



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105143231 B

(45)授权公告日 2019.01.22

(21)申请号 201480023312.2

(22)申请日 2014.04.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105143231 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(30)优先权数据
13165368.5 2013.04.25 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.10.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2014/060902 2014.04.22

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/174435 EN 2014.10.30

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72)发明人 T·格斯纳 S-L·苏拉鲁
F·维特纳

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 王丹丹 刘金辉

(51)Int.Cl.
C07D 495/22(2006.01)
H01L 51/30(2006.01)
H01L 51/46(2006.01)

(56)对比文件
CN 101693719 A, 2010.04.14,
WO 2010/052287 A1, 2010.05.14,
CN 101885732 A, 2010.11.17,
Yunbin Hu et al..Core-Expanded
Naphthalene Diimides Fused with Sulfur
Heterocycles and End-Capped with
Electron-Withdrawing Groups for Air-
Stable solution-Processed n-Channel
Organic Thin Film Transistors.《CHEMISTRY
OF MATERIALS》.2011,第23卷1204-1215.

审查员 张英姝

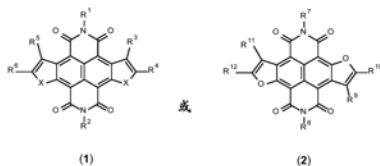
权利要求书1页 说明书30页

(54)发明名称

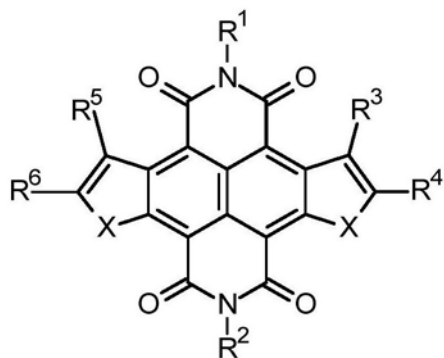
π 扩展茚二酰亚胺的制备及其作为半导体的用途

(57)摘要

本发明提供式(1)或(2)的化合物,和包含这些化合物的电子器件。

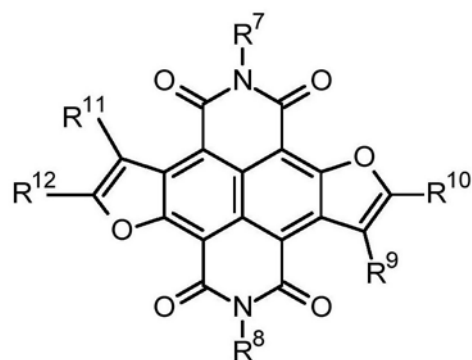


1. 下式的化合物：



(1)

或



(2)

其中：

X为O或NR¹³，

其中R¹³为H，

R¹、R²、R⁷和R⁸相互独立地为C₁₋₂₀烷基或C₆₋₁₄芳基，且

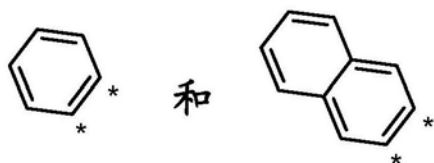
R³和R⁴，

R⁵和R⁶，

R⁹和R¹⁰，

R¹¹和R¹²

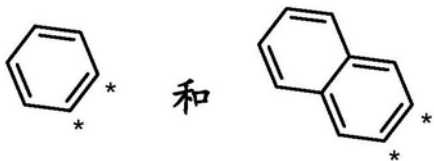
与它们连接的C原子一起形成选自如下的C₅₋₁₄元环体系：



其中用星号标注的C原子为R³和R⁴、R⁵和R⁶、R⁹和R¹⁰、R¹¹和R¹²连接在其上的C原子，

其中：

C₆₋₁₄芳基和选自如下的C₅₋₁₄元环体系：



可被一个或多个选自如下的取代基取代：可被一个或多个卤素取代的C₁₋₁₀烷基和卤素。

2. 包含根据权利要求1的化合物的电子器件。

3. 根据权利要求2的电子器件，其中电子器件为有机场效应晶体管。

4. 根据权利要求1的化合物作为半导体材料的用途。

π 扩展萘二酰亚胺的制备及其作为半导体的用途

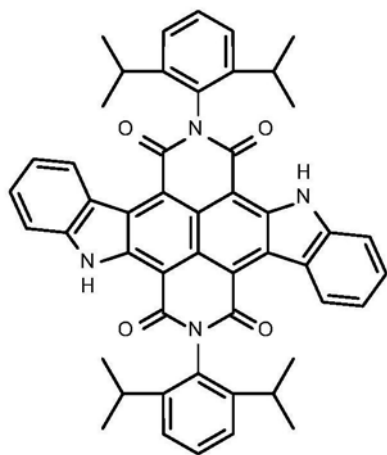
[0001] 本发明涉及核扩展萘二酰亚胺衍生物和包含核扩展萘二酰亚胺衍生物作为半导体材料的电子器件。

[0002] 萘二酰亚胺为一类通用的发色团。萘二酰亚胺在应用如有机场效应晶体管、有机发光器件、光生伏打器件如染料敏化太阳能电池 (DSC) 和静电复印术中获得了越来越多的意义。

[0003] 已知通过将母体萘二酰亚胺核在2、3、6和7位上官能化而改进萘二酰亚胺的性能。然而,近来仅证明了萘二酰亚胺的侧向核扩张。

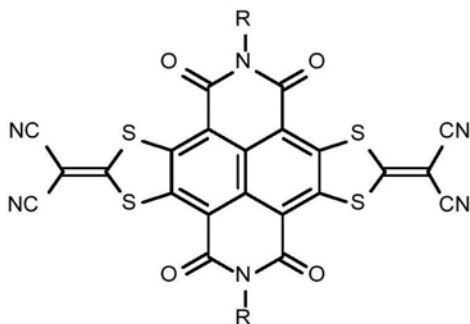
[0004] Suraru, S.-L.; Zhieschang, U.; Klauk, H.; Würthner, F. Chem. Commun. 2011, 47, 11504-11506描述了以下核扩展萘二酰亚胺及其作为p-通道半导体在薄膜晶体管中的用途:

[0005]

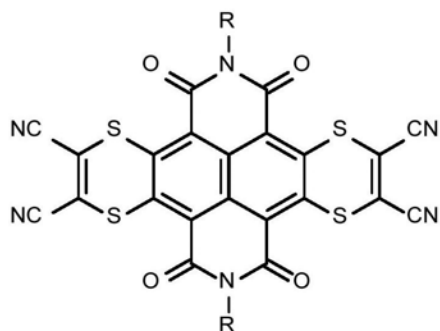
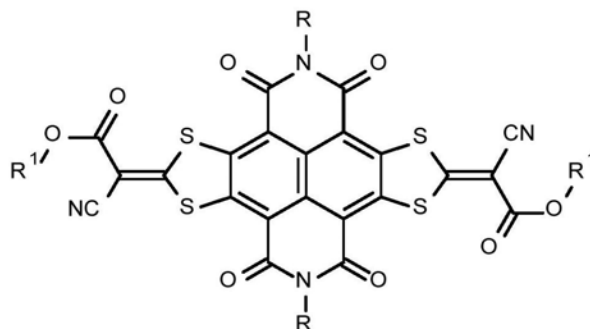


[0006] Hu, Y.; Gao, X.; Di, C.; Yang, X.; Zhang, F.; Liu, Y.; Li, H. 和 Zhu, D. Chem. Mater. 2011, 23, 1204-1215描述了与硫杂环稠合的以下核扩张萘二酰亚胺及其作为n-通道半导体在薄膜晶体管中的用途:

[0007]



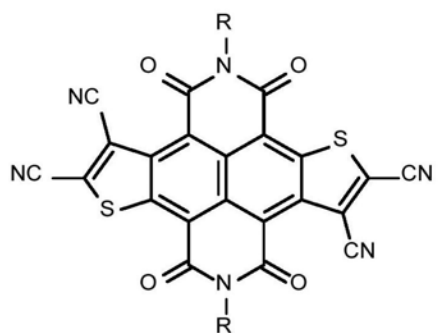
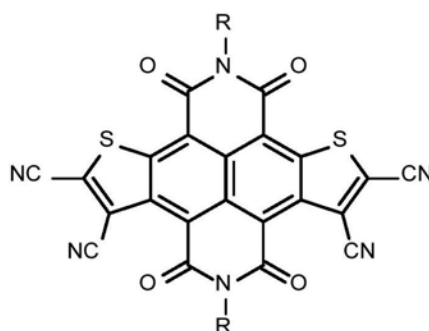
- 1: R=2-癸基十四烷基
- 2: R=2-辛基十二烷基
- 3: R=2-己基癸基
- 4: R=2-己基辛基
- 5: R=2-丁基辛基
- 6: R=3-己基十一烷基
- 7: R=4-己基十二烷基



- 8: R=2-癸基十四烷基
- 9: R=2-辛基十二烷基

- 10: R=2-癸基十四烷基, R₁=乙基
- 11: R=2-辛基十二烷基, R₁=正己基

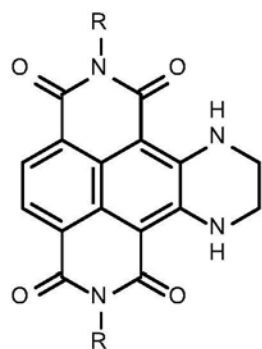
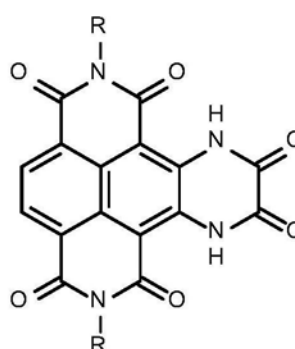
和



- 12: R=2-癸基十四烷基

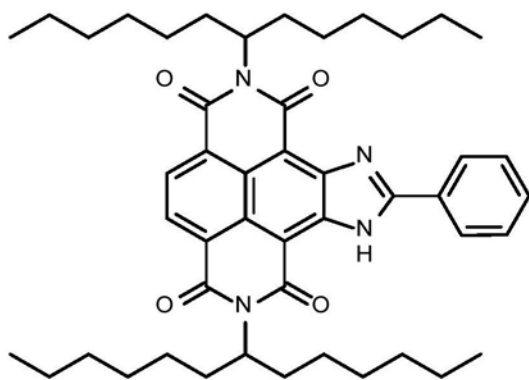
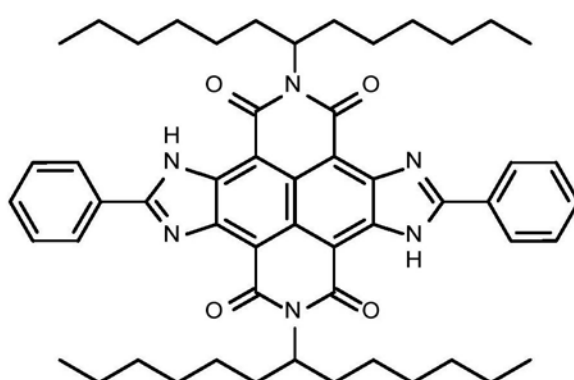
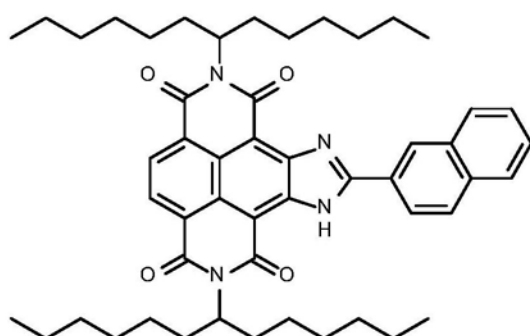
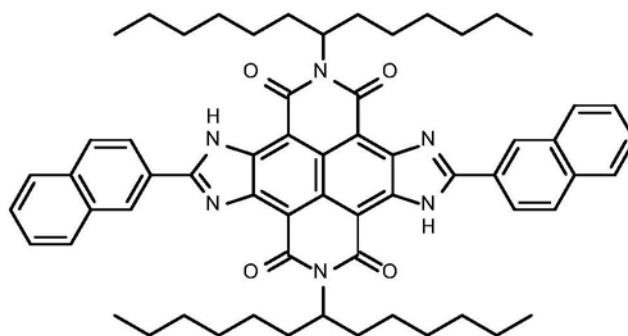
[0008] Doria, F.; Di Antonio, M.; Benotti, M.; Verga, D.; Freccero, M. J. Org. Chem. 2009, 74, 8616-8625 描述了以下酞二酰亚胺衍生物:

[0009]

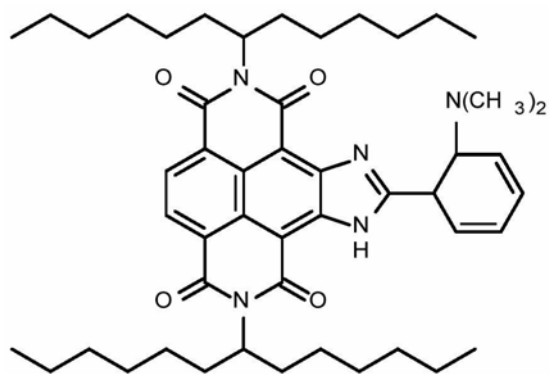
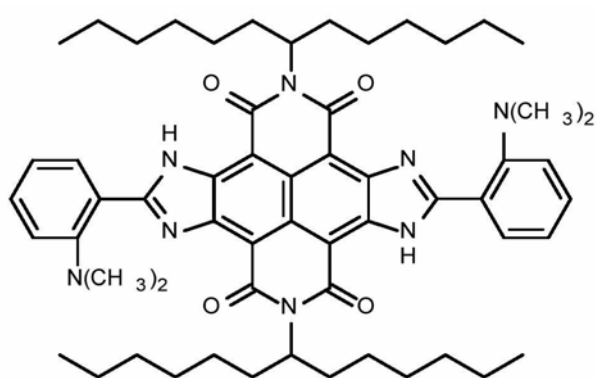
**4a:** R = $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ **4b:** R = $-\text{CH}(\text{CH}_2)_5$ **5a:** R = $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ **5b:** R = $-\text{CH}(\text{CH}_2)_5$

[0010] Langhals, H.; Kinzel, S. J. Org. Chem. 2010, 75, 7781-7784 描述了 酞二酰亚胺衍生物:

[0011]

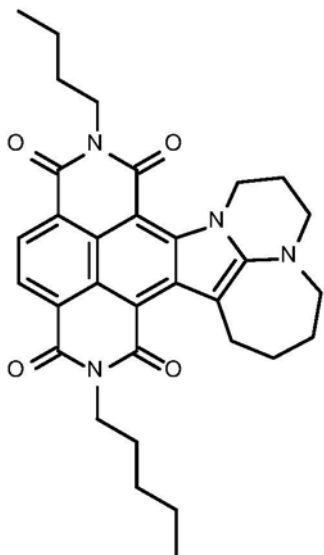
**2a****3a****2b****3b**

[0012]

**2c****3c**

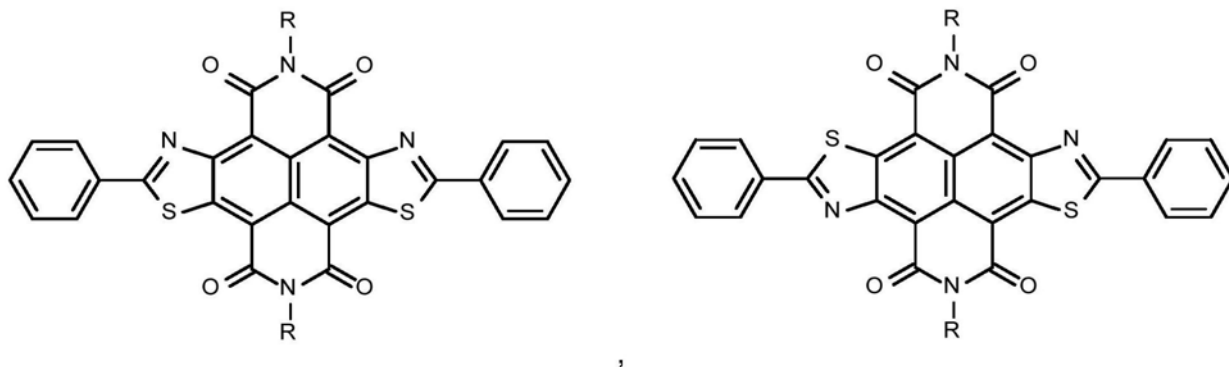
[0013] Zhou, C.; Li, Y.; Zhao, Y.; Zhang, J.; Yang, W.; Li, Y. *Org. Lett.* 2011, 13, 292–295 描述了以下核取代萘二酰亚胺化合物:

[0014]

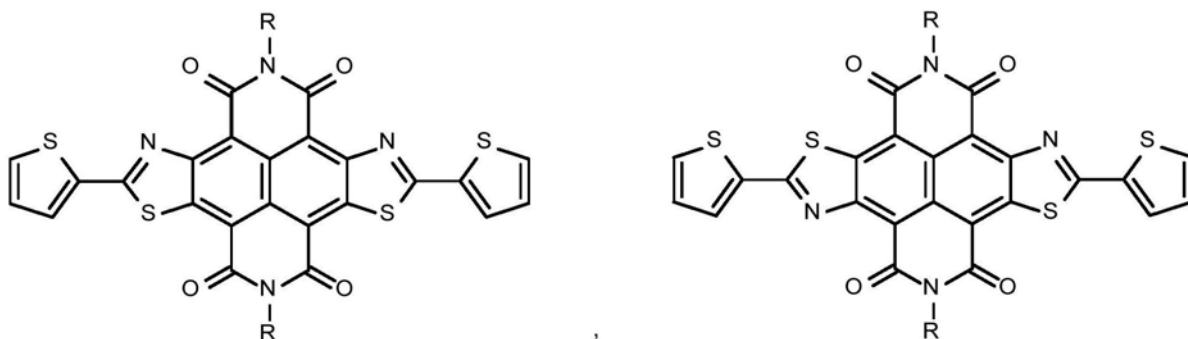


[0015] Chen, X.; Guo, Y.; Tan, L.; Yang, G.; Li, Y.; Zhang, G.; Liu, Z.; Xu, W.; Zhang, D. *J. Mat. Chem. C*, 2013, 1, 1087–1092 描述了以下化合物及其作为n-通道半导体在有机场效应晶体管中的用途:

[0016]



1: R=辛基十二烷基

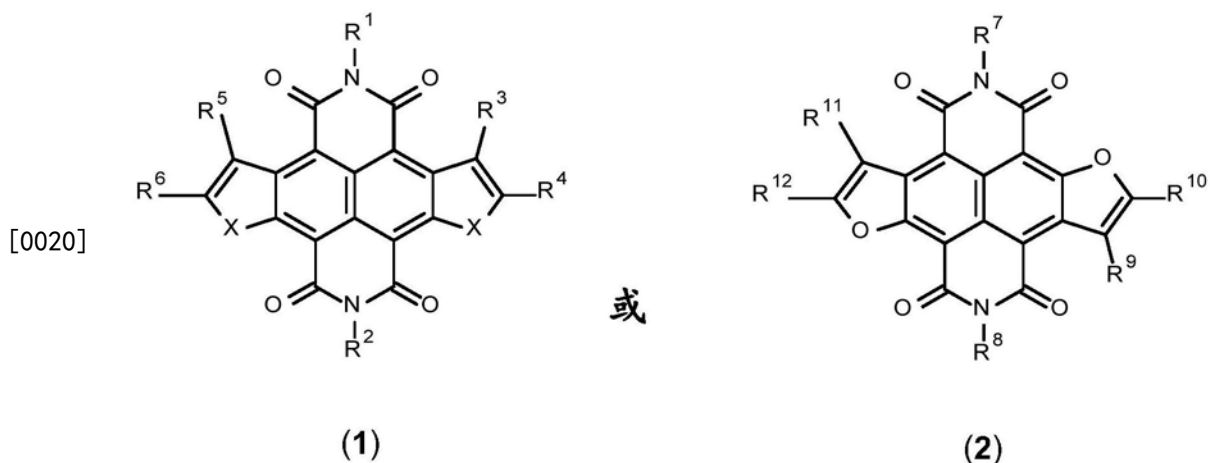


2: R=辛基十二烷基

[0017] 本发明的目的是提供核取代萘二酰亚胺衍生物。

[0018] 该目的通过权利要求1的化合物和权利要求5的器件解决。

[0019] 本发明化合物具有下式:



[0021] 其中:

[0022] X为0或NR¹³,

[0023] 其中R¹³为H、C₁₋₃₀烷基、C₃₋₈环烷基、C₆₋₁₄芳基或5-14元杂环体系A,R¹、R²、R⁷和R⁸相互

独立地为H、C₁₋₃₀烷基、C₃₋₈环烷基、C₆₋₁₄芳基或5-14元杂环体系A,且

[0024] R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁹、R¹⁰、R¹¹和R¹²相互独立地为H、C₁₋₃₀烷基、C₃₋₈环烷基、C₆₋₁₄芳基、5-14元杂环体系A、卤素、NR¹⁴R¹⁵、OH、OR¹⁶、SH、SR¹⁷、CN、NO₂、-S-CN、-C(O)-H、-C(O)-R¹⁸、COOH、-C(O)-NR¹⁹R²⁰、-SO₂-OH、-SO₂-NH₂或-SO₂-R²¹,其中:

[0025] R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰和R²¹相互独立地为H、C₁₋₃₀烷基、C₃₋₈环烷基、C₆₋₁₄芳基或5-14元杂环体系A,

[0026] 或者

[0027] R³和R⁴,

[0028] R⁵和R⁶,

[0029] R⁹和R¹⁰,或者

[0030] R¹¹和R¹²

[0031] 与它们连接的C原子一起形成C₅₋₁₄元环体系或5-14元杂环体系B,

[0032] 其中:

[0033] C₁₋₃₀烷基可被一个或多个选自如下的取代基取代:-O-C₁₋₁₀烷基、-[-O-C₁₋₆亚烷基-]_n-O-C₁₋₁₀烷基、苯基、环戊基、环己基、卤素、-C(O)O-R²²、-O-C(O)-R²³和C(O)-R²⁴,

[0034] C₃₋₈环烷基可被一个或多个选自如下的取代基取代:C₁₋₁₀烷基、-O-C₁₋₁₀烷基、-[-O-C₁₋₆亚烷基-]_n-O-C₁₋₁₀烷基和苯基,

[0035] C₆₋₁₄芳基、C₅₋₁₄元环体系、5-14元杂环体系A和5-14元杂环体系B可被一个或多个选自如下的取代基取代:C₁₋₁₀烷基、-O-C₁₋₁₀烷基、-[-O-C₁₋₆亚烷基-]_n-O-C₁₋₁₀烷基、环戊基、环己基、苯基、卤素、CN、NO₂、-S-CN、-C(O)-H、-C(O)O-R²²、-O-C(O)-R²³和C(O)-R²⁴,

[0036] 其中:

[0037] C₁₋₁₀烷基可被一个或多个卤素取代,

[0038] R²²、R²³和R²⁴相互独立地为C₁₋₁₀烷基、环戊基、环己基或苯基,且n为1-15。

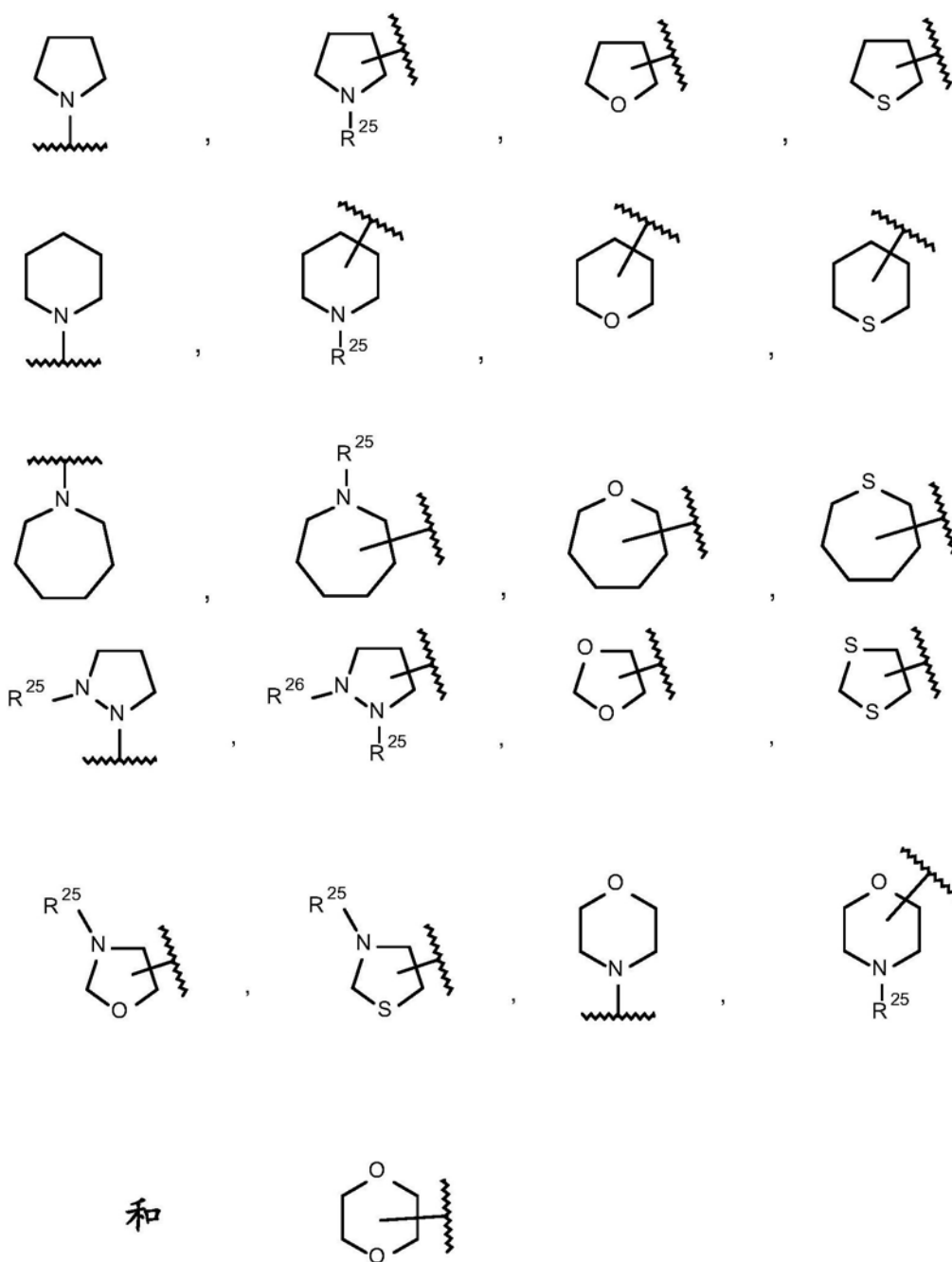
[0039] C₁₋₁₀烷基、C₁₋₃₀烷基和C₁₋₂₀烷基可以为支化或非支化的。C₁₋₁₀烷基的实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、正-(1-乙基)丙基、正己基、正庚基、正辛基、正-(1-乙基)己基、正壬基和正癸基。C₁₋₂₀烷基的实例为C₁₋₁₀烷基以及正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基和正二十烷基(C₂₀)。C₁₋₃₀烷基的实例为C₁₋₂₀烷基以及正-(2-辛基)十二烷基、正二十二烷基(C₂₂)、正二十四烷基(C₂₄)、正-(2-癸基)十四烷基、正二十六烷基(C₂₆)、正二十八烷基(C₂₈)和正三十烷基(C₃₀)。

[0040] C₃₋₈环烷基的实例为环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基。

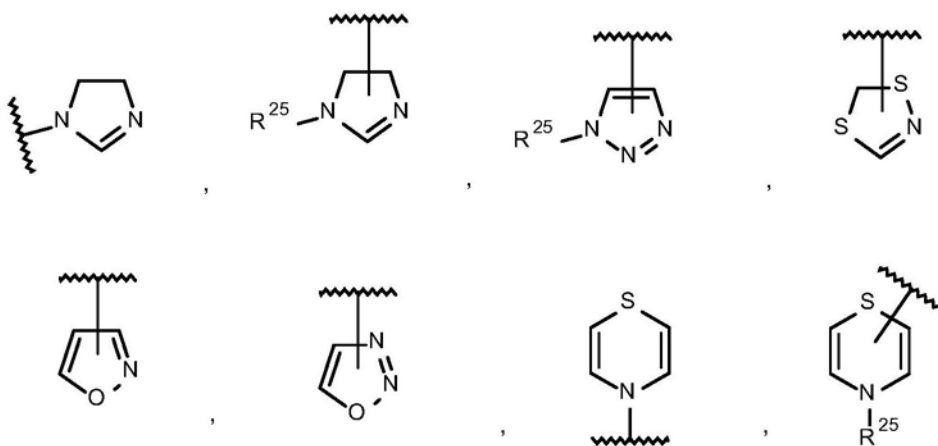
[0041] 5-14元杂环体系A可以为饱和5-14元杂环体系A或不饱和5-14元杂环体系A,包括芳族5-14元杂环体系A。5-14元杂环体系A包含1个或多个杂原子。杂原子可优选为N、O和/或S。5-14元杂环体系A可以为单环或多环如二环。

[0042] 5-8元饱和杂环体系A的实例为:

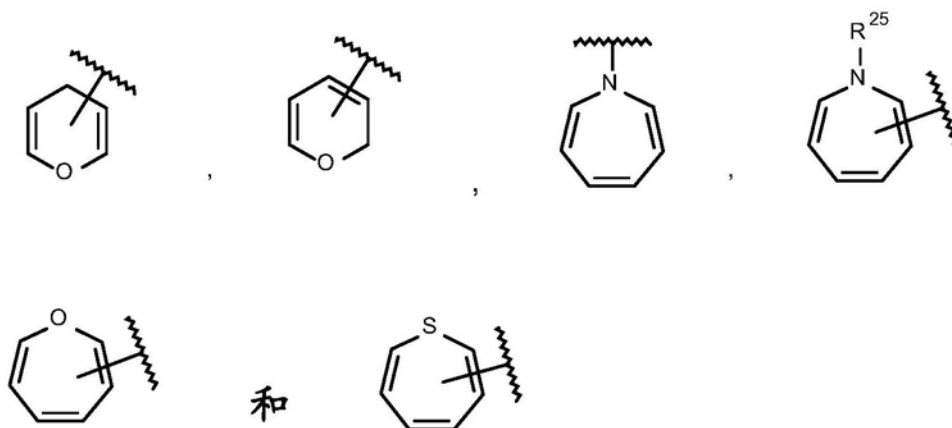
[0043]



[0044] 不饱和5-14元杂环体系A的实例为：



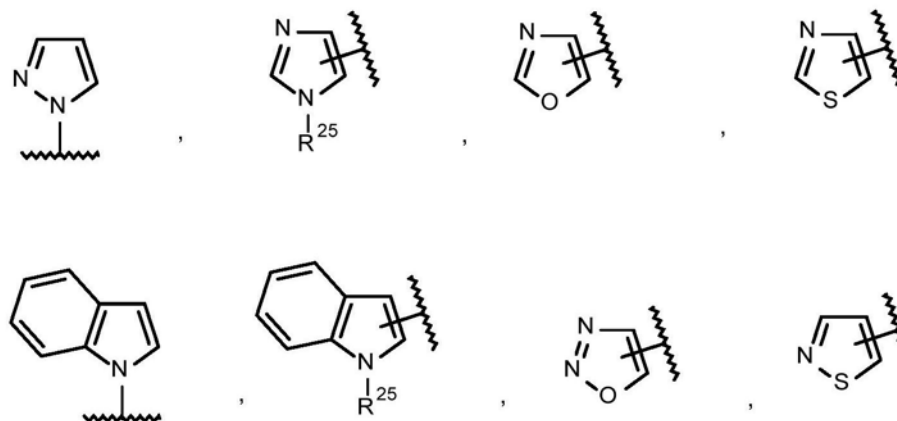
[0045]



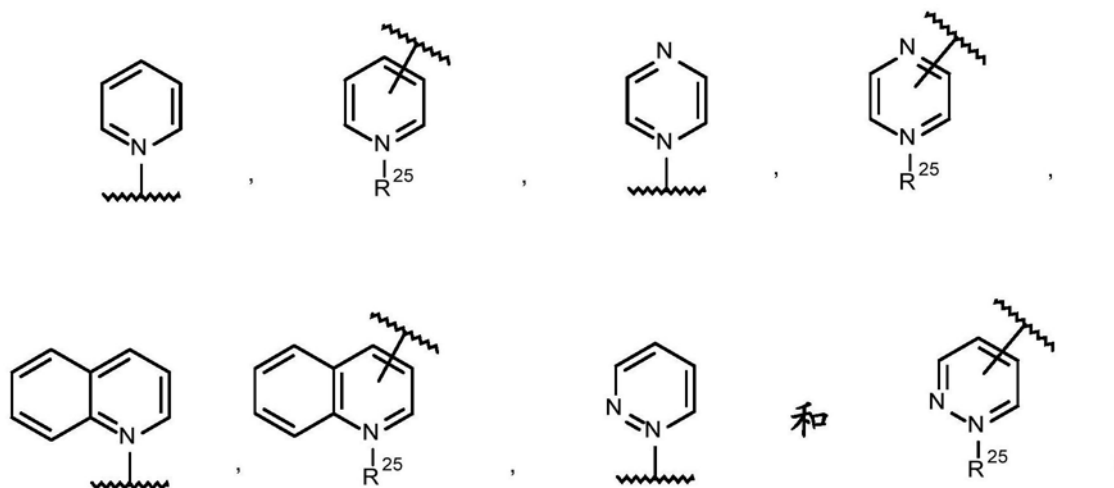
[0046] 以及芳族5-14元杂环体系A,例如:



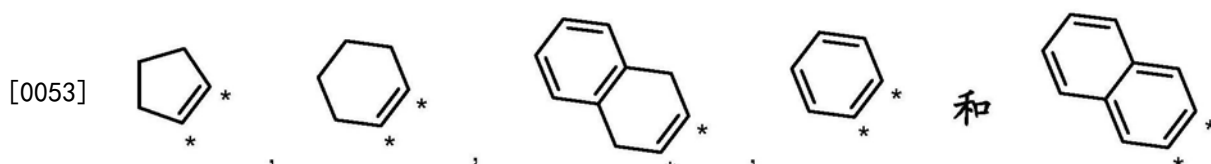
[0047]



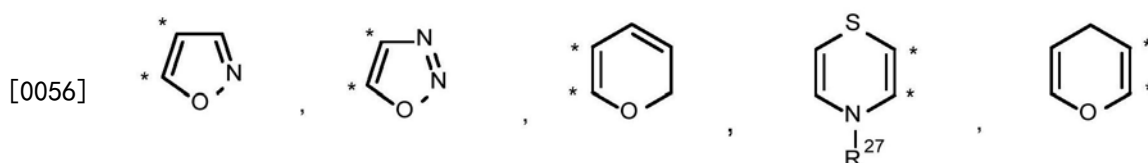
[0048]

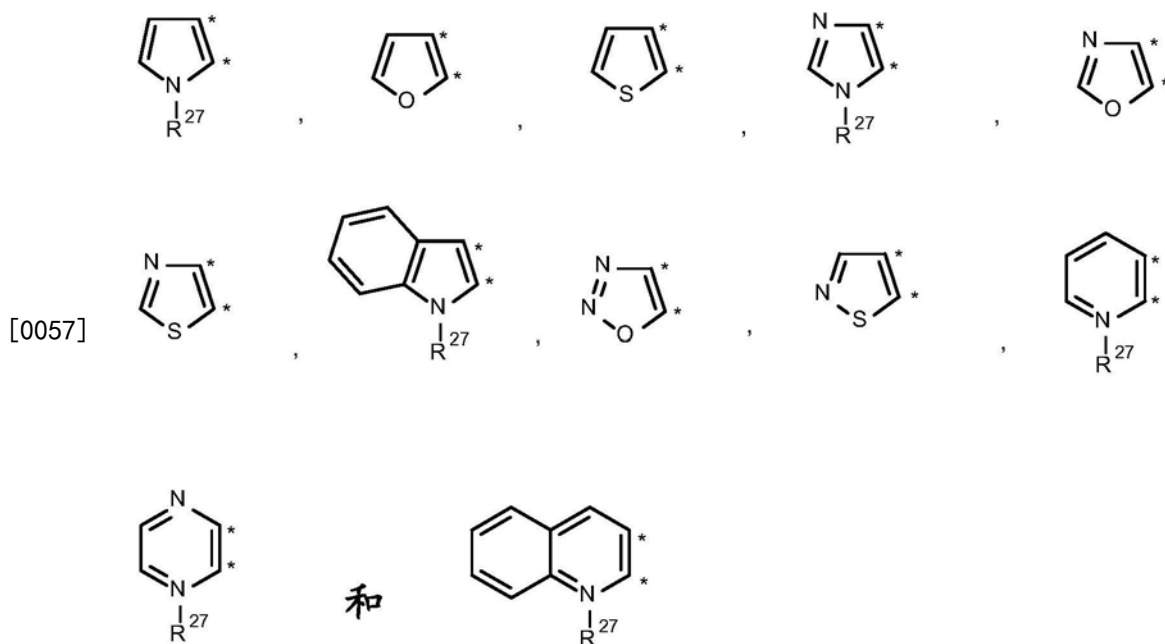
[0049] C₆₋₁₄芳基的实例为苯基和萘基。

[0050] 卤素的实例为F、Cl、Br和I。

[0051] C₅₋₁₄元环体系可以为单环或多环如二环。[0052] C₅₋₁₄元环体系的实例为：[0054] 其中用星号标注的C原子为R³和R⁴、R⁵和R⁶、R⁹和R¹⁰或者R¹¹和R¹²连接在其上的C原子。

[0055] 5-14元杂环体系B可以为单环或多环如二环。5-14元杂环体系B包含一个或多个杂原子。杂原子优选为N、O和/或S。5-14元杂环体系B的实例为：





[0058] 其中用星号标注的C原子为 R^3 和 R^4 、 R^5 和 R^6 、 R^9 和 R^{10} 或者 R^{11} 和 R^{12} 连接在其上的C原子。

[0059] C_{1-6} 亚烷基的实例为亚甲基、亚乙基、亚丙基和亚丁基。

[0060] 在优选的式(1)或(2)化合物中：

[0061] X为O或 NR^{13} ，

[0062] 其中 R^{13} 为H或 C_{1-30} 烷基，

[0063] R^1 、 R^2 、 R^7 和 R^8 相互独立地为H、 C_{1-30} 烷基或 C_{6-14} 芳基，且

[0064] R^3 和 R^4 ，

[0065] R^5 和 R^6 ，

[0066] R^9 和 R^{10} ，或者

[0067] R^{11} 和 R^{12}

[0068] 与它们连接的C原子一起形成 C_{5-14} 元环体系或5-14元杂环体系B，

[0069] 其中：

[0070] C_{1-30} 烷基可被一个或多个选自如下的取代基取代： $-O-C_{1-10}$ 烷基、 $-[-O-C_{1-6}$ 亚烷基] $_n-O-C_{1-10}$ 烷基、苯基、环戊基、环己基、卤素、 $-C(O)O-R^{22}$ 、 $-O-C(O)-R^{23}$ 和 $C(O)-R^{24}$ ，

[0071] C_{6-14} 芳基、 C_{5-14} 元环体系和5-14元杂环体系B可被一个或多个选自如下的取代基取代： C_{1-10} 烷基、 $-O-C_{1-10}$ 烷基、 $-[-O-C_{1-6}$ 亚烷基] $_n-O-C_{1-10}$ 烷基、环戊基、环己基、苯基、卤素、CN、 NO_2 、 $-S-CN$ 、 $-C(O)-H$ 、 $-C(O)O-R^{22}$ 、 $-O-C(O)-R^{23}$ 和 $C(O)-R^{24}$ ，

[0072] 其中：

[0073] C_{1-10} 烷基可被一个或多个卤素取代，

[0074] R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 相互独立地为 C_{1-10} 烷基、环戊基、环己基或苯基，且

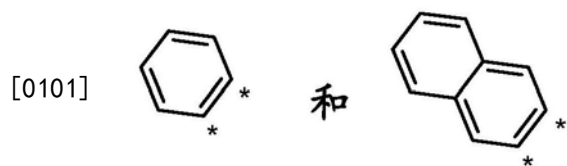
[0075] n为1-15。

[0076] 在更优选的式(1)或(2)中：

[0077] X为O或 NR^{13} ，

[0078] 其中 R^{13} 为H，

- [0079] R^1 、 R^2 、 R^7 和 R^8 相互独立地为 C_{1-20} 烷基或 C_{6-14} 芳基,且
- [0080] R^3 和 R^4 ,
- [0081] R^5 和 R^6 ,
- [0082] R^9 和 R^{10} ,或者
- [0083] R^{11} 和 R^{12}
- [0084] 与它们连接的C原子一起形成 C_{5-14} 元环体系,
- [0085] 其中:
- [0086] C_{1-20} 烷基可被一个或多个选自如下的取代基取代: $-O-C_{1-10}$ 烷基、 $-[-O-C_{1-6}$ 亚烷基] $_n-O-C_{1-10}$ 烷基、苯基、环戊基、环己基、卤素、 $-C(O)O-R^{22}$ 、 $-O-C(O)-R^{23}$ 和 $C(O)-R^{24}$,
- [0087] C_{6-14} 芳基和 C_{5-14} 元环体系可被一个或多个选自如下的取代基取代: C_{1-10} 烷基、 $-O-C_{1-10}$ 烷基、 $-[-O-C_{1-6}$ 亚烷基] $_n-O-C_{1-10}$ 烷基、环戊基、环己基、苯基、卤素、CN、 NO_2 、 $-S-CN$ 、 $-C(O)-H$ 、 $-C(O)O-R^{22}$ 、 $-O-C(O)-R^{23}$ 和 $C(O)-R^{24}$,
- [0088] 其中:
- [0089] C_{1-10} 烷基可被一个或多个卤素取代,
- [0090] R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 相互独立地为 C_{1-10} 烷基、环戊基、环己基或苯基,且
- [0091] n 为1-15。
- [0092] 在最优选的式(1)或(2)化合物中:
- [0093] X 为O或 NR^{13} ,
- [0094] 其中 R^{13} 为H,
- [0095] R^1 、 R^2 、 R^7 和 R^8 相互独立地为 C_{1-20} 烷基或 C_{6-14} 芳基,且
- [0096] R^3 和 R^4 ,
- [0097] R^5 和 R^6 ,
- [0098] R^9 和 R^{10} ,或者
- [0099] R^{11} 和 R^{12}
- [0100] 与它们连接的C原子一起形成选自如下的 C_{5-14} 元环体系:



- [0102] 其中用星号标注的C原子为 R^3 和 R^4 、 R^5 和 R^6 、 R^9 和 R^{10} 或者 R^{11} 和 R^{12} 连接在其上的C原子,

- [0103] 其中:

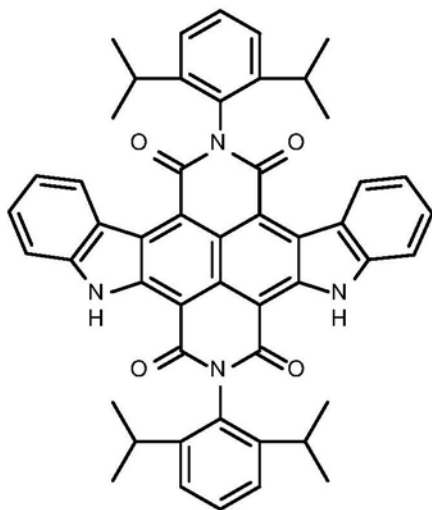
- [0104] C_{6-14} 芳基和选自如下的 C_{5-14} 元环体系:



- [0106] 可被一个或多个选自如下的取代基取代:可被一个或多个卤素取代的 C_{1-10} 烷基和卤素。

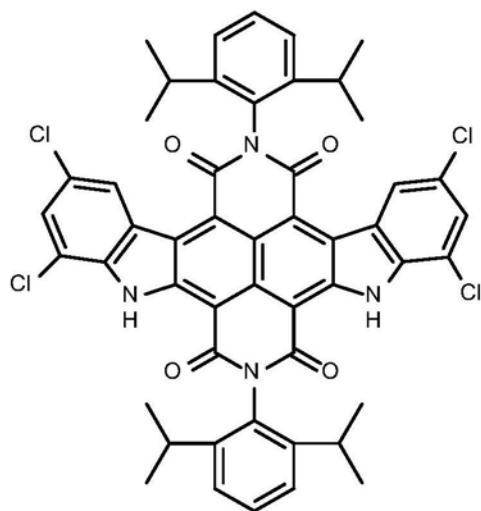
[0107] 特别优选的式(1)化合物为下式的化合物：

[0108]



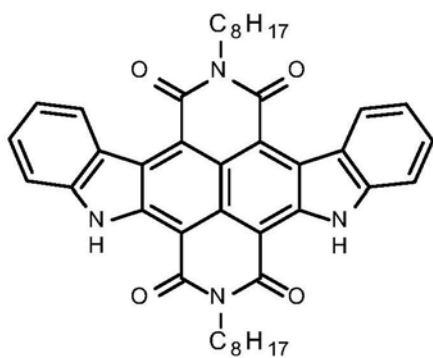
(1a)

,

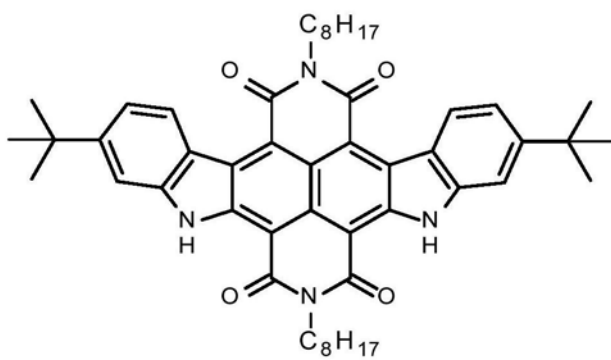


(1b)

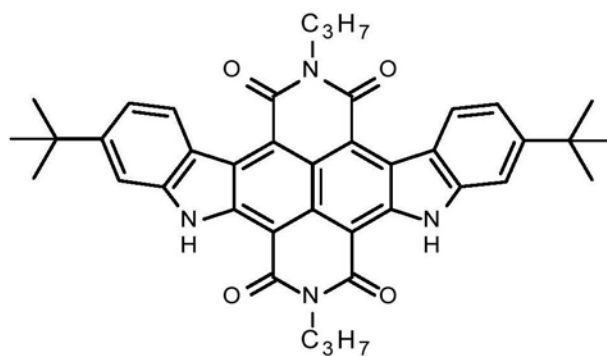
[0109]



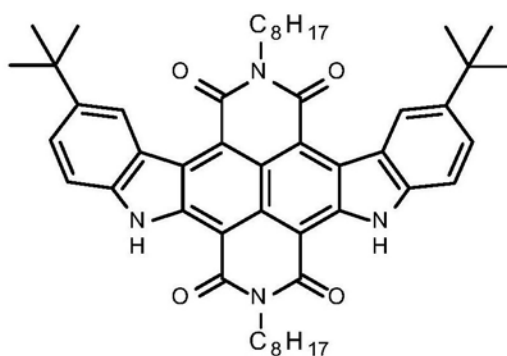
(1c)



(1d)

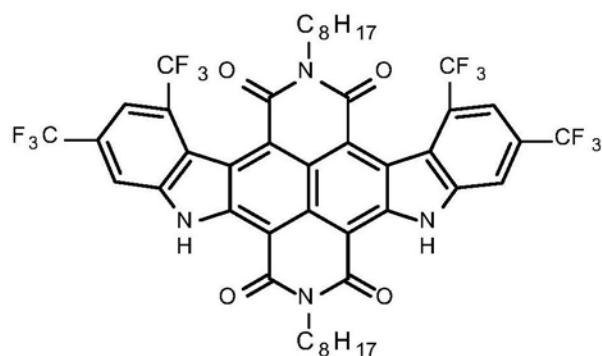


(1e)



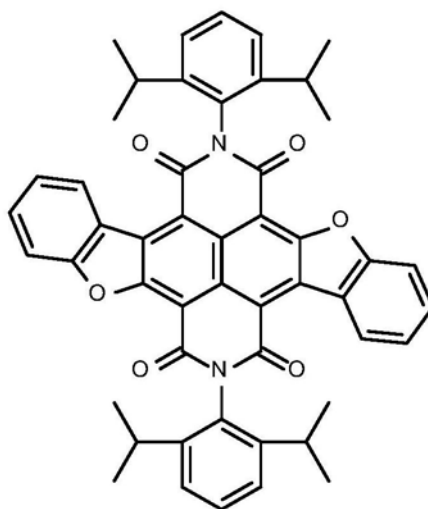
(1f)

和



(1g)

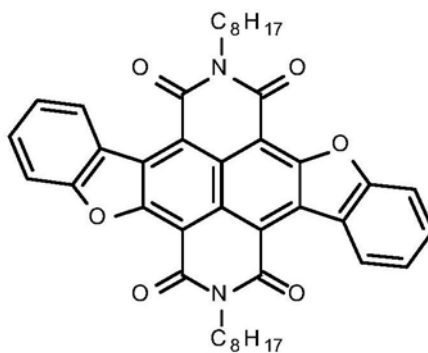
[0111] 特别优选的式(2)化合物为下式的化合物:



[0112]

(2a)

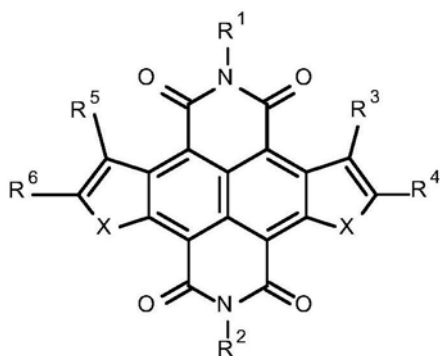
和



(2b)

[0113] 式(1)和(2)化合物可通过本领域中已知的任何方法制备。

[0114] 例如式(1)化合物:



[0115]

(1)

[0116] 其中:

[0117] X为O或NR¹³,[0118] 其中R¹³为H,

[0119] R^1 和 R^2 相互独立地为 C_{1-20} 烷基或 C_{6-14} 芳基,且

[0120] R^3 和 R^4 ,或者

[0121] R^5 和 R^6 ,

[0122] 与它们连接的C原子一起形成选自如下的 C_{5-14} 元环体系:



[0124] 其中用星号标注的C原子为 R^3 和 R^4 ,或者 R^5 和 R^6 连接在其上的C原子,

[0125] 其中:

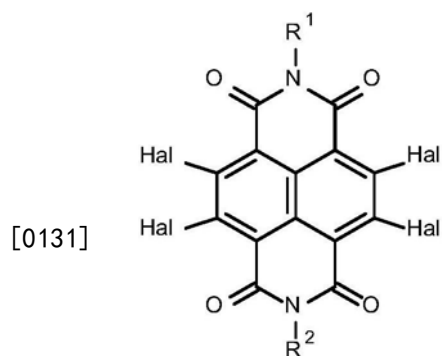
[0126] C_{6-14} 芳基和选自如下的 C_{5-14} 元环体系:



[0128] 可被一个或多个 C_{1-10} 烷基或者被卤素取代,所述 C_{1-10} 烷基可被一个或多个卤素取代,

[0129] 可如下制备:

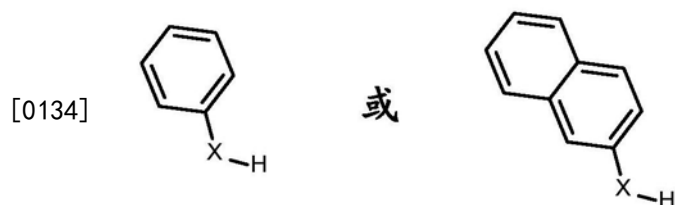
[0130] (i) 使下式的化合物:



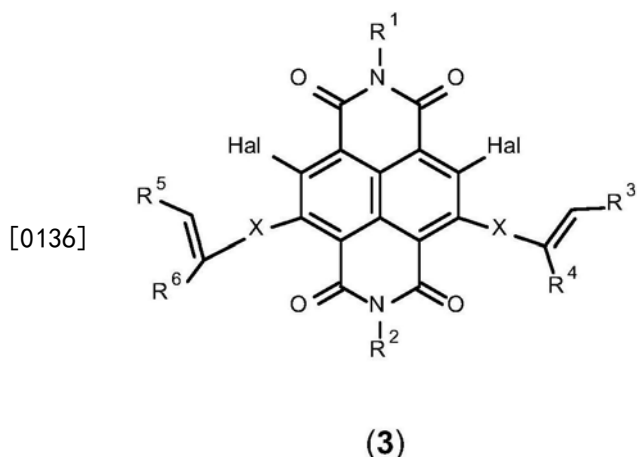
(4)

[0132] 其中 R^1 和 R^2 如关于式(1)所述,且Hal为卤素,

[0133] 与



[0135] 反应以得到下式的化合物:



[0137] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 如关于式(1)所述,且Hal为卤素,和

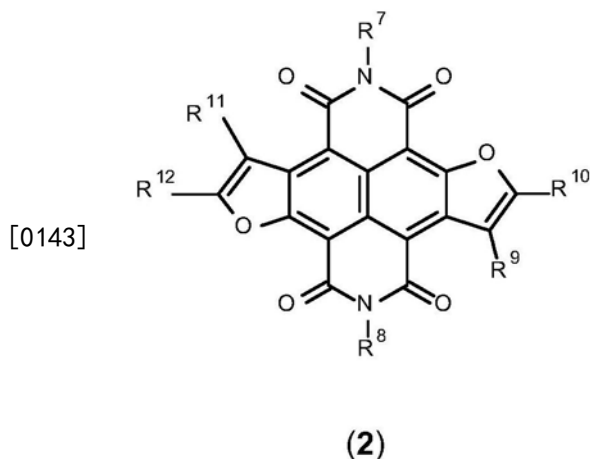
[0138] (ii) 使第一步骤中所得式(3)化合物与金属催化剂A反应以得到式(1)化合物。

[0139] 式(1)化合物的制备方法的第一步骤通常在合适的有机溶剂如氯仿中进行。方法的第一步骤通常在升高的温度下,例如在40-100℃的温度下,优选在50-80℃的温度下进行。

[0140] 式(1)化合物的制备方法的第二步骤的金属催化剂A通常为过渡金属催化剂。优选它为Pd催化剂如 $Pd(OAc)_2$ 。方法的第二步骤的金属催化剂通常在碱和合适溶剂的存在下使用。溶剂可以为合适的有机溶剂如DMF。碱可以为合适的碱如 K_2CO_3 。方法的第二步骤通常在升高的温度下,例如在50-200℃的温度下,优选在80-120℃的温度下进行。

[0141] 式(4)化合物的制备描述于WO 2007/074137,或者X.Gao等人,Org.Lett.2007,9, 3917-3920中。

[0142] 例如,式(2)化合物:



[0144] 其中:

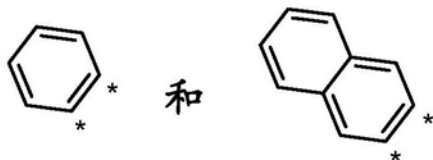
[0145] R^7 和 R^8 相互独立地为 C_{1-20} 烷基或 C_{6-14} 芳基,且

[0146] R^9 和 R^{10} ,或者

[0147] R^{11} 和 R^{12}

[0148] 与它们连接的C原子一起形成选自如下的 C_{5-14} 元环体系:

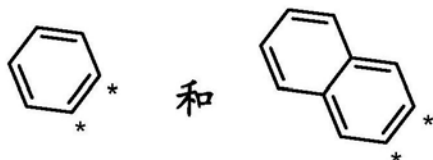
[0149]

[0150] 其中用星号标注的C原子为 R^9 和 R^{10} ,或者 R^{11} 和 R^{12} 连接在其上的C原子,

[0151] 其中:

[0152] C_{6-14} 芳基和选自如下的 C_{5-14} 元环体系:

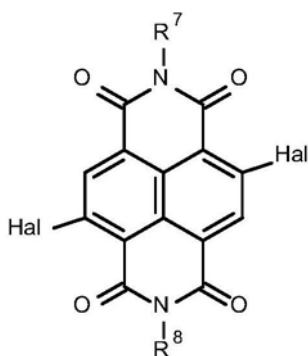
[0153]

[0154] 可被一个或多个 C_{1-10} 烷基取代,

[0155] 可如下制备:

[0156] 使下式的化合物:

[0157]

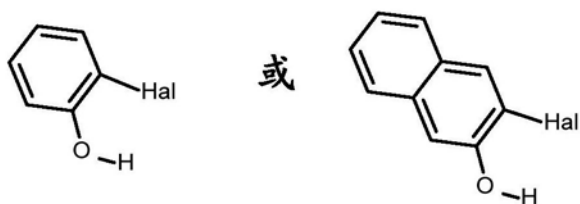


(5)

[0158] 其中 R^7 和 R^8 如关于式(1)所述且Hal为卤素,

[0159] 与金属催化剂B和下式化合物:

[0160]



[0161] 其中Hal为卤素,

[0162] 反应以得到式(2)化合物。

[0163] 式(2)化合物的制备方法的第二步骤的金属催化剂B通常为过渡金属催化剂。优选它为Pd催化剂如 $Pd(OAc)_2$ 。方法的第二步骤的金属催化剂通常在碱和合适溶剂的存在下使用。溶剂可以为合适的有机溶剂如DMF。碱可以为合适的碱如 K_2CO_3 。方法的第二步骤通常在升高的温度下,例如在50-200℃的温度下,优选在100-160℃的温度下进行。

[0164] 式(5)化合物的制备描述于Chopin, S.; Chaignon, F. C.; Blart, E.; Odobel, F. J. Mater. Chem. 2007, 17, 4139-4146中。

[0165] 本发明的另一部分是包含本发明化合物作为半导体材料的电子器件。

[0166] 电子器件可以为任何电子器件,例如有机光生伏打(OPV)电池、有机场效应晶体管(OFET)或有机发光二极管(OLED)。优选电子器件为有机场效应晶体管。

[0167] 通常,有机场效应晶体管包含介电层、半导体层和基底。另外,有机场效应晶体管通常包含栅极和源/漏极。

[0168] 有机场效应晶体管可具有各种设计,例如底栅设计或顶栅设计。

[0169] 基底可以为任何合适的基底,例如未掺杂或高度掺杂的硅,例如硅片的形式,或者玻璃,或者塑料基底,例如聚醚砜、聚碳酸酯、聚砜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)。

[0170] 介电层包含介电材料。介电材料可以为任何合适的材料,例如氧化铝、氧化铝与膦酸如 $C_{14}H_{29}PO(OH)_2$ [TDPA]或 $C_7F_{15}C_{11}H_{22}PO(OH)_2$ [FODPA])的自组装单层(SAM)组合,二氧化硅,或者有机聚合物,例如聚苯乙烯(PS)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚(4-乙烯苯酚)(PVP)、聚(乙烯醇)(PVA)、苯并环丁烯(BCB)或聚酰亚胺(PI),或者这些材料的组合。介电层可具有5-2000nm,优选5-500nm,更优选5-100nm的厚度。

[0171] 半导体层包含一种或多种本发明化合物。半导体层可具有5-500nm,优选10-100nm,更优选20-50nm的厚度。

[0172] 源/漏极可由任何合适的源/漏极材料,例如银(Ag)、金(Au)或钽(Ta)制备。源/漏极可具有1-100nm,优选5-50nm的厚度。

[0173] 栅极可有任何合适的栅极材料如高度掺杂硅、铝(Al)、钨(W)、氧化铟锡、银(Ag)、金(Au)或钽(Ta),或者由这些材料的组合制备。栅极可具有1-200nm,优选5-100nm的厚度。

[0174] 场效应晶体管可通过本领域已知的方法制备。

[0175] 例如,底栅有机场效应晶体管可如下制备:

[0176] 铝可通过热蒸发沉积在高度掺杂硅片上,其后将铝层氧化成氧化铝并将氧化铝表面用膦酸处理以形成膦酸在氧化铝表面上的自组装单层(SAM层)。半导体材料可通过热升华沉积在SAM层上。源和漏极可通过荫罩板将金蒸发而形成。可将高度掺杂硅片的背面用银油墨涂覆以用作栅极。

[0177] 例如,底栅有机场效应晶体管可如下制备:

[0178] 氧化铝可通过原子层沉积而沉积在具有热生长二氧化硅层的高度掺杂硅片上,其后将氧化铝表面用膦酸处理以在氧化铝表面上形成膦酸的自组装单层(SAM层)。半导体材料可通过热升华沉积在SAM层上。源和漏极可通过荫罩板将金蒸发而形成。可将高度掺杂硅片的背面用银油墨涂覆以用作栅极。

[0179] 本发明的另一部分是本发明化合物作为半导体材料的用途。

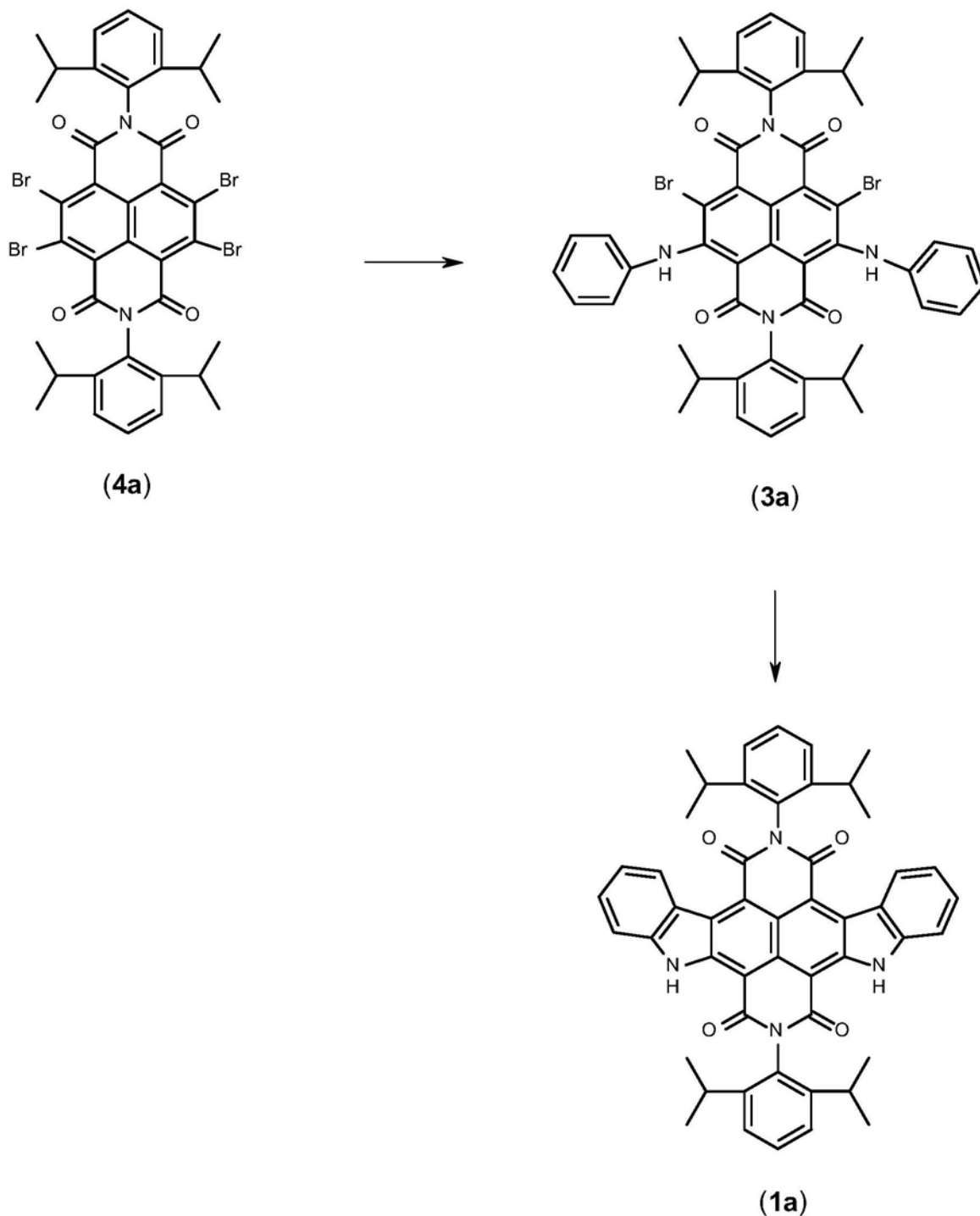
[0180] 本发明化合物显示出特别是在环境条件下对氧化的高稳定性。包含本发明化合物作为半导体材料的有机器件,特别是有机场效应晶体管显示出高电荷载子迁移率和高开/关比。

实施例

[0181] 实施例1

[0182] 化合物1a的制备:

[0183]



[0184] 化合物4a的制备

[0185] 化合物4a如W0 2007/074137的实施例9所述制备。

[0186] 化合物3a的制备

[0187] 将苯胺 (1.8mL) 加入化合物4a (149mg, 0.146mmol) 的氯仿 (50mL) 溶液中。将溶液在回流下加热40分钟。将溶剂在降低的压力下除去, 并将其余部分通过柱层析 (二氯甲烷/戊烷1:1) 提纯。得到紫色固体 (162mg, 82%)。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂): 11.84 (s, 2H, NH) 7.53–7.47 (m, 2H), 7.37–7.31 (m, 8H), 7.16 (t, ³J=7.6Hz, 2H), 7.07 (d, ³J=7.6Hz, 4H), 2.77

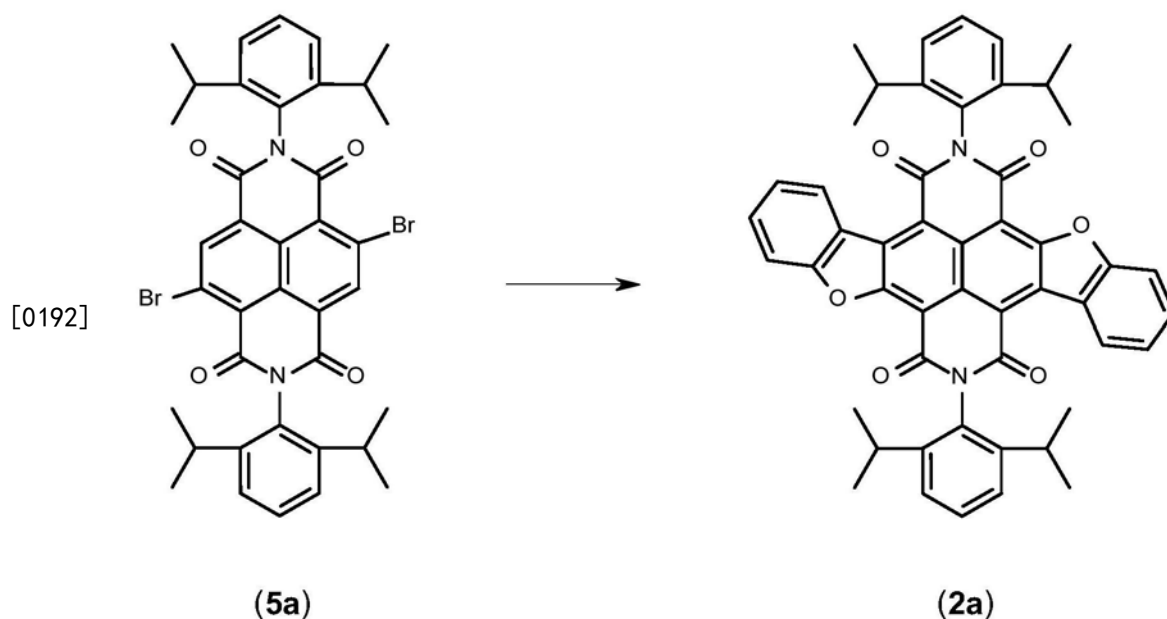
(sept, $^3J=6.8\text{Hz}$, 2H), 2.65 (sept, $^3J=6.8\text{Hz}$, 2H), 1.18 (d, $^3J=6.8\text{Hz}$, 12H), 1.11 (d, $^3J=6.8\text{Hz}$, 12H)。 ^{13}C NMR (100MHz, CD_2Cl_2): 165.3, 161.7, 151.6, 146.3, 146.1, 141.9, 131.3, 131.0, 130.2, 129.5, 128.5, 125.1, 124.64, 124.56, 122.1, 119.8, 119.0, 108.3, 29.8, 29.6, 24.1, 24.0. MS (MALDI, neg-模式): 实测值: 926.2[M]。

[0188] 化合物1a的制备

[0189] 在氩气下将干DMF (5mL) 加入化合物3a (76.2mg, 0.0822mmol)、 K_2CO_3 (22.8mg, 0.165mmol) 和 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5.4mg, 26 μmol) 的混合物中。将反应混合物在 100°C 下搅拌60分钟。在将反应混合物冷却至室温以后, 将溶剂在真空下除去。将残余物通过柱层析(二氯甲烷/戊烷1/1) 提纯, 得到深红色固体 (20.8mg, 33%)。 ^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2): $\delta=11.4$ (s, 2H), 9.57 (dd, $^3J=8.16\text{Hz}$, $^4J=0.76\text{Hz}$, 2H), 7.73-7.66 (m, 4H), 7.66-7.57 (m, 2H), 7.49 (d, $^3J=7.6\text{Hz}$, 2H), 7.46 (d, $^3J=7.6\text{Hz}$, 2H), 7.41-7.37 (m, 2H), 2.98 (sept, $^3J=6.8\text{Hz}$, 2H), 2.87 (sept, $^3J=6.8\text{Hz}$, 2H), 1.22 (d, $^3J=6.8\text{Hz}$, 12H), 1.20 (d, $^3J=6.8\text{Hz}$, 12H)。 ^{13}C NMR (100MHz, CD_2Cl_2): $\delta=166.0, 164.9, 146.71, 146.66, 144.5, 144.1, 132.0, 131.0, 130.9, 130.20, 130.15, 130.0, 128.8, 125.8, 124.8, 124.6, 122.5, 122.1, 121.6, 118.8, 111.8, 103.3, 29.8, 29.7, 24.2, 24.1$. HRMS (ESI, 乙腈/ CHCl_3 1:1, pos-模式): 关于 $\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{O}_4$ 的理论值 765.3435。实测值 765.3437。

[0190] 实施例2

[0191] 化合物2a的制备



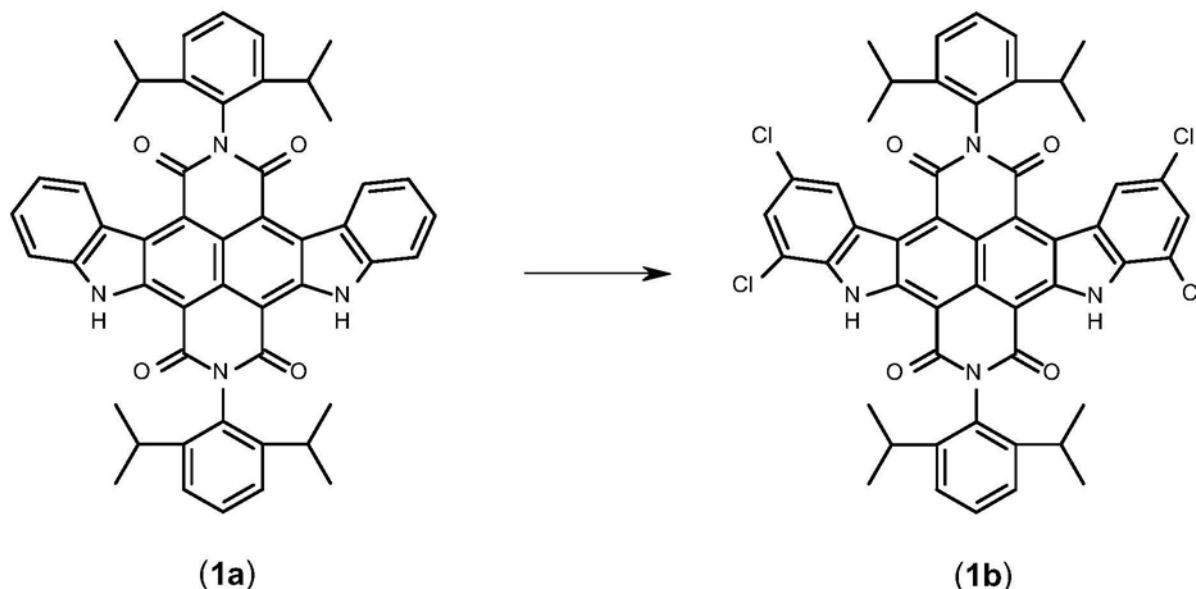
[0193] 在氩气下将DMF (15mL) 加入如Chopin, S.; Chaignon, F.C.; Blart, E.; Odobel, F.J. Mater. Chem. 2007, 17, 4139-4146所述制备的化合物5a (200mg, 0.268mmol)、2-溴苯酚 (0.08mL, 0.75mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (18.0mg, 80.6 μmol) 和 K_2CO_3 (74.0mg, 0.537mmol) 的混合物中。将反应混合物在氩气下加热至回流3小时。将溶剂在降低的压力下除去。将残余物通过柱层析(二氯甲烷/戊烷2/1) 提纯。将所得第一馏分悬浮于氯仿中, 加热至回流并在冷却至室温以后过滤。所得残余物为浅黄色固体 (73.0mg, 35%)。 ^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2): $\delta=9.53$ (ddd, $^3J=8.3\text{Hz}$, $^4J=1.4\text{Hz}$, $^5J=0.6\text{Hz}$, 2H), 7.81 (ddd, $^3J=8.5\text{Hz}$, $^4J=1.2\text{Hz}$, $^5J=0.6\text{Hz}$, 2H), 7.84-7.79 (m, 2H), 7.61 (t, $^3J=7.7\text{Hz}$, 2H), 7.56-7.50 (m, 2H), 7.46 (d, $^3J=7.7\text{Hz}$, 4H),

2.89 (sept, $^3J=6.8\text{Hz}$, 4H), 1.22 (d, $^3J=6.84\text{Hz}$, 12H), 1.19 (d, $^3J=6.84\text{Hz}$, 12H)。MS (MALDI, pos-模式): 766.3 $[M^+]$ 。

[0194] 实施例3

[0195] 化合物1b的制备

[0196]

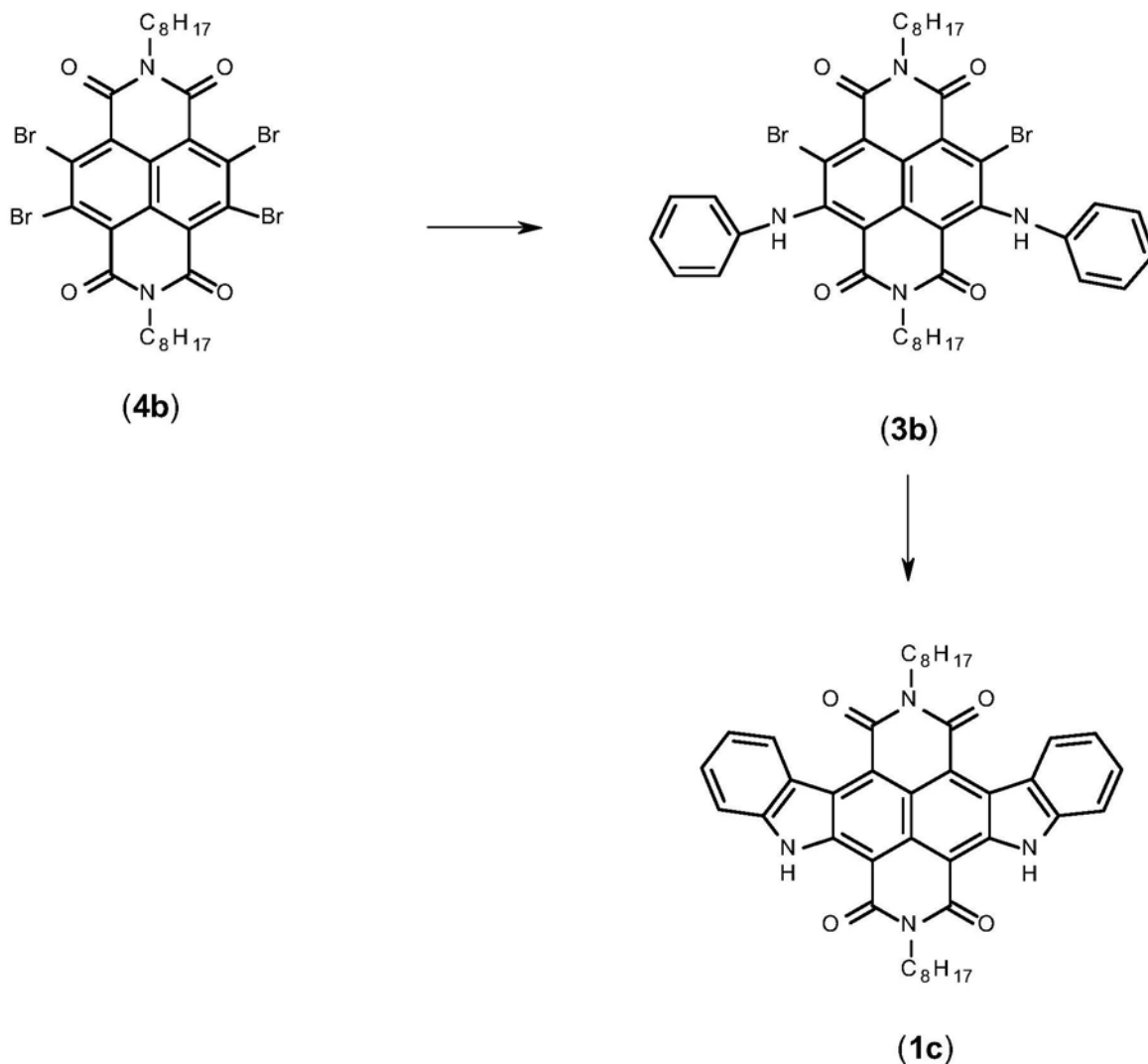


[0197] 将如实施例1中所制备的化合物1a (53.5mg, 69.9 μmol)、N-氯琥珀酰亚胺 (40.0mg, 0.300mmol)、氯仿 (8mL) 和乙腈 (10mL) 的混合物加热至回流。在3天以后, 将另外的N-氯琥珀酰亚胺 (120mg, 0.90mmol) 加入反应混合物中。在另外8小时以后, 将溶剂在降低的压力下除去。将残余物通过柱层析和HPLC (二氯甲烷/戊烷1:1) 提纯以得到作为深红色固体 (25mg, 40%) 的化合物1b。 ^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2) $\delta=11.55$ (s, 2H), 9.55 (dd, $^4J=1.8\text{Hz}$, $^5J=0.5\text{Hz}$, 2H), 7.75 ($^4J=1.8\text{Hz}$, 2H), 7.65 (t, $^3J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.61 (t, $^3J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.55-7.42 (m, 4H), 2.91 (sept, $^3J=6.8\text{Hz}$, 2H), 2.84 (sept, $^3J=6.8\text{Hz}$, 2H), 1.22 (t, $^3J=6.8\text{Hz}$, 2H), 1.21 (t, $^3J=6.8\text{Hz}$, 2H)。HRMS (ESI, 正, 乙腈/ CHCl_3 1:1): 关于 $\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$ 的理论值 901.1877。实测值 901.1881。

[0198] 实施例4

[0199] 化合物1c的制备

[0200]



[0201] 化合物4b的制备

[0202] 化合物4b如X.Gao等人,Org.Lett.2007,9,3917-3920所述制备。化合物3b的制备

[0203] 将苯胺(1.8mL)加入化合物4b(170mg,0.211mmol)的氯仿(50mL)溶液中。将溶液在回流下加热2小时。将溶剂在降低的压力下除去,并将残余物通过柱层析(二氯甲烷/戊烷1:1)提纯。得到紫色固体(153mg,87%)。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂):11.88(s,2H,NH)7.40-7.30(m,4H),7.20-7.12(m,2H),7.08-7.00(m,4H),4.19(t,³J=7.7Hz,2H),4.12(t,³J=7.7Hz,2H),1.79-1.64(m,4H),1.47-1.20(m,20H),0.93-0.80(m,6H)。

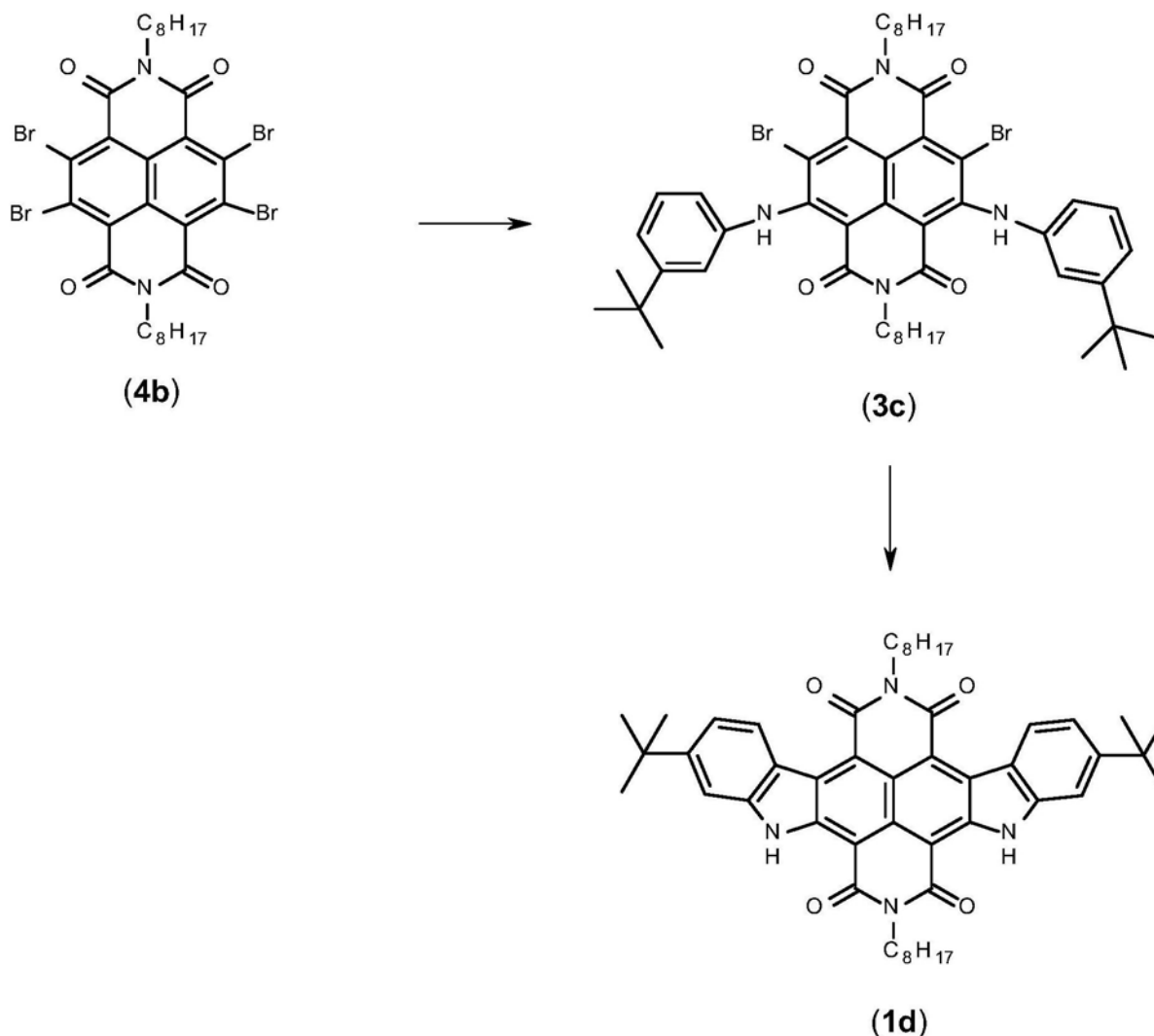
[0204] 化合物1c的制备

[0205] 在氩气下将干DMF(10mL)加入化合物3b(153mg,0.184mmol)、K₂CO₃(102mg,0.738mmol)和Pd(OAc)₂(14mg,62μmol)的混合物中。将反应混合物在100℃下搅拌80分钟。在将反应混合物冷却至室温以后,将溶剂在真空下除去。将残余物通过柱层析(二氯甲烷/戊烷1/1)提纯,得到深红色固体(35mg,28%)。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂):11.11(s,2H,NH),9.52(d,³J=8.6Hz,2H),7.60-7.52(m,2H),7.41(d,³J=7.8Hz,2H),7.39-7.33(m,2H),4.39-4.19(m,4H),1.92-1.77(m,4H),1.48-1.22(m,16H),0.93-0.84(m,6H)。MS(MALDI, pos-模式):668.3[M⁺]。

[0206] 实施例5

[0207] 化合物1d的制备

[0208]



[0209] 化合物3c的制备

[0210] 将3-叔丁基苯胺(0.2mL, 1.26mmol)加入化合物4b(144mg, 0.179mmol)的氯仿(10mL)溶液中。将溶液在回流下加热45分钟。将溶剂在降低的压力下除去,并将残余物通过柱层析(二氯甲烷/戊烷1:1)提纯。得到紫色固体(129mg, 76%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): 12.09 (s, 2H, NH), 7.25 (dd, ³J=7.8Hz), 7.18 (ddd, ³J=7.8Hz, ⁴J=1.6Hz, ⁴J=1.0Hz), 7.07 (dd, ⁴J=1.8Hz), 6.82 (ddd, ³J=7.8Hz, ⁴J=2.2Hz, ⁴J=1.0Hz), 4.20 (t, ³J=7.7Hz, 2H), 4.15 (t, ³J=7.7Hz, 2H), 1.79-1.67 (m, 4H), 1.47-1.17 (m, 38H), 0.90-0.82 (m, 6H)。化合物1d的制备

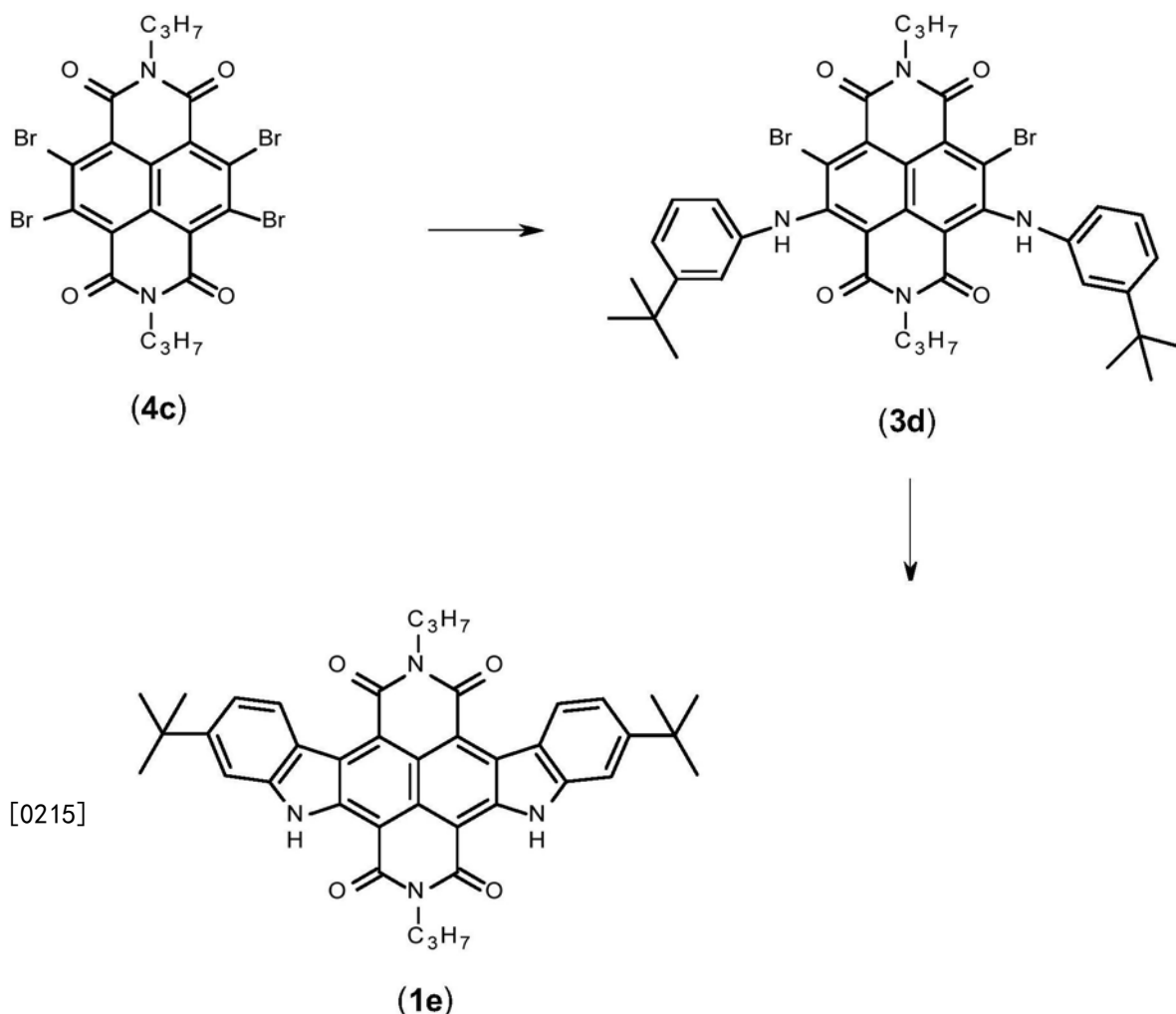
[0211] 在氩气下将干DMF(7mL)加入化合物3c(99mg, 0.105mmol)、K₂CO₃(29mg, 0.210mmol)和Pd(OAc)₂(7.0mg, 31μmol)的混合物中。将反应混合物在100℃下搅拌60分钟。在将反应混合物冷却至室温以后,将溶剂在真空下除去。将残余物通过柱层析(二氯甲烷/戊烷1/1)提纯,得到深红色固体。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂): 11.12 (s, 2H, NH), 9.45 (d, ³J=8.7Hz, 2H), 7.58 (d, ⁴J=1.4Hz, 2H), 7.49 (dd, ³J=8.7Hz, ⁴J=1.4Hz, 2H), 4.13-4.02 (m, 4H), 1.82-1.68

(m, 4H), 1.52 (s, 9H), 1.50–1.24 (m, 18H), 0.93–0.84 (m, 6H)。

[0212] 实施例6

[0213] 化合物1e的制备

[0214]



[0215]

[0216] 化合物4c的制备

[0217] 化合物4c类似于如实施例4所述化合物4b制备。

[0218] 化合物3d的制备

[0219] 将3-叔丁基苯胺 (0.14 mL, 0.88 mmol) 加入化合物4b (81.1 mg, 0.122 mmol) 的氯仿 (10 mL) 溶液中。将溶液在回流下加热2小时。将溶剂在降低的压力下除去, 并将残余物通过柱层析 (二氯甲烷/戊烷4:1) 提纯。得到紫色固体 (88 mg, 87%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 12.1 (s, 2H), 7.25 (t, ³J = 7.8 Hz, 2H), 7.18 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H), 7.07 (t, ⁴J = 2.0 Hz, 2H), 6.83 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 4.24–4.16 (m, 2H), 4.16–4.08 (m, 2H) (m, 4H), 1.85–1.70 (m, 4H), 1.31 (s, 9H), 1.02 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H), 1.01 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H)。HRMS (ESI, 乙腈/CHCl₃ 1:1, pos-模式): 关于C₄₀H₄₃Br₂N₄O₄的理论值801.1646。实测值806.1650。

[0220] 化合物1e的制备

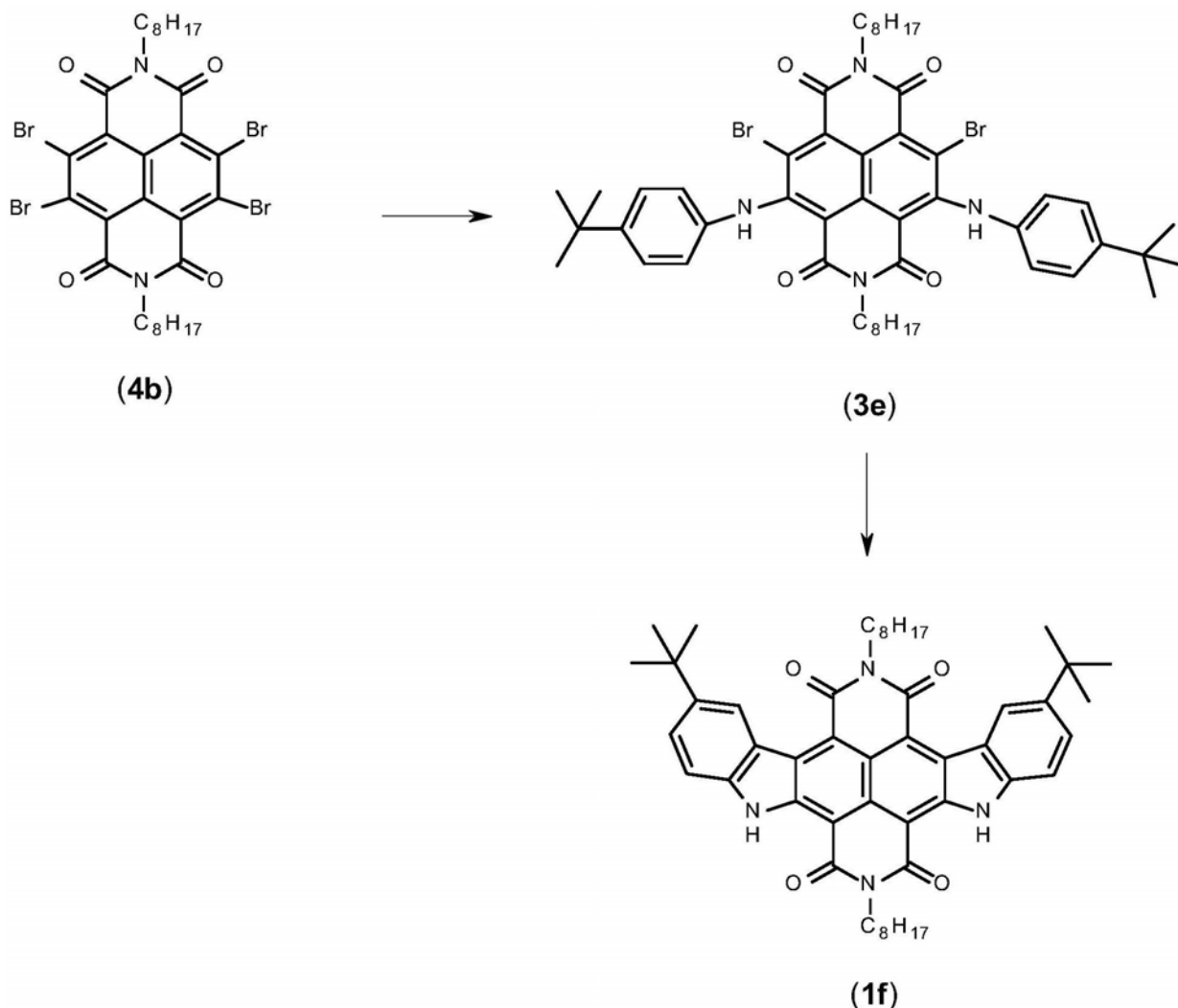
[0221] 在氩气下将干DMF (7 mL) 加入化合物3d (76.0 mg, 0.095 mmol)、K₂CO₃ (26.5 mg, 0.192 mmol) 和Pd(OAc)₂ (6.0 mg, 27 μmol) 的混合物中。将反应混合物在100℃下搅拌90分钟。

在将反应混合物冷却至室温以后,将溶剂在真空下除去。将残余物通过柱层析(二氯甲烷/戊烷1/1)提纯,得到深红色固体(33.0mg,54%)。¹H NMR (400MHz,CD₂Cl₂):11.11 (s,2H), 9.44 (d,³J=8.7Hz,2H),7.59 (d,⁴J=1.8Hz,2H),7.50 (dd,³J=8.7Hz,⁴J=1.8Hz,2H), 4.05-3.98 (m,4H),1.82-1.69 (m,4H),1.52 (s,18H),1.08-0.98 (m,6H)。

[0222] 实施例7

[0223] 化合物1f的制备

[0224]



[0225] 化合物3e的制备

[0226] 将4-叔丁基苯胺(0.1mL,0.63mmol)加入化合物4b(199mg,0.247mmol)的氯仿(30mL)溶液中。将溶液在回流下加热3小时15分钟。将溶剂在降低的压力下除去,并将残余物通过柱层析(二氯甲烷/戊烷1:1)提纯。得到紫色固体(177mg,76%)。¹H NMR (400MHz,CDCl₃) 12.0 (bs,2H),7.37-7.30 (m,4H),6.99-6.93 (m,4H),4.24-4.08 (m,4H),1.82-1.62 (m,4H),1.33 (s,9H),1.45-1.17 (m),0.92-0.82 (m,6H)。HRMS (ESI,乙腈/CHCl₃1:1,pos-模式):关于C₅₀H₆₃Br₂N₄O₄的理论值941.3211。实测值941.3209。化合物1f的制备

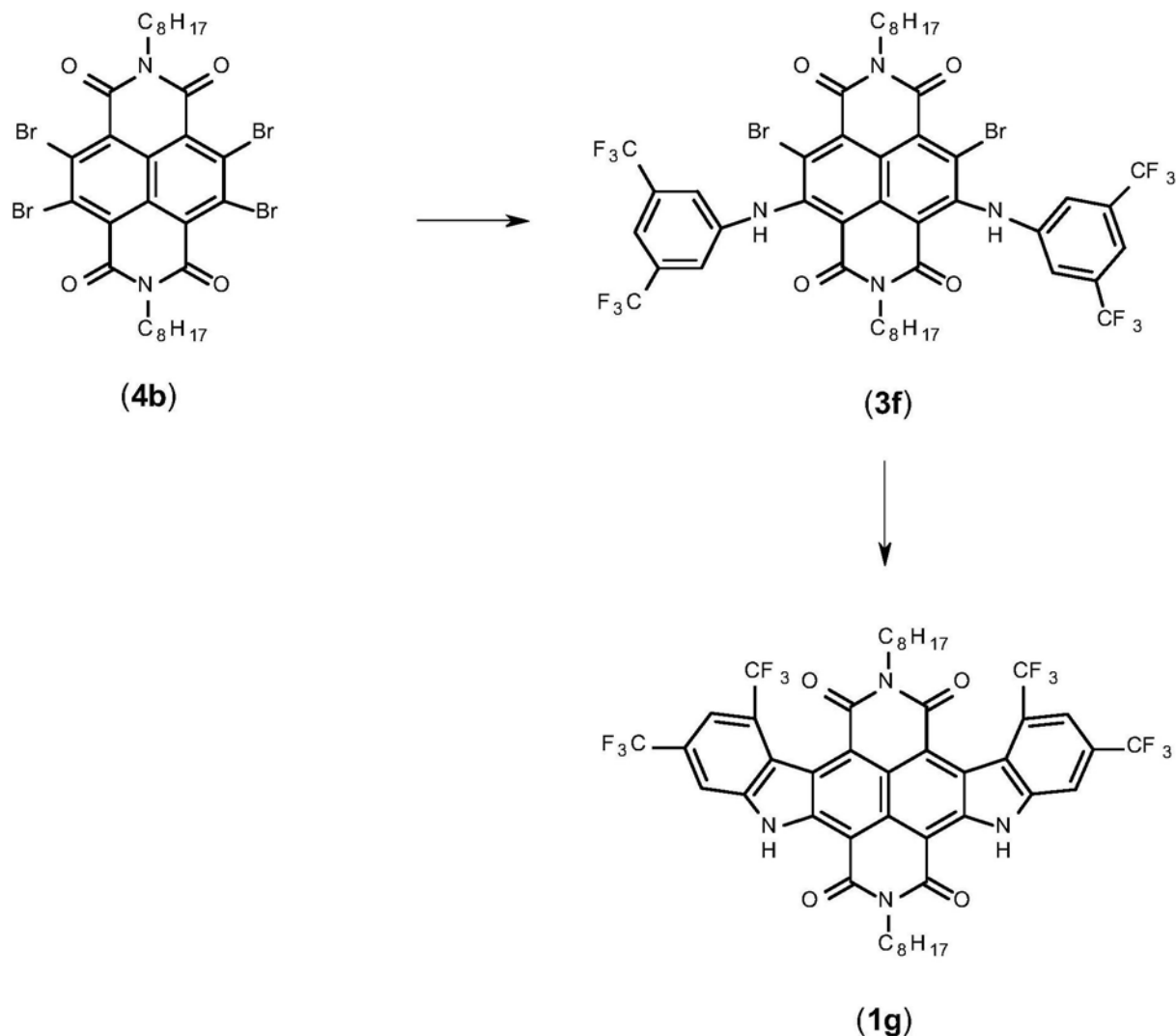
[0227] 在氩气下将干DMF(8mL)加入化合物3e(160mg,0.170mmol)、K₂CO₃(48mg,0.347mmol)和Pd(OAc)₂(11.1mg,49.4μmol)的混合物中。将反应混合物在100℃下搅拌60分

钟。在将反应混合物冷却至室温以后,将溶剂在真空下除去。将残余物通过柱层析(二氯甲烷/戊烷1/1)提纯,得到深红色固体(42.8mg,32%)。 ^1H NMR(400MHz, CD_2Cl_2):11.25(s,2H), 9.78(d, $^4J=2.0\text{Hz}$,2H),7.74(dd, $^3J=8.4\text{Hz}$, $^4J=2.0\text{Hz}$,2H),dd($^3J=8.4\text{Hz}$, $^5J=0.5\text{Hz}$,2H),4.43(t, $^3J=7.5\text{Hz}$,2H),4.30(t, $^3J=7.5\text{Hz}$,2H),2.00–1.88(m,2H),1.88–1.76(m,2H),1.55(s,9H),1.52–1.22(m,20H),0.92–0.85(m,6H)。HRMS(ESI,乙腈/ CHCl_3 1:1,pos-模式):关于 $\text{C}_{50}\text{H}_{63}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4$ 的理论值941.3211。实测值941.3209。

[0228] 实施例8

[0229] 化合物1g的制备

[0230]



[0231] 化合物3f的制备

[0232] 将3-双(三氟甲基)苯胺(0.20mL,1.2mmol)加入化合物4b(72.3mg,0.0898mmol)的甲苯(5mL)溶液中。在70℃下将溶液加热4天以后,加入0.1mL(0.6mmol)3-双(三氟甲基)苯胺。将溶液在70℃下再加热2天。将溶剂在降低的压力下除去,并将残余物通过柱层析(二氯甲烷/戊烷1:4)提纯。得到红色固体(80.6mg,81%)。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3):12.00(s,2H), 7.63(s,2H),7.38(s,4H),4.26–4.17(m,4H),1.82–1.68(m,4H),1.47–1.19(m,20H),0.92–0.81(m,6H)。HRMS(ESI,乙腈/ CHCl_3 1:1,pos-模式):关于 $\text{C}_{46}\text{H}_{43}\text{Br}_2\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ 的理论值

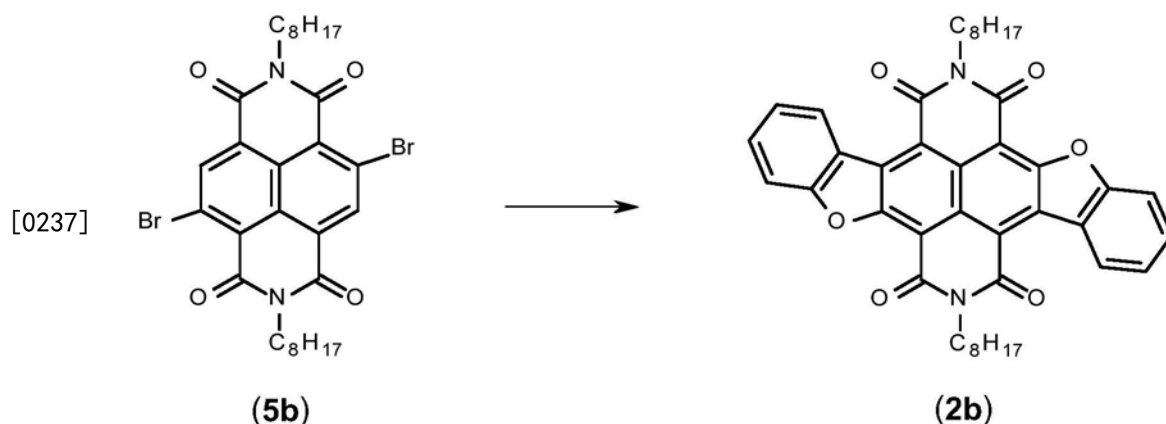
1101.1454。实测值1101.1457。

[0233] 化合物1g的制备

[0234] 在氩气下将干DMF (5mL) 加入化合物3f (83.8mg, 0.076mmol)、K₂CO₃ (21.5mg, 0.156mmol) 和Pd(OAc)₂ (5.2mg, 23μmol) 的混合物中。将反应混合物在100℃下搅拌45分钟, 然后回流1小时。在将反应混合物冷却至室温以后, 将溶剂在真空下除去。将残余物通过柱层析(二氯甲烷/戊烷1:1)提纯, 得到深红色固体(22.8mg, 32%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): 11.3 (s, 2H), 8.03 (s, 2H), 7.92 (s, 2H), 4.36-4.25 (m, 2H), 4.21 (t, ³J=7.4Hz, 2H), 2.01 (tt, ³J=6.8Hz, 2H), 1.77 (tt, ³J=6.8Hz, 2H), 1.62-1.18 (m, 20H), 0.93-0.83 (m, 6H)。HRMS (ESI, 乙腈/CHCl₃1:1, pos-模式): 关于C₄₆H₄₁F₁₂N₄O₄的理论值941.2931。实测值941.2929。

[0235] 实施例9

[0236] 化合物2b的制备



[0238] 化合物5b的制备

[0239] 化合物5b类似于5a制备。

[0240] 化合物2b的制备

[0241] 在氩气下将DMF (7mL) 加入化合物5b (180mg, 0.278mmol)、2-溴苯酚 (0.08mL, 0.75mmol)、Pd(OAc)₂ (18.7mg, 83.3μmol) 和K₂CO₃ (76.3mg, 0.537mmol) 的混合物中。将混合物在氩气下加热至回流3小时。将溶剂在降低的压力下出去。将残余物通过柱层析(二氯甲烷)提纯。得到黄色荧光固体(30.1mg, 16%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): 9.61 (d, ³J=8.0Hz, 2H), 7.84 (d, ³J=7.9Hz, 2H), 7.76-7.72 (m, 2H), 7.56-7.50 (m, 2H), 4.35 (t, ³J=7.8Hz, 4H), 1.89-1.81 (m, 2H), 1.52-1.08 (m), 0.82 (t, ³J=6.8Hz, 6H)。实施例10

[0242] 测定晶体管特征的方法

[0243] 将高度掺杂的p型硅(100)片(0.01-0.02 Ω·cm)用作基底A。将具有100nm厚热生长SiO₂层(电容34nF/cm²)的高度掺杂p型硅(100)片(0.005-0.02 Ω·cm)用作基底B。

[0244] 在Leybold UNIVEX 300真空蒸发器中在2×10⁻⁶毫巴的压力下并以1nm/s的蒸发速率通过热蒸发由钨丝将30nm厚铝层沉积在基底A上。通过在Oxford反应性离子蚀刻机(RIE, 氧气流速:30sccm, 压力:10毫托, 等离子体功率:200W, 等离子体持续时间30秒)中简短地暴露于氧等离子体下而将铝层的表面氧化, 然后将基底浸入磷酸的2-丙醇溶液(C₁₄H₂₉PO(OH)₂ [TDPA]的1mmol溶液或者C₇F₁₅C₁₁H₂₂PO(OH)₂ [FODPA]的1mmol溶液)中并在溶液中保持1小时, 这导致形成在氧化铝表面上形成磷酸分子的自组装单层(SAM)。将基底从溶液中取出并用纯2-丙醇冲洗, 在氮气流中干燥并在100℃温度的热板上保持10分钟。基底A上的AlO_x/SAM

栅介质的总容量在 $C_{14}H_{29}PO(OH)_2$ 的情况下为 810 nF/cm^2 ,在 $C_7F_{15}C_{11}H_{22}PO(OH)_2$ 的情况下为 710 nF/cm^2 。

[0245] 在基底B上,通过在Cambridge NanoTech Savannah中原子层沉积(在 250°C 的基底温度下80个循环)约8nm厚 Al_2O_3 层。通过在Oxford反应性离子蚀刻机(RIE,氧气流速:30sccm,压力:10毫托,等离子体功率:200W,等离子体持续时间30秒)中简短地暴露于氧等离子体下而将氧化铝层的表面活化,然后将基底浸入膦酸的2-丙醇溶液($C_{14}H_{29}PO(OH)_2$ [TDPA]的1mmol溶液或者 $C_7F_{15}C_{11}H_{22}PO(OH)_2$ [FODPA]的1mmol溶液)中并在溶液中保持1小时,这导致形成在氧化铝表面上形成膦酸分子的自组装单层(SAM)。将基底从溶液中取出并用纯2-丙醇冲洗,在氮气流中干燥并在 100°C 温度的热板上保持10分钟。基底B上 SiO_2/AlO_x /SAM栅介质的总容量为 32 nF/cm^2 (与膦酸的选择无关)。

[0246] 水接触角在TDPA处理基底上为 108° ,在FODPA处理基底上为 118° 。

[0247] 通过在Leybold UNIVEX 300真空蒸发器中在 2×10^{-6} 毫巴的压力下并以 0.3 nm/s 的蒸发速率由钼舟皿中热升华而沉积30nm厚本发明化合物的膜作为有机半导体。

[0248] 对于源和漏极触点,在Leybold UNIVEX 300真空蒸发器中在 2×10^{-6} 毫巴的压力下并以 0.3 nm/s 的蒸发速率通过掩模由钼舟皿蒸发30nm金。晶体管具有 $10\text{--}100\mu\text{m}$ 的通道长度(L)和 $50\text{--}1000\mu\text{m}$ 的通道宽度(W)。

[0249] 为了能够接触硅片的背面,将在背面刮擦晶片(其也用作晶体管的栅极)并用银油墨涂覆。

[0250] 在Micromanipulator 6200探针台上使用Agilent 4156C半导体参数分析仪测量晶体管的电特征。所有测量在空气中在室温下进行。通过谨慎地将它们向下放在金触点顶部而使探针与晶体管的源和漏极触点接触。通过测量期间晶片置于其上的金属基底夹持器接触栅极。

[0251] 为得到传递曲线,保持漏-源极电压(V_{DS})为3V(在基底A的情况下)或40V(在基底B的情况下)。栅-源极电压 V_{GS} 以中等速度以 0.03 V (基底A)的步长从0掠至3V,或者以 0.4 V (基底B)的步长从0掠至40V并返回。电荷体迁移率在饱和状态下由 $(I_D)^{1/2}$ 相对于 V_{GS} 的斜度提取。

[0252] 为得到输出特征,使栅-源极电压(V_{DS})以中等速度以 0.03 V (基底A)的步长从0掠至3V,以及以 0.4 V (基底B)的步长从0掠至40V,同时将栅-源极电压 V_{GS} 保持在至多8个不同的电压(例如在基底A的情况下0、0.5、1、1.5、2、2.5、3V,或者在基底B的情况下0、10、20、30、40V)。

[0253] 结果描述于表1中。

[0254] 表1

[0255]

有机半 导体	基底	SAM	基底温度 $T_{\text{sub}}[^{\circ}\text{C}]$	空穴迁移率 $\mu_{\text{p}}[\text{cm}^2/\text{Vs}]$	电子迁移率 $\mu_{\text{e}}[\text{cm}^2/\text{Vs}]$	开/关比 $I_{\text{开}}/I_{\text{关}}$
1a	B	FODPA	100	0.2	0.006	$7 \times 10^5/10^4$
1a	A	FODPA	100	0.02	0.003	$5 \times 10^5/3 \times 10^2$
1a	A	TDPA	100		0.003	2×10^4
1b	B	FODPA	100	0.0001		2×10^4
1b	B	TDPA	100	0.0001		10^4
1b	A	FODPA	100	0.0001		10^2
1b	A	TDPA	100		0.0003	3×10^3
1c	B	FODPA	100	0.007		2×10^4
1d	B	TDPA	100	0.0019		10^4
1d	A	TDPA	100	0.0029		3×10^3
1e	B	FODPA	100	0.03		10^4
1e	B	TDPA	100	0.002		10^5
1f	B	FODPA	100	0.07		10^5
1f	B	TDPA	100	0.00064		10^3
1f	A	FODPA	100	0.02		2×10^5
1g	B	FODPA	100		0.0008	3×10^2
1g	B	TDPA	100		0.0002	3×10^2
2a	B	FODPA	100		0.0038	10^4
2a	B	TDPA	100		0.06	10^7
2a	A	FODPA	100		0.0012	5×10^2
2a	A	TDPA	100		0.03	5×10^5
2b	B	FODPA	100	0.006	0.02	$2 \times 10^3/10^4$
2b	B	TDPA	100		0.006	10^5