

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-505524

(P2016-505524A)

(43) 公表日 平成28年2月25日 (2016. 2. 25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 7 C 25/18 (2006. 01)</b>	C O 7 C 25/18 C S P	3 K 1 0 7
<b>C O 7 C 25/22 (2006. 01)</b>	C O 7 C 25/22	4 G 1 4 6
<b>C O 1 B 31/02 (2006. 01)</b>	C O 1 B 31/02 1 O 1 Z	4 H O O 6
<b>H O 1 L 51/46 (2006. 01)</b>	H O 1 L 31/04 1 5 2 A	5 F 1 5 1
<b>H O 5 B 33/10 (2006. 01)</b>	H O 5 B 33/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-542391 (P2015-542391)  
(86) (22) 出願日 平成25年11月12日 (2013. 11. 12)  
(85) 翻訳文提出日 平成27年7月21日 (2015. 7. 21)  
(86) 国際出願番号 PCT/IB2013/060075  
(87) 国際公開番号 W02014/076634  
(87) 国際公開日 平成26年5月22日 (2014. 5. 22)  
(31) 優先権主張番号 61/727157  
(32) 優先日 平成24年11月16日 (2012. 11. 16)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 508020155  
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ  
B A S F S E  
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  
(71) 出願人 506209857  
マクス・プランク・ゲゼルシャフト、ツール、フェルデルング、デア、ヴィセンシャフテン、イー、ファウ  
ドイツ、80539、ミュンヘン、ホーフガルテンシュトラッセ、8

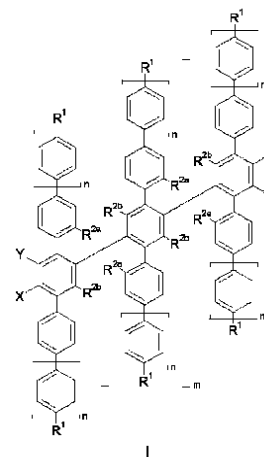
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェンナノリボンを生成するためのポリマー前駆体およびそれらを調製するための適当なオリゴフェニレンモノマー

## (57) 【要約】

本発明は、一般式 I

【化 1】



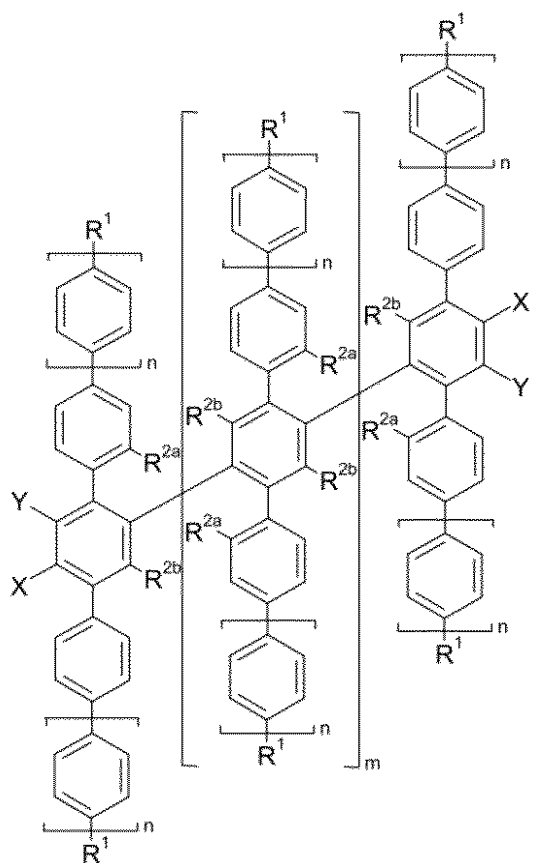
I

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式 I

## 【化 1】



10

20

30

(式中、

$R^1$  は、H、ハロゲン、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、またはハロゲン (F、Cl、Br、I)、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$  および / もしくは  $-NO_2$  で 1 ~ 5 置換され得る、直鎖状もしくは分枝状の飽和もしくは不飽和  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素残基であり、その 1 個または複数個の  $CH_2$  基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$  または  $-NR^3-$  で置き換えることができ、ここで、 $R^3$  は、置換されてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素残基、または置換されてもよいアリール、アルキルアリール、アルコキシアリール、アルカノイルもしくはアロイル残基であり；

40

$R^{2a}$  および  $R^{2b}$  は、H であり、または任意選択で 1 対もしくは複数対の隣接する  $R^{2a} / R^{2b}$  は、結合して六員炭素環中の単結合を形成し；

$m$  は、0 から 3 の整数であり；

$n$  は、0 または 1 であり；

$X$  は、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートで、かつ  $Y$  は H であり；あるいは、 $X$  は H で、かつ  $Y$  は、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートである）のオリゴフェニレンモノマー。

## 【請求項 2】

$n$  が 0 である、請求項 1 に記載のオリゴフェニレンモノマー。

## 【請求項 3】

$m$  が 0 または 1 である、請求項 1 または 2 に記載のオリゴフェニレンモノマー。

## 【請求項 4】

50

X が、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートで、かつ Y が H である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のオリゴフェニレンモノマー。

【請求項 5】

$R^{2a}$  および  $R^{2b}$  が H である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のオリゴフェニレンモノマー。

【請求項 6】

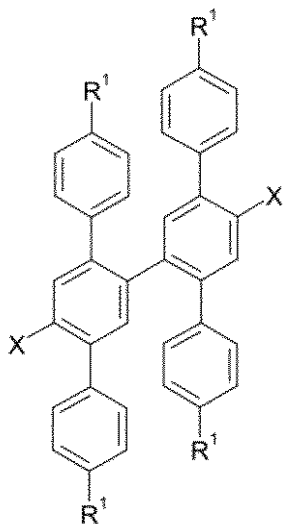
隣接する  $R^{2a}$  /  $R^{2b}$  の各対が、結合して六員炭素環中の単結合を形成する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のオリゴフェニレンモノマー。

【請求項 7】

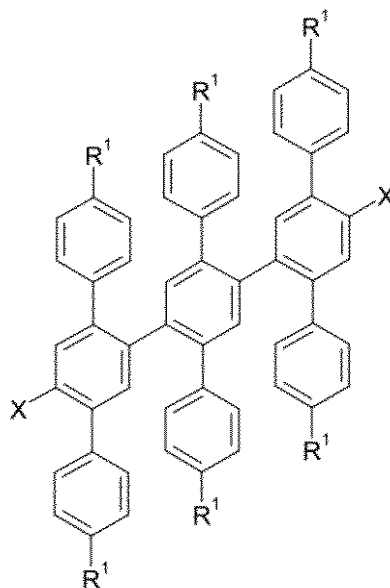
一般式 Ia、Ib、Ic または Id

10

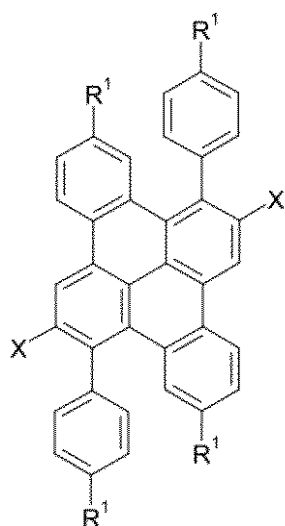
【化 2】



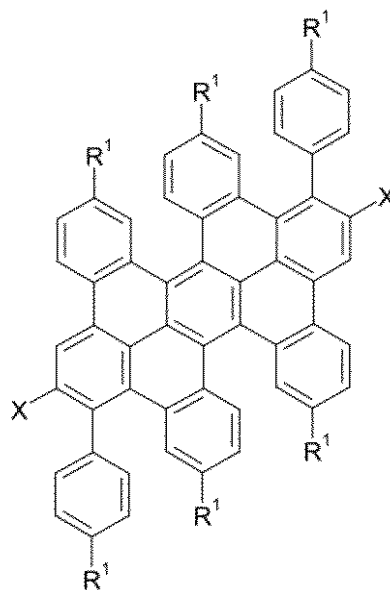
Ia



Ib



Ic



Id

(式中、

$R^1$  は、H、ハロゲン、-OH、-NH<sub>2</sub>、-CN、-NO<sub>2</sub>、またはハロゲン(F、Cl、Br、I)、-OH、-NH<sub>2</sub>、-CN および / もしくは -NO<sub>2</sub> で 1 ~ 5 置換され得る、直鎖状もしくは分枝状の飽和もしくは不飽和 C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> 炭化水素残基であり、その 1 個または複数個の CH<sub>2</sub> 基は、-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-

50

-、-C(O)-、-NH-または-NR<sup>3</sup>-で置き換えることができ、ここで、R<sup>3</sup>は、置換されてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>炭化水素残基、または置換されてもよいアリール、アルキルアリール、アルコキシアリール、アルカノイルもしくはアロイル残基であり；

Xは、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートである）

で表わされる、請求項1から4のいずれか一項に記載のオリゴフェニレンモノマー。

【請求項8】

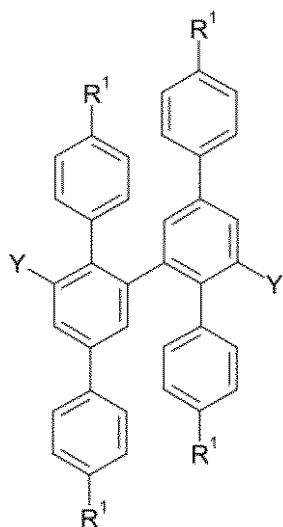
XがHで、かつYが、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートである、請求項1から3のいずれか一項に記載のオリゴフェニレンモノマー。

【請求項9】

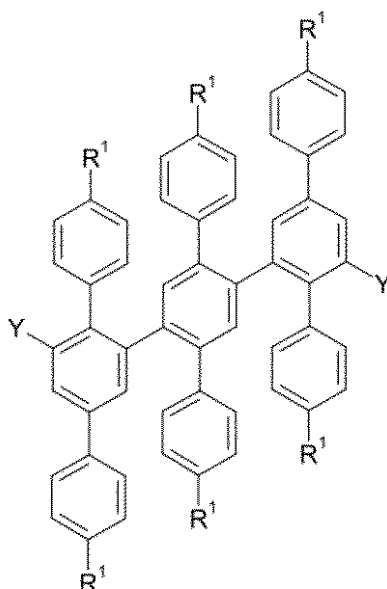
一般式Ie、If、IgまたはIh

10

【化3】

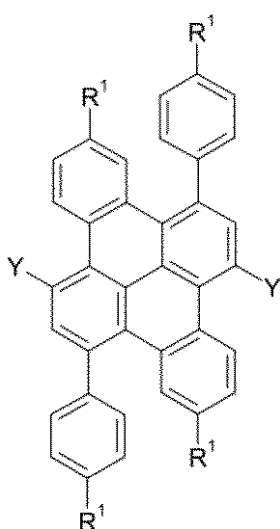


Ie

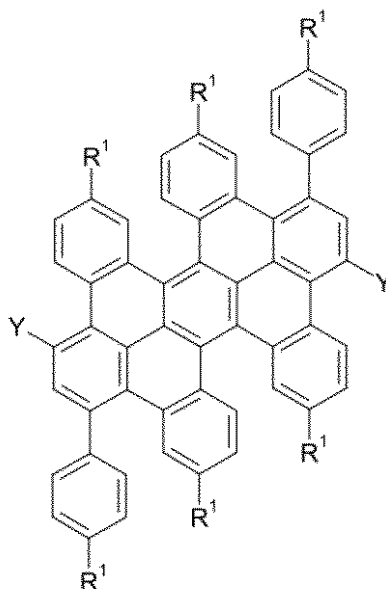


If

20



Ig



Ih

30

40

(式中、

R<sup>1</sup>は、H、ハロゲン、-OH、-NH<sub>2</sub>、-CN、-NO<sub>2</sub>、またはハロゲン(F、Cl、Br、I)、-OH、-NH<sub>2</sub>、-CNおよび/もしくは-NO<sub>2</sub>で1~5置換され得る、直鎖状もしくは分枝状の飽和もしくは不飽和C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>炭化水素残基であり、その1個または複数個のCH<sub>2</sub>基は、-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-

50

-、-C(O)-、-NH-または-NR<sup>3</sup>-で置き換えることができ、ここで、R<sup>3</sup>は、置換されてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>炭化水素残基、または置換されてもよいアリール、アルキルアリール、アルコキシアリール、アルカノイルもしくはアロイル残基であり；

Yは、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートである）

で表わされる、請求項1から3のいずれか一項に記載のオリゴフェニレンモノマー。

【請求項10】

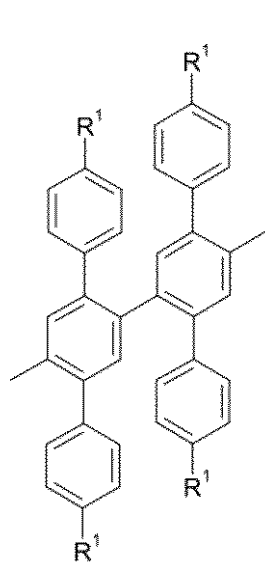
請求項1から9のいずれか一項に記載のオリゴフェニレンモノマーから得られる、グラフェナノリボンの製造のためのポリマー前駆体。

【請求項11】

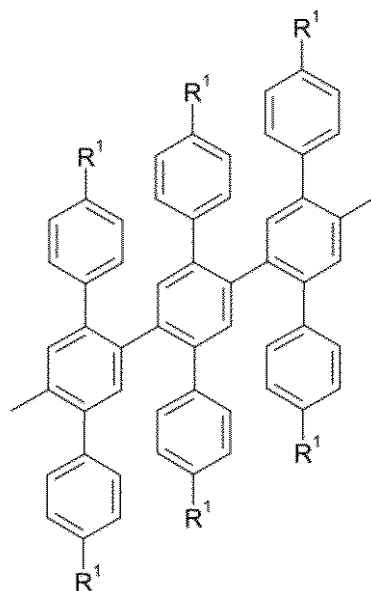
一般式IIa、IIb、IIc、II d、II e、II f、II gまたはII h

10

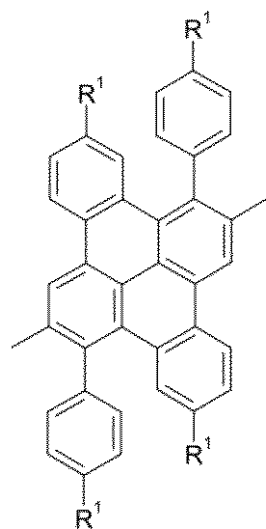
【化4】



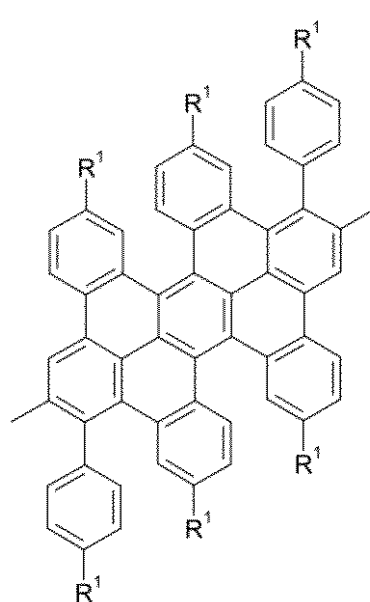
IIa



IIb



IIc

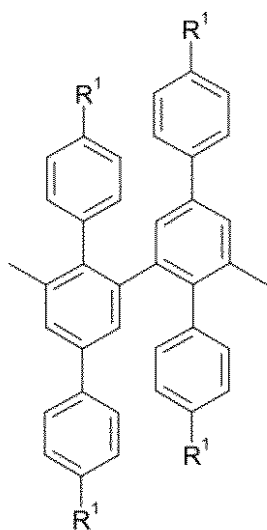


II d

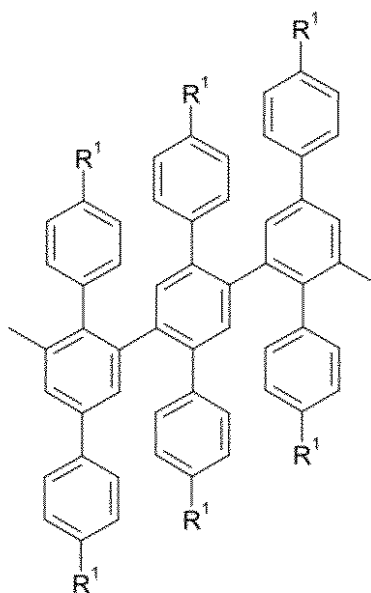
20

30

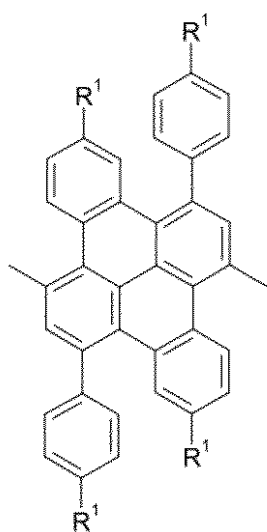
40



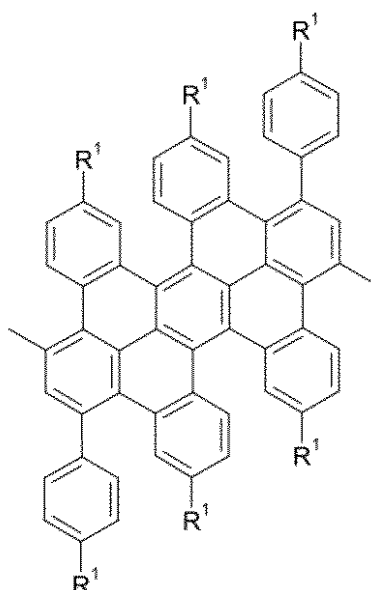
IIe



II f



II g



II h

(式中、

$R^1$  は、H、ハロゲン、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、またはハロゲン(F、Cl、Br、I)、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ および/もしくは $-NO_2$ で1~5置換され得る、直鎖状もしくは分枝状の飽和もしくは不飽和 $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素残基であり、その1個または複数個の $CH_2$ 基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ または $-NR^3-$ で置き換えることができ、ここで、 $R^3$ は、置換されてもよい $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素残基、または置換されてもよいアリール、アルキルアリール、アルコキシアリール、アルカノイルもしくはアロイル残基である)の繰返し単位を有する、請求項10に記載のグラフェンナノリボンの製造のためのポリマ

【請求項12】

一般式I a、I b、I c、I d、I e、I f、I gまたはI h

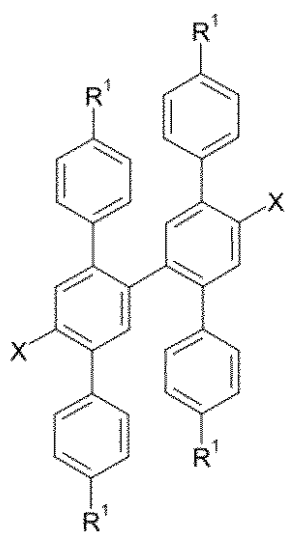
10

20

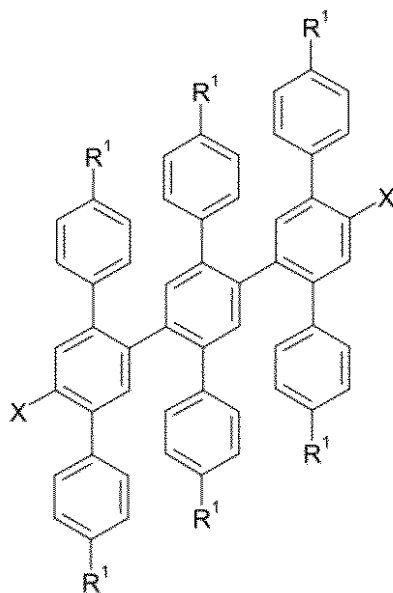
30

40

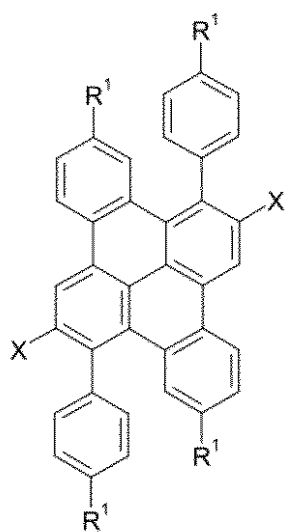
## 【化 5】



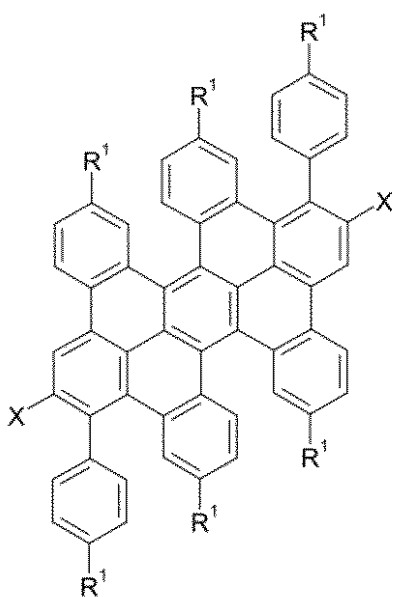
Ia



Ib



Ic

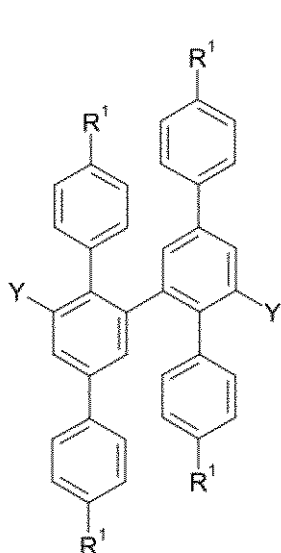


Id

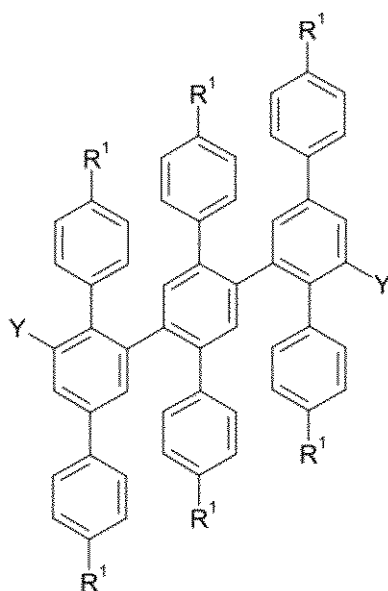
10

20

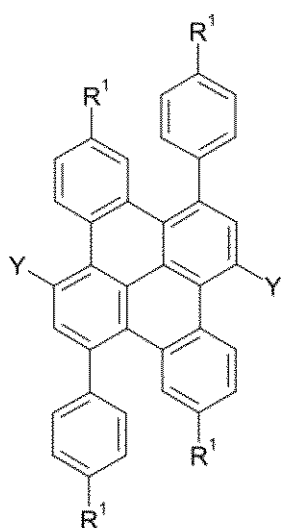
30



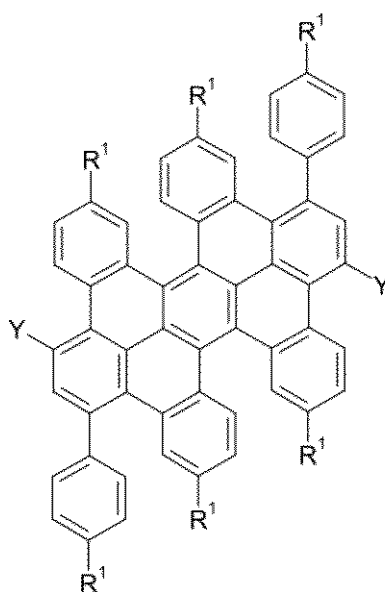
1e



1f



1g



1h

(式中、

$R^1$  は、H、ハロゲン、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、またはハロゲン (F、Cl、Br、I)、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$  および / もしくは  $-NO_2$  で 1 ~ 5 置換され得る、直鎖状もしくは分枝状の飽和もしくは不飽和  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素残基であり、その 1 個または複数個の  $CH_2$  基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$  または  $-NR^3-$  で置き換えることができ、ここで、 $R^3$  は、置換されてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素残基、または置換されてもよいアリール、アルキルアリール、アルコキシアリール、アルカノイルもしくはアロイル残基であり；

X は、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートであり；

Y は、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートである)

のオリゴフェニレンモノマーの重合によって得られる、請求項 11 に記載のポリマー前駆体。

### 【請求項 13】

請求項 11 に記載のポリマー前駆体の脱水素環化によって得られる、グラフェンナノリボン。

10

20

30

40

50

## 【請求項 14】

溶液プロセスで調製される、請求項 13 に記載のグラフェンナノリボン。

## 【請求項 15】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のオリゴフェニレンモノマーの重合および脱水素環化によって、表面でのグラフェンナノリボンの直接成長により調製される、請求項 13 に記載のグラフェンナノリボン。

## 【請求項 16】

請求項 13 に記載のグラフェンナノリボンの 1 種または複数を含む薄膜半導体を含む、電子、光学または光電子装置。

## 【請求項 17】

有機電界効果トランジスタ装置、有機太陽光発電装置または有機発光ダイオードである、請求項 16 に記載の装置。

## 【請求項 18】

電子、光学または光電子装置で請求項 13 に記載のグラフェンナノリボンの 1 種または複数を使用する方法。

## 【請求項 19】

装置が、有機電界効果トランジスタ装置、有機太陽光発電装置または有機発光ダイオードである、請求項 18 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、グラフェンナノリボンの製造のためのポリマー前駆体の合成のためのオリゴフェニレンモノマー、ポリマー前駆体、およびそれらを調製するための方法、ならびにポリマー前駆体とモノマーからグラフェンナノリボンを調製するための方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

グラファイト由来の原子的薄層であるグラフェンは、その魅力的な電子特性が最近発見されてから、物理学、材料科学および化学において多大な関心を受けている。これらには、優れた電荷担体移動度および量子ホール効果が伴う。さらに、その化学的強健性および材料強度のため、グラフェンは、透明導電電極から電荷およびエネルギーの貯蔵のための装置まで及ぶ用途に理想的な候補となっている。

## 【0003】

グラフェンナノリボン (GNR) は、母体のグラフェン格子に由来する線状構造である。それらに特有の特徴は、長さ / 幅の比が大きいことによる高い形状異方性である。現在、さらにより小さく、より平らで、かつより高速の炭素系デバイスおよび集積回路におけるこれらの利用が、材料科学で広く議論されている。グラフェンとは対照的に、アームチェア型 GNR は、それらの幅によって調整可能なバンドギャップを示す。最小チャネル幅での架橋が必要な電界効果トランジスタ (FET) などの装置中で GNR を使用すべき場合、それらの長さが関連してくる。ナノスケール伝導路中の銅または金の潜在的な置換の場合にも同じことが言える。同時に、GNR のエッジ構造が強い影響を与えることになる。より小さいナノグラフェンの計算機シミュレーションおよび実験結果は、ジグザグ端で非結合性電子状態を示す GNR を、スピントロニクスデバイス中の活性成分として使用できることを示唆している。

## 【0004】

化学的に定義された GNR がほとんどない理由は、これらの構造の設計、化学的調製および加工の管理が相当複雑であるためである。最近では、定義された幾可学的形状、幅、長さ、エッジ構造およびヘテロ原子含有量の GNR の製造を扱った合成計画の発表は僅かしかない。GNR の合成ボトムアップ製造の研究は、反応環境に基づいて、溶液系ルートと表面系ルートにさらに分けることができる。

## 【0005】

オリゴフェニレン前駆体を用いる溶液系アプローチでは、一般的には、最初の工程でリマーが調製され、続いてショール型の酸化的脱水素環化によって黒鉛構造に変換される。しかしながら、母体モノマーの設計は、化学反応補助による黒鉛化後に最終的なGNR構造への芳香族単位の適当な配置を保証するために、慎重に調整しなければならない。

【0006】

J. Wu、L. Gherghel、D. Watson、J. Li、Z. Wang、C. D. Simpson、U. Kolb、およびK. Mullen、Macromolecules 2003、36、7082～7089では、1,4-ビス(2,4,5-トリフェニルシクロペンタジエノン-3-イル)ベンゼンとジエチルテルフェニルの繰返しディールス-アルダー付加環化によって調製された、可溶性の分枝状ポリフェニレンの分子内酸化的脱水素環化によって得られた黒鉛状ナノリボンの合成が報告されている。得られたグラフェンリボンは、線状ではなく、むしろポリフェニレン前駆体の構造的な設計による統計的に分布した「キンク(kinks)」を含有している。

10

【0007】

X. Yang、X. Dou、A. Rouhanipour、L. Zhi、H. J. Rader、およびK. Mullen、JACS Communications、Published on Web 03/07/2008では、二次元グラフェンナノリボンの合成が報告されている。1,4-ジヨード-2,3,5,6-テトラフェニルベンゼンと4-プロモフェニルボロン酸の鈴木-宮浦カップリングにより、ジプロモ-ヘキサフェニルベンゼンが得られ、これがビス-ボロン酸エステルに変換される。ビス-ボロン酸エステルとジヨードベンゼンの鈴木-宮浦重合により、強力に立体障害のある反応でポリフェニレンが得られた。FeCl<sub>3</sub>を酸化的試薬とするポリフェニレンの分子内ショール反応で、グラフェンナノリボンが得られる。

20

【0008】

Y. Fogel、L. Zhi、A. Rouhanipour、D. Andrienko、H. J. Rader、およびK. Mullen、Macromolecules 2009、42、6878～6884では、マイクロ波補助によるディールス-アルダー反応による、繰返し単位中に剛直なジベンゾピレンコアを有する、同族列の5種の単分散リボン型ポリフェニレンの合成が報告されている。得られたポリフェニレンリボンの大きさは、6個までのジベンゾピレン単位を組み込んだ芳香族主鎖中に132から372個の炭素原子を含む範囲である。主鎖の柔軟性、およびドデシル鎖による周辺部置換のために、ポリフェニレンリボンは有機溶媒に可溶である。さらなる反応工程では、リボン型多環芳香族炭化水素(PAH)は、脱水素環化によって調製される。

30

【0009】

3つ全ての方法が、最終的なグラフェンナノリボンに関して欠点をもつ。

【0010】

第1の場合では、それらの主鎖中に統計的に配置された「キンク」のため、得られるグラフェンナノリボンは、明確に定義されない。さらに、化学量論的な差に対するA2B2型重合アプローチの感受性によって、分子量が限定される。側鎖の可溶性を高めるアルキル鎖が、グラフェンナノリボンに導入されていない。

40

【0011】

第2の場合も、A2B2型鈴木プロトコルのA2B2化学量論に潜在する化学量論問題および1,4-ジヨード-2,3,5,6-テトラフェニルベンゼンの立体障害という欠点がある。

【0012】

第3の場合は、グラフェンナノリボンから非常に明確なカットアウトを与える段階的合成を利用するが、高分子量種の製造の実用に適さない。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0013】

50

【非特許文献1】J. Wu、L. Gherghel、D. Watson、J. Li、Z. Wang、C. D. Simpson、U. Kolb、およびK. Mullen、Macromolecules 2003、36、7082~7089

【非特許文献2】X. Yang、X. Dou、A. Rouhanipour、L. Zhi、H. J. Rader、およびK. Mullen、JACS Communications、Published on Web 03/07/2008

【非特許文献3】Y. Fogel、L. Zhi、A. Rouhanipour、D. Andrienko、H. J. Rader、およびK. Mullen、Macromolecules 2009、42、6878~6884

# 【発明の概要】

10

## 【発明が解決しようとする課題】

### 【0014】

グラフェンナノリボンの生成のための新しい方法を提供することが、本発明の目的である。グラフェンナノリボンの製造のための適当なポリマー前駆体、ならびにこのようなポリマー前駆体を調製するための方法および適当なモノマー化合物を提供することが本発明のさらなる目的である。

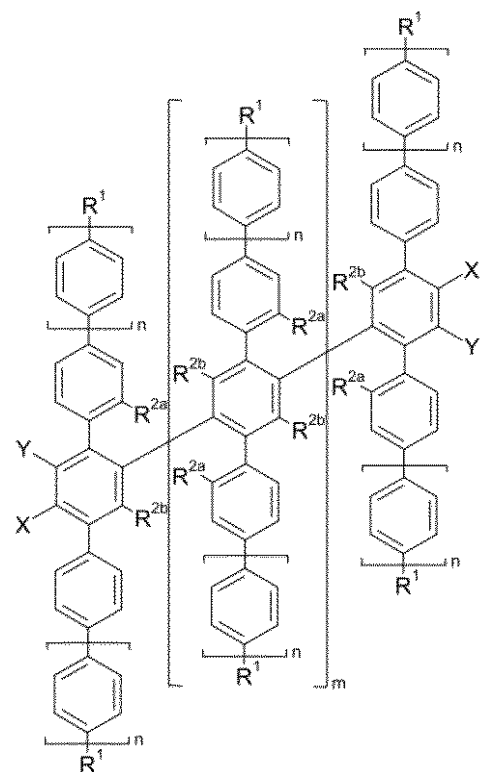
## 【課題を解決するための手段】

### 【0015】

この問題は、一般式 I

20

### 【化1】



30

40

(式中、

$R^1$  は、H、ハロゲン、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、またはハロゲン(F、Cl、Br、I)、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ および/もしくは $-NO_2$ で1~5置換され得る、直鎖状もしくは分枝状の飽和もしくは不飽和 $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素残基であり、その1個または複数個の $CH_2$ 基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ または $-NR^3-$ で置き換えることができ、ここで、 $R^3$ は、置換されてもよい $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素残基、または置換されてもよいアリール、アルキルアリール、アルコキシアリール、アルカノイルもしくはアロイル残基であり；

$R^{2a}$  および  $R^{2b}$  は、Hであり、または任意選択で1対もしくは複数対の隣接するR

50

$R^{2a} / R^{2b}$  は、結合して六員炭素環中の単結合を形成し；

m は、0 から 3 の整数であり；

n は、0 または 1 であり；

X は、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートで、かつ Y は H であり；あるいは、X は H で、かつ Y は、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートである）のオリゴフェニレンモノマーによって解決される。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の一実施形態では、 $R^{2a}$  および  $R^{2b}$  は、H である。本発明の別の実施形態では、隣接する  $R^{2a} / R^{2b}$  の各対は、結合して六員炭素環中の単結合を形成する。

10

【0017】

好ましくは、m は、0 から 2 の整数である。より好ましくは、m は、0 または 1 である。本発明の特に好ましい一実施形態では、m は 0 である。本発明の別の特に好ましい実施形態では、m は 1 である。

【0018】

好ましくは、n は 0 である。

【0019】

本発明の一実施形態では、X は、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートであり、かつ Y は H である。

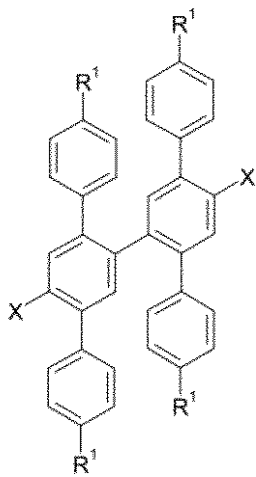
【0020】

本発明の特に好ましい実施形態は、一般式 I a のオリゴフェニレンモノマーである。本発明の別の特に好ましい実施形態は、一般式 I b のオリゴフェニレンモノマーである。本発明のさらに別の特に好ましい実施形態は、一般式 I c のオリゴフェニレンモノマーである。本発明のさらに別の特に好ましい実施形態は、一般式 I d のオリゴフェニレンモノマーである。

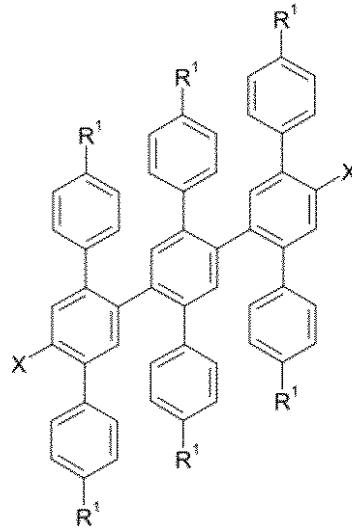
20

【0021】

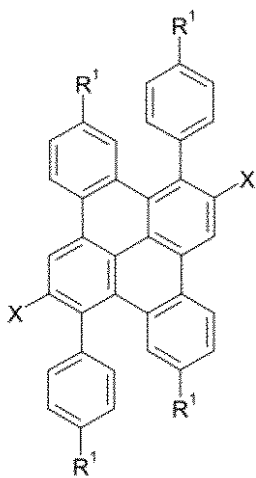
## 【化 2】



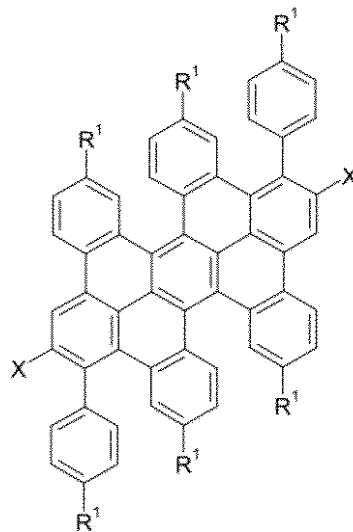
Ia



Ib



Ic



Id

## 【 0 0 2 2 】

( 式中、

$R^1$  は、H、ハロゲン、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、またはハロゲン (F、Cl、Br、I)、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$  および / もしくは  $-NO_2$  で 1 ~ 5 置換され得る、直鎖状もしくは分枝状の飽和もしくは不飽和  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素残基であり、その 1 個または複数個の  $CH_2$  基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$  または  $-NR^3-$  で置き換えることができ、ここで、 $R^3$  は、置換されてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素残基、または置換されてもよいアリール、アルキルアリール、アルコキシアリール、アルカノイルもしくはアロイル残基であり；

X は、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートである)

## 【 0 0 2 3 】

好ましくは、式 I、Ia、Ib、Ic および Id 中の X は、ハロゲンである。式 I、Ia、Ib、Ic および Id 中の特に好ましい X は、Cl または Br である。

## 【 0 0 2 4 】

本発明の別の実施形態では、X は、H であり、かつ Y は、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートである。

## 【 0 0 2 5 】

10

20

30

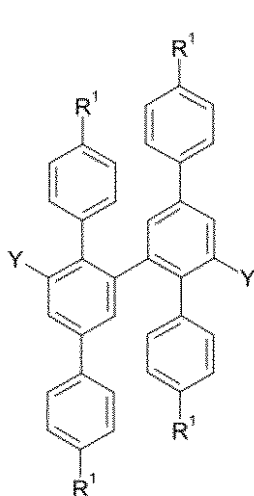
40

50

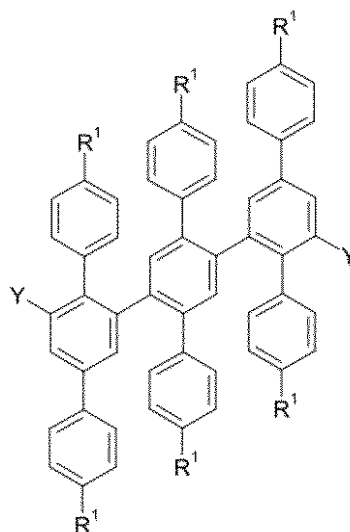
本発明の特に好ましい実施形態は、一般式 I e のオリゴフェニレンモノマーである。本発明の別の特に好ましい実施形態は、一般式 I f のオリゴフェニレンモノマーである。本発明のさらに別の特に好ましい実施形態は、一般式 I g のオリゴフェニレンモノマーである。本発明のさらに別の特に好ましい実施形態は、一般式 I h のオリゴフェニレンモノマーである。

【 0 0 2 6 】

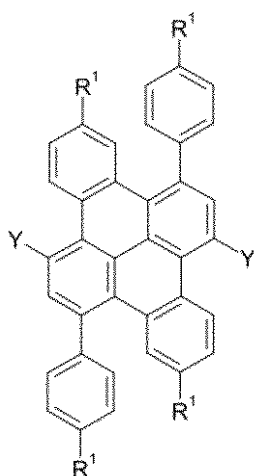
【 化 3 】



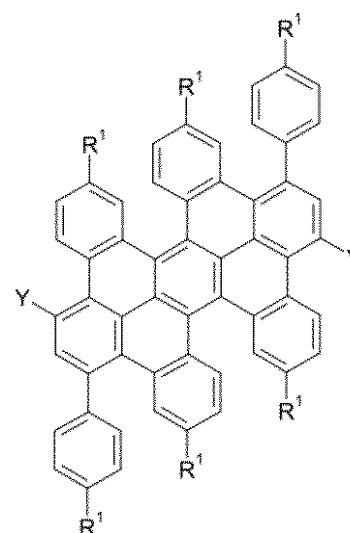
Ie



If



Ig



Ih

【 0 0 2 7 】

( 式中、

$R^1$  は、H、ハロゲン、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、またはハロゲン (F、Cl、Br、I)、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$  および / もしくは  $-NO_2$  で 1 ~ 5 置換され得る、直鎖状もしくは分枝状の飽和もしくは不飽和  $C_{1} \sim C_{40}$  炭化水素残基であり、その 1 個または複数個の  $CH_2$  基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$  または  $-NR^3-$  で置き換えることができ、ここで、 $R^3$  は、置換されてもよい  $C_{1} \sim C_{40}$  炭化水素残基、または置換されてもよいアリール、アルキルアリール、アルコキシアリール、アルカノイルもしくはアロイル残基であり；かつ

Y は、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートである)

【 0 0 2 8 】

10

20

30

40

50

式 I、I e、I f、I g および I h 中の Y は、ハロゲンであることが好ましい。式 I、I e、I f、I g および I h 中の Y は、Cl または Br であることが特に好ましい。

#### 【0029】

式 I、I a、I b、I c、I d、I e、I f、I g および I h 中の R<sup>1</sup> は、H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> アルキル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> アルコキシ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> アルキルチオ、C<sub>2</sub> ~ C<sub>30</sub> アルケニル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>30</sub> アルキニル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> ハロアルキル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>30</sub> ハロアルケニルまたは C<sub>2</sub> ~ C<sub>30</sub> ハロアルキニル、例えば C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> パーフルオロアルキルであることが好ましい。式 I、I a、I b、I c、I d、I e、I f、I g および I h 中の R<sup>1</sup> は、H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> アルキルまたは C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> アルコキシであることがより好ましい。式 I、I a、I b、I c、I d、I e、I f、I g および I h 中の R<sup>1</sup> は、H または C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> アルキルであることが最も好ましい。

10

#### 【0030】

C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> アルキルは、可能な場合、直鎖状または分枝状であってよい。例は、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、イソブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、2 - ペンチル、3 - ペンチル、2, 2 - ジメチルプロピル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルペンチル、n - ヘキシル、1 - メチルヘキシル、1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチルヘキシル、n - ヘプチル、イソヘプチル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル、1 - メチルヘプチル、3 - メチルヘプチル、n - オクチル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルおよび 2 - エチルヘキシル、n - ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、テトラコシルまたはペンタコシルである。

20

#### 【0031】

C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> アルコキシ基は、直鎖または分枝状アルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、sec - ブトキシ、tert - ブトキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ、tert - アミルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ヘプタデシルオキシまたはオクタデシルオキシである。

30

#### 【0032】

用語「アルキルチオ基」は、エーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置き換えられていることを除いて、アルコキシ基と同じ基を表す。

#### 【0033】

C<sub>2</sub> ~ C<sub>30</sub> アルケニル基は、直鎖または分枝状アルケニル基、例えばビニル、アリル、メタリル、イソプロペニル、2 - ブテニル、3 - ブテニル、イソブテニル、n - ペンタ - 2, 4 - ジエニル、3 - メチル - ブタ - 2 - エニル、n - オクタ - 2 - エニル、n - ドデカ - 2 - エニル、イソドデセニル、n - ドデカ - 2 - エニルまたは n - オクタデカ - 4 - エニルなどである。

#### 【0034】

C<sub>2</sub> ~ C<sub>30</sub> アルキニルは、直鎖または分枝状であり、非置換または置換されていてよく、例えば、エチニル、1 - プロピン - 3 - イル、1 - ブチン - 4 - イル、1 - ペンチン - 5 - イル、2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - イル、1, 4 - ペンタジイン - 3 - イル、1, 3 - ペンタジイン - 5 - イル、1 - ヘキシン - 6 - イル、cis - 3 - メチル - 2 - ペンテン - 4 - イン - 1 - イル、trans - 3 - メチル - 2 - ペンテン - 4 - イン - 1 - イル、1, 3 - ヘキサジイン - 5 - イル、1 - オクチン - 8 - イル、1 - ノニン - 9 - イル、1 - デシン - 10 - イル、または 1 - テトラコシン - 24 - イルなどである。

40

#### 【0035】

C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> - パーフルオロアルキルは、分枝状または分枝してない基、例えば - CF<sub>3</sub>、- F<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、- F<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、- CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、- (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> または - C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> などである。

50

## 【 0 0 3 6 】

用語「ハロアルキル、ハロアルケニルおよびハロアルキニル」は、上述のアルキル基、アルケニル基およびアルキニル基をハロゲンで部分的にまたは完全に置換することによって得られる基を表す。

## 【 0 0 3 7 】

$C_2 \sim C_{30}$  アシルは、直鎖または分枝状であり、飽和または不飽和であってよく、例えば、エタノイル、プロパノイル、イソブタノイル、 $n$ -ブタノイル、ペンタノイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、デカノイルまたはドデカノイルなどである。

## 【 0 0 3 8 】

アリールは、通常、 $C_6 \sim C_{30}$  アリールであり、任意選択で、例えば、フェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、ナフチル、ビフェニリル、テルフェニリル、ピレニル、フルオレニル、フェナントリル、アントリル、テトラシル、ペンタシルまたはヘキサシルなどで置換され得る。

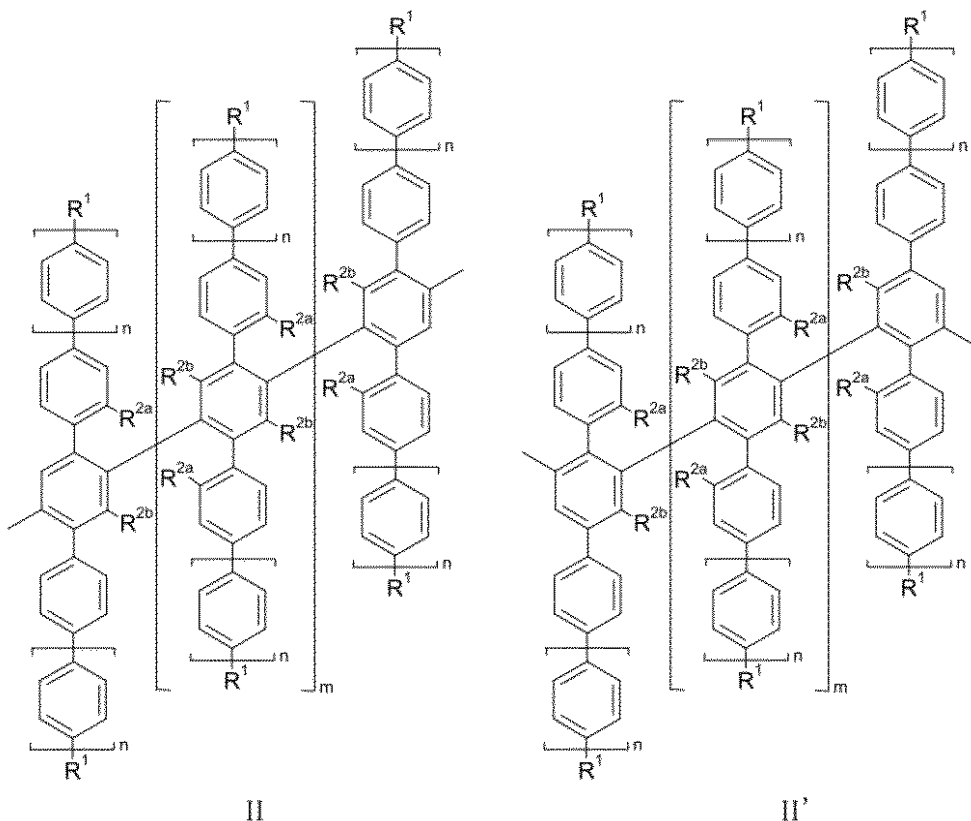
## 【 0 0 3 9 】

問題は、前記で定義した一般式 I のオリゴフェニレンモノマーから得られるグラフェンナノリボンの製造のためのポリマー前駆体によってさらに解決される。

## 【 0 0 4 0 】

グラフェンナノリボンの製造のためのポリマー前駆体は、それによって一般式 II または II' の繰返し単位を有しており、

## 【 化 4 】

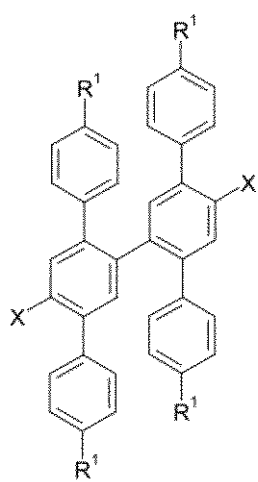


式中、 $R^1$ 、 $R^{2a}$ 、 $R^{2b}$ 、 $m$ および $n$ は、前記で定義した通りである。

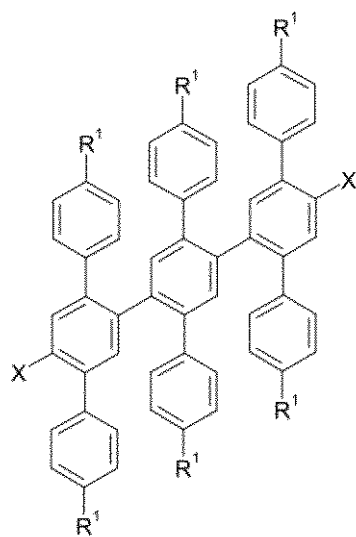
## 【 0 0 4 1 】

グラフェンナノリボンの製造のための好ましいポリマー前駆体は、一般式 Ia、Ib、Ic、Id、Ie、If、IgまたはIhのオリゴフェニレンモノマーの重合によって得られ、

## 【化 5】



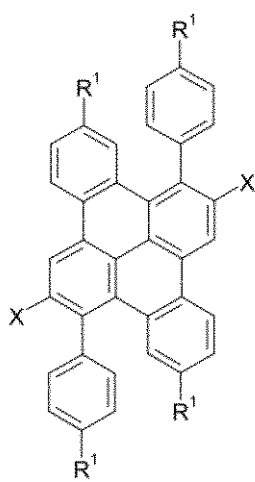
Ia



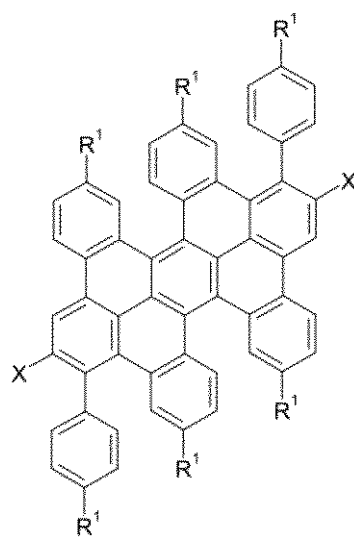
Ib

10

20

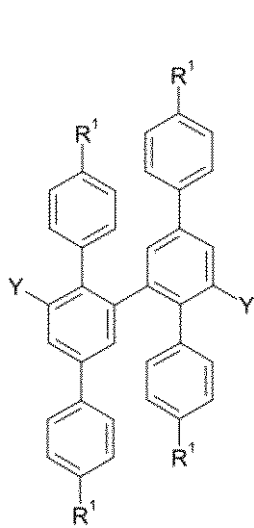


Ic

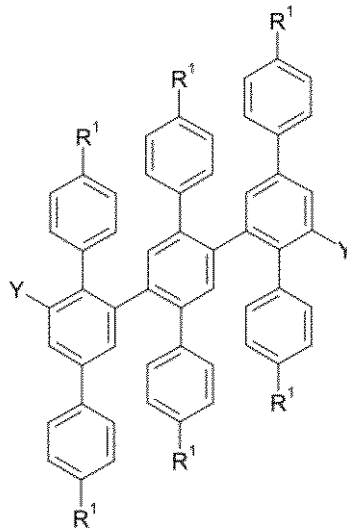


Id

30



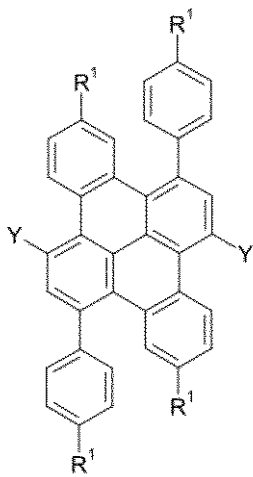
Ie



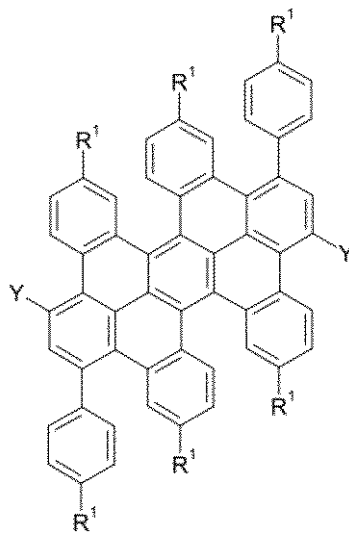
If

10

20



Ig



Ih

30

式中、 $R^1$ 、 $X$ および $Y$ は、前記で定義した通りである。

#### 【0042】

本発明の一実施形態では、グラフェンナノリボンの製造のためのポリマー前駆体は、一般式 Ia、Ib、IcまたはIdのオリゴフェニレンモノマーの重合によって得られる。本発明の好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 IaまたはIbのオリゴフェニレンモノマーの重合によって得られる。本発明の特に好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 Iaのオリゴフェニレンモノマーの重合によって得られる。本発明の特に好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 Ibのオリゴフェニレンモノマーの重合によって得られる。

40

#### 【0043】

本発明の別の実施形態では、グラフェンナノリボンの製造のためのポリマー前駆体は、一般式 Ie、If、IgまたはIhのオリゴフェニレンモノマーの重合によって得られる。本発明の好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 IeまたはIfのオリゴフ

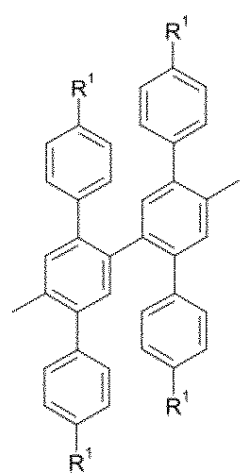
50

フェニレンモノマーの重合によって得られる。本発明の特に好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I e のオリゴフェニレンモノマーの重合によって得られる。本発明の特に好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I f のオリゴフェニレンモノマーの重合によって得られる。本発明の好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I g または I h のオリゴフェニレンモノマーの重合によって得られる。本発明の特に好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I g のオリゴフェニレンモノマーの重合によって得られる。本発明の特に好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I h のオリゴフェニレンモノマーの重合によって得られる。

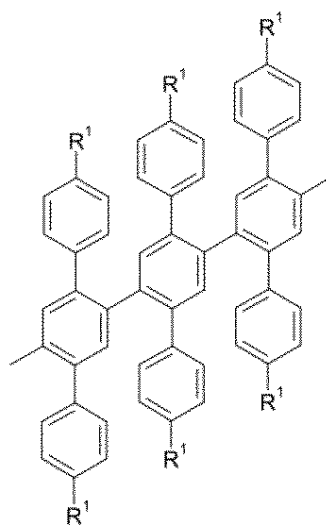
【 0 0 4 4 】

グラフェンナノリボンの製造のための好ましいポリマー前駆体は、一般式 I I a、I I b、I I c、I I d、I I e、I I f、I I g または I I h の繰返し単位を有しており、

## 【化 6】

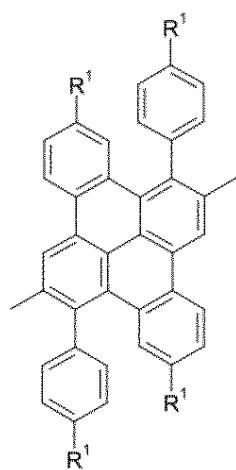


IIa

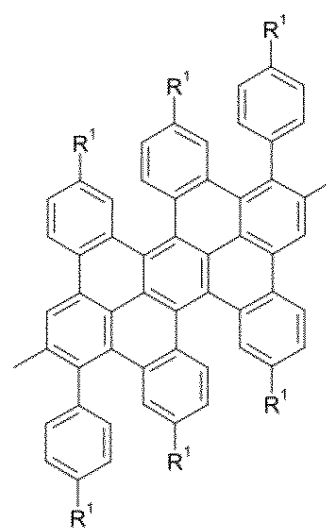


IIb

10



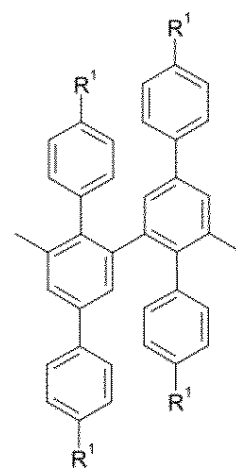
IIc



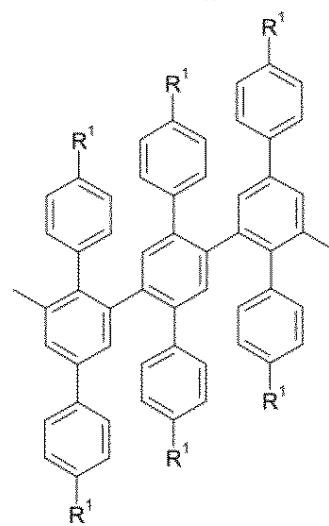
IIId

20

30



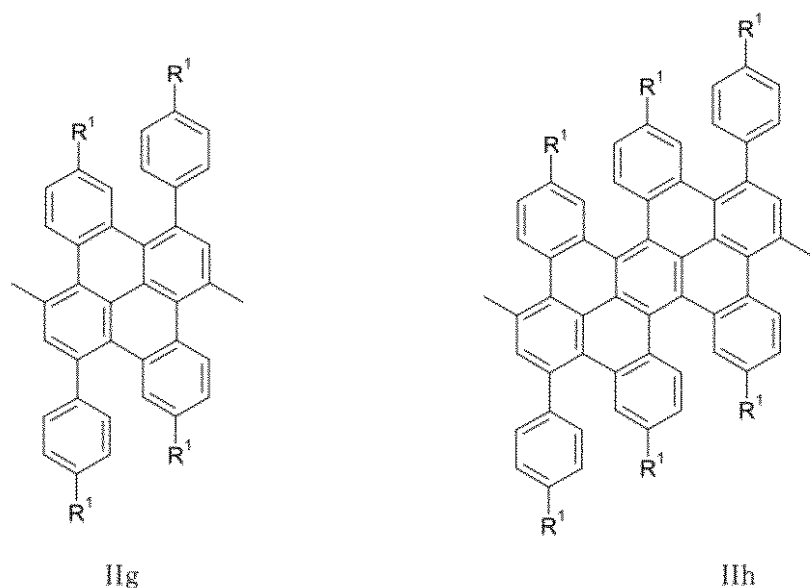
IIe



IIIf

40

50



10

式中、 $R^1$  は、前記で定義した通りである。

【0045】

本発明の一実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I I a、I I b、I I c または I I d、I I e、I I f、I I g または I I h の繰返し単位を有する。本発明の好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I I a または I I b の繰返し単位を有する。本発明の特に好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I I a の繰返し単位を有する。本発明の特に好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I I b の繰返し単位を有する。

20

【0046】

本発明の別の実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I I e、I I f、I I g または I I h の繰返し単位を有する。本発明の好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I I e または I I f の繰返し単位を有する。本発明の特に好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I I e の繰返し単位を有する。本発明の特に好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I I f の繰返し単位を有する。本発明の好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I I g または I I h の繰返し単位を有する。本発明の特に好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I I g の繰返し単位を有する。本発明の特に好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I I h の繰返し単位を有する。

30

【0047】

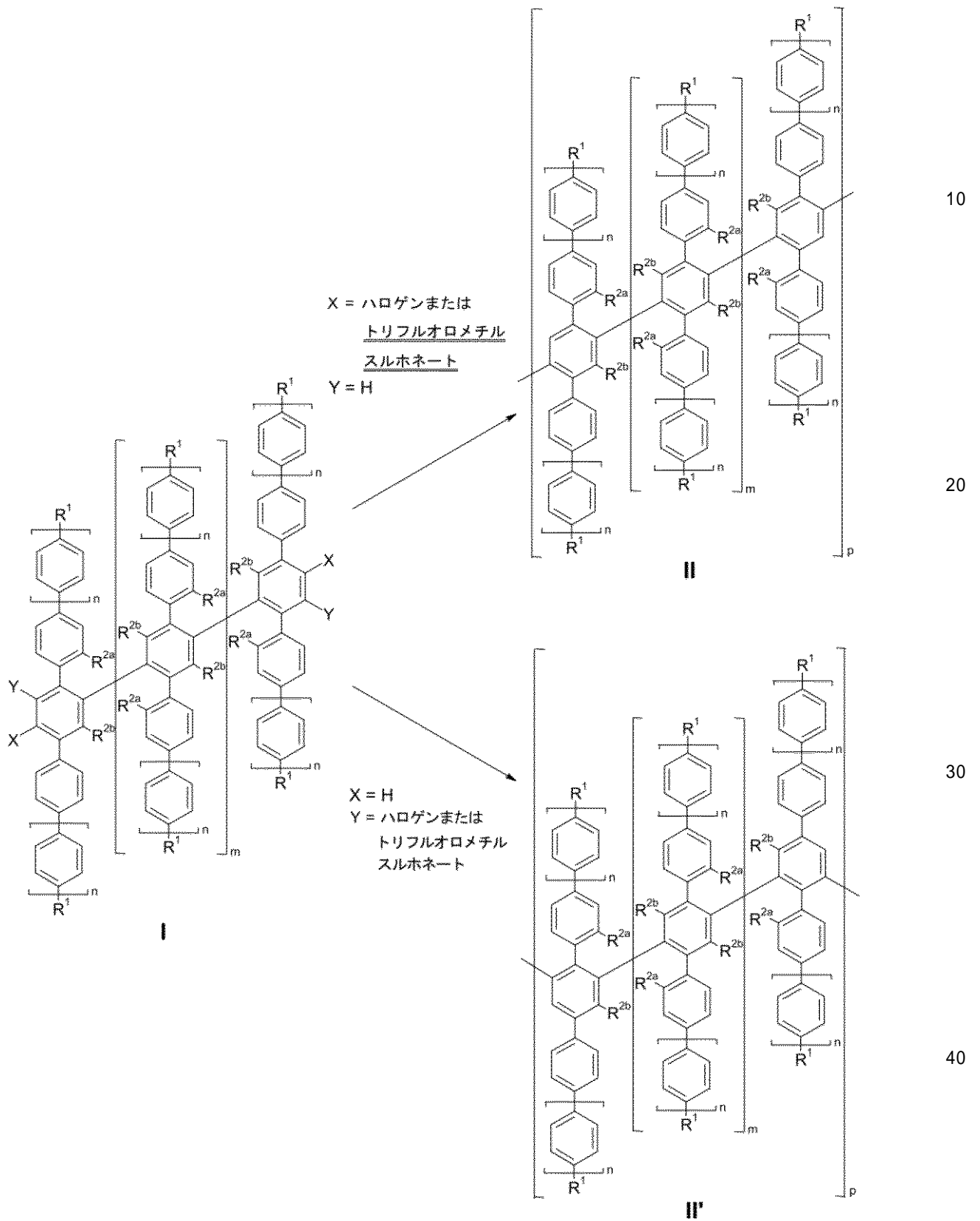
本発明の他の一態様では、一般式 I I または I I ' の繰返し単位を有するポリマー前駆体は、スキーム 1 に従う山本重縮合反応によって一般式 I のオリゴフェニレンモノマーから調製される。反応は、例えば、ジメチルホルムアミド (DMF) 中で、またはトルエンと DMF の混合物中で実施することができる。触媒は、例えば、トルエンと DMF の混合物中で、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(0)、1, 5-シクロオクタジエンと 2, 2'-ビピリジンの化学量論混合物から調製することができる。反応は、ジクロロ(式 I 中の X または Y が Cl である)またはジブromo化合物(式 I 中の X または Y が Br である)を用いて実施することが好ましい。置換基 X または Y に応じて、重縮合反応は、50 から 110 の温度で実施される。重縮合反応は、70 から 90 の温度で実施することが好ましい。

40

【0048】

## 【化 7】

## スキーム 1



## 【 0 0 4 9 】

式中、 $R^1$ 、 $R^{2a}$ 、 $R^{2b}$ 、 $m$ および $n$ は、前記で定義した通りである。

## 【 0 0 5 0 】

反応の停止およびニッケル残基の分解は、メタノール性希塩酸中に反応混合物を慎重に

滴下することによって達成できる。白色沈殿物が直ちに形成し、それはろ過によって捕集することができる。この物質は、DCM中で再溶解でき、ろ過および再沈殿が可能である。繰返し単位 p の数は、一般に 2 から 1000 まで変わる。

【0051】

一般式 I Ia、I Ib、I Ic、I Id、I Ie、I If、I Ig または I Ih の繰返し単位を有する好ましいポリマー前駆体は、同じ方法論を用いて一般式 Ia、I b、I c、I d、I e、I f、I g または I h のオリゴフェニレンモノマーから調製される。

【0052】

本発明の特定の態様では、グラフェンナノリボンは、一般式 I I または I I' のポリマー前駆体の脱水素環化によって得られる。グラフェンナノリボンは、一般式 I Ia、I Ib、I Ic、I Id、I Ie、I If、I Ig または I Ih のポリマー前駆体の脱水素環化によって得ることが好ましい。

10

【0053】

本発明の一実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I Ia、I Ib、I Ic、I Id、I Ie、I If、I Ig または I Ih のポリマー前駆体の脱水素環化によって得られる。本発明の好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I Ia または I Ib のポリマー前駆体の脱水素環化によって得られる。本発明の特に好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I Ia のポリマー前駆体の脱水素環化によって得られる。本発明の特に好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I Ib のポリマー前駆体の脱水素環化によって得られる。

20

【0054】

本発明の別の実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I Ie、I If、I Ig または I Ih のポリマー前駆体の脱水素環化によって得られる。本発明の好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I Ie または I If のポリマー前駆体の脱水素環化によって得られる。本発明の特に好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I Ie のポリマー前駆体の脱水素環化によって得られる。本発明の特に好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I If のポリマー前駆体の脱水素環化によって得られる。本発明の好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I Ig または I Ih のポリマー前駆体の脱水素環化によって得られる。本発明の特に好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I Ig のポリマー前駆体の脱水素環化によって得られる。本発明の特に好ましい実施形態では、ポリマー前駆体は、一般式 I Ih の繰返し単位を有している。

30

【0055】

グラフェンナノリボンは、溶液プロセスで調製することが好ましい。高分子量ポリマー前駆体からのグラフェンナノリボンの調製は、ジクロロメタン (DCM) とニトロメタンの混合物中で酸化剤として塩化第二鉄を用いて行うことができる。

【0056】

あるいは、グラフェンナノリボンの調製は、無水 DCM 中でフェニルヨウ素 (I II) ビス(トリフルオロアセテート) (PIFA) および  $\text{BF}_3$  エーテラートを用いて実施することができる。PIFA は、ルイス酸によって活性化させた場合、様々な基質と容易に反応して、優れた収率でビアリール生成物が得られることが知られている (Takada, T.; Arisawa, M.; Gyoten, M.; Hamada, R.; Tohma, H.; Kita, Y. J. Org. Chem. 1998, 63, 7698~7706)。さらに、これは最近、トリフェニレン (King, B. T.; Kroulik, J.; Robertson, C. R.; Rempala, P.; Hilton, C. L.; Korinek, J. D.; Gortari, L. M. J. Org. Chem. 2007, 72, 2279~2288) およびヘキサ-ペリ-ヘキサベンゾコロネン (HBC) 誘導体 (Rempala, P.; Kroulik, J.; King, B. T. J. Org. Chem. 2006, 71, 5067~5081) の合成に適用された。重要なことには、塩化第二鉄を適用しているときにしばしば観察される望まれない塩素化は、こ

40

50

の手順によって排除することができる。PIFA/BF<sub>3</sub>・Et<sub>2</sub>O(2.50結合当量)との反応は、-60℃で開始し、2時間後に熱レベルを室温までゆっくり上げた。反応は、さらに24時間進行させ、その後それをメタノールの添加によって停止させた。黒鉛状の不溶性グラフェンナノリボンが定量的な収率で得られる。

#### 【0057】

一般に、溶液プロセス中の脱水素環化によって得られるグラフェンナノリボンの分子量は、10000から10000000g/mol、好ましくは20000から200000g/molまで変わる。

#### 【0058】

共有結合した二次元分子アレイは、走査トンネル顕微鏡(STM)技術によって効率的に研究することができる。表面に限定された(surface-confined)共有結合形成の例には、ウルマンカップリング、イミド化、ポルフィリンの架橋ならびに複素環カルベンおよびポリアミンのオリゴマー化が含まれる。表面上のグラフェンナノリボンおよびグラフェンネットワークの直接成長のための化学先導(chemistry-driven)プロトコルは、Mullen(MPI-P マインツ、ドイツ)およびFasel(EMPA デューベンドルフ、スイス)のグループによってごく最近確立されている(Bieri, M.; Treier, M.; Cai, J.; Ait-Mansour, K.; Ruffieux, P.; Groning, O.; Groning, P.; Kastler, M.; Rieger, R.; Feng, X.; Mullen, K.; Fasel, R.; Chem. Commun. 2009, 45, 6919; Bieri, M.; Nguyen, M. T.; Groning, O.; Cai, J.; Treier, M.; Ait-Mansour, K.; Ruffieux, P.; Pignedoli, C. A.; Passerone, D.; Kastler, M.; Mullen, K.; Fasel, R.; J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 16669; Treier, M.; Pignedoli, C. A.; Laino, T.; Rieger, R.; Mullen, K.; Passerone, D.; Fasel, R. Nature Chemistry 2011, 3, 61; Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Mullen, K.; Fasel, R. Nature 2010, 466, 470~473)。理論に拘泥するものではないが、これらの研究から、金属表面上のナノリボン形成がラジカル経路によって進むことが結論づけられる(図1)。超高真空(UHV)昇華(10<sup>-11</sup>から10<sup>-5</sup>mbar、好ましくは10<sup>-10</sup>から10<sup>-7</sup>mbar)による表面上への官能化されたモノマーの被着後、100~200℃までアニーリングすることによって熱活性化させると脱ハロゲンが起こることが考えられる。これは、表面上に拡散し、かつ互いに結合し、炭素-炭素結合の形成をもたらすピラジカル種を生成する。これらのラジカル付加反応は、中間の熱レベル(100から250℃、好ましくは150から220℃)で進み、より高い温度(350から450℃、好ましくは380から420℃)におけるその後の脱水素環化のための必須条件である。十分な分子量のポリマー種が第1ステージ中に形成した場合に限り、表面から物質の熱脱離が回避された状態で分子の完全な黒鉛化が引き続いて進行することになる。

#### 【0059】

UHV表面補助(surface-assisted)重合および脱水素環化のために、金属基板上の平面配向を補助する十分に高い剛性および平面性を有する官能性モノマーが必要とされる。また、それらの形状は、前駆体モノマーの官能基パターンおよび幾何学的形状によって決定されるので、この方法は、グラフェンナノリボンの位相的製造(topological tailoring)を可能にする。この表面結合プロトコルに溶媒系プロセスは関与しないので、アルキル鎖の可溶化はモノマー設計には必要とされない。

#### 【0060】

10

20

30

40

50

本発明の別の特定の態様では、グラフェンナノリボンは、前記で定義した一般式 I のオリゴフェニレンモノマーの重合および脱水素環化によって、表面でのグラフェンナノリボンの直接成長により調製される。グラフェンナノリボンは、前記で定義した一般式 I a、I b、I c、I d、I e、I f、I g または I h のオリゴフェニレンモノマーの重合および脱水素環化によって調製されることが好ましい。

【0061】

本発明の一実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I a、I b、I c または I d のオリゴフェニレンモノマーの重合によって調製される。本発明の好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I a または I b のオリゴフェニレンモノマーの重合によって調製される。本発明の特に好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I a のオリゴフェニレンモノマーの重合によって調製される。本発明の特に好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I b のオリゴフェニレンモノマーの重合によって調製される。

10

【0062】

本発明の別の実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I e、I f、I g または I h のオリゴフェニレンモノマーの重合によって調製される。本発明の好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I e または I f のオリゴフェニレンモノマーの重合によって調製される。本発明の特に好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I e のオリゴフェニレンモノマーの重合によって調製される。本発明の特に好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I f のオリゴフェニレンモノマーの重合によって調製される。本発明の好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I g または I h のオリゴフェニレンモノマーの重合によって調製される。本発明の特に好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I g のオリゴフェニレンモノマーの重合によって調製される。本発明の特に好ましい実施形態では、グラフェンナノリボンは、一般式 I h のオリゴフェニレンモノマーの重合によって調製される。

20

【0063】

一般に、オリゴフェニレンモノマーの重合およびその後の脱水素環化によって、表面でのグラフェンナノリボンの直接成長により得られたグラフェンナノリボンの分子量は、2000 から 100000 g/mol、好ましくは 4000 から 100000 g/mol まで変わる。

30

【0064】

下記では、一般式 I の下で包含できるオリゴフェニレンモノマーへのいくつかの合成経路を示している。別段の記載がない場合、 $R^1$ 、 $R^{2a}$ 、 $R^{2b}$ 、m、n、X および Y は、前記で定義した意味を有する。

【0065】

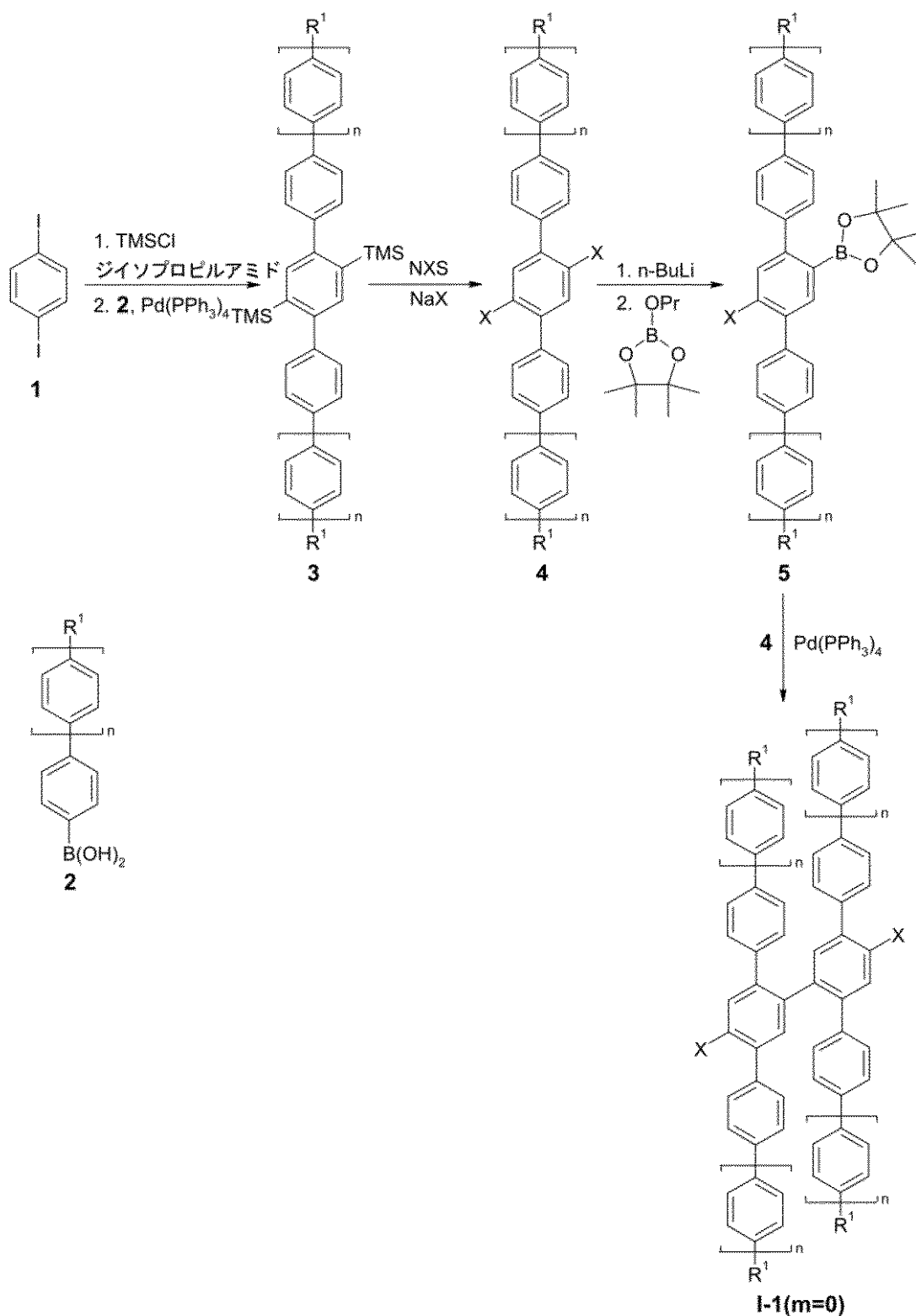
式中の  $R^{2a}$  および  $R^{2b}$  が H であり、Y が H である式 I のオリゴフェニレンモノマーは、以下 I - 1 と呼ぶ。オリゴフェニレンモノマー I - 1 は、以下のスキーム 2 から 3 に従って合成することができる。使用した反応条件および溶媒は、純粹に例示であり、もちろん他の条件および溶媒も使用してよく、当業者が決定することになる。オリゴフェニレンモノマー I - 1 の合成は、市販されている 1, 4 - ジョードベンゼン 1 から開始される (スキーム 2)。反応シーケンスの第 1 工程では、1 - 4 - ジョードベンゼン 1 をテトラヒドロフラン (THF) に溶解する。2.2 当量のトリメチルシリルクロリド (トリメチルシリル = TMS) を添加した後、反応混合物を -78℃ まで冷却し、2.2 当量のジイソプロピルアミドで処理して、1, 4 - ジョード - 2, 5 - ビス (トリメチルシリル) ベンゼンを得る。グラフェンナノリボンの所望の幅に応じて、1, 4 - ジョード - 2, 5 - ビス (トリメチルシリル) ベンゼンは、鈴木反応において市販されている 4 - 置換フェニルボロン酸または市販されている 4' - 置換ビフェニルボロン酸のいずれかと反応させる。4 - 置換フェニルボロン酸と 4' - 置換ビフェニルボロン酸のどちらも、以下でボロン酸 2 と呼ぶ。

40

【0066】

50

【化 8】  
スキーム 2



10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

1, 4 - ジヨード - 2, 5 - ビス(トリメチルシリル) - ベンゼンとボロン酸 2 の反応は、例えば、炭酸カリウムと触媒量のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) の存在下で、テトラヒドロフラン (THF)、エタノールおよび水の反応混合物中に高温で行うことができる。2 から 5 当量のボロン酸 2 を使用することが好ましい。そのようにして得た置換 1, 4 - ビス(オリゴフェニレニル) - 2, 5 - ビス(トリメチルシリル)ベンゼン 3 を、THF とメタノールの混合物中で還流させ

ながら  $N$  - ハロスクシンイミド ( $NXS$ ) およびハロゲン化ナトリウム ( $NaX$ ) とさらに反応させて、置換 1, 4 - ビス (オリゴフェニレニル) - 2, 5 - ジハロ - ベンゼン 4 を得る。アリールボロン酸ピナコールエステル 5 は、THF に溶かした  $n$  - ブチルリチウム ( $n-BuLi$ ) と (プロパ - 2 - イルオキシ) ボロン酸ピナコールエステルを用いて置換 1, 4 - ビス (オリゴフェニレニル) - 2, 5 - ジハロ - ベンゼン 4 から調製することができる。続いて、トルエンと THF の混合物に溶かした炭酸カリウムと触媒量のテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) ( $Pd(PPh_3)_4$ ) の存在下でのアリールボロン酸ピナコールエステル 5 と置換 1, 4 - ビス (オリゴフェニレニル) - 2, 5 - ジハロ - ベンゼン 4 の鈴木クロスカップリングで、オリゴフェニレンモノマー I - 1 ( $m = 0$ ) が得られる。

10

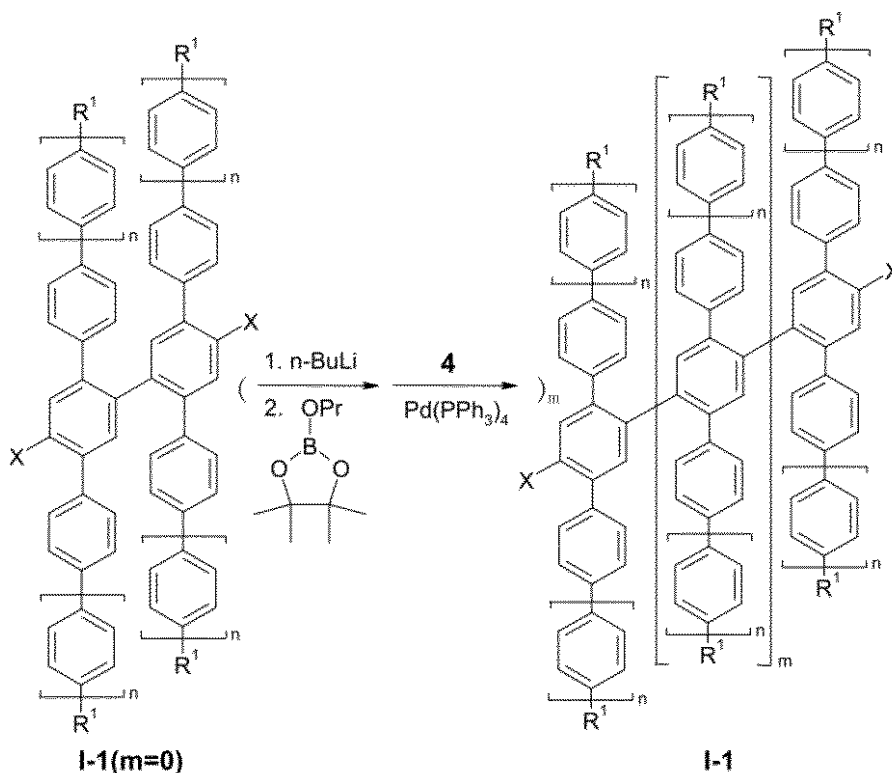
## 【0068】

所望により、オリゴフェニレンモノマー I - 1 ( $m = 0$ ) は、最後の 2 つの合成工程を  $m$  回繰り返すことによって、オリゴフェニレンモノマー I - 1 にさらに反応させることができる (スキーム 3)。例えば、好ましいオリゴフェニレンモノマー I a および I b は、記載された方法で合成することができる。

## 【0069】

## 【化 9】

## スキーム 3



20

30

## 【0070】

式 I のオリゴフェニレンモノマーであり、式中の隣接する  $R^{2a}$  /  $R^{2b}$  の各対が結合して六員炭素環中の単結合を形成し、 $Y$  が H であり、 $m$  が 0 であるものを、以下 I - 2 と呼ぶ。オリゴフェニレンモノマー I - 2 は、以下のスキーム 4 から 8 に示す通りに調製することができる。この場合も、反応条件および溶媒は、純粹に例示的なものである。当業者は、以下に開示されているものと同様に適当な他の条件および溶媒を決定することができる。

40

## 【0071】

オリゴフェニレンモノマー I - 2 の合成は、市販されている 5 - プロモ - 2 - クロロフェニルメチルエーテル 6 から開始される (スキーム 4)。反応シーケンスの第 1 工程では、5 - プロモ - 2 - クロロフェニルメチルエーテル 6 を、メタノールに溶かしたヨウ素と

50

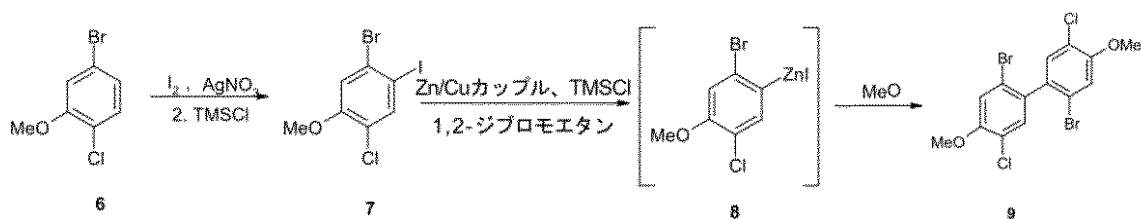
AgNO<sub>3</sub>を用いて50でヨウ素化を施して、5-ブロモ-2-クロロ-4-ヨードフェニルメチルエーテル7を得る。根岸クロスカップリングは、置換ビフェニル9の増大のために使用することができる。初めに、亜鉛-銅カップル（この名前で、例えばSigma Aldrichから市販されている）と1,2-ジブロモエタンをテトラヒドロフラン中で還流させながら30分間加熱する。室温まで冷却した後、トリメチルシリルクロリドを加え、室温で30分間撹拌する。次に、5-ブロモ-2-クロロ-4-ヨードフェニルメチルエーテル7のジメチルホルムアミド（DMF）溶液を、亜鉛-銅カップルのテトラヒドロフラン溶液に加え、還流させながら加熱する。次いで、中間体として得られた亜鉛オルガニル8を、5-ブロモ-2-クロロ-4-ヨードフェニルメチルエーテル7と触媒量のPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>のテトラヒドロフラン溶液中に直接移し、還流させながら加熱して、置換ビフェニル9を得る。

10

【0072】

【化10】

スキーム4



20

【0073】

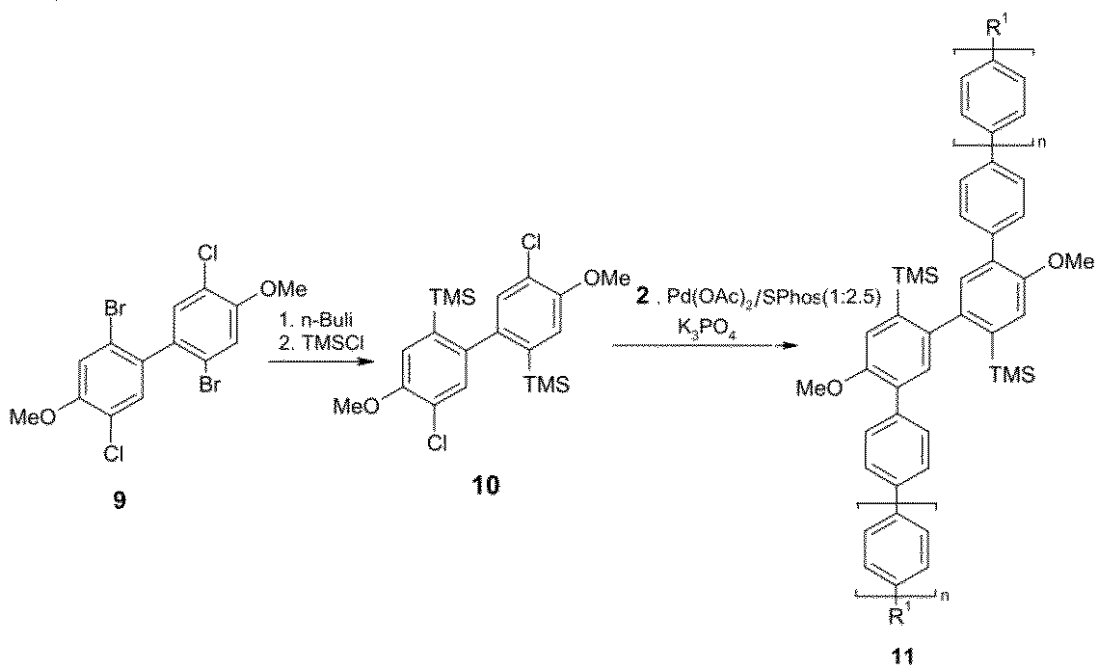
ヘキサンに溶かした正確に2.0当量のn-ブチリチウムを9で置換ビフェニル9のジエチルエーテル溶液にゆっくり加えることによって、置換ビフェニル9をリチウム化し、次いでトリメチルシリルクロリドで処理して、置換ビフェニル10を得る（スキーム5）。K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>と触媒量の1:2.5比のPd(OAc)<sub>2</sub>および2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシ-ビフェニル（SPHos）の存在下で、置換ビフェニル10とボロン酸2のトルエン溶液を100で加熱することによって、置換オリゴフェニル11を合成する。

30

【0074】

【化11】

スキーム5



40

50

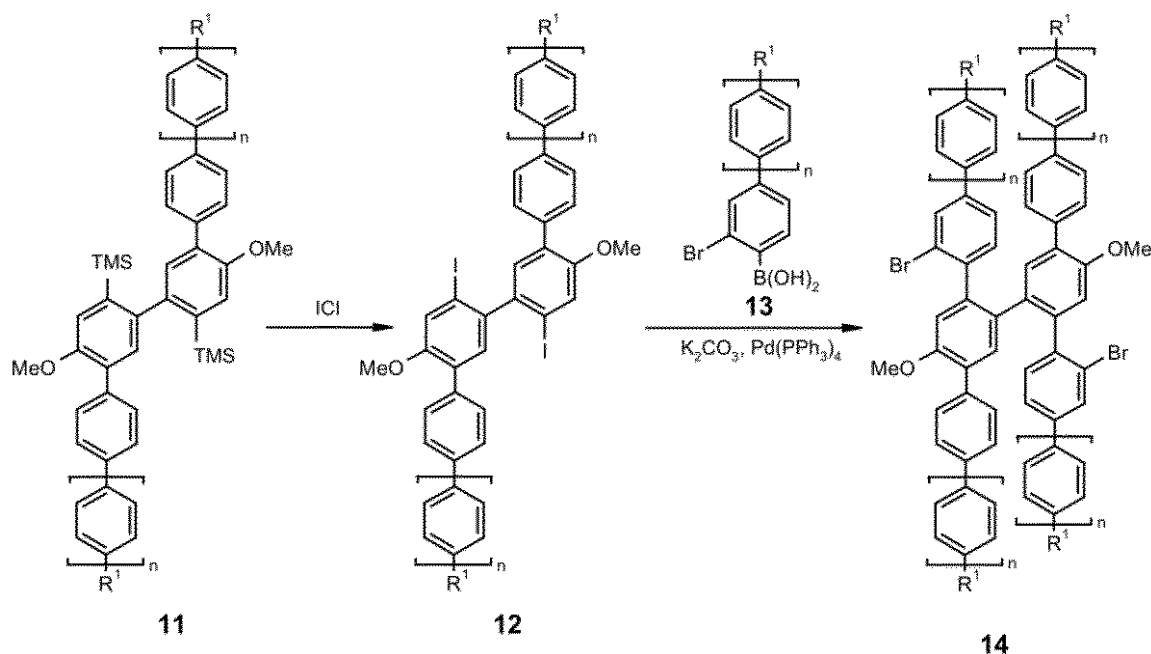
## 【 0 0 7 5 】

置換オリゴフェニル 11 の  $\text{CHCl}_3$  溶液に 4.0 当量の一塩化ヨウ素 ( $\text{ICl}$ ) の  $\text{H}_2\text{Cl}_2$  溶液を 1 滴ずつ加え、室温で撹拌することによって、置換オリゴフェニル 11 を置換オリゴフェニル 12 に変換させる (スキーム 6)。次に、置換オリゴフェニル 12 は、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  と触媒量の  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  の存在下で、置換オリゴフェニル 12 とボロン酸 13 のトルエン、エタノール、および水の 4 : 1 : 1 混合溶液を加熱還流することによる鈴木カップリングを施して、置換オリゴフェニル 14 をもたらす。

## 【 0 0 7 6 】

## 【 化 1 2 】

スキーム 6



10

20

## 【 0 0 7 7 】

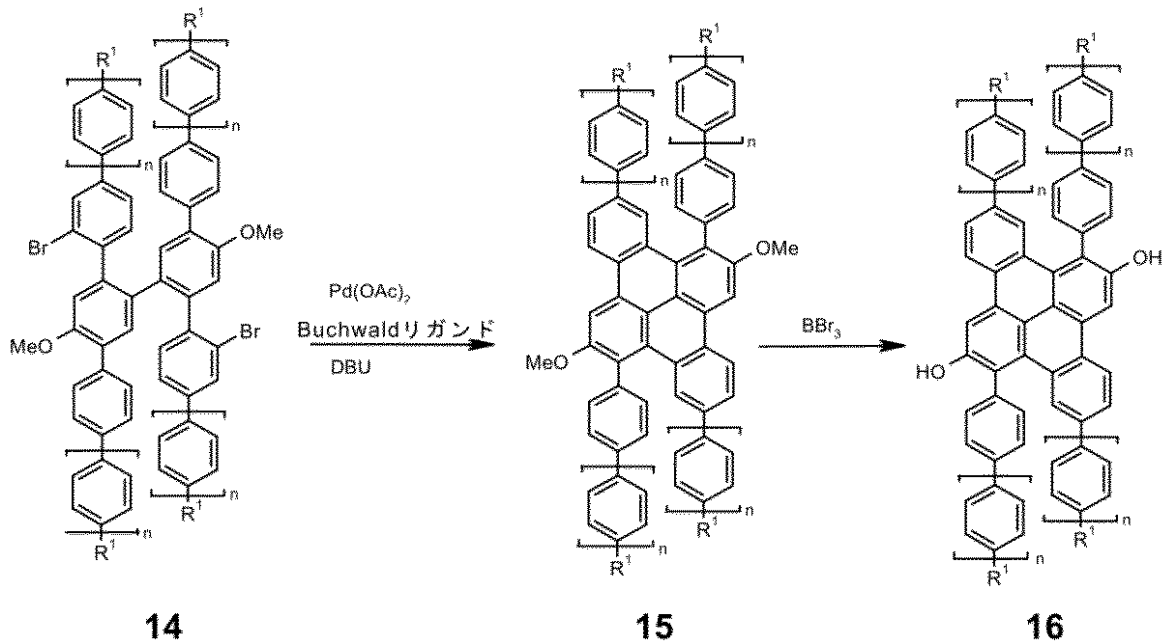
置換オリゴフェニル 14 は、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU) と触媒量の  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  と 2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニルなどの Buchwald リガンドの存在下で、N,N-ジメチルアセトアミド (DMA) 中 160 で加熱することによって、Pd 触媒分子内アリール化を施して、置換ジベンゾナフタセン 14 を得る (スキーム 7)。置換ジベンゾナフタセン 15 の脱メチル化のために、 $\text{BBr}_3$  を 15 の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液に 0 で加え、次いで反応混合物を室温までゆっくり温めて、置換ジベンゾナフタセン 16 を得る。

30

## 【 0 0 7 8 】

## 【化 1 3】

スキーム 7



10

## 【 0 0 7 9】

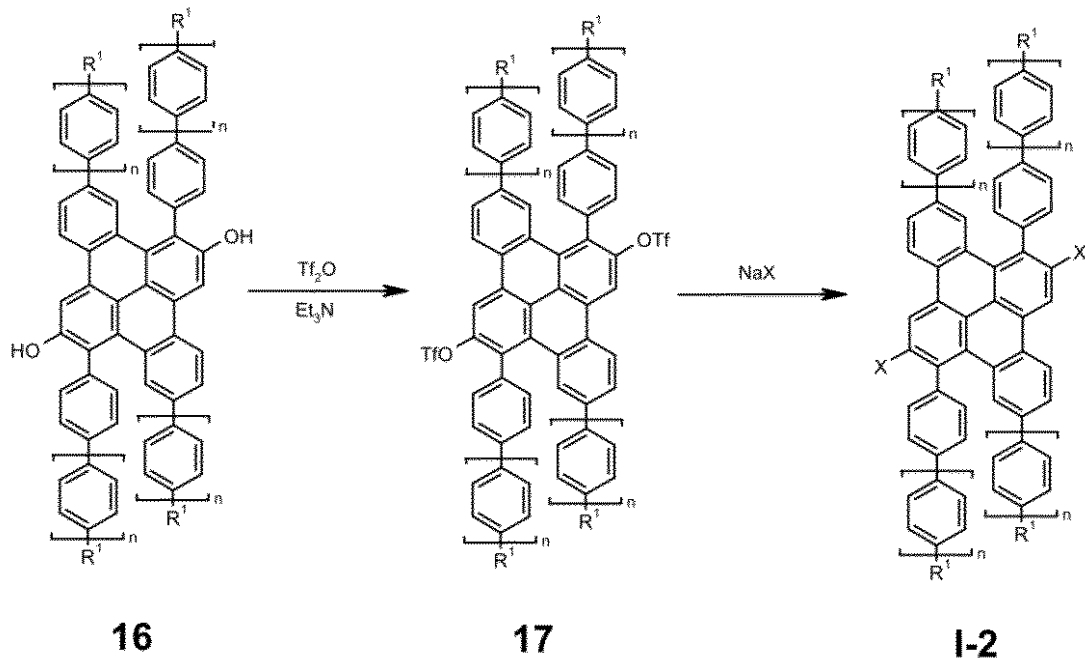
ジベンゾナフタセン 16 と  $\text{Et}_3\text{N}$  の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液に 0 でトリフルオロメタンスルホン酸無水物 ( $\text{Trf}_2\text{O}$ ) を 1 滴ずつ加え、次いで室温で撹拌することによって、置換ジベンゾナフタセン 16 を置換ジベンゾナフタセン 17 に変換させる (スキーム 8)。次に、置換ジベンゾナフタセン 17 を  $\text{EtOAc}$  中の  $\text{Na}$  と共に加熱還流して、置換ジベンゾナフタセン I - 2 をもたらす。

20

## 【 0 0 8 0】

## 【化 1 4】

スキーム 8



30

40

## 【 0 0 8 1】

例えば、好ましいオリゴフェニレンモノマー I c は、スキーム 4 から 8 に記載のように合成することができる。

## 【 0 0 8 2】

50

本明細書に開示されているグラフェンナノリボンを使用する、電子装置、光学装置および光電子装置、例えば、電界効果トランジスタ（例えば薄膜トランジスタ）、太陽光発電装置、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オシレータを含めた種々の製品も、それらの製造方法のように、本発明の範囲内である。

#### 【0083】

したがって、本発明は、分子前駆体の選択によって特定の用途に合わせることができる明確な電子バンドギャップを示す半導体材料の調製方法をさらに提供する。これらの方法は、液状媒体、例えば、溶媒または溶媒の混合物中に溶解または分散させた本明細書に開示されている本発明の1種または複数の化合物を含む組成物を調製すること、組成物を基板上に被着させて、半導体材料前駆体を生成することと、半導体前駆体进行处理（例えば加熱）して、本明細書に開示されている1種または複数の化合物を含む半導体材料（例えば薄膜半導体）を生成することを含むことができる。種々の実施形態では、液状媒体は、有機溶媒、水などの無機溶媒、またはそれらの組合せであってよい。いくつかの実施形態では、組成物は、洗浄剤、分散剤、結合剤、相溶化剤、硬化剤、開始剤、保湿剤、消泡剤、湿潤剤、pH改質剤、殺生剤、および静菌剤から独立に選択される1種または複数の添加剤をさらに含むことができる。例えば、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）は、分散剤、結合剤、相溶化剤、および/または消泡剤として含まれていてもよい。いくつかの実施形態では、被着工程は、インクジェット印刷や種々のコンタクト印刷技術（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、リソグラフィック印刷、フレキソ印刷、およびマイクロコンタクト印刷）を含む印刷によって実施することができる。他の実施形態では、被着工程は、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、吹き付けまたは真空ろ過によって実施することができる。

#### 【0084】

本発明はさらに、本発明の半導体材料と基板成分および/または誘電体成分を有する複合体を含む、本明細書に記載の種々の装置などの製品を提供する。基板成分は、ドーブしたシリコン、酸化インジウムスズ（ITO）、ITO被覆ガラス、ITO被覆ポリイミドまたは他のプラスチック、アルミニウムもしくは他の金属単独またはポリマーもしくは他の基板上にコーティングしたもの、ドーブしたポリチオフェンなどから選択することができる。誘電体成分は、無機誘電体材料、例えば種々の酸化物（例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ ）など、有機誘電体材料、例えば種々の高分子材料（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、および自己組織化超格子/自己組織化ナノ誘電性（SAS/SAND）材料（例えば、Yoon, M-H.ら、PNAS, 102(13): 4678~4682 (2005)に記載されたもの）、ならびにハイブリッド有機/無機誘電体材料（例えば、US2007/0181961A1に記載されたもの）から調製することができる。複合体は、1種または複数の電気接点も含んでいてよい。ソース、ドレイン、およびゲート電極に適当な材料には、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））が含まれる。本明細書に記載された1種または複数の複合体は、種々の有機電子、光学および光電子装置、例えば有機薄膜トランジスタ（OTFT）など、具体的には、有機電界効果トランジスタ（OFEET）、ならびにセンサー、キャパシタ、単極性回路、相補型回路（例えばインバータ回路）などの内部に組み入れることができる。

#### 【0085】

本発明のグラフェンナノリボンが有用な他の製品は、太陽光発電装置または太陽電池である。本発明の化合物は、広範な光吸収および/または大きく正にシフトした還元電位を

示すことができ、このような用途に望ましくなる。したがって、本明細書に記載された化合物は、光起電力設計中でn型半導体として使用でき、これは、p-n接合を形成する隣接するp型半導体材料を含む。化合物は、薄膜半導体の形態であってよく、基板上に被着させて複合体を形成することができる。このような装置での本発明の化合物の利用は、当業者の理解の範囲内である。

【0086】

したがって、本発明の別の態様は、本発明の半導体材料を組み込んだ有機電界効果トランジスタの製造方法に関する。本発明の半導体材料は、トップゲートトップコンタクトキャパシタ構造、トップゲートボトムコンタクトキャパシタ構造、ボトムゲートトップコンタクトキャパシタ構造、およびボトムゲートボトムコンタクトキャパシタ構造を含む、種々の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することができる。

10

【0087】

ある種の実施形態では、OTFT装置は、トップコンタクト配置で、 $\text{SiO}_2$ を誘電体として使用して、ドーブしたシリコン基板上のこのグラフェンナノリボンを用いて製造することができる。特定の実施形態では、少なくとも本発明の化合物を組み込んだ活性半導体層を、室温または高温で被着させることができる。他の実施形態では、少なくとも本発明の化合物を組み込んだ活性半導体層を、本明細書に記載されたスピンコーティングまたは印刷によって塗布することができる。トップコンタクト装置には、シャドウマスク、電子ビームリソグラフィおよびリフトオフ技術、または当業者に公知の他の適当な構造化法を使用して、フィルム上に金属接点をパターン形成することができる。

20

【0088】

以下の実施例によって、本発明をより詳細に例示する。

【0089】

実施例

図1から4は以下のものを示す。

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図1】図1：グラフェンナノリボンの表面製造のための重合および脱水素環化経路

【図2】図2(a)：Au(111)上での被着およびアニーリング後のI-1 ( $m=0$ 、 $n=0$ 、 $R=O$ )の走査トンネル顕微鏡 (STM) 像 ( $U=-0.5\text{ V}$ 、 $I=0.5\text{ nA}$ 、 $35\text{ K}$ )、(b) 化学モデルの9-AGNRで覆った同じグラフェンナノリボン

30

【図3】図3：オリゴフェニレンモノマーI-1 ( $m=0$ 、 $n=0$ 、 $R=H$ )の $^1\text{H}$  NMR ( $300\text{ MHz}$ 、 $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

【図4】図4：オリゴフェニレンモノマーI-1 ( $m=0$ 、 $n=0$ 、 $R=H$ )の $^{13}\text{C}$  NMR ( $75\text{ MHz}$ 、 $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

【実施例1】

【0091】

1,4-ビス(フェニル)-2,5-ビス(トリメチルシリル)ベンゼン3 ( $n=0$ ) の調製

1,4-ジヨードベンゼン1の20g ( $60.62\text{ mmol}$ )をTHF 150mlに溶解させる。次いで、トリメチルシリルクロリド17.05mL ( $133.4\text{ mmol}$ 、2.2当量)を加え、反応混合物を-78℃まで冷却する。次いで、リチウムジイソプロピルアミドのTHF (2M) 溶液66.7mL ( $133.4\text{ mmol}$ 、2.2当量)をゆっくり加え、反応混合物を-78℃で30分間攪拌する。反応混合物を希硫酸で慎重に急冷して、反応を停止させる。粗製生成物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)によって精製して、1,4-ジヨード-2,5-ビス(トリメチルシリル)-ベンゼンを無色結晶として70.1%で得た。

40

【0092】

1,4-ジヨード-2,5-ビス(トリメチルシリル)-ベンゼン6.00g ( $12.65\text{ mmol}$ )とフェニルボロン酸2 ( $n=0$ ) 4.87g ( $40.00\text{ mmol}$ )をT

50

H F 1 0 0 . 0 m l に溶解させた。次いで、炭酸カリウム水溶液 ( 2 M ) 2 4 m l と E t O H 2 4 m l 、ならびに数滴の S t a r k s の相間移動触媒 ( S i g m a - A l d r i c h 製の A l i q u a t ( 登録商標 ) 3 3 6 ) を加えた。アルゴンバブリングによって脱ガスした後、テトラキス ( トリフェニルホスフィン ) パラジウム ( 0 ) 1 . 2 0 g ( 1 . 1 m m o l ) を加え、得られた混合物を 2 4 時間加熱還流した。溶媒を除去した後、粗製生成物をカラムクロマトグラフィー ( ヘキサン ) によって精製し、D C M から再結晶させて、3 ( n = 0 ) 4 . 2 1 g ( 1 1 . 2 3 m m o l ) を無色結晶として 8 9 % で得た。

#### 【実施例 2】

##### 【0093】

1 , 4 - ビス ( フェニル ) - 2 , 5 - ジブロモベンゼン 4 ( n = 0 ) の調製

3 ( n = 0 ) 4 . 1 g ( 1 0 . 9 4 m m o l ) 、 N - プロモスクシンイミド ( N B S ) 5 . 0 3 g ( 2 8 . 2 2 6 m m o l ) および臭化ナトリウム 2 . 9 0 g ( 2 8 . 2 2 6 m m o l ) を M e O H 6 0 m l に加えて、黄色っぽい溶液を得た。反応混合物を不活性条件下で加熱還流し、この温度で 3 日間撹拌した。1 時間後に反応混合物は混濁し、5 時間後に反応混合物は黄色からオレンジ色に変化した。減圧下で溶媒を除去した後、粗製生成物を酢酸エチル中に再溶解させ、水および希塩酸で洗浄する。最終精製は、カラムクロマトグラフィー ( ヘキサン ) によって実施して、4 ( n = 0 ) 1 . 4 9 g ( 3 . 9 4 m m o l ) を無色結晶として 3 6 % で得る。

10

#### 【実施例 3】

##### 【0094】

アリールボロン酸ピナコールエステル 5 ( n = 0 ) の調製

4 ( n = 0 ) 0 . 5 1 g ( 1 . 3 1 m m o l ) を無水 T H F 2 7 m l 中に溶解させ、- 7 8 まで冷却する。次いで、n - ブチルリチウム ( ペンタンの 1 . 6 M 溶液 ) 0 . 9 m l ( 1 . 3 1 m m o l ) を 1 滴ずつ加える。反応混合物は、黄褐色に変化し、この温度で 2 時間撹拌した。次いで、( プロパ - 2 - イルオキシ ) ボロン酸ピナコールエステル 0 . 9 8 g ( 1 . 0 7 m l 、 5 . 2 5 m m o l ) を加え、反応混合物を室温で終夜撹拌した。次いで、反応を希釈エタノール塩酸 ( e t h a n o l i c h y d r o c h l o r i d a c i d ) の添加によって停止させた。粗製生成物は、カラムクロマトグラフィー ( ヘキサン、6 % 酢酸エチル ) によって精製して、5 ( n = 0 ) 0 . 1 3 g ( 0 . 3 0 m m o l ) を 2 3 % で得た。

20

30

#### 【実施例 4】

##### 【0095】

オリゴフェニレンモノマー I - 1 ( m = 0 、 n = 0 ) の調製

4 ( n = 0 ) 0 . 4 7 g ( 1 . 2 1 m m o l ) と 5 ( n = 0 ) 0 . 1 1 g ( 0 . 2 5 m m o l ) をトルエン 2 0 . 0 m l に溶解させた。次いで、炭酸カリウム水溶液 ( 2 M ) 1 m l と E t O H 5 m l 、ならびに数滴の S t a r k s の相間移動触媒 ( S i g m a - A l d r i c h 製の A l i q u a t ( 登録商標 ) 3 3 6 ) を加えた。アルゴンバブリングによって脱ガスした後、テトラキス ( トリフェニルホスフィン ) パラジウム ( 0 ) 1 5 m g ( 0 . 0 1 3 m m o l ) を加え、得られた混合物を 2 4 時間加熱還流した。溶媒を除去した後、粗製生成物をカラムクロマトグラフィー ( ヘキサン / 酢酸エチル、勾配 0 から 1 0 % 酢酸エチル ) によって精製し、I - 1 ( m = 0 、 n = 0 、 R = H ) 9 9 m g ( 0 . 1 6 m m o l ) を黄色味を帯びた結晶として 6 4 % で得た。

40

##### 【0096】

$^1\text{H}$  NMR ( 3 0 0 M H z ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ) 6 . 8 0 - 6 . 8 7 ( m , 4 H ) 、 7 . 1 4 - 7 . 2 8 ( m , 6 H ) 、 7 . 3 0 ( s , 2 H ) 、 7 . 3 1 - 7 . 3 7 ( m , 4 H ) 、 7 . 3 8 - 7 . 4 6 ( m , 6 H ) 、 7 . 5 7 ( s , 2 H ) 。

##### 【0097】

$^{13}\text{C}$  NMR ( 7 5 M H z ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ) 1 2 1 . 9 1 、 1 2 7 . 3 0 、 1 2 8 . 1 2 、 1 2 8 . 3 7 、 1 2 8 . 4 2 、 1 2 9 . 5 8 、 1 2 9 . 8 1 、 1 3 4 . 8 5 、 1 3 4 . 8 6 、 1 3 8 . 2 5 、 1 3 9 . 5 9 、 1 4 0 . 7 2 、 1 4 1 . 5 1 、 1 4 2 . 0

50

7。

## 【実施例 5】

## 【0098】

## グラフェナノリボンの表面調製

Au(111)単結晶(Surface Preparation Laboratory、オランダ)を、N = 9アームチェア型グラフェナノリボンの成長のための基板として使用した。第1に、基板をアルゴンイオンボンバードメントと470 °Cまでのアニーリングの繰返しサイクルによって清浄化し、次いで被着のために室温まで冷却した。前駆体I - 1 ( $m = 0$ 、 $n = 0$ 、 $R = H$ )モノマーを昇華によって約1 °C/分の速度で清浄な表面上に被着させた。次いで、Au(111)基板は、重合を誘導するために200 °Cで5分間およびGNRを形成するために400 °Cで5分間、ポストアニールした。Omicron Nanotechnology GmbH、ドイツ製の可変温度STM(VT - STM)を使用して、N = 9アームチェア型GNR(9 - AGNR)サンプルの形態を特性解析した。図2(a)は、単一9 - AGNRの高分解能STM像を示す。この像は、 $U = -0.5$  V、 $I = 0.5$  nA、35 K(LHe冷却)で撮影した。見掛けの高さは、他の平面リボン構造と一致して、1.8オングストロームである(J. Caiら、Nature 2010、466、470。)。リボンは、長さが約10 nmであり、幅が1 nmである。リボンには、脱水素環化プロセス中におそらく切断される欠けたフェニル環として確認されているいくつかの欠損がある。図2(b)では、GNRのSTM像は、9 - AGNRの化学モデルに覆われている。モデルとSTM像の間の一致は、9 - AGNRが、I - 1 ( $m = 0$ 、 $n = 0$ 、 $R = H$ )モノマーからAu(111)表面上に合成できることを証明している。

10

20

【図 1】

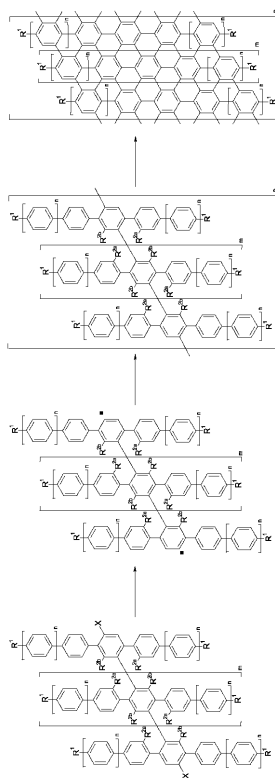


Figure 1

【図 2】

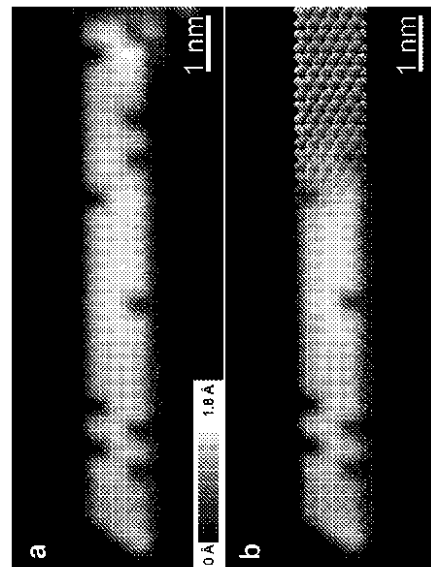


Figure 2

【 図 3 】

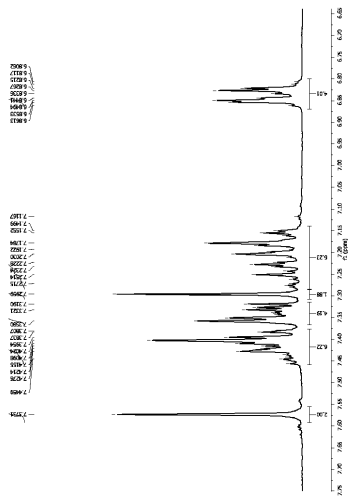


Figure 3

【 図 4 】

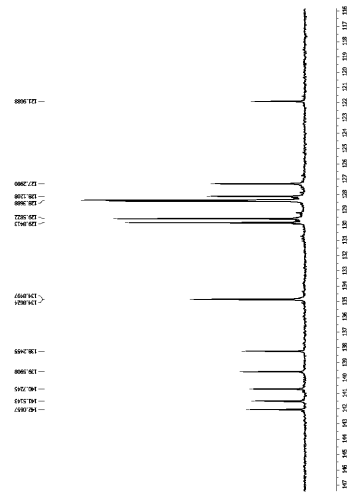


Figure 4

## 【 国际調查報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/IB2013/060075		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>				
See the extra sheet				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)				
IPC: C07C 15/-, C07C 25/-, C07C 309/-, C07C 245/-, C01B 31/-, C08G 61/-				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
EPDOC, WPI, CNPAT, CNKI, CA: graphene, graphite, nanoribbon?, gnrs, polyphenyl+, oligophenyl+, phenyl+, synthe+, polymer+				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	WU, Jishan et al. From Branched Polyphenylenes to Graphite Ribbons. Macromolecules. 19 Aug. 2003, Vol. 36, No. 19, pages 7082-7089 the whole document	1-19		
A	YANG, Xiaoyin et al. Two-Dimensional Graphene Nanoribbons. J. AM. CHEM. SOC. 7 Mar. 2008, Vol. 130, No. 13, pages 4216-4217 the whole document	1-19		
A	WO 2011085185 A1 (LI, Liangshi et al.) 14 Jul. 2011 (14.07.2011) the whole document	1-19		
A	US 2010028681 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY ) 04 Feb. 2010 (04.02.2010) the whole document	1-19		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>			
Date of the actual completion of the international search 20 Feb. 2014 (20.02.2014)		Date of mailing of the international search report <b>03 Apr. 2014 (03.04.2014)</b>		
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer <b>ZHAO, Xiaodi</b> Telephone No. (86-10)82246795		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/IB2013/060075

Continuation of: A. Classification of subject matter

C07C 15/14 (2006.01) i

C07C 15/12 (2006.01) i

C07C 15/20 (2006.01) i

C07C 15/30 (2006.01) i

C07C 25/18 (2006.01) i

C07C 309/66 (2006.01) i

C07C 245/20 (2006.01) i

C01B 31/04 (2006.01) i

C08G 61/10 (2006.01) i

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2013/060075

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2011085185 A1	14.07.2011	US 2012279570 A1	08.11.2012
US 2010028681 A1	04.02.2010	None	

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>H 0 1 L 51/50 (2006.01)</b>		H 0 5 B 33/14		A
		H 0 5 B 33/22		A

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100100354

弁理士 江藤 聡明

(72)発明者 ミューレン, クラウス

ドイツ、5 5 1 2 8 マインツ、アッカーマンヴェーク 1 0

(72)発明者 フェン, シンリヤン

ドイツ、5 5 1 2 2 マインツ、トマス - マン - シュトラーセ 1 1

(72)発明者 カイ, チンミン

スイス、C H - 8 0 5 0 チューリッヒ、シャッフハウザーシュトラーセ 3 6 0

(72)発明者 ルフュー, パスカル

スイス、C H - 1 7 3 7 プラッセルブ、フィーヴェーク 1 4

(72)発明者 ファゼル, ロマン

スイス、C H - 8 0 5 7 チューリッヒ、ショイヒツァーシュトラーセ 1 6 0

(72)発明者 成田 明光

ドイツ、5 5 1 2 7 マインツ、カール - オルフ - シュトラーセ 1 8

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 DD74 DD81

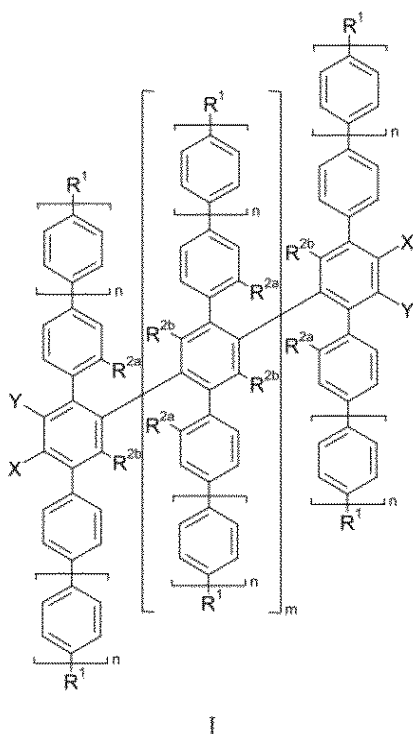
4G146 AA01 AB07 AB08 AC02B AD29 AD30 BA14 BA20 BB05 BB23

BC03 BC32B BC50

4H006 AA01 AA03 AB46 AB78 EA22 EA23

5F151 AA11 DA03

【要約の続き】



(式中、

$R^1$  は、H、ハロゲン、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、またはハロゲン(F、Cl、Br、I)、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ および/もしくは $-NO_2$ で1～5置換され得る、直鎖状もしくは分枝状の飽和もしくは不飽和 $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素残基であり、その1個または複数個の $CH_2$ 基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ または $-NR^3-$ で置き換えることができ、ここで、 $R^3$ は、置換されてもよい $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素残基、または置換されてもよいアリール、アルキルアリール、アルコシアリール、アルカノイルもしくはアロイル残基であり；

$R^{2a}$ および $R^{2b}$ は、Hであり、または任意選択で1対もしくは複数対の隣接する $R^{2a}/R^{2b}$ は、結合して六員炭素環中の単結合を形成し；

mは、0から3の整数であり；

nは、0または1であり；

Xは、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートで、かつYはHであり；あるいは、XはHで、かつYは、ハロゲンまたはトリフルオロメチルスルホネートである)

のオリゴフェニレンモノマーに関する。

本発明はさらに、ポリマー前駆体、ならびにオリゴフェニレンモノマーとポリマー前駆体からグラフェンナノリボンを調製するための方法に関する。