

(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 1

C07D 487/04 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01)
H01L 51/46 (2006.01)

C07D 487/04 137
C07D 487/04 C S P
H01L 29/28 250H
H01L 31/04 154D

請求項の数 6 (全 63 頁)

(21) 出願番号 特願2012-503967 (P2012-503967)
 (86) (22) 出願日 平成22年3月30日 (2010.3.30)
 (65) 公表番号 特表2012-523387 (P2012-523387A)
 (43) 公表日 平成24年10月4日 (2012.10.4)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2010/054152
 (87) 國際公開番号 WO2010/115767
 (87) 國際公開日 平成22年10月14日 (2010.10.14)
 審査請求日 平成25年3月27日 (2013.3.27)
 (31) 優先権主張番号 09157579.5
 (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)

(73) 特許権者 508020155
 ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshaf
 en, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

前置審査

最終頁に続く

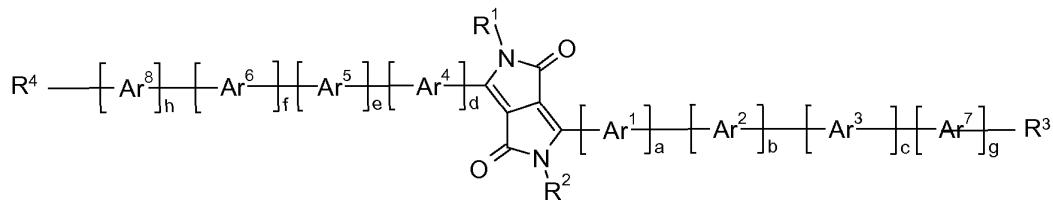
(54) 【発明の名称】ピロロピロール誘導体、その製造方法及び半導体としての使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式

【化 1】



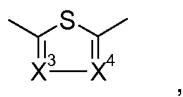
[式中、

R¹ 及び R² は同一であり、かつ水素又はC₁-C₁₀アルキル基から選択され、かつR³ 及び R⁴ 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、

Ar¹ 及び Ar⁴ は互いに独立して以下の式

【化2】



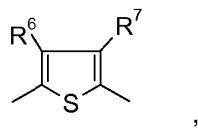
の2価基であり、その式中、

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、

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

【化3】

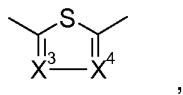
10



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、

$A r^1$ が以下の式

【化4】



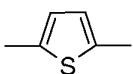
20

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、

$A r^5$ が以下の式

【化5】



30

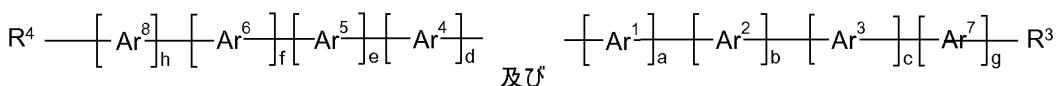
の2価基である]の

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】



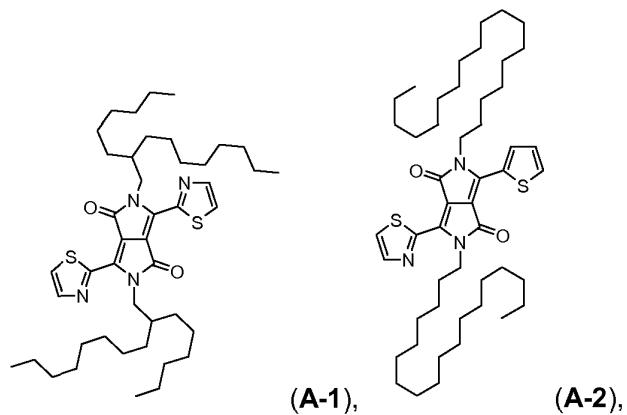
の側鎖が互いに同一である、請求項1記載の式Iの化合物。

40

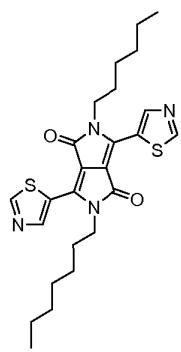
【請求項3】

以下の式

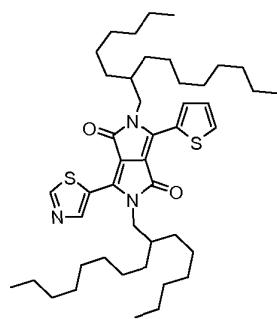
【化7】



【化 8】

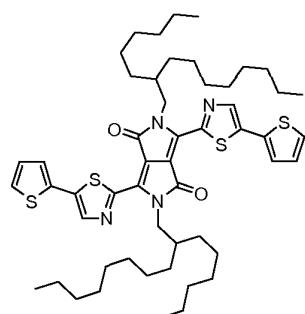


(A-3),

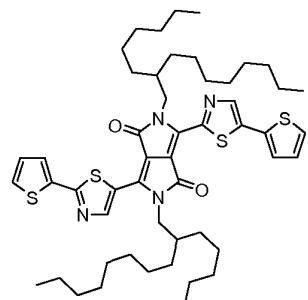


(A-4),

10

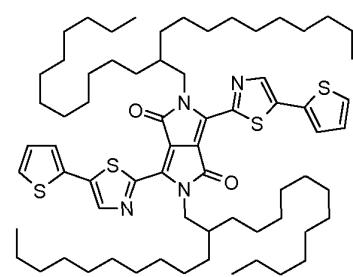


(A-6),

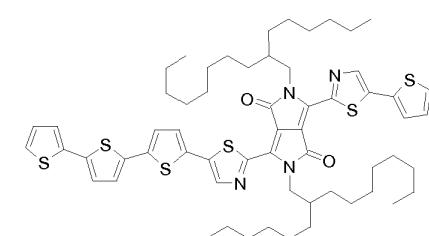


(A-12),

20

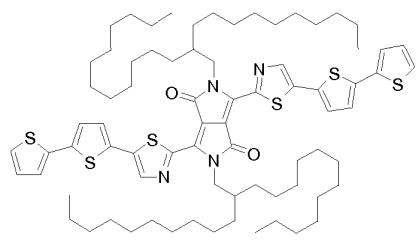


(A-13),

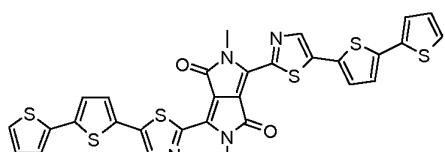


(A-17),

30



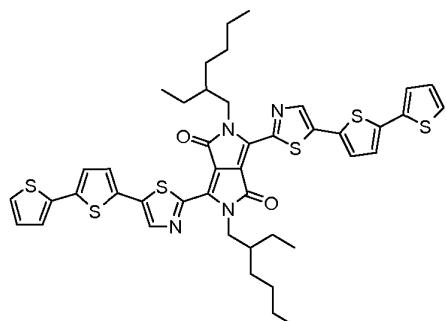
(A-19),



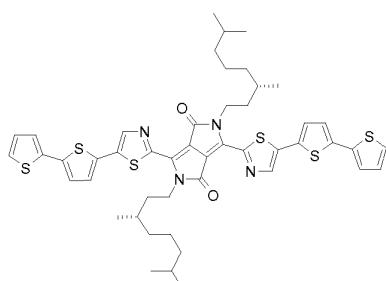
(A-21),

40

【化9】

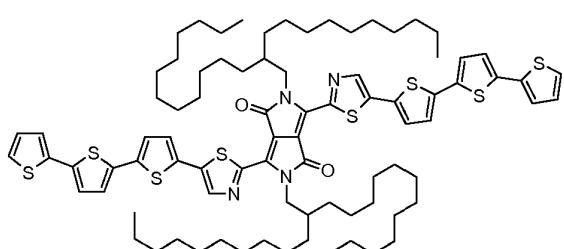


(A-22),

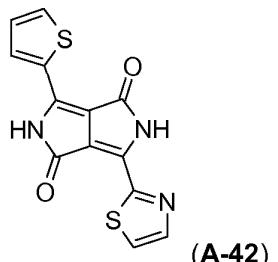


(A-25),

10

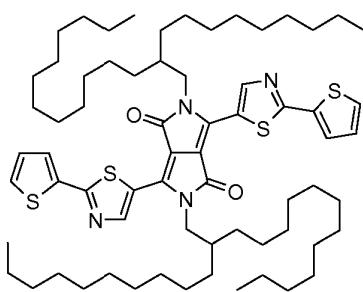


(A-31),

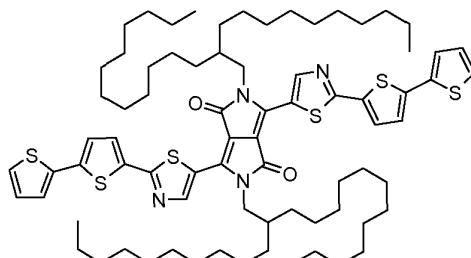


(A-42),

20

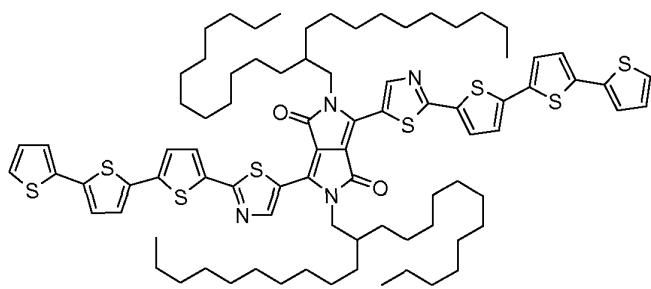


(A-45),



(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(DPP)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

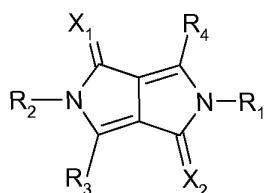
【0002】

東洋インキ製造株式会社によるJP2006117591(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】

JP2007266285(A)号は、半導体材料として、式

【化1】



20

(式中、X₁及びX₂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R₁、R₂、R₃及びR₄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】

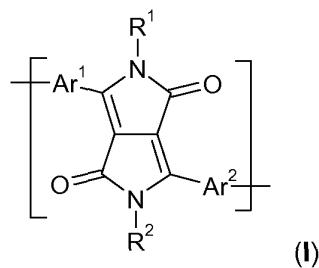
Ciba社によるWO2004/090046A1号は、蛍光ジケトピロロピロール(DPP)誘導体、主にインク、トナー、着色剤、着色プラスチック、変色媒体、固体色素レーザ及びエレクトロルミネセンス素子を開示している。前記DPP誘導体は、本願明細書においてそれ自体が請求されたジケトピロロピロール誘導体よりも小さいか又は短い側鎖をジケトピロロピロール部分の両側に有している。更に、具体的に開示された、即ち、個別化した化合物は、DPPの窒素原子が炭素数5以下のアルキル基によって置換される該化合物の誘導体のみを含む。光電池の全体効率について、DPPの窒素原子上のアルキル置換基それぞれの炭素原子の数が主に重要で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】

WO05/049695号は式

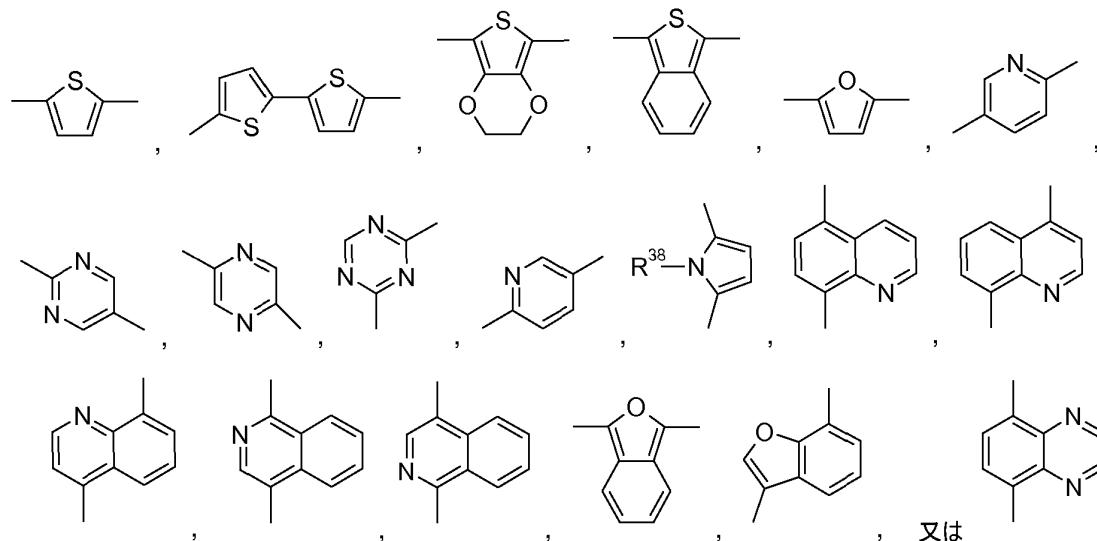
【化2】



40

(式中、Ar¹及びAr²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)

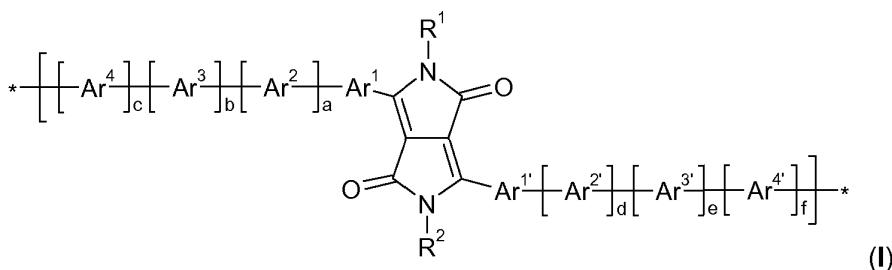
の繰り返し単位を含むポリマーを開示している。

20

【0006】

WO 08 / 000664号は、式

【化4】



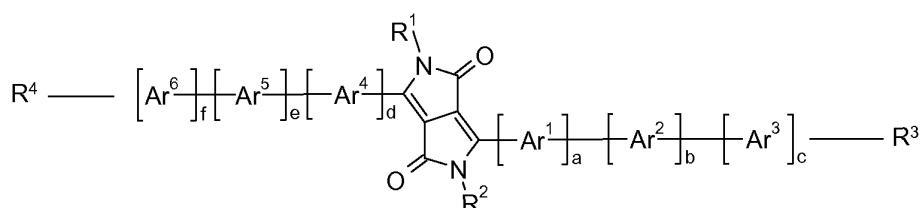
30

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】



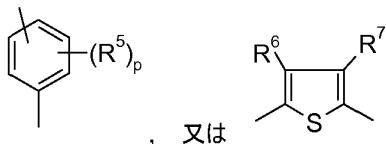
40

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、

$A r^1$ 及び $A r^4$ 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、

R⁶ 及び R⁷ は以下に規定された通りであり、

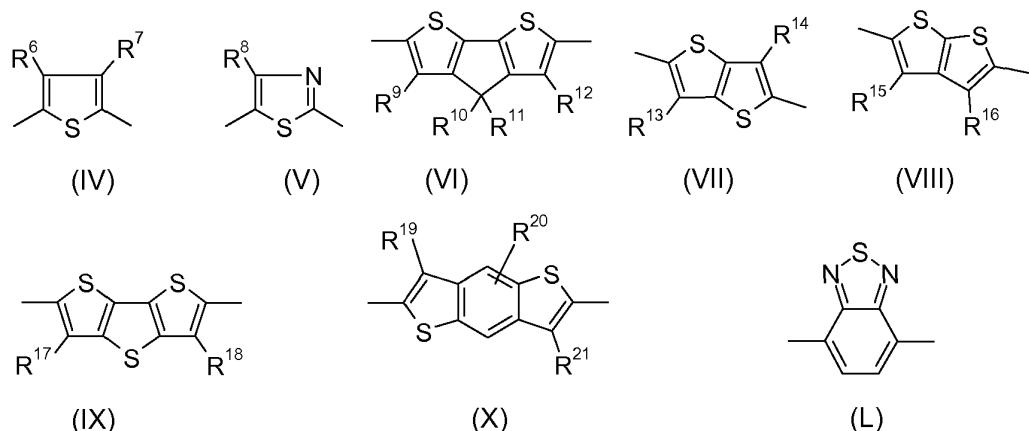
p は 0、1 又は 2 を表し、

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 は一緒にあって炭素数 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 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 値基であり、

その式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{1-2} 、 R^{1-3} 、 R^{1-5} 、 R^{1-6} 、 R^{1-7} 、 R^{1-8} 、 R^{1-9} 、 R^{2-0} 及び R^{2-1} は互いに独立して水素、 C_1-C_{2-5} アルキル、 C_1-C_1 アルコキシ、 C_6-C_{2-4} アリール、 C_7-C_{2-5} 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^{1-0} 及び R^{1-1} は互いに独立して水素、 $C_1 - C_{1-8}$ アルキル、 $C_6 - C_{2-4}$ アリール、ヘテロアリールであるか、又は R^{1-0} 及び R^{1-1} 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.

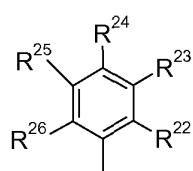
b) $C_1 - C_{18}$ アルコキシ又は $C_2 - C_{18}$ アルキレンジオキシ（この両方で、酸素に隣接していない炭素原子は酸素によって置換されてよい）又は

c) $C_6 - C_{2-4}$ アリール、 $C_7 - C_{2-5}$ アラルキル、ヘテロアリール、 $C_3 - C_{1-2}$ シクロアルキル又は $C_4 - C_{1-3}$ シクロアルキル-アルキル

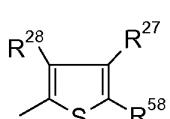
によって置換され、日つ

B^3 及び B^4 は互いに独立して下記式 $X_T \sim X_T X_T$

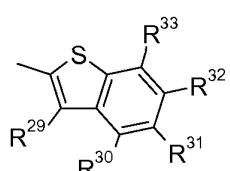
【化 8】



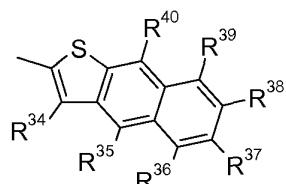
(XI)



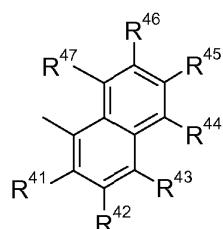
(XII)



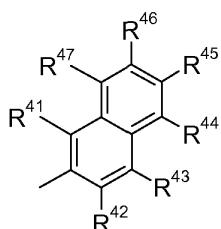
(XIII)



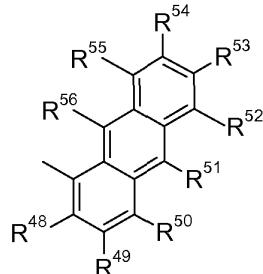
(XIV)



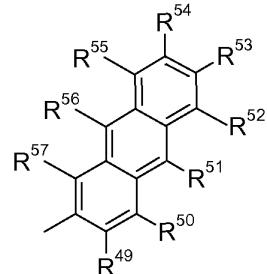
(XV)



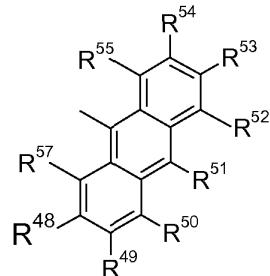
(XVI)



(XVII)



(XVIII)

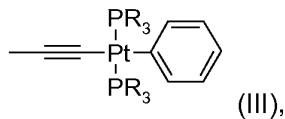


(XIX)

の内の 1 つの基であり、

その式中、R²² ~ R²⁶ 及び R²⁹ ~ R⁵⁸ 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 (I I I) 30

【化 9】



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 R²² ~ R²⁶ 及び R²⁹ ~ R⁵⁷ (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、R²⁷ 及び R²⁸ は互いに独立して水素、C₁ - C₂₅ アルキル、C₁ - C₁₈ アルコキシ、C₆ - C₂₄ アリール、C₇ - C₂₅ アラルキル、ヘテロアリール、又は上に示した式 (I I I) 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 R²⁷ 及び R²⁸ は一緒になって又は R²⁷ 及び R⁵⁸ 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（容易に取り扱いできる）。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（低成本で極めて純粋な生成物が得られる）。

【0009】

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

【0010】

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、溶液処理による低成本の製造、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。

【0011】

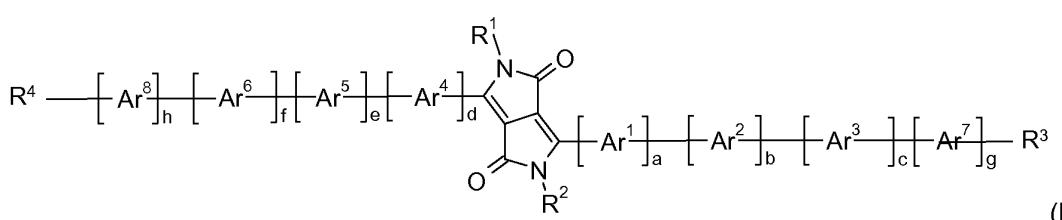
本発明の対象は、改善されたPCE、高い電界効果移動度（電荷キャリア移動度）、高いオン／オフ電流比、及び低閾値電圧を有する小分子の同定であった。高いオン／オフ電流比は、有機電界効果トランジスタ（OFET）に特に有用である。

20

【0012】

本発明は特に以下の式

【化10】



(I),

30

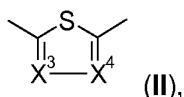
のジケトピロロピロール（DPP）誘導体に関し、

その式中、R¹及びR²は同じであるか又は異なってよく且つ水素、C₁-C₁₀アルキル基、-COOR¹⁰³、C₁-C₁₀アルキル基（1つ以上のハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、-CN、又はC₆-C₂₄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）；C₇-C₁₀アリールアルキル基、カルバモイル基、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）、C₆-C₂₄アリール基、特にフェニル又は1-又は2-ナフチル（C₁-C₈アルキル、C₁-C₈チオアルコキシ及び/又はC₁-C₈アルコキシで1~3回置換されてよい）、又はペントフルオロフェニルから選択してよく、

40

R¹⁰³はH；C₆-C₂₄アリール；C₆-C₂₄アリール（C₁-C₂₅アルキル、又はC₁-C₂₅アルコキシによって置換された）；C₁-C₅₀アルキル；又はC₁-C₅₀アルキル（-O-、特にC₄-C₂₅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、Ar¹及びAr⁴は互いに独立して以下の式

【化11】



(III),

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 つ以上の基によつて置換されてよい）であり、

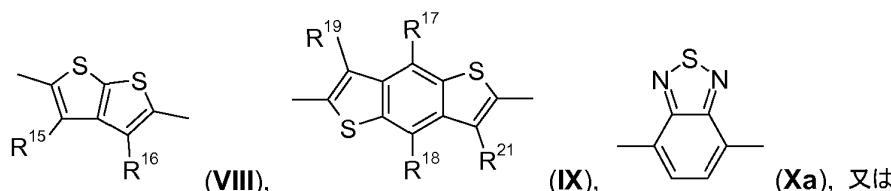
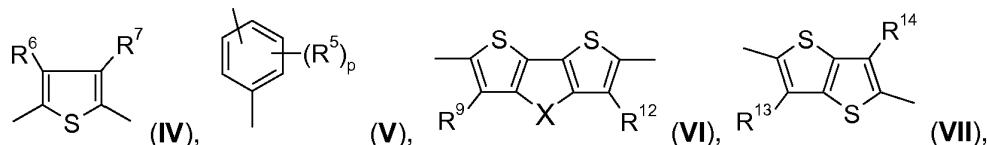
R^{100} は水素、 $C_1 - C_{25}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシ、 $C_6 - C_{24}$ アリール、 $C_7 - C_{25}$ アラルキル、又はヘテロアリールであり、

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、

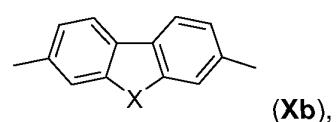
Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^8 は Ar^1 の意味を有するか、又は互いに独立して以下の式

【化 12】

10



20



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、

30

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、

40

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、

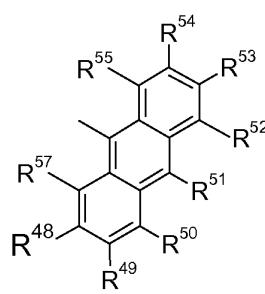
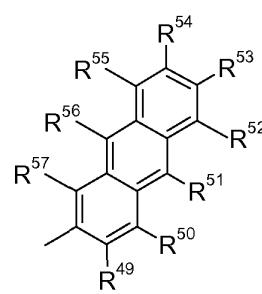
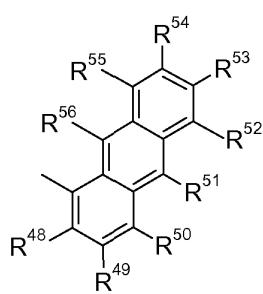
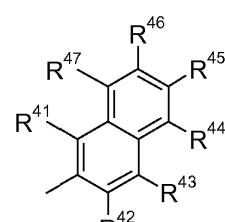
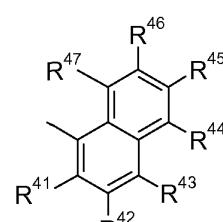
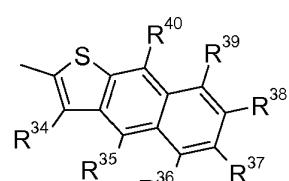
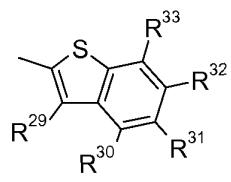
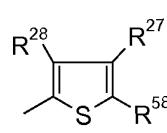
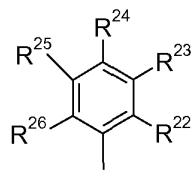
R^{62} は水素、 $C_7 - C_{25}$ アリールアルキル、 $C_6 - C_{24}$ アリール； $C_1 - C_{25}$ アルキル、 $C_1 - C_{25}$ ペルフルオロアルキル、又は $C_1 - C_{25}$ アルコキシによって置換された $C_6 - C_{24}$ アリール； $C_1 - C_{25}$ アルキル； $-O-$ 、又は $-S-$ によって中断

50

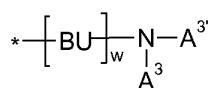
された C₁ - C₂~C₅ アルキル；又は -COOR^{1~0~3}；特に C₁ - C₂~C₅ アルキルであり；

R³ 及び R⁴ 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、又は以下の式

【化 1 3】



(XIX), 又は



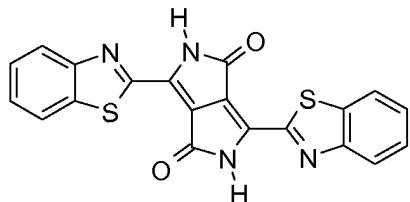
(XX)

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 A³ 及び A^{3'} は互いに独立して C₆ - C_{2~4} アリール基、又は C₂ - C_{2~6} ヘテロアリール基（任意に置換されてよい）であり、

R^{2~2} ~ R^{5~8} 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 - 脂肪族基を表すか、又は

R^{2~7} 及び R^{2~8}、又は R^{2~7} 及び R^{5~8} 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 以下であってよいが、但し、以下の化合物

【化 1 4】



は除外される。

【0013】

10

20

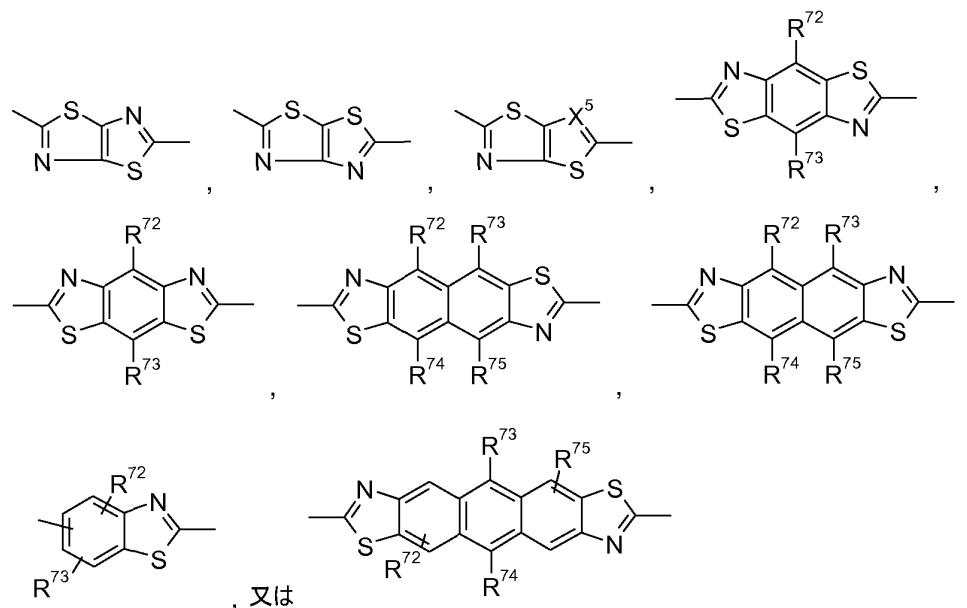
30

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15】

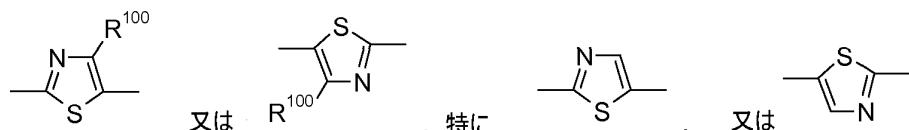


(式中、R⁷²、R⁷³、R⁷⁴及びR⁷⁵は互いに独立して水素、炭素数25以下の脂肪族炭化水素基、炭素数18以下のアルコキシ又はアルケニルオキシ、ハロゲン、炭素数25以下の脂環式、脂環式-脂肪族、芳香族、芳香族-脂肪族、複素環式芳香族又は複素環式芳香族-脂肪族基を表し、且つX⁵はN、又はC₁-C₂アルキルである)。

【0014】

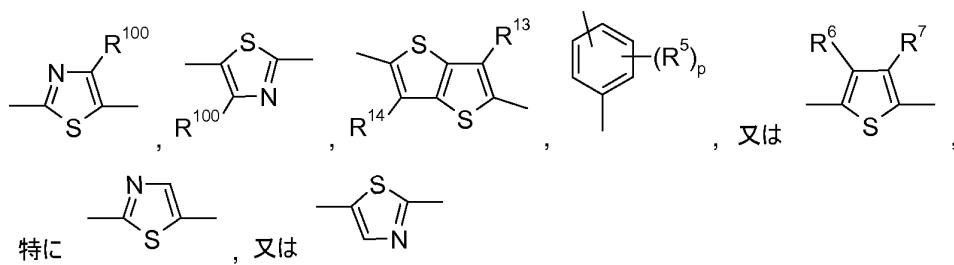
Ar¹は好ましくは、

【化16】



である。Ar⁴は好ましくは、

【化17】



である。

【0015】

Ar²、Ar³、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷及びAr⁸は好ましくは、

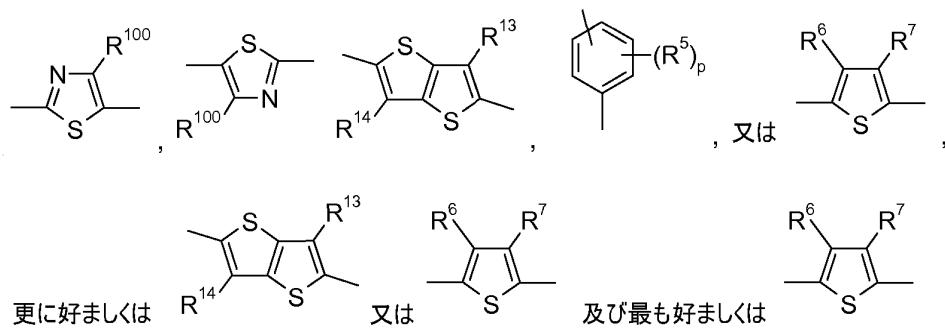
10

20

30

40

【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】

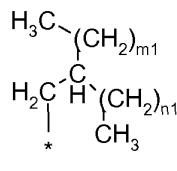
R¹及びR²は異なってもよいが、好ましくは同じである。好ましくは、R¹及びR²は互いに独立してC₁-C₁₀₀アルキル、C₅-C₁₂シクロアルキル(C₁-C₈アルキル及び/又はC₁-C₈アルコキシで1~3回置換されてよい)、フェニル又は1-又は2-ナフチル(C₁-C₈アルキル及び/又はC₁-C₈アルコキシで1~3回置換されてよい)、又は-CR²⁰³R²⁰⁴-(CH₂)_u-Arを表し、その際、R²⁰³及びR²⁰⁴は水素、又はC₁-C₄アルキルを表し、Arはフェニル又は1-又は2-ナフチル(C₁-C₈アルキル及び/又はC₁-C₈アルコキシで1~3回置換されてよい)を表し、且つuは0、1、2又は3を表す。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。本発明の特に有利な実施態様において、R¹及びR²は2-ヘキシルデシル、又は2-デシル-テトラデシル基である。

20

【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)

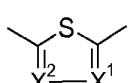
40

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

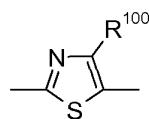
【化20】



によって示す通り、以下の基

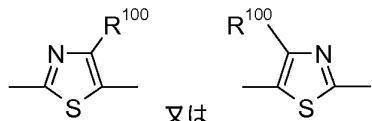
50

【化 2 1】



は以下の 2 通り

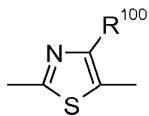
【化 2 2】



10

に配置でき、以下の表記

【化 2 3】



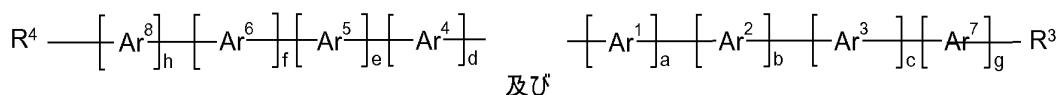
は両方の可能性を含むべきである。同じことが、異なる方法で化合物中に配置できる他の基、モノマー及び／又はポリマーに求められる。

【0 0 2 0】

20

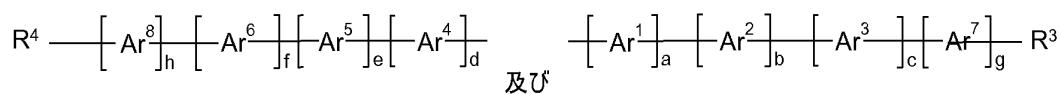
本発明の一実施態様において、以下の式

【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 > N R⁶⁻² 、 > C R¹⁻⁰ R¹⁻¹ 、 又は - S - である。

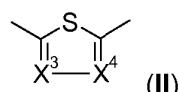
【0 0 2 2】

式 I の化合物が好ましく、その式中、

a 及び d は 1 を表し、

A r¹ 及び A r⁴ は式

【化 2 6】



40

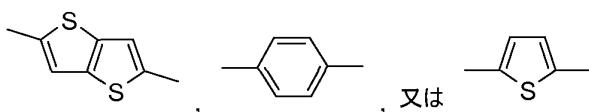
(式中、X³ 及び X⁴ のうち 1 つは N であり、もう 1 つは C R¹⁻⁰⁻⁰ であり、且つ R¹⁻⁰⁻⁰ は水素、又は C₁ - C₂₋₅ アルキルである)

の 2 値基であるか；又は

A r¹ は式 II の 2 値基であり、A r⁴ は式 II の異なる 2 値基であるか；或いは a 及び e は 1 を表し、d は 0 であり、

A r¹ は式 II の 2 値基であり、A r⁵ は式 II の異なる 2 値基である：

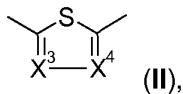
【化27】



【0023】

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

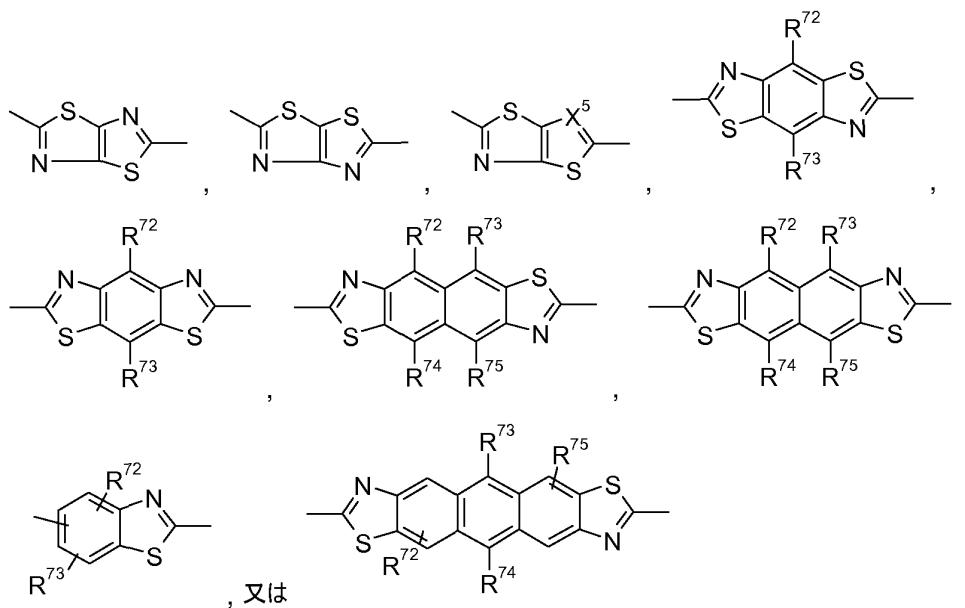
【化28】



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CR¹⁰⁰であり、且つ
R¹⁰⁰は水素、又はC₁-C₂₅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29】



の2価基であり、その式中、R⁷²、R⁷³、R⁷⁴及びR⁷⁵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-脂肪族基を表し、X⁵はN、又はCR¹⁰⁰であり、R¹⁰⁰は水素、又はC₁-C₂₅アルキルである。

【0024】

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IIの2価基、例えば、

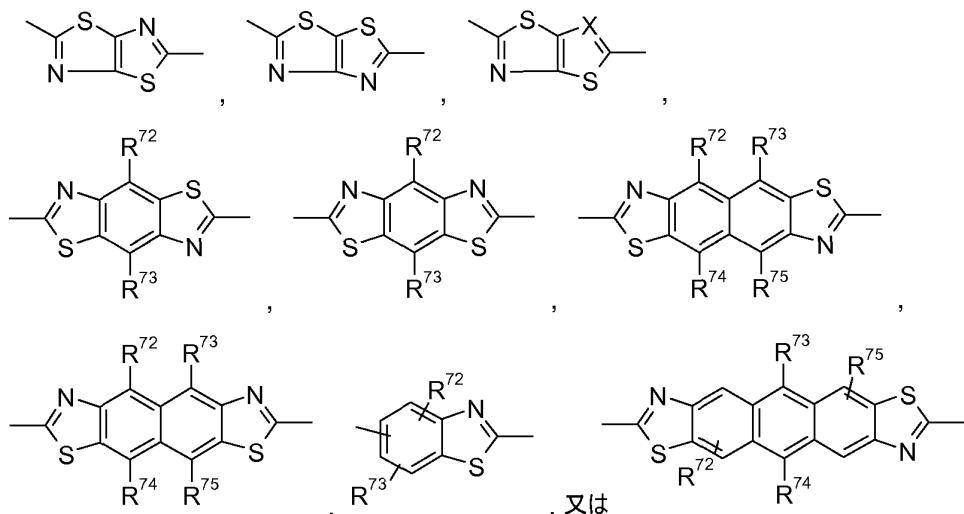
10

20

30

40

【化30】



10

であり、その式中、R⁷²、R⁷³、R⁷⁴及びR⁷⁵は上記で規定された通りであり；且つ、Ar²、Ar³、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷及びAr⁸は互いに独立して式II、IV、V、VI、VII、IX、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、Ar¹及びAr⁴は互いに独立して式IIの2価基であり、且つAr²、Ar³、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷及びAr⁸は互いに独立して式II、IV、V、又はVI、VII、特にIV、V、又はVIのものである。

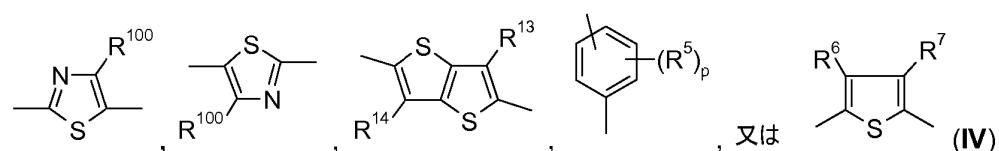
20

【0025】

式Iの化合物が好ましく、その式中、

Ar²、Ar³、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷及びAr⁸は互いに独立して以下の式

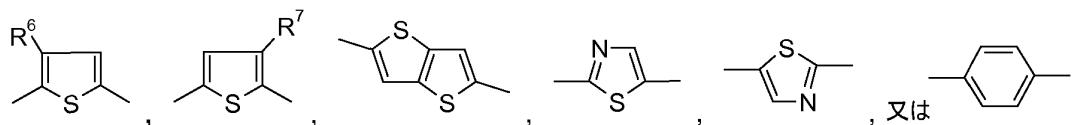
【化31】



30

の2価基であり、その式中、R¹⁰⁰は水素、C₁-C₂5アルキル、又はC₇-C₂5アラルキルであり；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であり、例えば、

【化32】



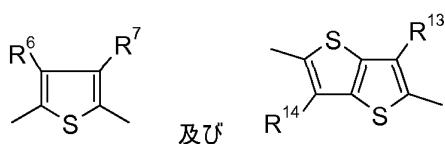
40

である。

【0026】

以下の式

【化33】



の基が好ましい。

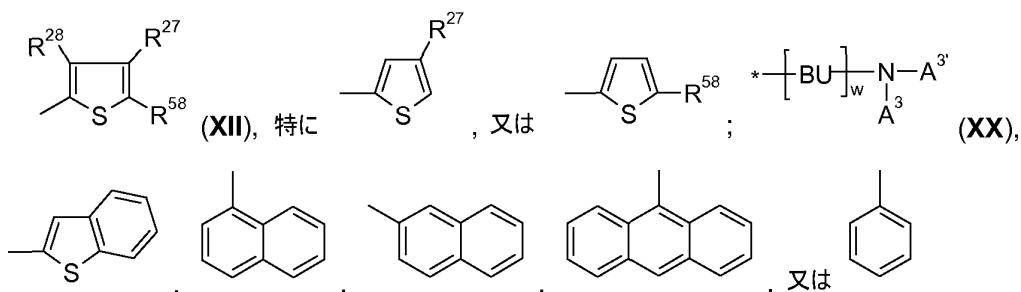
【0027】

式Iの化合物が好ましく、その式中、R³及びR⁴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

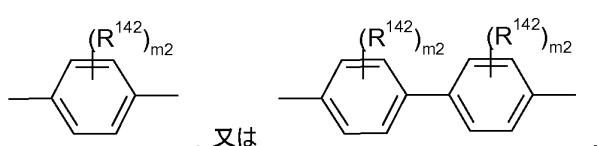
【化34】



10

の基であり、R²⁷及びR²⁸は互いに独立して水素、-CR²⁰₃R²⁰₄- (CH₂)_u-Ar、又はC₁-C₂₅アルキル基であり、R⁵⁸は水素を除いてR²⁷の意味を有し、R²⁰₃及びR²⁰₄は互いに独立して水素、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回置換してよい)を表し、uは0、1、2、3又は4を表し、BUは

【化35】



20

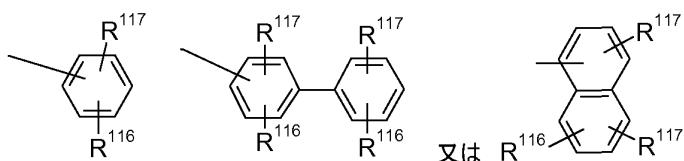
であり、

R¹₄₂はC₁-C₁₈アルキル；Oによって中断されたC₁-C₁₈アルキル、C₁-C₁₈アルコキシであり、

m2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、

A³及びA³'は互いに独立して

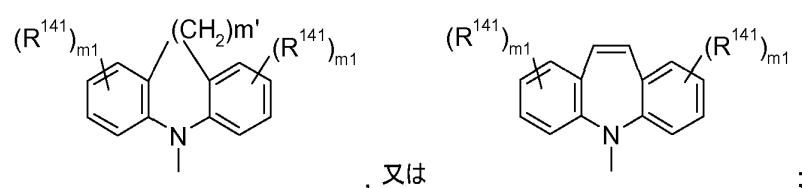
【化36】



30

であるか、又はA³及びA³'はそれらが結合される窒素原子と一緒にになって芳香族複素環、又は環系、例えば、

【化37】



40

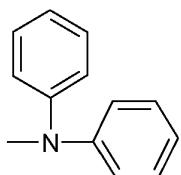
を形成し；m'は0、又は1であり、

R¹₁₆及びR¹₁₇は互いに独立してH、C₁-C₁₈アルキル、Oによって中断されたC₁-C₁₈アルキルであり、

m1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

R¹₄₁はC₁-C₁₈アルキル；Oによって中断されたC₁-C₁₈アルキル、C₁-C₁₈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38】

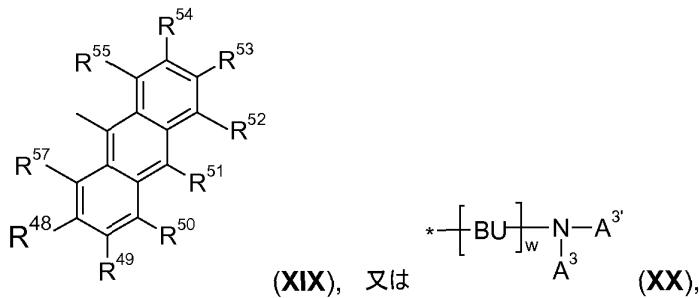
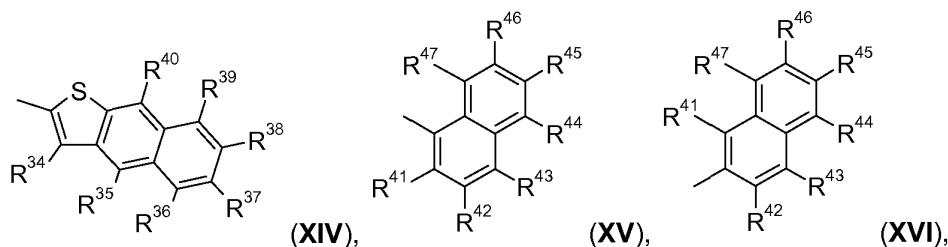
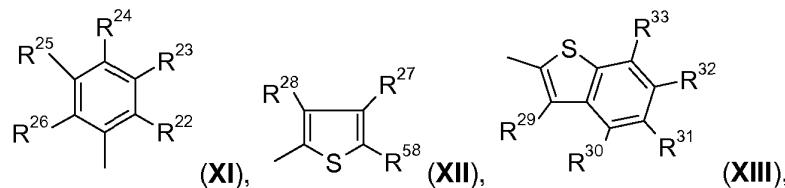


によって置換される。

【0028】

式Iの化合物が好ましく、その式中、R¹及びR²は互いに独立してC₁-C₁₀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-CR²⁰R²¹-CH₂-Arを表し、その際、R²⁰及びR²¹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を表し、R³及びR⁴は互いに独立して水素、ハロゲン、特にF、又はC₁-C₂アルキル、C₁-C₂アルコキシ、又は以下の式

【化39】



の内の1つの基であり、その際、R²²~R²⁶及びR²⁹~R³⁸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、A³及びA^{3'}は上記で規定された通りであり、

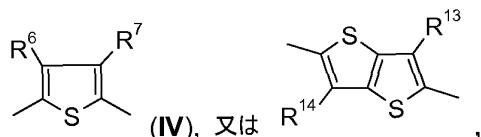
R²⁷及びR²⁸は互いに独立して水素、C₁-C₂アルキル、又はC₁-C₁₈アルコキシであるか、又はR²⁷及びR²⁸は一緒になって又はR²⁷及びR²⁸は一緒になってアルキレン又はアルケニレンを表し、これらは両方とも酸素及び/又は硫黄を介してチエニル残基に結合してよく且つ両方とも炭素数25以下であってよい。

【0029】

式Iの化合物が好ましく、その式中、R¹及びR²は互いに独立してC₁-C₁₀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)を表し、且つuは0、1、2又は3を表し、R³及びR⁴は互いに独立して水素、ハロゲン、特にF、又はC₁-C₂アルキル、C₁-C₂アルコキシ、又は以下の式

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 $-CR^{203}R^{204}$ - $(CH_2)_uAr$ 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

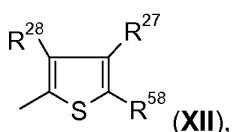
【化 4 0】



の 2 値基であり、

その式中、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{203} 及び R^{204} 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^{203} 及び R^{204} 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 1】



の基であり、

R^{208} 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^{207} 及び R^{208} は互いに独立して水素又は $C_1 - C_{25}$ アルキルである。

【0030】

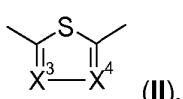
式 I の化合物が好ましく、その式中、

R^{21} 及び R^{22} 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^{21} 及び Ar^{24} は互いに独立して以下の式

【化 4 2】



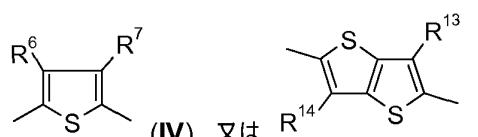
の 2 値基であり、その式中、 X^{23} 及び X^{24} のうち 1 つは N であり、もう 1 つは CR^{100} であり、

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^{22} 、 Ar^{23} 、 Ar^{25} 、 Ar^{26} 、 Ar^{27} 及び Ar^{28} は互いに独立して以下の式

【化 4 3】

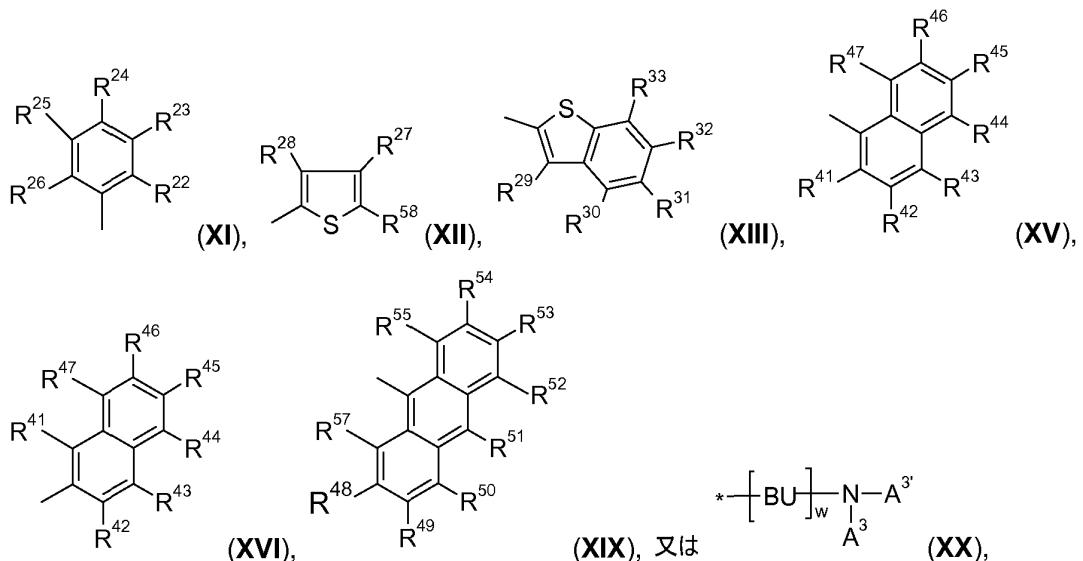


の 2 値基であり、その式中、

R^{206} 、 R^{207} 、 R^{203} 及び R^{204} 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^{203} 及び R^{204} 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44】



の内の1つの基であり、

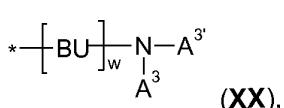
その式中、R^{2~2} ~ R^{2~6}、R^{2~9} ~ R^{3~3}、R^{4~1} ~ R^{5~5}、R^{5~7} 及び R^{5~8} は互いに独立して水素、炭素数25以下の脂肪族炭化水素基、炭素数18以下のアリール、アルコキシ、又はハロゲンを表すか、又は互いに隣接している2つの基R^{2~2} ~ R^{2~6} は、一緒になって炭素数18以下のアルキレン又はアルケニレンを表し、それによって環を形成し、w、BU、A³ 及び A^{3'} は上記で規定された通りであり、

R^{2~7} 及び R^{2~8} は互いに独立して水素、C₁ - C_{2~5} アルキル、又はC₇ - C_{2~5} アラルキルであるか、又はR^{2~7} 及び R^{2~8} 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】

R³ 及び R⁴ は以下の式

【化45】



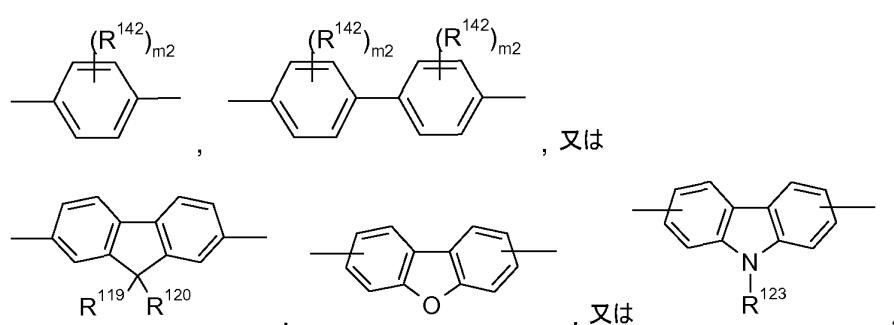
の基であってよく、その式中、

wは0、又は1であり、BUは架橋単位であり且つA³ 及び A^{3'} は互いに独立してC₆ - C_{2~4} アリール基、又はC₂ - C_{2~6} ヘテロアリール基（任意に置換されてよい）である。C₆ - C_{2~4} アリール基、又はC₂ - C_{2~6} 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、C₁ - C_{1~8} アルキル、又はC₁ - C_{1~8} アルコキシである。

【0032】

BUは架橋単位、例えば、

【化46】



であり、その式中、

R^{1 1 9} 及び R^{1 2 0} は互いに独立して C₁ - C₁₈ 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、ヘキシリル、オクチル、又は 2-エチル-ヘキシリル、O によって中断された C₁ - C₁₂ アルキル、例えば、-CH₂(OCH₂CH₂)_vOCH₃ (v = 1, 2, 3, 又は 4 である)、C₆ - C₁₄ アリール、例えば、フェニル、ナフチル、又はビフェニル、C₆ - C₁₄ アリール (C₁ - C₈ アルキル又は C₁ - C₈ アルコキシによって置換された)、例えば、-C₆H₄OCH₃、-C₆H₄OCH₂CH₃、-C₆H₃(OCH₃)₂、-C₆H₃(OCH₂CH₃)₂、-C₆H₂(CH₃)₃、又は-C₆H₄tBu であるか、又は R^{1 1 9} 及び R^{1 2 0} は一緒にになって 4 ~ 8 員環、特に 5 員又は 6 員環、例えば、シクロヘキシリル、又はシクロペンチル (任意に C₁ - C₈ アルキルによって置換されてよい) を形成し。
10

R^{1 2 3} は C₆ - C₁₈ アリール；C₁ - C₁₈ アルキル、又は C₁ - C₁₈ アルコキシによって置換された C₆ - C₁₈ アリール；C₁ - C₁₈ アルキル、又は-O-によって中断された C₁ - C₁₈ アルキルであり。

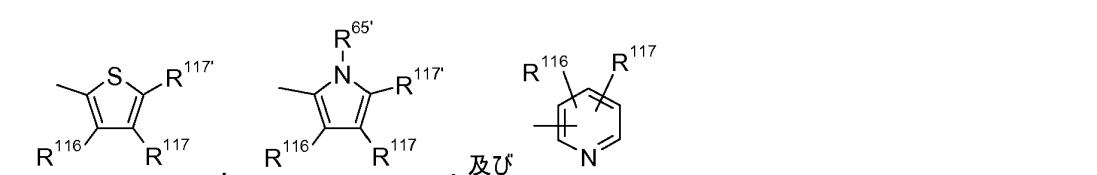
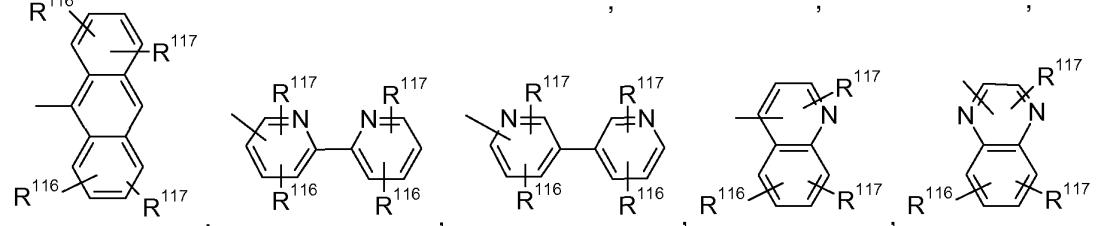
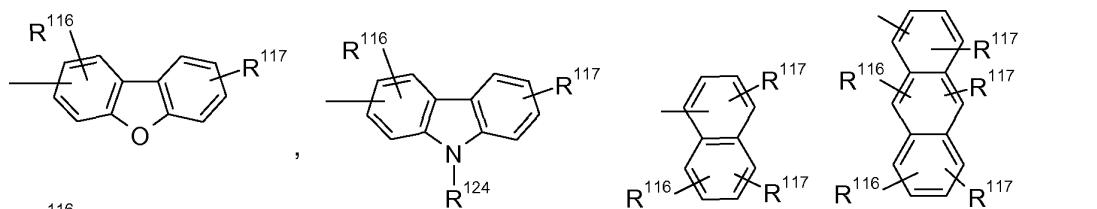
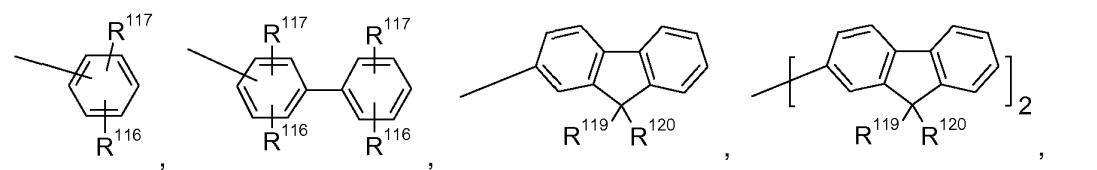
m₂ は各出現において同じであるか又は異なってよく且つ 0、又は 1 であり、且つ

R^{1 4 2} は C₁ - C₁₈ アルキル、O によって中断された C₁ - C₁₈ アルキル、又はフェニル (任意に C₁ - C₈ アルキル、又は C₁ - C₈ アルコキシによって置換された) である。

【0033】

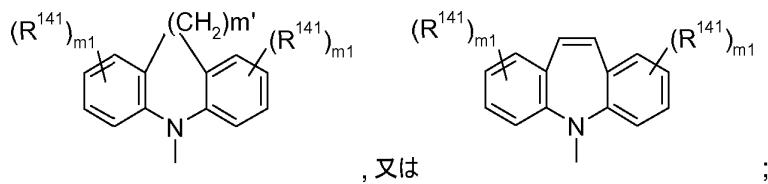
A³ 及び A^{3'} は特にフェニル、ナフチル、アントリル、ビフェニル、2-フルオレンル、フェナントリル、又はペリレニルであり、これらは任意に例えば、以下の式
20

【化47】



によって置換されてよいか、又は A³ 及び A^{3'} はそれらが結合される窒素原子と一緒にになって芳香族複素環、又は環系、例えば、

【化48】



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；

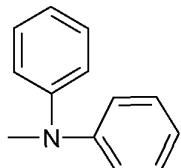
$R^{6\sim 5'}$ は $C_6-C_{1\sim 8}$ アリール； $C_1-C_{1\sim 8}$ アルキル、又は $C_1-C_{1\sim 8}$ アルコキシによって置換された $C_6-C_{1\sim 8}$ アリール； $C_1-C_{1\sim 8}$ アルキル；又は -O- によって中断された $C_1-C_{1\sim 8}$ アルキルであり、

$R^{1\sim 1\sim 6}$ 、 $R^{1\sim 1\sim 7}$ 及び $R^{1\sim 1\sim 7'}$ は互いに独立して H、ハロゲン、特に F、-CN、 $C_1-C_{1\sim 8}$ アルキル、O によって中断された $C_1-C_{1\sim 8}$ アルキル、 $C_6-C_{2\sim 4}$ アリール、 $C_1-C_{1\sim 8}$ アルキル又は $C_1-C_{1\sim 8}$ アルコキシによって置換された $C_6-C_{2\sim 4}$ アリール； $C_2-C_{2\sim 0}$ ヘテロアリール、 $C_1-C_{1\sim 8}$ アルキル、 $C_1-C_{1\sim 8}$ アルコキシによって置換された $C_2-C_{2\sim 0}$ ヘテロアリール； $C_1-C_{1\sim 8}$ アルコキシ、 $C_7-C_{2\sim 5}$ アラルキル； $C_1-C_{1\sim 8}$ アルキル又は $C_1-C_{1\sim 8}$ アルコキシによって置換された $C_7-C_{2\sim 5}$ アラルキルであるか、又は互いに隣接している置換基 $R^{1\sim 1\sim 6}$ 、 $R^{1\sim 1\sim 7}$ 及び $R^{1\sim 1\sim 7'}$ は環を形成してよく、

$R^{1\sim 2\sim 4}$ は $C_6-C_{1\sim 8}$ アリール； $C_1-C_{1\sim 8}$ アルキル、又は $C_1-C_{1\sim 8}$ アルコキシによって置換された $C_6-C_{1\sim 8}$ アリール； $C_1-C_{1\sim 8}$ アルキル、-O- によって中断された $C_1-C_{1\sim 8}$ アルキルであり； $R^{1\sim 1\sim 9}$ 及び $R^{1\sim 2\sim 0}$ は上記で規定された通りであり、且つ

$R^{1\sim 4\sim 1}$ は H、又は $C_1-C_{1\sim 8}$ アルキル、又はフェニルであり、これは任意に以下の式

【化49】



10

20

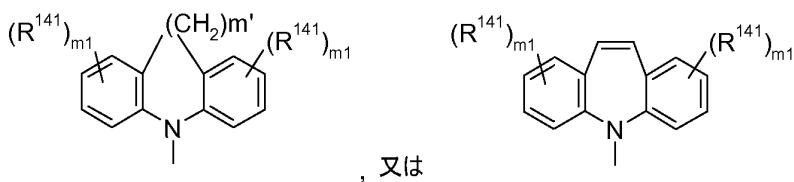
30

によって置換される。

【0034】

結合される窒素原子と一緒にになった $A^{3\sim}$ 及び $A^{3\sim'}$ 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50】



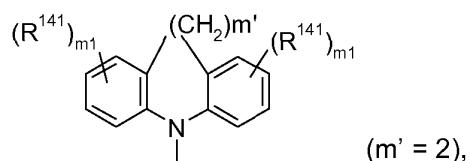
40

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】

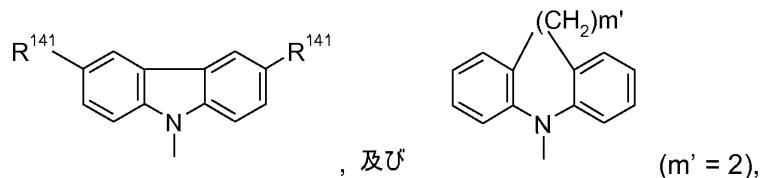
以下の式

【化 5 1】



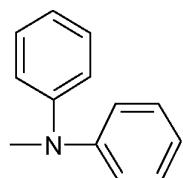
の例は、以下の式

【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】



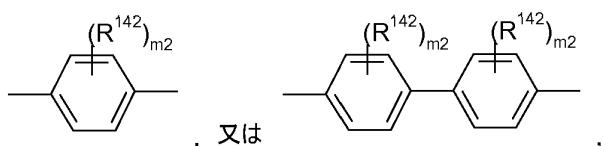
10

によって置換される。

【0036】

式 (XX) では、B U は好ましくは以下の式

【化 5 4】



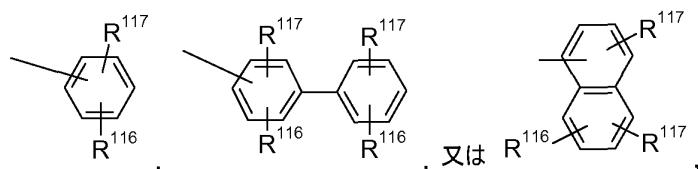
20

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

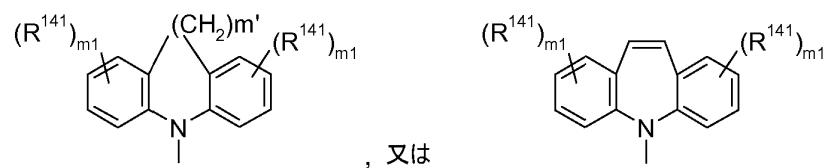
【化 5 5】



30

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になって芳香族複素環、又は環系、例えば、

【化 5 6】



40

50

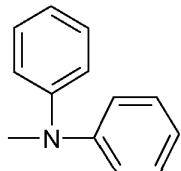
を形成し； m' は0、又は1であり、

$R^{1\ 1\ 6}$ 及び $R^{1\ 1\ 7}$ は互いに独立してH、C₁-C₁₈アルキル、Oによって中断されたC₁-C₁₈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

$R^{1\ 4\ 1}$ はC₁-C₁₈アルキル；Oによって中断されたC₁-C₁₈アルキル、C₁-C₁₈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】



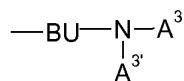
10

によって置換される。

【0037】

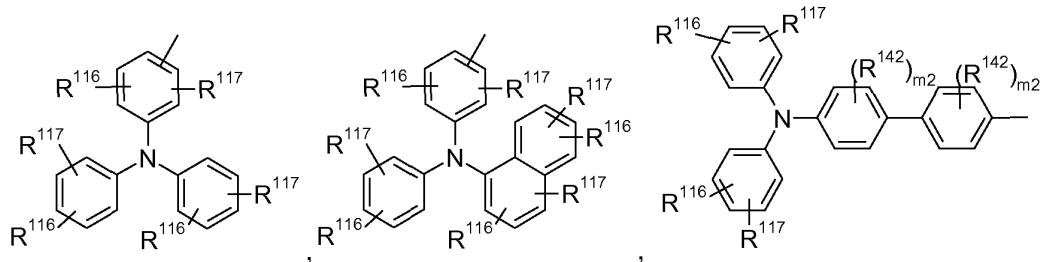
以下の基

【化58】

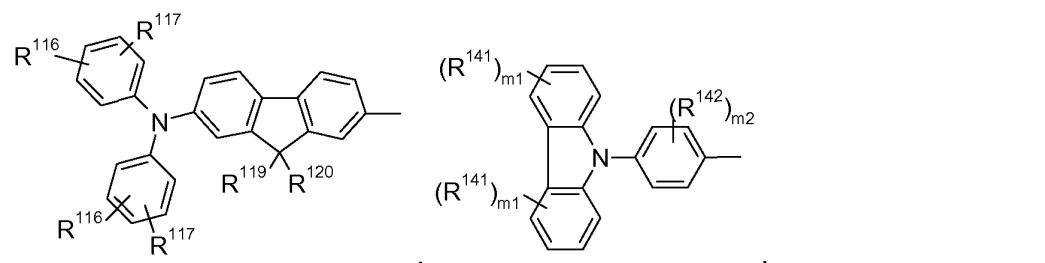


の例を以下の式：

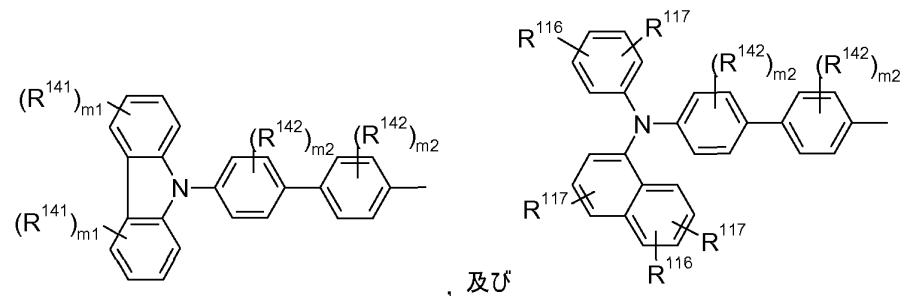
【化59】



20



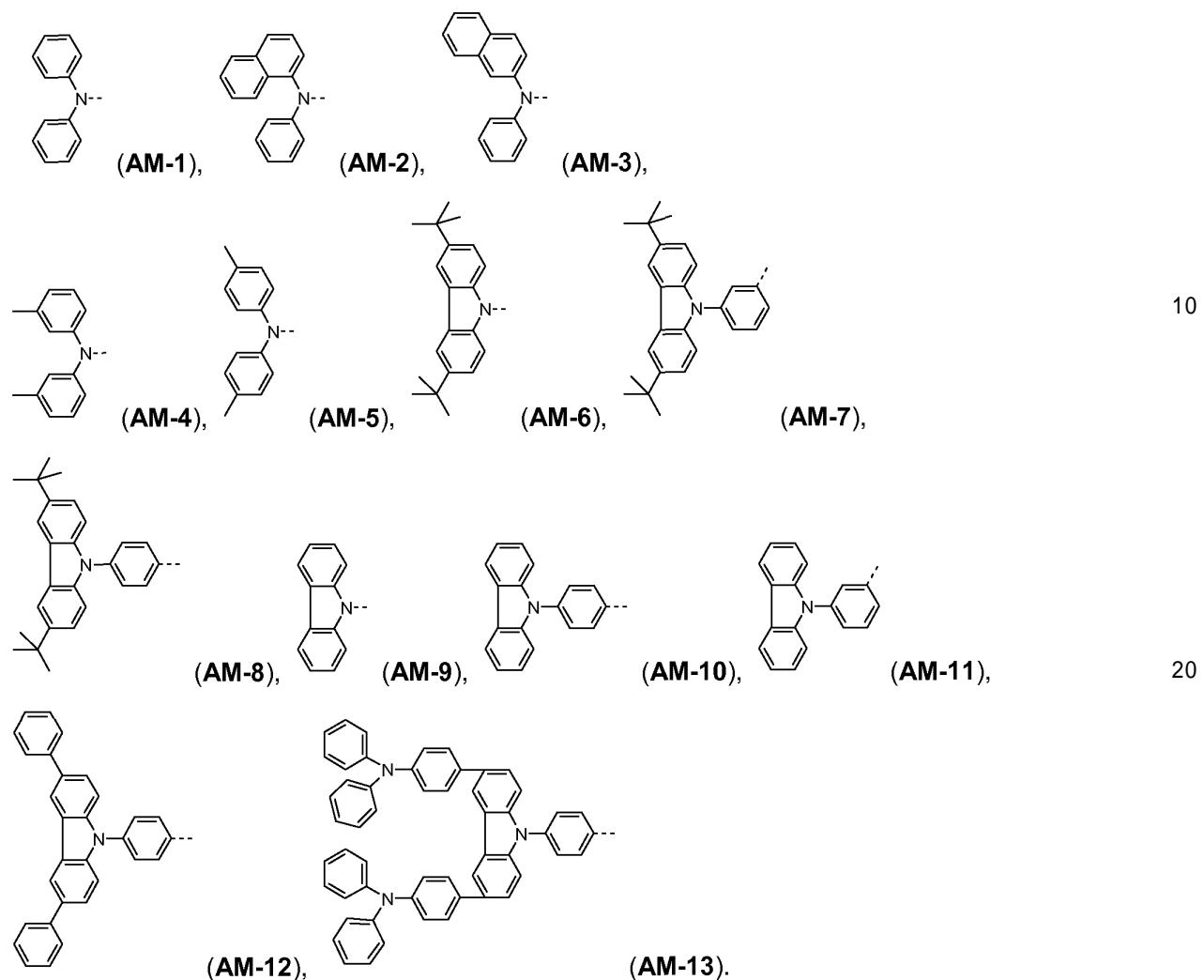
30



40

に示し、その式中、 $R^{1\ 1\ 6}$ 、 $R^{1\ 1\ 7}$ 、 $R^{1\ 1\ 9}$ 、 $R^{1\ 2\ 0}$ 、 $R^{1\ 4\ 1}$ 、 $R^{1\ 4\ 2}$ 、 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：

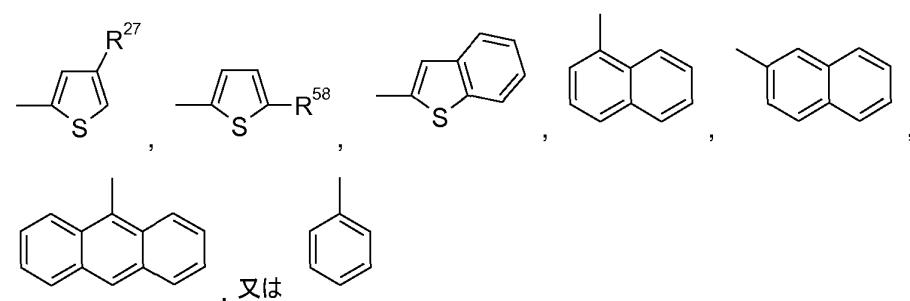
【化60】



【0038】

R³ 及び R⁴ は好ましくは水素、

【化61】

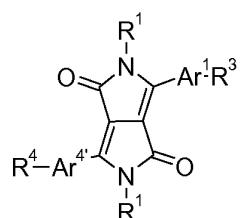


、又は基 A M - 1 ~ A M - 1 3 から選択され、その際、R²~R⁷ は水素、-C₁R²~R³-R²~R⁴- (CH₂)_u-Ar、又はC₁-C₂~C₅アルキル基であり、R⁵~R⁸ は水素を除いてR²~R⁷ の意味を有し、R²~R³ 及び R²~R⁴ は互いに独立して水素、又はC₁-C₄アルキルを表し、Ar はフェニル又は1-又は2-ナフチル(C₁-C₈アルキル及び/又はC₁-C₈アルコキシで1~3回置換されてよい)を表し、且つuは0、1、2、3又は4を表す。

【0039】

好ましい実施態様において、本発明は以下の式

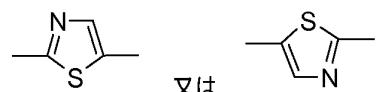
【化62】



の化合物に関し、その式中、 R^1 は $-CR^{2\sim 3}R^{2\sim 4}$ - (C_2H_u) - Ar、又は $C_1-C_{3\sim 6}$ アルキル基であり、Ar¹ は以下の式

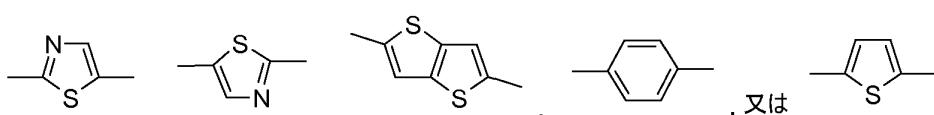
【化63】

10



であり、Ar⁴ は以下の式

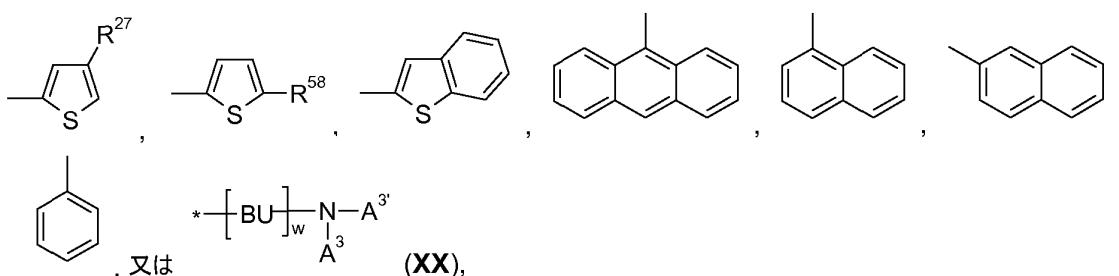
【化64】



であり、且つ R^3 及び R^4 は水素、 $C_1-C_{2\sim 5}$ アルキル、

【化65】

20



であり、 $R^{2\sim 7}$ は、水素、 $-CR^{2\sim 3}R^{2\sim 4}$ - (C_2H_u) - Ar、又は $C_1-C_{2\sim 5}$ アルキル基であり、 $R^{5\sim 8}$ は水素を除いて $R^{2\sim 7}$ の意味を有し、 $R^{2\sim 3}$ 及び $R^{2\sim 4}$ 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。

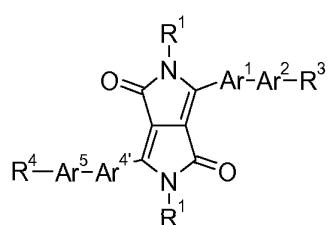
【0040】

30

別の好ましい実施態様において、本発明は以下の式

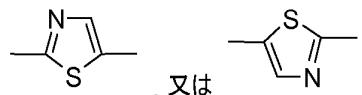
【化66】

40



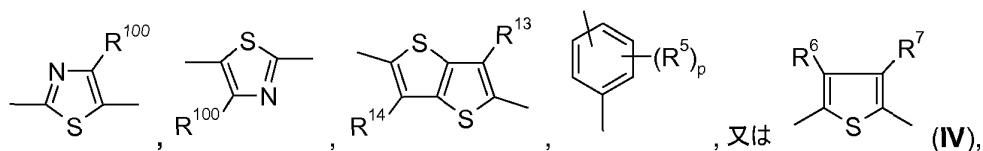
の化合物に関し、その式中、 R^1 は $-CR^{2\sim 3}R^{2\sim 4}$ - (C_2H_u) - Ar、又は $C_1-C_{3\sim 6}$ アルキル基であり、Ar¹ は

【化67】



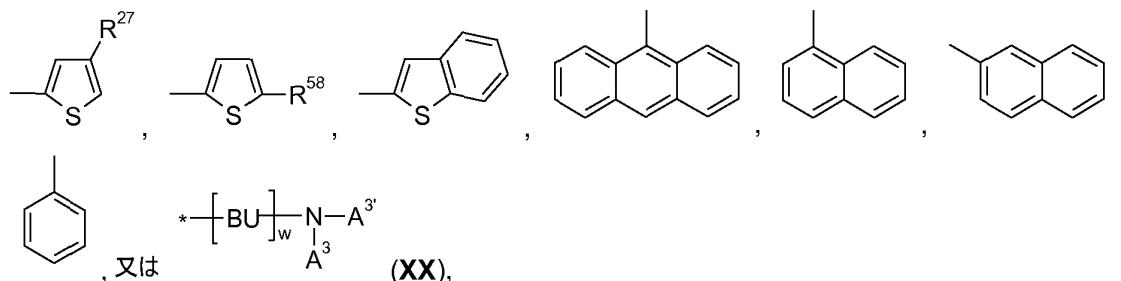
50

であり、且つ Ar²、Ar⁴ 及び Ar⁵ は互いに独立して
【化 6 8】



であり、その式中、R¹⁰⁰ は水素、C₁ - C₂₅ アルキル、又はC₇ - C₂₅ アラルキルであり；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、p は0、1 又は2 であり；且つ R³ 及び R⁴ は水素、C₁ - C₂₅ アルキル、

【化 6 9】

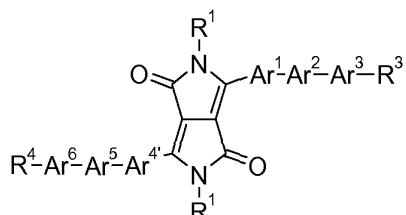


であり、R²⁷ は、水素、-CR²⁰³R²⁰⁴-(CH₂)_u-Ar、又はC₁ - C₂₅ アルキル基であり、R⁵⁸ は水素を除いて R²⁷ の意味を有し、R²⁰³ 及び R²⁰⁴ は互いに独立して水素、又はC₁ - C₄ アルキルを表し、Ar はフェニル又は1-又は2-ナフチル(C₁ - C₈ アルキル及び/又はC₁ - C₈ アルコキシで1~3回置換されてよい)を表し、且つ u は0、1、2、3 又は4 を表す。

【0041】

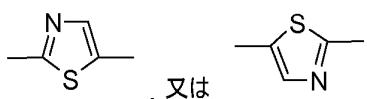
別の好ましい実施態様において、本発明は以下の式

【化 7 0】



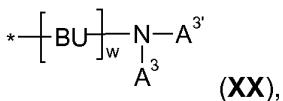
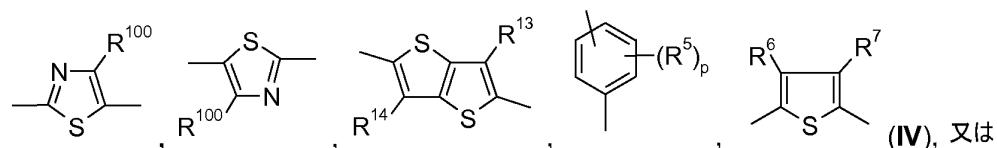
の化合物に関し、その式中、R¹ は -CR²⁰³R²⁰⁴-(CH₂)_u-Ar、又はC₁ - C₃₆ アルキル基であり、Ar¹ は

【化 7 1】



であり、Ar²、Ar⁴、Ar³、Ar⁶、及び Ar⁵ は互いに独立して

【化 7 2】



10

20

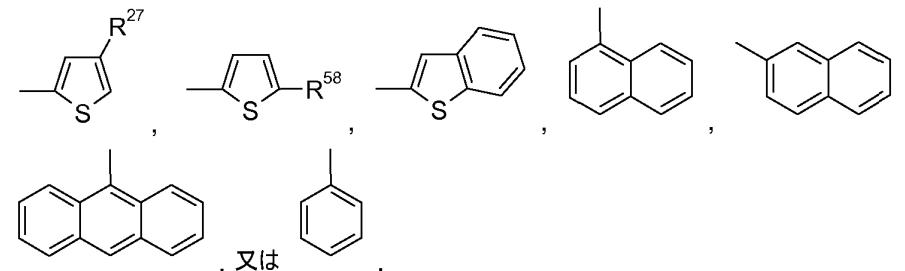
30

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、

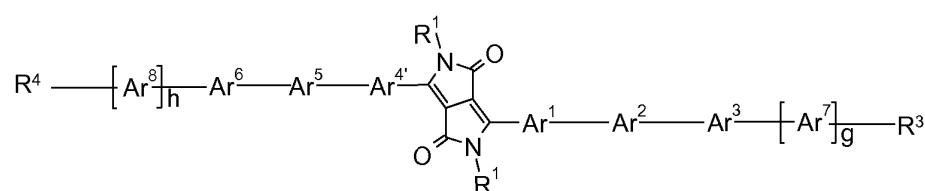
R^{27} は、水素、 $-CR^{203}R^{204} - (CH_2)_u - Ar$ 、又は $C_1 - C_{25}$ アルキル基であり、 R^{58} は水素を除いて R^{27} の意味を有し、 R^{203} 及び R^{204} は互いに独立して水素、又は $C_1 - C_4$ アルキルを表し、 Ar はフェニル又は 1 - 又は 2 - ナフチル（ $C_1 - C_8$ アルキル及び / 又は $C_1 - C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されてよい）を表し、且つ u は 0、1、2、3 又は 4 を表す。

【0042】

20

別の好ましい実施態様において、本発明は以下の式

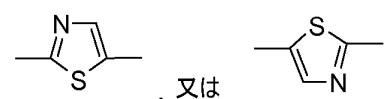
【化 7 4】



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

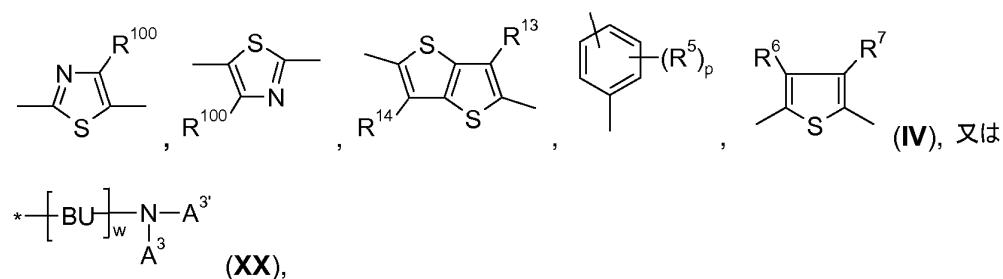
30

【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

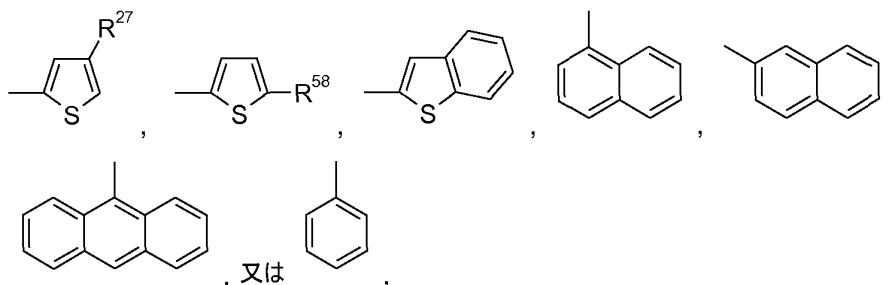
【化 7 6】



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77】



であり、

R^{27} は、水素、 $-CR^{203}R^{204}-CH_2-$ Ar、又は C_1-C_{3-6} アルキルであり、 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、A³及びA^{3'}は上記で規定された通りである。

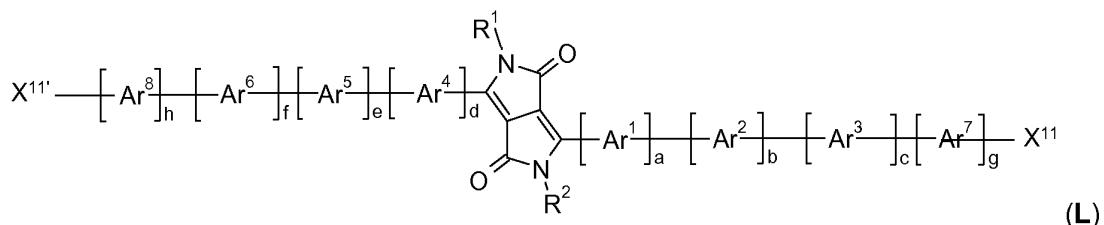
【0043】

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78】

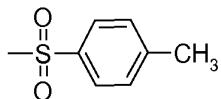


の化合物は、式Iの化合物の製造における中間体を表し、更に本発明の対象を形成する。

【0045】

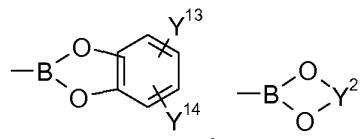
X^{1-1} 及び $X^{1-1'}$ は互いに独立してハロゲン、特にBr、又はI、 ZnX^{1-2} 、-SR²⁰⁷R²⁰⁸R²⁰⁹を表し、その際、R²⁰⁷、R²⁰⁸及びR²⁰⁹は同一又は異なり且つH又は C_1-C_6 アルキルであり、ここで2つのラジカルは任意に共通の環を形成し且つこれらのラジカルは任意に分枝鎖状又は非分枝鎖状であり、 X^{1-2} はハロゲン原子、更に特にI、又はBr；又は-OS(O)₂CF₃、-OS(O)₂-アリール、特に

【化79】



、-OS(O)₂CH₃、-B(OH)₂、-B(OY¹)₂、

【化80】



-BF₄Na、又は-BF₄Kであり、その際、Y¹は各出現において独立して C_1-C_{10} アルキル基であり、Y²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、-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

10

20

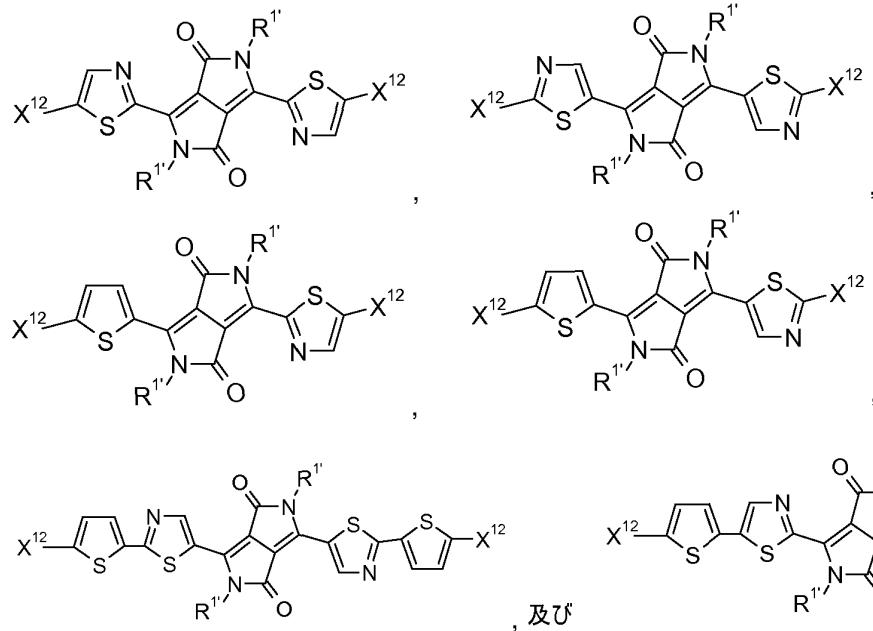
30

40

50

² は互いに独立して水素、又は C₁ - C₁₀ アルキル基、特に - C(C₁H₃)₂C(C₁H₃)₂ - 、 - C(C₁H₃)₂CH₂C(C₁H₃)₂ - 、又は - CH₂C(C₁H₃)₂CH₂ - であり、Y¹ - Y³ 及び Y¹ - Y⁴ は互いに独立して水素、又は C₁ - C₁₀ アルキル基であり、且つ a、b、c、d、e、f、g、h、R¹、R²、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷ 及び Ar⁸ は上記で規定された通りであるが、但し、次の化合物

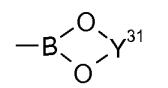
【化 8 1】



10

は除かれ、その式中、X¹ - X² は - B(OH)₂、- B(OY³0)₂、

【化 8 2】



30

、BF₃Na、-BF₃N(Y³3)₄、又は-BF₃Kであり、その際、Y³0 は各出現において独立して C₁ - C₁₀ アルキル基であり且つ Y³1 は各出現において独立して C₂ - C₁₀ アルキレン基であり、且つ Y³3 は H、又は C₁ - C₂5 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。

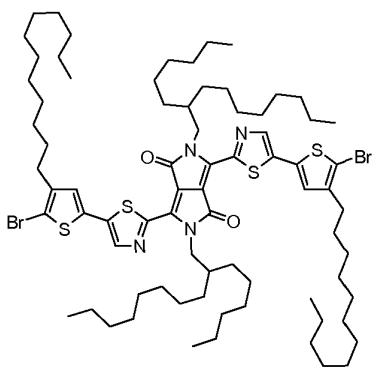
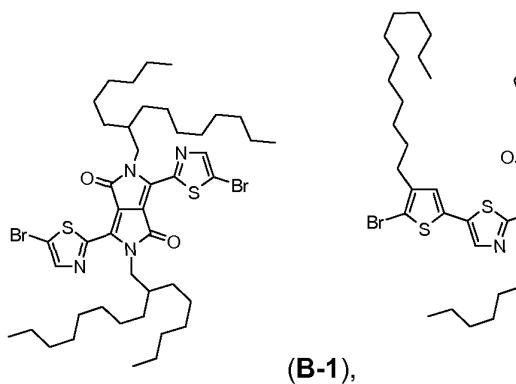
【0046】

本発明の好ましい実施態様において、Ar¹ (及び任意に Ar⁴) 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。

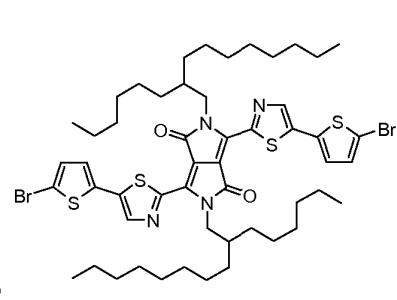
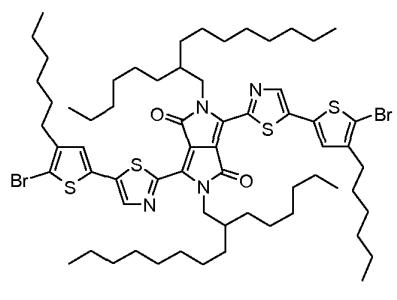
【0047】

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：

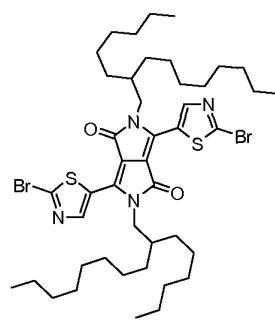
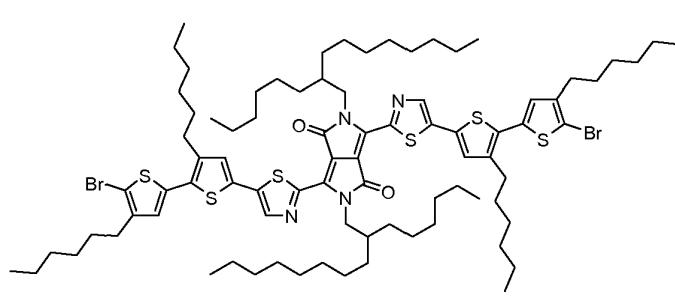
【化 8 3】



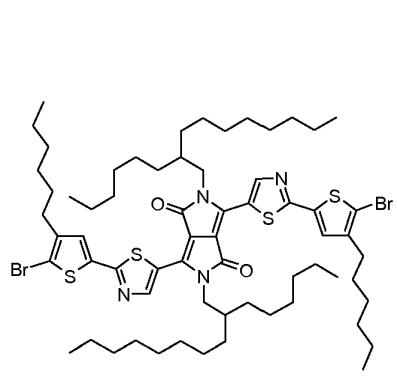
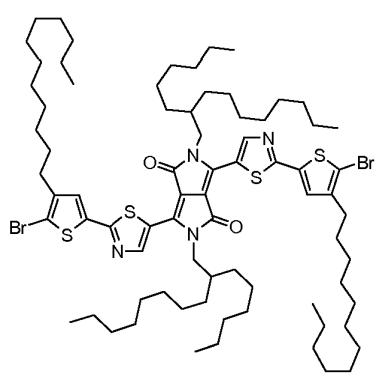
10



20

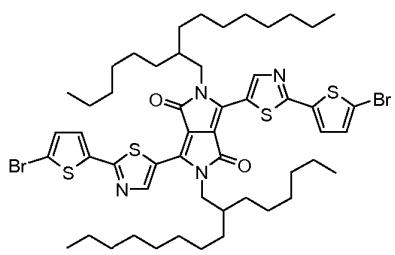


(B-6),

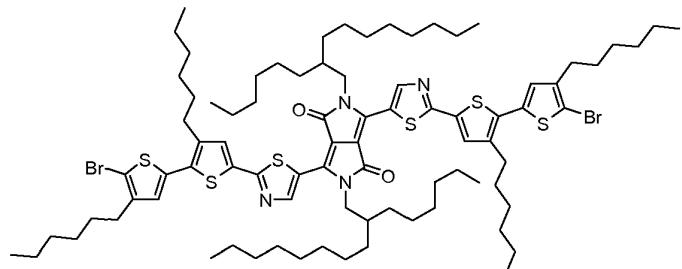


30

【化 8 4】

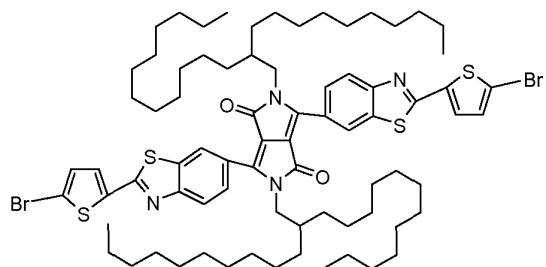


(B-9),



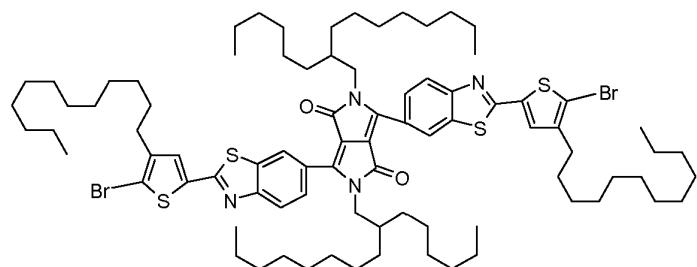
10

(B-10)



20

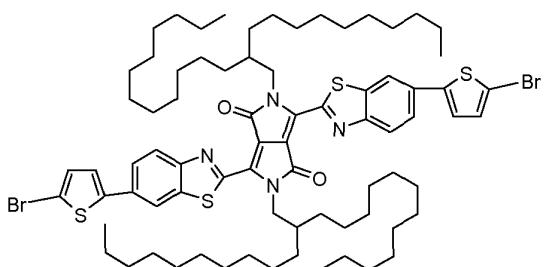
(B-11),



30

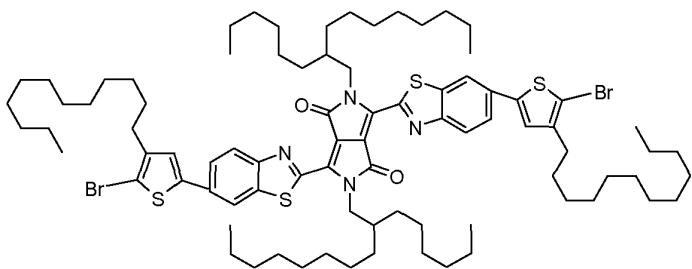
(B-12),

【化 8 5】



(B-13), 及び

40

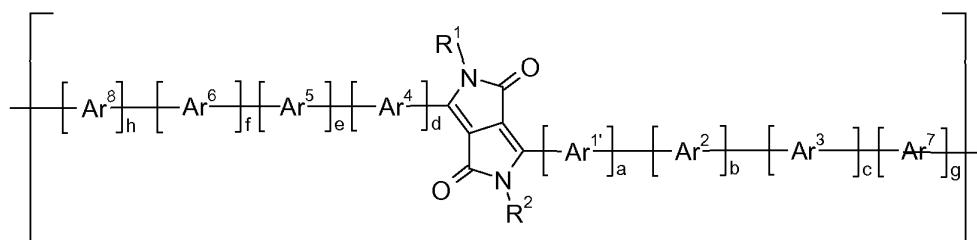


(B-14)

【 0 0 4 8 】

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
、Ar¹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、R¹、R²、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷及びAr⁸は上記で規定された通りである。

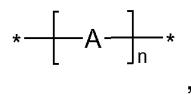
【0049】

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
イー（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。

【0050】

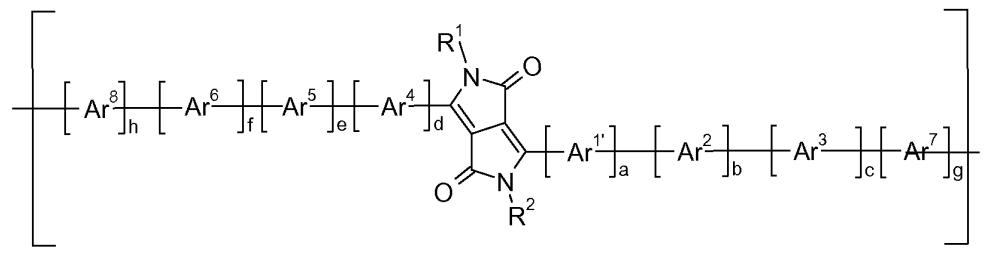
本発明の好ましい実施態様において、ポリマーは以下の式

【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】

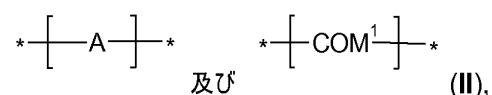


の繰り返し単位であり、nは、4,000~2,000,000ダルトン、更に好ましくは10,000~1,000,000、最も好ましくは10,000~100,000ダルトンの分子量をもたらす数である。nは通常、4~1000、特に4~200、更に特に5~150の範囲である。

【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】



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Ar²、

10

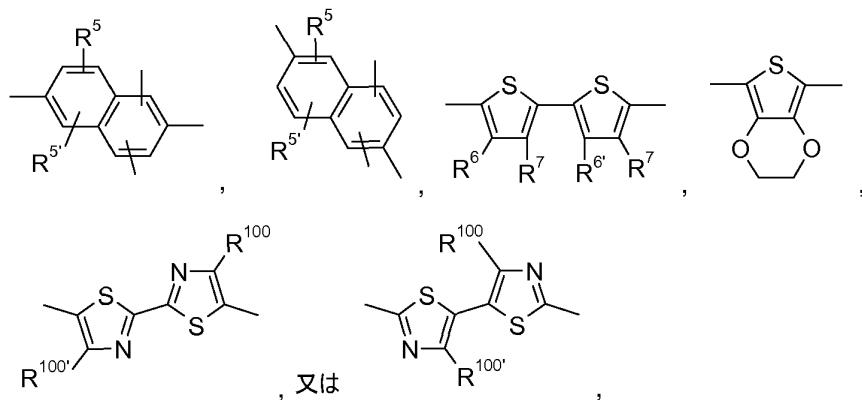
20

30

40

50

【化90】



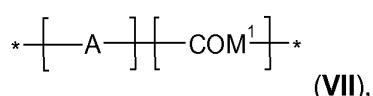
10

の群から選択され、その式中、a、b、c、d、e、f、g、h、R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁷、R¹⁰⁰、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷及びAr⁸は上記で規定された通りであり、R⁶’及びR⁷’はR⁶の意味を有し、R⁵’はR⁵の意味を有し、且つR¹⁰⁰’はR¹⁰⁰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

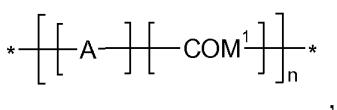
【化91】



20

の繰り返し単位を含む、コポリマー、特に以下の式

【化92】



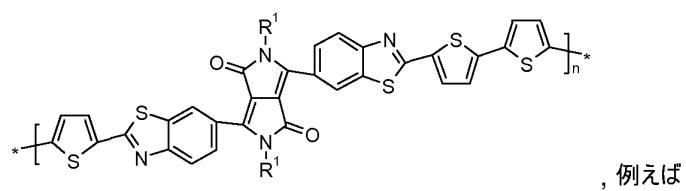
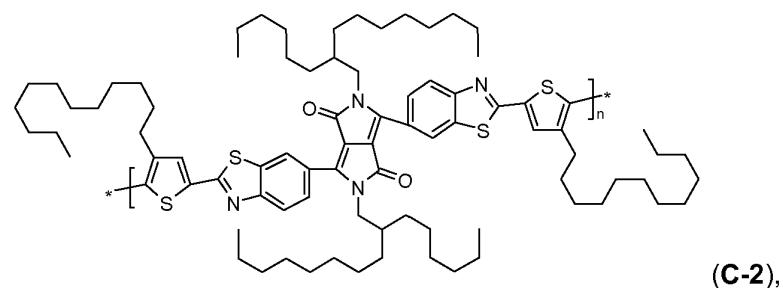
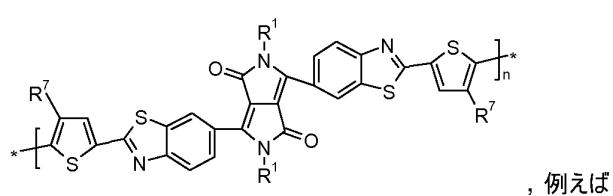
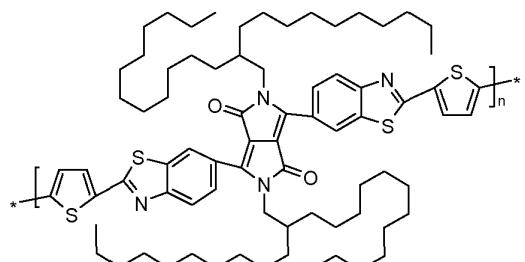
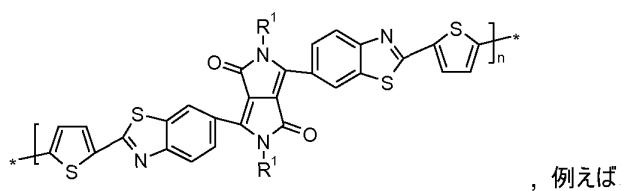
のコポリマーであり、その式中、A及びCOM¹は上記で規定された通りであり；nは、4,000～2,000,000ダルトン、更に好ましくは10,000～1,000,000、最も好ましくは10,000～100,000ダルトンの分子量をもたらす数である。nは通常、4～1000、特に4～200、更に特に5～150の範囲である。

30

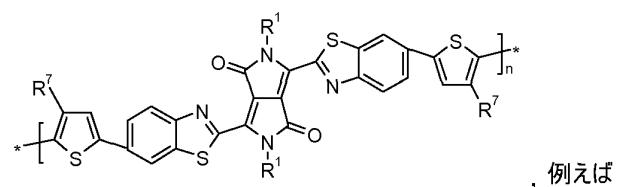
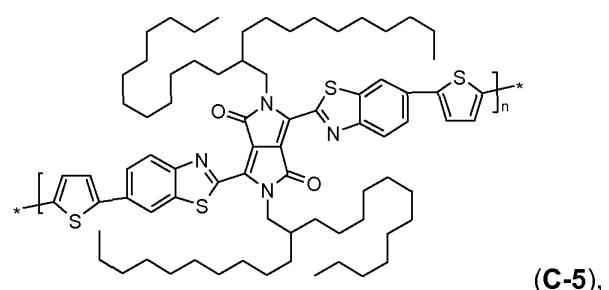
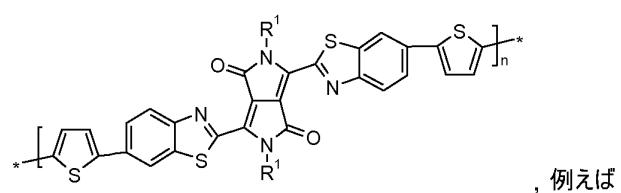
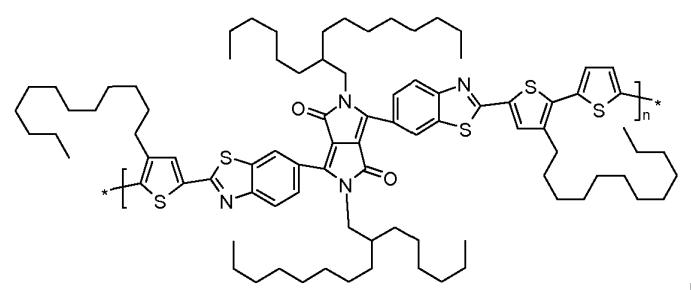
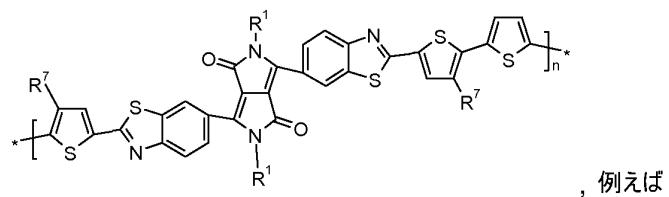
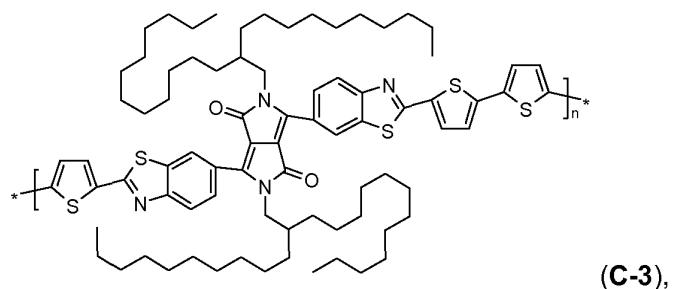
【0053】

好ましいポリマーの例を以下に示す：

【化93】



【化94】



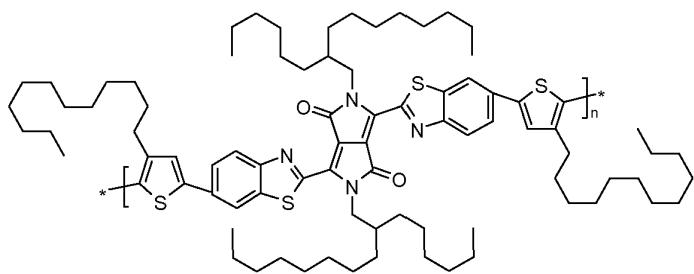
10

20

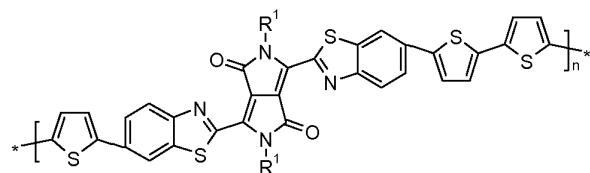
30

40

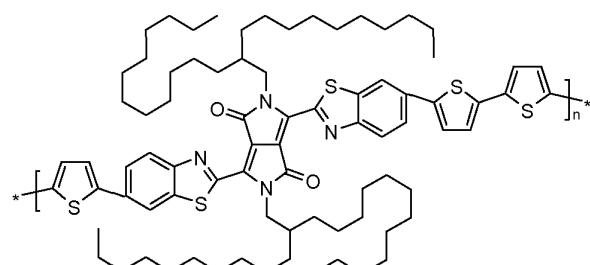
【化95】



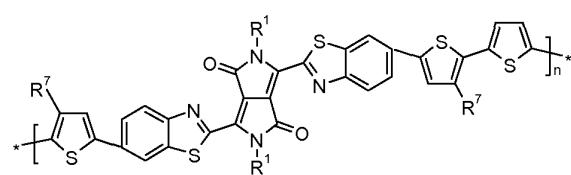
(C-6),



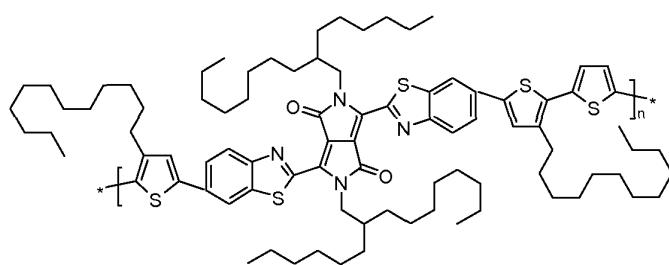
, 例えば、



(C-7), 及び



, 例えば、



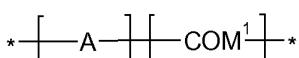
(C-8),

(式中、R¹ 及び R⁷ は上記で規定された通りである)。有利には、R¹ は C₁ - C₃ 5 アルキルであり且つ R⁷ は C₁ - C₂ 5 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

【化96】



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

10

20

30

40

50

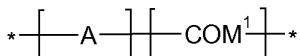
キルホスフィン / パラジウム (0) 誘導体である。特に好ましい触媒は、2-ジシクロヘキシリホスフィノ-2', 6'-ジ-メトキシビフェニル (s P o s) / パラジウム (I I) アセテート及び、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート ((t-Bu)₃P^{*}HBF₄) / トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム (0) (Pd₂(dba)₃) 及びトリ-tert-ブチルホスフィン (t-Bu)₃P / トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム (0) (Pd₂(dba)₃) である。この反応は高分子量のポリマー及びコポリマーを製造するために利用できる。

【0055】

以下の式

【化97】

10



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 X²⁰-A-X²¹ 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

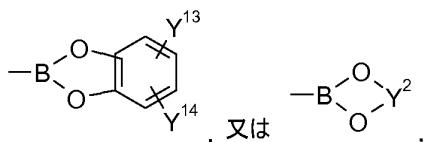
【化99】

20



のジハロゲン化物と、式 X²¹-A-X²¹ 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、X²⁰ はハロゲン、特に Br であり、且つ X²¹ は各出現において独立して -B(OH)₂、-B(OY¹)₂

【化100】



30

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、TBA B 是、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. Wallen 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ず

40

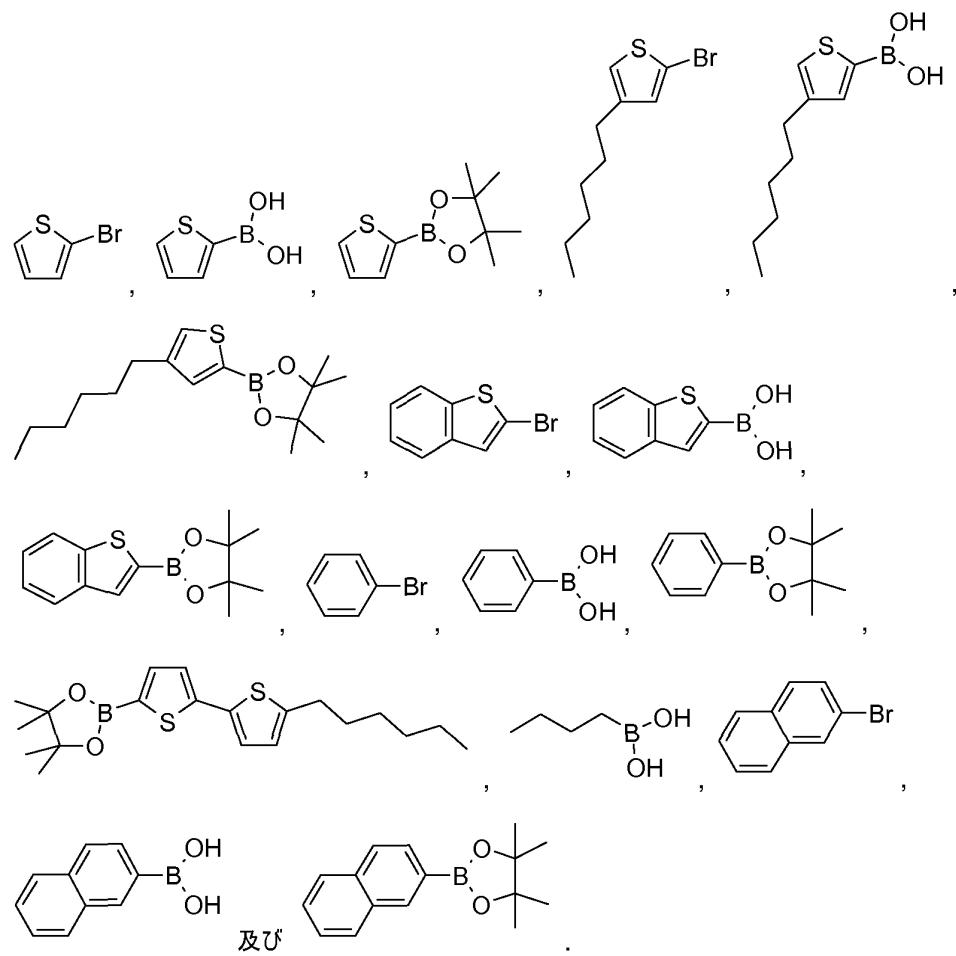
50

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IIに対応するポリマーを製造するために、式 $X^2 - A - X^2$ ⁰ のジハロゲン化物と、以下の式

【化 1 0 2】



に対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 $X^{2-1'} - A - X^{2-1'}$ 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、

χ^2 は各出現において独立して $\chi^2 \sim \text{Chi-Square}$ であり、ここで $\text{Chi-Square} = 50$

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 ~ 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 ~ 200 、好ましくは 30 ~ 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 COM¹ - (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 COM¹ - (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 が参考される。
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 COM¹ - (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 COM¹ - ($SiR^{210}R^{211}R^{212}$)₂ を使用する Hiyaama 反応によっても合成できる。例えば、T. Hiyama ら、Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1471-1478 及び T. Hiyama ら、Synlett (1991) 845-853 が参考される。
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 FeCl₃ 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) ともづられる) ($C_1 - C_{25}$ アルキル基) である。

【0065】

$C_1 - C_{2-5}$ アルキル ($C_1 - C_{1-8}$ アルキル) 基の例は、メチル、エチル、 n -ブロピル、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-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トコシルであり、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】

$C_2 - C_{2-5}$ アルケニル基の例は、ビニル、アリル、メタリル、イソプロベニル、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】

$C_2 - C_{2-5}$ 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 $C_1 - C_8$ 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、-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-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。
40

【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(alkynyl)(アルキニル(alkinyl)ともつづられる)基である。

【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。

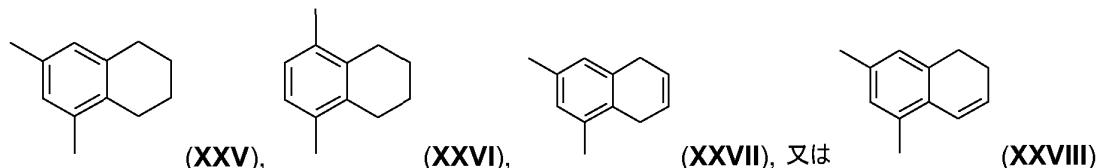
【0072】

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】

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 1 0 4】



の基である。

10

(0 0 7 4)

例えば、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R^{1 2}、R^{1 3}、R^{1 5}、R^{1 6}、R^{1 7}、R^{1 8}、R^{1 9}、R^{2 0}及びR^{2 1}～R^{2 6}によって表される、C₁-C_{2 5}アルコキシ(C₁-C_{1 8}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C₁-C₄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。

20

(0 0 7 5)

$C_6 - C_{2-4}$ 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、 a s - インダセニル、 s - インダセニル、アセナフチレンイル、フルオレニル、フェナントリル、フルオランテニル、トリフェンレンイル、クリセニル、ナフタセン、ピセニル、ペリレンイル、ペンタフェニル、ヘキサセニル、ピレンイル、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。

30

(0076)

例えば、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R^{1 2}、R^{1 3}、R^{1 5}、R^{1 6}、R^{1 7}、R^{1 8}、R^{1 9}、R^{2 0}、R^{2 1}、R^{2 7}、又はR^{2 8}によって表される、C₇ - C_{2 5}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。R⁶、R⁷、R^{2 7}、又はR^{2 8}によって表される、C₇ - C_{2 5}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4 9以下、好ましくは炭素数2 5以下の芳香族複素環基は、以下に規定される通り、炭素数4 9を超えていない、好ましくは炭素数2 5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、C₂ - C_{2 6}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、2H - 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、

40

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、ブリニル、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、ブテリジニル、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 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。10

【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。20

【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。

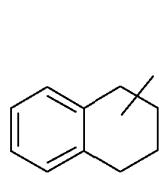
【0081】

「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。30

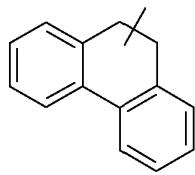
【0082】

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、C₁ - C₄ - 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：

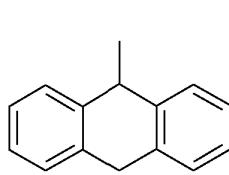
【化105】



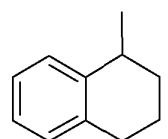
(XXIa),



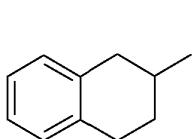
(XXIb),



(XXII), 特に



(XXIII), 又は



(XXIV)

の基であり、これらはフェニル部分において C₁ - C₄ - 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、C₁ - C₈ アルコキシ又は C₁ - C₈ アルキルチオ基である。50

【0084】

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C₂ - C₁₈アルキレンジオキシは、例えば、式-O-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-の基である。

【0085】

式X-Iの基の置換基R²⁻² ~ R²⁻⁶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。

【0086】

R⁶及びR⁷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IVの2価基は、例えば、以下の式

【化106】

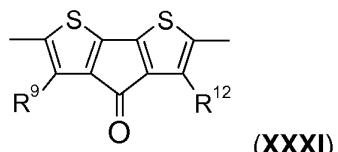


の基であり、その式中、Aは炭素数25以下の直鎖状又は分枝鎖状のアルキレン、好ましくは1つ以上のアルキル基によって置換されてよいエチレン又はプロピレンを表し、且つYは酸素又は硫黄を表す。例えば、式-Y-A-O-の2価基は-O-CH₂-CH₂-O-又は-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-を表す。

【0087】

R¹⁻⁰及びR¹⁻¹が一緒になってオキソを表す式V-Iの2価基は、以下の式

【化107】



の基である。

【0088】

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C₁ - C₁₈アルコキシは、例えば、式-O-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₃、-O-(CH₂)₂OCH₃、-O-(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₃、-O-CH₂-O-CH₃、-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₃、-O-CH₂CH₂CH₂-O-CH(CH₃)、-O-[CH₂CH₂O]_n、-CH₃（式中、n'=1-10）、-O-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃及び-O-CH₂-CH₂CH₃及び-O-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃の内の1つの基である。

【0089】

用語「カルバモイル基」は典型的にはC₁ - C₁₈カルバモイルラジカル、好ましくはC₁ - C₈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。

【0090】

ハロゲンはフルオロ、クロロ、ブロモ又はヨードである。

【0091】

互いに隣接している2つの基R²⁻² ~ R²⁻⁶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

10

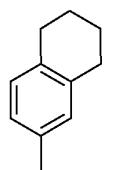
20

30

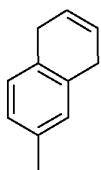
40

50

【化108】



(XXXII), 又は



(XXXIII),

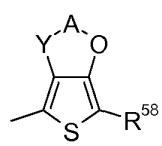
の基であり、その際、式XXXIIの基において $R^{2\sim 3}$ 及び $R^{2\sim 4}$ は一緒に1,4-ブチレンを表し、式XXXIIIの基において $R^{2\sim 3}$ 及び $R^{2\sim 4}$ は一緒に1,4-ブト-2-エン-イレンを表す。

10

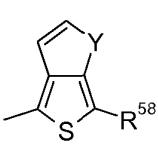
【0092】

$R^{2\sim 7}$ 及び $R^{2\sim 8}$ が一緒に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XIIの基は、例えば、以下の式

【化109】



(XXXIV), 又は



(XXXV),

20

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-CH₂-CH₂-O-又は-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-を表す。

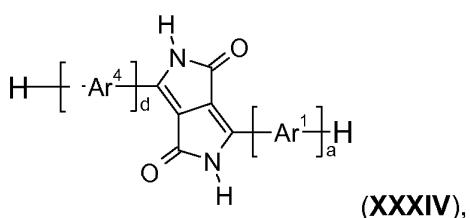
【0093】

式Iの化合物は公知の方法によって製造できる。

【0094】

可能な製造経路は、以下の式

【化110】

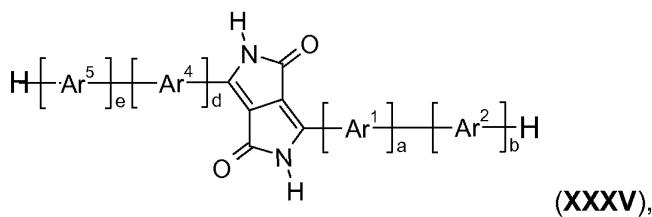


(XXXIV),

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111】



(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。

【0095】

式XXXIV及びXXXVの前記出発化合物は、U.S. 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-Ar¹-CN (XXXV)、又はH-Ar⁴-CN (XXXVII)
のニトリル、又は

1モルの式H-Ar²-Ar¹-CN (XXXVII)、又はH-Ar⁵-Ar⁴-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、U.S.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。

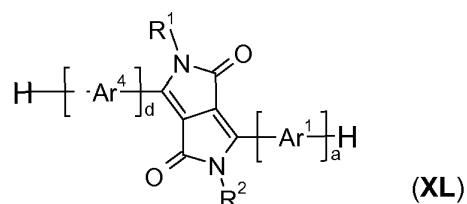
【0097】

次に、基R¹及びR²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R¹-Br又はR²-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。
10

【0098】

こうして得られた式XL

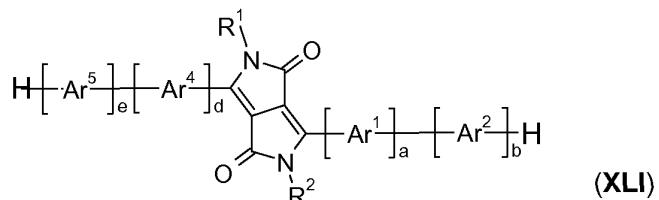
【化112】



(式中、a及びdは1を表し、且つR¹、R²、Ar¹及びAr⁴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

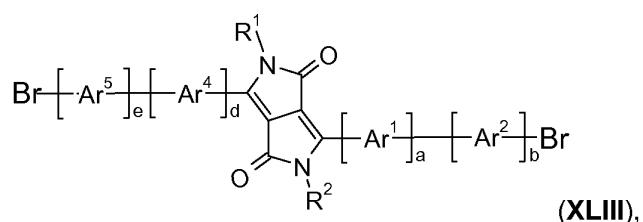
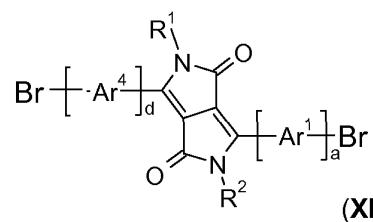
【化113】



(式中、a及びdは1を表し、b及びeは1を表し、且つR¹、R²、Ar²及びAr⁵は上記で示された意味を有する)

の化合物と、N-プ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】



40

の化合物が得られる。

【0099】

臭素化は、2当量のN-プロモ-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。

50

【0100】

従って、式XLII又はXLIIIの化合物は、更なる基Ar²-H、Ar⁵-H、Ar³-R³、及びAr⁶-R⁴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(R⁵)₃Sn-Ar(XLIV)（式中、R⁵はC₁-₇アルキル、例えば、ブチルを表し、ArはAr²-H、Ar⁵-H、Ar³-R³、又はAr⁶-R⁴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[C₆H₅]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。

【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、Pd₂(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。

【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。

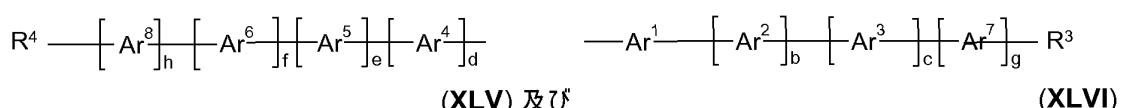
【0104】

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】

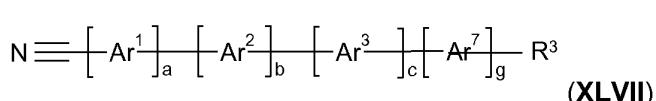
あるいは、式Iで示され、その式中、以下の式

【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トアップし、次いで以下の式

【化116】



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(II)(FeCl₃)、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、反応混合液を攪拌した後、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

10

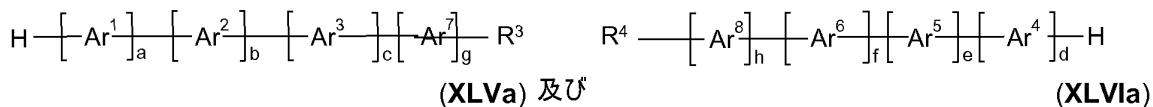
20

30

40

50

【化117】

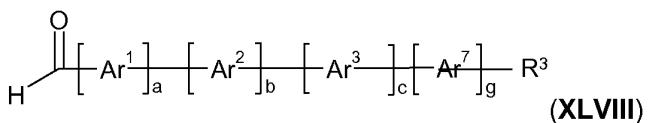


の化合物は、例えば、最初に式 $\text{Br}-\text{Ar}^1$ などのプロモ誘導体とマグネシウムとをジエチルエーテル中で反応させ、次いでこうして得られたグリニヤール溶液を、 $\text{Ni}(\text{dpdp})\text{Cl}_2$ 及び式 $\text{Br}-\text{Ar}^2$ 又は $\text{Br}-\text{Ar}^2-\text{Br}$ のモノ - 又は、必要であれば、ジプロモ化合物などのジエチルエーテル溶液にそれぞれ添加することによって製造できる。

【0107】

式 XLV I a の化合物の式 XLV I I のニトリルへの変換は、例えば、式 XLV I a 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、 $\text{N}-\text{ホルミルメチルアニリン}$ 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118】



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リルアミンとを反応させることによって行ってよい。

【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、 $\text{N}-\text{アルキル化}$ 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、 R^1-Br 又は R^2-Br を添加することによって、又は式 R^1-I 又は R^2-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、 $\text{N}-\text{メチル}-\text{ピロリドン}$ 中で処理する。その後、式 R^1-I 又は R^2-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。

【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。

【0111】

本発明は、特に、それぞれ、式 A - 1 ~ A - 5 4 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 - 5 4 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】

10

20

30

40

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、サーミスター、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さ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。

【 0 1 1 4 】

特に有用な種類のトランジスタ素子、薄膜トランジスタ（TFT）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（OTFT）は有機半導体層を有する。

【 0 1 1 5 】

典型的には、製造、試験及び／又は使用の間、基板がOTFTを支えている。場合により、基板はOTFTに対する電気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PEEK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）（PEN）、ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）、ポリ（フェニレンスルフィド）（PPS））、充填されたポリマー材料（例えば、纖維強化プラスチック（FRP））、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。

【 0 1 1 6 】

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、ドープされたシリコン、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（ITO）、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）（PEDOT：PSS）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OTFT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、ドープされたシリコンはゲート電極として機能でき、且つOTFTを支持することができる。

【 0 1 1 7 】

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OTFT素子の残りの部分から電気的に絶縁する。ゲート誘電体のために有用な材料は、

10

20

30

40

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、ポリシリコ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、こ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ー、減法的なフォトリソグラフィー、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。
40

【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。
50

【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

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。

【0123】

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、TiO₂、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（WO2008/001123A1号を参照のこと）。

【0124】

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、[60]PCBM (=6,6-フェニル-C₆1-酪酸メチルエステル)、又は[70]PCBMとを、1:1～1:3の質量比で含む。メタノフラーレンフェニル-C₆1-酪酸メチルエステル([60]PCBM)、即ち、1-[3-(メトキシ-カルボニル)プロピル]-1-フェニル-[6,6]C₆1-3'H-シクロプロパ[1,9][5,6]フラーレン-C₆0-1h-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C₆0などのナノ粒子を有する共役ポリマーとブレンドする。

【0125】

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。

【0126】

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プ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。

【0127】

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プ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。

【0128】

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。

【0129】

任意の適した溶剤は、式Iの化合物を溶解及び/又は分散す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

10

20

30

40

50

ロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(P G M E A)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、スピントーニング、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。

【 0 1 3 0 】

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、高温が攪拌なしに第 1 の低温まで下がる時にゲル化する；

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攪拌すること、その際、攪拌は、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、又はその後に開始する；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。

【 0 1 3 1 】

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してもよい。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。

【 0 1 3 2 】

好ましくは、有機半導体層の厚さは約 5 ~ 約 1 0 0 0 n m の範囲であり、特に該厚さは約 1 0 ~ 約 1 0 0 n m の範囲である。

【 0 1 3 3 】

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、スピントーニング、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、ドロップ又はゾンキヤスティング、又は他の公知の技術）されてよい。

【 0 1 3 4 】

式 I の化合物は、複数の O T F T 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(R F I D)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、又はセキュリティー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(O L E T)中でも使用できる。

【 0 1 3 5 】

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

【 0 1 3 6 】

P V 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)、

10

20

30

40

50

(f) 基板

を含む。

【0137】

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、フラーーゲン、特に電子受容体としての、機能化フラーーゲンPCBM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5～95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。

10

【0138】

本発明において有用なフラーーゲンは、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ーゲンとの用語は、バックミンスターフラーーゲン(C₆₀)及び関連する「球状」フラーーゲ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。フラーーゲンは例えば、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、フラーーゲンはC₆₀～C₉₆の範囲から選択される。最も好ましくは、フラーーゲンはC₆₀又はC₇₀、例えば、[60]PCBM、又は[70]PCBMである。化学的に変性したフラーーゲンを利用するこことも許容されるが、但し、変性フラーーゲ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、TiO₂、ZnOなど)を保持する。

20

【0139】

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、Mg)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、Mg及びAgが一緒になって、Mg:Ag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、通常の定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、ドープ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(ITO)、ガリウムインジウム錫酸化物(GITO)、及び亜鉛インジウム錫酸化物(ZITO)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(PANI)及びその化学的類似種、又はPEDOT:PSS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、US-B-6,420,031号及びUS-B-5,703,436号に開示されている。

30

【0140】

40

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。

【0141】

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ェン(PEDOT)、又は3,4-ポリ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(PEDOT:PSS)の膜を含む。

【0142】

本発明の好ましい実施態様において、光電池は、例えば、US-B-6,933,436号に記載される通り、インジウム/錫酸化物(ITO)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 P E D O T 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、 100 nm ~ 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ーレン、特に機能化フラーレン P C B M 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、スピニコーティング法、ドロップキャスティング法、ラングミュアプロジェクト（「 L B 」）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。これらの中では、真空蒸着法、スピニコーティング法、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。

【 0 1 4 3 】

スピニコーティング法、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、 $0.01 \sim 90$ 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てよい。

【 0 1 4 4 】

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、 0.6 nm 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 0.2 nm / 分の速度で $2 \cdot 10^{-6}$ トルの真空下で蒸着される。

【 0 1 4 5 】

I T O 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。

【 0 1 4 6 】

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、P E D O T : P S S 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。

【 0 1 4 7 】

P E D O T : P S S 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 U S 2 0 0 4 / 0 0 0 4 4 3 3 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 $0.5 \sim 20$ 質量 % の範囲で存在する。

【 0 1 4 8 】

光起電力 (P V) 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 WO 2 0 0 4 / 1 1 2 1 6 1 号に記載されている。

【 0 1 4 9 】

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、

10

20

30

40

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】

10

PV素子は、例えば、U.S.2.007.007.986.7号及びU.S.2.006.001.354.9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、U.S.2.003.002.191.3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。

20

【0153】

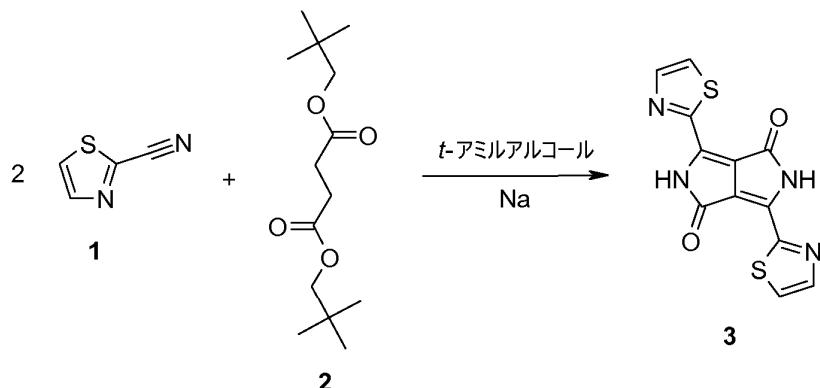
省略形:m.p.融点;報告されたNMRスペクトルでは、以下の省略形が使用される:
d:ダブレット、dd:ダブルダブレット、m:マルチプレット、s:シングレット、
t:トリプレット、quint:クインテット、sext:セクステット。

【0154】

実施例

実施例1

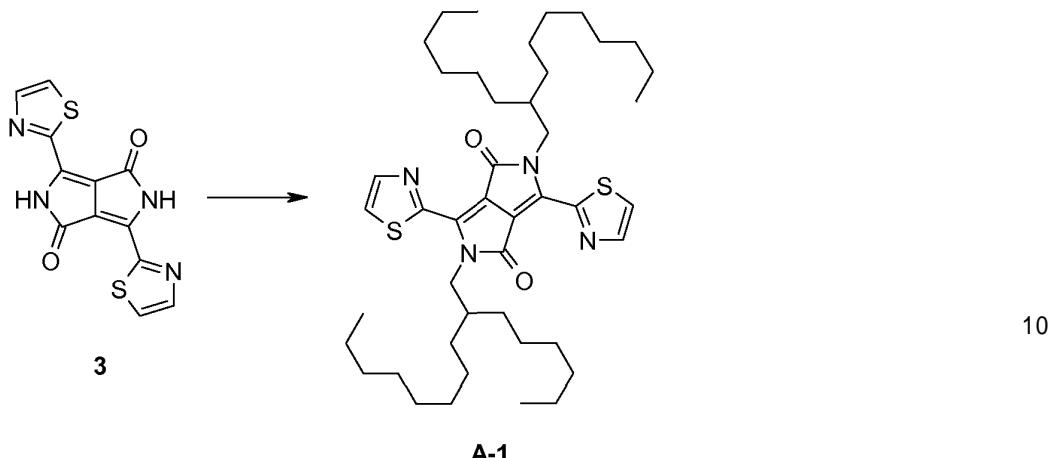
【化119】



a) 三塩化鉄(FeCl₃)5mg、ナトリウム2.6g及びt-アミルアルコール100mlの混合物を110まで20分間加熱し、その後、式1のチアゾール-2-ニトリル5.0g及び式2のジ-tert-アミルスクシネート8.25gの混合物を滴加する。反応混合物を110で3時間攪拌し、その後、これを酢酸8.15gの水-メタノール混合液(200ml/100ml)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、5.2gの式3の所望の1,4-ジケトピロ口[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.): 303.13 ([M+H]⁺, 100%).

40

【化120】

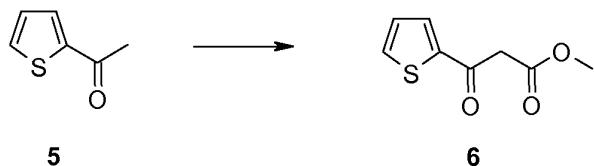


b) 式3の1, 4 - ジケトピロロ[3, 4 - c]ピロール(DPP)誘導体4 g、水3 ml中のKOH 2.9 g及び1 - プロモ - 2 - ヘキシリル - デシル18.5 gのN - メチル - ピロリドン(NMP)溶液50 mlを140まで6時間加熱する。混合物を水で洗浄し且つジクロロメタンで抽出する。精製はシリカゲル上のカラムクロマトグラフィ及びクロロホルム / メタノールからの沈殿によって達成し、0.4 gの所望のDPP化合物A - 1が青色固体として得られる。ESI - MS m/z (% int.) : 751.93 ([M + H]⁺, 100%).

【0155】

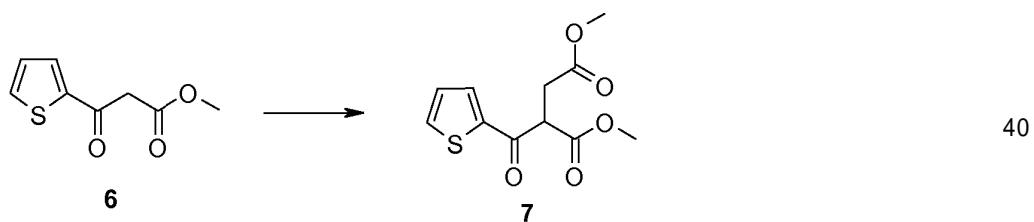
実施例2

【化121】



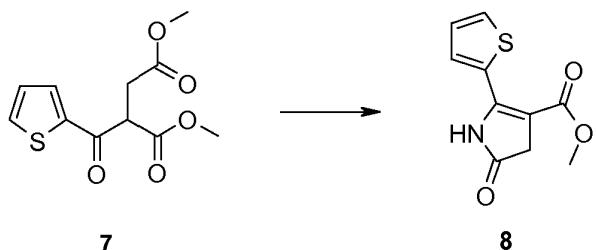
a) カリウムtert - ブトキシド554.6 g、炭酸ジメチル424.2 g及び無水トルエン3 Lを、攪拌しながら100に加熱する。300 gの1 - アセチルチオフェン5を3時間滴加し且つ100で15時間攪拌する。反応混合液を室温まで冷却して4 Lの氷に注ぐ。水層を分離し且つ200 mlの酢酸エチルで2回抽出する。有機層を合わせて硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発し且つ乾燥すると363.7 gの6が得られる。粗生成物は、更なる精製なしで、次の反応段階に使用される。

【化122】



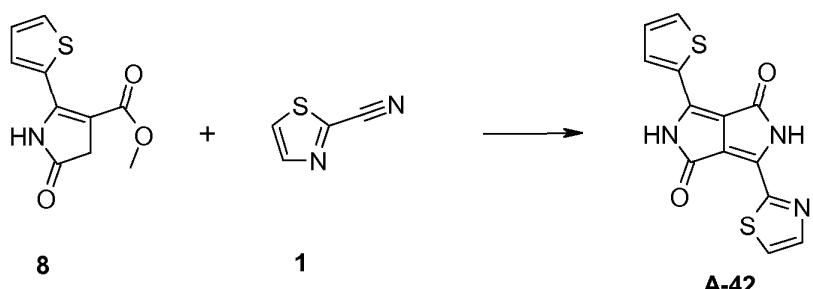
b) 363.7 gの6、322.7 gのメチルプロモアセート、288.7 gの炭酸カリウム、1100 mlのアセトン及び750 mlの1, 2 - デミトキシエタンを容器中に置く。混合物を80で20時間攪拌する。混合物を室温まで冷却した後、これを濾過して乾燥させる。460 gの7が得られる。粗生成物は、更なる精製なしで、次の反応段階に使用される。

【化123】



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124】

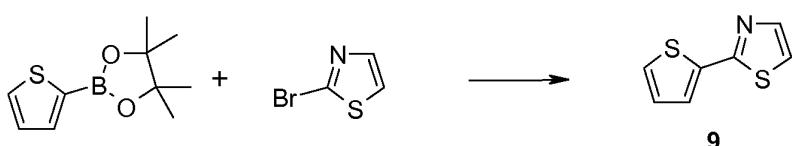


d) a) 三塩化鉄 (FeCl_3) 5 mg、ナトリウム 2 g 及び t - アミルアルコール 40 ml の混合物を 110 まで 20 分間加熱し、その後、3.9 g の式 1 のチアゾール - 2 - ニトリル及び 7.82 g の 8 の混合物を少しづつ添加する。反応混合物を 110 で 3 時間攪拌し、その後、これを酢酸 6.3 g の水 - メタノール混合液 (100 ml / 100 ml) に注ぎ込む。ブフナー濾過及びメタノールを用いる徹底した洗浄によって、4.5 g の式 A - 42 の所望の 1.4 - ジケトピロ口 [3,4-c] ピロール (DPP) 誘導体が暗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125】



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 - t e r t - ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート ((t-Bu)₃P⁺HBF₄) 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 (CDCl_3) : 7.7, 1H, d; 7.5, 1H, d; 7.41H, d; 7.3, 1H, d; 7.1, 1H, d d. ¹³C (CDCl_3) 170.2 Cq, 162.0 Cq, 143.2 CH, 127.9 CH, 127.6 CH, 126.6 CH, 118, 1CH.

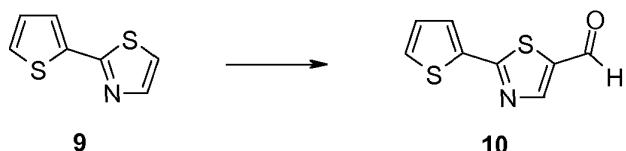
10

20

30

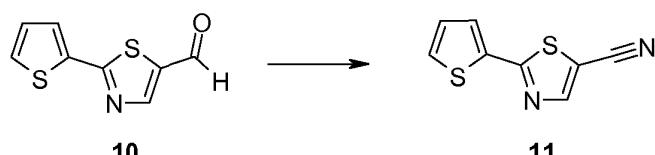
40

【化126】



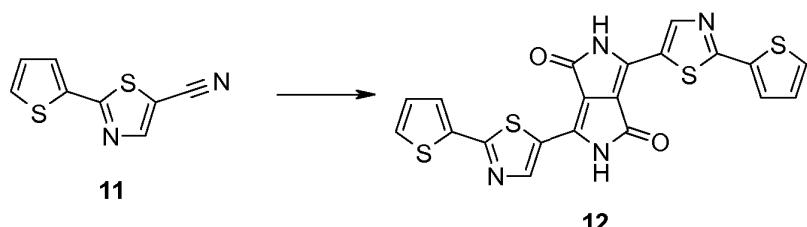
b) 100m1の三つ口フラスコにおいて、LDA溶液は以下の通り調製される：THF 30m1中のジイソプロピルアミン5.12gを-78まで冷却し、次いでブチルリチウム20.24m1を10分間添加する。反応混合物を-78で5分間攪拌し、次いで0まで温めて15分間攪拌する。250m1の三つ口フラスコにおいて、THF 60m1中の2-チオフェン-2-イル-チアゾール7.694gを-40まで冷却し、次いでLDA溶液を1時間-40で添加して更に1時間攪拌する。ジメチルホルムアミド10gを5分以内に添加し、更に10分間-40で攪拌する。反応混合物を室温まで温めて一晩攪拌する。反応混合物を水250m1でクエンチし且つ酢酸エチル150m1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ョカラムクロマトグラフィーによって精製する。7.1g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127】



c) ジメチルホルムアミド45m1中の2-チオフェン-2-イル-チアゾール-5-カルバルデヒド6.6g、ヒドロキシルアミン塩酸塩2.8gを150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中でフラッショカラムクロマトグラフィーによって精製する。4.7g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. ¹³C(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128】



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

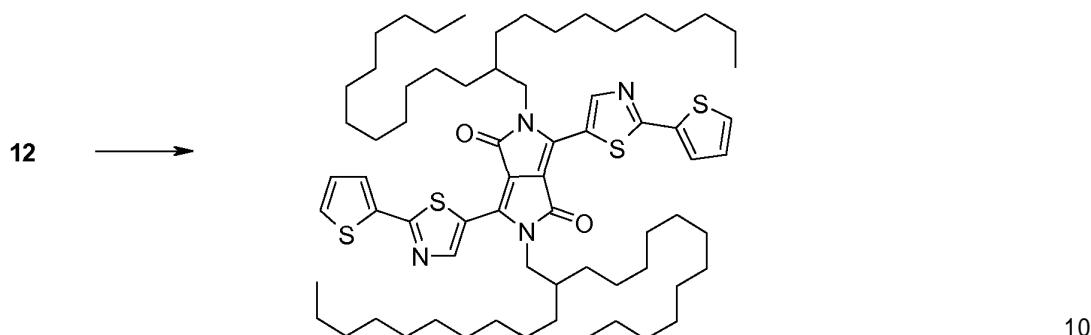
10

20

30

40

【化129】



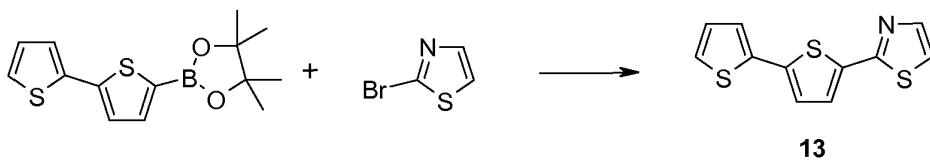
A-45

e) 25 ml の三つ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 で加熱し且つ 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; 7.6 2H, d; 7.2, 2H, dd; 4.04 H, d; 1.7, 2H, m, 1.3 - 1.1 8.0 H, m; 0.9 1.2 H, m.

【0157】

実施例 4

【化130】

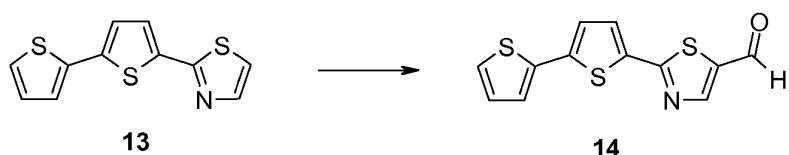


13

30

a) 2 - [2, 2'] ビチオフェニル - 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' - ビチオフェン及び 2 - ブロモ - チアゾールを使用して得られる。

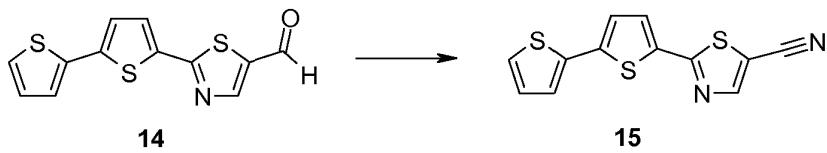
【化131】



14

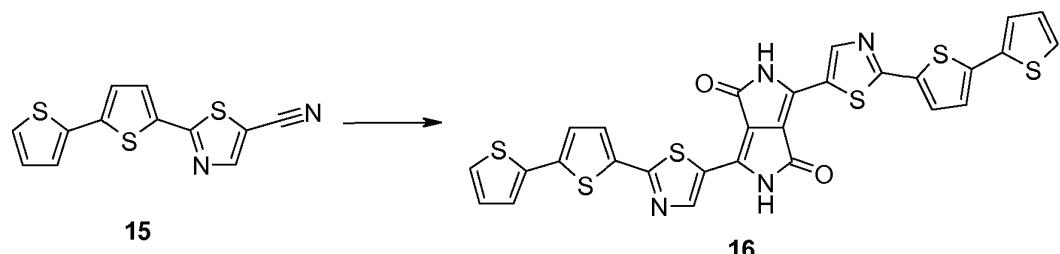
b) 2 - [2, 2'] ビチオフェニル - 5 - イル - チアゾール - 5 - カルバルデヒド (14) は、実施例 3 b) と同様に得られる。

【化132】



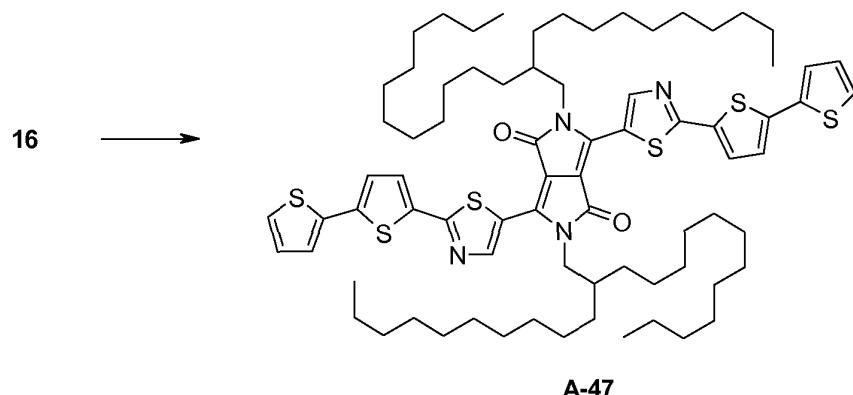
c) 2 - [2, 2'] ビチオフェニル - 5 - イル - チアゾール - 5 - カルボニトリル (15) は、実施例 3 c) と同様に得られる。

【化133】



d) DPP化合物16は、実施例1a)と同様に得られる。

【化134】

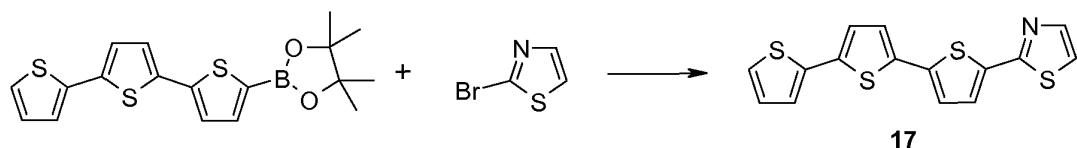


e) 化合物A-47は、実施例3e)と同様に得られる。

【0158】

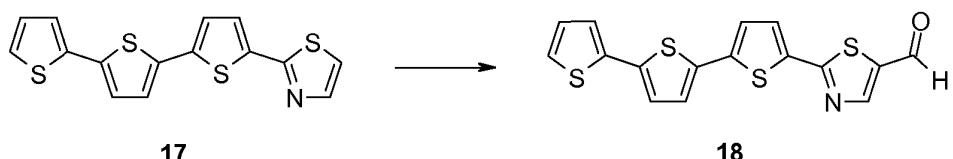
実施例5

【化135】



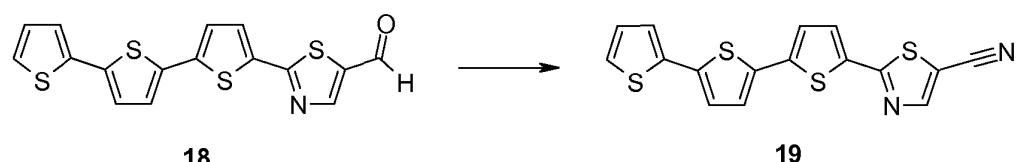
a) 2-[2-[2,2':5',2'']テルチオフェン-5-イル-チアゾール(17)は、実施例3a)と同様に得られる。

【化136】



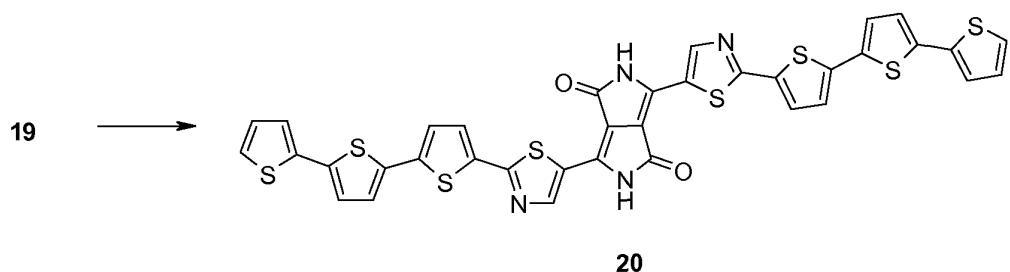
b) 2-[2-[2,2':5',2'']テルチオフェン-5-イル-チアゾール-5-カルバ
ルデヒド(18)は、実施例3b)と同様に得られる。

【化137】



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

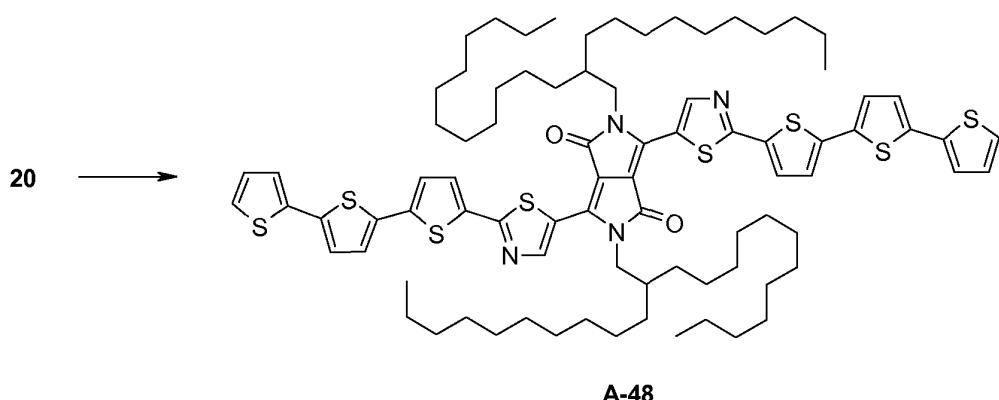
【化138】



d) 化合物 20 は実施例 1 a) と同様に得られる。

10

【化139】



e) 化合物 A - 48 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ーセ 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 デューディングン 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 レーブガセ 11ベー

(72)発明者 マチュー ジエ.エル. トゥルビエ
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 トウロン
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)
Tantiwiwat 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)

C 07 D
C A p l u s , R E G I S T R Y (S T N)