

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5591229号
(P5591229)

(45) 発行日 平成26年9月17日 (2014.9.17)

(24) 登録日 平成26年8月8日 (2014.8.8)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 519/00 (2006.01)

C O 7 D 519/00 3 1 1

H O 1 L 29/786 (2006.01)

C O 7 D 519/00 C S P

H O 1 L 51/05 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 1 8 B

H O 1 L 51/30 (2006.01)

H O 1 L 29/28 1 0 0 A

H O 1 L 51/40 (2006.01)

H O 1 L 29/28 2 5 0 H

請求項の数 8 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-511026 (P2011-511026)
 (86) (22) 出願日 平成21年5月29日 (2009.5.29)
 (65) 公表番号 特表2011-524862 (P2011-524862A)
 (43) 公表日 平成23年9月8日 (2011.9.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/056624
 (87) 国際公開番号 W02009/144302
 (87) 国際公開日 平成21年12月3日 (2009.12.3)
 審査請求日 平成24年5月28日 (2012.5.28)
 (31) 優先権主張番号 61/057,547
 (32) 優先日 平成20年5月30日 (2008.5.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen,
 Germany

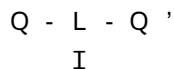
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体材料並びにその製造方法およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

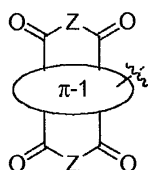
式 I :



[式中、

Q および Q' は、独立して、

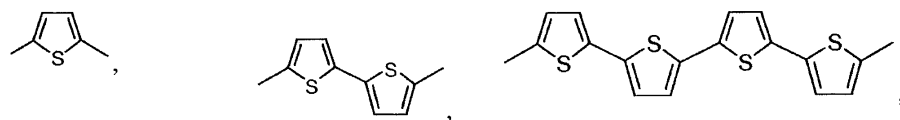
【化 1】



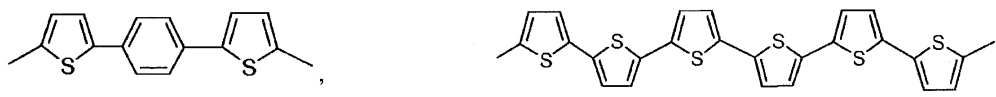
であり ; 並びに

L は、

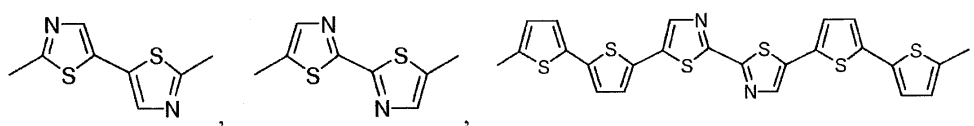
【化 2】



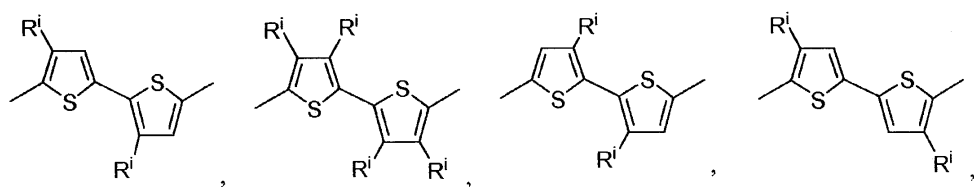
【化 3】



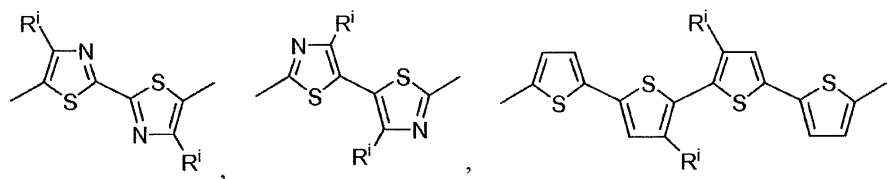
10



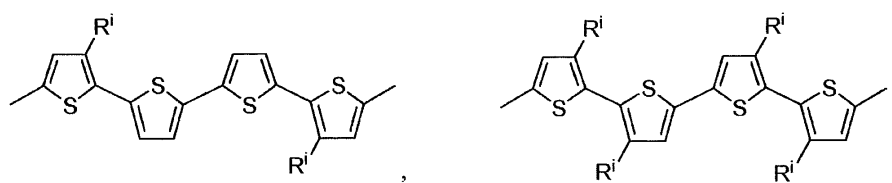
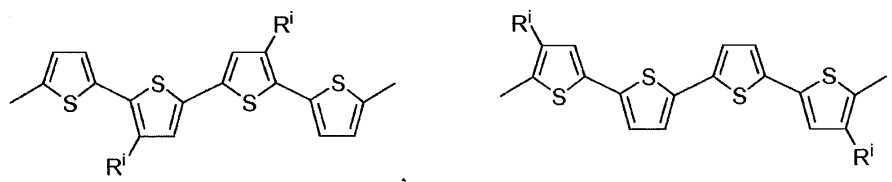
20



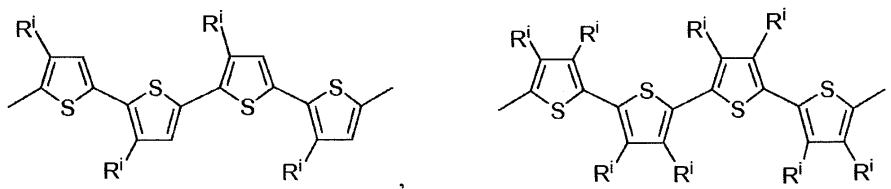
30



40

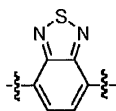


【化 4】



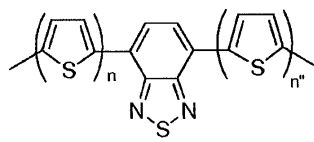
;

【化 5】



および

【化 6】



から選択された結合基であり、

この場合：

- 1 は、場合により 1 ~ 7 個の R^a 基で置換されてもよいペリレン部分であり、Z は、各場合において、a) O、b) S、c) NR^b 、d) $C(O)$ 、および e) CR^c から選択され；

R^a は、各場合において、a) ハロゲン、b) $-CN$ 、c) $-NO_2$ 、d) $-OR^f$ 、e) $-SR^f$ 、f) $-NR^gR^h$ 、g) $-N(O)R^gR^h$ 、h) $-S(O)_mR^g$ 、i) $-S(O)_mOR^g$ 、j) $-S(O)_mNR^gR^h$ 、k) $-C(O)R^g$ 、l) $-C(O)OR^f$ 、m) $-C(O)NR^gR^h$ 、n) $-C(S)NR^gR^h$ 、o) $-SiH_3$ 、p) $-SiH(C_{1-20}アルキル)_2$ 、q) $-SiH_2(C_{1-20}アルキル)$ 、r) $-Si(C_{1-20}アルキル)_3$ 、s) C_{1-20} アルキル基、t) C_{2-20} アルケニル基、u) C_{2-20} アルキニル基、v) C_{1-20} ハロアルキル基、w) $-Y-C_{3-14}$ シクロアルキル基、x) $-Y-C_{6-14}$ アリール基、y) $-Y-3 \sim 14$ 員環シクロヘテロアルキル基、または z) $-Y-5 \sim 14$ 員環ヘテロアリール基であり、この場合、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、 C_{2-20} アルキニル基、 C_{3-14} シクロアルキル基、 C_{6-14} アリール基、3 ~ 14 員環シクロヘテロアルキル基、および 5 ~ 14 員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により 1 ~ 4 個の R^i 基で置換されていてもよく；

R^b は、各場合において、a) H、b) $-(CH_2CH_2O)_qH$ 、c) $-(CH_2CH_2O)_q-CH_3$ 、d) $-C(O)OR^f$ 、e) $-C(O)R^g$ 、f) $-C(O)NR^gR^h$ 、g) $-C(S)OR^f$ 、h) $-C(S)R^g$ 、i) $-C(S)NR^gR^h$ 、j) $-S(O)_mR^g$ 、k) $-S(O)_mOR^g$ 、l) C_{1-20} アルキル基、m) C_{2-20} アルケニル基、n) C_{2-20} アルキニル基、o) C_{1-20} アルコキシ基、p) $-Y-C_{3-14}$ シクロアルキル基、q) $-Y-C_{6-14}$ アリール基、r) $-Y-3 \sim 14$ 員環シクロヘテロアルキル基、または s) $-Y-5 \sim 14$ 員環ヘテロアリール基であり、この場合、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、 C_{2-20} アルキニル基、 C_{1-20} アルコキシ基、 C_{3-14} シクロアルキル基、 C_{6-14} アリール基、3 ~ 14 員環シクロヘテロアルキル基、および 5 ~ 14 員環ヘテ

10

20

30

40

50

ロアリール基のそれぞれは、場合により 1 ~ 4 個の R^i 基で置換されていてもよく；

R^c および R^d は、各場合において、独立して、a) H、b) ハロゲン、c) $-(CH_2CH_2O)_qH$ 、d) $-(CH_2CH_2O)_q-CH_3$ 、e) C_{1-20} アルコキシ基、f) C_{1-20} アルキル基、g) C_{2-20} アルケニル基、h) C_{2-20} アルキニル基、i) $-Y-C_{3-14}$ シクロアルキル基、j) $-Y-C_{6-14}$ アリール基、k) $-Y-3 \sim 14$ 員環シクロヘテロアルキル基、または l) $-Y-5 \sim 14$ 員環ヘテロアリール基であり、この場合、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、 C_{2-20} アルキニル基、 C_{3-14} シクロアルキル基、 C_{6-14} アリール基、3 ~ 14 員環シクロヘテロアルキル基、および 5 ~ 14 員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により 1 ~ 4 個の R^i 基で置換されていてもよく；

R^f は、各場合において、a) H、b) $-C(OR^g)$ 、c) $-C(ONR^gR^h)$ 、d) $-C(SR^g)$ 、e) $-C(SNR^gR^h)$ 、f) C_{1-20} アルキル基、g) C_{2-20} アルケニル基、h) C_{2-20} アルキニル基、i) C_{3-14} シクロアルキル基、j) C_{6-14} アリール基、k) 3 ~ 14 員環シクロヘテロアルキル基、または l) 5 ~ 14 員環ヘテロアリール基であり、この場合、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、 C_{2-20} アルキニル基、 C_{3-14} シクロアルキル基、 C_{6-14} アリール基、3 ~ 14 員環シクロヘテロアルキル基、および 5 ~ 14 員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により 1 ~ 4 個の R^i 基で置換されていてもよく；

R^g および R^h は、各場合において、独立して、a) H、b) $-OH$ 、c) $-SH$ 、d) $-S(O)_2OH$ 、e) $-C(O)OH$ 、f) $-C(O)NH_2$ 、g) $-C(S)NH_2$ 、h) $-OC_{1-10}$ アルキル、i) $-C(O)-C_{1-20}$ アルキル、j) $-C(O)-OC_{1-20}$ アルキル、k) $-C(S)N(C_{1-20}アルキル)_2$ 、l) $-C(S)NH-C_{1-20}$ アルキル、m) $-C(O)NH-C_{1-20}$ アルキル、n) $-C(O)N(C_{1-20}アルキル)_2$ 、o) $-S(O)_m-C_{1-20}$ アルキル、p) $-S(O)_m-OC_{1-20}$ アルキル、q) C_{1-20} アルキル基、r) C_{2-20} アルケニル基、s) C_{2-20} アルキニル基、t) C_{1-20} アルコキシ基、u) C_{3-14} シクロアルキル基、v) C_{6-14} アリール基、w) 3 ~ 14 員環シクロヘテロアルキル基、または x) 5 ~ 14 員環ヘテロアリール基であり、この場合、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、 C_{2-20} アルキニル基、 C_{3-14} シクロアルキル基、 C_{6-14} アリール基、3 ~ 14 員環シクロヘテロアルキル基、および 5 ~ 14 員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により 1 ~ 4 個の R^i 基で置換されていてもよく；

R^i は、各場合において、a) ハロゲン、b) $-CN$ 、c) $-NO_2$ 、d) オキソ、e) $-OH$ 、f) $-NH_2$ 、g) $-NH(C_{1-20}アルキル)$ 、h) $-N(C_{1-20}アルキル)_2$ 、i) $-N(C_{1-20}アルキル)-C_{6-14}$ アリール、j) $-N(C_{6-14}アリール)_2$ 、k) $-S(O)_mH$ 、l) $-S(O)_m-C_{1-20}$ アルキル、m) $-S(O)_2OH$ 、n) $-S(O)_m-OC_{1-20}$ アルキル、o) $-S(O)_m-OC_{6-14}$ アリール、p) $-CHO$ 、q) $-C(O)-C_{1-20}$ アルキル、r) $-C(O)-C_{6-14}$ アリール、s) $-C(O)OH$ 、t) $-C(O)-OC_{1-20}$ アルキル、u) $-C(O)-OC_{6-14}$ アリール、v) $-C(O)NH_2$ 、w) $-C(O)NH-C_{1-20}$ アルキル、x) $-C(O)N(C_{1-20}アルキル)_2$ 、y) $-C(O)NH-C_{6-14}$ アリール、z) $-C(O)N(C_{1-20}アルキル)-C_{6-14}$ アリール、aa) $-C(O)N(C_{6-14}アリール)_2$ 、ab) $-C(S)NH_2$ 、ac) $-C(S)NH-C_{1-20}$ アルキル、ad) $-C(S)N(C_{1-20}アルキル)_2$ 、ae) $-C(S)N(C_{6-14}アリール)_2$ 、af) $-C(S)N(C_{1-20}アルキル)-C_{6-14}$ アリール、ag) $-C(S)NH-C_{6-14}$ アリール、ah) $-S(O)_mNH_2$ 、ai) $-S(O)_mNH(C_{1-20}アルキル)$ 、aj) $-S(O)_mN(C_{1-20}アルキル)_2$ 、ak) $-S(O)_mNH(C_{6-14}アリール)$ 、al) $-S(O)_mN(C_{1-20}アルキル)-C_{6-14}$ アリール、am) $-S(O)_mN(C_{6-14}アリール)_2$ 、an) $-SiH_3$ 、ao) $-SiH(C_{1-20}アルキル)_2$ 、ap) $-SiH_2(C_{1-20}アルキル)$ 、ar) $-Si(C_{1-20}アルキル)_3$ 、as) C_{1-20} アルキル基、at) C_{2-20} アルケニル基、au) C_{2-20} アルキニル基、av) C_{1-20} アルコキシ基、aw) C_{1-20} アルキルチオ基、ax) C_{1-20} ハロアルキル基、ay) C_{3-14} シクロアルキル基、az) C

10

20

30

40

50

$6 \sim 14$ アリール基、b a) $3 \sim 14$ 員環シクロヘテロアルキル基、または b b) $5 \sim 14$ 員環ヘテロアリール基であり；

Y は、各場合において、a) 二価の $C_{1 \sim 20}$ アルキル基、b) 二価の $C_{1 \sim 20}$ ハロアルキル基、または c) 共有結合であり；

m は、各場合において、0、1、または2であり；

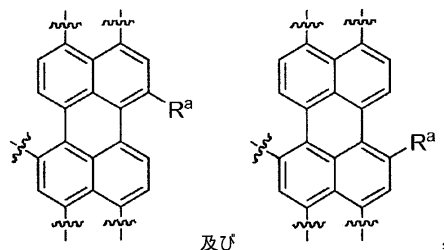
q は、各場合において、 $1 \sim 20$ の整数であり；並びに

n および n' のそれぞれが1または2である] を有する化合物。

【請求項2】

- 1 が、各場合において、

【化7】



[式中、各 Z が、O または NR^b であり、この場合、 R^a および R^b は、請求項1で定義される通りである] から選択される、請求項1に記載の化合物。

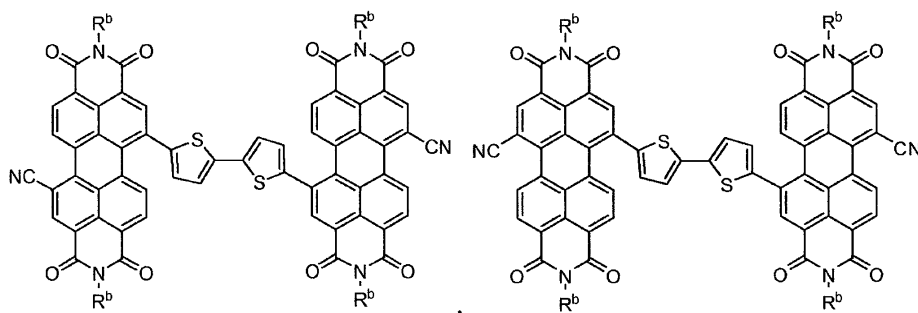
【請求項3】

R^b が、 $C_{1 \sim 20}$ アルキル基、 $C_{2 \sim 20}$ アルケニル基、 $C_{2 \sim 20}$ アルキニル基、 $-Y-C_{3 \sim 14}$ シクロアルキル基、 $-Y-C_{6 \sim 14}$ アリール基、 $-Y-3 \sim 14$ 員環シクロヘテロアルキル基、および $-Y-5 \sim 14$ 員環ヘテロアリール基から選択され、この場合、 $C_{1 \sim 20}$ アルキル基、 $C_{2 \sim 20}$ アルケニル基、 $C_{2 \sim 20}$ アルキニル基、 $C_{3 \sim 14}$ シクロアルキル基、 $C_{6 \sim 14}$ アリール基、 $3 \sim 14$ 員環シクロヘテロアルキル基、および $5 \sim 14$ 員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により $1 \sim 4$ 個の R^i 基で置換されていてもよく、Y および R^i は、請求項1で定義される通りである、請求項1に記載の化合物。

【請求項4】

式：

【化8】



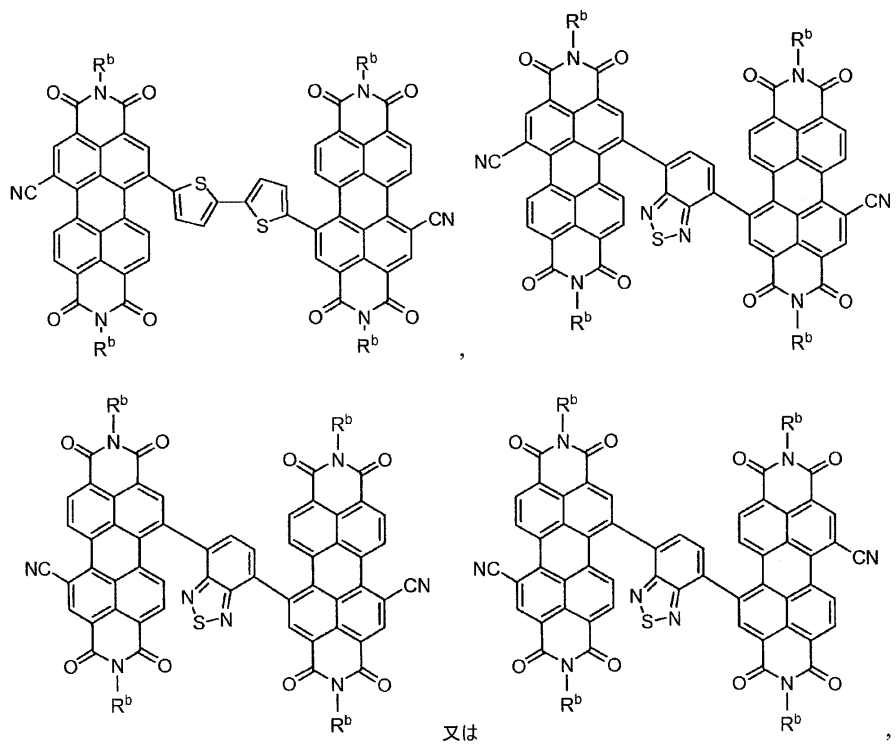
10

20

30

40

【化 9】



[式中、 R^b は、各場合において、直鎖状または分岐鎖状 $C_4 \sim 20$ アルキル基である] を有する化合物である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5】

液体媒体中に溶解または分散された請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の 1 種以上の化合物を含む組成物。

【請求項 6】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の 1 種以上の化合物を有する薄膜半導体を有する、電子デバイス、光学デバイス、又は光電子デバイス。

【請求項 7】

有機電界効果トランジスタデバイス、有機光起電デバイス、または有機発光ダイオードである、請求項 6 に記載のデバイス。

【請求項 8】

基材上に請求項 5 の組成物を堆積させる工程を含み、組成物を堆積させる工程が、印刷、スピンコーティング、ドロップキャスト、ゾーンキャスト、ディップコーティング、ブレードコーティング、および吹き付けのうちの少なくとも 1 つを含む、薄膜半導体を有する、電子デバイス、光学デバイス、又は光電子デバイスを作製する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2008年5月30日に出願された米国仮出願第 61 / 057, 547 号の優先権および利益を主張するものであり、なお、当該仮出願の開示は、参考としてその開示内容全体が本明細書で援用される。

【0002】

背景技術

有機薄膜トランジスタ (TFT)、有機発光ダイオード (OLED)、印刷可能な回路、有機光起電デバイス、コンデンサ、およびセンサーなどの新世代のオプトエレクトロニクスデバイスは、それらの活性構成要素としての有機半導体上に構築されている。これら

10

20

30

40

50

のデバイスは、想定されたそれらの用途、例えば、ディスプレイバックプレーン、無線自動識別タグ、印刷されたセンサー、および光起電力素子などに適合する性能を達成する必要がある。無機材料ベースのエレクトロニクスのように、有機半導体ベースのデバイスは、p型およびn型半導体材料が高電荷キャリア移動度および周囲条件での安定性を示す場合、効率的かつ高速で操作可能であり、並びに費用対効果に優れた方式において加工することができる。

【0003】

最も将来有望な有機半導体としては、共役した小分子およびポリマーが挙げられ、これらは、効率的な電荷輸送に適しかつ電氣的接触からの電荷注入に好適な電子構造を有する。これまで、調査され最適化されてきた有機半導体の大半はp型半導体材料であるが、これは、それらの高い環境安定性に起因している。対照的に、n型半導体は、少数の分子およびポリマーに限られており、その大半は周囲条件下において不活性である。また、ペリレン、アントラセン、ナフタレンなどを含む、コアがシアン化されているいくつかのリレンは、周囲条件下において活性であり得、並びに加工多用性を示し得るということが報告されている。それについては、例えば、Tang, C. W. (1986), Appl. Phys. Lett., 48:183; Law, K. Y. (1993), Chem. Rev., 93:449; および Forrest, L. F. (1997), Chem. Rev., 97:1793を参照されたい。

【0004】

接触型および非接触型の両方の印刷法が、電子デバイスの製造に採用されているが、印刷可能な回路における有機半導体材料のより広範囲な適用は、好適な配合組成が利用できないことにより制限されている。例えば、満足できる印刷結果は、これらの材料を適切な粘度で印刷媒体中に配合できる場合にのみ得ることができるが、場合によっては、バインダーの包含は、半導体材料におけるキャリア移動度に対してマイナスの影響を及ぼすために、実現可能な選択肢ではない。

【0005】

したがって、当該技術分野では、新規のn型有機半導体材料、特に、様々な溶液加工法、例えば、これに限定されるわけではないが、接触型および非接触型印刷などにおける使用に好適な幅広い粘度範囲の溶液に配合することができるn型有機半導体材料が所望されている。

【0006】

発明の概要

上記の観点から、本教示は、上記において概説したものなどの先行技術の様々な不備および短所に対処し得る有機半導体材料およびそれに関連するデバイスを提供する。

【0007】

より具体的には、本教示は、二量化リレン化合物を含む二量化ペリレン化合物などをベースとする有機半導体材料を提供する。本教示の化合物は、有用な電気特性および様々な溶液相加工に好適な広範囲の粘度範囲を提供し得ることが見出された。

【0008】

一態様において、本教示は、式I：



[式中、QおよびQ'は、独立して、場合により置換されるリレン部分であり、Lは、本明細書において説明されるような結合基である]を有する化合物を提供する。

【0009】

本教示はさらに、そのような化合物および半導体材料を製造する方法、並びに本明細書において開示される化合物および半導体材料を含む様々な組成物、物品、構造体、およびデバイスも提供する。

【0010】

本教示の前述並びに他の特徴および利点については、以下のスキーム、図、表、説明、および特許請求の範囲によってより完全に理解されるであろう。

【0011】

以下において説明する図面が例示目的だけのものであるということは、理解されるべきである。図面は、必ずしも原寸に比例している必要はなく、並びにいかなる点においても、本教示の範囲を限定することを意図するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本教示の化合物の製造の基本的合成スキームを示す。

【図2】本教示の特定の化合物、例えばPDIBrCNの例示的製造方法を示す。

【図3】本教示の特定の化合物、例えばBPDIBTの例示的製造方法を示す。

【図4】本教示の実施形態、例えばBPDIBTZの例示的製造方法を示す。

【図5】有機電界効果トランジスタの様々な構成を例示する。

【図6】周囲条件下において、本教示による特定のボトムゲート・トップコンタクト型の有機電界効果トランジスタにより得られた代表的な出力プロットを示す。

【0013】

発明を実施するため形態

本教示は、化合物および組成物などの有機半導体材料を提供する。本明細書において開示される有機半導体材料は、有用な電気特性を示し、並びに溶液加工可能、例えば、スピン・コーティング可能および印刷可能である。さらに、これらの材料としてはn型半導体材料が考えられ、並びに電界効果トランジスタ、ユニポーラ回路、コンプリメンタリ回路、光起電装置、および発光デバイスなどの様々な有機電子物品、構造体およびデバイスを製造するために使用することができる。

【0014】

具体的には、本教示は、二量化ペリレン化合物を含む二量化リレン化合物を提供する。これらの化合物は、通常、1種以上の一般的な溶媒に対していくぶんかの可溶性を有しており、並びに周囲条件下において安定であり得る。本教示はさらに、これらの化合物を含む組成物、物品、構造体、デバイスを含んでいるこれらの化合物を製造し使用する方法も提供する。

【0015】

本出願を通して、組成物が特定の構成要素を有する(having)、含む(including)、または含む(comprising)ように説明される場合、または方法が、特定の加工工程を有する(having)、含む(including)、または含む(comprising)ように説明される場合は、本教示の組成物も、列挙された構成要素のみから実質的になる(consist essentially of)、または、のみからなる(consist of)こと、並びに本教示の方法も、列挙された加工工程のみから実質的になる(consist essentially of)、または、のみからなる(consist of)ことが想到される。

【0016】

本出願において、要素または構成要素が、列挙された要素または構成要素の一覧に含まれることおよび/または一覧から選択されることが言及されている場合、要素または構成要素は、列挙された要素または構成要素のいずれか1つであり得、並びに列挙された要素または構成要素の2つ以上からなる群から選択され得るということは理解されるべきである。さらに、本明細書において説明される組成物、装置、または方法の要素および/または特徴は、本明細書において明示的または暗示的に示されているかにかかわらず、本教示の趣旨および範囲を逸脱することのない様々な方式において組み合わせ可能であることは理解されるべきである。

【0017】

「含む(include、includes、including)」または「有する(have、has、having)」という用語の使用は、具体的に言及されていない限り、一般的にオープンエンド形式であり非限定的であるとして理解されるべきである。

【0018】

本明細書における単数形の使用は、具体的に言及されていない限り、複数形を含む（その逆も同様である）。さらに、「約」という用語が定量値の前に使用される場合、本教示は、具体的に言及されていない限り、特定の定量値そのものも含む。本明細書において、「約」という用語は、名目値から前後 10 % の変動を言及する。

【0019】

工程の順序または特定の処理を実施する順序は、本教示が実施可能である限り、重要ではないということは理解されるべきである。さらに、2 つ以上の工程または処理を、同時に実施することも可能である。

【0020】

本明細書において、「溶液加工可能」は、スピンコーティング、印刷（例えば、インクジェット印刷、スクリーン印刷、パッド印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、リソグラフ印刷など）、スプレーコーティング、エレクトロスプレーコーティング、ドロップキャストリング、ディップコーティング、およびブレードコーティングを含む様々な溶液相プロセスにおいて使用することができる化合物（例えば、二量化ペリレン化合物など）、材料、または組成物を言及する。

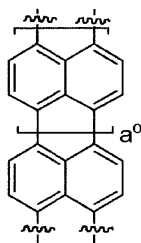
【0021】

本明細書において、「環状部分」は、1 つ以上（例えば、1 ~ 6 つ）の炭素環または複素環を含み得る。環状部分が多環状部分である実施形態では、多環系は、互いに縮合した（すなわち、共通の結合を共有している）1 つ以上環および / または互いにスピロ原子を介して接続された 1 つ以上環を含み得る。環状部分は、シクロアルキル基、シクロヘテロアルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基であり得、並びに本明細書において開示されるように置換されてもよい。本明細書において、「ビス多環式」または「ビス多環式化合物」は、共有結合または二価の基によって接続された 2 つの多環状部分を含む分子を言及する。ビス多環式化合物における多環状部分は、同一であるまたは異なっているように置換されてもよい。

【0022】

本明細書において、「縮合環」または「縮合環部分」は、環の少なくとも 1 つが芳香族であるような少なくとも 2 つの環を有する多環系を言及し、この場合、そのような芳香族環（炭素環または複素環）は、芳香族系または非芳香族系の炭素環または複素環であり得る他の環の少なくとも 1 つと共通の結合を有する。これらの多環系は、高度に共役し得、並びに以下の式：

【化 1】



[式中、 a° は、0 ~ 3 の整数であり得；コロネンは以下の式：

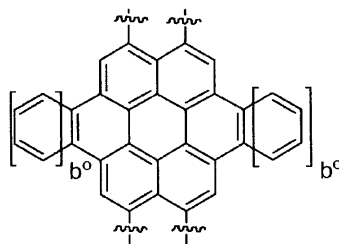
10

20

30

40

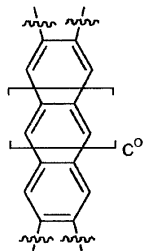
【化 2】



を有し、式中、 b° は、0～3の整数であり得；並びに直線状アセンは以下の式：

10

【化 3】



を有し、式中、 c° は、0～4の整数であり得る]を有するリレンなどの多環式芳香族炭化水素を含み得る。縮合環部分は、本明細書において開示されているように置換されてもよい。

20

【0023】

本明細書において、「ハロ」または「ハロゲン」は、フルオロ、クロロ、プロモ、またはヨードを言及する。

【0024】

本明細書において、「オキソ」は、二重結合した酸素（すなわち、 $=O$ ）を言及する。

【0025】

本明細書において、「アルキル」は、直鎖状または分岐鎖状飽和炭化水素基を言及する。アルキル基の例としては、メチル（Me）、エチル（Et）、プロピル（例えば、*n*-プロピルおよびイソプロピル）、ブチル（例えば、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル）、ペンチル基（例えば、*n*-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル）、およびヘキシル基などが挙げられる。様々な実施形態において、アルキル基は、1～40個の炭素原子（すなわち、 C_{1-40} アルキル基）、例えば、1～20個の炭素原子（すなわち、 C_{1-20} アルキル基）などを有し得る。いくつかの実施形態において、アルキル基は、1～6個の炭素原子を有し得、さらに「低級アルキル基」と呼ばれることがある。低級アルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル（例えば、*n*-プロピルおよびイソプロピル）、およびブチル基（例えば、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル）が挙げられる。いくつかの実施形態において、アルキル基は、本明細書において説明されるように置換されてもよい。アルキル基は、一般的に、他のアルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基によって置換されない。

30

40

【0026】

本明細書において、「ハロアルキル」は、1つ以上のハロゲン置換基を有するアルキル基を言及する。様々な実施形態において、ハロアルキル基は、1～40個の炭素原子（すなわち、 C_{1-40} ハロアルキル基）、例えば、1～20個の炭素原子（すなわち、 C_{1-20} ハロアルキル基）などを有し得る。ハロアルキル基の例としては、 CF_3 、 C_2F_5 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CCl_3 、 $CHCl_2$ 、 CH_2Cl 、 C_2Cl_5 などが挙げられる。ペルハロアルキル基、すなわち、すべての水素原子がハロゲン原子で置き換えられているアルキル基（例えば、 CF_3 および C_2F_5 など）は、「ハロアルキル」の定義内に含まれる。例えば、 C_{1-40} ハロアルキル基は、式： $-C_zH_{2z+1-t}X^0_t$ [式中、 X^0 は、各場合において

50

、F、Cl、Br、またはIであり、zは、1～40の整数であり、並びにtは、1～81の整数であり、ただし、tは、 $2z + 1$ 以下である」を有し得る。ペルハロアルキル基ではないハロアルキル基は、本明細書において説明されるように置換されてもよい。

【0027】

本明細書において、「アルコキシ」は、-O-アルキル基を言及する。アルコキシ基の例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ（例えば、n-プロポキシおよびイソプロポキシ）、t-ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ基などが挙げられるが、これらに限定されない。-O-アルキル基におけるアルキル基は、本明細書において説明されるように置換されてもよい。

【0028】

本明細書において、「アルキルチオ」は、-S-アルキル基（場合によって、-S(O)_w-アルキルとして表現され得るが、この場合、wは0である）を言及する。アルキルチオ基の例としては、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ（例えば、n-プロピルチオおよびイソプロピルチオ）、t-ブチルチオ、ペンチルチオ、ヘキシルチオ基などが挙げられるが、これらに限定されない。-S-アルキル基におけるアルキル基は、本明細書において説明されるように置換されてもよい。

【0029】

本明細書において、「アリールアルキル」は、-アルキル-アリール基を言及し、この場合、アリールアルキル基は、アルキル基を介して、定義された化学構造に共有結合している。アリールアルキル基は、-Y-C₆₋₁₄アリール基の定義内であり、この場合、Yは、本明細書において定義される通りである。アリールアルキル基の例としては、ベンジル基（-CH₂-C₆H₅）が挙げられる。アリールアルキル基は、場合により置換されていてもよく、すなわち、アリール基および/またはアルキル基が、本明細書において開示されるように置換されてもよい。

【0030】

本明細書において、「アルケニル」は、1つ以上の炭素-炭素二重結合を有する直鎖状または分枝鎖状アルキル基を言及する。アルケニル基の例としては、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ブタジエニル、ペンタジエニル、ヘキサジエニル基などが挙げられる。1つ以上の炭素-炭素二重結合は、内部にあってもよく（例えば、2-ブテンなど）、または末端にあってもよい（例えば、1-ブテンなど）。様々な実施形態において、アルケニル基は、2～40個の炭素原子（すなわち、C₂₋₄₀アルケニル基）、例えば、2～20個の炭素原子（すなわち、C₂₋₂₀アルケニル基）などを有し得る。いくつかの実施形態において、アルケニル基は、本明細書において説明されるように置換されてもよい。アルケニル基は、一般的に別のアルケニル基、アルキル基、またはアルキニル基で置換されない。

【0031】

本明細書において、「アルキニル」は、1つ以上の炭素-炭素三重結合を有する直鎖状または分枝鎖状アルキル基を言及する。アルキニル基の例としては、エチニル、プロビニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニルなどが挙げられる。1つ以上の炭素-炭素三重結合は、内部にあってもよく（例えば、2-ブチンなど）、または末端にあってもよい（例えば、1-ブチンなど）。様々な実施形態において、アルキニル基は、2～40個の炭素原子（すなわち、C₂₋₄₀アルキニル基）、例えば、2～20個の炭素原子（すなわち、C₂₋₂₀アルキニル基）などを有し得る。いくつかの実施形態において、アルキニル基は、本明細書において説明されるように置換されてもよい。アルキニル基は、一般的に、別のアルキニル基、アルキル基、またはアルケニル基で置換されない。

【0032】

本明細書において、「シクロアルキル」は、環化したアルキル、アルケニル、およびアルキニル基を含む非芳香族炭素環基を言及する。様々な実施形態において、シクロアルキル基は、3～24個の炭素原子、例えば、3～20個の炭素原子（例えば、C₃₋₁₄シクロアルキル基）などを有し得る。シクロアルキル基は、単環式（例えば、シクロヘキシル

10

20

30

40

50

）または多環式（例えば、縮合環、架橋環、および／またはスピロ環系を有する）であり得、この場合、炭素原子は、環系の内側または外側に位置している。シクロアルキル基における任意の好適な環の部位は、定義された化学構造に共有結合してもよい。シクロアルキル基の例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、シクロヘプタトリエニル、ノルボルニル、ノルピニル、ノルカリル、アダマンチル、およびスピロ〔４．５〕デカニル基、並びにそれらの同族体、異性体などが挙げられる。いくつかの実施形態において、シクロアルキル基は、本明細書において説明されるように置換されてもよい。

【００３３】

本明細書において、「ヘテロ原子」は、炭素または水素以外の任意の元素の原子を言及し、そのような元素として、例えば、窒素、酸素、ケイ素、硫黄、リン、およびセレンが挙げられる。

【００３４】

本明細書において、「シクロヘテロアルキル」は、O、S、Se、N、P、およびSiから選択される少なくとも１個の環ヘテロ原子（例えば、O、S、およびN）を有し、並びに場合により１つ以上の二重結合または三重結合を有してもよい非芳香族シクロアルキル基を言及する。シクロヘテロアルキル基は、３～２４個の環原子、例えば、３～２０個の環原子（例えば、３～１４員環シクロヘテロアルキル基）などを有し得る。シクロヘテロアルキル環における１個以上のN、P、S、またはSe原子（例えば、NまたはS）は、酸化されてもよい（例えば、モルホリンのN-酸化物、チオモルホリンのS-酸化物、チオモルホリンのS，S-二酸化物）。いくつかの実施形態において、シクロヘテロアルキル基の窒素原子またはリン原子は、置換基、例えば、水素原子、アルキル基、または本明細書で説明されるような他の置換基を有し得る。シクロヘテロアルキル基は、１つ以上のオキソ基、例えば、オキソピペリジル、オキソオキサゾリジル、ジオキソ-（１H，３H）-ピリミジル、オキソ-２（１H）-ピリジルなども有し得る。シクロヘテロアルキル基の例としては、特に、モルホリニル、チオモルホリニル、ピラニル、イミダゾリジニル、イミダゾリニル、オキサゾリジニル、ピラゾリジニル、ピラゾリニル、ピロリジニル、ピロリニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチオフェニル、ピペリジニル、ピペラジニルなどが挙げられる。いくつかの実施形態において、シクロヘテロアルキル基は、本明細書で説明されるように置換されてもよい。

【００３５】

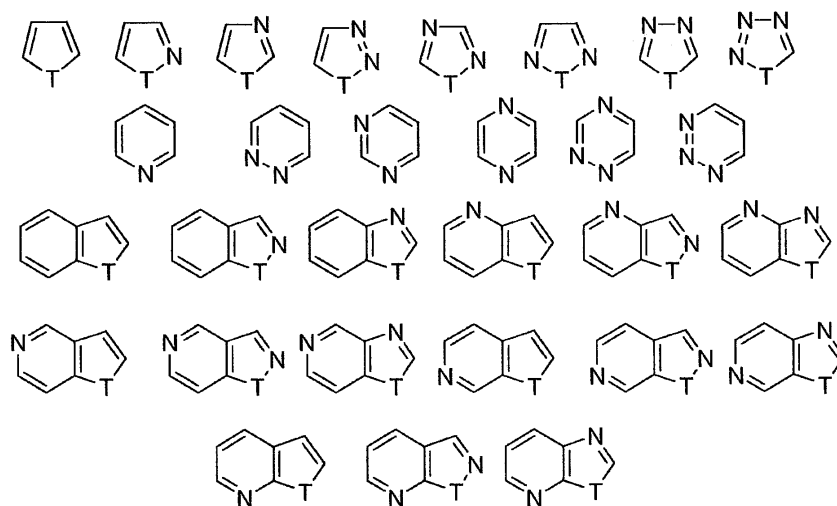
本明細書において、「アリール」は、芳香族単環式炭化水素環系または２つ以上の芳香族炭化水素環が一緒に縮合している（すなわち、共通の結合を有している）かまたは少なくとも１つの芳香族単環式炭化水素環が１つ以上のシクロアルキルおよび／またはシクロヘテロアルキル環に縮合している多環系を言及する。アリール基は、その環系に６～２４個の炭素原子を有し得（例えば、C₆₋₂₀アリール基）、その中に複数の縮合環を含んでもよい。いくつかの実施形態において、多環式アリール基は、８～２４個の炭素原子を有し得る。アリール基における任意の好適な環の部位は、定義された化学構造に共有結合してもよい。芳香族炭素環のみを有するアリール基の例としては、フェニル、１-ナフチル（二環）、２-ナフチル（二環）、アントラセニル（三環）、フェナントレニル（三環）、ペンタセニル（五環）などの基が挙げられる。少なくとも１つの芳香族炭素環が１つ以上のシクロアルキルおよび／またはシクロヘテロアルキル環に縮合している多環系の例としては、特に、シクロペンタンのベンゾ誘導体（すなわち、５，６-二環式シクロアルキル／芳香族環系であるインダニル基）、シクロヘキサン（すなわち、６，６-二環式シクロアルキル／芳香族環系であるテトラヒドロナフチル基）、イミダゾリン（すなわち、５，６-二環式シクロヘテロアルキル／芳香族環系であるベンズイミダゾリニル基）、およびピラン（すなわち、６，６-二環式シクロヘテロアルキル／芳香族環系であるクロメニル基）が挙げられる。アリール基の他の例としては、ベンゾジオキサニル基、ベンゾジオキソリル基、クロマニル基、インドリニル基などが挙げられる。いくつかの実施形態にお

いて、アリール基は、本明細書において説明されるように置換されてもよい。いくつかの実施形態において、アリール基は、1つ以上のハロゲン置換基を有していてもよく、その場合、「ハロアリール」基と呼ばれ得る。ペルハロアリール基、すなわち、すべての水素原子がハロゲン原子で置き換えられているアリール基（例えば、 $-C_6F_5$ ）は、「ハロアリール」の定義内に含まれる。特定の実施形態において、アリール基は、別のアリール基で置換されており、その場合、ビアリール基と呼ばれ得る。ビアリール基における各アリール基は、本明細書において開示されるように置換されてもよい。

【0036】

本明細書において、「ヘテロアリール」は、酸素（O）、窒素（N）、硫黄（S）、ケイ素（Si）、およびセレン（Se）から選択される少なくとも1つの環ヘテロ原子を含有する芳香族単環系、あるいは環系中に存在する環の少なくとも1つが芳香族であり、かつ少なくとも1つの環ヘテロ原子を含有する多環系を言及する。多環式ヘテロアリール基としては、一緒に縮合している2つ以上のヘテロアリール環を有するもの、並びに1つ以上の芳香族炭素環、非芳香族炭素環、および/または非芳香族シクロヘテロアルキル環に縮合している少なくとも1つの単環式ヘテロアリール環を有するものが挙げられる。ヘテロアリール基は、全体として、例えば5～24個の環原子を有し得、並びに1～5個の環ヘテロ原子を含有し得る（すなわち、5～20員環ヘテロアリール基）。ヘテロアリール基は、結果として安定な構造が生じるように、任意のヘテロ原子または炭素原子において、定義された化学構造に結合してもよい。一般的にヘテロアリール環は、O-O、S-S、またはS-O結合を含有していない。しかしながら、ヘテロアリール基における1個以上のN原子またはS原子は、酸化されていてもよい（例えば、ピリジンのN-酸化物、チオフェンのS-酸化物、チオフェンのS, S-二酸化物）。ヘテロアリール基の例としては、例えば、以下：

【化4】



[式中、Tは、O、S、NH、N-アルキル、N-アリール、N-(アリールアルキル)（例えば、N-ベンジル）、 SiH_2 、 SiH （アルキル）、 Si （アルキル）₂、 SiH （アリールアルキル）、 Si （アリールアルキル）₂、または Si （アルキル）（アリールアルキル）である] に示すような5員環もしくは6員環単環系および5～6員環の二環系が挙げられる。そのようなヘテロアリール環の例としては、ピロリル、フリル、チエニル、ピリジル、ピリミジル、ピリダジニル、ピラジニル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピラゾリル、イミダゾリル、イソチアゾリル、チアゾリル、チアジアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、インドリル、イソインドリル、ベンゾフリル、ベンゾチエニル、キノリル、2-メチルキノリル、イソキノリル、キノキサリル、キナゾリル、ベンゾトリアゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンズイソチア

ゾリル、ベンズイソオキサゾリル、ベンズオキサジアゾリル、ベンズオキサゾリル、シンノリニル、1H-インダゾリル、2H-インダゾリル、インドリジニル、イソベンゾフィリル、ナフチリジニル、フタラジニル、プテリジニル、プリニル、オキサゾロピリジニル、チアゾロピリジニル、イミダゾピリジニル、フロピリジニル、チエノピリジニル、ピリドピリミジニル、ピリドピラジニル、ピリドピリダジニル、チエノチアゾリル、チエノオキサゾリル、チエノイミダゾリル基などが挙げられる。ヘテロアリール基のさらなる例としては、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインドリル、テトラヒドロキノリニル、ベンゾチエノピリジニル、ベンゾフロピリジニル基などが挙げられる。いくつかの実施形態において、ヘテロアリール基は、本明細書において説明されるように置換されてもよい。

【0037】

本教示の化合物は、2つの他の部分と共有結合を形成することが可能な連結基として本明細書において定義される「二価の基」を含み得る。例えば、本教示の化合物は、二価の C_{1-20} アルキル基、例えば、メチレン基など；二価の C_{2-20} アルケニル基、例えば、ビニレン基など；二価の C_{2-20} アルキニル基、例えば、エチニレン基など；二価の C_{6-14} アリール基、例えば、フェニレン基など；二価の3~14員環シクロヘテロアルキル基、例えば、ピロリジレンなど；または、二価の5~14員環ヘテロアリール基、例えば、チオフェニレン基など；を含み得る。

【0038】

置換基のすべての一般的な分類を反映する何百種もの最も一般的な置換基の電子供与性または電子求引性が、特定され、定量化され、公開されている。電子供与性および電子求引性の最も一般的な定量化は、ハメット 値によって表される。水素のハメット 値はゼロであり、一方で、他の置換基は、それらの電子求引性または電子供与性に直接関連して正または負に増加したハメット 値を有する。負のハメット 値を有する置換基は、電子供与性であると考えられ、一方で、正のハメット 値を有する置換基は、電子求引性であると考えられる。多くの一般的な置換基のハメット 値が一覧されている *Lang e ' s Handbook of Chemistry*, 12th ed., McGraw Hill, 1979, pp. 3-134~3-138の表3~12を参照されたく、なお、該文献が参考として本明細書で援用される。

【0039】

「電子受容基」という用語は、本明細書において、「電子アクセプター」および「電子求引基」と同義的に使用され得ることは理解されるべきである。特に、「電子求引基」(「EWG」)または「電子受容基」または「電子アクセプター」は、仮に水素原子が分子内の同じ位置を占めた場合にそのような水素原子が求引するであろうよりも、電子を自身へと求引しやすい官能基を言及する。電子求引基の例としては、これらに限定されるわけではないが、ハロゲンもしくはハロ(例えば、F、Cl、Br、I)、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-S(R^0)_2^+$ 、 $-N(R^0)_3^+$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-SO_3R^0$ 、 $-SO_2NHR^0$ 、 $-SO_2N(R^0)_2$ 、 $-COOH$ 、 $-COR^0$ 、 $-COOR^0$ 、 $-CONHR^0$ 、 $-CON(R^0)_2$ 、 C_{1-40} ハロアルキル基、 C_{6-14} アリール基、および5~14員環電子欠乏性ヘテロアリール基が挙げられ、この場合、 R^0 は、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、 C_{2-20} アルキニル基、 C_{1-20} ハロアルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、 C_{6-14} アリール基、 C_{3-14} シクロアルキル基、3~14員環シクロヘテロアルキル基、および5~14員環ヘテロアリール基であり、それぞれ場合により、本明細書で説明されるように置換されてもよい。例えば、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、 C_{2-20} アルキニル基、 C_{1-20} ハロアルキル基、 C_{1-20} アルコキシ基、 C_{6-14} アリール基、 C_{3-14} シクロアルキル基、3~14員環シクロヘテロアルキル基、および5~14員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により、1~5つの小さな電子求引基、例えば、F、Cl、Br、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-S(R^0)_2^+$ 、 $-N(R^0)_3^+$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-SO_3R^0$ 、 $-SO_2NHR^0$ 、 $-SO_2N(R^0)_2$ 、 $-COOH$ 、 $-COR^0$ 、 $-COOR^0$ 、 $-CONHR^0$ 、および $-CON(R^0)_2$ などで置換されてもよい。

【0040】

「電子供与基」という用語は、本明細書において、「電子ドナー」と同義的に使用され得ることは理解されるべきである。特に、「電子供与基」または「電子ドナー」は、仮に水素原子が分子内の同じ位置を占めた場合にそのような水素原子が供与するであろうよりも、電子を隣接する原子へ供与しやすい官能基を言及する。電子供与基の例としては、 $-OH$ 、 $-OR^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^0$ 、 $-N(R^0)_2$ 、および電子豊富な5～14員環ヘテロアリール基が挙げられ、この場合、 R^0 は、 $C_{1\sim 20}$ アルキル基、 $C_{2\sim 20}$ アルケニル基、 $C_{2\sim 20}$ アルキニル基、 $C_{6\sim 14}$ アリール基、または $C_{3\sim 14}$ シクロアルキル基である。

【0041】

様々な非置換ヘテロアリール基が、電子豊富（または - 過剰）または電子欠乏（または - 不足）として説明され得る。そのような分類は、ベンゼンにおける炭素原子の平均電子密度と比較した場合の、各環原子の平均電子密度に基づいている。電子豊富な系の例としては、1個のヘテロ原子を有する5員環ヘテロアリール基、例えば、フラン、ピロール、およびチオフェンなど；およびそれらのベンゾ縮合したもの、例えば、ベンゾフラン、ベンゾピロール、およびベンゾチオフェンなどが挙げられる。電子不足の系の例としては、1個以上のヘテロ原子を有する6員環ヘテロアリール基、例えば、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、およびピリミジンなど；並びにそれらのベンゾ縮合したもの、例えば、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、シンノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、フェナントリジン、アクリジン、およびプリンなどが挙げられる。混合ヘテロ芳香環は、環の1個以上のヘテロ原子のタイプ、数、および位置に応じて、いずれかのクラスに属し得る。なお、Katritzky, A. R. and Lagowski, J. M., *Heterocyclic Chemistry* (John Wiley & Sons, New York, 1960)を参照のこと。

【0042】

本明細書の様々な箇所に、置換基が、群または範囲において開示されている。該記載は、そのような群および範囲の要素のあらゆる個々の副次的組み合わせを含むことが特に意図されている。例えば、「 $C_{1\sim 6}$ アルキル」という用語は、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 $C_{1\sim C_6}$ 、 $C_1\sim C_5$ 、 $C_1\sim C_4$ 、 $C_1\sim C_3$ 、 $C_1\sim C_2$ 、 $C_2\sim C_6$ 、 $C_2\sim C_5$ 、 $C_2\sim C_4$ 、 $C_2\sim C_3$ 、 $C_3\sim C_6$ 、 $C_3\sim C_5$ 、 $C_3\sim C_4$ 、 $C_4\sim C_6$ 、 $C_4\sim C_5$ 、および $C_5\sim C_6$ アルキルを個々に開示することが特に意図されている。その他の例として、0～40の整数は、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、および40を個々に開示することが特に意図されており、並びに1～20の整数は、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、および20を個々に開示することが特に意図されている。さらなる例として、「場合により、1～5つの置換基で置換されてもよい」という語句は、0、1、2、3、4、5、0～5、0～4、0～3、0～2、0～1、1～5、1～4、1～3、1～2、2～5、2～4、2～3、3～5、3～4、および4～5つの置換基を有し得る化学基を個々に開示することが特に意図されている。

【0043】

本明細書において説明される化合物は、不斉原子（キラル中心とも呼ばれる）を有し得、並びにいくつかの化合物は、2つ以上の不斉原子または不斉中心を有し得、したがって、それらは光学異性体（エナンチオマー）およびジアステレオマー（幾何異性体）を生じ得る。本教示は、そのような光学異性体およびジアステレオマー、並びにそれらのそれぞれ分離されたエナンチオメリックまたはジアステレオメリックに純粋な異性体（例えば、（+）または（-）立体異性体）およびそれらのラセミ混合物、並びにエナンチオマーおよびジアステレオマーの他の混合物を含んでいる。いくつかの実施形態において、光学異性体は、例えば、キラル分離、ジアステレオメリックな塩の形成、速度論的分離、および不斉合成を含む当業者に既知の標準的な手法により、エナンチオメリックに濃縮された形態またはエナンチオメリックに純粋な形態において得ることができる。本教示は、アルケ

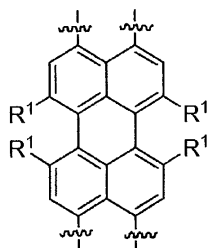
ニル部分を有する化合物（例えば、アルケンおよびイミン）のシス異性体およびトランス異性体も包含する。本教示の化合物は、純粋な形態におけるすべての可能な位置異性体並びにそれらの混合物も包含することも理解されるべきである。いくつかの実施形態において、本化合物の製造は、そのような異性体を、当業者に既知の標準的な分離方法、例えば、カラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、擬似移動床クロマトグラフィー、および高性能液体クロマトグラフィーの1つ以上を用いて分離する工程を含み得る。しかしながら、位置異性体の混合物は、本明細書で説明されているように、および/または当業者に既知であるように、本教示のそれぞれの個別の位置異性体の使用と同様に使用され得る。

【0044】

10

具体的に言及されていない限り、1つの位置異性体についての表現は、任意の他の位置異性体および任意の位置異性体混合物を含むことが特に想到される。例えば、本教示のペリレンベースの化合物は、それらの純粋な形態における任意のペリレン誘導体またはそれらの混合物を含み得、この場合、ペリレン誘導体は、1、2、3、4、5、6、7、または8つの置換基で置換されてもよい。具体的には、ペリレン誘導体は、以下の部分：

【化5】

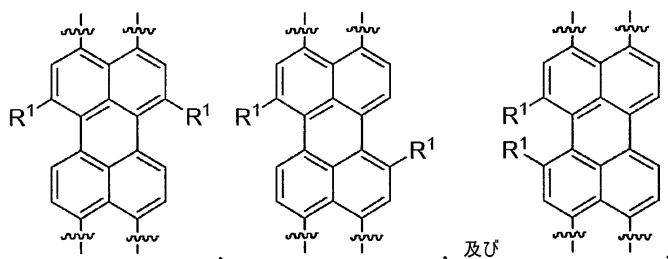


20

[式中、 R^1 は、各場合において、独立して、Hまたは置換基（例えば、電子求引基または脱離基）であり得る] を有する化合物を含み得る。さまざまな実施形態において、 R^1 基のうちの2つはHであり得、他の2つの R^1 基は、独立して、電子求引基または脱離基であり得る。したがって、 R^1 基のうちの2つがHであり、かつ他の2つが独立して電子求引基または脱離基であるような実施形態において、本教示の化合物は、以下の式：

【化6】

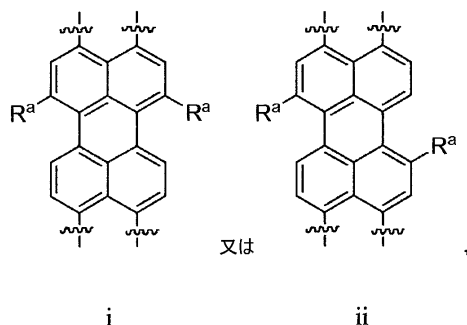
30



を有する位置異性体を有し得る。特定の実施形態において、本教示の化合物は、以下の式 i または i i :

40

【化 7】



10

〔式中、 R^a は本明細書において定義された通りであり、例えば、ハロゲン（例えば、 Br ）または CN である〕あるいはそれらの混合物を有する化合物を含み得る。さらに、具体的に言及されていない限り、1つの位置異性体についての表現は、任意の他の位置異性体および任意の位置異性体混合物を含むことが特に想到される。したがって、例えば、式 i の化合物の使用は、式 ii の化合物（逆もまた同様に）並びに式 i および ii の化合物の混合物を含む。

【0045】

本明細書において、「脱離基」（「LG」）は、例えば、置換反応または脱離反応の結果、安定した種として脱離し得る電荷を有する原子または電荷を有しない原子（または原子団）を言及する。脱離基の例としては、これらに限定されるわけではないが、ハロゲン（例えば、 Cl 、 Br 、 I ）、アジド（ N_3 ）、チオシアネート（ SCN ）、ニトロ（ NO_2 ）、シアネート（ CN ）、水（ H_2O ）、アンモニア（ NH_3 ）、およびスルホネート基（例えば、 OSO_2-R 、この場合、 R は、それぞれ、場合により C_{1-10} アルキル基および電子求引基から独立して選択される1～4つの基で置換されてもよい C_{1-10} アルキル基または C_{6-14} アリール基であり得る）、例えば、トシレート（トルエンスルホネート、 OTs ）、メシレート（メタンスルホネート、 OMs ）、プロシレート（ p -プロモベンゼンスルホネート、 OBs ）、ノシレート（4-ニトロベンゼンスルホネート、 ONs ）、およびトリフレート（トリフルオロメタンスルホネート、 OTf ）が挙げられる。

20

【0046】

本明細書において、「 p 型半導体材料」または「ドナー」材料は、主要な電流または電荷キャリアとして正孔を有する半導体材料を言及する。いくつかの実施形態において、 p 型半導体材料が基材上に堆積されると、約 $10^{-5} cm^2/Vs$ を超える正孔移動度が提供され得る。電界効果デバイスの場合、 p 型半導体は、約10より大きい電流 on/off 比も示し得る。

30

【0047】

本明細書において、「 n 型半導体材料」または「アクセプター」材料は、主要な電流または電荷キャリアとして電子を有する半導体材料を言及する。いくつかの実施形態において、 n 型半導体材料が基材上に堆積されると、約 $10^{-5} cm^2/Vs$ を超える電子移動度が提供され得る。電界効果デバイスの場合、 n 型半導体は、約10より大きい電流 on/off 比も示し得る。

40

【0048】

本明細書において、「移動度」は、電荷キャリア、例えば、 p 型半導体材料の場合は正孔（または正電荷の単位体）、 n 型半導体材料の場合は電子（または負電荷の単位体）が電界の影響下において材料を通過する速度の測定値を言及する。このパラメータは、デバイスの構造に応じて変わり、電界効果デバイスまたは空間電荷制限電流測定を用いて測定され得る。

【0049】

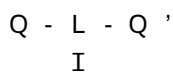
本明細書において、化合物がある期間にわたって、周囲条件、例えば、空気、周囲温度、および湿度に晒されても、化合物のキャリア移動度または還元電位が、およそ初期測定

50

値に維持される場合、化合物は、「環境安定的」または「周囲条件において安定的」であると考えられ得る。例えば、化合物が、空気、湿度、および温度を含む周囲条件に、3日間、5日間、または10日間晒された後でも、そのキャリア移動度または還元電位が、初期の値から20%を超えて、または10%を超えて変化しない場合、該化合物は、環境安定的として説明され得る。

【0050】

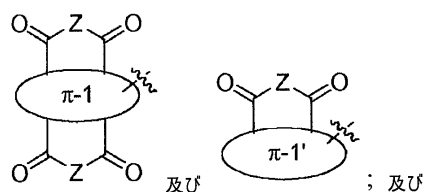
一態様において、本教示は、以下の式I：



[式中、

QおよびQ'は、独立して、

【化8】



から選択され；並びに

Lは結合基であり；

この場合、 $\pi-1$ および $\pi-1'$ は、独立して、場合により1～8個の R^a 基で置換されてもよい縮合環部分であり；

Zは、各場合において、a) O、b) S、c) NR^b 、d) $\text{C}(\text{O})$ 、およびe) CR^c R^d から選択され；

R^a は、各場合において、a) ハロゲン、b) $-\text{CN}$ 、c) $-\text{NO}_2$ 、d) $-\text{OR}^f$ 、e) $-\text{SR}^f$ 、f) $-\text{NR}^g\text{R}^h$ 、g) $-\text{N}(\text{O})\text{R}^g\text{R}^h$ 、h) $-\text{S}(\text{O})_m\text{R}^g$ 、i) $-\text{S}(\text{O})_m\text{OR}^g$ 、j) $-\text{S}(\text{O})_m\text{NR}^g\text{R}^h$ 、k) $-\text{C}(\text{O})\text{R}^g$ 、l) $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^f$ 、m) $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^g\text{R}^h$ 、n) $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^g\text{R}^h$ 、o) $-\text{SiH}_3$ 、p) $-\text{SiH}(\text{C}_{1-20}\text{アルキル})_2$ 、q) $-\text{SiH}_2(\text{C}_{1-20}\text{アルキル})$ 、r) $-\text{Si}(\text{C}_{1-20}\text{アルキル})_3$ 、s) C_{1-20} アルキル基、t) C_{2-20} アルケニル基、u) C_{2-20} アルキニル基、v) C_{1-20} ハロアルキル基、w) $-\text{Y}-\text{C}_{3-14}$ シクロアルキル基、x) $-\text{Y}-\text{C}_{6-14}$ アリール基、y) $-\text{Y}-3\sim 14$ 員環シクロヘテロアルキル基、またはz) $-\text{Y}-5\sim 14$ 員環ヘテロアリール基であり、この場合、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、 C_{2-20} アルキニル基、 C_{3-14} シクロアルキル基、 C_{6-14} アリール基、3～14員環シクロヘテロアルキル基、および5～14員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により、1～4つの R^i 基で置換されていてもよく；

R^b は、各場合において、a) H、b) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ 、c) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{CH}_3$ 、d) $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^f$ 、e) $-\text{C}(\text{O})\text{R}^g$ 、f) $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^g\text{R}^h$ 、g) $-\text{C}(\text{S})\text{OR}^f$ 、h) $-\text{C}(\text{S})\text{R}^g$ 、i) $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^g\text{R}^h$ 、j) $-\text{S}(\text{O})_m\text{R}^g$ 、k) $-\text{S}(\text{O})_m\text{OR}^g$ 、l) C_{1-20} アルキル基、m) C_{2-20} アルケニル基、n) C_{2-20} アルキニル基、o) C_{1-20} アルコキシ基、p) $-\text{Y}-\text{C}_{3-14}$ シクロアルキル基、q) $-\text{Y}-\text{C}_{6-14}$ アリール基、r) $-\text{Y}-3\sim 14$ 員環シクロヘテロアルキル基、またはs) $-\text{Y}-5\sim 14$ 員環ヘテロアリール基であり、この場合、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、 C_{2-20} アルキニル基、 C_{1-20} アルコキシ基、 C_{3-14} シクロアルキル基、 C_{6-14} アリール基、3～14員環シクロヘテロアルキル基、および5～14員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により1～4個の R^i 基で置換されていてもよく；

R^c および R^d は、各場合において、独立して、a) H、b) ハロゲン、c) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ 、d) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{CH}_3$ 、e) C_{1-20} アルコキシ基、f) C_{1-20} アルキル基、g) C_{2-20} アルケニル基、h) C_{2-20} アルキニル基、i) $-\text{Y}-\text{C}_{3-14}$

10

20

30

40

50

シクロアルキル基、j) - Y - C₆₋₁₄アリール基、k) - Y - 3 ~ 14員環シクロヘテロアルキル基、またはl) - Y - 5 ~ 14員環ヘテロアリール基であり、この場合、それぞれのC₁₋₂₀アルキル基、C₂₋₂₀アルケニル基、C₂₋₂₀アルキニル基、C₃₋₁₄シクロアルキル基、C₆₋₁₄アリール基、3 ~ 14員環シクロヘテロアルキル基、および5 ~ 14員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により1 ~ 4つのRⁱ基で置換されていてもよく；

R^fは、各場合において、a) H、b) - C(O)R^g、c) - C(O)NR^gR^h、d) - C(S)R^g、e) - C(S)NR^gR^h、f) C₁₋₂₀アルキル基、g) C₂₋₂₀アルケニル基、h) C₂₋₂₀アルキニル基、i) C₃₋₁₄シクロアルキル基、j) C₆₋₁₄アリール基、k) 3 ~ 14員環シクロヘテロアルキル基、またはl) 5 ~ 14員環ヘテロアリール基であり、この場合、C₁₋₂₀アルキル基、C₂₋₂₀アルケニル基、C₂₋₂₀アルキニル基、C₃₋₁₄シクロアルキル基、C₆₋₁₄アリール基、3 ~ 14員環シクロヘテロアルキル基、および5 ~ 14員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により1 ~ 4つのRⁱ基で置換されていてもよく；

R^gおよびR^hは、各場合において、独立して、a) H、b) - OH、c) - SH、d) - S(O)₂OH、e) - C(O)OH、f) - C(O)NH₂、g) - C(S)NH₂、h) - OC₁₋₁₀アルキル、i) - C(O) - C₁₋₂₀アルキル、j) - C(O) - OC₁₋₂₀アルキル、k) - C(S)N(C₁₋₂₀アルキル)₂、l) - C(S)NH - C₁₋₂₀アルキル、m) - C(O)NH - C₁₋₂₀アルキル、n) - C(O)N(C₁₋₂₀アルキル)₂、o) - S(O)_m - C₁₋₂₀アルキル、p) - S(O)_m - OC₁₋₂₀アルキル、q) C₁₋₂₀アルキル基、r) C₂₋₂₀アルケニル基、s) C₂₋₂₀アルキニル基、t) C₁₋₂₀アルコキシ基、u) C₃₋₁₄シクロアルキル基、v) C₆₋₁₄アリール基、w) 3 ~ 14員環シクロヘテロアルキル基、またはx) 5 ~ 14員環ヘテロアリール基であり、この場合、C₁₋₂₀アルキル基、C₂₋₂₀アルケニル基、C₂₋₂₀アルキニル基、C₃₋₁₄シクロアルキル基、C₆₋₁₄アリール基、3 ~ 14員環シクロヘテロアルキル基、および5 ~ 14員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により1 ~ 4個のRⁱ基で置換されていてもよく；

Rⁱは、各場合において、a) ハロゲン、b) - CN、c) - NO₂、d) オキソ、e) - OH、f) - NH₂、g) - NH(C₁₋₂₀アルキル)、h) - N(C₁₋₂₀アルキル)₂、i) - N(C₁₋₂₀アルキル) - C₆₋₁₄アリール、j) - N(C₆₋₁₄アリール)₂、k) - S(O)_mH、l) - S(O)_m - C₁₋₂₀アルキル、m) - S(O)₂OH、n) - S(O)_m - OC₁₋₂₀アルキル、o) - S(O)_m - OC₆₋₁₄アリール、p) - CHO、q) - C(O) - C₁₋₂₀アルキル、r) - C(O) - C₆₋₁₄アリール、s) - C(O)OH、t) - C(O) - OC₁₋₂₀アルキル、u) - C(O) - OC₆₋₁₄アリール、v) - C(O)NH₂、w) - C(O)NH - C₁₋₂₀アルキル、x) - C(O)N(C₁₋₂₀アルキル)₂、y) - C(O)NH - C₆₋₁₄アリール、z) - C(O)N(C₁₋₂₀アルキル) - C₆₋₁₄アリール、aa) - C(O)N(C₆₋₁₄アリール)₂、ab) - C(S)NH₂、ac) - C(S)NH - C₁₋₂₀アルキル、ad) - C(S)N(C₁₋₂₀アルキル)₂、ae) - C(S)N(C₆₋₁₄アリール)₂、af) - C(S)N(C₁₋₂₀アルキル) - C₆₋₁₄アリール、ag) - C(S)NH - C₆₋₁₄アリール、ah) - S(O)_mNH₂、ai) - S(O)_mNH(C₁₋₂₀アルキル)、aj) - S(O)_mN(C₁₋₂₀アルキル)₂、ak) - S(O)_mNH(C₆₋₁₄アリール)、al) - S(O)_mN(C₁₋₂₀アルキル) - C₆₋₁₄アリール、am) - S(O)_mN(C₆₋₁₄アリール)₂、an) - SiH₃、ao) - SiH(C₁₋₂₀アルキル)₂、ap) - SiH₂(C₁₋₂₀アルキル)、ar) - Si(C₁₋₂₀アルキル)₃、as) C₁₋₂₀アルキル基、at) C₂₋₂₀アルケニル基、au) C₂₋₂₀アルキニル基、av) C₁₋₂₀アルコキシ基、aw) C₁₋₂₀アルキルチオ基、ax) C₁₋₂₀ハロアルキル基、ay) C₃₋₁₄シクロアルキル基、az) C₆₋₁₄アリール基、ba) 3 ~ 14員環シクロヘテロアルキル基、またはbb) 5 ~ 14員環ヘテロアリール基であり；

Yは、各場合において、a) 二価のC₁₋₂₀アルキル基、b) 二価のC₁₋₂₀ハロアルキ

10

20

30

40

50

ル基、または c) 共有結合であり ;

m は、各場合において、0、1、または 2 であり ; 並びに

q は、各場合において、1 ~ 20 の整数である] を有するビス多環式化合物を提供する。

【0051】

様々な実施形態において、 -1 および $-1'$ のそれぞれは、場合により 1 ~ 8 つの R^a 基で置換されてもよいペリレン部分であり得、この場合、 R^a は、本明細書において定義される通りである。いくつかの実施形態において、ペリレン部分の 1 つ以上の CH または CR^a 基は、SiH、SiR^a、N、または P などのヘテロ原子で置き換えられていてもよく、この場合、 R^a は、本明細書において定義される通りである。例えば、 -1 および $-1'$ のそれぞれは、場合により独立して 1 ~ 8 つの電子求引基、例えば、F、Cl、Br、および CN など置換されてもよいペリレン部分であり得る。他の実施形態において、 -1 および / または $-1'$ は、ペリレン部分、ナフタレン部分、コロネン部分、およびアントラセン部分から独立して選択される縮合環部分であり得、それぞれ場合により独立して 1 ~ 8 つの R^a 基で置換されていてもよく、および / または場合により独立して SiH、SiR^a、N、または P などのヘテロ原子によって置き換えられてもよい 1 つ以上の CH または CR^a 基を含み得、この場合、 R^a は本明細書において定義される通りである。

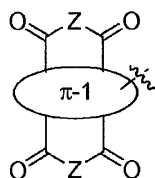
10

【0052】

特定の実施形態において、Q および Q' は、独立して、

20

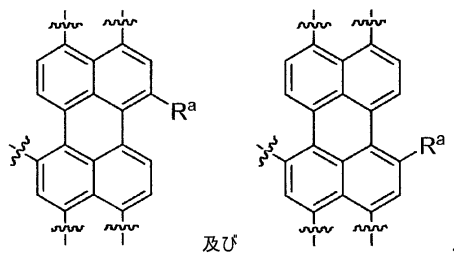
【化 9】



[式中、 -1 は、

【化 10】

30



であり、この場合、Z および R^a は本明細書において定義される通りである] であり得る。

40

【0053】

様々な実施形態において、Q および Q' は、無水物 (すなわち、Z は O である) またはイミド (すなわち、Z は NR^b である) であり得る。Q および Q' がイミドである実施形態において、 R^b は、H または置換基であり得、この場合、置換基は、改善された所望の特性を化合物全体に付与し得る。例えば、1 つ以上の電子求引部分、または電子供与部分を含む特定の置換基は、化合物の電子特性を調整し得、一方で、1 つ以上の脂肪族鎖を含む置換基は、有機溶媒中での化合物の溶解性を改善し得る。したがって、様々な実施形態において、 R^b は、H、 $-(CH_2CH_2O)_qH$ 、 $-(CH_2CH_2O)_q-CH_3$ 、 $-C(O)R^g$ 、 $-C(O)NR^gR^h$ 、 $-S(O)_mR^g$ 、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、 C_{2-20} アルキニル基、 C_{1-20} アルコキシ基、 $-Y-C_{3-14}$ シクロアルキル基、-

50

Y - C₆₋₁₄アリール基、- Y - 3 ~ 14員環シクロヘテロアルキル基、または - Y - 5 ~ 14員環ヘテロアリール基から選択され得、この場合、C₁₋₂₀アルキル基、C₂₋₂₀アルケニル基、C₂₋₂₀アルキニル基、C₁₋₂₀アルコキシ基、C₃₋₁₄シクロアルキル基、C₆₋₁₄アリール基、3 ~ 14員環シクロヘテロアルキル基、および5 ~ 14員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により1 ~ 4つのRⁱ基で置換されていてもよく、m、q、R^g、R^h、Rⁱ、およびYは、本明細書において定義される通りである。いくつかの実施形態において、R^bは、各場合において、H、- (CH₂CH₂O)_qH、- (CH₂CH₂O)_q-CH₃、- C(O)R^g、- C(O)NR^gR^h、または - S(O)_mR^gであり得、この場合、m、q、R^g、およびR^hは、本明細書において定義される通りである。いくつかの実施形態において、R^bは、各場合において、C₁₋₂₀アルキル基、C₂₋₂₀アルケニル基、C₂₋₂₀アルキニル基、- Y - C₃₋₁₄シクロアルキル基、- Y - C₆₋₁₄アリール基、- Y - 3 ~ 14員環シクロヘテロアルキル基、および - Y - 5 ~ 14員環ヘテロアリール基から選択され得、この場合、C₁₋₂₀アルキル基、C₂₋₂₀アルケニル基、C₂₋₂₀アルキニル基、C₃₋₁₄シクロアルキル基、C₆₋₁₄アリール基、3 ~ 14員環シクロヘテロアルキル基、および5 ~ 14員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により1 ~ 4つのRⁱ基で置換されていてもよく、YおよびRⁱは、本明細書において定義される通りである。特定の実施形態において、R^bは、各場合において、C₁₋₂₀アルキル基、C₂₋₂₀アルケニル基、およびC₂₋₂₀アルキニル基から選択され得、この場合、C₁₋₂₀アルキル基、C₂₋₂₀アルケニル基、およびC₂₋₂₀アルキニル基のそれぞれは、場合により、1 ~ 4つのRⁱ基で置換されていてもよく、Rⁱは本明細書において定義される通りである。例えば、R^bは、各場合において、場合により1 ~ 4つのRⁱ基で置換されてもよいC₁₋₂₀アルキル基であり得、この場合、Rⁱは本明細書において定義される通りである。特定の実施形態において、R^bは、各場合において、メチル基、エチル基、直鎖状または分岐鎖状プロピル基、直鎖状または分岐鎖状ブチル基、直鎖状または分岐鎖状ペンチル基、直鎖状または分岐鎖状ヘキシル基、直鎖状または分岐鎖状ヘプチル基、または直鎖状または分岐鎖状オクチル基であり得る。例えば、R^bは、各場合において、ヘキシル基（メチルペンチル基などを含む）、ヘプチル基、またはオクチル基（エチルヘキシル基などを含む）であり得る。

【0054】

様々な実施形態において、Lは、場合により置換されてもよい1 ~ 6つのC₆₋₂₂アリールまたは5 ~ 22員環ヘテロアリール基を含む結合基であり、この場合、各基は、同一であってもまたは異なってもよい。様々な実施形態において、Lは、a) - (Ar¹)_n-、b) - (Ar²)_n-、c) - (Ar¹)_n- (Ar²)_n- (Ar¹)_n-、およびd) - (Ar²)_n- (Ar¹)_n- (Ar²)_n-であり得、この場合

Ar¹は、各場合において、独立して、5員環または6員環アリール基またはヘテロアリール基であり、それぞれは、場合により1 ~ 4つのRⁱ基で置換されていてもよく；

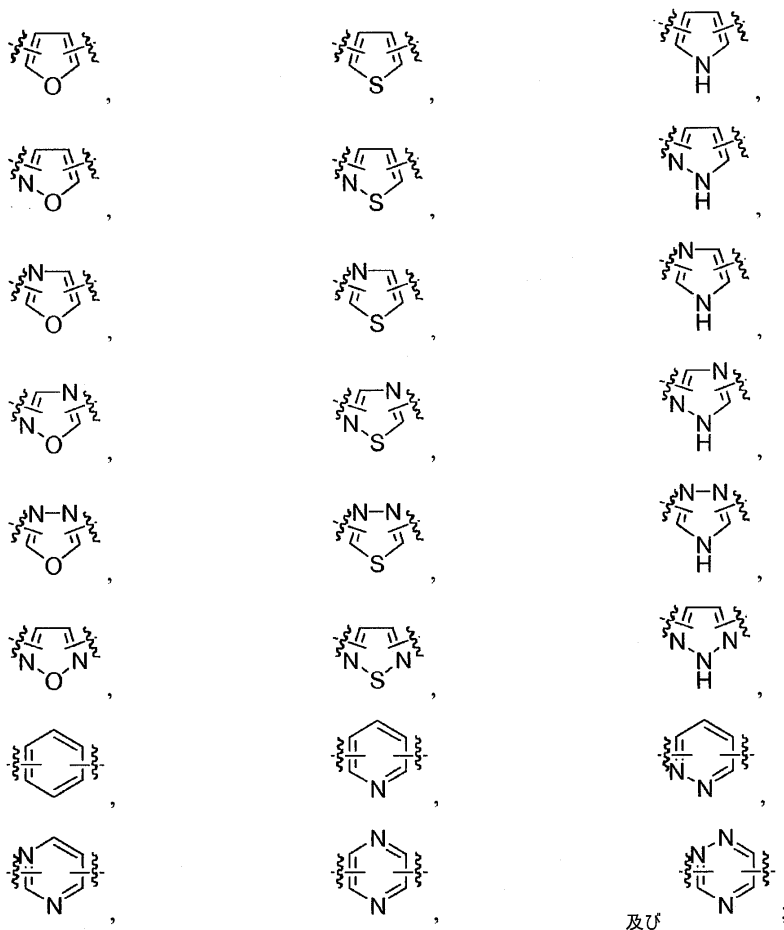
Ar²は、各場合において、独立して、多環式の8 ~ 22員環アリール基またはヘテロアリール基であり、それぞれは、場合により1 ~ 12つのRⁱ基で置換されていてもよく；

n、n'、およびn''は、独立して、1、2、3、4、5、6であり；並びにRⁱは、本明細書において定義される通りである。

【0055】

いくつかの実施形態において、Ar¹は、各場合において、独立して、

【化 1 1】



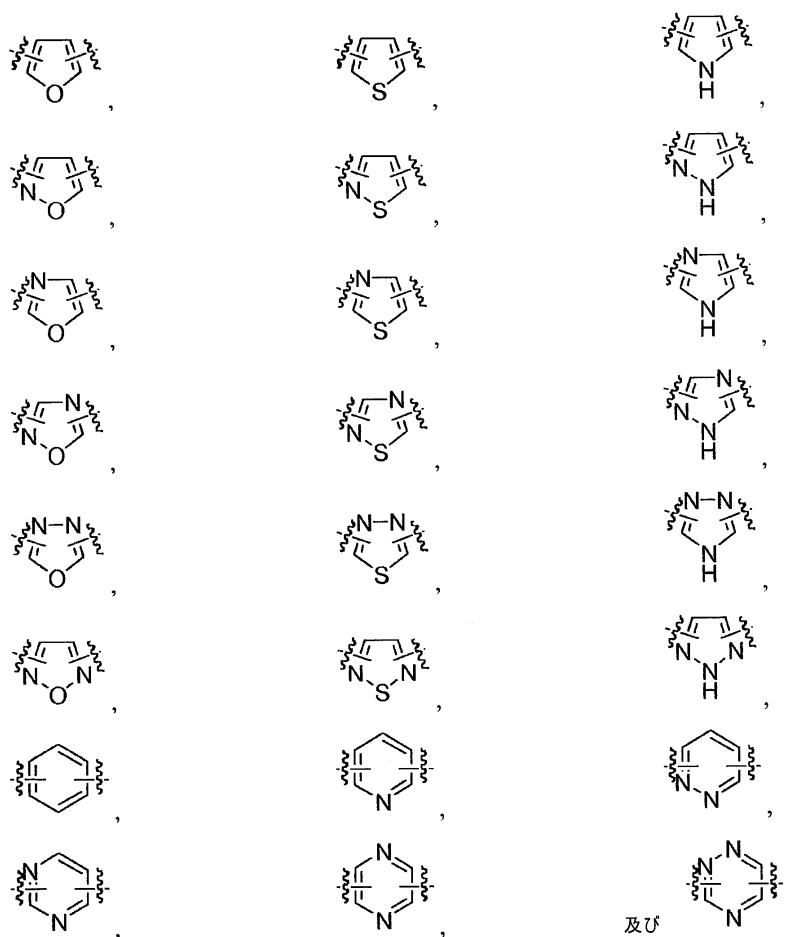
及び

から選択され得、それぞれ場合により 1 ~ 4 つの R^i 基で置換されていてもよく、この場合、 R^i は、本明細書で定義される通りである。例えば、 Ar^1 は、各場合において、独立して、フェニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イソチアゾリル基、チアゾリル基、1, 2, 4 - チアジアゾリル基、1, 3, 4 - チアジアゾリル基、および 1, 2, 5 - チアジアゾリル基から選択され得、この場合、これらの基のそれぞれは、場合により、ハロゲン、-CN、オキソ基、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、 C_{1-6} ハロアルキル基、 NH_2 、 $NH(C_{1-6} \text{ アルキル})$ 、および $N(C_{1-6} \text{ アルキル})_2$ から独立して選択される 1 ~ 4 つの置換基で置換されてもよい。特定の実施形態において、 Ar^1 は、各場合において、独立して、チエニル基、イソチアゾリル基、チアゾリル基、1, 2, 4 - チアジアゾリル基、1, 3, 4 - チアジアゾリル基、1, 2, 5 - チアジアゾリル基、フェニル基、およびピロリル基から選択され得、この場合、これらの基のそれぞれは、場合により、ハロゲン、-CN、オキソ基、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、 C_{1-6} ハロアルキル基、 NH_2 、 $NH(C_{1-6} \text{ アルキル})$ 、および $N(C_{1-6} \text{ アルキル})_2$ から独立して選択される 1 ~ 2 つの置換基で置換されてもよい。いくつかの実施形態において、1 つ以上の Ar^1 基は、非置換であり得る。いくつかの実施形態において、 $-(Ar^1)_n$ - および $-(Ar^1)_n$ - は、1 つ以上のチエニル基、イソチアゾリル基、チアゾリル基、1, 2, 4 - チアジアゾリル基、1, 3, 4 - チアジアゾリル基、および / または 1, 2, 5 - チアジアゾリル基を含み得、この場合、これらの基のそれぞれは、場合により 1 ~ 2 つの C_{1-6} アルキル基で置換されてもよい。

【0056】

いくつかの実施形態において、 Ar^2 は、各場合において、以下：

【化 1 2】



10

20

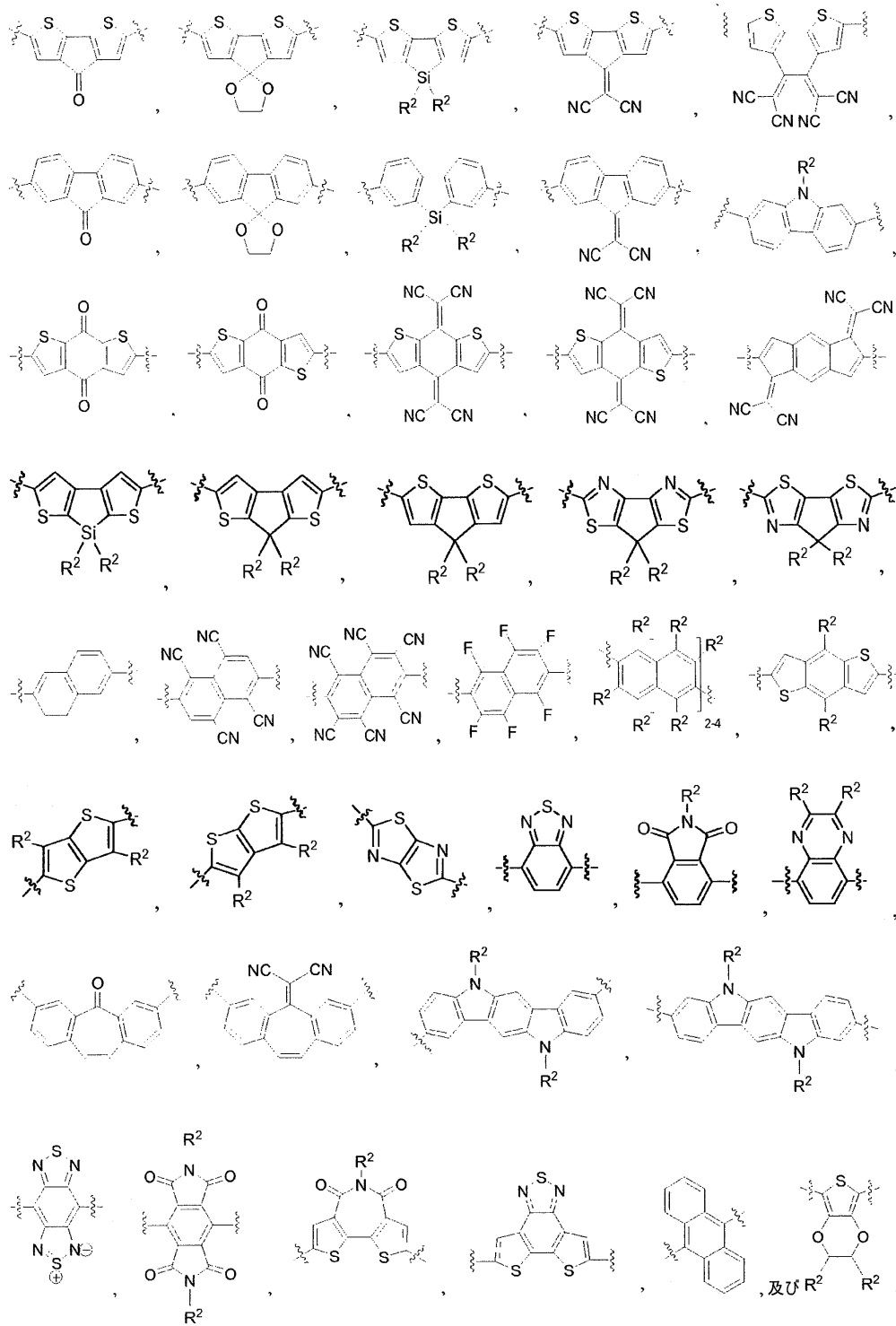
から選択される部分に縮合している 1 つ以上のフェニル基、チエニル基、またはチアゾリル基を含む場合により置換されてもよい多環式の 8 ~ 22 員環アリール基またはヘテロアリール基から独立して選択され得る。

30

【0057】

例えば、Ar²は、

【化 1 3】



[式中、R²は、各場合において、独立してHまたはRⁱであり、Rⁱは、本明細書において定義される通りである] から選択され得る。特定の実施形態において、Lは、

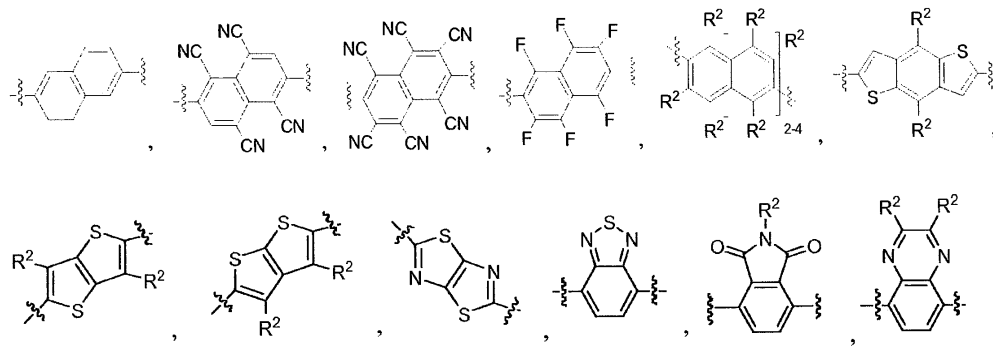
10

20

30

40

【化 1 4】



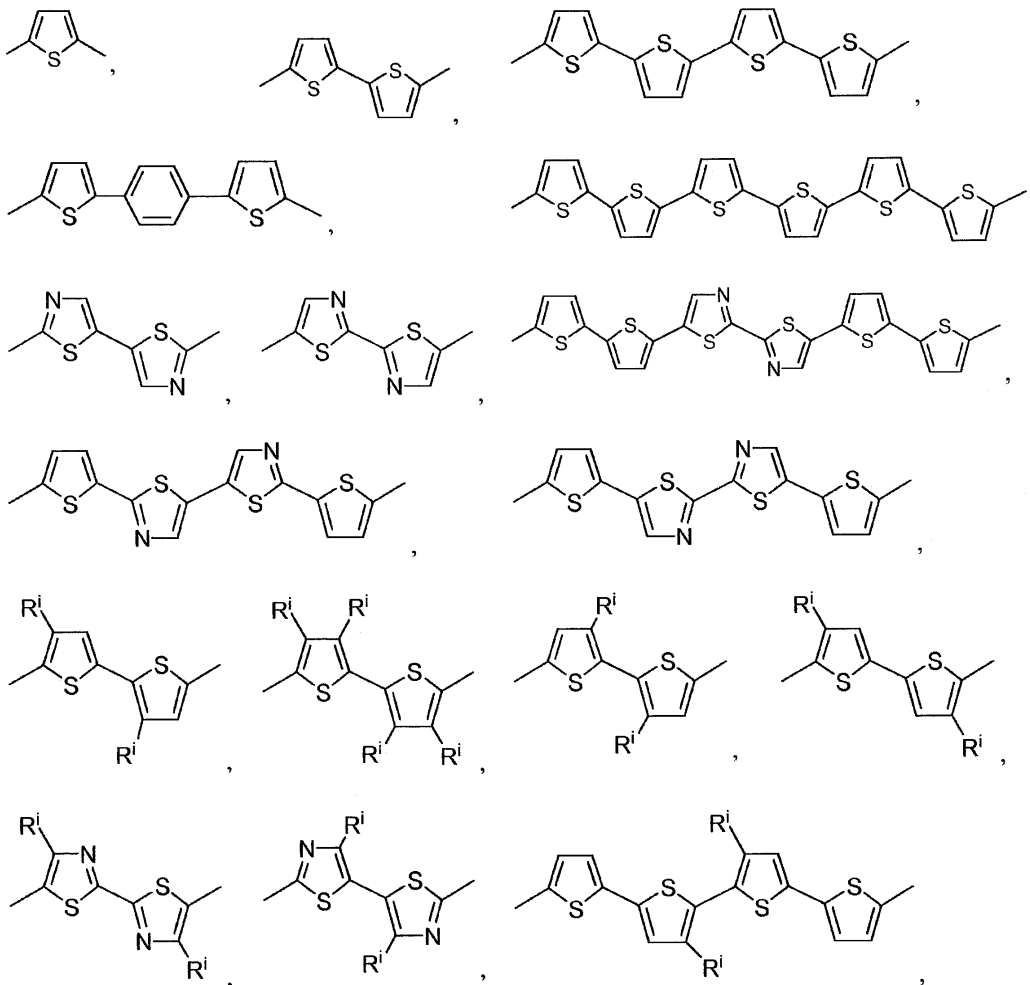
10

【式中、 R^2 は、本明細書において定義される通りである】から選択され得る。

【0058】

特定の実施形態において、Lは、 $-(Ar^1)_n-$ であり得、並びに、

【化 1 5】



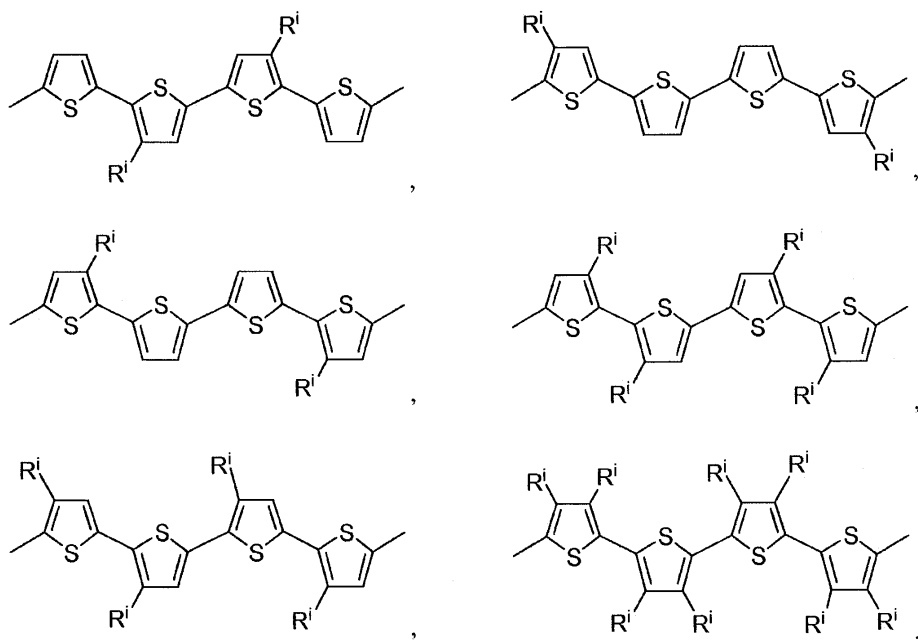
20

30

40

【0059】

【化 16】



10

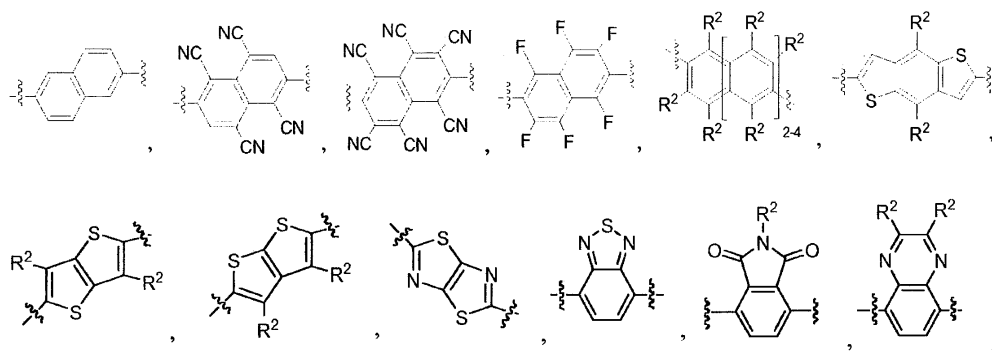
20

[式中、 R^i は、本明細書において定義される通りである] から選択され得る。

【 0060】

特定の実施形態において、 L は、 $-(Ar^2)-$ であり得、この場合、 Ar^2 は、本明細書において定義される通りである。例えば、 L は、

【化 17】



30

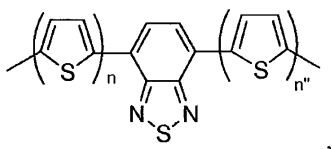
[式中、 R^2 は、本明細書において定義される通りである] から選択され得る。

【 0061】

特定の実施形態において、 L は、 $-(Ar^1)_n-(Ar^2)-(Ar^1)_{n'}$ であり得、この場合、 Ar^1 、 Ar^2 、 n 、および n' は、本明細書において定義される通りである。例えば、 L は、

40

【化 18】



50

[式中、 n および n' のそれぞれは、1または2である] であり得る。

【 0 0 6 2 】

いくつかの実施形態において、 L は、 $A - B - A'$ または $B - A - B'$ で表される結合基であり得、この場合、

A および A' は独立して、a) 二価の C_{1-20} アルキル基、b) 二価の C_{2-20} アルケニル基、c) 二価の C_{2-20} アルキニル基、d) 二価の C_{1-20} ハロアルキル基、e) 二価の C_{1-20} アルコキシ基、およびf) 共有結合から選択され、この場合、a) ~ e) のそれぞれは、場合により、1 ~ 4つの R^i 基で置換されていてもよく；

B および B' は、独立して、a) $-O-$ 、b) $-S-$ 、c) $-NR^e-$ 、d) $-C(O)-$ 、e) $-C(O)O-$ 、f) $-OC(O)-$ 、g) $-C(O)NR^e-$ 、h) $-NR^eC(O)-$ 、i) 二価の C_{3-14} シクロアルキル基、j) 二価の C_{6-14} アリール基、k) 二価の3 ~ 14員環シクロヘテロアルキル基、l) 二価の5 ~ 14員環ヘテロアリール基、およびm) 共有結合から選択され、この場合、i) ~ l) のそれぞれは、場合により1 ~ 4つの R^i 基で置換されていてもよく；

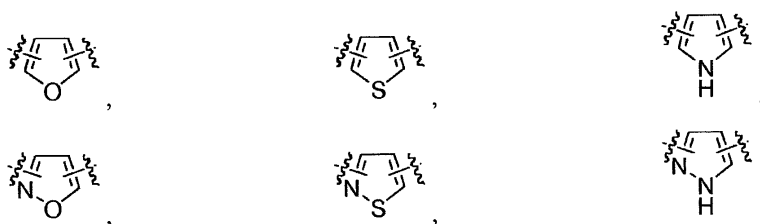
この場合、 R^e は、a) H 、b) C_{1-6} アルキル基、c) C_{6-14} アリール基、またはd) $-C_{1-6}$ アルキル- C_{6-14} アリール基であり、 C_{1-6} アルキル基および C_{6-14} アリール基のそれぞれは、場合により1 ~ 4つの R^i 基で置換されていてもよく；並びに

R^i は、本明細書において定義される通りである。

【 0 0 6 3 】

特定の実施形態において、 B および B' は独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^e-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)NR^e-$ 、 $-NR^eC(O)-$ 、および共有結合から選択され得、この場合、 R^e は、本明細書において定義される通りである。様々な実施形態において、 B および B' は独立して、二価の C_{3-14} シクロアルキル基、二価の C_{6-14} アリール基、二価の3 ~ 14員環シクロヘテロアルキル基、および二価の5 ~ 14員環ヘテロアリール基から選択され得、この場合、二価の C_{3-14} シクロアルキル基、二価の C_{6-14} アリール基、二価の3 ~ 14員環シクロヘテロアルキル基、および二価の5 ~ 14員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により1 ~ 4つの R^i 基で置換されていてもよく、 R^i は、本明細書において定義される通りである。いくつかの実施形態において、 B および B' は独立して、 C_{6-14} アリール基、二価の5 ~ 14員環ヘテロアリール基、および共有結合から選択され得、この場合、二価の C_{6-14} アリール基および二価の5 ~ 14員環ヘテロアリール基のそれぞれは、場合により1 ~ 4つの R^i 基で置換されていてもよく、 R^i は、本明細書において定義される通りである。例えば、 B および B' は、独立して、二価の C_{6-14} アリール基および二価の5 ~ 14ヘテロアリール基から選択され、二価の C_{6-14} アリール基および二価の5 ~ 14ヘテロアリール基は、

【 化 1 9 】



【 0 0 6 4 】

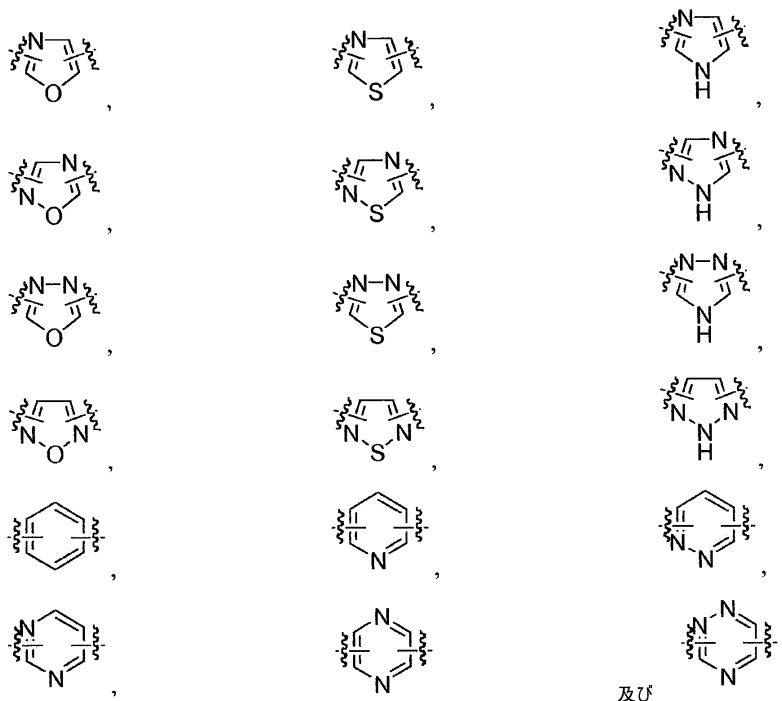
10

20

30

40

【化 20】



10

20

から選択され得、この場合、これらの基のそれぞれは、場合により、フェニル基または5員環もしくは6員環ヘテロアリール基を含む C_{6-14} アリール基または5～14員環ヘテロアリール基に縮合してもよい。特定の実施形態において、BおよびB'は、独立して、チエニル基、フラニル基、ピロリル基、フェニル基、ピリジル基、イソチアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾイソチアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、およびインドリル基から選択され得、それぞれ場合により1～4つの R^i 基で置換されていてもよく、この場合、 R^i は、本明細書において定義される通りである。

【0065】

いくつかの実施形態において、本教示の化合物は対称であり得る。いくつかの実施形態において、本教示の化合物は非対称であり得る。任意の特定の理論に束縛される訳ではないが、特定の化合物における対称性は、そのような化合物の結晶化を容易にし得ると考えられている。したがって、そのような化合物の対称性を調整することによって、結果として得られる半導体の電子特性を調節することができる。したがって、特定の実施形態において、本教示の化合物は、結晶であり得る。特定の実施形態において、本教示は、調節可能な電子特性を有する半導体を提供し得る。例えば、そのような半導体材料の電子特性は、連続的な方式または段階的な方式において変更され得る。

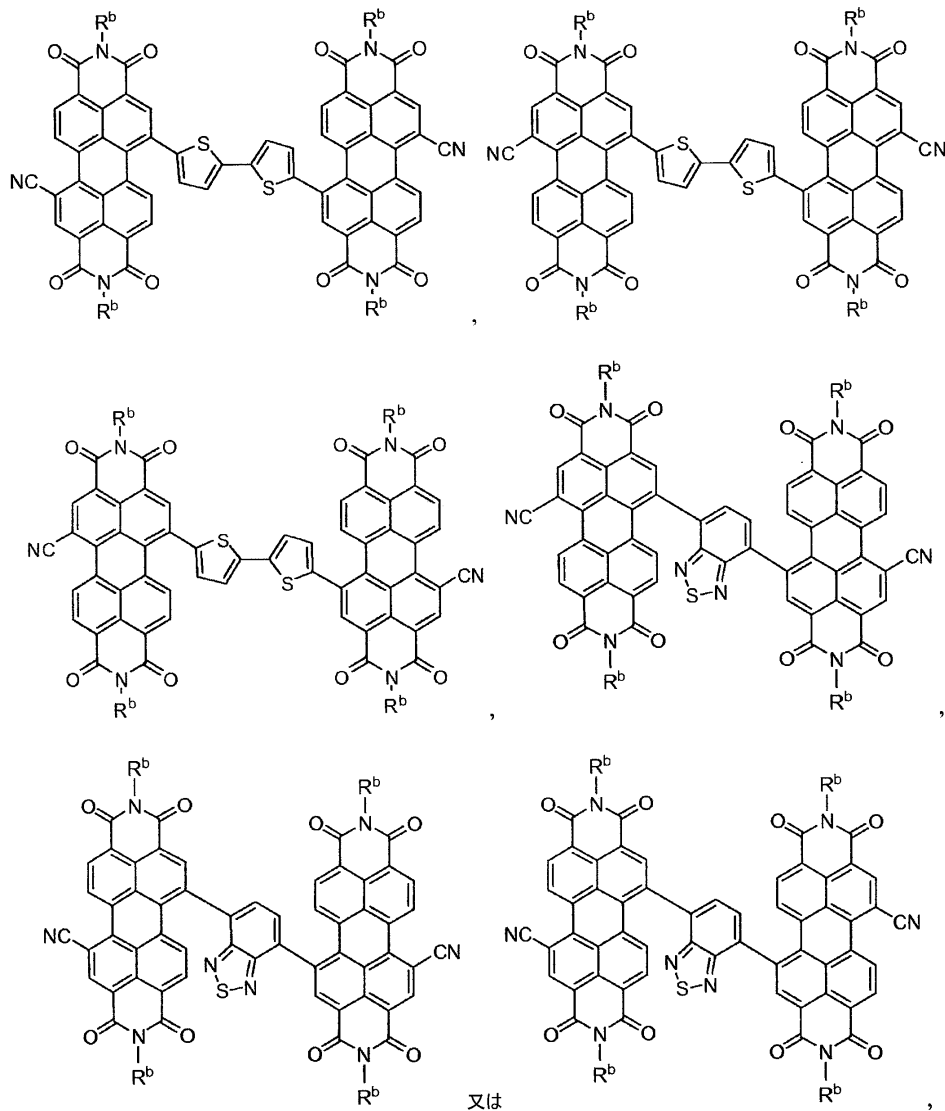
30

【0066】

特定の実施形態において、本教示の化合物は、以下の式：

40

【化 2 1】

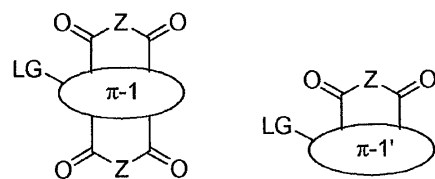


[式中、 R^b は、本明細書において定義される通りである] を有し得る。例えば、 R^b は、直線状（直鎖状）または分枝鎖状 C_{4-20} アルキル基、例えば、 n -オクチル基、 n エチルヘキシル（例えば、2-エチルヘキシル）基、またはメチルペンチル（例えば、1-メチルペンチル）基などであり得る。

【 0 0 6 7 】

別の態様において、本教示は、式 I の化合物を製造する方法を提供する。様々な実施形態において、該方法は、式 I I の化合物、または式 I I I の化合物、あるいはその両方：

【化 2 2】



[式中、

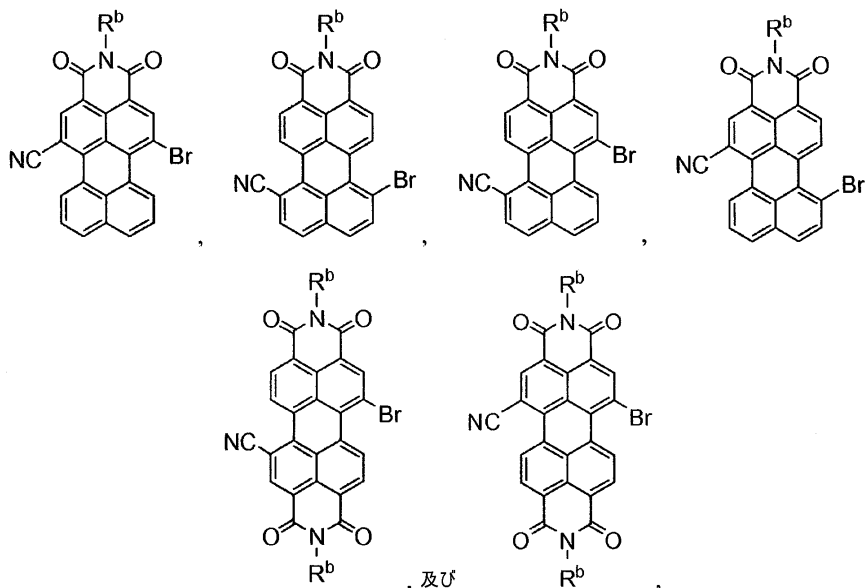
L Gは脱離基であり、並びに

- 1、 - 1'、およびZは、本明細書において定義される通りである]を、カップリング反応に供する工程を含み得る。

【0068】

いくつかの実施形態において、L Gは、各場合において、ハロゲンまたはアジドであり得る。特定の実施形態において、L Gは、各場合において、Cl、Br、またはIなどのハロゲンであり得る。特定の実施形態において、L Gは、各場合において、Brであり得る。したがって、例えば、式IIまたは式IIIの化合物は、独立して、

【化23】



[式中、R^bは、本明細書において定義される通りである]から選択され得る。

【0069】

本教示の化合物は、図1に概要が示されている手順に従い、例えば、図3および4において説明される反応を用いて、図2において説明される手順に類似する手順に従って製造された化合物から、あるいは市販の出発材料もしくは文献において既知の化合物から、または他の容易に製造される中間体を介して、当業者に既知の標準的な合成方法および手順を用いることによって製造され得る。有機分子の製造並びに官能基の転換および操作の標準的な合成方法および手順は、関連する化学文献から、あるいは当該技術分野における標準的な教示書から容易に知ることができる。典型的な、または好ましい処理条件(すなわち、反応温度、時間、反応物のモル比、溶媒、圧力など)が与えられている場合、特に明記されていない限り、他の処理条件も使用することができるということは、理解されるであろう。最適な反応条件は、使用される特定の反応剤または溶媒によって変わり得るが、そのような条件は、通常の最適化手順により当業者によって特定され得る。有機合成の

【0070】

本明細書において説明される方法は、当該技術分野において公知の任意の好適な方法によりモニターすることができる。例えば、生成物の形成は、分光学的方法、例えば、核磁気共鳴分光分析法(NMR、例えば、¹Hまたは¹³Cにより)、赤外分光法(IR)、分光分析法(例えば、UV-可視)、質量分光分析法(MS)、またはクロマトグラフィー、例えば、高圧液体クロマトグラフィー(HPLC)ガスクロマトグラフィー(GC)、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)、または薄層クロマトグラフィー(TLC)などによりモニターすることができる。

【0071】

本明細書において説明される反応または方法は、好適な溶媒中において実施され得、そのような溶媒は、有機合成の当業者によって容易に選択され得る。好適な溶媒は、通常、反応が実施される温度において、すなわち、溶媒が凍結する温度から溶媒が沸騰する温度までの範囲であり得る温度において、反応剤、中間体、および/または生成物に対して実質的に非反応性である。所定の反応は、1種の溶媒中において、または2種以上の溶媒の混合物中において実施され得る。特定の反応段階に応じて、特定の反応段階に対して好適な溶媒を選択することができる。

【0072】

式Iの化合物は、一般的に図1に示される基本的スキームに従って製造することができる。図に示されているように、脱離基Xを含む多環式化合物、すなわち、Q-Xおよび/またはQ'-Xは、結合基Lの前駆体、すなわち、Y-L-Y（この場合、各Yは、脱離基である）とのカップリング反応に供されて、本教示の化合物を提供し得る。本明細書において「カップリング」または「カップリング反応」は、2つ以上の分子が反応して1つの新しい分子を形成する化学反応を言及する。いくつかの実施形態において、カップリング反応は、触媒の不在下において実施され得る。いくつかの実施形態において、カップリング反応は、1種以上の触媒によって促進され得る。カップリング反応の例としては、Castro-Stephensカップリング、Kumadaカップリング、Heckカップリング、Sonogashiraカップリング、Negishiカップリング、Stilleカップリング、Suzukiカップリング、Hiyamaカップリング、Buchardカップリング、Fukuyamaカップリングなどが挙げられる。上記の名前の反応の化学は、Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions (F. Diederich et al. eds., Wiley-VCH, Weinheim, 1998) において説明されており、該文献の開示内容全体が参考としてあらゆる目的のために本明細書で援用される。

【0073】

本教示の化合物は、半導体材料（例えば、組成物および複合体）を製造するために使用され得、それらは、様々な製造物品、構造体、およびデバイスを製造するために使用され得る。いくつかの実施形態において、本教示の1種以上の化合物を組み入れた半導体材料は、n型半導体活性を示し得る。

【0074】

本明細書において開示される特定の実施形態は、一般的な溶媒に可溶であり、並びに周囲条件下において安定（「環境安定的」）であり得るため、本教示は、薄膜半導体、電界効果デバイス、有機発光ダイオード（OLED）、有機光起電素子、光検出器、コンデンサー、およびセンサーなどの電気デバイスの製造および/または使用における加工上および操作上の利点を提供し得る。本明細書において、化合物が溶媒に可溶性であると考えられるのは、溶媒の1mLに少なくとも化合物の0.1mgが溶解し得る場合である。一般的な有機溶媒の例としては、石油エーテル；アセトニトリル；芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、およびメシチレンなど；ケトン、例えば、アセトン、およびメチルエチルケトンなど；エーテル、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ビス（2-メトキシエチル）エーテル、ジエチルエーテル、ジ-イソプロピルエーテル、およびt-ブチルメチルエーテルなど；アルコール、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、およびイソプロピルアルコールなど；脂肪族炭化水素、例えば、ヘキサンなど；エステル、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸イソプロピル、および酢酸ブチルなど；アミド、例えば、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなど；スルホキシド、例えば、ジメチルスルホキシドなど；ハロゲン化脂肪族および芳香族炭化水素、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、およびトリクロロベンゼンなど；並びに環式溶媒、例えば、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、および2-メチピロリドンなどが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

様々な溶液処理法を含む様々な堆積法が、有機エレクトロニクスに使用されている。例えば、印刷エレクトロニクス技術の多くが、インクジェット印刷に集中しており、それは、第一に、この技法が、パターン位置および多層レジストレーションに対して、より良好な制御を提供するためである。インクジェット印刷は、非接触型方法であり、事前に形成されたマスターを必要としないこと（接触型印刷法との比較において）、ならびにインク放出のデジタル制御の利点を提供するものであり、したがって、ドロップオンデマンド印刷を提供する。微量吐出は、それとは別の非接触な印刷方法である。しかしながら、接触型印刷法は、非常に高速なロール・ツー・ロール処理に対して、非常に好適な利点を有する。例示的な接触型印刷法としては、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、フレキシソ印刷、リソグラフィ印刷、パッド印刷、およびマイクロ接触印刷が挙げられるが、これらに限定されない。本明細書において、「印刷」は、インクジェット印刷および微量吐出などの非接触型方法、並びに、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、フレキシソ印刷、リソグラフィ印刷、パッド印刷、およびマイクロ接触印刷などの接触型方法を含む。他の溶液処理法としては、例えば、スピンコーティング、ドロップキャストリング、ゾーンキャストリング、ディップコーティング、ブレードコーティング、または吹き付けが挙げられる。

10

【 0 0 7 6 】

本明細書において開示される化合物を使用して作製される、電子デバイス、光学デバイス、および光電子デバイス、例えば、電界効果トランジスタ（例えば、薄膜トランジスタ）、光起電素子、有機発光ダイオード（OLED）、相補型金属酸化膜半導体（CMOS）、相補型インバータ、Dフリップフロップ、整流器、およびリング発振器を含む、様々な製造物品も、それを製造する方法と同様に本教示の適用範囲内である。

20

【 0 0 7 7 】

したがって、本教示は、さらに、半導体材料を製造する方法を提供する。該方法は、溶媒または溶媒の混合物などの液体媒体に溶解または分散された、本明細書において開示される1種以上の化合物を含む組成物を製造する工程、該組成物を基材上に堆積させて半導体材料前駆体を提供する工程、並びに該半導体前駆体を処理（加熱）して、本明細書において開示される化合物を含む半導体材料（例えば、薄膜半導体）を提供する工程を含み得る。様々な実施形態において、該液体媒体は、有機溶媒、無機溶媒、例えば水などまたはそれらの組み合わせであり得る。いくつかの実施形態において、該組成物はさらに、洗浄剤、分散剤、結着剤、相溶化剤、硬化剤、開始剤、保湿剤、除泡剤、湿潤剤、pH調整剤、殺生物剤および静菌剤から独立して選択される1種以上の添加剤を含み得る。例えば、分散剤、結着剤、相溶化剤、および/または消泡剤として、界面活性剤および/またはポリマー（例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ- -メチルスチレン、ポリイソブテン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレートなど）が含まれ得る。いくつかの実施形態において、堆積工程は、インクジェット印刷および様々な接触型印刷法（例えば、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、パッド印刷、リソグラフィ印刷、フレキシソ印刷、およびマイクロ接触印刷）を含む印刷によって実施され得る。他の実施形態において、堆積工程は、スピンコーティング、ドロップキャストリング、ゾーンキャストリング、ディップコーティング、ブレードコーティング、または吹き付けによって実施され得る。

30

40

【 0 0 7 8 】

本教示は、さらなる製造物品、例えば、本教示の半導体材料を有する複合体並びに基材構成要素および/または誘電性構成要素を含む本明細書において説明される様々なデバイス製造物品などを提供する。基材構成要素は、ドーピングされたシリコン、インジウムスズ酸化物（ITO）、ITOでコーティングされたガラス、ITOでコーティングされたポリイミドもしくは他のプラスチック、単独のアルミニウムもしくは他の金属またはポリマーもしくは他の基材上にコーティングされたアルミニウムもしくは他の金属、ドーピングされたポリチオフェンなどから選択され得る。誘電性構成要素は、無機誘電性材料、例えば、さまざまな酸化物（例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2 ）など有機誘電性材料、

50

例えば、様々なポリマー性材料（例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリハロエチレン、ポリアクリレート）などおよび自己集合化超格子／自己集合化ナノ誘電（SAS／SAND）材料（例えば、Yoon, M-H. et al., PNAS, 102(13): 4678-4682(2005)に記載されており、なお、該文献の開示内容全体が参考として本明細書で援用される）、並びにハイブリッド有機／無機誘電性材料（例えば、米国特許出願第11/642,504号に記載されており、なお、該文献の開示内容全体が参考として本明細書で援用される）から製造され得る。いくつかの実施形態において、誘電性構成要素は、米国特許出願第11/315,076号、同第60/816,952号、および同第60/861,308号に記載されている架橋されたポリマーブレンドを含み得、なお、該出願の開示内容全体が参考として本明細書で援用される。複合体はさらに、1つ以上の電気接点を含み得る。ソース、ドレイン、およびゲート電極用に好適な材料としては、金属（例えば、Au、Al、Ni、Cu）、透明導電性酸化物（例えば、ITO、IZO、ZITO、GZO、GIO、GITO）、および導電性ポリマー（例えば、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT:PSS)、ポリアニリン(PANI)、ポリピロール(PPy)）が挙げられる。本明細書において説明される1つ以上の複合体は、様々な有機電子デバイス、光学デバイス、および光電子デバイス、例えば、有機薄膜トランジスタ(OTFT)、特に、有機電界効果トランジスタ(OFET)、並びにセンサー、コンデンサ、ユニポーラ回路、コンプリメンタリ回路（例えば、インバータ回路）などに組み入れることができる。

10

20

【0079】

本教示の化合物が有用である他の製造物品は、光起電素子または太陽電池である。本教示の化合物は、広範囲の光吸収および／または正に大きくシフトした還元電位を示し得、それらにより、本開示の化合物は上記のような用途に対して望ましくあり得る。したがって、本明細書において説明される化合物は、光起電設計において、隣接するp型半導体材料とpn接合を形成するn型半導体として使用され得る。化合物は、薄膜半導体の形態であり得、これは、基材上に堆積されて複合体を形成し得る。そのようなデバイスにおける本教示の化合物の活用は、当業者の知識の範囲内である。

【0080】

したがって、本教示の別の態様は、本教示の半導体材料を組み入れた有機電界効果トランジスタを製造する方法に関する。本教示の半導体材料は、トップゲート・トップコンタクト型コンデンサ構造、トップゲート・ボトムコンタクト型コンデンサ構造、ボトムゲート・トップコンタクト型コンデンサ構造、およびボトムゲート・ボトムコンタクト型コンデンサ構造などの様々なタイプの有機電界効果トランジスタを製造するために使用され得る。図5は、OFET構造の4つの一般的なタイプ：トップコンタクト・ボトムゲート型構造(a)、ボトムコンタクト・ボトムゲート型構造(b)、ボトムコンタクト・トップゲート型構造(c)、およびトップコンタクト・トップゲート型構造(d)を示している。図5に示されているように、OFETは、誘電層（例えば、図5a、5b、5c、および5dにおいて、それぞれ8、8'、8''、および8'''として示されている）、半導体層（例えば、図5a、5b、5c、および5dにおいて、それぞれ6、6'、6''、および6'''として示されている）、ゲートコンタクト（例えば、図5a、5b、5c、および5dにおいて、それぞれ10、10'、10''、および10'''として示されている）、基材（例えば、図5a、5b、5c、および5dにおいて、それぞれ12、12'、12''、および12'''として示されている）、並びにソース接触およびドレイン接触（例えば、図5a、5b、5c、および5dにおいて、それぞれ2、2'、2''、2'''、4、4'、4''、および4'''として示されている）を含み得る。

30

40

【0081】

特定の実施形態において、OTFTデバイスは、トップコンタクト型幾何学的配置において、誘電体としてSiO₂を用いて、ドーピングされたシリコン基板上に、本化合物に

50

より製造され得る。特定の実施形態において、少なくとも1種の本教示の化合物の組み入れられた活性半導体層は、室温または高温において堆積され得る。他の実施形態において、少なくとも1種の本教示の化合物の組み入れられた活性半導体層は、スピンコーティングまたは本明細書において説明されるような印刷により塗工され得る。トップコンタクト型デバイスでは、金属接点が、シャドーマスクを用いてフィルムの表面にパターン化され得る。

【0082】

以下の実施例は、本教示をさらに説明し、その理解を助けるために提供するものであって、いかなる点においても本発明を限定することを意図するものではない。

【0083】

言及されない限り、すべての試薬は、商業的供給元から購入し、さらなる精製は行わずに使用した。無水テトラヒドロフラン (THF) は、Na / ベンゾフェノンから蒸留した。通常のシュレンク法を用い、言及されない限り、反応は窒素下で実施した。実施例1~4は、本教示の特定の化合物および関連する中間体の調製について説明するものである。特徴データは、場合によって、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、元素分析、および/または電子イオン化/エレクトロスプレーイオン化 (EI / ESI) 質量分光法によって提供する。NMRスペクトルは、Varian Unity Plus 500スペクトロメーター (^1H 、500 MHz; ^{13}C 、125 MHz) により記録した。エレクトロスプレー質量分析は、Thermo Finnegan社製モデルLCQ Advantage質量分析計により実施した。

【0084】

実施例1: 5, 5'-ビス-[N, N'-ビス(1-メチルペンチル)-1-シアノペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)-7-イル]-2, 2'-ピチオフェン(BPDI(1MP)-BT)の調製

工程1. N, N'-ビス(1-メチルペンチル)-1-ブロモ-7-シアノペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)(PDI(1MP)BrCN)

ジメチルホルムアミド(20 mL)中におけるN, N'-ビス(1-メチルペンチル)-1, 7-ジブロモペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)(PDI 1MP-Br₂、1.01 g、1.41 mmol)、およびシアン化銅(I)(CuCN)(0.13 g、1.45 mmol)の混合物を、150 °Cで2時間攪拌した。室温まで冷却した後、該反応混合物にメタノール(40 mL)を加え、濾過により沈殿物を収集し、メタノールで洗浄した。この粗生成物(0.88 g)を、シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより、クロロホルム:ヘキサン(勾配:2:1~4:1(v/v))の混合物を用いて精製し、生成物(0.26 g、0.39 mmol、収率27.7%)として暗赤色の固体を得た。

【0085】

^1H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 9.69 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 9.46 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.97 (s, 1H), 8.91 (s, 1H), 8.77-8.23 (m, 2H), 5.27-5.30 (m, 2H), 2.23 (s, br, 2H), 1.93 (s, br, 2H), 1.58-1.61 (m, 6H), 1.10-1.20 (m, 8H), 0.88 (s, br, 6H); 元素分析 (計算値 C, 67.07; H, 4.87; N, 6.34): 実測値 C, 67.47; H, 5.09; N, 6.42.

【0086】

工程2. BPDI(1MP)-BTの調製

窒素下において、無水トルエン(20 mL)中におけるPDI(1MP)BrCN(305 mg、0.46 mmol)、5, 5'-ビス(トリメチルスタンニル)-2, 2'-ピチオフェン(110 mg、0.22 mmol)、およびジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(Pd(PPh₃)₂Cl₂)(8.1 mg、0.012 mmol)の混合物を、90 °Cで40時間攪拌した。室温まで冷却した後、水(3 mL)中におけるフッ化カリウム(1.5 g)の溶液を加え、結果として得られた混合物を、室温

でさらに2時間撪拌した。該反応混合物を、クロロホルムで抽出し(100 mLで2回)、有機層を収集して、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥して、濃縮した。残留物を、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン:酢酸エチル、勾配100:1~100:3(v/v))により精製して、生成物(221 mg、0.17 mmol、収率74.4%)として暗色固体を得た。

【0087】

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 9.44-9.48 (m, 2H), 8.74-8.89 (m, 2H), 8.73-8.80 (m, 4H), 8.45-8.51 (m, 4H), 7.25-7.30 (m, 4H), 5.19-5.40 (m, 4H), 2.05-2.28 (m, 4H), 1.90-1.98 (m, 4H), 1.52-1.64 (m, 12H), 1.20-1.40 (m, 16H), 0.85-0.98 (m, 12H); 元素分析 (計算値 C, 74.07; 5.15; N, 6.32): 実測値 C, 74.12; H, 5.24; N, 6.18.

10

【0088】

実施例2: 5, 5'-ビス-[N, N'-ビスオクチル-1-シアノペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)-7-イル]-2, 2'-ピチオフエン(BPDI(8)-BT)の調製

工程1. N, N'-ビスオクチル-1-プロモ-7-シアノペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)(PDI(8)BrCN)の調製

ジメチルホルムアミド(50 mL)中におけるN, N'-ビスオクチル-1, 7-ジプロモ-ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)(PDI8-Br₂、2.15 g、2.78 mmol)、およびCuCN(0.25 g、2.79 mmol)の混合物を、150 で2時間撪拌した。室温まで冷却した後、該反応混合物にメタノール(50 mL)を加え、濾過により沈殿物を収集し、メタノールで洗浄した。この粗生成物(1.81 g)を、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー(クロロホルム:ヘキサン、2:1~4:1(v/v))によって精製し、生成物(0.44 g、0.61 mmol、収率22.0%)として暗赤色の固体を得た。

20

【0089】

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 9.68 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 9.45 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.97 (s, 1H), 8.91 (s, 1H), 8.82 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.80 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 4.19-4.23 (m, 4H), 1.74-1.78 (m, 4H), 1.25-1.45 (m, 20H), 0.89 (t, 6H, J = 7.0 Hz); 元素分析 (計算値 C, 68.52; H, 5.61; N, 5.85): 実測値 C, 68.72; H, 5.68; N, 5.81.

30

【0090】

工程2. BPDI(8)-BTの調製

窒素下において、無水トルエン(25 mL)中におけるPDI(8)BrCN(341 mg、0.47 mmol)、5, 5'-ビス(トリメチルスタンニル)-2, 2'-ピチオフエン(116 mg、0.24 mmol)、およびPd(PPh₃)₂Cl₂(7.1 mg、0.010 mmol)の混合物を、90 で44時間撪拌した。室温まで冷却した後、水(3 mL)中におけるフッ化カリウム(1.5 g)を加え、結果として得られた混合物を、室温でさらに2時間撪拌した。該反応混合物を、クロロホルムで抽出し(100 mLで2回)、有機層を収集して、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥して、濃縮した。残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン:酢酸エチル、100:1~100:3(v/v))により精製し、生成物(240 mg、0.17 mmol、収率70.2%)として暗色固体を得た。

40

【0091】

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 9.46-9.52 (m, 2H), 8.89-8.90 (m, 2H), 8.75-8.80 (m, 4H), 8.42-8.52 (m, 4H), 7.25-7.30 (m, 4H), 4.13-4.23 (m, 8H), 1.71-1.80 (m, 8H), 1.20-1.48 (m, 40H), 0.85-0.92 (m, 12H); 元素分析 (計算値 C, 74.97; H, 5.87; N, 5.83): 実測値 C, 74.89; H, 6.01; N, 5.54.

【 0 0 9 2 】

実施例 3 : 5 , 5 ' - ビス - [N , N ' - ビス (2 - エチルヘキシル) - 1 - シアノペリレン - 3 , 4 : 9 , 10 - ビス (ジカルボキシイミド) - 7 - イル] - 2 , 2 ' - ビチオフェン (B P D I (2 E H) - B T) の調製

10

工程 1 . N , N ' - ビス (2 - エチルヘキシル) - 1 - ブロモ - 7 - シアノペリレン - 3 , 4 : 9 , 10 - ビス (ジカルボキシイミド) (P D I (2 E H) B r C N) の調製

ジメチルホルムアミド (45 mL) 中における N , N ' - ビス (2 - エチルヘキシル) - 1 , 7 - ジブロモ - ペリレン - 3 , 4 : 9 , 10 - ビス (ジカルボキシイミド) (P D I 2 E H - B r ₂、1.94 g、2.51 mmol) および CuCN (0.23 g、2.57 mmol) の混合物を、150 で 2 時間撹拌した。室温まで冷却した後、該反応混合物にメタノール (50 mL) を加え、濾過により沈殿物を収集し、メタノールで洗浄した。この粗生成物 (1.66 g) を、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー (クロロホルム : ヘキサン、2 : 1 ~ 4 : 1 (v / v)) により精製して、生成物 (0.38 g、0.53 mmol、収率 21.1%) として暗赤色の固体を得た。

20

【 0 0 9 3 】

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 9.68 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 9.44 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.97 (s, 1H), 8.90 (s, 1H), 8.81 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.78 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 4.13-4.18 (m, 4H), 1.96 (s, br, 2H), 1.10-1.50 (m, 16H), 0.90-1.00 (m, 12H); 元素分析 (計算値 C, 68.52; H, 5.61; N, 5.85): 実測値 C, 68.60; H, 5.53; N, 5.84.

【 0 0 9 4 】

工程 2 . B P D I (2 E H) - B T の調製

窒素下において、無水トルエン (20 mL) 中における P D T (2 E H) B r C N (324 mg、0.45 mmol)、5 , 5 ' - ビス (トリメチルスタンニル) - 2 , 2 ' - ビチオフェン (110 mg、0.23 mmol)、および Pd (PPh₃)₂Cl₂ (6.4 mg、0.009 mmol) の混合物を、90 で 44 時間撹拌した。室温まで冷却した後、水 (3 mL) 中におけるフッ化カリウム (1.5 g) の溶液を加え、結果として得られた混合物を、室温でさらに 2 時間撹拌した。該反応混合物を、クロロホルムで抽出し (100 mL で 2 回)、有機層を収集して、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥して、濃縮した。残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン : 酢酸エチル、100 : 1 ~ 100 : 3 (v / v)) により精製して、生成物 (272 mg、0.19 mmol、収率 83.7%) として暗色固体を得た。

30

【 0 0 9 5 】

40

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 9.45-9.48 (m, 2H), 8.90 (s, 2H), 8.74-8.81 (m, 4H), 8.46-8.52 (m, 4H), 7.25-7.30 (m, 4H), 4.05-4.19 (m, 8H), 1.94-2.00 (m, 4H), 1.25-1.41 (m, 32H), 0.85-0.98 (m, 24H); 元素分析 (計算値 C, 74.97; H, 5.87; N, 5.83): 実測値 C, 75.34; H, 6.04; N, 5.60.

【 0 0 9 6 】

実施例 4 : 5 , 5 ' - ビス - [N , N ' - ビス (1 - メチルペンチル) - 1 - シアノペリレン - 3 , 4 : 9 , 10 - ビス (ジカルボキシイミド) - 7 - イル] - 4 , 7 - ベンゾチアジアゾ - ル (B P D I (1 M P) - B T Z) の調製

ベンゾチアジアゾ - ルジブロモエステル (38 mg、0.098 mmol)、P D I 1

50

M P B r C N (0 . 1 3 g 、 0 . 1 9 m m o l) 、 P d (P P h ₃)₄ (1 3 m g 、 0 . 0 1 1 m m o l) 、 炭酸カリウム水溶液 (2 M 、 4 . 5 m L) 、 a l i q u a t 3 3 6 (2 0 m g) 、 および無水トルエン (6 m L) の混合物を、A r 下において、1 0 5 ° で 4 4 時間攪拌した。室温まで冷却した後、該反応混合物をC H C l₃で抽出した (5 0 m L で 2 回) 。収集した有機層を水で洗浄し、無水N a₂S O₄で乾燥して、ロータリーエバポレーターで濃縮した。結果として得られた残留物を、シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより、溶離液としてC H₂C l₂ (C H₂C l₂ : 酢酸エチル = 1 0 0 : 5 (v / v) への勾配) を用いて精製し、生成物 (4 . 0 m g 、 0 . 0 0 3 1 m m o l 、 収率 3 . 2 %) として橙色 / 赤色固体を得た。

【 0 0 9 7 】

10

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 9.78 (d, 2H, J = 8 Hz), 8.89 (s, 2H), 8.71-8.82 (m, 10H), 5.25-5.34 (m, 4H), 2.18-2.28 (m, 4H), 1.90-2.00 (m, 4H), 1.58-1.68 (m, 12H), 1.20-1.40 (m, 16H), 0.86-0.92 (m, 12H).

【 0 0 9 8 】

実施例 5 : 熱特性

特定のビス多環式化合物 (例えば、二量化ペリレン) の熱特性は、示差走査熱量計によって調べた。B P D I (1 M P) - B T では、吸熱および発熱は、可逆的で容易に再現可能であり、溶融方法および再結晶方法を示す。他の化合物では、不可逆的な熱プロセスが確認された。

20

【 0 0 9 9 】

実施例 6 : 溶解性

モノプロモモノシアノペリレンおよび二量化ペリレンのすべては、処理のために、クロロホルム、キシレン、ジクロロベンゼン、およびアニソールなどの従来の有機溶媒において十分に可溶性である。第 1 表に、6 0 ° でのジクロロベンゼンに対する本教示の特定の化合物の溶解性のデータを示す。

【 0 1 0 0 】

第 1 表

【 表 1 】

30

化合物	溶解性 (mg/mL)
BPDI(2EH)-BT	5.5
BPDI(1MP)-BT	33.9
BPDI(8)-BT	7.8

【 0 1 0 1 】

実施例 7 : トランジスタデバイスの製造およびキャラクタリゼーション

半導体層に本教示の化合物を使用して、ボトムゲート・トップコンタクト型 O F E T を製造した。デバイス基材として、3 0 0 n m の熱成長酸化物を有する最上級グレードの n 型ドーピングされたシリコンウェハー (1 0 0) ((P r o c e s s S p e c i a l t i e s 社) を使用した。これらは、薄膜を堆積させる前に水、メタノールおよびアセトンで洗浄した。S i / S i O₂ 表面のトリメチルシリル官能化は、シリコンウェハーを、室温で窒素下の密閉容器中において一晩ヘキサメチルジシラザン (H M D S) 蒸気に晒すことによって実施した。モノプロモモノシアノペリレンの薄膜は、蒸着およびスピンコーティングにより調製し、二量化ペリレン誘導体の薄膜はスピンコーティングのみで調製した。半導体薄膜の堆積には、様々な溶媒および溶媒混合物を使用することができる。ゲート領域は、オーム接触によって S i 基板への接触を取り、金ソースおよびドレイン接触は、半導体層上へのシャドーマスクを通して蒸着することによって調製した。

40

50

【 0 1 0 2 】

すべての電気測定を周囲雰囲気において実施した。他の有機 F E T との比較を可能にするために、標準的な電界効果トランジスタの式によって移動度 (μ) を計算した。通常の金属 - 絶縁体 - 半導体 F E T (M I S F E T) では、様々な V_G での I_{DS} 対 V_{DS} 曲線に、線形領域および飽和領域が存在する (この場合、 I_{DS} は、ソース - ドレイン飽和電流であり、 V_{DS} は、ソースとドレインの間の電圧であり、 V_G は、ゲート電圧である)。大きな V_{DS} において、電流は飽和し、以下の式：

$$(I_{DS})_{sat} = (WC_i / 2L) \mu (V_G - V_t)^2 \quad (1)$$

によって得られ、この場合、 L および W は、それぞれデバイスのチャンネルの長さおよび幅であり、 C_i は酸化物絶縁体のキャパシタンスであり ($\sim 300 \text{ nm}$ の SiO_2 に対して $\sim 10 \text{ nF} / \text{cm}^2$)、並びに V_t は閾値電圧である。移動度 (μ) は、式 (1) を変形した下記の式：

$$\mu_{sat} = (2 I_{DS} L) / [WC_i (V_G - V_t)^2] \quad (2)$$

により、飽和領域において計算した。閾値電圧 (V_t) は、 V_G 対 $(I_{DS})^{1/2}$ のプロットの線形領域の X 軸切片として予測することができる ($V_{SD} = -100 \text{ V}$ において)。

【 0 1 0 3 】

第 2 a 表および第 2 b 表は、真空蒸着によって (第 2 a 表) および約 $8 \text{ mg} / \text{mL}$ 濃度のクロロホルム溶液からスピンコーティングによって (第 2 b 表)、モノプロモモノシアノペリレンにより製造された特定の O F E T のデバイス特性 (電界効果移動度および電流 on / off 比を含む) を示している。すべての半導体は、デバイスを周囲条件で試験した場合に n チャンネル (電子) 輸送を示す。

【 0 1 0 4 】

第 2 a 表

【表 2】

化合物	移動度 (cm^2/Vs)	電流 On/Off 比	電流 On/Off 比 (0 V)
PDI(8)BrCN	1.78E-02	1.8E+05	1.6E+05
PDI(2EH)BrCN	3.03E-03	7.6E+03	6.7E+03
PDI(1MP)BrCN	8.78E-04	1.7E+04	1.7E+04

【 0 1 0 5 】

第 2 b 表

【表 3】

化合物	移動度 (cm^2/Vs)	電流 On/Off 比	電流 On/Off 比 (0 V)
PDI(8)BrCN	1.10E-04	2.8E+03	2.8E+03
PDI(2EH)BrCN	3.90E-04	1.3E+04	1.3E+04
PDI(1MP)BrCN	5.13E-03	1.1E+04	1.1E+04

【 0 1 0 6 】

第 3 表は、約 $8 \text{ mg} / \text{mL}$ 濃度のクロロホルム / ジクロロベンゼン (98 : 2 (w / w)) 溶液からスピンコーティングによって二量化ペリレンにより製造された特定の O F E T のデバイス特性 (電界効果移動度および電流 on / off 比を含む) を示している。すべての半導体は、デバイスを周囲条件で試験した場合に n チャンネル (電子) 輸送を示す。試験された二量化ペリレンからは、デバイス製造方法を容易にする予想外に広範囲の粘度の溶液が得られることが確認された。

【 0 1 0 7 】

第 3 表

【表 4】

化合物	移動度 (cm ² /Vs)	電流 On/Off 比	V _{TH} (V)
BPDI(8)-BT	8.7E-03	2.4E+04	-5
BPDI(2EH)-BT	0.05	2.4E+06	-15
BPDI(1MP)-BT	2.6E-04	3.3E+04	0

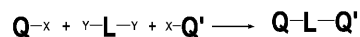
10

【 0 1 0 8 】

本教示は、その趣旨または本質的特徴から逸脱することのない他の特定の形態の実施形態を包含する。したがって、前述の実施形態は、あらゆる点において、本明細書において説明した本教示を限定するためではなく、説明するためであると考えべきである。したがって、本発明の範囲は、前述の説明ではなく、添付の特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲の等価物の意図および範囲内のすべての変更は、本発明の範囲内に包含されることが意図される。

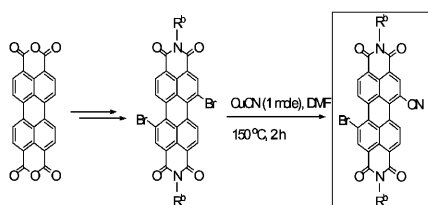
【 図 1 】

Figure 1

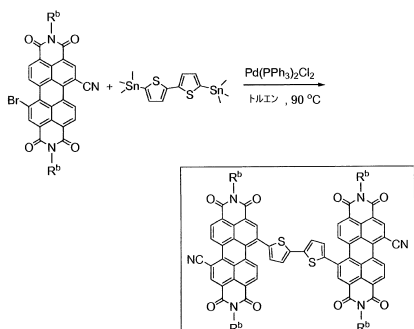


【 図 2 】

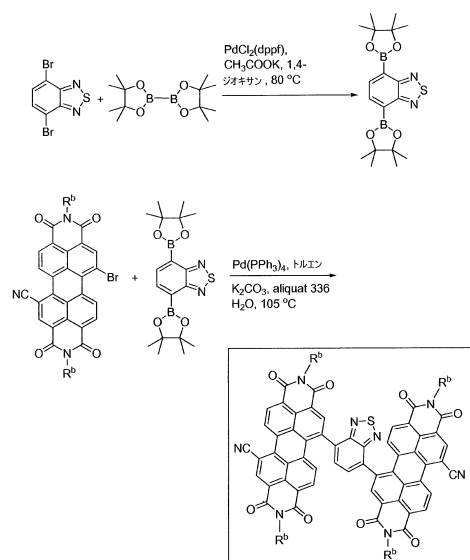
Figure 2



【 図 3 】

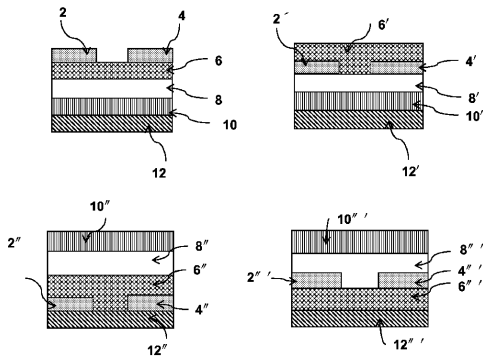


【 図 4 】



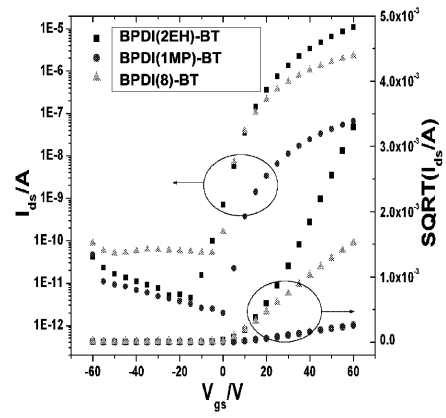
【図 5】

Figure 5



【図 6】

Figure 6



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 29/28 3 1 0 J

(73)特許権者 510214148

ポリエラ コーポレーション

Polyera Corporation

アメリカ合衆国 イリノイ スコーキ ラモン アヴェニュー 8045 スイート 140

8045 Lamon Avenue, Suite 140, Skokie, IL 600

77, United States of America

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 アントニオ ファケッティ

アメリカ合衆国 イリノイ シカゴ ノース グレンウッド アヴェニュー 5412

(72)発明者 ジーホア チェン

アメリカ合衆国 イリノイ スコーキ ナイルズ センター ロード 8254 アpartment
2イー

(72)発明者 フローリアン デッツ

シンガポール国 シンガポール オーシャン ドライブ 206 ナンバー 04-07

(72)発明者 マルセル カストラー

スイス国 バーゼル ザンクト ヨハンス-フォアシュタット 78

(72)発明者 トービン ジェイ. マークス

アメリカ合衆国 イリノイ エヴァンストン セントラルパーク アヴェニュー 2300

(72)発明者 ヘ ヤン

アメリカ合衆国 イリノイ スコーキ オークトン ストリート 4953 ユニット 211

(72)発明者 ヤン ツェン

アメリカ合衆国 イリノイ スコーキ ロータス アヴェニュー 8528 アpartment 5
03

審査官 東 裕子

(56)参考文献 特表2011-515505(JP,A)

国際公開第2008/139452(WO,A1)

国際公開第2005/092901(WO,A1)

ZHAN,X. et al, Journal of American Chemical Society, 2007年 5月18日, Vol.129,
pp.7246-7247及びSupprting Info.

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

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