(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115210239 B
(45)授权公告日 2025.04.11

(21)申请号 202180017812.5

(22)申请日 2021.03.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115210239 A

(43)申请公布日 2022.10.18

(30)优先权数据
2020-036737 2020.03.04 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.08.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/008511 2021.03.04

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/177417 JA 2021.09.10

(73)专利权人 东曹株式会社
地址 日本国山口县周南市开成町4560番地

(72)发明人 宫下真人 渡边真人 奥慎也

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
专利代理师 龚敏 王刚

(51)Int.Cl.
C07D 495/04(2006.01)
H10K 10/46(2023.01)
H10K 85/60(2023.01)
H10D 30/67(2025.01)

(56)对比文件
WO 2013182847 A1,2013.12.12
WO 2011140829 A1,2011.11.17
WO 2015147130 A1,2015.10.01
WO 2018181462 A1,2018.10.04
US 10497881 B2,2019.12.03
STN.CAS:56961-68-3.《STN》.1984,第1页.
Elisa Murguly.Chiral Discrimination in Hydrogen-Bonded [7]Helicenes.《Organic Letters》.2000,第2卷(第20期),第3169-3172页.
Rafael P. Bula et al.Thermal Generation of Pentacenes from Soluble 6,13-Dihydro-6,13-ethenopentacene Precursors by a Diels-Alder-retro-Diels-Alder Sequence with 3,6-Disubstituted Tetrazines.《The Journal of Organic Chemistry》.2012,第77卷第3538-3542页.

审查员 刘宁宁

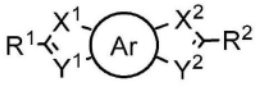
权利要求书2页 说明书66页 附图1页

(54)发明名称

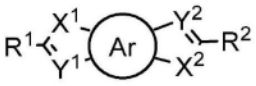
芳香族化合物、有机半导体层和有机薄膜晶体管

(57)摘要

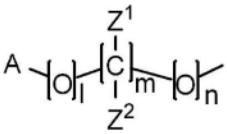
本发明的目的在于,提供一种含有特定的取代基的芳香族化合物、使用它的有机半导体层和有机薄膜晶体管,所述含有特定的取代基的芳香族化合物是一种具有高载流子迁移率、高耐热性和适当的溶解性的涂布型有机半导体材料。上述目的通过下述式(1-I)或(1-II)所示的芳香族化合物实现。式(1-I)和(1-II)中,Ar表示单环等,X^1、X^2表示氧原子等,Y^1、Y^2表示CR^6等,R^1～R^6表示氢原子等,R^1～R^6中的至少1个是下述式(2)所示的基团。式(2)中,A表示规定的烯基等,l、n表示0或1,m表示1～20的整数,Z^1、Z^2表示氢原子等。



(1-I)



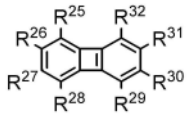
(1-II)



(2)

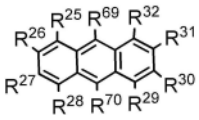
CN 115210239 B

1.一种芳香族化合物,其为下述式(5)或下述式(5-2)所示的化合物:



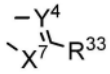
(5)

;



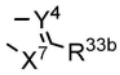
(5-2)

式(5)或(5-2)中,在由R^{25}~R^{28}中相邻的2个组成的组合之中,仅1组构成下述式(6),且在由R^{29}~R^{32}中相邻的2个组成的组合之中,仅1组构成下述式(6-2),分别形成5元环;未构成下述式(6)和下述式(6-2)的R^{25}~R^{32}和R^{69}、R^{70}各自独立地表示氢原子,



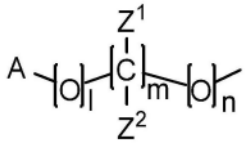
(6);

式(6)中,X^7表示硫原子;Y^4表示CR^{37};R^{37}表示氢原子;R^{33}是下述式(2)所示的基团;



(6-2);

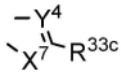
式(6-2)中,X^7、Y^4、R^{37}表示与所述式(6)的X^7、Y^4、R^{37}相同的含义;R^{33b}表示选自氢原子、碳原子数1~20的烷基、或下述式(2)所示的基团中的1种;



(2);

式(2)中,A表示碳原子数6~26的芳基;l、n各自独立地表示0或1,m表示1~20的整数;Z^1、Z^2表示氢原子。

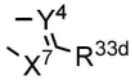
2.根据权利要求1所述的芳香族化合物,其中,式(5)或式(5-2)所示的芳香族化合物中,式(6-2)为下述式(6-3):



(6-3);

式(6-3)中,X^7、Y^4、R^{37}表示与所述式(6)的X^7、Y^4、R^{37}相同的含义;R^{33c}表示氢原子。

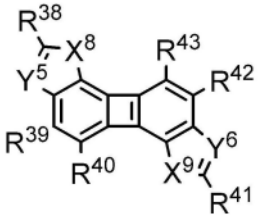
3.根据权利要求1所述的芳香族化合物,其中,式(5)或式(5-2)所示的芳香族化合物中,式(6-2)为下述式(6-4):



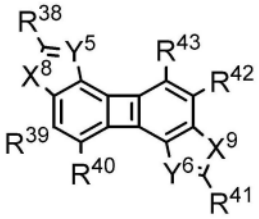
(6-4);

式(6-4)中,X^7、Y^4、R^{37}表示与所述式(6)的X^7、Y^4、R^{37}相同的含义;R^{33d}是所述式(2)所示的基团。

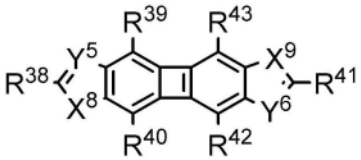
4.根据权利要求1所述的芳香族化合物,其中,式(5)或式(5-2)所示的化合物为下述式(7-1)~(7-5)中的1种所示的化合物:



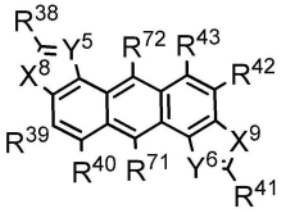
(7-1)



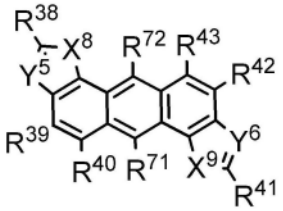
(7-2)



(7-3)；



(7-4)



(7-5)

式(7-1)～(7-5)中，X^8、X^9各自独立地表示硫原子；Y^5、Y^6各自独立地表示CR^{45}；R^{39}~R^{40}、R^{42}~R^{43}、R^{45}、R^{71}、R^{72}各自独立地表示氢原子，R^{38}和R^{41}表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、或所述式(2)所示的基团，R^{38}和R^{41}中的至少1个为所述式(2)所示的基团。

5.根据权利要求4所述的芳香族化合物，其中，式(5)或式(5-2)所示的化合物为所述式(7-1)、所述式(7-2)、或所述式(7-5)所示的化合物。

6.根据权利要求4或5所述的芳香族化合物，其中，R^{38}和R^{41}各自独立地为选自所述式(2)所示的基团、氢原子中的1种；R^{39}、R^{40}、R^{42}~R^{43}、R^{45}、R^{71}、R^{72}为氢原子。

7. 根据权利要求4或5所述的芳香族化合物，其中，R^{38}和R^{41}为所述式(2)所示的基团，R^{39}、R^{40}、R^{42}~ R^{43}、R^{45}、R^{71}、R^{72}为氢原子。

8.一种有机半导体层形成用溶液，其含有权利要求1~7中任一项所述的芳香族化合物。

9.一种有机半导体层，其含有权利要求1~7中任一项所述的芳香族化合物。

10.一种有机薄膜晶体管，其具有权利要求9所述的有机半导体层。

芳香族化合物、有机半导体层和有机薄膜晶体管

技术领域

[0001] 本发明涉及能够用作有机半导体材料等电子材料的新型芳香族化合物、使用它的有机半导体层和有机薄膜晶体管,特别是涉及一种溶解性和耐热性优异并因此能够应用于各种的器件制造工艺的具有特定的取代基的芳香族化合物、使用它的有机半导体层和有机薄膜晶体管。

背景技术

[0002] 以有机薄膜晶体管为代表的有机半导体器件具有节能、低成本和柔性等无机半导体器件中没有的特点,因此近年来受到关注。该有机半导体器件由有机半导体层、基板、绝缘层、电极等多种材料构成,其中,承担电荷的载流子迁移的有机半导体层具有该器件的核心功能。并且,有机半导体器件性能由构成该有机半导体层的有机半导体材料的载流子迁移率而决定,因此期望出现能够带来高载流子迁移率的有机半导体材料。

[0003] 作为制造有机半导体层的方法,通常已知在高温真空下使有机材料气化而实施的真空蒸镀法、使有机材料溶解在适当的溶剂中并将该溶液涂布的涂布法等方法。其中,涂布法中,即使在不使用高温高真空条件的情况下使用印刷技术也能够实施,因此能够期待实现器件制造的制造成本的大幅削减,是经济上优选的工艺。

[0004] 这样的涂布法中使用的有机半导体材料从高载流子迁移率和器件制造的工艺方面的观点出发,优选具有130℃以上的耐热性和室温下的溶解度为0.1重量%以上。进一步,在用于电子纸、有机EL用途的晶体管的情况下,载流子迁移率优选为1.0cm^2/V·秒以上。

[0005] 在此,一般而言,已知具有稠环系的棒状的分子长轴的低分子半导体与高分子半导体相比,结晶性更高,因此容易表现出高载流子迁移率。然而,一般而言低分子半导体存在溶解性低的问题,虽然报告了为了提高溶解性而导入了烷基的半导体,但存在载流子迁移率、耐热性降低的问题。此外,报告了为了利用π堆积而表现高载流子迁移率从而导入了芳香族取代基的半导体,但也报告了表现高迁移率的代价是溶解性的显著降低。因此目前,兼具高载流子迁移率、高耐热性、适当的溶解性的低分子系的有机半导体材料是几乎未知的。

[0006] 目前,作为低分子系材料,提出了2,7-二烷基取代苯并噻吩并苯并噻吩(例如参照专利文献1和参照非专利文献1)、2,7-二苯基[1]苯并噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩(例如参照非专利文献2)、二噻吩并联苯烯衍生物(例如参照专利文献2)等。

[0007] 然而,在专利文献1和非专利文献1中记载的二烷基取代苯并噻吩并苯并噻吩的情况下,如果加热至130℃以上,则存在晶体管无法工作这样的耐热性的问题。

[0008] 非专利文献2中所述的2,7-二苯基[1]苯并噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩一般而言几乎不溶于有机溶剂,溶解性方面存在问题。

[0009] 进一步,专利文献2中所述的烷基取代二噻吩并联苯烯衍生物兼具高耐热性和适度的溶解性,能够适合用于有机半导体,但期望具有更高载流子迁移率的化合物。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:WO2008/047896号公报

[0013] 专利文献2:日本特开2018/174322号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献1:Journal of American Chemical Society,2007年,第129卷第15732～15733页

[0016] 非专利文献2:Journal of American Chemical Society,2006年,第128卷第12604～12605页

发明内容

[0017] 发明所要解决的技术问题

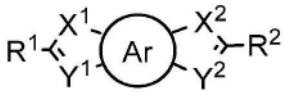
[0018] 本发明是鉴于上述问题而做出的,其目的在于,提供一种具有高载流子迁移率、高耐热性、适当的溶解性的新型的涂布型有机半导体材料。

[0019] 用于解决技术问题的手段

[0020] 本发明的发明人为了解决上述技术问题而进行了深入研究,结果发现,具有特定的取代基的新型芳香族化合物能够形成在带来高载流子迁移率的同时具有高耐热性、适当的溶解性的有机半导体材料,从而完成了本发明。

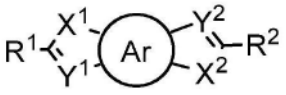
[0021] 即,本发明涉及以下的式(1-I)或式(1-II)中任一者所示的芳香族化合物、包含该芳香族化合物的有机半导体层、具有该半导体层的有机薄膜晶体管。

[0022] 【化1】



(1-I)

[0023]

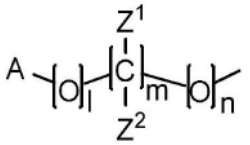


(1-II)

[0024] [(在此,Ar表示单环或2～6个环的稠环;X^1、X^2各自独立地表示氧原子、硫原子、硒原子、NR^3、或CR^4=CR^5中的1种;Y^1、Y^2各自独立地表示CR^6或氮原子中任一者;R^1～R^6各自独立地表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、碳原子数4～26的芳基、或下述式(2)所示的基团中的1种,R^1～R^6中的至少1个是下述式(2)所示的基团。)

[0025] 【化2】

[0026]



(2)

[0027] (在此,A表示选自碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、或碳原子数4～26的芳基中的1种;l、n各自独立地表示0或1,

[0028] m表示1～20的整数;Z^1、Z^2在各自出现时相同或不同,表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基中的1种。)]

[0029] 发明效果

[0030] 本发明的新型芳香族化合物在带来高载流子迁移率的同时,具有高耐热性和适当的溶解性。因此,能够通过涂布提供表现优异的半导体特性的有机薄膜晶体管,其效果极高。

附图说明

[0031] 图1是示出有机薄膜晶体管的基于截面形状的结构的图。

具体实施方式

[0032] 以下详细说明本发明。

[0033] 本发明是上述式(1-I)或式(1-II)中任一者所示的芳香族化合物(以下称为“本发明的化合物”)。

[0034] 式(1-I)和式(1-II)中的Ar表示单环或2～6个环的稠环。为了表现出更高载流子迁移率,Ar优选为2～4个环的稠环;为了表现出更高溶解性,更优选为2至3个环的稠环。

[0035] 该单环或构成2～6个环的稠环的各个环为4～8元环,从π堆积容易形成的观点出发,优选为4～6元环。

[0036] 作为Ar所示的单环或2～6个环的稠环的具体例,可以举出环丁烯环、噻吩环、呋喃环、硒吩环、噻唑环、恶唑环、吡咯环、咪唑环、苯环、吡啶环等单环,噻吩并噻吩环、萘环、联苯烯环、蒽环、二噻吩并噻吩环、二噻吩并苯并环、苯并噻吩并苯并噻吩环、并四苯环、双(二噻吩并)苯并环、双(苯并噻吩并)苯并环等稠环;为了表现出更高的载流子迁移率,优选为噻吩并噻吩环、萘环、联苯烯环、蒽环、二噻吩并噻吩环、苯并噻吩并苯并噻吩环这些2～4个环的稠环,更优选为噻吩并噻吩环、萘环、联苯烯环、蒽环这些2至3个环的稠环。

[0037] 式(1-I)和式(1-II)中的X^1、X^2各自独立地表示选自氧原子、硫原子、硒原子、NR^3、或$CR^4=CR^5$中的1种。为了使本发明的化合物表现出更高的稳定性,X^1和X^2中的至少任一者优选为硫原子或$CR^4=CR^5$中任一者,进一步优选为硫原子。

[0038] 式(1-I)和式(1-II)中的Y^1、Y^2各自独立地表示CR^6或氮原子中任一者。为了使本发明的化合物表现出更高的稳定性,Y^1和Y^2中的至少任一者优选为CR^6。

[0039] 式(1-I)和式(1-II)中的R^1～R^6各自独立地表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、或碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种,R^1～R^6中的至少1个为式(2)所示的基团。

[0040] 作为该R^1～R^6中的卤素原子,表示例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子;从稳定的观点出发,优选为氟原子或氯原子中任一者。

[0041] 作为该R^1～R^6中的碳原子数1～20的烷基,可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊酰基、正己基、异己基、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、正十八烷基、2-乙基己基、3-乙基庚基、3-乙基癸基、2-己基癸基、环戊基、环己基、环庚基等直链、支链、或环状烷基。并且其中,特别是从形成表现出高载流子迁移率和高溶解性的芳香族化合物的观点出发,优选为碳原子数1～14的烷基,进一步优选为甲基、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、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基这些碳原子数1～14的直链烷基。

[0042] 作为该R^1～R^6中的碳原子数2～20的烯基,可以举出例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、2-甲基丙烯基、正戊烯基、2-甲基丁烯基、正己烯基、2-甲基戊烯基、正庚烯基、正辛烯基、2-乙基己烯基、正壬烯基、2-乙基庚烯基、正癸烯基、正十二碳烯基、环戊烯-1-基、环己烯-1-基、环庚烯-1-基等。

[0043] 作为该R^1～R^6中的碳原子数2～20的炔基,可以举出例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、正戊炔基、正己炔基、正庚炔基、正辛炔基、正壬炔基、正癸炔基、正十二碳炔基等。

[0044] 作为该R^1～R^6中的碳原子数4～22的二烯基,可以举出例如丁二烯基、戊二烯基、己二烯基、正庚二烯基、正辛二烯基、正壬二烯基、正癸二烯基、正十二碳二烯基、正十三碳二烯基等,优选为碳原子数4～22的1,3-二烯基,进一步优选为己-1,3-二烯基、正庚-1,3-二烯基、正辛-1,3-二烯基、正壬-1,3-二烯基、正癸-1,3-二烯基。

[0045] 作为该R^1～R^6中的碳原子数4～22的二炔基,可以举出例如丁二炔基、戊二炔基、己二炔基、正庚二炔基、正辛二炔基、正壬二炔基、正癸二炔基、正十二碳二炔基、正十三碳二炔基等,优选为碳原子数4～22的1,3-二炔基,进一步优选为己-1,3-二炔基、正庚-1,3-二炔基、正辛-1,3-二炔基、正壬-1,3-二炔基、正癸-1,3-二炔基。

[0046] 该R^1～R^6中的碳原子数4～26的芳基包括碳原子数4～24的杂芳基。作为该碳原子数4～26的芳基,可以举出例如苯基;对甲苯基、对(正己基)苯基、对(正辛基)苯基、对(2-乙基己基)苯基等烷基取代苯基;2-呋喃基、2-噻吩基;5-氟-2-呋喃基、5-甲基-2-呋喃基、5-乙基-2-呋喃基、5-(正丙基)-2-呋喃基、5-(正丁基)-2-呋喃基、5-(正戊基)-2-呋喃基、5-(正己基)-2-呋喃基、5-(正辛基)-2-呋喃基、5-(2-乙基己基)-2-呋喃基、5-氟-2-噻吩基、5-甲基-2-噻吩基、5-乙基-2-噻吩基、5-(正丙基)-2-噻吩基、5-(正丁基)-2-噻吩基、5-(正戊基)-2-噻吩基、5-(正己基)-2-噻吩基、5-(正辛基)-2-噻吩基、5-(2-乙基己基)-2-噻吩基等烷基取代杂芳基。

[0047] 这些R^1～R^6之中,考虑到稳定性,优选为选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种;考虑到高溶解性,更优选为选自氢原子、碳原子数1～20的烷基、或式(2)所示的基团中任一者;从高载流子迁移率的观点出发,更优选R^1和R^2中仅任一者或仅两者表示式(2)所示的基团、R^3～R^6为氢原子。

[0048] 式(2)中的A表示选自碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、或碳原子数4～26的芳基中的1种;为了表现出更高的载流子迁移率,更优选为碳原子数4～26的芳基。

[0049] 作为式(2)中的碳原子数2～20的烯基,可以举出例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、2-甲基丙烯基、正戊烯基、2-甲基丁烯基、正己烯基、2-甲基戊烯基、正庚烯基、正辛烯基、2-乙基己烯基、正壬烯基、2-乙基庚烯基、正癸烯基、正十二碳烯基、环戊烯-1-基、环己烯-1-基、环庚烯-1-基、2-苯基乙烯基、1-苯基乙烯基、2-(4-甲基苯基)乙烯基、2-(4-正丁基)乙烯基等。

[0050] 作为式(2)中的碳原子数2～20的炔基,可以举出例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、正戊炔基、正己炔基、正庚炔基、正辛炔基、正壬炔基、正癸炔基、正十二碳炔基、2-苯基乙炔基、1-苯基乙炔基、2-(4-甲基苯基)乙炔基、2-(4-正丁基)乙炔基等。

[0051] 式(2)中的碳原子数4～26的芳基包括碳原子数4～24的杂芳基。作为该碳原子数4

～26的芳基,可以举出例如苯基;对甲苯基、对乙基苯基、对(正丙基)苯基、对(异丙基)苯基、对(正丁基)苯基、对(2-甲基丙基)苯基、对(正戊基)苯基、对(3-甲基丁基)苯基、对(正己基)苯基、对(4-甲基戊基)苯基、对(正庚基)苯基、对(正辛基)苯基、对(2-乙基己基)苯基、间乙基苯基、间(正丙基)苯基、间(正丁基)苯基、间(2-甲基丙基)苯基、邻乙基苯基、邻(正丙基)苯基、茚满-5-基等烷基取代苯基;对甲氧基苯基、对乙氧基苯基、对(正丙氧基)苯基、对(正丁基苯氧基)苯基、对(正戊氧基)苯基、对(正己氧基)苯基、对(正庚氧基)苯基、对(正辛氧基)苯基、间甲氧基苯基、间(正丙氧基)苯基、邻甲氧基苯基、邻(正丙氧基)苯基、3,4-亚甲基二氧基苯基、3,4-亚乙基二氧基苯基、2,3-二氢苯并呋喃-5-基、2,3-二氢苯并呋喃-6-基等烷氧基取代苯基;对氟苯基、间氟苯基、邻氟苯基、3,5-二氟苯基、全氟苯基、对(三氟甲基)苯基、间(三氟甲基)苯基、邻(三氟甲基)苯基等氟取代苯基;2-呋喃基、2-噻吩基;5-氟-2-呋喃基、5-甲基-2-呋喃基、5-乙基-2-呋喃基、5-(正丙基)-2-呋喃基、5-(正丁基)-2-呋喃基、5-(正戊基)-2-呋喃基、5-(正己基)-2-呋喃基、5-(正辛基)-2-呋喃基、5-(2-乙基己基)-2-呋喃基、5-氟-2-噻吩基、5-甲基-2-噻吩基、5-乙基-2-噻吩基、5-(正丙基)-2-噻吩基、5-(正丁基)-2-噻吩基、5-(正戊基)-2-噻吩基、5-(正己基)-2-噻吩基、5-(正辛基)-2-噻吩基、5-(2-乙基己基)-2-噻吩基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基、5-甲基噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基、5-乙基噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基、5-(正丁基)噻吩并[3,2-b]噻吩-2-基等烷基取代杂芳基。并且其中,特别是从表现出高载流子迁移率和高溶解性的观点出发,更优选为苯基、烷基取代苯基。

[0052] 式(2)中的l、n各自独立地表示0或1,从合成的容易性出发,n优选为0;为了得到高载流子迁移率,更优选l和n均为0。

[0053] 式(2)中的m表示1～20的整数,为了得到高溶解性,m优选为1～8的整数;为了得到高载流子迁移率,m更优选为1～4的整数、进一步优选为2。

[0054] 式(2)中的Z^1、Z^2在各自出现时相同或不同,表示氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基中的1种。

[0055] 作为该Z^1、Z^2中的卤素原子,表示例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子;从稳定的观点出发,优选为氟原子或氯原子中任一者。

[0056] 作为该Z^1、Z^2中的碳原子数1～20的烷基,可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊酰基、正己基、异己基、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、正十八烷基、2-乙基己基、3-乙基庚基、3-乙基癸基、2-己基癸基、环戊基、环己基、环庚基等直链、支链、或环状烷基。并且其中,特别是从形成表现出高载流子迁移率和高溶解性的芳香族化合物的观点出发,优选为碳原子数1～8的烷基,进一步优选为甲基、乙基、正丙基。

[0057] 为了得到高载流子迁移率,该Z^1、Z^2优选为氢原子或卤素原子中任一者,更优选为氢原子。

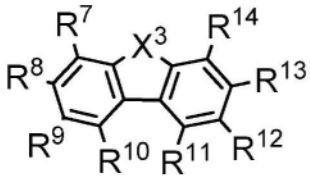
[0058] 式(2)中,优选A为苯基或烷基取代苯基中任一者,l和n均为0,m为1～4的整数,Z^1、Z^2为氢原子或卤素原子中任一者。由此,本发明的化合物表现出更高的载流子迁移率。

[0059] 为了得到高载流子迁移率,式(2)所示的基团优选为2-苯基乙基、2-烷基取代苯基乙基;为了得到高耐热性、高溶解性,进一步优选为2-苯基乙基、2-(4-甲基苯基)乙基、2-(4-乙基苯基)乙基、2-(4-正丙基苯基)乙基、2-(4-正丁基苯基)乙基、2-(4-正戊基苯基)乙

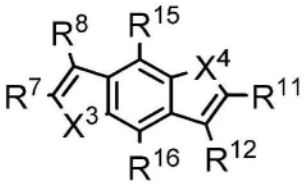
基、2-(4-正己基苯基)乙基、2-(4-正庚基苯基)乙基、2-(4-正辛基苯基)乙基、2-(4-正壬基苯基)乙基、2-(4-正癸基苯基)乙基,更优选为2-苯基乙基、2-(4-正丙基苯基)乙基、2-(4-正丁基苯基)乙基、2-(4-正戊基苯基)乙基、2-(4-正己基苯基)乙基、2-(4-正庚基苯基)乙基。

[0060] 从合成的容易性出发,式(1-I)或式(1-II)的芳香族化合物优选为下述式(3-1)~(3-6)中的1种所示的芳香族化合物。

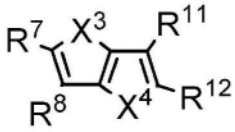
[0061] 【化3】



(3-1)

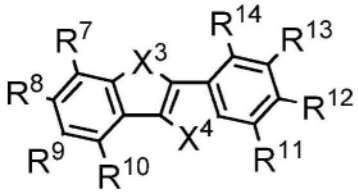


(3-2)

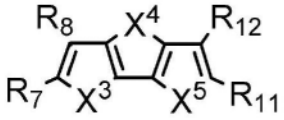


(3-3)

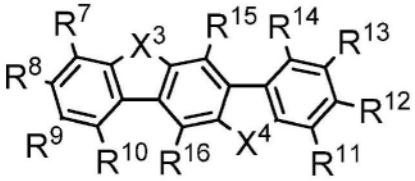
[0062]



(3-4)



(3-5)

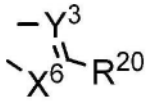


(3-6)

[0063] [(在此,X^3、X^4、X^5各自独立地表示氧原子、硫原子、硒原子、单键、NR^{17}、或$CR^{18}=CR^{19}$中的1种;在由R^7~R^{10}中相邻的2个组成的组合之中仅1组构成下述式(4),在由R^{11}~R^{14}中相邻的2个组成的组合之中仅1组构成下述式(4-2),分别形成5或6元环;未构成下述式(4)和

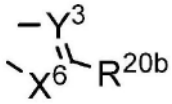
下述式(4-2)的R^7～R^{14}和R^{15}～R^{19}各自独立地表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、碳原子数4～26的芳基、或前述式(2)所示的基团中的1种。)

[0064] 【化4】

[0065]  (4)

[0066] (在此,X^6表示氧原子、硫原子、硒原子、$CR^{21}=CR^{22}$、或NR^{23}中的1种;Y^3表示CR^{24}或氮原子中任一者;R^{21}～R^{24}各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、碳原子数4～26的芳基、或前述式(2)所示的基团中的1种,R^{20}是前述式(2)所示的基团。)

[0067] 【化5】

[0068]  (4-2)

[0069] (在此,X^6、Y^3、R^{21}～R^{24}表示与前述式(4)的X^6、Y^3、R^{21}～R^{24}相同含义,R^{20b}表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、碳原子数4～26的芳基、或前述式(2)所示的基团中的1种。)]

[0070] 式(3-1)～(3-6)中,在由R^7～R^{10}中相邻的2个组成的组合之中仅1组构成上述式(4),且在由R^{11}～R^{14}中相邻的2个组成的组合之中仅1组构成上述式(4-2),分别形成5或6元环。

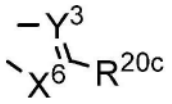
[0071] 未构成式(4)和式(4-2)的R^7～R^{14}、R^{15}～R^{19}、式(4)和式(4-2)中的R^{21}～R^{24}各自独立地表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、或碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种。

[0072] R^{20}是式(2)所示的基团。

[0073] R^{20b}是选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种所示的基团,从实现高迁移率的观点出发,优选为氢原子、氟原子、式(2)所示的基团中的1种。

[0074] 式(3-1)～(3-6)中的1种所示的化合物中,式(4-2)优选为下述式(4-3)。

[0075] 【化6】

[0076]  (4-3)

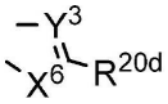
[0077] (在此,X^6、Y^3、R^{21}～R^{24}表示与前述式(4)的X^6、Y^3、R^{21}～R^{24}相同的含义,R^{20c}表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、或碳原子数4～26的芳基所示的基团中的1种。)

[0078] R^{20c}是选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原

子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、或碳原子数4～26的芳基所示的基团中的1种，从实现高迁移率的观点出发，优选为氢原子或氟原子，更优选为氢原子。

[0079] 式(3-1)～(3-6)中的1种所示的化合物中，式(4-2)还优选为下述式(4-4)。

[0080] 【化7】

[0081]  (4-4)

[0082] (在此，X^6、Y^3、R^{21}～R^{24}表示与前述式(4)的X^6、Y^3、R^{21}～R^{24}相同的含义，R^{20d}是前述式(2)所示的基团。)

[0083] 应予说明，式(3-1)～(3-6)中的式(2)所示的基团的定义为与前述的式(1-I)和式(1-II)中的式(2)的定义相同的含义。

[0084] 作为该R^7～R^{19}、R^{21}～R^{24}、R^{20b}、R^{20c}中的卤素原子，表示例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，从稳定的观点出发，优选为氟原子或氯原子中任一者。

[0085] 作为该R^7～R^{19}、R^{21}～R^{24}、R^{20b}、R^{20c}中的碳原子数1～20的烷基，可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊酰基、正己基、异己基、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、正十八烷基、2-乙基己基、3-乙基庚基、3-乙基癸基、2-己基癸基、环戊基、环己基、环庚基等直链、支链、或环状烷基。并且其中，特别是从形成表现出高载流子迁移率和高溶解性的芳香族化合物的观点出发，优选为碳原子数1～14的烷基，进一步优选为甲基、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、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基这些碳原子数1～14的直链烷基。

[0086] 作为该R^7～R^{24}中的碳原子数2～20的烯基，可以举出例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、2-甲基丙烯基、正戊烯基、2-甲基丁烯基、正己烯基、2-甲基戊烯基、正庚烯基、正辛烯基、2-乙基己烯基、正壬烯基、2-乙基庚烯基、正癸烯基、正十二碳烯基、环戊烯-1-基、环己烯-1-基、环庚烯-1-基等。

[0087] 作为该R^7～R^{19}、R^{21}～R^{24}、R^{20b}、R^{20c}中的碳原子数2～20的炔基，可以举出例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、正戊炔基、正己炔基、正庚炔基、正辛炔基、正壬炔基、正癸炔基、正十二碳炔基等。

[0088] 作为该R^7～R^{19}、R^{21}～R^{24}、R^{20b}、R^{20c}中的碳原子数4～22的二烯基，可以举出例如丁二烯基、戊二烯基、己二烯基、正庚二烯基、正辛二烯基、正壬二烯基、正癸二烯基、正十二碳二烯基、正十三碳二烯基等，优选为碳原子数4～22的1,3-二烯基，进一步优选为己-1,3-二烯基、正庚-1,3-二烯基、正辛-1,3-二烯基、正壬-1,3-二烯基、正癸-1,3-二烯基。

[0089] 作为该R^7～R^{19}、R^{21}～R^{24}、R^{20b}、R^{20c}中的碳原子数4～22的二炔基，可以举出例如丁二炔基、戊二炔基、己二炔基、正庚二炔基、正辛二炔基、正壬二炔基、正癸二炔基、正十二碳二炔基、正十三碳二炔基等，优选为碳原子数4～22的1,3-二炔基，进一步优选为己-1,3-二炔基、正庚-1,3-二炔基、正辛-1,3-二炔基、正壬-1,3-二炔基、正癸-1,3-二炔基。

[0090] 该R^7～R^{19}、R^{21}～R^{24}、R^{20b}、R^{20c}中的碳原子数4～26的芳基包括碳原子数4～24的杂芳基。作为该碳原子数4～26的芳基，可以举出例如苯基；对甲苯基、对(正己基)苯基、对(正辛基)苯基、对(2-乙基己基)苯基等烷基取代苯基；2-呋喃基、2-噻吩基；5-氟-2-呋喃基、5-

甲基-2-呋喃基、5-乙基-2-呋喃基、5-(正丙基)-2-呋喃基、5-(正丁基)-2-呋喃基、5-(正戊基)-2-呋喃基、5-(正己基)-2-呋喃基、5-(正辛基)-2-呋喃基、5-(2-乙基己基)-2-呋喃基、5-氟-2-噻吩基、5-甲基-2-噻吩基、5-乙基-2-噻吩基、5-(正丙基)-2-噻吩基、5-(正丁基)-2-噻吩基、5-(正戊基)-2-噻吩基、5-(正己基)-2-噻吩基、5-(正辛基)-2-噻吩基、5-(2-乙基己基)-2-噻吩基等烷基取代杂芳基。

[0091] 考虑到稳定性,该R^7～R^{19}优选为选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种;为了实现高溶解性,更优选为氢原子、碳原子数1～20的烷基。

[0092] 考虑到稳定性,该R^{21}～R^{24}优选为选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种;为了实现高载流子迁移率,R^{21}～R^{24}更优选为选自氢原子、甲基中的1种,进一步更优选为氢原子。

[0093] 式(3-1)～(3-6)中的X^3、X^4、X^5表示氧原子、硫原子、硒原子、单键、NR^{17}、或CR^{18}=CR^{19}中的1种;为了实现高载流子迁移率,优选为硫原子、单键、或CR^{18}=CR^{19}中任一者,更优选为硫原子或CR^{18}=CR^{19},进一步更优选为硫原子。

[0094] 式(4)和(4-2)～(4-3)中的X^6表示氧原子、硫原子、硒原子、CR^{21}=CR^{22}、或NR^{23}中的1种;为了实现高载流子迁移率,优选为硫原子或CR^{21}=CR^{22},更优选为硫原子。

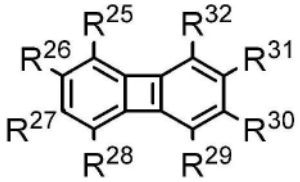
[0095] 式(4)和(4-2)～(4-3)中的Y^3表示CR^{24}或氮原子中任一者;考虑到稳定性,优选为CR^{24}。

[0096] 为了实现高载流子迁移率,式(3-1)～(3-6)所示的芳香族化合物优选为点对称或轴对称的结构,更优选为点对称结构。

[0097] 为了实现高溶解性、高耐热性,式(3-1)～(3-6)所示的芳香族化合物中优选为式(3-1)或式(3-2)。

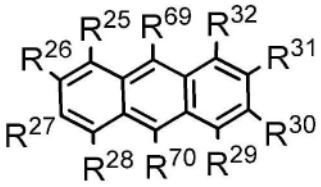
[0098] 此外,式(1-I)或式(1-II)所示的芳香族化合物优选为下述式(5)或下述式(5-2)所示的芳香族化合物。

[0099] 【化8】



(5)

[0100]

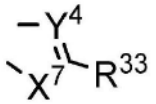


(5-2)

[0101] [(在此,在由R^{25}～R^{28}中相邻的2个组成的组合之中仅1组构成下述式(6),且在由R^{29}～R^{32}中相邻的2个组成的组合之中仅1组构成下述式(6-2),分别形成5或6元环;未构成下述式(6)和下述式(6-2)的R^{25}～R^{32}和R^{69}、R^{70}各自独立地表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯

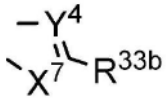
基、碳原子数4～22的二炔基、碳原子数4～26的芳基、或前述式(2)所示的基团中的1种。)

[0102] 【化9】

[0103]  (6)

[0104] (在此,X^7表示氧原子、硫原子、硒原子、$CR^{34}=CR^{35}$、或NR^{36};Y^4表示CR^{37}或氮原子中任一者;R^{34}～R^{37}各自独立地表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、碳原子数4～26的芳基、或前述式(2)所示的基团中的1种,R^{33}是前述式(2)所示的基团。)

[0105] 【化10】

[0106]  (6-2)

[0107] (在此,X^7、Y^4、R^{34}～R^{37}表示与前述式(6)的X^7、Y^4、R^{34}～R^{37}相同的含义,R^{33b}表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、碳原子数4～26的芳基、或前述式(2)所示的基团中的1种。)]

[0108] 式(5)和(5-2)中,在由R^{25}～R^{28}中相邻的2个组成的组合之中仅1组构成上述式(6),且在由R^{29}～R^{32}中相邻的2个组成的组合之中仅1组构成上述式(6-2),分别形成5或6元环。

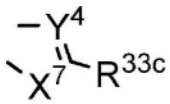
[0109] 未构成式(6)和式(6-2)的R^{25}～R^{32}和R^{69}、R^{70}、式(6)和式(6-2)中的R^{34}～R^{37}各自独立地表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、或碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种。

[0110] R^{33}是式(2)所示的基团。

[0111] R^{33b}是选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种所示的基团,从高迁移率的观点出发,优选为选自氢原子、氟原子、式(2)所示的基团中的1种。

[0112] 式(5)或式(5-2)所示的芳香族化合物中,式(6-2)优选为下述式(6-3)。

[0113] 【化11】

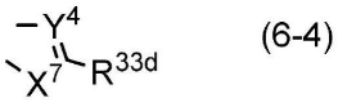
[0114]  (6-3)

[0115] (在此,X^7、Y^4、R^{34}～R^{37}表示与前述式(6)的X^7、Y^4、R^{34}～R^{37}相同的含义,R^{33c}表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、或碳原子数4～26的芳基中的1种。)

[0116] R^{33c}是选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、或碳原子数4～26的芳基所示的基团中的1种,从高迁移率的观点出发,优选为氢原子或氟原子,更优选为氢原子。

[0117] 式(5)或式(5-2)所示的芳香族化合物中,式(6-2)还优选为下述式(6-4)。

[0118] 【化12】

[0119] 

(6-4)

[0120] (在此,X^7、Y^4、R^{34}～R^{37}表示与前述式(6)的X^7、Y^4、R^{34}～R^{37}相同的含义,R^{33d}是前述式(2)所示的基团。)

[0121] 应予说明,式(5)和式(5-2)中的式(2)所示的基团的定义为与前述的式(1-I)和式(1-II)中的式(2)的定义相同的含义。

[0122] 作为该R^{25}～R^{32}、R^{34}～R^{37}、R^{69}、R^{70}、R^{33b}、R^{33c}中的卤素原子,表示例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子,从稳定的观点出发,优选为氟原子或氯原子中任一者。

[0123] 作为该R^{25}～R^{32}、R^{34}～R^{37}、R^{69}、R^{70}、R^{33b}、R^{33c}中的碳原子数1～20的烷基,可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊酰基、正己基、异己基、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、正十八烷基、2-乙基己基、3-乙基庚基、3-乙基癸基、2-己基癸基、环戊基、环己基、环庚基等直链、支链、或环状烷基。并且其中,特别是从形成表现出高载流子迁移率和高溶解性的芳香族化合物的观点出发,优选为碳原子数1～14的烷基,进一步优选为甲基、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、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基这些碳原子数1～14的直链烷基。

[0124] 作为该R^{25}～R^{32}、R^{34}～R^{37}、R^{69}、R^{70}、R^{33b}、R^{33c}中的碳原子数2～20的烯基,可以举出例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、2-甲基丙烯基、正戊烯基、2-甲基丁烯基、正己烯基、2-甲基戊烯基、正庚烯基、正辛烯基、2-乙基己烯基、正壬烯基、2-乙基庚烯基、正癸烯基、正十二碳烯基、环戊烯-1-基、环己烯-1-基、环庚烯-1-基等。

[0125] 作为该R^{25}～R^{32}、R^{34}～R^{37}、R^{69}、R^{70}、R^{33b}、R^{33c}中的碳原子数2～20的炔基,可以举出例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、正戊炔基、正己炔基、正庚炔基、正辛炔基、正壬炔基、正癸炔基、正十二碳炔基等。

[0126] 作为该R^{25}～R^{32}、R^{34}～R^{37}、R^{69}、R^{70}、R^{33b}、R^{33c}中的碳原子数4～22的二烯基,可以举出例如丁二烯基、戊二烯基、己二烯基、正庚二烯基、正辛二烯基、正壬二烯基、正癸二烯基、正十二碳二烯基、正十三碳二烯基等,优选为碳原子数4～22的1,3-二烯基,进一步优选为己-1,3-二烯基、正庚-1,3-二烯基、正辛-1,3-二烯基、正壬-1,3-二烯基、正癸-1,3-二烯基。

[0127] 作为该R^{25}～R^{32}、R^{34}～R^{37}、R^{69}、R^{70}、R^{33b}、R^{33c}中的碳原子数4～22的二炔基,可以举出例如丁二炔基、戊二炔基、己二炔基、正庚二炔基、正辛二炔基、正壬二炔基、正癸二炔基、正十二碳二炔基、正十三碳二炔基等,优选为碳原子数4～22的1,3-二炔基,进一步优选为己-1,3-二炔基、正庚-1,3-二炔基、正辛-1,3-二炔基、正壬-1,3-二炔基、正癸-1,3-二炔基。

[0128] 该R^{25}～R^{32}、R^{34}～R^{37}、R^{69}、R^{70}、R^{33b}、R^{33c}中的碳原子数4～26的芳基包括碳原子数4～24的杂芳基。作为该碳原子数4～26的芳基,可以举出例如苯基;对甲苯基、对(正己基)苯基、对(正辛基)苯基、对(2-乙基己基)苯基等烷基取代苯基;2-呋喃基、2-噻吩基;5-氟-2-呋喃基、5-甲基-2-呋喃基、5-乙基-2-呋喃基、5-(正丙基)-2-呋喃基、5-(正丁基)-2-呋喃基、5-(正戊基)-2-呋喃基、5-(正己基)-2-呋喃基、5-(正辛基)-2-呋喃基、5-(2-乙基己基)-2-呋喃基、5-氟-2-噻吩基、5-甲基-2-噻吩基、5-乙基-2-噻吩基、5-(正丙基)-2-噻吩

基、5-(正丁基)-2-噻吩基、5-(正戊基)-2-噻吩基、5-(正己基)-2-噻吩基、5-(正辛基)-2-噻吩基、5-(2-乙基己基)-2-噻吩基等烷基取代杂芳基。

[0129] 考虑到稳定性,该R^{25}～R^{32}、R^{69}、R^{70}优选为选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种;为了实现高溶解性,更优选为氢原子、碳原子数1～20的烷基,进一步优选为选自氢原子、甲基中的1种。

[0130] 考虑到稳定性,该R^{34}～R^{37}优选为选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种;为了实现高载流子迁移率,更优选为氢原子、碳原子数1～20的烷基、或式(2)所示的基团,进一步更优选R^{34}～R^{37}为氢原子。

[0131] 式(6)和(6-2)～(6-4)的X^7表示氧原子、硫原子、硒原子、CR^{34}=CR^{35}、或NR^{36};为了实现高溶解性,优选为硫原子、氧原子、硫原子、硒原子;为了实现高载流子迁移率,进一步优选为硫原子。

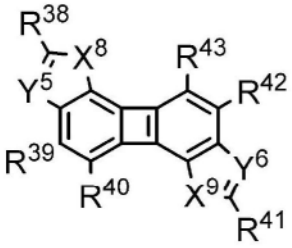
[0132] 式(6)和(6-2)～(6-4)的Y^4表示CR^{37}或氮原子,考虑到稳定性,优选为CR^{37}。

[0133] 为了实现高载流子迁移率,式(5)和式(5-2)所示的芳香族化合物优选为点对称或轴对称的结构,更优选为点对称结构。

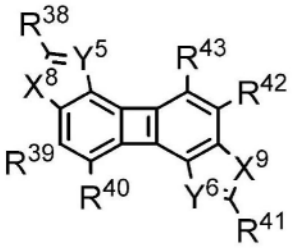
[0134] 为了实现高溶解性,式(5)和式(5-2)所示的芳香族化合物中优选为式(5)。

[0135] 此外,从合成的容易性出发,式(5)或式(5-2)所示的芳香族化合物优选为选自下述式(7-1)～(7-5)中的1种化合物。

[0136] 【化13】

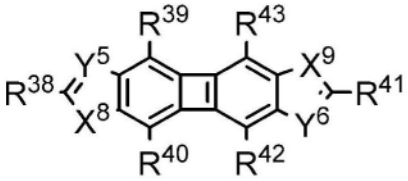


(7-1)

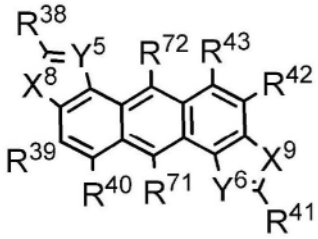


(7-2)

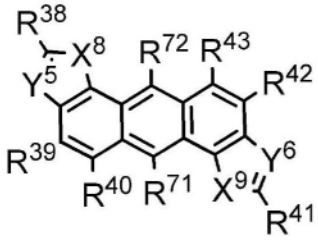
[0137]



(7-3)



(7-4)



(7-5)

[0138] (在此,X^8、X^9各自独立地表示氧原子、硫原子、硒原子、或NR^{44}中的1种;Y^5、Y^6各自独立地表示CR^{45}或氮原子中任一者;R^{38}～R^{45}、R^{71}、R^{72}各自独立地表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种,R^{38}～R^{45}中的至少1个为式(2)所示的基团,R^{38}和R^{41}中的至少1个为式(2)所示的基团。)

[0139] 式(7-1)～(7-5)的X^8、X^9各自独立地表示氧原子、硫原子、硒原子、NR^{44}中的1种;考虑到稳定性,优选为硫原子、氧原子、硫原子、硒原子;为了实现高载流子迁移率,进一步优选为硫原子。

[0140] 式(7-1)～(7-5)的Y^5、Y^6各自独立地表示CR^{45}或氮原子中任一者;考虑到稳定性,优选为CR^{45}。

[0141] 式(7-1)～(7-5)的R^{38}～R^{45}、R^{71}、R^{72}各自独立地表示选自氢原子、卤素原子、碳原子

数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、碳原子数4～26的芳基、或上述式(2)所示的基团中的1种，R^{38}～R^{45}中的至少1个为上述式(2)所示的基团。

[0142] 式(7-1)～(7-5)的R^{38}、R^{41}中仅一者或两者为式(2)所示的基团。

[0143] 应予说明，式(7-1)～(7-5)中的式(2)所示的基团的定义为与前述的式(1-I)和式(1-II)中的式(2)的定义相同的含义。

[0144] 作为该R^{38}～R^{45}、R^{71}、R^{72}中的卤素原子，表示例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，从稳定的观点出发，优选为氟原子或氯原子中任一者。

[0145] 作为该R^{38}～R^{45}、R^{71}、R^{72}中的碳原子数1～20的烷基，可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊酰基、正己基、异己基、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、正十八烷基、2-乙基己基、3-乙基庚基、3-乙基癸基、2-己基癸基、环戊基、环己基、环庚基等直链、支链、或环状烷基。并且其中，特别是从形成表现出高载流子迁移率和高溶解性的芳香族化合物的观点出发，优选为碳原子数1～14的烷基，进一步优选为甲基、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、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基这样碳原子数1～14的直链烷基。

[0146] 作为该R^{38}～R^{45}、R^{71}、R^{72}中的碳原子数2～20的烯基，可以举出例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、2-甲基丙烯基、正戊烯基、2-甲基丁烯基、正己烯基、2-甲基戊烯基、正庚烯基、正辛烯基、2-乙基己烯基、正壬烯基、2-乙基庚烯基、正癸烯基、正十二碳烯基、环戊烯-1-基、环己烯-1-基、环庚烯-1-基等。

[0147] 作为该R^{38}～R^{45}、R^{71}、R^{72}中的碳原子数2～20的炔基，可以举出例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、正戊炔基、正己炔基、正庚炔基、正辛炔基、正壬炔基、正癸炔基、正十二碳炔基等。

[0148] 作为该R^{38}～R^{45}、R^{71}、R^{72}中的碳原子数4～22的二烯基，可以举出例如丁二烯基、戊二烯基、己二烯基、正庚二烯基、正辛二烯基、正壬二烯基、正癸二烯基、正十二碳二烯基、正十三碳二烯基等，优选为碳原子数4～22的1,3-二烯基，进一步优选为己-1,3-二烯基、正庚-1,3-二烯基、正辛-1,3-二烯基、正壬-1,3-二烯基、正癸-1,3-二烯基。

[0149] 作为该R^{38}～R^{45}、R^{71}、R^{72}中的碳原子数4～22的二炔基，可以举出例如丁二炔基、戊二炔基、己二炔基、正庚二炔基、正辛二炔基、正壬二炔基、正癸二炔基、正十二碳二炔基、正十三碳二炔基等，优选为碳原子数4～22的1,3-二炔基，进一步优选为己-1,3-二炔基、正庚-1,3-二炔基、正辛-1,3-二炔基、正壬-1,3-二炔基、正癸-1,3-二炔基。

[0150] 该R^{38}～R^{45}、R^{71}、R^{72}中的碳原子数4～26的芳基包括碳原子数4～24的杂芳基。作为该碳原子数4～26的芳基，可以举出例如苯基；对甲苯基、对(正己基)苯基、对(正辛基)苯基、对(2-乙基己基)苯基等烷基取代苯基；2-呋喃基、2-噻吩基；5-氟-2-呋喃基、5-甲基-2-呋喃基、5-乙基-2-呋喃基、5-(正丙基)-2-呋喃基、5-(正丁基)-2-呋喃基、5-(正戊基)-2-呋喃基、5-(正己基)-2-呋喃基、5-(正辛基)-2-呋喃基、5-(2-乙基己基)-2-呋喃基、5-氟-2-噻吩基、5-甲基-2-噻吩基、5-乙基-2-噻吩基、5-(正丙基)-2-噻吩基、5-(正丁基)-2-噻吩基、5-(正戊基)-2-噻吩基、5-(正己基)-2-噻吩基、5-(正辛基)-2-噻吩基、5-(2-乙基己基)-2-噻吩基等烷基取代杂芳基。

[0151] 考虑到稳定性，该R^{38}～R^{45}、R^{71}、R^{72}优选为选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的

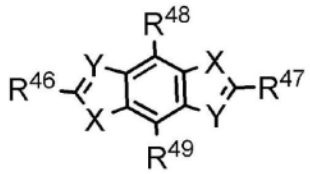
烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种;为了实现高溶解性,更优选为氢原子、碳原子数1～20的烷基、或式(2)所示的基团。从高载流子迁移率的观点出发,R^{38}、R^{41}优选为选自上述式(2)所示的基团、氢原子、氟原子中的1种,更优选为上述式(2)所示的基团、氢原子中的1种,进一步优选R^{38}和R^{41}两者均为上述式(2)所示的基团。R^{39}、R^{40}、R^{42}～R^{45}、R^{71}、R^{72}进一步更优选为选自氢原子、甲基中的1种,进一步更优选为氢原子。

[0152] 为了获得高载流子迁移率,上述式(7-1)～(7-5)所示的芳香族化合物优选为点对称或轴对称的结构,更优选为点对称结构。

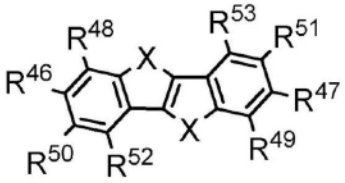
[0153] 式(7-1)～(7-5)之中,为了实现高溶解性,优选为式(7-1)、(7-2)或(7-5)中任一者;为了实现高载流子迁移率,更优选为式(7-1)。

[0154] 本发明的化合物的更优选的化合物结构除了上述式(7-1)～(7-5)之外,还可以以下述式(8-1)～(8-11)中的1种表示。这些其中,从高耐热性、高溶解性的观点出发,优选为选自稠环的环个数为4～5的(7-1)～(7-5)、(8-2)～(8-9)中的1种的芳香族化合物,从高载流子迁移率的观点出发,进一步优选为选自点对称结构的式(7-1)～(7-5)、(8-2)～(8-3)、(8-5)～(8-8)中的1种的芳香族化合物。

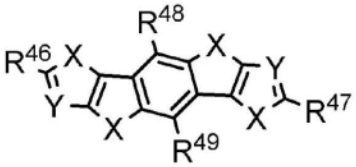
[0155] 【化14】



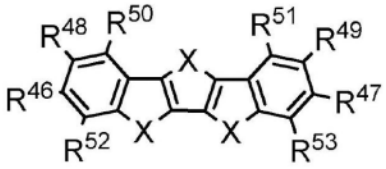
(8-1)



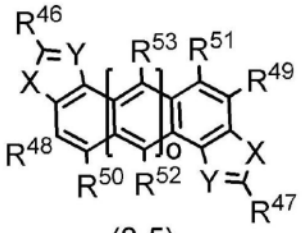
(8-2)



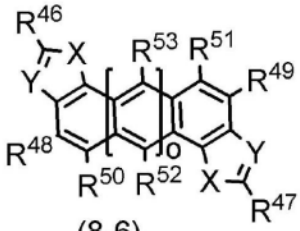
(8-3)



(8-4)

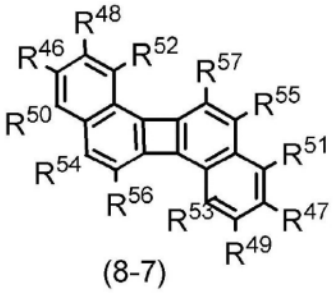


(8-5)

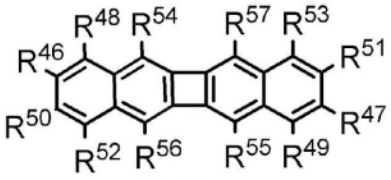


(8-6)

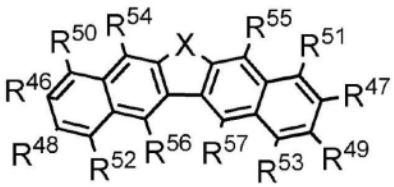
[0156]



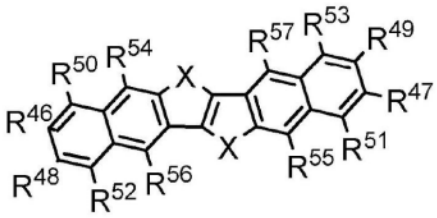
(8-7)



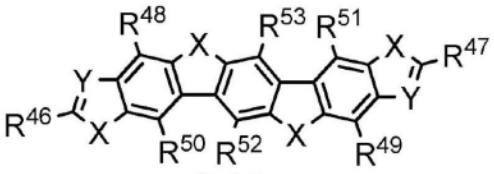
(8-8)



(8-9)



(8-10)



(8-11)

[0157] (在此,X表示选自氧原子、硫原子、硒原子、NR^{58}、或$CR^{59}=CR^{60}$中的1种;Y表示CR^{61}或氮原子中任一者;R^{46}～R^{61}各自独立地表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、

碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种，R^{46}～R^{61}中的至少1个为式(2)所示的基团，R^{46}和R^{47}中的至少1个为式(2)所示的基团；o表示0或1。)

[0158] 式(8-1)～(8-11)的X表示氧原子、硫原子、硒原子、NR^{58}、或$CR^{59}=CR^{60}$中的1种；考虑到稳定性，优选为氧原子、硫原子、硒原子中的1种；为了实现高载流子迁移率，进一步优选为硫原子。

[0159] 式(8-1)～(8-11)的Y表示CR^{61}或氮原子中任一者；考虑到稳定性，优选为CR^{61}。

[0160] 式(8-1)～(8-11)的R^{46}～R^{61}各自独立地表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～22的二烯基、碳原子数4～22的二炔基、碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种，R^{46}～R^{61}中的至少1个为式(2)所示的基团。

[0161] 应予说明，式(8-1)～(8-11)中的式(2)所示的基团的定义为与前述的式(1-I)和式(1-II)的定义相同的含义。

[0162] 作为该R^{46}～R^{61}中的卤素原子，表示例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子；从稳定的观点出发，优选为氟原子或氯原子中任一者。

[0163] 作为该R^{46}～R^{61}中的碳原子数1～20的烷基，可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊酰基、正己基、异己基、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、正十八烷基、2-乙基己基、3-乙基庚基、3-乙基癸基、2-己基癸基、环戊基、环己基、环庚基等直链、支链、或环状烷基。并且其中，特别是从形成表现出高载流子迁移率和高溶解性的芳香族化合物的观点出发，优选为碳原子数1～14的烷基，进一步优选为甲基、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、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基这样碳原子数1～14的直链烷基。

[0164] 作为该R^{46}～R^{61}中的碳原子数2～20的烯基，可以举出例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、2-甲基丙烯基、正戊烯基、2-甲基丁烯基、正己烯基、2-甲基戊烯基、正庚烯基、正辛烯基、2-乙基己烯基、正壬烯基、2-乙基庚烯基、正癸烯基、正十二碳烯基、环戊烯-1-基、环己烯-1-基、环庚烯-1-基等。

[0165] 作为该R^{46}～R^{61}中的碳原子数2～20的炔基，可以举出例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、正戊炔基、正己炔基、正庚炔基、正辛炔基、正壬炔基、正癸炔基、正十二碳炔基等。

[0166] 作为该R^{46}～R^{61}中的碳原子数4～22的二烯基，可以举出例如丁二烯基、戊二烯基、己二烯基、正庚二烯基、正辛二烯基、正壬二烯基、正癸二烯基、正十二碳二烯基、正十三碳二烯基等，优选为碳原子数4～22的1,3-二烯基，进一步优选为己-1,3-二烯基、正庚-1,3-二烯基、正辛-1,3-二烯基、正壬-1,3-二烯基、正癸-1,3-二烯基。

[0167] 作为该R^{46}～R^{61}中的碳原子数4～22的二炔基，可以举出例如丁二炔基、戊二炔基、己二炔基、正庚二炔基、正辛二炔基、正壬二炔基、正癸二炔基、正十二碳二炔基、正十三碳二炔基等，优选为碳原子数4～22的1,3-二炔基，进一步优选为己-1,3-二炔基、正庚-1,3-二炔基、正辛-1,3-二炔基、正壬-1,3-二炔基、正癸-1,3-二炔基。

[0168] 该R^{46}～R^{61}中的碳原子数4～26的芳基包括碳原子数4～24的杂芳基。作为该碳原子数4～26的芳基，可以举出例如苯基；对甲苯基、对(正己基)苯基、对(正辛基)苯基、对(2-乙基己基)苯基等烷基取代苯基；2-呋喃基、2-噻吩基；5-氟-2-呋喃基、5-甲基-2-呋喃基、

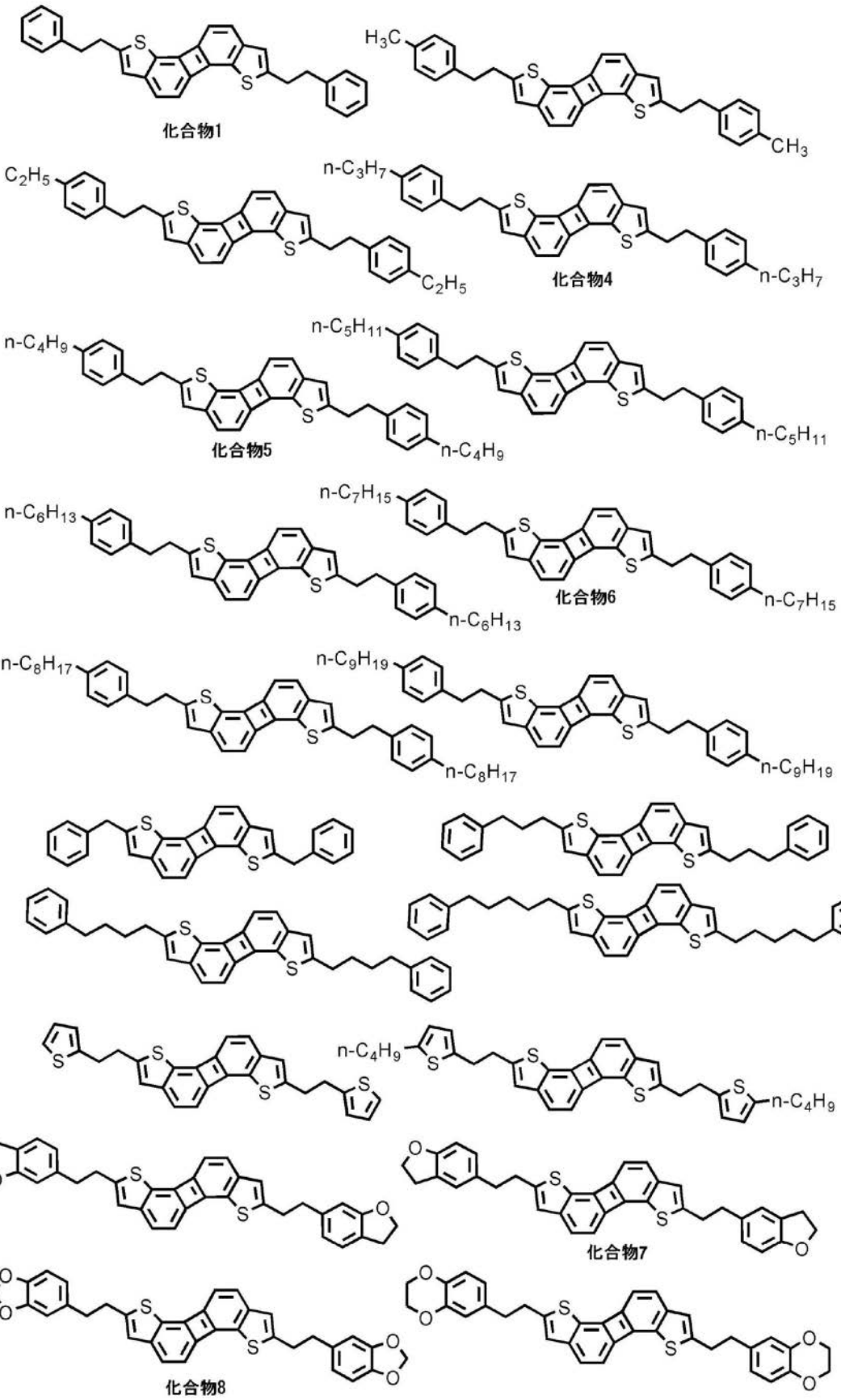
5-乙基-2-呋喃基、5-(正丙基)-2-呋喃基、5-(正丁基)-2-呋喃基、5-(正戊基)-2-呋喃基、5-(正己基)-2-呋喃基、5-(正辛基)-2-呋喃基、5-(2-乙基己基)-2-呋喃基、5-氟-2-噻吩基、5-甲基-2-噻吩基、5-乙基-2-噻吩基、5-(正丙基)-2-噻吩基、5-(正丁基)-2-噻吩基、5-(正戊基)-2-噻吩基、5-(正己基)-2-噻吩基、5-(正辛基)-2-噻吩基、5-(2-乙基己基)-2-噻吩基等烷基取代杂芳基。

[0169] 考虑到稳定性,该R^{46}～R^{61}优选为选自氢原子、卤素原子、碳原子数1～20的烷基、碳原子数2～20的烯基、碳原子数2～20的炔基、碳原子数4～26的芳基、或式(2)所示的基团中的1种。从高载流子迁移率的观点出发,R^{46}和R^{47}更优选为式(2)所示的基团、氢原子、氟原子中的1种,更优选为式(2)所示的基团、氢原子中的1种,进一步优选R^{46}和R^{47}两者均为式(2)所示的基团。R^{48}～R^{61}优选为选自氢原子、甲基中的1种,进一步优选为氢原子。

[0170] 式(8-5)和(8-6)中的o表示0或1;为了实现高载流子迁移率,优选为1。

[0171] 作为本发明的化合物的具体的例示,可以举出以下的物质。

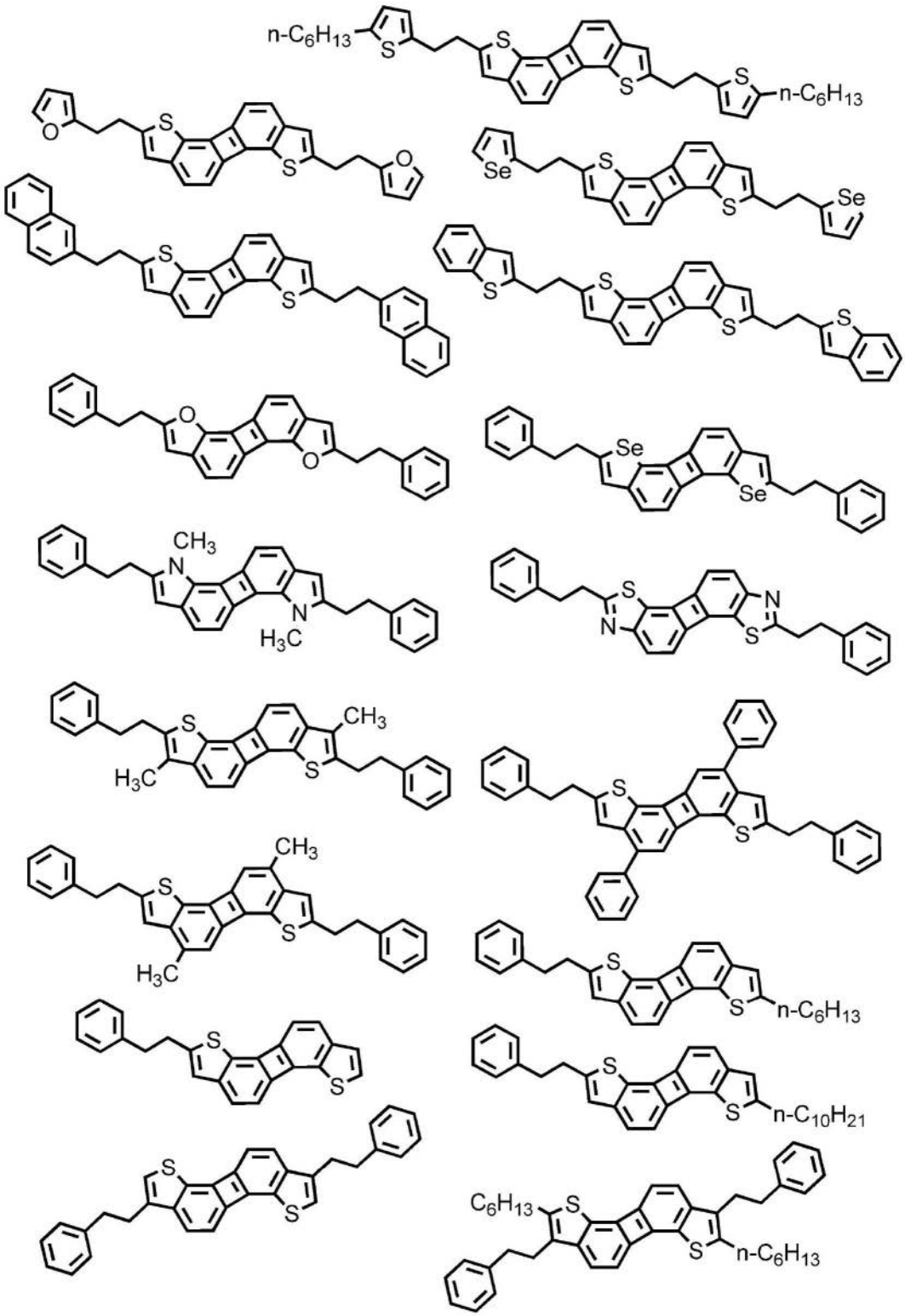
[0172] 【化15】



[0173]

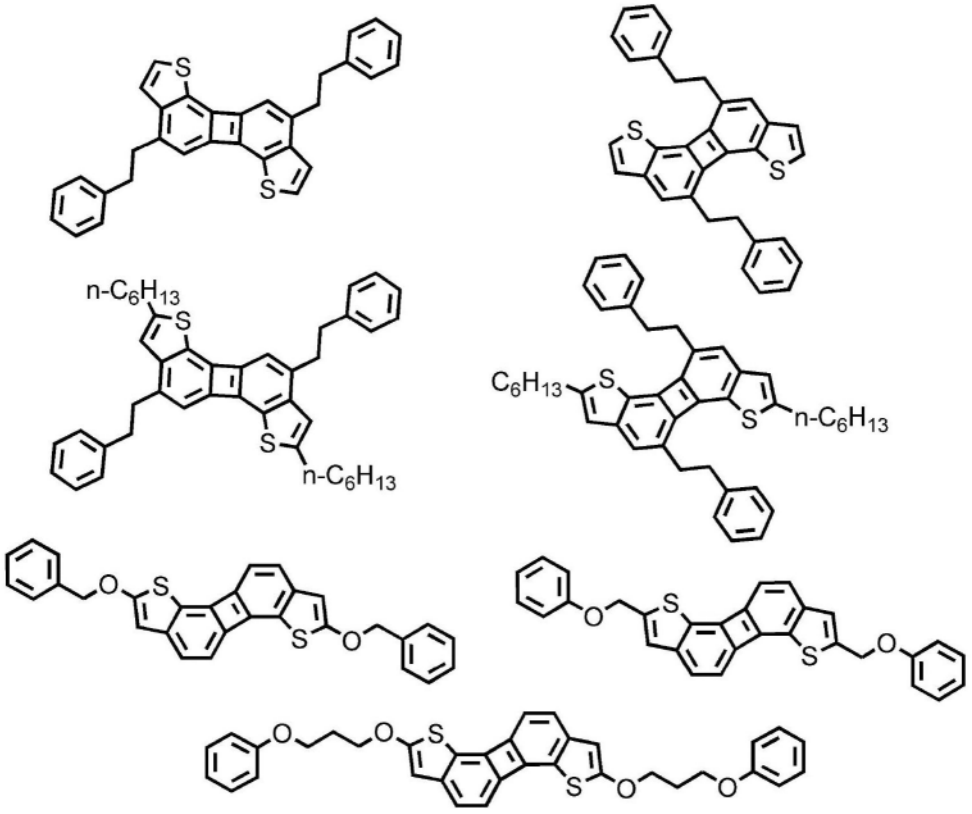
[0174] 【化16】

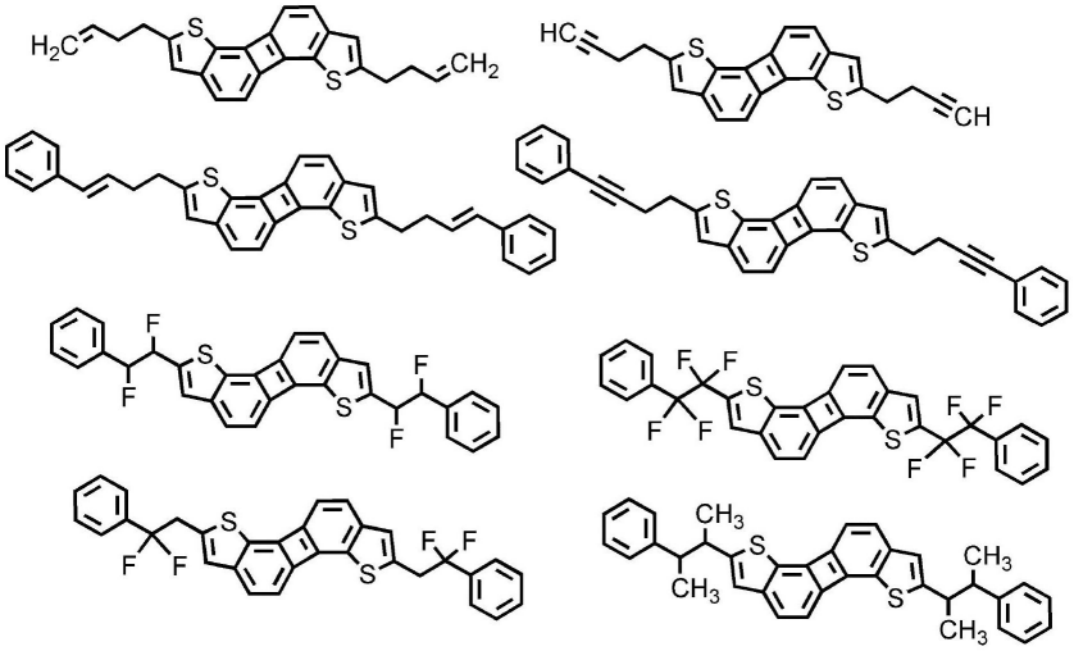
[0175]



[0176] 【化17】

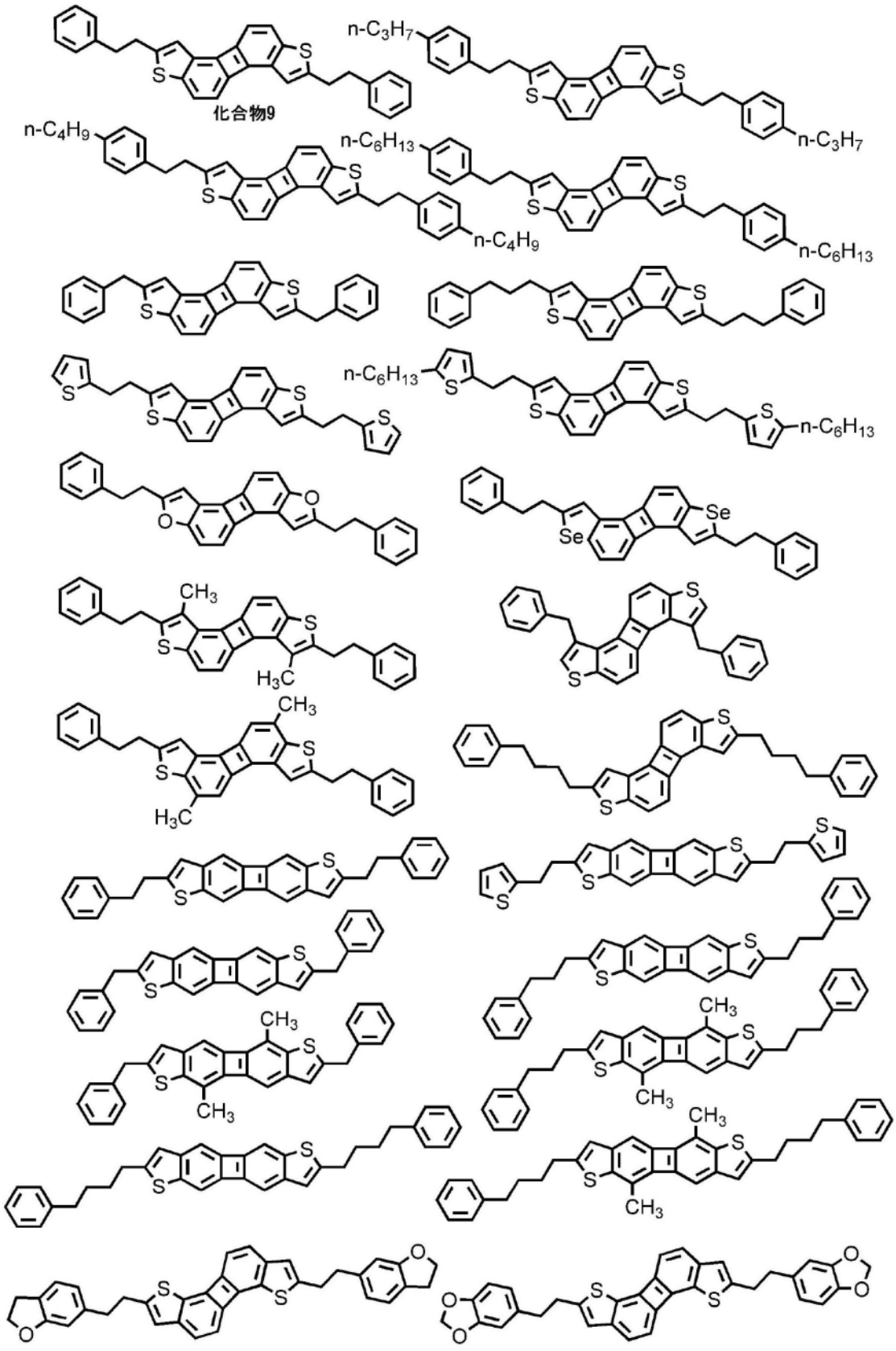
[0177]





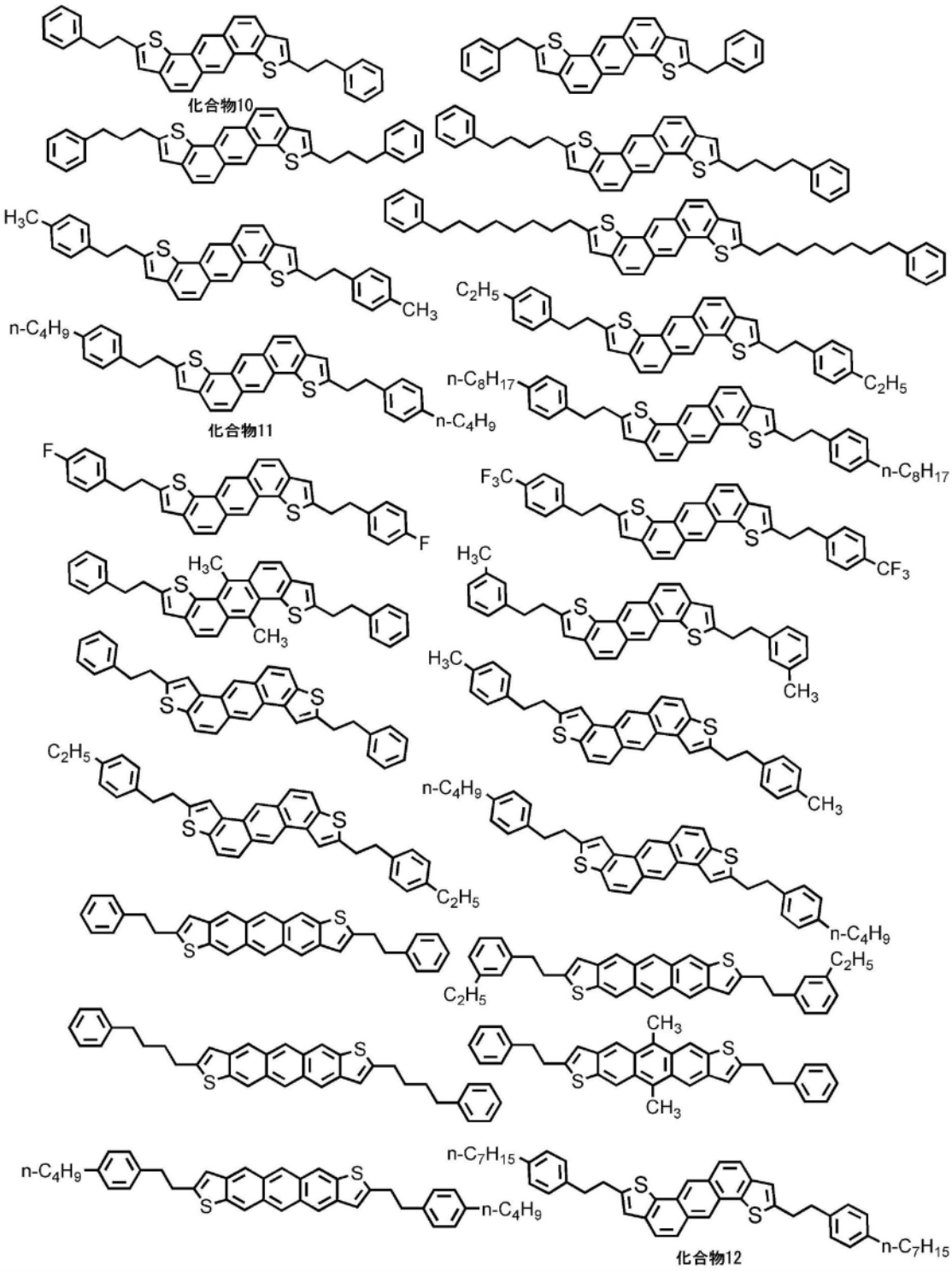
[0178] 【化18】

[0179]



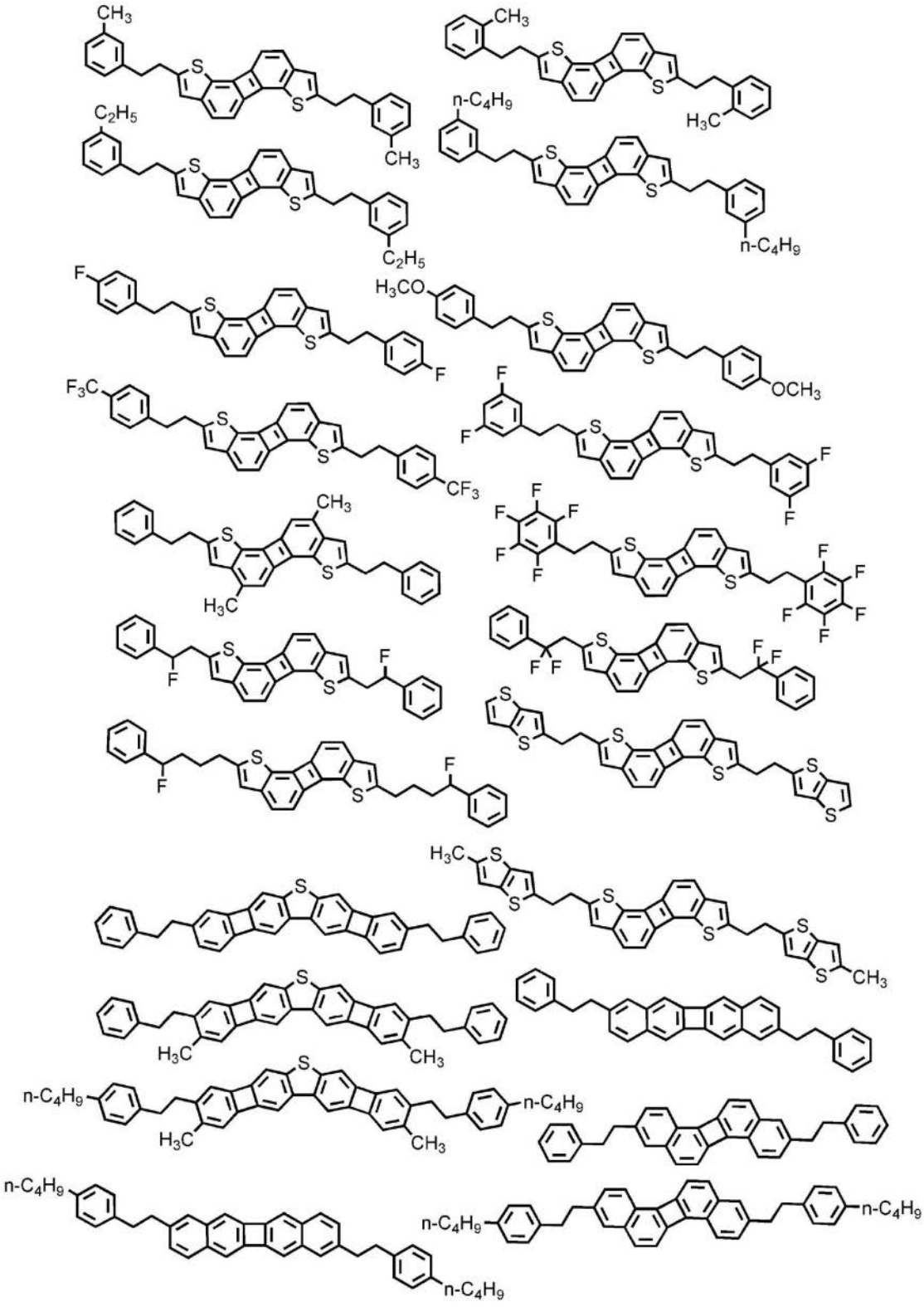
[0180] 【化19】

[0181]



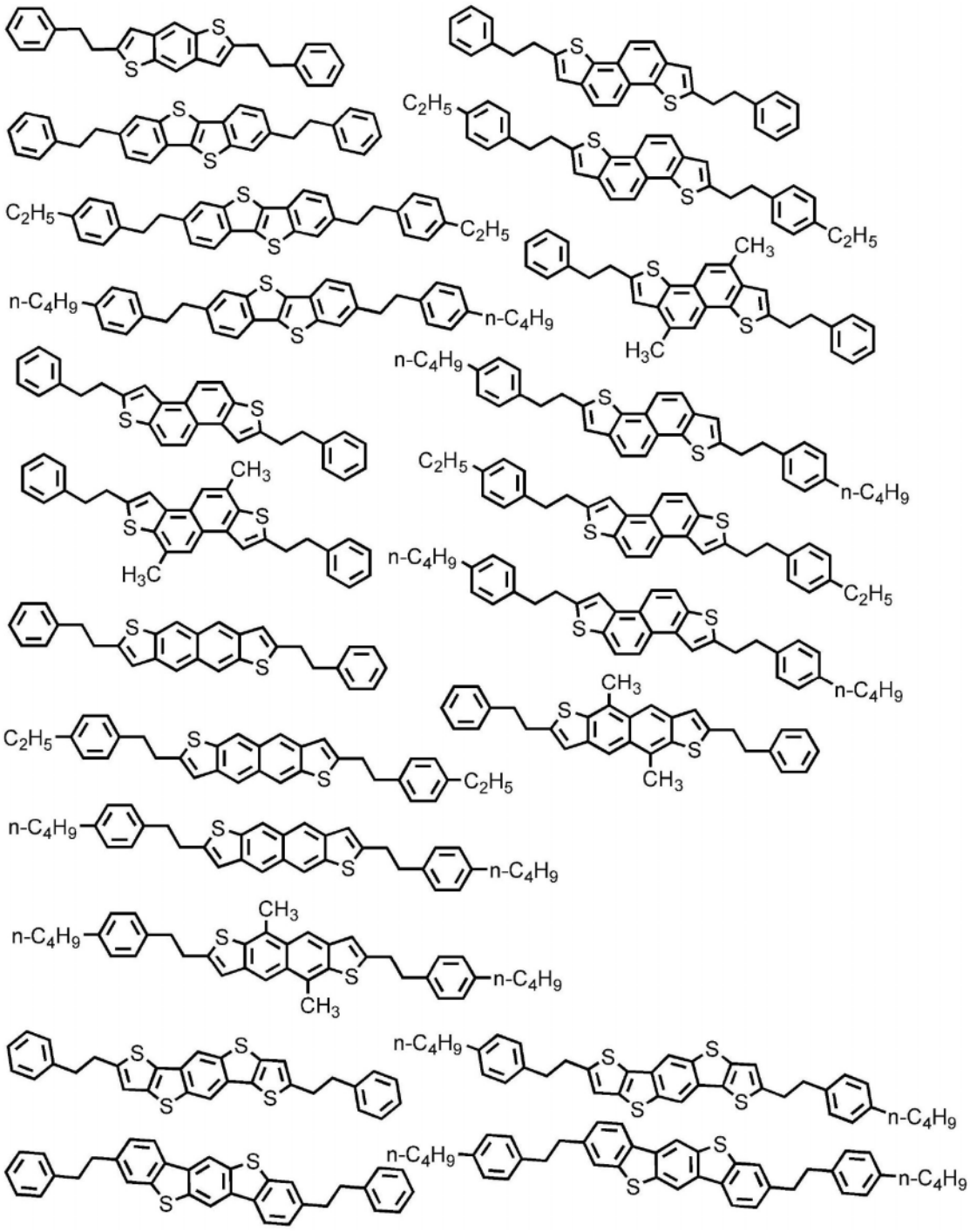
[0182] 【化20】

[0183]



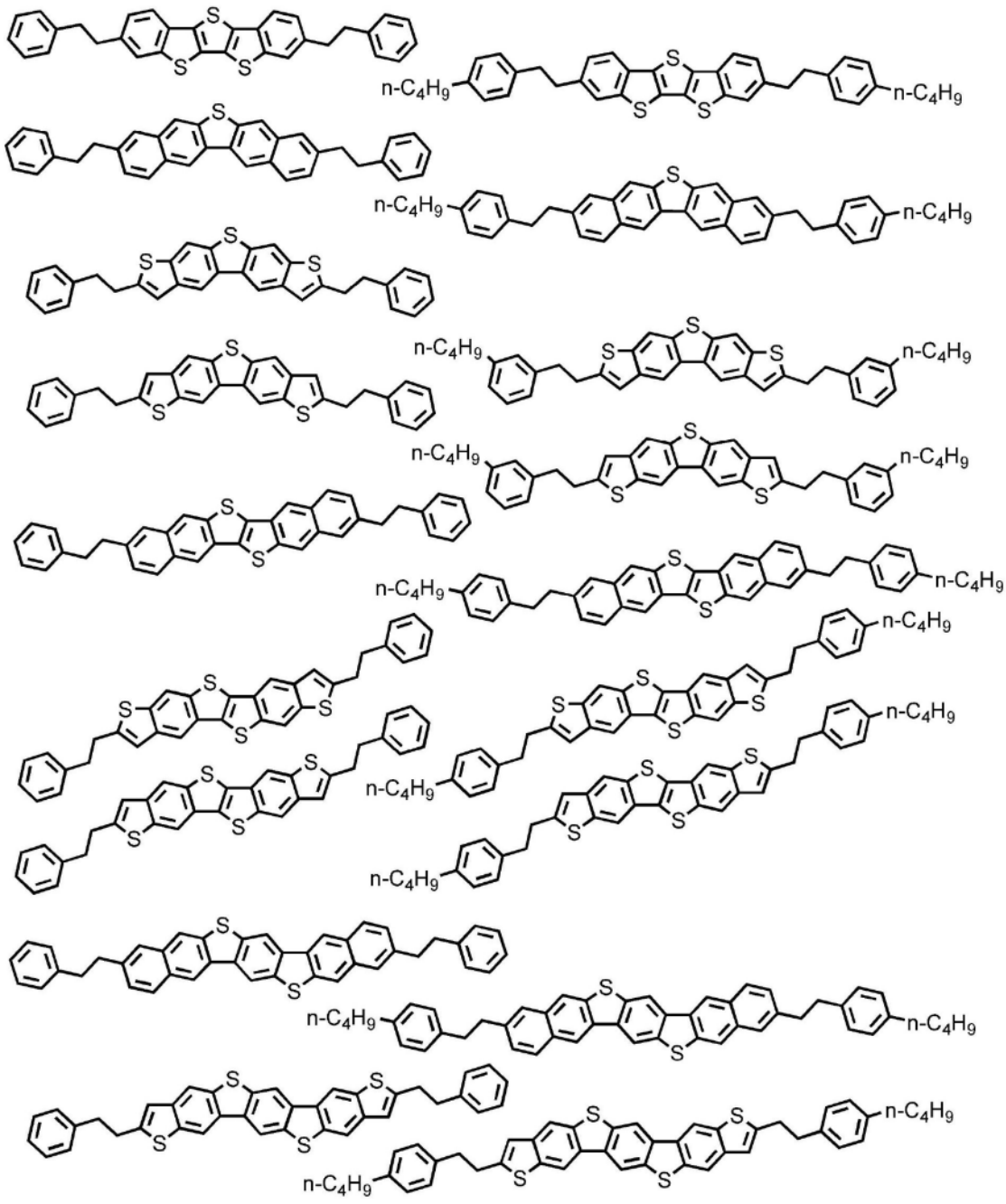
[0184] 【化21】

[0185]



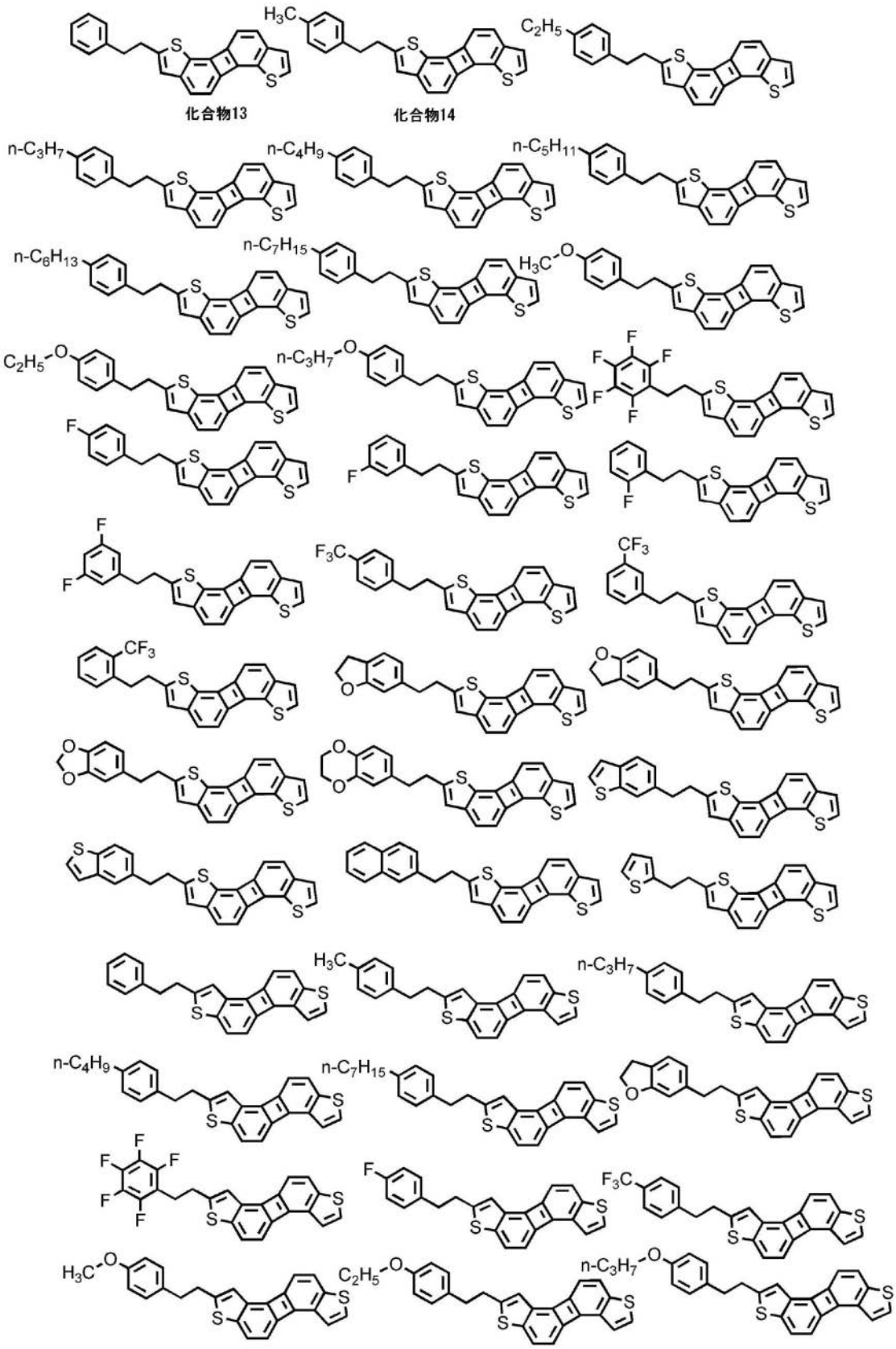
[0186] 【化22】

[0187]



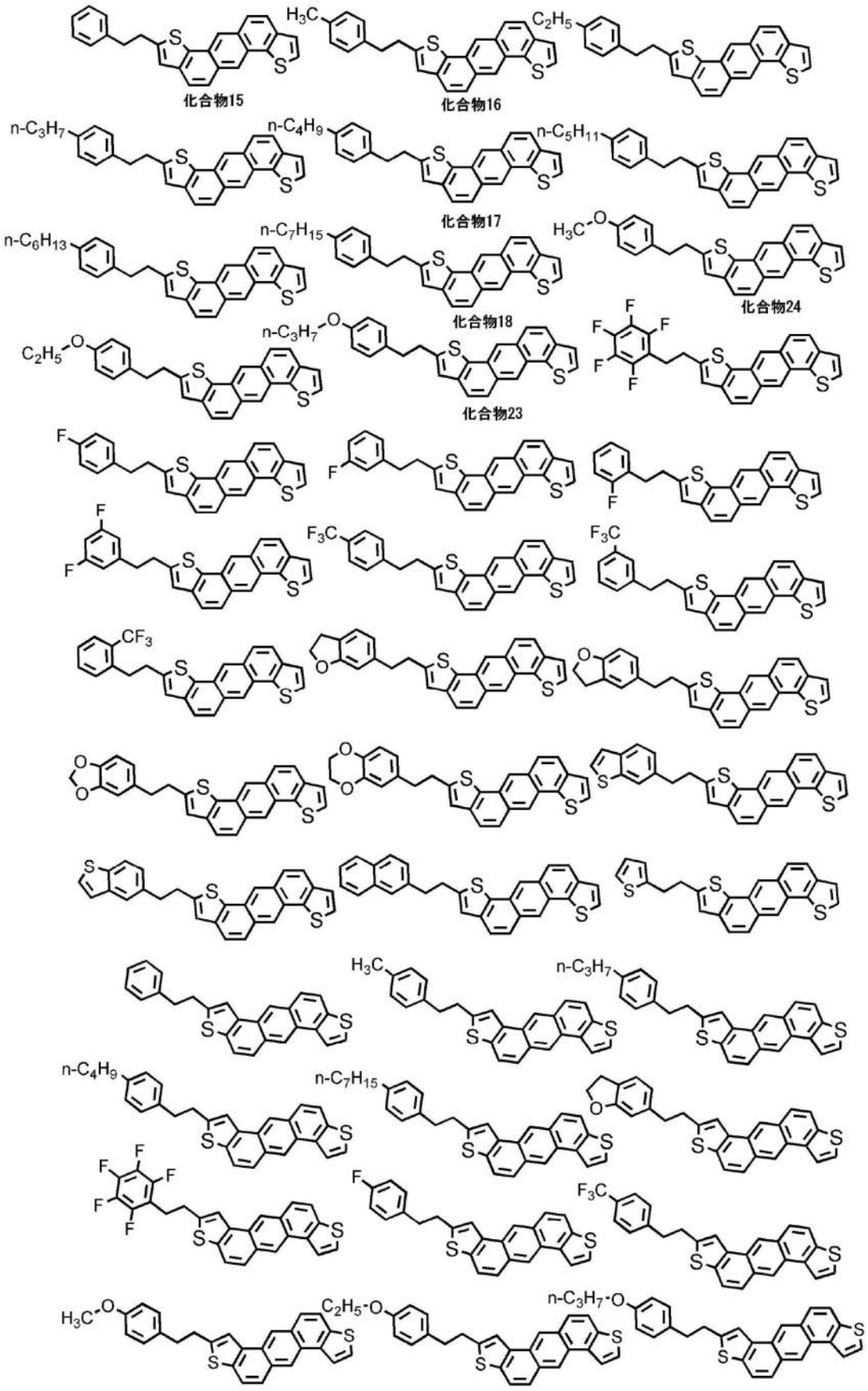
[0188] 【化23】

[0189]

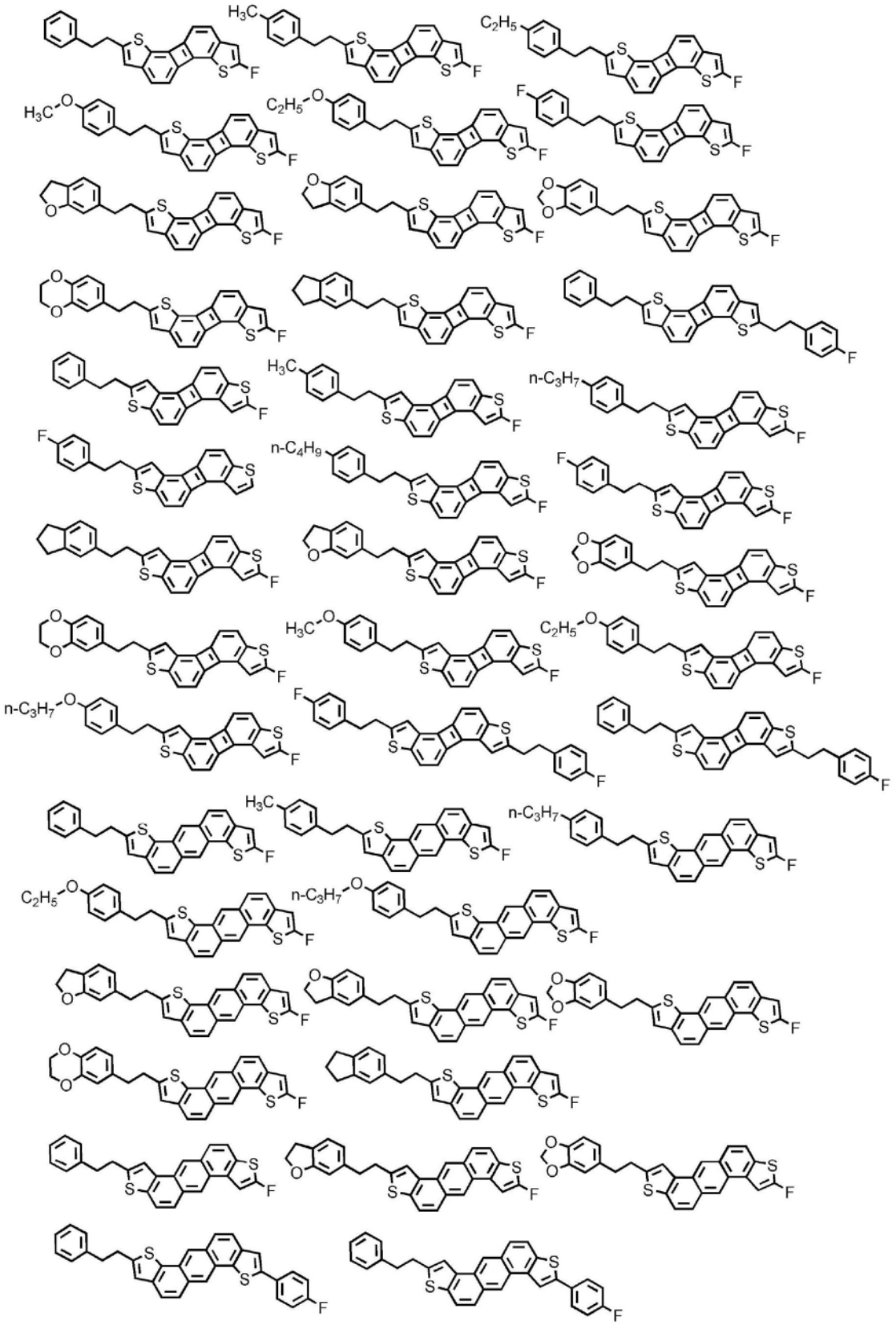


[0190] 【化24】

[0191]



[0192] 【化25】

[0193] 

[0194] 作为本发明的化合物的制造方法,只要能够制造该化合物,就可以使用任意的制造方法。

[0195] 作为本发明的芳香族化合物的制造方法,例如式(7-1)的X^8、X^9为硫原子;Y^5、Y^6为CH;R^{38}、R^{41}为式(2)所示的基团;R^{39}、R^{40}、R^{42}、R^{43}为氢原子;式(2)中的l、n各自为0;Z^1和Z^2为氢

原子的芳香族化合物(7-1a)可以通过经过下述A1～C1的步骤的方法而制造。

[0196] (A1步骤):将二噻吩并联苯烯衍生物(化合物2)用丁基锂制成二锂盐,通过溴化剂合成二溴二噻吩并联苯烯衍生物(化合物3)的方法

[0197] (B1步骤):使烷基溴衍生物与镁反应而制造烷基溴化镁的方法。

[0198] (C1步骤):将由通过B1步骤得到的烷基溴化镁衍生的烷基氯化锌在钯催化剂的存在下,与A1步骤中合成的二溴二噻吩并联苯烯衍生物(化合物3)反应,由此制造芳香族化合物(7-1a)的方法

[0199] 各步骤的详情如下所示。

[0200] (A1步骤)

[0201] 该A1步骤是将二噻吩并联苯烯衍生物用2当量以上的丁基锂制成二锂盐,与溴化剂反应,由此制造二溴代物的方法。

[0202] 作为制备该二锂盐的条件,可以例如使用2～3当量的正丁基锂或叔丁基锂,在THF或二乙基醚等溶剂中,在-80℃～20℃的温度范围内实施。

[0203] 作为溴化剂,可以使用四溴甲烷、1,2-二溴四氯乙烷、N-溴代丁二酰亚胺(以下简称为"NBS")等。

[0204] (B1步骤)

[0205] 该B1步骤是使烷基溴衍生物与镁反应而制造烷基溴化镁的方法。

[0206] 作为制备该镁盐的条件,可以例如使用1～2当量的镁,在THF或二乙基醚等溶剂中,在25℃～60℃的温度范围内实施。

[0207] 作为B1步骤中的烷基溴衍生物,可以举出例如苯甲基溴、2-苯基乙基溴、3-苯基丙基溴、4-苯基丁基溴、4-甲基苯乙基溴、1-(2-溴乙基)-4-乙基苯、1-(2-溴乙基)-4-丙基苯、1-(2-溴乙基)-4-丁基苯、1-(2-溴乙基)-4-戊基苯、1-(2-溴乙基)-4-己基苯、1-(2-溴乙基)-4-庚基苯、1-(2-溴乙基)-4-辛基苯、5-(2-溴乙基)-2,3-二氢苯并呋喃等。

[0208] (C1步骤)

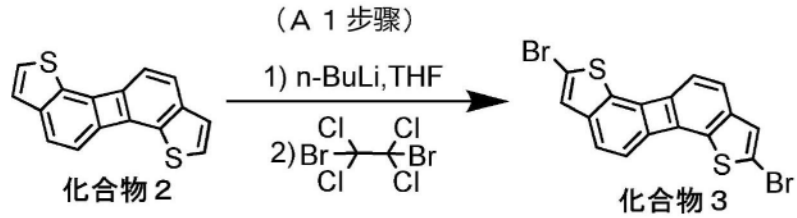
[0209] 该C1步骤是在钯催化剂的存在下,使由通过B1步骤得到的烷基溴化镁衍生的烷基氯化锌与A1步骤中合成的二溴二噻吩并联苯烯衍生物(化合物3)反应,由此制造芳香族化合物(7-1a)的方法。

[0210] 作为制备烷基氯化锌的方法,可以使用氯化锌,在例如THF或二乙基醚等溶剂中,在0℃～25℃的温度范围内实施。

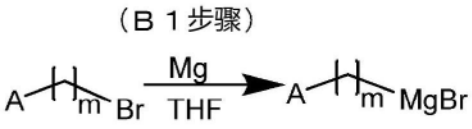
[0211] 作为C1步骤中的钯催化剂,可以举出例如[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)、四(三苯基膦)钯、二氯双(三苯基膦)钯等,作为反应温度,可以举出20℃～60℃的范围。

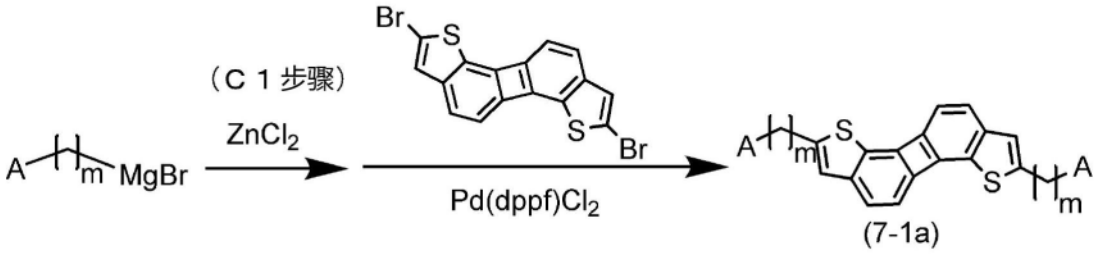
[0212] 并且,从反应步骤数少的观点出发,优选的更具体的制造方法如以下的反应路线所示。

[0213] 【化26】



[0214]





[0215] (在此,A、m表示与式(2)所示的A、m相同的含义。)

[0216] 此外,式(7-2)的X^8、X^9为硫原子;Y^5、Y^6为CH;R^{38}、R^{41}为式(2)所示的基团;R^{39}、R^{40}、R^{42}、R^{43}为氢原子;式(2)中的l、n各自为0;Z^1和Z^2为氢原子的芳香族化合物(7-2a)可以通过经过下述D1～G1的步骤的方法而制造。

[0217] (D1步骤):在钯/铜催化剂的存在下,通过1,5-二氟-2,6-二碘卤代联苯烯与三甲基硅基乙炔的Sonogashira偶联而制造1,5-双(三甲基硅基乙炔基)-2,6-二氟联苯烯的步骤。

[0218] (E1步骤):将通过D1步骤得到的1,5-双(三甲基硅基乙炔基)-2,6-二氟联苯烯和硫化钠供于反应,制造联苯烯并[2,1-b:6,5-b']二噻吩的步骤。

[0219] (F1步骤):将通过E1步骤得到的联苯烯并[2,1-b:6,5-b']二噻吩用丁基锂制成二锂盐,通过溴化剂制造2,7-二溴联苯烯并[2,1-b:6,5-b']二噻吩的步骤。

[0220] (G1步骤):将由通过前述的B1步骤得到的烷基溴化镁衍生的烷基氯化锌在钯催化剂的存在下,与F1步骤中合成的2,7-二溴联苯烯并[2,1-b:6,5-b']二噻吩反应,由此制造芳香族化合物(7-2a)的步骤。

[0221] 各步骤的详情如下所示。

[0222] (D1步骤)

[0223] 该D1步骤是在钯催化剂和铜催化剂的存在下,通过2,6-二氟-1,5-二碘卤代联苯烯与三甲基硅基乙炔的Sonogashira偶联而制造1,5-双(三甲基硅基乙炔基)-2,6-二氟联苯烯的步骤。

[0224] 作为此时的钯催化剂,可以举出例如四(三苯基膦)钯、二氯双(三苯基膦)钯等;作为铜催化剂,可以举出碘化亚铜(I)、溴化亚铜(I)、氯化亚铜(I)等。此外,Sonogashira偶联中,可以在三乙基胺、二异丙基胺、二异丙基乙基胺、哌啶、吡啶等溶剂中,在20℃～80℃的温度范围内实施。应予说明,作为溶剂,可以添加甲苯、THF等。

[0225] (E1步骤)

[0226] 该E1步骤是通过由D1步骤得到的1,5-双(三甲基硅基乙炔基)-2,6-二氟联苯烯与硫化钠的反应而制造联苯烯并[2,1-b:6,5-b']二噻吩的步骤。

[0227] 该反应可以在例如二甲基亚砜(以下简称为DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(以下简称为DMF)、N-甲基吡咯烷酮(以下简称为NMP)等溶剂中,在20～200℃的温度范围内实施。

[0228] 应予说明,该步骤也可以用由2-卤代炔基苯合成苯并噻吩环的公知的反应条件来实施(例如Organic Letters,2009年,第11卷第2473～2475页)。

[0229] (F1步骤)

[0230] 该F1步骤是将由E1步骤得到的联苯烯并[2,1-b:6,5-b']二噻吩用2当量以上的丁基锂制成二锂盐,与溴化剂反应,由此制造二溴代物的方法。

[0231] 作为制备该二锂盐的条件,可以例如使用2～3当量的正丁基锂或叔丁基锂,在THF或二乙基醚等溶剂中,在-80℃～20℃的温度范围内实施。

[0232] 作为溴化剂,可以使用四溴甲烷、1,2-二溴四氯乙烷、NBS等。

[0233] (G1步骤)

[0234] 该G1步骤是在钯催化剂的存在下,使由通过B1步骤得到的烷基溴化镁衍生的烷基氯化锌与在F1步骤中合成的2,7-二溴联苯烯并[2,1-b:6,5-b']二噻吩反应,由此制造芳香族化合物(7-2a)的方法。

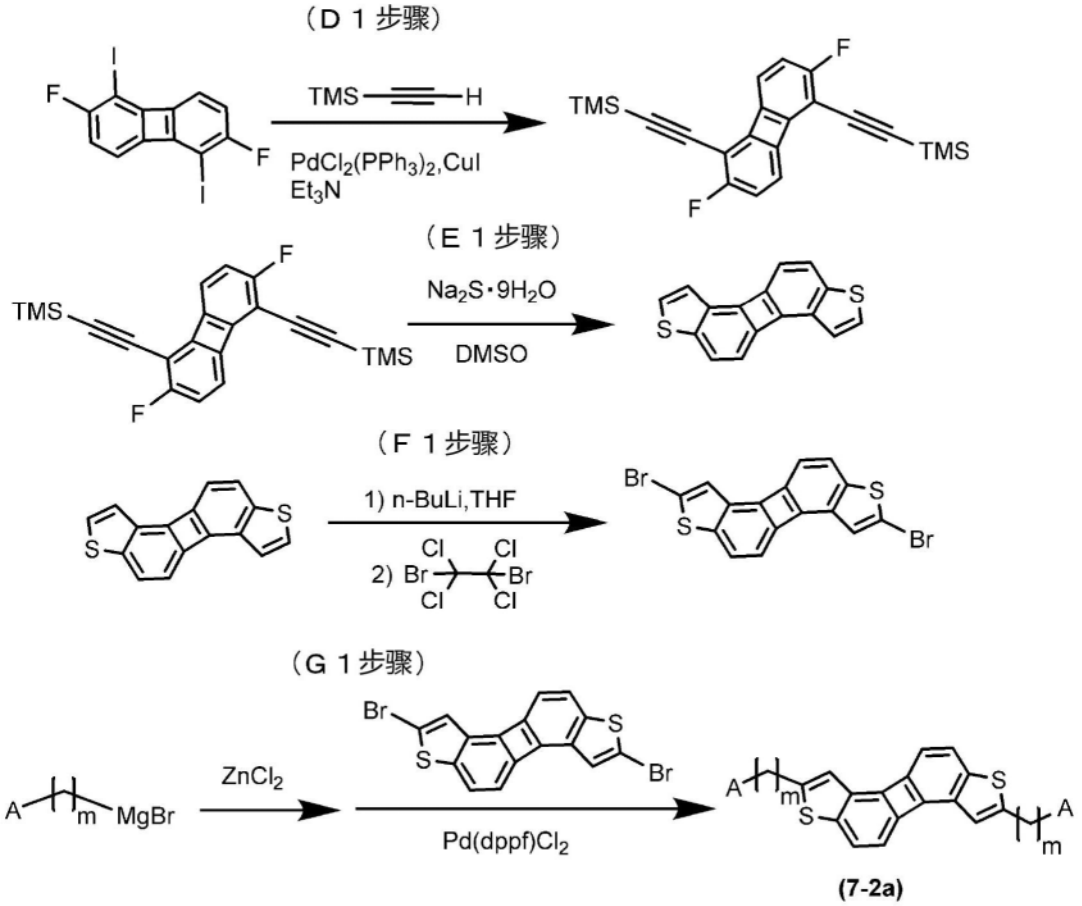
[0235] 作为制备烷基氯化锌的方法,可以使用氯化锌,在例如THF或二乙基醚等溶剂中,在0℃～25℃的温度范围内实施。

[0236] 作为G1步骤中的钯催化剂,可以举出例如[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)、四(三苯基膦)钯、二氯双(三苯基膦)钯等;作为反应温度,可以举出20℃～60℃的范围。

[0237] 并且,从反应步骤数少的观点出发,优选的更具体的制造方法如以下的反应路线所示。

[0238] 【化27】

[0239]



[0240] (在此,A、m表示与式(2)所示的A、m相同的含义)

[0241] 式(7-5)的X^8、X^9为硫原子;Y^5、Y^6为CH;R^{38}、R^{41}为式(2)所示的基团;R^{39}、R^{40}、R^{42}、R^{43}、R^{71}、R^{72}为氢原子;式(2)中的l、n各自为0;Z^1和Z^2为氢原子的芳香族化合物(7-5a)可以通过经由下述A2、上述B1、下述C2的步骤的方法而制造。

[0242] (A2步骤):将双噻吩蒽衍生物(化合物19)用丁基锂制成二锂盐,通过溴化剂合成二溴双噻吩蒽衍生物(化合物20)的方法

[0243] (C2步骤):将由通过B1步骤得到的烷基溴化镁衍生的烷基溴化锌在钯催化剂的存在下,与在A2步骤中合成的二溴双噻吩蒽衍生物(化合物20)反应,由此制造芳香族化合物(7-5a)的方法

[0244] 各步骤的详情如下所示。

[0245] (A2步骤)

[0246] 该A2步骤是将双噻吩蒽衍生物用2当量以上的丁基锂制成二锂盐,与溴化剂反应,由此制造二溴代物的方法。

[0247] 作为制备该二锂盐的条件,可以例如使用2～3当量的正丁基锂或叔丁基锂,在THF或二乙基醚等溶剂中,在-80℃～20℃的温度范围内实施。

[0248] 作为溴化剂,可以使用四溴甲烷、1,2-二溴四氯乙烷等。

[0249] (C2步骤)

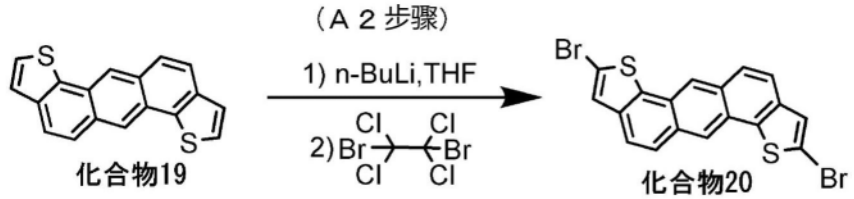
[0250] 该C2步骤是在钯催化剂的存在下,使由通过B1步骤得到的烷基溴化镁衍生的烷基氯化锌与在A2步骤中合成的二溴双噻吩蒽衍生物(化合物20)反应,由此制造芳香族化合物(7-5a)的方法。

[0251] 作为制备烷基溴化锌的方法,可以使用氯化锌,在例如THF或二乙基醚等溶剂中,在0℃～25℃的温度范围内实施。

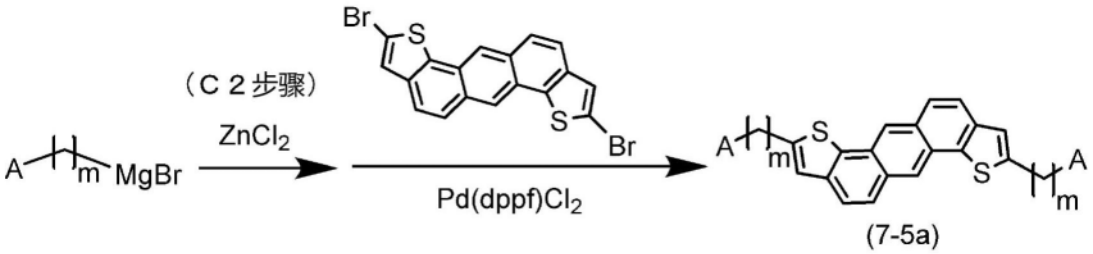
[0252] 作为C2步骤中的钯催化剂,可以举出例如[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)、四(三苯基膦)钯、二氯双(三苯基膦)钯等;作为反应温度,可以举出20℃～60℃的范围。

[0253] 并且,从反应步骤数少的观点出发,优选的更具体的制造方法如以下的反应路线所示。

[0254] 【化28】



[0255]



[0256] (在此,A、m表示与式(2)所示的A、m相同的含义)

[0257] 式(7-1)的X^8、X^9为硫原子;Y^5、Y^6为CH;R^{38}为式(2)所示的基团;R^{39}～R^{43}为氢原子;式(2)中的l、n各自为0;Z^1和Z^2为氢原子的芳香族化合物(7-1b)可以通过经由下述A3、上述B1、下述C3的步骤的方法而制造。

[0258] (A3步骤):将二噻吩并联苯烯衍生物(化合物2)用丁基锂制成单锂盐,通过溴化剂合成单溴二噻吩并联苯烯衍生物(化合物21)的方法

[0259] (C3步骤):将由通过B1步骤得到的烷基溴化镁衍生的烷基溴化锌在钯催化剂的存在下,与由A3步骤中合成的单溴二噻吩并联苯烯衍生物(化合物21)反应,由此制造芳香族化合物(7-1b)的方法

[0260] 各步骤的详情如下所示。

[0261] (A3步骤)

[0262] 该A3步骤是将二噻吩并联苯烯衍生物用1.0当量的丁基锂制成单锂盐,与溴化剂反应,由此制造一溴代物的方法。

[0263] 作为制备该单锂盐的条件,可以例如使用0.5～1.5当量的正丁基锂或叔丁基锂,在THF或二乙基醚等溶剂中,在-80℃～20℃的温度范围内实施。

[0264] 作为溴化剂,可以使用四溴甲烷、1,2-二溴四氯乙烷等。

[0265] (C3步骤)

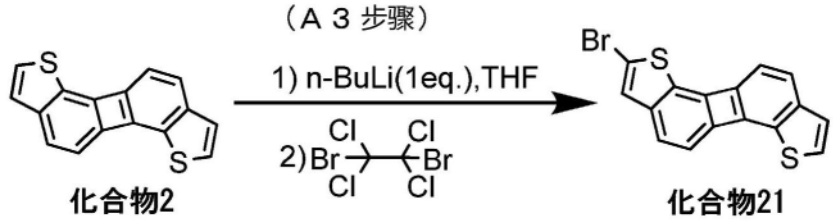
[0266] 该C3步骤是在钯催化剂的存在下,使由通过B1步骤得到的烷基溴化镁衍生的烷基氯化锌与在A3步骤中合成的单溴二噻吩并联苯烯衍生物(化合物21)反应,由此制造芳香族化合物(7-1b)的方法。

[0267] 作为制备烷基溴化锌的方法,可以使用氯化锌,在例如THF或二乙基醚等溶剂中,在0℃～25℃的温度范围内实施。

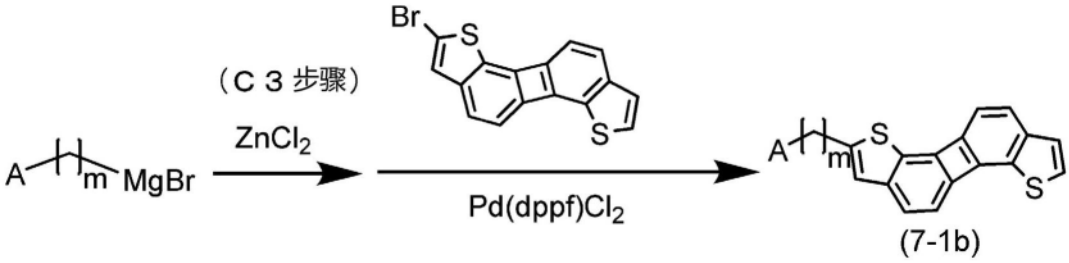
[0268] 作为C3步骤中的钯催化剂,可以举出例如[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)、四(三苯基膦)钯、二氯双(三苯基膦)钯等;作为反应温度,可以举出20℃～60℃的范围。

[0269] 并且,从反应步骤数少的观点出发,优选的更具体的制造方法如以下的反应路线所示。

[0270] 【化29】



[0271]



[0272] (在此,A、m表示与式(2)所示的A、m相同的含义)

[0273] 式(7-5)的X^8、X^9为硫原子;Y^5、Y^6为CH;R^{38}为式(2)所示的基团;R^{39}～R^{41}、R^{42}、R^{43}、R^{71}、R^{72}为氢原子;式(2)中的l、n各自为0;Z^1和Z^2为氢原子的芳香族化合物(7-5b)可以通过作为上述C2步骤的副产物被分离而制造,或通过经由下述A4、上述B1、下述C4的步骤的方法而制造。

[0274] (A4步骤):将双噻吩蒽衍生物(化合物19)用丁基锂制成单锂盐,通过溴化剂合成单溴双噻吩蒽衍生物(化合物22)的方法

[0275] (C4步骤):将由通过B1步骤得到的烷基溴化镁衍生的烷基溴化锌在钯催化剂的存在下,与在A4步骤中合成的单溴双噻吩蒽衍生物(化合物22)反应,由此制造芳香族化合物(7-5b)的方法

[0276] 各步骤的详情如下所示。

[0277] (A4步骤)

[0278] 该A4步骤是将双噻吩蒽衍生物用1当量的丁基锂制成单锂盐,与溴化剂反应,由此制造一溴代物的方法。

[0279] 作为制备该单锂盐的条件,可以例如使用0.5～1.5当量的正丁基锂或叔丁基锂,在THF或二乙基醚等溶剂中,在-80℃～20℃的温度范围内实施。

[0280] 作为溴化剂,可以使用四溴甲烷、1,2-二溴四氯乙烷等。

[0281] (C4步骤)

[0282] 该C4步骤是在钯催化剂的存在下,使由通过B1步骤得到的烷基溴化镁衍生的烷基氯化锌与在A4步骤中合成的单溴双噻吩蒽衍生物(化合物22)反应,由此制造芳香族化合物

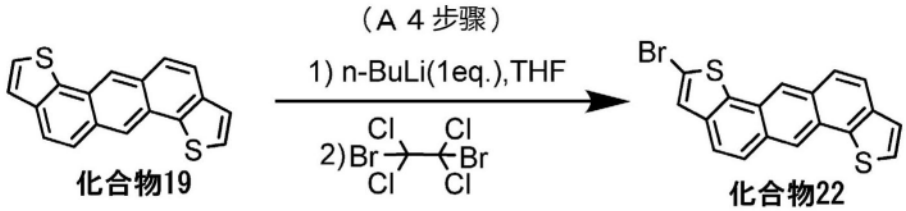
(7-5b)的方法。

[0283] 作为制备烷基溴化锌的方法,可以使用氯化锌,在例如THF或二乙基醚等溶剂中,在0℃～25℃的温度范围内实施。

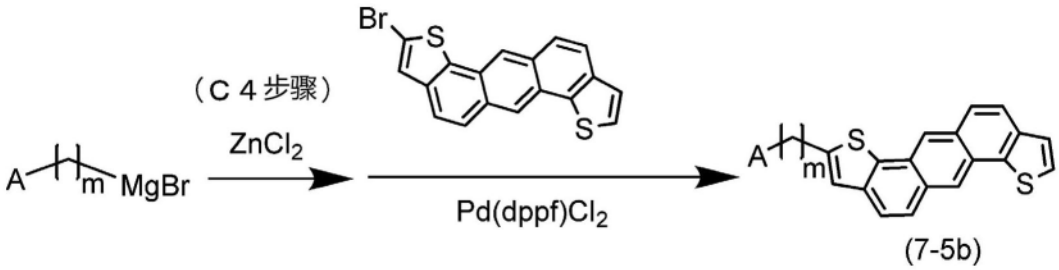
[0284] 作为C4步骤中的钯催化剂,可以举出例如[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)、四(三苯基膦)钯、二氯双(三苯基膦)钯等;作为反应温度,可以举出20℃～60℃的范围。

[0285] 并且,从反应步骤数少的观点出发,优选的更具体的制造方法如以下的反应路线所示。

[0286] 【化30】



[0287]



[0288] (在此,A、m表示与式(2)所示的A、m相同的含义)

[0289] 本发明的化合物可以通过溶解在适当的溶剂中而形成含有该化合物的有机半导体层形成用溶液。作为该溶剂,只要是能够溶解式(1-I)或式(1-II)所示的芳香族化合物的溶剂,就可以使用任何溶剂,从形成有机半导体层时能够获得合适的溶剂的干燥速度的观点出发,优选为在常压下的沸点为100℃以上的有机溶剂。

[0290] 作为本发明中能够使用的溶剂,没有特别限制,可以举出例如甲苯、均三甲苯、邻二甲苯、异丙基苯、戊基苯、环己基苯、1,2,4-三甲基苯、四氢萘、茚满等芳香族烃类;茴香醚、2-甲基茴香醚、3-甲基茴香醚、2,3-二甲基茴香醚、3,4-二甲基茴香醚、2,6-二甲基茴香醚、乙基苯基醚、丁基苯基醚、1,2-亚甲基二氧基苯、1,2-亚乙基二氧基苯等芳香族醚类;氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氟苯、1,3-二氟苯、1,4-二氟苯等芳香族卤化合物;噻吩、3-氯噻吩、2-氯噻吩、3-甲基噻吩、2-甲基噻吩、苯并噻吩、2-甲基苯并噻吩、2,3-二氢苯并噻吩、呋喃、3-甲基呋喃、2-甲基呋喃、2,5-二甲基呋喃、苯并呋喃、2-甲基苯并呋喃、2,3-二氢苯并呋喃、噻唑、恶唑、苯并噻唑、苯并恶唑、吡啶等杂芳香族类;己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十氢萘等饱和烃类;二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二乙酸酯、二丙二醇甲基-正丙基醚、二丙二醇甲基醚乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,6-己二醇二乙酸酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯等二醇类;邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二甲酯、乙

酸苯酯、环己醇乙酸酯、乙酸3-甲氧基丁基酯、乙酸四氢糠基酯、丙酸四氢糠基酯、γ-丁内酯等酯类;THF、2-甲氧基甲基四氢呋喃等环状醚等,其中,从具有适度的干燥速度的观点出发,优选为甲苯、邻二甲苯、均三甲苯、1,2,4-三甲基苯、四氢萘、茚满、辛烷、壬烷、癸烷、茴香醚、2-甲基茴香醚、3-甲基茴香醚、2,3-二甲基茴香醚、3,4-二甲基茴香醚、2,6-二甲基茴香醚、乙基苯基醚、丁基苯基醚、1,2-亚甲基二氧基苯、1,2-亚乙基二氧基苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、3-甲基噻吩、苯并噻唑,进一步优选为甲苯、邻二甲苯、均三甲苯、四氢萘、茚满、辛烷、壬烷、癸烷、茴香醚、2-甲基茴香醚、3-甲基茴香醚、2,3-二甲基茴香醚、3,4-二甲基茴香醚、2,6-二甲基茴香醚。

[0291] 应予说明,本发明中使用的溶剂可以单独使用1种溶剂,或将沸点、极性、溶解度参数等性质不同的溶剂混合2种以上使用。

[0292] 作为将式(1-I)或式(1-II)所示的芳香族化合物在溶剂中混合溶解时的温度,为了促进溶解的目的,优选在0～80℃的温度范围内进行,进一步优选在10～60℃的温度范围内进行。

[0293] 此外,关于将式(1-I)或式(1-II)所示的芳香族化合物在有机溶剂中溶解混合的时间,为了得到均匀的溶液,优选溶解1分钟～1小时。

[0294] 本发明中,如果本发明的有机半导体层形成用溶液中的式(1-I)或式(1-II)所示的芳香族化合物的浓度为0.1～10.0重量%的范围,则处理变得容易,形成有机半导体层时的效率更优异。此外,如果有机半导体层形成用溶液的粘度为0.3～10mPa·s的范围,则表现出更适合的涂布性。

[0295] 应予说明,该芳香族化合物本身具有适度的凝集性,因此该溶液能够在较低温下制备,并且该溶液具有耐氧化性,因此其能够适合地应用于通过涂布法进行的有机薄膜的制造。即,由于不需要从气氛中去除空气,因此能够将涂布步骤简化。进一步,作为该溶液中可以存在的粘结剂,可以举出例如聚苯乙烯、聚(α-甲基苯乙烯)、聚(4-甲基苯乙烯)、聚(1-乙烯基萘)、聚(2-乙烯基萘)、聚(苯乙烯-嵌段-丁二烯-嵌段-苯乙烯)、聚(苯乙烯-嵌段-异戊二烯-嵌段-苯乙烯)、聚(乙烯基甲苯)、聚(苯乙烯-共聚-2,4-二甲基苯乙烯)、聚(氯苯乙烯)、聚(苯乙烯-共聚-α-甲基苯乙烯)、聚(苯乙烯-共聚-丁二烯)、聚(乙烯-共聚-降冰片烯)、聚苯醚、聚碳酸酯、聚咔唑、聚三芳基胺、聚(9,9-二辛基芴-共聚-二甲基三芳基胺)、聚(N-乙烯基咔唑)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚(苯乙烯-共聚-甲基丙烯酸甲酯)、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸正丙酯、聚甲基丙烯酸异丙酯、聚甲基丙烯酸正丁酯、聚甲基丙烯酸苯酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸正丙酯等,优选聚苯乙烯、聚(α-甲基苯乙烯)、聚(乙烯-共聚-降冰片烯)、聚甲基丙烯酸甲酯等聚合物。为了得到适度的溶液粘度,这些聚合物粘结剂的浓度优选为0.001～10.0重量%。

[0296] 从更适合于应对电子器件制造时的工艺温度的观点出发,该聚合物粘结剂的玻璃化转变温度(Tg)优选为105℃以上、进一步优选为120℃以上、特别优选为150℃以上。

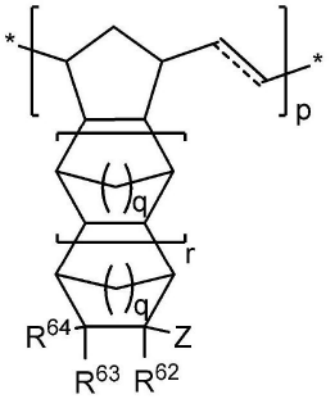
[0297] 此外,为了适于得到载流子迁移率更大的有机薄膜晶体管,该聚合物的分子量优选为5000～1000000、进一步优选为10000～500000、特别优选为20000～100000。应予说明,本发明中,聚合物的分子量是指聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)。

[0298] 该聚合物具有作为常规的聚合物粘结剂的效果,提高得到的有机半导体层的成膜性,也可使用绝缘性聚合物和半导体性聚合物。

[0299] 作为本发明中能够用作聚合物粘结剂的聚合物的具体的例子,除了上述举出的聚合物之外,可以举出例如极性环状聚烯烃类、聚砜类、丙烯腈-苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物类等。

[0300] 更具体而言,该极性环状聚烯烃类进一步优选为下述式(9)所示的聚合物。

[0301] 【化31】

[0302] 

(9)

[0303] (在此,R^{62}~R^{64}各自独立地表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数2~20的烷氧基羰基、碳原子数7~20的芳氧基羰基、氰基、硝基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数6~20的芳氧基、羟基、氨基、或碳原子数1~20的烷基氨基中的1种;Z表示选自卤素原子、碳原子数2~20的烷氧基羰基、碳原子数7~20的芳氧基羰基、氰基、硝基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数6~20的芳氧基、羟基、氨基、或碳原子数1~20的烷基氨基中的1种;p表示20~5000的整数,q和r各自独立地表示0~2的整数;包含实线和虚线的键表示单键或双键。)

[0304] 式(9)中的R^{62}~R^{64}各自独立地表示选自氢原子、卤素原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数2~20的烷氧基羰基、碳原子数7~20的芳氧基羰基、氰基、硝基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数6~20的芳氧基、羟基、氨基、或碳原子数1~20的烷基氨基中的1种,为了获得高耐热性,优选为氢原子、碳原子数1~20的烷基。

[0305] R^{62}~R^{64}中的碳原子数1~20的烷基可以举出例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基等直链或支链烷基。碳原子数6~20的芳基可以举出例如苯基、对甲苯基、对(正己基)苯基、对(正辛基)苯基、对(2-乙基己基)苯基等。碳原子数2~20的烷氧基羰基可以举出例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基等。碳原子数7~20的芳氧基羰基可以举出例如苯氧基羰基、4-甲基苯氧基羰基等。碳原子数1~20的烷氧基可以举出例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基等。碳原子数6~20的芳氧基可以举出例如苯氧基、4-甲基苯氧基等。碳原子数1~20的烷基氨基可以举出例如甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基等。并且其中,为了获得高耐热性,取代基R^{60}优选为甲基、乙基、正丙基,取代基R^{63}和R^{64}优选为氢原子。

[0306] 式(9)中的Z表示选自卤素原子、碳原子数2~20的烷氧基羰基、碳原子数7~20的芳氧基羰基、氰基、硝基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数6~20的芳氧基、羟基、氨基、或碳原子数1~20的烷基氨基中的1种。

[0307] 取代基Z中的碳原子数2~20的烷氧基羰基可以举出例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、正丁氧基羰基、正己氧基羰基、环己氧基羰基等,碳原子数7~20的芳氧基羰基可以举出例如苯氧基羰基、4-甲基苯氧基羰基、2,4-二甲基苯氧基羰基、4-乙基苯氧

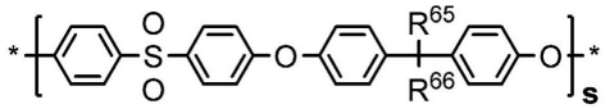
基羰基等。碳原子数1～20的烷氧基可以举出例如甲氧基、乙氧基等。碳原子数6～20的芳氧基可以举出例如苯氧基、4-甲基苯氧基等。碳原子数1～20的烷基氨基可以举出例如甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基等。为了获得高溶解性和高耐热性，优选为碳原子数2～20的烷氧基羰基。

[0308] p表示20～5000的整数，为了适于得到载流子迁移率更大的有机薄膜晶体管，优选为40～2000。q表示0～2的整数，优选为1。r表示0～2的整数，优选为0或1。进一步优选为0。

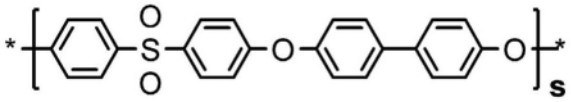
[0309] 包含实线和虚线的键表示单键或双键，为了获得热稳定性，优选为单键。

[0310] 本发明中用作聚合物粘结剂的聚砜类只要具有聚砜结构，就没有特别限制，更具体而言，可以举出下述聚砜1～5所示的聚砜类。

[0311] 【化32】

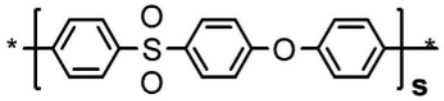


聚砜 1

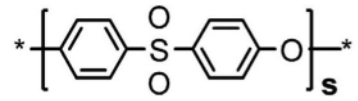


聚砜 2

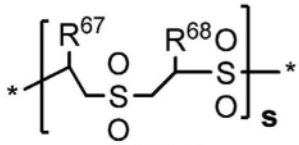
[0312]



聚砜 3



聚砜 4



聚砜 5

[0313] (在此，取代基R^{65}～R^{68}各自独立地表示碳原子数1～20的烷基，s表示10～20000的整数。)

[0314] 取代基R^{65}～R^{68}中的碳原子数1～20的烷基可以举出例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、正戊基、正己基、异己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十八烷基、2-乙基己基、3-乙基庚基、3-乙基癸基、2-己基癸基等直链或支链烷基。

[0315] s表示10～20000的整数，优选为10～10000的整数。

[0316] 本发明中用作聚合物粘结剂的丙烯腈-苯乙烯共聚物是丙烯腈和苯乙烯的任意的比率的共聚物，从表现出良好的电特性、施加偏压应力(bias stress)时的阈值电压的变化

更小等可靠性提高的观点出发,以丙烯腈与苯乙烯的重量比计,优选为10:90～50:50的比率,进一步优选为20:80～40:60。

[0317] 本发明中用作聚合物粘结剂的甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物是甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯的任意的比率的共聚物,从表现出良好的电特性、施加偏压应力时的阈值电压的变化更小等可靠性提高的观点出发,以甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯的重量比计,优选为1:99～90:10的比率,进一步优选为1:99～70:30。

[0318] 本发明中用作聚合物粘结剂的聚合物可使用通过表面处理剂调整了表面能的聚合物。作为表面处理剂,可以使用硅烷偶联剂,作为其具体例,可以举出例如1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷、苯基三甲氧基硅烷、辛基三氯硅烷、β-苯乙基三氯硅烷、β-苯乙基三甲氧基硅烷等。应予说明,本发明中使用的聚合物可以单独使用1种聚合物,或可以作为2种以上的聚合物的混合物来使用。进一步,还可以将不同分子量的聚合物混合使用。

[0319] 作为使用本发明的有机半导体层形成用溶液而形成有机半导体层时的涂布方法,只要是能够形成有机半导体层的方法,就没有特别限制,可以举出例如旋涂、滴加流延(drop cast)、浸涂、流延涂布等简易涂布法;点胶机涂布、喷墨、狭缝涂布、刮刀涂布、柔版印刷、丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷等印刷法,其中,从能够容易地以高效率制成有机半导体层的观点出发,优选为旋涂、滴加流延、喷墨。

[0320] 在涂布本发明的有机半导体层形成用溶液后,通过干燥去除溶剂,能够形成使用该有机半导体层形成用溶液得到的有机半导体层。

[0321] 在从所涂布的有机半导体层中干燥去除溶剂时,干燥的条件没有特别限制,可以在例如常压下、或减压下进行溶剂的干燥去除。

[0322] 从所涂布的有机半导体层中干燥去除有机溶剂的温度没有特别限制,为了能够以高效率从所涂布的有机半导体层中干燥去除有机溶剂、能够形成有机半导体层,优选在10～150℃的温度范围内进行。

[0323] 在从所涂布的有机半导体层中干燥去除有机溶剂时,通过调节去除的有机溶剂的气化速度,能够控制式(1-I)或式(1-II)所示的芳香族化合物体的晶体生长。

[0324] 由本发明的有机半导体层形成用溶液形成的有机半导体层的膜厚没有限制,从得到良好的载流子迁移的观点出发,优选为1nm～1μm的范围、进一步优选为10nm～300nm的范围。

[0325] 此外,得到的有机半导体层可以在形成有机半导体层后,在40～180℃下进行退火处理。

[0326] 由本发明的有机半导体层形成用溶液形成的有机半导体层能够用作包含该有机半导体层的有机半导体器件、特别是包含该有机半导体层的有机薄膜晶体管。

[0327] 有机薄膜晶体管可以通过在基板上将附设了源极和漏极的有机半导体层和栅极隔着绝缘层层叠从而得到,通过在该有机半导体层中使用由本发明的有机半导体层形成用溶液形成的有机半导体层,能够制成表现出优异的半导体·电特性的有机薄膜晶体管。

[0328] 图1中示出了常规的有机薄膜晶体管的截面形状。在此,(A)是底栅-顶接触型、(B)是底栅-底接触型、(C)是顶栅-顶接触型、(D)是顶栅-底接触型的有机薄膜晶体管,1表示有机半导体层,2表示基板,3表示栅极,4表示栅极绝缘层、5表示源极,6表示漏极,由本发明的有机半导体层形成用溶液形成的有机半导体层也能够适用于任意的有机薄膜晶体管。

[0329] 作为本发明所涉及的基板,没有特别限制,可以举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、环状聚烯烃、氟代环状聚烯烃、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚乙烯基苯酚、聚乙烯醇、聚(富马酸二异丙酯)、聚(富马酸二乙酯)、聚(马来酸二异丙酯)、聚醚砜、聚苯硫醚、纤维素三乙酸酯等塑料基板;玻璃、石英、氧化铝、硅、重掺杂硅、氧化硅、二氧化钽、五氧化钽、铟锡氧化物等无机材料基板;金、铜、铬、钛、铝等金属基板等。应予说明,将重掺杂硅用于基板的情况下,该基板可以兼做栅极。

[0330] 作为本发明的栅极,没有特别限制,可以举出例如铝、金、银、铜、重掺杂硅、锡氧化物、氧化铟、铟锡氧化物、铬、钛、钽、石墨烯、碳纳米管等无机材料;经掺杂的导电性高分子(例如PEDOT-PSS)等有机材料。

[0331] 此外,上述的无机材料也可以无障碍地用作金属的纳米颗粒墨水。为了获得适度的分散性,此时的溶剂优选为水、甲醇、乙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇等极性溶剂;己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十四烷等碳原子数6～14的脂肪族烃溶剂;甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙基苯、戊基苯、己基苯、辛基苯、环己基苯、四氢萘、茚满、茴香醚、1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、1,2-二甲基茴香醚、2,3-二甲基茴香醚、3,4-二甲基茴香醚等碳原子数7～14的芳香族烃溶剂。涂布该纳米颗粒墨水后,为了提高导电性,优选在80℃～200℃的温度范围内进行退火处理。

[0332] 作为本发明的栅极绝缘层,没有特别限制,可以举出例如氧化硅、氮化硅、氧化铝、氮化铝、氧化钛、二氧化钽、五氧化钽、铟锡氧化物、氧化锡、氧化钒、钛酸钡、钛酸铋等无机材料;聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚酰胺酸聚碳酸酯、聚乙烯基苯酚、聚乙烯醇、聚(富马酸二异丙酯)、聚(富马酸二乙酯)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚肉桂酸乙酯、聚肉桂酸甲酯、聚巴豆酸乙酯、聚醚砜、聚丙烯-共聚-1-丁烯、聚异丁烯、聚丙烯、聚环戊烷、聚环己烷、聚环己烷-乙烯共聚物、聚氟代环戊烷、聚氟代环己烷、聚氟代环己烷-乙烯共聚物、BCB树脂(商品名:Cyclotene,陶氏化学公司制)、Cytop(商标)、Teflon(商标)、Parylene C等Parylene(商标)类的聚合物绝缘材料,从制造方法简便的观点出发,优选为能够应用涂布法的聚合物绝缘材料(聚合物栅极绝缘层)。

[0333] 作为用于溶解该聚合物材料的溶剂,没有特别限制,可以举出例如己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十四烷等碳原子数6～14的脂肪族烃溶剂;THF、1,2-二甲氧基乙烷、二氧杂环己烷等醚系溶剂;乙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-乙基己醇、四氢糠醇等醇系溶剂;丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二异丙基酮、苯乙酮等酮系溶剂;乙酸乙酯、γ-丁内酯、乙酸环己酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸四氢糠基酯、丙酸四氢糠基酯等酯系溶剂;DMF、NMP等酰胺系溶剂;二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二乙酸酯、二丙二醇甲基-正丙基醚、二丙二醇甲基醚乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,6-己二醇二乙酸酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯等二醇系溶剂;全氟己烷、全氟辛烷、2-(五氟乙基)己烷、3-(五氟乙基)庚烷等氟化溶剂等。

[0334] 该聚合物绝缘材料的浓度在例如20～40℃的温度下为0.1～10.0重量%。该浓度下得到的绝缘层的膜厚没有限制,从耐绝缘性的观点出发,优选为100nm～1μm、进一步优选为150nm～900nm。

[0335] 并且,这些栅极绝缘层的表面也可以用例如十八烷基三氯硅烷、癸基三氯硅烷、癸基三甲氧基硅烷、辛基三氯硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、β-苯乙基三氯硅烷、β-苯乙基三甲氧基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三甲氧基硅烷等硅烷类;十八烷基膦酸、癸基膦酸、辛基膦酸等膦酸类;六甲基二硅氮烷等甲硅烷基胺类进行改性处理。通常,通过进行栅极绝缘层的表面处理,能够增大有机半导体材料的晶粒粒径和提高分子取向,因此能够得到载流子迁移率、电流开关比提高、以及阈值电压降低这样的优选结果。

[0336] 作为本发明的有机薄膜晶体管的源极和漏极的材料,没有特别限制,可以使用与栅极同样的材料,可以与栅极的材料相同或不同,可以层叠不同种类的材料。此外,为了提高载流子的注入效率,还可以对这些电极材料实施表面处理。作为表面处理中使用的表面处理剂,可以举出例如苯硫酚、五氟苯硫酚、4-氟苯硫酚、4-甲氧基苯硫酚等。

[0337] 为了快速工作性,本发明的有机薄膜晶体管的载流子迁移率优选为1.00$cm^2/V\cdot$秒以上。此外,为了高开关特性,电流开关比优选为1.0×10^6以上。

[0338] 本发明的有机薄膜晶体管可以用于电子纸、有机EL显示器、液晶显示器、IC标签(RFID标签)、压力传感器、生物传感器等晶体管的有机半导体层用途;有机EL显示器材料;有机半导体激光材料;有机薄膜太阳能电池材料;光子晶体材料;摄像元件用的半导体材料等电子材料,由于式(1-I)或式(1-II)所示的芳香族化合物形成晶态的薄膜,因此优选用作有机薄膜晶体管的半导体层用途。

[0339] 实施例

[0340] 以下,通过实施例进一步详细说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0341] 产物的表征中使用^{1}H NMR谱和液相色谱-质谱(LCMS)分析。

[0342] <^{1}H NMR谱分析>

[0343] 装置:日本电子株式会社制,(商品名)Delta V5(400MHz)

[0344] 测定温度:23℃(无温度指定的情况)

[0345] <液相色谱-质谱(LCMS)分析>

[0346] 装置:布鲁克·道尔顿(Bruker Daltonics)公司,(商品名)microTOF focus MS离子化:大气压化学离子化(APCI)法

[0347] LC条件:下述“液相色谱分析”部分中记载的条件

[0348] 对于反应的进行的确认等使用薄层色谱、气相色谱(GC)、液相色谱(LC)分析。针对芳香族化合物的纯度测定,也使用液相色谱分析实施。

[0349] <薄层色谱分析>

[0350] 使用默克(Merck)公司的薄层色谱用PLC硅胶60F254 0.5mm,使用已烷或/和甲苯作为展开溶剂。

[0351] <气相色谱分析>

[0352] 装置:岛津制作所制,(商品名)GC2014

[0353] 柱:RESTEK公司制,(商品名)Rxi-1HT,30m

[0354] <液相色谱分析>

[0355] 装置:东曹株式会社制(控制器:PX-8020,泵:CCPM-II,脱气装置:SD-8022)

[0356] 柱:东曹株式会社制,(商品名)ODS-100V,5μm,4.6mm×250mm

[0357] 柱温:33℃

[0358] 洗脱液:二氯甲烷:乙腈＝2:8(容积比)

[0359] 流速:1.0ml/分钟

[0360] 检测器:UV(东曹株式会社制,(商品名)UV-8020,波长:254nm)。

[0361] 芳香族化合物的熔点测定使用DSC(差示扫描量热仪)。

[0362] ＜DSC测定＞

[0363] 装置:SII Nano Technology株式会社制,型号:DSC6220

[0364] 升降温速度:10℃/分钟

[0365] 扫描范围:-10℃～300℃

[0366] 合成例1二溴二噻吩并联苯烯衍生物(化合物3)的合成(A1步骤)

[0367] 在氮气气氛下,向100ml的Schlenk反应容器中,添加通过日本特开2018-174322记载的方法合成的二噻吩并联苯烯衍生物(该公报中的化合物2)89.0mg(0.336mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)9ml。将混合物冷却至-80℃,添加1.6M正丁基锂(东京化成工业)0.75mL(1.20mmol),进行5分钟搅拌后,在室温下进行25分钟搅拌。冷却至-78℃,添加1,2-二溴四氯乙烷436mg(1.34mmol)的THF溶液(富士胶片和光纯药,脱水级)5mL,一边升温至室温一边搅拌。添加水,将固体过滤,用水、甲醇、己烷洗涤,得到二溴二噻吩并联苯烯衍生物的黄色固体122mg(收率87％)。

[0368] MS(APCI$^+$)m/z:423(M^++H)。

[0369] ^{1}H NMR($CDCl_3$,58℃):δ＝7.07(d,J＝7.4Hz,2H),7.05(s,2H),δ＝6.65(d,J＝7.4Hz,2H)。

[0370] 合成例2 2-苯基乙基溴化镁的合成(B1步骤)

[0371] 在氮气气氛下,向100mL的2口烧瓶中添加镁(富士胶片和光纯药,碎屑状)738mg(30.4mmol),在真空下进行3小时搅拌。在氮气气氛下,添加(2-溴乙基)苯(东京化成工业)3.70g(20.0mmol)的THF(富士胶片和光纯药,脱水级)溶液50mL,在室温下搅拌1小时,再在45℃下搅拌1.5小时。过滤去除固体,由此得到0.4M的2-苯基乙基溴化镁/THF溶液。

[0372] 实施例1 2,7-二(2-苯基乙基)二噻吩并联苯烯(化合物1)的合成(C1步骤)

[0373] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)136mg(0.997mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)3mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下,添加合成例2中合成的0.4M的2-苯基乙基溴化镁/THF溶液1.90mL(0.760mmol),在室温下进行14小时搅拌,制备锌试剂溶液。

[0374] 另一方面,向100mL的Schlenk管中添加合成例1中合成的二溴二噻吩并联苯烯衍生物41.2mg(0.0976mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)5.20mg(0.00711mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)4mL。向其中使用Teflon(注册商标)套管滴加先前制备的锌试剂溶液,在室温下搅拌5小时,再在55℃下搅拌1.5小时。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯＝1/0～5/1)。将所得固体用甲醇润洗洗涤,从己烷/甲苯＝12/7中重结晶精制,得到芳香族化合物(化合物1)的黄色固体16.0mg(收率35％)。

[0375] MS(APCI$^+$)m/z:473(M^++H)。

[0376] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ＝7.32-7.22(m,10H),7.00(d,J＝7.4Hz,2H),6.69(s,2H),δ＝

6.64(d,J＝7.4Hz,2H),δ＝3.11(t,J＝7.4Hz,4H),δ＝3.03(t,J＝7.4Hz,4H)。

[0377] 熔点:195℃

[0378] (化合物1)

[0379] 【化33】

[0380] 

化合物1

[0381] 合成例3 1,4-二溴-2,5-双(三甲基硅基乙炔基)苯

[0382] 在氮气气氛下,向100ml的Schlenk反应容器中,添加1,4-二溴-2,5-二碘苯物(东京化成工业)2.62g(5.36mmol)、双(三苯基膦)二氯化钯(富士胶片和光纯药)55.8mg(0.0794mmol)、碘化亚铜(I)(富士胶片和光纯药)20.9mg(0.110mmol)、甲苯(富士胶片和光纯药,脱水级)10ml、以及三乙基胺(富士胶片和光纯药)5ml。向混合物中添加三甲基硅基乙炔(富士胶片和光纯药)1.67g(17.0mmol),在室温(25℃)下进行50小时搅拌。将所得反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸,将反应淬灭。用甲苯萃取,将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(溶剂:己烷),得到作为目的产物的固体1.14g(收率50%)。

[0383] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ＝7.67(s,2H),0.27(s,18H)。

[0384] 合成例4 1,4-双(5-辛基噻吩-2-基)-2,5-双(三甲基硅基乙炔基)苯

[0385] 在氮气气氛下,向50ml的Schlenk反应容器中,添加2-溴-5-辛基噻吩(东京化成工业)833mg(3.02mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)6ml。将该溶液进行冰冷,滴加乙基氯化镁(Sigma-Aldrich,2.0M)的THF溶液1.6ml(3.2mmol)。将该混合物在0℃下熟化220分钟,制备5-辛基噻吩-2-基氯化镁溶液。

[0386] 另一方面,在氮气气氛下,向100ml的Schlenk反应容器中,添加氯化锌(富士胶片和光纯药)527mg(3.86mmol)和THF(脱水级)7ml,冷却至0℃。向这样得到的白色微浆料溶液中,使用Teflon(注册商标)套管滴加先前制备的5-辛基噻吩-2-基氯化镁溶液,进一步用THF(脱水级)2ml将100ml的Schlenk反应容器和Teflon(注册商标)套管洗涤,同时将其投入。在使所得混合物缓缓升温至室温的同时进行搅拌。向所生成的5-辛基噻吩-2-基氯化锌的浆液中,添加合成例3中合成的1,4-二溴-2,5-双(三甲基硅基乙炔基)苯400mg(0.933mmol)和作为催化剂的四(三苯基膦)钯(东京化成工业)24.0mg(0.0207mmol,相对于1,4-二溴-2,5-双(三甲基硅基乙炔基)苯为2.2摩尔%)。在60℃下实施11小时反应后,将容器进行水冷,添加1M盐酸,由此停止反应。添加甲苯,使有机相分相出来,将有机相进行水洗并用无水硫酸钠干燥。减压浓缩,将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯＝1/0～20/1)。得到1,4-双(5-辛基噻吩-2-基)-2,5-双(三甲基硅基乙炔基)苯的黄色固体541mg(收率87%)。

[0387] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ＝7.68(s,2H),7.52(d,J＝3.7Hz,2H),6.74(d,J＝3.7Hz,2H),2.83(t,J＝7.8Hz,4H),1.71(m,4H),1.43～1.28(m,20H),0.90(t,J＝7.3Hz,6H),0.27(s.18H)。

[0388] 合成例5 1,4-双(5-辛基噻吩-2-基)-2,5-二乙炔基苯

[0389] 在氮气气氛下,向100ml的Schlenk反应容器中,添加合成例4中合成的1,4-双(5-辛基噻吩-2-基)-2,5-双(三甲基硅基乙炔基)苯540mg(0.819mmol)、THF 7ml、甲醇3.5ml和碳酸钾45.8mg(0.331mmol)。将该混合物在室温下进行3小时搅拌。将所得反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸,由此停止反应。添加甲苯,使有机相分相出来,将有机相进行2次水洗并用无水硫酸钠干燥。减压浓缩,得到1,4-双(5-辛基噻吩-2-基)-2,5-二乙炔基苯的黄色固体422mg(收率quant.)。

[0390] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.71(s,2H),7.50(d,J=3.6Hz,2H),6.76(d,J=3.5Hz,2H),3.37(s,2H),2.83(t,J=7.8Hz,4H),1.71(m,4H),1.43~1.22(m,20H),0.89(t,J=7.0Hz,6H)。

[0391] 合成例6 2,8-二辛基蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩

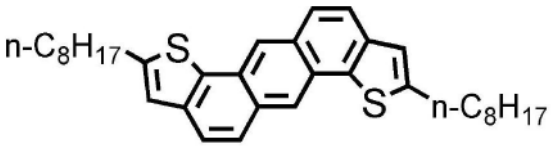
[0392] 在氮气气氛下,向50ml的Schlenk反应容器中,添加合成例5中合成的1,4-双(5-辛基噻吩-2-基)-2,5-二乙炔基苯190mg(0.370mmol)、N,N-二甲基甲酰胺6ml和氯化铂(富士胶片和光纯药)20.4mg。将所得混合物在80℃下进行4小时搅拌后,在减压下馏去溶剂。将残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=10/1)。进一步,从己烷/甲苯=4/1中进行2次重结晶精制,得到2,8-二辛基蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩的橙黄色(日语:赤黄色)固体82mg(收率43%)。

[0393] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=8.58(s,2H),7.83(d,J=8.7Hz,2H),6.69(d,J=8.7Hz,2H),7.14(s,2H),3.00(t,J=7.6Hz,4H),1.81(m,4H),1.45~1.22(m,20H),0.90(t,J=7.0Hz,6H)。

[0394] 熔点:124℃

[0395] (2,8-二辛基蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩)

[0396] 【化34】

[0397] 

[0398] 实施例2(有机半导体层形成用溶液的配制)

[0399] 在空气中,向10ml样品管中,添加实施例1中合成的2,7-二(2-苯基乙基)二噻吩并联苯烯(化合物1)0.87mg和甲苯(富士胶片和光纯药工业,纯级)434mg,加热至50℃溶解后,室温下(25℃)放置冷却,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(化合物1的浓度为0.20重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0400] 实施例3(有机半导体层和有机薄膜晶体管的制造)

[0401] 使用实施例2中得到的有机半导体层形成用溶液,制作顶栅-底接触型的p型有机薄膜晶体管。各组成构件的材质和成膜方法示于表1。

[0402] 【表1】

[0403]

组成部分	组成基材	制膜方法
基板	玻璃	—

[0404]

栅极	铝	真空蒸镀
栅极绝缘层	Parylene C	CVD
源极·漏极	金	真空蒸镀
表面处理剂	五氟苯硫酚	浸渍
有机半导体	化合物 1	滴加流延

[0405] 对该晶体管元件的传输特性进行评价的结果是,空穴的载流子迁移率为1.45cm^2/V·秒,电流开关比为1.6×10^6。

[0406] 进一步,将该有机薄膜晶体管在130℃下进行10分钟退火处理,然后测定其电学特性。空穴的载流子迁移率为1.40cm^2/V·秒,电流开关比为1.2×10^6,几乎没有发现因热处理而导致的性能降低。

[0407] 实施例4(有机半导体层和有机薄膜晶体管的制造)

[0408] 使用实施例2中得到的有机半导体层形成用溶液,使用实施例3中示出的各种组成构件的材质和成膜方法,制作底栅-底接触型的p型有机薄膜晶体管。

[0409] 对该晶体管元件的传输特性进行评价的结果是,空穴的载流子迁移率为2.29cm^2/V·秒,电流开关比为1.5×10^6。

[0410] 进一步,将该有机薄膜晶体管在130℃下进行10分钟退火处理,然后测定其电学特性。空穴的载流子迁移率为2.25cm^2/V·秒,电流开关比为1.0×10^6,几乎没有发现因热处理而导致的性能降低。

[0411] 合成例7 4-丙基苯乙醇的合成

[0412] 在氮气气氛下,向100ml的Schlenk反应容器中,添加1-溴-4-丙基苯(东京化成工业)5.03g(25.3mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)80ml。将混合物冷却至-78℃,添加1.6M正丁基锂(东京化成工业)19.0mL(30.4mmol),在-78℃下进行90分钟搅拌。在-78℃下添加1.2M环氧乙烷的THF溶液(东京化成工业)25.0ml(30.0mmol),在升温至室温的同时进行搅拌。添加1M盐酸后,添加二乙基醚,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(溶剂:二氯甲烷),得到4-丙基苯乙醇的无色液体2.55g(收率58%)。

[0413] ^1H NMR($CDCl_3$):δ=7.11(s,4H),3.85(m,2H),2.85(t,J=6.5Hz,2H),2.57(t,J=7.5Hz,2H),1.69-1.59(m,2H),1.51-1.47(m,1H),0.95(t,J=7.3Hz,3H)。

[0414] 合成例8 1-(2-溴乙基)-4-丙基苯的合成

[0415] 在氮气气氛下,向100ml的2口烧瓶中,添加合成例7中合成的4-丙基苯乙醇1.07g(6.54mmol)和二氯甲烷(富士胶片和光纯药,脱水级)30ml。将该溶液进行冰冷,添加三溴化磷0.60ml(6.32mmol),进行20分钟搅拌后,在室温下进行22小时搅拌。将反应溶液注入冰中,用饱和碳酸氢钠水溶液中和后,添加二氯甲烷,分相。将有机相用饱和碳酸氢钠水溶液、水洗涤,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(溶剂:二氯甲烷),得到1-(2-溴乙基)-4-丙基苯的无色液体489mg(收率33%)。

[0416] ^1H NMR($CDCl_3$):δ=7.13(s,4H),3.56(t,J=7.7Hz,2H),3.14(t,J=7.7Hz,2H),2.57(t,J=7.6Hz,2H),1.64(dt,J=7.6Hz,J=7.3Hz,2H),0.95(t,J=7.3Hz,3H)。

[0417] 合成例9 2-(4-丙基苯基)乙基溴化镁的合成(B1步骤)的合成

[0418] 在氮气气氛下,向100mL的2口烧瓶中添加镁(富士胶片和光纯药,碎屑状)42.1mg(1.73mmol),在真空下进行2小时搅拌。在氮气气氛下,添加合成例8中合成的1-(2-溴乙基)-4-丙基苯231mg(1.02mmol)的THF(富士胶片和光纯药,脱水级)溶液5mL,在室温下搅拌90分钟,再在40℃下搅拌1小时。过滤去除固体,由此得到0.2M的2-(4-丙基苯基)乙基溴化镁/THF溶液。

[0419] 实施例5 2,7-二(2-(4-丙基苯基)乙基)二噻吩并联苯烯(化合物4)的合成(C1步骤)

[0420] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)169mg(1.24mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)2mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下,添加合成例9中合成的0.2M的2-(4-丙基苯基)乙基溴化镁/THF溶液5.00mL(1.00mmol),在冰冷下搅拌30分钟,再在室温下搅拌14小时,制备锌试剂溶液。

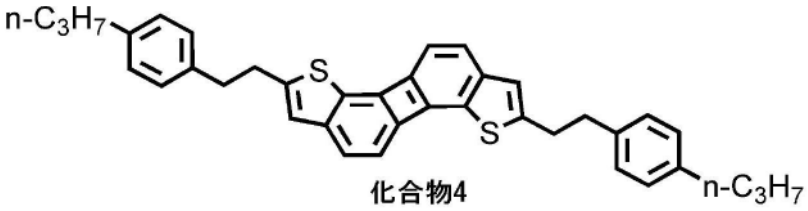
[0421] 另一方面,向100mL的Schlenk管中添加合成例1中合成的二溴二噻吩并联苯烯衍生物51.0mg(0.121mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)8.60mg(0.0131mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)6mL。向其中使用Teflon(注册商标)套管滴加先前制备的锌试剂溶液,在室温下进行8小时搅拌。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=1/0~2/1)。将所得固体用甲醇润洗洗涤,从甲苯中重结晶精制,得到2,7-二(2-(4-丙基苯基)乙基)二噻吩并联苯烯(化合物4)的黄色固体43.6mg(收率65%)。

[0422] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.13(m,8H),6.99(d,J=7.6Hz,2H),6.69(s,2H),6.64(d,J=7.6Hz,2H),3.09(t,J=6.7Hz,4H),2.99(t,J=6.7Hz,4H),2.57(t,J=7.4Hz,4H),1.64(dt,J=7.4Hz,J=7.2Hz,4H),0.95(t,J=7.2Hz,6H)。

[0423] 熔点:230℃

[0424] (化合物4)

[0425] 【化35】

[0426] 

化合物4

[0427] 合成例10 4-丁基苯乙醇的合成

[0428] 在氮气气氛下,向300ml的Schlenk反应容器中,添加1-溴-4-丁基苯(东京化成工业)4.34g(20.4mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)80ml。将混合物冷却至-78℃,添加1.6M正丁基锂(东京化成工业)26.0mL(41.6mmol),在-78℃下进行2小时搅拌。在-78℃下添加1.2M环氧乙烷的THF溶液(东京化成工业)25.0ml(30.0mmol),在升温至室温的同时进行搅拌。添加1M盐酸后,添加二乙基醚,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂,己烷:二氯甲烷=1/1~0/1、乙酸乙酯),得到4-丁基苯乙醇的无色液体2.20g(收率60%)。

[0429] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.14(s,4H),3.85(m,2H),2.84(t,J=6.5Hz,2H),2.59(t,J=7.8Hz,2H),1.63-1.56(m,2H),1.41-1.32(m,1H),0.93(t,J=7.3Hz,3H)。

[0430] 合成例11 1-(2-溴乙基)-4-丁基苯的合成

[0431] 在氮气气氛下,向100ml的2口烧瓶中,添加合成例10中合成的4-丁基苯乙醇2.20g(12.3mmol)和二氯甲烷(富士胶片和光纯药,脱水级)30ml。将该溶液进行冰冷,添加三溴化磷2.40ml(25.2mmol),进行10分钟搅拌后,在室温下进行25小时搅拌。将反应溶液注入冰中,用饱和碳酸氢钠水溶液中和后,添加二氯甲烷,分相。将有机相用饱和碳酸氢钠水溶液、水洗涤,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(溶剂:二氯甲烷),得到1-(2-溴乙基)-4-丁基苯的无色液体922mg(收率31%)。

[0432] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.13(m,4H),3.56(t,J=7.7Hz,2H),3.14(t,J=7.7Hz,2H),2.59(t,J=7.7Hz,2H),1.61-1.57(m,2H),1.41-1.31(m,2H),0.93(t,J=7.3Hz,3H)。

[0433] 合成例12 2-(4-丁基苯基)乙基溴化镁的合成(B1步骤)的合成

[0434] 在氮气气氛下,向100mL的2口烧瓶中添加镁(富士胶片和光纯药,碎屑状)41.2mg(1.69mmol),在真空下进行2小时搅拌。在氮气气氛下,添加合成例11中合成的1-(2-溴乙基)-4-丁基苯248mg(1.03mmol)的THF(富士胶片和光纯药,脱水级)溶液5mL,在室温下搅拌30分钟,再在40℃下搅拌1小时。过滤去除固体,由此得到0.2M的2-(4-丁基苯基)乙基溴化镁/THF溶液。

[0435] 实施例6 2,7-二(2-(4-丁基苯基)乙基)二噻吩并联苯烯(化合物5)的合成(C1步骤)

[0436] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)189mg(1.39mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)4mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下,添加合成例12中合成的0.2M的2-(4-丁基苯基)乙基溴化镁/THF溶液5.00mL(1.00mmol),在冰冷下搅拌30分钟,再在室温下搅拌17小时,制备锌试剂溶液。

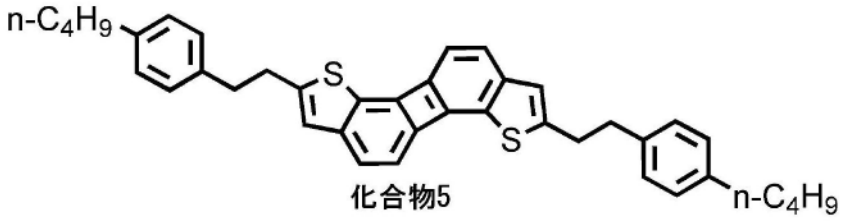
[0437] 另一方面,向100mL的Schlenk管中添加合成例1中合成的二溴二噻吩并联苯烯衍生物50.6mg(0.120mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)9.40mg(0.0128mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)6mL。向其中使用Teflon(注册商标)套管滴加先前制备的锌试剂溶液,在室温下进行4小时搅拌。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=1/0~2/1)。将所得固体用甲醇润洗洗涤,从己烷/甲苯=1/1中重结晶精制,得到2,7-二(2-(4-丁基苯基)乙基)二噻吩并联苯烯(化合物5)的黄色固体37.4mg(收率53%)。

[0438] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.12(m,8H),6.99(d,J=7.4Hz,2H),6.69(s,2H),6.64(d,J=7.4Hz,2H),3.09(t,J=6.6Hz,4H),2.99(t,J=6.6Hz,4H),2.59(t,J=7.7Hz,4H),1.61-1.57(m,4H),1.40-1.31(m,4H),0.93(t,J=7.3Hz,6H)。

[0439] 熔点:211℃

[0440] (化合物5)

[0441] 【化36】

[0442] 

化合物5

[0443] 合成例13 4-庚基苯乙醇的合成

[0444] 在氮气气氛下,向300ml的Schlenk反应容器中,添加1-溴-4-庚基苯(东京化成工业)5.18g(20.3mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)80ml。将混合物冷却至-78℃,添加1.6M正丁基锂(东京化成工业)26.0mL(41.6mmol),在-78℃下进行4小时搅拌。在-78℃下添加1.2M环氧乙烷的THF溶液(东京化成工业)25.0ml(30.0mmol),在升温至室温的同时进行搅拌。添加1M盐酸后,添加二乙基醚,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(溶剂:二氯甲烷、乙酸乙酯),得到4-庚基苯乙醇的无色液体3.30g(收率74%)。

[0445] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.14(s,4H),3.85(m,2H),2.85(t,J=6.6Hz,2H),2.58(t,J=7.6Hz,2H),1.60(m,2H),1.46(bs,1H),1.30(m,8H),0.89(t,J=6.8Hz,3H)。

[0446] 合成例14 1-(2-溴乙基)-4-庚基苯的合成

[0447] 在氮气气氛下,向100ml的2口烧瓶中,添加合成例13中合成的4-庚基苯乙醇3.15g(14.3mmol)和二氯甲烷(富士胶片和光纯药,脱水级)30ml。将该溶液进行冰冷,添加三溴化磷1.40ml(14.7mmol),进行30分钟搅拌后,在室温下进行19小时搅拌。将反应溶液注入冰中,用饱和碳酸氢钠水溶液中和后,添加二氯甲烷,分相。将有机相用饱和碳酸氢钠水溶液、水洗涤,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(溶剂:二氯甲烷),得到1-(2-溴乙基)-4-庚基苯的无色液体1.74g(收率43%)。

[0448] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.12(m,4H),3.56(t,J=7.4Hz,2H),3.13(t,J=7.4Hz,2H),2.58(t,J=7.6Hz,2H),1.60(m,2H),1.30(m,8H),0.88(t,J=7.0Hz,3H)。

[0449] 合成例15 2-(4-庚基苯基)乙基溴化镁的合成(B1步骤)的合成

[0450] 在氮气气氛下,向100mL的2口烧瓶中添加镁(富士胶片和光纯药,碎屑状)42.1mg(1.73mmol),在真空中进行2小时搅拌。在氮气气氛下,添加合成例14中合成的1-(2-溴乙基)-4-庚基苯288mg(1.02mmol)的THF(富士胶片和光纯药,脱水级)溶液5mL,在室温下搅拌40分钟,再在40℃下搅拌1小时。过滤去除固体,由此得到0.2M的2-(4-庚基苯基)乙基溴化镁/THF溶液。

[0451] 实施例7 2,7-二(2-(4-庚基苯基)乙基)二噻吩并联苯烯(化合物6)的合成(C1步骤)

[0452] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)190mg(1.40mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)4mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下,添加合成例15中合成的0.2M的2-(4-庚基苯基)乙基溴化镁/THF溶液5.00mL(1.00mmol),在冰冷下搅拌1小时,再在室温下搅拌16小时,制备锌试剂溶液。

[0453] 另一方面,向50mL的Schlenk管中添加合成例1中合成的二溴二噻吩并联苯烯衍生物49.8mg(0.118mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)9.60mg(0.0131mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)6mL。向其中用Teflon(注册商标)套

管滴加先前制备的锌试剂溶液,在室温下进行23小时搅拌。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=1/0~2/1)。将所得固体用甲醇润洗洗涤,从己烷/甲苯=1/1中重结晶精制,得到2,7-二(2-(4-庚基苯基)乙基)二噻吩并联苯烯(化合物6)的黄色固体36.1mg(收率46%)。

[0454] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.12(m,8H),6.99(d,J=7.5Hz,2H),6.69(s,2H),6.64(d,J=7.5Hz,2H),3.09(t,J=6.8Hz,4H),2.99(t,J=6.8Hz,4H),2.58(t,J=7.6Hz,4H),1.60(m,4H),1.31(m,16H),0.88(t,J=7.1Hz,6H)。

[0455] 熔点:198℃

[0456] (化合物6)

[0457] 【化37】

[0458] 

化合物6

[0459] 合成例16 2-(2,3-二氢苯并呋喃-5-基)乙基溴化镁的合成(B1步骤)的合成

[0460] 在氮气气氛下,向100mL的2口烧瓶中添加镁(富士胶片和光纯药,碎屑状)369mg(15.2mmol),在真空下进行2小时搅拌。在氮气气氛下,添加5-(2-溴乙基)-2,3-二氢苯并呋喃(东京化成工业)2.27g(10.0mmol)的THF(富士胶片和光纯药,脱水级)溶液25mL,在室温下搅拌1小时,再在40℃下搅拌1小时。过滤去除固体,由此得到0.4M的2-(2,3-二氢苯并呋喃-5-基)乙基溴化镁/THF溶液。

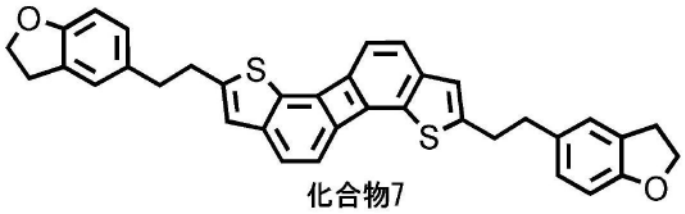
[0461] 实施例8芳香族化合物(化合物7)的合成(C1步骤)

[0462] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)173mg(1.30mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)5mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下,添加合成例16中合成的0.4M的2-(2,3-二氢苯并呋喃-5-基)乙基溴化镁/THF溶液2.50mL(1.00mmol),在冰冷下搅拌30分钟,再在室温下搅拌16小时,制备锌试剂溶液。

[0463] 另一方面,向50mL的Schlenk管中添加合成例1中合成的二溴二噻吩并联苯烯衍生物(化合物3)50.8mg(0.120mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)10.4mg(0.0142mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)8mL。向其中用Teflon(注册商标)套管滴加先前制备的锌试剂溶液,在室温下进行6小时搅拌。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=1/2~0/1)。将所得固体用甲醇润洗洗涤,从甲苯中重结晶精制,得到芳香族化合物(化合物7)的黄色固体4.0mg(收率6%)。

[0464] (化合物7)

[0465] 【化38】

[0466] 

化合物7

[0467] 合成例17 2-(1,2-亚甲基二氧基苯-4-基)乙醇的合成

[0468] 在氮气气氛下,向300ml的Schlenk反应容器中,添加4-溴-1,2-亚甲基二氧基苯(东京化成工业)4.03g(20.1mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)80ml。将混合物冷却至-78℃,添加1.6M正丁基锂(东京化成工业)26.0mL(41.6mmol),在-78℃下进行4小时搅拌。在-78℃下添加1.2M环氧乙烷的THF溶液(东京化成工业)25.0ml(30.0mmol),一边升温至室温一边搅拌。添加1M盐酸后,添加二乙基醚,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(溶剂:二氯甲烷、乙酸乙酯),得到2-(1,2-亚甲基二氧基苯-4-基)乙醇的无色液体2.91g(收率72%)。

[0469] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=6.76(d,J=7.8Hz,1H),6.72(s,1H),6.68(d,J=7.8Hz,1H),5.94(s,2H),3.82(m,2H),2.79(t,J=6.4Hz,2H),1.43(m,1H)。

[0470] 合成例18 4-(2-溴乙基)-1,2-亚甲基二氧基苯的合成

[0471] 在氮气气氛下,向100ml的2口烧瓶中,添加合成例17中合成的2-(1,2-亚甲基二氧基苯-4-基)乙醇2.78g(16.7mmol)和二氯甲烷(富士胶片和光纯药,脱水级)20ml。将该溶液进行冰冷,添加三溴化磷1.60ml(16.8mmol),进行30分钟搅拌后,在室温下进行20小时搅拌。将反应溶液注入冰中,用饱和碳酸氢钠水溶液中和后,添加二氯甲烷,分相。将有机相用饱和碳酸氢钠水溶液、水洗涤,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的二氯甲烷/己烷=1:5),得到4-(2-溴乙基)-1,2-亚甲基二氧基苯的无色液体1.03g(收率33%)。

[0472] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=6.76(d,J=7.9Hz,1H),6.69(s,1H),6.66(d,J=7.9Hz,1H),5.95(s,2H),2.52(t,J=7.6Hz,2H),3.08(t,J=7.6Hz,2H)。

[0473] 合成例19 2-(1,2-亚甲基二氧基苯-4-基)乙基溴化镁的合成(B1步骤)的合成

[0474] 在氮气气氛下,向100mL的2口烧瓶中添加镁(富士胶片和光纯药,碎屑状)39.1mg(1.61mmol),在真空下进行2小时搅拌。在氮气气氛下,添加合成例18中合成的4-(2-溴乙基)-1,2-亚甲基二氧基苯229mg(1.00mmol)的THF(富士胶片和光纯药,脱水级)溶液5mL,在室温下搅拌40分钟,再在40℃下搅拌1小时。过滤去除固体,由此得到0.2M的2-(1,2-亚甲基二氧基苯-4-基)乙基溴化镁/THF溶液。

[0475] 实施例9芳香族化合物(化合物8)的合成(C1步骤)

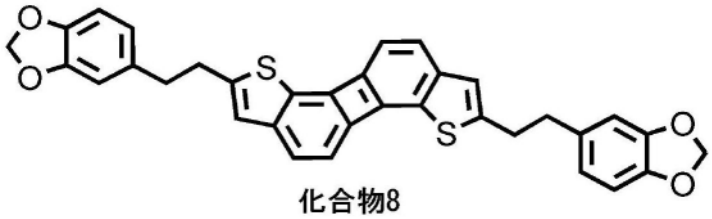
[0476] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)187mg(1.38mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)7mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下,添加合成例19中合成的0.2M的2-(1,2-亚甲基二氧基苯-4-基)乙基溴化镁/THF溶液5.0mL(1.00mmol),在冰冷下搅拌1小时,再在室温下搅拌15小时,制备锌试剂溶液。

[0477] 另一方面,向50mL的Schlenk管中添加合成例1中合成的二溴二噻吩并联苯烯衍生物(化合物3)50.6mg(0.112mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)10.8mg(0.0148mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)8mL。向其中用Teflon(注

册商标)套管滴加先前制备的锌试剂溶液,在室温下进行8小时搅拌。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=1/2~0/1)。将所得固体用甲醇润洗洗涤,从甲苯中重结晶精制,得到芳香族化合物(化合物8)的黄色固体34.7mg(收率55%)。

[0478] (化合物8)

[0479] 【化39】

[0480] 

化合物8

[0481] 合成例20 1,4-双(噻吩-2-基)-2,5-双(三甲基硅基乙炔基)苯的合成

[0482] 在氮气气氛下,向300ml的Schlenk反应容器中,添加2-溴-噻吩(东京化成工业)8.18g(50.2mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)90ml。将该溶液冰冷,滴加乙基氯化镁(Sigma-Aldrich,2.0M)的THF溶液28.0ml(56.0mmol)。将该混合物在0℃下熟化3小时,制备噻吩-2-基氯化镁溶液。

[0483] 另一方面,在氮气气氛下,向500ml的Schlenk反应容器中,添加氯化锌(富士胶片和光纯药)9.31g(68.3mmol)和THF(脱水级)110ml,冷却至0℃。向该所得白色微浆料溶液中,用Teflon(注册商标)套管滴加先前制备的噻吩-2-基氯化镁溶液,再用THF(脱水级)40ml对100ml的Schlenk反应容器和Teflon(注册商标)套管洗涤,同时将其投入。在使所得混合物逐渐升温至室温的同时进行搅拌。向所生成的噻吩-2-基氯化锌的浆液中,添加合成例3中合成的1,4-二溴-2,5-双(三甲基硅基乙炔基)苯6.56g(15.3mmol)和作为催化剂的四(三苯基膦)钯(东京化成工业)515mg(0.445mmol,相对于1,4-二溴-2,5-双(三甲基硅基乙炔基)苯为2.9摩尔%)。在60℃下实施7小时反应后,将容器水冷,添加1M盐酸,由此停止反应。添加甲苯,使有机相分相出来,将有机相进行水洗并用无水硫酸钠干燥。减压浓缩,将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=1/10)。得到1,4-双(噻吩-2-基)-2,5-双(三甲基硅基乙炔基)苯的黄色固体5.44(收率82%)。

[0484] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.74(s,2H),7.70(dd,J=1.4Hz,J=3.7Hz,2H),7.37(dd,J=1.3Hz,J=5.1Hz,2H),7.09(dd,J=3.7Hz,J=5.1Hz,2H),0.26(s,18H)。

[0485] 合成例21 1,4-双(噻吩-2-基)-2,5-二乙炔基苯的合成

[0486] 在氮气气氛下,向300ml的茄形瓶中,添加合成例20中合成的1,4-双(噻吩-2-基)-2,5-双(三甲基硅基乙炔基)苯5.38g(12.4mmol)、THF100ml、甲醇50ml和碳酸钾801mg(5.79mmol)。将该混合物在室温下进行6小时搅拌。将所得反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸,由此停止反应。添加甲苯,使有机相分相出来,将有机相进行2次水洗并用无水硫酸钠干燥。减压浓缩,得到1,4-双(噻吩-2-基)-2,5-二乙炔基苯的黄色固体3.53g(收率quant.)。

[0487] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.78(s,2H),7.67(dd,J=1.3Hz,J=3.7Hz,2H),7.39(dd,J=1.0Hz,J=5.1Hz,2H),7.12(dd,J=3.7Hz,J=5.1Hz,2H),3.37(s,2H)。

[0488] 合成例22蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物19)的合成

[0489] 在氮气气氛下,向200ml的Schlenk反应容器中,添加合成例21中合成的1,4-双(噻

吩-2-基)-2,5-二乙炔基苯1.74g(6.00mmol)、N,N-二甲基甲酰胺60ml和氯化铂(富士胶片和光纯药)323mg(1.21mmol)。将所得混合物在80℃下进行4小时搅拌后,在减压下馏去溶剂。将残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=10/1～2/1),得到蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物19)的黄色固体701mg(收率40%)。

[0490] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=8.73(s,2H),7.92(d,J=8.9Hz,2H),7.84(d,J=8.9Hz,2H),7.56(d,J=5.4Hz,2H),7.56(d,J=5.4Hz,2H)。

[0491] 合成例23 2,8-二溴蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物20)的合成(A-2步骤)

[0492] 在氮气气氛下,向100ml的Schlenk反应容器中,添加合成例22中合成的蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物19)602mg(2.07mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)50ml。将混合物冷却至-78℃,添加1.6M正丁基锂(东京化成工业)6.00mL(9.60mmol),进行20分钟搅拌后,在室温下进行50分钟搅拌。冷却至-78℃,添加1,2-二溴四氯乙烷3.45g(10.6mmol)的THF溶液(富士胶片和光纯药,脱水级)25mL,一边升温至室温一边搅拌。添加水,将固体过滤,用水、甲醇、己烷洗涤,得到2,8-二溴蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物20)的黄色固体761mg(收率82%)。

[0493] ^{1}H NMR($CDCl_3$,50℃):δ=8.53(s,2H),7.87(d,J=8.9Hz,2H),7.87(d,J=8.9Hz,2H),7.47(s,2H)。

[0494] 实施例10 2,8-二(2-苯基乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物10)的合成(C2步骤)

[0495] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)413mg(3.02mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)4mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下,添加合成例2中合成的0.4M的2-苯基乙基溴化镁/THF溶液5.60mL(2.34mmol),在0℃下搅拌40分钟,再在室温下搅拌16小时,制备锌试剂溶液。

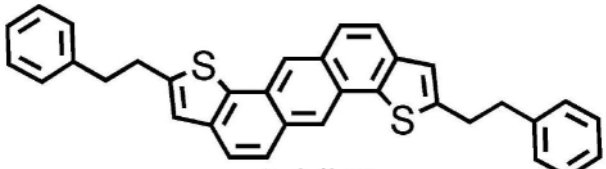
[0496] 另一方面,向100mL的Schlenk管中,添加合成例23中合成的2,8-二溴蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物20)156mg(0.348mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)48.5mg(0.0662mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)20mL。向其中用Teflon(注册商标)套管滴加先前制备的锌试剂溶液,在室温下进行24小时搅拌。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=1/0～5/1)。将所得固体用甲醇润洗洗涤,从甲苯中重结晶精制,得到2,8-二(2-苯基乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物10)的黄色固体73.2mg(收率42%)。

[0497] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=8.59(s,2H),7.85(d,J=8.8Hz,2H),7.69(d,J=8.8Hz,2H),7.28(m,10H),7.14(s,2H),3.34(t,J=7.6Hz,4H),3.15(t,J=7.6Hz,4H)。

[0498] 熔点:221℃

[0499] (化合物10)

[0500] 【化40】

[0501] 

化合物10

[0502] 实施例11 2-(2-苯基乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物15)的合成(C2步骤)

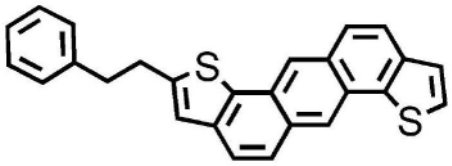
[0503] 将实施例10的硅胶柱色谱中得到的另一成分从己烷中重结晶精制,得到2-(2-苯基乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物15)的黄色固体2.0mg(收率1.5%)。

[0504] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=8.70(s,1H),8.62(s,1H),7.90(d,J=8.6Hz,1H),7.88(d,J=8.4Hz,1H),7.82(d,J=8.7Hz,1H),7.71(d,J=8.8Hz,1H),7.54(d,J=5.1Hz,1H),7.49(d,J=5.4Hz,1H),7.30(m,5H),7.15(s,1H),3.34(t,J=7.7Hz,4H),3.16(t,J=7.3Hz,4H)。

[0505] 熔点:174℃

[0506] (化合物15)

[0507] 【化41】

[0508] 

化合物15

[0509] 实施例12 2,8-二(2-(4-正丁基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物11)的合成(C2步骤)

[0510] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)194mg(1.42mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)4mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下添加合成例12中合成的0.2M的2-(4-丁基苯基)乙基溴化镁/THF溶液4.5mL(0.90mmol),在0℃下搅拌30分钟,再在室温下搅拌16小时搅拌,制备锌试剂溶液。

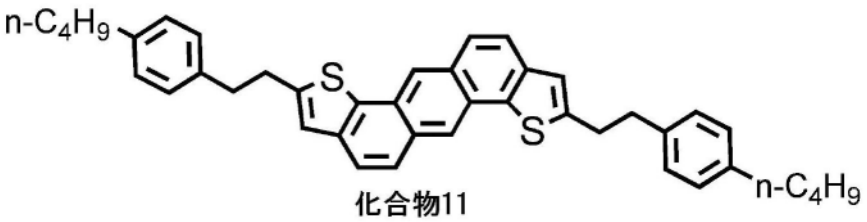
[0511] 另一方面,向100mL的Schlenk管中,添加合成例23中合成的2,8-二溴蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物20)39.7mg(0.0886mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)7.96mg(0.0109mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)3mL。向其中用Teflon(注册商标)套管滴加先前制备的锌试剂溶液,在室温下进行24小时搅拌。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=1/0~5/1)。将所得固体用甲醇润洗洗涤,从己烷/甲苯=6/5中重结晶精制,得到2,8-二(2-(4-正丁基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物11)的黄色固体12.6mg(收率23%)。

[0512] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=8.59(s,2H),7.85(d,J=8.7Hz,2H),7.69(d,J=8.9Hz,2H),7.19(d,J=8.0Hz,2H),7.15(s,2H),7.13(d,J=8.0Hz,2H),3.32(t,J=7.5Hz,4H),3.12(t,J=8.5Hz,4H),2.61(t,J=7.6Hz,4H),1.61(m,4H),1.37(m,4H),0.94(t,J=7.3Hz,6H)。

[0513] 熔点:227℃

[0514] (化合物11)

[0515] 【化42】

[0516] 

化合物11

[0517] 实施例13 2-(2-(4-正丁基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物17)的合成(C2步骤)

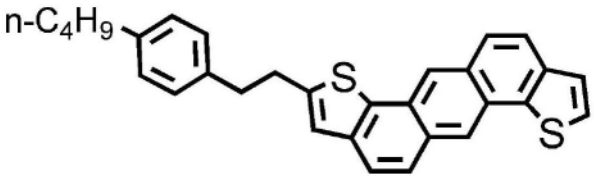
[0518] 将实施例12的硅胶柱色谱中得到的另一成分从己烷中重结晶精制,得到2-(2-(4-正丁基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物17)的黄色固体5.8mg(收率15%)。

[0519] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=8.70(s,1H),8.62(s,1H),7.89(d,J=8.5Hz,1H),7.87(d,J=8.0Hz,1H),7.82(d,J=8.8Hz,1H),7.71(d,J=8.8Hz,1H),7.54(d,J=5.4Hz,1H),7.49(d,J=5.1Hz,1H),7.19(d,J=8.0Hz,2H),7.16(s,1H),7.13(d,J=8.1Hz,2H),3.32(t,J=7.4Hz,2H),3.12(t,J=8.6Hz,2H),2.61(t,J=7.7Hz,2H),1.60(m,2H),1.37(m,2H),0.94(t,J=7.3Hz,3H)。

[0520] 熔点:161℃

[0521] (化合物17)

[0522] 【化43】

[0523] 

化合物17

[0524] 实施例14 2,8-二(2-(4-正庚基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物12)的合成(C2步骤)

[0525] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)124mg(0.909mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)2mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下添加合成例15中合成的0.2M的2-(4-庚基苯基)乙基溴化镁/THF溶液3.4mL(0.68mmol),在0℃下搅拌20分钟,再在室温下搅拌16小时,制备锌试剂溶液。

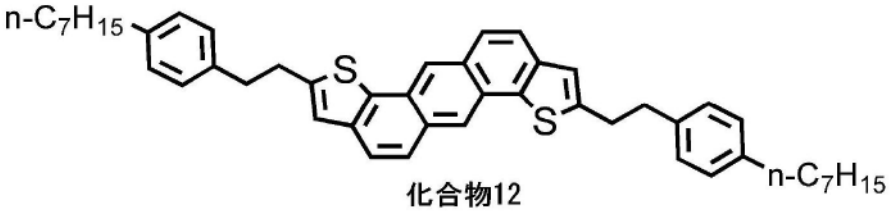
[0526] 另一方面,向100mL的Schlenk管中,添加合成例23中合成的2,8-二溴蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物20)31.4mg(0.0701mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)5.20mg(0.00711mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)3mL。向其中用Teflon(注册商标)套管滴加先前制备的锌试剂溶液,在室温下搅拌90分钟,再在50℃下搅拌1小时。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩,将所得固体用甲醇润洗洗涤。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=1/0~5/1)。将所得固体用甲醇润洗洗涤,从己烷/甲苯=5/4中重结晶精制,得到2,8-二(2-(4-正庚基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物12)的黄色固体3.5mg(收率7%)。

[0527] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=8.59(s,2H),7.85(d,J=9.0Hz,2H),7.69(d,J=8.8Hz,2H),

7.19(d,J＝7.9Hz,2H),7.15(s,2H),7.13(d,J＝8.0Hz,2H),3.32(t,J＝7.6Hz,4H),3.11(t,J＝8.5Hz,4H),2.59(t,J＝7.6Hz,4H),1.61(m,4H),1.29(m,16H),0.89(t,J＝6.5Hz,6H)。

[0528] (化合物12)

[0529] 【化44】

[0530] 

化合物12

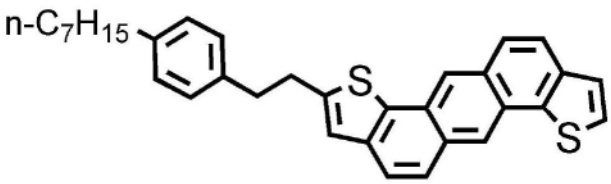
[0531] 实施例15 2-(2-(4-正庚基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物18)的合成(C2步骤)

[0532] 将实施例14的硅胶柱色谱中得到的另一成分从己烷中重结晶精制,得到2-(2-(4-正庚基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物18)的黄色固体3.5mg(收率10%)。

[0533] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ＝8.70(s,1H),8.62(s,1H),7.90(d,J＝8.5Hz,1H),7.88(d,J＝8.0Hz,1H),7.82(d,J＝8.9Hz,1H),7.71(d,J＝8.9Hz,1H),7.54(d,J＝5.4Hz,1H),7.49(d,J＝5.1Hz,1H),7.19(d,J＝8.0Hz,2H),7.16(s,1H),7.13(d,J＝8.2Hz,2H),3.32(t,J＝7.7Hz,2H),3.12(t,J＝8.4Hz,2H),2.59(t,J＝7.5Hz,2H),1.61(m,4H),1.29(m,8H),0.89(t,J＝6.8Hz,3H)。

[0534] (化合物18)

[0535] 【化45】

[0536] 

化合物18

[0537] 合成例24溴二噻吩并联苯烯衍生物(化合物21)的合成(A3步骤)

[0538] 在氮气气氛下,向50ml的Schlenk反应容器中,添加通过日本特开2018-174322记载的方法合成的二噻吩并联苯烯衍生物(该公报中的化合物2)126mg(0.476mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)15ml。将混合物冷却至-78℃,添加1.6M正丁基锂(东京化成工业)0.30mL(0.480mmol),在-78℃下进行15分钟搅拌后,在室温下进行30分钟搅拌。冷却至-78℃,添加1,2-二溴四氯乙烷186mg(0.571mmol)的THF溶液(富士胶片和光纯药,脱水级)6mL,一边升温至室温一边搅拌。冰冷后,添加水而停止反应,添加甲苯,分相。将有机相用水洗涤,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(溶剂:己烷),从己烷重结晶精制,由此得到溴二噻吩并联苯烯衍生物(化合物21)的黄色固体85.1mg(收率47%)。

[0539] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ＝7.23(d,J＝7.1Hz,1H),7.21(d,J＝5.4Hz,1H),7.05(d,J＝5.8Hz,2H),7.04(s,1H),6.71(d,J＝7.5Hz,1H),6.67(d,J＝7.3Hz,1H)。

[0540] 实施例16 2-(2-苯基乙基)二噻吩并联苯烯(化合物13)的合成(C3步骤)

[0541] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)118mg

(0.866mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)2mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下,添加合成例2中合成的0.4M的2-苯基乙基溴化镁/THF溶液1.90mL(0.760mmol),在0℃下进行30分钟搅拌,在室温下进行14小时搅拌,制备锌试剂溶液。

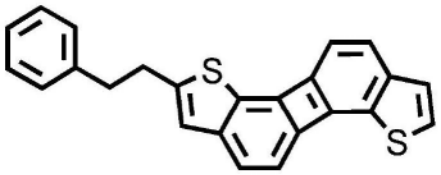
[0542] 另一方面,向50mL的Schlenk管中添加合成例24中合成的溴二噻吩并联苯烯衍生物36.2mg(0.105mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)10.1mg(0.0138mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)5mL。向其中用Teflon(注册商标)套管滴加先前制备的锌试剂溶液,在室温下进行5小时搅拌。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(溶剂:己烷)。将所得固体用甲醇润洗洗涤,得到2-(2-苯基乙基)二噻吩并联苯烯(化合物13)的黄色固体15.1mg(收率39%)。

[0543] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.30(m,2H),7.21-7.18(m,5H),7.04(d,J=5.6Hz,1H),7.01(d,J=7.5Hz,1H),6.71(d,J=7.3Hz,1H),6.69(s,1H),6.66(d,J=7.3Hz,1H),3.12(t,J=6.4Hz,2H),3.03(t,J=6.4Hz,2H)。

[0544] 熔点:161℃

[0545] (化合物13)

[0546] 【化46】

[0547] 

化合物13

[0548] 合成例25 1-(2-溴乙基)-4-甲基苯的合成

[0549] 在氮气气氛下,向100ml的2口烧瓶中,添加2-(对甲苯基)乙醇(东京化成工业)5.36g(39.3mmol)和二氯甲烷(富士胶片和光纯药,脱水级)80ml。将该溶液冰冷,添加三溴化磷4.00ml(42.1mmol),进行30分钟搅拌后,在室温下进行21小时搅拌。将反应溶液注入冰中,用饱和碳酸氢钠水溶液中和后,添加二氯甲烷,分相。将有机相用饱和碳酸氢钠水溶液、水洗涤,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(溶剂:二氯甲烷),得到1-(2-溴乙基)-4-甲基苯的无色液体4.05g(收率52%)。

[0550] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.15(d,J=8.2Hz,2H),7.11(d,J=8.2Hz,2H),3.56(t,J=7.7Hz,2H),3.14(t,J=7.7Hz,2H),2.35(s,3H)。

[0551] 合成例26 2-(4-甲基苯基)乙基溴化镁的合成(B1步骤)

[0552] 在氮气气氛下,向50mL的2口烧瓶中添加镁(富士胶片和光纯药,碎屑状)228mg(9.36mmol),在真空下进行1小时搅拌。在氮气气氛下,添加合成例25中合成的1-(2-溴乙基)-4-甲基苯1.60g(8.02mmol)的THF(富士胶片和光纯药,脱水级)溶液20mL,在室温下进行90分钟搅拌。过滤去除固体,由此得到0.4M的2-(4-甲基苯基)乙基溴化镁/THF溶液。

[0553] 实施例17 2-(2-(4-甲基苯基)乙基)二噻吩并联苯烯(化合物14)的合成(C3步骤)

[0554] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)114mg(0.836mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)2mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下,添加合成例26中合成的0.4M的2-(4-甲基苯基)乙基溴化镁/THF溶液1.80mL(0.720mmol),在0℃下进行

15分钟搅拌,在室温下进行14小时搅拌,制备锌试剂溶液。

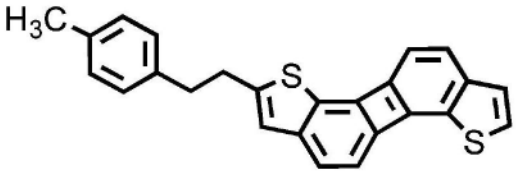
[0555] 另一方面,向50mL的Schlenk管中添加合成例24中合成的溴二噻吩并联苯烯衍生物24.4mg(0.0711mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)9.00mg(0.0123mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)7mL。向其中用Teflon(注册商标)套管滴加先前制备的锌试剂溶液,在室温下进行5小时搅拌。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(溶剂:己烷)。将所得固体用甲醇润洗洗涤,得到2-(2-(4-甲基苯基)乙基)二噻吩并联苯烯(化合物14)的黄色固体4.9mg(收率18%)。

[0556] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.20(d,J=8.3Hz,1H),7.19(d,J=5.4Hz,1H),7.04(d,J=5.5Hz,1H),7.01(d,J=7.4Hz,1H),6.71(d,J=7.3Hz,1H),6.69(s,1H),6.66(d,J=7.4Hz,1H),3.09(t,J=7.0Hz,2H),2.99(t,J=7.8Hz,2H),2.33(s,3H)。

[0557] 熔点:151℃

[0558] (化合物14)

[0559] 【化47】

[0560] 

化合物14

[0561] 合成例27 2-溴蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物22)的合成(A-4步骤)

[0562] 在氮气气氛下,向100ml的Schlenk反应容器中,添加合成例22中合成的蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物19)481mg(1.66mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)57ml。将混合物冷却至-78℃,添加1.6M正丁基锂(东京化成工业)1.05mL(1.68mmol),在-78℃下进行2小时搅拌。冷却至-78℃,添加1,2-二溴四氯乙烷634mg(1.95mmol)的THF溶液(富士胶片和光纯药,脱水级)24mL,一边升温至室温一边搅拌。冰冷后,添加水而停止反应,添加甲苯,分相。将有机相用水洗涤,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=1/0~2/1),从甲苯中重结晶精制,由此得到2-溴蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物22)的黄色固体372mg(收率51%)。

[0563] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=8.70(s,1H),8.56(s,1H),7.90-7.86(m,3H),7.71(d,J=8.7Hz,1H),7.57(d,J=5.0Hz,1H),7.50(d,J=5.4Hz,1H),7.48(s,1H)。

[0564] 实施例18 2-(2-(4-甲基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物16)的合成(C4步骤)

[0565] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)207mg(1.51mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)4mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下,添加合成例26中合成的0.4M的2-(4-甲基苯基)乙基溴化镁/THF溶液2.50mL(1.00mmol),在0℃下进行30分钟搅拌,在室温下进行14小时搅拌,制备锌试剂溶液。

[0566] 另一方面,向50mL的Schlenk管中,添加合成例27中合成的2-溴蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物22)50.1mg(0.136mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)11.0mg(0.0150mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)7mL。向其中用

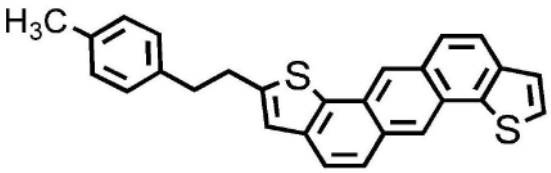
Teflon(注册商标)套管滴加先前制备的锌试剂溶液,在室温下进行24小时搅拌。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=1/0~10/1)。将所得固体从己烷/甲苯=5/1中重结晶精制,得到2-(2-(4-甲基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物16)的黄色固体13.8mg(收率30%)。

[0567] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=8.70(s,1H),8.62(s,1H),7.90(d,J=8.8Hz,1H),7.87(d,J=8.8Hz,1H),7.82(d,J=8.7Hz,1H),7.71(d,J=8.8Hz,1H),7.54(d,J=5.4Hz,1H),7.49(d,J=5.1Hz,1H),7.18-7.12(m,5H),3.32(t,J=7.7Hz,2H),3.12(t,J=7.4Hz,2H),2.35(s,3H)。

[0568] 熔点:190℃

[0569] (化合物16)

[0570] 【化48】

[0571] 

化合物16

[0572] 合成例28 1,5-双(三甲基硅基乙炔基)-2,6-二氟联苯烯的合成(D1步骤)

[0573] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk反应容器中,添加用日本特开2018-174322记载的方法合成的2,6-二氟-1,5-二碘联苯烯260mg(0.591mmol)、双(三苯基膦)二氯化钯(富士胶片和光纯药)10.3mg(0.0146mmol)、碘化亚铜(I)(富士胶片和光纯药)5.2mg(0.0273mmol)、甲苯6mL和三乙基胺6ml。向所得混合物中添加三甲基硅基乙炔(东京化成工业)174mg(1.77mmol),在30℃下进行6小时搅拌。向所得反应混合物中添加水,将反应淬灭。用甲苯萃取,将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=1/0~20/1),得到目的产物的淡黄色固体188mg(收率84%)。

[0574] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=6.57(dd,J=7.3Hz,4.0Hz,2H),6.42(dd,J=11.0Hz,7.4Hz,2H),0.26(s,18H)。

[0575] 合成例29联苯烯并[2,1-b:6,5-b']二噻吩的合成(E1步骤)

[0576] 在氮气气氛下,向100mL的Schlenk反应容器中,添加合成例28中合成的1,5-双(三甲基硅基乙炔基)-2,6-二氟联苯烯133mg(0.349mmol)、9水合硫化钠(Sigma-Aldrich)301mg(1.25mmol)和DMSO(富士胶片和光纯药)8ml。将混合物加热至90℃,进行4小时搅拌。将所得反应混合物冷却至0℃后,添加水和甲苯。用热甲苯萃取,分相后,将有机相用水洗涤。将有机相减压浓缩,得到联苯烯并[2,1-b:6,5-b']二噻吩的黄色固体78mg(收率84%)。

[0577] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.31(d,J=5.7Hz,2H),7.18(d,J=7.6H),6.94(d,J=5.6Hz,2H),6.65(d,J=7.4,2H)。

[0578] 合成例30 2,7-二溴联苯烯并[2,1-b:6,5-b']二噻吩的合成(F1步骤)

[0579] 在氮气气氛下,向100ml的Schlenk反应容器中,添加合成例29中合成的联苯烯并[2,1-b:6,5-b']二噻吩105mg(0.397mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)9ml。将混合物冷却至-78℃,添加1.6M正丁基锂(东京化成工业)0.94mL(1.50mmol),在-78℃下进行10分

钟搅拌。在20℃下进行25分钟搅拌后,冷却至-78℃,添加1,2-二溴四氯乙烷555mg(1.70mmol)的THF溶液(富士胶片和光纯药,脱水级)3mL,一边升温至室温一边搅拌。冰冷后,添加水而停止反应。向析出的固体添加己烷,用滤纸过滤。将固体用水、甲醇、己烷洗涤,将所得残渣干燥,得到2,7-二溴联苯烯并[2,1-b:6,5-b']二噻吩的橙红色固体86mg(收率51%)。

[0580] ^{1}H NMR($CDCl_3$、58℃):δ=7.02(d,J=7.7Hz,2H),6.96(s,2H),δ=6.58(d,J=7.7Hz,2H)。

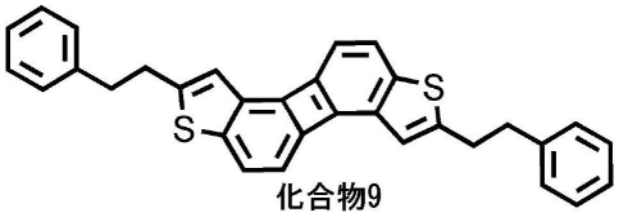
[0581] 实施例19 2,7-二(2-苯基乙基)二噻吩并联苯烯(化合物9)的合成(G1步骤)

[0582] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)150mg(1.10mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)7mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下,添加合成例2中合成的0.4M的2-苯基乙基溴化镁/THF溶液1.4mL(0.56mmol),在室温下进行1小时搅拌,制备锌试剂溶液。向其中添加合成例30中合成的2,7-二溴联苯烯并[2,1-b:6,5-b']二噻吩45.4mg(0.107mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)3.30mg(0.00451mmol)。将该混合物在40℃下进行13小时搅拌。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=1/0~3/1)。将所得固体从庚烷/甲苯=1/2中重结晶精制,得到芳香族化合物(化合物9)的黄色固体26mg(收率51%)。

[0583] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.34-7.20(m,10H),7.04(d,J=7.6Hz,2H),6.61(s,2H),6.63(d,J=7.4Hz,2H),δ=3.11(t,J=8.64Hz,4H),δ=3.03(t,J=8.4Hz,4H)。

[0584] (化合物9)

[0585] 【化49】

[0586] 

化合物9

[0587] 实施例20(有机半导体层形成用溶液的配制)

[0588] 使用实施例5中合成的2,7-二(2-(4-丙基苯基)乙基)二噻吩并联苯烯(化合物4)的0.44mg,除此之外,通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(化合物4的浓度为0.10重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0589] 实施例21(有机半导体层和有机薄膜晶体管的制造)

[0590] 使用实施例20中得到的有机半导体层形成用溶液,使用实施例3中示出的各个组成构件的材质和成膜方法,制作底栅-底接触型的p型有机薄膜晶体管。

[0591] 对该晶体管元件的传输特性进行评价的结果是,空穴的载流子迁移率为1.86cm^2/V·秒,电流开关比为1.1×10^6。

[0592] 进一步,该有机薄膜晶体管在130℃下进行10分钟的退火处理,然后测定其电学特性。空穴的载流子迁移率为1.70cm^2/V·秒,电流开关比为1.0×10^6,几乎没有发现因热处理而导致的性能降低。

[0593] 实施例22(有机半导体层和有机薄膜晶体管的制造)

[0594] 在空气中,向10ml样品管中,添加实施例5中合成的2,7-二(2-(4-丙基苯基)乙基)二噻吩并联苯烯(化合物4)0.87mg和茴香醚(Sigma-Aldrich)440mg,在60℃下加热,制备化合物4的0.20重量%的溶液。使用得到的溶液,用实施例3中示出的各个组成构件的材质和成膜方法,制作底栅-底接触型的p型有机薄膜晶体管。

[0595] 对该晶体管元件的传输特性进行评价的结果是,空穴的载流子迁移率为2.48cm^2/V·秒,电流开关比为1.6×10^6。

[0596] 进一步,将该有机薄膜晶体管在130℃下进行10分钟的退火处理,然后测定其电学特性。空穴的载流子迁移率为2.40cm^2/V·秒,电流开关比为1.4×10^6,几乎没有发现因热处理而导致的性能降低。

[0597] 实施例23(有机半导体层形成用溶液的配制)

[0598] 使用实施例6中合成的2,7-二(2-(4-丁基苯基)乙基)二噻吩并联苯烯(化合物5)的1.74mg,除此之外,通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(化合物5的浓度为0.40重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0599] 实施例24(有机半导体层形成用溶液的配制)

[0600] 使用实施例7中合成的2,7-二(2-(4-庚基苯基)乙基)二噻吩并联苯烯(化合物6)0.87mg,除此之外,通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(化合物6的浓度为0.20重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0601] 实施例25(有机半导体层和有机薄膜晶体管的制造)

[0602] 使用实施例24中得到的有机半导体层形成用溶液,使用实施例3中示出的各个组成构件的材质和成膜方法,制作底栅-底接触型的p型有机薄膜晶体管。

[0603] 对该晶体管元件的传输特性进行评价的结果是,空穴的载流子迁移率为1.19cm^2/V·秒,电流开关比为1.1×10^6。

[0604] 进一步,将该有机薄膜晶体管在130℃下进行10分钟的退火处理,然后测定其电学特性。空穴的载流子迁移率为1.15cm^2/V·秒,电流开关比为1.0×10^6,几乎没有发现因热处理而导致的性能降低。

[0605] 实施例26(有机半导体层形成用溶液的配制)

[0606] 使用实施例10中合成的2,8-二(2-苯基乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物10)0.87mg,除此之外,通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(化合物10的浓度为0.20重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0607] 实施例27(有机半导体层形成用溶液的配制)

[0608] 使用实施例16中合成的2-(2-苯基乙基)二噻吩并联苯烯(化合物13)的4.35mg,除此之外,通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(化合物13的浓度为1.00重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0609] 实施例28(有机半导体层形成用溶液的配制)

[0610] 使用实施例17中合成的2-(2-(4-甲基苯基)乙基)二噻吩并联苯烯(化合物14)的4.35mg,除此之外,通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(化合物14的浓度为1.00重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0611] 实施例29(有机半导体层形成用溶液的配制)

[0612] 使用实施例11中合成的2-(2-苯基乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物15)的1.74mg,除此之外,通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(化合物15的浓度为0.40重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0613] 实施例30(有机半导体层形成用溶液的配制)

[0614] 使用实施例18中合成的2-(2-(4-甲基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物16)的2.18mg,除此之外,通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(化合物16的浓度为0.50重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0615] 实施例31(有机半导体层形成用溶液的配制)

[0616] 使用实施例13中合成的2-(2-(4-正丁基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物17)的4.35mg,除此之外,通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(化合物17的浓度为1.00重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0617] 实施例32(有机半导体层和有机薄膜晶体管的制造)

[0618] 使用实施例13中合成的2-(2-(4-正丁基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物17)0.87mg,除此之外,通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液(化合物17的浓度为0.20重量%)。使用得到的有机半导体层形成用溶液,使用实施例3中示出的各个组成构件的材质和成膜方法,制作底栅-底接触型的p型有机薄膜晶体管。

[0619] 对该晶体管元件的传输特性进行评价的结果是,空穴的载流子迁移率为1.13cm^2/V·秒,电流开关比为8.1×10^7。

[0620] 进一步,将该有机薄膜晶体管在130℃下进行10分钟退火处理,然后测定其电学特性。空穴的载流子迁移率为1.10cm^2/V·秒,电流开关比为8.0×10^7,几乎没有发现因热处理而导致的性能降低。

[0621] 实施例33(有机半导体层形成用溶液的配制)

[0622] 使用实施例15中合成的2-(2-(4-正庚基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物18)0.87mg,除此之外,通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(化合物18的浓度为0.20重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0623] 合成例31 4-丙氧基苯乙醇的合成

[0624] 在氮气气氛下,向300ml的Schlenk反应容器中,添加1-溴-4-丙氧基苯(东京化成工业)4.51g(21.0mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)80ml。将混合物冷却至-78℃,添加1.6M正丁基锂(东京化成工业)22.0mL(35.0mmol),在-78℃下进行2小时搅拌。在-78℃下添加1.2M环氧乙烷的THF溶液(东京化成工业)25.0ml(30.0mmol),一边升温至室温一边搅

拌。添加1M盐酸后,添加二乙基醚,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将得到的残渣用硅胶柱色谱精制(溶剂:二氯甲烷、乙酸乙酯),得到4-丙氧基苯乙醇的无色液体2.83g(收率64%)。

[0625] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.13(dd,J=1.9Hz,6.4Hz,2H),6.85(dd,J=2.1Hz,6.4Hz,2H),3.91(t,J=6.7Hz,2H),3.82(t,J=6.7Hz,2H),2.81(t,J=6.6Hz,2H),1.81(tq,J=6.6Hz,7.4Hz,2H),1.04(t,J=7.4Hz,3H)。

[0626] 合成例32 1-(2-溴乙基)-4-丙氧基苯的合成

[0627] 在氮气气氛下,向100ml茄形瓶中,添加合成例31中合成的4-丙氧基苯乙醇2.83g(15.7mmol)和甲苯(富士胶片和光纯药,脱水级)20ml。在室温下,添加三溴化磷0.80ml(8.4mmol),进行20分钟搅拌后,在100℃下进行4小时搅拌。将反应溶液注入冰中,用饱和碳酸氢钠水溶液中和后,添加二氯甲烷,分相。将有机相用饱和碳酸氢钠水溶液、水洗涤,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(溶剂:二氯甲烷),得到1-(2-溴乙基)-4-丙氧基苯的无色液体3.40g(收率84%)。

[0628] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=7.11(d,J=8.4Hz,2H),6.86(d,J=8.6Hz,2H),3.91(t,J=6.6Hz,2H),3.53(t,J=7.4Hz,2H),3.10(t,J=7.6Hz,2H),1.82(tq,J=6.8Hz,7.4Hz,2H),1.04(t,J=7.4Hz,3H)。

[0629] 合成例33 2-(4-丙氧基苯基)乙基溴化镁的合成(B1步骤)

[0630] 在氮气气氛下,向20mL的2口烧瓶中添加镁(富士胶片和光纯药,碎屑状)172mg(7.06mmol),在真空下进行1小时搅拌。在氮气气氛下,添加合成例32中合成的1-(2-溴乙基)-4-丙氧基苯1.46g(6.00mmol)的THF(富士胶片和光纯药,脱水级)溶液15mL,在室温下进行1小时搅拌。过滤去除固体,由此得到0.4M的2-(4-丙氧基苯基)乙基溴化镁/THF溶液。

[0631] 实施例34 2-(2-(4-丙氧基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物23)的合成(C4步骤)

[0632] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)149mg(1.10mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)2mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下,添加合成例33中合成的0.4M的2-(4-丙氧基苯基)乙基溴化镁/THF溶液1.80mL(0.72mmol),在0℃下进行15分钟搅拌,在室温下进行15小时搅拌,制备锌试剂溶液。

[0633] 另一方面,向50mL的Schlenk管中,添加合成例27中合成的2-溴蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物22)50.6mg(0.144mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)6.6mg(0.0090mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)5mL。向其中用Teflon(注册商标)套管滴加先前制备的锌试剂溶液,在室温下进行24小时搅拌。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯=1/0~2/5)。将得到的固体从己烷/甲苯=10/3中重结晶精制,得到2-(2-(4-丙氧基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物23)的黄色固体8.5mg(收率13%)。

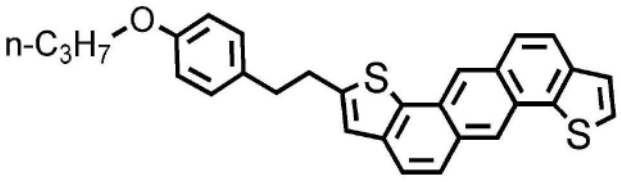
[0634] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ=8.69(s,1H),8.62(s,1H),7.90(d,J=9.1Hz,1H),7.87(d,J=9.2Hz,1H),7.82(d,J=8.9Hz,1H),7.71(d,J=8.8Hz,1H),7.54(d,J=5.0Hz,1H),7.49(d,J=5.1Hz,1H),7.17(d,J=8.6Hz,1H),7.14(s,1H),6.86(d,J=8.7Hz,1H),3.92(t,J=6.4Hz,2H),3.30(t,J=7.6Hz,2H),3.10(t,J=7.5Hz,2H),1.81(tq,J=7.5Hz,7.6Hz,2H),

1.04(t,J＝7.5Hz,3H)。

[0635] 熔点:181℃

[0636] (化合物23)

[0637] 【化50】

[0638] 

化合物23

[0639] 合成例34 2-(4-甲氧基苯基)乙基溴化镁的合成(B1步骤)

[0640] 在氮气气氛下,向20mL的2口烧瓶中添加镁(富士胶片和光纯药,碎屑状)161mg(6.61mmol),在真空下进行1小时搅拌。在氮气气氛下,添加4-甲氧基苯乙基溴(Sigma-Aldrich)1.29g(6.00mmol)的THF(富士胶片和光纯药,脱水级)溶液15mL,在室温下进行1小时搅拌。过滤去除固体,由此得到0.4M的2-(4-甲氧基苯基)乙基溴化镁/THF溶液。

[0641] 实施例35 2-(2-(4-甲氧基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物24)的合成(C4步骤)

[0642] 在氮气气氛下,向50mL的Schlenk管中添加氯化锌(富士胶片和光纯药)125mg(0.914mmol)和THF(富士胶片和光纯药,脱水级)2mL,在冰冷下搅拌。在冰冷下,添加合成例34中合成的0.4M的2-(4-甲氧基苯基)乙基溴化镁/THF溶液1.60mL(0.640mmol),在0℃下进行15分钟搅拌,在室温下进行15小时搅拌,制备锌试剂溶液。

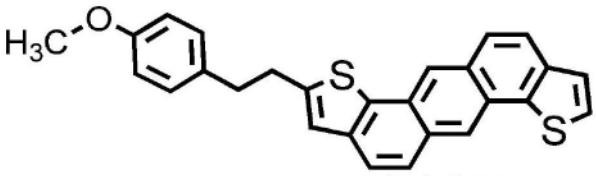
[0643] 另一方面,向50mL的Schlenk管中,添加合成例27中合成的2-溴蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物22)50.4mg(0.136mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)(Sigma-Aldrich)7.8mg(0.011mmol)、THF(富士胶片和光纯药,脱水级)5mL。向其中用Teflon(注册商标)套管滴加先前制备的锌试剂溶液,在室温下进行24小时搅拌。将反应混合物进行冰冷,添加1M盐酸后,添加甲苯,分相。将有机相进行水洗,用无水硫酸钠干燥,减压浓缩。将所得残渣用硅胶柱色谱精制(作为溶剂的己烷:甲苯＝1/0～2/5)。将得到的固体从己烷/甲苯＝3/2中重结晶精制,得到2-(2-(4-甲氧基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物24)的黄色固体17.8mg(收率31%)。

[0644] ^{1}H NMR($CDCl_3$):δ＝8.70(s,1H),8.62(s,1H),7.90(d,J＝9.2Hz,1H),7.87(d,J＝9.2Hz,1H),7.82(d,J＝8.7Hz,1H),7.71(d,J＝8.7Hz,1H),7.54(d,J＝5.3Hz,1H),7.49(d,J＝5.1Hz,1H),7.18(d,J＝8.6Hz,1H),7.14(s,1H),6.86(d,J＝8.6Hz,1H),3.81(s,3H),3.30(t,J＝7.5Hz,2H),3.09(t,J＝7.5Hz,2H)。

[0645] 熔点:231℃

[0646] (化合物24)

[0647] 【化51】

[0648] 

化合物24

[0649] 实施例36(有机半导体层形成用溶液的配制)

[0650] 使用实施例34中合成的2-(2-(4-丙氧基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物23)4.35mg,除此之外,通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(化合物23的浓度为1.00重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0651] 实施例37(有机半导体层形成用溶液的配制)

[0652] 使用实施例35中合成的2-(2-(4-甲氧基苯基)乙基)蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩(化合物24)的0.44mg,除此之外,通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(化合物24的浓度为0.10重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0653] 比较例1

[0654] (有机半导体层形成用溶液的配制)

[0655] 在空气中,向10ml样品管中,添加2,7-二苯基[1]苯并噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩(Sigma-Aldrich)0.44mg和甲苯(富士胶片和光纯药工业,纯级)434mg,加热至50℃,在室温下(25℃)下放置冷却后,确认到固体的析出,由于溶解性低,因此确认是不适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0656] 比较例2

[0657] (有机半导体层形成用溶液的配制)

[0658] 在空气中,向10ml样品管中,使用2,7-二辛基[1]苯并噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩(Sigma-Aldrich),通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(0.20重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0659] (有机半导体层和有机薄膜晶体管的制造)

[0660] 使用该有机半导体层形成用溶液,通过与实施例4相同的方法,制作2,7-二辛基[1]苯并噻吩并[3,2-b][1]苯并噻吩的薄膜,制造底栅-底接触型的p型有机薄膜晶体管。

[0661] 对该晶体管元件的传输特性进行评价的结果是,空穴的载流子迁移率为1.02cm^2/V·秒,电流开关比为3.0×10^5。

[0662] 进一步,将该有机薄膜晶体管在130℃下进行10分钟退火处理,然后测定其电学特性。结果无法使晶体管工作,发现因热处理而导致显著的性的降低。由显微镜观察,确认到有机半导体层因加热被破坏。

[0663] 比较例3

[0664] (有机半导体层形成用溶液的配制)

[0665] 在空气中,向10ml样品管中,使用日本特开2018-174322记载的2,7-二(正辛基)二噻吩并联苯烯(该公报中的化合物3),通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成

用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(0.20重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0666] (有机半导体层和有机薄膜晶体管的制造)

[0667] 使用该有机半导体层形成用溶液,使用实施例3中示出的各个组成构件的材质和成膜方法,制作顶栅-底接触型的p型有机薄膜晶体管。

[0668] 对该晶体管元件的传输特性进行评价的结果是,空穴的载流子迁移率为0.60cm^2/V·秒,电流开关比为3.0×10^6。

[0669] 比较例4

[0670] (有机半导体层形成用溶液的配制)

[0671] 在空气中,向10ml样品管中,使用合成例6中合成的2,8-二辛基蒽并[1,2-b:5,6-b']二噻吩,通过与实施例2相同的方法,制备有机半导体层形成用溶液。在25℃下10小时后仍维持溶液状态(0.20重量%),确认为适合于利用滴加流延和喷墨进行制膜的化合物。

[0672] (有机半导体层和有机薄膜晶体管的制造)

[0673] 使用该有机半导体层形成用溶液,使用实施例3中示出的各个组成构件的材质和成膜方法。然而,无法形成薄膜,无法制成顶栅-底接触型的p型有机薄膜晶体管。

[0674] 产业上的实用性

[0675] 本发明的芳香族化合物能够实现高载流子迁移率,同时耐热性和溶解性优异,因此可以期待用于以有机薄膜晶体管为代表的半导体器件材料的用途。

[0676] 附图标记说明

[0677] (A):底栅-顶接触型有机薄膜晶体管

[0678] (B):底栅-底接触型有机薄膜晶体管

[0679] (C):顶栅-顶接触型有机薄膜晶体管

[0680] (D):顶栅-底接触型有机薄膜晶体管

[0681] 1:有机半导体层

[0682] 2:基板

[0683] 3:栅极

[0684] 4:栅极绝缘层

[0685] 5:源极

[0686] 6:漏极

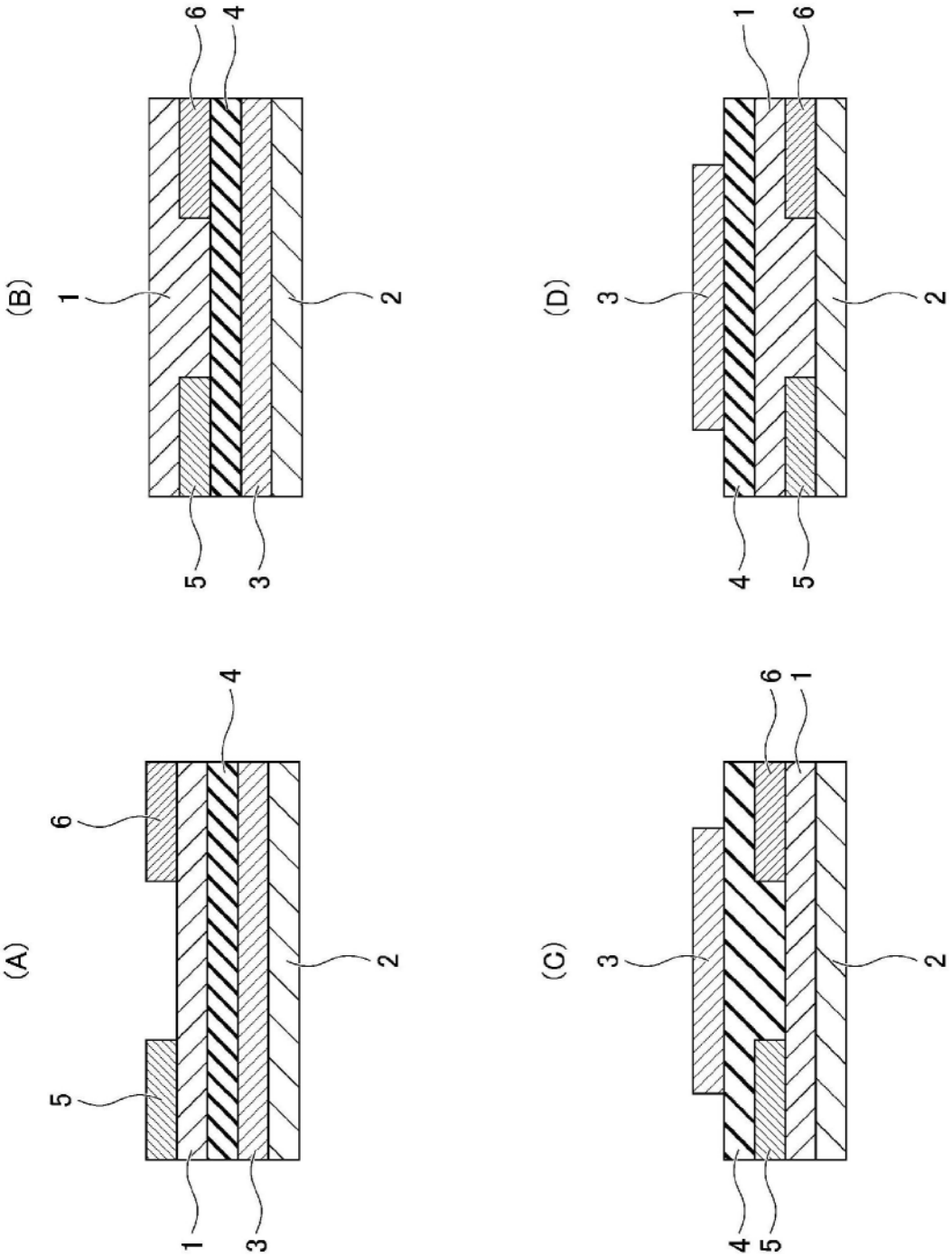


图1