构式为  的半导体材料，其中，Ar1 和 Ar2 均为芳基。

9、一种半导体材料的制备方法，其特征在于，包括步骤：

将苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴苯并噻吩；

将所述 3-溴苯并噻吩与双氧水混合，反应生成苯并噻吩氧化物；

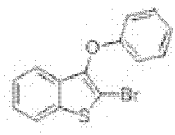
将所述苯并噻吩氧化物与苯酚混合，反应生成分子结构式为  的第一中间体；

将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为



的第二中间体；

将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生

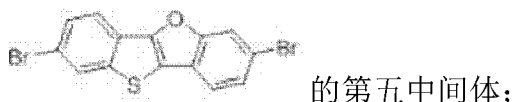
成分子结构式为  的第三中间体；

将所述第三中间体与催化剂 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 混合，反应生成分子结构式为



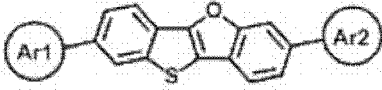
的第四中间体；

将所述第四中间体与液溴混合，反应生成分子结构式为



的第五中间体；

将所述第五中间体与含 N 芳基硼酸、含 N 芳基锡、缺电子基团取代的芳香基硼酸或缺电子基团取代的芳香基锡中的一种混合并通过 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂

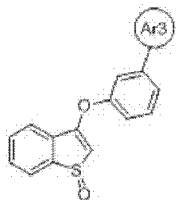
催化偶联，反应得到分子结构式为  的半导体材料，其中，Ar1 和 Ar2 均为含 N 的芳香基团或缺电子基团取代的芳香基团。

10、一种半导体材料的制备方法，其特征在于，包括步骤：

将苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴苯并噻吩；

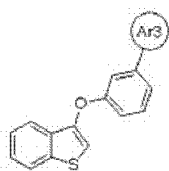
将所述 3-溴苯并噻吩与双氧水混合，反应生成苯并噻吩氧化物；

将所述苯并噻吩氧化物与芳基取代的苯酚混合，反应生成分子结构式为



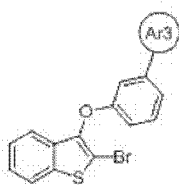
的第一中间体；

将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为



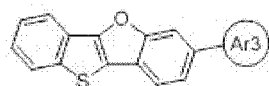
的第二中间体；

将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生



成分子结构式为 的第三中间体；

将所述第三中间体与 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂混合，反应生成分子结构式为



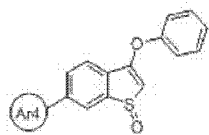
的半导体材料，其中，Ar3 为芳基。

11、一种半导体材料的制备方法，其特征在于，包括步骤：

将芳基取代的苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴芳基取代苯并噻吩；

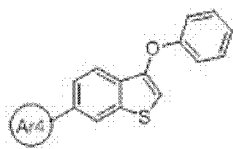
将所述 3-溴芳基取代苯并噻吩与双氧水混合，反应生成芳基取代苯并噻吩氧化物；

将所述芳基取代苯并噻吩氧化物与苯酚混合，反应生成分子结构式为



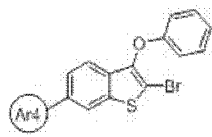
的第一中间体；

将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为



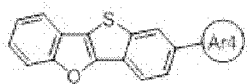
的第二中间体；

将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生



成分子结构式为 的第三中间体；

将所述第三中间体与 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化剂混合，反应生成分子结构式为

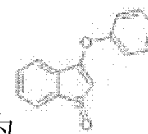


的半导体材料，其中，Ar4 为芳基。

12、一种半导体材料的制备方法，其特征在于，包括步骤：

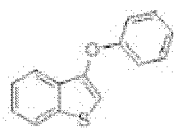
将苯并噻吩与 N-溴代丁二酰亚胺混合，反应生成 3-溴苯并噻吩；

将所述 3-溴苯并噻吩与双氧水混合，反应生成苯并噻吩氧化物；



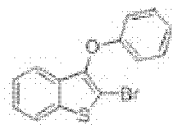
将所述苯并噻吩氧化物与苯酚混合，反应生成分子结构式为 的第一中间体；

将所述第一中间体与二异丁基氢化铝混合，反应生成分子结构式为



的第二中间体；

将所述第二中间体溶解在冰乙酸中并加入 N-溴代丁二酰亚胺，混合反应生



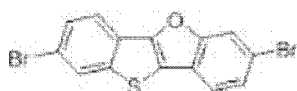
成分子结构式为 的第三中间体；

将所述第三中间体与催化剂 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 混合，反应生成分子结构式为



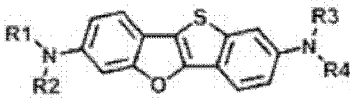
的第四中间体；

将所述第四中间体与液溴混合，反应生成分子结构式为

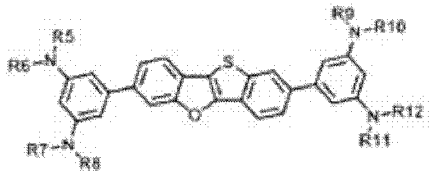
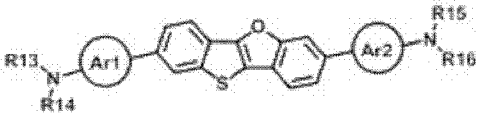


的第五中间体；

将所述第五中间体与二芳基胺混合，并加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ， $\text{HF}_4\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 和叔丁

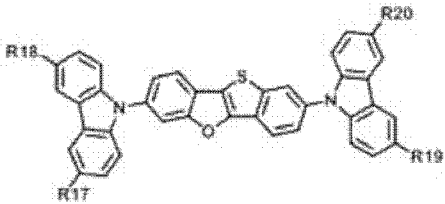
醇钾进行催化反应，生成分子结构通式为  的胺类衍生物，其中，R1，R2，R3 和 R4 均为芳基；

或者，将所述第五中间体与含芳胺的芳基硼酸酯混合，并加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 进

行催化反应，生成分子结构通式为  或  的胺类衍生物，其中，所述 Ar1，Ar2，R5，

R6，R7，R8，R9，R10，R11，R12，R13，R14，R15 和 R16 均为芳基；

或者，将所述第五中间体与芳基取代的咪唑混合，并加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ， $\text{HF}_4\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 和叔丁醇钾进行催化反应，生成分子结构通式为

 的胺类衍生物，其中，R17，R18，R19 和 R20 均为芳基。

13、一种半导体材料的应用，其特征在于，将权利要求 1-6 中任意一种半导体材料应用于制备有机薄膜晶体管器件和发光器件。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/099487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/30(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/56(2006.01)i

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)

H01L

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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 半导体, 苯并噻吩, 苯并咪唑, 磷光, 荧光, 发光, semiconductor, benzofuran, benzothiophene, phosphorescence, fluorescence, light, emitting

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105330641 A (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION) 17 February 2016 (2016-02-17) description, paragraphs [0004], [0005], [0018]-[00479], and [0193]-[0219]	1-13
A	CN 103154187 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB) 12 June 2013 (2013-06-12) entire document	1-13
A	CN 104045819 A (HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 17 September 2014 (2014-09-17) entire document	1-13
A	CN 108117543 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 05 June 2018 (2018-06-05) entire document	1-13
A	CN 101412721 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 22 April 2009 (2009-04-22) entire document	1-13
A	CN 104193971 A (HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 10 December 2014 (2014-12-10) entire document	1-13

☐ 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

04 April 2019

Date of mailing of the international search report

16 April 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/099487

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105330641	A	17 February 2016	KR	20180033602	A	03 April 2018
				CN	105968088	A	28 September 2016
				DE	112011101498	T5	28 February 2013
				WO	2011137157	A1	03 November 2011
				JP	2018135390	A	30 August 2018
				JP	2016185951	A	27 October 2016
				US	2011266526	A1	03 November 2011
				JP	2013525446	A	20 June 2013
				TW	201209133	A	01 March 2012
				CN	105330641	B	12 February 2019
				CN	102858913	A	02 January 2013
				JP	6387366	B2	05 September 2018
				CN	102858913	B	11 May 2016
				US	8968887	B2	03 March 2015
				KR	20130067274	A	21 June 2013
				TW	I573853	B	11 March 2017
CN	103154187	A	12 June 2013	KR	101912675	B1	29 October 2018
				JP	5969063	B2	10 August 2016
				TW	201229046	A	16 July 2012
				WO	2012046560	A1	12 April 2012
				CN	103154187	B	17 June 2015
				CN	104934535	A	23 September 2015
				CN	104934535	B	15 September 2017
				US	2017054088	A1	23 February 2017
				JP	2015119191	A	25 June 2015
				TW	I565701	B	11 January 2017
				US	2012080667	A1	05 April 2012
				US	9496505	B2	15 November 2016
				JP	6220424	B2	25 October 2017
				KR	20130120473	A	04 November 2013
				DE	112011103341	T5	25 July 2013
				JP	2013012698	A	17 January 2013
				JP	2018006772	A	11 January 2018
				JP	2016174190	A	29 September 2016
				KR	1912675	B1	29 October 2018
CN	104045819	A	17 September 2014	None			
CN	108117543	A	05 June 2018	KR	20180060973	A	07 June 2018
CN	101412721	A	22 April 2009	None			
CN	104193971	A	10 December 2014	CN	104193971	B	17 August 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/099487

A. 主题的分类

H01L 51/30(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/56(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, WPI, EPDOC: 半导体, 苯并噻吩, 苯并呋喃, 磷光, 荧光, 发光, semiconductor, benzofuran, benzothiophene, phosphorescence, fluorescence, light, emitting

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 105330641 A (通用显示公司) 2016年 2月 17日 (2016 - 02 - 17) 说明书第【0004】-【0005】、【0018】-【0049】、【0193】-【0219】段	1-13
A	CN 103154187 A (株式会社半导体能源研究所) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 全文	1-13
A	CN 104045819 A (合肥工业大学) 2014年 9月 17日 (2014 - 09 - 17) 全文	1-13
A	CN 108117543 A (东进世美肯株式会社) 2018年 6月 5日 (2018 - 06 - 05) 全文	1-13
A	CN 101412721 A (北京化工大学) 2009年 4月 22日 (2009 - 04 - 22) 全文	1-13
A	CN 104193971 A (合肥工业大学) 2014年 12月 10日 (2014 - 12 - 10) 全文	1-13

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 4月 4日

国际检索报告邮寄日期

2019年 4月 16日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

刘雪莲

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)53961471

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/099487

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105330641	A	2016年 2月 17日	KR	20180033602	A	2018年 4月 3日
				CN	105968088	A	2016年 9月 28日
				DE	112011101498	T5	2013年 2月 28日
				WO	2011137157	A1	2011年 11月 3日
				JP	2018135390	A	2018年 8月 30日
				JP	2016185951	A	2016年 10月 27日
				US	2011266526	A1	2011年 11月 3日
				JP	2013525446	A	2013年 6月 20日
				TW	201209133	A	2012年 3月 1日
				CN	105330641	B	2019年 2月 12日
				CN	102858913	A	2013年 1月 2日
				JP	6387366	B2	2018年 9月 5日
				CN	102858913	B	2016年 5月 11日
				US	8968887	B2	2015年 3月 3日
				KR	20130067274	A	2013年 6月 21日
				TW	I573853	B	2017年 3月 11日
CN	103154187	A	2013年 6月 12日	KR	101912675	B1	2018年 10月 29日
				JP	5969063	B2	2016年 8月 10日
				TW	201229046	A	2012年 7月 16日
				WO	2012046560	A1	2012年 4月 12日
				CN	103154187	B	2015年 6月 17日
				CN	104934535	A	2015年 9月 23日
				CN	104934535	B	2017年 9月 15日
				US	2017054088	A1	2017年 2月 23日
				JP	2015119191	A	2015年 6月 25日
				TW	I565701	B	2017年 1月 11日
				US	2012080667	A1	2012年 4月 5日
				US	9496505	B2	2016年 11月 15日
				JP	6220424	B2	2017年 10月 25日
				KR	20130120473	A	2013年 11月 4日
				DE	112011103341	T5	2013年 7月 25日
				JP	2013012698	A	2013年 1月 17日
				JP	2018006772	A	2018年 1月 11日
				JP	2016174190	A	2016年 9月 29日
				KR	1912675	B1	2018年 10月 29日
CN	104045819	A	2014年 9月 17日	无			
CN	108117543	A	2018年 6月 5日	KR	20180060973	A	2018年 6月 7日
CN	101412721	A	2009年 4月 22日	无			
CN	104193971	A	2014年 12月 10日	CN	104193971	B	2016年 8月 17日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)