



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103140492 B

(45) 授权公告日 2016.06.15

(21) 申请号 201180047342.3

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2011.09.27

代理人 刘金辉 林柏楠

(30) 优先权数据

10182051.2 2010.09.29 EP

11157264.0 2011.03.08 EP

(51) Int. Cl.

C07D 487/04(2006.01)

C07D 519/00(2006.01)

H01B 1/12(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.03.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/066763 2011.09.27

审查员 黄清昌

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/041849 EN 2012.04.05

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 F·维特内尔 S-L·苏拉鲁

P·哈约兹

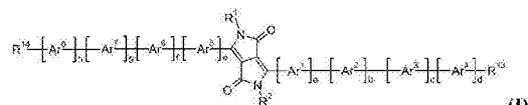
权利要求书4页 说明书39页 附图1页

(54) 发明名称

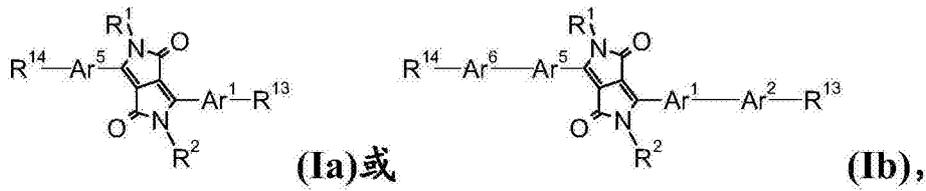
基于二酮基吡咯并吡咯的半导体

(57) 摘要

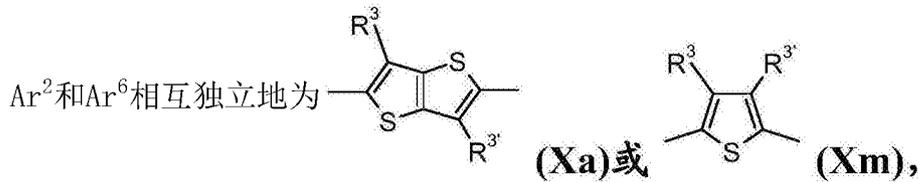
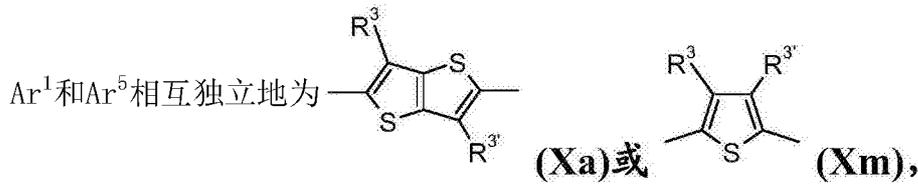
本发明涉及下式 (I) 的 1,4-二酮基吡咯并 [3,4-c] 吡咯 (DPP) 衍生物, 涉及其制造; 其作为有机半导体, 例如在半导体器件中, 尤其是传感器、二极管、光电二极管、有机场效应晶体管、柔性显示器用晶体管和 / 或太阳能电池 (光伏电池) 的用途; 涉及包含式 I 的二酮基吡咯并吡咯衍生物作为半导体有效装置的该类半导体器件, 涉及含有所述半导体器件的装置。式 I 化合物在有机溶剂中具有优异的溶解性。当将所述化合物用于半导体器件或有机光伏 (PV) 器件中时可以观察到高能量转换效率、优异的场效应迁移率、良好的电流开 / 关比和 / 或优异的稳定性的。



1. 下式化合物:



其中R¹和R²可以相同或不同且选自C₁-C₃₈烷基, 被一个或多个卤原子取代的C₁-C₃₈烷基, 可以被C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基和/或F取代1-5次的C₇-C₂₅芳烷基, $-(CH_2)_u-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_v$, u为1或2, v为1-5, 以及五氟苯基,



R³和R^{3'}相互独立地为氢、卤素、CF₃、CN、C₁-C₂₅烷基或C₁-C₂₅烷氧基, 和R¹³和R¹⁴相互独立地为CN。

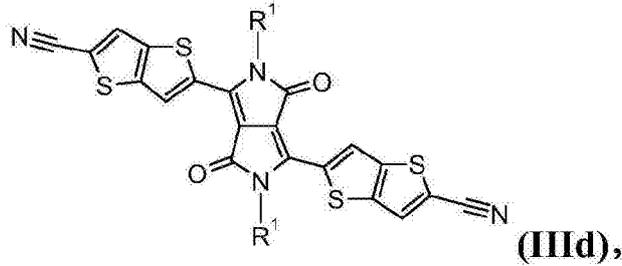
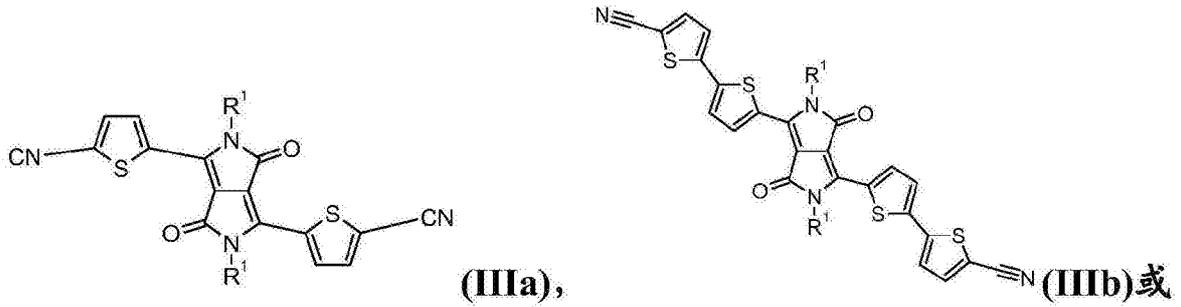
2. 根据权利要求1的化合物, 其中Ar¹和Ar⁵相互独立地为 或 。

3. 根据权利要求1的化合物, 其中Ar²和Ar⁶相互独立地为 或 。

4. 根据权利要求1-3中任一项的化合物, 其中R¹和R²选自C₁-C₃₈烷基, 含F的C₂-C₃₆烷基, $-(CH_2)_u-\text{C}_6\text{H}_4(\text{F})_v$ 或 $-(CH_2)_u-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_v$, u为1或2, v为1-5, 以及五氟苯基。

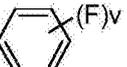
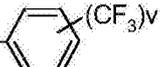
5. 根据权利要求1-3中任一项的化合物, 其中R¹和R²选自C₁-C₃₈烷基, CH₂C_nF_{2n+1}, n=1-10, 可以被C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基和/或F取代1-5次的C₇-C₂₅芳烷基, 以及五氟苯基。

6. 根据权利要求1的化合物, 其为下式化合物:

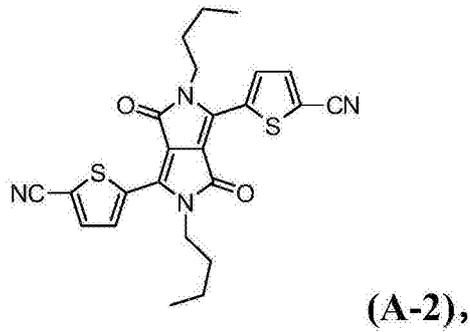
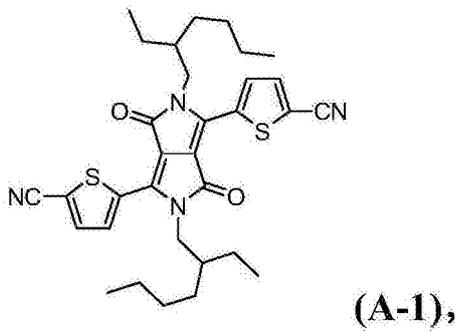


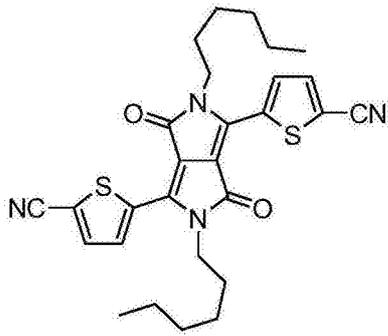
其中R¹为C₁-C₃₈烷基, 含F的C₂-C₃₆烷基, 或者 $-(CH_2)_u-$  或 $-(CH_2)_u-$  ,

u为1或2, v为1-5。

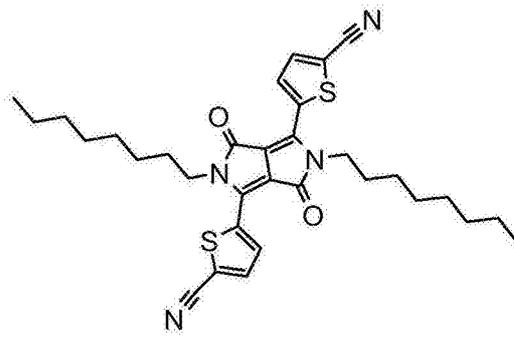
7. 根据权利要求6的化合物, 其中R¹为C₂-C₁₂烷基, CH₂C_nF_{2n+1}, n = 1-10, 或者 $-(CH_2)_u-$  或 $-(CH_2)_u-$  , u为1或2, v为1-5。

8. 根据权利要求1的化合物, 其选自具有下式的化合物:

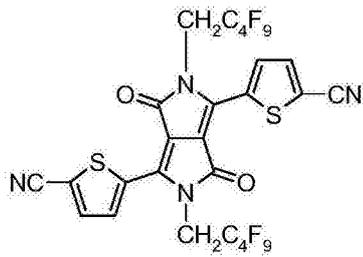




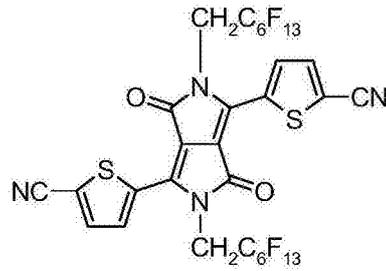
(A-3),



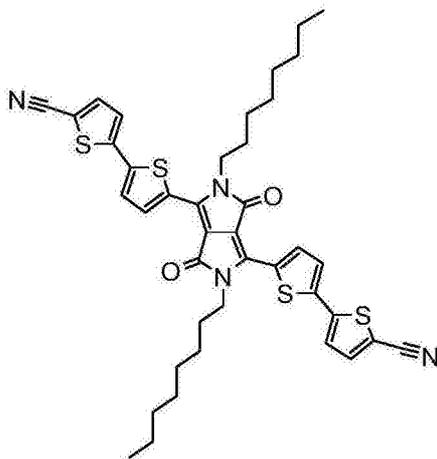
(A-4),



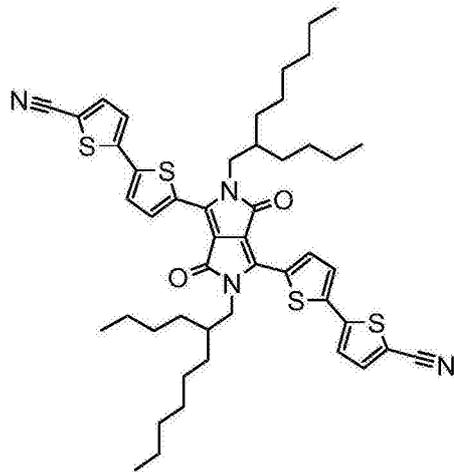
(A-5),



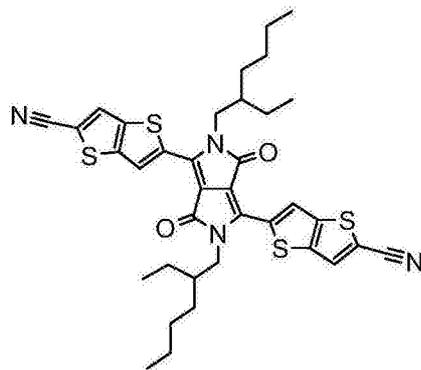
(A-6),



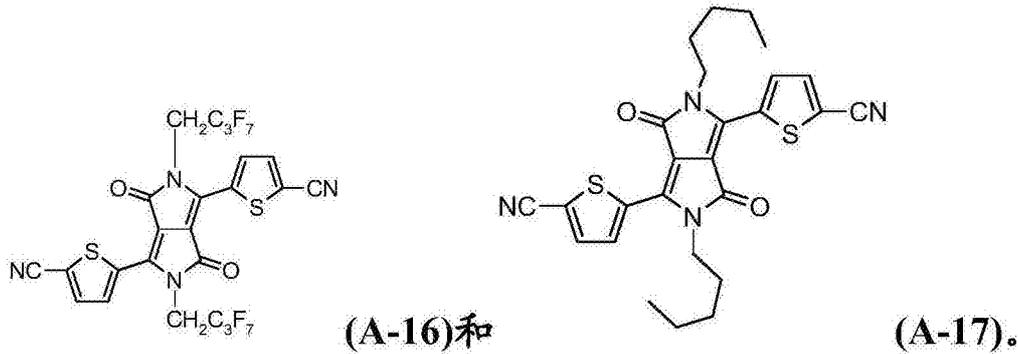
(A-7),



(A-8),



(A-10),



9. 一种有机半导体材料、层或组件, 包含根据权利要求1-8中任一项的化合物。

10. 一种半导体器件, 包含根据权利要求1-8中任一项的化合物或根据权利要求9的有机半导体材料、层或组件作为半导体有效装置。

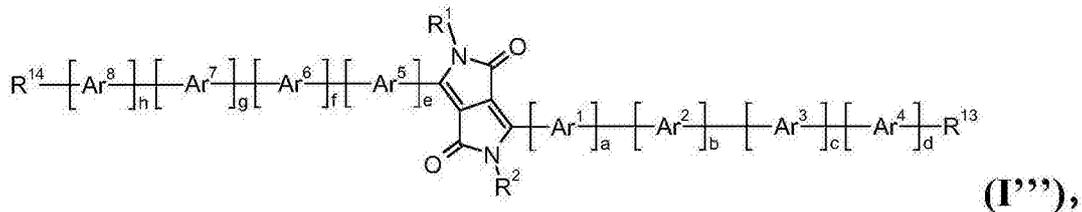
11. 根据权利要求10的半导体器件, 其呈二极管、光电二极管、传感器、有机场效应晶体管、柔性显示器用晶体管、射频识别或太阳能电池形式。

12. 根据权利要求10的半导体器件, 其呈二极管、光电二极管、传感器、有机场效应晶体管、柔性显示器用晶体管、射频识别或异质结太阳能电池形式。

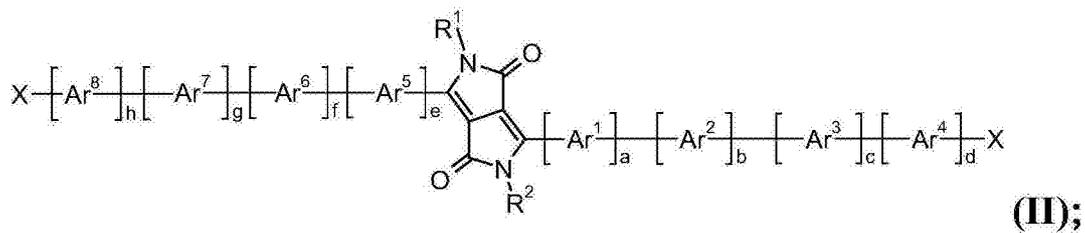
13. 根据权利要求1-8中任一项的化合物作为半导体的用途。

14. 一种制备有机半导体器件的方法, 其中通过将根据权利要求1-8中任一项的化合物在有机溶剂中的溶液和/或分散体施用于合适基材并除去所述溶剂而形成所述有机半导体层; 或者通过真空汽相沉积根据权利要求1-8中任一项的化合物而形成所述有机半导体层。

15. 一种制备下式化合物的方法:



该方法包括使下式化合物与氰化铜(I)反应:



R^{13} 和 R^{14} 为CN,

X为Cl、Br或I;

a为1, 并且e为1,

b和f相互独立地表示0或1,

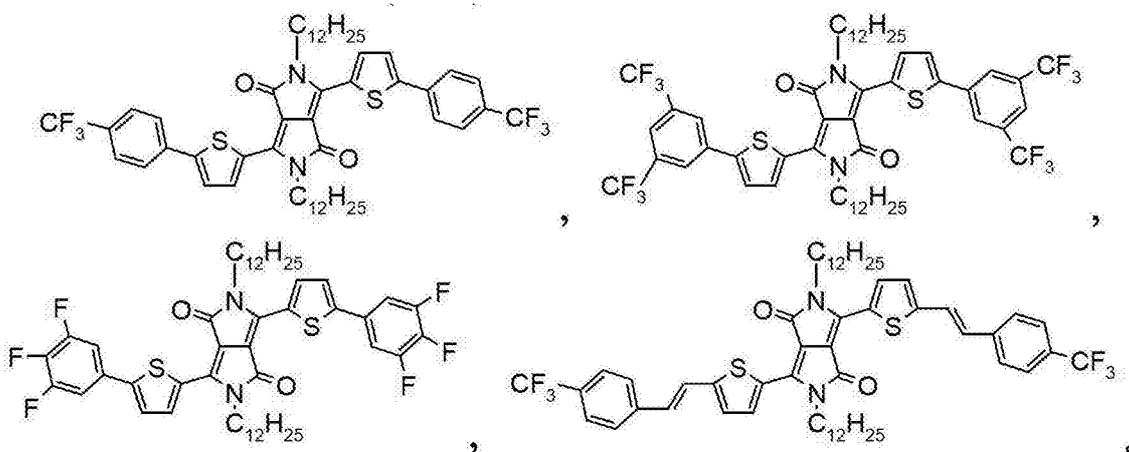
c、d、g和h相互独立地表示0, R^1 、 R^2 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^5 和 Ar^6 如权利要求1中所定义。

基于二酮基吡咯并吡咯的半导体

[0001] 本发明涉及下式I的1,4-二酮基吡咯并[3,4-c]吡咯(DPP)衍生物,其中各取代基如下文所定义,涉及其制造,其作为有机半导体,例如在半导体器件中,尤其是传感器、二极管、光电二极管、有机场效应晶体管、柔性显示器用晶体管和/或太阳能电池(光伏电池)的用途;涉及包含式I的二酮基吡咯并吡咯衍生物作为半导体有效装置的该半导体器件,涉及含有所述半导体器件的装置。

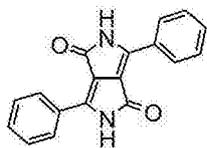
[0002] Prashant Sonar等,J.Mater.Chem.,2010,20,3626-3636描述了新型低带隙、可溶液加工的用吸电子封端基团(三氟甲基苯基和三氟苯基)官能化的二酮基吡咯并吡咯(DPP)基衍生物:

[0003]

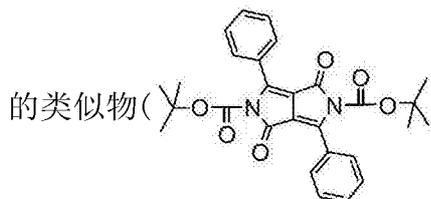


[0004] 这些化合物显示出1.81-1.94eV范围内的光学带隙和覆盖300-700nm的宽范围的强吸收带,这归因于在富电子亚苯基-亚噻吩基结构部分和吸电子二酮基吡咯并吡咯核之间的电荷位移跃迁。发现所有这些化合物在溶液中发荧光,发光波长为600-800nm。使用聚(3-己基噻吩)(P3HT)作为电子供体与这些新型受体制造体异质结(BHJ)太阳能电池。

[0005] H.Yanagisawa等,Japan Journal of Applied Physics47(2008)4728-4731公开了基于未取代DPP或喹吡啉酮的OFET,其中使用称为潜在颜料的其溶剂可溶性前体。使用潜在颜料使得能够通过旋涂制造OFET。将真空沉积的具有内酰胺-NH-基团的DPP-颜料(



)与由溶液旋涂并随后在更高温度下处理以将氨基甲酸酯解保护的Boc保护的

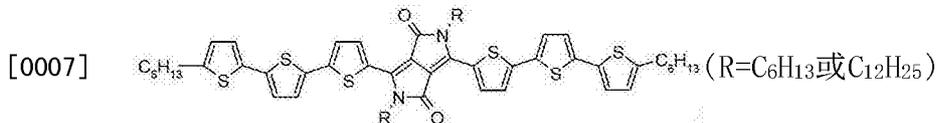


的类似物()相比较。由此分别测量出 $\sim 10^{-5}$ 和 $\sim 10^{-6} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 的空穴迁

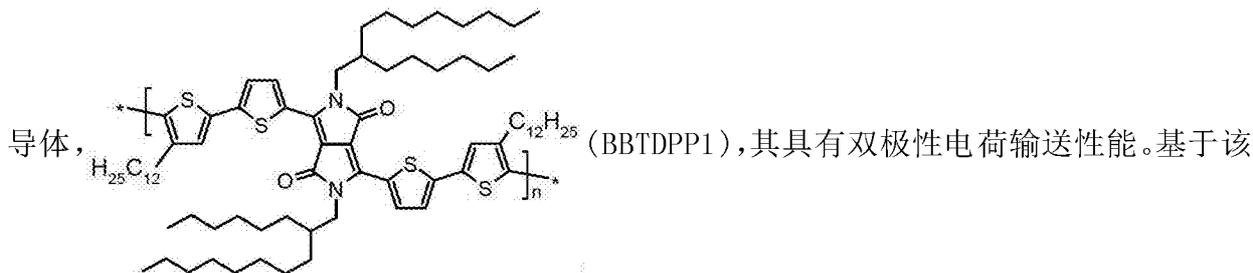
移率。

[0006] Thuc-Quyen Nguyen等,J.Phys.Chem.C2008,112,17402-17407公开了两种新的带

有二酮基吡咯并吡咯核的低聚噻吩衍生物—2,5-二正己基-3,6-二(5-正己基[2,2';5',2'']三联噻吩-5-基)吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮(DHT6DPPC6)和2,5-二正十二烷基-3,6-二(5'-正己基[2,2';5',2'']三联噻吩-5-基)吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮(DHT6DPPC12),以及它们在溶液加工的有机场效应晶体管中的用途。稠合DHT6DPPC6和DHT6DPPC12薄膜的场效应迁移率分别为 $0.02\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 和 $0.01\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

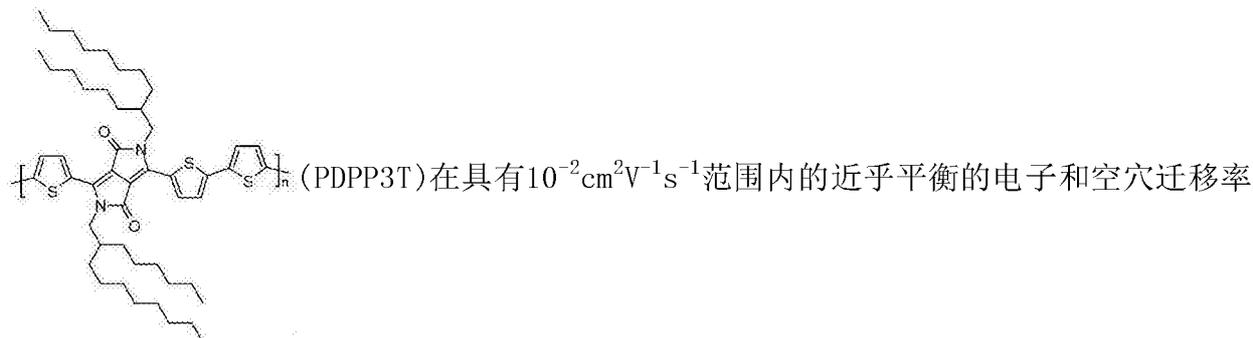


[0008] C.Winnewisser等,Advanced Materials20(2008)2217-2224公开了一种聚合物半



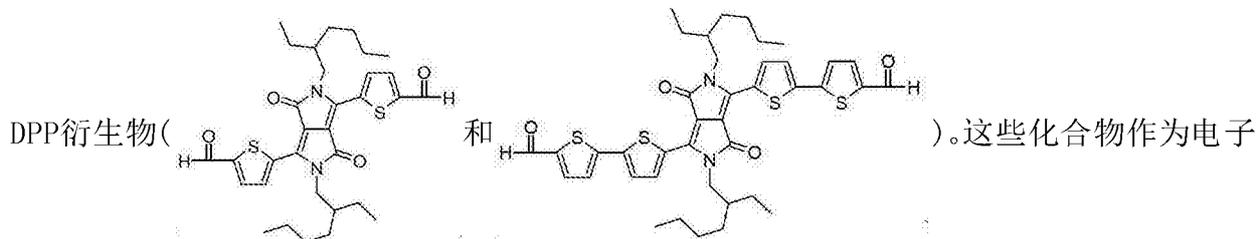
材料的双极性场效应晶体管分别呈现 $0.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 和至多 $0.09\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的空穴和电子迁移率。

[0009] R.A.J.Janssen等,J.Am.Chem.Soc.131(2009)16616-16617报道了



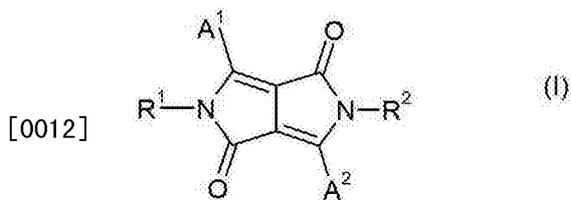
的FET中呈现双极性输送,这使得它成为CMOS状电路的令人感兴趣的候选品。在高分子量下,PDPP3T在与[70]PCBM组合时在光伏电池中达到 $\eta=4.7\%$ 并且具有高达900nm的光响应。

[0010] R.A.J.Janssen等,Macromol.Rapid Commun.31(2010)1554-1559公开了小分子



受体与作为供体材料的聚(3-己基噻吩)(P3HT)组合进行测试。得到在其中DPP分子吸收的波长区域内显示出光响应的工作光伏器件。该最好器件在模拟太阳光中显示出0.31%的功率转换效率,在700nm以内光电转换效率约10%。

[0011] W02004/090046涉及式I的荧光二酮基吡咯并吡咯:



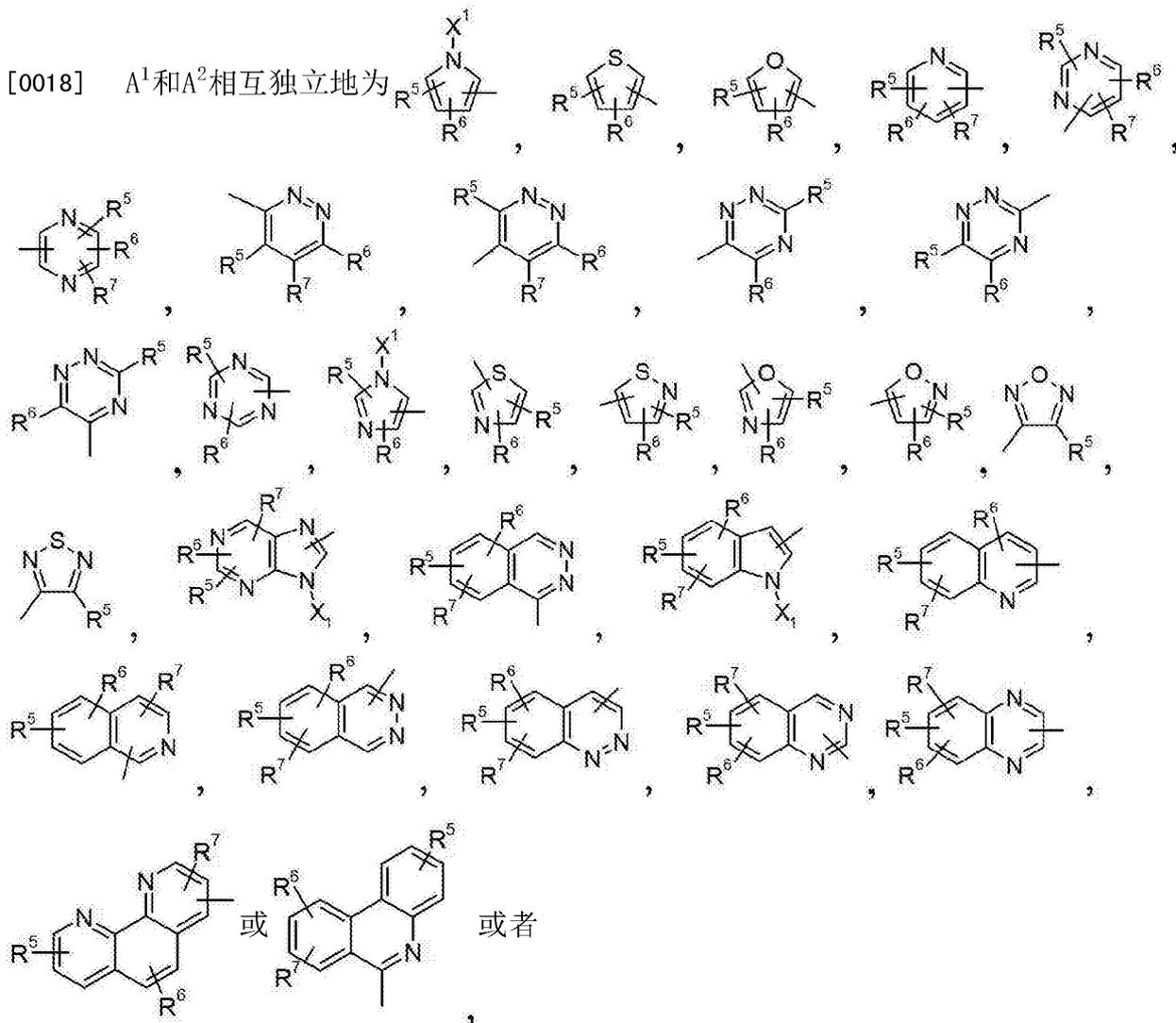
[0013] 其中

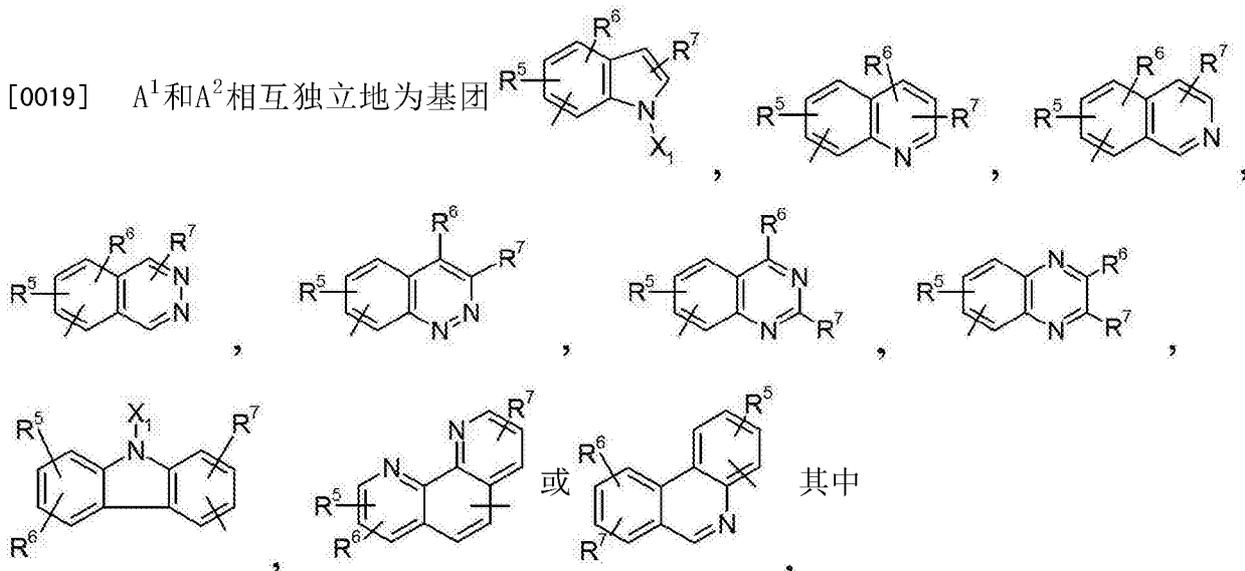
[0014] R¹和R²可以相同或不同且选自可以被氟、氯或溴取代的C₁-C₂₅烷基,可以被C₁-C₄烷基取代1-3次的烯丙基,环烷基,可以被可被C₁-C₄烷基、卤素、硝基或CN取代1-3次的苯基稠合1或2次的环境基,链烯基,环烯基,炔基,卤代烷基,卤代链烯基,卤代炔基,酮或醛基,酯基,氨基甲酰基,酮基,甲硅烷基,硅氧烷基团,A³或-CR³R⁴-(CH₂)_m-A³,

[0015] 其中

[0016] R³和R⁴相互独立地表示氢或C₁-C₄烷基,或者可以被C₁-C₄烷基取代1-3次的苯基,

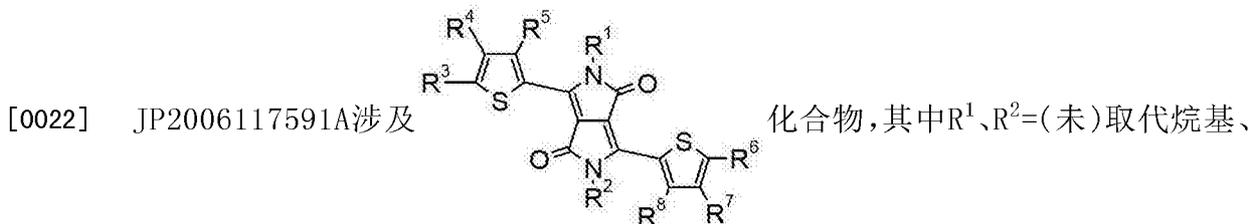
[0017] A³表示可以被C₁-C₈烷基和/或C₁-C₈烷氧基取代1-3次的芳基或杂芳基,尤其是苯基或者1-或2-萘基,并且m表示0、1、2、3或4,



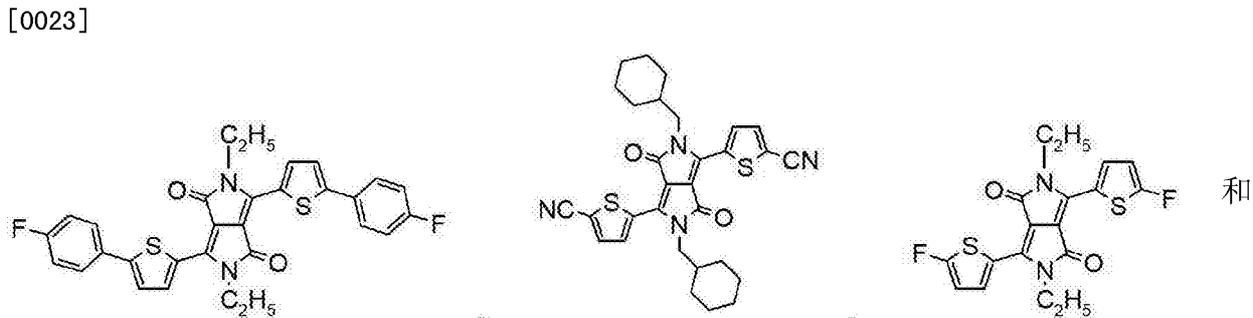


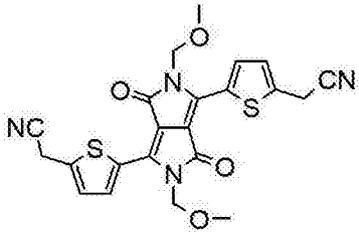
[0020] R⁵、R⁶和R⁷可以相同或不同且选自氢原子，C₁-C₂₅烷基，环烷基，芳烷基，链烯基，环烯基，炔基，羟基，巯基，烷氧基，烷硫基，芳基醚基团，芳基硫醚基团，芳基，杂环基，卤原子，卤代烷基，卤代链烯基，卤代炔基，氰基，醛基，羧基，酯基，氨基甲酰基，硝基，甲硅烷基，硅氧烷基团，取代或未取代的乙烯基，基团NR⁸R⁹，其中R⁸和R⁹相互独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、芳烷基，或者R⁸和R⁹与它们所键合的氮原子一起形成可以由一个或两个任选取代的苯基稠合的5或6员杂环，或者至少两个相邻取代基R⁵-R⁷形成芳族或脂族稠合环体系，以及

[0021] X¹为氢原子，C₁-C₂₅烷基，环烷基，芳烷基，芳基或杂环基，其中若A¹和A²为含有一个选自氮、氧和硫的杂原子的单一5或6员杂环，则基团R⁵、R⁶和R⁷中至少一个不为氢原子。

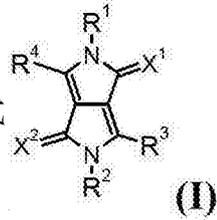


芳基或杂环基团；R³-R⁸=H、卤素、氰基、(未)取代烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷基羰基、芳基羰基或氨基；X¹、X²=氧、硫或-NR⁹；并且R⁹=H，(未)取代烷基、芳基或杂环基团，或者R¹-R⁹组合形成环，以及它们在有机电致发光元件中的用途。其中明确提到下列化合物：



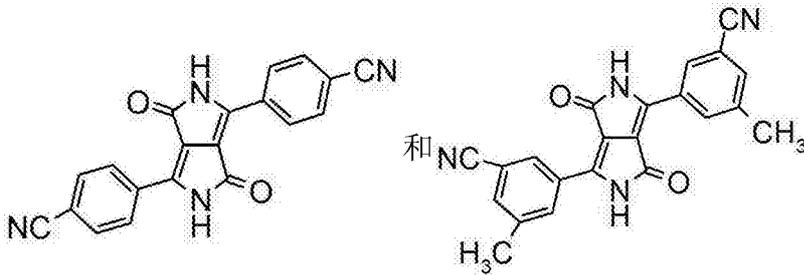


[0024] JP2007266285涉及使用式



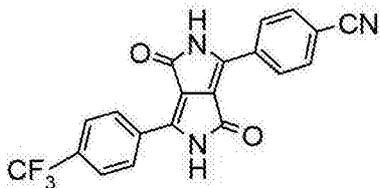
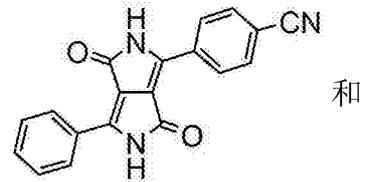
化合物作为半导体的OFET,其中X¹、X²=O、

S或Se;并且R¹-R⁴=H或者可以被取代的脂族烃基或芳族基团。明确公开了下列化合物:

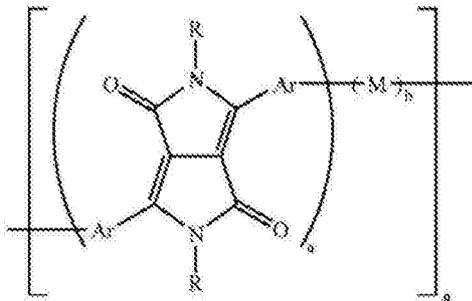


[0025] JP2008078247涉及一种具有二-Ph吡咯并吡咯二酮有机半导体化合物的有机晶体

管,其通过真空汽相沉积形成。明确公开了下列化合物:



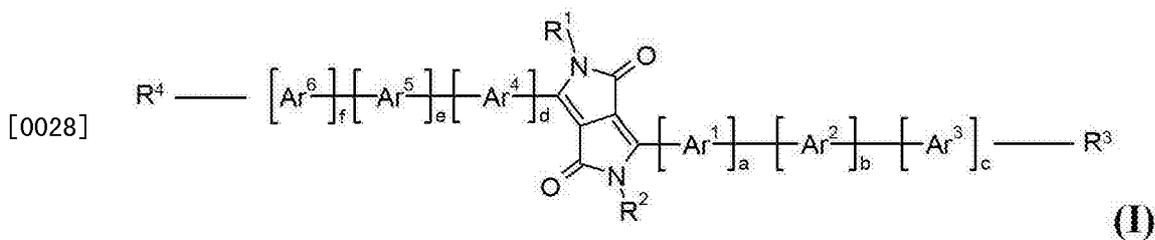
[0026] EP2034537A2涉及包含半导体层的薄膜晶体管器件,其中半导体层包含含有



(IV)所示化学结构的化合物,其中R各自独立地选自氢、

任选取代的烃和含杂原子的基团;Ar各自独立地选自任选取代的芳基和杂芳基;M各自为任选取的共轭结构部分;a表示至少为1的数;b表示0-20的数;并且n表示至少为1的数。

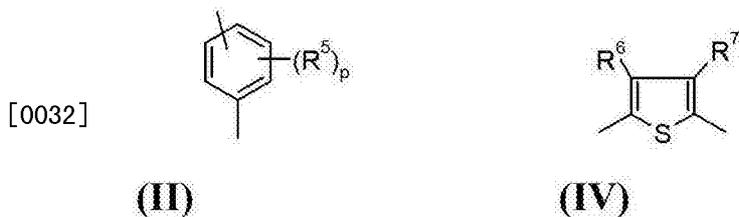
[0027] W02009/047104涉及如下式I化合物:



[0029] 其中R¹和R²相互独立地为具有至多49个碳原子的脂族、脂环族、脂环族-脂族、芳族、芳族-脂族、杂芳族或杂芳族-脂族基团，

[0030] a和d相互独立地为0、1、2或3，

[0031] Ar¹和Ar⁴相互独立地为式II或IV的二价基团：

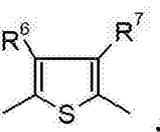


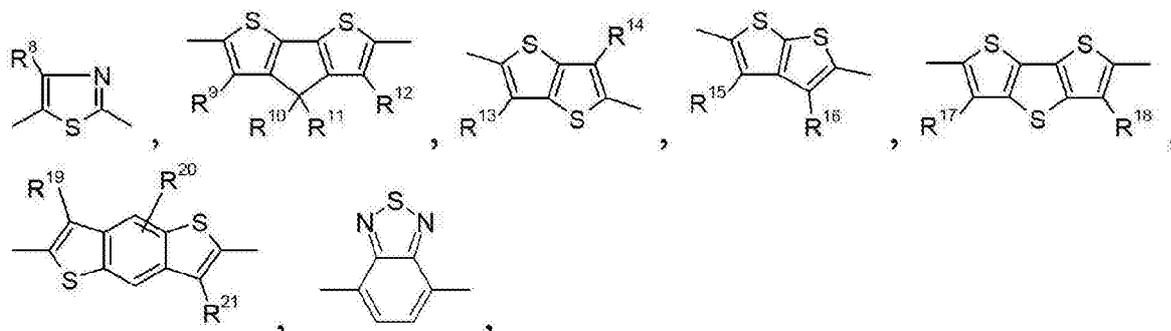
[0033] 其中R⁶和R⁷如下所定义，

[0034] p表示0、1或2，

[0035] R⁵为具有至多25个碳原子的脂族烷基，或者两个邻位基团R⁵一起表示具有至多7个碳原子的亚烷基或亚链烯基，其中式II基团中存在的两个基团R⁵可以相互不同，

[0036] b、c、e和f相互独立地表示1、2或3，

[0037] Ar²、Ar³、Ar⁵和Ar⁶相互独立地为下式之一的二价基团：



[0038] 其中R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹²、R¹³、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰和R²¹相互独立地为氢、C₁-C₂₅烷基、C₁-C₁₈烷氧基、C₆-C₂₄芳基、C₇-C₂₅芳烷基或杂芳基，或者R⁶和R⁷一起表示均可以经由氧和/或硫与噻吩基残基键合并且均可以具有至多25个碳原子的亚烷基或链烯基，

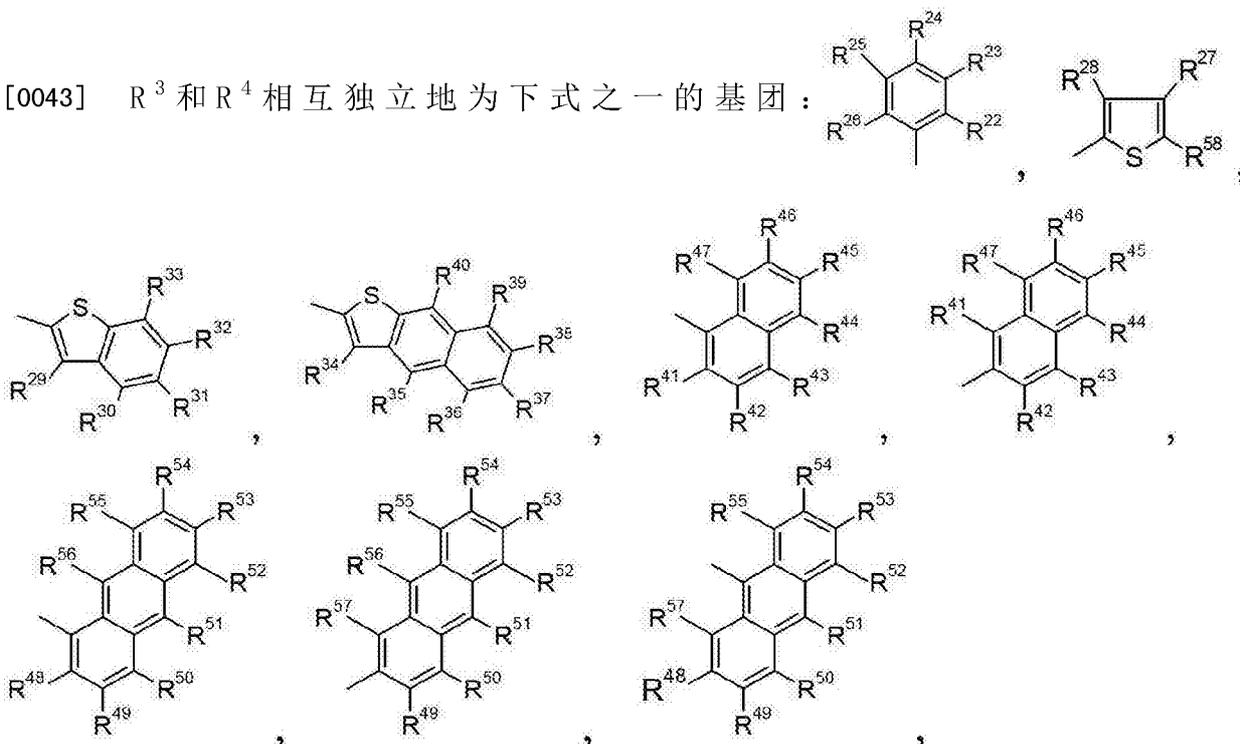
[0039] R¹⁰和R¹¹相互独立地为氢、C₁-C₁₈烷基、C₆-C₂₄芳基、杂芳基，或R¹⁰和R¹¹一起表示氧代或形成未取代或被如下基团取代的5或6员环：

[0040] a)具有至多18个碳原子的脂族烷基，

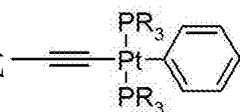
[0041] b)C₁-C₁₈烷氧基或C₂-C₁₈亚烷二氧基，在这二者中与氧不相邻的碳原子可以被氧替代，或者

[0042] c)C₆-C₂₄芳基、C₇-C₂₅芳烷基、杂芳基、C₃-C₁₂环烷基或C₄-C₁₂环烷基烷基，以及

[0043] R³和R⁴相互独立地为下式之一的基团：

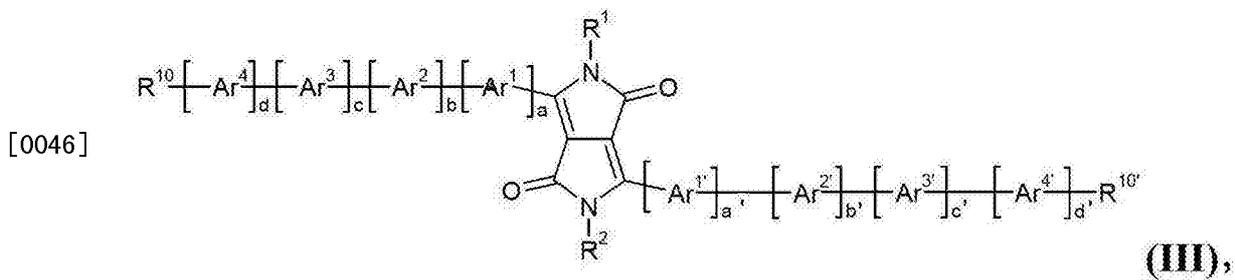


[0044] 其中R²²-R²⁶和R²⁹-R⁵⁸相互独立地表示氢,具有至多25个碳原子的脂族烷基,具有至多18个碳原子的烷氧基或链烯氧基,卤素,具有至多25个碳原子的脂环族、脂环族-脂族、芳族、芳族-脂族、杂芳族或杂芳族-脂族基团,或式



的基团,其中R表示具有至多12个碳原子的脂族烷基,或者相互相邻的两个基团R²²-R²⁶和R²⁹-R⁵⁷一起表示具有至多8个碳原子的亚烷基或亚链烯基,从而形成环,以及R²⁷和R²⁸相互独立地为氢、C₁-C₂₅烷基、C₁-C₁₈烷氧基、C₆-C₂₄芳基、C₇-C₂₅芳烷基、杂芳基,或如上所示式(III)的基团,其中R表示具有至多12个碳原子的脂族烷基,或者R²⁷和R²⁸一起或者R²⁷和R⁵⁸一起表示均可以经由氧和/或硫与该噻吩基残基键合且均可以具有至多25个碳原子的亚烷基或亚链烯基。

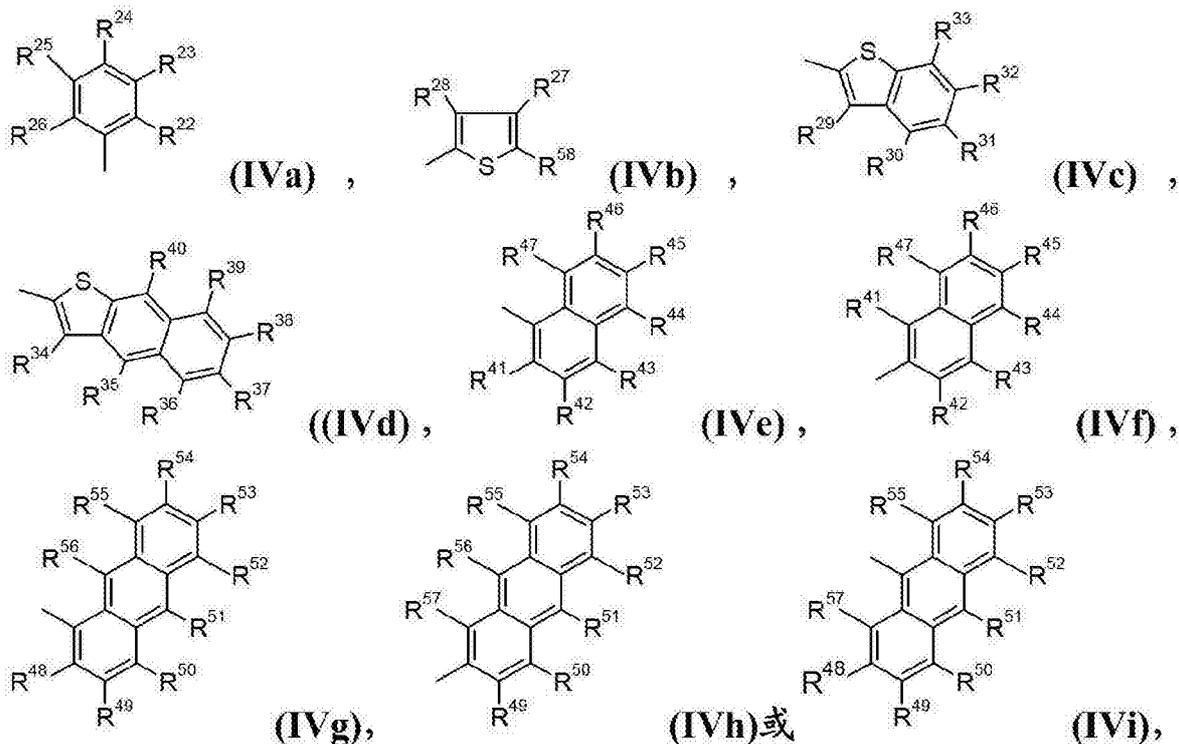
[0045] PCT/EP2010/053655涉及下式化合物：



[0047] 其中a、a'、b、b'、c、c'、d、d'、R¹、R²、Ar¹、Ar^{1'}、Ar²、Ar^{2'}、Ar³、Ar^{3'}、Ar⁴和Ar^{4'}如权利要求1中所定义，

[0048] R¹⁰和R^{10'}相互独立地为氢、卤素、C₁-C₂₅烷基、C₁-C₂₅烷氧基或式IVa-IVi之一的基团：

[0049]



[0050] 其中 R^{22} - R^{26} 和 R^{29} - R^{58} 相互独立地表示H, 卤素, C_1 - C_{25} 烷基, 被E取代和/或被D间隔的 C_1 - C_{25} 烷基, C_6 - C_{24} 芳基, 被G取代的 C_6 - C_{24} 芳基, C_2 - C_{20} 杂芳基, 被G取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基, C_4 - C_{18} 环烷基, 被G取代的 C_4 - C_{18} 环烷基, C_2 - C_{18} 链烯基, C_2 - C_{18} 炔基, C_1 - C_{18} 烷氧基, 被E取代和/或被D间隔的 C_1 - C_{18} 烷氧基, C_7 - C_{25} 芳烷基或被G取代的 C_7 - C_{25} 芳烷基,

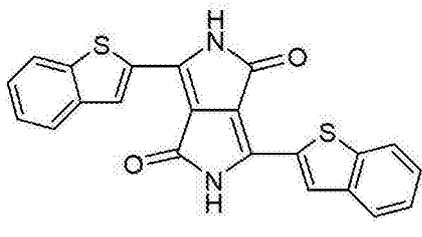
[0051] R^{27} 和 R^{28} 相互独立地为氢、 C_1 - C_{25} 烷基或 C_7 - C_{25} 芳烷基, 或者 R^{27} 和 R^{28} 一起表示均可以经由氧和/或硫与该噻吩基残基键合且均可以具有至多25个碳原子的亚烷基或亚链烯基,

[0052] D为 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 或 $-NR^{112}-$,

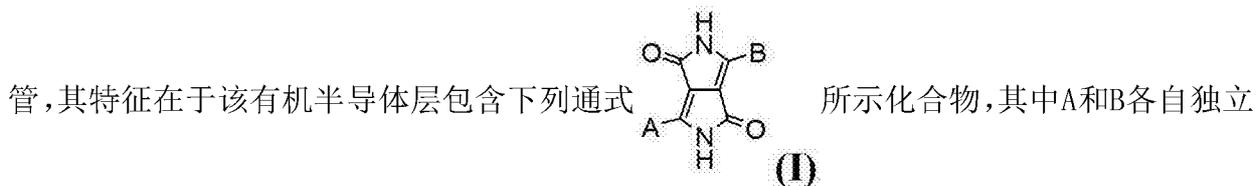
[0053] E为 C_1 - C_8 硫代烷氧基、 C_1 - C_8 烷氧基、 CN 、 $-NR^{112}R^{113}$ 、 $-CONR^{112}R^{113}$ 或卤素,

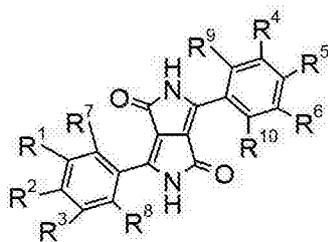
[0054] G为E或 C_1 - C_{18} 烷基, 以及

[0055] R^{112} 和 R^{113} 相互独立地为H, C_6 - C_{18} 芳基, 被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基, C_1 - C_{18} 烷基或被 $-O-$ 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基; 条件是排除下列化合物



[0056] US2010/0032657描述了包含源电极、漏电极、栅电极和有机半导体层的有机晶体管, 其特征在于该有机半导体层包含下列通式





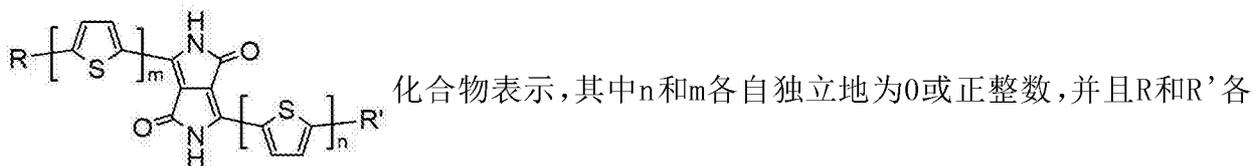
(II)

所示化合物,其中R¹-R¹⁰各自独立地为氢原子、卤原子、具有4个

或更少碳原子的烷基、被卤原子取代的具有4个或更少碳原子的烷基、具有4个或更少碳原子的烷氧基、被卤原子取代的具有4个或更少碳原子的烷氧基,具有4个或更少碳原子的氨基、被卤原子取代的具有4个或更少碳原子的氨基、硝基或氰基,并且该化合物含有至少一个卤原子。其中明确提到下列化合物:



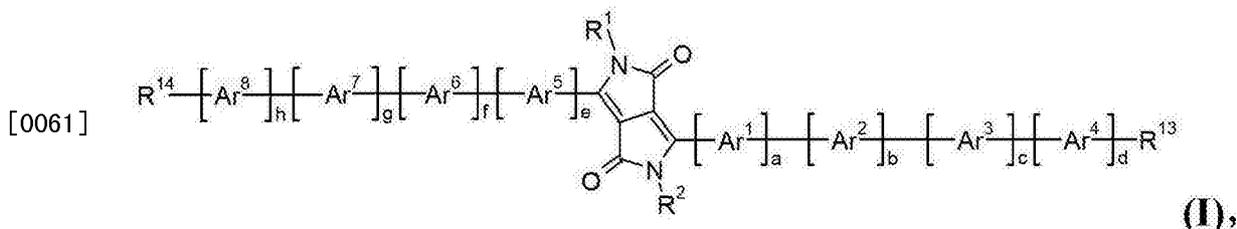
[0058] W02008/013427A1 涉及包含有机半导体层的有机薄膜晶体管,所述半导体层包括具有可以形成氢键的官能基团的有机半导体物质。有机半导体物质的实例由式



自独立地为选自烷基、烷氧基、乙酰基、亚胺基团、醚基团、酯基团、腈基团、硫代烷氧基、氨基、硫酯基团、乙烯基、芳基和杂基团(hetero group)中的任一个。

[0059] 本发明的目的是提供在用于有机场效应晶体管、有机光伏器件(太阳能电池)和光电二极管中时显示出高能量转换效率、优异的场效应迁移率、良好的电流开/关比和/或优异稳定性的化合物。

[0060] 所述目的由下式化合物实现:

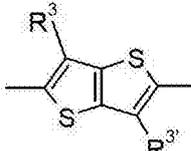
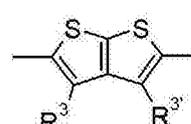


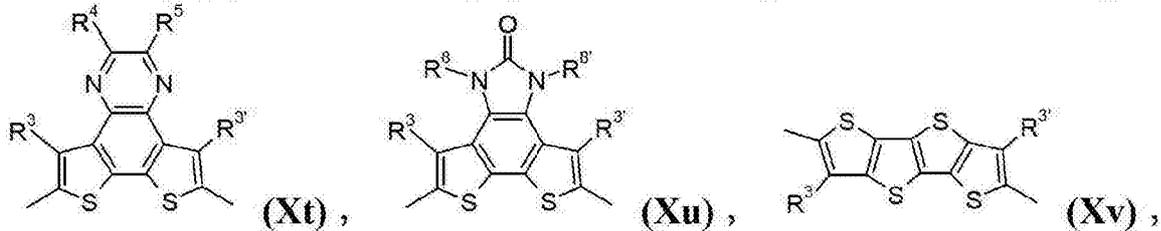
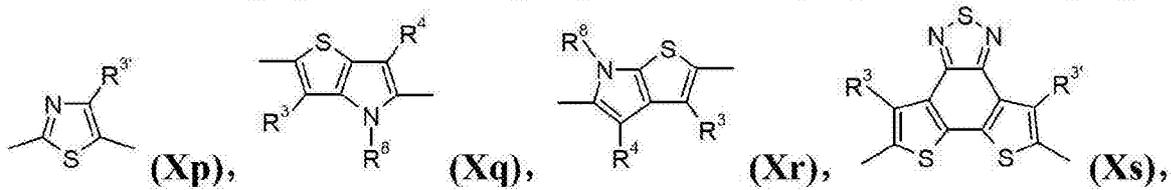
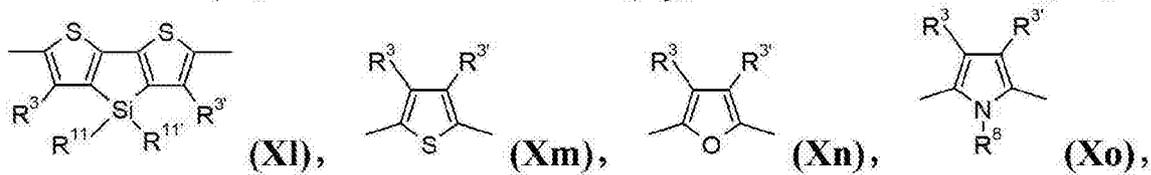
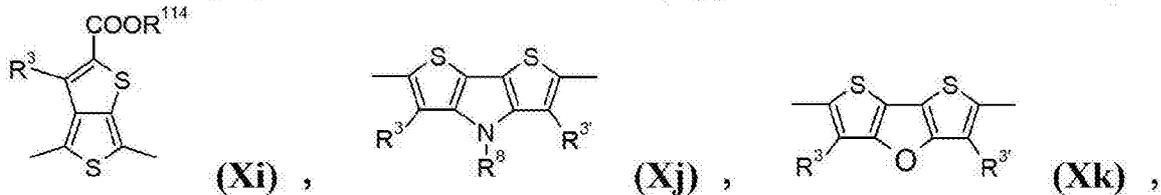
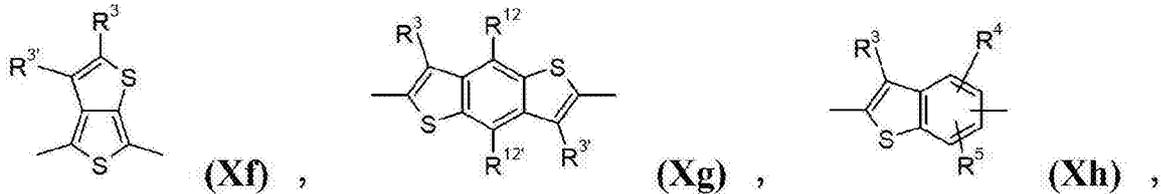
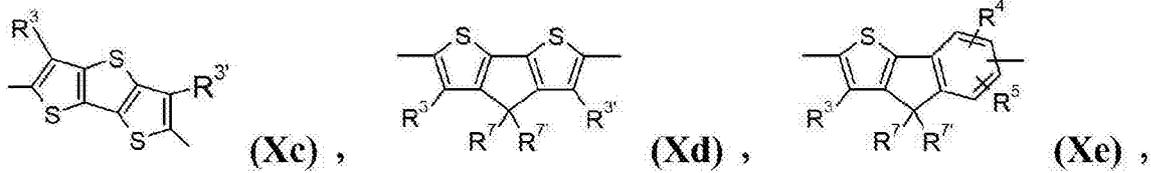
[0062] 其中R¹和R²可以相同或不同且选自C₁-C₁₀₀烷基,-COOR¹⁰³,被一个或多个卤素,尤其是氟原子,羟基,硝基,-CN或C₆-C₂₄芳基取代和/或被-O-,-COO-,-OCO-或-S-间隔的C₁-C₁₀₀烷基;可以被C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、-CF₃和/或F取代1-5次的C₇-C₁₀₀芳烷基,氨基甲酰基,

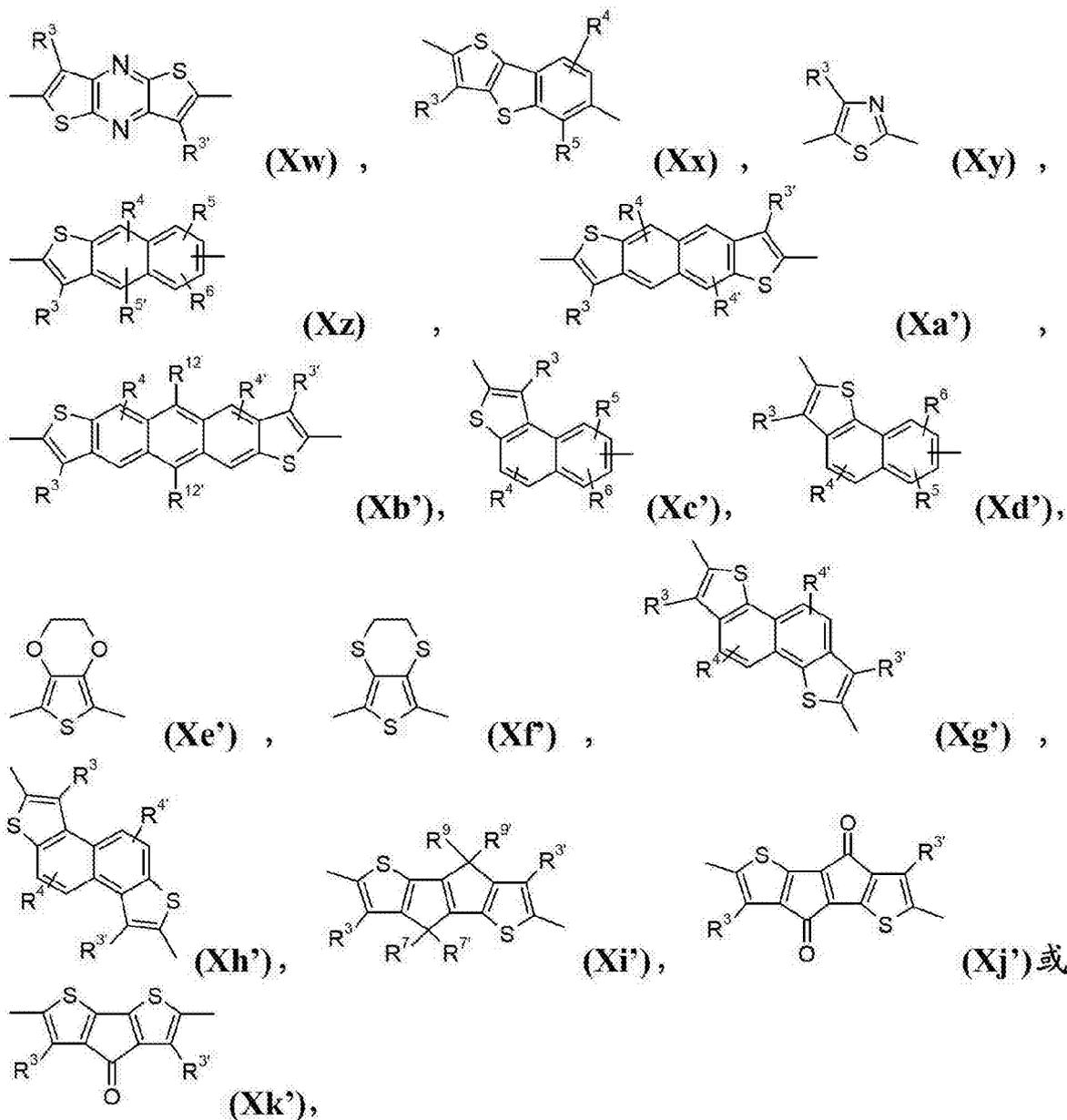
可以被C₁-C₈烷基和/或C₁-C₈烷氧基取代1-3次的C₅-C₁₂环烷基,可以被C₁-C₈烷基、C₁-C₈硫代烷氧基和/或C₁-C₈烷氧基取代1-3次的C₆-C₂₄芳基,尤其是苯基或者1-或2-萘基,或五氟苯基,

[0063] a为1、2或3,并且e为1、2或3,

[0064] b、c、d、f、g和h相互独立地表示0、1、2或3,

[0065] Ar¹和Ar⁵相互独立地为  (Xa),  (Xb),





[0066] R^3 和 $R^{3'}$ 相互独立地为氢,卤素,卤代 C_1 - C_{25} 烷基,尤其是 CF_3 ,CN,可以任选被一个或多个氧或硫原子间隔的 C_1 - C_{25} 烷基,尤其是 C_3 - C_{25} 烷基, C_7 - C_{25} 芳烷基或 C_1 - C_{25} 烷氧基;

[0067] R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^6 和 $R^{6'}$ 相互独立地为氢,卤素,卤代 C_1 - C_{25} 烷基,尤其是 CF_3 ,CN,可以任选被一个或多个氧或硫原子间隔的 C_1 - C_{25} 烷基,尤其是 C_3 - C_{25} 烷基; C_7 - C_{25} 芳烷基或 C_1 - C_{25} 烷氧基;

[0068] R^{114} 为可以任选被一个或多个氧或硫原子间隔的 C_1 - C_{25} 烷基,尤其是 C_3 - C_{25} 烷基,

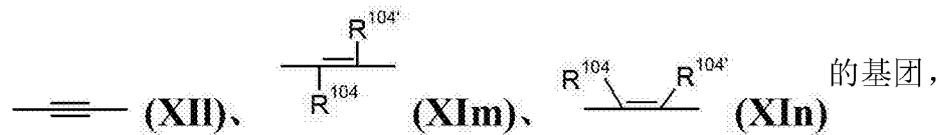
[0069] R^7 、 $R^{7'}$ 、 R^9 和 $R^{9'}$ 相互独立地为氢,可以任选被一个或多个氧或硫原子间隔的 C_1 - C_{25} 烷基,尤其是 C_3 - C_{25} 烷基,或 C_7 - C_{25} 芳烷基,

[0070] R^{11} 和 $R^{11'}$ 相互独立地为 C_1 - C_{25} 烷基,尤其是 C_1 - C_8 烷基, C_7 - C_{25} 芳烷基,或可以被 C_1 - C_8 烷基和/或 C_1 - C_8 烷氧基取代1-3次的苯基;

[0071] R^{12} 和 $R^{12'}$ 相互独立地为氢,卤素,CN,可以任选被一个或多个氧或硫原子间隔的 C_1 - C_{25} 烷基,尤其是 C_3 - C_{25} 烷基, C_1 - C_{25} 烷氧基、 C_7 - C_{25} 芳烷基,或 $\equiv R^{113}$,其中 R^{113} 为 C_1 - C_{18} 烷

基或三(C₁-C₈烷基)甲硅烷基;

[0072] Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁶、Ar⁷和Ar⁸相互独立地具有Ar¹的含义,或为式

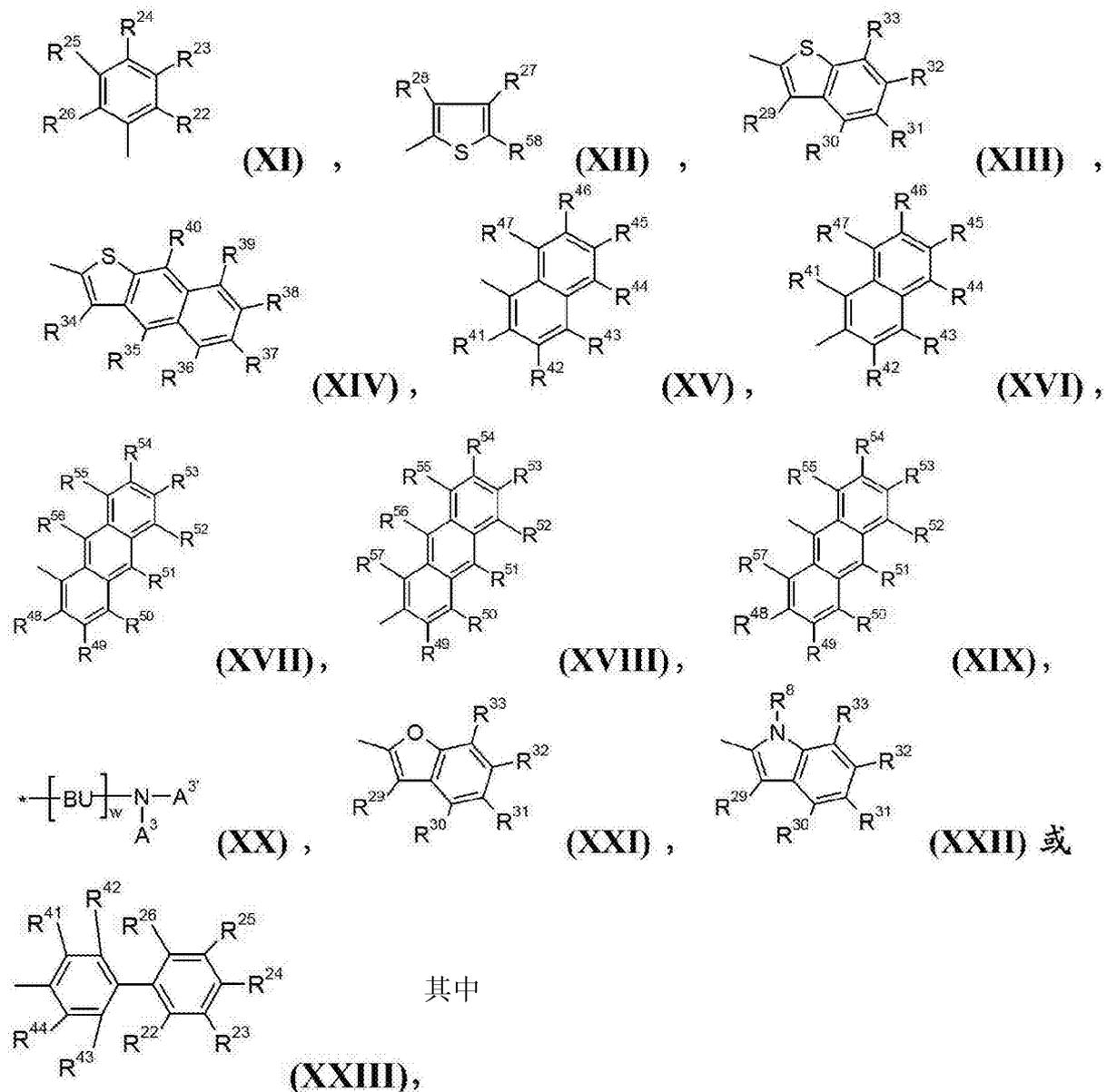


[0073] R¹⁰⁴和R^{104'}相互独立地为氢、CN、COOR¹⁰³或C₁-C₂₅烷基,

[0074] R¹⁰³和R^{103'}相互独立地为C₁-C₁₀₀烷基,尤其是C₃-C₂₅烷基,被0间隔的C₁-C₂₅烷基,C₇-C₂₅芳烷基,可任选被取代的C₆-C₂₄芳基或可任选被取代的C₂-C₂₀杂芳基,

[0075] R¹³和R¹⁴相互独立地为氢,CN,具有至多25个碳原子的脂族烷基,具有至多25个碳原子的烷氧基或链烯氧基,卤素,具有至多25个碳原子的脂环族、脂环族-脂族、芳族、芳族-脂族、杂芳族或杂芳族-脂族基团,被一个或多个卤原子取代的C₁-C₂₅烷基,尤其是CF₃,或下式之一的基团:

[0076]



[0077] w为0或1, BU为桥接单元且A³和A^{3'}相互独立地为可以任选被取代的C₆-C₂₄芳基或C₂-C₂₆杂芳基,

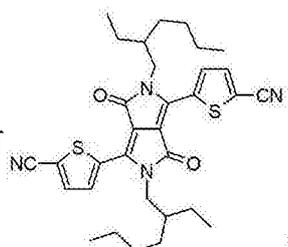
[0078] R⁸和R^{8'}相互独立地为氢, C₆-C₁₈芳基, 被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基, 或者可以任选被一个或多个氧或硫原子间隔的C₁-C₂₅烷基, 尤其是C₃-C₂₅烷基, 或C₇-C₂₅芳烷基,

[0079] R²²-R⁵⁸相互独立地表示氢, CN, 具有至多25个碳原子的脂族烃基, 被一个或多个卤原子取代的C₁-C₂₅烷基, 尤其是CF₃, 具有至多25个碳原子的烷氧基或链烯氧基, 卤素, 具有至多25个碳原子的脂环族、脂环族-脂族、芳族、芳族-脂族、杂芳族或杂芳族-脂族基团, 或者

[0080] R²⁷和R²⁸或者R²⁷和R⁵⁸一起表示均可经由氧和/或硫与噻吩基残基连接且可以具有至多25个碳原子的亚烷基或亚链烯基; 条件是基团Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷和Ar⁸中至少一个被CN取代, 和/或

[0081] R¹³和R¹⁴表示CN或被CN取代的取代基。

[0082] 有利地, 本发明化合物或者包含本发明化合物的有机半导体材料、层或组件可以用于有机光伏器件(太阳能电池)和光电二极管中或者用于有机场效应晶体管(OFET)中。

[0083] 图1说明具有  的底栅极顶接触TFT的输出和转移特性,

(A-1)

其合成描述于实施例1中。该新型有效的p-通道材料—化合物A-1在真空沉积的TFT中显示出高空穴迁移率和开/关比。

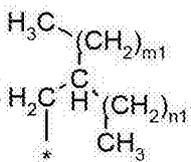
[0084] R¹和R²可以不同, 但优选相同; 并且优选选自C₁-C₁₀₀烷基, 被一个或多个卤原子、-CN或C₆-C₁₈芳基取代和/或被-O-、-COO-、-OCO-或-S-间隔的C₁-C₁₀₀烷基; 可以被C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、-CF₃和/或F取代1-5次的C₇-C₂₅芳烷基; 以及五氟苯基。

[0085] 更优选R¹和R²选自C₁-C₃₈烷基, 被一个或多个卤原子取代的C₁-C₃₈烷基, 尤其是含F的C₂-C₃₆烷基, 非常尤其为CH₂C_nF_{2n+1}(n=1-10); 可以被C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基、-CF₃和/或F取

代1-5次的C₇-C₂₅芳烷基, 尤其是 $-(CH_2)_u-C_6H_4(F)_v$ 或 $-(CH_2)_u-C_6H_4(CF_3)_v$, u为1或2, v为1-

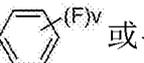
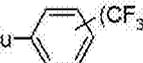
5; 以及五氟苯基。

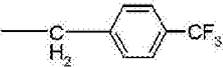
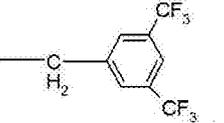
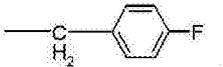
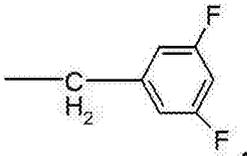
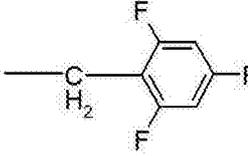
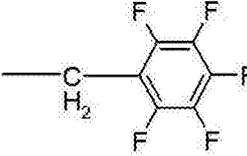
[0086] 在优选实施方案中, R¹和R²为C₁-C₃₈烷基, 尤其是C₂-C₁₂烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、1,1,3,3-四甲基戊基、正己基, 1-甲基己基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十一烷基和正十二烷基。

[0087] 有利地,基团 R^1 和 R^2 可以由式  表示,其中 $m_1=n_1+2$ 且 $m_1+n_1 \leq 24$ 。手性

侧链,如 R^1 和 R^2 ,可以呈对映体纯、纯手性或外消旋,这可能影响聚合物的形态。

[0088] 在另一优选实施方案中, R^1 和 R^2 为含F的 C_2 - C_{36} 烷基,尤其是 $CH_2C_nF_{2n+1}$ ($n=1-10$),例如 CH_2CF_3 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$ 、 $CH_2C_5F_{11}$ 、 $CH_2C_6F_{13}$ 和 $CH_2C_{10}F_{21}$ 。

[0089] 在另一优选实施方案中, R^1 和 R^2 为可以被 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基和/或F取代1-5次的 C_7 - C_{25} 芳烷基。在所述实施方案中,更优选式  或  的基团,

其中u为1或2,并且v为1-5。实例是 , , , ,  和 。

[0090] 优选 R^3 和 $R^{3'}$ 相互独立地为氢、卤素、 CF_3 、氰基、 C_1 - C_{25} 烷基或 C_1 - C_{25} 烷氧基;更优选 CF_3 、氰基或 C_1 - C_{25} 烷基;最优选氢或 C_1 - C_{25} 烷基。

[0091] 优选 R^{104} 和 $R^{104'}$ 相互独立地为氢、氰基或 C_1 - C_{25} 烷基,更优选氢或 C_1 - C_{25} 烷基,最优选氢。

[0092] 优选 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^6 和 $R^{6'}$ 相互独立地为氢、卤素、 CF_3 、氰基、 C_1 - C_{25} 烷基或 C_1 - C_{25} 烷氧基、更优选氢、 CF_3 、氰基或 C_1 - C_{25} 烷基;最优选氢或 C_1 - C_{25} 烷基。

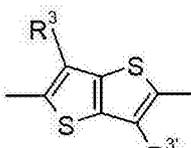
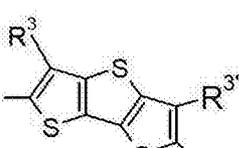
[0093] 优选 R^7 、 $R^{7'}$ 、 R^9 和 $R^{9'}$ 相互独立地为氢, C_1 - C_{25} 烷基,更优选 C_4 - C_{25} 烷基。

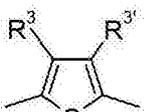
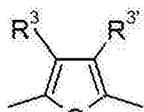
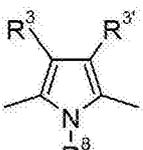
[0094] 优选 R^8 和 $R^{8'}$ 相互独立地为氢、 C_1 - C_{25} 烷基、可以任选被一个或多个氧或硫原子间隔的 C_1 - C_{25} 烷基或 C_7 - C_{25} 芳烷基,更优选氢或 C_1 - C_{25} 烷基。

[0095] 优选 R^{11} 和 $R^{11'}$ 相互独立地为 C_1 - C_{25} 烷基,尤其是 C_1 - C_8 烷基,或苯基;更优选 C_1 - C_8 烷基。

[0096] 优选 R^{12} 和 $R^{12'}$ 相互独立地为氢、 C_1 - C_{25} 烷基、 C_1 - C_{25} 烷氧基或 , 其中 R^{13} 为 C_1 - C_{18} 烷基或三(C_1 - C_8 烷基)甲硅烷基,更优选氢、 C_1 - C_{25} 烷基或 C_1 - C_{25} 烷氧基。

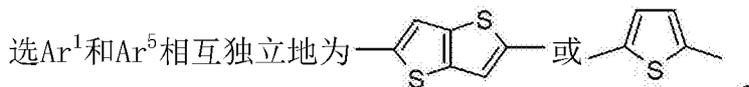
[0097] 优选 Ar^1 和 Ar^5 相互独立地为式(Xa)、(Xb)、(Xc)、(Xd)、(Xe)、(Xg)、(Xh)、(Xk)、(Xl)、(Xm)、(Xn)、(Xo)、(Xp)、(Xv)、(Xx)、(Xy)、(Xz)、(Xa')、(Xb')、(Xc')、(Xd')、(Xe')、(Xf')、(Xg')、(Xh')或(Xi')的基团,更优选式(Xa)、(Xc)、(Xg)、(Xh)、(Xm)、(Xn)、(Xo)、(Xp)、(Xy)、(Xe')或(Xf')的基团,仍更优选式(Xa)、(Xc)、(Xm)、(Xn)或(Xo)的基团,最优选式(Xa)、(Xm)或(Xn)的基团,尤其是式(Xm)的基团。

[0098] 更优选Ar¹和Ar⁵相互独立地为  (Xa),  (Xc),

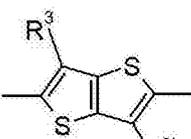
 (Xm),  (Xn) 或  (Xo),

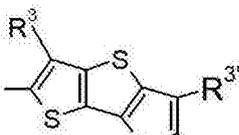
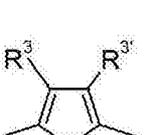
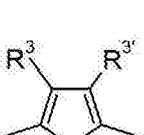
其中R³和R^{3'}相互独立地为氢、

卤素、CF₃、CN、C₁-C₂₅烷基或C₁-C₂₅烷氧基,并且R⁸为氢或C₁-C₂₅烷基,尤其是C₃-C₂₅烷基,最优选Ar¹和Ar⁵相互独立地为



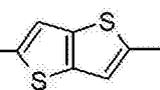
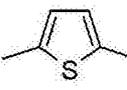
[0099] 优选Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁶、Ar⁷和Ar⁸相互独立地为式(Xa)、(Xb)、(Xc)、(Xd)、(Xe)、(Xg)、(Xh)、(Xk)、(Xl)、(Xm)、(Xn)、(Xo)、(Xp)、(Xv)、(Xx)、(Xy)、(Xz)、(Xa')、(Xb')、(Xc')、(Xd')、(Xe')、(Xf')、(Xg')、(Xh')或(Xi')的基团,更优选式(Xa)、(Xc)、(Xg)、(Xh)、(Xm)、(Xn)、(Xo)、(Xp)、(Xy)、(Xe')或(Xf')的基团,仍更优选式(Xa)、(Xc)、(Xm)、(Xn)或(Xo)的基团,最优选式(Xa)、(Xm)或(Xn)的基团,尤其式(Xm)的基团。

[0100] 更优选Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁶、Ar⁷和Ar⁸相互独立地为  (Xa),

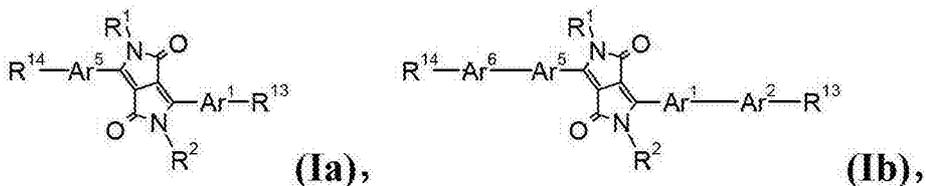
 (Xc),  (Xm),  (Xn) 或  (Xo),

其中

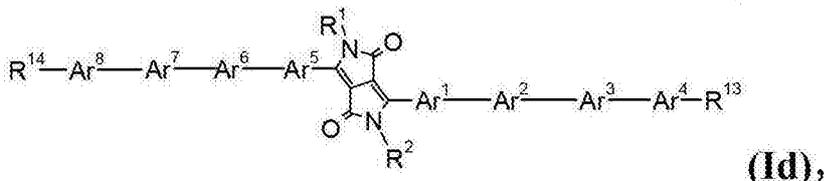
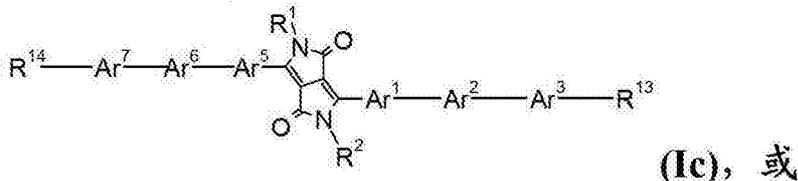
R³和R^{3'}相互独立地为氢、卤素、CF₃、CN、C₁-C₂₅烷基或C₁-C₂₅烷氧基,并且R⁸为氢或C₁-C₂₅烷

基,最优选Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁶、Ar⁷和Ar⁸相互独立地为  或 .

[0101] 优选式I化合物为下式化合物:



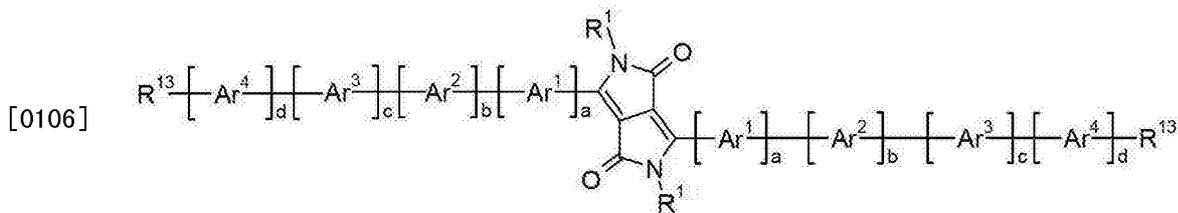
[0102]



[0103] 其中R¹、R²、R¹³、R¹⁴、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷和Ar⁸如上所定义。

[0104] R¹³和R¹⁴优选为CN或 CN

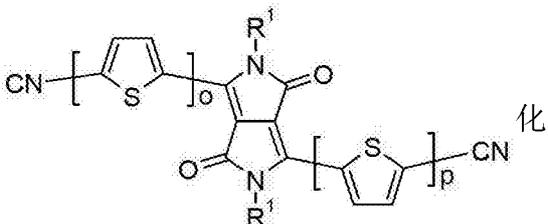
[0105] 在优选实施方案中,本发明涉及下式化合物:



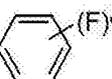
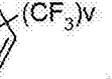
[0107] 其中R¹为C₁-C₃₈烷基,尤其是C₂-C₁₂烷基,含F的C₂-C₃₆烷基,尤其是CH₂C_nF_{2n+1}(n=1-10),o为1-5的整数且p为1-5的整数,或者可以被C₁-C₈烷基、C₁-C₈烷氧基和/或F取代1-5次的C₇-C₂₅芳烷基,尤其是 或 u为1或2,并且v为1-5;

[0108] 为下式的基团,或 、 、 、 、 、 或 , 并且R¹³为CN或 CN

[0109] 在特别优选的实施方案中,本发明涉及式

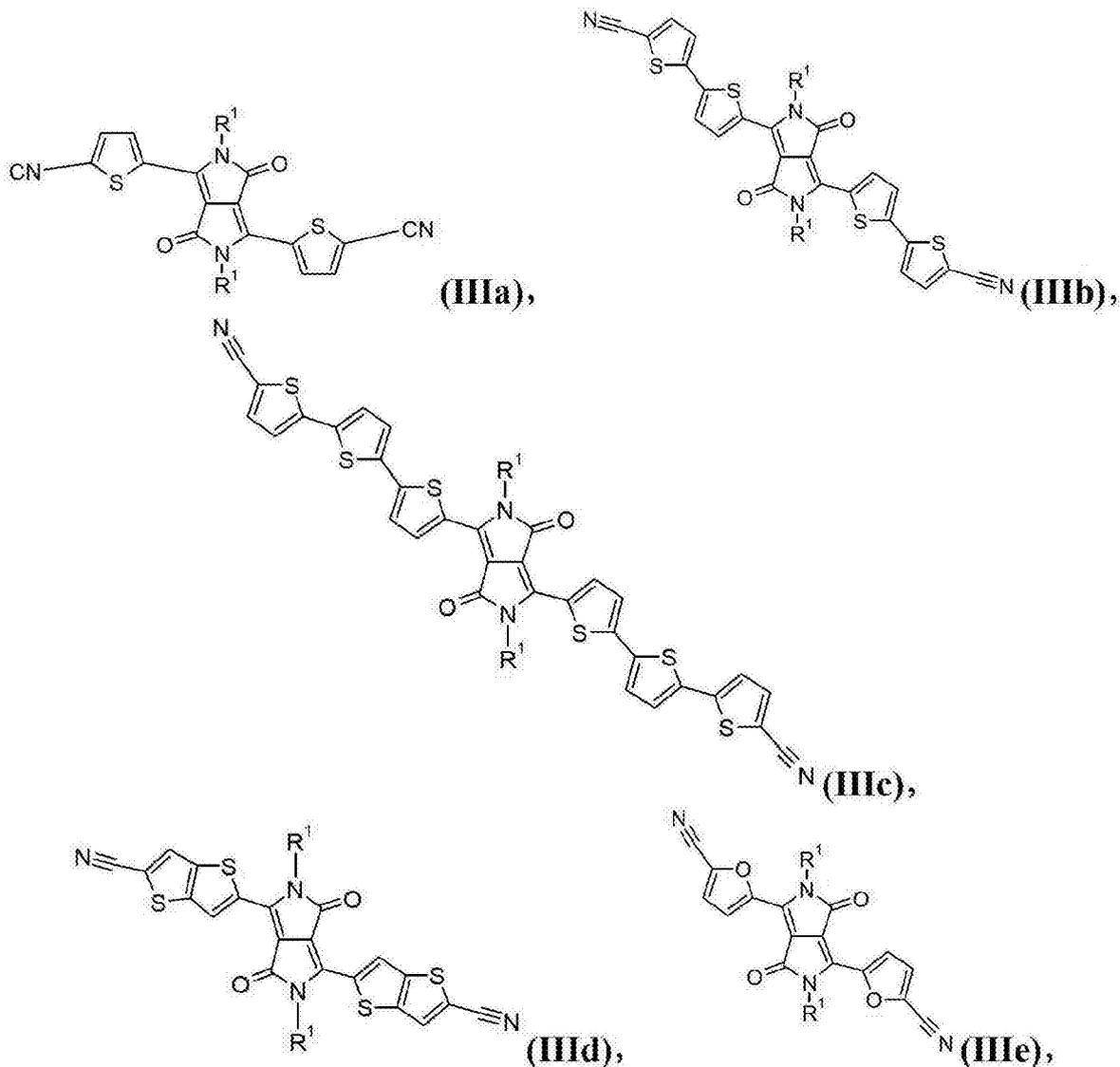


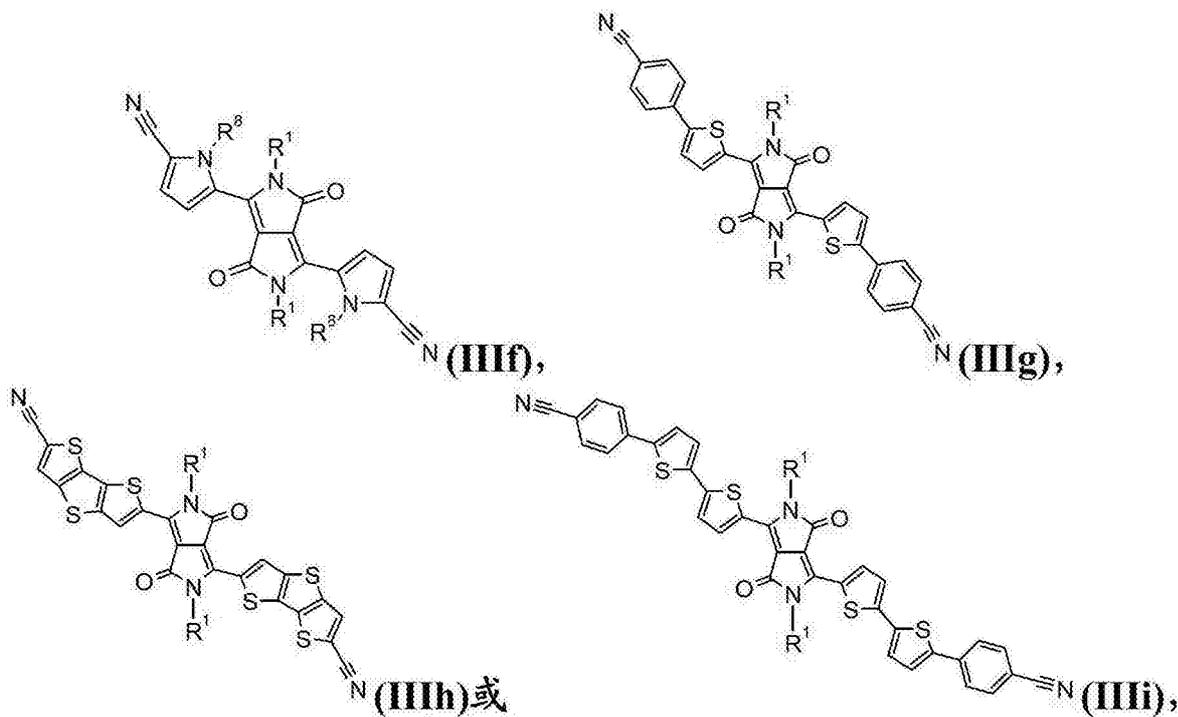
合物,其中 R^1 为 C_1 - C_{38} 烷基,尤其是 C_2 - C_{12} 烷基,含F的 C_2 - C_{36} 烷基,尤其是 $CH_2C_nF_{2n+1}$ ($n=1-10$),
 o 为1-5的整数且 p 为1-5的整数,或者可以被 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基和/或F取代1-5次的 C_7 -

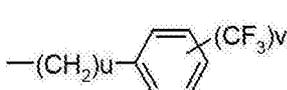
C_{25} 芳烷基,尤其是一 $(CH_2)_u$ -^{(F)^v}或一 $(CH_2)_u$ -^{(CF₃)^v},
 u 为1或2,并且 v 为1-5,

[0110] 在另一特别优选的实施方案中,本发明涉及下式化合物:

[0111]



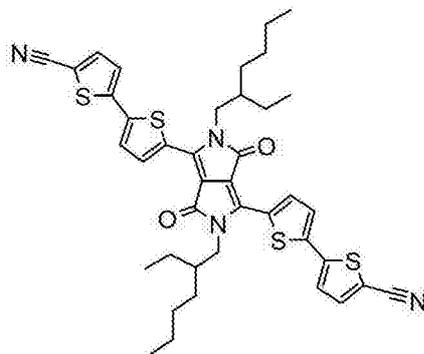


[0112] 其中R¹为C₁-C₃₈烷基,尤其是C₂-C₁₂烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、1,1,3,3-四甲基戊基、正己基、1-甲基己基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十一烷基和正十二烷基,含F的C₂-C₃₆烷基,尤其是CH₂C_nF_{2n+1}(n=1-10),或者  或  u为1或2,v为1-5,并且R⁸氢或C₁-C₂₅烷基。

[0113] 式IIIIf化合物相比于式IIIa-IIIe和IIIg-IIIi化合物不太优选,其中特别优选式IIIa-IIIe化合物,最优选式IIIa、IIId和IIIe化合物。

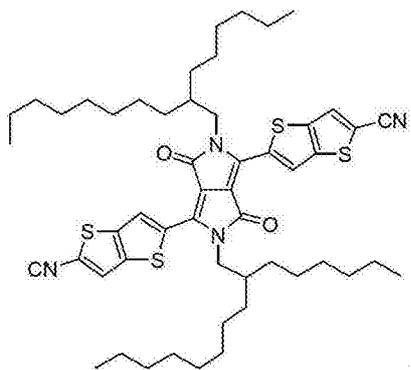
[0114] 目前最优选权利要求10中所示化合物A-1至A-11、A-13至A-17和A-19。在本发明的

其他实施方案中,优选化合物

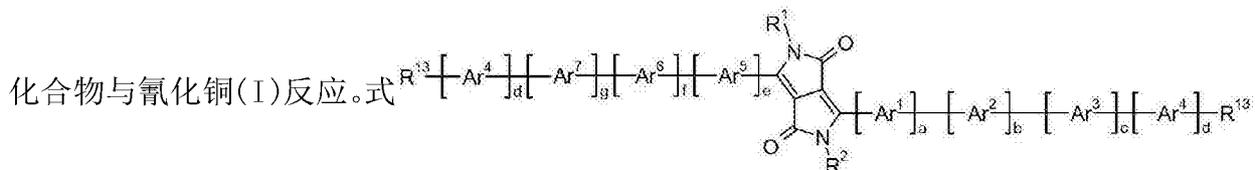
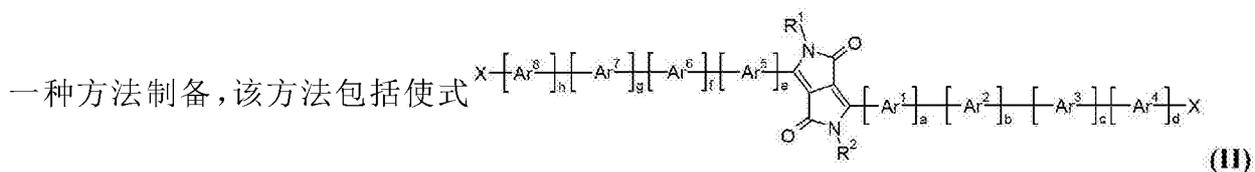
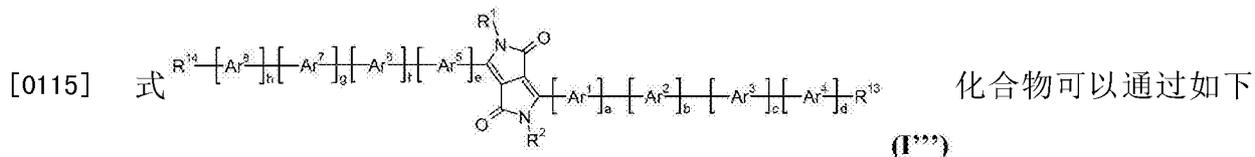


或化合物

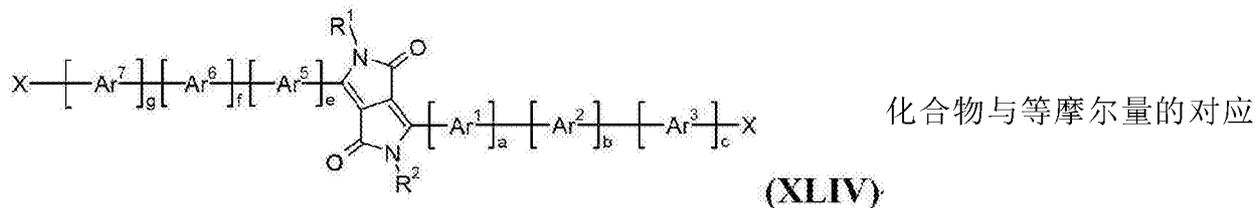
(A-18)



(A-20).

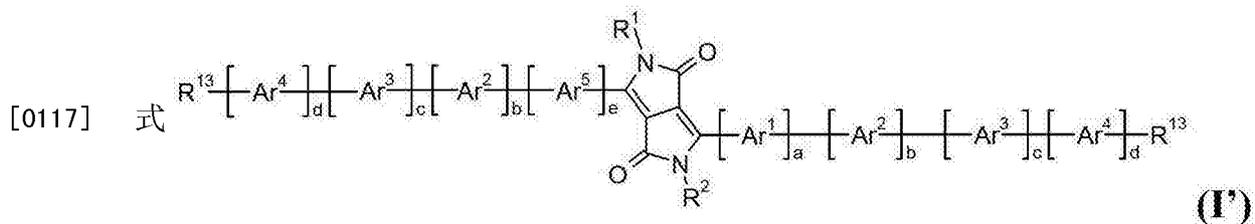


(I''') 化合物可以通过如下一种方法制备,该方法包括使式

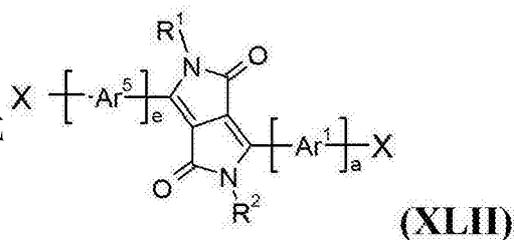


于式 $X^{11}-A^2-R^{13}$ 的二硼酸或二硼酸酯在溶剂中在催化剂存在下反应或者与等摩尔量的对应于式 $X^{11'}-A^2-R^{13}$ 的有机锡化合物反应。

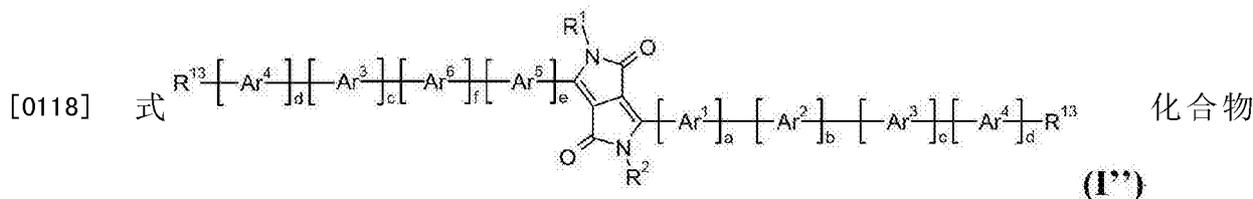
[0116] 式II化合物与氰化铜(I)的反应在合适的溶剂如二甲基甲酰胺(DMF)中并且在大致室温至约180°C,优选约100°C至约170°C的温度下,例如在130°C下进行。



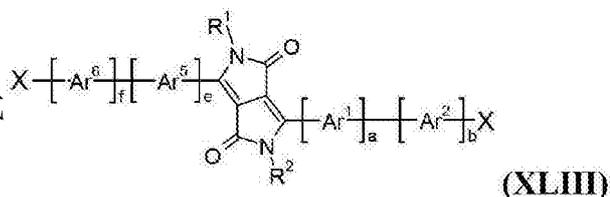
化合物可以通过如下一种方法制备,该方法包括使式



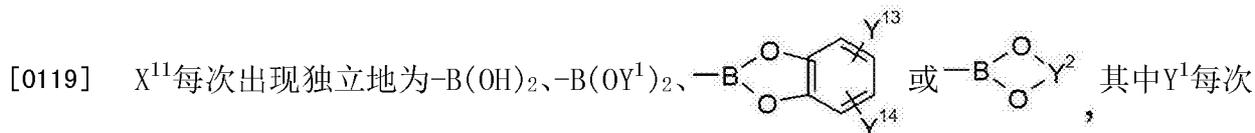
化合物与等摩尔量的对应于式 $X^{11}-A-R^{13}$ 的二硼酸或二硼酸酯在溶剂中在催化剂存在下反应或者与等摩尔量的对应于式 $X^{11'}-A-R^{13}$ 的有机锡化合物反应。



可以通过如下一种方法制备,该方法包括使式



化合物与等摩尔量的对应于式 $X^{11}-A^1-R^{13}$ 的二硼酸或二硼酸酯在溶剂中在催化剂存在下或者与等摩尔量的对应于式 $X^{11'}-A^1-R^{13}$ 的有机锡化合物在溶剂中在催化剂存在下反应。



出现独立地为 C_1-C_{18} 烷基且 Y^2 每次出现独立地为 C_2-C_{10} 亚烷基,如 $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ 或 $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$,其中 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{10} 、 Y^{11} 和 Y^{12} 相互独立地为氢或 C_1-C_{18} 烷基,尤其是 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ 或 $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$,并且 Y^{13} 和 Y^{14} 相互独立地为氢或 C_1-C_{18} 烷基。

[0120] Suzuki反应通常在约 0°C 至 180°C 下在芳族烃溶剂如甲苯、二甲苯中进行。其他溶剂如二甲基甲酰胺、二噁烷、二甲氧基乙烷和四氢呋喃也可以单独使用或者与芳族烃混合使用。将含水碱,优选碳酸钠或碳酸氢钠、磷酸钾、碳酸钾或碳酸氢钾用作该硼酸、硼酸酯的活化剂并用作HBr清除剂。缩合反应可能进行0.2-100小时。有机碱如四烷基氢氧化铵和相转移催化剂如TBAB可以促进该硼的活性(例如参见Leadbeater&Marco; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 42(2003)1407及其中引用的文献)。反应条件的其他变化由T. I. Wallow和B. M. Novak给予J. Org. Chem. 59(1994)5034-5037中以及由M. Remmers, M. Schulze和G. Wegner给予Macromol. Rapid Commun. 17(1996)239-252中。

[0121] 如上所示,本发明化合物还可以通过Stille偶联合成(例如参见Babudri等, J. Mater. Chem., 2004, 14, 11-34; J. K. Stille, Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508)。为了进行该方法,优选将锡化合物和卤素化合物引入一种或多种惰性有机溶剂中并在 $0-200^\circ\text{C}$,优选 $30-170^\circ\text{C}$ 的温度下搅拌1-200小时,优选5-150小时。

[0122] $X^{11'}$ 每次出现独立地为 $-\text{SnR}^{207}\text{R}^{208}\text{R}^{209}$,其中 R^{207} 、 R^{208} 和 R^{209} 相同或不同且为H或 C_1-

C₆烷基,或者基团R²⁰⁷、R²⁰⁸和R²⁰⁹中的两个形成环且这些基团可以任选支化。

[0123] 在式I'''和I''''中,R¹³和R¹⁴为CN。在式I'和I''中,R¹³和R¹⁴如上所定义且优选为CN。

[0124] A为式 $\left[\text{Ar}^2 \right]_b \left[\text{Ar}^3 \right]_c \left[\text{Ar}^4 \right]_d$ 的基团。

[0125] A¹为式 $\left[\text{Ar}^3 \right]_c \left[\text{Ar}^4 \right]_d$ 的基团。

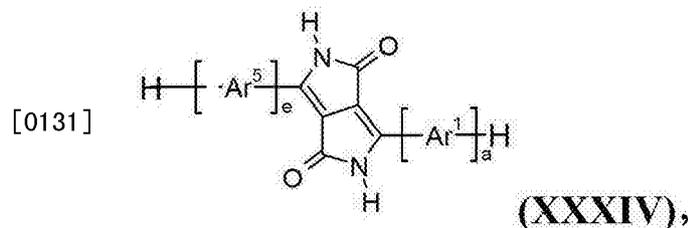
[0126] A²为式 $\left[\text{Ar}^4 \right]_d$ 的基团。

[0127] X为Cl、Br或I;a、b、c、d、e、f、g、h、R¹、R²、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷和Ar⁸如上所定义。

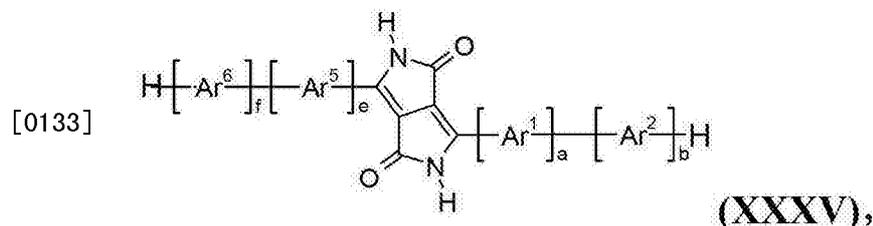
[0128] 在上述Suzuki和Stille偶联中,DPP化合物或者可以包含二硼酸或二硼酸酯或有机锡官能团,X¹¹和X^{11'},以及基团A、A¹和A²可以包含卤素官能团X。

[0129] 如上所示,式I化合物可以通过已知方法制造。

[0130] 可能的制造途径由下式化合物开始:



[0132] 其中a和e表示1且Ar¹和Ar⁵具有上面所给含义,或者由下式化合物开始:



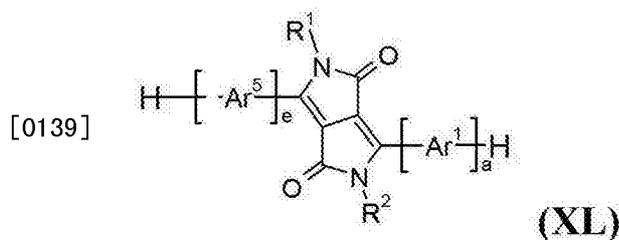
[0134] 其中a和e表示1,b和f表示1且Ar¹、Ar⁵、Ar²和Ar⁶具有上面所给含义。

[0135] 所述式XXXIV ($\left[\text{Ar}^1 \right]_a = \left[\text{Ar}^5 \right]_e$) 和XXXV ($\left[\text{Ar}^1 \right]_a \left[\text{Ar}^2 \right]_b = \left[\text{Ar}^6 \right]_f \left[\text{Ar}^5 \right]_e$)的起始化合物可以如US4,579,949中所述(在强碱存在下)使1摩尔二琥珀酸酯如琥珀酸二甲酯与1摩尔式H-Ar¹-CN(XXXVI)或H-Ar⁵-CN(XXXVII)的腈或1摩尔式H-Ar²-Ar¹-CN(XXXVIII)或H-Ar⁶-Ar⁵-CN(XXXIX)的腈反应而得到。

[0136] 或者,所述式XXXIV和XXXV的起始化合物可以如US4,659,775所述通过使腈与合适的酯如吡咯烷酮-3-羧酸酯衍生物反应而得到。

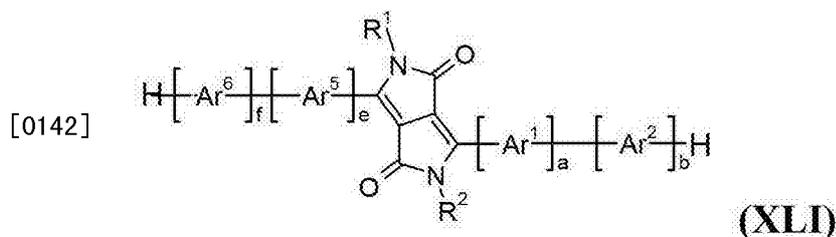
[0137] 然后将如此得到的式XXXIV化合物或如此得到的式XXXV化合物N-烷基化以引入基团R¹和R²,例如通过与式R¹-Br的溴化物在合适碱如碳酸钾存在下在合适溶剂如N-甲基吡咯烷酮中反应。该反应在大致室温至约180°C,优选约100°C至约170°C的温度下,例如在140°C下进行。

[0138] 然后使如此得到的式XL化合物:

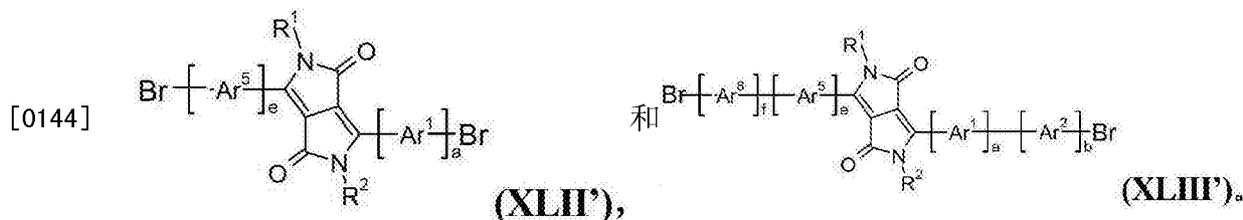


[0140] 其中a和e表示1且R¹、R²、Ar¹和Ar⁵具有上面所给含义，

[0141] 或如此得到的式XLI化合物：



[0143] 其中a和e表示1,b和f表示1且R¹、R²、Ar²和Ar⁶具有上面所给含义,与合适的溴化试剂如N-溴代琥珀酰亚胺反应,分别得到下式化合物:



[0145] 溴化在合适溶剂如氯仿中使用2当量N-溴代琥珀酰亚胺在-30°C至+50°C,优选-10°C至室温的温度下,优选在0°C下进行。

[0146] 然后可以通过逐步加入其他基团Ar²-H、Ar⁶-H、Ar³-R¹³和Ar⁷-R¹⁴将式XLII'或XLIII'化合物“侧链延长”。这些基团的逐步加入例如可以通过使式XLII或XLIII化合物与式Ar-SnR²⁰⁷R²⁰⁸R²⁰⁹的合适锡化合物反应而进行,其中Ar表示Ar²-H、Ar⁶-H、Ar³-R¹³或Ar⁷-R¹⁴。

[0147] 反应在合适钯催化剂如Pd(P[C₆H₅]₃)₄存在下在合适溶剂,例如芳族烃溶剂如甲苯中在约50°C至180°C的温度下,例如在回流下且在尤其包括使用无水溶剂的惰性条件下进行。在冷却下来之后,例如可以将反应混合物过滤,例如在双层硅胶/**Hyflo®**上过滤,浓缩并将所需化合物沉淀,例如通过加入甲醇而沉淀。

[0148] 用额外的噻吩基残基将式XLII或XLIII化合物“侧链延长”也可以通过Suzuki缩合进行,例如通过与2-噻吩基硼酸频哪醇酯、Pd₂(dba)₃[三(二亚苄基丙酮)二钯]和三叔丁基磷四氟硼酸盐的混合物在四氢呋喃中反应。

[0149] 2-噻吩基硼酸频哪醇酯例如可以通过将取代或未取代的噻吩加入由正丁基锂和二异丙基胺制备的混合物中并通过向如此得到的混合物中加入2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷(dioxaborolane)而得到。

[0150] 类似地,用额外的苯基或联苯基残基将式XLII或XLIII化合物“侧链延长”可以用苯基硼酸频哪醇酯或联苯基硼酸频哪醇酯进行。

[0151] 或者,为了制造其中式 $R^{14}-\left[Ar^3\right]_h-\left[Ar^7\right]_g-\left[Ar^6\right]_f-\left[Ar^5\right]_e^*$ (XLV) 和 $-Ar^1-\left[Ar^2\right]_b-\left[Ar^3\right]_c-\left[Ar^4\right]_d-R^{13}$ (XLVI) 的侧链相互相同且 R^{13} 和 R^{14} 为 H 的式 I 化合物,可以

首先构造完整侧链并且随后使式 $N\equiv\left[Ar^1\right]_a-\left[Ar^2\right]_b-\left[Ar^3\right]_c-\left[Ar^4\right]_d-R^{13}$ (XLVII)

的腈与合适的二琥珀酸酯,例如琥珀酸二叔戊基酯反应。例如,可以将氯化铁(III) ($FeCl_3$)、钠和叔戊醇的混合物加热至 $60-160^\circ C$,例如 $110^\circ C$,然后滴加式 XLVII 的腈和琥珀酸二叔戊基酯的混合物。在将反应混合物搅拌直至反应完全之后,例如在 $110^\circ C$ 下约 19 小时之后,将反应混合物倾入水-甲醇混合物中。

[0152] 其中 R^{13} 和 R^{14} 为 H 的含有完整侧链的式 $H-\left[Ar^1\right]_a-\left[Ar^2\right]_b-\left[Ar^3\right]_c-\left[Ar^4\right]_d-R^{13}$ (XLVIIa)

和 $R^{14}-\left[Ar^3\right]_h-\left[Ar^7\right]_g-\left[Ar^6\right]_f-\left[Ar^5\right]_e-H$ (XLVIIa) 化合物例如可以通过首先使式 $Br-Ar^1$ 等的含溴衍生物与镁在乙醚中反应,然后向 $Ni(dppp)Cl_2$ 和分别为式 $Br-Ar^2$ 或 $Br-Ar^2-Br$ 的单-或需要的话二溴化合物等在乙醚中的溶液中加入如此得到的格利雅溶液而制造。

[0153] 式 XLVIIa 化合物向式 XLVII 的腈的转化例如可以通过将式 XLVIIa 化合物例如在甲苯中的溶液加入通过三氟甲磺酸酐加入 N-乙酰基甲基苯胺在例如甲苯中的溶液中得到的

反应混合物中并使所得式 $H-\overset{O}{\parallel}C-\left[Ar^1\right]_a-\left[Ar^2\right]_b-\left[Ar^3\right]_c-\left[Ar^4\right]_d-R^{13}$ (XLVIII) 的醛与羟

胺硫酸盐例如在二甲基甲酰胺中反应而进行。

[0154] 然后可以通过 N-烷基化,例如类似地如上所述,或者通过将其溶液和碳酸钾在二甲基甲酰胺中加热并随后加入 R^1-Br 或 R^2-Br ,或者通过与式 R^1-I 或 R^2-I 的合适碘化物反应将由此得到的其中 R^1 和 R^2 为氢的式 I 化合物转化成其中 R^1 和 R^2 例如为脂族、脂环族、脂环族-脂族或芳族-脂族基团,例如尤其是该类烃基的式 I 的所需终产物。例如,用合适的强碱,例如合适的氢化物,如碱金属氢化物,例如氢化钠处理其中 R^1 和 R^2 为氢的式 I 化合物在 N-甲基吡咯烷酮中的混合物,优选在冷却至例如约 $0-10^\circ C$ 的温度,例如约 $5^\circ C$ 下处理。然后加入式 R^1-I 或 R^2-I 的碘化物。 R^1 和 R^2 优选相同。

[0155] 卤素是氟、氯、溴和碘。

[0156] C_1-C_{25} 烷基 (C_1-C_{18} 烷基) 可能的话通常为线性或支化的。实例是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、1,1,3,3-四甲基戊基、正己基、1-甲基己基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基,正壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十四烷基或二十五烷基。 C_1-C_8 烷基通常为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基。 C_1-C_4 烷基通常为甲

基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基。

[0157] C_2 - C_{25} 链烯基为直链或支化链烯基,如乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、正戊-2,4-二烯基、3-甲基丁-2-烯基、正辛-2-烯基、正十二碳-2-烯基、异十二碳烯基、正十二碳-2-烯基或正十八碳-4-烯基。

[0158] C_2 - C_{25} 炔基为直链或支化的且优选可以未被取代或被取代的 C_{2-8} 炔基,例如乙炔基、1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、顺式-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、反式-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基或1-二十四炔-24-基。

[0159] 与脂族烃基相反,脂族基团可以被任何无环取代基取代,但优选未被取代。优选的取代基是下面进一步例举的 C_1 - C_8 烷氧基或 C_1 - C_8 烷硫基。术语“脂族基团”还包括其中一些非相邻碳原子被氧替代的烷基,如 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 。后一基团可以被认为是被 $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 取代的甲基。

[0160] 具有至多25个碳原子的脂族烃基是如上所例举的具有至多25个碳原子的线性或支化烷基、链烯基或炔基。

[0161] 亚烷基是二价烷基,即具有2个(而不是1个)自由价键的烷基,例如三亚甲基或四亚甲基。

[0162] 亚链烯基是二价链烯基,即具有2个(而不是1个)自由价键的链烯基,例如 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 。

[0163] 与脂族烃基相反,脂族基团可以被任何无环取代基取代,但优选未被取代。优选的取代基是下面进一步例举的 C_1 - C_8 烷氧基或 C_1 - C_8 烷硫基。术语“脂族基团”还包括其中一些非相邻碳原子被氧替代的烷基,如 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 。后一基团可以被认为是被 $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 取代的甲基。

[0164] 脂环族烃基是可以被一个或多个脂族和/或脂环族烃基取代的环烷基或环烯基。

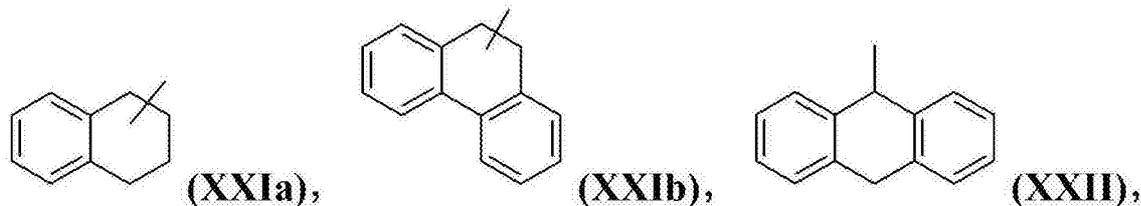
[0165] 脂环族-脂族基团为被脂环族基团取代的脂族基团,其中术语“脂环族”和“脂族”具有本文所给含义且其中自由价键由脂族结构部分延伸。因此,脂环族-脂族基团例如为环烷基烷基。

[0166] 环烷基烷基是被环烷基取代的烷基,例如环己基甲基。

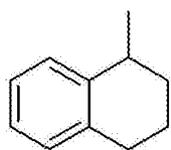
[0167] “环烯基”是指含有一个或多个双键的不饱和脂环族烃基,如环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基等,它们可以未被取代或者被一个或多个脂族和/或脂环族烃基取代和/或与苯基稠合。

[0168] 例如,环烷基或环烯基,尤其是环己基,可以与可以被 C_1 - C_4 烷基取代1-3次的苯基稠合1或2次。该类稠合环己基的实例是下式基团:

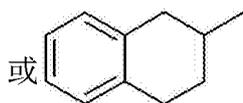
[0169]



尤其是



(XXIII)



(XXIV),

它们可以在苯基结构部分中被C₁-C₄烷

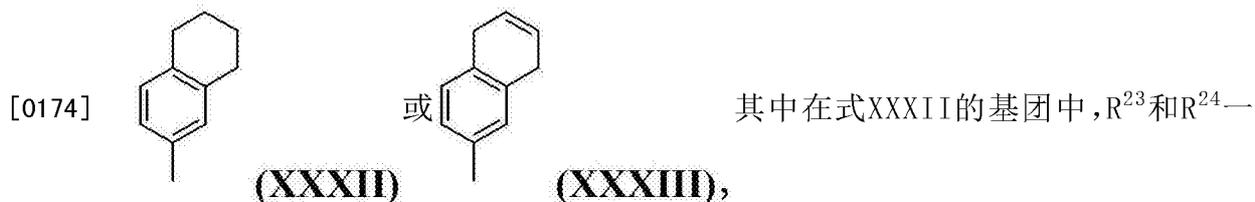
基取代1-3次。

[0170] 其中R²⁸和R²⁷一起表示均可以经由氧和/或硫键合于该噻吩基残基且均可以具有至多25个碳原子的亚烷基或亚链烯基的式XII的二价基团例如为下式基团：



[0172] 其中A表示具有至多25个碳原子的线性或支化亚烷基,优选可以被一个或多个烷基取代的亚乙基或亚丙基,并且Y表示氧或硫。例如,式-Y-A-O-的二价基团表示-O-CH₂-CH₂-O-或-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-。

[0173] 其中相互相邻的两个基团R²²-R²⁶一起表示具有至多8个碳原子的亚烷基或亚链烯基,由此形成环的式XI的基团例如为下式基团：



起表示1,4-亚丁基,而在式XXXIII的基团中,R²³和R²⁴一起表示1,4-亚丁-2-烯基。

[0175] C₁-C₂₅烷氧基(C₁-C₁₈烷氧基)是直链或支化烷氧基,例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基或叔戊氧基、庚氧基、辛氧基、异辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基和十八烷氧基。C₁-C₈烷氧基的实例是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、2-戊氧基、3-戊氧基、2,2-二甲基丙氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、1,1,3,3-四甲基丁氧基和2-乙基己氧基,优选C₁-C₄烷氧基,通常如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基。术语“烷硫基”是指与烷氧基相同的基团,不同的是醚键的氧原子被硫原子替代。

[0176] C₁-C₁₈全氟烷基,尤其是C₁-C₄全氟烷基为支化或未支化的基团,例如-CF₃、-CF₂CF₃、-CF₂CF₂CF₃、-CF(CF₃)₂、-(CF₂)₃CF₃和-C(CF₃)₃。

[0177] 术语“氨基甲酰基”通常为可以未被取代或被取代的C₁-18氨基甲酰基,优选C₁-8氨基甲酰基,如氨基甲酰基、甲基氨基甲酰基、乙基氨基甲酰基、正丁基氨基甲酰基、叔丁基氨基甲酰基、二甲基氨基甲酰基、吗啉代氨基甲酰基或吡咯烷基氨基甲酰基。

[0178] 环烷基通常为可以未被取代或被取代的C₅-C₁₂环烷基,如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基,优选环戊基、环己基、环庚基或环辛基。环烷基,尤其是环己基,可以被C₁-C₄烷基、卤素和氰基取代1-3次的苯基稠合1或2次。

[0185] 式I化合物可以呈现p型晶体管行为且可以在半导体器件中用作半导体层。因此，本发明还涉及包含式I化合物作为半导体有效装置的半导体器件。

[0186] 本发明尤其涉及一种包含分别选自权利要求10所示式A-1至A-19化合物的实施例所述式I化合物作为半导体有效装置的半导体器件。

[0187] 优选所述半导体器件为二极管、光电二极管、传感器、有机场效应晶体管(OFET)、柔性显示器用晶体管或太阳能电池,或含有二极管和/或有机场效应晶体管和/或太阳能电池的器件。存在许多类型的半导体器件。对所有这些常见的是存在一种或多种半导体材料。半导体器件例如已经由S.M.Sze描述于Physics of Semiconductor Devices,第2版,John Wiley and Sons,New York(1981)中。该类器件包括整流器、晶体管(其中有许多类型,包括p-n-p、n-p-n和薄膜晶体管)、发光半导体器件(例如显示器应用中的有机发光二极管或例如液晶显示器中的背光灯)、光电导体、电流限制器、太阳能电池、电热调节器、p-n结、场效应二极管、肖特基二极管等等。在各半导体器件中,将半导体材料与一种或多种金属和/或绝缘体组合以形成该器件。半导体器件可以通过已知方法如Peter Van Zant在Microchip Fabrication,第4版,McGraw-Hill,New York(2000)中所述那些制备或制造。有机电子组件尤其可以如D.R.Gamota等在Printed Organic and Molecular Electronics,Kluwer Academic Publ.,Boston,2004所述制造。

[0188] 特别有用类型的晶体管器件—薄膜晶体管(TFT)通常包括栅电极、在栅电极上的栅电介质、与栅电介质相邻的源电极和漏电极以及与栅电介质相邻并与源电极和漏电极相邻的半导体层(例如参见S.M.Sze,Physics of Semiconductor Devices,第2版,John Wiley and Sons,第492页,New York(1981))。这些化合物可以以各种构造组装。更具体而言,有机薄膜晶体管(OTFT)具有有机半导体层。

[0189] 衬底通常在制造、测试和/或使用过程中支撑OTFT。任选地,衬底可以为OTFT提供电功能。有用的衬底材料包括有机和无机材料。例如,衬底可以包括硅材料(包括各种合适形式的硅在内),无机玻璃,陶瓷箔,聚合物材料(例如丙烯酸类聚合物,聚酯,环氧化物,聚酰胺,聚碳酸酯,聚酰亚胺,聚酮,聚(氧基-1,4-亚苯氧基-1,4-亚苯基羰基-1,4-亚苯基)(有时称为聚(醚醚酮)或PEEK),聚降冰片烯,聚苯醚,聚(萘二甲酸乙二醇酯)(PEN),聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET),聚(苯硫醚)(PPS)),填充的聚合物材料(例如纤维增强的塑料(FRP)),以及涂敷的金属箔。

[0190] 栅电极可以是任何有用的导电材料。例如,栅电极可以包括掺杂的硅,或金属,如铝、铬、金、银、镍、钨、铂、钽和钛。还可以使用导电性氧化物,如氧化铟锡(ITO),或由碳黑/石墨或胶态银分散体构成的导电性油墨/糊,它们任选含有聚合物粘合剂。还可以使用导电性聚合物,例如聚苯胺或聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)/聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT:PSS)。此外,这些材料的合金、组合和多层可能有用。在一些OTFT中,相同材料可以可以提供栅电极功能并还提供衬底的支撑功能。例如,掺杂的硅可以起栅电极的作用并支撑OTFT。

[0191] 栅电介质通常提供在栅电极上。该栅电介质将栅电极与OTFT器件的其余部分(balance)电绝缘。对栅电介质有用的材料可以包括例如无机电绝缘材料。

[0192] 栅电介质(绝缘体)可以是诸如氧化物、氮化物的材料,或者它可以是选自铁电绝缘体(例如有机材料如聚(偏二氟乙烯/三氟乙烯或聚(己二酰间苯二甲胺)(poly(m-xylylene adipamide)))的材料,或者它可以是例如如J.Verese等,Chem.Mat.2004,16,4543

或A.Facchetti等,Adv.Mat.2005,17,1705中所述的有机聚合物绝缘体(例如聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、苯并环丁烯(BCB)、聚对亚苯基二甲基、聚乙烯醇、聚乙烯基苯酚(PVP)、聚苯乙烯、聚酯、聚碳酸酯)。可以用于栅电介质的材料的具体实例包括锶酸盐、钽酸盐、钛酸盐、锆酸盐、铝氧化物、硅氧化物、钽氧化物、钛氧化物、硅氮化物、钛酸钡、钛酸锶钡、锆酸钛酸钡、硒化锌和硫化锌,包括但不限于 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 BaMgF_4 、 $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (BZT)。此外,可以将这些材料的合金、混杂材料(例如聚硅氧烷或纳米颗粒填充聚合物)组合和多层用于栅电介质。电介质层的厚度例如为约10-1000nm,更具体的厚度为约100-500nm,提供的电容范围为0.1-100纳法拉(nF)。

[0193] 源电极和漏电极由栅电介质与栅电极分开,而有机半导体层可以在源电极和漏电极之上或之下。源电极和漏电极可以是任何有利地对该半导体层提供低电阻欧姆接触的有用导电性材料。有用的材料包括上面对栅电极所述那些材料中的大多数,例如铝、钡、钙、铬、金、银、镍、钪、铂、钛、聚苯胺、PEDOT:PSS,其他导电性聚合物、其合金、其组合及其多层。正如本领域已知的那样,这些材料中的一些适合用于n型半导体材料且其他的适合用于p型半导体材料。

[0194] 薄膜电极(即栅电极、源电极和漏电极)可以通过任何有用的手段如物理气相沉积(例如热蒸发或溅射)或(喷墨)印刷方法提供。这些电极的图案化可以通过已知方法如阴影掩蔽、相加性光刻法、相减性光刻法、印刷、微接触印刷和图案涂敷。

[0195] 本发明进一步提供了一种薄膜晶体管器件,其包含:

[0196] 多个设置在衬底上的导电栅电极;

[0197] 设置在所述导电栅电极上的栅极绝缘层;

[0198] 设置在所述绝缘层上的多组导电源电极和漏电极,以使所述各组与各所述栅电极对准;

[0199] 设置在所述绝缘层上的源电极和漏电极之间的通道中的有机半导体层,其基本覆盖所述栅电极;其中所述有机半导体层包含式I化合物。

[0200] 有机场效应晶体管可以具有各种设计。最常见的场效应晶体管设计是底栅极顶接触(BGTC)设计。此时栅极位于衬底顶部且位于电介质层底部,半导体层位于电介质层的顶部且源/漏电极位于半导体层的顶部。

[0201] 场效应晶体管的另一设计是顶栅极底接触(TGBC)设计。此时源/漏电极位于衬底顶部且位于半导体层的底部,电介质层位于半导体层顶部且栅电极位于电介质层顶部。

[0202] 该有机半导体层优选通过将本发明化合物在有机溶剂中的溶液和/或分散体施加于合适衬底上并除去溶剂而形成,或者该有机半导体层通过本发明化合物的真空汽相沉积而形成。

[0203] 此外,本发明提供了一种制备薄膜晶体管器件的方法,该方法包括下列步骤:

[0204] 在衬底上沉积多个导电栅电极;

[0205] 在所述导电栅电极上沉积栅极绝缘层;

[0206] 在所述层上沉积多组导电源电极和漏电极,以使所述各组与各所述栅电极对准;

[0207] 在所述绝缘层上沉积包含式I化合物的层,以使包含式I化合物的所述层基本覆盖所述栅电极,由此生产薄膜晶体管器件。

[0208] 包含式I化合物的上述层可以额外至少包含其他材料。该其他材料为,但不限于,

另一式I化合物、半导体聚合物、聚合物粘合剂、不同于式I化合物的有机小分子、碳纳米管、富勒烯衍生物、无机颗粒(量子点、量子棒、量子三脚架(tripod)、TiO₂、ZnO等)、导电颗粒(Au、Ag等)以及如对栅电介质所述那些的绝缘体材料(PET、PS等)。如上所述,该半导体层也可以由一种或多种式I的小分子和聚合物粘合剂的混合物构成。式I的小分子与该聚合物粘合剂的比例可以在5-95%内变化。优选该聚合物粘合剂为半结晶聚合物如聚苯乙烯(PS),高密度聚乙烯(HDPE),聚丙烯(PP)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。使用该技术可以避免电性能的变差(参见WO2008/001123A1)。

[0209] 任何合适的衬底可以用于制备式I化合物的薄膜。优选用于制备上述薄膜的衬底是金属、硅、塑料、纸、涂布纸、织物、玻璃或涂布玻璃。

[0210] 在优选实施方案中,至少一种通式I的化合物(以及合适的话其他半导体材料)的沉积通过气相沉积方法(物理汽相沉积,PVD)进行。PVD方法在高真空条件下进行且包括下列步骤:蒸发、输送、沉积。已经发现惊人的是通式I的化合物特别有利地适合于PVD方法中,因为它们基本不分解和/或形成不希望的副产物。沉积的材料以高纯度得到。在特殊实施方案中,沉积的材料以晶体形式得到或者包含高结晶含量。对于该PVD,通常将至少一种通式I的化合物加热至其蒸发温度以上的温度并通过冷却至结晶温度以下而沉积在衬底上。该衬底在沉积中的温度优选为约20-250°C,更优选50-200°C。

[0211] 所得半导体层通常具有对源电极和漏电极之间欧姆接触足够的厚度。该沉积可以在惰性气氛下,例如在氮气、氩气或氦气下进行。该沉积通常在环境压力或减压下进行。合适的压力范围为约10⁻⁷-1.5巴。

[0212] 式I化合物优选以10-1000nm,更优选15-250nm的厚度沉积在衬底上。在特殊实施方案中,式I化合物至少部分以结晶形式沉积。为此,上述PVD方法尤其合适。此外,可以使用前面制备的有机半导体晶体。适合得到该类晶体的方法由R.A.Laudise等描述于“Physical Vapor Growth of Organic Semi-Conductors”,*Journal of Crystal Growth*187(1998),第449-454页中以及“Physical Vapor Growth of Centimeter-sized Crystals of α -Hexathiophene”,*Journal of Crystal Growth*1982(1997),第416-427页中,它们作为参考引入本文中。

[0213] 或者,TFT例如通过式I化合物在用热生长氧化物层覆盖的高度掺杂硅衬底上的溶液沉积以及随后源电极和漏电极的真空沉积和图案化而制造。

[0214] 在另一方法中,TFT通过源电极和漏电极在用热生长的氧化物覆盖的高度掺杂硅衬底上的沉积以及随后式I化合物的溶液沉积以形成薄膜而制造。

[0215] 栅电极还可以是在衬底或导电材料如导电聚合物上的图案化金属栅电极,其随后用通过溶液涂敷或真空沉积而施用于图案化栅电极上的绝缘体涂敷。

[0216] 已经利用插入栅电介质和有机半导体层之间的自组装单层(SAM)来产生更相容界面。使用SAM的早期实例包括在硅氧化物表面上使用硅氮烷或硅烷偶联剂。其他方法是在电介质和半导体层之间包括聚合物夹层;或烷基膦酸或氟烷基膦酸SAM(例如参见U.Kraft等,*J.Mater.Chem.*20(2010)6416-18)。

[0217] 可以使用任何合适的溶剂来溶解和/或分散式I化合物,条件是它呈惰性且可以通过常规干燥方法(例如施加热、减压、气流等)而从衬底上部分或完全除去。适于加工本发明半导体的有机溶剂包括但不限于芳族或脂族烃类,卤代烃类如氯代或氟代烃类,酯类,醚

类,酰胺类,如氯仿、四氯乙烷、四氢呋喃、甲苯、四氢化萘、茴香醚、二甲苯、乙酸乙酯、甲基乙基酮、二甲基甲酰胺、二氯苯、三氯苯、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)及其混合物。然后通过诸如旋涂、浸涂、丝网印刷、微接触印刷、刮刀涂敷的方法或本领域已知的其他溶液施用技术在衬底上施用该溶液和/或分散体而得到半导体材料的薄膜。

[0218] 术语“分散体”涵盖包含式I化合物的任何组合物,该化合物不完全溶于溶剂中。该分散可以通过选择至少包含式I化合物或含有式I化合物和溶剂的混合物的组合物而进行,其中该聚合物在室温下在该溶剂中呈现较低溶解性,但在升高的温度下在该溶剂中呈现较高溶解性,其中该组合物在不搅拌下由升高的温度降至第一较低温度时胶凝;

[0219] 在升高的温度下将至少一部分式I化合物溶于该溶剂中;将该组合物的温度由升高的温度降至第一较低温度;搅拌该组合物以破坏任何胶凝,其中该搅拌在将该组合物的升高的温度降至第一更低温度之前、同时或之后的任何时间开始;沉积一层该组合物,其中该组合物处于比所述升高的温度更低的第二较低温度下;并至少部分干燥该层。

[0220] 该分散体还可以由(a)包含溶剂、粘合剂树脂和任选的分散剂的连续相以及(b)包含式I化合物或含有本发明式I化合物的混合物的分散相构成。式I化合物在溶剂中的溶解度例如可以在0.5%至约20%溶解度,特别是1%至约5%溶解度范围内变化。

[0221] 优选有机半导体层的厚度为约5-1000nm,尤其厚度是约10-100nm。

[0222] 式I化合物可以单独或组合用作半导体器件的有机半导体层。该层可以通过任何有用的措施,如气相沉积和印刷技术提供。可以充分溶于有机溶剂中的式I化合物可以溶液沉积和图案化(例如通过旋涂、浸涂、喷墨印刷、凹版印刷、柔性印刷、胶版印刷、丝网印刷、微接触(微波)印刷、液滴或区域流延(drop or zone casting)或其他已知技术)。

[0223] 式I化合物可以用于包含多个OTFT的集成电路以及各种电子制品中。这类制品例如包括射频识别(RFID)标签,柔性显示器用背板(例如用于个人计算机、移动电话或手持设备),智能卡,存储器件,传感器(例如光、图象、生物、化学、机械或温度传感器),尤其是光电二极管,或安全装置等。由于其双极性,该材料还可以用于有机发光晶体管(OLET)中。

[0224] 此外,本发明提供了包含式I化合物的有机光伏(PV)器件(太阳能电池)。

[0225] PV器件以如下顺序包括:

[0226] (a)阴极(电极),

[0227] (b)任选的过渡层,如碱金属卤化物,尤其是氟化锂,

[0228] (c)感光层,

[0229] (d)任选的平滑层,

[0230] (e)阳极(电极),

[0231] (f)衬底。

[0232] 该感光层包含式I化合物。优选该感光层由作为电子供体的式I化合物和作为电子受体的受体材料如富勒烯,特别是官能化富勒烯PCBM构成。如上所述,该感光层还可以含有聚合物粘合剂。式I的小分子与聚合物粘合剂的比例可以在5-95%内变化。优选该聚合物粘合剂为半结晶聚合物如聚苯乙烯(PS),高密度聚乙烯(HDPE),聚丙烯(PP)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

[0233] 可以用于本发明中的富勒烯可以具有宽范围的尺寸(每分子的碳原子数)。本文所用术语富勒烯包括纯碳的各种笼状分子,包括Buckminster富勒烯(C60)和相关“球形”富勒

烯以及碳纳米管。富勒烯可以选自本领域已知的那些,例如C₂₀-C₁₀₀₀。优选富勒烯选自C₆₀-C₉₆。最优选富勒烯为C₆₀或C₇₀,如[60]PCBM或[70]PCBM。还可以利用化学改性的富勒烯,条件是该改性富勒烯保持受体类型和电子迁移率特性。该受体材料也可以是选自另一式I的聚合物或任何半导体聚合物的材料,条件是该聚合物保持受体类型和电子迁移率特性,有机小分子,碳纳米管,无机颗粒(量子点、量子棒、量子三脚架、TiO₂、ZnO等)。

[0234] 对于异质结太阳能电池(体异质结太阳能电池),该活性层优选以1:1-1:3的重量比包含式I化合物和富勒烯如[60]PCBM(=6,6-苯基-C₆₁-丁酸甲酯)或[70]PCBM的混合物。亚甲基富勒烯(methanofullerene)(苯基-C₆₁-丁酸甲酯([60]PCBM),即1-[3-(甲氧羰基)丙基]-1-苯基-[6.6]C₆₁-3'-苯基-3'-H-环丙并[1,9][5,6]富勒烯-C₆₀-1h-3'-丁酸甲基酯是有效的可溶液加工的n型有机半导体。将它与含纳米颗粒如C₆₀的共轭聚合物共混。

[0235] 电极优选由金属或“金属替代物”构成。本文中术语“金属”用于包括由单质纯金属如Mg构成的材料以及还有为由两种或更多种单质纯金属如Mg和Ag一起(表示为Mg:Ag)构成的材料的金属合金。本文中术语“金属替代物”是指不为正常定义内的金属,但具有在某些合适应用中希望的金属状性能的材料。对电极和电荷转移层常用的金属替代物包括掺杂的宽带隙半导体,例如透明导电氧化物,如氧化铟锡(ITO)、氧化镓铟锡(GITO)和氧化锌铟锡(ZITO)。另一合适的金属替代物是透明导电性聚合物聚苯胺(PANI)及其化学相关物,或PEDOT:PSS。金属替代物可以进一步选自宽范围的非金属材料,其中术语“非金属”意欲包括宽范围的材料,条件是材料不含呈其未化学结合形式的金属。高度透明的非金属低电阻阴极或高度有效的低电阻金属/非金属化合物阴极例如公开于US-B-6,420,031和US-B-5,703,436中。

[0236] 衬底例如可以为塑料(柔性衬底)或玻璃衬底。

[0237] 在本发明的另一优选实施方案中,平滑层位于阳极和感光层之间。该平滑层的优选材料包括3,4-聚亚乙二氧基噻吩(PEDOT)或3,4-聚亚乙二氧基噻吩:聚苯乙烯磺酸酯(PEDOT:PSS)的薄膜。

[0238] 在本发明的优选实施方案中,该光伏电池例如如US-B-6,933,436所述包括透明玻璃载体,其上施加由氧化铟/锡(ITO)构成的电极层。该电极层通常具有较粗糙的表面结构,因而将其用由聚合物,通常是PEDOT构成的平滑层覆盖,后者通过掺杂而导电。该感光层由两种组分构成,层厚取决于施用方法例如为100nm至几个 μm 且施用于该平滑层上。该感光层由作为电子供体的式I化合物和作为电子受体的富勒烯,特别是官能化富勒烯PCBM构成。将这两种组分与溶剂混合并通过例如旋涂方法、液滴流延(drop casting)方法、Langmuir-Blodgett(“LB”)方法、喷墨印刷方法和浸涂方法作为溶液施加于平滑层上。还可以使用刮板或印刷方法来用该感光层涂敷更大表面。代替常用的甲苯,优选将分散剂如氯苯用作溶剂。考虑到操作容易性和成本,在这些方法中特别优选真空沉积方法、旋涂方法、喷墨印刷方法和流延方法。

[0239] 在通过使用旋涂方法、流延方法和喷墨印刷方法形成该层的情况下,涂敷可以使用通过将该组合物以0.01-90重量%的浓度溶于或分散于合适有机溶剂如苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、乙腈、茴香醚、二氯甲烷、二甲亚砷、氯苯、1,2-二氯苯及其混合物中而制备的溶液和/或分散体进行。

[0240] 在施用反电极之前,将层厚为例如0.6nm的必须电绝缘的薄过渡层施用于该感光

层。在该示例性实施方案中,该过渡层由碱金属卤化物,即氟化锂构成,其以0.2nm/分钟的速率在 $2 \cdot 10^{-6}$ 托的真空中气相沉积。

[0241] 若将ITO用作空穴收集电极,则将气相沉积于电绝缘过渡层上的铝用作电子收集电极。该过渡层的电绝缘性能显然防止妨碍载流子通过的影响起作用,特别是在由该感光层到该过渡层的过渡区中。

[0242] 在本发明的另一实施方案中,这些层中的一个或多个可以在沉积下一层之前用等离子体处理。特别有利的是在沉积PEDOT:PSS层之前将阳极材料进行温和等离子体处理。

[0243] 作为PEDOT:PSS的替代品,可以使用在Macromol.Rapid Commun.20,224-228(1999)中提到的基于三芳基胺的可交联空穴传输材料。除了三芳基胺材料外,该层还可以包含电子受体以改善电子传输。该类化合物公开于US2004/0004433中。优选该电子受体材料可溶于一种或多种有机溶剂中。通常而言,该电子受体材料以该三芳基胺材料的0.5-20重量%存在。

[0244] 该光伏(PV)器件还可以由相互重叠地加工以吸收更多太阳光谱的复结(multiple junction)太阳能电池构成。该类结构例如描述于App.Phys.Let.90,143512(2007),Adv.Funct.Mater.16,1897-1903(2006)和W02004/112161中。

[0245] 所谓的‘串接太阳能电池’以如下顺序包括:

[0246] (a)阴极(电极),

[0247] (b)任选的过渡层,如碱金属卤化物,尤其是氟化锂,

[0248] (c)感光层,

[0249] (d)任选的平滑层,

[0250] (e)中间电极(如Au、Al、ZnO、TiO₂等),

[0251] (f)任选的额外电极以匹配能级,

[0252] (g)任选的过渡层,如碱金属卤化物,尤其是氟化锂,

[0253] (h)感光层,

[0254] (i)任选的平滑层,

[0255] (j)阳极(电极),

[0256] (k)衬底。

[0257] PV器件还可以如例如US20070079867和US20060013549中所述在纤维上加工。

[0258] 由于其优异的自组织性能,包含式I化合物的材料或薄膜还可以单独或与其他材料一起用于LCD或OLED器件中的对准层中或用作该对准层,例如如US2003/0021913所述。

[0259] 本发明的各种特征和方面在下列实施例中进一步说明。尽管提供这些实施例以向本领域熟练技术人员说明如何在本发明范围内操作,但它们不用来限制本发明范围,该范围仅在权利要求书中定义。除非在下列实施例以及说明书和权利要求书中其他地方另有指明,所有份数和百分数按重量计,温度按摄氏温标计且压力为大气压或接近大气压。

实施例

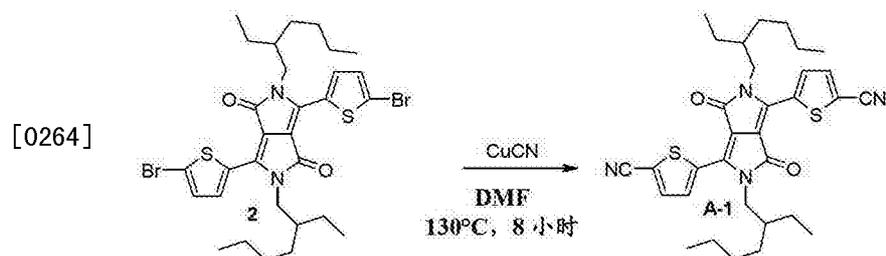
[0260] 材料和方法

[0261] 2,5-二(2-乙基己基)-3,6-二(5-溴噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮2
根据文献(Tamayo,A.B.;Tantiwivat,M.;Walker,B.;Nguyen,T.-Q.J.Phys.Chem.C2008,

112,15543-15552.(b)Huo,L.;Hou,J.;Chen,H.-Y.;Zhang,S.;Jiang,Y.;Chen,T.L.;Yang,Y..Macromolecules2009,42,6564-6571)制备。

[0262] 所有其他试剂和溶剂由商业供应商得到并根据标准程序(Perrin,D.D.;Armarego,W.L.;Perrin,D.R.Purification of Laboratory Chemicals-第2版;Pergamon Press Ltd.:Oxford1980)提纯和干燥。柱层析在硅胶(Merck Silica60,粒度0.040-0.063mm)上进行。光谱研究用溶剂呈光谱级且直接使用。元素分析在CHNS932分析仪(Leco Instruments GmbH,德国Mönchengladbach)上进行。¹H光谱在CD₂Cl₂中在Bruker Avance 400分光计上记录。将残留未氧化溶剂用作内标(对于¹H为5.32ppm)。高分辨率ESI-TOF质谱仪在microTOF聚焦设备(Bruker Daltronik GmbH)上运行。UV/Vis测量在常规石英池(光程10mm)中在Perkin-Elmer Lambda 950分光计上进行。对于循环伏安法,使用具有三电极单室池的标准商业电化学分析仪(EC epsilon;BAS Instruments,UK)。在使用之前将二氯甲烷(HPLC级)在氯化钙上在氩气下干燥并脱气。根据文献(Fry,A. J. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry,第2版;Marcel Dekker Ltd.:New York 1996)制备支持电解质四丁基铵六氟磷酸盐(TBAHFP)并由乙醇/水重结晶。测量在二氯甲烷中在约10⁻⁴M的浓度下以二茂铁(Fc)作为校正电势的内标进行。使用Ag/AgCl参比电极。分别将Pt片和Pt线用作工作电极和辅助电极。

[0263] 实施例1—2,5-二(2-乙基己基)-3,6-二(5-氰基噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮(A-1)



[0265] 在130^oC下将化合物2(249mg,0.365mmol)和氰化铜(I)(1.50g,16.7mmol)在无水DMF(8mL)中的混合物在氩气下加热8小时。将反应混合物冷却至室温并加入氰化钠(180g)在水(20mL)中的溶液。水相用二氯甲烷萃取。在减压下除去溶剂并通过柱层析(二氯甲烷)提纯残余物,得到深紫色固体(48.8mg,31%)。

[0266] ¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂):δ=8.82(d,³J=4.2Hz,2H),7.76(d,³J=4.2Hz,2H),4.03-3.91(m,4H),1.84-1.72(m,2H),1.40-1.18(m,16H),0.91-0.82(m,12H)。

[0267] ¹³C NMR(101MHz,CD₂Cl₂):δ=161.5,139.8,138.3,135.7,134.8,113.9,113.7,110.9,46.4,39.7,30.5,28.7,23.9,23,4,14.2,10.5。

[0268] HRMS(ESI,乙腈/CHCl₃ 1:1,正模式):C₃₂H₃₉N₄O₂S₂计算值[M+H]575.2510,实测值575.2510。元素分析:C₃₂H₃₈N₄O₂S₂计算值:C,66.87;H,6.66;N,9.75;S,11.16;O,3.94,实测值:C,66.60;H,6.62;N,9.77;S,11.09。

[0269] CV(CH₂Cl₂,0.1M TBAHFP,针对Fc/Fc⁺):E_{1/2}^{red}(X⁻/X²⁻)=-1.77V,E_{1/2}^{red}(X/X⁻)=-1.24V,E_{1/2}^{ox}(X/X⁺)=0.86V。

[0270] UV-vis(CH₂Cl₂):λ_{max}(ε)=586(28500),546nm(26500 M⁻¹ cm⁻¹)。

[0271] 氧化还原行为通过循环伏安法在二氯甲烷中以二茂铁作为内标研究,以显示在-

1.24V和-1.77V下的两个可逆还原以及在0.86V下的一个可逆氧化。在二氯甲烷中的光学吸收在586nm处呈最大。由吸收最大值测得光学带隙为2.12eV。

[0272] 应用实施例1

[0273] 为了研究化合物A-1在场效应晶体管的活性层中的行为,制造具有110nm厚SiO₂/AlO_x/SAM 栅电介质的底栅极顶接触薄膜晶体管(TFT)并在空气中测量。将该有机化合物在4种不同温度下真空沉积,在70°C下得到最佳值(表1)。图1说明在这些条件下制备的TFT的输出和转移特性,导致在饱和方案中测定的空穴迁移率为0.71cm² V⁻¹ s⁻¹。此外,该器件显示出10⁶的高电流开/关比(I_{on}/I_{off})。

[0274] 表1:在不同沉积温度T_d下制造的具有化合物A-1的TFT的性能总揽。

[0275]

T _d /°C	μ/cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	I _{on} / I _{off}	U _T /V
20	0.2	10 ⁶	-14
50	0.5	10 ⁶	-19
70	0.7	10 ⁶	-27
90	0.6	10 ⁶	-25

[0276] 迁移率对沉积温度T_d的依赖性表明迁移率由20°C至50°C升高,在70°C下达到最大,而在90°C下轻微降低。为了使这些观察结果与该有机层的形态相关,通过原子力显微法(AFM)研究后者。随着沉积温度提高,该有机化合物形成更大颗粒且因此结晶畴数目降低。更低的颗粒边界数应该有利于电荷输送并且这导致场效应迁移率提高。

[0277] 总之,该新型有效p-通道材料—化合物A-1在真空沉积的TFT中呈现高空穴迁移率和开/关比。

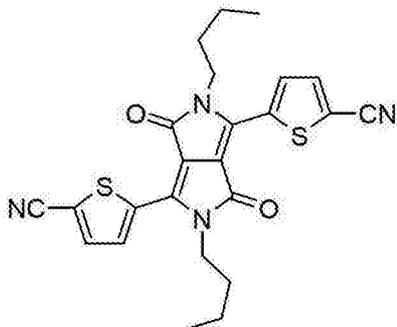
[0278] 实施例2

[0279] 2,5-二正丁基-3,6-二(5-氰基噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮(A-2)

[0280] 2,5-二正丁基-3,6-二(5-溴噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮的合成描述于Zhou等,Macromolecules43(2010)821-826中。

[0281] 在氩气下将在无水DMF(15mL)中的2,5-二正丁基-3,6-二(5-溴噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮(1.08g,1.89mmol)和氰化铜(I)(4.00g,44.6mmol)在130°C下加热315分钟并在165°C下加热40分钟。在减压下除去溶剂并将粗产物用氯仿从反应混合物中连续萃取。萃取液通过柱层析(二氯甲烷)提纯并用己烷洗涤,得到333mg(38%)深紫色固体。

[0282]



(A-2)

[0283] ¹H NMR(400MHz, CD₂Cl₂): δ8.87(d, ³J=4.2Hz, 2H), 7.77(d, ³J=4.2Hz, 2H), 4.04(t, ³J=7.6Hz), 1.74-1.64(m, 4H), 1.49-1.38(m, 4H), 0.97(t, ³J=7.4Hz; 6H)。

[0284] HRMS(ESI, 正模式): $C_{24}H_{23}N_4O_2S_2$ 计算值 $[M-H]^+$: 463.1257, 实测值: 463.1256。

[0285] 元素分析: $C_{24}H_{22}N_4O_2S_2$ 计算值: C, 62.31; H, 4.79; N, 12.11; O, 6.92; S, 13.86; 实测值: C, 62.32; H, 4.82; N, 12.05; S, 13.94。

[0286] 应用实施例2

[0287] 为了研究化合物A-2在场效应晶体管的活性层中的行为, 制造具有110nm厚 $SiO_2/AIO_x/SAM$ 栅电介质的底栅极顶接触薄膜晶体管(TFT)并在空气中测量。在三种不同温度下真空沉积该有机化合物(表2)。

[0288] 表2: 在不同沉积温度 T_D 下在具有不同自组装单层(SAM)的 $SiO_2/AIO_x/SAM$ 上制造的具有化合物A-2的TFT的性能总揽。

[0289]

$T_D / ^\circ C$	$\mu/cm^2 V^{-1} s^{-1}$	$\mu/cm^2 V^{-1} s^{-1}$
SAM	$C_{14}H_{29}PO(OH)_2$	$F_{15}C_{18}H_{22}PO(OH)_2$
20	0.005(p) -(n)	0.01(p) -(n)

[0290]

50	0.03(p) 0.02(n)	
70	0.05(p) 0.06(n)	

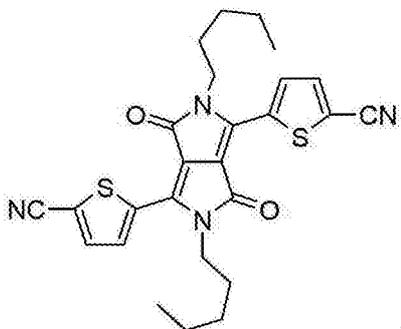
[0291] 实施例3

[0292] 2,5-二正戊基-3,6-二(5-氰基噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮(A-17)

[0293] 2,5-二正戊基-3,6-二(5-溴噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮的合成类似于Zhou等, *Macromolecules* 43(2010)821-826进行。

[0294] 在氩气下将在无水DMF(15mL)中的2,5-二正戊基-3,6-二(5-溴噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮(600mg, 1.00mmol)和氰化铜(I)(1.60g, 18.0mmol)在120°C下加热60分钟并在165°C下加热80分钟。在减压下除去溶剂并将粗产物用氯仿从反应混合物中连续萃取。萃取液通过柱层析(二氯甲烷)提纯并用己烷洗涤, 得到64.0mg(13%)深紫色固体。

[0295]



(A-17)

[0296] 1H NMR(400MHz, CD_2Cl_2): δ 8.87(d, $^3J=4.2$ Hz, 2H), 7.77(d, $^3J=4.2$ Hz, 2H), 4.03(t, $^3J=7.8$ Hz), 1.75-1.66(m, 4H), 1.44-1.34(m, 8H), 0.92(t, $^3J=7.1$ Hz; 6H)。

[0297] HRMS(ESI, 正模式): $C_{26}H_{27}N_4O_2S_2$ 计算值 $[M+H]^+$: 491.1570, 实测值: 491.1568。

[0298] 元素分析: $C_{26}H_{26}N_4O_2S_2$ 计算值 C, 63.65; H, 5.34; N, 11.42; O, 6.52; S, 13.07, 实测值

C,63.57;H,5.23;N,11.38;S,13.05。

[0299] 应用实施例3

[0300] 为了研究化合物A-17在场效应晶体管的活性层中的行为,制造具有110nm厚SiO₂/AlO_x/SAM栅电介质的底栅极顶接触薄膜晶体管(TFT)并在空气中测量。在两种不同温度下真空沉积该有机化合物(表3)。

[0301] 表3:在不同沉积温度T_D下在具有不同SAM的SiO₂/AlO_x/SAM上制造的具有化合物A-17的TFT的性能总揽。

[0302]

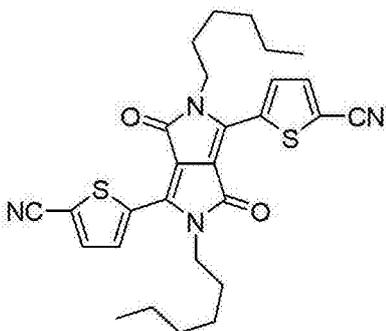
T _D /°C	μ/cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	μ/cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
SAM	C ₁₄ H ₂₉ PO(OH) ₂	F ₁₅ C ₁₈ H ₂₂ PO(OH) ₂
20	0.002(n)	0.025(p) -(n)
70	0.6(p) 0.03(n)	

[0303] 实施例4

[0304] 2,5-二正己基-3,6-二(5-氰基噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮(A-3)

[0305] 2,5-二正己基-3,6-二(5-溴噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮的合成类似于Zhou等,Macromolecules43(2010)821-826进行。

[0306] 在氩气下将2,5-二正己基-3,6-二(5-溴噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮(237mg,0.378mmol)和氰化铜(I)(1.50g,17.0mmol)置于25mL烧瓶中。加入无水DMF(10mL)并将该混合物在130°C下搅拌4小时。在减压下除去溶剂并将残留固体用氯仿(250mL)提取。在除去溶剂之后,通过柱层析(二氯甲烷)提纯粗产物。得到紫色固体(52mg,27%)。



[0307]

(A-3)

[0308] ¹H-NMR(400MHz,CD₂Cl₂):δ8.86(d,³J=4.2Hz,2H),7.77(d,³J=4.2Hz,2H),4.03(t,³J=7.8Hz,4H),1.75-1.65(m,4H),1.46-1.27(m,12H),0.90(t,³J=7.1Hz,6H)。

[0309] HRMS(ESI,正模式):C₂₈H₃₀N₄O₂S₂计算值518.1805,实测值518.1807。应用实施例4

[0310] 为了研究化合物A-3在场效应晶体管的活性层中的行为,制造具有110nm厚SiO₂/AlO_x/SAM栅电介质的底栅极顶接触薄膜晶体管(TFT)并在空气中测量。在90°C下真空沉积该有机化合物(表4)。

[0311] 表4:在具有不同SAM的SiO₂/AlO_x/SAM上制造的具有化合物A-3的TFT的性能总揽。

[0312]

$T_D/^\circ\text{C}$	$\mu/\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\mu/\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
SAM	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{PO}(\text{OH})_2$	$\text{F}_{15}\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{PO}(\text{OH})_2$
90	$10^{-4}(\text{p})$ $0.05(\text{n})$	$0.06(\text{p})$ $0.03(\text{n})$

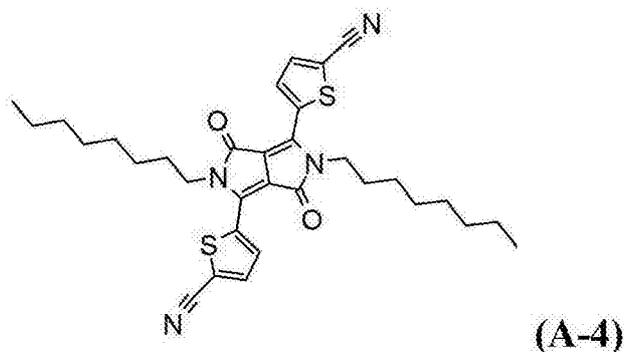
[0313] 实施例5

[0314] 2,5-二正辛基-3,6-二(5-氰基噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮(A-4)

[0315] 2,5-二正辛基-3,6-二(5-溴噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮的合成类似于Zhou等,Macromolecules43(2010)821-826进行。

[0316] 在氩气下将在无水DMF(10mL)中的2,5-二正辛基-3,6-二(5-溴噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]-吡咯-1,4-二酮(483mg,0.708mmol)和氰化铜(I)(1.40g,15.6mmol)在160°C下加热60分钟。然后加入另外10mL DMF并将该混合物在165°C下搅拌140分钟。在减压下除去溶剂并用氯仿将粗产物从反应混合物中连续萃取。萃取液通过柱层析(二氯甲烷)提纯并用己烷洗涤,得到96.5mg(24%)深紫色固体。

[0317]



[0318] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CD_2Cl_2): 8.90(d, $^3J=4.2\text{Hz}$, 2H), 7.75(d, $^3J=4.2\text{Hz}$, 2H), 4.03(t, $^3J=7.8\text{Hz}$), 1.75-1.68(m, 4H), 1.46-1.20(m, 20H), 0.88(t, $^3J=6.9\text{Hz}$; 6H)。

[0319] HRMS(ESI, 乙腈/ CHCl_3 1:1, 正模式): $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ 计算值575.2509, 实测值575.2511。

[0320] 元素分析: 计算值C, 66.87; H, 6.66; N, 9.75; O, 5.57; S, 11.16;

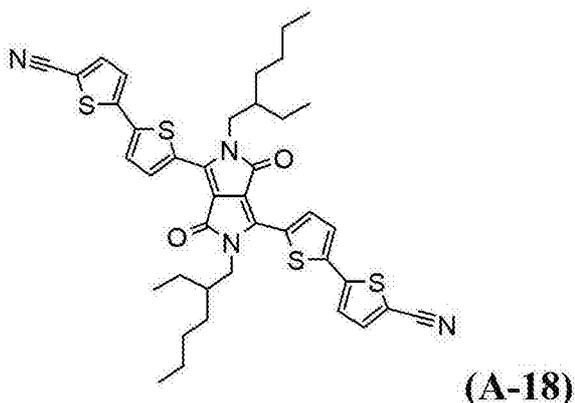
[0321] 实测值: C, 66.67, H, 6.71, N, 9.60, S, 11.09。

[0322] 实施例6

[0323] 2,5-二(2-乙基己基)-3,6-二(5'-二甲胺-(2,2'-联噻吩-5-基))-2,5-二氢吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮(A-18)

[0324] 在氩气气氛下将 K_3PO_4 (947mg, 4.47mmol)的3.1mL脱气水溶液加入可以类似于W02009/047104的实施例37合成的2,5-二(2-乙基己基)-3,6-二[5-(4,4,5,5-四甲基-(1,3,2)二氧杂戊硼烷-2-基)噻吩-2-基]-2,5-二氢吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮(1.14g, 1.46mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (39.0mg, 0.04mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3 \times \text{HBF}_4$ (23.0mg, 0.08mmol)和2-溴噻吩-5-甲腈(1.1g, 5.85mmol)的27mL脱气THF溶液中。在加热至80°C并保持2小时之后,在真空下除去溶剂。柱层析(CH_2Cl_2)得到380mg(0.51mmol, 35%)深蓝色固体状产物A-18。

[0325]



[0326] Mp223-225° C.

[0327] ^1H NMR(400MHz, CD_2Cl_2): δ 8.90(d, $^3J=4.2\text{Hz}$, 2H), 7.60(d, $^3J=4.0\text{Hz}$, 2H), 7.46(d, $^3J=4.2\text{Hz}$, 2H), 7.31(m, $^3J=4.2\text{Hz}$, 2H), 4.02(m, 4H), 1.87(m, 2H), 1.32(m, 16H), 0.89(m, 12H).

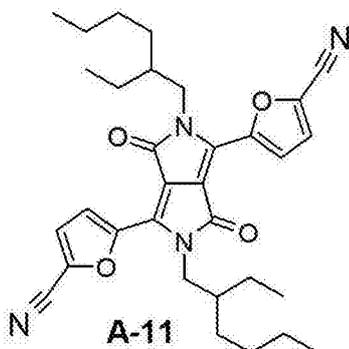
[0328] ^{13}C NMR(101MHz, CD_2Cl_2): δ 162.0(C), 143.5(C), 140.1(C), 139.9(C), 136.8(CH), 131.1(C), 127.5(CH), 125.4(CH), 114.3(C), 109.9(C), 109.7(C), 46.5(CH_2), 39.9(CH), 30.9(CH_2), 29.1(CH_2), 24.3(CH_2), 23.7(CH_2), 14.4(CH_3), 10.9(CH_3).

[0329] HRMS(ESI): $\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_4$ 的m/z计算值 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 739.2269, 实测值739.2261。

[0330] 元素分析(%): $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_4$ 计算值: C, 65.01; H, 5.73; N, 7.58; S, 17.35, 实测值: C, 65.03; H, 5.76; N, 7.41; S, 17.39. UV/vis(CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\epsilon_{\text{max}}/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ 586(46600)。

[0331] 实施例7

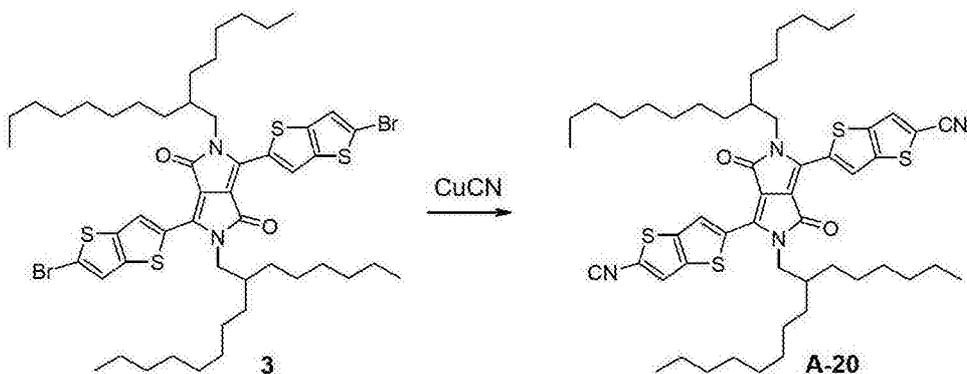
[0332]



[0333] 类似于实施例1由[1254943-39-9]开始合成式A-11化合物(如JACS2010132(44) 15547中所述合成)。质谱(APCI, 负模式): 543.3。

[0334] 实施例8

[0335]



[0336] 类似于实施例1由化合物3(化合物3的合成类似于W02010108873的实施例1进行)开始合成式A-20化合物。质谱(APCI,正模式):911.13。

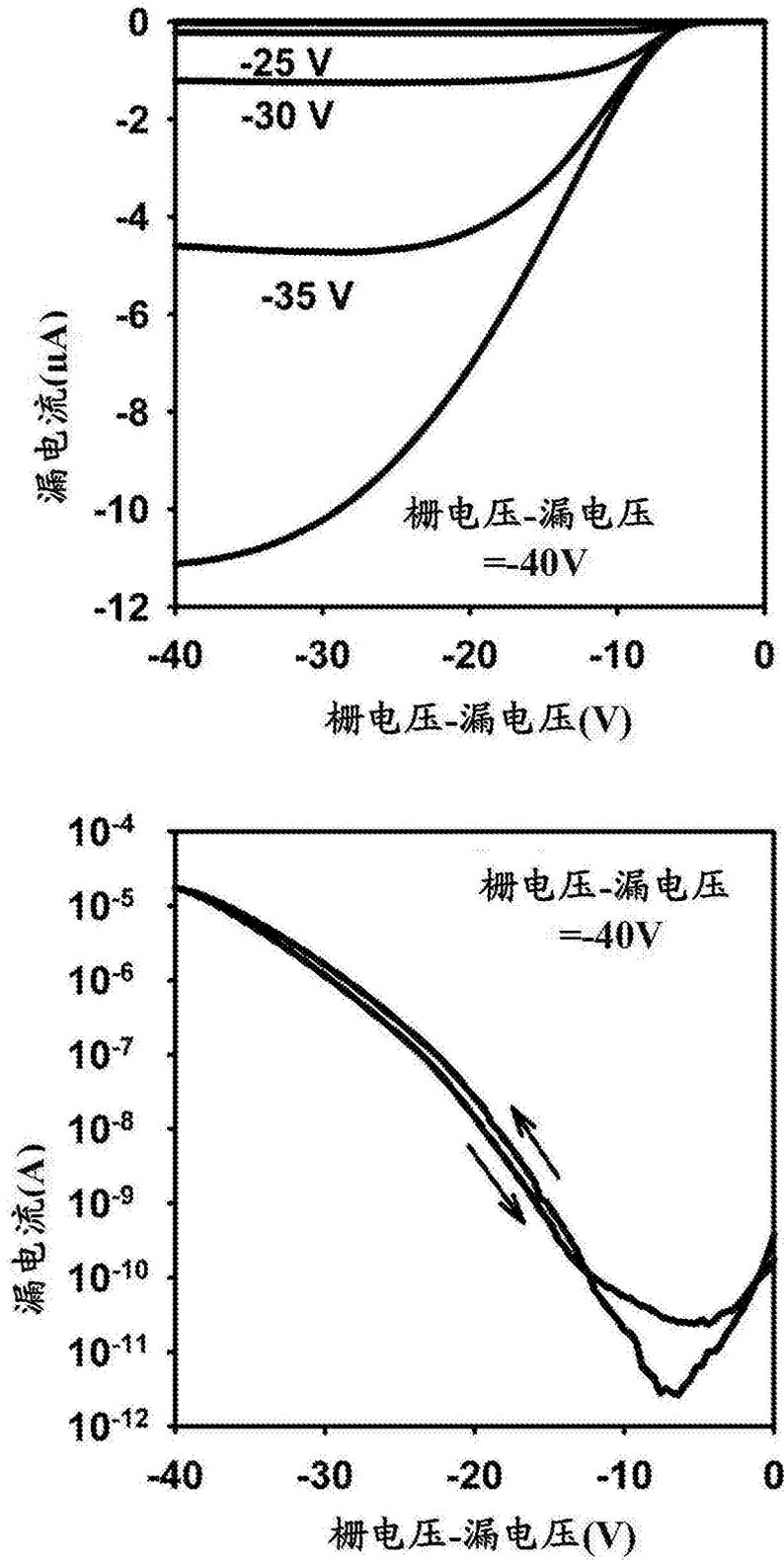


图1