

(21)申請案號：099110776

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 07 日

(51)Int. Cl. :

C07D487/04 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/08 歐洲專利局 09157579.5

歐洲專利局

09157579.5

2009/08/24

歐洲專利局

09168454.8

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：賀憂茲 帕斯可 HAYOZ, PASCAL (CH)；阿貝斯奇 歐利維爾 弗瑞德瑞克

AEBISCHER, OLIVIER FREDERIC (CH) ; 度琪里 瑪堤斯 DUEGGELI, MATHIAS

(CH)；吐爾貝茲 瑪堤 G R TURBIEZ, MATHIEU G. R. (FR)；方倫朵那 吐倫

瑪塔 FONRODONA, MARTA (ES) ; 奇波塔娃 那塔利亞 CHEBOTAREVA,

NATALIA (RU)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 102 頁

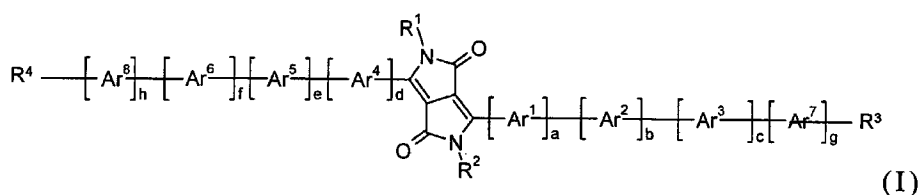
(54)名稱

吡咯并吡咯衍生物、其製備方法及用途

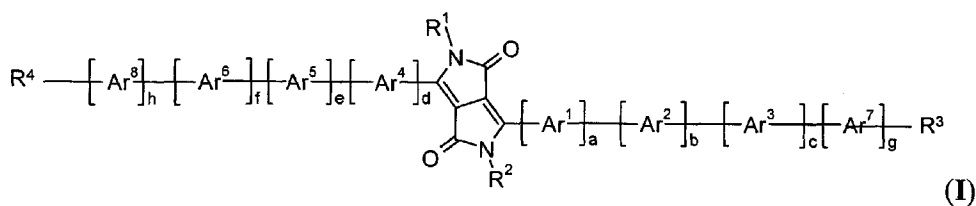
PYRROLOPYRROLE DERIVATIVES, THEIR MANUFACTURE AND USE

(57)摘要

本發明係關於一種式 I 化合物：



其中該等取代基係如技術方案 1 所定義，及其在有機裝置(如二極體、有機場效電晶體及/或太陽能電池)中作為有機半導體之用途。該等式 I 化合物在有機溶劑中具有極佳可溶性。當將該等化合物用於半導體裝置或有機光電(PV)裝置(太陽能電池)時，可觀察到高能量轉換效率、極佳的場效遷移率、良好的開/斷電流比例及/或極佳的安定性。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201041891 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099110776

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 07 日

(51)Int. Cl.:

C07D487/04 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/08 歐洲專利局 09157579.5

2009/08/24 歐洲專利局 09168454.8

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：賀憂茲 帕斯可 HAYOZ, PASCAL (CH)；阿貝斯奇 歐利維爾 弗瑞德瑞克 AEBISCHER, OLIVIER FREDERIC (CH)；度琪里 瑪堤斯 DUEGGELI, MATHIAS (CH)；吐爾貝茲 瑪堤 G R TURBIEZ, MATHIEU G. R. (FR)；方倫朵那 吐倫 瑪塔 FONRODONA, MARTA (ES)；奇波塔娃 那塔利亞 CHEBOTAREVA, NATALIA (RU)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 102 頁

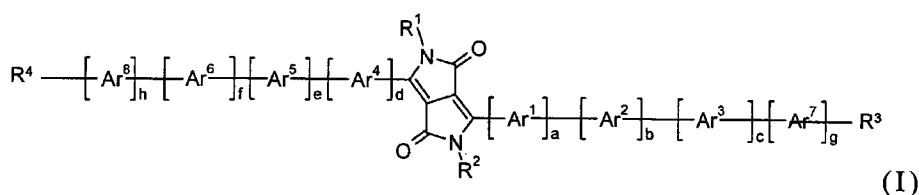
(54)名稱

吡咯并吡咯衍生物、其製備方法及用途

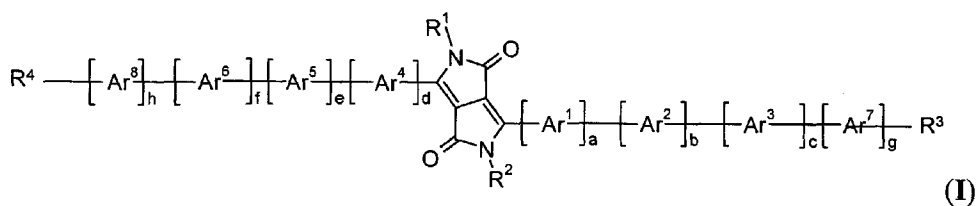
PYRROLOPYRROLE DERIVATIVES, THEIR MANUFACTURE AND USE

(57)摘要

本發明係關於一種式 I 化合物：



其中該等取代基係如技術方案 1 所定義，及其在有機裝置(如二極體、有機場效電晶體及/或太陽能電池)中作為有機半導體之用途。該等式 I 化合物在有機溶劑中具有極佳可溶性。當將該等化合物用於半導體裝置或有機光電(PV)裝置(太陽能電池)時，可觀察到高能量轉換效率、極佳的場效遷移率、良好的開/斷電流比例及/或極佳的安定性。



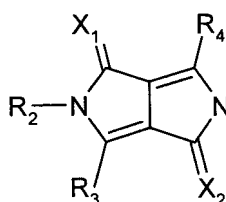
六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種下式I之1,4-二酮基吡咯并[3,4-c]吡咯(DPP)衍生物(其中該等取代基係如下文定義)、關於其製備；關於其作為(例如)半導體裝置(尤其係感測器、二極體、光電二極體、有機場效電晶體、用於可撓性顯示器之電晶體、及/或太陽能電池(光電電池))中之有機半導體之用途；關於此等包含該式I之二酮基吡咯并吡咯衍生物作為半導體有效構件之半導體裝置，及關於含有該等半導體裝置之裝置。

【先前技術】

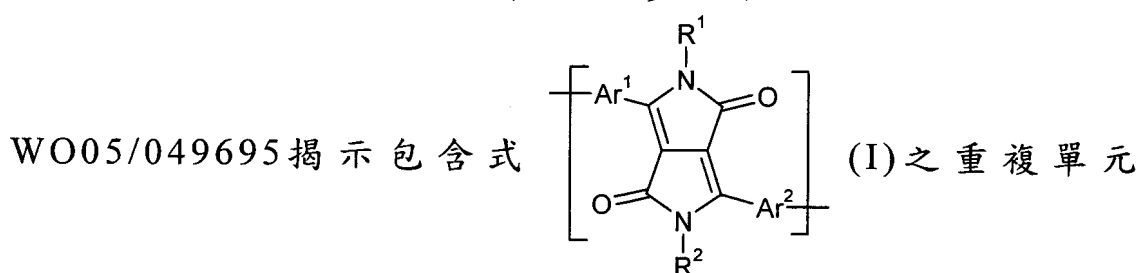
JP 2006117591(A)(Toyo Ink Manufacturing Co.)揭示用於有機電致發光元件(如平板顯示器及液晶顯示器)之二酮基吡咯并吡咯衍生物，但並未用作有機半導體。

JP2007266285(A)係關於一種包含由式  表

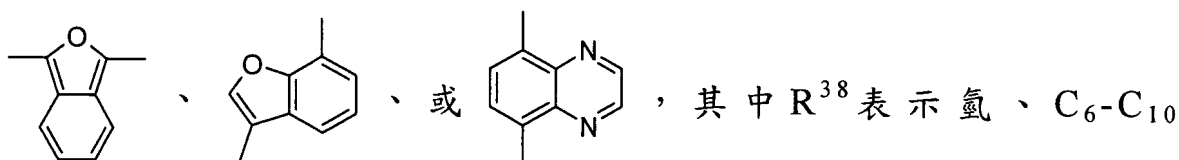
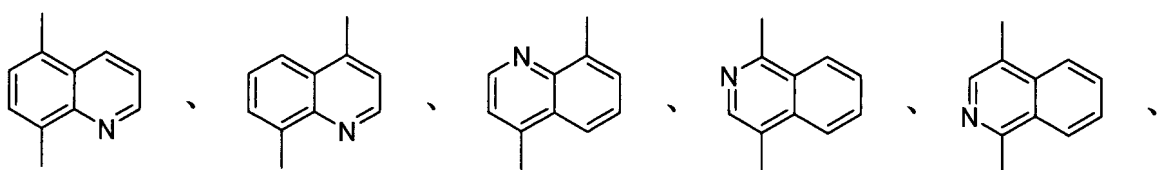
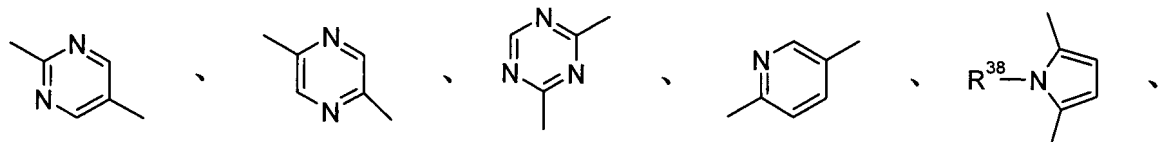
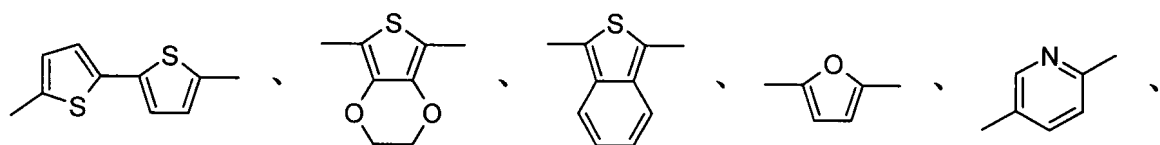
示之化合物作為半導體材料之場效電晶體，其中X₁及X₂各獨立地表示氧原子、硫原子或硒原子，且R₁、R₂、R₃及R₄各獨立地表示氫原子、可取代的脂族烴基、或可取代的芳族基。

WO2004/090046 A1 (Ciba)揭示一種螢光二酮基吡咯并吡咯(DPP)衍生物，主要用於油墨、調色劑、著色劑、有色塑料、顏色變換媒介、固體染料雷射及電致發光裝置。

該等DPP衍生物具有比本說明書本身所申請之二酮基吡咯并吡咯衍生物在該二酮基吡咯并吡咯基團之兩側更小或更短的側鏈。此外，特別揭示(即具體化)的化合物僅包括彼等其中該DPP氮原子係經含有不超過5個碳原子之烷基取代的衍生物。本發明已發現，對光電電池之整體效率而言，在該DPP氮原子上之各烷基取代基中之碳原子數量係非常重要且應為至少7個，較佳至少10個。

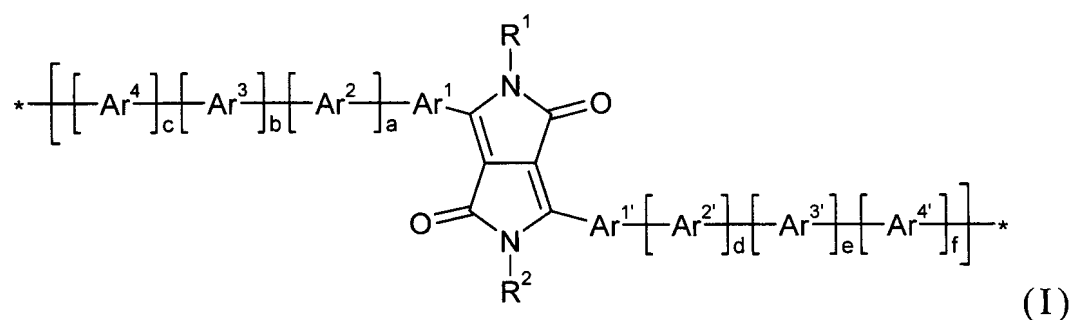


的聚合物，其中 Ar^1 及 Ar^2 較佳係選自



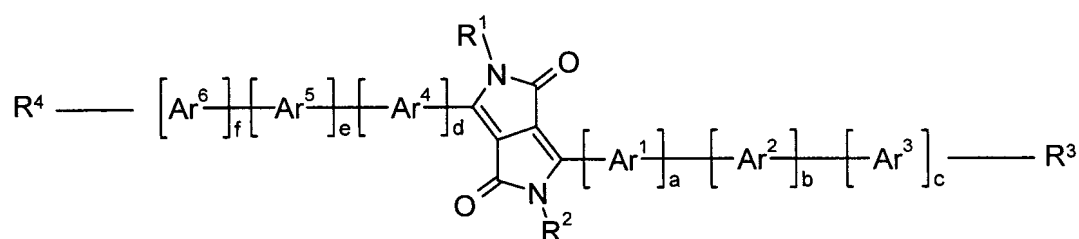
芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 烷芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 芳烷基、或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ -烷基。

WO08/000664係關於一種包含式I重複單元之聚合物



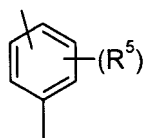
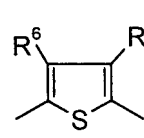
及其作為有機裝置(尤其係二極體；有機場效電晶體及/或太陽能電池；或含有二極體及/或有機場效電晶體、及/或太陽能電池之裝置)中之有機半導體之用途。

WO09/047104揭示一種如式



之化合物，其中 R^1 及 R^2 彼此獨立地係具有至多49個碳原子之脂族、環脂族、環脂族-脂族、芳族、芳族-脂族、雜芳族或雜芳族-脂族基，

a 及 b 彼此獨立地為0、1、2或3；

Ar^1 及 Ar^4 彼此獨立地為式 、或  之二價基

其中

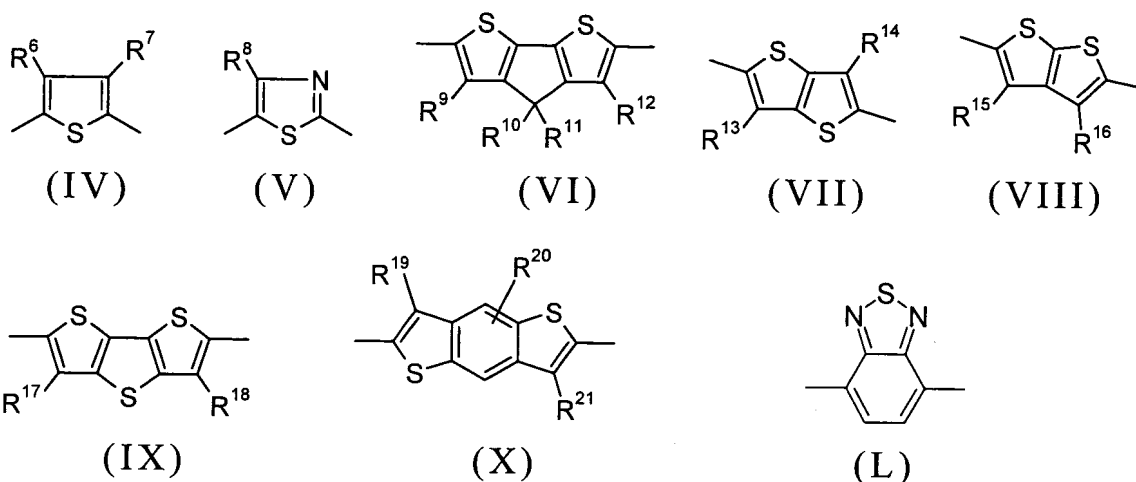
R^6 及 R^7 係如下定義，

p 表示0、1、或2，

R^5 係具有至多25個碳原子之脂族烴基、或兩個相鄰的 R^5 基一起表示具有至多7個碳原子之伸烷基或伸烯基，出現在式II基團中之兩個 R^5 基可能彼此不同，

b、c、e、及f各相互獨立地表示1、2或3，

Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、及 Ar^6 各相互獨立地為式IV至X及L之一者之二價基，

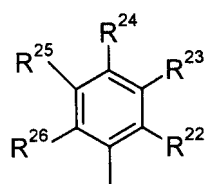


其中 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 及 R^{21} 各相互獨立地為氫、 C_1 - C_{25} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_6 - C_{24} 芳基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、或雜芳基，或 R^6 及 R^7 一起表示可透過氧及/或硫鍵結至噻吩基且可具有至多25個碳原子之伸烷基或伸烯基，

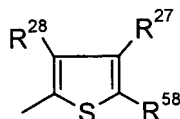
R^{10} 及 R^{11} 各相互獨立地為氫、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、雜芳基，或 R^{10} 及 R^{11} 一起表示側氧基或形成五或六員環，其係未經取代或經以下基團取代：

- 具有至多18個碳原子之脂族烴基，
- 其中不與氧相鄰之碳原子可經氧置換之 C_1 - C_{18} 烷氧基或 C_2 - C_{18} 伸烷二氧基，或
- C_6 - C_{24} 芳基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、雜芳基、 C_3 - C_{12} 環烷基或 C_4 - C_{12} 環烷基-烷基，及

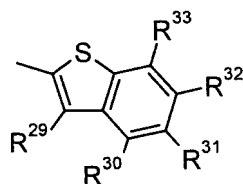
R^3 及 R^4 各相互獨立地為一種式XI至XIX基，



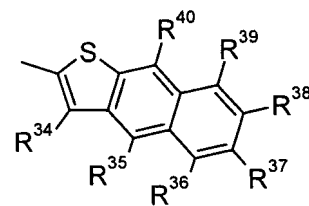
(XI)



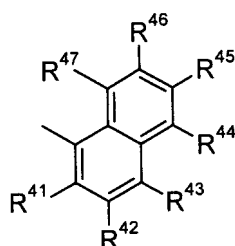
(XII)



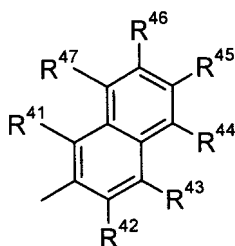
(XIII)



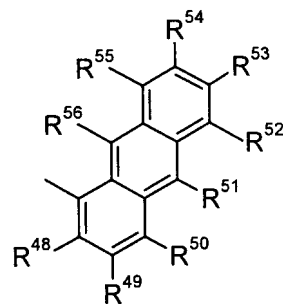
(XIV)



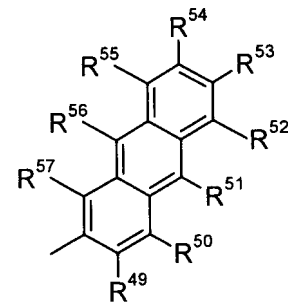
(XV)



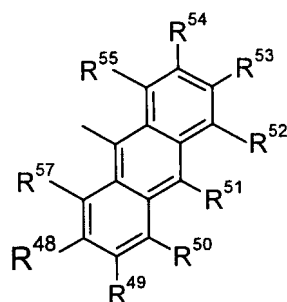
(XVI)



(XVII)

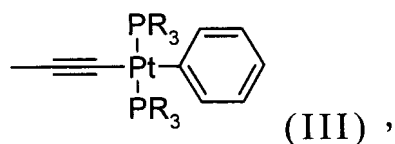


(XVIII)



(XIX)

其中， R^{22} 至 R^{26} 及 R^{29} 至 R^{58} 各相互獨立地表示氫、具有至多25個碳原子之脂族烴基、具有至多18個碳原子之烷氧基或烯氧基、鹵素、具有至多25個碳原子之環脂族、環脂族-脂族、芳族、芳族-脂族、雜芳族或雜芳族-脂族基，或式III基，



(III)

其中R表示具有至多12個碳原子之脂族烴基，或者兩個彼此相鄰的 R^{22} 至 R^{26} 及 R^{29} 至 R^{57} 一起表示具有至多8個碳原子之伸烷基或伸烯基，進而形成環，且 R^{27} 及 R^{28} 各相互獨立

地為氫、 C_1 - C_{25} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_6 - C_{24} 芳基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、雜芳基、或如上顯示之式(III)基團，其中R表示具有至多12個碳原子之脂族烴基，或 R^{27} 及 R^{28} 一起或 R^{27} 及 R^{58} 一起表示可透過氧及/或硫鍵結至噻吩殘基且具有至多25個碳原子之伸烷基或伸烯基。

已驚人地發現，某些單體二酮基吡咯并吡咯衍生物，尤其係彼等具有較長側鏈者可用作有機半導體。該等衍生物在非鹵化有機溶劑中具有極佳的可溶性(容易操作)。其等比聚合物更容易合成(節約成本)，且其易於純化(可在低成本下獲得極純的產物)。

對於半導體裝置(如太陽能電池)而言，功率轉換效率(PCE)，即：自吸收光線轉換為電能之功率百分比係決定關鍵。雖然基於矽之太陽能電池已達到至多20%之PCE，但是基於有機半導體之太陽能電池的PCE仍低許多，亦即對於聚合體半導體而言在5%之範圍內。對於基於單體(即：小分子)之半導體而言，如在本發明之前所報導，該PCE比聚合體半導體甚至更低。經溶液處理的太陽能電池目前為止僅達到約1.3%之PCE。

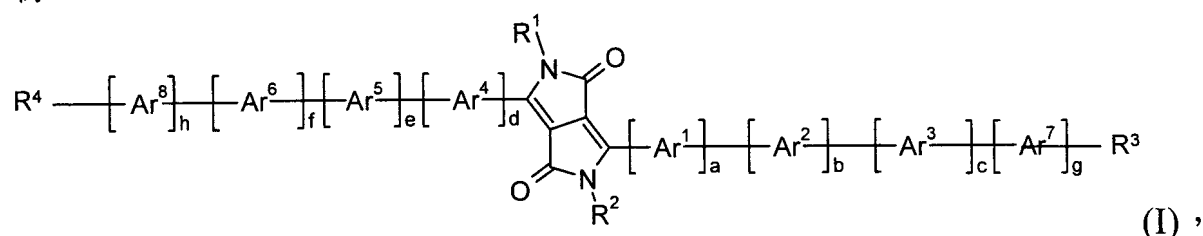
儘管目前僅達較低PCE，但小分子可能比基於聚合物及矽之材料提供幾項優勢。關於基於矽之材料，該等優勢包括較低的溶液處理製造成本、重量輕且與可撓性基板之相容性。關於聚合體材料，小分子沒有批次之間差異、廣泛的分子量分佈範圍、末端基污染、及純化方法困難等問題。此外，小分子可顯示比其聚合體類似物更高的電洞及

電子遷移率，推斷可能係由於更佳的分分子順序所致。

【發明內容】

本發明之目標係確定具有改良的PCE、高場效遷移率(電荷載子遷移率)、高開/斷電流比例、及低臨限電壓之小分子。高開/斷電流比例尤其適用於有機場效電晶體(OFET)。

本發明尤其關於一種式I之二酮基吡咯并吡咯(DPP)衍生物，

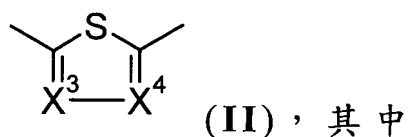


其中 R^1 及 R^2 可相同或不同，且係選自氫； C_1 - C_{100} 烷基； $-\text{COOR}^{103}$ ；經一或多個鹵原子、羥基、硝基、 $-\text{CN}$ 、或 C_6 - C_{24} 芳基取代及/或經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、或 $-\text{S}-$ 間雜之 C_1 - C_{100} 烷基；可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之 C_7 - C_{100} 芳烷基、胺甲醯基、 C_5 - C_{12} 環烷基； C_6 - C_{24} 芳基，尤其係經 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 硫烷氧基、及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基或1-或2-萘基；或五氟苯基；

R^{103} 為H； C_6 - C_{24} 芳基；經 C_1 - C_{25} 烷基、或 C_1 - C_{25} 烷氧基取代之 C_6 - C_{24} 芳基； C_1 - C_{50} 烷基；或經 $-\text{O}-$ 間雜之 C_1 - C_{50} 烷基，尤其係 C_4 - C_{25} 烷基；

a 為1、2或3，及 d 為0、1、2或3，附帶條件為如果 d 為0，則 e 不為0；

Ar^1 及 Ar^4 相互獨立地為式II之二價基：

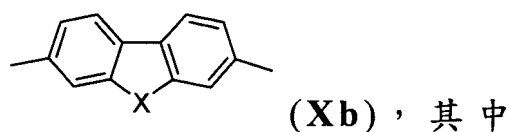
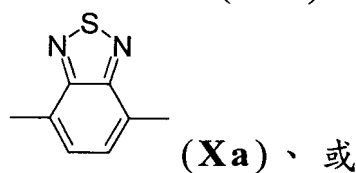
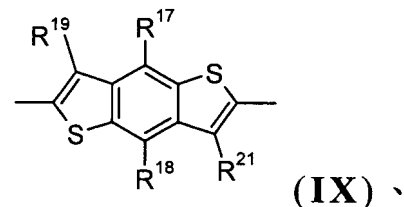
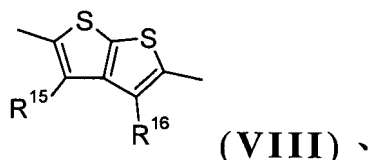
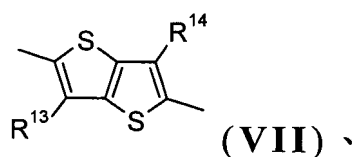
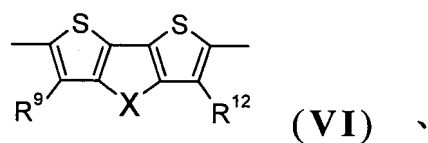
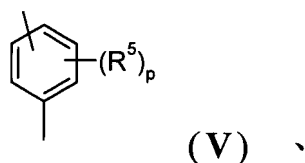
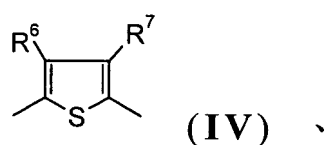


X^3 及 X^4 中一者係N，另一者為 CR^{100} ，或含有至少一個噻唑環之環狀(芳族)雜環系，其可視情況經一或多個基團取代，

R^{100} 為氫、 C_1 - C_{25} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_6 - C_{24} 芳基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、或雜芳基，

b、c、e、f、g及h相互獨立地表示0、1、2或3，

Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 具有 Ar^1 之定義，或相互獨立地為下式之一者：



X為 $>SiR^{60}R^{61}$ 、 $>NR^{62}$ 、 $>CR^{10}R^{11}$ 、-S-、或-O-，

p表示0、1、或2，

R^5 係具有至多25個碳原子之脂族烴基、 C_1 - C_{25} 烷氧基，或者兩個相鄰的 R^5 基一起表示具有至多7個碳原子之伸烷基或伸烯基，出現在式V基團的兩個 R^5 基可能彼此不同，

R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19}

及 R^{21} 相互獨立地為氫、 C_1 - C_{25} 烷基、 C_1 - C_{25} 烷氧基、 C_6 - C_{24} 芳基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、或雜芳基，或 R^6 及 R^7 一起表示均可透過氧及/或硫鍵結至該噻吩基且均可具有至多 25 個碳原子之伸烷基或伸烯基，

R^{10} 及 R^{11} 相互獨立地為氫、 C_1 - C_{25} 烷基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、雜芳基，或 R^{10} 及 R^{11} 一起表示側氧基或形成五或六員環，其可未經取代或經以下取代：

a) 具有至多 18 個碳原子之脂族烴基，

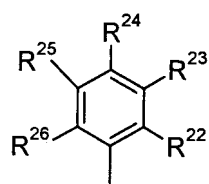
b) 其中不與氧相鄰之碳原子皆可經氧置換之 C_1 - C_{18} 烷氧基或 C_2 - C_{18} 伸烷二氧基，或

c) C_6 - C_{24} 芳基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、雜芳基、 C_3 - C_{12} 環烷基或 C_4 - C_{12} 環烷基-烷基，及

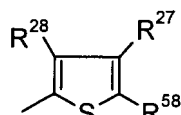
R^{60} 及 R^{61} 相互獨立地係氫、 C_1 - C_{25} 烷基、苯基，尤其係 C_1 - C_{12} 烷基，

R^{62} 係氫、 C_7 - C_{25} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 芳基；經 C_1 - C_{25} 烷基、 C_1 - C_{25} 全氟烷基、或 C_1 - C_{25} 烷氧基取代之 C_6 - C_{24} 芳基； C_1 - C_{25} 烷基； C_1 - C_{25} 烷基；經 -O-、或 -S- 間雜之 C_1 - C_{25} 烷基；或 -COOR¹⁰³；尤其係 C_1 - C_{25} 烷基；

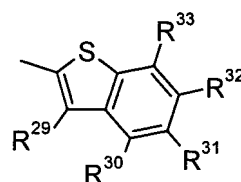
R^3 及 R^4 相互獨立地係氫、具有至多 25 個碳原子之脂族烴基、具有至多 25 個碳原子之烷氧基或烯氧基、鹵素、具有至多 25 個碳原子之環脂族、環脂族-脂族、芳族、芳族-脂族、雜芳族或雜芳族-脂族基，或下式基團中一者：



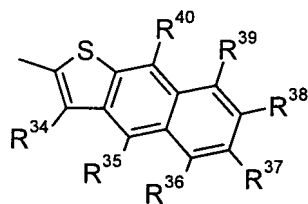
(XI) 、



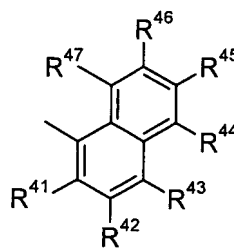
(XII) 、



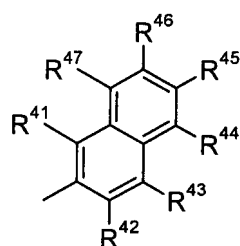
(XIII) 、



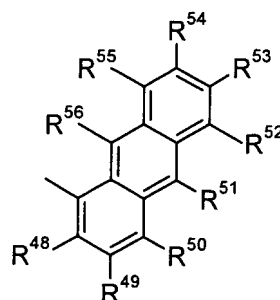
(XIV) 、



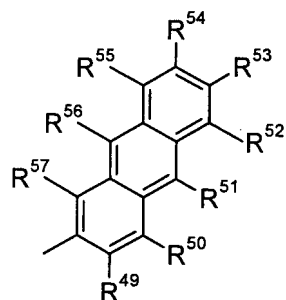
(XV) 、



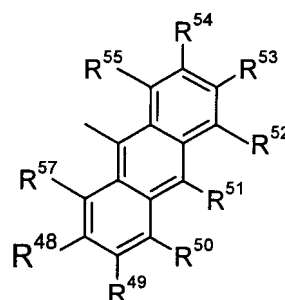
(XVI) 、



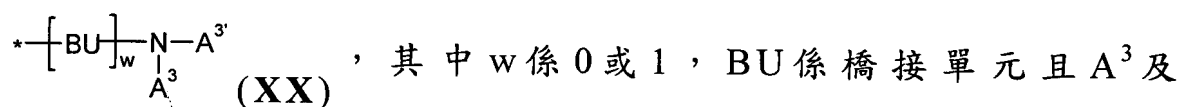
(XVII) 、



(XVIII) 、



(XIX) 、 或

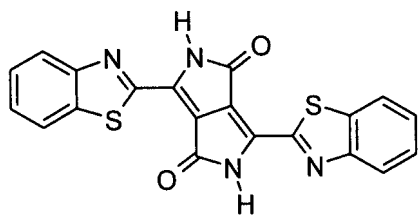


$\text{A}^{3'}$ 相互獨立地係視情況可經取代之 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 芳基、或 $\text{C}_2\text{-C}_{26}$ 雜芳基，

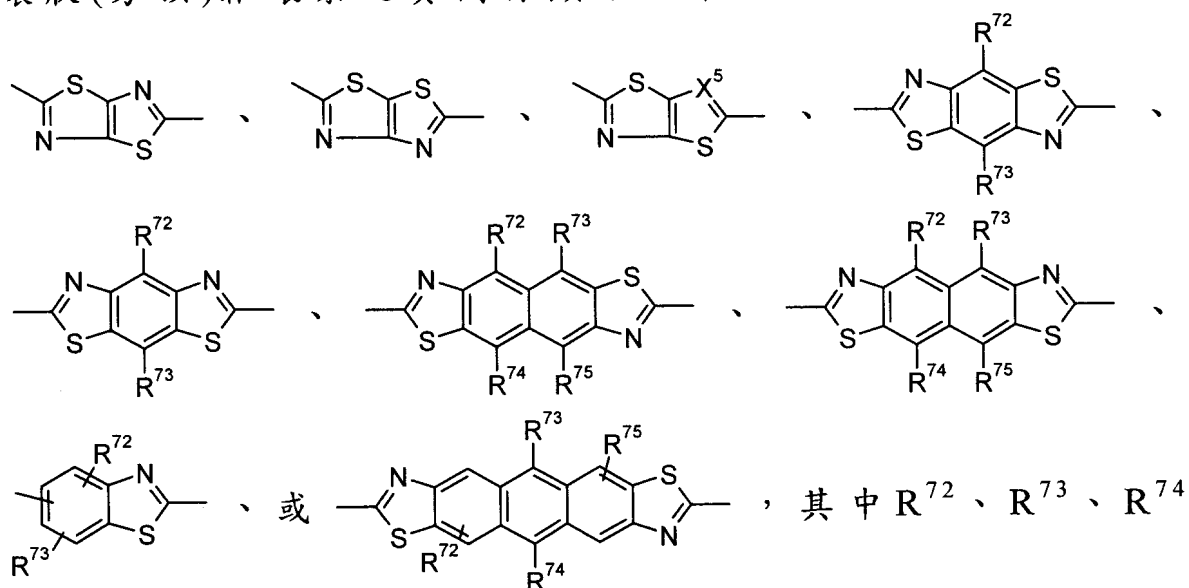
R^{22} 至 R^{58} 相互獨立地表示氫、具有至多 25 個碳原子之脂族烴基、具有至多 25 個碳原子之烷氧基或烯氧基、鹵素、具有至多 25 個碳原子之環脂族、環脂族-脂族、芳族、芳族-脂族、雜芳族或雜芳族-脂族基，或

R^{27} 及 R^{28} 、或 R^{27} 及 R^{58} 一起表示均可透過氧及/或硫鍵結至該噻吩基且均可具有至多 25 個碳原子之伸烷基或伸烯

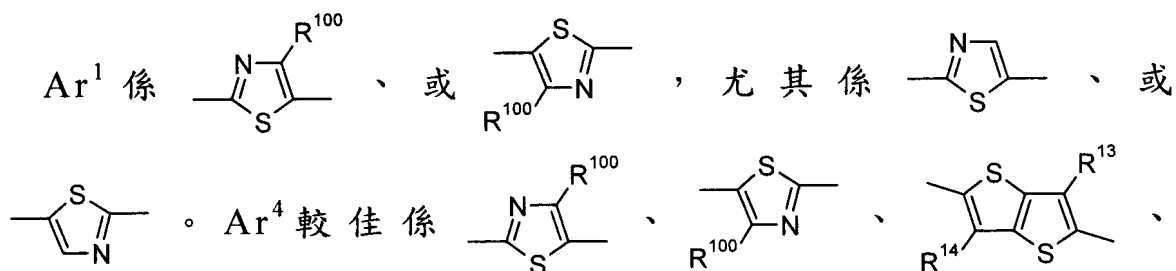
基，限制條件為下式化合物除外：

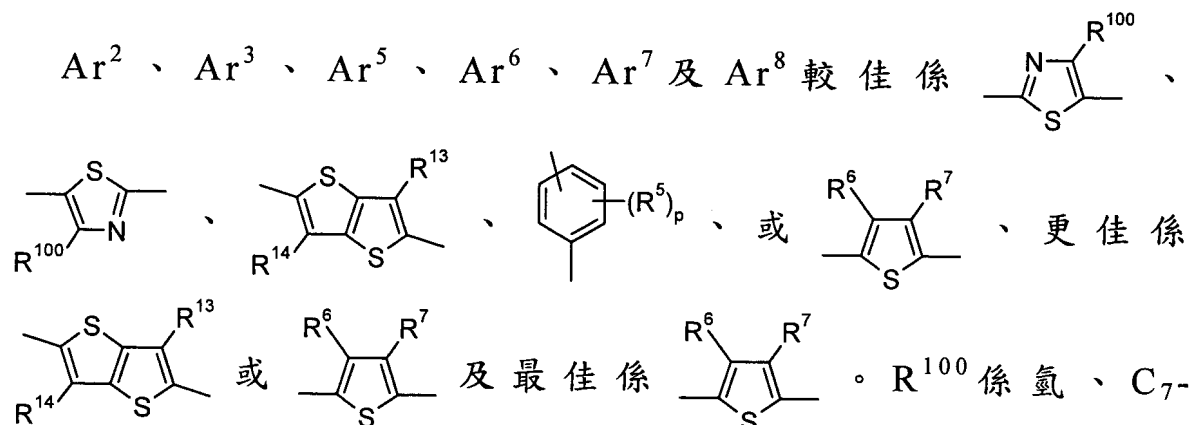
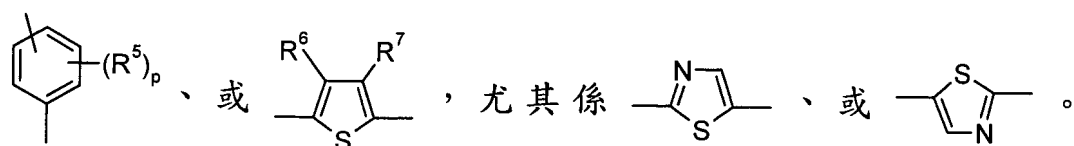


可視情況經一或多個基團取代之含有至少一個噻唑環之環狀(芳族)雜環系之實例係顯示如下：



及 R^{75} 相互獨立地表示氫、具有至多 25 個碳原子之脂族烴基、具有至多 18 個碳原子之烷氧基或烯氧基、鹵素、具有至多 25 個碳原子之環脂族、環脂族-脂族、芳族、芳族-脂族、雜芳族或雜芳族-脂族基，且 X^5 係 N、或 CR^{100} 、 R^{100} 係氫、或 C_1 - C_{25} 烷基。





C_{25} 芳烷基、或 C_1 - C_{25} 烷基； R^5 係 C_1 - C_{25} 烷基； R^6 、 R^7 、 R^{13} 及 R^{14} 相互獨立地係氫、 C_7 - C_{25} 芳烷基、或 C_1 - C_{25} 烷基；且 p 係 0、1、或 2。

R^1 及 R^2 可為氫，但較佳不為氫。

R^1 及 R^2 可不同，但較佳為相同。較佳地， R^1 及 R^2 相互獨立地表示可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之 C_1 - C_{100} 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基；可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基或 1-或 2-萘基；或 $-CR^{203}R^{204}-$

$(CH_2)_u-Ar$ ，其中 R^{203} 及 R^{204} 表示氫或 C_1 - C_4 烷基， Ar 表示可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基或 1-或 2-萘基，且 u 表示 0、1、2 或 3。 R^1 及 R^2 更佳係 C_1 - C_{36} 烷基，如正十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、2-乙基-己基、2-丁基-己基、2-丁基-辛基、2-己基癸基、2-癸基-十四烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、或二十四烷基。在本發明之特佳實施例中， R^1 及 R^2 係 2-己基癸基、或 2-癸基-十四烷基。

有利地， R^1 及 R^2 基可由式 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{m1} \\ | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{H}-(\text{CH}_2)_{n1} \\ | \quad | \\ * \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 表示，其中 $m1=n1+2$

且 $m1+n1 \leq 24$ 。對掌性側鏈(如 R^1 及 R^2)可為同對掌性、或外消旋、或具有相反的對掌性，其可影響呈固態之式I化合物的形態。

如式 $\begin{array}{c} \text{S} \\ // \quad \backslash \\ \text{X}^2 \quad \text{X}^1 \end{array}$ 指示，該 $\begin{array}{c} \text{R}^{100} \\ | \\ \text{N} \quad \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{S} \end{array}$ 基可依 $\begin{array}{c} \text{R}^{100} \\ | \\ \text{N} \quad \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{S} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{R}^{100} \\ | \\ \text{C} \quad \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{S} \end{array}$ 兩種方式排列。該 $\begin{array}{c} \text{R}^{100} \\ | \\ \text{N} \quad \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{S} \end{array}$ 表示法應包括兩種可

能性。此點亦適用於其他基團，其等在化合物、單體及/或聚合物中可依不同方式排列。

在一項本發明實施例中，式 $\text{R}^4 - \left[\text{Ar}^8 \right]_h \left[\text{Ar}^6 \right]_f \left[\text{Ar}^5 \right]_e \left[\text{Ar}^4 \right]_d$ 及 $\left[\text{Ar}^1 \right]_a \left[\text{Ar}^2 \right]_b \left[\text{Ar}^3 \right]_c \left[\text{Ar}^7 \right]_g - \text{R}^3$ 之側鏈係不同。在一項本發明更佳實施例中，式 $\text{R}^4 - \left[\text{Ar}^8 \right]_h \left[\text{Ar}^6 \right]_f \left[\text{Ar}^5 \right]_e \left[\text{Ar}^4 \right]_d$ 及

$\left[\text{Ar}^1 \right]_a \left[\text{Ar}^2 \right]_b \left[\text{Ar}^3 \right]_c \left[\text{Ar}^7 \right]_g - \text{R}^3$ 之側鏈係彼此相同。

X 較佳係 $>\text{NR}^{62}$ 、 $>\text{CR}^{10}\text{R}^{11}$ 、或 $-\text{S}-$ 。

式I化合物較佳者係其中

a 及 d 表示1，

Ar^1 及 Ar^4 係式II二價基，

$\begin{array}{c} \text{S} \\ // \quad \backslash \\ \text{X}^3 \quad \text{X}^4 \end{array}$ (II)，其中 X^3 及 X^4 中一者係N且另一者係

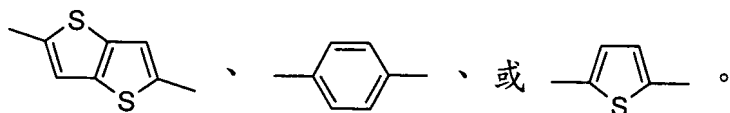
CR^{100} ；及

R^{100} 係氫、或 C_1 - C_{25} 烷基；或

Ar^1 係式 II 二價基，且 Ar^4 係不同於式 II 之二價基；或

a 及 e 表示 1，d 係 0，

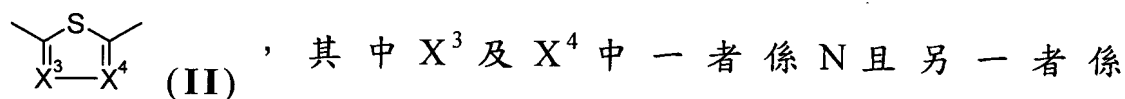
Ar^1 係式 II 二價基，且 Ar^5 係不同於式 II 之二價基、



式 I 化合物較佳者係其中

a 及 d 表示 1，

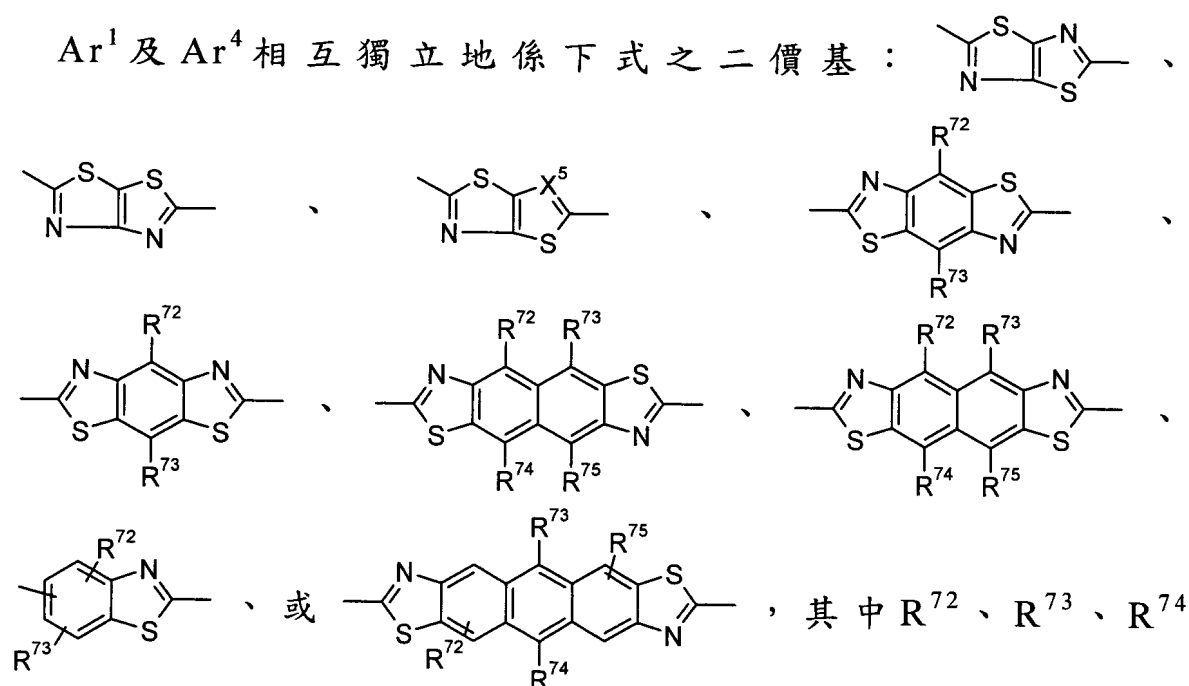
Ar^1 及 Ar^4 相互獨立地係式 II 二價基



CR^{100} ，且

R^{100} 係氫、或 C_1 - C_{25} 烷基；或

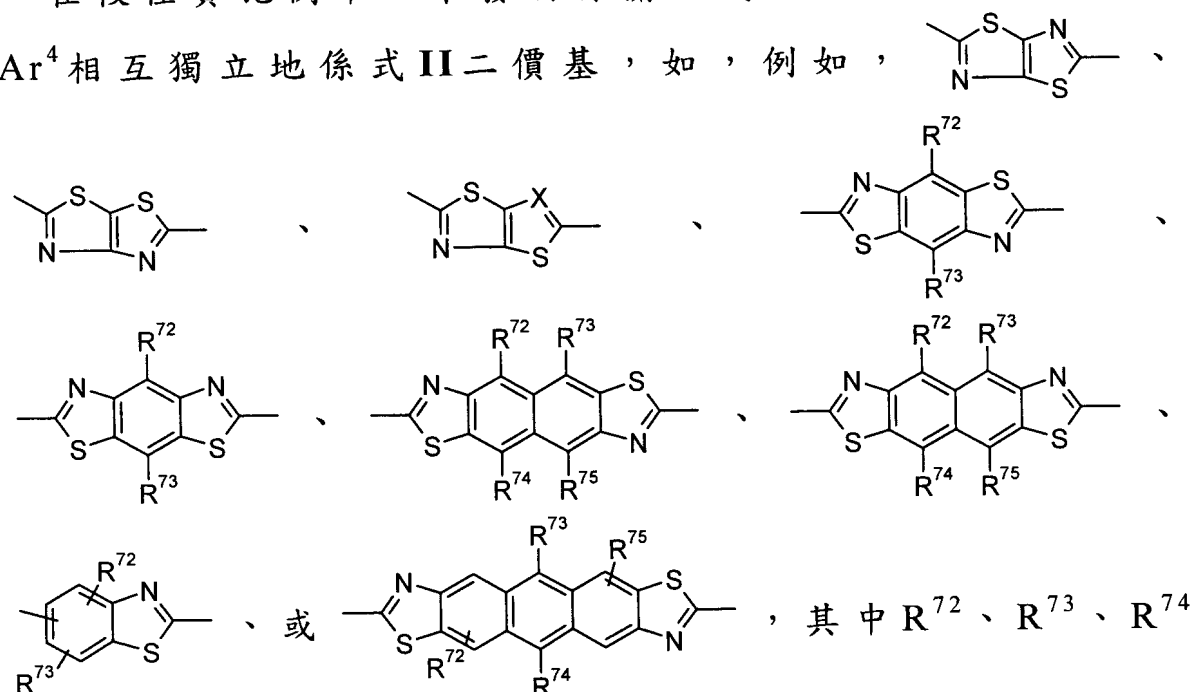
Ar^1 及 Ar^4 相互獨立地係下式之二價基：



及 R^{75} 相互獨立地表示氫、具有至多 25 個碳原子之脂族烴基、具有至多 25 個碳原子之烷氧基或烯氧基、鹵素、具有至多 25 個碳原子之環脂族、環脂族-脂族、芳族、芳族-脂

族、雜芳族或雜芳族-脂族基，且 X^5 係 N、或 CR^{100} ， R^{100} 係氫、或 C_1-C_{25} 烷基。

在較佳實施例中，本發明係關於式 I 化合物，其中 Ar^1 及 Ar^4 相互獨立地係式 II 二價基，如，例如，

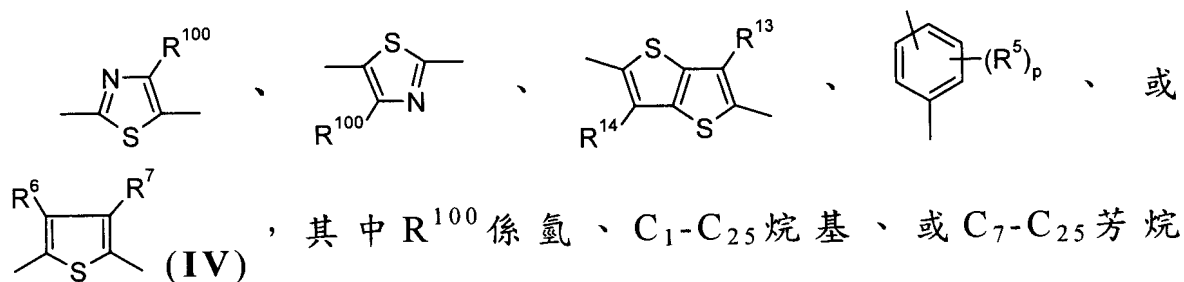


及 R^{75} 如上所定義；且 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 相互獨立地係式 II、IV、V、VI、VII、IX、Xa、Xb、或 Xc。

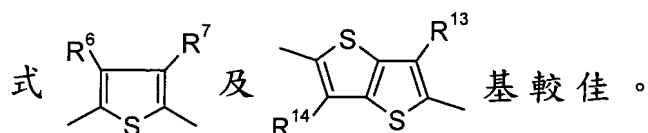
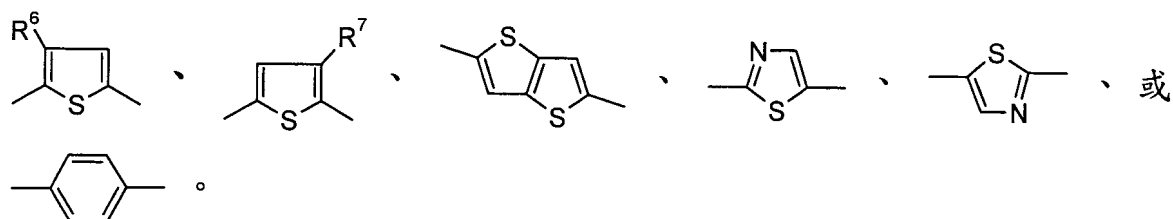
在該等式 I 化合物實施例中，更佳的係其中 Ar^1 及 Ar^4 相互獨立地係式 II 二價基，且 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 相互獨立地係式 II、IV、V、或 VII，尤其係 IV、V、或 VII。

式 I 化合物較佳者係其中

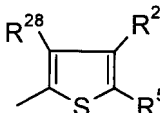
Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 相互獨立地係下式之二價基：

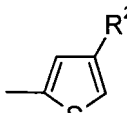


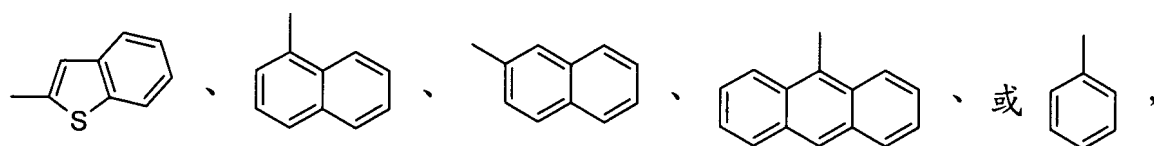
基； R^5 係 C_1 - C_{25} 烷基； R^6 、 R^7 、 R^{13} 及 R^{14} 相互獨立地係氫、 C_7 - C_{25} 芳烷基、或 C_1 - C_{25} 烷基；且 p 係0、1、或2，如



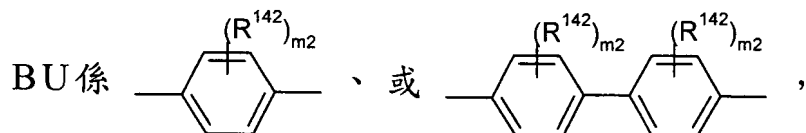
式I化合物較佳者係其中 R^3 及 R^4 相互獨立地係氫、具有

至多25個碳原子之脂族烴基、式  之基團，尤

其係 、或 ；式 $\text{---}[\text{BU}]_w\text{---N}(\text{A}^3)\text{---A}^{3'}$ (XX) 之基團、



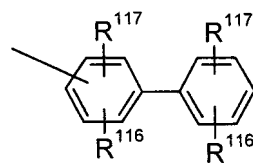
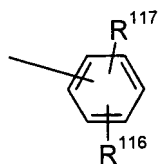
R^{27} 及 R^{28} 相互獨立地係氫、 $\text{---CR}^{203}\text{R}^{204}\text{---}(\text{CH}_2)_u\text{---Ar}$ 、或 C_1 - C_{25} 烷基， R^{58} 具有 R^{27} 相同的含義(除了氫)， R^{203} 及 R^{204} 相互獨立地表示氫、或 C_1 - C_4 烷基， Ar 表示可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基或1-或2-萘基， u 表示0、1、2、3或4，



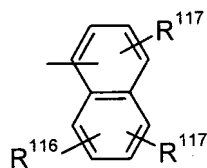
R^{142} 係 C_1 - C_{18} 烷基、經O間雜之 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基，

$m2$ 在各情況下可相同或不同且係0、或1，

A^3 及 $A^{3'}$ 相互獨立地係

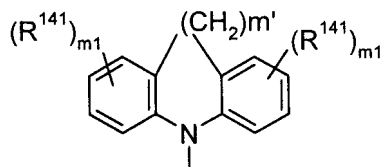


、或

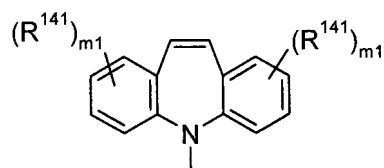


，或 A^3 及 $A^{3'}$ 與所鍵結至氮原子一起形成雜芳族

環、或環系，如



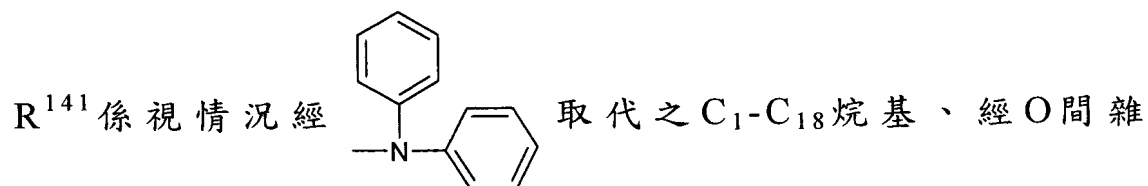
、或



； m' 係 0、或 1，

R^{116} 及 R^{117} 相互獨立地係 H、 C_1 - C_{18} 烷基、經 O 間雜之 C_1 - C_{18} 烷基，

m_1 在各情況下可相同或不同且係 0、或 1，且

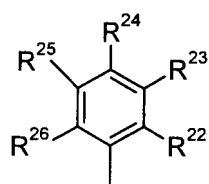


之 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、或苯基。

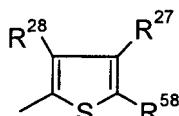
式 I 化合物較佳者係其中 R^1 及 R^2 相互獨立地表示可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之 C_1 - C_{100} 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基；可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基或 1-或 2-萘基；或 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ ，其中 R^{203} 及 R^{204} 表示氫、或 C_1 - C_4 烷基， Ar 表示可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基或 1-或 2-萘基，且 u 表示 0、1、2、或 3，

R^3 及 R^4 相互獨立地係氫、鹵素(尤其係 F、或 Cl)、 C_1 - C_{25}

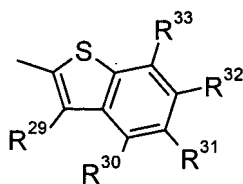
烷基、 C_1 - C_{25} 烷氧基、或下式基團中之一者：



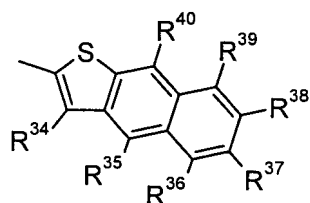
(XI)、



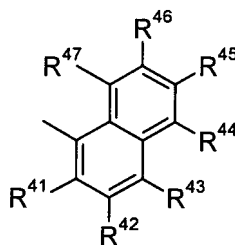
(XII)、



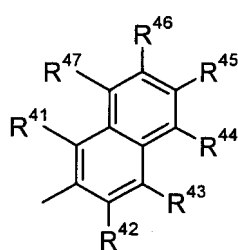
(XIII)、



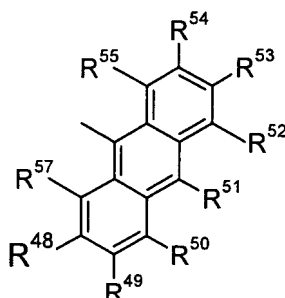
(XIV)、



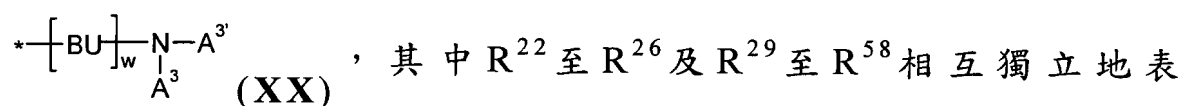
(XV)、



(XVI)、



(XIX)、或



氫、具有至多 25 個碳原子之脂族烴基， w 、 BU 、 A^3 及 $\text{A}^{3'}$ 係如上所定義，

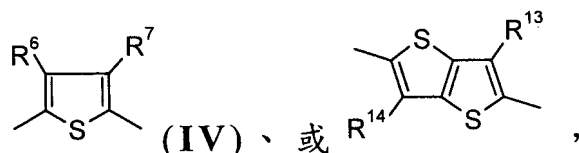
R^{27} 及 R^{28} 相互獨立地係氫、 C_1 - C_{25} 烷基、或 C_1 - C_{18} 烷氧基，或 R^{27} 及 R^{28} 一起或 R^{27} 及 R^{58} 一起表示均可透過氧及/或硫鍵結至該噻吩基且均具有至多 25 個碳原子之伸烷基或伸烯基。

式 I 化合物較佳者係其中 R^1 及 R^2 相互獨立地表示可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之 C_1 - C_{100} 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基；可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基或 1-或 2-萘基；或 $-\text{CR}^{203}\text{R}^{204}-(\text{CH}_2)_u-\text{Ar}$ ，其中 R^{203} 及 R^{204} 表示氫、或 C_1 - C_4 烷基， Ar 表示可經 C_1 - C_8 烷基及/

或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基或 1-或 2-萘基，且 u 表示 0、1、2、或 3， a 及 d 表示 1，

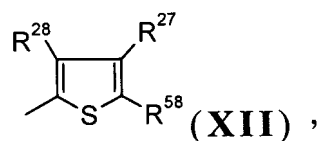
b 、 c 、 e 、 f 、 g 及 h 表示 0、1、2、或 3，

Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 相互獨立地係下式之二價基：



其中 R^6 、 R^7 、 R^{13} 及 R^{14} 相互獨立地係氫或 C_1 - C_{25} 烷基、且

R^3 及 R^4 相互獨立地係氫、具有至多 25 個碳原子之脂族烴基、或下式之基團：



R^{58} 表示氫或具有至多 25 個碳原子之脂族烴基，且

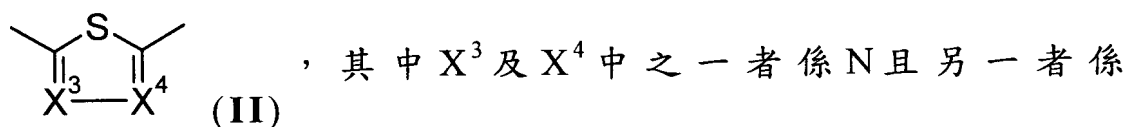
R^{27} 及 R^{28} 相互獨立地係氫或 C_1 - C_{25} 烷基。

式 I 化合物較佳者係其中

R^1 及 R^2 相互獨立地係 C_1 - C_{36} 烷基，

a 及 d 相互獨立地係 1、或 2，

Ar^1 及 Ar^4 相互獨立地係式 II 二價基：

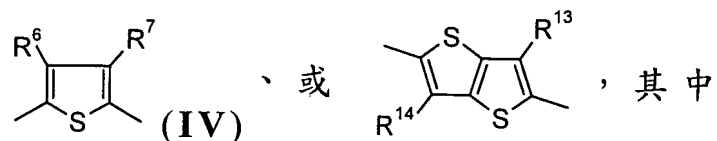


CR^{100} ，

R^{100} 係氫、或 C_1 - C_{25} 烷基，

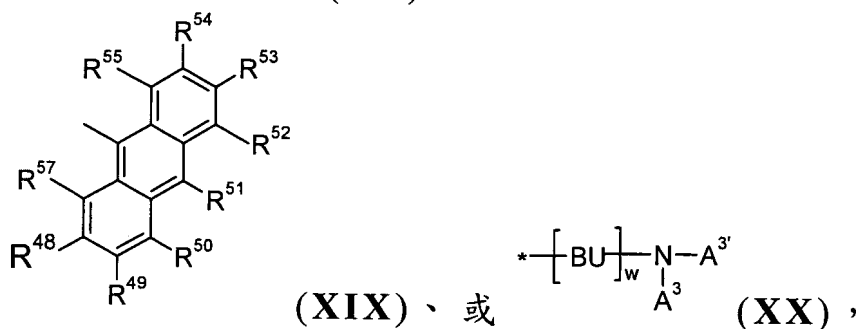
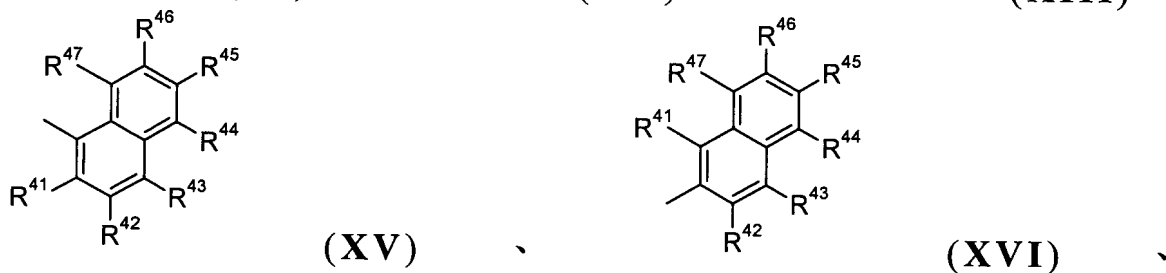
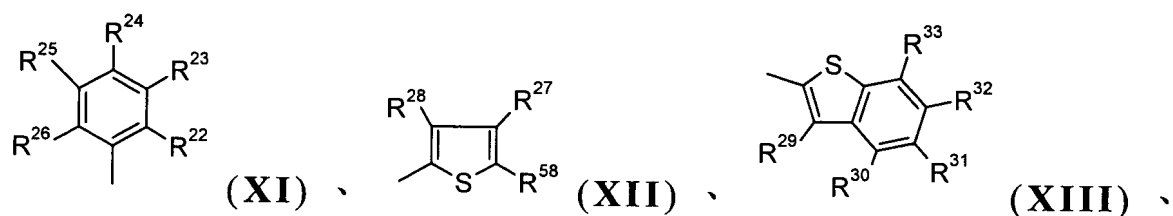
b 、 c 、 e 、 f 、 g 及 h 相互獨立地表示 0、1、2 或 3，

Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 相互獨立地係下式之二價基：



R^6 、 R^7 、 R^{13} 及 R^{14} 相互獨立地係氫、 C_1 - C_{25} 烷基、或 C_7 - C_{25} 芳烷基，且

R^3 及 R^4 相互獨立地係氫、具有至多25個碳原子之脂族烴基、或下式基團中之一者：

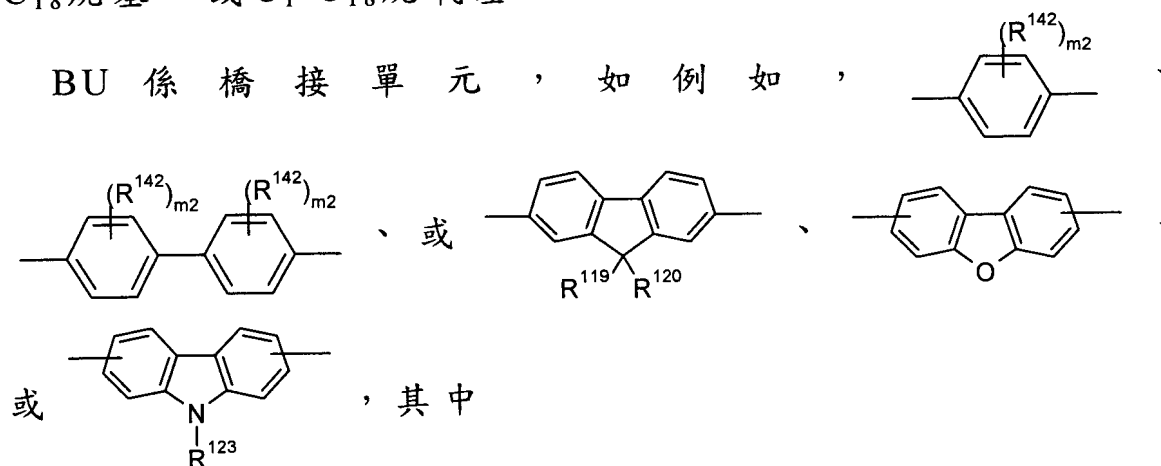


其中 R^{22} 至 R^{26} 、 R^{29} 至 R^{33} 、 R^{41} 至 R^{55} 、 R^{57} 及 R^{58} 相互獨立地表示氫、具有至多25個碳原子之脂族烴基；具有至多18個碳原子之芳基、烷氧基；或鹵素，或兩個彼此相鄰的 R^{22} 至 R^{26} 基一起表示具有至多8個碳原子之伸烷基或伸烯基，進而形成環， w 、 BU 、 A^3 及 $\text{A}^{3'}$ 係如上所定義，

R^{27} 及 R^{28} 相互獨立地係氫、 C_1 - C_{25} 烷基、或 C_7 - C_{25} 芳烷基、或 R^{27} 及 R^{28} 一起表示均可透過氧及/或硫鍵結至該噻吩基且均可具有至多 25 個碳原子之伸烷基或伸烯基。

R^3 及 R^4 可為式 $\ast\left[\text{BU}\right]_w\text{N}\begin{smallmatrix} \text{A}^3 \\ | \\ \text{A}^3 \end{smallmatrix}\text{A}^{3'}$ (XX) 之基團，其中

w 係 0 或 1，BU 係橋接單元，且 A^3 及 $A^{3'}$ 相互獨立地係可視情況經取代之 C_6 - C_{24} 芳基、或 C_2 - C_{26} 雜芳基。該 C_6 - C_{24} 芳基或 C_2 - C_{26} 雜芳基之典型取代基係可出現一或多次之 C_1 - C_{18} 烷基、或 C_1 - C_{18} 烷氧基。

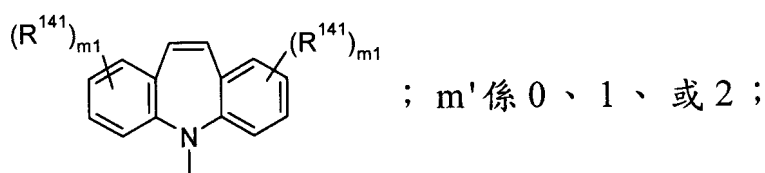


R^{119} 及 R^{120} 相互獨立地係 C_1 - C_{18} 烷基(如甲基、乙基、正丙基、異-丙基、正丁基、第二-丁基、己基、辛基、或 2-乙基-己基)、經 O 間雜之 C_1 - C_{12} 烷基(如 $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_v\text{OCH}_3$ ， $v=1$ 、2、3、或 4)、 C_6 - C_{14} 芳基(如苯基、萘基、或聯苯基)、經 C_1 - C_8 烷基、或 C_1 - C_8 烷氧基取代之 C_6 - C_{14} 芳基(如 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ 、或 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{tBu}$)或 R^{119} 及 R^{120} 一起形成可視情況經 C_1 - C_8 烷基取代之 4 至 8 員環，尤其係 5 或 6 員環(如環己基、或環戊

m2在各情況下可相同或不同且係0、或1，且

A^3 及 $A^{3'}$ 尤其係可視情況經以下基團取代之苯基、萘基、蒽基、聯苯基、2-萸基、菲基、或芘基：如





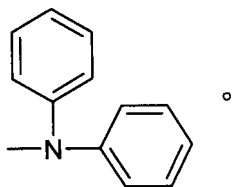
m_1 在各情況下可相同或不同且係 0、1、2、3、或 4，尤其係 0、1、或 2，更尤其係 0 或 1；

$R^{65'}$ 係 C_6-C_{18} 芳基；經 C_1-C_{18} 烷基、或 C_1-C_{18} 烷氧基取代之 C_6-C_{18} 芳基； C_1-C_{18} 烷基；或經 -O- 間雜之 C_1-C_{18} 烷基；

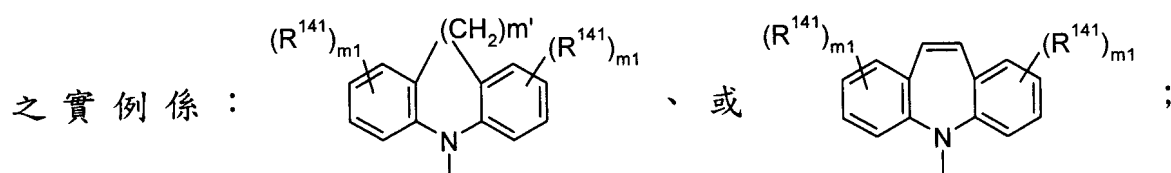
R^{116} 、 R^{117} 及 $R^{117'}$ 相互獨立地係 H、鹵素 (尤其係 F)、-CN、 C_1-C_{18} 烷基、經 O 間雜之 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、經 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代之 C_6-C_{24} 芳基； C_2-C_{20} 雜芳基、經 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代之 C_2-C_{20} 雜芳基； C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基、經 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代之 C_7-C_{25} 芳烷基；或彼此相鄰的 R^{116} 、 R^{117} 及 $R^{117'}$ 取代基可形成環，

R^{124} 係 C_6-C_{18} 芳基；經 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代之 C_6-C_{18} 芳基； C_1-C_{18} 烷基、經 -O- 間雜之 C_1-C_{18} 烷基； R^{119} 及 R^{120} 係如上所定義，且

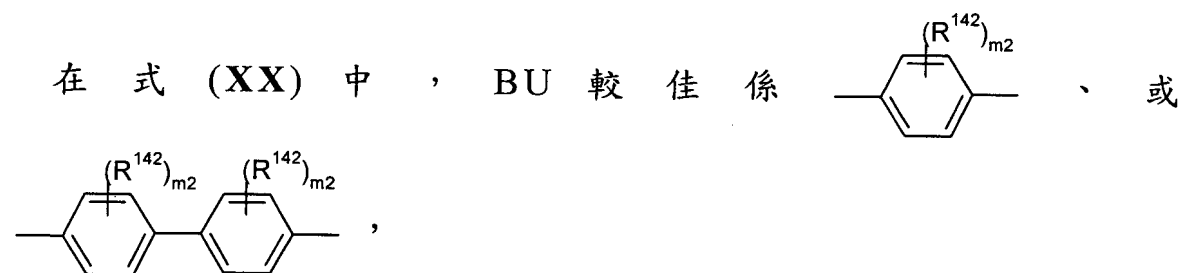
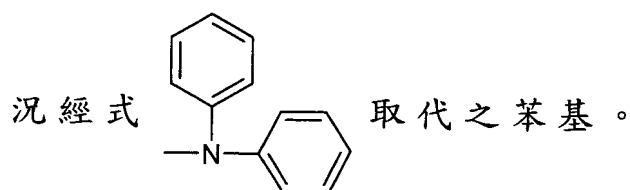
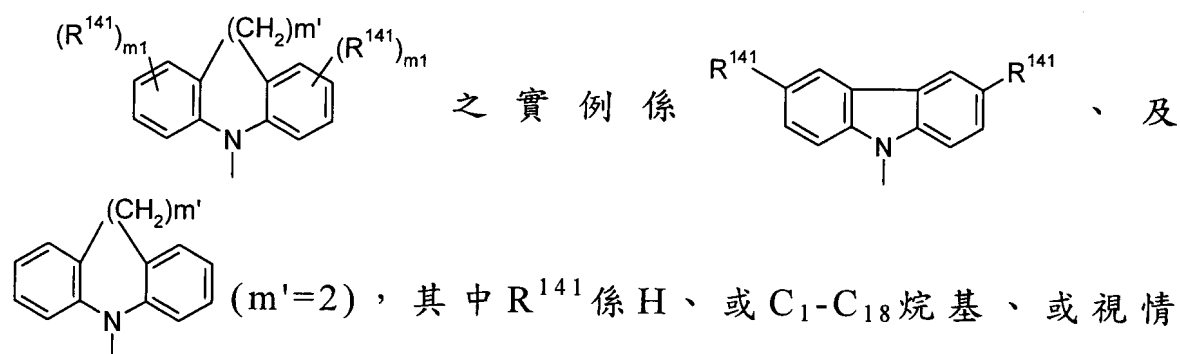
R^{141} 係 H、或 C_1-C_{18} 烷基、或視情況經下式取代之苯基，



由 A^3 及 $A^{3'}$ 與其鍵結之氮原子一起形成之雜芳族環或環系

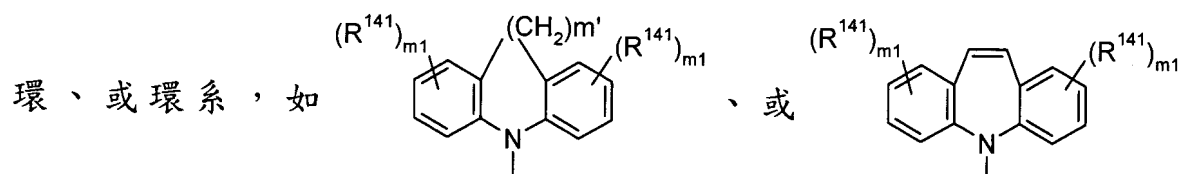
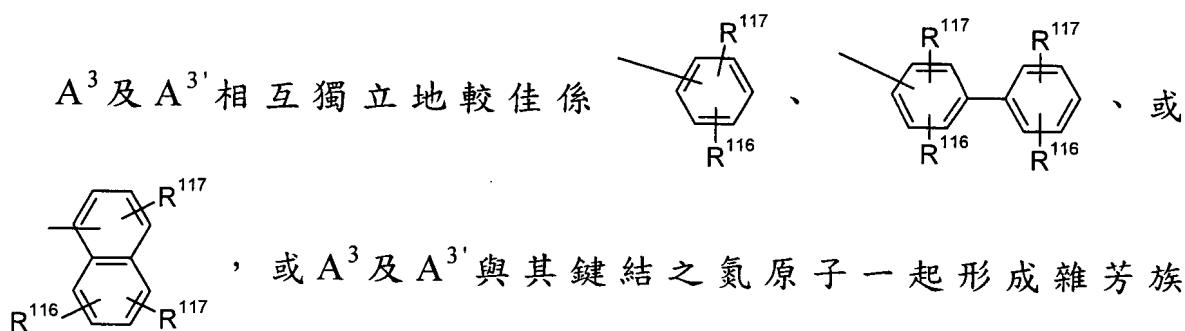


m_1 及 m' 相互獨立地係 0、1、或 2。



R^{142} 係 C_1 - C_{18} 烷基、經 O 間雜之 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基，

m_2 在各情況下可相同或不同且係 0、或 1，且

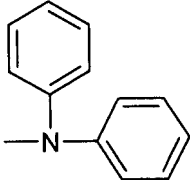


； m' 係 0、或 1，

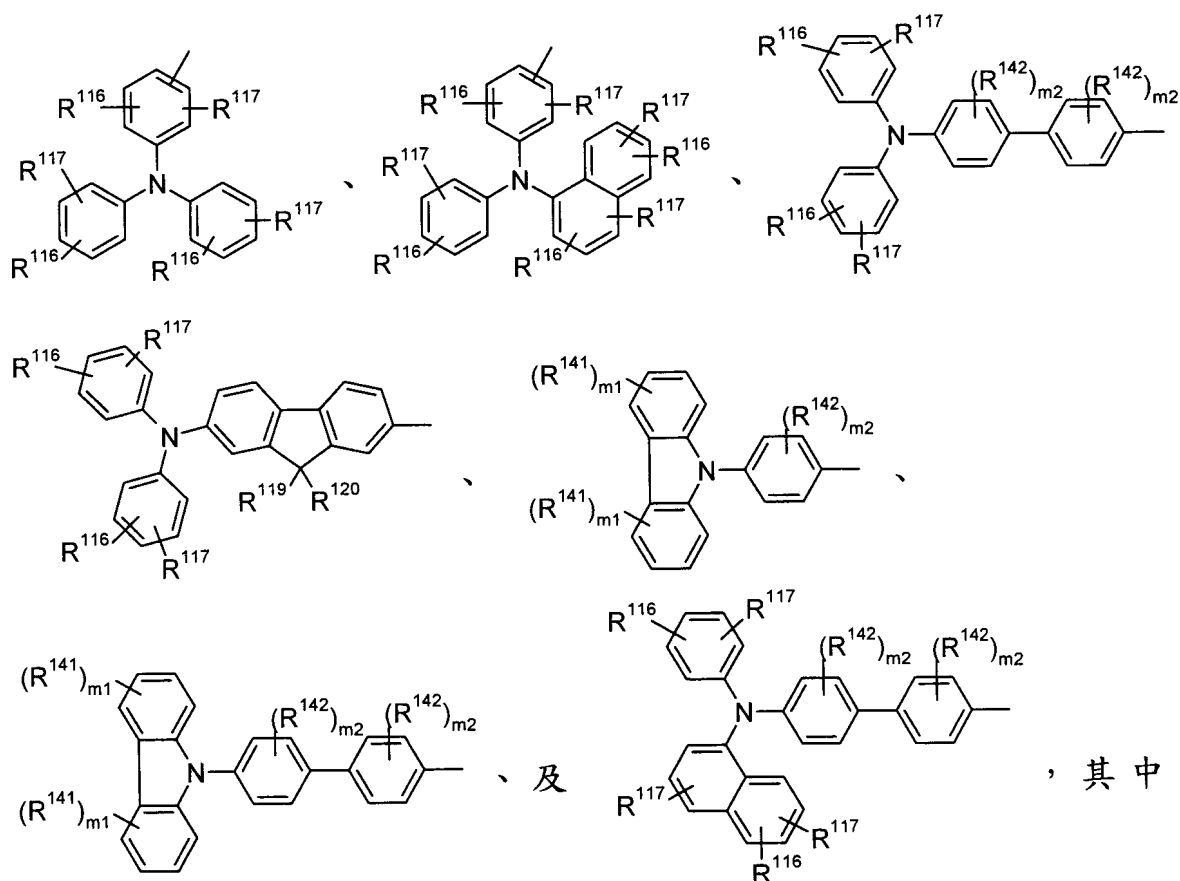
R^{116} 及 R^{117} 相互獨立地係 H、 C_1 - C_{18} 烷基、經 O 間雜之 C_1 - C_{18} 烷基，

m_1 在各情況下可相同或不同且係 0 或 1，且

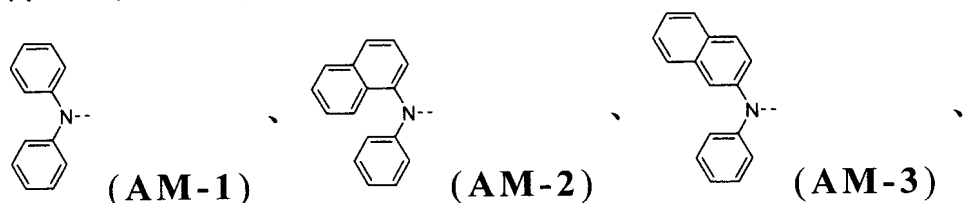
R^{141} 係 C_1 - C_{18} 烷基、經 O 間雜之 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧

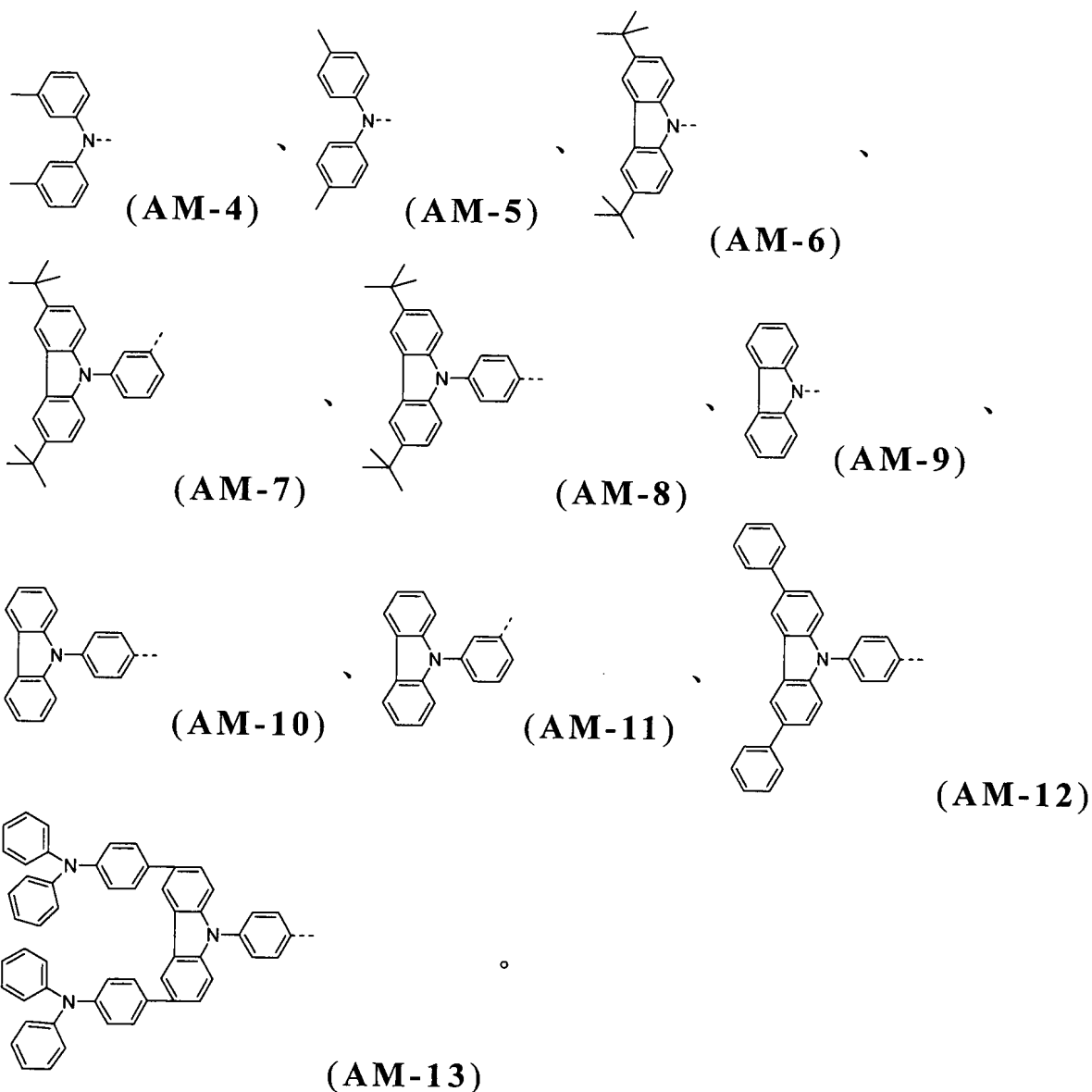
基、或苯基，其視情況經式  取代。

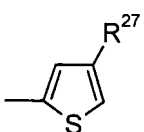
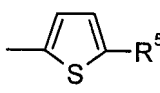
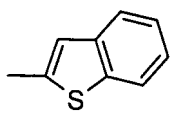
$-BU-N(A^3)_{A^{3'}}$ 基之實例如下：

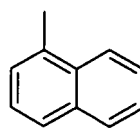
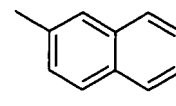
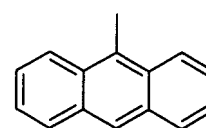
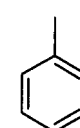


R^{116} 、 R^{117} 、 R^{119} 、 R^{120} 、 R^{141} 、 R^{142} 、 m_1 及 m_2 係如上所定義。特定的實例係如下顯示之 AM-1 至 AM-13 基團：





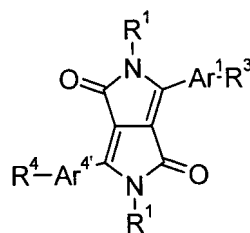
R^3 及 R^4 較佳選自 氫、、、、

、、、或 、或 AM-1 至

AM-13 基團，其中 R^{27} 係 氫、 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、或 C_1-C_{25} 烷基， R^{58} 具有 R^{27} 相同的含義(除了 氫)， R^{203} 及 R^{204} 相互獨立地表示 氫、或 C_1-C_4 烷基， Ar 表示經 C_1-C_8 烷基及 / 或 C_1-C_8 烷氧基取代一至三次之苯基或 1-或 2-萘基，且 u 表示

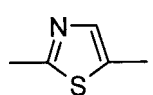
0、1、2、3或4。

在較佳實施例中，本發明係關於式



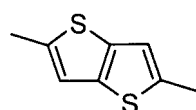
之 化 合

物，其中 R^1 係 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 或 C_1-C_{36} 烷基， Ar^1 係



、 或 

，且 $\text{Ar}^{4'}$ 係

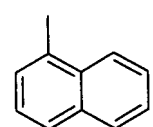


Chemical structure of 1,4-dimethylbenzene (p-xylene): A benzene ring with two methyl groups attached at the para positions (1 and 4).

或 

，且 R^3 及 R^4 係氫、 C_1-

C_{25} 烷基、、、、、

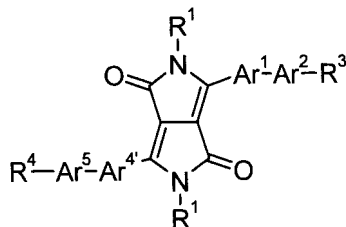

Cc1ccc2cc(O)ccc2cc1

、或*

$$\left[\text{BU} \right]_w \text{---} \underset{\text{A}^3}{\text{N}} \text{---} \text{A}^{3'} \quad , \quad \text{R}^{27} \text{ 係} \quad (\text{XX})$$

氫、 $-\text{CR}^{203}\text{R}^{204}-(\text{CH}_2)_u-\text{Ar}$ 、或 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基， R^{58} 具有 R^{27} 相同的含義 (除了氫)， R^{203} 及 R^{204} 相互獨立地表示氫、或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基， Ar 表示經 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基及 / 或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基取代一至三次之苯基或 1-或 2-萘基，且 u 表示 0、1、2、3 或 4。

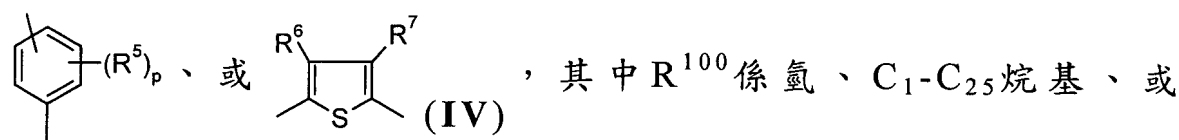
在另一項較佳實施例中，本發明係關於式



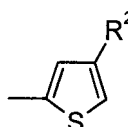
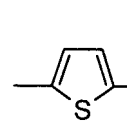
之化合物，其中 R^1 係 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-$

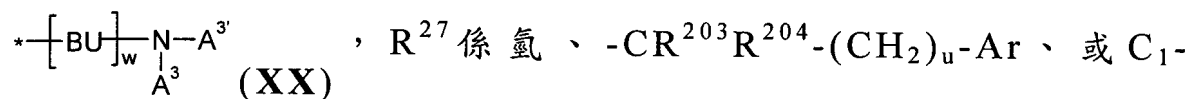
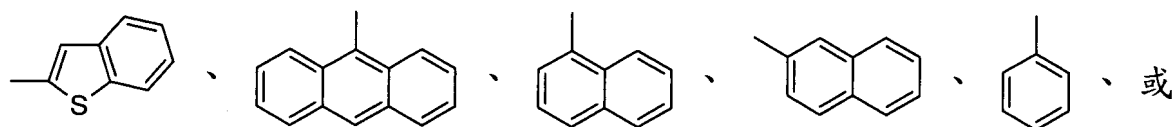
Ar、或 C₁-C₃₆ 烷基，Ar¹ 係 、或 ，且 Ar²、

Ar^{4'}及Ar⁵相互獨立地係  ,



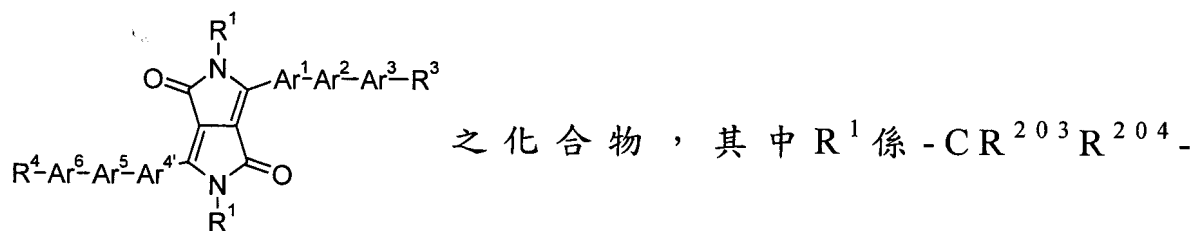
C₇-C₂₅ 芳烷基；R⁵ 係 C₁-C₂₅ 烷基；R⁶、R⁷、R¹³ 及 R¹⁴ 相互獨立地係氫、C₇-C₂₅ 芳烷基、或 C₁-C₂₅ 烷基，p 係 0、1、或

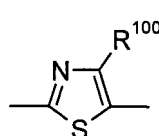
2；及 R³ 及 R⁴ 係氫、C₁-C₂₅ 烷基、、、或

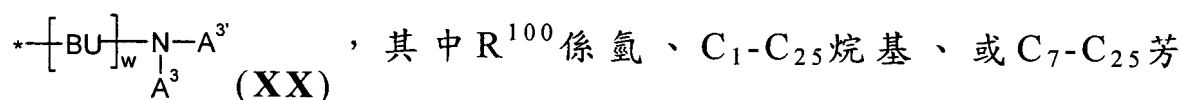
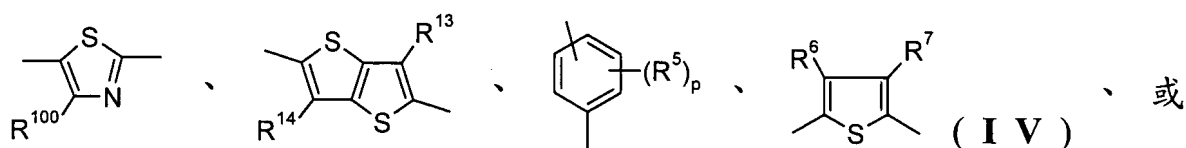


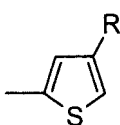
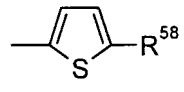
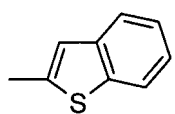
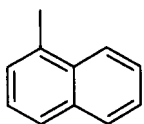
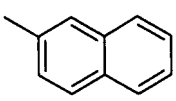
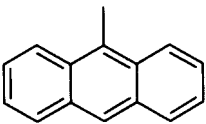
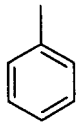
C₂₅ 烷基，R⁵⁸ 具有 R²⁷ 相同的含義(除了氫)，R²⁰³ 及 R²⁰⁴ 相互獨立地表示氫、或 C₁-C₄ 烷基，Ar 表示經 C₁-C₈ 烷基及/或 C₁-C₈ 烷氧基取代一至三次之苯基或 1-或 2-萘基，且 u 表示 0、1、2、3 或 4。

在另一項較佳實施例中，本發明係關於式

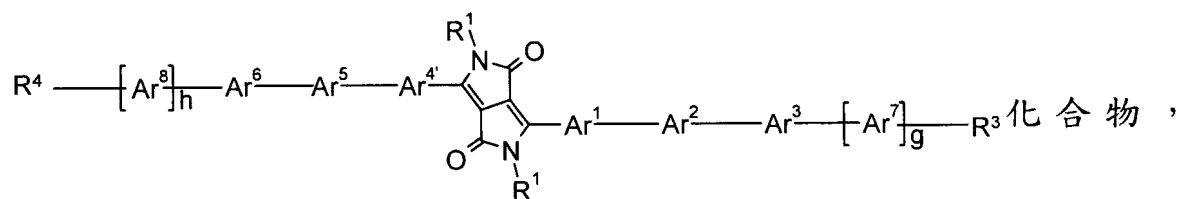


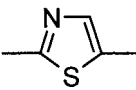
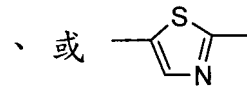
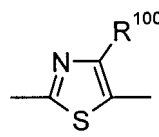
且 Ar²、Ar^{4'}、Ar³、Ar⁶ 及 Ar⁵ 相互獨立地係 、

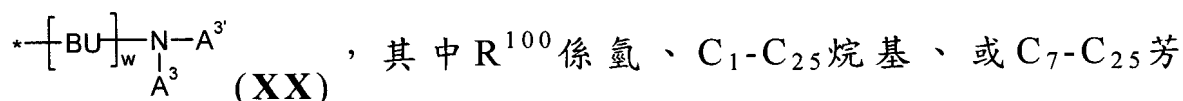
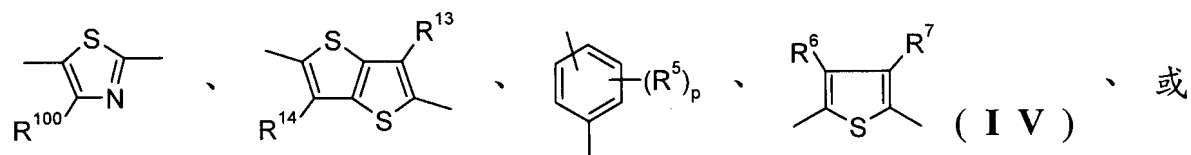


烷基； R^5 係 C_1-C_{25} 烷基； R^6 、 R^7 、 R^{13} 及 R^{14} 相互獨立地係
 氫、 C_7-C_{25} 芳烷基、或 C_1-C_{25} 烷基， p 係0、1、或2；及 R^3
 及 R^4 係氫、 C_1-C_{25} 烷基、、、、
、、、或， R^{27} 係氫、
 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、或 C_1-C_{25} 烷基， R^{58} 具有 R^{27} 相同的
 含義(除了氫)， R^{203} 及 R^{204} 相互獨立地表示氫、或 C_1-C_4 烷
 基， Ar 表示經 C_1-C_8 烷基及/或 C_1-C_8 烷氧基取代一至三次之
 苯基或1-或2-萘基，且 u 表示0、1、2、3或4。

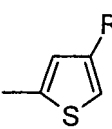
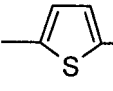
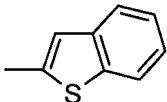
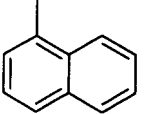
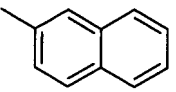
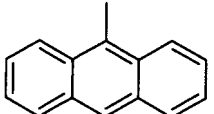
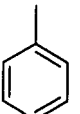
在另一項較佳實施例中，本發明係關於式



其中 g 係1或2， h 係1或2， R^1 係 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、或
 C_1-C_{36} 烷基， Ar^1 係、或，且 Ar^2 、 Ar^3 、
 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 相互獨立地係、

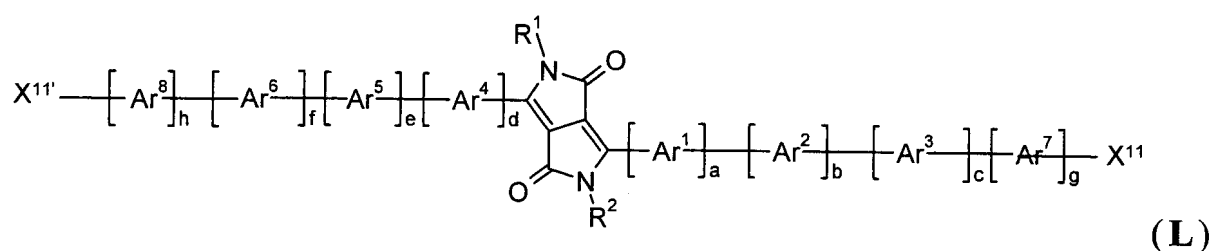


烷基； R^5 係 C_1-C_{25} 烷基； R^6 、 R^7 、 R^{13} 及 R^{14} 相互獨立地係
 氫、 C_7-C_{25} 芳烷基、或 C_1-C_{25} 烷基、 p 係0、1、或2；且 R^3

及 R^4 係 氫、 C_1 - C_{25} 烷基、、、、、、、或 ， R^{27} 係 氫、 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、或 C_1 - C_{36} 烷基， R^{58} 具有 R^{27} 相同的含義(除了 氫)， R^{203} 及 R^{204} 相互獨立地表示 氫、或 C_1 - C_4 烷基， Ar 表示經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基或 1-或 2-萘基，且 u 表示 0、1、2、3 或 4。 w 、 BU 、 A^3 及 $A^{3'}$ 係如上所定義。

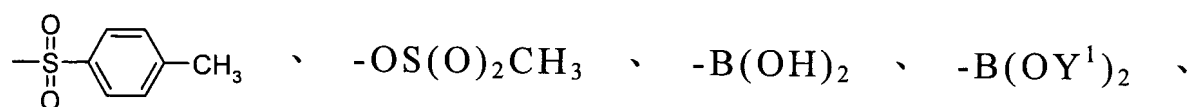
特佳化合物之實例係顯示於技術方案 10 中之 A-1 至 A-54 化合物。

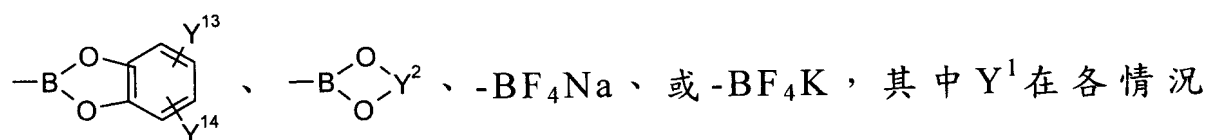
式 L 化合物



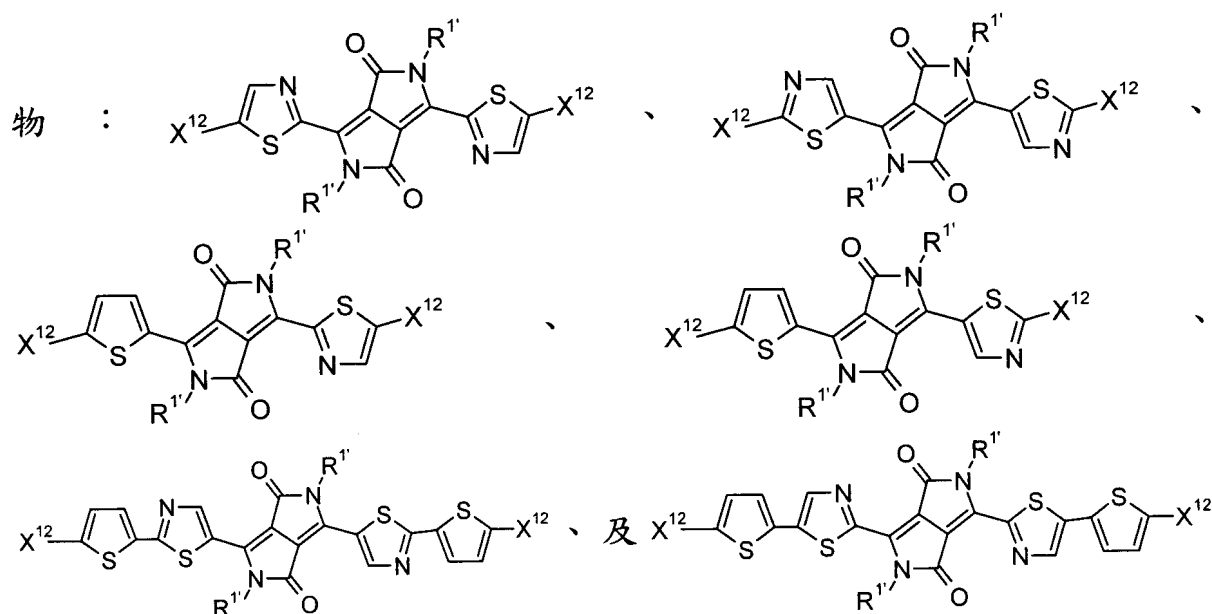
表示製備式 I 化合物之中間體並形成本發明之另一目標。

X^{11} 及 $X^{11'}$ 相互獨立地表示 鹵素(尤其係 Br、或 I)、 ZnX^{12} 、 $-SnR^{207}R^{208}R^{209}$ ，其中 R^{207} 、 R^{208} 及 R^{209} 係相同或不同且為 H 或 C_1 - C_6 烷基，其中兩個基團視情況形成共同環且此等基視情況係分支鏈或無支鏈，且 X^{12} 係 鹵原子(極尤其係 I、或 Br)；或 $-OS(O)_2CF_3$ 、 $-OS(O)_2$ -芳基，尤其係





$\text{--C(CH}_3)_2\text{C(CH}_3)_2\text{--}$ 、 $\text{--C(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3)_2\text{--}$ 、或 $\text{--CH}_2\text{C(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{--}$ ，且 Y^{13} 及 Y^{14} 相互獨立地係氫、或 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 烷基，且 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 R^1 、 R^2 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 係如上所定義，限制條件為排除下列化合物：

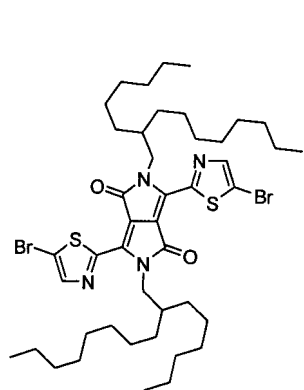


其中 X^{12} 係 --B(OH)_2 、 $\text{--B(OY}^{30})_2$ 、 --B--O--Y^{31} 、 $\text{--BF}_3\text{Na}$ 、 $\text{--BF}_3\text{N(Y}^{33})_4$ 、或 $\text{--BF}_3\text{K}$ ，其中 Y^{30} 在各情況下獨立地為 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 烷基，且 Y^{31} 在各情況下獨立地為 $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ 伸烷基，且 Y^{33} 係 H 、或可視情況經 O 間雜之 $\text{C}_1\text{--C}_{25}$ 烷基。

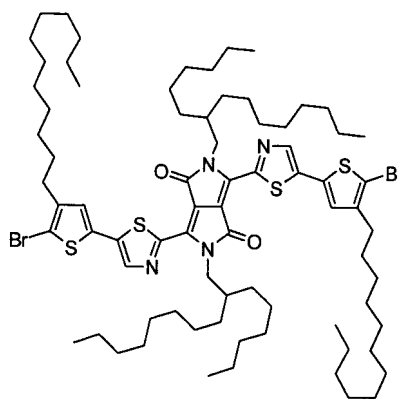
在本發明之較佳實施例中， Ar^1 (及視情況之 Ar^4)係環狀(芳族)雜環系，其含有至少一個可視情況經一或多個基團

取代之噻唑環。

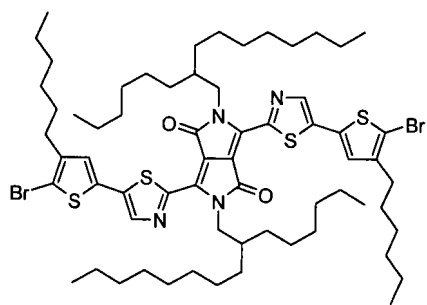
用於製備該等式 I 化合物之特別適宜的中間體是(例如)如下顯示之化合物：



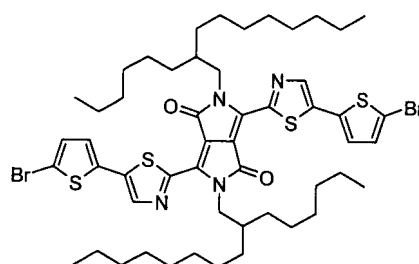
(B-1) 、



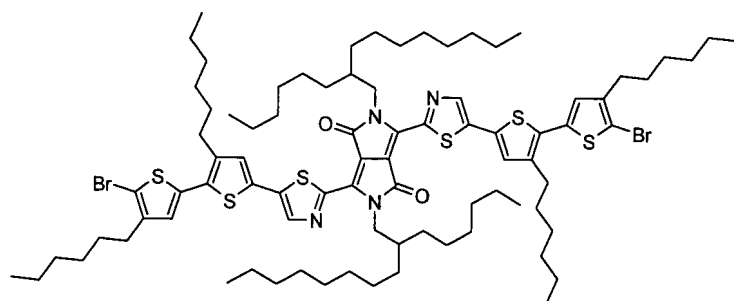
(B-2) 、



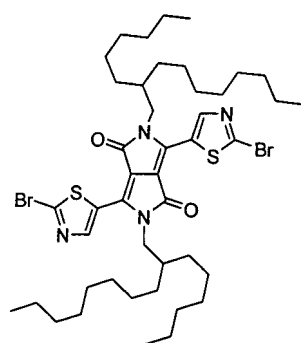
(B-3) 、



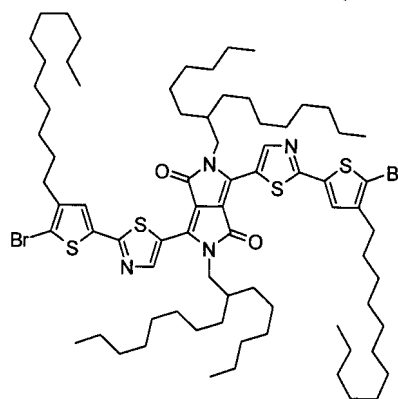
(B-4) 、



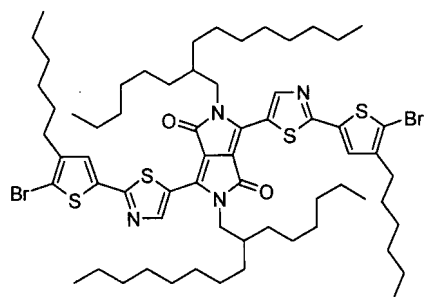
(B-5) 、



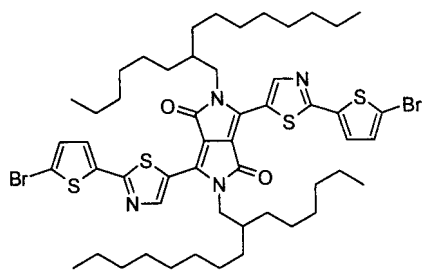
(B-6) 、



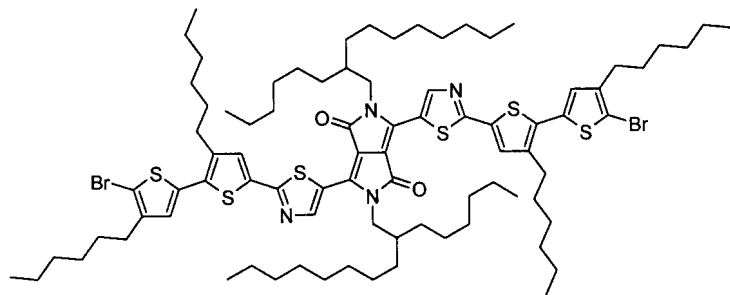
(B-7) 、



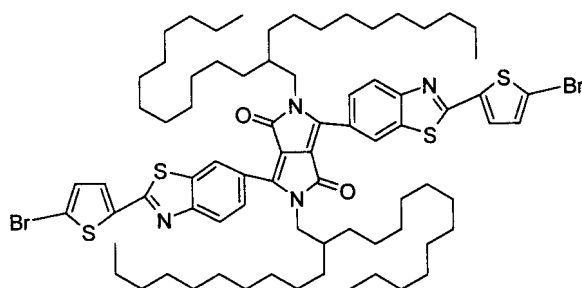
(B-8) 、



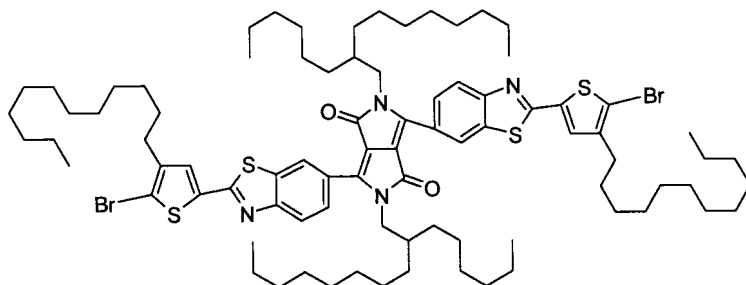
(B-9) 、



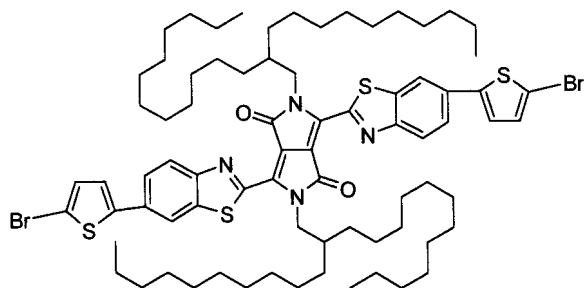
(B-10) 、



(B-11) 、

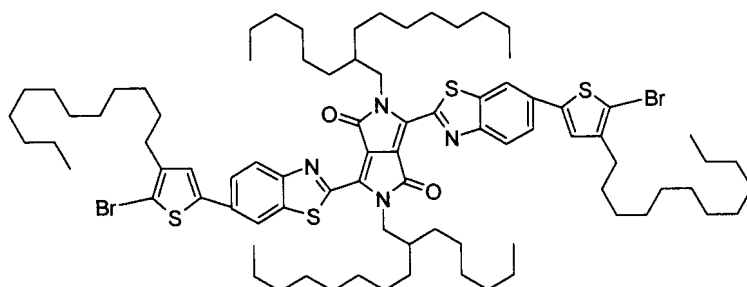


(B-12) 、



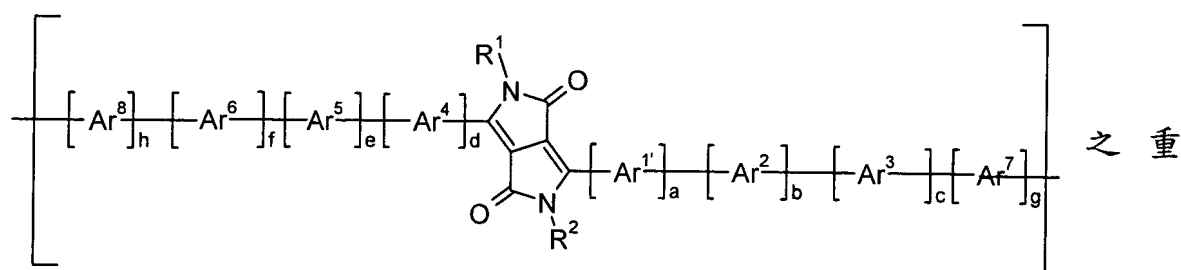
(B-13) 、

及



(B-14) 。

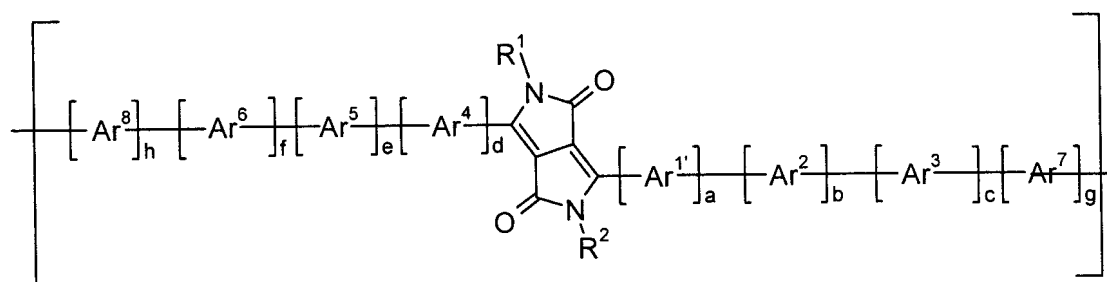
該式 L 化合物可用於製備聚合物。含有式



複單元之聚合物係新穎且形成本發明之另一目標，其中 $\text{Ar}^{1'}$ 係環狀(芳族)雜環系，其含有至少一個可視情況經一或多個基團取代之噻唑環，且 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 R^1 、 R^2 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 係如上所定義。

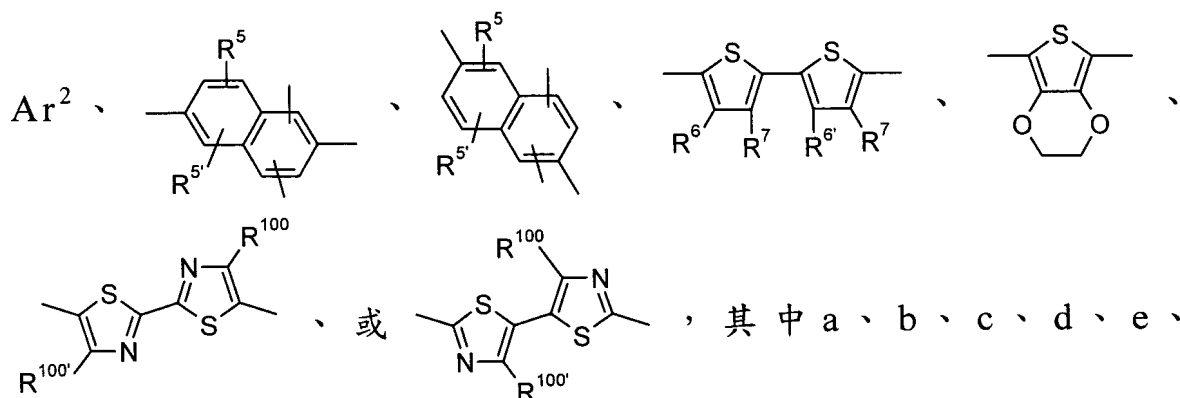
術語聚合物包括寡聚物及聚合物。本發明之寡聚物具有 <4,000 道爾頓之重量平均分子量。本發明之聚合物具有 4,000 道爾頓或更大之重量平均分子量，尤其係 4,000 至 2,000,000 道爾頓，更佳為 10,000 至 1,000,000 及最佳為 10,000 至 100,000 道爾頓。根據使用聚苯乙烯標準物之凝膠滲透層析法 (HT-GPC) 測定分子量。本發明之聚合物較佳具有 1.01 至 10 之聚合度分佈性，更佳為 1.1 至 3.0，最佳為 1.5 至 2.5。

在本發明之較佳實施例中，該聚合物係式 $\text{*} \left[\text{A} \right]_n \text{*}$ 之均聚物，其中 A 係式



之重複單元， n 係達到分子量為4,000至2,000,000道爾頓，更佳10,000至1,000,000及最佳10,000至100,000道爾頓之數字。 n 通常係在4至1000，尤其係4至200，極尤其係5至150之範圍內。

在本發明之另一項實施例中，該聚合物包括一或多個式 $\ast\text{---A}\text{---}\ast$ 及 $\ast\text{---COM}^1\text{---}\ast$ (II) 之(重複)單元，其中A係如上所定義；且 $\text{---COM}^1\text{---}$ 係重複單元，其係選自以下組成之群：式



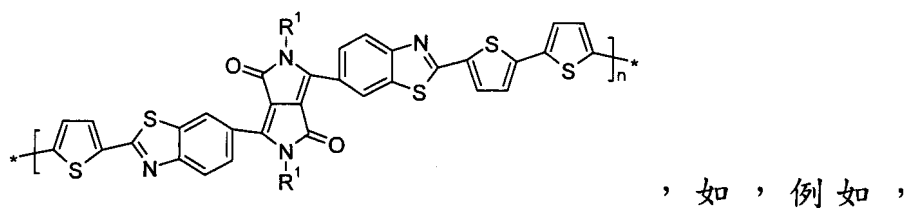
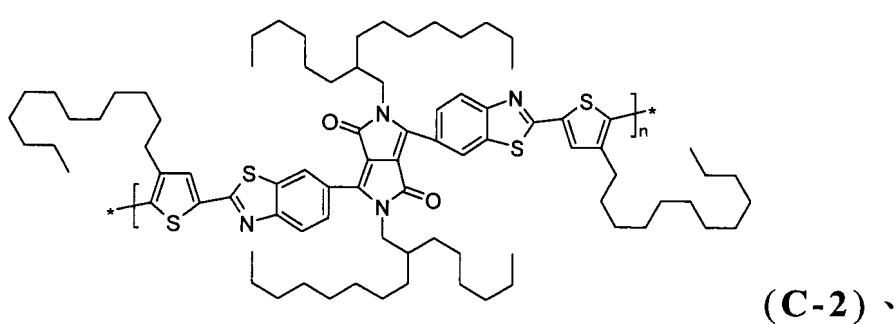
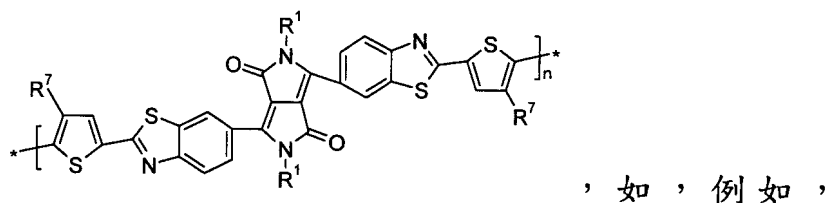
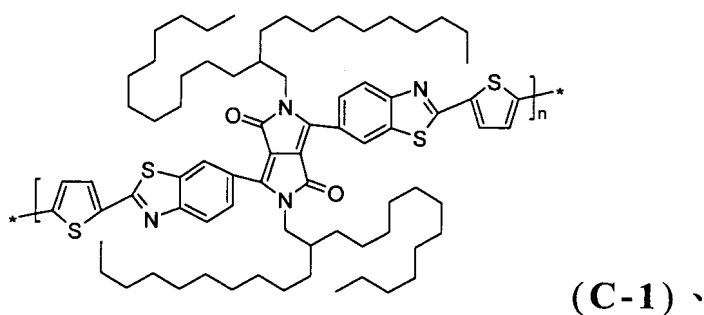
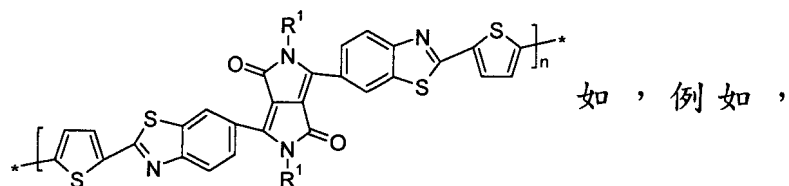
其中 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^{100} 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 係如上定義， $R^{6'}$ 及 $R^{7'}$ 具有 R^6 之定義， $R^{5'}$ 具有 R^5 之定義，及 $R^{100'}$ 具有 R^{100} 之定義。

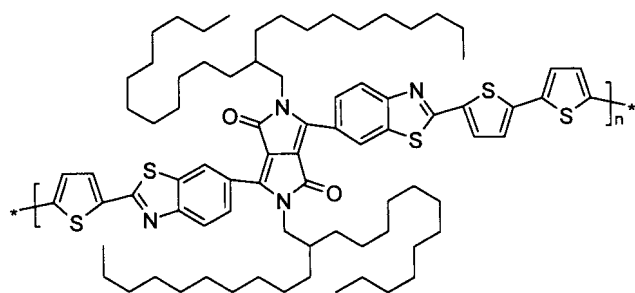
在本發明之較佳實施例中，該聚合物係共聚物，其包括式 $\ast\text{---A}\text{---}\ast\text{---COM}^1\text{---}\ast$ (VII) 之重複單元，尤其係式

$\ast\left[\text{---A}\text{---}\text{---COM}^1\text{---}\right]_n\ast$ 之共聚物，其中A及 COM^1 係如上所定

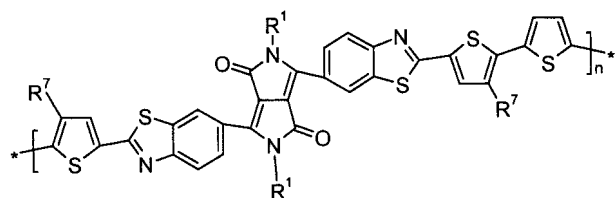
義；n係達到分子量為4,000至2,000,000道爾頓，更佳10,000至1,000,000及最佳10,000至100,000道爾頓之數字。n通常係在4至1000，尤其係4至200，極尤其係5至150之範圍內。

較佳聚合物之實例係如下所示：

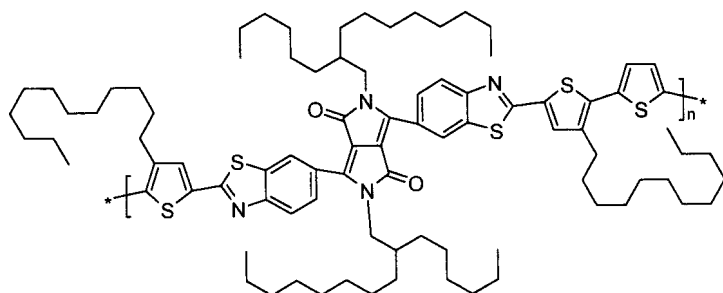




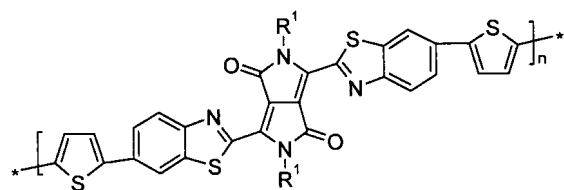
(C-3)、



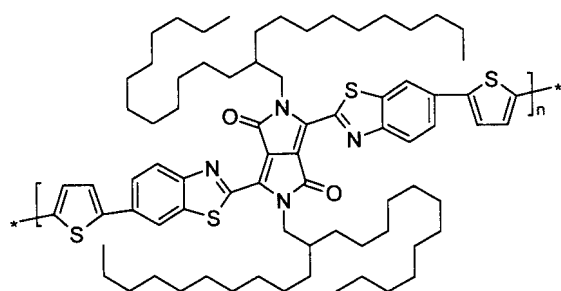
, 如, 例如,



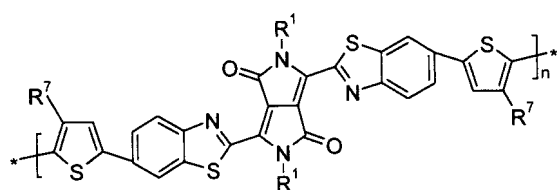
(C-4)、



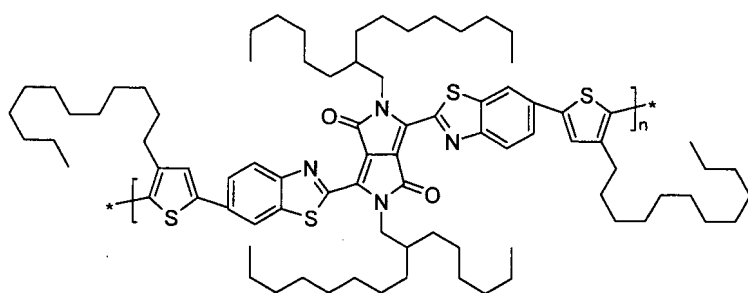
, 如, 例如,



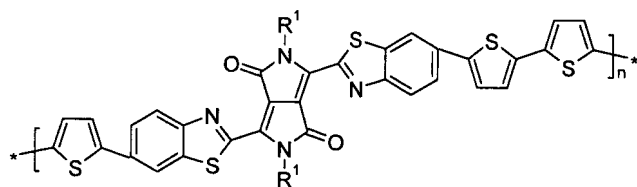
(C-5)、



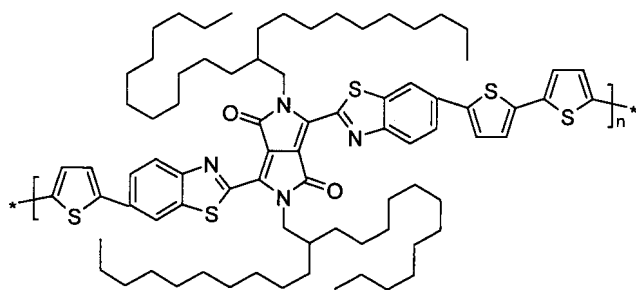
, 如, 例如,



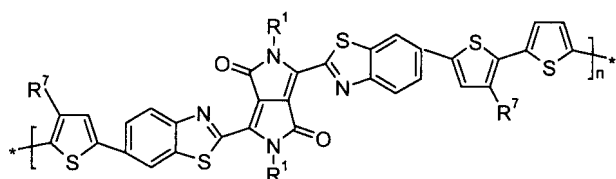
(C-6)、



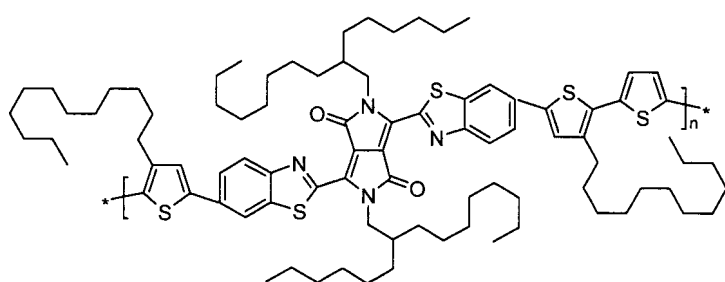
， 如 ， 例如 ，



(C-7)、 及



， 如 ， 例如 ，



， 其中 R¹ 及 R⁷

(C-8)

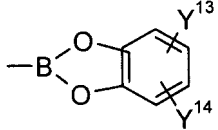
係如上所定義。較佳地，R¹係C₁-C₃₅烷基及R⁷係C₁-C₂₅烷基。聚合物C-5至C-8比聚合物C-1至C-4更佳。

可(例如)藉由鈴木(Suzuki)反應獲得式 $*[-A-][-COM^1]*$

之共聚物。芳族酞酸鹽與鹵化物(尤其係溴化物)之縮合反應(常稱為「鈴木反應」)容許存在多種有機官能基，正如

N. Miyaura及A. Suzuki在Chemical Reviews, 第95卷, 第457至2483頁, (1995)中所報告。較佳的觸媒係2-二環己基磷基-2',6'-二-烷氧基聯苯/乙酸鈹(II)、三-烷基-磷鹽類/鈹(0)衍生物及三-烷基磷/鈹(0)衍生物。尤佳的觸媒係2-二環己基磷基-2',6'-二-甲氧基聯苯(sPhos)/乙酸鈹(II)及四氟硼酸三-第三-丁基磷鹽((t-Bu)₃P*HBF₄)/參(二亞苄基丙酮)二鈹(0)(Pd₂(dba)₃)及三-第三-丁基磷(t-Bu)₃P/參(二亞苄基丙酮)二鈹(0)(Pd₂(dba)₃)。此反應可用於製備高分子量的聚合物及共聚物。

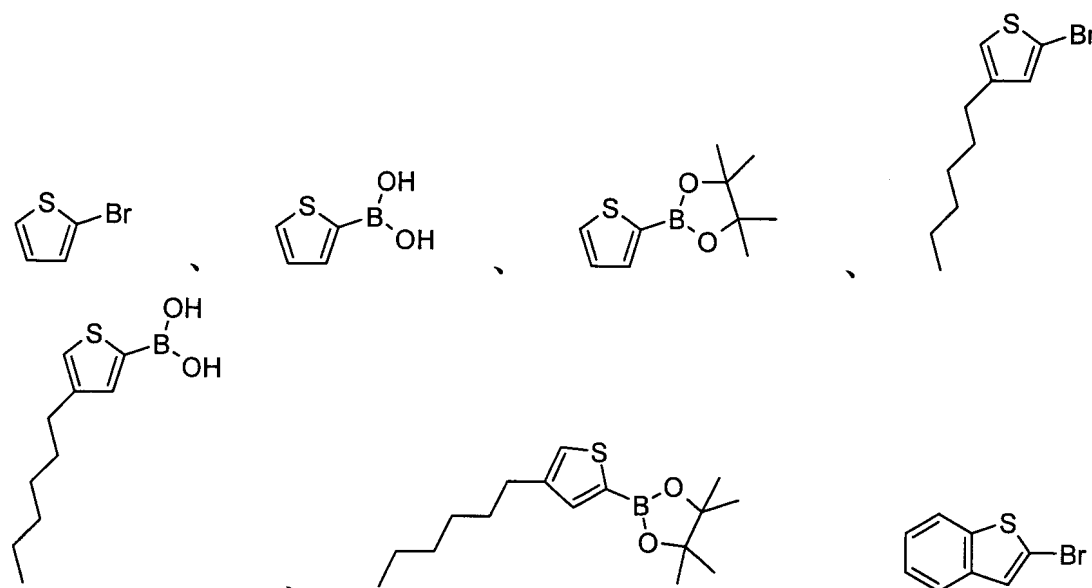
為製備根據式 $\ast\left[\text{A}\right]\left[\text{COM}^1\right]\ast$ 之聚合物, 在觸媒存在下, 於溶劑中, 使式 $\text{X}^{20}\text{—A—X}^{20}$ 之二鹵化物與等莫耳量的根據式 $\text{X}^{21}\left[\text{COM}^1\right]\text{X}^{21}$ 之二-酮酸或二酮酸鹽反應, 或

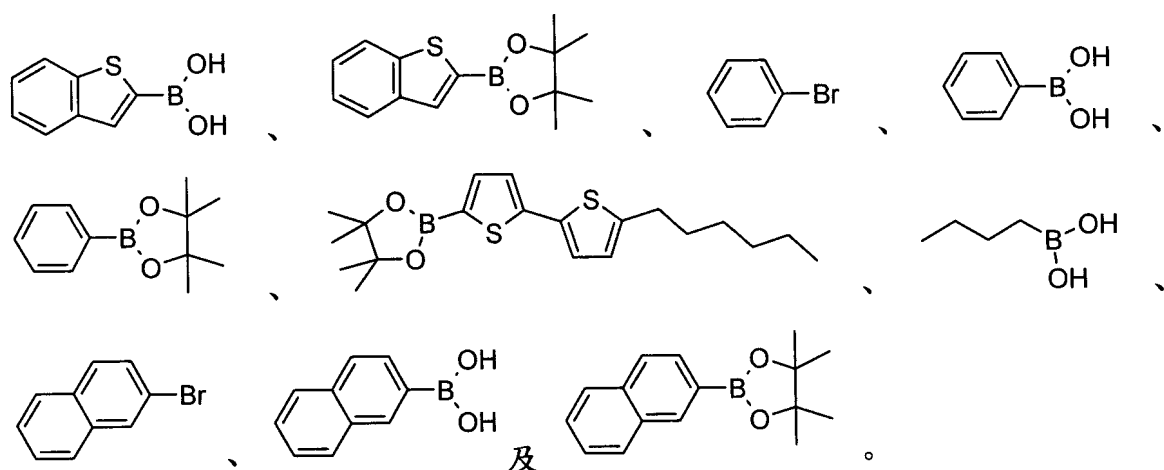
使式 $\text{X}^{20}\left[\text{COM}^1\right]\text{X}^{20}$ 之二鹵化物與等莫耳量的根據式 $\text{X}^{21}\text{—A—X}^{21}$ 之二酮酸或二酮酸鹽反應, 其中 X^{20} 係鹵素(尤其係Br), 且 X^{21} 各情況下獨立地為 —B(OH)_2 、 $\text{—B(OY}^1)_2$ 、
、或 $\text{—B}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{Y}^2$, 其中 Y^1 各情況下獨立地為 $\text{C}_1\text{—C}_{10}$

烷基, 且 Y^2 各情況下獨立地為 $\text{C}_2\text{—C}_{10}$ 伸烷基, 如 $\text{—CY}^3\text{Y}^4\text{—}$ 、 $\text{—CY}^5\text{Y}^6\text{—}$ 、或 $\text{—CY}^7\text{Y}^8\text{—CY}^9\text{Y}^{10}\text{—CY}^{11}\text{Y}^{12}\text{—}$, 其中 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{10} 、 Y^{11} 及 Y^{12} 相互獨立地係氫、或 $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ 烷基, 尤其係 $\text{—C(CH}_3)_2\text{C(CH}_3)_2\text{—}$ 、 $\text{—C(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3)_2\text{—}$ 或 $\text{—CH}_2\text{C(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{—}$, 且 Y^{13} 及 Y^{14} 相互獨立地係氫、或 $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ 烷基。該反應通常係在約 0°C 至 180°C 下, 於芳烴溶劑

(如甲苯、二甲苯)中進行。其他溶劑(如二甲基甲醯胺、二噁烷、二甲氧基乙烷及四氫呋喃)亦可單獨使用，或與芳烴混合使用。水性鹼(較佳為碳酸鈉或碳酸氫鈉、磷酸鉀、碳酸鉀或碳酸氫鉀)係用作酞酸、酞酸鹽之活化劑，且作為HBr清除劑。聚合反應可能需要0.2至100小時。有機鹼(如，例如氫氧化四烷基銨)及相轉移觸媒(如，例如TBAB)可促進該硼的活化(參見，例如Leadbeater & Marco; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 42 (2003) 1407及其引用之文獻資料)。由T. I. Wallow及B. M. Novak於*J. Org. Chem.* 59 (1994) 5034-5037；及M. Remmers、M. Schulze、及G. Wegner於*Macromol. Rapid Commun.* 17 (1996) 239-252中提供其他反應條件變化。藉由使用過量的二溴化物、二酞酸、或二酞酸鹽，或鏈終止劑可控制分子量。

如果需要，在此等反應中，可使用單官能基的鹵化物、酞酸鹽，如，例如，單官能基的鹵化芳基、或芳基酞酸鹽作為鏈終止劑，其將造成形成末端芳基：





藉由控制該鈴木反應中之單體進料之順序及組成，可控制所得共聚物中之單體單元之排列。

亦可藉由斯蒂爾(Stille)偶聯(參見例如，Babudri等人，J. Mater. Chem., 2004, 14, 11-34; J. K. Stille, Angew. Chemie Int. Engl. 編輯 1986, 25, 508)合成本發明之聚合物。為製備根據式II之聚合物，在0°C至200°C範圍內之溫度下，在含鈹觸媒存在下，於惰性溶劑中，使式 $X^{20}-A-X^{20}$ 之二鹵化物與等莫耳量的根據式 $X^{21}-[COM^1]-X^{21}$ 之有機錫化合物反應，或使式 $X^{20}-[COM^1]-X^{20}$ 之二鹵化物與等莫耳量的根據式 $X^{21}-A-X^{21}$ 之有機錫化合物反應，其中

X^{21} 各情況下獨立地為 $-SnR^{207}R^{208}R^{209}$ ，其中 R^{207} 、 R^{208} 及 R^{209} 係相同或不同且為H或 C_1-C_6 烷基，或 R^{207} 、 R^{208} 及 R^{209} 中兩個基團形成環，且此等基團視情況係分支鏈。此處必須保證，所有使用之單體的總數具有高度平衡的有機錫官能對鹵素官能之比例。此外，可證明有利的是：在該反應結束時藉由使用單官能基試劑封阻末端來移除過量的反應基。為進行該製程，較佳將該錫化合物及該鹵素化合

物引入一或多種惰性有機溶劑中，且在0至200℃、較佳30至170℃之溫度下攪拌1小時至200小時，較佳5小時至150小時。可藉由熟習此項技術者已知且適於該各自聚合物之方法，例如再沉澱或甚至藉由透析法，純化粗製產物。

用於所述製程之適宜有機溶劑係(例如)醚類(例如乙醚、二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、二噁烷、二噁戊烷、二異丙醚及第三-丁基甲醚)、烴類(例如己烷、異己烷、庚烷、環己烷、苯、甲苯及二甲苯)、醇類(例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、乙二醇、1-丁醇、2-丁醇及第三-丁醇)、酮類(例如丙酮、乙基甲基酮及異丁基甲基酮)、鹽胺類(例如二甲基甲鹽胺(DMF)、二甲基乙鹽胺及N-甲基吡咯啉酮)、腈類(例如乙腈、丙腈及丁腈)、及其混合物。

該鈹及鏷組分應選自類似於鈴木反應變化中所描述者。

或者，亦可使用鋅試劑 $A-(ZnX^{22})_2$ (其中 X^{22} 係鹵素及鹵化物)及 $COM^1-(X^{23})_2$ (其中 X^{23} 係鹵素或三氟甲磺酸根)、或使用 $A-(X^{23})_2$ 及 $COM^1-(ZnX^{23})_2$ 之根岸(Negishi)反應合成本發明之聚合物。參考文獻係例如，E. Negishi等人，Heterocycles 18 (1982) 117-22。

或者，亦可藉由使用有機矽試劑 $A-(SiR^{210}R^{211}R^{212})_2$ (其中 R^{210} 、 R^{211} 及 R^{212} 係相同或不同且為鹵素、 C_1 - C_6 烷基及 $COM^1-(X^{23})_2$ ，其中 X^{23} 係鹵素或三氟甲磺酸根)，或使用 $A-(X^{23})_2$ 及 $COM^1-(SiR^{210}R^{211}R^{212})_2$ 之檜山(Hiyama)反應合成本發明之聚合物。參考文獻係例如，T. Hiyama等人，Pure

Appl. Chem. 66 (1994) 1471-1478 及 T. Hiyama 等人，
Synlett (1991) 845-853。

可透過二鹵化物 $X^{20}-A-X^{20}$ (其中 X^{20} 係鹵素，較佳為溴化物) 之山本 (Yamamoto) 偶合獲得 $(A)_n$ 類型之均聚物。或者，可透過 $X^{20'}-A-X^{20'}$ (其中 $X^{20'}$ 係氫) 單元與 (例如) 作為氧化劑之 $FeCl_3$ 之氧化聚合獲得 $(A)_n$ 類型之均聚物。

以上所用之通用術語具有以下含義：

具有至多 25 個碳原子之脂族烴基係具有至多 25 個碳原子 (C_1 - C_{25} 烷基) 之直鏈或分支鏈之烷基、烯基或炔基 (alkynyl) (亦寫作炔基 (alkinyl))。

C_1 - C_{25} 烷基 (C_1 - C_{18} 烷基) 之實例係甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二-丁基、異丁基、第三-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、異庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、3,7-二甲基-辛基、1,1,3,3-四甲基丁基、2-乙基己基、2-正丁基-己基、正壬基、癸基、2-己基-癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、2-癸基-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、二十四烷基及二十五烷基，其中以 2-癸基-十四烷基作為 R^1 及 R^2 之定義尤佳。

C_2 - C_{25} 烯基之實例係乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、異丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、異丁烯基、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、

異十二烯基、正十二碳-2-烯基或正十八碳-4-烯基。

C₂₋₂₅炔基之實例係乙炔基、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、順式-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1-十四炔-24-基。

脂族基(與脂族烴基相反)可經任何無環取代基取代，但是較佳係未經取代。較佳的取代基係如下進一步說明之C₁-C₈烷氧基或C₁-C₈烷硫基。術語「脂族基」亦包括某些非相鄰碳原子經氧置換之烷基，如-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₃。後一個基團可視作經-O-CH₂-CH₂-O-CH₃取代之甲基。

環烷基通常係C₅-C₁₂環烷基，如環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基，較佳為環戊基、環己基、環庚基、或環辛基，其可未經取代或經一或多個脂族及/或環脂族烴基取代，及/或與如本文定義之苯基稠合及/或與苯基稠合。

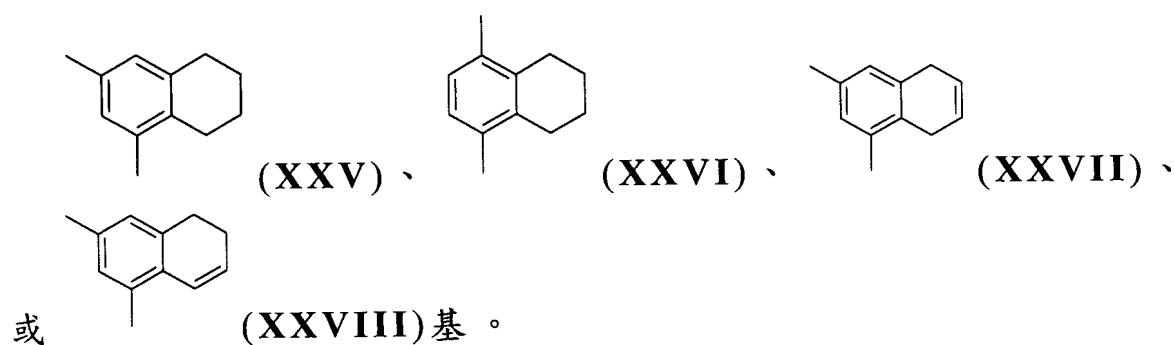
具有至多25個碳原子之脂族烴基R⁵係如上說明之具有至多25個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、烯基或炔基(alkynyl)(亦寫作炔基(alkinyl))。

伸烷基係二價烷基，即具有兩個(而非1個)游離價鍵之烷基，例如三亞甲基或四亞甲基。

伸烯基係二價烯基，即具有兩個(而非1個)游離價鍵之

烯基，例如 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 。

該式II之二價基，其中兩個相鄰的 R^5 基一起表示具有至多7個碳原子之伸烷基或伸烯基，出現在該式II基中之兩個彼此不同的 R^5 基可能係(例如)式



正如(例如)藉由 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 及 R^{21} 至 R^{26} 表示之 C_1 - C_{25} 烷氧基(C_1 - C_{18} 烷氧基)係(例如)甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二-丁氧基、異丁氧基、第三-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、2-乙基己氧基、正壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基、及十八烷氧基，較佳為 C_1 - C_4 烷氧基。術語「烷硫基」意指除了醚鍵結之氧原子被硫原子置換以外，與該烷氧基相同的基團。

C_6 - C_{24} 芳基係(例如)經取代或較佳未經取代之苯基、茛基、萘基、蒽基、聯苯基、as-二環戊二烯并苯基、s-二環戊二烯并苯基、茚基、芴基、菲基、丙[二]烯合芴基、聯伸三苯基、蒽基、稠四苯基、蒽基、芘基、五苯基、稠六

苯基、萘基、或蒽基，較佳係苯基、1-萘基、2-萘基、3-或4-聯苯基、9-菲基、2-或9-蒾基、3-或4-聯苯基，其全部可未經取代或經(例如)烷基或烷氧基取代。

正如(例如)由 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{27} 、或 R^{28} 所表示之 C_7 - C_{25} 芳烷基係(例如)苯基-烷基，如苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苯基-乙基、 α,α -二甲基苄基、3-苯基-丙基、 ω -苯基-丁基、 ω,ω -二甲基- ω -苯基-丁基、 ω -苯基-十二烷基、 ω -苯基-十八烷基、 ω -苯基-二十烷基、及 ω -苯基-二十二烷基，其中該苯基部分可為未經取代或經(例如)烷基、烷氧基或鹵素取代。正如由 R^6 、 R^7 、 R^{27} 、或 R^{28} 所表示之 C_7 - C_{25} 芳烷基的較佳含義係(例如)3-苯基-丙基。具有至多49個(較佳至多25個)碳原子之雜芳族基係如下所定義之雜芳基，但是具有不超過49個碳原子，較佳不超過25個碳原子。雜芳基係(例如) C_2 - C_{26} 雜芳基，即(例如)具有五至七個環原子之環或稠合環系，其中氮、氧或硫係可能的雜原子，且通常係具有至少六個共軛 π -電子之含有5至30個原子(包括碳原子及雜原子)之不飽和雜環基，如噻吩基、苯并[b]噻吩基、二苯并[b,d]噻吩基、噻噁基、呋喃基、糠基、2H-吡喃基、苯并呋喃基、異苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯氧基噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、聯吡啶基、三吡基、嘧啶基、吡嗪基、嗒吡基、吲哚基、異吲哚基、吲哚基、吲唑基、嘌呤基、喹啉基、異喹啉基、酞吡基、喹啶基、吡噁啉基、吡唑啉基、吡啉基、喋

啖基、呋啖基、呋啖基、苯并三啖基、苯并呋啖基、啡啖基、吡啖基、嘧啖基、啡啖基、啡啖基、異噻啖基、啡噻啖基、異呋啖基、呋啖基或啡呋啖基，其可為未經取代或經(例如)烷基取代。

脂族基(與脂族烴基相反)可經任何無環取代基取代，但是較佳係未經取代。較佳的取代基係如下進一步說明之 C_1-C_8 烷氧基或 C_1-C_8 烷硫基。術語「脂族基」亦包括某些非相鄰碳原子經氧置換之烷基，如 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 。後一個基可視作經 $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 取代之甲基。

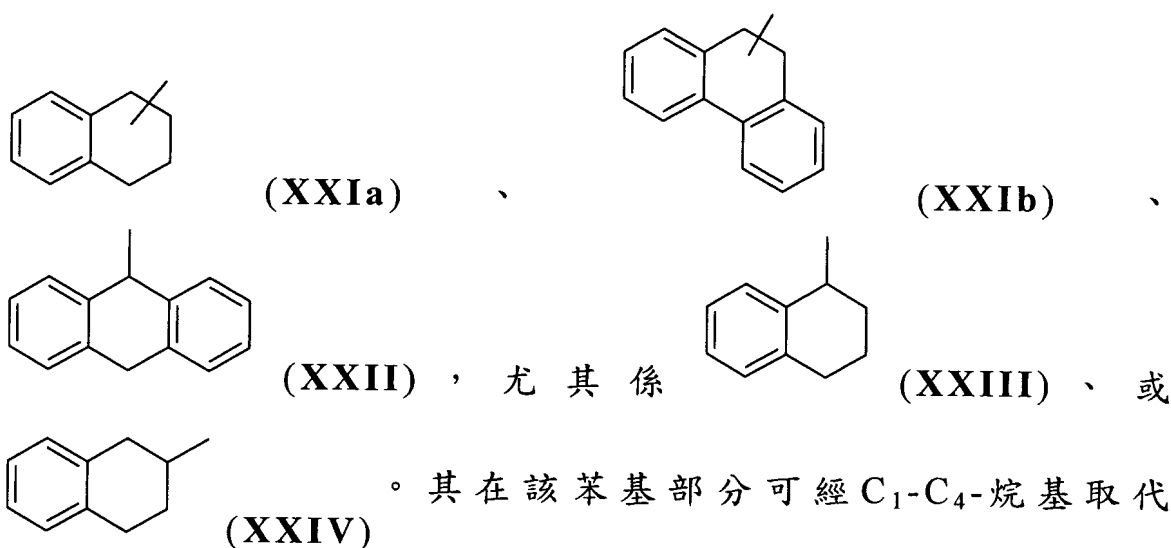
環脂族烴基係可經一或多個脂族及/或環脂族烴基取代之環烷基或環烯基。

環脂族-脂族基係經環脂族基取代之脂族基，其中術語「環脂族」及「脂族」具有本文給定之含義，且其中該游離價鍵自該脂族部分延伸。因此，環脂族-脂族基係(例如)環烷基-烷基。

環烷基-烷基係經環烷基取代之烷基，例如環己基-甲基。

意指「環烯基」意指含有一或多個雙鍵之不飽和的脂環族烴基，如環戊烯基、環戊二烯基、環己烯基及類似物，其可為未經取代或經一或多個脂族及/或環脂族烴基取代及/或與苯基稠合。

例如，環烷基或環烯基(尤其係環己基)可與苯基(其可經 C_1-C_4 -烷基取代一至三次)稠合一或兩次。此等稠合之環己基實例係下式之基團：



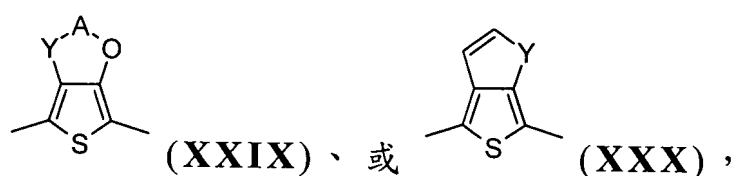
一至三次。

經取代之環脂族烴基之較佳取代基係(例如) C_1 - C_8 烷氧基或 C_1 - C_8 烷硫基。

其中與氧不相鄰之碳原子可經氧置換之 C_2 - C_{18} 伸烷二氧基係(例如)式 $-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-$ 基。

具有至多25個碳原子之脂族、環脂族、環脂族-脂族、芳族、芳族-脂族、雜芳族或雜芳族-脂族作為該式XI基團之取代基 R^{22} 至 R^{26} 具有如上所定義之含義。較佳的式XI基團係4-聯苯基，其在上述術語範圍內可未經取代或經取代。

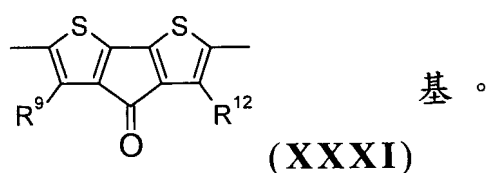
該式IV二價基(其中 R^6 及 R^7 一起表示伸烷基或伸烯基，其均可透過氧及/或硫鍵結至該噻吩基，且均可具有至多25個碳原子)係(例如)下式之基團：



其中A表示具有至多25個碳原子之直鏈或分支鏈伸烷基，較佳為伸乙基或伸丙基，其可經一或多個烷基取代，且Y表示氧或硫。例如，式 $-Y-A-O-$ 之二價基表示 $-O-CH_2-CH_2-$

O- 或 -O-CH₂-CH₂-CH₂-O- 。

該式 VI 二價基 (其中 R¹⁰ 及 R¹¹ 一起表示側氧基) 係式

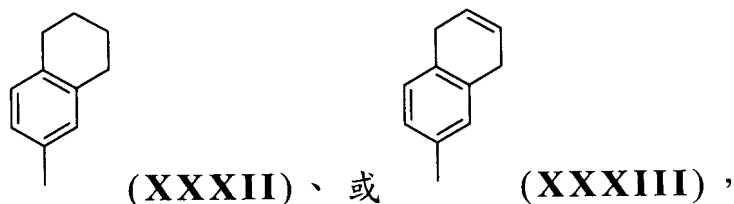


其中與氧不相鄰之碳原子可經氧置換之 C₁-C₁₈ 烷氧基係 (例如) 一種下式之基團：-O-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₃、-O-(CH₂)₂OCH₃、-O-(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₃、-O-CH₂-O-CH₃、-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₃、-O-CH₂CH₂CH₂-O-CH(CH₃)₂、-O-[CH₂CH₂O]_{n'}-CH₃ (其中 n'=1 至 10)、-O-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃ 及 -O-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃ 。

術語「胺甲鹽基」通常係 C₁₋₁₈ 胺甲鹽基，較佳 C₁₋₈ 胺甲鹽基，其可未經取代或經取代，如，例如，胺甲鹽基、甲基胺甲鹽基、乙基胺甲鹽基、正丁基胺甲鹽基、第三-丁基胺甲鹽基、二甲基胺甲鹽氧基、嗎啉基胺甲鹽基或吡咯啉基胺甲鹽基。

鹵素係氟、氯、溴或碘。

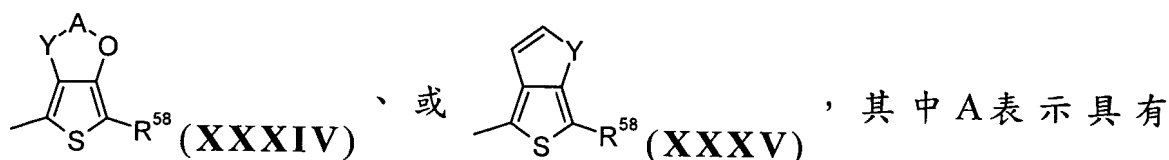
式 XI 基 (其中兩個彼此相鄰之 R²² 至 R²⁶ 基一起表示具有至多 8 個碳原子之伸烷基或伸烯基，進而形成環) 係 (例如) 下式之基團：



其中在該式 XXXII 基中，R²³ 及 R²⁴ 一起表示 1,4-伸丁基，且

在式XXXIII基中， R^{23} 及 R^{24} 一起表示1,4-伸丁-2-烯-基。

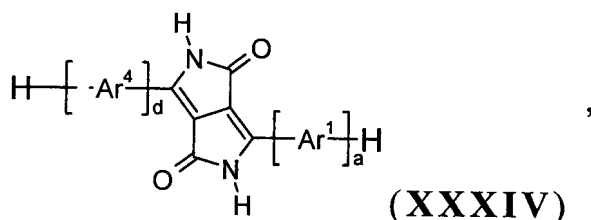
該式XII基(其中 R^{27} 及 R^{28} 一起表示均可透過氧及/或硫鍵結至該噻吩基且均可具有至多25個碳原子之伸烷基或伸烯基)係(例如)下式之基團：



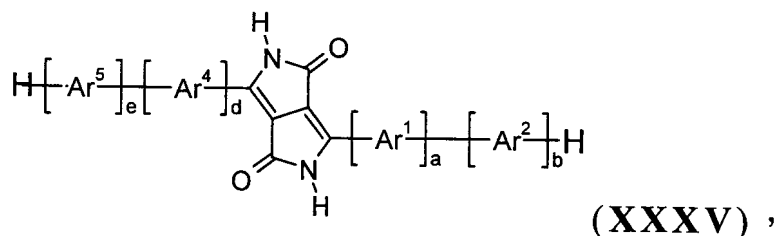
至多25個碳原子之直鏈或分支鏈伸烷基，較佳伸乙基或伸丙基，其可經一或多個烷基取代，且Y表示氧或硫。例如，該式-Y-A-O-之二價基表示-O-CH₂-CH₂-O-或-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-。

可藉由已知方法製備該等式I化合物。

一種可能的製備路徑係始於式(XXXIV)化合物



其中a及d表示1且 Ar^1 及 Ar^4 具有如上給定之含義，或始於式(XXXV)化合物



其中a及d表示1，b及e表示1，且 Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^2 及 Ar^5 具有如上給定之含義。

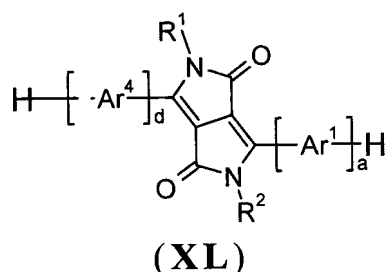
可如US4,579,949中所述，藉由使一莫耳的二琥珀酸酯(如琥珀酸二甲酯)與一莫耳的式H- Ar^1 -CN(XXXVI)、或H-

$\text{Ar}^4\text{-CN(XXXVII)}$ 之腈，或與一莫耳的式 $\text{H-Ar}^2\text{-Ar}^1\text{-CN(XXXVIII)}$ 、或 $\text{H-Ar}^5\text{-Ar}^4\text{-CN(XXXIX)}$ 之腈反應(在強鹼之存在下)獲得該等式 **XXXIV** 及 **XXXV** 之起始化合物。

或者，可如美國專利 4,659,775 中所述，藉由使腈與適宜的酯(如吡咯啉基-3-羧酸酯衍生物)反應獲得該等式 **XXXIV** 及 **XXXV** 之起始化合物。

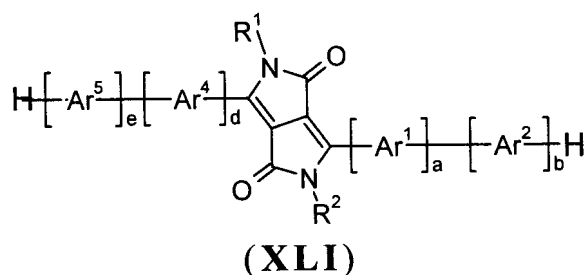
隨後，為引入 R^1 及 R^2 ，將因此所獲得之式 **XXXIV** 化合物或因此所獲得之式 **XXXV** 化合物(例如)藉由在適宜鹼(如碳酸鉀)的存在下，於適宜的溶劑(如，N-甲基-吡咯啉酮)中與式 $\text{R}^1\text{-Br}$ 或 $\text{R}^2\text{-Br}$ 之溴化物反應，進行 N-烷基化。該反應在約室溫至約 180°C 之溫度下進行，較佳約 100°C 至約 170°C ，例如在 140°C 下。

隨後，使因此所獲得之式 **XL** 化合物

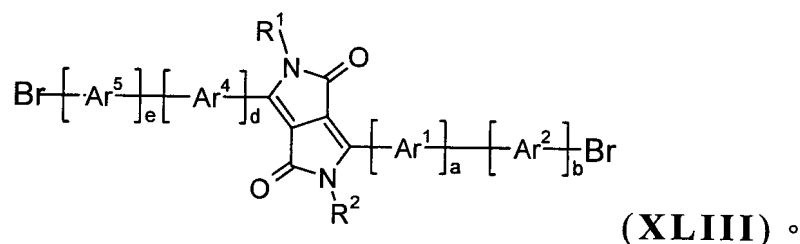
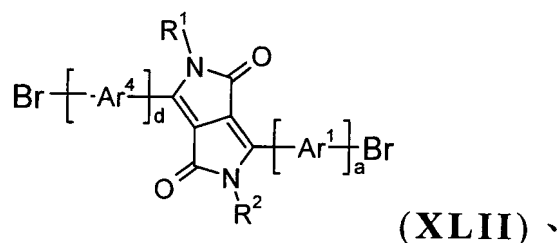


其中 a 及 d 表示 1，及 R^1 、 R^2 、 Ar^1 及 Ar^4 具有如上給定之含義，

或因此所獲得之式 **XLI** 化合物



其中 a 及 d 表示 1，b 及 e 表示 1，及 R^1 、 R^2 、 Ar^2 及 Ar^5 具有如上給定之含義，與適宜的溴化劑(如，N-溴基-琥珀醯亞胺)反應，以分別產生式 XLII 化合物及 XLIII 化合物



在 -30°C 與 $+50^{\circ}\text{C}$ 之間，較佳在 -10°C 與室溫間之溫度下，如在 0°C 下，於適宜溶劑(如氯仿)中使用兩當量之 N-溴基-琥珀醯亞胺進行該溴化作用。

隨後，該等式 XLII 或 XLIII 化合物可藉由逐步添加其他 Ar^2-H 、 Ar^5-H 、 Ar^3-R^3 、及 Ar^6-R^4 基而使「側鏈延伸」。可藉由(例如)使式 XLII 或 XLIII 化合物與適宜的式 $(R^{59})_3\text{Sn}-Ar$ (XLIV) 錫化合物(其中 R^{59} 表示 C_{1-7} 烷基，如丁基，且 Ar 表示 Ar^2-H 、 Ar^5-H 、 Ar^3-R^3 、或 Ar^6-R^4) 反應，逐步添加此等基團。

在約 50°C 與 180°C 間之溫度下(例如在回流下)，且在惰性條件(尤其係包括使用無水溶劑)下，在適宜的鈀觸媒(如 $\text{Pd}(\text{P}[\text{C}_6\text{H}_5]_3)_4$)之存在下，於適宜溶劑(例如芳烴溶劑，如甲苯)中進行該反應。冷卻之後，可將該反應混合物(例如)過濾(例如，通過雙層矽膠/Hyflo®)、濃縮，並藉由(例如)

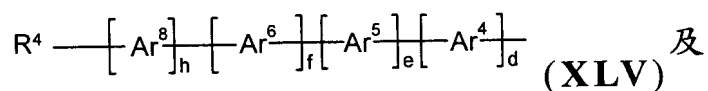
添加甲醇，使所需化合物沉澱析出。

亦可藉由(例如)使該等式 XLII 或 XLIII 化合物與含於四氫呋喃中之2-噻吩基酮酸頻哪醇酯、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ [參(二亞苄基丙酮)-二鈹]]及三-第三丁基-磷-四氟硼酸鹽之混合物反應，進行「側鏈延伸」。

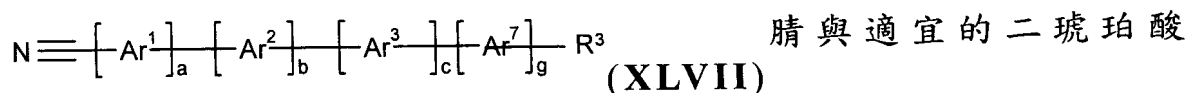
可藉由(例如)將經取代或未經取代之噻吩添加至自正丁基鋰及二異丙胺製備之混合物中，且藉由將2-異丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜環戊硼烷添加至因此所獲得之混合物中，獲得該2-噻吩基酮酸頻哪醇酯。

類似地，可用苯基-酮酸頻哪醇酯或聯苯-酮酸頻哪醇酯添加額外的苯基或聯苯基，使該等式 XLII 或 XLIII 化合物「側鏈延伸化」。

或者，製備式 I 化合物(其中，該式



首先可能建立完整的側鏈，且隨後使式



酯(例如琥珀酸二-第三-戊酯)反應。例如，可將氯化鐵(III)(FeCl_3)、鈉、及第三-戊醇之混合物加熱至60-160°C，例如110°C，再滴加式 XLVII 腈及琥珀酸二-第三-戊酯之混合物。攪拌該反應混合物直至該反應完全之後，例如在110°C 下攪拌約19小時，隨後將該反應混合物倒入水-甲醇

混合物中。

含有完整側鏈之式 $\text{H}-\left[\text{Ar}^1\right]_a-\left[\text{Ar}^2\right]_b-\left[\text{Ar}^3\right]_c-\left[\text{Ar}^7\right]_g-\text{R}^3$ (XLVa) 與

$\text{R}^4-\left[\text{Ar}^8\right]_h-\left[\text{Ar}^6\right]_f-\left[\text{Ar}^5\right]_e-\left[\text{Ar}^4\right]_d-\text{H}$ (XLVIa) 之化合物可藉由(例如)

使式 $\text{Br}-\text{Ar}^1$ 等之溴衍生物首先於乙醚中與鎂反應，隨後將所得之格林尼亞(Grignard)溶液分別添加至含於乙醚中之 Ni(dppp)Cl_2 及式 $\text{Br}-\text{Ar}^2$ 或 $\text{Br}-\text{Ar}^2-\text{Br}$ 之單溴-或(如果需要)二溴化合物，等中。

可藉由(例如)將式 XLVIa 化合物(例如)於甲苯中之溶液添加至藉由將三氟甲磺酸酐添加至含於(例如)甲苯中之 N-甲醯基甲基苯胺溶液所獲得之反應混合物中，並使所獲得之式 $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\left[\text{Ar}^1\right]_a-\left[\text{Ar}^2\right]_b-\left[\text{Ar}^3\right]_c-\left[\text{Ar}^7\right]_g-\text{R}^3$ (XLVIII) 之醛與含於(例

如二甲基甲醯胺)中之硫酸羥胺反應，使該式 XLVIa 化合物轉換為該式 XLVII 腈。

隨後，所得式 I 化合物(其中 R^1 及 R^2 係氫)可藉由 N-烷基化(如類似如上所述)、或藉由於二甲基甲醯胺中加熱其與碳酸鉀之溶液，接著添加 R^1-Br 或 R^2-Br ，或藉由與適宜的式 R^1-I 或 R^2-I 碘化物反應，因此轉化為所需的式 I 最終產物(其中 R^1 及 R^2 係(例如)脂族、環脂族、環脂族-脂族、或芳族-脂族基，尤其如：烴基)。例如，用適宜的強鹼(例如，適宜的氫化物，如鹼金屬氫化物，例如氫化鈉)，較佳在(例如)約 0°C 與 10°C 之間(例如約 5°C)之溫度下冷卻至，處理含於 N-甲基-吡咯啉酮中之式 I 化合物(其中 R^1 及 R^2 係氫)之混合物。隨後，添加式 R^1-I 或 R^2-I 碘化物。 R^1 及 R^2 較佳係相

同。

本發明亦關於亦可用作半導體裝置中之半導體層的新穎起始材料，尤其係關於其中 R^1 及 R^2 中一或兩個係氫之式I化合物，較佳係關於此等如該式I最終產物之化合物。

該等式I化合物顯示明顯的p類型電晶體性能且可用作半導體裝置中之半導體層。因此，本發明亦關於一種包含該式I化合物作為半導體有效構件之半導體裝置。

本發明尤其關於一種包含如實例中所述之分別選自式A-1至A-54化合物之式I化合物作為半導體有效構件之半導體裝置，其於技術方案10中描述。

較佳地，本發明係關於一種包含分別選自式A-1至A-54化合物之通式I化合物作為半導體有效構件之半導體裝置，其於技術方案10中描述。

該半導體裝置較佳係二極體、光電二極體、感測器、有機場效電晶體(OFET)、用於可撓性顯示器之電晶體、或太陽能電池、或含有二極體及/或有機場效電晶體及/或太陽能電池之裝置。半導體裝置有諸多類型。其共同點均在於存在一或多種半導體材料。半導體裝置已描述於(例如) S. M. Sze之Physics of Semiconductor Devices，第2版，John Wiley及Sons, New York (1981)中。此等裝置包括整流器、電晶體(其有諸多類型，包括p-n-p、n-p-n、及薄膜電晶體)、發光半導體裝置(例如，在顯示器應用中之有機發光二極體或在(例如)液晶顯示器中之背光)、光電導體、電流限制器、太陽能電池、熱敏電阻、p-n接點、場效二極

體、肖特基(Schottky)二極體等等。在各半導體裝置中，該半導體材料係與一或多種金屬及/或絕緣體組合形成該裝置。可藉由已知方法(如，例如，彼等描述於Peter Van Zant之Microchip Fabrication，第四版，McGraw-Hill, New York (2000)中者)製備或製造半導體裝置。特定言之，可如D.R. Gamota等人於Printed Organic and Molecular Electronics, Kluwer Academic Publ., Boston, 2004中所述製造有機電子組件。

一種特別有用的電晶體裝置類型-薄膜電晶體(TFT)一般包括閘電極、在該閘電極上之閘極介電質、毗鄰該閘極介電質之源電極及汲電極、及毗鄰該閘極介電質且毗鄰該源及汲電極之半導體層(參見，例如S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices，第2版，John Wiley及Sons，第492頁，New York (1981))。可呈多種構型組裝此等組件。更特定而言，有機薄膜電晶體(OTFT)具有有機半導體層。

通常而言，基板在製造、測試、及/或使用期間支撐該OTFT。該基板視情況可為該OTFT提供電功能。有利的基板材料包括有機及無機材料。例如，該基板可包括矽材料(包含多種適當形式的矽)、無機玻璃、陶瓷箔、聚合體材料(例如，丙烯酸系樹脂、聚酯、環氧化物、聚醯胺、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚酮、聚(氧-1,4-伸苯氧基-1,4-伸苯基羰基-1,4-伸苯基)(有時稱作聚(醚醚酮)或PEEK))、聚降冰片烯、聚苯醚、聚(萘二甲酸乙二酯)(PEN)、聚(對苯二甲酸乙二酯)(PET)、聚(苯硫醚)(PPS))、填充聚合體材料

(例如，纖維強化塑料(FRP))、及塗層金屬箔。

該閘電極可為任何有利的導電材料。例如，該閘電極可包括摻雜矽，或金屬，如鋁、鉻、金、銀、鎳、鈮、鉑、鈹、及鈦。亦可使用視情況含有聚合物黏合劑之導電氧化物，如銦錫氧化物(ITO)、或由炭黑/石墨或膠狀銀分散液組成之導電油墨/糊膏。亦可使用導電聚合物，例如聚苯胺或聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)/聚(苯乙烯磺酸鹽)(PEDOT:PSS)。此外，亦可使用此等材料之合金、組合物、及多層物。在某些OTFT中，相同的材料可提供該閘電極功能且亦提供該基板之支撐功能。例如，摻雜矽可用作該閘電極且支撐該OTFT。

一般於該閘電極上提供該閘極介電質。此閘極介電質使該閘電極與該OTFT裝置之其餘部份電絕緣。適用於該閘極介電質之材料可包括(例如)無機電絕緣材料。

該閘極介電質(絕緣體)可為如氧化物、氮化物之材料，或其可為選自鐵電絕緣體家族(例如，有機材料如聚(偏二氟乙烯/三氟乙烯或聚(間苯二甲基己二醯胺))之材料，或其可為有機聚合物絕緣體(例如，聚(甲基丙烯酸酯)類、聚(丙烯酸酯)類、聚醯亞胺、苯并環丁烯(BCB)、聚對二甲苯類、聚乙烯醇、聚乙烯酚(PVP)、聚苯乙烯類、聚酯、聚碳酸酯)，如(例如)描述於J. Veres等人，Chem. Mat. 2004, 16, 4543或A. Facchetti等人，Adv. Mat. 2005, 17, 1705中。適用於該閘極介電質之特定實例包括鋇酸鹽、鈹酸鹽、鈦酸鹽、鋳酸鹽、氧化鋁、氧化矽、氧化鈹、氧化

鈦、氮化矽、鈦酸鋇、鋇鋁鈦酸鹽、鋇鋅酸鹽鈦酸鹽、硒化鋅、及硫化鋅，其包括但不限於： $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (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，此等材料之合金、混雜材料(例如聚矽氧烷或經奈米顆粒填充之聚合物)組合、及多層物可用於該閘極介電質。該介電層之厚度係(例如)約10至1000 nm，其中更特別厚度係約100至500 nm，從而使得電容量範圍係0.1至100奈法拉(nF)。

該源電極及汲電極係利用經該閘極介電質自該閘電極分開。而該有機半導體層可為在該源電極及汲電極上方或下方。該源及汲電極為可與該半導體層在低電阻歐姆接觸之任何適用半導體材料。適用材料包括大多數彼等上述用於該閘電極之材料，例如鋁、鋇、鈣、鉻、金、銀、鎳、鈮、鉑、鈦、聚苯胺、PEDOT:PSS、其他導電聚合物、其合金、其組合、及其多層物。如相關技藝已知，此等材料中有些適用於n-類型半導體材料，及其它係適用於p-型半導體材料。

可藉由任何有利方法(如物理氣相沉積法(例如熱蒸發或噴射)或(噴墨)印刷方法)提供該薄膜電極(即：該閘電極、該源電極、及該汲電極)。可藉由已知方法(如，陰影遮罩、加成光微影、削減光微影、印刷、微接觸印刷、及圖案塗層)完成此等電極之圖案化。

本發明另外提供一種薄膜電晶體裝置，其包括

複數個沉積於一個基板上之導電閘電極；

沉積於該導電閘電極上之一層閘絕緣體；

複數個沉積於該絕緣體層上之導電源及汲電極套組，使得各該等套組係與各該等閘電極排成直線；

沉積於在該絕緣體層上之源電極與汲電極之間通道上的一層有機半導體，其實質上與該閘電極重疊；其中該有機半導體層包括該式I化合物。

本發明另外提供一種製備薄膜電晶體裝置之方法，其包括以下步驟：

將複數個導電閘電極沉積於一個基板上；

將一層閘絕緣體沉積於該導電閘電極上；

將複數個導電源及汲電極沉積於該層上，使得各該等套組係與各該等閘電極排成直線；

將一層包括式I化合物之薄層沉積於該絕緣體層，使得該包括式I化合物之層實質上與該閘電極重疊，進而製造該薄膜電晶體裝置。

該上述包括式I化合物之層可額外包括至少另一種材料。該其他材料可為(但不限於)另一種式I化合物、半導體聚合物、聚合物黏合劑、不同於式I化合物之有機小分子、碳奈米管、富勒烯衍生物、無機顆粒(量子點、量子桿、量子三角桿、 TiO_2 、 ZnO 等)、導電顆粒(Au 、 Ag 等)及絕緣體材料(如彼等用於該閘極介電質所述者)(PET 、 PS 等)。如上所述，該半導體層亦可由一或多種式I小分子及聚合物黏合劑之混合物組成。該式I小分子對該聚合物黏合劑之比例可自5至95%變化。較佳地，該聚合物黏合劑係半結晶聚合物，如，聚苯乙烯(PS)、高密度聚乙烯

(HDPE)、聚丙烯(PP)及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。使用此技術，可避免電性能退化(比較WO 2008/001123 A1)。

對於異質接面太陽能電池(本體異質接面太陽能電池)而言，該活性層較佳包括以1:1至1:3之重量比之式I化合物及富勒烯(如[60]PCBM(=6,6-苯基-C₆₁-丁酸甲酯)、或[70]PCBM)的混合物。甲橋基富勒烯苯基-C₆₁-丁酸甲酯([60]PCBM)(即：1-[3-(甲氧基羰基)丙基]-1-苯基-[6.6]C₆₁-3'H-環丙[1,9][5,6]富勒烯-C₆₀-1h-3'-丁烷酸3'-苯基甲酯)係一種可有效處理n-類型有機半導體的溶液。其係與具有奈米-顆粒之共軛聚合物(如C₆₀)摻雜。

可使用任何適宜的基板製備式I化合物之薄膜。用於製備上述薄膜之該基板較佳係金屬、矽、塑料、紙張、塗層紙、織物、玻璃或塗層玻璃。

或者，(例如)藉由式I化合物在經熱生長氧化層覆蓋之高度摻雜矽基板上進行溶液沉積，接著真空沉積、及源及汲電極之圖案化，製成TFT。

在另一個方法中，藉由源及汲電極在經熱生長氧化層覆蓋之高度摻雜矽基板上進行沉積，且隨後由式I化合物進行溶液沉積，形成薄膜，製成TFT。

該閘電極亦可為在基板上圖案化的金屬閘電極或導電材料(如導電聚合物)，隨後藉由溶液塗布法或藉由真空沉積法，於該圖案化的閘電極上塗布絕緣體。

可使用任何適宜的溶劑溶解及/或分散式I化合物，條件為其係惰性且可藉由習知的乾燥方法(例如，加熱、減

壓、氣流等)自該基板部分或完全移除。用於處理本發明半導體之適宜有機溶劑包括但不限於：芳族或脂族烴類、鹵化(如氯化或氟化)烴類、酯類、醚類、醯胺類，如氯仿、四氯乙烷、四氫呋喃、甲苯、四氫化萘、苯甲醚、二甲苯、乙酸乙酯、甲基乙基酮、二甲基甲醯胺、二氯苯、三氯苯、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)及其混合物。隨後藉由如，旋塗、浸塗、絲網印刷、微接觸印刷、刮刀葉片之方法或其他相關技藝已知之溶液塗布技術，將該溶液及/或分散液塗布於該基板上，獲得該半導體材料之薄膜。

術語「分散液」涵蓋任何不完全溶解於溶劑中之包括式I化合物之組合物。該分散液可選自包括至少一種式I化合物、或含有式I化合物與溶劑之混合物之組合物，其中該聚合物在室溫下之該溶劑中顯示較低可溶性，但是在高溫下之該溶劑中顯示較高的可溶性，其中當將高溫降低至第一低溫時，該組合物在未攪拌下形成膠體；

- 在高溫下，至少一部分式I化合物溶解於該溶劑中；將該組合物之溫度自該高溫降低至第一低溫；攪拌該組合物以打碎任何凝膠化，其中可於任何將該組合物之高溫降低至第一低溫之前、同時、或之後的任何時間點開始攪拌；沉積該組合物層，其中該組合物係在比該高溫更低的第二低溫下；及乾燥至少部分該層。

該分散液亦可由(a)包括溶劑、黏合劑樹脂、及視情況使用之分散劑之連續相及(b)包括式I化合物、或含有本發明之式I化合物之混合物的分散相構成。式I化合物於該溶劑

中之可溶性程度可(例如)在0.5%至約20%可溶性(尤其係自1%至約5%可溶性)之間變化。

該有機半導體層之厚度較佳係在約5至約1000 nm之範圍內，尤其係該厚度在約10至約100 nm之範圍內。

該等式I化合物可單獨或組合使用，作為該半導體裝置之有機半導體層。可藉由任何適用方法(如，例如，氣相沉積及印刷技術)提供該層。充分可溶於有機溶劑之式I化合物可經溶液沉積及圖案化(例如，藉由旋塗、浸塗、噴墨印刷、凹版印刷、柔性版印刷、膠印、絲網印刷、微接觸(波)印刷、微量或區域澆鑄、或其他已知技術)。

該等式I化合物可用於包括複數個OTFT、及多個電子物品之積體電路中。此等物品包括(例如)射頻識別(RFID)標籤、用於可撓性顯示器(用於(例如)個人電腦、行動電話、或手持式裝置)之底板、智慧卡、記憶體裝置、感測器(例如，光、圖像、生物、化學、機械或溫度感測器)，尤其係光電二極體或防護裝置等等。由於其之兩極性，其亦可用於有機發光電晶體(OLET)。

本發明提供一種包括式I化合物之有機光電(PV)裝置(太陽能電池)。

該PV裝置包括順序如下：

- (a) 陰極(電極)，
- (b) 視情況選用之過渡層，如鹼性鹵化物，尤其係氟化鋰，
- (c) 光敏層，

- (d) 視情況選用之平滑層，
- (e) 陽極(電極)，
- (f) 基板。

該光敏層包括式I化合物。較佳地，該光敏層係由式I化合物作為電子供體及受體材料(如富勒烯，特別係經官能化的富勒烯PCBM)作為電子受體製得。如上所述，該光敏層亦可含有聚合物黏合劑。式I小分子對該聚合物黏合劑之比例可自5至95%變化。該聚合物黏合劑較佳係半結晶聚合物(如聚苯乙烯(PS)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))。

可用於本發明之富勒烯可具有寬廣範圍的大小(每分子的碳原子數目)。本文使用之術語富勒烯包括多種純碳之籠狀分子，其包括巴克敏斯特富勒烯(Buckminsterfullerene)(C₆₀)及相關的「球狀」富勒烯，及碳奈米管。富勒烯可選自彼等相關技藝已知者，例如C₂₀-C₁₀₀₀範圍。該富勒烯較佳係選自C₆₀至C₉₆範圍。該富勒烯最佳係C₆₀或C₇₀，如[60]PCBM或[70]PCBM。其亦允許利用經化學修飾的富勒烯，限制條件為經修飾之富勒烯保留受體類型及電子遷移性特性。該受體材料亦可為選自由另一種式I聚合物或任何半導體聚合物(限制條件為該等聚合物保留受體類型及電子遷移性特性)、有機小分子、碳奈米管、無機顆粒(量子點、量子桿、量子三角桿、TiO₂、ZnO等)組成之群之材料。

該等電極較佳係由金屬或「金屬替代物」組成。本文使用之術語「金屬」涵蓋由元素上之純金屬(例如Mg)，亦及

金屬合金(其係由兩或多種元素上之純金屬組成之材料，例如Mg及Ag一起，表示為Mg:Ag)組成之材料。此處術語「金屬替代物」係指在標準定義內其不為金屬，但是其在某些適當應用中具有所需之類金屬性質的材料。電極及電荷轉移層常用的金屬替代物將包括經摻雜的寬帶隙半導體，例如透明的導電氧化物(如銦錫氧化物(ITO)、鎵銦錫氧化物(GITO)、及鋅銦錫氧化物(ZITO))。另一種適宜的金屬替代物係透明的導電聚合物聚苯胺(PANI)及其化學親屬，或PEDOT:PSS。金屬替代物可另外選自寬廣範圍的非金屬材料，其中術語「非金屬」係意指包括寬廣範圍之材料，其限制條件為該材料不含呈其化學游離形式的金屬。高度透明、非金屬、低電阻陰極或高效、低電阻金屬/非金屬複合陰極係揭示於(例如) US-B-6,420,031及US-B-5,703,436中。

該基板可為(例如)塑料(可撓性基板)、或玻璃基板。

在另一項本發明較佳實施例中，一平滑層位於該陽極與該光敏層之間。用於此平滑層之較佳材料包括3,4-聚伸乙二氧基噻吩(PEDOT)、或3,4-聚伸乙二氧基噻吩：聚苯乙烯-磺酸酯(PEDOT:PSS)之膜。

在本發明較佳實施例中，該光電電池包括(如描述於(例如)US-B-6,933,436中)透明玻璃載體、於其上施加由銦/錫氧化物(ITO)製得之電極層。此電極層一般具有相對粗糙的表面結構，以便於在其上覆蓋一層由聚合物(通常係PEDOT)製得之光滑層，其透過摻雜而導電。該光敏層由

兩種組分製成，具有(例如)100 nm至幾 μm 之層厚度(其取決於施加方法)，將其施加至此光滑層上。該光敏層係由式I化合物作為電子供體及富勒烯(特別係經官能化的富勒烯PCBM)作為電子受體製成。將兩種組分與溶劑混合，並形成溶液藉由(例如旋塗法、微量澆鑄法、朗繆爾-布洛傑特(Langmuir-Blodgett)(「LB」)法、噴墨印刷法及液滴法)施加於該光滑層上。亦可採用刮刀或印刷法塗布具有此光敏性層之較大表面。較佳使用分散劑(如氯苯)替代常用的甲苯作為溶劑。在此等方法中，鑒於易操作及成本，特佳的作法係真空沉積法、旋塗法、噴墨印刷法及澆鑄法。

在藉由使用該旋塗法、澆鑄法及噴墨印刷法形成該層之情況下，可使用依0.01至90重量%之濃度溶解或分散該組合物於適當有機溶劑(如，苯、甲苯、二甲苯、四氫呋喃、甲基四氫呋喃、N,N-二甲基甲醯胺、丙酮、乙腈、苯甲醚、二氯甲烷、二甲基亞砷、氯苯、1,2-二氯苯及其混合物)中製備之溶液及/或分散液進行該塗布法。

在施加反電極之前，將薄過渡層(其必須電絕緣，具有(例如)0.6 nm之層厚度)施加至該光活性層上。在此示例性實施例中，此過渡層由鹼性鹵化物(即氟化鋰)製成，其係依0.2 nm/分鐘之速度，於 2×10^{-6} 托(torr)之真空下氣相沉積。

如果使用ITO作為電洞收集電極，則使用氣相沉積於該電絕緣之過渡層上之鋁作為電子收集電極。該過渡層之電絕緣特性明顯避免阻礙電荷載體有效穿過之影響，尤其係於該光活性層至該過渡層之過渡區域。

在本發明另一項實施例中，一或多個該等層可經電漿處理，隨後沉積下一層。特別有利的是，在沉積該PEDOT:PSS層之前，使該陽極材料接受溫和的電漿處理。

作為PEDOT:PSS之替代，可使用基於三芳基胺之可交聯電洞傳輸材料，如參考Macromol. Rapid Commun. 20, 224-228 (1999)。除了三芳基胺材料以外，該層亦可包括電子受體，以改善電子傳輸。此等化合物係揭示於US 2004/0004433中。該電子受體材料較佳溶於一或多種有機溶劑。該電子受體材料之含量通常係依占該三芳基胺材料之0.5至20重量%的範圍。

該光電(PV)裝置亦可由多個結合之太陽能電池組成，其在彼此之頂部處理，以吸收更多太陽光譜。此等結構係(例如)描述於App. Phys. Lett. 90, 143512 (2007), Adv. Funct. Mater. 16, 1897-1903 (2006)及WO2004/112161中。

所謂的「串聯太陽能電池」組成順序如下：

- (a) 陰極(電極)，
- (b) 視情況選用之過渡層，如鹼性鹵化物，尤其係氟化鋰，
- (c) 光敏層，
- (d) 視情況選用之光滑層，
- (e) 中間電極(如Au、Al、ZnO、TiO₂等)，
- (f) 視情況選用之額外電極，以匹配該能級，
- (g) 視情況選用之過渡層，如鹼性鹵化物，尤其係氟化鋰，

- (h) 光敏層，
- (i) 視情況選用之光滑層，
- (j) 陽極(電極)，
- (k) 基板。

亦可於纖維上處理該PV裝置，如描述於(例如) US20070079867及US 20060013549中。

由於其極佳的自行組成性質，該包括式I化合物之材料或膜亦可單獨或與其他材料一起使用，用在或作為LCD或OLED裝置中之對齊層，其說明於例如：US2003/0021913。

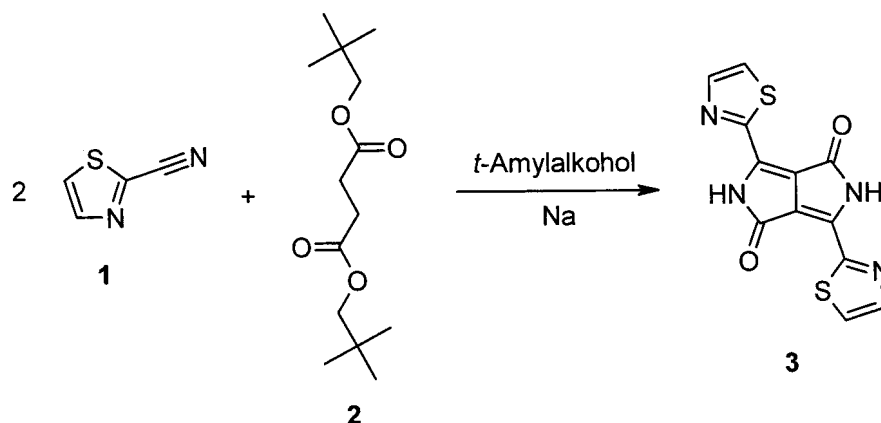
【實施方式】

以下所包括之實例僅用於說明之目的，且不限制專利請求範圍。除非另外說明，否則所有份量數及百分比係以重量計。

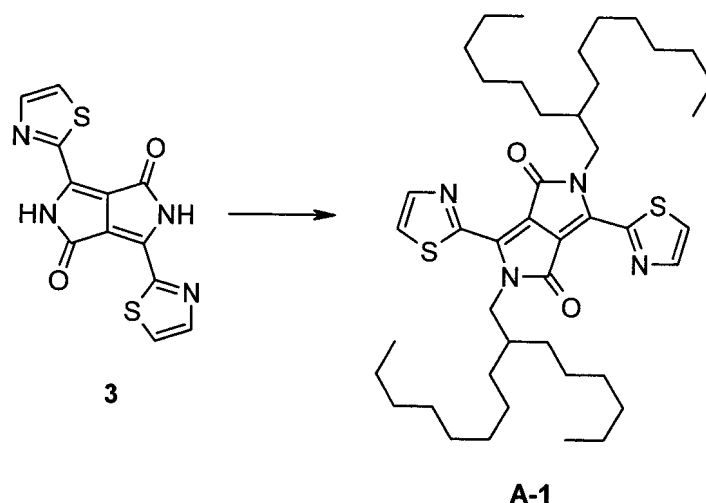
縮寫：m.p.熔點；在所提供之NMR光譜中，使用以下縮寫：d：二重峰、dd:雙二重峰、m：多重峰、s：單峰、t：三重峰、quint：五重峰、sext：六重峰。

實例

實例 1

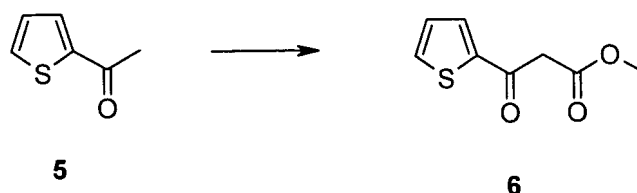


a) 將 5 mg 三氯化鐵(FeCl_3)、2.6 g 鈉及 100 ml 第三-戊醇之混合物加熱至 110°C 持續 20 分鐘，隨後滴加 5.0 g 之式 1 噻唑-2-腈及 8.25 g 之式 2 琥珀酸二-第三-戊酯之混合物。在 110°C 下攪拌反應混合物 3 小時，隨後將其倒入含於水-甲醇混合物 (200 ml/100 ml) 中之 8.15 g 乙酸中。經布氏漏斗 (Büchner) 過濾，並用甲醇徹底清洗，獲得 5.2 g 深藍色粉末之所需式 3 之 1,4-二酮基吡咯并 [3,4-c] 吡咯 (DPP) 衍生物：ESI-MS m/z (強度%)：303.13 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100%)。

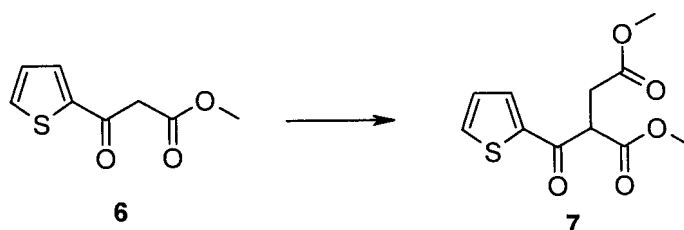


b) 將 4 g 該式 3 之 1,4-二酮基吡咯并 [3,4-c] 吡咯 (DPP) 衍生物、含於 3 ml 水中之 2.9 g KOH 及含於 50 ml N-甲基-吡咯啉酮 (NMP) 中之 18.5 g 1-溴-2-己基-癸基之溶液加熱至 140°C 持續 6 h。該混合物經水清洗並經二氯甲烷萃取。藉由矽膠管柱層析純化，並自氯仿/甲醇析出，獲得 0.4 g 藍色固體之所需 DPP 化合物 A-1。ESI-MS m/z (強度%)：751.93 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100%)。

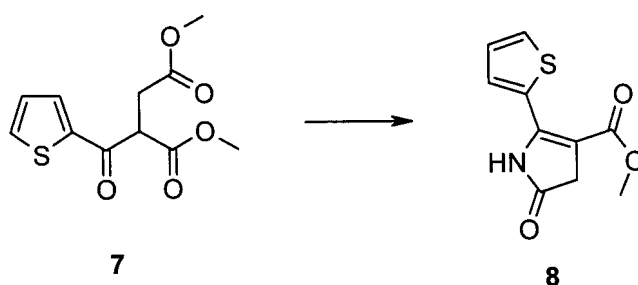
實例 2



a) 在攪拌下將554.6 g第三丁醇鉀、424.2 g碳酸二甲酯及3 L無水甲苯加熱至100℃。在三小時內滴加300 g 1-乙酰基噻吩**5**，並在100℃下攪拌15小時。讓反應混合物冷卻至室溫，並將其倒入4 L冰中。分離水層，並用200 ml乙酸乙酯萃取兩次。將有機層合併，並在硫酸鈉上乾燥、經過濾、蒸發並乾燥，獲得363.7 g **6**。將該粗製產物用於下一反應步驟，無需進一步純化。

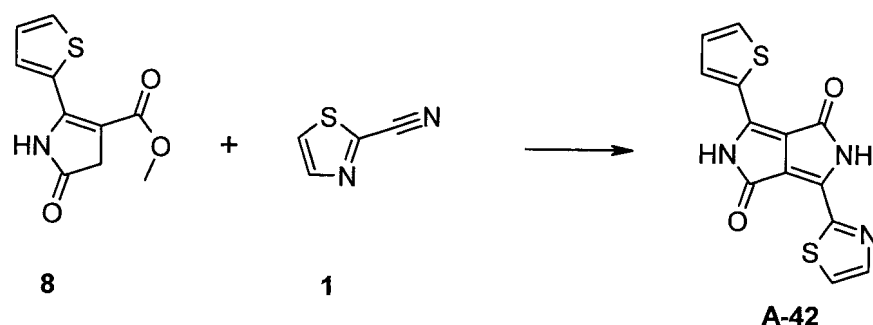


b) 將363.7 g **6**、322.7 g溴乙酸甲酯、288.7 g碳酸鉀、1100 ml丙酮及750 ml 1,2-二甲氧基乙烷置於容器中。在80℃下攪拌該混合物20小時。該混合物已冷卻至室溫後，將其過濾並乾燥。獲得460 g **7**。將該粗製產物用於下一反應步驟，無需進一步純化。



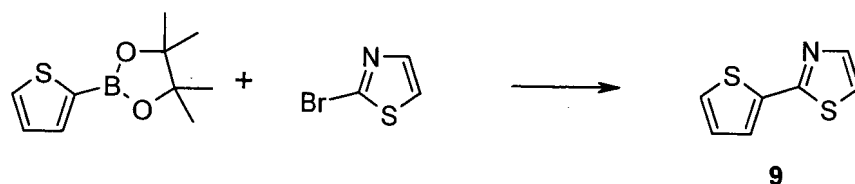
c) 在115℃下，將218 g **7**、643 g乙酸銨及680 ml乙酸

攪拌3小時。待反應混合物已冷卻至室溫後，將其倒入3 L 丙酮中。將產生的固體分離並用甲醇清洗並乾燥。獲得 99.6 g **8**。



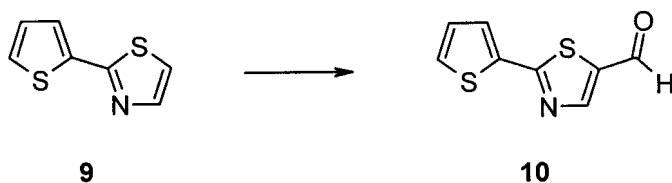
d) 將 5 mg 三氯化鐵(FeCl_3)、2 g 鈉及 40 ml 第三-戊醇之混合物加熱至 110°C 持續 20 分鐘，隨後逐份添加 3.9 g 之式 1 噻唑-2-腈及 7.82 g **8** 之混合物。在 110°C 下攪拌該反應混合物 3 小時，隨後將其倒入含於水-甲醇混合物 (100 ml/100 ml) 中之 6.3 g 乙酸中。經布氏漏斗(Büchner)過濾並用甲醇徹底清洗，獲得 4.5 g 深藍色粉末之所需式 **A-42** 之 1,4-二酮基吡咯并 [3,4-c] 吡咯 (DPP) 衍生物；ESI-MS m/z (強度%)：302.15 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100%)。

實例 3



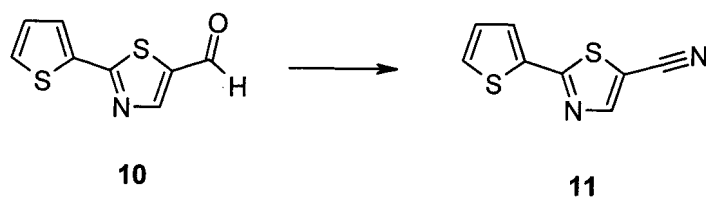
a) 在三頸燒瓶中，將溶於 110 ml 水(預先經脫氣)中之 83.6 g 磷酸鉀(K_3PO_4)添加至含於 350 ml 四氫呋喃中之 20 g 2-噻吩-酮酸、22 g 2-溴-噻唑、2.26 g 四氟硼酸三-第三-丁基磷($(t\text{-Bu})_3\text{P}^*\text{HBF}_4$)及 3.57 g 參(二亞苄基丙酮)二鈦

(0)(Pd₂(dba)₃)之經脫氣溶液中。在回流溫度下，加熱該反應混合物過夜。將該反應混合物用水中止反應並用乙酸乙酯萃取。將有機層經硫酸鈉乾燥並在減壓下蒸發。藉由急驟管柱層析，以二氯甲烷純化該粗製產物。獲得6.9 g 2-噻吩-2-基-噻唑(9)。¹H (CDCl₃): 7.7, 1H, d; 7.5, 1H, d; 7.4, 1H, d; 7.3, 1H, d; 7.1, 1H, dd。¹³C (CDCl₃) 170.2 Cq, 162.0 Cq, 143.2 CH, 127.9 CH, 127.6 CH, 126.6 CH, 118, 1 CH。



b) 在100 mL三頸燒瓶中，如下製備LDA-溶液：將含於30 ml THF中之5.12 g二異丙胺冷卻至-78℃，以10分鐘時間添加20.24 ml丁基鋰。在-78℃下，攪拌該反應混合物5分鐘，隨後加熱至0℃並攪拌15分鐘。在250 mL三頸燒瓶中，將含於60 ml THF中之7.694 g 2-噻吩-2-基-噻唑冷卻至-40℃，隨後在-40℃下，以1小時時間添加該LDA-溶液，並再攪拌1小時。在-40℃下，在5分鐘內添加10 g二甲基甲醯胺，並再攪拌10分鐘。將該反應混合物加熱至室溫並攪拌過夜。將該反應混合物用250 mL水中止反應，並用150 mL乙酸乙酯萃取。將有機層經硫酸鈉乾燥並在減壓下蒸發。使用乙酸乙酯及己烷之梯度溶液進行急驟管柱層析，純化該粗製產物。獲得7.1 g 2-噻吩-2-基-噻唑-5-甲醛(10)。¹H (CDCl₃): 10.0, 1H, s, CHO, 8.4, 1H, d; 7.7, 1H, d;

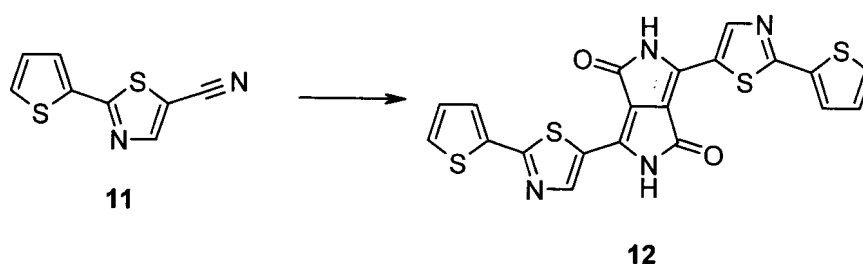
7.6 1H, d; 7.2, 1H, dd。



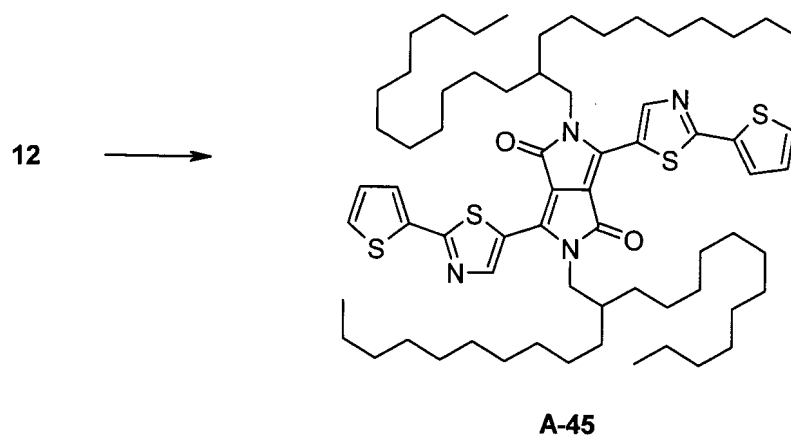
c) 將含於 45 ml 二甲基甲醯胺中之 6.6 g 2-噻吩-2-基-噻唑-5-甲醛、2.8 g 羥胺鹽酸鹽加熱至 150°C 2 小時。在減壓下移除溶劑。以乙酸乙酯：己烷=1:5 進行急驟管柱層析純化該粗製產物。獲得 4.7 g 2-噻吩-2-基-噻唑-5-甲腈(11)。

^1H (CDCl_3): 8.2, 1H, d; 7.6, 1H, d; 7.5 1H, d; 7.1, 1H, dd。

^{13}C (CDCl_3) 166.8 Cq, 152.5 Cq, 135.6 CH, 130.7 CH, 129.0 CH, 128.5 CH, 111.9 Cq 104.4 Cq。



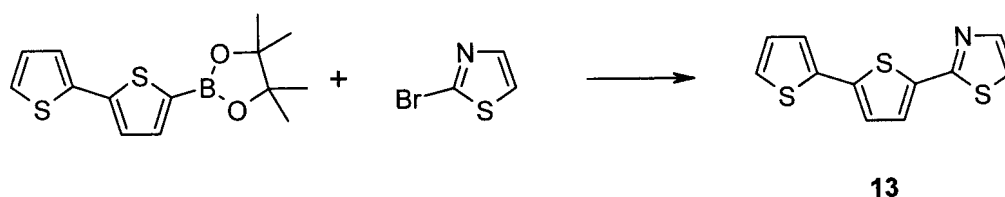
d) 類似於實例 1a 獲得 DPP 化合物 12。MALDI-TOF (pos): 467.05 MH^+ 。



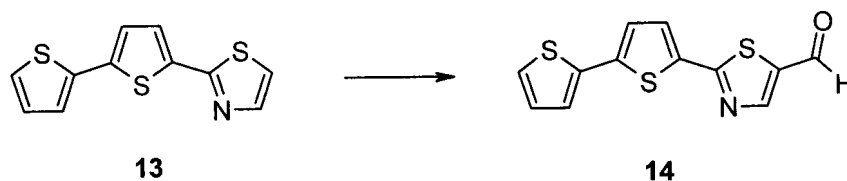
e) 在 25 mL 三頸燒瓶中，將含於 13 ml 二甲基甲醯胺中

之 0.28 g **12** 及 0.2 g 碳酸鉀加熱至 110°C 並攪拌 1 小時。在 110°C 下，在 10 分鐘內將 0.84 g 2-癸基-十四烷基碘化物添加至此反應混合物中並攪拌 21 小時。在減壓下移除溶劑。將殘留物溶於 25 ml 氯仿中並用 25 ml 水萃取。將合併的有機層經水清洗，在硫酸鈉上乾燥並在減壓下移除。在急驟管柱層析上以氯仿進一步純化該粗製產物。獲得 0.14 g 所需產物 **A-45**。¹H (CDCl₃): 9.3, 2H, d; 7.7, 2H, d; 7.6 2H, d; 7.2, 2H, dd; 4.0 4H, d; 1.7, 2H, m, 1.3-1.1 80H, m; 0.9 12H, m。

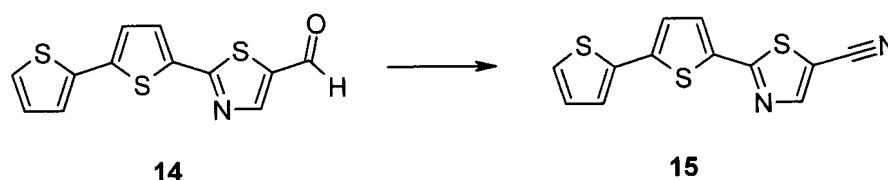
實例 4



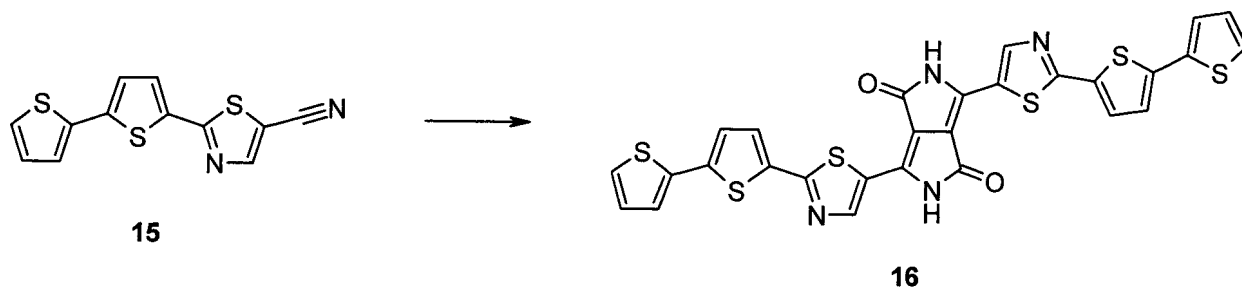
a) 類似實例 3a)，使用 5-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜環戊硼烷-2-基)-2,2'-聯噻吩及 2-溴-噻唑獲得 2-[2,2']聯噻吩-5-基-噻唑 (**13**)。



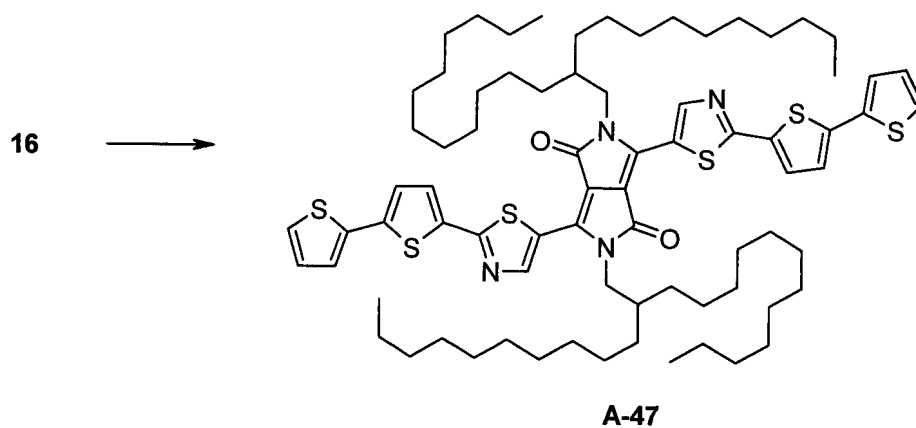
b) 類似實例 3b)，獲得 2-[2,2']聯噻吩-5-基-噻唑-5-甲醛 (**14**)。



c) 類似實例 3c), 獲得 2-[2,2']聯噻吩-5-基-噻唑-5-甲腈 (15)。

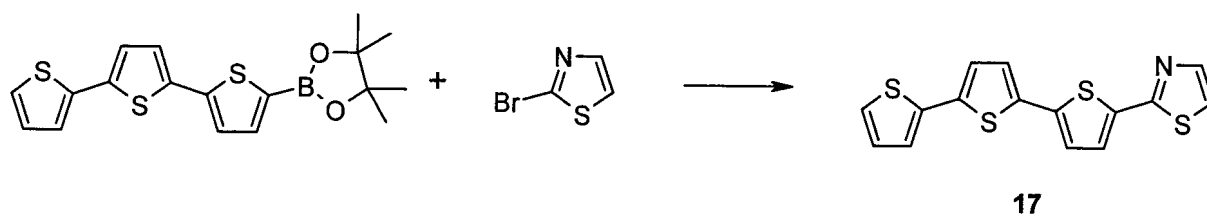


d) 類似實例 1a), 獲得 DPP 化合物 16。

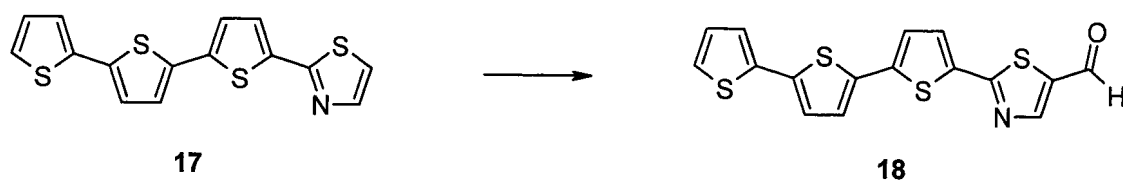


e) 類似實例 3e), 獲得化合物 A-47。

實例 5



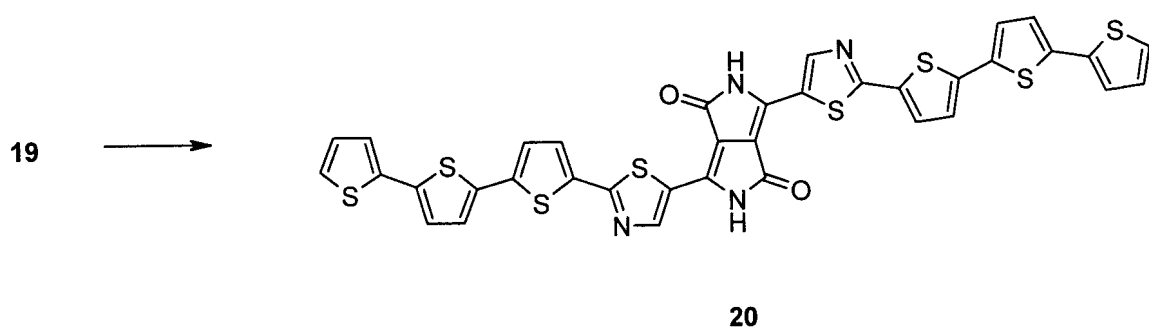
a) 類似實例 3a), 獲得 2-[2,2':5',2'']三噻吩-5-基-噻唑 (17)。



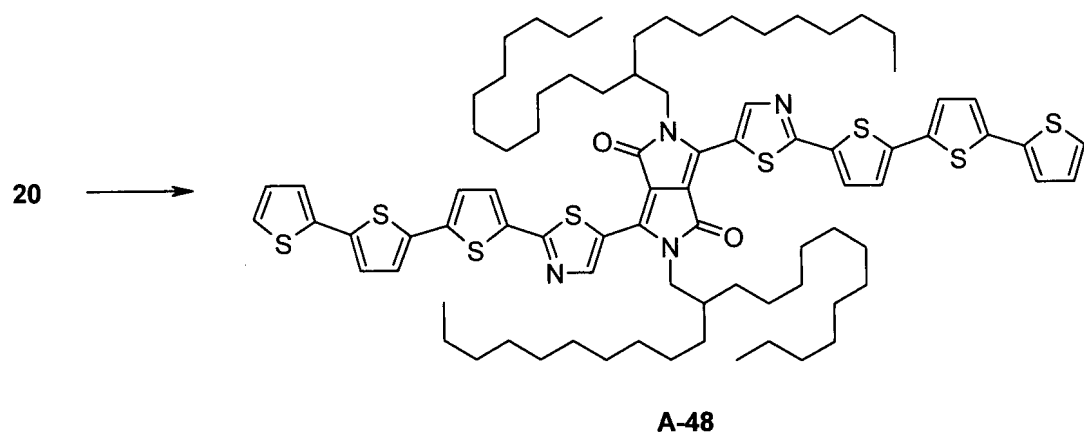
b) 類似實例 3b), 獲得 2-[2,2':5',2'']三噻吩-5-基-噻唑-5-甲醛 (**18**)。



c) 類似實例 3c), 獲得 2-[2,2':5',2'']三噻吩-5-基-噻唑-5-甲腈 (**18**)。



d) 類似實例 1a), 獲得化合物 **20**。



e) 類似實例 3e), 獲得化合物 **A-48**。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：9910776

※申請日：99.4.7

※IPC 分類：

C01D 487/04 (2006.01)

H01L 51/60 (2006.01)

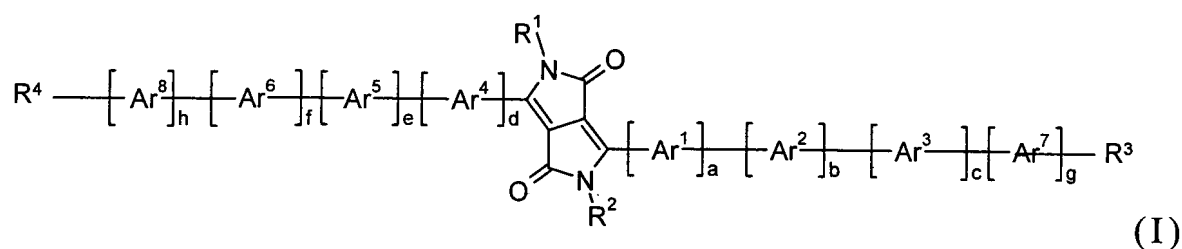
一、發明名稱：(中文/英文)

吡咯并吡咯衍生物、其製備方法及用途

PYRROLOPYRROLE DERIVATIVES, THEIR MANUFACTURE AND USE

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種式 I 化合物：

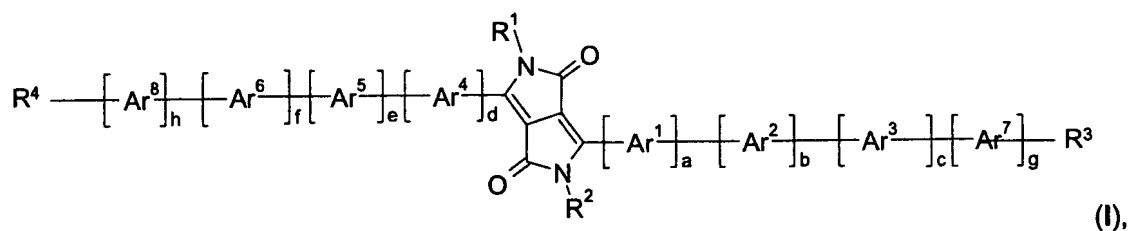


其中該等取代基係如技術方案 1 所定義，及其在有機裝置(如二極體、有機場效電晶體及/或太陽能電池)中作為有機半導體之用途。

該等式 I 化合物在有機溶劑中具有極佳可溶性。當將該等化合物用於半導體裝置或有機光電(PV)裝置(太陽能電池)時，可觀察到高能量轉換效率、極佳的場效遷移率、良好的開/斷電流比例及/或極佳的安定性。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to compounds of the formula



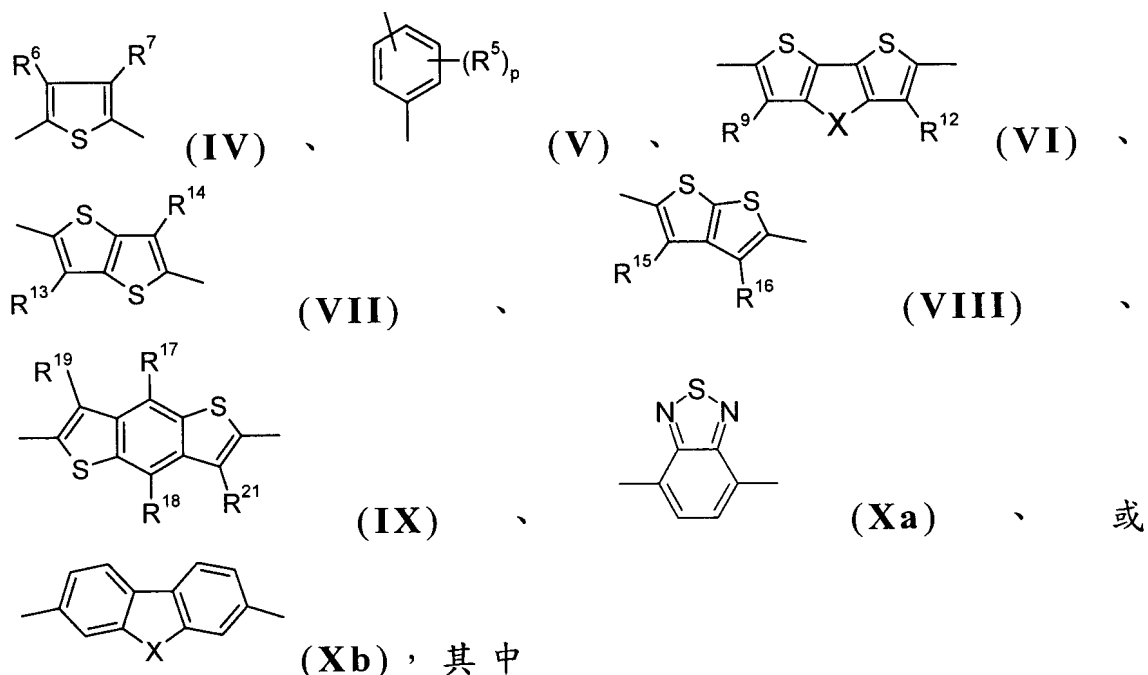
wherein the substituents are as defined in claim 1, and their use as organic semiconductor in organic devices, like diodes, organic field effect transistors and/or solar cells.

The compounds of the formula I have excellent solubility in organic solvents. High efficiency of energy conversion, excellent field-effect mobility, good on/off current ratios and/or excellent stability can be observed, when said compounds are used in semiconductor devices or organic photovoltaic (PV) devices (solar cells).

R^{100} 係氫、 C_1 - C_{25} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、 C_6 - C_{24} 芳基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、或雜芳基，

b、c、e、f、g 及 h 相互獨立地表示 0、1、2 或 3，

Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 具有 Ar^1 之含義，或相互獨立地係下式基團中之一者：



X 係 $>SiR^{60}R^{61}$ 、 $>NR^{62}$ 、 $>CR^{10}R^{11}$ 、-S-、或 -O-，

p 表示 0、1、或 2，

R^5 係具有至多 25 個碳原子之脂族烴基、 C_1 - C_{25} 烷氧基，或兩個相鄰的 R^5 基一起表示具有至多 7 個碳原子之伸烷基或伸烯基，出現在式 V 基團中之兩個 R^5 基可彼此不同，

R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及 R^{21} 相互獨立地係氫、 C_1 - C_{25} 烷基、 C_1 - C_{25} 烷氧基、 C_6 - C_{24} 芳基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、或雜芳基，或 R^6 及 R^7 一起表示均可透過氧及/或硫鍵結至該噻吩殘基且均可具有

至多 25 個碳原子之伸烷基或伸烯基，

R^{10} 及 R^{11} 相互獨立地係氫、 C_1 - C_{25} 烷基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、雜芳基，或 R^{10} 及 R^{11} 一起表示側氧基或形成五或六員環，其係未經取代或經以下各者取代：

a) 具有至多 18 個碳原子之脂族烴基，

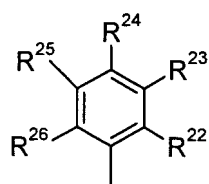
b) C_1 - C_{18} 烷氧基或 C_2 - C_{18} 伸烷二氧基，兩者中與氧不相鄰的碳原子均可經氧置換，或

c) C_6 - C_{24} 芳基、 C_7 - C_{25} 芳烷基、雜芳基、 C_3 - C_{12} 環烷基或 C_4 - C_{12} 環烷基-烷基，且

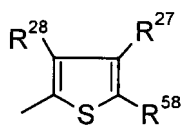
R^{60} 及 R^{61} 相互獨立地係氫、 C_1 - C_{25} 烷基、苯基，尤其係 C_1 - C_{12} 烷基，

R^{62} 係氫、 C_7 - C_{25} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 芳基；經 C_1 - C_{25} 烷基、 C_1 - C_{25} 全氟烷基、或 C_1 - C_{25} 烷氧基取代之 C_6 - C_{24} 芳基； C_1 - C_{25} 烷基；經 -O- 或 -S- 間雜之 C_1 - C_{25} 烷基、 C_1 - C_{25} 烷基；或 -COOR¹⁰³；尤其係 C_1 - C_{25} 烷基；

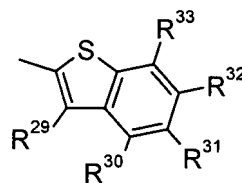
R^3 及 R^4 相互獨立地係氫、具有至多 25 個碳原子之脂族烴基、具有至多 25 個碳原子之烷氧基或烯氧基、鹵素、具有至多 25 個碳原子之環脂族、環脂族-脂族、芳族、芳族-脂族、雜芳族或雜芳族-脂族基，或下式基團中之一者：



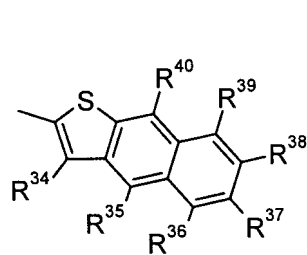
(XI)、



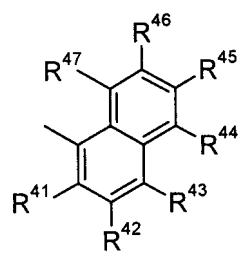
(XII)、



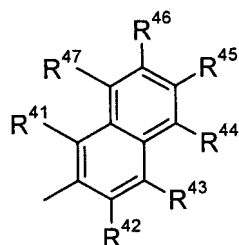
(XIII)、



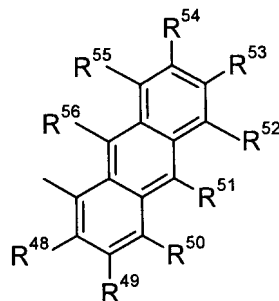
(XIV)



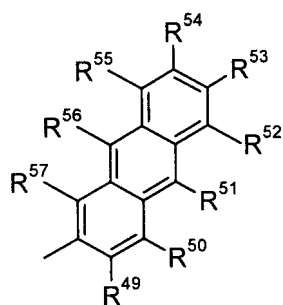
(XV)



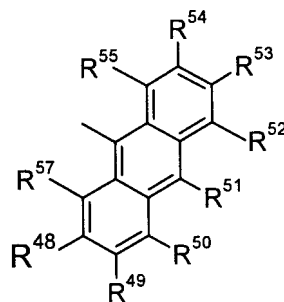
(XVI)



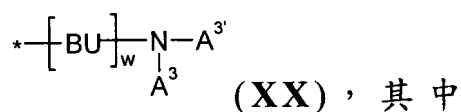
(XVII)



(XVIII)



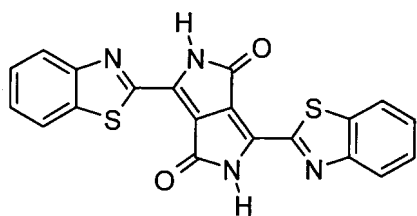
(XIX) 、 或



w係0、或1，BU係橋接單元，且A³及A^{3'}相互獨立地係可視情況經取代之C₆-C₂₄芳基、或C₂-C₂₆雜芳基，

R²²至R⁵⁸相互獨立地表示氫、具有至多25個碳原子之脂族烴基、具有至多25個碳原子之烷氧基或烯氧基、鹵素、具有至多25個碳原子之環脂族、環脂族-脂族、芳族、芳族-脂族、雜芳族或雜芳族-脂族基，或

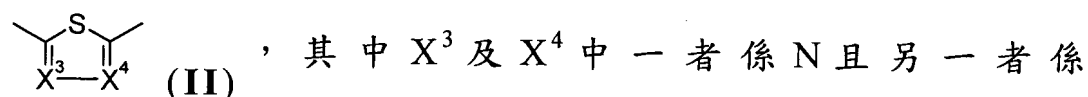
R²⁷及R²⁸、或R²⁷及R⁵⁸一起表示均可透過氧及/或硫鍵結至該噻吩殘基且均可具有至多25個碳原子之伸烷基或伸烯基，限制條件為排除以下化合物：



2. 如請求項1之式I化合物，其中

a及d表示1，

Ar¹及Ar⁴係式II之二價基，



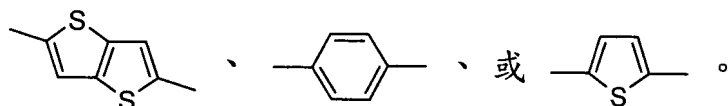
CR¹⁰⁰，且

R¹⁰⁰係氫、或C₁-C₂₅烷基；或

Ar¹係式II之二價基，且Ar⁴係不同於式II之二價基；或

a及e表示1，d係0，

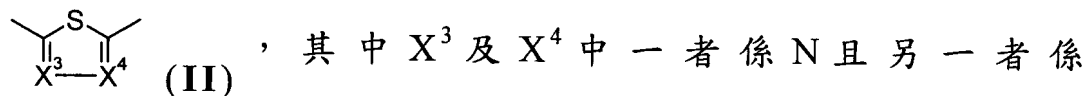
Ar¹係式II之二價基，且Ar⁵係不同於式II之二價基、



3. 如請求項1之式I化合物，其中

a及d表示1，

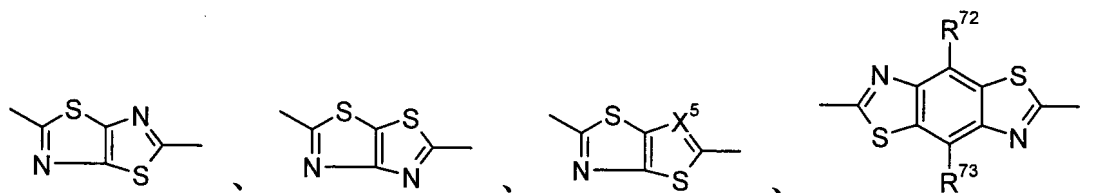
Ar¹及Ar⁴相互獨立地係式II之二價基，

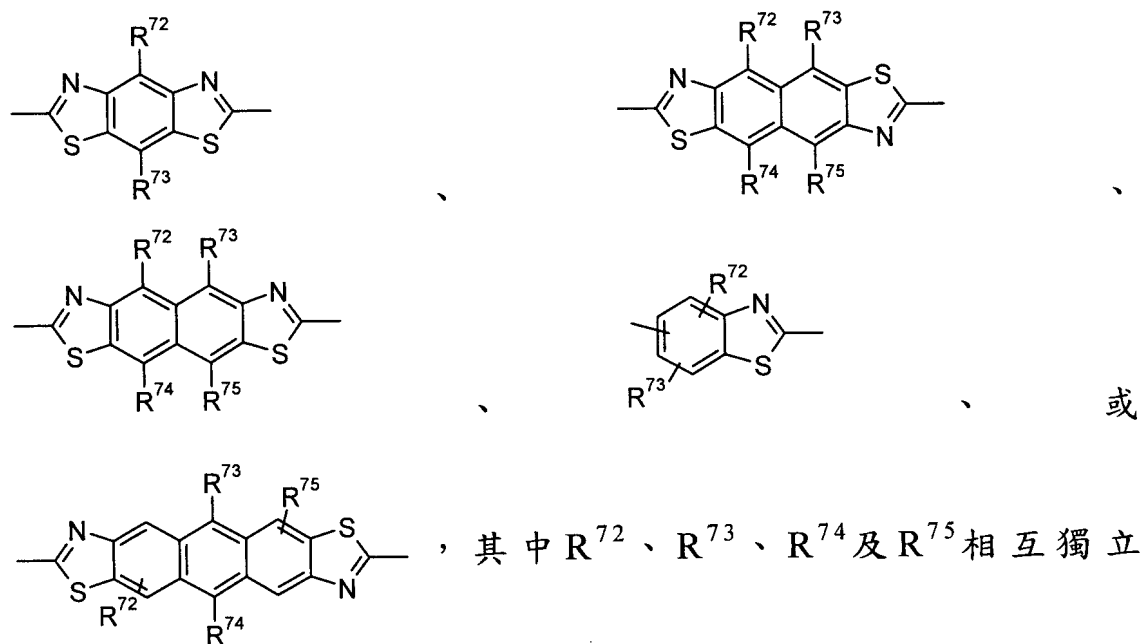


CR¹⁰⁰，且

R¹⁰⁰係氫、或C₁-C₂₅烷基；或

Ar¹及Ar⁴相互獨立地係下式之二價基：



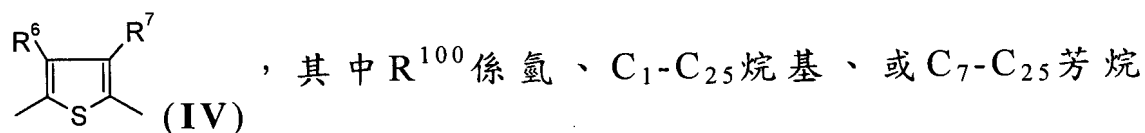
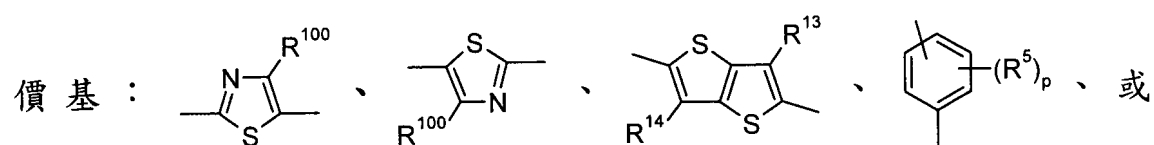


地表示氫、具有至多 25 個碳原子之脂族烴基、具有至多 18 個碳原子之烷氧基或烯氧基、鹵素、具有至多 25 個碳原子之環脂族、環脂族-脂族、芳族、芳族-脂族、雜芳族或雜芳族-脂族基，且

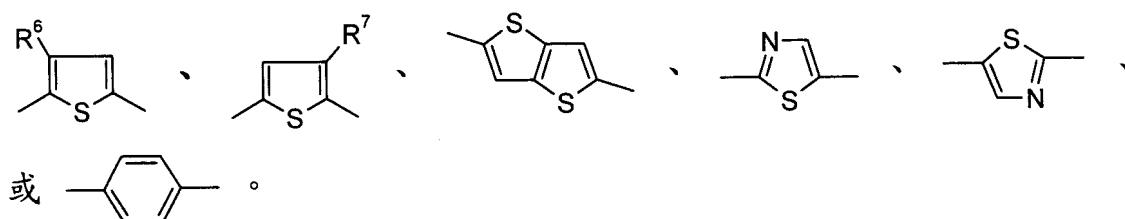
X^5 係 N、或 CR^{100} ， R^{100} 係氫、或 C_1 - C_{25} 烷基。

4. 如請求項 1 之式 I 化合物，其中

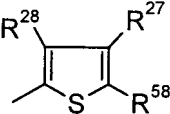
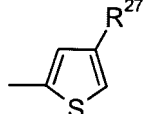
Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 相互獨立地係下式之二

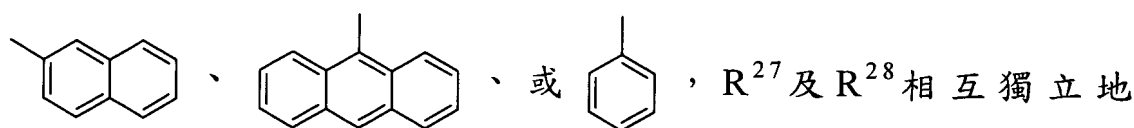
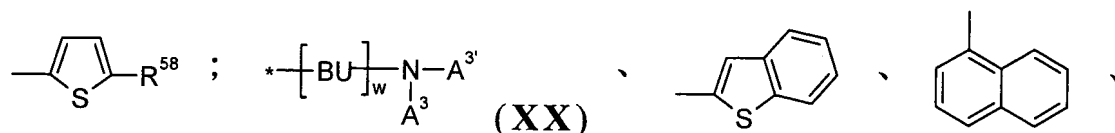


基； R^5 係 C_1 - C_{25} 烷基； R^6 、 R^7 、 R^{13} 及 R^{14} 相互獨立地係氫、 C_7 - C_{25} 芳烷基、或 C_1 - C_{25} 烷基；且 p 係 0、1、或 2，如

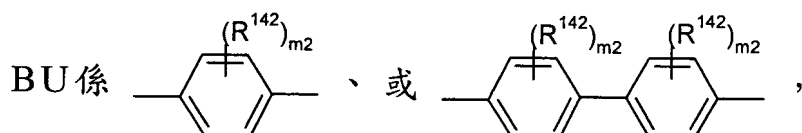
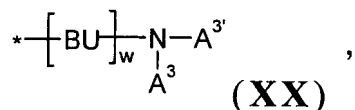


5. 如請求項1之式I化合物，其中

R^3 及 R^4 相互獨立地係氫、具有至多25個碳原子之脂族
 烴基、式XII基團  (XII)，尤其係 、或

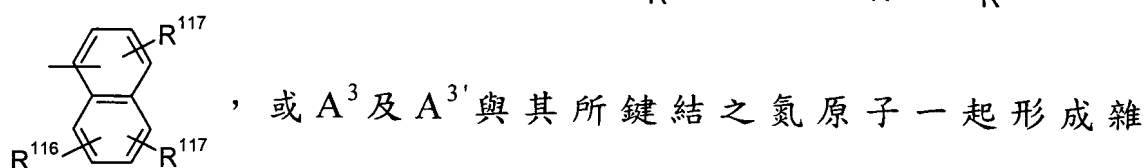
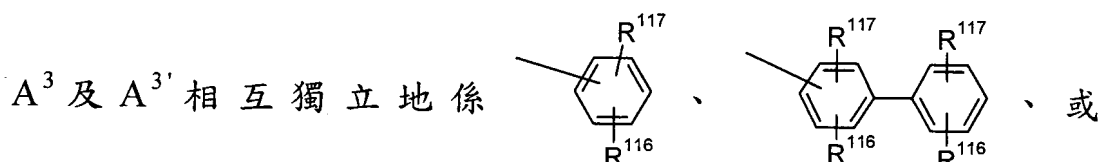


係氫、 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、或 C_1-C_{25} 烷基， R^{58} 具有 R^{27}
 之含義(除氫之外)， R^{203} 及 R^{204} 相互獨立地表示氫、或
 C_1-C_4 烷基，Ar表示可經 C_1-C_8 烷基及/或 C_1-C_8 烷氧基取代
 一至三次之苯基或1-或2-萘基，u表示0、1、2、3或4，

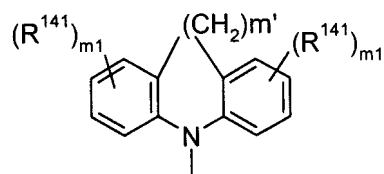


R^{142} 係 C_1-C_{18} 烷基、經O間雜之 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 烷
 氧基，

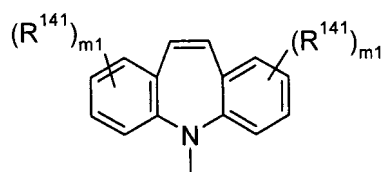
m2在各情況下可相同或不同且係0、或1，



芳族環、或環系，如



、或



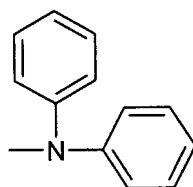
； m' 係0、或1，

R^{116} 及 $R^{117'}$ 相互獨立地係H、 C_1 - C_{18} 烷基、經O間雜之
 C_1 - C_{18} 烷基，

m_1 在各情況下可相同或不同且係0、或1，且

R^{141} 係 C_1 - C_{18} 烷基、經O間雜之 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷

氧基、或苯基，其視情況經

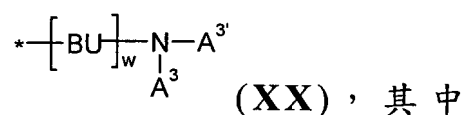
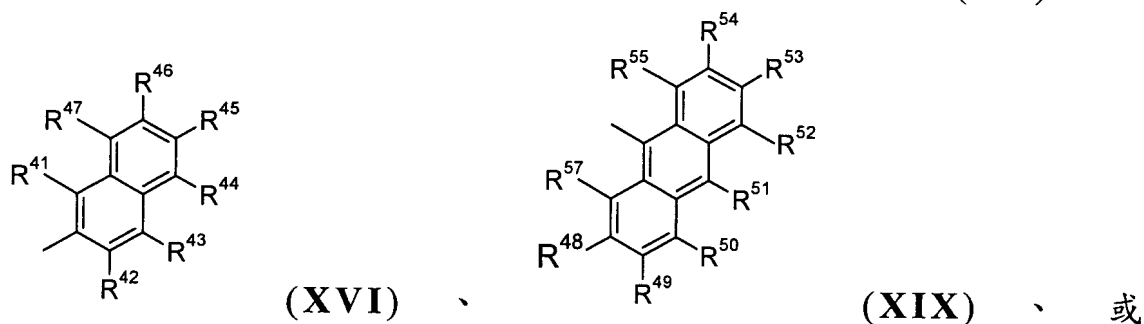
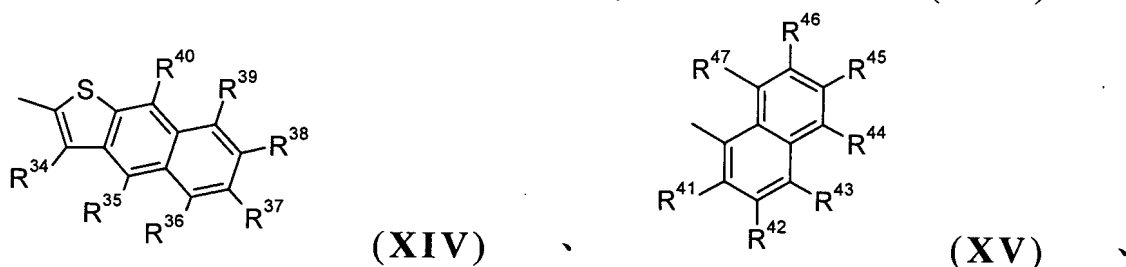
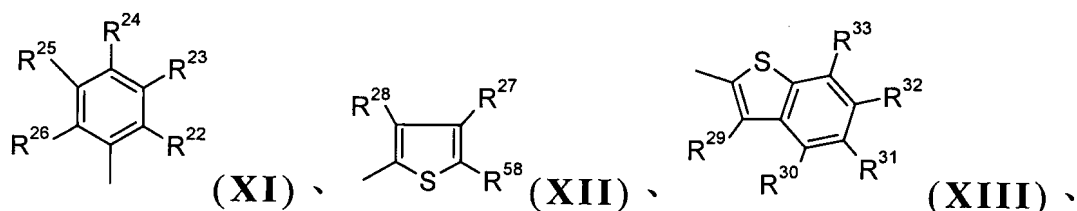


取代。

6. 如請求項1之式I化合物，其中

R^1 及 R^2 相互獨立地表示 C_1 - C_{100} 烷基、可經 C_1 - C_8 烷基及/
或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之 C_5 - C_{12} 環烷基、可經 C_1 - C_8
烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基或1-或2-萘
基、或 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ ，其中 R^{203} 及 R^{204} 表示氫、或
 C_1 - C_4 烷基， Ar 表示可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代
一至三次之苯基或1-或2-萘基，且 u 表示0、1、2、或3；
且

R^3 及 R^4 相互獨立地係氫、鹵素(尤其係F、或Cl)、 C_1 -
 C_{25} 烷基、 C_1 - C_{25} 烷氧基、或下式基團中之一者：



R^{22} 至 R^{26} 及 R^{29} 至 R^{58} 相互獨立地表示氫、具有至多25個碳原子之脂族烴基， w 、 BU 、 A^3 及 $\text{A}^{3'}$ 係如請求項5中所定義，

R^{27} 及 R^{28} 相互獨立地係氫、 C_1 - C_{25} 烷基、或 C_1 - C_{18} 烷氧基，或 R^{27} 及 R^{28} 一起或 R^{27} 及 R^{58} 一起表示均可透過氧及/或硫鍵結至該噻吩殘基且均可具有至多25個碳原子之伸烷基或伸烯基。

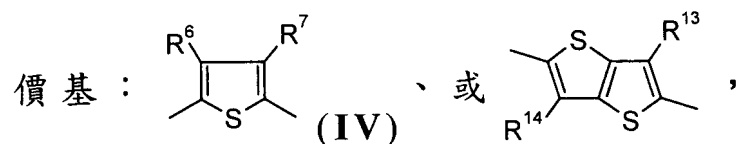
7. 如請求項1之式I化合物，其中

R^1 及 R^2 相互獨立地表示 C_1 - C_{100} 烷基、可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之 C_5 - C_{12} 環烷基、可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取代一至三次之苯基或1-或2-萘基、或 $-\text{CR}^{203}\text{R}^{204}-(\text{CH}_2)_u-\text{Ar}$ ，其中 R^{203} 及 R^{204} 表示氫、或 C_1 - C_4 烷基， Ar 表示可經 C_1 - C_8 烷基及/或 C_1 - C_8 烷氧基取

代一至三次之苯基或1-或2-萘基，且u表示0、1、2、或3；

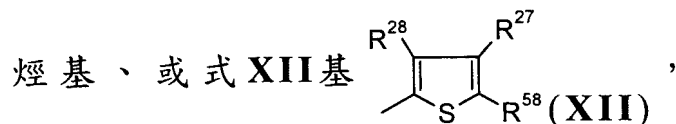
a及d表示1，b、c、e、f、g及h表示0、1、2、或3，

Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 相互獨立地係下式之二



其中 R^6 、 R^7 、 R^{13} 及 R^{14} 相互獨立地係氫或 C_1 - C_{25} 烷基，且

R^3 及 R^4 相互獨立地係氫、具有至多25個碳原子之脂族



R^{58} 表示氫或具有至多25個碳原子之脂族烴基，且

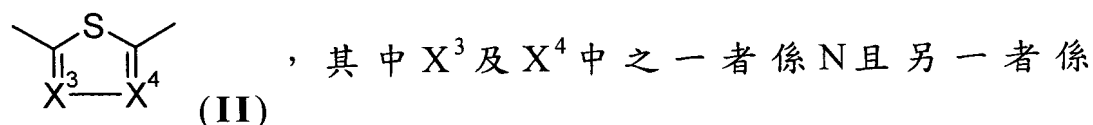
R^{27} 及 R^{28} 相互獨立地係氫或 C_1 - C_{25} 烷基。

8. 如請求項1之式I化合物，其中

R^1 及 R^2 相互獨立地係 C_1 - C_{36} 烷基，

a及d相互獨立地係1、或2，

Ar^1 及 Ar^4 相互獨立地係式II之二價基

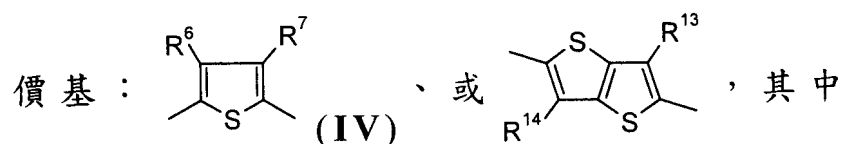


CR^{100} ，

R^{100} 係氫、或 C_1 - C_{25} 烷基，

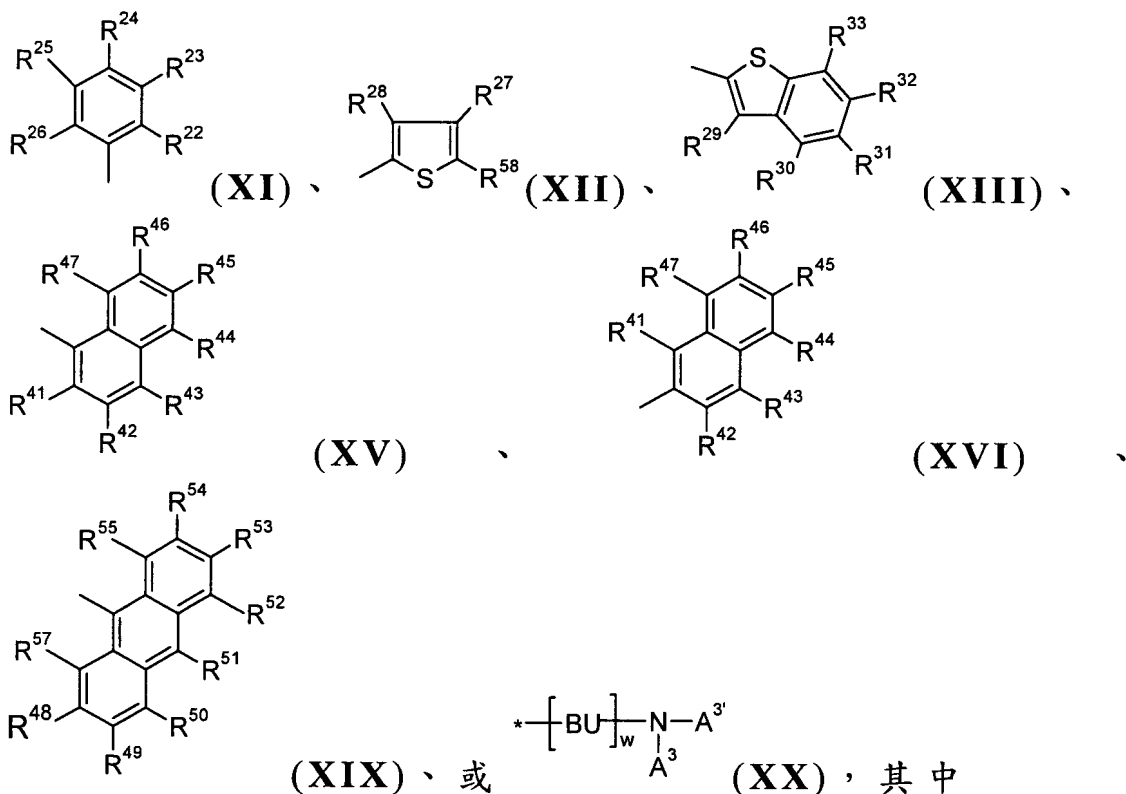
b、c、e、f、g及h相互獨立地表示0、1、2或3，

Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 相互獨立地係下式之二



R^6 、 R^7 、 R^{13} 及 R^{14} 相互獨立地係氫、 C_1 - C_{25} 烷基、或
 C_7 - C_{25} 芳烷基，且

R^3 及 R^4 相互獨立地係氫、具有至多25個碳原子之脂族
 烴基、或下式基團中之一者：

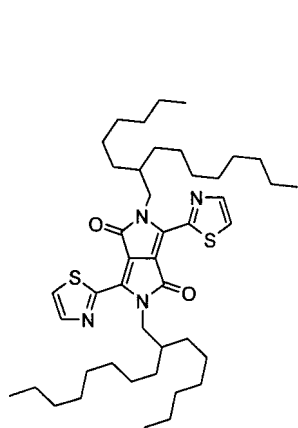


R^{22} 至 R^{26} 、 R^{29} 至 R^{33} 、 R^{41} 至 R^{55} 、 R^{57} 及 R^{58} 相互獨立地
 表示氫、具有至多25個碳原子之脂族烴基、芳基、具有
 至多18個碳原子之烷氧基、或鹵素，或兩個彼此相鄰的
 R^{22} 至 R^{26} 基一起表示具有至多8個碳原子之伸烷基或伸烯
 基，進而形成一環， w 、 BU 、 A^3 及 $A^{3'}$ 係如請求項5中所
 定義，

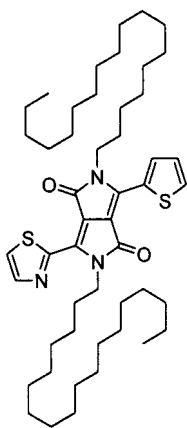
R^{27} 及 R^{28} 相互獨立地係氫、 C_1 - C_{25} 烷基、或 C_7 - C_{25} 芳烷
 基，或 R^{27} 及 R^{28} 一起表示均可透過氧及/或硫鍵結至該噻
 吩殘基且均具有至多25個碳原子之伸烷基或伸烯基。

9. 如請求項1至8中任一項之式I化合物，其中 R^1 及 R^2 具有相同的含義，且式 $R^4 - [Ar^8]_h [Ar^6]_f [Ar^5]_e [Ar^4]_d$ 及 $[Ar^1]_a [Ar^2]_b [Ar^3]_c [Ar^7]_g - R^3$ 之側鏈彼此相同。

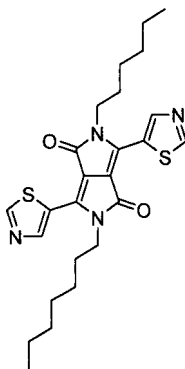
10. 如請求項1之式I化合物，其係選自具有下式之化合物：



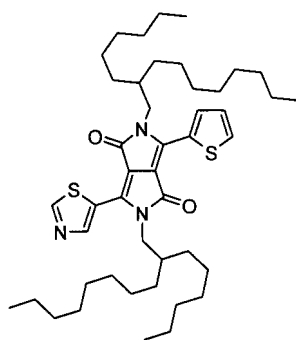
(A-1)、



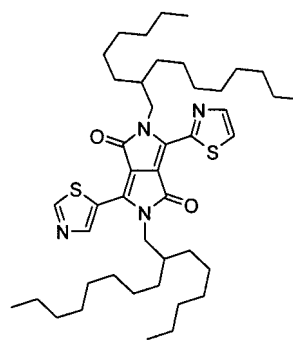
(A-2)、



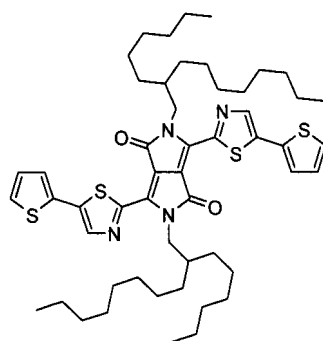
(A-3)、



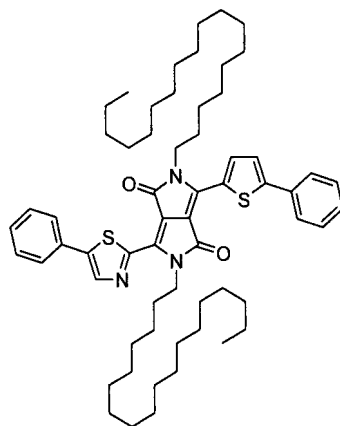
(A-4)、



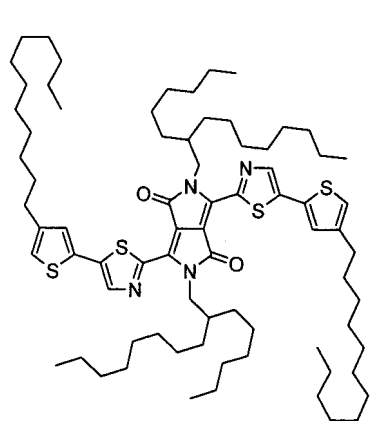
(A-5)、



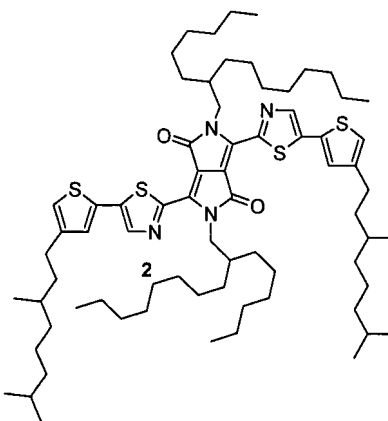
(A-6)、



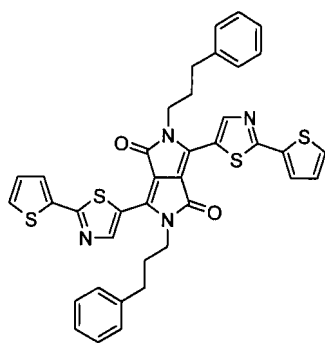
(A-7)、



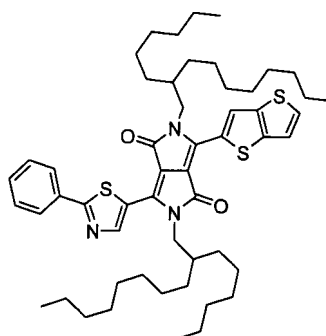
(A-8)、



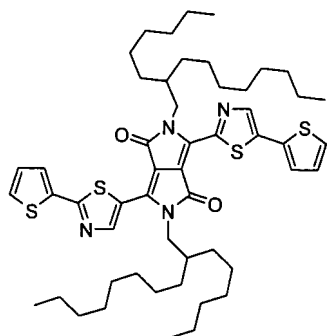
(A-9)、



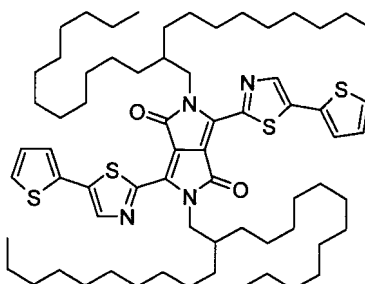
(A-10)、



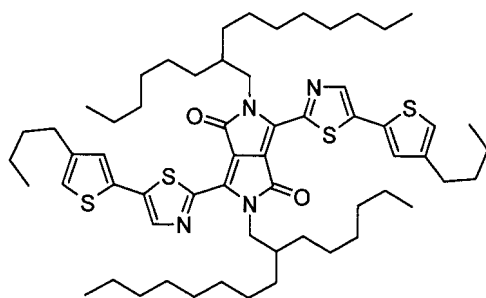
(A-11)、



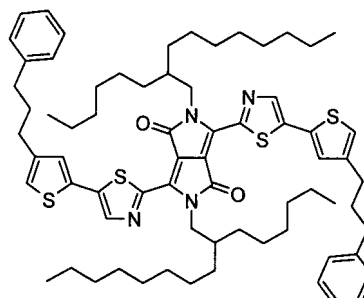
(A-12)、



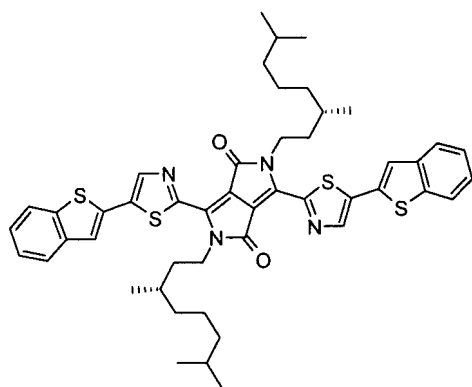
(A-13)、



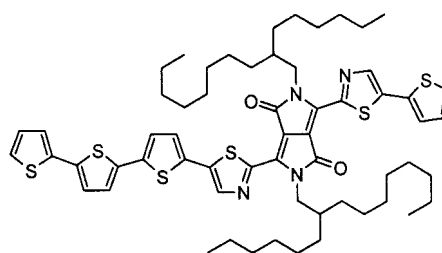
(A-14)、



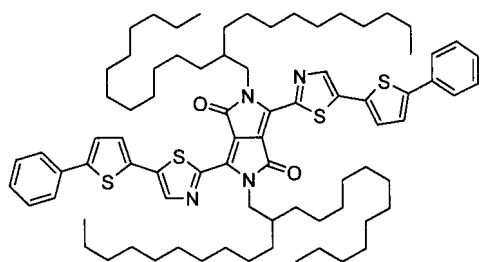
(A-15)、



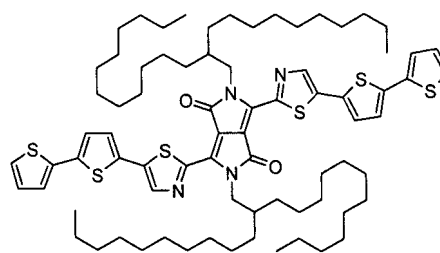
(A-16) 、



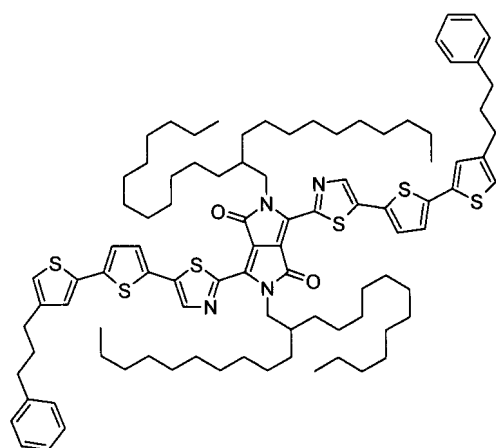
(A-17) 、



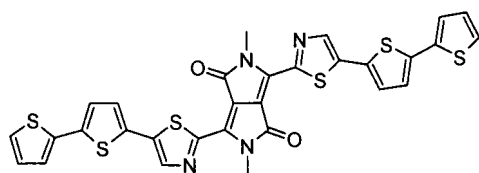
(A-18) 、



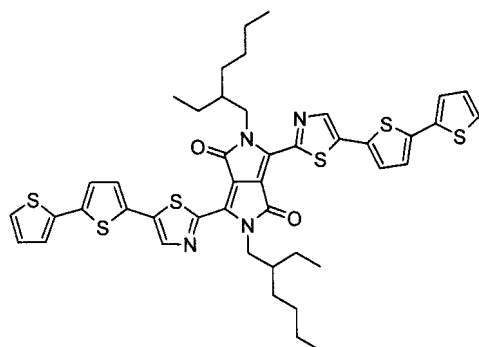
(A-19) 、



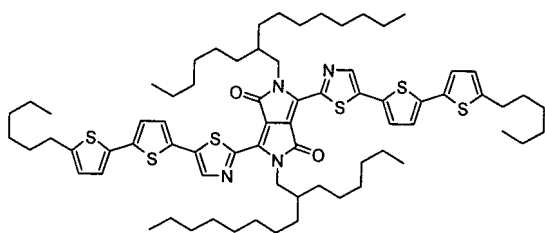
(A-20) 、



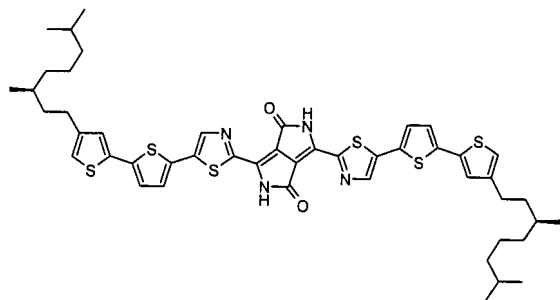
(A-21) 、



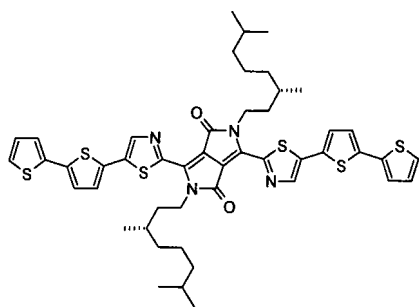
(A-22) 、



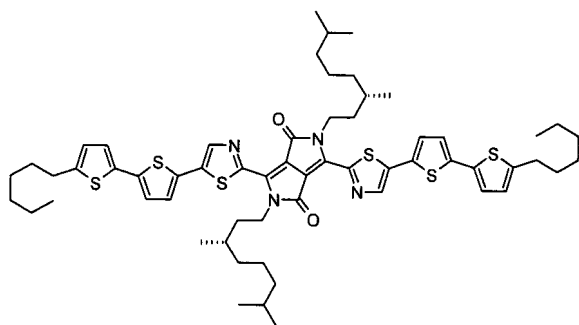
(A-23) 、



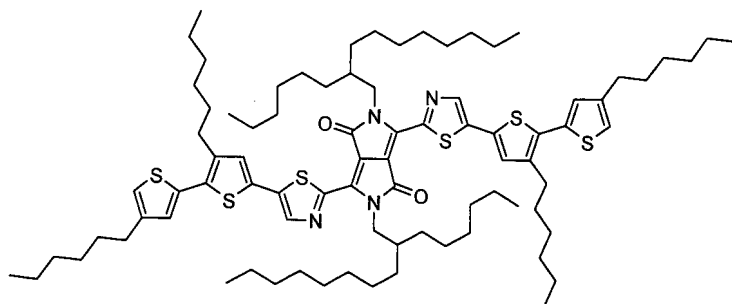
(A-24) 、



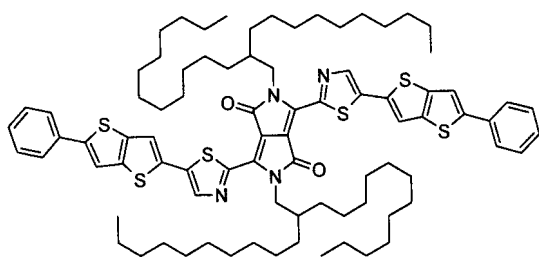
(A-25) 、



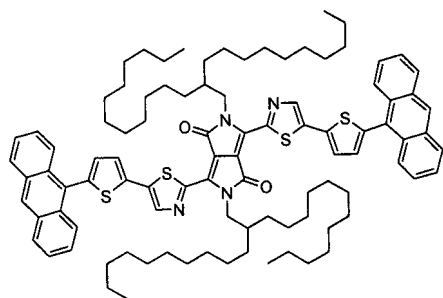
(A-26) 、



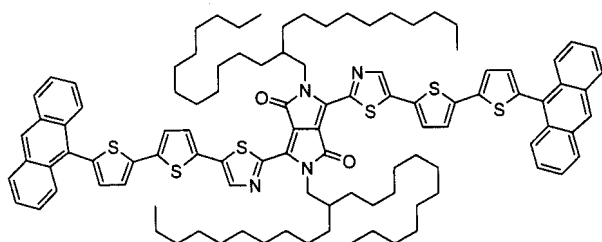
(A-27) 、



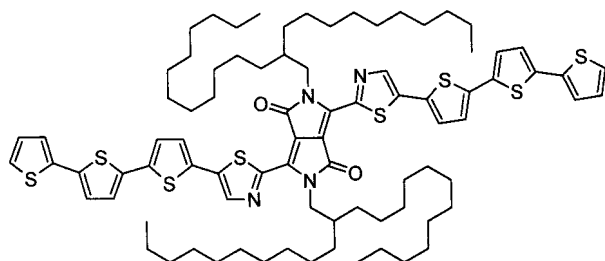
(A-28) 、



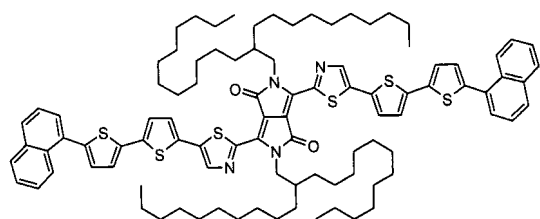
(A-29) 、



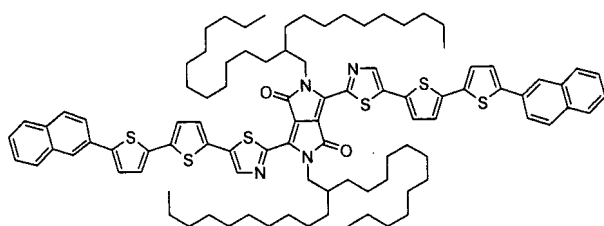
(A-30) 、



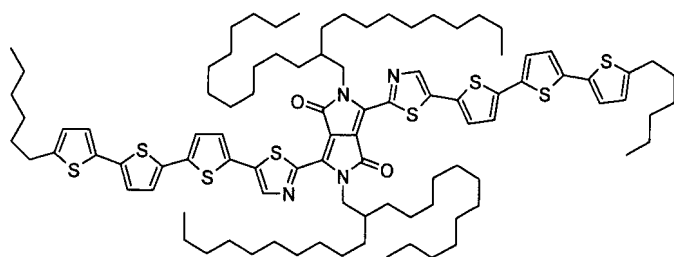
(A-31) 、



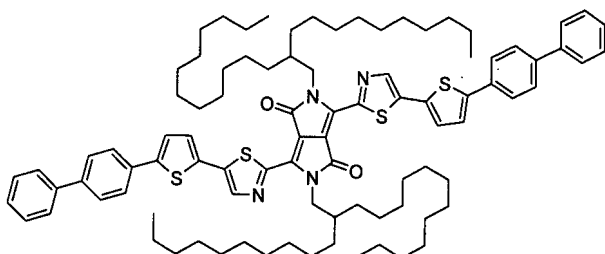
(A-32) 、



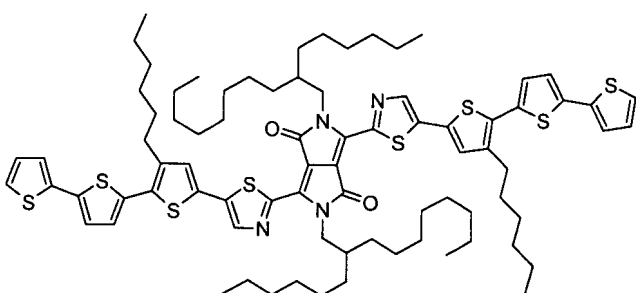
(A-33) 、



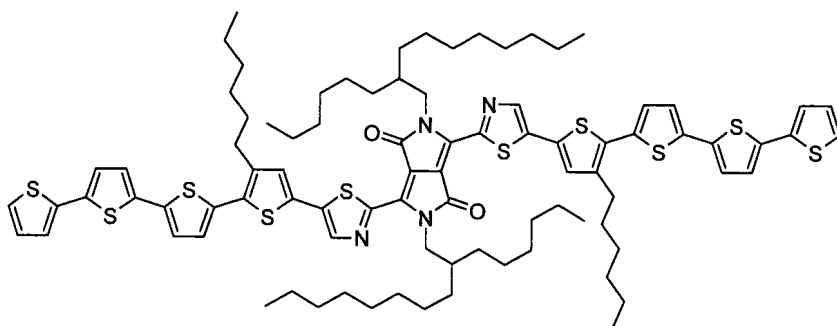
(A-34) 、



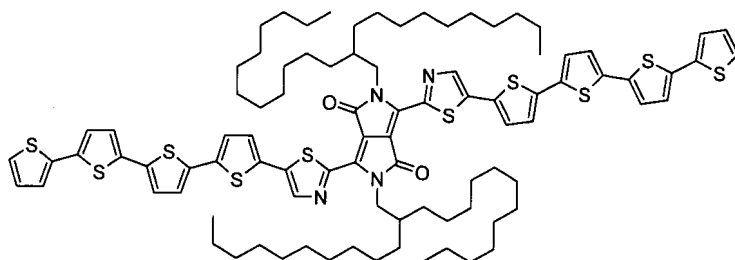
(A-35) 、



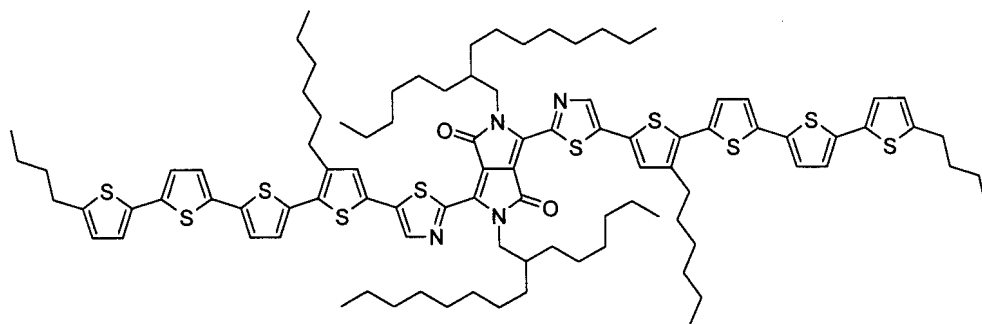
(A-36) 、



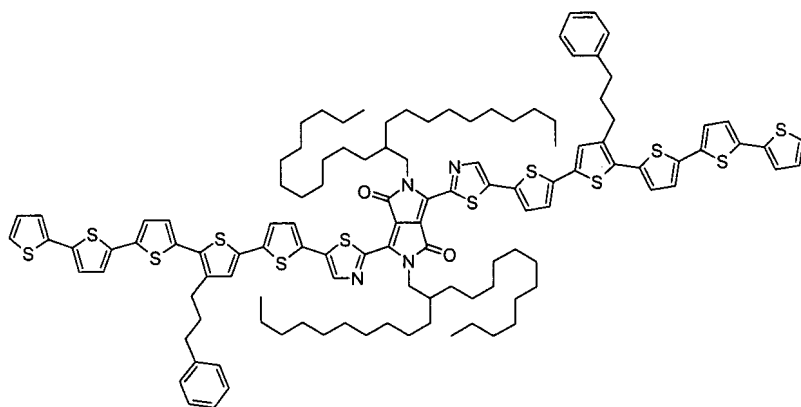
(A-37) 、



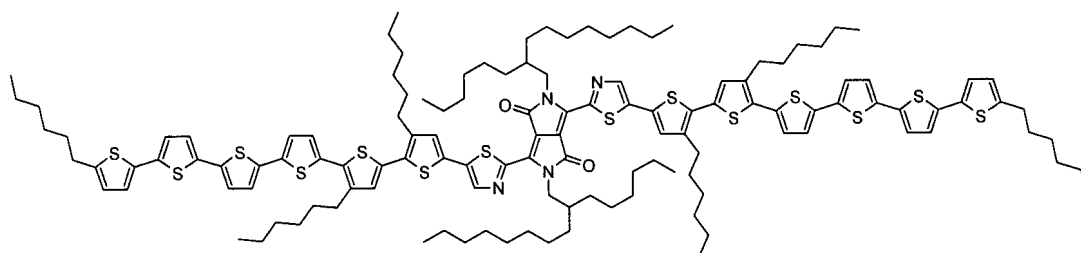
(A-38) 、



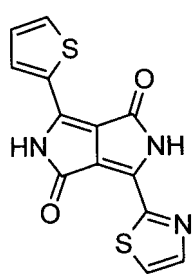
(A-39) 、



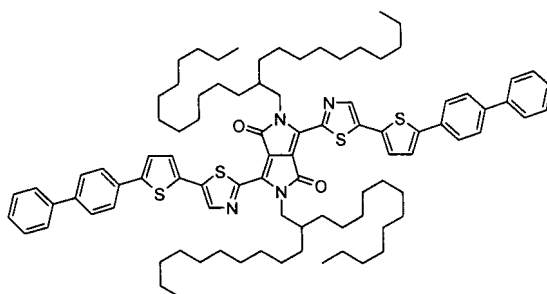
(A-40) 、



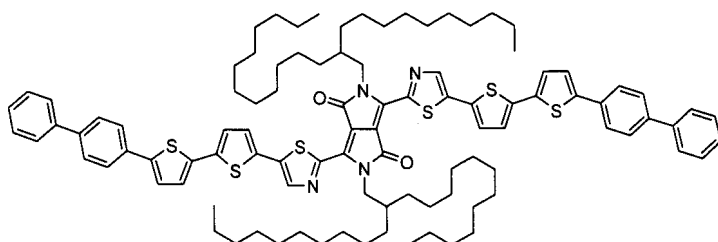
(A-41) 、



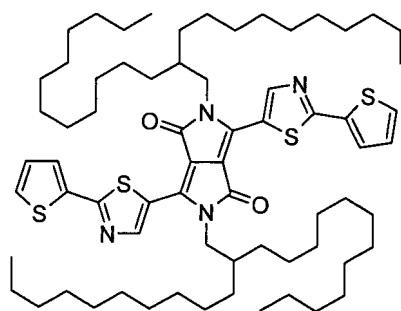
(A-42) 、



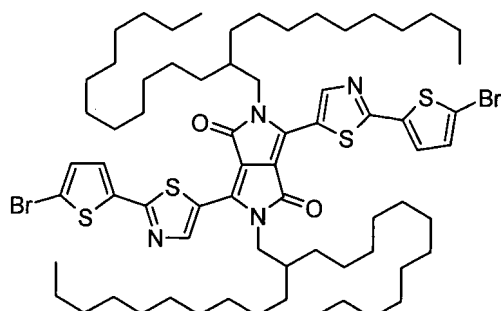
(A-43) 、



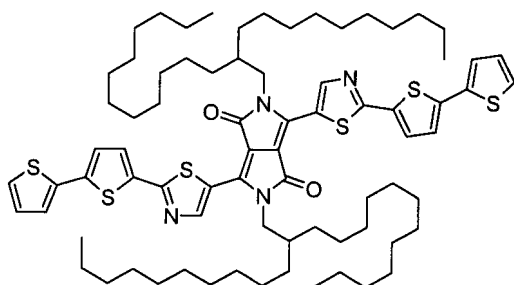
(A-44) 、



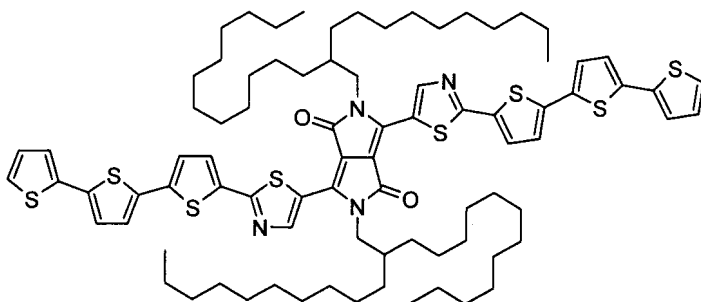
(A-45) 、



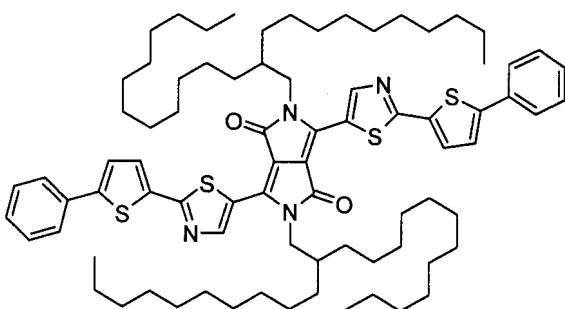
(A-46) 、



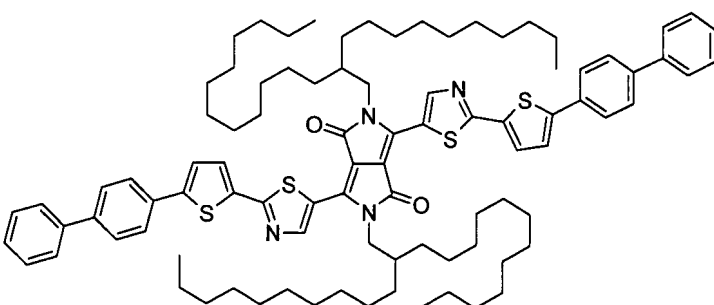
(A-47) 、



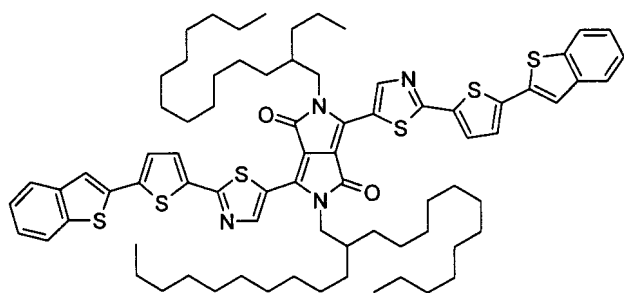
(A-48) 、



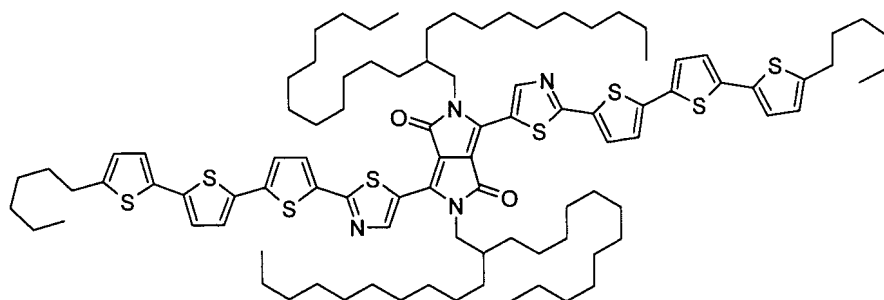
(A-49) 、



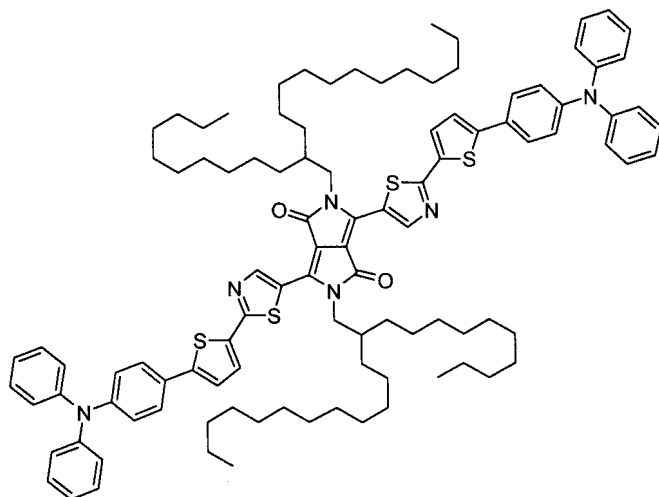
(A-50) 、



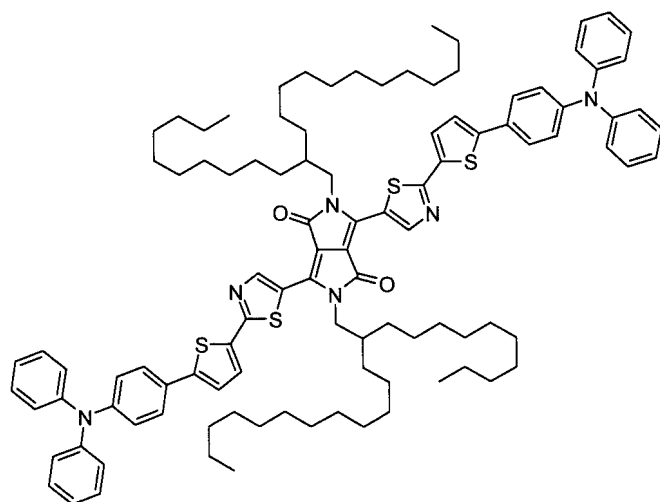
(A-51) 、



(A-52) 、



(A-53) 、或

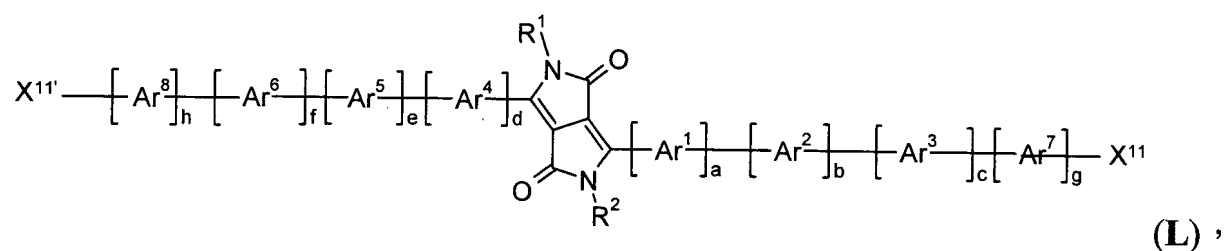


(A-54) 。

11. 一種有機半導體材料、層或組分，其包括如請求項1至

10中任一項之化合物。

12. 一種半導體裝置，其包括作為半導體有效構件之如請求項1至10中任一項之化合物，或如請求項11之有機半導體材料、層或組分。
13. 如請求項12之半導體裝置，其係呈二極體、光電二極體、感測器、有機場效電晶體、用於可撓性顯示器之電晶體、或(異質接面)太陽能電池之形式。
14. 一種以如請求項1至10中任一項之化合物作為p-型電晶體之用途。
15. 一種式L化合物：



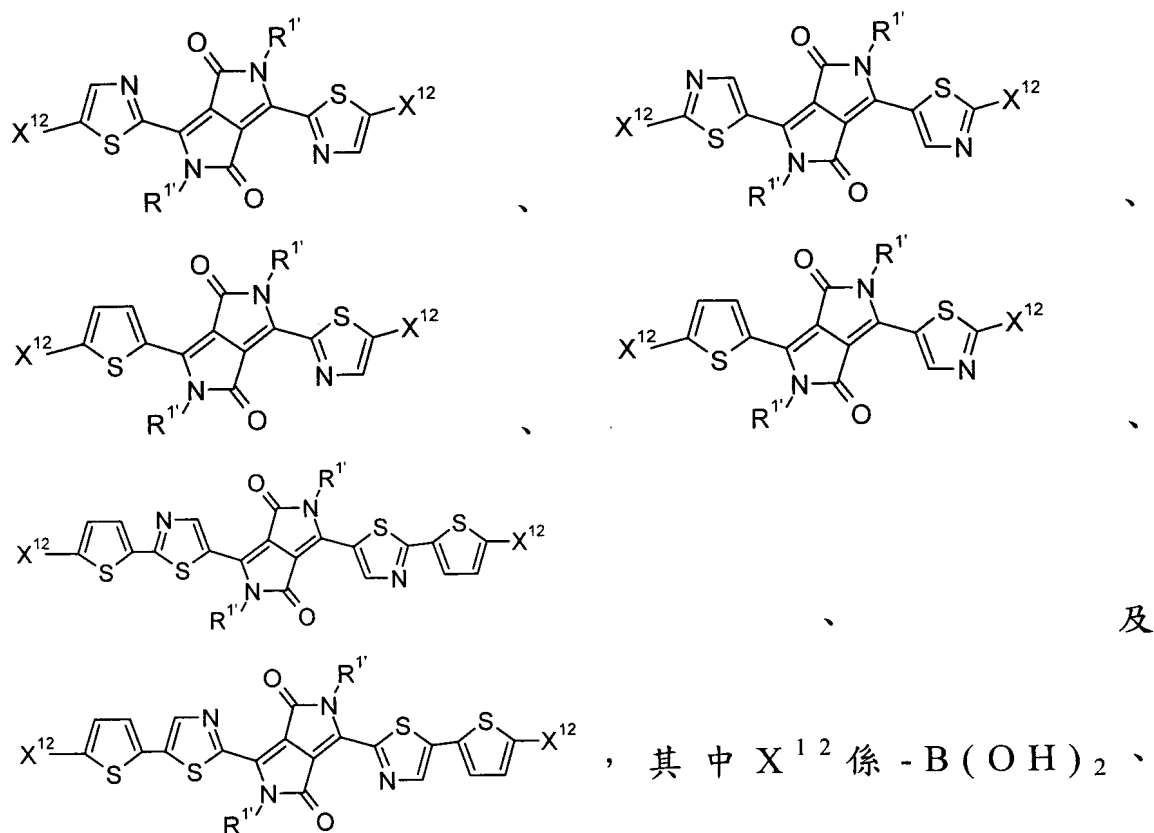
其中 X^{11} 及 $X^{11'}$ 相互獨立地表示鹵素(尤其係Br或I)、 ZnX^{12} 、 $-\text{SnR}^{207}\text{R}^{208}\text{R}^{209}$ ，其中 R^{207} 、 R^{208} 及 R^{209} 係相同或不同且係H或 C_1 - C_6 烷基，其中兩個基團視情況形成一共同環且此等基團視情況係分支鏈或無支鏈，且 X^{12} 係鹵原子(極尤其係I或Br)；或 $-\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OS}(\text{O})_2$ -芳基，尤其係

其係 $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OS}(\text{O})_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{B}(\text{OY}^1)_2$ 、

$-\text{B} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{Y}^{13} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{Y}^{14} \end{array}$ 、 $-\text{B} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{Y}^2$ 、 $-\text{BF}_4\text{Na}$ 、或 $-\text{BF}_4\text{K}$ ，其中 Y^1 在各

情況下獨立地為 C_1 - C_{10} 烷基且 Y^2 在各情況下獨立地為 C_2 - C_{10} 伸烷基，如 $-\text{CY}^3\text{Y}^4-\text{CY}^5\text{Y}^6-$ 、或 $-\text{CY}^7\text{Y}^8-\text{CY}^9\text{Y}^{10}-$

$CY^{11}Y^{12}-$ ，其中 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{10} 、 Y^{11} 及 Y^{12} 相互獨立地係氫、或 C_1-C_{10} 烷基，尤其係 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ 、或 $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ ，且 Y^{13} 及 Y^{14} 相互獨立地係氫、或 C_1-C_{10} 烷基，且 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 R^1 、 R^2 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 係如請求項 1 所定義，限制條件為排除下列化合物：



其中 X^{12} 係 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^{30})_2$ 、 $-B(OY^{31})_2$ 、 $-BF_3Na$ 、 $-BF_3N(Y^{33})_4$ 、或 $-BF_3K$ ，

其中 Y^{30} 在各情況下獨立地為 C_1-C_{10} 烷基，且 Y^{31} 在各情況下獨立地為 C_2-C_{10} 伸烷基，且 Y^{33} 係 H 、或視情況經 O 間雜之 C_1-C_{25} 烷基。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

