



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102146283 A

(43) 申请公布日 2011.08.10

(21) 申请号 201010108266.X

代理人 郭伟刚 张秋红

(22) 申请日 2010.02.05

(51) Int. Cl.

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518052 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司

(72) 发明人 周明杰 黄杰 刘辉

(74) 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理
有限公司 44217

C09K 11/06 (2006.01)

C07D 495/04 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

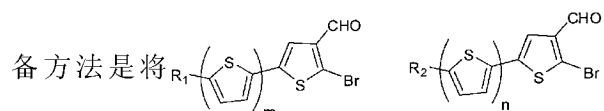
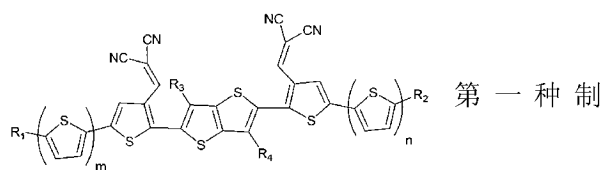
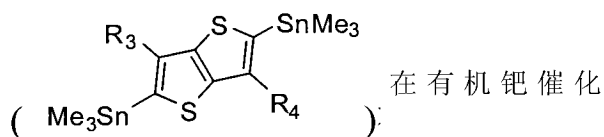
G02F 1/361 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

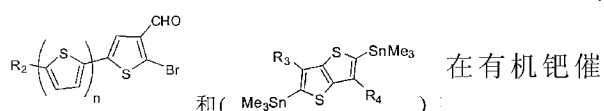
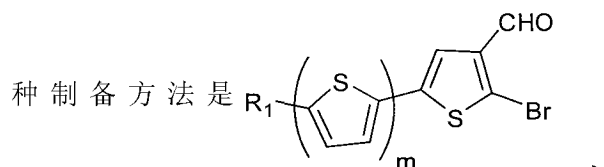
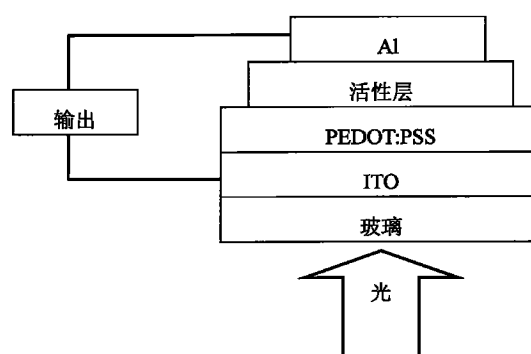
(54) 发明名称

稠环噻吩类有机光电材料、制备方法及其应
用

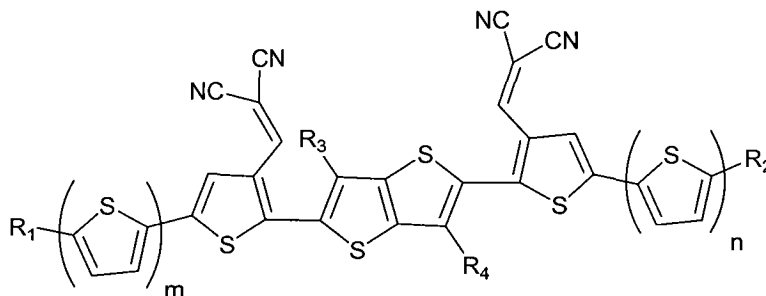
(57) 摘要

本发明公开了一种稠环噻吩类有机光
电材料、制备方法及其应用,材料为化合物:分别与丙二腈在催化剂的作用下进
行缩合反应,再将两种缩合产物与

剂催化下进行 Stille 耦合反应制得。第二

化剂催化下进行 Stille 耦合反应,再将耦合产物
再与丙二腈发生缩合反应制得。本发明材料在有
机太阳能电池器件、有机场效应晶体管、有机电致发光器件等制造中有应用。本发明的材料能更好
地与太阳光的发射光谱匹配、光电转换效率高、具
有较好的热稳定性和环境稳定性,制备方法简单、
工艺要求低。

1. 一种稠环噻吩类有机光电材料,其特征在于,为以下通式化合物:

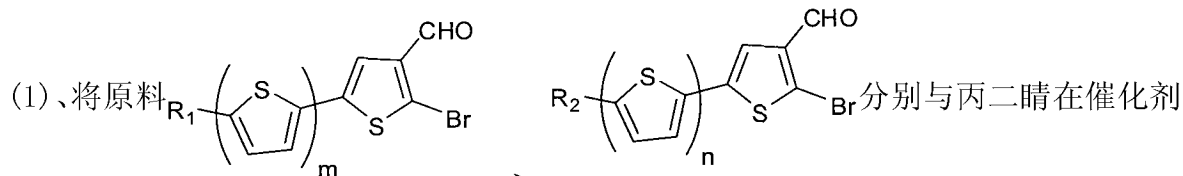


式中: R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 相同或不同地表示为 H 或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基; m 、 n 各自为 0 ~ 10 之间的整数。

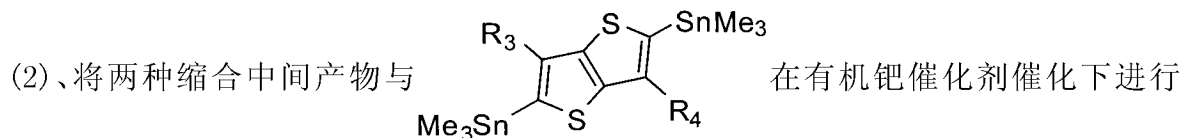
2. 根据权利要求 1 所述的稠环噻吩类有机光电材料,其特征在于,所述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 相同或不同地表示为 H 或 $C_1 \sim C_8$ 的烷基。

3. 根据权利要求 1 所述的稠环噻吩类有机光电材料,其特征在于, m 、 n 各自为 0 ~ 2 之间的整数。

4. 稠环噻吩类有机光电材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

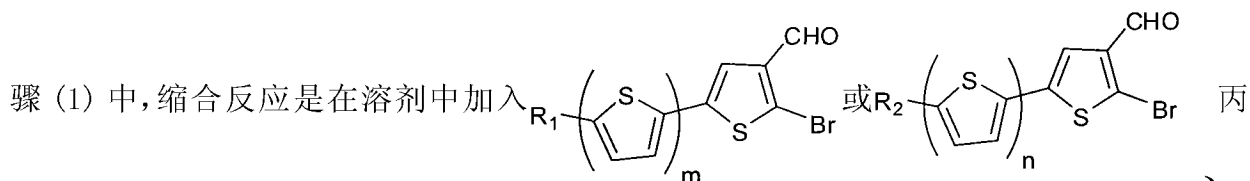


的作用下进行缩合反应,分别得到两种缩合中间产物;其中 R_1 、 R_2 相同或不同地表示为 H 或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基; m 、 n 各自为 0 ~ 10 之间的整数;



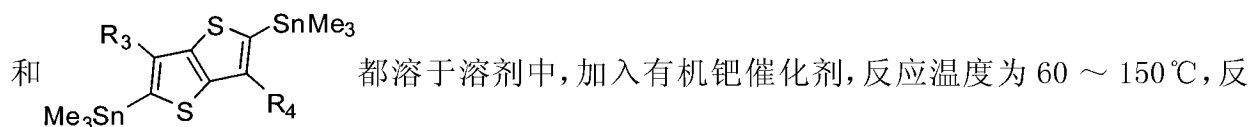
Stille 耦合反应,得到稠环噻吩类有机光电材料;其中 R_3 、 R_4 相同或不同地表示为 H 或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基。

5. 根据权利要求 4 所述的稠环噻吩类有机光电材料的制备方法,其特征在于,所述步



二腈,反应温度为 20 ~ 150°C,反应时间为 1 ~ 5 天,反应时滴加催化剂,反应结束后精制,层析分离得缩合中间产物;其中缩合反应的溶剂为乙醇、甲醇、二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、DMF、甲苯或丙酮,缩合反应的催化剂为吡啶或三乙胺, R_1 、 R_2 相同或不同地表示为 H 或 $C_1 \sim C_8$ 的烷基; m 、 n 各自为 0 ~ 2 之间的整数。

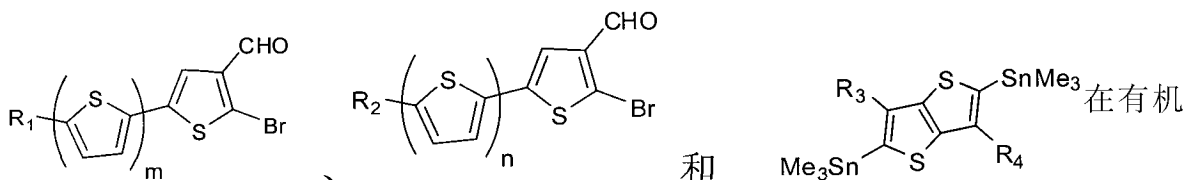
6. 根据权利要求 4 所述的稠环噻吩类有机光电材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 (2) 中,Stille 耦合反应是在惰性气体的气氛中,将步骤 (1) 制成的两种缩合中间产物



应时间为 1 ~ 6 天,反应结束降至室温,精制,柱层析后得稠环噻吩类有机光电材料,其中 Stille 耦合反应的溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、乙二醇二甲醚、苯或甲苯,有机钯催化剂为 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, R_3 、 R_4 相同或不同地表示为 H 或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的烷基。

7. 稠环噻吩类有机光电材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

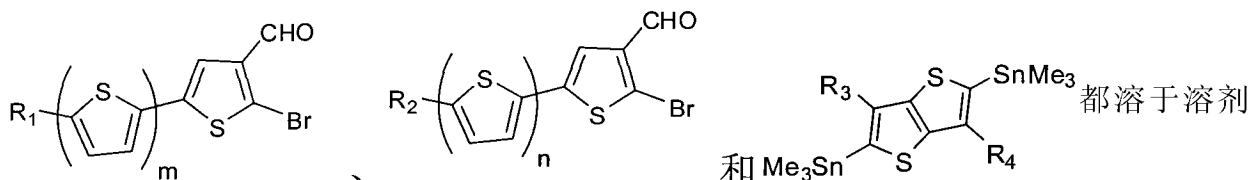
(1)、原料



钯催化剂催化下进行 Stille 耦合反应得耦合中间产物;其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 相同或不同地表示为 H 或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的烷基; m 、 n 各自为 0 ~ 10 之间的整数;

(2)、耦合中间产物再与丙二腈发生缩合反应,制得稠环噻吩类有机光电材料。

8. 根据权利要求 7 所述的稠环噻吩类有机光电材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 (1) 中, Stille 耦合反应是在惰性气体的气氛中,将



中,加入有机钯催化剂反应,反应温度为 60 ~ 150℃,反应时间为 1 ~ 6 天,反应结束降至室温,精制,柱层析后得耦合中间产物,其中 Stille 耦合反应的溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、乙二醇二甲醚、苯或甲苯,有机钯催化剂为 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 相同或不同地表示为 H 或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的烷基; m 、 n 各自为 0 ~ 2 之间的整数。

9. 根据权利要求 7 所述的稠环噻吩类有机光电材料的制备方法,其特征在于,所述步骤 (2) 中,缩合反应是在溶剂中加入步骤 (1) 中制得的耦合中间产物、丙二腈,反应温度为 20 ~ 150℃,反应时间为 1 ~ 5 天,反应时滴加催化剂,反应结束后精制,层析分离得稠环噻吩类有机光电材料;其中缩合反应的溶剂为乙醇、甲醇、二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、DMF、甲苯或丙酮,缩合反应的催化剂为吡啶或三乙胺。

10. 稠环噻吩类有机光电材料的应用,其特征在于,稠环噻吩类有机光电材料在有机太阳能电池器件制造、有机场效应晶体管制造、有机电致发光器件制造、有机光存储器件制造、有机非线性材料制造和有机激光器件制造中的应用。

11. 一种有机太阳能电池器件,包括玻璃层、ITO 层、PEDOT:PSS 复合层、活性层和 Al 层,其特征在于,所述活性层包含有电子给体材料、电子受体材料,所述电子给体材料为权利要求 1 ~ 3 任一项所述的稠环噻吩类有机光电材料。

12. 一种有机电致发光器件,包括基片、阳极、发光层、缓冲层、阴极,其特征在于,所述发光层是由权利要求 1 ~ 3 所述的稠环噻吩类有机光电材料制成。

13. 一种有机场效应晶体管,包括衬底、绝缘层、OTS 层、有机半导体层、源电极和漏电极,其特征在于,所述有机半导体层是由权利要求 1 ~ 3 所述的稠环噻吩类有机光电材料制成。

稠环噻吩类有机光电材料、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高分子材料、制备方法及其应用,尤其涉及一种稠环噻吩类有机光电材料、制备方法以及在有机太阳能电池器件、有机电致发光器件及其有机场效应晶体管等应用。

背景技术

[0002] 由于太阳能具有分布普遍和广阔、资源数量多、清洁无污染、安全以及获取方便等突出优点,是目前最有发展前景的可再生能源之一。太阳能电池可直接把太阳光能转化成电能,是利用太阳能切实可行的有效方法。然而,目前商品化的太阳能电池还局限于硅基等无机太阳能电池,无机太阳能电池价格过于昂贵,普及受到限制,使用范围也受到限制。为了降低太阳能电池成本,拓展应用范围,长期以来,人们一直在寻找新型的太阳能电池材料。

[0003] 有机太阳能电池是一种新型的太阳能电池,相对于无机太阳能电池所采用的半导体材料来讲,克服了来源有限、价格昂贵、有毒、制备工艺复杂、成本太高等缺陷,而具有材料来源广泛、结构多样性和可调控性、成本低廉、安全环保、制作工艺简单、产品重量轻、可大面积柔性制备等优点,可以广泛应用在建筑、照明和发电等多种领域,具有重要的发展和应用前景。然而,到目前为止,有机太阳能电池的光电转换效率远远低于无机太阳能电池。因此,开发新型的有机光电材料对于提高有机太阳能电池的效率具有重要意义。

发明内容

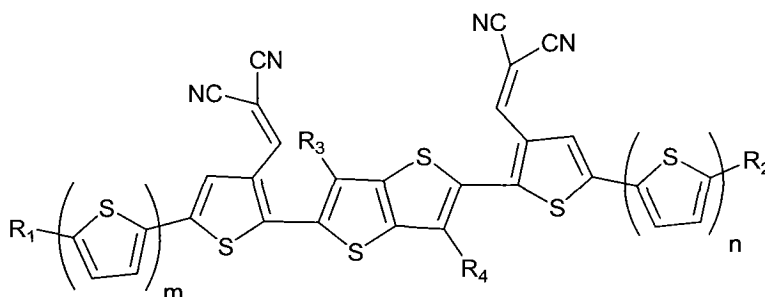
[0004] 本发明要解决的技术问题在于,提供一种与太阳光的发射光谱匹配良好、光电转换效率高、具有较好的热稳定性和环境稳定性的稠环噻吩类有机光电材料。

[0005] 本发明进一步要解决的技术问题在于,提供一种合成路线简单、工艺要求低的稠环噻吩类有机光电材料的制备方法。

[0006] 本发明还要解决的技术问题在于,稠环噻吩类有机光电材料在有机太阳能电池器件制造、有机场效应晶体管制造、有机电致发光器件制造、有机光存储器件制造、有机非线性材料制造和有机激光器件制造中的应用。

[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种稠环噻吩类有机光电材料,为以下通式化合物:

[0008]

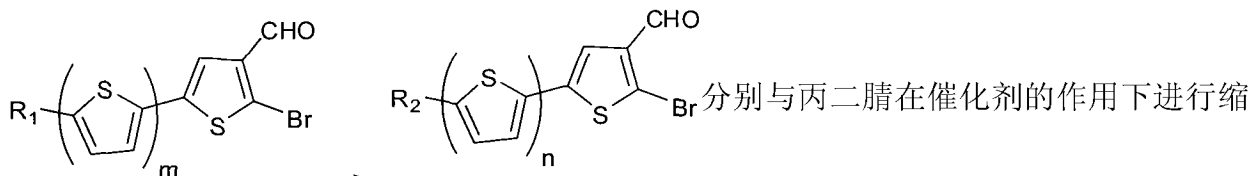


[0009] 式中： R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 相同或不同地表示为 H 或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基； m 、 n 各自为 0 ~ 10 之间的整数。

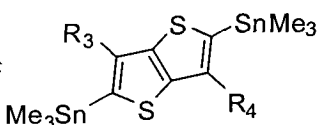
[0010] 稠环噻吩类有机光电材料中，所述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 相同或不同地表示为 H 或 $C_1 \sim C_8$ 的烷基。

[0011] 稠环噻吩类有机光电材料中， m 、 n 各自为 0 ~ 2 之间的整数。

[0012] 第一种稠环噻吩类有机光电材料的制备方法，包括以下步骤：(1)、将原料

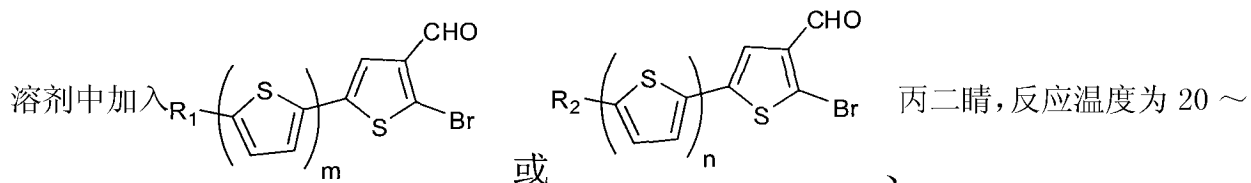


分别与丙二腈在催化剂的作用下进行缩合反应，分别得到两种缩合中间产物；其中 R_1 、 R_2 相同或不同地表示为 H 或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基； m 、 n 各自为 0 ~ 10 之间的整数；

[0013] (2)、将两种缩合中间产物与  在有机钯催化剂催化下进行

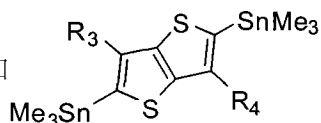
Stille 耦合反应，得到稠环噻吩类有机光电材料；其中 R_3 、 R_4 相同或不同地表示为 H 或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基。

[0014] 第一种稠环噻吩类有机光电材料的制备方法中，所述步骤 (1) 中，缩合反应是在



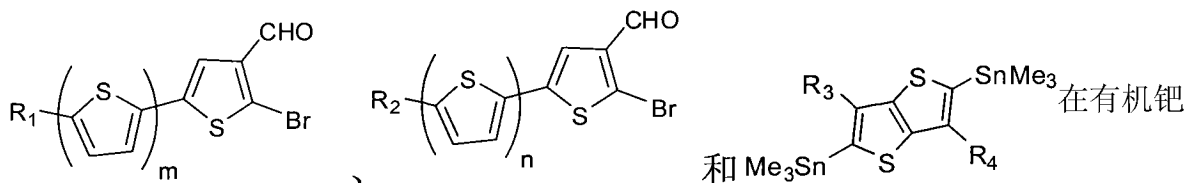
溶剂中加入 R_1 、 R_2 相同或不同地表示为 H 或 $C_1 \sim C_8$ 的烷基； m 、 n 各自为 0 ~ 2 之间的整数。

[0015] 第一种稠环噻吩类有机光电材料的制备方法中，所述步骤 (2) 中，Stille 耦合反

应是在惰性气体的气氛中，将步骤 (1) 制成的两种缩合中间产物和 

都溶于溶剂中，加入有机钯催化剂，反应温度为 60 ~ 150℃；反应时间为 1 ~ 6 天。反应结束降至室温，精制，柱层析后得稠环噻吩类有机光电材料，其中 Stille 耦合反应的溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、乙二醇二甲醚、苯或甲苯，有机钯催化剂为 $Pd_2(dba)_3/P(o-Tol)_3$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 或 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ ， R_3 、 R_4 相同或不同地表示为 H 或 $C_1 \sim C_8$ 的烷基。

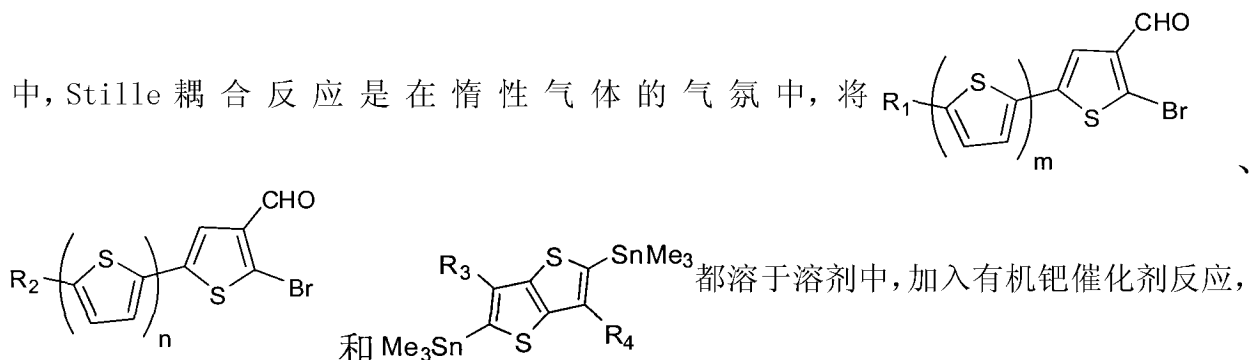
[0016] 第二种稠环噻吩类有机光电材料的制备方法，包括以下步骤：(1)、原料



[0017] 催化剂催化下进行 Stille 耦合反应得耦合中间产物；其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 相同或不同地表示为 H 或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基； m 、 n 各自为 0 ~ 10 之间的整数。

[0018] (2)、耦合中间产物再与丙二腈发生缩合反应，制得稠环噻吩类有机光电材料。

[0019] 第二种稠环噻吩类有机光电材料的制备方法中，所述步骤 (1)



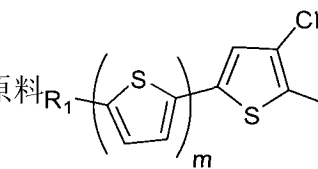
反应温度为 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ ；反应时间为 1 ~ 6 天，反应结束降至室温，精制，柱层析后得耦合中间产物，其中 Stille 耦合反应的溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、乙二醇二甲醚、苯或甲苯，有机钯催化剂为 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ，其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 相同或不同地表示为 H 或 $C_1 \sim C_8$ 的烷基； m 、 n 各自为 0 ~ 2 之间的整数。

[0020] 第二种稠环噻吩类有机光电材料的制备方法中，所述步骤 (2) 中，缩合反应是在溶剂中加入步骤 (1) 中制得的耦合中间产物、丙二腈，反应温度为 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ ；反应时间为 1 ~ 5 天，反应时滴加催化剂，反应结束后精制，层析分离得稠环噻吩类有机光电材料；其中缩合反应的溶剂为乙醇、甲醇、二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、DMF、甲苯或丙酮，缩合反应的催化剂为吡啶或三乙胺。

[0021] 稠环噻吩类有机光电材料在有机太阳能电池器件制造、有机场效应晶体管制造、有机电致发光器件制造、有机光存储器件制造、有机非线性材料制造和有机激光器件制造中的应用。

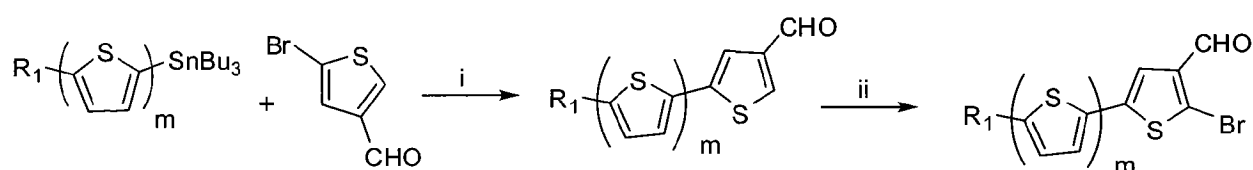
[0022] 一种有机太阳能电池器件，包括玻璃层、ITO 层、PEDOT:PSS 复合层、活性层和 Al 层，所述活性层包含有电子给体材料、电子受体材料，所述电子给体材料为本发明的稠环噻吩类有机光电材料。

[0023] 一种有机电致发光器件，包括基片、阳极、发光层、缓冲层、阴极，所述发光层为本发明的稠环噻吩类有机光电材料。

[0024] 一种有机场效应晶体管，包括衬底、绝缘层、OTS 层、有机半导体层、源电极和漏电极，所述有机半导体层为本发明的稠环噻吩类有机光电材料。原料 R_1  的

制备：

[0025]

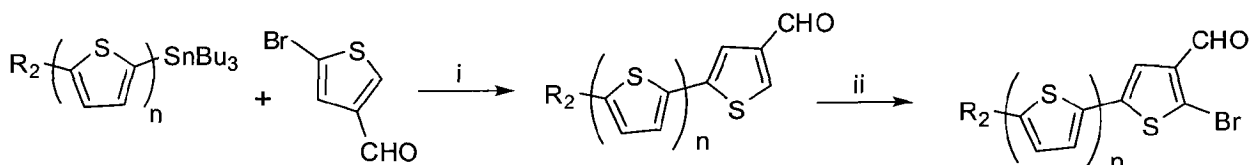


[0026] 步骤 i :是在催化剂 / 溶剂的条件下进行 Stille 耦合反应,其中催化剂为有机钯催化剂,可以是 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 等;催化剂的用量为含锡中间体摩尔用量的 0.1 ~ 10%;溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、乙二醇二甲醚、苯、甲苯等;反应温度为 60 ~ 150℃;反应时间为 1 ~ 6 天。

[0027] 步骤 ii :是在 NBS / 溶剂条件下进行的溴化反应,溶剂为 DMF、氯仿、THF、二氯甲烷、醋酸、氯仿 / 醋酸混合溶液等;反应温度为 0 ~ 60℃;反应时间为 1 ~ 5 天。

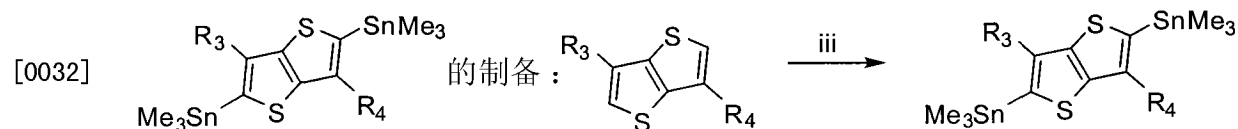
[0028] 原料 R_2 - $\left(\text{S}\right)_n$ - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})(\text{CHO})$ 的制备:

[0029]



[0030] 步骤 i :是在催化剂 / 溶剂的条件下进行 Stille 耦合反应,其中催化剂为有机钯催化剂,可以是 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-Tol})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 等;催化剂的用量为含锡中间体摩尔用量的 0.1 ~ 10%;溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、乙二醇二甲醚、苯、甲苯等;反应温度为 60 ~ 150℃;反应时间为 1 ~ 6 天。

[0031] 步骤 ii :是在 NBS / 溶剂条件下进行的溴化反应,溶剂为 DMF、氯仿、THF、二氯甲烷、醋酸、氯仿 / 醋酸混合溶液等;反应温度为 0 ~ 60℃;反应时间为 1 ~ 5 天。



[0033] 具体步骤是:以 BuLi 、 SnMe_3 为原料,在溶剂中进行低温反应,溶剂为无水 THF、乙醚等;反应温度为 -78℃ ~ 0℃;反应时间为 1 ~ 6 天。

[0034] 本发明的稠环噻吩类有机光电材料为稠环噻吩类化合物,其比单噻吩化合物具有更大的共轭性和共平面性,增加化合物的共轭长度和分子的共平面性,有利于电子的流动和离域程度,可以使化合物的吸收波长向长波方向移动,能更好地与太阳光的发射光谱匹配,光电转换效率高。并且由于噻吩是五元环结构,符合休克儿规则,具有适中的能带隙,较宽的光谱响应,较好的热稳定性和环境稳定性。因此,本发明的稠环噻吩类有机光电材料是一类很有前途的材料。

[0035] 本发明公开了一种新型的稠环噻吩类有机光电材料的制备方法,该制备方法合成路线简单可靠、工艺要求较低、产率高,能制备出高品质的稠环噻吩类有机光电材料。

[0036] 本发明的稠环噻吩类有机光电材料中引入烷基链,提高了材料的溶解性能,有利于成膜加工,扩大其在有机太阳能电池器件、有机场效应晶体管、有机电致发光器件、有机光存储器件、有机非线性材料和有机激光器件制造等领域的应用范围。

[0037] 该稠环噻吩类有机光电材料可以作为有机太阳能电池中的电子给体材料,作为光活性层材料之一,产生光电流,实现光电转换。

[0038] 该稠环噻吩类有机光电材料还可以作为有机电致发光器件中的发光活性层物质,

通过施加电压,产生光,从而实现电光转换。

[0039] 该稠环噻吩类有机光电材料还可以作为有机场效应晶体管中的半导体活性物质,可以通过源极,漏极,栅极的控制来实现光电转换。

[0040] 另外,由于该稠环噻吩类有机光电材料是半导体材料,因此在有机光存储、有机非线性材料或 / 和有机激光领域中也可能有应用。

附图说明

[0041] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0042] 图 1 是以一种稠环噻吩类有机光电材料为活性层的有机太阳能电池器件的结构示意图;

[0043] 图 2 是有机电致发光器件的结构示意图;

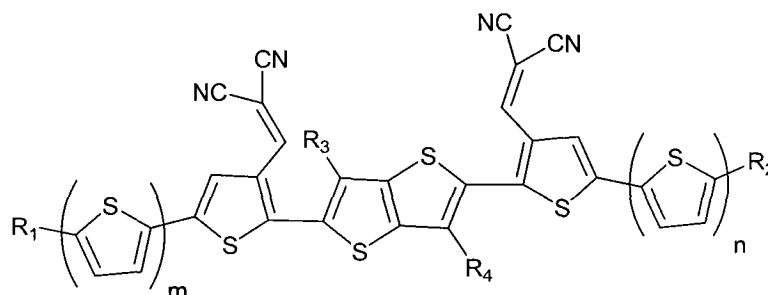
[0044] 图 3 是有机场效应晶体管的结构示意图。

具体实施方式

[0045] 为了更好地理解本发明的内容,下面通过具体的实施例来进一步说明本发明的技术方案,具体包括稠环噻吩类有机光电材料。制备和应用,但这些实施实例并不限制本发明。

[0046] 一种稠环噻吩类有机光电材料,具有以下结构:

[0047]

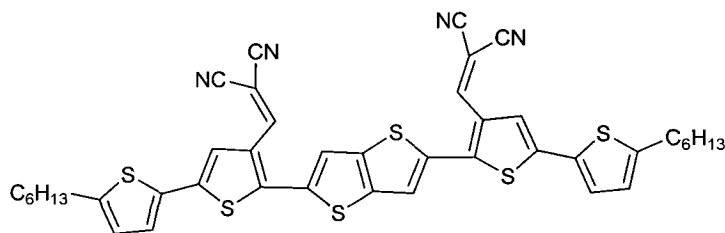


[0048] 式中: R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 相同或不同地表示为 H 或 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基; m 、 n 相同或不同地表示为 0 ~ 10 之间的整数。

[0049] 原料 5-溴-5'-己基-2,2'-联二噻吩-4-甲醛由 5'-己基-2,2'-联二噻吩-4-甲醛在 NBS 条件下溴化(参考文献:Macromol. Chem. Phys., 2001, 202, 2074); 5'-己基-2,2'-联二噻吩-4-甲醛由 5-溴噻吩-3-甲醛和 2-己基-5-三丁基氯化锡噻吩在 $Pd_2(dba)_3/P(o-Tol)_3$ 的催化条件下获得(参考文献:J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 5355); 2,5-双三甲基甲锡烷基噻吩并[3,2-b]噻吩由噻吩并[3,2-b]噻吩与三甲基氯化锡反应制得(参考文献:J. Chem. Soc. Perkin. Trans, 1997, 1, 3465)。

[0050] 实施例 1, 本实施例公开稠环噻吩类有机光电材料 1, 具有以下结构:

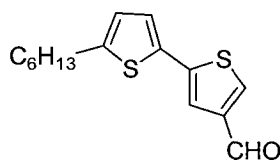
[0051]



[0052] 稠环噻吩类有机光电材料 1 的第一种制备方法：

[0053] 一、5'-己基-2,2'-二噻吩-4-甲醛（结构式如下）的制备：

[0054]

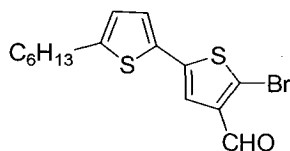


[0055] 将 120mL 无水 THF 加入至耐压管中，快速加入 2-己基-5-三丁基锡噻吩 (5.10g, 26.70mmol) 和 5-溴-3-甲醛基噻吩 (13.62g, 28.00mmol)，氮气通至液面以下 30 分钟，然后加入 Pd₂(dba)₃ (0.49g, 0.53mmol) 和 P(o-Tol)₃ (0.33g, 1.07mmol)，升温至 80℃，反应过夜。反应结束，加入 KF (30.0mL, 1.00M) 溶液，搅拌 40 分钟，加入饱和氯化钠水溶液，乙醚萃取，无水硫酸镁干燥，抽虑，旋蒸。以石油醚/乙酸乙酯为淋洗液进行硅胶柱层析分离，得到产物。

[0056] MALDI-TOF-MS (m/z) : 278.4 (M⁺).

[0057] 二、5-溴-5'-己基-2,2'-二噻吩-4-甲醛（结构式如下）的制备：

[0058]

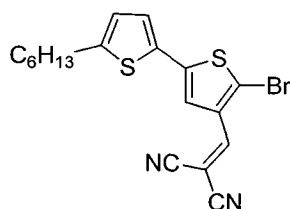


[0059] 在室温避光的条件下，逐滴加入 NBS (3.56g, 20.00mmol) 和 DMF (40.0mL) 的溶液至 5'-己基-2,2'-二噻吩-4-甲醛 (5.57g, 20.00mmol) 和 80.0mL DMF 的溶液中。反应结束，倒入至冰水中，乙醚萃取，无水硫酸镁干燥，抽虑，旋蒸。以石油醚/乙醚为淋洗液进行硅胶柱层析分离，得到产物。

[0060] MALDI-TOF-MS (m/z) : 357.3 (M⁺).

[0061] 三、2-((2-溴-5-(5-己基噻吩-2-基)噻吩-3-基)亚甲基)丙二腈（结构式如下）的制备：

[0062]



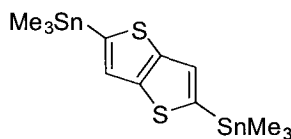
[0063] 依次加入乙醇 (50.0mL)、5-溴-5'-己基-2,2'-联二噻吩-4-甲醛 (0.90g, 2.52mmol) 和丙二腈 (0.19g, 2.80mmol)，加热回流。快速加入 0.05mL 吡啶，反应过夜。用饱和氯化钠水溶液洗涤数次后，乙酸乙酯萃取，无水硫酸镁干燥，抽虑，旋蒸。以石油醚/乙

酸乙酯为淋洗液进行硅胶柱层析分离,得到产物。

[0064] MALDI-TOF-MS(m/z):405.4(M^+).

[0065] 四、2,5-双(三甲基锡)噻吩并[3,2-b]噻吩(结构式如下)的制备:

[0066]



[0067] 加入噻吩并[3,2-b]噻吩(1.40g,10.00mmol)和无水30.0mL THF溶液,在-25℃下逐滴加入7.60mL正丁基锂溶液(2.9M正己烷溶液)。搅拌2小时后,逐滴加入三甲基氯化锡(4.38g,22.00mmol),继续搅拌10小时。反应完毕,将反应液恢复到至室温,加入饱和氯化铵水溶液,乙醚萃取,无水硫酸镁干燥,旋蒸,柱层析分离得到产物。

[0068] MALDI-TOF-MS(m/z):465.9(M^+).

[0069] 五、本实施例的稠环噻吩类有机光电材料1的制备:

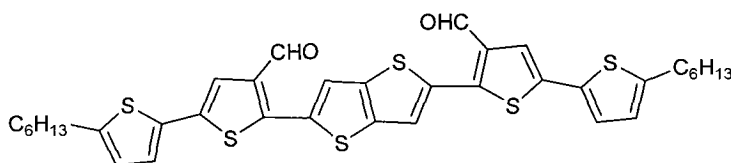
[0070] 将20mL THF加入至耐压管中,快速加入2-((2-溴-5-(5-己基噻吩-2-基)噻吩-3-基)亚甲基)丙二腈(0.61g,1.50mmol)和2,5-双(三甲基甲锡)噻吩并[3,2-b]噻吩(0.35g,0.75mmol),氮气通至液面以下20分钟,然后加入 $Pd_2(dba)_3$ (0.013g,0.014mmol)和 $P(o-Tol)_3$ (0.0083g,0.027mmol),升温至90℃,反应过夜。反应结束,加入KF(10.0mL,1.00M)溶液,搅拌30分钟,加入饱和氯化钠水溶液,乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥,抽滤,旋蒸。以石油醚/二氯甲烷为淋洗液进行硅胶柱层析分离,得到产物。

[0071] MALDI-TOF-MS(m/z):789.2(M^+).

[0072] 实施例2,稠环噻吩类有机光电材料1(结构式如实施例1)的第二种制备方法:

[0073] 一、2-(2-(3-甲酰基-5-(5-己基噻吩-2-基)噻吩-2-基)噻吩并[3,2-b]噻吩-5-基)-5-(5-己基噻吩-2-基)噻吩-3-甲醛的制备:

[0074]

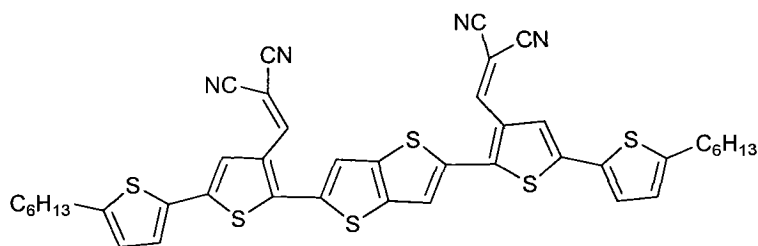


[0075] 将20mL THF加入至耐压管中,快速加入5-溴-5'-己基-2,2'-联二噻吩-4-甲醛(0.36g,1.00mmol)和2,5-双(三甲基锡)噻吩并[3,2-b]噻吩(0.23g,0.50mmol),氮气通至液面以下20分钟,然后加入 $Pd_2(dba)_3$ (0.0092g,0.010mmol)和 $P(o-Tol)_3$ (0.0061g,0.020mmol),升温至85℃,反应过夜。反应结束,加入KF(14.0mL,1.00M)溶液,搅拌20分钟,加入饱和氯化钠水溶液,乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥,抽滤,旋蒸。以石油醚:以石油醚/二氯甲烷为淋洗液进行硅胶柱层析分离,得到产物。

[0076] MALDI-TOF-MS(m/z):693.1(M^+).

[0077] 二、稠环噻吩类有机光电材料1的制备:

[0078]

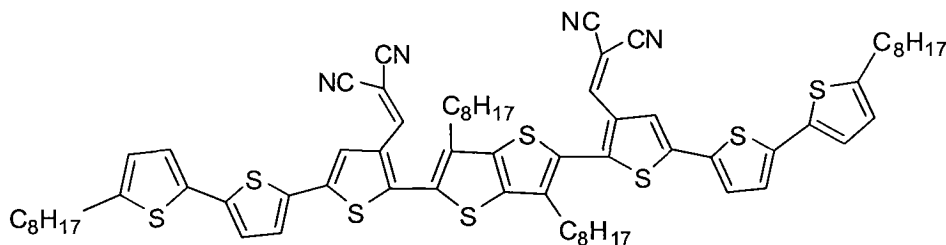


[0079] 依次加入乙醇 (30.0mL)、2-(2-(3-甲酰-5-(5-己基噻吩-2-基)噻吩-2-基)噻吩并[3,2-b]噻吩-5-基)-5-(5-己基噻吩-2-基)噻吩-3-甲醛 (0.35g, 0.50mmol) 和丙二腈 (0.092g, 1.40mmol), 加热回流。快速加入 0.02mL 吡啶, 反应过夜。饱和氯化钠水溶液洗涤, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 旋蒸。以石油醚/二氯甲烷为淋洗液进行硅胶柱层析分离, 得到产物。

[0080] MALDI-TOF-MS (m/z): 789.1 (M^+).

[0081] 实施例 3, 本实施例公开的稠环噻吩类有机光电材料 2 为以下结构:

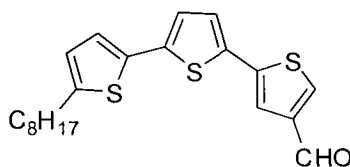
[0082]



[0083] 稠环噻吩类有机光电材料 2 的第一种制备方法:

[0084] 一、5''-辛基-2,2':5',2''-联三噻吩-4-甲醛 (结构式如下) 的制备:

[0085]

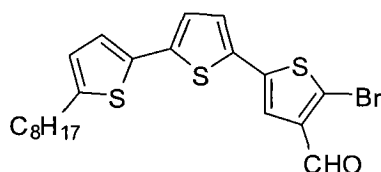


[0086] 将 40mL 无水 THF 加入至耐压管中, 快速加入三丁基 (5'-辛基-2,2'-二噻吩-5-基) 锡 (5.68g, 10.00mmol) 和 5-溴-3-甲酰基噻吩 (4.86g, 10.00mmol), 氮气通至液面以下 30 分钟, 然后加入 $Pd_2(dba)_3$ (0.18g, 0.20mmol) 和 $P(o-Tol)_3$ (0.13g, 0.40mmol), 升温至 100℃, 反应过夜。反应结束, 加入 KF (23.0mL, 1.00M) 溶液, 搅拌 30 分钟, 加入饱和氯化钠水溶液, 乙酸乙酯萃取, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 旋蒸。以石油醚/乙酸乙酯为淋洗液进行硅胶柱层析分离, 得到产物。

[0087] MALDI-TOF-MS (m/z): 388.6 (M^+).

[0088] 二、5-溴-5''-辛基-2,2':5',2''-联三噻吩-4-甲醛 (结构式如下) 的制备:

[0089]



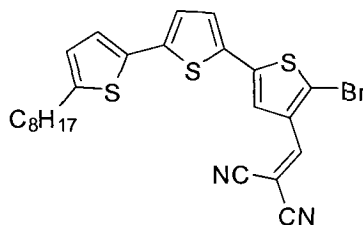
[0090] 在室温避光的条件下, 逐滴加入 NBS (1.96g, 11.00mmol) 和 DMF (50.0mL) 的溶液至 5''-辛基-2,2':5',2''-联三噻吩-4-甲醛 (3.89g, 10.00mmol) 和 60.0mL DMF 的溶液中。

反应结束,倒入至冰水中,乙醚萃取,无水硫酸镁干燥,抽虑,旋蒸。以石油醚 / 乙醚为淋洗液进行硅胶柱层析分离,得到产物。

[0091] MALDI-TOF-MS(m/z):467.6 (M^+).

[0092] 三、2-((5-溴-5''-辛基-2,2':5',2''-联三噻吩-4-基)亚甲基)丙二腈(结构式如下)的制备:

[0093]

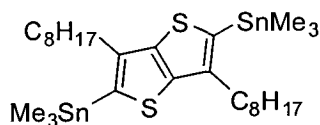


[0094] 依次加入乙醇(60.0mL)、5-溴-5''-辛基-2,2':5',2''-联三噻吩-4-甲醛(2.34g, 5.00mmol)和丙二腈(0.57g, 8.40mmol),加热回流。快速加入0.10mL吡啶,反应过夜。用饱和氯化钠水溶液洗涤数次后,乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥,抽虑,旋蒸。以石油醚 / 乙酸乙酯为淋洗液进行硅胶柱层析分离,得到产物。

[0095] MALDI-TOF-MS(m/z):515.6 (M^+).

[0096] 四、2,5-双(三甲基锡)-3,6-二辛基噻吩并[3,2-b]噻吩(结构式如下)的制备:

[0097]



[0098] 加入3,6-二辛基噻吩并[3,2-b]噻吩(3.65g, 10.00mmol)和无水60.0mLTHF溶液,在-25℃下逐滴加入7.80mL正丁基锂溶液(2.9M正己烷溶液)。搅拌2小时后,逐滴加入三甲基氯化锡(4.78g, 24.00mmol),继续搅拌15小时。反应完毕,将反应液恢复到至室温,加入饱和氯化铵水溶液,乙醚萃取,无水硫酸镁干燥,旋蒸,柱层析分离得到产物。

[0099] MALDI-TOF-MS(m/z):690.3 (M^+).

[0100] 五、稠环噻吩类有机光电材料2的制备:

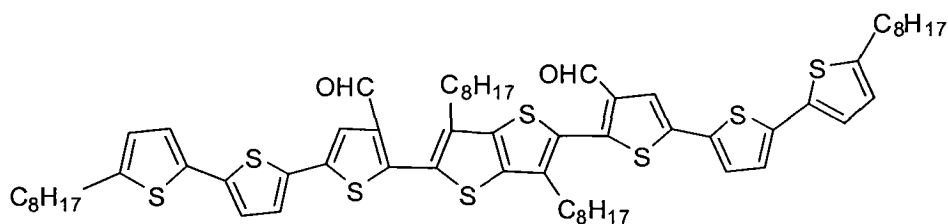
[0101] 将30mL THF加入至耐压管中,快速加入2-((5-溴-5''-辛基-2,2':5',2''-联三噻吩-4-基)亚甲基)丙二腈(0.52g, 1.00mmol)和2,5-双(三甲基锡)-3,6-二辛基噻吩并[3,2-b]噻吩(0.35g, 0.50mmol),氮气通至液面以下15分钟,然后加入 $Pd_2(dba)_3$ (0.010g, 0.011mmol)和 $P(o-Tol)_3$ (0.0065g, 0.022mmol),升温至80℃,反应过夜。反应结束,加入KF(15.0mL, 1.00M)溶液,搅拌30分钟,加入饱和氯化钠水溶液,乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥,抽虑,旋蒸。以石油醚 / 二氯甲烷为淋洗液进行硅胶柱层析分离,得到产物。

[0102] MALDI-TOF-MS(m/z):1233.9 (M^+).

[0103] 实施例4,稠环噻吩类有机光电材料2(结构式见实施例3)的第二种制备方法:

[0104] 一、5,5'-(3,6-二辛基噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基)双(5''-辛基-2,2':5',2''-联三噻吩-4-甲醛)(结构式如下)的制备:

[0105]

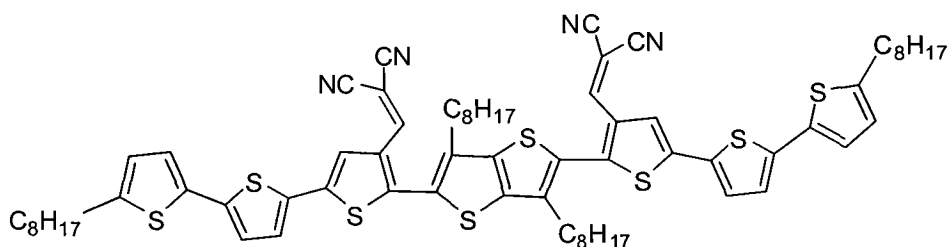


[0106] 将 50mL THF 加入至耐压管中,快速加入 5-溴-5''-辛基-2,2':5',2''-联三噻吩-4-甲醛 (6.11g,13.00mmol) 和 2,5-双(三甲基锡)-3,6-二辛基噻吩并[3,2-b]噻吩 (4.14g,6.00mmol),氮气通至液面以下 25 分钟,然后加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.12g,0.13mol) 和 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (0.079g,0.26mmol),升温至 80℃,反应过夜。反应结束,加入 KF (30.0mL,1.00M) 溶液,搅拌 30 分钟,加入饱和氯化钠水溶液,氯仿萃取,无水硫酸镁干燥,抽滤,旋蒸。以石油醚/二氯甲烷为淋洗液进行硅胶柱层析分离,得到产物。

[0107] MALDI-TOF-MS (m/z):1137.8 (M^+)。

[0108] 二、稠环噻吩类有机光电材料 2 (结构式如下) 的制备:

[0109]

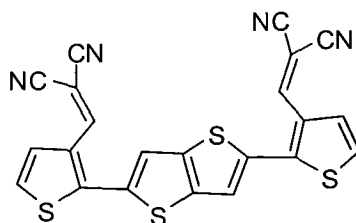


[0110] 依次加入乙醇 (100.0mL)、5,5'-(3,6-二辛基噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基)双(5''-辛基-2,2':5',2''-联三噻吩-4-甲醛) (7.96g,7.00mmol) 和 丙二腈 (0.92g,14.00mmol),加热回流。快速加入 0.12mL 吡啶,反应过夜。饱和氯化钠水溶液洗涤,乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥,抽滤,旋蒸。以石油醚/二氯甲烷为淋洗液进行硅胶柱层析分离,得到产物。

[0111] MALDI-TOF-MS (m/z):1233.8 (M^+)。

[0112] 实施例 5,稠环噻吩类有机光电材料 3 为以下结构:

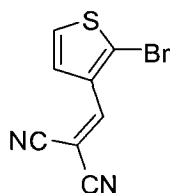
[0113]



[0114] 稠环噻吩类有机光电材料 3 的第一种制备方法:

[0115] 一、2-((2-溴-3-基)亚甲基)丙二腈 (结构式如下) 的制备:

[0116]

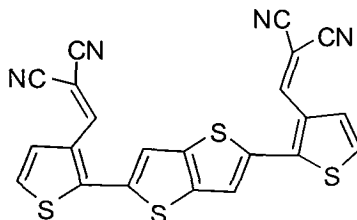


[0117] 依次加入乙醇 (30.0mL)、2-溴-3-甲醛 (1.91g, 10.00mmol) 和丙二腈 (0.95g, 14.00mmol), 加热回流。快速加入 0.15mL 吡啶, 反应过夜。用饱和氯化钠水溶液洗涤数次后, 氯仿萃取, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 旋蒸。以石油醚 / 乙酸乙酯为淋洗液进行硅胶柱层析分离, 得到产物。

[0118] MALDI-TOF-MS (m/z): 239.1 (M^+).

[0119] 二、稠环噻吩类有机光电材料 3 (结构式如下) 的制备:

[0120]



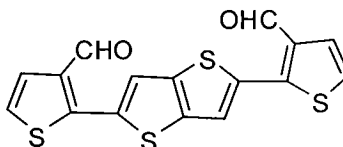
[0121] 将 30mL THF 加入至耐压管中, 快速加入 2-((2-溴-3-基)亚甲基)丙二腈 (0.96g, 4.00mmol) 和 2,5-双(三甲基锡)噻吩并[3,2-b]噻吩 (0.70g, 1.50mmol), 氮气通至液面以下 20 分钟, 然后加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.020g, 0.022mmol) 和 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (0.013g, 0.044mmol), 升温至 95°C, 反应过夜。反应结束, 加入 KF (15.0mL, 1.00M) 溶液, 搅拌 30 分钟, 加入饱和氯化钠水溶液, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 旋蒸。以二氯甲烷为淋洗液进行硅胶柱层析分离, 得到产物。

[0122] MALDI-TOF-MS (m/z): 456.6 (M^+).

[0123] 实施例 6, 稠环噻吩类有机光电材料 3 (结构式如实施例 5) 的第二种制备方法:

[0124] 一、2-(3-甲酰基噻吩-2-基)噻吩并[3,2-b]噻吩-5-((噻吩-2-基)-3-甲醛) (结构式如下) 的制备:

[0125]

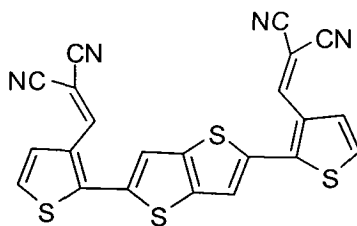


[0126] 将 50mL THF 加入至耐压管中, 快速加入 2-溴-3-甲醛 (1.72g, 9.00mmol) 和 2,5-双(三甲基锡)噻吩并[3,2-b]噻吩 (1.84g, 4.00mmol), 氮气通至液面以下 15 分钟, 然后加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.12g, 0.13mmol) 和 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (0.079g, 0.26mmol), 升温至 110°C, 反应过夜。反应结束, 加入 KF (35.0mL, 1.00M) 溶液, 搅拌 30 分钟, 加入饱和氯化钠水溶液, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 旋蒸。以二氯甲烷为淋洗液进行硅胶柱层析分离, 得到产物。

[0127] MALDI-TOF-MS (m/z): 360.5 (M^+).

[0128] 二、稠环噻吩类有机光电材料 3 (结构式如下) 的制备:

[0129]

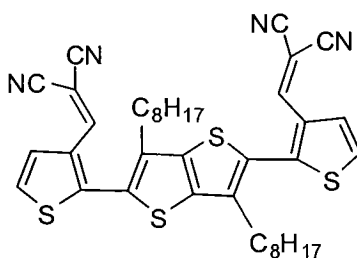


[0130] 依次加入乙醇 (40.0mL)、2-(3-甲酰基噻吩-2-基)噻吩并[3,2-b]噻吩-5-(噻吩-2-基)-3-甲醛 (0.72g, 2.00mmol) 和丙二腈 (0.24g, 3.50mmol), 加热回流。快速加入 0.05mL 吡啶, 反应过夜。饱和氯化钠水溶液洗涤, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 旋蒸。以二氯甲烷为淋洗液进行硅胶柱层析分离, 得到产物。

[0131] MALDI-TOF-MS (m/z): 456.5 (M^+).

[0132] 实施例 7, 稠环噻吩类有机光电材料 4 为以下结构:

[0133]



[0134] 稠环噻吩类有机光电材料 4 的第一种制备方法:

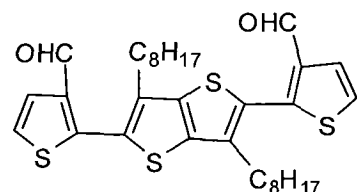
[0135] 一、将 30mL THF 加入至耐压管中, 快速加入 2-((2-溴-3-基)亚甲基)丙二腈 (1.01g, 4.20mmol) 和 2,5-双(三甲基锡)-3,6-二辛基噻吩并[3,2-b]噻吩 (1.38g, 2.00mmol), 氮气通至液面以下 20 分钟, 然后加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.016g, 0.018mmol) 和 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (0.011g, 0.036mmol), 升温至 110℃, 反应过夜。反应结束, 加入 KF (15.0mL, 1.00M) 溶液, 搅拌 30 分钟, 加入饱和氯化钠水溶液, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 旋蒸。以二氯甲烷为淋洗液进行硅胶柱层析分离, 得到产物。

[0136] MALDI-TOF-MS (m/z): 681.1 (M^+).

[0137] 实施例 8, 稠环噻吩类有机光电材料 4 (结构式如实施例 7) 的第二种制备方法:

[0138] 一、2-(3-甲酰基噻吩-2-基)-3,6-二辛基噻吩并[3,2-b]噻吩-5-((噻吩-2-基)-3-甲醛) (结构式如下) 的制备:

[0139]

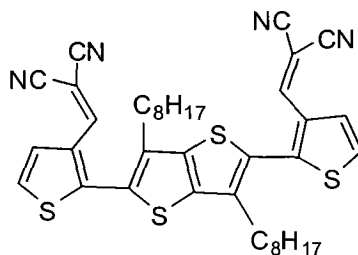


[0140] 将 70mL THF 加入至耐压管中, 快速加入 2-溴-3-甲醛 (1.72g, 9.00mmol) 和 2,5-双(三甲基锡)-3,6-二辛基噻吩并[3,2-b]噻吩 (2.76g, 4.00mmol), 氮气通至液面以下 50 分钟, 然后加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.27g, 0.30mmol) 和 $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ (0.18g, 0.60mmol), 升温至 80℃, 反应过夜。反应结束, 加入 KF (20.0mL, 1.00M) 溶液, 搅拌 30 分钟, 加入饱和氯化钠水溶液, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 旋蒸。以二氯甲烷为淋洗液进行硅胶柱层析分离, 得到产物。

[0141] MALDI-TOF-MS (m/z): 584.9 (M^+).

[0142] 二、稠环噻吩类有机光电材料 4 (结构式如下) 的制备:

[0143]



[0144] 依次加入乙醇 (15.0mL)、2-(3-甲酰基噻吩-2-基)-3,6-二辛基噻吩并[3,2-b]噻吩-5-((噻吩-2-基)-3-甲醛) (0.58g, 1.00mmol) 和丙二腈 (0.02g, 1.40mmol), 加热回流。快速加入 0.04mL 吡啶, 反应过夜。饱和氯化钠水溶液洗涤, 二氯甲烷萃取, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 旋蒸。以二氯甲烷为淋洗液进行硅胶柱层析分离, 得到产物。

[0145] MALDI-TOF-MS (m/z): 681.0 (M^+).

[0146] 实施例 9, 如图 1 所示是一个双层有机太阳能电池器件, 依次包括 A1 层、活性层、PEDOT:PSS 层、ITO 层、玻璃, 其中活性层包含本发明的稠环噻吩类有机光电材料作为电子给体材料层和 [6,6] 苯基-C₆₁-丁酸甲酯 (简称 PCBM) 作为电子受体材料层。PEDOT:PSS 层中, PEDOT 为聚乙烯二氧基噻吩, PSS 为聚苯乙烯-磺酸; ITO 层是方块电阻为 10-20 $\Omega/\square$ 的氧化铟锡, 以玻璃为基体, 在玻璃上形成 ITO 层, 带有 ITO 层的玻璃经过超声波清洗后, 再用氧-Plasma 处理, 在 ITO 层上涂上 PEDOT:PSS 层, 采用真空蒸镀技术将本发明中的稠环噻吩类有机光电材料作为电子给体材料和 PCBM 作为电子受体材料蒸镀在 PEDOT:PSS 层上, A1 层为金属铝电极, 是通过真空蒸镀技术蒸镀在活性层上, 这样就得到有机太阳能电池器件。

[0147] 实施例 10: 对含本发明的稠环噻吩类有机光电材料的有机电致发光器件的制备, 其结构如图 2 所示:

[0148] 本实施例的有机电致发光器件为单层器件, 包括: 基片、阳极、发光层、缓冲层、阴极, 其中, ITO 层是在一个玻璃的基片上沉积一层方块电阻为 10 ~ 20 $\Omega/\square$ 的氧化铟锡 (ITO), 作为透明阳极, 然后通过真空蒸镀技术在 ITO 层上制备一层本发明中的稠环噻吩类有机光电材料, 作为发光层, 再在此发光层上真空蒸镀 LiF 作为缓冲层, 最后蒸镀金属 Al, 作为器件的阴极。

[0149] 实施例 11: 对含本发明的稠环噻吩类有机光电材料的有机场效应晶体管的制备:

[0150] 如图 3 所示, 是有机场效应晶体管的结构示意图。本实施例从下至上依次为: 衬底、绝缘层、OTS 层、有机半导体层、源电极 (S) 和漏电极 (D), 其中, 采用高掺杂的硅片 (Si) 作为衬底, 450nm 厚的 SiO₂ 作为绝缘层, 源电极 (S), 漏电极 (D) 均采用金作为电极, 在真空度接近 10⁻⁴Pa 下, 将本发明的稠环噻吩类有机光电材料作为有机半导体层蒸镀到十八烷基三氯硅烷 (OTS) 修饰的 SiO₂ 上。

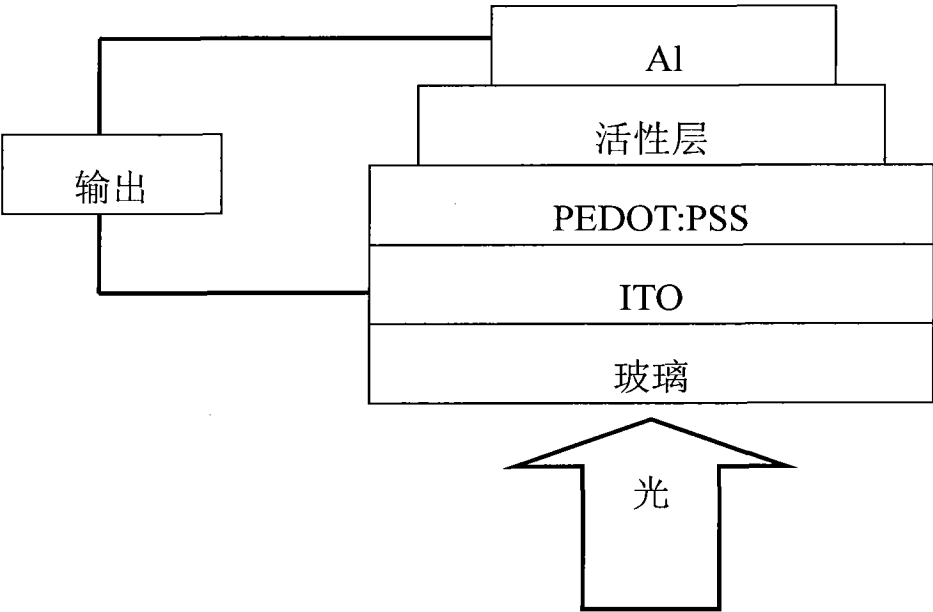


图 1

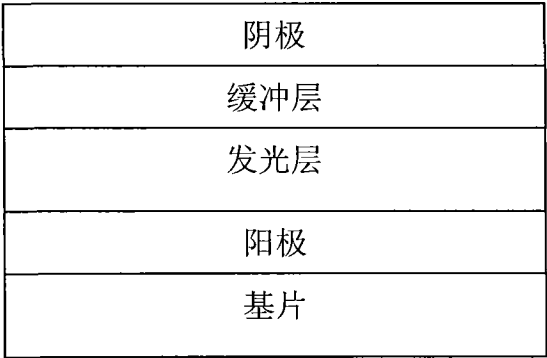


图 2

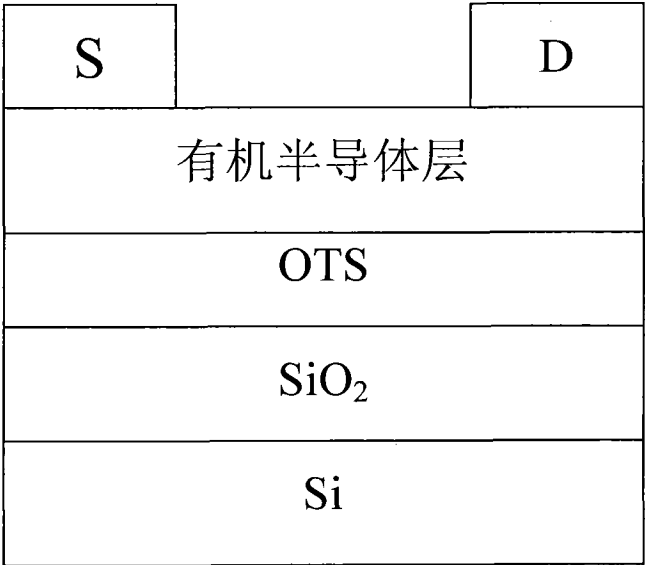


图 3

专利名称(译)	稠环噻吩类有机光电材料、制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN102146283A	公开(公告)日	2011-08-10
申请号	CN201010108266.X	申请日	2010-02-05
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司		
[标]发明人	周明杰 黄杰 刘辉		
发明人	周明杰 黄杰 刘辉		
IPC分类号	C09K11/06 C07D495/04 H01L51/46 H01L51/54 H01L51/30 G02F1/361		
CPC分类号	Y02E10/50 Y02E10/549 Y02P70/521		
代理人(译)	郭伟刚 张秋红		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种稠环噻吩类有机光电材料、制备方法及其应用，材料为化合物：第一种制备方法是将分别与丙二腈在催化剂的作用下进行缩合反应，再将两种缩合产物与在有机钯催化剂催化下进行Stille耦合反应制得。第二种制备方法是在有机钯催化剂催化下进行Stille耦合反应，再将耦合产物再与丙二腈发生缩合反应制得。本发明材料在有机太阳能电池器件、有机场效应晶体管、有机电致发光器件等制造中有应用。本发明的材料能更好地与太阳光的发射光谱匹配、光电转换效率高、具有较好的热稳定性和环境稳定性，制备方法简单、工艺要求低。

