



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104321895 A

(43) 申请公布日 2015.01.28

(21) 申请号 201380026911.5

代理人 王燕

(22) 申请日 2013.03.22

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01L 51/00 (2006.01)

61/614,302 2012.03.22 US

H01L 51/42 (2006.01)

61/724,140 2012.11.08 US

61/733,404 2012.12.04 US

61/733,406 2012.12.04 US

13/844,660 2013.03.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/033600 2013.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/142841 EN 2013.09.26

(71) 申请人 天光材料科技股份有限公司

地址 中国台湾台北市八德路四段678号4座
8层

(72) 发明人 M·椎斯 潘华龙 陈志华 吕少峰
A·切蒂

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有
限公司 11012

权利要求书9页 说明书81页 附图1页

(54) 发明名称

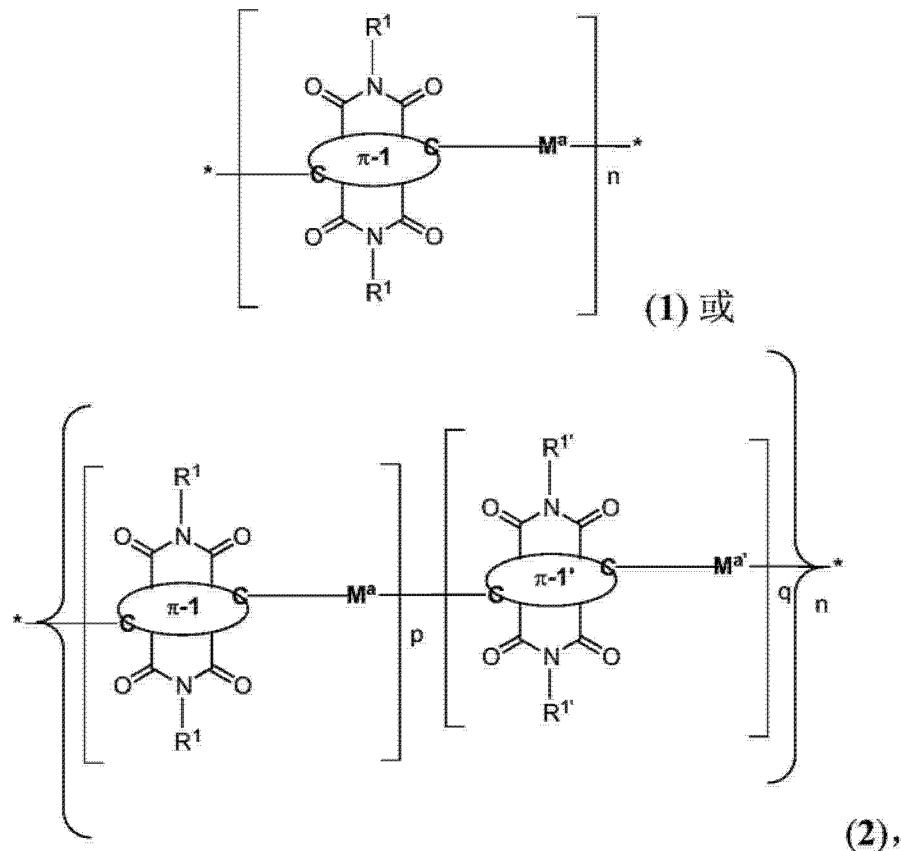
聚合物共混物及相关的光电子器件

(57) 摘要

本发明公开了全聚合物共混物，其包括电子受体聚合物和电子供体聚合物，当用于光伏电池中时能够提供改善的器件性能，例如如由功率转换效率所测量的。

1. 光电器件, 其包含第一电极、第二电极和置于所述第一和第二电极之间的光活性层, 所述光活性层包含聚合物-聚合物共混物半导体材料, 所述聚合物-聚合物共混物半导体材料包含电子供体聚合物和电子受体聚合物, 其中所述电子受体聚合物为其主链中包含芳族稠环二酰亚胺单元的共聚物, 且其中所述电子供体聚合物为在其主链中包含一个或多个噻吩基或噻吩基单元和至少一个缺电子单元的共聚物。

2. 如权利要求 1 所述的器件, 其中所述电子受体聚合物由式 1 或 2 表示:



其中:

π-1 和 π-1' 相同或不同, 且独立地为任选地被取代的稠环部分;

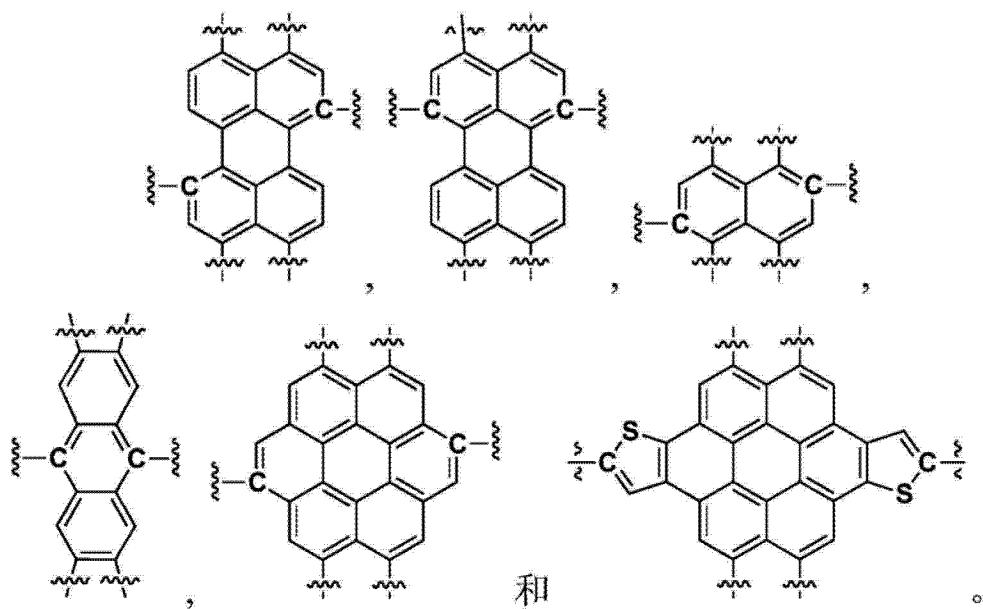
R¹ 和 R^{1'} 相同或不同, 且独立地选自由以下组成的组: C₁₋₃₀ 烷基基团、C₂₋₃₀ 烯基基团、C₁₋₃₀ 卤代烷基基团、C₆₋₂₀ 芳基基团和 5-14 元杂芳基基团, 其中所述 C₆₋₂₀ 芳基基团和所述 5-14 元杂芳基基团任选地被 C₁₋₃₀ 烷基基团、C₂₋₃₀ 烯基基团或 C₁₋₃₀ 卤代烷基基团取代;

M^a 和 M^{a'} 相同或不同, 且独立地为包含一个或多个共轭部分的重复单元, 其不包括萘嵌苯二酰亚胺;

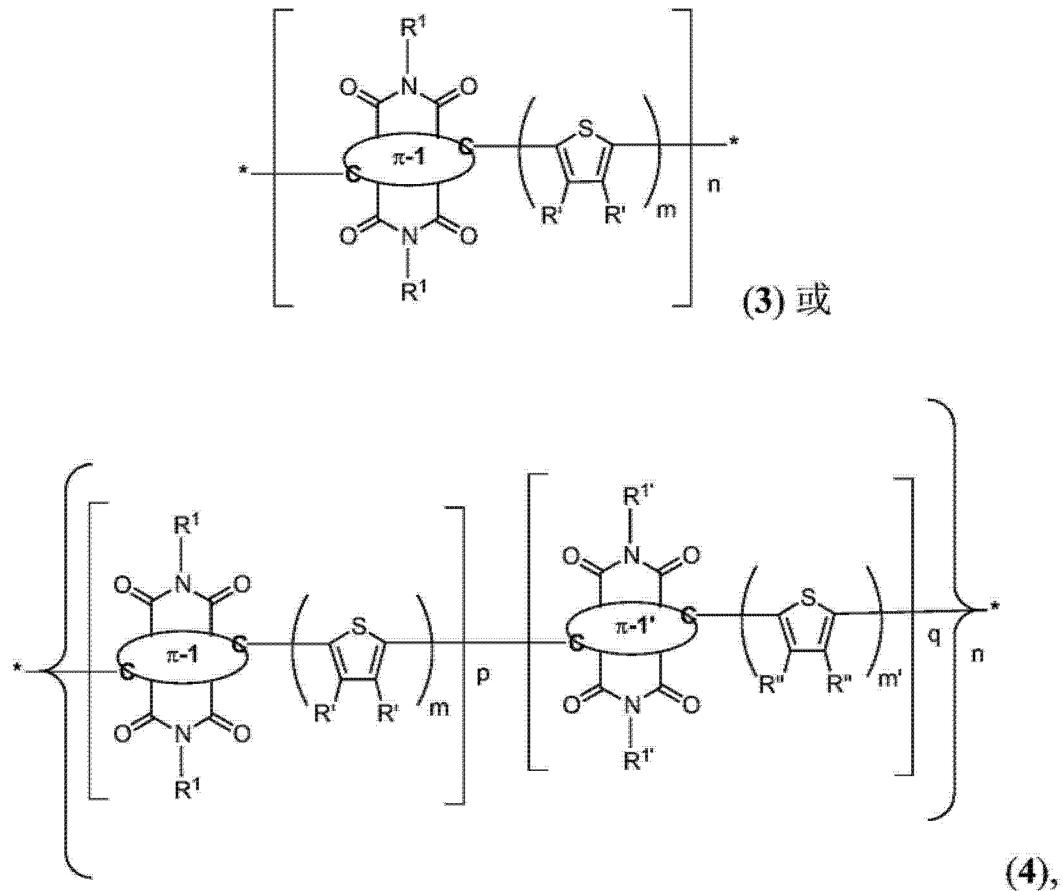
p 和 q 独立地为实数, 其中 0.1 ≤ p ≤ 0.9, 0.1 ≤ q ≤ 0.9, 且 p 和 q 的和为约 1; 且 n 为 2 至 5000 范围内的整数;

条件是以下中至少一个为真: (a) π-1' 与 π-1 不同, (b) R^{1'} 与 R¹ 不同, 或 (c) M^{a'} 与 M^a 不同。

3. 如权利要求 2 所述的器件, 其中 π-1 和 π-1' 独立地选自由以下组成的组:



4. 如权利要求 2 所述的器件，其中所述电子受体聚合物由式 3 或 4 表示：



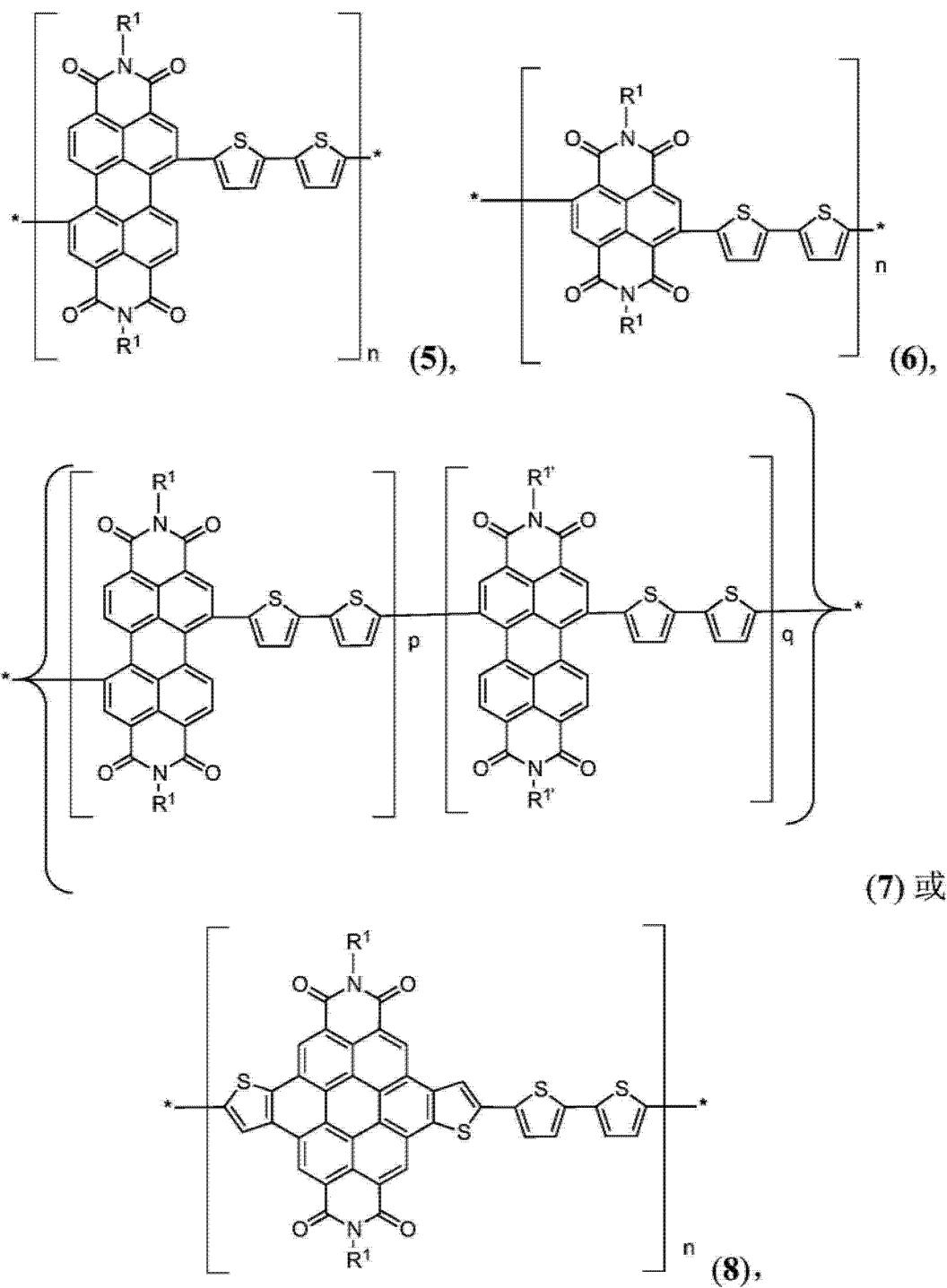
其中：

R' 和 R'' 相同或不同，且独立地选自由以下组成的组：H、F、Cl、-CN 和 -L-R，其中 L 在每次出现时独立地选自由以下组成的组：-0-、-S-、-C(0)、-C(0)O- 和共价键；且 R 在每次出现时独立地选自由以下组成的组：C₆₋₂₀ 烷基基团、C₆₋₂₀ 烯基基团和 C₆₋₂₀ 卤代烷基基团；

m 和 m' 独立地为 1、2、3、4、5 或 6；且

π -1、 π -1'、R¹、R^{1'}、p、和 q 如权利要求 5 中所定义。

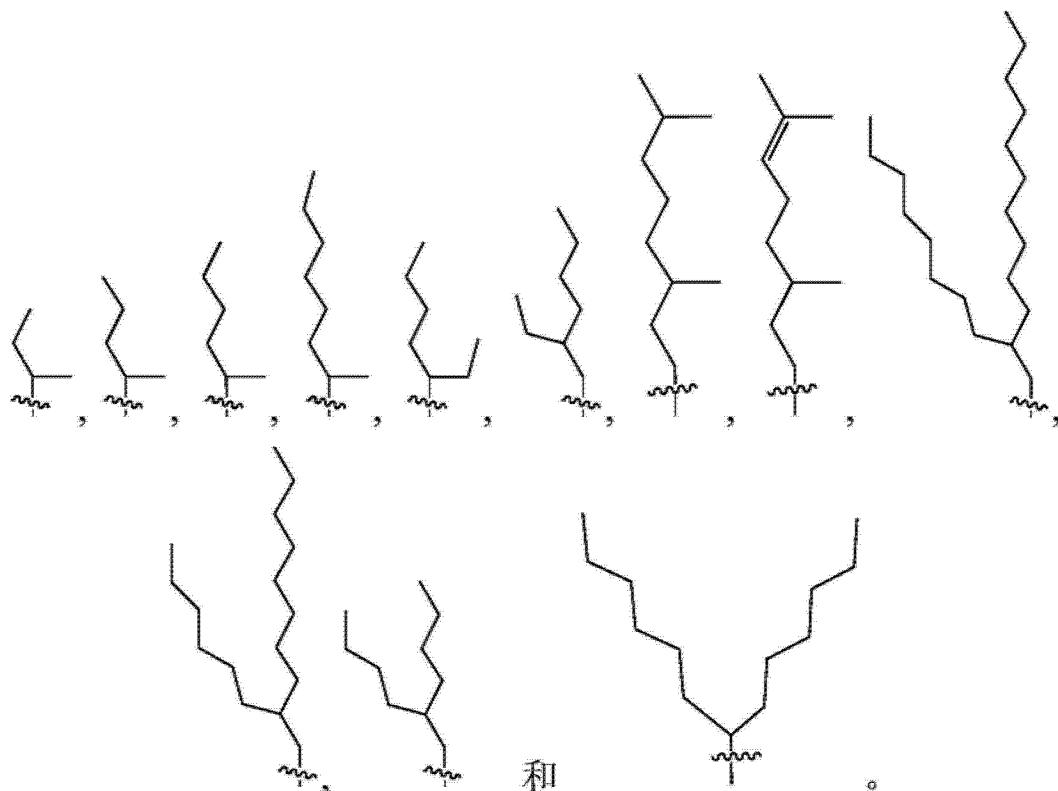
5. 如权利要求 2 所述的器件, 其中所述电子受体聚合物由式 5、6、7 或 8 表示:



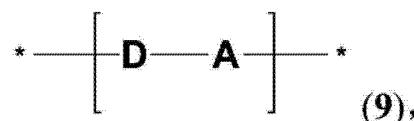
其中 R¹、R^{1'}、p、q、和 n 如权利要求 5 中所定义。

6. 如权利要求 2 所述的器件, 其中 R¹ 和 R^{1'} 选自由以下组成的组: 支链的 C₃₋₂₀ 烷基基团、支链的 C₄₋₂₀ 烯基基团和支链的 C₃₋₂₀ 卤代烷基基团。

7. 如权利要求 6 所述的器件, 其中 R¹ 和 R^{1'} 选自由以下组成的组:

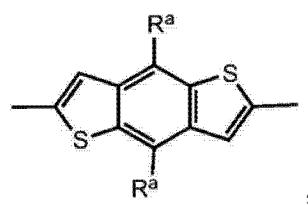


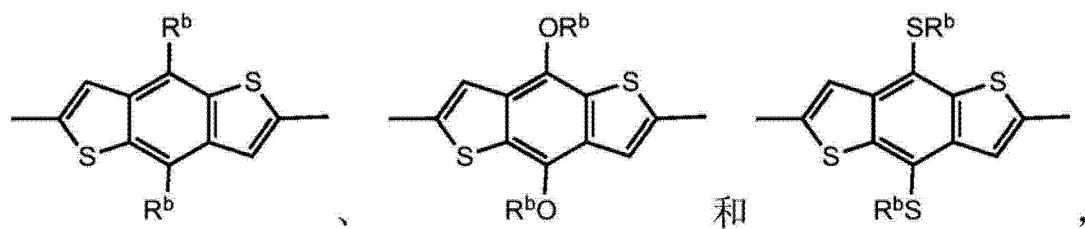
8. 如权利要求 1 所述的器件, 其中所述电子供体聚合物具有由式 9 所表示的交替的推拉结构:



其中所述供体亚单元 (D) 包含至少一个任选地被一个或多个供电子基团和 / 或至少一个任选地被取代的富电子 8-20 元杂芳基基团取代的噻吩基或噻吩并噻吩基基团; 且所述受体亚单元 (A) 包含至少一个被一个或多个吸电子基团和 / 或至少一个任选地被取代的缺电子 8-20 元杂芳基基团取代的噻吩基或噻吩并噻吩基基团。

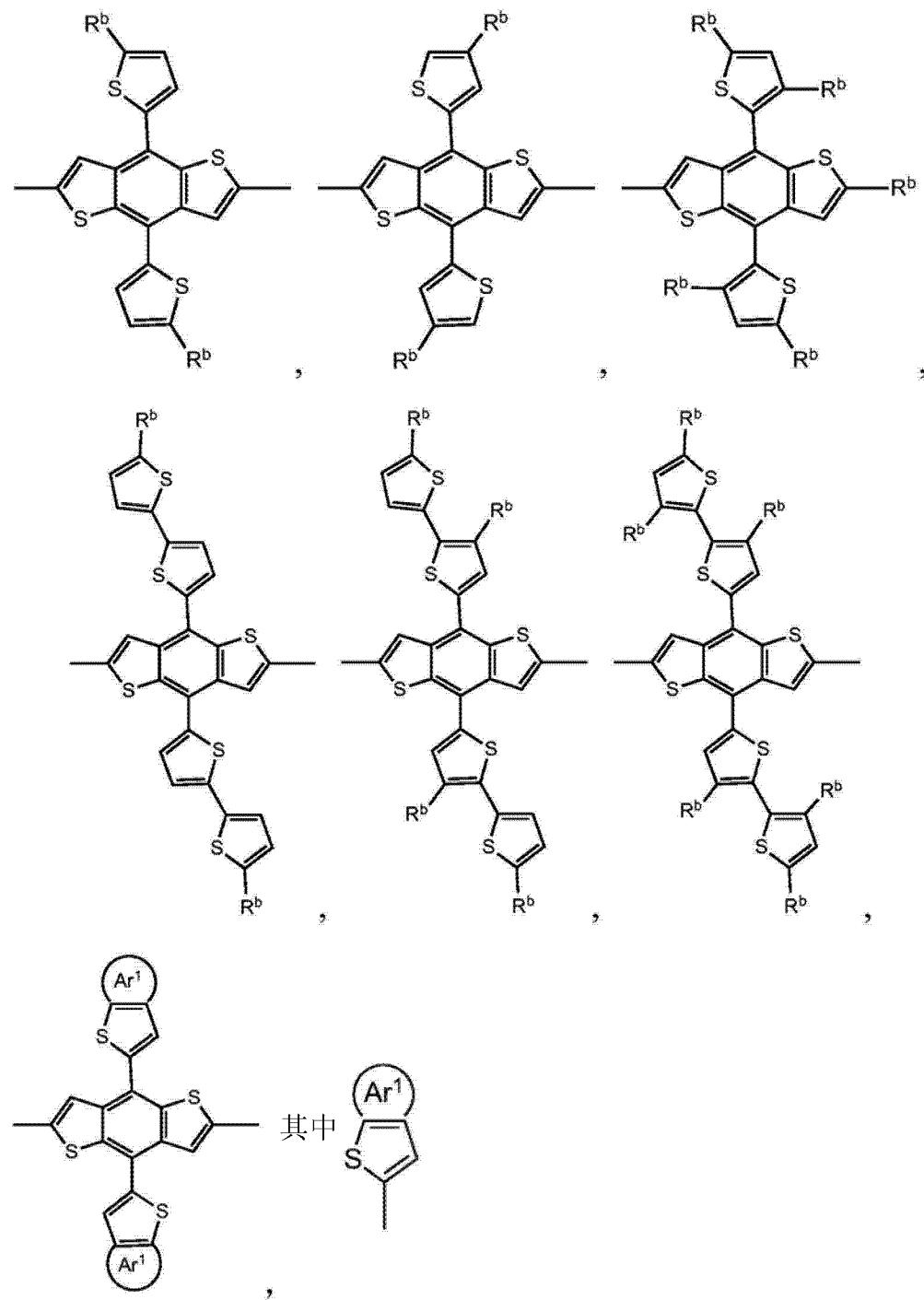
9. 如权利要求 8 所述的器件, 其中所述供体亚单元 (D) 包含下式的桥连的二噻吩部分:



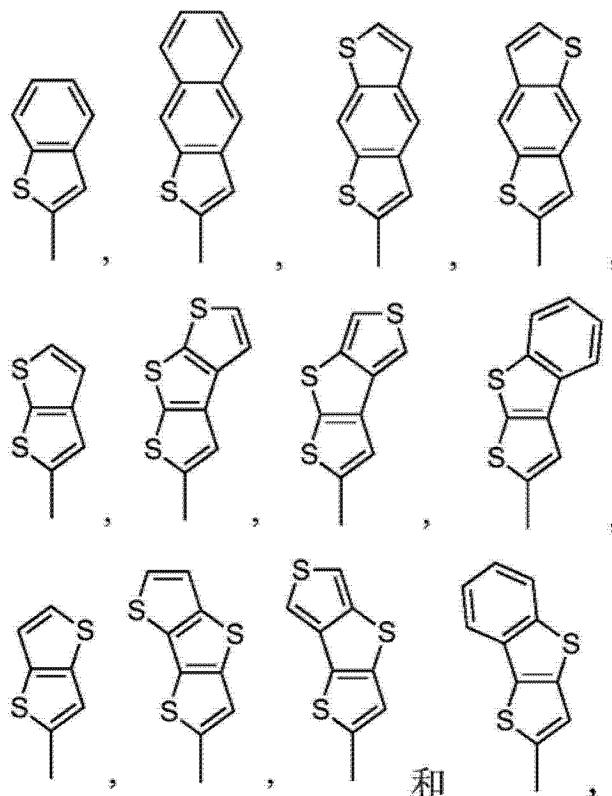


其中 R^b 在每次出现时为直链的或支链的 C₅₋₄₀ 烷基基团。

11. 如权利要求 8 所述的器件，其中所述供体亚单元 (D) 包含选自由以下组成的组的桥连的二噻吩部分：

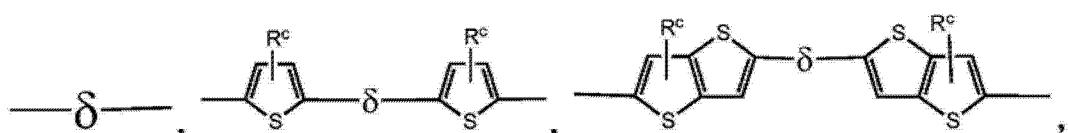


选自由以下组成的组：



其各自任选地被 1-2 个 R^b 基团取代,且 R^b 在每次出现时独立地为 C_{3-40} 烷基基团。

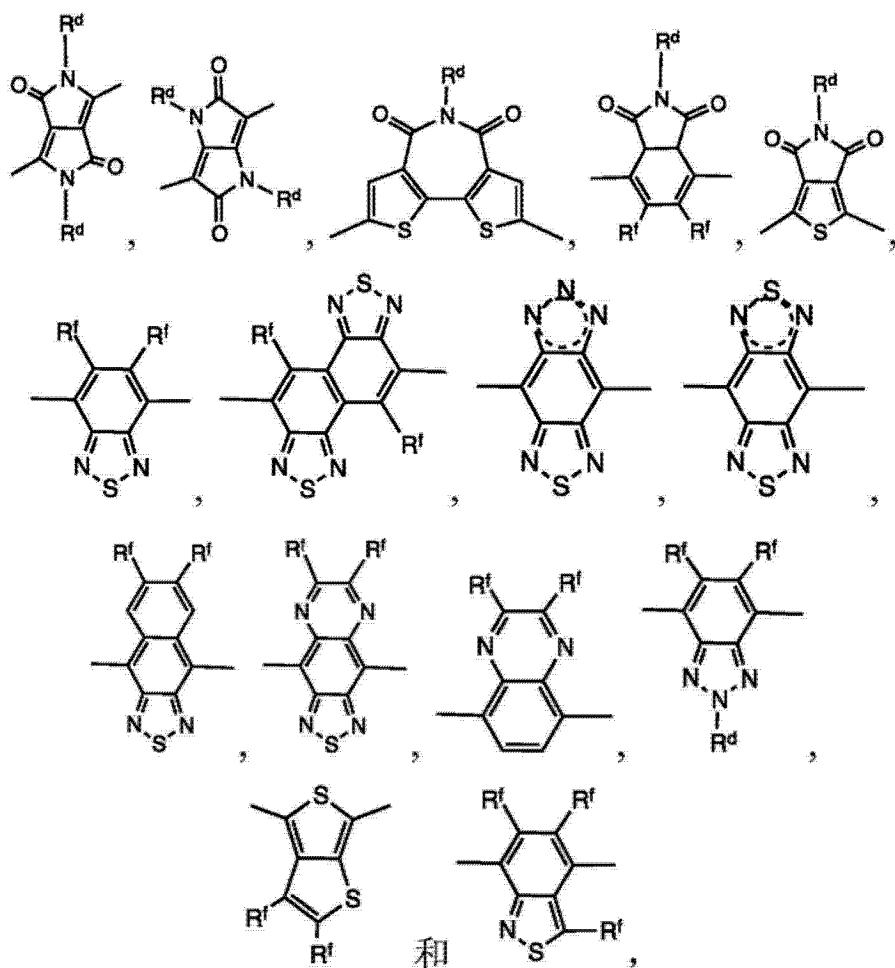
12. 如权利要求 8 所述的器件，其中所述受体亚单元 (A) 由下式表示：



其中 δ 表示缺电子共轭部分,且 R^c 在每次出现时为选自由以下组成的组的吸电子基团: F 、 Cl 、 Br 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-S(R^0)_2^+$ 、 $-N(R^0)_3^+$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-SO_3R^0$ 、 $-SO_2NHR^0$ 、 $-SO_2N(R^0)_2$ 、 $-COOH$ 、 $-COR^0$ 、 $-COOR^0$ 、 $-CONHR^0$ 、 $-CON(R^0)_2$ 或 C_{1-20} 卤代烷基基团,其中 R^0 为 C_{1-20} 烷基基团、 C_{2-20} 烯基基团、 C_{2-20} 炔基基团或 C_{1-20} 卤代烷基基团。

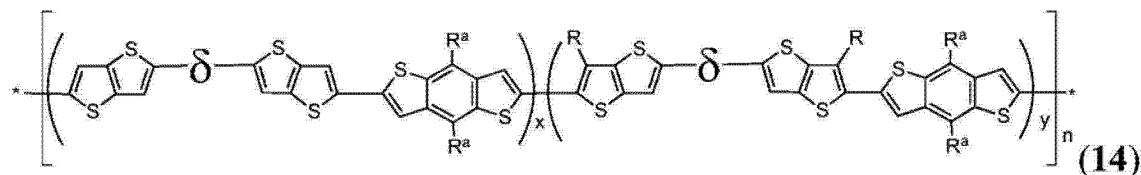
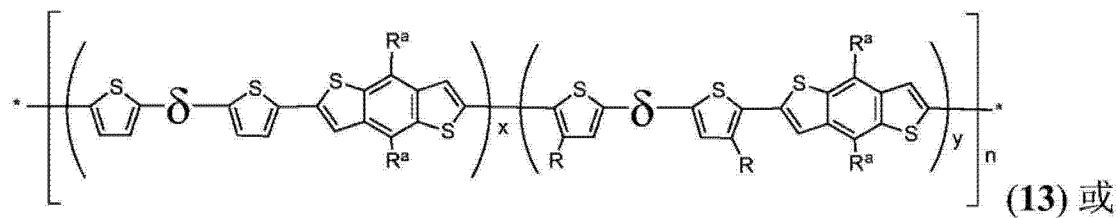
13. 如权利要求 12 所述的器件,其中所述缺电子共轭部分(δ)为 8-14 元多环杂芳基部分,其包含至少一个具有两个或多个选自 N 和 S 的杂原子的环和 / 或至少一个被一个或多个选自由 F、Cl、氧代基团、羰基基团、羧酸酯基团和磺酰基基团组成的组的吸电子基团取代的环。

14. 如权利要求 12 所述的器件，其中所述缺电子共轭部分 (8) 选自由以下组成的组：



其中 R^d 在每次出现时独立地选自 C_{3-40} 烷基基团、 C_{3-40} 烯基基团和 C_{3-40} 卤代烷基基团；且 R^f 在每次出现时独立地选自由以下组成的组： H 、 F 、 Cl 、 $-CN$ 、 $-S(O)_2$ 、 $-C_{1-20}$ 烷基、 $-C(O)-OC_{1-20}$ 烷基、 $-C(O)-C_{1-20}$ 烷基、 C_{1-20} 烷基基团、 C_{2-20} 烯基基团、 C_{1-20} 烷氧基基团、 C_{1-20} 烷硫基基团和 C_{1-20} 卤代烷基基团。

15. 如权利要求 1 所述的器件，其中所述电子供体聚合物为具有式 13 或 14 的无规共聚物：



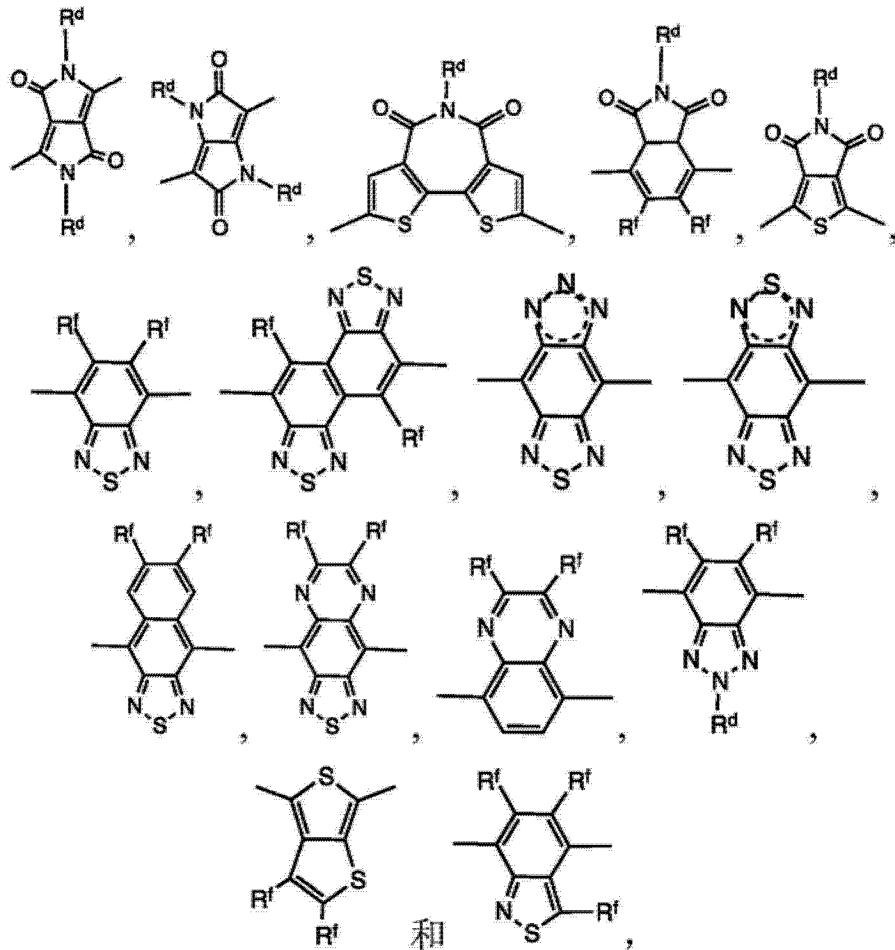
其中：

R^a 在每次出现时选自由以下组成的组： $-L'-R^b$ 、 $-L'-Ar'$ 和 $-L'-Ar'-Ar'$ ，其中 L' 选自由以下组成的组： $-O-$ 、 $-S-$ 和共价键； R^b 选自由以下组成的组： C_{3-40} 烷基基团、 C_{3-40} 烯基基团和 C_{3-40} 卤代烷基基团；且 Ar' 在每次出现时独立地为任选地被 1-2 个 R^b 基团

取代的 5-14 元杂芳基基团；

R 在每次出现时独立地选自由以下组成的组 :Cl、C₁₋₂₀ 烷基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基基团和 C₁₋₂₀ 卤代烷基基团；

δ 选自由以下组成的组：



其中 R^d 在每次出现时独立地选自 C₃₋₄₀ 烷基基团、C₃₋₄₀ 烯基基团和 C₃₋₄₀ 卤代烷基基团；且 R^f 在每次出现时独立地选自由以下组成的组 :H、F、Cl、-CN、-S(O)₂-C₁₋₂₀ 烷基、-C(O)-OC₁₋₂₀ 烷基、-C(O)-C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 烷基基团、C₂₋₂₀ 烯基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基基团、C₁₋₂₀ 烷硫基基团和 C₁₋₂₀ 卤代烷基基团；

x 和 y 独立地为实数, 其中 0.1 ≤ x ≤ 0.9, 0.1 ≤ y ≤ 0.9, 且 x 和 y 的和为约 1; 且 n 为 2 至 5000 范围内的整数。

16. 如权利要求 14 所述的器件, 其中 R^d 在每次出现时独立地为直链的或支链的 C₆₋₂₀ 烷基基团; 且 R^f 在每次出现时独立地选自 H、F、Cl、C(O)R^e、C(O)OR^e 和 S(O)₂R^e; 其中 R^e 在每次出现时独立地为直链的或支链的 C₆₋₂₀ 烷基基团。

17. 如权利要求 5 所述的器件, 其中所述电子供体聚合物为选自由式 15-24 组成的组的交替共聚物, 其中 R^b 在每次出现时为直链的或支链的 C₃₋₄₀ 烷基基团; R^c 在每次出现时选自由以下组成的组 :H、Cl、C₁₋₂₀ 烷基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基基团和 C₁₋₂₀ 卤代烷基基团; 且 n 为 5 至 5000 范围内的整数。

18. 如权利要求 5 所述的器件, 其中所述电子供体聚合物为选自由式 25-42 组成的组的无规共聚物, 其中 R^b 在每次出现时为直链的或支链的 C₃₋₄₀ 烷基基团; R 在每次出现时选

自 C₁、C₁₋₂₀ 烷基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基基团和 C₁₋₂₀ 卤代烷基基团；x 和 y 独立地为实数，其中 0.1 ≤ x ≤ 0.9, 0.1 ≤ y ≤ 0.9 (0.2 ≤ x ≤ 0.8, 0.2 ≤ y ≤ 0.8)，且 x 和 y 的和为约 1；且 n 为 5 至 5000 范围内的整数。

19. 如权利要求 5 所述的器件，其中所述电子供体聚合物为选自由式 43-56 组成的组的交替共聚物，其中 R^b、R^d、R^e 在每次出现时独立地为直链的或支链的 C₃₋₄₀ 烷基基团；R^c 在每次出现时选自 H、Cl、C₁₋₂₀ 烷基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基基团和 C₁₋₂₀ 卤代烷基基团；R^f 在每次出现时独立地选自 H、F、Cl、C(O)R^e、C(O)OR^e、和 S(O)₂R^e；其中 R^e 在每次出现时独立地为直链的或支链的 C₆₋₂₀ 烷基基团；r 为 0 或 1；且 n 为 5 至 5000 范围内的整数。

20. 如权利要求 1 所述的器件，其被构建为包含阳极、阴极、任选的一个或多个阳极夹层、任选的一个或多个阴极夹层以及在所述阳极和所述阴极之间的所述光活性层的有机光伏器件。

21. 如权利要求 20 所述的器件，其中所述电子供体聚合物和所述电子受体聚合物形成体异质结。

22. 如权利要求 1-21 中任一项所述的器件，其中功率转换效率为至少约 3%。

聚合物共混物及相关的光电子器件

背景技术

[0001] 在最近的短短几年中，已观察到有机光伏器件 (organic photovoltaics, OPVs) 的显著进步。此领域中的一个重要的里程碑是体异质结 (BHJ) 共混物作为光活性层的发展。在 BHJ 太阳能电池中，电子供体 (空穴传输, p- 型) 半导体材料和电子受体 (电子传输, n- 型) 半导体材料通常在溶液中共混。随后，经过溶液 - 相技术将混合物流延至电极之一 (例如：起透明阳极作用的高功函数氧化铟锡) 上，在溶剂干燥过程期间供体相和受体相分离以形成 BHJ 光活性层，其具有双连续的互相渗透网络的形态学。通常，将低功函数金属例如 Al 或 Ca 以起阴极作用的顶层沉积。图 1 说明了 OPV 电池的代表性结构。由于供体 - 受体界面面积的显著增加，基于 BHJ 共混物的 OPV 电池通常具有大大优于平面双层结构的性能。

[0002] 尽管设计新材料对于 OPV 器件性能的持续改善是关键的，但最近的研究已主要关注于使用可溶性的分子富勒烯衍生物例如保持主要受体 (dominant acceptor) 的 [6, 6]- 苯基 -C₆₁- 丁酸甲酯 (C60PCBM 或 PCBM) 和 [6, 6]- 苯基 -C₇₁- 丁酸甲酯 (C70PCBM)，开发作为供体材料的新的共轭聚合物。尽管富勒烯衍生物显示了出色的与广泛的供体物质的电荷分离行为以及良好的电子输送，但它们在可见区和 NIR 区中的吸收是有限的。此外，它们的最低未占据分子轨道 (LUMO) 能量水平、对 OPV 的开路电压 (V_{oc}) 的控制性能是固定的，且难以被调节。因此，现今的 OPV 中两个主要的损耗机理为由于光子吸收不足而导致的低光电流 (J_{sc}) 和由于供体和受体材料的非优化 LUMO-LUMO 抵消而导致的与吸收剂的带隙相比较的低 V_{oc}。此外，就加工而言，使用受体聚合物 (而不是如富勒烯衍生物的分子受体) 以及供体聚合物将允许在大的面积上形成更均一的膜，因此促进 OPV 模块的大规模生产。

[0003] 迄今为止，用其他有机受体材料代替富勒烯衍生物的努力仍不是很成功。具体而言，即使可以获得一系列的具有良好的电子传输性质和在可见光谱和 NIR 光谱中有良好吸收的材料，但在 OPV 中使用 n- 型聚合物作为受体的方法尚未得到高的功率转换效率 (PCE)。具体而言，一个发现是在薄膜半导体 (TFT) 应用中显示出高性能的电子传输或 n- 型聚合物半导体不必然作为优秀的 OPV 受体。参见 Anthony 等人，“N-Type Organic Semiconductors in Organic Electronics”，Adv. Mater. 22 (32) :3876-3892 (2010)。迄今为止，对于全聚合物的不含富勒烯的 OPV，未报道高于 3% 的 PCE。

[0004] 例如，不同小组已研究了基于作为供体材料的聚 (3- 己基噻吩)，P3HT 和作为受体材料的聚 ([N, N' - 双 (2- 辛基十二烷基)- 萘-1, 4, 5, 8- 双 (二甲酰亚胺)-2, 6- 二基]- 交替-5, 5' - (2, 2' - 二噻吩))，P(NDI2OD-T2) 的组合的 OPV。第一个研究得到了 ~ 0.2% 的极低的 PCE。参见 Moore 等人，“Polymer Blend Solar Cells Based on a High-Mobility Naphthalenediimide-Based Polymer Acceptor: Device Physics, Photophysics and Morphology，”Adv. Energy Mater. , 1 (2) :230-240 (2011)。通过改善的加工溶剂获得了达到 0.6% 的 PCE 的显著改善，随后通过经过溶剂混合物和热溶剂加工控制 P(NDI2OD-T2) 的聚集而达到 1.4%。参见 Fabiano 等人，“Role of Photoactive Layer Morphology in High Fill Factor All-Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells，”J. Mater.

Chem. , 21(16) :5891-5896 (2011) ; 和 Schubert 等人, "Influence of Aggregation on the Performance of All-Polymer Solar Cells Containing Low-Bandgap Naphthalenediimide Copolymers," Adv. Energy. Mater. , 2(3) :369-380 (2012)。

[0005] 因此,现有技术期待新的聚合物共混物,其能够实现高效率全聚合物 OPV 器件。

发明内容

[0006] 根据上述内容,本发明涉及包括电子供体聚合物和电子受体聚合物的聚合物共混物,其中,与现有技术的聚合物共混物相比较,这样的聚合物共混物在 OPV 器件中能够获得意料不到的高功率转换效率。

[0007] 本教导的上述及其他特征和益处会由以下附图、说明书、实施例和权利要求更充分地被理解。

附图说明

[0008] 应当理解,下述附图仅用于例示的目的。这些附图无需依比例,其强调的重点一般在于对本发明的原理的示意性说明。这些附图并非以任何方式限制本发明的范围。

[0009] 图 1 图示代表性的有机光伏器件(也被称为太阳能电池)结构,其可以引入本发明的聚合物共混物作为光活性层。

具体实施方式

[0010] 在本申请全文中,当组合物被描述为具有、含有或包含具体的组分,或当方法被描述为具有、含有,或包含具体的处理步骤,这意味着是本发明的组合物也基本上由所述组分组成,或由所述组分组成,且本教导的方法也基本上由所述处理步骤组成,或由所述处理步骤组成。

[0011] 在本申请中,当要素或组分被描述为“被包含在”和 / 或“选自”列出的要素或组分列表,则应该理解此要素或组分可为所述要素或组分中的任一项,或此要素或组分可选自由所述要素或组分中的两种或更多种所组成的组。另外,应该理解本文所述的组合物、器件,或方法的要素及 / 或特征可以以各种方式组合而不会脱离本教导明示或暗示的本教导的主旨及范围。

[0012] 术语“包含”、“包括”或“具有”的使用,除特别表示外,一般应理解为开放式且非限制性的。

[0013] 除特别说明外,本文中单数的使用包含复数(且反之亦然)。此外,当在定量的数值前使用术语“约”,则除特别表示外,意为本教导亦包含此特定的定量数值本身。除非其它指示或暗示外,术语“约”在本文中使用时是指标称值 $\pm 10\%$ 的变化。

[0014] 应该理解,只要本发明保持可操作,步骤的顺序或实施某些动作的顺序就并不重要。并且,两个或更多的步骤或动作可能同时进行。

[0015] 在本文中使用时,若组分(如薄膜层)含有一种或多种可吸收光予以产生用于产生光电流的激子的化合物时,这种组分可被认为是“光活性”的。

[0016] 在本文中使用时,填充因子(FF)是实际可获得的最大功率(P_m 或 $V_{mp} \times J_{mp}$)与理论(非实际可获得)功率($J_{sc} \times V_{oc}$)的比值(以百分率表示)。因此,FF 可使用如下方程式确

定：

[0017] $FF = (V_{mp} * J_{mp}) / (J_{sc} * V_{oc})$

[0018] 其中, J_{mp} 和 V_{mp} 分别表示在最大功率点 (P_m) 时的电流密度和电压, 此点是通过改变电路的电阻直到 $J*V$ 达到其最大值而获得的; 且 J_{sc} 和 V_{oc} 分别表示短路电流和开路电压。填充因子是评估太阳能电池性能的一个关键参数。商业上的太阳能电池典型地具有约 0.60% 或更大的填充因子。

[0019] 在本文中使用时, 开路电压 (V_{oc}) 是无外部负载连接时的器件的阳极和阴极之间的电位差。

[0020] 在本文中使用时, 太阳能电池的功率转换效率 (PCE) 是由入射光 (incident light) 转换成电能的功率的百分率。太阳能电池的 PCE 可由最大功率值 (P_m) 除以标准测试条件 (STC) 下的输入光辐照度 ($E, W/m^2$) 和太阳能电池的表面积 (A_c, m^2) 来计算。STC 典型地指 25°C 的温度及 1000W/m² 的辐照度及空气质量 (air mass) 1.5 (AM 1.5) 光谱。

[0021] 在本文中使用时, “聚合化合物” (或“聚合物”) 指的是包含多个通过共价化学键连接的一种或多种重复单元的分子。聚合化合物可按如下通式表示：

[0022]



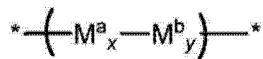
[0023] 其中, M 是重复单元或单体。聚合的化合物可仅具有一种类型的重复单元也可以具有两种或更多种类型的不同重复单元。当聚合化合物仅具有一种类型的重复单元时, 其可被称为均聚物。当聚合化合物具有两种或更多种类型的不同重复单元时, 可替代使用术语“共聚物”或“共聚化合物”。例如, 共聚化合物可以包括重复单元

[0024]



[0025] 其中 M^a 和 M^b 表示两种不同的重复单元。除非特别指出, 共聚物中的重复单元的组装可为头对尾、头对头或尾对尾。此外, 除非特别指出, 所述共聚物可为无规共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。例如, 以下通式可用于表示 M^a 和 M^b 的共聚物

[0026]



[0027] 此共聚物中具有 x 摩尔份数的 M^a 和 y 摩尔份数的 M^b , 其中, 共聚单体 M^a 和 M^b 的重复方式可为交替式、无规式、区域无规式 (regiorandom)、区域规则式 (regioregular) 或嵌段式。除其组成外, 聚合化合物还可以通过其聚合度 (n) 和摩尔质量表征 (例如数均分子量 (M_n) 和 / 或重均分子量 (M_w), 取决于测量技术)。

[0028] 在本文中使用时, “溶液可加工的”是指可被用于各种溶液相方法的化合物 (例如聚合物)、材料或组合物, 所述溶液相方法包括旋转涂覆、印刷 (例如: 喷墨印刷、凹版印刷、胶版印刷等)、喷涂、电喷涂、滴落涂覆、浸渍涂覆及刮涂 (blade coating)。

[0029] 在本文中使用时, “卤代”或“卤素”指氟、氯、溴和碘。

[0030] 在本文中使用时, “氧代”指双键的氧 (即 $= 0$)。

[0031] 在本文中使用时,“烷基”指直链的或支链的饱和烃基。烷基基团的实例包括甲基(Me)、乙基(Et)、丙基(例如:正丙基及异丙基)、丁基(例如:正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基)、戊基(例如:正戊基、异戊基、新戊基)、己基基团等。在各种实施方案中,烷基基团可具有1至40个碳原子(即: C_{1-40} 烷基基团),例如:1-20个碳原子(即: C_{1-20} 烷基基团)。在某些实施方案中,烷基基团可具有1至6个碳原子,且可称为“低级烷基基团”。低级烷基基团的实例包括甲基、乙基、丙基(例如:正丙基和异丙基)及丁基基团(例如:正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基)。在某些实施方案中,烷基基团可如本文中所描述的被取代。烷基基团一般不被另一烷基基团、烯基基团或炔基基团取代。

[0032] 在本文中使用时,“卤代烷基”指具有一个或多个卤素取代基的烷基基团。在各种实施方案中,卤代烷基基团可具有1至40个碳原子(即: C_{1-40} 卤代烷基基团),例如:1至20个碳原子(即: C_{1-20} 卤代烷基基团)。卤代烷基基团的实例包括 CF_3 、 C_2F_5 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CCl_3 、 $CHCl_2$ 、 CH_2Cl 、 C_2Cl_5 等。全卤代烷基,即:其中所有氢原子均替换为卤素原子的烷基基团(例如: CF_3 和 C_2F_5)包含在“卤代烷基”的定义内。例如, C_{1-40} 卤代烷基基团可具有式 $-C_sH_{2s+1-t}X^0_t$,其中, X^0 在每次出现时是F、Cl、Br或I,s是1至40范围内的整数,且t是1至81范围内的整数,前提是t小于或等于 $2s+1$ 。非全卤代烷基基团的卤代烷基基团可如本文中所描述的被取代。

[0033] 在本文中使用时,“烷氧基”指 $-O-$ 烷基基团。烷氧基的实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基(例如:正丙氧基和异丙氧基)、叔丁氧基、戊氧基、己氧基基团等。 $-O-$ 烷基基团中的烷基可如本文中所描述的被取代。

[0034] 在本文中使用时,“烷硫基”是指 $-S-$ 烷基基团。烷硫基的实例包括但不限于甲硫基、乙硫基、丙硫基(例如:正丙硫基和异丙硫基)、叔丁硫基、戊硫基、己硫基基团等。 $-S-$ 烷基基团中的烷基可如本文中所描述的被取代。

[0035] 在本文中使用时,“烯基”是指具有一个或多个碳-碳双键的直链的或支链的烷基基团。烯基基团的实例包括乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、丁二烯基、戊二烯基、己二烯基基团等。所述一个或多个碳-碳双键可在内部(如2-丁烯中)或末端(如1-丁烯中)。在各种实施方案中,烯基基团可具有2至40个碳原子(即: C_{2-40} 烯基基团),例如:2至20个碳原子(即: C_{2-20} 烯基基团)。在某些实施方案中,烯基基团可如本文中所描述的被取代。烯基基团一般不被另一烯基基团、烷基基团或炔基基团取代。

[0036] 在本文中使用时,“炔基”指具有一个或多个碳-碳三键的直链的或支链的烷基基团。炔基基团的实例包括乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基等。所述一个或多个碳-碳三键可在内部(如2-丁炔中)或末端(如1-丁炔中)。在各种实施方案中,炔基基团可具有2至40个碳原子(即: C_{2-40} 炔基基团),例如,2至20个碳原子(即: C_{2-20} 炔基基团)。在某些实施方案中,炔基基团可如本文中所描述的被取代。炔基基团一般不被另一炔基基团、烷基基团或烯基基团取代。

[0037] 在本文中使用时,“环状部分”可包含一个或更多个(例如:1-6个)碳环或杂环环。环状部分可为环烷基基团、杂环烷基基团、芳基基团或杂芳基基团(即:可仅包括饱和键,或不考虑芳香性可包括一个或多个不饱和键),各自包括例如3-24个环原子,且任选地可如本文中所描述的被取代。在其中环状部分是“单环状部分”的实施方案中,所述“单环状部分”可包括3-14元的芳族或非芳族的碳环或杂环环。单环状部分可包括例如苯基基团

或 5 元或 6 元的杂芳基基团,其中各自任选地可如本文中所描述的被取代。在其中所述环状部分是“多环状部分”的实施方案中,所述“多环状部分”可包含彼此稠合的(即:共享共同的键)和/或经由螺原子或者一个或多个桥原子彼此连接的两个或更多个环。多环状部分可包括 8-24 元的芳族或非芳族的碳环或杂环,如 C_{8-24} 芳基基团或 8-24 元的杂芳基基团,其中各自任选地可如本文中所描述的被取代。

[0038] 在本文中使用时,“稠环”或“稠环部分”指具有至少两个环的多环环系统,其中环中的至少一个为芳族且这样的芳族环(碳环或杂环)具有与至少一个其他环共同的键,所述其他环可以为芳族或非芳族碳环或杂环。这些多环系统可以为高度 π -共轭的且任选地如本文中所描述的被取代。

[0039] 在本文中使用时,“环烷基”指非芳香性的碳环基团,包括环化的烷基、烯基及炔基基团。在各种实施方案中,环烷基基团可具有 3 至 24 个碳原子,例如,3 至 20 个碳原子(例如: C_{3-14} 环烷基基团)。环烷基基团可为单环(例如:环己基)或多环(例如:含有稠合的、桥连的和/或螺环系统),其中,碳原子位于环系统的内部或外部。环烷基基团的任何适合的环位置可与限定的化学结构共价连接。环烷基基团的实例包含环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环戊烯基、环己烯基、环己二烯基、环庚三烯基、降冰片基、降蒎基、降蒈基、金刚烷基和螺[4.5]癸基,以及其同系物、异构体等。在某些实施方案中,环烷基基团可如本文中所描述的被取代。

[0040] 在本文中使用时,“杂原子”指非碳或氢的任何元素的原子,包括例如氮、氧、硅、硫、磷和硒。

[0041] 在本文中使用时,“环杂烷基”指含有至少一个选自 O、S、Se、N、P 和 Si(例如:O、S 和 N)的环杂原子,且任选地含有一或多个双键或三键的非芳族环烷基基团。环杂烷基基团可具有 3 至 24 个环原子,例如,3 至 20 个环原子(例如:3-14 元的环杂烷基基团)。环杂烷基环中的一个或多个 N、P、S 或 Se 原子(例如:N 或 S)可被氧化(例如:吗啉 N- 氧化物、硫代吗啉 S- 氧化物、硫代吗啉 S、S- 二氧化物)。在某些实施方案中,环杂烷基基团的氮或磷原子可带有取代基,例如氢原子、烷基基团或如本文所描述的其它取代基。环杂烷基基团也可含有一或多个氧代基团,如氧代哌啶基、氧代𫫇唑烷基、二氧代-(1H, 3H)- 嘧啶基、氧代-2(1H)- 吡啶基等。此外,环杂烷基基团的实例包括吗啉基、硫代吗啉基、吡喃基、咪唑烷基、咪唑啉基、𫫇唑烷基、吡唑烷基、吡唑啉基、吡咯烷基、吡咯啉基、四氢呋喃基、四氢噻吩基(tetrahydrothiophenyl)、哌啶基、哌嗪基等。在某些实施方案中,环杂烷基基团可如本文中所描述的被取代。

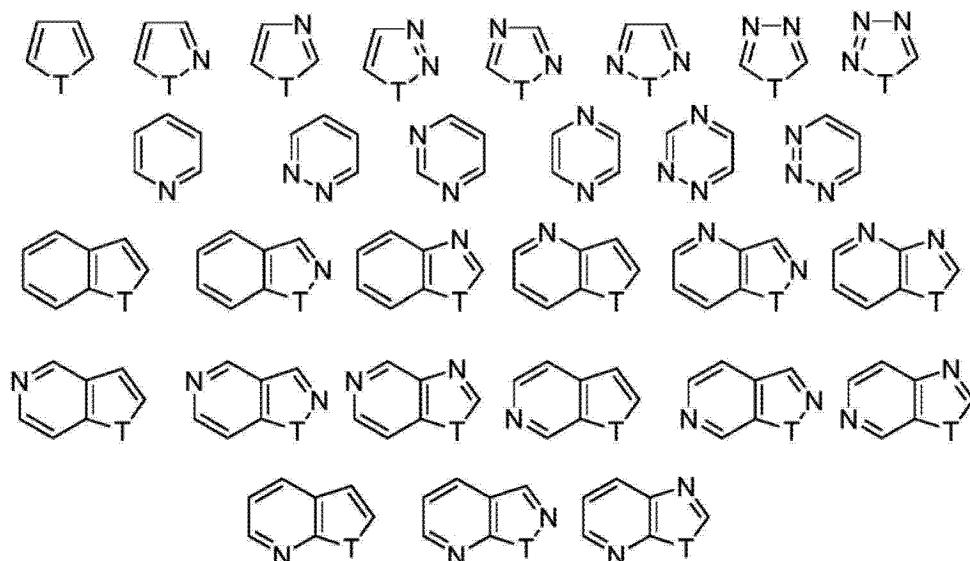
[0042] 在本文中使用时,“芳基”指芳族单环的烃环系统或多环的环系统,其中两个或更多个芳族烃环稠合在一起(即:具有共同的键)或至少一个芳族单环的烃环与一个或多个环烷基环和/或环杂烷基环稠合。芳基基团在其环系统中可以具有 6 至 24 个碳原子(例如: C_{6-20} 芳基基团),其可包括多个稠合环。在某些实施方案中,多环的芳基基团可具有 8 至 24 个碳原子。芳基基团的任何适合的环位置可与限定的化学结构共价连接。仅具有芳族碳环的芳基基团的实例包括苯基、1-萘基(二环)、2-萘基(二环)、蒽基(三环)、菲基(三环)、并五苯基(pentacenyl)(五环)等基团。此外,其中至少一个芳族碳环与一个或多个环烷基环和/或环杂烷基环稠合的多环环系统的实例包括环戊烷的苯并衍生物(即:茚满基,其为 5, 6-二环的环烷基/芳环系统)、环己烷的苯并衍生物(即:四氢萘基,

其为 6,6-二环状的环烷基 / 芳环系统)、咪唑啉的苯并衍生物 (即 : 苯并咪唑啉基, 其为 5,6-二环环杂烷基 / 芳环系统) 及吡喃的苯并衍生物 (即 : 苯并吡喃基, 其为 6,6-二环状的环杂烷基 / 芳环系统)。芳基基团的其它实例包括苯并二噁烷基、苯并二氧杂环戊烯基 (benzodioxolyl)、苯并二氢吡喃基、二氢吲哚基团等。在某些实施方案中, 芳基基团可如本文中所描述的被取代。在某些实施方案中, 芳基基团可具有一个或多个卤素取代基, 且可被称为“卤代芳基”基团。全卤代芳基基团, 即其中所有氢原子均替代为卤素原子的芳基基团 (例如 : $-C_6F_5$), 被包括在“卤代芳基”的定义内。在某些实施方案中, 芳基基团被另一芳基基团取代, 且可称为二芳基基团。二芳基基团中的各芳基基团可如本文中所公开的那样被取代。

[0043] 在本文中使用时, “芳烷基”是指 - 烷基 - 芳基基团, 其中, 芳烷基通过烷基基团与限定的化学结构共价连接。芳烷基基团包含在 $-Y-C_{6-14}$ 芳基基团的定义内, 其中, Y 如在本文中定义。芳烷基基团的实例是苯甲基基团 ($-CH_2-C_6H_5$)。芳烷基基团可任选地被取代, 即 : 芳基基团和 / 或烷基基团可如本文中所描述的被取代。

[0044] 在本文中使用时, “杂芳基”是指含有至少一个选自氧 (O)、氮 (N)、硫 (S)、硅 (Si) 和硒 (Se) 的环杂原子的芳族单环的环系统, 或其中环系统中存在的环中至少一个是芳族且含有至少一个环杂原子的多环的环系统。多环杂芳基基团包含那些具有两个或更多个稠合在一起的杂芳基环的基团, 以及那些具有至少一个与一个或更多个芳族碳环的环、非芳族碳环的环和 / 或非芳族的环杂烷基环稠合的单环杂芳基环的基团。杂芳基基团整体可具有例如 5 至 24 个环原子, 且含有 1-5 个环杂原子 (即 : 5-20 元的杂芳基基团)。杂芳基基团可在任何能得到稳定结构的杂原子或碳原子处与限定的化学结构连接。一般地, 杂芳基环不含有 O-O、S-S 或 S-O 键。但是, 在杂芳基基团中的一个或多个 N 或 S 原子可被氧化 (例如 : 吡啶 N- 氧化物、噻吩 S- 氧化物、噻吩 S, S- 二氧化物)。杂芳基基团的实例包括, 例如, 如下所示的 5 元或 6 元的单环系统及 5-6 二环的环系统 :

[0045]



[0046] 其中, T 为 O、S、NH、N- 烷基、N- 芳基、N- (芳烷基) (例如 : N- 苯基)、SiH₂、SiH(烷基)、Si(烷基)₂、SiH(芳烷基)、Si(芳烷基)₂ 或 Si(烷基)(芳烷基) (芳烷基)。这样的杂芳基环的实例包括吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、三唑基、四唑基、吡唑

基、咪唑基、异噻唑基、噻唑基、噻二唑基、异噁唑基、噁二唑基、吲哚基、异吲哚基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹啉基、2-甲基喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、喹唑啉基、苯并三唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噁唑基、噁啉基、1H-吲唑基、2H-吲唑基、吲哚基 (indolizinyl)、异苯并呋喃基、萘啶基、酞嗪基、喋啶基、嘌呤基、噁唑并吡啶基、噻唑并吡啶基、咪唑并吡啶基、呋喃并吡啶基、噁吩并吡啶基、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡啶并哒嗪基、噁吩并噻唑基、噁吩并噁唑基、噁吩并咪唑基等。杂芳基基团的进一步实例包括 4, 5, 6, 7-四氢吲哚基、四氢喹啉基、苯并噻吩并吡啶基、苯并呋喃并吡啶基等。在某些实施方案中, 杂芳基基团可如本文中所描述的被取代。

[0047] 本教导的化合物可含有本文中定义的“二价基团”作为能与两个其它部分形成共价键的连接基团。例如, 本教导的化合物可包含二价的 C_{1-20} 烷基基团 (例如: 亚甲基基团)、二价的 C_{2-20} 烯基基团 (例如: 乙烯基 (vinyl) 基团)、二价的 C_{2-20} 炔基基团 (例如: 乙炔基 (ethynyl) 基团)、二价的 C_{6-14} 芳基基团 (例如: 苯基 (phenyl) 基团); 二价的 3-14 元的环杂烷基基团 (例如: 吡咯烷基 (pyrroolidinyl)), 和 / 或二价 5-14 元的杂芳基基团 (例如: 噻吩基 (thienyl) 基团)。一般地, 若在化学基团 (例如: $-Ar-$) 的前后各包含一个键, 那么该基团将被理解为是二价的。

[0048] 反映所有一般种类的取代基的数百种最常见的取代基的供电子或吸电子的性质已被确定、量化及公开。供电子及吸电子性质的最普遍量化是以哈米特 (Hammett) σ 值表示的。氢的哈米特 σ 值为 0, 而其它取代基具有与其吸电子或供电子特性直接相关地正或负增加的哈米特 σ 值。具有负哈米特 σ 值的取代基被认为是供电子的, 而具有正哈米特 σ 值的那些被认为是吸电子的。参见 Lange's Handbook of Chemistry (兰氏化学手册), 第 12 版, McGraw Hill (麦格劳 - 希尔出版公司), 1979, 表 3-12, 第 3-134 至 3-138 页, 其中列示了大量的通常遇到的取代基的哈米特 σ 值, 该书在此引用本文作为参考。

[0049] 应该理解, 术语“接受电子的基团”在本文中可与“电子受体”及“吸电子基团”同义使用。特别地, “吸电子基团” (“EWG”) 或“接受电子的基团”或“电子受体”是指与占据分子中的相同位置的氢原子相比更能将电子拉向自己的官能团。吸电子基团的实例包括但不限于卤素或卤代 (例如: F、Cl、Br、I)、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-S(R^0)_2^+$ 、 $-N(R^0)_3^+$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-S_0_3R^0$ 、 $-SO_2NHR^0$ 、 $-SO_2N(R^0)_2$ 、 $-COOH$ 、 $-COR^0$ 、 $-COOR^0$ 、 $-CONHR^0$ 、 $-CON(R^0)_2$ 、 C_{1-40} 卤代烷基基团、 C_{6-14} 芳基基团及 5-14 元的缺电子杂芳基基团; 其中, R^0 是 C_{1-20} 烷基基团、 C_{2-20} 烯基基团、 C_{2-20} 炔基基团、 C_{1-20} 卤代烷基基团、 C_{1-20} 烷氧基基团、 C_{6-14} 芳基基团、 C_{3-14} 环烷基基团、3-14 元的环杂烷基基团及 5-14 元的杂芳基基团, 其每一种基团可任选地如本文中所描述的被取代。例如, C_{1-20} 烷基基团、 C_{2-20} 烯基基团、 C_{2-20} 炔基基团、 C_{1-20} 卤代烷基基团、 C_{1-20} 烷氧基基团、 C_{6-14} 芳基基团、 C_{3-14} 环烷基基团、3-14 元的环杂烷基基团和 5-14 元的杂芳基基团之中的每一种可以任选地被 1-5 个吸电子基团取代, 所述小的吸电子基团诸如 F、Cl、Br、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-N(R^0)_3^+$ 、 $-S(R^0)_2^+$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-SO_3R^0$ 、 $-SO_2NHR^0$ 、 $-SO_2N(R^0)_2$ 、 $-COOH$ 、 $-COR^0$ 、 $-COOR^0$ 、 $-CONHR^0$ 和 $-CON(R^0)_2$ 。

[0050] 应该理解, 术语“供电子基团”在本文中可与“电子供体”同义使用。特别地, “供电子基团”或“电子供体”是指与占据分子中的相同位置的氢原子相比更能向相邻原子贡献电子的官能团。供电子基团的实例包括 $-OH$ 、 $-OR^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^0$ 、 $-N(R^0)_2$ 及 5-14 元的富电子的杂芳基基团, 其中, R^0 是 C_{1-20} 烷基基团、 C_{2-20} 烯基基团、 C_{2-20} 炔基基团、 C_{6-14} 芳基基团或

C_{3-14} 环烷基基团。

[0051] 各种未被取代的杂芳基基团可被描述为富电子（或 π -过量）或缺电子（或 π -不足）的。这种分类基于与苯中的碳原子相比每一个环原子上的平均电子密度。富电子系统的实例包括具有一个杂原子的 5 元杂芳基基团，如呋喃、吡咯及噻吩；及其苯并稠合的对应物，如苯并呋喃、苯并吡咯及苯并噻吩。缺电子系统的实例包括具有至少一个缺电子氮环原子的 5 元或 6 元杂芳基基团，如唑类（例如吡唑、咪唑、噻唑、噁唑和异噁唑）和单环吖嗪类 (azines)（例如吡啶、吡嗪、哒嗪和嘧啶）；及其苯并稠合的对应物如喹啉、异喹啉、喹喔啉、噌啉、酞嗪、萘啶、喹唑啉、菲啶、吖啶和嘌呤。混合的杂芳族环可根据该环内的一个或多个杂原子的类型、数量及位置而归属于某一种类。参见 Katritzky, A. R 及 Lagowski, J. M., *Heterocyclic Chemistry* (John Wiley&Sons, 纽约, 1960)。

[0052] 在本说明书的不同位置中，取代基是以组或以范围公开。这特别地意指该描述包含这样的组或范围中的每个成员和这些成员的每一个独立的亚组合。例如，术语“ C_{1-6} 烷基”特别地意指独立地公开了 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_1-C_6 、 C_1-C_5 、 C_1-C_4 、 C_1-C_3 、 C_1-C_2 、 C_2-C_6 、 C_2-C_5 、 C_2-C_4 、 C_2-C_3 、 C_3-C_6 、 C_3-C_5 、 C_3-C_4 、 C_4-C_6 、 C_4-C_5 和 C_5-C_6 烷基。作为其它实例，0 至 40 范围中的整数特别地意指独立地公开了 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39 和 40，且 1 至 20 范围中的整数特别地意指独立地公开了 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 和 20。另外的实例包括短语“任选地以 1-5 个取代基取代”特别地意指独立地公开了可包括 0、1、2、3、4、5、0-5、0-4、0-3、0-2、0-1、1-5、1-4、1-3、1-2、2-5、2-4、2-3、3-5、3-4 和 4-5 个取代基的化学基团。

[0053] 本文中所述的化合物可含有一个不对称原子（也称为手性中心），部分所述化合物可含有两个或更多个不对称原子或中心，其可因此产生光学异构体（对映异构体）及几何异构体（非对映异构体）。本发明包含这样的光学异构体及几何异构体，包括其分别经拆分的对映异构体纯或非对映异构体纯的异构体（例如：(+) 或 (-) 立体异构体）及它们的外消旋混合物；以及所述对映异构体及非对映异构体的其它混合物。在某些实施方案中，光学异构体可通过本领域普通技术人员所熟知的标准程序，以对映异构体富集或对映异构体纯的形式获得，所述标准程序包括例如手性分离、形成非对映异构体的盐，动力学拆分和不对称合成。本发明还包含含有烯基部分的化合物（例如：烯、偶氮和亚胺）的顺式异构体和反式异构体。还应该理解的是，本教导的化合物包含纯净物形式的所有可能的区域异构体 (regioisomer) 及它们的混合物。在某些实施方案中，这些化合物的制备可包含：使用本领域普通技术人员所熟知的标准分离程序，例如通过使用柱色谱法、薄层色谱法、模拟移动床色谱法以及高效液相色谱法之中的一种或多种方法，分离这样的异构体。但是，如本文中所描述的和 / 或如本领域普通技术人员所熟知的那样，区域异构体的混合物可类似地用于本发明的每一种单独的区域异构体的用途。

[0054] 特别地，认为除有特别说明以外，一种区域异构体的表述包括任何其它的区域异构体和任何的区域异构体混合物。

[0055] 在本文中使用的“离去基团”(“LG”)是指可因例如取代或消去反应而作为一稳定物质被替换的带电或不带电的原子（或原子组成的基团）。离去基团的实例包括但不限于卤素（例如： Cl 、 Br 、 I ）、叠氮化物 (N_3)、硫氰酸根 (SCN^-)、硝基 (NO_2)、氰酸根 (CN^-)、水 (H_2O)、

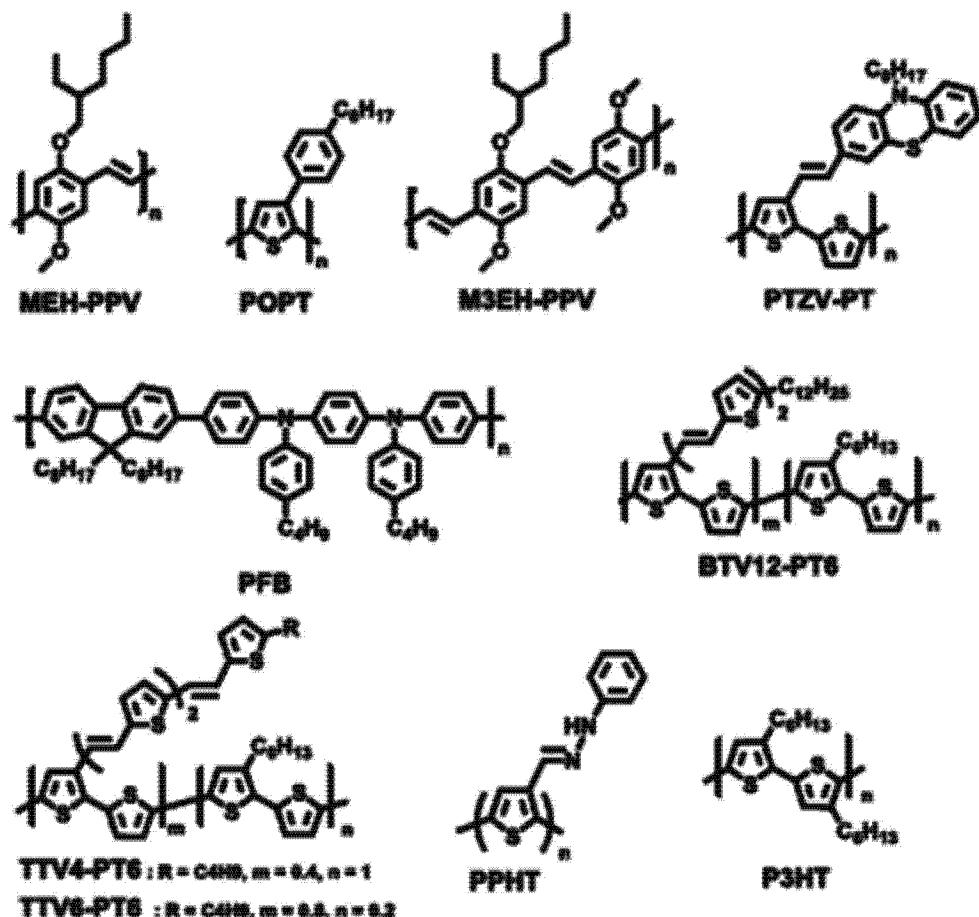
氨 (NH_3) 和磺酸根基团 (例如: OSO_2-R , 其中, R 可为 C_{1-10} 烷基基团或 C_{6-14} 芳基基团, 每种均可任选地以 1-4 个独立地选自 C_{1-10} 烷基基团和吸电子基团的基团取代), 如甲苯磺酸根 (甲苯磺酸根, OTs)、甲磺酸根 (甲烷磺酸根, OMs)、对溴苯磺酸根 (p -溴苯磺酸根, OBs)、对硝基苯磺酸根 (nosylate) (4 -硝基苯磺酸根, ONs) 和三氟甲磺酸根 (三氟甲烷磺酸根, OTf)。

[0056] 在说明书通篇中, 结构可能会以或不以化学名称呈现。若出现任何关于命名法的问题, 以结构为准。

[0057] 本教导涉及包含电子供体聚合物和电子受体聚合物的聚合物-聚合物共混物半导体材料, 其中当在光电子器件例如 OPV 电池中用作光活性层时, 所述聚合物-聚合物共混物半导体材料可以提供意料不到的高功率转换效率 (PCE)。更具体地, 电子受体聚合物和电子供体聚合物两者都可以描述为 π -共轭的聚合物, 其中聚合物主链中的重复单元由具有导致沿聚合物主链的交替的双键和单键的 sp^2 和 π 共价键的原子构成。电子受体聚合物和电子供体聚合物具有不同的电子亲和性和光学能隙。具体地, 电子供体聚合物具有低于电子受体聚合物的电子亲和性 (或较低的电离能), 并因此在共混物中起 p -型 (空穴传输) 导电区域的作用。相反地, 电子受体聚合物具有高于电子供体聚合物的电子亲和性 (或较高的电离能), 并因此在共混物中起 n -型 (电子传输) 导电区域的作用。此外, 电子受体聚合物可按与电子供体聚合物相比较较低的 E_{HOMO} (最高占据分子轨道能量水平) 和较低的 E_{LUMO} (最低未占据分子轨道能量) 两者为特征。在优选的实施方案中, 电子受体聚合物的 E_{HOMO} 可以比电子供体聚合物的 E_{HOMO} 低至少约 -0.3eV , 而电子受体聚合物的 E_{LUMO} 可以比电子供体聚合物的 E_{LUMO} 低至少约 -0.3eV 。

[0058] 发明人已发现, 当被引入 OPV 电池中作为光活性层时, 包括电子传输聚合物 (其为在其主链中包含芳族稠环二酰亚胺单元的共聚物) 和空穴传输聚合物 (其为在其主链中包含一个或多个噻吩基或噻吩并噻吩基单元和至少一个缺电子单元的共聚物) 的聚合物-聚合物共混物 (“全聚合物共混物”) 的各实施方案可以意料不到地产生高于约 3.0% 的功率转换效率 (PCE)。此处提及的电子传输聚合物可以与电子受体聚合物或简言之受体聚合物互换, 而此处提及的空穴传输聚合物可以与电子供体聚合物或简言之供体聚合物互换。电子传输聚合物通常显示高于约 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的电子迁移率, 优选地, 高于约 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$, 且更优选地, 高于约 $10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$; 而空穴传输聚合物通常显示高于约 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的空穴迁移率, 优选地, 高于约 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$, 且更优选地, 高于约 $10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。具体地, 当某些聚噻吩 (PT)、聚对苯乙炔 (PPV) 和聚芴 (PF) 已作为全聚合物光电池器件中的电子供体聚合物被研究, 其实例包括:

[0059]

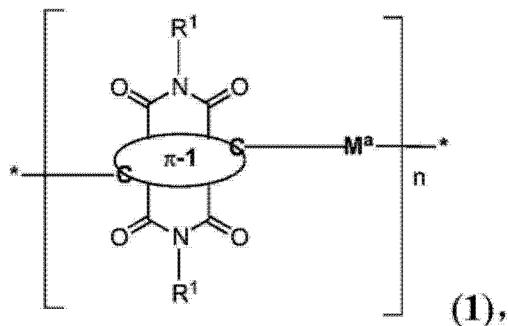


[0060] 这些报道的器件的PCE值为约2.3%或更低。参见例如Granstrom, M.等人,“Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes,”Nature, 395:257-260(1998)(报道约1.9%的PCE,使用POPT作为供体聚合物);Yin, C.等人,“Tuning of the excited-state properties and photovoltaic performance in PPV-based polymer blends,”J. Phys. Chem. C, 112:14607-14617(2008)(报道约1.7%的PCE,使用M3EH-PPV作为供体聚合物);Mikroyannidis, J. A.等人,“A novel alternating phenylenevinylene copolymer with perylene bisimide units: synthesis, photophysical, electrochemical, and photovoltaic properties,”J. Phys. Chem. C, 113(18):7904-7912(2009)(报道约2.3%的PCE,使用PPHT作为供体聚合物;Mori, D.等人,“Polymer/polymer blend solar cells with 2.0% efficiency developed by thermal purification of nanoscale-phase-separated morphology,”ACS Appl. Mater. Interfaces, 3(8):2924-2927(2011)(报道约2.0%的PCE,使用P3HT作为供体聚合物;和Zhou, E.等人,“All-Polymer Solar Cells from Perylene Diimide Based Copolymers: Material Design and Phase Separation Control,”Angew. Chem. Int. Ed., 50(12):2799-2803(2011)(报道约2.23%的PCE,使用TTV6-PT6作为供体聚合物)。以发明人的知识,迄今为止没有报道任何具有高于约3.0%的功率转换效率(PCE)的全聚合物光伏器件,特别是包括含一个或多个缺电子单元的电子供体聚合物的全聚合物光伏器件。如下文详述的那样,本发明的全聚合物共混物中的供体聚合物的缺电子单元可以包含任选地被取代的单环杂芳基基团,其包括至少一个缺电子氮环原子、任选地被取代的缺电

子 8-20 元多环杂芳基基团和 / 或一个或多个被 1-2 个吸电子基团取代的噻吩基或噻吩并噻吩基基团。缺电子的 8-20 元多环杂芳基基团可以为由于多环基团中的环原子组成和 / 或由于多环基团上的取代而缺电子。不期望受任何具体理论的约束, 人们认为意料不到的高功率转换效率可能是由于就供体聚合物的 HOMO 和受体聚合物的 LUMO 之间的带隙调节, 精细调节的 LUMO-LUMO 能量偏移, 跨太阳光谱组合的光吸收, 和 / 或由于与供体聚合物和受体聚合物之间的有利的分子间相互作用有关的优化的共混物形态学 / 微结构而改善的电荷输送特征而言有利的供体 / 受体配对。

[0061] 本发明的聚合物 - 聚合物共混物中的基于芳族稠环二酰亚胺的受体聚合物可以为交替或无规共聚物, 其中其他重复单元 (即: 不包括任何芳族稠环二酰亚胺的重复单元) 可以包括一个或多个共轭部分, 例如一个或多个单环或多环 C_{6-20} 芳基部分或 5-20 元杂芳基部分。本文所称的芳族稠环二酰亚胺可以与双 (酰亚胺) 芳烃单元互换。在某些实施方案中, 基于芳族稠环二酰亚胺的受体聚合物可以为式 1 表示的交替聚合物 :

[0062]



[0063] 其中 :

[0064] $\pi-1$ 为任选地被取代的稠环部分 ;

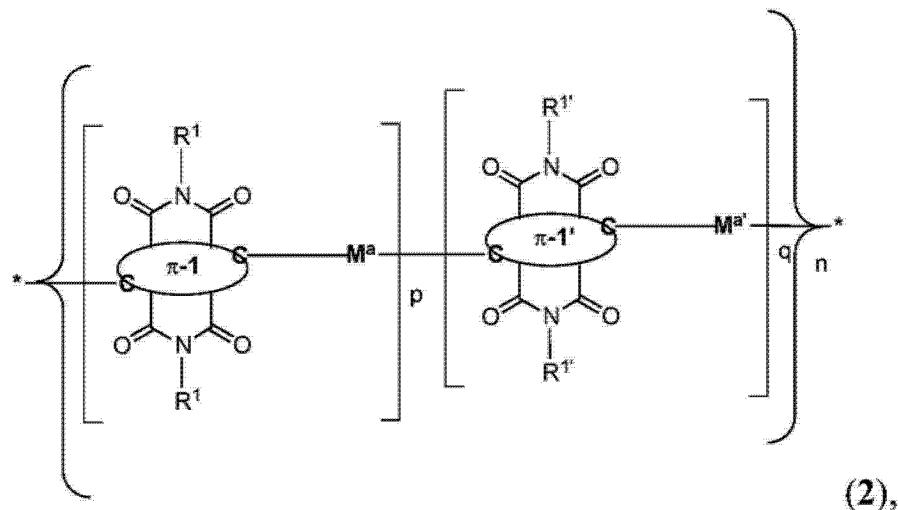
[0065] R^1 选自由以下组成的组 : C_{1-30} 烷基基团、 C_{2-30} 烯基基团、 C_{1-30} 卤代烷基基团、 C_{6-20} 芳基基团和 5-14 元杂芳基基团, 其中所述 C_{6-20} 芳基基团和所述 5-14 元杂芳基基团任选地被 C_{1-30} 烷基基团、 C_{2-30} 烯基基团或 C_{1-30} 卤代烷基基团取代 ;

[0066] M^1 为包含一个或多个共轭部分的重复单元, 其不包括萘嵌苯 (rylene) 二酰亚胺 ; 且

[0067] n 为 2 至 5000 范围内的整数。

[0068] 在某些实施方案中, 基于芳族稠环二酰亚胺的受体聚合物可以为由式 2 表示的无规聚合物 :

[0069]



[0070] 其中：

[0071] $\pi-1$ 和 $\pi-1'$ 可以相同或不同,且独立地为任选地被取代的稠环部分;

[0072] R^1 和 $R^{1'}$ 可以相同或不同,且独立地选自由以下组成的组: C_{1-30} 烷基基团、 C_{2-30} 烯基基团、 C_{1-30} 卤代烷基基团、 C_{6-20} 芳基基团和 5-14 元杂芳基基团,其中所述 C_{6-20} 芳基基团和所述 5-14 元杂芳基基团任选地被 C_{1-30} 烷基基团、 C_{2-30} 烯基基团或 C_{1-30} 卤代烷基基团取代;

[0073] M^a 和 $M^{a'}$ 可以相同或不同, 且独立地为包含一个或多个共轭部分的重复单元, 其不包括萘嵌苯 (rylene) 二酰亚胺;

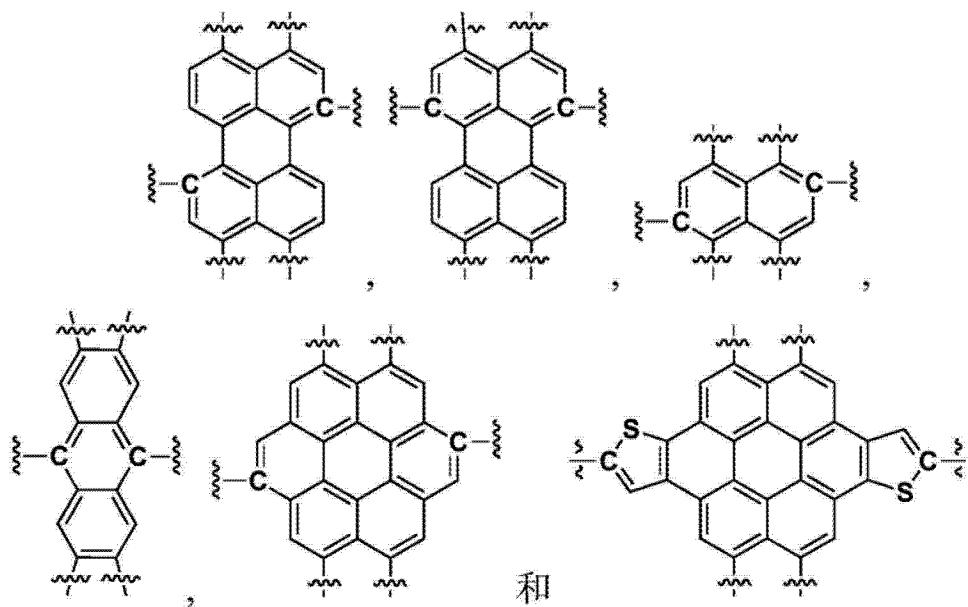
[0074] p 和 q 独立地为实数, 其中 $0.1 \leq p \leq 0.9$, $0.1 \leq q \leq 0.9$, 且 p 和 q 的和为约 1; 且

[0075] n 为 2 至 5000 范围内的整数；

[0076] 条件是以下中至少一个为真：(a) $\pi - 1'$ 与 $\pi - 1$ 不同, (b) R^1' 与 R^1 不同, 或 (c) $M^{a'}$ 与 M^a 不同。

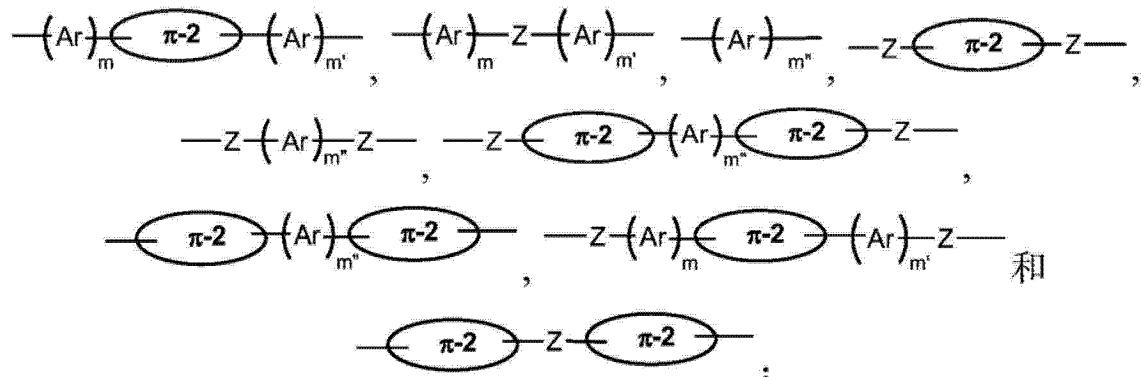
[0077] 在各实施方案中,芳族稠环二酰亚胺可以选自由以下组成的组:茈(perylen)e二酰亚胺、萘二酰亚胺、蒽二酰亚胺、晕苯(coronene)二酰亚胺和二噻吩并晕苯二酰亚胺, $\pi-1$ 和 $\pi-1'$ 独立地为选自由以下组成的组的稠环部分:

[0078]



[0079] 共重复单元 M^a 和 $M^{a'}$ 中的一个或多个共轭部分可以由 Ar 、 $\pi-2$ 和 Z 表示, 其中 Ar 为任选地被取代的单环芳基或杂芳基基团, $\pi-2$ 为任选地被取代的多环共轭部分, 且 Z 为共轭的直链连接子。在各实施方案中, M^a 和 $M^{a'}$ 可以具有选自以下的式:

[0080]



[0081] 其中 m 、 m' 和 m'' 独立地为 0、1、2、3、4、5 或 6。

[0082] 例如, 在一些实施方案中, $\pi-2$ 可以为多环 C_{8-24} 芳基基团或多环 8-24 元杂芳基基团, 其中这些基团中的每一个可以任选地被 1-6 个 R^e 基团取代, 其中;

[0083] R^e 在每次出现时独立地为 a) 卤素、b) $-CN$ 、c) $-NO_2$ 、d) 氧代、e) $-OH$ 、f) $=C(R^f)_2$ 、g) C_{1-40} 烷基基团、h) C_{2-40} 烯基基团、i) C_{2-40} 炔基基团、j) C_{1-40} 烷氧基基团、k) C_{1-40} 烷硫基基团、l) C_{1-40} 卤代烷基基团、m) $-Y-C_{3-10}$ 环烷基基团、n) $-Y-C_{6-14}$ 芳基基团、o) $-Y-C_{6-14}$ 卤代芳基基团、p) $-Y-3-12$ 元环杂烷基基团、或 q) $-Y-5-14$ 元杂芳基基团, 其中 C_{1-40} 烷基基团、 C_{2-40} 烯基基团、 C_{2-40} 炔基基团、 C_{3-10} 环烷基基团、 C_{6-14} 芳基基团、 C_{6-14} 卤代芳基基团、3-12 元环杂烷基基团和 5-14 元杂芳基基团各自任选地被 1-4 R^f 基团取代;

[0084] R^f 在每次出现时独立地为 a) 卤素、b) $-CN$ 、c) $-NO_2$ 、d) 氧代、e) $-OH$ 、f) $-NH_2$ 、g) $-NH(C_{1-20}$ 烷基)、h) $-N(C_{1-20}$ 烷基) $_2$ 、i) $-N(C_{1-20}$ 烷基) $-C_{6-14}$ 芳基、j) $-N(C_{6-14}$ 芳基) $_2$ 、k) $-S(O)_wH$ 、l) $-S(O)_w-C_{1-20}$ 烷基、m) $-S(O)_2OH$ 、n) $-S(O)_w-OC_{1-20}$ 烷基、o) $-S(O)_w-OC_{6-14}$ 芳基、p) $-CHO$ 、q) $-C(O)-C_{1-20}$ 烷基、r) $-C(O)-C_{6-14}$ 芳基、s) $-C(O)OH$ 、t) $-C(O)-OC_{1-20}$ 烷基、u) $-C(O)-OC_{6-14}$ 芳基、v) $-C(O)NH_2$ 、w) $-C(O)NH-C_{1-20}$ 烷基、x) $-C(O)N(C_{1-20}$ 烷

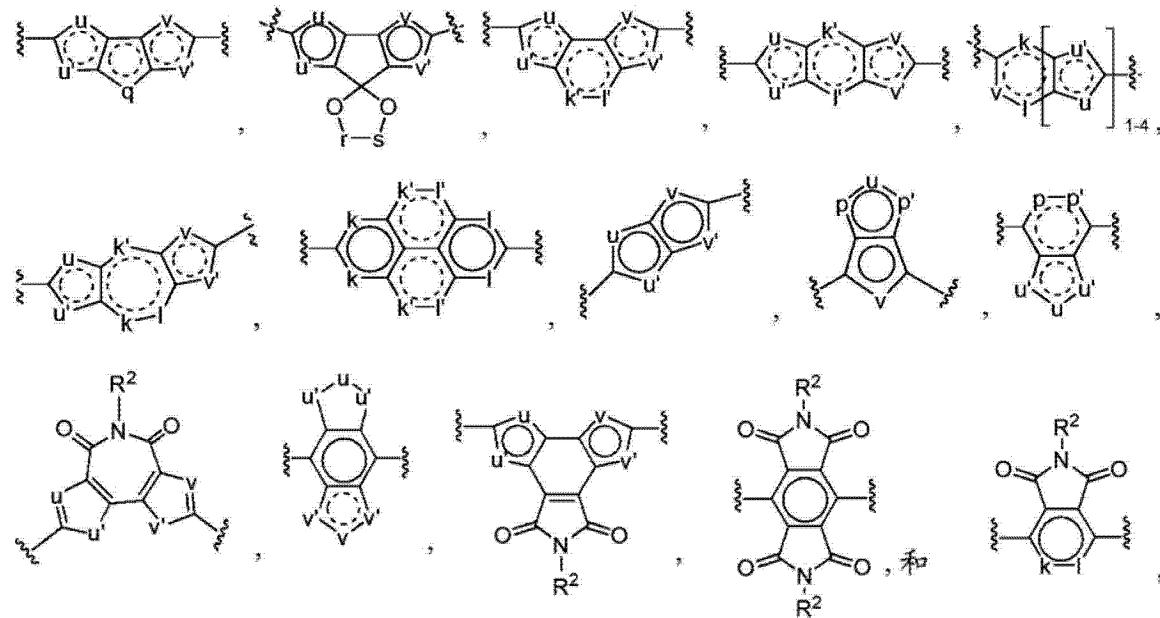
基)₂、y) - C(0)NH - C₆₋₁₄ 芳基、z) - C(0)N(C₁₋₂₀ 烷基) - C₆₋₁₄ 芳基、aa) - C(0)N(C₆₋₁₄ 芳基)₂、ab) - C(S)NH₂、ac) - C(S)NH - C₁₋₂₀ 烷基、ad) - C(S)N(C₁₋₂₀ 烷基)₂、ae) - C(S)N(C₆₋₁₄ 芳基)₂、af) - C(S)N(C₁₋₂₀ 烷基) - C₆₋₁₄ 芳基、ag) - C(S)NH - C₆₋₁₄ 芳基、ah) - S(0)_wNH₂、ai) - S(0)_wNH(C₁₋₂₀ 烷基)、aj) - S(0)_wN(C₁₋₂₀ 烷基)₂、ak) - S(0)_wNH(C₆₋₁₄ 芳基)、al) - S(0)_wN(C₁₋₂₀ 烷基) - C₆₋₁₄ 芳基、am) - S(0)_wN(C₆₋₁₄ 芳基)₂、an) - SiH₃、ao) - SiH(C₁₋₂₀ 烷基)₂、ap) - SiH₂(C₁₋₂₀ 烷基)、aq) - Si(C₁₋₂₀ 烷基)₃、ar) C₁₋₂₀ 烷基基团、as) C₂₋₂₀ 烯基基团、at) C₂₋₂₀ 炔基基团、au) C₁₋₂₀ 烷氧基基团、av) C₁₋₂₀ 烷硫基基团、aw) C₁₋₂₀ 卤代烷基基团、ax) C₃₋₁₀ 环烷基基团、ay) C₆₋₁₄ 芳基基团、az) C₆₋₁₄ 卤代芳基基团、ba) 3-12 元环杂烷基基团或 bb) 5-14 元杂芳基基团；

[0085] Y 在每次出现时独立地选自二价 C_{1-6} 烷基基团、二价 C_{1-6} 卤代烷基基团和共价键；且

[0086] w 为 0、1 或 2。

[0087] 用于说明,在某些实施方案中, $\pi-2$ 可以选自:

[0088]



[0089] 其中：

[0090] k, k', l 和 l' 可以独立地选自 $-CR^2 =, =CR^2 -, -C(0) -, -C(C(CN)_2) -, -$;

[0091] p, p' 、 q 和 q' 可以独立地选自 $-CR^2=$ 、 $=CR^2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(C(CN)_2)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N=$ 、 $=N-$ 、 $-N(R^2)-$ 、 $-SiR^2=$ 、 $=SiR^2-$ 和 $-SiR^2R^2-$ ；

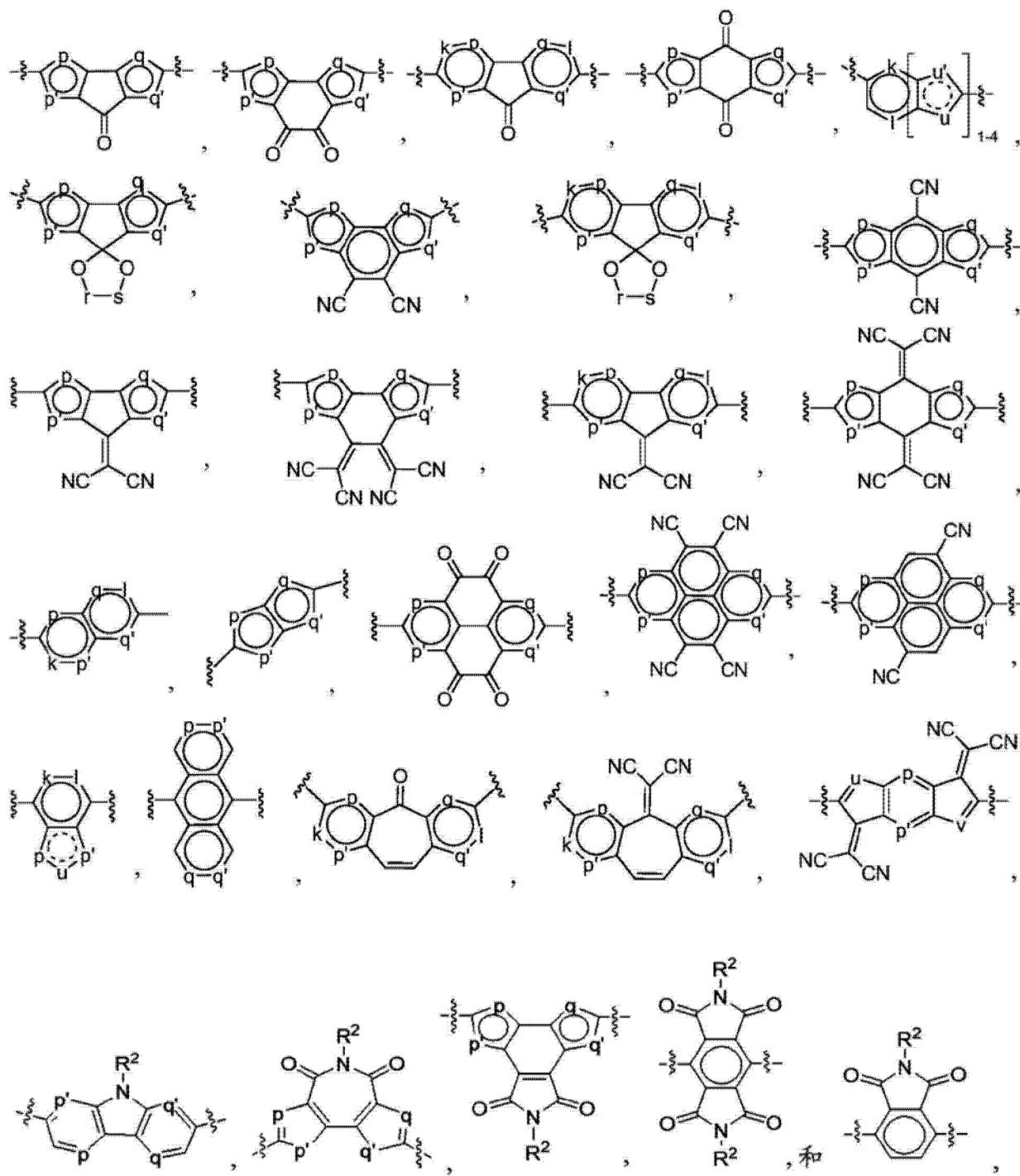
[0092] r 和 s 可以独立地为 $-CR^2R^2$ 或 $-C(C(CN)_2)$;

[0093] u, u', v 和 v' 可以独立地选自 $-CR^2 =, =CR^2 -, -C(O) -, -C(CN)_2 -, -S -, -S(O) -, -S(O)_2 -, -O -, -N =, =N -, -SiR^2 =, =SiR^2 -, -SiR^2R^2 -, -CR^2R^2 -, CR^2R^2 -$ 和 $-CR^2 = CR^2 -$; 且

[0094] R^2 在每次出现时可以独立地为 H 或 R^e , 其中 R^e 如本文所定义。

[0095] 在某些实施方案中， $\pi-2$ 可以选自：

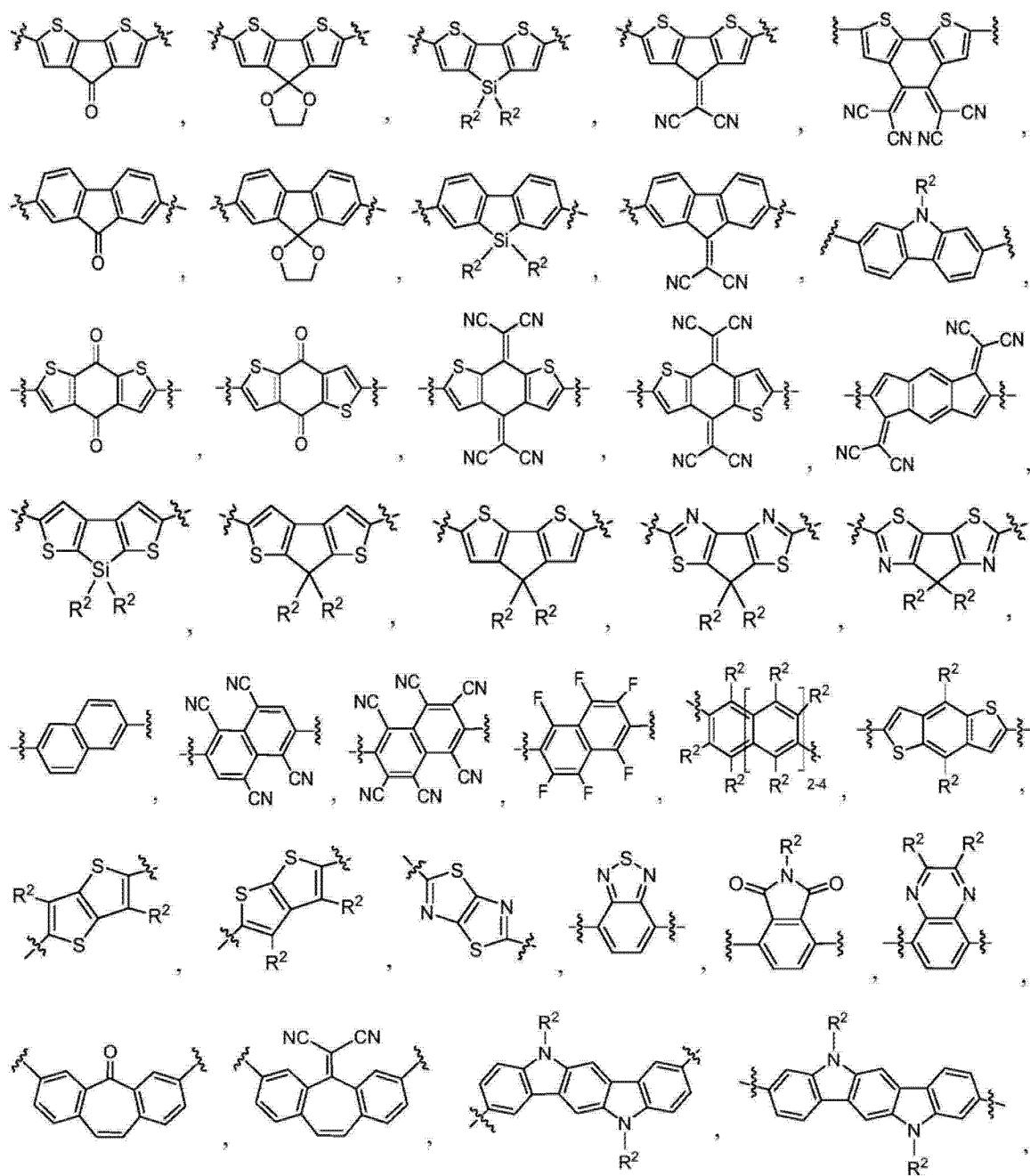
[0096]



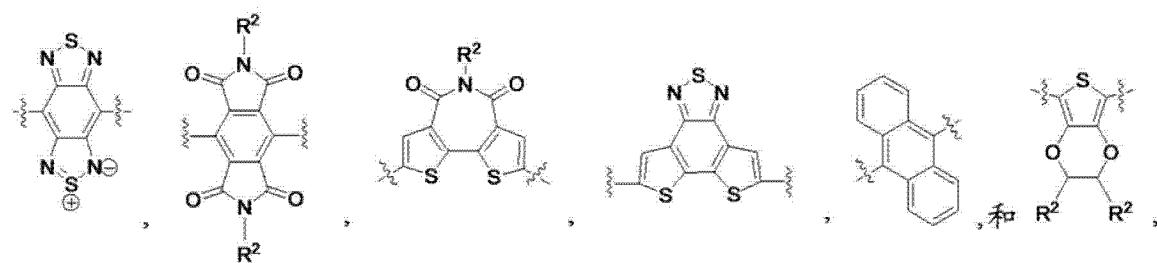
[0097] 其中 k 、 l 、 p 、 p' 、 q 、 q' 、 r 、 s 和 R^2 如本文所定义。在一些实施方案中, k 和 l 可以独立地选自 $-CR^2=$ 、 $=CR^2-$ 和 $-C(O)-$; p 、 p' 、 q 和 q' 可以独立地选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^2)-$ 、 $-N=$ 、 $=N-$ 、 $-CR^2=$ 和 $=CR^2-$; u 和 v 可以独立地选自 $-CR^2=$ 、 $=CR^2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(CN)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-N=$ 、 $=N-$ 、 $-CR^2R^2$ 、 $-CR^2R^2-$ 和 $-CR^2=CR^2-$; 其中 R^2 如本文所定义。例如 R^2 在每次出现时可以独立地选自 H 、卤素、 $-CN$ 、 $-OR^c$ 、 $-N(R^c)_2$ 、 C_{1-20} 烷基基团和 C_{1-20} 卤代烷基基团, 其中 R^c 如本文所定义。 r 和 s 各自可以为 CH_3 。

[0098] 在某些实施方案中, $\pi-2$ 可以为包括一个或多个噻吩基、噻唑基或苯基基团的多环部分, 其中这些基团各自可以如此处所公开被任选地取代。例如, $\pi-2$ 可以选自:

[0099]



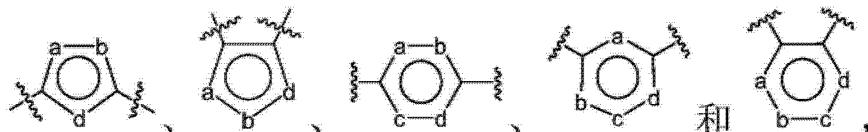
[0100]



[0101] 其中 R² 如本文所定义。例如, R² 可以选自 H、C₁₋₂₀ 烷基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基基团和 C₁₋₂₀ 卤代烷基基团。

[0102] 在一些实施方案中, Ar 在每次出现时可以独立地为选自以下的任选地被取代的单环部分:

[0103]



[0104] 其中：

[0105] a、b、c 和 d 独立地选自 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CH=$ 、 $=CH-$ 、 $-CR^3=$ 、 $=CR^3-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(C(CN)_2)-$ 、 $-N=$ 、 $=N-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ ；

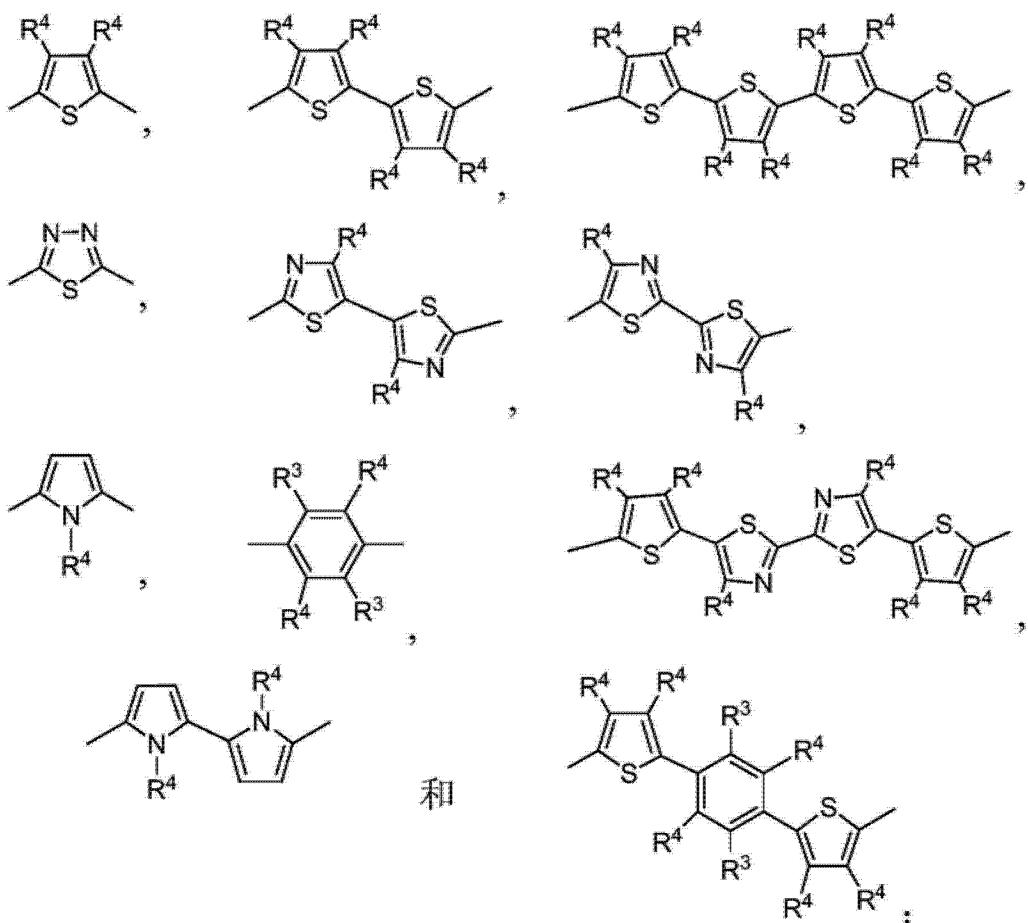
[0106] R^3 在每次出现时独立地选自 a) 卤素、b) $-CN$ 、c) $-NO_2$ 、d) $-N(Rc)_2$ 、e) $-OR^c$ 、f) $-C(O)R^c$ 、g) $-C(O)OR^c$ 、h) $-C(O)N(R^c)_2$ 、i) C_{1-40} 烷基基团、j) C_{2-40} 烯基基团、k) C_{2-40} 炔基基团、l) C_{1-40} 烷氧基基团、m) C_{1-40} 烷硫基基团、n) C_{1-40} 卤代烷基基团、o) $-Y-C_{3-14}$ 环烷基基团、p) $-Y-C_{6-14}$ 芳基基团 q) $-Y-3-14$ 元环杂烷基基团和 r) $-Y-5-14$ 元杂芳基基团、其中所述 C_{1-40} 烷基基团、 C_{2-40} 烯基基团、 C_{2-40} 炔基基团、 C_{3-14} 环烷基基团、 C_{6-14} 芳基基团、3-14 元环杂烷基基团和 5-14 元杂芳基基团各自任选地被 1-5 R^e 基团取代； R^c 在每次出现时独立地选自 H、 C_{1-6} 烷基基团和 $-Y-C_{6-14}$ 芳基基团；

[0107] Y 和 R^e 如本文所定义。

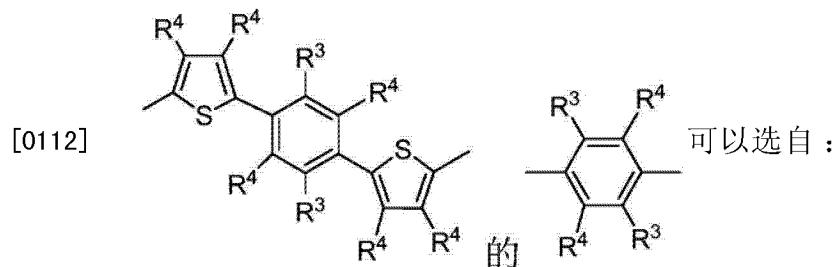
[0108] 在某些实施方案中，各 Ar 可以独立地为 5- 或 6- 元芳基或杂芳基基团。例如，各 Ar 可以选自苯基基团、噻吩基基团、呋喃基基团、吡咯基基团、异噻唑基基团、噻唑基基团、1, 2, 4- 噻二唑基基团、1, 3, 4- 噻二唑基基团和 1, 2, 5- 噻二唑基基团，其中各基团可以为二价的或单价的，且可以任选地被 1-4 个独立地选自卤素、 $-CN$ 、氧代基团、 C_{1-6} 烷基基团、 C_{1-6} 烷氧基基团、 C_{1-6} 卤代烷基基团、 NH_2 、 $NH(C_{1-6}$ 烷基) 和 $N(C_{1-6}$ 烷基) $_2$ 的取代基取代。在具体的实施方案中，各 Ar 可以选自噻吩基基团、异噻唑基基团、噻唑基基团、1, 2, 4- 噻二唑基基团、1, 3, 4- 噻二唑基基团、1, 2, 5- 噻二唑基基团、苯基基团和吡咯基基团，其中各基团可以任选地被 1-2 个独立地选自卤素、 $-CN$ 、氧代基团、 C_{1-6} 烷基基团、 C_{1-6} 烷氧基基团、 C_{1-6} 卤代烷基基团、 NH_2 、 $NH(C_{1-6}$ 烷基) 和 $N(C_{1-6}$ 烷基) $_2$ 的取代基取代。在一些实施方案中，Ar 可以为未被取代的。在一些实施方案中，Ar 可以为噻吩基基团、异噻唑基基团、噻唑基基团、1, 2, 4- 噻二唑基基团、1, 3, 4- 噻二唑基基团和 1, 2, 5- 噻二唑基基团，其中各自任选地被 1-2 个 C_{1-6} 烷基基团取代。

[0109] 以实例的方式， $(Ar)_m$ 、 $(Ar)_{m'}$ 和 $(Ar)_{m''}$ 可以选自：

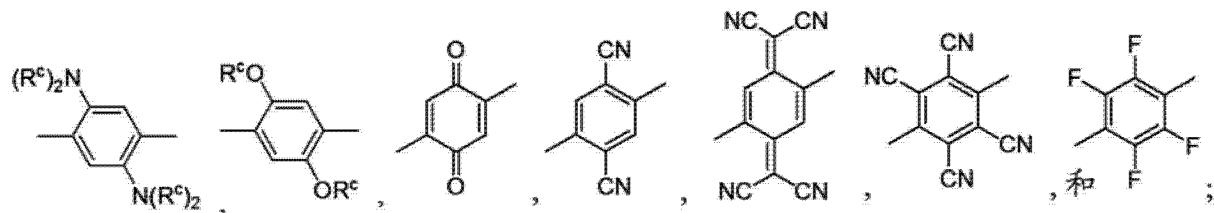
[0110]



[0111] 其中, R^4 在每次出现时独立地为 H 或 R^3 , 且 R^3 如此处所定义。在具体的实施方案中,



[0113]

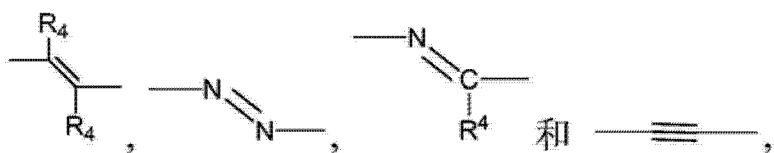


[0114] 其中 R^c 如本文所定义。

[0115] 在各实施方案中, 连接子 Z 可以自身为共轭系统 (例如包括两个或多个双键或三键) 或可与相邻的组成部分形成共轭系统。例如, 在其中 Z 为直链连接子的实施方案中, Z 可以为二价乙烯基基团 (即具有一个双键)、二价乙炔基基团 (即具有一个三键)、包括两个或多个共轭双键或三键的 C_{4-40} 烯基或炔基基团、或一些可以包括例如 Si、N、P 等杂原子

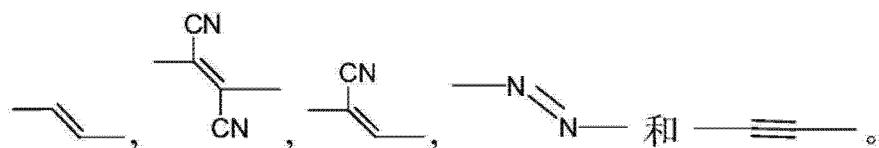
的其他非环共轭系统。例如, Z 可以选自 :

[0116]



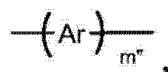
[0117] 其中 R^4 如本文所定义。在某些实施方案中 Z 可以选自 :

[0118]



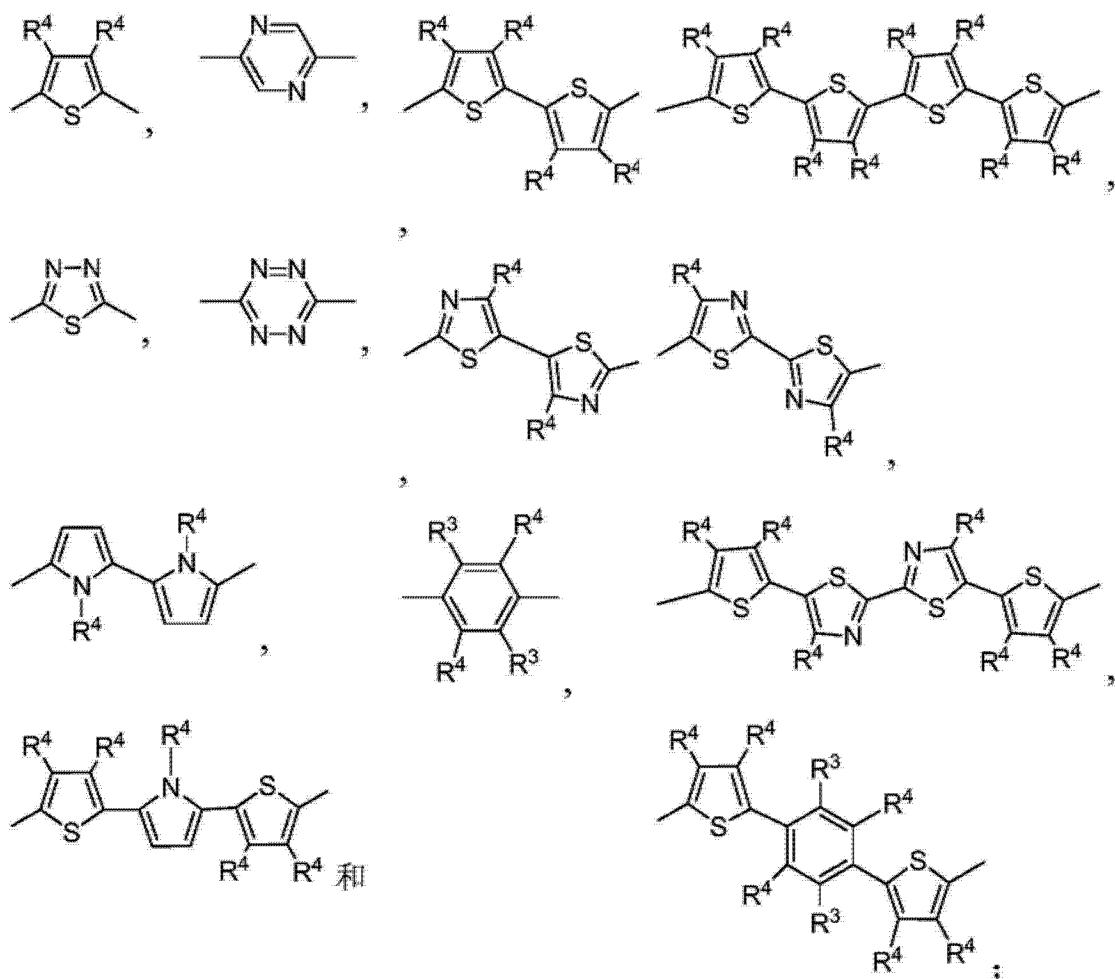
[0119] 在一些实施方案中, M^a 和 $M^{a'}$ 可以包括至少一个任选地被取代的单环芳基或杂芳基基团。例如, M^a 和 $M^{a'}$ 可以具有式 :

[0120]



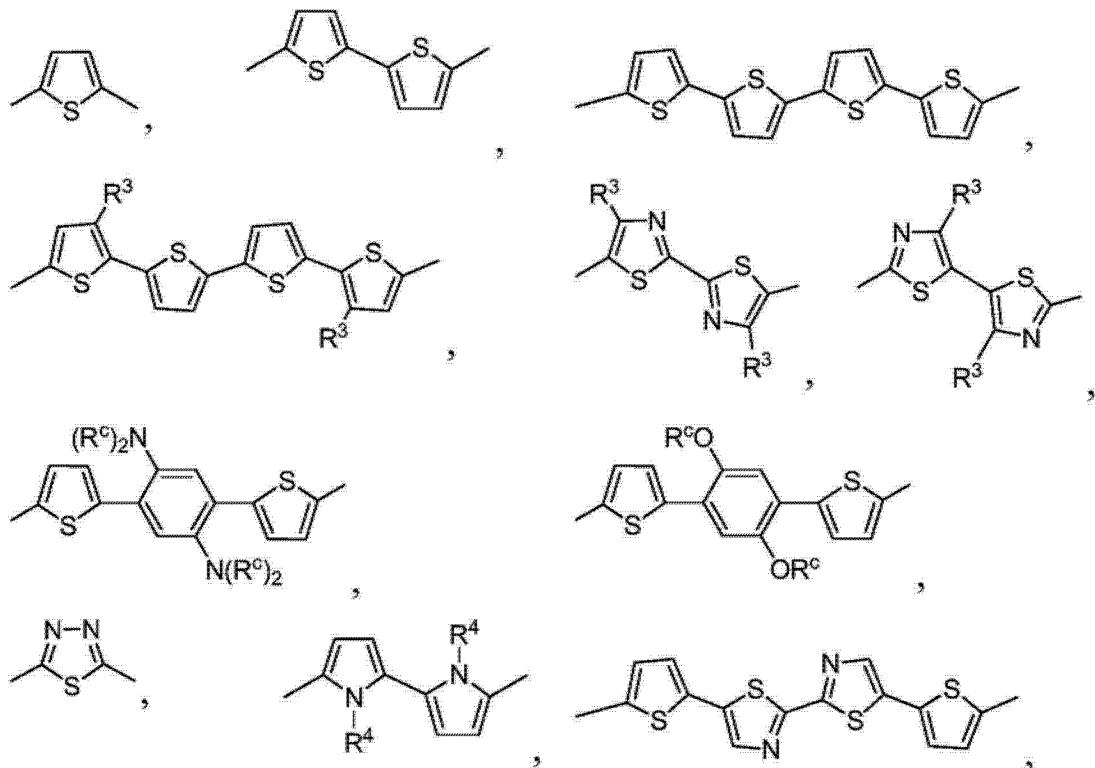
[0121] 其中 m'' 选自 1、2、3、4、5 或 6; 且 Ar 如本文所定义。例如, M^a 和 $M^{a'}$ 可以选自 :

[0122]



[0123] 其中 R^3 和 R^4 如本文所定义。在具体的实施方案中, M^a 和 $M^{a'}$ 可以选自 :

[0124]



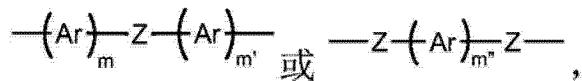
[0125]



[0126] 其中 R^3 可以独立地选自卤素、-CN、 C_{1-20} 烷基基团、 C_{1-20} 烷氧基基团和 C_{1-20} 卤代烷基基团； R^4 可以独立地选自 H、卤素、-CN、 C_{1-20} 烷基基团、 C_{1-20} 烷氧基基团和 C_{1-20} 卤代烷基基团；且 R^c 在每次出现时可以独立地为 H 或 C_{1-6} 烷基基团。

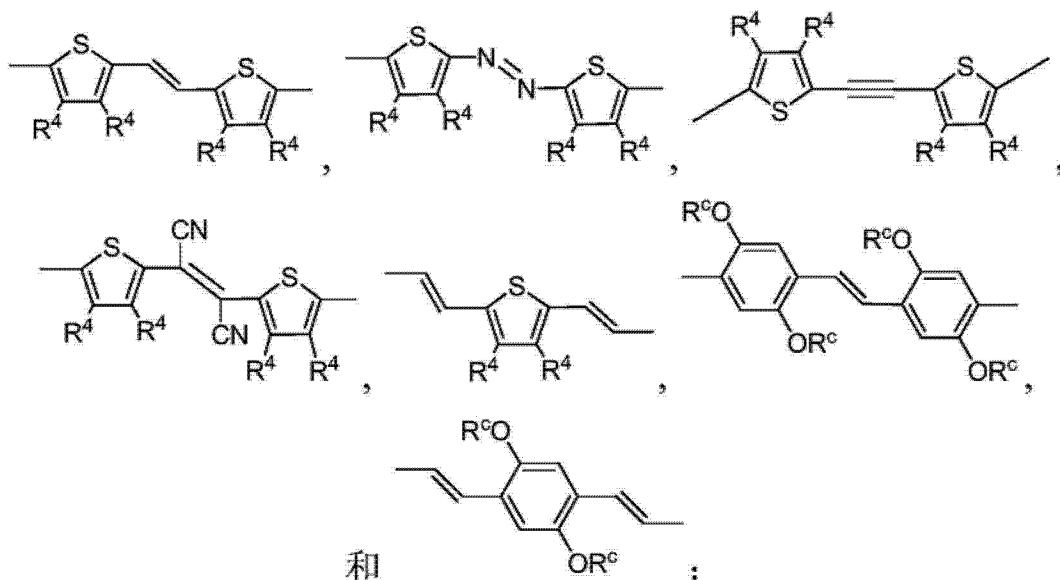
[0127] 在一些实施方案中,除了一个或多个任选地被取代的单环芳基或杂芳基基团以外, M^a 和 $M^{a'}$ 还可以包括连接子。例如, M^a 和 $M^{a'}$ 可以具有式:

[0128]



[0129] 其中, m 和 m' 选自 1、2、4 或 6; m'' 选自 1、2、3 或 4; 且 Ar 和 Z 如本文所定义。在某些实施方案中, M^a 和 $M^{a'}$ 可以选自:

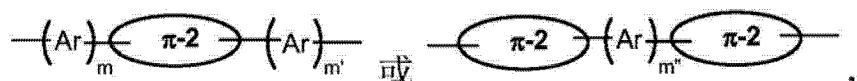
[0130]



[0131] 其中 R^4 和 R^c 如本文所定义。

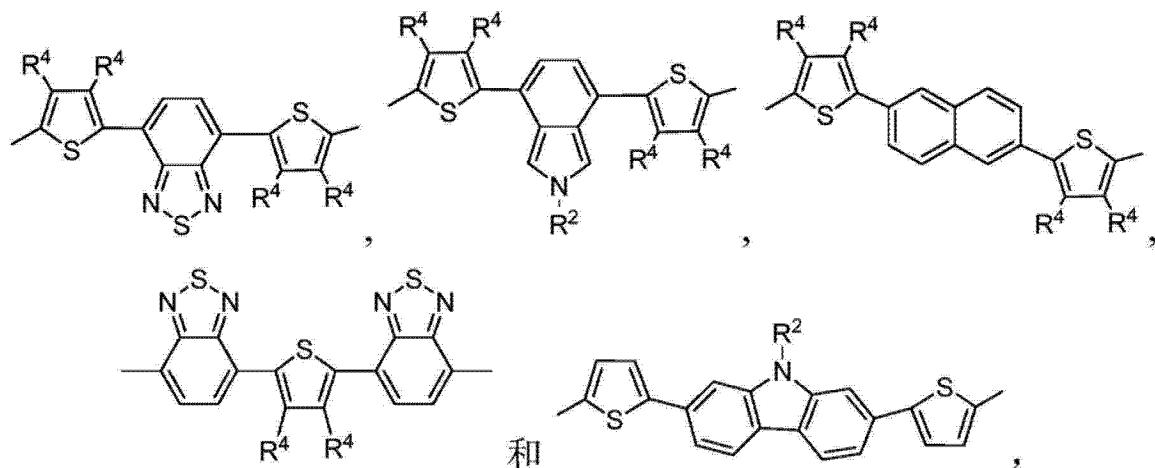
[0132] 在一些实施方案中,除了一个或多个任选地被取代的单环芳基或杂芳基基团以外, M^a 和 $M^{a'}$ 还可以包括一个或多个任选地被取代的多环部分。例如, M^a 和 $M^{a'}$ 可以具有式:

[0133]



[0134] 其中 m 和 m' 选自 1、2、4、或 6;且 Ar 和 $\pi-2$ 如本文所定义。在某些实施方案中, M^a 和 $M^{a'}$ 可以选自:

[0135]



[0136] 其中 R^2 和 R^4 如本文所定义。

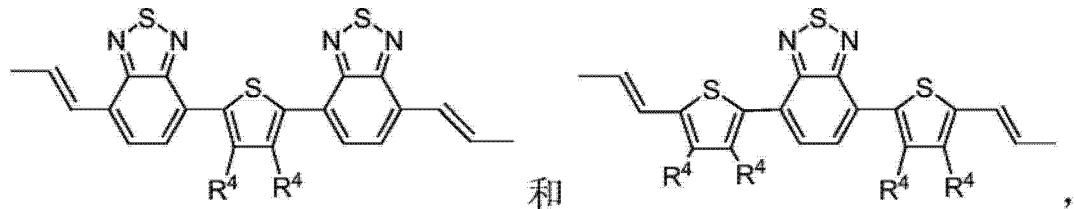
[0137] 在一些实施方案中,除了一个或多个任选地被取代的单环芳基或杂芳基基团以外, M^a 和 $M^{a'}$ 还可以包括一个或多个连接子和 / 或任选地被取代的多环部分。例如, M^a 和 $M^{a'}$ 可以具有选自以下的式:

[0138]



[0139] 其中, m 、 m' 和 m'' 独立地为 1、2、3 或 4; 且 Ar 、 $\pi-2$ 和 Z 如本文所定义。在某些实施方案中, M^a 和 $M^{a'}$ 可以选自

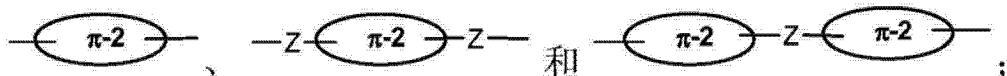
[0140]



[0141] 其中 R^4 如本文所定义。

[0142] 在其他实施方案中, M^a 和 $M^{a'}$ 可以具有选自以下的式:

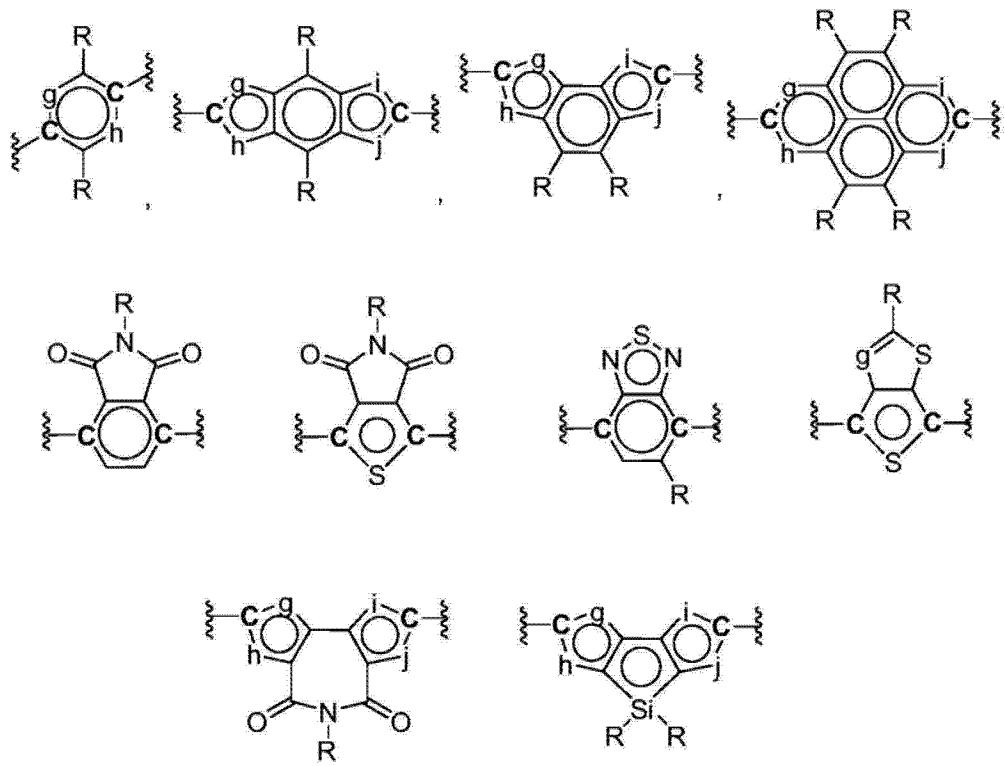
[0143]



[0144] 其中 $\pi-2$ 和 Z 如本文所定义。

[0145] 用于说明, M^a 和 $M^{a'}$ 可以选自由以下组成的组:

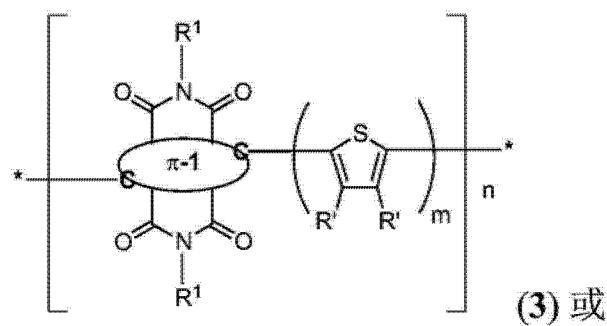
[0146]



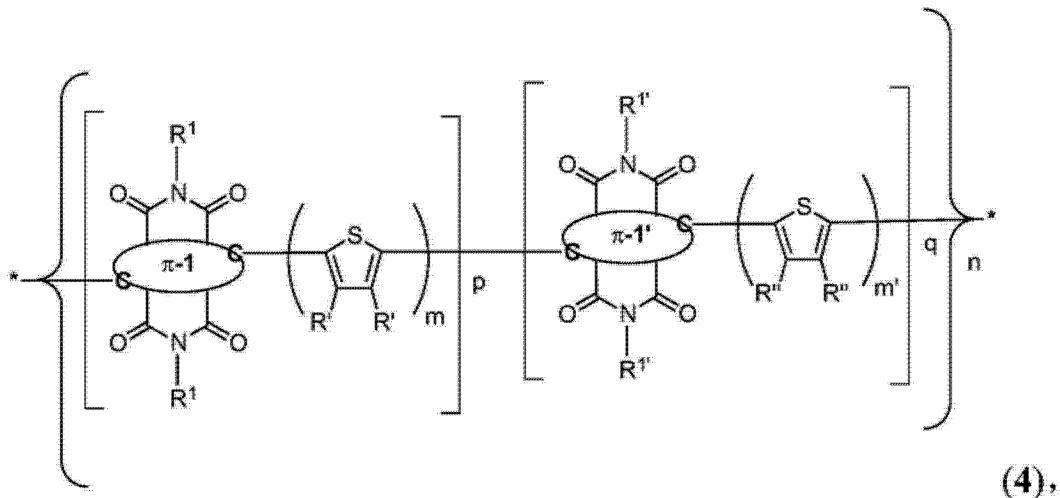
[0147] 其中 g 、 h 、 i 和 j 可以独立地选自 $-CR^2=$ 、 $=CR^2-$ 、 $-S-$ 、 $-N=$ 、 $=N-$ 、 $-N(R^2)-$; R^2 和 R 在每次出现时可以独立地为 H 或 R^e ; 且 R^e 如本文所定义。

[0148] 在具体的实施方案中, 本发明的聚合物-聚合物共混物的电子受体聚合物可以由式 3 或 4 表示:

[0149]

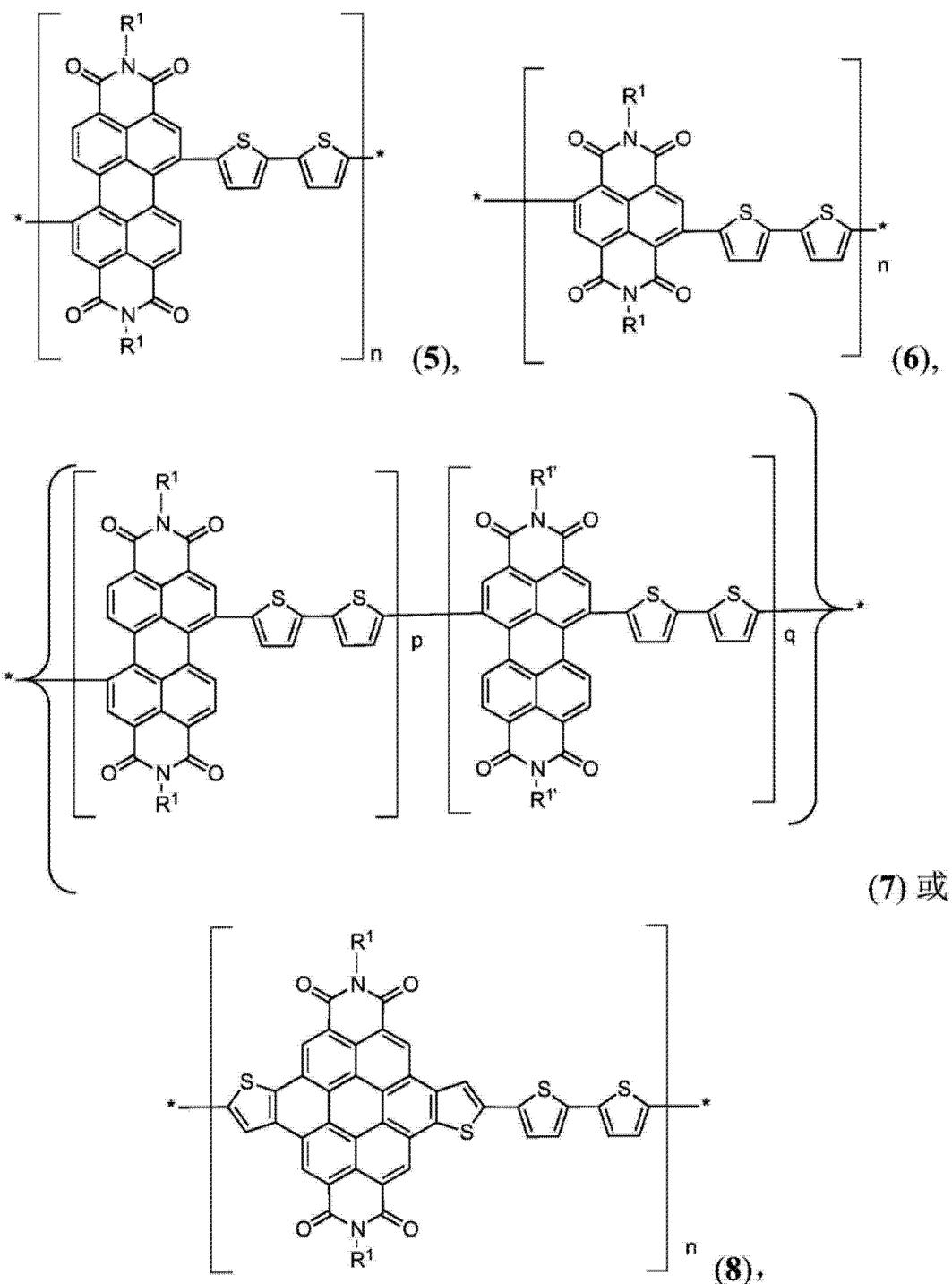


[0150]



[0151] 其中：

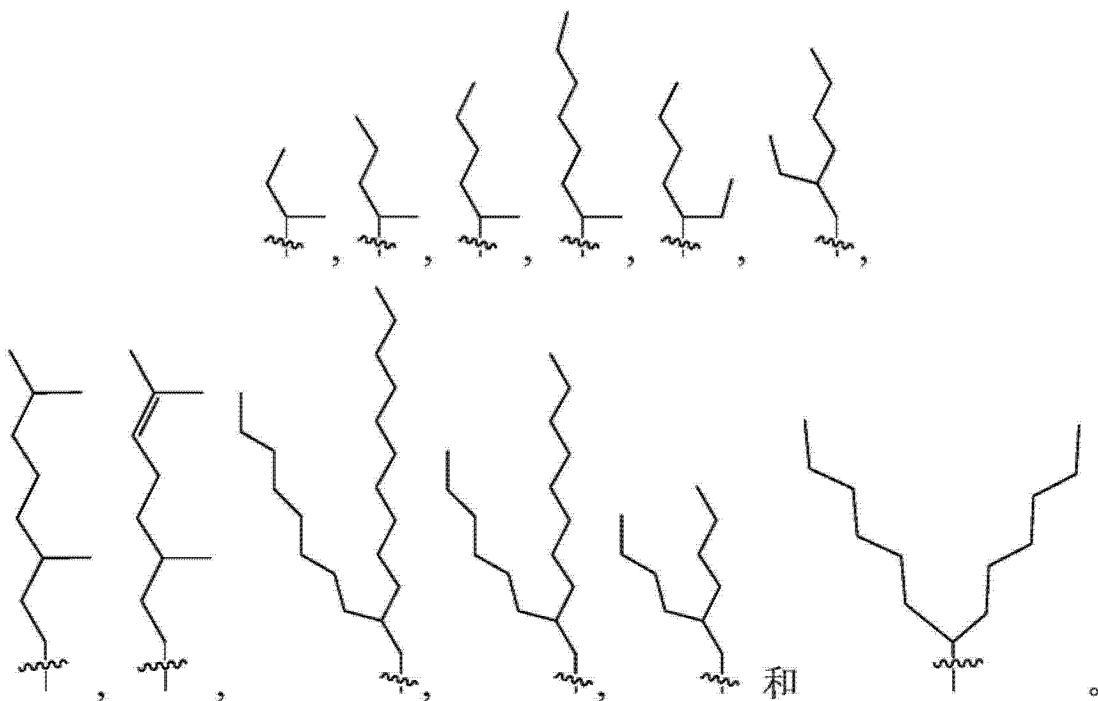
- [0152] $\pi-1$ 和 $\pi-1'$ 可以相同或不同且独立地为任选地被取代的稠环部分；
- [0153] R^1 和 $R^{1'}$ 可以相同或不同且独立地选自由以下组成的组： C_{1-30} 烷基基团、 C_{2-30} 烯基基团、 C_{1-30} 卤代烷基基团、 C_{6-20} 芳基基团和 5-14 元杂芳基基团，其中所述 C_{6-20} 芳基基团和 5-14 元杂芳基基团任选地被 C_{1-30} 烷基基团、 C_{2-30} 烯基基团或 C_{1-30} 卤代烷基基团取代；
- [0154] R' 和 R'' 可以相同或不同且独立地选自由以下组成的组： H 、 F 、 Cl 、 $-CN$ 和 $-L-R$ ，其中 L 在每次出现时独立地选自由以下组成的组： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 和共价键；且 R 在每次出现时可以独立地选自由以下组成的组： C_{6-20} 烷基基团、 C_{6-20} 烯基基团和 C_{6-20} 卤代烷基基团；
- [0155] m 和 m' 可以独立地为 1、2、3、4、5 或 6；且
- [0156] p 和 q 独立地为实数，其中 $0.1 \leq p \leq 0.9$ ， $0.1 \leq q \leq 0.9$ ，且 p 和 q 的和为约 1；且
- [0157] n 为 2 至 5000 范围内的整数；
- [0158] 条件是以下中至少一个为真：(a) $\pi-1'$ 与 $\pi-1$ 不同，(b) $R^{1'}$ 与 R^1 不同，或 (c) R'' 与 R' 不同。
- [0159] 为进一步说明，本发明的聚合物-聚合物共混物的电子受体聚合物的实施方案可以由式 5、6、7 或 8 表示：
- [0160]



[0161] 其中 R¹、R^{1'}、p、q、和 n 如本文所定义。

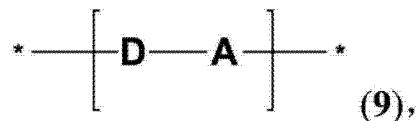
[0162] 例如, R¹ 和 R^{1'} 可以选自由以下组成的组: 支链的 C₃₋₂₀ 烷基基团、支链的 C₄₋₂₀ 烯基基团和支链的 C₃₋₂₀ 卤代烷基基团例如:

[0163]



[0164] 本发明的聚合物-聚合物共混物中的供体聚合物可以具有由式9表示的交替的推拉结构：

[0165]



[0166] 其中供体亚单元(D)可以包括至少一个任选地被一个或多个供电子基团和/或至少一个任选地被取代的富电子8-20元杂芳基基团取代的噻吩基或噻吩并噻吩基基团；且受体亚单元(A)可以包括至少一个被一个或多个吸电子基团、至少一个任选地被取代的包括一个或多个缺电子氮环原子的单环杂芳基基团和/或至少一个任选地被取代的缺电子8-20元杂芳基基团取代的噻吩基或噻吩并噻吩基基团。供电子基团的实例包括C₁₋₂₀烷基基团、C₂₋₂₀烯基基团、C₂₋₂₀炔基基团、C₁₋₂₀烷氧基基团和C₁₋₂₀烷硫基基团。吸电子基团的实例包括F、Cl、Br、-NO₂、-CN、-NC、-S(R⁰)₂⁺、-N(R⁰)₃⁺、-SO₃H、-SO₂R⁰、-SO₃R⁰、-SO₂NHR⁰、-SO₂N(R⁰)₂、-COOH、-COR⁰、-COOR⁰、-CONHR⁰、-CON(R⁰)₂或C₁₋₂₀卤代烷基基团，其中R⁰如本文所定义，例如C₁₋₂₀烷基基团、C₂₋₂₀烯基基团、C₂₋₂₀炔基基团或C₁₋₂₀卤代烷基基团。包括一个或多个缺电子氮环原子的单环杂芳基基团的实例包括单环吖嗪类例如吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶和唑类例如吡唑、咪唑、噻唑、噁唑和异噁唑。

[0167] 在一些实施方案中，供体聚合物可以为包含一个或多个不同取代的噻吩基基团的共聚物，其中所述噻吩基基团中的至少一些被1-2个吸电子基团取代。例如，供体聚合物可以为包含一个或多个未取代的噻吩基基团（即供体亚单元(D)）和一个或多个氯代的噻吩基基团（即受体亚单元(A)）的共聚物。在另一个实施方案中，供体聚合物可以为包含一个或多个烷基化的或烷氧基化的噻吩基基团（即供体亚单元(D)）和一个或多个氯代的噻吩基基团（即受体亚单元(A)）的共聚物。在某些实施方案中，供体聚合物可以为包含一个或多个氯代的基团（例如一个或多个氯代的噻吩基基团、或具有富电子核但被一个或多个氯

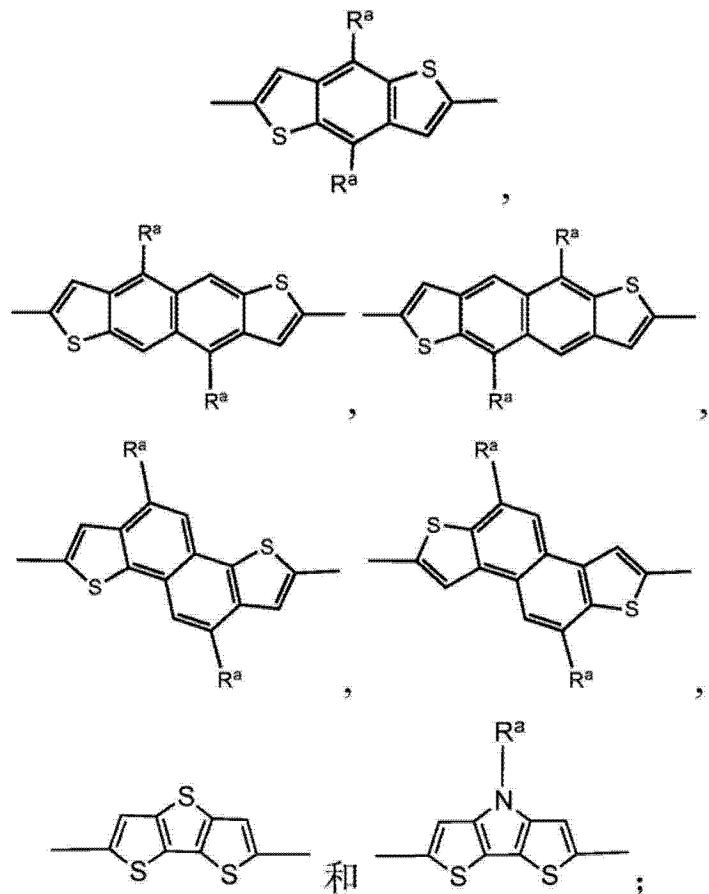
基团取代的 8-20 元多环杂芳基基团) 的共聚物。

[0168] 在优选的实施方案中,供体聚合物可以为包含至少一个任选地被取代的8-20元富电子多环杂芳基基团和一个或多个任选地被取代的噻吩基基团和/或至少一个包括一个或多个缺电子氮环原子的任选地被取代的单环杂芳基基团的共聚物。例如,供体聚合物可以为包含至少一个任选地被取代的缺电子8-20元杂芳基基团(即受体亚单元(A))和一个或多个未取代的(或烷基化的或烷氧基化的)噻吩基基团(即供体亚单元(D))的共聚物。在另一个实施方案中,供体聚合物可以为包含至少一个任选地被取代的富电子8-20元杂芳基基团(即供体亚单元(D))和一个或多个氯代的噻吩基基团(即受体亚单元(A))的共聚物。在另一个实施方案中,供体聚合物可以为包含至少一个任选地被取代的富电子8-20元杂芳基基团(即供体亚单元(D))和一个或多个任选地被取代的5-元或6-元含氮杂芳基基团(即受体亚单元(A))的共聚物。

[0169] 在优选的实施方案中,供体亚单元 (D) 可以包括至少一个任选地被取代的富电子 8-20 元杂芳基基团,其为选自由以下组成的组的桥连的二噻吩部分:苯并二噻吩部分、萘并二噻吩部分、噻吩并二噻吩部分和吡啶并二噻吩部分,其各自可以任选地如本文中所描述的被取代。在具体的实施方案中,除了桥连的二噻吩部分以外,供体亚单元 (D) 还可以包括一个或多个噻吩基或噻吩并噻吩基基团,其各自可以独立地为未取代的或被 1-2 个 C_{1-20} 烷基基团和 / 或 C_{1-20} 烷氧基基团取代。

[0170] 用于说明, 供体亚单元 (D) 的桥连的二噻吩部分可以选自由以下组成的组:

[0171]

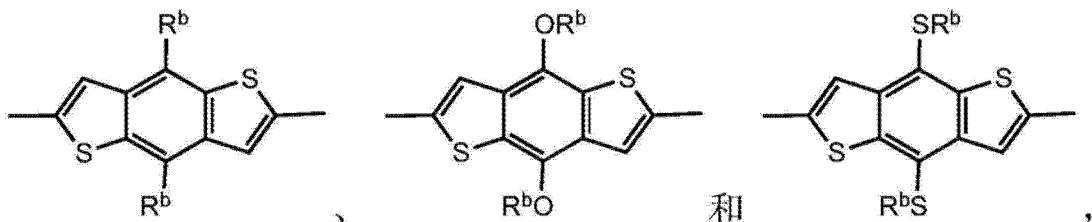


[0172] 其中 R^a 在每次出现时可以独立地选自由以下组成的组： $-L'$ 、 $-R^b$ 、 $-L'$ 、 $-Ar'$ 、

和 $-L' - Ar' - Ar'$ ，其中 L' 选自由以下组成的组： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 和共价键； R^b 选自由以下组成的组： C_{3-40} 烷基基团、 C_{3-40} 烯基基团和 C_{3-40} 卤代烷基基团；且 Ar' 在每次出现时独立地为任选地被 1-2 个 R^b 取代的 5-14 元杂芳基基团。

[0173] 例如，在某些实施方案中， R^a 可以选自由以下组成的组：直链的 C_{5-40} 烷基基团、支链的 C_{5-40} 烷基基团、直链的 C_{5-40} 烷氧基基团、支链的 C_{5-40} 烷氧基基团、直链的 C_{5-40} 烷硫基基团和支链的 C_{5-40} 烷硫基基团。因此，使用苯并二噻吩作为代表性供体亚单元，D 可以选自由以下组成的组：

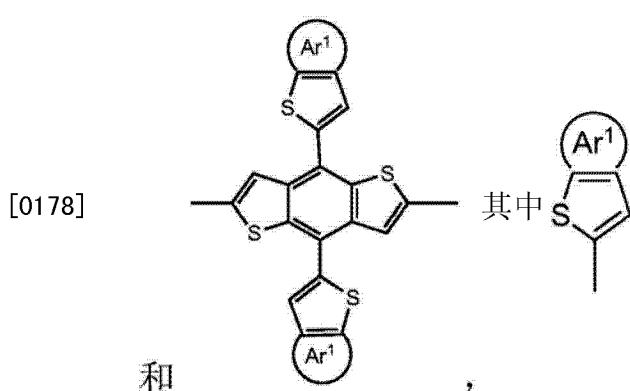
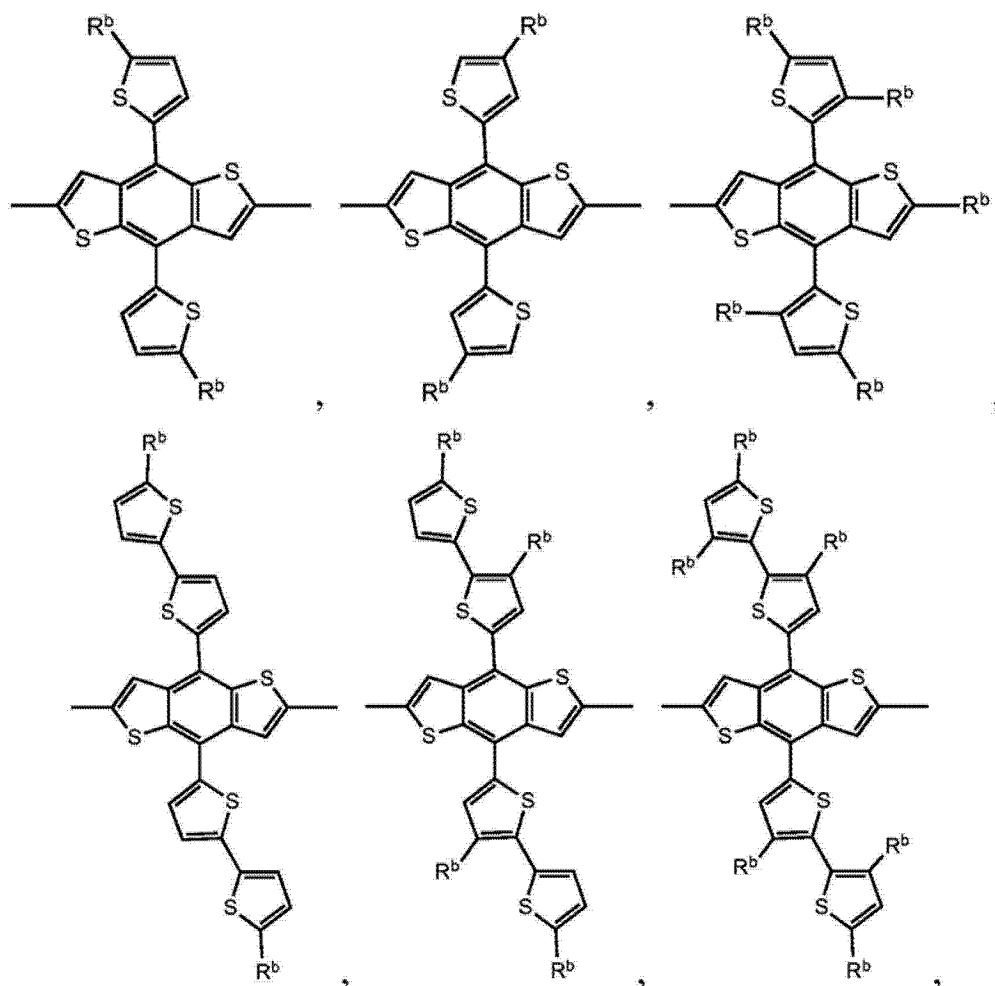
[0174]



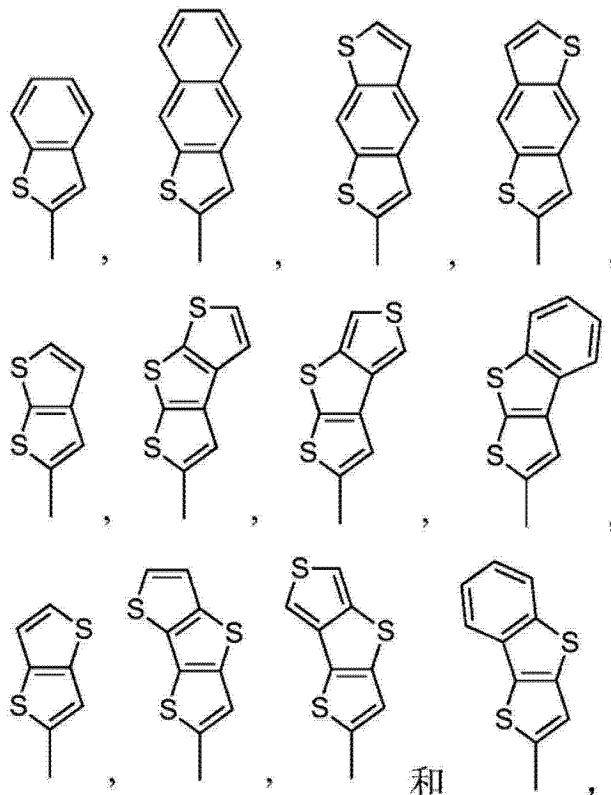
[0175] 其中 R^b 在每次出现时可以为直链的或支链的 C_{5-40} 烷基基团。

[0176] 在其他实施方案中，每个 R^a 可以为 $-L' - Ar'$ 或 $-L' - Ar' - Ar'$ ，其中 L' 和 Ar' 如本文所定义。例如，每个 Ar' 可以为噻吩基基团或噻吩基稠合的多环基团，其各自可以任选地如本文中所描述的被取代。用于说明，桥连的二噻吩部分可以被噻吩基基团、二噻吩基基团或噻吩基稠合的多环基团官能化，其各自可以任选地如本文中所描述的被取代。为了进一步说明，并再次使用苯并二噻吩作为代表性的供体亚单元，D 可以选自由以下组成的组：

[0177]



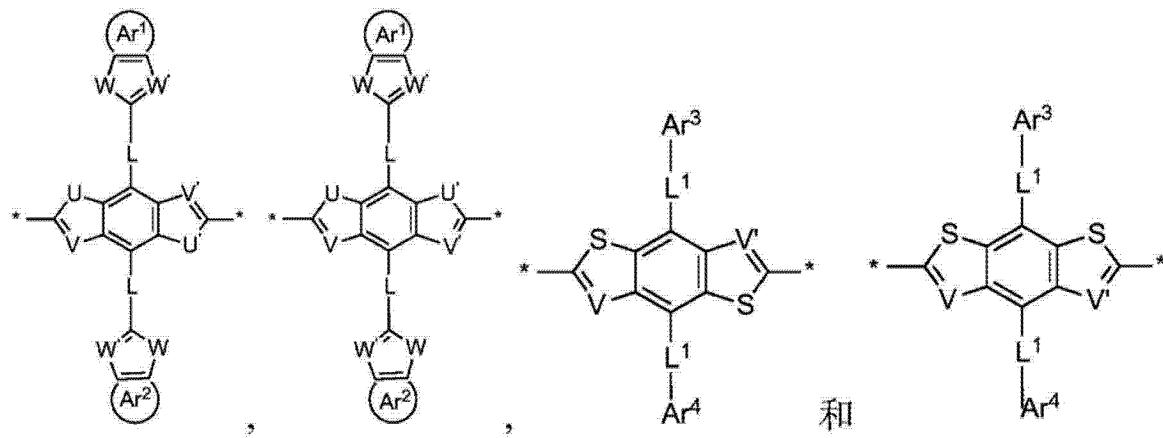
[0179] 可以选自由以下组成的组：
 [0180]



[0181] 其各自可以任选地被 1-2 个 R^b 基团取代, 且 R^b 在每次出现时可以独立地为 C₃₋₄₀ 烷基基团。

[0182] 在另外的实施方案中, 供体亚单元 (D) 可以具有选自以下的式:

[0183]



[0184] 其中:

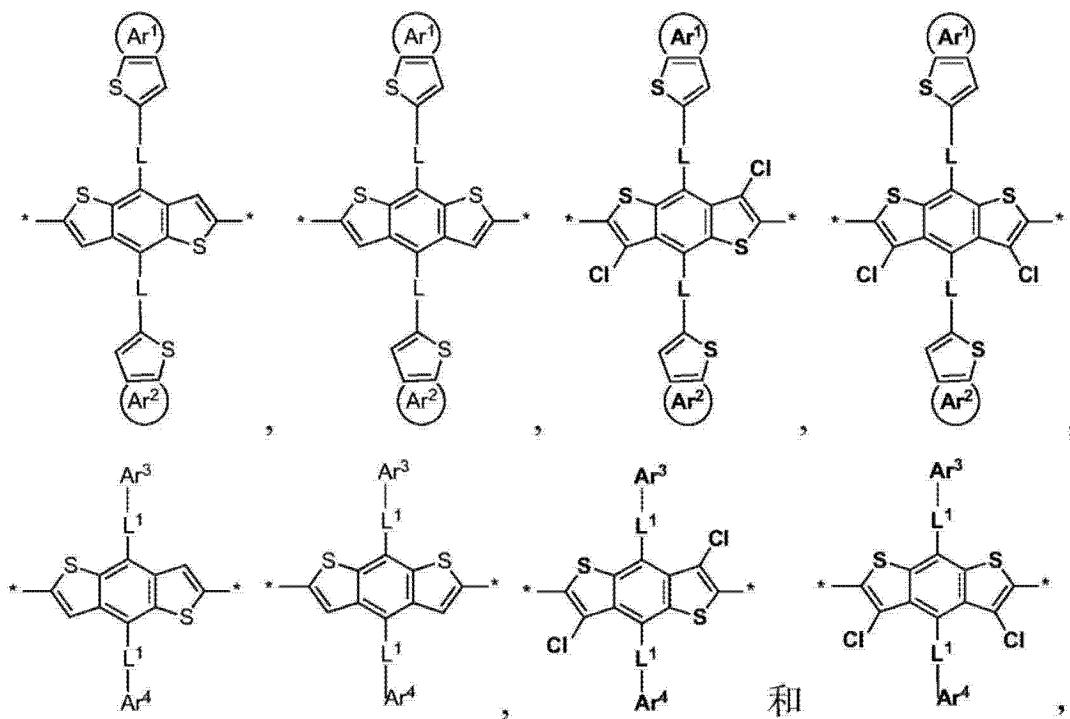
[0185] Ar¹ 和 Ar² 独立地为任选地被取代的 C₆₋₁₄ 芳基基团或任选地被取代的 5-14 元杂芳基基团;

[0186] Ar³ 和 Ar⁴ 独立地为任选地被取代的苯基基团或任选地被取代的 5- 或 6- 元杂芳基基团;

[0187] L 在每次出现时独立地选自 -O-、-S-、-Se-、-OC(0)-、-C(0)O-、二价 C₁₋₂₀ 烷基基团、二价 C₁₋₂₀ 卤代烷基基团和共价键;

[0188] L¹ 在每次出现时独立地选自 -O-、-S-、-Se-、-OC(0)-、-C(0)O-、二价 C₁₋₂₀ 烷基基团和二价 C₁₋₂₀ 卤代烷基基团;

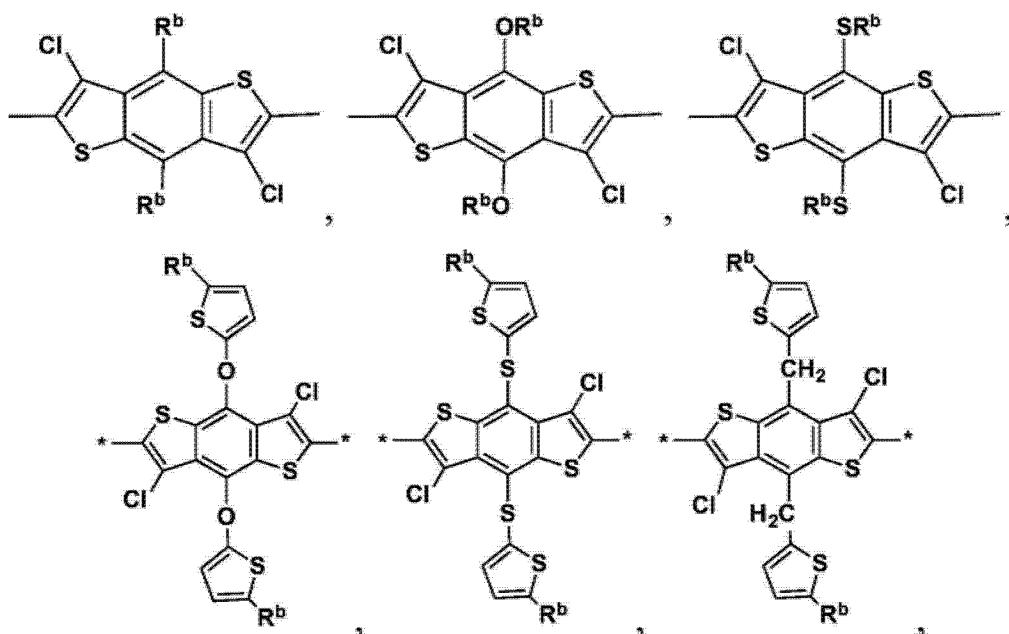
- [0189] U 和 U' 独立地选自 -O-、-S- 和 -Se-；
- [0190] V 和 V' 独立地为 -CR= 或 -N=；
- [0191] W 在每次出现时独立地选自 -O-、-S- 和 -Se-；
- [0192] W' 在每次出现时独立地为 -CR= 或 -N=；且
- [0193] R 在每次出现时独立地选自 H、卤素、-CN 和 L' R'，其中 L' 在每次出现时选自 -O-、-S-、-Se-、-C(0)-、-OC(0)-、-C(0)O- 和共价键；且 R' 在每次出现时独立地选自 C₁₋₄₀ 烷基基团、C₂₋₄₀ 烯基基团、C₂₋₄₀ 炔基基团和 C₁₋₄₀ 卤代烷基基团。
- [0194] 在某些实施方案中，U、U' 和 W 各自可以为 -S-，且 V、V' 和 W' 各自可以为 -CH= 或 -CCl=，由此提供具有选自以下的式子的 π 基团：
- [0195]



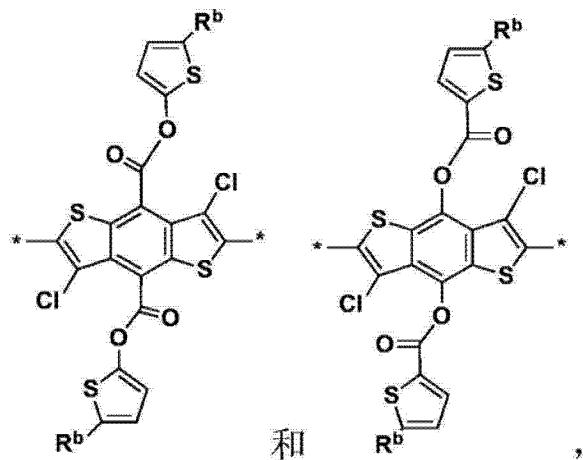
[0196] 其中 Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、L 和 L¹ 如本文所定义。用于说明，L 和 L¹ 可以选自 -O-、-S-、-OC(0)-、-C(0)O-、二价 C₁₋₂₀ 烷基基团和共价键。

[0197] 在某些实施方案中，供体亚单元 (D) 可以包括氯代的桥连的二噻吩单元。氯代的桥连的二噻吩单元的实例包括：

- [0198]



[0199]



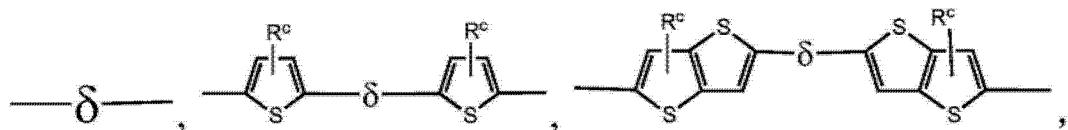
[0200] 其中 R^b 在每次出现时可以独立地为 C_{3-40} 烷基基团。

[0201] 在一些实施方案中, 供体亚单元 (D) 可以包括一个或多个任选地被 1-2 个 C_{1-20} 烷基或烷氧基基团取代的噻吩基基团。

[0202] 受体亚单元 (A) 可以包括缺电子共轭部分 (δ)。在某些实施方案中, 缺电子共轭部分可以为任选地被取代的单环含氮杂芳基基团 (例如任选地被取代的唑或单环吖嗪)、包括至少一个具有两个或多个选自 N 和 S 的杂原子的环和 / 或至少一个被一个或多个吸电子基团例如 F、Cl、氧代基团、羰基基团、羧酸酯基团或磺酰基基团取代的环的 8-14 元多环杂芳基部分。在具体的实施方案中, 缺电子共轭部分可以被任选地取代的噻吩基或噻吩并 [3, 2-b] 噻吩基基团侧接 (flank)。在某些实施方案中缺电子共轭部分 (δ) 可以包括一个或多个氯代的噻吩基基团。

[0203] 因此, 在各实施方案中, 受体亚单元 (A) 可由下式表示 :

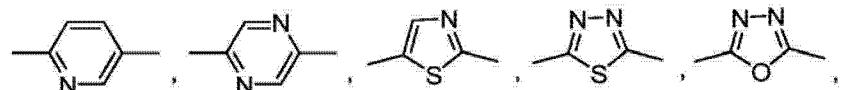
[0204]



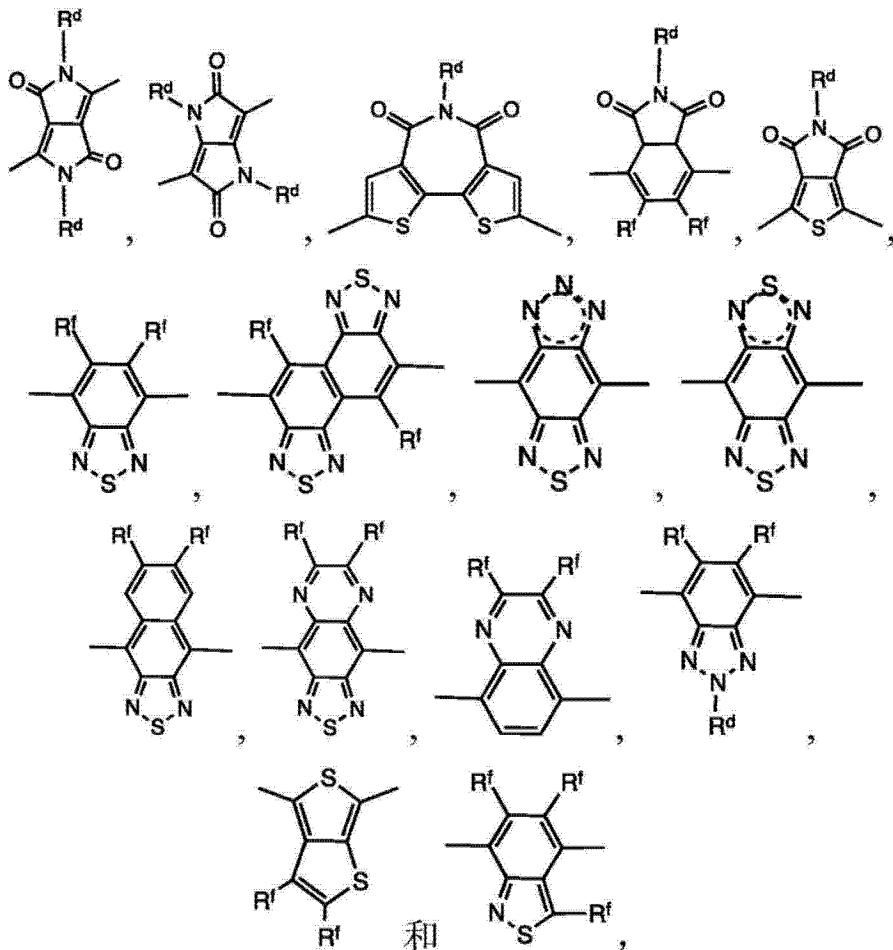
[0205] 其中 δ 表示缺电子共轭部分, 且 R^c 在每次出现时可以为吸电子基团例如 C1。

[0206] 缺电子共轭部分 (δ) 的实例包括但不限于：

[0207]



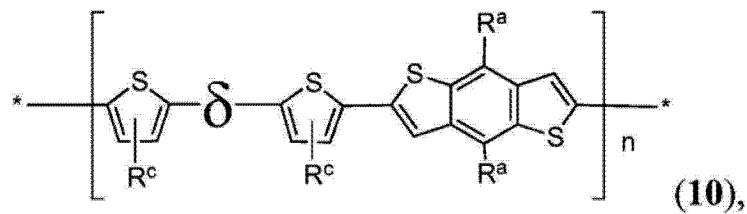
[0208]



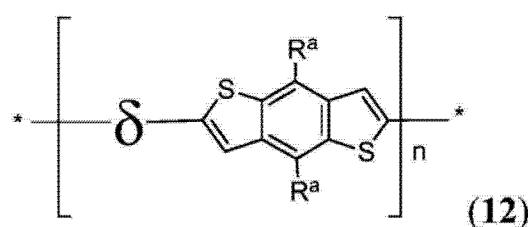
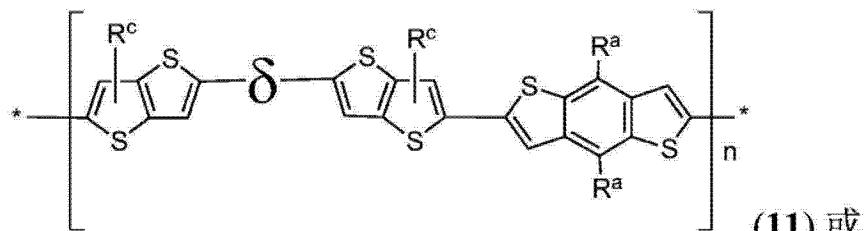
[0209] 其中 R^d 在每次出现时可以独立地选自 C_{3-40} 烷基基团、 C_{3-40} 烯基基团和 C_{3-40} 卤代烷基基团；且 R^f 在每次出现时可以独立地选自由以下组成的组：H、F、Cl、-CN、-S(0)₂-C₁₋₂₀ 烷基、-C(0)-OC₁₋₂₀ 烷基、-C(0)-C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 烷基基团、C₂₋₂₀ 烯基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基基团、C₁₋₂₀ 烷硫基基团和 C₁₋₂₀ 卤代烷基基团。例如， R^d 在每次出现时可以独立地为直链的或支链的 C₆₋₂₀ 烷基基团；且 R^f 在每次出现时可以独立地选自 H、F、Cl、C(0)Re、C(0)OR^e 和 S(0)₂R^e；其中 R^e 在每次出现时可以独立地为直链的或支链的 C₆₋₂₀ 烷基基团。

[0210] 因此,在一些实施方案中,电子供体聚合物可以为具有式 10、11 或 12 的交替共聚物:

[0211]



[0212]



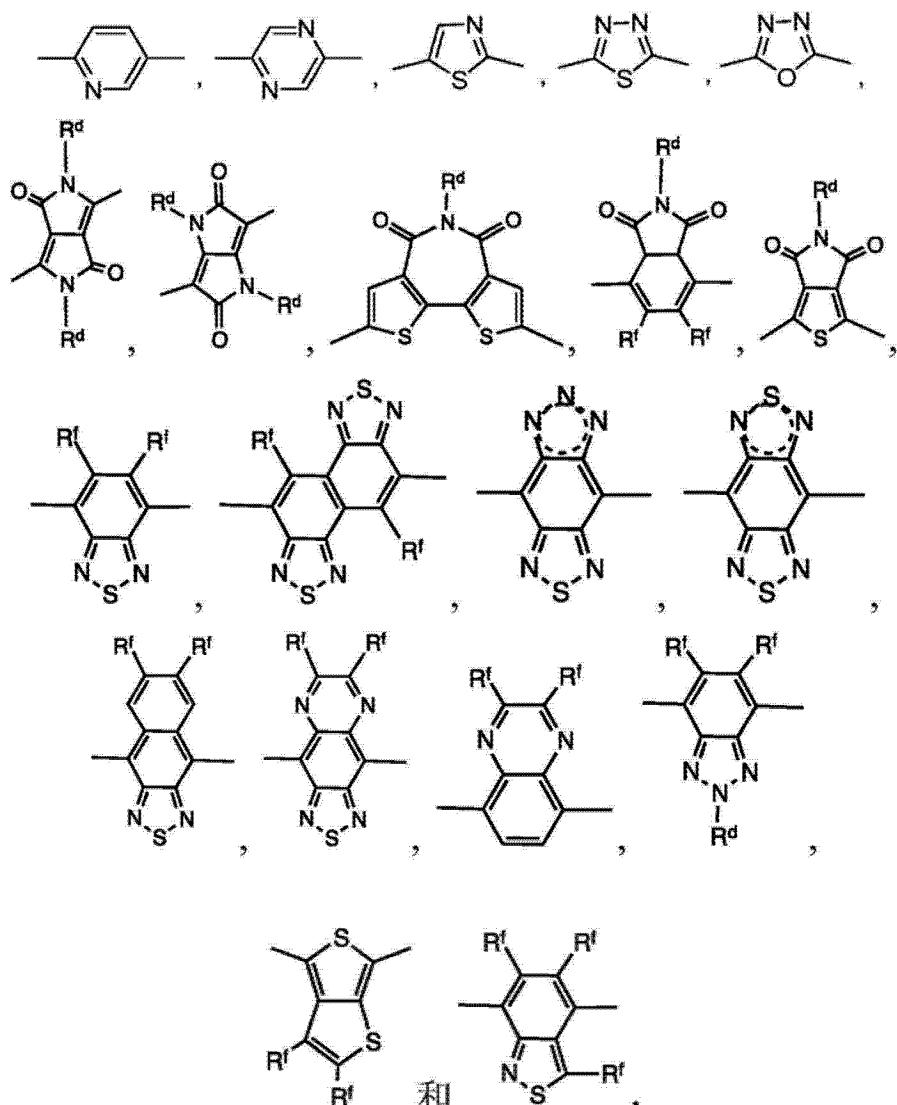
[0213] 其中：

[0214] R^a 在每次出现时可以选自由以下组成的组： $-L' - R^b$ 、 $-L' - Ar'$ 和 $-L' - Ar' - Ar'$ ，其中 L' 选自由以下组成的组： $-O-$ 、 $-S-$ 和共价键； R^b 选自由以下组成的组： C_{3-40} 烷基基团、 C_{3-40} 烯基基团和 C_{3-40} 卤代烷基基团；且 Ar' 在每次出现时独立地为任选地被 1-2 个 R^b 基团取代的 5-14 元杂芳基基团；

[0215] R^c 在每次出现时为 H 或 R，其中 R 在每次出现时独立地选自由以下组成的组： Cl 、 C_{1-20} 烷基基团、 C_{1-20} 烷氧基基团和 C_{1-20} 卤代烷基基团；

[0216] δ 选自由以下组成的组：

[0217]

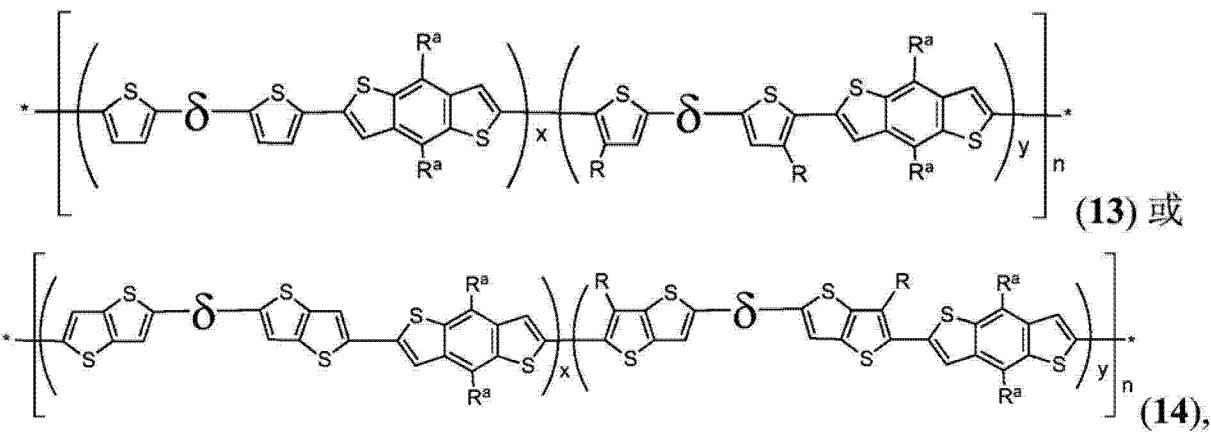


[0219] 其中 R^d 在每次出现时可以独立地选自 C_{3-40} 烷基基团、 C_{3-40} 烯基基团和 C_{3-40} 卤代烷基基团；且 R^f 在每次出现时可以独立地选自由以下组成的组：H、F、Cl、-CN、-S(O)₂-C₁₋₂₀ 烷基、-C(O)-OC₁₋₂₀ 烷基、-C(O)-C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 烷基基团、C₂₋₂₀ 烯基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基基团、C₁₋₂₀ 烷硫基基团和 C₁₋₂₀ 卤代烷基基团。例如， R^d 在每次出现时可以独立地为直链的或支链的 C₆₋₂₀ 烷基基团；且 R^f 在每次出现时可以独立地选自 H、F、Cl、C(O)R^e、C(O)OR^e 和 S(O)₂R^e；其中 R^e 在每次出现时可以独立地为直链的或支链的 C₆₋₂₀ 烷基基团；且

[0220] n 为 2 至 5,000 范围内的整数。

[0221] 在其他实施方案中，电子供体聚食物可以为具有式 13 或 14 的无规共聚物：

[0222]



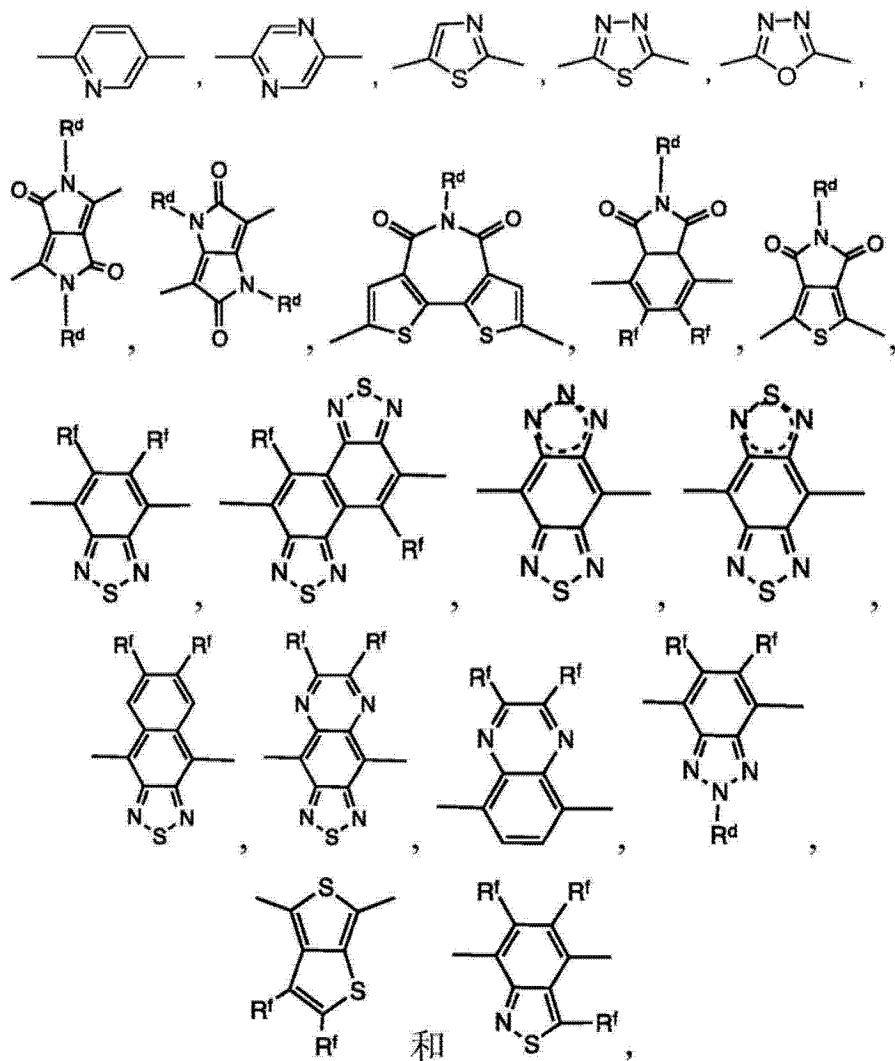
[0223] 其中：

[0224] R^a 在每次出现时可以选自由以下组成的组： $-L'$ 、 $-R^b$ 、 $-L'$ 、 $-Ar'$ 、和 $-L'$ 、 $-Ar'$ 、 $-Ar'$ ，其中 L' 选自由以下组成的组： $-O-$ 、 $-S-$ 和共价键； R^b 选自由以下组成的组： C_{3-40} 烷基基团、 C_{3-40} 烯基基团和 C_{3-40} 卤代烷基基团；且 Ar' 在每次出现时独立地为任选地被 1-2 个 R^b 基团取代的 5-14 元杂芳基基团；

[0225] R 在每次出现时可以独立地选自 C_{1-20} 烷基基团、 C_{1-20} 烷氧基基团和 C_{1-20} 卤代烷基基团；

[0226] δ 在每次出现时可以独立地选自由以下组成的组：

[0227]



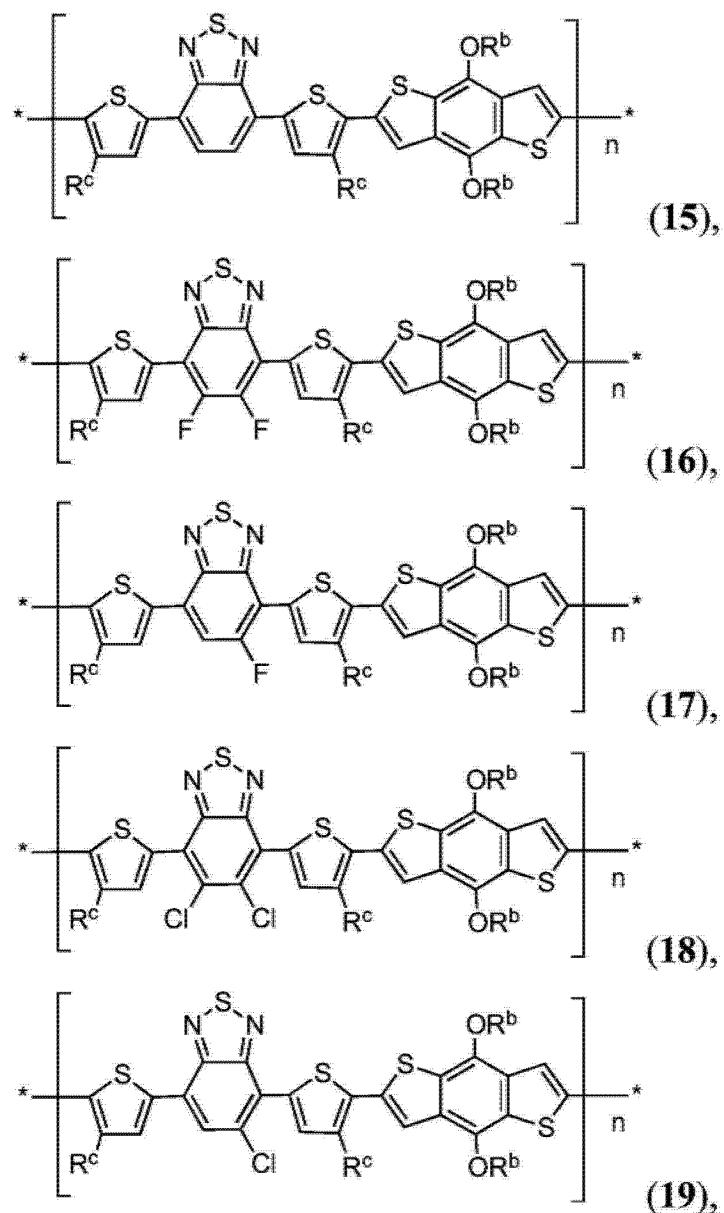
[0228] 其中 R^d 在每次出现时可以独立地选自 C_{3-40} 烷基基团、 C_{3-40} 烯基基团和 C_{3-40} 卤代烷基基团；且 R^f 在每次出现时可以独立地选自由以下组成的组： H 、 F 、 Cl 、 $-CN$ 、 $-S(O)_2-C_{1-20}$ 烷基、 $-C(O)-OC_{1-20}$ 烷基、 $-C(O)-C_{1-20}$ 烷基、 C_{1-20} 烷基基团、 C_{2-20} 烯基基团、 C_{1-20} 烷氧基基团、 C_{1-20} 烷硫基基团和 C_{1-20} 卤代烷基基团。例如， R^d 在每次出现时可以独立地为直链的或支链的 C_{6-20} 烷基基团；且 R^f 在每次出现时可以独立地选自 H 、 F 、 Cl 、 $C(O)Re$ 、 $C(O)OR^e$ 和 $S(O)_2R^e$ ；其中 R^e 在每次出现时可以独立地为直链的或支链的 C_{6-20} 烷基基团；

[0229] x 和 y 独立地为实数, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$, $0.1 \leq y \leq 0.9$, 且 x 和 y 的和为约 1; 且

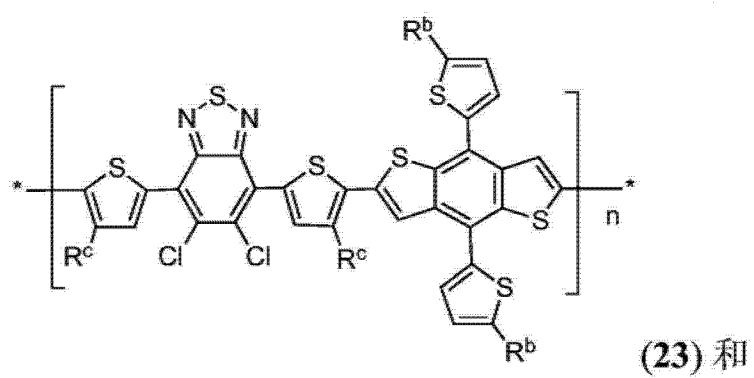
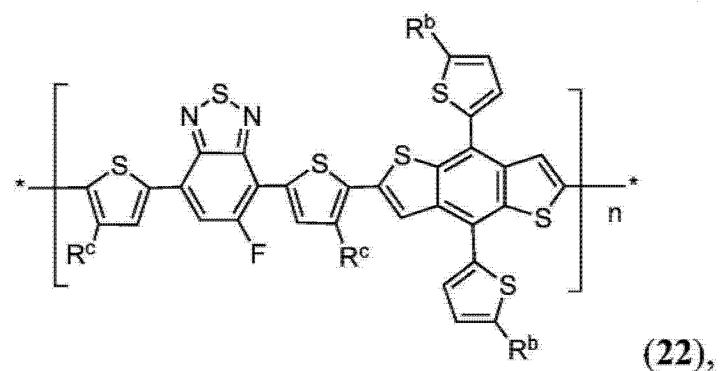
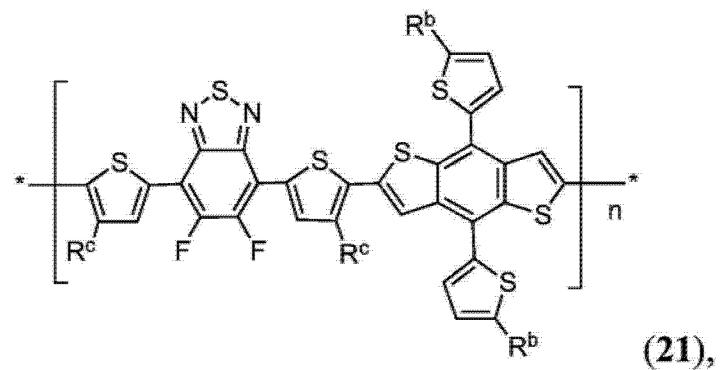
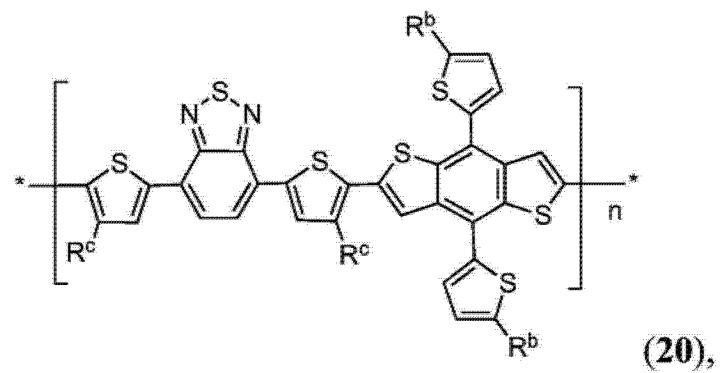
[0230] n 为 2 至 5000 范围内的整数。

[0231] 因此,本发明的聚合物-聚合物共混物可以包括如式1-8之一所述的电子受体聚合物和如式10-14之一所述的电子供体聚合物。在某些优选的实施方案中,本发明的聚合物-聚合物共混物可以包括如式5-8之一所述的电子受体聚合物和具有选自由以下组成的组的式的交替共聚物电子供体聚合物:

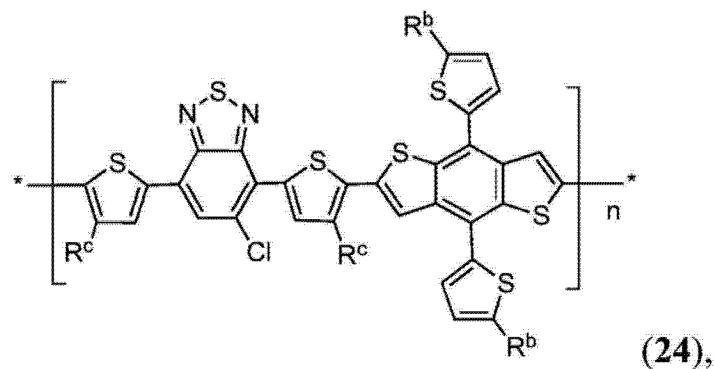
[0232]



[0233]



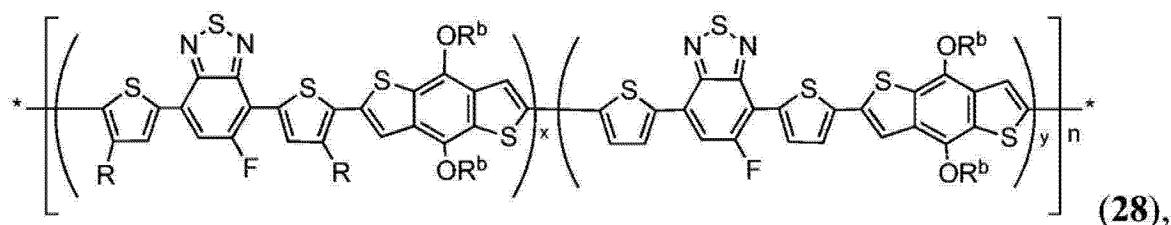
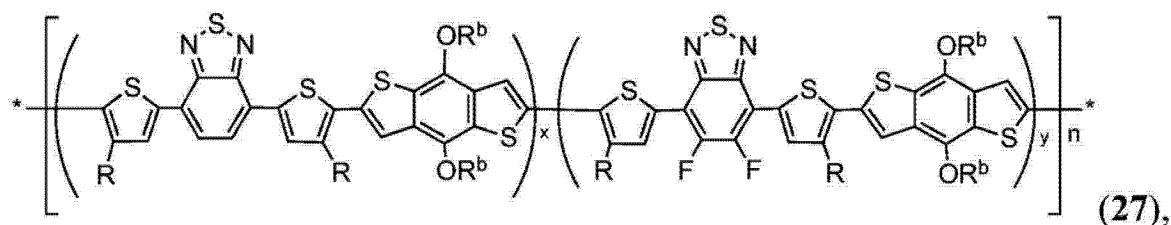
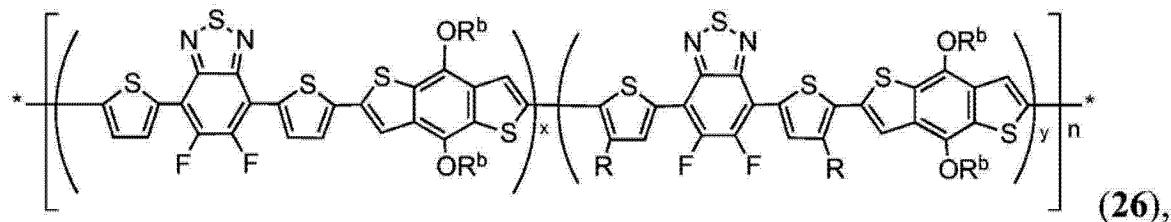
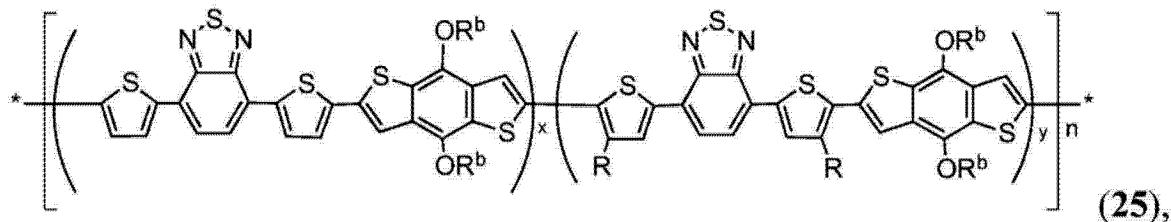
[0234]



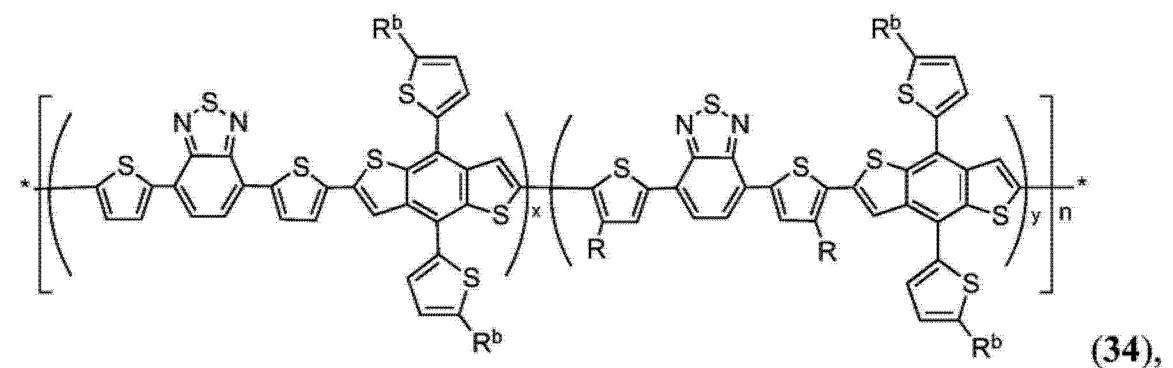
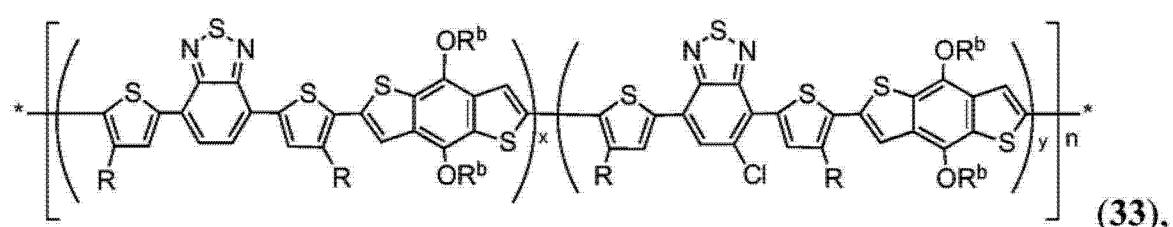
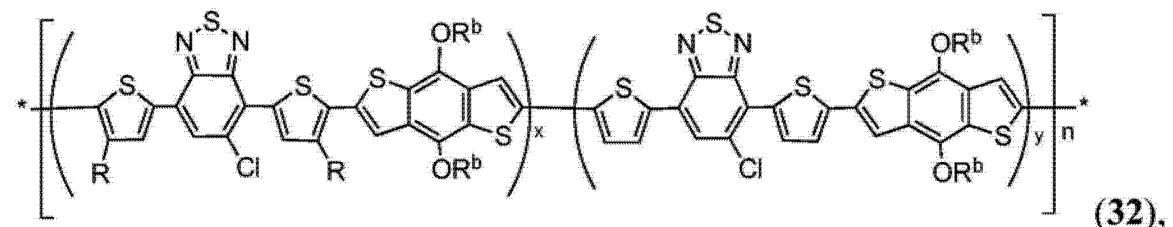
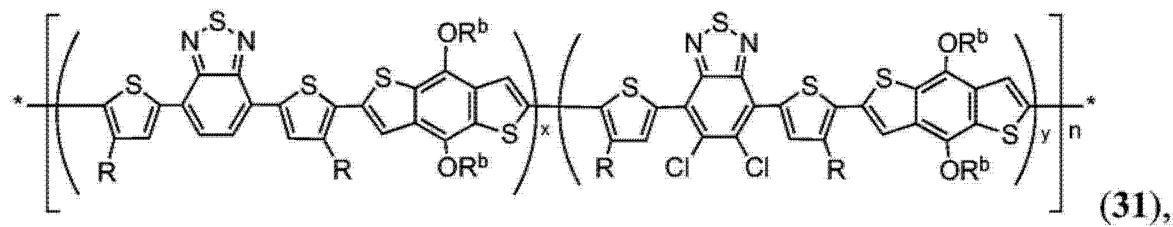
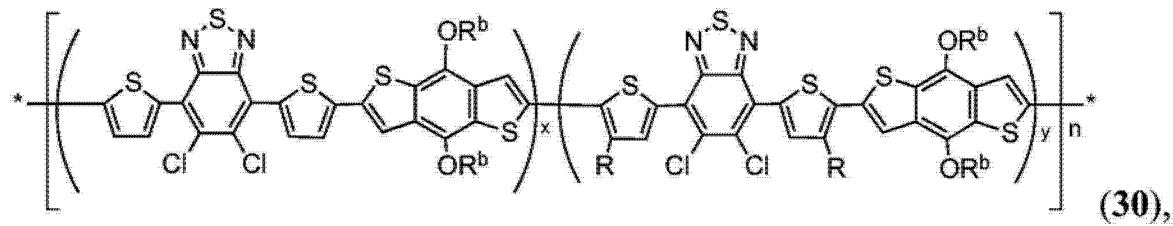
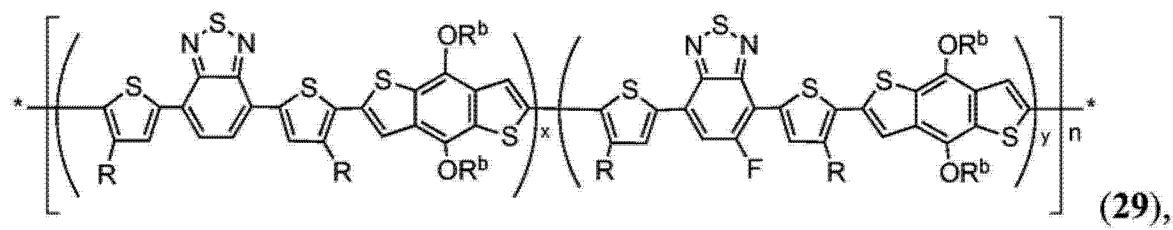
[0235] 其中 R^b 在每次出现时可以为直链的或支链的 C₃₋₄₀ 烷基基团 ;R^c 在每次出现时可以选自 H、Cl、C₁₋₂₀ 烷基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基基团和 C₁₋₂₀ 卤代烷基基团 ; 且 n 可以为 5-5000 范围内的整数。

[0236] 在其他优选的实施方案中, 本发明的聚合物 - 聚合物共混物可以包括如式 5-8 中任一项所述的电子受体聚合物和具有选自由以下组成的组的式的无规共聚物电子供体聚合物 :

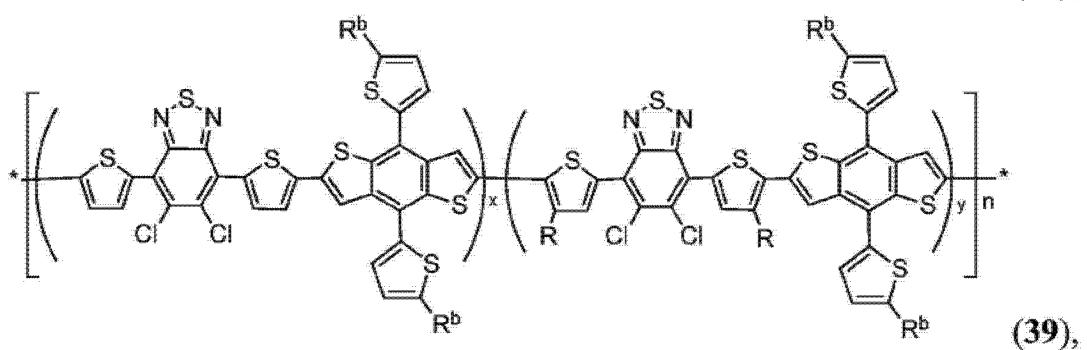
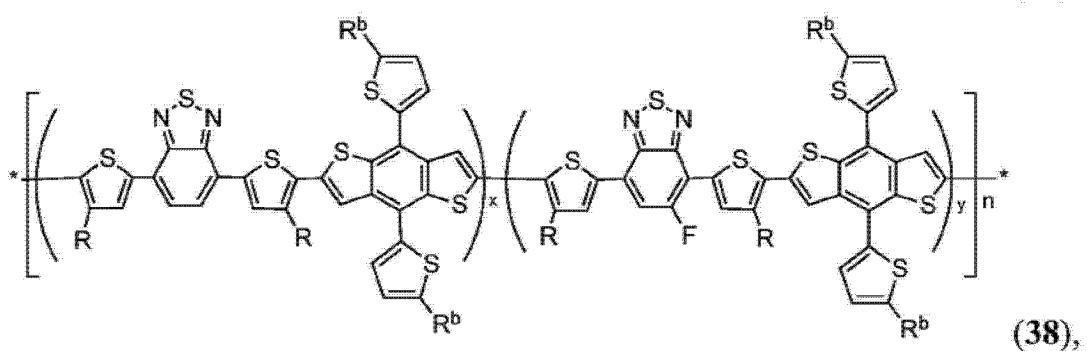
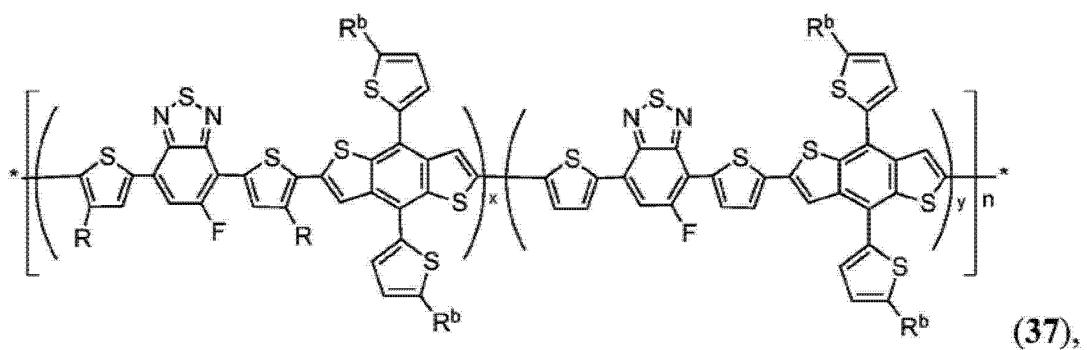
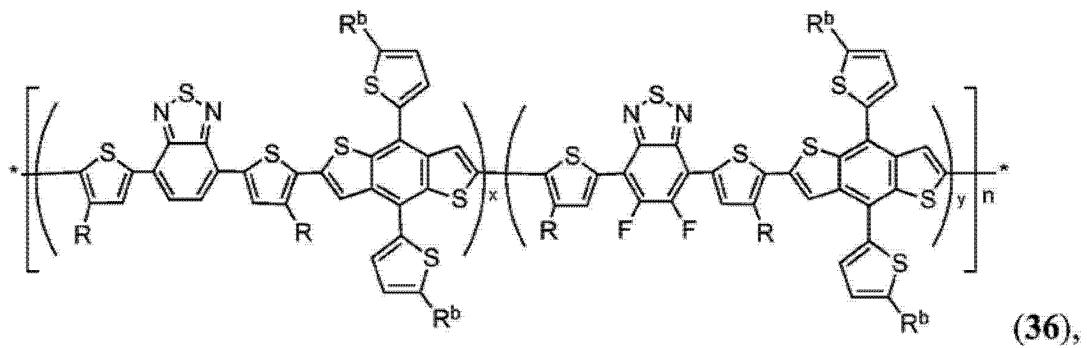
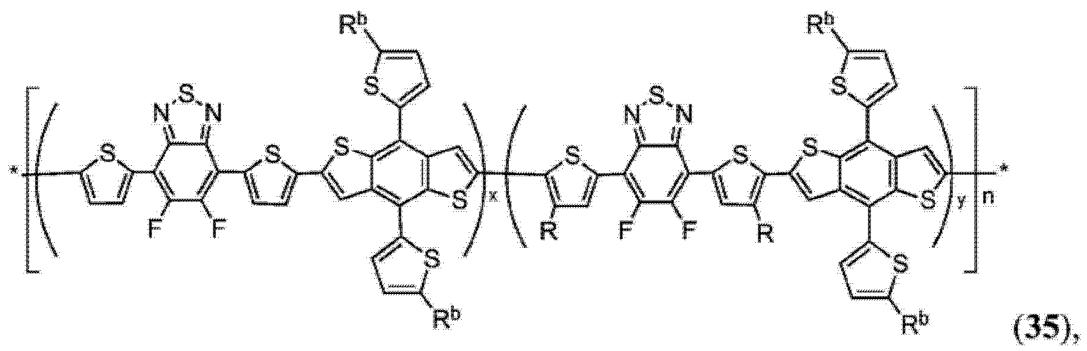
[0237]



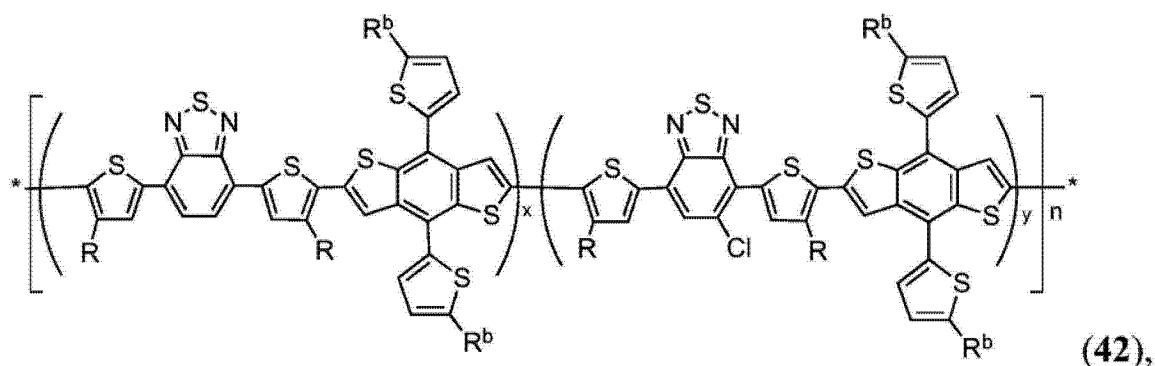
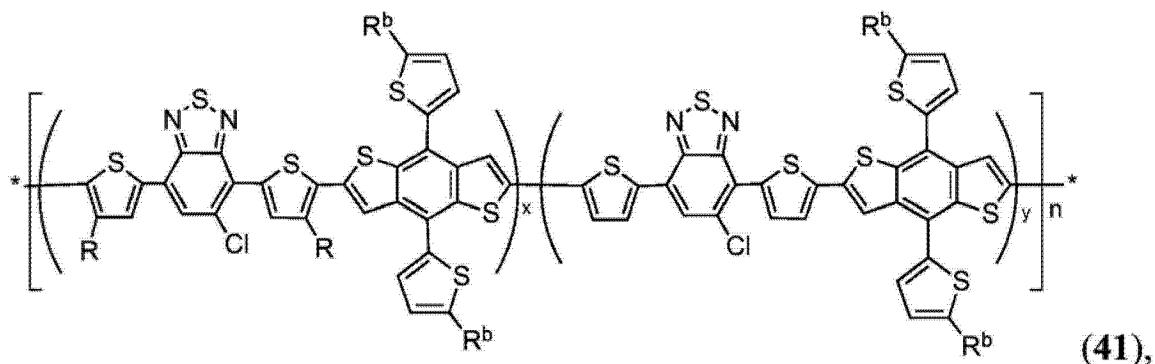
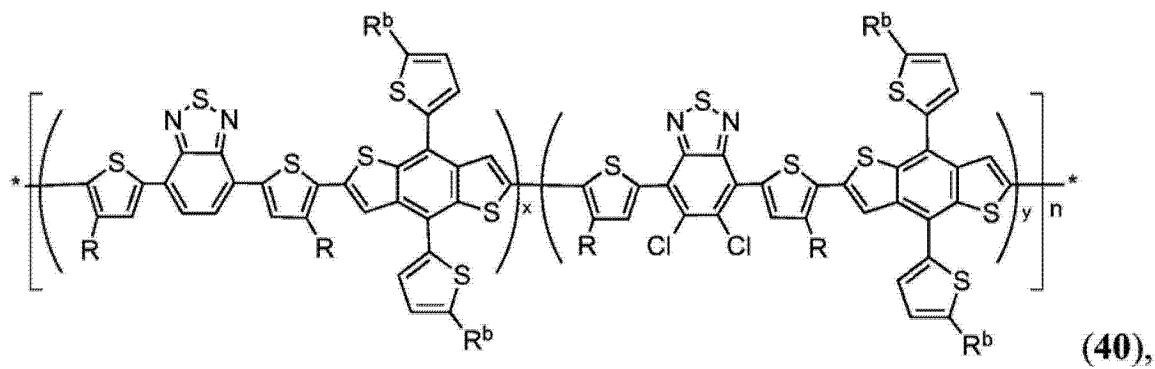
[0238]



[0239]



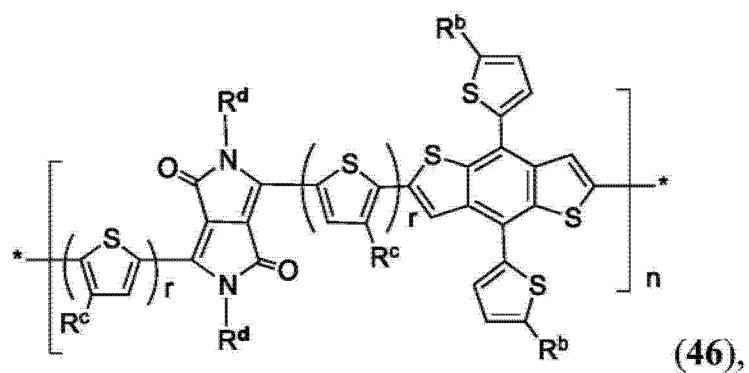
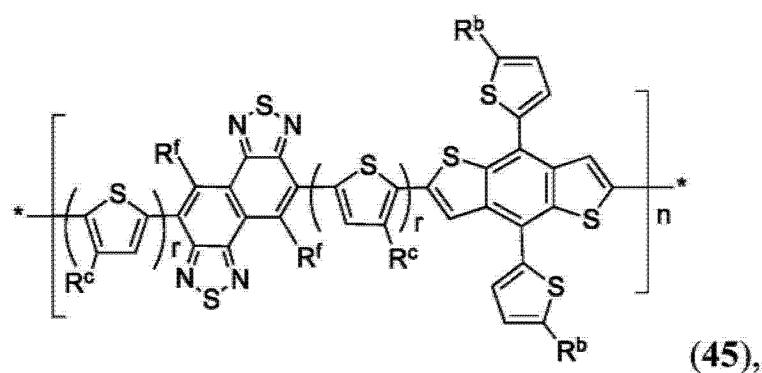
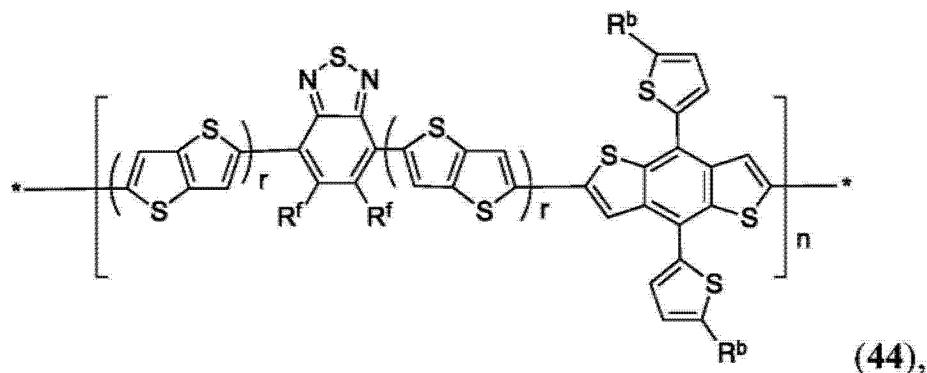
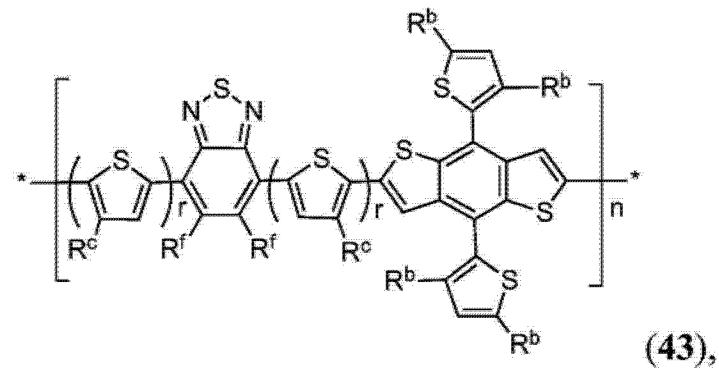
[0240]



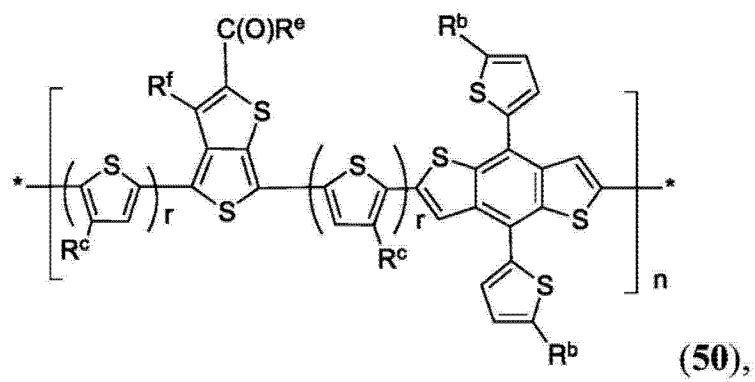
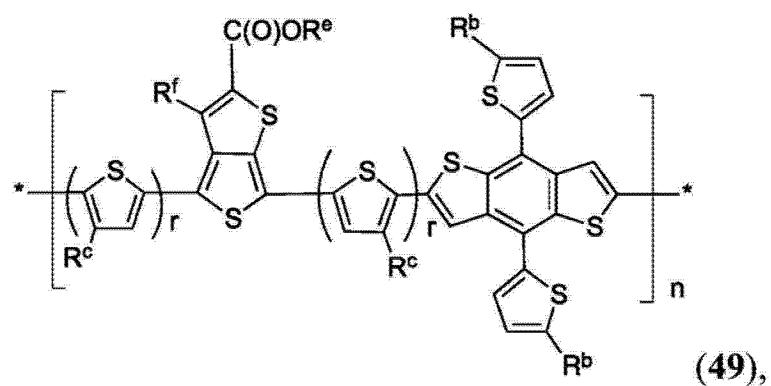
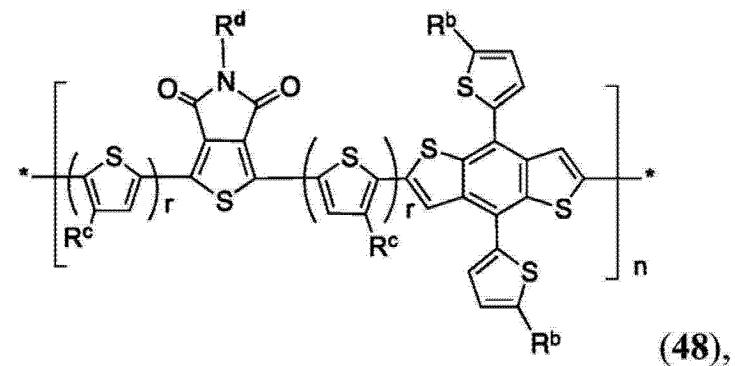
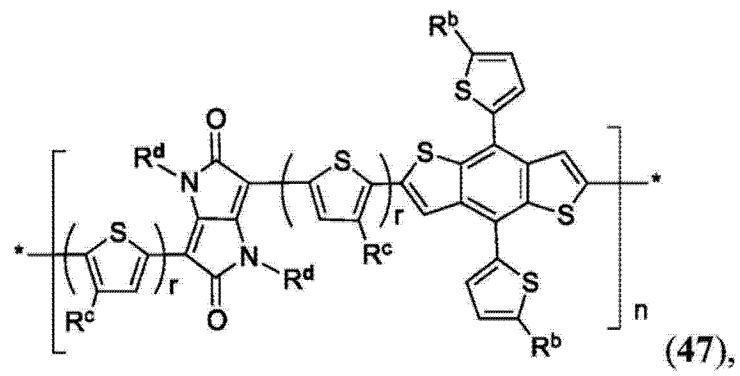
[0241] 其中 R^b 在每次出现时可以为直链的或支链的 C_{3-40} 烷基基团 ; R 在每次出现时可以选自 C_1 、 C_{1-20} 烷基基团、 C_{1-20} 烷氧基基团和 C_{1-20} 卤代烷基基团 ; x 和 y 独立地为实数, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$, $0.1 \leq y \leq 0.9$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$, $0.2 \leq y \leq 0.8$), 且 x 和 y 的和为约 1 ; 且 n 可以为 5 至 5000 范围内的整数。

[0242] 在某些优选的实施方案中, 本发明的聚合物 - 聚合物共混物可以包括如式 5-8 中任一项所述的电子受体聚合物和具有选自由以下组成的组的式的交替共聚物的电子供体聚合物 :

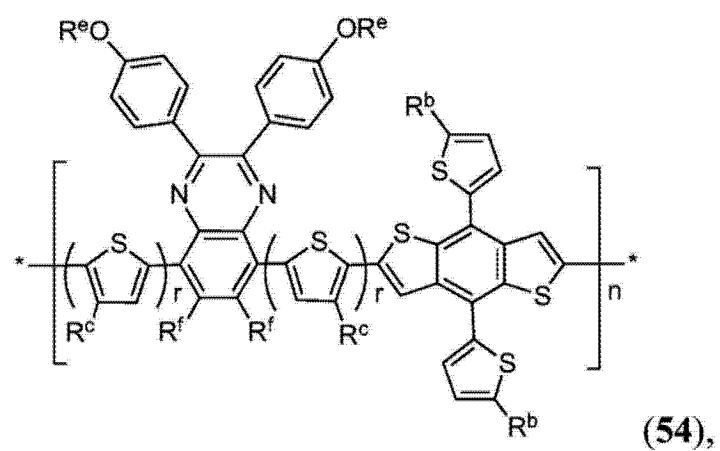
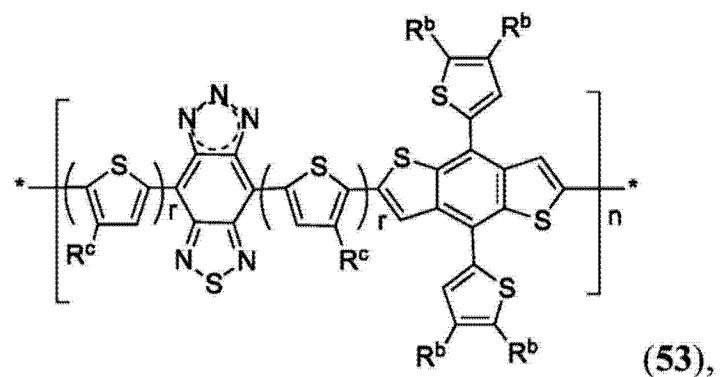
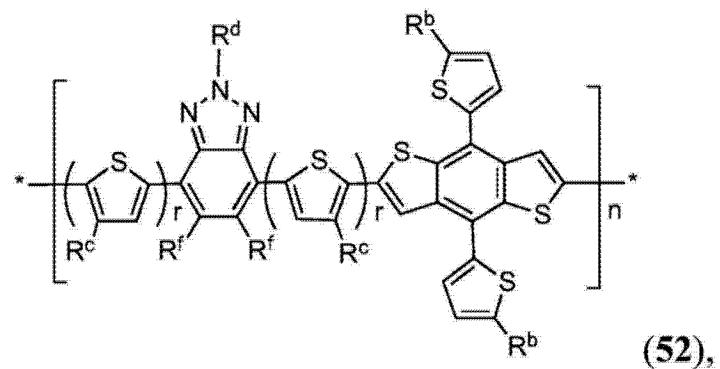
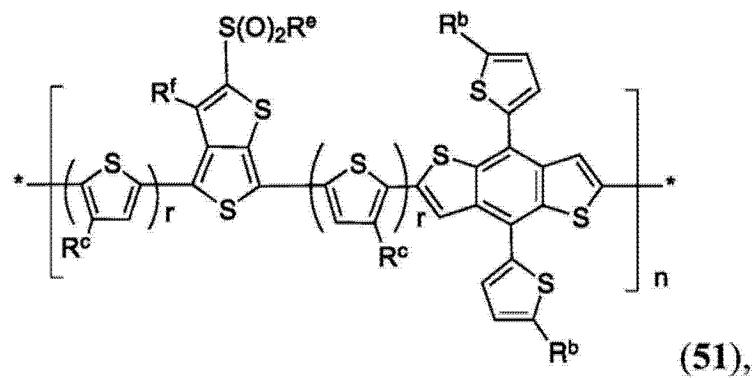
[0243]



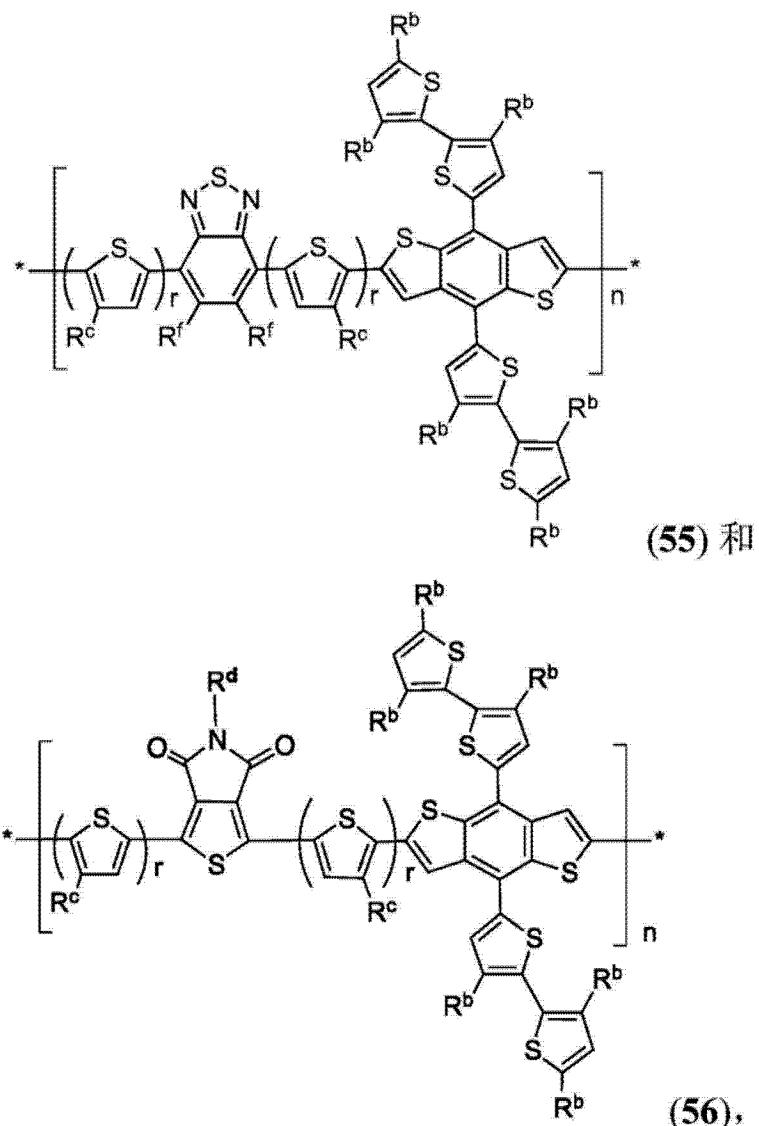
[0244]



[0245]



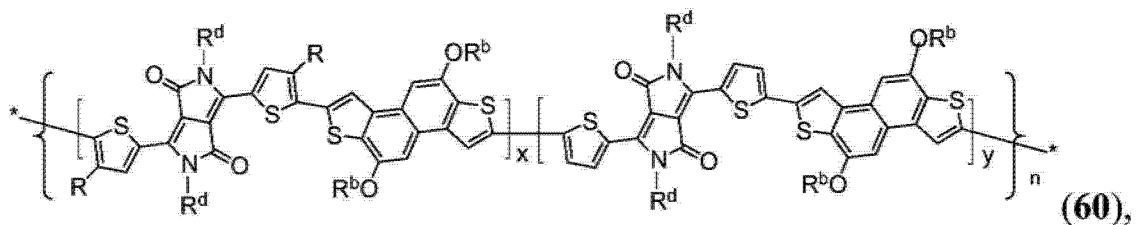
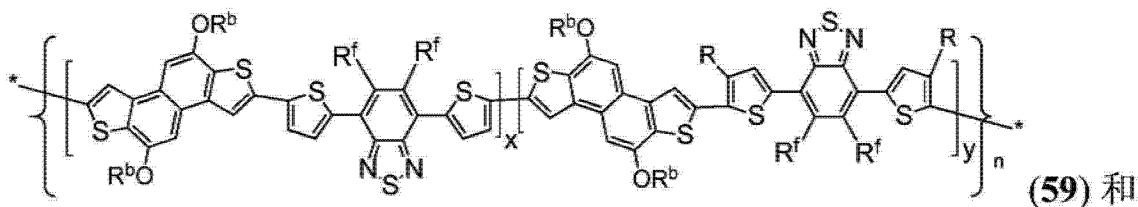
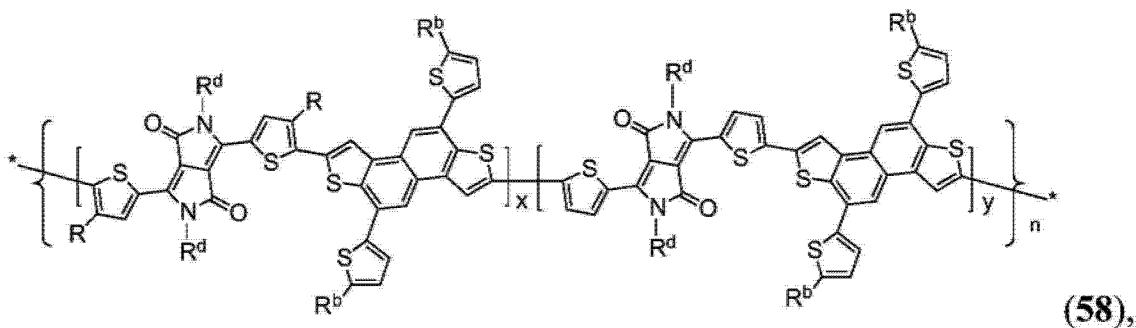
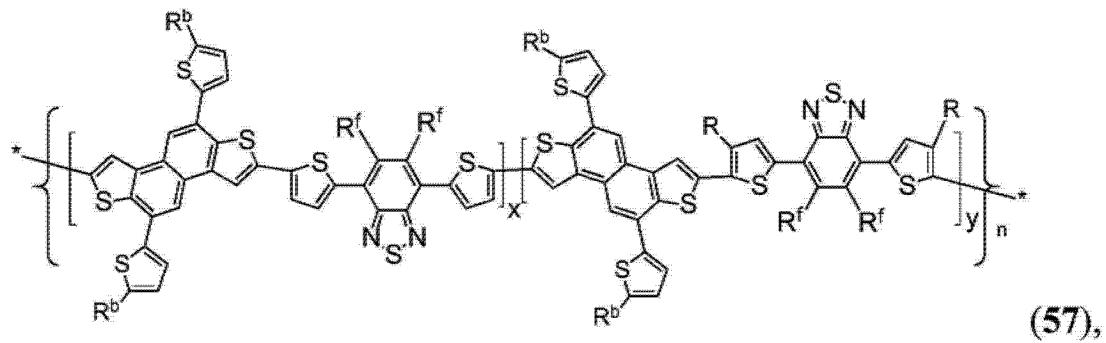
[0246]



[0247] 其中 R^b、R^d、R^e 在每次出现时可以独立地为直链的或支链的 C₃₋₄₀ 烷基基团；R^c 在每次出现时可以选自 H、Cl、C₁₋₂₀ 烷基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基基团和 C₁₋₂₀ 卤代烷基基团；R^f 在每次出现时可以独立地选自 H、F、Cl、C(O)R^e、C(O)OR^e 和 S(O)₂R^e；其中 R^e 在每次出现时可以独立地为直链的或支链的 C₆₋₂₀ 烷基基团；r 可以为 0 或 1；且 n 可以为 5 至 5,000 范围内的整数。在某些实施方案中，电子供体聚合物可以为具有两个如式 43-56 中任一项所述的重复单元的无规共聚物。例如，电子供体聚合物可以为具有两个式 43 的重复单元的无规共聚物，其中在一个重复单元中，r 为 1 且 R^c 为 H，且在另一个重复单元中，r 为 1 且 R^c 为 C₆₋₂₀ 烷基基团。

[0248] 其中电子供体聚合物包括萘并二噻吩部分作为供体亚单元的实施方案的说明性实例可以包括：

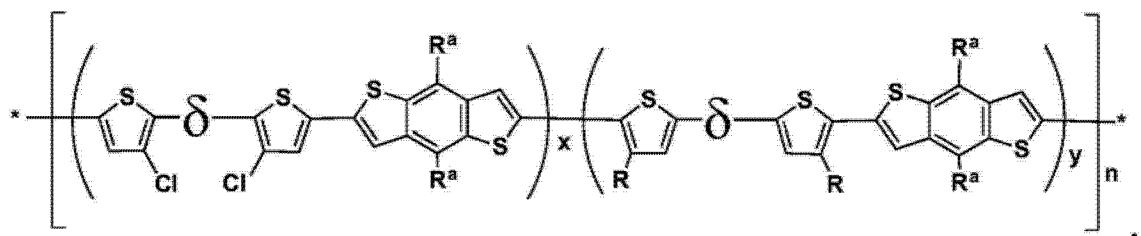
[0249]



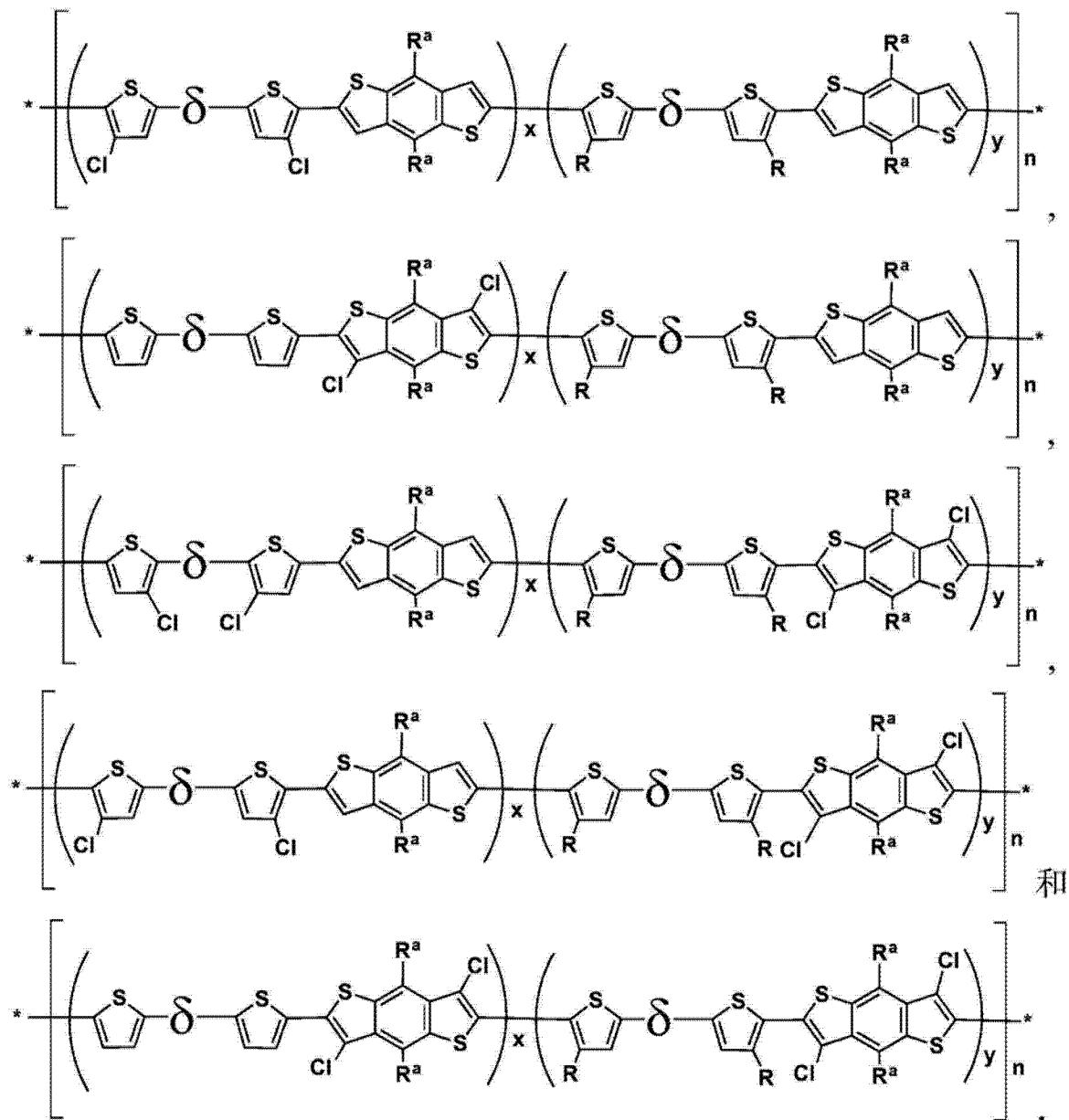
[0250] 其中 R^b 、 R^d 、 R^f 、 R 、 x 、 y 和 n 如本文所定义。

[0251] 其中电子供体聚合物包括一个或多个氯代的基团的实施方案的说明性实例可以包括：

[0252]

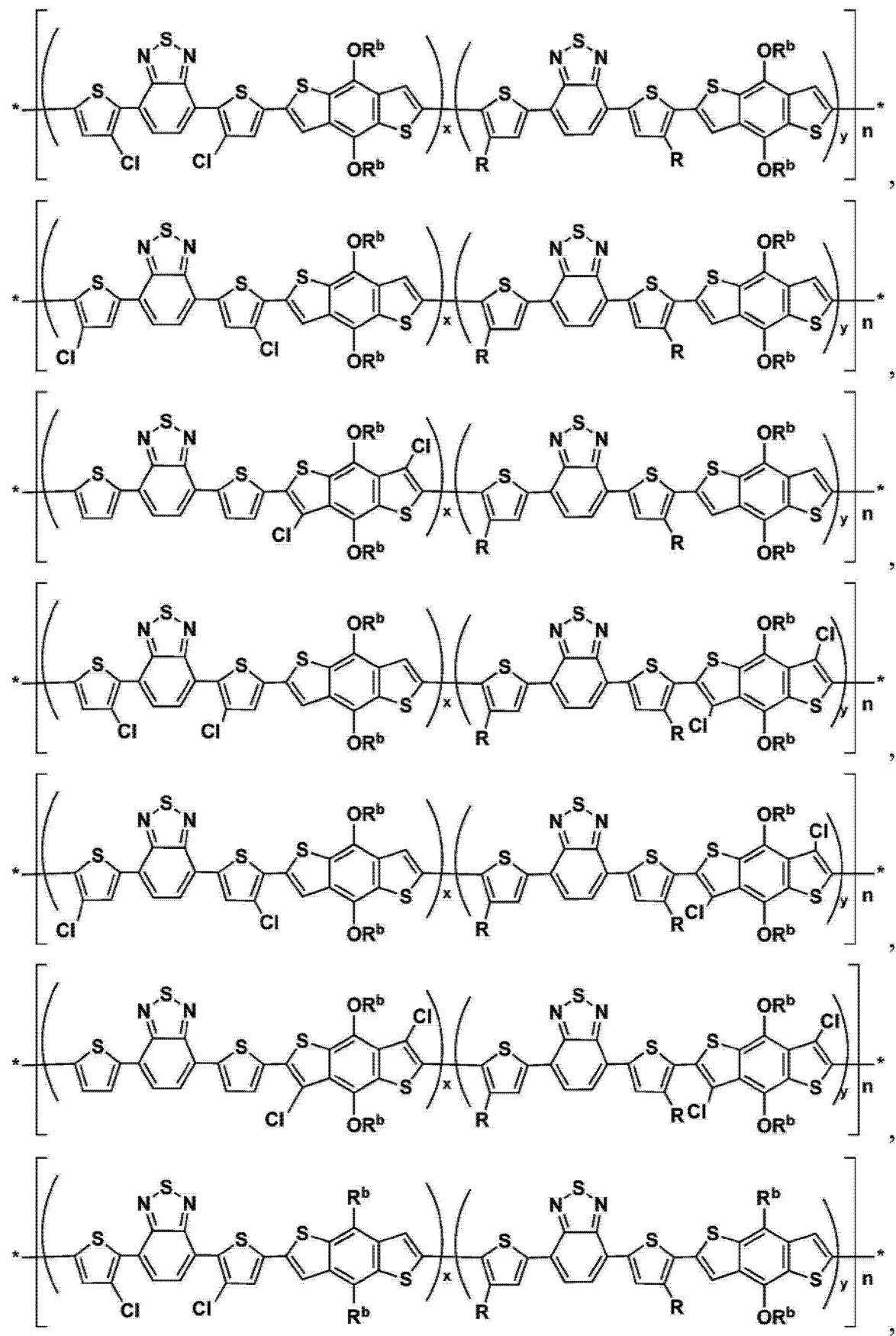


[0253]

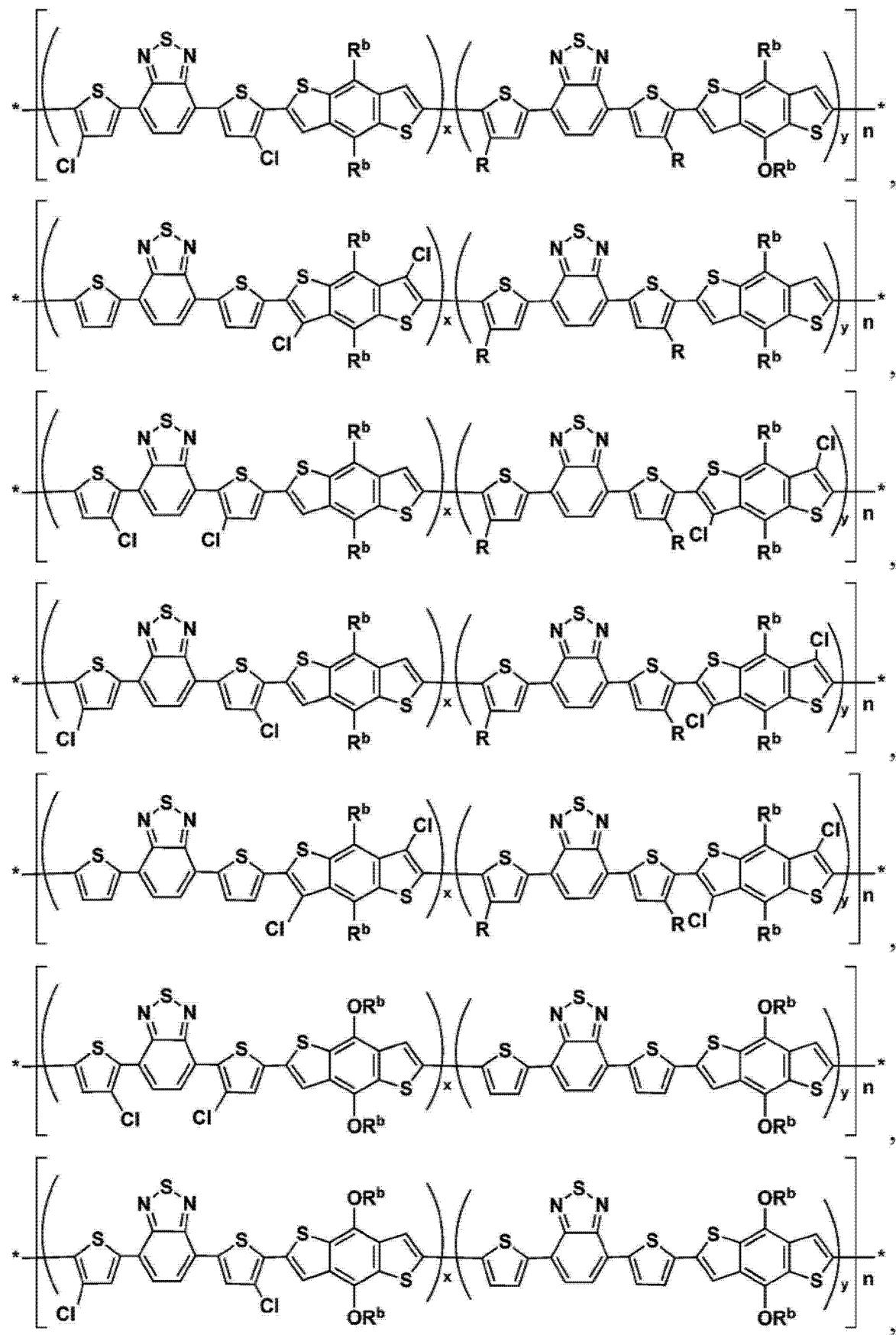


[0254] 其中 R^a 可以为 $-L'$ 或 $-Ar'$ 或 $-L' - Ar' - Ar'$ ，其中 L' 选自由以下组成的组： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 和共价键；每个 Ar' 可以为噻吩基基团或噻吩基稠合的多环基团，其各自可以任选地如本文中所描述的被取代； R 在每次出现时可以为 C_{6-20} 烷基基团； x 和 y 独立地为实数，其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$ ， $0.1 \leq y \leq 0.9$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$ ， $0.2 \leq y \leq 0.8$)，且 x 和 y 的和为约 1； n 可以为 5 至 5000 范围内的整数；且 δ 为如本文所述的缺电子共轭部分。其中电子供体聚合物包含一个或多个氯代的基团的实施方案的另一个实例包括：

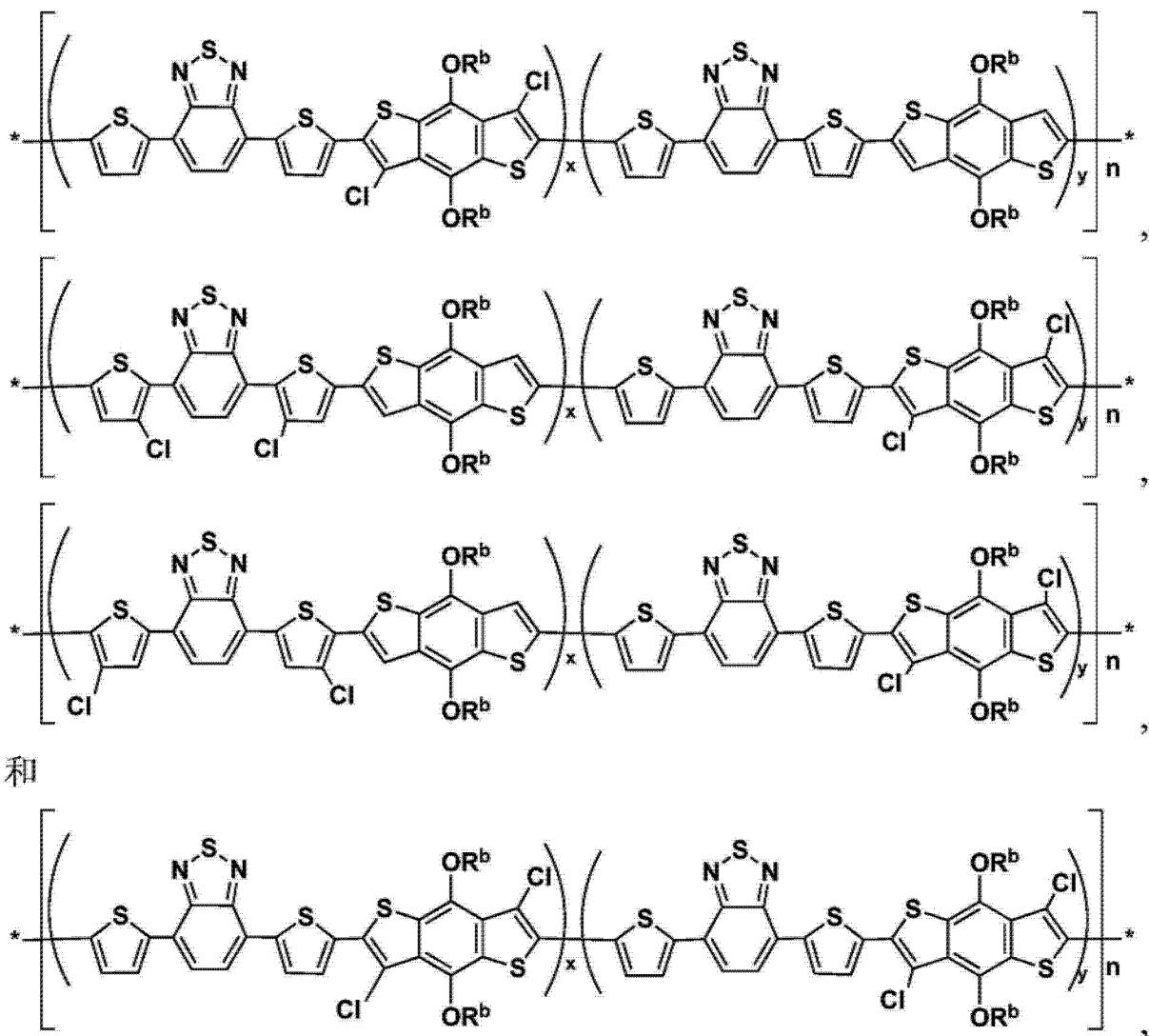
[0255]



[0256]



[0257]



[0258] 其中 R^b 在每次出现时可以为直链的或支链的 C_{3-40} 烷基基团 ; R 在每次出现时可以为 C_{6-20} 烷基基团 ; x 和 y 独立地为实数, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$, $0.1 \leq y \leq 0.9$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$, $0.2 \leq y \leq 0.8$), 且 x 和 y 的和为约 1 ; 且 n 可以为 5 至 5000 范围内的整数。

[0259] 本教导的电子供体聚合物和电子受体聚合物以及生成它们的单体可以根据与实施例中描述的方法类似的方法制备。具体而言, 可以使用 Stille 偶联或 Suzuki 偶联反应以制备具有高分子量的本教导的共聚化合物, 且如通过 1H NMR 光谱、元素分析和 / 或 GPC 测量所验证的那样, 具有高产率 ($\geq 75\%$) 和纯度。可选地, 本聚合物可以由可商购的起始原料、文献中已知的化合物或经由其他容易制备的中间体, 通过使用本领域技术人员公知的标准合成方法和步骤而制备。用于制备有机分子的标准合成方法和步骤以及官能团转化和操作可以容易地自相关的科学文献或自本领域的标准的教科书获得。

[0260] 本发明的聚合物 - 聚合物共混物中的电子供体聚合物和电子受体聚合物可以溶于各通常的有机溶剂。在本文中使用时, 当至少 0.1mg 聚合物可以溶于 1mL 溶剂中时, 可以认为所述聚合物溶于所述溶剂。通常的有机溶剂的实例包括石油醚 ; 乙腈 ; 芳香烃, 如苯、甲苯、二甲苯和三甲苯 (mesitylene) ; 酮, 如丙酮和甲乙酮 ; 醚, 如四氢呋喃、二噁烷、双 (2- 甲氧基乙基) 醚、二乙醚、二异丙醚和叔丁基甲基醚 ; 醇, 如甲醇、乙醇、丁醇和异丙醇 ; 脂肪烃, 如己烷 ; 酯, 如乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸异丙酯和乙酸丁酯 ;

酰胺,如二甲基甲酰胺及二甲基乙酰胺;亚砜,例如,二甲亚砜;卤代的脂肪烃及芳香烃,如二氯甲烷、氯仿、氯化乙烯、氯苯、二氯苯和三氯苯;及环状溶剂,如环戊酮、环己酮和 2-甲基吡咯烷酮。在优选的实施方案中,溶剂可以选自由以下组成的组:氯苯、二氯苯(邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯或它们的混合物)、三氯苯、苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、二甲苯、 α , α , α -三氯甲苯、甲基萘(例如 1-甲基萘、2-甲基萘或它们的混合物)、氯萘(例如:1-氯萘、2-氯萘或它们的混合物),以及它们的混合物。

[0261] 本文所述的电子供体聚合物和电子受体聚合物可以溶于、分散于、或悬浮于单独的溶剂或溶剂的混合物中以提供适于溶液加工技术的共混物组合物。通常的溶液加工技术包括例如:旋转涂覆、狭缝涂覆、刮涂、滴落涂覆、区域涂覆、浸渍涂覆、刮涂或喷雾。溶液加工技术的另一个实例为印刷。在本文中使用时,“印刷”包括非接触方法,如喷墨印刷、微喷技术等,及接触方法,如丝网印刷(screen-printing)、凹版印刷、胶版印刷、柔性版印刷、石板印刷、移印(pad printing)、微接触印刷等。

[0262] 有机光活性半导体组分可按共混的膜由包含本教导的聚合物-聚合物共混物的溶液或分散体沉积而制备。例如,根据本教导的全聚合物共混物可以溶于氯仿、氯苯或其混合物,其中电子供体和电子受体聚合物一起可按约 0.5 重量%至约 10 重量%,优选地约 0.8 重量%至约 5 重量%,且更优选地约 1 重量%至约 3 重量%存在于溶液中。共混物中电子供体聚合物与电子受体聚合物的重量比例可以为约 20:1 至约 1:20,例如约 10:1 至约 1:10,优选地,约 5:1 至约 1:5,约 3:1 至约 1:3,约 2:1 至约 1:2,且更优选地为约 1:1。光活性层还可以包含聚合物粘合剂,其可以按约 5 重量%至约 95 重量%存在。聚合物粘合剂例如可以为选自聚苯乙烯(PS)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的半结晶聚合物。在一些实施方案中,聚合物共混物可与其他光学活性的组分一起使用,例如可以通过捕获和转移激子至共混物中的电子供体聚合物/电子受体聚合物之一或两者而有助于集光的组分,和/或用于改变和/或改善加工和/或器件性能的非光学活性组分。这样的非光学活性组分可以包括本领域中已知的烷基硫醇(例如烷基二硫醇)和其他 α , ω -官能化的烷(例如二碘烷)。参见例如美国专利第 8,227,691 号。

[0263] 有机半导体膜可以由提供电子-空穴配对的分离的任何形式的本教导的聚合物共混物制备。在一些实施方案中,有机半导体膜可以为平面的双层形式。在其他实施方案中,有机半导体膜可以为具有扩散界面的双层形式。在优选的实施方案中,有机半导体膜可以为体异质结(BHJ)形式的单层。在本文中使用时,“膜”指具有高长度对厚度比例和高宽度对厚度比例的连续的一片物质。

[0264] 由本教导的聚合物共混物制备的有机半导体膜可以用于制造串接的体异质结电池。在这些器件中,在器件的阳极和阴极之间存在至少两个被导电层隔开的有机半导体膜。由于本教导的聚合物可以具有补充的吸收和 HOMO-LUMO 能量分离,因此本教导的全聚合物共混物特别适于制造串联的或平行的串接太阳能电池。

[0265] 由于其中的电子供体聚合物和/或电子受体聚合物能够吸收光子以产生用于生成光电流的激子,因此由本教导的全聚合物共混物制备的有机半导体膜可以为光活性的。因此,本全聚合物共混物可以用于制备光电器件中的光活性组分,其中光活性组分或层可以通过以下制造:首先制备包括溶于或分散于液体介质例如溶剂或溶剂的混合物中的本文公开的电子供体聚合物和电子受体聚合物的共混组合物(例如溶液或分散体);将所述共

混物组合物沉积于基质（例如电极基质）上，优选地经过溶液相方法；并除去溶剂或溶剂的混合物以提供光活性层。通过具有以电子供体聚合物和电子受体聚合物的均质混合物的形式提供的共混组合物，通过除去溶剂可以产生体异质结（任选地在降低的压力和升高的温度下），在此期间发生纳米级的电子供体聚合物和电子受体聚合物的相分离。在一些实施方案中，沉积步骤可以通过印刷进行，包括喷墨印刷和各种接触印刷技术（例如丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷、移印、石板印刷、柔性版印刷和微接触印刷）。在其他实施方案中，沉积步骤可以通过旋转涂覆、狭缝挤压涂覆、滴落涂覆、区域涂覆、浸渍涂覆、刮涂或喷雾。当通过旋转涂覆形成膜时，旋转速度的范围可以为约 300rpm 至约 6000rpm，或者约 500rpm 至约 2000rpm。随后的加工步骤可以包括沉积的膜的热退火或辐照。例如，共混的膜可以在约 50°C 至约 300°C 下退火，优选地，为约 70°C 至约 200°C，更优选地，为约 90°C 至约 180°C，持续约 1 分钟至约 20 分钟。退火步骤可以在惰性气氛下（例如氮气下）进行。沉积的膜的辐照可以使用红外光或紫外光进行。在本文中使用时，“退火”指在环境或减小的 / 增加的压力下对半结晶聚合物膜的沉积后的热处理，持续时间多于 60 秒；且“退火温度”指在此退火处理中将聚合物膜暴露于其下持续至少 30 秒的最大温度。不期望受具体理论的限制，人们认为退火能够产生改善的全聚合物共混物的 PCE。此外，本全聚合物共混物的益处可以包括与已知的聚合物：富勒烯共混物相比较，在退火步骤期间的改善的稳定性。光活性层通常可以具有约 30nm 至约 500nm 的厚度。在优选的实施方案中，光活性层可以具有厚度为约 80–300nm 的薄膜。

[0266] 可以引入由本教导的全聚合物共混物制备的光活性层的光电子器件包括但不限于：光伏 / 太阳能电池、光检测器（或光电二极管）、发光二极管和发光晶体管。在这些器件的制造和 / 或使用中，本聚合物共混物可以提供加工和操作益处。

[0267] 例如，制造的物品例如本文所述的各器件可以为包括第一电极、第二电极、和置于所述第一电极和所述第二电极之间的光活性成分的光电器件，其中所述光活性成分包括本教导的聚合物共混物。

[0268] 在各实施方案中，光电器件可以构建成太阳能电池的形式，具体而言，体异质结太阳能电池。图 1 图示了可以引入本教导的聚合物共混物的体异质结有机太阳能电池的代表性结构。如所示，代表性的太阳能电池通常包括基质 20、阳极 22、阴极 26 和所述阳极和所述阴极之间的光活性层 24。在一些实施方案中，阳极和光活性层之间和 / 或阴极和光活性层之间可以存在一个或多个任选的夹层。

[0269] 基质可以为经设计为器件提供坚固性的固体的、刚性的或柔性的层。在优选的实施方案中，在关注的光谱区域中基质可以为透明的或半透明的。在本文中使用时，当材料具有高于 50% 的透射率时其被认为是“透明的”，且当材料具有约 50% 和约 5% 之间的透射率时，其被认为是“半透明的”。基质可以包含本领域中已知的任何适合的材料例如玻璃或柔性的塑料（聚合物）膜。

[0270] 第一和第二电极应具有不同的功函数，具有约 4.5eV 或高于约 4.5eV 的较高功函数的电极（“高功函数电极”）起到空穴注入电极或阳极的作用，且具有约 4.3eV 或低于约 4.3eV 的较低功函数的电极（“低功函数电极”）起到电子注入电极的作用。在传统的 OPV 器件结构中，高功函数电极或阳极通常由透明的导电金属氧化物或金属硫化物例如氧化铟锡 (ITO)、氧化镓铟锡 (GITO) 和氧化锌铟锡 (ZITO)，或金或银的薄的透明的层构成。低

功函数电极或阴极通常由低功函数金属例如铝、铟、钙、钡和镁构成。电极可以通过热蒸镀(thermal vapor deposition)、电子束蒸发、RF 或磁控溅射、化学气相沉积等沉积。

[0271] 在各实施方案中,太阳能电池可以包括一个或多个在阳极和光活性层之间和 / 或在阴极和光活性层之间的可选的界面层(“夹层”)。例如,在一些实施方案中,可选的光滑层(例如3,4-聚乙烯二氧基噻吩(PEDOT)或3,4-聚乙烯二氧基噻吩:聚苯乙烯-磺酸根(PEDOT:PSS)的膜)可存在于阳极与光活性层之间。可选的夹层可以实现其他功能例如降低光活性层和电极之间的能垒,形成单一类型的载体的选择性接触(例如空穴阻挡层),改变邻近的电极的功函数,和 / 或保护下层的光活性层。在一些实施方案中,过渡金属氧化物层例如V₂O₅、MoO₃、WO₃和NiO可以被沉积于ITO阳极的顶端,而不是使用PEDOT或PEDOT:PSS作为p-型缓冲。为了经由阴极的修改改善器件稳定性,可以将由LiF、CsF或相似的氟化物构成的n-型缓冲提供于阴极和光活性层之间。其他n-型缓冲材料包括TiO_x、ZnO_x和Cs-掺杂的TiO_x。根据组合物,夹层可以为溶液-加工的(例如溶胶-凝胶沉积、自组装单层)或通过真空加工例如热蒸发或溅射沉积。

[0272] 在某些实施方案中,本教导的太阳能电池可以包括透明的玻璃基质,在其上施加由氧化铟锡(ITO)制成的电极层(阳极)。此电极层可以具有相对粗糙的表面,且由聚合物(通常为经过掺杂使其导电的PEDOT:PSS)制成的光滑层可以被施加于电极层的顶端,以改善其表面形态学。其他相似的夹层可以任选地存在于阳极和光活性层之间,以改善器件的机械、化学、和 / 或电子性质。光活性层由如上所述的全聚合物共混物构成,并且可以具有例如约80nm至几μm的层厚度。应用相反的电极(阴极)之前,可以将电绝缘的过渡层施加至光活性层上。此过渡层可以由碱卤化物例如LiF制成,并且可以在真空中气相沉积。同样,与阳极相似,其他相似的夹层可以任选地存在于光活性层和阴极之间,以改善器件的机械、化学和 / 或电子性质。

[0273] 在某些实施方案中,本教导的太阳能电池可以具有倒置的器件结构,其中将经改性的ITO膜用作阴极。例如,ITO可以通过n-型金属氧化物或金属碳酸盐例如TiO_x、ZnO_x、Cs-掺杂的TiO_x和碳酸铯改性。在具体的实施方案中,倒置的OPV可以包括如Lloyd等人,“Influence of the hole-transport layer on the initial behavior and lifetime of inverted organic photovoltaics,”*Solar Energy Materials and Solar Cells*,95(5):1382-1388(2011)中所述的溶液-加工的ZnO_xn-型界面层。与传统的器件结构相比较,通过避免对腐蚀性的和吸湿性的空穴传输PEDOT:PSS和低功函数金属阴极的需要,倒置类型的器件可以显示更好的长期环境稳定性。倒置的OPV电池的阳极可以由Ag、Au等组成,具有由过渡金属氧化物例如V₂O₅、MoO₃、WO₃和NiO构成的可选的p-型界面层。

[0274] 实施例

[0275] 提供以下实施例以进一步说明并促进对本教导的理解,并且并非以任何方式限制本发明。

[0276] 所有的试剂都购自商业来源并未经进一步纯化即使用,除非另有说明。在一些情况下,通过H-NMR、¹³C-NMR和 / 或元素分析提供表征数据。在Inova 500 NMR光谱仪(¹H, 500MHz)上记录NMR光谱。由Midwest Microlab, LLC进行元素分析。

[0277] 电子受体聚合物的制备

[0278] 实施例1. 聚{[N,N'-双(2-乙基己基)-1,4,5,8-萘二酰亚胺-2,6-二基]-交

替-5,5'-(2,2'-并噻吩(bithiophene))} [P(NDI2EH-T2)] 的制备

[0279] 2,6-二溴萘-1,4,5,8-四羧基二酐 (NDA-Br₂) 的制备: 将 1,4,5,8-萘四羧酸二酐 (2.8g, 10.3mmol) 和发烟硫酸 (20% SO₃, 100mL) 的混合物在 55℃下搅拌 2 小时, 在 40 分钟内, 向此混合物添加二溴异氰脲酸 (3.0g, 10.5mmol) 在发烟硫酸 (50mL) 中的溶液。随后将生成的混合物加热至 85℃并在此温度下保持 43 小时。冷却至室温后, 将反应混合物倾倒至碎冰 (420g) 上, 用水稀释 (400mL), 随后在室温下搅拌 1 小时。通过离心收集生成的沉淀, 用水和甲醇洗涤, 通过离心收集, 并最终在真空下干燥, 生成黄绿色固体 (3.6g, 8.5mmol, 产率 82.2%)。元素分析 (计算值 C, 39.47; H, 0.47; N, 0.00): 实验值 C, 38.20; H, 0.79; N, 0.00。

[0280] N,N'-双(2-乙基己基)-2,6-二溴萘-1,4,5,8-双(二甲酰亚胺) (NDI2EH-Br₂) 的制备: 将 NDA-Br₂ (上述, 1.6g, 3.9mmol)、2-乙基己胺 (1.4mL, 8.5mmol)、邻二甲苯 (6mL) 和丙酸 (2mL) 的混合物在 140℃下搅拌 1 小时。冷却至室温后, 将甲醇 (10mL) 添加至反应混合物并通过过滤收集生成的沉淀, 用甲醇洗涤, 并在真空中干燥, 生成作为红色固体的粗产物 (0.81g)。使用氯仿:己烷 (5:1, v/v) 的混合物作为洗脱剂, 在硅胶上通过柱色谱法进行进一步纯化, 得到淡黄色固体的产物 (0.61g, 0.94mmol, 产率 24.4%)。¹H NMR (CDCl₃, 500MHz): δ 9.01 (s, 2H), 4.10–4.25 (m, 4H), 19.4–1.97 (m, 2H), 1.20–1.40 (m, 16H), 0.87–1.03 (m, 12H)。¹³C NMR (CDCl₃, 125MHz): δ 161.4, 161.2, 139.4, 128.6, 127.9, 125.5, 124.3, 45.3, 38.0, 30.8, 28.7, 24.2, 23.3, 14.3, 10.8。

[0281] P(NDI2EH-T2) 的制备: 在氩气下, 将 NDI2EH-Br₂ (上述, 98mg, 0.15mmol)、5,5'–双(三甲基锡烷基)-2,2'–并噻吩 (74mg, 0.15mmol) 和 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (3.5mg, 0.005mmol) 在无水甲苯 (5mL) 中的混合物在 90℃下搅拌 4 天。随后将溴苯 (0.3mL) 添加至反应液中并将生成的混合物再搅拌 12 小时。冷却至室温后, 添加氟化钾 (1.2g) 在水 (2.5mL) 中的溶液。将此混合物在室温下搅拌 2 小时, 并通过过滤收集沉淀。向固体中加入少量氯仿, 添加甲醇, 并通过过滤收集固体。使用氯仿和丙酮重复此步骤, 生成作为深蓝色固体的粗产物。使用丙酮, 通过索氏提取 (Soxhlet extraction) 将此粗产物纯化 24 小时 (80mg, 产率 80.7%)。¹H NMR (CDCl₃, 500MHz): δ 8.82 (br, 2H), 7.35 (br, 4H), 4.15 (br, 4H), 1.97 (br, 2H), 1.18–1.70 (m, br, 16H), 0.80–1.12 (m, br, 12H)。元素分析 (计算值 C, 69.91; H, 6.18; N, 4.29): 实验值 C, 69.63; H, 5.66; N, 3.71。

[0282] 实施例 2. 聚{[N,N'–双(2-乙基己基)-1,4,5,8-萘二酰亚胺-2,6-二基]-交替-2,5-噻吩} [P(NDI2EH-T1)] 的制备

[0283] P(NDI2EH-T1) 的制备: 在氩气下, 将 NDI2EH-Br₂ (实施例 1, 84mg, 0.13mmol)、2,5-双(三甲基锡烷基)噻吩 (53mg, 0.13mmol) 和 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (3.0mg, 0.004mmol) 在无水甲苯 (5mL) 中的混合物在 90℃下搅拌 4 天。随后添加溴苯 (0.3mL) 并将生成的混合物在 90℃下再搅拌 12 小时。一旦冷却至室温, 添加氟化钾 (1.2g) 在水 (2.5mL) 中的溶液。将此混合物在室温下搅拌 2 小时, 并通过过滤收集沉淀。向固体中加入少量氯仿, 添加甲醇, 并通过过滤收集生成的固体。使用氯仿和丙酮重复此步骤, 生成深蓝色固体形式的粗产物 (20.0mg, 产率 20.7%)。元素分析 (计算值 C, 71.55; H, 6.71; N, 4.91): 实验值 C, 71.59; H, 6.00; N, 4.56。

[0284] 实施例 3. 聚{[N,N'–双(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二酰亚胺-2,6-二

基]-交替-5,5'-(2,2'-并噻吩)}[P(NDI20D-T2)]的制备

[0285] 1-碘-2-辛基十二烷的制备：在0℃下，将碘(12.25g, 48.3mmol)添加至2-辛基-1-十二醇(12.42g, 41.6mmol)、三苯基膦(13.17g, 50.2mmol)和咪唑(3.42g, 50.2mmol)在80mL二氯甲烷中的溶液。搅拌30分钟之后，在4小时内将反应混合物温热至室温，随后添加12mL饱和Na₂SO₃(aq)。通过蒸发将有机物浓缩，向混合物中加入500mL戊烷，用200mL水洗涤三次，并用150mL盐水洗涤一次。随后使混合物通过3cm硅胶短柱(silica gel plug)，并用Na₂SO₄干燥。通过蒸发将有机物浓缩以得到无色油(15.78g, 产率92.9%)。¹H NMR(CDCl₃, 500MHz)：δ: 2.60(d, J = 5.0Hz, 2H), 2.00(t, J = 5.0Hz, 1H), 1.30-1.20(b, 32H), 0.89(t, J = 7.5Hz, 6H); MS(EI) : m/z (%) 408.23(100) [M⁺]。元素分析(计算值C, 58.81; H, 10.12)：实验值C, 58.70; H, 9.97。

[0286] 2-辛基十二烷基胺的制备：将1-碘-2-辛基十二烷(5.90g, 14.5mmol)和邻苯二甲酰亚胺钾(2.94g, 15.9mmol)溶于25mL DMF并在25℃下剧烈搅拌72h。将反应混合物倾入200mL戊烷中，并用100mL水洗涤四次。随后使混合物经过3cm硅胶短柱，并浓缩以得到无色油。随后将所述油溶于150mL乙醇，并添加4mL水合肼，生成混合物，将其加热至回流过夜。通过过滤收集生成的沉淀，溶于100mL水，通过添加6M NaOH(aq)使溶液呈碱性。将生成的混合物溶于200mL戊烷，用100mL水洗涤四次，用70mL盐水洗涤一次，用MgSO₄干燥，并浓缩以得到无色油(3.08g, 72%产率)。¹H NMR(CDCl₃, 500MHz)：δ: 2.60(d, J = 5.0Hz, 2H), 2.00(t, J = 5.0Hz, 1H), 1.30-1.20(b, 32H), 0.89(t, J = 7.5Hz, 6H); MS(EI) : m/z (%) 297.34(100) [M⁺]。元素分析(计算值C, 80.73; H, 14.57)：实验值C, 80.78; H, 14.52。

[0287] N,N'-双(2-辛基十二烷基)-2,6-二溴萘-1,4,5,8-双(二甲酰亚胺)(NDI20D-Br₂)的制备：将NDA-Br₂(实施例1, 2.34g, 5.49mmol)、2-辛基十二烷基胺(4.10g, 13.78mmol)、邻二甲苯(18mL)和丙酸(6mL)的混合物在140℃下搅拌1小时。一旦冷却至室温，在真空中除去大部分溶剂，并使用氯仿：己烷(1:1, v/v)的混合物作为洗脱剂在硅胶上通过柱色谱法将残留物纯化，得到作为淡黄色固体的产物(1.98g, 2.01mmol, 产率36.7%)。¹H NMR(CDCl₃, 500MHz)：δ: 8.95(s, 2H), 4.12(d, J = 7.5Hz, 4H), 1.97(m, 2H), 1.20-1.40(m, 64H), 0.84-0.89(m, 12H)。¹³C NMR(CDCl₃, 125MHz)：δ: 161.3, 161.1, 139.3, 128.5, 127.8, 125.4, 124.2, 45.6, 36.6, 32.1, 32.0, 31.7, 30.2, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.5, 22.9, 22.8, 14.3。元素分析(计算值C, 65.84; H, 8.60; N, 2.84)：实验值C, 65.68; H, 8.60; N, 2.89。

[0288] P(NDI20D-T2)的制备：在氩气下，将NDI-20D-Br₂(95mg, 0.096mmol)、5,5'-(三甲基锡烷基)-2,2'-并噻吩(48mg, 0.096mmol)和Pd(PPh₃)₂Cl₂(3.5mg, 0.005mmol)在无水甲苯(5mL)中的混合物在90℃下搅拌4天。随后添加溴苯(0.2mL)，并将反应混合物在90℃下保持额外的12小时。一旦冷却至室温，添加氟化钾(1g)在水(2mL)中的溶液。将此混合物在室温下搅拌2小时，随后将其用氯仿萃取(60mL×2)。合并有机层，用水洗涤(50mL×2)，用无水硫酸钠干燥，并在旋转蒸发仪上浓缩。将残留物溶于少量的氯仿，并顺序地在甲醇和丙酮中沉淀。使用丙酮，通过索氏提取将获得的蓝色固体产物纯化48小时。将剩余的固体残留物再溶解于氯仿(50mL)，并且将生成的混合物加热至沸腾。一旦冷却至室温，将氯仿溶液通过5μm过滤器过滤，并将滤液缓慢地添加至甲醇(50mL)。通过过滤收集沉淀，用甲醇洗涤，并在真空中干燥，生成作为深蓝色固体的产物(88.0mg, 产率92.1%)。¹H

NMR (CDCl₃, 500MHz) : δ : 8.53–8.84 (m, br, 2H), 7.20–7.48 (br, 4H), 4.13 (s, br, 2H), 2.00 (s, br, 4H), 1.05–1.30 (s, br, 64H), 0.87 (s, br, 12H). GPC: M_n = 47.8K Da, M_w = 264.4K Da, PDI = 5.53。元素分析 (计算值 C, 75.26 ; H, 8.96 ; N, 2.83, Br, 0.00) : 实验值 C, 75.22 ; H, 9.01 ; N, 2.77, Br, 0.00。

[0289] 实施例 4 聚 {[N,N' – 双 (1– 甲基己基)–1,4,5,8– 萍二酰亚胺 –2,6– 二基]– 交替 –5,5' –(2,2' – 并噻吩) } [P(NDI1MH-T2)] 的制备

[0290] N,N'– 双 (1– 甲基己基)–2,6– 二溴萍 –1,4,5,8– 双 (二甲酰亚胺) (NDI1MH–Br₂) 的制备 : 将 NDA–Br₂ (实施例 1, 2.42g, 5.68mmol)、1– 甲基己基胺 (2.5mL, 16.55mmol)、丙酸 (12mL) 和邻二甲苯 (36mL) 的混合物在氩气下在 140℃ 下搅拌 17 小时。一旦冷却至室温, 在真空中除去溶剂, 并使用 CHCl₃: 己烷 (1:1, v/v) 的混合物作为洗脱剂将残留物在硅胶上经柱色谱法生成作为淡黄色固体的产物 (0.24g, 0.39mmol, 产率 6.9%)。¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) : δ 8.96 (s, 2H), 5.24 (m, 2H), 2.13 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 1.56 (d, J = 7.0Hz, 6H), 1.10–1.40 (m, 12H), 0.81–0.86 (t, J = 7.0Hz, 6H)。¹³C NMR (CDCl₃, 125MHz) : δ : 161.3, 161.3, 139.3, 128.3, 127.8, 125.7, 124.5, 51.5, 33.5, 31.8, 26.9, 22.7, 18.3, 14.2。

[0291] P(NDI1MH-T2) 的制备 : 在氩气下, 将 NDI1MH–Br₂ (上述, 151mg, 0.24mmol)、5,5' – 双 (三 甲 基 锡 烷 基)–2,2' – 并 噻 吩 (120mg, 0.24mmol) 和 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (6.5mg, 0.009mmol) 在无水甲苯 (12mL) 中的混合物在 90℃ 下搅拌 24 小时。随后添加溴苯 (0.2mL) 并且将反应混合物在 90℃ 下保持额外的 12 小时。一旦冷却至室温, 将反应混合物缓慢地添加至甲醇 (50mL) 中, 并将生成的混合物在室温下搅拌 10 分钟。通过过滤收集沉淀并用甲醇洗涤。随后向分离的固体中加入氯仿 (30mL) 并超声 5 分钟。添加氟化钾 (4g) 在水 (8mL) 中的溶液, 并将此混合物在室温下剧烈搅拌 1 小时。随后将混合物用氯仿 (100mL) 稀释, 并用水洗涤 (100mL × 2)。将有机层在旋转蒸发仪上浓缩。向残留物中加入氯仿 (30mL), 随后超声 5 分钟。将此混合物在甲醇 (150mL) 中沉淀, 生成深蓝色沉淀, 将其通过过滤收集, 用甲醇洗涤, 并在真空中干燥 (143mg, 产率 94%)。进一步的纯化涉及使用丙酮进行索氏提取, 随后在甲醇中再次沉淀。¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) : δ 8.70–8.82 (br, 2H), 7.05–7.73 (m, br, 3H), 6.64 (br, 1H), 5.15–5.50 (m, br, 2H), 0.71–2.43 (m, br, 28H)。

[0292] 实施例 5. 聚 {[N,N' – 双 (2– 辛基十二烷基)–1,4,5,8– 萍二酰亚胺 –2,6– 二基]– 交替 –5,5" –(四噻吩 (quarterthiophene)) } [P(NDI20D-T4)] 的制备

[0293] N,N' – 双 (2– 辛基十二烷基)–2,6– 双 (2– 噻吩基) 萍 –1,4,5,8– 双 (二甲酰亚胺) (NDI20D–T1) 的制备 : 在氩气下, 将 NDI20D–Br₂ (实施例 1, 280.0mg, 0.28mmol)、2– 三 甲 基 锡 烷 基 噻 吩 (400.0mg, 1.62mmol)、Pd(PPh₃)₂Cl₂ (28.0mg, 0.04mmol) 在无水甲苯 (20mL) 中的混合物在 90℃ 下搅拌 22 小时。一旦冷却至室温, 将反应混合物用氯仿 (100mL) 稀释, 并将生成的混合物用水洗涤 (80mL × 2), 用无水硫酸钠干燥 (Na₂SO₄), 并在旋转蒸发仪上浓缩。使用氯仿 : 己烷 (3:2, v/v) 的混合物作为洗脱剂, 将残留物在硅胶上经柱色谱法生成作为橙色固体的产物 (240.0mg, 0.24mmol, 85.2%)。¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) : δ : 8.77 (s, 2H), 7.57 (d, J = 5.0Hz, 2H), 7.31 (d, J = 3.5Hz, 2H), 7.21 (m, 2H), 4.07 (d, J = 7.5Hz, 4H), 1.95 (m, 2H), 1.18–40 (m, br, 64H), 0.84–0.88 (m, 12H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125MHz) : δ : 162.8, 162.6, 141.1, 140.4, 136.8, 128.4, 128.2, 127.7, 127.6, 125.6, 123.6, 45.0, 36.6, 32.1, 31.7.3, 0.3, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.6, 22.9, 14.4, 14.3。

[0294] N,N' - 双 (2- 辛基十二烷基)-2,6- 双 (5- 溴 -2- 嘧吩基) 萍 -1,4,5,8- 双 (二甲酰亚胺) (NDI20D-BrT1) 的制备 : 在氩气下, 将 NDI20D-T1 (200.0mg, 0.20mmol) 和 NBS (125.0mg, 0.70mmol) 在 DMF (20mL) 中的混合物在 80℃ 下搅拌 25 小时。一旦冷却至室温, 将反应混合物倾入水 (100mL) 中, 将生成的混合物用氯仿 (100mL) 提取。分离有机层, 用水 (100mL×2) 洗涤, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 并在旋转蒸发仪上浓缩。使用氯仿 : 己烷 (2:3, v/v, 缓慢地升高至 1:1) 的混合物作为洗脱剂, 将残留物在硅胶上经柱色谱柱法生成作为红色固体的产物 (145.0mg, 0.13mmol, 62.5%)。 1H NMR ($CDCl_3$, 500MHz) : δ : 8.73 (s, 2H), 7.15 (d, J = 4.0Hz, 2H), 7.09 (d, J = 4.0, 2H), 4.08 (d, J = 7.5Hz, 4H), 1.93-1.98 (m, 2H), 1.20-1.40 (br, m, 64H), 0.83-0.89 (m, 12H)。元素分析 (计算值 C, 64.79 ;H, 7.72 ;N, 2.44) : 实验值 C, 64.50 ;H, 7.74 ;N, 2.49。

[0295] P(NDI20D-T4) 的制备 : 在氩气下, 将 NDI20D-BrT1 (92.1mg, 0.08mmol) 、5,5' - 双 (三甲基锡烷基)-2,2' - 并噻吩 (39.4mg, 0.08mmol) 和 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (2.8mg, 0.004mmol) 在无水甲苯 (5mL) 中的混合物在 90℃ 下搅拌 4 天。随后添加溴苯 (0.3mL), 并将生成的混合物搅拌额外的 12 小时。在冷却至室温后, 添加氟化钾 (1g) 在水 (2mL) 中的溶液。将此混合物搅拌并在室温下振荡 1 小时, 随后将其用氯仿 (150mL) 稀释。将生成的混合物用水洗涤 (100mL×3), 用无水 Na_2SO_4 干燥, 并在旋转蒸发仪上浓缩。向残留物中加入氯仿 (30mL) 并在甲醇 (50mL) 中沉淀。使用氯仿和丙酮重复此步骤, 生成作为深蓝色固体的粗产物。使用丙酮通过索氏提取将此粗产物纯化 48 小时。将分离的固体溶于氯仿 (50mL), 随后加热至沸腾。在冷却至室温后, 将氯仿溶液经过注射过滤器 (5 μ m), 将滤液在甲醇中沉淀 (50mL)。通过过滤收集沉淀, 用甲醇洗涤, 并在真空中干燥, 生成深蓝色固体 (87.0mg, 94.1%)。 1H NMR ($CDCl_2$, 500MHz) : δ : 8.70-8.81 (m, br, 2H), 7.10-7.40 (m, br, 8H), 4.10 (br, 4H), 1.99 (s, br, 2H), 1.10-1.45 (m, br, 64H), 0.86 (m, br, 12H)。GPC: M_n = 67.4K Da, M_w = 170.3K Da, PDI = 2.5。元素分析 (计算值 C, 72.87 ;H, 8.04 ;N, 2.43) : 实验值 C, 72.69 ;H, 8.06 ;N, 2.47。

[0296] 实施例 6. 聚 {[N,N' - 双 (2- 辛基十二烷基)-1,4,5,8- 萍二酰亚胺 -2,6- 二基]- 交替 -5,5' - (2,2' - 二噻唑 (bithiazole))} [P(NDI20D-TZ2)] 的制备

[0297] P(NDI20D-TZ2) 的制备 : 在氩气下, 将 NDI20D-Br₂ (实施例 1, 235mg, 0.239mmol) 、5,5' - 双 (三甲基锡烷基)-2,2' - 二噻唑 (118mg, 0.239mmol) 和 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (7.0mg, 0.010mmol) 在无水甲苯中的混合物 (12mL) 在 90℃ 下搅拌 3 天。随后添加溴苯 (0.3mL) 并将生成的混合物搅拌额外的 12 小时。在冷却至室温后, 添加氟化钾 (2g) 在水 (4mL) 中的溶液。将此混合物在室温下搅拌并振荡 1 小时, 随后将其用氯仿 (150mL) 稀释。生成的混合物用水洗涤 (100mL×3), 用无水 Na_2SO_4 干燥, 并在旋转蒸发仪上浓缩。向残留物中加入氯仿 (50mL) 并在甲醇 (100mL) 中沉淀。使用氯仿和丙酮重复此步骤, 生成作为暗红色固体的粗产物。使用丙酮通过索氏提取将此粗产物纯化 72 小时。将分离的固体溶于氯仿 (80mL) 并随后加热至沸腾。一旦冷却至室温, 将此氯仿溶液通过注射过滤器 (5 μ m), 将滤液在甲醇中沉淀 (80mL)。通过过滤收集沉淀, 用甲醇洗涤, 并在真空中干燥, 生成暗红色固体 (222mg, 93.7%)。 1H NMR ($CDCl_3$, 500MHz) : δ : 7.71 (m, br, 2H), 7.54 (m, br, 2H), 4.20-4.25 (m, br, 4H), 1.69 (m, br, 2H), 1.15-1.50 (m, br, 64H), 0.80-0.95 (m, br, 12H)。元素分析 (计算值 C, 72.68 ;H, 8.74 ;N, 5.65) : 实验值 C, 72.07 ;H, 8.61 ;N, 5.56。

[0298] 实施例 7. 聚{[N,N' - 双(2-辛基十二烷基)-1,4,5,8-萘二酰亚胺-2,6-二基]-交替-5,5'-(4',7' - 二-2-噻吩基-2',1',3' - 苯并噻二唑)}[P(NDI2OD-TBT)]的制备

[0299] P(NDI2OD-TBT) 的制备 (Suzuki 偶联反应)：在氩气下，将 N,N'-双(2-辛基十二烷基)-2,6-双(5'-溴-2'-噻吩基)萘-1,4,5,8-双(二甲酰亚胺)(NDI2OD-BrT1) (实施例 5, 85.0mg, 0.074mmol)、4,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-2,1,3-苯并噻二唑(28.7mg, 0.074mmol)、碳酸钾(81.0mg, 0.586mmol) 和 Pd(PPh_3)₄(1.8mg, 0.002mmol) 在无水甲苯(4mL) 和 DMF(2mL) 中的混合物在 100℃下搅拌 3 天。随后添加溴苯(0.3mL) 并将生成的混合物搅拌额外的 12 小时。在冷却至室温后，将反应混合物倾入甲醇(200mL) 中，将生成的混合物在室温下搅拌 15 分钟。通过过滤收集沉淀，用甲醇洗涤，并在真空中干燥，生成作为深色固体的产物(62.0mg, 74.6%)。元素分析(计算值 C, 72.68; H, 8.07; N, 4.99)：实验值 C, 72.41; H, 7.90; N, 5.00。

[0300] P(NDI2OD-TBT) 的制备 (Stille 偶联反应)：在氩气下，将 NDI2OD-Br₂(实施例 1, 84.3mg, 0.086mmol)、5,5-双(三甲基锡烷基)-4',7' - 二-2-噻吩基)-2',1',3' - 苯并噻二唑(53.6mg, 0.086mmol) 和 Pd(PPh_3)₂Cl₂(2.5mg, 0.004mmol) 在无水甲苯(6.5mL) 中的混合物在 90℃下搅拌 3 天。随后添加溴苯(0.3mL)，将生成的混合物搅拌额外的 12 小时。在冷却至室温后，添加氟化钾(1g) 在水(2mL) 中的溶液。将此混合物在室温下搅拌并振荡 1 小时，随后用氯仿(150mL) 稀释。生成的混合物用水洗涤(100mL×3)，用无水 Na₂SO₄ 干燥，并在旋转蒸发仪上浓缩。向残留物中加入氯仿(50mL) 并在甲醇(100mL) 中沉淀。使用氯仿和丙酮重复此步骤，生成作为深色(dark) 固体的粗产物(58.0mg, 60.3%)。

[0301] 实施例 8. 聚{[N,N' - 双(2-己基癸基)-1,4,5,8-萘二酰亚胺-2,6-二基]-交替-5,5'-(2,2' - 并噻吩)}[P(NDI2HD-T2)]的制备

[0302] P(NDI2HD-T2) 的制备：在氩气下，将 NDI2OD-Br₂(1.02g, 1.17mmol)、5,5' - 双(三甲基锡烷基)-2,2' - 并噻吩(0.58g, 1.17mmol)、Pd₂dba₃(21.4mg, 0.023mmol) 和三(邻甲基苯基)膦($\text{P}(\text{o}-\text{tol})_3$)(28.4mg, 0.093mmol) 在无水氯苯(100mL) 中的混合物在 90℃下搅拌 18 小时。随后添加溴苯(2mL)，并将反应混合物在 90℃下保持额外的 14 小时。一旦冷却至室温，添加 KF(4g) 在水(8mL) 中的溶液，并将生成的混合物搅拌 1h。将此反应混合物用氯仿(300mL) 稀释，生成的混合物用水洗涤(200mL×3)，用无水 Na₂SO₄ 干燥，并在真空中浓缩。向残留物中加入氯仿(250mL)，并顺序地在甲醇(300mL) 和丙酮(300mL) 中沉淀。随后使用甲醇(15h)、丙酮(24h) 和己烷(24h) 对生成的粗产物进行索氏提取。将分离的固体产物溶于氯仿(600mL) 中，将此溶液在甲醇(600mL) 中沉淀。通过过滤收集滤液，用甲醇洗涤，并在真空中干燥，生成深蓝色固体(1.01g, 98.1%)。¹H NMR(CDCl₂/CDCl₂, 500MHz)：δ: 8.50-8.80(br, 2H), 7.37(br, 4H), 4.13(br, 4H), 2.00(br, 2H), 1.20-1.60(br, m, 48H), 0.87(br, 12H)。元素分析(计算值 C, 73.93; H, 8.27; N, 3.19)：实验值 C, 74.29; H, 8.31; N, 3.37。高温 GPC: Mn = 16.7, Mw = 55.4, PDI = 3.3。

[0303] 实施例 9. 聚{[N,N' - 双(2-辛基十二烷基)-3,4:9,10-菲二酰亚胺-(1,7&1,6)-二基]-交替-5,5'-(2,2' - 并噻吩)}[P(PDI2OD-T2)]的制备

[0304] N,N'-双(2-辛基十二烷基)-(1,7&1,6)-二溴菲-3,4:9,10-双(二碳酸酰亚胺(dicarboxiamide))(PDI2OD-Br₂) 的制备：将 PDA-Br₂(0.44g, 0.80mmol)、2-辛基十二

烷基胺 (0.71g, 2.4mmol)、邻二甲苯 (3mL) 和丙酸 (1mL) 的混合物在 140 °C 下搅拌 2 小时。一旦冷却至室温, 在真空中除去大部分溶剂, 并使用氯仿: 己烷 (1:1, v/v, 缓慢地升高至 2:1) 的混合物作为洗脱剂, 将残留物在硅胶上通过柱色谱法纯化, 得到作为红色固体的产物 (0.63g, 0.57mmol, 产率 71.5 %)。¹H NMR (CDCl₃, 500MHz) : δ : 9.51 (d, J = 8.0Hz, 2H), 8.94 (s, 2H), 8.71 (d, J = 8.0Hz, 2H), 4.15 (d, J = 7.0Hz, 4H), 2.01 (m, 2H), 1.20-1.50 (m, 64H), 0.84-0.89 (m, 12H)。元素分析 (计算值 C, 69.30 ;H, 8.00 ;N, 2.53) ; 实验值 C, 69.42 ;H, 8.13 ;N, 2.61。

[0305] 聚 {[N,N']-双(2-辛基十二烷基)-3,4:9,10-菲二酰亚胺-(1,7&1,6)-二基]-交替-5,5'-(2,2'-并噻吩)} [P(PDI20D-T2)] 的制备: 在氩气下, 将 PDI20D-Br₂ (113.9mg, 0.103mmol)、5,5' - 双(三甲基锡烷基)-2,2' - 并噻吩 (50.5mg, 0.103mmol) 和 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (3.1mg, 0.004mmol) 在无水甲苯 (6mL) 中的混合物在 90 °C 下搅拌 2 天。随后添加溴苯 (0.2mL), 并将反应混合物在 90 °C 下保持额外的 12 小时。一旦冷却至室温, 添加氟化钾 (1g) 在水 (2mL) 中的溶液。将此混合物在室温下搅拌 2 小时, 随后将其用氯仿 (150mL) 稀释。生成的混合物用水洗涤 (100mL × 3), 用无水硫酸钠干燥, 并在旋转蒸发仪上浓缩。向残留物中加入氯仿 (25mL) 并顺序地在甲醇 (50mL) 和丙酮 (50mL) 中沉淀。将分离的深色固体溶于氯仿 (25mL) 并加热至沸腾。一旦冷却至室温, 将氯仿溶液通过 5 μm 过滤器过滤, 并将滤液缓慢地添加至甲醇 (50mL) 中。通过过滤收集沉淀, 用甲醇洗涤, 并在真空中干燥, 生成作为深蓝色固体的产物 (105.0mg, 产率 91.5 %)。¹H NMR (CDCl₂, 500MHz) : δ : 8.72 (m, br, 2H), 8.40 (s, br, 4H), 7.12-7.45 (m, br, 4H), 4.11 (s, br, 4H), 2.01 (s, br, 2H), 1.15-1.50 (m, br, 64H), 0.84 (s, br, 12H)。GPC: M_n = 11.0K Da, M_w = 32.1K Da, PDI = 2.9。元素分析 (计算值 C, 77.65 ;H, 8.33 ;N, 2.52) : 实验值 C, 76.60 ;H, 7.94 ;N, 2.47。

[0306] 实施例 10. 基于二噻吩并晕苯二酰亚胺的共聚物 [P(DTC20D-T2)] 的制备

[0307] PDI20D-T2Br₂ 的制备: 在氮气下将 PDI20D-T2 (1.95g, 1.75mmol) 和 NBS (1.12g, 6.29mmol) 在无水 DMF (100mL) 中的混合物在 110 °C 下加热 17 小时。在冷却至室温后, 将反应混合物蒸发至干, 以得到半固体的粗产物。初始地通过柱色谱法 (硅胶, 二氯甲烷: 己烷 (2:1, v/v)) 将粗产物纯化, 以得到 1,6 和 1,7 异构体的混合物, 其在经第二柱色谱 (硅胶, 二氯甲烷: 己烷 (1:1, v/v)) 后分离, 以得到为深紫色固体的 1,7 异构体 (1.0g, 45% 产率)。

[0308] DTC20D-Br₂ 的制备: 将 PDI20D-T2Br₂ (347mg, 0.272mmol) 和碘 (147mg, 0.552mmol) 的混合物溶于苯 (200mL), 并在配有 16 个 RPR 3000 Å 灯的 Rayonet RPR-100 光化学反应器中暴露于紫外光 15 小时。在光化学反应完成之后, 将沉淀过滤并相继用甲醇、丙酮和己烷洗涤, 并在真空干燥箱中干燥 (60 °C, 过夜), 以得到为橙色固体的纯化合物 (326mg, 94% 产率)。

[0309] P(DTC20D-T2) 的制备: 在氮气下, 在密封的烧瓶中将无水甲苯 (4mL) 中的试剂 5,5' - 双(三甲基锡烷基)-2,2' - 并噻吩 (11.6mg, 0.024mmol)、DTC20D-Br₂ (30mg, 0.024mmol) 和 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.8mg, 0.0012mmol) 在 90 °C 下加热 19h。在冷却至室温之后, 将深绿色粘稠的反应混合物倾至甲醇 (20mL) 中。在搅拌 2 小时后, 通过重力过滤收集沉淀的深色固体。

[0310] 电子供体聚合物的制备

[0311] 实施例 11: 聚[4,8-双[(2-己基癸基)氧基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩]-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}-共-[{4,8-双[(2-己基癸基)氧基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(2,5-噻吩二基)-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(2,5-噻吩二基)}]的制备 ($x = 0.23$; $y = 0.77$)

[0312] 向施兰克瓶 (Schlenk flask) 中加入 4,7-双(5-溴-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑 (46.23mg, 0.101mmol)、4,8-双[(2-己基癸基)氧基]-2,6-双(1,1,1-三甲基锡烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩 (141.65mg, 0.135mmol)、4,7-双(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑 (24.6mg, 0.0309mmol)、 Pa_2dba_3 (4.93mg, 0.00538mmol) 和三(邻甲基苯基)膦 (13.10mg, 0.431mmol)。将烧瓶脱气并用氮气回充三次。注射无水氯苯 (20mL) 并将反应加热至 130°C, 持续 18 小时。将反应冷却至室温并将烧瓶的内容物倾入甲醇 (100mL) 中。通过过滤收集沉淀并将固体用丙酮提取 1 小时, 用二氯甲烷提取 3 小时, 并用氯仿萃取 3 小时。最终, 用氯苯提取聚合物。将氯仿溶液倾入甲醇中, 并再次通过过滤收集沉淀, 在真空下干燥以得到标题聚合物 (40mg)。

[0313] 实施例 12: 聚[4,8-双[(2-己基癸基)氧基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}-共-[{4,8-双[(2-己基癸基)氧基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(2,5-噻吩二基)-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(2,5-噻吩二基)}]的制备 ($x = 0.29$; $y = 0.71$)

[0314] 向施兰克瓶添加 4,8-双[(2-己基癸基)氧基]-2,6-双(1,1,1-三甲基锡烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩 (129.74mg, 0.123mmol)、4,7-双(5-溴-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑 (39.53mg, 0.0863mmol)、4,7-双(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑 (27.43mg, 0.345mmol)、 Pa_2dba_3 (4.513mg, 0.000493mmol) 和三(邻甲基苯基)膦 (12.00mg, 0.394mmol)。将烧瓶脱气并用氮气回充三次。注射干燥氯苯 (20mL) 并将反应加热至 130°C, 持续 18 小时。将反应冷却至室温并将烧瓶的内容物倾入甲醇 (200mL) 中。通过过滤收集沉淀, 并将固体用乙酸乙酯提取 5 小时, 并用 THF 提取 5 小时。最终, 用氯苯萃取聚合物。将氯仿溶液倾入甲醇中, 并再次通过过滤收集沉淀, 在真空下干燥以得到标题聚合物 (64mg, 49% 产率)。

[0315] 实施例 13: 聚[4,8-双[(2-己基癸基)氧基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}-共-[{4,8-双[(2-己基癸基)氧基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(2,5-噻吩二基)-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(2,5-噻吩二基)}]的制备 ($x = 0.38$; $y = 0.62$)

[0316] 向施兰克瓶中加入 4,8-双[(2-己基癸基)氧基]-2,6-双(1,1,1-三甲基锡烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩 (117.27mg, 0.111mmol)、4,7-双(5-溴-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑 (30.62mg, 0.0668mmol)、4,7-双(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑 (33.64mg, 0.0423mmol)、 Pa_2dba_3 (4.08mg, 0.0045mmol) 和三(邻甲基苯基)膦 (10.85mg, 0.0356mmol)。将烧瓶脱气并用氮气回充三次。注射干燥氯苯

(20mL) 并将反应加热至 130°C, 持续 18 小时。将反应冷却至室温并将烧瓶的内容物倾入甲醇 (100mL) 中。通过过滤收集沉淀, 并将固体用甲醇提取 8 小时, 用乙酸乙酯提取 5 小时, 随后用二氯甲烷提取 15 小时。最终, 将聚合物用氯仿萃取。将氯仿溶液倾入甲醇中, 并再次通过过滤收集沉淀, 在真空下干燥以得到标题聚合物 88mg (72% 产率)。

[0317] 实施例 14: 聚[4,8-双[(2-己基癸基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}-共-[{4,8-双[(2-己基癸基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(2,5-噻吩二基)-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基(2,5-噻吩二基)}] 的制备 ($x = 0.5$; $y = 0.5$)

[0318] 向施兰克瓶中加入 4,8-双[(2-己基癸基)氨基]-2,6-双(1,1,1-三甲基锡烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩 (600mg, 0.60mmol)、4,7-双(5-溴-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑 (137.9mg, 0.301mmol)、4,7-双(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑 (229.60mg, 0.289mmol)、 Pa_2dba_3 (22.05mg, 0.024mmol) 和三(邻甲基苯基)膦 (58.63mg, 0.193mmol)。将烧瓶脱气并用氩气回充三次。注射无水氯苯 (90mL) 并将反应加热至 130°C, 持续 18 小时。将反应冷却至室温并将烧瓶的内容物倾入甲醇 (200mL) 中。通过过滤收集沉淀, 并将固体用甲醇提取 5 小时, 用乙酸乙酯提取 5 小时, 用己烷提取 15 小时, 随后用二氯甲烷提取 5 小时。最终, 将聚合物用氯仿提取。将氯仿溶液倾入甲醇中, 并再次通过过滤收集沉淀, 在真空下干燥以得到标题聚合物 511mg (75% 产率)。

[0319] 实施例 15: 聚[4,8-双[(2-己基癸基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑-4,7-二基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}-共-[{4,8-双[(2-己基癸基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(2,5-噻吩二基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑-4,7-二基(2,5-噻吩二基)}] 的制备 ($x = 0.5$; $y = 0.5$)

[0320] 将 4,7-双-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氟苯并[1,2,5]噻二唑 (20.77mg, 0.025mmol)、4,7-双-(5-溴-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑 (12.35mg, 0.025mmol)、4,8-双-(2-己基-癸基氨基)-2,6-双-三甲基锡烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩 (52.3mg, 0.055mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.83mg, 2.0 μmol) 和三(邻甲基苯基)膦 (2.43mg, 8.0 μmol) 在 50-mL 烧瓶中混合。将系统用氩气吹扫, 随后添加 10mL 无水氯苯。将反应混合物在 130°C 下加热 18 小时。在冷却至室温后, 将聚合物自甲醇沉淀出, 并用甲醇、乙酸乙酯和二氯甲烷使用索氏提取进一步纯化。用氯仿萃取产物, 在除去溶剂并在真空下干燥之后称量为 16.0mg (27.5% 产率)。

[0321] 实施例 16: 聚[4,8-双[(2-己基癸基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑-4,7-二基(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}-共-[{4,8-双[(2-己基癸基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(2,5-噻吩二基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑-4,7-二基(2,5-噻吩二基)}] 的制备 ($x = 0.6$; $y = 0.4$)

[0322] 将 4,7-双-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑 (24.92mg, 0.03mmol)、4,7-双-(5-溴-噻吩-2-基)-5,6-二氟-苯并[1,2,5]噻二唑 (9.88mg, 0.02mmol)、4,8-双-(2-己基-癸基)-2,6-双-三甲基锡烷基-苯并

[1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩 (52.3mg, 0.055mmol)、Pd₂(dba)₃ (1.83mg, 2.0 μ mol) 和三 (邻甲基苯基) 脲 (2.43mg, 8.0 μ mol) 在 50-mL 烧瓶中混合。将系统用氩气吹扫, 随后添加 10mL 无水氯苯。将反应混合物在 131℃下加热 18 小时。在冷却至室温后, 将聚合物自 150mL 甲醇沉淀出, 并使用甲醇、丙酮、己烷、乙酸乙酯和二氯甲烷, 通过索氏提取进一步纯化。用氯仿萃取产物, 在除去溶剂并在真空下干燥之后称量为 38.0mg (64.0% 产率)。

[0323] 实施例 17: 聚[4, 8- 双[(2- 己基癸基) 氧基] 苯并[1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩)-2, 6- 二基-(3- 十二烷基-2, 5- 噻吩二基)-5, 6- 二氟- 苯并[1, 2, 5] 噻二唑-4, 7- 二基-(4- 十二烷基-2, 5- 噻吩二基)}- 共-[{4, 8- 双[(2- 己基癸基) 氧基] 苯并[1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩)-2, 6- 二基-(2, 5- 噻吩二基)-5, 6- 二氟- 苯并[1, 2, 5] 噻二唑-4, 7- 二基-(2, 5- 噻吩二基)}] 的制备 (x = 0.7; y = 0.3)

[0324] 将 4, 7- 双-(5- 溴-4- 十二烷基- 噻吩-2- 基)-5, 6- 二氟- 苯并[1, 2, 5] 噻二唑 (29.08mg, 0.035mmol)、4, 7- 双-(5- 溴- 噻吩-2- 基)-5, 6- 二氟- 苯并[1, 2, 5] 噻二唑 (7.413mg, 0.015mmol)、4, 8- 双-(2- 己基- 癸基氧基)-2, 6- 双- 三甲基锡烷基- 苯并[1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩 (52.3mg, 0.055mmol)、Pd₂(dba)₃ (1.83mg, 2.0 μ mol) 和三 (邻甲基苯基) 脲 (2.43mg, 8.0 μ mol) 在 50-mL 烧瓶中混合。将系统用氩气吹扫, 随后添加 10mL 无水氯苯。将反应混合物在 135℃下加热 18 小时。在冷却至室温后, 将聚合物自甲醇沉淀出, 并使用甲醇、乙酸乙酯和二氯甲烷通过索氏提取进一步纯化。用氯仿萃取产物, 在除去溶剂并在真空下干燥之后称量为 48.0mg (77.5% 产率)。

[0325] 实施例 18: 聚[4, 8- 双[(2- 己基癸基) 氧基] 苯并[1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩)-2, 6- 二基-(3- 十二烷基-2, 5- 噻吩二基)-5, 6- 二氟- 苯并[1, 2, 5] 噻二唑-4, 7- 二基-(4- 十二烷基-2, 5- 噻吩二基)}- 共-[{4, 8- 双[(2- 己基癸基) 氧基] 苯并[1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩)-2, 6- 二基-(2, 5- 噻吩二基)-5, 6- 二氟- 苯并[1, 2, 5] 噻二唑-4, 7- 二基-(2, 5- 噻吩二基)}] 的制备 (x = 0.8; y = 0.2)

[0326] 将 4, 7- 双-(5- 溴-4- 十二烷基- 噻吩-2- 基)-5, 6- 二氟- 苯并[1, 2, 5] 噻二唑 (33.23mg, 0.04mmol)、4, 7- 双-(5- 溴- 噻吩-2- 基)-5, 6- 二氟- 苯并[1, 2, 5] 噻二唑 (4.94mg, 0.01mmol)、4, 8- 双-(2- 己基- 癸基氧基)-2, 6- 双- 三甲基锡烷基- 苯并[1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩 (52.3mg, 0.055mmol)、Pd₂(dba)₃ (1.83mg, 2.0 μ mol) 和三 (邻甲基苯基) 脲 (2.43mg, 8.0 μ mol) 在 50-mL 烧瓶中混合。将系统用氩气吹扫, 随后添加 10mL 无水氯苯。将反应混合物在 135℃下加热 18 小时。在冷却至室温后, 将聚合物自甲醇沉淀出, 并使用甲醇、丙酮、己烷、乙酸乙酯和二氯甲烷, 通过索氏提取进一步纯化。用氯仿萃取产物, 在除去溶剂并在真空下干燥之后称量为 36.0mg (60% 产率)。

[0327] 实施例 19: 聚[4, 8- 双[(2- 丁基辛基) 氧基] 苯并[1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩)-2, 6- 二基-(3- 十二烷基-2, 5- 噻吩二基)-5, 6- 二氟- 苯并[1, 2, 5] 噻二唑-4, 7- 二基-(4- 十二烷基-2, 5- 噻吩二基)}- 共-[{4, 8- 双[(2- 丁基辛基) 氧基] 苯并[1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩)-2, 6- 二基-(3- 十二烷基-2, 5- 噻吩二基)- 苯并[1, 2, 5] 噻二唑-4, 7- 二基-(4- 十二烷基-2, 5- 噻吩二基)}] 的制备 (x = 0.5; y = 0.5)

[0328] 在氮气下, 在密封的烧瓶中, 将无水氯苯 (10mL) 中的试剂 4, 8- 双-(2- 丁基辛基氧基)-2, 6- 双- 三甲基锡烷基- 苯并[1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩 (70mg, 0.08mmol)、4, 7- 双-(5- 溴-4- 十二烷基- 噻吩-2- 基)-5, 6- 二氟- 苯并[1, 2, 5] 噻二唑

(33.87mg, 0.04mmol)、4,7-双-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-苯并[1,2,5]噻二唑(31.45mg, 0.04mmol)、Pd₂(dba)₃(2.9mg, 0.0032mmol)和三(邻甲基苯基)膦(3.85mg, 0.0127mmol)在135℃下加热16h。在冷却至室温之后,将深紫色粘稠反应混合物倾入甲醇(100mL)中。通过真空过滤收集最终的沉淀的聚合物,并在真空干燥箱中干燥以获得为黑色固体的聚合物(83.3mg, 87%产率)。

[0329] 实施例20:聚[4,8-双[(2-己基癸基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩]-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}-共-[{4,8-双[(2-己基癸基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(2,5-噻吩二基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(2,5-噻吩二基)}]的制备(x=0.5;y=0.5)

[0330] 将4,8-双[(2-己基癸基)氨基]-2,6-双(1,1,1-三甲基-锡烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(110mg, 0.110mmol)、4,7-双(5-溴-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(27.18mg, 0.0552mmol)、4,7-双(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(43.93mg, 0.053mmol)、Pd₂dba₃(4.04mg, 0.00441mmol)和三(邻甲基苯基)膦(10.75mg, 0.0353mmol)置于施兰克瓶中。将烧瓶脱气并用氩气回充三次。注射无水氯苯(10mL)并将反应加热至130℃,持续18小时。将反应冷却至室温并将烧瓶的内容物倾入甲醇(100mL)。通过过滤收集沉淀,并将固体用甲醇提取3小时,用乙酸乙酯提取3小时,随后用二氯甲烷提取18小时。最终,将聚合物用氯仿提取。将氯仿溶液倾入甲醇中,并再次通过过滤收集沉淀,在真空下干燥以得到聚合物(94mg, 72%产率)。

[0331] 实施例21:聚[4,8-双[(2-己基癸基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩]-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}-共-[{4,8-双[(2-己基癸基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(2,5-噻吩二基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(2,5-噻吩二基)}]的制备(x=0.45;y=0.55)

[0332] 将4,8-双[(2-己基癸基)氨基]-2,6-双(1,1,1-三甲基-锡烷基)苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(104.66mg, 0.105mmol)、4,7-双(5-溴-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(27.10mg, 0.055mmol)、4,7-双(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(37.32mg, 0.045mmol)、Pd₂dba₃(3.66mg, 0.0042mmol)和三(邻甲基苯基)膦(9.76mg, 0.0336mmol)置于施兰克瓶中。将烧瓶脱气并用氩气回充三次。注射干燥氯苯(20mL)并将反应加热至130℃,持续18小时。将反应冷却至室温并将烧瓶的内容物倾入甲醇(100mL)。通过过滤收集沉淀,并将固体用甲醇提取3小时,用乙酸乙酯提取3小时,随后用二氯甲烷提取18小时。最终,将聚合物用氯仿提取。将氯仿溶液倾入甲醇,并再次通过过滤收集沉淀,随后在真空下干燥以得到聚合物(102mg, 86.4%产率)。

[0333] 实施例22:聚[4,8-双[(2-己基癸基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩]-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}-共-[{4,8-双[(2-己基癸基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(2,5-噻吩二基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(2,5-噻吩二基)}]的制备(x=0.4;y=0.6)

[0334] 将4,8-双[(2-己基癸基)氨基]-2,6-双(1,1,1-三甲基-锡烷基)

苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(104.66mg,0.105mmol)、4,7-双(5-溴-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(29.56mg,0.06mmol)、4,7-双(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(33.17mg,0.04mmol)、Pd₂dba₃(3.66mg,0.0042mmol)和三(邻甲基苯基)膦(9.76mg,0.0336mmol)置于施兰克瓶中。将烧瓶脱气并用氩气回充三次。注射干燥氯苯(20mL)并将反应加热至130℃,持续18小时。将反应冷却至室温并将烧瓶的内容物倾入甲醇(100mL)中。通过过滤收集沉淀,并将固体用甲醇提取3小时,用乙酸乙酯提取3小时,随后用二氯甲烷提取18小时。最终,将聚合物提取入氯苯中。将氯苯溶液倾入甲醇中,并再次通过过滤收集沉淀,随后在真空下干燥以得到聚合物(81.7mg,76.3%产率)。

[0335] 实施例23:聚[4,8-双[(2-丁基辛基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-5,6-二氯-苯并[1,2,5]噻二唑-4,7-二基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}-共-[4,8-双[(2-丁基辛基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-苯并[1,2,5]噻二唑-4,7-二基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}]的制备(x=0.5;y=0.5)

[0336] 在氮气下,在密封的烧瓶中,将无水氯苯(10mL)中的试剂4,8-双-(2-丁基辛基氨基)-2,6-双-三甲基锡烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(60.0mg,0.068mmol)、4,7-双-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5,6-二氯-苯并[1,2,5]噻二唑(29.3mg,0.034mmol)、4,7-双-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-苯并[1,2,5]噻二唑(26.9mg,0.034mmol)、Pd₂(dba)₃(2.5mg,0.0027mmol)和三(邻甲基苯基)膦(3.3mg,0.011mmol)在135℃下加热16hr。在冷却至室温后,将深紫色粘稠反应混合物倾入甲醇(100mL)中,通过真空过滤收集最终的沉淀的聚合物,并在真空干燥箱中干燥,以得到为黑色固体的聚合物(78mg,93.8%产率)。

[0337] 实施例24:聚[4,8-双[(2-丁基辛基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-5-氟-苯并[1,2,5]噻二唑-4,7-二基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}-共-[4,8-双[(2-丁基辛基)氨基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-苯并[1,2,5]噻二唑-4,7-二基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}]的制备(x=0.5;y=0.5)

[0338] 将4,7-双-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-5-氟-苯并[1,2,5]噻二唑(20.32mg,0.025mmol)、4,7-双-(5-溴-4-十二烷基-噻吩-2-基)-苯并[1,2,5]噻二唑(19.87mg,0.025mmol)、4,8-双-(2-丁基-辛基)-2,6-双-三甲基锡烷基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(44.23mg,0.050mmol)、Pd₂(dba)₃(1.83mg,2.0μmol)和三(邻甲基苯基)膦(2.43mg,8.0μmol)在50-mL烧瓶中混合。将系统用氩气吹扫,随后添加10mL无水氯苯。将反应混合物在132℃下加热22小时。在冷却至室温后,将聚合物自甲醇中沉淀出,并使用甲醇、乙酸乙酯、己烷和二氯甲烷,通过索氏提取进一步纯化。用二氯甲烷提取产物,在除去溶剂并在真空下干燥之后称量为43mg(71.6%产率)。

[0339] 实施例25:聚[4,8-双[5-(2-己基癸基)噻吩-2-基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}-共-[4,8-双[5-(2-己基癸基)噻吩-2-基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(2,5-噻吩二基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二

唑-4,7-二基-(2,5-噻吩二基)}]的制备(x=0.45;y=0.55)

[0340] 4,8-双-[5-(2-己基癸基)-噻吩-2-基]-1,5-二硫杂-对称引达省(s-indacene)的制备:将2-(2-己基癸基)噻吩(7.12g,0.013mol)添加至500mL烧瓶中。将系统抽真空并用氩气回充三次,随后添加250mL无水THF。将系统冷却至0℃持续30分钟后,滴加丁基锂(2.5M,在己烷中,8.8mL,0.022mol)。将生成的混合物在室温下搅拌1.5小时,随后在氩气流中添加2.2g1,5-二硫杂-对称引达省-4,8-二酮(0.01mol)。将混合物在60℃下加热2小时,随后冷却至室温。将9.5g SnCl₂在150mL 30% HCl中的溶液缓慢添加至反应系统中。将混合物在60℃下另外加热3小时,随后冷却至室温。添加己烷(500mL),并用饱和Na₂CO₃溶液洗涤混合物,直至不能观察到白色固体,并随后用MgSO₄干燥。除去溶剂之后,通过使用己烷作为洗脱剂的色谱纯化,获得4,8-双-[5-(2-己基癸基)-噻吩-2-基]-1,5-二硫杂-对称引达省(5.0g,产率62.2%)。¹H NMR(CDCl₃,500MHz): δ 7.67(d,2H,J=5.5Hz), δ 7.48(d,2H,J=5.5Hz), δ 7.32(d,2H,J=3.5Hz), δ 6.91(d,2H,J=3.5Hz), δ 2.88(d,4H,J=6.5Hz), δ 1.76(s,2H), δ 1.38~1.32(m,48H), δ 0.91(m,12H)。

[0341] 4,8-双-[5-(2-己基癸基)-噻吩-2-基]-2,6-双-三甲基锡烷基-1,5-二硫杂-对称引达省的制备:将4,8-双-[5-(2-己基癸基)-噻吩-2-基]-1,5-二硫杂-对称引达省(2.06g,2.56mmol)添加至200mL烧瓶中。将系统抽真空并用氩气回充3次,随后注射80mL无水THF。将混合物冷却至-78℃之后添加正丁基锂(2.5M,己烷中,2.3mL,5.6mmol)。将混合物在-78℃下搅拌30分钟,随后在室温下再搅拌1小时。将系统再次冷却至-78℃,随后分份添加三甲基氯化锡(0.5g,2.5mmol)。在室温下继续搅拌过夜。添加己烷(200mL)并且将有机层用150mL水洗涤。含水层用100mL己烷提取两次。合并的有机层用无水Na₂SO₄干燥。在真空中干燥过夜之后,在真空下除去溶剂获得为黄色液体的最终产物(2.2g,76.0%产率)。¹H NMR(CDCl₃,500MHz): δ 7.57(s,2H), δ 7.21(d,2H,J=3.0Hz), δ 6.78(d,2H,J=3.5Hz), δ 2.76(d,4H,J=6.5Hz), δ 1.62(s,2H), δ 1.26~1.19(m,48H), δ 0.76(m,12H), δ 0.29(m,18H)。

[0342] 将4,8-双-[5-(2-己基癸基)-噻吩-2-基]-2,6-双-三甲基锡烷基-1,5-二硫杂-对称引达省(118.5mg,0.105mmol)、4,7-双(5-溴-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(27.10mg,0.055mmol)、4,7-双(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑(37.32mg,0.045mmol)、Pd₂dba₃(3.66mg,0.0042mmol)和三(邻甲基苯基)膦(9.76mg,0.0336mmol)置于施兰克瓶中。将烧瓶脱气并用氩气回充三次。注射干燥氯苯(20mL)并将反应加热至130℃,持续18小时。将反应冷却至室温并将烧瓶的内容物倾入甲醇(100mL)中。通过过滤收集沉淀,并将固体用甲醇提取3小时,用乙酸乙酯提取3小时,随后用二氯甲烷提取18小时。最终,将聚合物用氯仿提取。将氯仿溶液倾入中,并再次通过过滤收集沉淀,随后在真空下干燥以得到聚合物(59mg,43.3%产率)。

[0343] 实施例26:聚[4,8-双[5-(2-己基癸基)噻吩-2-基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(3-十二烷基-2,5-噻吩二基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}-共-[4,8-双[5-(2-己基癸基)噻吩-2-基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)-2,6-二基-(2,5-噻吩二基)-5-氯-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-(2,5-噻吩二基)}]的制备(x=0.35;y=0.65)

[0344] 将 4,8- 双 -[5-(2- 己基癸基)- 嘻吩 -2- 基]-2,6- 双 - 三甲基锡烷基 -1,5- 二硫杂 - 对称引达省 (118.5mg, 0.105mmol) 、 4,7- 双 (5- 溴 -2- 嘻吩基)-5- 氯 -2,1,3- 苯并噻二唑 (32.02mg, 0.065mmol) 、 4,7- 双 (5- 溴 -4- 十二烷基 -2- 嘻吩基)-5- 氯 -2,1,3- 苯并噻二唑 (29.03mg, 0.035mmol) 、 Pd_2dba_3 (3.66mg, 0.0042mmol) 和三 (邻甲基苯基) 脍 (9.76mg, 0.0336mmol) 置于施兰克瓶中。将烧瓶脱气并用氩气回充三次。注射干燥氯苯 (20mL) 并将反应加热至 130°C, 持续 18 小时。将反应冷却至室温并将烧瓶的内容物倾入甲醇 (100mL) 中。通过过滤收集沉淀, 并将固体用甲醇提取 3 小时, 用乙酸乙酯提取 3 小时, 随后用二氯甲烷提取 18 小时。最终, 将聚合物用氯仿提取。将氯仿溶液倾入甲醇中, 并再次通过过滤收集沉淀, 随后在真空下干燥以得到聚合物 (110mg, 84.9% 产率)。

[0345] 实施例 27: 聚 [{4,8- 双 [5-(2- 己基癸基) 嘻吩 -2- 基] 苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩 }-2,6- 二基 - (3- 十二烷基 -2,5- 嘻吩二基)-5- 氯 -2,1,3- 苯并噻二唑 -4,7- 二基 - (4- 十二烷基 -2,5- 嘻吩二基) }- 共 - [{4,8- 双 [5-(2- 己基癸基) 嘻吩 -2- 基] 苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩 }-2,6- 二基 - (2,5- 嘻吩二基)-5- 氯 -2,1,3- 苯并噻二唑 -4,7- 二基 - (2,5- 嘻吩二基) }] 的制备 (x = 0.3; y = 0.7)

[0346] 将 4,8- 双 -[5-(2- 己基癸基)- 嘻吩 -2- 基]-2,6- 双 - 三甲基锡烷基 -1,5- 二硫杂 - 对称引达省 (118.5mg, 0.105mmol) 、 4,7- 双 (5- 溴 -2- 嘻吩基)-5- 氯 -2,1,3- 苯并噻二唑 (34.49mg, 0.07mmol) 、 4,7- 双 (5- 溴 -4- 十二烷基 -2- 嘻吩基)-5- 氯 -2,1,3- 苯并噻二唑 (24.88mg, 0.03mmol) 、 Pa_2dba_3 (3.66mg, 0.0042mmol) 、 三 (邻甲基苯基) 脍 (4.86mg, 0.0336mmol) 置于施兰克瓶中。将烧瓶脱气并用氩气回充三次。注射干燥氯苯 (20mL) 并将反应加热至 130°C, 持续 18 小时。将反应冷却至室温并将烧瓶的内容物倾入甲醇 (100mL) 中。通过过滤收集沉淀, 并将固体用甲醇提取 3 小时, 用乙酸乙酯提取 3 小时, 用二氯甲烷提取 18 小时。最终, 将聚合物用氯仿提取。将氯仿溶液倾入甲醇中, 并再次通过过滤收集沉淀, 随后在真空下干燥以得到聚合物 (70.0mg, 61.3%)。

[0347] 实施例 28: 聚 [{4,8- 双 [5-(2- 己基癸基) 嘻吩 -2- 基] 苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩 }-2,6- 二基 - (3- 十二烷基 -2,5- 嘻吩二基)-5,6- 二氟 - 苯并 [1,2,5] 噻二唑 -4,7- 二基 - (4- 十二烷基 -2,5- 嘻吩二基) }- 共 - [{4,8- 双 [5-(2- 己基癸基) 嘻吩 -2- 基] 苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩 }-2,6- 二基 - (2,5- 嘻吩二基)-5,6- 二氟 - 苯并 [1,2,5] 噻二唑 -4,7- 二基 - (2,5- 嘻吩二基) }] 的制备 (x = 0.5; y = 0.5)

[0348] 将 4,8- 双 -[5-(2- 己基癸基)- 嘻吩 -2- 基]-2,6- 双 - 三甲基锡烷基 -1,5- 二硫杂 - 对称引达省 (118.5mg, 0.105mmol) 、 4,7- 双 -(5- 溴 - 嘻吩 -2- 基)-5,6- 二氟 - 苯并 [1,2,5] 噻二唑 (24.71mg, 0.050mmol) 、 4,7- 双 -(5- 溴 -4- 十二烷基 - 嘻吩 -2- 基)-5,6- 二氟 - 苯并 [1,2,5] 噻二唑 (41.54mg, 0.050mmol) 、 Pa_2dba_3 (3.66mg, 0.0042mmol) 、 三 (邻甲基苯基) 脍 (9.76mg, 0.0336mmol) 置于施兰克瓶中。将烧瓶脱气并用氩气回充三次。注射干燥氯苯 (20mL) 并将反应加热至 130°C, 持续 18 小时。将反应冷却至室温并将烧瓶的内容物倾入甲醇 (100mL) 中。通过过滤收集沉淀, 并将固体用甲醇提取 3 小时, 用乙酸乙酯提取 3 小时, 用二氯甲烷提取 18 小时。最终, 将聚合物用氯仿提取。将氯仿溶液倾入甲醇中, 并再次通过过滤收集沉淀, 随后在真空下干燥以得到聚合物 (52.0mg, 39.5%)。

[0349] 实施例 29: 聚 [{2,6-(4,8- 双十二烷基苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩) }- 交替 - {5,5-(1,4- 双 (2- 丁基辛基)-3,6- 嘻吩 -2- 基 -1,4- 二氯吡咯并 [3,2-b] 吡

咯-2,5-二酮)]] 的制备

[0350] 向 10mL 微波管中, 在氩气下, 在无水甲苯 (5mL) 中将 2,6- 双 (三甲基锡烷基)-4,8- 双十二烷基苯并 [1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩 (51.2mg, 60 μ mol)、3,6- 双-(5-溴-噻吩-2-基)-1,4- 双-(2-丁基辛基)-1,4- 二氢吡咯并 [3, 2-b] 吡咯-2,5- 二酮 (47.7mg, 60 μ mol)、Pd₂(dba)₃ (2.7mg, 5mol%) 和三 (邻甲苯基) 脲 (3.7mg, 20mol%) 混合, 随后通过 CEM Discover 微波反应器将管在 30 分钟内加热至 180°C, 并在此温度下保持 270 分钟。在冷却后, 将其倾入 MeOH (50mL), 过滤并在真空干燥箱中干燥, 以得到深棕色固体 (68.4mg)。使用索氏装置, 相继用 MeOH、己烷、乙酸乙酯、THF 和氯仿提取粗产物。将氯仿提取物倾入 MeOH (100mL) 中并收集固体。最终获得深棕色固体 (62.1mg, 产率 89%, Mn = 792kDa, d = 2.7)。元素分析: 计算值 C 74.56, H 9.21, N 2.42; 实验值: C 74.42, H 9.18, N 2.55。

实施例 30: 聚 [{2, 6-(4, 8- 双 (2- 乙基己基) 苯并 [1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩) }- 交替 - {5, 5-(1, 4- 双 (2- 丁基辛基)-3, 6- 二噻吩-2- 基-1, 4- 二氢吡咯并 [3, 2-b] 吡咯-2, 5- 二酮) }] 的制备

[0352] 向 10mL 微波管中, 在氩气下, 在无水甲苯 (5mL) 中将 2,6- 双 (三甲基锡烷基)-4,8- 双 (2- 乙基己基) [1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩 (44.4mg, 60 μ mol)、3,6- 双-(5-溴-噻吩-2-基)-1,4- 双-(2- 丁基辛基)-1,4- 二氢吡咯并 [3, 2-b] 吡咯-2,5- 二酮 (47.7mg, 60 μ mol)、Pd₂(dba)₃ (2.7mg, 5mol%) 和三 (邻甲苯基) 脲 (3.7mg, 20mol%) 混合。随后通过 CEM Discover 微波反应器将管在 30 分钟内加热至 180°C, 并在此温度下保持 270 分钟。在冷却后, 将其倾入 MeOH (50mL), 过滤并在真空干燥箱中干燥, 以得到深棕色固体 (61.0mg)。使用索氏装置, 相继用 MeOH、己烷、乙酸乙酯、THF 和氯仿提取粗产物。将氯仿提取物倾入 MeOH (100mL) 中并收集固体。最终获得深棕色固体 (54.0mg, 产率 86%, Mn = 26kDa, d = 27)。元素分析: 计算值 C 73.37, H 8.66, N 2.67; 实验值: C 73.06, H 8.50, N 2.80。

实施例 31: 聚 [{2, 6-(4, 8- 双 (2- 乙基己基) 苯并 [1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩) }- 交替 - {5, 5-(1, 4- 双 (2- 丁基辛基)-3, 6- 二噻吩-2- 基-1, 4- 二氢吡咯并 [3, 2-b] 吡咯-2, 5- 二酮) }] 的制备

[0354] 向 10mL 微波管, 在氩气下, 在无水甲苯 (5mL) 中将 2,6- 双 (三甲基锡烷基)-4,8- 双十二烷基氧基苯并 [1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩 (53.1mg, 60 μ mol)、3,6- 双-(5-溴-噻吩-2-基)-1,4- 双-(2- 丁基辛基)-1,4- 二氢吡咯并 [3, 2-b] 吡咯-2,5- 二酮 (47.7mg, 60 μ mol)、Pd₂(dba)₃ (2.7mg, 5mol%) 和三 (邻甲苯基) 脲 (3.7mg, 20mol%) 混合。随后通过 CEM Discover 微波反应器将管在 30 分钟内加热至 180°C, 并在此温度下保持 270 分钟。在冷却后, 将其倾入 MeOH (50mL), 过滤并在真空干燥箱中干燥, 以得到深棕色固体。使用索氏装置, 相继用 MeOH、己烷、乙酸乙酯、醚和二氯甲烷提取粗产物。将二氯甲烷提取物倾入 MeOH (100mL) 并收集固体。最终获得深棕色固体 (45.0mg, 产率 63%, Mn = 49kDa, d = 30)。元素分析: 计算值 C 72.55, H 8.96, N 2.35; 实验值: C 72.28, H 8.85, N 2.48。

实施例 32: 聚 [{4, 8- 双 [5-(2- 己基癸基) 噻吩-2- 基] 苯并 [1, 2-b:4, 5-b'] 二噻吩) }-2, 6- 二基-(3- 十二烷基-2, 5- 噻吩二基)- 苯并 [1, 2, 5] 噻二唑-4, 7- 二

基-(4-十二烷基-2,5-噻吩二基)}-共-[{4,8-双[5-(2-己基癸基)噻吩-2-基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩}-2,6-二基-(2,5-噻吩二基)-苯并[1,2,5]噻二唑-4,7-二基-(2,5-噻吩二基)}]的制备(x=0.5;y=0.5)

[0356] 将4,8-双-[5-(2-己基-癸基)-噻吩-2-基]-2,6-双-三甲基锡烷基-1,5-二硫杂-对称引达省(118.5mg,0.105mmol)、4,7-双(5-溴-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑(22.91mg,0.05mmol)、4,7-双(5-溴-4-十二烷基-2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑(39.74mg,0.05mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (3.66mg,0.004mmol)、三(邻甲基苯基)膦(4.86mg,0.016mmol)置于施兰克瓶中。将烧瓶脱气并用氩气回充三次。注射干燥氯苯(20mL)并将反应加热至130℃,持续18小时。将反应冷却至室温并将烧瓶的内容物倾入甲醇(100mL)中。通过过滤收集沉淀,并将固体用甲醇提取6小时,用乙酸乙酯提取16小时,用二氯甲烷提取24小时。最终,将聚合物用氯仿提取。将氯仿溶液倾入甲醇中,并再次通过过滤收集沉淀,随后在真空下干燥以得到聚合物(60.0mg,46.8%)。元素分析:实验值(%) :C 72.16 ;H 8.18 ;N 2.27。

[0357] 实施例33:聚[{2,6-(4,8-双[5-(2-己基癸基)-2-噻吩基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩)}-交替-{5,5-(1,4-双癸基-3,6-二噻吩-2-基-1,4-二氢吡咯并[3,2-b]吡咯-2,5-二酮)}]的制备

[0358] 向100mL储存容器中,在氩气下,在无水氯苯(5mL)中将2,6-双(三甲基锡烷基)-4,8-双[5-(2-己基癸基)-2-噻吩基]苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(105.8mg,93.7μmol)、3,6-双-(5-溴-2-噻吩基)-1,4-双癸基-1,4-二氢吡咯并[3,2-b]吡咯-2,5-二酮(69.2mg,93.7μmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (4.3mg,5mol%)和三(邻甲基苯基)膦(5.7mg,20mol%)混合。随后将管在135℃下加热16小时。在冷却后,将其倾入MeOH(50mL)中,过滤并在真空干燥箱中干燥。使用索氏装置,相继用MeOH、乙酸乙酯、二氯甲烷和氯仿提取粗产物。将氯仿提取物倾入MeOH(100mL)中并收集固体。最终获得深蓝色固体(76mg,产率59%,三氯苯中的高温GPC:Mn=21.6kDa,d=1.97)。元素分析:计算值C 73.10, H 8.62, N 2.03;实验值:C 72.83, H 8.51, N 2.12。

[0359] 实施例34:基于萘并二噻吩的供体聚合物的制备

[0360] 在氩气下,在500mL烧瓶中将萘-2,6-二醇(16.0g,0.1mol)和NaH(6.0g,0.25mol)混合在一起。将混合物冷却至-78℃,之后通过注射添加无水DMF(200mL)。混合物放出大量的气体。在室温下继续搅拌2小时。将混合物再次冷却至-78℃之后,滴加硫酸二甲酯(31.5g,0.25mol)。在室温下将反应继续过夜,随后添加200mL无水DMF。通过过滤并用水和甲醇洗涤,收集为白色粉末的2,6-二甲氧基-萘(16.0g,~85.1%产率),随后在真空下干燥。 ^1H NMR(CDCl₃,500MHz): δ 7.67(d,2H,J=8.5Hz), δ 7.17(d×d,2H,J=8.5Hz×2.5Hz), δ 7.13(d,2H,J=2.5Hz), δ 7.13(d,2H,J=2.5Hz), δ 3.93(s,6H)。

[0361] 向200mL施兰克瓶中加入2,6-二甲氧基-萘(3.76g,20.0mmol)。将系统抽真空并用氩气回充3次,随后添加100mL无水THF。将混合物冷却至0℃保持30分钟之后,滴注正丁基锂(34mL,2.5M,85.0mmol)。将生成的混合物在室温下搅拌4小时,随后冷却至-78℃。一次性注入2-(2,2-二乙氧基-乙基二硫烷基)-1,1-二乙氧基乙烷(26.6g,103mmol)。5分钟后移除干冰浴,并将混合物搅拌过夜。添加水(100mL)以淬灭反应,并将混合物在室温

下搅拌 10 分钟。使用己烷 (150mL×3) 萃取产物, 合并的有机层用无水 Na_2SO_4 干燥。添加甲醇 (150mL) 且通过过滤收集为黄色固体的 2, 6- 双 - (2, 2- 二乙氧基 - 乙基硫烷基) -3, 7- 二甲氧基 - 萍 (5.0g, \sim 52.0% 产率), 并用甲醇洗涤和在真空下干燥。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500MHz) : δ 7.62 (s, 2H), δ 7.00 (s, 2H), δ (t, 2H, J = 2.5Hz), δ 3.99 (s, 6H), δ 3.73 (m, 4H), δ 3.60 (m, 4H), δ 3.23 (d, 4H, J = 2.5Hz), δ 1.23 (t, 12H, J = 9.0Hz)。

[0362] 将 2, 6- 双 - (2, 2- 二乙氧基 - 乙基硫烷基) -3, 7- 二甲氧基 - 萍 (5.0g, 10.3mmol) 和 6.8g 84% 聚磷酸添加至配有冷凝器的 250mL 3- 颈烧瓶中。将系统用氩气冲洗 15 分钟, 随后添加 50mL 无水氯苯。将混合物在 140 °C 下加热 40 小时, 随后将其冷却至室温。添加二氯甲烷 (100mL)。用饱和 NaHCO_3 洗涤有机混合物, 随后在真空下除去溶剂。添加甲醇 (100mL), 随后通过过滤, 用甲醇洗涤, 和在真空中干燥, 收集白色固体形式的 5, 10- 二甲氧基 -1, 6- 二硫杂 - 二环戊 (dicyclopenta) [a, f] 萍 (2.0g, \sim 66 % 产率)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500MHz) : δ 7.97 (d, 2H, J = 5.5Hz), δ 7.62 (d, 2H, J = 5.5Hz), δ 7.51 (s, 2H), δ 4.18 (s, 6H)。

[0363] 将 5, 10- 二甲氧基 -1, 6- 二硫杂 - 二环戊 [a, f] 萍 (1.80g, 6.0mmol)、1.14g (6.0mmol) 甲苯 -4- 磺酸 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、和 35mL 2- 丁基辛醇添加至配有冷凝器的 250mL 3- 颈烧瓶中。在氩气下将系统在 180 °C 下加热过夜, 随后将混合物冷却至室温。添加己烷 (200mL), 并将有机层用饱和 NaHCO_3 洗涤, 随后在真空下除去溶剂。在真空下蒸馏出过量的 2- 丁基辛醇。使用己烷 / 二氯甲烷 (v/v, 100/4) 洗脱剂的柱色谱法 (硅胶) 生成为无色液体的产物 5, 10- 双 - (2- 丁基 - 辛基氧基) -1, 6- 二硫杂 - 二环戊 [a, f] 萍 (2.5g, \sim 68.5% 产率)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500MHz) : δ 7.96 (d, 2H, J = 5.5Hz), δ 7.60 (d, 2H, J = 5.5Hz), δ 7.50 (s, 2H), δ 4.23 (d, 4H, J = 5.5Hz), δ 1.99 (m, 2H), δ 1.33 (m, 32H), δ 0.96 (t, 6H, J = 7.0Hz), δ 0.90 (t, 6H, J = 7.0Hz)。

[0364] 将 5, 10- 双 - (2- 丁基 - 辛基氧基) -1, 6- 二硫杂 - 二环戊 [a, f] 萍 (1.41g, 2.3mmol) 添加至 200mL 烧瓶中。将系统抽真空并用氩气回充 3 次, 随后注射 60mL 无水 THF。将混合物冷却至 -78 °C 之后添加正丁基锂 (2.2mL, 2.5M, 己烷中, 5.09mmol)。将混合物在 -78 °C 下搅拌 30 分钟后观察到白色沉淀。在室温下继续搅拌 1 小时, 随后将混合物再次冷却至 -78 °C。分份添加三甲基氯化锡 (1.20g, 5.75mmol), 并在室温下继续搅拌过夜。添加己烷 (100mL) 并且将有机层用 150mL 水洗涤。含水层用 100mL 己烷提取两次。合并的有机层用无水 Na_2SO_4 干燥。在真空下除去溶剂获得白色固体。在从己烷 / 异丙醇混合物中重结晶之后获得无色的结晶产物 5, 10- 双 - (2- 丁基 - 辛基氧基) -2, 7- 双 - 三甲基锡烷基 -1, 6- 二硫杂 - 二环戊 [a, f] 萍, (1.70g, \sim 79% 产率)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500MHz) : δ 7.80 (s, 2H), δ 7.69 (s, 2H), δ 4.25 (d, 4H, J = 5.5Hz), δ 1.99 (m, 2H), δ 1.33 (m, 32H), δ 0.96 (t, 6H, J = 7.0Hz), δ 0.90 (t, 6H, J = 7.0Hz), δ 0.51 (m, 18H)。

[0365] 将 4, 7- 双 - (5- 溴 -4- 十二烷基 - 嘧吩 -2- 基) 苯 并 [1, 2, 5] 嘙二唑 (47.69mg, 0.06mmol)、4, 7- 双 - (5- 溴 - 嘙吩 -2- 基) 苯 并 [1, 2, 5] 嘙二唑 (9.16mg, 0.02mmol) 和 5, 10- 双 - (2- 丁基 - 辛基氧基) -2, 7- 双 - 三甲基锡烷基 -1, 6- 二硫杂 - 二环戊 [a, f] 萍 (74.77mg, 0.08mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2.93mg, 3.2 μmol)、三 (邻甲基苯基) 脲 (3.90mg, 12.8 μmol) 在 50mL 烧瓶中混合。将系统用氩气吹扫, 随后添加 16mL 无水氯苯。将反应混合物在 135 °C 下加热 18 小时。在冷却至室温后, 将聚合物自 80mL 甲醇中沉

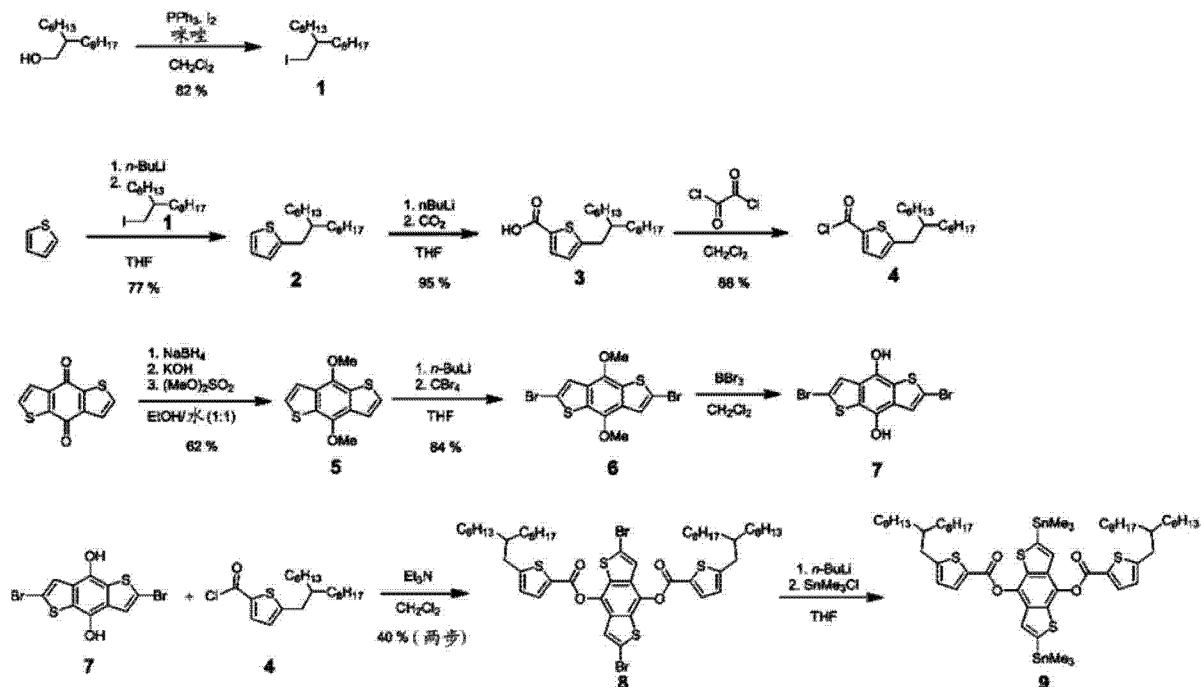
沉淀出，并使用甲醇、乙酸乙酯和二氯甲烷通过索氏装置进一步纯化。在除去溶剂并在真空中干燥之后，残留物称重为 49.0mg (~ 81.6% 产率)。

[0366] 实施例 35: 基于萘并二噻吩的供体聚合物的制备

[0367] 将 4,7- 双 - (5- 溴 -4- 十二烷基 - 噻吩 -2- 基) -5- 氯 - 苯并 [1,2,5] 噻二唑 (49.76mg, 0.06mmol) 、 4,7- 双 - (5- 溴 - 噻吩 -2- 基) -5- 氯 - 苯并 [1,2,5] 噻二唑 (9.85mg, 0.02mmol) 、 5,10- 双 - (2- 丁基 - 辛基氧基) -2,7- 双 - 三甲基锡烷基 -1,6- 二硫杂 - 二环戊 [a,f] 萘 (74.77mg, 0.08mmol) 、 $Pd_2(dbu)_3$ (2.93mg, 3.2 μ mol) 、和三 (邻甲基苯基) 脍 (3.90mg, 12.8 μ mol) 在 50mL 烧瓶中混合。将系统用氩气吹扫，随后添加 16mL 无水氯苯。将反应混合物在 135°C 下加热 18 小时。在冷却至室温后，将聚合物从 80ml 甲醇中沉淀出，并使用甲醇、乙酸乙酯和二氯甲烷通过索氏装置进一步纯化。在除去溶剂并在真空中干燥之后，残留物称量为 83.0mg (~ 86.9% 产率)。

[0368] 实施例 36: 2,6- 双 (三甲基锡烷基) - 苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩 -4,8- (5-(2- 己基癸基) -2- 噻吩羧酸) 酯的制备

[0369]



[0370] 1- 碘 -2- 己基癸烷 (1) : 在空气中，将三苯基膦 (107.44g, 410mmol, 1.19 当量) 和咪唑 (28.9g, 424mmol, 1.23 当量) 溶于二氯甲烷 (800mL) 中。将 2- 己基 -1- 癸醇 (100mL, 345mmol, 1.00 当量) 添加至溶液中，并将反应混合物冷却至 0°C。在一小时内分份添加碘 (103.6g, 408mmol, 1.18 当量)，随后将悬浮液在 0°C 下再搅拌 1 小时，随后在环境温度下搅拌 18 小时。用饱和含水 Na_2SO_3 (150mL) 将混合物淬灭，并在真空下除去 DCM。将己烷 (200mL) 添加至残留物中，并将混合物过滤以除去已沉淀的盐。用己烷 (3×300mL) 提取有机物质，用 Na_2SO_4 干燥，通过硅胶垫过滤，随后在真空中浓缩，以得到澄清的、无色的油 (97.8g, 82% 产率)。 1H NMR (500MHz, $CDCl_3$) δ 3.28 (d, J = 4.6Hz, 2H), 1.34-1.19 (m, 24H), 1.12 (b, 1H), 0.91-0.87 (m, 6H)。

[0371] 2-(2- 己基癸基) 噻吩 (2) : 将噻吩 (46.4g, 551mmol, 2.50 当量) 和 THF (300mL)

的溶液冷却至 -78°C。在 1 小时内添加正丁基锂 (2.5M, 己烷中, 212mL, 528mmol., 2.40 当量)。在 -78°C 将混合物再搅拌 30 分钟, 随后在 1 小时内缓慢地添加 1- 碘 -2- 己基癸烷 (90.0g, 220mmol., 1.00 当量) 在 THF(200mL) 中的溶液。在 -78°C 下搅拌 1 小时后, 将反应混合物温热至环境温度并搅拌 18 小时。添加水 (200mL), 并用 Et₂O 提取有机物质 (3×250mL), 用额外的水洗涤, 用 Na₂SO₄ 干燥, 过滤, 并在真空中浓缩。生成的棕色残留物通过硅胶柱色谱法 (己烷) 过滤, 以得到淡黄色油 (52.03g, 77% 产率)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ 7.12 (dd, J = 5.2, 1.2Hz, 1H), 6.92 (m, 1H), 6.76 (dd, J = 3.4, 0.9Hz, 1H), 2.76 (d, J = 6.7, 2H), 1.62 (b, 1H), 1.33-1.21 (m, 24H), 0.91-0.87 (m, 6H)。

[0372] 5-(2- 己基癸基)-2- 嘧吩羧酸 (3): 将 2-(2- 己基癸基) 嘙吩 (1.00g, 3.24mmol., 1.00 当量) 和 THF(24mL) 添加至 50mL 施兰克瓶中。将溶液冷却至 0°C。随后在 2 分钟内添加正丁基锂 (2.5M, 己烷中, 1.36mL, 1.05 当量)。将溶液在 0°C 下搅拌 1 小时, 随后移除冰 / 水浴, 并将溶液在环境下搅拌 20 分钟。将溶液再次冷却至 0°C, 并将二氧化碳 (通过在置于 25°C 热浴中的独立的烧瓶中浸没于 THF 中的干冰升华而获得) 鼓泡通入溶液中, 持续 30 分钟。将溶液用 1N 盐酸 (50mL) 和 EtOAc(50mL) 稀释。有机层用盐水洗涤, 用 MgSO₄ 干燥, 并浓缩。通过硅胶柱色谱法纯化 (4:1 己烷 - EtOAc, 2% AcOH) 得到无色液体 (1.086g, 95% 产率)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ 7.74 (d, J = 3.8Hz, 1H), 6.80 (d, J = 3.8Hz, 1H), 2.79 (d, J = 6.8, 2H), 1.67 (b, 1H), 1.34-1.21 (m, 24H), 0.91-0.87 (m, 6H)。

[0373] 5-(2- 己基癸基)-2- 嘙吩碳酰氯 (4): 将 5-(2- 己基癸基)-2- 嘙吩羧酸 (1.00g, 2.84mmol., 1.00 当量) 和 CH₂Cl₂(5mL) 添加至 10mL 施兰克瓶中。将溶液冷却至 0°C。随后添加草酰氯 (0.60mL, 6.5mmol, 2.3 当量)。将冰 / 水浴留在原地, 并将溶液搅拌 64 小时, 同时温热至室温。将反应混合物浓缩至澄清的棕色液体 (931mg, 88% 产率)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.84 (d, J = 3.9Hz, 1H), 6.87 (d, J = 3.8Hz, 1H), 2.81 (d, J = 6.7, 2H), 1.68 (b, 1H), 1.34-1.19 (m, 24H), 0.93-0.85 (m, 6H)。

[0374] 4,8- 二甲氧基 - 苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩 (5): 将苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩 -4,8- 二酮 (7.50g, 34.0mmol., 1.00 当量)、乙醇 (45mL) 和水 (45mL) 添加至配有回流冷凝器的 250mL 2- 颈圆底烧瓶中。随后小心地分份添加 NaBH₄ (3.89g, 102mmol., 3.00 当量)。将反应混合物加热至回流, 持续 1 小时。将烧瓶自加热浴移除, 并在剧烈搅拌下向反应混合物缓慢添加氢氧化钾 (4.39g, 78.2mmol., 2.30 当量)。将悬浮液在回流下搅拌 30 分钟, 随后添加硫酸二甲酯 (16mL, 170mmol., 5.0 当量), 并将悬浮液回流 64 小时。将反应混合物冷却至室温并用水 (75mL) 和二乙醚 (500mL) 和更多的水 (300mL) 稀释。有机层用盐水 (200mL) 洗涤, 用 MgSO₄ 干燥并浓缩。粗物质通过硅胶柱色谱法纯化 (固体装填, 1:1 至 1:2 己烷 - 二氯甲烷梯度) 以得到白色固体 (5.314g, 62% 产率)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.52 (d, J = 5.5Hz, 2H), 7.41 (d, J = 5.5Hz, 2H), 2.81 (d, J = 6.7, 2H), 4.15 (s, 6H)。

[0375] 2,6- 二溴 -4,8- 二甲氧基 - 苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩 (6): 将 4,8- 二甲氧基 - 苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩 (1.00g, 3.99mmol., 1.00 当量) 和 THF(44mL) 添加至 100mL 施兰克瓶, 并将混合物冷却至 -78°C。随后添加正丁基锂 (2.5M, 己烷中, 3.5mL, 8.8mmol., 2.2 当量) 并将混合物在 -78°C 下搅拌 15 分钟, 随后除去干冰 / 丙酮浴, 并在环境下搅拌 30 分钟。将悬浮液冷却至 -78°C 并添加四溴化碳 (3.18g, 9.59mmol., 2.40 当量)。将干冰 / 丙酮浴移除, 并将混合物在环境下搅拌 1 小时。添加水和二氯甲烷 (还添加盐水

以破坏乳液), 并用二氯甲烷提取水层。有机层用盐水洗涤, 用 $MgSO_4$ 干燥并浓缩。粗物质通过硅胶柱色谱法过滤(固体装填, 1:1 二氯甲烷 - 己烷)并在己烷中研磨, 以得到米色结晶固体(1.368g, 84%产率)。 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ 7.48(s, 2H), 4.07(s, 6H)。

[0376] 2,6-二溴-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二醇(7):将2,6-二溴-4,8-二甲氧基-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(500mg, 1.22mmol., 1.00当量)和二氯甲烷(12mL)添加至50mL施兰克瓶中。将混合物冷却至-78°C, 并缓慢地添加三溴化硼(1.0M溶液, 二氯甲烷中, 2.5mL, 2.5mmol., 2.1当量)。将混合物在-78°C下搅拌15分钟, 随后用冰/水浴代替干冰/丙酮浴。将反应混合物温热至室温, 同时搅拌16小时, 随后冷却至0°C。添加水(首先滴加, 总计150mL)和额外的二氯甲烷(50mL)。在旋转蒸发仪上除去二氯甲烷, 并通过过滤收集固体。固体用水(25mL)和二氯甲烷(25mL)洗涤, 以得到淡蓝/绿色粗固体, 其将在真空下干燥且不经其他纯化而用于下一步骤中(287mg)。 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ 10.13(s, 2H), 7.71(s, 2H)。

[0377] 2,6-二溴-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-(5-(2-己基癸基)-2-噻吩羧酸)酯(8):将2,6-二溴-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-二醇(150mg, 0.395mmol., 1.00当量)、二氯甲烷(6mL)和三乙胺(0.22mL, 1.6mmol, 4.0当量)添加至配有回流冷凝器的25mL 2-颈圆底烧瓶中。随后添加5-(2-己基癸基)-2-噻吩碳酰氯在二氯甲烷(2mL)中的溶液。将烧瓶置于45°C热浴, 且反应混合物在回流下搅拌16小时, 随后冷却至室温, 用二氯甲烷(60mL)稀释, 并用水(60mL)洗涤。有机层用 $MgSO_4$ 干燥并浓缩。粗物质通过硅胶柱色谱法纯化(固体装填, 1:1 二氯甲烷 - 己烷)以得到白色固体(266mg, 两步40%产率)。m.p. 76°C。 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ 7.95(d, J = 3.7Hz, 2H), 7.32(s, 2H), 6.93(d, J = 3.6Hz, 2H), 2.87(d, J = 6.6, 4H), 1.74(b, 2H), 1.40-1.21(m, 48H), 0.94-0.85(m, 12H)。 $(C_{52}H_{72}O_4S_4)$ 元素分析计算值:C, 59.53; H, 6.92. 实验值:C, 59.46; H, 6.80。

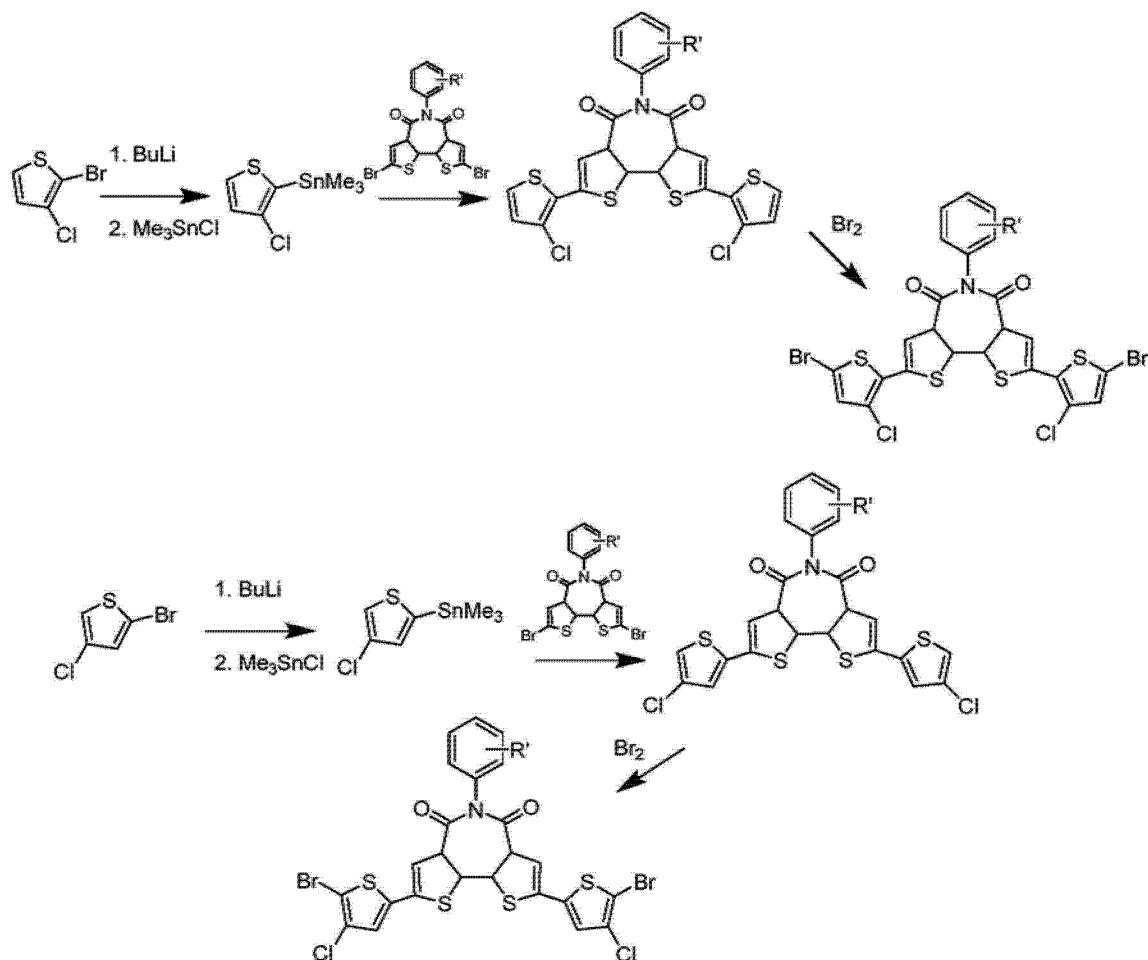
[0378] 2,6-双(三甲基锡烷基)-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-(5-(2-己基癸基)-2-噻吩羧酸)酯(9):将2,6-二溴-苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-(5-(2-己基癸基)-2-噻吩羧酸)酯(150mg, 0.143mmol., 1.00当量)和THF(7mL)添加至50mL施兰克管中。将溶液冷却至-78°C, 且在2分钟内添加正丁基锂(2.5M, 己烷中, 126 μ L, 0.315mmol., 2.2当量)。将混合物在-78°C下搅拌1小时, 随后添加三甲基氯化锡(68mg, 0.343mmol., 2.40当量)。移除干冰/丙酮浴, 并将反应在环境下搅拌2小时, 随后用水(30mL)和二乙醚(50mL)稀释。将有机层用水(30mL)和盐水(30mL)洗涤, 用 $MgSO_4$ 干燥, 并浓缩至黄色的粗制油(101mg), 其不经进一步纯化即用于聚合步骤中。 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ 7.99(d, J = 3.7Hz, 2H), 7.34(s, 2H), 6.93(d, J = 3.6Hz, 2H), 2.88(d, J = 6.4, 4H), 1.75(b, 2H), 1.40-1.20(m, 48H), 0.93-0.85(m, 12H), 0.48-0.32(m, 18H)。

[0379] 实施例37: 氯代的重复单元的制备

[0380] 氯代的重复单元可以根据以下路线制备。

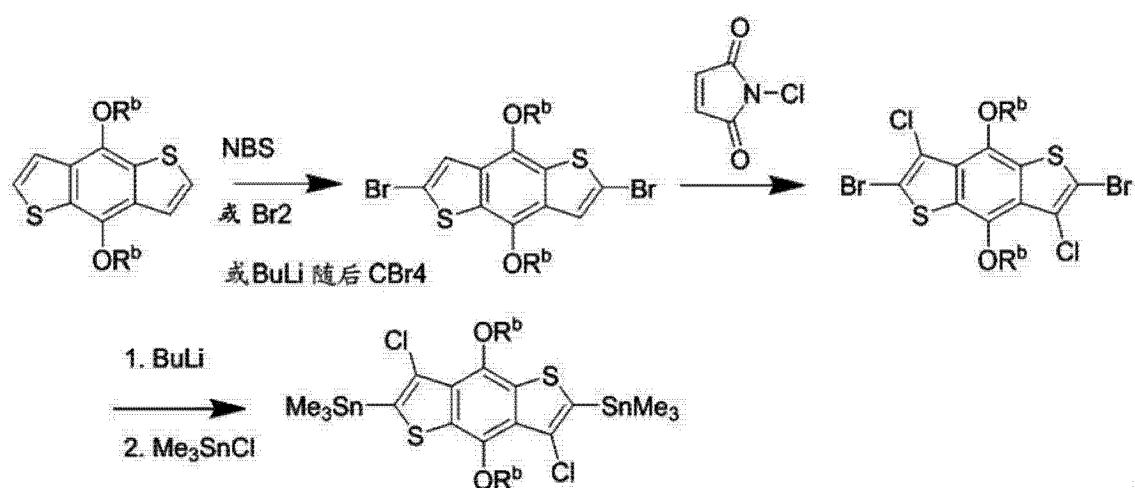
[0381] a) 包含3-或4-氯代的噻吩基基团的重复单元:

[0382]

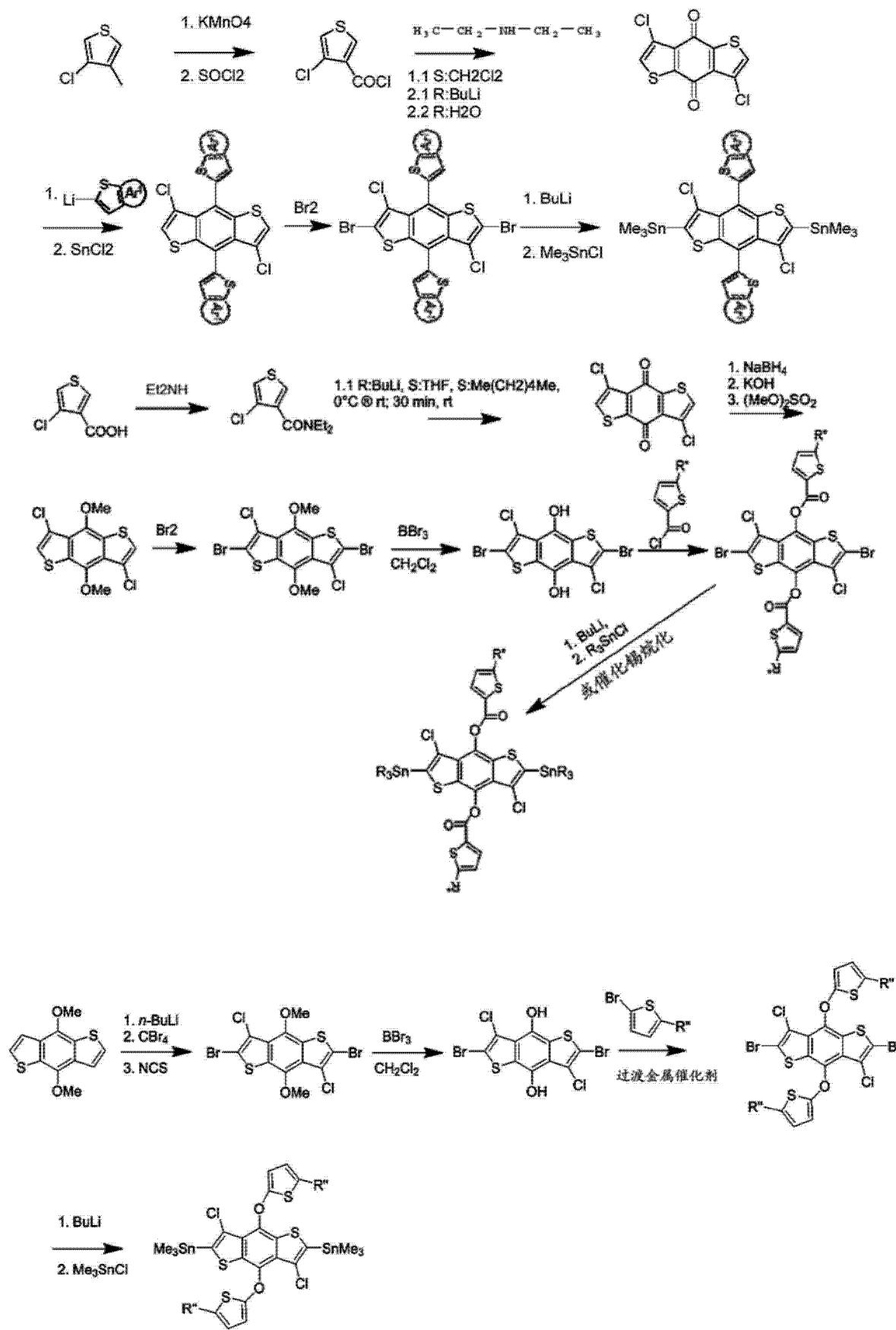


[0383] b) 包含 3,7-二氯代的苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩基基团的重复单元：

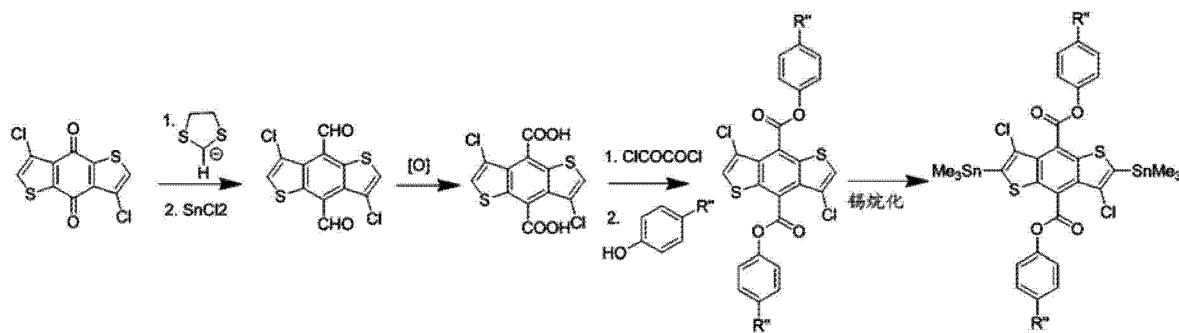
[0384]



[0385]



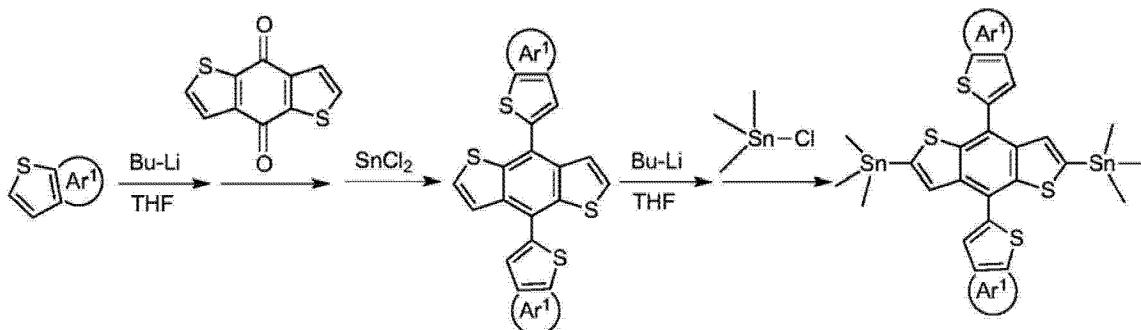
[0386]



[0387] 参见例如 Maguire 等人, J. Med. Chem., 37:2129–2137 (1994), 用于含氯的噻吩的锡烷化; 和 Lei 等人, Chem. Sci. DOI:10.1039/c3sc50245g (2013), 用于含溴的芳族化合物的氯代。

[0388] 实施例 38: 其他 4,8-双-取代的-2,6-双-三甲基锡烷基-1,5-二硫杂-对称引达省的制备

[0389]

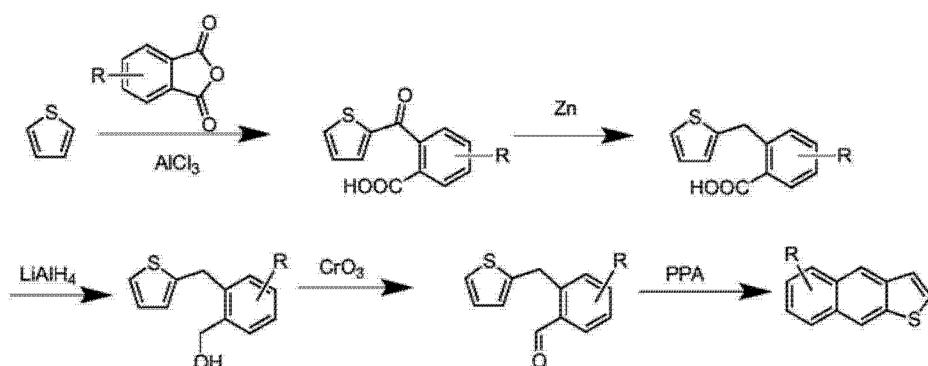


[0390] 可以如下制备重复单元 (M^{1a}) 的各实施方案。简言之,可以使适当的噻吩并-稠合的起始化合物与正丁基锂在 THF 中在室温下反应约 1–1.5 小时,随后添加 1,5-二硫杂-对称引达省-4,8-二酮。随后可以将混合物在约 50–60°C 下加热 1–2 小时,随后冷却至室温。接着,添加 $SnCl_2$ 在 HCl/H_2O 中的溶液,将其在约 50–60°C 下加热约 1–3 小时,之后冷却至室温。为了使用三甲基锡烷基基团将重复单元 (M^{1a}) 官能化,再次添加正丁基锂 (室温, 约 2 小时), 随后分批添加三甲基氯化锡 (室温)。

[0391] 实施例 39 – 多种噻吩并-稠合的起始化合物的合成

[0392] 实施例 39A: 萘并噻吩的制备

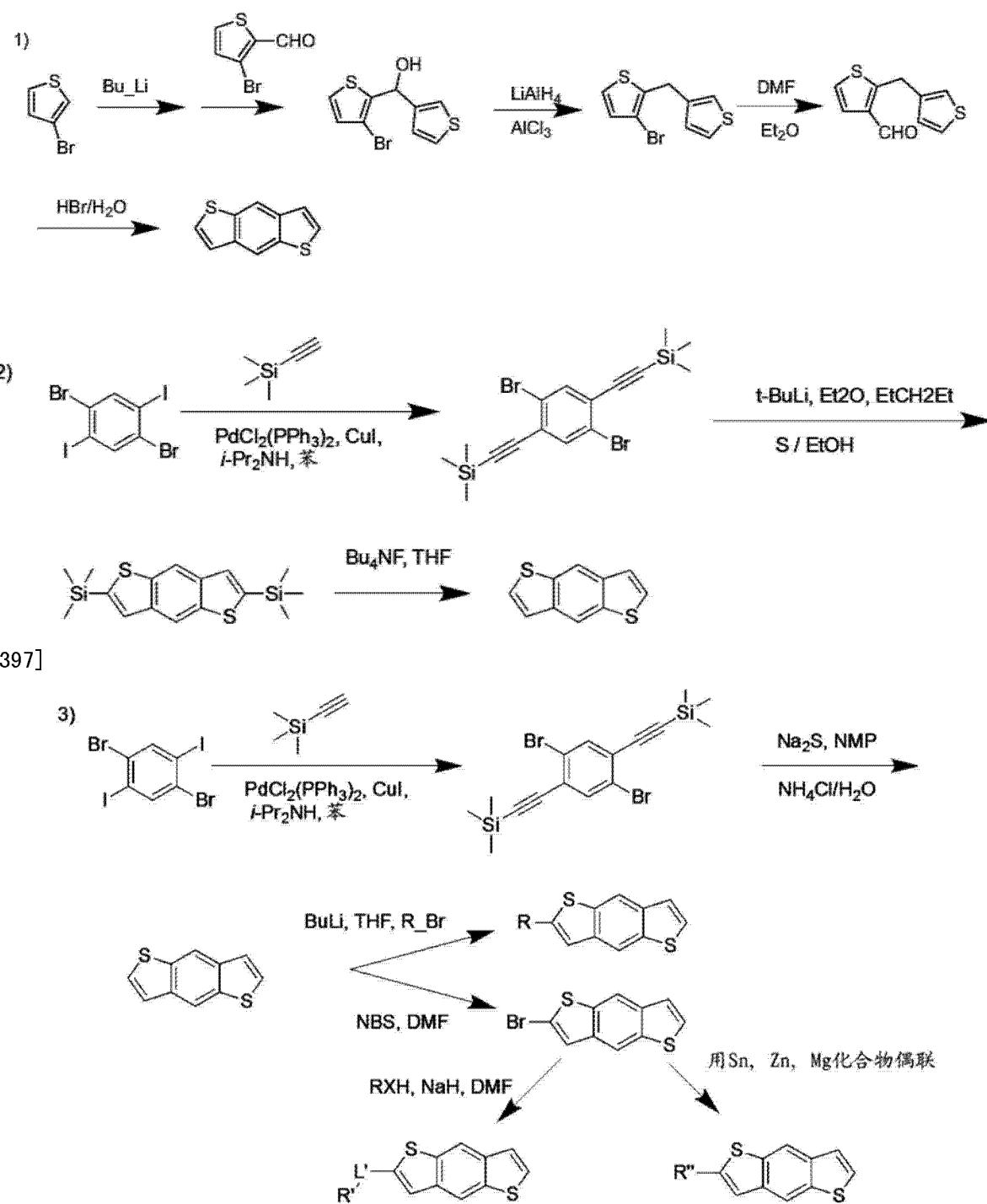
[0393]



[0394] 取代的和未取代的萘并噻吩两者都可以由适合的邻苯二甲酸酐, 使用如 JP2010053094 中所述的合成途径制备 (以上重现), 其整个公开援引加入本文作为参考。

[0395] 实施例 39B: 苯并二噻吩的制备

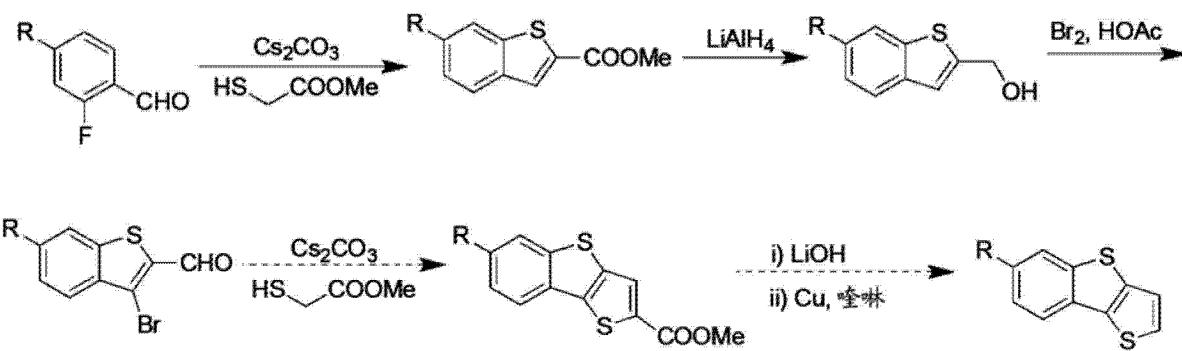
[0396]



[0398] 取代的和未取代的苯并二噻吩可以经过以上提供的合成途径制备。

[0399] 实施例 39C: 苯并噻吩并噻吩的制备

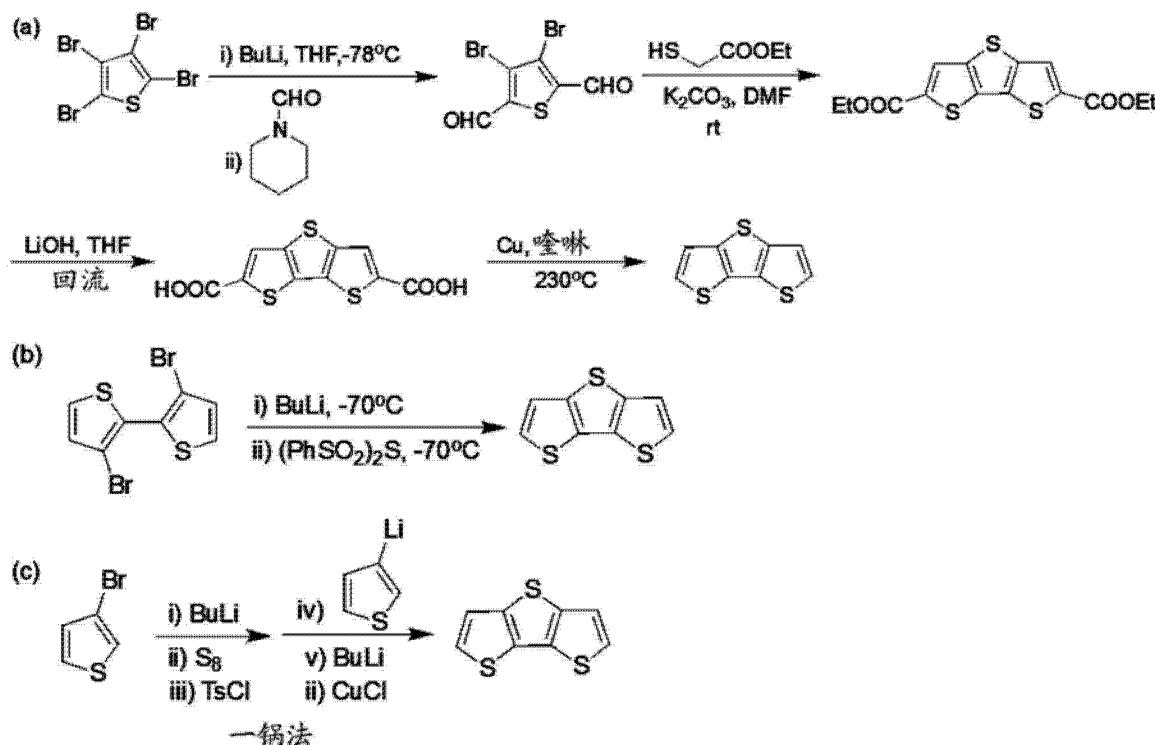
[0400]



[0401] 多种苯并噻吩并噻吩可以使用上述合成路线制备。

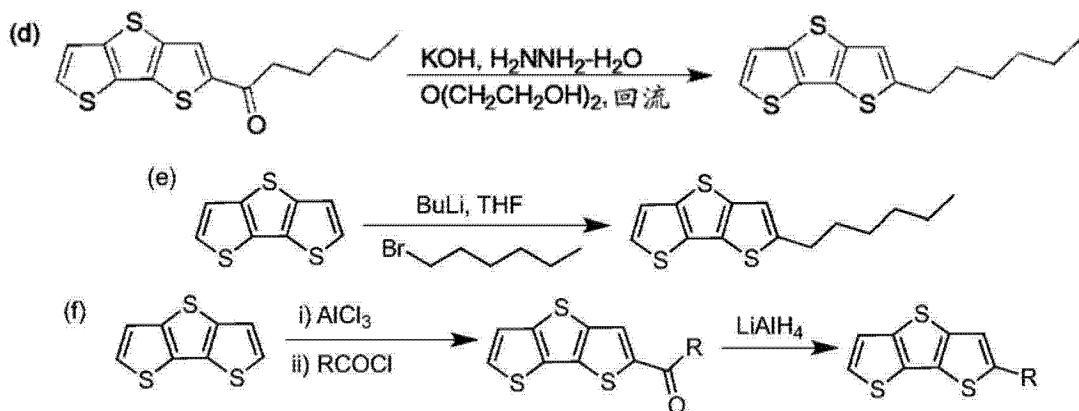
[0402] 实施例 39D: 二噻吩并噻吩的制备

[0403]



[0404] 未取代的二噻吩并噻吩可以经过分别于 Chem. Commun. 2002, 2424 ;J. Mater. Chem. 2003, 13, 1324 和 Chem. Commun. 2009, 1846 中所述的合成途径 (a)、(b) 或 (c) 制备，将其整个公开援引加入本文作为参考。

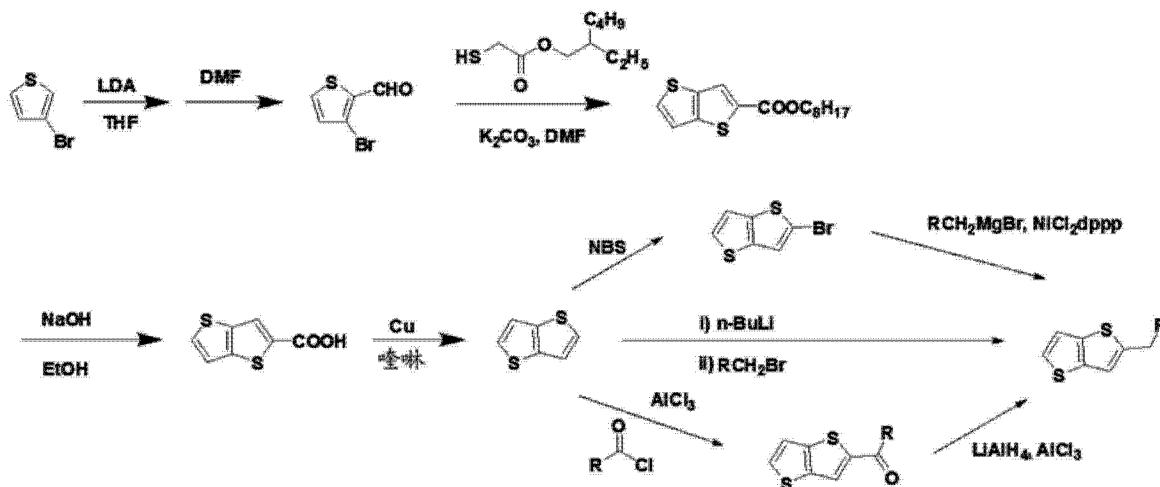
[0405]



[0406] 取代的二噻吩并噻吩可以经过分别于 J. Mater. Chem. 2007, 17, 4972 ;Chem. Mater. 2007, 19, 4925 ;和 Syn. Met. 1999, 987 中所述的合成途径 (d)、(e) 或 (f) 制备, 将其整个公开援引加入本文作为参考。

[0407] 实施例 39E: 噻吩并噻吩的制备

[0408]

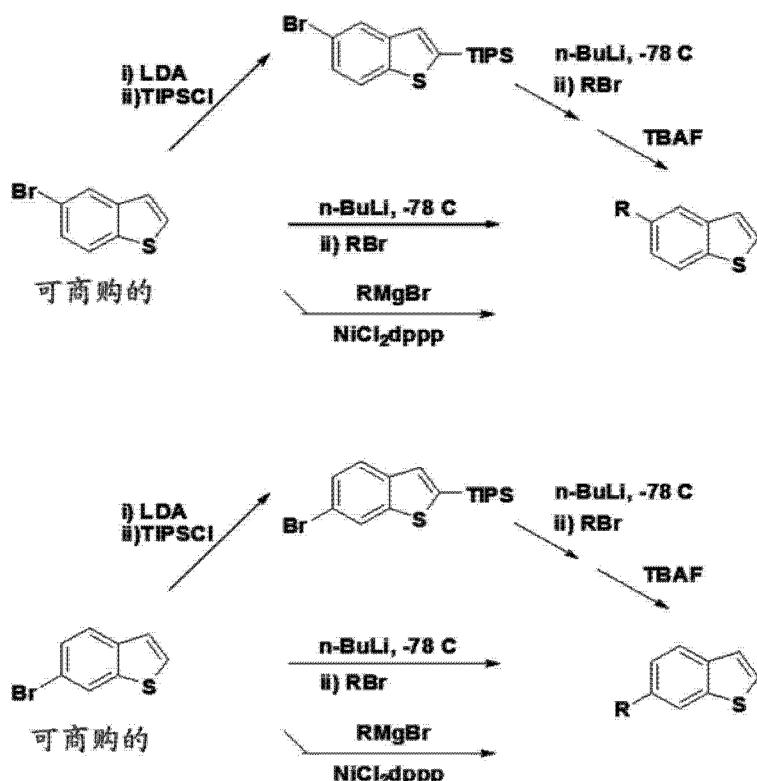


[0409] 取代的噻吩并噻吩可以使用上述合成路线制备。

[0410] 实施例 39F: 苯并噻吩的制备

[0411] 取代的苯并噻吩可以使用下述合成途径制备。

[0412]



[0413] 器件制造

[0414] 实施例 40. OPV 电池的制造和表征

[0415] 在涂覆 ITO 的玻璃上制造倒置 OPV, 所述玻璃通过在肥皂水、水、丙酮和异丙醇中

超声而清洁,随后储藏于玻璃炉。在即将沉积电子注入层之前,在 Jelight UV0 **Cleaner®** 42 中将基质用 UV 臭氧处理 20 分钟。根据先前出版的方法制备 ZnO 膜。参见 Lloyd 等人,“Influence of the hole-transport layer on the initial behavior and lifetime of inverted organic photovoltaics,”*Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 5, 1382 – 1388 (2011)。供体:受体 (1:1 重量) 共混物活性层自氯仿溶液旋转涂覆。将一些活性层在约 80°C 至约 180°C 范围内的温度下退火,持续约 3-10 分钟,随后沉积顶电极。为了完成器件制造,在 $\sim 10^{-6}$ 托的真空下相继地热沉积 8nm 氧化钒 (V_2O_5) 和 100nm 铝。器件的活性面积为 $\sim 0.09\text{cm}^2$ 。随后使用 EPO-TEK OG112-6 UV 可固化环氧树脂 (Epoxy Technology),在手套箱中将器件用盖玻片包封。

[0416] 在空气中测试包封的器件的光伏特性。使用 Keithley 2400 源测量单元获得电流密度 - 电压 (J-V) 曲线。使用空气质量 (air mass) 1.5 总体过滤器,使用基于氙灯的太阳模拟器 (Newport 91160A 300W Class-A Solar Simulator, 2 英寸乘 2 英寸均一光束) 在标准的 AM1.5G 辐照 (100mW cm^{-2}) 下测量光电流。使用 NREL 校准的硅光二极管用彩色滤光片设定光强度。

[0417] 表 1 在倒置的器件中,代表性的供体:受体共混物系统的 JV 特性。所有活性层都加工自氯仿。

[0418]

电子受体聚合物	电子供体聚合物	PCE (%)
实施例 3	实施例 14	1. 8
实施例 3	实施例 22	1. 6
实施例 3	实施例 25	5. 2
实施例 9	实施例 14	1. 0
实施例 9	实施例 22	0. 7
实施例 9	实施例 25	3. 2
实施例 3	实施例 32	5. 3
实施例 9	实施例 32	3. 8
实施例 3	实施例 33	2. 7
实施例 8	实施例 33	3. 1

[0419]

[0420] 本教导包括其它特定形式的实施方案而不会脱离本发明的精神或其主要特征。因此,前述的实施方案在所有方面均应被认为是说明性的而非对本文中所述的教导进行限制。本发明的范围因而是由所附的权利要求书而不是由前述的说明书指明的,并且在所述

权利要求书的等同的意义及范围内的所有变化都意在包含在本发明中。

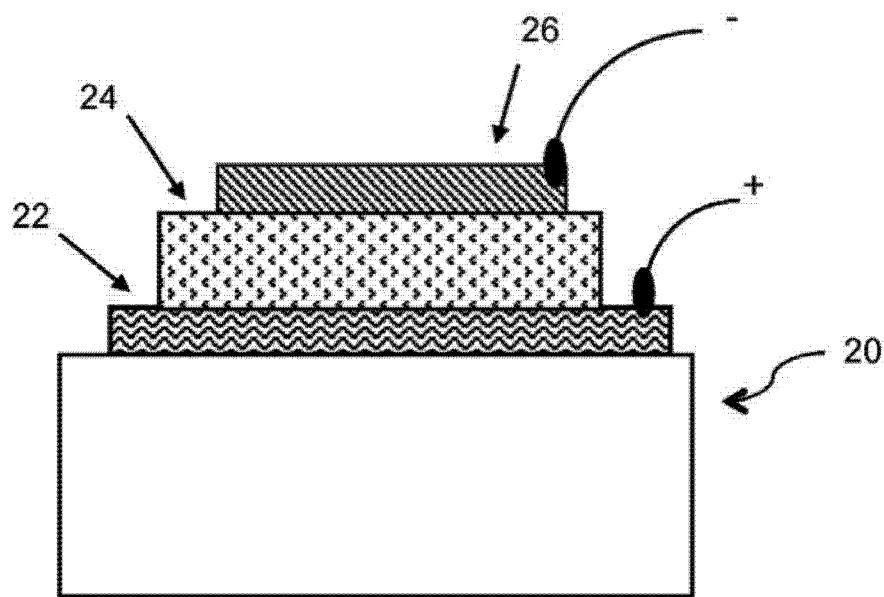


图 1

专利名称(译)	聚合物共混物及相关的光电子器件		
公开(公告)号	CN104321895A	公开(公告)日	2015-01-28
申请号	CN201380026911.5	申请日	2013-03-22
[标]申请(专利权)人(译)	天光材料科技股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	天光材料科技股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	天光材料科技股份有限公司		
[标]发明人	M·椎斯 潘华龙 陈志华 吕少峰 A·切蒂		
发明人	M·椎斯 潘华龙 陈志华 吕少峰 A·切蒂		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/42		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/0036 H01L51/0043 C08G73/1064 H01L51/4253 H01L31/0256 Y02E10/549 C08G61/126 H01L51/42 H01L51/44		
代理人(译)	王燕		
优先权	61/614302 2012-03-22 US 61/724140 2012-11-08 US 61/733404 2012-12-04 US 61/733406 2012-12-04 US 13/844660 2013-03-15 US		
其他公开文献	CN104321895B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了全聚合物共混物，其包括电子受体聚合物和电子供体聚合物，当用于光伏电池中时能够提供改善的器件性能，例如如由功率转换效率所测量的。

