



US 20140027746A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication**  
**Nutz et al.**

(10) **Pub. No.: US 2014/0027746 A1**

(43) **Pub. Date: Jan. 30, 2014**

(54) **STAR-SHAPED COMPOUNDS FOR ORGANIC SOLAR CELLS**

(30) **Foreign Application Priority Data**

Jan. 25, 2011 (DE) ..... 10 2011 009 415.6

(75) Inventors: **Eva Nutz**, Hurth (DE); **Timo Meyer-Friedrichsen**, Krefeld (DE); **Andreas Elschner**, Mulheim an der Ruhr (DE); **Wilfried Lövenich**, Bergisch Gladbach (DE); **Sergei Anatolievich Ponomarenko**, Moscow (RU); **Juriy N. Luponosow**, Lipetsk (RU)

**Publication Classification**

(51) **Int. Cl.**  
**H01L 51/00** (2006.01)  
(52) **U.S. Cl.**  
CPC ..... **H01L 51/0068** (2013.01); **H01L 51/0065** (2013.01); **H01L 51/0071** (2013.01)  
USPC ..... **257/40**; 549/59; 548/126

(73) Assignee: **Heraeus Precious Metals GMBH & Co. KG**, Hanau (DE)

(57) **ABSTRACT**

The present invention relates to compounds of the general formula (I) The present invention also relates to a process for the preparation of such compounds, the compounds obtainable by this process, the use of these compounds, semiconducting layers and electronic components.

(21) Appl. No.: **13/981,535**

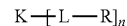
(22) PCT Filed: **Jan. 12, 2012**

(86) PCT No.: **PCT/EP12/00109**

§ 371 (c)(1),  
(2), (4) Date: **Oct. 11, 2013**

**Related U.S. Application Data**

(60) Provisional application No. 61/438,427, filed on Feb. 1, 2011.



(I)

### STAR-SHAPED COMPOUNDS FOR ORGANIC SOLAR CELLS

[0001] The present invention relates to compounds of the general formula (I)



a process for the preparation of such compounds, the compounds obtainable by this process, the use of these compounds, semiconducting layers and electronic components.

[0002] Conjugated organic oligomeric compounds can be employed as p or n semiconductors, as is described, for example, in DE-A-10 2004 014 621, DE-A-103 05 945, DE-A-10 2008 014 158 or DE-A-10 2007 046 904. By incorporation of donor and acceptor units in organic oligomeric compounds, the absorption can be shifted into the region of the solar spectrum, so that such compounds can also be employed as a photoactive layer in organic solar cells.

[0003] The active layer of an organic solar cell comprises at least one semiconductor component which can be brought into an electronically excited state by absorption of light. From this excited state, at least one electron can be transferred to a second component of the active layer. The electron-releasing component is also called a donor and is distinguished as a hole or p semiconductor. The electron-receiving component is also called an acceptor and is distinguished as an electron or n semiconductor. The efficiency of a solar cell is determined inter alia on the one hand by the efficiency of the charge separation by charge transfer from the donor to the acceptor and on the other hand by the charge transport within the donor or acceptor component to the electrodes of the solar cell. The charge transfer is substantially influenced by the energy levels of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the donor and acceptor material. On the other hand, the charge transport to the electrodes is substantially determined by the morphologies of the active layer. For a charge transport which is as efficient as possible with low recombination rates of the separated charges, a high charge mobility within the individual layer components is necessary, as well as the formation of persistent electronic pathways. This is achieved in particular in polymeric systems such as P3HT/fullerene, in which the formation of an interpenetrating two-phase active layer (bulk heterojunction) with a high interface between the donor (P3HT) and acceptor (fullerene) can be achieved by suitable processing. Such systems achieve efficiencies of 5-6%.

[0004] In principle, such morphologies can also be obtained with oligomeric organic compounds in the active layer of organic solar cells. Production can be carried out in this context either from solution or by vapour deposition. Corresponding semiconductors therefore also require, in addition to the requirements of the electronic and optical properties, a good processability by means of which a layer morphology which is as favourable as possible for high efficiencies of the solar cell can be achieved. A good wet processability, by means of which the organic oligomeric compounds are applied to the corresponding substrates from a solution, is desirable in particular here. The wet processability of the organic oligomeric compounds known from the prior art which are employed as semiconductors is, however, still in need of improvement.

[0005] The present invention was therefore based on the object of overcoming the disadvantages resulting from the prior art in connection with the use of organic oligomeric compounds as p or n semiconductors.

[0006] In particular, the present invention was based on the object of providing organic oligomeric compounds which not only are distinguished by particularly advantageous electronic and optical properties and by a high absorption of sunlight, but which moreover also have a particularly good processability, in particular a particularly good wet processability. Layers produced from such compounds should be characterized by a particularly advantageous photoactivity.

[0007] The present invention was also based on the object of providing a process with which such organic oligomeric compounds can be prepared.

[0008] A contribution towards achieving the abovementioned objects is made by compounds of the general formula (I)

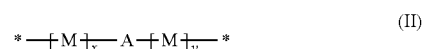


wherein

n is an integer from 3 to 6, where n can assume in particular the value 3, 4, 5 or 6,

R represents H or a non-conjugated chain,

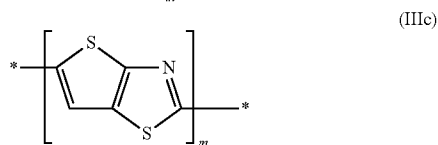
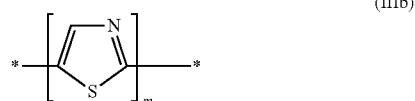
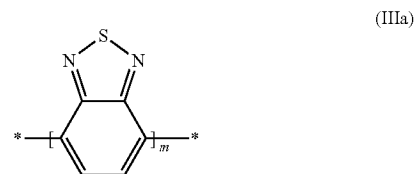
L are linear conjugated units according to the general formula (II)



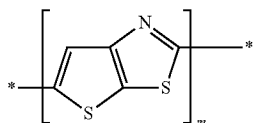
in which

[0009] x, y in each case independently of each other represent an integer from 0 to 20, particularly preferably from 0 to 10 and moreover preferably from 0 to 5, but very particularly preferably independently of each other represent 0, 1 or 2,

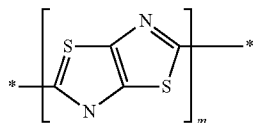
[0010] A represents an acceptor group according to one of the following formulae IIIa-IIIc



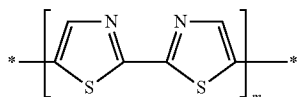
-continued



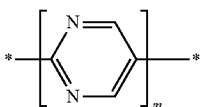
(IIIj)



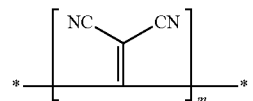
(IIIk)



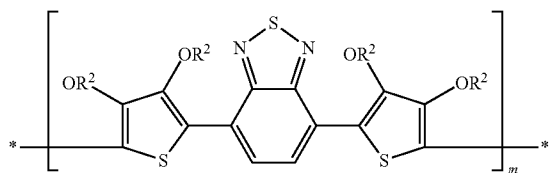
(IIIl)



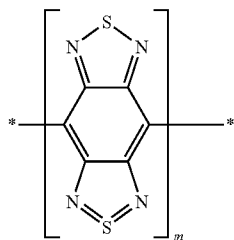
(IIIm)



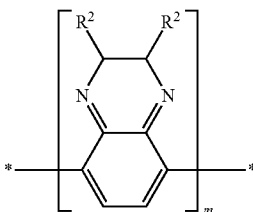
(IIIo)



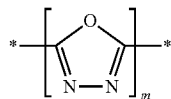
(IIIp)



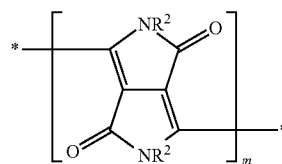
(IIIq)



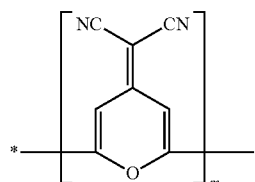
(IIIr)



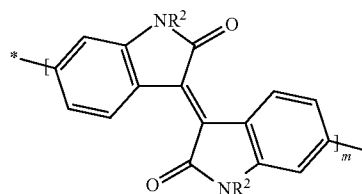
-continued



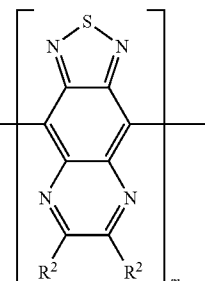
(IIIa)



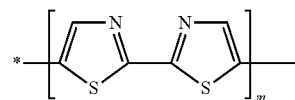
(IIIb)



(IIIc)



(IIId)



(IIIe)

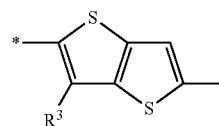
in which

**[0011]** m represents an integer from 1 to 20, particularly preferably from 1 to 10 and most preferably from 1 to 5,

**[0012]** R<sup>2</sup> represents H or a linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably a C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, a linear C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonoyl or phosphoryl groups, or an optionally substituted aromatic radical,

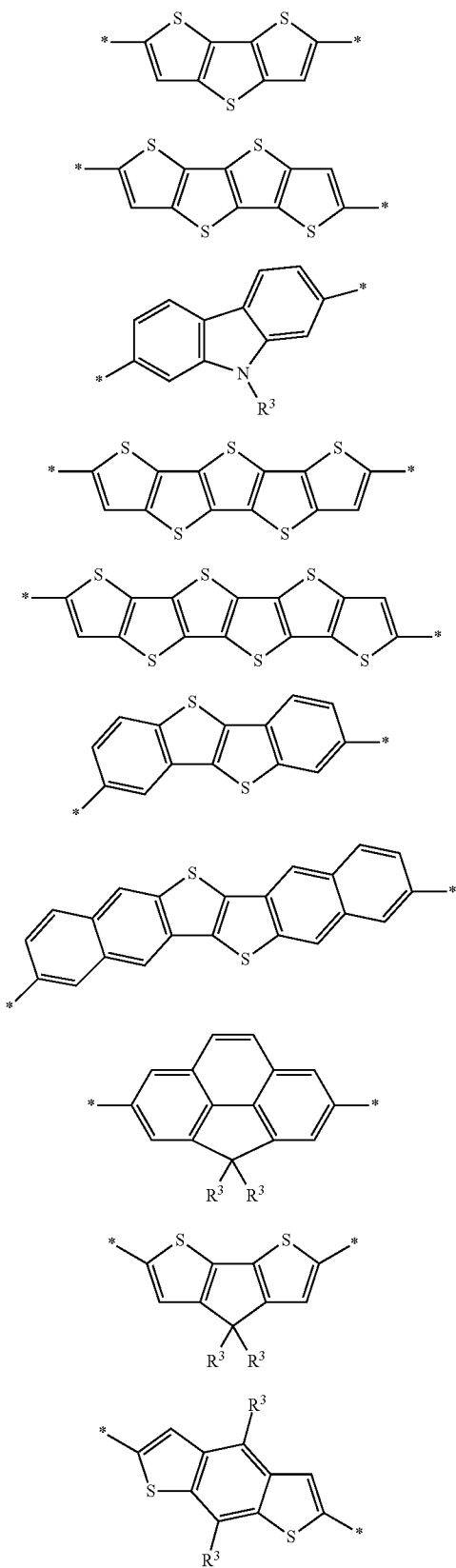
**[0013]** in the case of the acceptor group IIIh R≠H

**[0014]** M represents an aryl compound according to one of the following formulae IVa-IVr

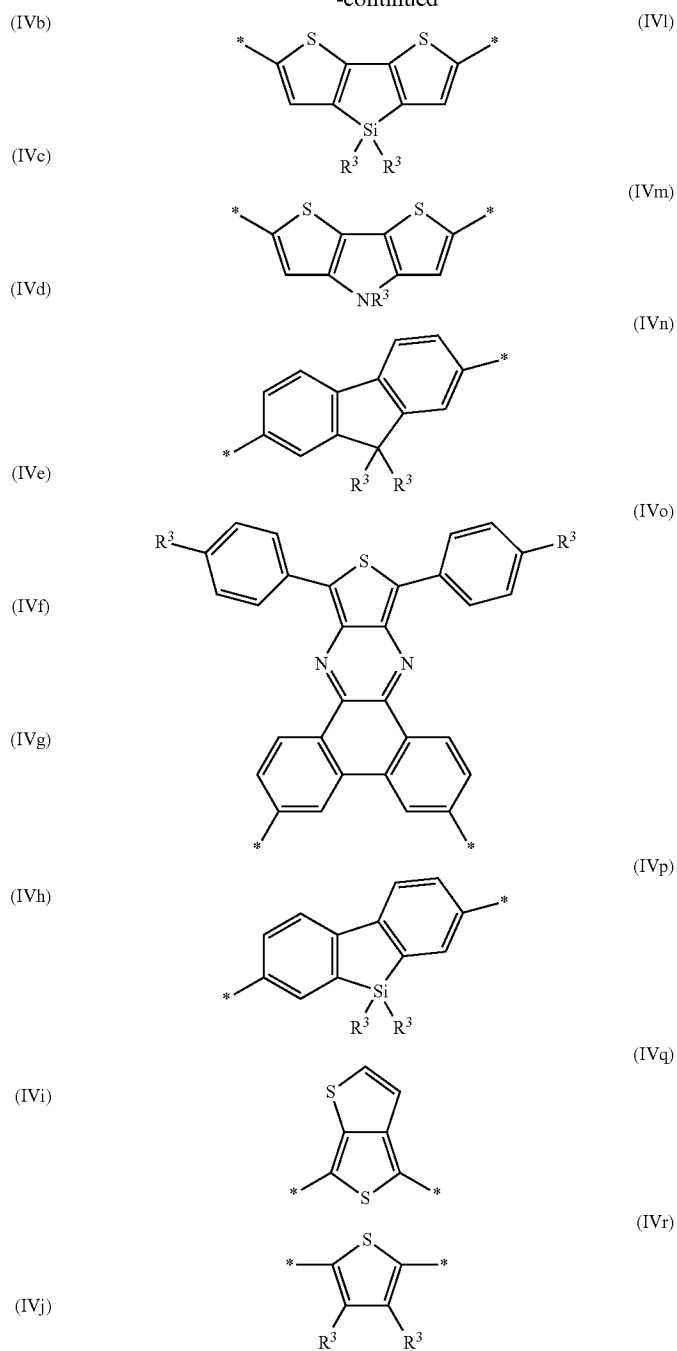


(IVa)

-continued



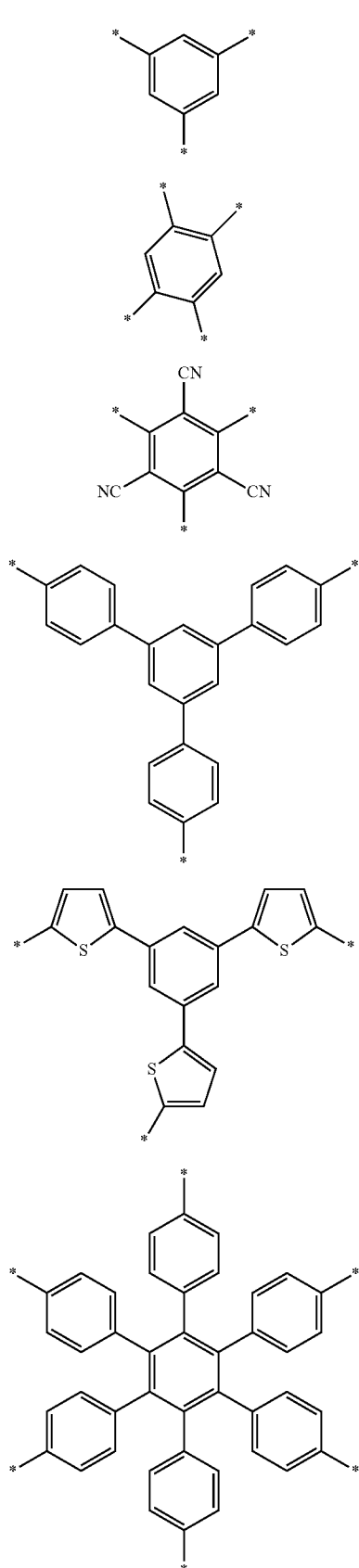
-continued



in which

[0015]  $R^3$  represents H or a linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably a  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, or a linear  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonoyl or phosphoryl groups, where, if the aryl compound A comprises two radicals  $R^3$ , these can be identical or different,

[0016] K represents a branching group according to one of the following formulae Va-Vt



(Va)

(Vb)

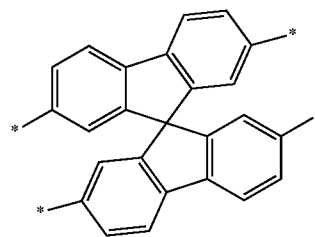
(Vc)

(Vd)

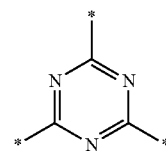
(Ve)

(Vf)

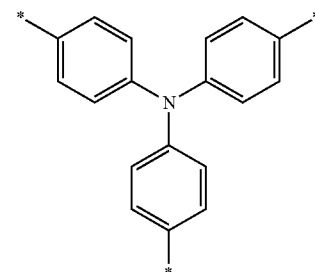
-continued



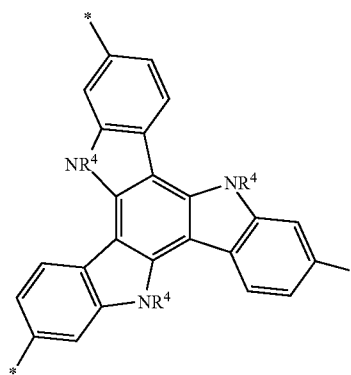
(Vg)



(Vh)



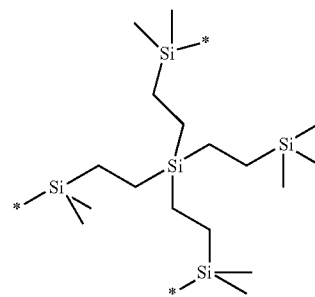
(Vi)



(Vj)

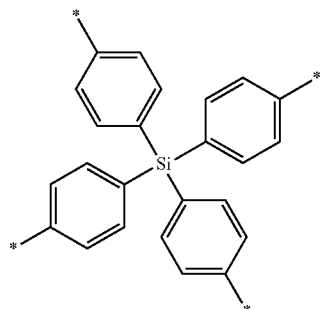


(Vk)

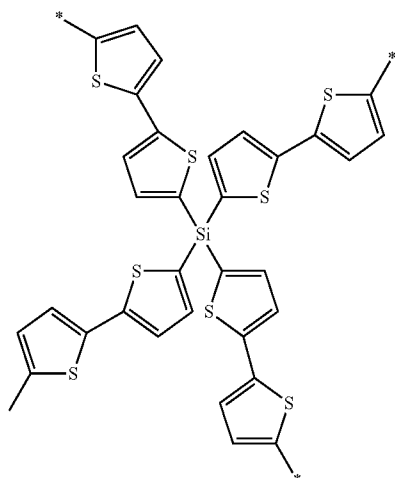


(Vl)

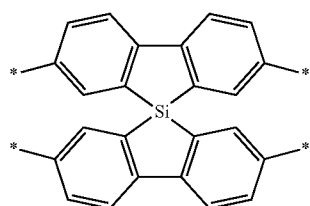
-continued



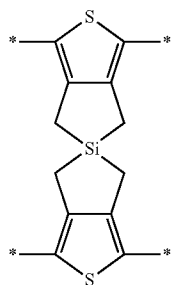
(Vm)



(Vn)

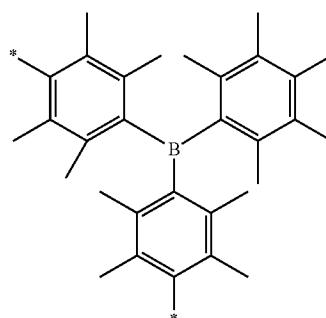


(Vo)

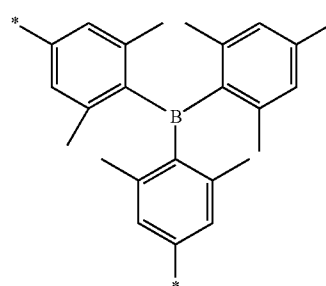


(Vp)

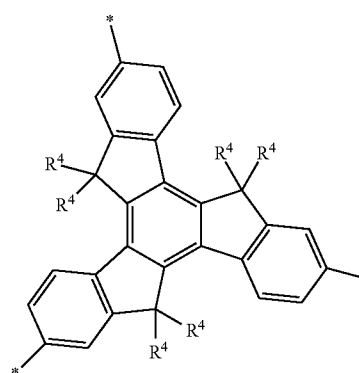
-continued



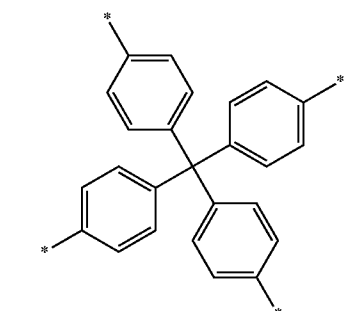
(Vq)



(Vr)



(Vs)



(Vt)

in which

**[0017]**  $R^4$  represents H or a linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably a  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, or a linear  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonoyl or phosphoryl groups.

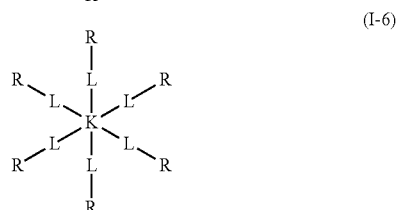
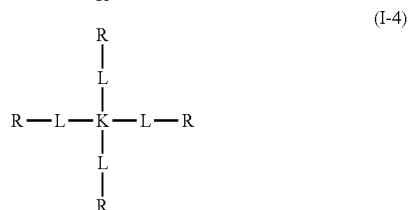
**[0018]** The positions labelled with \* in the formulae (II), (IIIa)-(IIIr), (IVa)-(IVr) and (Va)-(Vt) in each case identify the linkage sites. In the case of the formula (II), these are the bonding sites in which a linkage of the linear conjugated units L with the branching group K (via the structural element

$-[M]_x$ - if  $x>0$  or via the structural element -A- if  $x=0$ ) and the outer radical R (via the structural element  $-[M]_y$ - if  $y>0$  or via the structural element -A- if  $y=0$ ) takes place. In the case of the formulae (IIIa)-(IIIc), these are the bonding sites in which a linkage of the acceptor group A with the structural element  $-[M]_x$ - (if  $x>0$ ) or the branching group K (if  $x=0$ ) or the structural element  $-[M]_y$ - (if  $y>0$ ) or the radical R (if  $y=0$ ) takes place. In the case of the formulae (IVa)-(IVc), these are the bonding sites in which in the case of the structural element  $-[M]_x$ - a linkage of the unit M with the branching group K and with the acceptor group A or with a further unit M (if  $x>1$ ) takes place, and in the case of the structural element  $-[M]_y$ - a linkage of the unit M with the acceptor group A or a further unit M (if  $y>1$ ) and the radical R takes place. In the case of the formulae (Va)-(Vt), these are the bonding sites in which a linkage of the branching group K with the structural element  $-[M]_x$ - (if  $x>0$ ) or the acceptor group A (if  $x=0$ ) takes place.

**[0019]** The compounds according to the invention preferably have a so-called "core-shell structure", in which the branching group K forms the core and the units -L-R bonded to the core form the shell. The compounds can in principle be oligomers or polymers.

**[0020]** In the context of the invention, the core-shell structure is a structure at the molecular level, i.e. it relates to the structure of a molecule as such.

**[0021]** The compounds according to the invention have, if n is, for example, 3, 4 or 6, a structure according to the following formulae (I-3), (I-4) or (I-6):

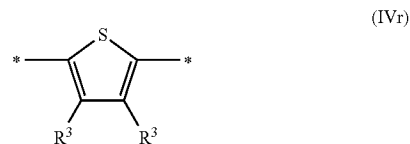


in which K, L and R have the abovementioned meaning.

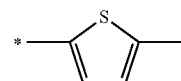
**[0022]** The radical R is preferably a non-conjugated chain. Preferred non-conjugated chains are those which have a high flexibility, i.e. a high (intra)molecular mobility, as a result interact readily with solvent molecules and thus generate an improved solubility. In the context of the invention, flexible is to be understood in the sense of (intra)molecularly mobile. The non-conjugated chains (R) are straight-chain or branched aliphatic, unsaturated or araliphatic chains which have 1 to 20 carbon atoms, preferably which have 1 to 12 carbon atoms,

and are optionally interrupted by oxygen, or  $C_3$ - $C_8$ -cycloalkylenes. Aliphatic and oxaliphatic groups, i.e. alkoxy groups, or straight-chain or branched aliphatic groups, in particular  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl groups, interrupted by one or more oxygen or sulphur atoms or silylene, phosphonyl or phosphoryl groups, are preferred. Linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl groups, in particular  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl groups, are particularly preferred according to the invention as radicals R. Examples of suitable radicals R are alkyl groups, such as n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-decyl and n-dodecyl groups, and alkoxy groups, such as n-hexyloxy, n-heptyloxy, n-octyloxy, n-nonyloxy, n-decyloxy and n-dodecyloxy groups, or  $C_3$ - $C_8$ -cycloalkylenes, such as cyclopentyl, cyclohexyl or cycloheptyl.

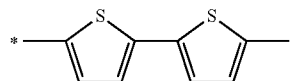
**[0023]** Compounds of the general formula (I) which are particularly preferred according to the invention are those in which the structural elements M in the linearly conjugated chains L comprise optionally substituted 2,5-thienylene (IVr)



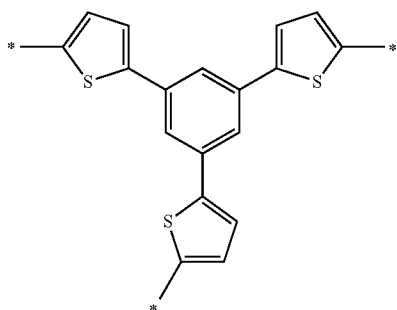
wherein the radicals  $R^3$  can be identical or different and represent H or a linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably a  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, or a linear  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonyl or phosphoryl groups. In this connection, structural elements M in which  $R^3$  in each case represents a hydrogen atom are very particularly preferred. In this context, the structural units M can be present as monomers (in this case x and y have the value 1)



or as dimers (in this case x and y have the value 2)

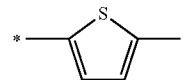


**[0024]** According to a particular embodiment of the compounds of the general formula (I) according to the invention, the branching group K represents a branching group of the formula (Ve), (Vg) or (Vi)



(Ve)

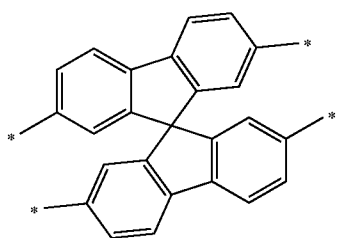
M represents 2,5-thienylene (IVr)



x represents 1;

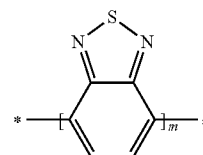
y represents 2;

A represents an acceptor group of the formula (IIIa)



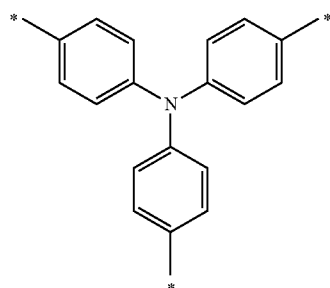
(Vg)

(IIIa)

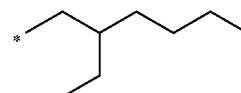


in which m represents 1; and

R represents a radical

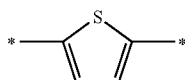


(Vi)



where the branching group of the formula (Vi) is very particularly preferred.

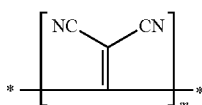
[0025] According to a first development of this particular embodiment of the compounds according to the invention, M represents 2,5-thienylene (IVr)



x represents 2;

[0026] y represents 0;

A represents an acceptor group of the formula (IIIh)



(IIIh)

in which m represents 1; and

R represents a  $\text{—C}_6\text{H}_{13}$  radical.

[0027] According to a second development of this particular embodiment of the compounds according to the invention,

[0028] Layers of the compounds of the general formula (I) according to the invention are preferably conductive or semi-conducting. The invention particularly preferably provides those layers of the compounds or mixtures which are semi-conducting. Those layers of the compounds which have a mobility for charge carriers of at least  $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  are particularly preferred. Charge carriers are e.g. positive hole charges.

[0029] The compounds according to the invention are typically readily soluble in the commonly available organic solvents and are therefore outstandingly suitable for processing from solution. Solvents which are suitable in particular are aromatics, ethers or halogenated aliphatic hydrocarbons, such as, for example, chloroform, toluene, benzene, xylenes, diethyl ether, methylene chloride, chlorobenzene, dichlorobenzene or tetrahydrofuran, or mixtures of these. The compounds according to the invention are conventionally soluble in these solvents to the extent of at least 0.1 wt. %, preferably at least 1 wt. %, particularly preferably at least 5 wt. %. The compounds according to the invention form high quality layers of uniform thickness and morphology from evaporated solutions and are therefore suitable for electronic uses, in particular as a semiconductor layer in organic solar cells.

[0030] A contribution towards achieving the abovementioned objects is also made by a process for the preparation of the compounds according to the invention, wherein

[0031] the  $\text{—[L-R]}$  radical or radicals or synthesis precursors of the  $\text{—[L-R]}$  radical or radicals are present as an organoboron compound and the branching group K is present as an aryl or heteroaryl halide, or

[0032] the  $\text{—[L-R]}$  radical or radicals or synthesis precursors of the  $\text{—[L-R]}$  radical or radicals are present as an aryl or heteroaryl halide and the branching group K is present as an organoboron compound,





[0044] A contribution towards achieving the abovementioned objects is also made by the compounds obtainable by the process described above.

[0045] A contribution towards achieving the abovementioned objects is also made by the use of the compounds according to the invention for the production of semiconducting layers for electronic components, but in particular for the production of semiconducting layers in organic solar cells. For use, the compounds according to the invention are applied to suitable substrates, for example to silicon wafers, polymer films or glass panes provided with electrical or electronic structures. All application processes are possible in principle for the application. Preferably, the compounds and mixtures according to the invention are applied from a liquid phase, i.e. from solution, and the solvent is then evaporated. The application from solution can be carried out by the known methods, for example by spraying, dipping, printing and knife-coating. Application by spin coating and by ink jet printing is particularly preferred. In this connection it is furthermore particularly preferable for the compounds according to the invention to be employed as a donor group in combination with fullerenes as an acceptor group.

[0046] The layers produced from the compounds according to the invention can be modified further after the application, for example by a heat treatment, e.g. passing through a liquid crystal phase, or for structuring e.g. by laser ablation.

[0047] A contribution towards achieving the abovementioned objects is also made by semiconducting layers which comprise the compounds according to the invention. According to a preferred embodiment of the semiconducting layer according to the invention, this comprises the compounds according to the invention as a donor group and fullerenes as an acceptor group, the weight ratio of compound according to the invention to fullerene preferably being in a range of from 10:1 to 1:10, particularly preferably in a range of from 2:1 to 1:5 and most preferably in a range of from 1:1 to 1:3.

[0048] A contribution towards achieving the abovementioned objects is moreover made by an electronic component comprising at least one semiconducting layer according to the invention. Preferred electronic components in this context are, in particular, organic solar cells.

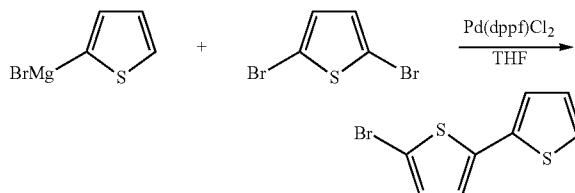
[0049] The invention is now explained in more detail with the aid of non-limiting examples.

[0050] Glass equipment was dried in an oven at 150° C. for one hour, assembled in the hot state and cooled under an inert gas (argon). Unless mentioned otherwise, exclusively anhydrous solvents were used. 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, N-bromosuccinimide, n-butyllithium solution, bis(dibenzylideneacetone)palladium, potassium acetate, tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), malonic acid dinitrile, ethylene glycol, heptanoyl chloride and 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) were obtained from SigmaAldrich Co.

[0051] 2-(2-Ethylhexyl)thiophene and 2,7-(thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (see US 2004/0229925 A1), 2-(2-bromothiophen-5-yl)-7-(thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (see Organic Letters 2009, 11, 863-866) and tris {4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2[dioxaborolane]phenyl)amine (see Jens Cremer, Peter Bauerle, Journal of Materials Chemistry, 2006, 16, 874-884) were prepared analogously to the literature cited here.

## EXAMPLE 1

[0052]

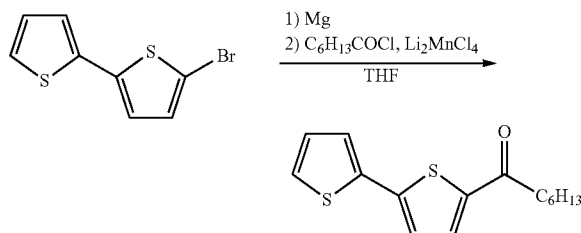


[0053] A solution of 2-bromothiophene (83.15 g, 0.51 mol) in 400 ml of THF was added dropwise to a suspension of magnesium filings (13.37 g, 0.55 mol) in 100 ml of THF in the course of 1 hour such that the solution boiled gently. The mixture was then heated under reflux for a further 4 hours. The Grignard solution obtained was added dropwise at room temperature to a solution of 2,5-dibromothiophene (120.97 g, 0.5 mol) and [bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) (4.08 g, 0.005 mol) in 500 ml of THF and the mixture was then boiled under reflux for 16 hours. The reaction mixture was stirred into 2,000 ml of ice-cooled water containing 600 ml of 1M HCl solution. The organic phase was separated off and the aqueous phase was extracted twice with 300 ml of MTBE each time. The combined organic phases were washed twice with 250 ml of water each time, dried over sodium sulphate and filtered. The solvent was evaporated in vacuo and the crude product obtained was distilled over a Vigreux column (0.2 mbar, 107-110° C. fraction). Yield: 45.9 g (37.5%) of product as a colourless solid which crystallized at room temperature (purity according to GC-MS >99%). <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 6.91 (d, 1H, J=3.8 Hz), 6.97 (d, 1H, J=3.8 Hz), 7.01 (dd, 1H, J=3.6 Hz, J=5.1 Hz), 7.11 (dd, 1H, J=1.2 Hz, J=3.6 Hz), 7.23 (dd, 1H, J=1.2 Hz, J=5.1 Hz).

## EXAMPLE 2

## 1-(2,2'-Bithien-5-yl)heptan-1-one

[0054]



[0055] A solution of 5-bromo-2,2'-bithiophene (10.5 g, 42.8 mmol) in 110 ml of THF was added dropwise to a suspension of magnesium filings (1.04 g, 43.7 mmol) in 10 ml of THF. The Grignard solution was boiled under reflux for 2 hours, subsequently cooled to room temperature and added dropwise to a solution of heptanoyl chloride (6.34 g, 34 mmol) and freshly prepared Li<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub> (1.07 mmol) at 0° C. The mixture was subsequently warmed to room temperature in the course of 2 hours and then stirred further for one hour.

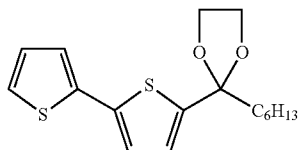
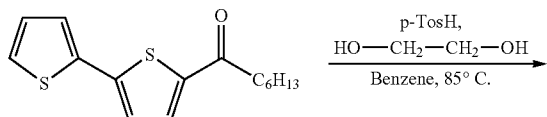
$\text{Li}_2\text{MgCl}_4$  was prepared from  $\text{MgCl}_2$  (135 mg, 1.07 mmol) and  $\text{LiCl}$  (95 mg, 2.24 mmol) by stirring in 15 ml of THF at room temperature for 2 hours.

**[0056]** The reaction solution was added to 400 ml of water and 600 ml of diethyl ether. The organic phase was separated off and washed with water, dried over sodium sulphate and filtered. The solvent was evaporated in vacuo and the residue was dried in vacuo. 12.1 g of crude product with a content of 98% (measured by GPC) were obtained. Chromatography over silica gel (mobile phase: toluene-hexane 1:1) resulted in a pure product (yield: 10.70 g, 94%).  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 0.88 (t, 3H,  $J=6.7$  Hz), 1.20-1.45 (overlapping signals, 6H), 1.73 (m, 2H,  $M=5$ ,  $J=7.3$  Hz), 2.85 (t, 2H,  $J=7.3$  Hz), 7.15 (d, 1H,  $J=3.7$  Hz), 7.30 (s, 1H), 7.28-7.33 (overlapping signals, 2H), 7.58 (d, 1H,  $J=4.3$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): ( $\delta$  [ppm]) 14.03, 22.48, 24.85, 28.99, 31.58, 39.02, 124.06, 125.48, 126.33, 128.18, 132.48, 136.38, 142.32, 145.24, 193.27. Calculated (%) for  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{OS}_2$ : C, 64.71; H, 6.52; S, 23.03. Found: C, 64.89; H, 6.61; S, 22.79.

## EXAMPLE 3

2-(2,2'-Bithien-5-yl)-2-hexyl-1,3-dioxolane

**[0057]**



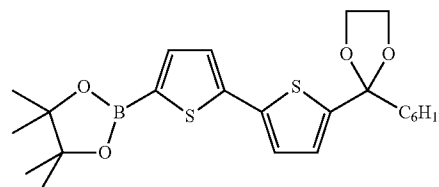
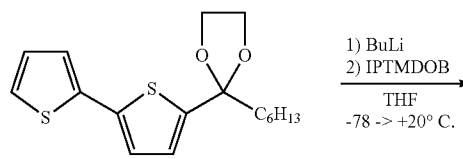
**[0058]** 1-(2,2'-Bithien-5-yl)heptan-1-one (10.0 g, 35.9 mmol) was dissolved in hot anhydrous benzene (350 ml). When dissolution was complete, 4-toluenesulphonic acid (p-TosH) (1.37 g, 7.2 mmol) and ethylene glycol (80 ml, 89 g, 1.44 mol) were added. The solution was then boiled at 110°C for 18 hours using a water separator. Thereafter, a saturated aqueous sodium hydrogencarbonate solution was added and the mixture was extracted with 3x300 ml of toluene. The combined organic phases were dried over sodium sulphate and filtered. The solvent was evaporated in vacuo and the residue was dried in vacuo. 11.79 g of crude product were obtained with a product content of 80% (according to  $^1\text{H}$  NMR analysis). The crude product was purified by chromatography over silica gel (eluent: toluene) and recrystallized from hexane (yield: 8.35 g, 72%).  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 0.87 (t, 3H,  $J=6.7$  Hz), 1.18-1.48 (overlapping signals, 8H), 1.99 (t, 2H,  $J=7.3$  Hz), 3.93-4.08 (overlapping signals, 4H), 6.88 (d, 1H,  $J=3.7$  Hz), 6.97-7.03 (overlapping signals, 3H), 7.12 (dd, 1H,  $J=1.2$  and 2.4 Hz), 7.18 (dd,

1H,  $J=1.2$  and 4.3 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] 14.06, 22.55, 23.68, 29.25, 31.71, 40.55, 64.97, 108.98, 123.34, 123.52, 124.28, 125.00, 127.75, 136.86, 137.38, 147.71. Calculated (%) for  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$ : C, 63.32; H, 6.88; S, 19.89. Found: C, 63.55; H, 6.94; S, 19.75.

## EXAMPLE 4

2-[5'-(2-Hexyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2'-bithien-5-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane

**[0059]**



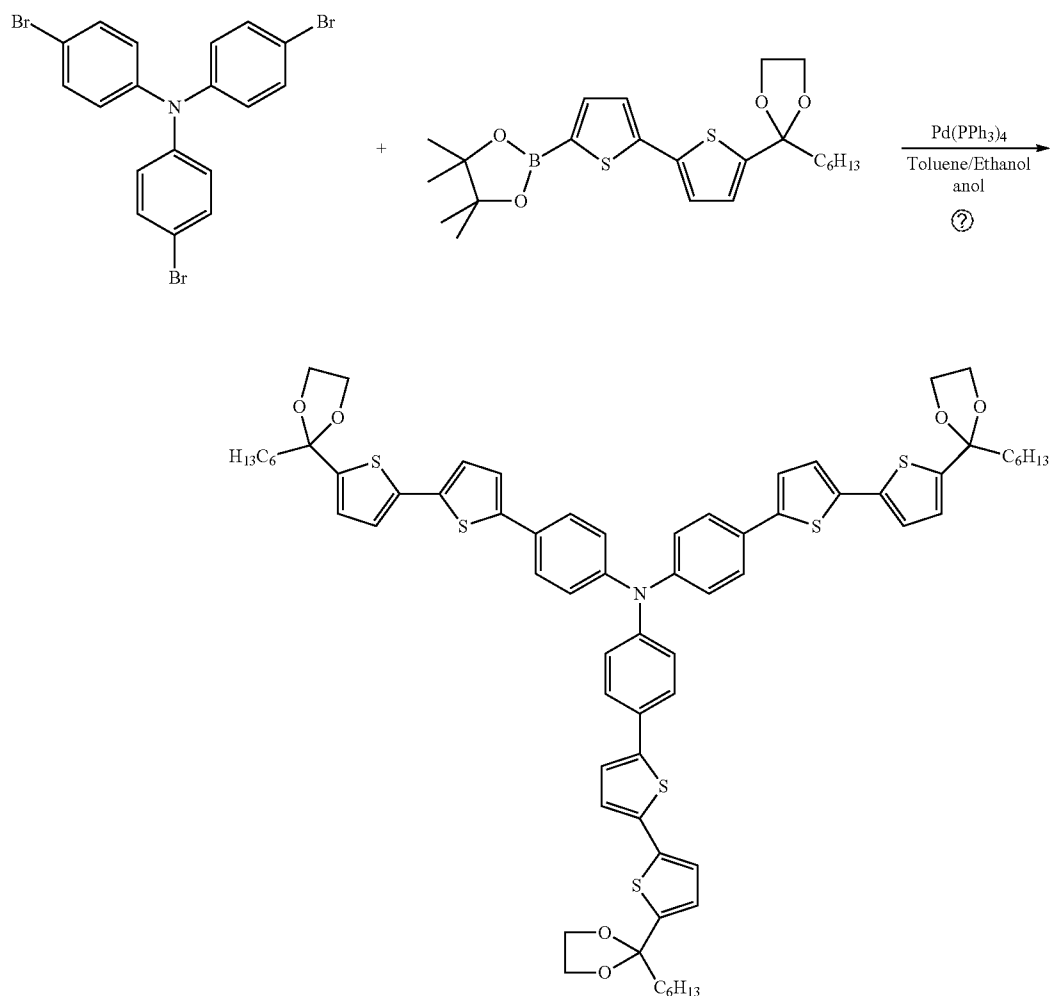
**[0060]** A 1.6 M solution of n-butyllithium (15.70 ml, 25.1 mmol) in hexane was added dropwise at  $-78^\circ\text{C}$ . to a solution of 2-(2,2'-bithien-5-yl)-2-hexyl-1,3-dioxolane (8.10 g, 25.1 mmol) in 250 ml of THF. The reaction solution was stirred at  $-78^\circ\text{C}$ . for 60 minutes. 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (5.124 ml, 25.1 mmol) was then added in one portion. The reaction solution was stirred at  $-78^\circ\text{C}$ . for 1 hour, the cooling bath was then removed and the solution was stirred for a further hour. When the reaction was complete, 600 ml of freshly distilled diethyl ether were added. 25 ml of a 1M HCl solution were then added dropwise. The organic phase was separated off, washed with water, dried over sodium sulphate and filtered.

**[0061]** After evaporation of the solvent in vacuo, 11.26 g (95%) of product were obtained (98% purity according to GPC). The product was employed in the subsequent reaction without further purification.  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 0.84 (t, 3H,  $J=6.7$  Hz), 1.18-1.48 (overlapping signals with a maximum at 1.33 ppm, 20H), 1.99 (t, 2H,  $J=7.3$  Hz), 3.93-4.08 (overlapping signals, 4H), 6.88 (d, 1H,  $J=3.7$  Hz), 7.06 (d, 3H,  $J=3.7$  Hz), 7.18 (d, 1H,  $J=3.7$  Hz), 7.49 (d, 1H,  $J=3.7$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] 14.06, 22.54, 23.64, 24.73, 29.24, 31.70, 40.54, 64.99, 84.14, 108.95, 124.05, 124.73, 125.13, 136.72, 137.90, 144.12, 146.44. Calculated (%) for  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{BO}_4\text{S}_2$ : C, 61.60; H, 7.42; S, 14.30. Found: C, 61.45; H, 7.27; S, 14.24.

## EXAMPLE 5

Tris{4-[5'-(2-hexyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2,2'-bithien-5-yl]phenyl}amine

[0062]



Ⓜ indicates text missing or illegible when filed

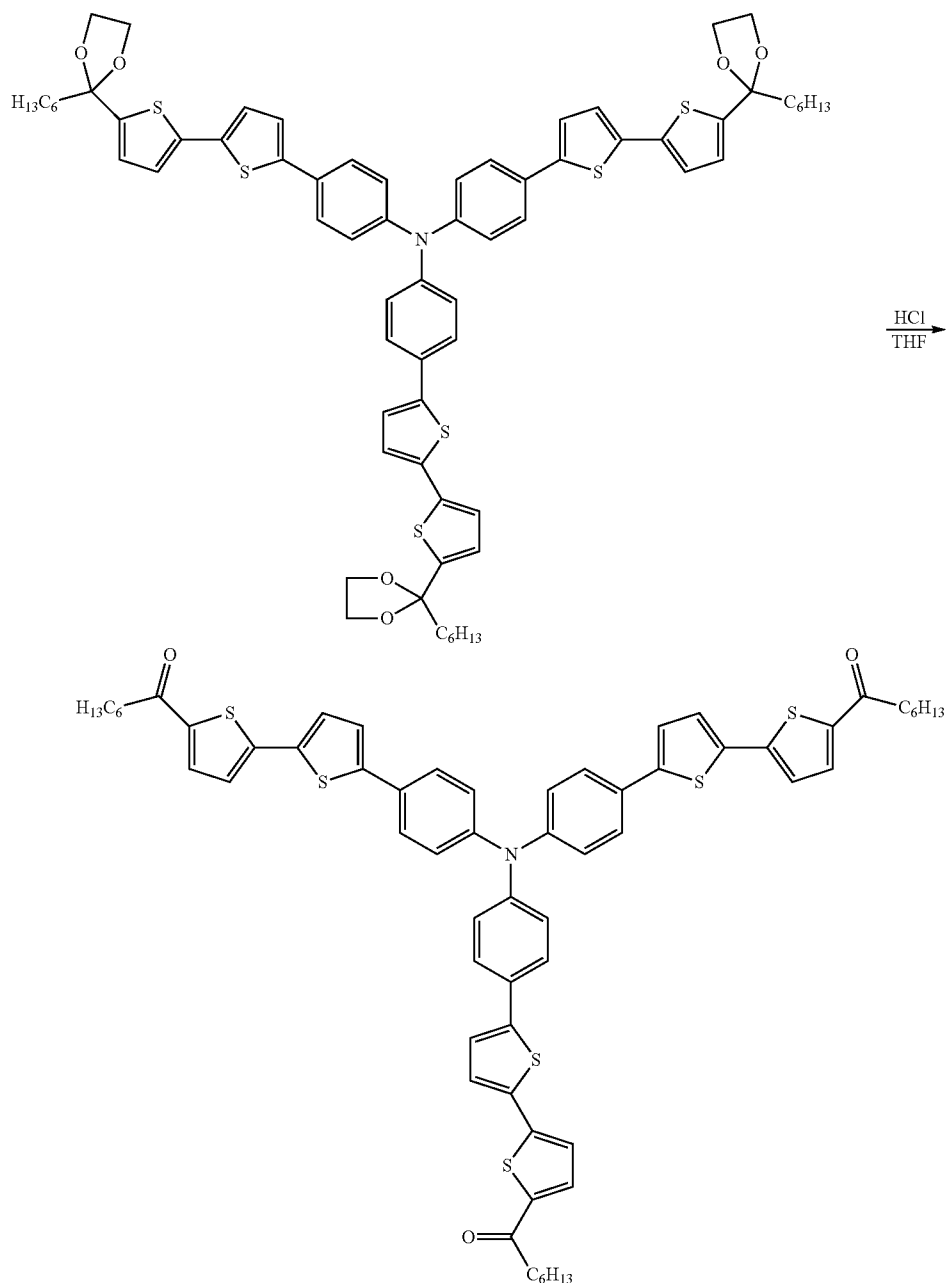
[0063] The degassed solutions of tris(4-bromophenyl)amine (1.26 g, 2.61 mmol) and 2-[5'-(2-hexyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2,2'-bithien-5-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (4.4 g, 9.8 mmol) in 60 ml of toluene, 10 ml of ethanol and an aqueous 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution (14 ml) were added to Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (340 mg, 0.29 mmol) and the mixture was boiled under reflux for 12 hours. When the reaction was complete, 200 ml of toluene and 100 ml of water containing 29 ml of a 1N HCl solution were added. The organic phase was separated off, washed with water, dried over sodium sulphate and filtered. For purification, the crude product was

chromatographed over silica gel (eluent: toluene), and was obtained as pale yellow crystals (yield: 2.32 g, 74%). <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] 0.85 (t, 9H, J=6.7 Hz), 1.18-1.48 (overlapping signals, 24H), 2.00 (t, 6H, J=7.3 Hz), 3.93-4.08 (overlapping signals, 12H), 6.89 (d, 3H, J=3.7 Hz), 7.02 (d, 3H, J=3.7 Hz), 7.07-7.17 (overlapping signals, 12H), 7.48 (d, 6H, J=8.5 Hz). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] 14.07, 22.56, 23.69, 29.27, 31.73, 40.57, 65.00, 109.01, 123.09, 123.11, 124.40, 124.44, 125.10, 126.50, 128.94, 136.11, 136.97, 142.65, 145.66, 146.40. Calculated (%) for C<sub>69</sub>H<sub>75</sub>NO<sub>6</sub>S<sub>6</sub>: C, 68.68; H, 6.26; N, 1.16; S, 15.94. Found: C, 68.89; H, 6.29; N, 1.08; S, 15.75.

## EXAMPLE 6

1,1',1''-[Nitrilotris(4,1-phenylene-2,2'-bithiene-5',5'-diyl)]triheptan-1-one

[0064]



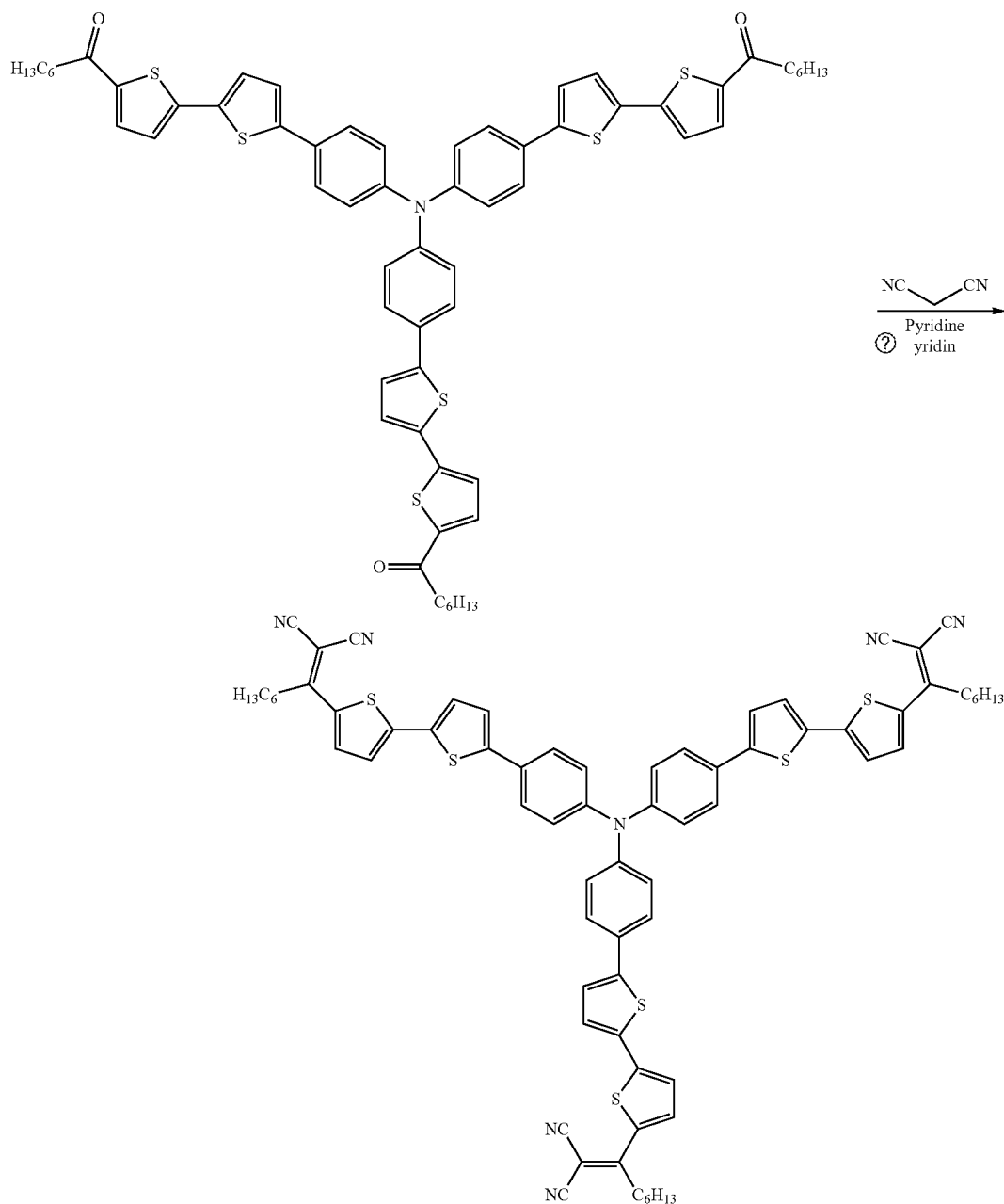
[0065] 5.5 ml of a 1M HCl solution were added dropwise to a solution of tris {4-[5'-(2-hexyl-1,3-dioxolan-2-yl)-2,2'-bithien-5-yl]phenyl} amine (2.2 g, 1.8 mmol) in 70 ml of THF. After the solution had been stirred at room temperature for 2 hours, it was heated under reflux for a further 2 hours, the product partly precipitating as a yellow powder. When the reaction had ended, the organic phase was separated off and washed with water and the product was filtered off (yield:

1.52 g, 98%). <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] 0.88 (t, 9H, J=6.1 Hz), 1.22-1.45 (overlapping signals, 18H), 1.74 (m, 6H, M=5, J=7.3 Hz), 2.86 (t, 6H, J=7.3 Hz), 7.11-7.18 (overlapping signals, 9H), 7.20 (d, 3H, J=3.7 Hz), 7.27 (d, 3H, J=3.7 Hz), 7.52 (d, 6H, J=8.5 Hz), 7.59 (d, 3H, J=4.3 Hz). Calculated (%) for C<sub>63</sub>H<sub>63</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>6</sub>: C, 70.42; H, 5.91; N, 1.30; S, 17.90. Found: C, 71.10; H, 5.94; N, 1.19; S, 17.61.

## EXAMPLE 7

2,2',2''-[Nitrilotris(4,1-phenylene-2,2'-bithiene-5',5'-  
diythept-1-yl-1-ylidene)]trimalononitrile

[0066]



② indicates text missing or illegible when filed

[0067] 1,1',1''-[Nitrilotris(4,1-phenylene-2,2'-bithiene-5',5'-diyl)] triheptan-1-one (1.78 g, 1.7 mmol), malonic acid dinitrile (1.31 g, 19.9 mmol) and anhydrous pyridine were stirred in a reaction vessel for 10 hours under microwave heating (105° C.). When the reaction was complete, the pyridine was removed in vacuo and the product was purified by chromatography with silica gel (eluent: toluene). 1.44 g

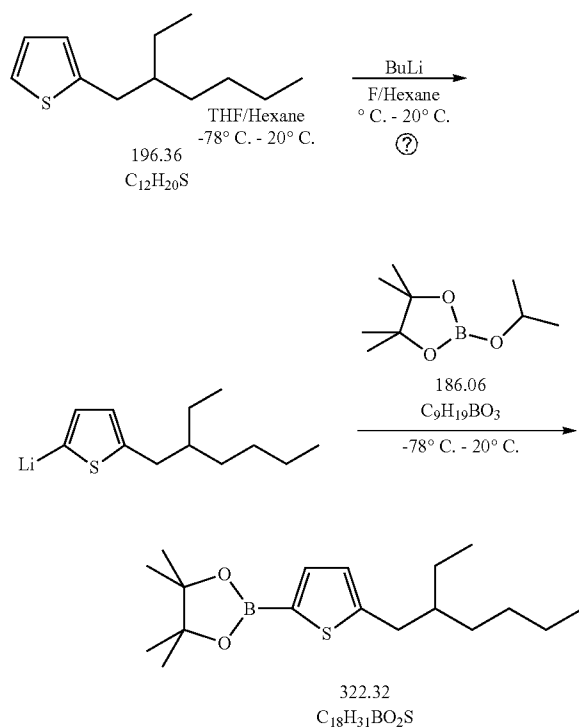
(84%) of the pure product were obtained as a black powder. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] 0.89 (t, 9H, J=6.7 Hz), 1.20-1.50 (overlapping signals, 18H), 1.7 (m, 6H, M=5, J=7.3 Hz), 2.92 (t, 6H, J=7.3 Hz), 7.16 (d, 6H, J=8.5 Hz), 7.24 (d, 3H, J=3.7 Hz), 7.27 (d, 3H, J=4.3 Hz), 7.35 (d, 3H, J=3.7 Hz), 7.51 (d, 6H, J=8.5 Hz), 7.95 (d, 3H, J=4.3 Hz). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] 13.97, 22.42, 29.19, 30.44, 31.26,

37.50, 113.87, 114.68, 123.83, 124.55, 124.78, 126.88, 127.64, 128.45, 133.76, 135.07, 135.15, 146.20, 146.72, 146.84, 166.32. Calculated (%) for  $C_{72}H_{63}N_7S_6$ : C, 70.96; H, 5.21; N, 8.04; S, 15.79. Found: C, 71.15; H, 5.31; N, 7.97; S, 15.52.

## EXAMPLE 8

2-[5-(2-Ethylhexyl)thien-2-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (EH-T-BPin)

[0068]



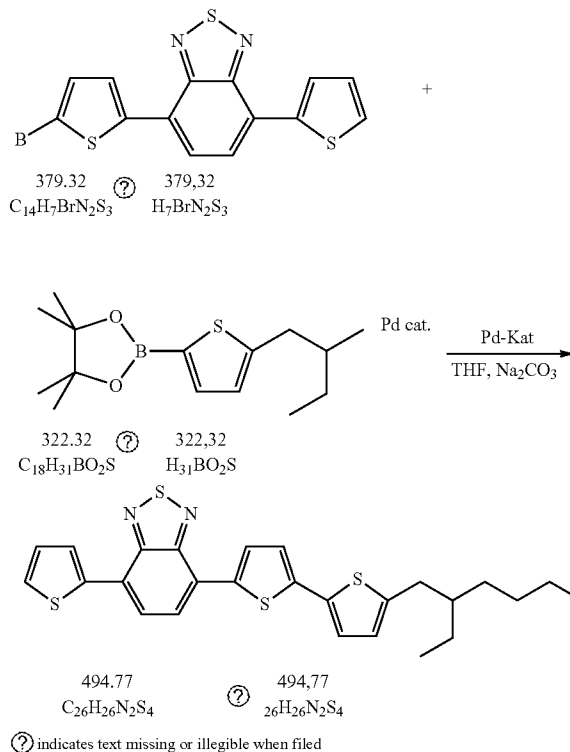
Ⓢ indicates text missing or illegible when filed

[0069] 41 ml of n-butyllithium (2.5 M in hexane) were added at  $-78^\circ C.$  to 150 ml of THF. Thereafter, a solution of 20 g of EH-T in 150 ml of THF was added at  $-65^\circ C.$  in the course of 30 minutes and the mixture was stirred at  $-78^\circ C.$  for 1 h. After warming to  $0^\circ C.$ , the mixture was cooled again to  $-65^\circ C.$ , 21 ml of 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane were added all at once and the mixture was stirred in the cold for 20 min and at room temperature overnight. The cloudy solution was stirred into 600 ml of MTBE and the resulting mixture was added to a solution of 900 ml of ice-water with 100 ml of HCl (1M). After separation of the phases, the organic phase was washed with  $2 \times 500$  ml of water and dried over sodium sulphate and the solvent was removed on a rotary evaporator. Yield: 0.58 g (93%) of a pale pink clear oil;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.47 (d,  $J=3.4$  Hz, 1H), 6.84 (d,  $J=3.4$  Hz, 1H), 2.79 (d,  $J=6.9$  Hz, 2H), 1.64-1.56 (m, 1H), 1.37-1.24 (m, 20H), 0.88 (dd,  $J=8.4, 6.4$  Hz, 6H).

## EXAMPLE 9

2-{2-[5-(2-Ethylhexyl)thien-2-yl]-thien-5-yl}-7-(thien-2-yl)-2,1,3-benzothia-diazole (EH-2T-BTD-T)

[0070]

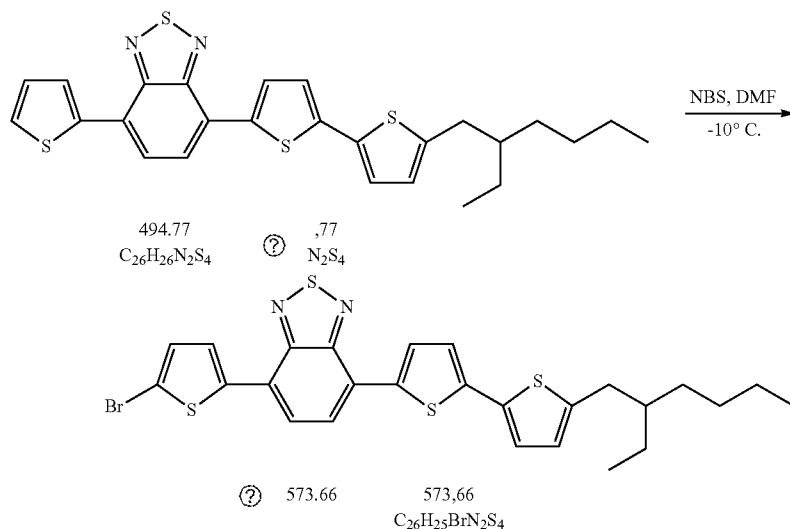


[0071] 350 mg of tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0) and 25 ml of degassed 2 M sodium carbonate solution were added to a degassed solution of 7.33 g of Br-T-BTD-T and 6.00 g of EHT-BPin in 110 ml of tetrahydrofuran and the mixture was stirred at  $60^\circ C.$  for 22 h. Thereafter, a further 2 g of EH-T-BPin and 150 mg of tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) were added and stirring was continued until the conversion was complete. The reaction mixture was added to 260 ml of ice-cooled hydrochloric acid (0.1M), while stirring, and the mixture was stirred for 15 min. It was extracted by shaking with  $5 \times 100$  ml of toluene. The combined organic phases were washed with  $2 \times 100$  ml of water, dried over sodium sulphate and concentrated on a rotary evaporator and the residue was dried. The substance was purified by chromatography (mobile phase: hexane/toluene 4/1). 4.0 g (70%) of a red solid were obtained.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.12 (dd,  $J=3.6, 1.1$  Hz, 1H), 8.03 (d,  $J=3.9$  Hz, 1H), 7.85 (q,  $J=7.6$  Hz, 2H), 7.46 (dd,  $J=5.2, 1.0$  Hz, 1H), 7.21 (dd,  $J=5.0, 3.8$  Hz, 1H), 7.19 (d,  $J=3.9$  Hz, 1H), 7.11 (d,  $J=3.5$  Hz, 1H), 6.71 (d,  $J=3.5$  Hz, 1H), 2.76 (d,  $J=6.8$  Hz, 2H), 1.61 (dt,  $J=11.9, 6.0$  Hz, 1H), 1.44-1.23 (m, 8H), 0.91 (t,  $J=7.4$  Hz, 6H).

## EXAMPLE 10

2-(2-Bromothiien-5-yl)-7-{2-[5-(2-ethylhexyl)-thien-2-yl]-thien-5-yl}-2,1,3-benzothiadiazole (EH-2T-BTD-T-Br)

[0072]



Ⓜ indicates text missing or illegible when filed

[0073] A solution of 2.67 g of N-bromosuccinimide in 200 ml of anhydrous DMF was added dropwise at 0° C. to a solution, kept in the dark, of 6 g of EH-2T-BTD-T in 200 ml of anhydrous

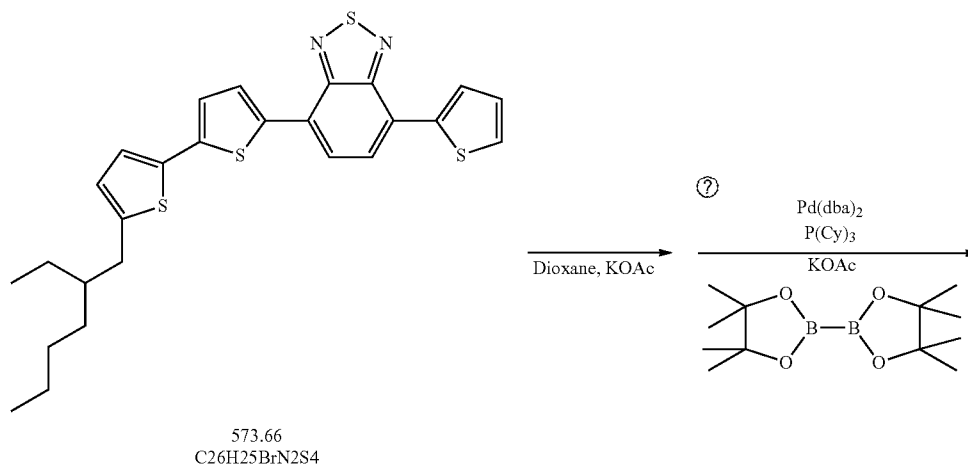
[0074] DMF in the course of 95 min and the mixture was stirred at RT overnight. A further 0.52 g (0.5 eq) of N-bromosuccinimide was subsequently added in small portions and the mixture was stirred for a further hour. The solution was stirred into 800 ml of ice-water with evolution of heat and the mixture was subsequently stirred for 20 min. The red suspension was extracted with 3×250 ml of toluene. The combined toluene phases were washed with 2×250 ml of water, dried over sodium sulphate and concentrated on a rotary evaporator and the Bordeaux red solid was dried. Yield: 3.52 g, (48%). <sup>1</sup>H

NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.04 (d, J=3.9 Hz, 1H), 7.83 (d, J=7.6 Hz, 1H), 7.80 (d, J=2.9 Hz, 1H), 7.79 (d, J=7.7 Hz, 1H), 7.19 (d, J=3.9 Hz, 1H), 7.15 (d, J=3.9 Hz, 1H), 7.11 (d, J=3.5 Hz, 1H), 6.71 (d, J=3.5 Hz, 1H), 2.76 (d, J=6.7 Hz, 2H), 1.65-1.57 (m, 1H), 1.43-1.27 (m, 98H), 0.95-0.88 (m, J=9.1, 5.7 Hz, 6H).

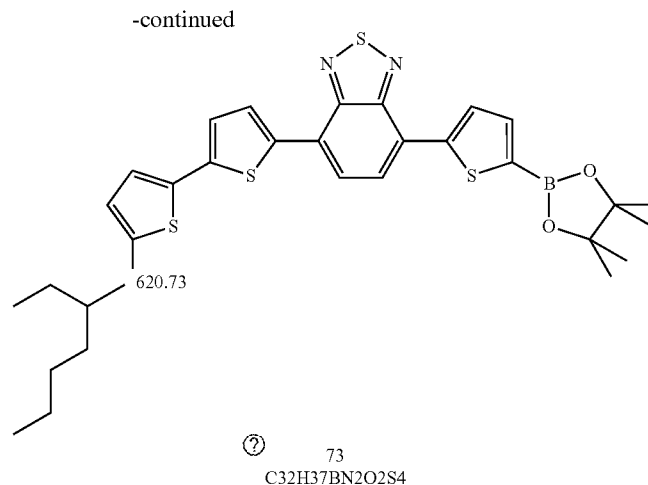
## EXAMPLE 11

2-[2-(4,4,5,5,-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-thien-5-yl]-7-{2-[5-(2-ethylhexyl)thien-2-yl]-thien-5-yl}-2,1,3-benzothiadiazole (EH-2T-BTD-T-BPin)

[0075]







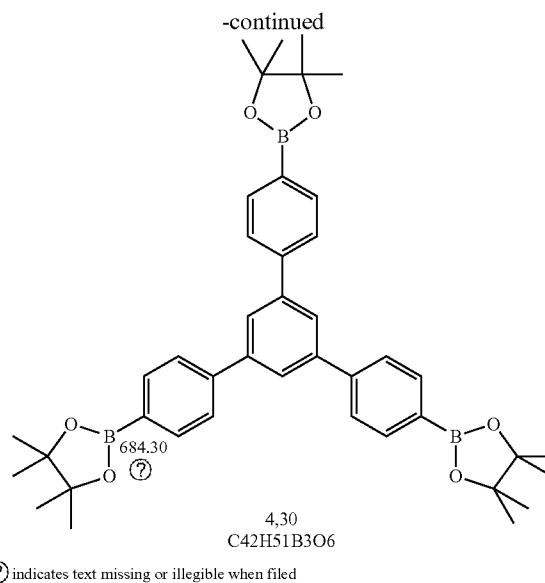
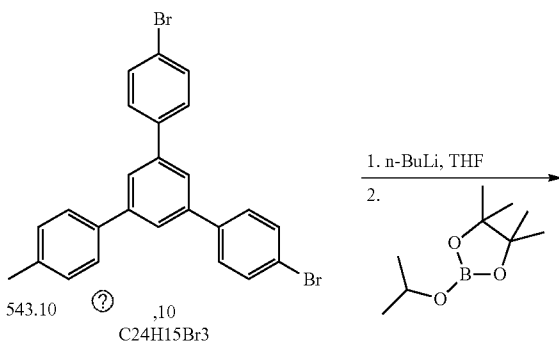
② indicates text missing or illegible when filed

**[0076]** Bis(dibenzylideneacetone)palladium, tricyclohexylphosphine, EH-2T-BTD-T-Br, 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) and potassium acetate were dried in a vacuum drying cabinet at 40° C. for 6 h. A suspension of 0.32 g of tricyclohexylphosphine and 0.28 g of bis(dibenzylideneacetone)palladium in 60 ml of dioxane was stirred for 30 min. 6.08 g of EH-2T-BTD-T-Br in 25 ml of dioxane were subsequently added. Thereafter, 2.97 g of 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) and finally 1.6 g of potassium acetate were added. The reaction mixture was heated at 80° C. for 4 h. The solution was stirred into 250 ml of water and the suspension obtained was extracted with 4×120 ml of toluene. The combined organic phases were washed with 2×100 ml of water and 100 ml of saturated aqueous sodium chloride solution, dried over sodium sulphate and concentrated on a rotary evaporator. The dark red residue was taken up again in chloroform, adsorbed on silica gel and filtered over silica gel with 5 l of methanol. Yield: 2.2 g (34%) of a dark red filmy solid. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.18 (d, J=3.8 Hz, 1H), 8.05 (d, J=3.9 Hz, 1H), 7.93 (d, J=7.7 Hz, 1H), 7.85 (d, J=7.7 Hz, 1H), 7.71 (d, J=3.8 Hz, 1H), 7.20 (d, J=3.9 Hz, 1H), 7.12 (d, J=3.5 Hz, 1H), 6.71 (d, J=3.5 Hz, 1H), 2.76 (d, J=6.7 Hz, 2H), 1.92 (m, 1H), 1.38 (s, 12H), 1.40-1.24 (m, 8H), 0.97-0.85 (m, 6H).

#### EXAMPLE 12

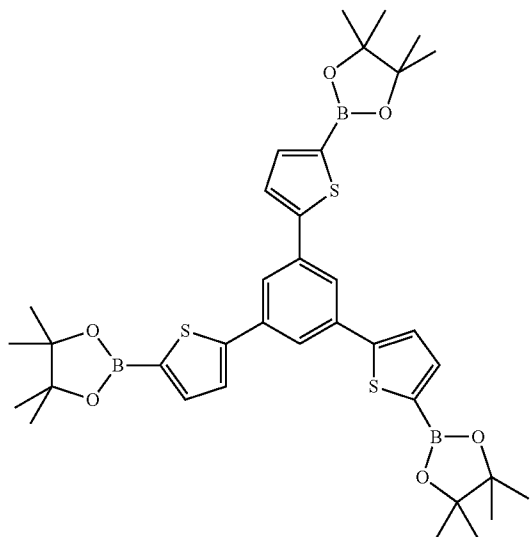
1,3,5{4-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane)phenyl}benzene

**[0077]**

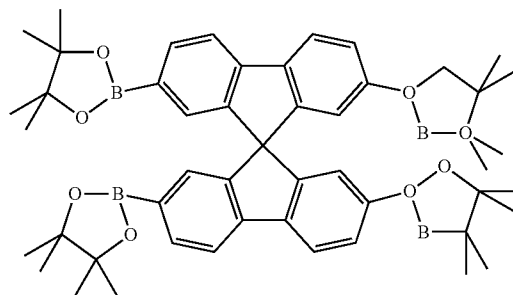


**[0078]** 2.4 ml of n-butyllithium (2 M in hexane) were added at -80° C. to a solution of 1.09 g of 1,3,5-(4-bromophenyl)benzene in 40 ml of THF. The mixture was stirred at -80° C. for 1 h and 1.3 ml of 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane were subsequently added to the resulting suspension. After warming to room temperature, the solvent was removed. The residue was suspended in chloroform and subsequently suspended in water. After separation of the phases, the aqueous phase was extracted with chloroform. The combined chloroform phases were dried over sodium sulphate and concentrated to 2 ml on a rotary evaporator. 10 ml of hot ethanol were added to the residue and the mixture was recrystallized at 24° C. overnight. The product obtained was filtered off with suction and dried in vacuo.

**[0079]** The compounds according to the invention can also be prepared in an analogous manner starting from the following branching groups K present as an organoboron compound:

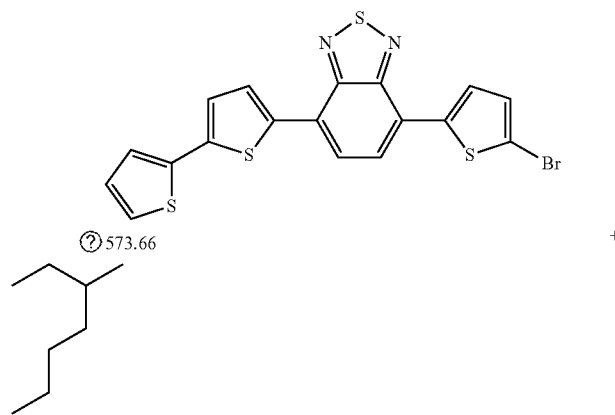


-continued



EXAMPLE 13

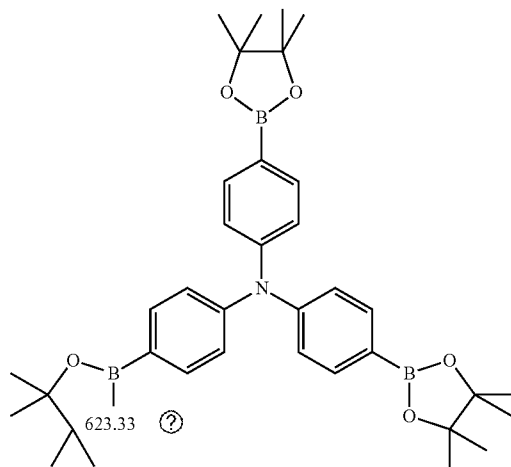
[0080] Tris-4-{2-[2-(2-[5-(2-ethyhexyl)-thien-2-yl]-thien-5-yl)-2,1,3-benzothiadiazol-7-yl]-thien-5-yl}-phenylamine



573.66

+

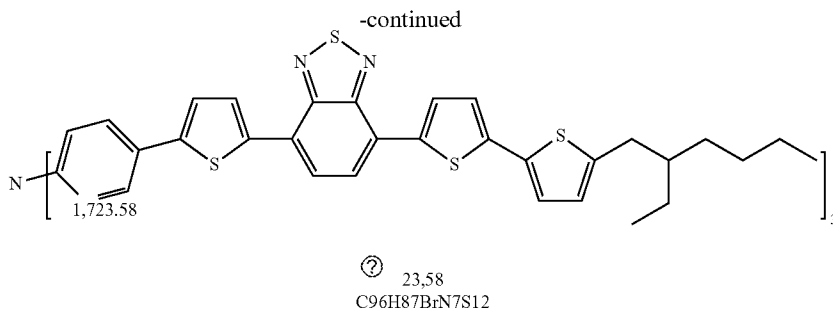
C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>BrN<sub>2</sub>S<sub>4</sub>



Pd[P(Ph)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2M)  
THF, H<sub>2</sub>O

623.33

23,22  
C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>

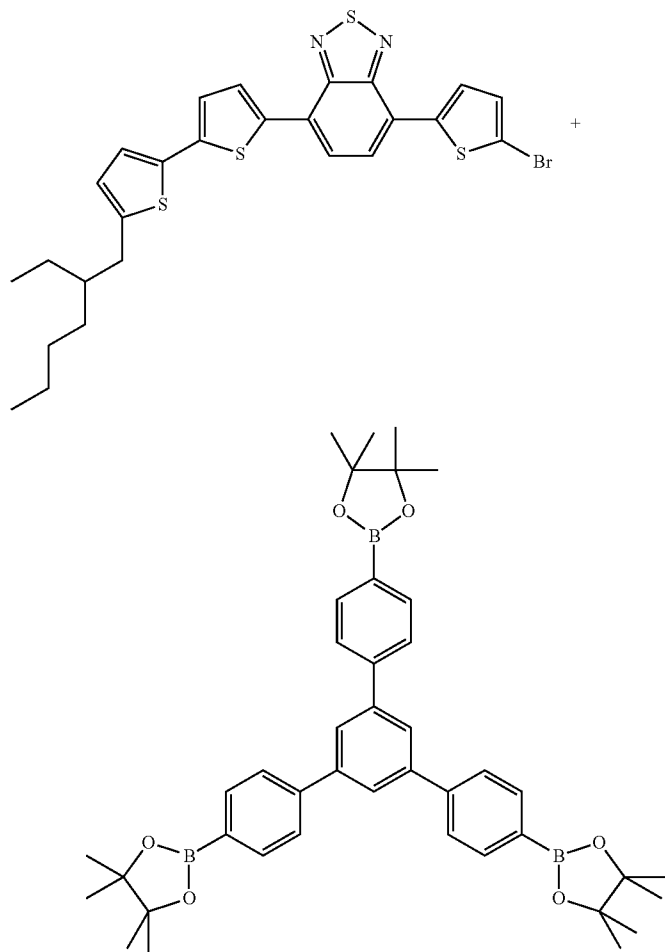


② indicates text missing or illegible when filed

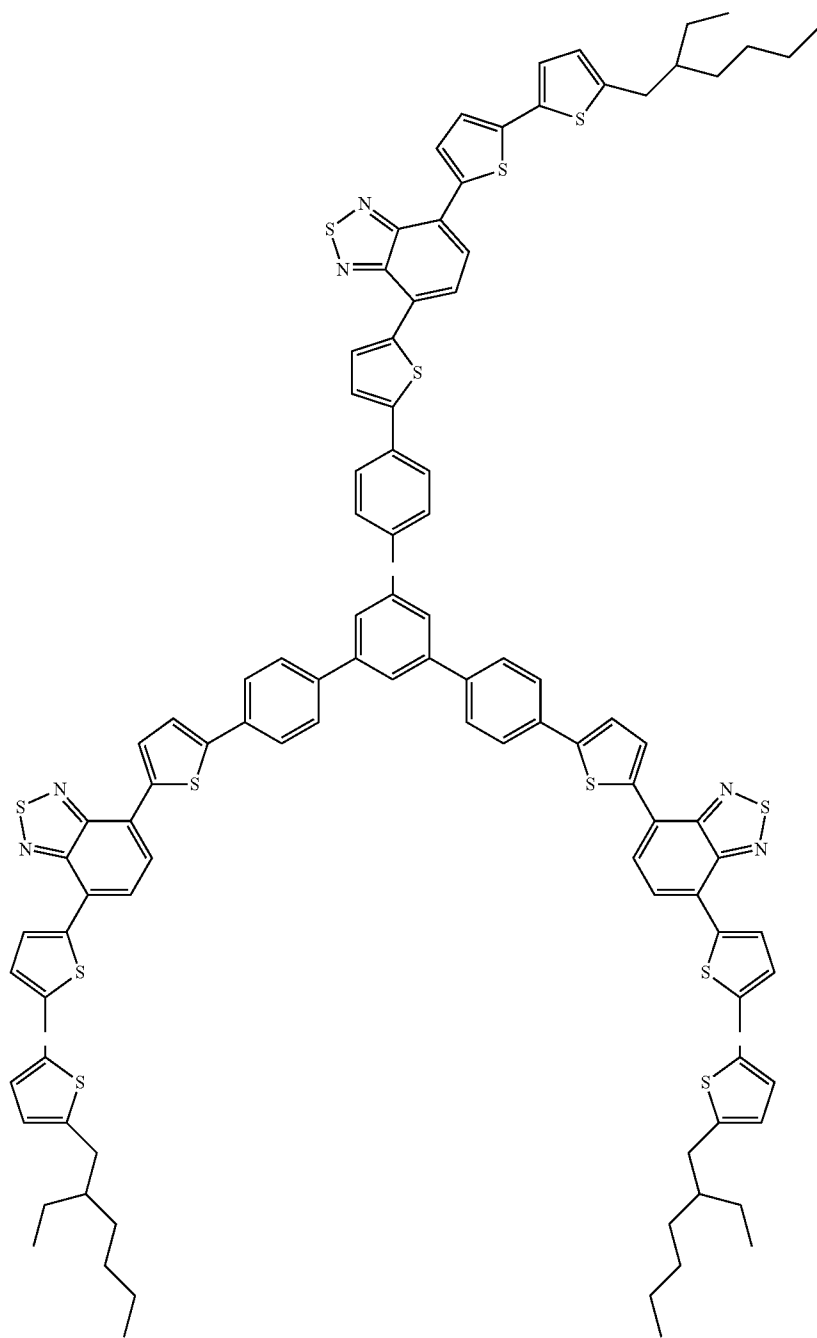
**[0081]** 140 mg of tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0) and subsequently 3 ml of degassed sodium carbonate solution (2 M) were added to a degassed solution of 1.38 g of EH-2T-BTD-T-Br in 60 ml of THF and the mixture was heated to 60° C. A solution of 0.50 g of tris {4-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane)phenyl} amine in 40 ml of THF was added dropwise in the course of 1 h and the mixture was stirred at 60° C. until the end of the reaction (TLC control). Thereafter, the reaction mixture was added to 200 ml of water and 6 ml of hydrochloric acid (1M) were added, and

the mixture was stirred for a further 10 min. The mixture was extracted with 3×100 ml of chloroform. The combined organic phases were washed with 100 ml of water, dried over sodium sulphate and concentrated on a rotary evaporator. The crude product was separated by means of gradient column chromatography (mobile phase: hexane/toluene 3/1, toluene and methanol).

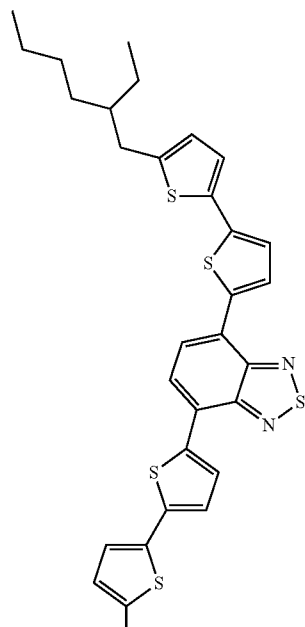
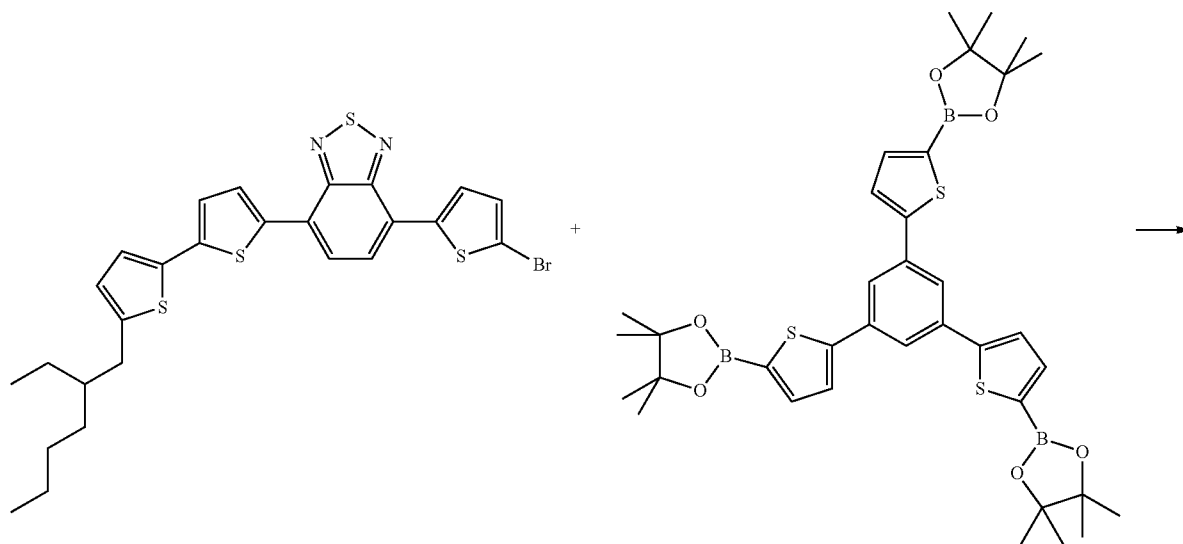
**[0082]** The following compounds according to the invention can be prepared in an analogous manner:



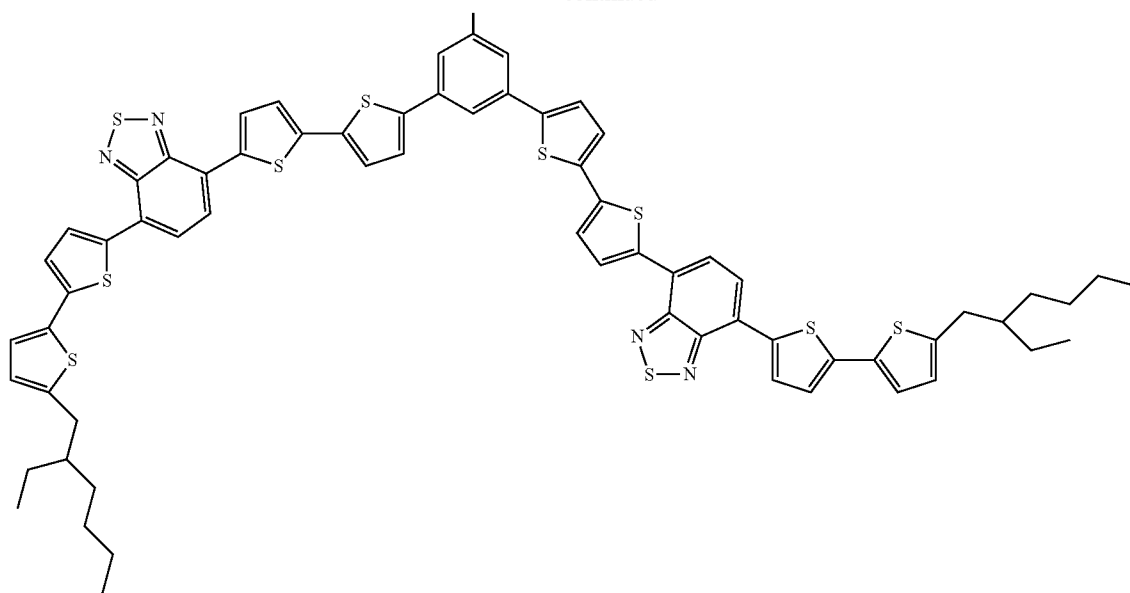
-continued

1784,66  
C102H90B6S12

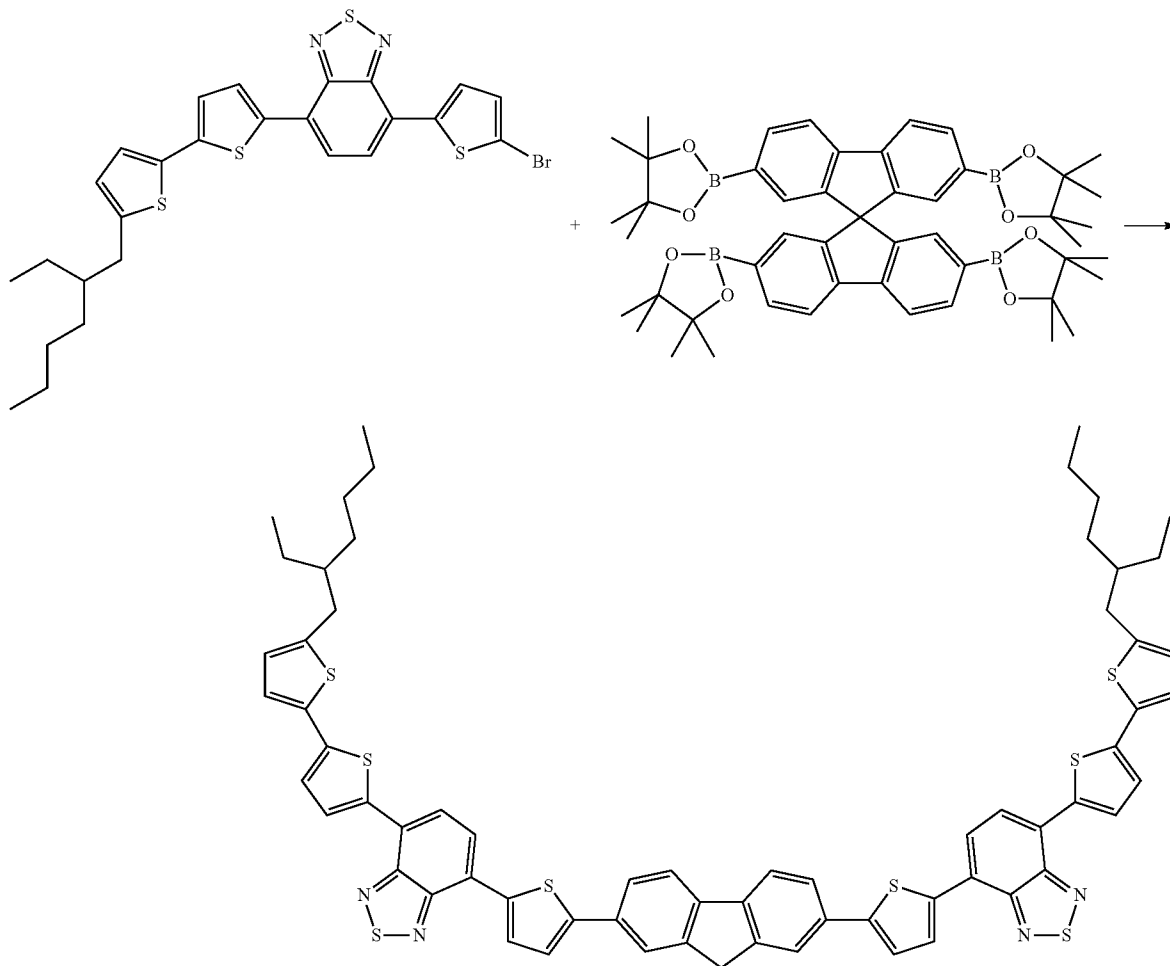
-continued

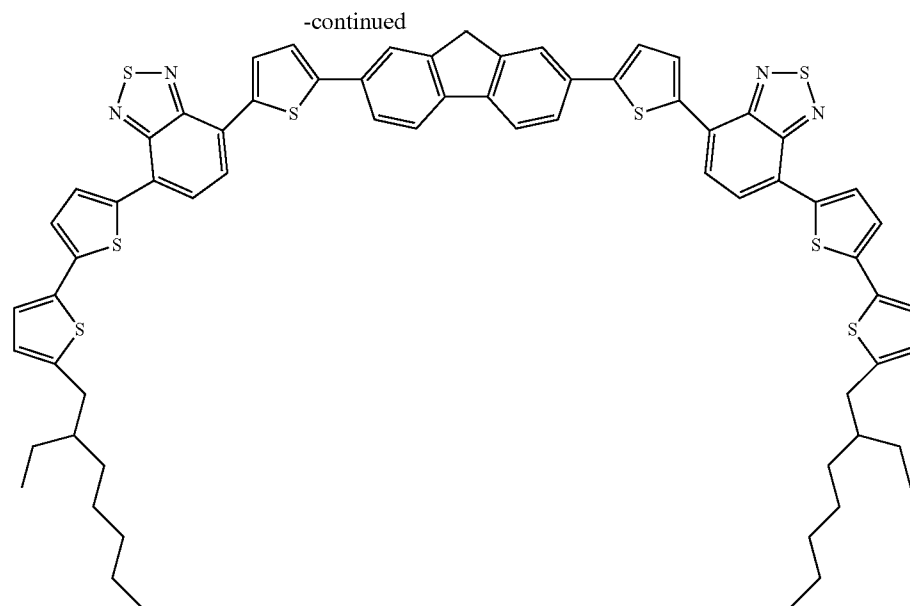


-continued



1802,74  
C96H84B6S15





2287.41  
C129H112B8S16

#### EXAMPLE 14

**[0083]** The compound according to the invention from Example 7 is used for construction of an organic solar cell (OSC). The procedure for the production of the OSCs is as follows:

##### 1. Preparation of the ITO-Coated Substrate

**[0084]** ITO-coated glass (Merck Balzers AG, FL, part no. 253 674 XO) is cut into pieces 25 mm×25 mm in size (substrates). The substrates are then cleaned in 3% aqueous Mucosol solution in an ultrasound bath for 15 min. Thereafter, the substrates are rinsed with distilled water and spin-dried in a centrifuge. Immediately before coating, the ITO-coated sides are cleaned for 10 min in a UV/ozone reactor (PR-100, UVP Inc., Cambridge, GB).

##### 2. Application of the Hole-Extracting Layer (HEL)

**[0085]** About 10 ml of the aqueous solution of CLEVIOS™ P AI4083 (Heraeus Clevios GmbH, Leverkusen) are filtered (Millipore HV, 0.45 μm). The cleaned ITO-coated substrate is laid on a spincoater and the filtered solution is distributed on the ITO-coated side of the substrate. The excess solution is then removed by rotating the plate at 800 rpm over a period of 30 s. Thereafter, the substrate coated in this way is dried on a hot-plate at 200° C. for 5 min. The layer thickness is 60 nm (Dektac 150, Veeco).

**[0086]** The substrate coated with the HEL is transferred into a glove box system (M. Braun). All the following steps 3-5 are carried out here under a nitrogen atmosphere under a partial pressure of water and oxygen of less than 1 ppm.

##### 3. Application of the Light-Absorbing Layer (LAL)

**[0087]** 46.7 mg of the compound according to the invention from Example 7 and 46.6 mg of the substance [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester-1-[3-(methoxycarbonyl)pro-

pyl]-1-phenyl-[6.6]C61-3'H-cyclopropa[1,9][5,6] fullerene-C60-Ih-3'-butyric acid 3'-phenylmethyl ester (PCBM, Solenne B.V., batch 25-02-10) are stirred in 3.02 ml of dichlorobenzene on a hot-plate at approx. 50° C. until all the material has dissolved completely. The solution is then filtered in the hot state via a syringe filter (Millipore HV, 0.45 μm) and then distributed on the HEL-coated substrate, which is on a spincoater. The excess solution is removed by rotating the plate at 500 rpm over a period of 30 s. Thereafter, the substrate coated in this way is dried on a hot-plate at 60° C. for 10 min. The total layer thickness of HEL and LAL is 145 nm (Dektac 150, Veeco).

##### 4. Application of the Metal Cathode

**[0088]** Metal electrodes are vapour-deposited as cathodes on the substrate with the ITO//HEL//LAL layer system. A vacuum apparatus (Edwards) equipped with two thermal vaporizers which is integrated into the glove box system is used for this. The layer system is covered with a shadow mask which consists of circular holes of 2.5 mm and 6 mm diameter. The substrate is laid on the rotating sample holder with the mounted shadow mask downwards. The dimensions of the sample holder are such that four substrates can be accommodated at the same time. A 25 nm thick Ca layer and then, without intermediate ventilation, an 80 nm thick Ag layer are vapour-deposited from two thermal vaporizers under a pressure of  $p=10^{-3}$  Pa. The vapour deposition rates are 10 Å/s for Ba and 20 Å/s for Ag. The circular metal electrodes isolated from one another have an area of 4.9 mm<sup>2</sup> and 28 mm<sup>2</sup> respectively.

##### 5. Characterization of the OSC

**[0089]** The characterization of the OSC is likewise carried out in the glove box system filled only with nitrogen. A solar simulator (1,000 W quartz-halogen-tungsten lamp, Atlas Solar Celltest 575), the homogeneous light of which is

directed upwards, is recessed into the base of this. An aluminium plate with a circular recess of 2 cm diameter as a holder for the OSC is located in the cone of light. The OSC to be measured is positioned centrally over the recess. The distance from the sample plane to the base is 10 cm. The light intensity can be attenuated with inserted grating filters. The intensity at the sample plane is measured with an Si photocell and is approx. 500 W/m<sup>2</sup>. The Si photocell was calibrated beforehand with a pyranometer (CM10). The temperature of the sample holder is determined with a heat sensor (PT100+ testtherm 9010) and is max. 40° C. during the measurement.

**[0090]** The OSC is contacted electrically by connecting the ITO electrode to an Au contact pin (+ pole) and pressing a thin flexible Au wire on to one of the metal electrodes (- pole). Both contacts are connected via a cable to a current/voltage source (Keithley 2800). The light source is first covered and the current/voltage characteristic line is measured. For this, the voltage is increased from -1 V to +1 V in increments of 0.01 V and then lowered again to -1 V. The current is recorded at the same time. Thereafter, the characteristic line is plotted analogously under illumination. From these data, the parameters relevant to the solar cell, such as conversion efficiency (efficiency TO, open circuit voltage (OCV), short circuit current (SCC) and fill factor (FF), are determined in accordance with the European standard EN 60904-3.

## 6. Results:

**[0091]** In a current/voltage characteristic line of the cell construction described in Example 1-5, on the left is plotted the current density over the voltage, and on the right the electrical power of the photocell over the voltage applied. The maximum of the curve gives the highest power of the cell (Pm) at a radiation power of P0=498 W/m<sup>2</sup> and specifies the maximum power voltage (WP). The efficiency  $\eta$  and the fill factor FF can be calculated according to  $\eta = Pm/P0$  and  $FF = Pm / (OCV \cdot SCC)$ . These parameters are shown in Table 1.

### EXAMPLE 15

**[0092]** The compound according to the invention from Example 7 is used for construction of an organic solar cell (OSC). The procedure for the production of the OSCs is as in Example A, with the difference that under point 3. "Application of the light-absorbing layer (LAL)" 48.8 mg of the compound according to the invention from Example 7 and 97.6 mg of the fullerene PCBM (Solenne B.V., batch 25-02-10) are dissolved in 4.73 ml of dichlorobenzene. The layer is produced analogously to Example A point 3. The total layer thickness of HEL and LAL is 140 nm (Dektac 150, Veeco).

**[0093]** The OSC-relevant parameters are shown in Table 1.

### EXAMPLE 16

#### Comparison Example

**[0094]** The procedure for the production of the comparison cells is as in Example 14, with the difference that under point 3. "Application of the light-absorbing layer (LAL)" 97.8 mg of the substance poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT, Sepiolid P 200, BASF) are stirred with 97.9 mg of the fullerene PCBM (Solenne B.V., batch 25-02-10) in 6.33 ml of dichlorobenzene on a hot-plate at approx. 50° C. until all the material has dissolved completely. The solution is then filtered in the hot state over a syringe filter (Millipore HV, 0.45  $\mu$ m) and then distributed on the HEL-coated substrate, which is on a lacquer whirler coater. The excess solution is spun off by rotating the plate at 750 rpm over a period of 30 s. Thereafter, the substrate coated in this way is dried on a hot-plate at 130° C. for 10 min. The total layer thickness of HEL and LAL is 210 nm (Dektac 150, Veeco).

**[0095]** The OSC-relevant parameters are shown in Table 1.

### EXAMPLE 17

#### Comparison Example

**[0096]** The procedure for the production of the comparison cells is as in Example 14, with the difference that under point 3. "Application of the light-absorbing layer (LAL)" 72.8 mg of the substance poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT, Sepiolid P 200, BASF) are stirred with 145.6 mg of the fullerene PCBM (Solenne B.V., batch 25-02-10) in 7.06 ml of dichlorobenzene on a hot-plate at approx. 50° C. until all the material has dissolved completely. The solution is then filtered in the hot state via a syringe filter (Millipore HV, 0.45  $\mu$ m) and then distributed on the HEL-coated substrate, which is on a spincoater. The excess solution is spun off by rotating the plate at 750 rpm over a period of 30 s. Thereafter, the substrate coated in this way is dried on a hot-plate at 130° C. for 10 min. The total layer thickness of HEL and LAL is 210 nm (Dektac 150, Veeco).

**[0097]** The OSC-relevant parameters are shown in Table 1.

### CONCLUSION EXAMPLES 14-17

**[0098]** As can be seen from Table 1, the compound according to the invention from Example 7 is suitable as a component for the construction of the active layer of OSCs deposited from solution. Compared with the prior art, such as e.g. P3HT:PCBM, the compound according to the invention from Example 7 has the advantage of higher open circuit voltages (OCV). As can be seen from Table 1, the open circuit voltage for cells comprising the compound according to the invention from Example 7 in combination with PCBM is 0.85 V -0.9 V, whereas with the comparison substance in similarly processed cells only 0.54 V -0.56 V is reached.

TABLE 1

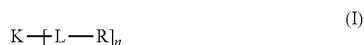
	Compound from Example 7: PCBM	Area [cm <sup>2</sup> ]	SCC [mA/cm <sup>2</sup> ]	OCV [V]	Pm [mW/cm <sup>2</sup> ]	P0 [W/m <sup>2</sup> ]	$\eta$ [%]	FF
Ex. 14	1:1	0.283	2.06	0.890	0.68	498	1.37	0.37
	1:1	0.049	2.24	0.876	0.75	498	1.51	0.38
	1:1	0.049	1.96	0.873	0.56	498	1.12	0.32
	1:1	0.049	2.13	0.702	0.56	498	1.12	0.37
Ex. 15	1:2	0.283	2.38	0.777	0.67	498	1.34	0.36
	1:2	0.049	2.25	0.865	0.76	498	1.53	0.39



TABLE 1-continued

	P3HT: PCBM	Area [cm <sup>2</sup> ]	SCC [mA/cm <sup>2</sup> ]	OCV [V]	Pm [mW/cm <sup>2</sup> ]	P0 [W/m <sup>2</sup> ]	η [%]	FF
	1:2	0.283	1.75	0.843	0.56	498	1.13	0.38
	1:2	0.049	1.66	0.755	0.48	498	0.97	0.38
Ex. 16	1:1	0.049	2.87	0.556	0.97	488	1.99	0.61
	1:1	0.282	3.57	0.560	1.02	488	2.08	0.51
	1:1	0.049	3.57	0.559	1.19	488	2.44	0.60
	1:1	0.049	3.73	0.551	1.24	488	2.54	0.60
	1:1	0.282	3.48	0.559	0.90	488	1.84	0.46
Ex. 17	1:2	0.282	1.77	0.551	0.53	485	1.10	0.55
	1:2	0.049	1.64	0.540	0.43	485	0.89	0.49
	1:2	0.049	1.95	0.550	0.60	485	1.25	0.57
	1:2	0.282	1.80	0.549	0.51	485	1.05	0.51

## 1. Compounds of the general formula (I)

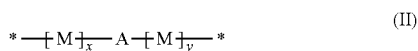


wherein

n is an integer from 3 to 6,

R represents H or a non-conjugated chain,

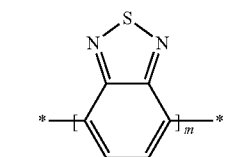
L are linear conjugated units according to the general formula (II)



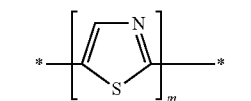
in which

x, y in each case independently of each other represent an integer from 0 to 20,

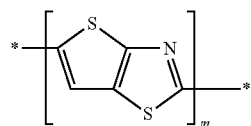
A represents an acceptor group according to one of the following formulae IIIa-IIIr



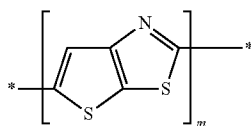
(IIIa)



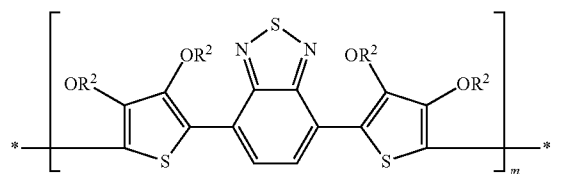
(IIIb)



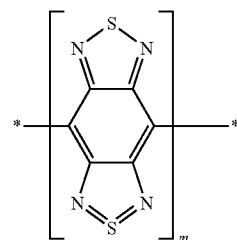
(IIIc)



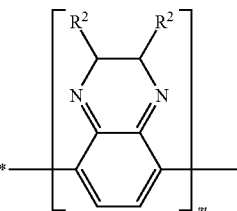
(IIId)



(IIIe)

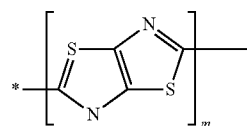


(IIIf)

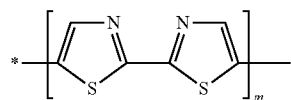


-continued

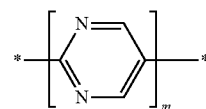
(IIIg)



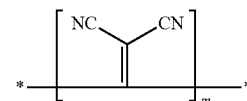
(IIIh)



(IIIi)

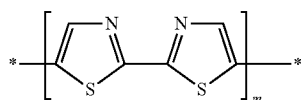
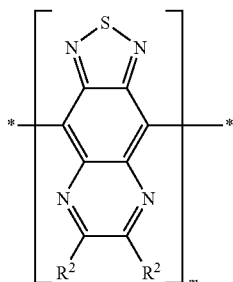
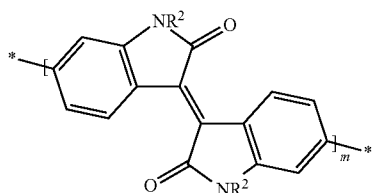
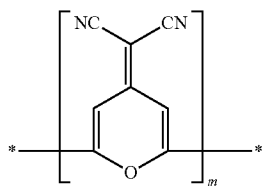
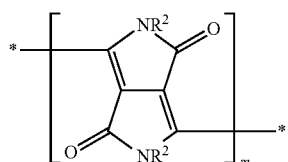
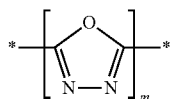


(IIIj)



(IIIk)

-continued



(IIIj)

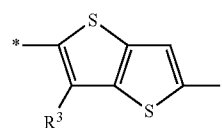
(IIIk)

(IIIl)

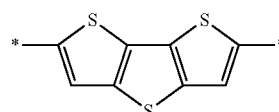
(IIIm)

(IIIp)

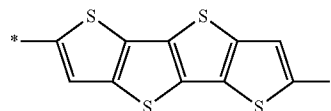
(IIIq)



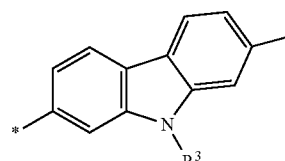
(IVa)



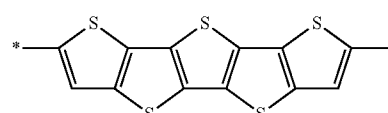
(IVb)



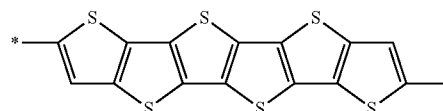
(IVc)



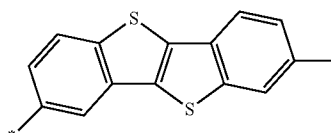
(IVd)



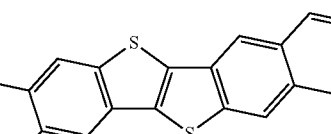
(IVe)



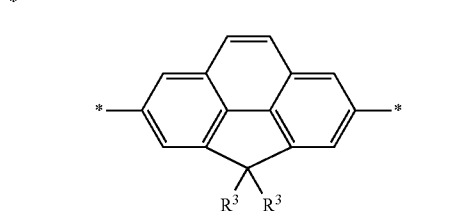
(IVf)



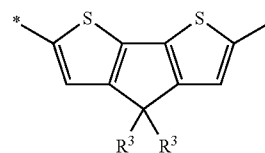
(IVg)



(IVh)



(IVi)



(IVj)

in which

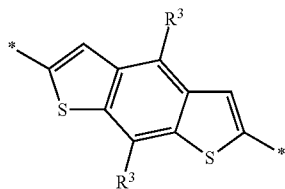
m represents an integer from 1 to 20,

R<sup>2</sup> represents H or a linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably a C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, a linear C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonoyl or phosphoryl groups, or an optionally substituted aromatic radical,

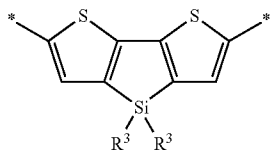
in the case of the acceptor group IIIh R≠H,

M represents an aryl compound according to one of the following formulae IVa-IVr

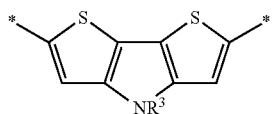
-continued



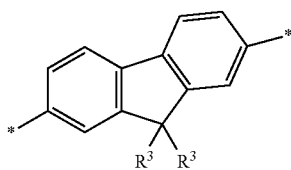
(IVk)



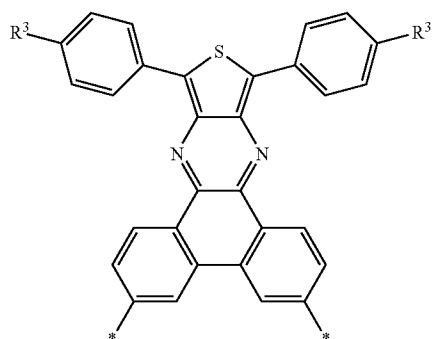
(IVl)



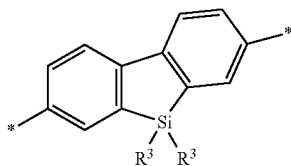
(IVm)



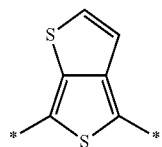
(IVn)



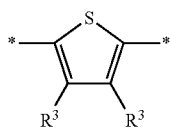
(IVo)



(IVp)



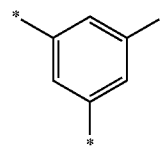
(IVq)



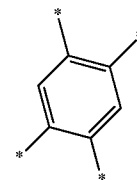
(IVr)

C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonyl or phosphoryl groups, where, if the aryl compound A comprises two radicals R<sup>3</sup>, these can be identical or different,

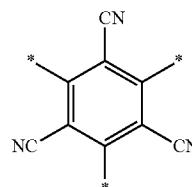
K represents a branching group according to one of the following formulae Va-Vt



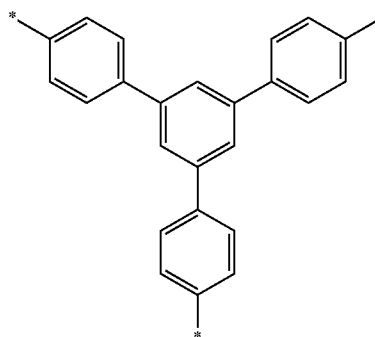
(Va)



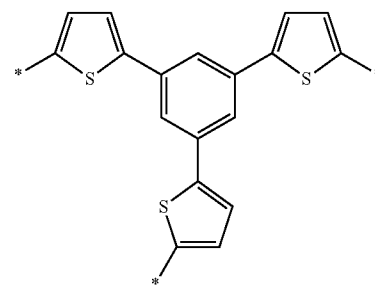
(Vb)



(Vc)



(Vd)

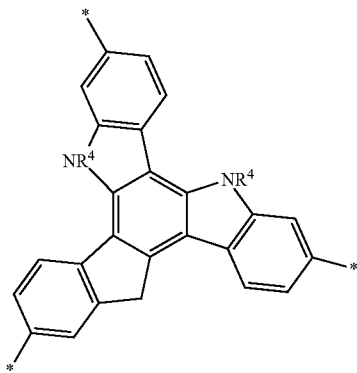
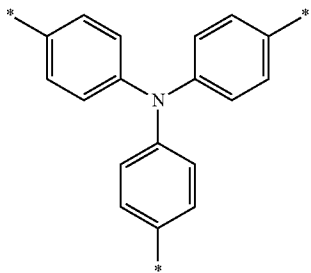
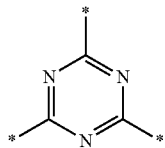
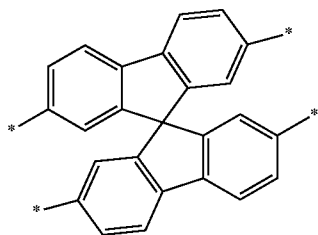
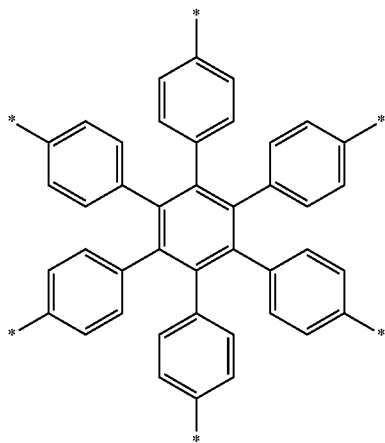


(Ve)

in which

R<sup>3</sup> represents H or a linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably a C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, or a linear

-continued



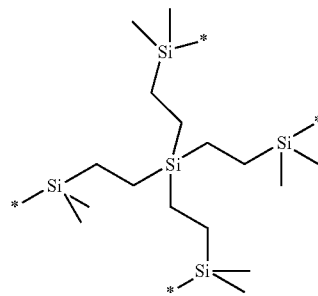
-continued

(Vf)



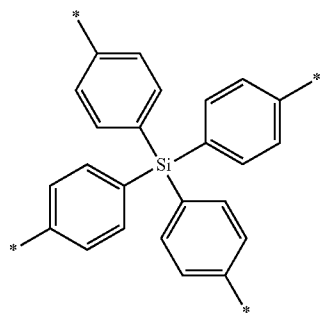
(Vk)

(Vg)



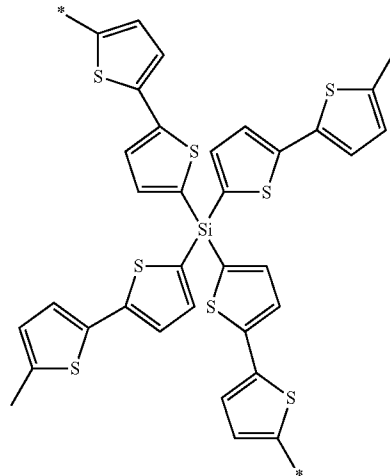
(Vl)

(Vh)



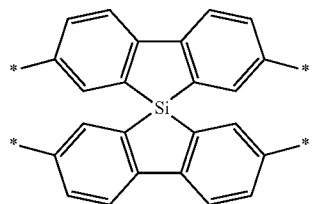
(Vm)

(Vi)



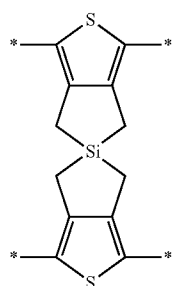
(Vn)

(Vj)



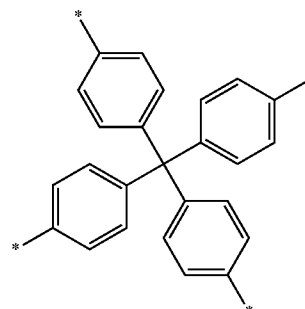
(Vo)

-continued



(Vp)

-continued

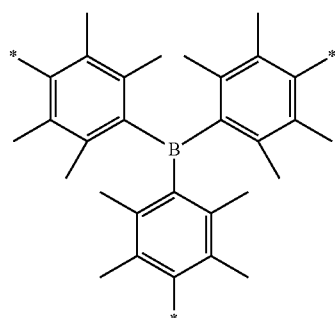


(Vt)

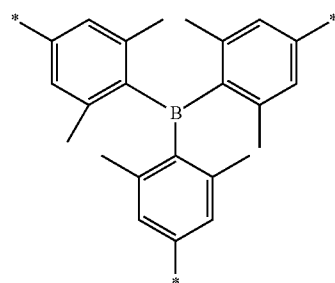
in which

$R^4$  represents H or a linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably a  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, or a linear  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonoyl or phosphoryl groups.

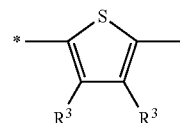
2. Compounds according to claim 1, wherein M represents optionally substituted 2,5-thienylene (IVr):



(Vq)



(Vr)



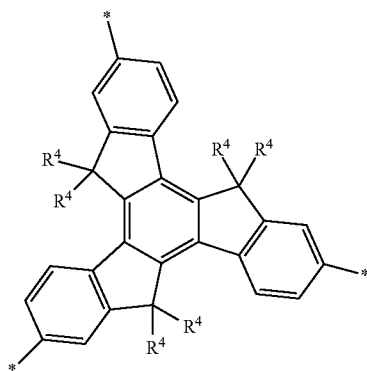
(IVr)

wherein

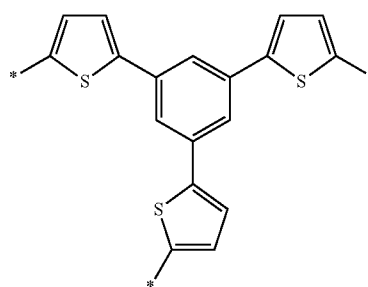
$R^3$  can be identical or different and represents H or a linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably a  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, or a linear  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonoyl or phosphoryl groups.

3. Compounds according to claim 2, wherein  $R^3$  represents a hydrogen atom.

4. Compounds according claim 1, wherein K represents a branching group of the formula (Ve), (Vg) or (Vi)

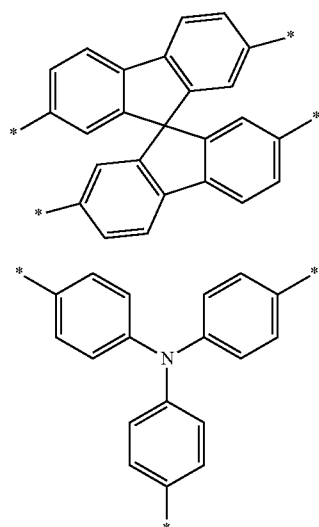


(Vs)



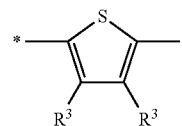
(Ve)

-continued



(Vg)

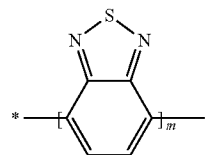
7. Compounds according to claim 5, wherein:  
M represents 2,5-thienylene (IVr)



(IVr)

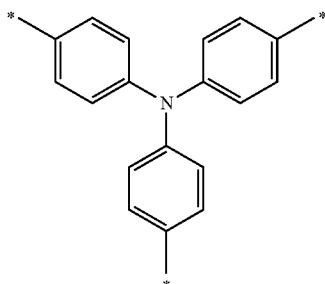
(Vi)

in which R<sup>3</sup> represents a hydrogen atom,  
x represents 1;  
y represents 2;  
A represents an acceptor group of the formula (IIIa)



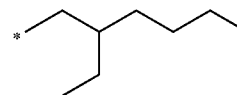
(IIIa)

5. Compounds according to claim 4, wherein K represents a branching group of the formula (Vi)

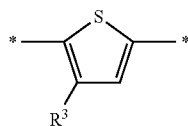


(Vi)

in which m represents 1; and  
R represents a radical



6. Compounds according to claim 5, wherein:  
M represents 2,5-thienylene (IVr)



(IVr)

8. A process for the preparation of compounds according to claim 1, wherein

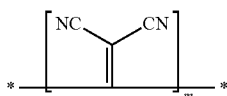
the -[L-R] radical or radicals or synthesis precursors of the -[L-R] radical or radicals are present as an organoboron compound and the branching group K is present as an aryl or heteroaryl halide, or

the -[L-R] radical or radicals or synthesis precursors of the -[L-R] radical or radicals are present as an aryl or heteroaryl halide and the branching group K is present as an organoboron compound,

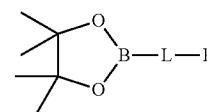
and the -[L-R] radical or radicals or synthesis precursors of the -[L-R] radical or radicals are bonded to the branching group K via a Suzuki coupling.

9. The process according to claim 8, wherein the organoboron compound employed is either a compound of the general formula (VI) or a compound of the general formula (VII)

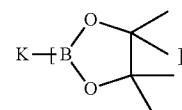
wherein R<sup>3</sup> is a hydrogen atom;  
x represents 2;  
y represents 0;  
A represents an acceptor group of the formula (IIIh)



(IIIh)



(VI)



(VII)

in which m represents 1; and  
R represents a -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> radical.

in which o represents an integer from 3 to 6.

**10.** The process according to claim **8**, wherein the aryl or heteroaryl halide employed is either a compound of the general formula (VIII) or a compound of the general formula (IX)



in which  $o$  represents an integer from 1 to 5 and Y represents Cl, Br, I or  $\text{—O—SO}_2\text{—R}^6$ , wherein  $\text{R}^6$  represents a methyl, trifluoromethyl, phenyl or tolyl group.

**11.** A compound obtainable by the process according to claim **8**.

**12.** A method of producing an electronic component, the method comprising integrating a semiconducting layer com-

prising a compound according to claim **1** in an electronic component.

**13.** The method of claim **13**, wherein the compound of claim **1** are employed as a donor group in combination with fullerenes as an acceptor group.

**14.** A semiconducting layer, comprising a compound of claim **1** applied to a substrate with electrical or electronic structures.

**15.** The semiconducting layer according to claim **14**, wherein the semiconducting layers comprise the compounds according to claim **1** as a donor group and fullerenes as an acceptor group.

**16.** An electronic component comprising at least one semiconducting layer according to claim **14**.

**17.** The electronic component according to claim **16**, wherein the electronic component is an organic solar cell.

\* \* \* \* \*

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2624820

### Донорно-акцепторные сопряженные молекулы и способ их получения

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) (RU)*

Авторы: *Луносов Юрий Николаевич (RU),  
Пономаренко Сергей Анатольевич (RU)*

Заявка № 2014127758

Приоритет изобретения **09 июля 2014 г.**

Дата государственной регистрации в  
Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации **07 июля 2017 г.**

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает **09 июля 2034 г.**

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев







(51) МПК

C08G 77/60 (2006.01)

C07D 495/00 (2006.01)

C09K 11/00 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014127758, 09.07.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
09.07.2014Дата регистрации:  
07.07.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.07.2014

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2016 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 07.07.2017 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, ИСПМ  
РАН

(72) Автор(ы):

Лупоносов Юрий Николаевич (RU),  
Пономаренко Сергей Анатольевич (RU)

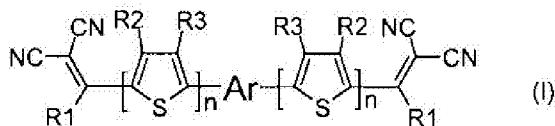
(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт синтетических  
полимерных материалов им. Н.С.  
Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: WO 2009112319 A1, 17.09.2009.  
Mishra, Amaresh; Uhrich, Christian; Reinold,  
Egon; Pfeiffer, Martin; Baeuerle, Peter,  
Advanced Energy Materials, 1(2), 265-273, 2011.  
Garratt, P. J.; Vollhardt, K. Peter C., Journal of  
the American Chemical Society, 94(3), 1022-4,  
1972. RU 2214651 C2, 20.10.2003.

(54) Донорно-акцепторные сопряженные молекулы и способ их получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к новым донорно-акцепторным сопряженным молекулам общей формулы (I),



Технический результат: новые соединения, отличаются растворимостью в органических растворителях, высокой термической стабильностью и эффективным поглощением света в длинноволновой области спектра, кроме того, способ их получения технологичен. 12 з.п. ф-лы, 8 ил., 1 табл., 23 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08G 77/60* (2006.01)  
*C07D 495/00* (2006.01)  
*C09K 11/00* (2006.01)  
*H01L 51/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014127758, 09.07.2014**(24) Effective date for property rights:  
**09.07.2014**Registration date:  
**07.07.2017**

Priority:

(22) Date of filing: **09.07.2014**(43) Application published: **10.02.2016** Bull. № 4(45) Date of publication: **07.07.2017** Bull. № 19

Mail address:

**117393, Moskva, ul. Profsoyuznaya, 70, ISPM RAN**

(72) Inventor(s):

**Luponosov Yuriy Nikolaevich (RU),  
Ponomarenko Sergej Anatolevich (RU)**

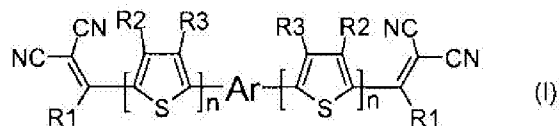
(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe  
uchrezhdenie nauki Institut sinteticheskikh  
polimernykh materialov im. N.S. Enikolopova  
RAN (ISPM RAN) (RU)**(54) **DONOR-ACCEPTOR CONJUGATED MOLECULES AND METHODS FOR THEIR PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to new donor-acceptor conjugate molecules of general formula



(I).

EFFECT: new compounds are characterized by solubility in organic solvents, high thermal stability and efficient light absorption in the wavelength region of the spectrum, their preparation method is technological.

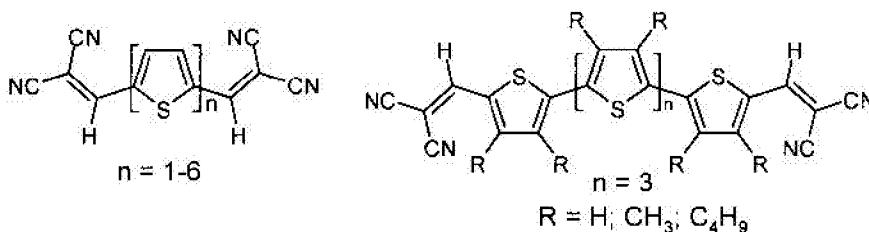
13 cl, 8 dwg, 1 tbl, 23 ex

Изобретение относится к области химической технологии органических соединений и может найти промышленное применение при получении новых функциональных органических материалов, обладающих полупроводниковыми и фотовольтаическими свойствами. Более конкретно, изобретение относится к донорно-акцепторным молекулам линейного строения и способу их получения.

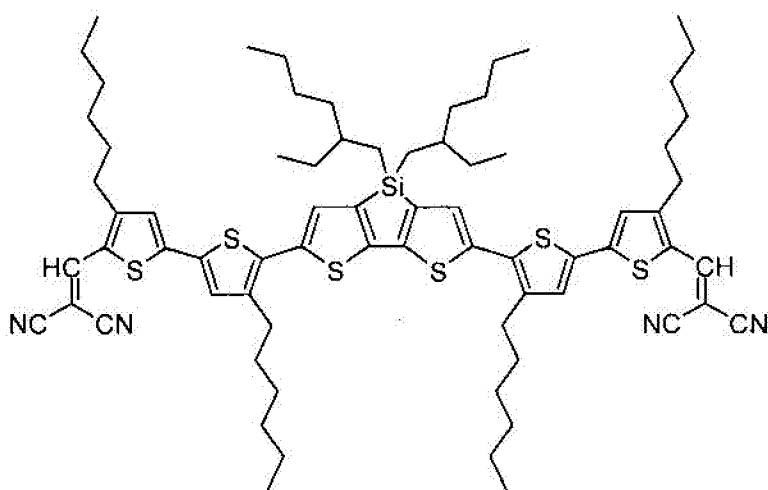
К донорно-акцепторным сопряженным молекулам в рамках данного изобретения относятся такие органические соединения линейного строения, которые представляют собой молекулы линейного строения, имеющие электронодонорный и электроноакцепторный фрагменты, связанные друг с другом через сопряженный ароматический или гетероароматический спейсер.

Известны разнообразные донорно-акцепторные молекулы как разветвленного (Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 2482, Chem. Commun., 2006, 1416-1418; J. Phys. Chem. C 2009, 113, 2636), так и линейного строения (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 11064; Nature Materials, 11, 44; Adv. Mater. 2011, 23, 5387), содержащие самые различные по природе электроноакцепторные и электронодонорные блоки.

Например, P. Bauerle с соавторами описал ряд олиготиофенов, имеющих донорные олиготиенильные фрагменты и акцепторные дициановинильные заместители (Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 2991, Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 897).



Наиболее близким по строению к заявляемым донорно-акцепторным сопряженным молекулам, можно отнести соединение, имеющее центральный донорный дитиеносилольный блок, который связан с электроноакцепторными дициановинильными группами через сопряженный битиенильный фрагмент (J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 7622).

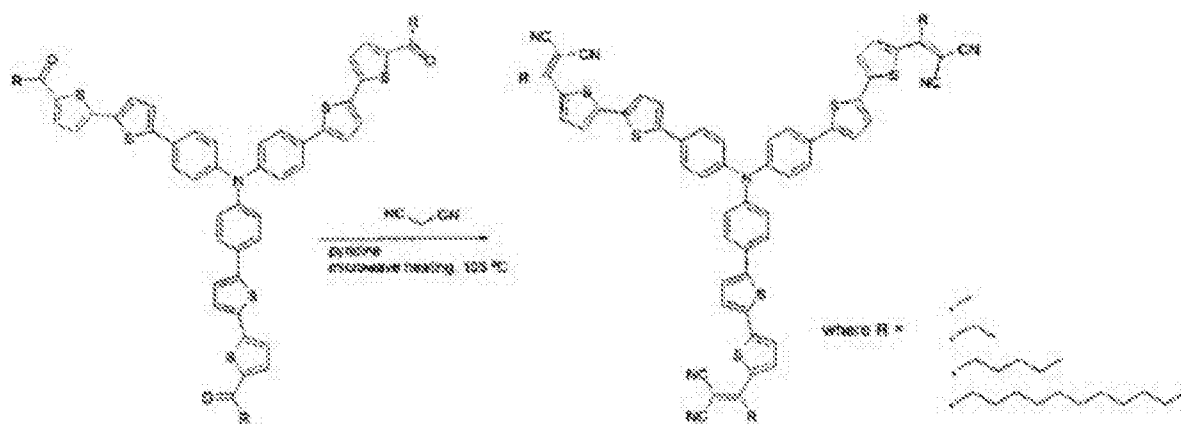


Вышеописанные олигомеры с дициановинильными группами демонстрировали эффективное поглощение в длинноволновой области видимого спектра и были использованы в качестве компонента фотоактивного слоя органических солнечных батарей. Недостатки данных соединений обусловлены их строением. Такие донорно-акцепторные молекулы содержат активные "альдегидные" протоны при дициановинильной группе, что может значительно снижать их стабильность со временем

при использовании в устройствах органической электроники. Кроме того, данные соединения не могут иметь концевых алкильных групп, что сильно ограничивает варианты дизайна таких молекул и тонкой настройки их свойств, например, растворимости, фазового поведения, полупроводниковых, структурных и оптических свойств и др.

В данной заявке предлагается использовать новые донорно-акцепторные сопряженные молекулы, имеющие вместо активных "альдегидных" протонов стабильные алкильные группы при дициановинильном фрагменте, что повысит их потенциальную стабильность и позволит использовать концевые алкильные группы для настройки комплекса свойств таких соединений. Для реализации этой идеи при синтезе заявленных донорно-акцепторных сопряженных молекул вместо альдегидных прекурсоров будут использованы кетоновые прекурсоры.

Наиболее близкими к заявленному способу получения донорно-акцепторных сопряженных молекул является синтез звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина (Патент 2012, WO 2012/100908 A1; Organic Electronics 2013, 14, 219; Adv. Energy Mater. 2014, 4, 201301234), для синтеза которых проводили реакцию конденсации Кневенагеля между малонитрилом и звездообразными кетонами:

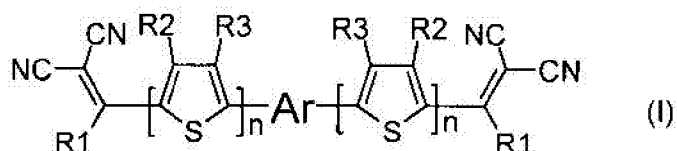


Однако получение линейных донорно-акцепторных сопряженных молекул с использованием данной схемы синтеза не описано.

Задачей заявляемого изобретения является получение нового технического результата, заключающегося в синтезе новых донорно-акцепторных олигомеров, которые могут найти применение, в частности, в качестве фотоактивных, светопоглощающих и светопреобразующих материалов в различных устройствах органической электроники и фотоники, например, в органических солнечных батареях, фотодетекторах и др. В качестве таких свойств в рамках данного изобретения выступают эффективное поглощение света в широком спектральном диапазоне, растворимость в органических растворителях и повышенная термическая стабильность.

Кроме того, задачей данного изобретения является разработка нового способа получения заявленных донорно-акцепторных сопряженных молекул, позволяющего синтезировать продукты заданного строения, высокой чистоты и пригодного к применению в промышленных условиях.

Задача решается тем, что получены донорно-акцепторные сопряженные молекулы общей формулы (I)

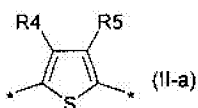


5 где R1 означает заместители из ряда: линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> или циклические C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> алкильные группы; линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом кислорода; линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы, разделенные по крайней мере  
10 одним атомом серы; разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом кремния; C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> алкенильные группы; ароматические радикалы из ряда фенил, бензил, п-толил, о-толил, м-толил;

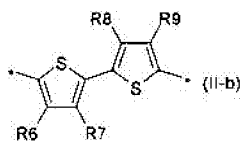
R2 и R3 независимо друг от друга означают H или заместитель из вышеуказанного  
15 ряда для R1;

n означает 0 или целое число от 1 до 4;

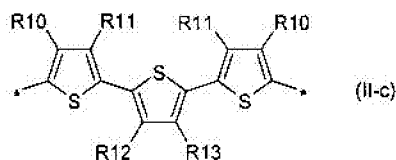
Ar означает ариленовый или гетероариленовый радикал, выбранный из ряда:  
20 тиенил-2,5-диил общей формулы (II-a)



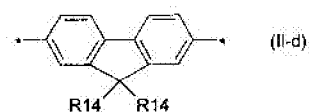
2,2'-бителифен общей формулы (II-b)



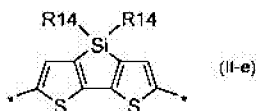
2,2':5',2''-тертифен общей формулы (II-c)



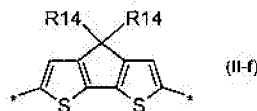
флуорен-4,4'-диил общей формулы (II-d)



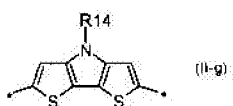
дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол общей формулы (II-e)



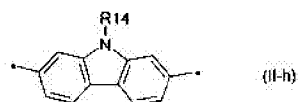
4H-цикло[2,1-b:3,4-b']дитиофен общей формулы (II-f)



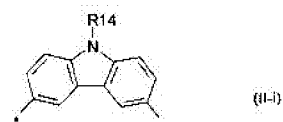
дитиенопиррол общей формулы (II-g)



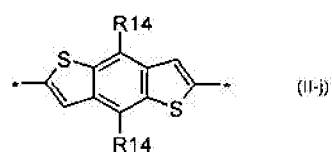
5 карбазол общей формулы (II-h)



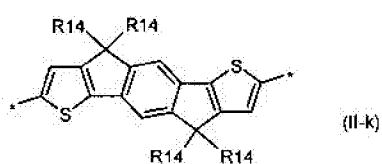
10 карбазол общей формулы (II-i)



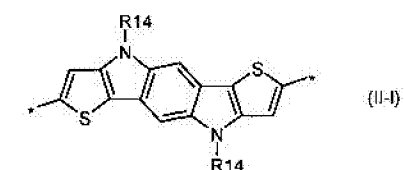
15 бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен общей формулы (II-j)



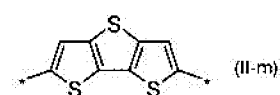
20 индаценодитиофен общей формулы (II-k)



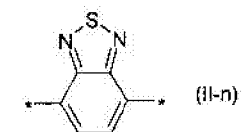
25 пирролоиндаценойтиофен общей формулы (II-l)



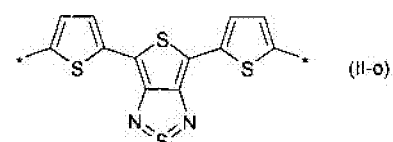
30 дитиено[3,2-b;2',3'-d]тиофен общей формулы (II-m)



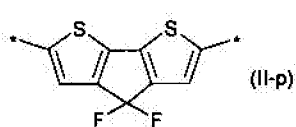
35 бензотиадиазол общей формулы (II-n):



40 дитиено-тиенотиадиазол общей формулы (II-o):



45 4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен общей формулы (II-p):



при этом R4-R14, независимо друг от друга означают H или заместитель из вышеуказанного ряда для R1.

Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что R1 означает линейную C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленную C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильную группу.

5 Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что R2 и R3 означает H.

Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что n имеет значения от 1-3.

10 Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что Ar означает дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол, выбранный из ряда соединений формулы (II-e).

Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что Ar означает дитиенопиррол, выбранный из ряда соединений формулы (II-g).

Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что Ar означает карбазол, выбранный из ряда соединений формулы (II-h).

15 Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что Ar означает карбазол, выбранный из ряда соединений формулы (II-i).

Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что Ar означает бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен, выбранный из ряда соединений формулы (II-j).

20 Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что R4-R10 при Ar означает линейную C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленную C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильную группу.

Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что они характеризуются термической стабильностью не ниже 250°C.

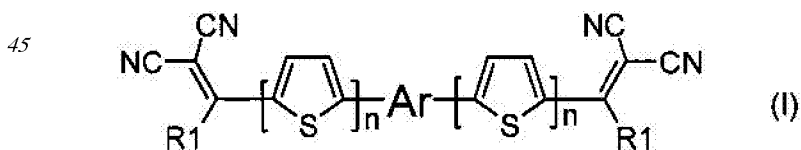
25 Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что спектры поглощения их тонких пленок толщиной 50-200 нм имеют край поглощения не менее 625 нм.

Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что характеризуются растворимостью не менее 2 мг/мл в о-дихлорбензоле, при комнатной температуре.

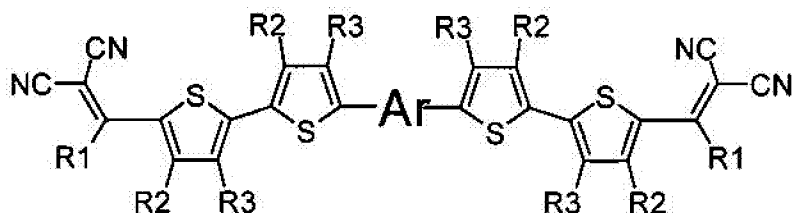
30 Кроме того, в частности, R1 может означать заместители из ряда: линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> или циклические C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> алкильные группы; линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом кислорода; линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом серы; разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом кремния; C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> алкенильные группы; ароматические радикалы из ряда фенил, бензил, п-толил, о-толил, м-толил. Наиболее предпочтительные примеры R1 это линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы. Например, метил, этил, н-гексил, н-октил, 2-этилгексил.

40 В частности, у тиенильного фрагмента R2 и R3, независимо друг от друга, может означать атом водорода H или заместитель из вышеуказанного ряда для R1.

Предпочтительным примером R2 и R3 у тиенильного фрагмента является H. В этом случае общая формула донорно-акцепторных сопряженных молекул имеет следующий вид:



В частности, в донорно-акцепторных сопряженных молекулах  $n$ , означающее число сопряженных тиофеновых колец, может иметь значения целых чисел от 0 до 4. Наиболее предпочтительные значения  $n$  от 1 до 3, преимущественно 2. Например, в случае, когда  $n$  равно 2, то общая формула донорно-акцепторных сопряженных молекул имеет



В донорно-акцепторных молекулах  $Ag$  означает ариленовый или гетероариленовый радикал, выбранный из вышеуказанного ряда (II-a)-(II-p). Положения, отмеченные в формулах (II-a)-(II-p) знаком \* (звездочка), являются точками соединения, в которых

15

структурные фрагменты (II-a)-(II-p) связаны с тиенильным фрагментом, образуя линейную сопряженную цепь. В частности,  $Ag$  может обозначать тиенил-2,5-диил общей формулы (II-a), где  $R_4=R_5=H$ ; 2,2'-битиофен общей формулы (II-b), где  $R_6=R_9=n$ -гексил; 2,2':5',2''-тертиофен общей формулы (II-c), где  $R_{10}-R_{13}=H$ ; флуорен-4,4'-диил общей формулы (II-d), где  $R_{14}=n$ -октил; дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол общей формулы (II-e), где

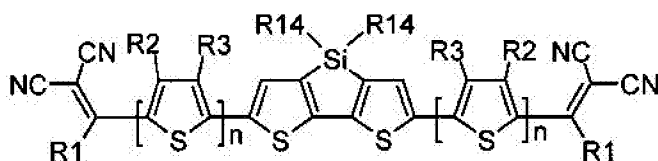
20

$R_{14}=n$ -октил; 4H-цикло[2,1-b:3,4-b']дитиофен общей формулы (II-f), где  $R_{14}=n$ -октил; дитиенопиррол общей формулы (II-g), где  $R_{14}=2$ -этилгексил; карбазол общей формулы (II-h), где  $R_{14}=фенил$ ; карбазол общей формулы (II-i), где  $R_{14}=2$ -этилгексил; бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен общей формулы (II-j), где  $R_{14}=2$ -этилгексил; индаценодитиофен общей формулы (II-k), где  $R_{14}=n$ -гексил; пирролоиндаценойтиофен общей формулы (II-l), где  $R_{14}=n$ -октил; дитиено[3,2-b:2',3'-d]тиофен общей формулы (II-m); бензотиадиазол

25

общей формулы (II-n); дитиено-тиенотиадиазол общей формулы (II-o); 4,4-дифторциклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен общей формулы (II-p). Наиболее предпочтительные примеры  $Ag$ : дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол, дитиенопиррол, карбазол, бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен.

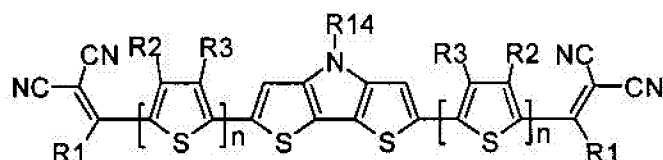
В частности, в случае, когда  $Ag$  означает дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол, выбранный из ряда соединений формулы (II-e), то общая формула донорно-акцепторных сопряженных молекул имеет следующий вид:



В случае, когда  $Ag$  означает дитиенопиррол, выбранный из ряда соединений формулы (II-e), то общая формула донорно-акцепторных сопряженных молекул имеет следующий

40

вид:

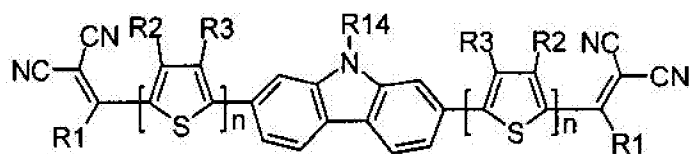


В случае, когда  $Ag$  означает карбазол, выбранный из ряда соединений формулы (II-h), то общая формула донорно-акцепторных сопряженных молекул имеет следующий

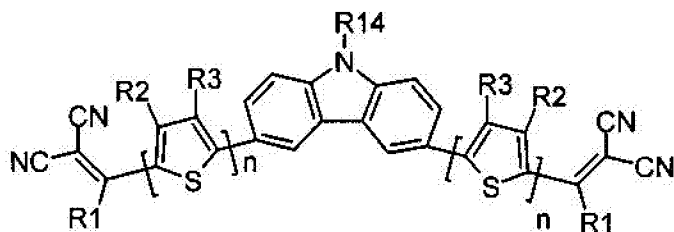
45

вид:

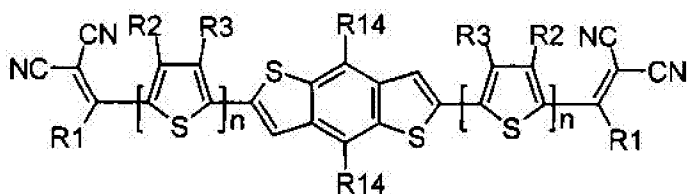




5 В случае, когда Ag означает карбазол, выбранный из ряда соединений формулы (II-i), то общая формула донорно-акцепторных сопряженных молекул имеет следующий вид:



10 В случае, когда Ag означает бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен, выбранный из ряда соединений формулы (II-j), то общая формула донорно-акцепторных сопряженных молекул имеет следующий вид:



15 В частности, R4-R14 при Ag независимо друг от друга означают H или заместитель из вышеуказанного ряда для R1. Предпочтительными примерами R4-R14 при Ag являются линейные C1-C12 или разветвленные C3-C20 алкилы. Например, метил, этил, n-гексил, n-октил, 2-этилгексил и др.

20 Представленные значения n, R1, R2-R3, R4-R14, Ag являются частными случаями и не исчерпывают все возможные значения и все возможные сочетания значений n, R1, R2-R3, R4-R14, Ag между собой.

30 Отличительной особенностью заявленных донорно-акцепторных сопряженных молекул является их высокая термическая устойчивость, подтвержденная на некоторых примерах. В рамках данного изобретения термическая устойчивость определяется как температура потери 5% массы при нагревании вещества в инертной атмосфере. Данная температура для различных частных случаев составляет не менее 250°C, предпочтительно не менее 300°C. Данные термогравиметрического анализа (ТГА), иллюстрирующие высокую термическую стабильность заявленных донорно-акцепторных сопряженных молекул, приведены на Фиг. 1 и Фиг. 2, а также в Таблице 1.

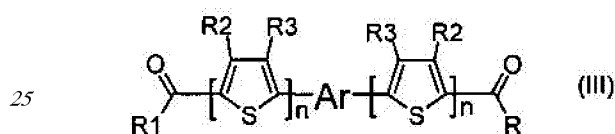
40 Заявленные донорно-акцепторные сопряженные молекулы содержат дициановинильные группы и сопряженные одинаковые или различные арил- или гетероарилсилановые фрагменты, обладающие эффективным поглощением света. Отличительной особенностью заявленных донорно-акцепторных сопряженных молекул является способность их тонких пленок поглощать свет в длинноволновом диапазоне спектра (400-1000 нм). В рамках данного изобретения способность к поглощению света в длинноволновом диапазоне спектра определяется тем, что спектры поглощения их тонких пленок толщиной 50-200 нм имеют край поглощения не менее 625 нм. Край поглощения для различных частных случаев донорно-акцепторных сопряженных молекул составляет не менее 625 нм, предпочтительно не менее 750 нм. Данные,

иллюстрирующие способность заявленных донорно-акцепторных сопряженных молекул в пленках поглощать свет в длинноволновом диапазоне спектра, приведены на Фиг. 3 и Фиг. 4, а также в Таблице 1.

Отличительной особенностью заявленных донорно-акцепторных сопряженных молекул является их растворимость в органических растворителях, например, в тетрагидрофуране, хлороформе, хлорбензоле, о-дихлорбензоле и т.д. Растворимость является важным параметром для возможности использования донорно-акцепторных сопряженных молекул в органических солнечных батареях, поскольку, в этом случае активный слой органических солнечных батарей может быть получен из раствора, а не дорогостоящим вакуумным напылением. В рамках данного изобретения минимальной растворимостью в органических растворителях считается растворимость не менее 2 мг/мл в о-дихлорбензоле, при комнатной температуре. Предпочтительной растворимостью считается растворимость 10 мг/мл о-дихлорбензоле. Данные, иллюстрирующие способность заявленных донорно-акцепторных сопряженных молекул растворяться в о-дихлорбензоле, приведены в Таблице 1.

Приведенные данные являются только демонстрационными примерами, и ни в коей мере не ограничивают характеристик заявленных донорно-акцепторных сопряженных молекул.

Задача решается также тем, что разработан способ получения донорно-акцепторных сопряженных молекул, заключающийся в том, что осуществляют реакцию конденсации Кневенагеля между малонитрилом и кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (III),



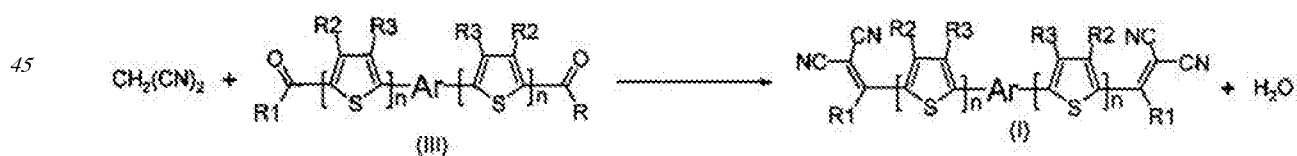
где R1, R2, R3, Ar и n имеют вышеуказанные значения.

В частности, реакцию конденсации Кневенагеля между малонитрилом и кетоном проводят в среде пиридина или его смеси с по крайней мере одним растворителем, выбранным из ряда толуол, тетрагидрофуран, хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол, при этом пиридин является и катализатором.

В частности, реакцию конденсации Кневенагеля между малонитрилом и кетоном проводят при температуре от +20 до +150°C, предпочтительно при температуре от +80 до +112°C.

В частности, реакцию конденсации Кневенагеля между малонитрилом и кетоном проводят при нагревании микроволновым излучением.

К реакции конденсации Кневенагеля относят конденсацию альдегидов или кетонов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, с образованием производных этилена. В контексте данного изобретения реакция конденсации Кневенагеля между малонитрилом и кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (III), приводит к замещению карбонильных групп в кетоне на дициановинильные с образованием донорно-акцепторной сопряженной молекулы общей формулы (I). Общую схему реакции можно представить следующим образом:



Необходимым условием проведения конденсации Кневенагеля является присутствие

катализатора в реакционной среде. В качестве катализатора могут быть использованы различные основания, например, органические (триэтиламин, пиридин, пиперидин, этилат натрия и др). или неорганические (ацетат аммония, гидроксиды металлов, например, NaOH, KOH, CaOH, оксиды,  $Al_2O_3$  и др., соли), основания, а также их смеси с кислотами Льюиса ( $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ). Предпочтительным основанием является пиридин.

Как правило, конденсацию Кневенагеля проводят в среде органического растворителя. Наиболее предпочтительным является проведение в каталитической среде пиридина без дополнительных органических растворителей. В этом случае пиридин выполняет функцию как растворителя, так и катализатора. Реакцию конденсации Кневенагеля между малонитрилом и кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (III), можно проводить также в среде, представляющей собой смесь пиридина по крайней мере с одним из растворителей, выбранным из ряда толуол, тетрагидрофуран, хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол, при этом пиридин является и катализатором.

Обычно реакцию конденсации Кневенагеля проводят при повышенных температурах с целью увеличения скорости реакции и повышения выхода целевого продукта.

Для проведения реакции конденсации Кневенагеля при повышенных температурах используют нагревание реакционной смеси. Нагревание можно проводить как традиционным способом, так и с использованием микроволнового излучения. Предпочтительно проводить нагревание реакции за счет микроволнового излучения, поскольку в этом случае нагревание происходит более равномерно, без перегрева реакционной массы, что ведет к уменьшению побочных продуктов и снижению времени реакции.

После окончания реакции продукт конденсации выделяют по известным методикам. Например, добавляют воду и органический растворитель. Органическую фазу отделяют, промывают водой до нейтральной реакции и высушивают, после чего растворитель упаривают. В качестве органического растворителя может быть использован любой не смешивающийся или ограниченно смешивающийся с водой растворитель, например, выбранный из ряда эфиров: диэтиловый эфир, метилтретбутиловый эфир, или выбранный из ряда ароматических соединений: бензол, толуол, ксилол, или выбранный из ряда хлорорганических соединений: дихлорметан, хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол. Также для выделения могут использоваться смеси органических растворителей. Выделение продукта можно производить и без применения органических растворителей, например, отгонкой растворителей из реакционной смеси, или любым другим известным методом. Предпочтительным является выделение продукта отгонкой растворителя.

Очистку сырого продукта проводят любым известным методом, например, колончатой или препаративной хроматографией в адсорбционном или эксклюзионном режиме, перекристаллизацией, дробным осаждением, дробным растворением или их любой комбинацией.

Чистоту и строение синтезированных соединений подтверждают совокупностью данных физико-химического анализа, хорошо известных специалистам, таких как хроматографические, спектроскопические, масс-спектрометрические. Наиболее предпочтительным подтверждением чистоты и структуры донорно-акцепторных сопряженных молекул являются ЯМР-спектры на ядрах  $^1H$  и кривые, полученные гелепроникающей хроматографией (см. Фиг. 5-8).

Полученные заявленным способом донорно-акцепторные сопряженные молекулы имеют термическую стабильность до температуры не менее  $250^\circ C$ , предпочтительно

не менее 300°C, край поглощения в тонкой пленке толщиной 50-200 не менее 625 нм, предпочтительно не менее 750 нм и растворимость не менее 2 мг/мл в о-дихлорбензоле при комнатной температуре, предпочтительно не менее 10 мг/мл. В качестве примеров смотри Таблицу 1 и Фиг. 1-4. Сочетание высокой термической стабильности, эффективного поглощения в длинноволновой области спектра и растворимости в органических растворителях делает возможным использование данного типа соединений в качестве фотоактивных, светопоглощающих и светопреобразующих материалов в различных устройствах органической электроники и фотоники, например, в органических солнечных батареях, фотодетекторах и др.

Исходные кетоны, выбранные из ряда соединений общей формулы (III), для синтеза донорно-акцепторных сопряженных молекул получают в несколько стадий, используя для этого реакции органического и металлорганического синтеза в различной последовательности. Конкретный пример получения исходного кетона общей формулы (III), где n равно 2, R1 означает CH<sub>3</sub>, R2=R3 означает H, Ar означает дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол общей формулы (II-c), где R14 означает n-октил, проиллюстрирован ниже (см. пример 1).

На Фиг. 1 представлены спектры поглощения тонких пленок донорно-акцепторных сопряженных молекул по примерам 2-6.

На Фиг. 2 представлены спектры поглощения тонких пленок донорно-акцепторных сопряженных молекул по примерам 7-8.

На Фиг. 3 представлены ТГА кривые в азоте донорно-акцепторных сопряженных молекул по примерам 2-6.

На Фиг. 4 представлены ТГА кривые в азоте донорно-акцепторных сопряженных молекул по примерам 7-8.

На Фиг. 5 представлен <sup>1</sup>H ЯМР-спектр соединения по примеру 2.

На Фиг. 6 представлен <sup>13</sup>C ЯМР-спектр соединения по примеру 2.

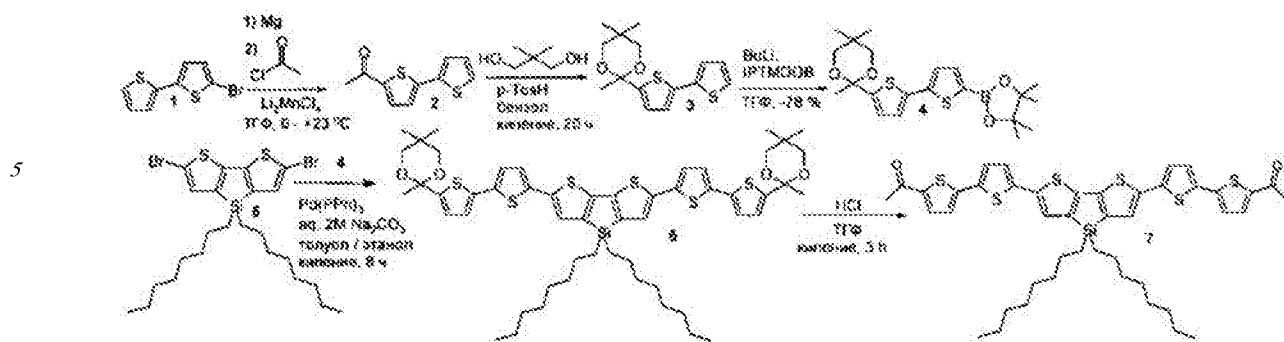
На Фиг. 7 представлен <sup>29</sup>Si ЯМР-спектр соединения по примеру 2.

На Фиг. 8 представлены ГПХ кривая соединения, полученного по примеру 2.

Изобретение может быть проиллюстрировано нижеприведенными примерами синтеза донорно-акцепторных сопряженных молекул (см. пример 2 и Таблицу 1 примеры 3-24). При этом использовали коммерчески доступные реагенты и растворители без дополнительной очистки: 1.6 М и 2.5 М растворы n-бутиллития (BuLi) в гексане, тетраakis(трифенилфосфин) палладий (0) (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), p-толуолсульфоновая кислота, (p-TosH), малонитрил, ацетилхлорид, пропионоилхлорид, n-гептаноилхлорид, этиленгликоль, 2,2-диметил-1,3-пропандиол, 2,2'-битиофен, 5-бром-2,2'-битиофен, 2-бромтиофен, 5-бром-2,2':5',2''-тертиофен и др. Дополнительные реагенты и вещества были получены, используя описанные в литературе методики. Все реакции, если не оговорено особо, проводили в атмосфере аргона.

Получение кетонов общей формулы (III) для синтеза донорно-акцепторных сопряженных молекул

Пример 1. Синтез кетона (7) общей формулы (III), где n равно 2, R1 означает CH<sub>3</sub>, R2=R3 означает H, Ar означает дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол общей формулы (II-c), где R14 означает n-октил, был осуществлен постадийно согласно приведенной ниже схеме:



10 Получение соединения 2. 5-ацетил-2,2'-бителифен (2) был получен следующим образом: раствор 5-бром-2,2'-бителифена (18 г, 73.4 ммоль) в 170 мл сухого ТГФ был добавлен по каплям к суспензии магния (1.8 г, 75.0 ммоль) в 10 мл сухого ТГФ. После чего реакционную смесь перемешивали при нагревании в течение 2 часов и затем охладили до комнатной температуры. Далле полученный реагент Гриньяра прикапали к раствору ацетилхлорида (5.76 г, 73.4 ммоль) и свежеприготовленного Li<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> (1.84 ммоль) в 50 мл ТГФ при 0°C. После добавления реагента Гриньяра охлаждающую баню убрали и перемешивание продолжили в течение 1 часа. После завершения реакции реакционную смесь вылили в 400 мл холодной дистиллированной воды и трижды экстрагировали диэтиловым эфиром. Затем растворитель отогнали в вакууме. Чистый продукт (11 г, 72%) был получен перегонкой в вакууме (0.2 мБар, 133°C). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 2.54 (с, 3H), 7.05 (дд, 1H, J<sub>1</sub>=3.7, J<sub>2</sub>=1.1 Гц), 7.15 (д, 1H, J=4.3 Гц), 7.28-7.33 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.58 (д, 1H, J=4.3 Гц). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] 26.49, 124.10, 125.60, 126.46, 128.21, 133.31, 136.29, 142.35, 145.74, 190.39. Рассчитано (%) для C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>OS<sub>2</sub>: C, 57.66; H, 3.87; S, 30.79. Найдено: C, 57.41; H, 3.99; S, 30.83. HRESIMS: найдено m/z 209.0094; рассчитано для [M<sup>+</sup>H]<sup>+</sup> 209.0100.

25  
30  
35  
40  
45 Получение соединения 3. 2-(2,2'-бителиен-5-ил)-2,5,5-триметил-1,3-диоксан (3) был получен следующим образом: 5-ацетил-2,2'-бителифен (1) (6.0 г, 28.8 ммоль) растворили в сухом бензоле (90 мл). После добавили 2,2-диметил-1,3-пропандиол (12.0 г, 115 ммоль) и p-TosH (1.1 г, 5.8 ммоль). Реакцию перемешивали с насадкой Дина-Старка при кипячении 18 часов, после чего реакцию охладили и добавили 10 мл триэтиламина и реакционную смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и трижды экстрагировали толуолом. Органический слой объединили и посушили над сульфатом натрия, а растворитель отогнали при пониженном давлении. Чистый продукт (7.87 г, 93%) был получен очисткой колончатой хроматографией на силикагеле (элюент, гексан). Белый порошок, T<sub>плт</sub>: 66-67°C. <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 0.67 (с, 3H), 1.22 (с, 3H), 1.68 (с, 3H), 3.40 (д, 2H, J=11 Гц), 3.69 (д, 2H, J=11 Гц), 6.88 (д, 1H, J=3.7 Гц), 6.99 (дд, 1H, J<sub>1</sub>=3.7 Гц, J<sub>2</sub>=4.9 Гц), 7.04 (д, 1H, J=3.7 Гц), 7.13 (дд, 1H, J<sub>1</sub>=1.2 Гц, J<sub>2</sub>=3.7 Гц), 7.19 (дд, 1H, J<sub>1</sub>=1.2 Гц, J<sub>2</sub>=4.9 Гц). <sup>13</sup>C ЯМР (125 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] 21.91, 22.67, 29.76, 32.27, 72.01, 123.46, 123.63, 124.41, 126.65, 127.82. Рассчитано (%) для C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C, 61.19; H, 6.16; S, 21.78. Найдено: C, 61.25; H, 6.19; S, 21.69. MALDI MS: найдено m/z 294.070; рассчитано для [M]<sup>+</sup> 294.075.

Получение соединения 4. 1.6 М раствор бутиллития (13.27 мл, 21.2 ммоль) был прикапан к раствору 3 (6.25 г, 21.2 ммоль) в 220 мл сухого ТГФ при -78°C. После чего реакцию перемешивали при -78°C в течение часа и добавили изопропокси-4,4,5,5-

тетраметил-1,3,2-диоксоборолан (4.33 мл, 21.2 ммоль) одной порцией. Затем реакцию перемешивали в течение часа при  $-78^{\circ}\text{C}$  и после подняли температуру до комнатной. После завершения реакции реакционную смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды, содержащей 21.2 мл 1 М HCl, и трижды экстрагировали диэтиловым эфиром. Затем органический слой посушили над сульфатом натрия, а растворитель отогнали в вакууме. Продукт 8.8 г (99%) был использован в следующей стадии синтеза без дополнительной очистки. Серый порошок,  $T_{\text{пл}}$ :  $104-105^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 0.67 (с, 3H), 1.22 (с, 3H), 1.34 (с, 12H), 1.67 (с, 3H), 3.40 (д, 2H,  $J=11$  Гц), 3.68 (д, 2H,  $J=11$  Гц), 6.89 (д, 1H,  $J=3.7$  Гц), 7.09 (д, 1H,  $J=3.7$  Гц), 7.19 (д, 1H,  $J=3.7$  Гц), 7.50 (д, 1H,  $J=3.7$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] 21.87, 22.62, 24.75, 29.74, 32.21, 71.96, 84.17, 98.57, 124.13, 124.79, 126.35, 137.38, 137.38, 137.92, 144.04, 145.21. Рассчитано (%) для  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{BO}_4\text{S}_2$ : C, 60.00; H, 6.95; S, 15.25. Найдено: C, 60.09; H, 6.98; S, 15.19. MALDI-MS: найдено  $m/z$  420.160; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  420.114.

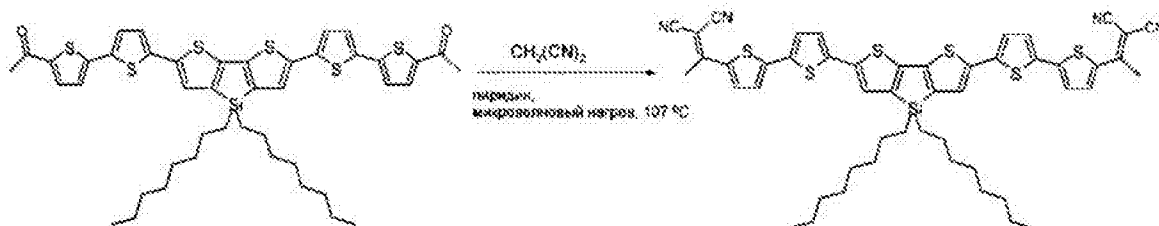
Получение соединения 6. В инертной атмосфере к  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (130 мг, 0.11 ммоль) были добавлены дегазированные растворы соединения 5 (0.52 г, 0.9 ммоль) и 4 (0.91 г, 2.2 ммоль) в смеси толуол/этанол (25/2.5 мл), а также водный раствор 2М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (4 мл). Реакционная смесь перемешивалась при кипении в течение 8 часов, после чего она была охлаждена до комнатной и вылита в делительную воронку, содержащую 75 мл дистиллированной воды и 100 мл толуола, и трижды экстрагировали толуолом. Затем органический слой посушили над сульфатом натрия, а растворитель отогнали в вакууме. Чистый продукт был получен хроматографически очисткой на колонке с силикагелем (элюент - толуол). Выход продукта 6 (0.75 г) составил 82%. Темно-красный порошок,  $T_{\text{пл}}$ :  $133-134^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] 0.68 (с, 6H), 0.85 (т, 6H,  $J=6.7$  Гц), 0.93 (м,  $M=5$ , 4H,  $J=6.7$  Гц), 1.22-1.32 (24H, перекрывающиеся пики с максимумом при 1.23 ppm), 1.36-1.44 (уширенный сигнал, 4H), 1.69 (с, 6), 3.42 (д, 2H,  $J=11$  Гц), 3.70 (д, 2H,  $J=11$  Гц), 6.90 (д, 2H,  $J=3.7$  Гц), 7.03 (д, 2H,  $J=3.7$  Гц), 7.04-7.06 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 7.12 (с, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] 11.75, 14.11, 21.89, 22.64, 22.66, 24.13, 29.13, 29.23, 29.75, 31.85, 32.23, 33.17, 71.99, 98.59, 123.25, 123.83, 124.25, 126.35, 135.64, 136.38, 137.31, 137.93, 143.17, 144.60, 147.71.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (60 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): -4.13. Рассчитано (%) для  $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{S}_6\text{Si}$ : C, 64.63; H, 7.03; S, 19.17; Si, 2.80. Найдено: C, 64.75; H, 7.07; S, 19.05; Si, 2.74. MALDI-MS: найдено  $m/z$  1002.030; рассчитано для  $[\text{M}]^+$  1002.338.

Получение соединения 7. 1.4 мл 1М HCl добавили к раствору соединения 6 (0.7 г, 0.7 ммоль) в THF (10 мл) и перемешивали реакцию при кипении в течение 3 часов. После чего реакционную смесь охладили, профильтровали. Продукт, полученный на фильтре, обильно промыли водой и посушили в вакууме. Выход продукта 7 (0.57 г) составил 98%. Темно-красный порошок,  $T_{\text{пл}}$ :  $169-170^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] 0.85 (т, 6H,  $J=6.7$  Гц), 0.94 (м,  $M=5$ , 4H,  $J=6.7$  Гц), 1.21-1.46 (24H, перекрывающиеся сигналы), 2.54 (с, 6H), 7.07 (д, 2H,  $J=3.7$  Гц), 7.13 (д, 2H,  $J=3.7$  Гц), 7.16 (с, 2H), 7.21 (д, 2H,  $J=3.7$  Гц), 7.57 (д, 2H,  $J=3.7$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] 11.70, 14.10, 22.66, 24.13, 26.48, 29.13, 29.22, 31.85, 33.15, 123.76, 124.08, 126.42, 126.99, 133.41, 134.32, 137.67, 138.61, 142.17, 143.58, 145.46, 148.20, 190.22.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (60 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): -3.97. Рассчитано

(%) для  $C_{44}H_{50}O_2S_6Si$ : C, 63.57; H, 6.06; S, 23.14; Si, 3.38. Найдено: C, 63.60; H, 6.05; S, 23.07; Si, 3.34. MALDI-MS: найдено  $m/z$  829.951; рассчитано для  $[M]^+$  830.904.

Получение донорно-акцепторных сопряженных молекул.

Пример 2. Общая методика способа получения донорно-акцепторных сопряженных молекул общей формулы (I) реакцией конденсации Кневенагеля между малонитрилом и кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (III), приведена ниже на примере полученного выше кетона (соединение 7, пример 1), где  $n$  равно 2, R1 означает  $CH_3$ , R2=R3 означает H, Ag означает дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол общей формулы (II-c), где R14 означает *n*-октил:



Кетон из примера 1 (0.5 г, 0.6 ммоль), малонитрил (0.24 г, 3.6 ммоль) и сухой пиридин (10 мл) помещаются в реакционный сосуд и перемешиваются в атмосфере азота в течение 8 часов при  $107^\circ C$ , используя контролируемый микроволновый нагрев ( $107^\circ C$ ). После окончания реакции пиридин отгоняют при пониженном давлении. Продукт очищают методом колончатой хроматографии на силикагеле (элюент дихлорметан), с последующим сокслетированием в спирте. Выход продукта (0.45 г) составил 80%. Черный порошок,  $T_{пл}$ :  $247^\circ C$ .  $^1H$  ЯМР (250 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] 0.86 (т, 6H,  $J=6.7$  Гц), 0.96 (м,  $M=5$ , 4H,  $J=6.7$  Гц), 1.24-1.47 (24H, перекрывающиеся сигналы), 2.66 (с, 6H), 7.10 (д, 2H,  $J=3.7$  Гц), 7.19 (с, 2H), 7.23 (д, 2H,  $J=4.3$  Гц), 7.27 (д, 2H,  $J=3.7$  Гц), 7.94 (д, 2H,  $J=4.3$  Гц).  $^{13}C$  ЯМР (75 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] 11.83, 14.01, 22.65, 23.05, 24.17, 29.14, 29.20, 31.86, 33.11, 113.88, 114.45, 124.47, 124.69, 127.51, 133.35, 135.16, 136.02, 137.69, 140.08, 144.18, 146.56, 148.72, 160.76.  $^{29}Si$  NMR (60 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , ppm): -3.71. Рассчитано для (%)  $C_{50}H_{50}N_4S_6Si$ : C, 64.75; H, 5.43; N, 6.04; S, 20.74; Si, 3.03%. Найдено: C, 64.80; H, 5.45; N, 6.01; S, 20.69; Si, 3.00%. MALDI MS: найдено  $m/z$  926.011; рассчитано для  $[M]^+$  926.213.

Другие примеры (Примеры 3-24) донорно-акцепторных сопряженных молекул общей формулы (I), полученных аналогичным способом, представлены в Таблице 1.

Таблица №1.

№ примера	формула донорно-акцепторной сопряженной молекулы	Исходный агент				Условия реакции	Свойства донорно-акцепторной сопряженной молекулы		
		R1	R2/R3	n	Ar		температура, °С	свойства молекулы (nm)	растворимость в органических средах (mg/ml)
3		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H/H	2		параллельно, 107 °С, микроволновый, 80%	≥180	≥750	≥5
4		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H/H	2		параллельно, 107 °С, микроволновый, 70%	≥180	≥750	≥10
5		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H/H	2		параллельно, 107 °С, микроволновый, 70%	≥180	≥750	≥10
6		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H/H	2		параллельно, 107 °С, микроволновый, 85%	≥180	≥750	≥5
7		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H/H	2		параллельно, 107 °С, микроволновый, 87%	≥180	≥650	≥5
8		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H/H	2		параллельно, 107 °С, микроволновый, 84%	≥180	≥625	≥10
9		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H/H	2		параллельно, 107 °С, микроволновый, 85%	≥180	≥625	≥10
10		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H/H	2		параллельно, 107 °С, микроволновый, 80%	≥180	≥750	≥5
11		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H/H	2		параллельно, 107 °С, микроволновый, 87%	≥170	≥650	≥3
12		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H/H	1		параллельно, 107 °С, микроволновый, 70%	≥160	≥750	≥3
13		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H/C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2		параллельно, 107 °С, микроволновый, 80%	≥170	≥625	≥15

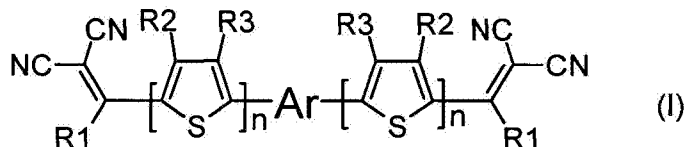


Таблица 1, продолжение.

14		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	НН	1		перекись, 107 °С, микрокислородный, 80%	2,370	2,629	25
15		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> / C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1		перекись, 107 °С, микрокислородный, 80%	2,380	2,625	210
16		CH <sub>4</sub>	НН	2		перекись, 107 °С, микрокислородный, 80%	2,380	2,625	25
17		CH <sub>4</sub>	НН	2		перекись/оксид азота, 83 °С, микрокислородный, 80%	2,370	2,620	25
18		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	НН	0	-	перекись/оксид азота, 85 °С, микрокислородный, 60%	2,360	2,625	25
19		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	HCat <sub>2</sub>	4	-	перекись/оксид азота, 113 °С, микрокислородный, 80%	2,360	2,625	25
20		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	НН	2		перекись/тетрагидрофуран, 70 °С, микрокислородный, 70%	2,360	2,630	25
21		CH <sub>4</sub>	НН	2		перекись, 107 °С, обычный, 60%	2,360	2,630	27
22		CH <sub>4</sub>	НН	2		перекись, 107 °С, микрокислородный, 80%	2,360	2,730	26
23		CH <sub>4</sub>	НН	2		перекись, 107 °С, микрокислородный, 80%	2,360	2,625	23
24		CH <sub>4</sub>	НН	2		перекись, 107 °С, микрокислородный, 80%	2,380	2,730	25

(57) Формула изобретения

1. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы общей формулы (I),



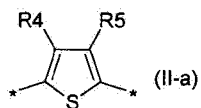
где R1 означает одинаковые заместители из ряда: линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> или циклические C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> алкильные группы; ароматический радикал фенил;

R2 и R3, независимо друг от друга, означают H или линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы;

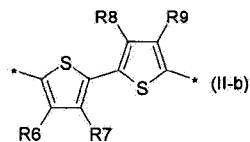
n означает 0 или целое число от 1 до 4;

Ar означает ариленовый или гетероариленовый радикал, выбранный из ряда:

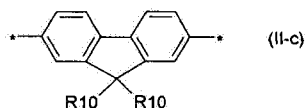
тиенил-2,5-диил общей формулы (II-a)



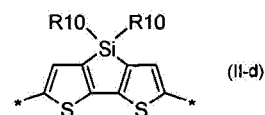
2,2'-бифиофен общей формулы (II-b)



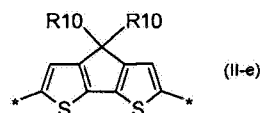
флуорен-4,4'-диил общей формулы (II-c)



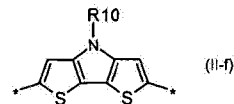
дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол общей формулы (II-d)



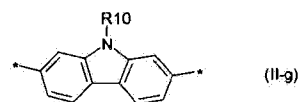
4H-цикло[2,1-b:3,4-b']дитиофен общей формулы (II-e)



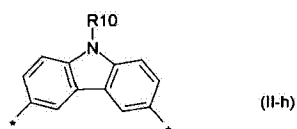
дитиенопиррол общей формулы (II-f)



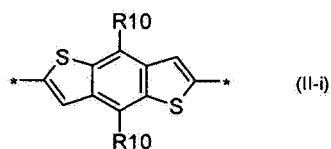
карбазол общей формулы (II-g)



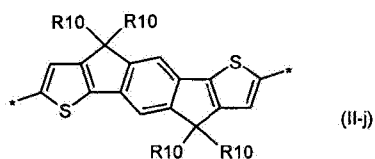
карбазол общей формулы (II-h)



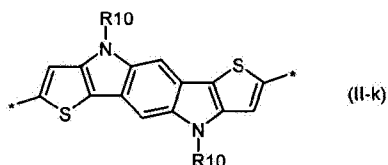
бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен общей формулы (II-i)



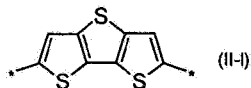
индаценодитиофен общей формулы (II-j)



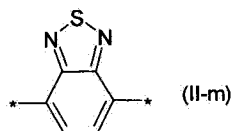
пирролоиндаценотиофен общей формулы (II-k)



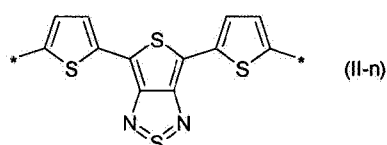
дितिено[3,2-b;2',3'-d]тиофен общей формулы (II-l)



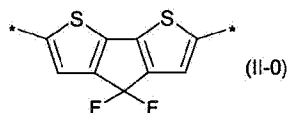
бензотиадиазол общей формулы (II-m):



дितिено-тиенотиадиазол общей формулы (II-n):



4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дителиофен общей формулы (II-o):



при этом R4-R10, независимо друг от друга, означают H или линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы или ароматический радикал фенил.

2. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что R1 означает линейную C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленную C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильную группу.

3. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что R2 и R3 означает H.

4. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что n имеет значения 1-3.

5. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что Ar означает дितिено[3,2-b:2',3'-d]-силол, выбранный из ряда соединений формулы (II-d).

6. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что Ar означает дитиенопиррол, выбранный из ряда соединений формулы (II-f).

7. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что Ar означает карбазол, выбранный из ряда соединений формулы (II-g).

8. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что Ar означает карбазол, выбранный из ряда соединений формулы (II-h).

9. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что Ar означает бензо[1,2-b:4,5-b']дителиофен, выбранный из ряда соединений формулы (II-i).

10. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что R4-R10 при Ar означает линейную C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленную C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильную группу.

11. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что они характеризуются термической стабильностью не ниже 250°C.

12. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что спектры поглощения их тонких пленок толщиной 50-200 нм имеют край поглощения

не менее 625 нм.

13. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что характеризуются растворимостью не менее 2 мг/мл в о-дихлорбензоле, при комнатной температуре.

5

10

15

20

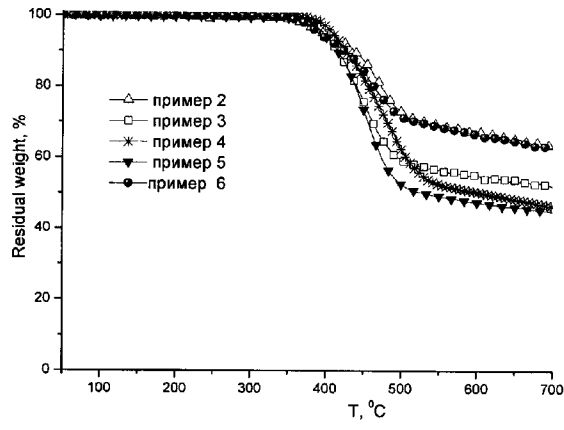
25

30

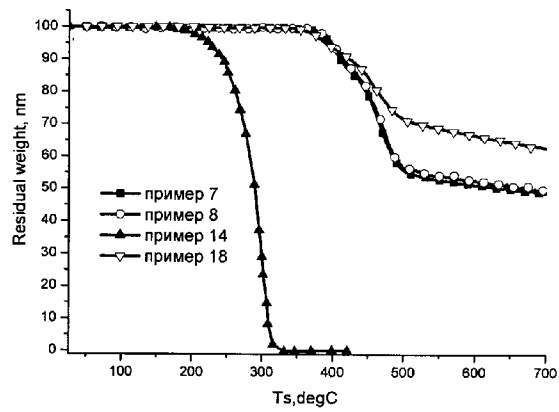
35

40

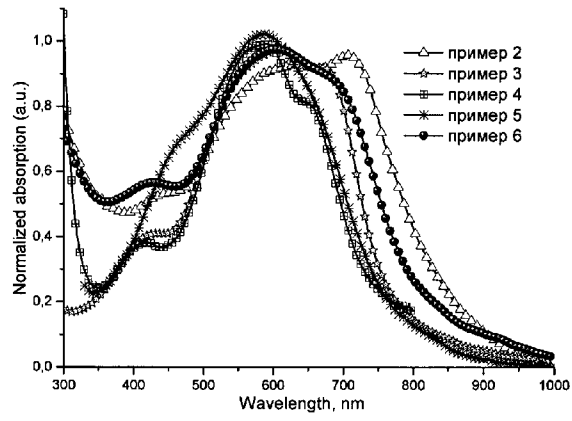
45



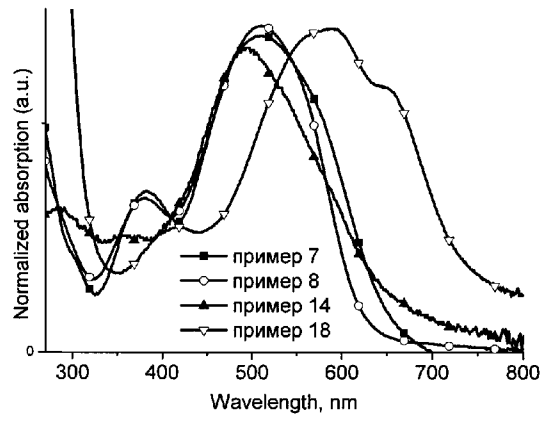
Фиг. 1



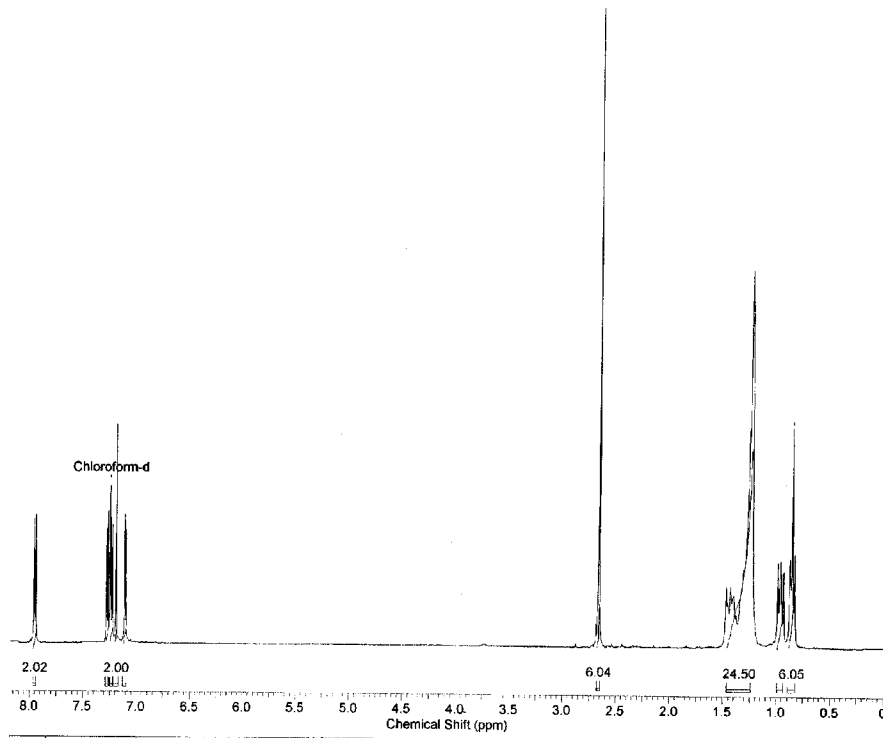
Фиг. 2



Фиг.3

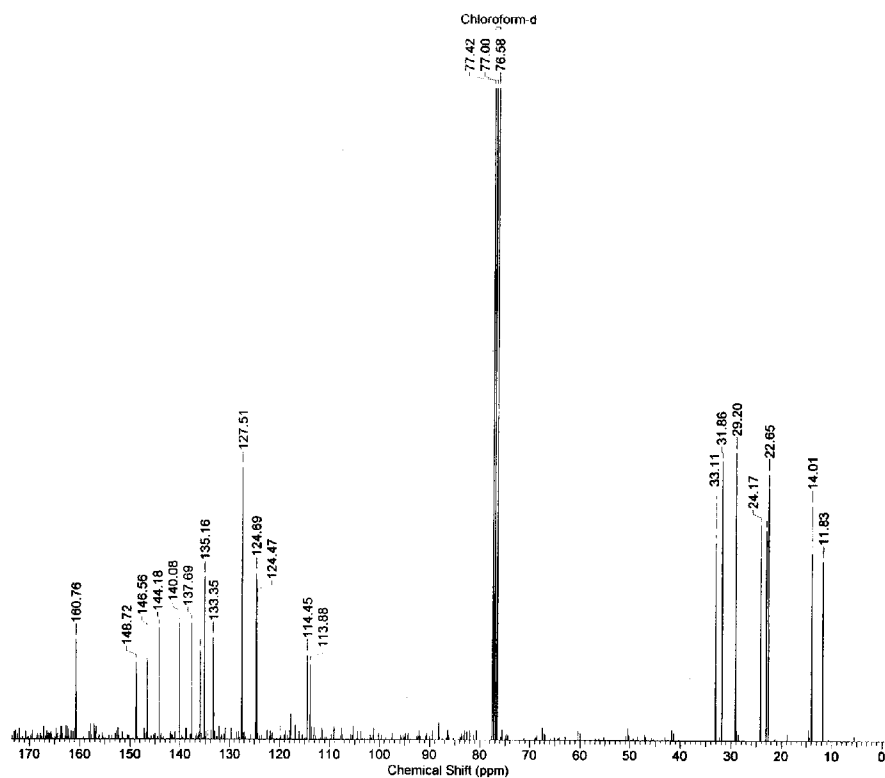


Фиг.4



No.	Annotation	(ppm)	No.	(ppm)	Value	Absolute Value
1	Chloroform-d	7.25	1	[0.82 .. 0.89]	6.055	1.07293e+10
			2	[0.94 .. 0.99]	4.063	7.20003e+9
			3	[1.24 .. 1.47]	24.499	4.34122e+10
			4	[2.65 .. 2.68]	6.039	1.07009e+10
			5	[7.09 .. 7.12]	1.999	3.54171e+9
			6	[7.17 .. 7.21]	2.000	3.54403e+9
			7	[7.22 .. 7.25]	1.997	3.53865e+9
			8	[7.26 .. 7.29]	1.999	3.54207e+9
			9	[7.94 .. 7.96]	2.019	3.57853e+9

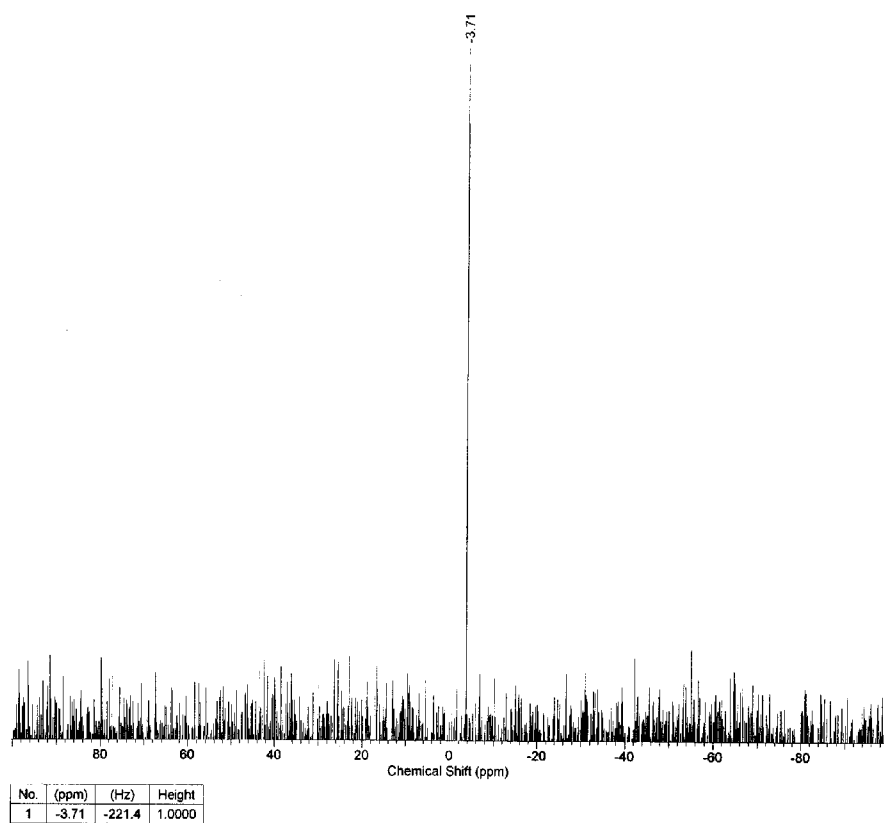
Фиг. 5



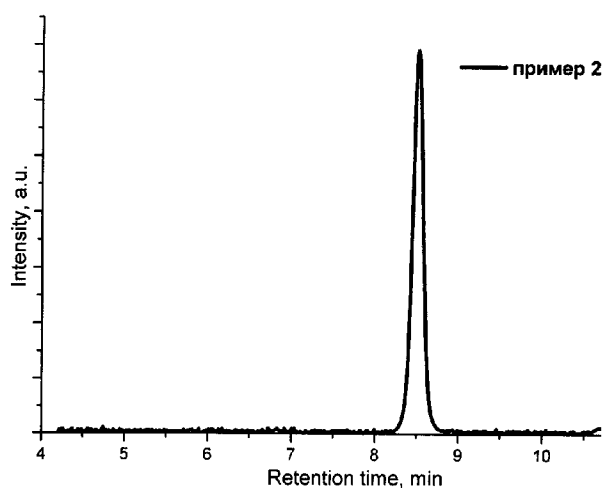
No.	(ppm)	(Hz)	Height	No.	(ppm)	(Hz)	Height	No.	Annotation	(ppm)
1	11.83	892.7	0.1466	14	114.45	8638.3	0.0777	1	Chloroform-d	[76.58 .. 77.42]
2	14.01	1057.7	0.1666	15	124.47	9394.6	0.1201			
3	22.85	1709.5	0.2092	16	124.69	9411.2	0.1367			
4	23.05	1739.7	0.1684	17	127.51	9624.3	0.2131			
5	24.17	1824.0	0.1729	18	133.35	10065.2	0.0903			
6	29.14	2199.7	0.2082	19	135.16	10201.5	0.1342			
7	29.20	2204.1	0.2249	20	136.02	10266.2	0.0807			
8	31.86	2405.0	0.2185	21	137.69	10392.5	0.1007			
9	33.11	2499.0	0.1887	22	140.08	10572.8	0.1044			
10	76.58	5780.0	1.0000	23	144.18	10882.7	0.0973			
11	77.00	5811.8	0.9948	24	146.56	11062.3	0.0940			
12	77.42	5843.9	0.9897	25	148.72	11225.4	0.0723			
13	113.88	8595.7	0.0707	26	160.76	12133.8	0.0886			

Фиг. 6





Фиг. 7



Фиг. 8

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2667362

### Донорно-акцепторные олигомеры с фенилдициановинильными заместителями на основе трифениламина и способ их получения

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) (RU)*

Авторы: *Луносов Юрий Николаевич (RU), Солодухин Александр Николаевич (RU), Пономаренко Сергей Анатольевич (RU)*

Заявка № 2015133973

Приоритет изобретения 13 августа 2015 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 19 сентября 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 13 августа 2035 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

(21)(22) Заявка: 2015133973, 13.08.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.08.2015

(43) Дата публикации заявки: 16.02.2017 Бюл. № 05

Адрес для переписки:

117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, Институт  
синтетических полимерных материалов им. Н.С.  
Еникколопова (ИСПМ РАН)

(71) Заявитель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт синтетических  
полимерных материалов им. Н.С.  
Еникколопова РАН (ИСПМ РАН) (RU)

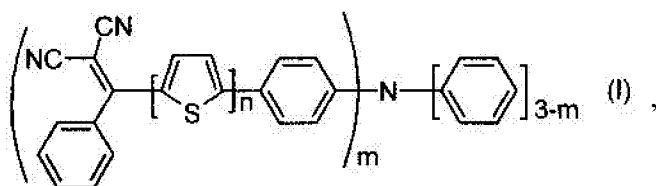
(72) Автор(ы):

Лупоносов Юрий Николаевич (RU),  
Солодухин Александр Николаевич (RU),  
Пономаренко Сергей Анатольевич (RU)

(54) Донорно-акцепторные олигомеры с фенилдициановинильными заместителями на основе трифениламина и способ их получения

(57) Формула изобретения

1. Донорно-акцепторные олигомеры общей формулы (I),



где n означает целое число от 1 до 5;

m означает целое число от 1 до 3;

2. Донорно-акцепторные олигомеры по п. 1, отличающиеся тем, что n имеет значения от 2 до 3.

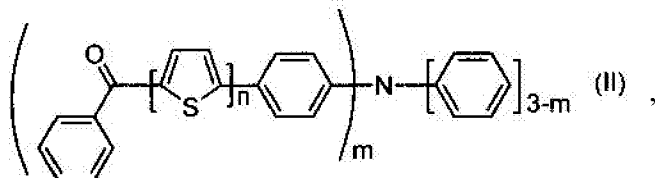
3. Донорно-акцепторные олигомеры по п. 1, отличающиеся тем, что m имеет значения 1 или 3.

4. Донорно-акцепторные олигомеры по п. 1, отличающиеся тем, что они характеризуются термической стабильностью не ниже 400°C.

5. Донорно-акцепторные олигомеры по п. 1, отличающиеся тем, что спектры поглощения их тонких пленок толщиной 50-300 нм имеют край поглощения не менее 600 нм.

6. Донорно-акцепторные олигомеры по п. 1, отличающиеся тем, что характеризуются растворимостью не менее 3 мг/мл в о-дихлорбензоле при комнатной температуре.

7. Способ получения донорно-акцепторных олигомеров по пп. 1-6, заключающийся в том, что осуществляют реакцию конденсации Кневенагеля между кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (II) и малонитрилом,



где  $n$ ,  $m$  имеют вышеуказанные значения.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что реакцию конденсации Кневенагеля между кетоном и малонитрилом проводят в среде пиридина или его смеси с, по крайней мере, одним растворителем, выбранным из ряда толуол, тетрагидрофуран, хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол, при этом пиридин является одновременно и катализатором.

9. Способ по п. 7, отличающийся тем, что реакцию конденсации Кневенагеля между кетоном и малонитрилом проводят при температуре от  $+20$  до  $+150^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно при температуре от  $+80$  до  $+115^{\circ}\text{C}$ .

10. Способ по п. 7, отличающийся тем, что реакцию конденсации Кневенагеля между малонитрилом и кетоном проводят при нагревании микроволновым излучением.

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2694209

**Донорно-акцепторные олигомеры на основе трифениламина  
с п-фторфенилдициановинильными  
электроноакцепторными заместителями и способ их  
получения**

Патентообладатель: *Общество с ограниченной ответственностью  
"Органик Солартек" (ООО "Органик Солартек") (RU)*

Авторы: *Луносов Юрий Николаевич (RU), Балакирев  
Дмитрий Олегович (RU), Пономаренко Сергей Анатольевич  
(RU)*

Заявка № 2017106018

Приоритет изобретения 22 февраля 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 09 июля 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 22 февраля 2037 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Г.П. Иелиев*





(51) МПК  
 C07D 409/04 (2006.01)  
 C07D 409/14 (2006.01)  
 C07D 333/22 (2006.01)  
 C08G 16/00 (2006.01)  
 C08G 77/60 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(52) СПК  
 C07D 409/04 (2013.01); C07D 409/14 (2013.01); C07D 333/22 (2013.01); C08G 16/00 (2013.01); C08G 77/60 (2013.01)

(21)(22) Заявка: 2017106018, 22.02.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 22.02.2017

Дата регистрации:  
 09.07.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.02.2017

(43) Дата публикации заявки: 22.08.2018 Бюл. № 24

(45) Опубликовано: 09.07.2019 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, Институт  
 синтетических полимерных материалов им.  
 Н.С. Ениколопова (ИСПМ РАН)

(72) Автор(ы):

Лупоносов Юрий Николаевич (RU),  
 Балакирев Дмитрий Олегович (RU),  
 Пономаренко Сергей Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
 "Органик Солартек" (ООО "Органик  
 Солартек") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: RU 2014127758 А, 10.02.2016.

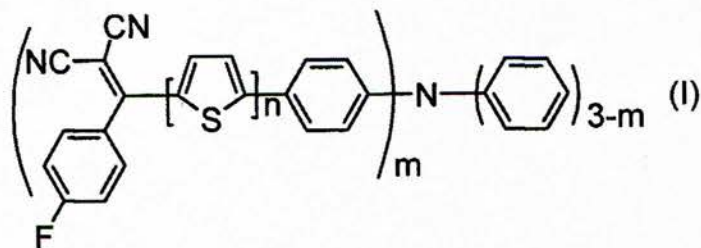
ЛУПОНОСОВ Ю.Н. и др.

Высокомолекулярные соединения, Серия  
 С, 2014, том 56. PENGBO HAN ET AL. Dyes  
 and Pigments, 149, 2018, pp.8-15. XIAOMING  
 WU ET AL. Chem. Commun., 1999, pp. 2391-  
 2392.

(54) Донорно-акцепторные олигомеры на основе трифениламина с п-фторфенилдициановинильными электроакцепторными заместителями и способ их получения

(57) Формула изобретения

1. Донорно-акцепторные олигомеры общей формулы (I)



где n означает целое число от 1 до 4;

m означает целое число от 1 до 3.

2. Донорно-акцепторные олигомеры по п. 1, отличающиеся тем, что n имеет значения от 1 до 3.

3. Донорно-акцепторные олигомеры по п. 1, отличающиеся тем, что m имеет значения 1 или 3.

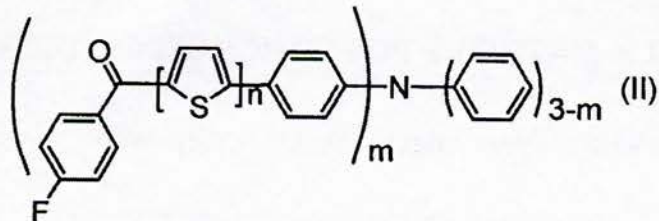
4. Донорно-акцепторные олигомеры по п. 1, отличающиеся тем, что они

характеризуются термической стабильностью не ниже 380°C.

5. Донорно-акцепторные олигомеры по п. 1, отличающиеся тем, что спектры поглощения их тонких пленок толщиной 50-300 нм имеют край поглощения не менее 600 нм.

6. Донорно-акцепторные олигомеры по п. 1, отличающиеся тем, что характеризуются растворимостью не менее 3 мг/мл в о-дихлорбензоле при комнатной температуре.

7. Способ получения донорно-акцепторных олигомеров по пп. 1-6, заключающийся в том, что осуществляют реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (II), и малонитрилом



где  $n$  означает целое число от 1 до 4;

$m$  означает целое число от 1 до 3.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном и малонитрилом проводят в среде пиридина или его смеси с, по крайней мере, одним растворителем, выбранным из ряда толуол, тетрагидрофуран, хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол, при этом пиридин является одновременно и катализатором.

9. Способ по п. 7, отличающийся тем, что реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном и малонитрилом проводят при температуре от +20 до +150°C, предпочтительно при температуре от +80 до +116°C.

10. Способ по п. 7, отличающийся тем, что реакцию конденсации Кнёвенагеля между малонитрилом и кетоном проводят при нагревании микроволновым излучением.

(19)



(11)

**EP 2 873 662 A1**

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Date of publication:  
**20.05.2015 Bulletin 2015/21**

(51) Int Cl.:  
**C07D 333/24** (2006.01) **C08G 61/12** (2006.01)  
**H01L 51/00** (2006.01)

(21) Application number: **13005382.0**

(22) Date of filing: **15.11.2013**

(84) Designated Contracting States:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Designated Extension States:  
**BA ME**

- **Ponomarenko, Sergei A.**  
**Moskau 107589 (RU)**
- **Solodukhin, Alexander**  
**Zheleznogorsk;**  
**Kursk region;**  
**307170 Moskau (RU)**
- **Luponosov, Juriy N.**  
**117628 Moskau (RU)**

(71) Applicant: **Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG**  
**63450 Hanau (DE)**

(74) Representative: **Herzog, Martin**  
**Herzog Fiesser & Partner Patentanwälte PartG mbB**  
**Immermannstraße 40**  
**40210 Düsseldorf (DE)**

(72) Inventors:

- **Kausch-Busies, Nina**  
**51467 Bergisch Gladbach (DE)**

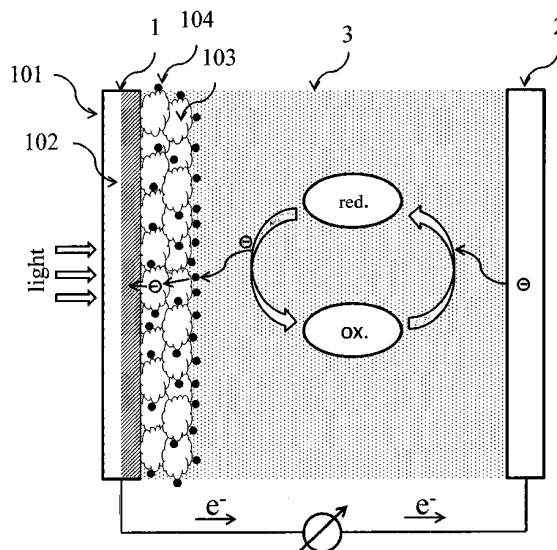
(54) **Star-shaped compounds for dye-sensitized solar cells**

(57) The present invention relates to compounds of the general formula (I)



The present invention also relates to electronic components comprising at least one semiconducting layer, wherein the semiconducting layer comprises these compounds, and to the use of these compounds for the production of semiconducting layers in electronic components.

Fig. 1



**EP 2 873 662 A1**



**Description**

**[0001]** The present invention relates to compounds of the general formula (I)



to electronic components, in particular to dye-sensitized solar cells, comprising at least one semiconducting layer, wherein the semiconducting layer comprises these compounds, and to the use of these compounds for the production of semi-conducting layers in electronic components, in particular in dye-sensitized solar cells.

**[0002]** A solar cell (also called photovoltaic cell) is a photoelectrical device that converts the energy of sunlight into electricity. According to materials of cells and operation theory, it can be divided into crystalline silicon solar cell, amorphous silicon solar cell, copper indium gallium selenite (CIGS) solar cell, cadmium telluride (CdTe) thin film solar cell, silicon thin film solar cell and dye-sensitized solar cell (DSSC), etc., wherein DSSC has advantages of simplifying the fabrication process, mass production and low material cost, so that it already becomes one of the important next-generation solar cells.

**[0003]** In general, a unit cell of a dye-sensitized solar cell consists of upper and lower transparent substrates, a conductive transparent electrode consisting of transparent conductive oxide (TCO) respectively formed on the surface of the transparent substrates, a dye-adsorbed transition metal oxide porous layer, usually based on  $TiO_2$ , formed on one conductive transparent electrode corresponding to a first electrode, a thin film electrode formed on the other conductive transparent electrode corresponding to a second electrode, and electrolyte filled between the first and the second electrode.

**[0004]** As the dye for the dye-sensitized solar cell, a ruthenium metal complex exhibiting high photoelectric conversion efficiency of 10% or more has been widely used, but the ruthenium metal complex is too expensive and difficult to purify. However, it has been found that a metal-free organic dye exhibiting excellent properties of absorption efficiency, redox reaction stability and charge-transfer (CT) absorption can be used as a dye for a solar cell replacing the expensive ruthenium metal complex.

**[0005]** Organic dyes that are suitable for DSSCs usually are chromophores comprising a donor function, an acceptor function, an anchor group by means of which the dye can be adsorbed to the transition metal porous layer and which is arranged in the proximity of the acceptor function, and a hydrophobic periphery. Dyes having such a structure are, for example, disclosed by Mishra et al. in *Angewandte Chemie*, Vol. 121 (14), pages 2510-2536 (2009). Some of these compounds comprise triphenylamine as the donor function. However, compounds based in triphenylamine that are described by Mishra *et al.* are characterized by a low symmetry.

**[0006]** Dyes having a higher degree of symmetry and which can be used for the preparation of semiconducting layers in solar cells are disclosed in WO-A-2012/100908. These compounds, however, have the disadvantage that their absorption to porous transition metal oxides such as  $TiO_2$  is sometimes too low, which impedes their use as a dye in a dye-sensitized solar cell.

**[0007]** The present invention was therefore based on the object of overcoming the disadvantages resulting from the prior art in connection with the use of organic oligomeric compounds in solar cells, in particular in dye-sensitized solar cells.

**[0008]** In particular, the present invention was based on the object of providing organic oligomeric compounds which not only are distinguished by particularly advantageous electronic and optical properties and by a high absorption of sunlight, but which moreover also have a particularly good processability, in particular a good wet processability. Layers produced from such compounds should be characterized by a particularly advantageous photoactivity.

**[0009]** Moreover, the organic oligomeric compounds should be characterized by an improved binding affinity to porous transition metal oxides such as  $TiO_2$ , compared to the compounds of the prior art, making them particularly suitable as dyes in a dye-sensitized solar cell.

**[0010]** A contribution towards achieving the abovementioned objects is made by compounds of the general formula (I)

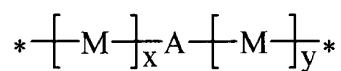


50 wherein

n is an integer from 3 to 6, where n can assume in particular the value 3, 4, 5 or 6,

R represents H or a non-conjugated chain,

55 L are linear conjugated units according to the general formula (II)

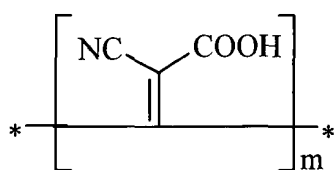


(II)

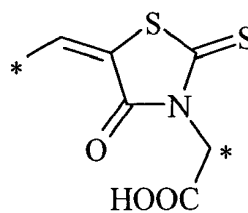
in which

x, y in each case independently of each other represent an integer from 0 to 20, particularly preferably from 0 to 10 and moreover preferably from 0 to 5, but very particularly preferably independently of each other represent 0, 1 or 2,

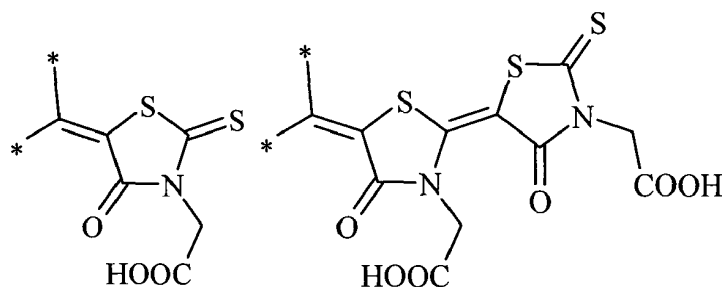
A represents an acceptor group selected from the group consisting of group IIIa-III



(IIIa)

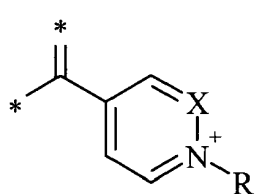


(IIIb)



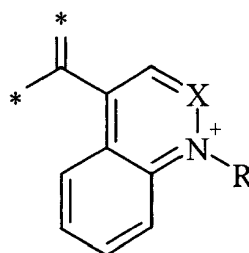
(IIIc)

(IIIc)



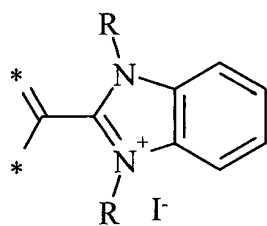
X = N, C

IIIId

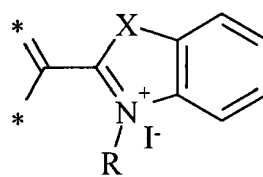


X = N, C

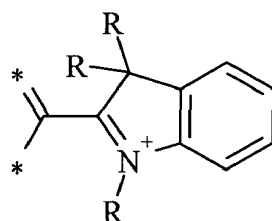
IIIe



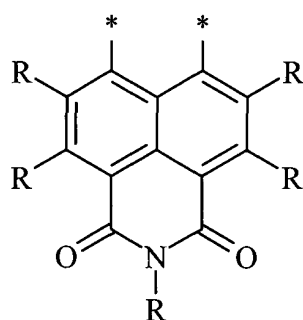
III f



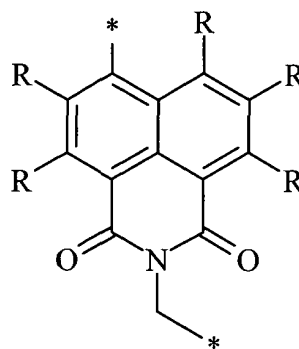
X = O, S  
III g



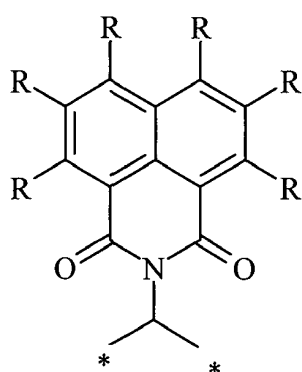
III h



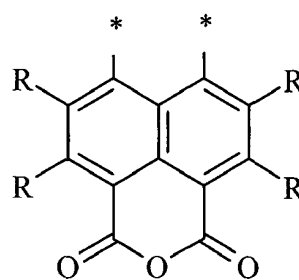
III i



III j



III k



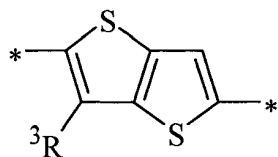
III l

in which

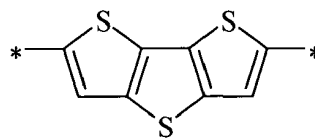
R represents H or a linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably a C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, or a linear C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonyl or phosphoryl groups, where, if the aryl compound A comprises two radicals R<sup>3</sup>, these can be identical or different, and

m represents an integer from 1 to 20, particularly preferably from 1 to 10 and most preferably from 1 to 5, and wherein in case of group IIIa the NC-group may be partially or completely hydrolyzed to form a H<sub>2</sub>N-C(O)-group or a OH-C(O)-group and the -COOH-group may be esterified to form a -COOR<sup>1</sup>-group, in which R<sup>1</sup> represents a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group,

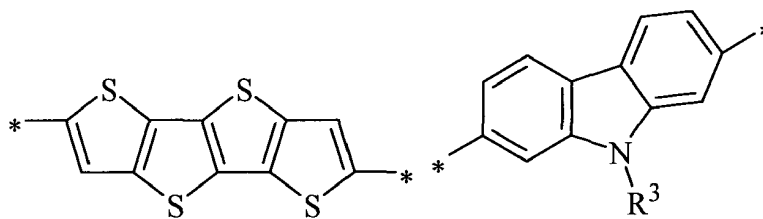
M represents an aryl compound according to one of the following formulae IVa-IVg



(IVa)

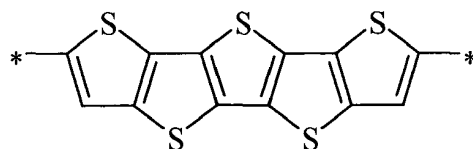


(IVb)

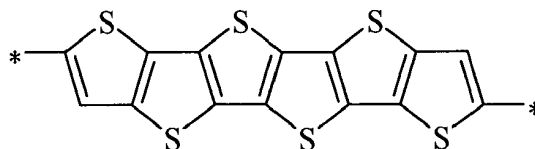


(IVc)

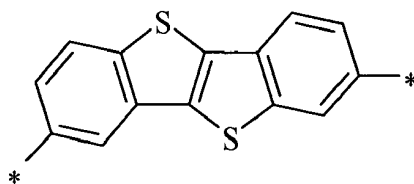
(IVd)



(IVe)

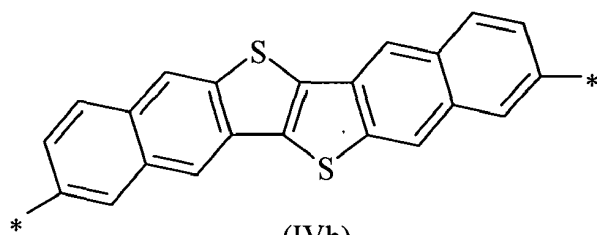


(IVf)

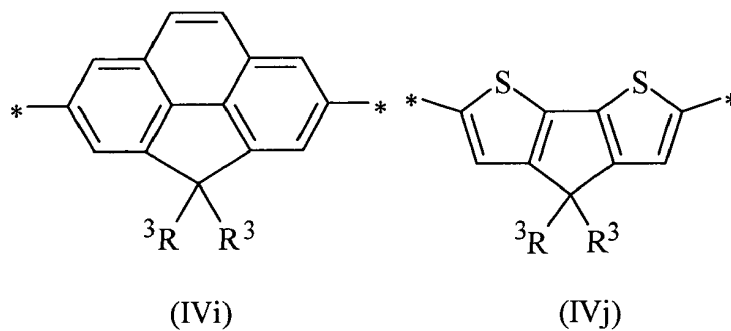


(IVg)

5



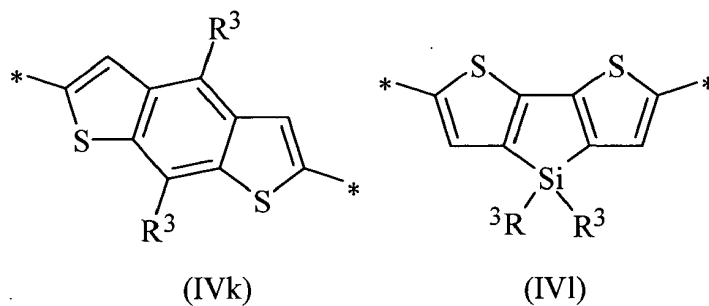
10



15

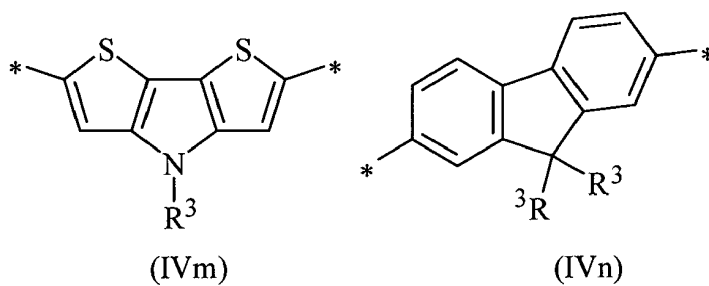
20

25



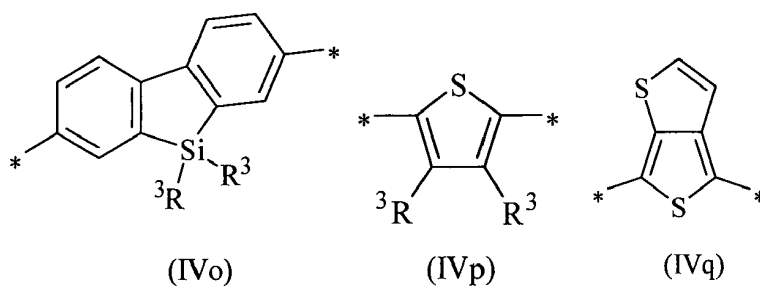
30

35



40

45



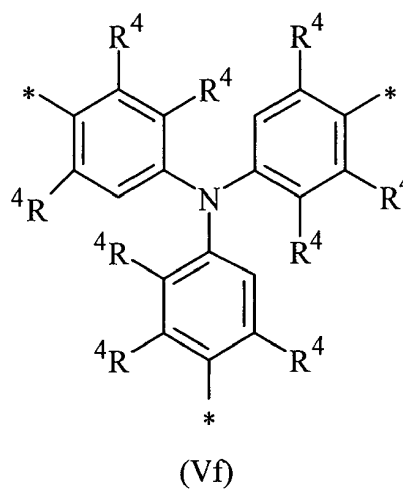
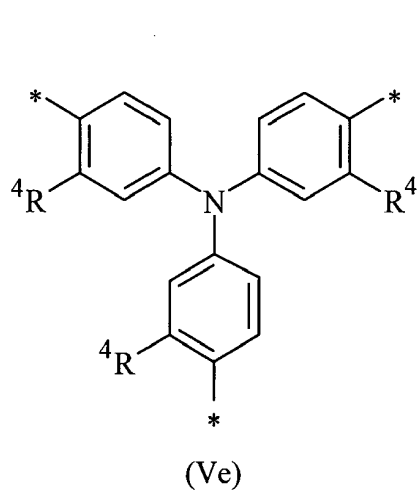
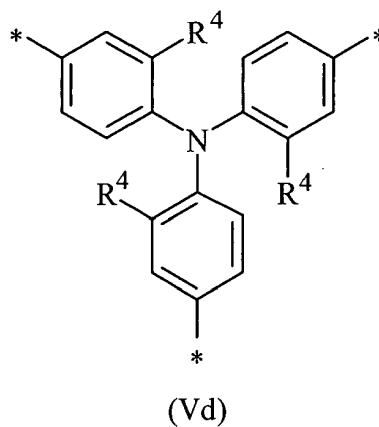
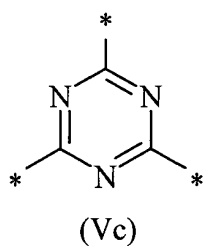
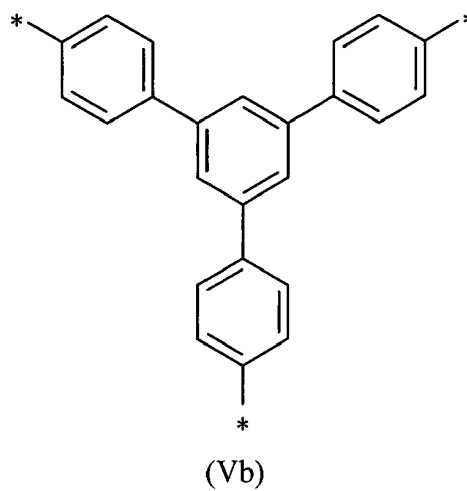
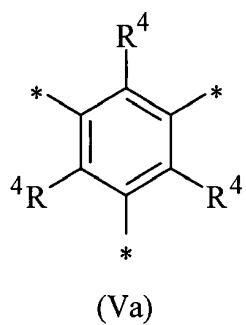
50

55

in which  
 $R^3$  represents H or a linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably a  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, or a linear  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene,

phosphonyl or phosphoryl groups, where, if the aryl compound A comprises two radicals R<sup>3</sup>, these can be identical or different,

K represents a branching group according to one of the following formulae Va-Vi

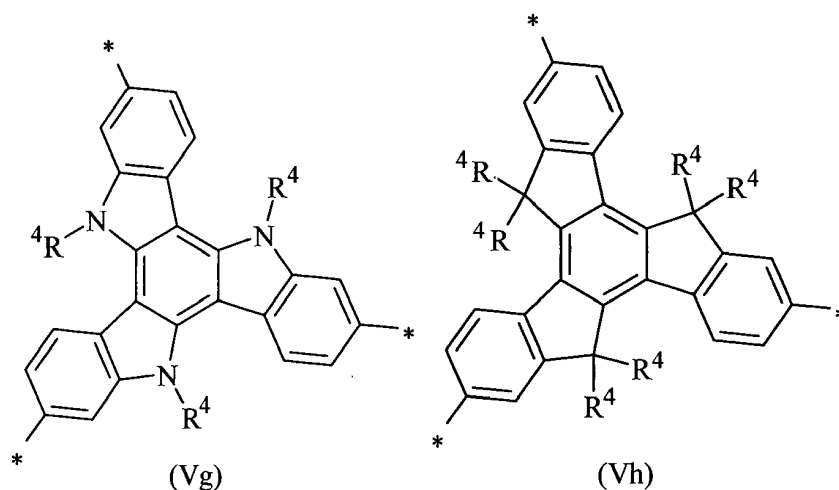


55

5

10

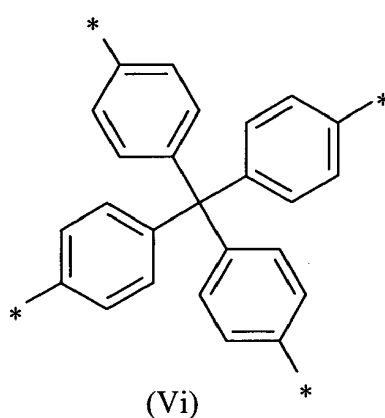
15



20

25

30



in which

35

$R^4$  represents H or a linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably a  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, or a linear  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonoyl or phosphoryl groups.

40

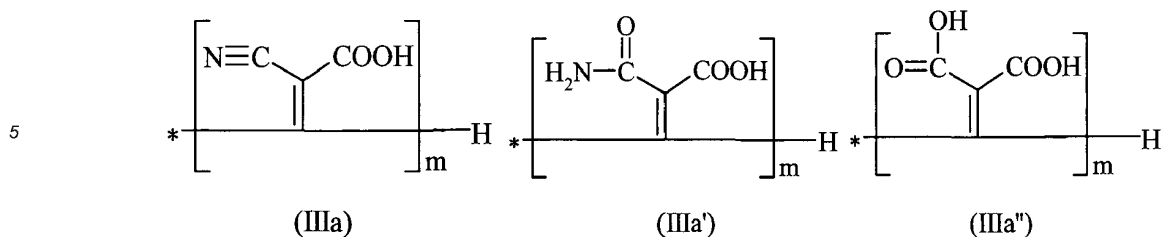
45

50

55

**[0011]** The positions labelled with \* in the formulae (II), (IIIa) and (IIIb), (IVa)-(IVq) and (Va)-(Vi) in each case identify the linkage sites. In the case of the formula (II), these are the bonding sites in which a linkage of the linear conjugated units L with the branching group K (via the structural element  $-[M]_x-$  if  $x > 0$  or via the structural element -A- if  $x = 0$ ) and the outer radical R (via the structural element  $-[M]_y-$  if  $y > 0$  or via the structural element -A- if  $y = 0$ ) takes place. In the case of the formulae (IIIa) and (IIIb), these are the bonding sites in which a linkage of the acceptor group A with the structural element  $-[M]_x-$  (if  $x > 0$ ) or the branching group K (if  $x = 0$ ) or the structural element  $-[M]_y-$  (if  $y > 0$ ) or the radical R (if  $y = 0$ ) takes place. In the case of the formulae (IVa)-(IVq), these are the bonding sites in which in the case of the structural element  $-[M]_x-$  a linkage of the unit M with the branching group K and with the acceptor group A or with a further unit M (if  $x > 1$ ) takes place, and in the case of the structural element  $-[M]_y-$  a linkage of the unit M with the acceptor group A or a further unit M (if  $y > 1$ ) and the radical R takes place. In the case of the formulae (Va)-(Vi), these are the bonding sites in which a linkage of the branching group K with the structural element  $-[M]_x-$  (if  $x > 0$ ) or the acceptor group A (if  $x = 0$ ) takes place.

**[0012]** The compounds according to the invention preferably have symmetric structure. The expression "symmetric structure" as used herein indicates that within a given compound of the general formula (I) all connecting points within a given connecting level (in the case of a branching group K with, for example, structural formula (Ve) these are the three branching points indicated with "\*" are connected to the same molecule of the next level (in case of a branching group K with, for example, the structural formula (Ve) this means that each branching point indicated with "\*" is connected to the same molecule L). However, this definition of symmetry does not apply for acceptor group "A" with formula (IIIa), if in a given compound of the general formula (I) in these acceptor groups the cyanide group is hydrolysed to a different degree. This means that if, for example, a compound comprises branching group (Ve) (three connecting points) and if these three connecting points are linked to the following three groups -L-R ( $x = 0$ ,  $y = 0$ , A = group (IIIa), R = H),

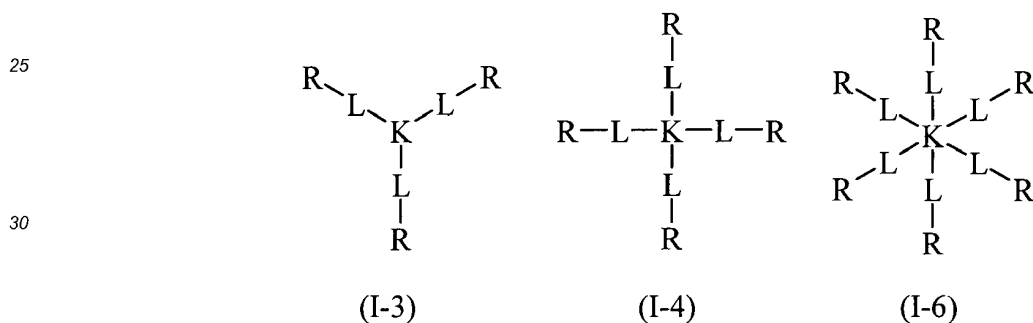


10 such a compound is nevertheless regarded as "symmetrical" as it is based on the same structural precursor-unit (i. e. formula (IIIa)). The same also applies if in case of the acceptor group "A" with formula (IIIa) some of the COOH-groups within a compound of the general formula (I) may be present in the form of an alkyl ester. Thus, if in case of  $n = 3$  one or two of the three COOH-groups are esterified and are thus present in the form -COOR, in which R may be an alkyl-group such as a methyl- or an ethyl-group, the compound is also considered as "symmetrical".

15 **[0013]** The compounds according to the invention preferably also have a so-called "core-shell structure", in which the branching group K forms the core and the units -L-R bonded to the core form the shell. The compounds can in principle be oligomers or polymers.

**[0014]** In the context of the invention, the core-shell structure is a structure at the molecular level, i.e. it relates to the structure of a molecule as such.

20 **[0015]** The compounds according to the invention have, if  $n$  is, for example, 3, 4 or 6, a structure according to the following formulae (I-3), (I-4) or (I-6):

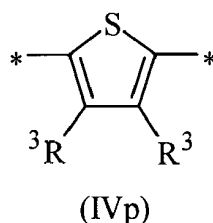


35 in which K, L and R have the abovementioned meaning.

**[0016]** The radical R is preferably a non-conjugated chain. Preferred non-conjugated chains are those which have a high flexibility, i.e. a high (intra)molecular mobility, as a result interact readily with solvent molecules and thus generate an improved solubility. In the context of the invention, flexible is to be understood in the sense of (intra)molecularly mobile. The non-conjugated chains (R) are straight-chain or branched aliphatic, unsaturated or araliphatic chains which have 1 to 20 carbon atoms, preferably which have 1 to 12 carbon atoms, and are optionally interrupted by oxygen, or C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkylenes. Aliphatic and oxyaliphatic groups, i.e. alkoxy groups, or straight-chain or branched aliphatic groups, in particular C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl groups, interrupted by one or more oxygen or sulphur atoms or silylene, phosphonyl or phosphoryl groups, are preferred. Linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl groups, in particular C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl groups, are particularly preferred according to the invention as radicals R. Examples of suitable radicals R are alkyl groups, such as n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-decyl and n-dodecyl groups, and alkoxy groups, such as n-hexyloxy, n-heptyloxy, n-octyloxy, n-nonyloxy, n-decyloxy and n-dodecyloxy groups, or C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkylenes, such as cyclopentyl, cyclohexyl or cycloheptyl. Particularly preferred residues R are H, -CH<sub>3</sub> and -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

**[0017]** It is preferred that in the compounds according to the present invention the structural elements M in the linearly conjugated chains L comprise optionally substituted 2,5-thienylene (IVp)

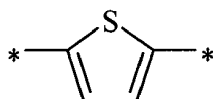
50



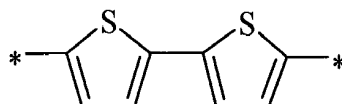


EP 2 873 662 A1

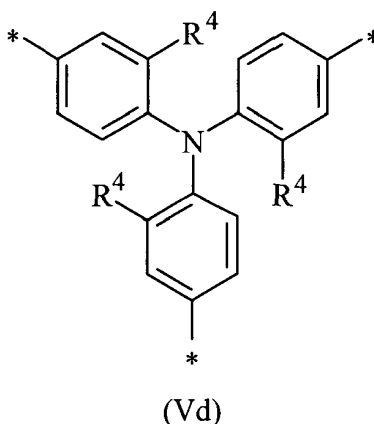
wherein the radicals  $R^3$  can be identical or different and represent H or a linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably a  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, or a linear  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonyl or phosphoryl groups. In this connection, structural elements M in which  $R^3$  in each case represents a hydrogen atom are very particularly preferred. In this context, the structural units M can be present as monomers (in this case x and y have the value 1)



or as dimers (in this case x and y have the value 2)



[0018] It is also preferred that in the compounds according to the present invention the branching group K represents a branching group of the formula (Vd)

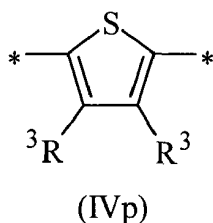


in which

$R^4$  represents H or  $-O-(CH_2)_nCH_3$ , wherein n is an integer from 0 to 11, preferably from 0 to 8 and more preferably from 0 to 2.

[0019] According to a preferred embodiment of the compounds according to the invention,

M represents optionally substituted 2,5-thienylene of formula (IVp):

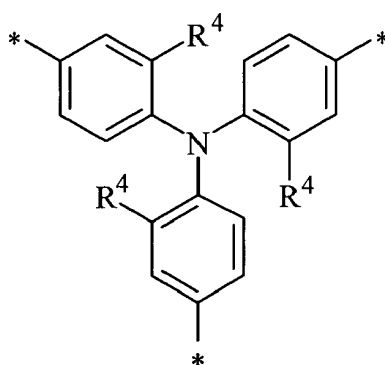


in which

$R^3$  can be identical or different and represents H or a linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably a  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, or a linear  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl group, preferably  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonyl or phosphoryl groups;

K represents a branching group of the formula (Vd)

5



10

15

(Vd)

in which

20

R<sup>4</sup> represents H or -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>, wherein n is an integer from 0 to 11, preferably from 0 to 8 and more preferably from 0 to 2.

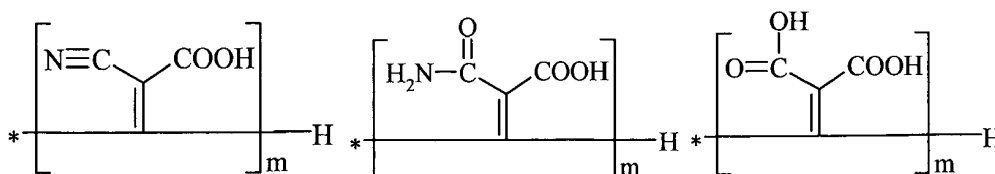
x represents 2;

y represents 0;

25

A represents an acceptor group of the formula (IIIa), (IIIa') or (IIIa'')

30



35

(IIIa)

(IIIa')

(IIIa'')

in which the -COOH-group may optionally be esterified to form a -COOR-group,  
and

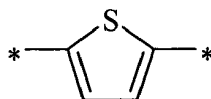
40

R represents a -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> or a -CH<sub>3</sub> radical.

**[0020]** According to a particularly preferred embodiment of the compound according to the invention,

M represents 2,5-thienylene

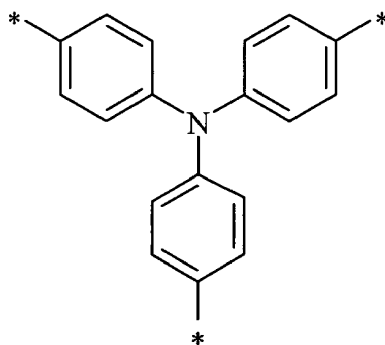
45



50

K represents triphenylamine

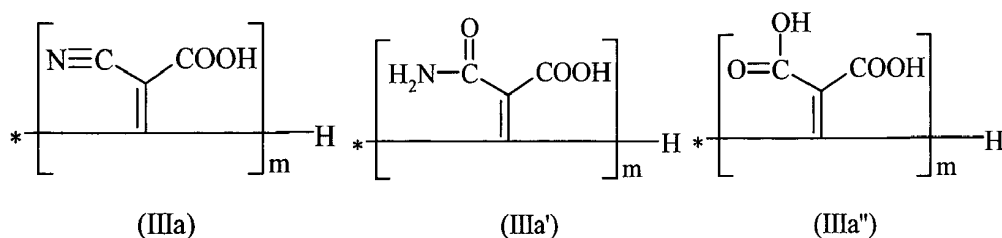
55



x represents 2;

y represents 0;

A represents an acceptor group of the formula (IIIa), (IIIa') or (IIIa'')



in which the -COOH-group may optionally be esterified to form a -COOR-group,  
and

R represents a -C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> or a -CH<sub>3</sub> radical.

**[0021]** Layers of the compounds of the general formula (I) according to the invention are preferably conductive or semiconducting. The invention particularly preferably provides those layers of the compounds or mixtures which are semiconducting. Those layers of the compounds which have a mobility for charge carriers of at least 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/Vs are particularly preferred. Charge carriers are e.g. positive hole charges.

**[0022]** The compounds according to the invention are typically readily soluble in the commonly available organic solvents and are therefore outstandingly suitable for processing from solution. Solvents which are suitable in particular are aromatics, ethers or halogenated aliphatic hydrocarbons, such as, for example, chloroform, toluene, benzene, xylenes, diethyl ether, methylene chloride, chlorobenzene, dichlorobenzene or tetrahydrofuran, or mixtures of these. The compounds according to the invention are conventionally soluble in these solvents to the extent of at least 0.01 wt.%, preferably at least 0.1 wt.%, more preferably at least 1 wt.%, particularly preferably at least 5 wt.%. The compounds according to the invention form high quality layers of uniform thickness and morphology from evaporated solutions and are therefore suitable for electronic uses, in particular as a semiconductor layer in organic solar cells.

**[0023]** The compounds according to the present invention can be prepared by means of a process wherein

- the -[L-R] radical or radicals or synthesis precursors of the -[L-R] radical or radicals are present as an organoboron compound and the branching group K is present as an aryl or heteroaryl halide, or
- the -[L-R] radical or radicals or synthesis precursors of the -[L-R] radical or radicals are present as an aryl or heteroaryl halide and the branching group K is present as an organoboron compound,

and the -[L-R] radical or radicals or synthesis precursors of the -[L-R] radical or radicals are bonded to the branching group K via a Suzuki coupling.

**[0024]** This process is described in detail in WO-A-2012/100908 and the disclosure of this reference with respect to the preparation of compounds of the general formula (I) is incorporated herein by reference.

**[0025]** A contribution towards achieving the abovementioned objects is also made by an electronic component com-

prising at least one semiconducting layer, wherein the semiconducting layer comprises the compound according to the present invention.

**[0026]** According to a preferred embodiment of the electronic component according to the present invention, the electronic component is a solar cell, in particular a dye-sensitized solar cell. In this context it is preferred that the dye-sensitized solar cell comprises

(i) a first electrode having a porous oxide semiconductor layer coated onto a transparent conductive substrate, wherein the compound according to the present invention is immobilized on the porous oxide semiconductor layer,

(ii) a second electrode which is provided so as to face the porous oxide semiconductor layer of the first electrode,

(iii) a redox electrolyte disposed between the first electrode and the second electrode.

**[0027]** The dye-sensitized solar cell according to the present invention comprises as a first component (i) a first electrode having a porous oxide semiconductor layer coated onto a transparent conductive substrate, wherein the compound according to the present invention is immobilized on the porous oxide semiconductor layer.

**[0028]** As the transparent conductive substrate onto which the porous oxide semiconductor layer is applied preferably a transparent substrate is used having a conductive surface. Specific examples thereof may include those obtained by forming a thin film of metals such as steel, silver, gold, etc. or conductive metal oxide such as indium, fluorine or antimony tin oxide, in particular indium tin oxide (ITO), on the surface of transparent materials such as glass or a transparent polymer material such as polyethyleneterephthalate or polyethersulfone, etc. The conductivity may be preferably 1000  $\Omega$  or less, particularly 100  $\Omega$  or less.

**[0029]** The porous layer of the oxide semiconductor preferably comprises particles of the oxide semiconductor. Specific examples thereof may include oxides of titanium, tin, zinc, tungsten, zirconium, gallium, indium, yttrium, niobe, tantalum, vanadium, etc. Zinc oxide and tin oxide are more preferable, and titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) is most preferable. The average diameter of the oxide semiconductor particle may be preferably 1 - 500 nm, more preferably 1 - 500 nm.

**[0030]** The oxide semiconductor thin film may be directly formed on the transparent conductive substrate for example by spraying oxide semiconductor particles, or it may be formed by a method of electrically precipitating a semiconductor particle thin film onto the transparent conductive substrate with the substrate as an electrode, or by a method of coating a paste containing particles obtainable by hydrolysis of semiconductor particle precursors such as semiconductor alkoxides or semiconductor particle slurries onto the transparent conductive substrate, and then subjecting the coated substrate to a heat-treatment. In this method, the slurry may be obtained by dispersing coagulated oxide semiconductor particles in a dispersion medium by a common method such that the average primary particle diameter may become 1 - 200 nm. The dispersion medium for dispersing the slurry may include those capable of dispersing semiconductor particles without specific limitation, and specific examples thereof may include water, alcohol such as ethanol, etc., ketone such as acetone, acetylacetone, etc., hydrocarbon such as hexane, etc. and a combination thereof. Water is preferable because it minimizes viscosity change of the slurry. A dispersion stabilizer may be used to stabilize the dispersion of the oxide semiconductor particle. Specific examples of the dispersion stabilizer may include acids such as acetic acid, hydrochloric acid, nitric acid, etc., acetylacetone, acrylic acid, polyethyleneglycol, polyvinylalcohol, etc..

**[0031]** The transparent conductive substrate coated with the slurry may be heat treated to a temperature of 100°C or more, preferably 200°C or more, and the upper limit may be generally a melting point of the substrate, commonly 900°C, preferably 600°C. The heating time may be preferably within 4 hours, but is not specifically limited thereto. The thickness of the thus obtained thin film on the transparent conductive substrate may be 1 - 200  $\mu\text{m}$ , preferably 1 - 200  $\mu\text{m}$ .

**[0032]** The thus obtained oxide semiconductor thin film may be secondarily treated. For example, the thin film may be immersed in a solution of alkoxide, chloride, nitride, sulfide, etc. of the same metal as the semiconductor, and heat-treating, thereby improving the performance of the semiconductor thin film. The metal alkoxide may include titanium ethoxide, titanium isopropoxide, titanium t-butoxide etc., these alkoxides preferably being applied in the form of solutions in which the corresponding alcohol serves as the solvent. The chloride may include titanium tetrachloride, tin tetrachloride, zinc chloride, etc., wherein the chlorides are preferably applied in the form of aqueous solutions.

**[0033]** The thus obtained oxide semiconductor thin film consists of oxide semiconductor particles and the compound according to the present invention is immobilized onto the porous oxide semiconductor layer, in particular onto the surface of the oxide semiconductor particles. In the case of  $\text{TiO}_2$ -particles the compound according to the present invention is bound to the  $\text{TiO}_2$ -particles via the COOH-group of the acceptor group.

**[0034]** The method of immobilizing the compound according to the present invention onto the oxide semiconductor particle thin film, in particular onto the surface of the oxide semiconductor particles, is not specifically limited. For example, the conductive transparent substrate, on which the oxide semiconductor thin film is formed, may be immersed in a solution or dispersion containing the compound according to the present invention. The solution can be obtained by dissolving the compound in a solvent capable of dissolving it and the dispersion can be obtained by dispersing the

compound in a dispersing agent capable of dispersing it. The concentration of the compound in the solution or dispersion may be appropriately determined. The immersion temperature may be room temperature to a boiling point of the solvent or dispersing agent, and the immersion time may be 1 minute to 48 hours. The solvent or dispersing agent for the compound according to the present invention may include water, tetrahydrofuran, 1,2-dichloroethane, methanol, ethanol, acetonitrile, dimethylsulfoxide, dimethylformamide, acetone, t-butanol or a mixture of at least two of these solvents. The concentration of the compound in the solution or dispersion may be in the range from  $1 \times 10^{-6}$  M to 1 M, preferably from  $1 \times 10^{-5}$  M to 0.1 M.

**[0035]** The dye-sensitized solar cell according to the present invention comprises as a second component (ii) a second electrode (counter electrode) facing the porous oxide semiconductor layer of the first electrode. For this purpose, materials can be used having a sufficiently high conductivity and being able to catalyze the reduction of the redox electrolyte. Suitable as the counter electrode are, for example, glass substrates or polymer films onto which conductive materials such as platinum, carbon, rhodium, ruthenium, etc. have been deposited.

**[0036]** The dye-sensitized solar cell according to the present invention comprises as a third component (iii) a redox electrolyte disposed between the first electrode (i) and the second electrode (iii). The redox electrolyte may include halogen redox electrolyte comprising a halogen compound with a halogen ion as a counter ion and a halogen molecule, metal redox electrolyte such as metal complex such as ferrocyanate salt-ferrocyanate salt or ferrocene-ferricinium ion, cobalt complex, etc., organic redox electrolyte such as alkylthiol-alkyldisulfide, viologen dyes, hydroquinone-quinone, etc., wherein a halogen-based redox electrolyte is preferable. The halogen-based redox electrolyte comprises a halogen compound and a halogen molecule, the halogen molecule may preferably be an iodine molecule ( $I_2$ ), and the halogen compound with a halogen ion as a counter ion may include metal halides such as  $LiI$ ,  $NaI$ ,  $KI$ ,  $CaI_2$ ,  $MgI_2$ ,  $CuI$ , etc., an organic ammonium salt of halogen such as tetraalkylammonium iodide, imidazolium iodide, pyridium iodide, etc..

**[0037]** If the redox electrolyte is present in the form of a solution comprising the redox electrolyte and a solvent, an electrochemically inert solvent should be used. Specific examples thereof may include acetonitrile, propylenecarbonate, ethylene carbonate, 3-methoxypropionitrile, methoxyacetonitrile, ethyleneglycol, propylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, butyrolactone, dimethoxyethane, dimethyl carbonate, 1,3-dioxolan, methylformate, 2-methyltetrahydrofuran, 3-methoxy-oxazolidin-2-on, sulfolane, tetrahydrofuran, water, etc., and acetonitrile, propylenecarbonate, ethylene carbonate, 3-methoxypropionitrile, ethyleneglycol, 3-methoxy-oxazolidin-2-on, butyrolactone, etc. are particularly preferred. The solvent may be used alone or in combination with another solvent. If the solid electrolyte is present in the form of a gel, gelling agent such as starch can be used serving as a matrix for the redox electrolyte.

**[0038]** The dye-sensitized solar cell according to the present invention can be manufactured by processes known to the person skilled in the art, for example by means of the process disclosed in EP-A-2 386 607. For example, the dye-sensitized solar cell can be manufactured by coating a titanium oxide paste on a conductive transparent substrate, heat-treating the paste-coated substrate to form a titanium oxide thin film, impregnating the substrate having the titanium oxide thin film with a solution or dispersion in which the compound according to the present invention is dissolved or dispersed so as to immobilize the compound onto the porous oxide semiconductor layer, in particular onto the surface of the  $SiO_2$ -particles, providing a counter electrode, for example glass coated with a conductive layer serving as the counter-electrode, such that the conductive layer faces the porous oxide semiconductor layer, and filling the space between the two electrodes with the redox electrolyte.

**[0039]** A contribution towards achieving the abovementioned objects is also made by the use of compounds according to the present invention for the production of semiconducting layers in electronic components. Particularly preferred is use of compounds according to the present invention for the production of semiconducting layers in a dye-sensitized solar cell, wherein the compounds are used as the dye.

**[0040]** The present invention is now explained in more detail with the aid of non-limiting figures and examples.

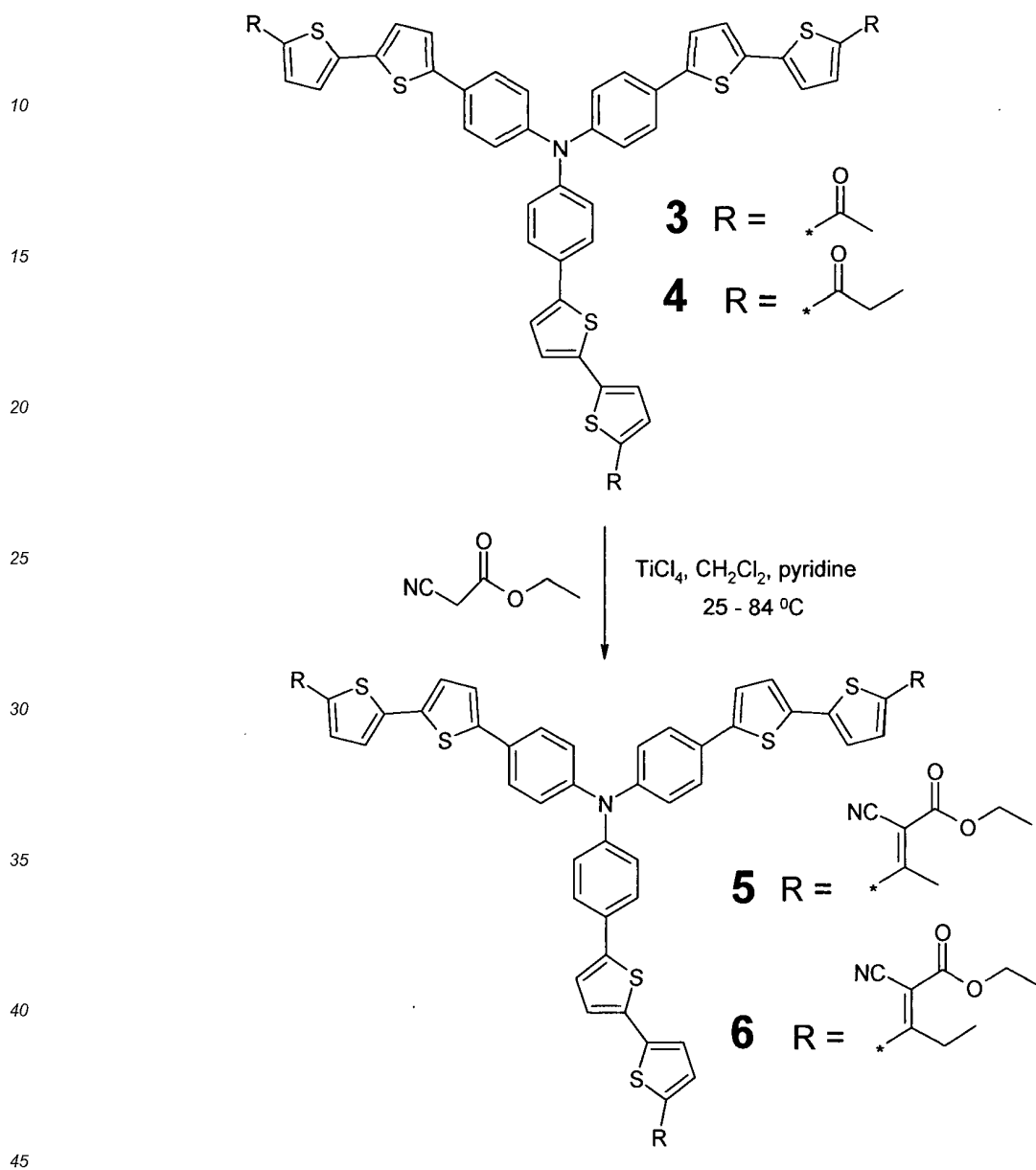
**[0041]** Figure 1 shows a dye-sensitized solar cell according to the present invention. The solar cell comprises a first electrode 1 having a porous oxide semiconductor layer 103, preferably based on  $TiO_2$ -particles, coated onto a transparent conductive substrate 101, 102. The transparent conductive substrate 101, 102 may for example be a transparent material 101 such as glass or a transparent polymer foil, for example a foil based on polyethylene terephthalate or polyethersulfone, onto which a transparent conductive coating 102, for example a layer of indium tin oxide (ITO), has been applied. The compound according to the present invention 104, for example compound 1 or compound 2 prepared in the examples below, is immobilized on the porous oxide semiconductor layer 103. The solar cell further comprises a second electrode 2, which is provided so as to face the porous oxide semiconductor layer 103 of the first electrode 1, and a redox electrolyte 3 that is disposed between the first electrode 1 and the second electrode 2.

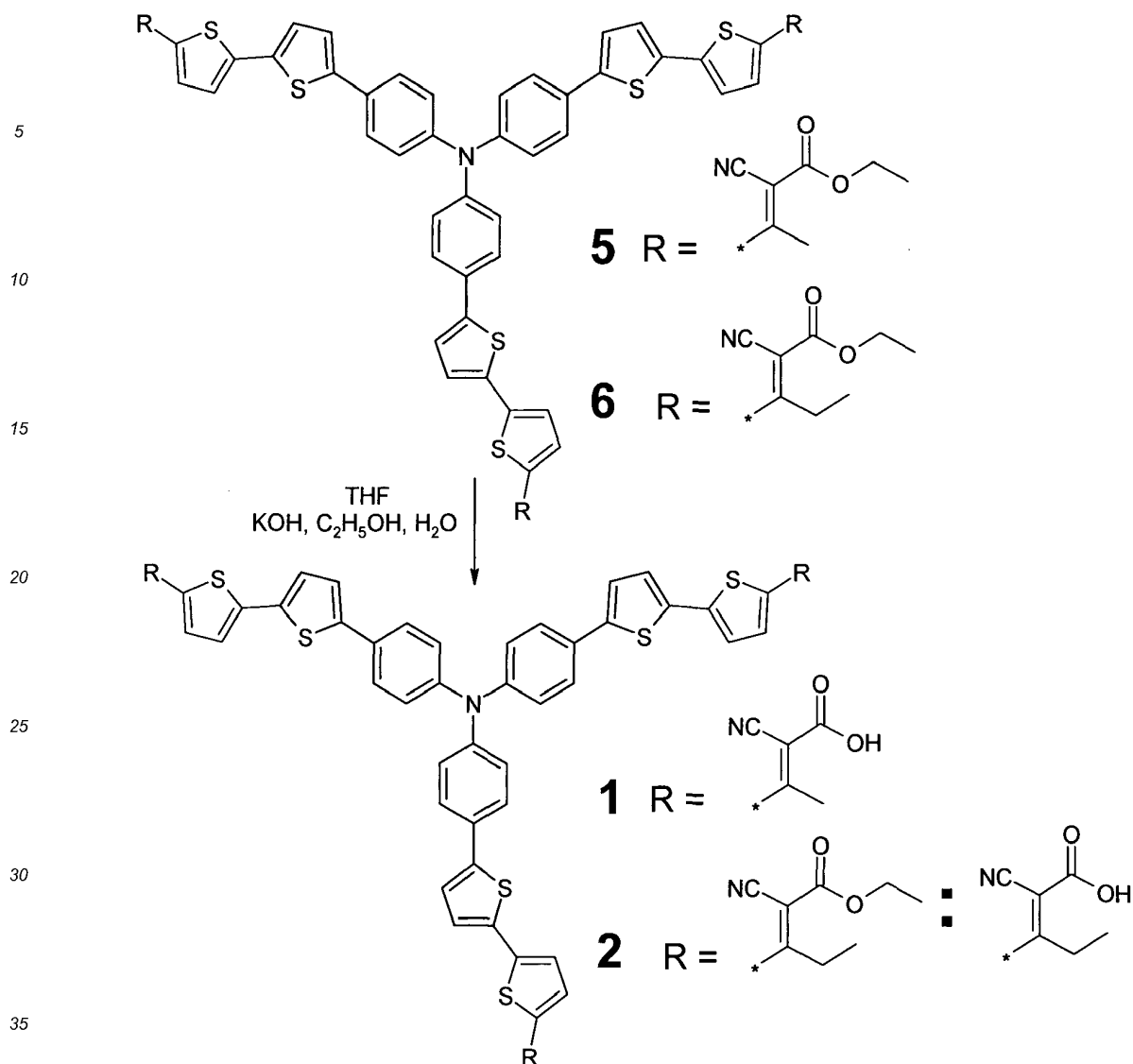
**[0042]** If sunlight passes through the transparent electrode 1 into the layer comprising the compound according to the present invention 104, where it can excite electrons that then flow into the titanium dioxide 103. The electrons flow toward the transparent electrode 1 where they are collected for powering a load. After flowing through the external circuit, they are re-introduced into the cell via counter electrode 2 on the back, flowing into the redox electrolyte 3. The redox electrolyte 3 then transports the electrons back to the dye molecules 104.

## EXAMPLES

## Example 1: Synthesis of compounds according to the present invention

5 [0043]





**[0044] Synthesis of 5:** Compound **5** was prepared by Knövenagel condensation of **3** and ethylcyanoacetate. Compound **3** (1.35 g, 1.56 mmol) and ethyl cyanoacetate (4.27 g, 37.5 mmol) were dissolved at heating in dry 1,2-dichloroethane (350 ml) and cooled to room temperature. Afterwards, TiCl<sub>4</sub> (1.04 ml, 9.4 mmol) was added dropwise to the reaction mixture and the mixture was stirred at room temperature for 20 min and then the second portion of dry pyridine (3.92 g, 49.7 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at reflux for 3 hours under argon stream. After that, the reaction mixture was filtered and the solution was passed through silica gel column (eluent warm dichloroethane). The solvent was evaporated in vacuum and the residue was dried at 1 Torr to give a crude product, which was purified from the rest of ethylcyanoacetate by precipitation from its solution in THF by addition of hexane. Finally, the crude product was purified by preparative GPC chromatography to give pure **5** (0.49 g, 30%) as a mixture of geometrical isomers. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 1.34 (t, 3H, J = 7.3 Hz), 1.38 (t, 6H, J = 7.3 Hz), 2.66 (s, 2H), 2.78 (s, 7H), 4.25-4.37 (overlapping peaks, 6H), 7.14 (d, 6H, J = 8.5 Hz), 7.20(d, 3H, J = 3.7 Hz), 7.24 (d, 3H, J = 3.7 Hz), 7.28 (d, 3H, J = 4.3 Hz). 7.47 (d, 1 H, J = 4.3 Hz). 7.51 (d, 6H, J = 8.5 Hz), 7.97 (d, 3H, J = 3.7 Hz).

**[0045] Synthesis of 1:** The mixture of compound **5** (0.4 g, 0.3 mmol) in THF (40 ml), ethanol (5 ml) and water (5 ml) with KOH (0.33 g, 5.9 mmol) was stirred at reflux for 30 minutes. After that, the equimolar amount of 1 M HCl (5.9 ml) was added dropwise to this mixture and the resulting reaction mixture was diluted with water and filtered. The product on filter was washed with water and dried under reduced pressure to give crude product (0.26 g, 70%) as a mixture of geometrical isomers with different number of hydrolysed groups containing in average 3 COOH-groups.

**[0046] Synthesis of 6:** Compound **6** was prepared by Knövenagel condensation of **4** and ethylcyanoacetate. Compound **4** (1.25 g, 1.38 mmol) and ethyl cyanoacetate (3.76 g, 33.1 mmol) were dissolved at heating in dry 1,2-dichloroethane (350 ml) and cooled to room temperature. TiCl<sub>4</sub> (0.92 ml, 8.3 mmol) was added dropwise to the reaction mixture and the mixture was stirred at room temperature for 20 min and then second portion of dry pyridine (3.92 g, 49.7 mmol)

was added dropwise. The reaction mixture was stirred at reflux for 45 min under argon stream. After that, the reaction mixture was filtered and the solution was passed through silica gel column (eluent warm dichloroethane). The solvent was evaporated in vacuum and the residue was dried at 1 Torr to give a crude product, which was purified from the rest of ethylcyanoacetate by precipitation from its solution in THF by addition of hexane. Finally, the crude product was purified by preparative GPC chromatography to give pure 6 (0.6 g, 37%) as a mixture of geometrical isomers. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 1.08-1.32 (overlapping triplets, 18H), 2.89 (m, 2H), 3.09 (m, 4H), 4.15-4.32 (overlapping peaks, 6H), 7.08 (d, 6H), 7.41(d, 1H), 7.44-7.56 (m, 8H), 7.58 (d, 1H), 7.65 (d, 6H), 7.97 (d, 2H). <sup>13</sup>C NMR (600MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm): 14.16, 14.38, 14.81, 24.02, 28.79, 29.36, 33.04, 62.23, 62.52, 67.08, 67.48, 98.08, 101.05, 107.45, 116.6, 118.13, 124.67, 124.77, 125.03, 125.37, 127.15, 127.74, 128.15, 128.37, 128.46, 133.91, 135.14, 135.27, 135.49, 137.42, 143.74, 144.42, 143.74, 144.42, 144.83, 146.57, 162.43, 162.92, 165.43.

**[0047] Synthesis of 2:** The mixture of compound 6 (0.45 g, 0.4 mmol) in THF (50 ml), ethanol (10 ml) and water (10 ml) with KOH (0.36 g, 6.4 mmol) was stirred at room temperature for 40 minutes. After that, the equimolar amount of 1 M HCl (6.4 ml) was added dropwise to this mixture and the resulting reaction mixture was diluted with water and filtered. The product on filter was washed with water and dried under reduced pressure to give crude product (0.37 g, 87%) as a mixture of geometrical isomers with different number of hydrolysed groups containing 1-3 COOH groups. <sup>13</sup>C NMR (600MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm): 8.83, 14.16, 14.24, 14.38, 14.81, 15.12, 25.6, 28.79, 31.73, 62.23, 62.53, 63.23, 67.48, 98.11, 107.42, 118.15, 118.59, 120.78, 123.6, 124.7, 124.91, 125.08, 125.29, 125.38, 125.81, 126.99, 127.15, 127.74, 127.96, 128.16, 128.43, 133.9, 134.48, 134.96, 135.14, 135.27, 135.51, 137.42, 141.83, 143.74, 144.39, 144.48, 144.85, 146.58, 146.65, 162.43, 165.45, 193.62.

#### Example 2: Preparation of an DSSC according to the present invention

**[0048]** A solar cell was manufactured similar to the procedure in Example 3 of EP-A-2 386 607. A TiO<sub>2</sub> paste (Solaronix, Ti-Nanoxide T/SP) was screen printed on a fluorine-doped tin oxide glass substrate to form a TiO<sub>2</sub> transparent layer with a thickness of 10 μm. The TiO<sub>2</sub> electrode was treated with a 40 mM TiCl<sub>4</sub> solution at 70 °C for 30 minutes, and sintered at 500 °C for 30 minutes. Subsequently, the TiO<sub>2</sub> electrode was respectively impregnated with compound 5 (0.3 mM dye in tetrahydrofuran) and then allowed to stand at room temperature for 24 hours. A hot melt film (Surlyn) was positioned as a spacer between the dye-adsorbed TiO<sub>2</sub> electrode and a platinum counter electrode, and heated to 80°C to assemble a sealed sandwich type electrode. As an electrolyte solution, 1,2-dimethyl-n-propylimidazolium iodide (DMPII) (0.6 M), I<sub>2</sub> (0.1 M), NMBI (0.5 M) and poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro)propylene (PVDF-HFP) (5 wt%) dissolved in 3-methoxypropionitrile (MPN) were used.

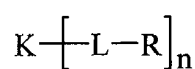
#### REFERENCE LIST

##### [0049]

- 1 first electrode
- 101 substrate of the first electrode (for example glass)
- 102 transparent conductive coating (for example ITO)
- 103 porous oxide semiconductor layer (for example based on TiO<sub>2</sub>-particles)
- 104 compound according to the present invention
- 2 second electrode (counter electrode)
- 3 redox electrolyte

#### Claims

1. Compounds of the general formula (I)



(I)

wherein

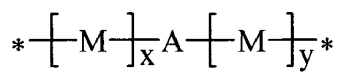


n is an integer from 3 to 6,

R represents H or a non-conjugated chain,

L are linear conjugated units according to the general formula (II)

5



10

(II)

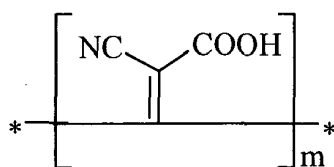
in which

15

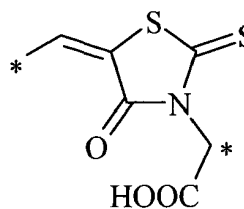
x, y in each case independently of each other represent an integer from 0 to 20,

A represents an acceptor group selected from the group consisting of group IIIa-IIIc

20

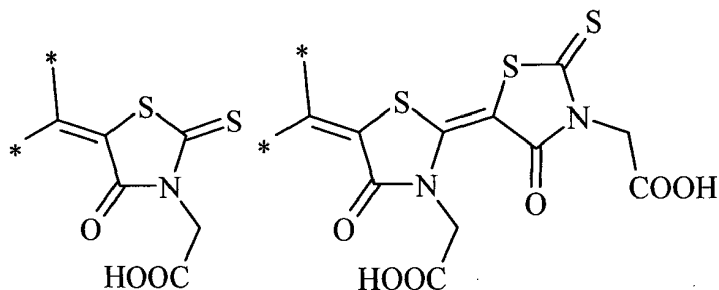


(IIIa)

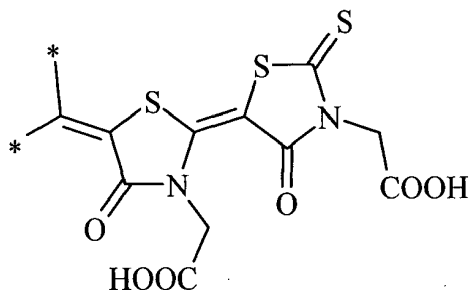


(IIIb)

30



(IIIc)



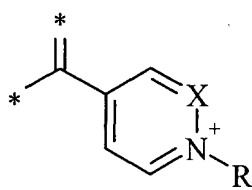
(IIIc)

45

50

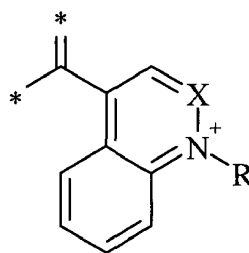
55

5



X = N, C

III d

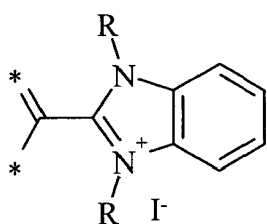


X = N, C

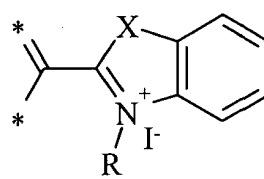
III e

10

15



III f



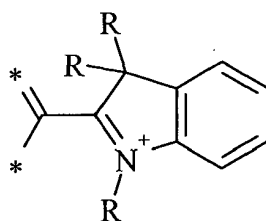
X = O, S

III g

20

25

30

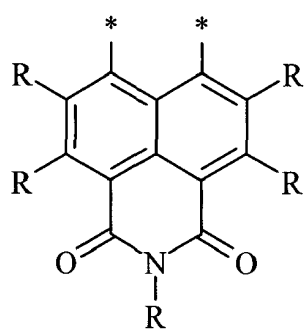


III h

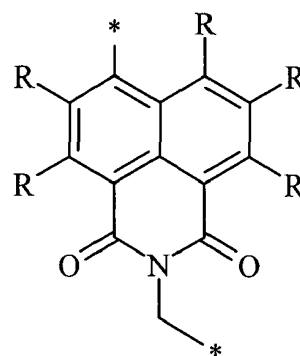
35

40

45



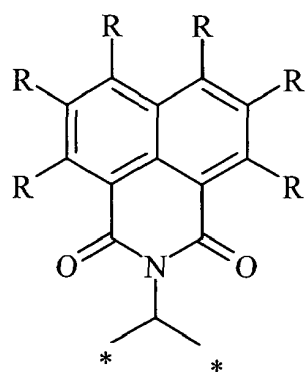
III i



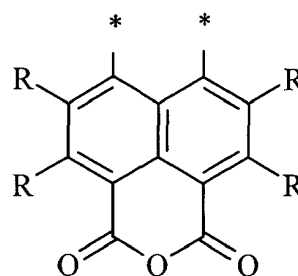
III j

50

55



IIIk



III

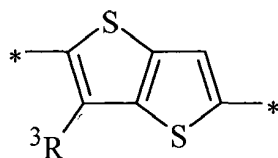
20 in which

25 R represents H or a linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably a C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, or a linear C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonyl or phosphoryl groups, where, if the aryl compound A comprises two radicals R<sup>3</sup>, these can be identical or different and

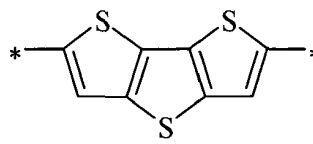
m represents an integer from 1 to 20,

and wherein in case of group IIIa the NC-group may be partially or completely hydrolyzed to form a H<sub>2</sub>N-C(O)-group or a OH-C(O)-group and the -COOH-group may be esterified to form a -COOR<sup>1</sup>-group, in which R<sup>1</sup> represents a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group,

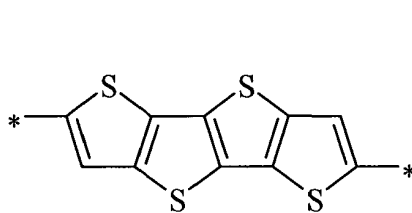
30 M represents an aryl compound according to one of the following formulae IVa-IVq



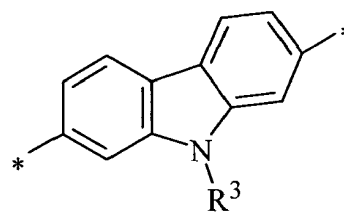
(IVa)



(IVb)



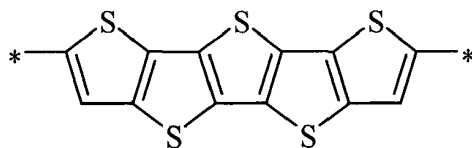
(IVc)



(IVd)

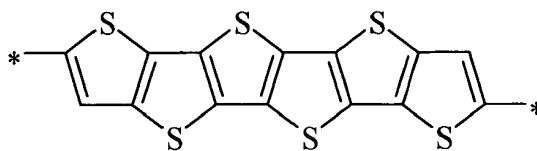
55

5



(IVe)

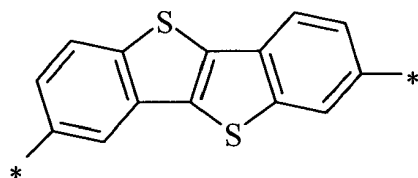
10



(IVf)

15

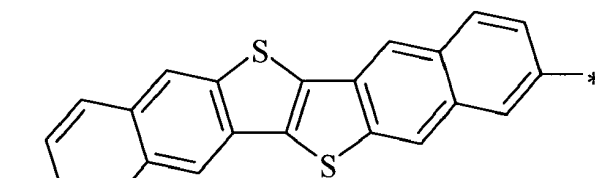
20



(IVg)

25

30

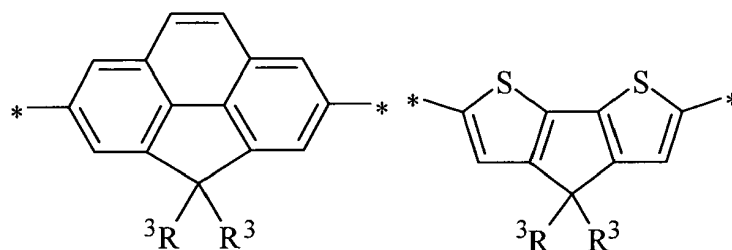


(IVh)

35

40

45



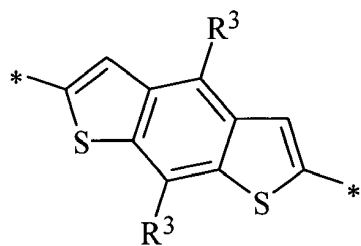
50

55

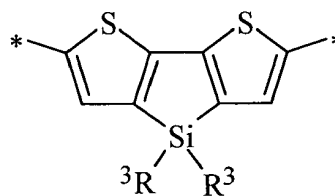
(IVi)

(IVj)

5



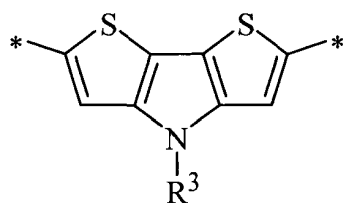
(IVk)



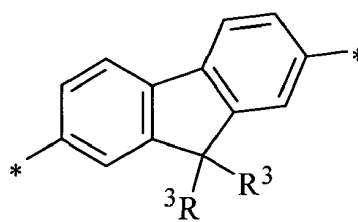
(IVl)

10

15



(IVm)

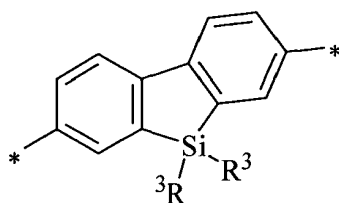


(IVn)

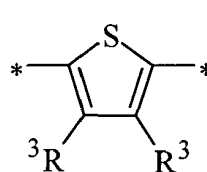
20

25

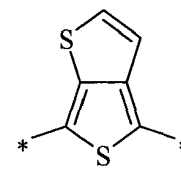
30



(IVo)



(IVp)



(IVq)

35

40

in which

45

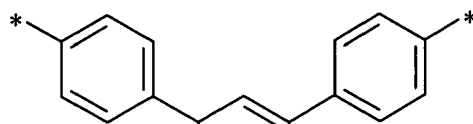
R<sup>3</sup> represents H or a linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably a C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, or a linear C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonoyl or phosphoryl groups, where, if the aryl compound A comprises two radicals R<sup>3</sup>, these can be identical or different,

K represents a branching group according to one of the following formulae Va-Vi

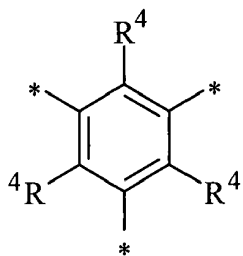
50

55

5



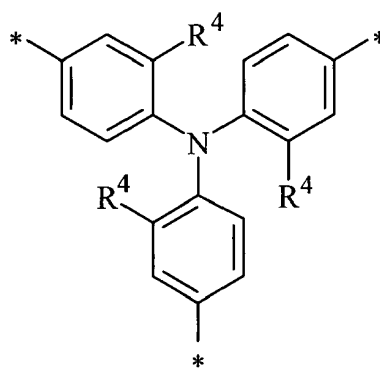
10



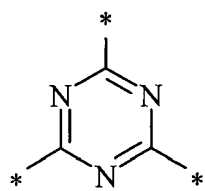
(Va)

(Vb)

20



25



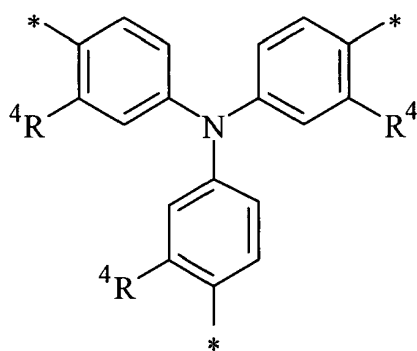
(Vc)

(Vd)

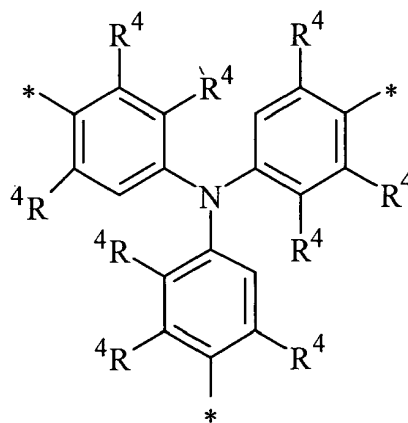
30

35

40



(Ve)



(Vf)

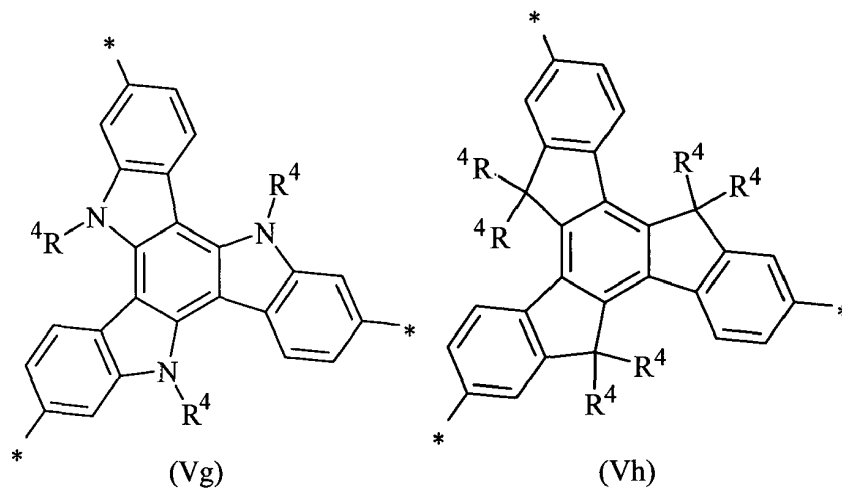
50

55

5

10

15

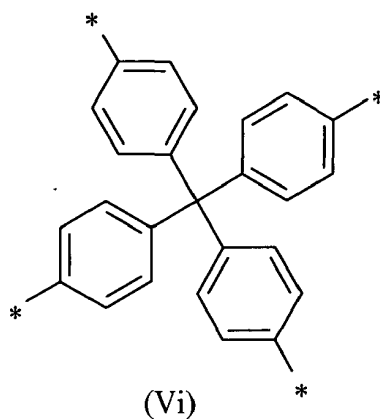


20

25

30

35



in which

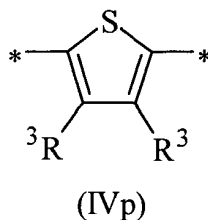
40

R<sup>4</sup> represents H or a linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably a C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, or a linear C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, which is optionally interrupted by one or more O or S atoms or silylene, phosphonyl or phosphoryl groups.

2. Compounds according to claim 1, wherein M represents optionally substituted 2,5-thienylene of formula (IVp):

45

50



55

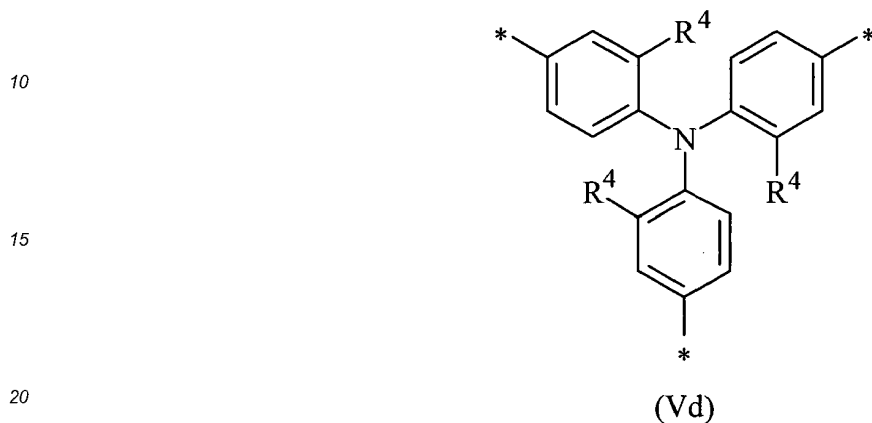
in which

R<sup>3</sup> can be identical or different and represents H or a linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably a C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, or a linear C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl group, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group, which is optionally interrupted

by one or more O or S atoms or silylene, phosphonoxy or phosphoryl groups.

3. Compounds according to claim 2, wherein R<sup>3</sup> represents a hydrogen atom.

5 4. Compounds according to claim 3, wherein K represents a branching group of the formula (Vd)



in which

25 R<sup>4</sup> represents H or -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>, wherein n is an integer from 0 to 11.

5. Compounds according to claim 5, wherein:

30 A represents an acceptor group of formula (IIIa)



40 in which m represents 1 and wherein the NC-group may be partially or completely hydrolyzed to form a H<sub>2</sub>N-C(O)-group or a OH-C(O)-group and the -COOH-group may be esterified to form a -COOR<sup>1</sup>-group, in which R<sup>1</sup> represents a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group;

x represents 2;

45 y represents 0;

R represents a -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> or a -CH<sub>3</sub> radical.

6. Electronic component comprising at least one semiconducting layer, wherein the semiconducting layer comprises the compound according to at least one of claim 1 to 5.

50

7. Electronic component according to claim 6, wherein the electronic component is a dye-sensitized solar cell comprising the compound according to at least one of claim 1 to 5.

8. Electronic component according to claim 7, comprising

55

(i) a first electrode (1) having a porous oxide semiconductor layer (103) coated onto a transparent conductive substrate (101,102), wherein the compound according to the present invention (104) is immobilized on the porous oxide semiconductor layer (103),



- (ii) a second electrode (2) which is provided so as to face the porous oxide semiconductor layer (103) of the first electrode (1),
- (iii) a redox electrolyte (3) disposed between the first electrode (1) and the second electrode (2).

- 5    **9.** The electronic component according to claim 8, wherein the porous oxide semiconductor layer comprises TiO<sub>2</sub>-particles.
- 10    **10.** The electronic component according to claim 9, wherein the compound according to at least one of claims 1 to 5 is bound to the TiO<sub>2</sub>-particles via the COOH-group of the acceptor group.
- 15    **11.** Use of compounds according to at least one of claims 1 to 5 for the production of semiconducting layers in electronic components.
- 20    **12.** Use according to claim 11, wherein the electronic component is a dye-sensitized solar cell and wherein the compounds are used as the dye.

20

25

30

35

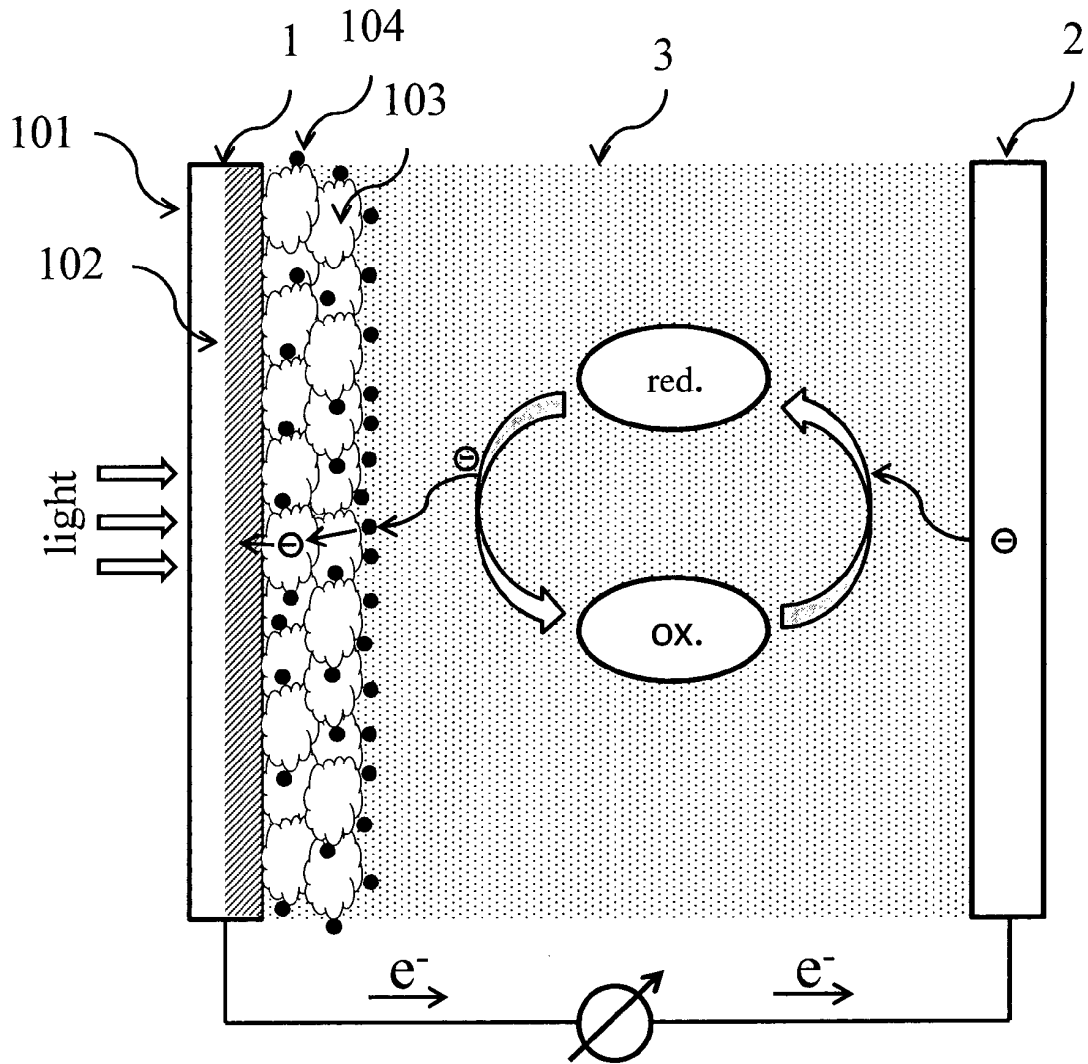
40

45

50

55

Fig. 1





EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number  
EP 13 00 5382

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC)
X	HUIXIA SHANG ET AL: "The Effect of anchoring Group Number on the Performance of Dye-sensitized Solar Cells", DYES AND PIGMENTS, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS. BARKING, GB, vol. 87, no. 3, 1 November 2010 (2010-11-01), pages 249-256, XP002661954, ISSN: 0143-7208, DOI: 10.1016/J.DYEPIC.2010.03.034 [retrieved on 2010-04-18]	1-12	INV. C07D333/24 C08G61/12 H01L51/00
Y	* page 250; figure 1; compound S3 * -----	1-12	
X	EP 1 717 239 A1 (IHARA CHEMICAL IND CO [JP]) 2 November 2006 (2006-11-02)	1,6-12	
Y	* page 25; table 3; compound 53 * * paragraphs [0001], [0072], [0158] * -----	1-12	
X	JO, HYO JEONG ET AL: "Synthesis and Characterization of Organic Photo-Sensitizers Containing Multi-Acceptors for the Application of Dye-Sensitized Solar Cells", MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS, 532, 471-480 CODEN: MCLCD8; ISSN: 1542-1406, 2010, XP009177763, DOI: 10.1080/15421406.2010.497115	1,6-12	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC)  C07D C08G H01L
Y	* page 475; compound TPA3 * -----	1-12	
Y,D	WO 2012/100908 A1 (HERAEUS PRECIOUS METALS GMBH [DE]; NUTZ EVA [DE]; MEYER-FRIEDRICHSEN T) 2 August 2012 (2012-08-02) * claims 1-17 * -----	1-12	
-----			
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search <b>Munich</b>		Date of completion of the search <b>29 April 2014</b>	Examiner <b>Panday, Narendra</b>
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X: particularly relevant if taken alone Y: particularly relevant if combined with another document of the same category A: technological background O: non-written disclosure P: intermediate document		T: theory or principle underlying the invention E: earlier patent document, but published on, or after the filing date D: document cited in the application L: document cited for other reasons ----- &: member of the same patent family, corresponding document	

3  
EPO FORM 1503 C3.82 (F04C01)



5

**CLAIMS INCURRING FEES**

The present European patent application comprised at the time of filing claims for which payment was due.

10

Only part of the claims have been paid within the prescribed time limit. The present European search report has been drawn up for those claims for which no payment was due and for those claims for which claims fees have been paid, namely claim(s):

15

No claims fees have been paid within the prescribed time limit. The present European search report has been drawn up for those claims for which no payment was due.

20

**LACK OF UNITY OF INVENTION**

The Search Division considers that the present European patent application does not comply with the requirements of unity of invention and relates to several inventions or groups of inventions, namely:

25

see sheet B

30

All further search fees have been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for all claims.

35

As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the Search Division did not invite payment of any additional fee.

40

Only part of the further search fees have been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for those parts of the European patent application which relate to the inventions in respect of which search fees have been paid, namely claims:

45

None of the further search fees have been paid within the fixed time limit. The present European search report has been drawn up for those parts of the European patent application which relate to the invention first mentioned in the claims, namely claims:

5(completely); 1-4, 6-12(partially)

50

The present supplementary European search report has been drawn up for those parts of the European patent application which relate to the invention first mentioned in the claims (Rule 164 (1) EPC).

55



**LACK OF UNITY OF INVENTION  
SHEET B**

Application Number

EP 13 00 5382

5

The Search Division considers that the present European patent application does not comply with the requirements of unity of invention and relates to several inventions or groups of inventions, namely:

10

1. claims: 5(completely); 1-4, 6-12(partially)

Compounds of formula (I) where A is (IIIa). Components, Uses involving them.

---

15

2. claims: 1-4, 6-12(all partially)

Compounds of formula (I) where A is (IIIb). Components, Uses involving them.

---

20

3. claims: 1-4, 6-12(all partially)

Compounds of formula (I) where A is (IIIc-left). Components, Uses involving them.

---

25

4. claims: 1-4, 6-12(all partially)

Compounds of formula (I) where A is (IIIc-right). Components, Uses involving them.

---

30

5. claims: 1-4, 6-12(all partially)

Compounds of formula (I) where A is (IIIId). Components, Uses involving them.

---

35

6. claims: 1-4, 6-12(all partially)

Compounds of formula (I) where A is (IIIe). Components, Uses involving them.

---

40

7. claims: 1-4, 6-12(all partially)

Compounds of formula (I) where A is (IIIIf). Components, Uses involving them.

---

45

8. claims: 1-4, 6-12(all partially)

Compounds of formula (I) where A is (IIIg). Components, Uses involving them.

---

50

9. claims: 1-4, 6-12(all partially)

Compounds of formula (I) where A is (IIIh). Components, Uses

55



**LACK OF UNITY OF INVENTION  
SHEET B**

Application Number

EP 13 00 5382

5

The Search Division considers that the present European patent application does not comply with the requirements of unity of invention and relates to several inventions or groups of inventions, namely:

10

involving them.  
---

10. claims: 1-4, 6-12(all partially)

15

Compounds of formula (I) where A is (IIIi). Components, Uses involving them.  
---

11. claims: 1-4, 6-12(all partially)

20

Compounds of formula (I) where A is (IIIj). Components, Uses involving them.  
---

12. claims: 1-4, 6-12(all partially)

25

Compounds of formula (I) where A is (IIIk). Components, Uses involving them.  
---

13. claims: 1-4, 6-12(all partially)

30

Compounds of formula (I) where A is (IIIl). Components, Uses involving them.  
---

35

40

45

50

55

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT  
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 13 00 5382

5

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

29-04-2014

10

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1717239 A1	02-11-2006	CN 1934114 A	21-03-2007
		EP 1717239 A1	02-11-2006
		KR 20060128009 A	13-12-2006
		US 2007191455 A1	16-08-2007
		WO 2005077956 A1	25-08-2005
-----			
WO 2012100908 A1	02-08-2012	CN 103328534 A	25-09-2013
		DE 102011009415 A1	26-07-2012
		EP 2668224 A1	04-12-2013
		JP 2014505694 A	06-03-2014
		TW 201235378 A	01-09-2012
		US 2014027746 A1	30-01-2014
		WO 2012100908 A1	02-08-2012
-----			

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM P0459

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

**REFERENCES CITED IN THE DESCRIPTION**

*This list of references cited by the applicant is for the reader's convenience only. It does not form part of the European patent document. Even though great care has been taken in compiling the references, errors or omissions cannot be excluded and the EPO disclaims all liability in this regard.*

**Patent documents cited in the description**

- WO 2012100908 A [0006] [0024]
- EP 2386607 A [0038] [0048]

**Non-patent literature cited in the description**

- **MISHRA et al.** *Angewandte Chemie*, 2009, vol. 121 (14), 2510-2536 [0005]



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2020 134 254** <sup>(13)</sup> **A**(51) МПК  
**C07D 333/10 (2006.01)**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

Состояние делопроизводства: Экспертиза по существу (последнее изменение статуса: 15.04.2022)

(21)(22) Заявка: **2020134254**, 19.10.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.10.2020

(43) Дата публикации заявки: **20.04.2022** Бюл. №  
**11**

Адрес для переписки:

141700, Московская обл., г. Долгопрудный,  
ул. Дирижабельная, 11, кв. 133, Алехнович  
Михаил Владимирович

(71) Заявитель(и):

Луносов Юрий Николаевич (RU),  
Балакирев Дмитрий Олегович (RU),  
Пономаренко Сергей Анатольевич (RU)

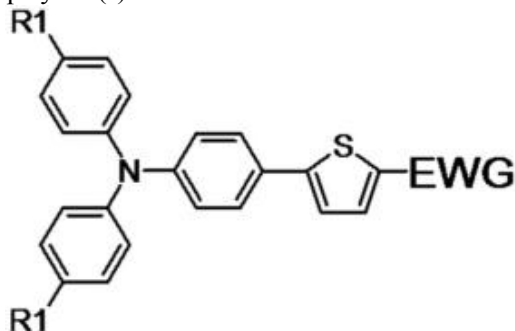
(72) Автор(ы):

Луносов Юрий Николаевич (RU),  
Балакирев Дмитрий Олегович (RU),  
Пономаренко Сергей Анатольевич (RU)

(54) Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы на основе трифениламин - тиофенового блока с различными электроакцепторными группами и способ их получения

## Формула изобретения

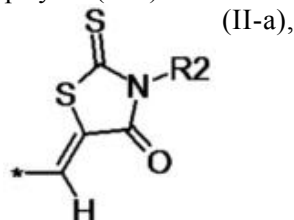
1. Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы общей формулы (I):



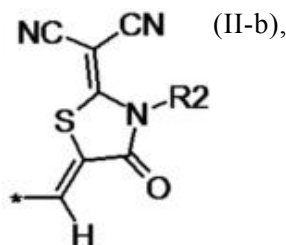
где R1 обозначает H или заместитель, выбранный из ряда: линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвлённые C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы; линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвлённые C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом кислорода;

EWG обозначает электроакцепторную группу, выбранную из ряда:

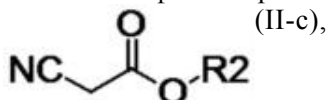
N-алкил- или N-фенил-производное 2-тиоксо-1,3-тиазолидин-4-она общей формулы (II-a):



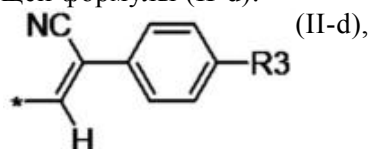
N-алкил- или N-фенил-производное 2-(дицианометил)-1,3-тиазолидин-4-она общей формулы (II-b):



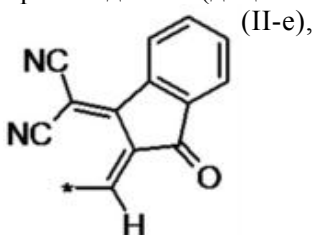
алкил- или фенил-производное цианоацетата общей формулы (II-c):



4-метилфенил-, 4-метоксифенил- или 4-нитрофенил-производное ацетонитрила общей формулы (II-d):



производное 3-(дицианометил)индан-1-она общей формулы (II-e):



где R2 обозначает алкильные линейные C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> группы или фенильную группу; R3 обозначает метил-, метокси- или нитрозаместители.

2. Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что R1 обозначает линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы; линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом кислорода.

3. Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что EWG обозначает электроноакцепторную группу, выбранную из ряда соединений формулы (IIa-e).

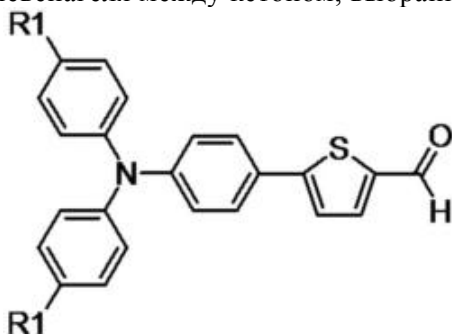
4. Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что максимумы их спектров поглощения в полимерной полистирольной матрице находятся в интервале от 470 нм до 620 нм.

5. Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что максимумы их спектров люминесценции в полимерной полистирольной матрице находятся в интервале от 560 нм до 710 нм.

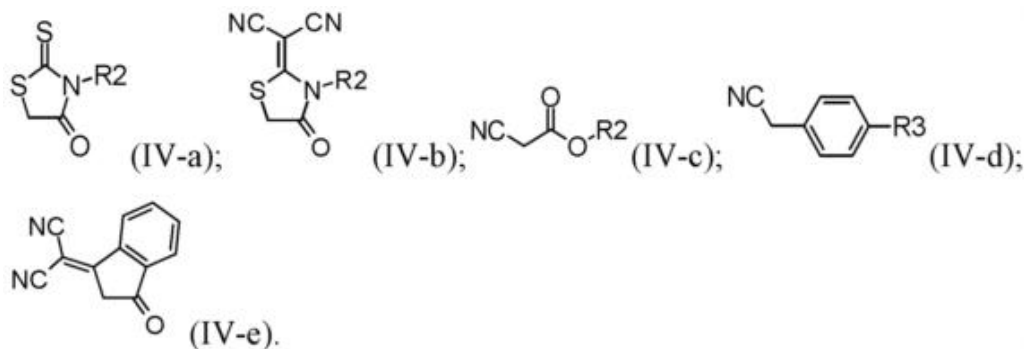
6. Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что их квантовый выход фотолюминесценции в полимерной полистирольной матрице составляет не менее 20%.

7. Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что обладают высокой термической стабильностью не менее 300°C.

8. Способ получения несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул по п. 1, заключающийся в том, что осуществляют реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (III):



и различными прекурсорами EWG, имеющими активные метиленовые группы, выбранными из ряда (IVa-e):



где R2 обозначает алкильные линейные C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>–C<sub>12</sub> группы или фенильную группу; R3 обозначает метил-, метокси- или нитрозаместители.

9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном и различными прекурсорами EWG, имеющими активные метиленовые группы, проводят в среде пиридина или его смеси с, по крайней мере, одним растворителем, выбранным из ряда: толуол, тетрагидрофуран, хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол, при этом пиридин является одновременно и катализатором.

10. Способ по п. 8, отличающийся тем, что реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном и различными прекурсорами EWG, имеющими активные метиленовые группы, проводят при температуре от +20 до +150°C, предпочтительно при температуре от +80 до +150°C.

11. Способ по п. 8, отличающийся тем, что реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном и различными прекурсорами EWG, имеющими активные метиленовые группы, проводят при нагревании микроволновым излучением.

#### Делопроизводство

Исходящая корреспонденция		Входящая корреспонденция	
Отчет об информационном поиске	14.04.2022		
Запрос экспертизы	14.04.2022		
Уведомление об удовлетворении ходатайства	05.10.2021	Ходатайство о проведении экспертизы заявки по существу	05.09.2021
Уведомление о положительном результате формальной экспертизы	30.09.2021		
Письмо о пошлине	30.09.2021	Платежный документ	19.10.2020
Уведомление о зачете пошлины	30.09.2021	Платежный документ	05.09.2021
Письмо произвольной формы	23.08.2021		
Письмо произвольной формы	04.02.2021		
Запрос формальной экспертизы о необходимости уплаты патентной пошлины	01.12.2020	Платежный документ	19.10.2020
Уведомление о поступлении документов заявки	19.10.2020		



**Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы на основе трифениламин-тиофенового блока с различными электроноакцепторными группами и способ их получения**

**ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ**

Заявляемое изобретение относится к области химической технологии органических соединений и может найти промышленное применение при получении новых функциональных светопреобразующих и светоизлучающих органических материалов в оптике и оптоэлектронике, обладающих как эффективным поглощением света в видимой части спектра, так и эффективной фотолюминесценцией в длинноволновом диапазоне спектра (от желтого до красного) в сочетании с высокой термической стабильностью. Более конкретно, изобретение относится к получению новых органических люминесцентных материалов, представляющих собой несимметричные молекулы донорно-акцепторного типа на основе электронодонорного трифениламина, или его алкил-, или алкокси-производных, связанного через  $\pi$ -сопряженный тиофеновый фрагмент с концевой электроноакцепторной группой различной природы.

**УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ**

В рамках заявляемого изобретения к несимметричным донорно-акцепторным молекулам относятся органические соединения, которые имеют один электронодонорный трифениламинный, или диалкилтрифениламинный, или диалкокситрифениламинный фрагмент, связанный через  $\pi$ -сопряженный тиофеновый спейсер ( $\pi$ -спейсер) с *N*-алкил- или *N*-фенилроданиновыми, *N*-алкил- или *N*-фенилдицианороданиновыми, дицианоинданоновыми, алкил- или фенилцианэфирными и 4-метил-, 4-метокси- или 4-нитрофенилакрилонитрильными электроноакцепторными группами.

Исторически, подобная концепция использования производных трифениламина различной архитектуры, связанных через  $\pi$ -сопряженный через тиофеновый спейсер с электроноакцепторными заместителями, применялась в первую очередь при разработке новых функциональных материалов для органической фотовольтаики (J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 10, 3459–3466) и в основном была ориентирована на получение симметричных тризамещенных звездообразных производных трифениламина (Faraday Discuss., 2014, 174, 313-339). Однако синтез звездообразных молекул относительно сложен, что в результате приводит к высокой стоимости конечных соединений и устройств на их основе. Подобных недостатков лишены аналогичные, но несимметричные донорно-акцепторные молекулы, характеризующиеся простым синтезом, что делает этот класс соединений более перспективным для практического применения (Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 11715–11727; Chem. Commun. 2012, 48, 8907–8909).

К наиболее близким по строению к заявляемым несимметричным люминесцентным донорно-акцепторным молекулам можно отнести схожие соединения, имеющие также трифениламин в качестве электронодонорного фрагмента, тиофен в качестве  $\pi$ -спейсера, но дициановинильные группы в качестве электроноакцепторного фрагмента. Подобные несимметричные молекулы впервые были опубликованы в работах (Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 11715–11727; Chem. Commun. 2012, 48, 8907–8909), где в первой работе были описаны их оптические свойства, а в более поздней работе они были использованы в качестве компонента активного слоя фотовольтаических ячеек.

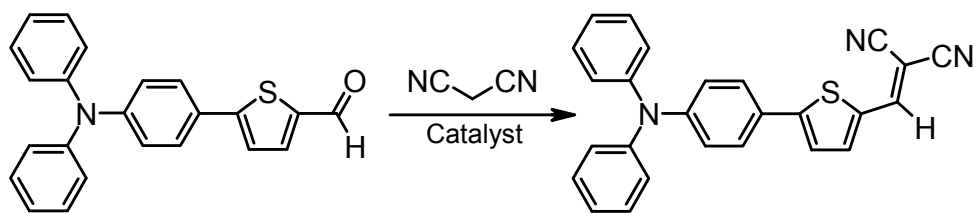
Дальнейшее развитие подобных несимметричных донорно-акцепторных материалов описано в работе (Adv. Funct. Mater. 2017, 1704039; международная заявка WO2019057196, дата публикации 28.03.2019), где такие несимметричные молекулы изучались с позиции светоизлучающих материалов, направленных, в первую очередь, на дальнейшее практическое применение в системах биологической визуализации в качестве люминесцентного контраста для комбинированной трансмиссионно-эмиссионной томографии. В данной работе авторы, также использовали упомянутые дициановинильные электроноакцепторные группы, но варьировали заместители на трифениламиновых фрагментах.

В патентах RU2667362C2 (дата публикации 19.09.2018) и RU2694209C1 (дата публикации 09.07.2019) раскрываются схожие несимметричные молекулы, но с фенильным и *n*-фторфенильным заместителем при дициановинильной группе, вместо атома водорода. Однако люминесцентные свойства таких материалов не были изучены и описаны.

Близкая к ранним публикациям молекулярная архитектура, но с использованием индандионовых электроноакцепторных групп вместо исходных дициановинильных была также описана в работе (ChemPlusChem 2016, 81, 637–645).

Стоит отметить, что люминесцентные свойства молекул во всех упомянутых выше работах, не были изучены вовсе или изучены частично, только в разбавленных растворах. Однако, хорошо известно, что оптические характеристики органических материалов в их растворах могут кардинально отличаться от их свойств в блоке или полимерной матрице, т.е. в том виде как они реально используются в большинстве оптоэлектронных устройств. Таким образом, реальный потенциал для практического применения упомянутых выше несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных остается неизвестным. Кроме того, примеров соединений с аналогичным строением и обладающих сразу комплексом важных для практического применения свойств (высокий квантовый выход фотолюминесценции в полимерной матрице с излучением и поглощением в широком спектральном диапазоне, высокая термическая стабильность и т.п.) нет.

Как правило, синтез таких соединений основан на проведении реакции конденсации Кнёвенагеля между малонитрилом и полученным заранее альдегидом (Chem. Commun. 2012, 48, 8907–8909; международная заявка WO2019057196, дата публикации 28.03.2019):



Однако, подобные несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы с *N*-алкил- или *N*-фенилроданиновыми, *N*-алкил- или *N*-фенилдицианороданиновыми, дицианоинданоновыми, алкил- или фенилцианэфирными и 4-метил-, 4-метокси- или 4-нитрофенилакрилонитрильными электроакцепторными группами, а также метод их получения не описаны. Получение подобных молекул в условиях реакции конденсации Кёвенагеля является не совсем тривиальной задачей, т.к. может быть сопряжен с рядом сложностей, вызванных различной реакционной способностью исходных альдегидных субстратов и прекурсоров электроакцепторных групп, стерических факторов при их взаимодействии и химической стабильностью в условиях реакции. Помимо этого, упомянутые выше методики синтеза подобных молекул отличаются своей нетехнологичностью, т.к. используют хлорсодержащие органические растворители и дополнительные компоненты для катализа.

## СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

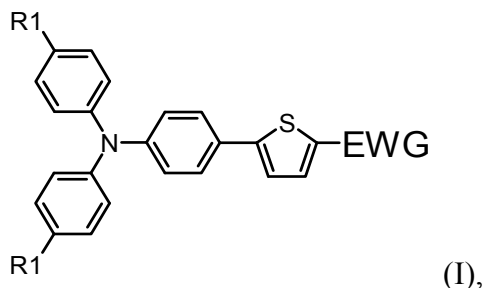
Техническая проблема, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является расширение ассортимента несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул.

Технический результат, достигаемый при реализации заявляемого изобретения, заключается в получении новых люминесцентных донорно-акцепторных молекул и материалов на их основе, обладающих эффективным поглощением света в полимерных полистирольных матрицах в диапазоне от 470 до 620 нм, высокими значениями квантового выхода фотолюминесценции от 20 до 50% в диапазоне от желтой (560 нм) до красной (710 нм) области спектра, а также высокой термической устойчивостью.

В данной заявке предлагается расширение ассортимента несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул путем использования новых электроакцепторных групп, таких как *N*-алкил- или *N*-фенилроданиновых, *N*-алкил- или *N*-фенилдицианороданиновых, дицианоинданоновых, алкил- или фенилцианэфирных и 4-метил-, 4-метокси- или 4-нитрофенилакрилонитрильных электроакцепторных групп.

Существенной особенностью заявляемого способа получения несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул является его более высокая технологичность вследствие использования пиридина как в качестве растворителя, так и катализатора данной реакции.

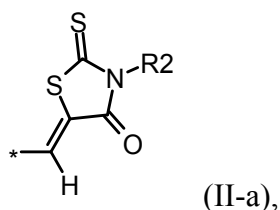
Для решения технической проблемы были получены различные несимметричные донорно-акцепторные молекулы общей формулы (I):



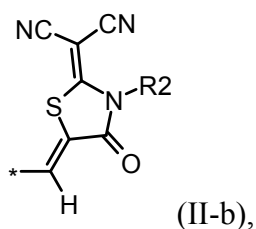
где **R1** обозначает H или заместитель, выбранный из ряда: линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, или разветвлённые C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, алкильные группы; линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвлённые C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом кислорода;

**EWG** обозначает электроноакцепторные группы, выбранный из ряда:

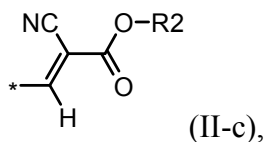
*N*-алкил- или *N*-фенил- производное 2-тиоксо-1,3-тиазолидин-4-она общей формулы (II-a):



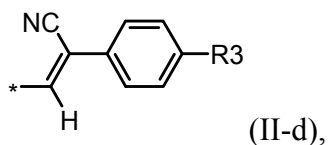
*N*-алкил- или *N*-фенил- производное 2-(дицианометил)-1,3-тиазолидин-4-она общей формулы (II-b):



алкил- или фенил- производное цианоацетата общей формулы (II-c):

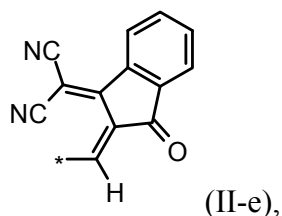


4-метилфенил-, 4-метоксифенил- или 4-нитрофенил- производное ацетонитрила общей формулы (II-d):





производное 3-(дицианометил)индан-1-она общей формулы (II-e):



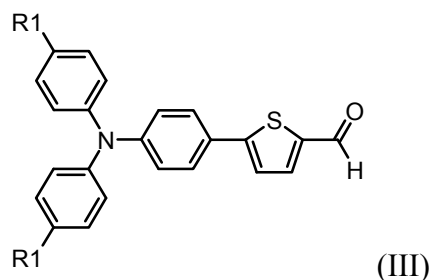
где **R2** линейные C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>, или разветвленные C<sub>3</sub>–C<sub>12</sub> алкильные, или циклические ароматические фенильные группы; **R3** – метил-, метокси- или нитрозаместители.

Оптические свойства новых несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул могут варьироваться в широких пределах в зависимости от выбранной электроноакцепторной группы **EWG**. Это может быть проиллюстрировано, например, как спектрами поглощения, так и их спектрами люминесценции в полистирольных полимерных матрицах (Фиг. 1) по Примерам 2-5, 7. Некоторые оптические характеристики люминесцентных несимметричных донорно-акцепторных молекул, а также их термическая стабильность приведены в Таблице 1 по Примерам 2-9. Как видно из приведенных спектральных данных, заявленные новые несимметричные донорно-акцепторные молекулы обладают интенсивным спектром поглощения в интервале от 470 до 620 нм. Полистирольные полимерные пленки, полученные с добавлением несимметричных донорно-акцепторных молекул, демонстрируют эффективное испускание в широком спектральном диапазоне от желтой (560 нм) до красной (710 нм) области спектра с высокими значениями квантовых выходов фотолюминесценции, от 20 и до 50%. Под высоким квантовым выходом в рамках данного изобретения подразумевается квантовый выход фотолюминесценции не менее 20%. Варьирование как донорных фрагментов, так и различных электроноакцепторных групп, представленное в рамках заявляемого изобретения, позволяет тонко настраивать комплекс физико-химических свойств получаемых на их основе материалов. Приведенные данные являются только примерами, и не ограничивают характеристик заявленных несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул.

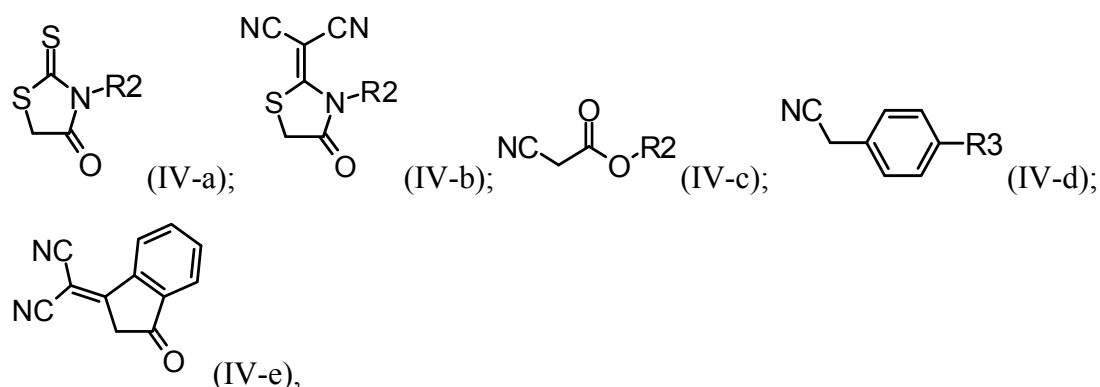
Также одной из отличительных особенностей заявленных несимметричных донорно-акцепторных молекул является их высокая термическая стабильность, определяемая в рамках данного изобретения как температура потери 5% первоначальной массы при нагревании вещества в инертной атмосфере. Данная температура для различных частных случаев составляет не менее 300°C, преимущественно 340°C. Данные термогравиметрического анализа (ТГА) для Примеров 2-9 приведены в Таблице 1. Приведенные данные являются только примерами и не ограничивают характеристик заявленных несимметричных донорно-акцепторных молекул.

Техническая проблема также решается путем разработки эффективной схемы синтеза новых несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул, сводящейся к получению необходимых альдегидов, общего вида (III), с дальнейшим проведением реакции

конденсации Кнёвенагеля (J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, McGraw-Hill, New York, NY: 1968, pp. 693, 697-698).

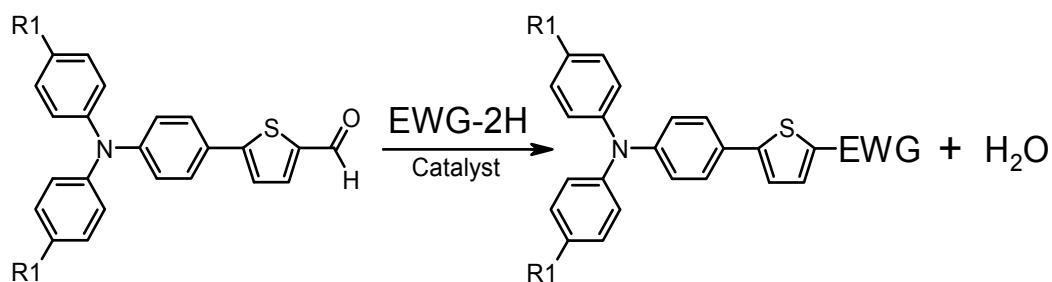


Таким образом, ключевой стадией для получения предложенных несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул является проведение реакции конденсации между альдегидом, выбранным из ряда соединений общей формулы (III) и различными прекурсорами **EWG**, имеющими активные метиленовые группы, выбранным из ряда (IVa-e):



где **R2** линейные C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>, или разветвленные C<sub>3</sub>–C<sub>12</sub> алкильные, или циклические ароматические фенильные группы; **R3** – метил-, метокси- или нитрозаместители.

В контексте данного изобретения реакция конденсации Кнёвенагеля между альдегидом, выбранным из ряда соединений общей формулы (III), и прекурсором **EWG**, выбранным из ряда соединений (IVa-e), приводит к замещению карбонильной группы в альдегиде с образованием несимметричной люминесцентной донорно-акцепторной молекулы общей формулы (I). Общую схему реакции можно представить следующим образом:



В частности, реакцию конденсации Кнёвенагеля между альдегидом и метиленовым субстратом проводят в различных органических растворителях или их смесях, например, в толуоле, хлорбензоле, тетрагидрофуране, дихлорэтано, хлороформе, пиридине в присутствии основного катализатора в реакционной среде. В качестве катализатора, могут быть использованы различные основания, например, органические (триэтиламин, пиридин,

пиперидин, этилат натрия и др.) или неорганические (ацетат аммония, гидроксиды металлов, например, NaOH, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, оксиды, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др., соли) основания, а также их смеси с кислотами Льюиса (AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>). Предпочтительно использовать пиридин, поскольку в этом случае, он выполняет функцию как растворителя, так и катализатора. Температурный диапазон проведения реакции в этом случае варьируется от +20 до +150 °С, предпочтительно проведение реакции при температуре от +80 до +150 °С, поскольку проведение реакции при повышенных температурах способствует увеличению скорости реакции и повышению выхода целевого продукта. Для этого нагревание реакционной смеси можно проводить как традиционным способом, так и с использованием микроволнового излучения. Предпочтительно нагревание реакции за счёт микроволнового излучения, поскольку в этом случае нагревание происходит более равномерно, без перегрева реакционной массы, что ведёт к уменьшению побочных продуктов и снижению времени реакции.

После окончания реакции продукт конденсации выделяют по известным методикам. Например, добавляют воду и органический растворитель. Органическую фазу отделяют, промывают водой до нейтральной реакции и высушивают, после чего растворитель упаривают. В качестве органического растворителя может быть использован любой не смешивающийся или ограниченно смешивающийся с водой растворитель, например, выбранный из ряда эфиров: диэтиловый эфир, метилтретбутиловый эфир, или выбранный из ряда ароматических соединений: бензол, толуол, ксилол, или выбранный из ряда хлорорганических соединений: дихлорметан, хлороформ, четырёххлористый углерод, хлорбензол. Также для выделения могут использоваться смеси органических растворителей. Выделение продукта можно производить и без применения органических растворителей, например, отгонкой растворителей из реакционной смеси, или любым другим известным методом. Предпочтительным является выделение продукта отгонкой растворителя с последующей очисткой.

Очистку целевого продукта проводят любым известным методом, например, препаративной колоночной хроматографией в адсорбционном или эксклюзионном режиме, перекристаллизацией, дробным осаждением, дробным растворением или их любой комбинацией.

Чистоту и строение полученных несимметричных донорно-акцепторных молекул подтверждают совокупностью данных физико-химического анализа, полученных с помощью таких методов, как хроматографические, спектроскопические, масс-спектрометрические. Наиболее предпочтительным подтверждением чистоты и структуры донорно-акцепторных молекул являются ЯМР-спектры на ядрах <sup>1</sup>H (см. Фиг. 3-4).

Исходные альдегиды, выбранные из ряда соединений общей формулы (III), для синтеза несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул получают в две стадии, используя для этого набор реакций органического и металлоорганического синтеза. Конкретный

пример получения исходного альдегида общей формулы (III), где R1=H, проиллюстрирован ниже (см. Пример 1).

### СВЕДЕНИЯ, ПОДТВЕРЖДАЮЩИЕ РЕАЛИЗАЦИЮ ИЗОБРЕТЕНИЯ

На Фиг.1 в качестве иллюстрации представлены спектры поглощения и люминесценции в полистирольных полимерных матрицах несимметричных донорно-акцепторных молекул по Примерам 2-5, 7.

На Фиг.2 в качестве иллюстрации высокой термической стабильности представлены кривые ТГА в инертной атмосфере несимметричных донорно-акцепторных молекул по Примерам 2-5, 7.

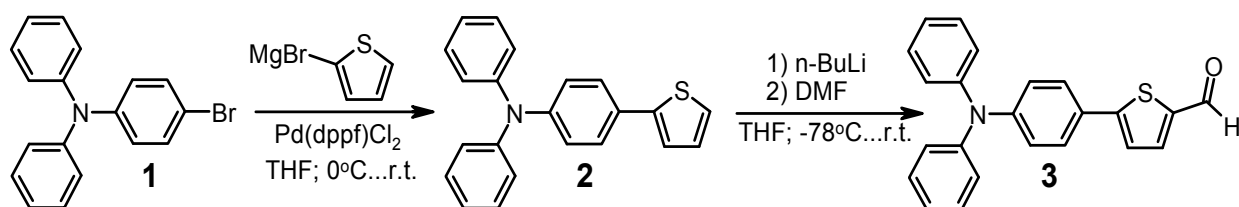
На Фиг.3 представлен <sup>1</sup>H ЯМР спектр соединения по Примеру 2.

На Фиг.4 представлен <sup>1</sup>H ЯМР спектр соединения по Примеру 7.

Изобретение может быть проиллюстрировано нижеприведёнными примерами синтеза несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул (см. Пример 1 и Таблицу 1 с Примерами 3-9). При этом использовали коммерчески доступные реагенты и растворители без дополнительной очистки: 4-бромтрифениламин, тиофен, магний (Mg), бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпаладий (2) (Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>), 1.6 М раствор *n*-бутиллитий (*n*-BuLi) в гексане, *N,N*-диметилформаид, *N*-этилдицианороданин и др. Дополнительные реагенты и вещества были получены, используя описанные в литературе методики. Все реакции, если не оговорено особо, проводили в атмосфере аргона.

### Получение альдегидов общей формулы (III), где R1=H для синтеза несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул.

**Пример 1.** Синтез альдегида (3) общей формулы (III), где R1 равно H был осуществлён согласно приведённой ниже схеме:



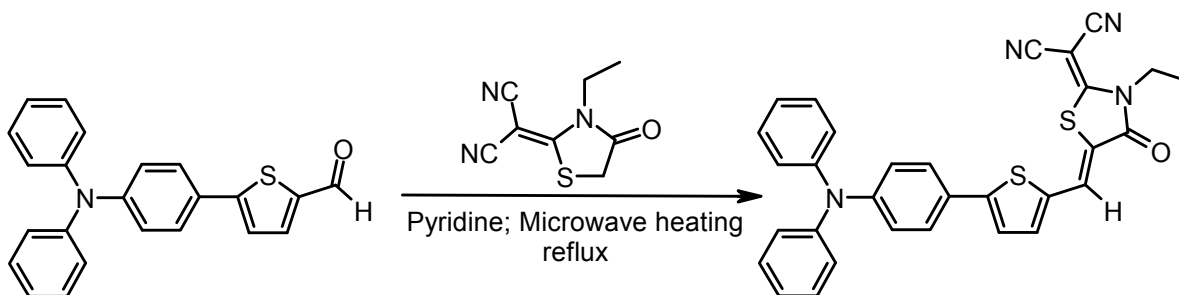
Получение соединения 2. 4-(дифениламино)фенилтиофен (2) был получен путем реакции кросс-сочетания в условиях Кумады: к раствору 5.52 г (17.0 ммоль) трифениламина монобромида (1) и 83 мг (0.1 ммоль) Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> в 35 мл сухого ТГФ медленно при перемешивании прикапали 37 мл раствора тиофенмагнийбромида (1eq) в ТГФ, полученного *in situ*, при охлаждении в инертной атмосфере. После чего температуру реакционной смеси в течении 1 часа увеличили до комнатной с последующим перемешиванием в течение 8 часов.

После окончания реакции реакционную смесь вылили в 150 мл дистиллированной воды и экстрагировали диэтиловым эфиром. Органическую фазу отмывали дистиллированной водой и сушили над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель был отогнан в вакууме и чистый продукт (4.62 г, 83 %) был получен после очистки на хроматографической колонке с силикагелем (элюент гексан:толуол 12:1). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 7.00-7.17 (перекрывающиеся сигналы, 9H), 7.21-7.32 (перекрывающиеся сигналы, 6H), 7.49 (д, 2H, *J* = 8.55 Hz).

Получение соединения **3**. 5-[4-(дифениламино)фенил]тиофен-2-карбальдегид **3** был получен следующим образом: 1.6 М раствор *n*-бутиллитий в гексане (10.4 мл, 16.7 ммоль) был медленно добавлен к раствору соединения **2** (5.43 г, 16.7 ммоль) в 160 мл сухого ТГФ при -78 °С в инертной атмосфере. После чего перемешивание при температуре -78 °С было продолжено в течении 1 часа. Затем к реакционной массе добавили одну порцию 1.22 г (16.7 ммоль) безводного *N,N*-диметилформамида при температуре -78 °С. После чего температуру реакционной смеси в течении 1 часа увеличили до комнатной. После окончания реакции реакционную смесь вылили в 250 мл дистиллированной воды и экстрагировали диэтиловым эфиром. Органическую фазу отмывали дистиллированной водой и сушили над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель был отогнан в вакууме и чистый продукт (5.10 г, 87 %) был получен после очистки на хроматографической колонке с силикагелем (элюент дихлорметан:гексан 10:1). <sup>1</sup>H ЯМР (250 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 7.03-7.20 (перекрывающиеся сигналы, 8H), 7.26-7.36 (перекрывающиеся сигналы, 5H), 7.53 (д, 2H, *J* = 8.55 Hz), 7.72 (д, 2H, *J* = 3.97 Hz), 9.87 (с, 1H).

### Получение несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул.

**Пример 2.** Общая методика способа получения несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул общей формулы (I) посредством реакций конденсации Кнёвенагеля между альдегидом, выбранным из ряда соединений общей формулы (III), и *N*-этилдицианороданином, выбранным из ряда соединений общей формулы (IV), приведена ниже на примере полученного выше альдегида (Соединение **3**, Пример 1), где R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=линейная C<sub>2</sub> алкильная группа, общей формулы (IV-b):

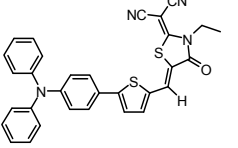
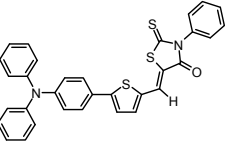
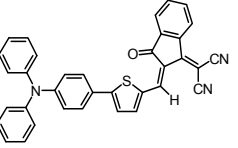
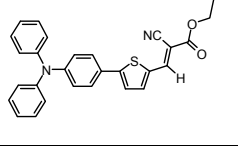
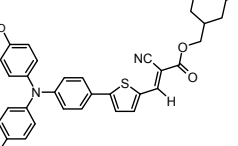
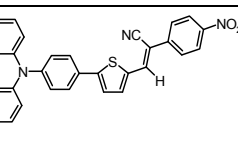
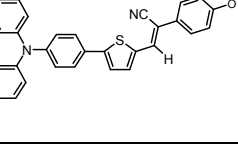
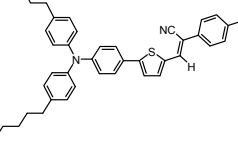


Раствор альдегида (**3**) из Примера 1 (0.80 г, 2.3 ммоль) и *N*-этилдицианороданина (0.65 г, 3.4 ммоль) в 24 мл сухого пиридина подвергался микроволновому облучению при кипении в течение 8 часов. После завершения реакции реакционную массу упаривали от пиридина на

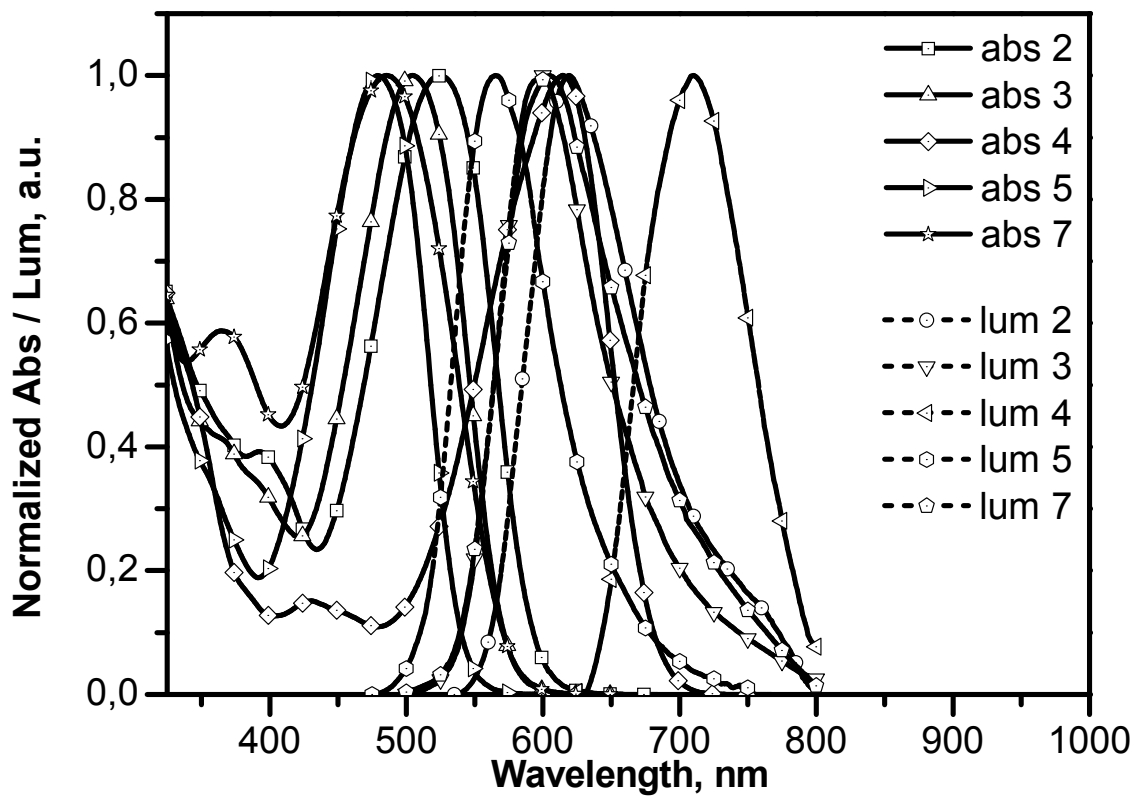
вакууме и чистый продукт (0.86 г, 72 %) был получен после очистки на хроматографической колонке с силикагелем (элюент хлороформ).  $^1\text{H}$  ЯМР (250 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.42 (т, 3H,  $J = 7.32$  Hz), 4.32 (дд, 2H,  $J_1 = 7.02$  Hz,  $J_2 = 14.34$  Hz), 7.03-7.20 (перекрывающиеся сигналы, 8H), 7.26-7.36 (перекрывающиеся сигналы, 5H), 7.46 (д, 1H,  $J = 3.97$  Hz), 7.54 (д, 1H,  $J = 8.85$  Hz), 8.06 (с, 1H).

Другие примеры (Примеры 3-9) несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул общей формулы (I), полученных аналогичным способом, а также некоторые основные физико-химические свойства полученных молекул представлены в Таблице 1.

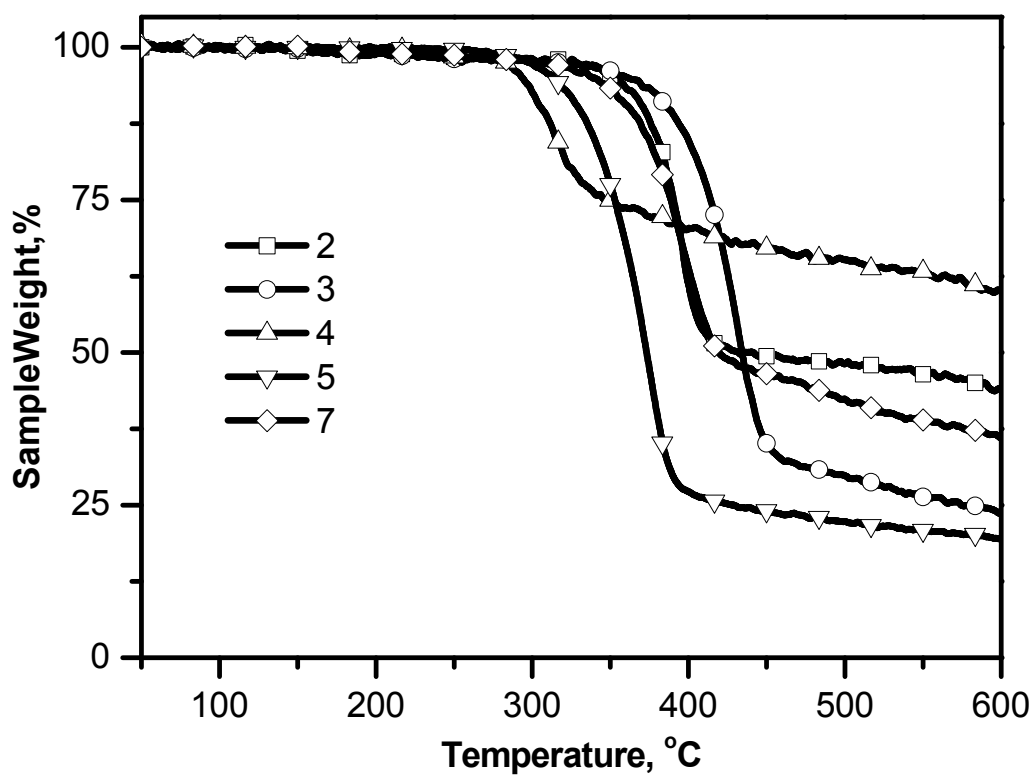
Таблица №1.

№ примера	Структурная формула несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул	Некоторые свойства несимметричных донорно-акцепторных молекул			
		Максимум спектра поглощения в полистирольной матрице, нм	Максимум спектра фотолюминесценции в полистирольной матрице, нм	PLQY, %	Термическая стабильность, °С
2		525	620	50	355
3		505	600	23	361
4		615	710	26	300
5		479	565	40	315
6		485	581	46	301
7		486	605	33	340
8		471	591	37	334
9		479	599	24	345

Примечание: PLQY – квантовый выход фотолюминесценции.

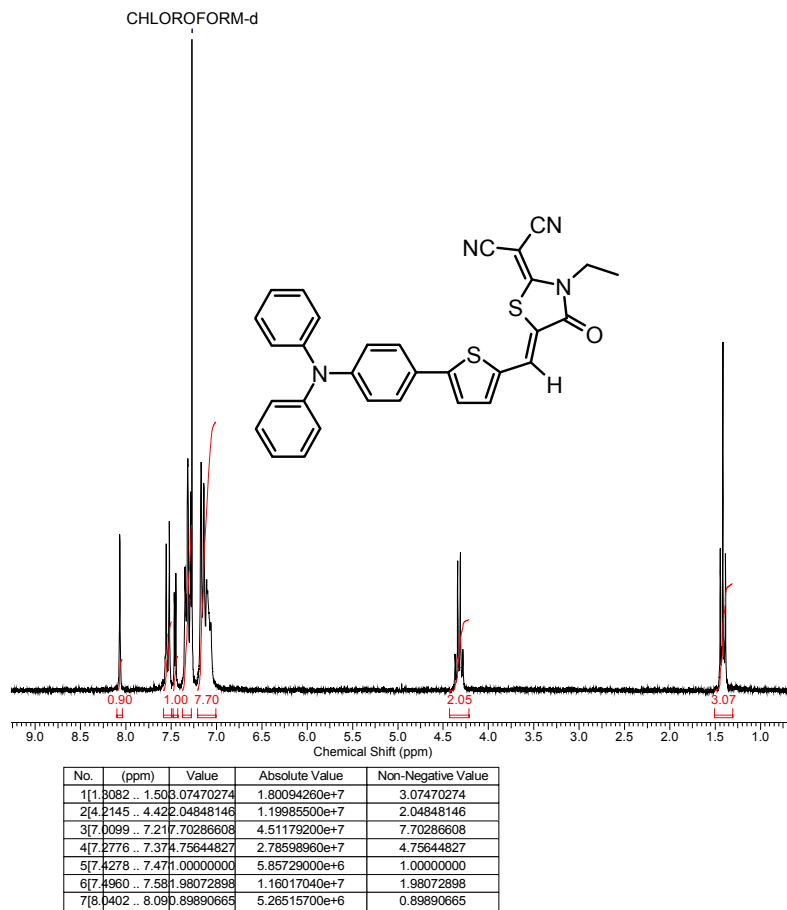


Фиг. 1

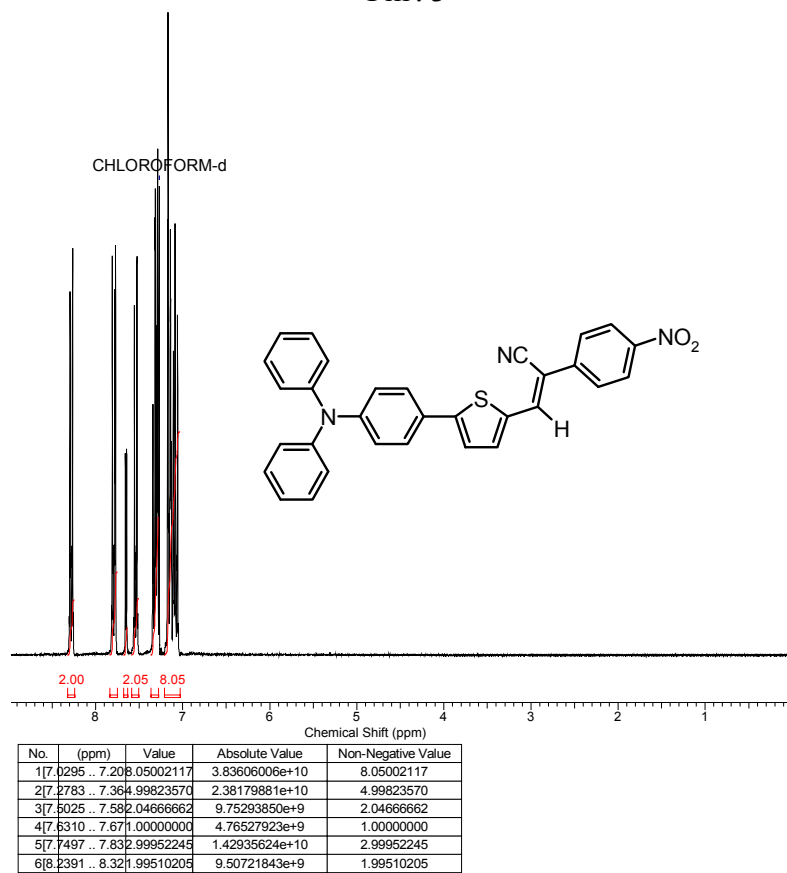


Фиг. 2





Фиг. 3

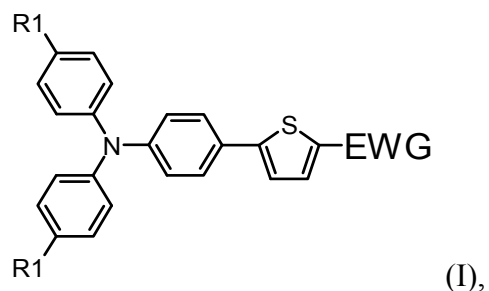


Фиг. 4

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы общей формулы

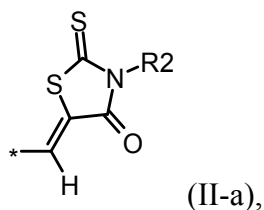
(I):



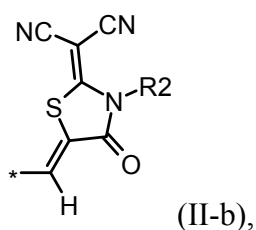
где **R1** обозначает H или заместитель, выбранный из ряда: линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвлённые C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы; линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвлённые C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом кислорода;

**EWG** обозначает электроакцепторную группу, выбранную из ряда:

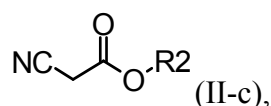
*N*-алкил- или *N*-фенил- производное 2-тиоксо-1,3-тиазолидин-4-она общей формулы (II-a):



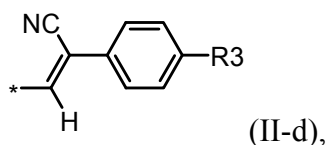
*N*-алкил- или *N*-фенил- производное 2-(дицианометил)-1,3-тиазолидин-4-она общей формулы (II-b):



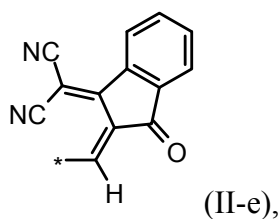
алкил- или фенил- производное цианоацетата общей формулы (II-c):



4-метилфенил-, 4-метоксифенил- или 4-нитрофенил- производное ацетонитрила общей формулы (II-d):



производное 3-(дицианометил)индан-1-она общей формулы (II-e):



где **R2** обозначает алкильные линейные C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>–C<sub>12</sub> группы, или фенильную группу; **R3** обозначает метил-, метокси- или нитрозаместители.

2. Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы по п. 1, *отличающиеся тем*, что **R1** обозначает линейные C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub> или разветвлённые C<sub>3</sub>–C<sub>20</sub> алкильные группы; линейные C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub> или разветвлённые C<sub>3</sub>–C<sub>20</sub> алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом кислорода.

3. Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы по п. 1, *отличающиеся тем*, что **EWG** обозначает электроноакцепторную группу, выбранную из ряда соединений формулы (IIa-e).

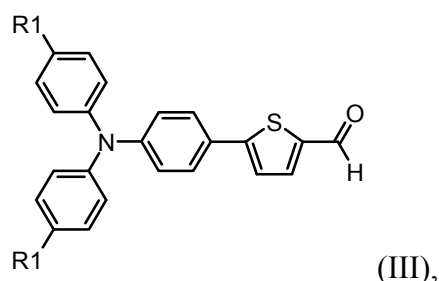
4. Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы по п. 1, *отличающиеся тем*, что максимумы их спектров поглощения в полимерной полистирольной матрице находятся в интервале от 470 нм до 620 нм.

5. Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы по п. 1, *отличающиеся тем*, что максимумы их спектров люминесценции в полимерной полистирольной матрице находятся в интервале от 560 нм до 710 нм.

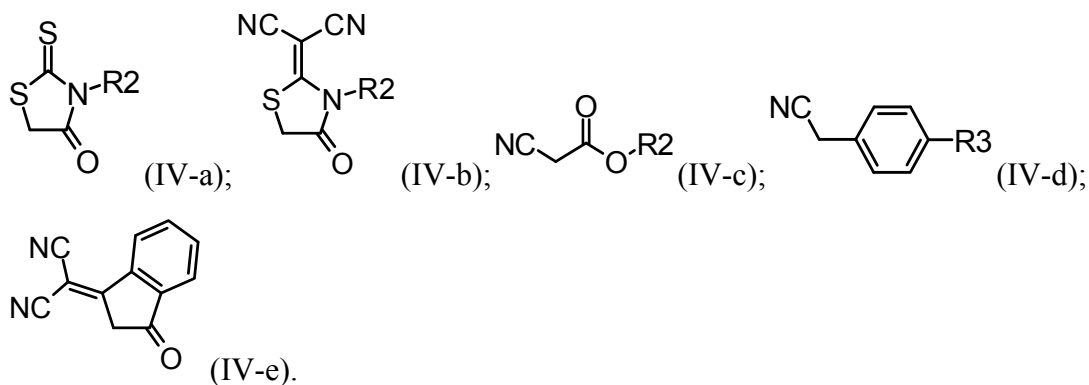
6. Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы по п. 1, *отличающиеся тем*, что их квантовый выход фотолюминесценции в полимерной полистирольной матрице составляет не менее 20%.

7. Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы по п. 1, *отличающиеся тем*, что обладают высокой термической стабильностью не менее 300°C.

8. Способ получения несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул по п. 1, заключающийся в том, что осуществляют реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (III):



и различными прекурсорами **EWG**, имеющими активные метиленовые группы, выбранным из ряда (IVa-e):



где **R2** обозначает алкильные линейные C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>–C<sub>12</sub> группы, или фенильную группу; **R3** обозначает метил-, метокси- или нитрозаместители.

9. Способ по п. 8, *отличающийся тем*, что реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном и различными прекурсорами **EWG**, имеющими активные метиленовые группы, проводят в среде пиридина или его смеси с, по крайней мере, одним растворителем, выбранным из ряда толуол, тетрагидрофуран, хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол, при этом пиридин является одновременно и катализатором.

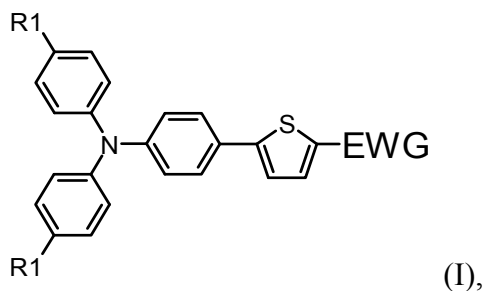
10. Способ по п. 8, *отличающийся тем*, что реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном и различными прекурсорами **EWG**, имеющими активные метиленовые группы, проводят при температуре от +20 до +150°C, предпочтительно при температуре от +80 до +150°C.

11. Способ по п. 8, *отличающийся тем*, что реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном и различными прекурсорами **EWG**, имеющими активные метиленовые группы, проводят при нагревании микроволновым излучением.

**Несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы на основе трифениламин-тиофенового блока с различными электроноакцепторными группами и способ их получения**

**РЕФЕРАТ**

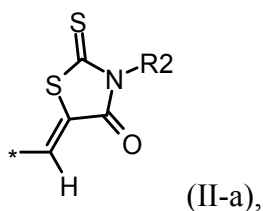
Изобретение относится к области химической технологии органических соединений. Заявлены новые несимметричные люминесцентные донорно-акцепторные молекулы общей формулы (I):



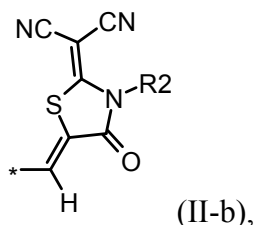
где **R1** обозначает H или заместитель, выбранный из ряда: линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвлённые C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы; линейные C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или разветвлённые C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом кислорода;

**EWG** обозначает электроноакцепторную группу, выбранную из ряда:

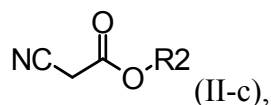
*N*-алкил- или *N*-фенил- производное 2-тиоксо-1,3-тиазолидин-4-она общей формулы (II-a):



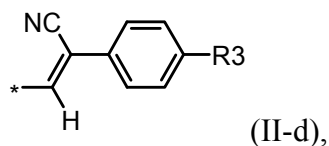
*N*-алкил- или *N*-фенил- производное 2-(дицианометил)-1,3-тиазолидин-4-она общей формулы (II-b):



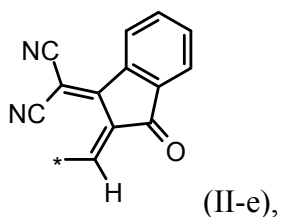
алкил- или фенил- производное цианоацетата общей формулы (II-c):



4-метилфенил-, 4-метоксифенил- или 4-нитрофенил- производное ацетонитрила общей формулы (II-d):

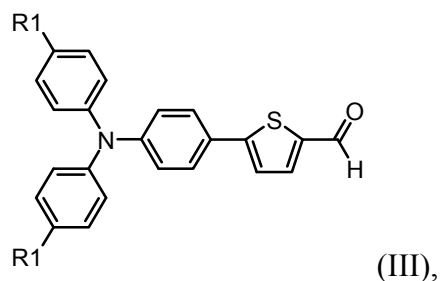


производное 3-(дицианометилен)индан-1-она общей формулы (II-e):

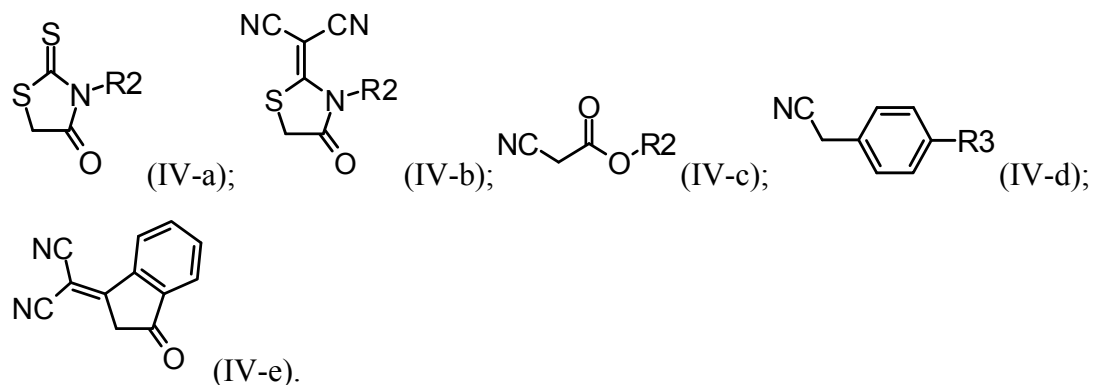


где **R2** обозначает алкильные линейные C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>–C<sub>12</sub> группы, или фенильную группу; **R3** обозначает метил-, метокси- или нитрозаместители.

Способ получения новых несимметричных люминесцентных донорно-акцепторных молекул, заключается в том, что осуществляют реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (III):



и различными прекурсорами **EWG**, имеющими активные метиленовые группы, выбранным из ряда (IVa-e):



где **R2** обозначает алкильные линейные C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub> или разветвленные C<sub>3</sub>–C<sub>12</sub> группы, или фенильную группу; **R3** обозначает метил-, метокси- или нитрозаместители.

Технический результат - новые соединения обладают эффективным поглощением света в полимерных полистирольных матрицах в диапазоне от 470 до 620 нм, высокими значениями квантового выхода фотолюминесценции от 20 до 50% в диапазоне от желтой (560 нм) до красной (710 нм) области спектра, а также высокой термической устойчивостью. 2 н. п. ф-лы., 9 з.п. ф-лы.