



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I609021 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：104107976

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 12 日

(51)Int. Cl. : C07D495/04 (2006.01) C07D495/14 (2006.01)
C07D487/04 (2006.01) C07D333/50 (2006.01)
H01L51/30 (2006.01)

(30)優先權：2014/03/12 日本 2014-048793

(71)申請人：D I C 股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

國立大學法人東京工業大學 (日本) TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：稻垣翔 INAGAKI, SHO (JP)；水口良 MINAKUCHI, RYO (JP)；宮脇敦久
MIYAWAKI, ATSUHISA (JP)；石塚亞彌 ISHIZUKA, AYA (JP)；安格爾 麥克爾
克勞斯 ENGEL, MICHAEL KLAUS (DE)；半那純一 HANNA, JUNICHI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201348241A

JP 2004-534100A

審查人員：官速貞

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：2 共 85 頁

(54)名稱

化合物與含有其之有機半導體材料、有機半導體墨水及有機電晶體

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種對溶劑之溶解性優異，即使不經由複雜之製程亦可容易地提供高遷移率之膜之化合物及使用其之有機半導體材料，進而提供一種可簡便地製作實用性構成之有機電晶體之有機半導體墨水。包含具有特定之取代基之液晶原基骨架之化合物之溶劑溶解性優異，故而具有作為有機半導體墨水之適應性，無需繁雜之熱處理，以簡便之濕式法即可解決上述課題。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

化合物與含有其之有機半導體材料、有機半導體墨水及有機電晶體

【技術領域】

本發明係關於一種具有液晶原基骨架之化合物、含有其之有機半導體材料、有機半導體墨水及有機電晶體。

【先前技術】

先前，使用非晶矽或多晶矽而成之薄膜電晶體(TFT)被廣泛用作液晶顯示裝置或有機EL(electro-luminescence,電致發光)顯示裝置等之開關元件。然而，使用有該等矽之TFT之製作中所使用之CVD(Chemical Vapor Deposition，化學氣相沈積)裝置之價格較高，故而於大型之TFT元件之製造中導致製造成本增大。又，矽材料係於高溫下製膜，故而於今後作為軟性顯示器之基板候補之塑膠基板中無法自耐熱性之問題展開。為解決該問題，提出有於通道(半導體層)中使用有機半導體材料代替矽半導體之有機TFT。

有機半導體材料可藉由墨水化而於低溫下印刷製膜，故而無需大規模之製造設備，又，亦可應用於缺乏耐熱性之塑膠基板中，期待其於軟性電子(Flexible Electronics)中之應用。另一方面，有機半導體材料與矽半導體相比，半導體特性(遷移率)較低，其結果為TFT之響應速度變慢成為實用化之課題，但近年來，優於非晶矽之遷移率之有機半導體材料得以開發。

例如，於專利文獻1中報告有：具有二萘并[2,3-b:2',3'-f]噻吩并[3,2-b]噻吩骨架(以下，將二萘并噻吩并噻吩省略為DNTT)之化合物

於真空蒸鍍膜中顯示 $\sim 4.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之遷移率。

進而，於專利文獻2中揭示有：具有各種取代基之V字型結構之化合物，藉由稱為邊緣澆鑄(Edge Cast)法之特別之方法進行塗佈製膜而成者顯示 $\sim 11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之高遷移率，又，於專利獻3中報告有：苯基取代之萘并二硫族元素(naphthodichalcogen)化合物顯示 $\sim 0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 之遷移率等，相繼報告有超過非晶矽之遷移率($\sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)之材料。其係由於製作了採用 π 共軛經擴展之分子、可確保載子流路之均質之有機半導體膜而獲得的結果。

另一方面，於專利文獻4中揭示有：具有苯基乙炔基之蔥衍生物，但其遷移率為 $\sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。由此揭示：僅單純擴展共軛系無法獲得高遷移率，必須具有對 π 共軛進行排列之分子設計以確保載子流路。

如此，有機半導體之遷移率得以提高，但若欲藉由印刷製膜而獲得高遷移率之半導體膜，仍有大量課題。第一，如上所述之遷移率較高之化合物為多環芳香族，故而缺乏墨水化所必需之溶劑溶解性。第二，上述化合物之大多數缺乏濕式製膜性，藉由濕式法而形成之上述化合物之膜會產生部分結晶化等，無法獲得高遷移率。尤其作為藉由噴墨法或噴嘴印刷法等實用印刷法中通用之“液滴之澆鑄與其乾燥”而形成之膜，難以高遷移率化。

相對於此，關於包含呈液晶相之化合物之有機半導體材料，發現經由液晶相而製膜之半導體膜近年來顯示出遠高於非晶有機半導體材料之高遷移率，從而得到關注。其中，於專利文獻5中揭示有具有與結晶相接近之高次之液晶相之材料，可獲得配向秩序性較高之有機半導體膜，故而顯示高遷移率。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]國際公開第2012/115236號小冊子

[專利文獻2]國際公開第2013/125599號小冊子

[專利文獻3]國際公開第2010/058692號小冊子

[專利文獻4]國際公開第2009/125721號小冊子

[專利文獻5]國際公開第2012/121393號小冊子

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

先前材料缺乏對溶劑之溶解性，故而於常溫下產生化合物之析出等，難以製備墨水。又，藉由濕式法之製膜時產生分子排列之混亂或部分結晶化等，為獲得高遷移率，必須藉由繁雜之熱處理或特殊之製膜方法而排列分子。

因此，本發明之課題在於提供一種對溶劑之溶解性優異，即使不經由複雜之製程亦可容易地(即，僅澆鑄墨水液滴並將其乾燥)提供高遷移率之膜之化合物及使用其之有機半導體材料，進而提供一種可簡便地製作實用性構成之有機電晶體之有機半導體墨水。

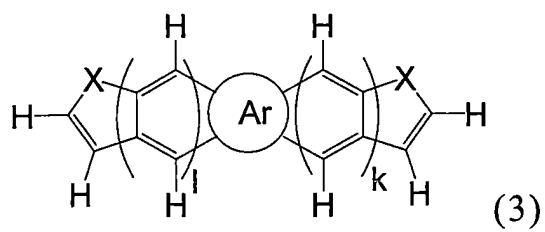
[解決問題之技術手段]

於本發明中，業者進行潛心研究發現：包含具有特定之取代基之液晶原基骨架之化合物之溶劑溶解性優異，故而具有作為有機半導體墨水之適應性，無需繁雜之熱處理，藉由簡便之濕式法(即，僅“澆鑄墨水液滴並將其乾燥”之方法)即可形成均質且高遷移率之有機半導體膜，從而完成本發明。

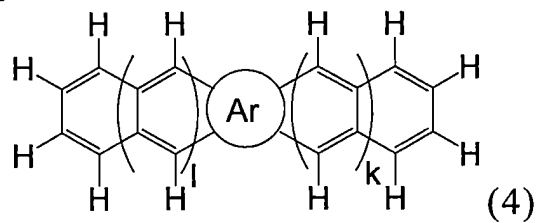
[發明之效果]

根據本發明，可提供一種對溶劑之溶解性優異、顯示高遷移率之化合物，含有該化合物之有機半導體材料，有機半導體墨水以及有機電晶體。

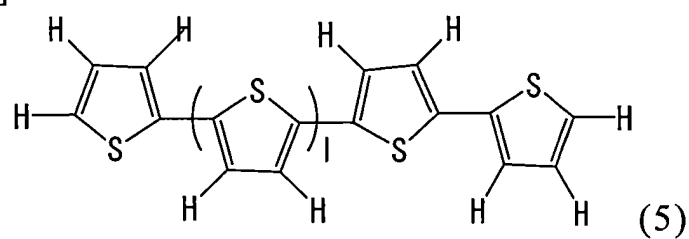
【圖式簡單說明】



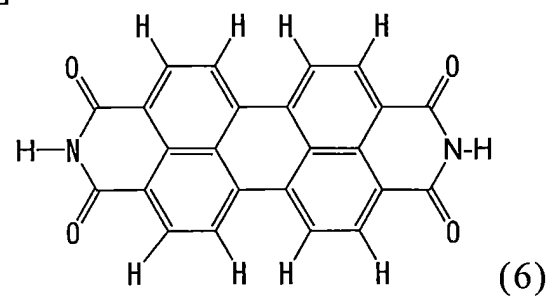
[化4]



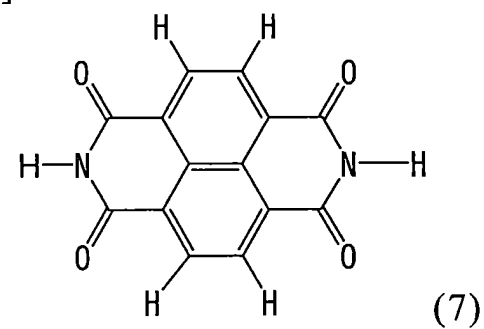
[化5]



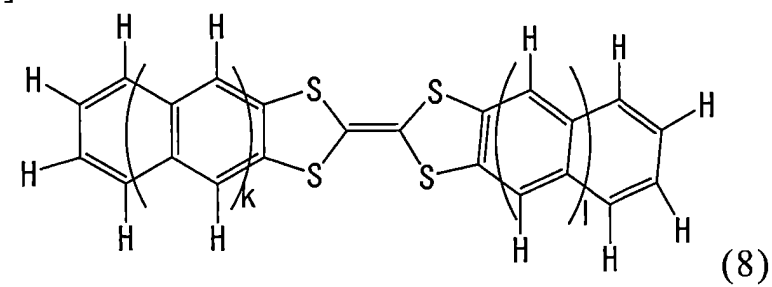
[化6]



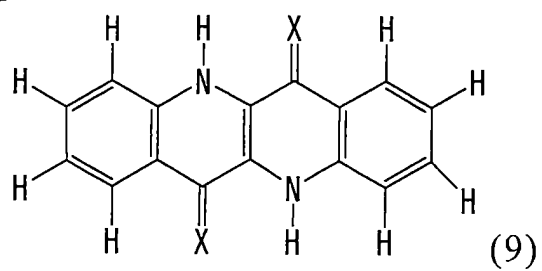
[化7]



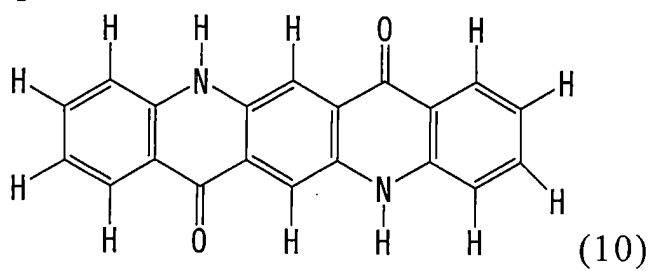
[化8]



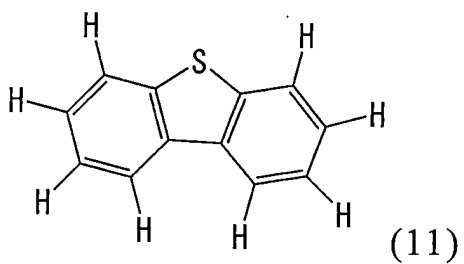
[化9]



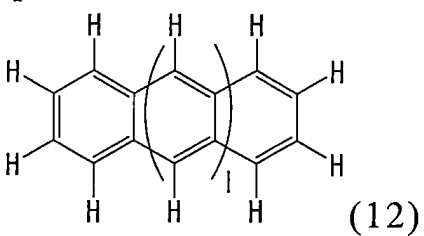
[化10]



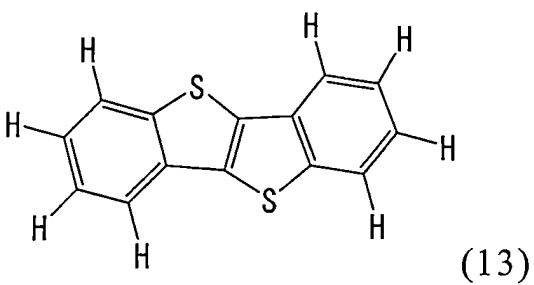
[化11]



[化12]

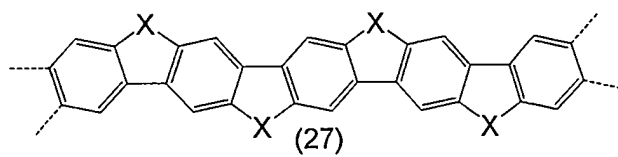
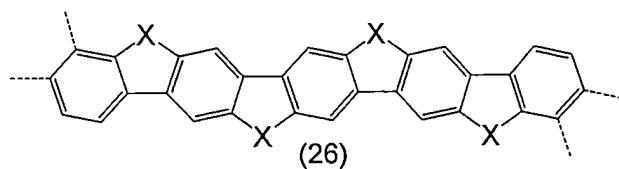
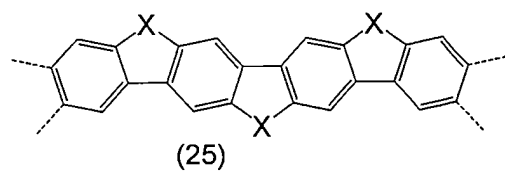
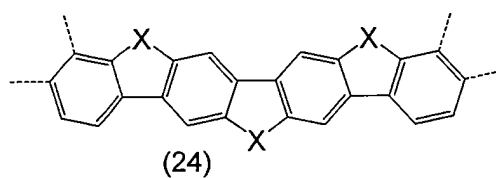
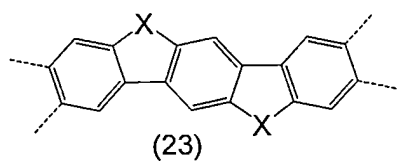
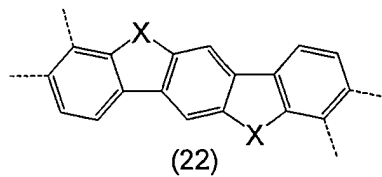
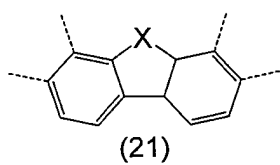
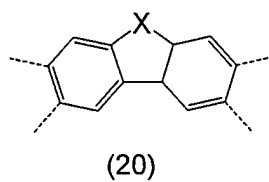
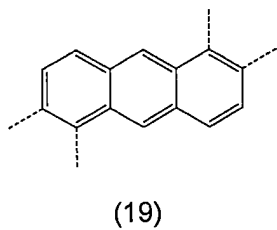
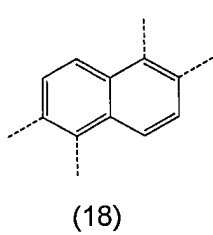
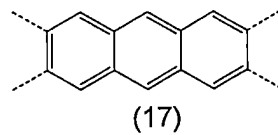
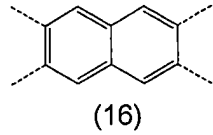
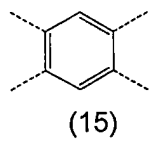
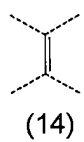


[化13]

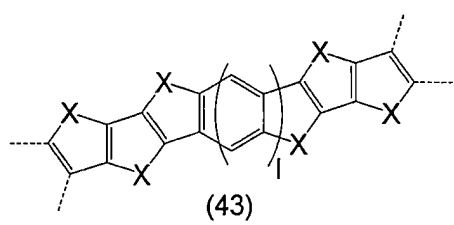
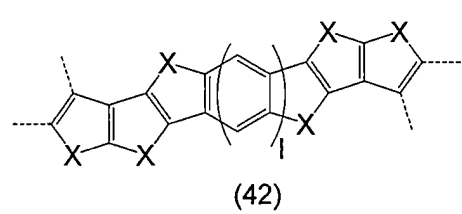
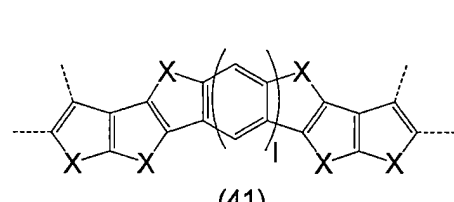
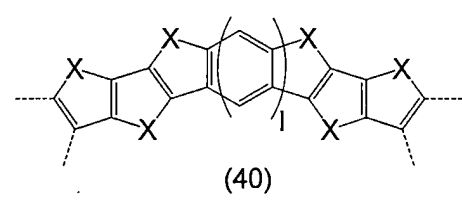
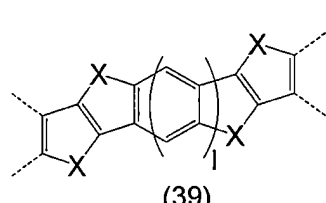
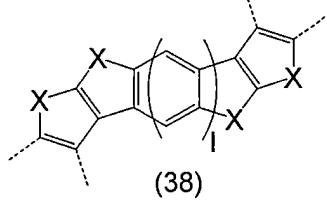
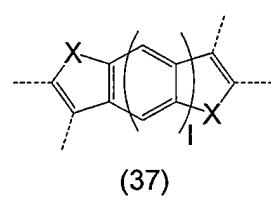
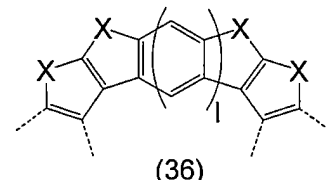
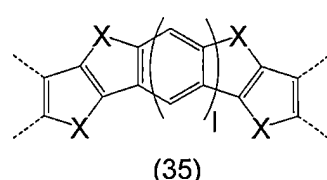
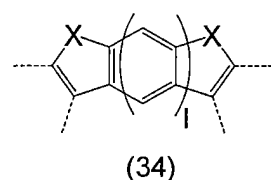
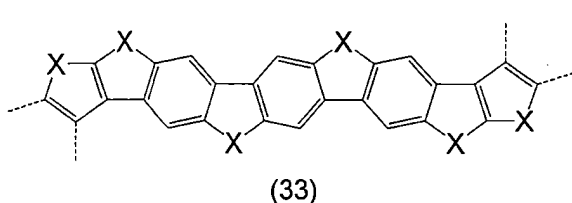
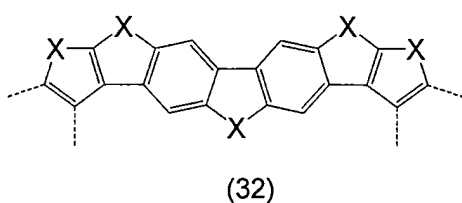
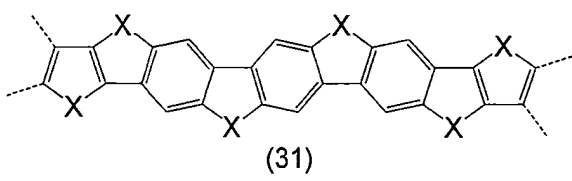
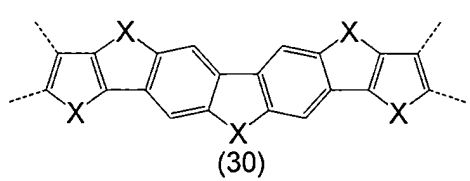
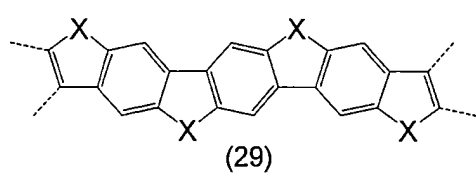
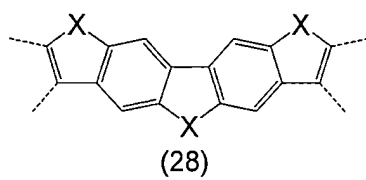


(k及l各自獨立表示0~3之整數，X表示硫族元素原子，Ar係選自式(14)至(51)中之形成縮合環之4價之基)

[化14]



[化15]



[化16]

芳環基、(A-18)碳原子數1~19之烷基亞磺基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-19)碳原子數2~19之烷基亞磺基烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-20)碳原子數1~19之烷基胺基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-21)碳原子數2~19之烷基胺基烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-22)碳原子數2~20之炔基取代之芳香族烴基或雜芳環基。

上述 R_1 中，就提高製膜性與遷移率之觀點而言， R_1 之芳香族烴基與雜芳環基較佳為：(A-1)未經取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-2)鹵化芳香族烴基或雜芳環基、(A-3)芳香族烴基或雜芳環基以單鍵連結之芳香族烴基或雜芳環基、(A-5)碳原子數1~20之直鏈或支鏈烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-6)碳數1~20之脂環式烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-7)碳原子數1~19之烷氧基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-8)碳原子數2~19之烷氧基烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-9)碳原子數2~20之烯基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-14)碳原子數1~19之烷硫基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-15)碳原子數2~19之烷硫基烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-20)碳原子數1~19之烷基胺基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-21)碳原子數2~19之烷基胺基烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-22)碳原子數2~20之炔基取代之芳香族烴基或雜芳環基，

就獲得更高遷移率之化合物，進而較佳為：(A-1)未經取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-2)鹵化芳香族烴基或雜芳環基、(A-3)芳香族烴基或雜芳環基以單鍵連結之芳香族烴基或雜芳環基、(A-5)碳原子數1~20之直鏈或支鏈烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-6)碳數1~20之脂環式烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-7)碳原子數1~19之烷氧基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-8)碳原子數2~19之烷氧基烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基。

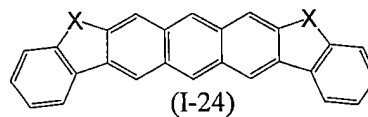
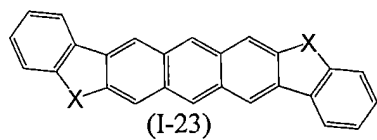
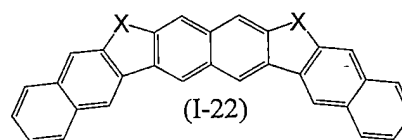
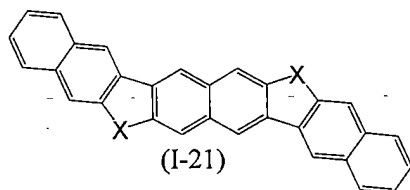
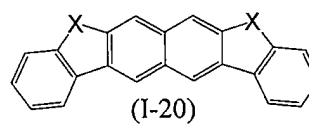
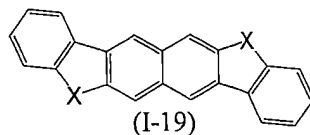
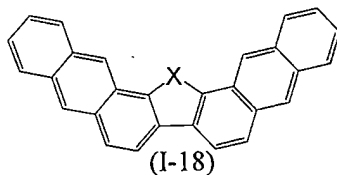
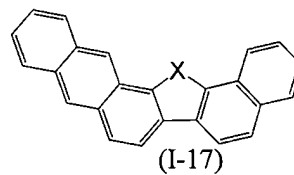
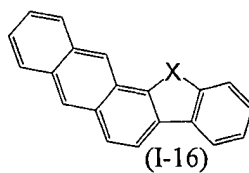
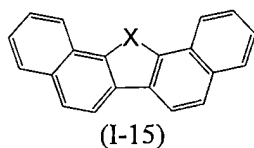
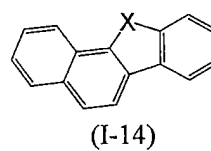
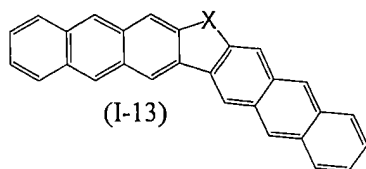
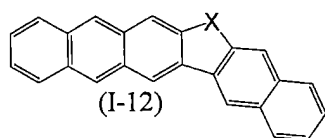
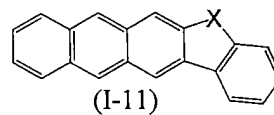
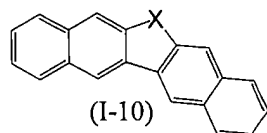
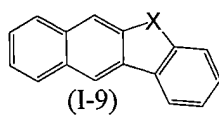
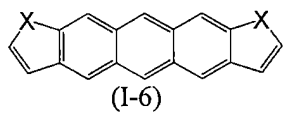
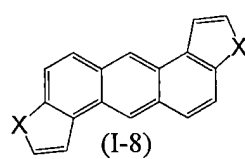
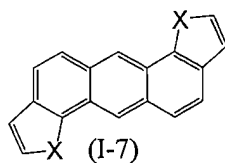
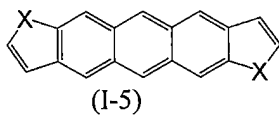
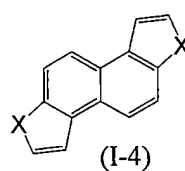
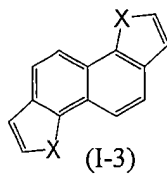
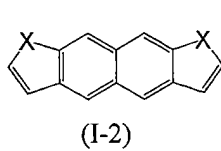
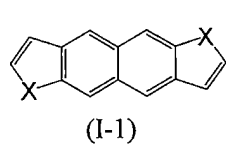
於上述 R_1 之進而較佳之結構中，作為碳原子數1~20之直鏈或支鏈烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正二十烷基等直鏈烷基；

異丙基、異丁基、異戊基、新戊基、1-甲基戊基、4-甲基-2-戊基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、1-甲基己基、環己基甲基、第三辛基、1-甲基庚基、2-乙基己基、3-乙基庚基、2-丙基戊基、2,2-二甲基庚基、2,6-二甲基-4-庚基、3,5,5-三甲基己基、1-甲基癸基、1-己基庚基等支鏈烷基。

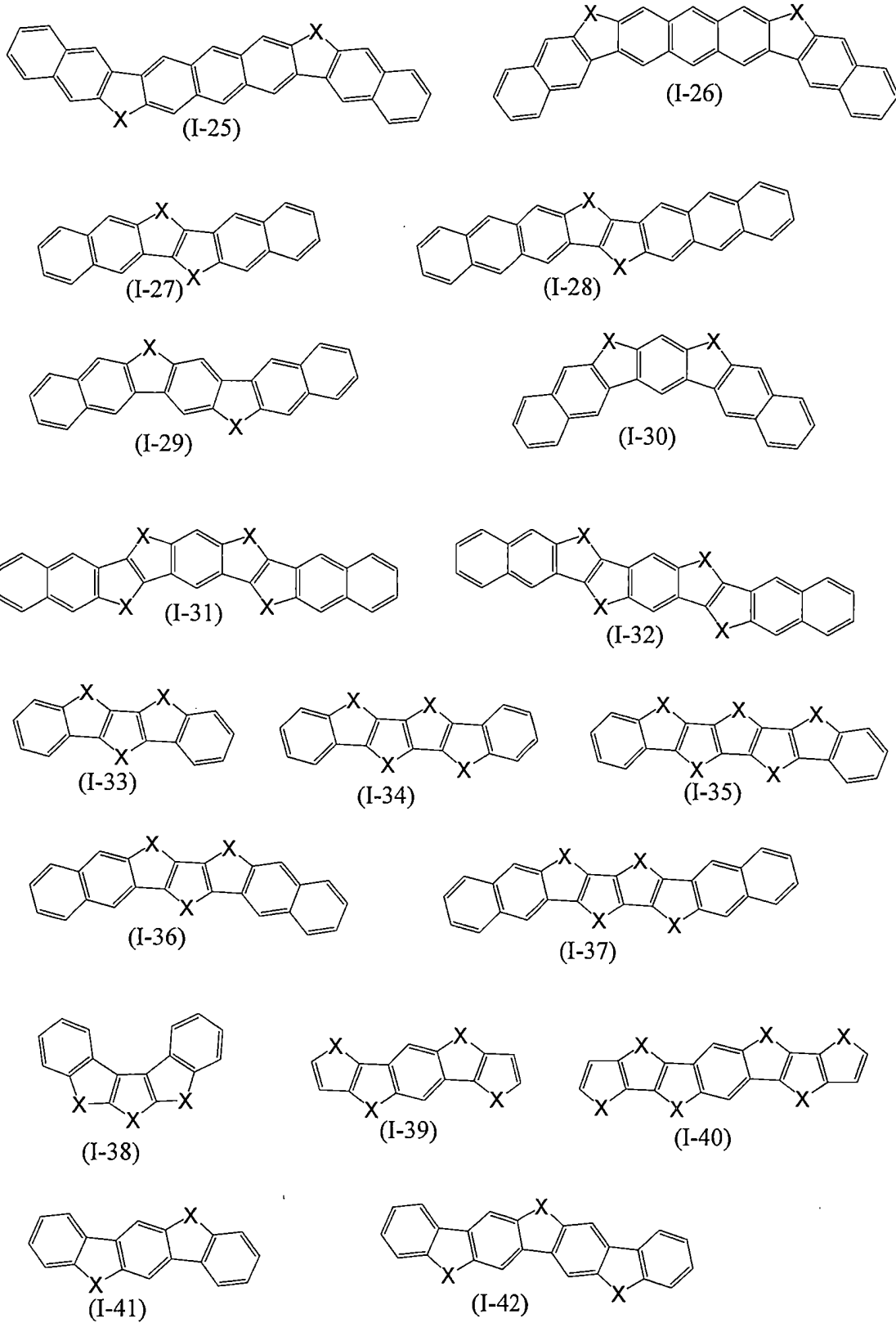
作為碳原子數3~20之脂環式烷基，可列舉：環戊基、環己基、4-甲基環己基、環庚基、環辛基等。

又，作為碳原子數1~19之烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷基氧基、十二烷基氧基、十三烷基氧基、十四烷基氧基、十六烷基氧基、十八烷基氧基等。

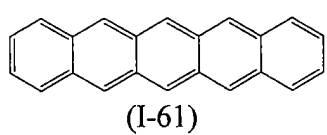
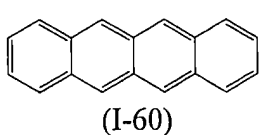
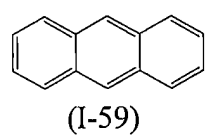
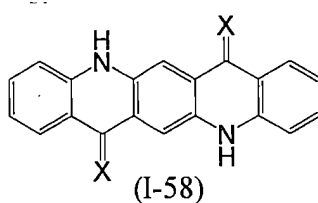
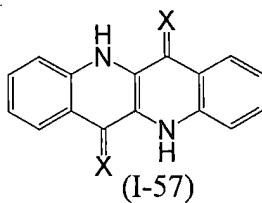
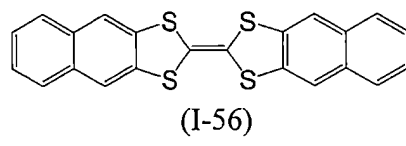
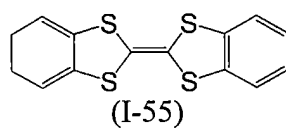
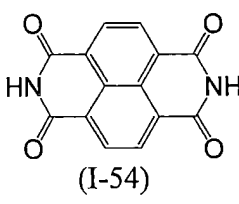
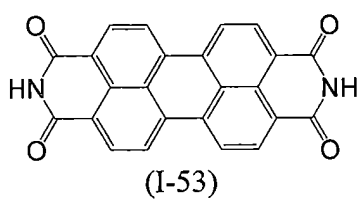
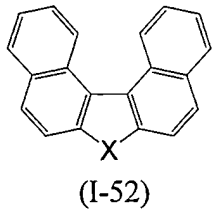
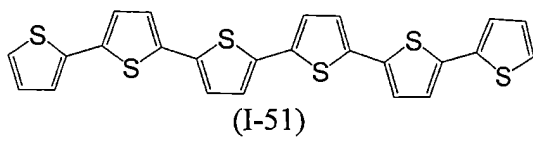
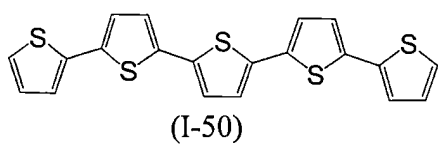
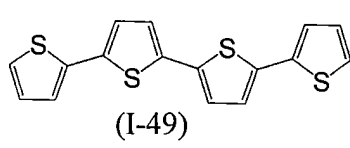
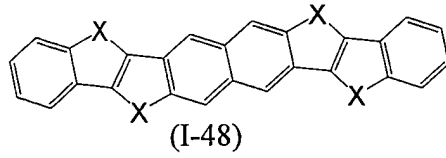
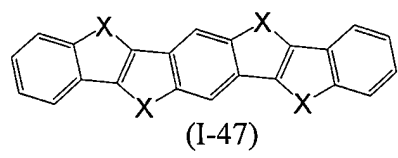
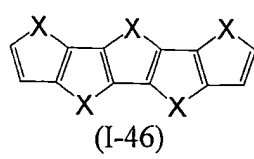
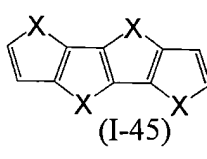
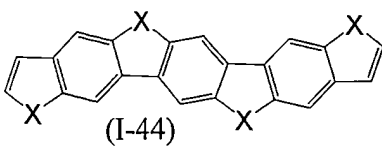
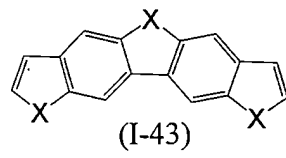
進而，作為碳原子數2~19之烷氧基烷基，可列舉：2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-正丙氧基乙基、2-異丙氧基乙基、2-正丁氧基乙基、2-正己氧基乙基、2-(2'-乙基丁氧基)乙基、2-正庚氧基乙基、2-正辛氧基乙基、2-(2'-乙基己氧基)乙基、2-正癸氧基乙基、2-正十二烷基氧基乙基、2-正十四烷基氧基乙基、2-環己氧基乙基、2-甲氧基丙基、3-甲氧基丙基、3-乙氧基丙基、3-正丙氧基丙基、3-異丙氧基丙基、3-正丁氧基丙基、3-正戊氧基丙基、3-正己氧基丙基、3-(2'-乙基丁氧基)丙基、3-正辛氧基丙基、3-(2'-乙基己氧基)丙基、3-正癸氧基丙基、3-正十二烷基氧基丙基、3-正十四烷基氧基丙基、3-環己氧基丙基、4-甲氧基丁基、4-乙氧基丁基、4-正丙氧基丁基、4-異丙氧基丁



[化18]



[化19]

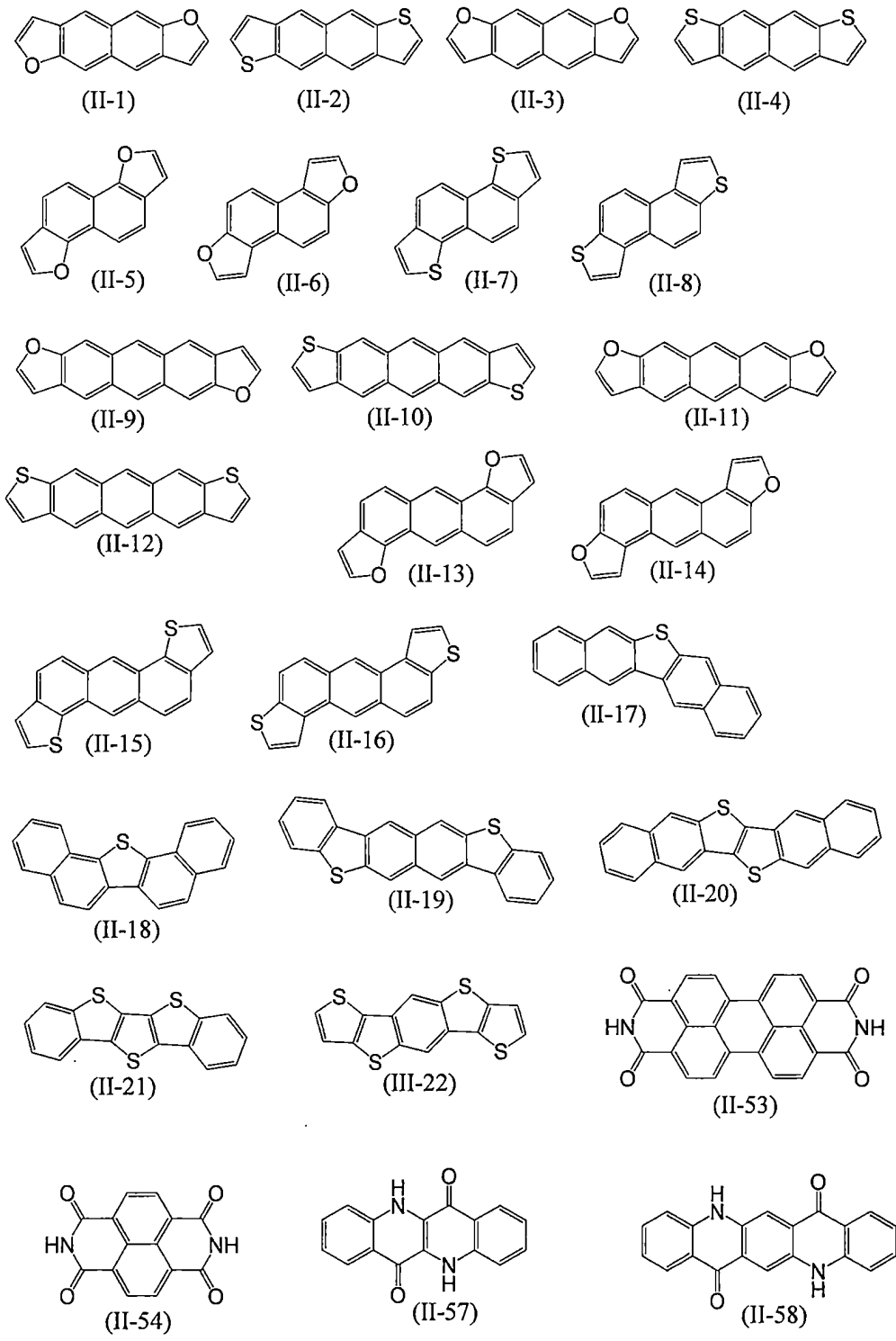


若MSG(液晶原基)之縮環數變多，則存在 π 共軛擴展而使遷移率變高之傾向，但另一方面對溶劑之溶解性下降。因此，自遷移率與溶解性之平衡考慮，液晶原基之縮環數較佳為3~8，更佳為4~7。

又，若於液晶原基中含有雜芳環，則存在因高電子密度化而使遷移率變高，此外所得化合物之大氣穩定性提高之傾向。因此，於將本發明之化合物用作有機半導體墨水之情形時，作為該液晶原基，較之芳香族烴基，尤佳為雜芳環基。

考慮到以上內容，尤佳之液晶原基骨架具體係以化20表示。

[化20]



之烷氧基羰基、(B-9)碳原子數2~20之烷醯氧基、(B-10)碳原子數1~19之烷硫基、(B-11)碳原子數2~19之烷硫基烷基、(B-12)碳原子數1~19之烷基磺醯基、(B-13)碳原子數2~19之烷基磺醯基烷基、(B-14)碳原子數1~19之烷基亞磺醯基、(B-15)碳原子數2~19之烷基亞磺醯基烷基、(B-16)碳原子數1~19之烷基胺基、(B-17)碳原子數2~19之烷基胺基烷基、(B-18)碳原子數2~20之炔基。

為提高本發明之通式(1)所表示之化合物之溶解性，提高製膜性與遷移率，上述基之中，較佳為：(B-1)碳原子數1~20之直鏈或支鏈烷基、(B-2)碳數3~20之脂環式烷基、(B-3)碳原子數1~19之烷氧基、(B-4)碳原子數2~19之烷氧基烷基、(B-5)碳原子數2~20之烯基、(B-10)碳原子數1~19之烷硫基、(B-11)碳原子數2~19之烷硫基烷基、或(B-18)碳原子數2~20之炔基，進而，為獲得高遷移率之化合物，上述之基尤佳為：(B-1)碳原子數1~20之直鏈或支鏈烷基、(B-3)碳原子數1~19之烷氧基、(B-4)碳原子數2~19之烷氧基烷基。

若例示尤佳之該烷基，則作為(B-1)碳原子數1~20之直鏈或支鏈烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正二十烷基等直鏈烷基；

異丙基、異丁基、異戊基、新戊基、1-甲基戊基、4-甲基-2-戊基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、1-甲基己基、環己基甲基、第三辛基、1-甲基庚基、2-乙基己基、3-乙基庚基、2-丙基戊基、2,2-二甲基庚基、2,6-二甲基-4-庚基、3,5,5-三甲基己基、1-甲基癸基、1-己基庚基等支鏈烷基；

環戊基、環己基、4-甲基環己基、環庚基、環辛基等環狀烷基等。

又，作為(B-3)碳原子數1~19之烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基、十四烷氧基、十六烷氧基、十八烷氧基等。

進而，作為(B-4)碳原子數2~19之烷氧基烷基，可列舉：2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-正丙氧基乙基、2-異丙氧基乙基、2-正丁氧基乙基、2-正己氧基乙基、2-(2'-乙基丁氧基)乙基、2-正庚氧基乙基、2-正辛氧基乙基、2-(2'-乙基己氧基)乙基、2-正癸氧基乙基、2-正十二烷氧基乙基、2-正十四烷氧基乙基、2-環己氧基乙基、2-甲氧基丙基、3-甲氧基丙基、3-乙氧基丙基、3-正丙氧基丙基、3-異丙氧基丙基、3-正丁氧基丙基、3-正戊氧基丙基、3-正己氧基丙基、3-(2'-乙基丁氧基)丙基、3-正辛氧基丙基、3-(2'-乙基己氧基)丙基、3-正癸氧基丙基、3-正十二烷氧基丙基、3-正十四烷氧基丙基、3-環己氧基丙基、4-甲氧基丁基、4-乙氧基丁基、4-正丙氧基丁基、4-異丙氧基丁基、4-正丁氧基丁基、4-正己氧基丁基、4-正辛氧基丁基、4-正癸氧基丁基、4-正十二烷氧基丁基、5-甲氧基戊基、5-乙氧基戊基、5-正丙氧基戊基、5-正戊氧基戊基、6-甲氧基己基、6-乙氧基己基、6-異丙氧基己基、6-正丁氧基己基、6-正己氧基己基、6-正癸氧基己基、4-甲氧基環己基、7-甲氧基庚基、7-乙氧基庚基、7-異丙氧基庚基、8-甲氧基辛基、8-乙氧基辛基、9-甲氧基壬基、9-乙氧基壬基、10-甲氧基癸基、10-乙氧基癸基、10-正丁氧基癸基、11-甲氧基十一烷基、12-甲氧基十二烷基、12-乙氧基十二烷基、12-異丙氧基十二烷基、14-甲氧基十四烷基、環己氧基乙基、環己氧基丙基等。

又，於MSG為選自由化學式(11)、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、三噻吩及通式(12)所組成之群中之液晶原基骨架之情形時，兩個末端之環中的一個環之氫原子經 $R_1-C\equiv C-(R_2)_p$ -基取代，另一個環之氫原子

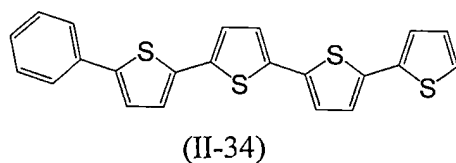
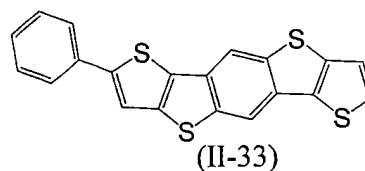
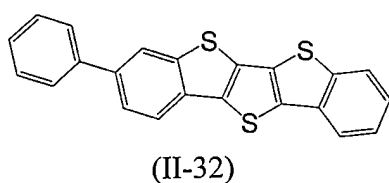
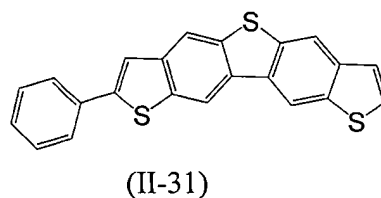
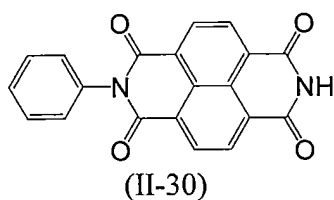
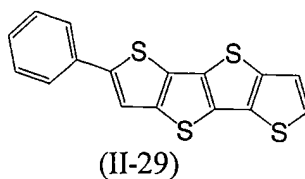
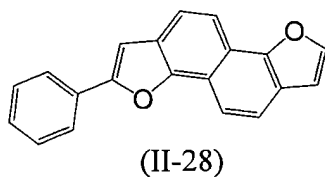
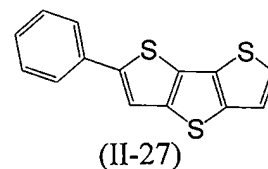
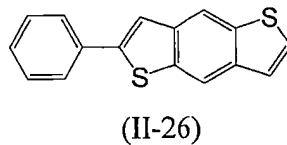
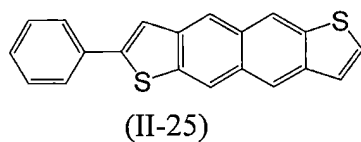
經非環式或環式之碳原子數2~20之烷基、可經碳原子數2~20之烷基取代之芳香族烴基、或可經碳原子數2~20之烷基取代之雜芳環基取代。

作為此種非環式或環式之碳原子數2~20之烷基、可經碳原子數2~20之烷基取代之芳香族烴基、或可經碳原子數2~20之烷基取代之雜芳環基，可列舉：上述(A-5)、(A-6)及(B-1)中記載之基。

其次，本發明之通式(1)所表示之化合物之 R_2 為1,2-伸苯基、1,3-伸苯基或1,4-伸苯基， p 為0或1之整數。於 p 為1之情形時，上述MSG與伸苯基連結，作為一個電荷輸送單元而作用，故而於上述MSG之縮環數較少之情形時，亦可獲得高遷移率之化合物。為獲得更高之遷移率，伸苯基較佳為1,4-伸苯基。又，於上述MSG與伸苯基連結之情形時(即 p 為1之情形時)，MSG之縮環數較佳為2~7，若考慮遷移率與溶解性之平衡，則進而較佳為3~6。

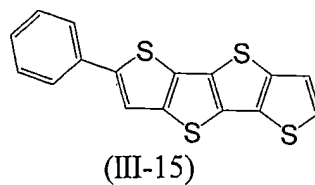
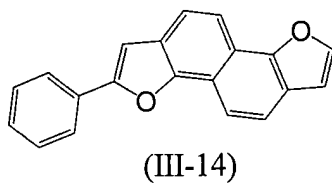
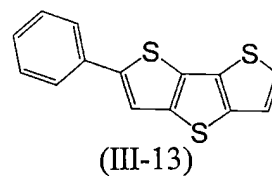
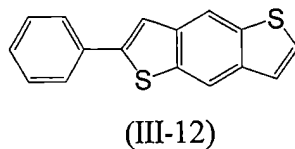
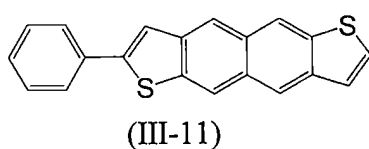
作為於MSG與伸苯基連結之情形時(即 p 為1之情形時)之較佳結構，可列舉化22。

[化22]



又，自液晶原基骨架之合成、或為獲得製膜性而對液晶原基之氫原子中之一個導入 $R_1-C\equiv C-(R_2)_p$ -基($p=1$ 之情形)的容易度而言，作為進而較佳之液晶原基骨架之結構，可列舉化23。

[化23]



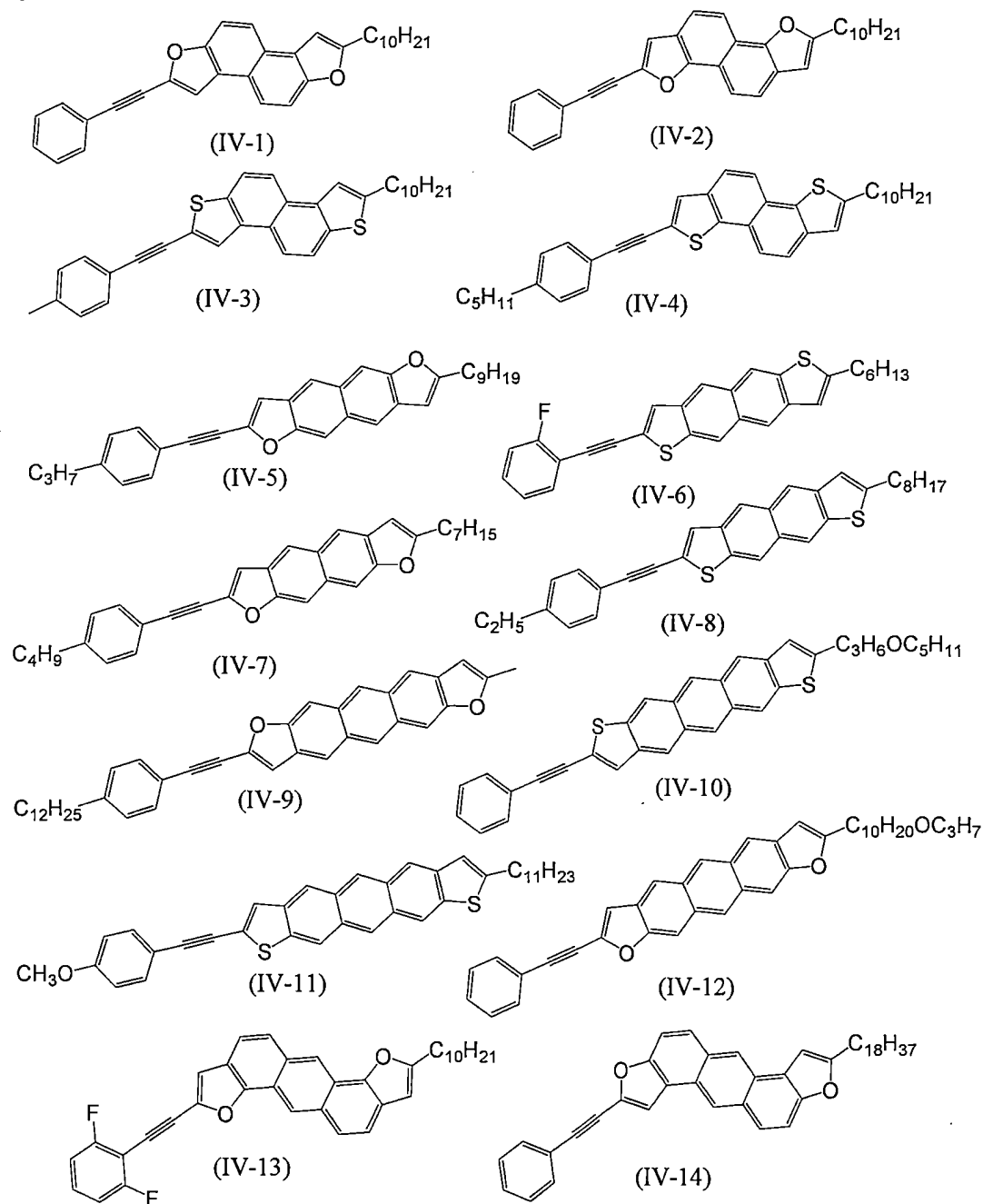
如上所述，作為本發明之較佳結構，可列舉下述通式(52)。

[化24]

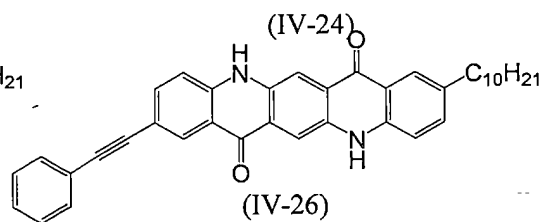
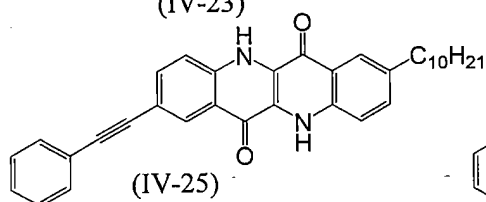
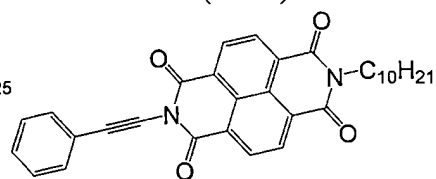
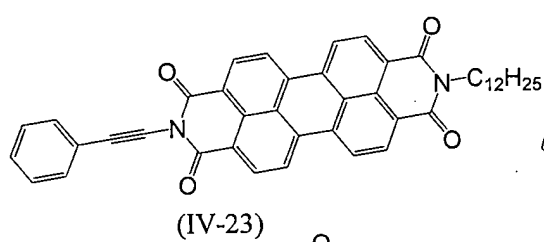
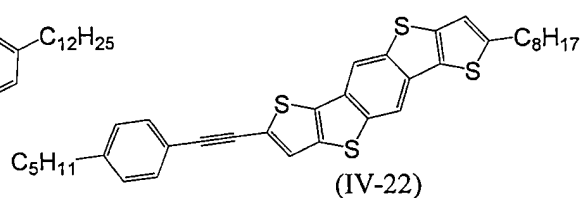
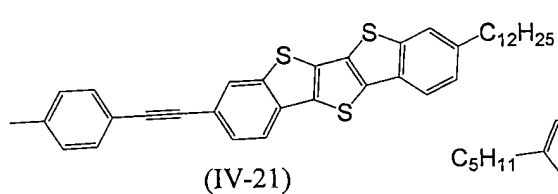
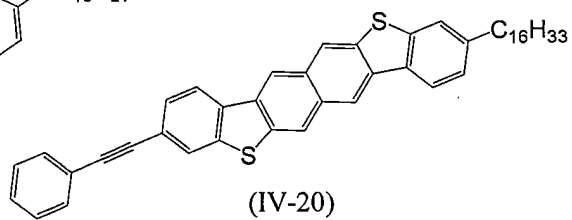
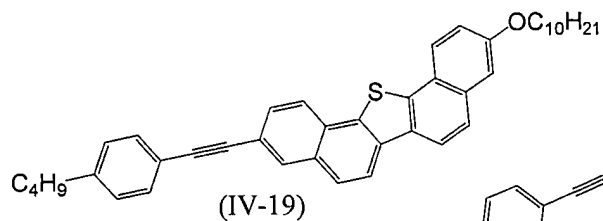
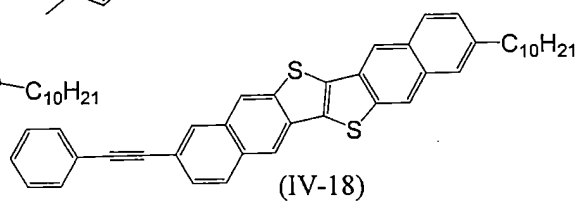
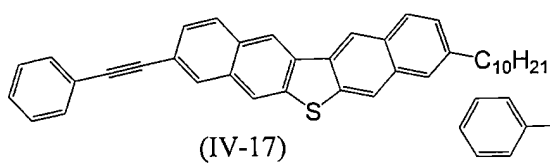
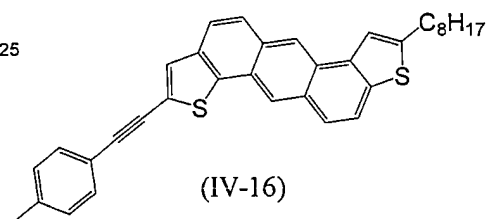
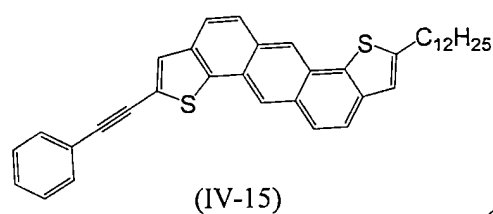
中之一個導入 $R_4-C\equiv C-(R_2)_p$ 基的容易度而言，進而較佳之MSG''骨架係以上述記載之化21表示。

進而，作為本發明之具體之化合物，可列舉化26～化29，但並不限定於該等。

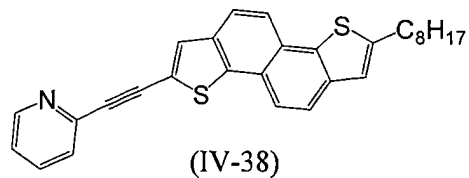
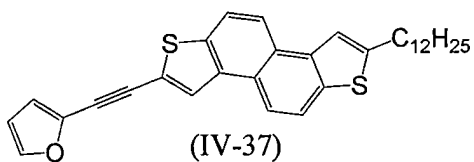
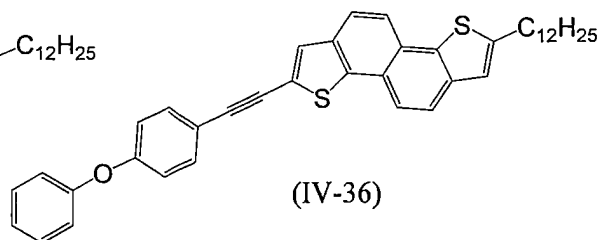
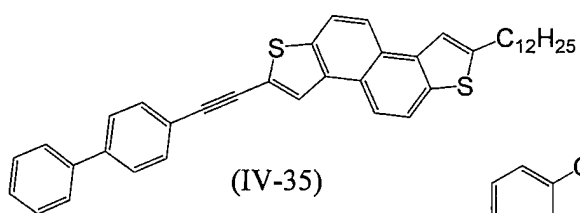
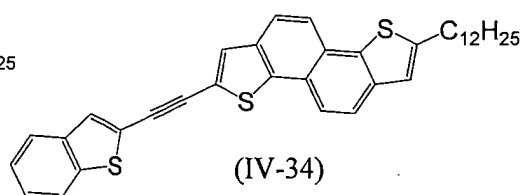
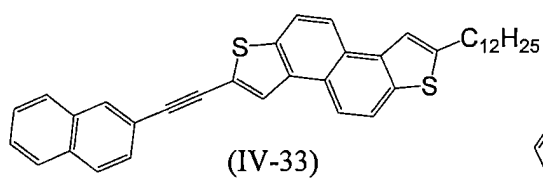
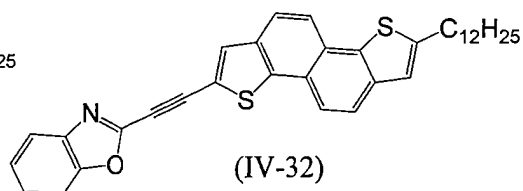
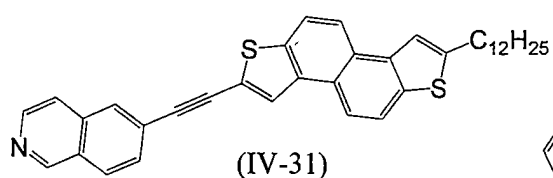
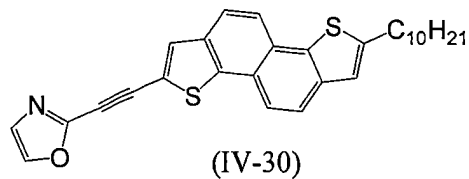
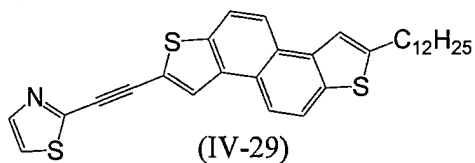
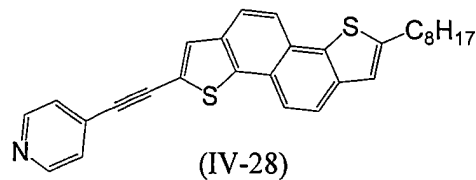
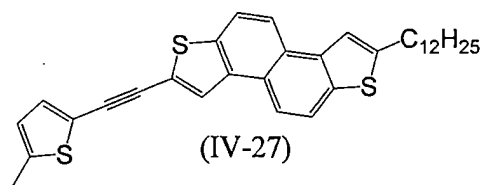
[化26]



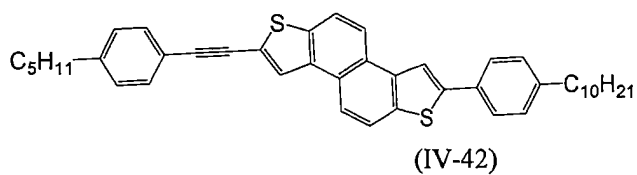
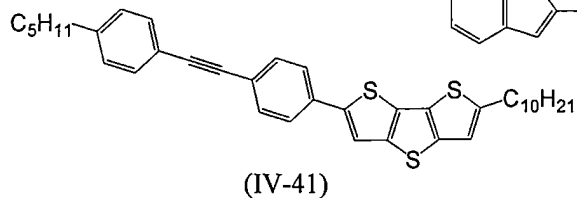
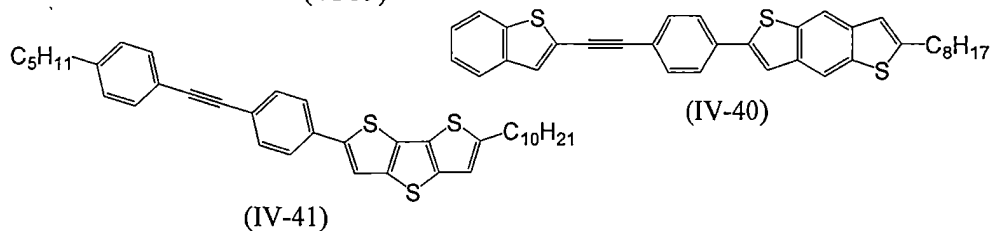
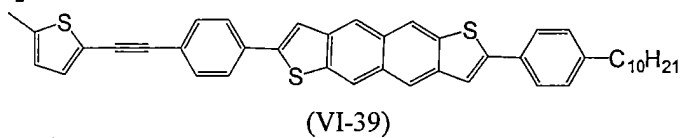
[化27]



[化28]



[化29]



(本發明化合物之合成)

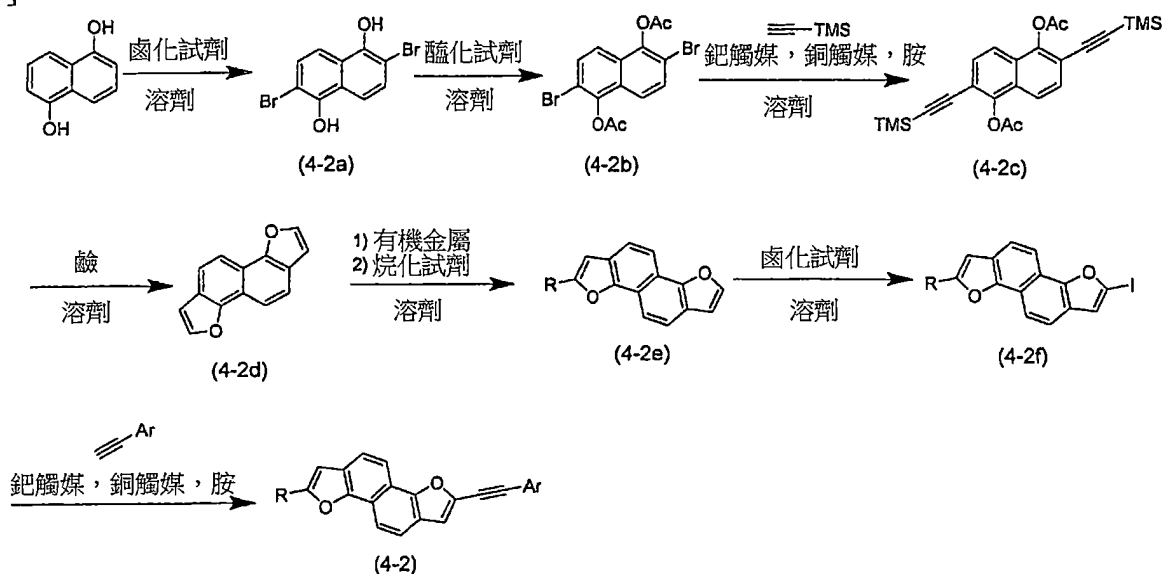
本發明化合物之合成可組合公知慣用之方法而進行。

合成路徑之一例可列舉以下內容。

(合成路線之一例)

於上述化26之(IV-2)所表示之化合物之情形時，可藉由化30所示之流程而合成。

[化30]



首先，使1,5-二羟基萘與鹵化劑反應，獲得二鹵代二羟基萘(4-2a)。

作為鹵化劑，例如可列舉：氯、磷酰氯等氯化劑；溴、N-溴異三聚氰酸鈉、N-溴丁二醯亞胺、N-溴鄰苯二甲醯亞胺等溴化劑；碘、氯化碘、N-碘丁二醯亞胺等碘化劑等，該等可單獨使用或組合兩種以上使用。

鹵化劑之使用量若為可獲得目標二鹵化體之範圍則並無限定，一般相對於二羟基萘通常為1~50當量，為提高二鹵化體之產率、抑制多鹵化體之副生成，較佳為1.8~5當量。

作為溶劑，只要為對反應為惰性則並無特別限制，例如可列舉：二乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、二甲氧基乙烷、二丁醚等醚溶

劑，乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯等酯溶劑，正己烷、庚烷、辛烷、環己烷、環戊烷等脂肪族烴溶劑，二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷等鹵化溶劑，甲苯、苯、二甲苯等芳香族烴溶劑，N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮等醯胺溶劑，二甲基亞砷、環丁砜等含硫溶劑，乙腈、戊腈、苯甲腈等腈溶劑，乙酸、丙酸、丁酸等羧酸溶劑等，該等溶劑可單獨使用或組合兩種以上使用。

反應溫度若為可獲得目標二鹵化體之溫度則並無特別限制，例如若為 $-20^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之範圍即可。

本反應即使不使用觸媒亦可進行，但為縮短反應時間或提高反應選擇性，亦可使用鐵粉、三氯化鐵、三溴化鐵、氯化鋁、溴化鋁、碘等觸媒。該等觸媒可單獨亦可混合使用，其使用量並無特別限制，例如相對於鹵化劑為0.001~10當量即可。

進而，使(4-2a)與醯化劑反應，獲得二醯氧基二鹵代萘(4-2b)。

作為醯化劑，可使用自公知之羧酸衍生之羧酸酐、或羧酸鹵化物。

作為上述羧酸，例如可列舉：乙酸、正丙酸、正丁酸、正戊酸、正己酸、正庚酸、異庚酸、正辛酸、2-乙基己酸、正壬酸、3,5,5-三甲基己酸、正癸酸、正十一酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、異硬脂酸、山萆酸等脂肪酸，苯甲酸、甲基苯甲酸、辛基苯甲酸等芳香族羧酸等。

其使用量相對於二鹵代二羥基萘通常為1.5~50當量，為提高反應產率，較佳為2~5當量。

作為溶劑，若對反應為惰性則並無特別限制，例如可使用上述記載之溶劑，該等溶劑可單獨或組合兩種以上使用。

作為反應溫度，若為可獲得(4-2b)之條件則並無特別限制，例如

為 $-20^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右。

該反應即使不使用觸媒亦可進行，但為縮短反應時間或提高產率，亦可使用觸媒。作為觸媒，例如可列舉：三甲胺、三乙胺、三丁胺、二異丙基乙胺、N-甲基哌啶、N-甲基吡咯啉、N-甲基吡啶、1,8-二氮-雙環[5.4.0]十一-7-烯、1,4-二氮-雙環[2.2.2]辛烷等三級胺，吡啶、甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、丁基吡啶、第三丁基吡啶之類之單烷基取代吡啶類，2,3-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、3,5-二甲基吡啶、2-甲基-5-乙基-吡啶、2,6-二異丙基吡啶、2,6-二-第三丁基吡啶等二烷基吡啶類等吡啶衍生物等，該等觸媒可單獨使用或組合兩種以上使用，其使用量相對於醯化劑為0.001~10當量即可。

其次，使二醯氧基二鹵代萘與矽烷化末端乙炔，於鈮觸媒與銅觸媒與胺之存在下，進行蘭頭偶合反應，獲得雙(矽烷化乙炔基)醯氧基萘(4-2c)。

作為矽烷化末端乙炔，例如可列舉：三甲基矽烷基乙炔、三乙基矽烷基乙炔、三異丙基矽烷基乙炔等，其使用量相對於(4-2b)通常為1.5~50當量，為提高反應產率，較佳為2~5當量。

作為鈮觸媒，例如可列舉：四(三苯基膦)鈮(0)、三(二亞苄基丙酮)二鈮(0)、雙(二亞苄基丙酮)鈮(0)、雙[1,2-雙(二苯基膦)乙烷]鈮(0)、雙(三-第三丁基膦)鈮(0)、雙(三環己基膦)鈮(0)等0價之鈮化合物，二氯雙(三苯基膦)鈮(II)、氯化烯丙基鈮(II)二聚物、二氯雙(乙腈)鈮、二氯雙(苯甲腈)鈮(II)、乙酸雙(三苯基膦)鈮(II)、氯化(順,順-1,5-環辛二烯)鈮(II)、乙酸鈮(II)2,4-乙醯丙酮鈮(II)、氯化鈮(II)等II價之鈮化合物等。

上述鈮觸媒可單獨使用或組合兩種使用，其使用量若為可獲得(4-2c)之範圍則並無特別限制，相對於(4-2b)為0.001~10當量。

進而，為提高鈀觸媒之活性，亦可並用配位子。

作為配位子，例如可列舉：三甲基膦、三乙基膦、三(正丁基)膦、三-第三丁基膦、三環己基膦、三苯基膦、三(鄰甲苯基)膦等單牙膦系配位子，雙(二苯基膦)甲烷、1,2-雙(二苯基膦)乙烷、2,2'-雙(二苯基膦)-1,1'-聯萘、1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵等雙牙膦系配位子等。

上述配位子可單獨使用或組合兩種以上使用，其使用量若為可獲得(4-2c)之範圍則並無特別限制，例如相對於鈀觸媒為0.1～10當量。

又，作為銅觸媒，例如可列舉：碘化銅、溴化銅、氯化銅、乙酸銅、三氟乙酸銅、氰化銅、三氟甲磺酸銅等，該等可單獨使用或組合兩種以上使用，其使用量若為可獲得(4-2c)之範圍則並無特別限制，例如相對於二醯氧基二鹵代萘為0.001～10當量，較佳為0.01～1當量。

作為胺，例如可列舉：氨，甲胺、乙胺、丙胺等一級胺，二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、咪啉、哌啶、吡咯啶等二級胺，三乙胺、三丁胺、二異丙基乙胺、1,8-二氮-雙環[5.4.0]十一-7-烯、1,4-二氮-雙環[2.2.2]辛烷等三級胺。

上述胺可單獨使用或組合兩種以上使用，其使用量若為可獲得(4-2c)之範圍則並無特別限制，相對於(4-2b)為0.01當量以上即可，亦可將該等胺用作反應溶劑。於不將胺用作溶劑之情形時，可使用對反應為惰性之溶劑，例如可列舉上述記載之各種溶劑。

作為反應溫度，若為可獲得(4-2c)之條件則並無特別限制，-20℃～200℃之範圍即可。

其次，將(4-2c)以鹼處理獲得未經取代之二萘并二呋喃(4-2d)。作為鹼，若具有對醯基作用之充分之鹼性則並無特別限制，例如可列舉：碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銨等碳酸鹽，氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧

化鉀、氫氧化銨等氫氧化物，氟化鉀、氟化銨、氟化四丁基銨等氟化物，正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、溴化異丙基鎂等有機金屬等，該等鹼可單獨使用或組合兩種以上使用，其使用量若為可獲得(4-2d)之範圍則並無特別限制，例如相對於(4-2c)為1~100當量，為提高反應產率，較佳為2~10當量。

作為溶劑，若對反應為惰性則並無特別限制，例如可列舉上述記載之溶劑。

作為反應溫度，若為可獲得(4-2d)之條件則並無特別限制，例如為-100℃~300℃，較佳為-80℃~200℃左右。

繼而，將(4-2d)進行鄰位金屬化後，與烷基化劑反應，獲得單烷基二萘并二呋喃(4-2e)。

作為鄰位金屬化之方法，可列舉使正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、溴化異丙基鎂等有機金屬作用之方法，該等可單獨使用或組合兩種以上使用。

有機金屬之使用量若為可獲得(4-2e)之範圍則並無特別限制，例如相對於未經取代之二萘并二呋喃為0.5~3當量，為提高單烷基體之產率，較佳為0.8~1.6當量。

鄰位金屬化即使不使用觸媒亦可進行，但為提高產率，亦可使用觸媒。作為觸媒，例如可列舉：N,N,N',N'-四甲基乙二胺、六甲基磷酸三醯胺等，該等可單獨使用或組合兩種以上使用，其使用量若為可獲得(4-2e)之範圍則並無特別限制，例如相對於有機金屬為0.01~100當量。

進而，有時亦可藉由於鄰位金屬化後添加金屬鹽進行金屬交換，而使與烷基化劑之反應變得容易。作為可使用之金屬鹽，可列舉：氯化鋅、溴化鋅、碘化鋅等鋅鹽，氯化銅、溴化銅、碘化銅等銅鹽，氯化三甲基錫、氯化三丁基錫等氯化錫等，該等可直接以粉末之

狀態添加，亦可以溶液之形式添加。有機金屬之使用量若為可獲得(4-2e)之範圍則並無特別限制，通常相對於上述鄰位金屬化劑為當量以上。

作為烷基化劑，例如可列舉：氯烷、溴烷、碘烷等鹵烷，甲磺酸烷基酯、對甲苯磺酸烷基酯等磺酸酯等。

烷基化劑之使用量若可獲得(4-2e)之範圍則並無特別限制，例如相對於未經取代之二蔡并二呋喃為1~10當量，較佳為1~3當量。

作為溶劑，若對反應為惰性則並無特別限制，例如可列舉：二乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、二甲氧基乙烷、二丁醚等醚溶劑，正己烷、庚烷、辛烷、環己烷、環庚烷等脂肪族烴溶劑，甲苯、苯、二甲苯等芳香族烴溶劑等。

作為反應溫度，若為可獲得(4-2e)之條件則並無特別限制，例如為-100℃~200℃，較佳為-80℃~150℃左右。

其次，使(4-2e)與鹵化劑反應，獲得單烷基單鹵代二蔡并二呋喃(4-2f)。

該反應可於與上述(4-2a)之鹵化反應相同之條件下進行。

最後，使(4-2f)與芳基化末端乙炔，於鈰觸媒與銅觸媒與胺之存在下，以與上述(4-2c)相同之方式進行蘭頭偶合，獲得目標(4-2)之化合物。

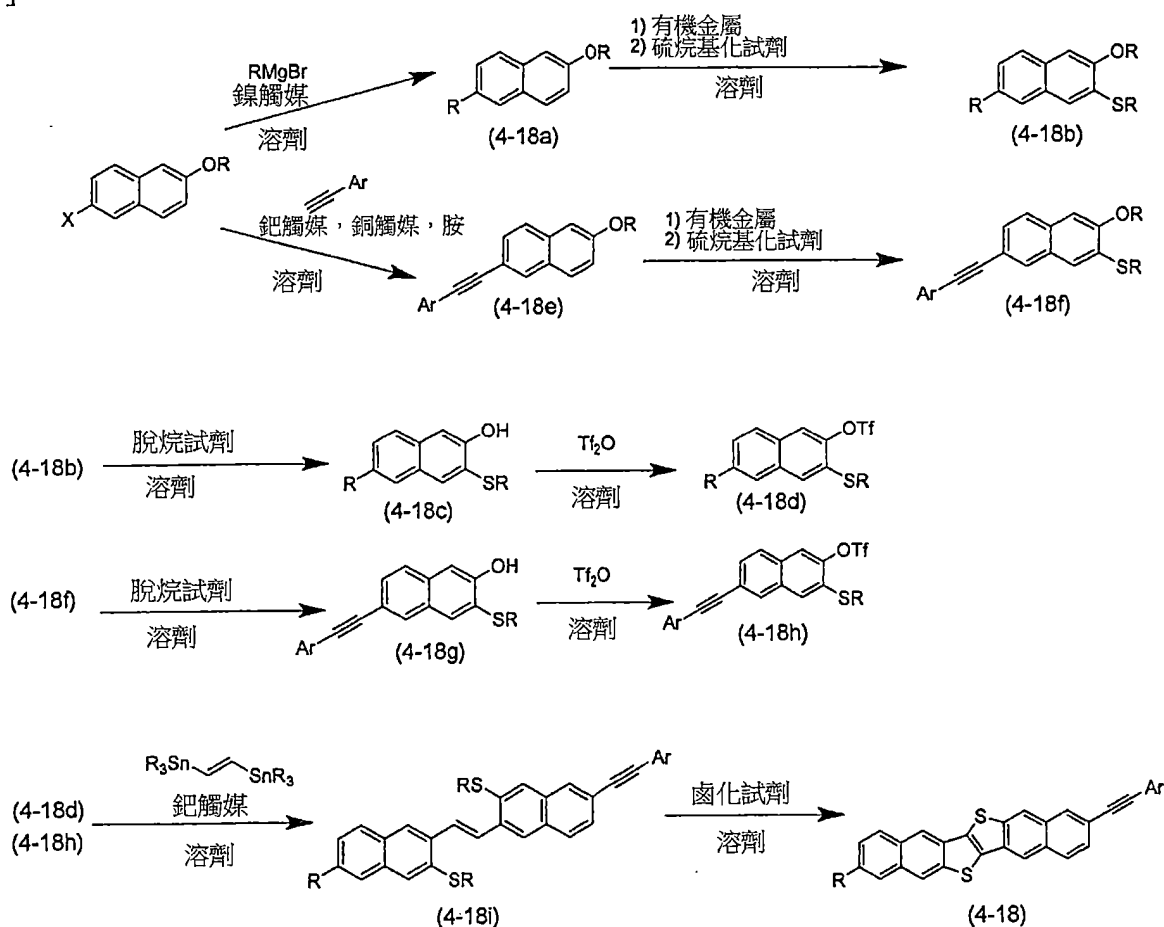
作為芳基化末端乙炔，可列舉：乙炔基苯、4-甲基乙炔基苯、4-乙基乙炔基苯、4-丙基乙炔基苯、4-丁基乙炔基苯、4-戊基乙炔基苯等烷基乙炔基苯，4-甲氧基乙炔基苯、4-苯氧基乙炔基苯等烷氧基乙炔基苯，2-吡啶基乙炔、3-吡啶基乙炔、2-噻吩基乙炔、3-噻吩基乙炔等雜芳基乙炔等。

芳基化末端乙炔之使用量若為可獲得(4-2)之範圍則並無特別限制，例如相對於(4-2f)為1~10當量，較佳為1~3當量。

於以上之化26之(IV-2)之合成方法中，起始原料使用1,5-二羟基萘或2,6-二羟基萘，進行類似之合成，藉此可獲得化26或化27所示之(IV-1)~(IV-16)之化合物。

又，化27所例示之二萘并噻吩并噻吩衍生物(IV-18)例如可藉由化31所示之流程，使(4-18d)所表示之化合物與(4-18h)所表示之化合物進行偶合反應而獲得。

[化31]



於成為其中一個單元之(4-18d)之合成中，首先，使烷氧基鹵代萘與格氏試劑於鎳觸媒下進行反應，獲得烷氧基烷基萘(4-18a)。

作為烷氧基鹵代萘，使用萘之兩個苯環各自之 β 位上分別經一個烷氧基與氟、氯、溴、碘等鹵素原子取代者。

作為烷氧基，例如可列舉：甲氧基、甲氧基甲氧基、苄氧基甲氧基、甲氧基乙氧基甲氧基、2-(三甲基矽烷基)乙氧基甲基、甲硫基

甲基、苯硫基甲基、疊氮基甲氧基、氰基甲氧基、第三丁基二苯基矽烷基乙氧基、2-四氫吡喃基醚基等。

作為格氏試劑，可使用：氯化或溴化甲基鎂、氯化或溴化乙基鎂、氯化或溴化異丙基鎂、氯化或溴化丁基鎂等市售之格氏試劑，亦可自烷基鹵化物與金屬鎂製備。

格氏試劑之使用量若為可獲得(4-18a)之範圍則並無特別限制，例如相對於烷氧基鹵代萘為0.5～10當量，為提高反應產率，較佳為0.9～3當量。

作為鎳觸媒，例如可列舉：鎳(0)粉末、四(三苯基膦)鎳(0)、(仲乙基)雙(三苯基膦)鎳(0)等0價之鎳化物；

二氯雙(三苯基膦)鎳(II)、氯化鎳(II)、溴化鎳(II)、碘化鎳(II)、硫酸鎳(II)、硝酸鎳(II)、乙酸鎳(II)、乙醯丙酮鎳(II)、二氯[1,2-雙(二苯基膦)乙烷]鎳(II)、二氯[1,2-雙(二苯基膦)丙烷]鎳(II)、二氯(三-第三丁基膦)鎳(II)、二氯[1,2-雙(二環己基膦基)乙烷]鎳(II)、二氯雙(三環己基膦)鎳(II)、二氯(2,2'-聯吡啶基)鎳(II)等II價之鎳化合物等。

上述鎳觸媒可單獨使用或組合兩種以上使用，其使用量若為可獲得(4-18a)之範圍則並無特別限制，例如相對於烷氧基鹵代萘為0.005～50當量，較佳為0.05～5當量。

作為溶劑，若對反應為惰性則並無特別限制，例如可列舉：二乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、二甲氧基乙烷、二丁醚等醚溶劑，正己烷、庚烷、辛烷、環己烷、環戊烷等脂肪族烴溶劑，甲苯、苯、二甲苯等芳香族烴溶劑等。

反應溫度若為可獲得(4-18a)之條件則並無特別限制，例如為-100℃～200℃，較佳為-80℃～150℃。

其次，將(3-18a)鄰位金屬化後，與硫烷基化劑反應，獲得硫烷氧基烷氧基烷基萘(4-18b)。

鄰位金屬化可參考上述(4-2e)之試劑及合成條件。

作為硫烷基化劑，例如可列舉：二甲基二硫醚、二乙基二硫醚、二丙基二硫醚等二硫醚；S-甲基甲基硫代磺酸酯、S-甲基苯基硫代磺酸酯等S-烷基硫代磺酸酯等。

硫烷基化劑之使用量若為可獲得(4-18b)之範圍則並無特別限制，例如相對於烷氧基鹵代萘為0.5~100當量，較佳為1~10當量。

繼而，使(4-18b)與脫烷基化劑反應，獲得硫烷氧基羥基烷基萘(4-18c)。

作為脫烷基反應，可參考第5版實驗化學講座 第14卷 307~314頁(丸善股份有限公司)，作為脫烷基化劑，例如可列舉：溴化三甲基矽烷、碘化三甲基矽烷、四氯化矽-碘化鈉、甲基三氯化矽-碘化鈉等矽試劑，三氯化硼、三溴化硼、氯化鋁，氫溴酸、氫碘酸、三氟乙酸等路易士酸，甲氧鈉、硫代乙氧鈉、硫代苯氧鉀等親核性試劑，H₂/Pd-C、H₂/Pd(OH)₂、H₂/PdO₂等催化氫化試劑等。

脫烷基化劑之使用量若為可獲得(4-18c)之範圍則並無特別限制，例如相對於硫烷氧基烷氧基烷基萘為0.5~100當量，較佳為1~10當量。

作為溶劑，若對反應為惰性則並無特別限制，例如可列舉：正己烷、庚烷、辛烷、環己烷、環戊烷等脂肪族烴溶劑，二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷等鹵化溶劑，甲苯、苯、二甲苯等芳香族烴溶劑，乙腈、戊腈、苯甲腈等腈溶劑等。

作為反應溫度，若為可獲得(4-18c)之條件則並無特別限制，例如為-100℃~200℃，較佳為-80℃~150℃左右。

其次，使(4-18c)與三氟甲磺酸酐反應，獲得硫烷氧基烷基萘基三氟甲磺酸酯(4-18d)。

三氟甲磺酸酐之使用量若為可獲得(4-18d)之範圍則並無特別限

制，例如相對於硫烷氧基羥基烷基萘為1~100當量，較佳為1~10當量。

作為觸媒，例如可使用：三甲胺、三乙胺、三丁胺、二異丙基乙胺、N-甲基咪啉、N-甲基吡咯啉、N-甲基哌啉、1,8-二氮-雙環[5.4.0]十一-7-烯、1,4-二氮-雙環[2.2.2]辛烷等三級胺，吡啉、甲基吡啉、乙基吡啉、丙基吡啉、丁基吡啉、第三丁基吡啉之類之單烷基取代吡啉類，2,3-二甲基吡啉、2,4-二甲基吡啉、2,5-二甲基吡啉、2,6-二甲基吡啉、3,5-二甲基吡啉、2-甲基-5-乙基-吡啉、2,6-二異丙基吡啉、2,6-二-第三丁基吡啉等二烷基吡啉類等吡啉衍生物等。

上述觸媒可單獨使用或組合兩種以上使用，其使用量相對於三氟甲磺酸酐為0.001~1000當量，較佳為0.01~100當量。

作為溶劑，若為對反應為惰性者則可使用任意溶劑，例如可列舉：二乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、二甲氧基乙烷、二丁醚等醚溶劑，正己烷、庚烷、辛烷、環己烷、環戊烷等脂肪族烴溶劑，丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁酮、二異丁酮、環己酮等酮溶劑，二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷等鹵化溶劑，甲苯、苯、二甲苯等芳香族烴溶劑，乙腈、戊腈、苯甲腈等腈溶劑等。

作為反應溫度，若為可獲得(4-18d)之範圍則並無特別限制，例如為-20℃~200℃，較佳為0℃~150℃。

又，於成為另一個單元之(4-18h)之合成中，首先，使烷氧基鹵代萘與芳基化末端乙炔，於鈮觸媒與銅觸媒與胺之存在下，進行蘭頭偶合反應，獲得烷氧基芳基乙炔基萘(4-18e)。

本反應可於與上述(4-2)之反應相同之條件下進行。

其次，將(4-18e)鄰位金屬化後，與硫烷基化劑反應，獲得硫烷氧基烷氧基芳基乙炔基萘(4-18f)。

本反應可參考上述(4-18b)之合成方法。

繼而，使(4-18f)與脫烷基化劑反應，獲得硫烷氧基羥基芳基乙炔基萘(4-18g)。

本反應可參考上述(4-18c)之合成方法。

進而，使(4-18g)與三氟甲烷磺化劑反應，獲得硫烷氧基芳基乙炔基萘基三氟甲磺酸酯(4-18h)。

本反應可參考上述(4-18d)之合成方法。

使用以上述方式獲得之(4-18d)與(4-18h)，於鈀觸媒存在下，與反-1,2-雙(三丁基錫)乙烯進行偶合反應，藉此獲得二萘基乙烯衍生物(4-18i)。

鈀觸媒或反應溶劑可使用上述(4-2c)之合成方法中記載者。

本反應僅以鈀觸媒即可進行，但為縮短反應時間或提高產率，亦可使用輔觸媒。作為輔觸媒，可列舉：氯化鋰、氯化鈉、氯化鋅等金屬鹵化物，三苯基膦、三苯基胂等配位性化合物等，可單獨使用或組合兩種以上使用。輔觸媒之使用量若為可獲得(4-18i)之範圍則並無特別限制，例如，相對於鈀觸媒為0.01～200當量，較佳為0.1～20當量。又，(4-18d)與(4-18h)與雙(二丁基錫)乙烯之使用量比，若為可獲得目標(4-18i)之條件，則並無特別限制，例如(4-18d)/(4-18h)/雙(二丁基錫)乙烯=1/0.1～10/0.05～5。

作為反應溫度，若為可獲得(4-18i)之範圍則並無特別限制，例如為-20℃～300℃，較佳為0℃～200℃。

最後，使(4-18i)與鹵化劑反應，使之閉環，獲得烷基芳基乙炔基萘并[2,3-b:2',3'-f]噻吩并[3,2-b]噻吩(4-18)。

鹵化劑可直接使用上述(4-2a)合成方法中記載者。

本反應即使不使用觸媒亦可進行，但為縮短反應時間或提高產率，亦可使用觸媒。作為觸媒，例如可使用：碘化銅、溴化銅、氯化銅、乙酸銅、三氟乙酸銅、氰化銅、三氟甲磺酸銅等銅觸媒。

上述銅觸媒可單獨使用或組合兩種以上使用，其使用量若為可獲得(4-18)之範圍則並無特別限制，例如相對於二萘基乙烯衍生物為0.001~10當量，較佳為0.01~1當量。

作為溶劑，若對反應為惰性則並無特別限制，例如可列舉：二乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、二甲氧基乙烷、二丁醚等醚溶劑，乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯等酯溶劑，正己烷、庚烷、辛烷、環己烷、環戊烷等脂肪族烴溶劑，丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁酮、二異丁酮、環己酮等酮溶劑，二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷等鹵化溶劑，甲苯、苯、二甲苯等芳香族烴溶劑，N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮等醯胺溶劑，二甲基亞砷、環丁砜等含硫溶劑，乙腈、戊腈、苯甲腈等腈溶劑，乙酸、丙酸、丁酸等羧酸溶劑等。

作為反應溫度，若為可獲得(4-18)之條件則並無特別限制，例如為-20℃~300℃，較佳為0℃~200℃。

(電子結構)

就將本發明之有機半導體材料應用於裝置之觀點而言，核部之HOMO、LUMO之能級亦變得重要。通常，有機半導體材料之HOMO、LUMO級別分別提供與陽極、陰極電性接觸之標準，根據由與電極材料之功函數之差而決定之能量障壁之大小，有時電荷注入受限制，故而必須注意。作為金屬之功函數，若例示通常用作電極之物質之例，則可列舉：銀(Ag)4.0 eV、鋁(Al)4.28 eV、金(Au)5.1 eV、鈣(Ca)2.87 eV、鉻(Cr)4.5 eV、銅(Cu)4.65 eV、鎂(Mg)3.66 eV、鉬(Mo)4.6 eV、鉑(Pt)5.65 eV、銦錫氧化物(ITO)4.35~4.75 eV、氧化鋅(ZnO)4.68 eV，就上述觀點而言，有機半導體材料與電極物質之功函數之差較佳為1 eV以下，更佳為0.8 eV以下，進而較佳為0.6 eV以下。金屬之功函數視需要可參考下述文獻。

文獻D：化學便覽 基礎篇 修訂第5版II-608-610 14.1 b功函數(丸善出版股份有限公司)(2004)

(遷移率)

於將本發明之化合物用作有機半導體材料之情形時之遷移率係電洞或電子等載子之遷移率，係表示有機半導體材料之半導體性能之指標。遷移率有藉由TOF(Time-of-Flight，飛行時間)法之遷移率(μ^{TOF} ：單位 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)及藉由電晶體而求得之遷移率(μ^{FET} ：單位 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)， μ^{TOF} 或 μ^{FET} 越高，載子越易於流動。

遷移率(μ^{TOF})係將TOF測定用單元之電極間之電壓設為V，將電極間距離設為d，將自光電流之波形算出之穿過膜厚中之時間設為Tr，藉由下述式(i)而求得。又，遷移率(μ^{FET})係使用藉由將汲極電壓V_d固定，使柵極電壓V_{sg}變化而獲得之傳遞特性之曲線，藉由下述式(ii)而求得。再者，以下中，有時將 μ^{FET} 僅記為 μ 。

[數1]

$$\mu^{\text{TOF}} = d^2 / (V / \text{Tr}) \quad (\text{i})$$

[數2]

$$I_d = (W/2L) \cdot C \cdot \mu^{\text{FET}} \cdot (V_{sg} - V_T)^2 \quad (\text{ii})$$

(式(ii)中，C為柵極絕緣膜之每單位面積之電容，I_d為汲極電流，L為通道長度，W為通道寬度，V_T為閾值電壓)

(有機半導體墨水)

於將本發明之化合物用作有機半導體材料時，可真空蒸鍍而形成半導體膜，但較佳為用作可低溫製膜且生產性優異之印刷用墨水。為製備墨水，將本發明之化合物溶解於溶劑中，可於不損害半導體性能之範圍內，添加用以賦予印刷適應性之氟系或矽系等之調平劑及聚苯乙烯或丙烯酸系樹脂等高分子化合物作為黏度調整劑。

使用之有機溶劑可使用任意者，又，亦可混合兩種以上之有機

溶劑而使用。具體而言，可列舉：正己烷、正辛烷、正癸烷、正十二烷等脂肪族系溶劑；環己烷等脂環式系溶劑；苯、甲苯、異丙苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、對異丙基甲苯、均三甲苯、苯甲醚、2-甲基苯甲醚、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、2,5-二甲基苯甲醚、3,5-二甲氧基甲苯、2,4-二甲基苯甲醚、苯乙醚、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、1,5-二甲基萘滿、正丙基苯、正丁基苯、正戊基苯、1,3,5-三乙基苯、1,3-二甲氧基苯、氯苯、鄰二氯苯、三氯苯等芳香族系溶劑；四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二乙醚、苯甲醚、苄基乙醚、乙基苯醚、二苯醚、甲基-第三丁醚等醚系溶劑；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙基溶纖素、丙二醇甲醚乙酸酯等酯系溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇等醇系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、環己酮、2-己酮、2-庚酮、3-庚酮等酮系溶劑；其他之二甲基甲醯胺、二甲基亞磺、二乙基甲醯胺等，但並無限定於該等。

作為製備之液體組合物中之本發明之化合物之濃度，較佳為0.01～20重量%，進而較佳為0.1～10重量%。

使用之有機溶劑可為一種，但為獲得所期望之均質性較高之薄膜，亦可混合複數種溶劑而使用。

又，本發明之有機半導體墨水除本發明之化合物以外，亦可含有其他有機半導體材料，即，電子供應性材料、電子接受性材料、電子傳輸性材料、電洞傳輸性材料、發光材料、光吸收材料等。作為此種材料，例如可列舉：顯示半導體性質之 π 共軛系聚合物、顯示半導體性質之非 π 共軛系聚合物、低分子系有機半導體化合物等。

本發明之有機半導體墨水可提供分子配置之秩序性較高、均質之有機半導體膜。因此，所得有機半導體膜可表現高遷移率。又，為獲得分子配置之秩序性較高之膜，不必特殊之印刷製膜或進行熱退火等特別處理，只要使該墨水滴下、乾燥即可獲得高遷移率之有機半導

體膜。

(有機半導體裝置)

其次，對本發明之有機半導體裝置加以說明。本發明之有機半導體裝置係於活性層部(半導體層)含有本發明之化合物之有機半導體裝置。作為有機半導體裝置之具體例，可列舉：二極體；記憶體；光電二極體、太陽電池、受光元件等光電轉換元件；場效型電晶體、靜電感應型電晶體、雙極電晶體等電晶體；電場發光元件(有機EL)或發光電晶體等發光元件；溫度感測器、化學感測器、氣體感測器、濕度感測器、輻射感測器、生物感測器、血液感測器、免疫感測器、人工視網膜、味覺感測器、壓力感測器等感測器類；RFID(Radio Frequency Identification，射頻識別)等邏輯電路單元等，但並不限定於該等。

其中，本發明之有機半導體材料具有 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上之較高之電荷遷移率，故而尤其可應用於有機電晶體或發光電晶體。有機電晶體可較佳地用作構成顯示器之像素之開關用電晶體、信號驅動電路元件、記憶體電路元件、信號處理電路元件等。作為上述顯示器之例，可列舉：液晶顯示器、分散型液晶顯示器、電泳型顯示器、粒子旋轉型顯示元件、電致變色顯示器、有機電致發光顯示器、電子紙等。

(有機電晶體)

其次，對含有本發明之化合物之有機電晶體加以說明。

有機電晶體通常係具有源極電極、汲極電極及閘極電極、以及閘極絕緣層、有機半導體層而成者，根據各電極或各層之配置而有各種類型之電晶體，而本發明之化合物並不限定電晶體之種類，可用於任一種電晶體。關於電晶體之種類，可參考Aldrich公司之材料科學之基礎第6號「有機電晶體之基礎」等。

作為一例，圖1表示頂部接觸型電晶體(以下，稱為TC型)之概念

圖，圖2表示底部接觸型電晶體(以下，稱為BC型)之概念圖。圖中，1為基板，2為閘極電極，3為閘極絕緣層，4為有機半導體，5為源極電極，6為汲極電極。

此處，對BC型而言，將於耐熱性、耐候性或耐溶劑性方面劣於其他元件形成用材料(電極材料用金屬或閘極絕緣材料用樹脂)之半導體材料，於元件製作製程中最後處理，因此濕式製程適應性(藉由印刷或塗佈等製作元件之適應性)優異，為更實用之結構。另一方面，BC型較之TC型，存在元件特性較差之傾向(Aldrich公司之材料科學之基礎第6號「有機電晶體之基礎」2.2節)。

本發明之化合物之特徵為：公知慣用之半導體用化合物於TC型中顯示高特性，但於BC型中不會再現該特性，相對於此，如下所述，於BC型中顯示與TC型相同之特性。推測其原因在於：本發明之化合物即使於電極附近亦會如上所述自組性地秩序化，電極與半導體膜界面之電性接觸變得適當化。

基板1中可使用矽、玻璃、各種樹脂材料等。作為各種樹脂材料，例如可列舉：聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚醚醯亞胺、聚醚醯酮、聚苯硫醚、聚芳酯、聚醯亞胺、聚碳酸酯(PC)、三乙酸纖維素(TAC)、醋酸丙酸纖維素(CAP)、丙烯酸系樹脂等。藉由使用此種樹脂性材料，與使用玻璃之情形相比較，可謀求輕型化，可提高可攜性並且可提高對衝擊之耐性。

作為閘極電極、源極電極或汲極電極之電極材料，若為導電性材料則並無特別限定，例如可列舉：鉑、金、銀、鎳、鉻、銅、鐵、錫、氧化錫、銻、氧化銦·錫(ITO)、摻氟氧化鋅、碳、石墨、玻璃石墨、銀漿及碳漿、鋰、鈹、鈉、鎂、鉀、鈣、銦、鈦、錳、鋯、鎵、鋮、鈉、鈉-鉀合金、鎂、鋰、鋁、鎂/銅混合物、鎂/銀混合物、鎂/

鋁混合物、鎂/銦混合物、鋁/氧化鋁混合物、鋰/鋁混合物等金屬材料。又，亦可較佳地使用藉由摻雜等而提高導電率之公知之導電性聚合物，例如：導電性聚苯胺、導電性聚吡咯、導電性聚噻吩、“聚乙二氧基噻吩與聚苯乙烯磺酸之錯合物”等。

作為電極之形成方法，將上述材料作為原料，可列舉：真空蒸鍍法、分子束磊晶生長法、離子團束法、低能離子束法、離子鍍法、CVD法、濺鍍法、大氣壓電漿法等乾式製程，或噴墨法、凹版印刷法、凹版膠印法、平版印刷法、凸版印刷法、凸版反轉印刷法、網版印刷法、微觸印刷法、反向塗佈法、氣動刮刀塗佈法、刮刀塗佈法、氣刀塗佈法、輥式塗佈法、擠壓式塗佈法、含浸塗佈法、轉移輥式塗佈法、接觸式塗佈(kiss coater)法、澆鑄塗佈法、噴霧塗佈法、靜電塗佈法、超音波噴霧塗佈法、模嘴塗佈法、旋轉塗佈法、棒式塗佈法、狹縫式塗佈法、滴注(drop cast)法之乾式製程，可根據材料而適宜使用。更詳細而言，可列舉：使用真空蒸鍍或濺鍍等乾式製程經由圖案遮罩等形成電極之方法、將以真空蒸鍍或濺鍍等乾式製程形成之導電性固體膜藉由公知慣用之光微影法-蝕刻法而形成電極之方法、組合真空蒸鍍或濺鍍等乾式製程與光微影法-剝離(lift-off)法而形成電極之方法、使用藉由噴墨等之抗蝕劑對使用真空蒸鍍或濺鍍等乾式製程而形成之導電性固體膜進行蝕刻之方法等。又，可將導電性微粒子分散液或者導電性聚合物溶液或分散液，直接藉由噴墨法、網版印刷法、凹版膠印法、凸版反轉印刷法、微觸印刷法等濕式製程而圖案化，亦可藉由塗佈製膜形成固體膜後，藉由公知慣用之光微影法-蝕刻法之組合或雷射剝蝕法等而圖案化，又亦可組合濕式製程與光微影法-剝離法而圖案化。

閘極絕緣層可較佳地使用：聚對二甲苯(parylene)、聚苯乙烯、丙烯酸系樹脂、聚酯樹脂等熱塑性樹脂；環氧樹脂、胺基甲酸酯樹

脂、酚系樹脂、不飽和聚酯樹脂、醇酸樹脂、三聚氰胺樹脂等熱固性樹脂；UV硬化性樹脂等有機薄膜，亦可使用氧化矽膜等無機材料。

閘極絕緣層可藉由旋轉塗佈法、澆鑄法、浸漬法、噴墨法、刮刀法、網版印刷法、平版印刷法、凸版印刷法、反轉印刷法、微觸印刷法、線棒塗佈法、噴霧塗佈法、點膠法等公知之濕式製膜方法而製作薄膜，視需要可藉由光微影法而圖案化為需要之形狀。

有機半導體層可藉由真空蒸鍍法等公知慣用之製造方法而製造，亦可將材料製為有機半導體墨水，以印刷法而簡便地形成有機半導體層。

若列舉印刷法之一例，則可藉由噴墨法、凹版印刷法、凹版膠印法、平版印刷法、凸版印刷法、凸版反轉印刷法、網版印刷法、微觸印刷法、反向塗佈法、氣動刮刀塗佈法、刮刀塗佈法、氣刀塗佈法、輥式塗佈法、擠壓式塗佈法、含浸塗佈法、轉移輥式塗佈法、接觸式塗佈法、澆鑄塗佈法、噴霧塗佈法、靜電塗佈法、超音波噴霧塗佈法、模嘴塗佈法、旋轉塗佈法、棒式塗佈法、狹縫式塗佈法、滴注法、點膠法等公知之濕式製膜方法而製作薄膜。又，根據澆鑄法等亦可獲得平板狀結晶或厚膜狀態之形態。

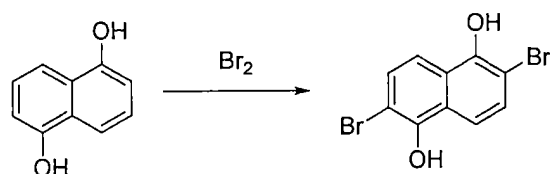
本發明之有機電晶體可較佳地用作構成顯示器之像素之開關用電晶體、信號驅動電路元件、記憶體電路元件、信號處理電路元件等。作為顯示器之例，可列舉：液晶顯示器、分散型液晶顯示器、電泳型顯示器、粒子旋轉型顯示元件、電致變色顯示器、有機電致發光顯示器、電子紙等。

[實施例]

以合成例及實施例進而詳細說明本發明。

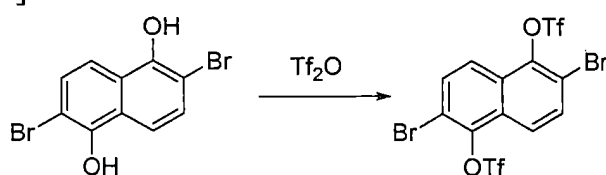
(合成例1)化26之(IV-3)之化合物之合成

[化32]



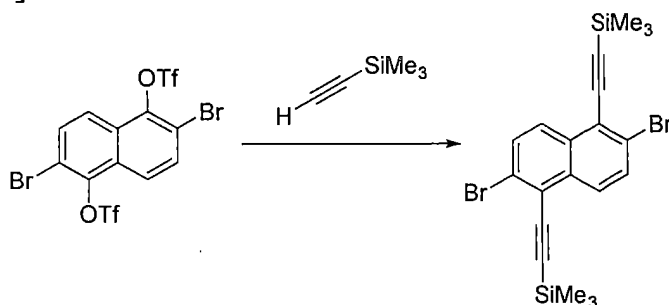
於1,5-二羥基萘10.0 g(62.4 mmol)、碘130 mg中添加乙酸350 mL，於室溫下攪拌。將反應液加熱至80℃，緩慢滴加溴6.5 mL(127 mmol)之乙酸28 mL溶液。於80℃下攪拌5分鐘後，將反應液空氣冷卻至室溫。過濾獲取析出之綠色針狀晶。使所得固體自乙酸200 mL再結晶，獲得2,6-二溴-1,5-二羥基萘11.8 g(產率62.1%)。

[化33]



於2,6-二溴-1,5-二羥基萘3.09 g(9.72 mmol)、4-(N,N-二甲基)胺基吡啶0.68 g(5.57 mmol)中添加二氯甲烷90 mL，於室溫下攪拌。冰浴冷卻懸浮液，於5℃以下緩慢滴加三氟甲磺酸酐3.3 mL(2.13 mmol)。於冰浴冷卻下攪拌2.5小時後，添加水60 mL、1 M延伸10 mL使反應停止後，以二氯甲烷萃取。濃縮有機相將獲得之粗製物藉由矽膠管柱層析法(氯仿)進行分離精製，藉此獲得2,6-二溴-1,5-雙(三氟甲基磺醯氧基)萘3.97 g(產率70.1%)。

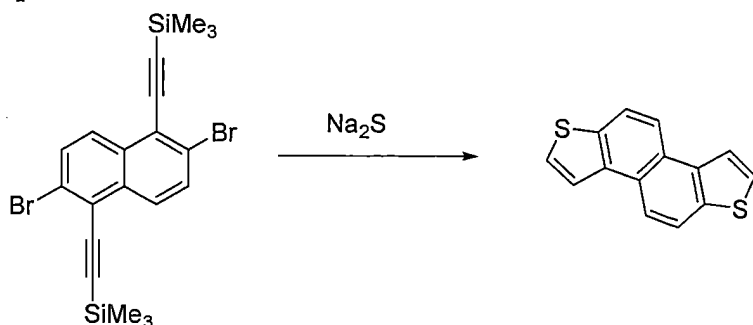
[化34]



於氬環境下，於碘化銅1.82 g(9.60 mmol)、二氯雙(三苯基膦)鈀(II)3.37 g(4.80 mmol)、2,6-二溴-1,5-雙(三氟甲基磺醯氧基)萘28.0 g(48.1 mmol)中添加N,N-二甲基甲醯胺340 mL、二異丙胺340 mL，於

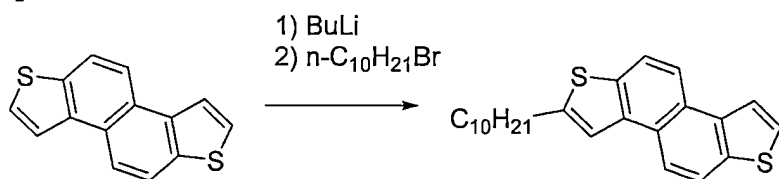
室溫下攪拌。於反應液中添加三甲基矽烷基乙炔 13.8 mL (48.1 mmol)。於室溫下攪拌 16 小時後，將反應液注入水 3 L、1 M 鹽酸 50 mL 之混合液中，過濾獲取生成之固形物成分，使之乾燥。將所得褐色粉末藉由矽膠管柱層析法(己烷)進行分離精製，藉此獲得 2,6-二溴-1,5-雙(三甲基矽烷基乙炔基)萘 16.3 g (產率 71.0%)。

[化 35]



於氬環境下，於九水合硫化鈉 26.6 g (111 mmol) 中添加 N-甲基吡咯啉酮 776 mL，攪拌 15 分鐘。於反應液中添加 2,6-二溴-1,5-雙(三甲基矽烷基乙炔基)萘 15.0 g (25.8 mmol)，加熱回流 7 小時。空氣冷卻至室溫後，將反應液注入飽和氯化銨水溶液 2.5 L 中，過濾獲取生成之固體，使之乾燥。將所得黃色粉末分散於氯仿中，過濾獲取可溶分，加以濃縮。將所得黃色粉末藉由矽膠管柱層析法(氯仿)進行分離精製，藉此獲得 萘并[2,1-b:6,5-b']二噻吩 3.40 g (產率 54.9%)。

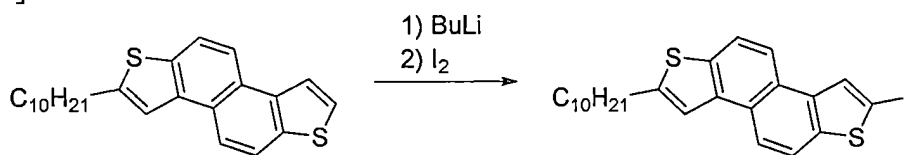
[化 36]



於氬環境下，於 萘并[2,1-b:6,5-b']二噻吩 2.10 g (8.74 mmol) 中添加四氫呋喃 250 mL，冷卻至 -78°C 。於反應液中緩慢滴加正丁基鋰之 1.6 mol/L 己烷溶液 6.7 mL (11 mmol)。將反應液升溫至 0°C ，進而攪拌 2 小時。於 0°C 下滴加溴正癸烷 2.2 mL (11 mmol) 後，升溫至室溫，攪拌 18 小時。於反應液中添加水使反應停止後，蒸餾除去溶劑。將所得

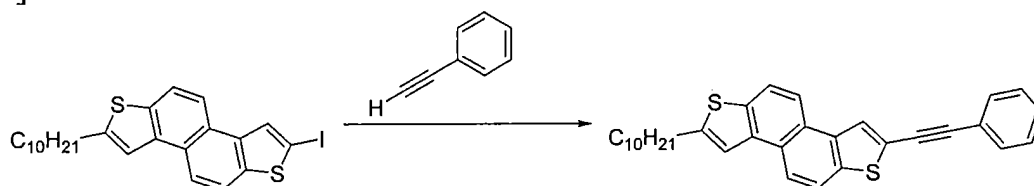
粗製物藉由矽膠管柱層析法(己烷/氯仿=95/5)進行分離精製，藉此獲得2-癸基萘并[2,1-b:6,5-b']二噻吩0.961 g(產率28.9%)。

[化37]



於氬環境下，於2-癸基萘并[2,1-b:6,5-b']二噻吩0.895 g(2.35 mmol)中添加四氫呋喃50 mL，冷卻至-78℃。於反應液中緩慢添加正丁基鋰之1.6 mol/L己烷溶液2.5 mL(3.58 mmol)。將反應液升溫至室溫，進而攪拌2.5小時。將反應液冷卻至-78℃，緩慢滴加碘0.658 g(2.59 mmol)之四氫呋喃16 mL溶液後，於室溫下升溫，攪拌16小時。於反應液中添加水使反應停止後，蒸餾除去溶劑。將所得粗製物藉由矽膠管柱層析法(己烷)進行分離精製，藉此獲得2-癸基-7-碘代萘并[2,1-b:6,5-b']二噻吩0.550 g(產率46.2%)。

[化38]



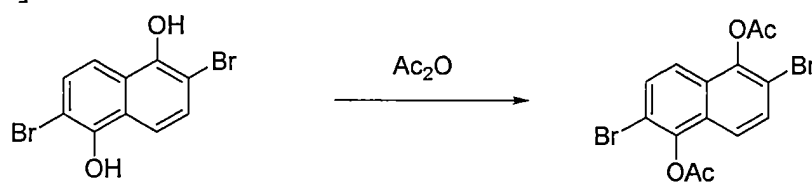
於氬環境下，於碘化銅0.0039 g(0.021 mmol)、四(三苯基膦)鈀(0)0.0011 g(0.00093 mmol)、2-癸基-7-碘代萘并[2,1-b:6,5-b']二噻吩0.104 g(0.205 mmol)中添加四氫呋喃0.4 mL、三乙胺0.2 mL，於室溫下攪拌。於反應液中添加乙炔基苯0.0391 g(0.383 mmol)之四氫呋喃0.2 mL溶液，於室溫下攪拌5小時。將反應液注入水30 mL中，將生成之沈澱過濾，將所得固體以甲醇清洗，溶於氯仿中加以濃縮。將所得粗製物藉由矽膠管柱層析法(己烷)進行分離。使所得粗製物自丙酮再結晶，藉此獲得(III-2)所表示之2-癸基-7-(苯基乙炔基)萘并[2,1-b:6,5-b']二噻吩0.113 g(產率46.5%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.244 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), δ 8.182 (s, 1H), δ 8.146 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), δ 7.941 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), δ 7.891 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), δ 7.681 (s, 1H), δ 7.577-7.606 (m, 2H), δ 7.377-7.428 (m, 3H), δ 3.025 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), δ 1.776-1.875 (m, 2H), δ 1.386-1.512 (m, 14H), δ 0.878 (t, $J = 5.7$ Hz, 3H).

FD-MS: $[\text{M}]^+ = 480.3$

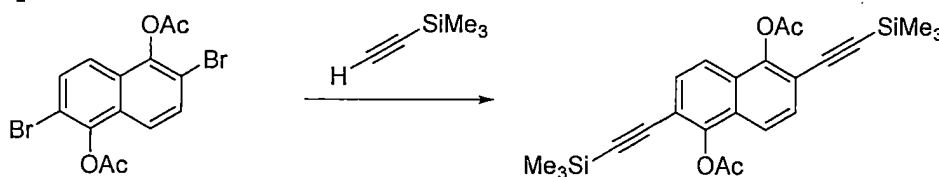
(合成例2)化26之(IV-2)之化合物之合成

[化39]



於2,6-二溴-1,5-二羟基萘3.18 g(10.0 mmol)中添加二氯甲烷300 mL，於室溫下攪拌。於反應液中緩慢滴加吡啶2.0 mL(24.8 mmol)、乙酸酐5.0 mL(30.5 mmol)，加熱回流1小時。空氣冷卻至室溫後，添加1 N鹽酸30 mL使反應停止。將反應液以二氯甲烷萃取，以硫酸鎂乾燥，濃縮乾固。將所得粗製物以甲醇清洗，藉此獲得2,6-二溴-1,5-二乙醯氧基萘3.97g(產率，98.7%)。

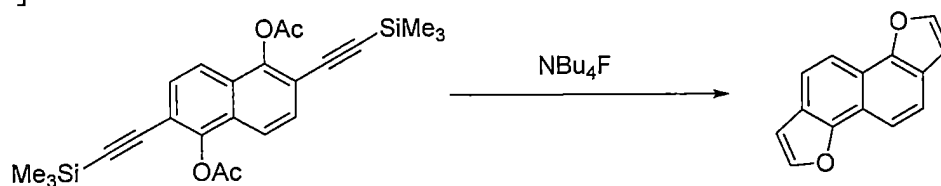
[化40]



於氬環境下，於CuI 0.0568 g(0.30 mmol)、二氯雙(苯甲腈)鉀(II)0.172 g(0.45 mmol)、2,6-二溴-1,5-二乙醯氧基萘2.96 g(7.31 mmol)中添加四氫呋喃7.5 mL、二異丙胺2.5 mL，於室溫下攪拌。於反應液中添加三甲基矽烷基乙炔2.2 mL(17.9 mmol)。於室溫下攪拌17小時後，過濾獲取生成之固形物成分，將濾液乾燥。將所得褐色粉末藉由矽膠管柱層析法(己烷/氯仿=30/70)進行分離精製，獲得2,6-雙(三甲基

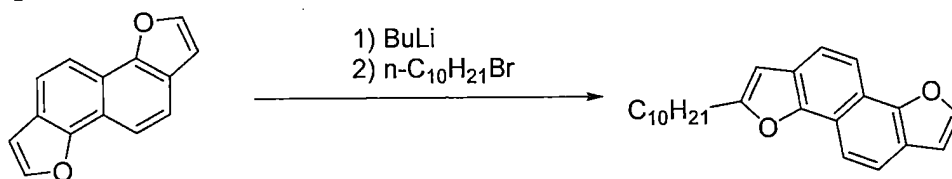
矽烷基乙炔基)-1,5-二乙醯氧基萘1.36 g(產率43%)。

[化41]



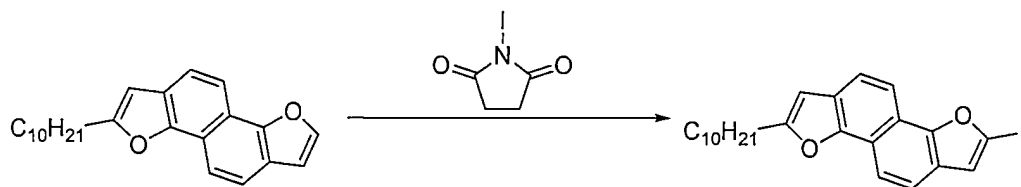
於氬環境下，於氟化正四丁基銨之1.0 mol/L四氫呋喃溶液8.76 mL(8.76 mmol)、分子篩4A 2.16 g中添加四氫呋喃109 mL，於室溫下攪拌1小時。於反應液中添加2,6-雙(三甲基矽烷基乙炔基)-1,5-二乙醯氧基萘1.20 g(2.75 mmol)之四氫呋喃溶液36 mL，於加熱回流下攪拌15小時。冷卻至室溫後，將反應液過濾。將濾液以飽和食鹽水清洗，以硫酸鎂乾燥，濃縮乾固。將所得粗製物藉由矽膠管柱層析法(氯仿)進行分離精製，藉此獲得萘并[1,2-b:5,6-b']二呋喃0.33 g(產率58%)。

[化42]



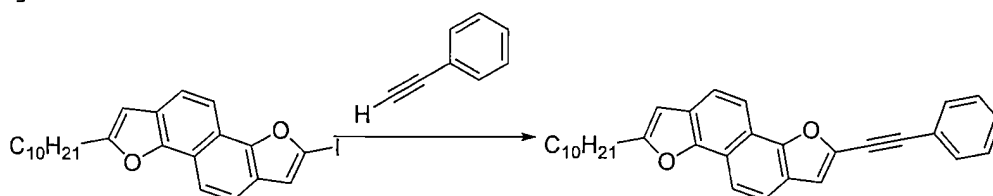
於氬環境下，於萘并[1,2-b:5,6-b']二呋喃2.90 g(13.9 mmol)、N,N,N',N'-四甲基乙二胺2.3 mL(16 mmol)中添加四氫呋喃100 mL，冷卻至-78℃。於反應液中緩慢滴加正丁基鋰之1.6 mol/L己烷溶液4.8 mL(7.6 mmol)。將反應液升溫至室溫，進而攪拌2小時。於室溫下滴加溴正癸烷1.6 mL(7.54 mmol)後，升溫至室溫，攪拌18小時。於反應液中添加水使反應停止後，蒸餾除去溶劑。將所得粗製物藉由矽膠管柱層析法(己烷)進行分離精製，藉此獲得2-癸基萘并[1,2-b:5,6-b']二呋喃1.18 g(產率24%)。

[化43]



於氬環境下，於2-癸基萘并[1,2-b:5,6-b']二呋喃0.70 g(2.00 mmol)中添加氯仿30 mL、乙酸30 mL，冷卻至0℃。於反應液中一點點添加N-碘丁二醯亞胺0.49 g(2.2 mmol)。將反應液升溫至室溫，攪拌一晚。蒸餾除去溶劑，將所得粗製物藉由矽膠管柱層析法(己烷)進行分離精製，藉此獲得2-癸基-7-碘代萘并[1,2-b:5,6-b']二呋喃0.24 g(2.00 mmol)0.28 g(產率25%)。

● [化44]



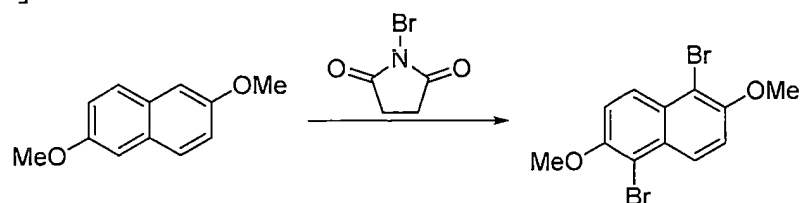
於氬環境下，於碘化銅0.0056 g(0.029 mmol)、四(三苯基膦)鉀(0)0.017 g(0.0017 mmol)、2-癸基-7-碘代萘并[1,2-b:5,6-b']二呋喃0.15 g(0.32 mmol)中添加四氫呋喃0.6 mL、三乙胺0.2 mL，於室溫下攪拌。於反應液中添加乙炔基苯0.046 g(0.45 mmol)之四氫呋喃0.2 mL溶液，於室溫下攪拌30分鐘。將反應液注入水30 mL中，將生成之沈澱過濾，將所得固體以甲醇清洗，溶於氯仿中加以濃縮。將所得粗製物藉由矽膠管柱層析法(己烷)進行分離精製，藉此獲得2-癸基-7-(苯基乙炔基)萘并[1,2-b:5,6-b']二呋喃0.11 g(產率75%)。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.16-8.12 (m, 2H), δ 7.70 (dd, J = 8.4 Hz, J = 3.3 Hz, 2H), δ 7.61-7.63 (m, 2H), δ 7.40 (m, 3H), δ 7.26 (s, 1H), δ 6.55 (s, 1H), δ 2.88 (t, J = 7.2 Hz, 2H), δ 1.76-1.88 (m, 2H), δ 1.19-1.51 (m, 14H), δ 0.86 (t, J = 6.9 Hz, 3H).

FD-MS: [M]⁺ = 448.2

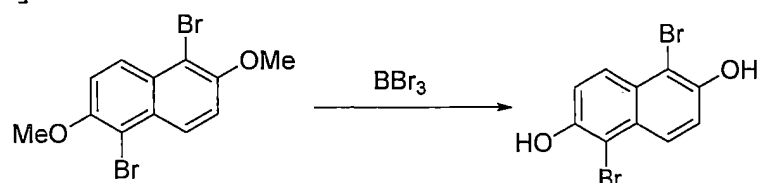
(合成例3)化26之(IV-1)之化合物之合成

[化45]



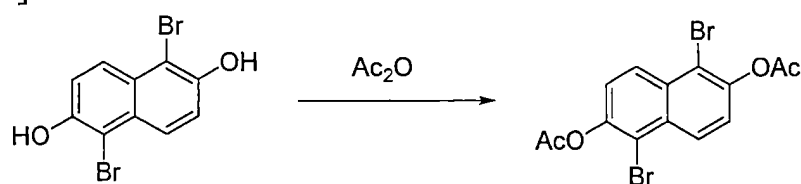
於2,6-二甲氧基萘3.0 g(16 mmol)中添加氯仿150 mL、乙酸150 mL，於室溫下攪拌。於反應液中添加N-溴丁二醯亞胺6.2 g(35 mmol)。於室溫下攪拌5小時後，將反應液過濾。將所得固體以水、飽和碳酸氫鈉水溶液、乙醇之順序進行清洗，藉此獲得1,5-二溴-2,6-二甲氧基萘4.8 g(產率87%)。

[化46]



於1,5-二溴-2,6-二甲氧基萘17.3 g(50 mmol)中添加二氯甲烷750 mL，於0℃下攪拌。於反應液中緩慢滴加三溴化硼之1.0 mol/L二氯甲烷溶液174 mL(174 mmol)。於室溫下攪拌30分鐘後，將反應液過濾。將所得固體以水清洗，藉此獲得1,5-二溴-2,6-二羟基萘14.9 g(產率94%)。

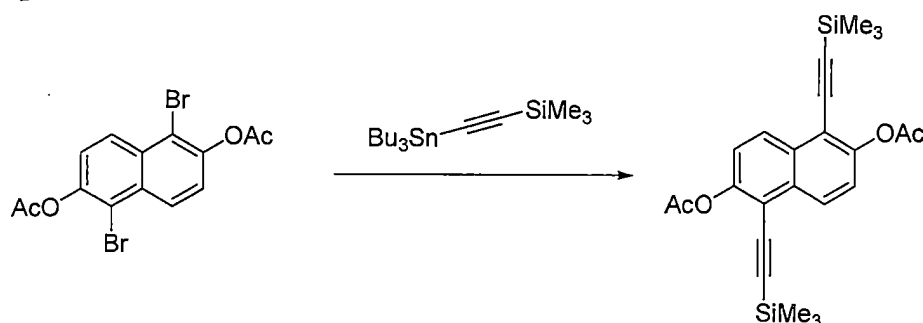
[化47]



於1,5-二溴-2,6-二羟基萘14.9 g(47 mmol)、吡啶9.0 mL(111 mmol)中添加二氯甲烷1400 mL，於室溫下攪拌。於反應液中添加乙酸酐23.3 mL(187 mmol)。於室溫下攪拌4小時後，添加1 N鹽酸10 mL使反應停止後，分離為有機相與水相。進而以二氯甲烷自水相萃取，

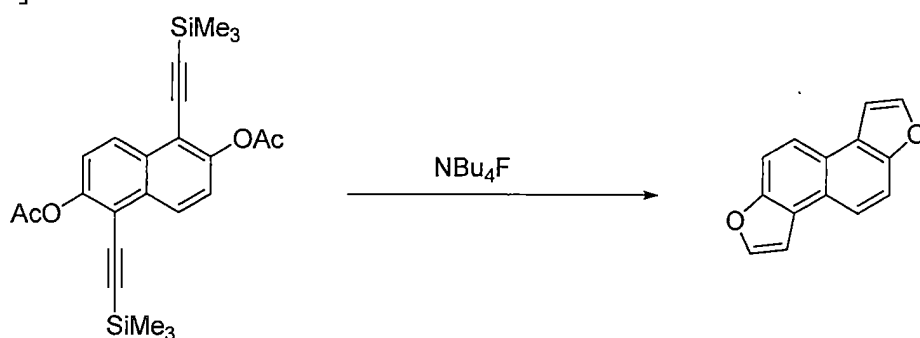
與有機相合併，以硫酸鎂乾燥，濃縮乾固。使所得粗製物自環己烷結晶化，藉此獲得1,5-二溴-2,6-二乙醯氧基萘17.0 g(產率90%)。

[化48]



於氬環境下，於1,5-二溴-2,6-二乙醯氧基萘11.8 g(29.3 mmol)、三丁基(三甲基矽烷基乙炔基)錫25.2 mL(67.5 mmol)、二氯雙(三苯基膦)鈹(II)2.06 g(2.94 mmol)中添加甲苯200 mL，於室溫下攪拌。於加熱回流下攪拌7小時後，冷卻至室溫。添加1 N鹽酸100 mL使反應停止後，分離為有機相與水相。進而以二氯甲烷自水相萃取，與有機相合併，以硫酸鎂乾燥，濃縮乾固。使所得粗製物自環己烷結晶化，藉此獲得1,5-二溴-2,6-雙(三甲基乙炔基)萘10.2 g(產率80%)。

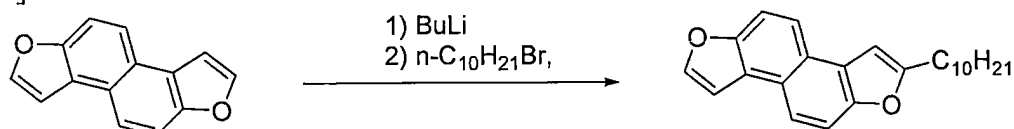
[化49]



於氬環境下，於氟化正四丁基銨之1.0 mol/L四氫呋喃溶液51.3 mL(51.3 mmol)、分子篩4A 4.3 g中添加四氫呋喃190 mL，於室溫下攪拌1小時。於反應液中添加1,5-二溴-2,6-雙(三甲基乙炔基)萘3.0 g(6.87 mmol)之四氫呋喃溶液42 mL，於加熱回流下攪拌5小時。冷卻至室溫後，將反應液過濾。將濾液以飽和食鹽水清洗，以硫酸鎂乾燥，濃縮乾固。將所得粗製物藉由矽膠管柱層析法(己烷)進行分離精製，藉此

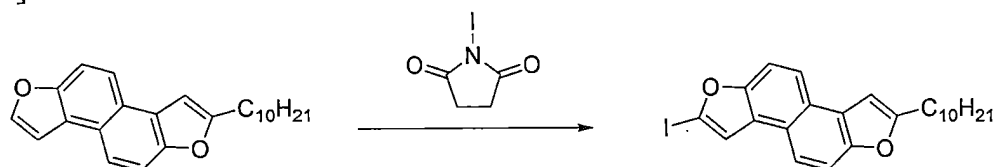
獲得萘并[2,1-b:6,5-b']二呋喃0.75 g(產率70%)。

[化50]



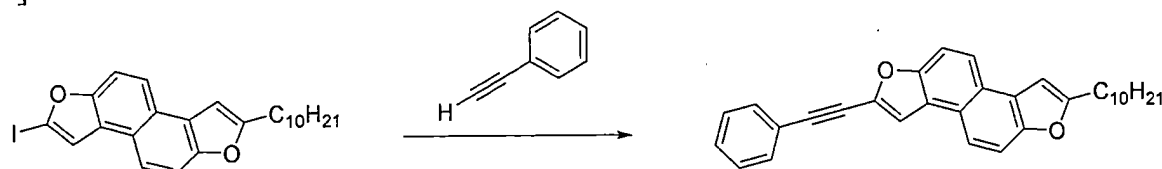
於氬環境下，於萘并[2,1-b:6,5-b']二呋喃0.30 g(1.44 mmol)中添加四氫呋喃12 mL，冷卻至-78℃。於反應液中緩慢滴加正丁基鋰之1.6 mol/L己烷溶液1.0 mL(1.6 mmol)。將反應液升溫至室溫，進而攪拌2小時。於0℃下滴加溴正癸烷1.5 mL(7.3 mmol)後，升溫至室溫，攪拌4小時。於反應液中添加水使反應停止後，蒸餾除去溶劑。將所得粗製物藉由矽膠管柱層析法(環己烷/乙酸乙酯=97/3)進行分離精製，藉此獲得2-癸基萘并[2,1-b:6,5-b']二呋喃0.151 g(產率30.1%)。

[化51]



於氬環境下，於2-癸基萘并[2,1-b:6,5-b']二呋喃0.70 g(2.00 mmol)中添加氯仿30 mL、乙酸30 mL，冷卻至0℃。於反應液中一點點添加N-碘丁二醯亞胺0.50 g(2.2 mmol)。將反應液升溫至室溫，攪拌一晚。蒸餾除去溶劑，將所得粗製物藉由矽膠管柱層析法(己烷)進行分離精製，藉此獲得2-癸基-7-碘代萘并[2,1-b:6,5-b']二呋喃0.28 g(產率30%)。

[化52]



於氬環境下，於碘化銅0.008 g(0.04 mmol)、四(三苯基膦)鈀(0)0.023 g(0.02 mmol)、2-癸基-7-碘代萘并[2,1-b:6,5-b']二呋喃0.20

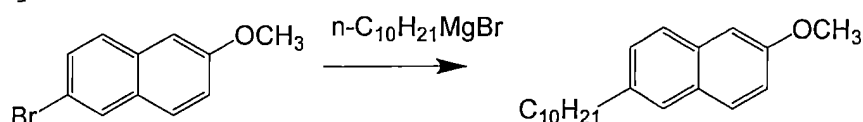
g(0.40 mmol)中添加四氫呋喃1 mL、三乙胺0.5 mL，於室溫下攪拌。於反應液中添加乙炔基苯0.082 g(0.80 mmol)，於室溫下攪拌30分鐘。將反應液注入水50 mL中，將生成之沈澱過濾，將所得固體以甲醇清洗，溶於氯仿中加以濃縮。將所得粗製物藉由矽膠管柱層析法(己烷)進行分離。使所得粗製物自丙酮再結晶，藉此獲得2-癸基-7-(苯基乙炔基)萘并[2,1-b:6,5-b']二呋喃0.095 g(產率50.5%)。

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.98 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), δ 7.87 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), δ 7.65 (dd, $J = 5.7$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 1H), δ 7.62 (dd, $J = 5.4$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 1H), δ 7.51-7.58 (m, 2H), δ 7.48 (d, $J = 0.9$ Hz, 1H), δ 7.31-7.39 (m, 3H), δ 6.86 (d, $J = 0.6$ Hz, 1H), δ 2.81 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), δ 1.70-1.80 (m, 2H), δ 1.15-1.55 (m, 14H), δ 0.80 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H) ppm.

FD-MS: $[\text{M}]^+ = 448.2$

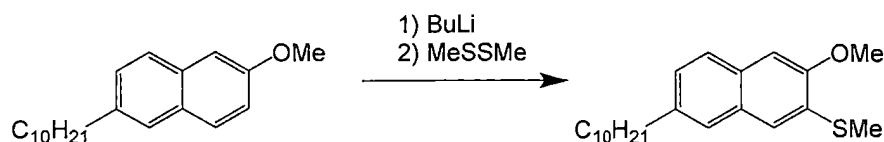
(合成例4)化27之(IV-18)之化合物之合成

[化53]



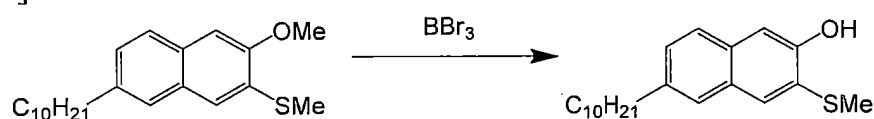
於氬環境下，使6-溴-2-甲氧基萘5.0 g(21 mmol)、二氯[1,3-雙(二苯基膦)丙烷]鎳(II)0.57 g(1.1 mmol)溶解於四氫呋喃21 mL中，於冰浴下一邊冷卻一邊攪拌，緩慢滴加溴化正癸基鎂之1.0 mol/L二乙醚溶液23 mL(23 mmol)。將反應液於回流下攪拌4小時後，於冰浴下緩慢滴水20 mL。將該反應液以二乙醚100 mL萃取3次，將萃取液以飽和食鹽水100 mL清洗3次，以無水硫酸鎂乾燥後，濃縮乾固，獲得粗製液體。將該液體藉由矽膠管柱層析法(乙酸乙酯/己烷=5/95)進行分離精製，獲得淡黃色透明液體之6-癸基-2-甲氧基萘4.5 g(產率71%)。

[化54]



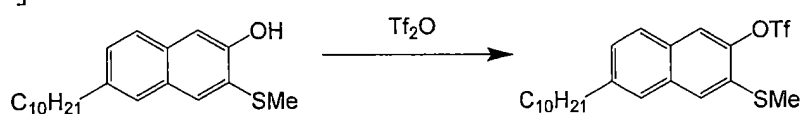
於氬環境下，將6-癸基-2-甲氧基萘4.0 g(13 mmol)以四氫呋喃50 mL溶解，一邊攪拌一邊冷卻至-70℃以下，滴加正丁基鋰之1.6 mol/L己烷溶液9.2 mL(15 mmol)後，升溫至室溫，攪拌1小時。將該反應液再次冷卻至-70℃以下，滴加二甲基二硫醚1.6 g(17 mmol)後，於室溫下攪拌1.5小時。其後，添加飽和氯化銨水溶液50 mL，以二乙醚萃取3次，以飽和食鹽水50 mL清洗3次，以無水硫酸鎂乾燥後，濃縮乾固，獲得粗製液體。將該粗製液體藉由矽膠管柱層析法(甲苯)進行分離精製，獲得淡黃色透明液體之6-癸基-2-甲氧基-3-甲硫基萘5.4 g(100%)。

[化55]



於氬環境下，使6-癸基-2-甲氧基-3-甲硫基萘4.2 g(12 mmol)溶解於二氯甲烷100 mL中，一邊攪拌一邊冷卻至70℃以下，滴加三溴化硼之1.0 mol/L二氯甲烷溶液23 mL(23 mmol)後，升溫至室溫，攪拌3小時。其後，於冰浴下添加冰60 g，攪拌15分鐘。將該反應液以二氯甲烷50 mL萃取3次，以飽和食鹽水50 mL清洗3次，以無水硫酸鎂乾燥後，濃縮乾固，獲得粗製固體。將該粗製固體藉由矽膠管柱層析法(環己烷/氯仿=50/50)進行分離精製，獲得白色固體之6-癸基-3-甲硫基-2-萘酚3.3 g(產率82%)。

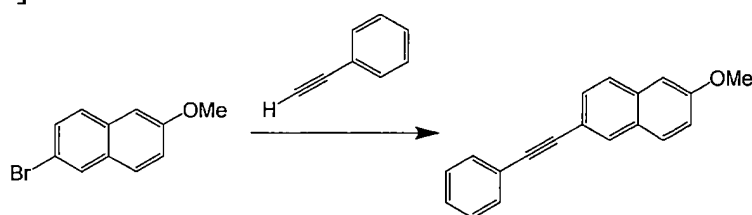
[化56]



於氬環境下，使6-癸基-3-甲硫基-2-萘酚3.1 g(9.4 mmol)溶解於二氯甲烷22 mL中，添加吡啶2.3 mL(29 mmol)，一邊攪拌一邊冷卻至約0℃，

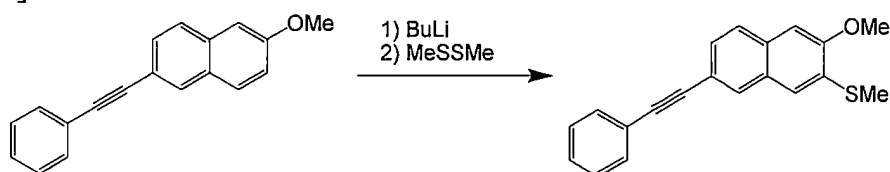
滴加三氟甲磺酸酐3.0 g(11 mmol)後，升溫至室溫，攪拌4小時。於該反應液中添加2 N鹽酸30 mL，攪拌後，以二氯甲烷20 mL萃取3次，以飽和食鹽水100 mL清洗3次，以無水硫酸鎂乾燥後，濃縮乾固，獲得粗製固體。將該粗製固體藉由矽膠管柱層析法(環己烷/甲苯=80/20)進行分離精製，獲得白色固體之6-癸基-3-甲硫基-2-三氟甲磺醯氧基萘3.1 g(產率71%)。

[化57]



添加6-溴-2-甲氧基萘10 g(42 mmol)、碘化銅0.16 g(0.84 mmol)、二氯雙(苯甲腈)鈣(II)0.51 g(1.3 mmol)、二異丙胺8.5 g(84 mmol)，於室溫下通入氫氣15分鐘。於氫環境下添加三-第三丁基磷之1.5 mol/L 甲苯溶液1.68 mL(2.53 mmol)，添加乙炔基苯5.17 g(50.6 mmol)，升溫至50度後，加熱攪拌8小時。冷卻至室溫後，將反應液添加至水500 mL中。進而，將生成之固形物以丙酮100 mL清洗。使固形物溶解於二氯甲烷150 mL中後，添加金屬清除劑30 g，製備漿料。過濾分離漿料而除去，將濾液以無水硫酸鎂乾燥後，濃縮乾固，獲得粗製固體。使該粗製固體以環己烷再結晶，藉此獲得2-甲氧基-6-(苯基乙炔基)萘之白色結晶7.0 g(產率65%)。

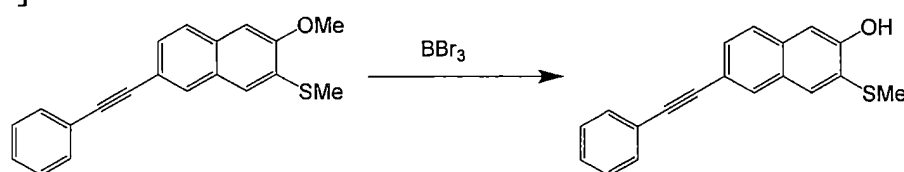
[化58]



於氫環境下，使2-甲氧基-6-(苯基乙炔基)萘7.0 g(27 mmol)溶解於四氫呋喃50 mL中，一邊攪拌一邊冷卻至-70℃以下，滴加正丁基鋰

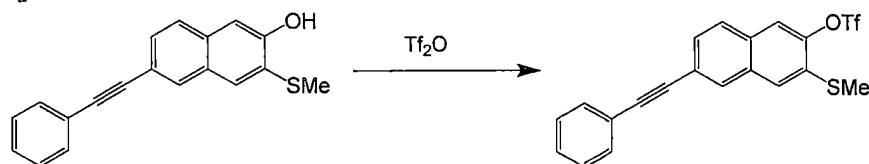
之1.6 mol/L己烷溶液18 mL(29 mmol)後，升溫至室溫，攪拌1小時。將該反應液再次冷卻至-70℃以下，滴加二甲基二硫醚3.10 g(32.9 mmol)後，於室溫下攪拌1.5小時。其後，添加飽和氯化銨水溶液50 mL，以二乙醚萃取3次，以飽和食鹽水50 mL清洗3次，以無水硫酸鎂乾燥後，濃縮乾固，獲得粗製固體。使該粗製固體以丙酮/環己烷再結晶，藉此獲得2-甲氧基-3-甲硫基-6-(苯基乙炔基)萘之白色結晶4.5 g(55%)。

[化59]



於氬環境下，使上述獲得之2-甲氧基-3-甲硫基-6-(苯基乙炔基)萘3.0 g(9.8 mmol)溶解於二氯甲烷70 mL中，一邊攪拌一邊冷卻至-70℃以下，滴加三溴化硼之1 mol/L二氯甲烷溶液10.4 mL(10.4 mmol)後，升溫至室溫，攪拌4小時。其後，於冰浴下添加冰40 g，攪拌5分鐘。將該反應液以二氯甲烷70 mL萃取3次，以飽和食鹽水100 mL清洗3次，以無水硫酸鎂乾燥後，濃縮乾固，獲得粗製固體。將該粗製固體藉由矽膠管柱層析法(甲苯)進行分離精製，獲得白色固體之3-甲硫基-6-(苯基乙炔基)-2-萘酚1.5 g(產率52%)。

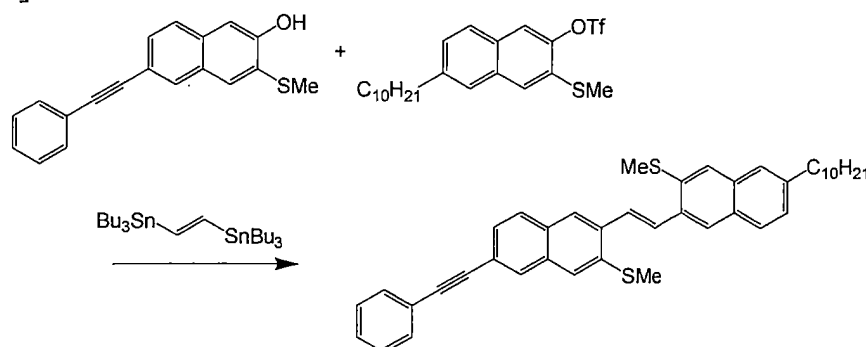
[化60]



使3-甲硫基-6-(苯基乙炔基)-2-萘酚1.4 g(4.8 mmol)溶解於二氯甲烷12 mL中，添加吡啶1.3 mL(16 mmol)，於氬環境下，一邊攪拌一邊冷卻至約0℃，滴加三氟甲磺酸酐1.66 g(5.88 mmol)後，升溫至室溫，攪拌4小時。於該反應液中添加2 N鹽酸水溶液30 mL，加以攪拌

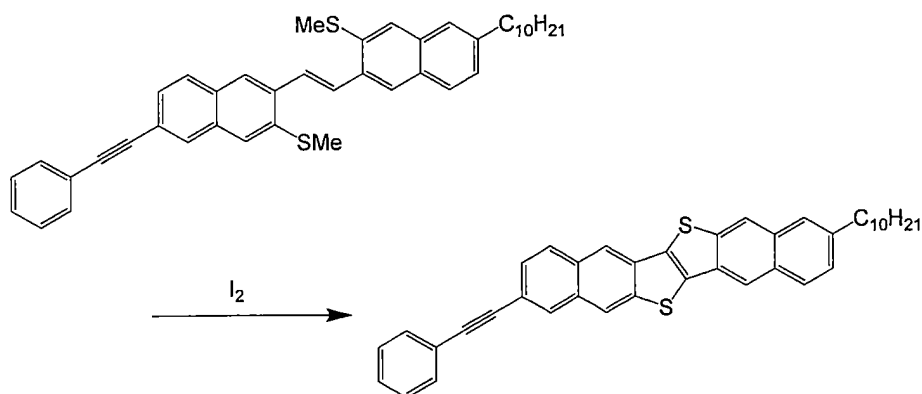
後，以二氯甲烷20 mL萃取3次，以飽和食鹽水100 mL清洗3次，以無水硫酸鎂乾燥後，濃縮乾固，獲得粗製固體。將該粗製固體藉由矽膠管柱層析法(環己烷/氯仿=90/10~80/20)進行分離精製，獲得白色固體之3-甲硫基-6-(苯基乙炔基)-2-三氟甲磺醯氧基-2-萘酚0.87 g(產率42%)。

[化61]



使3-甲硫基-6-(苯基乙炔基)-2-三氟甲磺醯氧基萘0.70 g(1.7 mmol)與6-癸基-3-甲硫基-2-三氟甲磺醯氧基萘0.77 g(1.7 mmol)溶解於N,N-二甲基甲醯胺13.3 mL中，一邊於室溫下攪拌，一邊通入氮氣，添加四(三苯基膦)鈀(0)0.057 g(0.05 mmol)、反-1,2-雙(三丁基錫)乙烯1.00 g(1.66 mmol)，於氮環境下，於100℃下攪拌46小時。於該反應液中添加水70 mL，以氯仿50 mL萃取3次，以飽和食鹽水100 mL清洗3次，以無水硫酸鈉乾燥後，濃縮乾固，獲得固形物。使該固形物溶解於氯仿150 mL中後，添加金屬清除劑30 g製備漿料。過濾分離漿料而除去，將濾液以無水硫酸鎂乾燥後，濃縮乾固，獲得粗製固體。將該粗製固體藉由矽膠管柱層析法(環己烷/氯仿=90/10~80/20)進行分離精製，獲得白色固體之反-1-[6-(苯基乙炔基)-3-甲硫基萘-2-基]-2-(6-癸基-3-甲硫基萘-2-基)乙烯0.16 g(產率20%)。

[化62]

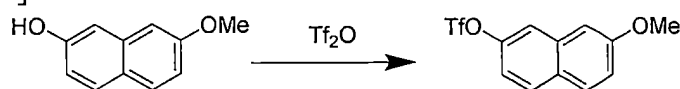


使反-1-(6-(苯基乙炔基)-3-甲硫基萘-2-基)-2-(6-癸基-3-甲硫基萘-2-基)乙烯 0.1 g (0.16 mmol) 溶解於氯仿/乙酸=50/50之混合溶劑 5 mL 中，於氬環境下一邊攪拌一邊添加碘 1.24 g (4.89 mmol)，於回流下攪拌 56 小時。於該反應液中添加氯仿 10 mL，以飽和硫代硫酸鈉水溶液 30 mL 清洗 3 次，以無水硫酸鈉乾燥後，濃縮乾固，獲得固形物。於 240℃ (真空度 10^{-3} Pa) 之條件下對該固形物進行昇華精製，藉此獲得白色固體之 2-(苯基乙炔基)-9-癸基二萘并[2,3-b:2',3'-f]噻吩并[3,2-b]噻吩 24 mg (產率 25%)。

FD-MS: 580.2

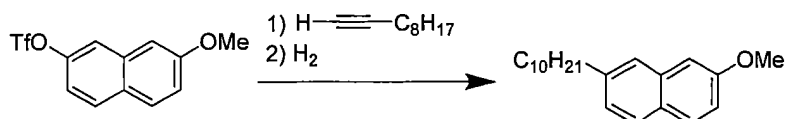
(合成例 5) 化 27 之 (IV-17) 之化合物之合成

[化 63]



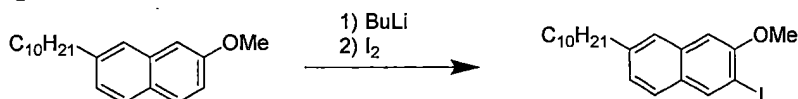
於氬環境下，使 7-甲氧基-2-萘酚 12 g (67 mmol) 溶解於二氯甲烷 500 mL 中後，冷卻至 0℃，於攪拌下滴加吡啶 7.4 mL (94 mmol)、三氟甲磺酸酐 14 (81 mmol)。於 0℃ 下進而攪拌 1.5 小時後，添加飽和碳酸氫鈉水溶液使反應停止。分液而獲取下層，以飽和食鹽水清洗，濃縮乾固而獲得粗製液體。將該液體藉由矽膠管柱層析法(二氯甲烷)進行精製，藉此獲得 7-甲氧基-2-三氟甲磺酰氧基萘 20.5 g (產率 100%)。

[化 64]



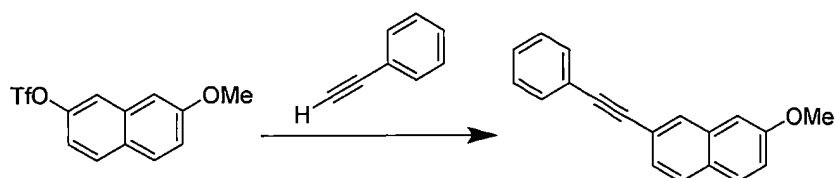
於氬環境下，於7-甲氧基-2-三氟甲磺基萘3.3 g(11 mmol)、碘化銅0.041 g(0.22 mmol)、二氯雙(三苯基磷)鈀(II)0.40 g(0.54 mmol)、三乙胺4.5 mL(32 mmol)中添加四氫呋喃70 mL，通入氬氣10分鐘後，置換為氬環境，滴加1-癸炔4.3 mL(22 mmol)。於室溫下攪拌5小時後，以二氯甲烷稀釋，以水、2 M鹽酸、飽和食鹽水之順序清洗，以無水硫酸鈉乾燥，濃縮乾固而獲得粗製液體。將該液體藉由矽膠管柱層析法(二氯甲烷)進行精製，藉此獲得2-甲氧基-7-(癸炔-1-基)萘。於其中添加四氫呋喃50 mL、鈀碳(10%)0.62 g，通入氬氣10分鐘後，置換為氬環境。於室溫下攪拌85小時後，將反應液過濾，濃縮乾固而獲得粗製液體。將該液體藉由矽膠管柱層析法(二氯甲烷)進行精製，藉此獲得2-甲氧基-7-癸基萘3.2 g(產率100%)。

[化65]



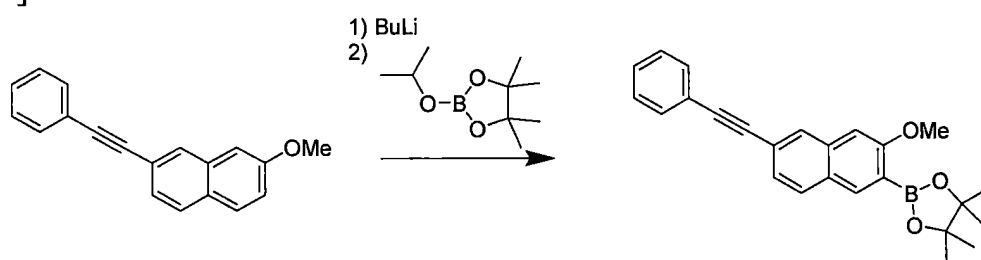
於氬環境下，使2-甲氧基-7-癸基萘7.0 g(24 mmol)溶解於四氫呋喃97 mL中後，冷卻至-70℃，於攪拌下以15分鐘滴加正丁基鋰之1.6 mol/L己烷溶液18 mL(28 mmol)。於0℃下攪拌2小時後，冷卻至-40℃以下，添加溶解於四氫呋喃97 mL中之碘9.0 g(35 mmol)。返回至室溫，攪拌2小時後，添加硫代硫酸鈉水溶液使反應停止。獲取有機層，濃縮乾固後添加二氯甲烷，以水、飽和食鹽水之順序清洗，以無水硫酸鈉乾燥，濃縮乾固而獲得粗製液體。將該液體藉由矽膠管柱層析法(環己烷/二氯甲烷=30/70)進行分離精製，獲得6-癸基-2-碘-3-甲氧基萘7.6 g(產率76%)。

[化66]



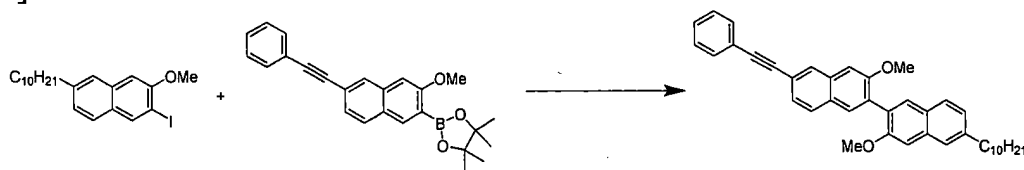
於氬環境下於7-甲氧基-2-三氟甲磺基萘3.3 g(11 mmol)中添加碘化銅0.041 g(0.22 mmol)、二氯雙(三苯基磷)鉀(II)0.40 g(0.54 mmol)、三乙胺4.5 mL(32 mmol)、四氫呋喃70 mL，通入氮氣10分鐘後，置換為氬環境，滴加乙炔基苯1.3 mL(12 mmol)。於室溫下攪拌5小時後，以二氯甲烷稀釋，以水、2 M鹽酸、飽和食鹽水之順序清洗，以無水硫酸鈉乾燥，濃縮乾固而獲得粗製固體。使該固體自環己烷再結晶，獲得2-甲氧基-7-(苯基乙炔基)萘1.6 g(產率58%)。

[化67]



於氬環境下，使2-甲氧基-7-(苯基乙炔基)萘5.4 g(23 mmol)溶解於四氫呋喃180 mL中後，冷卻至-70℃，於攪拌下緩慢滴加正丁基鋰之1.6 mol/L己烷溶液17 mL(27 mmol)。於0℃下攪拌2小時後，冷卻至-40℃以下，於其中添加2-異丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷5.7 mL(27 mmol)。返回至室溫，攪拌1.5小時後，以二氯甲烷稀釋，以水、飽和食鹽水之順序清洗，以無水硫酸鈉乾燥，濃縮乾固而獲得3-甲氧基-6-(苯基乙炔基)萘-2-基硼酸頻哪醇8.8 g(產率100%)。

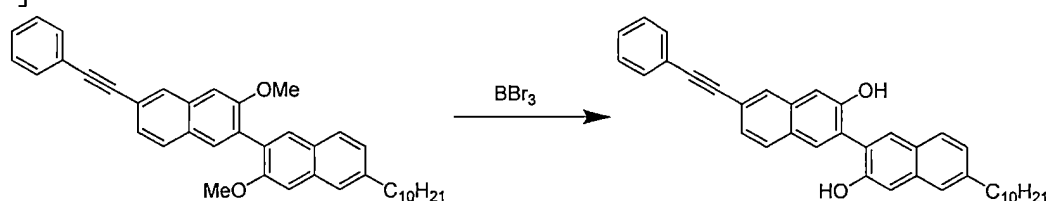
[化68]



於氬環境下使6-癸基-2-碘-3-甲氧基萘6.0 g(14 mmol)、3-甲氧基-

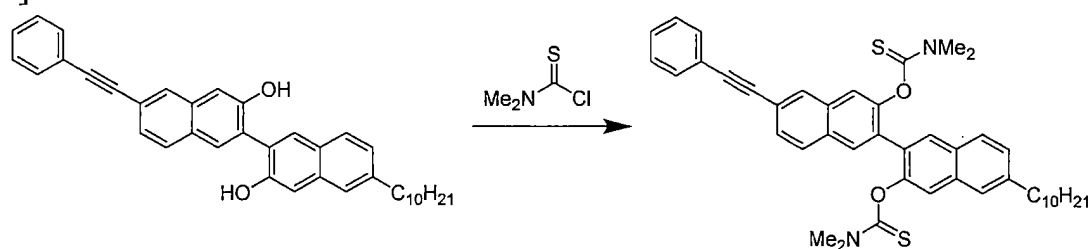
6-苯基乙炔基萘-2-基硼酸頻哪醇4.3 g(14 mmol)、四(三苯基膦)鉀(0)0.64 g(0.7 mmol)溶解於85 mL之四氫呋喃中，於室溫下加以攪拌。於其中添加溶解有碳酸鉀7.8 g(56 mmol)之水溶液42 mL，加熱回流48小時。返回至室溫，濃縮有機層後，以二氯甲烷稀釋，以水、飽和食鹽水之順序清洗，以無水硫酸鈉乾燥，濃縮乾固。將固形物藉由矽膠管柱層析法(環己烷/二氯甲烷=90/10)進行精製，獲得2,2'-(6-苯基乙炔基-6'-癸基-3,3'-二甲氧基)-聯萘5.2 g(產率66%)。

[化69]



於氫環境下，使6-癸基-3,3'-二甲氧基-6'-(苯基乙炔基)-2,2'-聯萘3.0 g(3.7 mmol)溶解於二氯甲烷40 mL中後，冷卻至-70℃，於攪拌下以10分鐘滴加三溴化硼之1.6 mol/L二氯甲烷溶液6.9 mL(19 mmol)。以1小時加熱至室溫後，攪拌1小時。將反應液以水、飽和食鹽水之順序清洗，以無水硫酸鈉乾燥，濃縮乾固，藉此獲得6-癸基-3,3'-二羟基-6'-(苯基乙炔基)-2,2'-聯萘2.9 g(產率100%)。

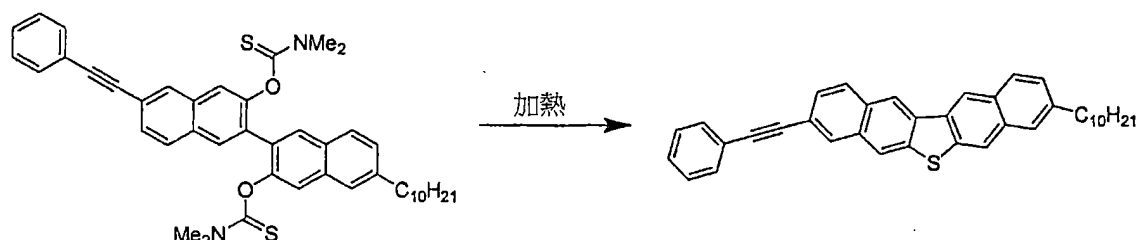
[化70]



於氫環境下，使6-癸基-3,3'-二羟基-6'-(苯基乙炔基)-2,2'-聯萘1.0 g(1.9 mmol)溶解於四氫呋喃8 mL中後，添加三乙胺0.3 mL(2.0 mmol)、4-(N,N-二甲基)胺基吡啶0.2 g(1.9 mmol)、N,N-二甲硫基胺甲醯氯0.9 g(7.6 mmol)，加熱回流24小時。返回至室溫，濃縮有機層後，以二氯甲烷稀釋，以水、飽和食鹽水之順序清洗，以無水硫酸鈉

乾燥，濃縮乾固。將固形物藉由矽膠管柱層析法(環己烷/二氯甲烷=70/30)進行精製，藉此獲得O,O'-6-癸基-3,3'-雙(N,N-二甲硫基胺甲醯基)-6'-(苯基乙炔基)-2,2'-聯萘-3,3'-二基雙(N,N-二甲硫基胺基甲酸酯)0.8 g(產率60%)。

[化71]



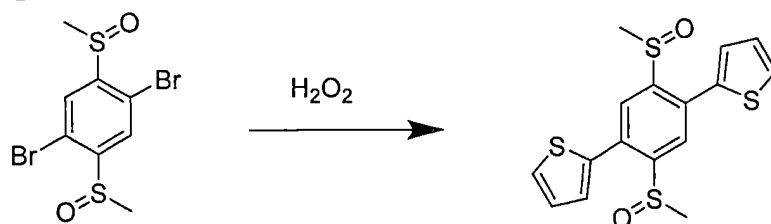
將O,O'-6-癸基-3,3'-雙(N,N-二甲硫基胺甲醯基)-6'-(苯基乙炔基)-2,2'-聯萘-3,3'-二基雙(N,N-二甲硫基胺基甲酸酯)1.0 g(1.4 mmol)於300℃下加熱6小時。返回至室溫，使固形物自甲苯再結晶，藉此獲得3-癸基-9-(苯基乙炔基)二萘并[2,3-b:2',3'-d]噻吩0.55 g(產率73%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.677 (s, 1H), δ 8.663 (s, 1H), δ 8.179 (s, 1H), δ 8.152 (s, 1H), δ 8.094 (s, 1H), δ 7.961-8.016 (m, 2H), δ 7.671 (s, 1H), δ 7.601 (dd, $J = 1.5$ Hz, 8.4 Hz, 1H), δ 7.567-7.605 (m, 2H), δ 7.396 (dd, $J = 1.8$ Hz, 8.4 Hz, 1H), δ 7.367-7.423 (m, 3H), δ 2.821 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), δ 1.617-1.778 (m, 2H), δ 1.271-1.433 (m, 14H), δ 0.898 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H).

FD-MS: $[\text{M}]^+ = 524.3$

(合成例6)化27之(IV-22)之化合物之合成

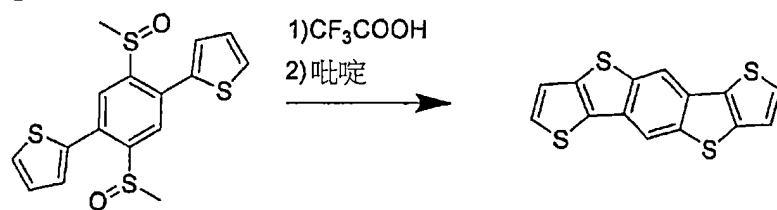
[化72]



於氮環境下，使以Advanced Materials, 2009, 21, 213-216.中記載

之方法合成之1,4-二溴-2,5-雙(甲基硫醚)苯3.2 g(8.9 mmol)溶解於N,N-二甲基甲醯胺45 mL中，一邊於室溫下攪拌，一邊通入氬氣，添加四(三苯基膦)鈦(0)0.31 g(0.27 mmol)、三丁基(2-噻吩基)錫6.3 mL(19.6 mmol)，於氬環境下，於100℃下攪拌46小時。於該反應液中添加水70 mL，以氯仿50 mL萃取3次，以飽和食鹽水100 mL清洗3次，以無水硫酸鈉乾燥後，濃縮乾固而獲得固形物。使該固形物溶解於氯仿150 mL中後，添加金屬清除劑30 g製備漿料。過濾分離漿料而除去，將濾液以無水硫酸鎂乾燥後，濃縮乾固，獲得粗製固體。將該粗製固體藉由矽膠管柱層析法(二氯甲烷=100)進行分離精製，獲得白色固體之2,2'-(2,5-雙(甲基亞磺基)-1,4-伸苯基)二噻吩2.8 g(產率73%)。

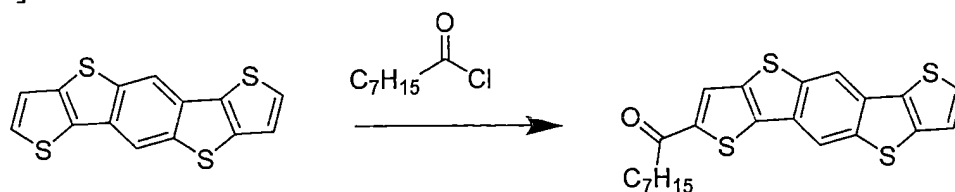
[化73]



於2,2'-(2,5-雙(甲基亞磺基)-1,4-伸苯基)二噻吩2.5 g中添加五氧化二磷0.35 g，添加三氟甲磺酸150 mL，於氬環境下攪拌50 h。將該反應液緩慢添加至冰水800 mL中，以35%鹽酸水加以中和後，藉由過濾獲得黃色固體。對所得黃色固體進行水清洗過濾，進行40℃真空乾燥。

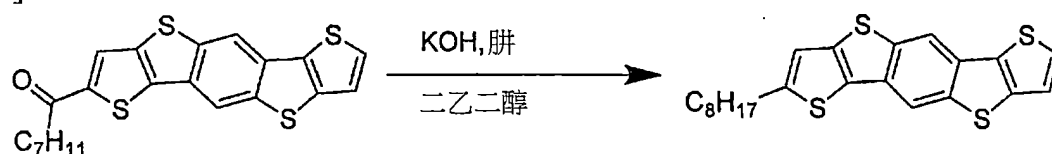
將乾燥所得之黃色固體添加至吡啶300 mL中，於氬環境下於120℃下攪拌28 h。將該反應液濃縮後，添加至丙酮500 mL中，過濾分離析出物，添加氯仿，移送至分液漏斗，將有機層以水、食鹽水進行分液清洗，以硫酸鎂乾燥，濃縮。使析出物溶解於二氯甲烷中，藉由矽膠管柱法(溶劑組成為環己烷：二氯甲烷=50：50至0：100之梯度)進行分離精製，獲得黃色固體之二噻吩并[2,3-d:2',3'-d']苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(以下：TTBDT)0.34 g(產率20%)。

[化74]



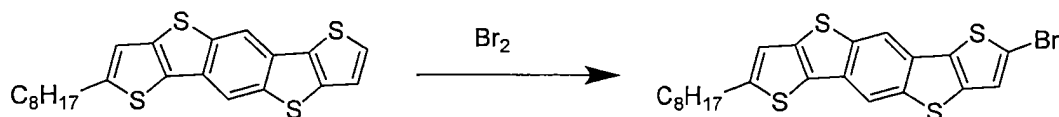
於氬環境下於TTBDT(1.0 g, 3.3 mmol)中添加脫水二氯甲烷180 mL, 攪拌30分鐘。其次一邊自-20冷卻至-30℃, 一邊一面確認內溫一面以小份添加氯化鋁(1.82 g, 13.2 mmol), 於-70℃下滴加辛醯氯(0.54 g, 3.3 mmol), 攪拌5小時後, 將反應液升溫至0℃, 添加水使反應停止。添加二氯甲烷, 移送至分液漏斗, 將有機層以水、食鹽水進行分液清洗, 以硫酸鎂乾燥, 濃縮。將析出物藉由矽膠管柱法(溶劑組成為環己烷: 氯仿=100: 0至50: 50之梯度)進行分離精製, 獲得黃色固體之2-(辛-1-酮)-TTBDT 0.4 g(產率28%)。

[化75]



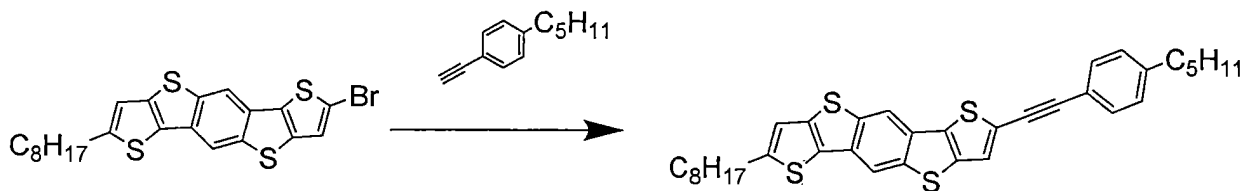
於2-(辛-1-酮)-TTBDT(1.27 g, 3.0 mmol)、氫氧化鉀(0.51 g, 7.8 mmol)中添加二乙二醇120 mL, 繼而添加一水合胼(0.95 g, 18.9 mmol)一邊通入氮一邊攪拌。其後於氮環境下升溫至195℃, 攪拌20小時。冷卻至室溫後, 於反應液中添加水使反應停止。將反應液中析出之固形物以水、甲醇之順序清洗。於清洗後之固形物中添加二氯甲烷, 移送至分液漏斗, 將有機層以水、食鹽水進行分液清洗, 以硫酸鎂乾燥, 濃縮。使析出物溶解於二氯甲烷中, 進行矽膠管柱法(溶劑組成為己烷: 二氯甲烷=80: 20)精製, 獲得2-辛基-TTBDT 1.06 g(產率85%)。

[化76]



使2-辛基-TTBDT 1.18 g(2.85 mmol)溶解於80 mL之氯仿中後冷卻至0℃，以20分鐘滴加溴0.97 mL(3.56 mmol)。於0℃下進而攪拌0.5小時後，升溫至室溫，攪拌3小時使反應停止。添加0.5 M硫代硫酸鈉水溶液水進行分液，獲取下層，濃縮乾固而獲得粗製固體。使該固體自丙酮/THF混合溶劑再結晶，獲得2-溴-7-辛基-TTBDT之白色結晶0.51 g(產率36%)。

[化77]



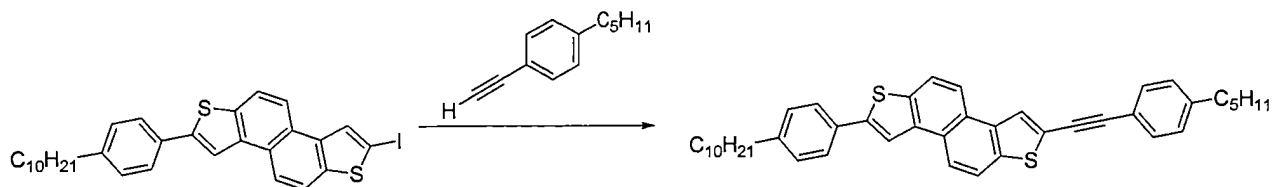
於氬環境下，於碘化銅0.005 g(0.02 mmol)、四(三苯基膦)鈀(0)0.060 g(0.0052 mmol)、2-溴-7-辛基-TTBDT 0.32 g(0.64 mmol)中添加四氫呋喃15 mL、三乙胺0.6 mL，於室溫下攪拌。於反應液中添加對乙炔基戊基苯0.2220 g(1.29 mmol)，於60℃下攪拌12小時。添加氯仿50 mL，進行水洗後，以硫酸鎂乾燥有機相，蒸餾除去溶劑。將所得固形物成分藉由熱時矽膠管柱層析法(環己烷)進行分離精製，進而以丙酮再結晶，藉此獲得2-(辛基)-7-(4-(戊基苯基)乙炔基)-TTBDT 153 mg(產率41.0%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.11 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.43 (d, 2H), 7.20 (d, 2H), 7.11 (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 2.612-2.691 (m, 4H), 1.585-1.648 (m, 4H), 1.383-1.510 (m, 14H), 0.931-0.864 (m, 6H)

FD-MS: $[\text{M}]^+ = 584.2$

(合成例7)化29之(IV-42)之化合物之合成

[化78]



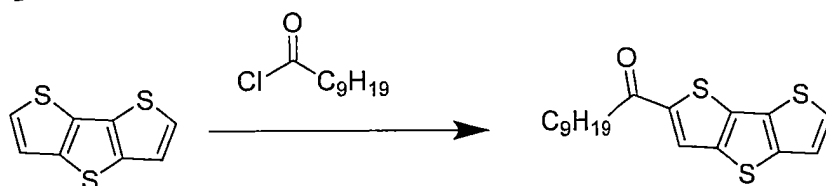
於氬環境下，於碘化銅0.0033 g(0.017 mmol)、四(三苯基膦)鈀(0)0.030 g(0.0026 mmol)、2-(4-癸基苯基)-7-碘-萘并[2,1-b:6,5-b']二噻吩0.206 g(0.354 mmol)中添加四氫呋喃6 mL、三乙胺0.3 mL，於室溫下攪拌。於反應液中添加對乙炔基戊基苯0.0887 g(0.515 mmol)，於60℃下攪拌4小時。添加氯仿50 mL，水洗後，以硫酸鎂乾燥有機相，蒸餾除去溶劑。將所得固形物成分藉由熱時矽膠管柱層析法(己烷)進行分離精製，獲得2-(4-癸基苯基)-7-(4-(戊基苯基)乙炔基)-萘并[2,1-b:6,5-b']二噻吩204 mg(產率92.0%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.332 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), δ 8.175-8.214 (m, 3H), δ 7.991 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), δ 7.932 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), δ 7.721 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), δ 7.515 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), δ 7.286 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), δ 7.213 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 2.612-2.691 (m, 4H), 1.585-1.648 (m, 4H), 1.383-1.503 (m, 18H), 0.931-0.864 (m, 6H).

FD-MS: $[\text{M}]^+ = 626.3$

(合成例8)化29之(IV-41)之化合物之合成

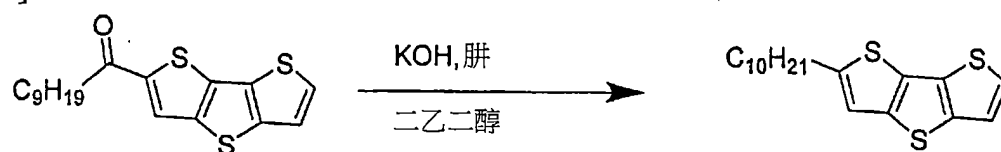
[化79]



於氬環境下，添加二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩(1.09 g, 5.57 mmol)、脫水二氯甲烷85 mL、癸酰氯(1.15 mL, 5.67 mmol)，攪拌30分鐘。其次冷卻至0℃，一面確認內溫一面以小份添加氯化鋁(0.90 g, 6.73 mmol)。於室溫下攪拌1.5小時後，將反應液冷卻至0℃，添加水使反應停止。添加二氯甲烷，移送至分液漏斗，將有機層以水、食

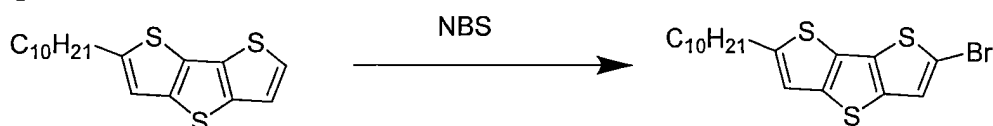
鹽水進行分液清洗，以硫酸鎂乾燥，濃縮。將析出物以己烷清洗，獲得1-(二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩-2-基)癸-1-酮1.91 g(產率98%)。

[化80]



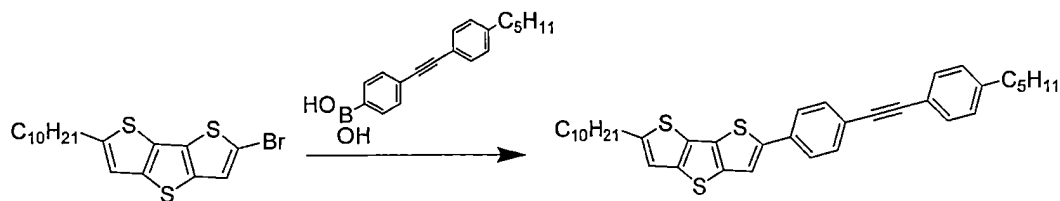
於1-(二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩-2-基)癸-1-酮(0.10 g, 0.29 mmol)、氫氧化鉀(0.36 g, 6.36 mmol)中添加二乙二醇3 mL，繼而添加一水合肼(0.5 mL, 10.3 mmol)一邊通入氮一邊攪拌。其後於氮環境下升溫至125℃，攪拌20小時。冷卻至室溫後，於反應液中添加水使反應停止。將反應液中析出之固形物以水、甲醇之順序清洗。於清洗後之固形物中添加二氯甲烷，移送至分液漏斗，將有機層以水、食鹽水進行分液清洗，以硫酸鎂乾燥，濃縮。使析出物溶解於二氯甲烷中，進行矽膠管柱法(溶劑組成為己烷：二氯甲烷=80：20)精製，獲得2-癸基二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩0.03 g(產率28%)。

[化81]



於2-癸基二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩(0.26 g, 0.77 mmol)中添加氯仿3 mL、乙酸3 mL加以攪拌。將反應液冷卻至0℃後，於遮光下一面確認內溫一面以小份添加N-溴丁二醯亞胺(0.15 g, 0.83 mmol)。於室溫下攪拌2.5小時後，將反應液冷卻至0℃，添加以冰水冷卻之碳酸氫鈉水溶液，使反應停止。添加氯仿，移送至分液漏斗，將有機層以水、食鹽水進行分液清洗，以硫酸鎂乾燥，濃縮。將固形物於60℃下進行真空乾燥，獲得2-溴-6-癸基二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩(0.31 g, 0.74 mmol)(產率97%)。

[化82]



於氬環境下於2-溴-6-癸基二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩(0.15 g, 0.36 mmol)、四(三苯基膦)鈀(0)(0.42 g, 0.03 mmol)、以與 *Angewandte Chemie, International Edition*, 51(11), 2623-2627 (2012)相同之條件下獲得之(4-((4-戊基苯基)乙炔基)苯基)硼酸(0.13 g, 0.43 mmol)中添加脫水四氫呋喃8 mL, 加以攪拌。其次緩慢添加通入氬之2 M之碳酸鈉水溶液0.7 mL後, 將反應液升溫至60℃, 攪拌17小時。冷卻至室溫後, 於反應液中添加水使反應停止。添加氯仿, 移送至分液漏斗, 將有機層以水、食鹽水進行分液清洗, 以硫酸鎂乾燥, 濃縮。使析出物溶劑於氯仿中, 進行矽膠管柱法(溶劑組成為己烷:二氯甲烷=80:20至50:50之梯度)精製。使固形物溶解於加熱至50℃之丙酮中後, 添加金屬清除劑加以攪拌, 過濾分離金屬清除劑而除去, 自濾液再結晶, 藉此獲得2-癸基-6-(4-((4-戊基苯基)乙炔基)苯基)二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩0.04 g(產率19%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.601 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), δ 7.535 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), δ 7.520 (s, 1H), δ 7.458 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), δ 7.172 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), δ 6.979 (s, 1H), δ 2.908 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), δ 2.620 (t, $J = 7.65$ Hz, 2H), δ 1.778-1.690 (m, 2H), 1.675-1.559 (m, 2H), 1.378-1.269 (m, 20H), 0.919-0.858 (m, 6H).

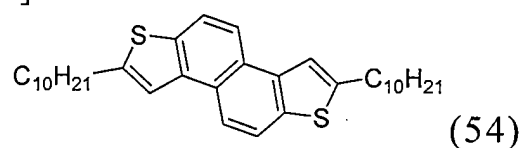
FD-MS: $[\text{M}]^+ = 582.2$

(比較合成例1)二烷基取代之化合物之合成

於合成例1之2-癸基萘并[2,1-b:6,5-b']二噻吩之合成中, 將反應中所得之粗製物藉由矽膠管柱層析法(己烷/氯仿=95/5)進行分離精製, 獲得作為副產物之通式(54)所表示之2,7-二癸基萘并[2,1-b:6,5-b']二噻吩

吩0.386 g。

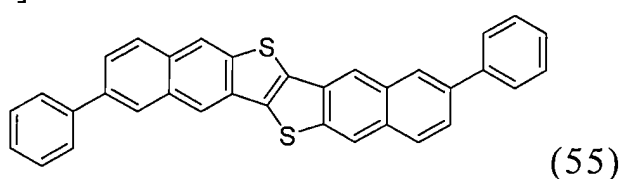
[化83]



(比較合成例2)二苯基取代之化合物之合成

依據國際公開第2012/115236號小冊子中記載之合成方法，獲得通式(55)所表示之2,9-二苯基二萘并[2,3-b:2',3'-f]噻吩并[3,2-b]噻吩。

[化84]



以下，藉由實施例，進而詳細說明本發明，但本發明並不限定於該等。

(實施例1)合成例1之化合物之有機電晶體特性評價

(化合物之溶解性之評價)

將以合成例1中所得之化合物之濃度成為0.4質量%之方式製備之對二甲苯溶液加熱至60℃，使化合物完全溶解。將該溶液於室溫下保存1日後，以目視確認析出物之有無，確認無析出物。將如此獲得之溶液於下文中稱為“溶解有0.4質量%之合成例1之化合物之對二甲苯溶液”。

再者，關於本發明之化合物之溶解性評價，於無析出物之情形時記為○，於有析出物之情形時記為×，其結果示於表1。

(TC型電晶體之製造與其評價)

如下所述製造圖1所示之TC型電晶體。首先，將玻璃基板以中性洗劑水溶液、蒸餾水、丙酮、乙醇之順序進行超音波清洗(各30分鐘×3次)後，以濺鍍法將鉑製膜(膜厚：30 nm)製作閘極電極。其次，將

具備該鉑閘極電極之玻璃基板設置於熱CVD裝置(Nippon parylene製造，LABCOTERPDS2010)上，於特定條件下，製作膜厚1 μm 之二氯-二-對二甲苯之聚合膜(對二甲苯聚合物膜)作為閘極絕緣層。將如此獲得之基板於下文中稱為“具備閘極電極與閘極絕緣層之玻璃基板”。

其次，於該“具備閘極電極與閘極絕緣層之玻璃基板”上滴加“溶解有0.4質量%之合成例1之化合物之對二甲苯溶液”0.05 μL ，製作半導體層(通道層)。繼而，於形成有該半導體層之基板上經由金屬遮罩將金進行圖案蒸鍍(於 4×10^{-6} Torr下真空蒸鍍)，藉此製作源極・汲極電極(膜厚：30 nm，通道長度(L)/通道寬度(W)：100 μm /1000 μm)。

如此獲得之電晶體之評價係藉由於大氣環境下，使用數位萬用表(SMU237，Keithley製造)，對閘極電極掃描施加電壓(V_{sg} ：+40～-60 V)，測定源極・汲極電極間之電流(I_{d})。製造，對源極・汲極電極間施加之電壓(V_{sd})為-80 V。其結果，遷移率為1.1。再者，遷移率係使用下述(iii)式，自 $\sqrt{I_{\text{d}}-V_{\text{sg}}}$ 之斜度而求得。單位為 cm^2/Vs 。

[數3]

$$I_{\text{d}} = (W/2L) \cdot C \cdot \mu \cdot (V_{\text{sg}} - V_{\text{T}})^2 \quad (\text{iii})$$

(式中， μ 表示遷移率，C表示閘極絕緣層之每單位面積之電容， V_{T} 表示閘極閾值電壓)

(底部接觸(BC)型電晶體之製造與其評價)

圖2所示之BC型電晶體係以如下方式製造。

於上述“具備閘極電極與閘極絕緣層之玻璃基板”上經由金屬遮罩將金進行圖案蒸鍍(於 4×10^{-6} Torr下真空蒸鍍)，藉此形成源極・汲極電極(膜厚：30 nm，通道長度(L)/通道寬度(W)：100 μm /1000 μm)。其次，將形成有該源極・汲極電極之基板浸漬於調整為0.08質量%之五氟苯硫酚之乙醇溶液中1小時後，以乙醇沖洗，繼而，將“溶

解有0.4質量%之合成例1之化合物之對二甲苯溶液” 0.05 μL 滴加至上述源極電極與汲極電極間，製作半導體層(通道層)。

關於如此獲得之電晶體，藉由上述方法評價其特性，其結果，遷移率為1.8。

(實施例2)合成例2之化合物之有機電晶體特性評價

除使用合成例2中所得之化合物代替合成例1中所得之化合物作為有機半導體層之材料以外，以與實施例1相同之方式，製作TC及BC型電晶體，進行其特性評價。結果示於表1。

(實施例3)合成例3之化合物之有機電晶體特性評價

除使用合成例3中所得之化合物代替合成例1中所得之化合物作為有機半導體層之材料以外，以與實施例1相同之方式，製作TC及BC型電晶體，進行其特性評價。結果示於表1。

(實施例4)合成例4之化合物之有機電晶體特性評價

除使用合成例4中所得之化合物代替合成例1中所得之化合物作為有機半導體層之材料以外，以與實施例1相同之方式，製作TC及BC型電晶體，進行其特性評價。結果示於表1。

(實施例5)合成例5之化合物之有機電晶體特性評價

除使用合成例5中所得之化合物代替合成例1中所得之化合物作為有機半導體層之材料以外，以與實施例1相同之方式，製作TC及BC型電晶體，進行其特性評價。結果示於表1。

(實施例6)合成例6之化合物之有機電晶體特性評價

除使用合成例6中所得之化合物代替合成例1中所得之化合物作為有機半導體層之材料以外，以與實施例1相同之方式，製作TC及BC型電晶體，進行其特性評價。結果示於表1。

(實施例7)合成例7之化合物之有機電晶體特性評價

除使用合成例7中所得之化合物代替合成例1中所得之化合物作

為有機半導體層之材料以外，以與實施例1相同之方式，製作TC及BC型電晶體，進行其特性評價。結果示於表1。

(實施例8)合成例8之化合物之有機電晶體特性評價

除使用合成例8中所得之化合物代替合成例1中所得之化合物作為有機半導體層之材料以外，以與實施例1相同之方式，製作TC及BC型電晶體，進行其特性評價。結果示於表1。

(比較例1)

除使用比較合成例1中所得之化合物代替合成例1中所得之化合物作為有機半導體層之材料以外，以與實施例1相同之方式，進行化合物之溶解性及電晶體特性之評價。結果示於表1。

(比較例2)

除使用比較合成例2中所得之化合物代替合成例1中所得之化合物作為有機半導體層之材料以外，以與實施例1相同之方式，評價化合物之溶解性，結果該化合物不溶於對二甲苯，無法製作電晶體。

[表1]

	化合物之溶解性	遷移率(TC型)	遷移率(BC型)	遷移率BC/遷移率TC
實施例1	○	1.8	2.8	1.56
實施例2	○	1.1	1.8	1.64
實施例3	○	0.9	1.6	1.78
實施例4	○	3.0	5.0	1.67
實施例5	○	2.2	3.4	1.55
實施例6	○	1.1	1.8	1.63
實施例7	○	0.9	1.1	1.22
實施例8	○	0.3	0.5	1.67
比較例1	○	0.04	0.01	0.25
比較例2	×	無法評價	無法評價	-

自表1可知，本發明之化合物之溶劑溶解性優異，於以濕式法簡便形成半導體層之TC型電晶體及BC型電晶體之任一情形中，均顯示高於比較例1所示之公知慣用之化合物之遷移率。進而令人驚訝的是，於先前難以表現特性之BC型電晶體中，亦表現高於TC型電晶體

之特性。根據以上內容可明確，本發明之化合物如上所述，於實用上具有較佳性能，與公知慣用之化合物相比更優異。

[產業上之可利用性]

本發明之化合物可用作有機半導體，可用於使用該有機半導體材料作為有機半導體層之有機電晶體。

【符號說明】

- 1 基板
- 2 閘極電極
- 3 閘極絕緣層
- 4 有機半導體
- 5 源極電極
- 6 汲極電極

公 告 本

發 明 摘 要

C07D 485/04 (2006.01)
 485/04
 485/04
 333/50
 51/30

※ 申請案號： 104107916

※ 申請日： 104.3.12

※ IPC 分類：H01L 51/30

【發明名稱】

化合物與含有其之有機半導體材料、有機半導體墨水及有機電
晶體

【中文】

本發明之課題在於提供一種對溶劑之溶解性優異，即使不經由複雜之製程亦可容易地提供高遷移率之膜之化合物及使用其之有機半導體材料，進而提供一種可簡便地製作實用性構成之有機電晶體之有機半導體墨水。包含具有特定之取代基之液晶原基骨架之化合物之溶劑溶解性優異，故而具有作為有機半導體墨水之適應性，無需繁雜之熱處理，以簡便之濕式法即可解決上述課題。

【英文】

無

圖式

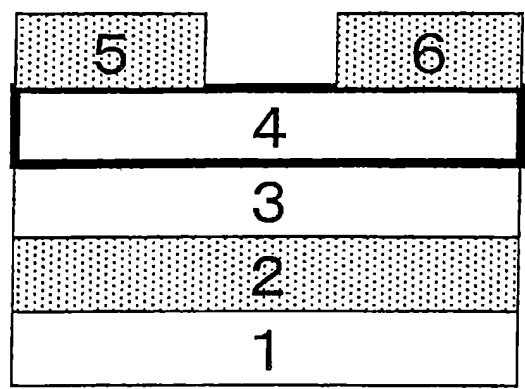


圖1

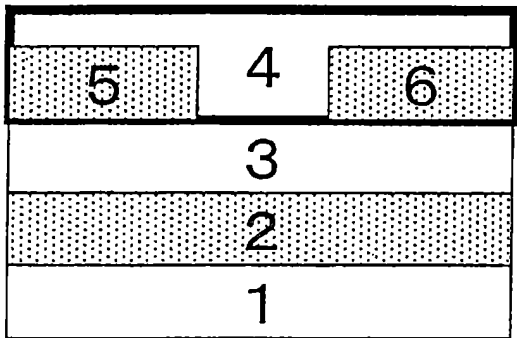


圖2

【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)。

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

圖1係頂部接觸型電晶體之概念圖。

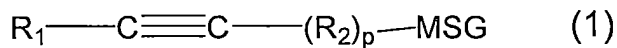
圖2係底部接觸型電晶體之概念圖。

【實施方式】

即，本發明係包含以下項目。

1.一種化合物，其係通式(1)所表示者，

[化1]



(R₁表示芳香族烴基或雜芳環基，該芳香族烴基及該雜芳環基中之1個或2個以上之氫原子可經非環式或環式之碳原子數1~20之烷基、鹵素基、芳香族烴基、雜芳環基或腈基取代，作為該烷基，該烷基中之1個或2個以上之-CH₂-可任意地，以氧原子、硫原子及氮原子不直接鄰接之方式，經-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-、-COO-、-S-、-SO₂-、-SO-、-NH-、-NR'-或-C≡C-取代，該烷基中之1個或2個以上之氫原子可任意地經鹵素基或腈基取代(其中，R'表示碳原子數1~20之非環式或環式烷基)；

R₂表示伸苯基(-C₆H₄-)，p表示0或1之整數；

MSG係

(a)選自通式(2)至(10)中之液晶原基骨架(其中不包括芳香族烴、化學式(11)、化學式(13)、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩及三噻吩之情形)

或，

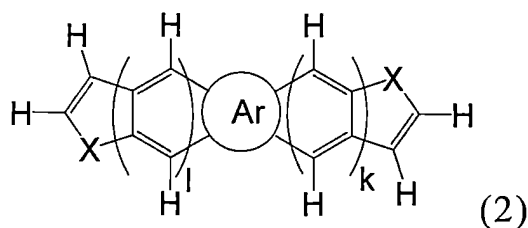
(b)選自由化學式(11)、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、三噻吩及通式(12)所組成之群中之液晶原基骨架，

於MSG為(a)選自通式(2)至(10)中之液晶原基骨架(其中不包括芳香族烴、化學式(11)、化學式(13)、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩及三噻吩之情形)之情形時，該MSG之氫原子中之一個經R₁-C≡C-(R₂)_p-基

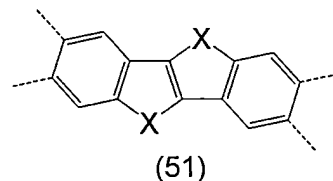
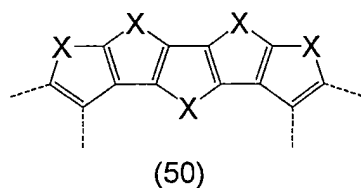
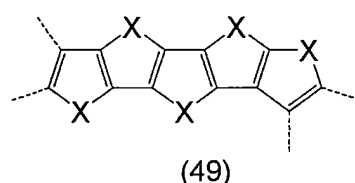
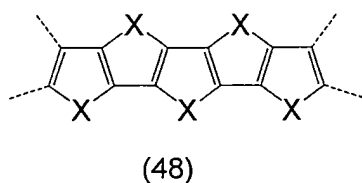
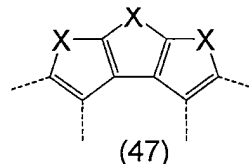
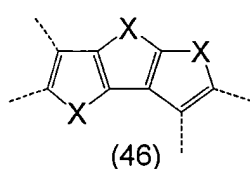
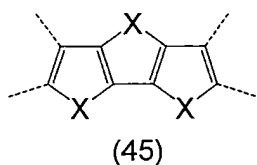
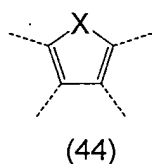
取代，其以外之氫原子可經鹵素基、非環式或環式之碳原子數1~20之烷基、具有碳原子數1~20之烷基作為取代基之芳香族烴基或腈基取代，該烷基中之1個或2個以上之-CH₂-可任意地，以氧原子、硫原子及氮原子不直接鄰接之方式，經-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-、-COO-、-S-、-SO₂-、-SO-、-NH-、-NR'-或-C≡C-取代，該烷基中之1個或2個以上之氫原子可任意地經鹵素基或腈基取代(其中，R'表示碳原子數1~20之非環式或環式烷基)，

於MSG為(b)選自由化學式(11)、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、三噻吩及通式(12)所組成之群中之液晶原基骨架之情形時，兩個末端之環中的一個環之氫原子經R₁-C≡C-(R₂)_p-基取代，另一個環之氫原子經非環式或環式之碳原子數2~20之烷基、可經碳原子數2~20之烷基取代之芳香族烴基、或可經碳原子數2~20之烷基取代之雜芳環基取代，其以外之氫原子可經非環式或環式之碳原子數2~20之烷基、可經碳原子數2~20之烷基取代之芳香族烴基、可經碳原子數2~20之烷基取代之雜芳環基、三烷基矽烷基乙炔基、鹵素基或腈基取代，該烷基中之1個或2個以上之-CH₂-可任意地，以氧原子、硫原子及氮原子不直接鄰接之方式，經-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-、-COO-、-S-、-SO₂-、-SO-、-NH-、-NR'-或-C≡C-取代，該烷基中之1個或2個以上之氫原子可任意地經鹵素基或腈基取代(其中，R'表示碳原子數1~20之非環式或環式烷基))

[化2]



[化3]



(1及X與上述含義相同)。

- 2.一種有機半導體材料，其係含有如1.之化合物者。
- 3.一種有機半導體墨水，其係含有如1.之化合物者。
- 4.一種有機半導體裝置，其係使用有如2.之有機半導體材料者。
- 5.一種有機電晶體，其係使用有如2.之有機半導體材料者。

(通式(1)所表示之化合物)

通式(1)所表示之化合物係於具有特定結構之液晶原基骨架上經由單鍵或伸苯基而間接有三鍵(乙炔部位)之化合物。液晶原基骨架具有上述通式(2)~(12)所表示之基之特徵。

又，本化合物之 R_1 、 R_2 、 p 及MSG(液晶原基)分別表示以下內容。

R_1 ：表示芳香族烴基或雜芳環基，該芳香族烴基及該雜芳環基中之1個或2個以上之氫原子可經非環式或環式之碳原子數1~20之烷基、鹵素基、芳香族烴基、雜芳環基或腈基取代，作為該烷基，該烷基中之1個或2個以上之 $-CH_2-$ 可任意地，以氧原子、硫原子及氮原子不直接鄰接之方式，經 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代，該烷基中之1個或2個以

上之氫原子可任意地經鹵素基或腈基取代(其中，R'表示碳原子數1～20之非環式或環式烷基)。

R₂表示伸苯基(-C₆H₄-)。

又，p表示0或1之整數。

進而，MSG係選自上述通式(2)至(12)中之液晶原基骨架，

於MSG為(2)至(10)之情形(其中，不包括芳香族烴、化學式(11)、化學式(13)、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩及三噻吩之情形)時，該MSG之氫原子中之一個經R₁-C≡C-(R₂)_p-基取代，其以外之氫原子可經鹵素基、非環式或環式之碳原子數1～20之烷基、具有碳原子數1～20之烷基作為取代基之芳香族烴基或腈基取代，該烷基中之1個或2個以上之-CH₂-可任意地，以氧原子、硫原子及氮原子不直接鄰接之方式，經-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-、-COO-、-S-、-SO₂-、-SO-、-NH-、-NR'-或-C≡C-取代，該烷基中之1個或2個以上之氫原子可任意地經鹵素基或腈基取代(其中，R'表示碳原子數1～20之非環式或環式烷基)，

又，於MSG為選自由化學式(11)、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、三噻吩及通式(12)所組成之群中之液晶原基骨架之情形時，兩個末端之環中的一個環之氫原子經R₁-C≡C-(R₂)_p-基取代，另一個環之氫原子經非環式或環式之碳原子數2～20之烷基、可經碳原子數2～20之烷基取代之芳香族烴基、或可經碳原子數2～20之烷基取代之雜芳環基取代，其以外之氫原子可經非環式或環式之碳原子數2～20之烷基、可經碳原子數2～20之烷基取代之芳香族烴基、可經碳原子數2～20之烷基取代之雜芳環基、三烷基矽烷基乙炔基、鹵素基或腈基取代，該烷基中之1個或2個以上之-CH₂-可任意地，以氧原子、硫原子及氮原子不直接鄰接之方式，經-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-、-COO-、-S-、-SO₂-、-SO-、-NH-、-NR'-或-C≡C-取代，該烷基中之1個或2個以

上之氫原子可任意地經鹵素基或腈基取代(其中，R'表示碳原子數1~20之非環式或環式烷基)。

首先對R₁加以說明。R₁表示芳香族烴基或雜芳環基，其1個或2個以上之氫原子可經非環式或環式之碳原子數1~20之烷基、鹵素基、苯基或萘基等芳香族烴基、噻吩基或呋喃基或吡咯基等雜芳環基、或腈基取代，作為該烷基，該烷基中之1個或2個以上之-CH₂-可任意地，以氧原子、硫原子及氮原子不直接鄰接之方式，經-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-、-COO-、-S-、-SO₂-、-SO-、-NH-、-NR'-或-C≡C-取代，該烷基中之1個或2個以上之氫原子可任意地經鹵素基或腈基取代。其中，R'表示碳原子數1~20之非環式或環式烷基。

具體而言，R₁之芳香族烴基或雜芳環基係：(A-1)未經取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-2)鹵化芳香族烴基或雜芳環基、(A-3)芳香族烴基或雜芳環基以單鍵連結之芳香族烴基或雜芳環基、(A-4)腈化芳香族烴基或雜芳環基、(A-5)碳原子數1~20之直鏈或支鏈烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-6)碳數3~20之脂環式烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-7)碳原子數1~19之烷氧基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-8)碳原子數2~19之烷氧基烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-9)碳原子數2~20之烯基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-10)碳原子數2~20之烷醯基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-11)碳原子數3~20之烷醯基烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-12)碳原子數2~20之烷氧基羰基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-13)碳原子數2~20之烷醯氧基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-14)碳原子數1~19之烷硫基(alkylsulfanyl)取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-15)碳原子數2~19之烷硫基烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-16)碳原子數1~19之烷基磺醯基取代之芳香族烴基或雜芳環基、(A-17)碳原子數2~19之烷基磺醯基烷基取代之芳香族烴基或雜

基、4-正丁氧基丁基、4-正己氧基丁基、4-正辛氧基丁基、4-正癸氧基丁基、4-正十二烷氧基丁基、5-甲氧基戊基、5-乙氧基戊基、5-正丙氧基戊基、5-正戊氧基戊基、6-甲氧基己基、6-乙氧基己基、6-異丙氧基己基、6-正丁氧基己基、6-正己氧基己基、6-正癸氧基己基、4-甲氧基環己基、7-甲氧基庚基、7-乙氧基庚基、7-異丙氧基庚基、8-甲氧基辛基、8-乙氧基辛基、9-甲氧基壬基、9-乙氧基壬基、10-甲氧基癸基、10-乙氧基癸基、10-正丁氧基癸基、11-甲氧基十一烷基、12-甲氧基十二烷基、12-乙氧基十二烷基、12-異丙氧基十二烷基、14-甲氧基十四烷基、環己氧基乙基、環己氧基丙基等。

若具體例示上述進而較佳為之 R_1 ，則作為(A-1)未經取代之芳香族烴基或雜芳環基，可列舉：苯基、萘基、萵基、二氫萵基、蔥基、菲基、稠四苯基、萓基、茈基、蒽基、茈基等未經取代之碳數6~24之單環或多環式芳香族烴基；

吡咯基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、苯并呋喃基、三唑基、苯并三唑基、苯并噻吩基、吡唑基、吡啶基(indoliziny)、喹啉基、異喹啉基、吡嗪基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、吡啶基、噻吩基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、噻二嗪基、嘧二唑基、苯并喹啉基、噻二唑基、吡咯并噻吩基、吡咯并噻吩基、四唑基、嘧二唑基等未經取代之5員環或6員環之雜芳香族基或該雜芳香族基上縮合有苯之多環式雜芳香族基；

作為(A-2)鹵化芳香族烴基或雜芳環基，可列舉：4-氟苯基、2,6-氟苯基、4-氯苯基、2,3,4,5,6-全氟苯基、氟吡啶基、氟吡啶基等上述芳香族烴基或雜芳環基經氟基、氯基、溴基、碘基等鹵素基取代者。

作為(A-3)芳香族烴基或雜芳環基以單鍵連結之芳香族烴基或雜芳環基，可列舉：聯苯基、聯三苯基、聯萘基、聯吡啶基、聯噻吩基、三聯噻吩基、四聯噻吩基、五聯噻吩基、六聯噻吩基、呋喃基苯

基、噻吩基苯基等。

作為(A-5)碳原子數1~20之直鏈或支鏈烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基，可列舉：甲苯基、二甲苯基、乙基苯基、正丙基苯基、異丙基苯基、正丁基苯基、第三丁基苯基、正戊基苯基、正己基苯基、正庚基苯基、正辛基苯基、2-乙基己基苯基、正癸基苯基、十八烷基苯基、5-甲基噻吩基、5-己基噻吩基、5-癸基噻吩基、5-十八烷基噻吩基等。

作為(A-6)碳數1~20之脂環式烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基，可列舉：環己基苯基、4-甲基環己基苯基、4-乙基環己基苯基等。

作為(A-7)碳原子數1~19之烷氧基取代之芳香族烴基或雜芳環基，可列舉：甲氧基苯基、乙氧基苯基、丙氧基苯基、異丙氧基苯基、丁氧基苯基、戊氧基苯基、己氧基苯基、庚氧基苯基、辛氧基苯基、2-乙基己氧基苯基、癸氧基苯基、十二烷氧基苯基、十八烷氧基苯基等。

又，作為(A-8)碳原子數2~19之烷氧基烷基取代之芳香族烴基或雜芳環基，可列舉：4-(2-乙氧基乙基)苯基、4-(2-正己氧基乙基)苯基、4-(2-正庚氧基乙基)苯基、4-(2-正十四烷氧基乙基)苯基、4-(2-環己氧基乙基)苯基、4-(12-乙氧基十二烷基)苯基、4-(環己氧基乙基)苯基、5-(2-乙氧基乙基)噻吩基、5-(2-正十四烷氧基乙基)噻吩基、5-(2-環己氧基乙基)噻吩基、5-(12-乙氧基十二烷基)噻吩基等。

其次，對本發明之通式(1)所表示之化合物之MSG(液晶原基)加以說明。於MSG為選自通式(2)至(10)中之液晶原基骨架(其中，不包括芳香族烴、化學式(11)、化學式(13)、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩及三噻吩之情形)之情形時，該MSG之氫原子中之一個經 $R_1-C\equiv C-(R_2)_p$ -基取代，其以外之氫原子可經鹵素基、非環式或環式之碳原子

數1~20之烷基、具有碳原子數1~20之烷基作為取代基之芳香族烴基或腈基取代，該烷基中之1個或2個以上之-CH₂-可任意地，以氧原子、硫原子及氮原子不直接鄰接之方式，經-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-、-COO-、-S-、-SO₂-、-SO-、-NH-、-NR'-或-C≡C-取代，該烷基中之1個或2個以上之氫原子可任意地經鹵素基或腈基取代(其中，R'表示碳原子數1~20之非環式或環式烷基)，

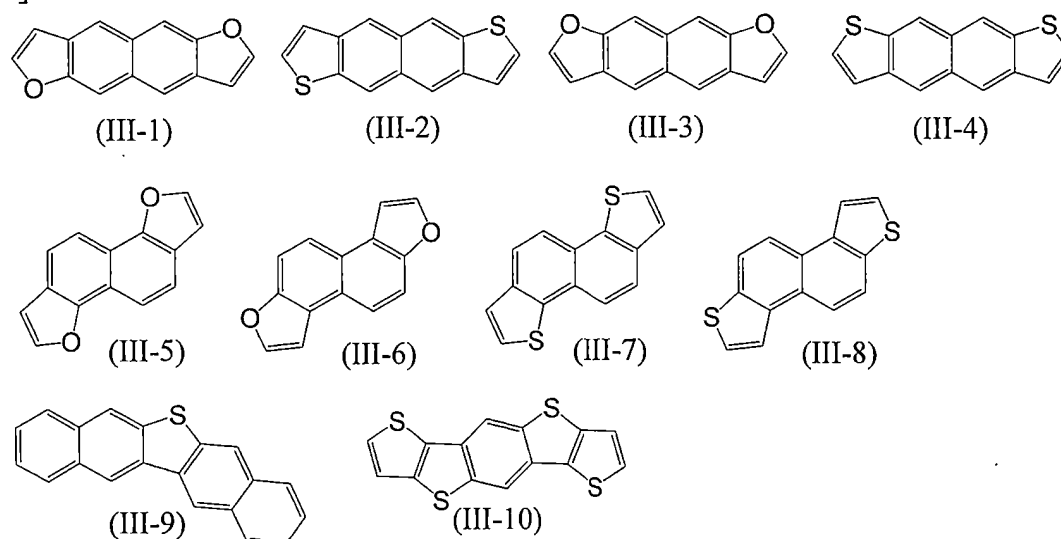
於MSG為選自由化學式(11)、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、三噻吩及通式(12)所組成之群中之液晶原基骨架之情形時，兩個末端之環中的一個環之氫原子經R₁-C≡C-(R₂)_p-基取代，另一個環之氫原子經非環式或環式之碳原子數2~20之烷基、可經碳原子數2~20之烷基取代之芳香族烴基、或可經碳原子數2~20之烷基取代之雜芳環基取代，其以外之氫原子可經非環式或環式之碳原子數2~20之烷基、可經碳原子數2~20之烷基取代之芳香族烴基、可經碳原子數2~20之烷基取代之雜芳環基、三烷基矽烷基乙炔基、鹵素基或腈基取代，該烷基中之1個或2個以上之-CH₂-可任意地，以氧原子、硫原子及氮原子不直接鄰接之方式，經-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-、-COO-、-S-、-SO₂-、-SO-、-NH-、-NR'-或-C≡C-取代，該烷基中之1個或2個以上之氫原子可任意地經鹵素基或腈基取代(其中，R'表示碳原子數1~20之非環式或環式烷基)。

首先，於MSG為選自通式(2)至(10)中之液晶原基骨架(其中，不包括芳香族烴、化學式(11)、化學式(13)、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩及三噻吩之情形)之情形時，具體可例示化17~化19。其中，於化17~化19中，X表示氧原子、硫原子、硒原子。

[化17]

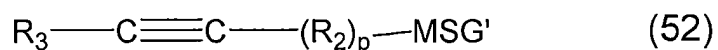
又，自液晶原基骨架之合成、或為獲得製膜性而對液晶原基之氫原子中之一個導入 $R_1-C\equiv C$ -基的容易度而言，進而較佳為液晶原基骨架係以化21表示。

[化21]



又，對作為本發明之化合物之構成成分之上述液晶原基而言，氫原子中之一個經 $R_1-C\equiv C-(R_2)_p$ -基取代，其以外之氫原子可經氟基或氯基或溴基或碘基等鹵素基、腈基、或碳原子數1~20之非環式或環式烷基取代。此處，該烷基中之1個或2個以上之 $-CH_2-$ 可任意地，以氧原子、硫原子及氮原子不直接鄰接之方式，經 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代，該烷基中之1個或2個以上之氫原子可任意地經鹵素基或腈基取代(其中， R' 表示碳原子數1~20之非環式或環式烷基)。

所謂成為本發明之液晶原基之取代基之 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR'-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代之烷基，係：(B-1)碳原子數1~20之直鏈或支鏈烷基、(B-2)碳數3~20之脂環式烷基、(B-3)碳原子數1~19之烷氧基、(B-4)碳原子數2~19之烷氧基烷基、(B-5)碳原子數2~20之烯基、(B-6)碳原子數2~20之烷醯基、(B-7)碳原子數3~20之烷醯基烷基、(B-8)碳原子數2~20



(R₃表示芳香族烴基或雜芳環基，該芳香族烴基及該雜芳環基中之1個或2個以上之氫原子可經非環式或環式之碳原子數1~20之烷基或鹵素基取代，作為該烷基，該烷基中之1個或2個以上之-CH₂-可任意地，以氧原子、硫原子及氮原子不直接鄰接之方式，經-O-、-CH=CH-、-S-、-NH-、-NR'或-C≡C-取代，該烷基中之1個或2個以上之氫原子可任意地經鹵素基或腈基取代(其中，R'表示碳原子數1~20之非環式或環式烷基)；

MSG'係選自上述通式(2)至(10)或上述通式(11)、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、三噻吩中之液晶原基骨架，該MSG'之氫原子中之一個經R₃-C≡C-(R₂)_p-基取代，其以外之氫原子可經非環式或環式之碳原子數1~20之烷基取代，該烷基中之1個或2個以上之-CH₂-可任意地，以氧原子、硫原子及氮原子不直接鄰接之方式，經-O-、-CH=CH-、-S-、-NH-、-NR'-或-C≡C-取代，該烷基中之1個或2個以上之氫原子可任意地經鹵素基或腈基取代(其中，R'表示碳原子數1~20之非環式或環式烷基)；

R₂及p與上述含義相同)

若MSG'之縮環數變多，則存在π共軛擴展而使遷移率變高之傾向，但另一方面對溶劑之溶解性下降。因此，自遷移率與溶解性之平衡考慮，液晶原基之縮環數較佳為2~7，更佳為3~6。

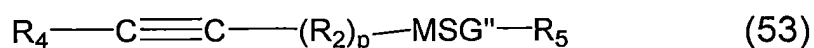
又，若MSG'中含有雜芳環，則存在因高電子密度化而使遷移率變高，此外所得化合物之大氣穩定性提高之傾向。因此，於將本發明之化合物用作有機半導體墨水之情形時，作為該MSG'，較之芳香族烴基，尤佳為雜芳環基。

考慮到以上內容，尤佳之MSG'骨架具體係以上述記載之化20表示。

又，自MSG'骨架之合成、或為獲得製膜性而對MSG'之氫原子中之一個導入 $R_3-C\equiv C-(R_2)_p$ 基的容易度而言，進而較佳之液晶原基骨架係以上述記載之化21表示。

進而，本發明之化合物尤佳為下述通式(53)所表示之化合物。

[化25]



(R_4 表示芳香族烴基或雜芳環基，該芳香族烴基及該雜芳環基中之1個或2個以上之氫原子可經非環式或環式之碳原子數1~20之烷基或鹵素基取代，作為該烷基，該烷基中之1個或2個以上之 $-CH_2-$ 可任意地，以不與氧原子直接鄰接之方式，經-O-取代；

MSG''係選自上述通式(2)至(10)或上述通式(11)、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、三噻吩中之液晶原基骨架，該MSG''之氫原子中之一個經 $R_4-C\equiv C-(R_2)_p$ -基取代，其以外之氫原子中之至少一個經 R_5 取代；

R_5 表示非環式或環式之碳原子數1~20之烷基，該烷基中之1個或2個以上之 $-CH_2-$ 可任意地，以不與氧原子直接鄰接之方式，經-O-取代； R_2 及p與上述含義相同)。

若MSG''之縮環數變多，則存在 π 共軛擴展而使遷移率變高之傾向，但另一方面對溶劑之溶解性下降。因此，自遷移率與溶解性之平衡考慮，液晶原基之縮環數較佳為2~7，更佳為3~6。

又，若MSG''中含有雜芳環，則存在因高電子密度化而使遷移率變高，此外所得化合物之大氣穩定性提高之傾向。因此，於將本發明之化合物用作有機半導體墨水之情形時，作為該MSG''，較之芳香族烴基，尤佳為雜芳環基。

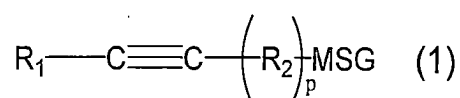
考慮到以上內容，尤佳之MSG''骨架具體係以上述記載之化20表示。

又，自MSG''骨架之合成、或為獲得製膜性而對MSG''之氫原子

申請專利範圍

1. 一種化合物，其係通式(1)所表示者；

[化1]

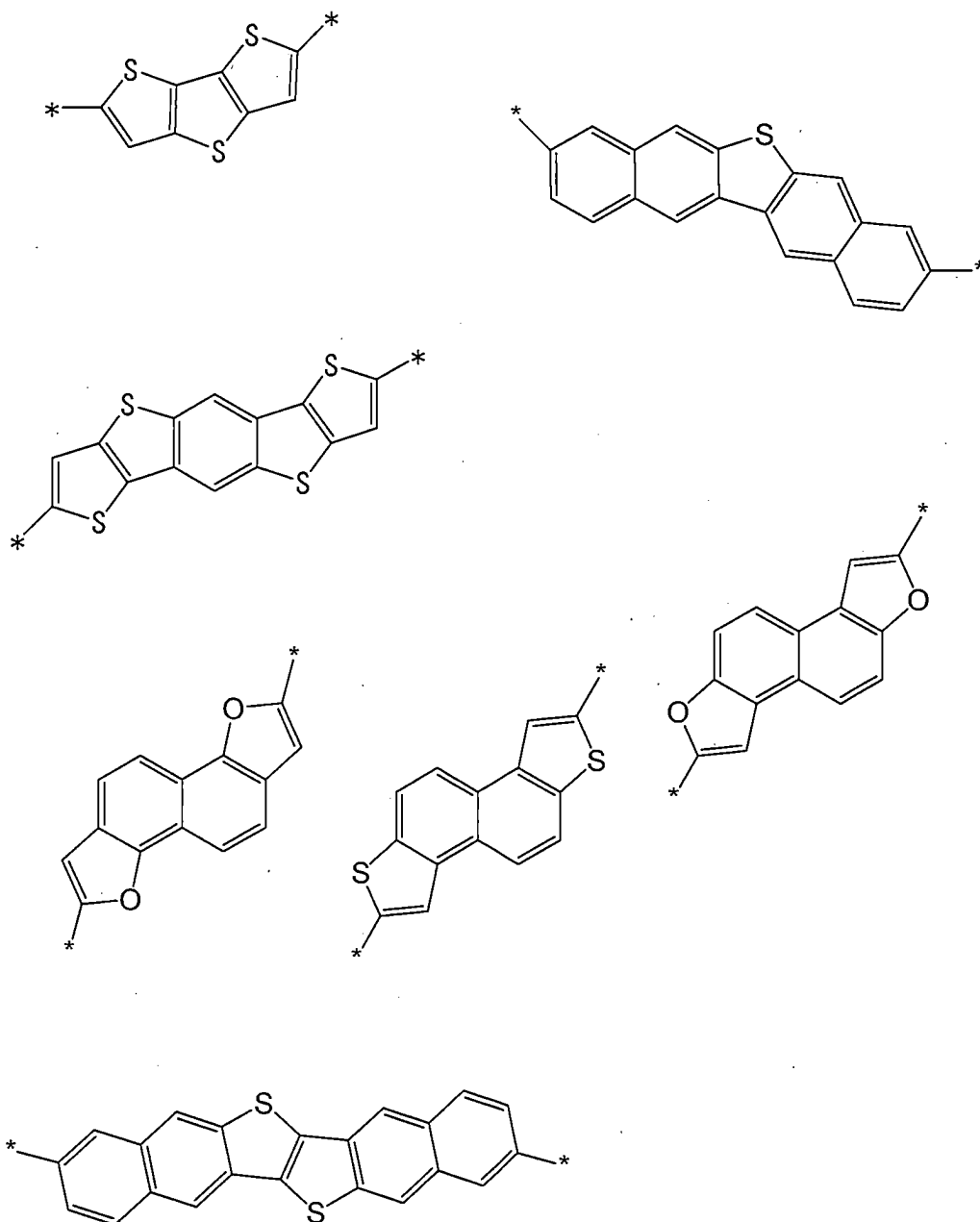


(R₁表示芳香族烴基或雜芳環基，該芳香族烴基及該雜芳環基中之1個或2個以上之氫原子可經非環式或環式之碳原子數1~20之烷基、鹵素基、芳香族烴基、雜芳環基或腈基取代，作為該烷基，該烷基中之1個或2個以上之-CH₂-可任意地，以氧原子、硫原子及氮原子不直接鄰接之方式，經-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-、-COO-、-S-、-SO₂-、-SO-、-NH-、-NR'-或-C≡C-取代，該烷基中之1個或2個以上之氫原子可任意地經鹵素基或腈基取代(其中，R'表示碳原子數1~20之非環式或環式烷基)；

R₂表示伸苯基(-C₆H₄-)，p表示0或1之整數；

MSG係經碳原子數2~20之烷基、或具有作為取代基之碳原子數1~20之烷基之芳香族烴基取代，且選自下式之任一者，

[化2]



(其中 * 表示與 $R_1-C\equiv C-(R_2)_p-$ 、碳原子數 2~20 之烷基、或具有作為取代基之碳原子數 1~20 之烷基之芳香族烴基之鍵結位置)。

2. 一種有機半導體材料，其係含有如請求項 1 之化合物者。
3. 一種有機半導體墨水，其係含有如請求項 1 之化合物者。

4. 一種有機半導體裝置，其係使用有如請求項2之有機半導體材料者。
5. 一種有機電晶體，其係使用有如請求項2之有機半導體材料者。