



(10) 授权公告号 CN 112352328 B

(45) 授权公告日 2023.09.22

(21) 申请号 201980036621.6

(22) 申请日 2019.03.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112352328 A

(43) 申请公布日 2021.02.09

(30) 优先权数据
18164648.0 2018.03.28 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.11.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/057501 2019.03.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/185580 EN 2019.10.03

(73) 专利权人 天光材料科技股份有限公司
地址 中国台湾新竹科学园区

(72) 发明人 威廉·米契尔 阿格尼兹卡·普隆
曼首耳·德拉巴力 凯恩·赫德
乔纳森·斯诺

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 刘静 姚亮

(51) Int.Cl.
C07D 495/22 (2006.01)
H10K 85/60 (2023.01)
C07C 255/40 (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 106103436 A, 2016.11.09
WO 2011161262 A1, 2011.12.29
WO 2015044377 A1, 2015.04.02
WO 2018036914 A1, 2018.03.01
Li, Xiaojun. Insertion of double bond pi-bridges of A-D-A acceptors for high performance near-infrared polymer solar cells. 《JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A》. 2017, 第5卷(第43期), 22588-22597.

审查员 王雪婷

权利要求书34页 说明书176页

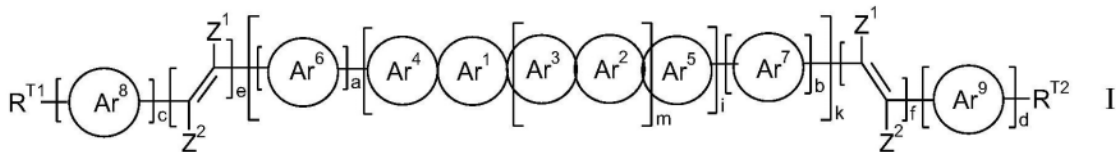
(54) 发明名称

有机半导体化合物

(57) 摘要

本发明涉及含有多环单元的新型有机半导体化合物,发明内容涉及其制备方法和其中使用的离析物或中间产物,包含它们的组合物、聚合物共混物和配方,涉及这些化合物、组合物和聚合物作为有机半导体、或用于制备在有机电子(OE)装置的用途,尤其是有机光伏(OPV)装置、钙钛矿基太阳能电池(PSC)装置、有机光电探测器(OPD)、有机场效晶体管(OFET)和有机发光二极管(OLED)以及包含这些化合物、组合物或聚合物混合物的OE、OPV、PSC、OPD、OFET和OLED装置。

1. 一种式I中的化合物



其中各个基团彼此独立且在每次出现时相同或不同,具有以下含义

Ar^1, Ar^2 选自下式中选择基团



A1



A2

Ar^{3-5} 具有5至20个环原子的单环或多环亚芳香基或杂亚芳香基,选择性地包含稠合环,未被取代或被一个或多个相同或不同的基团 R^1 或 L^S 取代,

Ar^{6-9} 具有5至20个环原子的单环或多环亚芳香基或杂亚芳香基,选择性地包含稠合环,未被取代或被一个或多个相同或不同的基团 R^1 或 L^S 或 $CY^1=CY^2$ 或 $-C\equiv C-$ 取代,

$U^1, U^2, CR^1R^2, SiR^1R^2, GeR^1R^2, C=CR^1R^2, NR^1$ 或 $C=O$,

$R^1, R^2, R^W, H, F, Cl, CN$ 或具有1至30个,优选为1至20个C原子的直链、支链或环状烷基,其中一个或多个 CH_2 基团选择性地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CR^0=CR^{00}-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代,其方式为O及/或S原子不直接彼此连接,并且一个或多个H原子选择性地被F、Cl、Br、I或CN取代,其中一个或多个 CH_2 或 CH_3 基团选择性地被阳离子或阴离子基团或芳香基、杂芳香基、芳香基烷基、杂芳香基烷基、芳氧基或杂芳氧基取代,其中每个上述环状基团具有5至20个环原子,为单环或多环,选择性地含有稠合环,未被取代或被一个或多个相同或不同的基团 L^S 取代,

R^1 和 R^2 对以及它们所连接的C、Si或Ge原子对还可以形成具有5至20个环原子的螺旋环,为单环或多环,选择性地含有稠合环,未取代或被一个或多个相同或不同的基团 L^S 取代,

R^W 吸电子基团,其优选具有对于吸电子基团 R^{T1} 赋予的含义之一,

R^{T1}, R^{T2} H、F、Cl、CN、 NO_2 或具有1至30个碳原子的碳基或烃基,选择性地被一个或多个基团 L^S 取代并选择性地包含一个或多个杂原子,优选为选自吸电子基团,

Z^1, Z^2 赋予 R^1 的含义之一,优选为赋予 Y^1 的含义之一,

Y^1, Y^2 H、F、Cl或CN,

L^S F、Cl、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 R^0 、 OR^0 、 SR^0 、 $-C(=O)X^0$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-C(=O)-OR^0$ 、 $-O-C(=O)-R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^0$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、 $-C(=O)NHR^0$ 、 $-C(=O)NR^0R^{00}$ 、 $-SO_3R^0$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ 或具有1至30个,优选为1至20个碳原子的选择性取代的甲硅烷基或碳基或烃基,其选择性地被取代并选择性地包含一个或多个杂原子,优选为F、 $-CN$ 、 R^0 、 $-OR^0$ 、 $-SR^0$ 、 $-C(=O)-R^0$ 、 $-C(=O)-OR^0$ 、 $-O-C(=O)-R^0$ 、 $-O-C(=O)-OR^0$ 、 $-C(=O)-NHR^0$ 或 $-C(=O)-NR^0R^{00}$,

R^0, R^{00} H或具有1至20个,优选为1至12个C原子的直链或支链烷基,选择性地被氟化,

X^0 卤素,优选为F或Cl,

a, b, c, d 0或1到10的整数,优选为0、1、2、3、4或5,非常优选0、1、2或3,

e, f 0或1, e+f为1或2,

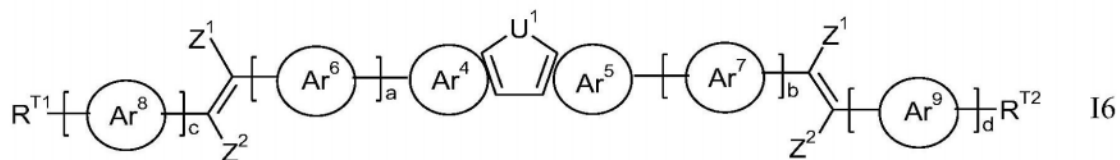
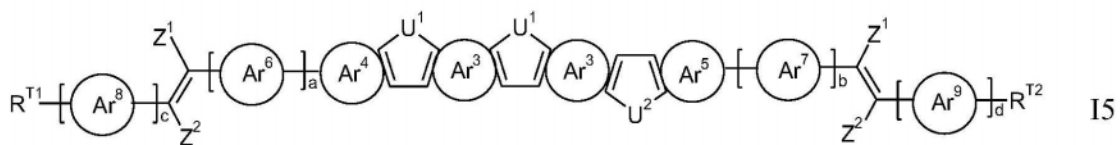
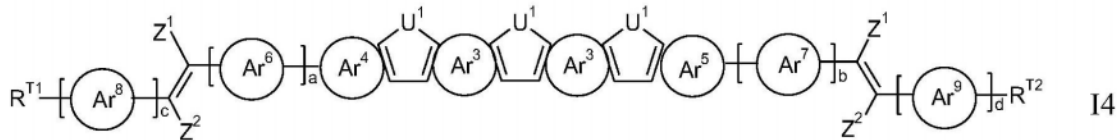
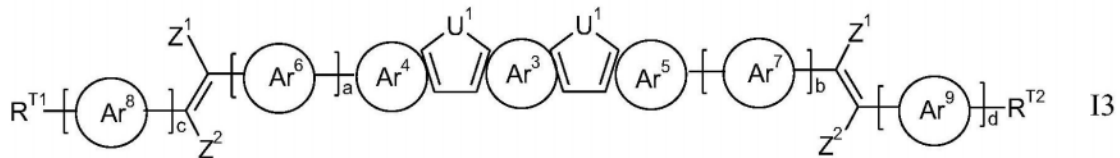
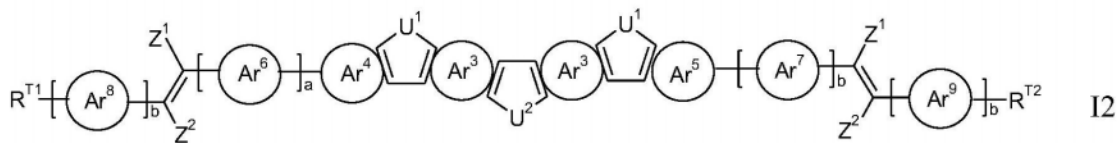
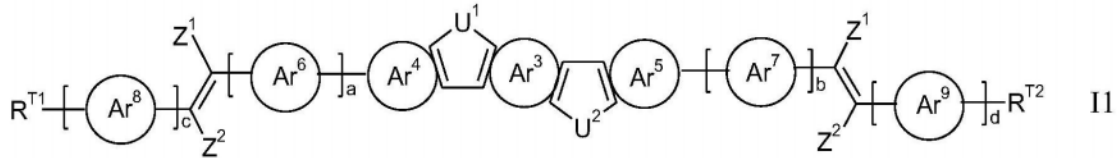
i 1到10的整数, 优选为0、1、2、3、4、5、6或7, 非常优选为1、2或3, 最优选为1,

k 1到10的整数, 优选为1、2、3、4、5、6或7, 非常优选为1、2或3, 最优选为1,

m 0或1到10的整数, 优选为0、1、2、3、4、5、6或7, 非常优选为0、1、2或3,

其中 R^{T1} 和 R^{T2} 中的至少一个是吸电子基团, 如果i为1且 A^{r3} 为苯, 则 A^{r4} 和 A^{r5} 中至少一个不同于噻吩并[3,2b]噻吩。

2. 根据权利要求1所述的化合物, 其特征在于选自以下子式

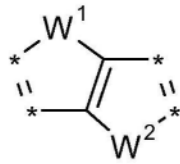


其中 $U^1, U^2, Ar^{3-9}, R^{T1}, R^{T2}, Z^1, Z^2, a, b, c$ 和 d 彼此独立并且在每次出现时相同或不同, 具有权利要求1的含义。

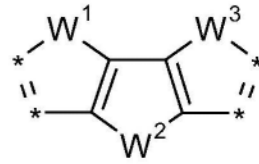
3. 根据权利要求1或2所述的化合物, 其特征在于, 在每次出现时, 基团 Ar^3 均相同或不同地选自下式及其镜像



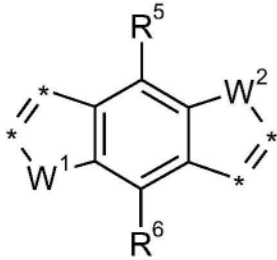
A3a



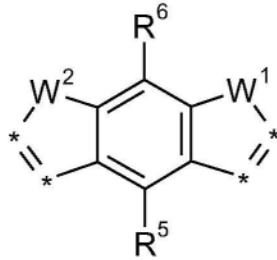
A3b



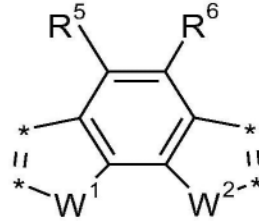
A3c



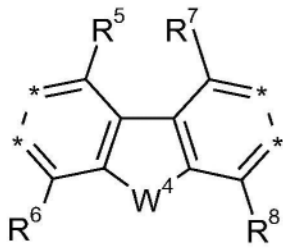
A3d



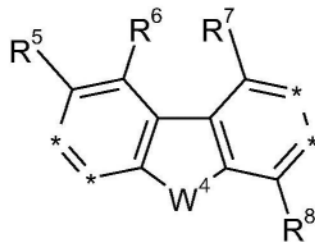
A3e



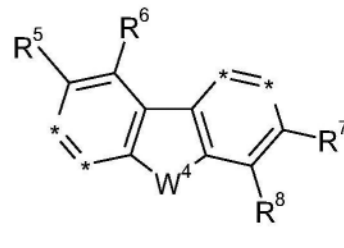
A3f



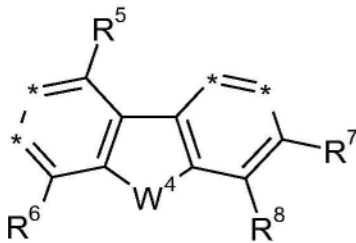
A3g



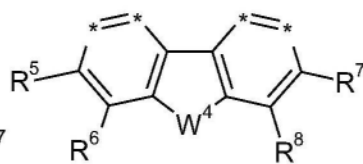
A3h



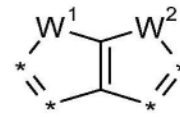
A3i



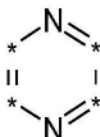
A3j



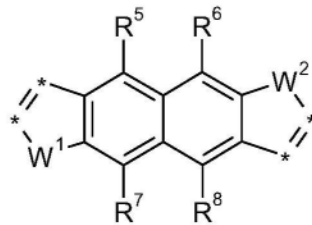
A3k



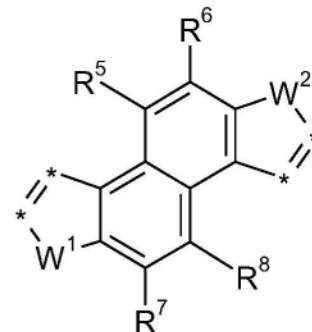
A3l



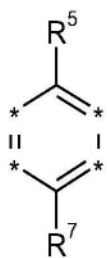
A3m



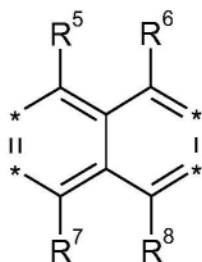
A3n



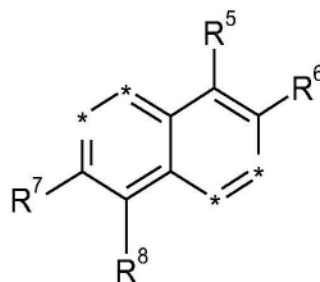
A3o



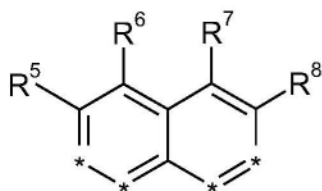
A3p



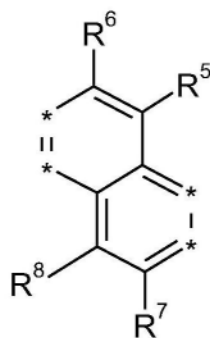
A3q



A3r



A3s



A3t

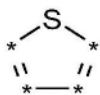
其中各个基团彼此独立且在每次出现时相同或不同,具有以下含义

W^1, W^2, W^3 S, O, Se或C=O, 优选为S,

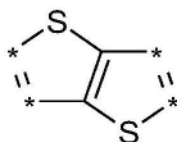
W^4 S, O或NR³, 优选为S,

R³⁻⁸在权利要求1中为赋予R¹的含义之一。

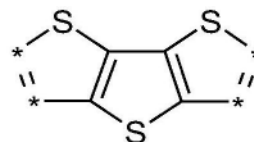
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的化合物,其特征在于,在每次出现时,基团Ar³均相同或不同地选自下式及其镜像



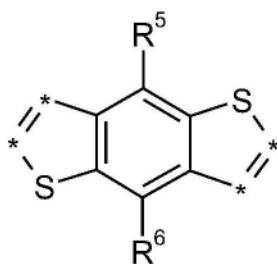
A3a1



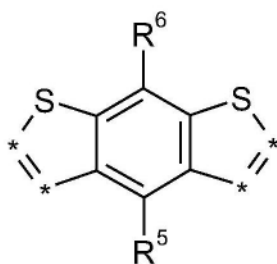
A3b1



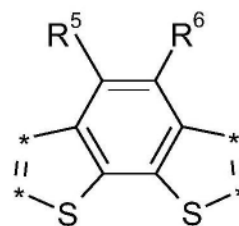
A3c1



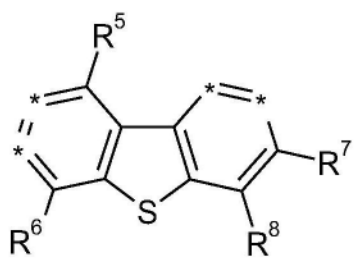
A3d1



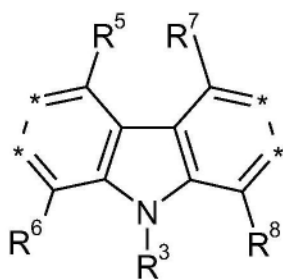
A3e1



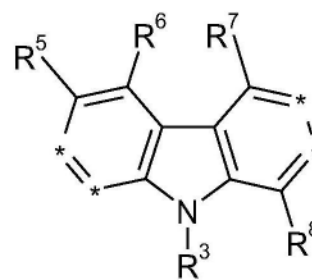
A3f1



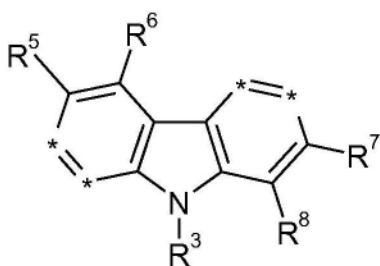
A3j1



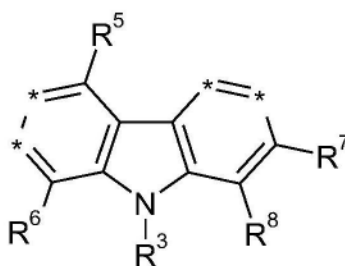
A3g2



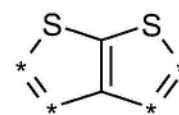
A3h2



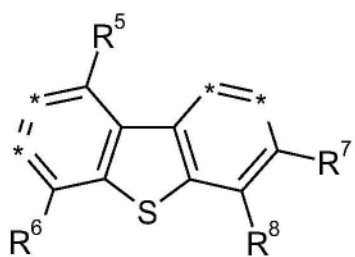
A3i2



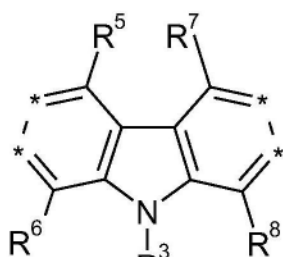
A3j2



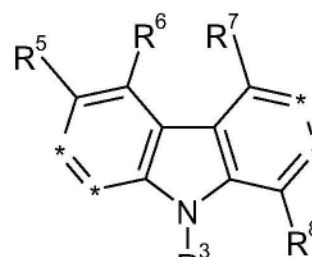
A3l1



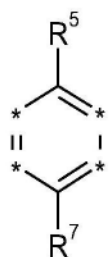
A3j1



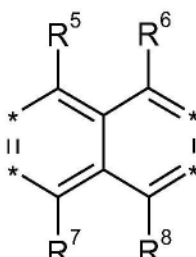
A3g2



A3h2



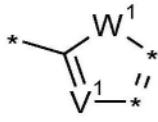
A3p



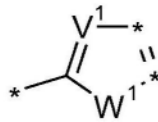
A3q

其中 R^{3-8} 具有权利要求3赋予的含义。

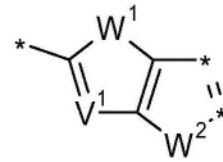
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的化合物,其特征在于,在每次出现时,基团 Ar^4 均相同或不同地选自下式及其镜像



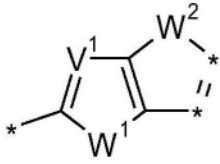
A4a



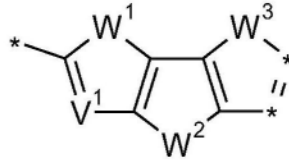
A4b



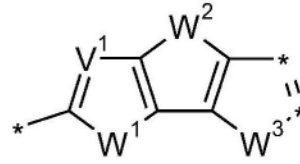
A4c



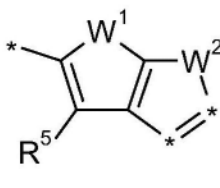
A4d



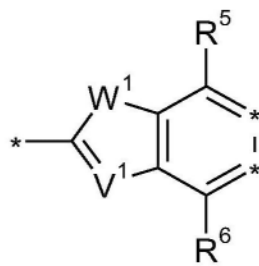
A4e



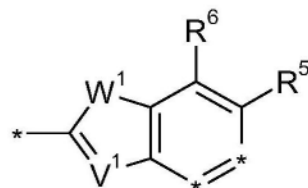
A4f



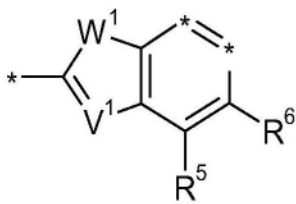
A4g



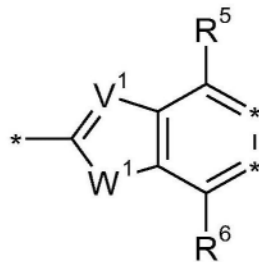
A4h



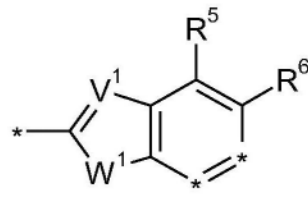
A4i



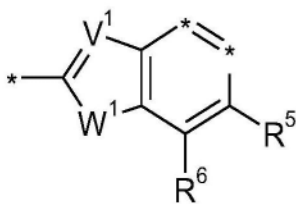
A4j



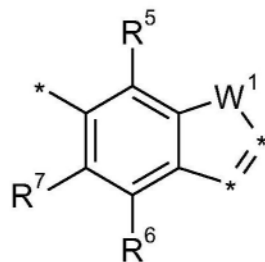
A4k



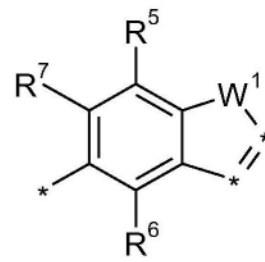
A4l



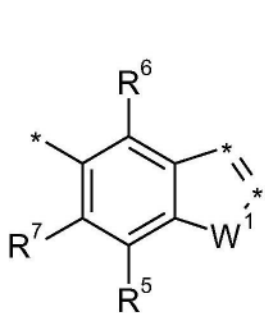
A4m



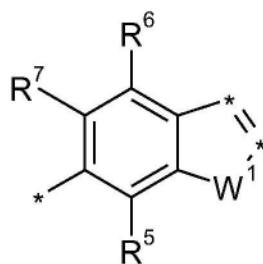
A4n



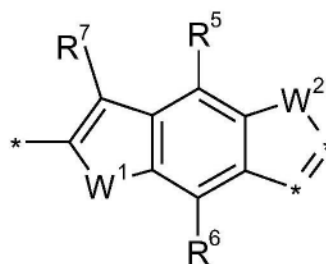
A4o



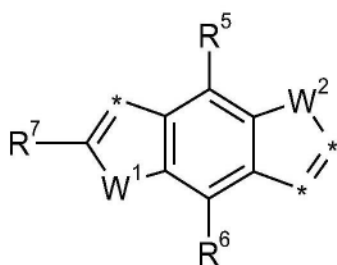
A4p



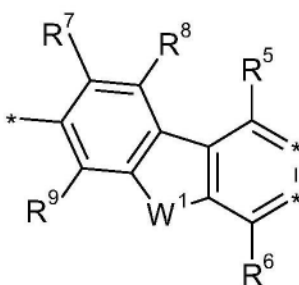
A4q



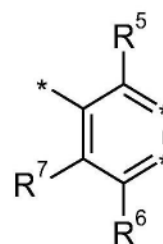
A4r



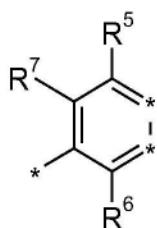
A4s



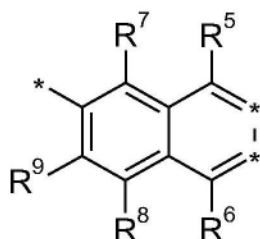
A4t



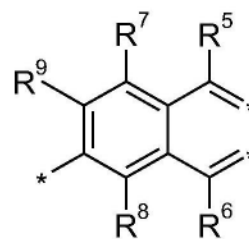
A4u



A4v



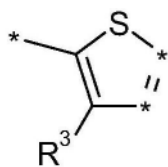
A4w



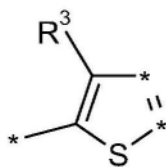
A4x

其中 W^{1-3} 和 R^{5-8} 具有权利要求3中赋予的含义, V^1 是 CR^5 或N,并且 R^9 具有对于 R^5 赋予的含义之一。

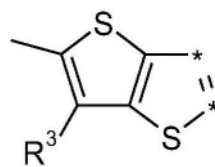
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的化合物,其特征在于,在每次出现时,基团 Ar^4 均相同或不同地选自下式及其镜像



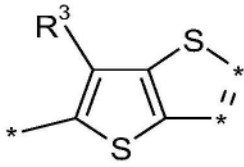
A4a1



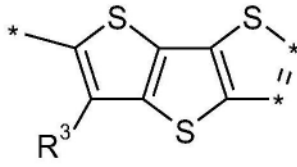
A4b1



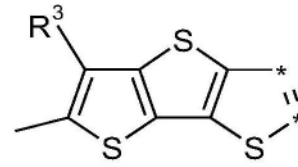
A4c1



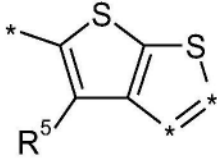
A4d1



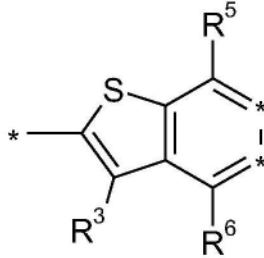
A4e1



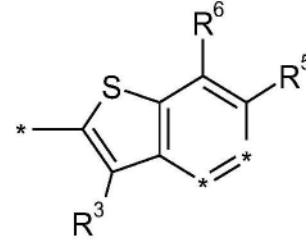
A4f1



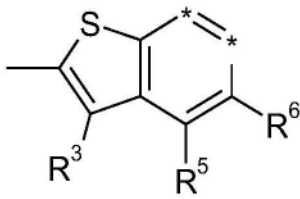
A4g1



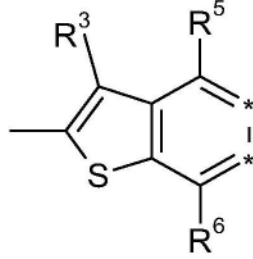
A4h1



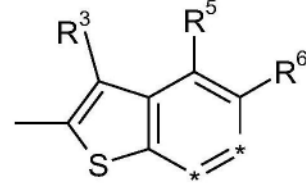
A4i1



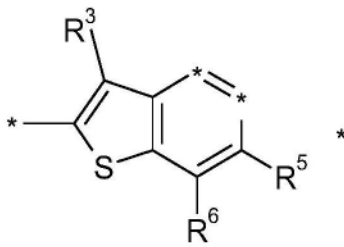
A4j1



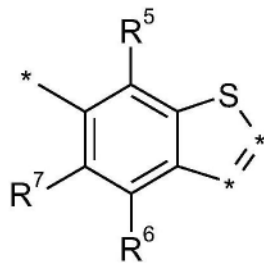
A4k1



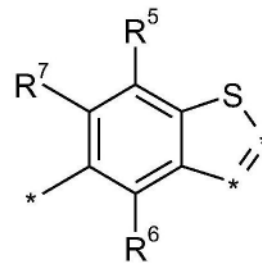
A4l1



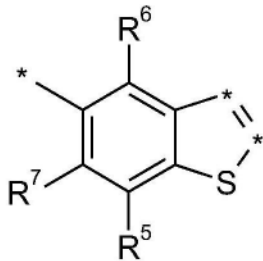
A4m1



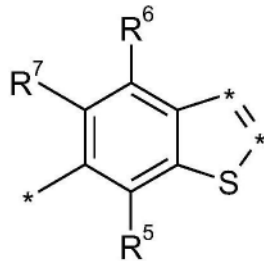
A4n1



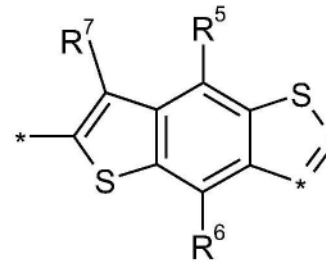
A4o1



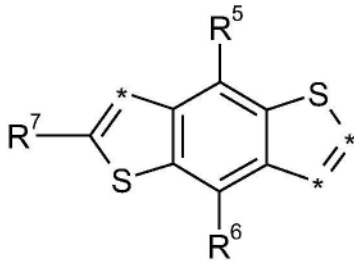
A4p1



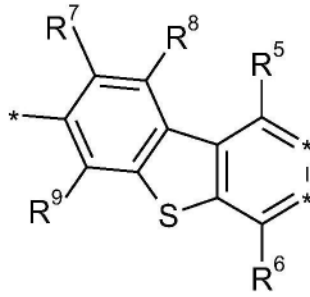
A4q1



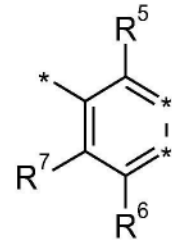
A4r1



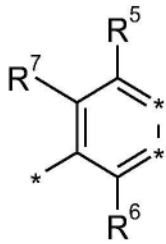
A4s1



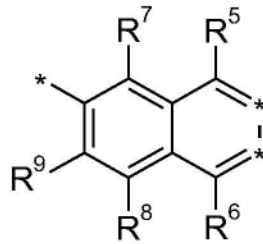
A4t1



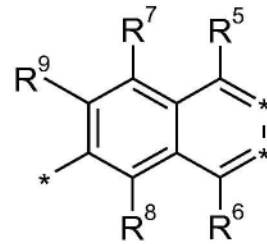
A4u



A4v



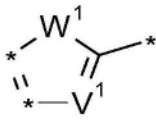
A4w



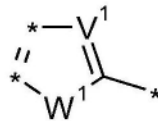
A4x

其中R⁵⁻⁹具有权利要求5中赋予的含义。

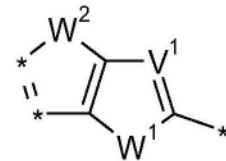
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的化合物, 其特征在于, 在每次出现时, 基团Ar⁵均相同或不同地选自下式及其镜像



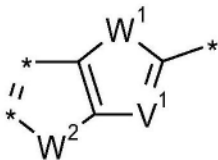
A5a



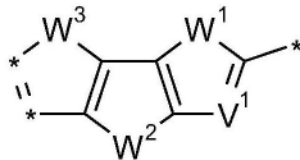
A5b



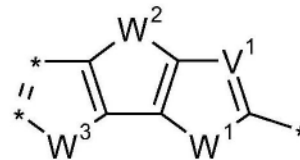
A5c



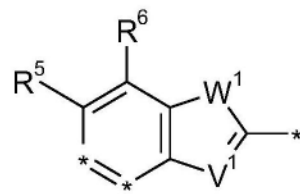
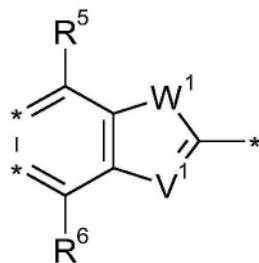
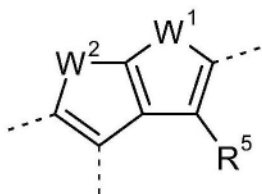
A5d



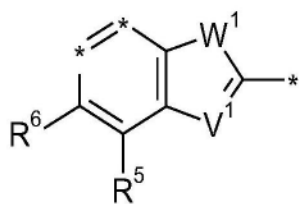
A5e



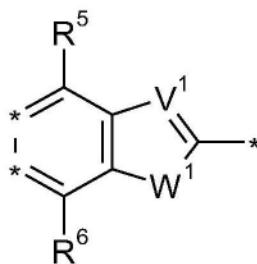
A5f



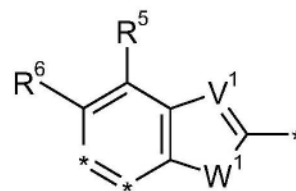
A5g



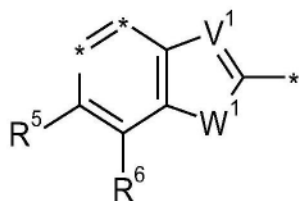
A5h



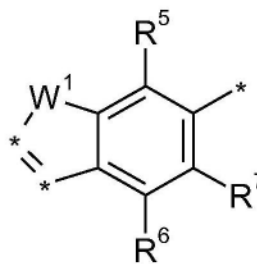
A5i



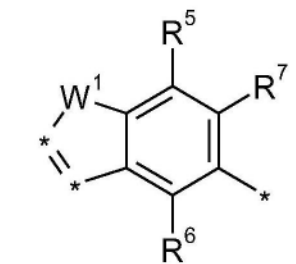
A5j



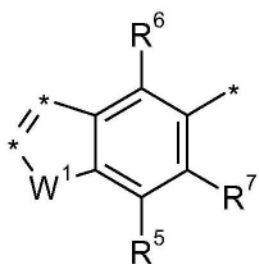
A5k



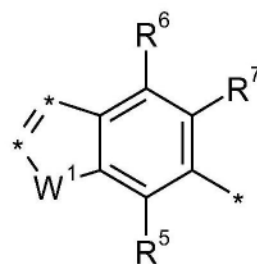
A5l



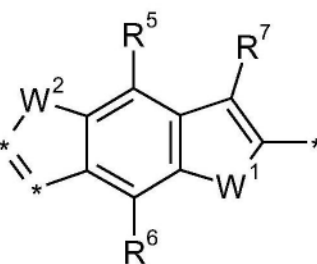
A5m



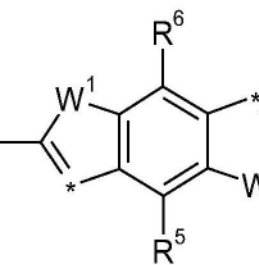
A5n



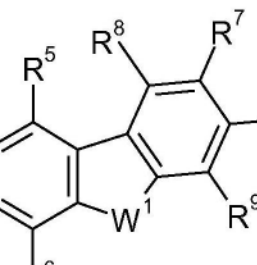
A5o



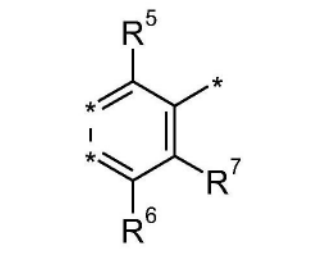
A5p



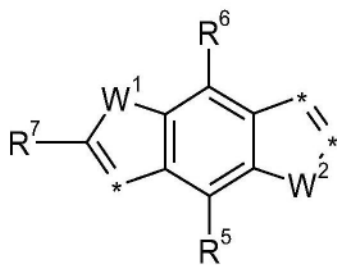
A5q



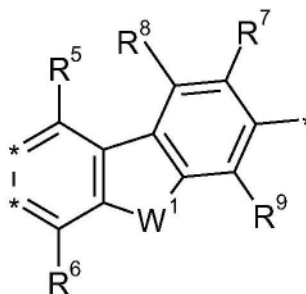
A5r



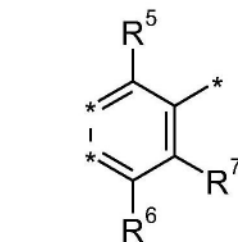
A5s

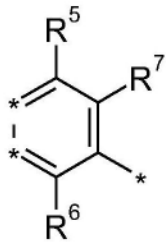


A5t

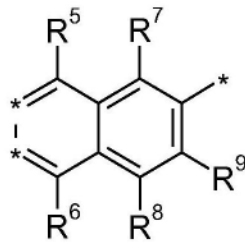


A5u

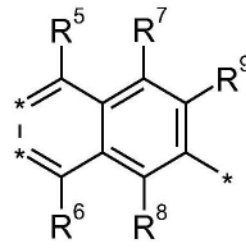




A5v



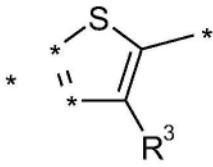
A5w



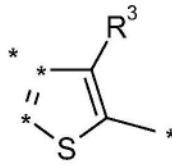
A5x

其中 V^1 、 W^{1-3} 和 R^{5-9} 具有权利要求5中赋予的含义。

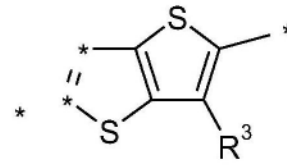
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的化合物,其特征在于,在每次出现时,基团 Ar^5 均相同或不同地选自下式及其镜像



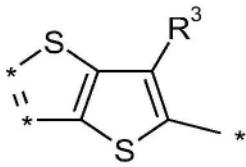
A5a1



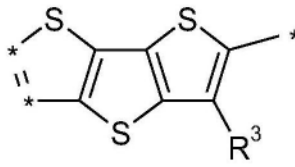
A5b1



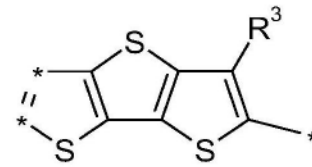
A5c1



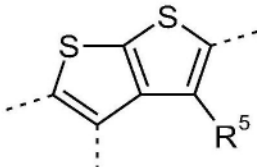
A5d1



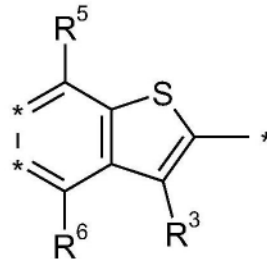
A5e1



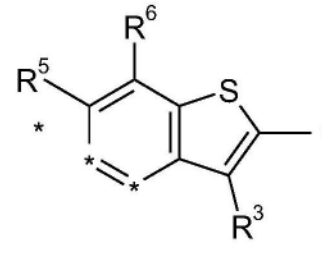
A5f1



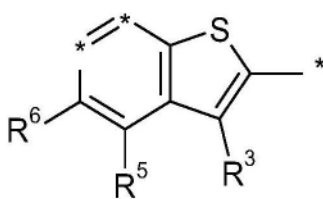
A5g1



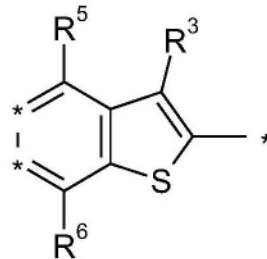
A5h1



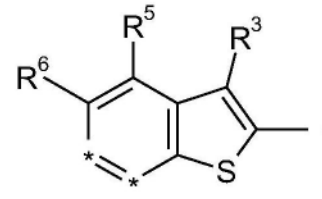
A5i1



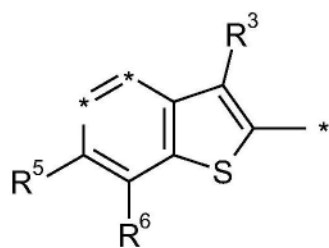
A5j1



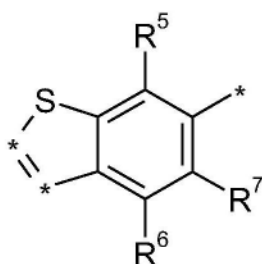
A5k1



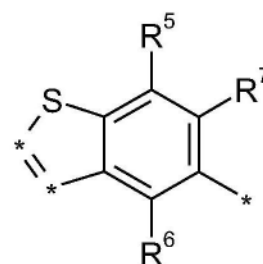
A5l1



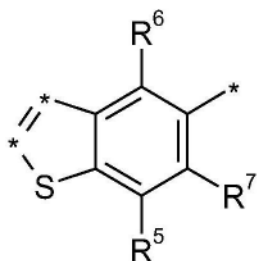
A5m1



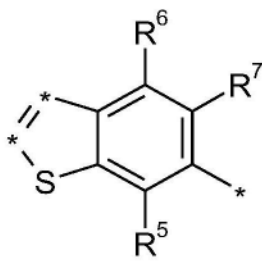
A5n1



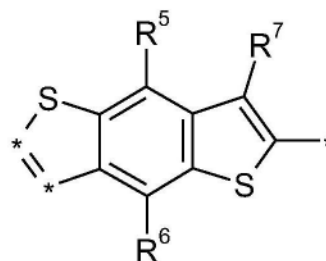
A5o1



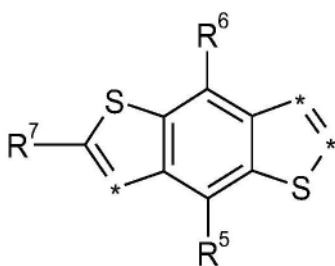
A5p1



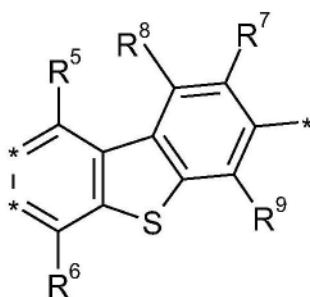
A5q1



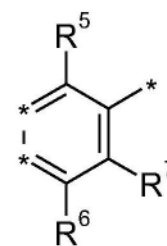
A5r1



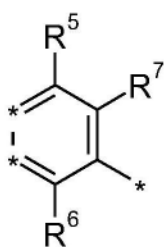
A5s1



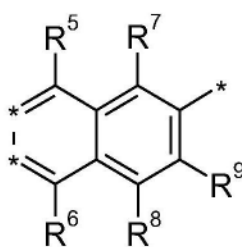
A5t1



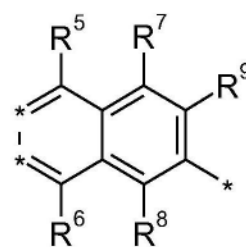
A5u



A5v



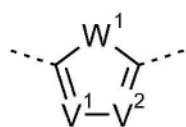
A5w



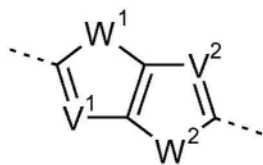
A5x

其中 R^{5-9} 具有权利要求5中赋予的含义。

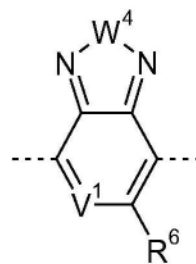
9. 根据权利要求1至8中一项或多项所述的化合物, 其特征在于, 在每次出现时, 基团 Ar^{6-9} 均相同或不同地选自下式及其镜像



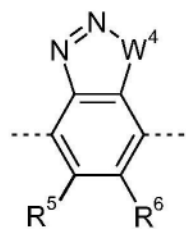
AR1



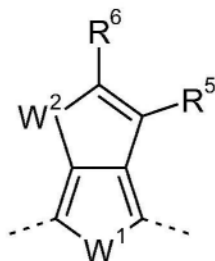
AR2



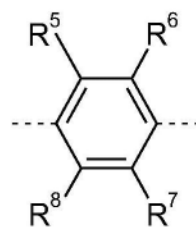
AR3



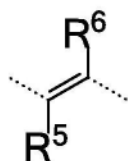
AR4



AR5



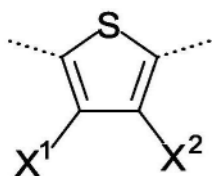
AR6



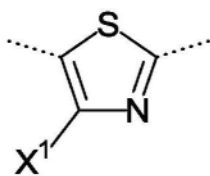
AR7

其中,彼此独立并且在每次相同或不同时, V^2 为 CR^5 或N,并且 V^1 , W^{1-3} 和 R^{5-8} 如权利要求3所定义。

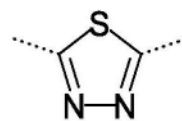
10. 根据权利要求1至9中一项或多项的化合物,其特征在于,在每次出现时,基团 Ar^{6-9} 均相同或不同地选自下式及其镜像



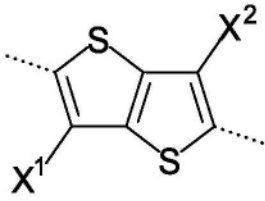
AR1-1



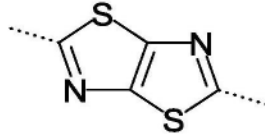
AR1-2



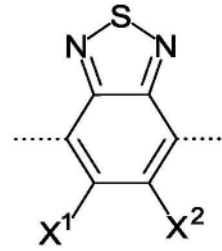
AR1-3



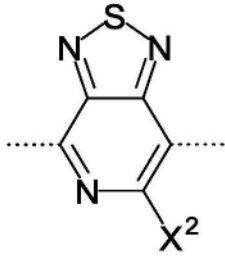
AR2-1



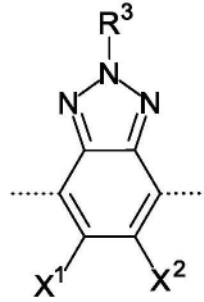
AR2-2



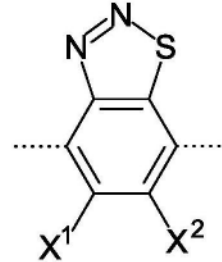
AR3-1



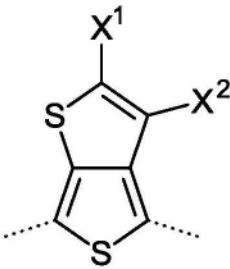
AR3-2



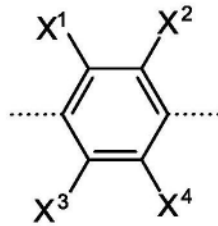
AR3-3



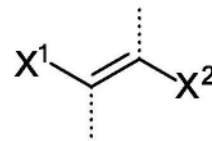
AR4-1



AR5-1



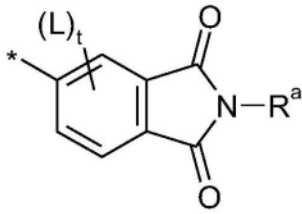
AR6-1



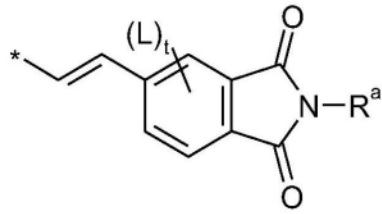
AR7-1

中 X^1 , X^2 , X^3 和 X^4 具有权利要求1中 R^1 的含义之一, 优选为表示H, F, Cl, -CN, R^0 , OR^0 或 $C(=O)OR^0$, 并且 R^0 如权利要求1中所定义者。

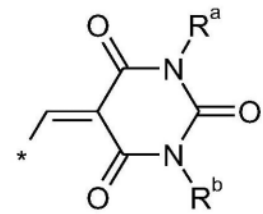
11. 根据权利要求1至10中一项或多项的化合物, 其特征在于 R^{T1} 和 R^{T2} 彼此独立地选自F、Cl、Br、-NO₂、-CN、-CF₃、-CF₂-R*、-O-R*、-S-R*、-SO₂-R*、-SO₃-R*、-C(=O)-H、-C(=O)-R*、-C(=S)-R*、-C(=O)-CF₂-R*、-C(=O)-OR*、-C(=S)-OR*、-O-C(=O)-R*、-O-C(=S)-R*、-C(=O)-SR*、-S-C(=O)-R*、-C(=O)NR*R**、-NR*-C(=O)-R*、-NHR*、-NR*R**、-CR*=CR*R**、-C≡C-R*、-C≡C-SiR*R**R***、-SiR*R**R***、-CH=CH(CN)、-CH=C(CN)₂、-C(CN)=C(CN)₂、-CH=C(CN)(R^a)、-CH=C(CN)-C(=O)-OR*、-CH=C(CO-OR*)₂、-CH=C(CO-NR*R**)₂, 基团包含以下公式



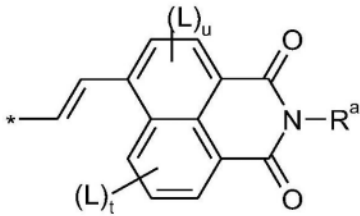
T1



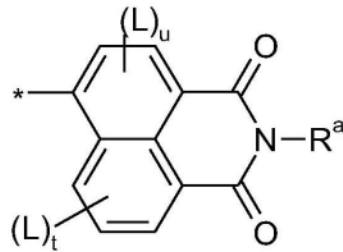
T2



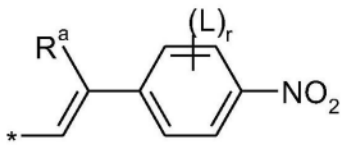
T3



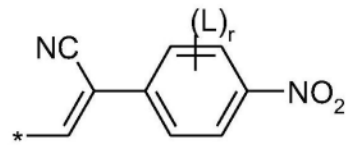
T4



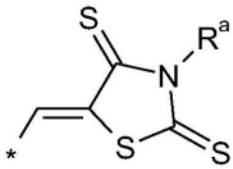
T5



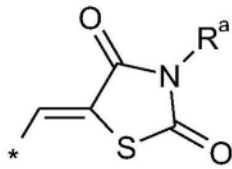
T6



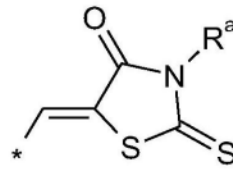
T7



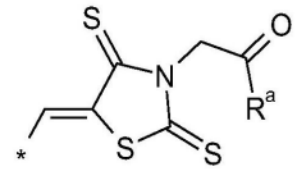
T8



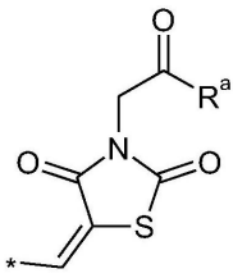
T9



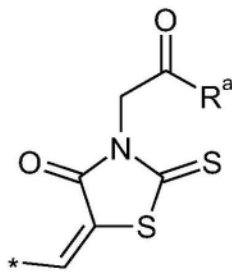
T10



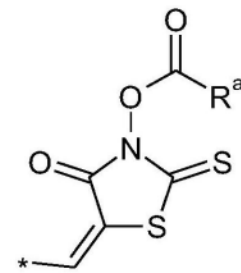
T11



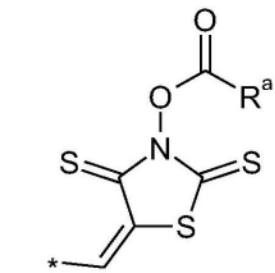
T12



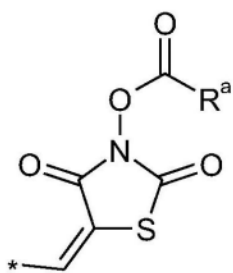
T13



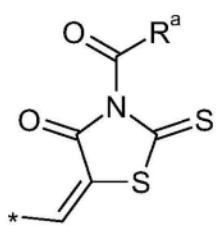
T14



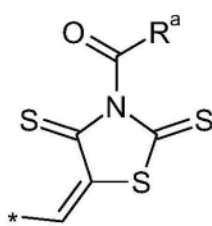
T15



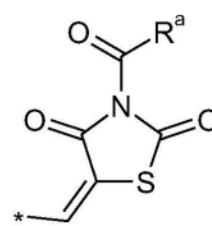
T16



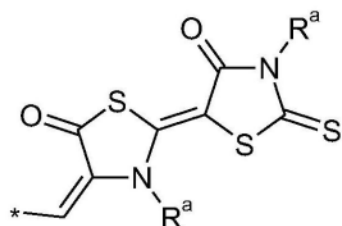
T17



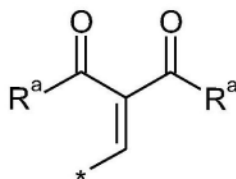
T18



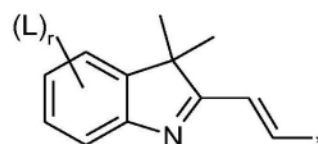
T19



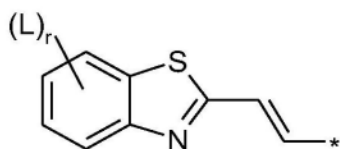
T20



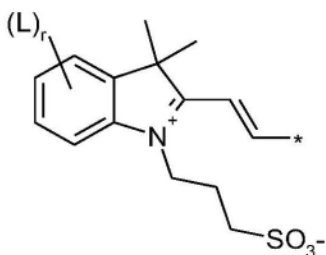
T21



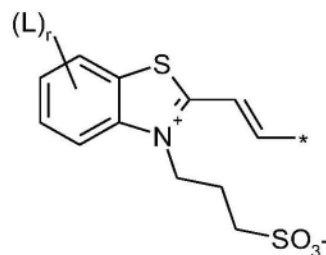
T22



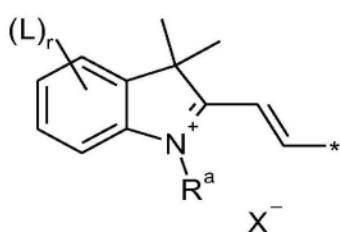
T23



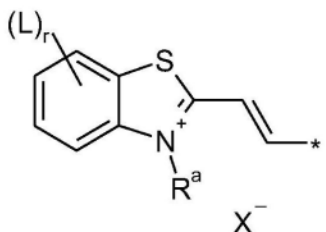
T24



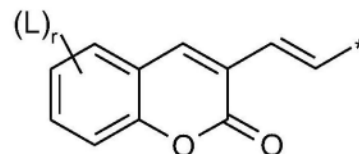
T25



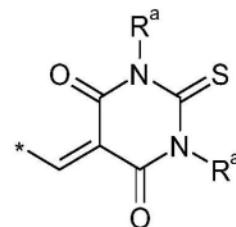
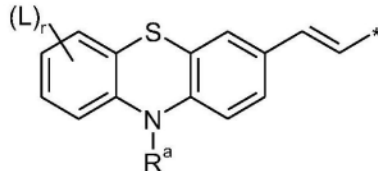
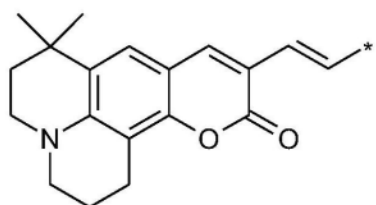
T26



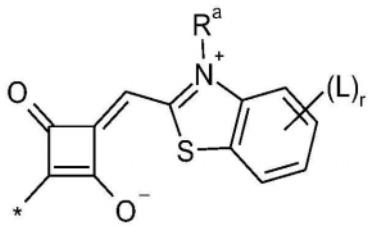
T27



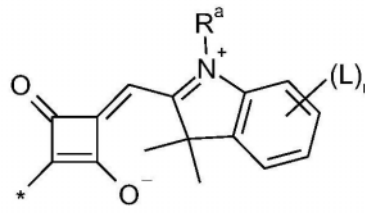
T28



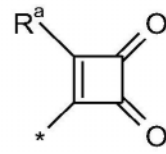
T29



T30



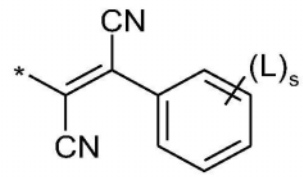
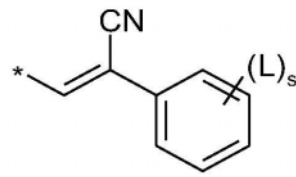
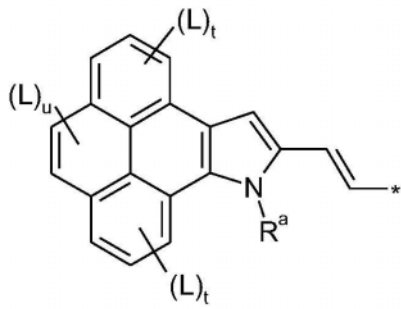
T31



T32

T33

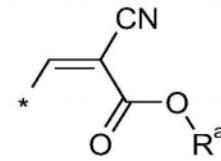
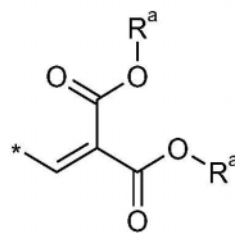
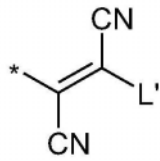
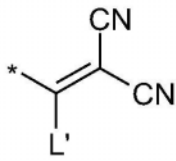
T34



T35

T36

T37

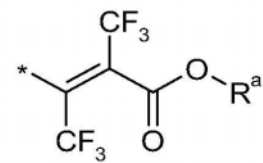
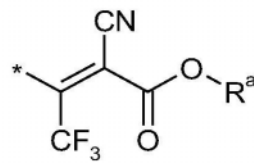
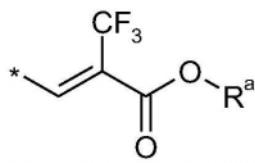
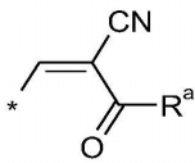


T38

T39

T40

T41

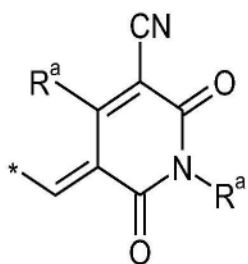


T42

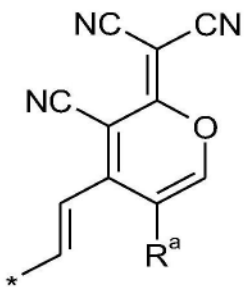
T43

T44

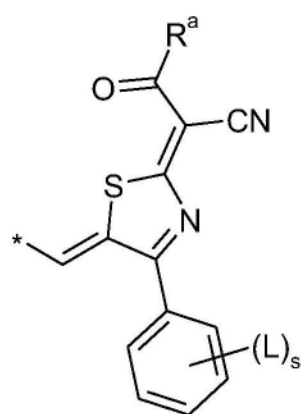
T45



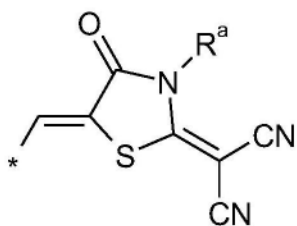
T46



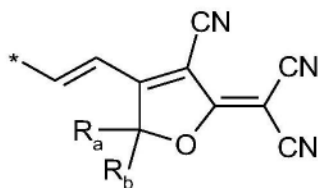
T47



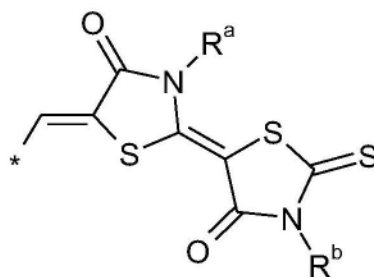
T48



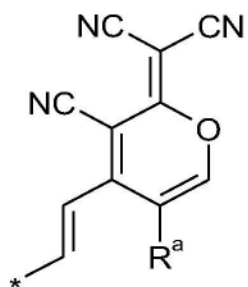
T49



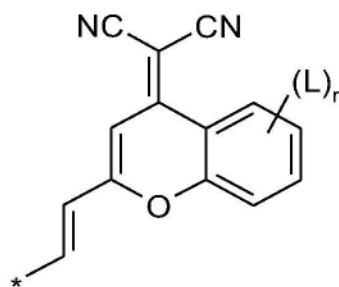
T50



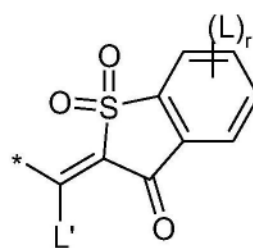
T51



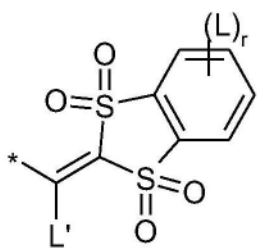
T52



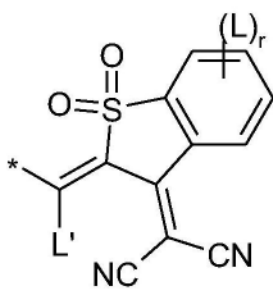
T53



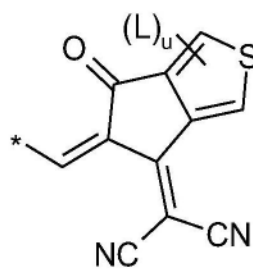
T54



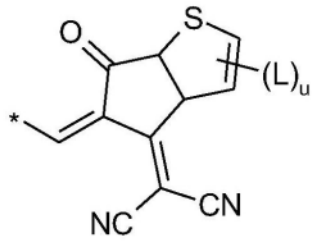
T55



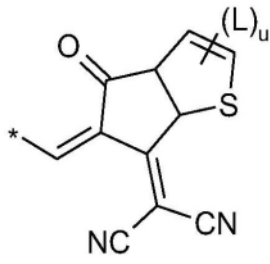
T56



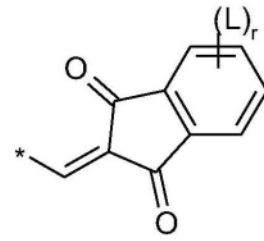
T57



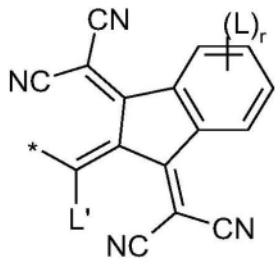
T58



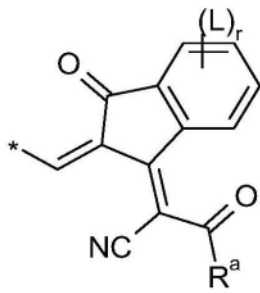
T59



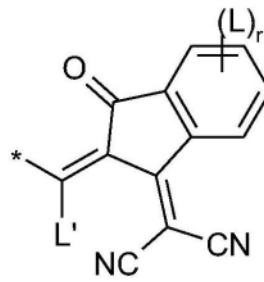
T60



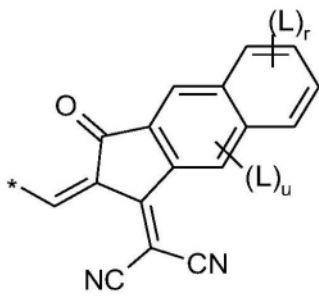
T61



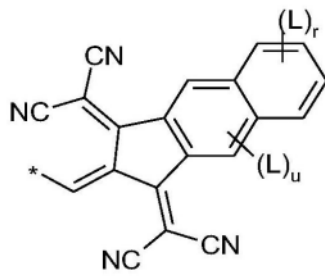
T62



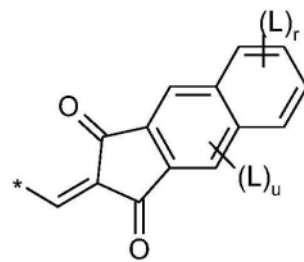
T63



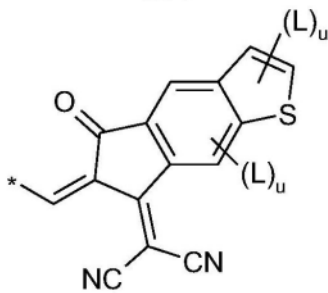
T64



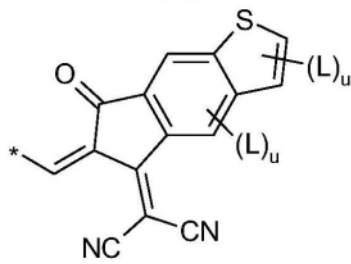
T65



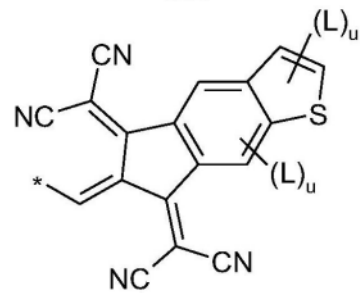
T66



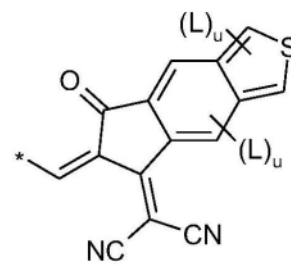
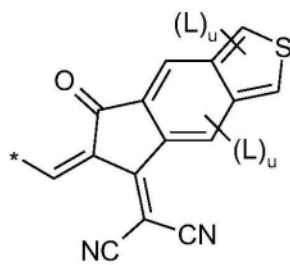
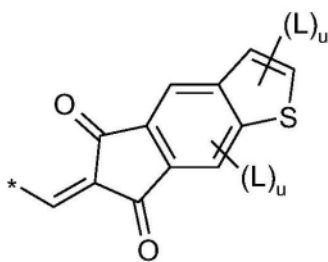
T67



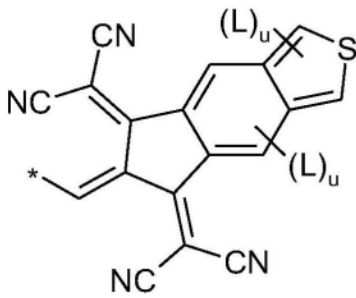
T68



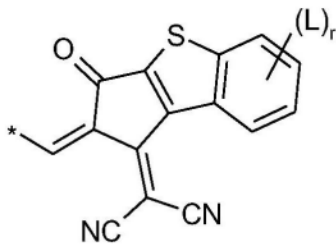
T69



T70

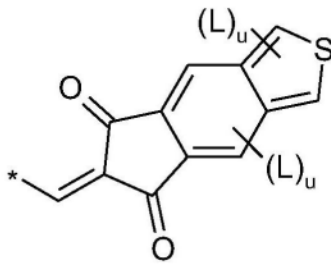


T73

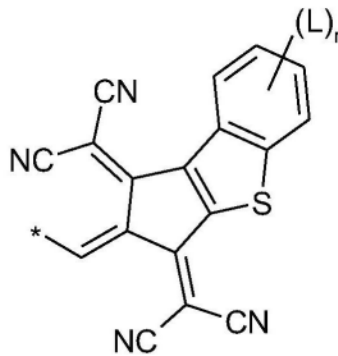


T76

T71

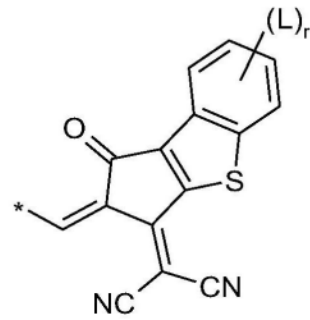


T74

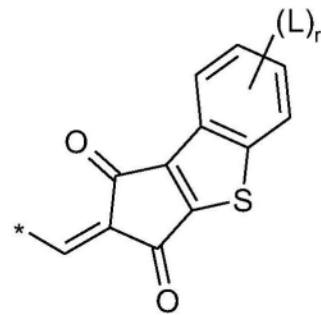


T77

T72



T75



T78

其中各个基团彼此独立且在每次出现时相同或不同,具有以下含义

R^a, R^b 各自具有4至30个,优选5至20个环原子的芳基或杂芳基,选择性地包含稠合环并且未被取代或被一个或多个基团L或L'赋予的含义之一取代,

R^*, R^{**}, R^{***} 具有1至20个碳原子的烷基,其为直链、支链或环状且未被取代,或被一个或多个F或Cl原子或CN基团取代,或全为氟取代,其中一个或多个C原子选择性地被-O-, -S-, -C(=O)-, -C(=S)-, -SiR⁰R⁰⁰-, -NR⁰R⁰⁰-, -CHR⁰=CR⁰⁰-或-C≡C-取代, O原子及/或S原子不会直接相互连接,

L F, Cl, -NO₂-, -CN-, -NC-, -NCO-, -NCS-, -OCN-, -SCN-, R⁰-, OR⁰-, SR⁰-, -C(=O)X⁰-, -C(=O)R⁰-, -C(=O)-OR⁰-, -O-C(=O)-R⁰-, -NH₂-, -NHR⁰-, -NR⁰R⁰⁰-, -C(=O)NHR⁰-, -C(=O)NR⁰R⁰⁰-, -SO₃R⁰-, -SO₂R⁰-, -OH-, -NO₂-, -CF₃-, -SF₅或具有1至30个,优选为1至20个碳原子的选择性取代的甲硅烷基或碳基或烃基,其选择性地被取代并选择性地包含一个或多个杂原子,优选为F-, -CN-, R⁰-, -OR⁰-, -SR⁰-, -C(=O)-R⁰-, -C(=O)-OR⁰-, -O-C(=O)-R⁰-, -O-C(=O)-OR⁰-, -C(=O)-NHR⁰-, -C(=O)-NR⁰R⁰⁰-,

L' H或L的含义之一,

R⁰, R⁰⁰ H或具有1至20个,优选为1至12个C原子的直链或支链烷基,其选择性地被氟化, Y¹, Y² H, F, Cl或CN,

X⁰ 卤素, 优选为F或Cl,

r 0, 1, 2, 3或4,

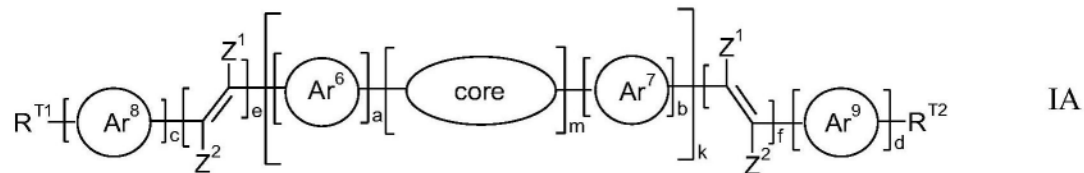
s 0, 1, 2, 3, 4或5,

t 0, 1, 2或3,

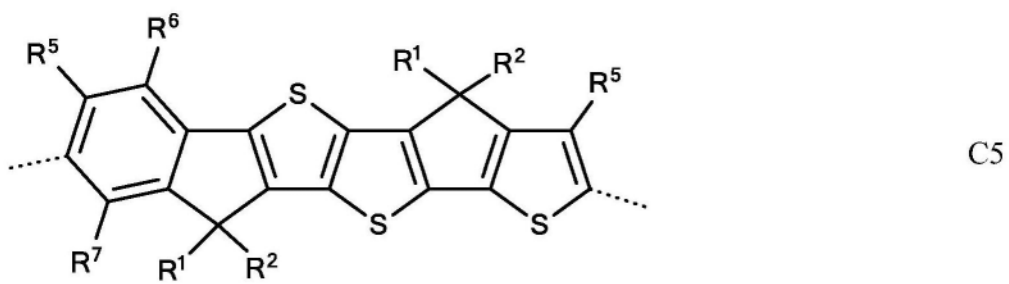
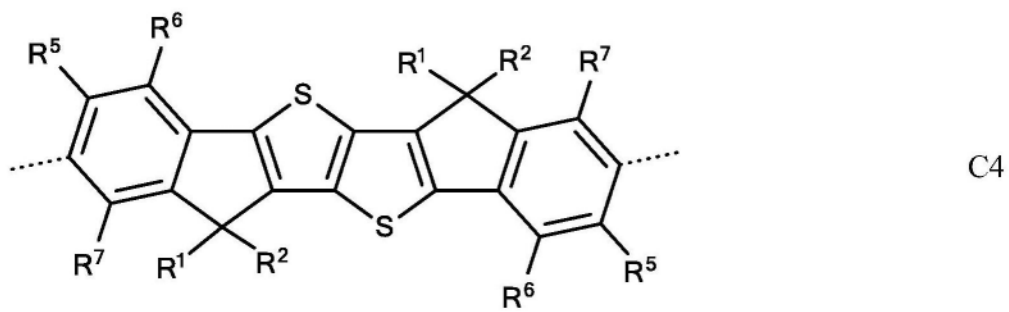
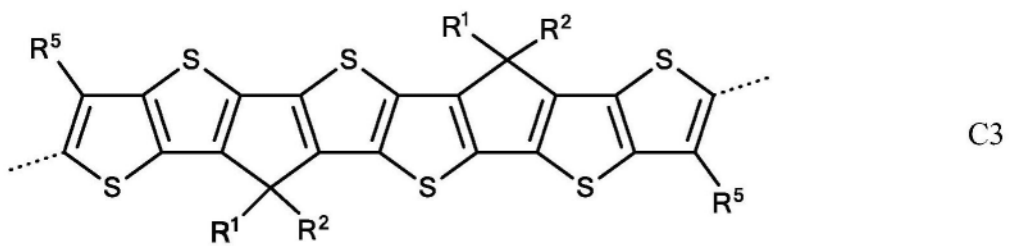
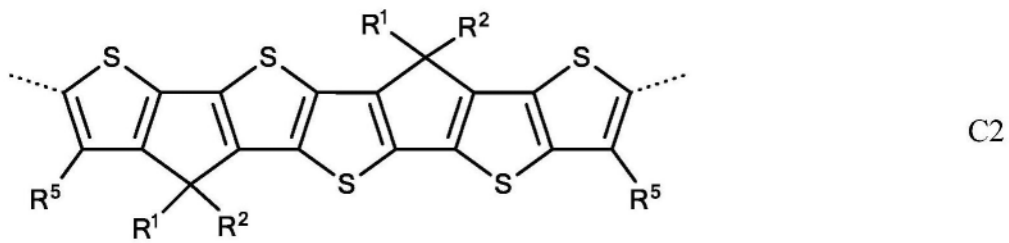
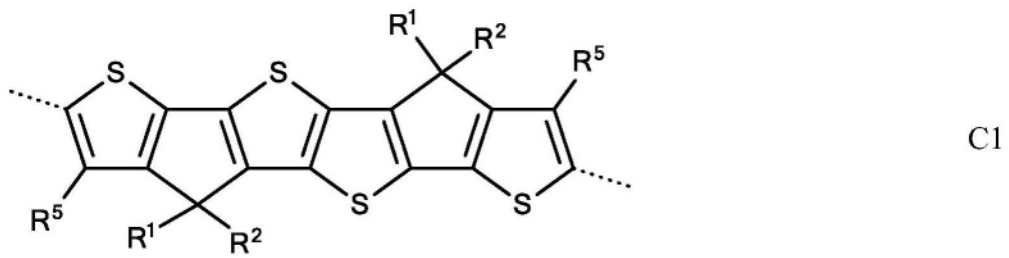
u 0, 1或2。

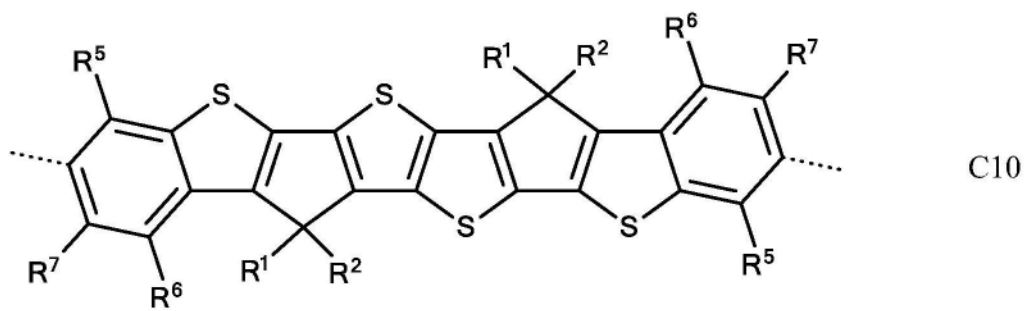
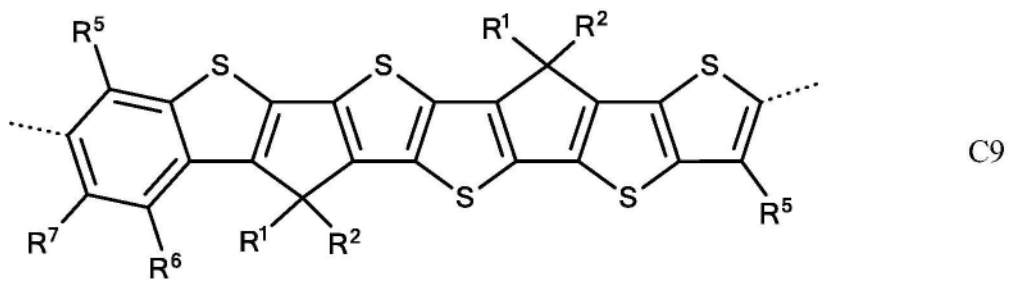
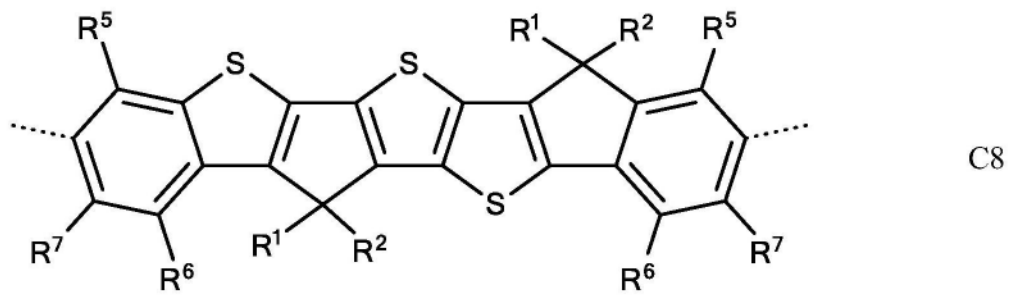
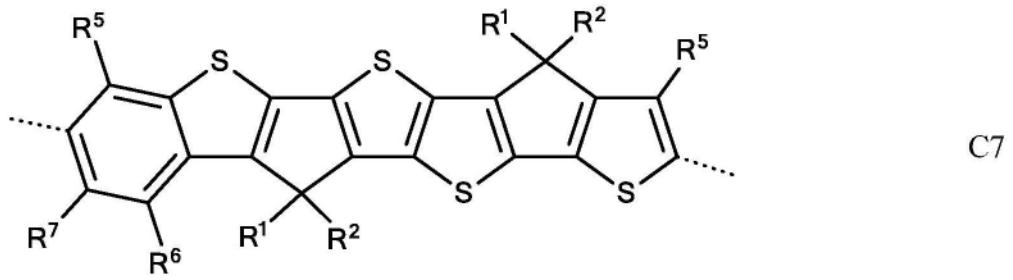
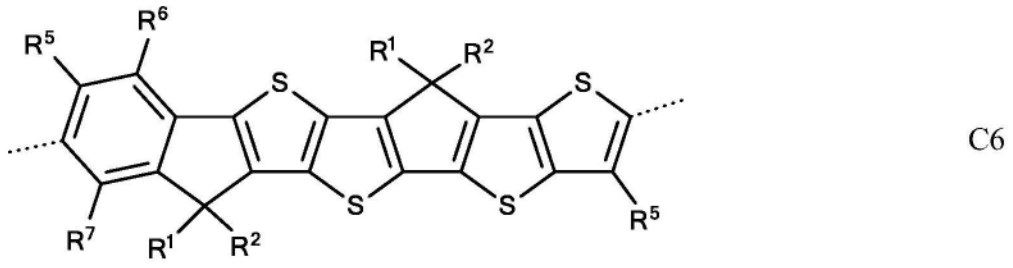
12. 根据权利要求1至11中的一项或多项所述的化合物, 其特征在于, R^{T1} 和 R^{T2} 均表示吸电子基团。

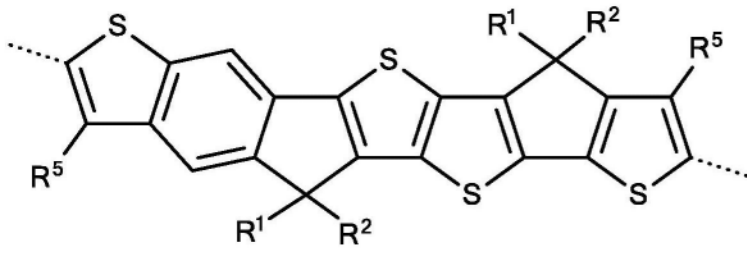
13. 根据权利要求1至12中一项或多项的化合物, 其特征在于选自以下子式



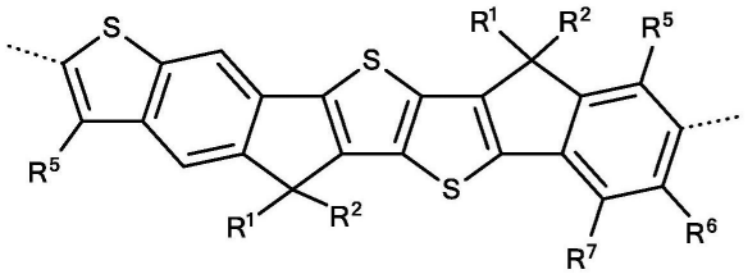
其中 Ar^{6-9} , R^{T1} , R^{T2} , Z^1 , Z^2 , a , b , c , d , e , f , m 和 k 彼此独立且在每次出现时相同或不同, 具有权利要求1至12中赋予的含义; “核”于每次出现时为相同或不同, 多环二价基团为选自以下公式



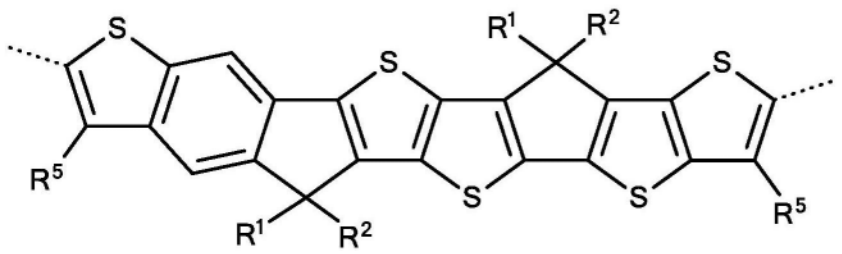




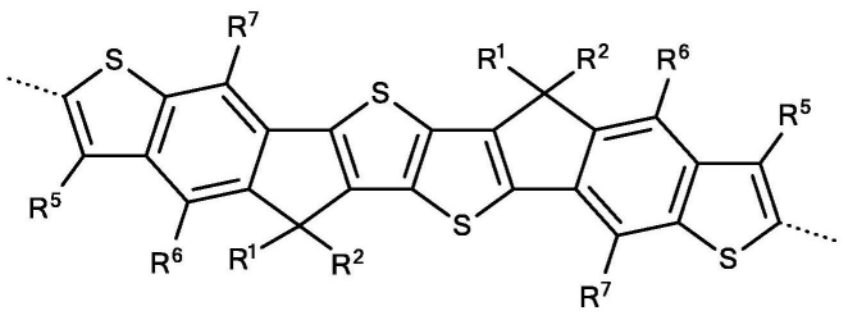
C11



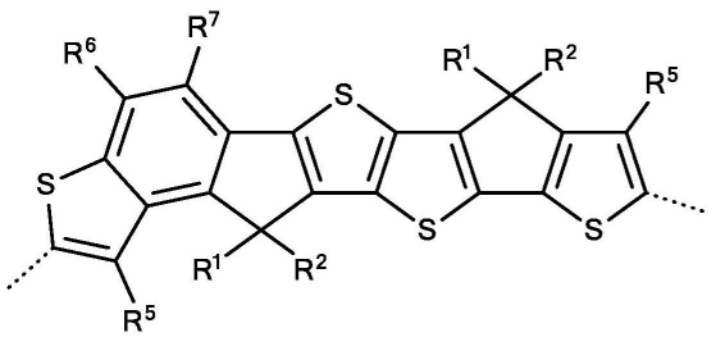
C12



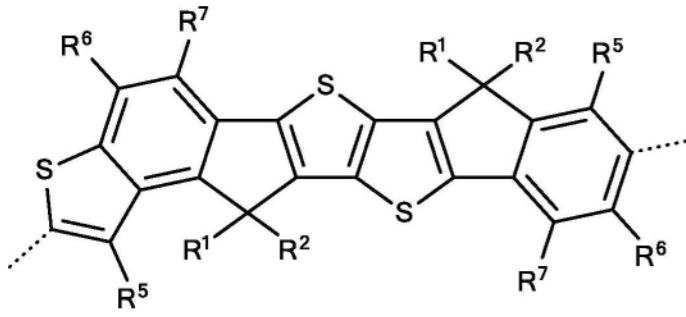
C13



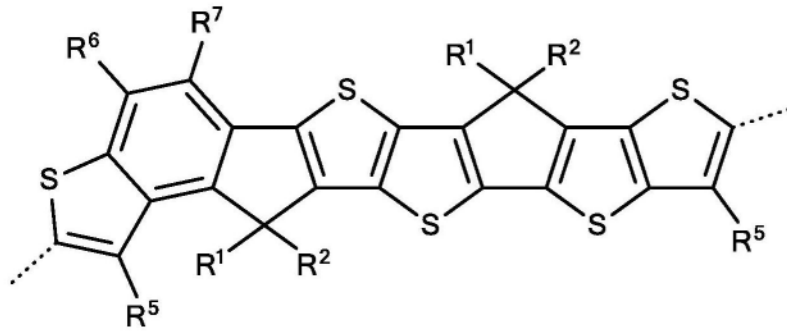
C14



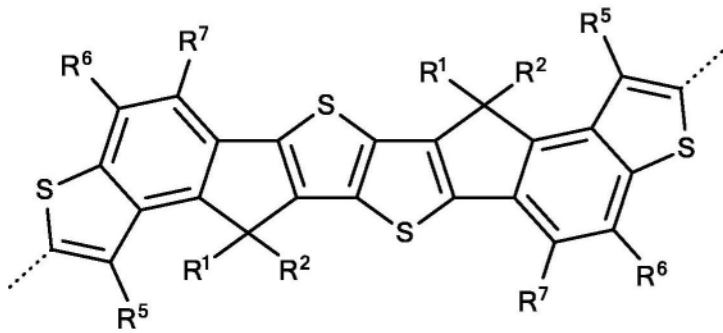
C15



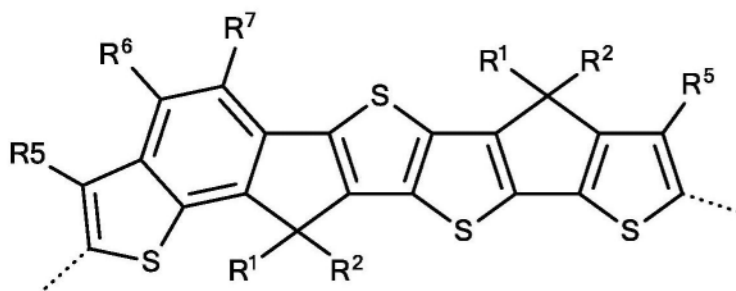
C16



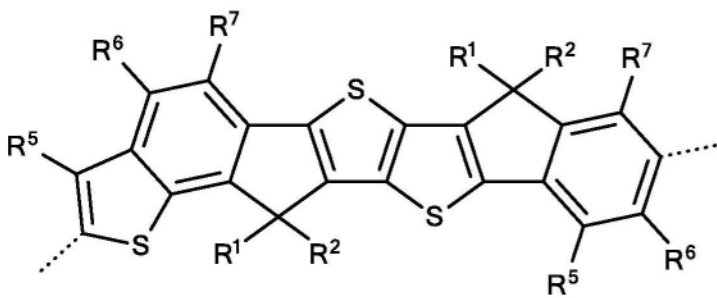
C17



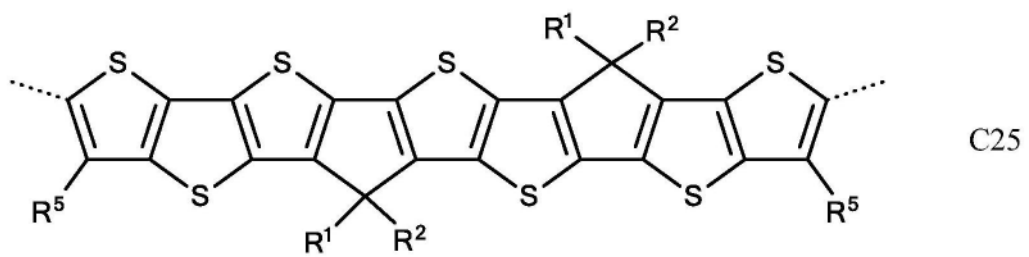
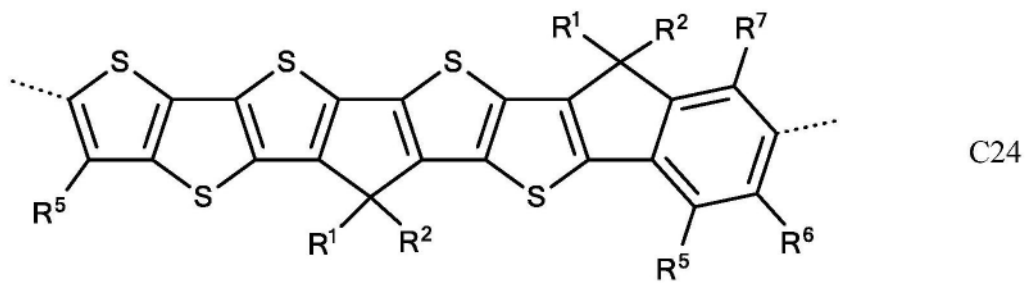
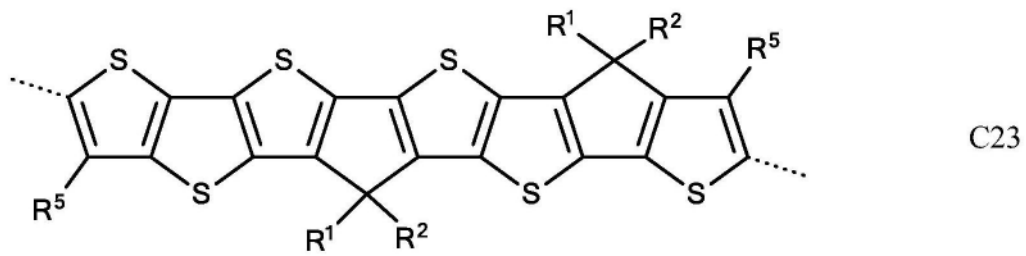
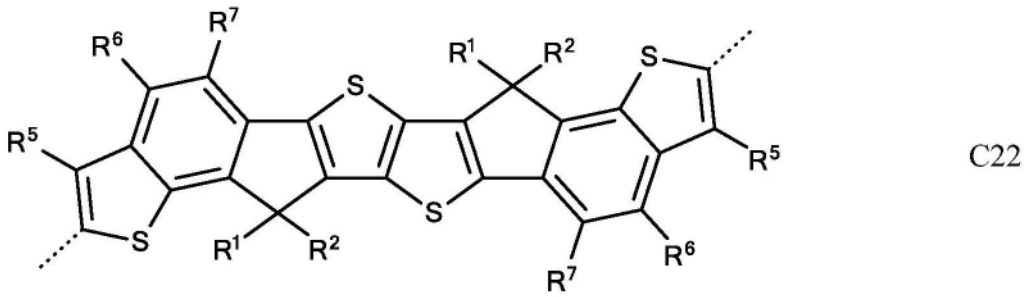
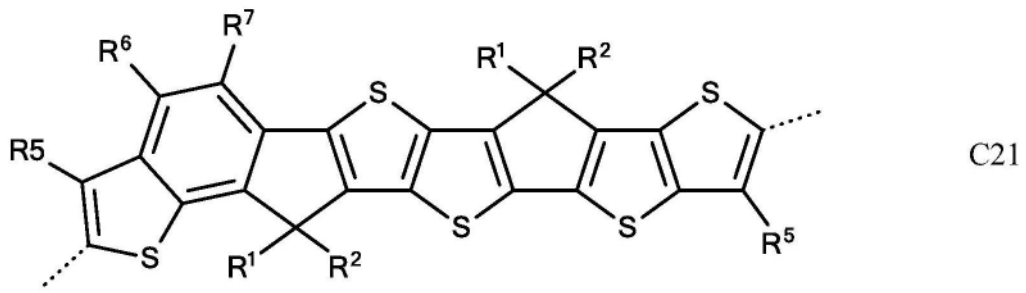
C18

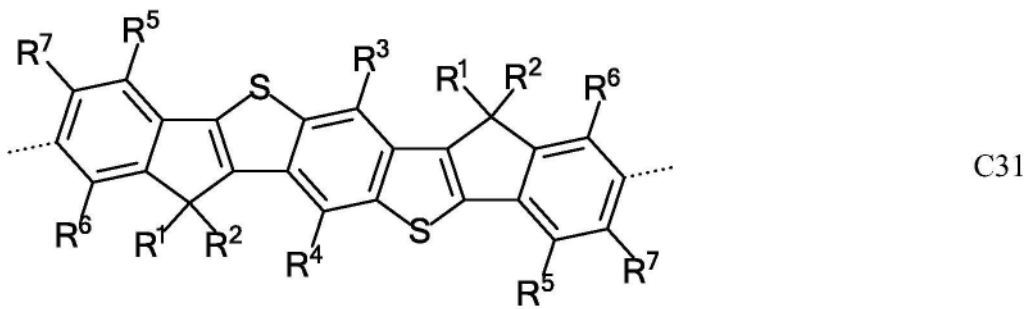
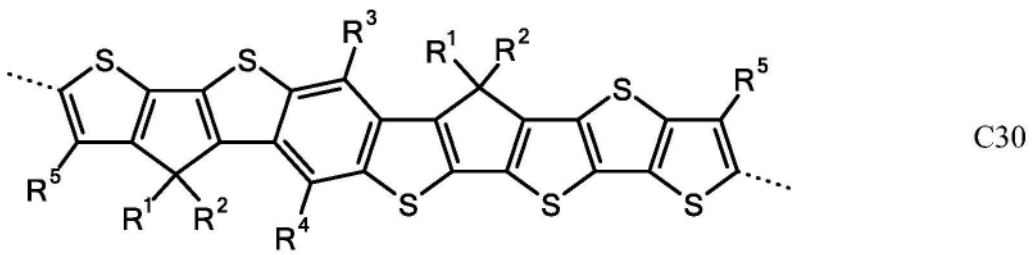
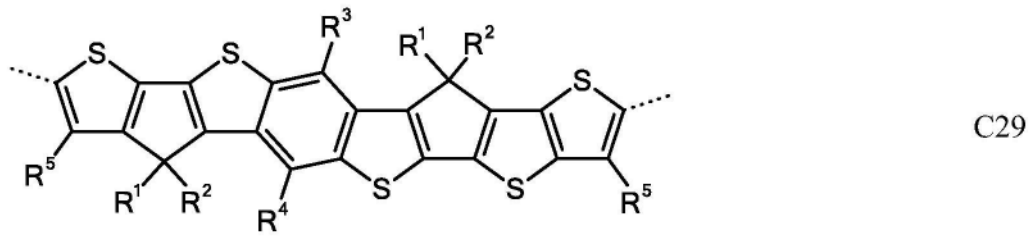
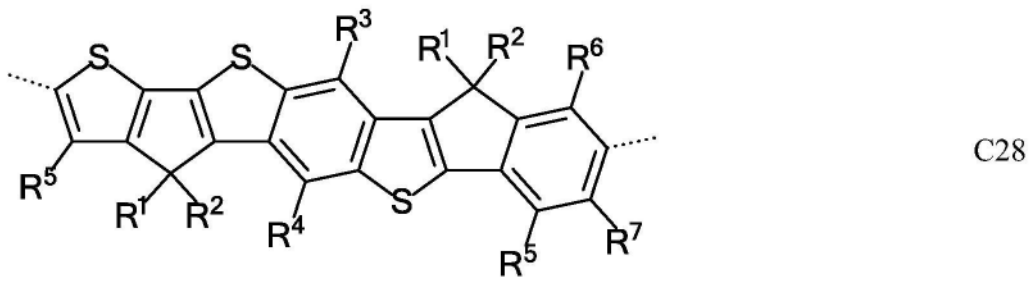
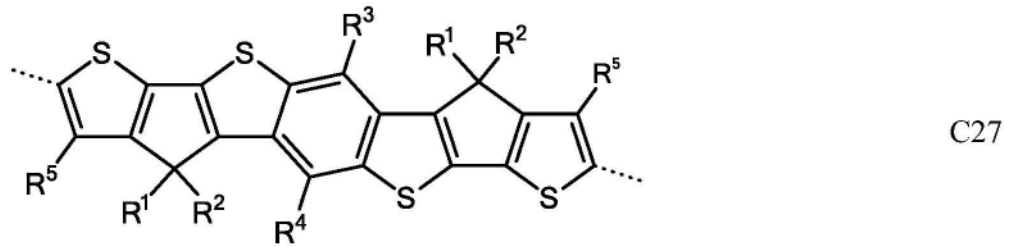
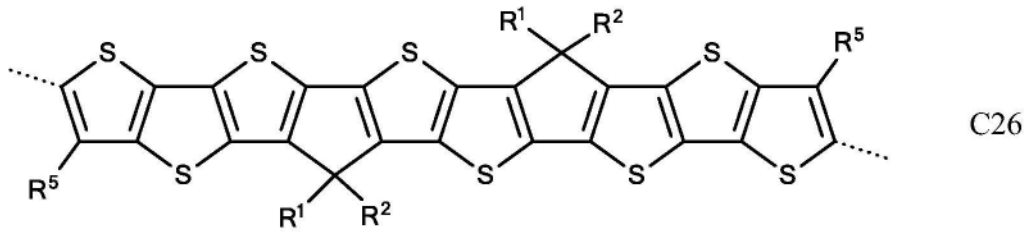


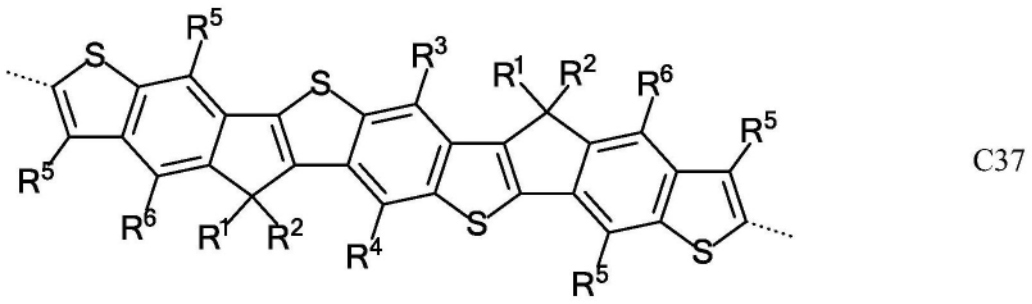
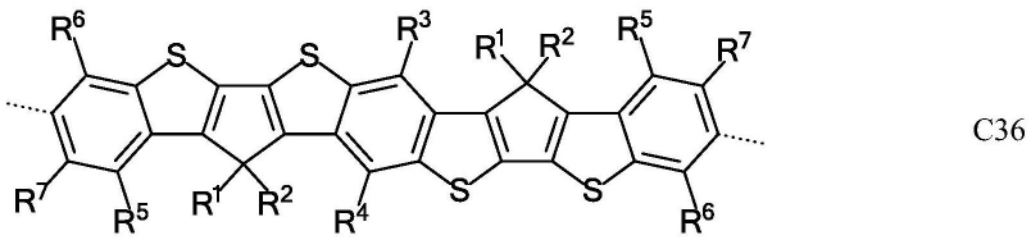
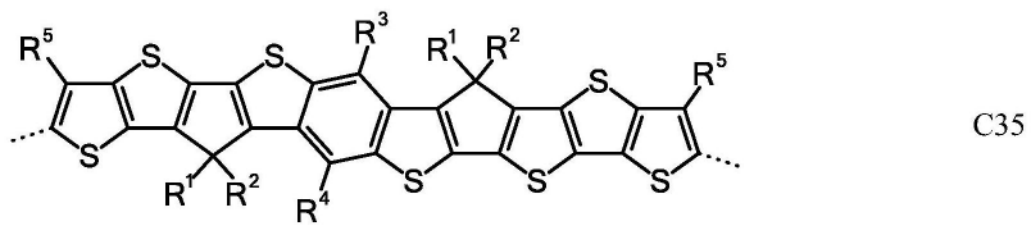
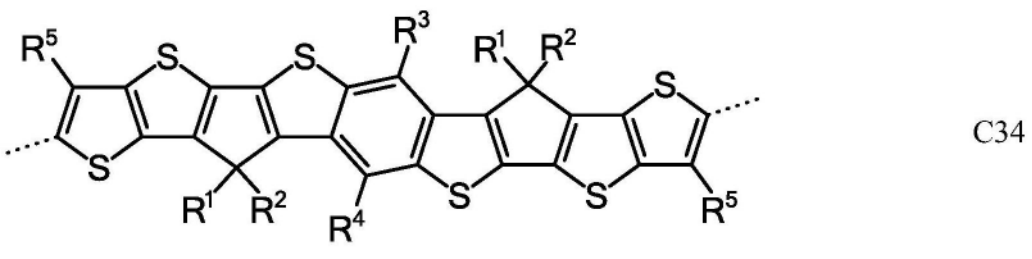
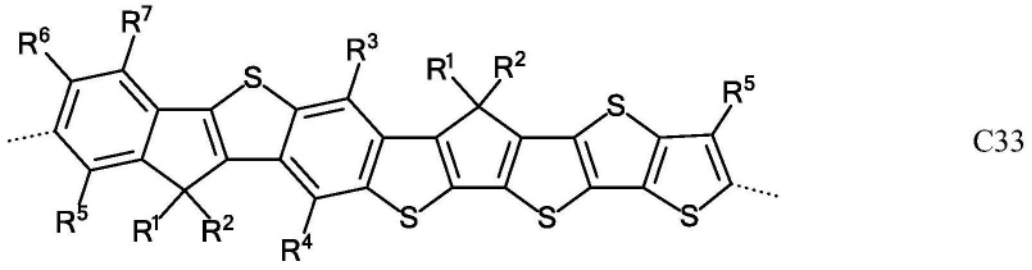
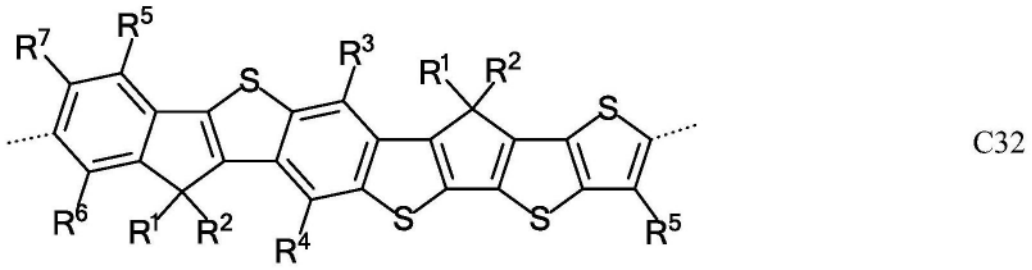
C19

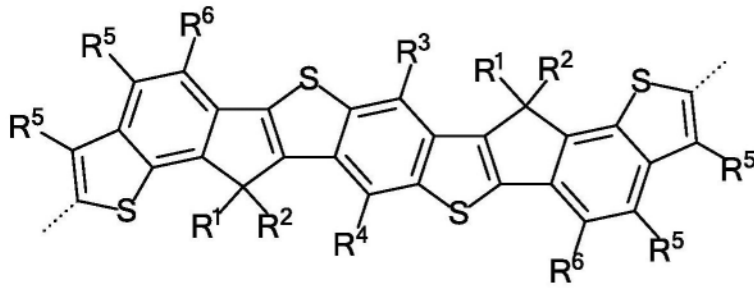


C20

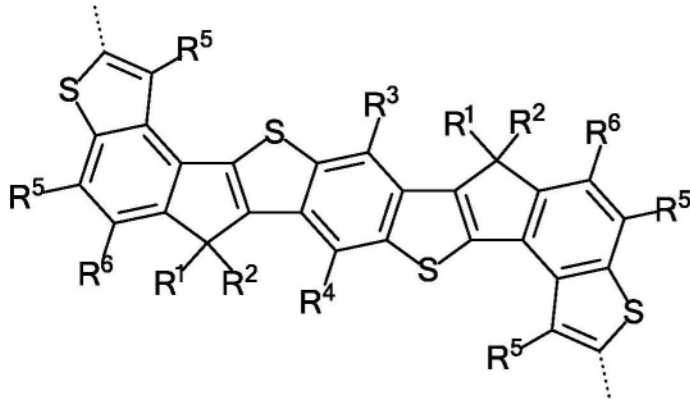




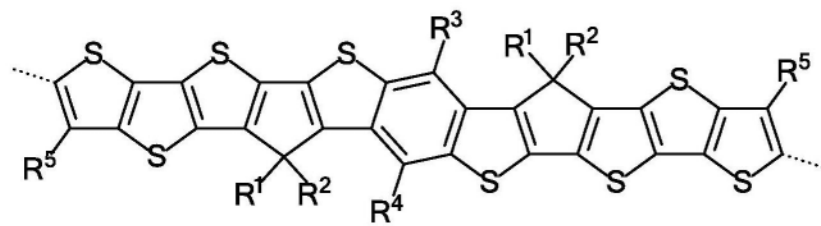




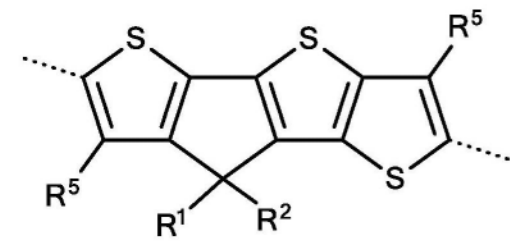
C38



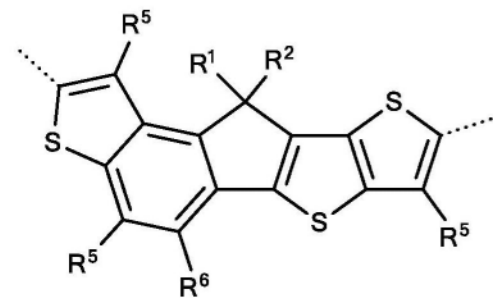
C39



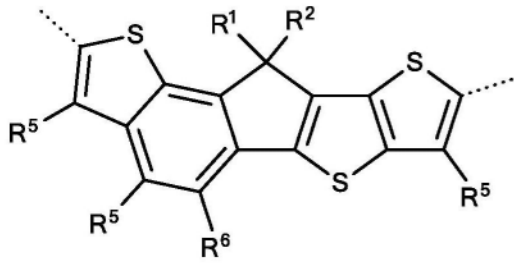
C40



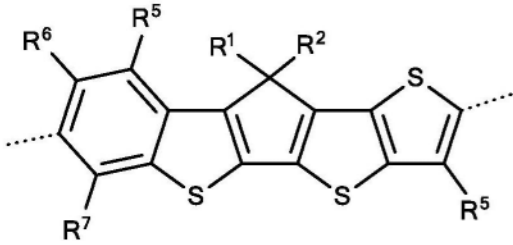
C41



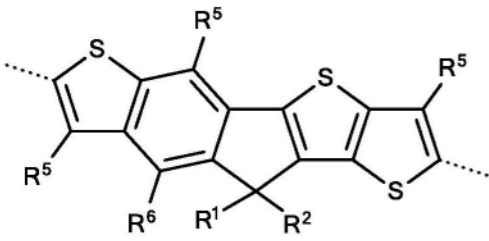
C42



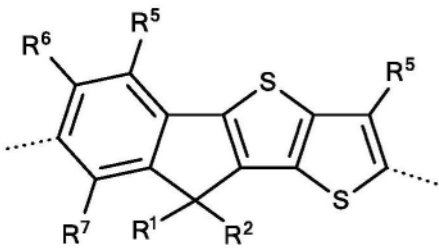
C43



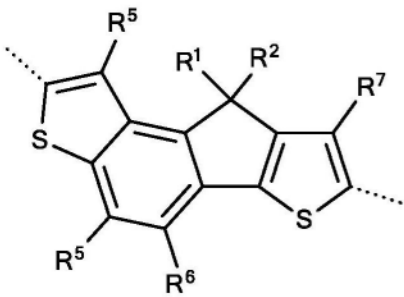
C44



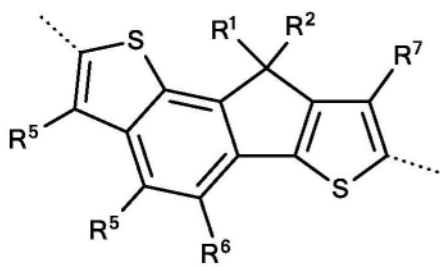
C45



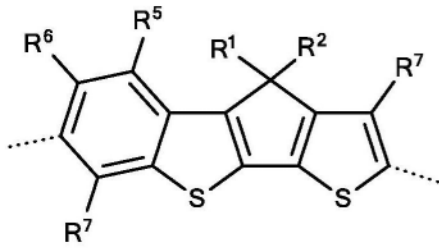
C46



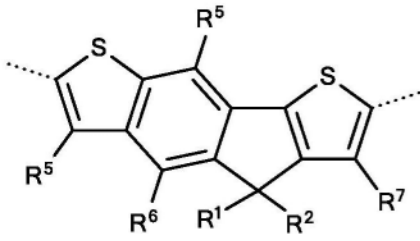
C47



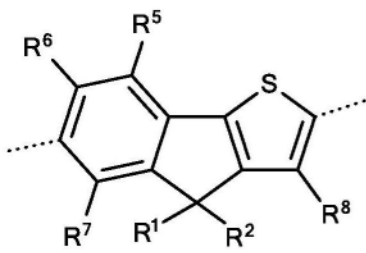
C48



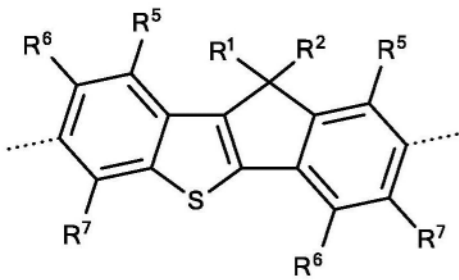
C49



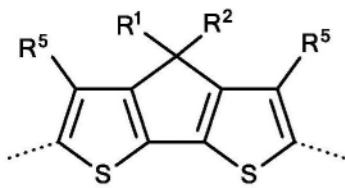
C50



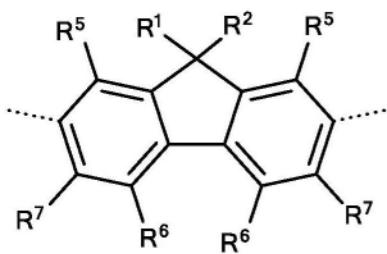
C51



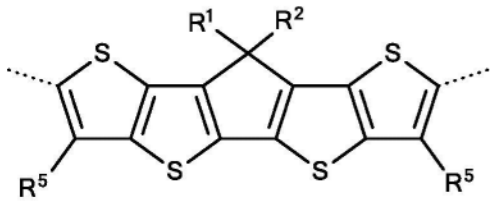
C52



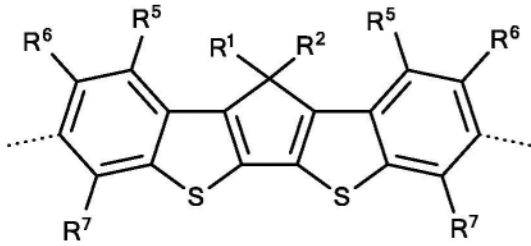
C53



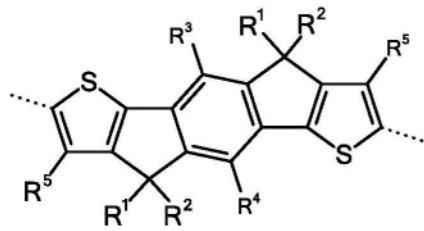
C54



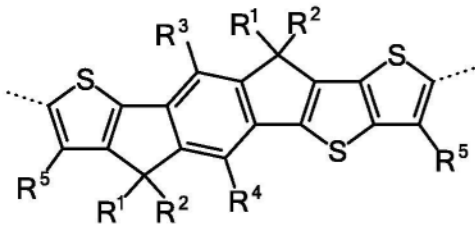
C55



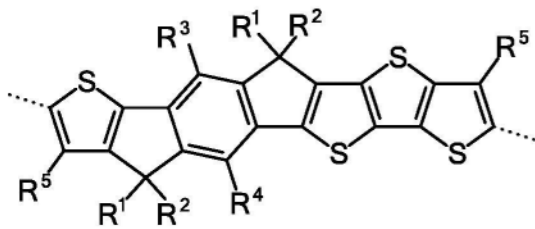
C56



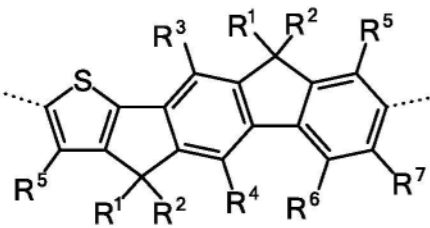
C57



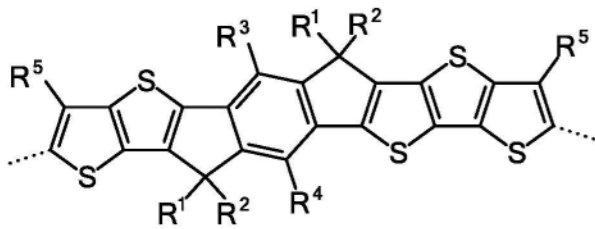
C58



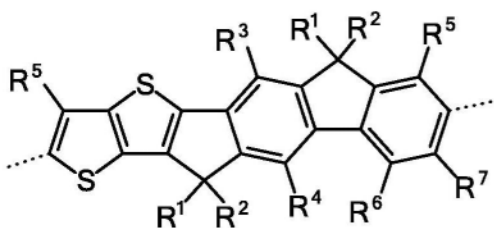
C59



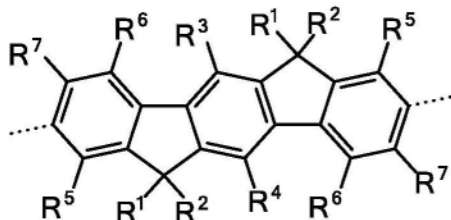
C60



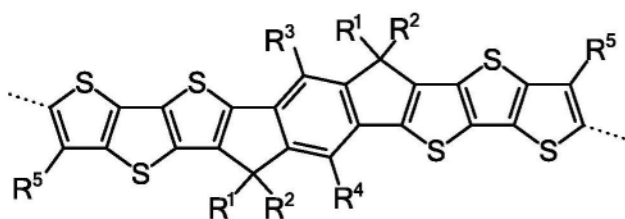
C61



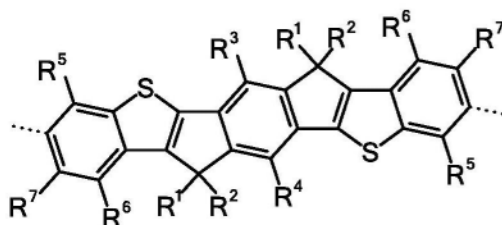
C62



C63



C64



C65

其中 R^{1-7} 具有权利要求1和3中赋予的含义。

14. 根据权利要求1至13中一项或多项的化合物,其特征在于 R^1 和 R^2 选自下述基团:

由F、Cl、CN、直链或支链烷基、烷氧基、硫烷基烷基、磺酰基烷基、烷基羰基、烷氧基羰基和烷基羰氧基组成的基团,各自具有1至20个碳原子且未被取代或被一个或多个F原子取代,

由单环或多环芳香基或杂芳香基组成的基团,各自选择性地被一个或多个权利要求1中定义的基团 L^S 取代,并具有5至20个环原子,并且两个或多个环可以彼此稠合或通过共价键相互连接。

15. 根据权利要求1至14中一项或多项所述的化合物,其特征在于, R^{3-8} 中至少一个不同于H,并且选自F,Cl或直链或支链烷基、烷氧基、硫烷基烷基、磺酰基烷基、烷基羰基、烷氧基羰基和烷基羰氧基,各自具有1至20个C原子且未被取代或被一个或多个F原子取代,没有被全氟化。

16. 一种组合物,其包含一种或多种根据权利要求1至15中的一项或多项的化合物,并且进一步包含一种或多种具有半导体、电洞或电子传输、电洞或电子阻挡、导电、光导、光敏或发光性质的一种或多种化合物及/或粘合剂。

17. 权利要求16的组合物,其包含一种或多种n型半导体,其中至少一种是根据权利要求1至15中一项或多项的化合物,并且进一步包含一种或多种p型半导体,优选为选自共轭聚合物。

18. 根据权利要求16或17的组合物,其包含一种或多种选自富勒烯或富勒烯衍生物的n型半导体。

19. 由根据权利要求16至18中的一项或多项的组合物形成的本体异质界面(BHJ)。

20. 根据权利要求1至15中一项或多项的化合物,或根据权利要求16至18中一项或多项的组合物在电子或光电子装置中或在此类装置或在包括这种装置的组成中的用途。

21. 一种配方,包含一种或多种根据权利要求1至15中的一项或多项的化合物,或根据一种或多种权利要求16至18中的一项或多项的组合物,并且包含一种或多种选自有机溶剂的溶剂。

22. 一种电子或光电子装置或其组件,或包括该组件的组成,包含根据权利要求1至15中一项或多项的化合物,或根据权利要求16至18中一项或多项的组成。

23. 根据权利要求22所述的电子或光电装置,其选自具有有机场效晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光二极管(OLED)、有机发光敏晶体管(OLET)、有机发光电化学电池(OLEC)、有机光伏装置(OPV)、有机光电探测器(OPD)、有机太阳能电池、染料敏化太阳能电池(DSSC)、钙钛矿基太阳能电池(PSC)、有机发光电化学电池(OPEC)、雷射二极管、肖特基(Schottky)二极管、光电导体、光电探测器、热电装置。

24. 根据权利要求22所述的组件,其选自电荷注入层、电荷传输层、中间层、平坦化层、抗静电膜、聚合物电解质膜(PEM)、导电基底和导电图案。

25. 根据权利要求22所述的组成,该组件选自集成电路(IC)、射频识别(RFID)卷标、安全标记、安全装置、平板显示器、液晶显示器窗、平板显示器的背光灯、电子照相装置、电子照相记录装置、有机储存装置、传感器装置、生物传感器和生物芯片。

有机半导体化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及多环单元的新型有机半导体化合物的制备方法及所使用的离析物或中间产物,包含其组合物、聚合物共混物和配方及此类化合物、组合物和聚合物共混物于有机半导体的用途,或用于制备有机电子(OE)装置,尤其是有机光伏(OPV)装置、钙钛矿基太阳能电池(PSC)装置、有机光电探测器(OPD)、有机场效晶体管(OFET)和有机发光二极管(OLED),与包含这些化合物、组合物或聚合物混合物的OE、OPV、PSC、OPD、OFET及OLED装置。

背景技术

[0002] 近年来,已开发出许多有机半导体(OSC)材料,据以生产功能更广泛、成本更低的电子装置。此类材料可用于各种装置或装置,包括有机场效晶体管(OFET)、有机发光二极管(OLED)、有机光电探测器(OPD)、有机光伏(OPV)电池、钙钛矿型太阳能电池(PSC)装置、传感器、储存组件和逻辑电路等。有机半导体材料通常以薄层的形式存在于电子装置中,例如,厚度在50至300纳米之间的薄层。

[0003] 其中一个重要的特定领域是有机光伏(OPV)。共轭聚合物已被发现可用于OPV,因为其容许经由溶液加工技术(例如旋铸、浸涂或喷墨印刷)制造装置。若与用于制造无机薄膜装置的蒸发技术相比,固溶处理可以更为便宜及大规模地进行。目前基于聚合物的光伏装置正在实现高于10%的效率。

[0004] 另一重要的领域是OFETs;OFET装置的性能主要取决于半导体材料的载流子迁移率和电流开/关比,因此理想的半导体在关闭状态下应具有低电导率及高的载流子迁移率($>1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。此外,重要的是半导体材料对氧化为稳定,亦即,因为氧化导致装置性能降低,因此具有高电离电势。对半导体材料的进一步要求是具有良好的加工性,特别是大规模生产的薄层和所需图案,以及高稳定性、膜均匀性和有机半导体层的完整性。

[0005] 另一重要的特殊领域则为有机光电探测器(OPDs),共轭吸光聚合物为期望通过数项溶液处理技术(例如旋转浇铸、浸涂或喷墨印刷)生产高效装置提供新的希望。

[0006] OPV或OPD装置中的光敏层通常由至少两种材料组成:p型半导体(通常是共轭聚合物、低聚物或定义的分子单元)和n型半导体(通常是富勒烯或取代的富勒烯、石墨烯、金属氧化物或量子点)。

[0007] 然而,现有技术中已公开用于OE装置的OSC材料具有几项缺点。例如,目前已被用作OPV或OPD装置中的电子受体的富勒烯或富勒烯衍生物通常难以合成或纯化,以及在>700纳米的近红外光谱中不能强烈吸收光,或者通常不与供体材料形成良好的形态及/或混溶性。此外,必要的相分离的本体异质界面形态会受到热及/或光的负面影响。

[0008] 因此,对于应用在OE装置,如:OPV、PSC、OPD和OFET的的OSC材料仍有需求,因其具有有利的性质,特别是良好的可加工性、在有机溶剂中的高溶解度、良好的结构组织和成膜性质。此外,OSC材料应易于合成,尤其是经由适合大规模生产的方法合成。为能在OPV电池中使用,OSC材料应特别具有低带隙,改善光敏层的光收集能力,并可以提高电池效率、高稳定性和长寿命。为能在OFET中使用,OSC材料尤其应具有高的电荷载流子迁移率、晶体管装

置中的高导通/截止比、高氧化稳定性和长寿命。

[0009] 本发明的目的是提供新的OSC化合物,尤其是n型OSC,其可以克服现有技术的OSC的缺点,并提供一种或多种上述有利的性质,尤其是易于合成:适于大规模生产的方法、良好的可加工性、高稳定性、于OE装置中具有长使用寿命、于有机溶剂中具有良好的溶解性、高电荷载流子迁移率和低的带隙。本发明的另一个目的为扩展专家可获得的OSC材料和n型OSC的资源。根据以下的详细说明,本发明的其他目的对于专家而言是显而易见的。

[0010] 本发明的发明人已发现经由提供以下公开及要求保护的化合物,可以实现一个或多个上述的目的。

[0011] 这些化合物以不包括富勒烯部分的新替代类型的n型有机半导体表示,其于下文中也称为“非富勒烯受体”或“NFA”。

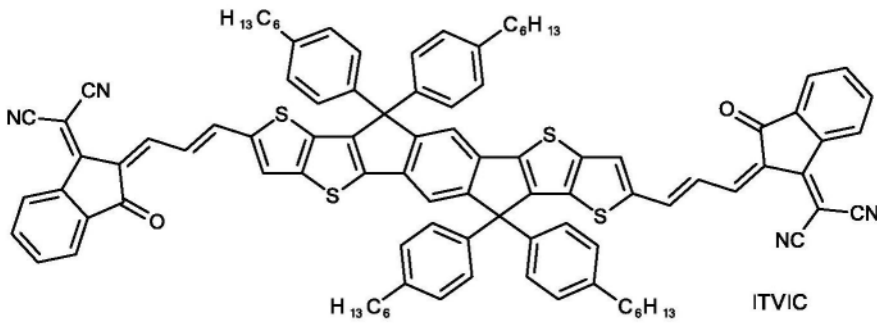
[0012] 此类NFA化合物包括式I所示的多环核,并包含一或两个末端受体基团,经由乙烯基间隔基连接到核分子上,相对于中心多环核为吸收电子,并且选择性地进一步包含一个或多个芳香族或杂芳香族间隔基,位于乙烯基间隔基与多环核之间及/或乙烯基间隔基与端基之间,并且相对于多环核可以吸收或供给电子。

[0013] 结果为,此类化合物具有受体-供体-受体(A-D-A)结构,其中以多环核为供体,且其端基选择性地与间隔基一起作为受体。

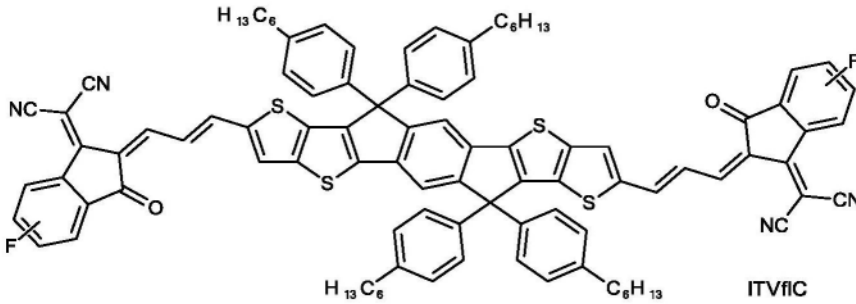
[0014] 已经发现包含上述结构特性的化合物可以作为显示上所述有利性能的n型OSC。

[0015] 在现有技术中,已经报导了A-D-A型NFA化合物,包括IDT核,此IDT核侧接有两个末端的2-(3-氧代-2,3-二氢茛基-1-亚烷基)丙二腈抽取基团,公开的文献如Y.Lin等人的Adv.Mater.,2015,27,11701170;H.Lin等人的Adv.Mater.,2015,27,7299;N.Qiu等人的Adv.Mater.,2017,29,1604964;CN104557968A及CN105315298A。

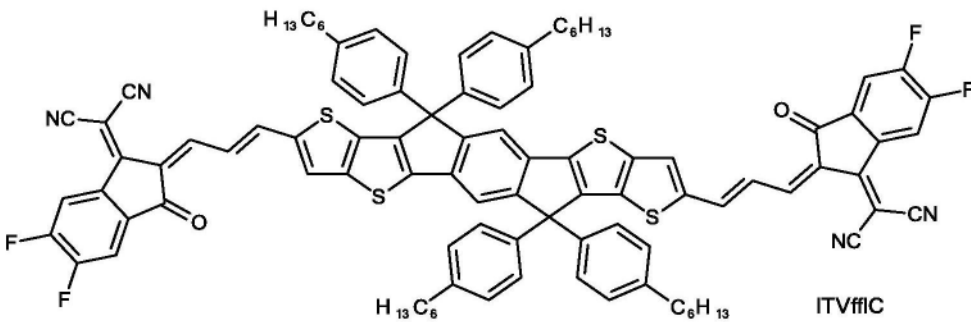
[0016] X.Li et al.,Chem.Mater.2017,29,10130公开了A-D-A型NFA化合物的ITVIC、ITVfIC和ITVffIC,其由茛并噻吩-二噻吩并噻吩核和通过乙烯基间隔基团连接的两个末端受体基团组成,且作为聚合物太阳能电池的受体。X.Li et al.,J.Mater.Chem.A.2018,DOI:10.1039/C8TA00581H亦公开了化合物ITVffIC。



[0017]



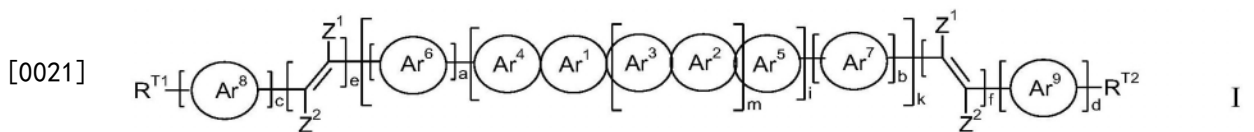
[0018]



[0019] 然而,至目前为止,现有技术中尚未公开用于n型半导体的于下文中所公开和要求保护的化合物。

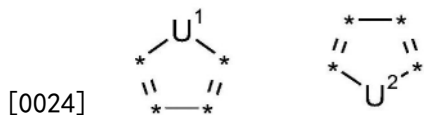
发明内容

[0020] 本发明涉及式I所述的化合物



[0022] 其中各个基团彼此独立,并且在每次出现时相同或不同,具有以下含义

[0023] Ar¹, Ar²从下式中选取的一个基团



A1

A2

[0025] Ar³⁻⁵具有5至20个环原子的单环或多环亚芳香基或杂亚芳香基,选择性地包含稠合环,并且未被取代或被一个或多个相同或不同的基团R¹或L^S取代,

[0026] Ar^{6-9} 具有5至20个环原子的单环或多环亚芳香基或杂亚芳香基,选择性地包含稠合环,并且未被取代或被一个或多个相同或不同的基团 R^1 或 L^S 或 $\text{CY}^1=\text{CY}^2$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代,

[0027] U^1, U^2 $\text{CR}^1\text{R}^2, \text{SiR}^1\text{R}^2, \text{GeR}^1\text{R}^2, \text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2, \text{NR}^1$ 或 $\text{C}=\text{O}$, 优选为 CR^1R^2 或 SiR^1R^2 , 非常优选为 CR^1R^2 ,

[0028] R^1, R^2 R^W 、H、F、Cl、CN或具有1至30个, 优选为1至20个C原子的直链、支链或环状烷基, 其中一个或多个 CH_2 基团选择性地被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{S})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{SiR}^0\text{R}^{00}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CR}^0=\text{CR}^{00}-$ 、 $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$, 其方式为O及/或S原子不直接彼此连接, 并且一个或多个H原子选择性地被F、Cl、Br、I或CN取代, 其中一个或多个 CH_2 或 CH_3 基团选择性地被阳离子或阴离子基团或芳香基、杂芳香基、芳香基烷基、杂芳香基烷基、芳香氧基或杂芳香氧基取代, 其中上述每个环状基团均具有5至20个环原子, 为单环或多环, 选择性地含有稠合环, 并且未被取代或被一个或多个相同或不同的基团 L^S 取代, R^1 和 R^2 原子对以及其所连接的C、Si或Ge原子对可以形成具有5至20个环原子的螺旋环, 为单环或多环, 选择性地含有稠合环, 并且未取代或被一个或多个相同或不同的基团 L^S 取代,

[0029] R^W 吸电子基团, 其优选为具有对于吸电子基团 R^{T1} 赋予的含义之一,

[0030] $\text{R}^{\text{T1}}, \text{R}^{\text{T2}}$ H、F、Cl、CN、 NO_2 或具有1至30个碳原子的碳基或烃基, 选择性地被一个或多个基团 L^S 取代并且选择性地包含一个或多个杂原子, 优选为选自吸电子基团,

[0031] Z^1, Z^2 为赋予 R^1 的含义之一, 优选为赋予 Y^1 的含义之一,

[0032] Y^1, Y^2 H、F、Cl或CN,

[0033] L^S F、Cl、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 R^0 、 OR^0 、 SR^0 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{X}^0$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^0$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^0$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^0$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^0$ 、 $-\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^0$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^0\text{R}^{00}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^0$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^0$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SF}_5$, 或具有1至30个, 优选为1至20个碳原子的选择性地取代的甲硅烷基或碳基或烃基, 其选择性地被取代并选择性地包含一个或多个杂原子, 优选F、 $-\text{CN}$ 、 R^0 、 $-\text{OR}^0$ 、 $-\text{SR}^0$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^0$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^0$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^0$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^0$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NHR}^0$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^0\text{R}^{00}$,

[0034] $\text{R}^0, \text{R}^{00}$ H, 或具有1至20个, 优选为1至12个C原子的直链或支链烷基, 其选择性地被氟化,

[0035] X^0 卤素, 优选为F或Cl,

[0036] a, b, c, d 0或1到10的整数, 优选为0、1、2、3、4或5, 非常优选为0、1、2或3,

[0037] e, f 0或1, e+f为1或2,

[0038] m 0或1到10的整数, 优选为0、1、2、3、4、5、6或7, 非常优选为0、1、2或3,

[0039] k 1到10的整数, 优选为1、2、3、4、5、6或7, 非常优选为1、2或3, 最优选为1

[0040] i 1到10的整数, 优选为0、1、2、3、4、5、6或7, 非常优选为1、2或3, 最优选为1,

[0041] 其中 R^{T1} 、 R^{T2} 中的至少一个是吸电子基团, 并且如果i为1并且 Ar^3 为苯, 则 Ar^4 和 Ar^5 中的至少一个不同于噻吩[3, 2b]并噻吩。

[0042] 本发明进一步涉及用于制备式I化合物的新合成法, 以及所使用的新中间产物。

[0043] 本发明进一步涉及以式I的化合物作为半导体, 优选为作为电子受体或n型半导体, 用于优选为半导体材料、电子或光电子装置或电子或光电子装置的组件中的用途。

[0044] 本发明进一步涉及式I化合物作为染料或颜料的用途。

[0045] 本发明进一步涉及一种组合物, 包含一种或多种式I的化合物, 并且进一步包含一

种或多种具有以下一种或多种的化合物：半导体、电洞或电子传输、电洞或电子阻挡、绝缘、结合、导电、光导、光敏或发光性质。

[0046] 本发明进一步涉及一种组合物，包含一种或多种式I的化合物，并且包含粘合剂，优选为电惰性粘合剂，非常优选为电惰性聚合物粘合剂。

[0047] 本发明进一步涉及一种组合物，包含式I的化合物，并且包含一种或多种电子供体或p型半导体，优选为选自共轭聚合物。

[0048] 本发明进一步涉及一种组合物，包含一种或多种n型半导体，其中至少一种为式I的化合物，并且包含一种或多种p型半导体。

[0049] 本发明进一步涉及一种组合物其包含一种或多种n型半导体，其中至少一种为式I的化合物，并且至少另一种是富勒烯或富勒烯衍生物，并且包含一种或多种p-型半导体，优选为选自共轭聚合物。

[0050] 本发明亦涉及由包含式I的化合物作为电子受体或n型半导体以及一种或多种作为电子供体或p型半导体的化合物的组合物形成的体异质界面(BHJ)，优选为选自共轭聚合物。

[0051] 本发明进一步涉及式I化合物或上、下文所述的组合物作为半导体、电荷传输、导电、光导、光敏或发光材料的用途。

[0052] 本发明进一步涉及式I的化合物或上、下文所述的组合物在电子或光电子装置中，或在此类装置的组件中或在包括此类装置的组成中的用途。

[0053] 本发明进一步涉及一种半导体、电荷输送、导电、光导、光敏或发光材料，其包含式I化合物或上、下文所述的组合物。

[0054] 本发明进一步涉及一种电子或光电子装置，或其组件，或包括该组件的组成，其包含式I化合物或上、下文所述的组合物。

[0055] 本发明进一步涉及一种电子或光电子装置，或其组件，或包括该装置的组成，其包括如上、下文中所述的半导体、电荷传输、电导、光导或发光材料。

[0056] 本发明进一步涉及一种配方，其包含一种或多种式I的化合物，或包含上、下文中所述的组合物或半导体材料，并且包含一种或多种溶剂，优选为选自有机溶剂。

[0057] 本发明进一步涉及上、下文所述的配方在制备电子或光电子装置或其组件中的用途。

[0058] 本发明另涉及电子或光电子装置或其组件，其通过使用如上、下文所述的配方获得。

[0059] 电子或光电装置包括但不限于：有机场效晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光二极管(OLED)、有机发光敏晶体管(OLET)、有机发光电化学电池(OLEC)、有机光伏装置(OPV)、有机光电探测器(OPD)、有机太阳能电池、染料敏化太阳能电池(DSSC)、有机光电化学电池(OPEC)、钙钛矿基太阳能电池(PSC)、雷射二极管、肖特基(Schottky)二极管、光电导体、光电探测器、热电装置。

[0060] 优选的装置是OFETs、OTFTs、OPVs、PSCs、OPDs和OLEDs，特别是OPDs和BHJ OPVs或倒置的BHJ OPVs。

[0061] 电子或光电装置的组件包括但不限于电荷注入层、电荷传输层、中间层、平面化层、抗静电膜、聚合物电解质膜(PEM)、导电基底和导电图案。

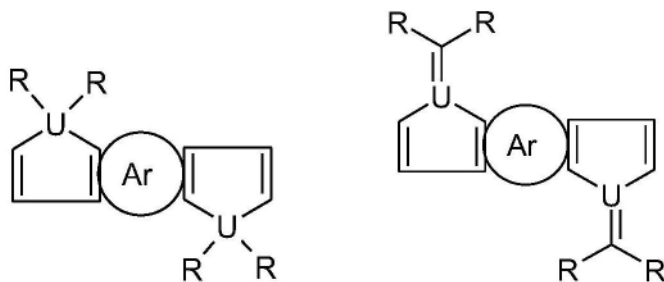
[0062] 包括电子或光电装置的组成包括但不限于集成电路(IC)、射频识别(RFID)卷标、安全标记、安全装置、平板显示器、LC窗口、平板显示器的背光、电子照相装置、电子照相记录装置、有机储存装置、传感器装置、生物传感器和生物芯片。

[0063] 另外,上、下文所述的式I化合物和组合物可以作为二色性染料,特别是在智能窗口如LC窗口中,电池中作为电极材料,或在用于检测及区分DNA序列的组件或装置中。

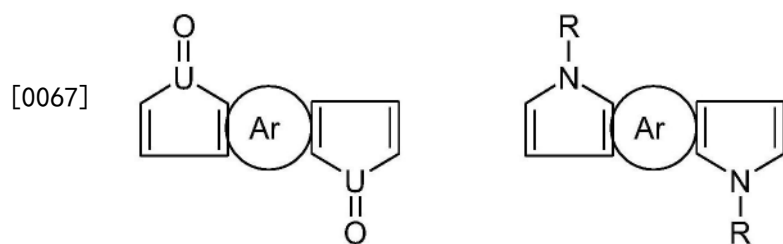
[0064] 术语和定义

[0065] 除非另有说明,在本发明的单元、聚合物和化合物中,吸电子基团 R^{T1} 、 R^{T2} 应被视为相对于多环核的吸电子基团。

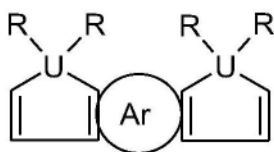
[0066] 如本文中所使用的术语“茚满基(indaceno)团”和“茚并酮型基团”应被视为包含两个环戊二烯环或其杂环、亚乙烯基或酮衍生物的基团,其稠合到中心芳香族或杂芳香族芳香族环Ar上,可以为顺式或反式构型,如下例所示



(反式配置)



(反式配置)



(顺式配置)

[0068] 其中U是例如C、Si,或Ge和R是碳基或烃基。

[0069] 本文所用的术语“供体”及“受体”将分别被指电子供体或电子受体。“电子供体”应是指将电子给予另一种化合物或该化合物的另一组原子的化学实体。“电子受体”应是指一种化学实体,其接受从另一种化合物或该化合物的另一组原子转移给它的电子。另请参见[国际纯粹与应用化学联合会],化学技术纲领,金质书(International Union of Pure and Applied Chemistry, Compendium of Chemical Technology, Gold Book),版本2.3.2, 2012年8月19日,第477和480页。

[0070] 本文中所用的术语“供体单元”是指优选为共轭亚芳香基或杂亚芳香基单元的单元,具有向相邻共轭单元的给或推动电子性质。术语“受体单元”是指优选为共轭亚芳香基或杂亚芳香基单元的单元,其对相邻的共轭单元具有接受或吸收电子性质。术语“间隔单元”是指可以是共轭的或非共轭的,位于多环供体核与末端基团 R^{T1} 或 R^{T2} 之间的单元。

[0071] 本文中所用的术语“n型”或“n型半导体”是指其中导电电子密度超过可移动电洞密度的非本征半导体,而术语“p型”或“p型半导体”是指一种非本征半导体,其中可移动的电洞密度超过传导电子密度(另详见J.Thewlis, Concise Dictionary of Physics, Pergamon Press, 牛津, 1973)。

[0072] 本文中所用的术语“共轭”是指主要包含具有 sp^2 -杂化(或选择性地具有 sp -杂化)的C原子的化合物(例如聚合物),并且这些C原子可被杂原子取代;于最简单的情况下,例如具有交替的C-C单键、双键(或三键)的化合物,也包括具有芳香族单元的化合物,例如1,4-亚苯基。在此方面,术语“主要”是指具有自然(自发)出现的缺陷或具有设计中包括的缺陷(其可能导致缀合中断)的化合物仍被认为是缀合化合物。

[0073] 本文中所用的术语“小分子”是指单体化合物,通常不包含可与其反应形成聚合物的反应性基团,被指定以单体形式使用。与此相反的情形是,除非另有说明,术语“单体”是指带有一个或多个反应性官能基的单体化合物,通过此反应性官能基可以反应形成聚合物。

[0074] 本文所用的术语“聚合物”是指相对分子质量高的分子,其结构实质上包含实际上或概念上衍生自相对分子质量低的分子的多个重复单元(Pure Appl.Chem., 1996, 68, 2291)。术语“低聚物”是指相对于分子质量中等的分子,其结构主要包含实际上或概念上衍生自较低相对分子质量的分子的少量多个单元(Pure Appl.Chem., 1996, 68, 2291)。在本发明所采用的优选含义中,聚合物是指具有 >1 ,即至少2个重复单元,优选 ≥ 5 ,非常优选 ≥ 10 的重复单元化合物,并且低聚物是指具有 >1 且 <10 ,优选 <5 的重复单元的化合物。

[0075] 此外,本文所用的术语“聚合物”是指包含一种或多种不同类型的重复单元(分子的最小构成单元)的主链分子。并且包括通常已知的术语“低聚物”、“共聚物”、“均聚物”、“随机聚合物”等。此外,术语“聚合物”除了聚合物本身之外还包括引发剂、催化剂和与这种聚合物的合成有关的其他元素的残基,此类残基未与之共价结合。此外,虽然通常在后聚合纯化过程中除去这些残余物和其他元素,但通常将它们与聚合物混合或共混,使其在容器之间或在溶剂或分散介质之间转移时,通常与聚合物一起被保留。

[0076] 本文所用的,于显示聚合物或重复单元的式中,星号(*)是指与聚合物分子构架中的相邻单元或末端基团的化学键,通常为单键。例如在苯或噻吩环的环中,星号(*)是指与相邻环稠合的C原子。

[0077] 如本文所用的,于显示环、聚合物或重复单元的式中,虚线(----)为单键。

[0078] 本文所用的术语“重复单元”和“单体单元”可互换使用,并且表示结构重复单元(CRU),它是最小的结构单元,重复构成规则的大分子、规则的低聚物分子,规则的嵌段或规则的链(Pure Appl.Chem., 1996, 68, 2291)。本文进一步使用的术语“单元”是指结构单元,其可以是自身的重复单元,或者与其他单元一起形成结构的重复单元。

[0079] 本文所用的术语“端基”是指终止聚合物主链的基团。“在主链中的末端位置上”是指在一侧连接至该末端基团而在另一侧连接至另一重复单元的二价单元或重复单元。此类

端基包括封端基团或连接至形成聚合物主链的单体的反应性基团,不参与聚合反应,例如具有以下定义的 R^{31} 或 R^{32} 的基团。

[0080] 本文所用的术语“封端基团”是指连接或取代聚合物主链的端基的基团,可以通过封端方法将封端基团引入聚合物中。封端可以为例如通过使聚合物主链的末端基团与单官能化合物(“封端剂”)如烷基或芳香基卤化物、烷基或芳香基锡烷或烷基或芳香基硼酸酯反应来进行。封端剂可以例如在聚合反应之后加入,或者在聚合反应之前或期间将封端剂原位加入反应混合物中。原位加入封端剂也可用于终止聚合反应并因此控制形成的聚合物的分子量。典型的封端基团例如为H、苯基和短链烷基。

[0081] 本文所称的分子量以数量平均分子量 M_n 或重量平均分子量 M_w 赋予,其为通过凝胶渗透色谱(GPC)相对于冲提液溶剂,如四氢呋喃、三氯甲烷(TCM,氯仿)、氯苯或1,2,4-三氯苯。除非另有说明,以氯苯为溶剂;聚合度,也称为重复单元总数 n , $n=M_n/M_0$ 的数量平均聚合度,其中 M_n 是数量平均分子量, M_0 是单个重复单元的分子量,请参见J.M.G.Cowie的《聚合物:现代材料的化学与物理(Polymers:Chemistry&Physics of Modern Materials)》,Blackie,格拉斯哥,1991年。

[0082] 本文所用的术语“碳基”是指包含至少一个碳原子或者不含任何非碳原子的任何单价或多价有机部分(例如 $-C\equiv C-$),或选择性地与至少一个碳原子结合,例如B、N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge(例如羰基等)。

[0083] 本文所用的术语“烃基”是指确实另包含一个或多个H原子并且选择性地包含一个或多个杂原子的碳基,例如B、N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge。

[0084] 本文所用的术语“杂原子”是指有机化合物中不是H或C原子的原子,其优选为B、N、O、S、P、Si、Se、Sn、As、Te或Ge。

[0085] 包含3个或更多个C原子的链的碳基或烃基可以是直链、支链或环状,并且可以包括螺旋状连接及/或稠合的环。

[0086] 优选的碳基和烃基包括烷基、烷氧基、硫代烷基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基和烷氧基羰氧基,它们各自被选择性地取代并且具有至多40个,优选为至多25个,非常优选为至多18个C原子,此外选择性地被取代的芳香基或芳香氧基,其具有6至40个,优选6至25个碳原子,此外还有烷基芳香氧基,芳香基羰基,芳香氧基羰基,芳香基羰氧基和芳香氧基羰氧基,它们各自选择性地被取代并具有1至40个,优选为6至40个C原子,其中这些基团中的每一个选择性的包含一个或多个杂原子,优选为选自B、N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge。

[0087] 进一步优选的碳基和烃基包括例如: C_1-C_{40} 烷基、 C_1-C_{40} 氟烷基、 C_1-C_{40} 烷氧基或氧杂烷基、 C_2-C_{40} 烯基、 C_2-C_{40} 炔基、 C_3-C_{40} 烯丙基、 C_4-C_{40} 烷基二烯基、 C_4-C_{40} 多烯基、 C_2-C_{40} 酮基、 C_2-C_{40} 酯基、 C_6-C_{18} 芳香基、 C_6-C_{40} 烷基芳香基、 C_6-C_{40} 芳香基烷基、 C_4-C_{40} 环烷基、 C_4-C_{40} 环烯基等。在上述基团中的优选为 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 氟代烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_2-C_{20} 炔基、 C_3-C_{20} 烯丙基、 C_4-C_{20} 烷基二烯基、 C_2-C_{20} 酮基、 C_2-C_{20} 酯基、 C_6-C_{12} 芳香基及 C_4-C_{20} 多烯基。

[0088] 另外包括具有碳原子的基团和具有杂原子的基团的组合,例如被甲硅烷基,优选为三烷基甲硅烷基取代的炔基,优选为乙炔基。

[0089] 碳基或烃基可以为无环基或环状基团。当碳基或烃基为无环基团时,可以为直链或支链;当碳基或烃基是环状基团时,可以为非芳香族碳环或杂环基团,或芳香基或杂芳香基团。

[0090] 上、下文中所指的非芳香族碳环基团是饱和或不饱和的,优选为具有4至30个环C原子。上、下文中所指的非芳香族杂环基团优选为具有4至30个环C原子,其中一个或多个环C原子各自选择性地被杂原子取代,所述的杂原子优选为选自N、O、P、S、Si和Se、或-S(O)-或-S(O)₂-基团。非芳香族碳环和杂环基团为单环或多环,亦可含有稠环,优选为含有1、2、3或4个稠合或未稠合的环,并且选择性地被一个或多个基团L^S取代。

[0091] L^S优选为选自F、Cl、-CN、-NO₂、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-R⁰、-OR⁰、-SR⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-C(=O)-OR⁰、-O-C(=O)-R⁰、-NH₂、-NHR⁰、-NR⁰R⁰⁰、-C(=O)NHR⁰、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-SO₃R⁰、-SO₂R⁰、-OH、-CF₃、-SF₅或选择性取代具有1至30个,优选为1至20个碳原子的选择性被取代的甲硅烷基或碳基或烃基,并且选择性地包含一个或多个杂原子,其中X⁰是卤素,优选为F或Cl, R⁰、R⁰⁰各自独立地表示H或具有1至20个,优选为1至12个碳原子的选择性被氟化的直链或支链烷基。

[0092] 优选的L^S选自F、-CN、R⁰、-OR⁰、-SR⁰、-C(=O)-R⁰、-C(=O)-OR⁰、-O-C(=O)-R⁰、-O-C(=O)-OR⁰、-C(=O)-NHR⁰及-C(=O)-NR⁰R⁰⁰。

[0093] 进一步优选的L^S选自F或具有1至16个C原子的烷基、烷氧基、氧杂烷基、硫代烷基、氟代烷基、氟代烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基,或具有2至16个C原子的烯基或炔基。

[0094] 优选的非芳香族碳环或杂环基团是四氢呋喃、茛满、吡喃、吡咯烷、哌啶、环戊烷、环己烷、环庚烷、环戊酮、环己酮、二氢呋喃-2-酮、四氢吡喃-2-酮和氧杂环戊烷-2-酮。

[0095] 上、下文中所指的芳香基优选为具有4至30个,非常优选5至20个环C原子,单环或多环,可以包含稠合环,优选包含1、2、3或4个稠合或未稠合的环,并且选择性地被一个或多个如上所述的基团L^S取代。

[0096] 上、下文中所提及的杂芳香基优选为具有4至30个,非常优选5至20个环C原子,其中一个或多个环C原子被杂原子取代,所述杂原子优选为选自N、O、S、Si和Se为单环或多环,可以包含稠环,优选为包含1、2、3或4个稠合或未稠合的环,并且选择性地被一个或多个如上所述的基团L^S取代。

[0097] 上、下文中所提及的芳香基烷基或杂芳香基烷基优选表示-(CH₂)_z-芳香基或-(CH₂)_z-杂芳香基,其中z为1至6的整数,优选为1,并且“芳香基”和“杂芳香基”具有上、下文所赋予的含义;优选的芳香基烷基为选择性地被L^S取代的苄基。

[0098] 本文中所述的“亚芳香基”是指二价芳香基,“杂亚芳香基”是指二价杂芳香基,包括上、下文赋予的芳香基和杂芳香基的所有优选的含义。

[0099] 优选的芳香基和杂芳香基是苯基,其中另外一个或多个CH基团可以分别被N、萘、噻吩、硒基、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、芴和恶唑取代,它们都可以是未取代、单取代或多取代的如上定义的L^S;非常优选的芳香基和杂芳香基选自苯基、吡咯,优选为N-吡咯、呋喃、吡啶,优选为2-或3-吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、三唑、四唑、吡唑、咪唑、异噻唑、噻唑、噻二唑、异恶唑、恶唑、恶二唑、噻吩、优选为2-噻吩、硒烯,优选为2-硒烯、2,5-二噻吩-2',5'-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩、噻吩并[2,3-b]噻吩、呋喃[3,2-b]呋喃、呋喃[2,3-b]呋喃、硒代[3,2-b]硒烯、硒代[2,3-b]硒烯、噻吩并[3,2-b]噻吩、噻吩并[3,2-b]呋喃、吡啶、异吡啶、苯并[b]呋喃、苯并[b]噻吩、苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩、苯并[2,1-b;3,4-b']二噻吩、喹啉、2-甲基喹啉、异喹啉、喹啉、喹唑啉、苯并三唑、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并异噻唑、苯并异唑、苯并二唑、苯并恶唑、苯并噻二唑、4H-环戊[2,1-b;3,4-b']二噻吩、7H-3,4-二硫代-7-硅

烷-环戊[a]戊烯,所有这些分子基都可以被如上定义的被L^S单或多取代。芳香基和杂芳香基的其他实例是选自下文所示基团。

[0100] 烷基或烷氧基,即其中CH₂末端被-O-取代的烷基,可以是直链或支链。特别优选为直链具有2、3、4、5、6、7、8、12或16个碳原子,因此优选表示为乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、十二烷基或十六烷基、乙氧基、丙氧基例如、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、十二烷氧基或十六烷氧基、此外、例如、甲基、壬基、癸基、十一烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。

[0101] 烯基,即其中一个或多个CH₂基团各自被-CH=CH-取代的烯基可以是直链或支链,其优选为直链,具有2至10个碳原子,因此优选为乙烯基、丙炔基或丙炔基,但丙烯基为1-、2-或3-丁烯基,戊-1-、2-、3-、4-戊烯基,1-、2-、3-、4-或-5己烯基,1-、2-、3-、4-、5-或6-庚烯基,1-、2-、3-、4-、5-、6-或7-辛烯基,非1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-或非8任烯基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-癸烯基。

[0102] 特别优选为烯基是C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基、C₅-C₇-4-烯基、C₆-C₇-5-烯基及C₇-6-烯基,特别是C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基、C₅-C₇-4-烯基。特别优选的烯基实例为是乙烯基、1E丙烯基、1E丁烯基、1E戊烯基、1E己烯基、1E庚烯基、3丁烯基、3E戊烯基、3E己烯基、3E庚烯基、4戊烯基、4Z己烯基、4E己烯基、4Z庚烯基、5己烯基、6庚烯等。通常优选为具有最多5个碳原子的基团。

[0103] 氧杂烷基,即其中一个CH₂基团被-O-取代的氧杂烷基可以为直链。特别优选的直链是例如2-氧丙基(=甲氧基甲基)、2-(=乙氧基甲基)或3-氧丁基(=2-甲氧基乙基)、2-、3-或4-氧杂戊基,2-、3-、4-或5-氧杂己基,2-、3-、4-、5-或6-氧杂庚基,2-、3-、4-、5-、6-或7-氧杂辛基,2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-氧杂壬基或2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧杂癸基。

[0104] 在一个CH₂基团被-O-取代并且一个CH₂基团被-C(O)-取代的烷基中,优选的基团是相邻的。因此,这些基团一起形成羰基氧基-C(O)-O-或氧羰基-O-C(O)-。优选为,基团是直链并且具有2至6个C原子。因此,其优选为乙酰氧基、丙氧基、丁氧基、戊酰氧基、己酰氧基、乙酰氧基甲基、丙酰氧基甲基、丁酰氧基甲基、戊酰氧基甲基、2-乙酰氧基乙基、2-丙氧基氧基-乙基、2-丁氧基氧基乙基、3-乙酰氧基丙基、3-丙氧基氧基丙基、4-乙酰氧基氧基羰基、羰基、甲氧基戊氧羰基、甲氧羰基甲基、乙氧羰基甲基、丙氧羰基甲基、丁氧羰基甲基、2-(甲氧羰基)乙基、2-(乙氧羰基)乙基、2-(丙氧羰基)乙基、3-(甲氧羰基)丙基、3-(乙氧羰基)丙基或4-(甲氧羰基)丁基。

[0105] 其中两个或更多个CH₂基团被-O-及/或-C(O)O-取代的烷基可以是直链或支链;优选为直链并且具有3至12个C原子。因此,优选为双羧基甲基、2,2-双羧基羧基、3,3-双羧基丙基、4,4-双羧基丁基、5,5-双羧基戊基、6,6-双羧基己基、7,7-双羧基庚基、8,8-双羧基辛基、9,9-双羧基壬基、10,10-双羧基癸基、双-(甲氧基羰基)甲基、2,2双-(甲氧羰基)-乙基、3,3-双-(甲氧羰基)-丙基、4,4双-(甲氧羰基)-丁基、5,5双-(甲氧羰基)-戊基、6,6-双-(甲氧基羰基)-己基、7,7-双(甲氧基羰基)-庚基、8,8-双-(甲氧基羰基)-辛基、双-(乙氧基羰基)-甲基、2,2-双-(乙氧基羰基)-乙基、3,3-双-(乙氧基羰基)-丙基、4,4-双(乙氧羰基)-丁基或5,5-双-(乙氧基羰基)-己基。

[0106] 硫烷基,即一个CH₂基团被-S-取代的硫烷基,优选为直链硫甲基(-SCH₃)、1-硫乙基(-SCH₂CH₃)、1-硫丙基(=-SCH₂CH₂CH₃)、1-(硫丁基)、1-(硫戊基)、1-(硫己基)、1-(硫庚

基)、1-(硫辛基)、1-(硫壬基)、1-(硫代癸基)、1-(硫代十一烷基)或1-(硫代十二烷基),其中优选为取代与 sp^2 杂化的乙烯基碳原子相邻的 CH_2 基团。

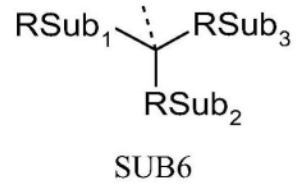
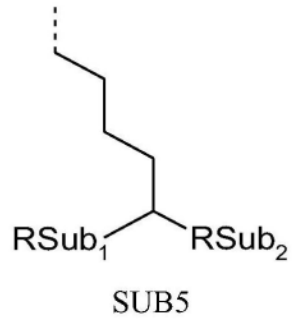
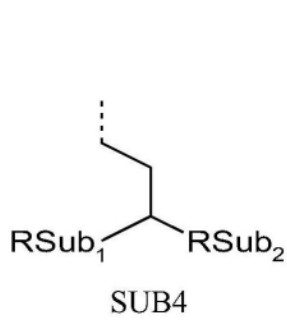
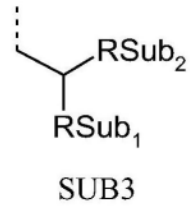
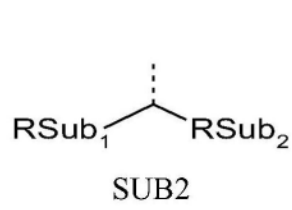
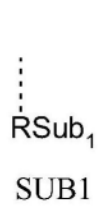
[0107] 氟代烷基可以是全氟代烷基 C_hF_{2h+1} ,其中h是1至15的整数,尤其是 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 或 C_8F_{17} ,非常优选为 C_6F_{13} ,或为部分氟化的烷基,优选为碳原子数为1至15,特别是1,1-二氟烷基,上述所有分子均为直链或支链。

[0108] 优选为“氟代烷基”是指部分氟化(即未全氟化)的烷基。

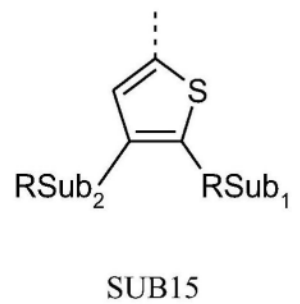
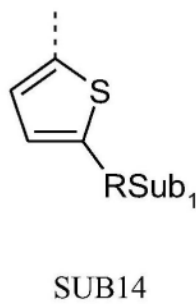
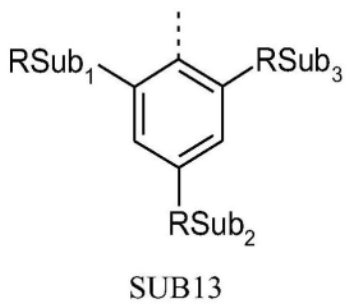
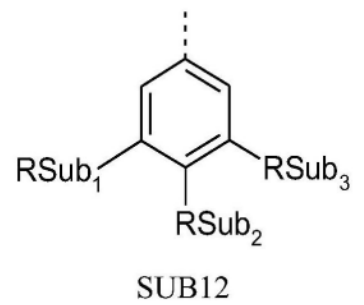
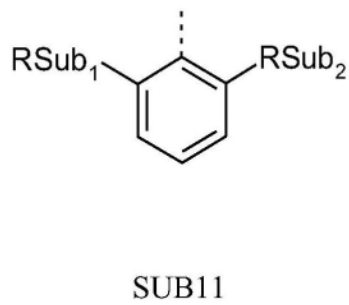
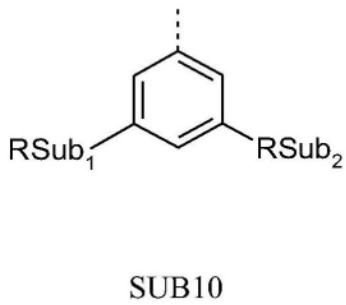
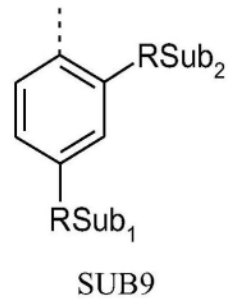
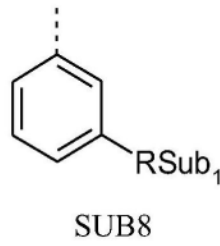
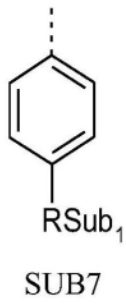
[0109] 烷基、烷氧基、烯基、氧杂烷基、硫代烷基、羰基和羰氧基可为非手性或手性基团。特别优选为手性基团是2-丁基(=1-甲基丙基)、2-甲基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2-乙基己基、2-丁基辛基、2-己基癸基、2-辛基十二烷基、3,7-二甲基辛基、3,7,11-三甲基十二烷基、2-丙基戊基、特别是2-甲基丁基、2-甲基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、2-乙基己氧基、2-丁基辛氧基、2-己基癸氧基、2-辛基十二烷氧基、3,7-二甲基辛氧基、3,7,11-三甲基十二氧基、1-甲基己氧基、2-辛氧基、2-氧杂-3-甲基丁基、3-氧杂-4-甲基戊基、4-甲基己基、2-己基、2-辛基、2-壬基、2-癸基、2-十二烷基、6-甲氧基-辛氧基、6-甲基辛氧基、6-甲基辛酰氧基、5-甲基庚氧基-羰基、2-甲基丁酰氧基、3-甲基戊酰氧基、4-甲基己酰氧基、2-氯丙酰氧基、2-氯-3-甲基丁氧基、2-氯-4-甲基-戊氧基、2-氯-3-甲基戊基氧基、2-甲基-3-氧戊基、2-甲基-3-氧杂己基、1-甲氧基丙基-2-氧基、1-乙氧基丙基-2-氧基、1-丙氧基丙基-2-氧基、1-丁氧基丙基-2-氧基、2-氟辛氧基、2-氟癸氧基、1,1,1-三氟-2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-辛基和例如2-氟甲基辛氧基。非常优选的是2-甲基丁基、2-乙基己基、2-丁基辛基、2-己基癸基、2-辛基十二烷基、3,7-二甲基辛基、3,7,11-三甲基十二烷基、2-己基、2-辛基、2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-己基、1,1,1-三氟-2-辛基及1,1,1-三氟-2-辛氧基。

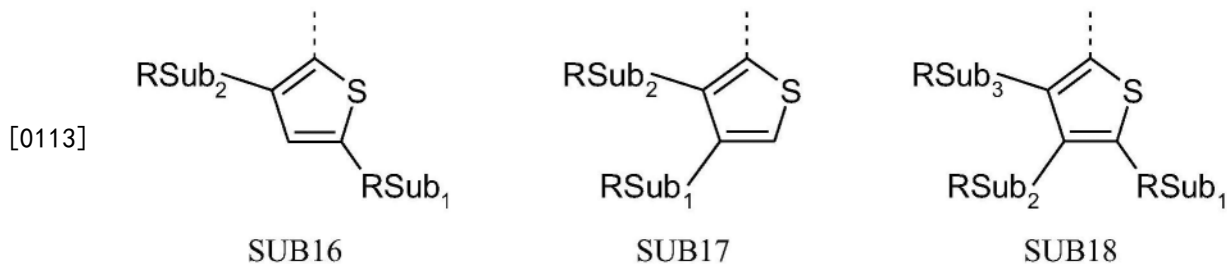
[0110] 优选的非手性支链基团是异丙基、异丁基(=甲基丙基)、异戊基(=3-甲基丁基)、叔丁基、异丙氧基、2-甲基丙氧基和3-甲基丁氧基。

[0111] 在一个优选的实施方案中,芳香基或杂芳香基环上的取代基彼此独立地选自具有1至30个C原子的伯、仲或叔烷基、烷氧基、氧杂烷基、硫代烷基、烷基羰基或烷氧基羰基,其中一个或多个H原子为各自选择性的被F或芳香基、芳香氧基、杂芳香基或杂芳香基取代的芳香基,选择性地被烷基化、烷氧基化、烷硫基化或酯化,并且具有4至30个,优选为5至20个环原子。进一步优选的取代基选自下式:



[0112]





[0114] 其中RSub₁₋₃各自表示如上、下文所定义的L^S,并且其中,至少优选者,全部RSub₁₋₃是具有至多24个C原子,优选为至多20个C原子的烷基、烷氧基、氧杂烷基、硫代烷基、烷基羰基或烷氧基羰基原子,为选择性的氟化,其中虚线表示与这些基团所连接的环的连接。这些取代基中非常优选者为所有RSub₁₋₃亚基均相同者分子基团。

[0115] 本文所用的,如果芳香基(氧基)或杂芳香基(氧基)基团是“烷基化的或烷氧基化的”,则代表它被一个或多个具有1至24个碳原子并且是直链或支链的烷基或烷氧基取代,其中一个或多个H原子各自选择性地被F原子取代。

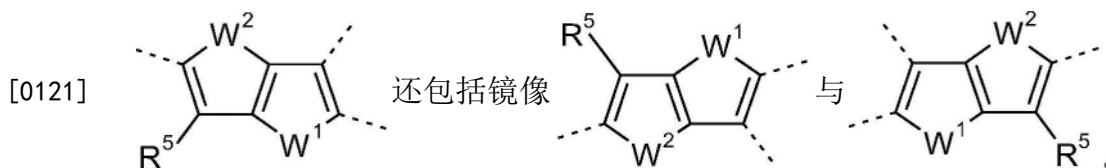
[0116] 在上、下文中,Y¹和Y²彼此独立地为H、F、Cl或CN。

[0117] 本文所用的-CO-、-C(=O)-和-C(O)-是指羰基,即具有结构的基团

[0118] 本文所用的C=CR¹R²是指具有结构的基团

[0119] 本文所用的“卤素”包括F,Cl,Br或I,优选为F,Cl或Br。环或链上的取代基的卤素原子优选为以F或Cl表示,非常优选为以F表示。单体或中间产物中的反应性基团的卤素原子优选为以Br或I表示。

[0120] 在上、下文中,术语“镜像”是指可以通过在外部对称平面或延伸穿过该部分的对称平面上垂直或水平翻转另一部分获得的部分。例如



具体实施方式

[0122] 本发明的化合物易于合成并显示出有利的性质。它们在装置制造过程中显示出良好的可加工性,在有机溶剂中具有较高的溶解度,特别适合使用溶液处理方法进行大规模生产。

[0123] 式I中的化合物特别适合作为(电子)受体或n型半导体,并且适合于制备适用于OPD或BHJ OPV装置的n型和p型半导体的混合物。

[0124] 式I中的化合物亦适合于代替目前已被用作OPV或OPD装置中的n型半导体的富勒烯化合物。

[0125] 此外,式I中的化合物显示出以下有利性质:

[0126] i) 例如用增溶剂基团取代在位置 R^{1-2} 及/或 Ar^{1-9} 及/或 Z^{1-2} 上可以使本体异质界面具有更高的光稳定性。

[0127] ii) 例如在 R^{1-2} 及/或 Ar^{1-9} 及/或 Z^{1-2} 位置上被增溶剂基团取代,可以通过介导结晶及/或相分离动力学来提高对本体异质接面的光照的稳定性,从而稳定BHJ中的热力学初始平衡。

[0128] iii) 在 R^{1-2} 及/或 Ar^{1-9} 及/或 Z^{1-2} 的位置取代,例如用增溶剂基团,经由介导结晶及/或相分离动力学,可以使本体异质界面具有更高的热稳定性,从而稳定初始平衡BHJ中的热力学。

[0129] iv) 与先前公开的用于OPV/OPD的n型OSC相比,式I化合物的优势在于其可以经由取代以及精心选择 Ar^{1-9} 进一步优化多环单元的HOMO和LUMO能阶可以改善光吸收。

[0130] v) 经由取代及/或仔细选择 Ar^{1-9} 单元进一步优化式I中多环单元的HOMO和LUMO能阶可增加开路电势(Voc)。

[0131] vi) 当在OPV或OPD的光敏层中将化合物作为具有p型OSC的组合物中的n型OSC时,可对式I中多环单元的HOMO和LUMO能阶进行额外的微调经由取代及/或精心选择 Ar^{1-9} 单元,可以减少光敏层中n型受体和p型供体材料之间电子转移过程中的能量损失。

[0132] vii) 由于增溶剂基团数目的增加,在位置 R^{1-2} 及/或 Ar^{1-9} 及/或 Z^{1-2} 中的取代可以实现非卤代溶剂中的更高溶解度。

[0133] viii) 可以经由仔细选择 Ar^{1-9} 单元来改变溶解度,例如经由使分子不对称。

[0134] ix) 与先前公开的用于OPV/OPD的n型OSC相比,式I化合物的优势在于,经由仔细选择乙烯基单元以提高光吸收性,它们能够进一步优化多环单元的HOMO和LUMO能阶。

[0135] 式I的化合物的合成基于技术人员已知且在文献中说明的方法可以实现,本文将进一步说明。

[0136] 在式I的化合物中,如果i为1且 Ar^3 为苯,则 Ar^4 、 Ar^5 中至少一个不同于噻吩[3,2b]并噻吩。

[0137] 优选的式I化合物为 Ar^4 和 Ar^5 中至少一个不同于噻吩[3,2b]并噻吩者。

[0138] 式I的进一步优选的化合物为其中 Ar^3 是噻吩[3,2b]并噻吩者。

[0139] 优选的式I化合物是其中i为0、1、2或3者。

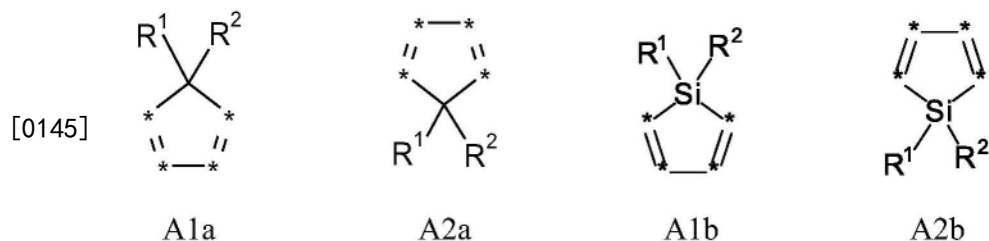
[0140] 进一步优选的式I化合物是其中m为1且k为1者。

[0141] 进一步优选的式I化合物是其中c为0且d为0者。

[0142] 进一步优选的式I化合物是其中e为1且f为0者。

[0143] 进一步优选的式I化合物是其中e为1且f为1者。

[0144] 式I中优选的基团 Ar^1 和 Ar^2 在每次出现时均与选自以下式及其镜像相同或不同

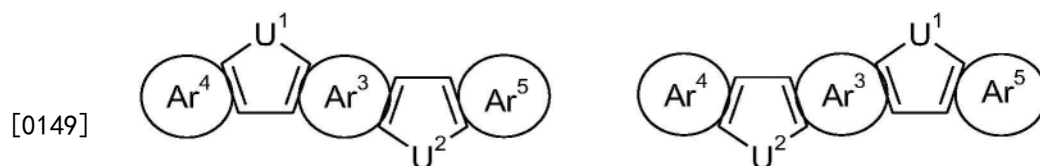


[0146] 特别优选的基团 Ar^1 和 Ar^2 选自式A1a和A2a。

[0147] 在式I的化合物中,可以选择基团 Ar^1 和 Ar^2 ,使得茚并酮型基团具有反式或顺式构

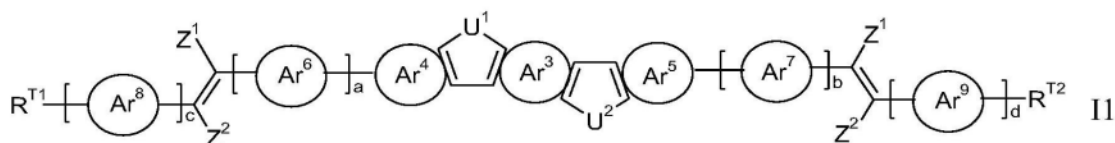
型。

[0148] 本发明的第一个优选实施方案涉及式I的化合物,其中 $m > 0$ 且所有茚并酮型基团均具有反式构型,即,与相同的基团 Ar^3 耦合的两个基团 Ar^1 和 Ar^2 之一为式A1另一个是式A2,如下图所示。

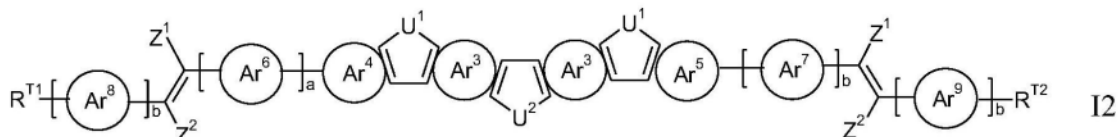


反式构型

[0150] 根据第一优选实施方案的式I的优选化合物单元选自以下子式



[0151]

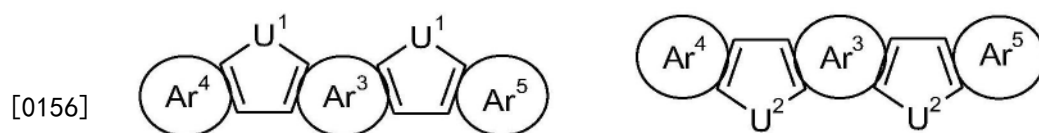


[0152] 其中 U^1 、 U^2 、 Ar^{3-9} 、 R^{T1} 、 R^{T2} 、 Z^1 、 Z^2 、 a 、 b 、 c 、 d 彼此独立,并且在每次出现时相同或不同地具有式I中给出的含义或上、下文给出的优选含义之一。

[0153] 优选的式I1和I2化合物为 $c = d = 0$ 者。

[0154] 优选的式I1和I2化合物为 U^1 和 U^2 全部表示 CR^1CR^2 者。

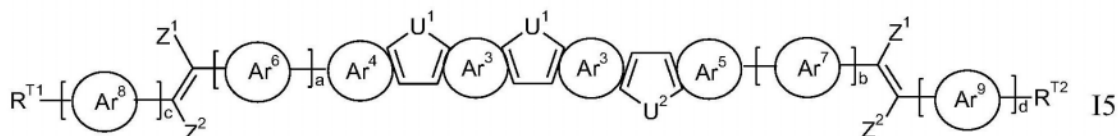
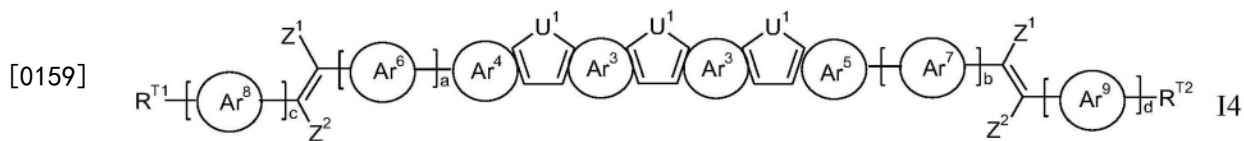
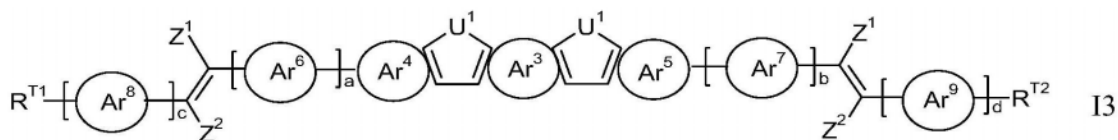
[0155] 本发明的第二个优选实施方案涉及式I的化合物,其中 $m > 0$,并且至少一个,优选全部的茚并酮型基团具有顺式构型,即,与相同的 Ar^3 基团耦合的基团 Ar^1 、 Ar^2 如下所示,式A1或式A2均如此。



顺式构型

[0157] 此第二优选实施方案包括具有如下式I3和I4所示的“全顺式”构型的式I化合物,以及具有如以下式I5所示的同时具有反式构型和顺式构型的式I化合物。

[0158] 根据第二优选实施方案的优选的式I的化合物选自以下子式

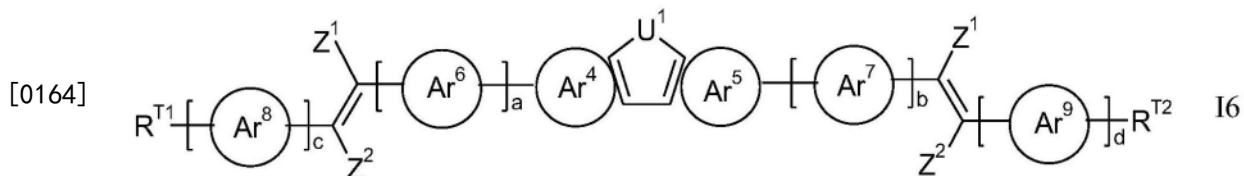


[0160] 其中 U^1 、 U^2 、 Ar^{3-9} 、 R^{T1} 、 R^{T2} 、 Z^1 、 Z^2 、 a 、 b 、 c 和 d 彼此独立,并且在每次出现时相同或不同地具有式I中赋予的含义或上、下文赋予的优选含义之一。

[0161] 优选的式I3、I4和I5化合物为 $c=d=0$ 者。

[0162] 优选的式I3、I4和I5化合物为 U^1 、 U^2 全部表示 CR^1CR^2 者。

[0163] 本发明的第三优选实施方案涉及其中 $m=0$ 的式I化合物。根据第三优选实施方案的优选的式I的化合物选自以下子式



[0165] 其中 U^1 、 U^2 、 Ar^{4-9} 、 R^{T1} 、 R^{T2} 、 Z^1 、 Z^2 、 a 、 b 、 c 和 d 彼此独立,并且在每次出现时相同或不同地具有式I中赋予的含义或上、下文赋予的优选含义之一。

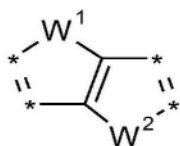
[0166] 优选的式I6化合物为 $c=d=0$ 者。

[0167] 优选的式I6化合物为 U^1 为 CR^1CR^2 者。

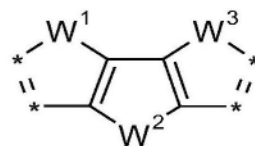
[0168] 式I和I1-I5中的优选基团 Ar^3 及其子式在每次出现时均与选自下式及其镜像者相同或不同



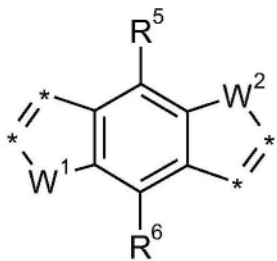
A3a



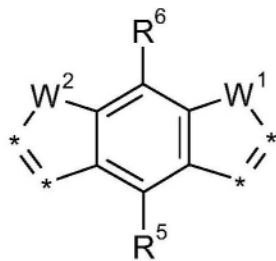
A3b



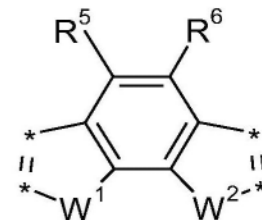
A3c



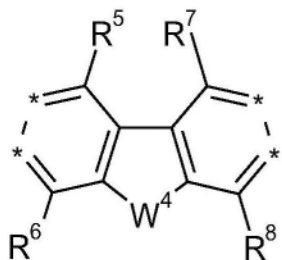
A3d



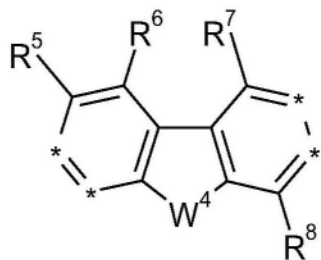
A3e



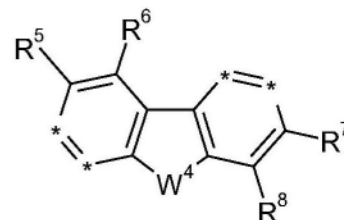
A3f



A3g

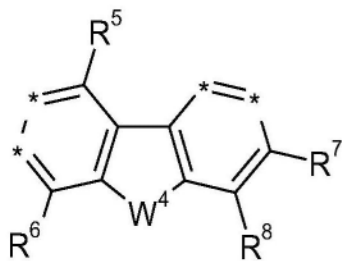


A3h

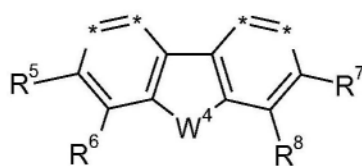


A3i

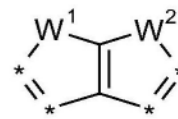
[0169]



A3j



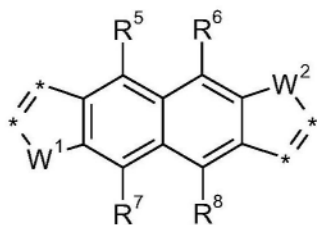
A3k



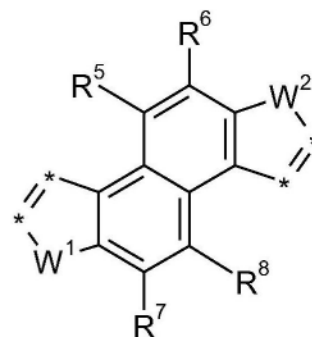
A3l



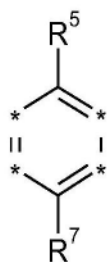
A3m



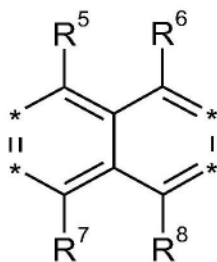
A3n



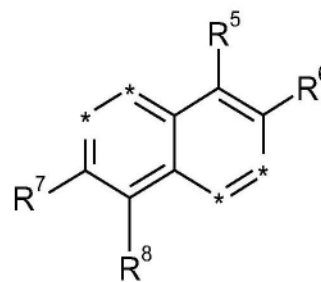
A3o



A3p

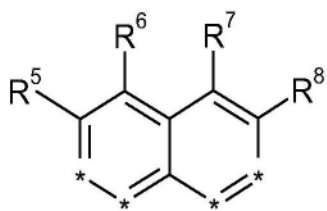


A3q

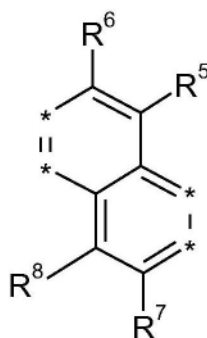


A3r

[0170]



A3s



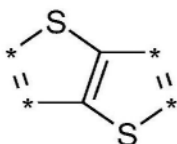
A3t

[0171] 其中各个基团彼此独立并且在每次出现时为相同或不同时者具有以下含义

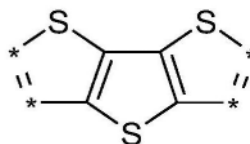
[0172] W^1, W^2, W^3 S, O, Se或C=O, 优选为S,[0173] W^4 S, O或 NR^3 , 优选为S,[0174] R^{3-8} 为式I中 R^1 赋予的含义之一,[0175] 式I和I1-I5中非常优选的基团 Ar^3 及其子式在每次出现时均相同或不同地选自下式及其镜像

[0176]

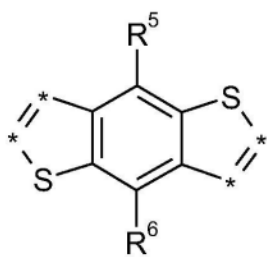
A3a1



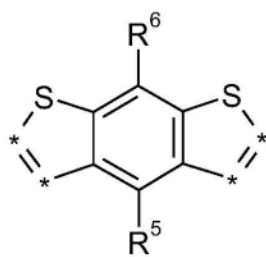
A3b1



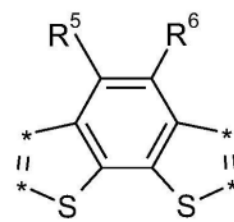
A3c1



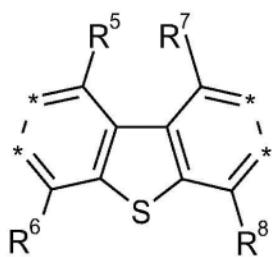
A3d1



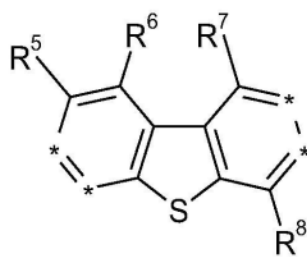
A3e1



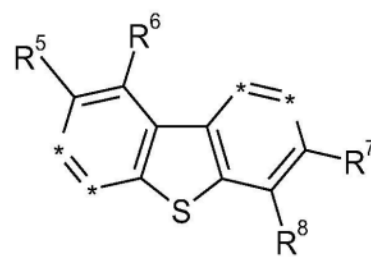
A3f1



A3g1

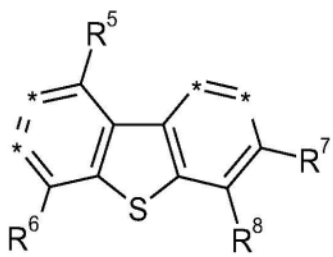


A3h1

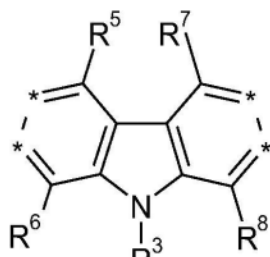


A3i1

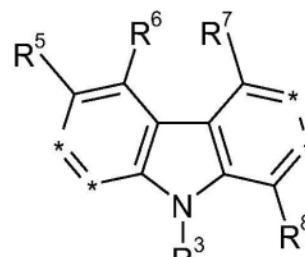
[0177]



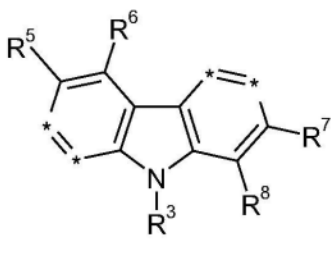
A3j1



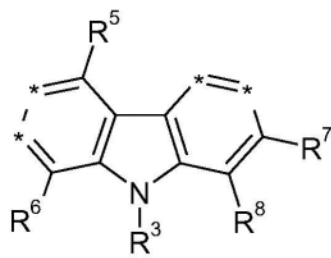
A3g2



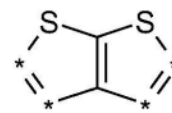
A3h2



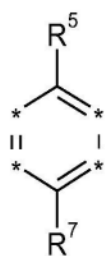
A3i2



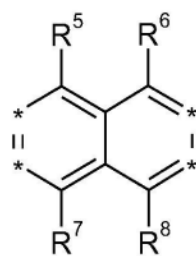
A3j2



A3l1



A3p



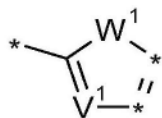
A3q

[0178] 其中R⁵⁻⁸具有上、下文赋予的含义。[0179] 每次出现时,非常优选的基团Ar³相同或不同地选自式A3b、A3d和A3p,更优选为选

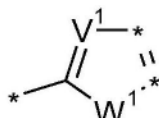
自式A3b1、A3d1和A3p,非常优选为选自式A3b,最优选为选自式A3b1。

[0180] 在另一个优选的实施方案中,Ar³包含至少一个杂芳香基环,并且优选为选自式A3a-A3o,更优选为选自式A3a1-A3l1。

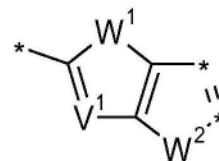
[0181] 式I和I1-I6中的优选基团Ar⁴及其子式在每次出现时均相同或不同地选自下式及其镜像



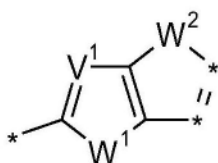
A4a



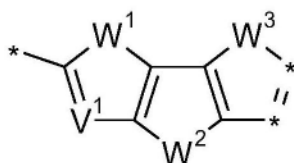
A4b



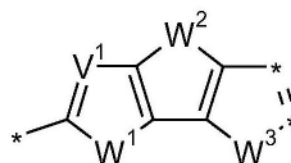
A4c



A4d

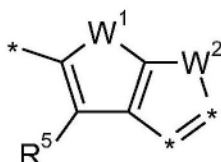


A4e

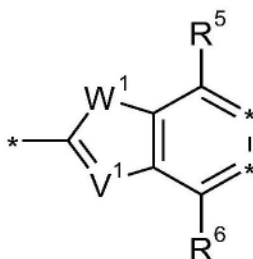


A4f

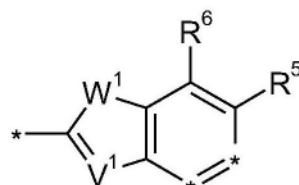
[0182]



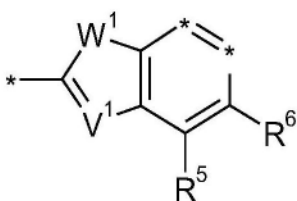
A4g



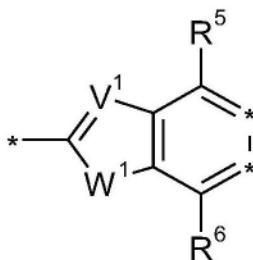
A4h



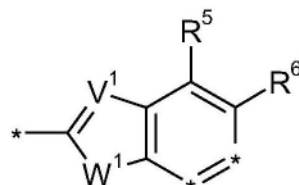
A4i



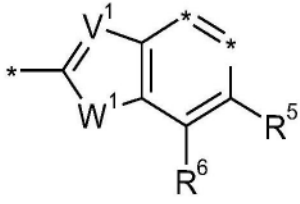
A4j



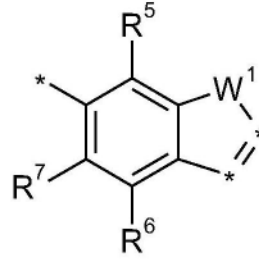
A4k



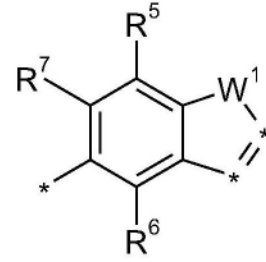
A4l



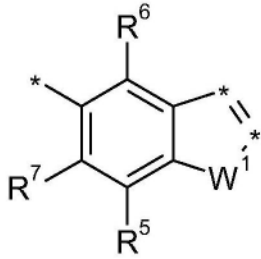
A4m



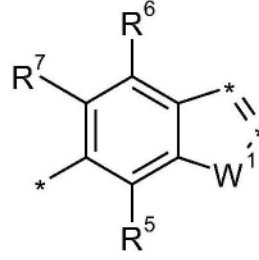
A4n



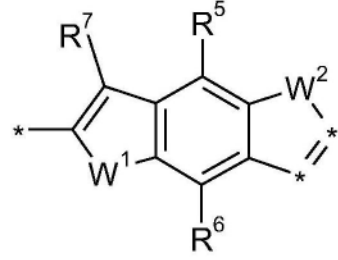
A4o



A4p

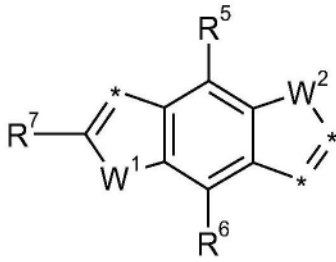


A4q

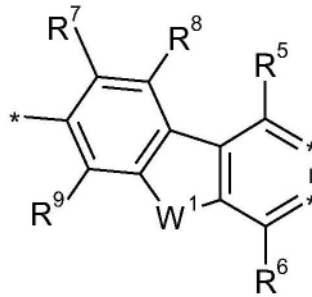


A4r

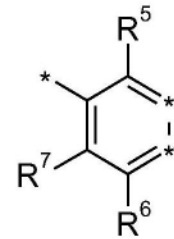
[0183]



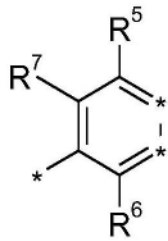
A4s



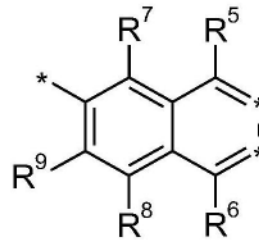
A4t



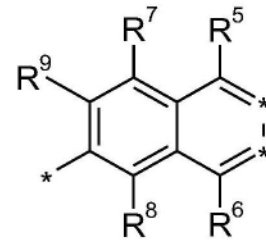
A4u



A4v



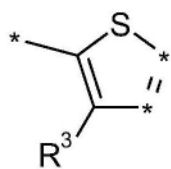
A4w



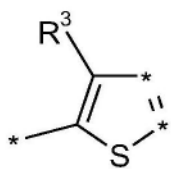
A4x

[0184] 其中 W^{1-3} 与 R^{5-8} 具有上、下文赋予的含义, V^1 为 CR^5 或 N , R^9 具有 R^5 赋予的含义。

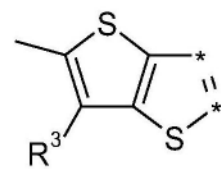
[0185] 式I和I1-I6中非常优选的基团 Ar^4 及其子式在每次出现时均相同或不同地选自下式及其镜像



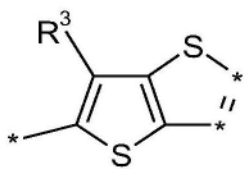
A4a1



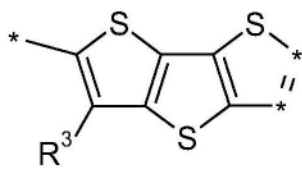
A4b1



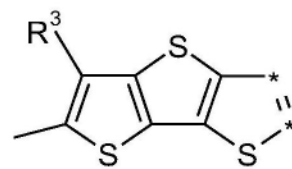
A4c1



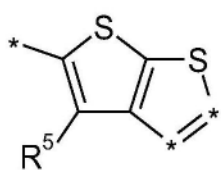
A4d1



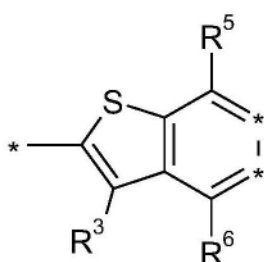
A4e1



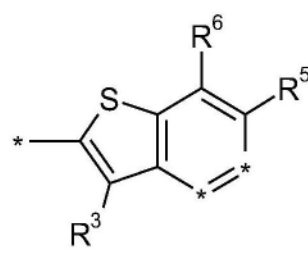
A4f1



A4g1

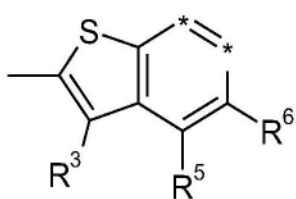


A4h1

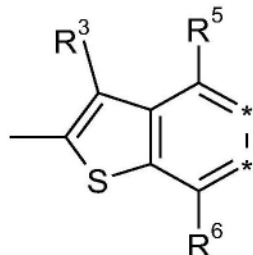


A4i1

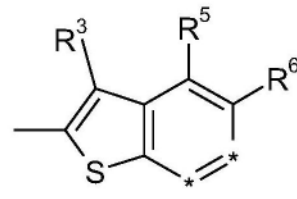
[0186]



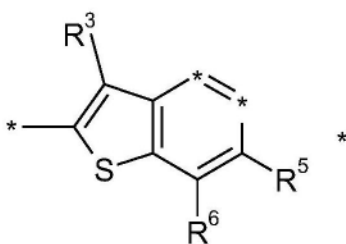
A4j1



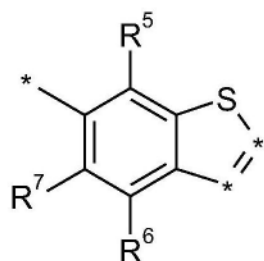
A4k1



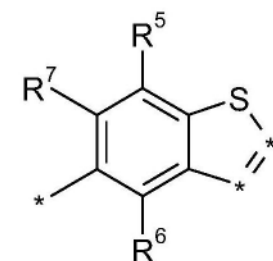
A4l1



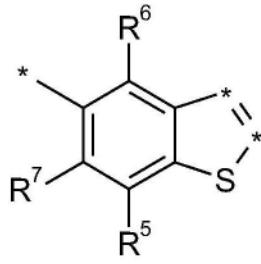
A4m1



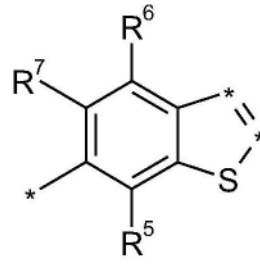
A4n1



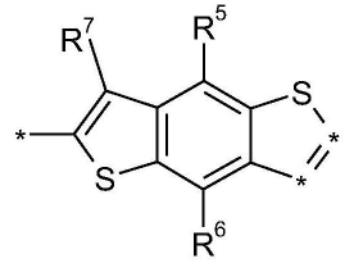
A4o1



A4p1

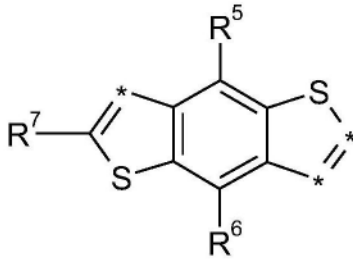


A4q1

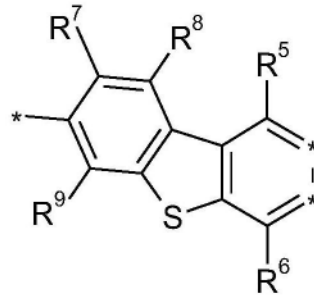


A4r1

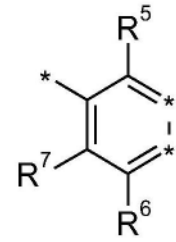
[0187]



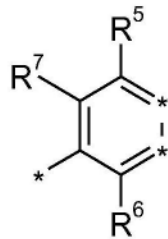
A4s1



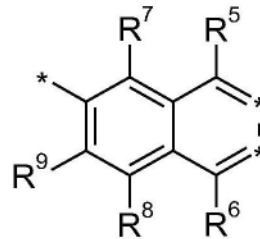
A4t1



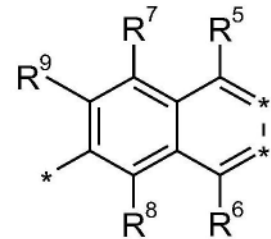
A4u



A4v



A4w



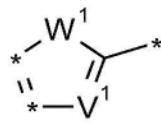
A4x

[0188] 其中R⁵⁻⁷具有上、下文赋予的含义。

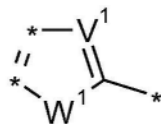
[0189] 非常优选的基团Ar⁴选自式A4a、A4b、A4c、A4d、A4e、A4f、A4h、A4i、A4j、A4k、A4l、A4m、A4n、A4q、A4u与A4v,更优选为选自式A4a1、A4b1、A4c1、A4d1、A4e1、A4f1、A4h1、A4i1、A4j1、A4k1、A4l1、A4m1、A4n1、A4q1、A4u与A4v。

[0190] 式I和I1-I6中非常优选的基团Ar⁵及其子式在每次出现时均相同或不同地选自下式及其镜像

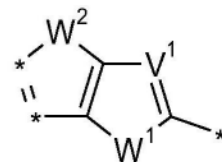
[0191]



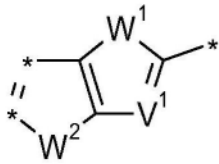
A5a



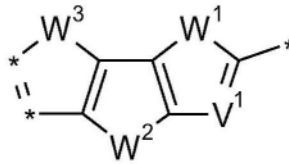
A5b



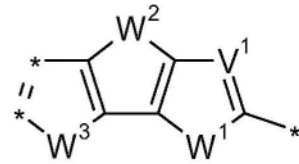
A5c



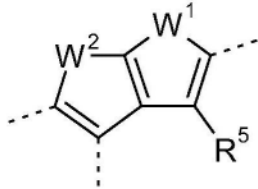
A5d



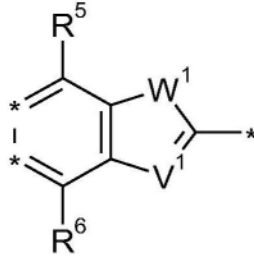
A5e



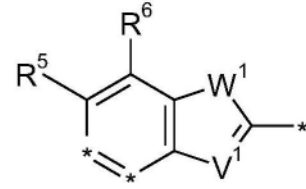
A5f



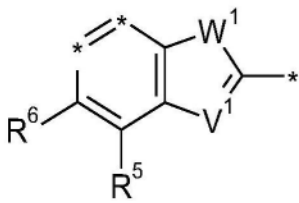
A5g



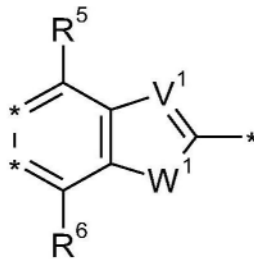
A5h



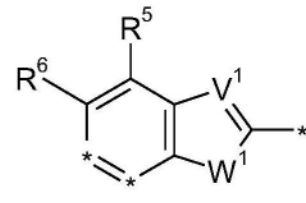
A5i



A5j

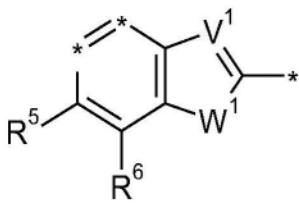


A5k

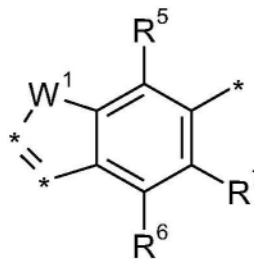


A5l

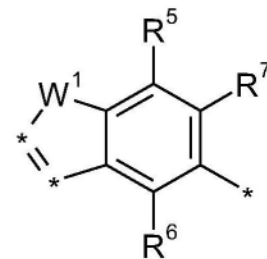
[0192]



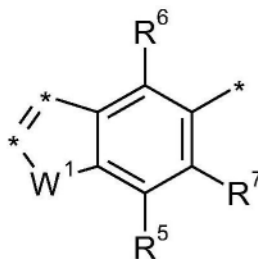
A5m



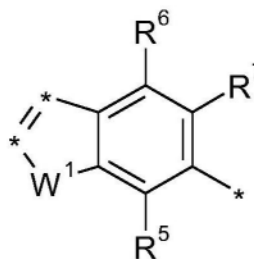
A5n



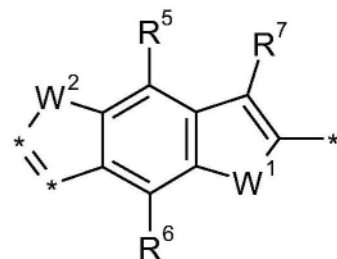
A5o



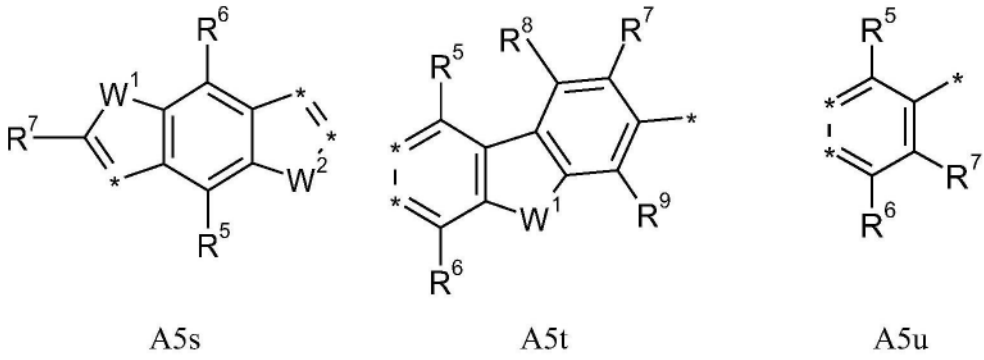
A5p



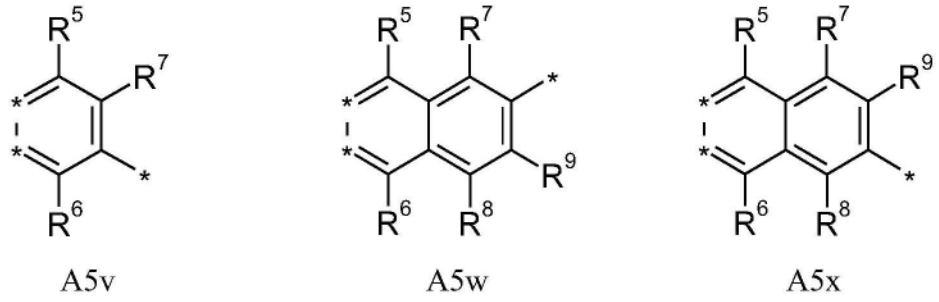
A5q



A5r

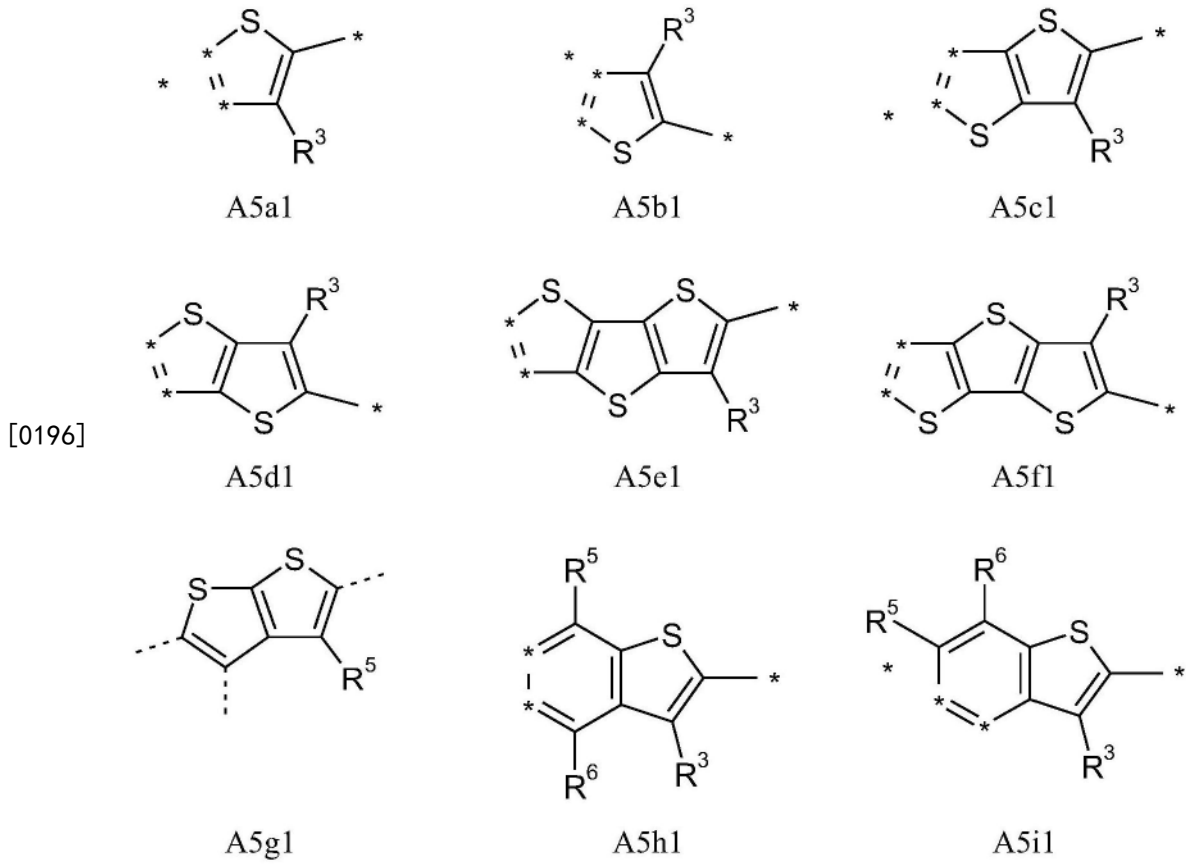


[0193]

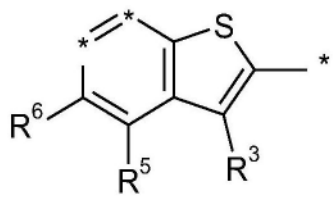


[0194] 其中 V^1 、 W^{1-3} 及 R^{5-9} 具有上、下文赋予的含义。

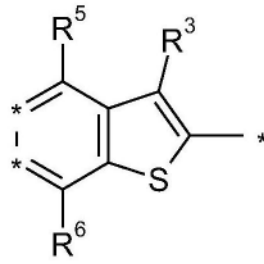
[0195] 式I和I1-I6中非常优选的基团 Ar^5 及其子式在每次出现时均相同或不同地选自下式及其镜像



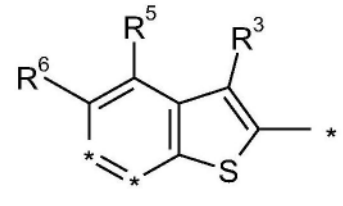
[0196]



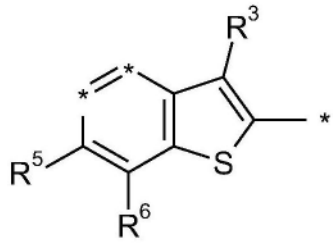
A5j1



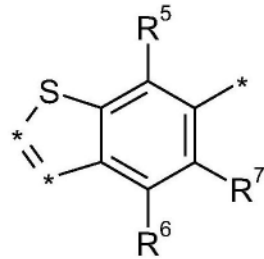
A5k1



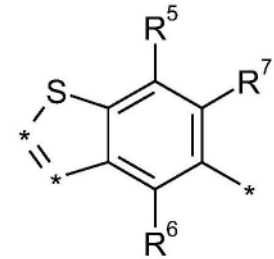
A5l1



A5m1

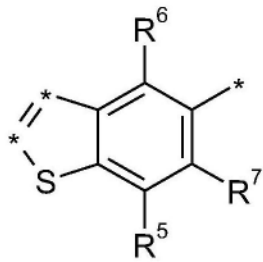


A5n1

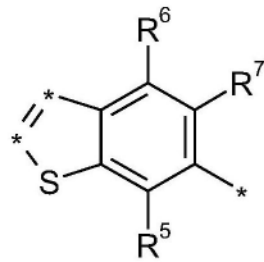


A5o1

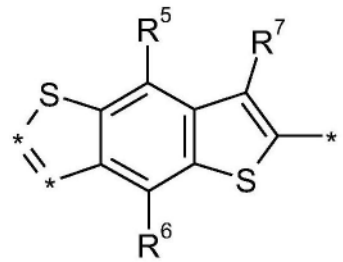
[0197]



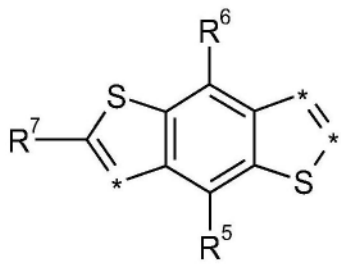
A5p1



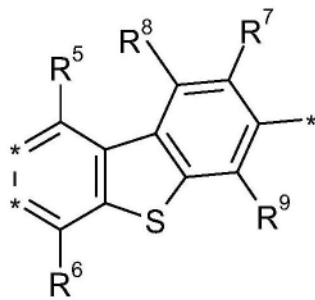
A5q1



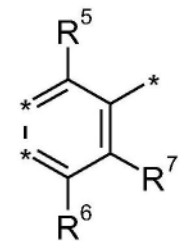
A5r1



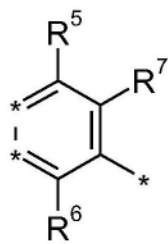
A5s1



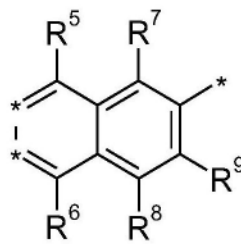
A5t1



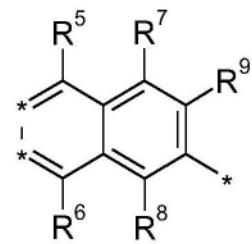
A5u



A5v



A5w



A5x

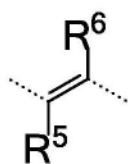
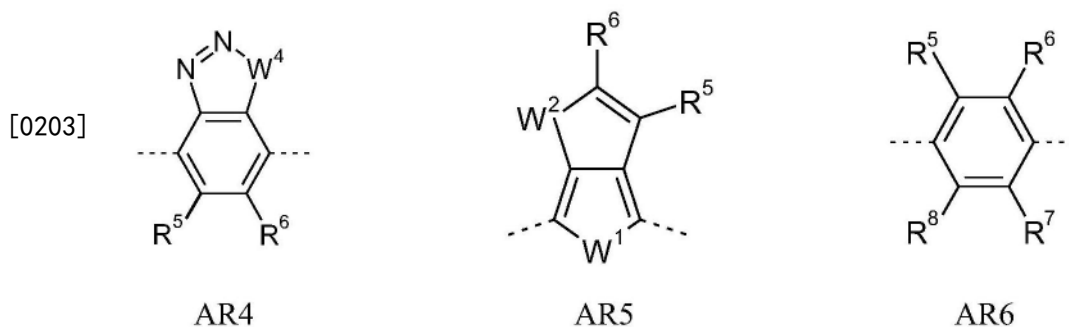
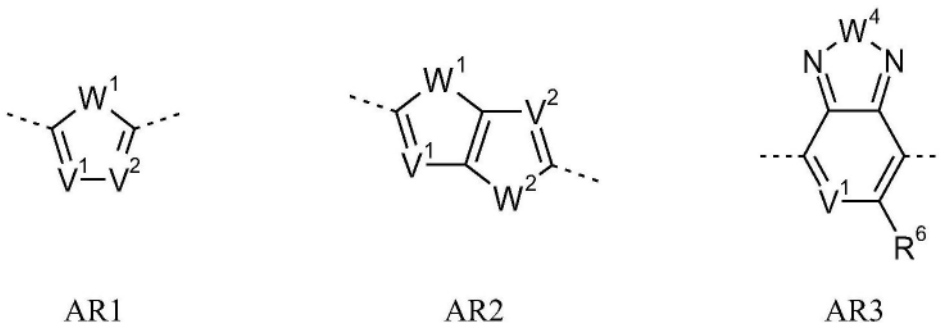
[0198]

[0199] 其中R⁵⁻⁷具有上、下文赋予的含义。

[0200] 非常优选的基团 Ar^5 选自式A5a、A5b、A5c、A5d、A5e、A5f、A5h、A5i、A5j、A5k、A5l、A5m、A5n、A5q、A5u与A5v,更优选为选自式A5a1、A5b1、A5c1、A5d1、A5e1、A5f1、A5h1、A5i1、A5j1、A5k1、A5l1、A5m1、A5n1、A5q1、A5u与A5v。

[0201] 式I和I1-I6中的优选的基团 Ar^{6-9} 及其子式各自独立且每次出现时相同或不同地选自具有5至20个环原子的亚芳香基或亚杂芳香基,其为单环或多环的,选择性地包含稠合的环,其未被取代或被一个或多个相同或不同的基团 L^5 取代,或来自 $-CY^1=CY^2-$ 。

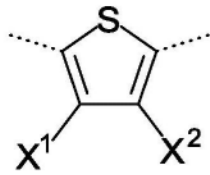
[0202] 式I和I1-I6中非常优选的基团 Ar^{6-9} 及其子式在每次出现时均相同或不同地选自下式及其镜像:



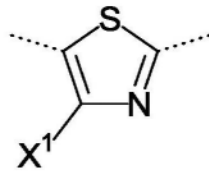
AR7

[0204] 其中,彼此独立并且在每次出现时相同或不同时, V^2 为 CR^5 或N,并且 V^1 、 W^1 、 W^2 、 W^4 和 R^{5-8} 如上文和下文所定义。

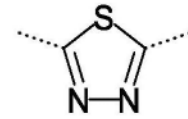
[0205] 式I和I1-I6中更优选的基团 Ar^{6-9} 和其子式各自独立,并且在每次出现时相同或不同地选自下式和其镜像



AR1-1

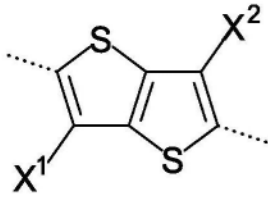


AR1-2

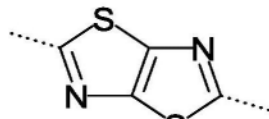


AR1-3

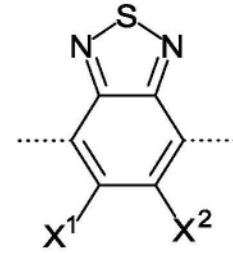
[0206]



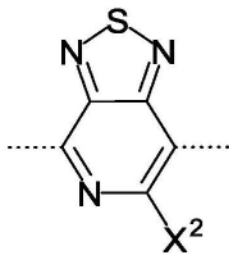
AR2-1



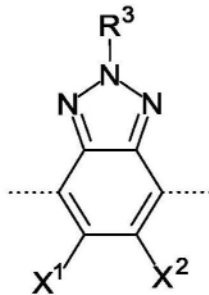
AR2-2



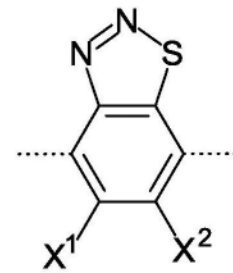
AR3-1



AR3-2

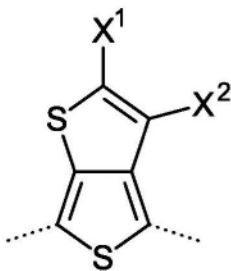


AR3-3

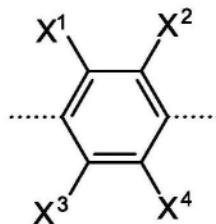


AR4-1

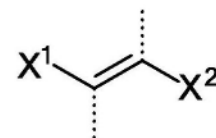
[0207]



AR5-1



AR6-1



AR7-1

[0208] 其中 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 具有以上和以下针对 R^1 赋予的含义之一，并且优选为H、F、Cl、-CN、 R^0 、 OR^0 或 $C(=O)OR^0$ ， R^0 如上、下文所定义。

[0209] 优选的式AR1-1至AR7-1为含有选自F和Cl的至少一、二、四个取代基 X^{1-4} ，非常优选为取代基为F。

[0210] 在式AR6-1中，优选 X^{1-4} 中的一个或两个为F，非常优选全部皆为F。

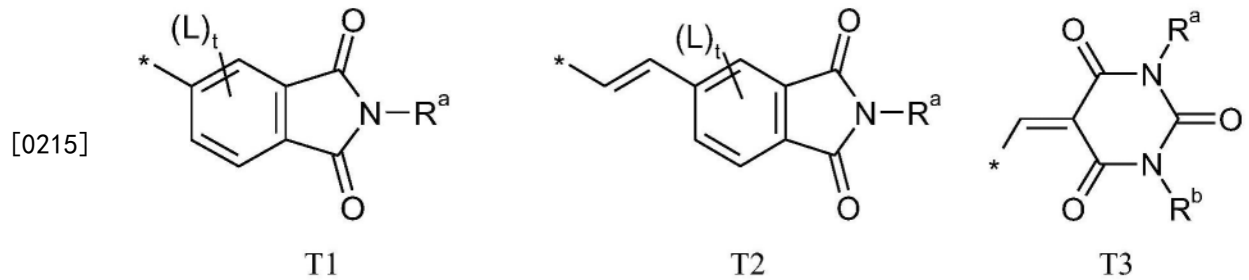
[0211] 优选的基团 Ar^{6-9} 选自式AR1、AR2、AR3和AR5，非常优选的基团 Ar^6 和 Ar^7 选自式AR1-1、AR1-2、AR2-1、AR3-1、AR3-2和AR5-1，最优选的选自式AR1-1、AR1-2、AR2-1、AR2-2和AR3-

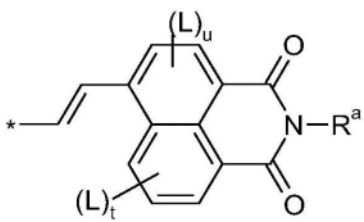
1。

[0212] 在式I和I1-I6及其子式中, R^{T1} 、 R^{T2} 都是吸电子基团, 其中至少一个选自式TG。

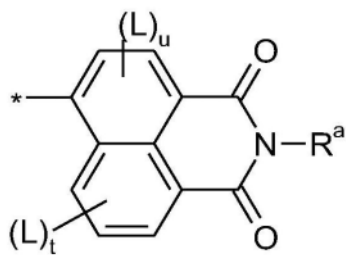
[0213] 在本发明的一个优选实施方案中, R^{T1} 、 R^{T2} 都是吸电子基团。

[0214] 在此优选实施方案中, 基团 R^{T1} 、 R^{T2} 彼此独立地优选选自F、Cl、Br、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2-R^*$ 、 $-O-R^*$ 、 $-S-R^*$ 、 $-SO_2-R^*$ 、 $-SO_3-R^*$ 、 $-C(=O)-H$ 、 $-C(=O)-R^*$ 、 $-C(=S)-R^*$ 、 $-C(=O)-CF_2-R^*$ 、 $-C(=O)-OR^*$ 、 $-C(=S)-OR^*$ 、 $-O-C(=O)-R^*$ 、 $-O-C(=S)-R^*$ 、 $-C(=O)-SR^*$ 、 $-S-C(=O)-R^*$ 、 $-C(=O)NR^*R^{**}$ 、 $-NR^*-C(=O)-R^*$ 、 $-NHR^*$ 、 $-NR^*R^{**}$ 、 $-CR^*=CR^*R^{**}$ 、 $-C\equiv C-R^*$ 、 $-C\equiv C-SiR^*R^{**}R^{***}$ 、 $-SiR^*R^{**}R^{***}$ 、 $-CH=CH(CN)$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-C(CN)=C(CN)_2$ 、 $-CH=C(CN)(R^a)$ 、 $CH=C(CN)-C(=O)-OR^*$ 、 $-CH=C(CO-OR^*)_2$ 、 $-CH=C(CO-NR^*R^{**})_2$, 及以下式组成的基团

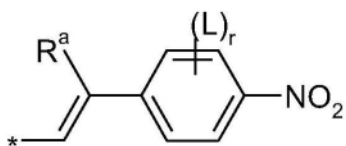




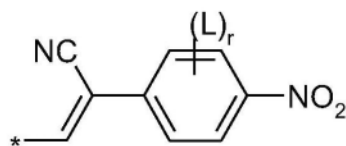
T4



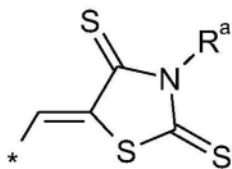
T5



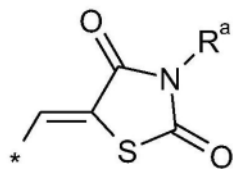
T6



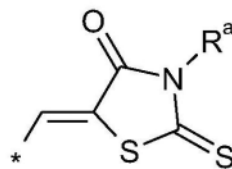
T7



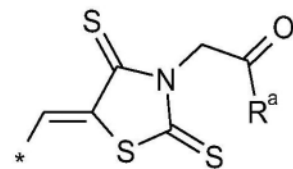
T8



T9

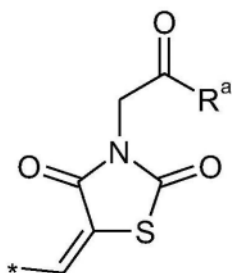


T10

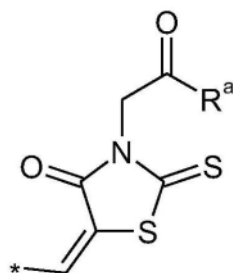


T11

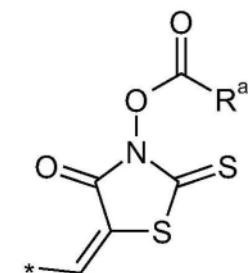
[0216]



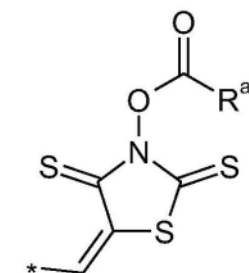
T12



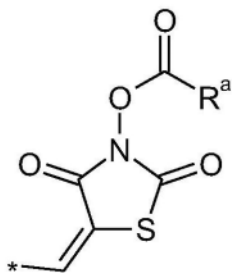
T13



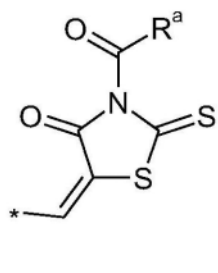
T14



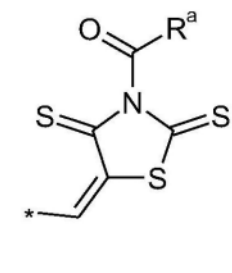
T15



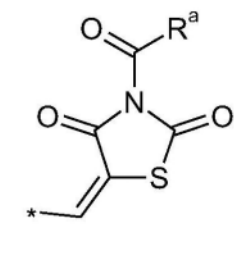
T16



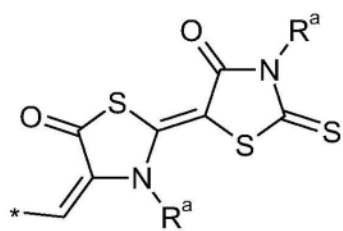
T17



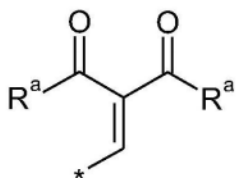
T18



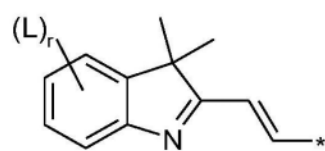
T19



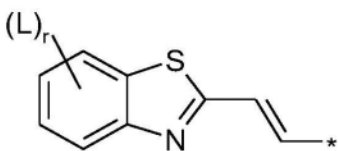
T20



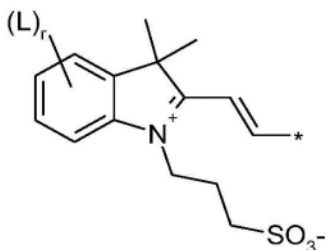
T21



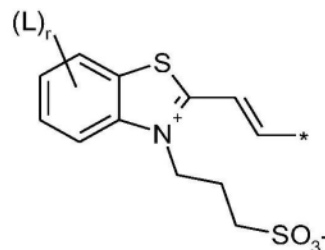
T22



T23

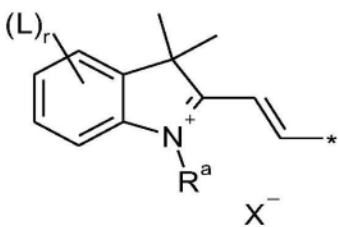


T24

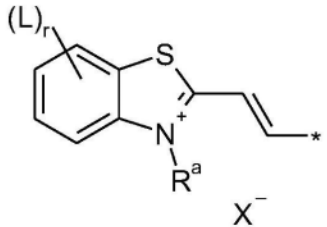


T25

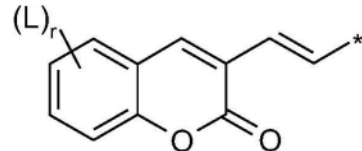
[0217]



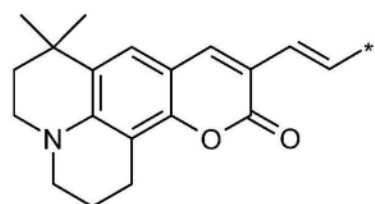
T26



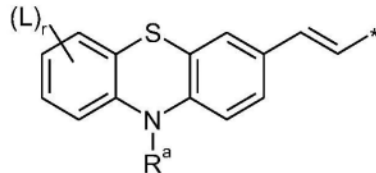
T27



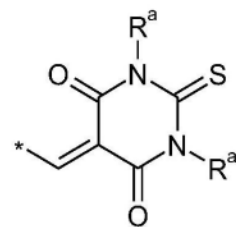
T28



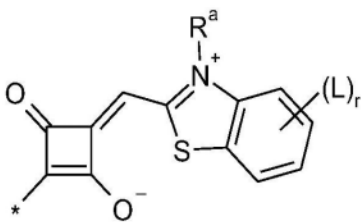
T29



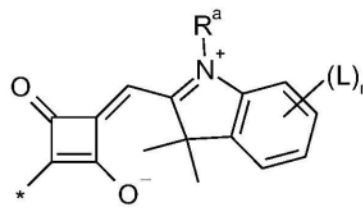
T30



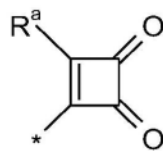
T31



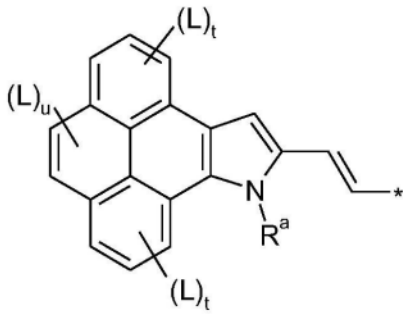
T32



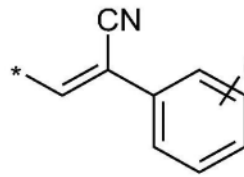
T33



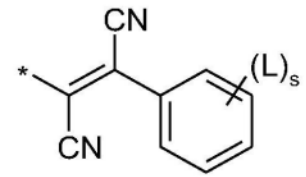
T34



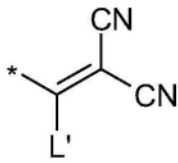
T35



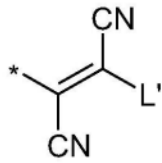
T36



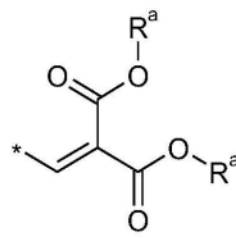
T37



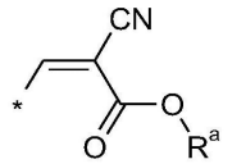
T38



T39

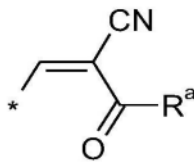


T40

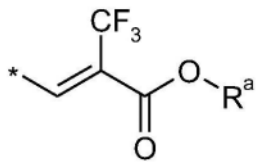


T41

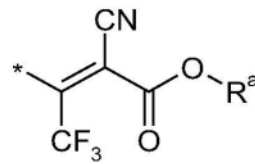
[0218]



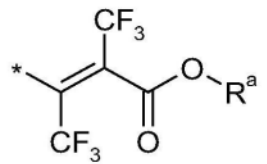
T42



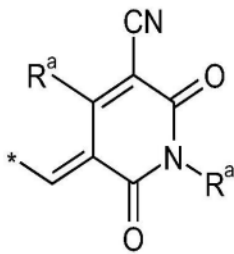
T43



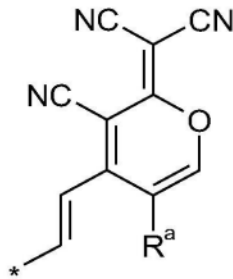
T44



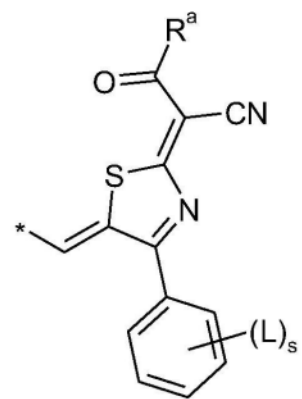
T45



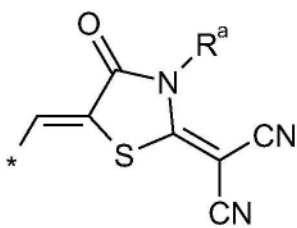
T46



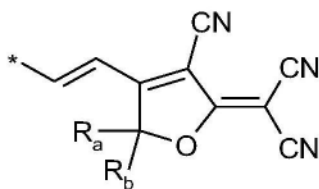
T47



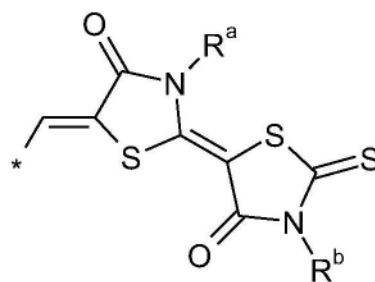
T48



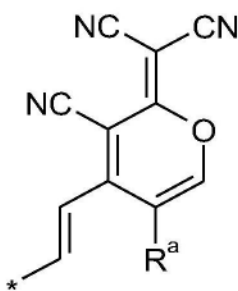
T49



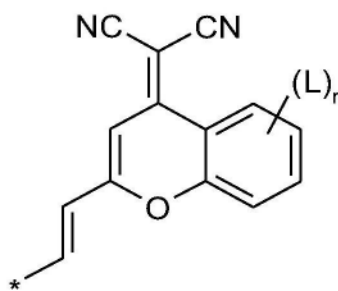
T50



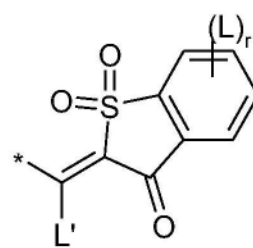
T51



T52

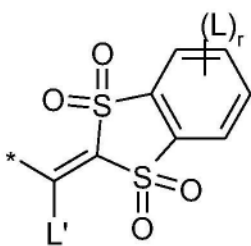


T53

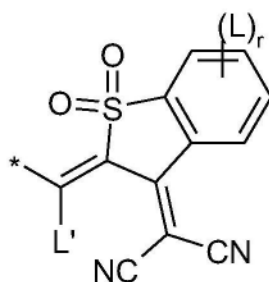


T54

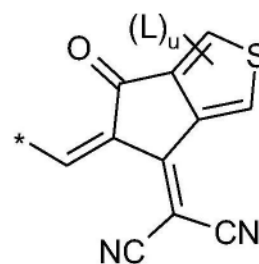
[0219]



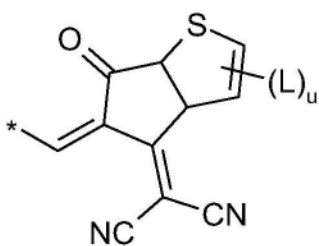
T55



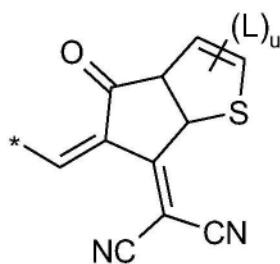
T56



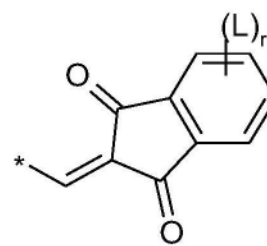
T57



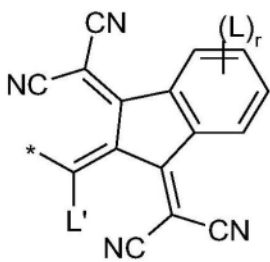
T58



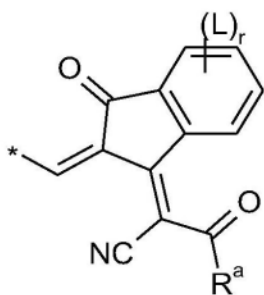
T59



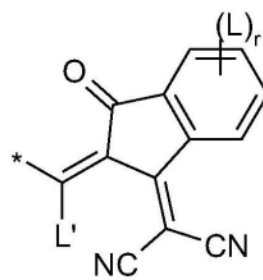
T60



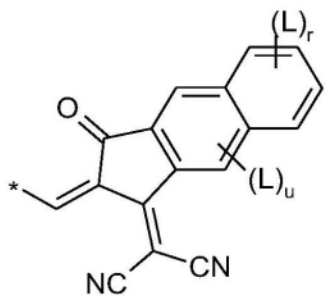
T61



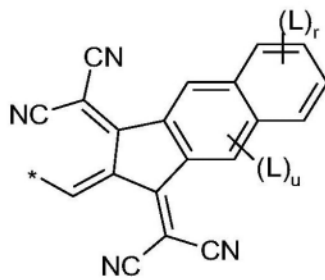
T62



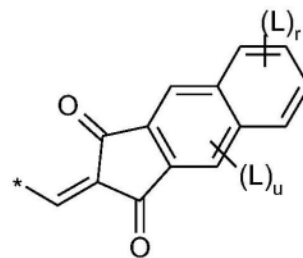
T63



T64

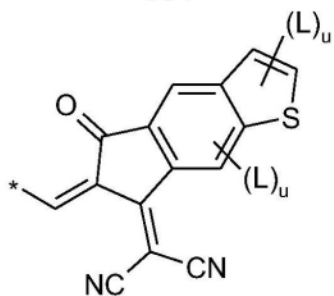


T65

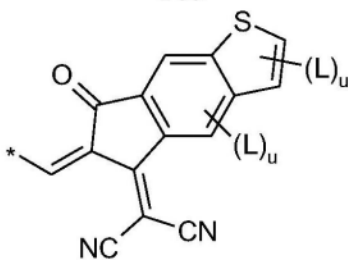


T66

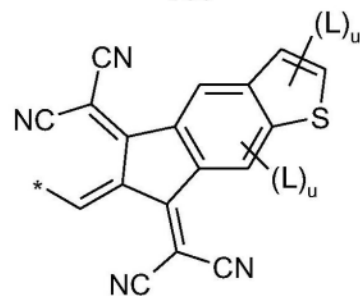
[0220]



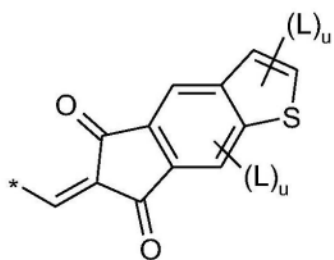
T67



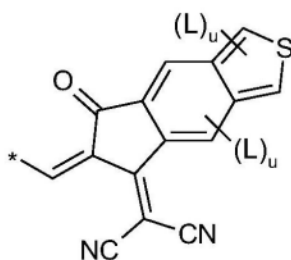
T68



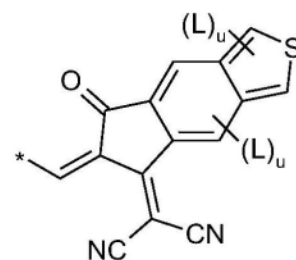
T69



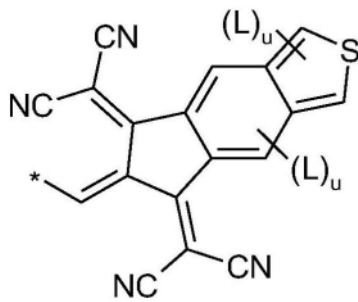
T70



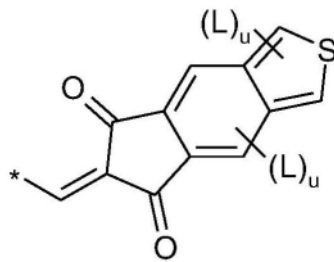
T71



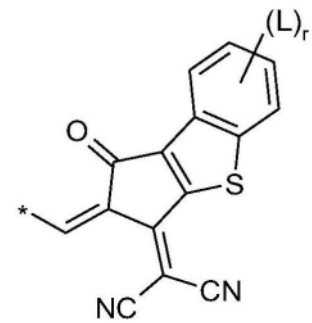
T72



T73

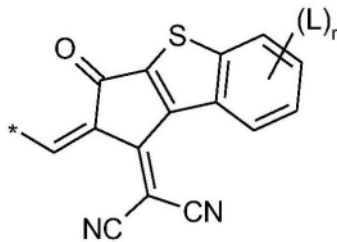


T74

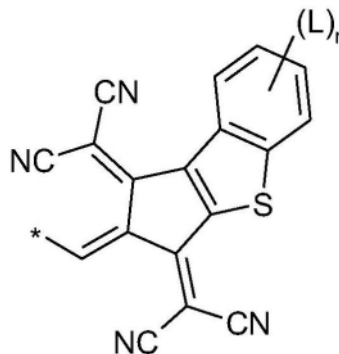


T75

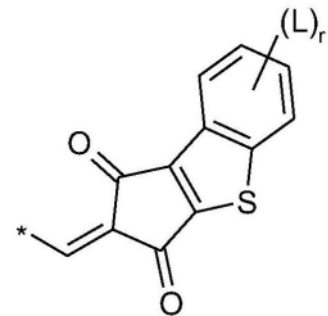
[0221]



T76



T77



T78

[0222] 其中各基团彼此独立并且在每次相同或不同地出现时,具有以下含义

[0223] R^a, R^b 各自具有4至30个,优选为5至20个环原子的芳香基或杂芳香基,选择性地包含稠合环并且未被取代或被一个或多个基团L或L赋予的含义之一取代,

[0224] R^*, R^{**}, R^{***} 具有1至20个碳原子的烷基,其为直链、支链或环状且未被取代,或被一个或多个F或Cl原子或CN基团取代,或全为氟取代,其中一个或多个C原子选择性地被-O-, -S-, -C(=O)-, -C(=S)-, -SiR⁰R⁰⁰-, -NR⁰R⁰⁰-, -CHR⁰=CR⁰⁰-或-C≡C-取代, O原子及/或S原子不会直接相互连接,

[0225] L F、Cl、-NO₂、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、R⁰、OR⁰、SR⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-C(=O)-OR⁰、-O-C(=O)-R⁰、-NH₂、-NHR⁰、-NR⁰R⁰⁰、-C(=O)NHR⁰、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-SO₃R⁰、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅,或具有1至30个,优选为1至20个碳原子的选择性取代的甲硅烷基或碳基或烃基,其选择性地被取代并选择性地包含一个或多个杂原子,优选为F、-CN、R⁰、-OR⁰、-SR⁰、-C(=O)-R⁰、-C(=O)-OR⁰、-O-C(=O)-R⁰、-O-C(=O)-OR⁰、-C(=O)-NHR⁰、-C(=O)-NR⁰R⁰⁰,

[0226] L' H或L的含义之一,

[0227] R⁰, R⁰⁰ H或具有1至20个,优选为1至12个C原子的直链或支链烷基,其选择性地被氟化,

[0228] Y¹, Y² H、F、Cl或CN,

[0229] X⁰卤素,优选为F或Cl,

[0230] r 0, 1, 2, 3或4,

[0231] s 0, 1, 2, 3, 4或5,

[0232] t 0, 1, 2或3,

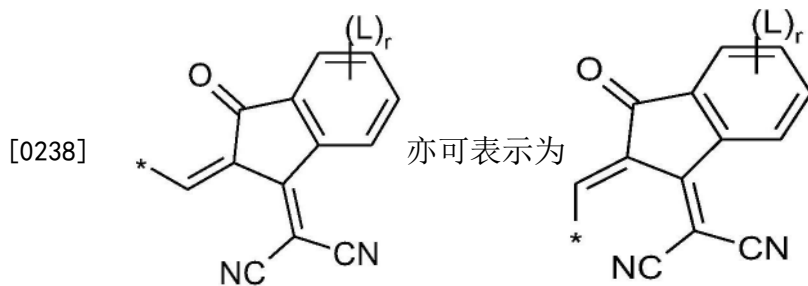
[0233] u 0,1或2。

[0234] 与式TG不同的优选基团 R^{T1} 和 R^{T2} 各自独立地选自 $-CN$ 、 $-C(=O)-OR^*$ 、 $-C(=S)-OR^*$ 、 $-CH=CH(CN)$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-C(CN)=C(CN)_2$ 、 $-CH=C(CN)(R^a)$ 、 $CH=C(CN)-C(=O)-OR^*$ 、 $-CH=C(CO-OR^*)_2$ ，以及式T1-T78。

[0235] 非常优选的基团 R^{T1} 和 R^{T2} 各自独立地选自式T1-T78，其中优选为L'为H， R^a 和 R^b 以H或 C_1-C_{12} 烷基表示，r为0且s为0。

[0236] 进一步优选的基团 R^{T1} 和 R^{T2} 选自式T54-78，优选为选自式T60-T78，更优选为选自式T63-T78，非常优选为选自式T63、T64、T67、T68、T71、T72、T75和T76，最优选为来自式T63和T64，其中r为0、1或2，L为F。

[0237] 上述式T1-T78另指相对于与相邻基团 Ar^{4-7} 在a-位置的C=C键，包括它们各自的E-或Z-立体异构体。



[0239] 式I的化合物中，I1-I6及其子式 R^1 和 R^2 之优选不同于H。

[0240] 本发明的一个优选的实施方案中，在式I的化合物中，I1-I6及其子式 R^1 和 R^2 选自F、Cl、CN或选自直链或支链烷基、烷氧基、硫烷基、磺酰基烷基、烷基羰基、烷氧基羰基和烷羰氧基，它们各自具有1至20个碳原子并且未被取代或被一个或多个F原子取代，最优选为选自F、Cl或上述的SUB1-SUB6。

[0241] 本发明的另一优选实施方案中，在式I的化合物中，I1-I6及其子式 R^1 和 R^2 选自单环或多环芳香基或杂芳香基，其各自选择性地被一个或多个如所定义的 L^S 取代。式I中的环具有5至20个环原子，其中两个或更多个环可以彼此稠合或通过共价键彼此连接，非常优选为选择性被取代的苯基，优选为在4-位、2,4-位、2,4,6-位或3,5-位或噻吩，优选为被具有1个烷基、烷氧基或硫代烷基取代的噻吩，其优选为位于5-位，4,5-位或3,5-位有1~16个C原子，最优选为来自上述的SUB7-SUB18。

[0242] 本发明的一个优选的实施方案中，在式I的化合物中，I1-I6及其子式 R^{5-9} 为H。

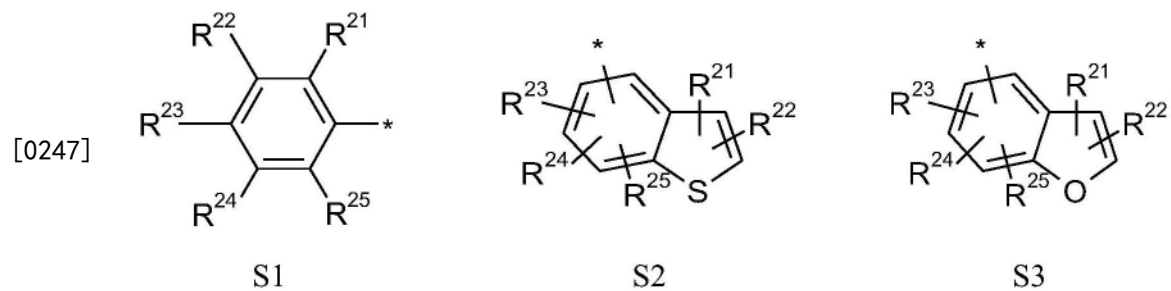
[0243] 在本发明的另一个优选的实施方案中，在式I的化合物I1-I6及其子式中， R^{5-9} 中至少一个不同于H。

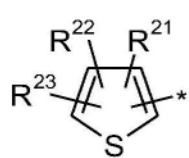
[0244] 本发明的一个优选的实施方案中，在式I的化合物中，当I1-I6及其子式 R^{5-9} 与H不同时，各自独立地选自F、Cl、CN或直链或支链烷基、烷氧基、硫烷基、磺酰基烷基、烷基羰基、烷氧基羰基和烷基羰氧基，它们各自具有1至20个C原子并且未被取代或被一个或多个F原子取代，最优选为选自F、Cl或上述的SUB1-SUB6。

[0245] 本发明的另一优选的实施方案中，于式I、I1-I6及其子式 R^{5-9} 的化合物与H不同时，各自独立地选自单环或多环芳香基或杂芳香基，其中选择性地被一个或多个如式I所定义的 L^S 取代并且具有5至20个环原子，其中两个或更多个环可以彼此稠合或通过共价键彼此连接，非常优选为选择性地取代的苯基，优选为在4-位、2,4-位、2,4,6-位或3,5-位，或噻吩

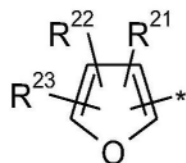
被选择性地取代,优选为在5-位、4,5-位或3,5-位具有1至16个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷基,更优选为来自以上述的子式7-子式18,最优选为来自以上述SUB14-SUB18。

[0246] 优选的芳香基和杂芳香基R1-9与H不同时,各自独立地选自下式

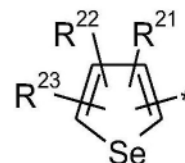




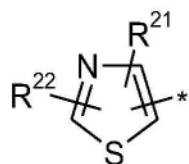
S4



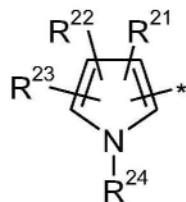
S5



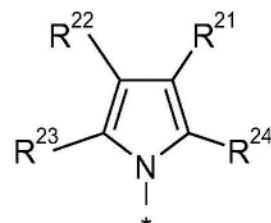
S6



S7

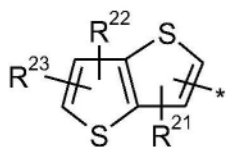


S8

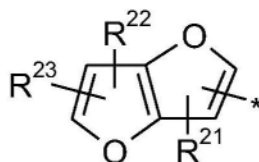


S9

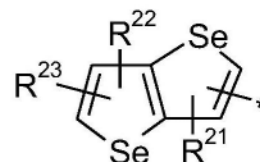
[0248]



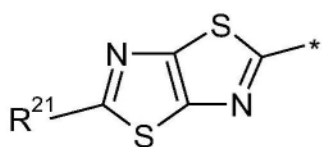
S10



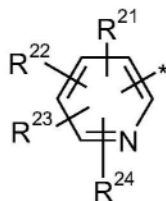
S11



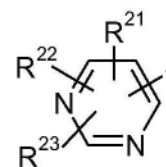
S12



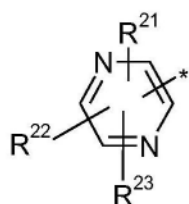
S13



S14



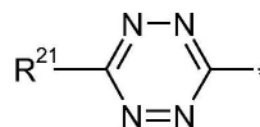
S15



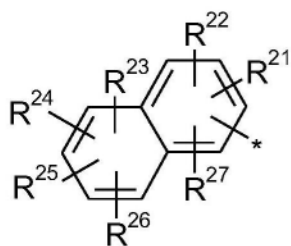
S16



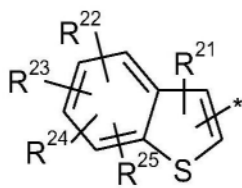
S17



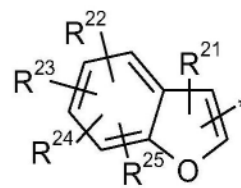
S18



S19

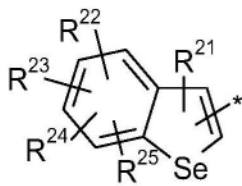


S20

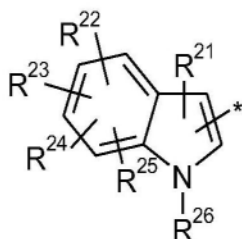


S21

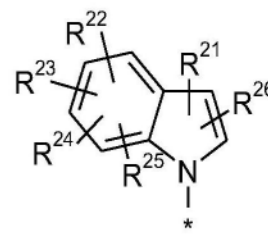
[0249]



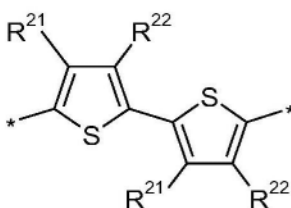
S22



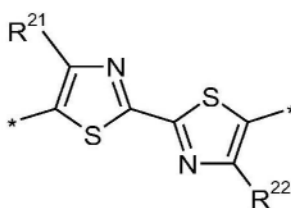
S23



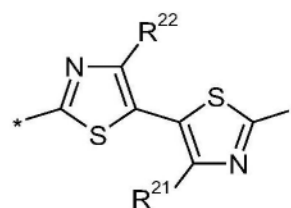
S24



S25



S26



S27

[0250] 其中 R^{21-27} 彼此独立且在每次出现时相同或不同地表示H、F、Cl、CN或具有1至30个, 优选1至20个C原子的直链, 支链或环状烷基。一个或多个 CH_2 基团分别选择性地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^{00}-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CR^0=CR^{00}-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 或 $-C\equiv C-$ 以0及/或S原子不直接相互连接的方式, 使其中一个或多个H原子各自选择性地被F、Cl、Br、I或CN取代, 并且其中一个或多个 CH_2 或 CH_3 基团各自选择性地被阳离子或阴离子基团取代。

[0251] 当不同于H时, 非常优选的芳香基和杂芳香基 R^{1-9} 各自独立地选自式S1、S4、S5、S7和S10。

[0252] 最优选的芳香基和杂芳香基的基团 R^{1-9} 各自独立地选自如上所定义SUB7-SUB16。

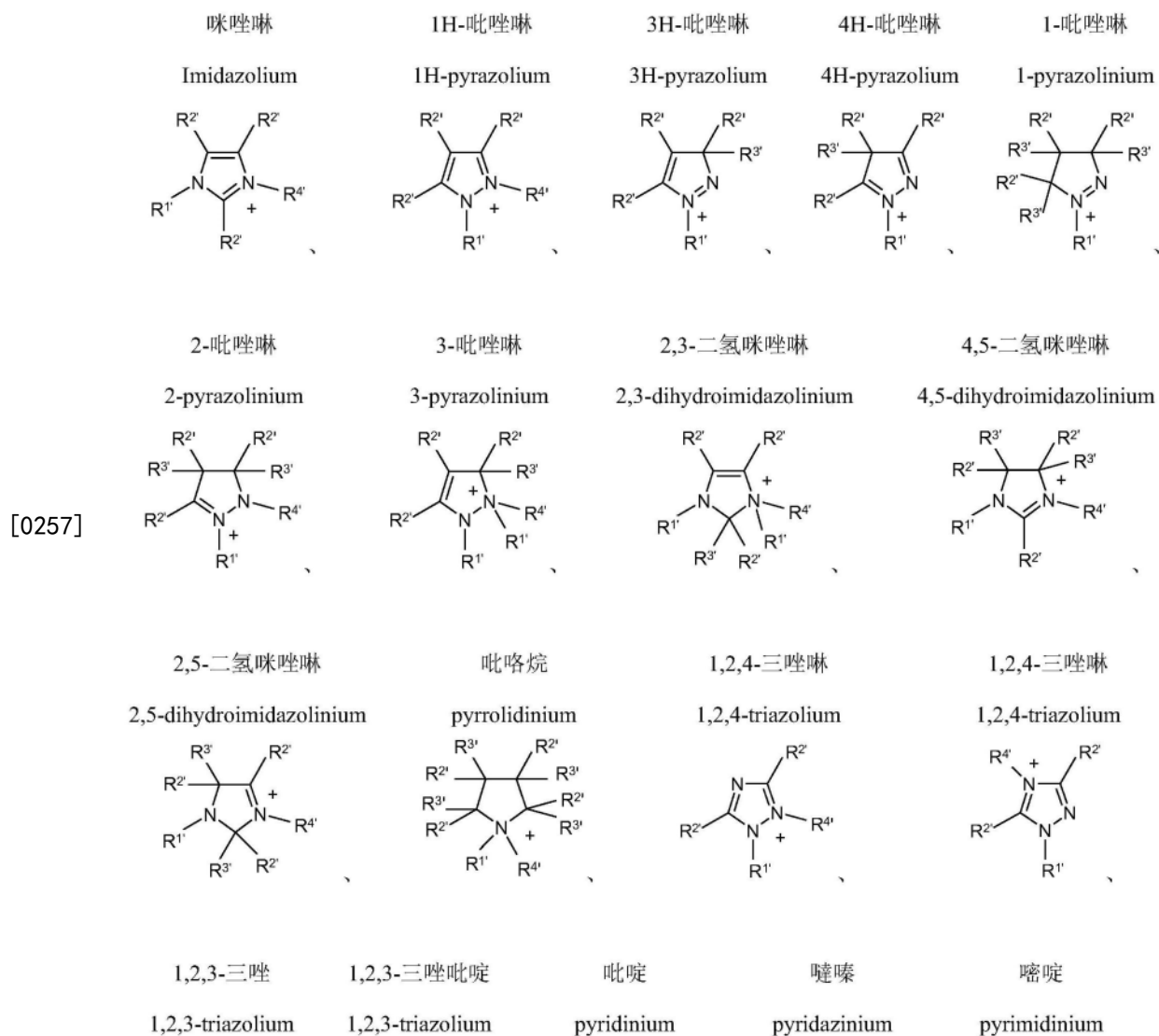
[0253] 在另一个优选的实施方案中, R^{1-9} 中的一个或多个具有1至50, 优选为2至50, 非常优选为2至30, 更优选为2至24, 最优选为2至16个C原子的直链、支链或环状烷基, 其中一个或多个 CH_2 或 CH_3 基团被阳离子或阴离子基团取代。

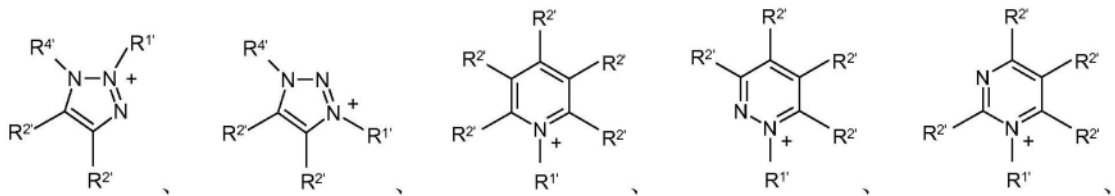
[0254] 阳离子基团优选为选自磷、硫、铵、铀、硫脲、胍或杂环阳离子, 例如咪唑、吡啶、吡咯烷、三唑、吗啉或胍阳离子。

[0255] 优选的阳离子基团选自四烷基铵、四烷基磷、N-烷基吡啶鎓、N,N-二烷基吡咯烷、1,3-二烷基咪唑, 其中“烷基”优选为具有1至12个C原子的直链或支链烷基并且非常优选为

选自式SUB1-6。

[0256] 进一步优选的阳离子基团选自下式：



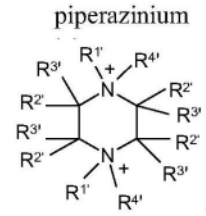
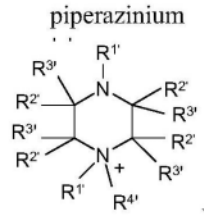
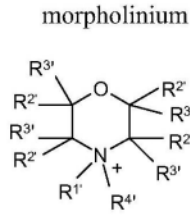
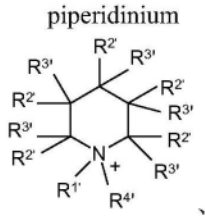


胍啶

吗福啉

哌

哌



吡嗪

噻唑

恶唑

吲哚

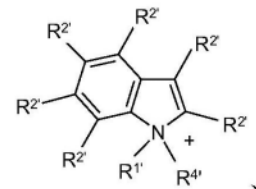
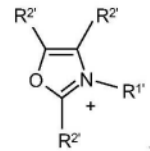
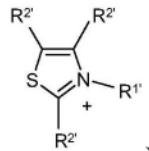
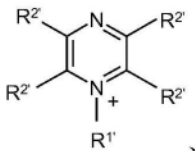
Pyrazinium

thiazolium

oxazolium

indolium

[0258]



喹啉

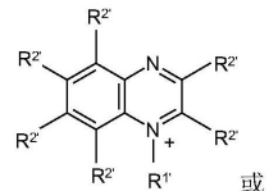
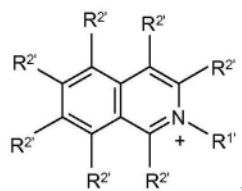
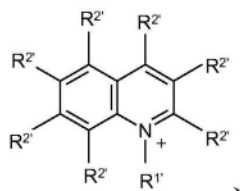
异喹啉

喹啉

quinolinium

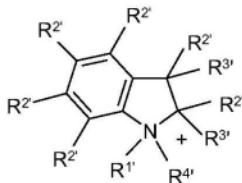
isoquinolinium

quinoxalinium



吲哚

indolinium



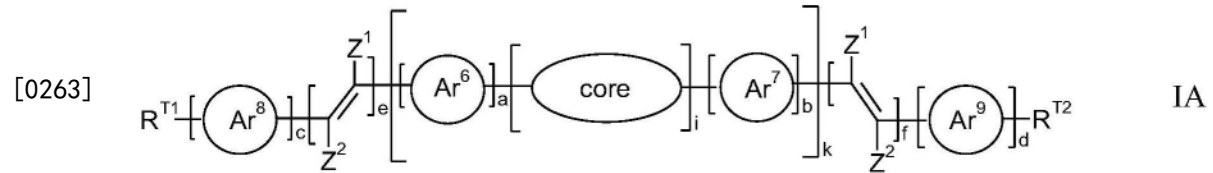
[0259] 其中R¹、R²、R³、R⁴彼此独立地表示H,具有1至12个碳原子的直链或支链烷基或非芳香族碳或杂环基团或芳香基或杂芳香基基团,上述每个基团具有3至20个,优选为5至15个环原子,单环或多环,并且选择性地被一个或多个如上文所定义的同或不同的取代基L^S取代,或表示与各个基团的连接R¹⁻⁹。

[0260] 在上式的上述阳离子基团中,基团R¹、R²、R³、R⁴中的任何一个(如果它们取代

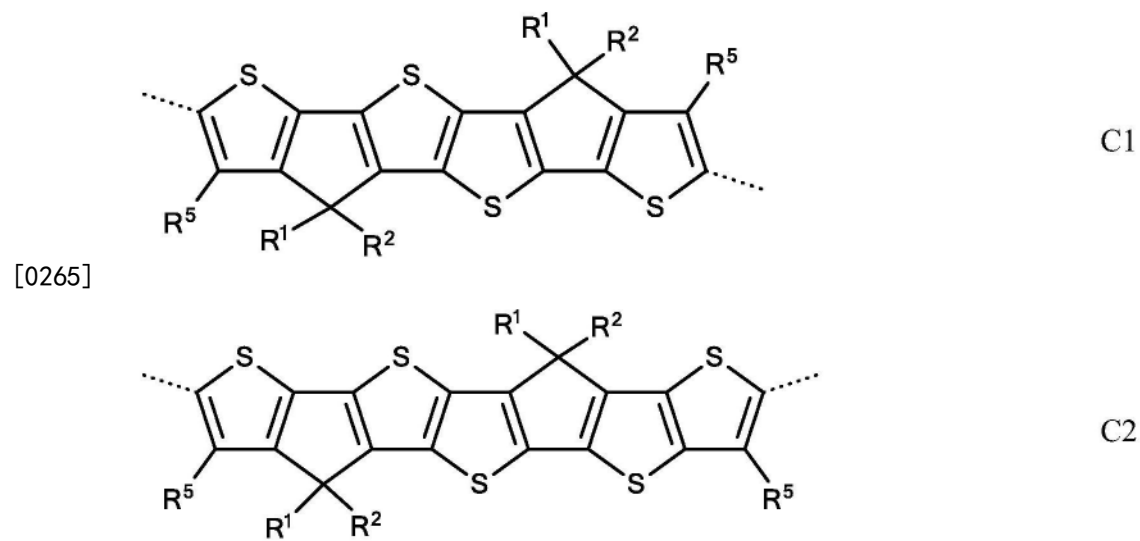
CH₃基团)可表示与各自的R¹⁻⁹基团,或两个相邻的基团R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}连接(如果它们代替CH₂基团)可以表示到相关基团R¹的连接。

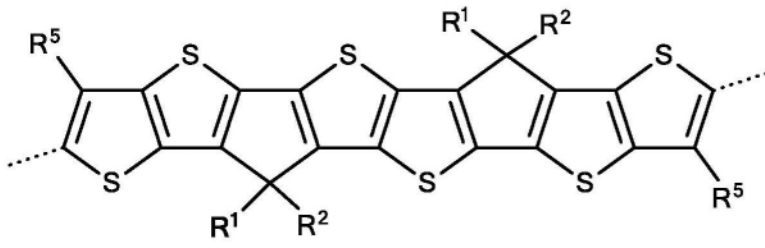
[0261] 阴离子基团优选为选自硼酸盐、酰亚胺、磷酸盐、磺酸盐、硫酸盐、琥珀酸盐、环烷酸盐或羧酸盐,非常优选为选自磷酸盐、磺酸盐或羧酸盐。

[0262] 优选的式I和I1-I6化合物选自式IA

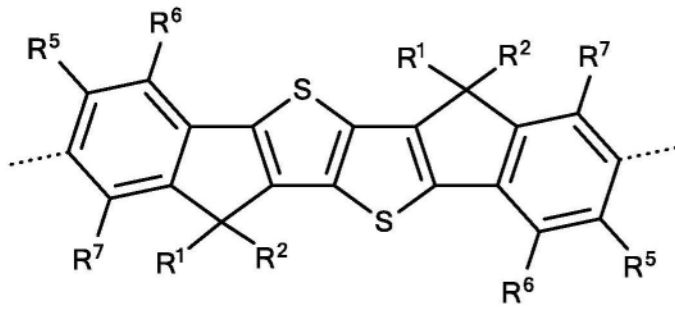


[0264] 其中Ar⁶⁻⁹、R^{T1}、R^{T2}、Z¹、Z²、a、b、c、d、e、f、i和k彼此独立且每次相同或不同时具有式I或上、下文赋予的优选含义中的一个含义,并且“核”在每次出现时相同或不同地是选自下式的多环二价基团



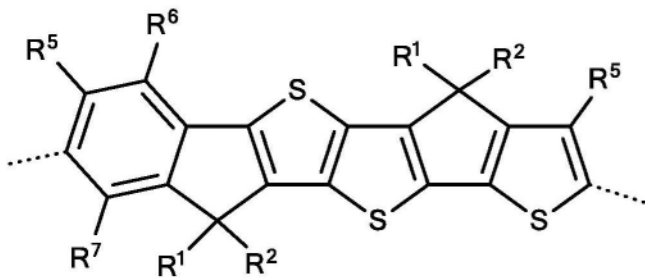


C3

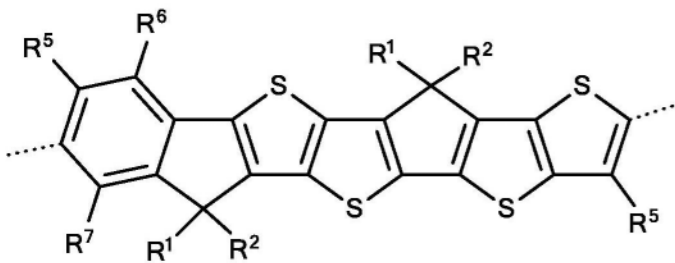


C4

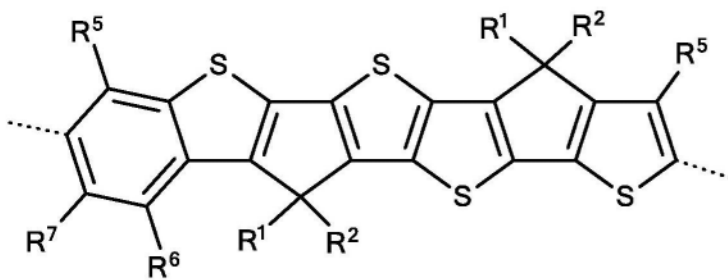
[0266]



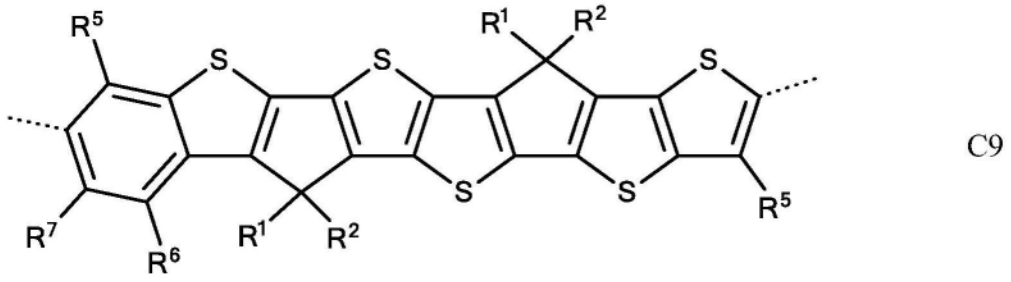
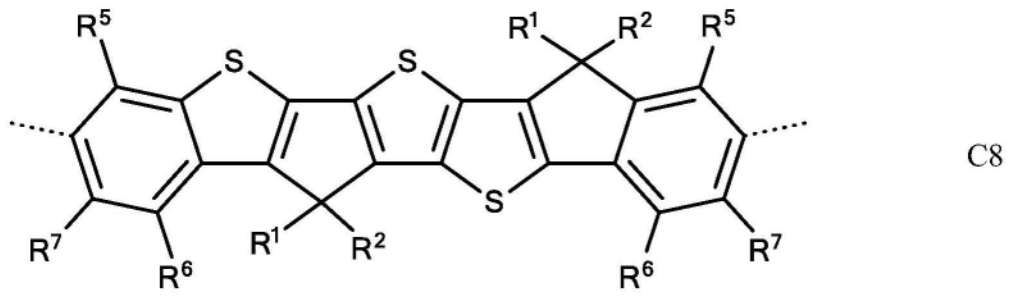
C5



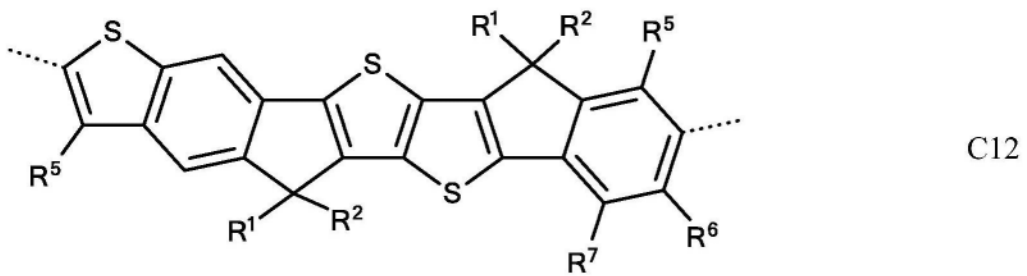
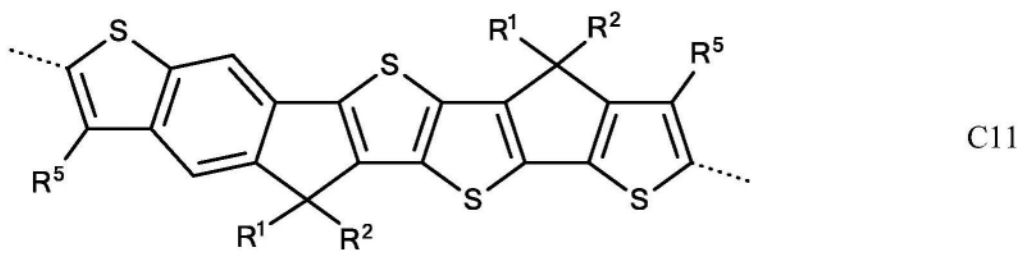
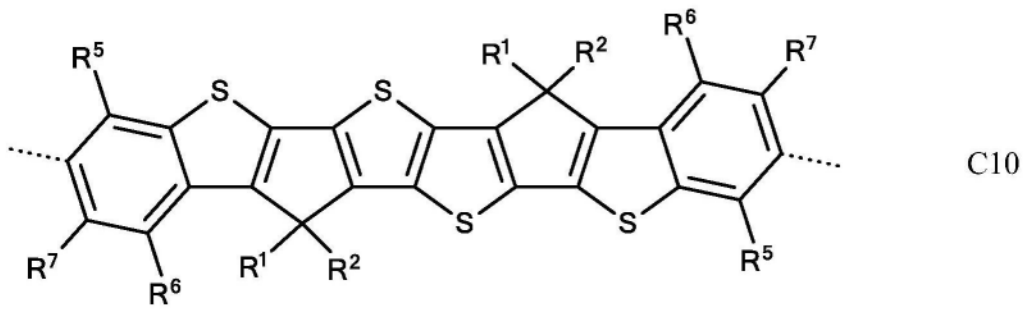
C6

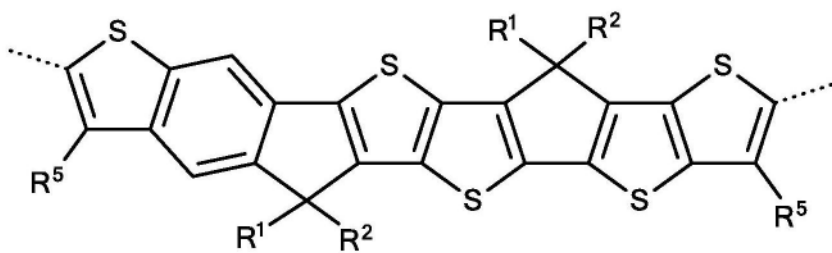


C7

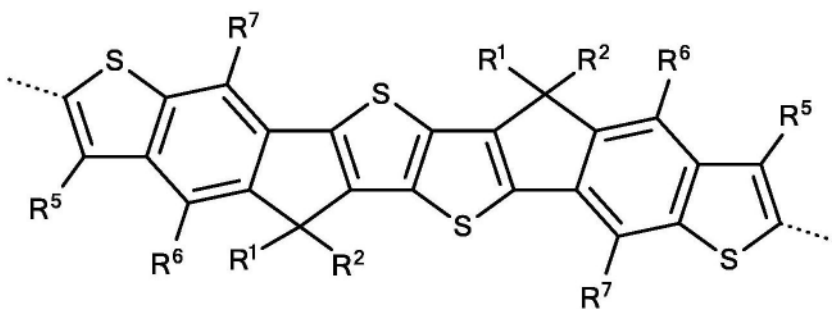


[0267]



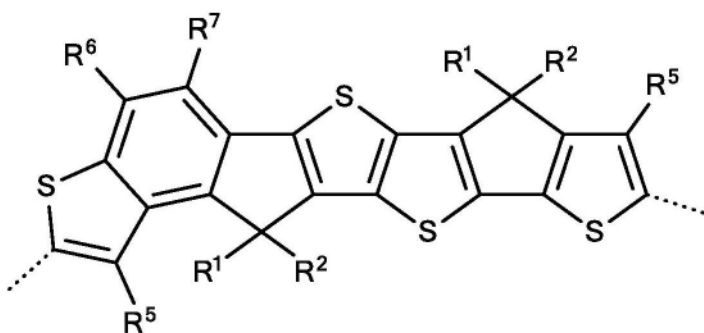


C13

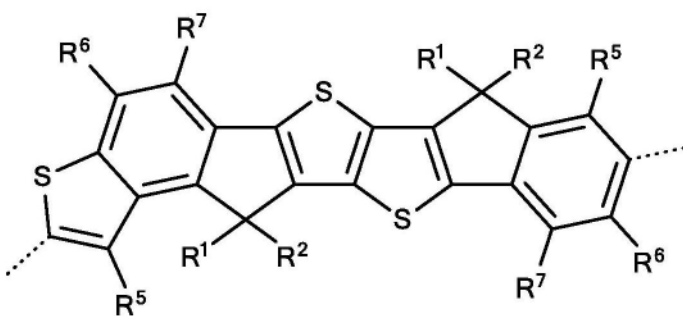


C14

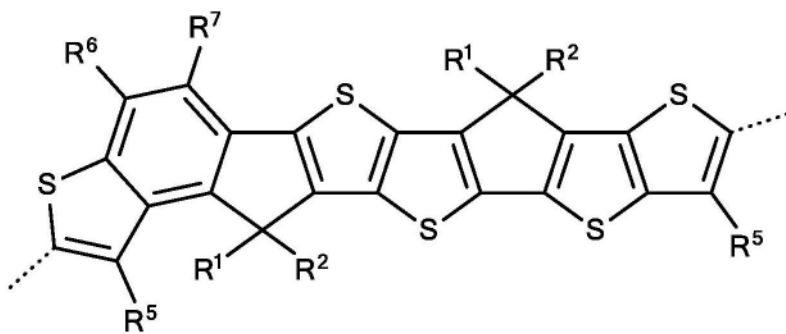
[0268]



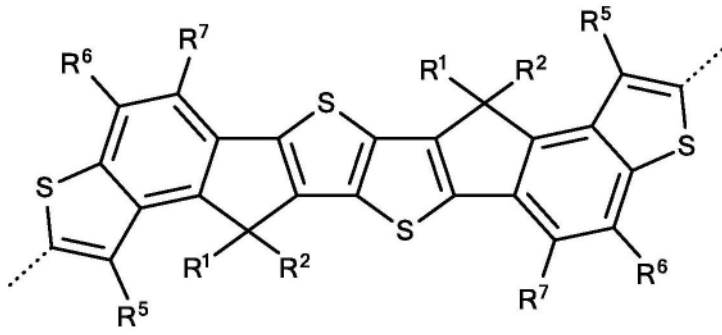
C15



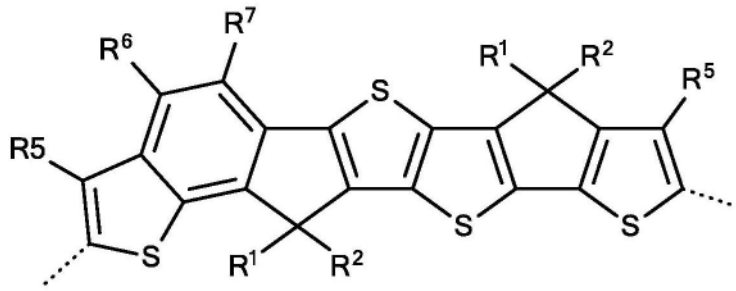
C16



C17

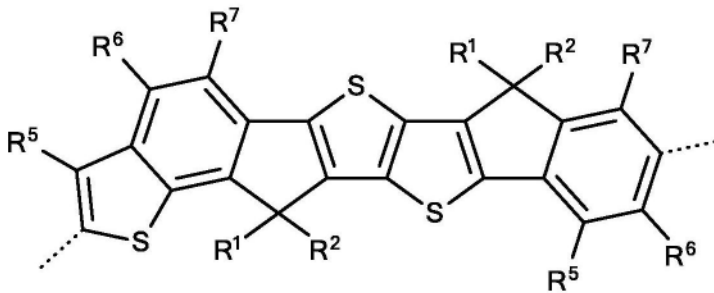


C18

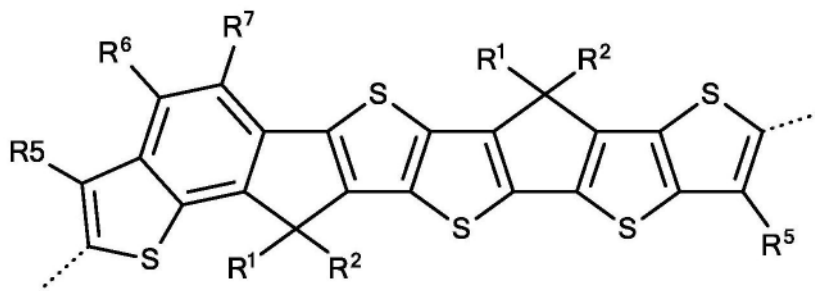


C19

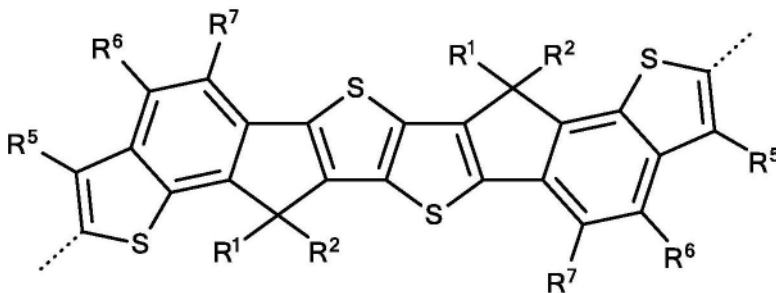
[0269]



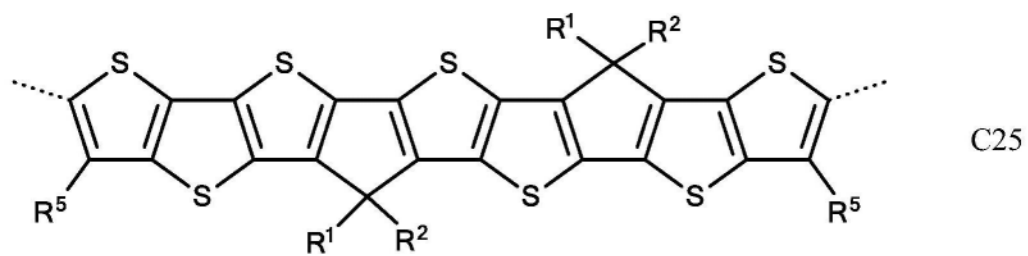
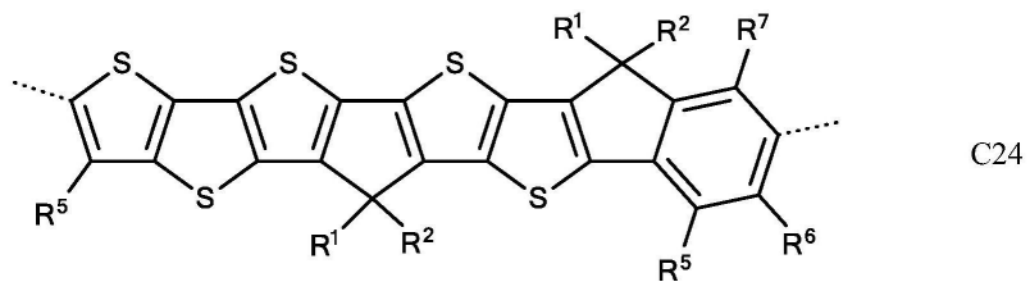
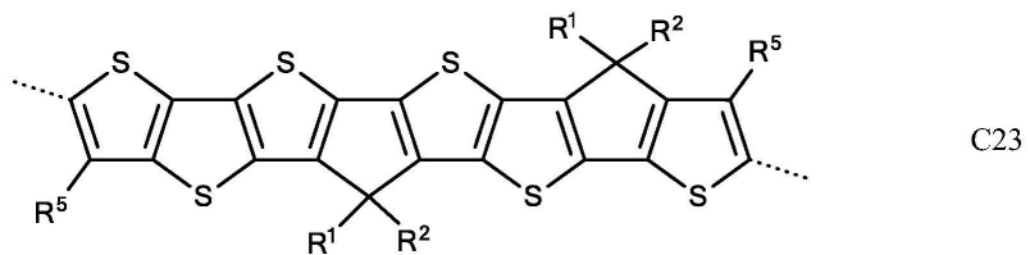
C20



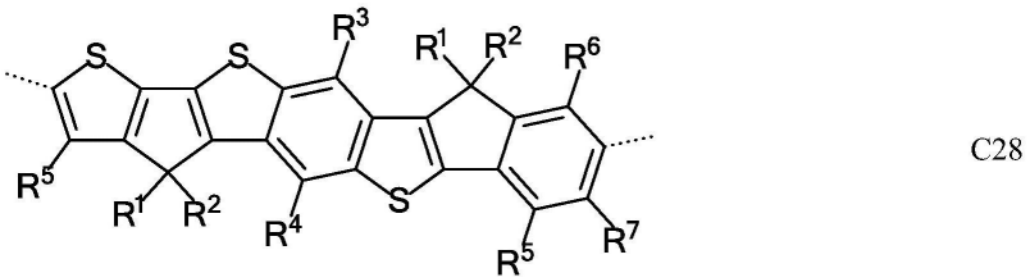
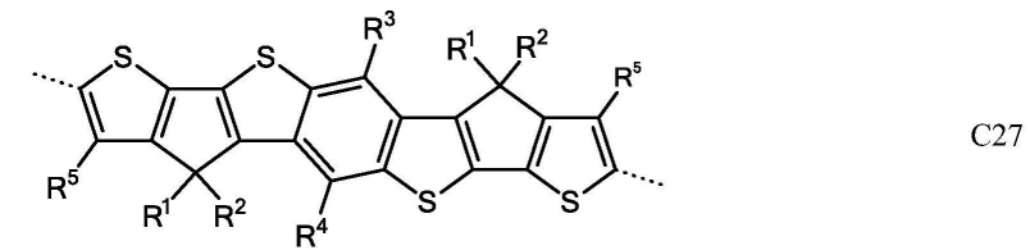
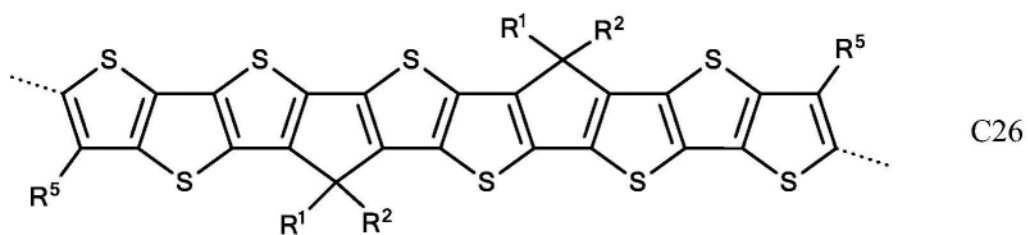
C21

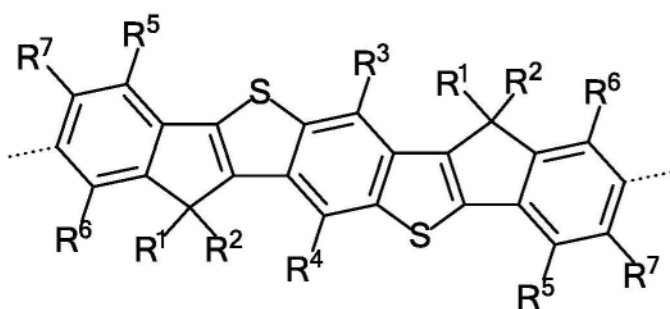
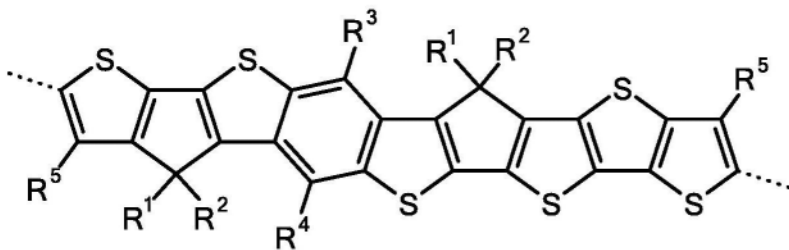
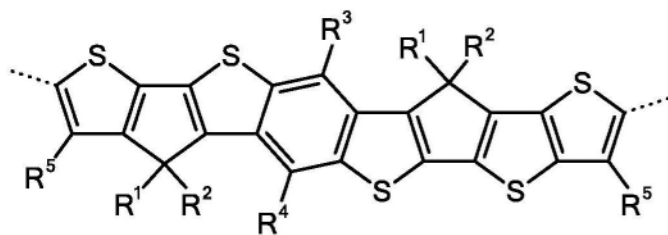


C22

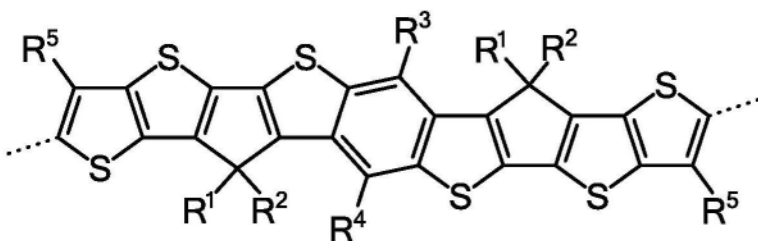
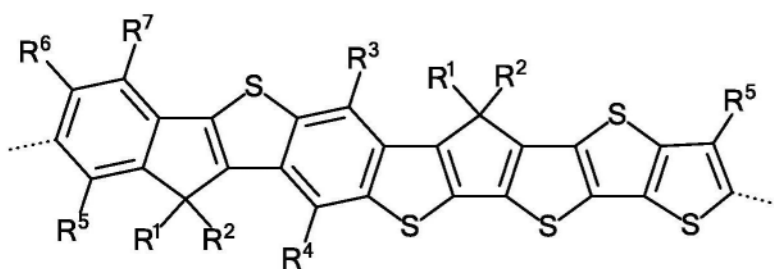
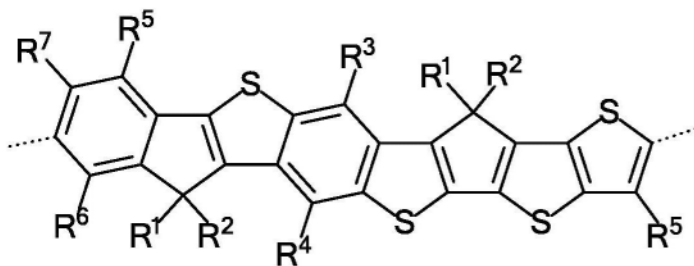


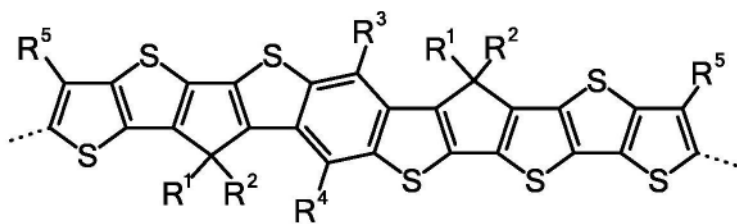
[0270]



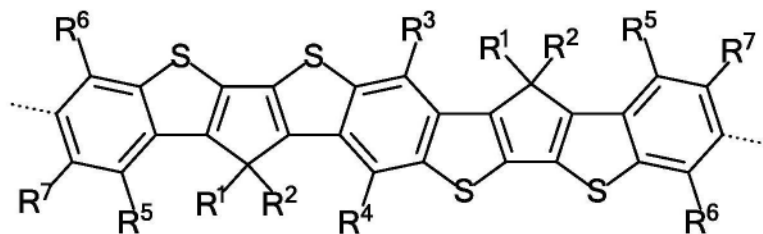


[0271]

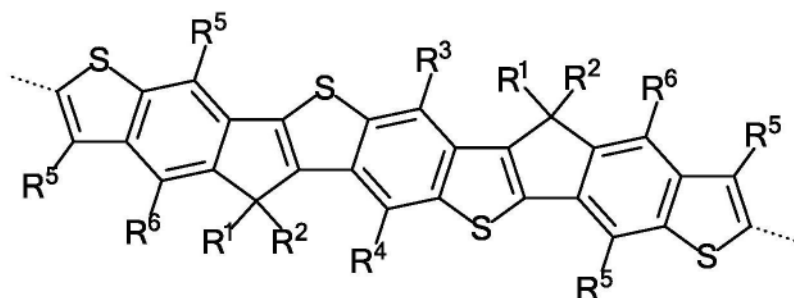




C35

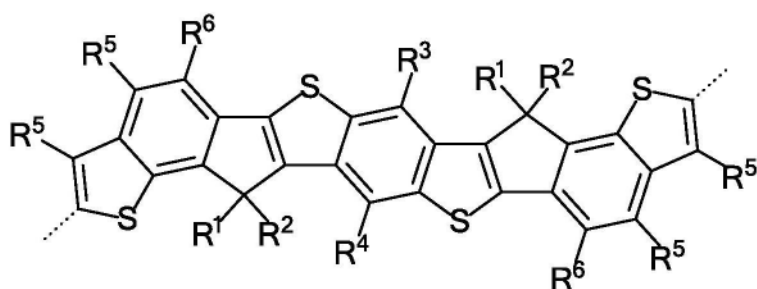


C36

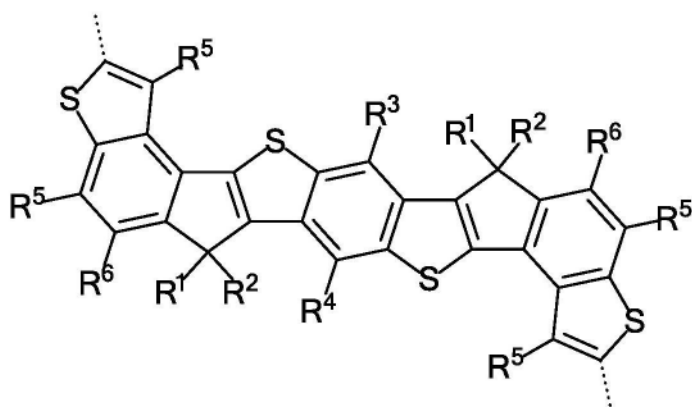


C37

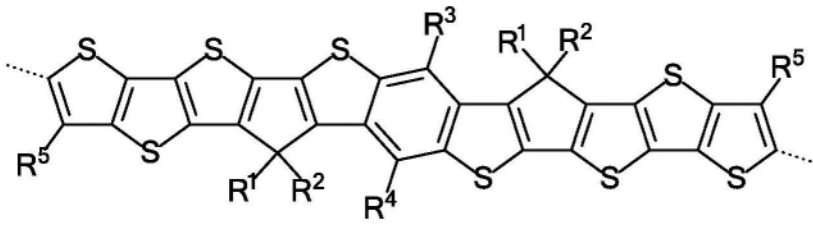
[0272]



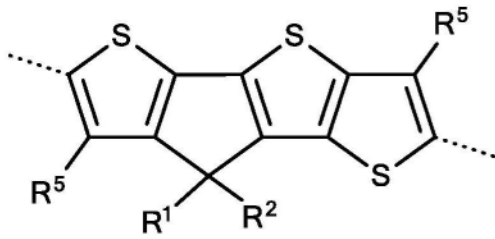
C38



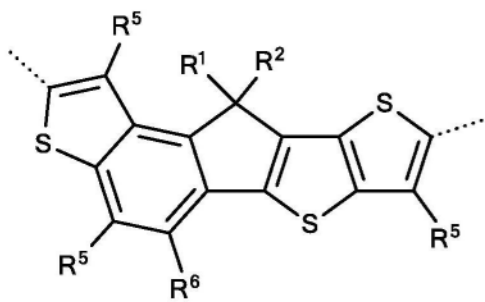
C39



C40

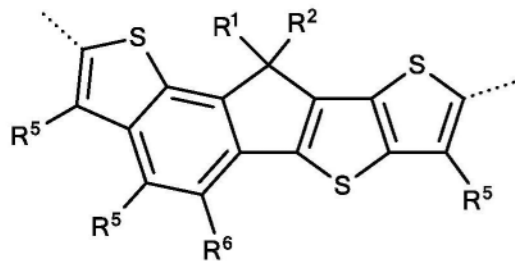


C41

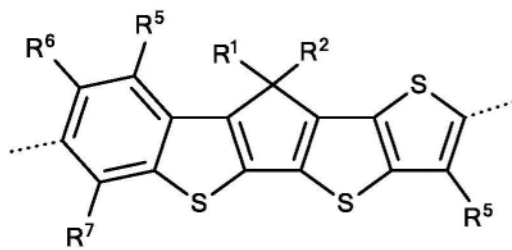


C42

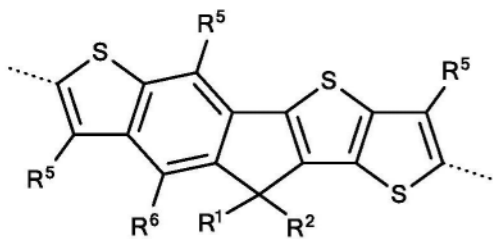
[0273]



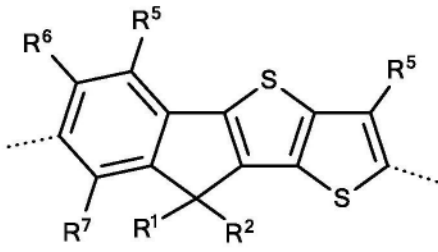
C43



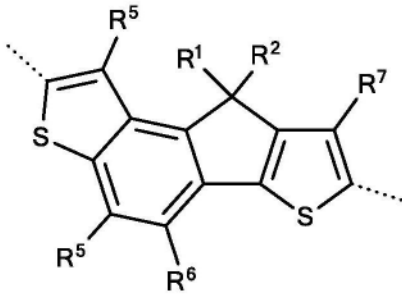
C44



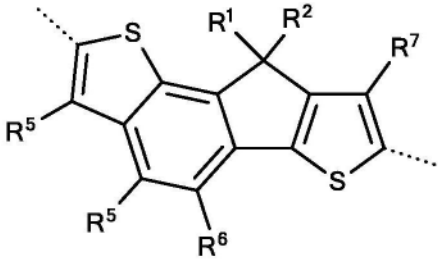
C45



C46

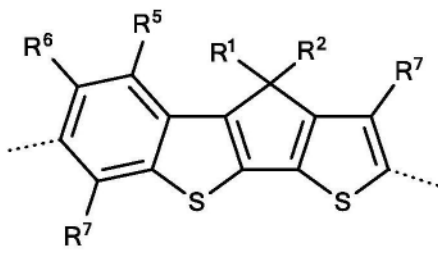


C47

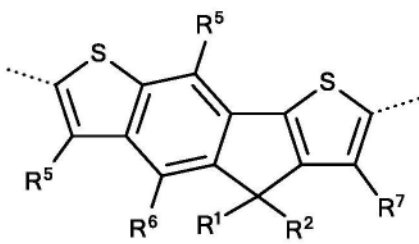


C48

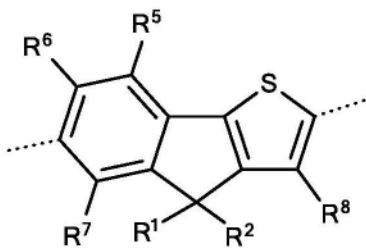
[0274]



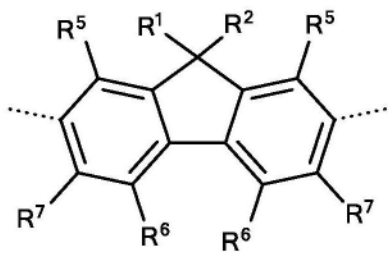
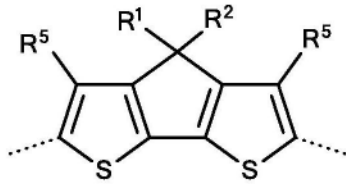
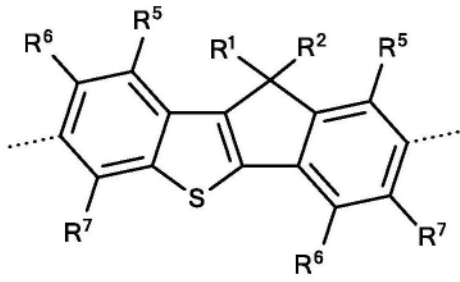
C49



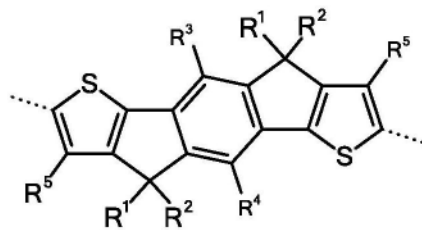
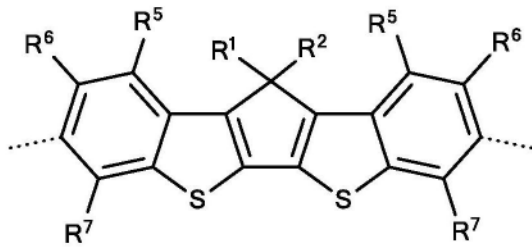
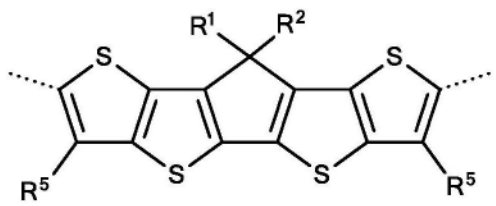
C50

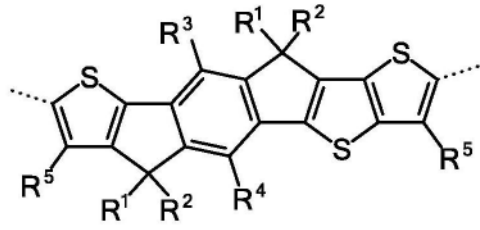


C51

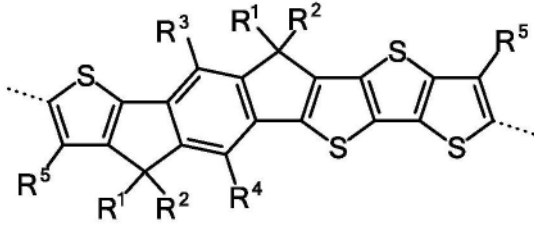


[0275]

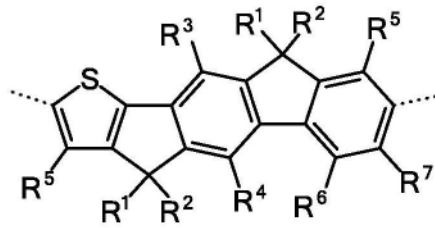




C58

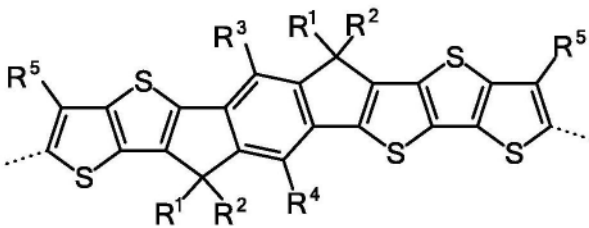


C59

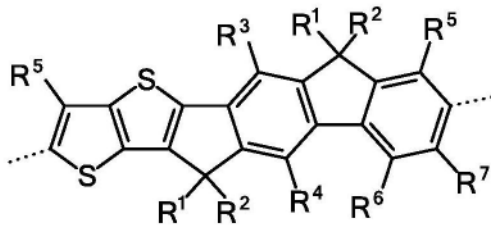


C60

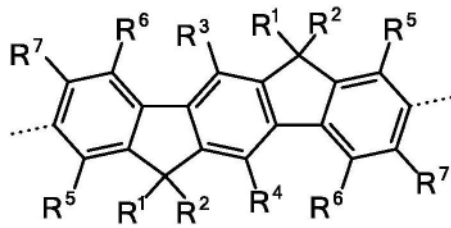
[0276]



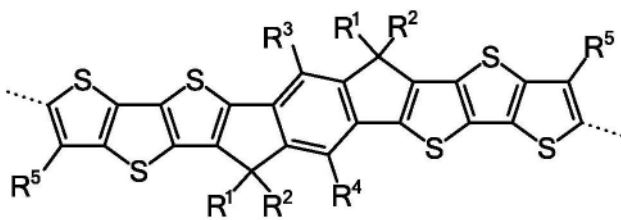
C61



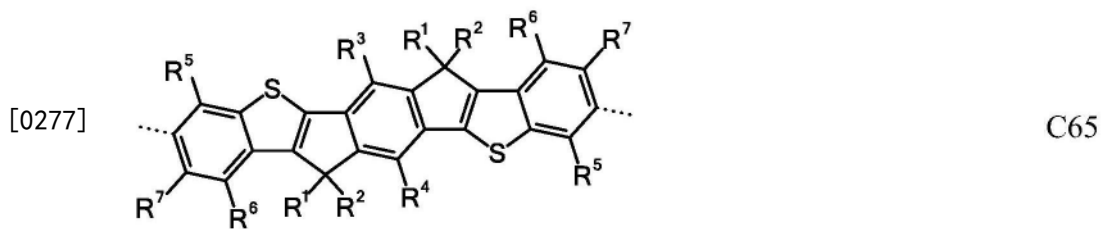
C62



C63



C64



[0278] 其中 R^{1-7} 具有上文中赋予的含义。

[0279] 非常优选为式C1、C2、C3、C4、C10、C27、C29、C34、C41、C51、C53、C54、C55、C57、C58和C63的核心基团。

[0280] 优选的式IA的化合物为其中 $e=f=1$, i 为1且 k 为1。

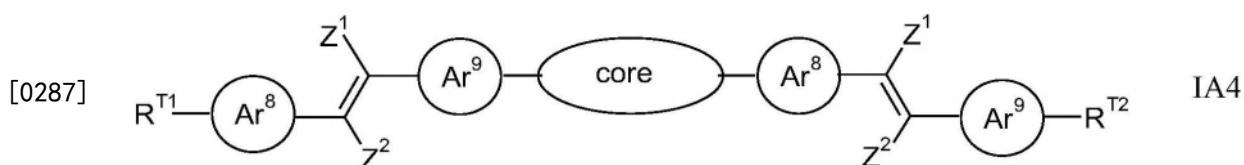
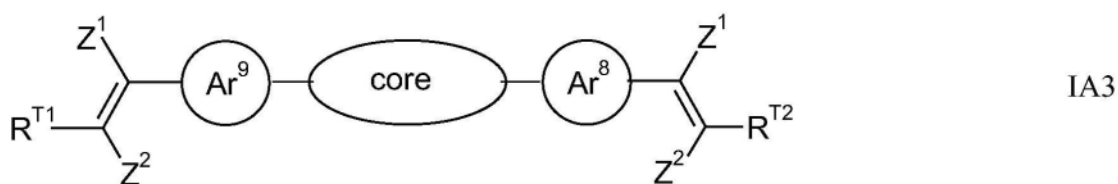
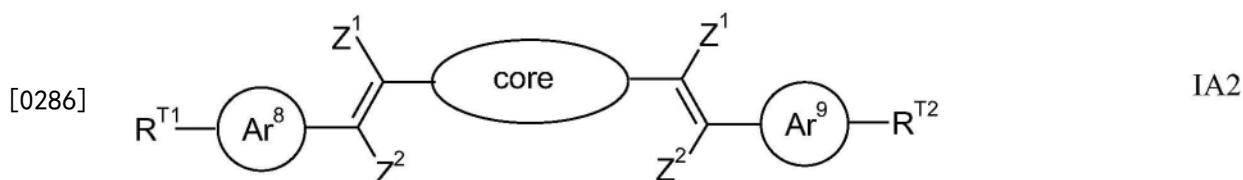
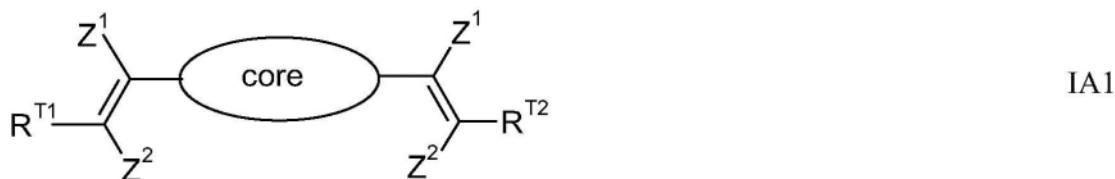
[0281] 进一步优选的式IA的化合物为其中 $a=b=0$, $c=d=0$, $e=f=1$, i 为1且 k 为1者。

[0282] 进一步优选的式IA的化合物为其中 a 和 b 彼此独立地为1或2, $c=d=0$, $e=f=1$, i 为1且 k 为1者。

[0283] 进一步优选的式IA的化合物为其中 c 和 d 彼此独立地为1或2, $a=b=0$, $e=f=1$, i 为1且 k 为1者。

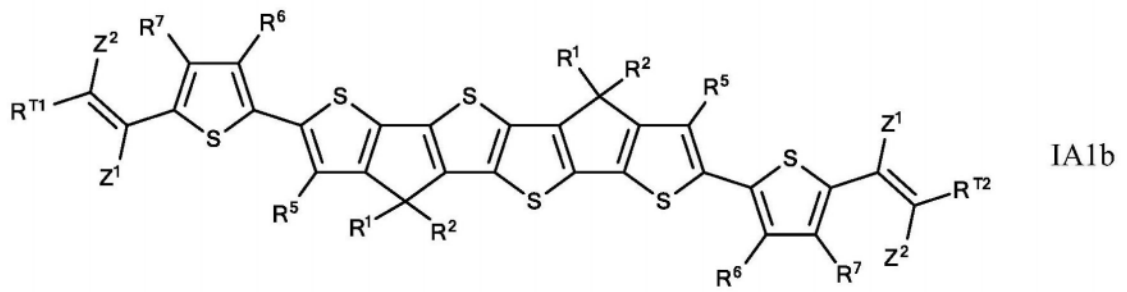
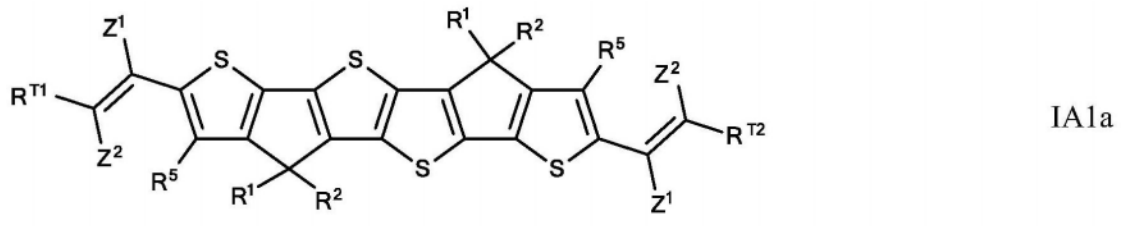
[0284] 进一步优选的式IA的化合物为其中 a, b, c 和 d 彼此独立地为1或2, $e=f=1$, i 为1且 k 为1者。

[0285] 进一步优选的式IA的化合物为选自式IA1-IA4

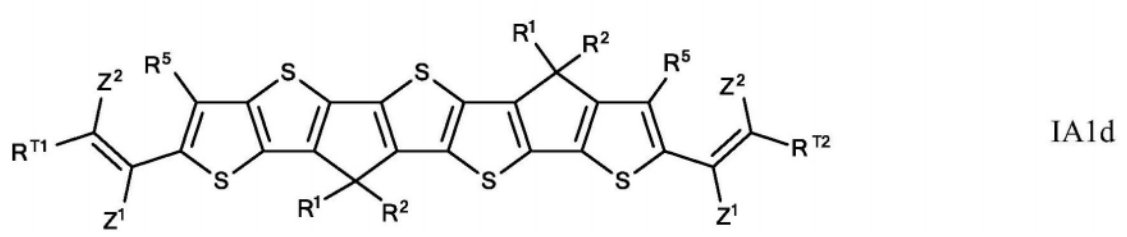
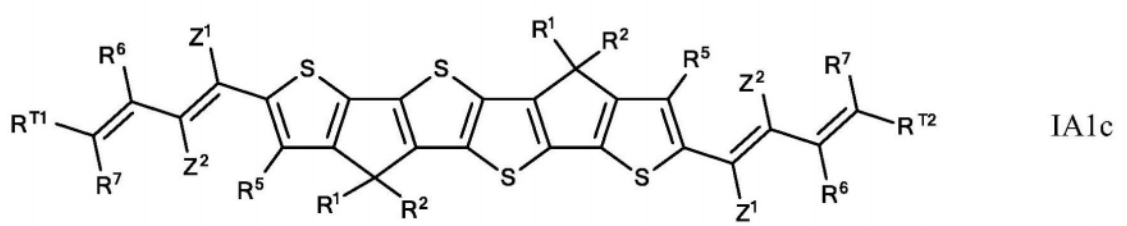


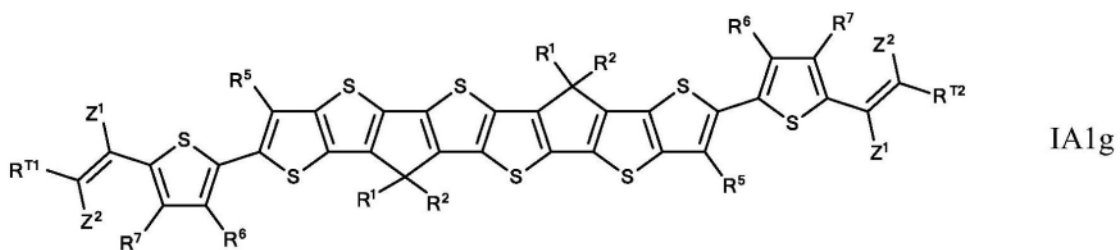
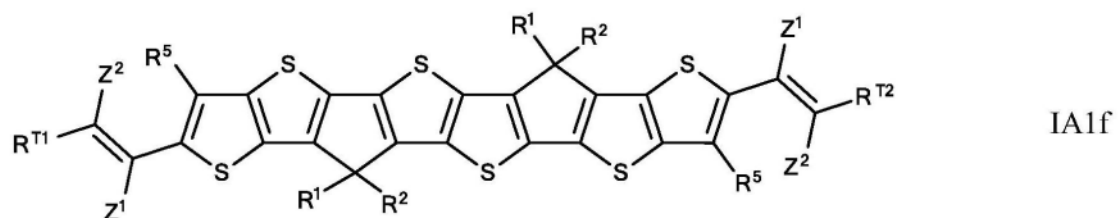
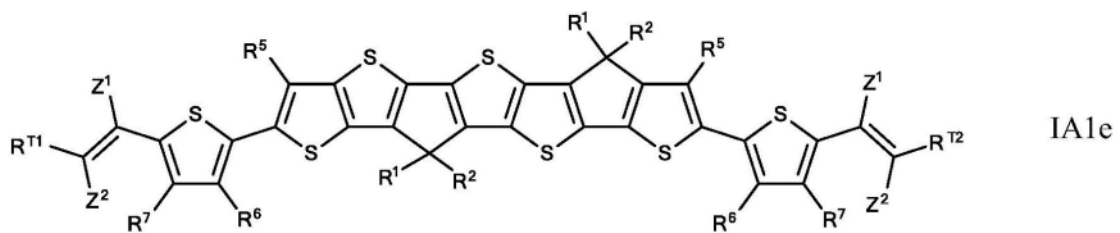
[0288] 其中 $Ar^8, Ar^9, R^{T1}, R^{T2}, Z^1, Z^2$ 和“核”具有式IA中赋予的含义或上、下文赋予的优选含义之一, 并且“核”的优选为选自上式C1-C65, 非常优选为选自式C1、C2、C3、C4、C10、C27、C29、C34、C41、C51、C53、C54、C55、C57、C58和C63。

[0289] 式I、I1-I6、IA和IA1-4的非常优选的化合物为选自以下子式

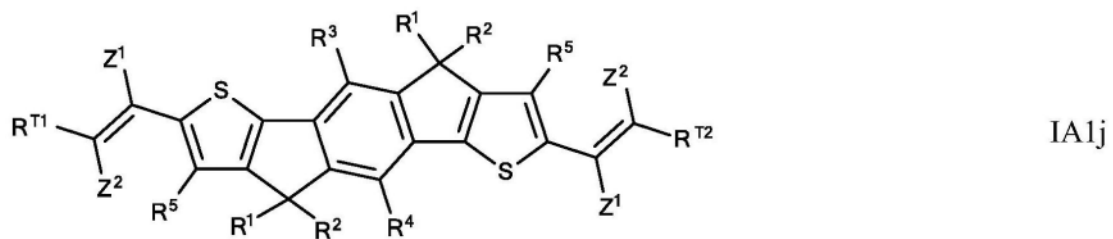
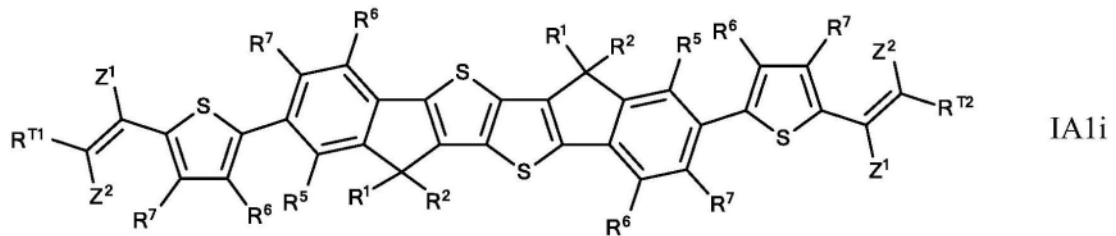
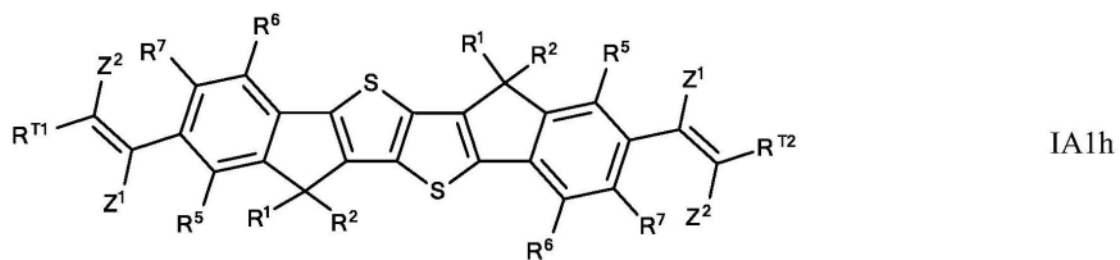


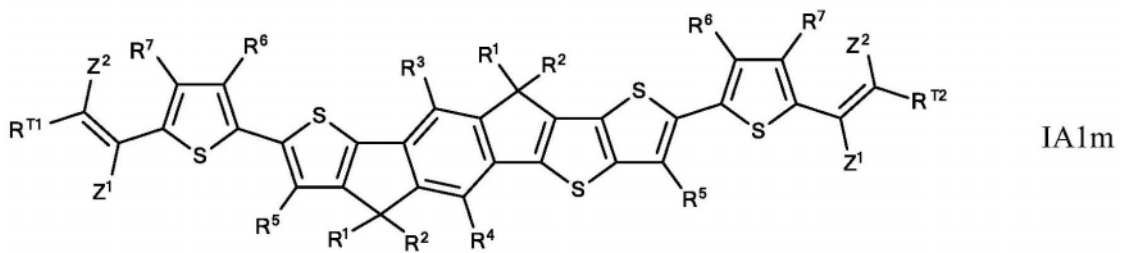
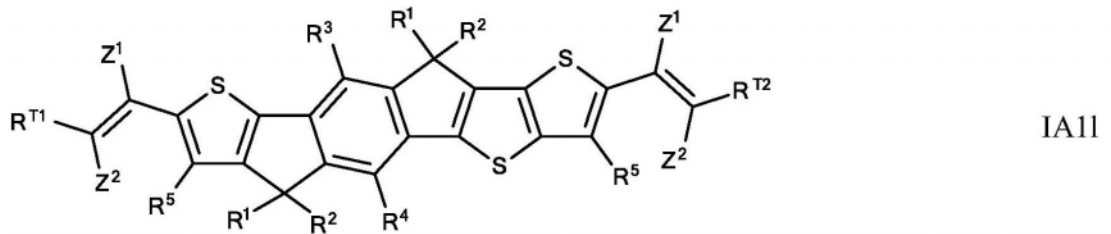
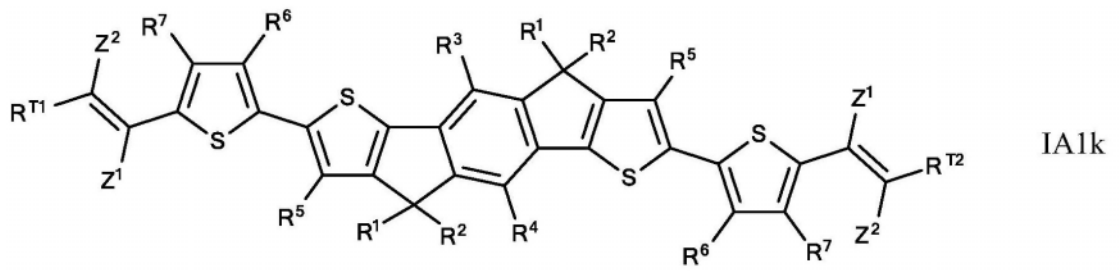
[0290]



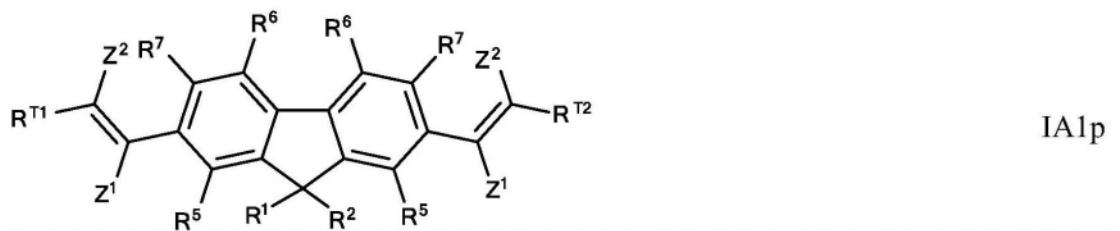
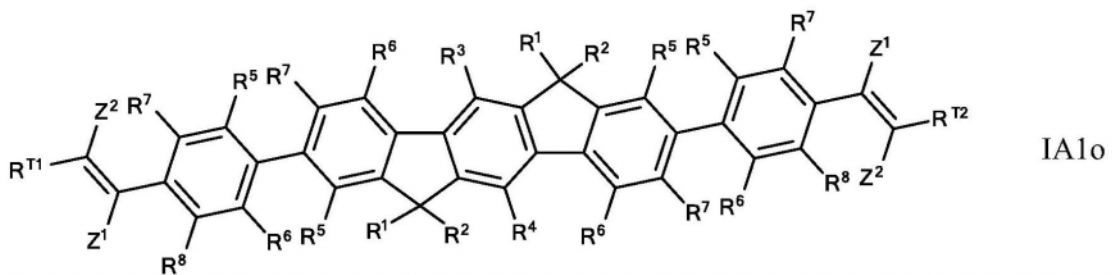
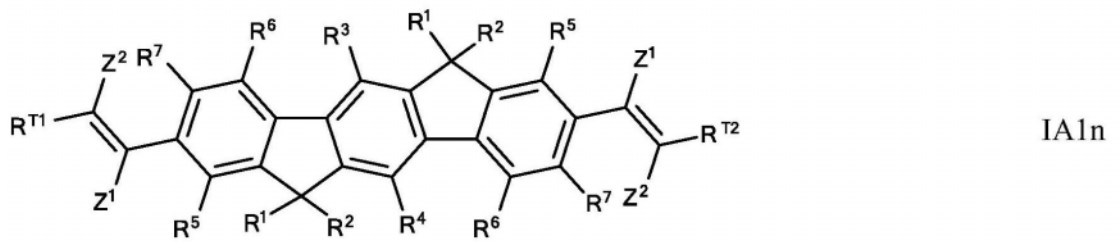


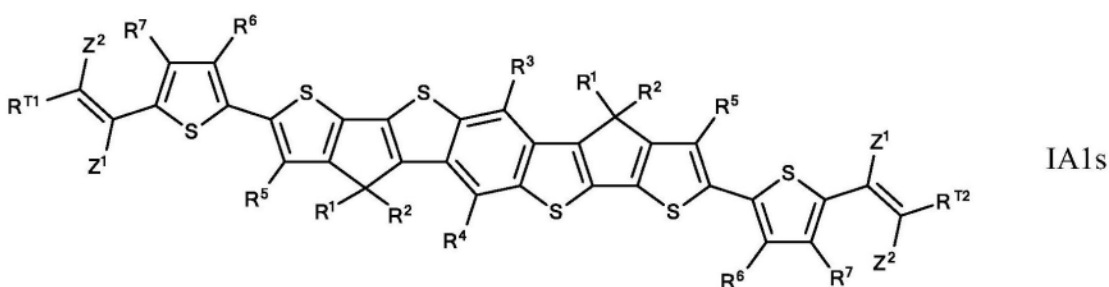
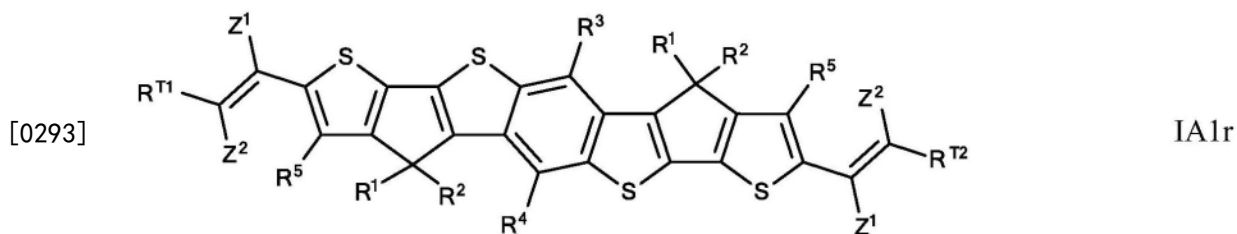
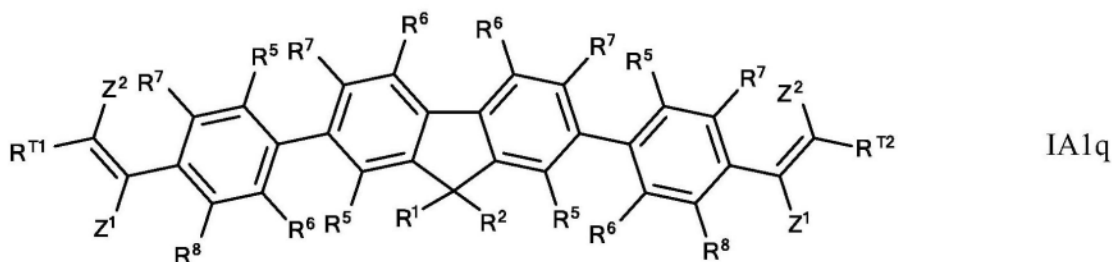
[0291]





[0292]





[0294] 其中 R^{1-8} 和 Z^{1-2} 具有上、下文赋予的含义。

[0295] 式I、I1-I6、IA、I1AA、I1A1-I1A4的其他优选化合物及其子式选自以下优选实施方案或其任意组合：

[0296] -a为1或2, 优选为1,

[0297] -b为1或2, 优选为1,

[0298] -a=b=0,

[0299] -a=b=1或2,

[0300] -c为1或2, 优选为1,

[0301] -d为1或2, 优选为1,

[0302] -c=d=0,

[0303] -c=d=1或2,

[0304] -e为1, f为0,

[0305] -e=f=1,

[0306] -i为1,

[0307] -k为1,

[0308] -m为0,

[0309] -m>0, 优选为1, 2或3, 非常优选为1,

[0310] - U^1 、 U^2 以 CR^1R^2 或 SiR^1R^2 表示, 非常优选为以 CR^1R^2 表示,

[0311] - W^1 、 W^2 、 W^3 为S或Se, 优选为,

[0312] - W^4 为S或 NR^0 , 优选为S,

[0313] - V^1 为 CR^3 ,

- [0314] $-V^2$ 为 CR^4 ,
- [0315] $-V^1$ 为N,
- [0316] $-V^2$ 为N,
- [0317] $-V^1$ 为 CR^3 , V^2 为 CR^4 ,
- [0318] $-V^1$ 为 CR^3 , V^2 为N,
- [0319] $-V^1$ 、 V^2 为N,
- [0320] $-Z^1$ 、 Z^2 彼此独立地为H, F, Cl或CN, 优选为H,
- [0321] $-Ar^1$ 选自式A1a、A2a、A1b和A2b, 更优选为选自式A1a和A2a。
- [0322] $-Ar^3$ 选自式A3b、A3d和A3p, 更优选为选自式A3b1、A3d1和A3p,
- [0323] $-Ar^4$ 选自式A4a、A4b、A4c、A4d、A4e、A4f、A4h、A4i、A4j、A4k、A4l、A4m、A4n、A4q、A4u和A4v, 更优选为选自式A4a1、A4b1、A4c1、A4d1、A4e1、A4f1、A4h1、A4i1、A4j1、A4k1、A4l1、A4m1、A4n1、A4q1、A4u和A4v。
- [0324] $-Ar^5$ 选自式A5a、A5b、A5c、A5d、A5e、A5f、A5h、A5i、A5j、A5k、A5l、A5m、A5n、A5q、A5u和A5v, 更优选为来自式A5a1、A5b1、A5c1、A5d1、A5e1、A5f1、A5h1、A5i1、A5j1、A5k1、A5l1、A5n1、A5n1、A5n1、A5v。
- [0325] $-Ar^4$ 和 Ar^5 中的一或两个中, 所有取代基 R^{5-9} 为皆为H,
- [0326] $-Ar^4$ 和 Ar^5 之一或两者中, R^{5-9} 的至少一个, 优选为一个或两个与H不同,
- [0327] $-Ar^{6-9}$ 从式AR1、AR2、AR3、AR5和AR7中选取,
- [0328] $-Ar^{6-9}$ 选自式AR1-1、AR1-2、AR2-1、AR3-1、AR3-2、AR5-1和AR7-1, 最优选为选自式AR1-1、AR2-1、AR3-1和AR7-1,
- [0329] $-Ar^{6-9}$ 选自噻吩、噻唑、噻吩并[3,2-b]噻吩、噻唑并[5,4-d]噻唑、苯、2,1,3-苯并噻二唑、1,2,3-苯并噻二唑、噻吩[3,4-b]噻吩、苯并三唑、噻二唑[3,4-c]吡啶和乙烯基, 它们被如上定义的 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 取代,
- [0330] $-Ar^{6-9}$ 选自噻吩、噻唑、噻吩并[3,2-b]噻吩、噻唑并[5,4-d]噻唑、苯、2,1,3-苯并噻二唑、1,2,3-苯并噻二唑、噻吩[3,4-b]噻吩、苯并三唑、噻二唑[3,4-c]吡啶和乙烯基, 其中 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 为H,
- [0331] $-Ar^{6-9}$ 选自噻吩、噻唑、噻吩并[3,2-b]噻吩、噻唑并噻唑、苯、2,1,3-苯并噻二唑、1,2,3-苯并噻二唑、噻吩并[3,4-b]噻吩、苯并三唑、噻二唑[3,4-c]吡啶和乙烯基, 其中 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 中的一个或多个与H不同,
- [0332] $-R^{T1}$ 、 R^{T2} 皆为吸电子基团,
- [0333] $-R^{T1}$ 、 R^{T2} 选自式T1-T78, 其中优选为 L' 为H, R^a 和 R^b 以H或 C_1 - C_{12} -烷基表示, r 为0且 s 为0, 优选为选自式T64、T67、T68、T71、T72、T75和T76, 最优选为来自式T64, 其中 r 为0、1或2, L 为F。
- [0334] $-L'$ 为H,
- [0335] $-L$ 以F、Cl、CN、 NO_2 或具有1至16个C原子的烷基或烷氧基表示, 选择性地被氟化,
- [0336] $-t$ 为1, L 为F、Cl、CN、 NO_2 或具有1至16个C原子的烷基或烷氧基, 选择性地被氟化,
- [0337] $-u$ 为1或2, L 为F、Cl、CN、 NO_2 或具有1至16个C原子的烷基或烷氧基, 选择性地被氟化,
- [0338] $-R^1$ 、 R^2 与H不同,

[0339] -当 R^1 、 R^2 与H不同时,各自独立地选自F、Cl或直链或支链的烷基、烷氧基、硫烷基、磺酰基烷基、烷基羰基、烷氧基羰基和烷基羰氧基,各自具有1至20个C原子并且未被取代或被一个或多个F原子取代,或具有1至12个C原子的烷基或烷氧基被选择性地氟化取代,更优选为选自上述子式SUB1-SUB6,

[0340] -当与H不同时, R^1 、 R^2 各自独立地选自被取代的苯基,优选为在4-位置或2,4-位置或在2,4,6-位置或3,5-位置被取代。具有1至20个C原子,优选为1至16个C原子的烷基或烷氧基,非常优选为4-烷基苯基,其中烷基为C1-16烷基,最优选为4-甲基苯基、4-己基苯基、4-辛基苯基或4-十二烷基苯基或4-烷氧基苯基,其中烷氧基为C1-16烷氧基,最优选为4-己基氧基苯基、4-辛基氧基苯基或4-十二烷基氧基苯基或2,4-二烷基苯基,其中烷基为C1-16烷基,最优选为2,4-二己基苯基或2,4-二辛基苯基或2,4-二烷氧基苯基,其中烷氧基为C1-16烷氧基,最优选为2,4-二己基氧基苯基或2,4-二辛基氧基苯基或3,5-二烷基苯基,其中烷基为C1-16烷基,最优选为3,5-二己基苯基或3,5-二辛基苯基或3,5-二烷氧基苯基,其中烷氧基为C1-16烷氧基,最优选为3,5-二己基氧基苯基或3,5-二辛基氧基苯基或2,4,6-三烷基苯基,其中烷基为C1-16烷基,最优选为2,4,6-三己基苯基或2,4,6-三辛基苯基或2,4,6-三烷氧基苯基,其中烷氧基为C1-16烷氧基,最优选为2,4,6-三硫基氧基苯基或2,4,6-三辛基氧基苯基或4-硫代烷基苯基,其中硫代烷基为C1-16硫代烷基,最优选为4-硫代己基苯基,4-硫辛基苯基或4-硫代十二烷基苯基,或2,4-二硫代烷基苯基,其中硫代烷基为C1-16硫代烷基,最优选2,4-二硫代己基苯基或2,4-二硫代辛基苯基或3,5-二硫代烷基苯基,其中硫代烷基为C1-16硫代烷基,最优选3,5-二硫代己基苯基或3,5-二硫代辛基苯基或2,4,6-三硫代烷基苯基,其中硫代烷基是C1-16硫代烷基,最优选为2,4,6-三硫代己基苯基或2,4,6-三硫代辛基苯基,或选自选择性被取代的噻吩,优选为在5-位置、4,5-位或3,5-位,其中具有1至16个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷基,最优选来自上述SUB7~SUB18,

[0341] - R^{5-9} 为H,

[0342] - R^{5-9} 中至少一个不同于H,

[0343] -当 R^{5-9} 与H不同时,它们各自独立地选自F、Cl、CN或直链或支链的烷基、烷氧基、硫烷基、磺酰基烷基、烷基羰基、烷氧基羰基和烷基羰氧基,各自具有至多20个碳原子并且为未取代或被一个或多个F原子取代,优选为被F取代,或被至多16个C原子选择性地被氟化的烷基或烷氧基取代,更优选为被上述SUB1~SUB6取代,

[0344] -当 R^{5-9} 与H不同时,其各自独立地选自芳香基或杂芳香基,优选为苯基或噻吩,其各自选择性地被一个或多个如式IA所定义的基团 L^S 取代并且具有4至30个环原子,优选为选自选择性地被具有1至20个C原子,优选为1至16个C原子的烷基或烷氧基取代的苯基,优选为在4-位、2,4-位、2,4,6-位或3,5-位取代,更优选来自以上述SUB7~SUB18。

[0345] 本发明的另一实施方案涉及一种组合物,包含式I的化合物,并且包含一种或多种电子供体或p型半导体,优选为选自共轭聚合物。优选为用于所述组合物中的共轭聚合物包括至少一个电子供体单元(“供体单元”)和至少一个电子接受单元(“受体单元”),以及选择性地至少一个间隔单元将一供体单元和一受体单元分离,其中将每个供体和受体单元直接连接至另一个供体或受体单元或间隔单元,并且所有供体、受体和间隔单元均各自独立地选自具有5至20个环的亚芳香基或杂亚芳香基单环或多环的原子,选择性地含有稠环,其未被取代或被一个或多个相同或不同的如上定义的基团 L^S 取代。

[0346] 优选为如果存在间隔物单元,则其位于供体和受体单元之间,使得供体单元和受体单元不直接彼此连接。

[0347] 优选的共轭聚合物包括,非常优选由以下组成:选自式U1、U2和U3的一个或多个单元,及/或选自式U4、U5、U6、U7的一个或多个单元。

[0348] - (D-Sp) - U1

[0349] - (A-Sp) - U2

[0350] - (A-D) - U3

[0351] - (D) - U4

[0352] - (Sp-D-Sp) - U5

[0353] - (A) - U6

[0354] - (Sp-A-Sp) - U7

[0355] 其中D表示供体单元,A表示受体单元,Sp表示间隔单元,所有这些单元彼此独立地且每次出现时均相同或不同地选自具有5至20个环原子的亚芳香基或杂亚芳香基, R^1 是单环或多环的,选择性地含有稠合环,未被取代或被一个或多个如上所定义的相同或不同的基团 L^S 取代。

[0356] 非常优选为式Pi-Pviii的聚合物

[0357] - [(D-Sp)_x - (A-Sp)_y]_n - Pi

[0358] - [(A-D)_x - (A-Sp)_y]_n - Pii

[0359] - [(D)_x - (Sp-A-Sp)_y]_n - Piii

[0360] - [D-Sp-A-Sp]_n - Piv

[0361] - [D-A]_n - Pv

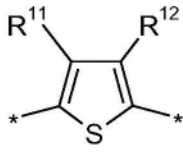
[0362] - [D-Sp-A-Sp]_n - Pvi

[0363] - [D¹-A-D²-A]_n - Pvii

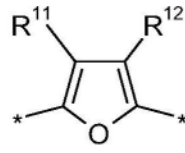
[0364] - [D-A¹-D-A²]_n - Pviii

[0365] 其中A、D和Sp如式U1-U7所定义,在多次出现的情况下,A和D也可以具有不同的含义,D¹和D²具有为D赋予的含义之一并且彼此不同,A¹和A²具有A的含义之一,并且彼此不同,x和y表示相应单元的摩尔分数,x和y彼此独立地为>0和<1的非整数,其中x+y=1,n是大于1的整数。

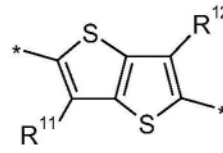
[0366] 特别优选为式U1-U7和Pi-viii的重复单元和聚合物,其中D、D¹和D²选自下式:



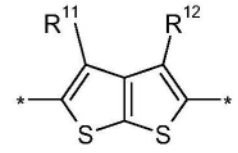
(D1)



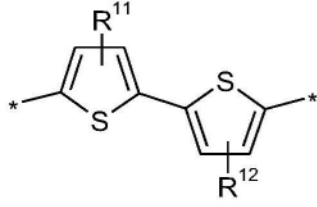
(D7)



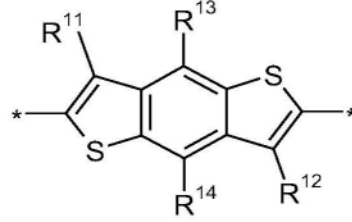
(D10)



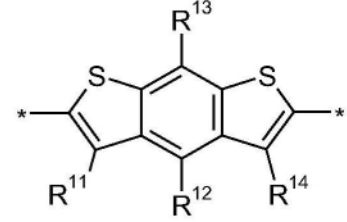
(D11)



(D19)

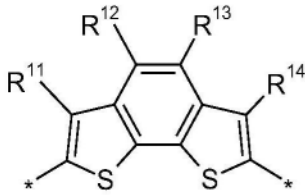


(D22)

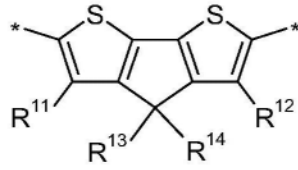


(D29)

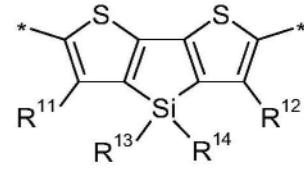
[0367]



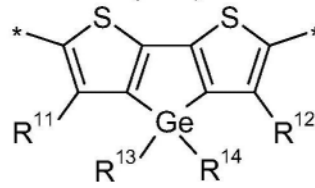
(D30)



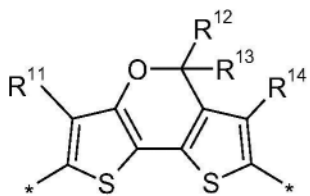
(D35)



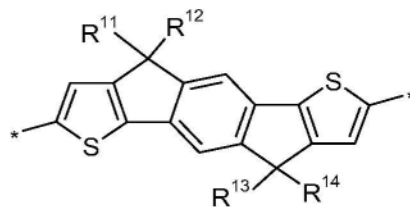
(D36)



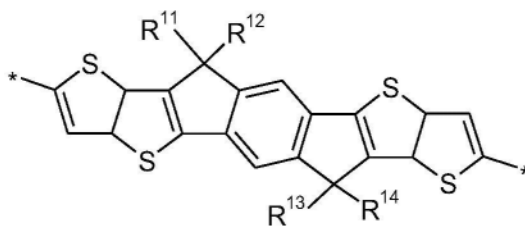
(D37)



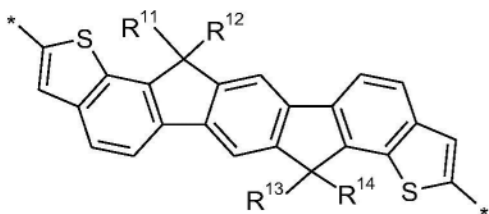
(D44)



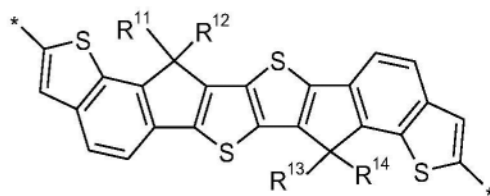
(D55)



(D84)

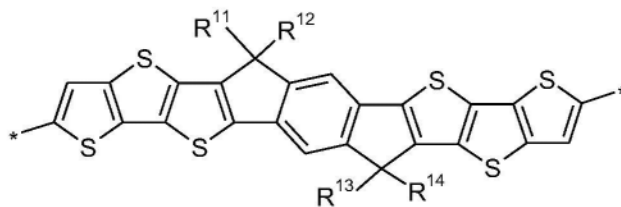


(D87)

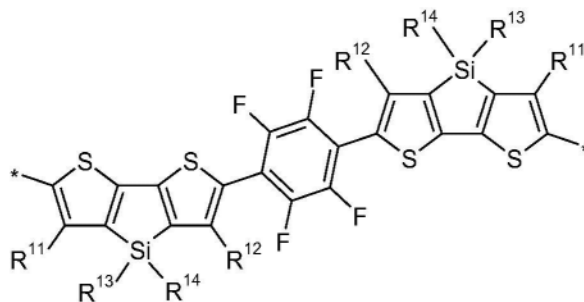


(D88)

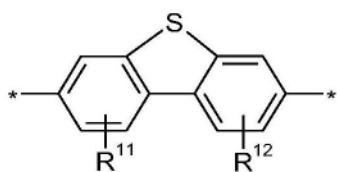
[0368]



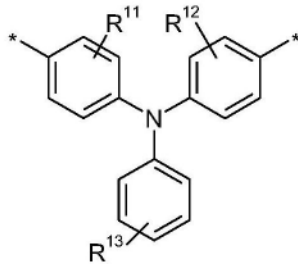
(D89)



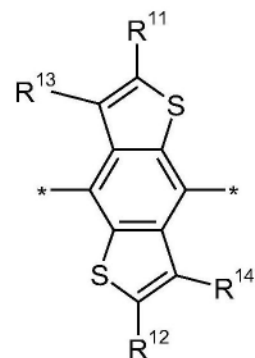
(D93)



(D106)

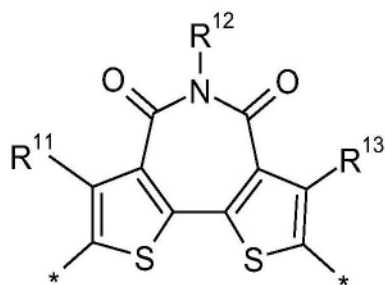


(D111)

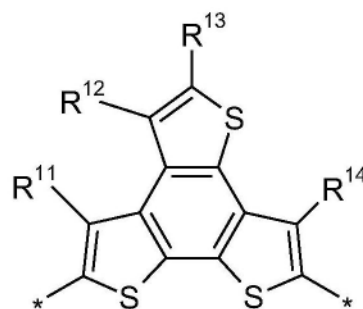


(D119)

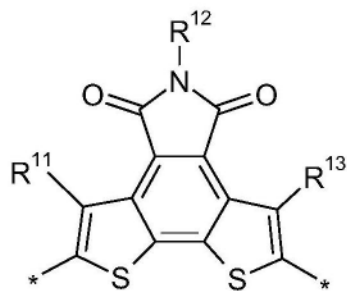
[0369]



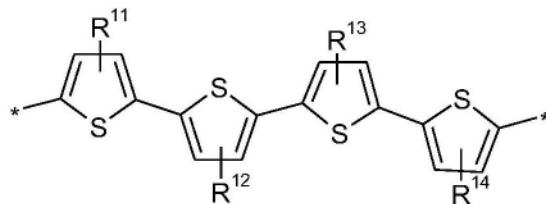
(D140)



(D141)



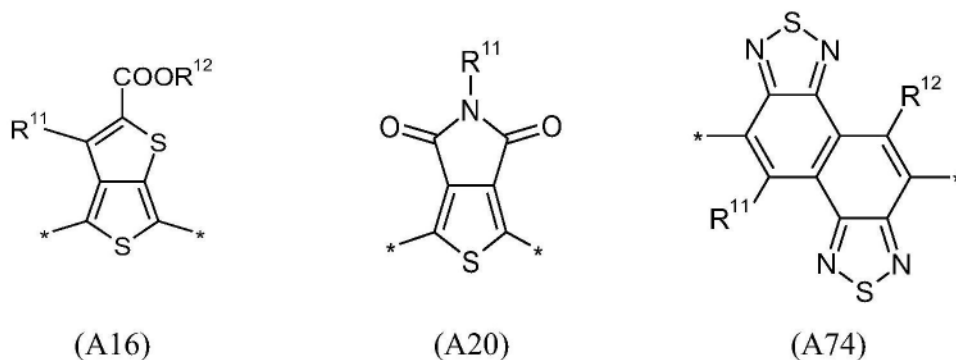
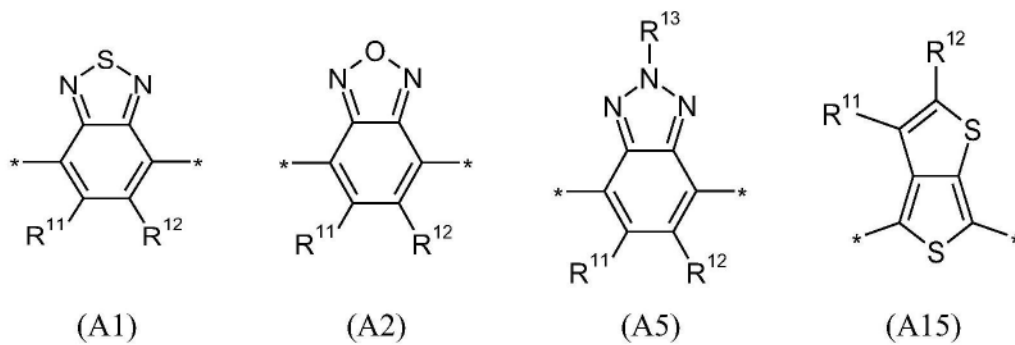
(D146)



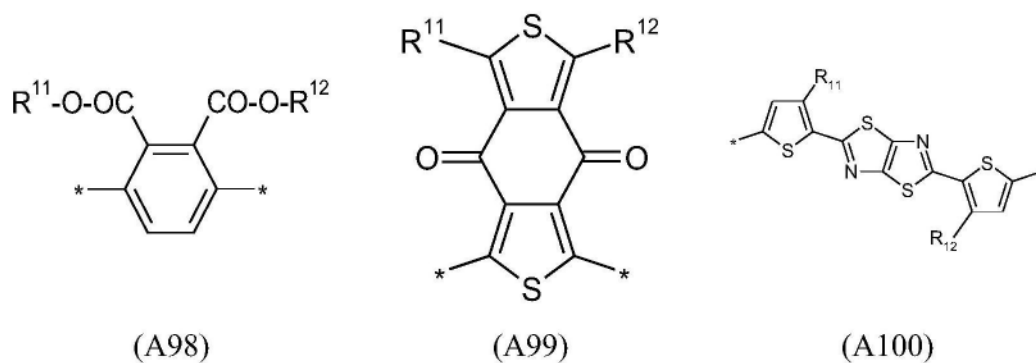
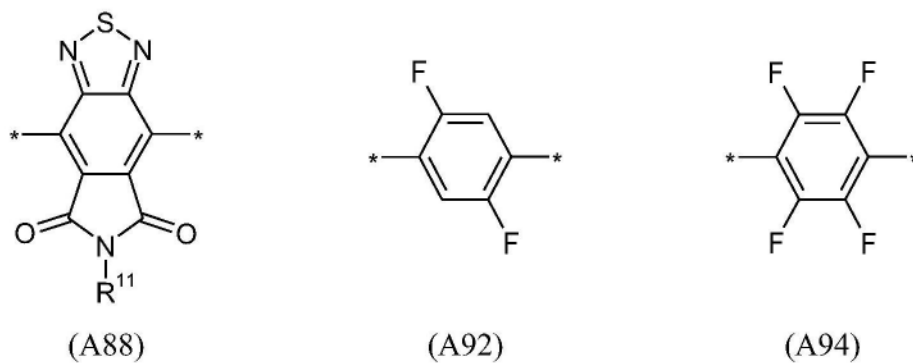
(D147)

[0370] 其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 彼此独立地表示H或具有L的含义之一,优选为 R^7 ,如上文所定义,其中的优选为 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的至少一个不同于H,于式D147中,优选为 R^{12} 和 R^{13} 为F以及 R^{11} 和 R^{14} 为H或C1-C30烷基。

[0371] 进一步优选为式U1-U7和Pi-viii的重复单元和聚合物,其中A、 A^1 和 A^2 选自下式:

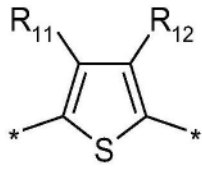


[0372]

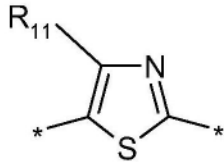


[0373] 其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 彼此独立地表示H或具有L的含义之一,优选为如上所定义的 R^7 。

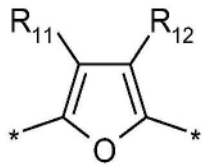
[0374] 进一步优选为式U1-U7和Pi-Pviii的重复单元和聚合物,其中Sp选自下式:



Sp1

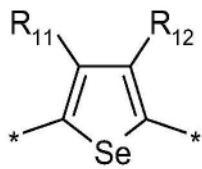


Sp2

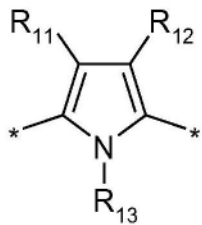


Sp3

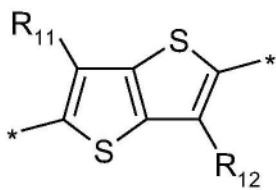
[0375]



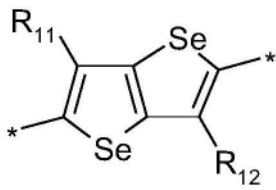
Sp4



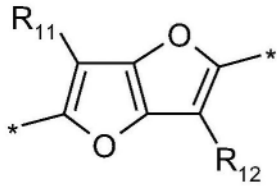
Sp5



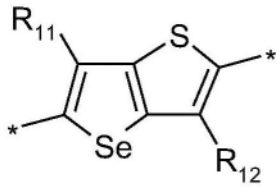
Sp6



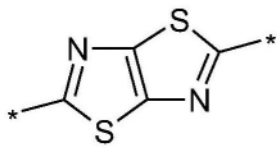
Sp7



Sp8

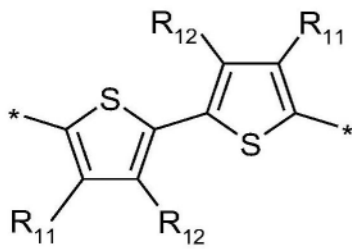


Sp9

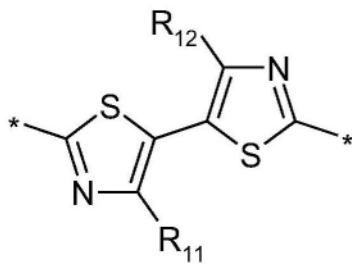


Sp10

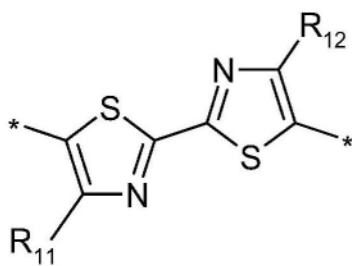
[0376]



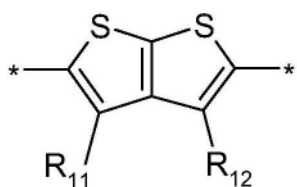
Sp11



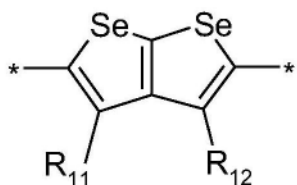
Sp12



Sp13

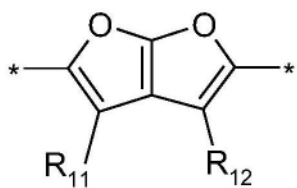


Sp14

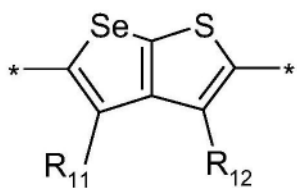


Sp15

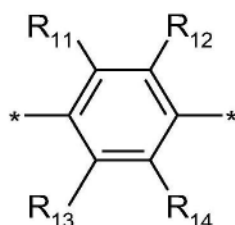
[0377]



Sp16



Sp17



Sp18

[0378] 其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 彼此独立地表示H或具有如上所定义的 L^S 的含义之一。

[0379] 在式Sp1至Sp17中,优选为 R^{11} 和 R^{12} 为H。在式Sp18中,优选为 R^{11-14} 为H或F。

[0380] 优选的共轭聚合物由以下组成:

[0381] a) 一个或多个选自以下的供体单元:分子式D1、D7、D10、D11、D19、D22、D29、D30、D35、D36、D37、D44、D55、D84、D87、D88、D89、D93、D106、D111、D119、D140、D141、D146和D147及/或

[0382] b) 一个或多个选自式A1、A2、A5、A15、A16、A20、A74、A88、A92、A94和A98、A99、A100的受体单元

[0383] 以及

[0384] c) 选择性地一个或多个选自式Sp1-Sp18的间隔单元,非常优选为式Sp1、Sp6、Sp11和Sp14,

[0385] 其中间隔基单元(如果存在的话)优选为位于供体和受体单元之间,使供体单元和

受体单元不直接彼此连接。

[0386] 在第二优选实施方案中,共轭聚合物,其优选为由以下内容所组成:

[0387] 一个或多个,优选为1、2、3或4个不同的重复单元D,以及

[0388] 一个或多个,优选为1、2或3个不同的重复单元A。

[0389] 优选为,根据第二优选实施方案的共轭聚合物包含1~6个,非常优选为1、2、3或4个不同的单元D和1~6个,非常优选为1、2、3或4个不同的单元A,其中d1、d2、d3、d4、d5和d6表示每个不同单元D的摩尔比,a1、a2、a3、a4、a5和a6表示每个不同单元A的摩尔比,并且

[0390] d1、d2、d3、d4、d5和d6各自为0至0.6,并且d1+d2+d3+d4+d5+d6为0.2至0.8,优选为0.3至0.7,以及

[0391] a1、a2、a3、a4、a5和a6各自为0至0.6,并且a1+a2+a3+a4+a5+d6为0.2至0.8,优选为0.3至0.7,以及

[0392] d1+d2+d3+d4+d5+d6+a1+a2+a3+a4+a5+a6为0.8至1,优选为1。

[0393] 优选为,根据第二优选实施方式的共轭聚合物,其优选由以下组成:

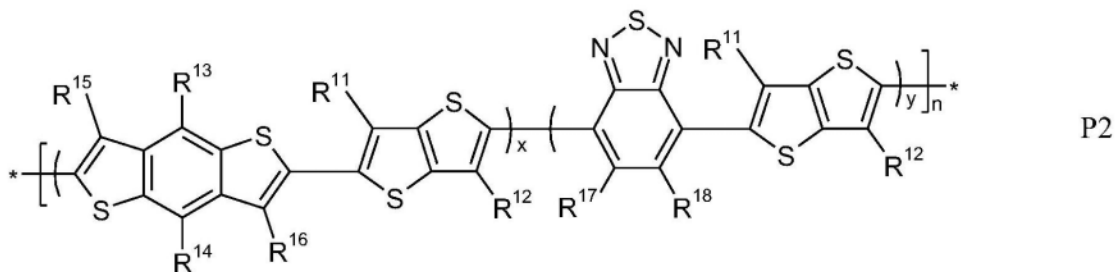
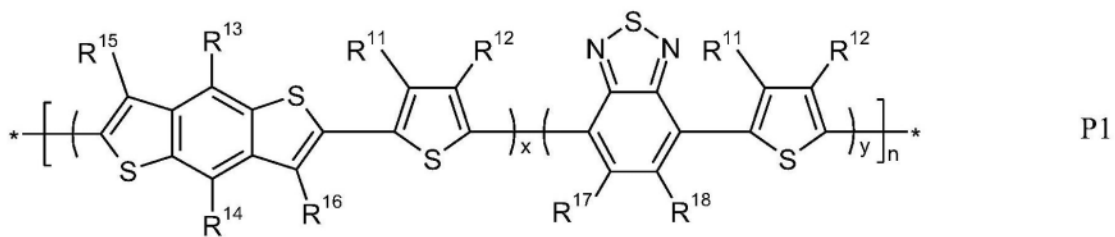
[0394] a) 一个或多个选自以下的供体单元:分子式D1、D7、D10、D11、D19、D22、D29、D30、D35、D36、D37、D44、D55、D84、D87、D88、D89、D93、D106、D111、D119、D140、D141、D146和D147及/或

[0395] b) 一个或多个选自式A1、A2、A5、A15、A16、A20、A74、A88、A92、A94、A98、A99和A100的受体单元。

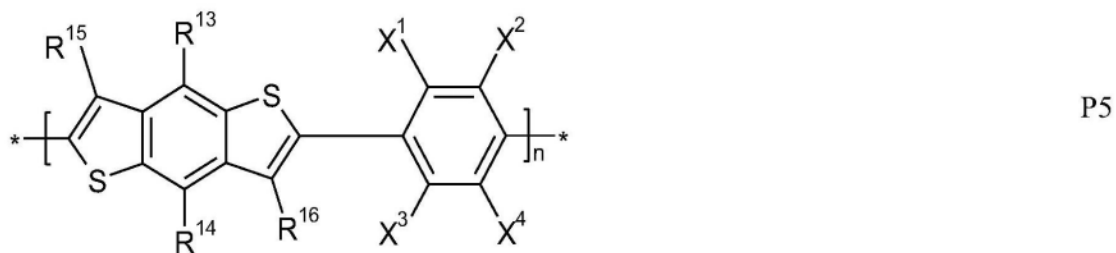
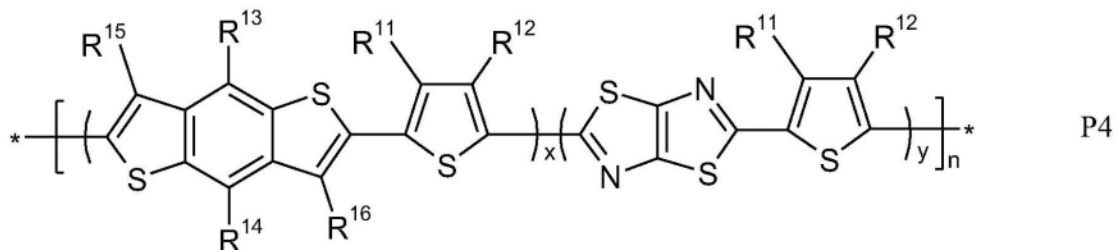
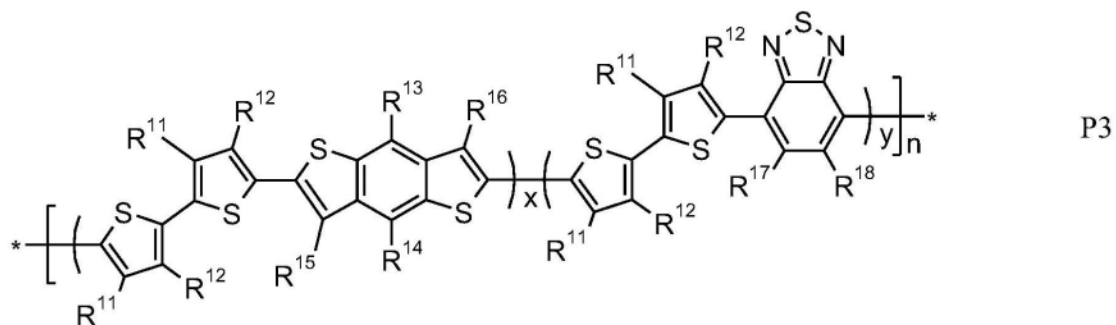
[0396] 在上述共轭聚合物中,式P及其子式所述者,重复单元的总数n,其优选为2至10,000;重复单元的总数n优选为 $5 \leq n \leq 500$,非常优选为 $10 \leq n \leq 1,000$,最优选为 $50 \leq n \leq 2,000$,包括上述n的下限和上限的任意组合。

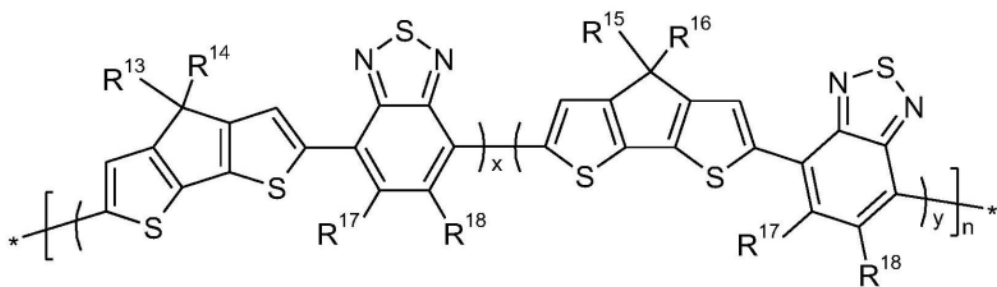
[0397] 共轭聚合物的优选为统计或随机数共聚物。

[0398] 非常优选的共轭聚合物选自下式

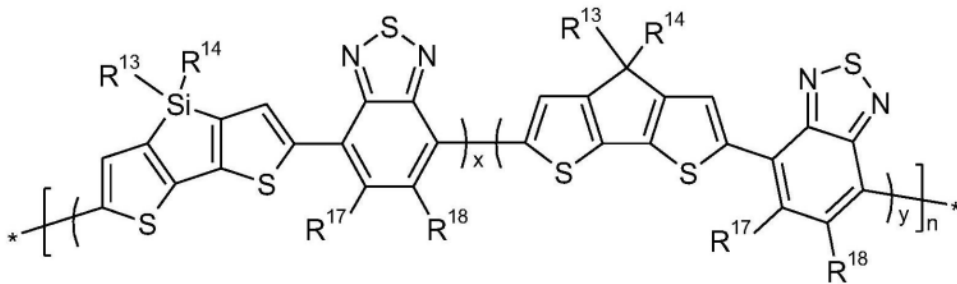


[0399]



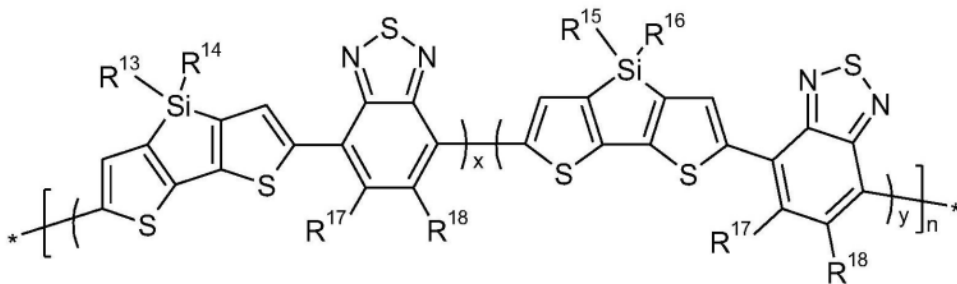


P6

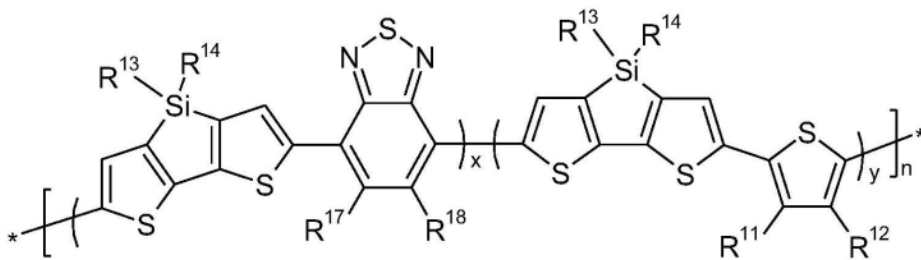


P7

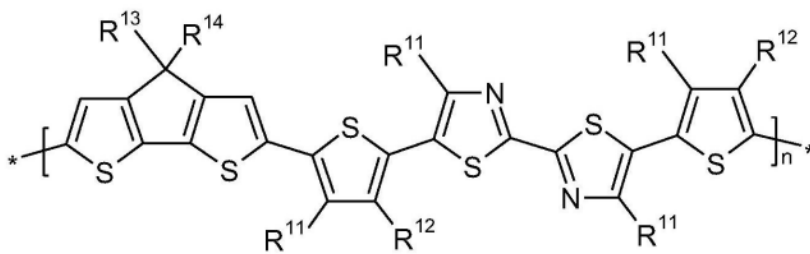
[0400]



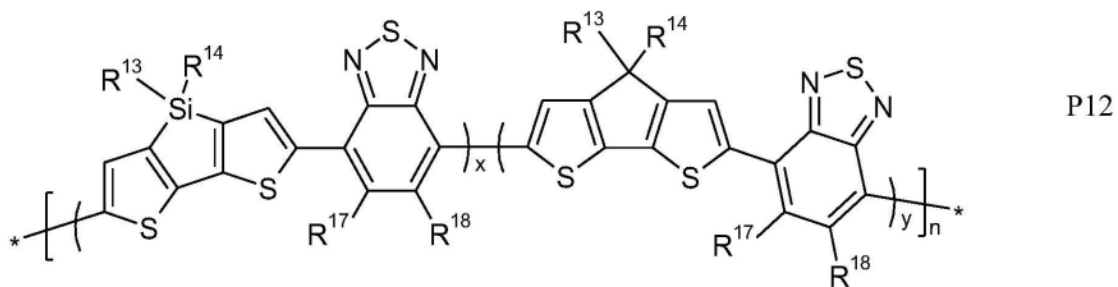
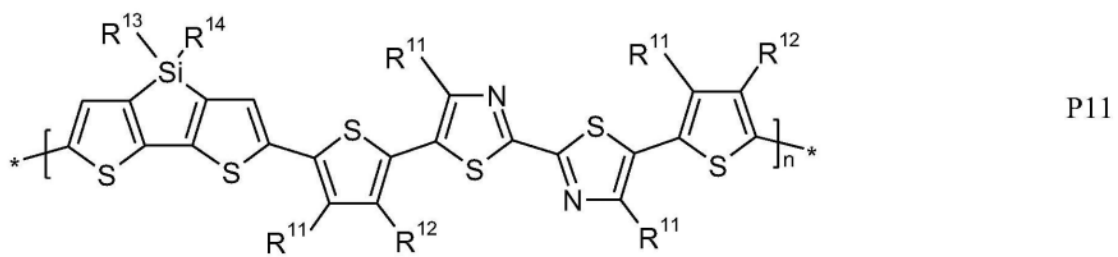
P8



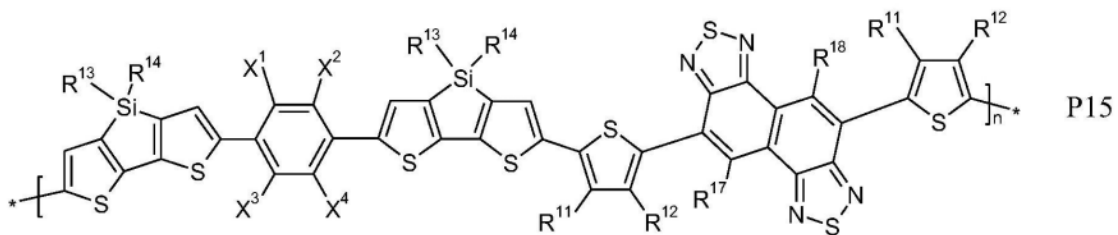
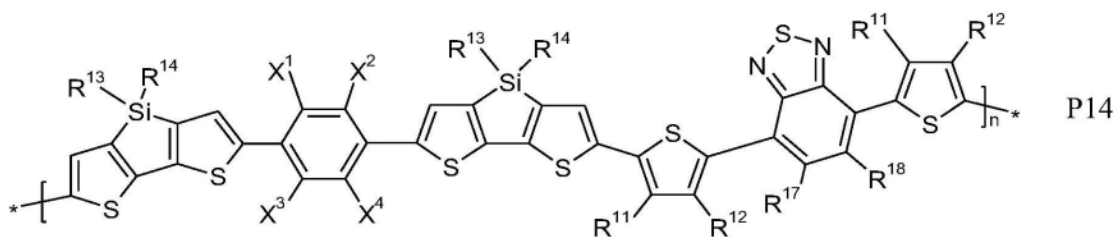
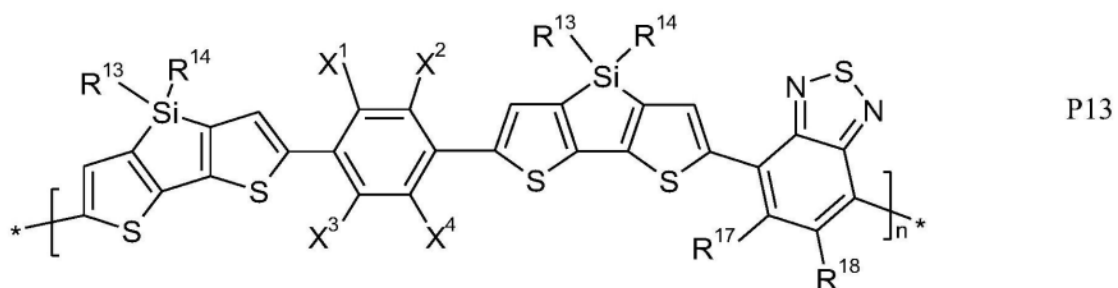
P9

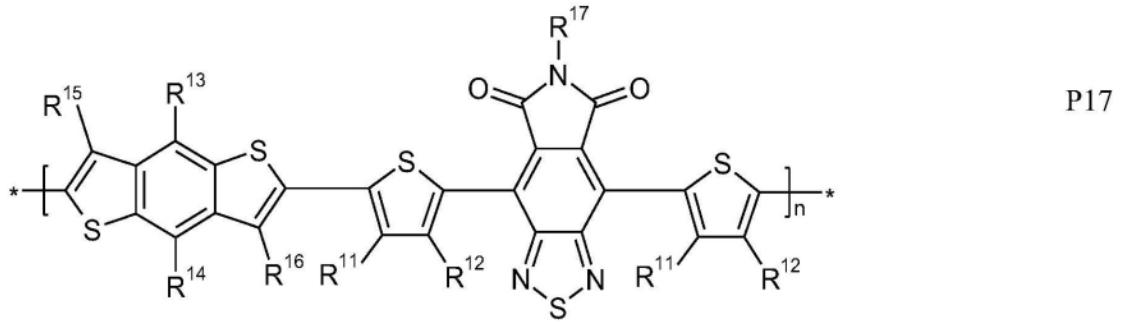
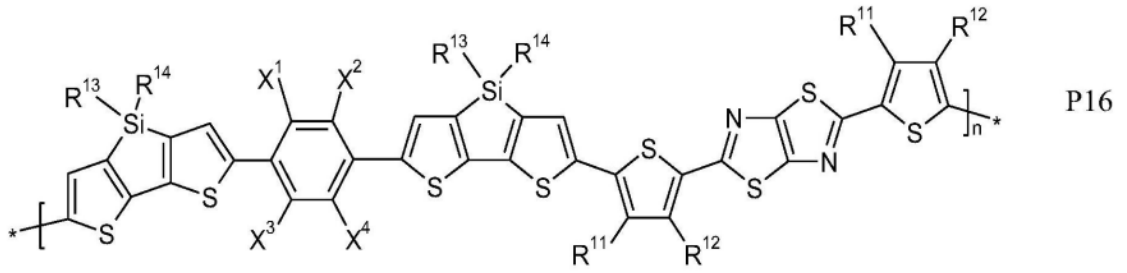


P10

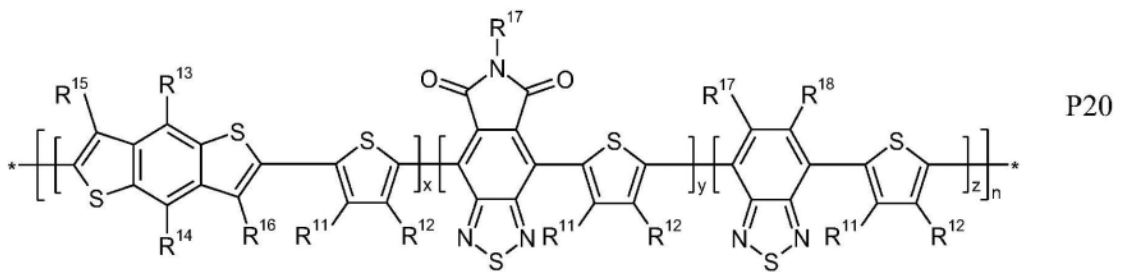
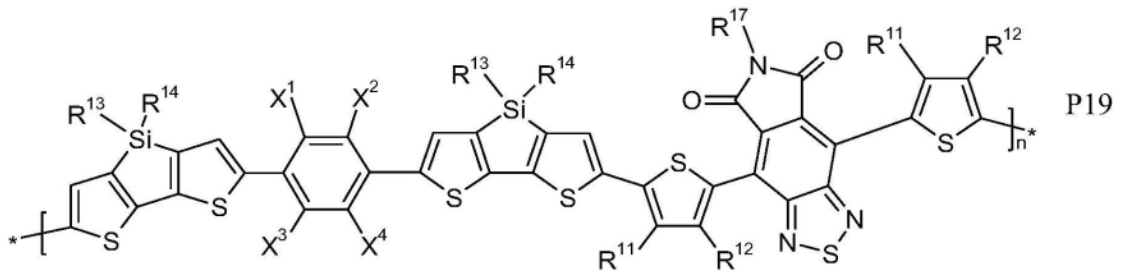
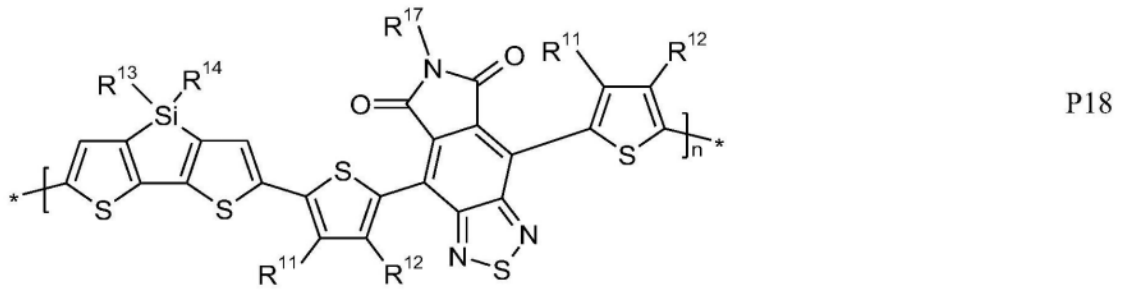


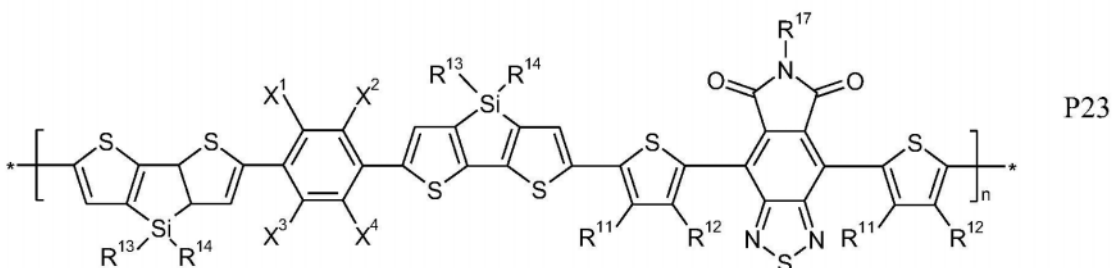
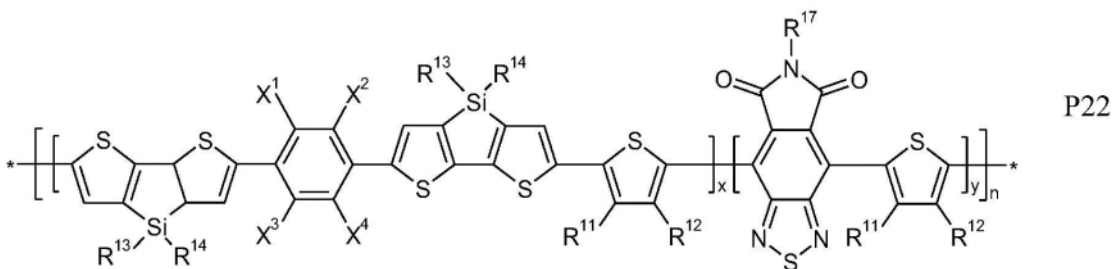
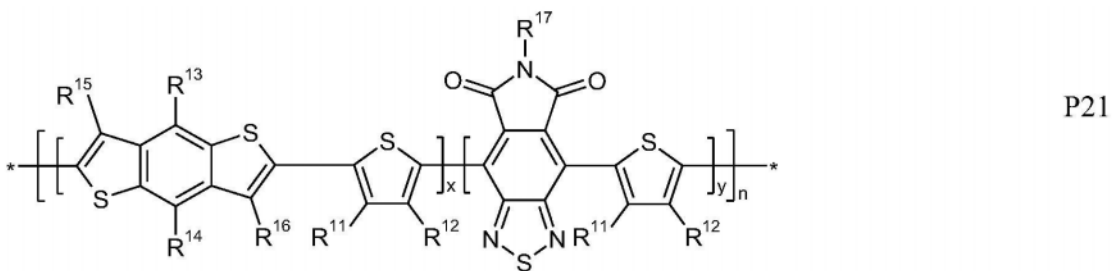
[0401]



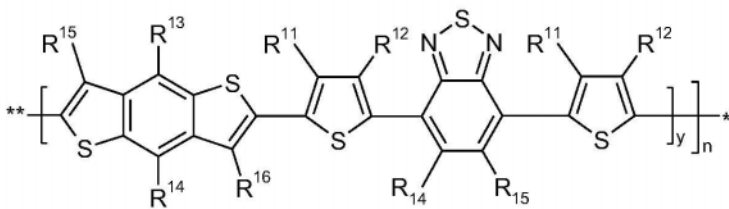
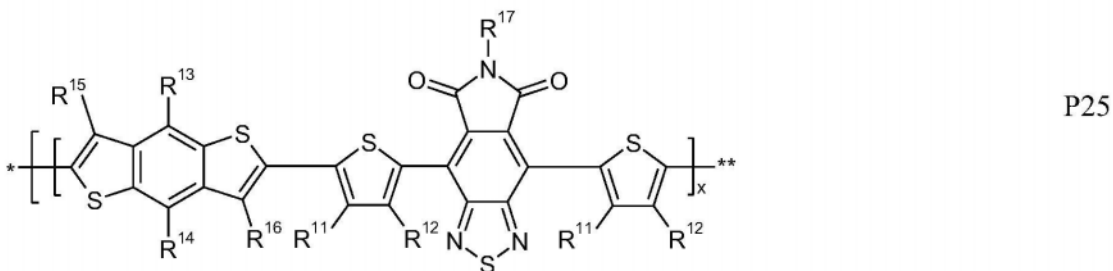
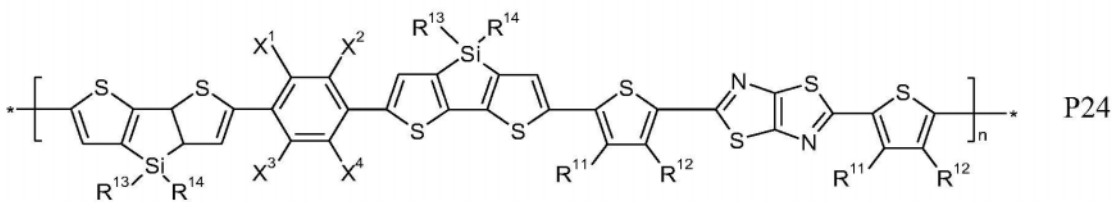


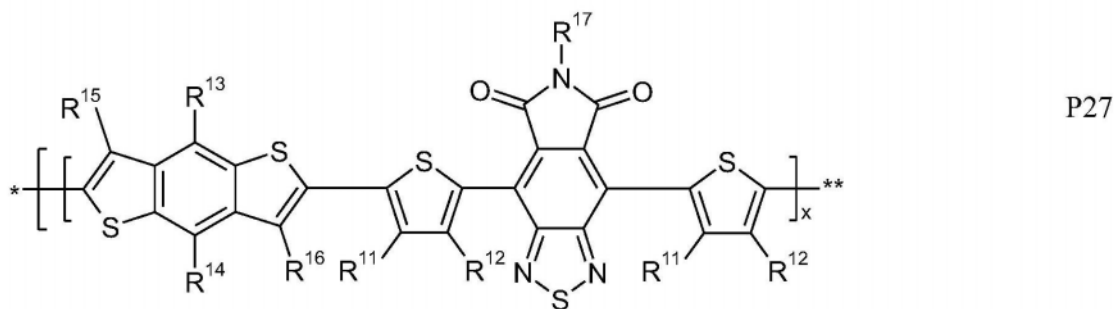
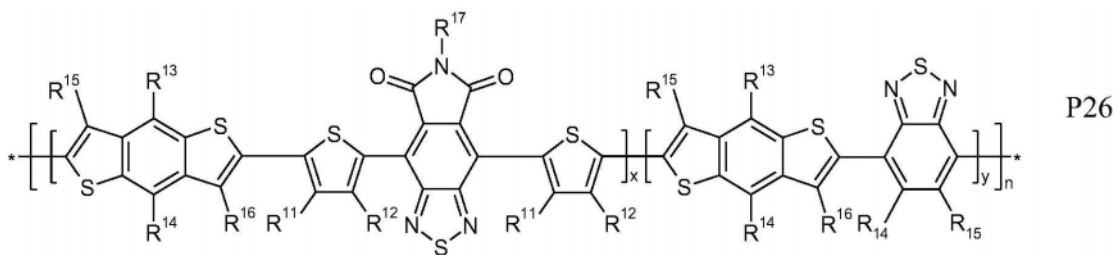
[0402]



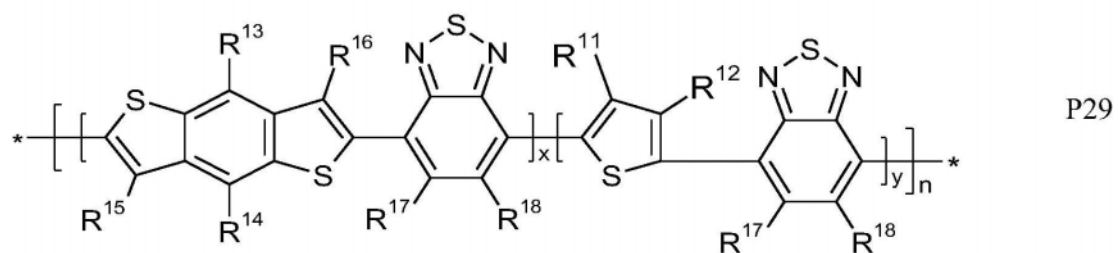
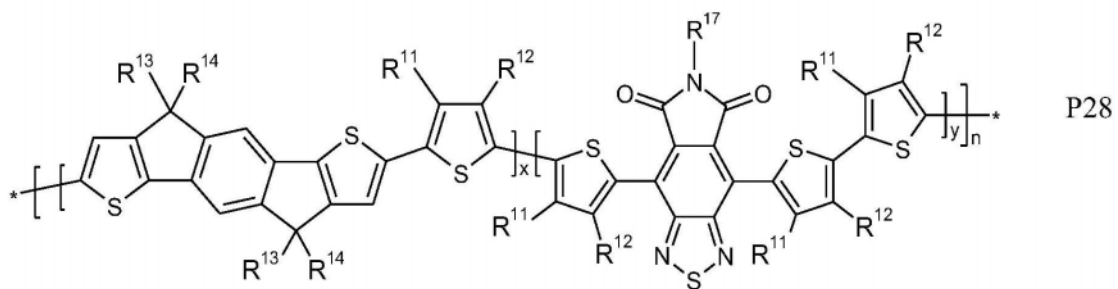
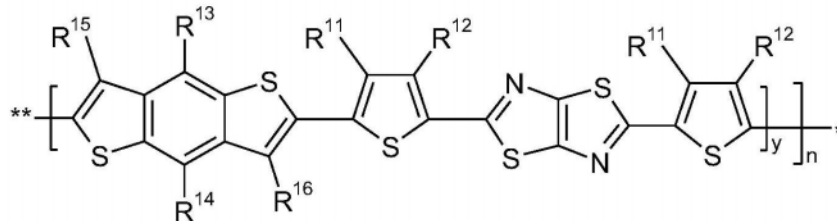


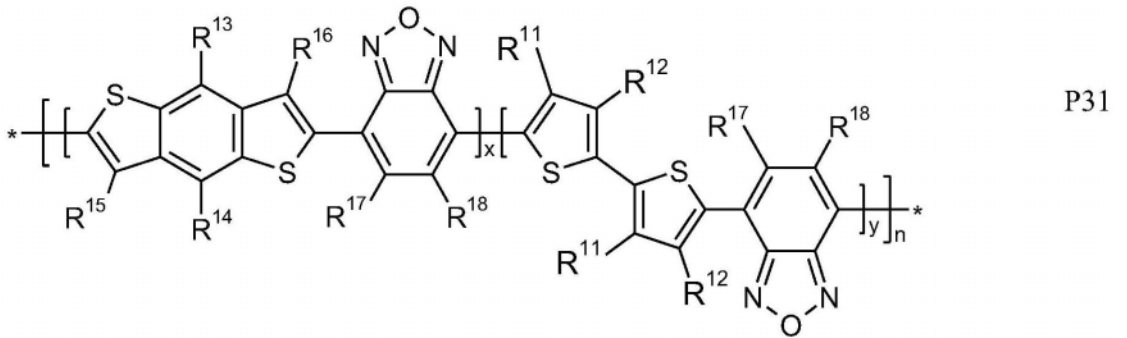
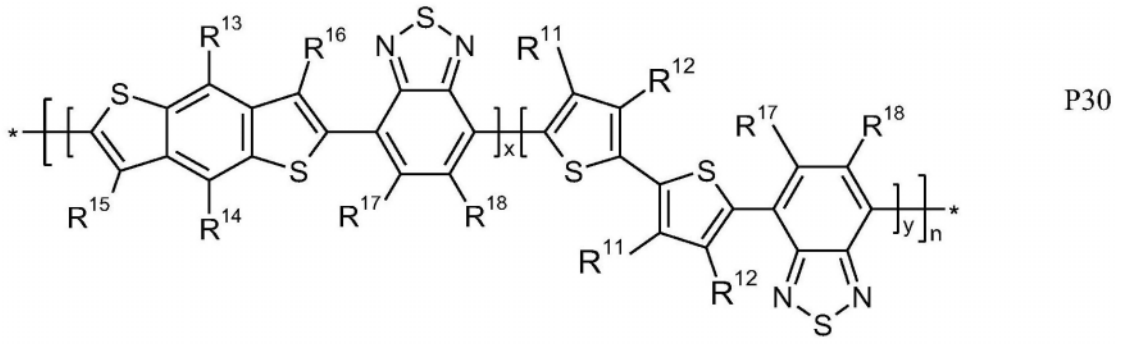
[0403]



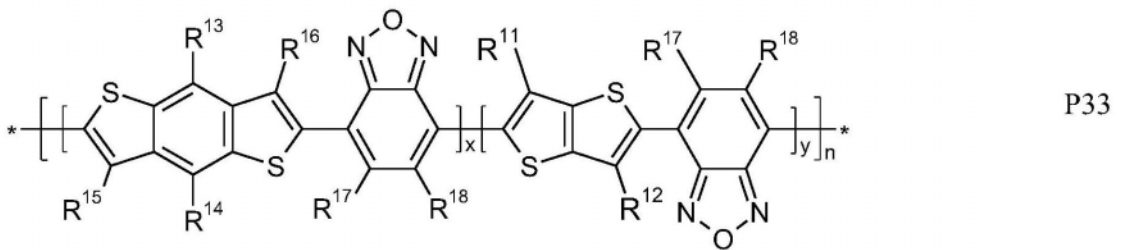
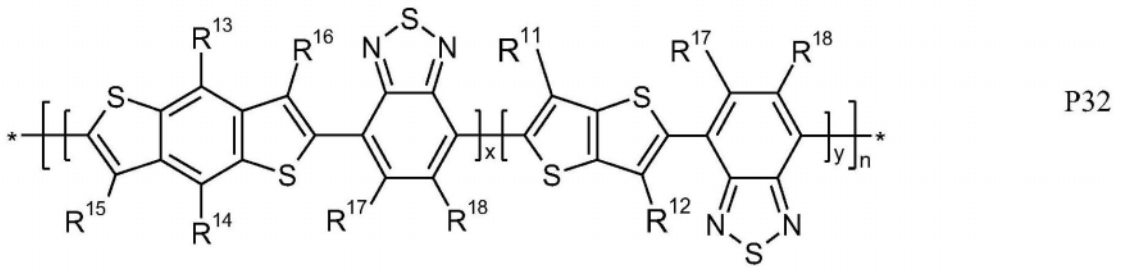


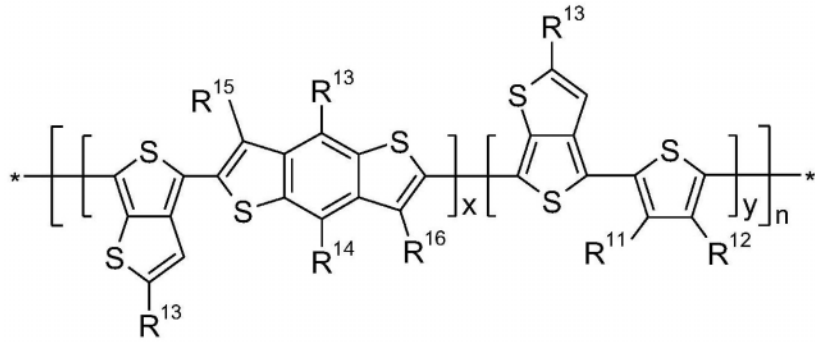
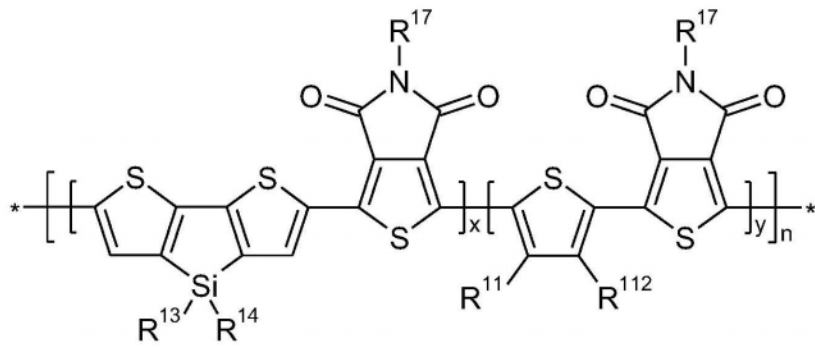
[0404]



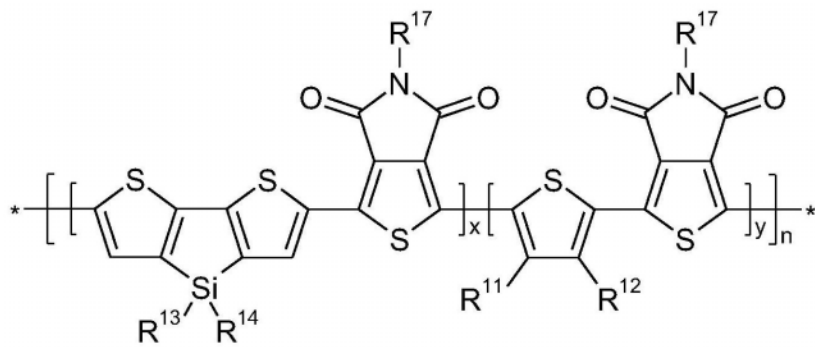
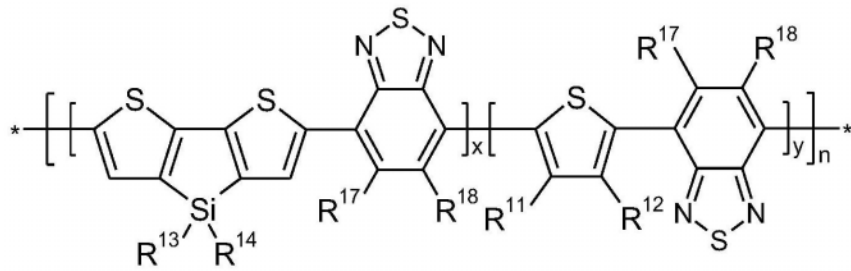


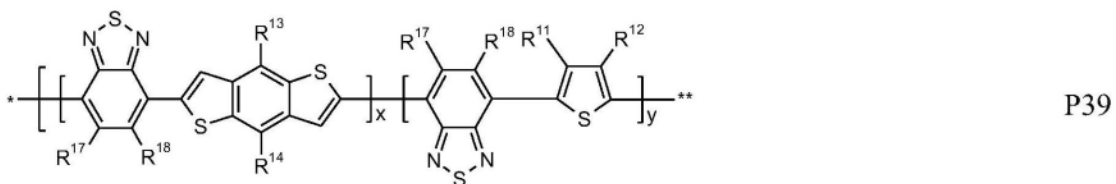
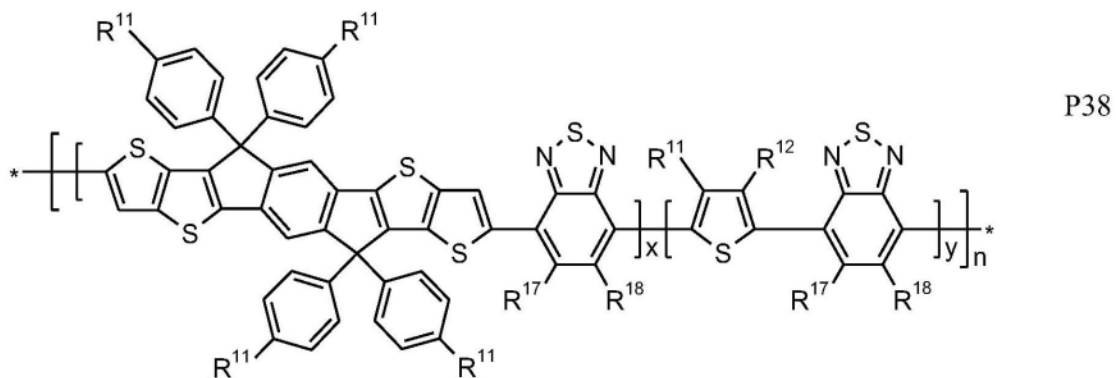
[0405]



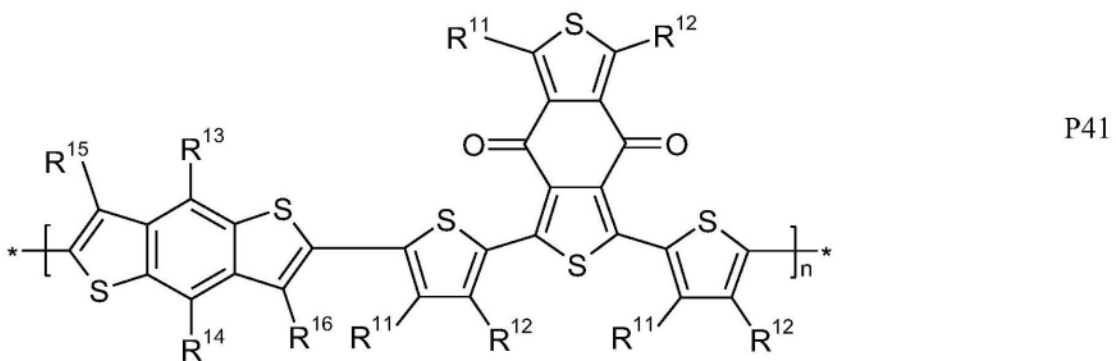
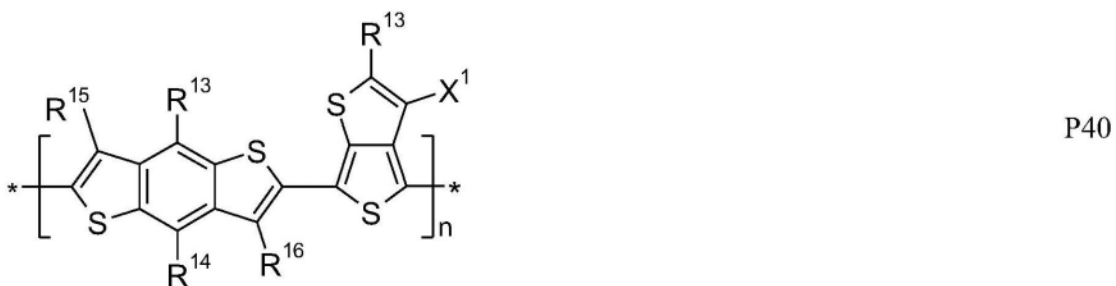
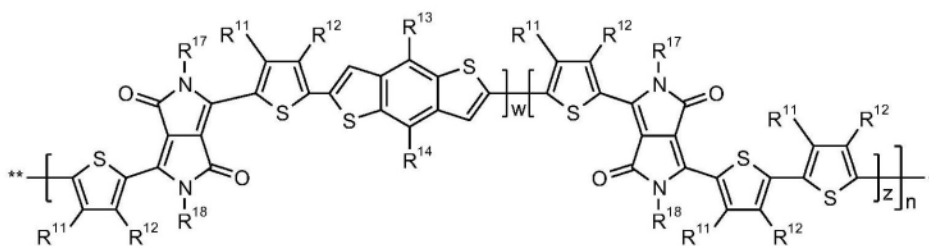


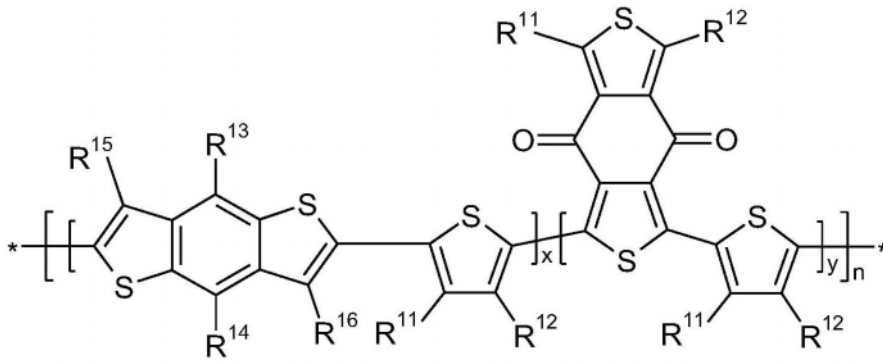
[0406]





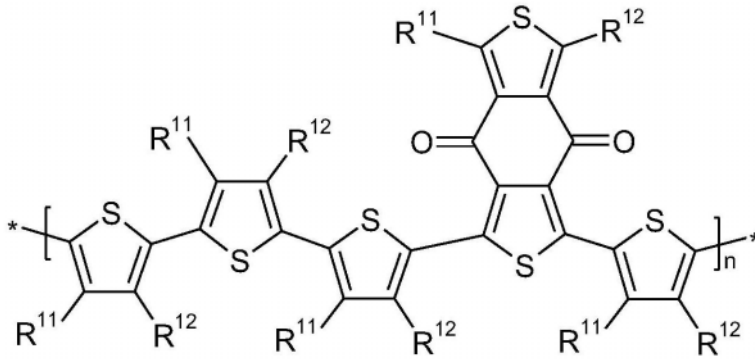
[0407]



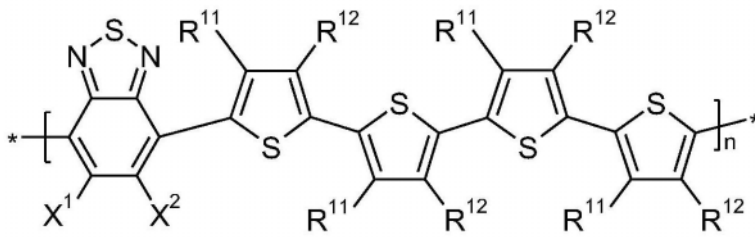


P42

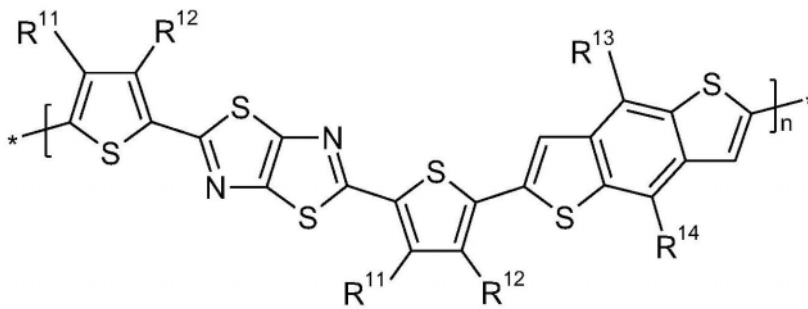
[0408]



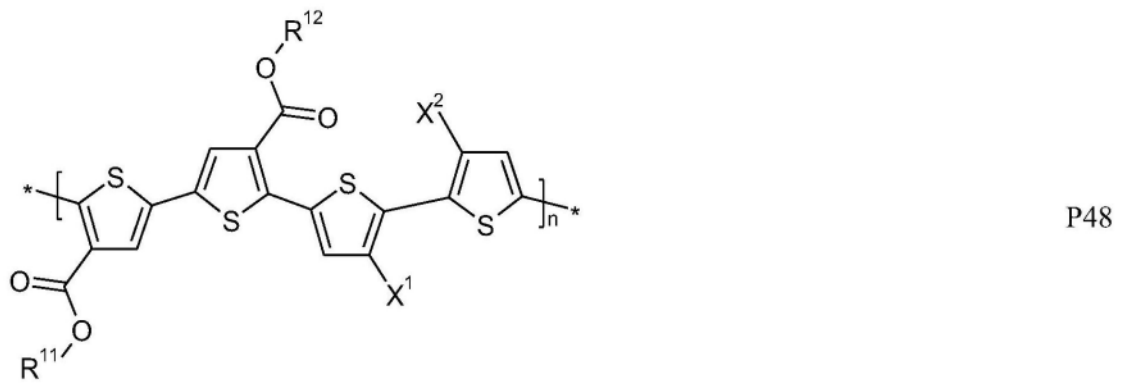
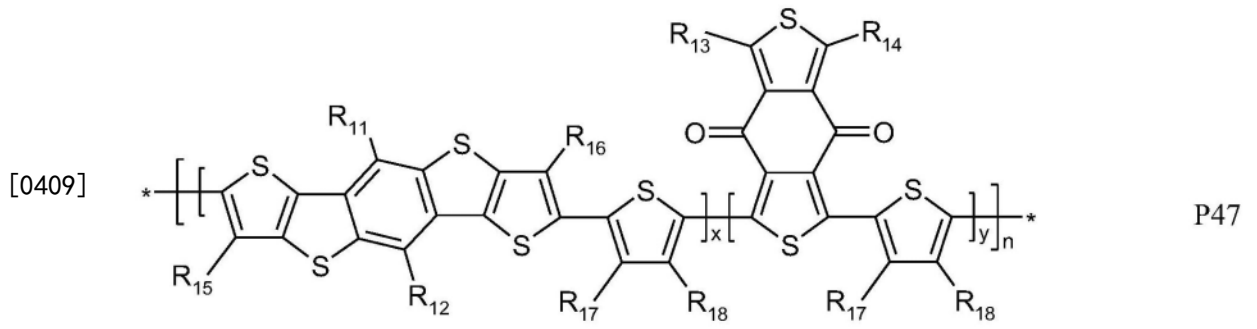
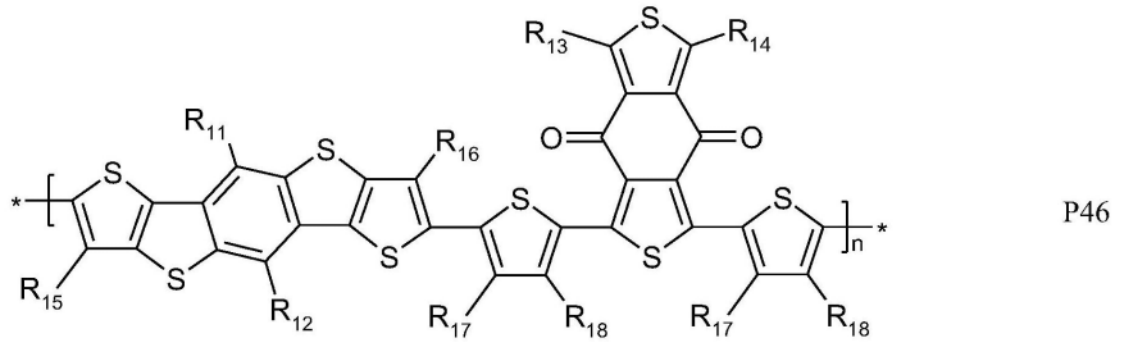
P43

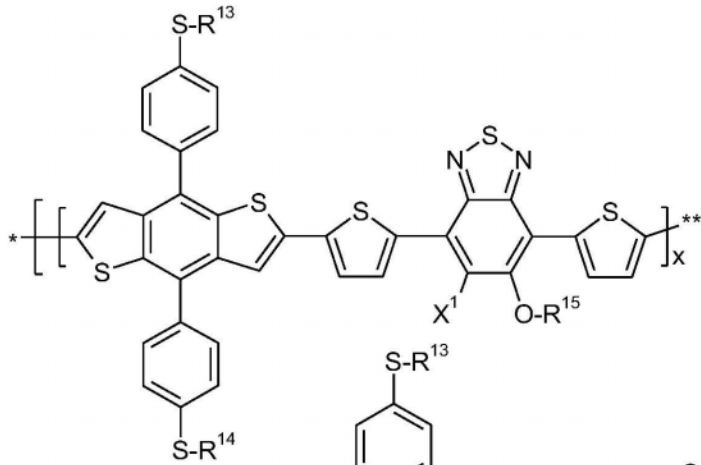


P44



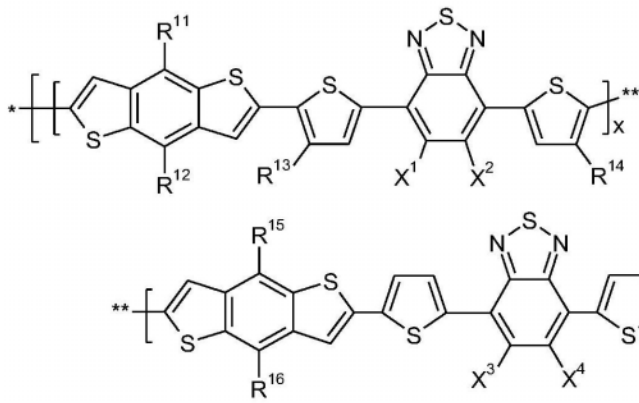
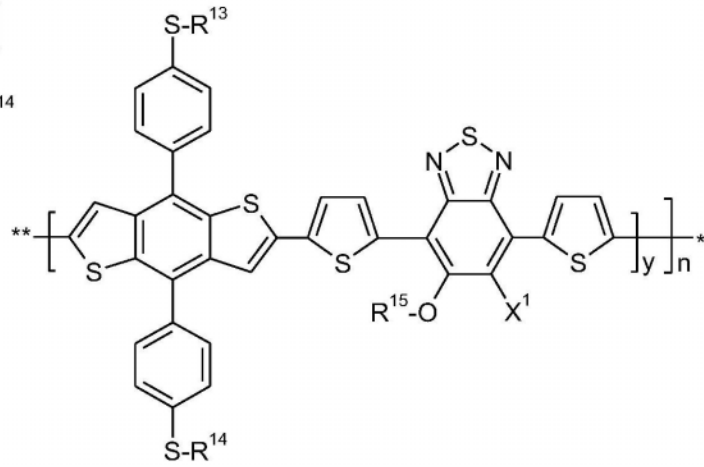
P45



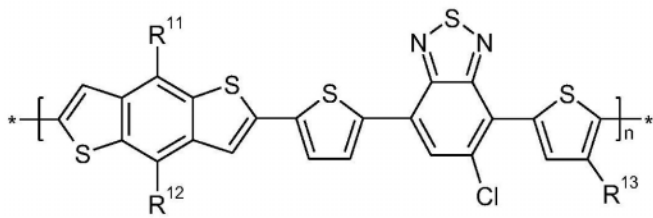


P49

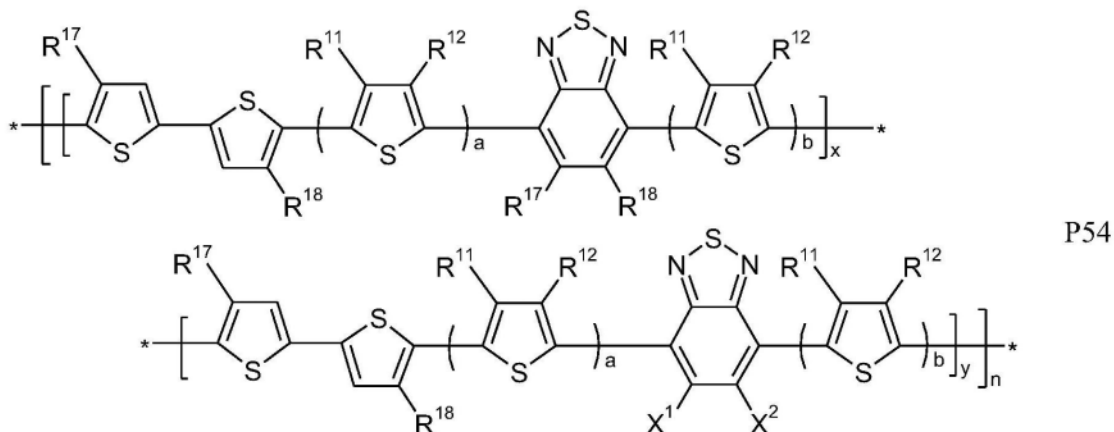
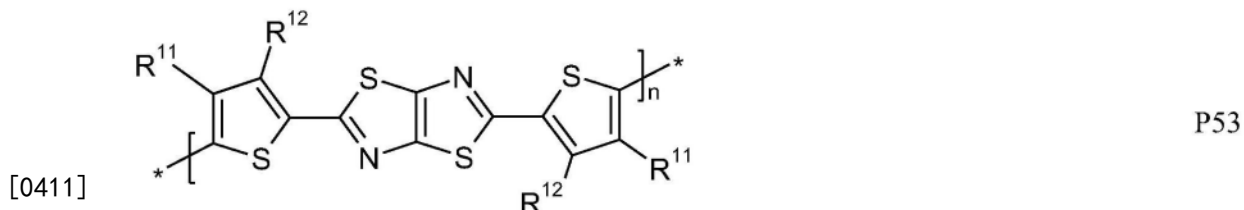
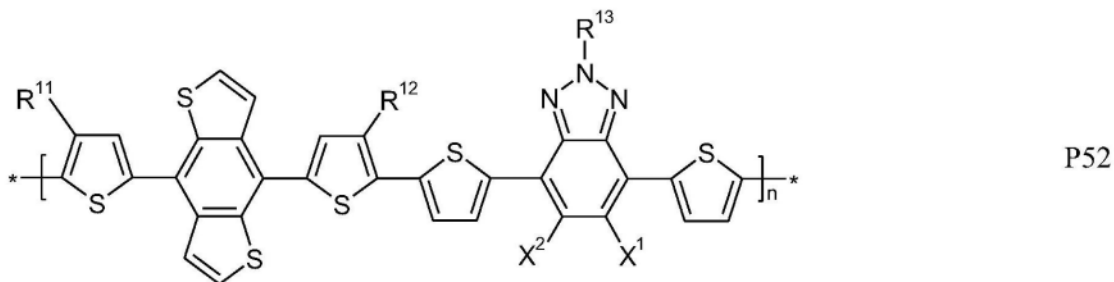
[0410]



P50



P51



[0412] 其中 R^{11-14} , x 、 y 和 n 如上所定义, w 和 z 具有为 y 赋予的含义之一, $x+y+w+z=1$, R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 具有 R^{11} 给定的含义之一, X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 以H、F或Cl表示。

[0413] 进一步的优选为包含式P1-P54之一, 作为一个或多个重复单元的聚合物。

[0414] 由两个结构单元 $[]_x$ 、 $[]_y$ 组成的式Pi-viii与P1-P54的聚合物中, x 和 y 优选为0.1至0.9, 非常优选为0.25至0.75, 最优选为0.4至0.6。

[0415] 由三个结构单元 $[]_x$ 、 $[]_y$ 、 $[]_z$ 组成的式Pi-viii聚合物中, x 、 y 、 z 的优选为0.1至0.8, 非常优选为0.2至0.6, 最优选为0.25至0.4。

[0416] 式P1-P54中, 优选为 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 中的一个或多个以F表示, 非常优选为 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 中的全部以F或 X^1 、 X^2 以H表示, X^3 、 X^4 以F表示。

[0417] 式P1-P54中, 优选为 R^{11} 、 R^{12} 为H。进一步优选为当 R^{11} 和 R^{12} 与H不同时, 以具有1至30, 优选1至20个C原子的直链或支链烷基表示, 其选择性地被氟化。

[0418] 式P1-P54中, 优选为 R^{15} 和 R^{16} 为H, 且 R^{13} 和 R^{14} 与H不同。

[0419] 式P54中, 优选为 R^{17} 和 R^{18} 为F, 进一步优选为式P54中, R^{11} 和 R^{12} 中的一或两个为C1-C30烷基。

[0420] 式P1-P54中, 优选为于 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 与H不同时, 各自独立地选自以下基团:

[0421] -由具有1至30个, 优选为1至20个C原子的直链或支链烷基、烷氧基或硫烷基烷基组成的基团, 选择性地被氟化,

[0422] -由具有2至30个,优选为2至20个C原子的直链或支链烷基羰基或烷基羰基氧基组成的基团,选择性地被氟化。

[0423] 式P1-P54中,优选为于 R^{17} 和 R^{18} 与H不同时,各自独立地选自以下基团:

[0424] -由具有1至30个,优选为1至20个C原子的直链或支链烷基、烷氧基或硫烷基烷基组成的基团,选择性地被氟化,

[0425] -由具有2至30个,优选为2至20个C原子的直链或支链烷基羰基或烷基羰基氧基组成的基团,选择性地被氟化。

[0426] -由F和Cl组成的基团。

[0427] 进一步的优选为选自式PT的共轭聚合物。

[0428] R^{31} -链- R^{32} PT

[0429] 其中“链”表示选自式Pi-Pviii或P1-P54的聚合物链,且 R^{31} 和 R^{32} 彼此独立地具有如上文所定义的 R^{11} 的含义之一,或彼此独立地以H、F、Br、Cl、I、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CR}'=\text{CR}''_2$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{SiR}'\text{X}'\text{X}''$ 、 $-\text{SiR}'\text{R}''\text{X}'$ 、 $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{BR}'\text{R}''$ 、 $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}'$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}'_3$ 、 $-\text{ZnX}'$ 或封端基团表示, X' 和 X'' 表示卤素, R' 、 R'' 和 R''' 彼此独立地具有式1赋予的 R^0 的含义之一,优选为表示具有1至12个碳的烷基 R' 、 R'' 和 R''' 中的两个也可以形成具有2至20个C原子的环硅烷基、环锡烷基、环硼烷或环硼酸酯基团以及它们所连接的各个杂原子。

[0430] 优选的封端基团 R^{31} 和 R^{32} 为H、 C_{1-20} 烷基或选择性取代的 C_{6-12} 芳香基或 C_{2-10} 杂芳香基,非常优选为H、苯基或噻吩。

[0431] 式IA、IB的化合物及其子式以及式Pi-viii、P1-P54和PT的共轭聚合物可以根据技术人员已知的并且在文献中描述的方法来合成;可以从实施例采用其他制备方法。

[0432] 例如,可以通过芳香基-芳香基耦合反应,如山本耦合、铃木耦合、斯蒂勒耦合、菌头耦合、赫克耦合或布赫瓦尔德耦合,适当地制备本发明的化合物。可以根据本领域技术人员已知的方法制备离析物。

[0433] 上、下文所述的合成方法中优选使用的芳香基-芳香基耦合方法为山本(Yamamoto)耦合、熊田(Kumada)耦合、根岸(Negishi)耦合、铃木(Suzuki)耦合、斯蒂勒(Stille)耦合、菌头(Sonogashira)耦合、赫克耦合、C-H活化耦合、乌尔曼(Ullmann)耦合或布赫瓦尔德(Buchwald)耦合。特别优选的是铃木耦合、根岸耦合、斯蒂勒耦合和山本耦合。铃木耦合例如在W0 00/53656 A1中说明。根岸耦合说明于例如J.Chem.Soc., Chem.Comm.,1977,683-684中,山本耦合在T.Yamamoto et al.,Prog.Polym.Sci.,1993,17,1153-1205或W0 2004/022626 A1中说明,斯蒂勒耦合说明于Z.Bao et al., J.Am.Chem.Soc.,1995,117,12426-12435,C-H活化说明于M.Leclerc et al., Angew.Chem.Int.Ed.,2012,51,2068-2071。例如,当使用山本耦合时,最好使用具有两个反应性卤化物基团的离析物;当使用铃木耦合时,优选为使用具有两个反应性硼酸或硼酸酯基团或两个反应性卤化物基团的离析物;当使用斯蒂勒耦合时,优选为使用具有两个反应性锡烷基或两个反应性卤化物基团的离析物;当使用根岸耦合时,优选为使用具有两个反应性有机锌基团或两个反应性卤化物基团的离析物。

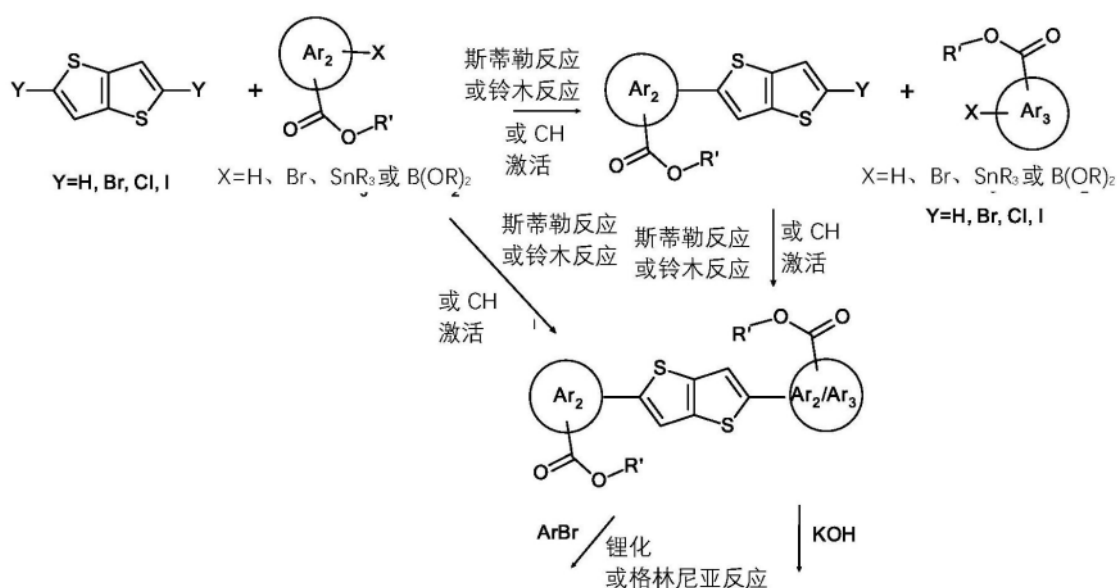
[0434] 优选的催化剂,特别是用于铃木、根岸或斯蒂勒耦合的催化剂选自Pd(0)络合物或Pd(II)盐。优选的Pd(0)络合物是带有至少一种膦配体的配合物,例如 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 。另一种优

选的膦配体为三(邻甲苯基)膦,即Pd(o-Tol₃P)₄。优选的Pd(II)盐包括乙酸钯,即Pd(OAc)₂。或者,可以通过混合Pd(0)二苄叉基丙酮络合物来制备Pd(0)络合物,例如三(二苄基-亚乙丙酮)二钯(0)、双(二苄叉基丙酮)钯(0)或Pd(II)盐。具有膦配体的乙酸钯,例如三苯基膦、三(邻甲苯基)膦或三(叔丁基)膦。铃木耦合在具有碱的存在,例如碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、氢氧化锂、磷酸钾或有机碱例如碳酸四乙铵或氢氧化四乙铵存在下进行;山本耦合使用Ni(0)络合物,例如双(1,5-环辛二烯基)镍(0)。

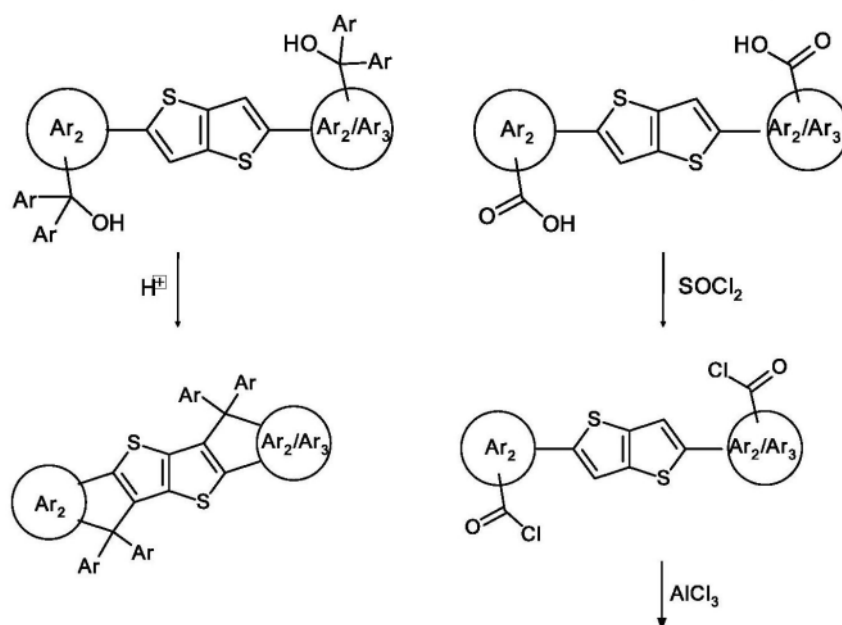
[0435] 上述卤素可以使用式-O-SO₂Z⁰的离去基团替代,其中Z⁰是烷基或芳香基,优选为C₁₋₁₀烷基或C₆₋₁₂芳香基。这种离去基团的具体实例是甲苯磺酸酯、甲磺酸酯和三氟甲磺酸酯。

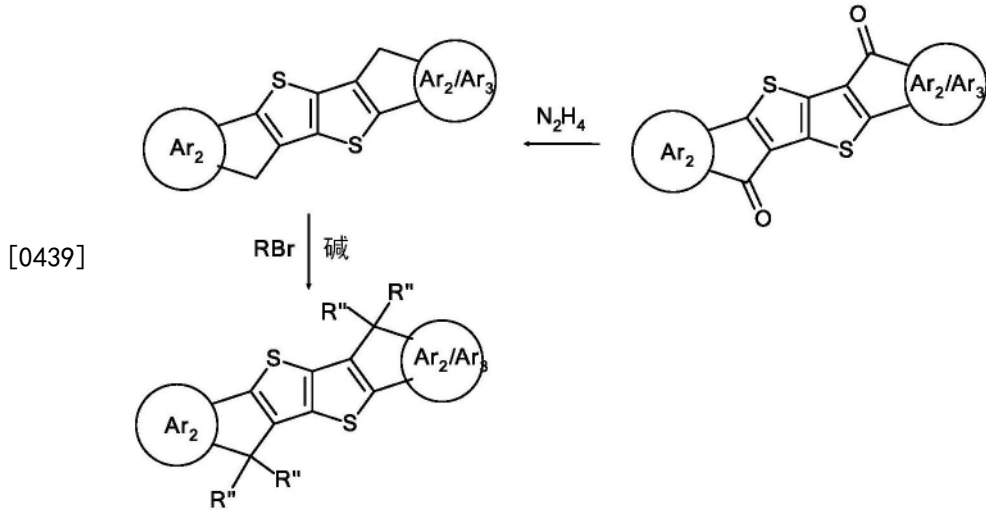
[0436] 在下文所示的合成方案中说明式I化合物及其子分子式的特别适合和优选的合成方法。

[0437] 方案1a

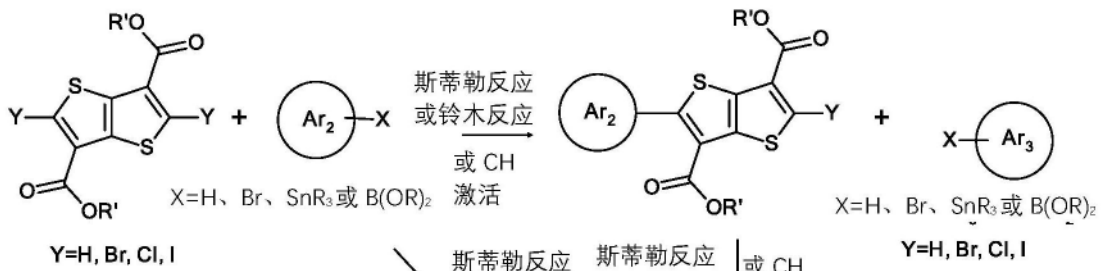


[0438]

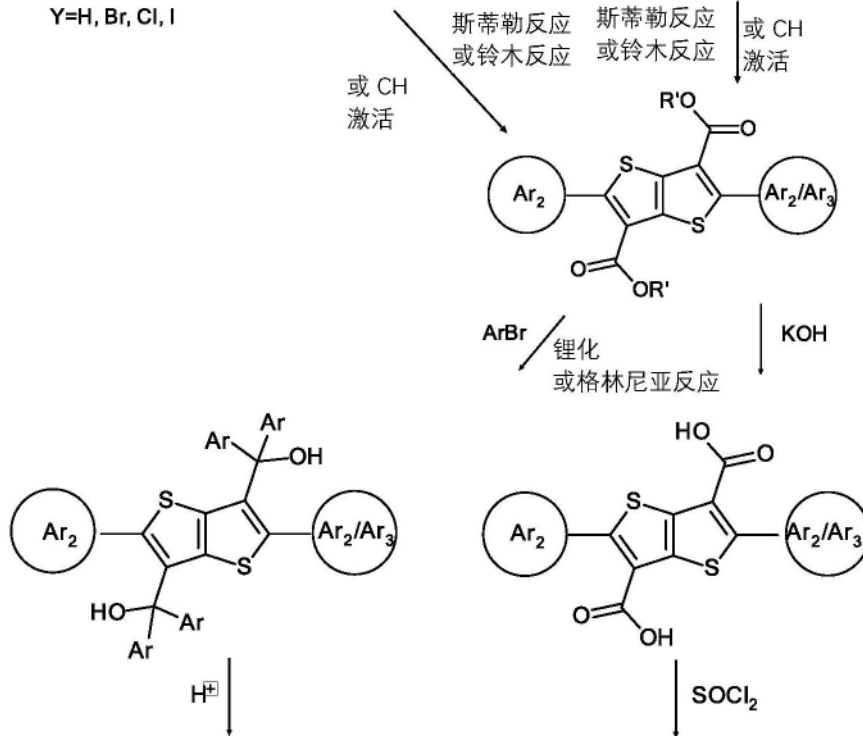


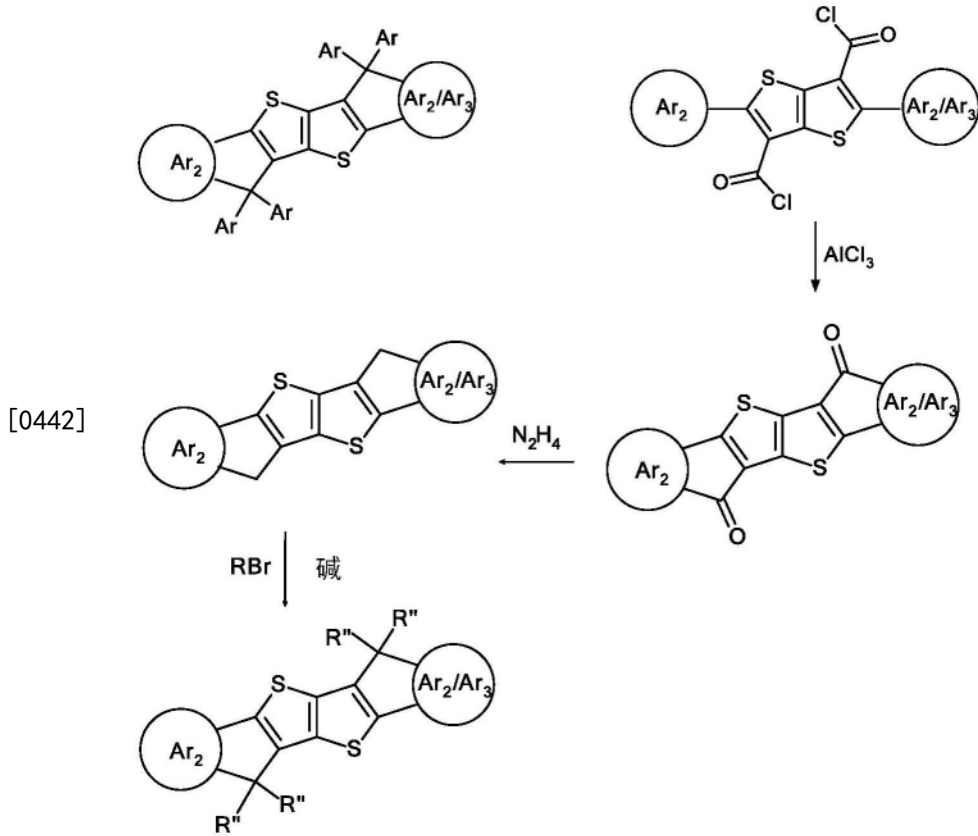


[0440] 方案1b

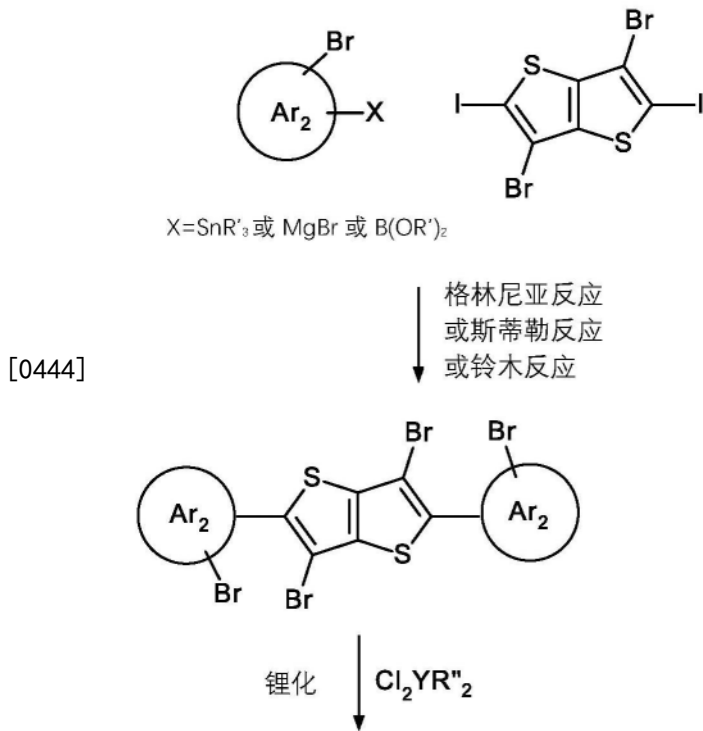


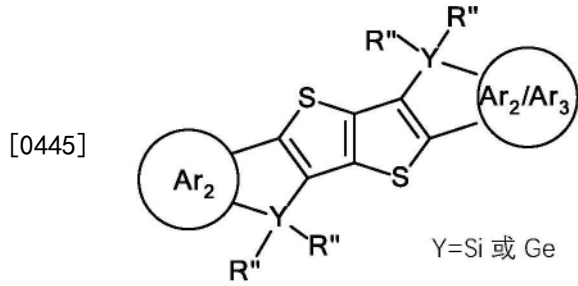
[0441]



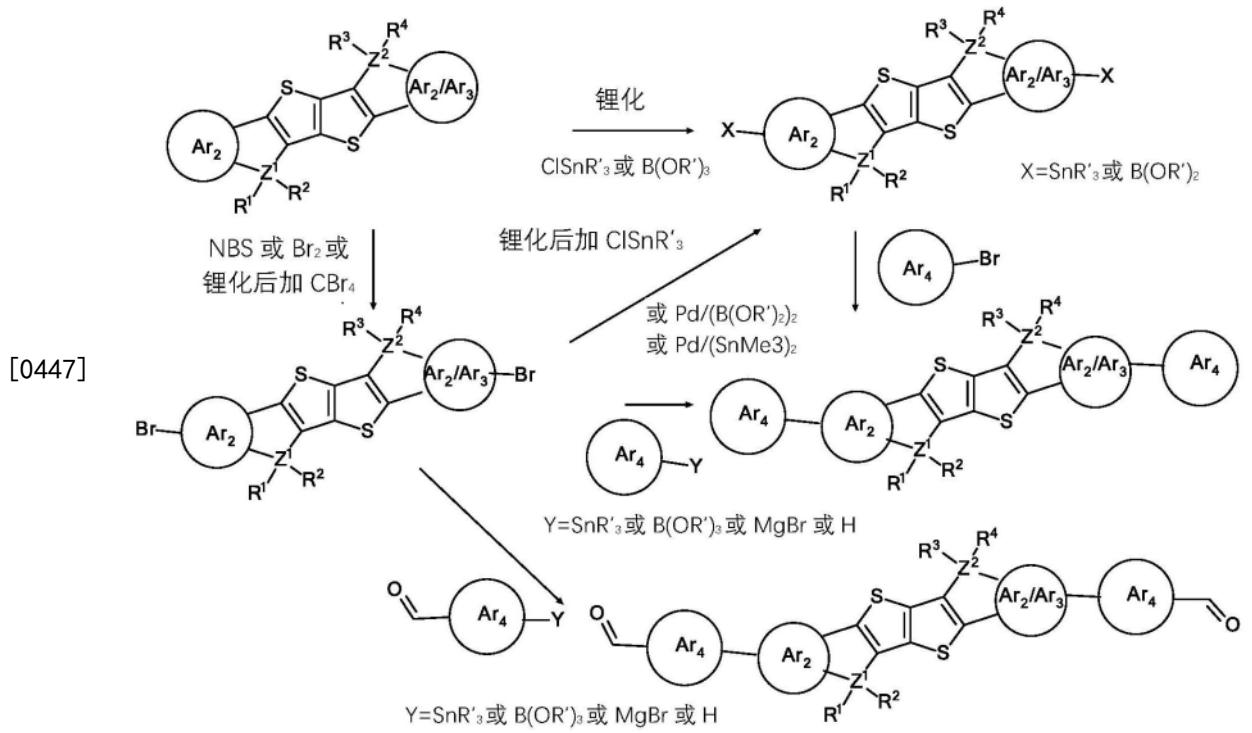


[0443] 方案2

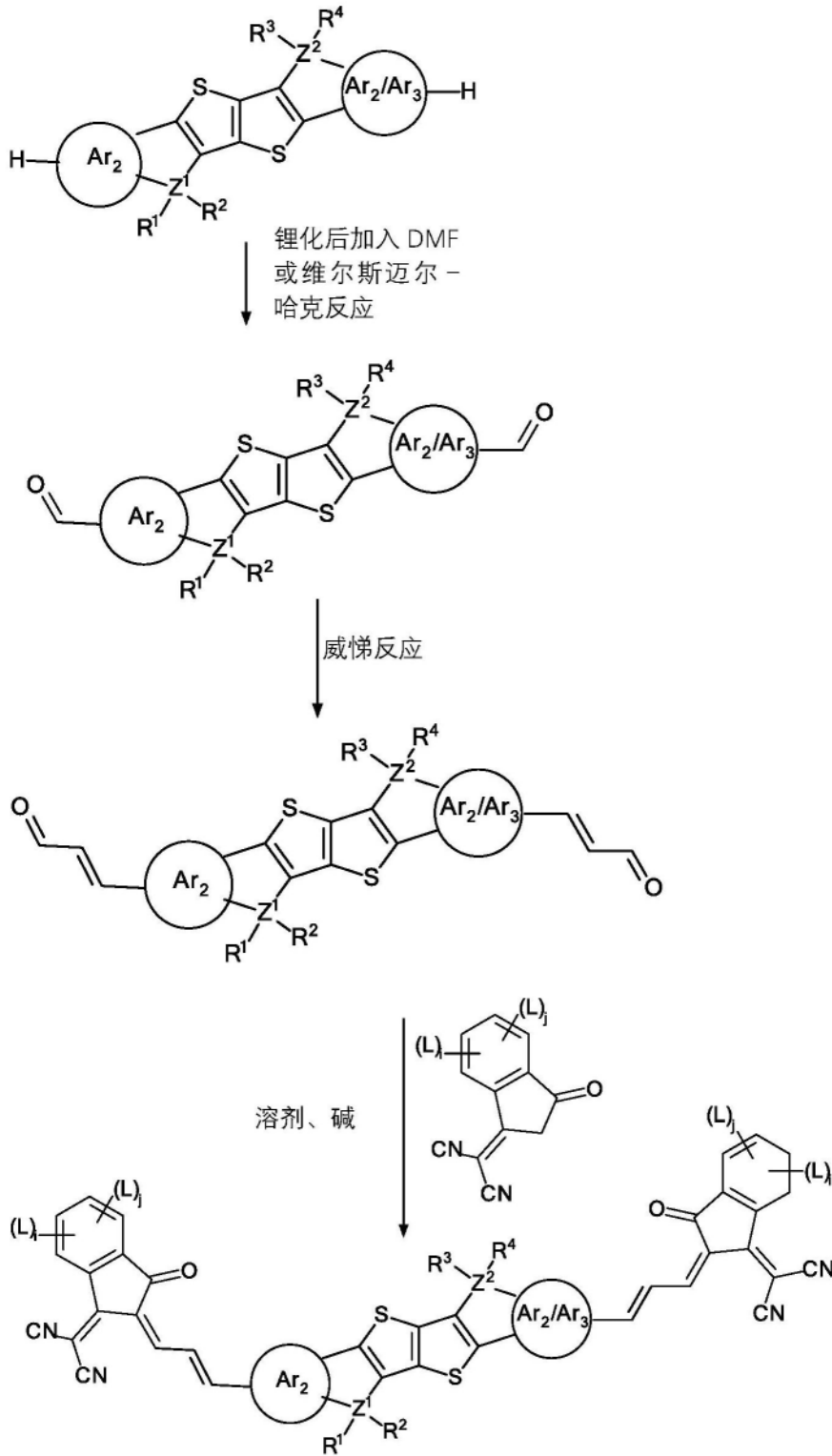




[0446] 方案3

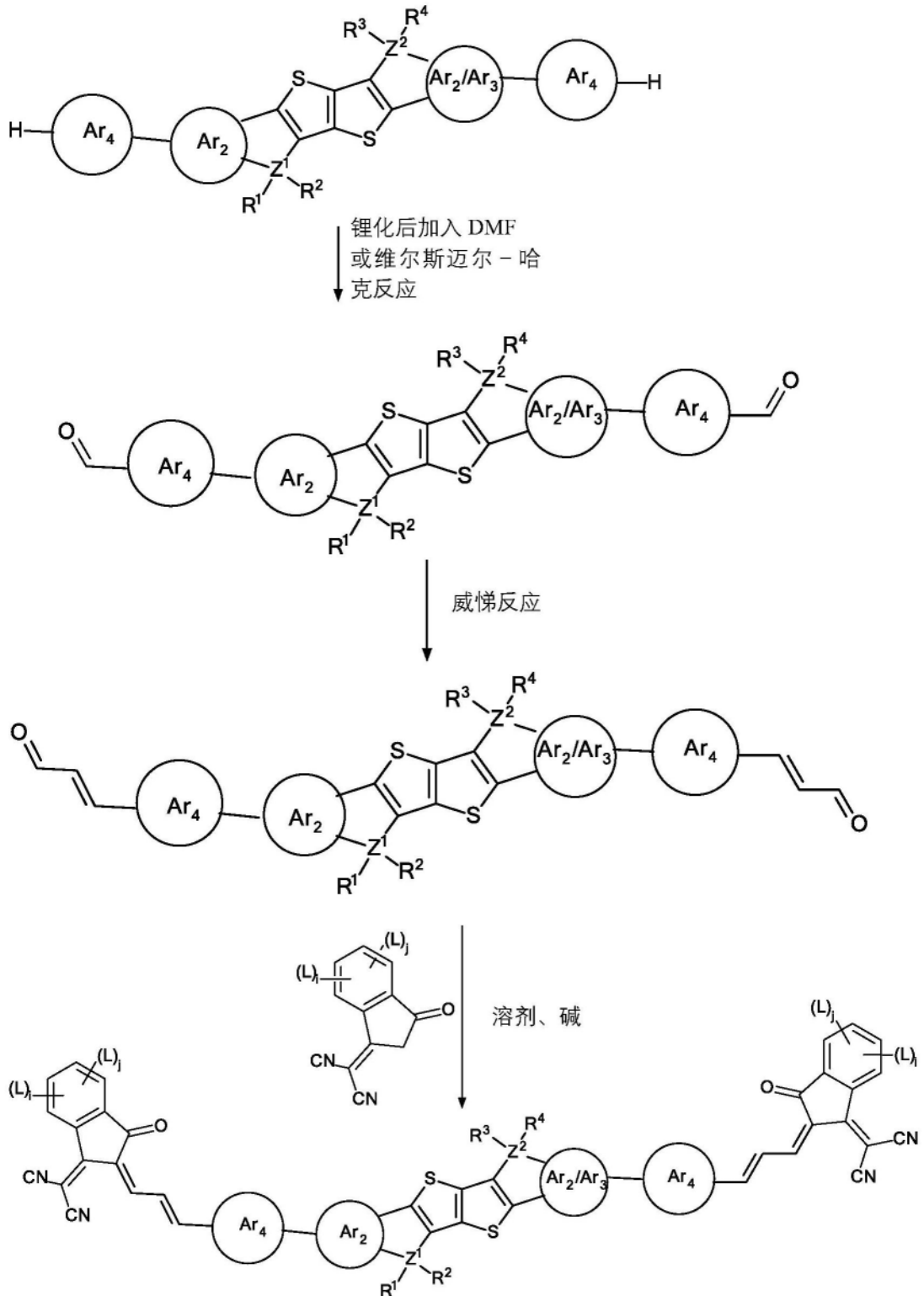


[0448] 方案4



[0449]

[0450] 方案5



[0452] 本发明的另一方面为制备式I化合物的新方法。

[0453] 本发明的化合物还可以与具有电荷传输、半导体、电导、光导及/或发光半导体性质的单体或聚合化合物一起使用,或与具有电洞阻挡或电子阻挡性能、作为PSC或OLED中的中间层或电荷阻挡层一起使用。

[0454] 本发明的另一方面涉及一种组合物,包含一种或多种根据本发明的化合物和一种或多种具有电荷传输、半导体、电导、光导、电洞阻挡和电子阻挡特性的一种或多种的小分

子化合物及/或聚合物。

[0455] 本发明进一步涉及一种组合物,其包含一种或多种根据本发明的化合物,并且包含一种或多种优选选自共轭聚合物的p型有机半导体。

[0456] 本发明还涉及一种组合物,其包含作为本发明化合物的第一n型半导体,第二n型半导体优选为富勒烯或富勒烯衍生物、非富勒烯受体小分子或n型共轭聚合物和p型半导体,其优选为共轭聚合物。

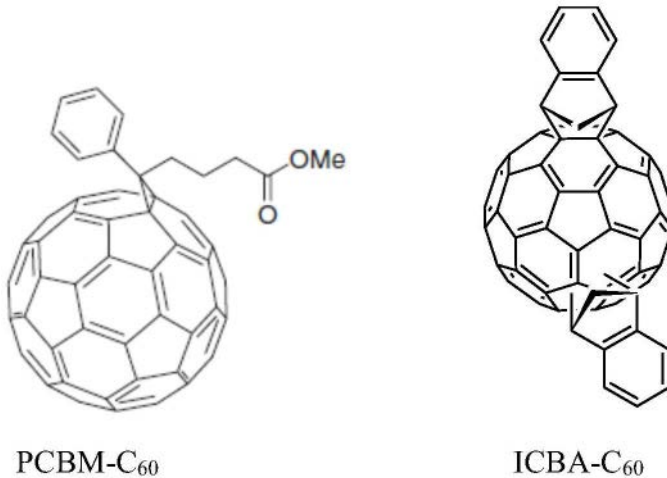
[0457] 在一个优选的实施方案中,第二n-型OSC化合物为具有如上所述的A-D-A结构的非富勒烯受体(NFA)小分子,该结构具有给电子多环核和两个末端连接的吸电子基团。

[0458] 在本优选实施方案中作为第二n型OSC的适合及优选的NFA小分子为,例如,在Y.Lin et al.,Adv.Mater.,2015,27,1170、H.Lin et al.,Adv.Mater.,2015,27,7299、N.Qiu et al.,Adv.Mater.,2017,29,1604964、CN104557968A、CN105315298A中公开的,以及在WO 2018/007479A1中公开的分子化合物。

[0459] 在另一个优选的实施方案中,第二n型OSC化合物为富勒烯或取代的富勒烯。

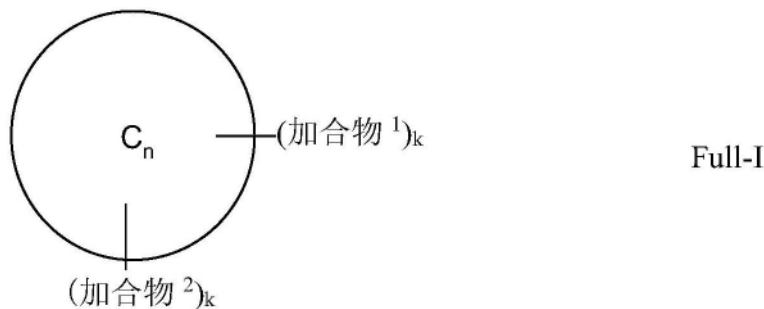
[0460] 富勒烯是例如茚-C₆₀-富勒烯双加合物,如ICBA,或(6,6)-苯基-丁酸甲酯衍生的甲烷C₆₀富勒烯,也称为“PCBM-C₆₀”或“C₆₀PCBM”,例如,于G.Yu,J.Gao,J.C.Hummelen,F.Wudl,A.J.Heeger,Science 1995,Vol.270,p.1789ff公开的具有以下所示结构的类似的化合物,例如C₆₁富勒烯基团,C₇₀富勒烯基团或C₇₁富勒烯基团或有机聚合物(范例参见Coakley,K.M.and McGehee,M.D.Chem.Mater.2004,16,4533)。

[0461]



[0462] 优选的根据本发明的化合物与n型半导体范例式Full-1的富勒烯或取代的富勒烯共混以形成OPV或OPD器件中的活性层,

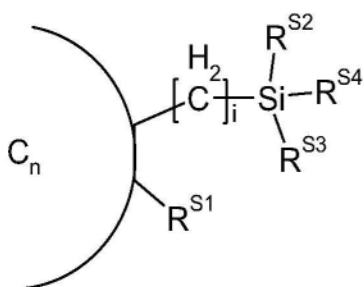
[0463]



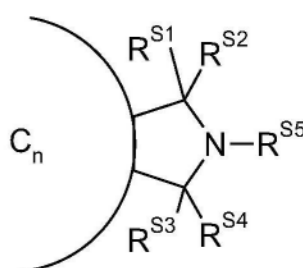
[0464] 其中

[0465] C_n表示由n个碳原子组成的富勒烯,选择性地其中一个或多个原子被困在其中,

- [0466] 加合物¹为附加在富勒烯C_n上且具有任何导通性的主要加合物，
- [0467] 加合物²为次级加合物或次级加合物的组合，以任何导通性附加在富勒烯C_n上，
- [0468] k ≥ 1的整数
- [0469] 以及
- [0470] 1为0、大于等于1的整数或大于0的非整数。
- [0471] 在式Fu11-I及其子式中，k优选为以1、2、3或4表示，非常优选为以1或2表示。
- [0472] 式Fu11-I中的富勒烯C_n及其子式可以由任意数量的碳原子组成。优选为，在式XII及其子式中的化合物中，由富勒烯C_n组成的碳原子数n为60、70、76、78、82、84、90、94或96，非常优选为60或70。
- [0473] 式Fu11-I中的富勒烯C_n及其子式优选为选自碳基富勒烯、内富勒烯或其混合物，非常优选为选自碳基富勒烯。
- [0474] 适合且优选的碳基富勒烯包括但不限于(C_{60-1h}) [5,6]富勒烯、(C_{70-D5h}) [5,6]富勒烯、(C_{76-D2*}) [5,6]富勒烯、(C_{84-D2*}) [5,6]富勒烯、(C_{84-D2d}) [5,6]富勒烯或上述碳基富勒烯中的两种或多种的混合物。
- [0475] 内富勒烯优选是金属富勒烯；适合和优选的金属富勒烯包括但不限于La@C₆₀、La@C₈₂、Y@C₈₂、Sc₃N@C₈₀、Y₃N@C₈₀、Sc₃C₂@C₈₀或两种或更多种上述金属富勒烯的混合物。
- [0476] 优选为富勒烯C_n在[6,6]及/或[5,6]键上被取代，优选为在至少一个[6,6]键上被取代。
- [0477] 式Fu11-I及其子式中分别命名为“加合物1”和“加合物2”的一级和二级加合物各自优选为选自下式

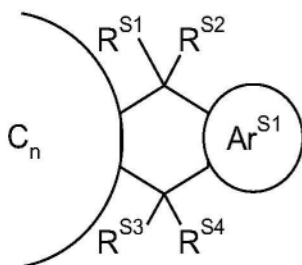


S-1

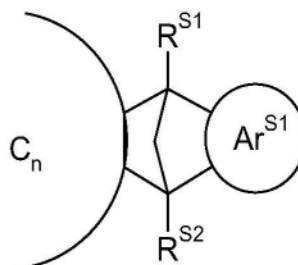


S-2

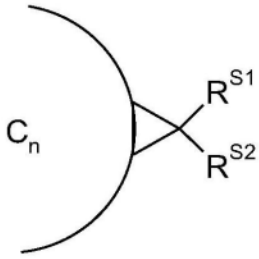
[0478]



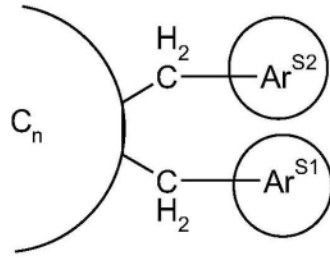
S-3



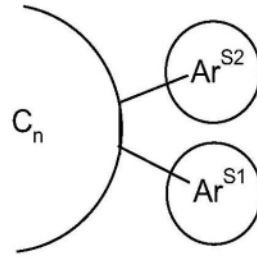
S-4



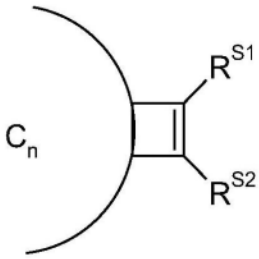
S-4



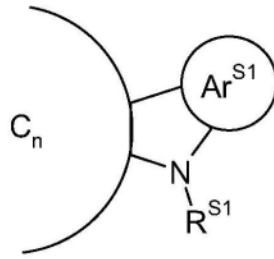
S-5



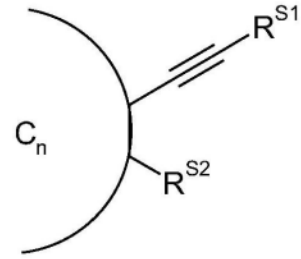
S-6



S-7

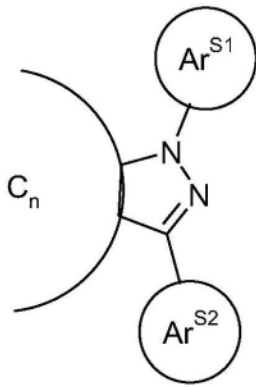


S-8

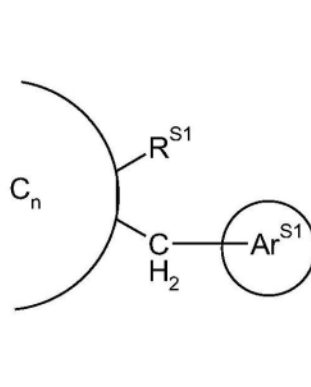


S-9

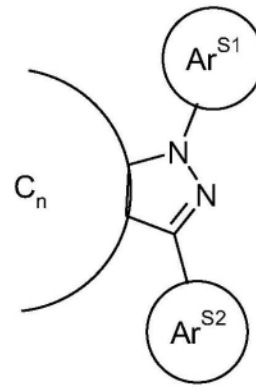
[0479]



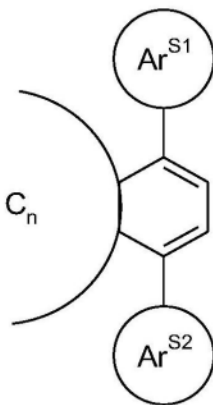
S-10



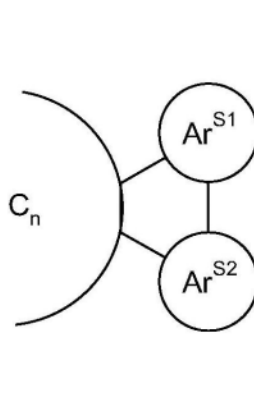
S-11



S-12



S-13



S-14

[0480] 其中

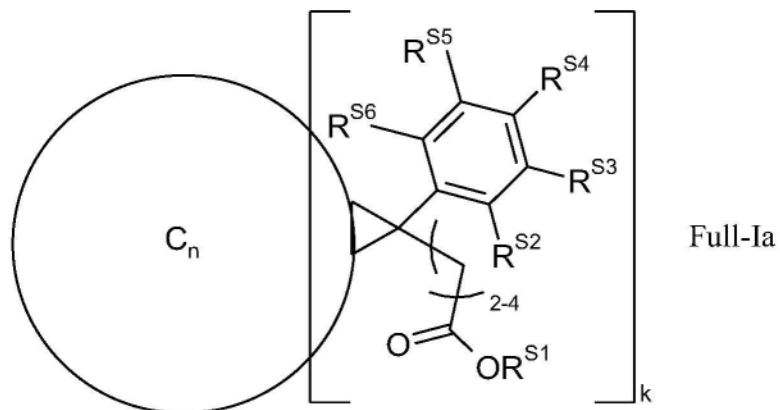
[0481] Ar^{S1} , Ar^{S2} 彼此独立地表示具有5至20个, 优选为5至15个环原子的芳香基或杂芳香

基,单环或多环,并且选择性地被一个或多个具有以下含义之一的相同或不同的取代基取代上、下文定义的 L^S ,

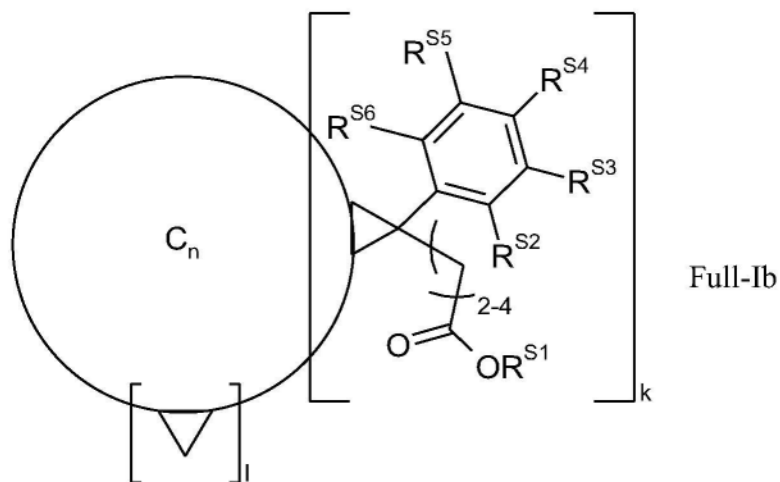
[0482] $R^{S1}, R^{S2}, R^{S3}, R^{S4}$ 及 R^{S5} 彼此独立地表示H,CN,或具有上、下文定义的 L^S 的含义之一,

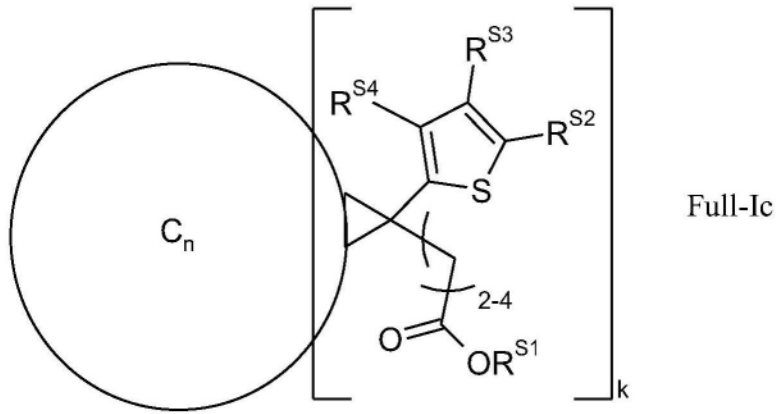
[0483] 以及 i 为1到20的整数,优选为1到12的整数。

[0484] 优选为式Fu11-I化合物选自以下子式:

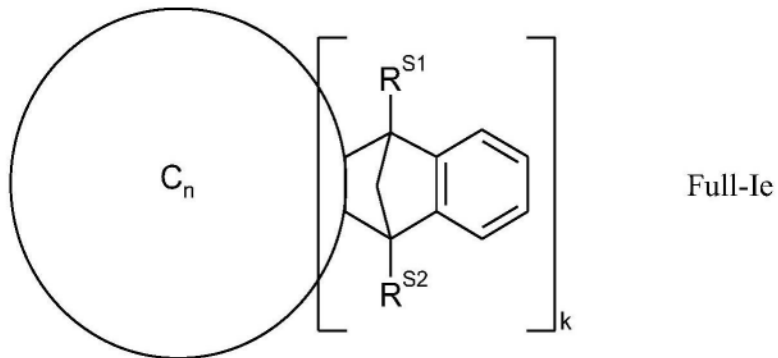
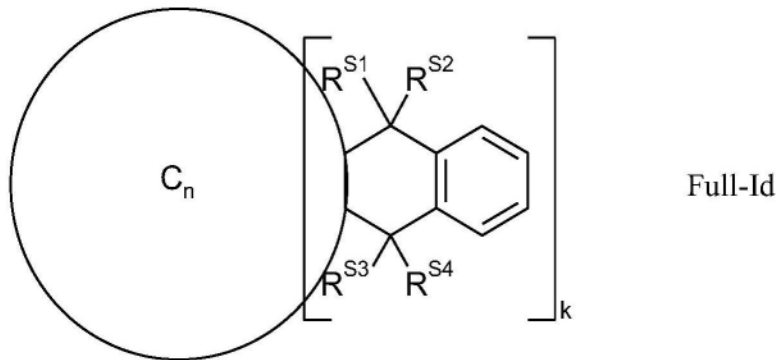


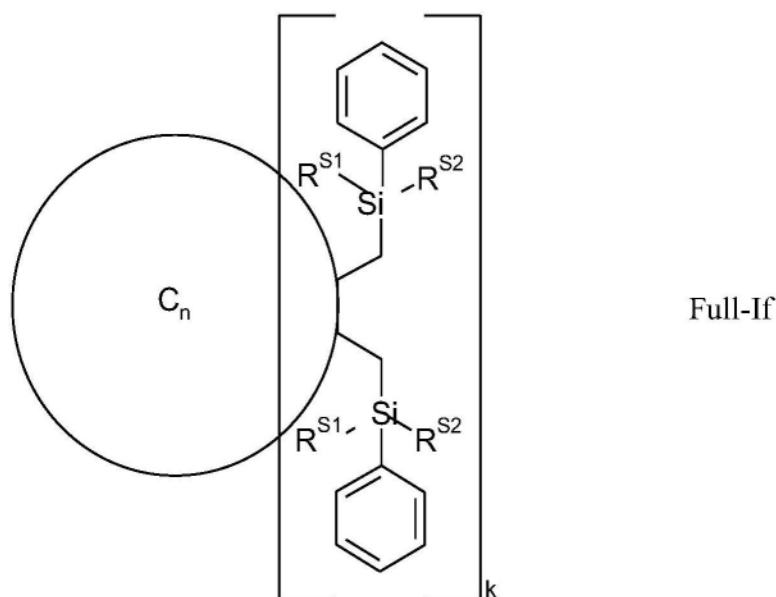
[0485]



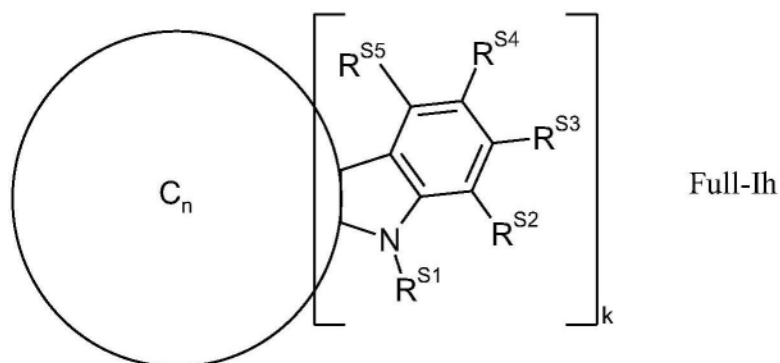
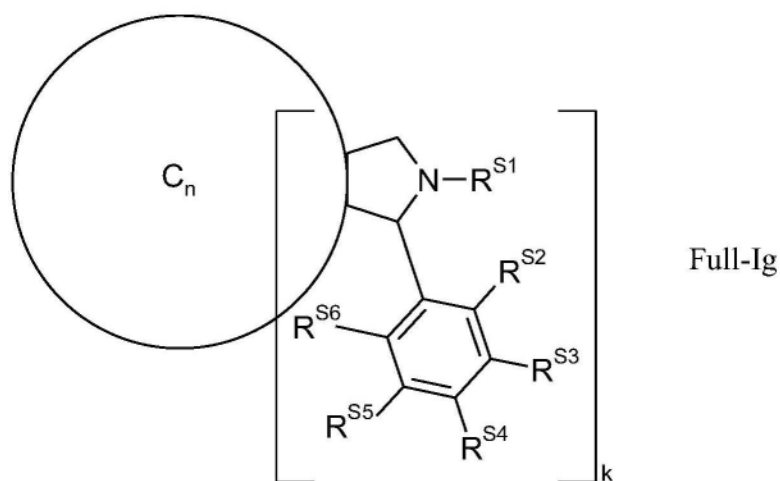


[0486]





[0487]



[0488] 其中

[0489] R^{S1} 、 R^{S2} 、 R^{S3} 、 R^{S4} 、 R^{S5} 和 R^{S6} 彼此独立地表示H或具有如上、下文定义的 R^S 的含义之一。

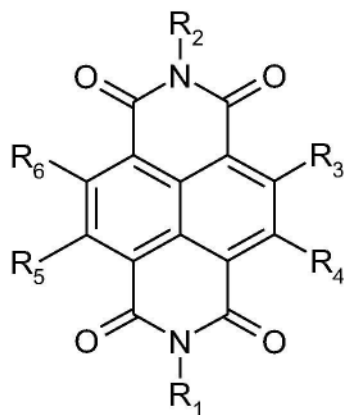
[0490] 最优的富勒烯为PCBM-C60、PCBM-C70、双-PCBM-C60、双-PCBM-C70、ICMA-c60 (1',4'-二氢-萘酚[2',3':1,2][5,6]富勒烯-C60)、ICBA、oQDM-C60 (1',4'-二氢萘酚[2',3':1,9][5,6]富勒烯-C60-Ih)或双-oQDM-C60。

[0491] 在另一个优选的实施方案中,第二n型OSC化合物是不包含富勒烯部分的小分子,

其选自萘或茚羧酰亚胺衍生物。

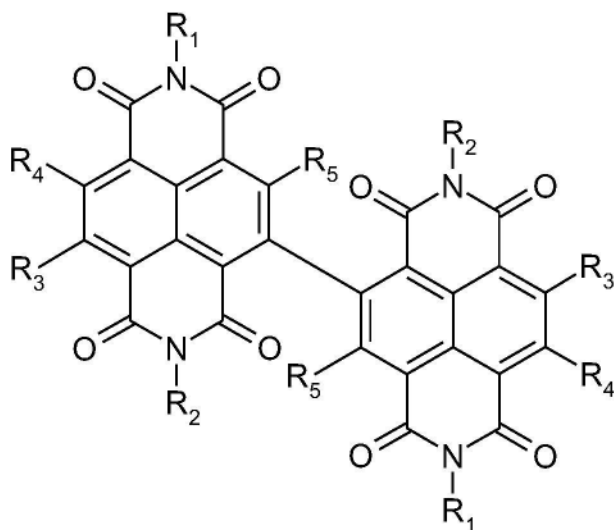
[0492] 作为n型OSC化合物的优选的萘或per羧酰亚胺衍生物范例说明于Adv.Sci.2016, 3,1600117, Adv.Mater.2016,28,8546-8551, J.Am.Chem.Soc.,2016,138,7248-7251 and J.Mater.Chem.A,2016,4,17604.

[0493] 此优选实施方案的优选n型OSC化合物选自下式

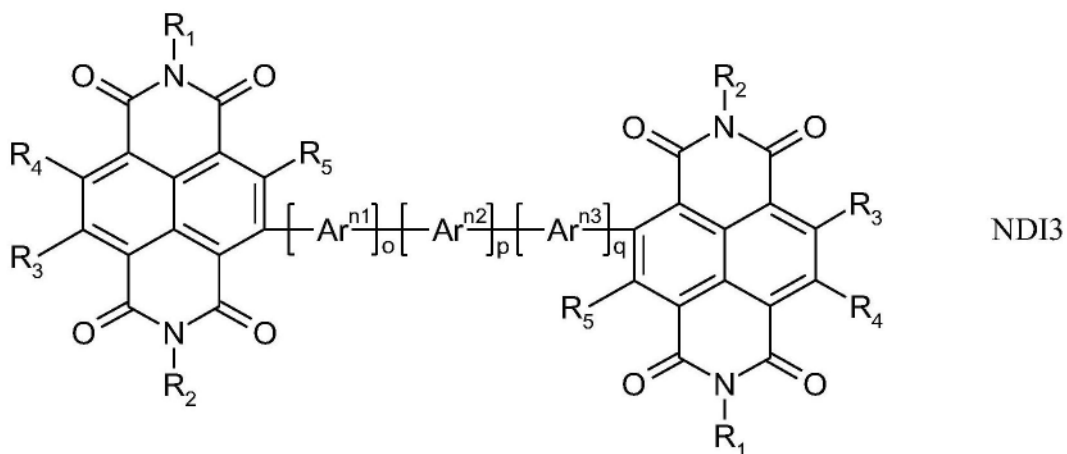


NDI1

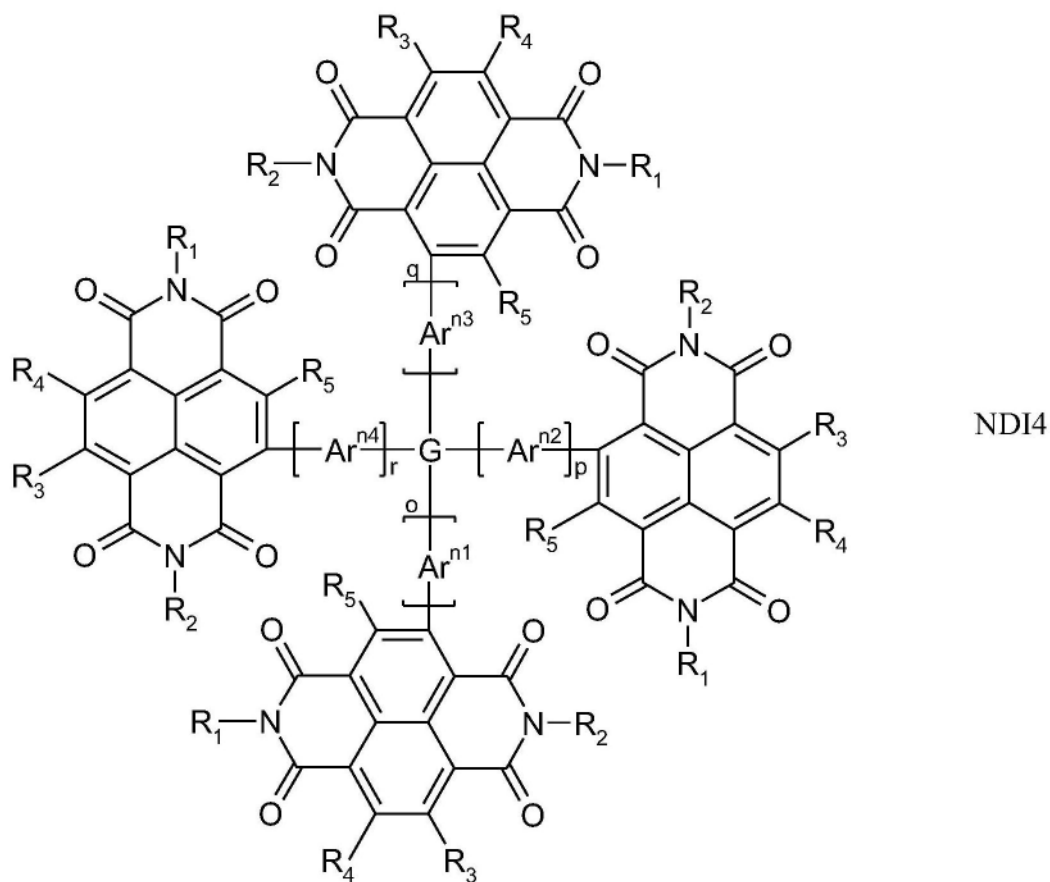
[0494]

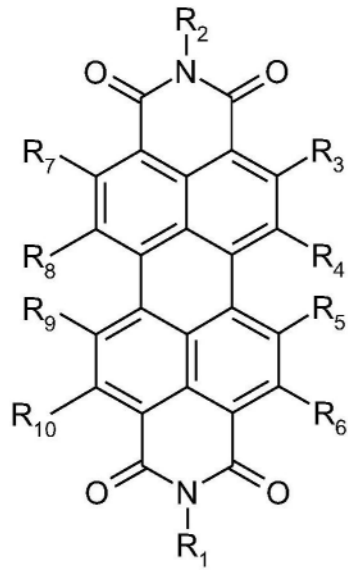


NDI2



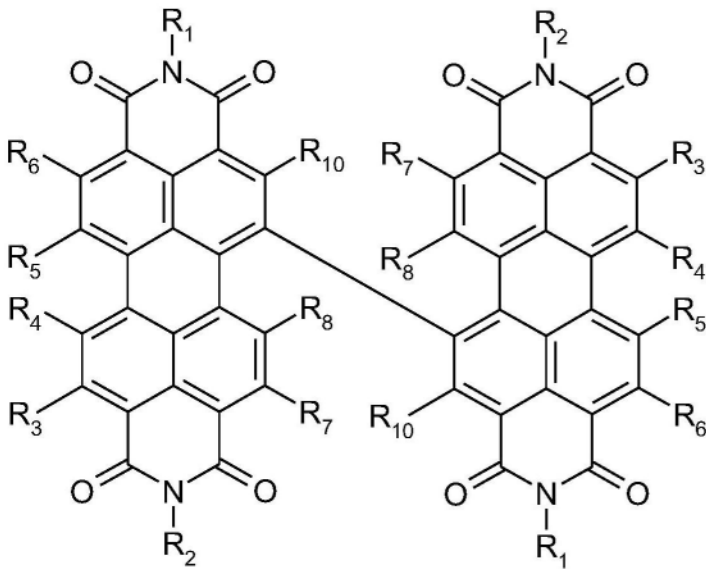
[0495]



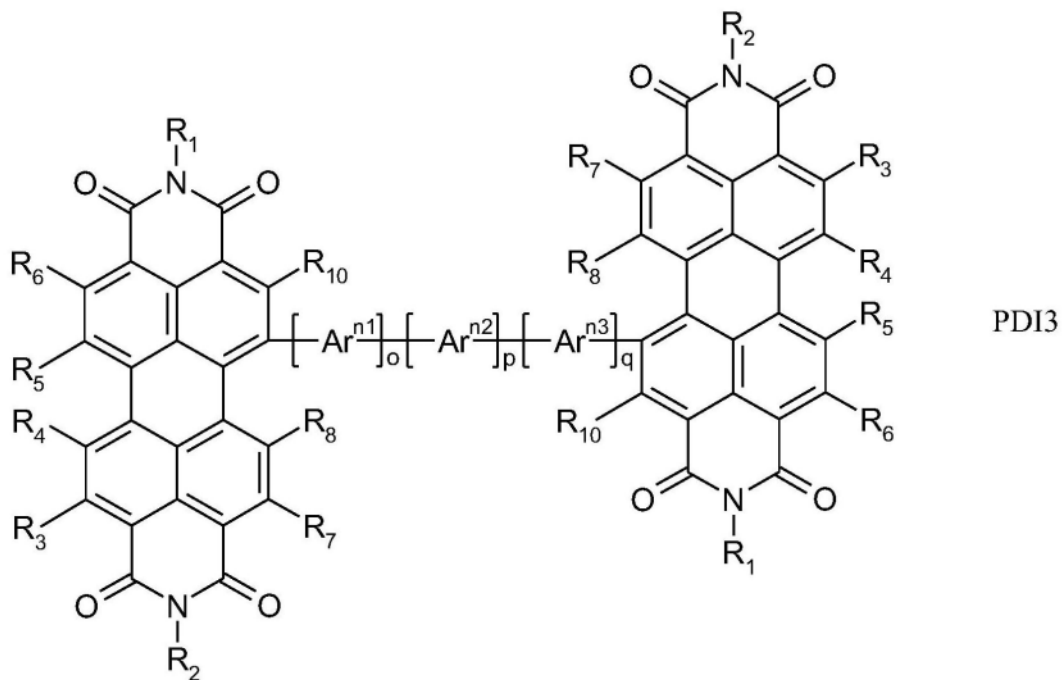


PDI1

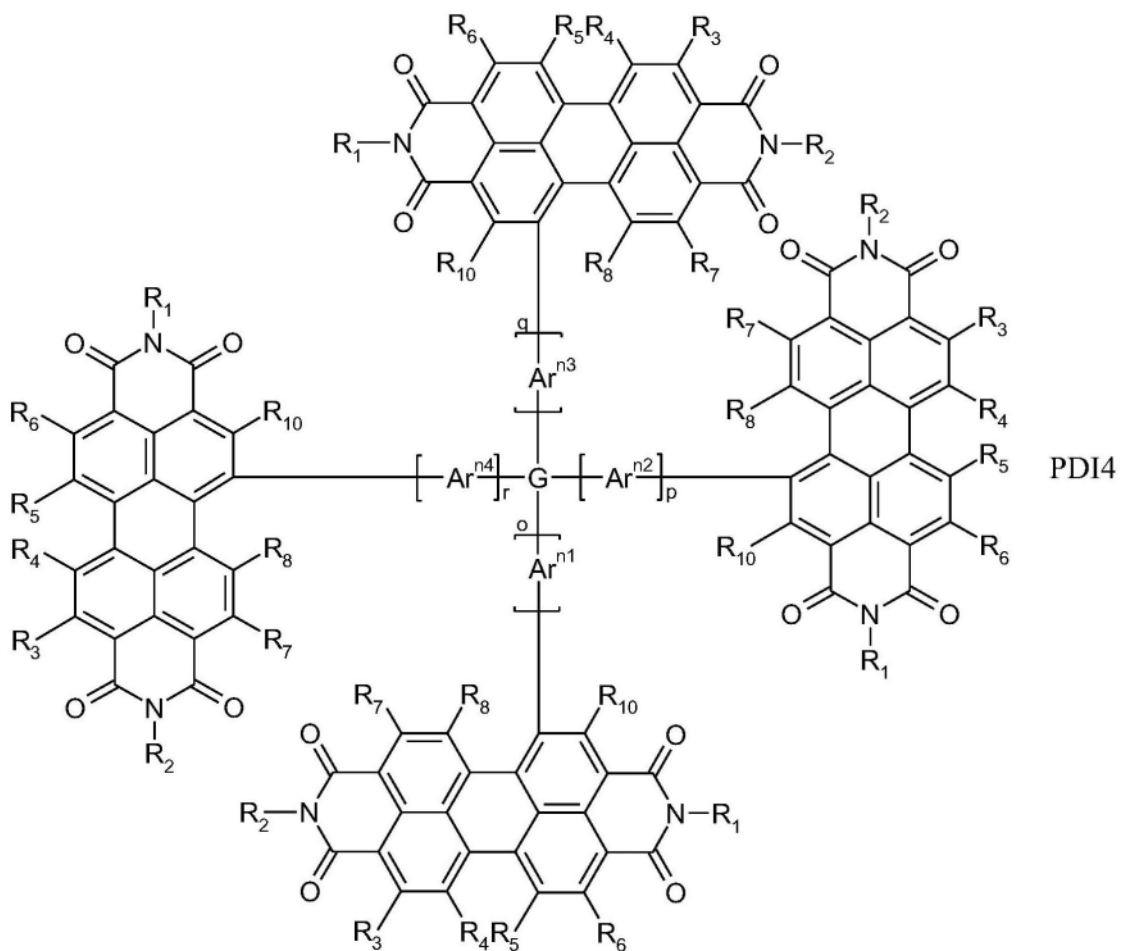
[0496]

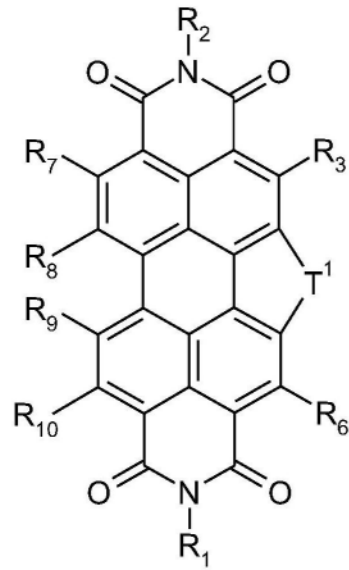


PDI2



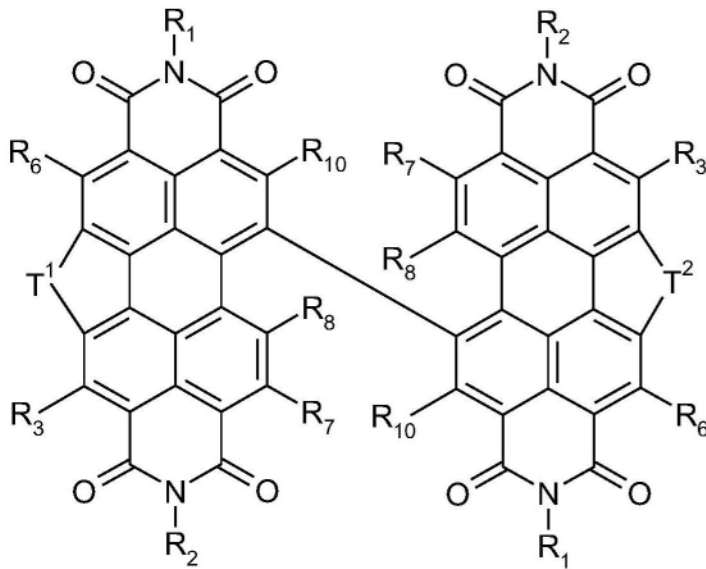
[0497]



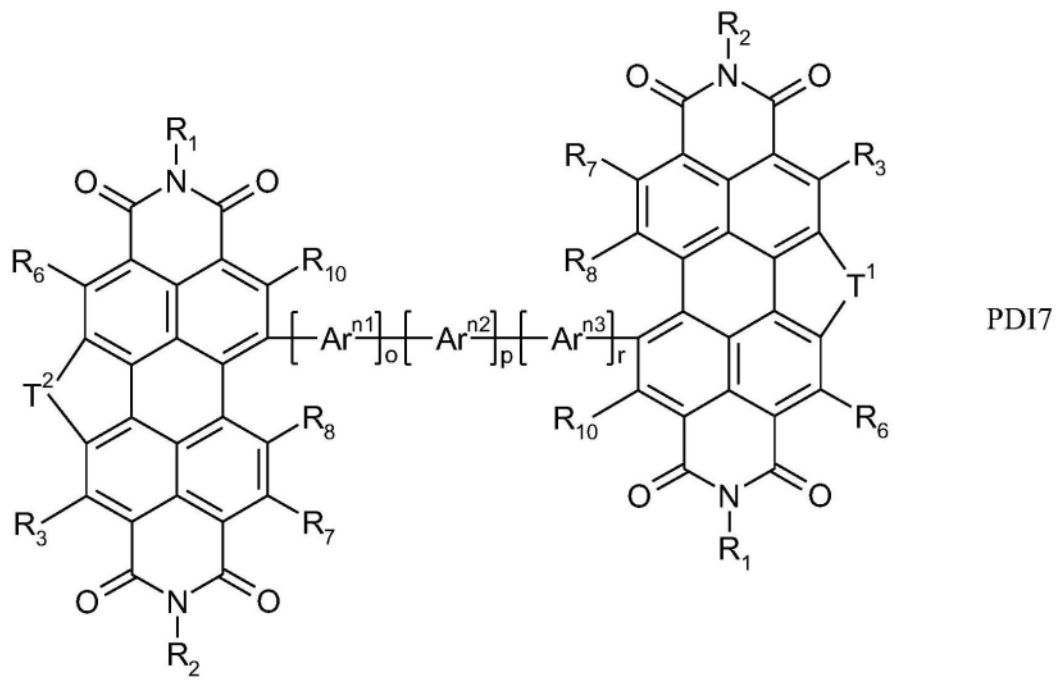


PDI5

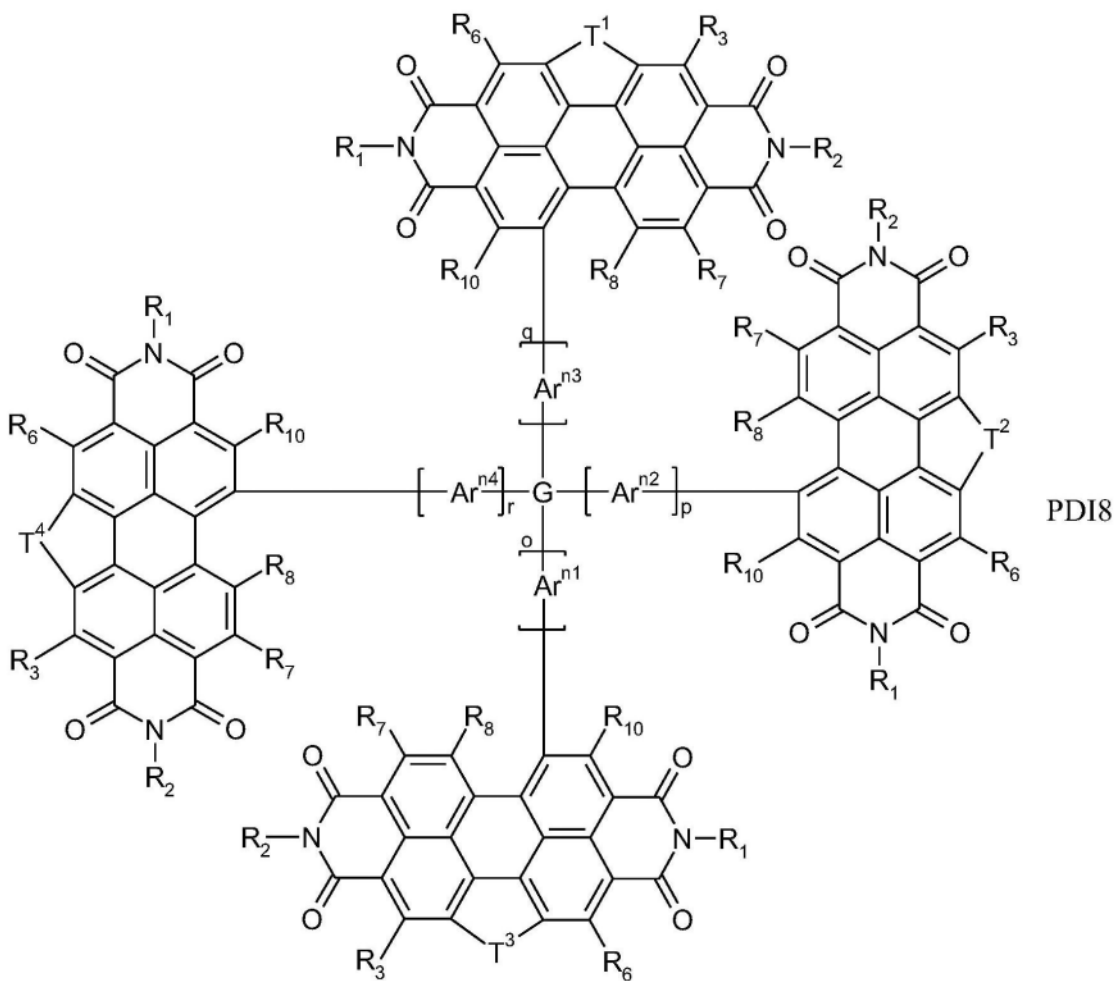
[0498]

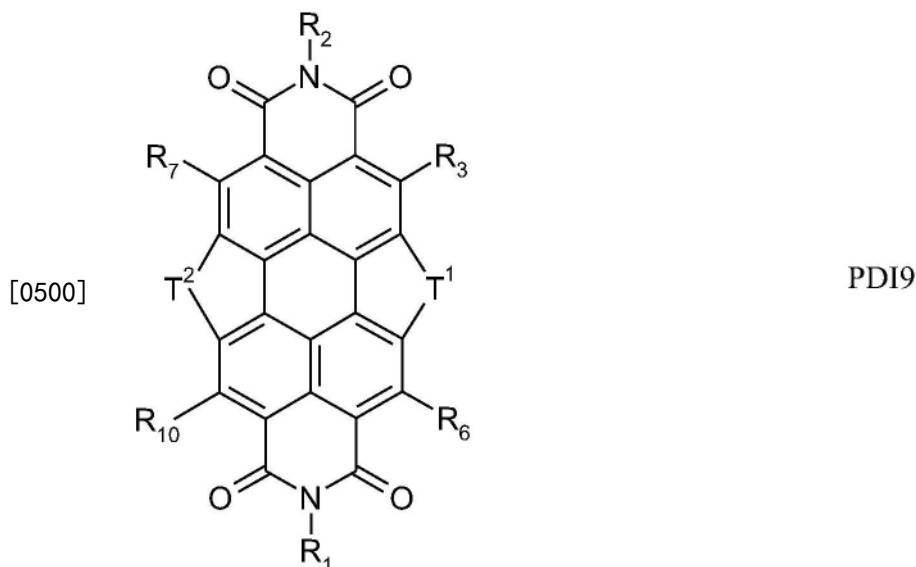


PDI6



[0499]





[0501] 其中各个自由基彼此独立并且在每次相同或地出现时具有以下含义

[0502] R^{1-10} R^W 、H、F、Cl或具有1至30个，优选为1至20个C原子的直链，支链或环状烷基，其中一个或多个 CH_2 基团选择性地被-O-、-S-、-C(=O)-、-C(=S)-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-CF₂-、-CR⁰=CR⁰⁰-、-CY¹=CY²-或-C≡C-取代，使得O及/或S原子不直接彼此连接，并且一个或多个H原子选择性地被F、Cl、Br、I或CN取代，并且其中一个或多个 CH_2 或 CH_3 基团选择性地被阳离子或阴离子基团或芳香基、杂芳香基、芳香基烷基、杂芳香基烷基、芳香氧基或杂芳香氧基取代，其中上述每个环状基团具有5至20环原子为单环或多环，确实含有稠合的环，并且未被取代或被一个或多个相同或不同的基团L^S取代，

[0503] R^W 一个吸电子基团，优选为具有上述对于R^{T1}赋予的优选含义之一，非常优选为CN，

[0504] Y^1, Y^2 H、F、Cl或CN，

[0505] L^S F、Cl、-NO₂、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、R⁰、OR⁰、SR⁰、-C(=O)X⁰、-C(=O)R⁰、-C(=O)-OR⁰、-O-C(=O)-R⁰、-NH₂、-NHR⁰、-NR⁰R⁰⁰、-C(=O)NHR⁰、-C(=O)NR⁰R⁰⁰、-SO₃R⁰、-SO₂R⁰、-OH、-NO₂、-CF₃、-SF₅或具有1至30个，优选为1至20个碳原子的选择性地取代的甲硅烷基或碳基或烃基，选择性地被取代并且选择性地包含一个或多个杂原子，优选为F、-CN、R⁰、-OR⁰、-SR⁰、-C(=O)-R⁰、-C(=O)-OR⁰、-O-C(=O)-R⁰、-O-C(=O)-OR⁰、-C(=O)-NHR⁰或-C(=O)-NR⁰R⁰⁰，

[0506] T^{1-4} -O-、-S-、-C(=O)-、-C(=S)-、-CR⁰R⁰⁰-、-SiR⁰R⁰⁰-、-NR⁰-、-CR⁰=CR⁰⁰-或-C≡C-

[0507] G C、Si、Ge、C=C或具有5至20个环原子，为单环或多环，选择性地包含稠合环且未被取代或被一个或多个相同或相同取代的四价芳香基或杂芳香基不同的组R¹或L^S，

[0508] Ar^{n1-n4} 彼此独立，并且每次相同或不同时具有5至20个环原子的单环或多环亚芳香基或杂亚芳香基，选择性地包含稠环，并且未被取代或被一个或多个相同或不同的取代R¹或L^S，或CY¹=CY²或-C≡C-基团，

[0509] o、p、q、r 0或1到10的整数。

[0510] 在另一个优选的实施方案中，第二n型OSC化合物是共轭OSC聚合物；优选为n型OSC聚合物，叙述于Acc.Chem.Res., 2016, 49(11), pp 2424-2434 and W02013/142841A1 范例中。

[0511] 本优选实施方案中作为第二种n-型OSC化合物的优选的n-型共轭OSC聚合物包含

一个或多个衍生自茛或萘的单元是[[N,N'-双(2-辛基十二烷基)萘-1,4,5,8-双(二甲叉酰亚胺)-2,6-二基]-5,5'-(2,2'-联噻吩)]交替共聚物,[[N,N'-双(2-己基癸基)萘-1,4,5,8-双(二甲叉酰亚胺)-2,6-二基]-5,5'-噻吩]交替共聚物。

[0512] 根据本发明的组合物可以经由现有技术中叙述的,并且为本领域技术人员已知的常规方法来制备。通常,将化合物及/或聚合物彼此混合或溶解在合适的溶剂中,然后合并溶液。

[0513] 本发明的另一方面涉及包含一种或多种根据本发明的化合物或上、下文所述的组合物以及一种或多种有机溶剂的配方。

[0514] 优选的溶剂为脂族烃、氯代烃、芳族烃、酮、醚及其混合物。所使用的其他合适的和优选的溶剂包括1,2,4-三甲基苯、1,2,3,4-四甲基苯、戊基苯、均三甲苯、异丙基苯、异丙苯、环己基苯、二乙基苯、四氢萘、茛满、1,5-二甲基四氢萘、萘烷、1-甲基萘、2,6-二甲基吡啶、2-氯三氟甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、2-氯-6-氟甲苯、2-氟苯甲醚、苯甲醚、2,3-二甲基吡啶、4-氟苯甲醚、3-氟苯甲醚、3-三氟甲基苯甲醚、2-甲基苯甲醚、苯甲醇、4-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、4-氟-3-甲基苯甲醚、2-氟苄腈、4-氟藜芦醇、2,6-二甲基苯甲醚、3-氟苯甲腈、2,5-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、苄腈、3,5-二甲基苯甲醚、N,N-二甲基苯胺、苯甲酸乙酯、1-氟-3,5-二甲氧基苯、N-甲基吡咯烷酮、3-氟苯并三氟、三氟甲苯、二恶烷、三氟甲氧基苯、4-氟三氟甲苯、3-氟吡啶、甲苯、2-氟甲苯、2-氟三氟甲苯、3-氟甲苯、4-异丙基联苯、苯醚、吡啶、4-氟甲苯、2,5-二氟甲苯、1-氯-2,4-二氟苯、2-氟吡啶、3-氯氟苯、1-氯-2,5-二氟苯、4-氯氟苯、氯苯、邻二氯苯、2-氯氟苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、邻、间和对二甲苯的混合物、2-氟-间二甲苯、3-氟邻二甲苯、四氢呋喃、吗啉、1,4-二恶烷、2-甲基噻吩、3-甲基噻吩、氯仿、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、丙酮、甲基乙基酮、丙苯酮、苯乙酮、环己酮、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸酯、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷或上述的混合物。通常优选为极性相对较低的溶剂。

[0515] 特别优选的溶剂实例包括但不限于二氯甲烷、三氯甲烷、氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、1-甲基萘、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4-二恶烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、1,5-二甲基四氢呋喃、苯乙酮、四氢萘、2-甲基噻吩、3-甲基噻吩、十氢化萘、茛满、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、均三甲苯或它们的混合物。

[0516] 溶液中化合物或聚合物的浓度优选为0.1至10% (重量),更优选为0.5至5% (重量)。选项为,溶液另包含一种或多种粘合剂以调节流变性质,如在WO 2005/055248 A1中所述者。

[0517] 经过适当的混合和老化后,将溶液评估为以下类别之一:完全溶液,临界溶液或不溶性。绘制轮廓线以概述溶解度参数-氢键限制溶解度和不溶度的界限。可以从诸如“Crowley, J.D., Teague, G.S. Jr and Lowe, J.W. Jr., Journal of Paint Technology, 1966, 38(496), 296”中发表的文献值中选择介于溶解度区域内的“完全”溶剂。也可以使用溶剂共混物,并且可以按照“Solvents, W.H. Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, p9-10, 1986”中的叙述进行鉴定。虽然期望在混合物中具有至少一

种真实的溶剂,但是这样的过程可能导致“非”溶剂的混合物将溶解本发明的聚合物和化合物。

[0518] 根据本发明的组合物和配方可以另外包含一种或多种其他成分或添加剂,所述的成分或添加剂选自例如表面活性化合物、润滑剂、润湿剂、分散剂、疏水剂、粘合剂、流动改进剂、消泡剂、脱气剂、反应性或非反应性的稀释剂、助剂、着色剂、染料或颜料、敏化剂、稳定剂、纳米颗粒或抑配方。

[0519] 在包含根据本发明的化合物和聚合物的本发明的组合物中,化合物:聚合物的重量比优选为5:1至1:5,更优选为3:1至1:3,最优选2:1至1:2。

[0520] 根据本发明的组合物另可包含聚合物粘合剂,优选为0.001至95% (重量);粘合剂的实例包括聚苯乙烯(PS)、聚二甲基硅烷(PDMS)、聚丙烯(PP)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

[0521] 如前所述在配方中使用的粘合剂,其优选为聚合物,可以包含绝缘粘合剂或半导体粘合剂或其混合物,在本文中可称为有机粘合剂、聚合物粘合剂或简称为粘合剂。

[0522] 优选为,聚合物粘合剂的重均分子量为1,000至5,000,000公克/摩尔,特别是1,500至1,000,000公克/摩尔,更优选为2,000至500,000公克/摩尔。分子量均重为至少10,000公克/摩尔,更优选为至少100,000公克/摩尔的聚合物可以获得令人惊讶的效果。

[0523] 尤其是,聚合物的聚合分散指数 M_w/M_n 可以在1.0至10.0的范围内,更优选为在1.1至5.0的范围内,最优选为在1.2至3的范围内。

[0524] 优选为,惰性粘合剂为玻璃化转变温度为-70至160°C,优选为0至150°C,更优选为50至140°C,最优选为70至130°C的聚合物。玻璃化转变温度可以通过测量聚合物的DSC来确定(DIN EN ISO 11357,升温速率为每分钟10°C)。

[0525] 聚合物粘合剂与根据本发明的化合物的重量比优选在30:1至1:30的范围内,特别是在5:1至1:20的范围内,更优选在1:2到1:10的范围内。

[0526] 根据一个优选的实施方案,粘合剂优选包含衍生自苯乙烯单体及/或烯烃单体的重复单元。优选的聚合物粘合剂可包含至少80% (重量),优选90% (重量),更优选99% (重量)的衍生自苯乙烯单体及/或烯烃的重复单元。

[0527] 苯乙烯单体是本领域众所周知的;这些单体包括苯乙烯,在侧链上具有烷基取代基的取代苯乙烯,例如 α -甲基苯乙烯和 α -乙基苯乙烯;在环上具有烷基取代基的取代苯乙烯,例如乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯;卤代苯乙烯,例如一氯苯乙烯二氯苯乙烯、三溴苯乙烯和四溴苯乙烯。

[0528] 烯烃单体由氢和碳原子组成,这些单体包括乙烯、丙烯、丁烯、异戊二烯与1,3-丁二烯。

[0529] 根据本发明的一个优选的实施方案,聚合物粘合剂是分子量均重为50,000至2,000,000公克/摩尔、优选为100,000至750,000公克/摩尔、更优选为150,000至600,000公克/摩尔、最优选在200,000至500,000公克/摩尔的范围内的聚苯乙烯。

[0530] 适合的粘合剂的其他实例公开在例如US 2007/0102696A1中。下文叙述特别合适和优选的粘合剂。

[0531] 粘合剂优选为应能够形成膜,更优选为形成柔性膜。

[0532] 作为粘合剂的合适的聚合物包括聚(1,3-丁二烯)、聚苯撑、聚苯乙烯、聚(α -甲基苯乙烯)、聚(α -乙基苯乙烯)、聚(乙烯基甲苯)、聚乙烯、顺式-聚丁二烯、聚丙烯、聚异戊二烯、

聚(4-甲基-1-戊烯)、聚(4-甲基苯乙烯)、聚(三氟氯氟乙烯)、聚(2-甲基-1,3-丁二烯)、聚对二甲苯、聚(a-a'-a')四氟对亚二甲苯基)、聚[1,1-(2-甲基丙烷)双(4-苯基)碳酸酯]、聚(甲基丙烯酸环己酯)、聚(氯苯乙烯)、聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、聚异丁烯、聚(乙烯基环己烷)、聚(乙烯基肉桂酸酯)、聚(4-乙烯基联苯)、1,4-聚异戊二烯、聚降冰片烯、聚(苯乙烯嵌段-丁二烯);31%(重量)的苯乙烯、聚(苯乙烯-嵌段-丁二烯-嵌段-苯乙烯);30%重量的苯乙烯、聚(苯乙烯-顺丁烯二酸酐)(和乙烯/丁烯)1-1.7%的顺丁烯二酸酐、聚(苯乙烯-嵌段乙烯/丁烯-苯乙烯)三嵌段聚合物13%苯乙烯、聚苯乙烯-嵌段乙烯-丙烯-丙烯-嵌段苯乙烯)三嵌段聚合物、重量百分比为37%的苯乙烯、聚苯乙烯-嵌段乙烯/丁烯嵌段-苯乙烯)三嵌段聚合物、重量百分比为29%的苯乙烯、聚(1-乙烯基萘)、聚(1-乙烯基吡咯烷酮-共苯乙烯)64%苯乙烯、聚(1-乙烯基吡咯烷酮-共乙酸乙烯酯)1.3:1、聚(2-氯苯乙烯)、聚(2-乙烯基萘)、聚(2-乙烯基吡啶-共苯乙烯)1:1、聚(4,5-二氟-2,2-双(CF₃)-1,3-二恶唑-共-四氟乙烯)铁氟龙、聚(4-氯苯乙烯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚(4-甲基苯乙烯)、聚(4-乙烯基吡啶-共苯乙烯)1:1、聚(α-甲基苯乙烯)、聚(丁二烯接枝-聚(丙烯酸甲酯-丙烯腈))1:1:1、聚(甲基丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸异丁酯/共聚物)1:1、聚(甲基丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸-异丁酯共聚物)1:1、聚(甲基丙烯酸环己酯)、聚(乙基)烯-共-1-丁烯-共-1-己烯)1:1:1、聚(乙烯-丙烯酸乙酯-马来酸酐共聚物);2%酸酐、32%丙烯酸乙酯、聚(甲基丙烯酸乙酯-共缩水甘油酯)、8%甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚(丙烯酸乙酯-共丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)、8%甲基丙烯酸缩水甘油酯、25%丙烯酸甲酯、聚(乙烯-共-辛烯)1:1、聚(乙烯-共-丙烯-共-5-亚甲基-2-降冰片烯)50%乙烯、聚(乙烯-共-四氟乙烯)1:1、聚(甲基丙烯酸异丁酯)、聚(异丁烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)-共-(荧光素0-甲基丙烯酸酯)80%甲基丙烯酸甲酯、聚(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯)、85%甲基丙烯酸甲酯、聚(甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯)5%丙烯酸乙酯、聚(丙烯-共-丁烯)12%丁烯、聚(苯乙烯-共烯丙基醇)40%烯丙基醇、聚(苯乙烯-马来酸酐)7%马来酸酐、聚(苯乙烯-马来酸酐共聚物)枯烯封端(1.3:1)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-共聚物)40%苯乙烯、聚(乙烯基甲苯-α-甲基苯乙烯共聚物)1:1、聚-2-乙烯基吡啶、聚4-乙烯基吡啶、聚-α-蒎烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸苄酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚乙烯-丙烯酸乙酯共18%丙烯酸乙酯、聚乙烯-乙酸乙烯酯共聚12%醋酸乙烯酯、聚乙烯-接枝马来酸酐0.5%马来酸酐、聚丙烯、聚丙烯接枝马来酸酐8-10%马来酸酐、聚苯乙烯-嵌段-乙烯/丁烯-苯乙烯接枝马来酸酐2%马来酸酐1:1:1其他、聚(苯乙烯嵌段-丁二烯)1:1支链、聚(苯乙烯嵌段-丁二烯-嵌段-苯乙烯)、30%苯乙烯、聚(苯乙烯嵌段-异戊二烯嵌段)10%wt苯乙烯、聚(苯乙烯-嵌段-异戊二烯-嵌段-苯乙烯)17%wt苯乙烯、聚(苯乙烯-共-4-氯甲基苯乙烯-共-4-甲氧基甲基苯乙烯)2:1:1、聚苯乙烯-共-丙烯腈25%丙烯腈;聚苯乙烯-共-α-甲基苯乙烯1:1、丁二烯4%丁二烯、聚苯乙烯共丁二烯、聚苯乙烯-共丁二烯45%苯乙烯、聚苯乙烯-共氯甲基苯乙烯1:1、聚氯乙烯、聚乙烯基肉桂酸酯、聚乙烯基环己烷、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共六氟丙烯假定1:1、聚(苯乙烯-嵌段乙烯/丙烯-嵌段苯乙烯)30%苯乙烯、聚(苯乙烯-嵌段乙烯/丙烯-丙烯-苯乙烯)18%苯乙烯、聚(苯乙烯-嵌段乙烯/丙烯嵌段苯乙烯)13%苯乙烯、聚苯乙烯嵌段乙烯嵌段乙烯/丙烯嵌段苯乙烯)32%苯乙烯、聚苯乙烯嵌段乙烯嵌段乙烯/丙烯嵌段苯乙烯)30%苯乙烯、聚(苯乙烯-嵌段乙烯/丁烯-嵌段-苯乙烯)31%苯乙烯、聚(苯乙烯-嵌段乙烯/丁烯-嵌段-苯乙烯)34%苯乙烯、聚(苯乙烯-嵌段乙烯/

丁烯-嵌段-苯乙烯) 苯乙烯) 30% 苯乙烯、聚(苯乙烯-嵌段乙烯/丁烯-嵌段苯乙烯) 60%、苯乙烯、支链或非支链聚苯乙烯-嵌段-聚丁二烯、聚苯乙烯-嵌段(聚乙烯-亚丁基)-嵌段-聚苯乙烯、聚苯乙烯嵌段聚丁二烯嵌段聚苯乙烯、聚苯乙烯-(乙烯-丙烯)-二嵌段共聚物(例如 KRATON®-G1701E、壳牌)、聚(丙烯-共-乙烯)及聚(苯乙烯-共-甲基)丙烯酸酯)。

[0533] 上述的配方中优选使用的绝缘粘合剂为聚苯乙烯、聚(α -甲基苯乙烯)、聚乙烯基肉桂酸酯、聚(4-乙烯基联苯)、聚(4-甲基苯乙烯)和聚甲基丙烯酸甲酯,最优选的绝缘粘合剂为聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯。

[0534] 粘合剂亦选择性自可交联的粘合剂,例如丙烯酸酯环氧树脂、烯基醚、硫代烯烃等;粘合剂也可以为介晶或液晶。

[0535] 有机粘合剂本身可以是半导体,于此情况下,本文中将其称为半导体粘合剂。半导体粘合剂仍为本文定义的低介电常数的粘合剂之优选。用于本发明的半导体粘合剂的分子量均重(Mn) 优选者为至少1500-2000,更优选者为至少3000,又更优选者为至少4000,最优选为至少5000。电荷载流子迁移率至少为 $10^{-5}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,更优选为至少为 $10^{-4}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

[0536] 优选的半导体粘合剂包括含有芳香基胺(优选为三芳香基胺)的均聚物或共聚物(包括嵌段共聚物)。

[0537] 根据本发明的化合物和组合物可作为光学、电子、光电、电致发光或光致发光组件或装置中的电荷传输、半导体、导电、光导或发光材料。在这些装置中,本发明的化合物和组合物通常以薄层或薄膜形式使用。

[0538] 因此,本发明亦提供化合物或组合物或层在电子装置中的用途;此化合物或组合物可以在各种装置和装置中作为高迁移率半导体材料。此化合物或组合物可以例如以半导体层或膜的形式使用;因此,在另一方面,本发明提供一种用于电子装置的半导体层,该层包含根据本发明的化合物或组合物;该层或膜可以小于约30微米。对于各种电子装置应用,厚度可以小于约1微米。该层可以通过任何上述溶液涂覆或印刷技术沉积在例如电子装置的一部分上。

[0539] 根据本发明的化合物另可用于装置的图案化的OSC层中,如上、下文所述者。对于现代微电子中的应用,通常期望产生小的结构或图案以降低成本(单位面积有更多的组件)及功耗。包含根据本发明的化合物的薄层的图案化可以通过例如光刻、电子束光刻或雷射图案化来进行。

[0540] 为能作为电子或光电子装置中的薄层,可以通过任何合适的方法来沉积本发明的化合物、组合物或配方。装置的液体涂布比真空沉积技术更可取,特别优选为溶液沉积方法。本发明的配方能够使用多种液体涂覆技术,优选的沉积技术包括但不限于浸涂、旋涂、喷墨印刷、喷嘴印刷、凸版印刷、丝网印刷、凹版印刷、刮刀涂布、辊筒印刷、反向辊印刷、胶版印刷、干胶版印刷、平版印刷、苯胺印刷、卷筒纸印刷、喷涂、幕涂、刷涂、狭缝染料涂层或移印。

[0541] 对于OPV装置和模块的制造,优选为与柔性基板兼容的区域印刷方法,例如狭缝染料涂布、喷涂等。

[0542] 当需要准备高分辨率层和装置时,喷墨打印为特别优选者,可以通过喷墨印刷或微分配将本发明的选定配方应用于预制的装置基材。优选为,可以使用工业压电印刷头,例如但不限于由Apion、Hitachi-Koki、InkJet Technology、On Target Technology、

Picojet、Spectra、Trident、Xaar提供的装置基材,将有机半导体层施加到基底上。另外,可以使用诸如Brother、Epson、Konica、Seiko Instruments Toshiba TEC制造的半工业喷头或诸如由Microdrop及Microfab制造的单喷嘴微喷头。

[0543] 为能通过喷墨印刷或微分配来施作,应首先将化合物或聚合物溶解在合适的溶剂中。

[0544] 应选择合适的溶剂以确保所有成分(例如p型和n型OSC)完全溶解,并考虑到所选印刷方法引入的边界条件(例如流变性质)。对于喷墨印刷,优选为具有高沸点温度的溶剂和溶剂混合物;对于旋涂,优选为烷基苯,例如二甲苯和甲苯。

[0545] 除上述要求外,溶剂对所选印刷头不应有任何有害影响。另外,溶剂应优选具有 $>100^{\circ}\text{C}$,优选为 $>140^{\circ}\text{C}$,更优选为 $>150^{\circ}\text{C}$ 的沸点,防止由于溶液在打印头内部变干引起的可操作性问题。

[0546] 除上述溶剂外,合适的溶剂包括取代的和未取代的二甲苯衍生物、二-C1-2-烷基甲酰胺、取代的和未取代的茴香醇和其他酚醚衍生物、取代的杂环,例如取代的吡啶、吡嗪、嘧啶、吡咯烷酮、取代的和未取代的N,N-二-C1-2-烷基苯胺和其他氟化或氯化芳族化合物。

[0547] 用于经由喷墨印刷沉积化合物的优选溶剂包括苯衍生物,此苯衍生物具有被一个或多个取代基取代的苯环,其中一个或多个取代基中的碳原子总数为至少三个。例如,苯衍生物可以被丙基或三个甲基取代,在任何一种情况下,总共有至少三个碳原子。这种溶剂使其能形成包含溶剂和化合物的喷墨流体,可减少或防止喷射过程中喷嘴的堵塞和成分的分离。溶剂可以包括选自以下的实例:十二烷基苯、1-甲基-4-叔丁基苯、萘品醇、柠檬烯、异戊二烯、萘品油烯、并茂和二乙苯。溶剂可以是溶剂混合物,为两种或更多种溶剂的组合,每种溶剂优选具有 $>100^{\circ}\text{C}$,更优选为 $>140^{\circ}\text{C}$ 的沸点。此类溶剂可增强沉积层中的膜形成及减少层中的缺陷。

[0548] 喷墨流体(溶剂、粘合剂和半导体化合物的混合物)优选为在 20°C 下的粘度为1-100mPa·s,更优选为1-50mPa·s,最优选为1-30mPa·s。

[0549] 本发明亦提供一种OE装置,包含根据本发明的化合物或组合物或有机半导体层。

[0550] 优选的OE装置为OFETs、TFTs、ICs、逻辑电路、电容器、RFID标签、OLEDs、OPEDs、OPVs、PSCs、OPDs、太阳能电池、雷射二极管、光电导体、光电探测器、电子照相装置、电子照相记录装置、有机储存装置、传感器装置、电荷注入层、肖特基(Schottky)二极管、平面化层、抗静电膜、导电基板和导电图案,。

[0551] 非常优选的OE装置为OPV、PSC和OPD装置、OFETs和OLEDs、特别是OPD、PSC和体异质界面(BHJ)OPV器件。例如,在OFET中,漏极和源极之间的有源半导体沟道可以包含本发明的化合物或组合物。作为另一个例子,在OLED装置中,电荷(电洞或电子)注入或传输层可以包含本发明的化合物或组合物。

[0552] 根据本发明的OPV或OPD装置优选进一步包括在光敏层的一侧上的透明或半透明基板上的第一透明或半透明电极,以及在光敏层另一侧上的第二金属或半透明电极。

[0553] 进一步优选为,OPV或OPD装置在光敏层和第一或第二电极之间包括一个或多个另外用于电洞传输层及/或电子阻挡层的缓冲层,包括诸如金属氧化物的材料,例如,ZTO、 MoO_x 、 NiO_x 、共轭聚合物电解质(例如PEDOT:PSS)、共轭聚合物(例如聚三芳香基胺(PTAA))、绝缘聚合物(例如纳菲(nafion)薄膜、聚乙烯亚胺或聚苯乙烯磺酸盐)、有机化合物例如N,

N'-二苯基-N,N'-双(1-萘基)(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(NPB)、N,N'-二苯基-N,N'-(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD),或作为电洞阻挡层及/或电子传输层,其包含诸如 ZnO_x 等金属氧化物、 TiO_x ,盐的材料,例如LiF、NaF、CsF,共轭聚合物电解质,例如聚[3-(6-三甲基铵己基)噻吩],聚(9,9-双(2-乙基己基)-芴)-b-聚[3-(6-三甲基铵己基)噻吩]或[(9,9-双(3'-(N,N-二甲基氨基)丙基)-2,7-芴)-2,7-(9,9-二辛基芴)]交替共聚物或有机化合物,例如三(8-喹啉基)-铝(III)(Alq3)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉。

[0554] 例如,OPV装置可以是文献中已知的任何类型(例如参见Waldauf et al., Appl.Phys.Lett.,2006,89,233517)。

[0555] 根据本发明的第一优选的OPV装置包括以下层(从下到上的顺序):

[0556] -选择性的一底材,

[0557] -一高功函数电极,优选为包含金属氧化物,例如ITO,作为阳极,

[0558] -一选择性的导电聚合物层或电洞传输层,优选为包含有机聚合物或聚合物共混物,例如PEDOT:PSS(聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)或TBD(N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'联苯基-4,4'-二胺)或NBD(N,N'-二苯基-N,N'-双(1-萘基苯基)-1,1'联苯-4,4'-二胺),

[0559] -包含p型和n型有机半导体的一层,也称为“光敏层”,其可以(例如)以p型/n型双层或不同的p型和n-型层,或作为共混或p型和n型半导体,形成BHJ,

[0560] -选择性地,具有电子传输特性的一层,例如包括LiF或PFN,

[0561] -一低功函数电极,优选为包括作为阴极的金属,例如铝,

[0562] 其中至少一个该电极(优选为阳极)对可见光透明,以及

[0563] 其中该n型半导体为根据本发明的化合物。

[0564] 根据本发明的第二优选的OPV装置是倒置的OPV装置,并且包括以下各层(从下到上的顺序):

[0565] -选择性的一底材,

[0566] -一高功函数金属或金属氧化物电极,包括例如ITO,作为阴极,

[0567] -具有电洞阻挡性能的一层,优选为包含有机聚合物、聚合物共混物、金属或金属氧化物,如氧化钛(TiO_x)、氧化锌(ZnO_x)、钙、镁、聚(乙烯亚胺)、聚(乙烯亚胺)乙氧基化或[(9,9-双(3'-(N,N-二甲基氨基)丙基)-2,7-芴)-2,7-(9,9-二辛基芴)]交替共聚物,

[0568] -位于电极之间的包括p型和n型有机半导体的一光敏层,其可以(例如)p型/n型双层或不同的p型和n型层存在,或作为共混或p型和n型半导体,形成BHJ,

[0569] -一选择性的导电聚合物层或电洞传输层,优选为包含有机聚合物或聚合物共混物、金属或金属氧化物,例如PEDOT:PSS、纳菲(nafion)薄膜,取代的三芳香基胺衍生物,例如TBD或NBD,或氧化钨(WO_x)、氧化钼(MoO_x)、氧化镍(NiO_x)、钽或金,

[0570] -包含阳极等高功函数金属的一电极,

[0571] 其中至少一个该电极(优选为阴极)对可见光透明,以及

[0572] 其中该n型半导体是根据本发明的化合物。

[0573] 如上所述,在本发明的OPV装置中,p型和n型半导体材料优选地选自诸如化合物/聚合物/富勒烯体系材料。

[0574] 当光敏层沉积在基板上时,它会形成BHJ,其在纳米级发生相分离。有关纳米级相

分离的讨论,请参见Dennler et al,Proceedings of the IEEE,2005,93(8),1429 or Hoppe et al,Adv.Func.Mater,2004,14(10),1005。可能需要一个选择性的退火步骤来优化混合形态,从而优化OPV装置的性能。

[0575] 优化装置性能的另一方法是准备用于制造OPV(BHJ)装置的配方,其中可能包含高沸点添加剂以正确的方式促进相分离。1,8-辛二醇、1,8-二碘辛烷、硝基苯、氯萘和其他添加剂已用于获得高效太阳能电池。实例公开于J.Peet,et al,Nat.Mater.,2007,6,497 or Fréchet et al.J.Am.Chem.Soc.,2010,132,7595-7597。

[0576] 本发明的另一优选实施方案涉及根据本发明的化合物或组合物作为染料、电洞传输层、电洞阻挡层、电子传输层及/或电子阻挡层在DSSC或钙钛矿基太阳能电池(PSC)中的用途,以及包含本发明化合物或组合物的DSSC或PSC。

[0577] DSSC和PSC可以如文献中所述制造,范例如Chem.Rev.2010,110,6595-6663, Angew.Chem.Int.Ed.2014,53,2-15 or in W02013171520A1。

[0578] 根据本发明的优选的OE装置是太阳能电池,优选为PSC,包括光吸收剂,其至少部分是无机的,如下所述。

[0579] 在包括根据本发明的光吸收剂的太阳能电池中,对于光吸收剂材料的选择本身没有限制,该光吸收剂材料至少部分是无机的。

[0580] 术语“至少部分是无机的”是指光吸收剂材料可以选自金属有机配合物或基本上是无机的并且优选为具有其中晶体结构中的单个位置可以由有机离子分配的晶体结构的材料。

[0581] 优选为,根据本发明的太阳能电池中的光吸收器具有 $\leq 2.8\text{eV}$ 且 $\geq 0.8\text{eV}$ 的光学带隙。

[0582] 非常优选为,根据本发明的太阳能电池中的光吸收器具有 $\leq 2.2\text{eV}$ 且 $\geq 1.0\text{eV}$ 的光学带隙。

[0583] 根据本发明的太阳能电池中使用的光吸收剂的优选不包含富勒烯;富勒烯的化学属于有机化学领域;因此,富勒烯不满足根据本发明的“至少部分是无机的”的定义。

[0584] 优选为,至少部分为无机的光吸收剂为具有钙钛矿结构的材料或具有2D结晶钙钛矿结构的材料。

[0585] 上、下文使用的术语“钙钛矿”通常表示具有钙钛矿晶体结构或2D晶体钙钛矿结构的材料。

[0586] 术语钙钛矿太阳能电池(PSC)系指包括光吸收剂的太阳能电池,此光吸收剂为具有钙钛矿结构的材料或具有2D结晶钙钛矿结构的材料。

[0587] 至少部分为无机的光吸收剂不限于由具有钙钛矿晶体结构的材料、具有2D晶体钙钛矿结构的材料(例如CrystEngComm,2010,12,2646-2662)、 Sb_2S_3 (stibnite)、 $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{(x-1)})_3$ 、 $\text{PbS}_x\text{Se}_{(x-1)}$ 、 $\text{CdS}_x\text{Se}_{(x-1)}$ 、 ZnTe 、 CdTe 、 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(x-1)}$ 、 InP 、 FeS 、 FeS_2 、 Fe_2S_3 、 Fe_2SiS_4 、 Fe_2GeS_4 、 Cu_2S 、 CuInGa 、 $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{S}_{(1-x)})_2$ 、 $\text{Cu}_3\text{Sb}_x\text{Bi}_{(x-1)}$ 、 $(\text{S}_y\text{Se}_{(y-1)})_3$ 、 Cu_2SnS_3 、 $\text{SnS}_x\text{Se}_{(x-1)}$ 、 Ag_2S 、 AgBiS_2 、 BiSI 、 BiSeI 、 $\text{Bi}_2(\text{S}_x\text{Se}_{(x-1)})_3$ 、 $\text{BiS}_{(1-x)}\text{Se}_x\text{I}$ 、 WSe_2 、 AlSb 、金属卤化物(例如 BiI_3 、 Cs_2SnI_6)、黄铜矿(例如 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}(\text{S}_y\text{Se}_{(1-y)})_2$)、硅藻土(例如 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x\text{S}_{(1-x)})_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$)及金属氧化物(例如氧化铜(CuO)、氧化亚铜(Cu_2O))或其混合物。

- [0588] 优选为,至少部分是无机的光吸收剂为钙钛矿。
- [0589] 在上述吸光体的定义中,x和y分别独立地定义如下: $(0 \leq x \leq 1)$ 及 $(0 \leq y \leq 1)$ 。
- [0590] 非常优选为,光吸收剂是特殊的钙钛矿,即上、下文详述的金属卤化物钙钛矿。最优选为,光吸收剂是钙钛矿太阳能电池(PSC)中包含的有机-无机杂化金属卤化物钙钛矿。
- [0591] 本发明的一个特别优选的实施方案中,钙钛矿表示具有式 ABX_3 的金属卤化物钙钛矿,
- [0592] 其中
- [0593] A为一价有机阳离子、金属阳离子或这些阳离子中的两种或多种的混合物
- [0594] B为二价阳离子,
- [0595] X为F、Cl、Br、I、 BF_4 或其组合。
- [0596] 优选为,钙钛矿的一价有机阳离子选自烷基铵,其中烷基为具有1至6个C原子的直链或支链、甲酰胺或胍,或选自 K^+ 、 Cs^+ 或 Rb^+ 的金属阳离子。
- [0597] 合适且优选的二价阳离子B为 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 或 Pb^{2+} 。
- [0598] 合适且优选的钙钛矿材料是 $CsSnI_3$ 、 $CH_3NH_3Pb(I_{1-x}Cl_x)_3$ 、 $CH_3NH_3PbI_3$ 、 $CH_3NH_3Pb(I_{1-x}Br_x)_3$ 、 $CH_3NH_3Pb(I_{1-x}(BF_4)_x)_3$ 、 $CH_3NH_3Sn(I_{1-x}Cl_x)_3$ 、 $CH_3NH_3SnI_3$ or $CH_3NH_3Sn(I_{1-x}Br_x)_3$,其中x分别独立定义如下: $(0 < x \leq 1)$ 。
- [0599] 进一步合适且优选的钙钛矿可以包含两个对应于式 $Xa_{(3-x)}Xb_{(x)}$ 的卤化物,其中Xa和Xb各自独立地选自Cl、Br或I,并且x大于0且小于3。
- [0600] 合适的和优选的钙钛矿另于WO 2013/171517,权利要求52至71和权利要求72至79中公开,通过引用整体并入本文。该材料定义为包含两种或多种选自卤化物阴离子和硫属元素化物阴离子的不同阴离子的混合阴离子钙钛矿;优选的钙钛矿在第18页第5至17行中公开。如所述,钙钛矿通常选自 $CH_3NH_3PbICl_2$ 、 $CH_3NH_3SnF_2Br$ 、 $CH_3NH_3SnF_2I$ 及 $(H_2N=CH-NH_2)PbI_{3z}Br_{3(1-z)}$,其中z大于0且小于1。
- [0601] 本发明进一步涉及一种太阳能电池,其包括吸光剂,优选如上述的PSC,其中根据本发明的化合物作为电极和吸光剂层之间的层。
- [0602] 本发明进一步涉及一种太阳能电池,其包括吸光剂,优选为上述的PSC,其中根据本发明的化合物包含在电子选择层中。
- [0603] 将电子选择层定义为提供高电子传导性和低电洞传导性的有利于电子电荷传输的层。
- [0604] 本发明进一步涉及一种太阳能电池,其包括如上、下文所述的光吸收剂,优选为PSC,其中根据本发明的化合物作为电子传输材料(ETM)或作为电子选择层电洞阻挡材料的一部分。
- [0605] 优选为,根据本发明的化合物作为电子传输材料(ETM)。
- [0606] 在替代的优选实施方案中,根据本发明的化合物作为电洞阻挡材料。
- [0607] 本发明PSC装置的装置架构可以为从文献中已知的任何类型。
- [0608] 本发明的PSC装置的第一优选装置架构包括以下各层(从下到上的顺序):
- [0609] -选择性的,可以以任意组合为柔性或刚性且透明、半透明或不透明以及导电或不导电的一基材;
- [0610] -一高功函数电极,优选为包含掺杂的金属氧化物,例如氟掺杂的氧化锡(FTO)、锡

掺杂的氧化铟(ITO)或铝掺杂的氧化锌;

[0611] -一电子选择层,包含一种或多种电子传输材料,其中至少一种是根据本发明的化合物,并且在某些情况下还可以为致密层及/或由纳米粒子组成,优选为包含金属氧化物,例如TiO₂、ZnO₂、SnO₂、Y₂O₅、Ga₂O₃、SrTiO₃、BaTiO₃或其组合;

[0612] -选择性地,可以为导电的、半导电的或绝缘的一多孔支架,其优选为包含金属氧化物,例如TiO₂、ZnO₂、SnO₂、Y₂O₅、Ga₂O₃、SrTiO₃、BaTiO₃、Al₂O₃、ZrO₂、SiO₂或其组合,优选由纳米颗粒、纳米棒、纳米薄片、纳米管或纳米柱组成;

[0613] -包含光吸收剂的一层,此光吸收剂至少部分是无机的,特别优选为上述的金属卤化物钙钛矿,在某些情况下,其也可以为致密的或多孔的层,并且可以选择性地部分或全部渗入下面的层中;

[0614] -选择性的包含一种或多种电洞传输材料的一电洞选择层,并且在某些情况下,其还可以包含添加剂,例如锂盐,例如LiY,其中Y是单价有机阴离子,优选为双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、叔胺(例如4-叔丁基吡啶)或任何其他共价或离子化合物,例如三(2-(1H-吡啶-1-基)-4-叔丁基吡啶)-钴(III)三(双(三氟甲基磺酰基)亚胺)),可以增强电洞选择层的性能,例如导电性,及/或促进其加工能力;

[0615] 背面电极可以是金属的,例如由金、银、铝、铜、钙、镍或其组合制成,或者是非金属且透明、半透明或不透明者。

[0616] 根据本发明的PSC装置的第二优选装置架构包括以下各层(从下到上的顺序):

[0617] -选择性地,可以是任意组合的挠性或刚性,透明、半透明或不透明且导电或不导电的一基材;

[0618] -一高功函数电极,优选为包含掺杂的金属氧化物,例如掺杂氟的氧化锡(FTO)、掺杂锡的氧化铟(ITO)或掺杂铝的氧化锌;

[0619] -选择性的一电洞注入层,例如改变下面电极的功函数,及/或改变下面层的表面及/或有助于使下面层的粗糙表面平坦化,并且在某些情况下,也可以为单层的;

[0620] -选择性地,一电洞选择层,包含一种或多种电洞传输材料,并且在某些情况下,可以包含添加剂,例如锂盐LiY,其中Y是单价有机阴离子,优选为双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺,叔胺(例如4-叔丁基吡啶)或任何其他共价或离子化合物,例如三(2-(1H-吡啶-1-基)-4-叔丁基吡啶)-钴(III)三(双(三氟甲基磺酰基)亚胺),可以增强电洞选择层的性能,例如导电性,及/或促进其加工;

[0621] -包含光吸收剂的一层,其光吸收剂至少部分是无机的,特别优选为上述的金属卤化物钙钛矿或其优选为如上所述者;

[0622] -一电子选择层,其包含一种或多种电子传输材料,其中至少一种是根据本发明的化合物,并且在某些情况下还可以是致密层及/或由纳米粒子组成,并且例如可以包含金属氧化物,如TiO₂、ZnO₂、SnO₂、Y₂O₅、Ga₂O₃、SrTiO₃、BaTiO₃或它们的组合,及/或可以包含取代的富勒烯,例如[6,6]-苯基C61-丁酸甲酯,及/或可以包含低聚物或聚合物的电子传输材料,例如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉,或其混合物;

[0623] 背面电极可以是金属的,例如由金、银、铝、铜、钙、镍或其组合制成,或者是非金属且透明、半透明或不透明的。

[0624] 为能于根据本发明的PSC装置中产生电子选择层,可以通过任何合适的方法沉积

根据本发明的化合物,选择性地与其他化合物或掺合物或混合物添加剂一起沉积。装置的液体涂覆比真空沉积技术更可取,特别优选为溶液沉积法。包含根据本发明的化合物的配方使其能够使用多种液体包覆技术,优选的沉积技术包括但不限于浸涂、旋涂、喷墨印刷、喷嘴印刷、凸版印刷、丝网印刷、凹版印刷、刮刀涂布、辊筒印刷、反向辊印刷、胶版印刷、干胶版印刷、平版印刷、苯胺印刷、卷筒纸印刷、喷涂、幕涂、刷涂、槽模涂布或移印。对于PSC装置和模块的制造,优选为用于大面积涂覆的沉积技术,例如狭缝模头涂覆或喷涂。

[0625] 可以用于根据本发明的光电装置中,优选为在PSC装置中产生电子选择性层的配方包含一种或多种根据本发明或上述的优选实施方式的化合物,其以共混物或混合物的形式选择性地与一种或多种其他的电子传输材料及/或电洞阻挡材料及/或粘合剂及/或其他添加剂,如上、下文所述,以及一种或多种溶剂。

[0626] 配方可以包括或基本上包含由上、下文所述的必要或选择性成分组成。可用于配方中的所有化合物或成分为已知或可商购的,或者可以通过已知的方法合成。

[0627] 上述的配方可以通过以下方法制备:

[0628] (i) 首先混合根据本发明的化合物,选择性地使用上述的粘合剂或粘合剂的前体,选择性地使用另外的电子传输材料,选择性地使用一种或多种上、下文所述的另外的添加剂以及溶剂或上、下文所述的溶剂混合物,以及

[0629] (ii) 将混合物施加到基材上;选择性地蒸发溶剂以形成根据本发明的电子选择层。

[0630] 于步骤(i)中,溶剂可以为根据本发明的化合物和有机粘合剂及/或其他电子转移的单一溶剂。

[0631] 或者,可经由将本发明的化合物混合或溶解在粘合剂的前体例如液体单体、低聚物或可交联聚合物的前体中,选择性地于溶剂的存在时,将其原位形成,并沉积混合物或溶液,例如通过将其浸、喷、涂或印刷在基材上形成液体层,然后固化液体单体、低聚物或可交联聚合物,例如通过暴露于辐射、热或电子束,产生固体层。如果使用预先形成的粘合剂,则可以如上所述将其与化合物一起溶解在合适的溶剂中,并且例如通过将其浸渍、喷涂、涂布印刷在基材上形成液层,然后除去溶剂来沉积溶液,留下坚实的一层。可理解的是,选择能够溶解配方的所有成分并且于自溶液共混物中蒸发时,能产生粘结的无缺陷层的溶剂。

[0632] 除所述成组分外,前述的配方可包含其他添加剂及加工助剂,尤其是包括表面活性物质(表面活性剂)、润滑剂和油脂、改变粘度的添加剂、增加电导率的添加剂、分散剂、疏水剂、增粘剂、流动改进剂、消泡剂、脱气剂、稀释剂,它们可以是反应性或不反应性的填料、助剂、加工助剂、染料、颜料、稳定剂、敏化剂、纳米粒子及抑配方。

[0633] 添加剂可用于增强电子选择层的性能及/或任何相邻层的性能及/或根据本发明的光电器件的性能。添加剂也可用于促进电子选择层的沉积、加工或形成任何相邻层的沉积,优选为使用一种或多种添加剂,其增强电子选择层的电导率及/或钝化任何相邻层的表面。

[0634] 掺入一种或多种添加剂的合适方法包括,例如在大气压或减压下暴露于添加剂的蒸气中,将含有一种或多种添加剂的溶液或固体与前述或优选叙述的材料或配方混合,使一种或多种添加剂与上述材料或配方接触,方法为将一种或多种添加剂热扩散至上述材料或配方中,或将一种或多种添加剂离子注入前述的材料或配方中。

[0635] 用于该目的的添加剂可以是有机、无机、金属或杂化材料。添加剂可以是分子化合物,例如有机分子、盐、离子液体、配位络合物或有机金属化合物、聚合物或其混合物。添加剂也可以是颗粒,例如杂化或无机颗粒,优选为纳米颗粒或碳基材料,例如富勒烯、碳纳米管或石墨烯薄片。

[0636] 可以增强电导率的添加剂的范例为例如卤素(例如 I_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 及 IF),刘易斯酸(例如 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 $SbCl_5$ 、 BBr_3 及 SO_3),质子酸,有机酸或氨基酸(例如 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 FSO_3H 及 $ClSO_3H$),过渡金属化合物(例如 $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 $Fe(4-CH_3C_6H_4SO_3)_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 MoF_5 、 $MoCl_5$ 、 WF_5 、 WCl_6 、 UF_6 及 $LnCl_3$ (其中 Ln 是镧系元素))、阴离子(例如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 I_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 以及各种磺酸的阴离子,例如芳香基- SO_3^-)、阳离子(例如 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Co^{3+} 和 Fe^{3+})、 O_2 、氧化还原活性盐(例如 $XeOF_4$ 、 $(NO_2^+)(SbF_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(BF_4^-)$ 、 $NOBF_4$ 、 $NOPF_6$ 、 $AgClO_4$ 、 H_2IrCl_6 及 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)、强电子接受有机分子(例如2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基喹二甲烷(F4-TCNQ))、过渡金属氧化物(例如 WO_3 、 Re_2O_7 和 MoO_3)、钴,铁,铋和钼的金属-有机配合物、(p- BrC_6H_4) $_3NSbCl_6$ 、三(三氟乙酸)铋(III)、 FSO_2OOSO_2F 、乙酰胆碱、 R_4N^+ (R 为烷基)、 R_4P^+ (R 为直链或支链烷基1至20)、 R_6As^+ (R 为烷基)、 R_3S^+ (R 是烷基)及离子液体(例如1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺)(1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide);三(2-(1H-吡唑-1-基)-4-叔丁基吡啶)-钴(III)三(双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺(tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)-4-tert-butylpyridine)-cobalt(III)tris(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide))之外的合适的钴络合物为如WO 2012/114315、WO 2012/114316、WO 2014/082706、WO 2014/082704、EP 2883881或JP 2013-131477中所述的钴络合物盐。

[0637] 合适的锂盐为双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂、三(五氟乙基)三氟磷酸锂、双氰胺锂、甲基硫酸锂、三氟甲烷磺酸锂、四氰基硼酸锂、双氰胺锂、三氰基锂、硫氰酸锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂、六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟锑酸锂、六氟砷酸锂或两种或更多种的组合。优选的锂盐为双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂。

[0638] 优选为,配方包含0.1mM至50mM,较优选项为5至20mM的锂盐。

[0639] WO 2013/171517中的权利要求52至71和权利要求72至79中叙述用于包含本发明化合物和混合卤化物钙钛矿的PSCs的合适装置结构,经由引用全部并入本文中。

[0640] 于WO 2013/171518中的权利要求1至90或WO 2013/171520、权利要求1至94中叙述用于包含根据本发明的化合物和介电支架以及钙钛矿的PSCs的合适装置结构,经由引用全部并入本文中。

[0641] 于WO 2014/020499中的权利要求1、3至14中叙述用于包含本发明化合物、半导体和钙钛矿的PSCs的合适装置结构,经由引用全部并入本文中。其中叙述的表面增加支架结构包含施加及/或固定在例如载体层上的纳米颗粒多孔二氧化钛(TiO_2)。

[0642] WO 2014/045021中的权利要求1至39中叙述用于包含本发明的化合物并包含平面异质接面的PSCs的合适的装置结构,经由引用全部并入本文中。此装置的特性在于,n型(电子导电)层和p型(电洞导电)层之间配置有光吸收或发光的钙钛矿的薄膜。优选为,薄膜采用致密薄膜。

[0643] 本发明进一步涉及一种如上、下文所述的制备PSC的方法,该方法包括以下的步

骤:

[0644] -提供一第一和一第二电极;

[0645] -提供包含本发明化合物的一电子选择层。

[0646] 本发明还涉及一种串联装置,该串联装置包括至少一个根据本发明的装置,如上、下文所述。优选为,串联装置为串联太阳能电池。

[0647] 根据本发明的串联装置或串联太阳能电池可以具有两个半电池,其中一个半电池在活性层中包括如上所述或优选所述的化合物、低聚物或聚合物。对于选择其他类型的半电池并无限制,半电池可以是本领域中已知的任何其他类型的装置或太阳能电池。

[0648] 在本领域中已知有两种不同类型的串联太阳能电池。所谓的两端子或整体式串联太阳能电池只有两个连接;两个子电池(或同义为半电池)串联连接。因此,在两个子电池中产生的电流是相同的(电流匹配)。功率转换效率的提高是由于当两个子电池的电压相加时电压会增加。

[0649] 另一类串联太阳能电池是所谓的四端子或堆栈式串联太阳能电池。于此情况下,两个子电池都独立运转。因此,两个子电池可以在不同的电压下工作,并且可以产生不同的电流。串联太阳能电池的功率转换效率是两个子电池的功率转换效率之和。

[0650] 本发明还涉及一种模块,此模块包括如前所述或优选为如前所述的根据本发明的装置。

[0651] 根据本发明的化合物和组合物还可以在其他应用中作为染料或颜料,例如作为着色涂料、油墨中作为油墨染料、雷射染料、荧光标记、溶剂染料、食用染料、对比染料或颜料、塑料、织物、化妆品、食品和其他材料。

[0652] 本发明的化合物和组合物也适用于OFET的半导体通道。因此,本发明还提供一种OFET,其包括栅电极、绝缘(或栅绝缘体)层、源电极、漏电极以及连接源电极和漏电极的有机半导体通道,其中此有机半导体通道包括化合物或根据本发明的组合物。OFET的其他特性是本领域技术人员所广为知晓的。

[0653] 背景技术为广为知晓者,其中OSC材料作为薄膜布置在栅极电介质与漏极和源电极之间的OFETs通常是已知的,并且于例如在US 5,892,244、US 5,998,804、US 6,723,394以及背景技术部分中引用的参考文献中进行详述。由于这些优点,例如利用根据本发明的化合物的溶解性特性的低成本生产以及因此大表面的可加工性,这些OFET的优选应用为集成电路、TFT显示器和安全应用。

[0654] 只要通过绝缘层将源电极和漏电极与栅电极分开,栅电极和半导体层接触绝缘层,并且源电极和漏电极都接触半导体层时,OFET装置中的栅电极、源电极和漏电极以及绝缘和半导体层可以以任何顺序布置。

[0655] 根据本发明的OFET装置优选为包括:

[0656] -一源电极,

[0657] -一漏电极,

[0658] -一栅电极,

[0659] -一半导体层,

[0660] -一个或多个栅极绝缘层,

[0661] -选择性的一基材。

[0662] 其中半导体层优选为包含根据本发明的化合物。

[0663] OFET装置可以为顶栅装置或底栅装置。OFET装置的合适的结构和制造方法是本领域技术人员已知的并且在文献中进行叙述,例如于US 2007/0102696 A1中叙述者。

[0664] 栅极绝缘体层优选为包括含氟聚合物,例如氟橡胶,可商购的Cytop 809M®或Cytop 107M®(来自Asahi Glass)。优选范例为,沉积栅绝缘层。经由旋涂、刮涂、线棒涂布、喷涂或浸涂或其他已知方法,从包含绝缘体材料和一种或多种具有一个或多个氟原子的溶剂(氟溶剂),优选为全氟溶剂的配方。合适的全氟溶剂为例如FC75®(可自Acros获得,目录号12380)。其他合适的含氟聚合物和含氟溶剂在现有技术中为已知的,例如全氟聚合物1600或2400(来自杜邦)或Fluoropel®(来自Cytonix)或全氟溶剂FC 43(Acros,编号12377)。如在US 2007/0102696 A1或US 7,095,044中所公开者,特别优选的为具有1.0至5.0,非常优选为1.8至4.0的低介电常数(或介电常数)的有机介电材料(“低k材料”)。

[0665] 在安全应用中,根据本发明的具有半导体材料的OFETs和其他装置(例如晶体管或二极管)可用于RFID卷标或安全标记,用以认证和防止伪造有价票据,例如钞票、信用卡或ID卡、身份证件、许可证或任何具有货币价值的产品,例如邮票、票证、股票、支票等。

[0666] 或者,根据本发明的化合物和组合物(以下称为“材料”)可用于OLEDs,例如作为OLEDs平板显示器应用中的源显示材料,或作为平板显示器的背光材料,例如液晶显示器。普通的OLEDs使用多层结构实现,发射层通常夹在一个或多个电子传输及/或电洞传输层之间。通过施加电压,作为载流子的电子和电洞朝发射层移动,它们的复合导致激发,并因此激发发射层中包含的发光体单元的发光。根据本发明的材料,可以根据它们的电学及/或光学性质,在一个或多个电荷传输层及/或发射层中使用。此外,如果根据本发明的材料本身显示出电致发光性质或包含电致发光基团或化合物,则它们在发光层中的使用为特别有利的。用于OLEDs中的合适的单体、低聚和聚合化合物或材料的选择、表征以及处理是本领域技术人员通常已知的,参见例如Müller et al, Synth. Metals, 2000, 111-112, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 2000, 88, 7124-7128及其中引用的文献。

[0667] 根据另一种用途,本发明的材料,特别是显示出光致发光性质的材料,可以作为光源的材料,例如,在EP 0 889 350 A1 or by C. Weder et al., Science, 1998, 279, 835-837中所述者。

[0668] 本发明的另一方面涉及根据本发明的材料的氧化形式和还原形式,电子的损失或获得都会导致形成高度离域的离子形式,此形式具有高电导率;暴露于普通掺杂剂时可能会发生这种情况;合适的掺杂剂和掺杂方法对于本领域技术人员系已知的,例如,自从EP 0 528 662, US 5,198,153或WO 96/21659中得知。

[0669] 掺杂过程通常暗示在氧化还原反应中用氧化剂或还原剂处理半导体材料,使其在材料中形成离域离子中心,相应的抗衡离子衍生自所施加的掺杂剂。合适的掺杂方法包括例如在大气压或减压下暴露于掺杂蒸气中,于包含掺杂剂的溶液中进行电化学掺杂,使掺杂剂与待热扩散的半导体材料接触以及离子注入该掺杂剂,掺杂剂注入半导体材料。

[0670] 当电子作为载流子时,合适的掺杂剂例如卤素(如I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr及IF), 路易斯酸(例如PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BCl₃, SbCl₅, BBr₃及SO₃), 质子酸, 有机酸或氨基酸(例如HF、HCl、HNO₃、H₂SO₄、HClO₄、FSO₃H及ClSO₃H), 过渡金属化合物(例如FeCl₃、FeOCl、Fe

(ClO₄)₃、Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃、TiCl₄、ZrCl₄、HfCl₄、NbF₅、NbCl₅、TaCl₅、MoF₅、MoCl₅、WF₅、WCl₆、UF₆及LnCl₃(其中Ln是镧系元素)、阴离子(例如Cl⁻、Br⁻、I⁻、I₃⁻、HSO₄⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、FeCl₄⁻、Fe(CN)₆³⁻以及各种磺酸的阴离子,例如芳香基-SO₃⁻);当使用电洞作为载流子时,掺杂剂的例子包括阳离子(例如H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺及Cs⁺),碱金属(例如Li、Na、K、Rb和Cs),碱土金属(例如Ca、Sr和Ba),O₂、XeOF₄、(NO₂⁺)(SbF₆⁻)、(NO₂⁺)(SbCl₆⁻)、(NO₂⁺)(BF₄⁻)、AgClO₄、H₂IrCl₆、La(NO₃)₃·6H₂O、FSO₂OOSO₂F、Eu、乙酰胆碱、R₄N⁺(R为烷基)、R₄P⁺(R为烷基)、R₆As⁺(R为烷基)及R₃S⁺(R为烷基)。

[0671] 根据本发明的材料的导电形式可以在包括但不限于OLED应用中的电荷注入层和ITO平坦化层,用于平板显示器和触摸屏的膜,抗静电的应用中用作有机“金属”,电子应用(例如印刷电路板和电容器)中的薄膜、印刷导电基材、图案或区域。

[0672] 根据本发明材料,亦可以适用于有机等离子体激元发射二极管(OPEDs),例如于Koller et al.,Nat.Photonics,2008,2,684中所述者。

[0673] 根据另一用途,本发明的材料可以单独使用或与其他材料一起使用在LCD或OLED装置中,或作为LCD或OLED装置中的对准层,例如在US 2003/0021913中所述者。使用根据本发明的电荷输送化合物可以增加取向层的电导率;当用于LCD时,这种电导率的增加可以减少切换LCD单元中的不利残留dc效应,并可抑制图像残留,或者例如在铁电LCD中,减少由于铁电LC的自发极化电荷切换产生的残留电荷。当用于包括设置在取向层上的发光材料的OLED装置中时,这种增加的电导率可以增强发光材料的电致发光。

[0674] 如上所述,根据本发明的具有介晶或液晶性质的材料可以形成取向的各向异性膜,其特别作为取向层于提供所述各向异性膜上的液晶介质中引发或增强取向者。

[0675] 根据另一用途,本发明的材料适合用于液晶(LC)窗口,也称为智能窗口,例如在US 2016/0108317 A1中所述者。

[0676] 如US 2003/0021913 A1中所述,本发明的材料还可以与可用于光取向层中或用于光取向层的可光致异构化的化合物及/或发色团结合。

[0677] 根据另一用途,本发明的材料,特别是水溶性衍生物(例如具有极性 or 离子侧基)或离子掺杂形式,可以作为化学传感器或用于检测和区分DNA序列的材料。此类用途例如在[L.Chen,D.W.McBranch,H.Wang,R.Helgeson,F.Wudl and D.G.Whitten,Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A.,1999,96,12287],[D.Wang,X.Gong,P.S.Heeger,F.Rininsland,G.C.Bazan and A.J.Heeger,Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A.,2002,99,49],[N.DiCesare,M.R.Pinot,K.S.Schanze and J.R.Lakowicz,Langmuir,2002,18,7785]及[D.T.McQuade,A.E.Pullen,T.M.Swager,Chem.Rev.,2000,100,2537]文献中叙述说明。

[0678] 除非上、下文另外明确指出,本文所用术语的多种形式应解释为包括单数形式,反之亦然。

[0679] 在本说明书的整个描述和权利要求中,词语“包含”、“包括”及其变体表示“包括但不限于”,并且目的不在于排除其他组件。

[0680] 可以理解的是,可以对本发明的前述实施例进行变型,同时仍然落入本发明的范围内。除非另有说明,本说明书中公开的每个特性可以由具有相同、等同或相似目的的替代特性代替。因此,除非另外说明,所公开的每个特性仅是一系列等同或相似特性的示例。

[0681] 除了此类的特性及/或步骤中的至少一些是互斥的组合之外,本文中公开的所有

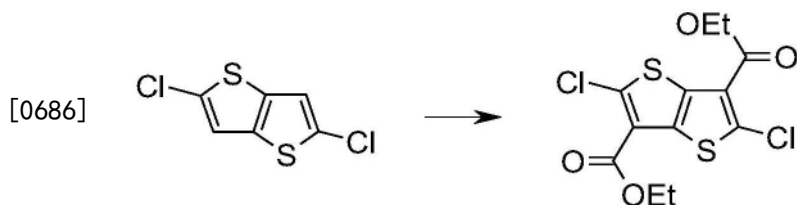
特性可以以任何组合来组合使用;特别是,本发明的优选特性适用于本发明的所有方面,并且可以以任何组合使用。同样的,以非必要组合描述的特性可以单独使用(不做组合使用)。

[0682] 除非另有说明,在上、下文中,百分数是重量百分数,并且温度以摄氏度给出。

[0683] 现在将通过参考以下实施例更详细地说明本发明,所述实施例仅是示例性的,并不构成限制本发明的范围。

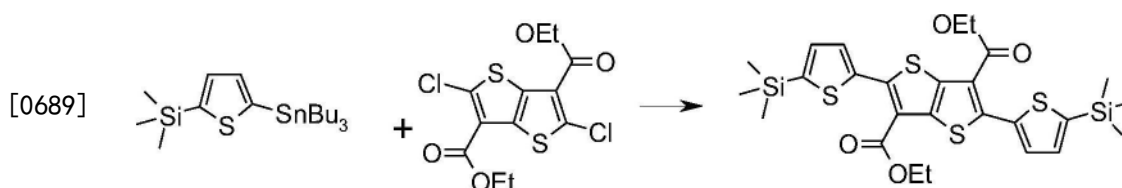
[0684] 例1

[0685] 中间产物1



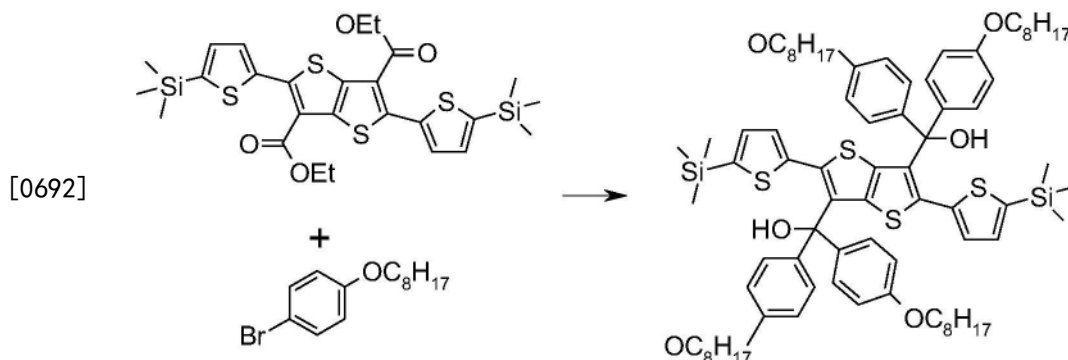
[0687] 于5℃向2,5-二氯噻吩并[3,2-b]噻吩(17.3克,82.7毫摩尔)在无水四氢呋喃(173立方厘米)中的溶液中加入氯甲酸乙酯(23.7立方厘米,248毫摩尔);于1小时内滴入2,2,6,6-四甲基哌啶基氯化镁氯化锂络合物(207立方厘米,207毫摩尔,1.0M的四氢呋喃溶液)。将反应缓慢加热至23℃并搅拌42小时;加入水(200立方厘米¹),将混合物搅拌10分钟,过滤收集固体,用水(2×100立方厘米)洗涤;将固体在丙酮(200立方厘米)中研磨,过滤收集,并用丙酮(2×100立方厘米)洗涤,得到中间产物1(26.6克,91%),为白色固体。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) 4.46(4H,q,J 7.1),1.47(6H,t,J 7.1)。

[0688] 中间产物2



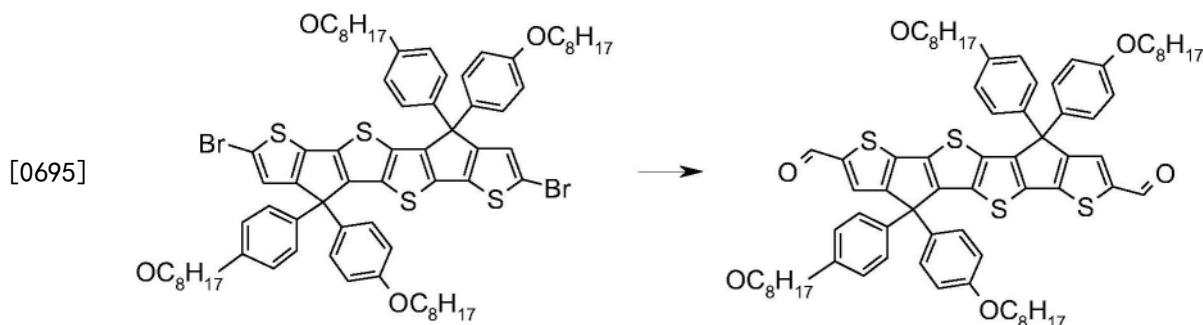
[0690] 悬浮三甲基-(5-三丁基锡烷基-噻吩-2-基)硅烷(30.5克,61.7毫摩尔),中间产物1(10.0克,28.3毫摩尔)和四(三苯基膦)钯(0)(657毫克,0.57毫摩尔)在无水甲苯(100立方厘米)中加热,并在100℃下加热18小时。将反应冷却至23℃,加入甲醇(250立方厘米¹);将悬浮液在冰浴中冷却,过滤收集固体,并用甲醇(200立方厘米)洗涤。粗产物通过硅胶垫(二氯甲烷)纯化,然后使用柱色谱法纯化(40-60石油醚:二氯甲烷;60:40),得到中间产物2(7.68克,46%),为黄色固体。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) 7.42(2H,d,J 3.5),7.02(2H,d,J 3.5),4.19(4H,q,J 7.1),1.19(6H,t,J 7.1),0.15(18H,s)。

[0691] 中间产物3



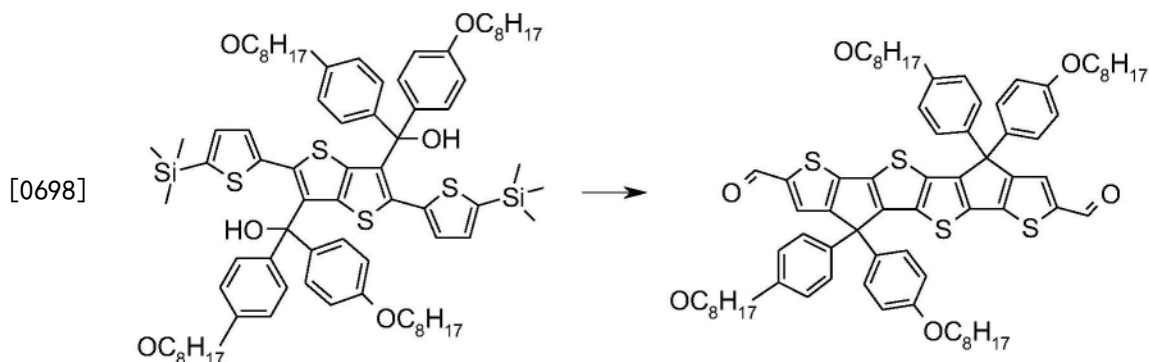
[0693] 于 -78°C ，向1-溴-4-辛氧基苯(14.1克, 49.5毫摩尔)的无水四氢呋喃(73立方厘米)溶液中滴加叔丁基锂(58.2立方厘米, 99.0毫摩尔, 1.7M的戊烷溶液)超过20分钟;将反应温度保持于 -28°C 至 -35°C 之间30分钟;加入第二部分1-溴-4-辛氧基-苯(3.0克, 11毫摩尔), 并将反应混合物搅拌30分钟;将反应冷却至 -78°C , 快速加入中间产物2(4.89克, 8.25毫摩尔)的无水四氢呋喃(30立方厘米)溶液;将反应温度加热至 23°C 并搅拌60小时;加入水(50立方厘米), 有机物用乙醚(300立方厘米)萃取。用水(3×100 立方厘米)洗涤有机相, 用无水硫酸镁干燥, 过滤并真空除去溶剂。通过使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷; 9:1至8:2)的柱色谱法纯化粗产物, 得到呈浅棕色固体的中间产物3(3.17克, 29%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) 7.16-7.23 (8H, m), 6.88 (2H, d, J 3.4), 6.78-6.85 (8H, m), 6.51 (2H, d, J 3.4), 3.97 (8H, t, J 6.6), 3.37 (2H, s), 1.75-1.84 (8H, m), 1.27-1.52 (40H, m), 0.82-0.95 (12H, m), 0.25 (18H, s)。

[0694] 中间产物4-路径A



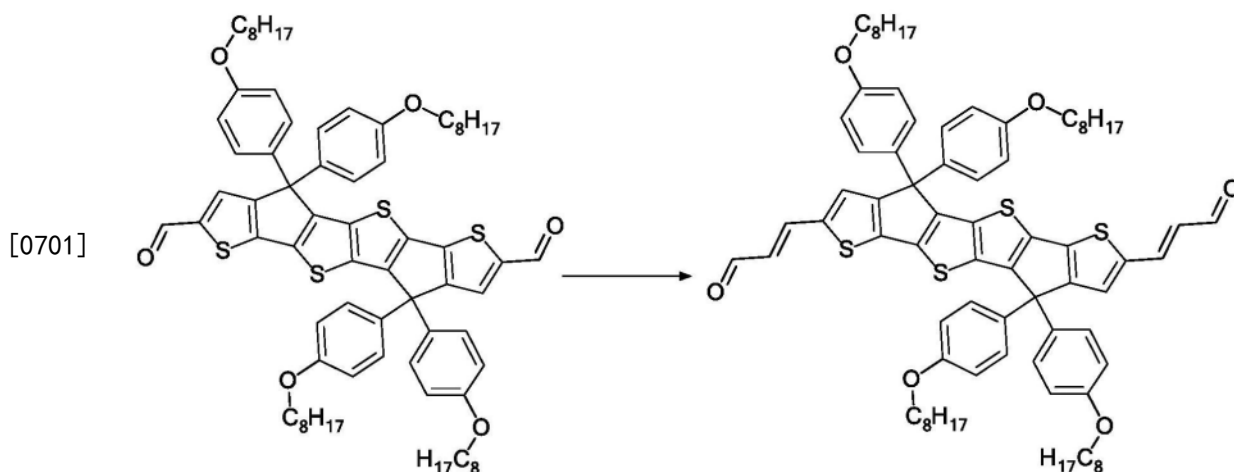
[0696] 2,7-二溴-4,4,9,9-四(4-(辛氧基)苯基)-4,9-二氢噻吩并[3',2':4,5]环戊[1,2-b]噻吩[2'',3'':3',4']环戊[1',2':4,5]噻吩[2,3-d]噻吩(1.00克, 0.77毫摩尔)在无水状态滴加冷却至 -78°C 的四氢呋喃(25立方厘米), 加入正丁基锂(0.92立方厘米, 2.30毫摩尔, 2.5M于己烷中);反应搅拌1小时, 然后以单份加入N,N-二甲基甲酰胺(1.13立方厘米, 23.0毫摩尔)。将反应温度加热至 23°C 并搅拌18小时。用水(50立方厘米)淬灭反应, 用二氯甲烷(3×30 立方厘米)萃取。用水(2×20 立方厘米)洗涤得到有机相, 用无水硫酸镁干燥, 过滤并真空浓缩。粗产物通过柱色谱法纯化, 用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷; 6:4至4:6)洗脱, 得到中间产物4(330毫克, 36%), 为橙色油。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) 9.72 (2H, s), 7.58 (2H, s), 7.00-7.08 (8H, m), 6.69-6.82 (8H, m), 3.83 (8H, t, J 6.5), 1.61-1.71 (8H, m), 1.34 (8H, m), 1.11-1.33 (32H, m), 0.72-0.90 (12H, m)。

[0697] 中间产物4-路径B



[0699] 于中间产物3 (6.00克, 4.52毫摩尔) 与甲苯 (240立方厘米) 的脱气溶液中加入 Amberlyst 15强酸 (24克), 将混合物进一步脱气, 然后在75℃加热18小时; 将溶液冷却至约50℃, 过滤并将固体用甲苯 (200立方厘米) 洗涤; 浓缩滤液, 用80-100石油醚 (3×30立方厘米) 研磨, 过滤收集固体; 将固体溶解在氯仿 (120立方厘米) 中, 加入N,N-二甲基甲酰胺 (5.3克, 72毫摩尔), 并将溶液冷却至0℃; 于10分钟内加入三氯化磷 (10.4克, 67.9毫摩尔), 然后将反应混合物在65℃加热18小时; 在65℃下加入乙酸钠水溶液 (150立方厘米, 2M), 并将反应混合物搅拌1小时; 加入饱和乙酸钠水溶液直至混合物的pH为6, 将反应物另外搅拌30分钟。用氯仿 (2×25立方厘米) 萃取水相, 并用水 (50立方厘米) 洗涤合并的有机层, 用无水硫酸镁干燥, 过滤, 于真空中除去溶剂。将固体在80-100石油醚中研磨, 并过滤收集固体, 得到中间产物4 (3.06克, 56%), 为橙色油。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 9.72 (2H, s), 7.58 (2H, s), 7.00-7.08 (8H, m), 6.69-6.82 (8H, m), 3.83 (8H, t, J 6.5), 1.61-1.71 (8H, m), 1.34 (8H, m), 1.11-1.33 (32H, m), 0.72-0.90 (12H, m)

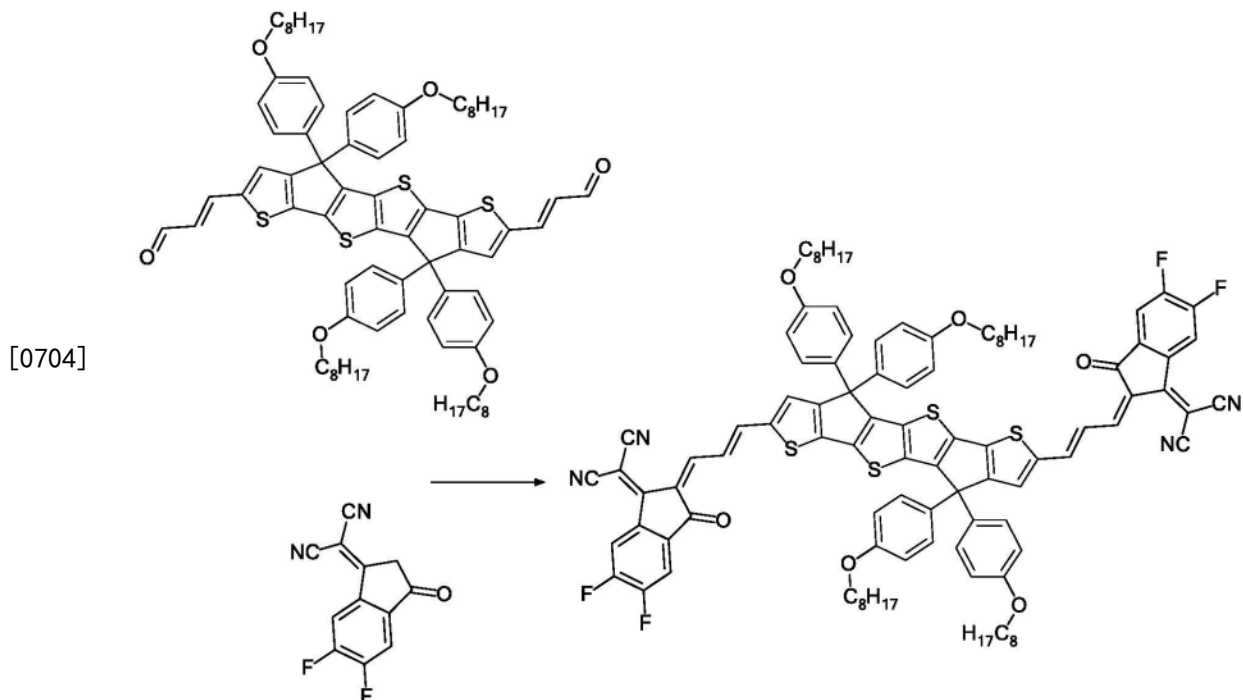
[0700] 中间产物5



[0702] 中间产物4 (1.00克, 0.83毫摩尔) 和三丁基 (1,3-二氧戊环-2-基甲基)-溴化磷酸 (676毫克, 1.83毫摩尔) 在无水四氢呋喃 (61立方厘米) 溶液中加入氢化钠 (200毫克, 4.99毫摩尔, 在矿物油中的60%分散液); 然后将反应混合物在23℃下搅拌18小时, 冷却至0℃并加入盐酸 (5立方厘米, 水中的10%溶液); 将反应混合物在0℃下搅拌40分钟, 然后在23℃下搅拌2小时, 然后加入水 (25立方厘米), 有机物用乙醚 (3×50立方厘米) 萃取; 合并的有机层用盐水 (50立方厘米) 洗涤, 经无水硫酸镁干燥, 过滤并真空除去溶剂。将粗产物在正戊烷 (100立方厘米) 中研磨, 过滤收集固体, 并用乙腈 (50立方厘米) 洗涤, 得到为深红色/紫色固体的中间产物5 (1.01克, 97%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 9.50 (2H, d, J 7.8), 7.43 (2H, d, J 15.4),

7.19 (2H, s), 6.97-7.08 (8H, m), 6.65-6.82 (8H, m), 6.36 (2H, dd, J 15.5, 7.7), 3.82 (8H, t, J 6.6), 1.56-1.75 (8H, m), 1.30-1.42 (8H, m), 1.09-1.30 (32H, m), 0.74-0.86 (12H, m)。

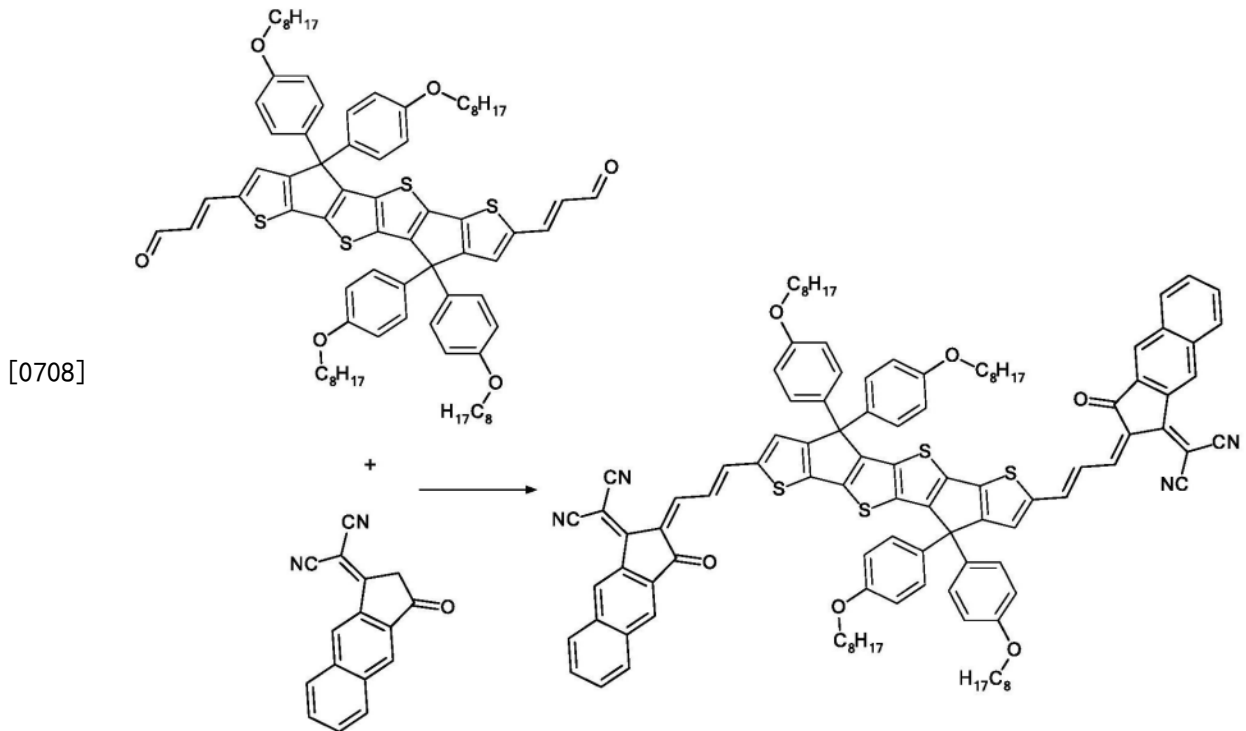
[0703] 化合物1



[0705] 于0℃时向中间产物5 (200毫克, 0.16毫摩尔) 在无水氯仿 (13立方厘米) 溶液中加入2-(5,6-二氟-3-氧代-茚满-1-亚烷基)-丙二腈 (147毫克, 0.638毫摩尔), 然后加入吡啶 (0.90立方厘米); 将所得溶液脱气15分钟; 除去冰浴, 使反应混合物加热至23℃并搅拌25分钟; 将反应混合物倒入乙腈 (100立方厘米) 中, 并将混合物搅拌17小时; 过滤收集固体, 得到化合物1 (259毫克, 97%), 为深绿色固体。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂) 8.36-8.49 (4H, m), 8.26-8.34 (2H, m), 7.57 (2H, t, J 7.7), 7.45 (2H, d, J 14.2), 7.33 (2H, s), 7.06 (8H, d, J 8.8), 6.73 (8H, d, J 8.8), 3.82 (8H, t, J 6.6), 1.56-1.71 (8H, m), 1.09-1.41 (40H, m), 0.72-0.84 (12H, m)。

[0706] 例2

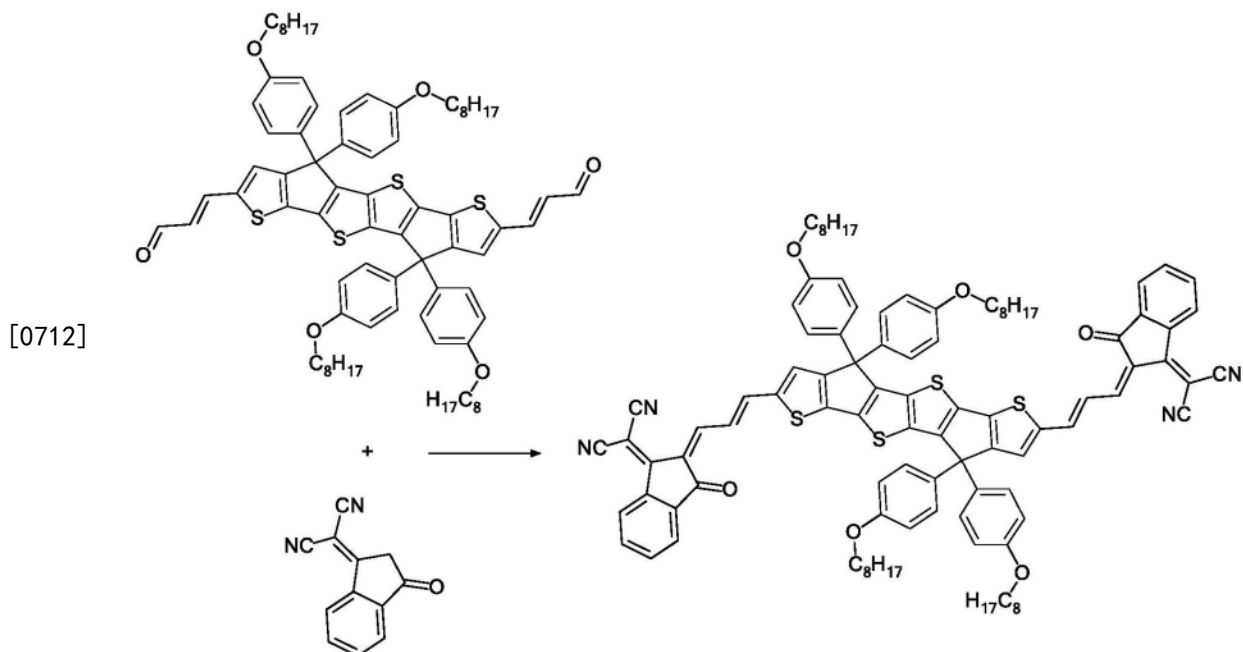
[0707] 化合物2



[0709] 于中间产物5 (200毫克, 0.16毫摩尔), 2-(3-氧代-2,3-二氢-环戊[b]萘-1-亚烷基)-丙二腈 (195毫克, 0.80毫摩尔) 和无水氯仿的脱气混合物中加入 (20立方厘米) 吡啶 (0.90立方厘米); 将混合物在40℃加热4小时; 然后缓慢加入甲醇 (50立方厘米), 并将混合物在23℃下搅拌30分钟; 过滤收集固体, 并用甲醇 (2×5立方厘米) 洗涤。使用梯度溶剂系统 (40-60石油醚: 二氯甲烷; 1:1至3:7) 的柱色谱法纯化粗产物; 将粗产物重结晶 (氯仿/丙酮), 得到化合物2 (137毫克, 50%), 为深色固体。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 9.09 (2H, s), 8.61 (2H, dd, J 14.5, 11.8), 8.41 (2H, d, J 11.7), 8.27 (2H, s), 7.94-8.04 (4H, m), 7.57-7.67 (4H, m), 7.44 (2H, d, J 14.5), 7.34 (2H, s), 7.04-7.12 (8H, m), 6.73-6.82 (8H, m), 3.85 (8H, t, J 6.5), 1.69 (8H, p, J 6.7), 1.30-1.42 (8H, m), 1.16-1.30 (32H, m), 0.76-0.84 (12H, m)。

[0710] 例3

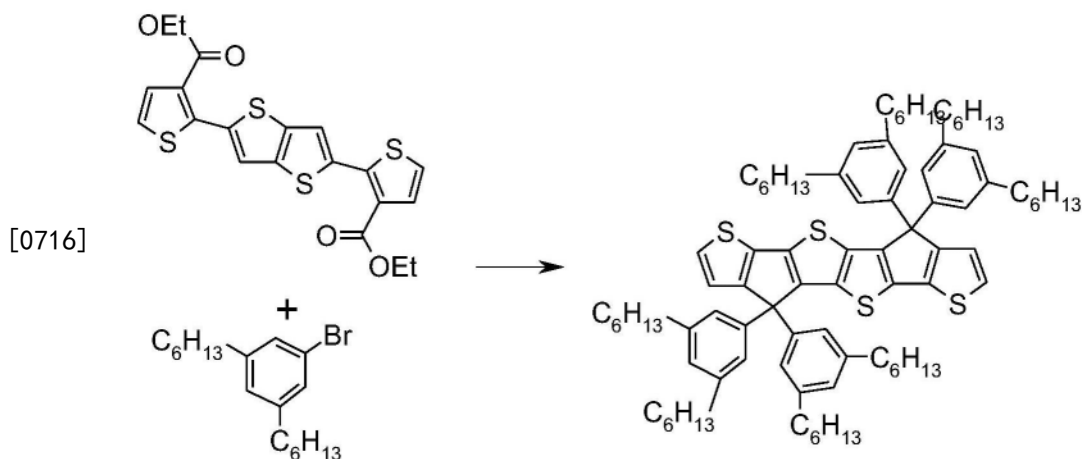
[0711] 化合物3



[0713] 于中间产物5 (100毫克, 0.08毫摩尔), 2-(3-氧代-茚满-1-亚烷基)-丙二腈 (77毫克, 0.40毫摩尔) 和无水氯仿 (10立方厘米) 的脱气混合物中加入吡啶 (0.45立方厘米); 将反应混合物在40℃加热4小时; 然后缓慢加入甲醇 (15立方厘米), 并将混合物冷却至23℃; 过滤收集固体, 并用甲醇 (5立方厘米) 洗涤; 使用梯度溶剂系统 (40-60石油醚: 二氯甲烷; 1:1至3:7) 的柱色谱法纯化粗产物; 将粗产物重结晶 (二氯甲烷/丙酮/甲醇), 得到化合物3 (50毫克, 50%), 为蓝色/绿色固体。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 8.65-8.72 (2H, m), 8.58 (2H, dd, J 14.5, 11.7), 8.42 (2H, d, J 11.7), 7.86-7.94 (2H, m), 7.69-7.81 (4H, m), 7.48 (2H, d, J 14.5), 7.39 (2H, s), 7.11-7.21 (8H, m), 6.81-6.90 (8H, m), 3.93 (8H, t, J 6.5), 1.77 (8H, p, J 6.7), 1.39-1.50 (8H, m), 1.22-1.39 (32H, m), 0.85-0.93 (12H, m)。

[0714] 例4

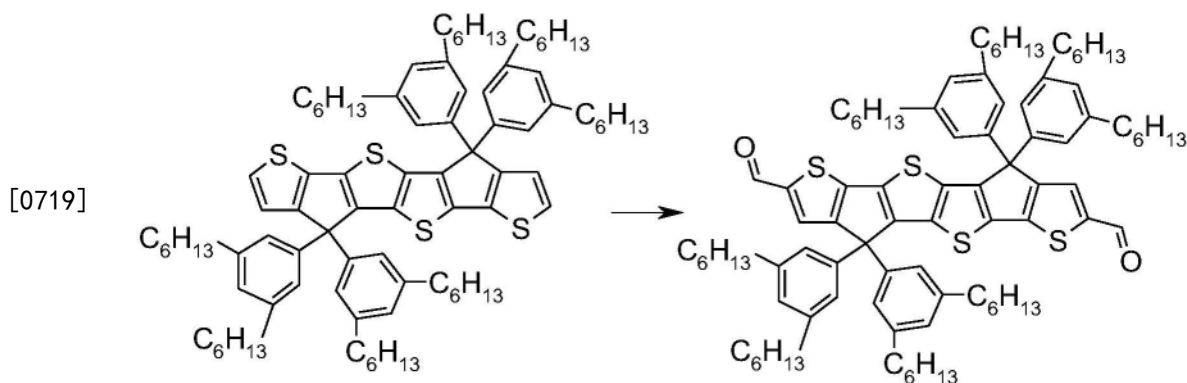
[0715] 中间产物6



[0717] 于-78℃, 向1-溴3,5-二己基苯 (14.5克, 44.6毫摩尔) 在无水的四氢呋喃 (60立方厘米) 的溶液中滴入正丁基锂 (17.8立方厘米, 44.6毫摩尔, 2.5M己烷) 经10分钟; 将反应搅拌2小时, 加入2-[5-(3-乙氧基羰基-2-噻吩基)噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基]噻吩-3-羧酸乙酯 (4.00克, 8.92毫摩尔); 将反应加热至23℃并搅拌17小时; 加入水 (100立方厘米), 产物用乙

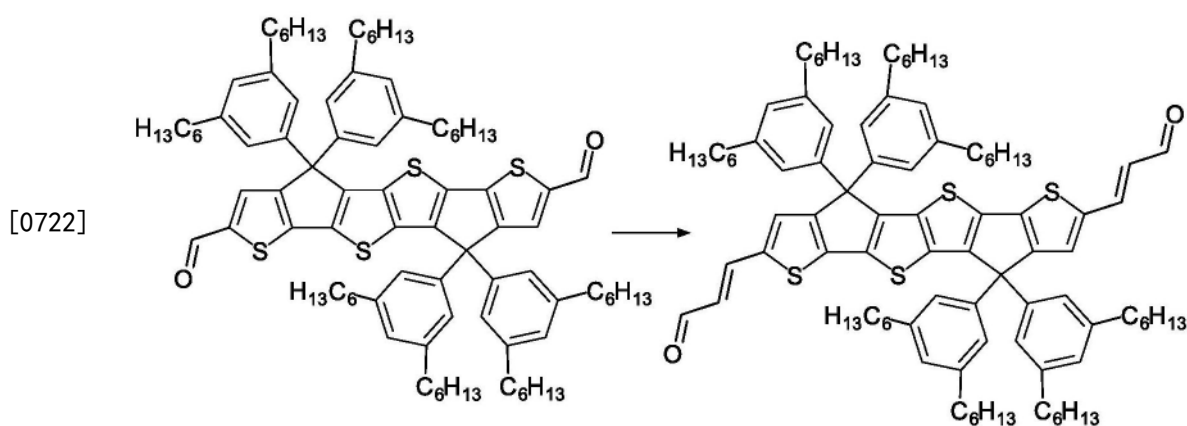
醚(100立方厘米)萃取;用水(2×50立方厘米)洗涤有机相,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;粗产物通过柱色谱法纯化(40-60石油醚,然后二氯甲烷);将固体悬浮在甲苯(40立方厘米)中,加入对甲苯磺酸(2.0克),并将反应混合物在60℃加热4小时;冷却使混合物至23℃,过滤收集固体,用甲苯(50立方厘米)洗涤,并使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;1:0至19:1)的柱色谱法纯化至得到淡褐色油状的中间产物6(2.5克,21%)。¹H NMR (400MHz,CDCl₃) 7.07(2H,d,J 4.9),6.96(2H,d,J 4.9),6.78(4H,d,J 1.6),6.74(8H,d,J 1.5),2.40(16H,t,J 8.0),1.40-1.48(16H,m),1.10-1.26(48H,m),0.69-0.82(24H,m)。

[0718] 中间产物7



[0720] 于0℃向中间产物6(0.50克,0.38毫摩尔),无水N,N-二甲基甲酰胺(0.40立方厘米,5.2毫摩尔)和氯仿(20立方厘米)的混合物中滴加三氯化磷(0.47立方厘米,5.0毫摩尔);将反应于70℃加热18小时,然后冷却至60℃,加入饱和乙酸钠水溶液(7立方厘米),并将混合物搅拌1小时;分离有机相,用水(20立方厘米)洗涤,并用无水硫酸钠干燥,过滤并真空除去溶剂;将固体在丙酮(3x 5立方厘米)中研磨,得到呈明亮橙色固体的中间产物7(400毫克,76%)。¹H NMR (400MHz,CD₂Cl₂) 9.78(2H,s),7.64(2H,s),6.90(4H,d,J 1.6),6.78(8H,d,J 1.6),2.46(16H,d,J 7.9),1.42-1.51(16H,m),1.17-1.28(48H,m),0.76-0.85(24H,m)。

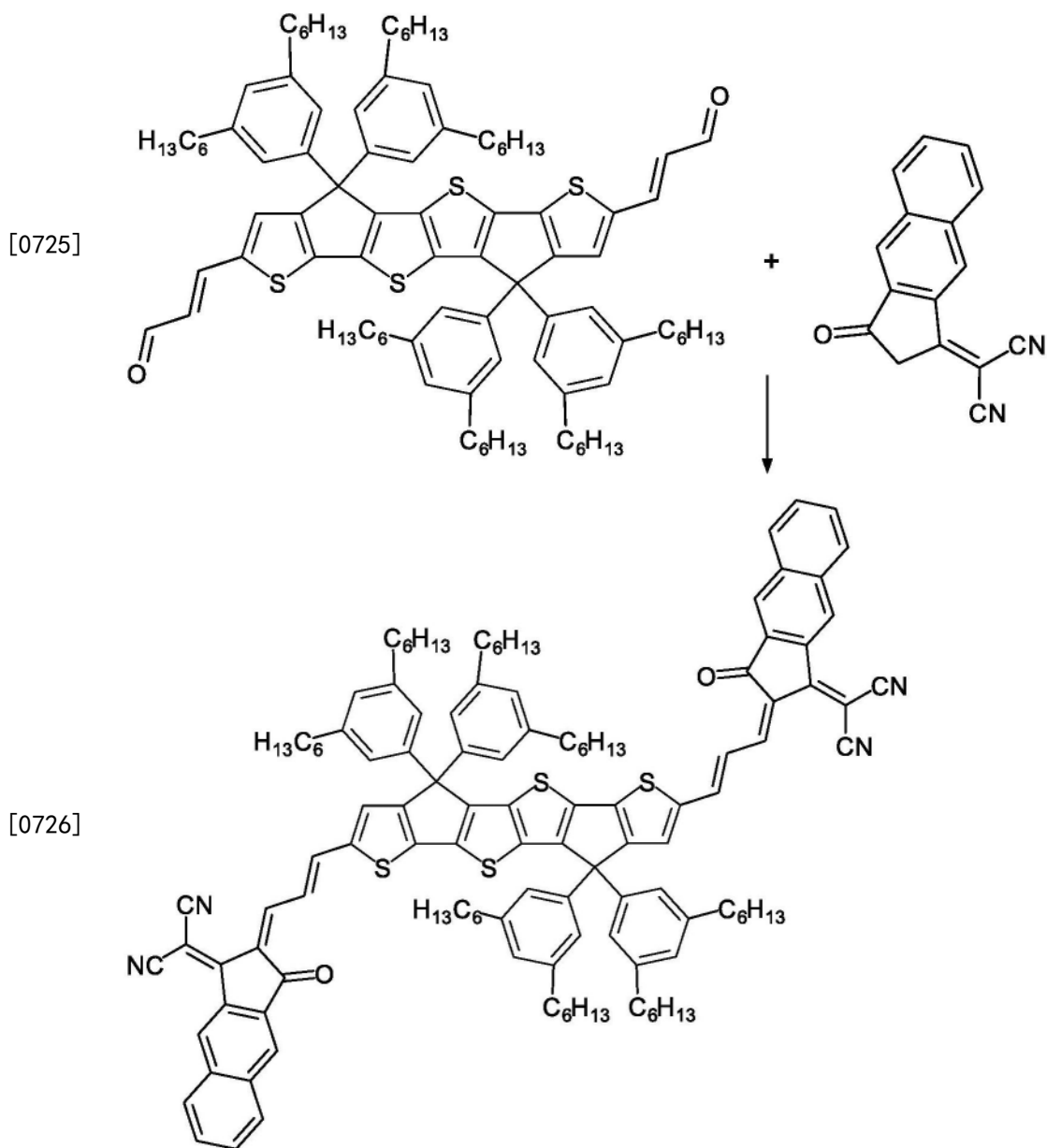
[0721] 中间产物8



[0723] 向三丁基(1,3-二氧杂戊-2-基甲基)-溴化磷酸(1.03克,2.77毫摩尔)和中间产物7(1.72克,1.26毫摩尔)在无水四氢呋喃(70立方厘米)溶液中加入氢化钠(303毫克,7.57毫摩尔,在矿物油中的60%分散液),并将该反应于23℃下搅拌17小时。于加入盐酸(11立方厘米,在水中10%)之前,将反应冷却至0℃;然后将混合物在0℃下搅拌40分钟并在23℃下搅

拌47小时；后加入乙酸乙酯(100立方厘米)和水(100立方厘米)；然后将有机层用水(100立方厘米)、盐水(25立方厘米)洗涤，用无水硫酸镁干燥，过滤并真空除去溶剂；然后使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;1:0至3:7)的柱色谱法纯化粗产物，得到呈深色油状固体的中间产物8(1.53克,86%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.54-9.60(2H,m), 7.48-7.56(2H,m), 7.24-7.26(2H,m), 6.90(4H,s), 6.78(8H,s), 6.37-6.49(2H,m), 2.42-2.55(16H,m), 1.43-1.60(16H,m), 1.17-1.30(48H,m), 0.74-0.84(24H,m)。

[0724] 化合物4

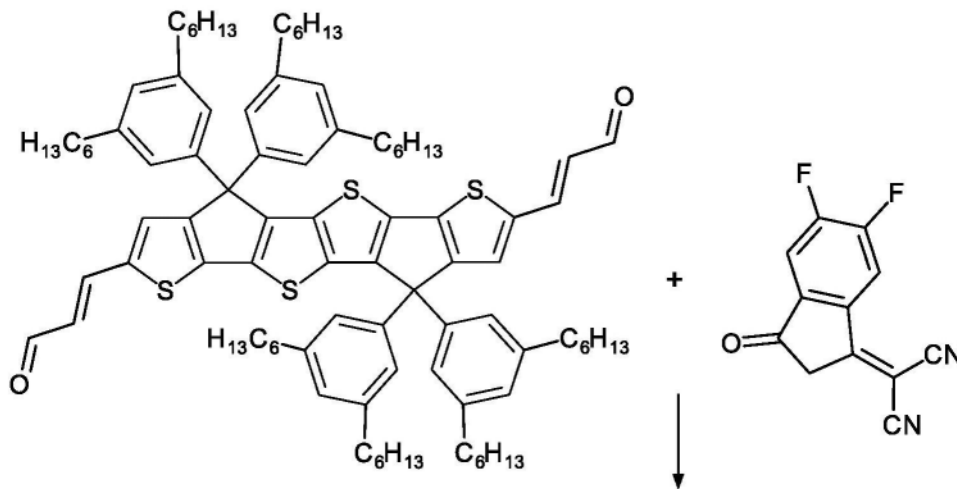


[0727] 于0℃向脱气的中间产物8(189毫克,0.13毫摩尔)、无水氯仿(10立方厘米)和吡啶(0.76立方厘米,9.4毫摩尔)溶液中加入2-(3-氧代-2,3-二氢-环戊[b]萘-1-基)-丙二腈(131毫克,0.535毫摩尔);将反应混合物于0℃搅拌2.5小时,倒入搅拌的甲醇(150立方厘米)中;将混合物搅拌25分钟,过滤收集固体,并用甲醇(3×10立方厘米)、乙腈(3×10立方厘米)及40-60石油醚(3×10立方厘米)洗涤;然后将粗产物重结晶(80-100石油醚:丙酮),得到化合物4(26毫克,10%),为黑色固体;¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.16(2H,s), 8.69(2H,dd,

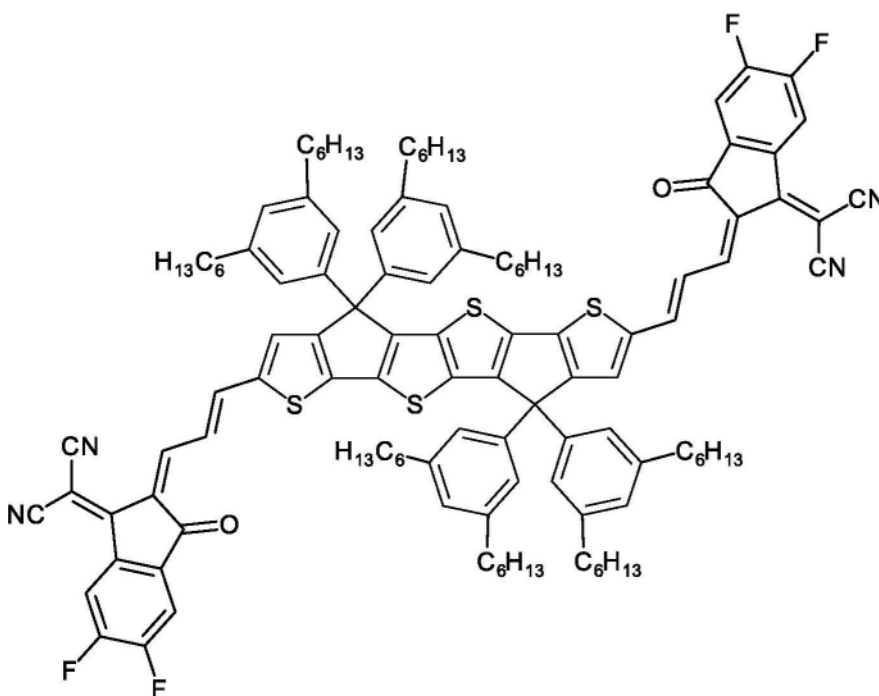
J 14.6, 11.9), 8.50 (2H, d, J 11.7), 8.35 (2H, s), 8.01-8.11 (4H, m), 7.66-7.73 (4H, m), 7.55 (2H, d, J 14.4), 7.38 (2H, s), 6.95 (4H, s), 6.81 (8H, d, J 1.2), 2.53 (16H, t, J 7.7), 1.49-1.66 (16H, m), 1.21-1.35 (48H, m), 0.81-0.89 (24H, m)。

[0728] 例5

[0729] 化合物5



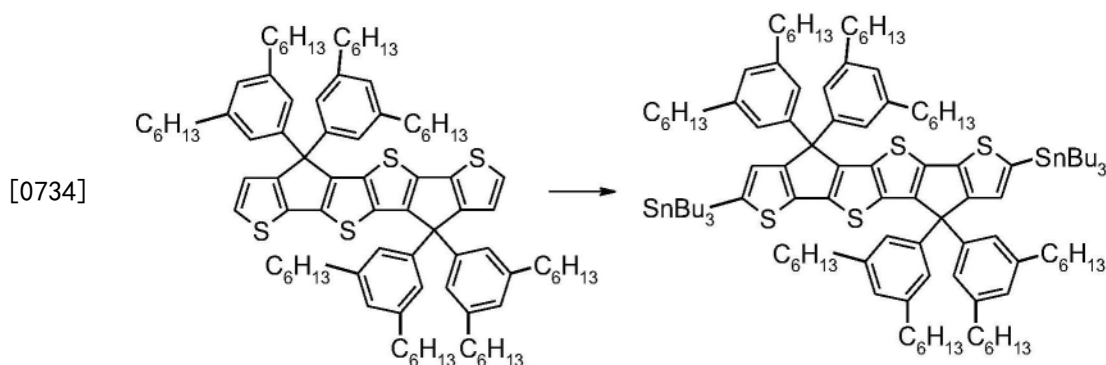
[0730]



[0731] 在0℃下,向中间产物8(100毫克,0.071毫摩尔)的无气氯仿(10立方厘米)和吡啶(0.40立方厘米)的脱气溶液中加入2-(5,6-二氟-3-氧代-茚满-1-亚苯基)-丙二腈(65毫克,0.28毫摩尔);将反应混合物搅拌70分钟,加入甲醇(150立方厘米);将混合物搅拌80分钟,过滤收集固体;使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;1:0至2:3)的柱色谱法纯化粗产物,得到呈黑色固体的化合物5(31毫克,24%)。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) 8.45-8.57(4H, m), 8.40(2H, d, J 11.7), 7.60-7.69(2H, m), 7.53(2H, d, J 14.2), 7.37(2H, s), 6.95(4H, s), 6.79(8H, s), 2.52(16H, t, J 7.5), 1.47-1.62(16H, m), 1.19-1.35(48H, m), 0.79-0.89(24H, m)。

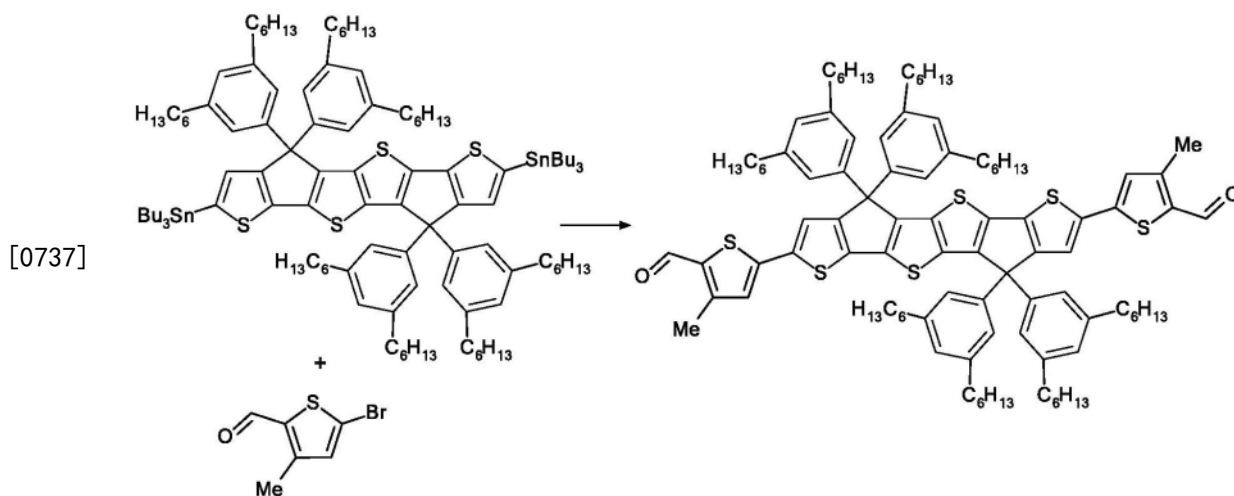
[0732] 例6

[0733] 中间产物9



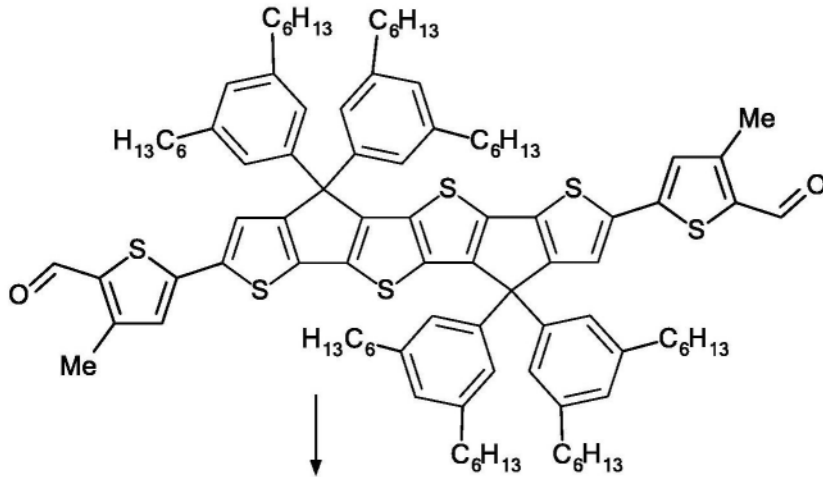
[0735] 在 -78°C 时,向中间产物6(1.60克,1.2毫摩尔)的无水四氢呋喃(47立方厘米)溶液中滴加正丁基锂(1.96立方厘米,4.9毫摩尔,2.5M己烷溶液),历时20分钟。加入后,将反应混合物在 -78°C 搅拌60分钟,然后一次加入氯化三丁基锡(1.5立方厘米,5.5毫摩尔);于72小时内将混合物加热至 23°C ,真空除去溶剂;使粗产物通过沸石塞(40-60石油醚),然后在乙醇(2x 100立方厘米)中研磨,得到中间产物9和三丁基氯化锡的混合物(2.7克),为深棕色油。 ^1H NMR(400MHz, CD_2Cl_2) 6.99(2H, s), 6.64-6.85(12H, m), 2.38(16H, t, J 7.7), 0.57-1.69(98H, m)。

[0736] 中间产物10

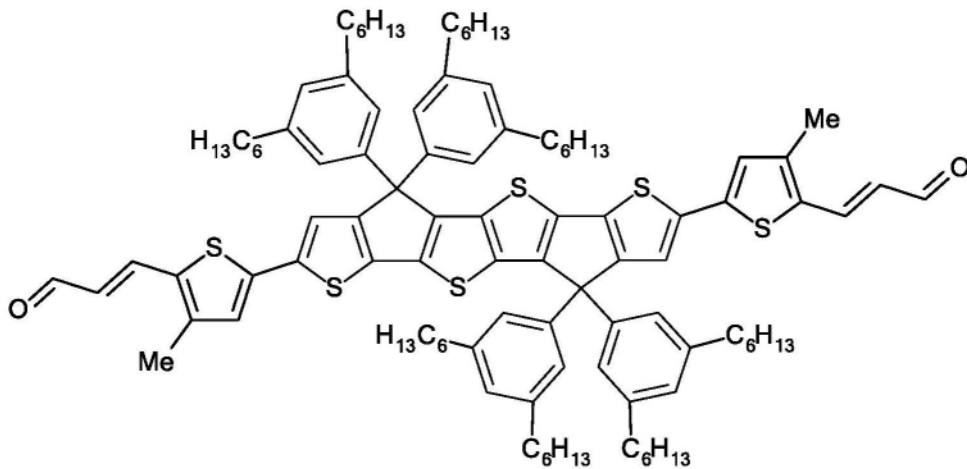


[0738] 向5-溴-3-甲基-噻吩-2-甲醛(156毫克,0.759毫摩尔)和无水甲苯(41立方厘米)的混合物中加入中间产物9(650毫克,0.34毫摩尔);将溶液脱气20分钟,然后加入三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(25毫克,0.028毫摩尔)和三(邻甲苯基)膦(31.5毫克,0.103毫摩尔);将反应再脱气10分钟,在 80°C 下加热4小时和在 23°C 加热90小时;然后将反应真空浓缩;使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;1:0至0:1)的柱色谱法纯化粗产物,在乙腈(50立方厘米)中研磨;过滤收集固体,并用乙腈(3×10 立方厘米)洗涤,得到呈红色/黑色粘性固体的中间产物10(261毫克,49%)。 ^1H NMR(400MHz, CD_2Cl_2) 9.94(2H, s), 7.31(2H, s), 7.02(2H, s), 6.91(4H, s), 6.83(8H, s), 2.43-2.55(22H, m), 1.46-1.58(16H, m), 1.17-1.32(48H, m), 0.79-0.87(24H, m)。

[0739] 中间产物11

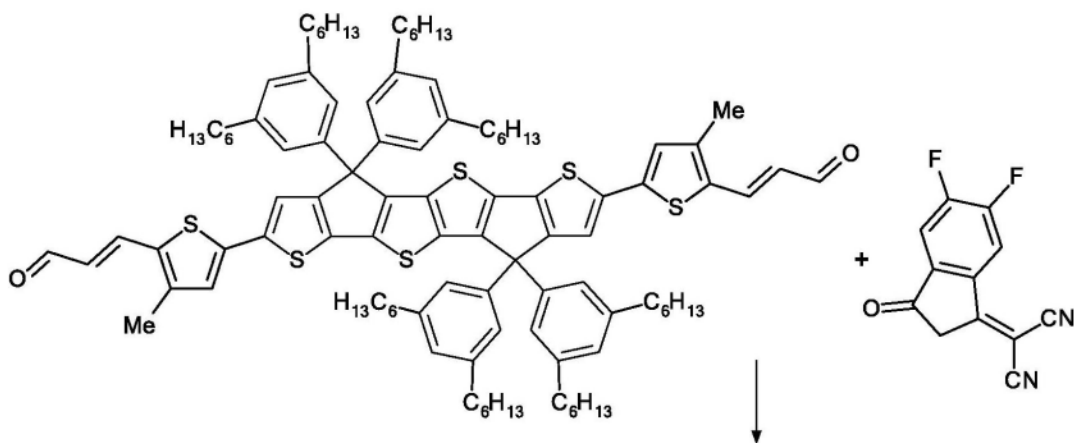


[0740]

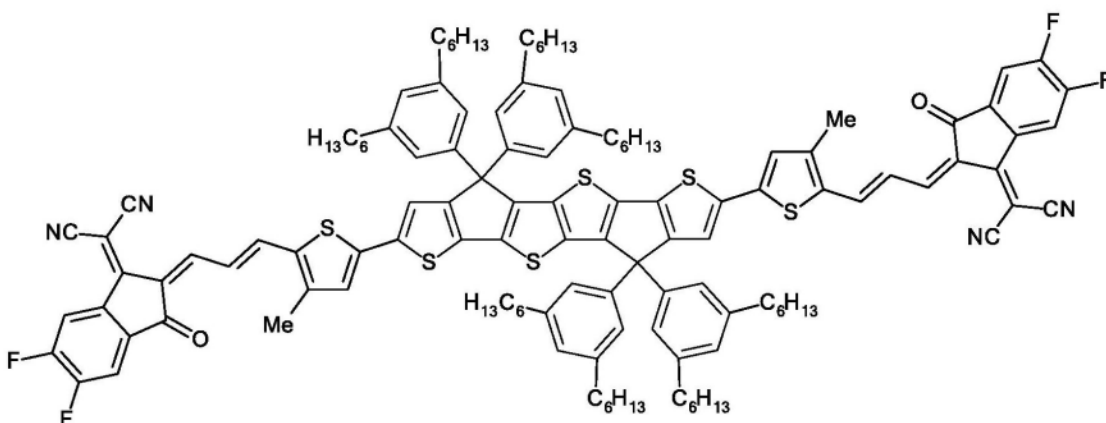


[0741] 向三丁基(1,3-二氧杂戊-2-基甲基)-溴化磷酸(87毫克,0.23毫摩尔)、中间产物10(166毫克,0.11毫摩尔)和无水四氢呋喃(10立方厘米)的混合物中加入氢化钠(26毫克,0.64毫摩尔,在矿物油中的60%分散体),并将该反应于23℃搅拌22小时;加入盐酸(1.5立方厘米,在水中10%),并将混合物搅拌5小时;加入乙酸乙酯(25立方厘米)和水(50立方厘米),水层用乙酸乙酯(25立方厘米)萃取;然后将合并的有机萃取物用水(75立方厘米)、盐水(25立方厘米)洗涤,再用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;通过使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;1:0至1:4)的柱色谱法纯化粗产物,得到呈紫色固体状的中间产物11(129毫克,75%)。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂) 9.58(2H,d,J 7.8),7.60(2H,d,J 15.4),7.22(2H,s),7.00(2H,s),6.91(4H,s),6.83(8H,d,J 1.5),6.31(2H,dd,J 15.3,7.7),2.48(16H,t,J 7.6),2.35(6H,s),1.45-1.60(16H,m),1.16-1.32(48H,m),0.78-0.87(24H,m)。

[0742] 化合物6



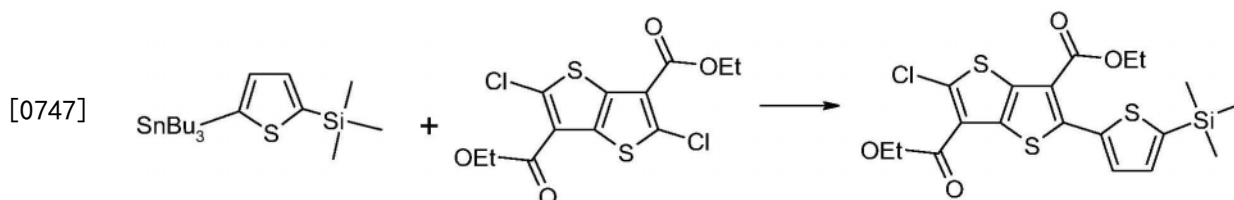
[0743]



[0744] 于0℃向脱气的中间产物11 (124毫克, 0.0772毫摩尔)、无水氯仿 (10立方厘米) 和吡啶 (0.44立方厘米) 的混合物中加入2-(5,6-二氟-3-氧代-茚满-1-亚苯基)-丙二腈 (71毫克, 0.31毫摩尔); 将反应混合物在0℃搅拌2.5小时, 加入甲醇 (150立方厘米), 并将混合物搅拌90分钟; 过滤收集固体, 用甲醇 (4x 10立方厘米)、乙腈 (3x 10立方厘米)、40-60石油醚 (3x 10立方厘米)、环己烷 (3x 10立方厘米) 和丙酮 (2x 10立方厘米) 洗涤; 通过重结晶 (80-100石油醚/2-丁酮) 纯化粗产物, 得到呈黑色固体的化合物6 (55毫克, 35%)。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂) 8.45-8.52 (2H, m), 8.36-8.45 (4H, m), 7.61-7.68 (2H, m), 7.54-7.61 (2H, m), 7.36 (2H, s), 7.09 (2H, s), 6.93 (4H, s), 6.85 (8H, d, J 1.5), 2.51 (16H, t, J 7.6), 2.40 (6H, s), 1.48-1.58 (16H, m), 1.21-1.33 (48H, m), 0.80-0.86 (24H, m)。

[0745] 例7

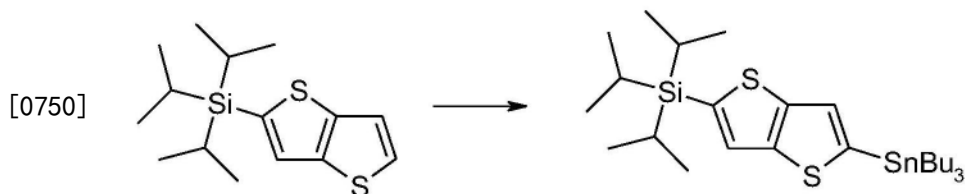
[0746] 中间产物12



[0748] 用氮气将中间产物1 (7.1克, 20毫摩尔), 三甲基-(5-三丁基锡烷基-噻吩-2-基) 硅烷 (10克, 23毫摩尔) 和无水甲苯 (300立方厘米) 的混合物脱气25分钟; 向该混合物中加入四(三苯基膦) 钯 (0) (0.5克, 0.4毫摩尔), 并将该混合物进一步脱气15分钟; 将混合物在85℃

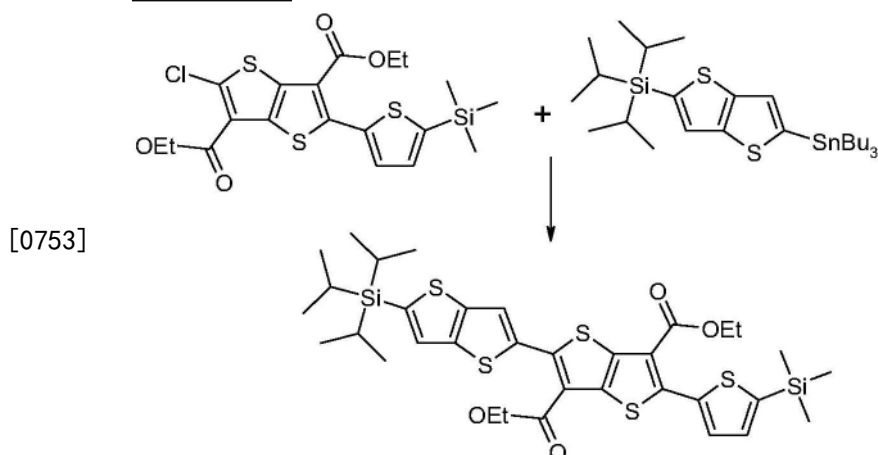
搅拌17小时;通过硅藻土塞过滤反应混合物,并用热甲苯洗涤;使用柱色谱法(40-60石油醚:二氯甲烷:4:1)纯化粗产物,得到浅黄色固体状的中间产物12(2.3克,21%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 7.40(1H,d,J3.7),6.99-7.03(1H,m),4.13-4.29(4H,m),1.15-1.28(6H,m),0.10-0.37(9H,s)。

[0749] 中间产物13



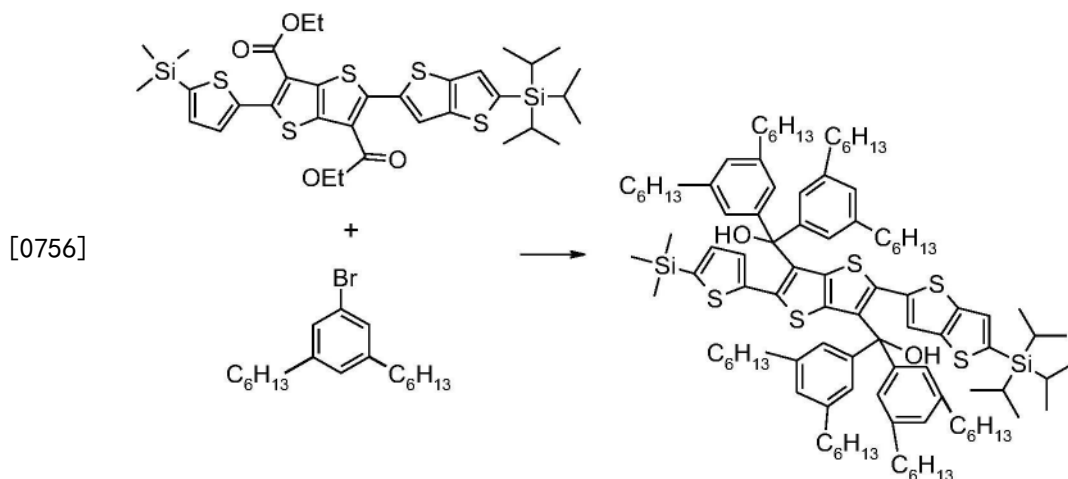
[0751] 于-78℃向三异丙基-噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基硅烷(11.9克,40.0毫摩尔)在无水四氢呋喃(100立方厘米)的溶液于20分钟内加入逐滴加入正丁基锂(20.8立方厘米,52.0毫摩尔,2.5M己烷);加入后,将反应混合物在-78℃下搅拌120分钟,然后一次加入氯化三丁基锡(15.8立方厘米,56.0毫摩尔);于17小时内将混合物加热至23℃,并真空除去溶剂;将粗产物用40-60石油醚(250立方厘米)稀释,并通过沸石塞(50克)过滤;用另外的40-60石油醚(250立方厘米)洗涤塞子。真空除去溶剂,得到为透明油的中间产物13(23.1克,99%)。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂) 7.27(1H,d J 0.7),7.1(1H,s),1.35-1.63(9H,m),1.17-1.34(12H,m),0.98-1.13(18H,m),0.65-0.91(12H,m)。

[0752] 中间产物14



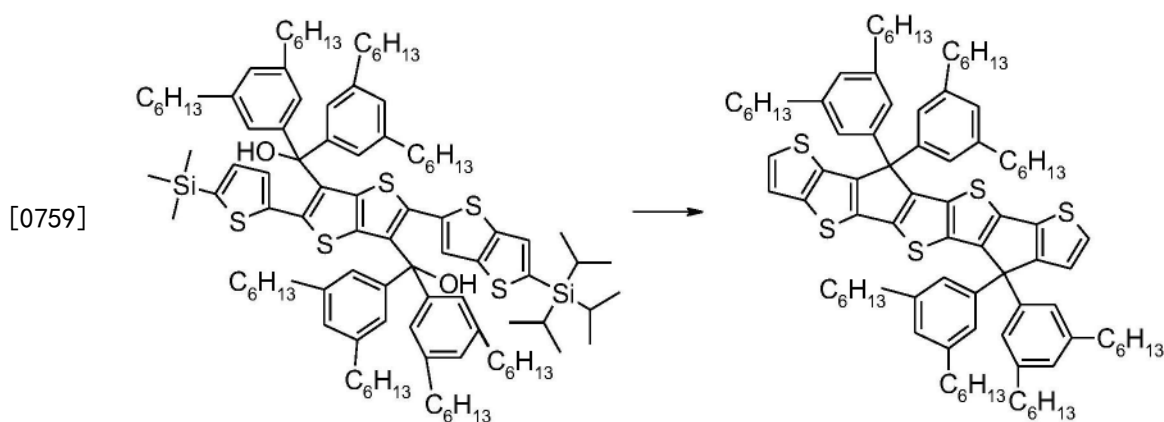
[0754] 用氮气对中间产物12(2.2克,4.6毫摩尔)、中间产物13(3.4克,5.8毫摩尔)和无水甲苯(300立方厘米)的混合物进行脱气25分钟;向混合物中加入四(三苯基膦)钯(0)(0.5克,0.4毫摩尔),并将该混合物进一步脱气15分钟;将混合物在85℃搅拌17小时;通过硅藻土塞热过滤反应混合物,并用热甲苯洗涤;将粗产物在丙酮(100立方厘米)中搅拌1小时形成重悬浮液;过滤收集固体,得到为浅棕色固体的中间产物14(3.2克,75%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 7.80-7.86(1H,s),7.65(1H,d,J 3.4),7.38(1H,s),7.24(1H,d,J 3.4),4.43(4H,m),1.31-1.51(10H,m),1.15(18H,d,J 7.3),0.38(9H,s)。

[0755] 中间产物15



[0757] 于 -78°C 向1-溴-3,5-二己基苯(4.9克,15毫摩尔)在无水四氢呋喃(100立方厘米)溶液中滴加正丁基锂(6.0立方厘米,15.0毫摩尔,2.5M己烷)30分钟以上。滴入后,将反应混合物在 -78°C 搅拌120分钟;加入中间产物14(2.2克,3.0毫摩尔),并使混合物在17小时内升温至 23°C ;加入醚(100立方厘米)和水(100立方厘米),并将混合物在 23°C 下搅拌30分钟;用乙醚(3×100 立方厘米)萃取产物;合并有机物,用无水硫酸镁干燥,过滤,真空除去溶剂,得到为褐色油的中间产物15(2.30克,47%)。 ^1H NMR(400MHz, CD_2Cl_2) 7.21(1H,s),7.06(1H,s),6.80-7.03(12H,m),6.42-6.55(2H,m),3.36(2H,d,J 4.4),2.44-2.62(16H,m),1.48-1.65(16H,m),1.24-1.35(49H,m),1.11-1.17(18H,m),0.83-0.94(24H,m),0.26(9H,s)。

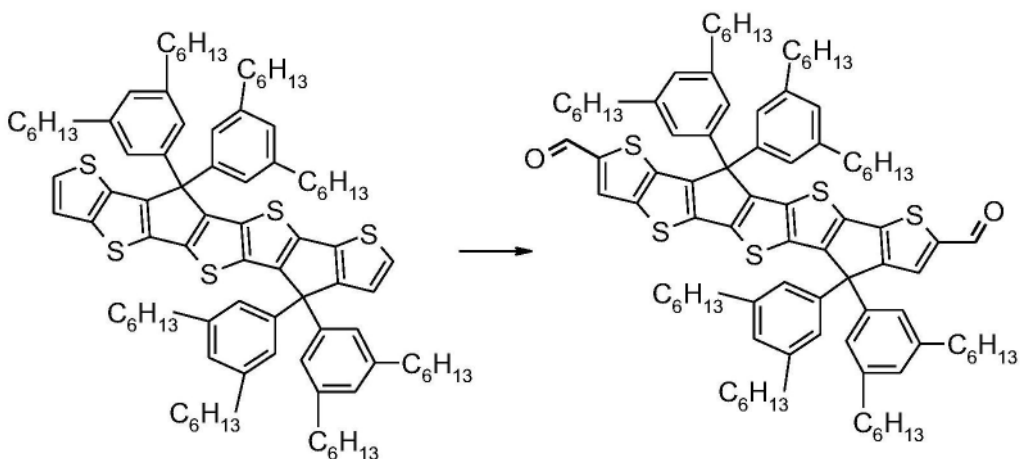
[0758] 中间产物16



[0760] 氮气在 0°C 下通过Amberlyst 15强酸(8.8克)在无水乙醚(100立方厘米)悬浮液中吹泡泡;加入中间产物15(2.2克,1.4毫摩尔),同时将混合物另脱气30分钟;将得到的悬浮液在 23°C 下搅拌2小时;过滤反应混合物,并真空除去溶剂;将粗产物吸收在无水四氢呋喃(50立方厘米)中,加入四丁基氟化铵(2.7立方厘米,2.7毫摩尔,在四氢呋喃中为1M);将混合物搅拌1小时;加入二乙醚(100立方厘米)和水(200立方厘米),并将混合物搅拌30分钟;用乙醚(3×100 立方厘米)萃取产物;合并有机物,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;使用柱色谱法(40-60石油醚:二氯甲烷;9:1)纯化粗产物,得到呈深橙色固体的中间产物16(1.0克,54%)。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) 7.25-7.31(1H,m),7.21-7.25(1H,m),7.17(1H,d,J 4.9),7.05(1H,d,J 4.9),6.81-6.91(12H,m),2.40-2.57(16H,m),1.54(16H,d,J 6.8),1.25(48H,d,J 7.3),0.85(24H,q,J 6.2)。

[0761] 中间产物17

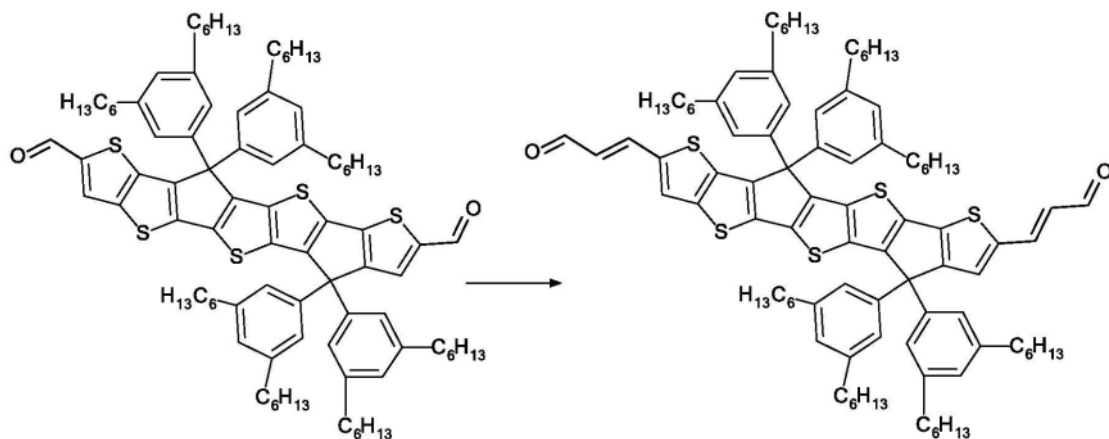
[0762]



[0763] 于 -78°C ，向中间产物16 (500毫克, 0.37毫摩尔) 的无水四氢呋喃 (22立方厘米) 溶液在10分钟内滴加正丁基锂 (0.6立方厘米, 1.5毫摩尔, 2.5M己烷溶液)；加入后，将反应混合物在 -78°C 下搅拌60分钟；加入N,N-二甲基甲酰胺 (0.15立方厘米, 2.2毫摩尔)，并在17小时内将混合物加热至 23°C ；加入乙醚 (50立方厘米) 和水 (50立方厘米)，并将混合物在 23°C 下搅拌30分钟；用乙醚 (3×100 立方厘米) 萃取产物。合并的有机物用无水硫酸镁干燥，过滤并真空除去溶剂。使用柱色谱法 (40-60石油醚：二氯甲烷；8:2) 纯化粗产物，得到深红色油状的中间产物17 (95毫克, 18%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) 9.70-9.85 (1H, s), 9.69-9.75 (1H, s), 7.83-7.87 (1H, s), 7.56 (1H, s), 6.83 (4H, s), 6.71 (8H, dd, J 12.8, 1.3), 2.29-2.53 (16H, m), 1.36-1.55 (16H, m), 1.05-1.27 (48H, m), 0.76 (24H, q, J 6.8)。

[0764] 中间产物18

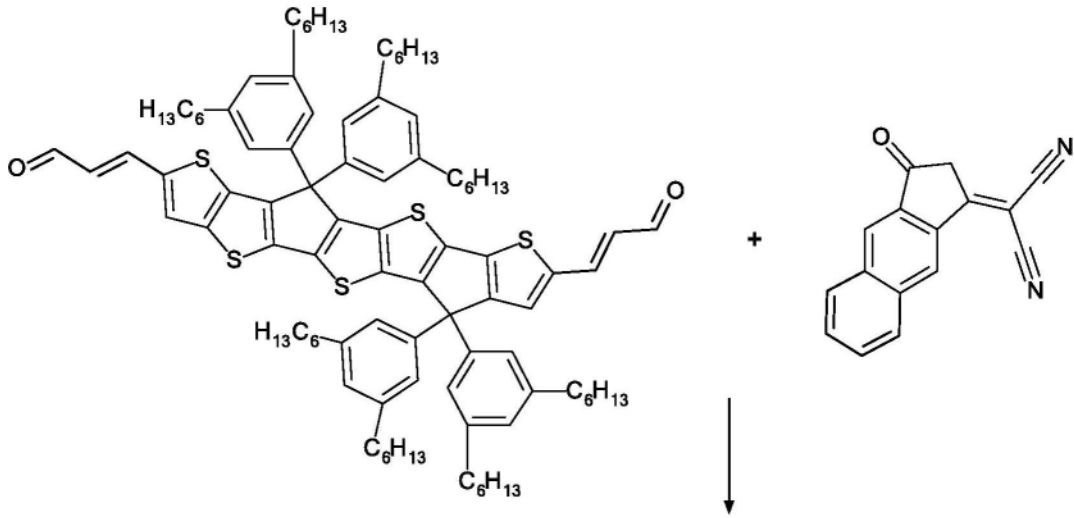
[0765]



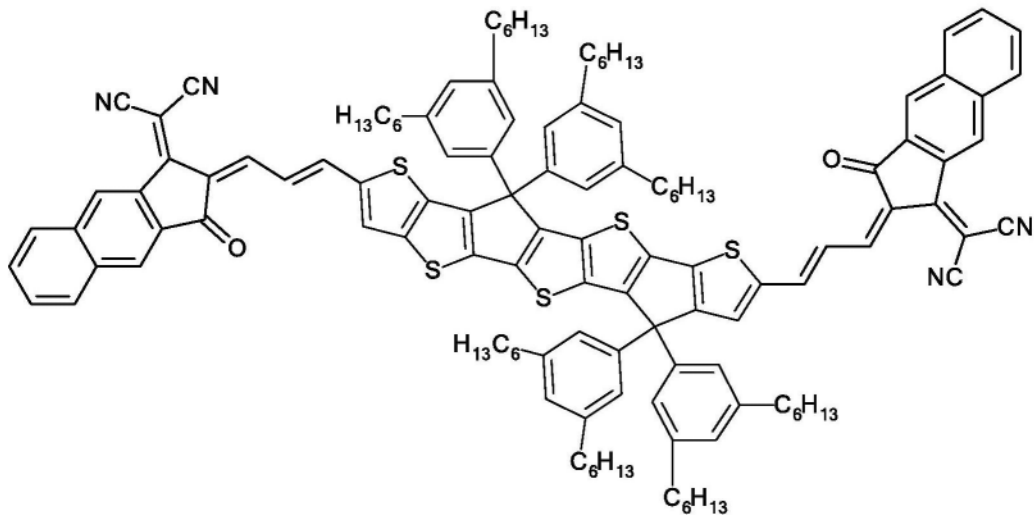
[0766] 向中间产物17 (1.00克, 0.71毫摩尔) 和三丁基 (1,3-二氧杂戊-2-基甲基)-溴化磷酸 (573毫克, 1.55毫摩尔) 在无水四氢呋喃 (50立方厘米) 溶液中加入氢化钠 (169毫克, 4.23毫摩尔, 在矿物油中的60%分散液)；然后将反应在 23°C 下搅拌18小时；将反应冷却至 0°C ，加入盐酸 (5立方厘米, 在水中为10%)，并将混合物于 0°C 搅拌40分钟并在 23°C 下搅拌2小时；加入水 (25立方厘米)，混合物用乙醚 (3×50 立方厘米) 萃取；合并的有机层用盐水 (50立方厘米) 洗涤，然后用无水硫酸镁干燥，过滤并真空除去溶剂；将粗产物在乙腈 (100立方厘米) 中于 50°C 研磨1小时；倒出溶剂，将材料干燥，得到深紫色油状的中间产物18 (920毫克, 89%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) 9.48-9.55 (2H, m), 7.41-7.52 (3H, m), 7.18 (1H, s), 6.64-6.89

(12H,m), 6.27-6.42(2H,m), 2.34-2.50(16H,m), 1.39-1.54(16H,m), 1.10-1.29(48H,m), 0.70-0.80(24H,m)。

[0767] 化合物7



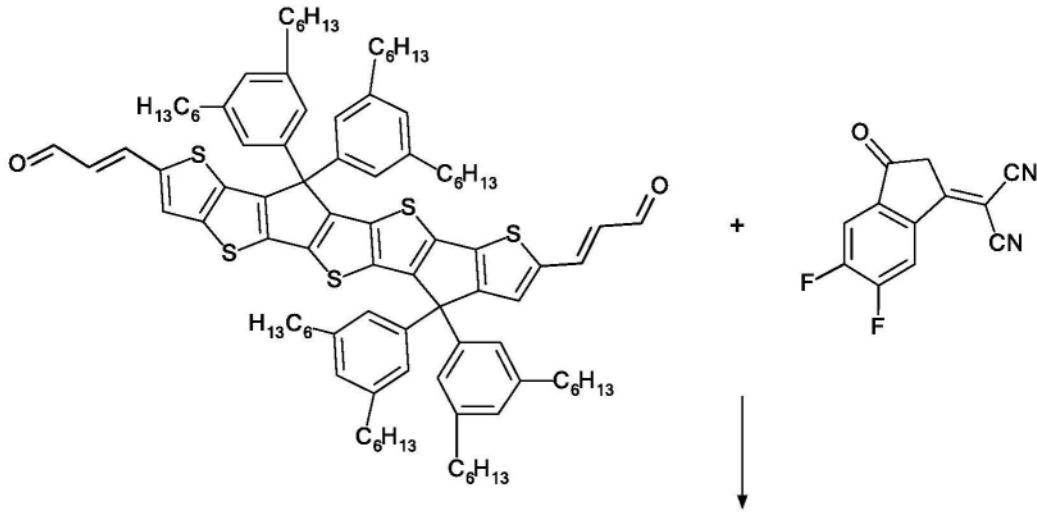
[0768]



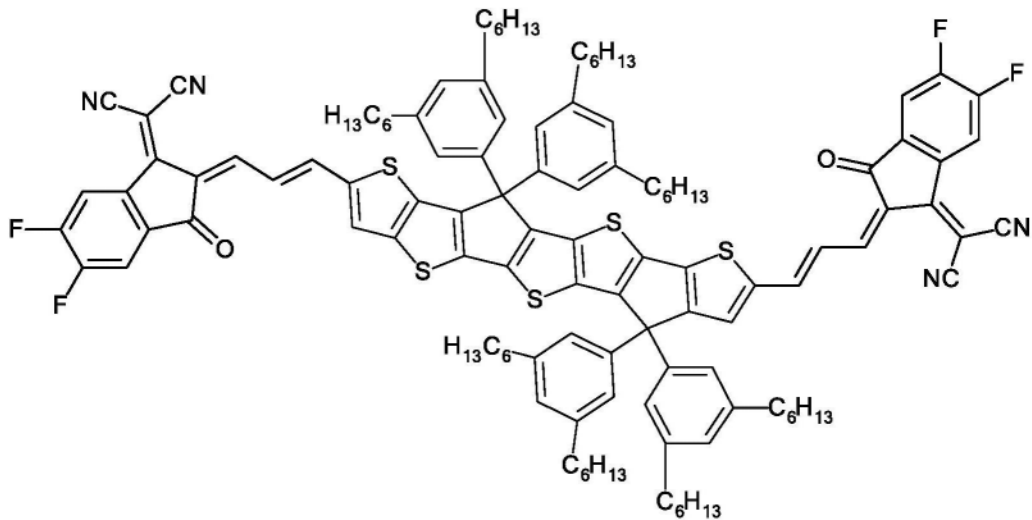
[0769] 于0℃,向中间产物18(120毫克,0.082毫摩尔)在无水氯仿(6.5立方厘米)溶液中加入2-(3-氧代-2,3-二环戊[b]萘-1-亚烷基)-丙二腈(79.7毫克,0.326毫摩尔),然后是吡啶(0.46立方厘米);然后将所得溶液脱气15分钟;除去冰浴,加热混合物至23℃,搅拌15分钟;加入乙腈(50立方厘米)形成重悬浮液,过滤收集固体,得到化合物7(145毫克,92%),为深棕色固体。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂) 9.07(2H,d,J 5.4), 8.53-8.67(2H,m), 8.36-8.44(2H,m), 8.23-8.29(2H,m), 7.94-8.05(4H,m), 7.46-7.66(7H,m), 7.34(1H,s), 6.73-6.92(12H,m), 2.35-2.48(16H,m), 1.40-1.56(16H,m), 1.17(48H,d,J 2.4), 0.66-0.81(24H,m)。

[0770] 例8

[0771] 化合物8



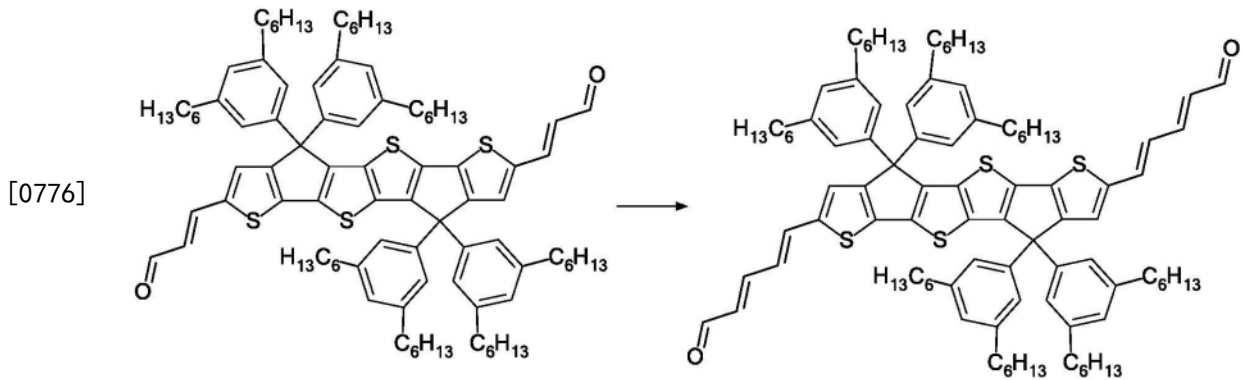
[0772]



[0773] 于0℃向中间产物18(70毫克,0.048毫摩尔)在无水氯仿(3.8立方厘米)溶液中加入2-(5,6-二氟-3-氧代-茚满-1-亚烷基)-丙二腈(43.8毫克(0.190毫摩尔)),然后加入吡啶(0.27立方厘米);将所得溶液脱气5分钟;移去冰浴,使反应混合物升温至23℃,并搅拌15分钟;加入乙腈(50立方厘米),过滤收集固体,得到化合物8(78毫克,87%),为深棕色固体。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂) 8.27-8.57(6H,m),7.46-7.61(5H,m),7.33(1H,s),6.66-6.94(12H,m),2.42(16H,q,J 7.6),1.35-1.57(16H,m),1.04-1.31(48H,m),0.64-0.82(24H,m)。

[0774] 例9

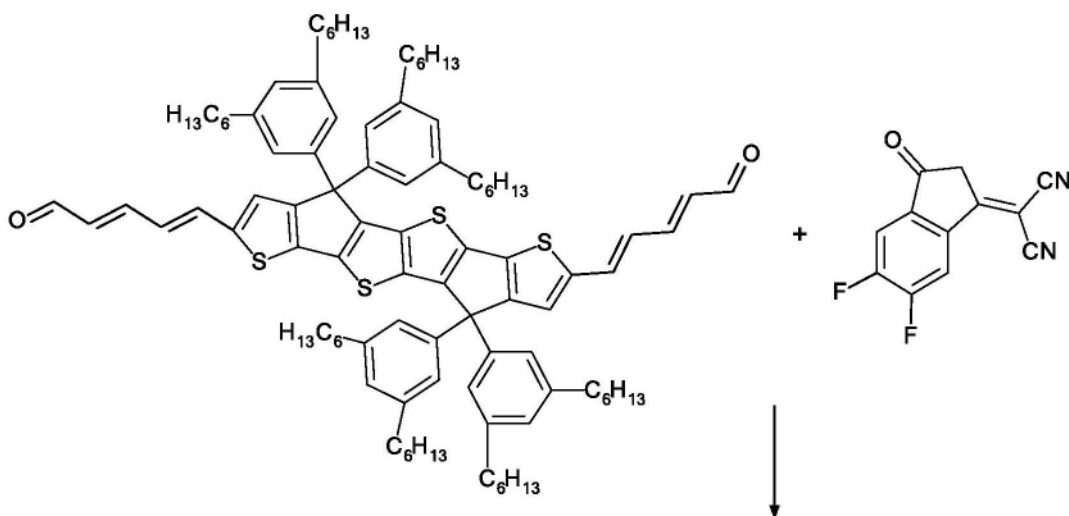
[0775] 中间产物19



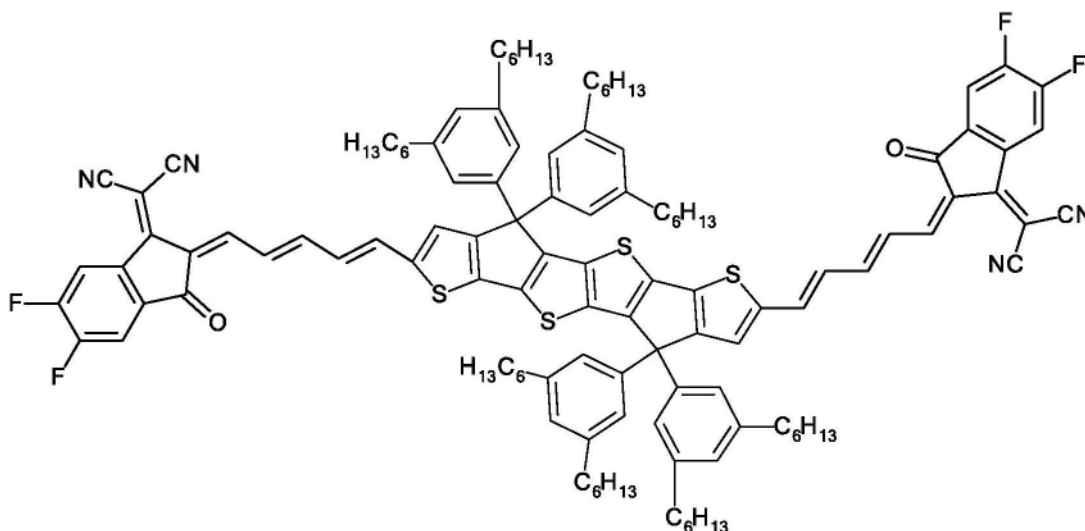
[0776]

[0777] 于0℃向三丁基(1,3-二氧戊环-2-基甲基)-溴化磷酸(591毫克,1.60毫摩尔)的中间产物8(1.03克,0.73毫摩尔)和无水四氢呋喃(40立方厘米)溶液中加入氢化钠(174毫克,4.36毫摩尔,在矿物油中的60%分散性);将反应于23℃搅拌16小时,冷却至0℃,加入盐酸(10立方厘米,在水中10%);然后将混合物在0℃下搅拌20分钟并在23℃下搅拌6小时;加入乙酸乙酯(100立方厘米)和水(100立方厘米),有机层用水(100立方厘米),盐水(100立方厘米)洗涤,然后用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;通过使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:乙酸乙酯;1:0至9:1)的柱色谱法纯化粗产物,得到呈紫色/黑色油状固体的中间产物19(781毫克,73%)。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂) 9.55 (2H, d, J 7.9), 7.20 (2H, dd, J 15.0, 11.1), 7.08-7.15 (4H, m), 6.91 (4H, s), 6.70-6.84 (10H, m), 6.16 (2H, dd, J 15.0, 7.9), 2.48 (16H, t, J 7.6), 1.45-1.57 (16H, m), 1.19-1.33 (48H, m), 0.80-0.87 (24H, m)。

[0778] 化合物9



[0779]

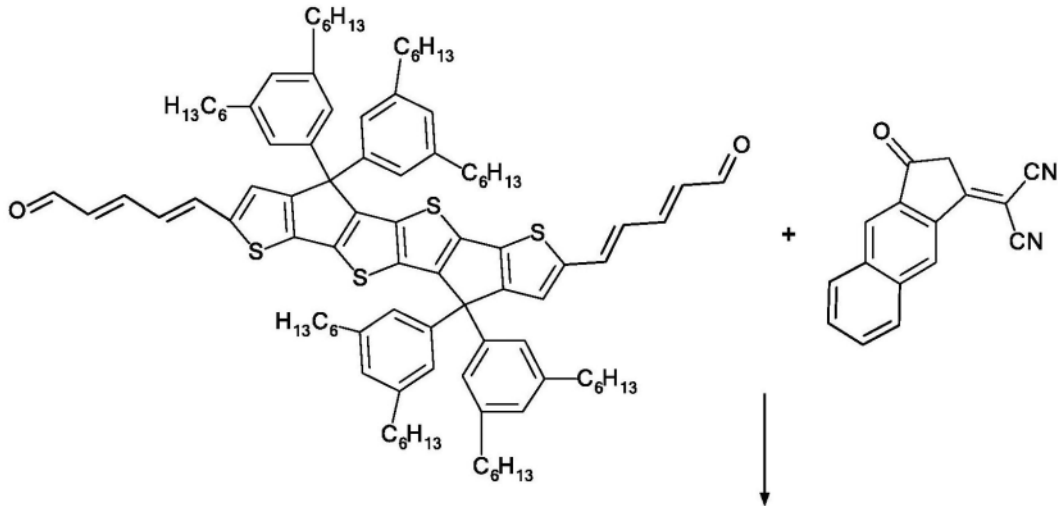


[0780] 于0℃向脱气的中间产物19(200毫克,0.14毫摩尔)、无水氯仿(22立方厘米)和吡啶(0.77立方厘米,9.6毫摩尔)的溶液中加入2-(5,6-二氟-3-氧代-茚满-1-亚基)-丙二腈(126毫克,0.55毫摩尔);然后将反应混合物在0℃下搅拌70分钟,加入甲醇(150立方厘米)搅拌,并将混合物23℃搅拌25分钟;过滤收集固体,用甲醇(6x 10立方厘米)、乙醚(3x 10立方厘米)、乙酸乙酯(3x 10立方厘米)、丙酮(3x 10立方厘米)和2-丁酮(3x 10立方厘米)洗

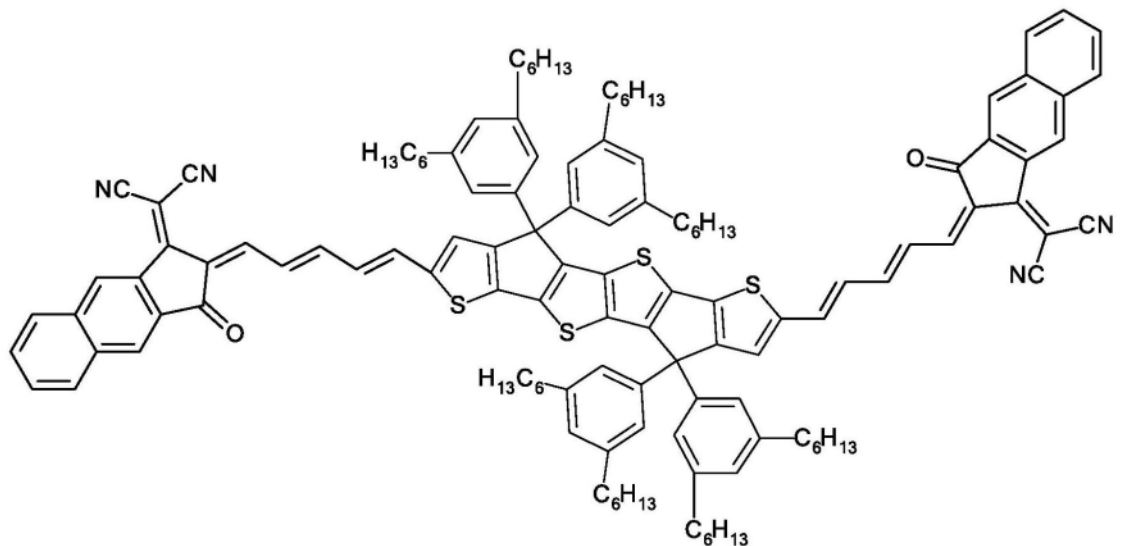
涤;将固体用沸腾的乙醚(50立方厘米)研磨,并将收集的固体用乙醚(2×50立方厘米)洗涤,得到化合物9(53毫克,20%),为黑色固体。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂) 8.49(2H,dd,J 10.1, 6.6), 8.37(2H,d,J 12.0), 8.16-8.27(2H,m), 7.60-7.69(2H,m), 7.19-7.32(6H,m), 6.89-7.03(6H,m), 6.81(8H,s), 2.49(16H,t,J 7.6), 1.46-1.58(16H,m), 1.19-1.34(48H,m), 0.81-0.88(24H,m)。

[0781] 例10

[0782] 化合物10



[0783]

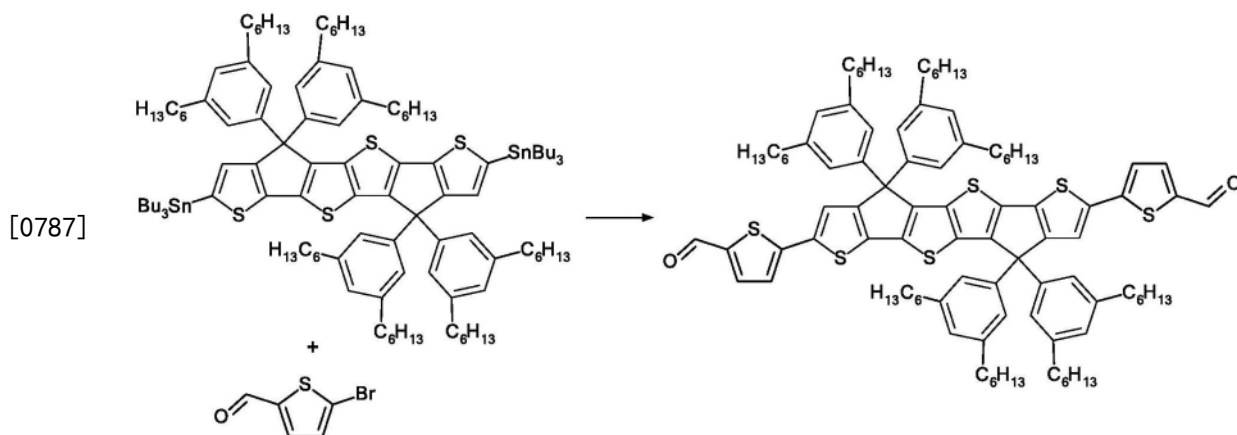


[0784] 于0℃向脱气的中间产物19(200毫克,0.14毫摩尔)、无水氯仿(15立方厘米)和吡啶(0.77立方厘米,9.6毫摩尔)的溶液中加入2-(3-氧代-2,3-二氢-环戊[b]萘-1-基)-丙二腈(133毫克,0.55毫摩尔);然后将反应混合物于0℃搅拌110分钟,加入到甲醇(150立方厘米)中搅拌,并将混合物在23℃搅拌15分钟;过滤收集固体,用甲醇(5x 10立方厘米)、乙腈(3x 10立方厘米)、40-60石油醚(3x 10立方厘米)、环己烷(3x 10立方厘米)、乙酸乙酯(3x 10立方厘米)、乙醚(3x 10立方厘米)、丙酮(3x 10立方厘米)和2-丁酮(3x 10立方厘米)洗涤;将固体用沸腾的乙醚(2×50立方厘米)研磨,并将收集的固体用乙醚(2×50立方厘米)洗涤,得到化合物10(143毫克,55%),为黑色固体。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂) 9.15(2H,s), 8.30-8.49(6H,m), 8.03-8.13(4H,m), 7.66-7.74(4H,m), 7.18-7.34(6H,m), 7.01(2H,dd,J

14.6, 11.6), 6.93 (4H, s), 6.83 (8H, s), 2.50 (16H, t, J 7.5), 1.46-1.61 (16H, m), 1.18-1.36 (48H, m), 0.78-0.90 (24H, m)。

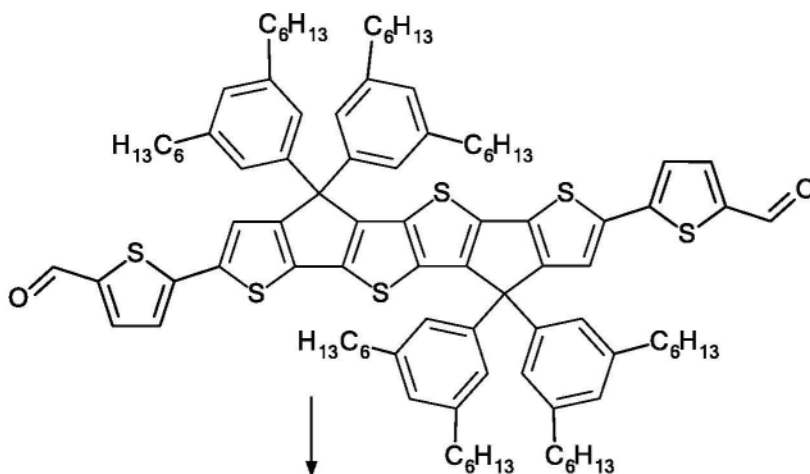
[0785] 例11

[0786] 中间产物20

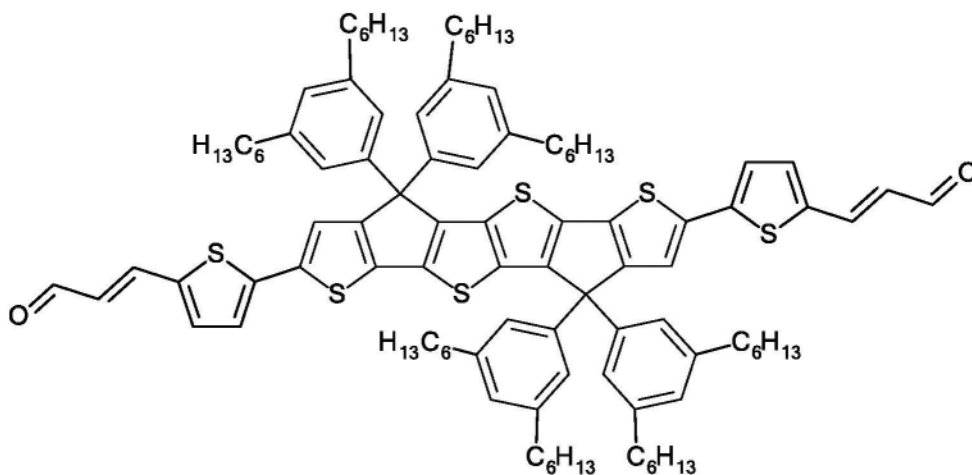


[0788] 向5-溴噻吩-2-甲醛的脱气溶液(1.05立方厘米, 8.83毫摩尔)、无水甲苯(240立方厘米)和中间产物9(7.56克, 4.01毫摩尔)中加入三(二叔基丙酮)二钯(0)(294毫克, 0.32毫摩尔)和三(邻甲苯基)膦(366毫克, 1.20毫摩尔);然后将反应混合物进一步脱气,于80℃加热45小时;使反应混合物冷却至23℃,真空除去溶剂;粗产物使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;1:0至0:1)的柱色谱法纯化,然后在乙腈(20立方厘米)中研磨,得到中间产物20(1.30克, 21%)深红色固体。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) 9.82(2H, s), 7.63(2H, d, J 4.0), 7.29(2H, s), 7.18(2H, d, J 4.0), 6.90(4H, s), 6.82(8H, d, J 1.1), 2.49(16H, t, J 7.6), 1.47-1.57(16H, m), 1.19-1.32(48H, m), 0.80-0.87(24H, m)。

[0789] 中间产物21

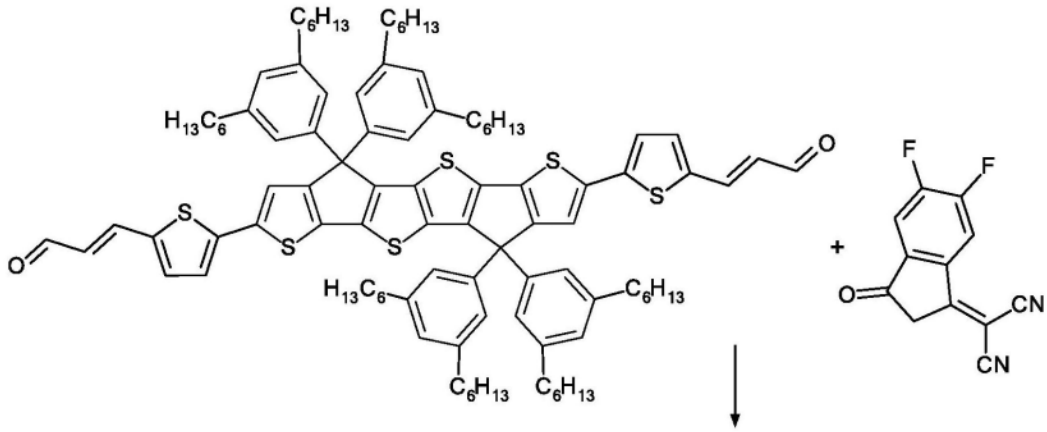


[0790]

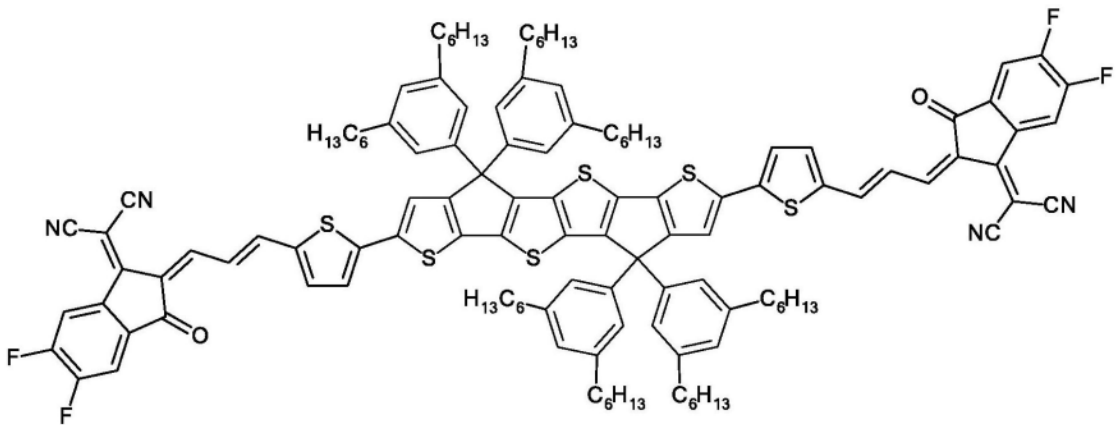


[0791] 向三丁基(1,3-二氧杂戊-2-基甲基)-溴化磷酸(692毫克,1.87毫摩尔)、中间产物20(1.30克,0.85毫摩尔)和无水四氢呋喃(46立方厘米)的混合物中加入(204毫克,5.11毫摩尔,在矿物油中的60%分散液),反应在23℃搅拌70小时;加入盐酸(12立方厘米,在水中10%),并将混合物搅拌3小时;然后加入乙酸乙酯(75立方厘米)和水(75立方厘米),有机层用乙酸乙酯(10立方厘米)萃取;用水(75立方厘米)和盐水(75立方厘米)洗涤合并的有机层,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;将产物在温暖的乙腈(2x 20立方厘米)中研磨,得到呈紫色固体的中间产物21(1.29克,96%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.60(2H,d,J 7.7),7.50(2H,d,J 15.5),7.23(2H,d,J 3.9),7.20(2H,s),7.10(2H,d,J 4.0),6.89(4H,s),6.82(8H,d,J 1.5),6.40(2H,dd,J 15.4,7.7),2.49(16H,t,J 7.7),1.47-1.56(16H,m),1.18-1.32(48H,m),0.78-0.87(24H,m)。

[0792] 化合物11

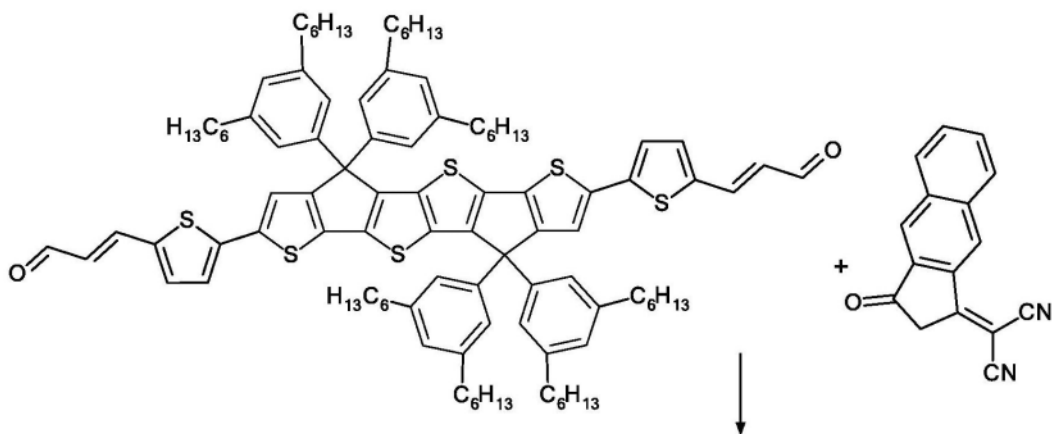


[0793]

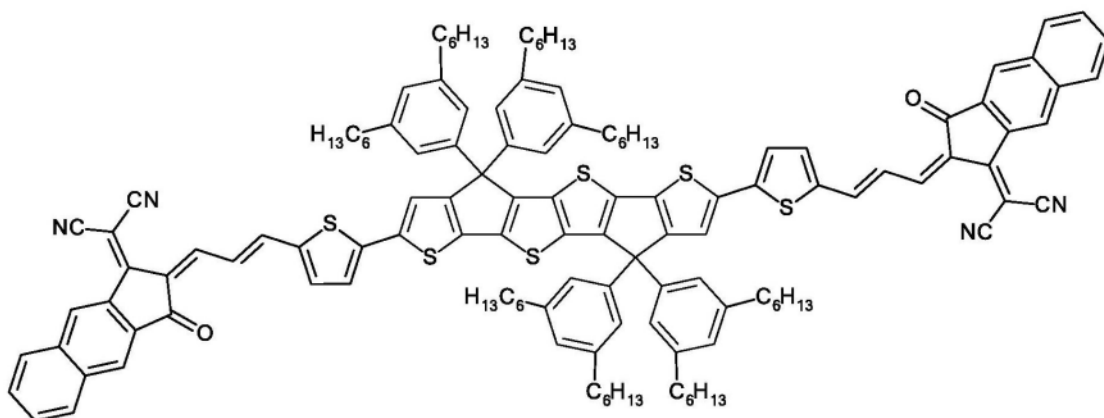


[0794] 于0℃,向无水的中间产物21(200毫克,0.13毫摩尔)的脱气溶液中加入无水氯仿(13立方厘米)、吡啶(0.72立方厘米)、2-(5,6-二氟-3-氧代-茚满-1-亚基)-丙二腈(117毫克,0.51毫摩尔);70分钟后,将反应混合物加到乙腈(70立方厘米)中搅拌,并将混合物搅拌15分钟;过滤收集固体,用乙腈洗涤,直到滤液变为无色;固体进一步用40-60石油醚(2x 10立方厘米)环己烷(2x 10立方厘米)、丙酮(2x 10立方厘米)和乙醚(2x 10立方厘米)洗涤,得到化合物11(83毫克,33%)为黑色固体。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂) 8.45-8.52(2H,m), 8.36-8.45(4H,m), 7.61-7.68(2H,m), 7.54-7.61(2H,m), 7.36(2H,s), 7.09(2H,s), 6.93(4H,s), 6.85(8H,d,J1.5), 2.51(16H,t,J 7.6), 2.40(6H,s), 1.48-1.58(16H,m), 1.21-1.33(48H,m), 0.80-0.86(24H,m)。

[0795] 例12[0796] 化合物12



[0797]

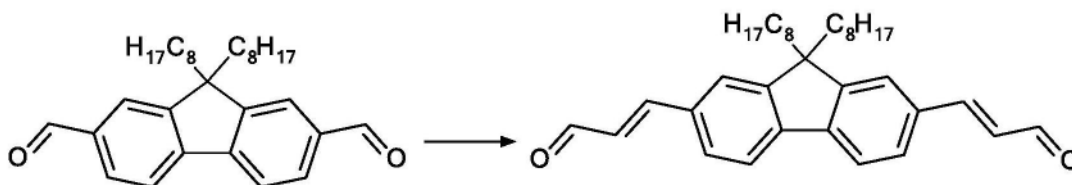


[0798] 于0℃向无水的中间产物21 (200毫克, 0.13毫摩尔) 的溶液中加入无水氯仿 (13立方厘米) 和吡啶 (0.72立方厘米)、2-(3-氧代-2,3-二氢-环戊[b]萘-1-基)-丙二腈 (124毫克, 0.51毫摩尔); 将反应混合物搅拌165分钟, 然后加入到乙腈 (75立方厘米) 中搅拌, 并将混合物搅拌45分钟; 过滤收集固体, 并用乙腈洗涤, 直到滤液变为无色; 固体进一步用40-60石油醚 (2x 10立方厘米)、环己烷 (2x 10立方厘米)、丙酮 (2x 10立方厘米) 和乙醚 (2x 10立方厘米) 洗涤, 得到化合物12 (186毫克, 72%) 为黑色固体。¹H NMR (400MHz, 1,2-dichlorobenzene-d₄, 100℃) 9.02 (2H, s), 8.65 (2H, dd, J 14.7, 11.6), 8.39 (2H, d, J 11.5), 8.16 (2H, s), 7.68-7.79 (4H, m), 7.38-7.46 (6H, m), 7.10-7.15 (10H, m), 7.00 (2H, d, J 4.1), 6.96 (2H, d, J 4.0), 6.94 (4H, s), 2.51 (16H, t, J 7.5), 1.51-1.61 (16H, m), 1.18-1.30 (48H, m), 0.78-0.84 (24H, m)。

[0799] 例13

[0800] 中间产物22

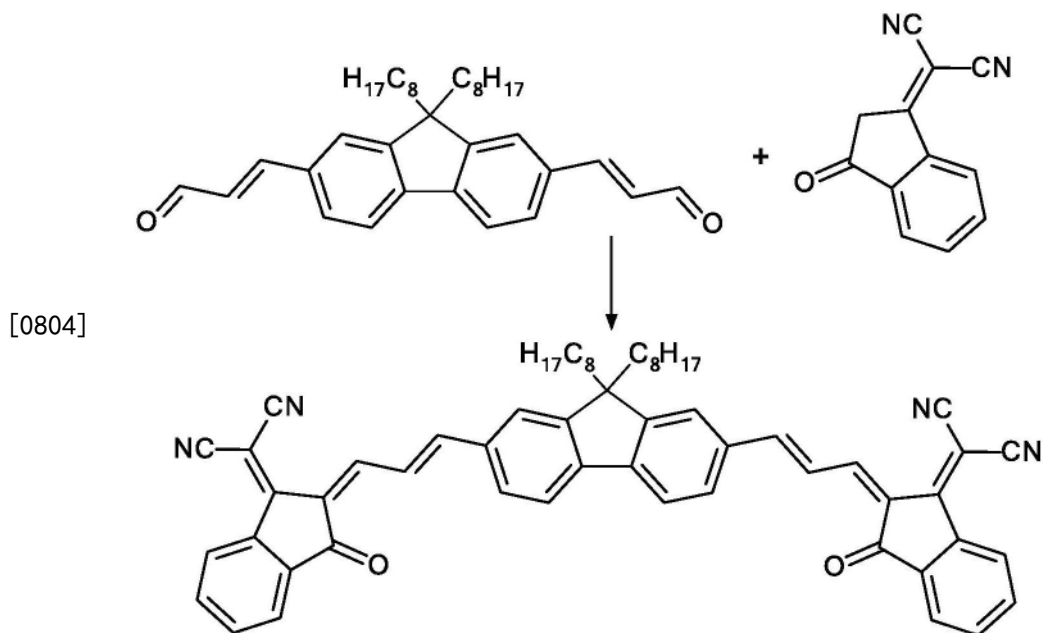
[0801]



[0802] 向三丁基 (1,3-二氧戊环-2-基甲基)-溴化磷酸溶液 (3.64克, 9.85毫摩尔) 中, 9,9-二辛基-9H-芴-2,7-二甲醛 (2.00克, 4.48毫摩尔) 和无水四氢呋喃 (250立方厘米), 最初在23℃下加入氢化钠 (1.07克, 26.9毫摩尔, 在矿物油中的60%分散度), 但在加入约50%之后, 将反应冷却至0℃, 加入其余部分; 然后将反应于23℃搅拌16小时; 然后将反应冷却至0

℃,加入盐酸(40立方厘米,在水中10%),将其于0℃搅拌35分钟,然后在23℃再搅拌26小时;加入乙酸乙酯(250立方厘米)和水(500立方厘米),有机层用水(500立方厘米)和盐水(150立方厘米)洗涤,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;通过使用梯度溶剂体系(40-60石油醚:二氯甲烷;1:0至0:1)的柱色谱法将粗产物部分纯化,得到呈黄色固体的中间产物22(2.7克)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.75(2H,d,J 7.6),7.78(2H,d,J 7.9),7.52-7.62(6H,m),6.80(2H,dd,J 15.9,7.7),1.97-2.04(4H,m),0.98-1.23(20H,m),0.80(6H,t,J 7.1),0.51-0.65(4H,m)。

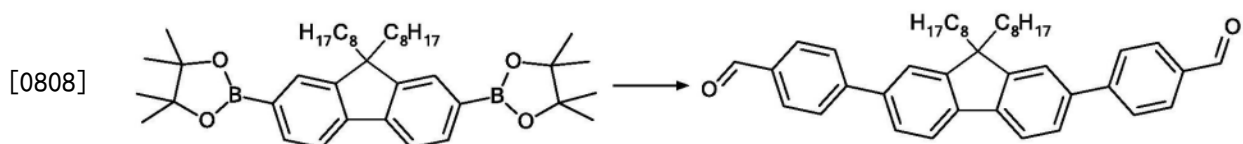
[0803] 化合物13



[0805] 向部分纯净的中间产物22(250毫克)、氯仿(40立方厘米)和吡啶(2.8立方厘米)的脱气溶液中加入2-(3-氧代-茚满-1-亚烷基)-丙二腈(389毫克,2.01毫摩尔);然后将反应冷却至0℃并搅拌140分钟;将反应混合物真空浓缩,加入甲醇(150立方厘米)中搅拌,搅拌35分钟;过滤收集固体,并用甲醇(4×10立方厘米)、40-60石油醚(4×10立方厘米)、环己烷(4×10立方厘米)和乙腈(4×10立方厘米)洗涤;将部分纯化的产物在沸腾的环己烷(2×50立方厘米)中研磨,得到为黑色固体的化合物13(70毫克,16%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 8.91(2H,dd,J 15.3,11.5),8.70-8.74(2H,m),8.55(2H,d,J 11.4),7.94-7.98(2H,m),7.71-7.85(8H,m),7.66(2H,s),7.52(2H,d,J 15.1),2.02-2.13(4H,m),0.97-1.23(20H,m),0.78(6H,t,J 7.0),0.56-0.68(4H,m)。

[0806] 例14

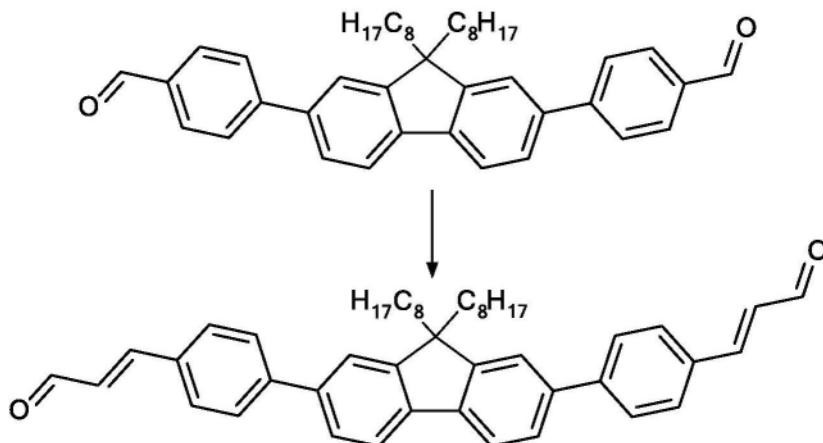
[0807] 中间产物23



[0809] 向脱气的混合物2-[9,9-二辛基-7-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)茚-2-基]-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷(5.00克,7.78毫摩尔)、4-溴-苯甲醛(3.02克,16.3毫摩尔)、甲苯(100立方厘米)和[1,4]二恶烷(100立方厘米),加入磷酸三钾(7.17

克,33.8毫摩尔)和四(三苯基膦)钯(0)(225毫克,0.19毫摩尔);将该混合物进一步脱气,然后于100℃加热16小时;使反应混合物冷却至23℃,真空除去溶剂;使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:乙酸乙酯;1:0至0:1)的柱色谱法纯化粗产物,得到呈黄色油状的中间产物23(2.03克,44%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 10.08(2H,s), 7.99-8.02(4H,m), 7.81-7.87(6H,m), 7.66(2H,dd,J 7.9,1.7), 7.62(2H,d,J 1.6), 2.03-2.11(4H,m), 1.01-1.21(20H,m), 0.78(6H,t,J 7.0), 0.66-0.75(4H,m)。

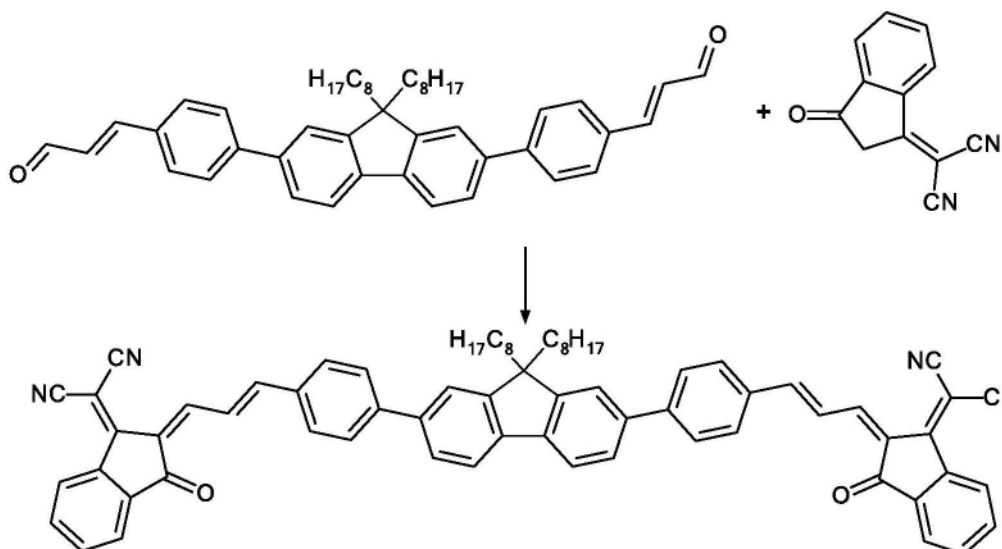
[0810] 中间产物24



[0811]

[0812] 于0℃时向三丁基(1,3-二氧杂戊-2-基甲基)-溴化磷酸(1.75克,4.75毫摩尔)、中间产物23(1.29克,2.16毫摩尔)和无水四氢呋喃(120立方厘米)的溶液加入氢化钠(518毫克,12.9毫摩尔,在矿物油中60%的分散度);然后将反应在23℃下搅拌16小时,在0℃下加入盐酸(30立方厘米,在水中10%);将反应在0℃下搅拌20分钟并在23℃下搅拌4小时;然后加入乙酸乙酯(100立方厘米)和水(100立方厘米),有机层用水(100立方厘米)、盐水(50立方厘米)洗涤,然后用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:乙酸乙酯;1:0至7:3)的柱色谱法纯化粗产物,得到呈黄色固体状的中间产物24(1.11克,79%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.75(2H,d,J 7.7), 7.81(2H,d,J 7.9), 7.73-7.78(4H,m), 7.66-7.71(4H,m), 7.64(2H,dd,J 7.9,1.6), 7.60(2H,d,J 1.2), 7.55(2H,d,J 15.9), 6.79(2H,dd,J 15.9,7.7), 2.01-2.10(4H,m), 0.99-1.21(20H,m), 0.78(6H,t,J 7.0), 0.65-0.76(4H,m)。

[0813] 化合物14

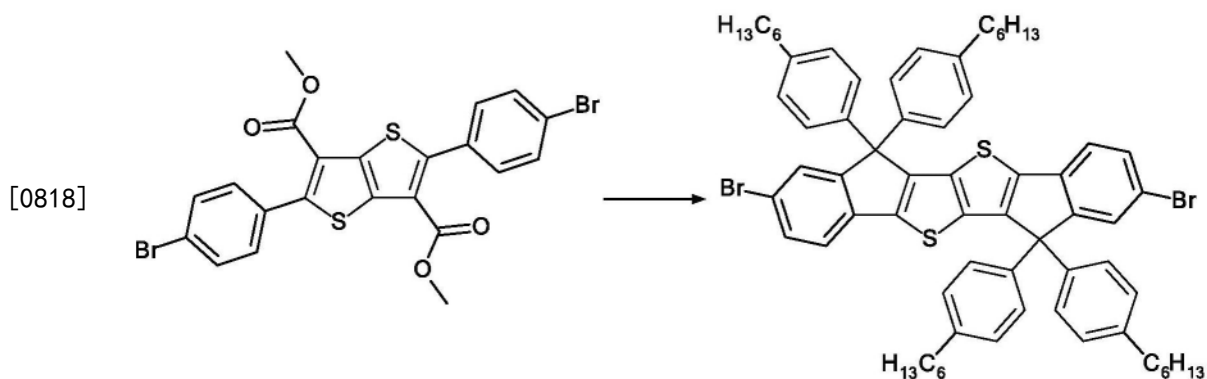


[0814]

[0815] 在0℃下向脱气的中间产物24 (250毫克, 0.38毫摩尔)、氯仿 (46立方厘米) 和吡啶 (2.1立方厘米) 的溶液中加入2-(3-氧代-茚满-1-亚烷基)-丙二腈 (298毫克, 1.54毫摩尔); 将反应搅拌3小时, 然后在真空中部分浓缩; 将混合物加入搅拌的甲醇 (150立方厘米) 中, 并将悬浮液搅拌10分钟; 过滤收集固体, 并用甲醇 (3x 10立方厘米), 40-60石油醚 (4x 10立方厘米), 环己烷 (4x 10立方厘米), 乙腈 (4x 10立方厘米) 和乙醚 (4x 10立方厘米) 洗涤; 然后将固体重结晶 (丙酮), 得到黑色粉末的化合物14 (51毫克, 13%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 8.89 (2H, dd, J 15.3, 11.5), 8.70-8.75 (2H, m), 8.55 (2H, d, J 11.5), 7.94-7.98 (2H, m), 7.85-7.87 (14H, m), 7.64-7.70 (2H, m), 7.63 (2H, s), 7.48 (2H, d, J 15.3), 2.01-2.14 (4H, m), 1.02-1.23 (20H, m), 0.79 (6H, t, J 7.0), 0.67-0.76 (4H, m)。

[0816] 例15

[0817] 中间产物25

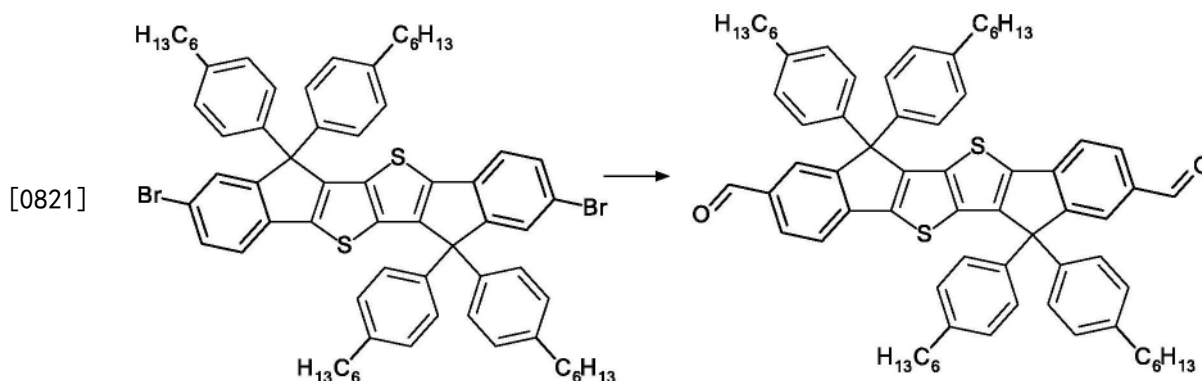


[0818]

[0819] 在-78℃向1-溴-4-己基苯 (10.0克, 41.5毫摩尔) 在无水四氢呋喃 (70立方厘米) 中的溶液中加入正丁基锂 (16.6立方厘米, 41.5毫摩尔, 2.5M在四氢呋喃中) 10分钟; 然后将反应混合物搅拌1小时, 得到5-溴-2-[5-(4-溴-2-甲氧基羰基-苯基)噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基]苯甲酸甲酯 (4.70克, 8.29毫摩尔); 将反应混合物加热至23℃并搅拌17小时; 加入水 (100立方厘米), 并将混合物搅拌1小时; 加入乙醚 (100立方厘米), 有机物用水 (2x 50立方厘米), 盐水 (20立方厘米) 洗涤, 并用无水硫酸镁干燥, 过滤并真空除去溶剂; 将固体在冰冷的40-60石油醚 (30立方厘米) 中研磨, 得到黄色固体; 将固体吸收在甲苯 (40立方厘米) 中, 并加入对甲苯磺酸 (2克); 将反应在23℃下搅拌2小时并在50℃下搅拌1小时; 过滤混合物,

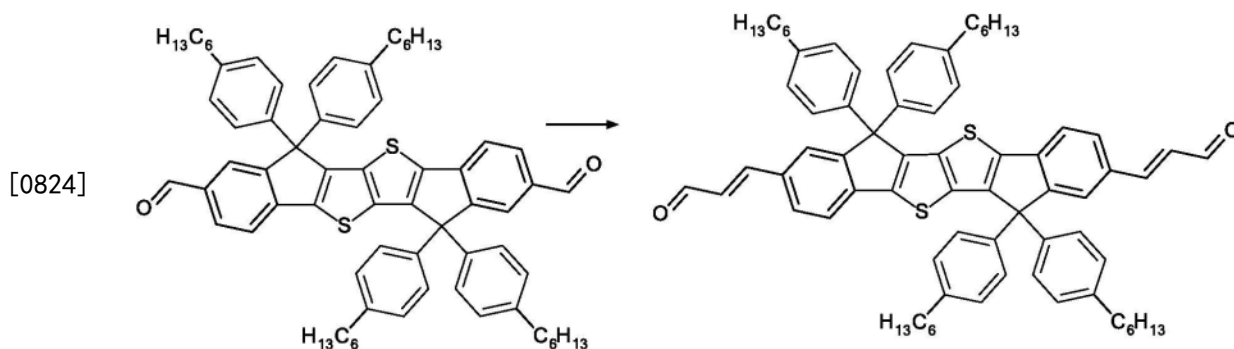
并真空除去溶剂;将固体在丙酮中研磨,得到呈黄色固体的中间产物25(3.40克,37%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 7.44(2H,s),7.19(2H,s),7.12-7.14(2H,m),6.98-7.15(16H,m),2.42-2.53(8H,m),1.44-1.57(8H,m),1.12-1.28(24H,m),0.75-0.80(12H,m)

[0820] 中间产物26



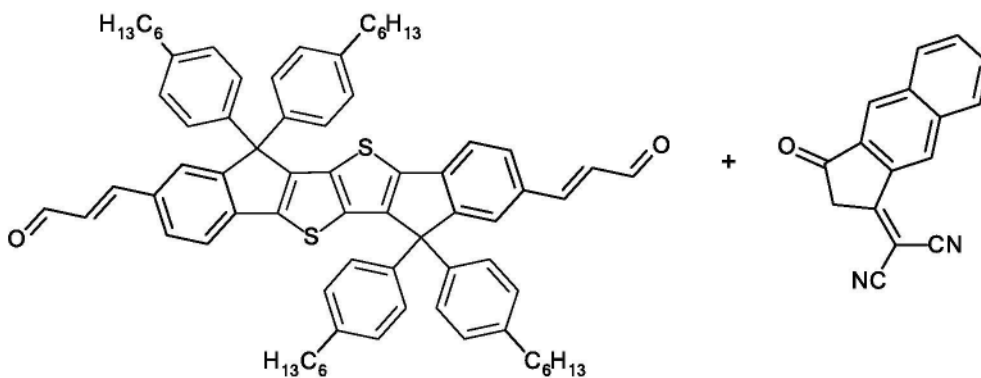
[0822] 于-78℃,向中间产物25(8.75克,7.85毫摩尔)和无水四氢呋喃(95立方厘米)的溶液中滴加正丁基锂(7.2立方厘米,18毫摩尔,在己烷中2.5M);将反应混合物搅拌1小时,然后逐滴加入N,N-二甲基甲酰胺(1.5立方厘米,20毫摩尔);使反应混合物升温至23℃并搅拌17小时;加入水(100立方厘米),水层用二氯甲烷(2×100立方厘米)萃取;合并的有机物用盐水(50立方厘米)洗涤,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;使用梯度溶剂系统(庚烷:乙酸乙酯;9:1,然后8:2)的柱色谱法纯化粗产物,得到呈黄色固体的中间产物26(3.30克,42%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.95(2H,s),7.94(2H,s),7.81-7.83(2H,m),7.49-7.54(2H,m),7.05-7.21(16H,m),2.51-2.62(8H,m),1.52-1.67(8H,m),1.25-1.41(24H,m),0.84-0.91(12H,m)。

[0823] 中间产物27

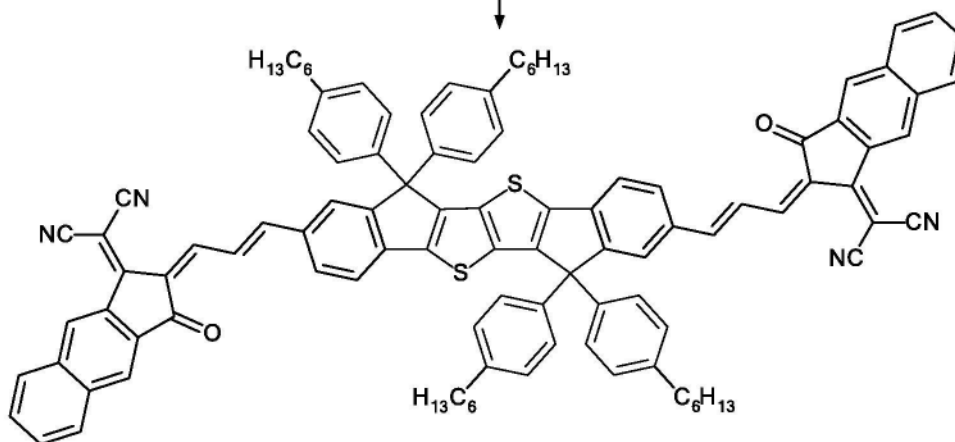


[0825] 于0℃向三丁基(1,3-二氧杂戊-2-基甲基)-溴化磷酸(200毫克,0.54毫摩尔)、中间产物26(250毫克,0.25毫摩尔)和无水四氢呋喃(13立方厘米)的混合物加入氢化钠(59毫克,1.5毫摩尔,在矿物油中60%的分散度);使反应混合物升温至23℃并搅拌17小时;加入二氯甲烷(20立方厘米)和盐酸(40立方厘米,2N),并将混合物搅拌30分钟;分离有机层,用水(20立方厘米)洗涤,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;9:11至7:13)的柱色谱法纯化粗产物,得到呈黄色固体状的中间产物27(228毫克,87%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.68(2H,d,J 7.7),7.61(2H,s),7.39-7.56(6H,m),7.08-7.20(16H,m),6.68(2H,dd,J 15.9,7.6),2.53-2.62(8H,m),1.56-1.66(8H,m),1.26-1.39(24H,m),0.84-0.92(12H,m)。

[0826] 化合物15



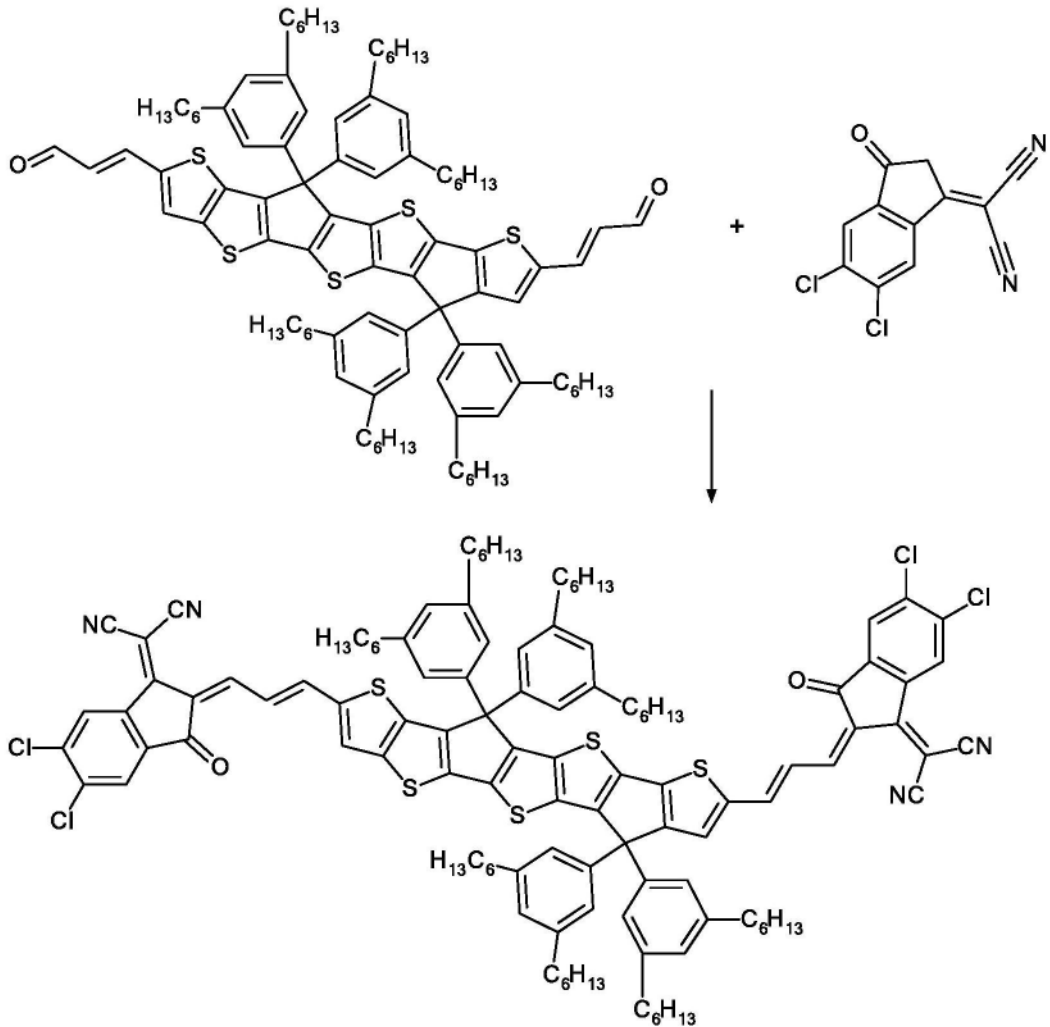
[0827]



[0828] 把脱气后的2-(3-氧代-2,3-二氢-环戊[b]萘-1-基)-丙二腈(115毫克,0.469毫摩尔)、中间产物27(100毫克,0.094毫摩尔)和氯仿(10立方厘米)加入吡啶(520毫克),混合物进一步脱气;将反应混合物搅拌17小时并加入甲醇(30立方厘米);过滤收集固体,并将滤液真空浓缩;向滤液中加入甲醇(30立方厘米),过滤收集固体;然后将合并的固体通过使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;2:3至1:4)的柱色谱法纯化,得到化合物15(66毫克,46%),为绿色固体。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.13(2H,s),8.74-8.86(2H,m),8.48(2H,d,J 11.6),8.32(2H,s),7.96-8.05(4H,m),7.58-7.71(8H,m),7.33-7.42(4H,m),7.12(8H,d,J 8.4),7.06(8H,d,J 8.4),2.29-2.68(8H,m),1.53(8H,t,J 7.5),1.15-1.32(24H,m),0.72-0.84(12H,m)。

[0829] 例16

[0830] 化合物16

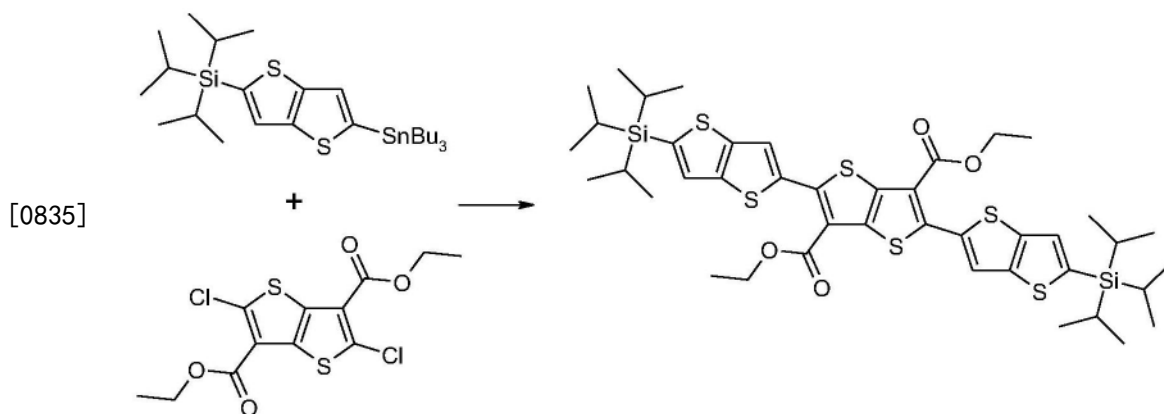


[0831]

[0832] 于0℃向无水氯仿(15立方厘米)中的中间产物18(280毫克,0.190毫摩尔)脱气的溶液中加入2-(5,6-二氯-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-1-亚基)丙二腈(250毫克,0.952毫摩尔)和吡啶(1.1立方厘米,13毫摩尔);将反应混合物脱气25分钟,冷却去除,并将混合物在23℃下搅拌2.5小时;然后将反应混合物倒入乙腈(250立方厘米)中搅拌,并过滤收集固体;然后将粗产物通过柱色谱纯化,使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;3:2至0:1),然后在丙酮(100立方厘米)中研磨,得到化合物16(245毫克,66%),为黑色固体。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 8.72-8.81(2H,m), 8.39-8.61(4H,m), 7.87-7.95(2H,m), 7.50-7.69(3H,m), 7.39(1H,s), 6.75-7.02(12H,m), 2.54(16H,q, J 8.0), 1.47-1.68(16H,m), 1.18-1.36(48H,m), 0.70-0.98(24H,m)。

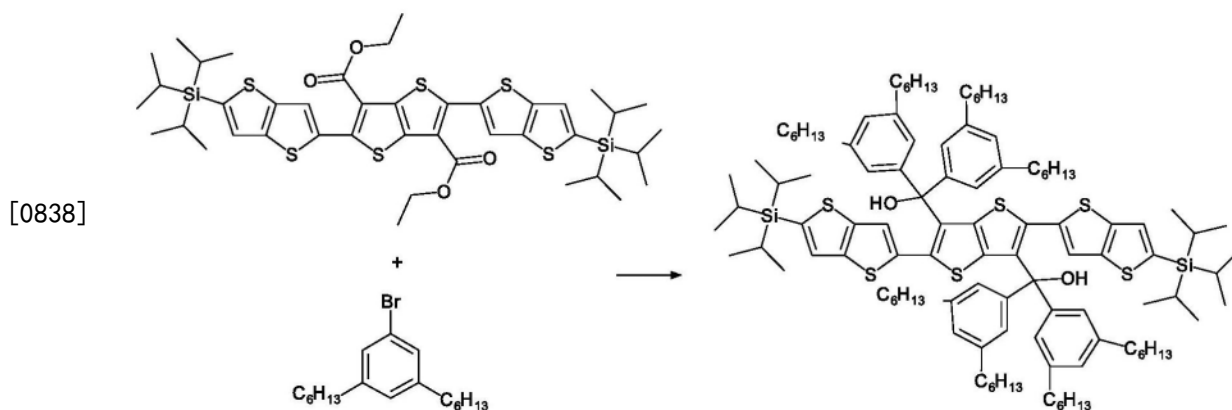
[0833] 例17

[0834] 中间产物28



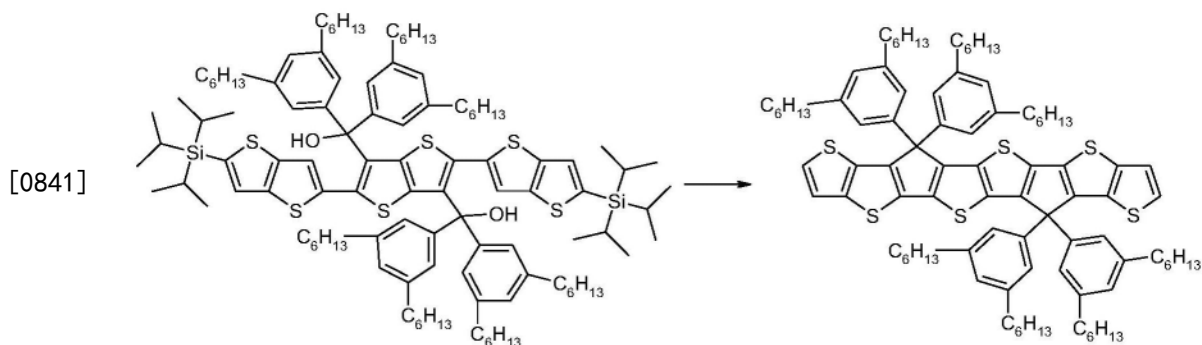
[0836] 2,5-二氯-3,6-二乙酯-噻吩并[3,2-b]噻吩-3,6-二羧酸(7.5克,21毫摩尔)、三丁基[5-[三(1将-(甲基乙基)甲硅烷基)噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基]-锡(17.8克,30.4毫摩尔)和无水甲苯(300立方厘米)脱气25分钟;向混合物中加入四(三苯基膦)钯(0)(500毫克,0.43毫摩尔),并将混合物进一步脱气15分钟;将混合物在85℃下搅拌17小时,然后通过硅藻土塞热过滤(热甲苯);在真空中将溶剂减少至100立方厘米并在冰浴中冷却以形成悬浮液;过滤产物,用水(100立方厘米)和甲醇(100立方厘米)洗涤,得到为黄色结晶固体的中间产物28(9.5克,71%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃)7.75(2H,d,J 0.7),7.30(2H,d,J 0.7),4.36(4H,q,J 7.2),1.23-1.43(12H,m),1.07(36H,d,J 7.3)。

[0837] 中间产物29



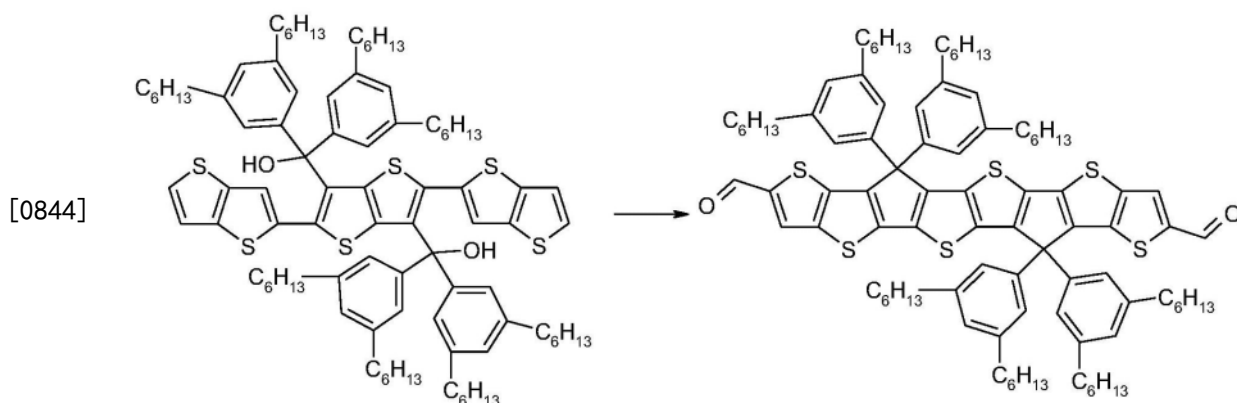
[0839] 于-78℃,向在无水四氢呋喃(100立方厘米)中的1-溴3,5-二己基苯(5.21克,16.0毫摩尔)溶液中滴加正丁基锂(6.4立方厘米,16毫摩尔,在己烷中2.5M);将反应混合物搅拌2小时;加入中间产物28(2.80克,3.21毫摩尔),并使反应混合物升温至23℃并搅拌17小时;加入水(100立方厘米),并将混合物再搅拌1小时;加入乙醚(100立方厘米),有机层用水(2×50立方厘米)洗涤,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;19:1至1:4)的柱色谱法纯化粗产物,得到浅黄色油状的中间产物29(3.54克,63%)。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂)7.23(2H,s),6.86-7.01(12H,m),6.51(2H,s),3.41(2H,s),2.42-2.61(16H,m),1.49-1.61(16H,m),1.22-1.45(54H,m),1.15(36H,d,J 7.3),0.78-0.95(24H,m)。

[0840] 中间产物30



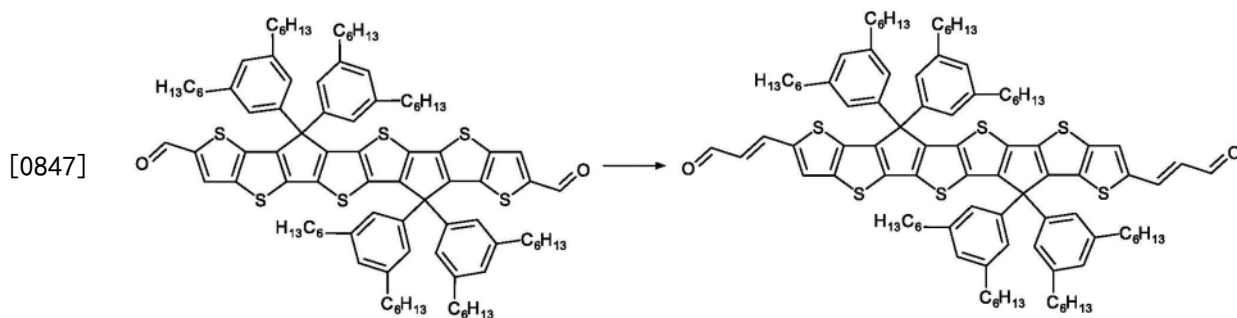
[0842] 于0℃,将Amberlyst 15强酸(12克)在无水乙醚(100立方厘米)中的脱气悬浮液中加入中间产物29(2.95克,1.67毫摩尔),然后再脱气30分钟;使所得悬浮液温热至23℃并搅拌1小时;将反应混合物通过薄硅藻土塞过滤,并用乙醚(200立方厘米)充分洗涤;然后使用柱色谱法(40-60石油醚)纯化粗产物,将其溶于无水四氢呋喃(50立方厘米)中并冷却至0℃;向混合物中加入氟化四丁基铵(3.34立方厘米,3.34毫摩尔,1M的四氢呋喃溶液),并将所得混合物在23℃搅拌30分钟;然后真空除去溶剂,并将残余物悬浮在甲醇(200立方厘米)中,并搅拌30分钟;过滤收集固体,得到深橙色固体的中间产物30(2.02克,85%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 7.13-7.21(4H,m),6.71-6.84(12H,m),2.33-2.49(16H,m),1.38-1.48(16H,m),1.08-1.22(48H,m),0.70-0.80(24H,m)。

[0843] 中间产物31



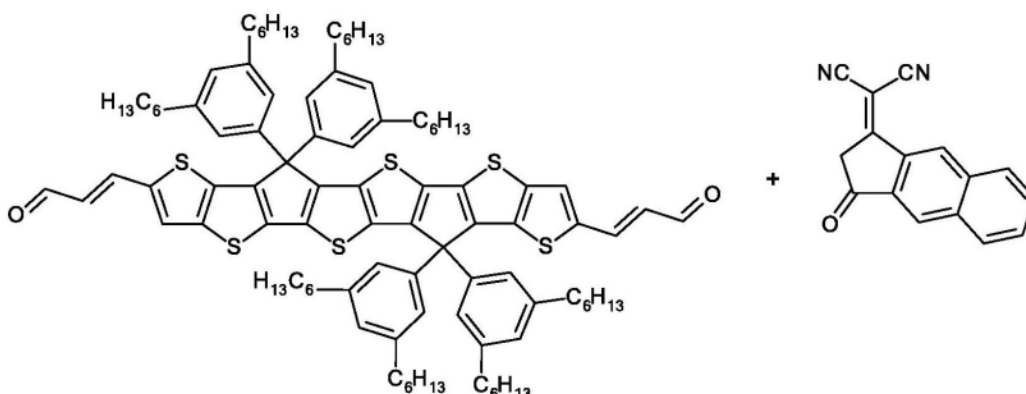
[0845] 于-78℃,向中间产物30(600毫克,0.42毫摩尔)的无水四氢呋喃(25立方厘米)溶液中滴加正丁基锂(0.68立方厘米,1.7毫摩尔,2.5M于己烷中)分钟;然后将混合物于-78℃搅拌1小时,加入无水N,N-二甲基甲酰胺(0.17立方厘米,2.5毫摩尔);然后冷却除去,并将反应混合物在23℃下搅拌2小时;加入水(50立方厘米),并将混合物搅拌30分钟;有机物用乙醚(3×50立方厘米)萃取,合并,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;1:0至4:1)的柱色谱法纯化粗产物,得到呈暗红色粘性固体的中间产物31(450毫克,72%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.79(2H,s),7.85(2H,s),6.83(4H,s),6.71(8H,d,J 1.0),2.41(16H,t,J 7.6),1.39-1.50(16H,m),1.15(48H,br.s),0.70-0.80(24H,m)。

[0846] 中间产物32

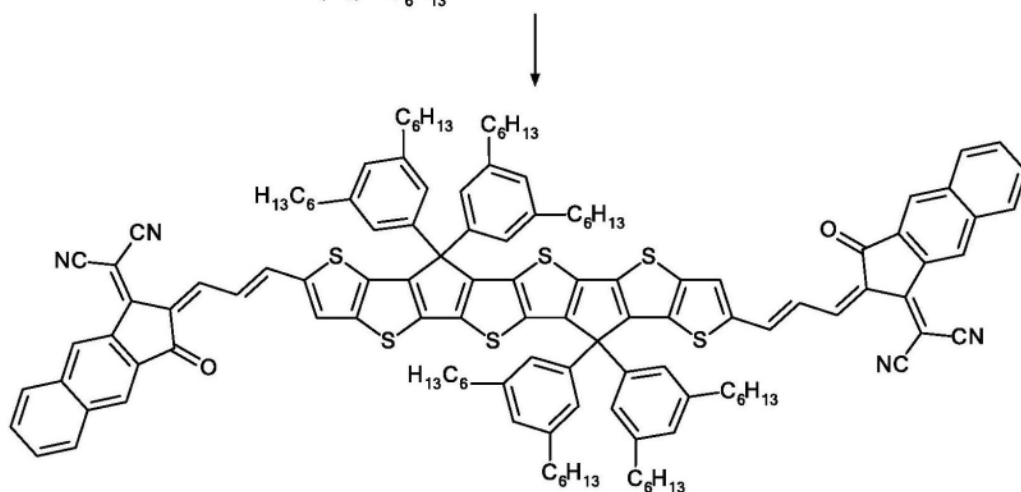


[0848] 于0℃时,向溶解于四氢化呋喃(19立方厘米)中的中间产物31(500毫克,0.34毫摩尔)及三丁基(1,3-二氧戊环-2-基甲基)-溴化磷酸(276毫克,0.75毫摩尔)中加入氢化钠(81.4毫克,2.03毫摩尔,在矿物油中的60%分散度);将反应缓慢升温至23℃并搅拌16小时;加入盐酸水溶液(60立方厘米,10%),并将反应混合物在45℃加热24小时;将混合物冷却,并将有机物用乙醚(40立方厘米)萃取;然后用水(2×20立方厘米)洗涤有机层,用无水硫酸镁干燥,并真空除去溶剂;使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;5:1至3:2)的柱色谱法纯化,得到呈紫色固体的中间产物32(480毫克,93%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.62(2H,d,J 7.6),7.58(2H,d,J 15.4),7.54(2H,s),6.93(4H,d,J 1.5),6.82(8H,d,J 1.5),6.41(2H,dd,J 15.4,7.6),2.51(16H,t,J 7.6),1.53(16H,q,J 7.6,7.0),1.19-1.34(48H,m),0.80-0.88(24H,m)。

[0849] 化合物17



[0850]

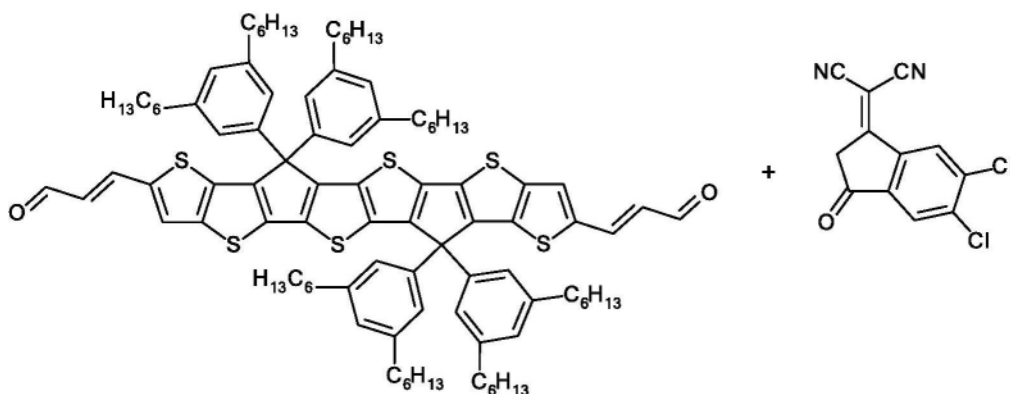


[0851] 将中间产物32(100毫克,0.066毫摩尔)与2-(3-氧代-2,3-二氢-环戊[b]萘-1-亚烷基)-丙二腈(35.2毫克,0.144毫摩尔)悬浮于氯仿(5.0立方厘米)中,加入吡啶(0.37立方

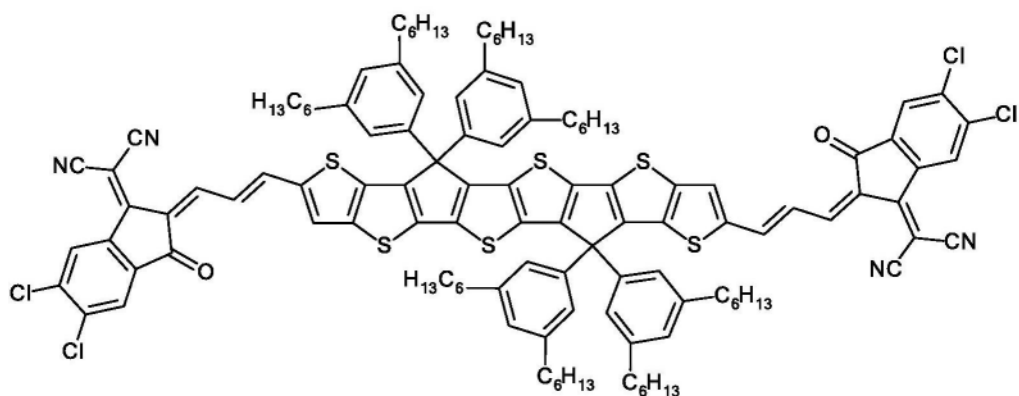
厘米,4.6毫摩尔),并将反应混合物在23℃下搅拌16小时;加入甲醇(30立方厘米),通过过滤收集固体,并用甲醇(10立方厘米)洗涤;使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;5:1至3:7)的柱色谱法纯化粗产物,得到呈深色固体的化合物17(68毫克,53%)。¹H NMR (400MHz,CDCl₃) 9.20 (2H,s), 8.72 (2H,s), 8.53 (2H,d,J 11.7), 8.35 (2H,s), 8.00-8.18 (4H,m), 7.67-7.77 (4H,m), 7.65 (2H,s), 7.57 (2H,d,J 14.3), 6.96 (4H,s), 6.86 (8H,s), 2.56 (16H,t,J 7.6), 1.54-1.65 (16H,m), 1.19-1.40 (48H,m), 0.79-0.86 (24H,m)。

[0852] 例18

[0853] 化合物18



[0854]

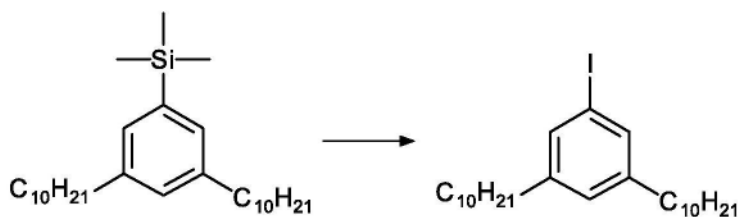


[0855] 将中间产物32(100毫克,0.066毫摩尔)和2-(5,6-二氯-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-1-亚基)丙二腈(37.9毫克,0.144毫摩尔)悬浮在氯仿(5.0立方厘米)中,加入吡啶(0.37立方厘米,4.6毫摩尔),并将反应混合物在23℃搅拌16小时;加入甲醇(30立方厘米),过滤收集固体,并用甲醇(10立方厘米)洗涤;使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;11:9至3:7)的柱色谱法纯化粗产物,得到呈深色固体的化合物18(31毫克,24%)。¹H NMR (400MHz,CDCl₃) 8.76 (2H,s), 8.41-8.58 (4H,m), 7.91 (2H,s), 7.53-7.72 (4H,m), 6.96 (4H,s), 6.83 (8H,s), 2.47-2.58 (16H,m), 1.48-1.62 (16H,m), 1.21-1.39 (48H,m), 0.75-0.82 (24H,m)。

[0856] 例19

[0857] 中间产物33

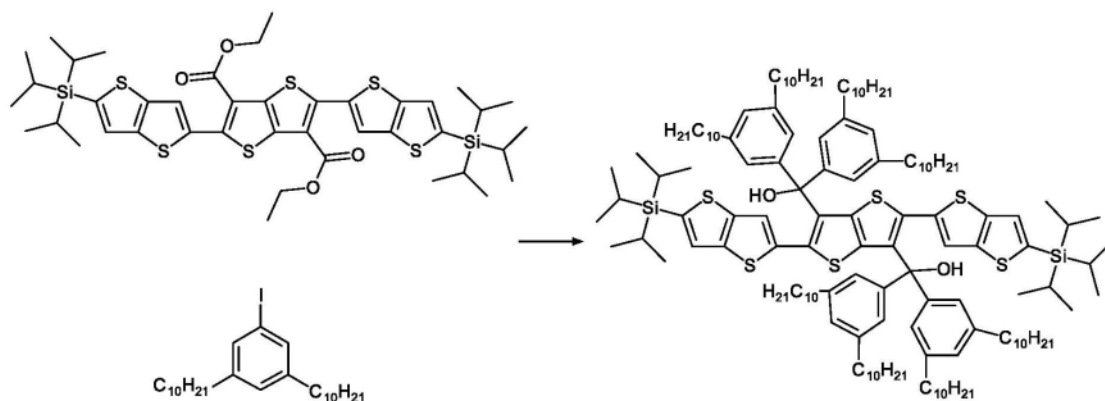
[0858]



[0859] 对黑暗中的3,5-双(癸基)苯基三甲基硅烷(7.28克,16.9毫摩尔)的氯仿(10立方厘米)和甲醇(10立方厘米)的溶液中加入三氟乙酸银(7.84克,35.5毫摩尔);将混合物冷却至0℃,加入碘(8.58克,33.81毫摩尔),并将混合物搅拌90分钟;将混合物通过二氧化硅塞(40-60石油醚)过滤,并将有机相用饱和硫代硫酸钠水溶液(100立方厘米)、水(100立方厘米)和盐水(100立方厘米)洗涤;有机物经无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂,得到为白色固体的中间产物33(6.98克,85%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 7.27(2H,s),6.85(1H,s),2.43(4H,t,J 7.8),1.44-1.55(4H,m),1.13-1.29(28H,m),0.78-0.84(6H,m)。

[0860] 中间产物34

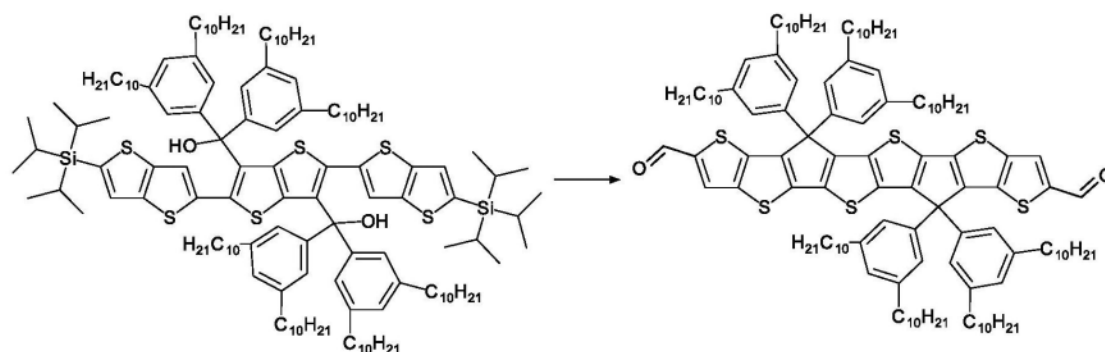
[0861]



[0862] 于10℃,向中间产物33(4.99克,10.3毫摩尔)的无水四氢呋喃(37.5立方厘米)溶液中滴加叔丁基锂(12.1立方厘米,20.6毫摩尔,1.7M戊烷)分钟;然后将反应混合物搅拌1小时,冷却除去6分钟,接着将混合物冷却回到-78℃;加入中间产物28(1.50克,1.71毫摩尔),并使反应混合物升温至23℃并搅拌17小时;加入水(5立方厘米),并将混合物再搅拌10分钟;加入乙醚(100立方厘米)和水(50立方厘米),有机层用水(3×20立方厘米)洗涤,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;1:0至3:1)的柱色谱法纯化粗产物,得到浅褐色油状的中间产物34(2.76克,73%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 7.17(2H,s),6.93(8H,s),6.88(4H,s),6.45(2H,s),3.39(2H,s),2.42-2.53(16H,m),1.48-1.61(16H,m),1.07-1.41(118H,m),0.83-0.94(60H,m)。

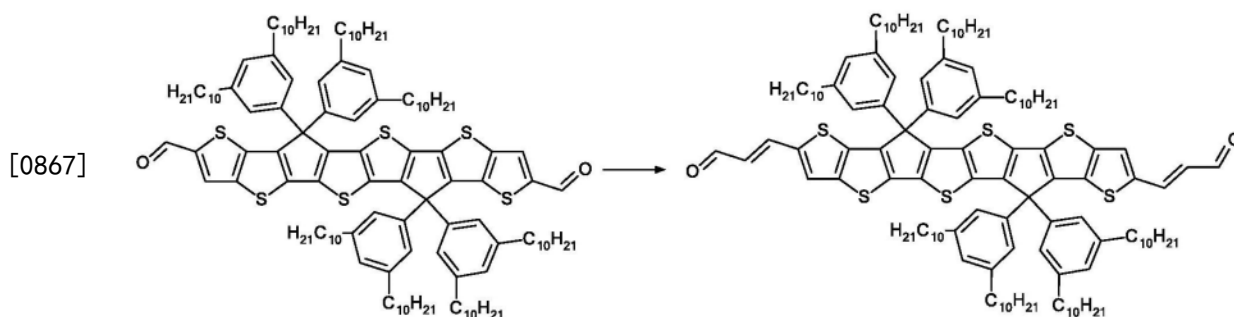
[0863] 中间产物35

[0864]



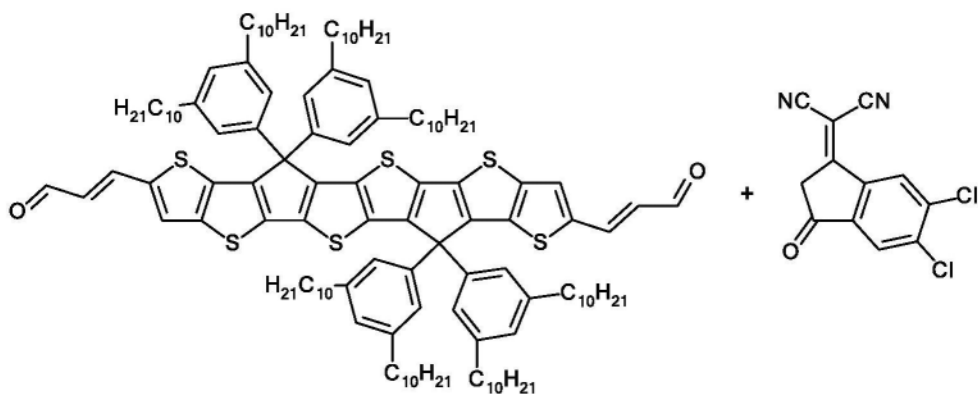
[0865] 于60℃向脱气的中间产物34 (2.76克, 1.25毫摩尔) 在甲苯 (110立方厘米) 中的溶液中加入Amberlyst 15强酸 (10.0克), 并将反应混合物搅拌17小时; 过滤热混合物, 用热甲苯 (3×20立方厘米) 洗涤过滤的固体; 合并滤液, 真空除去溶剂; 然后使用梯度溶剂系统 (40-60石油醚: 二氯甲烷; 1:0至17:3) 的柱色谱法纯化中间产物; 将固体溶于氯仿 (55.2立方厘米) 中, 并加入N,N-二甲基甲酰胺 (1.46克, 19.9毫摩尔); 在5分钟内缓慢加入三氯化磷 (2.86克, 18.7毫摩尔), 再将反应混合物搅拌30分钟, 在55℃下加热17小时; 使反应混合物冷却至23℃, 加入乙酸钾水溶液 (150立方厘米, 3M), 并将混合物搅拌1小时; 用二氯甲烷 (2×200立方厘米) 萃取有机物, 并用水 (50立方厘米) 洗涤合并的有机物, 用无水硫酸镁干燥, 过滤, 并真空除去溶剂; 使用梯度溶剂系统 (40-60石油醚: 二氯甲烷; 9:1至3:1) 的柱色谱法纯化粗产物, 得到呈红色油状的中间产物35 (1.37克, 57%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 9.89 (2H, s), 7.93 (2H, s), 6.92 (4H, s), 6.80 (8H, s), 2.50 (16H, t, J 7.7), 1.52 (16H, q, J 7.2), 1.09-1.40 (112H, m), 0.87 (24H, t, J 6.8)。

[0866] 中间产物36

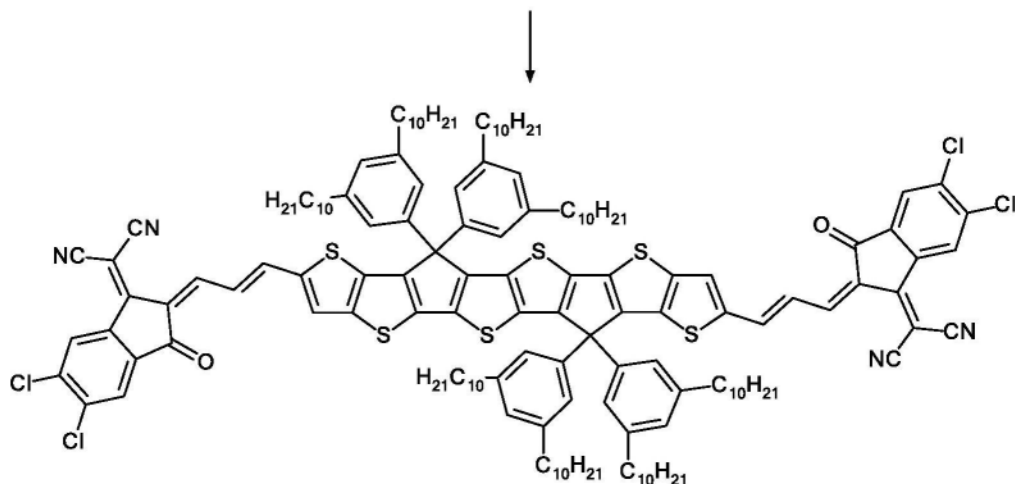


[0868] 向无水四氢呋喃 (15立方厘米) 中的中间产物35 (400毫克, 0.208毫摩尔) 和的三丁基 (1,3-二氧戊环-2-基甲基)-溴化磷酸 (169毫克, 0.458毫摩尔) 溶液加入氢化钠 (49.9毫克, 1.25毫摩尔, 在矿物油中的分散度为60%); 将反应混合物搅拌18小时, 然后冷却至0℃; 加入盐酸水溶液 (50立方厘米, 10%), 并将反应混合物在0℃下搅拌40分钟, 在23℃下搅拌2小时; 加入水 (100立方厘米), 有机物用乙醚 (3×100立方厘米) 萃取; 然后将合并的有机层用盐水 (100立方厘米) 洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 并真空除去溶剂; 将粗产物在乙腈 (50立方厘米) 中研磨, 过滤收集固体, 并用甲醇 (50立方厘米) 洗涤, 得到呈红色固体的中间产物36 (405毫克, 99%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 9.52 (2H, d, J 7.6), 7.39-7.54 (4H, m), 6.68-6.87 (12H, m), 6.32 (2H, dd, J 15.4, 7.6), 2.41 (16H, t, J 7.5), 1.44 (16H, d, J 6.6), 1.06-1.24 (112H, m), 0.78 (24H, t, J 6.9)。

[0869] 化合物19



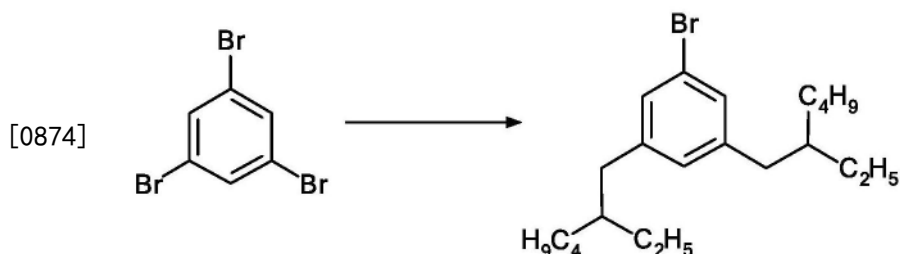
[0870]



[0871] 中间产物36(150毫克,0.076毫摩尔)和2-(5,6-二氯-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-1-亚基)丙二腈(79.9毫克,0.304毫摩尔)悬浮在氯仿(6.0立方厘米)中,加入吡啶(0.43立方厘米,5.3毫摩尔),将反应混合物脱气15分钟,然后在23℃搅拌35分钟;加入乙腈(130立方厘米),将混合物搅拌1小时,过滤收集固体,并用乙腈(50立方厘米)洗涤;粗产物使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;9:1至6:4)的柱色谱法纯化,然后在乙腈(50立方厘米)中研磨,得到化合物19(122毫克,65%),其为深绿色/蓝色固体。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 8.62-8.72(2H,m),8.31-8.51(4H,m),7.78-7.86(2H,m),7.44-7.58(4H,m),6.67-6.93(12H,m),2.45(16H,t,J 7.5),1.38-1.56(16H,m),1.02-1.25(112H,m),0.68-0.82(24H,m)。

[0872] 例20

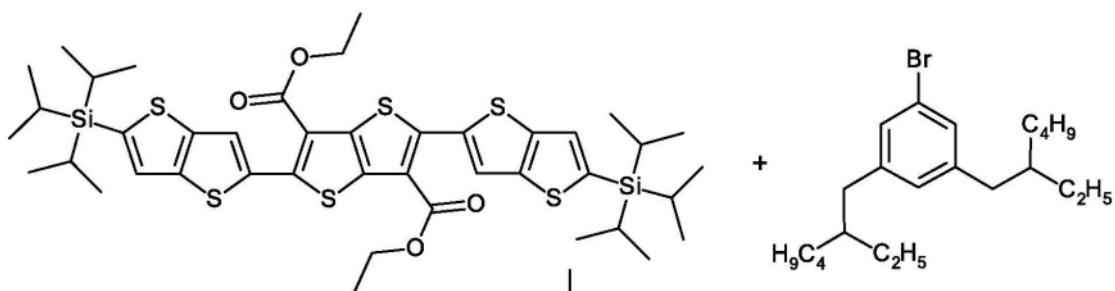
[0873] 中间产物37



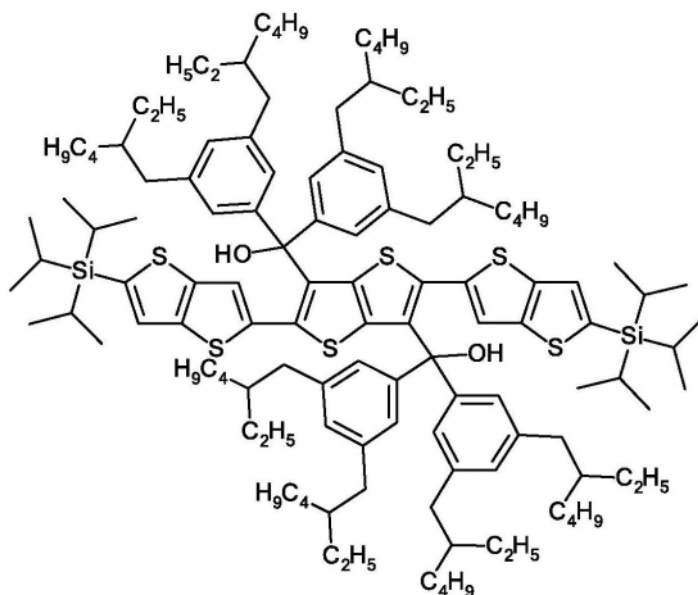
[0875] 于-78℃向1,3,5-三溴苯(10.0克,31.8毫摩尔)在乙醚(400立方厘米)中的悬浮液中加入叔丁基锂(74.7立方厘米,127毫摩尔,1.7M在戊烷中),于25分钟内逐滴滴入;将反应混合物搅拌2小时,在20分钟内加入2-乙基己醛(15.0克,117毫摩尔);使反应混合物升温至

23℃,并搅拌16小时;缓慢加入水(20立方厘米),然后加入饱和氯化铵水溶液(100立方厘米);用水(2×50立方厘米)洗涤有机物,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;粗物质使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;1:1至0:1)的柱色谱法纯化;然后将纯化的物质吸收在二氯甲烷(42立方厘米)中,加入三乙基硅烷(14.2克,122毫摩尔),并将混合物冷却至0℃;在1小时内分批加入三氟化硼二乙基醚化物(8.65克,61.0毫摩尔),使混合物温热至23℃并搅拌16小时;然后将反应混合物在40℃加热10分钟,冷却至23℃,加入碳酸氢钠饱和水溶液,使pH达到~8;用二氯甲烷(10立方厘米)萃取水溶液,并将合并的有机物用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;粗产物使用柱色谱法纯化(40-60石油醚),得到为无色油的中间产物37(2.39克,62%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 7.12(2H,s),6.85(1H,s),2.48(4H,d,J 7.1),1.49-1.57(2H,m),1.18-1.36(16H,m),0.82-0.96(12H,m)。

[0876] 中间产物38



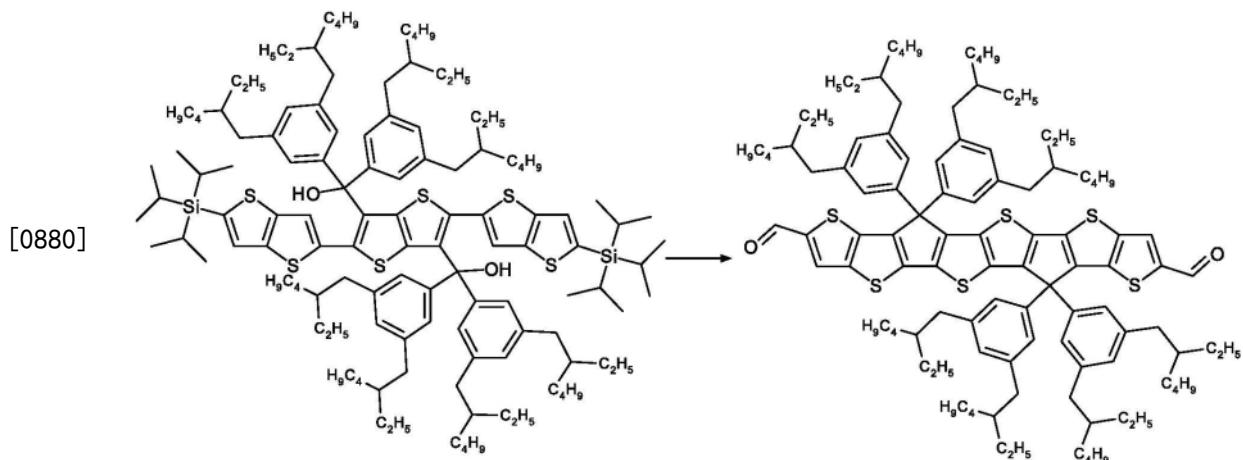
[0877]



[0878] 于-78℃向中间产物37(2.25克,5.91毫摩尔)在无水四氢呋喃(12.9立方厘米)的溶液中滴加叔丁基锂(6.95立方厘米,11.8毫摩尔,1.7M在戊烷中);将反应混合物搅拌1小时,加热至-18℃,再冷却至-78℃;加入在无水四氢呋喃(12.90立方厘米)中的中间产物28(860毫克,0.98毫摩尔)的悬浮液,使反应混合物升温至23℃并搅拌16小时;加入水(10立方厘米),并将两相混合物搅拌5分钟;加入乙醚(100立方厘米),有机相用水(3×30立方厘米)洗涤,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;残余物使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;9:1至4:1)的柱色谱法纯化,得到呈油状的中间产物38(1.21克,62%)。¹H NMR

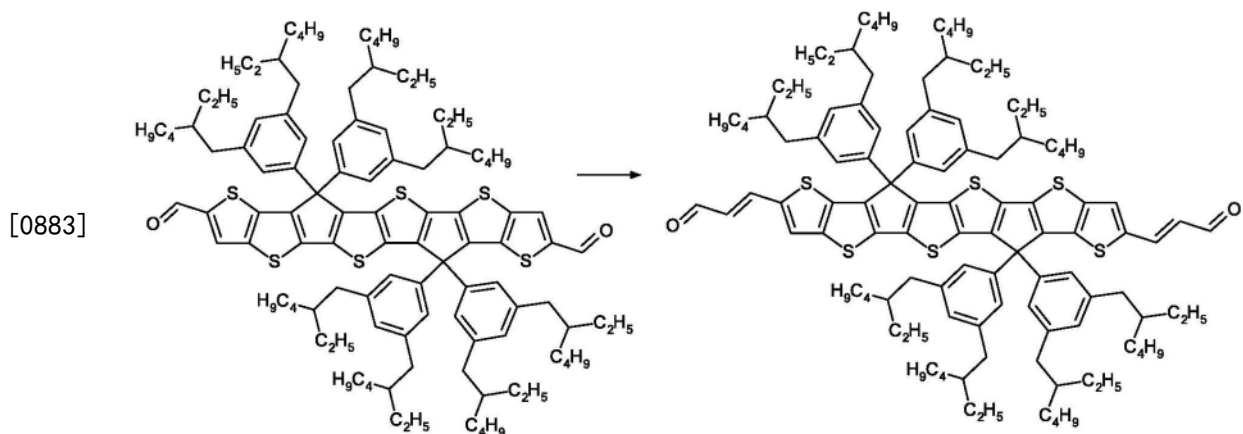
(400MHz, CDCl_3) 7.17 (2H, s), 6.89 (8H, s), 6.87 (4H, s), 6.58 (2H, s), 3.47-3.56 (2H, m), 2.34-2.53 (16H, m), 1.51 (4H, s), 1.05-1.41 (116H, m), 0.72-0.95 (48H, m)。

[0879] 中间产物39



[0881] 于50℃向溶解在甲苯(48立方厘米)中的中间产物38(1.20克, 0.603毫摩尔)的脱气混合物中加入Amberlyst 15强酸(4.0克), 并将反应混合物搅拌17小时; 过滤反应混合物, 残余物用热甲苯(2×20立方厘米)洗涤, 合并的有机相在真空中浓缩; 将残余物溶解在氯仿(24立方厘米)中, 加入N,N-二甲基甲酰胺(0.70克, 9.64毫摩尔), 并将反应混合物冷却至0℃; 在5分钟内加入三氯化磷(1.39克, 9.04毫摩尔); 在30分钟内将反应混合物加热至23℃, 然后在冷却至23℃之前在55℃下加热16小时; 加入饱和乙酸钾(50立方厘米), 并将两相溶液搅拌2小时; 用氯仿(20立方厘米)萃取水相, 并用水(50立方厘米)洗涤合并的有机相, 用无水硫酸镁干燥, 过滤并真空除去溶剂; 使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷; 9:1至3:1)的柱色谱法纯化残余物, 得到呈深色固体的中间产物39(730毫克, 71%)。¹H NMR (400MHz, CDCl_3) 9.88 (2H, s), 7.93 (2H, s), 6.86 (4H, s), 6.77 (8H, s), 2.37-2.45 (16H, m), 1.44-1.61 (8H, m), 1.11-1.39 (64H, m), 0.72-0.95 (48H, m)。

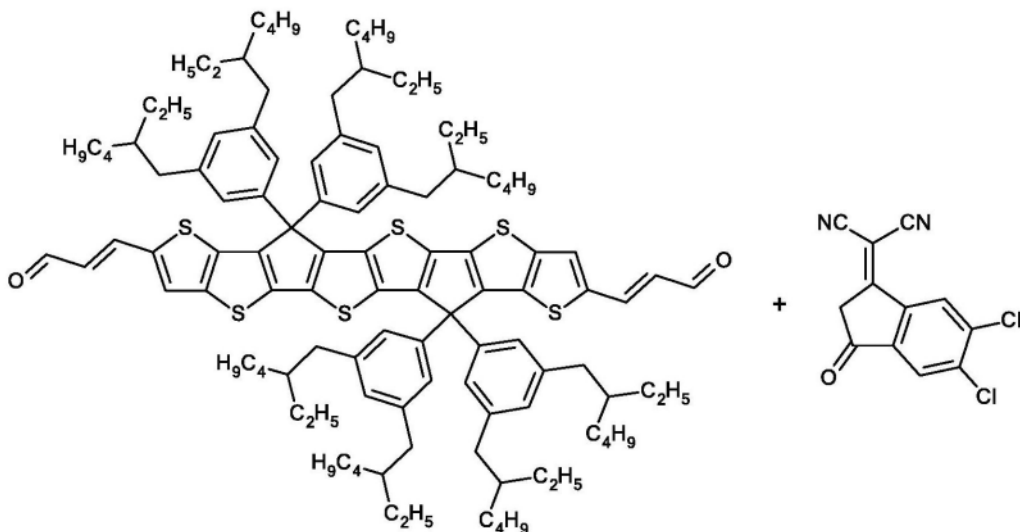
[0882] 中间产物40



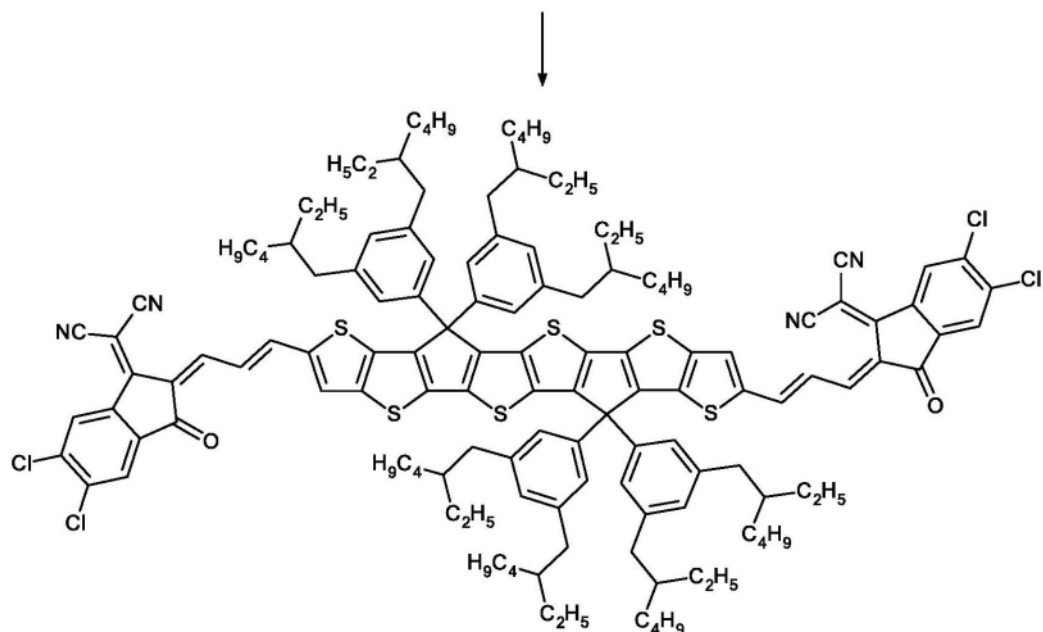
[0884] 向中间产物39(200毫克, 0.118毫摩尔)和三丁基(1,3-二氧戊环-2-基甲基)-溴化磷酸(95.7毫克, 0.259毫摩尔)的四氢呋喃溶液(8.6立方厘米)中加入钠氢化物(28毫克, 0.71毫摩尔, 在矿物油中的60%分散液), 并将反应混合物在23℃搅拌18小时; 将反应混合物冷却至0℃, 并加入盐酸水溶液(50立方厘米, 10%); 将反应混合物在0℃下搅拌40分钟,

然后在23℃下搅拌2小时；加入水(100立方厘米)，混合物用乙醚(3×100立方厘米)萃取；合并的有机层用盐水(100立方厘米)洗涤，用无水硫酸镁干燥，过滤并真空除去溶剂；将粗产物悬浮在乙腈(40立方厘米)中，过滤收集固体，并用甲醇(100立方厘米)洗涤，得到为暗红色固体的中间产物40(150毫克,73%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.52(2H,d,J 7.8), 7.39-7.55(4H,m), 6.61-6.84(12H,m), 6.29(2H,dd,J 15.4,7.6), 2.23-2.42(16H,m), 1.42(8H,br.s.), 1.05-1.20(64H,m), 0.62-0.78(48H,m)。

[0885] 化合物20



[0886]

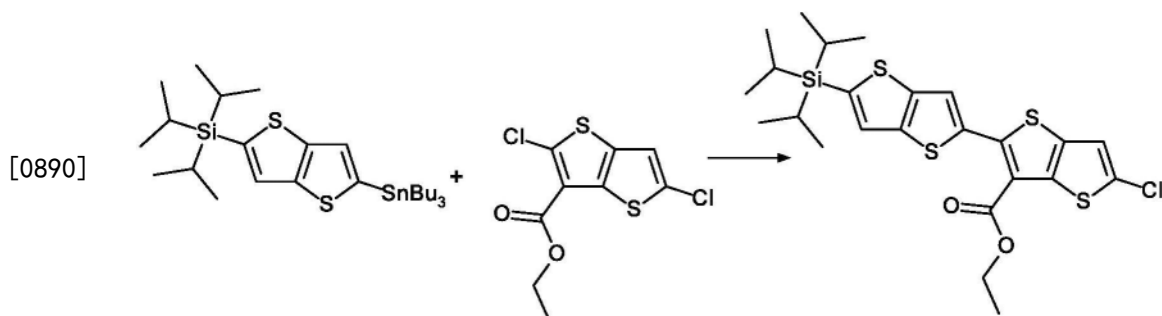


[0887] 中间产物40(150毫克,0.086毫摩尔)和2-(5,6-二氯-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-1-亚基)丙二腈(90.2毫克,0.343毫莫)悬浮在氯仿(6.9立方厘米)中,滴加吡啶(0.48立方厘米,6.0毫摩尔),将反应混合物脱气15分钟,然后在23℃搅拌35分钟;加入甲醇(120立方厘米),将混合物搅拌1小时,过滤收集固体,并用乙腈(50立方厘米)洗涤;粗产物使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;9:1至7:3)的柱色谱法纯化,然后在乙腈(40立方厘米)中研磨,得到化合物20(124毫克,65%),其为深绿色/蓝色固体。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 8.62-8.72(2H,m), 8.30-8.50(4H,m), 7.76-7.84(2H,m), 7.42-7.59(4H,m), 6.65-6.83(12H,m),

2.25-2.46 (16H, m), 1.47 (8H, d, J 19.3), 1.01-1.27 (64H, m), 0.61-0.78 (48H, m)。

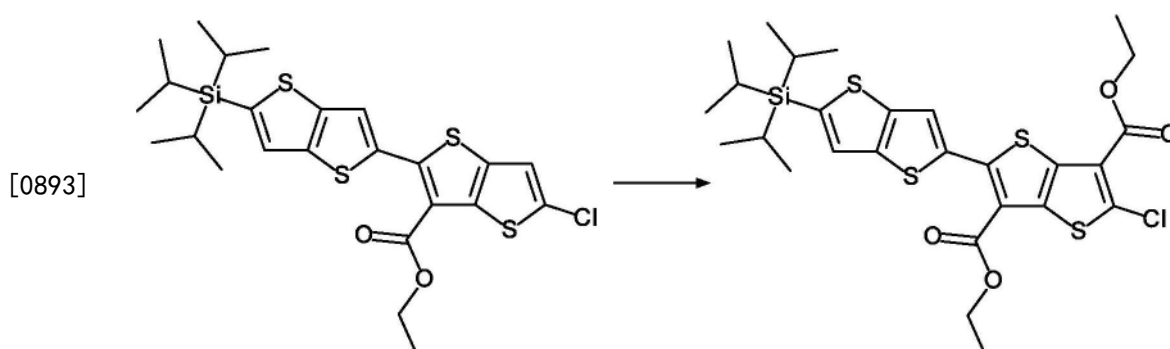
[0888] 例21

[0889] 中间产物41



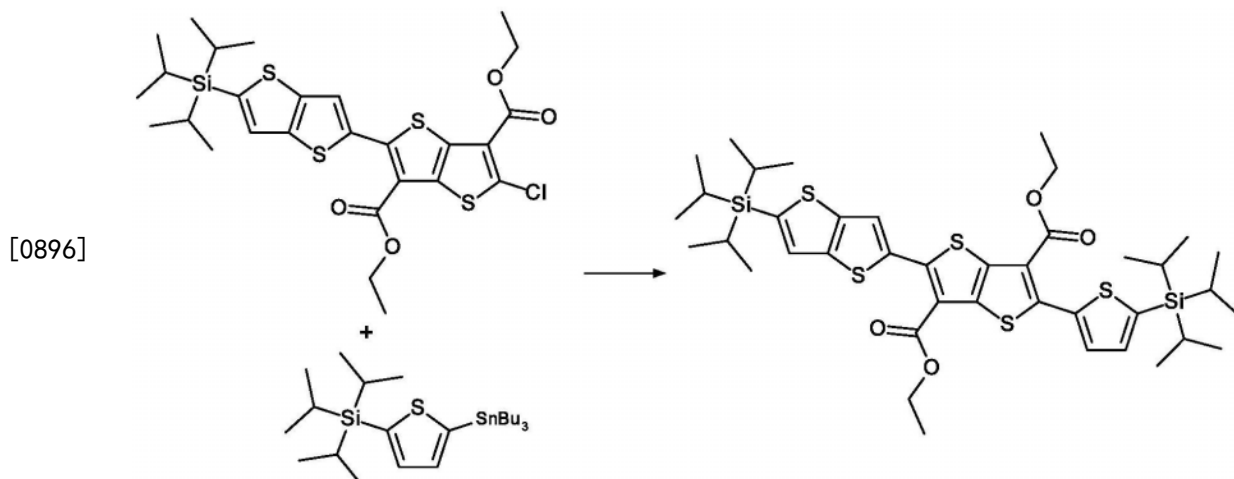
[0891] 于110℃向无水甲苯(650立方厘米)中的2,5-二氯噻吩并[3,2-b]噻吩-3-羧酸乙酯(25.0克,88.9毫摩尔)的脱气溶液中加入三(二苄叉基丙酮)二钯(0)(0.81克,0.89毫摩尔)、二环己基-(2,4,6-三异戊基-联苯-2-基-膦)(0.85克,1.8毫摩尔)和三(丙-2-甲苯溶液)(5-(三丁基锡烷基)噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基)硅烷(41.3克,59.2毫摩尔),将反应混合物在120℃搅拌2小时,将其冷却至23℃之前,先加入水(750立方厘米),并分离有机相,用盐水(100立方厘米)洗涤,用无水硫酸镁干燥并过滤,然后在真空中除去溶剂并残留物通过硅胶塞(庚烷:二氯甲烷;1:5)得到黄色固体状的中间产物41(28克,87%)。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) 7.76(1H, s), 7.36(1H, s), 7.12(1H, s), 4.38-4.50(2H, m), 1.34-1.45(3H, m), 1.10-1.22(21, H)。

[0892] 中间产物42



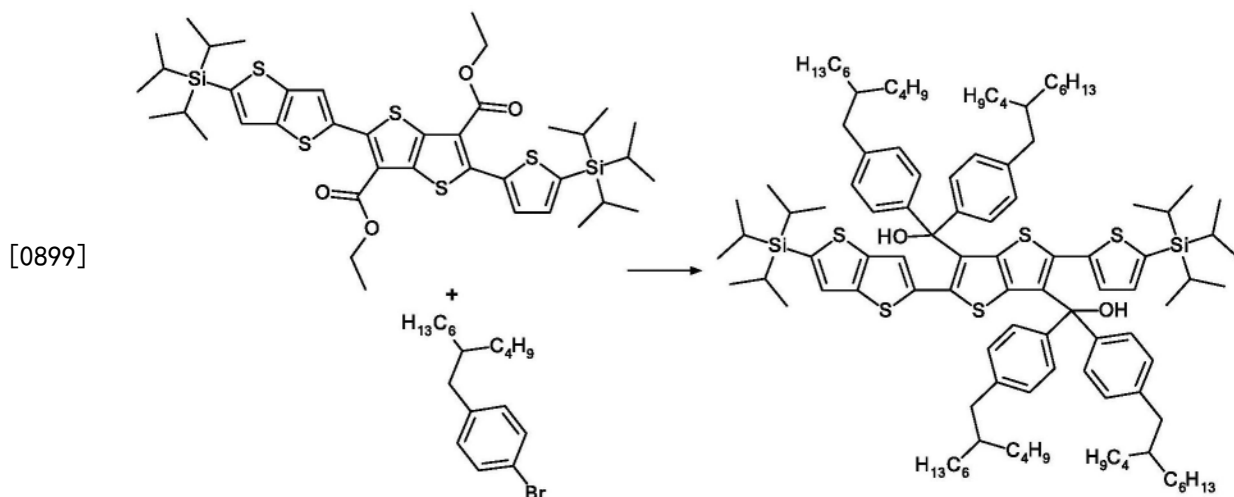
[0894] 于-8℃,50分钟内向中间产物41(51.2克,94.6毫摩尔)在无水四氢呋喃(512立方厘米)的溶液中滴加四甲基哌啶基-氯化镁氯化锂络合物(142立方厘米,142毫摩尔,1.0M在四氢呋喃中)/甲苯;将反应混合物搅拌1小时,在10分钟内滴加氯甲酸乙酯(13.6立方厘米,142毫摩尔);将反应混合物搅拌16小时,缓慢升温至23℃;加入水(250立方厘米),然后加入二氯甲烷(250立方厘米);将水层用二氯甲烷(2×250立方厘米)萃取,将合并的有机层用盐水(100立方厘米)洗涤,用无水硫酸镁干燥并过滤;真空除去溶剂,然后在庚烷中反复研磨,得到呈橙色固体的中间产物42(41.8克,72%)。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) 7.80(1H, s), 7.36(1H, s), 4.32-4.52(4H, m), 1.34-1.50(6H, m), 1.10-1.22(21, H)。

[0895] 中间产物43



[0897] 向中间产物42(48.0克,78.3毫摩尔)和甲苯(480立方厘米)中加入三(丙烷-2-基)[5-(三丁基锡烷基)噻吩-2-基]硅烷(54.4克,82.2毫摩尔);将混合物脱气1小时,然后加热到105℃;加入三(二亚苄基丙酮)二钨(0)(1.79克,1.96毫摩尔)和二环己基-(2',4',6'-三异丙基联苯-2yl)-膦(1.87克,3.91毫摩尔),并加入将反应混合物在120℃加热2小时;冷却至23℃后,加入水(500立方厘米),水层用二氯甲烷(3×250立方厘米)萃取;合并的有机层用盐水(100立方厘米)洗涤,用无水硫酸镁干燥并过滤;真空除去溶剂,进行柱色谱法(庚烷:二氯甲烷;7:3)和研磨(庚烷),得到呈橙色固体的中间产物43(41.5克,65%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃)7.82(1H,s),7.68-7.72(1H,d,J 3.5),7.38(1H,s),7.25-7.29(1H,m),4.35-4.48(4H,m),1.34-1.50(12H,m),1.10-1.22(36H,m)。

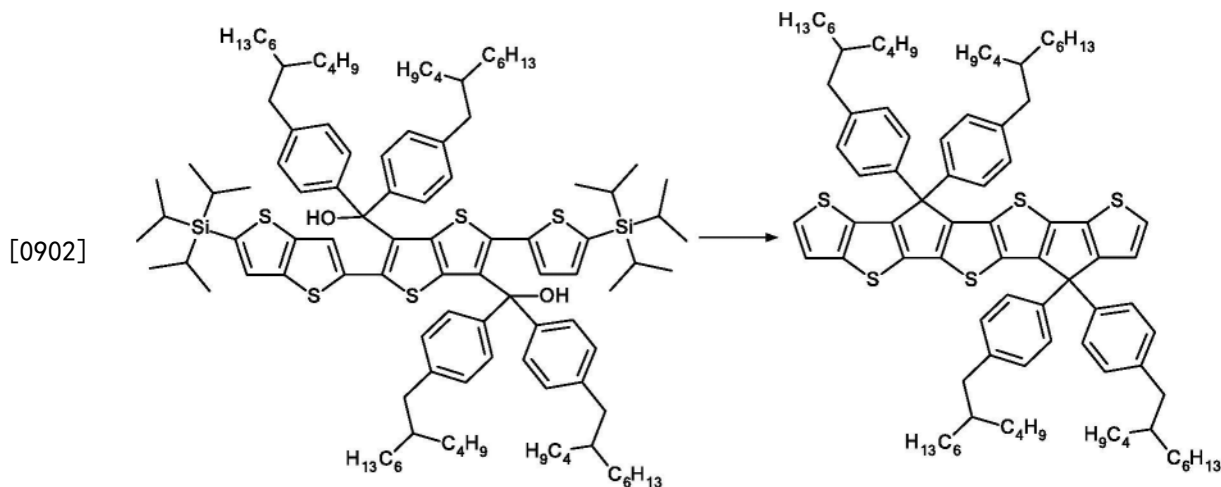
[0898] 中间产物44



[0900] 于-78℃向1-溴-4-(2-丁基辛基)苯(7.97克,0.024摩尔)在无水四氢呋喃(100立方厘米)的溶液滴加叔丁基锂(29立方厘米,0.049摩尔,1.7M在戊烷中)超过70分钟;然后将反应混合物搅拌2小时;然后加入中间产物43(4.00克,4.90毫摩尔),使反应混合物升温至23℃并搅拌17小时;加入水(100立方厘米),并将混合物再搅拌1小时;将乙醚(100立方厘米)加入到混合物中,分离有机层,并用乙醚(2×100立方厘米)萃取水层;用水(2×50立方厘米)洗涤合并的有机物,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;使用柱色谱法(40-60石油醚)纯化粗产物,得到呈浅奶油色油的中间产物44(7.2克,86%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃)7.19-7.25(8H,m),7.17(1H,s),7.06-7.12(8H,m),6.90(1H,d,J 3.5),6.52-6.56

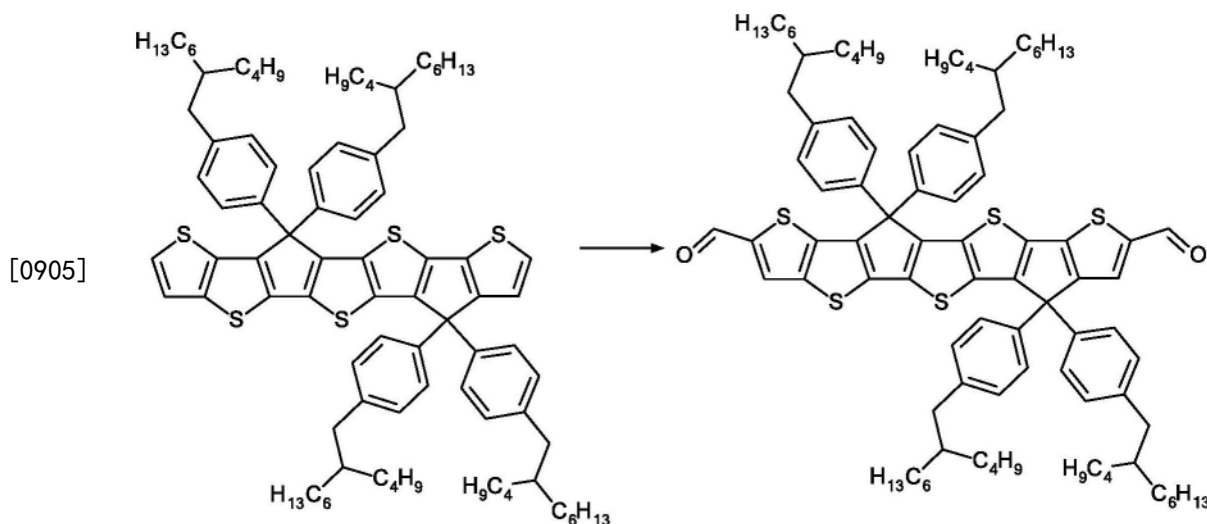
(2H,m), 3.54(1H,s), 3.48(1H,s), 2.47-2.60(8H,m), 1.53-1.69(4H,m), 0.99-1.42(108H,m), 0.80-0.94(24H,m)。

[0901] 中间产物45



[0903] 于0℃向4-甲基苯-1-磺酸水合物(4.27克,22.4毫摩尔)在二氯甲烷(250立方厘米)的溶液中加入中间产物44(6.40克,3.74毫摩尔)的二氯甲烷溶液(50立方厘米);使反应混合物升温至23℃并搅拌17小时;真空除去溶剂,残余物通过硅藻土塞(戊烷);使用柱色谱法(40-60石油醚)纯化粗产物,得到呈红色油状的中间产物45(1.8克,35%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃)7.19(1H,d,5.3),7.15(1H,d,5.3),7.09(1H,d,4.9),7.04-7.08(8H,m),7.01(1H,d,4.9),6.94-7.00(8H,m),2.35-2.43(8H,m),1.42-1.55(4H,m),1.06-1.28(64H,m),0.70-0.85(24H,m)。

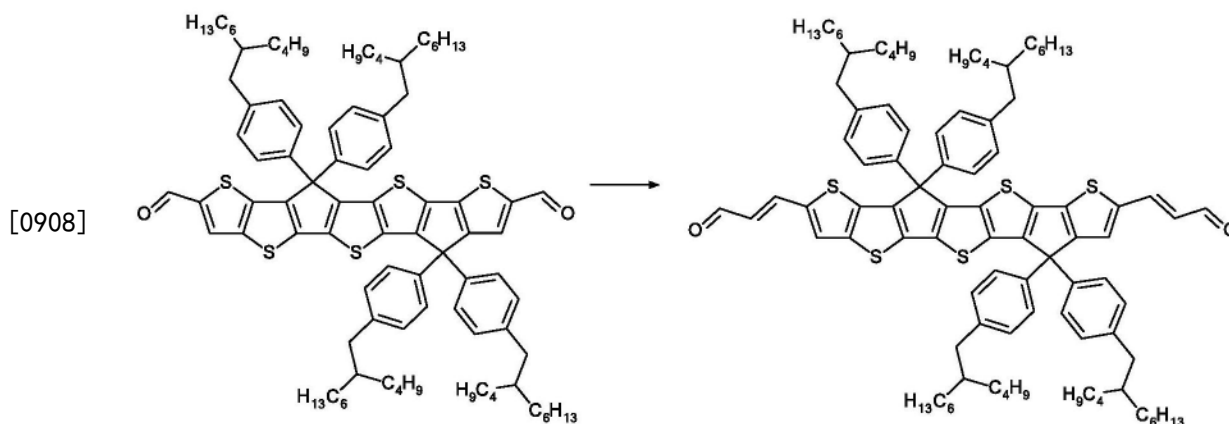
[0904] 中间产物46



[0906] 于0℃,向N,N-二甲基甲酰胺(0.6立方厘米)和氯仿(100立方厘米)的混合物中加入磷酰氯(1.01克,6.61毫摩尔);使反应混合物温热至23℃,并搅拌1小时,然后冷却至0℃;加入中间产物45(1.80克,1.32毫摩尔),使反应混合物升温至23℃并搅拌72小时;将反应混合物倒入饱和乙酸钠水溶液(100立方厘米),搅拌30分钟,然后加热至50℃,再搅拌30分钟;用二氯甲烷(100立方厘米)萃取水层;用水(100立方厘米)洗涤有机层,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;7:3至1:1)的柱色谱法

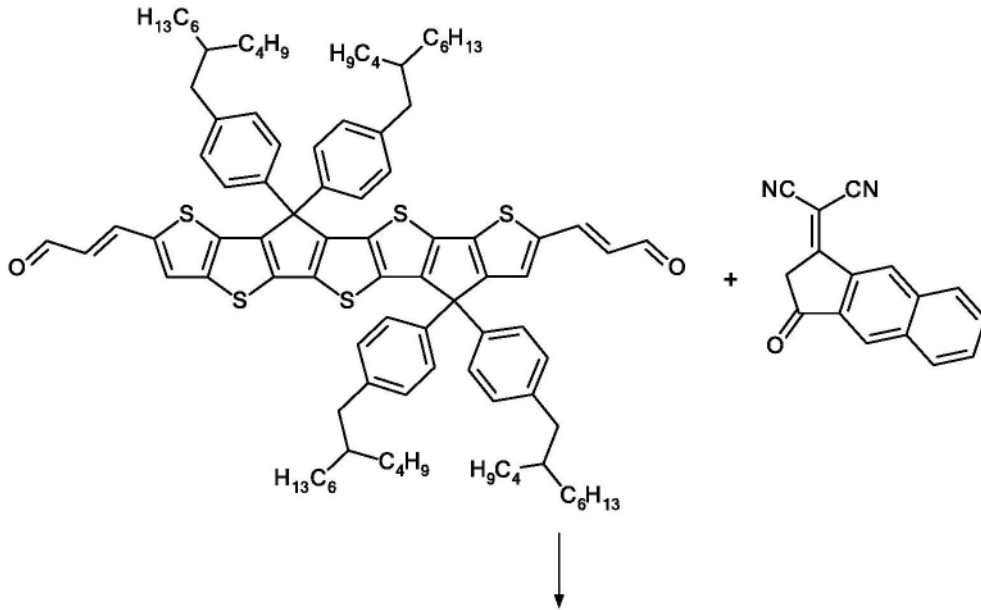
纯化粗产物,得到呈橙色固体的中间产物46(1.8克,96%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.90(1H,s),9.82(1H,s),7.94(1H,s),7.71(1H,s),7.04-7.18(16H,m),2.50(8H,t,J 6.7),1.52-1.62(4H,m),1.16-1.33(64H,m),0.79-0.91(24H,m)。

[0907] 中间产物47

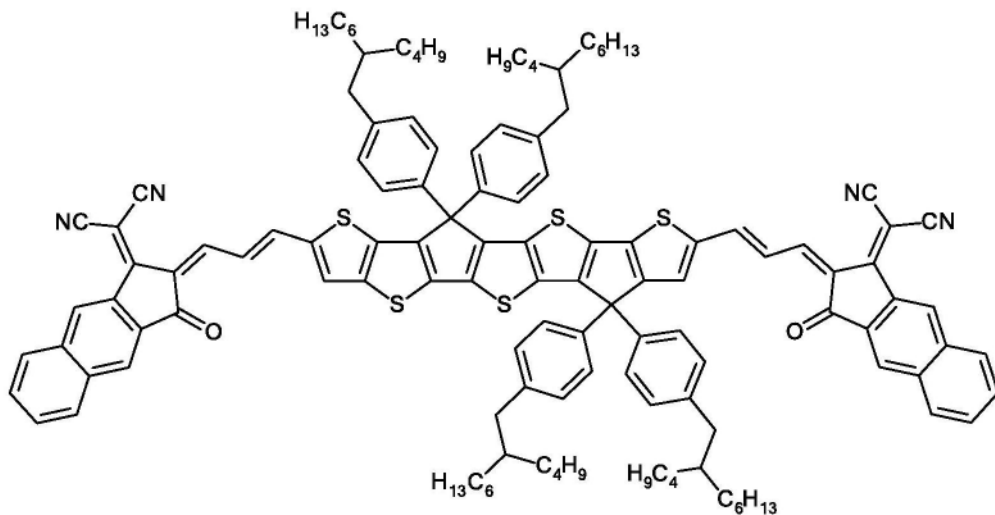


[0909] 向中间产物46(1.40克,0.99毫摩尔)和三丁基(1,3-二氧戊环-2-基甲基)-溴化磷酸(802毫克,2.17毫摩尔)在四氢呋喃(72立方厘米)的溶液中加入氢化物(237毫克,5.92毫摩尔,在矿物油中的60%分散液),将反应混合物在23℃搅拌18小时;将反应混合物冷却至0℃,加入盐酸水溶液(20立方厘米,10%);将反应混合物在0℃下搅拌40分钟,然后在23℃下搅拌2小时;加入水(100立方厘米),有机物用乙醚(3×100立方厘米)萃取;合并的有机物用盐水(100立方厘米)洗涤,经无水硫酸镁干燥,过滤,并真空除去溶剂;研磨粗产物(乙腈),通过过滤收集固体,并用甲醇(100立方厘米)洗涤,得到呈红色固体的中间产物47(1.2克,83%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.53(1H,d,J 7.6),9.50(1H,d,J 7.6),7.40-7.52(3H,m),7.24(1H,s),6.96-7.10(8H,m),6.30-6.41(2H,m),2.35-2.47(8H,m),1.43-1.55(4H,m),1.04-1.27(64H,m),0.68-0.84(24H,m)。

[0910] 化合物21



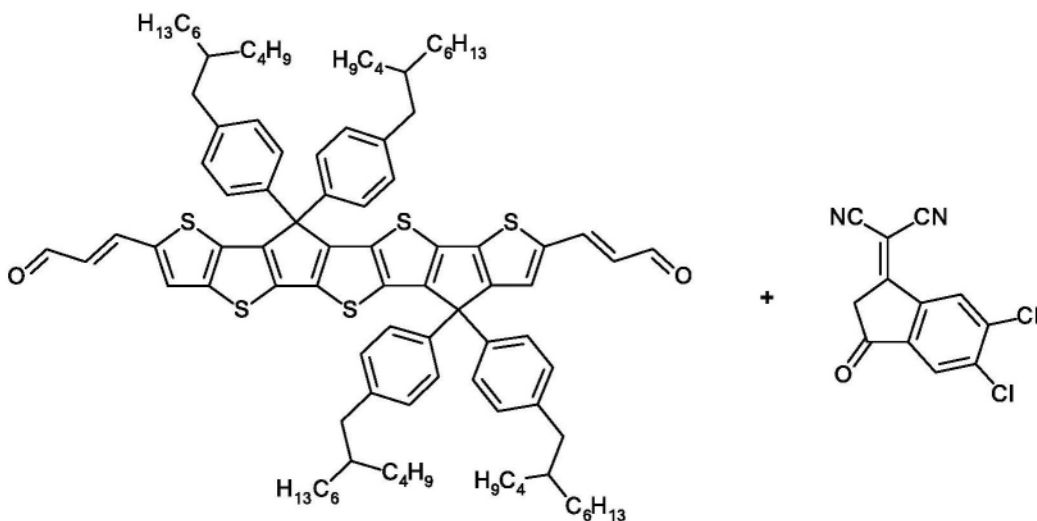
[0911]



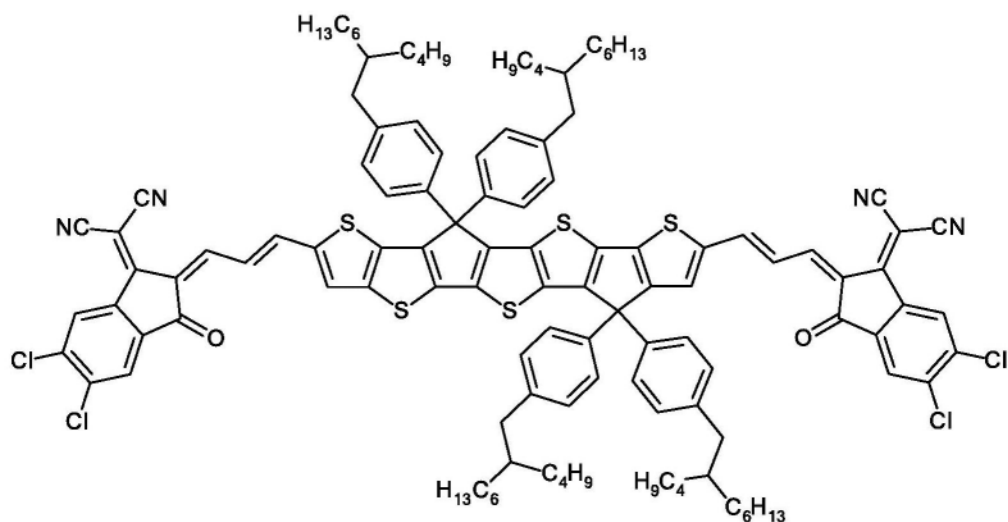
[0912] 向无水氯仿(10立方厘米)中的中间产物47(250毫克,0.17毫摩尔)溶液中加入2-{3-氧代-1H,2H,3H-环戊[b]萘-1-亚基}丙二腈(125毫克,0.510毫摩尔),然后加入吡啶(0.1立方厘米,1.2毫摩尔);将得到的溶液在40℃下搅拌4小时;使混合物冷却至23℃,并真空除去挥发物;将残余物在甲醇中研磨,并将固体进一步用甲醇洗涤,直到滤液呈无色;粗产物使用柱色谱法纯化(环己烷:氯仿;7:13),得到化合物21(94毫克,29%),为棕色/绿色固体。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.05-9.11(2H,m),8.50-8.67(2H,m),8.38-8.47(2H,m),8.24-8.31(2H,m),7.93-8.04(2H,m),7.57-7.68(4H,m),7.36-7.54(4H,m),6.99-7.16(16H,m),2.37-2.51(8H,m),1.45-1.60(4H,m),1.08-1.27(64H,m),0.69-0.82(24H,m)。

[0913] 例22

[0914] 化合物22



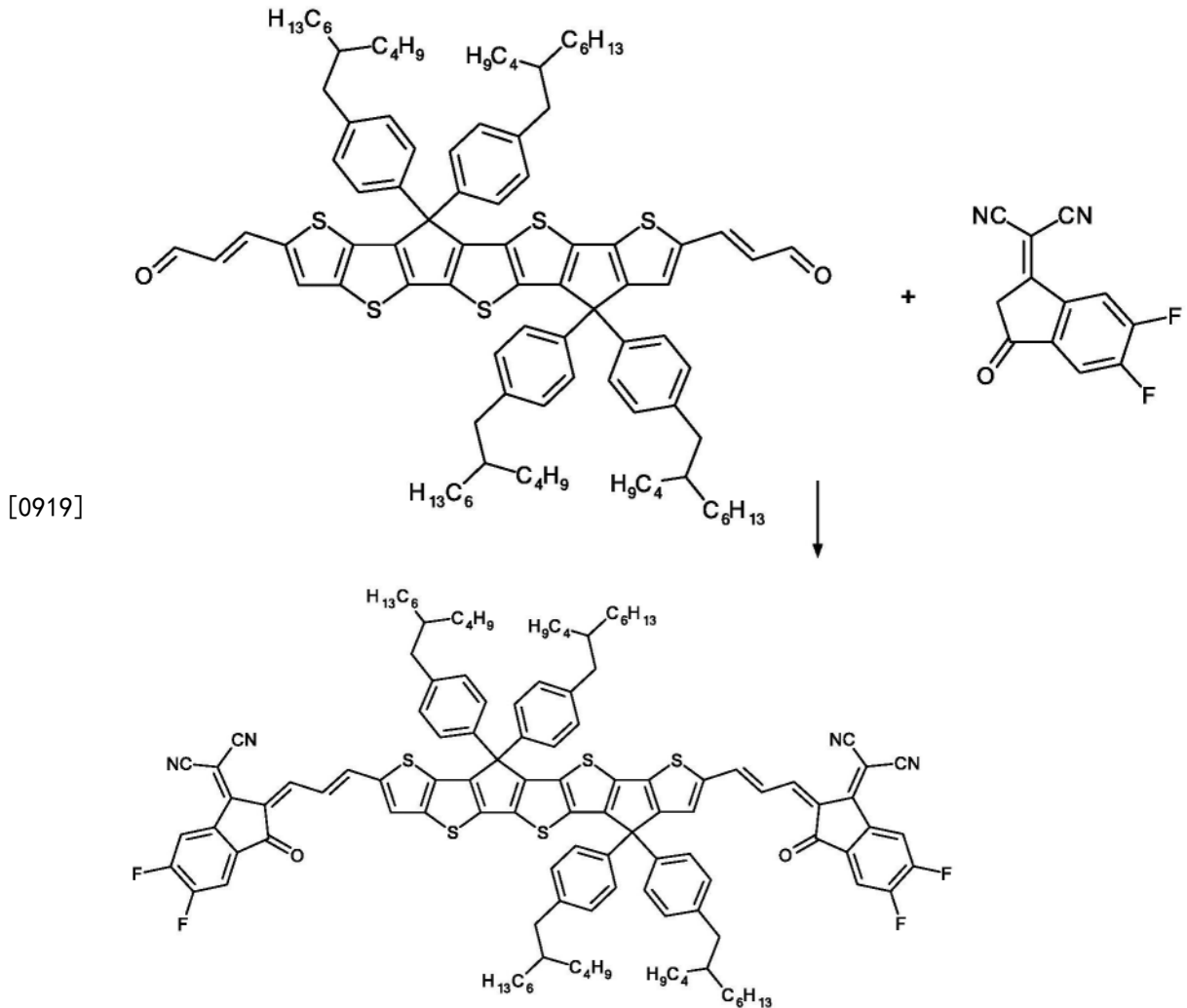
[0915]



[0916] 向中间产物47 (220毫克, 0.15毫摩尔) 在无水氯仿 (12立方厘米) 的溶液中加入2-(5,6-二氯-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-1-亚基)丙二腈 (197毫克, 0.748毫摩尔), 然后加入吡啶 (0.85立方厘米, 10.5毫摩尔); 将所得溶液脱气25分钟, 然后搅拌2小时; 加入甲醇 (300立方厘米), 并过滤收集固体; 使用梯度溶剂系统 (40-60石油醚: 二氯甲烷; 7:3至0:1) 的柱色谱法纯化粗产物, 然后在乙腈中研磨, 得到深色固体的化合物22 (190毫克, 65%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 8.76 (2H, d, J 6.9), 8.38-8.60 (4H, m), 7.93 (2H, d, J 2,6), 7.43-7.71 (4H, m), 7.08-7.23 (16H, m), 2.47-2.58 (8H, m), 1.52-1.68 (4H, m), 1.15-1.41 (64H, m), 0.80-0.93 (24H, m)。

[0917] 例23

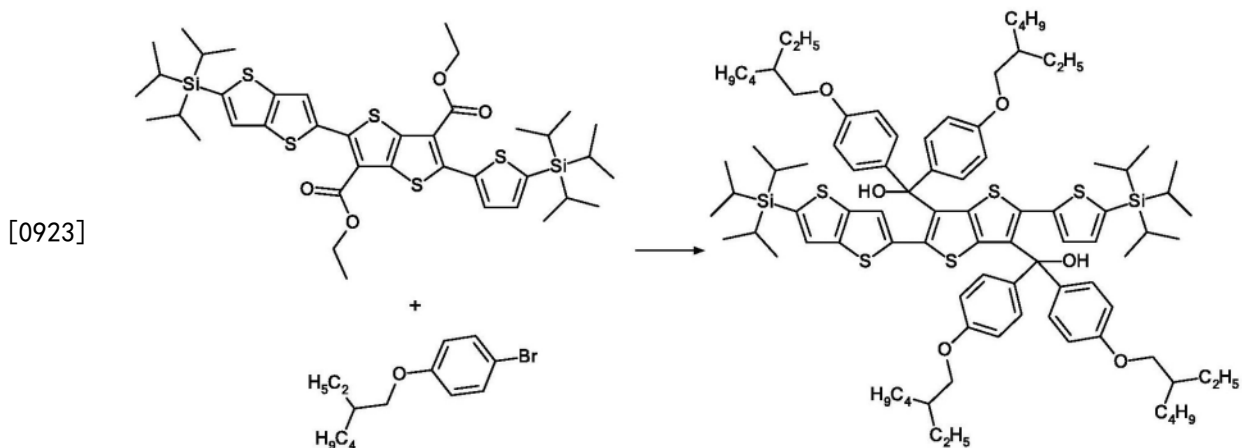
[0918] 化合物23



[0920] 向中间产物47 (220毫克, 0.15毫摩尔) 在无水氯仿 (12立方厘米) 中的溶液中加入 2-(5,6-二氯-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-1-亚基) 丙二腈 (172毫克, 0.748毫摩尔) 吡啶 (0.85立方厘米, 10.5毫摩尔); 将所得溶液脱气25分钟, 然后搅拌2小时; 加入甲醇 (300立方厘米), 过滤收集固体, 得到化合物23 (240毫克, 85%), 为深绿色固体。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 8.28-8.48 (6H, m), 7.36-7.61 (6H, m), 6.98-7.11 (16H, m), 2.39-2.48 (8H, m), 1.46-1.57 (4H, m), 1.08-1.26 (64H, m), 0.71-0.82 (24H, m)。

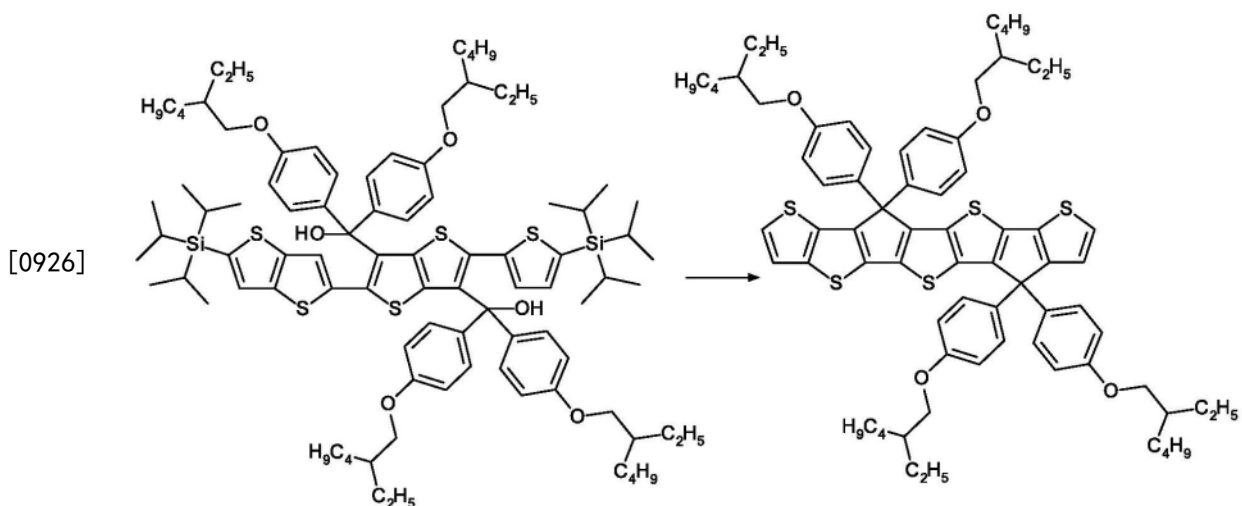
[0921] 例24

[0922] 中间产物48



[0924] 于 -78°C ,70分钟内向无水四氢呋喃(100立方厘米)中的1-溴-4-[(2-乙基己基)氧基]苯(6.98克,24.5毫摩尔),滴加叔丁基锂(28.8立方厘米,达到48.9毫摩尔,在戊烷中为1.7M);然后将反应混合物搅拌2小时;以单份形式加入中间产物43(4.00克,4.89毫摩尔),将反应混合物加热至 23°C 并搅拌17小时;加入水(100立方厘米),并将混合物再搅拌1小时;加入乙醚(100立方厘米),水层用乙醚(2×100 立方厘米)萃取;用水(2×50 立方厘米)洗涤合并的有机层,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂;使用梯度溶剂系统(戊烷:二氯甲烷;1:0至0:1)的柱色谱法纯化粗产物,得到呈黄色油状的中间产物48(6.70克,88%)。 ^1H NMR(400MHz, CD_2Cl_2) 7.14(1H,s),7.04-7.12(8H,m),6.86(1H,d,J 3.5),6.69-6.75(8H,m),6.61(1H,d,J 3.5),6.54(1H,m),3.68-3.82(8H,m),3.30(1H,s),3.25(1H,s),1.56-1.68(4H,m),1.53-1.69(4H,m),1.11-1.42(38H,m),0.99-1.04(18H,m),0.92-0.97(18H,m),0.77-0.86(24H,m)。

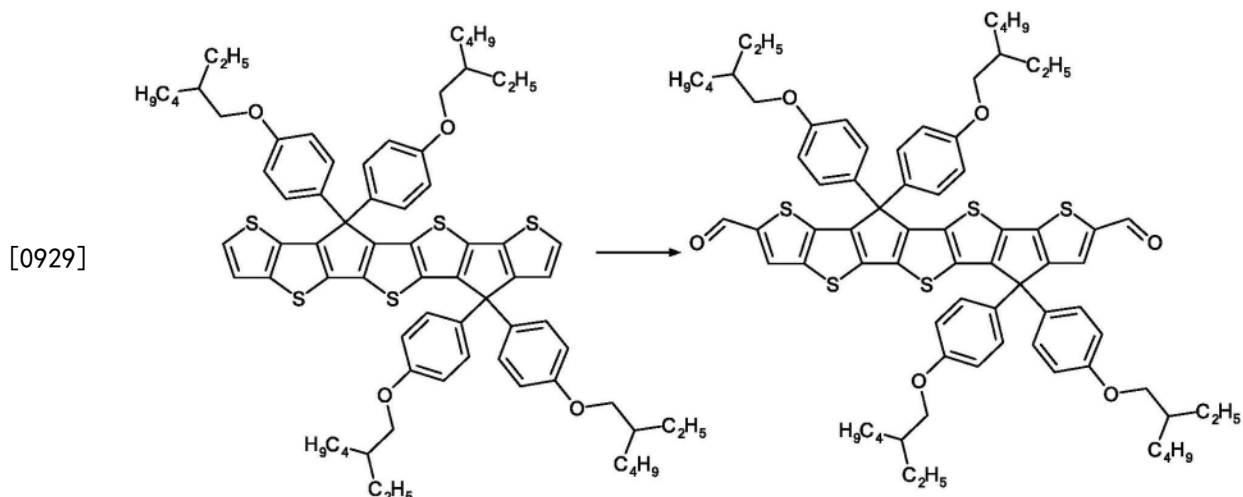
[0925] 中间产物49



[0927] 向在二氯甲烷(50立方厘米)中的中间产物48(6.00克,3.87)搅拌及加入4-甲基苯-1-磺酸水合物(0.10毫克,0.001毫摩尔)在乙酸(1.0立方厘米)中的溶液;将混合物在 40°C 下搅拌12小时;使混合物冷却至 23°C ,并真空除去挥发物;将残余物吸收在乙醚(50立方厘米)中,溶液用饱和碳酸钾水溶液洗涤直至溶液为碱性;溶液用碳酸钾干燥,过滤并真空除去溶剂;将残余物吸收在四氢呋喃(40立方厘米)中,并加入四丁基氟化铵(10立方厘米,10毫摩尔,在四氢呋喃中1.0M);将混合物搅拌15分钟,然后真空除去溶剂;使用梯度溶剂系

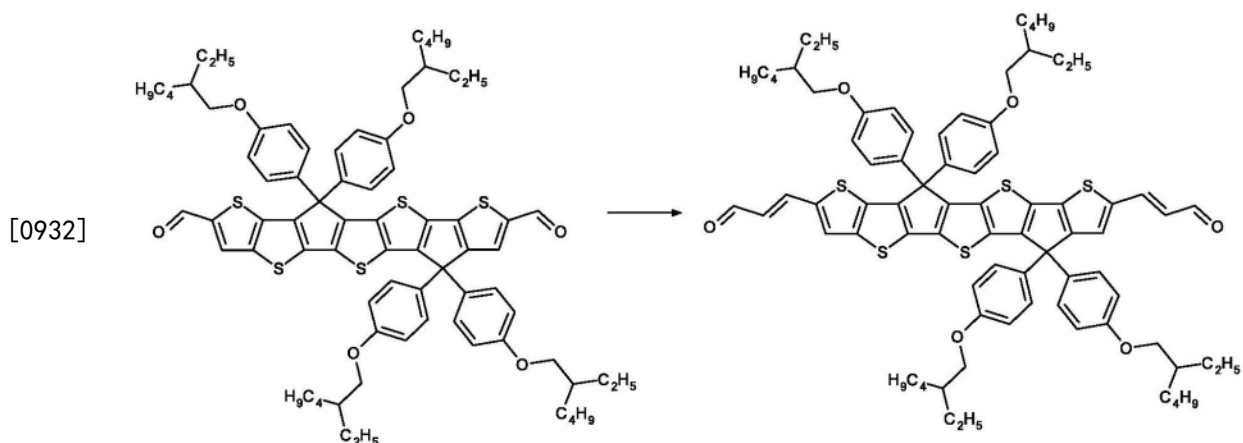
统(40-60石油醚:二氯甲烷;19:1至17:3)的柱色谱法纯化粗产物,得到呈浅色固体的中间产物49(2.15克,46%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 7.29(1H,d,J 5.2),7.25(1H,d,J 5.2),7.16-7.21(9H,m),7.06(1H,d,J 4.9),6.80-6.85(8H,m),3.76-3.83(8H,m),1.64-1.75(4H,m),1.24-1.54(32H,m),0.84-0.96(24H,m)。

[0928] 中间产物50



[0930] 于0℃,向中间产物49(1.98克,1.65毫摩尔),无水N,N-二甲基甲酰胺(0.65立方厘米,8.4毫摩尔)和无水氯仿(50立方厘米)的溶液中加入三氯化磷(V)(0.80立方厘米,8.6毫摩尔);然后将混合物在0℃下搅拌30分钟并在50℃下搅拌16小时,冷却至23℃;真空除去挥发物,并加入四氢呋喃(25立方厘米)和水(5立方厘米);然后将混合物搅拌30分钟,真空除去挥发物;研磨残余物(甲醇),过滤收集固体,并用甲醇(50立方厘米)洗涤,得到呈橙色固体的中间产物50(2.0克,99%)。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂) 9.91(1H,s),9.83(1H,s),8.01(1H,s),7.72(1H,s),7.13-7.23(8H,m),6.81-6.91(8H,m),3.78-3.88(8H,m),1.69-1.79(4H,m),1.24-1.57(32H,m),0.85-1.00(24H,m)。

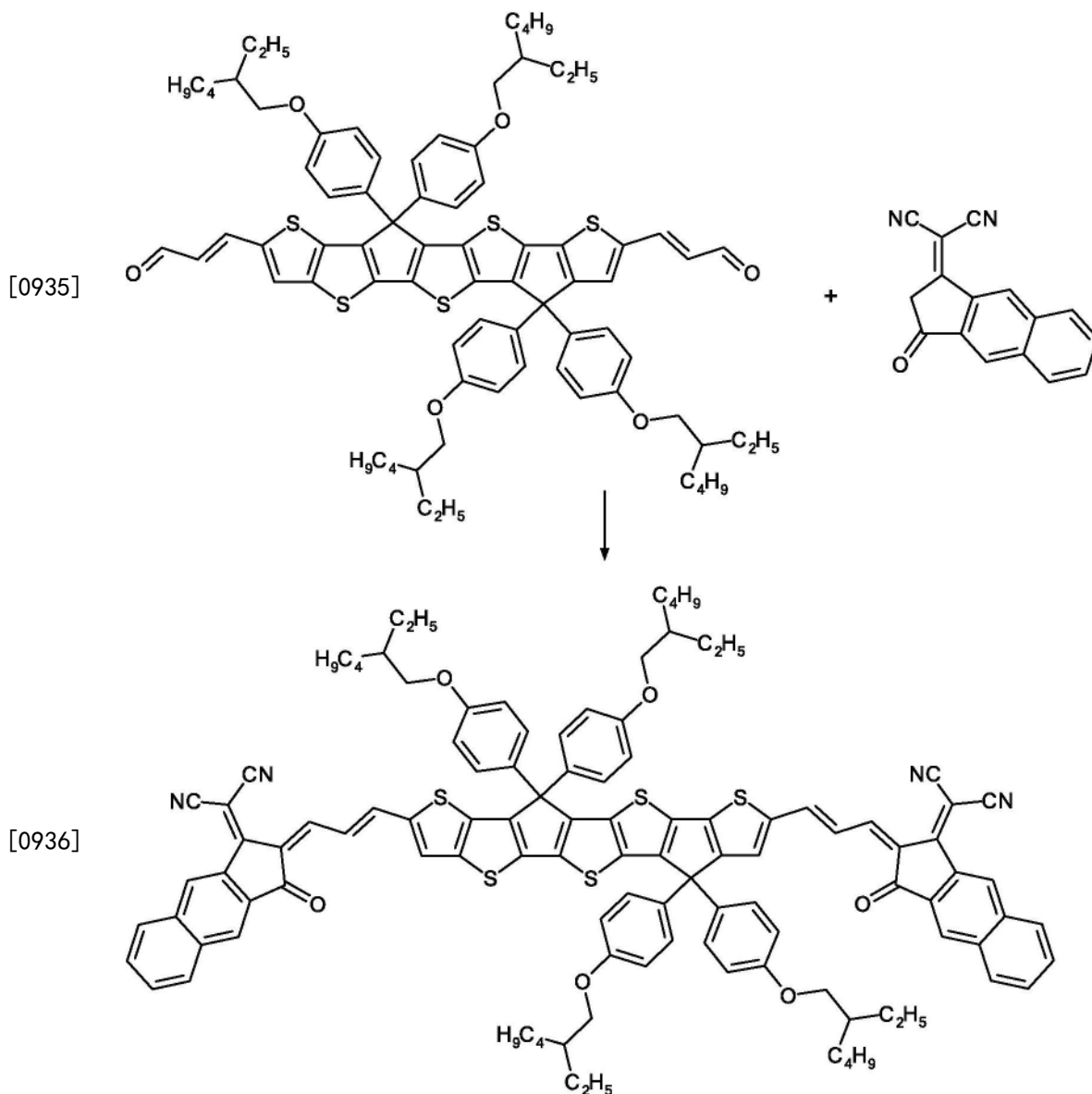
[0931] 中间产物51



[0933] 向中间产物50(1.70克,1.35毫摩尔)和三丁基(1,3-二氧戊环-2-基甲基)-溴化磷酸(1.50克,4.05毫摩尔)在四氢呋喃(25立方厘米)中的溶液中加入氢化钠(270毫克,6.76毫摩尔,在矿物油中的60%分散液),将反应混合物在23℃搅拌4小时,在40℃搅拌2小时;将反应混合物冷却至0℃,并加入盐酸水溶液(4.6立方厘米,10%);将反应混合物在0℃下搅

拌10分钟;真空除去挥发物,倾析水相,并将残留物用水(2×10立方厘米)洗涤;研磨粗产物(甲醇),过滤收集固体,并用甲醇(50立方厘米)洗涤;使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;3:17至0:1)的柱色谱法进一步纯化,然后重结晶(氯仿:乙腈),得到中间体产物51(1.63克,92%),为红色固体。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂) 9.50(1H,d,J 7.6),9.48(1H,d,J 7.6),7.41-7.54(3H,m),7.22(1H,s),7.00-7.10(8H,m),6.69-6.78(8H,m),6.26-6.39(2H,m),3.64-3.77(8H,m),1.52-1.65(4H,m),1.11-1.45(32H,m),0.72-0.86(24H,m)。

[0934] 化合物24

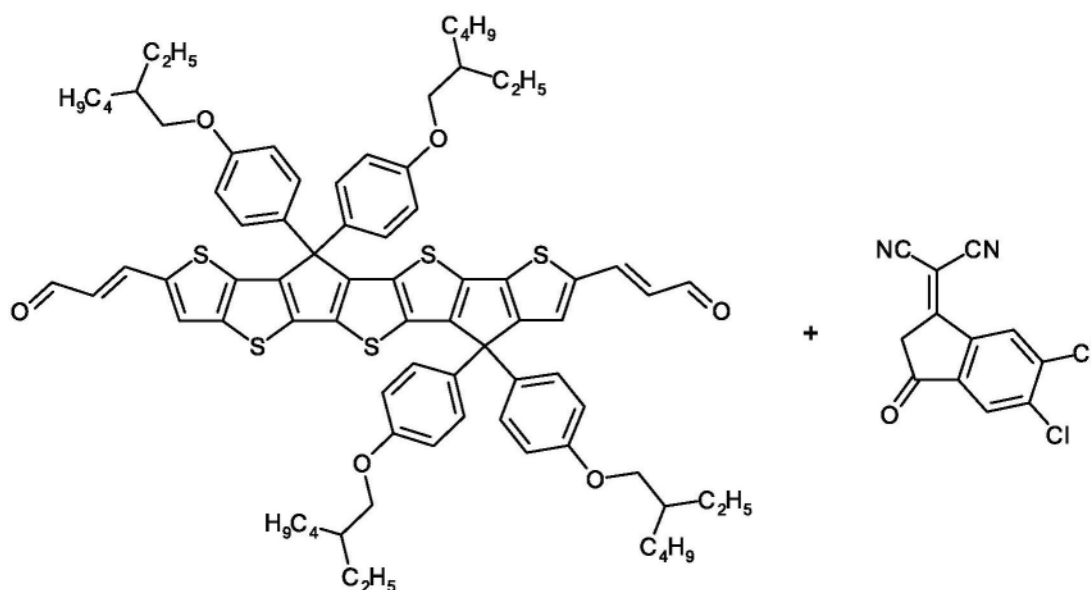


[0937] 向无水氯仿(10立方厘米)和乙醇(0.5立方厘米)的中间产物51(250毫克,0.191毫摩尔)溶液中加入2-{3-氧代-1H,2H,3H-环戊并[b]萘-1-亚基}丙二腈(140毫克,0.573毫摩尔),然后加入吡啶(0.1立方厘米,1.2毫摩尔);将得到的溶液在40℃下搅拌12小时;使混合物冷却至23℃,并真空除去挥发物;将残余物在甲醇中研磨,并将固体进一步用甲醇洗涤,直到滤液呈无色;使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:氯仿;3:17至1:19)的柱色谱法纯化粗产物,得到呈深绿色固体的化合物24(138毫克,41%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 9.15-9.19(2H,m),8.61-8.74(2H,m),8.47-8.54(2H,m),8.34-8.39(2H,m),8.03-8.11(4H,m),7.66-

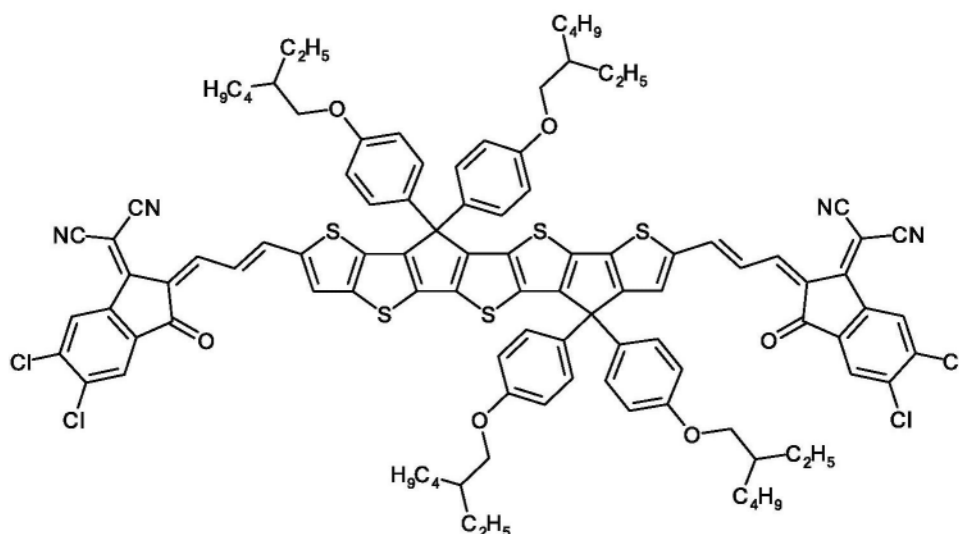
7.75 (4H,m) , 7.49-7.63 (3H,m) , 7.42 (1H,s) , 7.14-7.22 (8H,m) , 6.83-6.96 (8H,m) , 3.77-3.90 (8H,m) , 1.64-1.77 (4H,m) , 1.23-1.59 (32H,m) , 0.83-0.97 (24H,m) 。

[0938] 例25

[0939] 化合物25



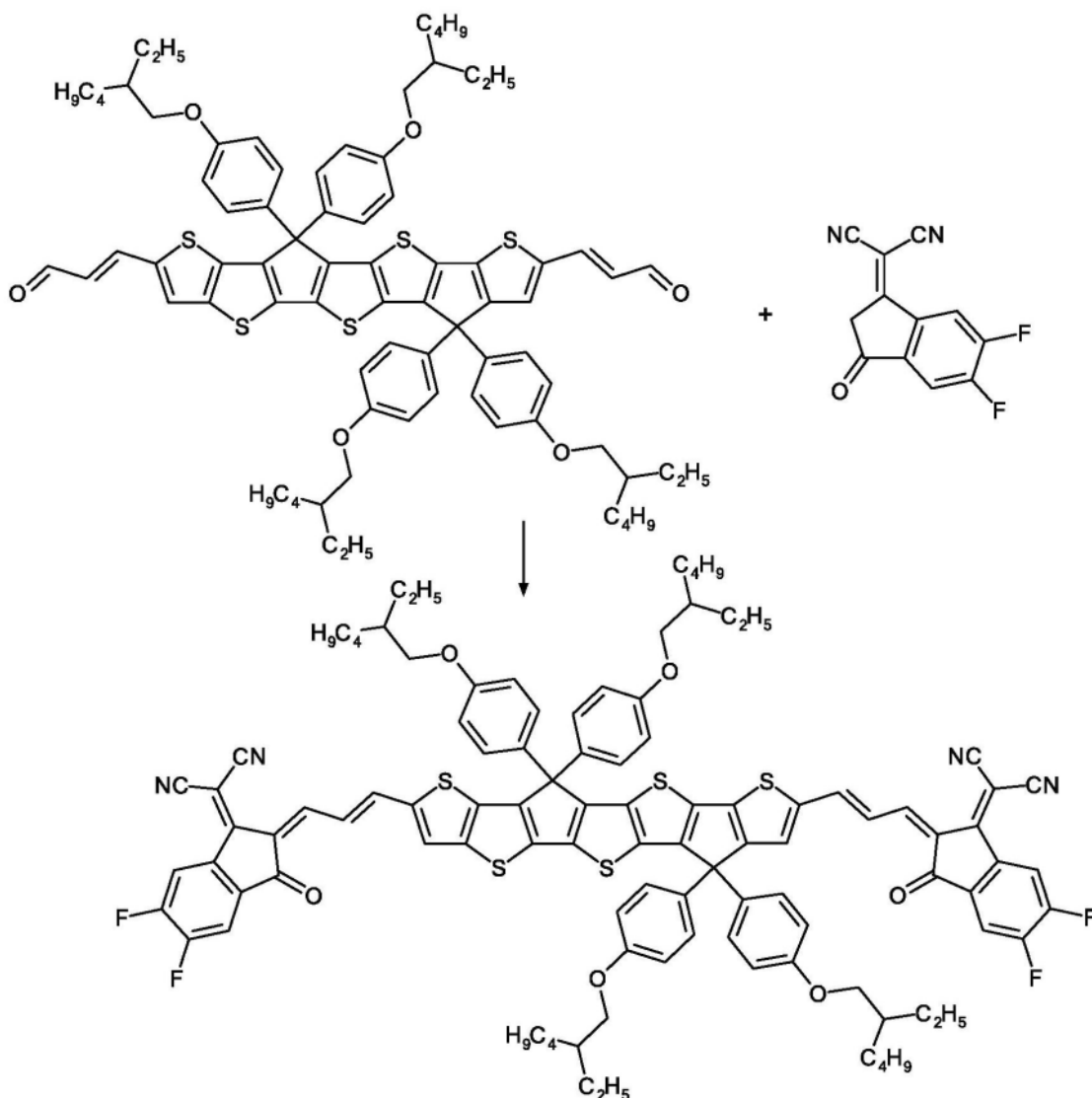
[0940]



[0941] 向中间产物51 (200毫克, 0.153毫摩尔) 的氯仿 (10立方厘米) 和乙醇 (0.5立方厘米) 溶液中加入吡啶 (0.1立方厘米, 1毫摩尔) 和2-(5,6-二氯(-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-1-亚基)丙二腈 (106毫克, 0.403毫摩尔); 将溶液在40℃下搅拌6小时, 然后冷却至23℃; 真空除去挥发物, 并将残余物用甲醇研磨; 过滤收集固体, 并用甲醇洗涤直至滤液为无色; 然后使用柱色谱法 (环己烷: 氯仿; 7:13) 将粗产物进一步纯化, 得到化合物25 (204毫克, 74%), 为绿色固体。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 8.74-8.78 (2H,m) , 8.39-8.58 (4H,m) , 7.90-7.96 (2H,m) , 7.40-7.63 (4H,m) , 7.12-7.24 (8H,m) , 6.83-6.94 (8H,m) , 3.83 (8H,t, J 5.7) , 1.70 (4H,h, J 6.0) , 1.23-1.55 (32H,m) , 0.82-0.95 (24H,m) 。

[0942] 例26

[0943] 化合物26

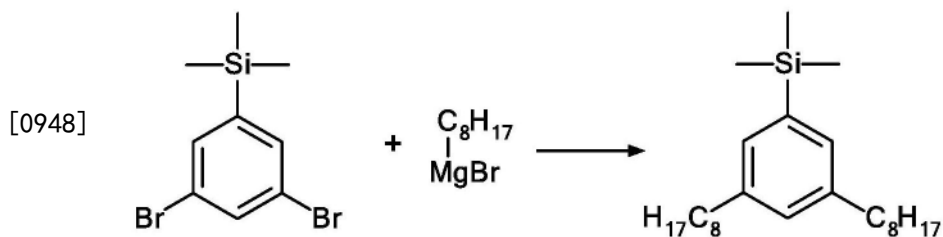


[0944]

[0945] 向中间产物51 (200毫克, 0.153毫摩尔) 的氯仿 (10立方厘米) 和乙醇 (0.5立方厘米) 溶液中加入吡啶 (0.1立方厘米, 1毫摩尔) 和2-(5,6-二氟-(3-氧代-2,3-二氢-1H-茛-1-亚基) 丙二腈 (105毫克, 0.458毫摩尔); 将溶液在40℃下搅拌6小时, 然后冷却至23℃; 真空除去挥发物, 残余物用甲醇研磨; 过滤收集固体, 并用甲醇洗涤直至滤液为无色; 将粗产物使用柱色谱法 (环己烷: 氯仿; 7:13) 进一步纯化, 得到化合物26 (113毫克, 43%), 为绿色固体。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂) 8.72-8.77 (1H, m), 8.28-8.49 (5H, m), 7.33-7.67 (6H, m), 7.04-7.17 (8H, m), 6.72-6.84 (8H, m), 3.68-3.81 (8H, m), 1.60 (4H, h, J 4.9), 1.10-1.49 (32H, m), 0.70-0.95 (24H, m)。

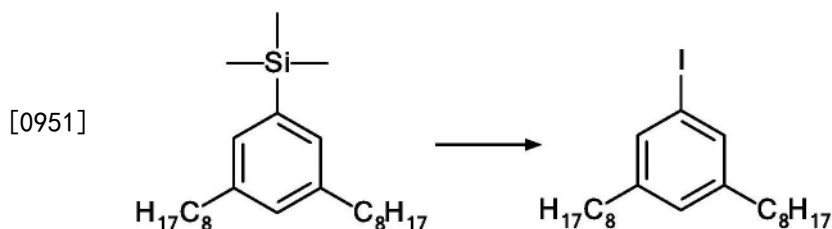
[0946] 例27

[0947] 中间产物52



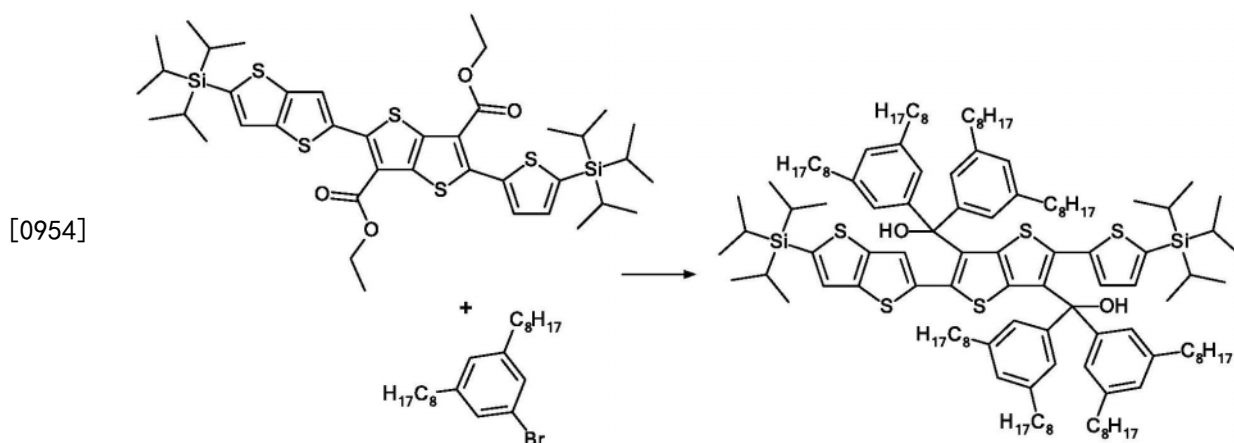
[0949] 向四氢呋喃(450立方厘米)的辛基溴化镁溶液(183立方厘米,365毫摩尔,在乙醚中为2.0M)中加入(3,5-二溴苯基)三甲基硅烷(45.0克,146毫摩尔)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钡(II)(1.60克,2.19毫摩尔)。将反应混合物在55℃下加热16小时,然后将其冷却至0℃并加入水(250立方厘米)。有机物用二氯甲烷(2×250立方厘米)萃取。合并的有机物用盐水(100立方厘米)洗涤,用无水硫酸镁干燥,过滤并真空除去溶剂。粗产物使用柱色谱法(庚烷)进行纯化,得到无色油状的中间产物52(22.2克,41%)。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) 7.15(2H, d, J 1.6), 7.00(1H, s), 2.52-2.64(4H, m), 1.55-1.68(24H, m), 0.84-0.89(6H, m), 0.22-0.31(9H, m)。

[0950] 中间产物53



[0952] 对黑暗中的中间产物52(10.0克,26.7毫摩尔),氯仿(100立方厘米)和甲醇(100立方厘米)的溶液中加入三氟乙酸银(I)(12.4克,56.0毫摩尔);将混合物冷却至0℃,加入碘(13.5克,53.37毫摩尔),并将混合物搅拌90分钟;将反应混合物通过二氧化硅(二氯甲烷)塞过滤,并将有机相用饱和硫酸氢钠水溶液(100立方厘米),水(100立方厘米)和盐水(100立方厘米)洗涤,然后用无水硫酸镁干燥;过滤混合物,并真空除去溶剂,得到呈无色液体的中间产物53(11.4克,99%)。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) 7.27(2H, d, J 1.4), 6.85(1H, d, J 1.5), 2.43(4H, t, J 7.7), 1.07-1.34(24H, m), 0.70-0.85(6H, m)。

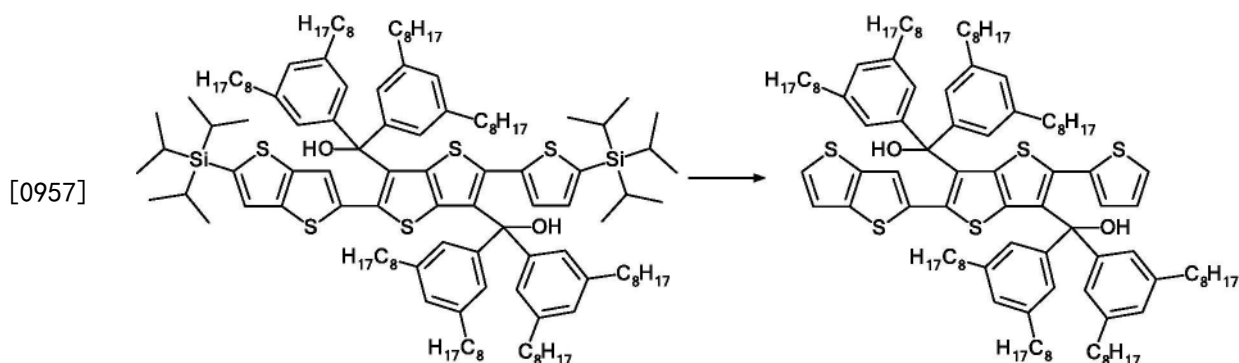
[0953] 中间产物54



[0955] 在10分钟内,向中间产物53(5.72克,15.0毫摩尔)和无水四氢呋喃(40立方厘米)的混合物中加入叔丁基锂(17.6立方厘米,30.0毫摩尔,1.7M在戊烷中),将混合物搅拌2小

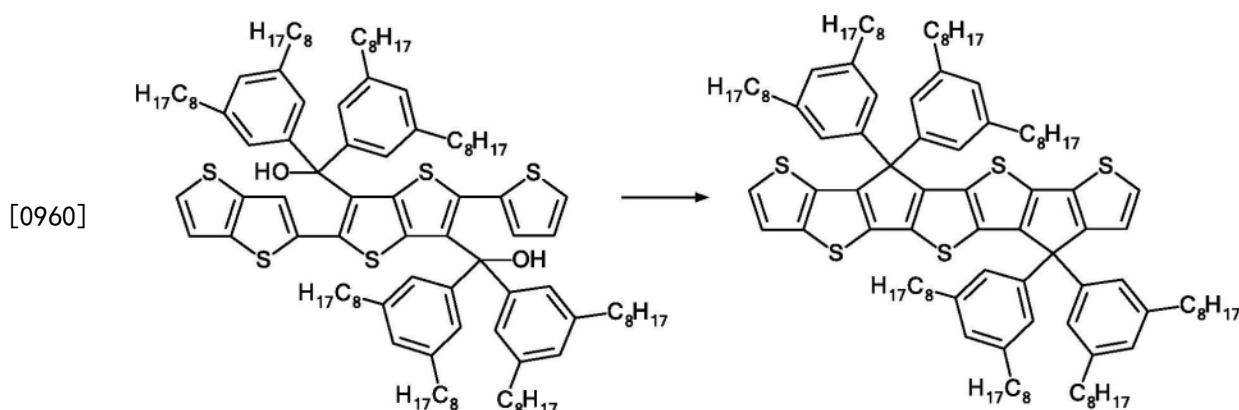
时,加入中间产物43(2.45克,3.00毫摩尔),使混合物温热至23℃并搅拌17小时;加入水(25立方厘米),并将混合物再搅拌1小时;将水层用乙醚(2×50立方厘米)萃取,并将合并的有机物用无水硫酸镁干燥;真空过滤并除去溶剂,使用分级溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;1:0至17:3)进行柱色谱纯化,得到呈黄色油状的中间产物54(3.03克,52%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 7.15(1H,s),6.95-7.00(4H,m),6.89-6.94(6H,m),6.89(1H,d,J 3.4),6.84-6.88(2H,m),6.62(1H,d,J 3.4),6.37(1H,s),3.50(1H,s),3.34(1H,s),2.40-2.59(16H,m),1.46-1.63(16H,m),1.19-1.42(86H,m),1.10-1.15(18H,m),1.02-1.07(18H,m),0.81-0.95(24H,m)

[0956] 中间产物55



[0958] 向中间产物54(2.20克,1.14毫摩尔)在四氢呋喃(20立方厘米)中的溶液中加入四丁基氟铵(2.84立方厘米,2.84毫摩尔,1.0M在四氢呋喃中),并将混合物搅拌2小时;然后在真空中除去挥发物,使用梯度溶剂系统(40-60石油醚:二氯甲烷;9:1至3:1)的柱色谱法纯化粗产物,得到呈浅色的中间产物55(1.64克,89%)黄色固体。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) 7.25-7.27(1H,m),7.09-7.13(1H,m),7.03-7.05(1H,m),6.86-6.94(12H,m),6.68-6.72(1H,m),6.43-6.46(2H,m),3.34(1H,s),3.32(1H,s),2.42-2.55(16H,m),1.46-1.58(16H,m),1.14-1.34(80H,m),0.82-0.92(24H,m)。

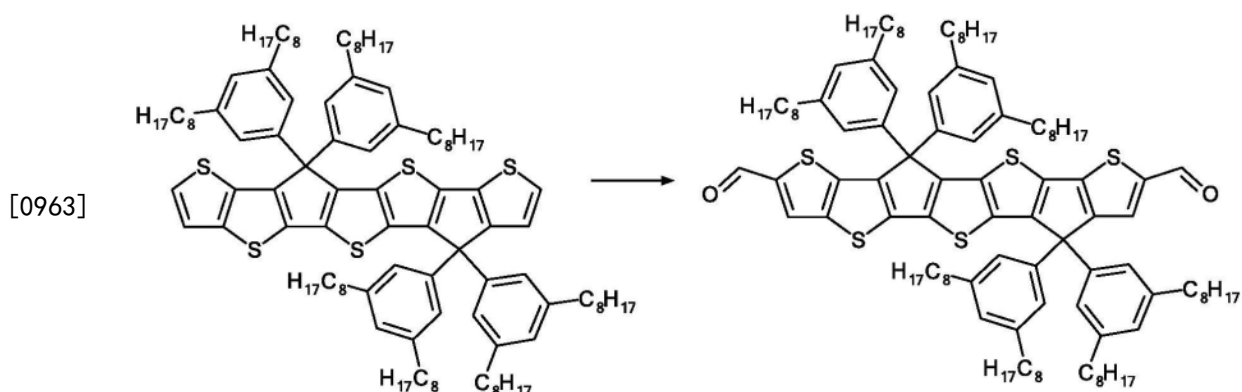
[0959] 中间产物56



[0961] 向中间产物55(910毫克,0.560毫摩尔)在环己烷(50立方厘米)中的溶液加入Amberlyst 15强酸(3.50克);然后将混合物在50℃下加热25分钟,并将溶液过滤;真空除去滤液中的挥发物,并使用柱色谱法(40-60石油醚)纯化残余物,得到呈橙色油状的中间产物56(600毫克,67%)。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂) 7.21(1H,d,5.2),7.17(1H,d,5.2),7.13(1H,d,4.9),6.98(1H,d,4.9),6.78-6.82(4H,m),6.72-6.76(8H,m),2.33-2.44(16H,m),1.35-

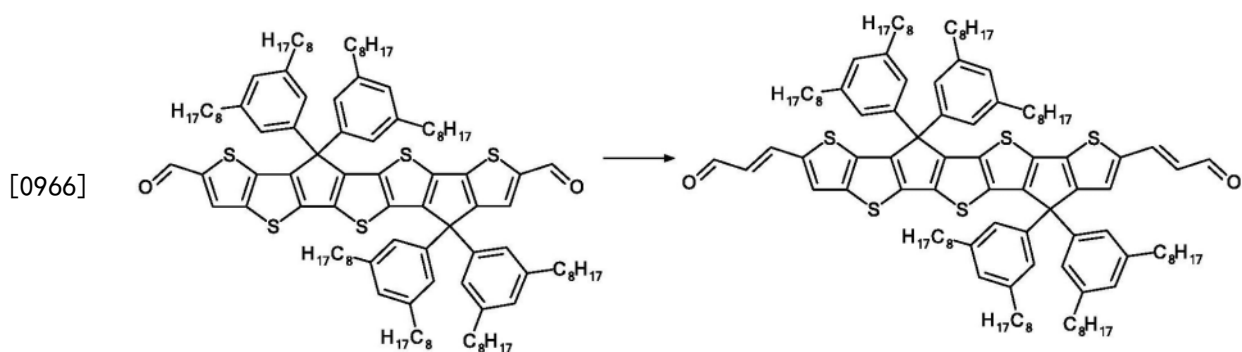
1.50 (16H, m), 1.04-1.27 (80H, m), 0.71-0.84 (24H, m)。

[0962] 中间产物57



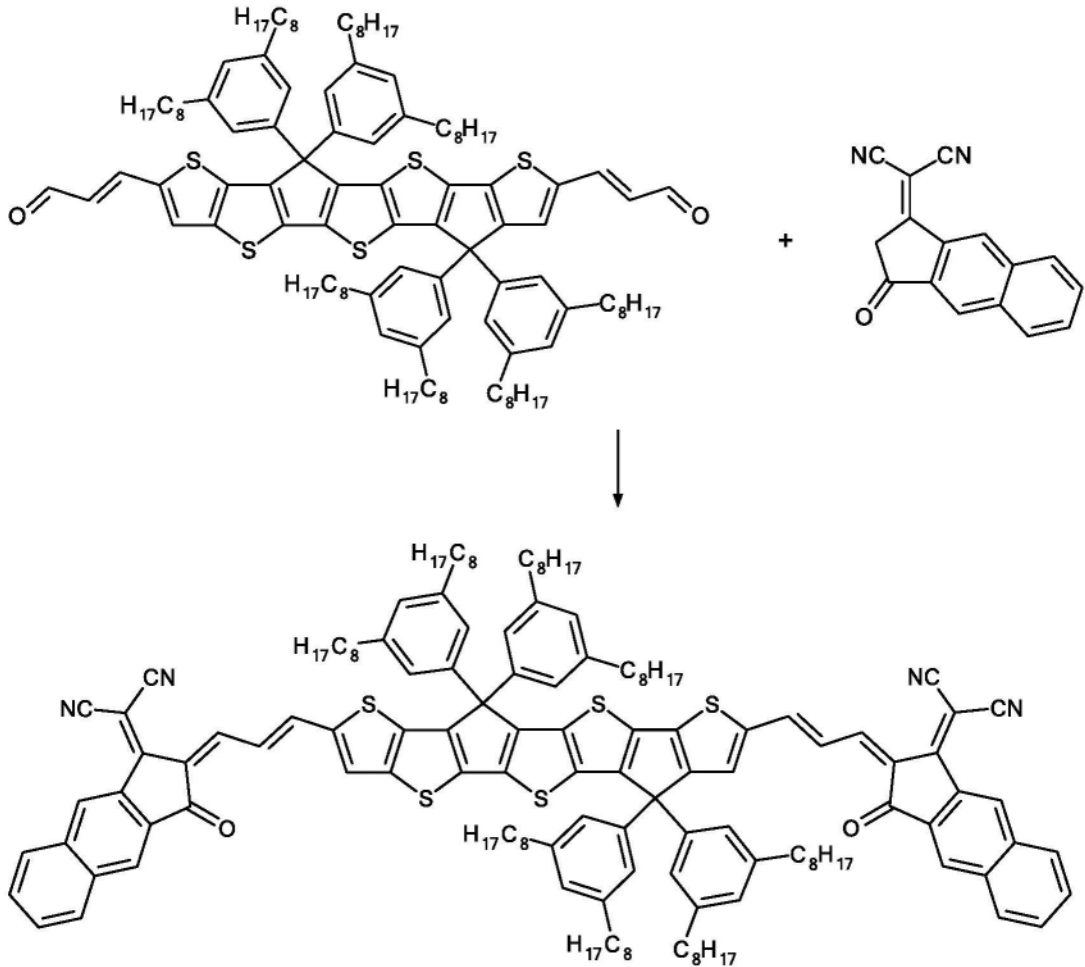
[0964] 于0℃向中间产物56 (590毫克, 0.372毫摩尔), 无水N,N-二甲基甲酰胺 (0.25立方厘米, 3.2毫摩尔) 和无水氯仿 (20立方厘米) 的溶液中加入三氯化磷(V) (0.25立方厘米, 2.7毫摩尔); 将混合物在0℃搅拌30分钟并在60℃搅拌16小时, 冷却至23℃; 真空除去挥发物, 加入四氢呋喃 (10立方厘米) 和水 (2立方厘米); 将混合物搅拌15分钟, 真空除去挥发物; 倾析出水相, 使用梯度溶剂系统 (环己烷: 二氯甲烷; 3:1至13:7) 的柱色谱法纯化残余物, 得到呈橙色固体的中间产物57 (590毫克, 97%)。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂) 9.78 (1H, s), 9.71 (1H, s), 7.88 (1H, s), 7.58 (1H, s), 6.84 (4H, s), 6.74 (4H, s), 6.70 (4H, s), 2.32-2.47 (16H, m), 1.30-1.50 (16H, m), 1.04-1.25 (80H, m), 0.67-0.83 (24H, m)。

[0965] 中间产物58



[0967] 向中间产物57 (630毫克, 0.384毫摩尔) 和三丁基(1,3-二氧戊环-2-基甲基)-溴化磷 (425毫克, 1.15毫摩尔) 在四氢呋喃 (10立方厘米) 中的溶液中加入氢化物 (77毫克, 1.9毫摩尔, 在矿物油中的60%分散液), 并将反应混合物在23℃搅拌4小时; 冷却反应混合物至0℃, 加入盐酸水溶液 (1.8立方厘米, 10%); 将反应混合物在0℃搅拌10分钟; 真空除去挥发物, 倾析水相, 并将残留物用水 (2×10立方厘米) 洗涤; 使用梯度溶剂系统 (40-60石油醚: 二氯甲烷; 11:9至2:3) 的柱色谱法纯化粗产物, 得到呈橙色固体的中间产物58 (460毫克, 71%)。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂) 9.50 (1H, d, J 7.6), 9.47 (1H, d, J 7.6), 7.42-7.54 (3H, m), 7.21 (1H, s), 6.81-6.85 (4H, m), 6.69-6.75 (8H, m), 6.25-6.37 (2H, m), 2.34-2.45 (16H, m), 1.37-1.49 (16H, m), 1.05-1.23 (80H, m), 0.69-0.81 (24H, m)。

[0968] 化合物27

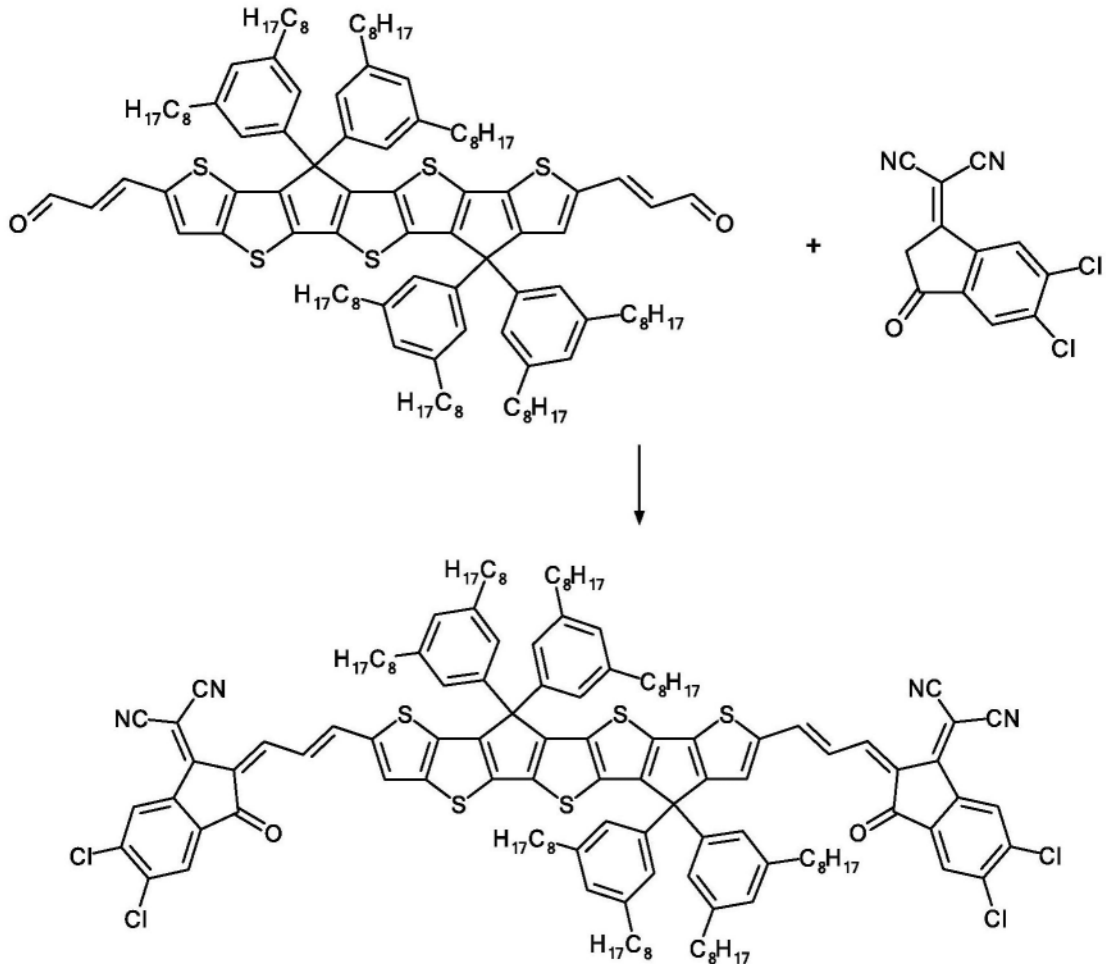


[0969]

[0970] 向中间产物58(139毫克,0.082毫摩尔)在氯仿(10立方厘米)中的溶液中加入吡啶(0.1立方厘米,1毫摩尔)和2-{3-氧代-1H,2H,3H-环戊并[b]萘-1-亚基}丙二腈(59.0毫克,0.241毫摩尔);将溶液在23℃下搅拌12小时,在40℃下搅拌3小时,然后冷却至23℃;真空除去挥发物,并将残余物用甲醇研磨;过滤收集固体,并用甲醇洗涤直至滤液为无色;将粗产物使用柱色谱法(氯仿)进一步纯化,得到化合物27(133毫克,76%),为绿色固体。¹H NMR(400MHz,CDCl₃)9.06-9.13(2H,m),8.56-8.70(2H,m),8.39-8.47(2H,m),8.23-8.29(2H,m),7.92-8.07(4H,m),7.58-7.66(4H,m),7.55(1H,s),7.43-7.53(2H,m),7.30(1H,s),6.71-6.93(12H,m),2.39-2.51(16H,m),1.40-1.56(16H,m),1.00-1.28(80H,m),0.65-0.80(24H,m)。

[0971] 例28

[0972] 化合物28

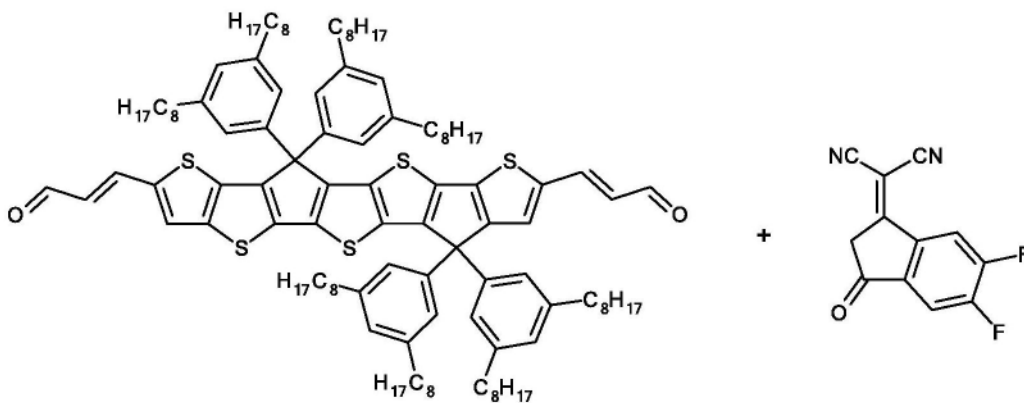


[0973]

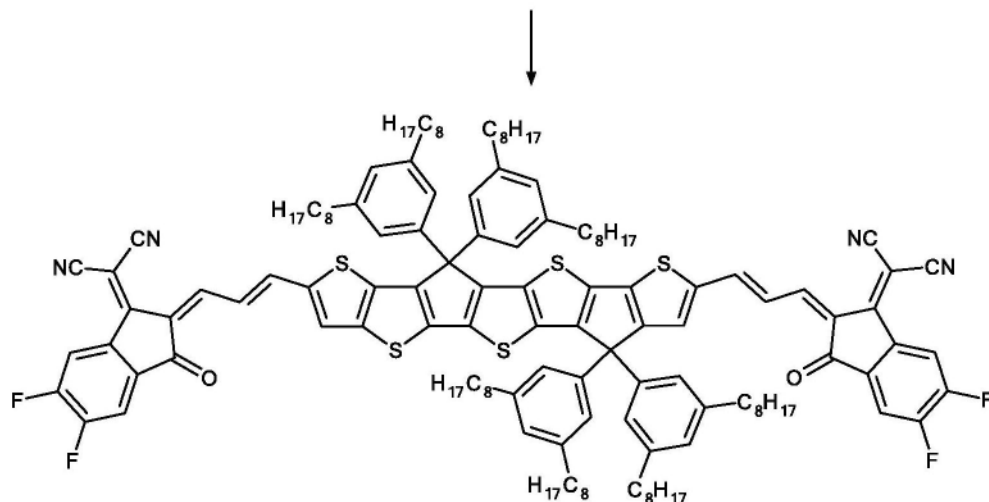
[0974] 向中间产物58(130毫克,0.077毫摩尔)在氯仿(10立方厘米)中的溶液中加入吡啶(0.1立方厘米,1毫摩尔)和2-(5,6-二氯-3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-1-亚基)丙二腈(60.5毫克,0.230毫摩尔);将溶液于23℃搅拌24小时,然后在40℃下搅拌1小时,冷却至23℃;真空除去挥发物,并将残余物用甲醇研磨;过滤收集固体,并用甲醇洗涤直至滤液为无色;将粗产物使用梯度溶剂系统(环己烷:氯仿;13:7至1:1)的柱色谱法进一步纯化,得到呈绿色固体的化合物28(87毫克,52%)。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂) 8.75-8.83(1H,m), 8.62-8.68(2H,m), 8.31-8.52(3H,m), 8.02-8.07(1H,m), 7.78-7.85(2H,m), 7.45-7.70(2H,m), 7.33-7.37(1H,m), 6.83-6.90(4H,m), 6.70-6.80(8H,m), 2.35-2.50(16H,m), 1.38-1.50(16H,m), 1.02-1.25(80H,m), 0.67-0.78(24H,m)。

[0975] 例29

[0976] 化合物29



[0977]



[0978] 向中间产物58(130毫克,0.077毫摩尔)在氯仿(10立方厘米)中的溶液中加入吡啶(0.1立方厘米,1毫摩尔)和2-(5,6-二氟--3-氧代-2,3-二氢-1H-茚-1-亚基)丙二腈(53.0毫克,0.230毫摩尔);将溶液于23℃搅拌24小时;真空除去挥发物,并将残余物用甲醇研磨;过滤收集固体,并用甲醇洗涤直至滤液为无色;然后使用梯度溶剂系统(环己烷:氯仿;13:7至1:1)的柱色谱法进一步纯化粗产物,得到呈绿色固体的化合物29(85毫克,52%)。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂) 8.74-8.80(1H,m), 8.02-8.51(6H,m), 8.46-8.69(4H,m), 7.31-7.36(1H,m), 6.83-6.90(4H,m), 6.70-6.80(8H,m), 2.35-2.49(16H,m), 1.37-1.52(16H,m), 1.00-1.25(80H,m), 0.65-0.79(24H,m)。

[0979] 使用例1

[0980] 以Keithley 2400SMU测量电流-电压特性,同时使用Newport太阳仿真器以100mW·cm⁻²的白光照射太阳能电池。太阳仿真器配备有AM1.5G过滤器;使用硅光电二极管校准照明强度。所有装置的制备和特性均在干燥氮气中进行。

[0981] 使用下式计算功率转换效率

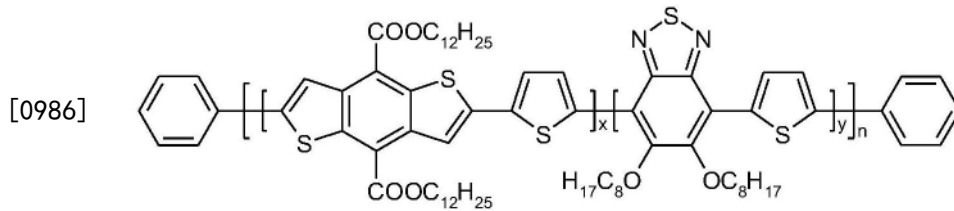
$$[0982] \quad \eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

[0983] 其中FF定义为

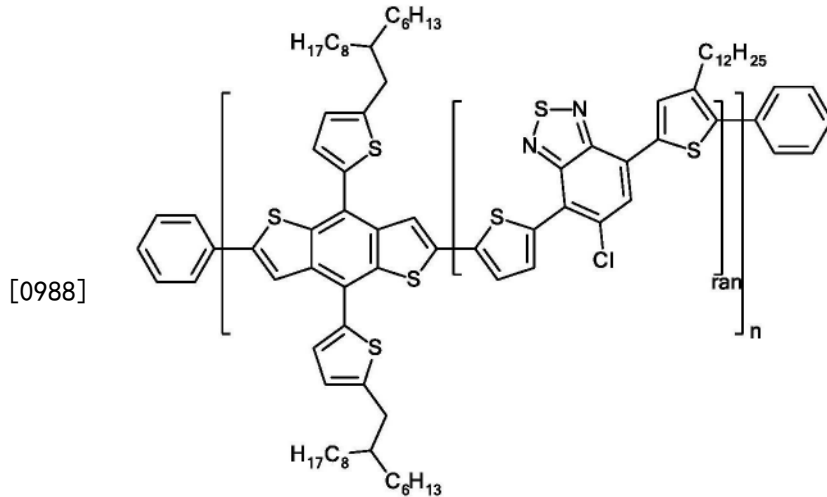
$$[0984] \quad FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

[0985] 对于包含如下所示的聚合物1或聚合物2,及作为式I化合物的受体并由有机溶液

涂覆的组合物,得到OPV装置的特性;溶液组成的详细信息显示于表1。



[0987] 聚合物1 ($x=y=1$) 及其制备公开于W0 2011/131280 A1中。



聚合物 2

[0989] A1:反向体异质接面有机光伏装置

[0990] 有机光伏 (OPV) 装置是在自LUMTEC公司购买的预图案化ITO玻璃基板 ($13 \Omega / \text{sq}.$) 上制造的。在超音波浴中使用普通溶剂 (丙酮、异丙醇、去离子水) 清洁基板,用刮刀在 40°C 上涂覆一层可商购的铝氧化锌 (AlZnO , 纳米级) 作为均匀涂层,将 AlZnO 薄膜在 100°C 的空气中退火10分钟,制备活性物质溶液 (即聚合物+受体) 以在 $23 \text{毫克} \cdot \text{厘米}^{-3}$ 溶液浓度下完全溶解溶质;在空气对薄膜进行刮涂处理,以实现厚度测定仪测得的活性层厚度在50至800纳米之间。随后进行短暂的干燥,以确保除去任何残留的溶剂。

[0991] 典型地将叶片涂布的薄膜在热板上于 70°C 干燥2分钟,接着将装置移到大气中,在活性层上铺有 0.1mL 掺杂有聚苯乙烯磺酸 [PEDOT:PSS Clevios HTL Solar SCA 434 (Heraeus)] 的导电聚合物聚 (乙撑二氧噻吩),并以 70°C 的刮刀均匀地涂覆。然后,银 (100nm) 阴极通过屏蔽热蒸发以定义电池。

[0992] 表1显示各个光敏配方的特性。溶剂为邻二甲苯 (oXy1)。

[0993] 表1:配方特性

项次	受体	聚合物	聚合物:受体 比率	浓度 克/升	溶剂
[0994] 1	化合物 3	1	1.00:1.30	23	邻二甲苯
2	化合物 3	2	1.00:1.30	23	邻二甲苯
3	化合物 7	2	1.00:1.30	23	邻二甲苯

[0995] A2:反式结构装置的性质

[0996] 表2显示单一OPV装置的装置特性,该装置包括一光敏层,此光敏层具有由表1的光敏受体/聚合物配方形成的BHJ。

[0997] 表2:在1个太阳光(AM1.5G)下模拟太阳辐射下的光伏电池特性。

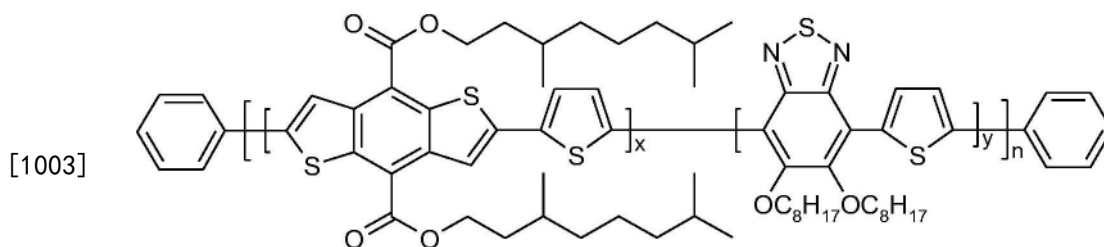
项次	受体	平均性能			
		Voc	Jsc	FF	PCE
		mV	mA·cm ⁻²	%	%
[0998] 1	化合物 3	690	15.4	55.4	5.48
2	化合物 3	665	14.1	58.2	5.25
3	化合物 7	657	11.0	47.2	3.40

[0999] 从表2可以看出,具有由聚合物1或2和化合物3或7的溶液制备的BHJ的OPV装置显示出有功能性的OPV装置。

[1000] 使用例2、3

[1001] A1:本体异质接面有机光电探测器装置(OPD)

[1002] 此装置于具有六个直径为5mm的预图案化ITO点的玻璃基板上制造,据以提供底部电极。使用在Decon90溶液中超音波处理的标准过程(30分钟)清洁ITO基板,然后用去离子水洗涤(x 3),在去离子水中超音波处理(30分钟)。将ZnO纳米颗粒分散液旋涂到基板上,并在电热板上在100~140°C的温度下干燥10分钟来沉积ZnO ETL层。聚合物2、聚合物3(购自Merck KGaA)或聚合物4(Lisicon PV-D4650(购自Merck KGaA))及作为本文公开的式I化合物的受体的配方是在在邻二甲苯中以20毫克/毫升的浓度以1:1的比例混合,并在23°C和60°C之间的温度下搅拌17小时。使用刮刀涂层(RK的K101 Control Coater System)沉积活性层。平台温度设定为20-60°C,叶片间隙设定为2至200微米,速度设定为2至8公尺/分,最终干燥膜厚度为500-1000纳米。涂覆后,将活性层在100°C退火10分钟。MoO₃ HTL层是通过电子束真空沉积从MoO₃粒料以1Å/s的速率沉积的,目标厚度为15纳米。最后,通过屏蔽热蒸发沉积顶部银电极,以实现30至80纳米的银厚度。



聚合物 3

[1004] J-V曲线是使用Keithley 4200系统在明暗条件下于+5至-5V偏压下测量的。光源是功率为0.5mW/cm²的580纳米LED。

[1005] 使用LOT-QuantumDesign欧洲外部量子效率(EQE)测量系统,于-2V偏压下,OPD装置的EQE的特性为在400至1100纳米之间。

[1006] 表3显示各配方的特性。

[1007] 表3:配方特性

项目	受体	聚合物
3	化合物1	4
4	化合物1	3
5	化合物3	4
6	化合物3	3
7	化合物4	2
8	化合物5	2
9	化合物6	2
10	化合物7	2
11	化合物8	4
12	化合物8	2

[1009] 表4、5和6显示单一OPD装置的EQE值,该装置包括一个光敏层,该光敏层具有由表3的光敏受体/聚合物配方形成的BHJ。

[1010] 表4:650纳米波长下装置的EQE

项目	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
EQE%	46	57	23	47	42	44	23	29	28	63

[1012] 表5:850纳米波长下装置的EQE

项目	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
EQE%	40	49	18	38	36	38	9	23	24	57

[1014] 表6:940波长下装置的EQE

项目	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
EQE%	34	42	14	25	32	31	7	15	20	52

。