

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 3 月 2 日 (02.03.2006)

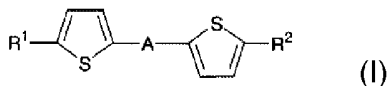
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/022040 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07D 333/18, (74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町 1 丁目 3 番 6 号共同ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003282
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 28 日 (28.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-248910 2004 年 8 月 27 日 (27.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). 関東化学株式会社 (KANTO KAGAKU) [JP/JP]; 〒1030023 東京都中央区日本橋本町三丁目 2 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水 洋 (SHIMIZU, Yo) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 物部 浩達 (MONONOBE, Hirotsato) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 及川 一摩 (OIKAWA, Kazuma) [JP/JP]; 〒3400003 埼玉県草加市稲荷 1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内 Saitama (JP). 土屋 和彦 (TSUCHIYA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒3400003 埼玉県草加市稲荷 1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内 Saitama (JP). 高橋 純平 (TAKAHASHI, Junpei) [JP/JP]; 〒3400003 埼玉県草加市稲荷 1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内 Saitama (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 規則 4.17 に規定する申立て:
— すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則 4.17(v))
— すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則 4.17(v))
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: 1,4-DITHIENYLBENZENE DERIVATIVE

(54) 発明の名称: 1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体



sented by general formula (I): (I) wherein R^1 and R^2 each independently represent a hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, provided that R^1 and R^2 do not simultaneously represent a hydrogen atom; and A represents a benzene ring optionally having a substituent.

(57) Abstract: A novel compound having a mesophase forming property or liquid crystallinity and a high level of electric charge mobility, a liquid crystal composition comprising said compound and a charge transfer material comprising the same, and various element using said charge transfer material. The novel compound is a 1,4-dithienylbenzene derivative represented by general formula (I).

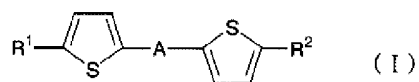
[続葉有]



(57) 要約:

中間相形成性又は液晶性を示し且つ高電荷移動度を有する新規な化合物、該化合物を含む液晶組成物及びこれらからなる電荷輸送材料、並びに当該電荷輸送材料を用いた各種素子を提供する。

下記一般式(I):



[式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1〜20の炭化水素基を示し(但し、 R^1 及び R^2 は同時に水素原子ではない)、Aは置換基を有していてもよいベンゼン環を示す。]

で表される1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体。

明 細 書

1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体

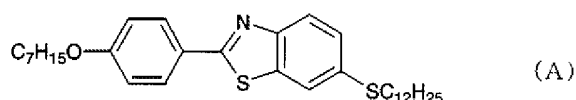
技術分野

[0001] 本発明は、新規な1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体、これを含有する液晶組成物、電荷輸送材料、及び該電荷輸送材料を用いた各種素子に関する。

背景技術

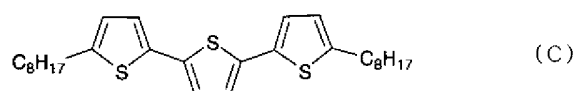
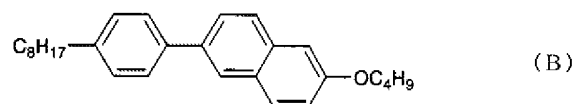
[0002] 中間相(mesophase)を有する有機半導体(液晶性有機半導体)は、アモルファス有機半導体材料の大面积均一性と結晶性有機半導体材料の分子配向性を兼ね備えた材料であり、光電変換デバイスや電界発光デバイスへの応用が検討されている。斯かる液晶性有機半導体は、棒状液晶のひとつであるフェニルベンゾチアゾール(A)のスメクチックA相と呼ばれる状態において、アモルファス有機半導体の約1000倍にあたる $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の高速の正孔移動が報告された(例えば非特許文献1)ことに端を発し、その電荷輸送特性や光導電性に注目が集まってきた。

[0003] [化1]



[0004] その後、2-フェニルナフタレン(B)のスメクチックE相において $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の両極性電荷輸送が、ジオクチルターチオフェン(C)のスメクチックG相においても $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の両極性電荷輸送が観測されている(特許文献1)。

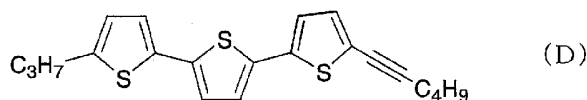
[0005] [化2]



[0006] また、分子の対称性を崩したターチオフェン誘導体(D)のスメクチックB crystal相

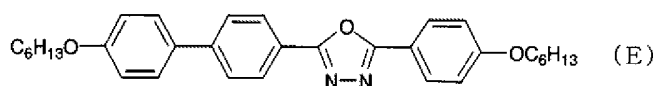
において $6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の正孔移動度が得られている。

[0007] [化3]



[0008] オキサジアゾール誘導体(E)では、スメクチックX相とよばれる相で $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の電子伝導が観測されている。

[0009] [化4]



[0010] また、アントラセン誘導体、ベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体では、それぞれスメクチックC相で $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の正孔の伝導が見られ、スメクチックA相で $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の両極性電荷輸送が見られている。

[0011] しかしながら、従来の棒状液晶における移動度は、分子性結晶の移動度 $0.1 \sim 1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ に比較して著しく小さい点が問題であり、高移動度化が最大の課題であった。

特許文献1: 特開2001-233872公報

非特許文献1: Jpn. J. Appl. Phys., 35, 703, 1996.

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、中間相形成性又は液晶性を示し、且つ高電荷移動度を有する新規な化合物、該化合物を含有する液晶組成物及びこれらからなる電荷輸送材料、並びに当該電荷輸送材料を用いた各種素子等を提供することを目的とする。

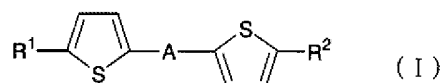
課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意研究した結果、1,4-ジチエニルベンゼン骨格を有する下記一般式(I)で表される化合物が、中間相形成性を有すると共に、高

い電荷移動度を有すること、そして該化合物又はこれを含有する液晶組成物が電荷輸送材料として各種デバイス又は素子に有用であることを見出し、本発明を完成した。

[0014] すなわち、本発明は、下記一般式(I)：

[化5]



[式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1〜20の炭化水素基を示し(但し、 R^1 及び R^2 は同時に水素原子ではない)、Aは置換基を有していてもよいベンゼン環を示す。]

で表される1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体に関する。

[0015] また本発明は、当該1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体を含有する液晶組成物に関する。

[0016] また本発明は、当該1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体又はこれを含有する液晶組成物を含む電荷輸送材料に関する。

[0017] 更に本発明は、当該電荷輸送材料を用いてなる光電子変換デバイス及び電界発光デバイスに関する。

発明の効果

[0018] 本発明の1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体は、中間相形成性を呈し且つ高電荷移動度を有する。従って、当該化合物又はこれを含有する液晶組成物は、高速かつ高品位な優れた電荷輸送材料となり得、光電子交換デバイス等、各種デバイス又は素子の素材として有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 一般式(I)中、 R^1 及び R^2 で示される炭素数1〜20の炭化水素基としては、炭素数1〜20の直鎖若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和炭化水素基、炭素数3〜20の環状の飽和又は不飽和炭化水素基が挙げられる。このうち、中間相(mesophase)形成の点から、炭素数が4〜12であるものが好ましく、中間相の発現温度領域を広げる

という観点から R^1 及び R^2 が互いに異なる直鎖の炭化水素基であるのが好ましい。尚、 R^1 及び R^2 の一方が水素原子又は炭素数1〜3の炭化水素基である場合、他方は炭素数8以上の炭化水素基であるのが好ましい。ここで、中間相とは、結晶相と非晶相の中間に位置する一定の分子配向秩序をもった相状態の総称であり、ネマチック液晶相、スメクチック液晶相、異方性柔粘性結晶(クリスタル液晶相)、ディスコティック液晶相、コレステリック液晶相、光学的等方性液晶相等の液晶相挙動を誘発する分子凝集状態を指す。従って、中間相形成性化合物は、必ずしもそれ自体液晶相を示す必要はなく、他の化合物と混合させた際等に液晶相挙動を示すものであればよい。斯かる中間相形成化合物は、アモルファス材料の大面积均一性と結晶材料の分子配向性という2つの長所をあわせ持つことから、デバイス作製上有利である。

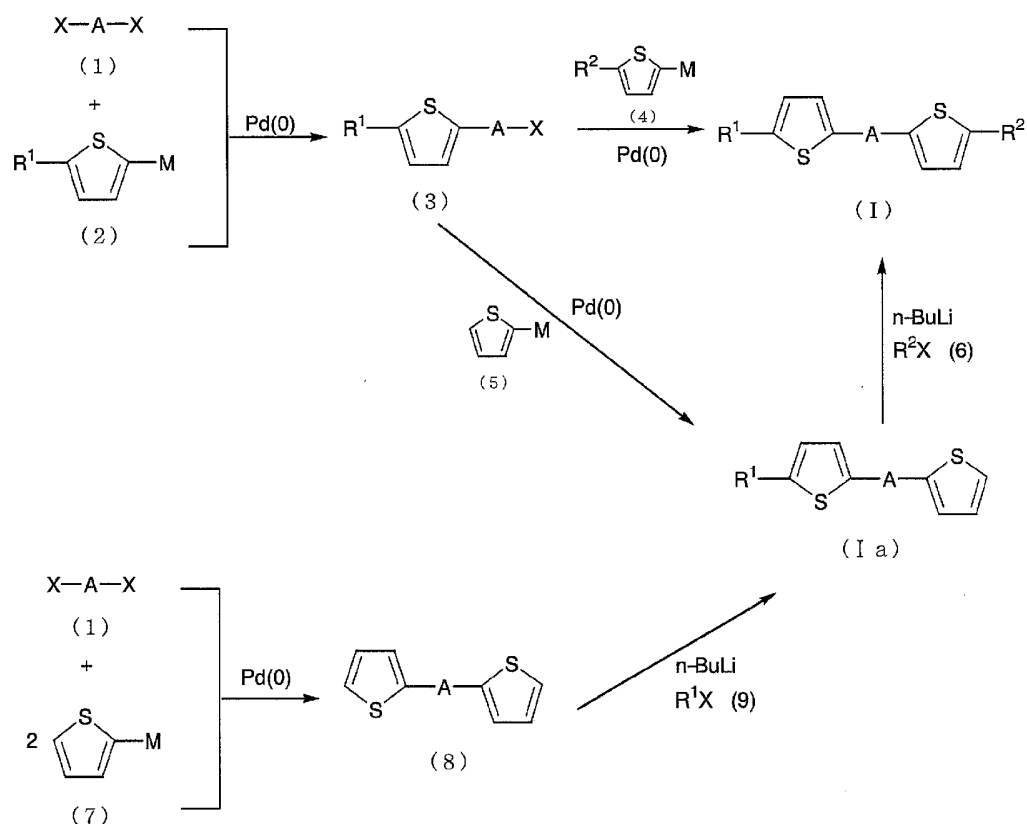
- [0020] 直鎖状の飽和炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等の炭素数1〜20の直鎖アルキル基が挙げられ、直鎖状の不飽和炭化水素基としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル等の炭素数2〜20の直鎖アルケニル基、エチニル、1-プロピニル、1-ブチニル、1-ペンチニル、1-ヘキシニル、1-オクチニル等の炭素数2〜20の直鎖アルキニル基が挙げられる。
- [0021] 分岐状の飽和炭化水素基としては、例えばイソプロピル、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基等の炭素数3〜20の分岐鎖アルキル基が挙げられ、分岐状の不飽和炭化水素基としては、イソプロペニル基、1-イソブテニル基、1-イソペンテニル基、1-イソヘキセニル等の炭素数3〜20の分岐鎖アルケニル基、イソプロピニル基、1-イソブチニル、1-イソペンチニル、1-イソヘキシニル等の炭素数3〜20の分岐鎖アルキニル基が挙げられる。
- [0022] 環状飽和炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3〜20のシクロアルキル基が挙げられ、環状不飽和炭化水素基としては、1-シクロプロペニル基、1-シクロブテニル基、1-シクロヘキセニル等のシクロアルケニル基又は、1-シクロブチニル、1-シクロヘキシニル等の炭素数3〜20のシクロアルキニル基が挙げられる。
- [0023] Aで示されるベンゼン環上には、電荷移動度に影響を与えない範囲内で、1〜4個

の置換基が存在していてもよく、斯かる置換基としては、例えばシアノ基、ニトロ基、メチル基等の低級アルキル基、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子が挙げられる。

[0024] 一般式(I)で表される1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体は、例えば下記製造例1に示す方法により製造することができる。

[0025] [化6]

<製造例1>



[0026] [式中、 R^1 、 R^2 、Aは前記と同じものを示し、Xは B(OR)_2 、 SnR_3 、Br、Cl、I、OTf、 MgCl 又は ZnCl を示し、Mは B(OR)_2 、 SnR_3 、Br、Cl、I、OTf、 MgCl 又は ZnCl を示す(ここで、Rは水素原子又は低級アルキル基を示す)。]

[0027] すなわち、1) 1, 4-置換ベンゼン(1)とチオフエン誘導体(2)をPd触媒下反応させてチエニルベンゼン誘導体(3)とし、これをチオフエン誘導体(4)と反応させる方法、
 2) 化合物(3)にチオフエン誘導体(5)を反応させて R^1 又は R^2 が水素原子である本発

明の化合物(Ia)を得、これと化合物(6)を反応させる方法、3) 1, 4-置換ベンゼン(1)とチオフエン誘導体(7)をPd触媒下反応させて化合物(8)とし、これと化合物(9)を反応させて本発明の化合物(Ia)とし、これと化合物(6)を反応させる方法、により本発明の化合物(I)を製造することができる。

[0028] ここで、1, 4-置換ベンゼン(1)とチオフエン誘導体(2) 又は(7)との反応、チエニルベンゼン誘導体(3)とチオフエン誘導体(4) 又は(5)との反応は、いわゆる鈴木カップリングであり、Chem. Rev. , 1995, 95, 2457-2483に記載の方法に準じて行うことが出来る。パラジウム触媒としては、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム-クロロホルム付加体、パラジウムアセテート(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリ-*o*-トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム(II)、[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II)、ジクロロ[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウム(II)、ジクロロ[1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]パラジウム(II)等が挙げられる。このうち、安価で、且つ、高活性という理由からテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を用いるのが好ましい。

1, 4-置換ベンゼン(1)とチオフエン誘導体(2)の混合は、(1)に対して、(2)を0.5-1.0当量用いるのが好ましい。1, 4-置換ベンゼン(1)とチオフエン誘導体(7)の混合は、(1)に対して、(7)を2.0-2.2当量用いるのが好ましい。チエニルベンゼン誘導体(3)とチオフエン誘導体(4)の混合は、(3)に対して、(4)を1.0-1.1当量用いるのが好ましい。チエニルベンゼン誘導体(3)とチオフエン誘導体(5)の混合は、(3)に対して、(5)を1.0-1.1当量用いるのが好ましい。

[0029] パラジウム触媒は、0.01-0.20当量の範囲で用いるのが好ましく、反応後の後処理及び精製が簡便であるとの理由から0.03-0.10当量が好ましい。

反応溶媒としては、有機溶媒と水の混合溶媒が好ましく、有機溶媒としては、エチレングリコールジメチルエーテル、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、トルエン、ベンゼン、アセトンが用いられる。それに対して水は、0.05-1.5倍量用いられ、更に好ましくは、0.3-1.2倍量用いられる。

反応に用いられる塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエチルアミン、トリスプロピルアミン、ナトリウムエトキシド、炭酸セシウム、リン酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、tert-ブトキシカリウム等が用いられるが、比較的弱い塩基が良好な結果を与えることから、炭酸ナトリウムが好ましい。立体障害の影響を受ける場合には、水酸化バリウムやリン酸カリウムが好ましい。使用量は1.0〜3.0当量であるのが好ましく、1.8〜2.2当量であるのが好ましい。

[0030] 反応温度は、反応基質、パラジウム触媒、反応溶媒、塩基の種類によって異なり、50〜150℃の範囲であれば反応は進行するが、それらを適切に組み合わせれば65〜120℃の範囲内で実施するのが最も好ましい。

反応時間は、上記反応温度の実施と同様、反応基質、パラジウム触媒、反応溶媒、塩基の種類によって異なるが、1.0〜10時間の範囲内でよく、それらを適切に組み合わせれば、2.0〜5.0時間の範囲内で実施するのが好ましい。

[0031] また、化合物(8)から化合物(Ia)への反応、化合物(Ia)から化合物(I)への反応は、化合物(8)及び(Ia)をアニオン化剤でアニオン化した後、 R^1X 及び R^2X を反応することにより実施することができる。

[0032] アニオン化剤の種類としては、メチルリチウム及びn-ブチルリチウムといったような炭素原子数1〜20のアルキルリチウムのほかに、フェニルリチウムのようなアリールリチウムならびに金属ナトリウムや金属リチウム等のアルカリ金属ならびにリチウムアミドならびにリチウムジメチルアミド及びリチウムジプロピルアミド等の炭素原子数2〜20のリチウムジアルキルアミドならびにリチウムジフェニルアミドをはじめとする炭素原子数12〜30のリチウムジアリールアミドが用いられる。反応性が良好であり、操作性が簡便という理由からアルキルリチウム又はアリールリチウムが好適に用いられ、より好適にはn-ブチルリチウムが用いられる。

[0033] アニオン化剤の当量としては、化合物(8)に対して1.9〜2.5当量用いられ、例えば2.0〜2.2当量が好適に用いられ、化合物(Ia)に対して0.9〜1.2当量用いられ、例えば1.0〜1.1当量が好適に用いられる。

[0034] アニオン化速度が特に遅い基質の場合や、溶解性が特に低い基質の場合には、アニオン化速度促進等のためN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMED

A)、1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン(DMI)等の添加剤を任意の量加えてもよい。

[0035] アニオン化の反応温度としては、アニオン化剤の分解が起きない程度であれば特に制限はなく、実施が容易であるという理由から好ましくは $-10\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-5\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲内で行うのがよい。

アニオン化の反応時間としては、0.5時間 $\sim$ 10時間が好ましく、更に好ましくは2時間 $\sim$ 5時間である。

[0036] アニオン化反応に用いられる溶媒としては、有機溶媒が好ましく、ヘキサン、ペンタンのような炭素原子数5 $\sim$ 20の炭化水素、ベンゼン、トルエンのような炭素原子数6 $\sim$ 20の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのような炭素原子数4 $\sim$ 10のエーテル類がよい。反応性が良好であるという理由から、エーテル類が好適である。溶媒の使用量としては、基質の溶解性、反応性に依存するが、一般的には基質1mmolあたり、3 $\sim$ 10mLが好適である。

[0037] R^1X 及び R^2X の当量としては、化合物(8)に対して1.9 $\sim$ 2.5当量用いられ、例えば2.0 $\sim$ 2.2当量が好適に用いられ、化合物(Ia)に対して0.9 $\sim$ 1.2当量用いられ、例えば1.0 $\sim$ 1.1当量が好適に用いられる。

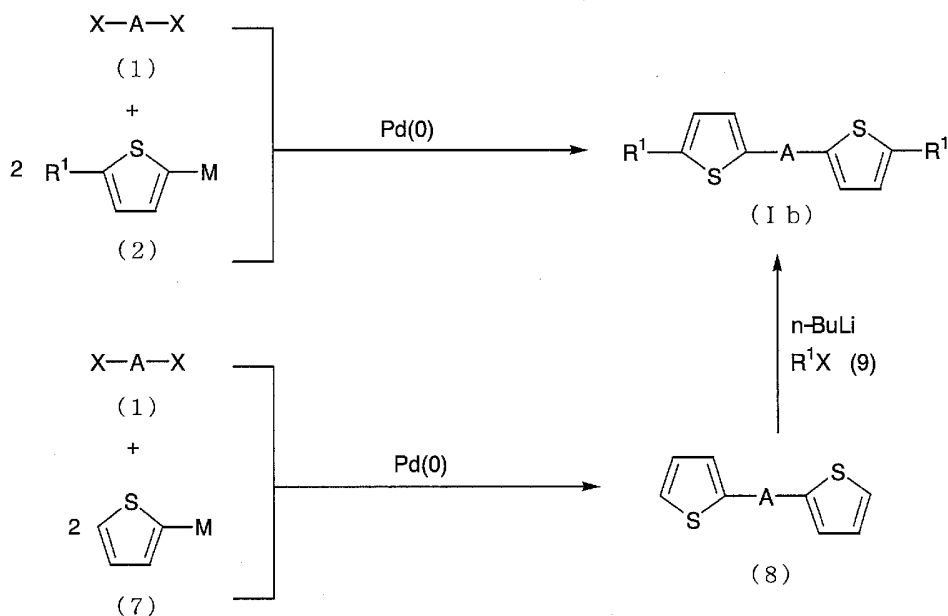
[0038] 化合物(8)と R^1X 、化合物(Ia)と R^2X の反応温度としては、 $-80^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $-50\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲内で行うのがよい。

化合物(8)と R^1X 、化合物(Ia)と R^2X の反応時間としては、3時間 $\sim$ 24時間が好ましく、更に好ましくは5時間 $\sim$ 15時間である。

[0039] R^1 及び R^2 が同一炭化水素基である化合物(Ib)については、例えば下記製造例2によっても製造することができる。

[0040] [化7]

<製造例2>

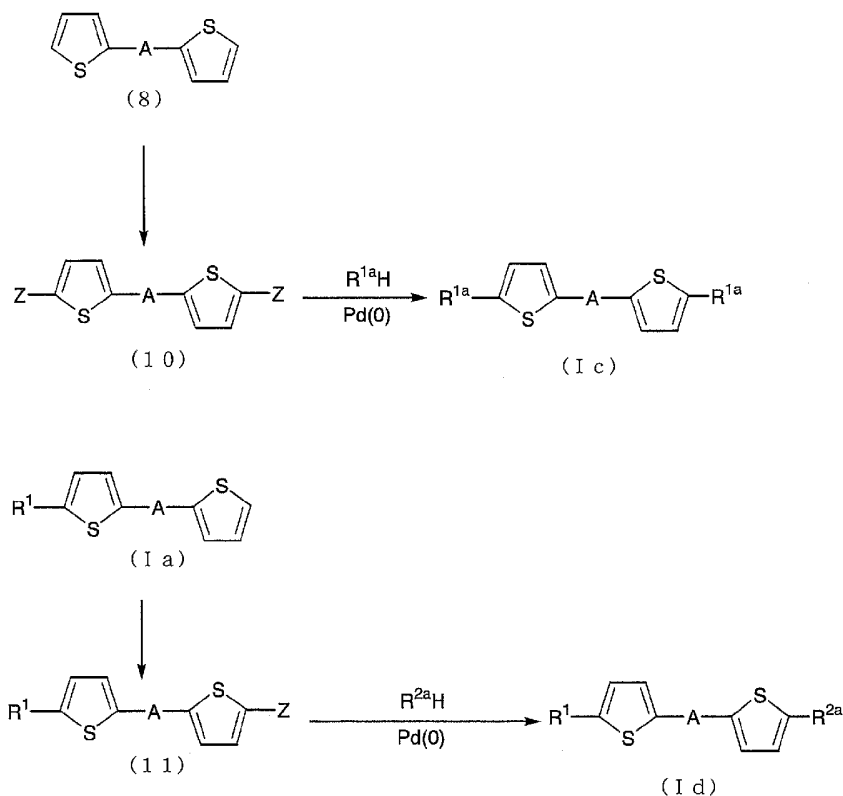
[0041] [式中、 R^1 、A、X及びMは前記と同じものを示す。]

[0042] すなわち、1) 1, 4-置換ベンゼン(1)とチオフェン誘導体(2)をPd触媒下反応させる方法、2) 1, 4-置換ベンゼン(1)とチオフェン誘導体(7)から化合物(8)を得、これと化合物(9)を反応させる方法により化合物(Ib)を製造することができる。

[0043] また、 R^1 及び R^2 が鎖状の不飽和炭化水素基である化合物(Ic)及び(Id)については、例えば下記製造例3によっても製造することができる。

[0044] [化8]

<製造例3>



[0045] [式中、 R^{1a} 及び R^{2a} は炭素数4〜20の鎖状の不飽和炭化水素基を示し、ZはLi、B(OR)₂、SnR₃、Br、Cl、I、OTf、MgCl又はZnClを示し(ここで、Rは水素原子又は低級アルキル基を示す)、 R^1 及びAは前記と同じものを示す。]

[0046] すなわち、化合物(8)及び化合物(Ia)を公知の方法、例えば、n-ブチルリチウム等のアニオン化剤でアニオン化した後、トリブチルスタニルクロライド、よう素、臭素又はトリメトキシホウ酸等で化合物(10)又は化合物(11)に誘導した後、 $PdCl_2$ 触媒により、末端オレフィンとクロスカップリングさせて置換オレフィンをつくるヘック反応、また、 $Pd(0)$ 触媒、ヨウ化銅、アミンを加えた後、末端アセチレンを加えてクロスカップリングさせる菌頭反応を行うことにより、不飽和炭化水素基を有する化合物(Ic)もしくは化合物(Id)を得ることができる。ヘック反応は、R. F. Heck, "Palladium Reagents in Organic Synthesis," Academic Press, 1985, Chap. 6に記載の方法に準じて行うことができる。また、菌頭反応は、K. Sonogashira et al., TL, 50

, 4467, 1975に記載の方法に準じて行うことができる。

[0047] 斯くして得られる本発明の1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体は、中間相形成性化合物であり、大面積均一性、分子配向性、流動性を持つ化合物である(実施例参照)。そして、1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体の電荷移動度は、正孔又は電子移動度が $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であり、ジオクチルターチオフェンと比較して遙かに高い正孔移動度を有することから、光電変換デバイス及び電界発光デバイスの半導体層に用いるための電荷輸送材料として有用である。

[0048] 本発明の1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体は、上記の大面積均一性、分子配向性、流動性及び正孔又は電子移動度を阻害しない限り、その1種又は2種以上、更には他の液晶性又は非液晶性化合物、合成有機高分子等を含む液晶組成物とすることができる。例えば本発明の1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体90重量%〜10重量%を含有する液晶組成物とすることができる。斯かる組成物もまた電荷輸送材料として有用である。ここで、他の液晶性化合物及び非液晶性化合物としては、公知のいずれのものも使用することができ、合成有機高分子としては、熱可塑性高分子、熱硬化性高分子、エンジニアリングプラスチック、導電性高分子等を用いることができる。当該液晶組成物には、更に種々の添加剤が含まれていてもよく、斯かる添加剤としては、例えば可塑剤、着色剤、ドーパント等が挙げられる。また、当該液晶組成物には、更にガラスファイバー、カーボンファイバー、ボロン繊維等の強化材料が含まれていてもよい。

[0049] 本発明の1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体、これを含有する液晶性組成物を含む該電荷輸送材料の電荷移動度は、正孔又は電子移動度が $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であるのが好ましく、光電変換デバイス及び電界発光デバイスの半導体層に用いる電荷輸送材料としては、デバイスの高速応答、高効率化の観点から正孔又は電子移動度が高いものが好ましく、 $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上であることが好ましい。

[0050] 当該電荷輸送材料は、種々のデバイス又は素子の素材として用いることができる。たとえば、エレクトロルミネッセンス素子、光導電体、薄膜トランジスタ、光センサー、温度センサー、画像表示素子、光記録素子、光電子変換デバイス、電界発光デバイス等に用いることができる。特に、高速の電荷移動度を有することから、光センサーに

好ましく用いられる。また、優れた電荷輸送能を有することから、エレクトロルミネッセンス素子に好ましく用いられる。また、配向性、光導電性、自発光性を有することから、画像表示素子に好ましく用いられる。

本発明の電荷輸送材料を用いた光電子変換デバイス及び電界発光デバイスとしては、本発明の電荷輸送材料からなる層を有するデバイスが挙げられ、例えば、ガラス基板、ITO(酸化インジウムスズ)電極、液晶配向膜及びこれらを組み合わせてなるデバイス等が例示できる。

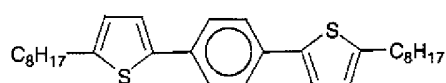
実施例

[0051] 以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、下記実施例に制限されるものではない。

[0052] 実施例1

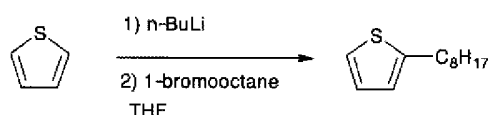
1, 4-ビス(5'-オクチル-2'-チエニル)-ベンゼン(8TPT8)

[化9]



[0053] (1) 中間体2-オクチルチオフェンの合成

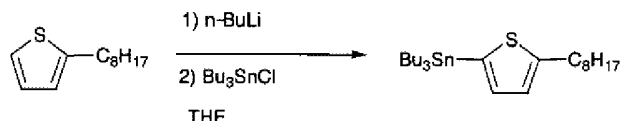
[化10]



[0054] -70°C まで冷却したチオフェン(0.3565mol)のテトラヒドロフラン溶液にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(0.3565mol)を加え、室温で3時間反応させた後、 -60°C に再び冷却して1-ブロモオクタン(0.3565mol)を滴下し、室温で15時間反応させた。溶媒留去した後、反応容器を氷冷して水300mLを加え、ジエチルエーテル300mLで抽出した。水層からジエチルエーテル100mLで再抽出し、有機層をあわせて飽和食塩水で中和し、水洗した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮、減圧乾燥、減圧蒸留して2-オクチルチオフェン(無色透明液体、0.2300mol)を得た。収率65%。

[0055] (2) 中間体2-オクチル-5-トリブチルスタニルチオフェンの合成

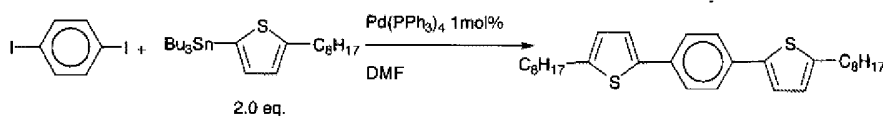
[化11]



[0056] -75℃まで冷却した2-オクチルチオフェン(15. 279mmol)のテトラヒドロフラン溶液にn-ブチルリチウム／ヘキサン溶液(15. 279mol)を加え、室温で4時間攪拌したあと、再び-75℃まで冷却しトリブチルスタニルクロライド(15. 279mmol)を加え室温で15時間攪拌した。溶媒を減圧留去したのち、水冷して水50mLを加え、ジエチルエーテル150mLで抽出した。次いで、抽出溶液を水洗し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮、減圧乾燥して2-オクチル-5-トリブチルスタニルチオフェン(13. 803mmol)を得た。収率90%。

[0057] (3) 1, 4-ビス(5'-オクチル-2'-チエニル)-ベンゼンの合成

[化12]



[0058] 1, 4-ジヨードベンゼン(6. 547mmol)、2-オクチル-5-トリブチルスタニルチオフェン(13. 095mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0. 065mmol)のDMF溶液を85℃で4時間加熱した後、氷冷して水を加えた。次に、ジエチルエーテル200mLで抽出し、抽出溶液を飽和食塩水、及び蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮、減圧乾燥して1, 4-ビス(5'-オクチル-2'-チエニル)-ベンゼン(3. 942mmol)を得た。収率60%。この粗生成物をカラム精製、再結晶後、昇華精製した。

[0059] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{Me}_4\text{Si}) \delta :$

0. 88(t, $J=7. 1\text{Hz}$, 6H), 1. 28–1. 39(m, 20H), 1. 70(m, 4H), 2. 81(t, $J=7. 1\text{Hz}$, 4H), 6. 73(d, $J=3. 4\text{Hz}$, 2H), 7. 12(d, $J=3. 4\text{Hz}$, 2H), 7. 53(s, 4H).

[0060] 上記分析結果から、得られた化合物が標記化合物であることが確認された。

UV-Visスペクトル; $\lambda_{\text{max}} = 342\text{nm}$ ($\log \epsilon$ 4.54)

[0061] (4) 液晶温度範囲

8TPT8は、示差走査熱量(DSC)測定、及び偏光顕微鏡による観察から、等方相から145°Cで高い配向秩序の中間相M1に転移し、87°Cで中間相M2に転移し、更に71°Cで別の中間相M3に転移し、47°Cで結晶相に転移する。

[0062] (5) 電荷輸送特性

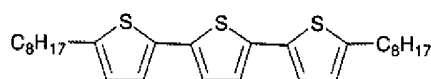
前記液晶性物質の電荷輸送特性をTime-of-flight (タイムオブフライト: TOF) 法を用いて測定した。測定に用いたITOサンドイッチセルは、陽極陰極いずれもITO電極であり、電極間距離15.9 μm 、電極面積0.25 cm^2 のセルを使用した。そのセルに前記液晶性物質を155°Cの条件下封入し、TOF測定試料セルとした。測定は120°C、75°C、60°C、照射波長337nmで行った。

[0063] M1相(120°C)において正孔の電荷輸送が起こり、電荷移動度は電界強度に依存せず、正孔移動度 $3 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ という値であった。M2相(75°C)では正孔移動度 $7 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ という値が得られた。更に、M3相(60°C)では正孔移動度 $1 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ という非常に高い値が得られた。

[0064] 比較例1

比較化合物(液晶性物質)として、下記式で表されるジオクチルターチオフェン(8TTT8)を用いた。

[化13]



[0065] 8TTT8を電極間距離16.3 μm 、電極面積0.25 cm^2 のITOセルに100°Cの条件下封入し、TOF測定試料セルとした。測定は87°C、80°C、70°C、照射波長337nmで行った。

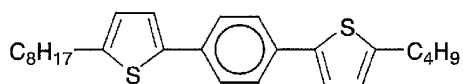
87°C(スメクチックC相)では、正孔移動度 $8.6 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ という値であった。80°C(スメクチックF相)では正孔移動度 $2.3 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ という値が得られた。更に、70°C(スメクチックG相)では正孔移動度 $1.6 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ という値が得ら

れた。いずれも正孔移動度は実施例1よりも低かった。

[0066] 実施例2

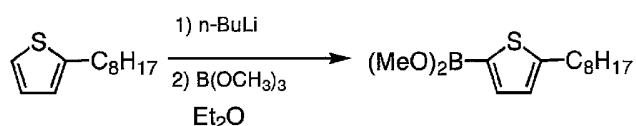
1-(5'-ブチル-2'-チエニル)-4-(5''-オクチル-2''-チエニル)-ベンゼン(8TPT4)

[化14]



[0067] (1) 中間体2-オクチル-5-ボロンジメトキシドチオフエンの合成

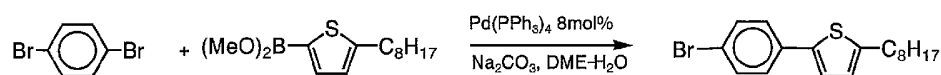
[化15]



[0068] -75℃まで冷却した2-オクチルチオフエン(0. 165mol)のジエチルエーテル溶液にn-ブチルリチウム／ヘキサン溶液(0. 165mol)を加え、室温で3時間攪拌したあと、再び-75℃まで冷却しホウ酸トリメチル(0. 165mol)を加え室温で20時間攪拌した。溶媒を減圧留去して2-オクチル-5-ボロンジメトキシドチオフエン(0. 140mol)を得た。収率85%。

[0069] (2) 中間体1-ブromo-4-(5'-オクチル-2'-チエニル) ベンゼンの合成

[化16]

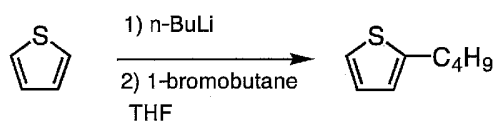


[0070] 1, 4-ジブromoベンゼン(44. 96mmol)、2-オクチル-5-ボロンジメトキシドチオフエン(22. 48mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィンパラジウム) (0) (3. 597mmol)、炭酸ナトリウム(44. 96mmol)、エチレングリコールジメチルエーテル106mLおよび水33mLの懸濁液を80℃で4. 5時間加熱した後、氷冷して水を加えた。次に、

クロロホルム300mLで抽出し、抽出溶液を飽和食塩水、および蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮、減圧乾燥して粗生成物を得た。この粗生成物をカラム精製、再結晶し、1-ブromo-4-(5'-オクチル-2'-チエニル)ベンゼン(10.24mmol)を得た。収率46%。

[0071] (3) 中間体2-ブチルチオフェンの合成

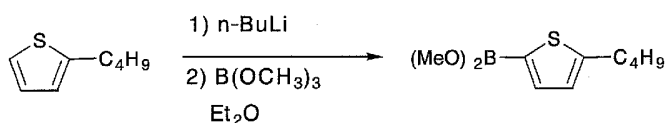
[化17]



[0072] -70℃まで冷却したチオフェン(0.178mol)のテトラヒドロフラン溶液にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(0.178mol)を加え、室温で2.5時間反応させた後、-60℃に再び冷却して1-ブromobutan(0.178mol)を滴下し、室温で15時間反応させた。溶媒留去した後、反応容器を氷冷して水60mLを加え、ジエチルエーテル100mLで抽出した。水層からジエチルエーテルで再抽出し、有機層をあわせて飽和食塩水で中和し、水洗した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮、減圧乾燥、減圧蒸留して2-ブチルチオフェン(無色透明液体、0.076mol)を得た。収率43%。

[0073] (4) 中間体2-ブチル-5-ボロンジメトキシドチオフェンの合成

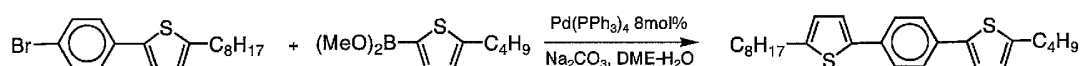
[化18]



[0074] -50℃まで冷却した2-ブチルチオフェン(7.140mmol)のテトラヒドロフラン溶液にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(7.140mmol)を加え、約-40℃で3時間撹拌したあと、再び-50℃まで冷却しホウ酸トリメチル(7.850mmol)を加え、室温で15時間撹拌した。溶媒を減圧留去して得られた白色粘調オイル、2-ブチル-5-ボロンジメトキシドチオフェン(約1.51g)をそのまま次の鈴木カップリング反応に使用した。

[0075] (5) 1-(5'-ブチル-2'-チエニル)-4-(5''-オクチル-2''-チエニル)-ベンゼン
の合成

[化19]



[0076] 1-ブromo-4-(5'-オクチル-2'-チエニル)ベンゼン(5.980mmol)、2-ブチル-5-ボロンジメトキシドチオフエン(7.140mmol)、炭酸ナトリウム(14.28mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィンパラジウム)(0)(0.500mmol)、エチレングリコールジメチルエーテル45mL、および水10mLの懸濁液を85℃で約12時間加熱した後、氷冷して水を加えた。次に、塩化メチレンで抽出し、抽出溶液を希塩酸で洗浄、それから飽和食塩水、および蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮、減圧乾燥して得られた粗生成物をカラム精製し、1-(5'-ブチル-2'-チエニル)-4-(5''-オクチル-2''-チエニル)-ベンゼン(4.510mmol)を得た。収率75%。次いで再結晶後、昇華精製した。

[0077] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{Me}_4\text{Si}) \delta$:
0.88(t, $J=7.1\text{Hz}$, 3H), 0.95(t, $J=7.6\text{Hz}$, 3H), 1.27-1.44(m, 12H), 1.68(m, 4H), 2.81(m, 4H), 6.73(dd, $J=3.6\text{Hz}$, 2H), 7.12(d, $J=3.4\text{Hz}$, 2H) 7.53(s, 4H).

[0078] 上記分析結果から、得られた化合物が標記化合物であることが確認された。

UV-Visスペクトル(クロロホルム溶液); $\lambda_{\text{max}} = 342\text{nm}(\log \epsilon 4.23)$

[0079] (6) 液晶温度範囲

8TPT4は、示差走査熱量(DSC)測定、および偏光顕微鏡による観察から、等方相から141℃で高い配向秩序の中間相に転移し、12℃で結晶相に転移する。

[0080] (7) 電荷輸送特性

前記液晶性物質の電荷輸送特性をTOF法により評価した。測定に用いたITOサンドイッチセルは、陽極陰極いずれもITO電極であり、電極間距離16.5 μm 、電極面

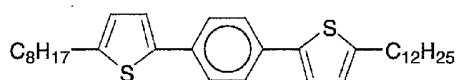
積 0.25cm^2 のセルを使用した。そのセルに前記液晶性物質を 155°C の条件下封入し、TOF測定試料セルとした。測定は 120°C 、 100°C 、 80°C 、 60°C 、 40°C 、 27°C の各温度で、照射波長 337nm で行った。

[0081] 上記各温度において正孔の電荷輸送が起こり、何れの温度においても電荷移動度は電界強度に依存せず、正孔移動度 $3 \times 10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$ という高い値であった。

[0082] 実施例3

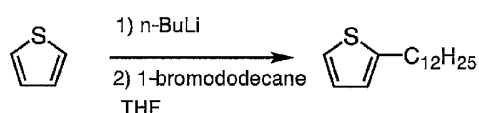
1-(5'-ドデシル-2'-チエニル)-4-(5''-オクチル-2''-チエニル)-ベンゼン(8TPT12)

[化20]



[0083] (1) 中間体2-ドデシルチオフェンの合成

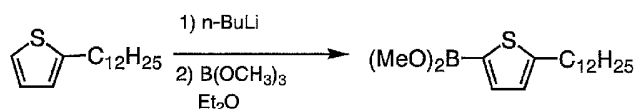
[化21]



[0084] -70°C まで冷却したチオフェン(0.178mol)のテトラヒドロフラン溶液にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(0.178mol)を加え、室温で3時間反応させた後、 -60°C に再び冷却して1-ブロモドデカン(0.178mol)を滴下し、室温で20時間反応させた。溶媒留去した後、反応容器を氷冷して水 200mL を加え、ジエチルエーテル 300mL で抽出した。水層からジエチルエーテル 200mL で再抽出し、有機層をあわせて飽和食塩水で中和し、水洗した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮、減圧乾燥、減圧蒸留して2-ドデシルチオフェン(無色透明液体、 0.122mol)を得た。収率 68% 。

[0085] (2) 中間体2-ドデシル-5-ボロンジメトキシドチオフェンの合成

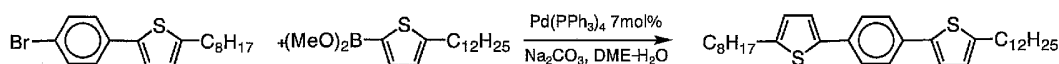
[化22]



[0086] −75℃まで冷却した2-ドデシルチオフエン(19.81mol)のジエチルエーテル溶液にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(19.81mol)を加え、室温で3時間攪拌したあと、再び−75℃まで冷却しホウ酸トリメチル(19.81mol)を加え室温で15時間攪拌した。溶媒を減圧留去して得られた白色粘調オイルの2-ドデシル-5-ボロンジメトキシドチオフエン(約6.4g)をそのまま次の鈴木カップリング反応に使用した。

[0087] (3) 1-(5'-ドデシル-2'-チエニル)-4-(5''-オクチル-2''-チエニル)-ベンゼンの合成

[化23]



[0088] 1-ブロモ-4-(5'-オクチル-2'-チエニル)ベンゼン(13.21mmol)、2-ドデシル-5-ボロンジメトキシドチオフエン(19.81mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.925mmol)、炭酸ナトリウム(26.42mmol)、エチレングリコールジメチルエーテル70mL、および水20mLの懸濁液を85℃で約7時間加熱した後、氷冷して水を加えた。次に、クロロホルム300mLで抽出し、抽出溶液を飽和食塩水、および蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮、減圧乾燥して得られた粗生成物をカラム精製し、1-(5'-ドデシル-2'-チエニル)-4-(5''-オクチル-2''-チエニル)-ベンゼン(4.207mmol)を得た。収率32%。次いで、再結晶後、昇華精製した。

[0089] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{Me}_4\text{Si}) \delta :$

0.87(t, $J=7.3\text{Hz}$, 6H), 1.26–1.39(m, 28H), 1.69(m, 4H), 2.81(t, $J=7.8\text{Hz}$, 4H), 6.74(d, $J=3.4\text{Hz}$, 2H), 7.13(d, $J=3.7\text{Hz}$, 2H), 7.53(s, 4H).

[0090] 上記分析結果から、得られた化合物が標記化合物であることが確認された。

UV-Visスペクトル(クロロホルム溶液); $\lambda_{\max} = 341\text{nm} (\log \epsilon 4.24)$

[0091] (4)液晶温度範囲

8TPT12は、示差走査熱量(DSC)測定、および偏光顕微鏡による観察から、等方相から136℃で高い配向秩序の中間相に転移し、44℃でさらに配向秩序の高い別の中間相に転移する。

[0092] (5)電荷輸送特性

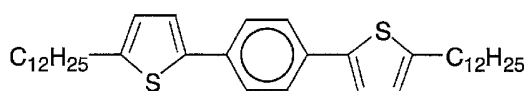
前記液晶性物質の電荷輸送特性をTOF法により評価した。測定に用いたITOサンドイッチセルは、陽極陰極いずれもITO電極であり、電極間距離12.1 μm 、電極面積0.25 cm^2 のセルを使用した。そのセルに前記液晶性物質を150℃の条件下封入し、TOF測定試料セルとした。測定は120℃、100℃、80℃、60℃、40℃、27℃、照射波長337nmで行った。

[0093] 120℃において正孔の電荷輸送が起こり、電荷移動度は電界強度に依存せず、正孔移動度 $2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ という値であった。100℃では正孔移動度 $3 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、80℃で正孔移動度 $4 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、60℃で正孔移動度 $6 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、さらに、40℃、および27℃では正孔移動度 $7 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ という非常に高い値が得られた。

[0094] 実施例4

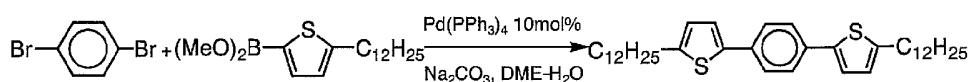
1, 4-ビス(5'-ドデシル-2'-チエニル)-ベンゼン(12TPT12)

[化24]



[0095] (1) 1, 4-ビス(5'-ドデシル-2'-チエニル)-ベンゼンの合成

[化25]



[0096] 1, 4-ジブロモベンゼン (4. 728mmol)、2-ドデシル-5-ボロンジメトキシドチオフェン (14. 18mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィンパラジウム) (0) (0. 473mmol)、炭酸ナトリウム (9. 456mmol)、エチレングリコールジメチルエーテル 34mL、および水 14mL の懸濁液を 85°C で約 5 時間加熱した後、氷冷して水を加えた。次に、クロロホルム 300mL で抽出し、抽出溶液を飽和食塩水、および蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮、減圧乾燥して 1, 4-ビス(5'-ドデシル-2'-チエニル)-ベンゼン (0. 946mmol) を得た。収率 20%。この粗生成物をカラム精製、再結晶後、昇華精製した。

[0097] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ :
0. 87 (t, $J=7. 1\text{Hz}$, 6H), 1. 26–1. 39 (m, 36H), 1. 68 (m, 4H), 2. 81 (t, $J=7. 8\text{Hz}$, 4H), 6. 74 (d, $J=3. 6\text{Hz}$, 2H), 7. 13 (d, $J=3. 4\text{Hz}$, 2H) 7. 53 (s, 4H).

[0098] 上記分析結果から、得られた化合物が標記化合物であることが確認された。

UV-Vis スペクトル (クロロホルム溶液); $\lambda_{\text{max}} = 342\text{nm}$

[0099] (2) 液晶温度範囲

12TPT12 は、示差走査熱量 (DSC) 測定、および偏光顕微鏡による観察から、等方相から 133°C で中間相に転移し、124°C で高い配向秩序の中間相に転移し、85°C でより高い配向秩序の中間相に転移し、さらに 67°C で結晶相に転移する。

[0100] (3) 電荷輸送特性

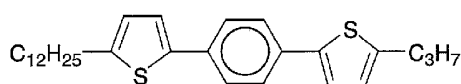
前記液晶性物質の電荷輸送特性を TOF 法により評価した。測定に用いた ITO サンドイッチセルは、陽極陰極いずれも ITO 電極であり、電極間距離 16. 8 μm 、電極面積 0. 25 cm^2 のセルを使用した。そのセルに 12TPT12 を 140°C の条件下封入し、TOF 測定試料セルとした。測定は 130°C、120°C、100°C、80°C、照射波長 337nm で行った。

[0101] 130°C において正孔の電荷輸送が起こり、電荷移動度は電界強度に依存せず、正孔移動度は $4 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ という値であった。120°C では正孔移動度 $2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、100°C で正孔移動度 $4 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、さらに、80°C では正孔移動度 $7 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ という非常に高い値が得られた。

[0102] 実施例5

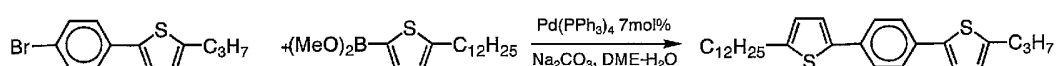
1-(5'-ドデシル-2'-チエニル)-4-(5''-プロピル-2''-チエニル)-ベンゼン
(12TPT3)

[化26]



[0103] (1) 1-(5'-ドデシル-2'-チエニル)-4-(5''-プロピル-2''-チエニル)-ベンゼンの合成

[化27]



[0104] 1-ブロモ-4-(5'-プロピル-2'-チエニル)ベンゼン(12.89mmol)、2-ドデシル-5-ボロンジメトキシドチオフェン(14.18mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.902mmol)、炭酸ナトリウム(25.78mmol)、エチレングリコールジメチルエーテル36mL、および水19mLの懸濁液を85℃で約7時間加熱した後、氷冷して水を加えた。次に、クロロホルム300mLで抽出し、抽出溶液を飽和食塩水、および蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮、減圧乾燥して得られた粗生成物をカラム精製し、1-(5'-ドデシル-2'-チエニル)-4-(5''-プロピル-2''-チエニル)-ベンゼン(1.193mmol)を得た。収率20%。次いで、再結晶後、昇華精製した。

[0105] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{Me}_4\text{Si}) \delta :$

0.87(t, $J=7.1\text{Hz}$, 3H), 1.00(t, $J=7.3\text{Hz}$, 3H), 1.26–1.38(m, 18H), 1.65–1.77(m, 4H), 2.77–2.83(m, 4H), 6.74(dd, 2H), 7.12(d, $J=1.5\text{Hz}$, 1H), 7.13(d, $J=1.5\text{Hz}$, 1H), 7.53(s, 4H).

[0106] 上記分析結果から、得られた化合物が標記化合物であることが確認された。

UV-Visスペクトル(クロロホルム溶液); $\lambda_{\text{max}} = 342\text{nm}$

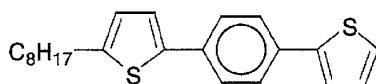
[0107] (2)液晶温度範囲

12TPT3は、示差走査熱量(DSC)測定、および偏光顕微鏡による観察から、等方相から134℃で中間相に転移し、64℃で結晶相に転移する。

[0108] 実施例6

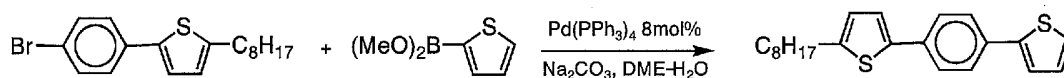
1-(5'-ドデシル-2'-チエニル)-4-(2''-チエニル)-ベンゼン(8TPT)

[化28]



[0109] (1) 1-(5'-ドデシル-2'-チエニル)-4-(2''-チエニル)-ベンゼン(8TPT)の合成

[化29]



[0110] 1-ブロモ-4-(5'-オクチル-2'-チエニル)ベンゼン(8.425mmol)、2-ボロンジメトキシドチオフェン(16.85mmol)、炭酸ナトリウム(16.85mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.674mmol)、エチレングリコールジメチルエーテル30mL、および水13mLの懸濁液を85℃で約4時間加熱した後、氷冷して水を加えた。次に、クロロホルム100mLで抽出し、抽出溶液を希塩酸で洗浄、それから飽和食塩水、および蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮、減圧乾燥して得られた粗生成物をカラム精製し、1-(5'-ドデシル-2'-チエニル)-4-(2''-チエニル)-ベンゼン(5.584mmol)を得た。収率66%。次いで再結晶した。

[0111] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{Me}_4\text{Si}) \delta :$

0.88(t, $J=6.6\text{Hz}$, 3H), 1.28-1.38(m, 10H), 1.70(m, 2H), 2.81(t

, J=7.6Hz, 2H), 6.75(d, J=3.4Hz, 1H), 7.08(dd, J=5.1Hz, 1H), 7.15(d, J=3.4Hz, 1H), 7.27(dd, J=5.1Hz, 1H), 7.32(d, J=3.6Hz, 1H), 7.54–7.60(m, 4H).

[0112] 上記分析結果から、得られた化合物が標記化合物であることが確認された。

UV-Visスペクトル(クロロホルム溶液); $\lambda_{\text{max}} = 341\text{nm}$

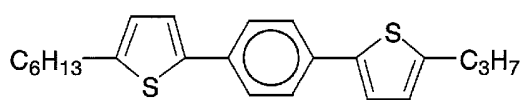
[0113] (2) 液晶温度範囲

8TPTは、示差走査熱量(DSC)測定、および偏光顕微鏡による観察から、等方相から135℃で中間相に転移し、90℃で結晶相に転移する。

[0114] 実施例7

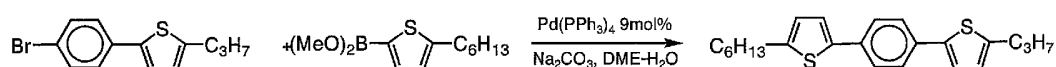
1-(5'-ヘキシル-2'-チエニル)-4-(5''-プロピル-2''-チエニル)-ベンゼン
(6TPT3)

[化30]



[0115] (1) 1-(5'-ヘキシル-2'-チエニル)-4-(5''-プロピル-2''-チエニル)-ベンゼンの合成

[化31]



[0116] 1-ブロモ-4-(5'-プロピル-2'-チエニル)ベンゼン(12.02mmol)、2-ヘキシル-5-ボロンジメチルエーテル(12.02mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(1.030mmol)、炭酸ナトリウム(24.04mmol)、エチレングリコールジメチルエーテル30mL、および水16mLの懸濁液を85℃で約5時間加熱した後、氷冷して水を加えた。次に、クロロホルム300mLで抽出し、抽出溶液を飽和食塩水、および蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮、減圧

乾燥して得られた粗生成物をカラム精製し、1-(5'-ヘキシル-2'-チエニル)-4-(5''-プロピル-2''-チエニル)-ベンゼン(10.38mmol)を得た。収率87%。次いで、再結晶後、昇華精製した。

[0117] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{Me}_4\text{Si}) \delta :$

0.87(t, J=7.3Hz, 3H), 1.00(t, J=7.3Hz, 3H), 1.26-1.43(m, 6H), 1.65-1.77(m, 4H), 2.77-2.83(q, J=6.8Hz, 4H), 6.74(m, 2H), 7.12(d, J=1.5Hz, 1H), 7.13(d, J=1.2Hz, 1H), 7.53(s, 4H).

[0118] 上記分析結果から、得られた化合物が標記化合物であることが確認された。

UV-Visスペクトル(クロロホルム溶液); $\lambda_{\text{max}} = 341\text{nm}$

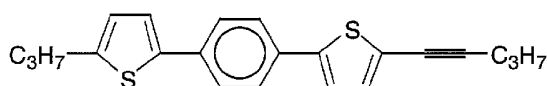
[0119] (2) 液晶温度範囲

6TPT3は、示差走査熱量(DSC)測定、および偏光顕微鏡による観察から、等方相から147°Cで中間相に転移し、45°Cで結晶相に転移する。

[0120] 実施例8

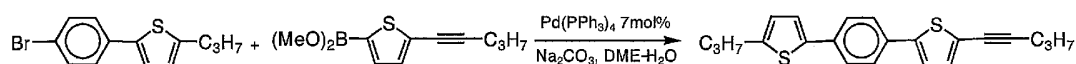
1-(5'-ペンチニル-2'-チエニル)-4-(5''-プロピル-2''-チエニル)-ベンゼン(3TPTyne3)

[化32]



[0121] (1) 1-(5'-ペンチニル-2'-チエニル)-4-(5''-プロピル-2''-チエニル)-ベンゼンの合成

[化33]



[0122] 1-ブロモ-4-(5'-プロピル-2'-チエニル)ベンゼン(10.13mmol)、2-ペンチニル-5-ボロンジメトキシドチオフェン(20.26mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフ

インパラジウム) (0) (0. 709mmol)、炭酸ナトリウム(20. 26mmol)、エチレングリコールジメチルエーテル43mL、および水15mLの懸濁液を85℃で約6時間加熱した後、氷冷して水を加えた。次に、クロロホルム300mLで抽出し、抽出溶液を飽和食塩水、および蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮、減圧乾燥して得られた粗生成物をカラム精製し、1-(5'-ペンチニル-2'-チエニル)-4-(5''-プロピル-2''-チエニル)-ベンゼン(4. 356mmol)を得た。収率43%。次いで、再結晶後、昇華精製した。

[0123] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{Me}_4\text{Si}) \delta :$

1. 00(t, $J=7.3\text{Hz}$, 3H), 1. 05(t, $J=7.3\text{Hz}$, 3H), 1. 59–1. 78(m, 4H), 2. 43(t, $J=7.1\text{Hz}$, 2H), 2. 80(t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 6. 75(d, $J=3.7\text{Hz}$, 1H), 7. 07(d, $J=3.9\text{Hz}$, 1H), 7. 14(d, $J=3.7\text{Hz}$, 2H), 7. 53(s, 4H).

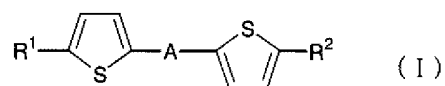
[0124] 上記分析結果から、得られた化合物が標記化合物であることが確認された。

UV-Visスペクトル(クロロホルム溶液); $\lambda_{\text{max}} = 356\text{nm}$

請求の範囲

[1] 下記一般式(I)：

[化1]



〔式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し(但し、 R^1 及び R^2 は同時に水素原子ではない)、Aは置換基を有していてもよいベンゼン環を示す。〕

で表される1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体。

- [2] Aがベンゼン環である請求項1記載の1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体。
- [3] R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して炭素数4～20の直鎖の炭化水素基である請求項1又は2記載の1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体。
- [4] 請求項1～3のいずれか1項記載の1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体を含有する液晶組成物。
- [5] 請求項1～3のいずれか1項記載の1, 4-ジチエニルベンゼン誘導体又はこれを含む液晶組成物を含む電荷輸送材料。
- [6] $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の正孔又は電子移動度を有する請求項5記載の電荷輸送材料。
- [7] 請求項5又は6記載の電荷輸送材料を用いてなる光電子変換デバイス。
- [8] 請求項5又は6記載の電荷輸送材料を用いてなる電界発光デバイス。

紙面による写し(注意 提出用では有りません)

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)) 氏名(姓名)	本国際出願 に関し、 独立行政法人産業技術総合研究所 は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1(i)	開示の種類:	刊行物
VIII-5-1(ii)	開示の日付:	2004年 09月 01日 (01. 09. 2004)
VIII-5-1(iii)	開示の名称:	第 6 5 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 第 3 分冊
VIII-5-1(iv)	開示の場所:	
VIII-5-1(v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国

紙面による写し（注意 提出用では有りません）

VIII-5-2	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)） 氏名(姓名)	本国際出願 に関し、 関東化学株式会社 は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-2(i)	開示の種類:	刊行物
VIII-5-2(ii)	開示の日付:	2004年 09月 01日 (01.09.2004)
VIII-5-2(iii)	開示の名称:	第 6 5 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 第 3 分冊
VIII-5-2(iv)	開示の場所:	
VIII-5-2(v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07D333/18, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07D333/18, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2004-269424 A (Kanto Chemical Co., Inc.), 30 September, 2004 (30.09.04), Par. No. [0168] (Family: none)	1-8
X	JP 10-255980 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 25 September, 1998 (25.09.98), Claim 1; Par. Nos. [0017], [0023] (Family: none)	1,2,5-8
X	JP 06-138678 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 20 May, 1994 (20.05.94), Claim 1; Par. Nos. [0015] to [0019] & JP 3114394 B2	1,2,5-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May, 2005 (16.05.05)

Date of mailing of the international search report

31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003282

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HOTTA, S. et al., Spectroscopic Features of Thin Films of Thiophene/Phenylene Co-oligomers with Vertical Molecular Alignment, Journal of Physical Chemistry B, 2000, Vol.104, No.44, pages 10316 to 10320; page 10316, Introduction, page 10317 AC4, AC5	1, 2, 5-8
X	KOTHA, S. et al., A general and simple method for the synthesis of star-shaped thiophene derivatives, Synlett, 1999, No.10, pages 1621 to 1623; page 1622, left column, the last line to right column, line 2; page 1623, tables	1, 3-8
X	GENG, Y. et al., Star-like substituted hexaarylbenzenes: synthesis and mesomorphic properties, 2001, Journal of Materials Chemistry, Vol.11, No.6, pages 1634 to 1641; page 1634, Introduction, compound 4	1, 3-8
X	HOTTA, S., Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. II. Block and alternating co-oligomers, 2000, Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol.37, No.2, pages 281 to 286; page 282, Scheme 3	1, 2
X	NAWA, K. et al., A novel type of semiconducting polymers - synthesis and properties of electrochemically-doped polymers containing pendant oligothiophenes, 1993, Synthetic Metals, Vol.55, Nos. 2 to 3, pages 1176 to 1181; page 1177	1, 2
X	TOVAR, J.D. et al., Functionalizable polycyclic aromatics through oxidative cyclization of pendant thiophenes, J.Am.Chem.Soc., 2002, Vol.124, No.26, p.7762-9; page 7763, Scheme 3; page 7764, Scheme 4; page 7768, Scheme 8	1
X	KIM T.Y. et al., Improved synthesis of 1,3,5-triarylbenzenes from α,β -unsaturated nitro compounds, 2000, Bulletin of the Korean Chemical Society, Vol.21, No.5, page 521 to 522; page 522, table 2	1
X	GOLDFINGER, M.B. et al., Directed electrophilic cyclizations: Efficient methodology for the synthesis of fused polycyclic aromatics, 1997, Journal of the American Chemical Society, Vol.119, No.20, pages 4578 to 4593; page 4583, Scheme 7; page 4585, Scheme 11	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07D333/18, C09K11/06, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07D333/18, C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2004-269424 A (関東化学株式会社) 2004. 09. 30, 【0168】段落参照 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 10-255980 A (富士電機株式会社) 1998. 09. 25, 請求項 1, 【0017】, 【0023】段落参照 (ファミリーなし)	1, 2, 5-8
X	JP 06-138678 A (富士電機株式会社) 1994. 05. 20, 請求項 1, 【0015】 - 【0019】段落参照 & JP 3114394 B2	1, 2, 5-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 05. 2005

国際調査報告の発送日

31. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

4C

3039

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	HOTTA, S. et al, Spectroscopic Features of Thin Films of Thiophene/Phenylene Co-oligomers with Vertical Molecular Alignment, Journal of Physical Chemistry B, 2000, Vol.104, No. 44, p. 10316-10320 第 10316 頁 Introduction, p. 10317 AC4, AC5 参照	1, 2, 5-8
X	KOTHA, S, et al, A general and simple method for the synthesis of star-shaped thiophene derivatives, Synlett, 1999, No. 10, p. 1621-1623 第 1622 頁左欄最下行-右欄第 2 行、第 1623 頁 Table 参照	1, 3-8
X	GENG, Y. et al, Star-like substituted hexaarylbenzenes: synthesis and mesomorphic properties, 2001, Journal of Materials Chemistry, Vol. 11, No. 6, p. 1634-1641 第 1634 頁 Introduction, compound4 参照	1, 3-8
X	HOTTA, S., Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. II. Block and alternating co-oligomers, 2000, Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 37, No. 2, p. 281-286 第 282 頁 Scheme3 参照	1, 2
X	NAWA, K. et al, A novel type of semiconducting polymers - synthesis and properties of electrochemically-doped polymers containing pendant oligothiophenes, 1993, Synthetic Metals, Vol. 55, No. 2-3, p. 1176-1181 第 1177 頁参照	1, 2
X	TOVAR, J. D. et al, Functionalizable polycyclic aromatics through oxidative cyclization of pendant thiophenes, J. Am. Chem. Soc., 2002, Vol. 124, No. 26, p. 7762-9 第 7763 頁 Scheme3, 第 7764 頁 Scheme4, 第 7768 頁 Scheme8 参照	1
X	KIM, T. Y. et al, Improved synthesis of 1, 3, 5-triarylbenzenes from α , β -unsaturated nitro compounds, 2000, Bulletin of the Korean Chemical Society, Vol. 21, No. 5, p. 521-522 第 522 頁 Table2 参照	1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	GOLDFINGER, M. B. et al, Directed electrophilic cyclizations: Efficient methodology for the synthesis of fused polycyclic aromatics, 1997, Journal of the American Chemical Society, Vol. 119, No. 20, p. 4578-4593 第 4583 頁 Scheme7, 第 4585 頁 Scheme11 参照	1