

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5787876号
(P5787876)

(45) 発行日 平成27年9月30日 (2015. 9. 30)

(24) 登録日 平成27年8月7日 (2015. 8. 7)

| | |
|----------------------------------|-----------------------|
| (51) Int. Cl. | F I |
| C O 7 D 487/04 (2006. 01) | C O 7 D 487/04 1 3 7 |
| H O 1 L 51/30 (2006. 01) | C O 7 D 487/04 C S P |
| H O 1 L 51/46 (2006. 01) | H O 1 L 29/28 2 5 O H |
| | H O 1 L 31/04 1 5 4 D |

請求項の数 6 (全 63 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2012-503967 (P2012-503967) | (73) 特許権者 | 508020155 |
| (86) (22) 出願日 | 平成22年3月30日 (2010. 3. 30) | | ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア |
| (65) 公表番号 | 特表2012-523387 (P2012-523387A) | | B A S F S E |
| (43) 公表日 | 平成24年10月4日 (2012. 10. 4) | | ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし) |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2010/054152 | | D-67056 Ludwigshafen, Germany |
| (87) 国際公開番号 | W02010/115767 | (74) 代理人 | 100114890 |
| (87) 国際公開日 | 平成22年10月14日 (2010. 10. 14) | | 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト |
| 審査請求日 | 平成25年3月27日 (2013. 3. 27) | (74) 代理人 | 100099483 |
| (31) 優先権主張番号 | 09157579.5 | | 弁理士 久野 琢也 |
| (32) 優先日 | 平成21年4月8日 (2009. 4. 8) | | |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 09168454.8 | | |
| (32) 優先日 | 平成21年8月24日 (2009. 8. 24) | | |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | | |

前置審査

最終頁に続く

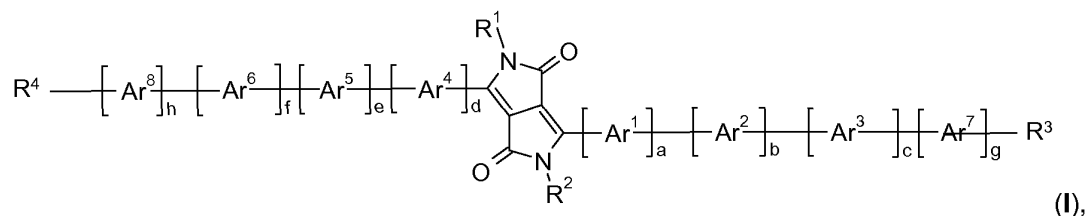
(54) 【発明の名称】 ピロロピロール誘導体、その製造方法及び半導体としての使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式

【化 1】



10

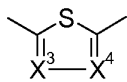
【式中、

R^1 及び R^2 は同一であり、かつ水素又は C_{1-10} アルキル基から選択され、かつ R^3 及び R^4 は互いに独立して水素を表し、

(i) a 及び d は 1 を表し、かつ b 、 c 、 e 、 f 、 g および h が互いに独立して 0 又は 1 を表す場合において、

Ar^1 及び Ar^4 は互いに独立して以下の式

【化 2】

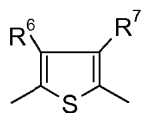


の 2 価基であり、その式中、

X^3 及び X^4 のうち 1 つは N であり、もう 1 つは C H であり、

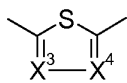
Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^8 が互いに独立して以下の式

【化 3】



の 2 価基であり、その式中、 R^6 及び R^7 が互いに独立して水素であるか、又は
(i i) a 及び e が 1 を表し、b、c、d、f、g 及び h が 0 である場合において、
 Ar^1 が以下の式

【化 4】

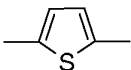


の 2 価基であり、その式中、

X^3 及び X^4 のうち 1 つは N であり、もう 1 つは C H であり、

Ar^5 が以下の式

【化 5】



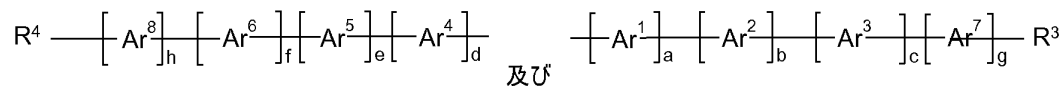
の 2 価基である] の

化合物。

【請求項 2】

R^1 及び R^2 が同じ意味を有し、かつ以下の式

【化 6】



の側鎖が互いに同一である、請求項 1 記載の式 I の化合物。

【請求項 3】

以下の式

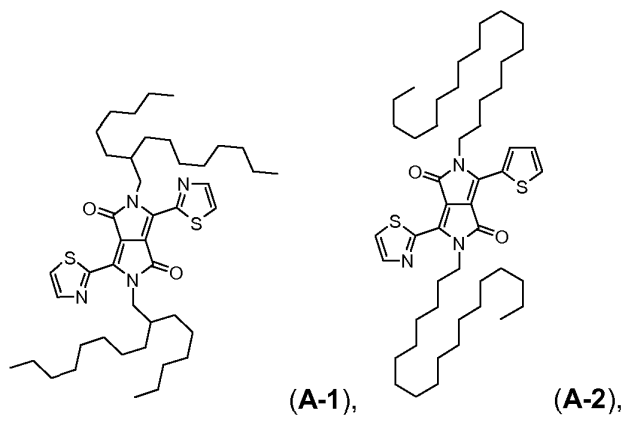
10

20

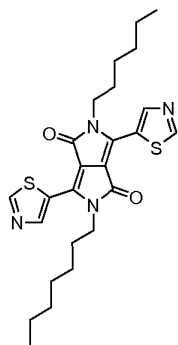
30

40

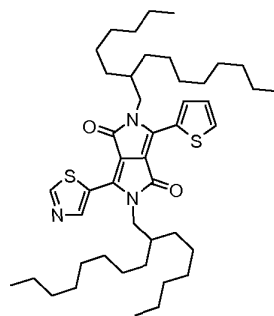
【化 7】



【化 8】

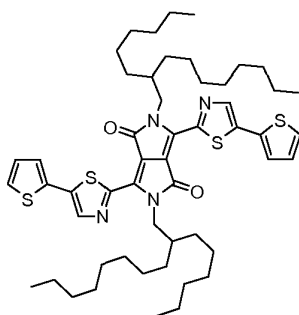


(A-3),

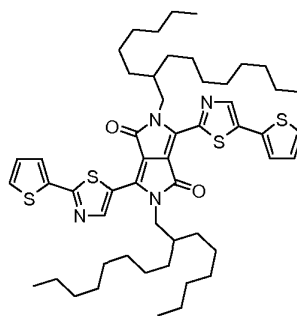


(A-4),

10

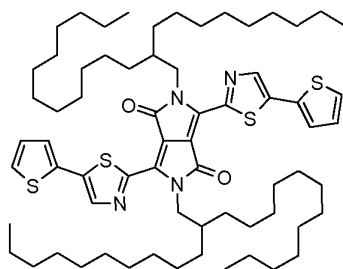


(A-6),

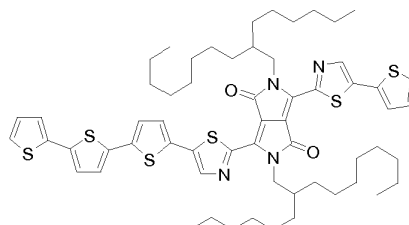


(A-12),

20

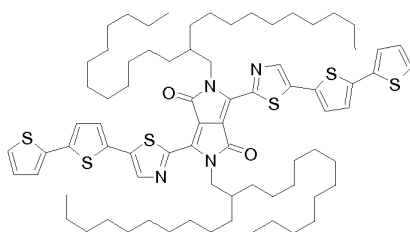


(A-13),

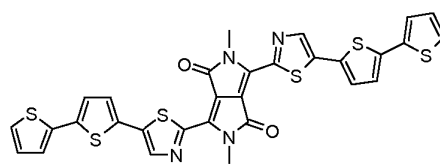


(A-17),

30



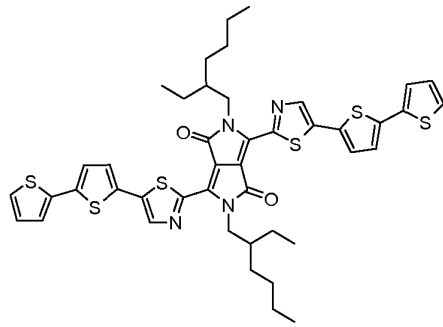
(A-19),



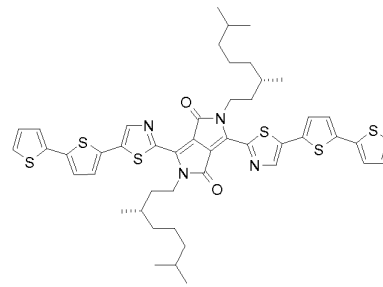
(A-21),

40

【化 9】

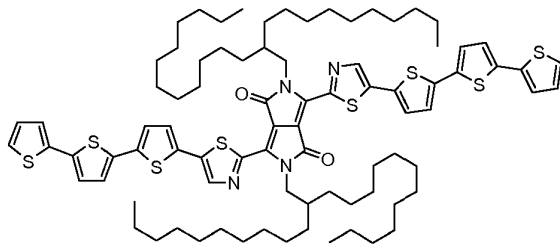


(A-22),

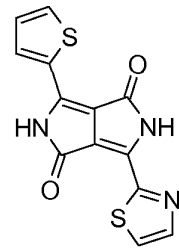


(A-25),

10

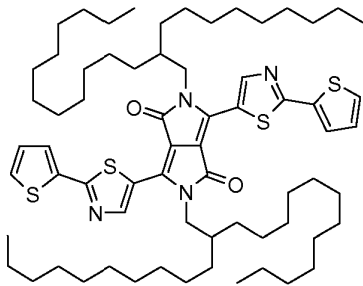


(A-31),

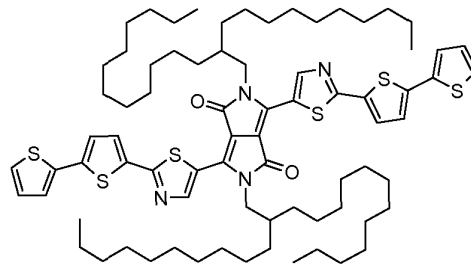


(A-42),

20

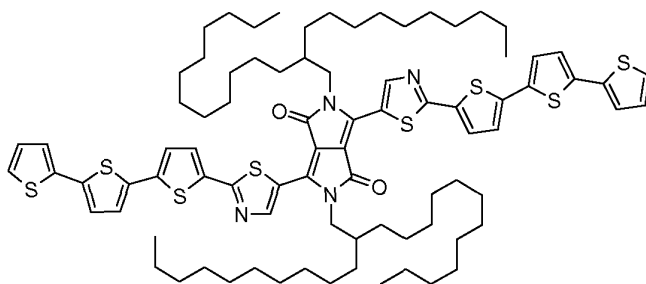


(A-45),



(A-47),

30



(A-48),

40

を有する化合物から選択される、請求項 1 記載の式 I の化合物。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の化合物を含む、半導体素子。

【請求項 5】

ダイオード、フォトダイオード、センサ、有機電界効果トランジスタ、フレキシブルディスプレイのためのトランジスタ、又は（ヘテロ接合型）太陽電池の形態である、請求項 4 に記載の半導体素子。

【請求項 6】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の化合物の p 型トランジスタとしての使用。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、以下の式 I で示され、その式中、置換基が本願明細書で以下に規定された通りである 1, 4 - ジケトピロロ [3, 4 - c] ピロール (D P P) 誘導体；該誘導体の製造方法；該誘導体の、例えば、半導体素子、特にセンサ、ダイオード、フォトダイオード、有機電界効果トランジスタ、フレキシブルディスプレイのためのトランジスタ、及び／又は太陽電池（光電池）における有機半導体としての使用；半導体の有効手段としての式 I のジケトピロロピロール誘導体を含むかかる半導体素子、並びに前記半導体素子を含む素子に関する。

10

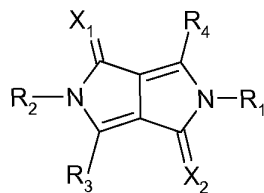
【0002】

東洋インキ製造株式会社による J P 2 0 0 6 1 1 7 5 9 1 (A) 号は、フラットパネルディスプレイ及び液晶ディスプレイなどの有機エレクトロルミネッセンス素子に使用されるが、有機半導体として使用されないジケトピロロピロール誘導体を開示している。

【0003】

J P 2 0 0 7 2 6 6 2 8 5 (A) 号は、半導体材料として、式

【化 1】



20

(式中、 X_1 及び X_2 はそれぞれ独立して酸素原子、硫黄原子、又はセレン原子を示し、且つ R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は互いに独立して水素原子、置換可能な脂肪族炭化水素基、又は置換可能な芳香族基を示す)

によって表される化合物を含む電界効果トランジスタに関する。

【0004】

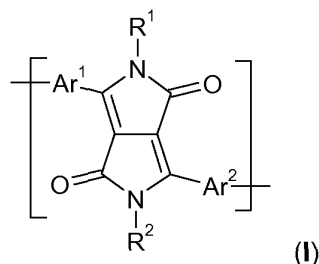
C i b a 社による W O 2 0 0 4 / 0 9 0 0 4 6 A 1 号は、蛍光ジケトピロロピロール (D P P) 誘導体、主にインク、トナー、着色剤、着色プラスチック、変色媒体、固体色素レーザ及びエレクトロルミネッセンス素子を開示している。前記 D P P 誘導体は、本願明細書においてそれ自体が請求されたジケトピロロピロール誘導体よりも小さいか又は短い側鎖をジケトピロロピロール部分の両側に有している。更に、具体的に開示された、即ち、個別化した化合物は、D P P の窒素原子が炭素数 5 以下のアルキル基によって置換される該化合物の誘導体のみを含む。光電池の全体効率について、D P P の窒素原子上のアルキル置換基それぞれの炭素原子の数が主に重要であり且つ少なくとも 7、有利には少なくとも 10 でなければならないことが本発明によって判明した。

30

【0005】

W O 0 5 / 0 4 9 6 9 5 号は式

【化 2】

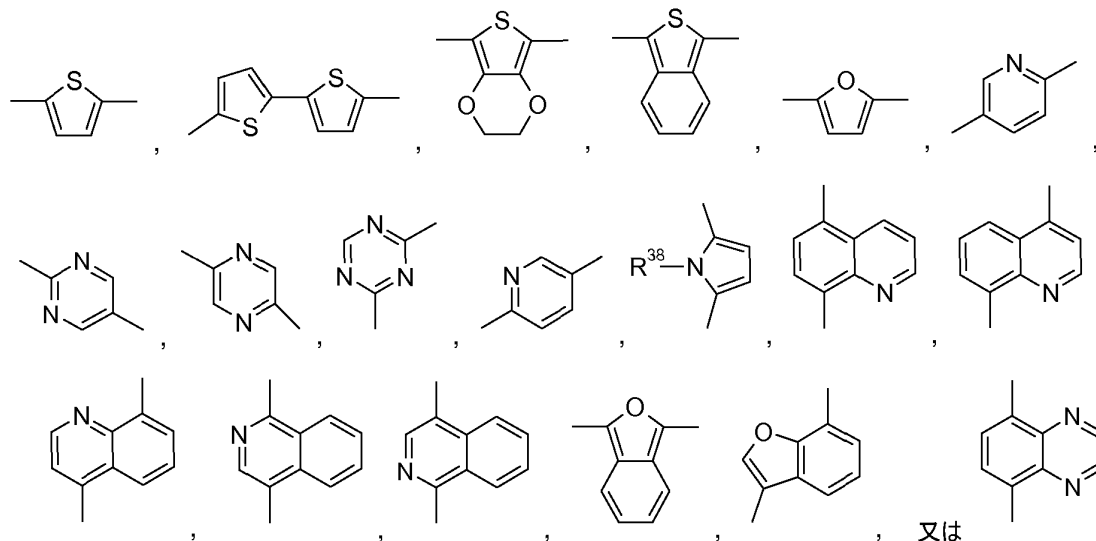


(I)

40

(式中、 $A r^1$ 及び $A r^2$ は好ましくは

【化 3】



10

(式中、 R^{38} は水素、 $C_6 - C_{10}$ アリール、 $C_7 - C_{12}$ アルキルアリール、 $C_7 - C_{12}$ アラルキル、又は $C_1 - C_8$ - アルキルを表す)
から選択される)

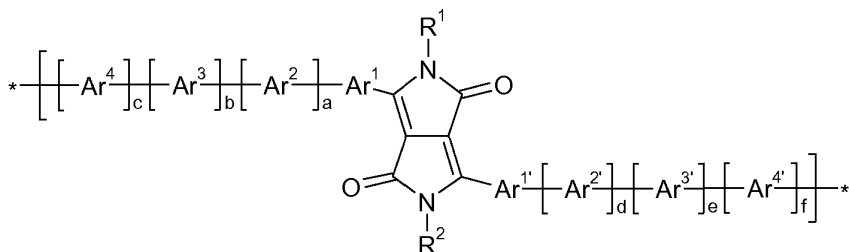
の繰り返し単位を含むポリマーを開示している。

20

【0006】

WO 08 / 000664号は、式

【化 4】



(I)

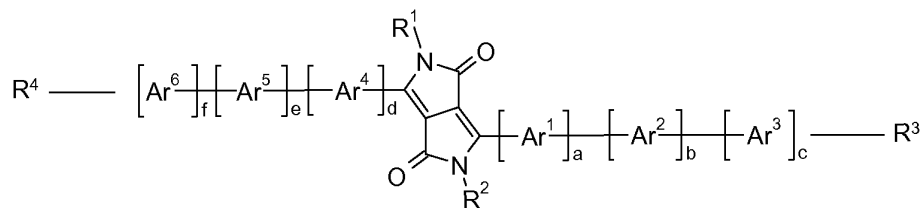
30

の繰り返し単位を含むポリマー及び該ポリマーの、有機素子、特にダイオード、有機電界効果トランジスタ及び / 又は太陽電池、又はダイオードを含む素子及び / 又は有機電界効果トランジスタ、及び / 又は太陽電池における有機半導体としての使用に関する。

【0007】

WO 09 / 047104号は、以下の式

【化 5】

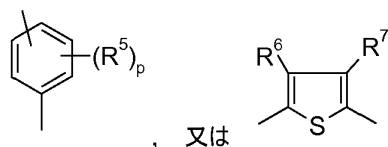


40

の化合物を開示しており、

その式中、 R^1 及び R^2 は互いに独立して炭素数 4 9 以下の脂肪族、脂環式、脂環式 - 脂肪族、芳香族、芳香族 - 脂肪族、複素環式芳香族又は複素環式芳香族 - 脂肪族基であり、
 a 及び d は互いに独立して 0、1、2 又は 3 であり、
 Ar^1 及び Ar^4 は互いに独立して以下の式

【化 6】



の二価の基であり、

その式中、

R^6 及び R^7 は以下に規定された通りであり、

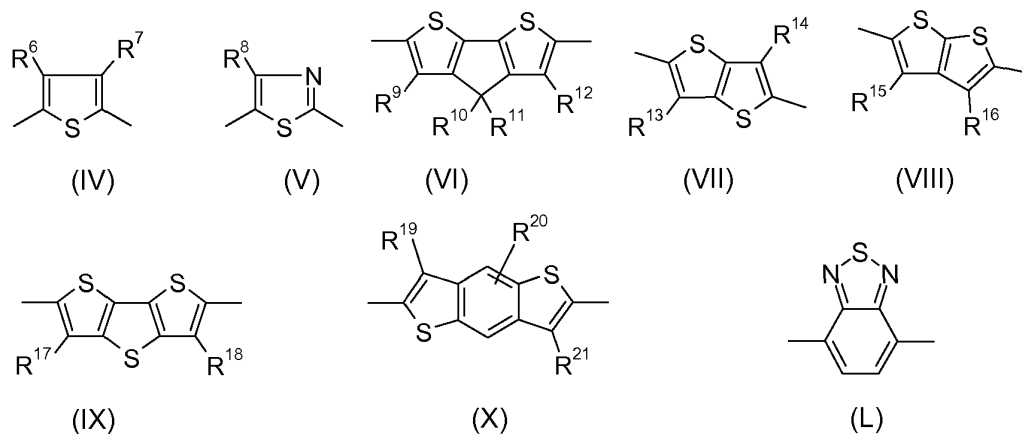
p は 0、1 又は 2 を表し、

R^5 は炭素数 2 5 以下の脂肪族炭化水素基であるか、又は 2 つの隣接基 R^5 は一緒になって炭素数 7 以下のアルキレン又はアルケニレンを表し、式 I I の基に存在する 2 つの基 R^5 は互いに異なり、

b 、 c 、 e 及び f は互いに独立して 1、2 又は 3 を表し、

Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、及び Ar^6 は互いに独立して以下の式 I V ~ X 及び L

【化 7】



の内の 1 つの 2 価基であり、

その式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 及び R^{21} は互いに独立して水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシ、 $C_6 - C_{24}$ アリール、 $C_7 - C_{25}$ アラルキル又はヘテロアリールであるか、又は R^6 及び R^7 は一緒になってアルキレン又はアルケニレンを表し、これらは両方とも酸素及び / 又は硫黄を介してチエニル残基に結合してよく且つ両方とも炭素数 2 5 以下であってよい、

R^{10} 及び R^{11} は互いに独立して水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_6 - C_{24}$ アリール、ヘテロアリールであるか、又は R^{10} 及び R^{11} は一緒になってオキソを表すか又は 5 員又は 6 員環を形成し、該環は非置換であるか又は

a) 炭素数 1 8 以下の脂肪族炭化水素基、

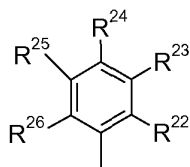
b) $C_1 - C_{18}$ アルコキシ又は $C_2 - C_{18}$ アルキレンジオキシ (この両方で、酸素に隣接していない炭素原子は酸素によって置換されてよい) 又は

c) $C_6 - C_{24}$ アリール、 $C_7 - C_{25}$ アラルキル、ヘテロアリール、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル又は $C_4 - C_{12}$ シクロアルキル - アルキル

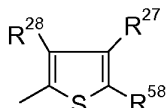
によって置換され、且つ

R^3 及び R^4 は互いに独立して下記式 X I ~ X I X

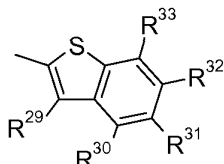
【化 8】



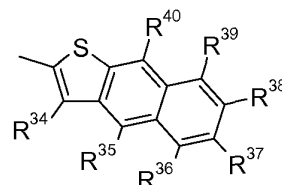
(XI)



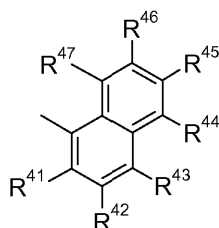
(XII)



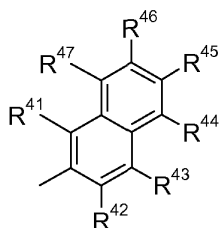
(XIII)



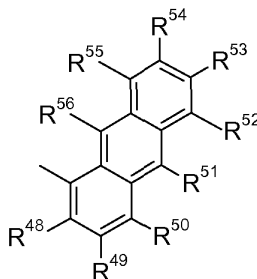
(XIV)



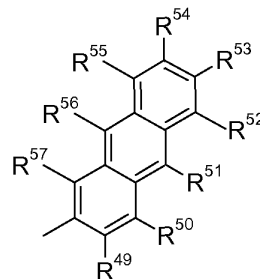
(XV)



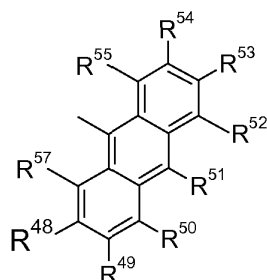
(XVI)



(XVII)



(XVIII)

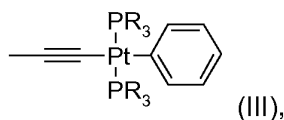


(XIX)

の内の 1 つの基であり、

その式中、 $R^{22} \sim R^{26}$ 及び $R^{29} \sim R^{58}$ は互いに独立して水素、炭素数 25 以下の脂肪族炭化水素基、炭素数 18 以下のアルコキシ又はアルケニルオキシ、ハロゲン、炭素数 25 以下の脂環式、脂環式 - 脂肪族、芳香族、芳香族 - 脂肪族、複素環式芳香族又は複素環式芳香族 - 脂肪族基、又は以下の式 (III)

【化 9】



(III),

の基を表し、

その式中、R は炭素数 12 以下の脂肪族炭化水素基を表すか、又は 2 つの基 $R^{22} \sim R^{26}$ 及び $R^{29} \sim R^{57}$ (これらは互いに隣接している) は、一緒になって炭素数 8 以下のアルキレン又はアルケニレンを表し、それによって環を形成し、 R^{27} 及び R^{28} は互いに独立して水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシ、 $C_6 - C_{24}$ アリール、 $C_7 - C_{25}$ アラルキル、ヘテロアリール、又は上に示した式 (III) の基であり、その際、R は炭素数 12 以下の脂肪族炭化水素基を表すか、又は R^{27} 及び R^{28} は一緒になって又は R^{27} 及び R^{58} は一緒になってアルキレン又はアルケニレンを表し、これらは両方とも酸素及び/又は硫黄を介してチエニル残基に結合してよく且つ両方とも炭素数 25 以下であってよい。

【0008】

驚くことに、あるモノマーのジケトピロロピロール誘導体、特に長い側鎖を有するものを、有機半導体として使用できることが判明した。前記誘導体は、非ハロゲン化有機溶剤において優れた溶解度を有する(容易に取り扱える)。該誘導体はポリマーよりも容

10

20

30

40

50

易に合成でき（コスト削減できる）、且つそれらは精製が容易である（低コストで極めて純粋な生成物が得られる）。

【 0 0 0 9 】

半導体素子、例えば、太陽電池の場合、電力変換効率（PCE）、即ち、吸収された光から電気エネルギーに変換される力のパーセンテージは決定的である。シリコンベースの太陽電池は既に20%までのPCEに達しているが、有機半導体をベースとした太陽電池のPCEは極めて低いままであり、即ち、ポリマー半導体の場合は5%の範囲である。モノマー、即ち、小分子ベースの半導体の場合、本発明の優先日より前に報告されているPCEは、ポリマー半導体の場合よりも更に低い。溶液処理した太陽電池は、現時点までに、ちょうど約1.3%までのPCEに到達していた。

10

【 0 0 1 0 】

これまでに達したPCEが低くても、小分子は、潜在的にポリマー及びシリコンベース材料に対して複数の利点を提供する。シリコンベース材料に関して、前記利点は、溶液処理による低コストの製造、軽量及び可撓性の基板との適合性を含む。ポリマー材料に関して、小分子は、バッチ間変動、広い分子量分布、末端基の混入、及び困難な精製法による影響を受けない。更に、小分子は、恐らくより良好な分子秩序の結果として、それらのポリマー類似物よりも高い正孔移動度及び電子移動度を示し得る。

【 0 0 1 1 】

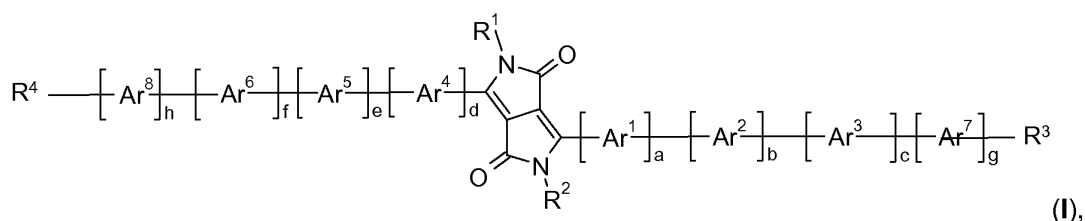
本発明の対象は、改善されたPCE、高い電界効果移動度（電荷キャリア移動度）、高いオン/オフ電流比、及び低閾値電圧を有する小分子の同定であった。高いオン/オフ電流比は、有機電界効果トランジスタ（OFET）に特に有用である。

20

【 0 0 1 2 】

本発明は特に以下の式

【 化 1 0 】



30

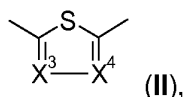
のジケトピロロピロール（DPP）誘導体に関し、

その式中、 R^1 及び R^2 は同じであるか又は異なってよく且つ水素、 $C_1 - C_{100}$ アルキル基、 $-COOR^{103}$ 、 $C_1 - C_{100}$ アルキル基（1つ以上のハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、 $-CN$ 、又は $C_6 - C_{24}$ アリール基によって置換された及び/又は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、又は $-S-$ によって中断された）； $C_7 - C_{100}$ アリールアルキル基、カルバモイル基、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキル（ $C_1 - C_8$ アルキル及び/又は $C_1 - C_8$ アルコキシで1~3回置換されてよい）、 $C_6 - C_{24}$ アリール基、特にフェニル又は1-又は2-ナフチル（ $C_1 - C_8$ アルキル、 $C_1 - C_8$ チオアルコキシ及び/又は $C_1 - C_8$ アルコキシで1~3回置換されてよい）、又はペンタフル

40

オロフェニルから選択してよく、 R^{103} はH； $C_6 - C_{24}$ アリール； $C_6 - C_{24}$ アリール（ $C_1 - C_{25}$ アルキル、又は $C_1 - C_{25}$ アルコキシによって置換された）； $C_1 - C_{50}$ アルキル；又は $C_1 - C_{50}$ アルキル（ $-O-$ 、特に $C_4 - C_{25}$ アルキルによって中断された）であり； a は1、2又は3であり、且つ d は0、1、2又は3であるが、但し、 e は0ではなく、 d が0であるならば、 Ar^1 及び Ar^4 は互いに独立して以下の式

【 化 1 1 】



50

の二価の基であり、

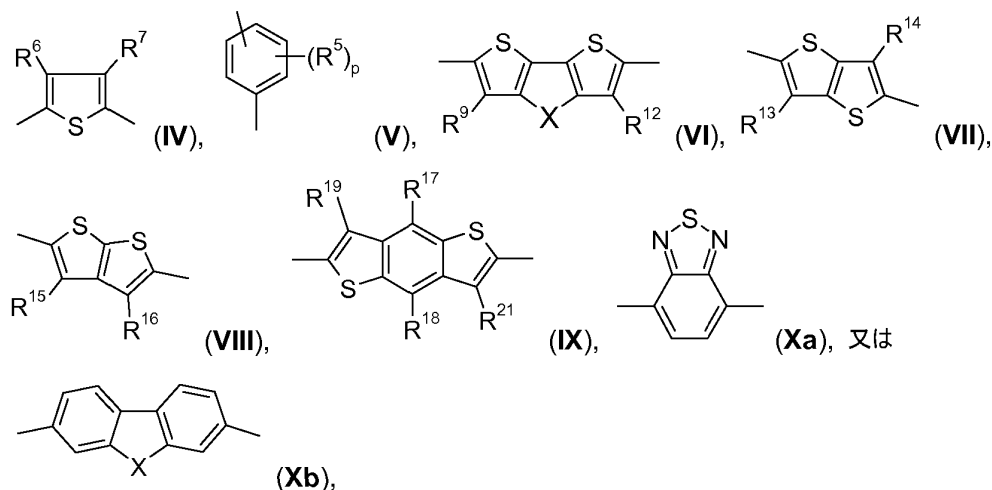
その式中、 X^3 及び X^4 のうち 1 つは N であり、もう 1 つは CR^{100} 、又は少なくとも 1 つのチアゾール環を含有する環化した（芳香族）複素環系（任意に 1 つ以上の基によって置換されてよい）であり、

R^{100} は水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシ、 $C_6 - C_{24}$ アリール、 $C_7 - C_{25}$ アラルキル、又はヘテロアリールであり、

b、c、e、f、g 及び h は互いに独立して 0、1、2 又は 3 であり、

Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^8 は Ar^1 の意味を有するか、又は互いに独立して以下の式

【化 12】



の内の 1 つの基であり、

その式中、

X は $>SiR^{60}R^{61}$ 、 $>NR^{62}$ 、 $>CR^{10}R^{11}$ 、 $-S-$ 、又は $-O-$ であり、

p は 0、1、又は 2 を表し、

R^5 は炭素数 25 以下の脂肪族炭化水素基、 $C_1 - C_{25}$ アルコキシであるか、又は 2 つの隣接基 R^5 が一緒になって炭素数 7 以下のアルキレン又はアルケニレンを表し、式 V の基に存在する 2 つの基 R^5 は互いに異なり、

R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{21} は互いに独立して水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、 $C_1 - C_{25}$ アルコキシ、 $C_6 - C_{24}$ アリール、 $C_7 - C_{25}$ アラルキル、又はヘテロアリールであるか、又は R^6 及び R^7 は一緒になってアルキレン又はアルケニレンを表し、これらは両方とも酸素及び/又は硫黄を介してチエニル残基に結合してよく且つ両方とも炭素数 25 以下であってよく、

R^{10} 及び R^{11} は互いに独立して水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、 $C_7 - C_{25}$ アラルキル、 $C_6 - C_{24}$ アリール、ヘテロアリールであるか、又は R^{10} 及び R^{11} は一緒になってオキソを表すか又は 5 員又は 6 員環を形成し、該環は非置換であるか又は

a) 炭素数 18 以下の脂肪族炭化水素基、

b) $C_1 - C_{18}$ アルコキシ又は $C_2 - C_{18}$ アルキレンジオキシ（この両方において酸素に隣接していない炭素原子は酸素によって置換されてよい）、又は

c) $C_6 - C_{24}$ アリール、 $C_7 - C_{25}$ アラルキル、ヘテロアリール、 $C_3 - C_{12}$ シクロアルキル又は $C_4 - C_{12}$ シクロアルキル-アルキル

によって置換され、且つ

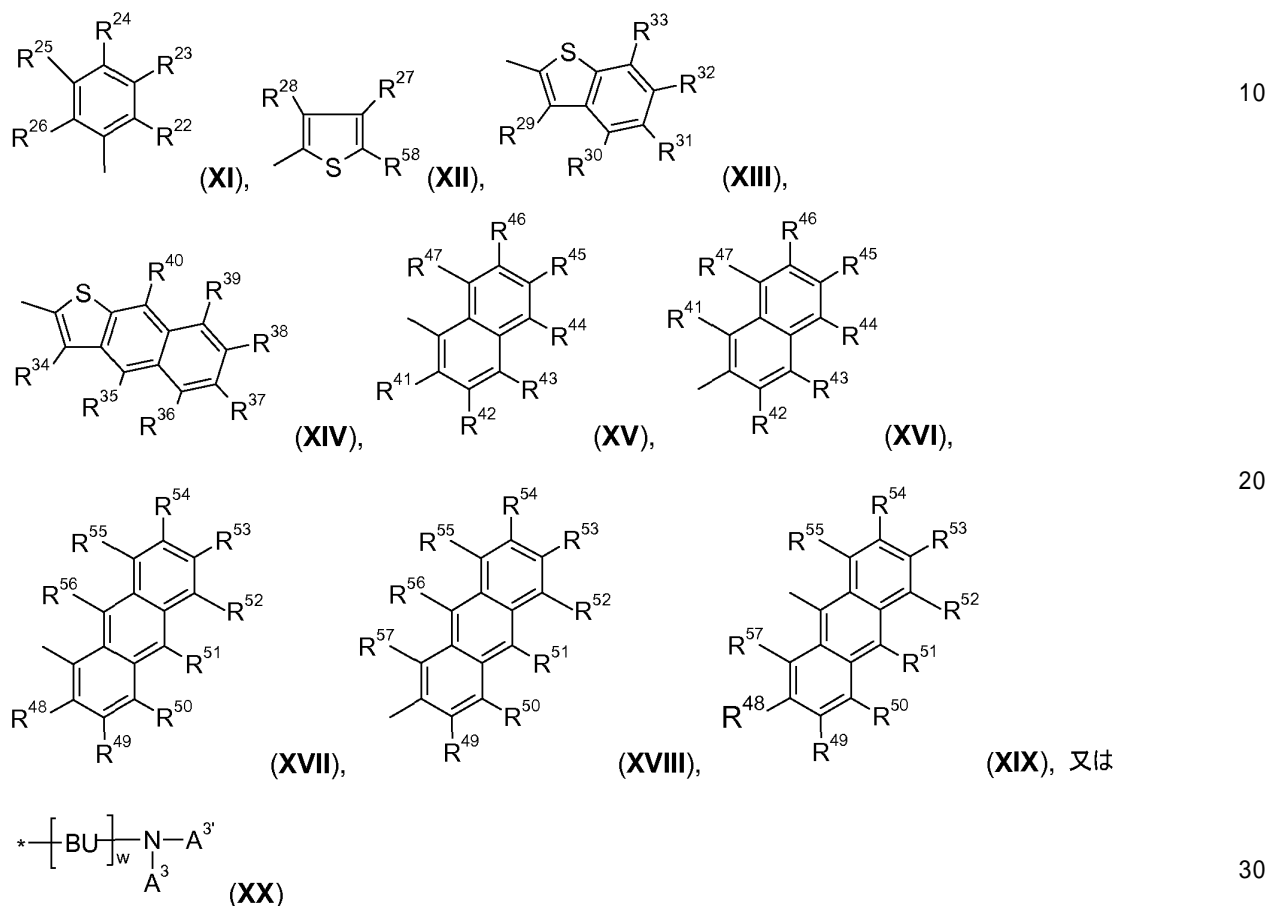
R^{60} 及び R^{61} は互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、フェニル、特に $C_1 - C_{12}$ アルキルであり、

R^{62} は水素、 $C_7 - C_{25}$ アリールアルキル、 $C_6 - C_{24}$ アリール； $C_1 - C_{25}$ アルキル、 $C_1 - C_{25}$ ペルフルオロアルキル、又は $C_1 - C_{25}$ アルコキシによって置換された $C_6 - C_{24}$ アリール； $C_1 - C_{25}$ アルキル； $-O-$ 、又は $-S-$ によって中断

された $C_1 - C_{25}$ アルキル；又は $-COOR^{103}$ ；特に $C_1 - C_{25}$ アルキルであり；

R^3 及び R^4 は互いに独立して水素、炭素数 25 以下の脂肪族炭化水素基、炭素数 25 以下のアルコキシ又はアルケニルオキシ、ハロゲン、炭素数 25 以下の脂環式、脂環式 - 脂肪族、芳香族、芳香族 - 脂肪族、複素環式芳香族又は複素環式芳香族 - 脂肪族基、又は以下の式

【化 13】

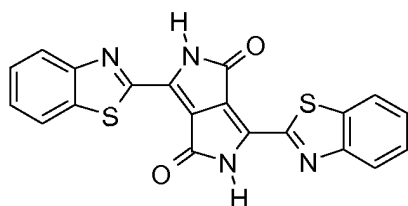


の内の 1 つの基であり、その式中、 w は 0、又は 1 であり、 BU は架橋単位であり且つ A^3 及び $A^{3'}$ は互いに独立して $C_6 - C_{24}$ アリール基、又は $C_2 - C_{26}$ ヘテロアリール基（任意に置換されてよい）であり、

$R^{22} \sim R^{58}$ は互いに独立して水素、炭素数 25 以下の脂肪族炭化水素基、炭素数 25 以下のアルコキシ又はアルケニルオキシ、ハロゲン、炭素数 25 以下の脂環式、脂環式 - 脂肪族、芳香族、芳香族 - 脂肪族、複素環式芳香族又は複素環式芳香族 - 脂肪族基を表すか、又は

R^{27} 及び R^{28} 、又は R^{27} 及び R^{58} は一緒になってアルキレン又はアルケニレンを表し、これらは両方とも酸素及び/又は硫黄を介してチエニル残基に結合してよく且つ両方とも炭素数 25 以下であってよいが、但し、以下の化合物

【化 14】



は除外される。

【0013】

10

20

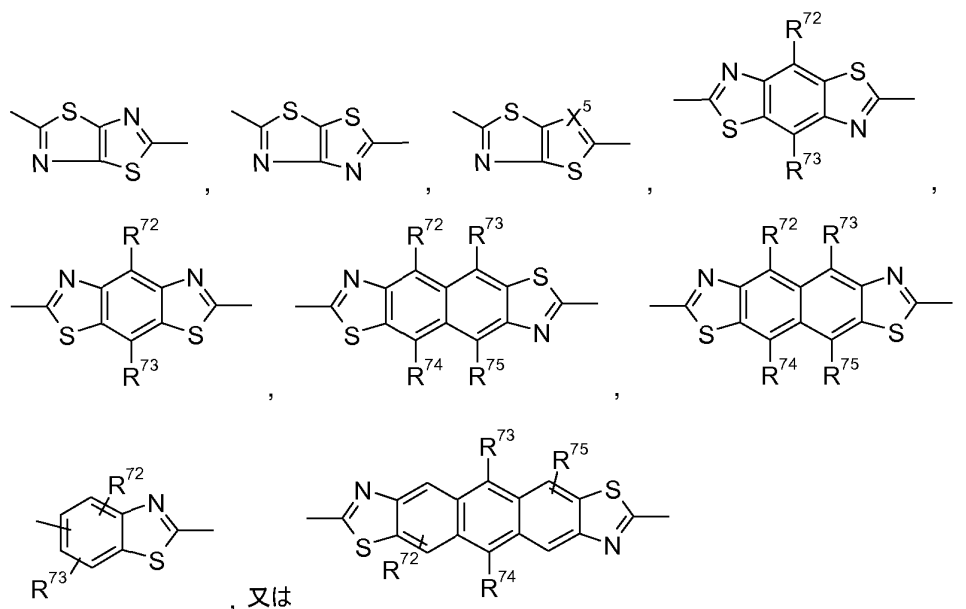
30

40

50

任意に 1 つ以上の基によって置換されてよい、少なくとも 1 つのチアゾール環を有する、環化した（芳香族）複素環系の例を以下に示す：

【化 1 5】



10

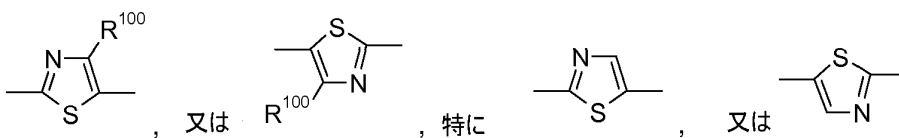
（式中、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 及び R^{75} は互いに独立して水素、炭素数 25 以下の脂肪族炭化水素基、炭素数 18 以下のアルコキシ又はアルケニルオキシ、ハロゲン、炭素数 25 以下の脂環式、脂環式 - 脂肪族、芳香族、芳香族 - 脂肪族、複素環式芳香族又は複素環式芳香族 - 脂肪族基を表し、且つ X^5 は N、又は CR^{100} であり、 R^{100} は水素、又は $C_1 - C_{25}$ アルキルである）。

20

【0014】

Ar^1 は好ましくは、

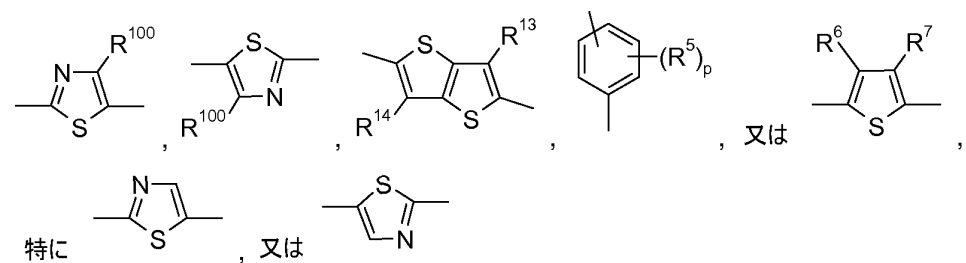
【化 1 6】



30

である。 Ar^4 は好ましくは、

【化 1 7】



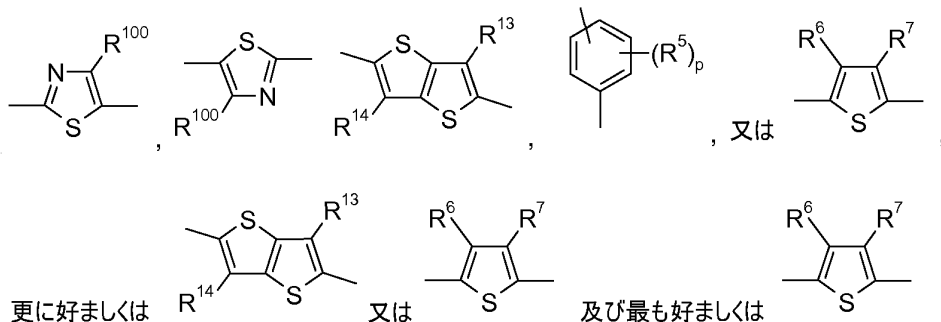
40

である。

【0015】

Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^8 は好ましくは、

【化 18】



10

である。R¹⁰⁰ は水素、C₇-C₂₅ アラルキル、又は C₁-C₂₅ アルキルであり；R⁵ は C₁-C₂₅ アルキルであり；R⁶、R⁷、R¹³ 及び R¹⁴ は互いに独立して水素、C₇-C₂₅ アラルキル、又は C₁-C₂₅ アルキルであり；且つ p は 0、1、又は 2 である。

【0016】

R¹ 及び R² は水素であってもよいが、好ましくは水素とは異なる。

【0017】

R¹ 及び R² は異なってもよいが、好ましくは同じである。好ましくは、R¹ 及び R² は互いに独立して C₁-C₁₀₀ アルキル、C₅-C₁₂ シクロアルキル (C₁-C₈ アルキル及び / 又は C₁-C₈ アルコキシで 1~3 回置換されてよい)、フェニル又は 1-又は 2-ナフチル (C₁-C₈ アルキル及び / 又は C₁-C₈ アルコキシで 1~3 回置換されてよい)、又は -CR²⁰³R²⁰⁴-(CH₂)_u-Ar を表し、その際、R²⁰³ 及び R²⁰⁴ は水素、又は C₁-C₄ アルキルを表し、Ar はフェニル又は 1-又は 2-ナフチル (C₁-C₈ アルキル及び / 又は C₁-C₈ アルコキシで 1~3 回置換されてよい) を表し、且つ u は 0、1、2 又は 3 を表す。R¹ 及び R² は更に好ましくは C₁-C₃₆ アルキル基、例えば、n-ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、2-エチル-ヘキシル、2-ブチル-ヘキシル、2-ブチル-オクチル、2-ヘキシルデシル、2-デシル-テトラデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、又はテトラコシルである。本発明の特

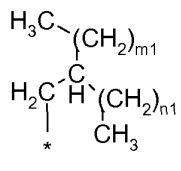
20

30

【0018】

有利には、基 R¹ 及び R² は以下の式

【化 19】



(式中、m1 = n1 + 2 且つ m1 + n1 = 24 である)

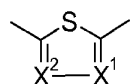
40

によって表すことができる。R¹ 及び R² などのキラル側鎖は、ホモキラル又はラセミ体のいずれかであるか、又は正反対のキラリティーを有してよく、これは固体状態の式 I の化合物の形態に影響を与え得る。

【0019】

下記式

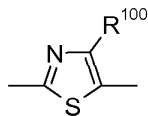
【化 20】



によって示す通り、以下の基

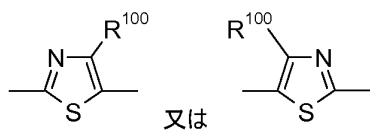
50

【化 2 1】



は以下の 2 通り

【化 2 2】



10

に配置でき、以下の表記

【化 2 3】



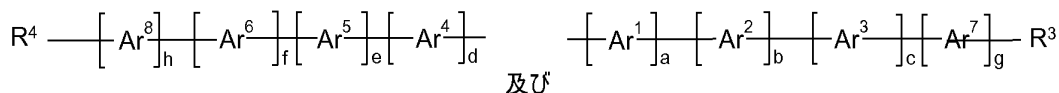
は両方の可能性を含むべきである。同じことが、異なる方法で化合物中に配置できる他の基、モノマー及び／又はポリマーに求められる。

【0 0 2 0】

20

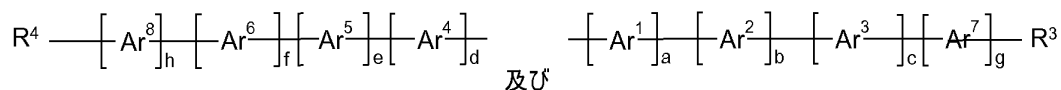
本発明の一実施態様において、以下の式

【化 2 4】



の側鎖は異なっている。本発明の更に好ましい実施態様において、以下の式

【化 2 5】



30

の側鎖は互いに同一である。

【0 0 2 1】

X は好ましくは $> \text{NR}^{62}$ 、 $> \text{CR}^{10} \text{R}^{11}$ 、又は $-\text{S}-$ である。

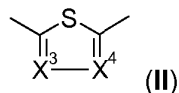
【0 0 2 2】

式 I の化合物が好ましく、その式中、

a 及び d は 1 を表し、

Ar^1 及び Ar^4 は式

【化 2 6】



40

(式中、 X^3 及び X^4 のうち 1 つは N であり、もう 1 つは CR^{100} であり、且つ R^{100} は水素、又は $\text{C}_1 - \text{C}_{25}$ アルキルである)

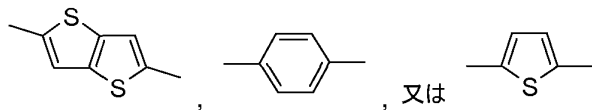
の 2 価基であるか；又は

Ar^1 は式 I I の 2 価基であり、 Ar^4 は式 I I の異なる 2 価基であるか；或いは

a 及び e は 1 を表し、d は 0 であり、

Ar^1 は式 I I の 2 価基であり、 Ar^5 は式 I I の異なる 2 価基である：

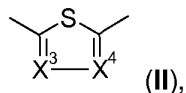
【化 2 7】



【 0 0 2 3 】

式 I の化合物が好ましく、その式中、
a 及び d は 1 を表し、
Ar¹ 及び Ar⁴ は互いに独立して以下の式

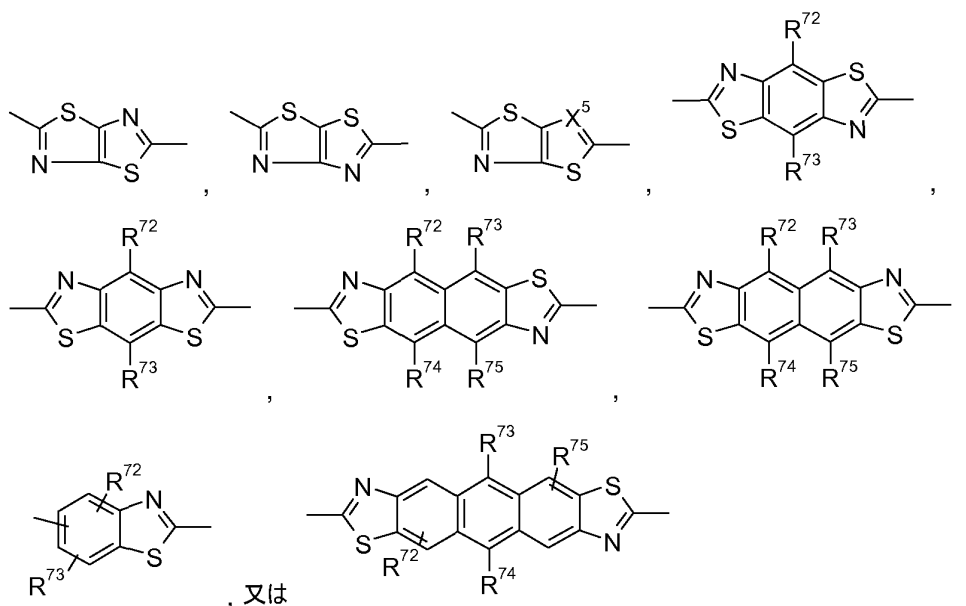
【化 2 8】



の 2 価基であり、

その式中、X³ 及び X⁴ のうち 1 つは N であり、もう 1 つは C R^{1 0 0} であり、且つ
R^{1 0 0} は水素、又は C₁ - C_{2 5} アルキルであるか；又は
Ar¹ 及び Ar⁴ は互いに独立して以下の式

【化 2 9】

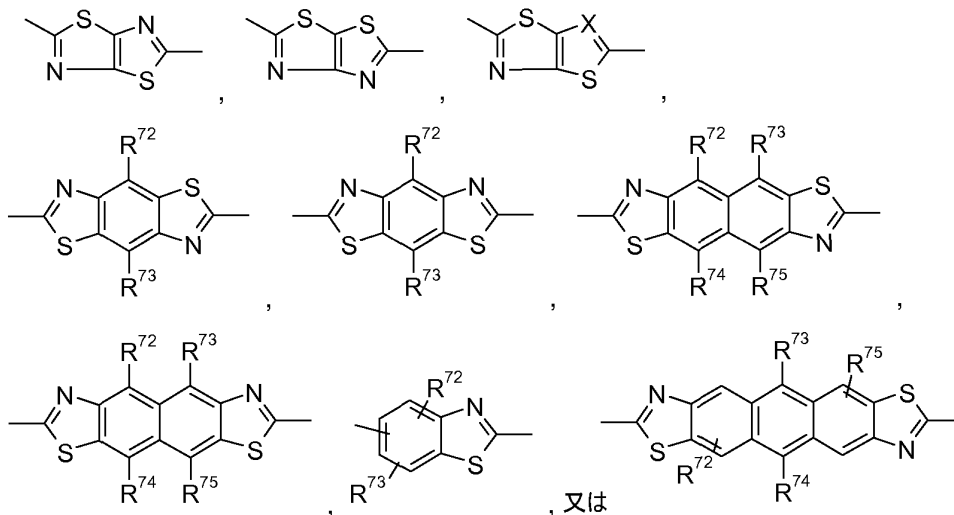


の 2 価基であり、その式中、R^{7 2}、R^{7 3}、R^{7 4} 及び R^{7 5} は互いに独立して水素、
炭素数 2 5 以下の脂肪族炭化水素基、炭素数 2 5 以下のアルコキシ又はアルケニルオキシ
、ハロゲン、炭素数 2 5 以下の脂環式、脂環式 - 脂肪族、芳香族、芳香族 - 脂肪族、複素
環式芳香族又は複素環式芳香族 - 脂肪族基を表し、X⁵ は N、又は C R^{1 0 0} であり、R^{1 0 0}
は水素、又は C₁ - C_{2 5} アルキルである。

【 0 0 2 4 】

好ましい実施態様において、本発明は式 I の化合物に関し、その式中、Ar¹ 及び Ar⁴
は互いに独立して式 I I の 2 価基、例えば、

【化 3 0】



10

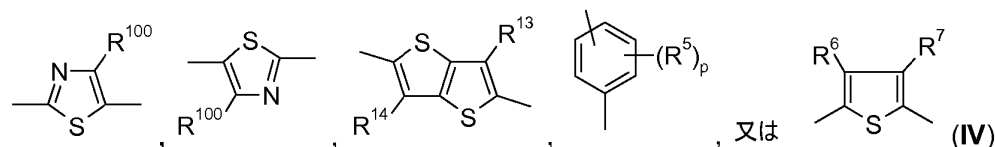
であり、その式中、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 及び R^{75} は上記で規定された通りであり；
且つ、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^8 は互いに独立して式ⅠⅠ、ⅠⅤ、Ⅴ、ⅤⅠ、ⅤⅡ、ⅠⅨ、Ⅹa、Ⅹb又はⅩcのものである。前記実施態様において
式Ⅰの化合物が更に好ましく、その式中、 Ar^1 及び Ar^4 は互いに独立して式ⅠⅠの2
価基であり、且つ Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^8 は互いに独立して
式ⅠⅠ、ⅠⅤ、Ⅴ、又はⅤⅡ、特にⅠⅤ、Ⅴ、又はⅤⅡのものである。

20

【0025】

式Ⅰの化合物が好ましく、その式中、
 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^8 は互いに独立して以下の式

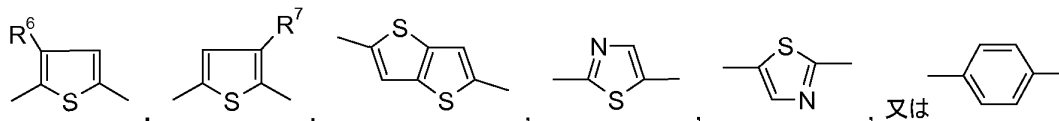
【化 3 1】



30

の2価基であり、その式中、 R^{100} は水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、又は $C_7 - C_{25}$
アラルキルであり； R^5 は $C_1 - C_{25}$ アルキルであり； R^6 、 R^7 、 R^{13} 及び R^{14}
は互いに独立して水素、 $C_7 - C_{25}$ アラルキル、又は $C_1 - C_{25}$ アルキルであり；且
つpは0、1、又は2であり、例えば、

【化 3 2】



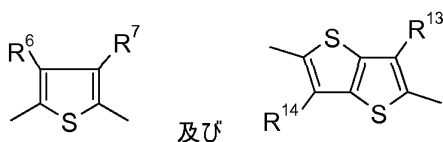
である。

40

【0026】

以下の式

【化 3 3】



の基が好ましい。

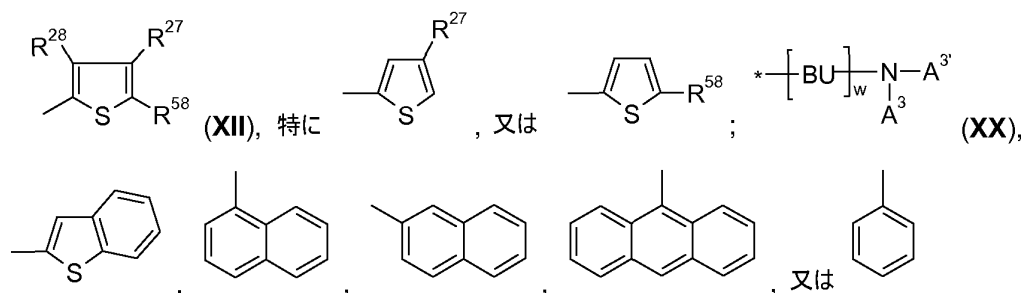
【0027】

式Ⅰの化合物が好ましく、その式中、 R^3 及び R^4 は互いに独立して水素、炭素数25

50

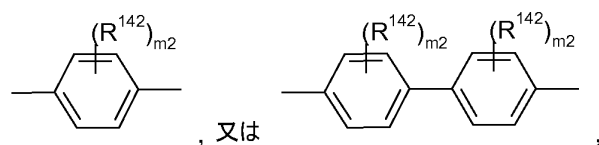
以下の脂肪族炭化水素基、以下の式

【化 3 4】



の基であり、 R^{27} 及び R^{28} は互いに独立して水素、 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、又は C_1-C_{25} アルキル基であり、 R^{58} は水素を除いて R^{27} の意味を有し、 R^{203} 及び R^{204} は互いに独立して水素、又は C_1-C_4 アルキルを表し、 Ar はフェニル又は 1-又は 2-ナフチル (C_1-C_8 アルキル及び / 又は C_1-C_8 アルコキシで 1~3 回置換してよい) を表し、 u は 0、1、2、3 又は 4 を表し、 BU は

【化 3 5】



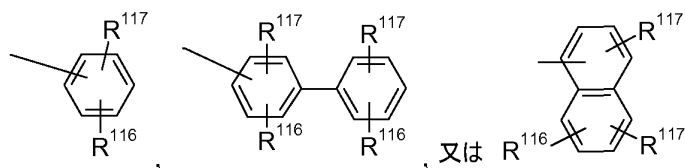
であり、

R^{142} は C_1-C_{18} アルキル； O によって中断された C_1-C_{18} アルキル、 C_1-C_{18} アルコキシであり、

m_2 は各出現において同じであるか又は異なってよく且つ 0、又は 1 であり、

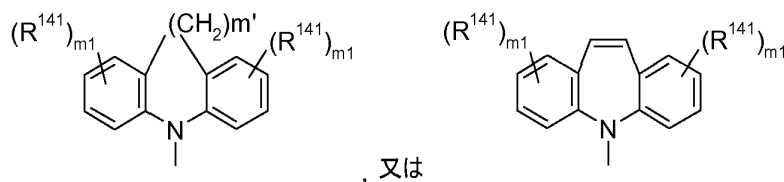
A^3 及び $A^{3'}$ は互いに独立して

【化 3 6】



であるか、又は A^3 及び $A^{3'}$ はそれらが結合される窒素原子と一緒に芳香族複素環、又は環系、例えば、

【化 3 7】



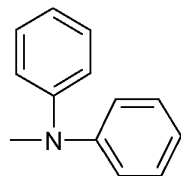
を形成し； m' は 0、又は 1 であり、

R^{116} 及び R^{117} は互いに独立して H 、 C_1-C_{18} アルキル、 O によって中断された C_1-C_{18} アルキルであり、

m_1 は各出現において同じであるか又は異なり且つ 0、又は 1 であり、且つ

R^{141} は C_1-C_{18} アルキル； O によって中断された C_1-C_{18} アルキル、 C_1-C_{18} アルコキシ、又はフェニルであり、これは任意に以下の式

【化 3 8】

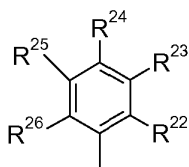


によって置換される。

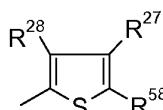
【0028】

式 I の化合物が好ましく、その式中、 R^1 及び R^2 は互いに独立して $C_1 - C_{100}$ アルキル、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキル ($C_1 - C_8$ アルキル及び / 又は $C_1 - C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されてよい)、フェニル又は 1 - 又は 2 - ナフチル ($C_1 - C_8$ アルキル及び / 又は $C_1 - C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されてよい)、又は $-CR^{203}R^{204} - (CH_2)_u - Ar$ を表し、その際、 R^{203} 及び R^{204} は水素、又は $C_1 - C_4$ アルキルを表し、 Ar はフェニル又は 1 - 又は 2 - ナフチル ($C_1 - C_8$ アルキル及び / 又は $C_1 - C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されてよい) を表し、且つ u は 0、1、2 又は 3 を表し、 R^3 及び R^4 は互いに独立して水素、ハロゲン、特に F、又は $C_1 - C_{25}$ アルキル、 $C_1 - C_{25}$ アルコキシ、又は以下の式

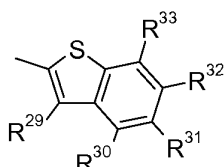
【化 3 9】



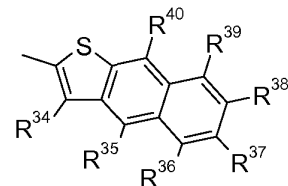
(XI),



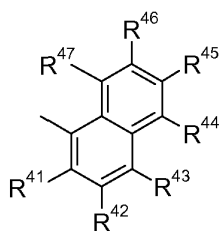
(XII),



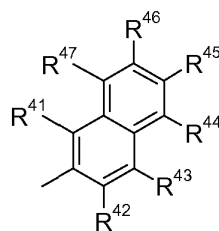
(XIII),



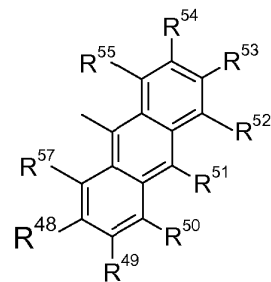
(XIV),



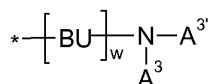
(XV),



(XVI),



(XIX), 又は



(XX),

の内の 1 つの基であり、その際、 $R^{22} \sim R^{26}$ 及び $R^{29} \sim R^{58}$ は互いに独立して水素、炭素数 25 以下の脂肪族炭化水素基を表し、 w 、 BU 、 A^3 及び $A^{3'}$ は上記で規定された通りであり、

R^{27} 及び R^{28} は互いに独立して水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、又は $C_1 - C_{18}$ アルコキシであるか、又は R^{27} 及び R^{28} は一緒になって又は R^{27} 及び R^{58} は一緒になってアルキレン又はアルケニレンを表し、これらは両方とも酸素及び / 又は硫黄を介してチエニル残基に結合してよく且つ両方とも炭素数 25 以下であってよい。

【0029】

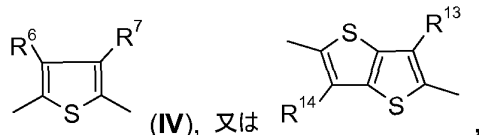
式 I の化合物が好ましく、その式中、 R^1 及び R^2 は互いに独立して $C_1 - C_{100}$ アルキル、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキル ($C_1 - C_8$ アルキル及び / 又は $C_1 - C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されてよい)、フェニル又は 1 - 又は 2 - ナフチル ($C_1 - C_8$ アル

キル及び/又は $C_1 - C_8$ アルコキシで1～3回置換されてよい)、又は $-CR^{203}R^{204} - (CH_2)_u - Ar$ を表し、その際、 R^{203} 及び R^{204} は水素、又は $C_1 - C_4$ アルキルを表し、 Ar はフェニル又は1-又は2-ナフチル($C_1 - C_8$ アルキル及び/又は $C_1 - C_8$ アルコキシで1～3回置換されてよい)を表し、且つ u は0、1、2又は3を表し、 a 及び d は1を表し、

b 、 c 、 e 、 f 、 g 及び h は、0、1、2、又は3を表し、

Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^8 は互いに独立して以下の式

【化40】

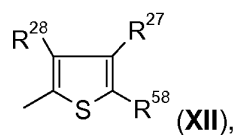


10

の2価基であり、

その式中、 R^6 、 R^7 、 R^{13} 及び R^{14} は互いに独立して水素又は $C_1 - C_{25}$ アルキルであり、且つ R^3 及び R^4 は互いに独立して水素、炭素数25以下の脂肪族炭化水素基、又は以下の式

【化41】



20

の基であり、

R^{58} は水素又は炭素数25以下の脂肪族炭化水素基を表し、且つ

R^{27} 及び R^{28} は互いに独立して水素又は $C_1 - C_{25}$ アルキルである。

【0030】

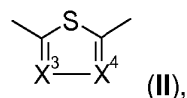
式Iの化合物が好ましく、その式中、

R^1 及び R^2 は互いに独立して $C_1 - C_{36}$ アルキル基であり、

a 及び d は互いに独立して1、又は2であり、

Ar^1 及び Ar^4 は互いに独立して以下の式

【化42】



30

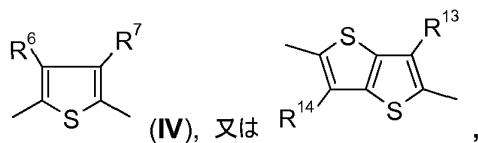
の2価基であり、その式中、 X^3 及び X^4 のうち1つはNであり、もう1つは CR^{100} であり、

R^{100} は水素、又は $C_1 - C_{25}$ アルキルであり、

b 、 c 、 e 、 f 、 g 及び h は互いに独立して0、1、2又は3を表し、

Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^8 は互いに独立して以下の式

【化43】



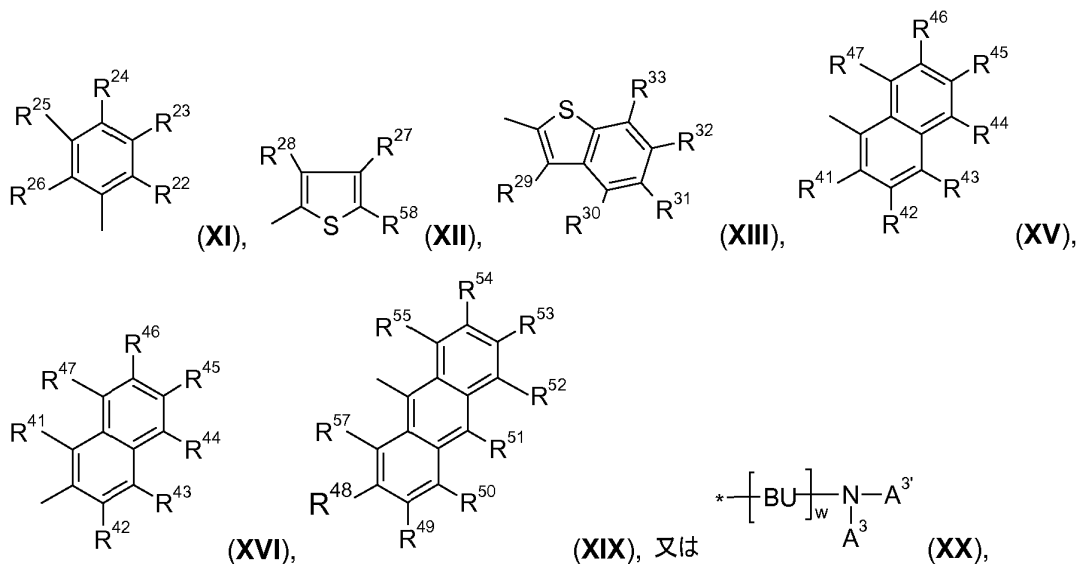
40

の2価基であり、その式中、

R^6 、 R^7 、 R^{13} 及び R^{14} は互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、又は $C_7 - C_{25}$ アラルキルであり、且つ

R^3 及び R^4 は互いに独立して、水素、炭素数25以下の脂肪族炭化水素基、又は以下の式

【化 4 4】



10

の内の 1 つの基であり、

その式中、 $R^{22} \sim R^{26}$ 、 $R^{29} \sim R^{33}$ 、 $R^{41} \sim R^{55}$ 、 R^{57} 及び R^{58} は互いに独立して水素、炭素数 25 以下の脂肪族炭化水素基、炭素数 18 以下のアリール、アルコキシ、又はハロゲンを表すか、又は互いに隣接している 2 つの基 $R^{22} \sim R^{26}$ は、一

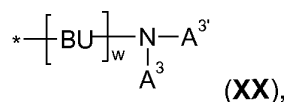
20

緒になって炭素数 18 以下のアルキレン又はアルケニレンを表し、それによって環を形成し、 w 、 BU 、 A^3 及び $A^{3'}$ は上記で規定された通りであり、 R^{27} 及び R^{28} は互いに独立して水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、又は $C_7 - C_{25}$ アラルキルであるか、又は R^{27} 及び R^{28} は一緒になってアルキレン又はアルケニレンを表し、これらは両方とも酸素及び/又は硫黄を介してチエニル残基に結合してよく且つ両方とも炭素数 25 以下であってよい。

【0031】

R^3 及び R^4 は以下の式

【化 4 5】



30

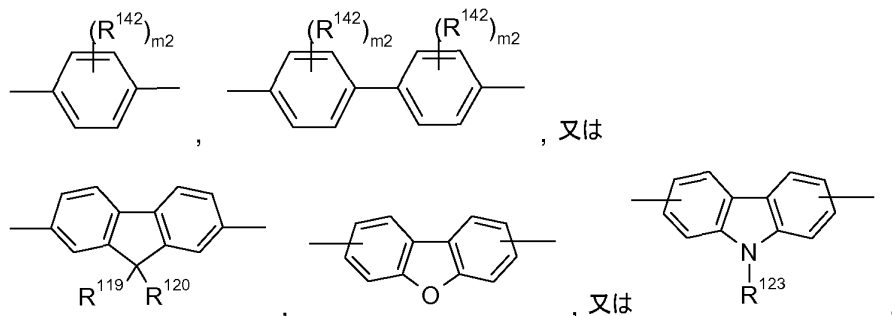
の基であってよく、その式中、

w は 0、又は 1 であり、 BU は架橋単位であり且つ A^3 及び $A^{3'}$ は互いに独立して $C_6 - C_{24}$ アリール基、又は $C_2 - C_{26}$ ヘテロアリール基（任意に置換されてよい）である。 $C_6 - C_{24}$ アリール基、又は $C_2 - C_{26}$ ヘテロアリール基の典型的な置換基は、1 回以上存在し得る、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、又は $C_1 - C_{18}$ アルコキシである。

【0032】

BU は架橋単位、例えば、

【化 4 6】



40

であり、その式中、

50

R^{119} 及び R^{120} は互いに独立して $C_1 - C_{18}$ アルキル、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、*sec*-ブチル、ヘキシル、オクチル、又は 2-エチル-ヘキシル、 O によって中断された $C_1 - C_{12}$ アルキル、例えば、 $-CH_2(OCH_2CH_2)_vOCH_3$ ($v = 1, 2, 3$, 又は 4 である)、 $C_6 - C_{14}$ アリール、例えば、フェニル、ナフチル、又はビフェニル、 $C_6 - C_{14}$ アリール ($C_1 - C_8$ アルキル又は $C_1 - C_8$ アルコキシによって置換された)、例えば、 $-C_6H_4OCH_3$ 、 $-C_6H_4OCH_2CH_3$ 、 $-C_6H_3(OCH_3)_2$ 、 $-C_6H_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $-C_6H_4CH_3$ 、 $-C_6H_3(CH_3)_2$ 、 $-C_6H_2(CH_3)_3$ 、又は $-C_6H_4tBu$ であるか、又は R^{119} 及び R^{120} は一緒になって 4~8 員環、特に 5 員又は 6 員環、例えば、シクロヘキシル、又はシクロペンチル (任意に $C_1 - C_8$ アルキルによって置換されてよい) を形成し、

10

R^{123} は $C_6 - C_{18}$ アリール； $C_1 - C_{18}$ アルキル、又は $C_1 - C_{18}$ アルコキシによって置換された $C_6 - C_{18}$ アリール； $C_1 - C_{18}$ アルキル、又は $-O-$ によって中断された $C_1 - C_{18}$ アルキルであり、

m_2 は各出現において同じであるか又は異なってよく且つ 0、又は 1 であり、且つ

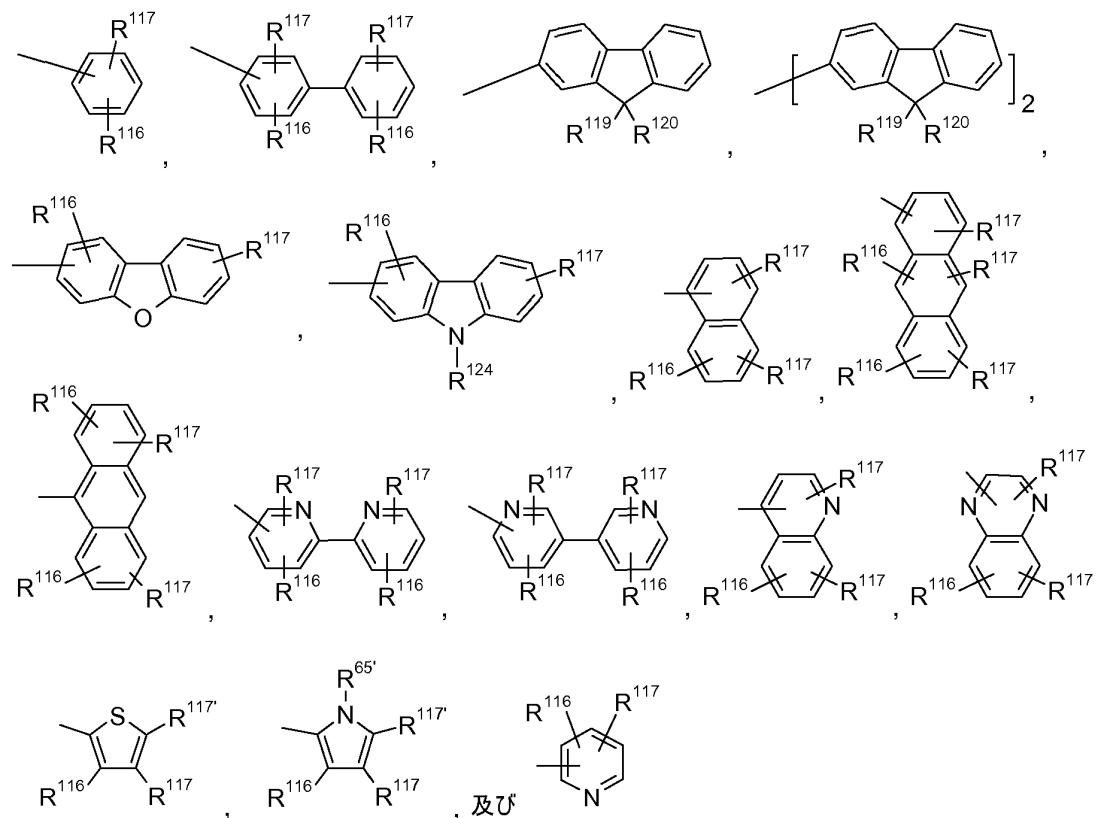
R^{142} は $C_1 - C_{18}$ アルキル、 O によって中断された $C_1 - C_{18}$ アルキル、又はフェニル (任意に $C_1 - C_8$ アルキル、又は $C_1 - C_8$ アルコキシによって置換された) である。

【0033】

A^3 及び $A^{3'}$ は特にフェニル、ナフチル、アントリル、ビフェニル、2-フルオレニル、フェナントリル、又はペリレニルであり、これらは任意に例えば、以下の式

20

【化47】

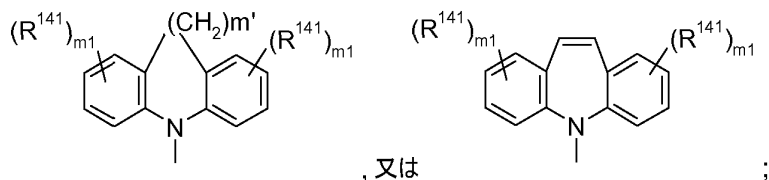


30

40

によって置換されてよいが、又は A^3 及び $A^{3'}$ はそれらが結合される窒素原子と一緒になって芳香族複素環、又は環系、例えば、

【化 4 8】



を形成し； m' は 0、1、又は 2 であり；

m_1 は各出現において同じであるか又は異なってよく且つ 0、1、2、3 又は 4、特に 0、1、又は 2、更に特に 0 又は 1 であり；

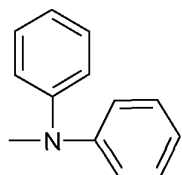
$R^{65'}$ は $C_6 - C_{18}$ アリール； $C_1 - C_{18}$ アルキル、又は $C_1 - C_{18}$ アルコキシによって置換された $C_6 - C_{18}$ アリール； $C_1 - C_{18}$ アルキル；又は $-O-$ によって中断された $C_1 - C_{18}$ アルキルであり、

R^{116} 、 R^{117} 及び $R^{117'}$ は互いに独立して H、ハロゲン、特に F、 $-CN$ 、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、O によって中断された $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_6 - C_{24}$ アリール、 $C_1 - C_{18}$ アルキル又は $C_1 - C_{18}$ アルコキシによって置換された $C_6 - C_{24}$ アリール； $C_2 - C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシによって置換された $C_2 - C_{20}$ ヘテロアリール； $C_1 - C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 - C_{25}$ アラルキル； $C_1 - C_{18}$ アルキル又は $C_1 - C_{18}$ アルコキシによって置換された $C_7 - C_{25}$ アラルキルであるか、又は互いに隣接している置換基 R^{116} 、 R^{117} 及び $R^{117'}$ は環を形成してよく、

R^{124} は $C_6 - C_{18}$ アリール； $C_1 - C_{18}$ アルキル、又は $C_1 - C_{18}$ アルコキシによって置換された $C_6 - C_{18}$ アリール； $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $-O-$ によって中断された $C_1 - C_{18}$ アルキルであり； R^{119} 及び R^{120} は上記で規定された通りであり、且つ

R^{141} は H、又は $C_1 - C_{18}$ アルキル、又はフェニルであり、これは任意に以下の式

【化 4 9】

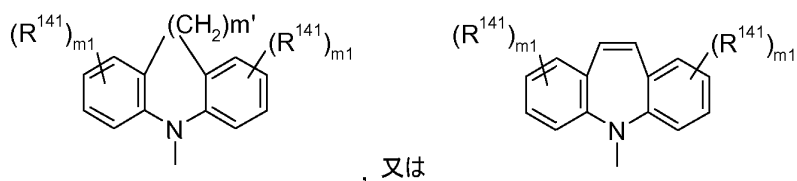


によって置換される。

【0034】

結合される窒素原子と一緒にあった A^3 及び $A^{3'}$ によって形成される、芳香族複素環、又は環系の例は、以下の式

【化 5 0】



であり； m_1 及び m' は互いに独立して 0、1、又は 2 である。

【0035】

以下の式

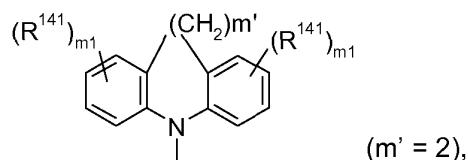
10

20

30

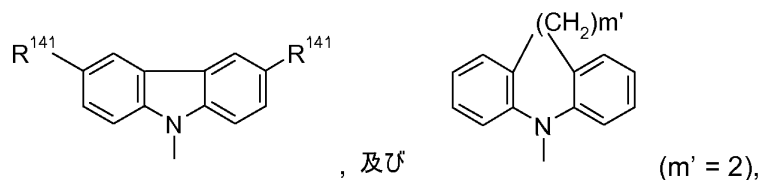
40

【化 5 1】



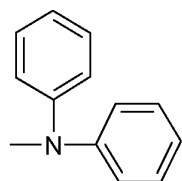
の例は、以下の式

【化 5 2】



であり、その式中、 R^{141} は H 又は $C_1 - C_{18}$ アルキル、又はフェニルであり、これは任意に以下の式

【化 5 3】

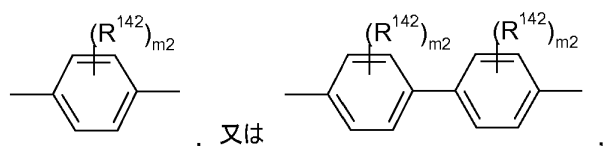


によって置換される。

【0036】

式 (XX) では、BU は好ましくは以下の式

【化 5 4】



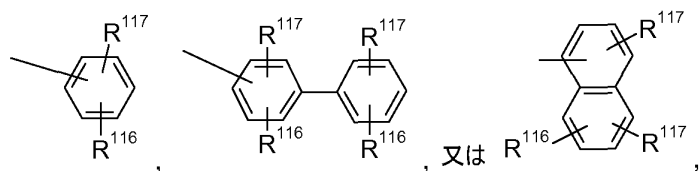
であり、

R^{142} は $C_1 - C_{18}$ アルキル、O によって中断された $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシであり、

m_2 は各出現において同じであるか又は異なってよく且つ 0、又は 1 であり、且つ

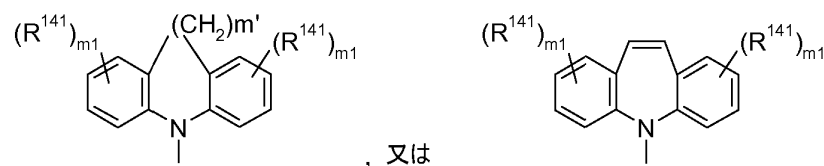
A^3 及び $A^{3'}$ は好ましくは互いに独立して

【化 5 5】



であるか、又は A^3 及び $A^{3'}$ はそれらが結合される窒素原子と一緒に芳香族複素環、又は環系、例えば、

【化 5 6】



10

20

30

40

50

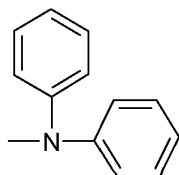
を形成し； m' は 0、又は 1 であり、

R^{116} 及び R^{117} は互いに独立して H、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、O によって中断された $C_1 - C_{18}$ アルキルであり、

m_1 は各出現において同じであるか又は異なってよく且つ 0、又は 1 であり、且つ

R^{141} は $C_1 - C_{18}$ アルキル；O によって中断された $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシ；又はフェニルであり、これは任意に以下の式

【化 57】



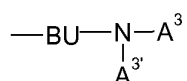
10

によって置換される。

【0037】

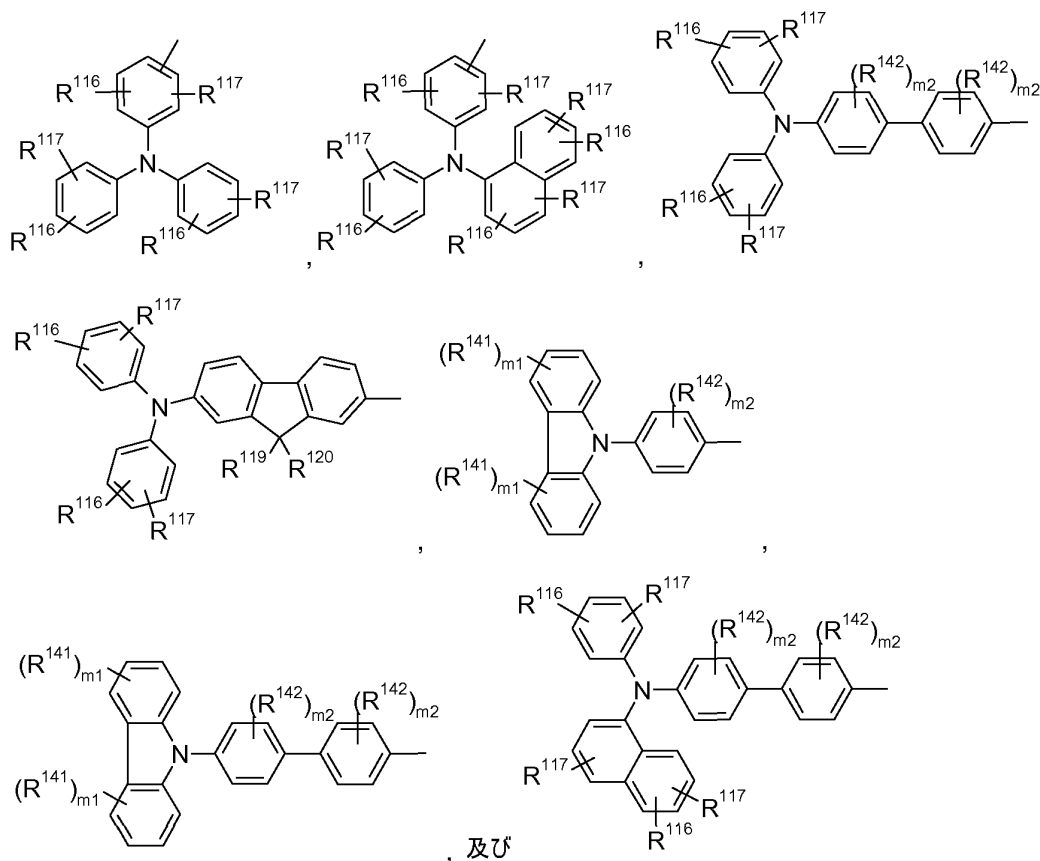
以下の基

【化 58】



の例を以下の式：

【化 59】



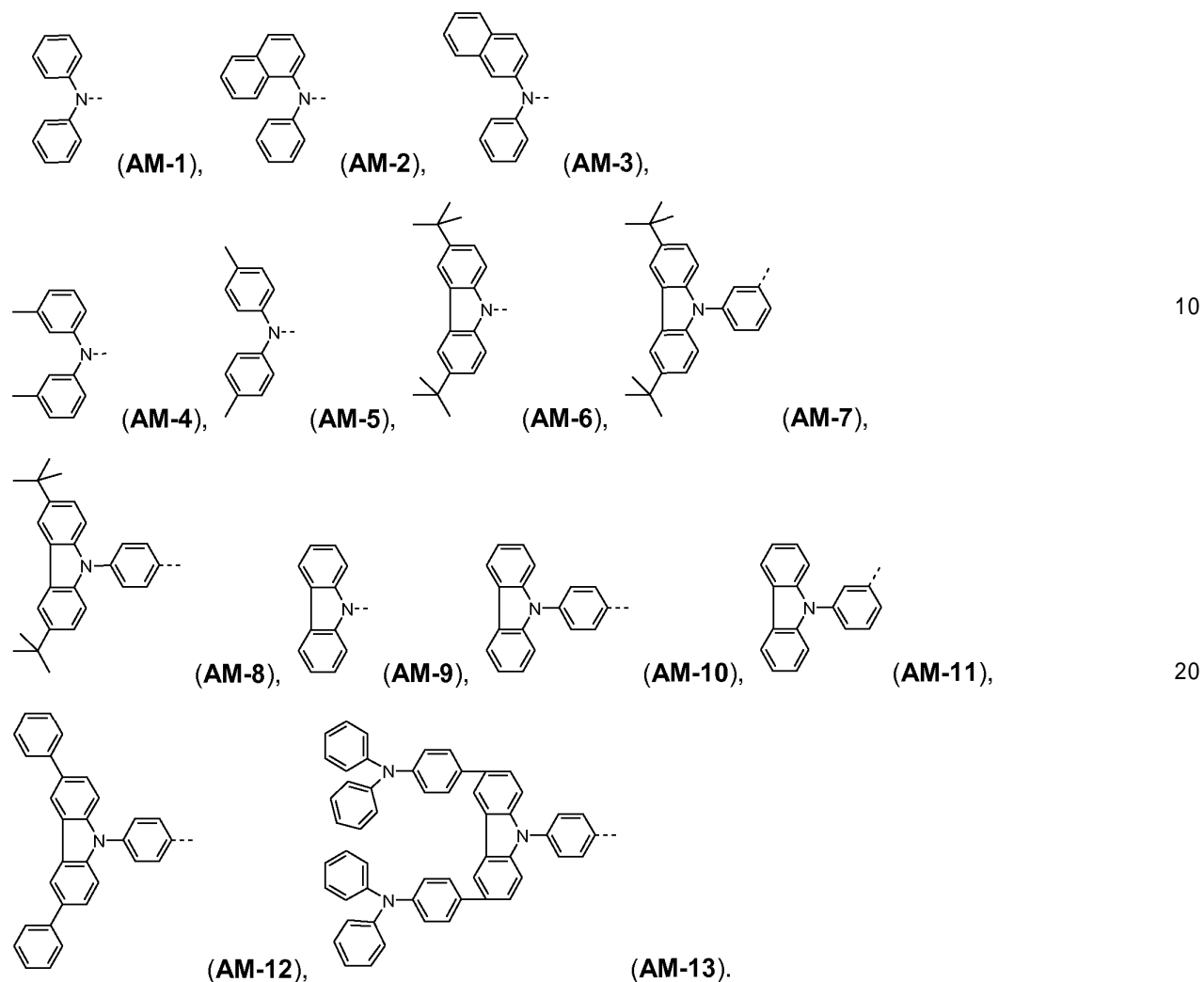
20

30

40

に示し、その式中、 R^{116} 、 R^{117} 、 R^{119} 、 R^{120} 、 R^{141} 、 R^{142} 、 m_1 及び m_2 は上記で規定された通りである。具体例は以下に示した基 AM-1 ~ AM-13 である：

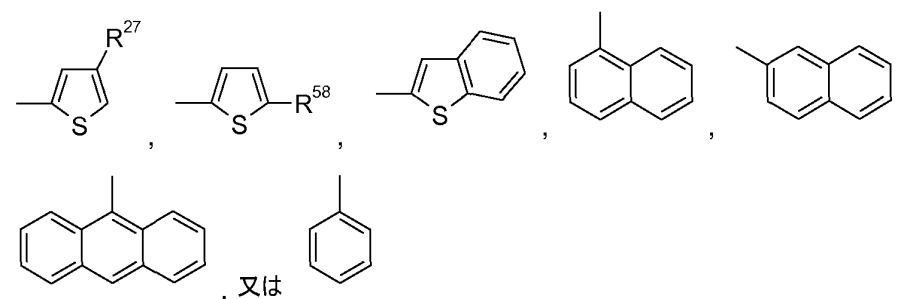
【化 6 0】



【 0 0 3 8】

R^3 及び R^4 は好ましくは水素、

【化 6 1】



、又は基 AM - 1 ~ AM - 13 から選択され、その際、 R^{27} は水素、 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、又は C_1-C_{25} アルキル基であり、 R^{58} は水素を除いて R^{27} の意味を有し、 R^{203} 及び R^{204} は互いに独立して水素、又は C_1-C_4 アルキルを表し、 Ar はフェニル又は 1 - 又は 2 - ナフチル (C_1-C_8 アルキル及び / 又は C_1-C_8 アルコキシで 1 ~ 3 回置換されてよい) を表し、且つ u は 0、1、2、3 又は 4 を表す。

【 0 0 3 9】

好ましい実施態様において、本発明は以下の式

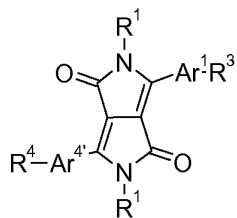
10

20

30

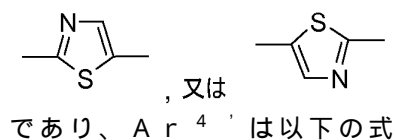
40

【化 6 2】

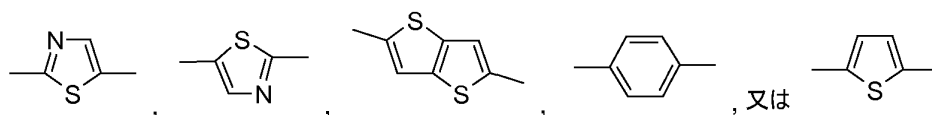


の化合物に関し、その式中、 R^1 は $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、又は C_1-C_6 アルキル基であり、 Ar^1 は以下の式

【化 6 3】

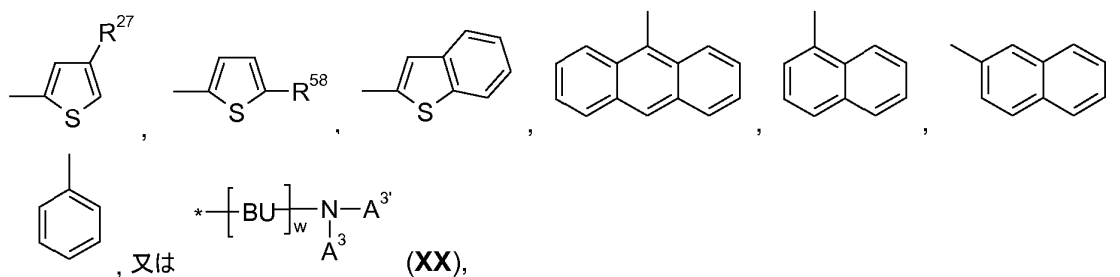


【化 6 4】



であり、且つ R^3 及び R^4 は水素、 C_1-C_5 アルキル、

【化 6 5】

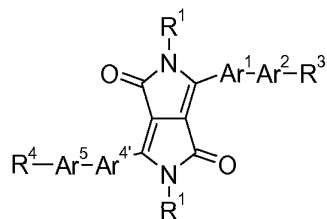


であり、 R^{27} は、水素、 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、又は C_1-C_5 アルキル基であり、 R^{58} は水素を除いて R^{27} の意味を有し、 R^{203} 及び R^{204} は互いに独立して水素、又は C_1-C_4 アルキルを表し、 Ar はフェニル又は 1-又は 2-ナフチル (C_1-C_8 アルキル及び / 又は C_1-C_8 アルコキシで 1~3 回置換されてよい) を表し、且つ u は 0、1、2、3 又は 4 を表す。

【0040】

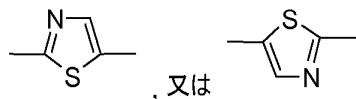
別の好ましい実施態様において、本発明は以下の式

【化 6 6】



の化合物に関し、その式中、 R^1 は $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、又は C_1-C_6 アルキル基であり、 Ar^1 は

【化 6 7】



10

20

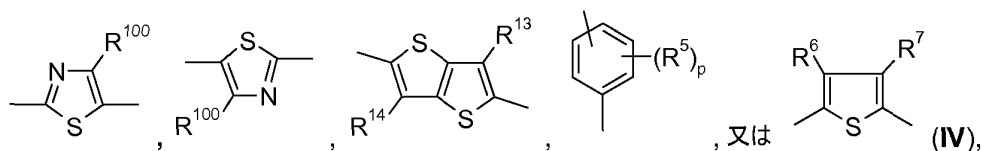
30

40

50

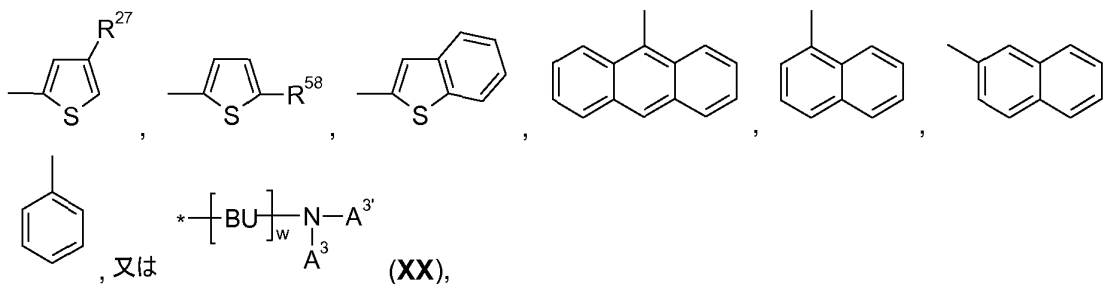
であり、且つ Ar^2 、 Ar^4 、及び Ar^5 は互いに独立して

【化68】



であり、その式中、 R^{100} は水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、又は $C_7 - C_{25}$ アラルキルであり； R^5 は $C_1 - C_{25}$ アルキルであり； R^6 、 R^7 、 R^{13} 及び R^{14} は互いに独立して水素、 $C_7 - C_{25}$ アラルキル、又は $C_1 - C_{25}$ アルキルであり、 p は 0、1、又は 2 であり；且つ R^3 及び R^4 は水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、

【化69】

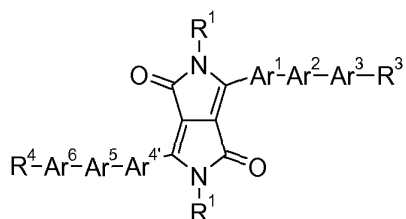


であり、 R^{27} は、水素、 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、又は $C_1 - C_{25}$ アルキル基であり、 R^{58} は水素を除いて R^{27} の意味を有し、 R^{203} 及び R^{204} は互いに独立して水素、又は $C_1 - C_4$ アルキルを表し、 Ar はフェニル又は 1-又は 2-ナフチル ($C_1 - C_8$ アルキル及び / 又は $C_1 - C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されてよい) を表し、且つ u は 0、1、2、3 又は 4 を表す。

【0041】

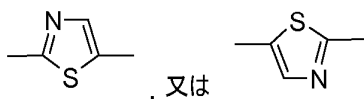
別の好ましい実施態様において、本発明は以下の式

【化70】



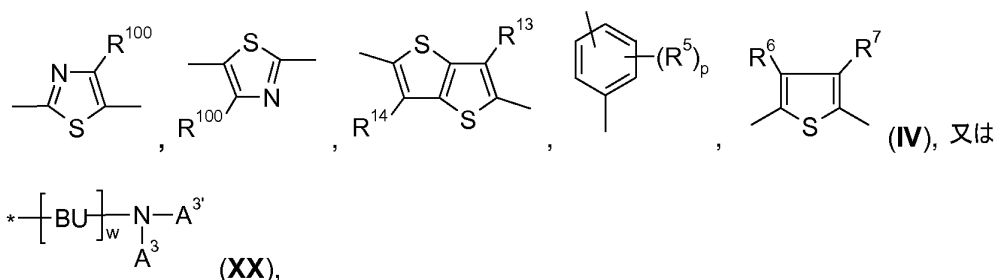
の化合物に関し、その式中、 R^1 は $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、又は $C_1 - C_{36}$ アルキル基であり、 Ar^1 は

【化71】



であり、 Ar^2 、 Ar^4 、 Ar^3 、 Ar^6 、及び Ar^5 は互いに独立して

【化72】



10

20

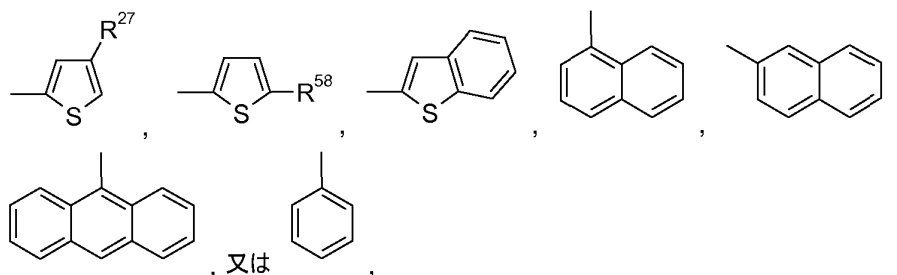
30

40

50

であり、その式中、 R^{100} は水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、又は $C_7 - C_{25}$ アラルキルであり； R^5 は $C_1 - C_{25}$ アルキルであり； R^6 、 R^7 、 R^{13} 及び R^{14} は互いに独立して水素、 $C_7 - C_{25}$ アラルキル、又は $C_1 - C_{25}$ アルキルであり、 p は 0、1、又は 2 であり；且つ R^3 及び R^4 は水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル基、

【化 7 3】



10

であり、

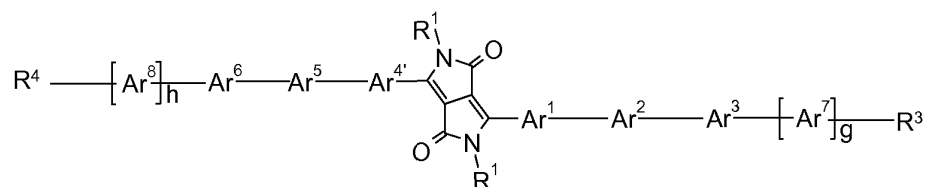
R^{27} は、水素、 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、又は $C_1 - C_{25}$ アルキル基であり、 R^{58} は水素を除いて R^{27} の意味を有し、 R^{203} 及び R^{204} は互いに独立して水素、又は $C_1 - C_4$ アルキルを表し、 Ar はフェニル又は 1-又は 2-ナフチル ($C_1 - C_8$ アルキル及び / 又は $C_1 - C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されてよい) を表し、且つ u は 0、1、2、3 又は 4 を表す。

【0042】

20

別の好ましい実施態様において、本発明は以下の式

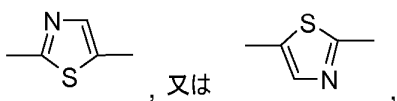
【化 7 4】



の化合物に関し、その式中、 g は 1、又は 2 であり、 h は 1、又は 2 であり、 R^1 は $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、又は $C_1 - C_{36}$ アルキル基であり、 Ar^1 は

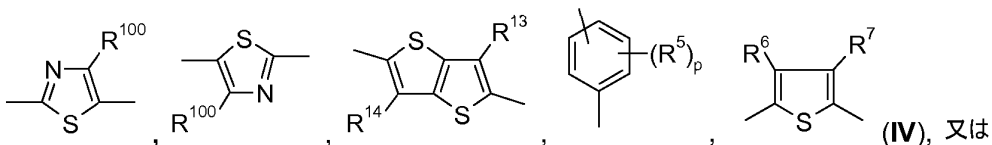
30

【化 7 5】

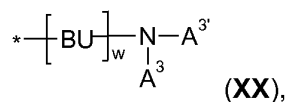


であり、且つ Ar^2 、 Ar^3 、 $Ar^{4'}$ 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^8 は互いに独立して

【化 7 6】

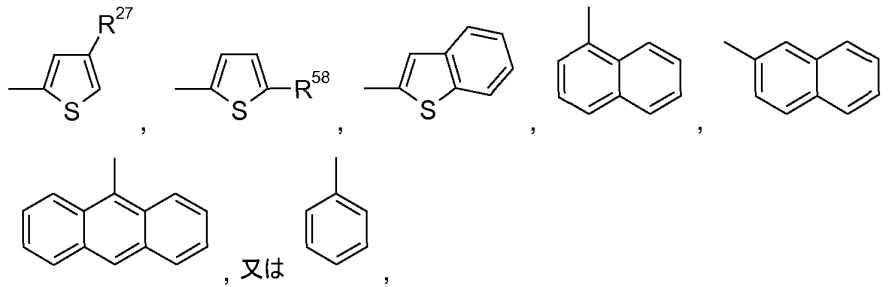


40



であり、その式中、 R^{100} は水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、又は $C_7 - C_{25}$ アラルキルであり； R^5 は $C_1 - C_{25}$ アルキルであり； R^6 、 R^7 、 R^{13} 及び R^{14} は互いに独立して水素、 $C_7 - C_{25}$ アラルキル、又は $C_1 - C_{25}$ アルキルであり、 p は 0、1、又は 2 であり；且つ R^3 及び R^4 は水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル基、

【化 7 7】



であり、

R^{27} は、水素、 $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 、又は C_1-C_{36} アルキル基であり、 R^{58} は水素を除いて R^{27} の意味を有し、 R^{203} 及び R^{204} は互いに独立して水素、又は C_1-C_4 アルキルを表し、 Ar はフェニル又は 1 - 又は 2 - ナフチル (C_1-C_8 アルキル及び / 又は C_1-C_8 アルコキシで 1 ~ 3 回置換されてよい) を表し、且つ u は 0、1、2、3 又は 4 を表し、 w 、 BU 、 A^3 及び $A^{3'}$ は上記で規定された通りである。

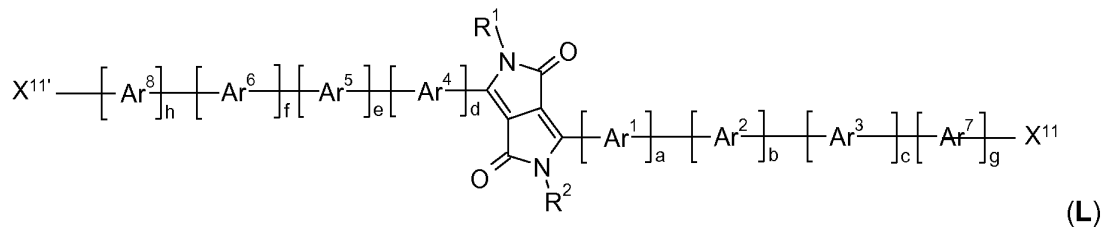
【0043】

特に有利な化合物の例は、請求項 10 に示した化合物 A - 1 ~ A - 54 である。

【0044】

以下の式

【化 7 8】

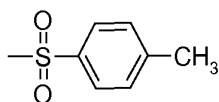


の化合物は、式 I の化合物の製造における中間体を表し、更に本発明の対象を形成する。

【0045】

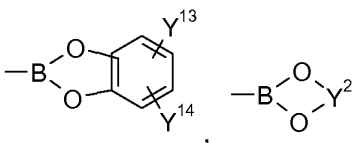
X^{11} 及び $X^{11'}$ は互いに独立してハロゲン、特に Br 、又は I 、 ZnX^{12} 、 $-SnR^{207}R^{208}R^{209}$ を表し、その際、 R^{207} 、 R^{208} 及び R^{209} は同一又は異なり且つ H 又は C_1-C_6 アルキルであり、ここで 2 つのラジカルは任意に共通の環を形成し且つこれらのラジカルは任意に分枝鎖状又は非分枝鎖状であり、 X^{12} はハロゲン原子、更に特に I 、又は Br ；又は $-OS(O)_2CF_3$ 、 $-OS(O)_2$ - アリール、特に

【化 7 9】



、 $-OS(O)_2CH_3$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^1)_2$ 、

【化 8 0】



$-BF_4Na$ 、又は $-BF_4K$ であり、その際、 Y^1 は各出現において独立して C_1-C_{10} アルキル基であり、 Y^2 は各出現において独立して C_2-C_{10} アルキレン基、例えば、 $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ 、又は $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ であり、その際、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{10} 、 Y^{11} 及び Y^{12}

10

20

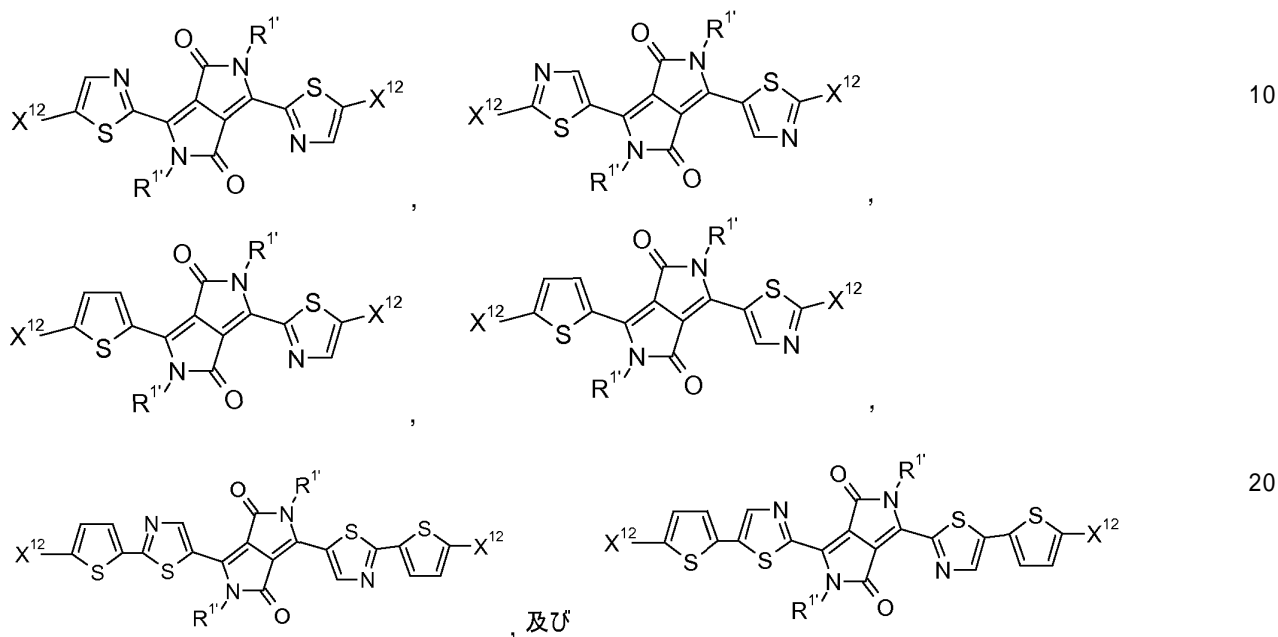
30

40

50

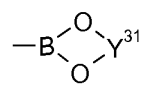
² は互いに独立して水素、又は $C_1 - C_{10}$ アルキル基、特に $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ 、又は $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ であり、 Y^{13} 及び Y^{14} は互いに独立して水素、又は $C_1 - C_{10}$ アルキル基であり、且つ a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 R^1 、 R^2 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^8 は上記で規定された通りであるが、但し、次の化合物

【化 8 1】



は除かれ、その式中、 X^{12} は $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^{30})_2$ 、

【化 8 2】



、 BF_3Na 、 $-BF_3N(Y^{33})_4$ 、又は $-BF_3K$ であり、その際、 Y^{30} は各出現において独立して $C_1 - C_{10}$ アルキル基であり且つ Y^{31} は各出現において独立して $C_2 - C_{10}$ アルキレン基であり、且つ Y^{33} は H、又は $C_1 - C_{25}$ アルキル基であり、これは任意に O によって中断されてよい。

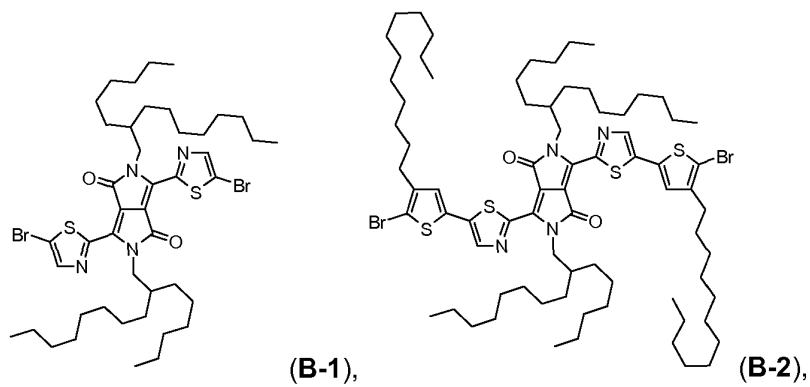
【0046】

本発明の好ましい実施態様において、 Ar^1 (及び任意に Ar^4) は、少なくとも 1 つのチアゾール環を有する、環化した (芳香族) 複素環系であり、これは任意に 1 つ以上の基によって置換されてよい。

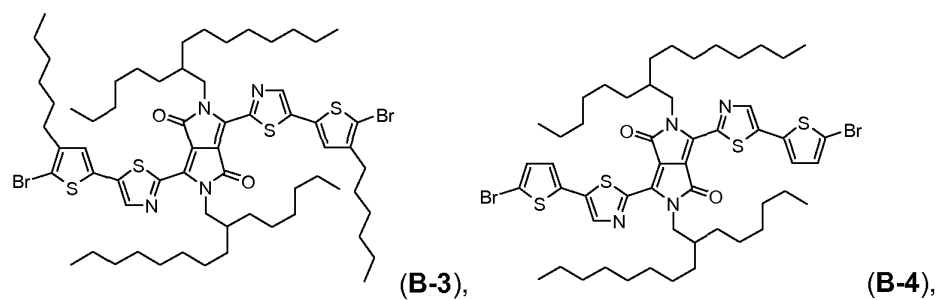
【0047】

式 I の化合物の製造に特に適した中間体は、例えば、以下に示した化合物である：

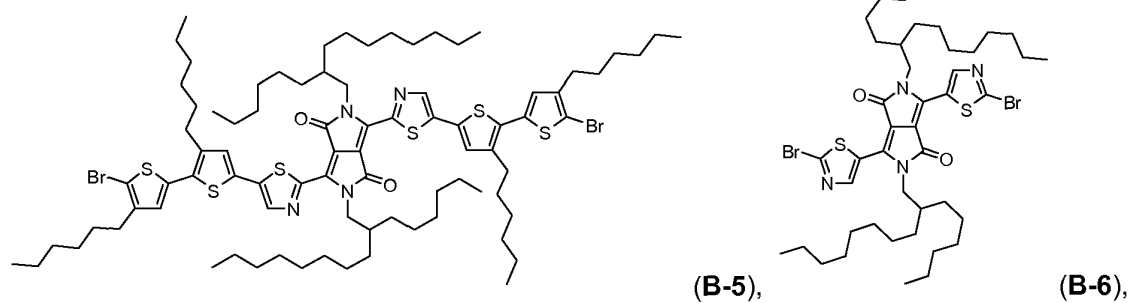
【化 8 3】



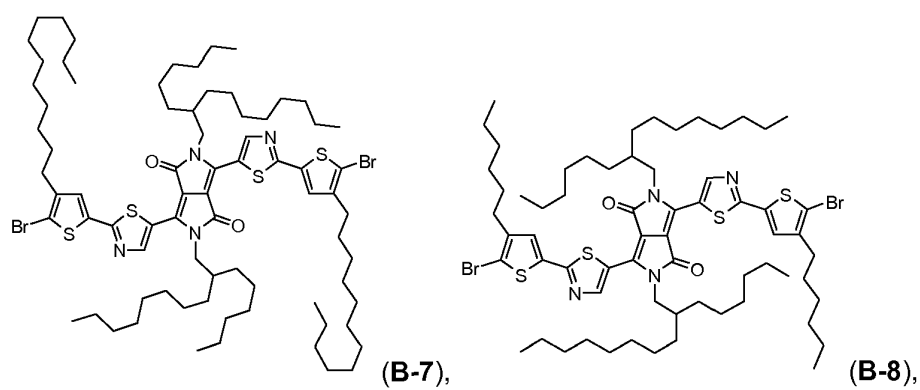
10



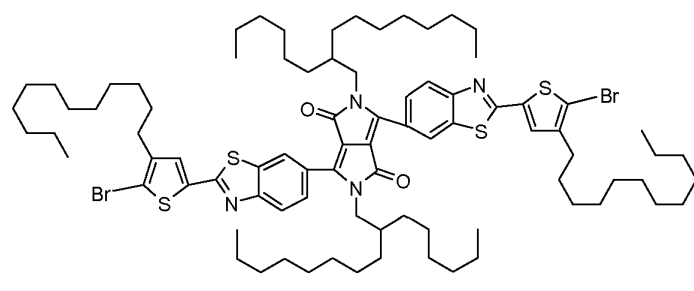
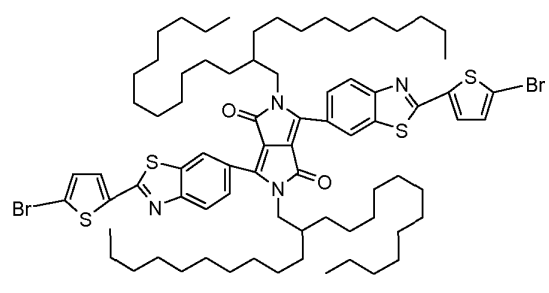
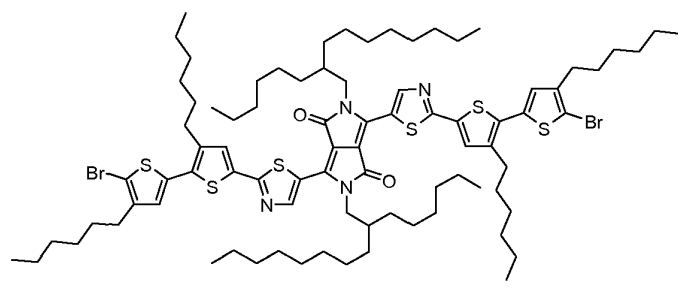
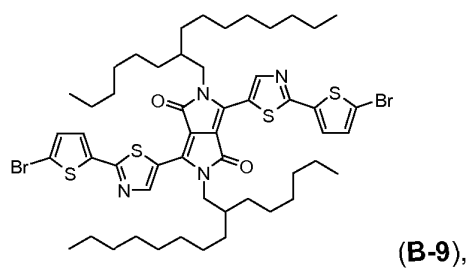
20



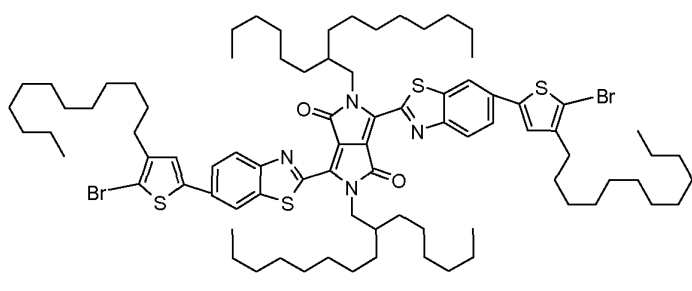
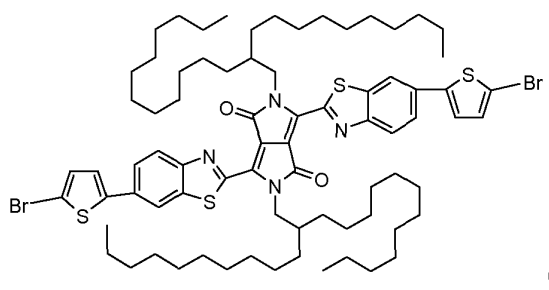
30



【化 8 4】



【化 8 5】



【 0 0 4 8 】

10

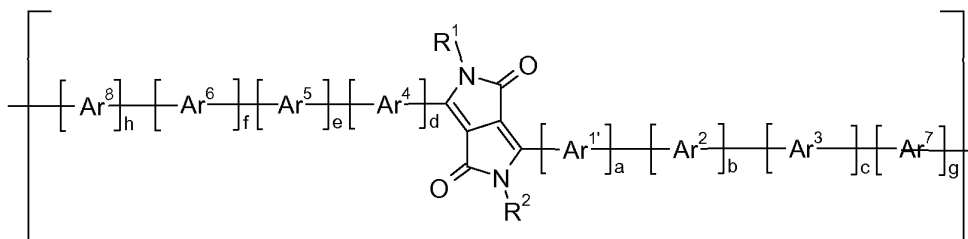
20

30

40

50

式 L の化合物はポリマーの製造に使用できる。以下の式
【化 8 6】



の繰り返し単位を含むポリマーは新規であり且つ本発明の更なる対象を形成し、その式中、 Ar^1 は少なくとも 1 つのチアゾール環を有する、環化した（芳香族）複素環系であり、これは任意に 1 つ以上の基によって置換されてよく、且つ a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 R^1 、 R^2 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^8 は上記で規定された通りである。

10

【0049】

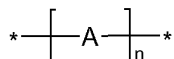
ポリマーとの用語はオリゴマー及びポリマーを含む。本発明のオリゴマーは 4,000 ダルトン未満の質量平均分子量を有する。本発明のポリマーは、好ましくは 4,000 ダルトン以上、特に 4,000 ~ 2,000,000 ダルトン、更に好ましくは 10,000 ~ 1,000,000、最も好ましくは 10,000 ~ 100,000 ダルトンの質量平均分子量を有する。分子量はポリスチレン標準を使用して高温ゲル浸透クロマトグラフィー（HT-GPC）によって測定する。本発明のポリマーは好ましくは 1.01 ~ 1.0、更に好ましくは 1.1 ~ 3.0、最も好ましくは 1.5 ~ 2.5 の多分散性を有する。

20

【0050】

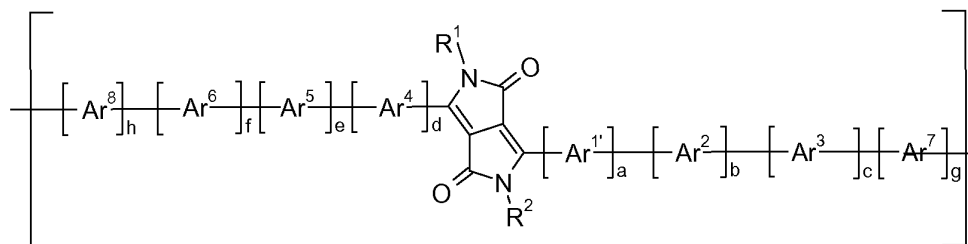
本発明の好ましい実施態様において、ポリマーは以下の式

【化 8 7】



のホモポリマーであり、その式中、A は以下の式

【化 8 8】



30

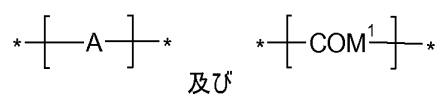
の繰り返し単位であり、 n は、4,000 ~ 2,000,000 ダルトン、更に好ましくは 10,000 ~ 1,000,000、最も好ましくは 10,000 ~ 100,000 ダルトンの分子量をもたらす数である。 n は通常、4 ~ 1000、特に 4 ~ 200、更に特に 5 ~ 150 の範囲である。

40

【0051】

本発明の更に好ましい実施態様において、ポリマーは以下の式

【化 8 9】



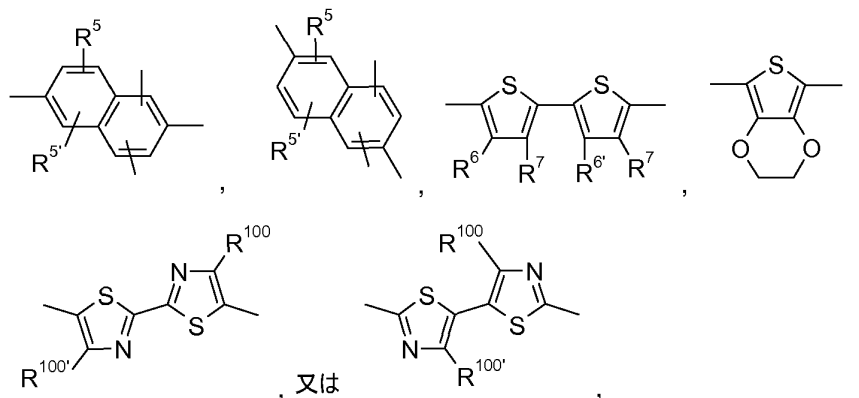
及び

(II),

の 1 つ以上の（繰り返し）単位を含み、その式中、A は上で規定された通りであり；且つ -COM¹- は繰り返し単位であり、これは式 Ar^2 、

50

【化 9 0】



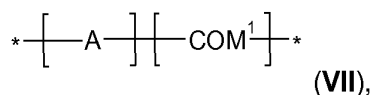
10

の群から選択され、その式中、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^{100} 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^8 は上記で規定された通りであり、 $R^{6'}$ 及び $R^{7'}$ は R^6 の意味を有し、 $R^{5'}$ は R^5 の意味を有し、且つ $R^{100'}$ は R^{100} の意味を有する。

【0052】

本発明の好ましい実施態様において、ポリマーは以下の式

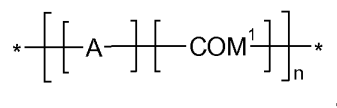
【化 9 1】



20

の繰り返し単位を含む、コポリマー、特に以下の式

【化 9 2】



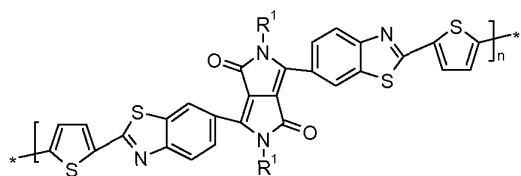
のコポリマーであり、その式中、 A 及び COM^1 は上記で規定された通りであり； n は、 $4,000 \sim 2,000,000$ ダルトン、更に好ましくは $10,000 \sim 1,000,000$ 、最も好ましくは $10,000 \sim 100,000$ ダルトンの分子量をもたらす数である。 n は通常、 $4 \sim 1000$ 、特に $4 \sim 200$ 、更に特に $5 \sim 150$ の範囲である。

30

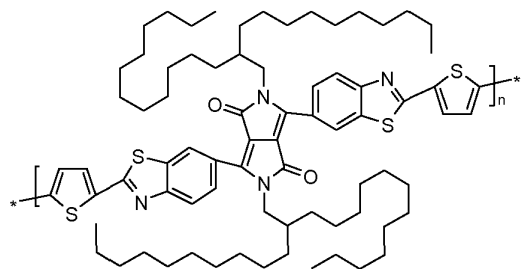
【0053】

好ましいポリマーの例を以下に示す：

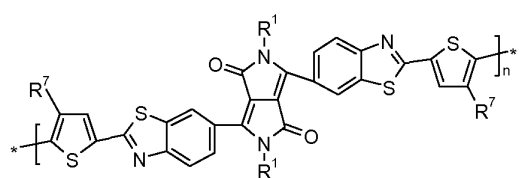
【化 9 3】



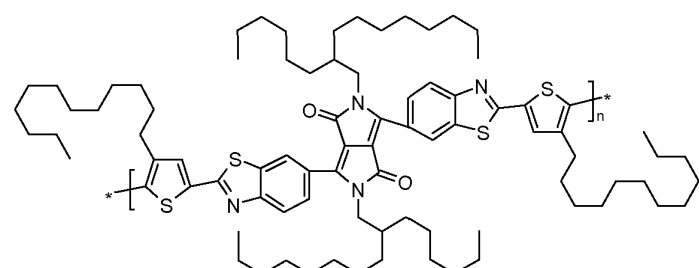
, 例えば



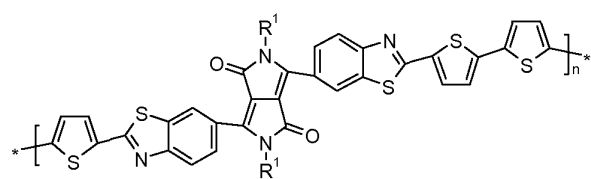
(C-1),



, 例えば



(C-2),



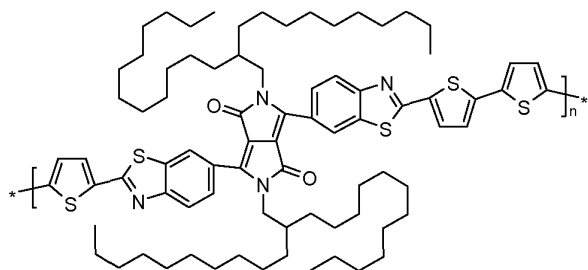
, 例えば

10

20

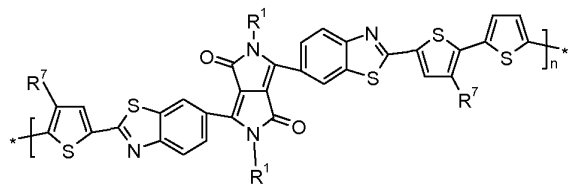
30

【化 9 4】

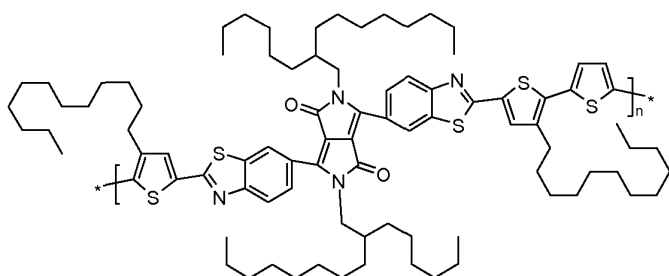


(C-3),

10

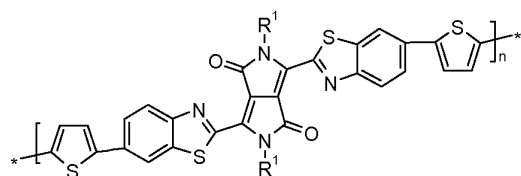


, 例えば

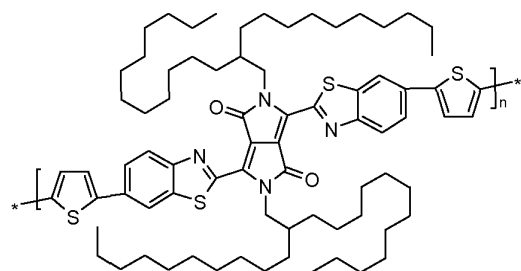


(C-4),

20

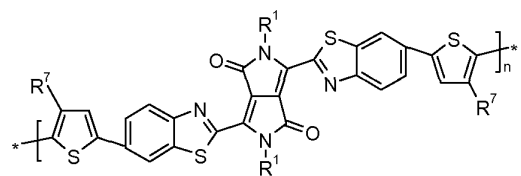


, 例えば



(C-5),

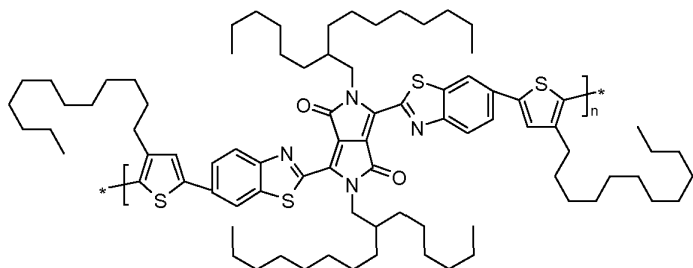
30



, 例えば

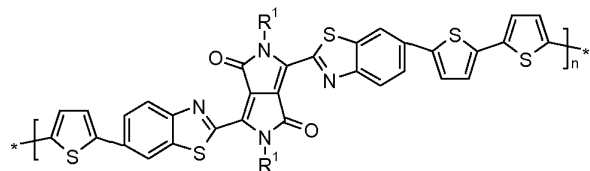
40

【化 9 5】

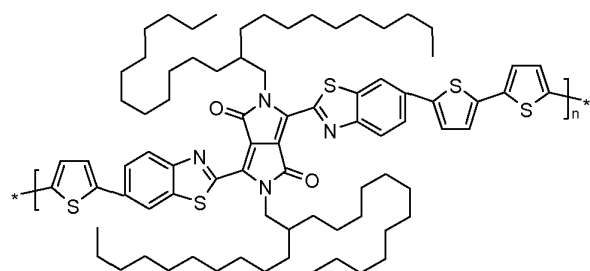


(C-6),

10

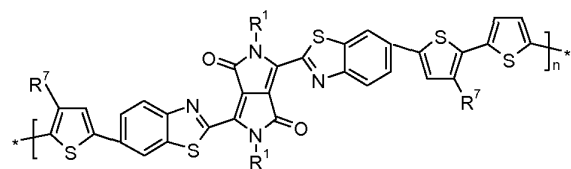


, 例えば、

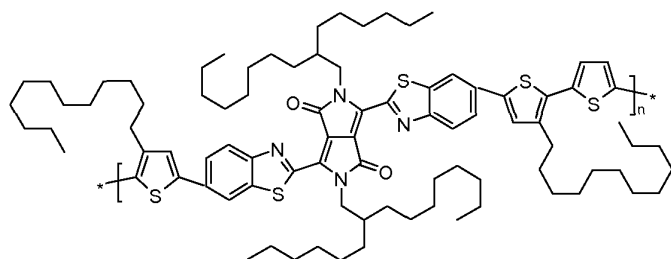


(C-7), 及び

20



, 例えば、



(C-8),

30

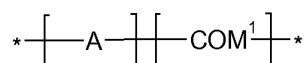
(式中、 R^1 及び R^7 は上記で規定された通りである)。有利には、 R^1 は $C_1 - C_{35}$ アルキルであり且つ R^7 は $C_1 - C_{25}$ アルキルである。ポリマー C - 5 ~ C - 8 はポリマー C - 1 ~ C - 4 よりも好ましい。

【0054】

以下の式

40

【化 9 6】



のコポリマーが、例えば、Suzuki 反応によって得られる。芳香族ボロネートとハロゲン化物、特に臭化物との縮合反応は、一般に「Suzuki 反応」と呼ばれ、該反応は、N. Miyaura and A. Suzuki in Chemical Reviews, 第95巻, 第457-2483頁 (1995年) によって報告される通り、多様な有機官能基の存在を許容している。好ましい触媒は 2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 6' - ジ - アルコキシビフェニル / パラジウム (II) アセテート、トリ - アルキル - ホスホニウム塩 / パラジウム (0) 誘導体及びトリ - アル

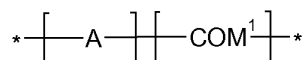
50

キルホスフィン／パラジウム（０）誘導体である。特に好ましい触媒は、２－ジシクロヘキシルホスフィノ－２’，６’－ジ－メトキシビフェニル（ｓＰｏｓ）／パラジウム（Ⅰ）アセテート及び、トリ－ｔｅｒｔ－ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート（（ｔ－Ｂｕ）₃Ｐ⁺ＨＢＦ₄⁻）／トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム（０）（Ｐｄ₂（ｄｂａ）₃）及びトリ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン（ｔ－Ｂｕ）₃Ｐ／トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム（０）（Ｐｄ₂（ｄｂａ）₃）である。この反応は高分子量のポリマー及びコポリマーを製造するために利用できる。

【００５５】

以下の式

【化９７】



に対応するポリマーを製造するために、溶剤中で且つ触媒の存在下で、式 $\text{X}^{20} - \text{A} - \text{X}^{20}$ のジハロゲン化物と、以下の式

【化９８】



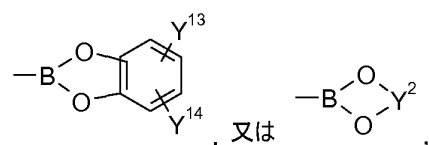
に対応する等モル量のジボロン酸又はジボロネートとを反応させるか、又は以下の式

【化９９】



のジハロゲン化物と、式 $\text{X}^{21} - \text{A} - \text{X}^{21}$ に対応する等モル量のジボロン酸又はジボロネートとを反応させ、その際、 X^{20} はハロゲン、特にＢｒであり、且つ X^{21} は各出現において独立して－Ｂ（ＯＨ）₂、－Ｂ（ＯＹ¹）₂

【化１００】



であり、その際、Ｙ¹は各出現において独立してＣ₁－Ｃ₁₀アルキル基であり且つＹ²は各出現において独立してＣ₂－Ｃ₁₀アルキレン基、例えば、－ＣＹ³Ｙ⁴－ＣＹ⁵Ｙ⁶－、又は－ＣＹ⁷Ｙ⁸－ＣＹ⁹Ｙ¹⁰－ＣＹ¹¹Ｙ¹²－であり、その際、Ｙ³、Ｙ⁴、Ｙ⁵、Ｙ⁶、Ｙ⁷、Ｙ⁸、Ｙ⁹、Ｙ¹⁰、Ｙ¹¹及びＹ¹²は互いに独立して水素、又はＣ₁－Ｃ₁₀アルキル基、特に－Ｃ（ＣＨ₃）₂Ｃ（ＣＨ₃）₂－、－Ｃ（ＣＨ₃）₂ＣＨ₂Ｃ（ＣＨ₃）₂－、又は－ＣＨ₂Ｃ（ＣＨ₃）₂ＣＨ₂－であり、Ｙ¹³及びＹ¹⁴は互いに独立して水素、又はＣ₁－Ｃ₁₀アルキル基である。この反応は典型的には、芳香族炭化水素溶媒、例えば、トルエン、キシレン中で約０～１８０で行われる。他の溶剤、例えば、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ジメトキシエタン及びテトラヒドロフランも単独で、又は芳香族炭化水素との混合物で使用できる。水性塩基、好ましくは炭酸ナトリウム又は炭酸水素ナトリウム、リン酸カリウム、炭酸カリウム又は炭酸水素カリウムは、ボロン酸、ボロネートのための活性剤として及びＨＢｒ捕捉剤として使用される。重合反応は０．２～１００時間行ってよい。有機塩基、例えば、テトラアルキルアンモニウム水酸化物、及び相間移動触媒、例えば、ＴＢＡＢは、ホウ素の活性を促進することができる（例えば、Leadbeater & Marco; Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 42 (2003) 1407及び本願明細書に引用された文献を参照のこと）。反応条件の他のバリエーションは、T. I. Wallow and B. M. Novak in J. Org. Chem. 59 (1994) 5034-5037; 及びM. Remmers, M. Schulze, and G. Wegner in Macromol. Rapid Commun. 17 (1996) 239-252によって示されている。分子量の制御は、過剰の二臭化物、ジボロン酸、又はジボロネートのい

10

20

30

40

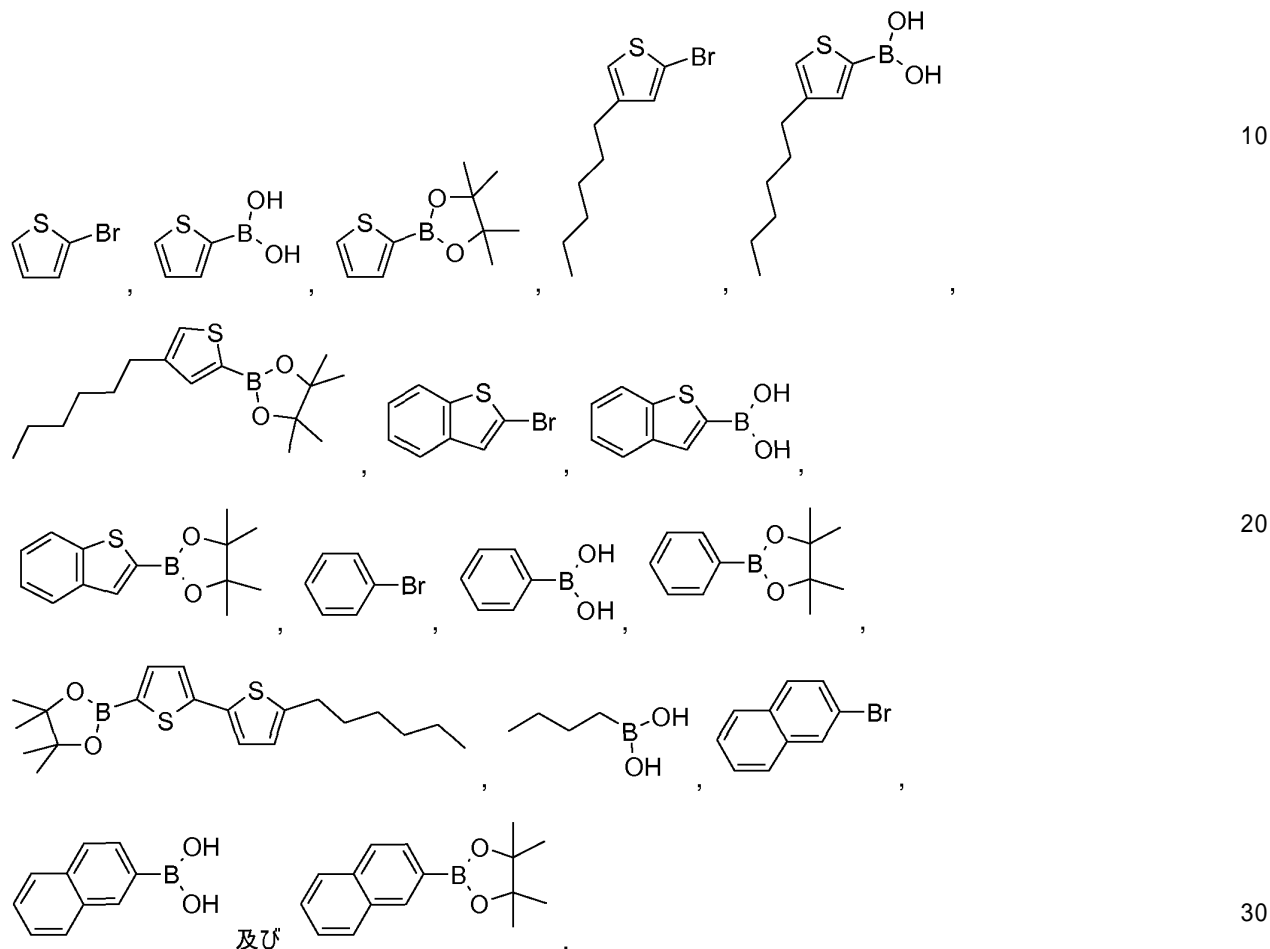
50

れか、又は連鎖停止剤を使用することによって可能である。

【 0 0 5 6 】

必要であれば、単官能性ハロゲン化物、ボロネート、例えば、単官能性ハロゲン化アリール、又はアリールボロネートを、かかる反応における連鎖停止剤として使用してよく、これは末端アリール基の形成をもたらす：

【 化 1 0 1 】



【 0 0 5 7 】

得られたコポリマーでのモノマー単位の順序制御は、Suzuki反応においてモノマー供給物の順序及び組成を制御することによって可能である。

【 0 0 5 8 】

本発明のポリマーはスティルカップリング (Babudriら、J. Mater. Chem., 2004, 14, 11-34; J. K. Stille, Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508を参照のこと) によっても合成できる。式 I I に対応するポリマーを製造するために、式 $X^{20} - A - X^{20}$ のジハロゲン化物と、以下の式

【 化 1 0 2 】



に対応する等モル量の有機錫化合物とを反応させるか、又は以下の式

【 化 1 0 3 】



のジハロゲン化物と、式 $X^{21} - A - X^{21}$ に対応する等モル量の有機錫化合物とを反応させ、その際、

X^{21} は各出現において独立して $-SnR^{207}R^{208}R^{209}$ であり、ここで R^{207}

10

20

30

40

50

R^{207} 、 R^{208} 及び R^{209} は同一又は異なり且つ H 又は $C_1 - C_6$ アルキルであるか、又は基 R^{207} 、 R^{208} 及び R^{209} のうち 2 つは環を形成し且つこれらの基は任意に、パラジウム含有触媒の存在下で、 $0 \sim 200$ の範囲の温度の不活性溶媒中で、分枝鎖状である。使用される全モノマーは全体として高度に釣合いのとれた有機錫機能対ハロゲン機能の比を有することが本願明細書で保証されなければならない。その上、単官能性試薬を用いる末端キャッピングによる反応の終わりに、過剰の反応基を除去することが有利であることが判明し得る。プロセスを実行するために、錫化合物及びハロゲン化合物を好ましくは 1 つ以上の不活性有機溶媒中に導入し、これを $0 \sim 200$ 、好ましくは $30 \sim 170$ の温度で、1 時間 ~ 200 時間、好ましくは 5 時間 ~ 150 時間にわたり攪拌する。粗生成物は、当業者に公知であり且つ各々のポリマーに適した方法、例えば、繰り返される再結晶又は更に透析によって精製できる。

10

【0059】

記載されたプロセスに適した有機溶媒は、例えば、エーテル、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、ジイソプロピルエーテル及び *tert*-ブチルメチルエーテル、炭化水素、例えば、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン及びキシレン、アルコール、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、1-ブタノール、2-ブタノール及び *tert*-ブタノール、ケトン、例えば、アセトン、エチルメチルケトン及びイソブチルメチルケトン、アミド、例えば、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド及び N-メチルピロリドン、ニトリル、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル及びブチロニトリル、及びそれらの混合物である。

20

【0060】

パラジウム及びホスフィン成分は、Suzuki の変形に関する記載と同様に選択されるべきである。

【0061】

あるいは、本発明のポリマーは、亜鉛試薬 $A - (ZnX^{22})_2$ (式中、 X^{22} はハロゲン及びハロゲン化物である)、及び $COM^1 - (X^{23})_2$ (式中、 X^{23} はハロゲン又はトリフラートである) を使用する、又は $A - (X^{23})_2$ 、及び $COM^1 - (ZnX^{23})_2$ を使用する Negishi 反応によっても合成できる。例えば、E. Negishi ら、Heterocycles 18 (1982) 117-22 が参照される。

30

【0062】

あるいは、本発明のポリマーは、有機ケイ素試薬 $A - (SiR^{210}R^{211}R^{212})_2$ (式中、 R^{210} 、 R^{211} 及び R^{212} は同一又は異なり且つハロゲン、 $C_1 - C_6$ アルキル及び $COM^1 - (X^{23})_2$ であり、ここで X^{23} はハロゲン又はトリフラートである) を使用する、又は $A - (X^{23})_2$ 、及び $COM^1 - (SiR^{210}R^{211}R^{212})_2$ を使用する Hiya 反応によっても合成できる。例えば、T. Hiya ら、Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1471-1478 及び T. Hiya ら、Synlett (1991) 845-853 が参照される。

40

【0063】

$(A)_n$ 型のホモポリマーは、ジハロゲン化物 $X^{20} - A - X^{20}$ (式中、 X^{20} はハロゲン、好ましくは臭化物) の山本カップリングによって得られる。あるいは、 $(A)_n$ 型のホモポリマーは、例えば、酸化剤として $FeCl_3$ を用いて、単位 $X^{20'} - A - X^{20'}$ (式中、 $X^{20'}$ は水素である) の酸化重合によって得られる。

【0064】

上記で使用される一般的な用語は以下の意味を有する：

炭素数 25 以下の脂肪族炭化水素基は、炭素数 25 以下の直鎖状又は分枝鎖状のアルキル、アルケニル又はアルキニル (alkynyl) (アルキニル (alkinyl) ともつづられる) ($C_1 - C_{25}$ アルキル基) である。

【0065】

50

C₁ - C₂₅ アルキル (C₁ - C₁₈ アルキル) 基の例は、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、イソブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、2 - ペンチル、3 - ペンチル、2, 2 - ジメチルプロピル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルペンチル、n - ヘキシル、1 - メチルヘキシル、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチルヘキシル、n - ヘプチル、イソヘプチル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル、1 - メチルヘプチル、3 - メチルヘプチル、n - オクチル、3, 7 - ジメチル - オクチル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル、2 - エチルヘキシル、2 - n - ブチル - ヘキシル、n - ノニル、デシル、2 - ヘキシル - デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、2 - デシル - テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、テトラコシル及びペンタコシルであり、そのうち 2 - デシル - テトラデシルが R¹ 及び R² の意味として特に好ましい。

10

【0066】

C₂ - C₂₅ アルケニル基の例は、ビニル、アリル、メタリル、イソプロペニル、2 - ブテニル、3 - ブテニル、イソブテニル、n - ペンタ - 2, 4 - ジエニル、3 - メチル - ブト - 2 - エニル、n - オクト - 2 - エニル、n - ドデカ - 2 - エニル、イソドデセニル、n - ドデカ - 2 - エニル又は n - オクタデカ - 4 - エニルである。

【0067】

C₂ - C₂₅ アルキニル基の例は、エチニル、1 - プロピン - 3 - イル、1 - ブチン - 4 - イル、1 - ペンチン - 5 - イル、2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - イル、1, 4 - ペンタジイン - 3 - イル、1, 3 - ペンタジイン - 5 - イル、1 - ヘキシン - 6 - イル、シス - 3 - メチル - 2 - ペンテン - 4 - イン - 1 - イル、トランス - 3 - メチル - 2 - ペンテン - 4 - イン - 1 - イル、1, 3 - ヘキサジイン - 5 - イル、1 - オクチン - 8 - イル、1 - ノニン - 9 - イル、1 - デシン - 10 - イル、又は 1 - テトラコシン - 24 - イルである。

20

【0068】

脂肪族基は、脂肪族炭化水素基とは対照的に、任意の非環式置換基によって置換されてよいが、好ましくは非置換である。有利な置換基は、更に以下に例示されるような C₁ - C₈ アルコキシ又は C₁ - C₈ アルキルチオ基である。用語「脂肪族基」は、ある非隣接炭素原子が酸素、例えば、-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₃ によって置換されているアルキル基も含む。該基は -O-CH₂-CH₂-O-CH₃ によって置換されたメチルと見なすことができる。

30

【0069】

シクロアルキル基は典型的には C₅ - C₁₂ シクロアルキル、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロドデシルであり、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、又はシクロオクチルであり、これらは非置換であるか又は脂肪族及び/又は脂環式炭化水素基によって置換及び/又は本願明細書で規定されたフェニル基で縮合及び/又はフェニル基で縮合されてよい。

【0070】

炭素数 25 以下の脂肪族炭化水素基の場合、R⁵ は上記で例示されるような炭素数 25 以下の直鎖状又は分枝鎖状のアルキル、アルケニル又はアルキニル (alkenyl) (アルキニル (alkinyl) ともつづられる) 基である。

40

【0071】

アルキレンは、2 価のアルキル、即ち、(1 の代わりに) 2 の自由原子価を有するアルキル、例えば、トリメチレン又はテトラメチレンである。

【0072】

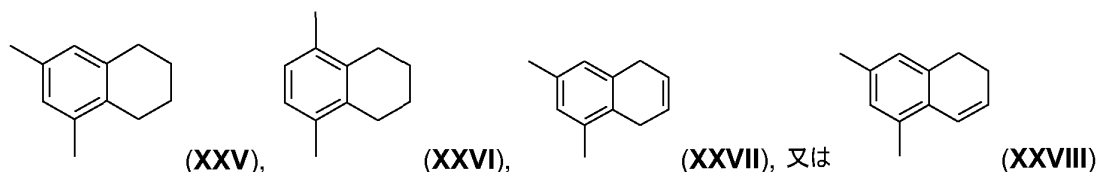
アルケニレンは、2 価のアルケニル、即ち、(1 の代わりに) 2 の自由原子価を有するアルケニル、例えば、-CH₂-CH=CH-CH₂- である。

【0073】

50

2つの隣接基 R^5 が一緒になって炭素数7以下のアルキレン又はアルケニレンを表し、式IIの基に存在する2つの基 R^5 が互いに異なり得る、式IIの2価基は、例えば、以下の式

【化104】



の基である。

【0074】

例えば、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 及び $R^{21} \sim R^{26}$ によって表される、 $C_1 - C_{25}$ アルコキシ ($C_1 - C_{18}$ アルコキシ) は、例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、2-ペントキシ、3-ペントキシ、2,2-ジメチルプロポキシ、*n*-ヘキソキシ、*n*-ヘプトキシ、*n*-オクトキシ、1,1,3,3-テトラメチルブトキシ、2-エチルヘキソキシ、*n*-ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシ、テトラデコキシ、ペンタデコキシ、ヘキサデコキシ、ヘプタデコキシ、及びオクタデコキシ、好ましくは $C_1 - C_4$ アルコキシである。用語「アルキルチオ基」は、エーテル結合の酸素原子が硫黄原子によって置換されることを除いて、アルコキシ基と同じ基を意味する。

【0075】

$C_6 - C_{24}$ アリールは、例えば、置換された又は好ましくは非置換のフェニル、インデニル、アズレニル、ナフチル、ビフェニル、*as*-インダセニル、*s*-インダセニル、アセナフチレニル、フルオレニル、フェナントリル、フルオランテニル、トリフェンレニル、クリセニル、ナフタセン、ピセニル、ペリレニル、ペンタフェニル、ヘキサセニル、ピレニル、又はアントラセニル、好ましくはフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、3-又は4-ビフェニル、9-フェナントリル、2-又は9-フルオレニル、3-又は4-ビフェニルであり、これらは全て非置換であるか又は例えば、アルキル又はアルコキシによって置換されてよい。

【0076】

例えば、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{27} 、又は R^{28} によって表される、 $C_7 - C_{25}$ アラルキルは、例えば、フェニル-アルキル、例えば、ベンジル、2-ベンジル-2-プロピル、-フェニル-エチル、-ジメチルベンジル、3-フェニル-プロピル、-フェニル-ブチル、-ジメチル-フェニル-ブチル、-フェニル-ドデシル、-フェニル-オクタデシル、-フェニル-エイコシル、及び-フェニル-ドコシルであり、その際、フェニル部分は非置換であるか又は例えば、アルキル、アルコキシ又はハロゲンによって置換されてよい。 R^6 、 R^7 、 R^{27} 、又は R^{28} によって表される、 $C_7 - C_{25}$ アラルキルは、好ましくは、例えば、3-フェニル-プロピルを意味する。炭素数49以下、好ましくは炭素数25以下の芳香族複素環基は、以下に規定される通り、炭素数49を超えていない、好ましくは炭素数25以下のヘテロアリール基である。ヘテロアリールは、例えば、 $C_2 - C_{26}$ ヘテロアリール、即ち、例えば、5~7個の環原子を有する環又は縮合した環系であり、その際、窒素、酸素又は硫黄はヘテロ原子であってよく、且つ典型的には少なくとも6つの共役電子を有する、5~30個の原子(炭素原子とヘテロ原子の両方を含む)を有する不飽和複素環基、例えば、チエニル、ベンゾ[*b*]チエニル、ジベンゾ[*b*, *d*]チエニル、チアントレニル、フリル、フルフリル、2*H*-ピラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、フェノキシチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピピリジル、トリアジニル、

ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、カルボリニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾオキサゾリル、フェナントリジニル、アクリジニル、ピリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソオキサゾリル、フラザニル又はフェノキサジニル（これらは非置換であるか又は例えば、アルキルによって置換されてよい）である。

【0077】

脂肪族基は、脂肪族炭化水素基とは対照的に、任意の非環式置換基によって置換されてよいが、好ましくは非置換である。有利な置換基は、更に以下に例示されるような $C_1 - C_8$ アルコキシ又は $C_1 - C_8$ アルキルチオ基である。用語「脂肪族基」は、ある非隣接炭素原子が酸素、例えば、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ によって置換されているアルキル基も含む。該基は $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ によって置換されたメチルと見なすことができる。

【0078】

脂環式炭化水素基は、1つ以上の脂肪族基及び/又は脂環式炭化水素基によって置換されてよいシクロアルキル又はシクロアルケニル基である。

【0079】

脂環式-脂肪族基は、脂環式基によって置換された脂肪族基であり、その際、用語「脂環式」及び「脂肪族」は本願明細書で与えられた意味を有し、自由原子価は脂肪族部分から増大している。従って、脂環式-脂肪族基は例えば、シクロアルキル-アルキル基である。

【0080】

シクロアルキル-アルキル基は、シクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル-メチルによって置換されたアルキル基である。

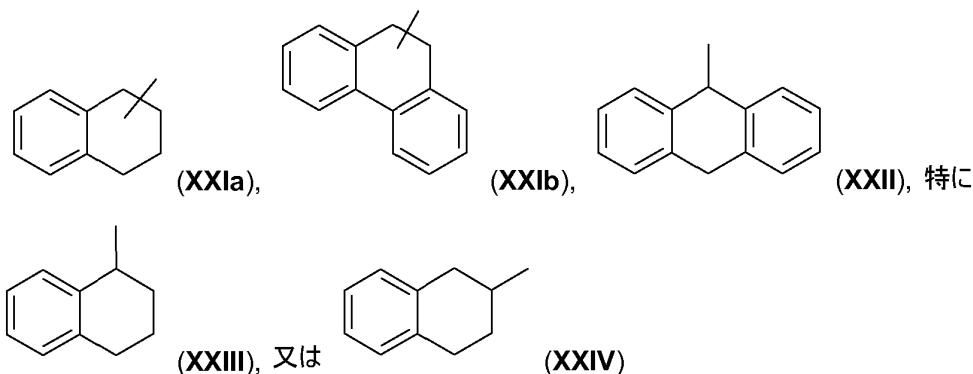
【0081】

「シクロアルキル基」は、1つ以上の2重結合、例えば、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキセニルなどを含有する不飽和脂肪族炭化水素基を意味し、これらは非置換であるか又は1つ以上の脂肪族及び/又は脂環式炭化水素基によって置換及び/又はフェニル基で縮合されてよい。

【0082】

例えば、シクロアルキル又はシクロアルケニル基、特にシクロヘキシル基は、 $C_1 - C_4$ -アルキルで1~3回置換されてよいフェニルで1回又は2回縮合されてよい。かかる縮合したシクロヘキシル基の例は、以下の式：

【化105】



の基であり、これらはフェニル部分において $C_1 - C_4$ -アルキルで1~3回置換されてよい。

【0083】

好ましい置換基又は置換した脂環式炭化水素基は、例えば、 $C_1 - C_8$ アルコキシ又は $C_1 - C_8$ アルキルチオ基である。

【 0 0 8 4 】

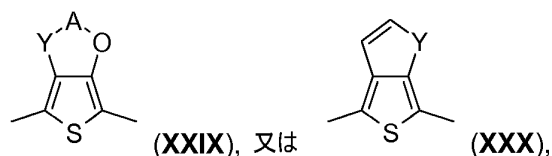
酸素に隣接していない炭素原子が酸素によって置換されてよい $C_2 - C_{18}$ アルキレンジオキシは、例えば、式 $-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-$ の基である。

【 0 0 8 5 】

式 X I の基の置換基 $R^{22} \sim R^{26}$ としての炭素数 25 以下の脂肪族、脂環式、脂環式 - 脂肪族、芳香族、芳香族 - 脂肪族、芳香族複素環又は芳香族複素環 - 脂肪族基は上記で規定された意味を有する。式 X I の好ましい基は 4 - ビフェニル基であり、これは非置換であるか又は上記の用語の範囲内で置換されてよい。

【 0 0 8 6 】

R^6 及び R^7 が一緒になってアルキレン又はアルケニレンを表し、これらは両方とも酸素及び / 又は硫黄を介してチエニル残基に結合されてよく且つ両方とも炭素数 25 以下であってよい、式 I V の 2 価基は、例えば、以下の式

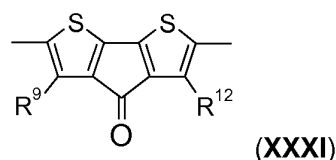


の基であり、その式中、A は炭素数 25 以下の直鎖状又は分枝鎖状のアルキレン、好ましくは 1 つ以上のアルキル基によって置換されてよいエチレン又はプロピレンを表し、且つ Y は酸素又は硫黄を表す。例えば、式 $-Y-A-O-$ の 2 価基は $-O-CH_2-CH_2-O-$ 又は $-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ を表す。

【 0 0 8 7 】

R^{10} 及び R^{11} が一緒になってオキシを表す式 V I の 2 価基は、以下の式

【 化 1 0 7 】



の基である。

【 0 0 8 8 】

酸素に隣接していない炭素原子が酸素によって置換されてよい $C_1 - C_{18}$ アルコキシは、例えば、式 $-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 、 $-O-(CH_2)_2OCH_3$ 、 $-O-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$ 、 $-O-CH_2-O-CH_3$ 、 $-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ 、 $-O-CH_2CH_2CH_2-O-CH(CH_3)$ 、 $-O-[CH_2CH_2O]_{n'}-CH_3$ (式中、 $n' = 1 - 10$)、 $-O-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ 及び $-O-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ の内の 1 つの基である。

【 0 0 8 9 】

用語「カルバモイル基」は典型的には $C_1 - C_{18}$ カルバモイルラジカル、好ましくは $C_1 - C_8$ カルバモイルラジカルであり、これは非置換又は置換の、例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、*n*-ブチルカルバモイル、*tert*-ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルバモイル又はピロリジノカルバモイルであってよい。

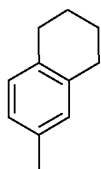
【 0 0 9 0 】

ハロゲンはフルオロ、クロロ、ブromo又はヨードである。

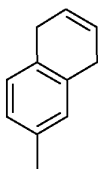
【 0 0 9 1 】

互いに隣接している 2 つの基 $R^{22} \sim R^{26}$ が一緒になって炭素数 8 以下のアルキレン又はアルケニレンを表し、それによって環を形成する式 X I の基は、例えば、以下の式

【化 1 0 8】



(XXXII), 又は



(XXXIII),

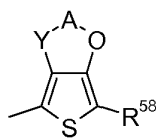
の基であり、その際、式 XXXII の基において R^{23} 及び R^{24} は一緒に 1, 4 - ブチレンを表し、式 XXXIII の基において R^{23} 及び R^{24} は一緒に 1, 4 - ブト - 2 - エン - イレンを表す。

10

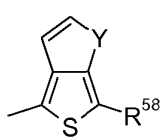
【0 0 9 2】

R^{27} 及び R^{28} が一緒になってアルキレン又はアルケニレンを表し、これらは両方とも酸素及び / 又は硫黄を介してチエニル残基に結合されてよく且つ両方とも炭素数 2 5 以下であってよい、式 XII の基は、例えば、以下の式

【化 1 0 9】



(XXXIV), 又は



(XXXV),

20

の基であり、その式中、A は炭素数 2 5 以下の直鎖状又は分枝鎖状のアルキレン、好ましくは 1 つ以上のアルキル基によって置換されてよいエチレン又はプロピレンを表し、且つ Y は酸素又は硫黄を表す。例えば、式 - Y - A - O - の 2 価基は - O - CH₂ - CH₂ - O - 又は - O - CH₂ - CH₂ - CH₂ - O - を表す。

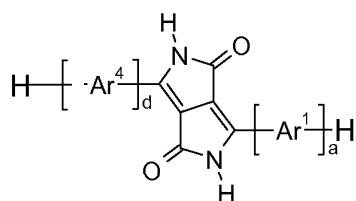
【0 0 9 3】

式 I の化合物は公知の方法によって製造できる。

【0 0 9 4】

可能な製造経路は、以下の式

【化 1 1 0】

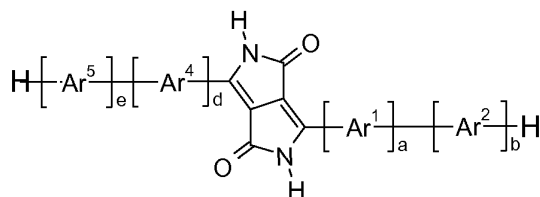


(XXXIV),

30

(式中、a 及び d は 1 を表し、Ar¹ 及び Ar⁴ は上記で示された意味を有する) の化合物から出発するか、又は、以下の式

【化 1 1 1】



(XXXV),

40

(式中、a 及び d は 1 を表し、b 及び e は 1 を表し、且つ Ar¹、Ar⁴、Ar² 及び Ar⁵ は上記で示された意味を有する) の化合物から出発する。

【0 0 9 5】

式 XXXIV 及び XXXV の前記出発化合物は、US 4, 579, 949 号に記載されるように (強塩基の存在下で) 1 モルのジスクシネート、例えば、ジメチルスクシネート

50

と、1モルの式 $H - Ar^1 - CN(XXXVI)$ 、又は $H - Ar^4 - CN(XXXVII)$ のニトリル、又は
1モルの式 $H - Ar^2 - Ar^1 - CN(XXXVIII)$ 、又は $H - Ar^5 - Ar^4 - CN(XXXIX)$ のニトリルとを反応させることによって得られる。

【0096】

あるいは、式 $XXXIV$ 及び $XXXV$ の前記出発化合物は、US特許第4,659,775号に記載される通りに、ニトリルと、好適なエステル、例えば、ピロリノン-3-カルボン酸エステル誘導体とを反応させることによって得られる。

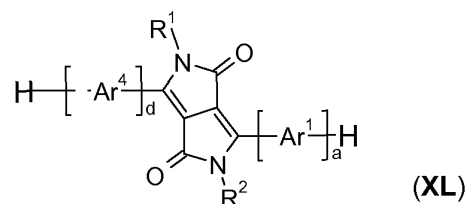
【0097】

次に、基 R^1 及び R^2 の導入のために、例えば、炭酸カリウムなどの適した塩基の存在下で、例えば、N-メチル-ピロリドンなどの適した溶剤中で、こうして得られた式 $XXXIV$ の化合物又はこうして得られた式 $XXXV$ の化合物と、式 $R^1 - Br$ 又は $R^2 - Br$ の臭化物とを反応させることによってN-アルキル化する。この反応は、室温から約180℃まで、好ましくは約100℃から約170℃まで、例えば、140℃の温度で行われる。

【0098】

こうして得られた式 XL

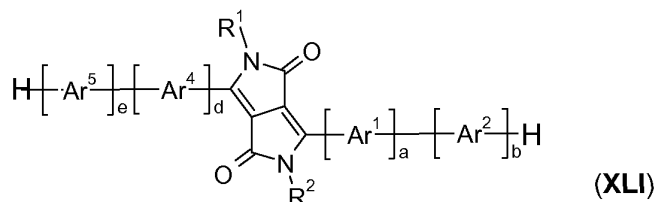
【化112】



(式中、 a 及び d は1を表し、且つ R^1 、 R^2 、 Ar^1 及び Ar^4 は上記で示された意味を有する)

の化合物、又はこうして得られた式 $XL I$

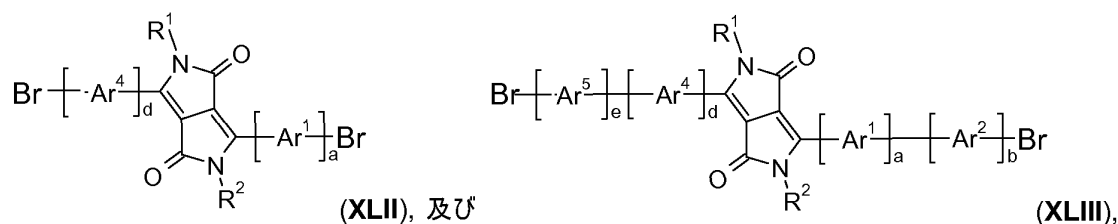
【化113】



(式中、 a 及び d は1を表し、 b 及び e は1を表し、且つ R^1 、 R^2 、 Ar^2 及び Ar^5 は上記で示された意味を有する)

の化合物と、N-ブロモスクシンイミドのような好適な臭素化剤とを反応させると、それぞれ、以下の式

【化114】



の化合物が得られる。

【0099】

臭素化は、2当量のN-ブロモ-スクシンイミドを-30℃～+50℃、好ましくは-10℃～室温、例えば、0℃で使用して、クロロホルムなどの適した溶剤中で行う。

【0100】

従って、式XLII又はXLIIIの化合物は、更なる基 Ar^2-H 、 Ar^5-H 、 Ar^3-R^3 、及び Ar^6-R^4 を段階的に付加することによって「側鎖延長」されてよい。これらの基の段階的な付加は、例えば、式XLII又はXLIIIの化合物と、式 $(R^{59})_3Sn-Ar(XLIV)$ （式中、 R^{59} は C_{1-7} アルキル、例えば、ブチルを表し、 Ar は Ar^2-H 、 Ar^5-H 、 Ar^3-R^3 、又は Ar^6-R^4 を表す）の好適な錫化合物とを反応させることによって行うことができる。

【0101】

反応は、適したパラジウム触媒、例えば、 $Pd(P[C_6H_5]_3)_4$ の存在下で、適した溶剤、例えば、芳香族炭化水素溶剤、例えば、トルエン中で、約50～180の温度で、例えば、還流下で、且つとりわけ乾燥溶剤の使用を含む、不活性条件下で、行われる。冷却後、反応混合物を、例えば、二重層シリカゲル/Hyflo（登録商標）上で濾過し、濃縮し且つ例えば、メタノールの添加によって、所望の化合物を沈殿させてよい。

10

【0102】

追加のチエニル残基による式XLII又はXLIIIの化合物の「側鎖延長」は、例えば、テトラヒドロフラン中の2-チエニルボロン酸ピナコールエステル、 $Pd_2(dba)_3$ [トリス（ジベンジリデンアセトン）-ジ-パラジウム] 及びトリ-tert-ブチル-ホスホニウム-テトラフルオロボレートの混合物との反応によっても行うことができる。

20

【0103】

2-チエニルボロン酸ピナコールエステルは、例えば、置換又は非置換のチオフェンをn-ブチル-リチウム及びジイソプロピルアミンから製造された混合物に添加することによって並びに2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランをこうして得られた混合物に添加することによって得られてよい。

【0104】

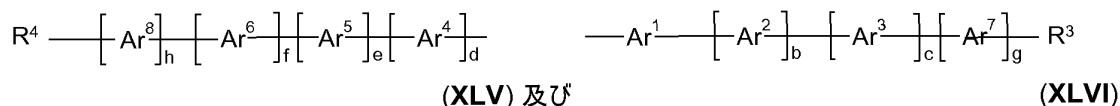
同様に、追加のフェニル又はビフェニル残基による式XLII又はXLIIIの化合物の「側鎖延長」は、フェニル-ボロン酸ピナコールエステル又はビフェニル-ボロン酸ピナコールエステルを用いて行ってよい。

【0105】

あるいは、式Iで示され、その式中、以下の式

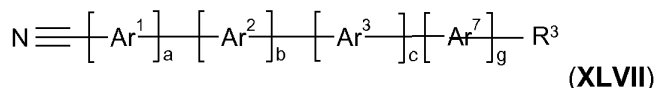
30

【化115】



の側鎖が互いに同一である化合物の製造のために、完全な側鎖を最初にビルドアップし、次いで以下の式

【化116】



40

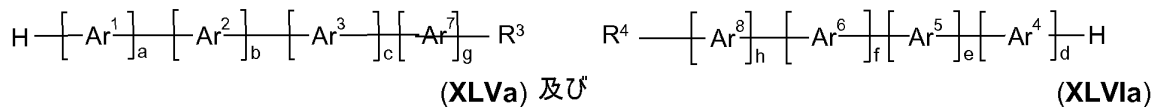
のニトリルと、適したジスクシネート、例えば、ジ-tert-アミルスクシネートとを反応させることも可能である。例えば、塩化鉄(III) ($FeCl_3$)、ナトリウム、及びtert-アミルアルコールの混合物を60～160、例えば、110に加熱し、その後、式XLVIIのニトリルとジ-tert-アミルスクシネートとの混合液を滴加してよい。反応が完了するまで、例えば、約19時間110で、反応混合液を撹拌した後、反応混合液を水-メタノール混合物中に注ぎ込む。

【0106】

完全な側鎖を有する以下の式

50

【化 1 1 7】



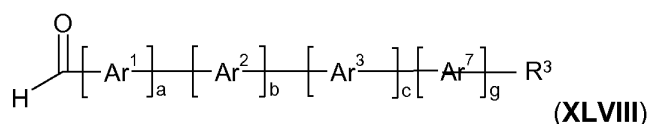
の化合物は、例えば、最初に式 $\text{Br} - \text{Ar}^1$ などのプロモ誘導体とマグネシウムとをジエチルエーテル中で反応させ、次いでこうして得られたグリニャール溶液を、 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ 及び式 $\text{Br} - \text{Ar}^2$ 又は $\text{Br} - \text{Ar}^2 - \text{Br}$ のモノ - 又は、必要であれば、ジプロモ化合物などのジエチルエーテル溶液にそれぞれ添加することによって製造できる。

【0107】

10

式 XLVIa の化合物の式 XLVII のニトリルへの変換は、例えば、式 XLVIa の化合物の、例えば、トルエン溶液を、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を、N - ホルミルメチルアニリンの、例えば、トルエン溶液に添加することによって得られた反応混合液に添加し、且つ以下の式

【化 1 1 8】



の得られたアルデヒドと、例えば、ジメチルホルムアミド中の硫酸ヒドロキシルアミンとを反応させることによって行ってよい。

20

【0108】

こうして得られた式 I の化合物（式中、 R^1 及び R^2 が水素である）は、次に、例えば、同様に上記の通り、N - アルキル化によって、又はそれらの溶液及びジメチルホルムアミド中の炭酸カリウムを加熱し、その後、 $\text{R}^1 - \text{Br}$ 又は $\text{R}^2 - \text{Br}$ を添加することによって、又は式 $\text{R}^1 - \text{I}$ 又は $\text{R}^2 - \text{I}$ の適したヨウ化物と反応させることによって、式 I の所望の最終生成物（式中、 R^1 及び R^2 が、例えば、脂肪族、脂環式、脂環式 - 脂肪族、又は芳香族 - 脂肪族基、特にかかる炭化水素基などである）に変換してよい。例えば、式 I の化合物（式中、 R^1 及び R^2 が水素である）の混合物を、好ましくは、例えば、約 0 ~ 10 の間の温度、例えば、約 5 に冷却しながら、好適な強塩基、例えば、アルカリ金属水素化物、例えば、水素化ナトリウムなどの適した水素化物を用いて、N - メチル - ピロリドン中で処理する。その後、式 $\text{R}^1 - \text{I}$ 又は $\text{R}^2 - \text{I}$ のヨウ化物を添加する。 R^1 及び R^2 は好ましくは同一である。

30

【0109】

本発明は新規な出発材料、特に式 I の化合物（式中、 R^1 及び R^2 のうち 1 つ又は両方が水素である）、好ましくは式 I の最終生成物のような半導体素子中の半導体層としても使用され得るかかる化合物にも関する。

【0110】

式 I の化合物は、明らかな p 型のトランジスタ挙動を示し、且つ半導体素子中の半導体層として使用できる。従って、本発明は、半導体の有効な手段として式 I の化合物を含む半導体素子にも関する。

40

【0111】

本発明は、特に、それぞれ、式 A - 1 ~ A - 54 を有する化合物から選択される実施例に記載された式 I の化合物を半導体の有効な手段として含む半導体素子に関し、これは請求項 10 に記載されている。

【0112】

好ましくは、本発明は、式 A - 1 ~ A - 54 を有する化合物から選択される一般式 I の化合物をそれぞれ半導体の有効な手段として含む半導体素子に関し、これは請求項 10 に記載されている。

【0113】

50

好ましくは、前記半導体素子は、ダイオード、フォトダイオード、センサ、有機電界効果トランジスタ（O F E T）、フレキシブルディスプレイ又は太陽電池用のトランジスタ、又はダイオード及び／又は有機電界効果トランジスタ、及び／又は太陽電池を含む素子である。多数の種類の半導体素子がある。全てに共通するのは、1つ以上の半導体材料の存在である。半導体素子は、例えば、S. M. SzeによってPhysics of Semiconductor Devices, 第2版, John Wiley and Sons, New York (1981年)に記載されている。かかる素子は、整流器、トランジスタ（p - n - p、n - p - n、及び薄膜トランジスタを含む多くの種類がある）、発光半導体素子（例えば、ディスプレイ用途における有機発光ダイオード又は例えば、液晶ディスプレイにおけるバックライト）、光伝導体、電流制限器、太陽電池、サーミスタ、p - n 接合、電界効果ダイオード、ショットキーダイオード、及びその他を含む。それぞれの半導体素子において、半導体材料は1つ以上の金属及び／又は絶縁体と組み合わせられて素子を形成する。半導体素子は、公知の方法、例えばPeter Van ZantによってMicrochip Fabrication, 第四版, McGraw-Hill, New York (2000年)に記載される方法によって製造又は生産できる。特に、有機電子部品は、D. R. GamotaらによってPrinted Organic and Molecular Electronics, Kluwer Academic Publ., Boston, 2004に記載される通りに製造できる。

10

【0114】

特に有用な種類のトランジスタ素子、薄膜トランジスタ（T F T）は、一般に、ゲート電極、ゲート電極上のゲート誘電体、ゲート誘電体に隣接するソース電極及びドレイン電極、及びゲート誘電体に隣接し且つソース電極及びドレイン電極に隣接する半導体層を含む（例えばS. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 第二版, John Wiley and Sons, 第492頁, New York (1981年)を参照のこと）。それらの成分を様々な配置で組み立てることができる。更に具体的には、有機薄膜トランジスタ（O T F T）は有機半導体層を有する。

20

【0115】

典型的には、製造、試験及び／又は使用の間、基板がO T F Tを支えている。場合により、基板はO T F Tに対する電氣的な機能を提供できる。有用な基板材料は有機及び無機材料を含む。例えば、該基板は、シリコン、無機ガラス、セラミック箔、ポリマー材料（例えば、アクリル、ポリエステル、エポキシ、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリケトン、ポリ（オキシ - 1, 4 - フェニレンオキシ - 1, 4 - フェニレンカルボニル - 1, 4 - フェニレン）（時として、ポリ（エーテルエーテルケトン）又はP E E Kを指す）、ポリノルボルネン、ポリフェニレンオキシド、ポリ（エチレンナフタレンジカルボキシレート）（P E N）、ポリ（エチレンテレフタレート）（P E T）、ポリ（フェニレンスルフィド）（P P S））、充填されたポリマー材料（例えば、繊維強化プラスチック（F R P））、及び被覆された金属箔の、種々の適切な形態を含むシリコン材料を含んでよい。

30

【0116】

ゲート電極は任意の有用な導電性材料であってよい。例えば、ゲート電極は、ドーブされたシリコン、又は金属、例えば、アルミニウム、クロム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、タンタル、及びチタンを含んでよい。導電性酸化物、例えば、インジウム錫酸化物（I T O）、又はカーボンブラック／グラファイト又はコロイド状銀分散液からなり、任意にポリマーバインダーを含有する導電インク／ペーストも使用できる。導電性ポリマー、例えば、ポリアニリン又はポリ（3, 4 - エチレンジオキシチオフェン）／ポリ（スチレンスルホネート）（P E D O T : P S S）もまた使用できる。さらには、これらの材料の合金、組み合わせ、及び多層が有用である。一部のO T F Tでは、同じ材料がゲート電極機能を提供でき、また基板の支持機能も提供できる。例えば、ドーブされたシリコンはゲート電極として機能でき、且つO T F Tを支持することができる。

40

【0117】

ゲート誘電体は一般にゲート電極上に提供される。このゲート誘電体は、ゲート電極をO T F T素子の残りの部分から電氣的に絶縁する。ゲート誘電体のために有用な材料は、

50

例えば、無機の電気絶縁体材料を含むことができる。

【0118】

ゲート誘電体（絶縁体）は、例えば、J. Veresら、Chem. Mat. 2004, 16, 4543又はA. Facchettiら、Adv. Mat. 2005, 17, 1705に記載されるように、例えば、酸化物、窒化物などの材料であってよく、又はこれは強誘電体絶縁体（例えば、有機材料、例えば、ポリ（ビニリデンフッ化物／トリフルオロエチレン又はポリ（*m*-キシリレンアジパミド））の系統から選択される材料であってよく、又はこれは有機ポリマー絶縁体（例えば、ポリ（メタクリレート）、ポリ（アクリレート）、ポリイミド、ベンゾシクロブテン（BCB）、パリレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール（PVP）、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート）であってよい。ゲート誘電体のために有用な材料の特定の例は、ストロンチウム酸塩、タンタル酸塩、チタン酸塩、ジルコン酸塩、アルミニウム酸化物、シリコン酸化物、タンタル酸化物、チタン酸化物、シリコン窒化物、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、セレン化亜鉛、及び硫化亜鉛を含み、 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ （PZT）、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 、 $BaMgF_4$ 、 $Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ （BZT）を含むがこれらに限定されない。さらには、これらの材料の合金、ハイブリッド材料（例えば、ポリシロキサン又はナノ粒子充填ポリマー）の組み合わせ、及び多層をゲート誘電体のために使用できる。誘電体層の厚さは、例えば、約10～1000nmであり、更に特定の厚さは約100～500nmであり、0.1～100ナノファラッド（nF）の範囲のキャパシタンスを与える。

10

20

【0119】

ソース電極及びドレイン電極は、ゲート誘電体によってゲート電極から分離される一方、有機半導体層はソース電極及びドレイン電極の上又は下であってよい。ソース電極及びドレイン電極は、低抵抗のオーミック接触を半導体層に好都合に与える任意の有用な導電性材料であってよい。有用な材料は、ゲート電極について上記された殆どのそれらの材料、例えばアルミニウム、バリウム、カルシウム、クロム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金、チタン、ポリアニリン、PEDOT:PSS、他の導電性ポリマー、それらの合金、それらの組み合わせ、及びそれらの多層を含む。当該技術分野で公知の通り、それらの材料の一部はn型半導体材料と共に使用するのに適しており、他はp型半導体材料と共に使用するのに適している。

30

【0120】

薄膜電極（即ち、ゲート電極、ソース電極、及びドレイン電極）は、任意の有用な手段、例えば、物理蒸着法（例えば、熱蒸着又はスパッタリング）、又は（インクジェット）印刷法によって提供できる。これらの電極のパターニングは、公知の方法、例えば、シャドウマスク、付加的なフォトリソグラフィ、減法的なフォトリソグラフィ、印刷、マイクロ接触印刷、及びパターン塗布によって達成できる。

【0121】

本発明は更に薄膜トランジスタ素子であって、
基板上に配置された複数の電気伝導性ゲート電極；
前記電気伝導性ゲート電極の上に配置されたゲート絶縁層；
前記絶縁体層上に配置された電気伝導性ソース電極とドレイン電極との複数の対（それぞれの前記対はそれぞれの前記ゲート電極と一直線になっている）；
前記ゲート電極に実質的に重なり合う前記絶縁層上のソース電極とドレイン電極との間のチャンネルに配置された有機半導体層を含み、その際、前記有機半導体層は式Iの化合物を含む、薄膜トランジスタ素子を提供する。

40

【0122】

本発明は更に、薄膜トランジスタ素子の製造方法において、
複数の電気伝導性ゲート電極を基板の上に堆積させる工程；
ゲート絶縁体層を前記電気伝導性ゲート電極の上に堆積させる工程；
電気伝導性ソースとドレイン電極との複数の対を、それぞれの前記対がそれぞれの前記ゲ

50

ート電極と一直線になるように前記層の上に堆積させる工程；

式Ⅰの化合物を含む前記層が実質的に前記ゲート電極に重なり、それによって薄膜トランジスタ素子を製造するように前記絶縁体層の上に式Ⅰの化合物を含む層を堆積させる工程を含む薄膜トランジスタ素子の製造方法を提供する。

【 0 1 2 3 】

式Ⅰの化合物を含む上述の層は、追加的に少なくとももう１つの材料を含んでよい。他の材料は、式Ⅰの別の化合物、半導体ポリマー、ポリマーバインダー、式Ⅰの化合物とは異なる有機小分子、カーボンナノチューブ、フラーレン誘導体、無機粒子（量子ドット、量子ロッド、量子トライポッド、 TiO_2 、 ZnO など）、導電性粒子（ Au 、 Ag など）、及び絶縁体材料、例えば、ゲート誘電体について記載されたもの（ PET 、 PS など）であってよいが、これらに限定されない。上記の通り、半導体層は式Ⅰの１つ以上の小分子及びポリマーバインダーの混合物から構成されてもよい。式Ⅰの小分子とポリマーバインダーとの比は５～９５パーセントであってよい。好ましくは、ポリマーバインダーは半結晶ポリマー、例えば、ポリスチレン（ PS ）、高密度ポリエチレン（ HDPE ）、ポリプロピレン（ PP ）及びポリメチルメタクリレート（ PMMA ）である。この技術を用いて、電気的性能の劣化を回避できる（ $\text{WO}2008/001123\text{A}1$ 号を参照のこと）。

10

【 0 1 2 4 】

ヘテロ接合太陽電池（バルクヘテロ接合型太陽電池）の場合、活性層は、好ましくは式Ⅰの化合物の混合物と、フラーレン、例えば、 $[\text{60}]\text{PCBM}$ （＝ $6,6$ -フェニル- C_{60} -酪酸メチルエステル）、又は $[\text{70}]\text{PCBM}$ とを、 $1:1\sim1:3$ の質量比で含む。メタノフラーレンフェニル- C_{60} -酪酸メチルエステル（ $[\text{60}]\text{PCBM}$ ）、即ち、 $1-[\text{3}-(\text{メトキシ-カルボニル})\text{プロピル}]-1$ -フェニル- $[\text{6,6}]\text{C}_{60}-3'$ - H -シクロプロパ $[\text{1},9][\text{5},6]$ フラーレン- C_{60} - $1\text{h}-3'$ -ブタン酸 $3'$ -フェニルメチルエステルが、有効な溶液処理可能な n 型有機半導体である。これを C_{60} などのナノ粒子を有する共役ポリマーとブレンドする。

20

【 0 1 2 5 】

任意の適した基板は、式Ⅰの化合物の薄膜を製造するために使用できる。好ましくは、上記の薄膜を製造するために使用される基板は、金属、シリコン、プラスチック、紙、被膜紙、織物、ガラス又は被膜ガラスである。

30

【 0 1 2 6 】

あるいは、 TFT は、例えば、熱的に成長した酸化物層で覆われた高度にドーブしたシリコン基板の上に、式Ⅰの化合物を溶液堆積し、その後、真空蒸着し且つソース電極及びドレイン電極をパターン形成することによって製造される。

【 0 1 2 7 】

更に別の手法では、 TFT は、ソース電極及びドレイン電極を、熱的に成長した酸化物で覆われた高度にドーブしたシリコン基板の上に堆積し、次いで式Ⅰの化合物を溶液堆積して薄膜を形成することによって製造される。

【 0 1 2 8 】

ゲート電極は、基板上のパターン形成された金属ゲート電極又は導電性材料、例えば、導電性ポリマーであってもよく、これを次に絶縁体で被覆し、該絶縁体は、パターン形成されたゲート電極上に、溶液塗布又は真空蒸着のいずれかによって適用される。

40

【 0 1 2 9 】

任意の適した溶剤は、式Ⅰの化合物を溶解及び／又は分散させるために使用できるが、但し、これは不活性であり且つ従来の乾燥手段（例えば、熱、減圧、気流等の適用）によって、基板から部分的に、又は完全に除去されてよい。本発明の半導体の処理に適した有機溶剤として、芳香族、又は脂肪族炭化水素、ハロゲン化、例えば塩素化又はフッ素化炭化水素、エステル、エーテルアミド、例えば、クロロホルム、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、テトラリン、アニソール、キシレン、エチルアセテート、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ブ

50

ロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。次に、溶液及び／又は分散液を、例えば、スピンコーティング、ディップコーティング、スクリーン印刷、マイクロ接触印刷、ドクターブレードなどの方法、又は当該技術分野で公知の他の溶液適用技術によって基板の上に適用して半導体材料の薄膜を得る。

【0130】

用語「分散液」は、溶剤中に完全に溶解していない式Ⅰの化合物を含む任意の組成物を包含する。分散は、式Ⅰの少なくとも１つの化合物を含む組成物、又は式Ⅰの化合物を含有する混合物、及び溶剤を選択すること、その際、ポリマーは室温にて溶剤中で低い溶解度を示すが、高温にて溶剤中で高い溶解度を示し、その際、該組成物は、高温が撹拌なしに第１の低温まで下がる時にゲル化する；

10

少なくとも一部の式Ⅰの化合物を高温で溶剤中に溶解すること；該組成物の温度を高温から第１の低温まで下げること；ゲル化を阻害するために該組成物を撹拌すること、その際、撹拌は、組成物の高温を、第１の低温まで下げる前に、それと同時に、又はその後を開始する；組成物の層を堆積させること、その際、組成物は高温よりも低い第２の低温である組成物の層を堆積させること；及び少なくとも部分的に層を乾燥させることによってなされる。

【0131】

分散液は、（a）溶剤、バインダー樹脂、及び任意に分散剤を含む連続相、及び（b）本発明の式Ⅰの化合物、又は式Ⅰの化合物を含有する混合物を含む分散相から構成されてもよい。式Ⅰの化合物の溶剤への溶解性の程度は、例えば、０．５％～約２０％の溶解度、特に１％～約５％の溶解度で変化してよい。

20

【0132】

好ましくは、有機半導体層の厚さは約５～約１０００nmの範囲であり、特に該厚さは約１０～約１００nmの範囲である。

【0133】

式Ⅰの化合物は、半導体素子の有機半導体層として、単独で又は組み合わせて使用できる。層は、任意の有用な手段、例えば、蒸着及び印刷技術によって提供できる。有機溶剤に十分に溶解可能な式Ⅰの化合物は、溶液堆積され且つパターン形成（例えば、スピンコーティング、ディップコーティング、インクジェット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、マイクロ接触（ウェーブ）印刷、ドロップ又はゾーンキャストリング、又は他の公知の技術）されてよい。

30

【0134】

式Ⅰの化合物は、複数のOTFTを含む集積回路で並びに種々の電子物品で使用できる。かかる物品として、例えば、高周波識別（RFID）タグ、フレキシブルディスプレイ用のバックプレーン（例えば、個人用コンピュータ、携帯電話、又はハンドヘルドデバイス用）、スマートカード、メモリ素子、センサ（例えば、光、画像、生物、化学、機械又は温度のセンサ）、特にフォトダイオード、又はセキュリティデバイスなどが挙げられる。その両極性のために、該材料は有機発光トランジスタ（OLET）中でも使用できる。

40

【0135】

本発明は、式Ⅰの化合物を含む有機光起電力（PV）素子光起電（太陽電池）を提供する。

【0136】

PV素子は、この順番で：

- （a）カソード（電極）、
- （b）任意にトランジスタ層、例えば、アルカリハロゲン化物、特にフッ化リチウム、
- （c）光活性層、
- （d）任意に平坦化層、
- （e）アノード（電極）、

50

(f) 基板
を含む。

【 0 1 3 7 】

光活性層は式 I の化合物を含む。好ましくは、光活性層は、電子供与体及び受容体材料としての、式 I の化合物、例えば、フラーレン、特に電子受容体としての、機能化フラーレン P C B M で作られている。上述の通り、光活性層はポリマーバインダーを含有してもよい。式 I の小分子とポリマーバインダーとの比は 5 ~ 9 5 パーセントであってよい。好ましくは、ポリマーバインダーは半結晶ポリマー、例えば、ポリスチレン (P S)、高密度ポリエチレン (H D P E)、ポリプロピレン (P P) 及びポリメチルメタクリレート (P M M A) である。

10

【 0 1 3 8 】

本発明において有用なフラーレンは、広範のサイズ (分子当たりの炭素原子の数) を有してよい。本願明細書で使用されるフラーレンとの用語は、バックミンスターフラーレン (C ₆₀) 及び関連する「球状」フラーレン並びにカーボンナノチューブを含む、純粋な炭素の種々のケージ状分子を含む。フラーレンは例えば、C₂₀ - C₁₀₀₀ の範囲の当該技術分野において公知のものから選択してよい。好ましくは、フラーレンは C₆₀ ~ C₉₀ の範囲から選択される。最も好ましくは、フラーレンは C₆₀ 又は C₇₀、例えば、[6 0] P C B M、又は [7 0] P C B M である。化学的に変性したフラーレンを利用することも許容されるが、但し、変性フラーレンは受容体型及び電子移動特性を保持する。受容体材料も式 I の別のポリマー又は任意の半導体ポリマーからなる群から選択される材料であってよいが、但し、ポリマーは受容体型及び電子移動特性、有機小分子、カーボンナノチューブ、無機粒子 (量子ドット、量子ロッド、量子トライポッド、T i O₂、Z n O など) を保持する。

20

【 0 1 3 9 】

電極は好ましくは金属又は「金属代替物」から構成されている。本願明細書では「金属」との用語は、本質的に純粋な金属 (例えば、M g) から構成された材料、さらには 2 種以上の本質的に純粋な金属 (例えば、M g 及び A g が一緒になって、M g : A g と示される) から構成された材料である金属合金をも包含するために使用されている。本願明細書では「金属代替物」との用語は、通常の実義内の金属ではないが、ある適切な用途において望ましい金属様特性を有する金属を意味する。一般に使用される電極用の金属代替物及び電荷移動層は、ドーピングしたワイドバンドギャップ半導体、例えば、透明導電酸化物、例えば、インジウム錫酸化物 (I T O)、ガリウムインジウム錫酸化物 (G I T O)、及び亜鉛インジウム錫酸化物 (Z I T O) を含み得る。別の適した金属代替物は、透明な導電性ポリマーのポリアニリン (P A N I) 及びその化学的類似種、又は P E D O T : P S S である。金属代替物は、更に広範の非金属材料から選択されてよく、その際、「非金属」との用語は広範の材料を包含することを意味するが、但し、該材料はその化学的に結合されていない形態で金属を含んでいない。高度に透明な非金属の低抵抗カソード又は高効率の低抵抗の金属 / 非金属化合物カソードは、例えば、U S - B - 6 , 4 2 0 , 0 3 1 号及び U S - B - 5 , 7 0 3 , 4 3 6 号に開示されている。

30

【 0 1 4 0 】

基板は、例えば、プラスチック (可撓性の基板)、又はガラス基板であってよい。

40

【 0 1 4 1 】

本発明の別の好ましい実施態様において、平坦化層はアノードと光活性層との間に位置している。この平坦化層にとって好ましい材料は、3 , 4 - ポリエチレンジオキシチオフエン (P E D O T)、又は 3 , 4 - ポリエチレンジオキシチオフエン : ポリ - スチレン - スルホネート (P E D O T : P S S) の膜を含む。

【 0 1 4 2 】

本発明の好ましい実施態様において、光電池は、例えば、U S - B - 6 , 9 3 3 , 4 3 6 号に記載される通り、インジウム / 錫酸化物 (I T O) で作られた電極層が適用される透明なガラス担体を含む。この電極層は一般に比較的粗い表面構造を有するので、該層は

50

、ドーピングにより導電性にされるポリマー、典型的にはPEDOTで作られた平坦化層で覆われる。光活性層は2つの成分で作られており、該層は、適用法に応じて、例えば、100nm～数μmの層厚さを有し、且つこの平坦化層の上に適用される。光活性層は、電子供与体としての式Iの化合物、及び電子受容体としてのフラレン、特に機能化フラレンPCBMで作られている。これらの2成分は、溶剤と混合され、溶液として平坦化層の上に、例えば、スピンコーティング法、ドロップキャスト法、ラングミュアプロジェクト(「LB」)法、インクジェット印刷法及び滴下法によって適用される。スキージ法又は印刷法もかかる光活性層で大きな表面を覆うために使用されてよい。典型的なトルエンの代わりに、クロロベンゼンなどの分散剤が好ましくは溶剤として使用される。これらの方法の中では、真空蒸着法、スピンコーティング法、インクジェット印刷法及びキャスト法が、操作の容易さ及び費用を考慮すると特に好ましい。

10

【0143】

スピンコーティング法、キャスト法及びインクジェット印刷法を用いて層を形成する場合、コーティングは、0.01～90質量%の濃度で、適切な有機溶剤、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、アセトニトリル、アニソール、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシド、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン及びそれらの混合物中に、組成物を溶解、又は分散することによって調製された溶液及び/又は分散液を使用して行っ

【0144】

対電極を利用する前に、電気絶縁でなければならない、例えば、0.6nmの層厚さを有する、薄い遷移層を、光活性層に適用する。この例示的な実施態様において、この遷移層は、アルカリハロゲン化物、即ち、フッ化リチウムで作られており、これは0.2nm/分の速度で $2 \cdot 10^{-6}$ トルの真空下で蒸着される。

20

【0145】

ITOが正孔収集電極として使用される場合、電気絶縁遷移層の上に蒸着されるアルミニウムを、電子収集電極として使用する。遷移層の電気絶縁特性は、明らかに、特に、光活性層から遷移層への遷移領域において、電荷担体の交差を妨げる影響が有効であることを防ぐ。

【0146】

本発明の更なる実施態様において、1つ以上の層を、次の層を堆積する前にプラズマで処理してよい。特に、PEDOT: PSS層を堆積する前に、アノード材料に穏やかなプラズマ処理を施すことが有利である。

30

【0147】

PEDOT: PSSの代替物として、Macromol. Rapid Commun. 20, 224-228 (1999)に参照される通り、トリアリールアミンをベースとした架橋性正孔輸送材料を使用してよい。トリアリールアミン材料に加えて、該層は、電子輸送を改善するために電子受容体も含んでよい。かかる化合物はUS2004/0004433号に開示されている。好ましくは、電子受容体材料は1つ以上の有機溶剤に溶解可能である。典型的には、電子受容体材料は、トリアリールアミン材料の0.5～20質量%の範囲で存在する。

40

【0148】

光起電力(PV)素子はまた、いっそう多くの太陽スペクトルを吸収するために、上部で互いに処理される多接合型太陽電池から構成されてもよい。かかる構造は、例えば、Appl. Phys. Lett. 90, 143512 (2007), Adv. Funct. Mater. 16, 1897-1903 (2006)及びWO2004/112161号に記載されている。

【0149】

いわゆる「タンデム太陽電池」は、この順番で：

(a) カソード(電極)、

(b) 任意にトランジスタ層、例えば、アルカリハロゲン化物、特にフッ化リチウム、

(c) 光活性層、

50

(d) 任意に平坦化層、
 (e) 中間電極（例えば、Au、Al、ZnO、TiO₂ など）、
 (f) 任意にエネルギーレベルを合わせるための追加電極
 (g) 任意に遷移層、例えば、アルカリハロゲン化物、特にフッ化リチウム、
 (h) 光活性層、
 (i) 任意に平滑化層
 (j) アノード（電極）
 (k) 基板
 を含む。

【0150】

PV素子は、例えば、US20070079867号及びUS20060013549号に記載される通り、ファイバー上でも処理できる。

【0151】

それらの優れた自己組織化特性のために、式Iの化合物を含む材料又は膜もまた、例えば、US2003/0021913号に記載される通り、LCD又はOLED素子において、配向層中で又は配向層として単独で又は他の材料と一緒に使用できる。

【0152】

以下の実施例は、例示目的のためだけに挙げられており、特許請求の範囲を限定するものではない。全ての部及びパーセントは、特段記載されない限り、質量に対するものである。

【0153】

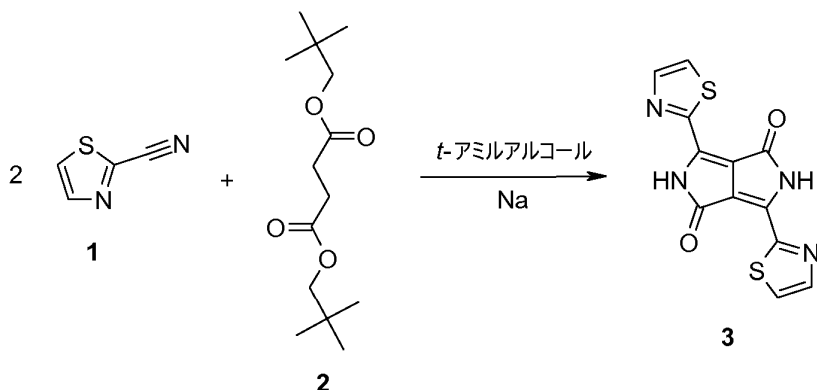
省略形：m.p. 融点；報告されたNMRスペクトルでは、以下の省略形が使用される：d：ダブルット、dd：ダブルダブルット、m：マルチプレット、s：シングレット、t：トリプレット、quint：クインテット、sext：セクステット。

【0154】

実施例

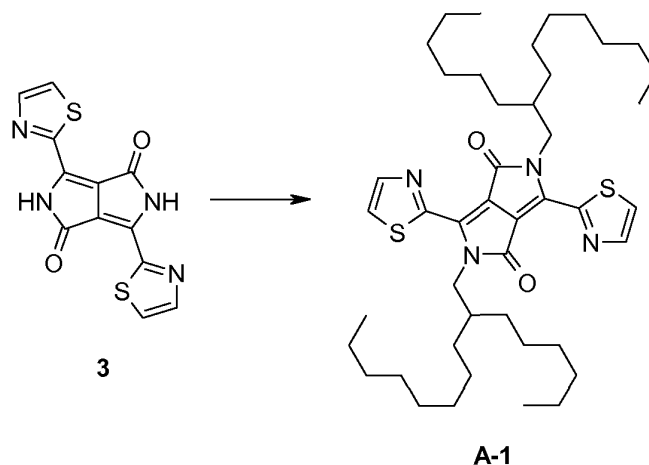
実施例 1

【化119】



a) 三塩化鉄 (FeCl₃) 5 mg、ナトリウム 2.6 g 及び t-アミルアルコール 100 ml の混合物を 110 °C まで 20 分間加熱し、その後、式 1 のチアゾール - 2 - ニトリル 5.0 g 及び式 2 のジ - tert - アミルスクシネート 8.25 g の混合物を滴加する。反応混合物を 110 °C で 3 時間攪拌し、その後、これを酢酸 8.15 g の水 - メタノール混合液 (200 ml / 100 ml) に注ぎ込む。ブフナー濾過及びメタノールを用いる徹底した洗浄によって、5.2 g の式 3 の所望の 1,4 - ジケトピロロ [3,4 - c] ピロール (DPP) 誘導体が暗青色の粉末として得られる：ESI - MS m/z (% intensity) : 303.13 ([M + H]⁺, 100%)。

【化 1 2 0】



10

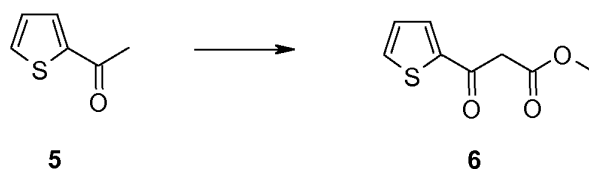
b) 式 3 の 1, 4 - ジケトピロロ [3 , 4 - c] ピロール (DPP) 誘導体 4 g、水 3 ml 中の KOH 2.9 g 及び 1 - ブロモ - 2 - ヘキシル - デシル 18.5 g の N - メチル - ピロリドン (NMP) 溶液 50 ml を 140 °C まで 6 時間加熱する。混合物を水で洗浄し且つジクロロメタンで抽出する。精製はシリカゲル上のカラムクロマトグラフィ及びクロロホルム / メタノールからの沈殿によって達成し、0.4 g の所望の DPP 化合物 A - 1 が青色固体として得られる。ESI - MS m/z (% int.) : 751.93 ([M + H] ⁺ , 100 %)。

20

【 0 1 5 5 】

実施例 2

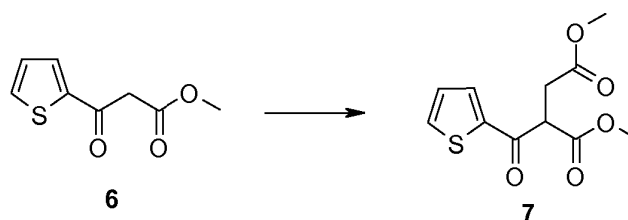
【化 1 2 1】



a) カリウム tert - ブトキシド 554.6 g、炭酸ジメチル 424.2 g 及び無水トルエン 3 L を、攪拌しながら 100 °C に加熱する。300 g の 1 - アセチルチオフェン 5 を 3 時間滴加し且つ 100 °C で 15 時間攪拌する。反応混合液を室温まで冷却して 4 L の氷に注ぐ。水層を分離し且つ 200 ml の酢酸エチルで 2 回抽出する。有機層を合わせて硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発し且つ乾燥すると 363.7 g の 6 が得られる。粗生成物は、更なる精製なしで、次の反応段階に使用される。

30

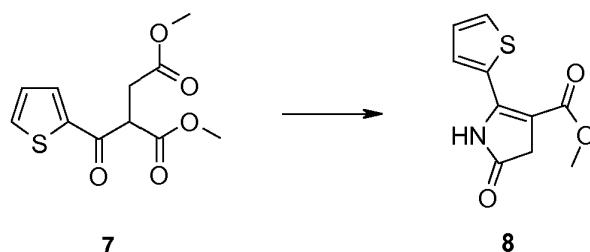
【化 1 2 2】



40

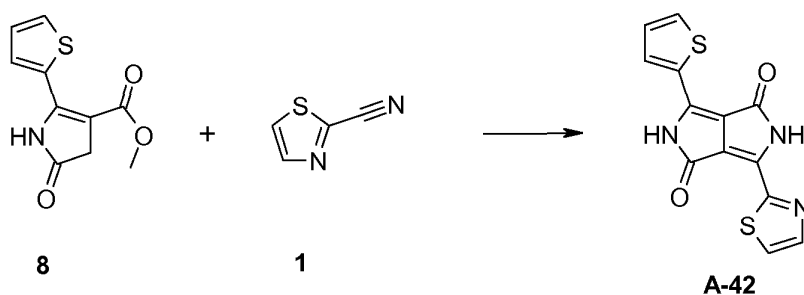
b) 363.7 g の 6、322.7 g のメチルプロモアセテート、288.7 g の炭酸カリウム、1100 ml のアセトン及び 750 ml の 1, 2 - ジメトキシエタンを容器中に置く。混合物を 80 °C で 20 時間攪拌する。混合物を室温まで冷却した後、これを濾過して乾燥させる。460 g の 7 が得られる。粗生成物は、更なる精製なしで、次の反応段階に使用される。

【化 1 2 3】



c) 218 g の 7、643 g の酢酸アンモニウム及び 680 ml の酢酸を 115 で 3 時間攪拌する。反応混合物を室温まで冷却した後、これを 3 L のアセトンに注ぎ込む。生成された固体を分離し、メタノールで洗浄し且つ乾燥させる。99.6 g の 8 が得られる。

【化 1 2 4】

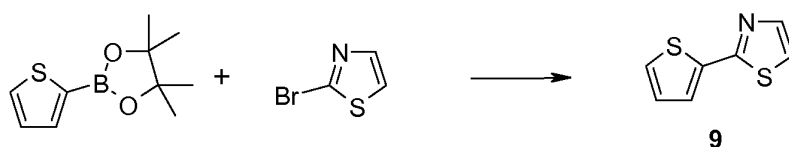


d) a) 三塩化鉄 (FeCl_3) 5 mg、ナトリウム 2 g 及び t - アミルアルコール 40 ml の混合物を 110 まで 20 分間加熱し、その後、3.9 g の式 1 のチアゾール - 2 - ニトリル及び 7.82 g の 8 の混合物を少しずつ添加する。反応混合物を 110 で 3 時間攪拌し、その後、これを酢酸 6.3 g の水 - メタノール混合液 (100 ml / 100 ml) に注ぎ込む。プフナー濾過及びメタノールを用いる徹底した洗浄によって、4.5 g の式 A - 42 の所望の 1.4 - ジケトピロロ [3, 4 - c] ピロール (DPP) 誘導体が暗青色の粉末として得られる: ESI - MS m/z (% int.): 302.15 ($[M+H]^+$, 100%)。

【0156】

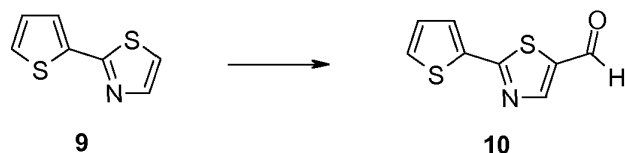
実施例 3

【化 1 2 5】



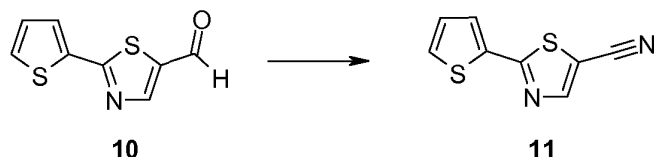
a) 三つ口フラスコにおいて、(予め脱気した) 水 110 ml に溶解したリン酸カリウム (K_3PO_4) 83.6 g を、2 - チオフェン - ボロン酸 20 g、2 - ブロモ - チアゾール 22 g、トリ - tert - ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート ($(t\text{-Bu})_3\text{P}^+\text{HBF}_4^-$) 2.26 g 及びトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 3.57 g の脱気したテトラヒドロフラン溶液 350 ml に添加する。反応混合物を還流温度で一晩加熱する。反応混合物を水でクエンチし且つ酢酸エチルで抽出する。その有機相を硫酸ナトリウムで乾燥し且つ減圧下で蒸発させる。粗生成物をジクロロメタン中でフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製する。6.9 g の 2 - チオフェン - 2 - イル - チアゾール (9) が得られる。 ^1H (CDCl₃): 7.7, 1H, d; 7.5, 1H, d; 7.41H, d; 7.3, 1H, d; 7.1, 1H, dd. ^{13}C (CDCl₃) 170.2 Cq, 162.0 Cq, 143.2 CH, 127.9 CH, 127.6 CH, 126.6 CH, 118, 1CH.

【化 1 2 6】



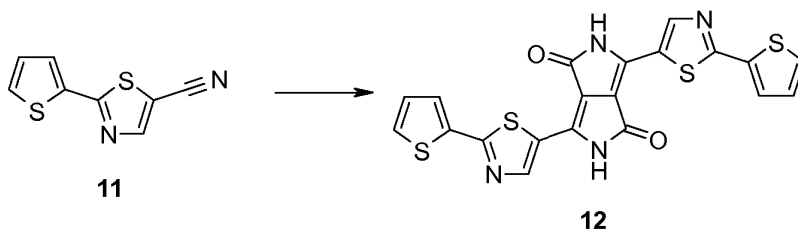
b) 100 ml の三口フラスコにおいて、LDA 溶液は以下の通り調製される：THF 30 ml 中のジイソプロピルアミン 5.12 g を -78 °C まで冷却し、次いでブチリチウム 20.24 ml を 10 分間添加する。反応混合物を -78 °C で 5 分間攪拌し、次いで 0 °C まで温めて 15 分間攪拌する。250 ml の三口フラスコにおいて、THF 60 ml 中の 2-チオフェン-2-イル-チアゾール 7.694 g を -40 °C まで冷却し、次いで LDA 溶液を 1 時間 -40 °C で添加して更に 1 時間攪拌する。ジメチルホルムアミド 10 g を 5 分以内に添加し、更に 10 分間 -40 °C で攪拌する。反応混合物を室温まで温めて一晩攪拌する。反応混合物を水 250 ml でクエンチし且つ酢酸エチル 150 ml で抽出する。その有機相を硫酸ナトリウムで乾燥し且つ減圧下で蒸発させる。粗生成物を、酢酸エチル及びヘキサン の勾配を使用してフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製する。7.1 g の 2-チオフェン-2-イル-チアゾール-5-カルバルデヒド (10) が得られる。 ^1H (CDCl₃) : 10.0, 1H, s, CHO, 8.4, 1H, d; 7.7, 1H, d; 7.6, 1H, d; 7.2, 1H, dd.

【化 1 2 7】



c) ジメチルホルムアミド 45 ml 中の 2-チオフェン-2-イル-チアゾール-5-カルバルデヒド 6.6 g、ヒドロキシルアミン塩酸塩 2.8 g を 150 °C まで 2 時間加熱する。溶剤を減圧下で除去する。粗生成物を、酢酸エチル：ヘキサン = 1：5 中でフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製する。4.7 g の 2-チオフェン-2-イル-チアゾール-5-カルボニトリル (11) が得られる。 ^1H (CDCl₃) : 8.2, 1H, d; 7.6, 1H, d; 7.5, 1H, d; 7.1, 1H, dd. ^{13}C (CDCl₃) 166.8 Cq, 152.5 Cq, 135.6 CH, 130.7 CH, 129.0 CH, 128.5 CH, 111.9 Cq 104.4 Cq.

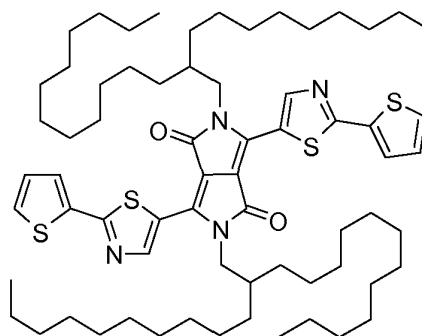
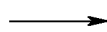
【化 1 2 8】



d) DPP 化合物 12 が実施例 1 a と同様に得られる。MALDI-TOF (pos) : 467.05 MH⁺

【化 1 2 9】

12



A-45

10

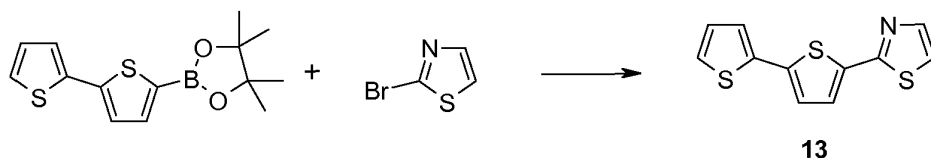
e) 25 ml の三口フラスコにおいて、ジメチルホルムアミド 13 ml 中の 0.28 g の 12 及び 0.2 g の炭酸カリウムを 110 に加熱し且つ 1 時間攪拌する。この反応混合物に、2-デシル-テトラデシルヨージド 0.84 g を 10 分以内に添加し、110 で 21 時間攪拌する。この溶剤を減圧下で除去する。この残留物をクロロホルム 25 ml に溶解し、水 25 ml で抽出する。合わせた有機層を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し且つ減圧下で除去する。粗生成物をクロロホルム中でフラッシュカラムクロマトグラフィーによって更に精製する。0.14 g の所望の生成物 A-45 が得られる。¹H (CDCl₃): 9.3, 2H, d; 7.7, 2H, d; 7.62H, d; 7.2, 2H, dd; 4.04H, d; 1.7, 2H, m, 1.3-1.1 80H, m; 0.9 12H, m.

20

【0 1 5 7】

実施例 4

【化 1 3 0】

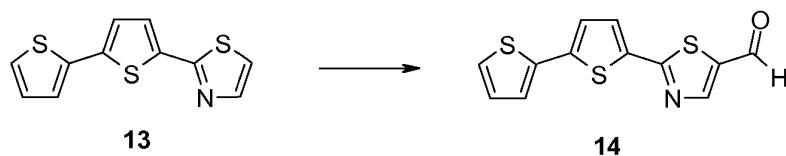


13

30

a) 2-[2, 2']ピチオフェニル-5-イル-チアゾール(13)は、実施例 3)と同様に 5-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-2, 2'-ピチオフェン及び 2-プロモ-チアゾールを使用して得られる。

【化 1 3 1】



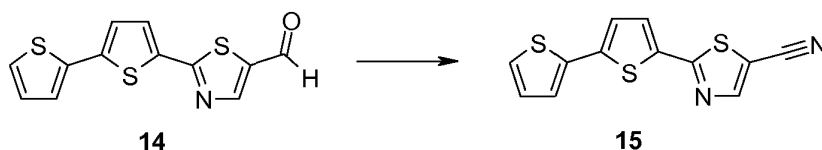
13

14

b) 2-[2, 2']ピチオフェニル-5-イル-チアゾール-5-カルバルデヒド(14)は、実施例 3 b)と同様に得られる。

40

【化 1 3 2】

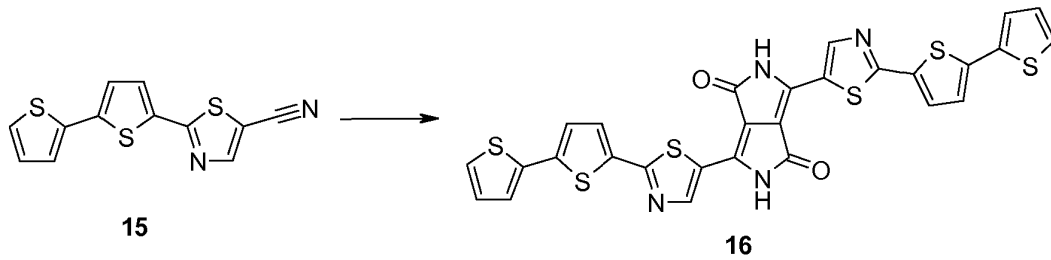


14

15

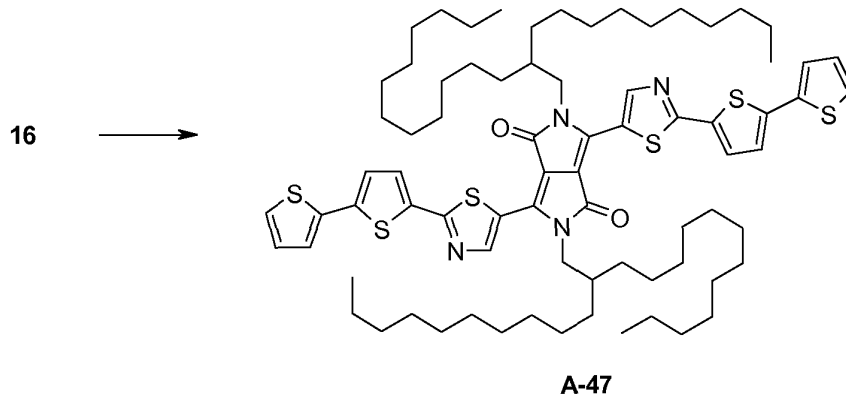
c) 2-[2, 2']ピチオフェニル-5-イル-チアゾール-5-カルボニトリル(15)は、実施例 3 c)と同様に得られる。

【化 1 3 3】



d) DPP 化合物 16 は、実施例 1 a) と同様に得られる。

【化 1 3 4】

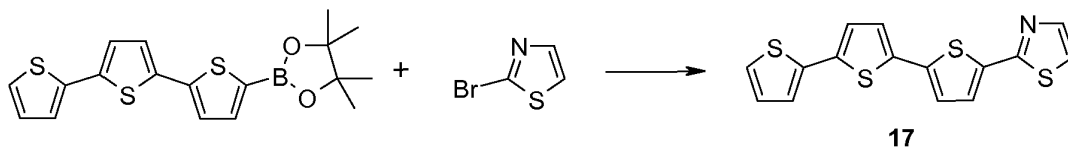


e) 化合物 A - 47 は、実施例 3 e) と同様に得られる。

【 0 1 5 8】

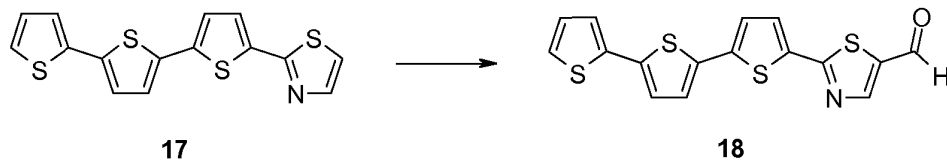
実施例 5

【化 1 3 5】



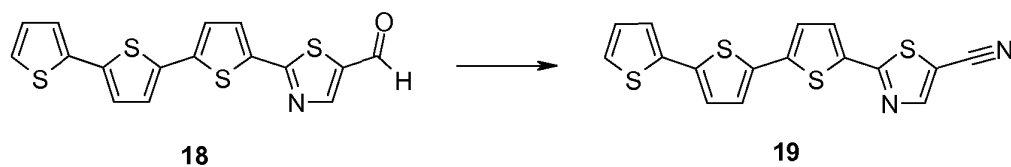
a) 2 - [2 , 2 ' : 5 ' , 2 ' '] テルチオフエン - 5 - イル - チアゾール (17) は、実施例 3 a) と同様に得られる。

【化 1 3 6】



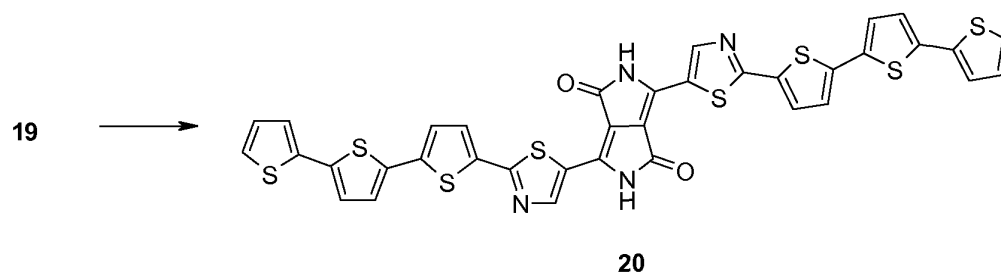
b) 2 - [2 , 2 ' : 5 ' , 2 ' '] テルチオフエン - 5 - イル - チアゾール - 5 - カルバルデヒド (18) は、実施例 3 b) と同様に得られる。

【化 1 3 7】



c) 2 - [2 , 2 ' : 5 ' , 2 ' '] テルチオフエン - 5 - イル - チアゾール - 5 - カルボニトリル (18) は、実施例 3 c) と同様に得られる。

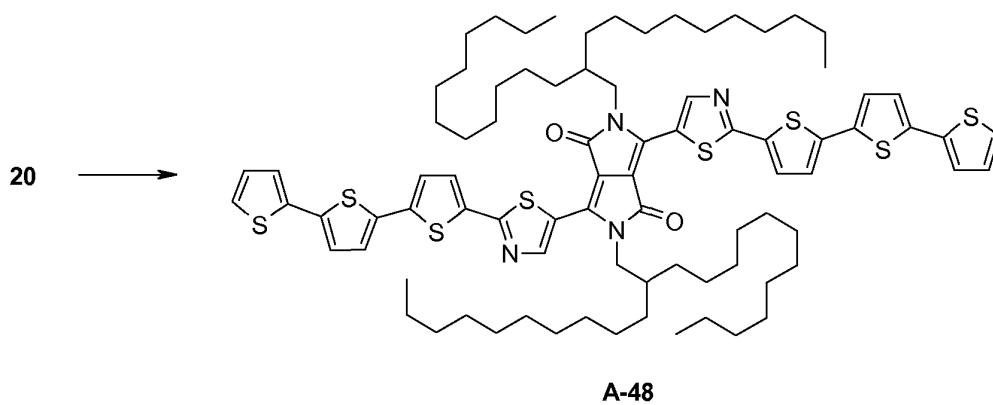
【化 1 3 8】



d) 化合物 20 は実施例 1 a) と同様に得られる。

10

【化 1 3 9】



20

e) 化合物 A - 4 8 は実施例 3 e) と同様に得られる。

フロントページの続き

- (72)発明者 パスカル アヨ
スイス国 ホーフシュテッテン エッティンガーシュトラッセ 55
- (72)発明者 オリヴィエ フレデリック エビシャー
スイス国 デューディンゲン ハスリヴェーク 21
- (72)発明者 マティアス デュゲリ
スイス国 テュアネン レープガッセ 11バー
- (72)発明者 マチュー ジェ.エル. トゥルピエ
フランス国 リックスハイム リュ デュ プティ ランドー 15
- (72)発明者 マルタ フォンロドナ トゥロン
スペイン国 ブラネス ラ セルバ 3
- (72)発明者 ナタリア チェボタレヴァ
フランス国 ハーゲンタール-ル-バ リュ デュ ゲーレン 33

審査官 春日 淳一

- (56)参考文献 国際公開第2008/000664(WO, A1)
特開2007-266285(JP, A)
Tantiawat M et al, J Phys Chem C, 2008年, Vol.112, p.17402-7

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D
Caplus, REGISTRY(STN)