

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6033497号
(P6033497)

(45) 発行日 平成28年11月30日 (2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月4日 (2016.11.4)

(51) Int. Cl.

F I

CO7D 471/22 (2006.01)
 HO1L 51/05 (2006.01)
 HO1L 51/30 (2006.01)
 HO1L 29/786 (2006.01)
 CO7D 491/22 (2006.01)

CO7D 471/22 CSP
 HO1L 29/28 100A
 HO1L 29/28 250H
 HO1L 29/78 618B
 CO7D 491/22

請求項の数 7 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2016-509578 (P2016-509578)
 (86) (22) 出願日 平成26年4月22日 (2014.4.22)
 (65) 公表番号 特表2016-520042 (P2016-520042A)
 (43) 公表日 平成28年7月11日 (2016.7.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2014/060902
 (87) 国際公開番号 W02014/174435
 (87) 国際公開日 平成26年10月30日 (2014.10.30)
 審査請求日 平成27年12月21日 (2015.12.21)
 (31) 優先権主張番号 13165368.5
 (32) 優先日 平成25年4月25日 (2013.4.25)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(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
 (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
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

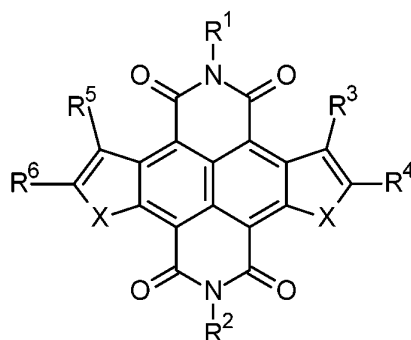
(54) 【発明の名称】 n 拡張型ナフタレンジイミドの製造および前記ジイミドの半導体としての使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

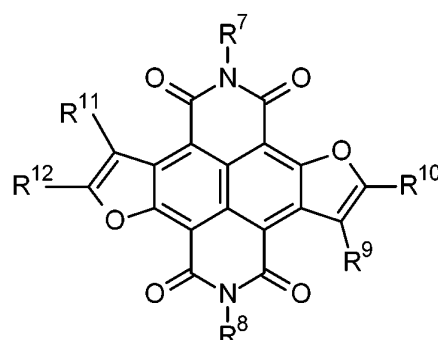
式

【化 1】



(1)

または



(2)

〔式中、

Xは、OまたはNR¹³であり、その際、R¹³は、H、C₁～C₃₀-アルキル、C₃～C₈-シクロアルキル、C₆～C₁₄-アリールまたは5員ないし14員の複素環式の系Aであり、

R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 は、互いに独立して、 H 、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ -アリールまたは5員ないし14員の複素環式の系Aであり、かつ

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、互いに独立して、 H 、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ -アリール、5員ないし14員の複素環式の系A、ハロゲン、 $NR^{14}R^{15}$ 、 OH 、 OR^{16} 、 SH 、 SR^{17} 、 CN 、 NO_2 、 $-S-CN$ 、 $-C(O)-H$ 、 $-C(O)-R^{18}$ 、 $COOH$ 、 $-C(O)-NR^{19}R^{20}$ 、 $-SO_2-OH$ 、 $-SO_2-NH_2$ または $-SO_2-R^{21}$ であり、その際、

R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は、互いに独立して、 H 、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ -アリールまたは5員ないし14員の複素環式の系Aであり、

10

または

R^3 および R^4 、

R^5 および R^6 、

R^9 および R^{10} 、もしくは

R^{11} および R^{12} は、それらが結合される炭素原子と一緒にあって、 $C_5 \sim C_{14}$ 員の環系または5員ないし14員の複素環式の系Bを形成し、その際、

$C_1 \sim C_{30}$ -アルキルは、 $-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-[-O-C_1 \sim C_6$ -アルキレン-] $_n-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、フェニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ハロゲン、 $-C(O)O-R^{22}$ 、 $-O-C(O)-R^{23}$ および $C(O)-R^{24}$ からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、

20

$C_3 \sim C_8$ -シクロアルキルは、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-[-O-C_1 \sim C_6$ -アルキレン-] $_n-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキルおよびフェニルからなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、

$C_6 \sim C_{14}$ -アリール、 $C_5 \sim C_{14}$ 員の環系、5員ないし14員の複素環式の系Aおよび5員ないし14員の複素環式の系Bは、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-[-O-C_1 \sim C_6$ -アルキレン-] $_n-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ハロゲン、 CN 、 NO_2 、 $-S-CN$ 、 $-C(O)-H$ 、 $-C(O)O-R^{22}$ 、 $-O-C(O)-R^{23}$ および $C(O)-R^{24}$ からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、その際、

30

$C_1 \sim C_{10}$ -アルキルは、1つ以上のハロゲンで置換されていてよく、

R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはフェニルであり、かつ

n は、1～15である]の化合物。

【請求項2】

式中、

X は、 O または NR^{13} であり、その際、

R^{13} は、 H または $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルであり、

R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 は、互いに独立して、 H 、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルまたは $C_6 \sim C_{14}$ -アリールであり、かつ

40

R^3 および R^4 、

R^5 および R^6 、

R^9 および R^{10} 、もしくは

R^{11} および R^{12} は、それらが結合される炭素原子と一緒にあって、 $C_5 \sim C_{14}$ 員の環系または5員ないし14員の複素環式の系Bを形成し、その際、

$C_1 \sim C_{30}$ -アルキルは、 $-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-[-O-C_1 \sim C_6$ -アルキレン-] $_n-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、フェニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ハロゲン、 $-C(O)O-R^{22}$ 、 $-O-C(O)-R^{23}$ および $C(O)-R^{24}$ からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、

$C_6 \sim C_{14}$ -アリール、 $C_5 \sim C_{14}$ 員の環系および5員ないし14員の複素環式の系Bは、

50

$C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-[O-C_1 \sim C_6\text{-アルキレン-}]_n-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ハロゲン、 CN 、 NO_2 、 $-S-CN$ 、 $-C(O)-H$ 、 $-C(O)O-R^{22}$ 、 $-O-C(O)-R^{23}$ および $C(O)-R^{24}$ からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、その際、

$C_1 \sim C_{10}$ -アルキルは、1つ以上のハロゲンで置換されていてよく、

R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはフェニルであり、かつ

n は、1～15である、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

式中、

X は、 O または NR^{13} であり、その際、

R^{13} は、 H であり、

R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルまたは $C_6 \sim C_{14}$ -アリールであり、かつ

R^3 および R^4 、

R^5 および R^6 、

R^9 および R^{10} 、もしくは

R^{11} および R^{12} は、それらが結合される炭素原子と一緒にあって、 $C_5 \sim C_{14}$ 員の環系を形成し、その際、

$C_1 \sim C_{20}$ -アルキルは、 $-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-[O-C_1 \sim C_6\text{-アルキレン-}]_n-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、フェニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ハロゲン、 $-C(O)O-R^{22}$ 、 $-O-C(O)-R^{23}$ および $C(O)-R^{24}$ からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、

$C_6 \sim C_{14}$ -アリールおよび $C_5 \sim C_{14}$ 員の環系は、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-[O-C_1 \sim C_6\text{-アルキレン-}]_n-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ハロゲン、 CN 、 NO_2 、 $-S-CN$ 、 $-C(O)-H$ 、 $-C(O)O-R^{22}$ 、 $-O-C(O)-R^{23}$ および $C(O)-R^{24}$ からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、その際、

$C_1 \sim C_{10}$ -アルキルは、1つ以上のハロゲンで置換されていてよく、

R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはフェニルであり、かつ

n は、1～15である、請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】

式中、

X は、 O または NR^{13} であり、その際、

R^{13} は、 H であり、

R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルまたは $C_6 \sim C_{14}$ -アリールであり、かつ

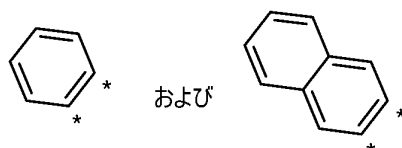
R^3 および R^4 、

R^5 および R^6 、

R^9 および R^{10} 、または

R^{11} および R^{12} は、それらが結合される炭素原子と一緒にあって、

【化2】



(式中、星印のある炭素原子は、 R^3 および R^4 、 R^5 および R^6 、 R^9 および R^{10} 、または

10

20

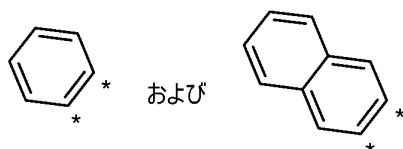
30

40

50

R¹¹およびR¹²が結合される炭素原子である) からなる群から選択されるC₅~C₁₄員の環系を形成し、その際、

【化3】



からなる群から選択される、C₆~C₁₄-アリールおよびC₅~C₁₄員の環系は、1つ以上のハロゲンで置換されていてよいC₁~C₁₀-アルキルおよびハロゲンからなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよい、請求項1から3までのいずれか1項に記載の化合物。

【請求項5】

請求項1から4までのいずれか1項に記載の化合物を含む、電子デバイス。

【請求項6】

前記電子デバイスは、有機電界効果トランジスタである、請求項5に記載の電子デバイス。

【請求項7】

請求項1から4までのいずれか1項に記載の化合物の半導体材料としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コア拡張型 (core-extended) ナフタレンジイミド誘導体、および前記コア拡張型ナフタレンジイミド誘導体を半導体材料として含む電子デバイスに関する。

【0002】

ナフタレンジイミドは、汎用的な部類の発色団である。また、ナフタレンジイミドは、有機電界効果トランジスタ、有機発光デバイス、光起電性デバイス、例えば色素増感型太陽電池 (DSC) およびゼログラフィーなどの用途においてますます関心が持たれている。

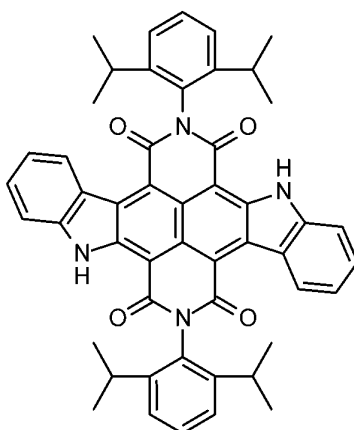
【0003】

ナフタレンジイミドの特性を、大元のナフタレンジイミドコアの2位、3位、6位および7位での官能化によって改変することが知られている。しかしながら、ナフタレンジイミドの側方へのコア拡張は、最近になって実証されてきたにすぎない。

【0004】

Suraru, S.-L., Zhieschang, U., Klauk, H., Wuerthner, F.によるChem. Commun. 2011, 47, 11504~11506は、以下のコア拡張型ナフタレンジイミドおよび該ナフタレンジイミドの薄膜型トランジスタにおけるpチャネル型半導体としての使用を記載している：

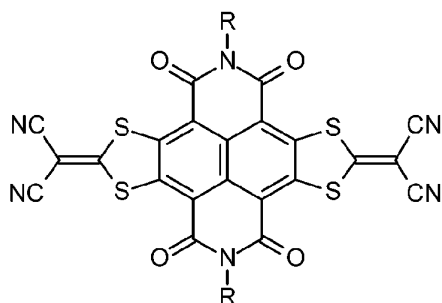
【化1】



【0005】

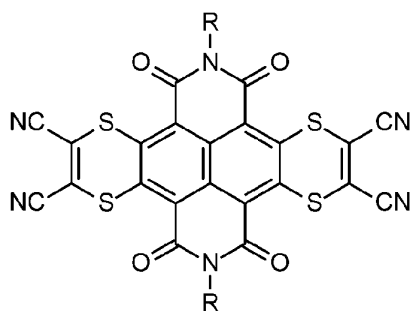
Hu, Y., Gao, X., Di, C., Yang, X., Zhang, F., Liu, Y., Li, H.およびZhu, D.によるChem. Mater. 2011, 23, 1204~1215は、硫黄複素環と縮合された以下のコア拡張型ナフタレンジイミドおよび前記ナフタレンジイミドの薄膜型トランジスタにおけるnチャネル型半導体としての使用を記載している：

【化2】

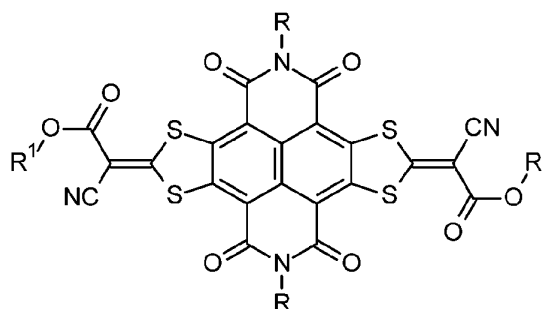


- 1: R = 2-デシルテトラデシル
 2: R = 2-オクチルドデシル
 3: R = 2-ヘキシルデシル
 4: R = 2-ヘキシルオクチル
 5: R = 2-ブチルオクチル
 6: R = 3-ヘキシルウンデシル
 7: R = 4-ヘキシルドデシル

10



- 8: R = 2-デシルテトラデシル
 9: R = 2-オクチルドデシル

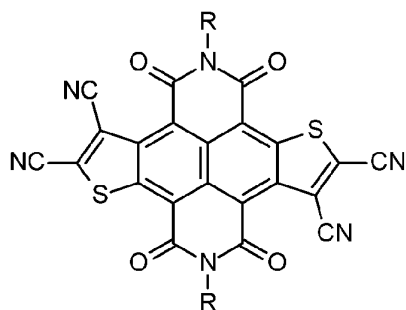


- 10: R = 2-デシルテトラデシル, R1 = エチル
 11: R = 2-オクチルドデシル, R1 = n-ヘキシル

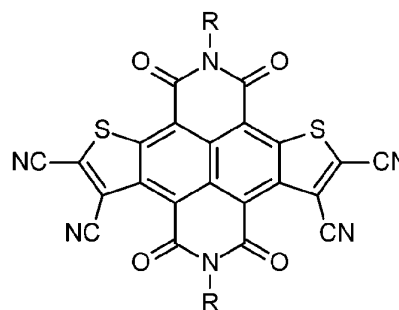
20

30

および



- 12: R = 2-デシルテトラデシル

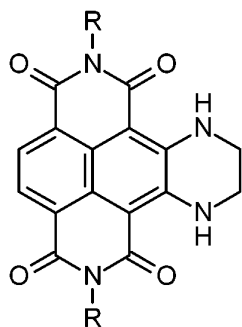


40

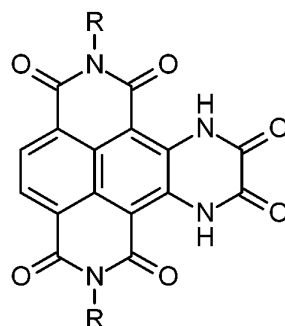
【0006】

Doria, F., Di Antonio, M., Benotti, M., Verga, D., Freccero, M.によるJ. Org. Chem. 2009, 74, 8616~8625は、以下のナフタレンジイミド誘導体を記載している：

【化 3】



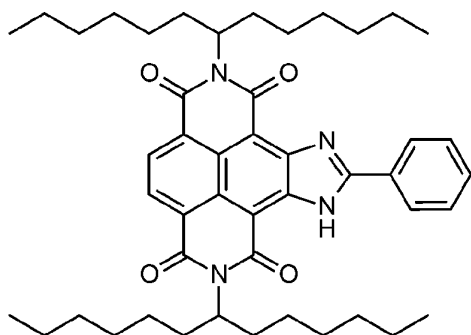
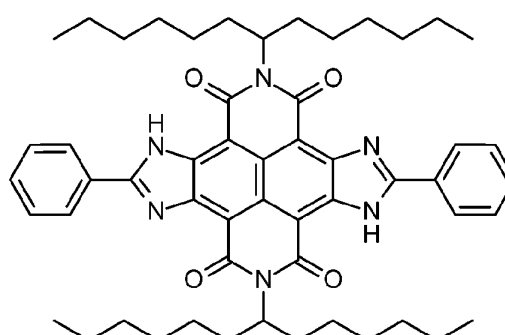
,

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

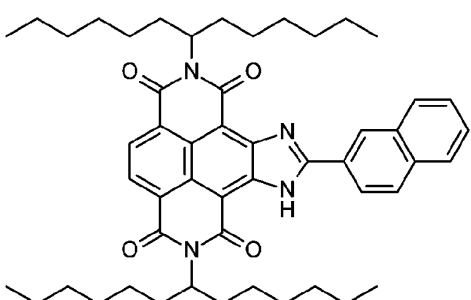
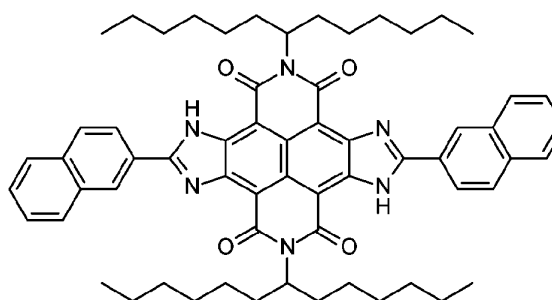
【 0 0 0 7 】

Langhals, H., Kinzel, S.によるJ. Org. Chem. 2010, 75, 7781~7784は、ナフタレンジイミド誘導体を記載している：

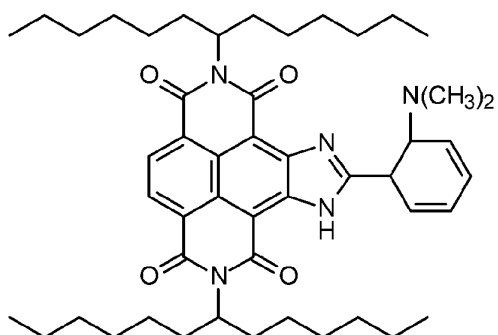
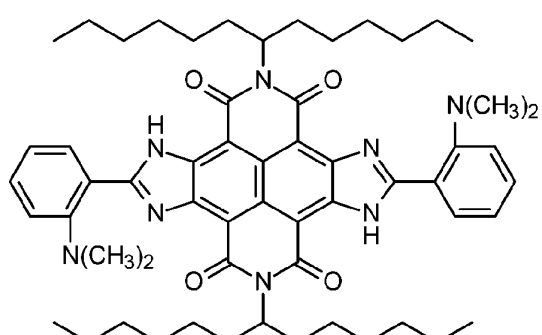
【化 4】

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

10

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

20

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

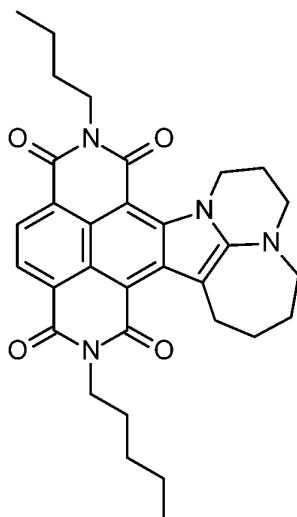
30

【 0 0 0 8 】

40

Zhou, C., Li, Y., Zhao, Y., Zhang, J., Yang, W., Li, Y.によるOrg. Lett. 2011, 13, 292~295は、以下のコア置換型ナフタレンジイミド化合物を記載している：

【化 5】



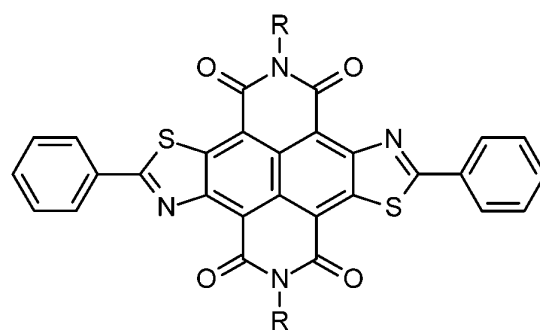
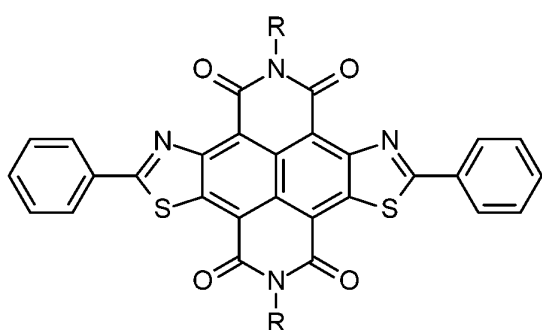
10

【0009】

Chen, X., Guo, Y., Tan, L., Yang, G., Li, Y., Zhang, G., Liu, Z., Xu, W., Zhang, D.によるJ. Mat. Chem. C, 2013, 1, 1087~1092は、以下の化合物および前記化合物の有機電界効果トランジスタにおけるnチャネル型半導体としての使用を記載している：

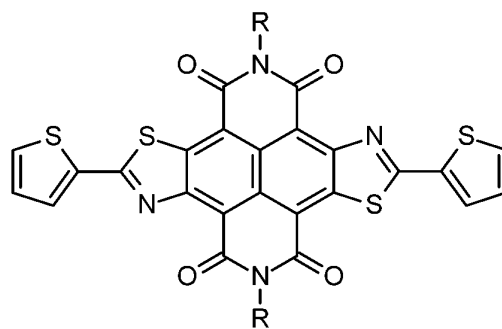
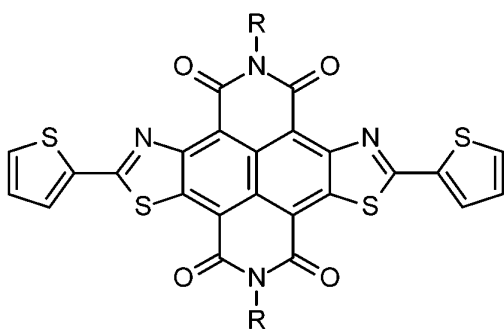
20

【化 6】



30

1: R = オクチルドデシル



40

2: R = オクチルドデシル

【0010】

本発明の課題は、コア置換型のナフタレンジイミド誘導体を提供することであった。

【0011】

前記課題は、請求項1に記載の化合物および請求項5に記載のデバイスによって解決さ

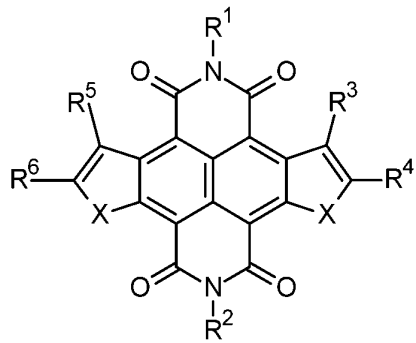
50

れる。

【0012】

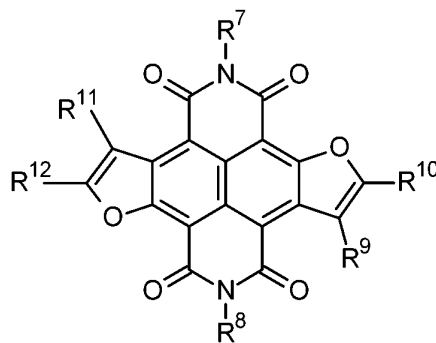
本発明の化合物は、式

【化7】



(1)

または



(2)

[式中、

Xは、OまたはNR¹³であり、その際、

R¹³は、H、C₁~C₃₀-アルキル、C₃~C₈-シクロアルキル、C₆~C₁₄-アリールまたは5員ないし14員の複素環式の系Aであり、

R¹、R²、R⁷およびR⁸は、互いに独立して、H、C₁~C₃₀-アルキル、C₃~C₈-シクロアルキル、C₆~C₁₄-アリールまたは5員ないし14員の複素環式の系Aであり、かつ

R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁹、R¹⁰、R¹¹およびR¹²は、互いに独立して、H、C₁~C₃₀-アルキル、C₃~C₈-シクロアルキル、C₆~C₁₄-アリール、5員ないし14員の複素環式の系A、ハロゲン、NR¹⁴R¹⁵、OH、OR¹⁶、SH、SR¹⁷、CN、NO₂、-S-CN、-C(O)-H、-C(O)-R¹⁸、COOH、-C(O)-NR¹⁹R²⁰、-SO₂-OH、-SO₂-NH₂または-SO₂-R²¹であり、その際、

R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰およびR²¹は、互いに独立して、H、C₁~C₃₀-アルキル、C₃~C₈-シクロアルキル、C₆~C₁₄-アリールまたは5員ないし14員の複素環式の系Aであり、

または

R³およびR⁴、

R⁵およびR⁶、

R⁹およびR¹⁰、もしくは

R¹¹およびR¹²は、それらが結合される炭素原子と一緒に、C₅~C₁₄員の環系または5員ないし14員の複素環式の系Bを形成し、その際、

C₁~C₃₀-アルキルは、-O-C₁~C₁₀-アルキル、-[O-C₁~C₆-アルキレン-]_n-O-C₁~C₁₀-アルキル、フェニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ハロゲン、-C(O)O-R²²、-O-C(O)-R²³およびC(O)-R²⁴からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、

C₃~C₈-シクロアルキルは、C₁~C₁₀-アルキル、-O-C₁~C₁₀-アルキル、-[O-C₁~C₆-アルキレン-]_n-O-C₁~C₁₀-アルキルおよびフェニルからなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、

C₆~C₁₄-アリール、C₅~C₁₄員の環系、5員ないし14員の複素環式の系Aおよび5員ないし14員の複素環式の系Bは、C₁~C₁₀-アルキル、-O-C₁~C₁₀-アルキル、-[O-C₁~C₆-アルキレン-]_n-O-C₁~C₁₀-アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ハロゲン、CN、NO₂、-S-CN、-C(O)-H、-C(O)O-R²²、-O-C(O)-R²³およびC(O)-R²⁴からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、その際、

10

20

30

40

50

$C_1 \sim C_{10}$ -アルキルは、1つ以上のハロゲンで置換されていてよく、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはフェニルであり、かつ
 n は、1～15である]の化合物である。

【0013】

$C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルおよび $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルは、分枝鎖状または非分枝鎖状であってよい。 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルの例は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、ネオペンチル、イソペンチル、 n -(1-エチル)プロピル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -(2-エチル)ヘキシル、 n -ノニルおよび n -デシルである。 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルの例は、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルおよび n -ウンデシル、 n -ドデシル、 n -トリデシル、 n -テトラデシル、 n -ペンタデシル、 n -ヘキサデシル、 n -ヘプタデシル、 n -オクタデシル、 n -ノナデシルおよび n -イコシル(C_{20})である。 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルの例は、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルおよび n -(2-オクチル)ドデシル、 n -ドコシル(C_{22})、 n -テトラコシル(C_{24})、 n -(2-デシル)テトラデシル、 n -ヘキサコシル(C_{26})、 n -オクタコシル(C_{28})および n -トリアコンチル(C_{30})である。

10

【0014】

$C_3 \sim C_8$ -シクロアルキルの例は、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、シクロヘプチルおよびシクロオクチルである。

20

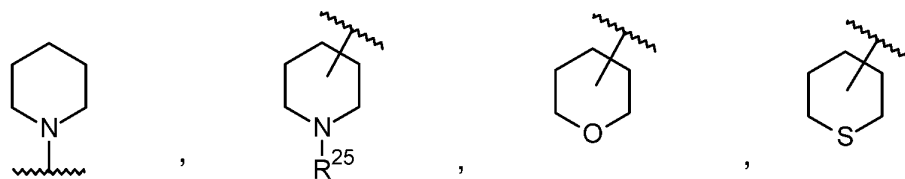
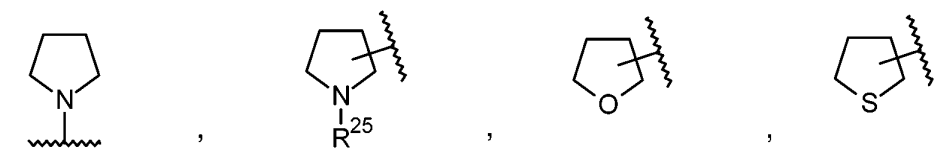
【0015】

5員ないし14員の複素環式の系Aは、飽和の5員ないし14員の複素環式の系Aまたは芳香族の5員ないし14員の複素環式の系Aを含む不飽和の5員ないし14員の複素環式の系Aであってよい。5員ないし14員の複素環式の系Aは、1つ以上のヘテロ原子を含む。ヘテロ原子は、好ましくはN、Oおよび/またはSである。5員ないし14員の複素環式の系Aは、単環式または多環式、例えば二環式であってよい。

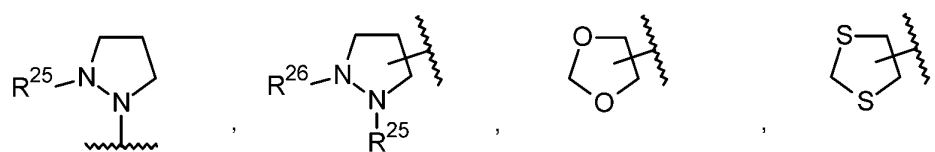
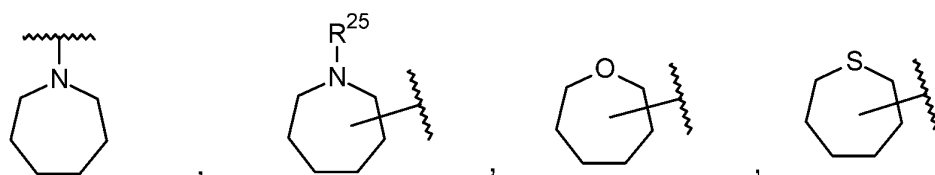
【0016】

5員ないし8員の飽和の複素環式の系Aの例は、

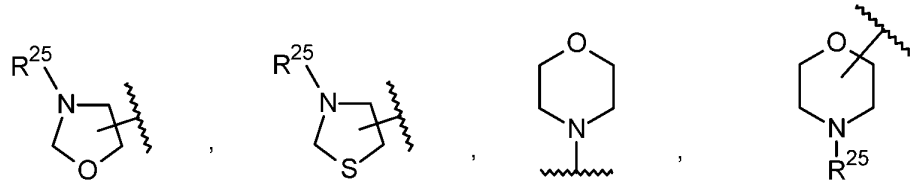
【化 8】



10

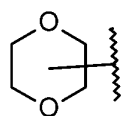


20



30

および



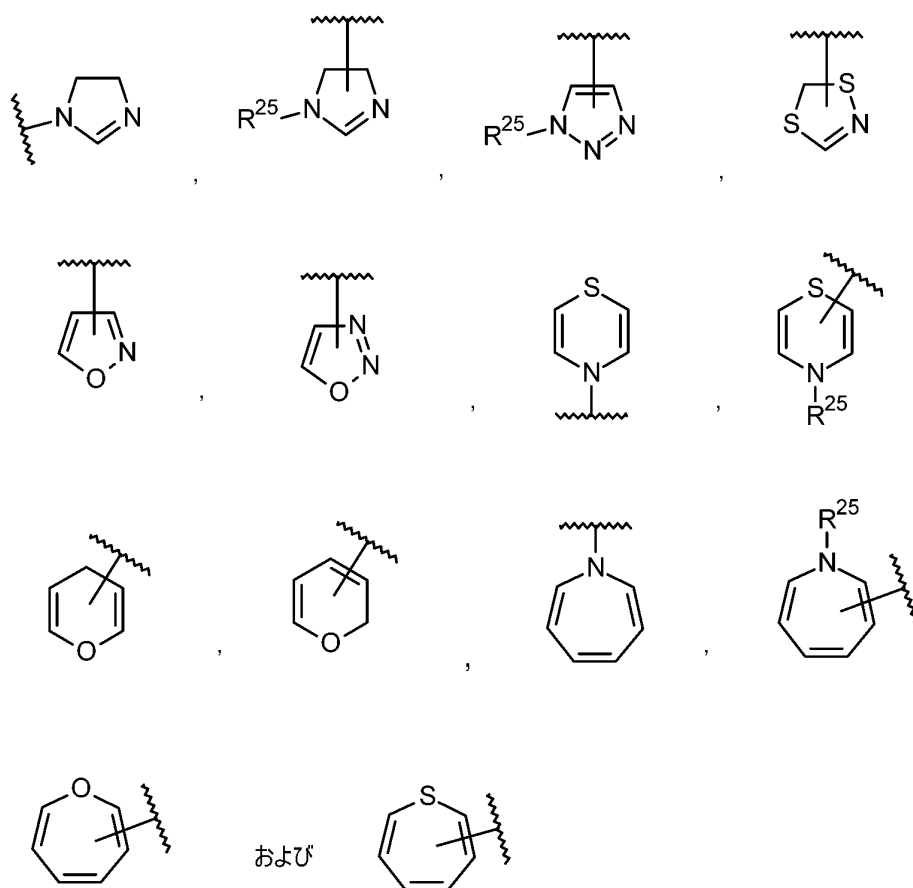
である。

【0017】

不飽和の5員ないし14員の複素環式の系Aの例は、

40

【化 9】

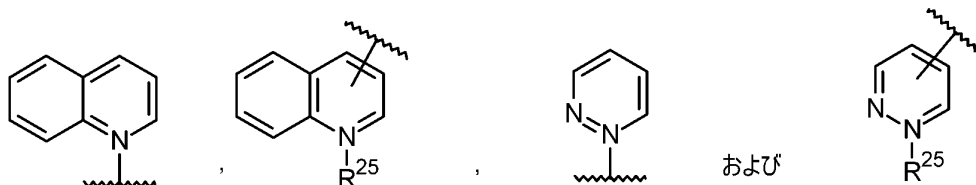
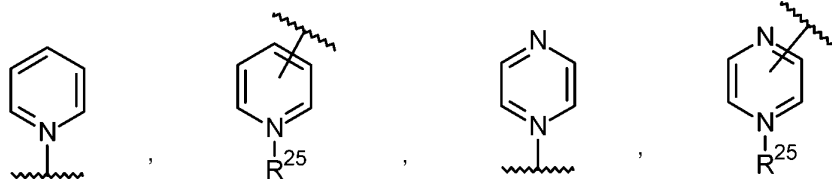
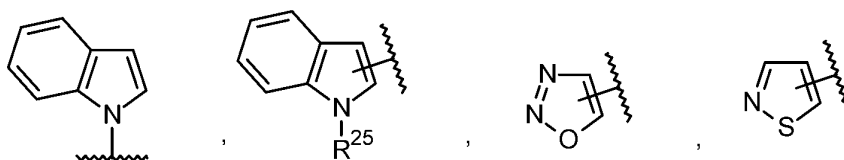
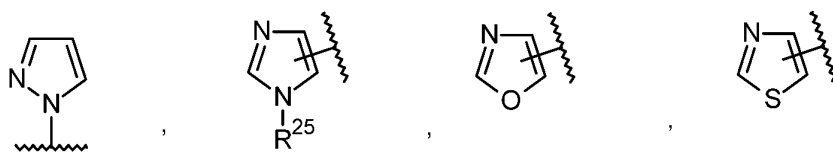
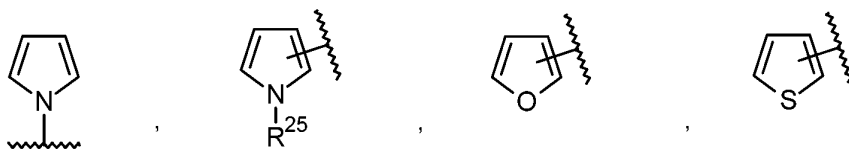


10

20

ならびに芳香族の5員ないし14員の複素環式の系A、例えば

【化 1 0】



10

20

30

である。

【0018】

$C_6 \sim C_{14}$ -アリールの例は、フェニルおよびナフチルである。

【0019】

ハロゲンの例は、F、Cl、BrおよびIである。

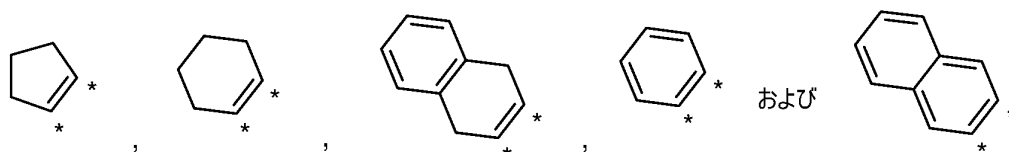
【0020】

$C_5 \sim C_{14}$ 員の環系は、単環式または多環式、例えば二環式であってよい。

【0021】

$C_5 \sim C_{14}$ 員の環系の例は、

【化 1 1】



〔式中、星印のある炭素原子は、 R^3 および R^4 、 R^5 および R^6 、 R^9 および R^{10} または R^1 および R^{12} が結合される炭素原子である〕である。

【0022】

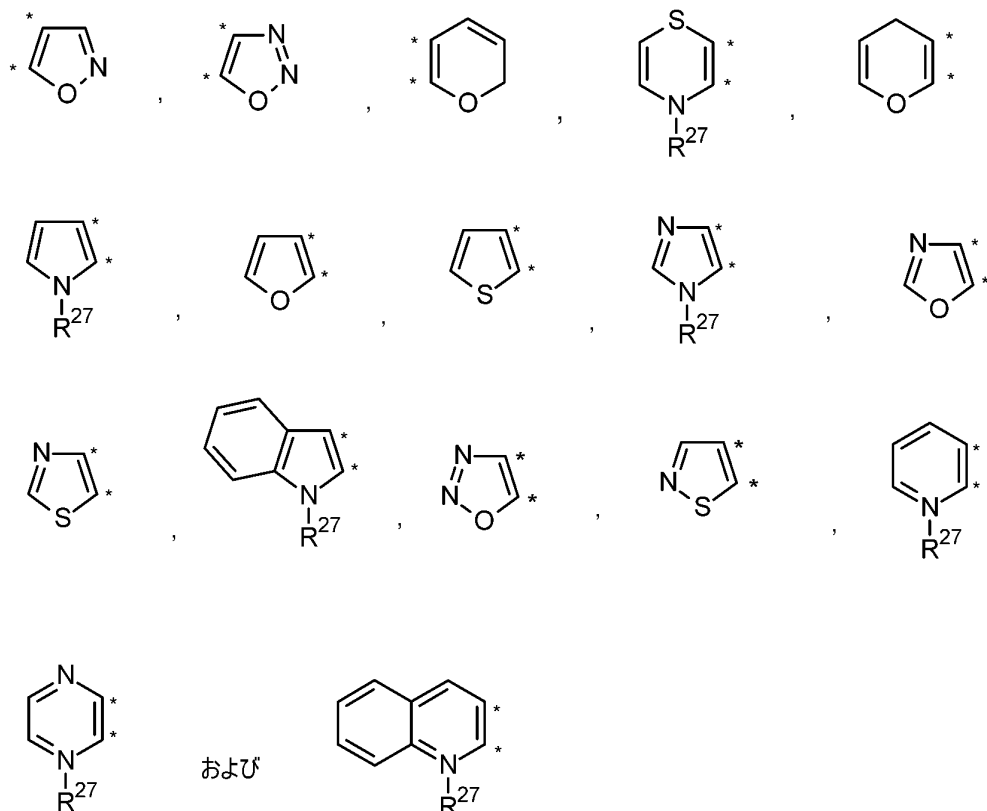
5員ないし14員の複素環式の系Bは、単環式または多環式、例えば二環式であってよ

40

50

い。5員ないし14員の複素環式の系Bは、1つ以上のヘテロ原子を含む。ヘテロ原子は、好ましくはN、Oおよび／またはSである。5員ないし14員の複素環式の系Bは、

【化12】



10

20

〔式中、星印のある炭素原子は、 R^3 および R^4 、 R^5 および R^6 、 R^9 および R^{10} または R^1 および R^{12} が結合される炭素原子である〕である。

【0023】

$C_1 \sim C_6$ -アルキレンの例は、メチレン、エチレン、プロピレンおよびブチレンである。

30

【0024】

式(1)または(2)の好ましい化合物において、
 X は、Oまたは NR^{13} であり、その際、
 R^{13} は、Hまたは $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルであり、
 R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 は、互いに独立して、H、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルまたは $C_6 \sim C_{14}$ -アリールであり、かつ
 R^3 および R^4 、
 R^5 および R^6 、
 R^9 および R^{10} 、もしくは
 R^{11} および R^{12} は、それらが結合される炭素原子と一緒に、 $C_5 \sim C_{14}$ 員の環系または5員ないし14員の複素環式の系Bを形成し、その際、
 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルは、 $-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-[-O-C_1 \sim C_6\text{-アルキレン-}]_n-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、フェニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ハロゲン、 $-C(O)O-R^{22}$ 、 $-O-C(O)-R^{23}$ および $C(O)-R^{24}$ からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、
 $C_6 \sim C_{14}$ -アリール、 $C_5 \sim C_{14}$ 員の環系および5員ないし14員の複素環式の系Bは、
 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-[-O-C_1 \sim C_6\text{-アルキレン-}]_n-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ハロゲン、 CN 、 NO_2 、 $-S-CN$ 、 $-C(O)-H$ 、 $-C(O)O-R^{22}$ 、 $-O-C(O)-R^{23}$ および $C(O)-R^{24}$ からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていて

40

50

よく、その際、

$C_1 \sim C_{10}$ -アルキルは、1つ以上のハロゲンで置換されていてよく、

R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはフェニルであり、かつ

n は、1～15である。

【0025】

式(1)または(2)のより好ましい化合物において、

X は、 O または NR^{13} であり、その際、

R^{13} は、 H であり、

R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルまたは $C_6 \sim C_{14}$ -アリールであり、かつ

R^3 および R^4 、

R^5 および R^6 、

R^9 および R^{10} 、もしくは

R^{11} および R^{12} は、それらが結合される炭素原子と一緒にあって、 $C_5 \sim C_{14}$ 員の環系を形成し、その際、

$C_1 \sim C_{20}$ -アルキルは、 $-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-[-O-C_1 \sim C_6$ -アルキレン-] $_n-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、フェニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ハロゲン、 $-C(O)O-R^{22}$ 、 $-O-C(O)-R^{23}$ および $C(O)-R^{24}$ からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、

$C_6 \sim C_{14}$ -アリールおよび $C_5 \sim C_{14}$ 員の環系は、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $-[-O-C_1 \sim C_6$ -アルキレン-] $_n-O-C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ハロゲン、 CN 、 NO_2 、 $-S-CN$ 、 $-C(O)-H$ 、 $-C(O)O-R^{22}$ 、 $-O-C(O)-R^{23}$ および $C(O)-R^{24}$ からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、その際、

$C_1 \sim C_{10}$ -アルキルは、1つ以上のハロゲンで置換されていてよく、

R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはフェニルであり、かつ

n は、1～15である。

【0026】

式(1)または(2)の最も好ましい化合物においては、

X は、 O または NR^{13} であり、その際、

R^{13} は、 H であり、

R^1 、 R^2 、 R^7 および R^8 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルまたは $C_6 \sim C_{14}$ -アリールであり、かつ

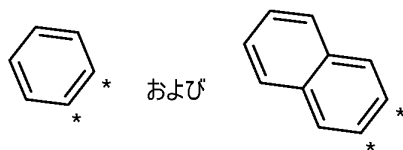
R^3 および R^4 、

R^5 および R^6 、

R^9 および R^{10} 、または

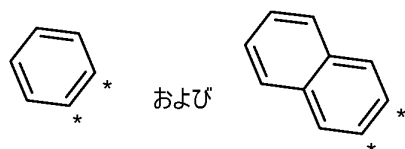
R^{11} および R^{12} は、それらが結合される炭素原子と一緒にあって、

【化13】



(式中、星印のある炭素原子は、 R^3 および R^4 、 R^5 および R^6 、 R^9 および R^{10} 、または R^{11} および R^{12} が結合される炭素原子である) からなる群から選択される $C_5 \sim C_{14}$ 員の環系を形成し、その際、

【化 1 4】



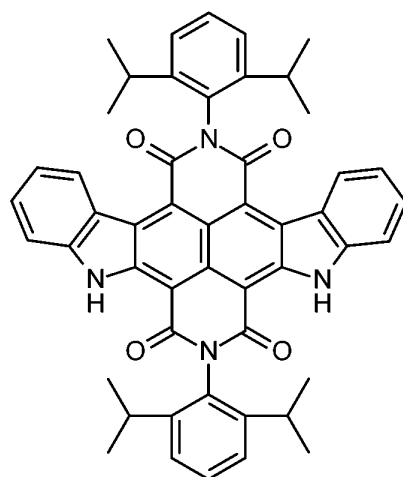
からなる群から選択される、 $C_6 \sim C_{14}$ -アリールおよび $C_5 \sim C_{14}$ 員の環系は、1つ以上のハロゲンで置換されていてよい $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルおよびハロゲンからなる群から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよい。

【0027】

10

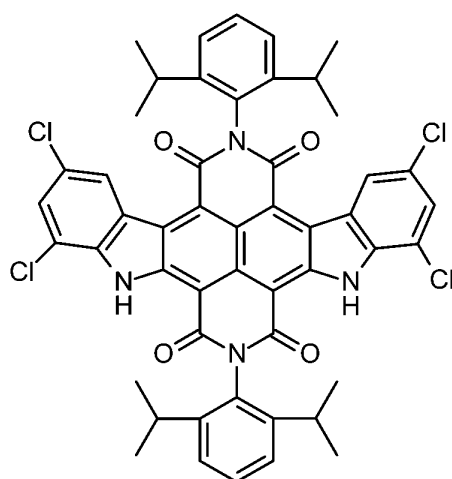
式(1)の特に好ましい化合物は、式

【化 1 5】



(1a)

20



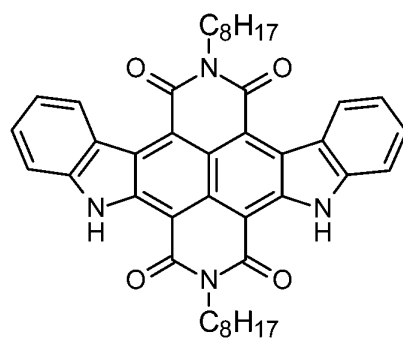
(1b)

30

40

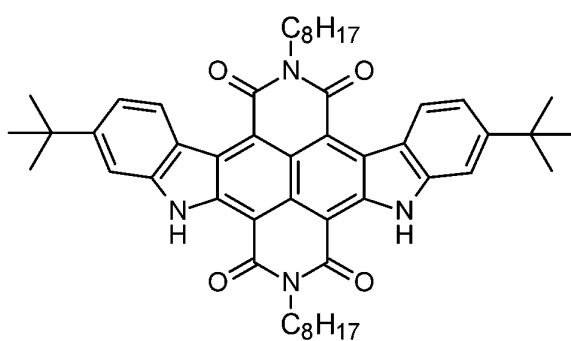
【0028】

【化 1 6】



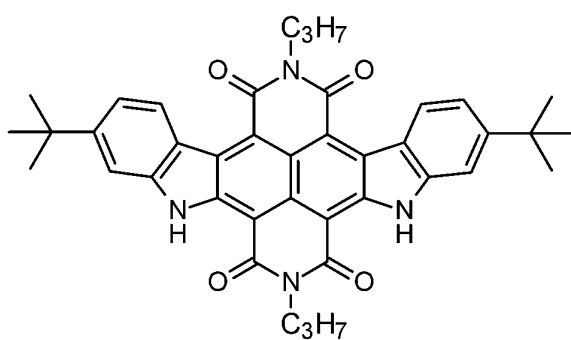
10

(1c)



20

(1d)



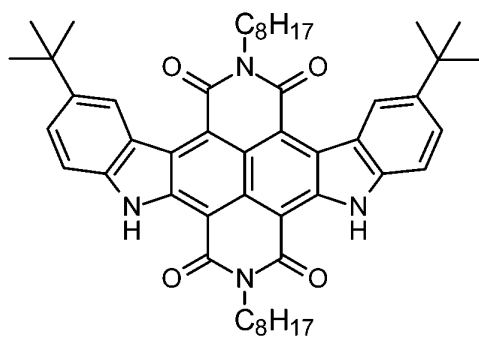
30

(1e)

40

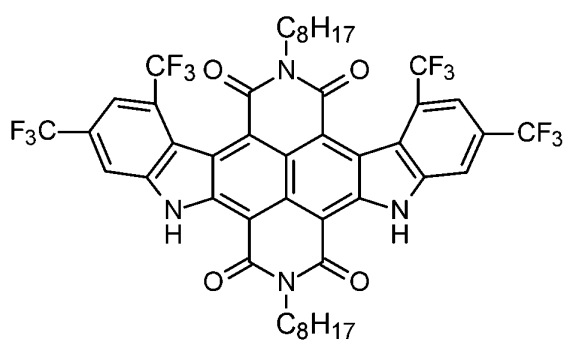
【 0 0 2 9 】

【化 1 7】



(1f)

および



(1g)

の化合物である。

【0030】

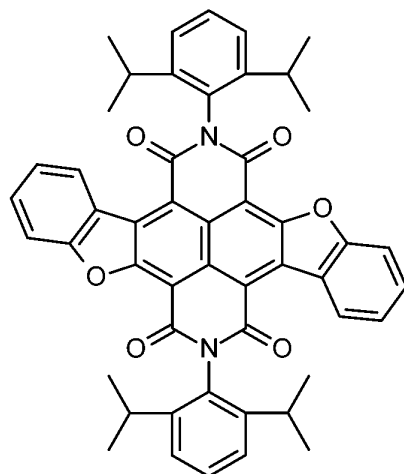
式(2)の特に好ましい化合物は、式

10

20

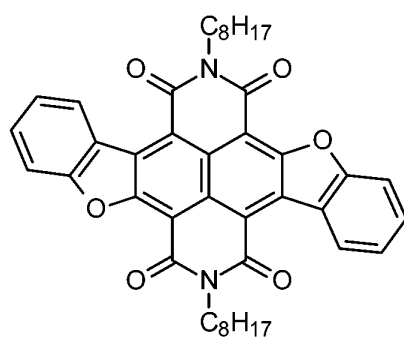
30

【化 1 8】



(2a)

および



(2b)

の化合物である。

【0031】

式(1)および(2)の化合物は、当該技術分野で公知の方法によって製造することができる。

【0032】

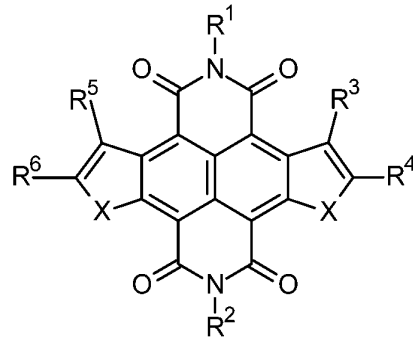
例えば、式(1)

10

20

30

【化 1 9】



10

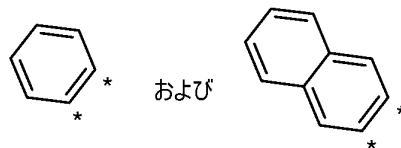
(1)

〔式中、

Xは、OまたはN R¹³であり、その際、R¹³は、Hであり、R¹およびR²は、互いに独立して、C₁～C₂₀-アルキルまたはC₆～C₁₄-アリールであり、かつR³およびR⁴、またはR⁵およびR⁶は、それらが結合される炭素原子と一緒に、

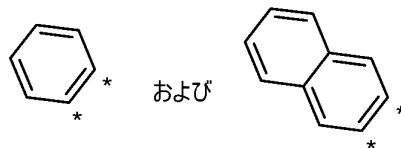
20

【化 2 0】



〔式中、星印のある炭素原子は、R³およびR⁴またはR⁵およびR⁶が結合される炭素原子である〕からなる群から選択されるC₅～C₁₄員の環系を形成し、その際、

【化 2 1】

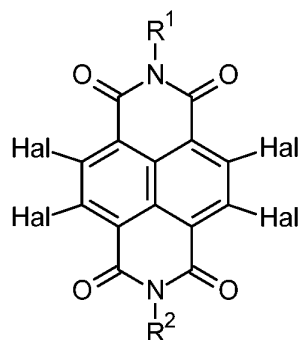


30

からなる群から選択されるC₆～C₁₄-アリールおよびC₅～C₁₄員の環系は、1つ以上のハロゲンで置換されていてよい1つ以上のC₁～C₁₀-アルキルで、またはハロゲンで置換されていてよい〕の化合物は、

(i) 式

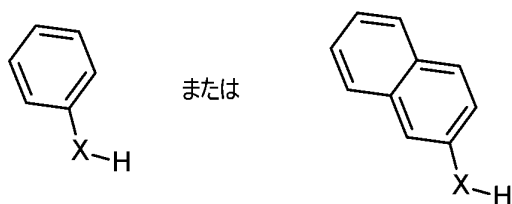
【化 2 2】



(4)

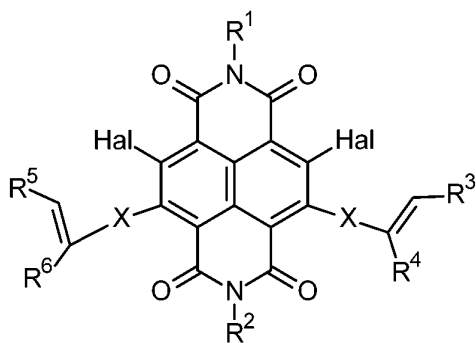
〔式中、 R^1 および R^2 は、式（１）について示された通りであり、かつHalは、ハロゲンである〕の化合物と、

【化 2 3】



とを反応させて、式

【化 2 4】



(3)

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、式（１）について示された通りであり、かつHalは、ハロゲンである〕の化合物を得るステップと、

（i i）第一のステップで得られた式（３）の化合物と金属触媒Aとを反応させて、式（１）の化合物を得るステップと、
によって製造することができる。

【0033】

式（１）の化合物の製造方法の第一のステップは、通常は、適切な有機溶剤、例えばクロロホルム中で実施される。該方法の第一のステップは、通常は、高められた温度で、例えば40～100℃の温度で、好ましくは50～80℃の温度で行われる。

【0034】

式（１）の化合物の製造方法の第二のステップの金属触媒Aは、通常は、遷移金属触媒である。好ましくは、前記触媒は、Pd触媒、例えばPd(OAc)₂である。該方法の第二のステップの金属触媒は、通常は、塩基および好適な溶剤の存在下で使用される。前

10

20

30

40

50

記溶剤は、適切な有機溶剤、例えばDMFであってよい。前記塩基は、好適な塩基、例えば K_2CO_3 であってよい。該方法の第二のステップは、通常は、高められた温度で、例えば $50 \sim 200^\circ C$ の温度で、好ましくは $80 \sim 120^\circ C$ の温度で行われる。

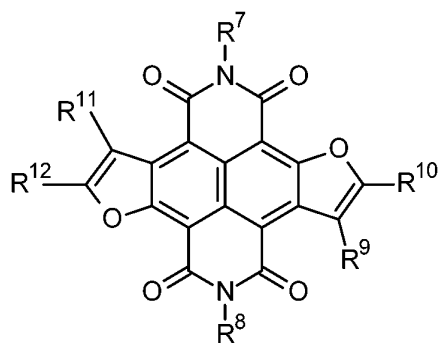
【0035】

式(4)の化合物の製造は、WO 2007/074137またはX. Gao他によるOrg. Lett. 2007, 9, 3917~3920に記載されている。

【0036】

例えば、式(2)

【化25】



(2)

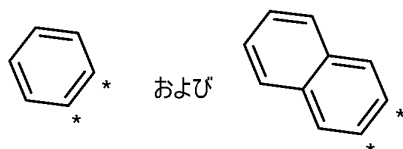
[式中、

R^7 および R^8 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルまたは $C_6 \sim C_{14}$ -アリールであり、かつ

R^9 および R^{10} 、または

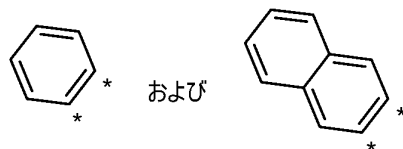
R^{11} および R^{12} は、それらが結合される炭素原子と一緒に、

【化26】



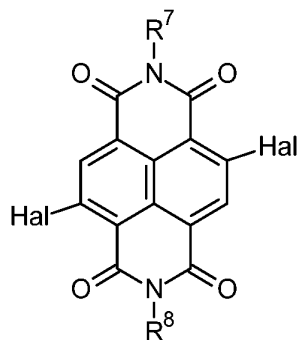
(式中、星印のある炭素原子は、 R^9 および R^{10} または R^{11} および R^{12} が結合される炭素原子である) からなる群から選択される $C_5 \sim C_{14}$ 員の環系を形成し、その際、

【化27】



からなる群から選択される $C_6 \sim C_{14}$ -アリールおよび $C_5 \sim C_{14}$ 員の環系は、1つ以上の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルで置換されていてよい」の化合物は、式

【化 2 8】

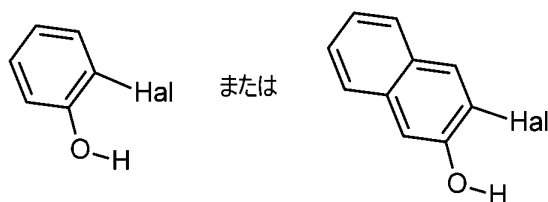


10

(5)

〔式中、 R^7 および R^8 は、式（１）について示された通りであり、かつHalは、ハロゲンである〕の化合物と、
金属触媒Bおよび式

【化 2 9】



20

〔式中、Halは、ハロゲンである〕とを反応させて、式（２）の化合物を得ることによって製造することができる。

【0037】

式（２）の化合物の製造方法の第二のステップの金属触媒Bは、通常は、遷移金属触媒である。好ましくは、前記触媒は、Pd触媒、例えばPd(OAc)₂である。該方法の第二のステップの金属触媒は、通常は、塩基および好適な溶剤の存在下で使用される。前記溶剤は、適切な有機溶剤、例えばDMFであってよい。前記塩基は、好適な塩基、例えばK₂CO₃であってよい。該方法の第二のステップは、通常は、高められた温度で、例えば50～200℃の温度で、好ましくは100～160℃の温度で行われる。

30

【0038】

式（５）の化合物の製造は、Chopin, S., Chaignon, F. C., Blart, E., Odobel, F.によるJ. Mater. Chem. 2007, 17, 4139～4146に記載されている。

【0039】

本発明の化合物を半導体材料として含む電子デバイスも本発明の一部である。

【0040】

電子デバイスは、任意の電子デバイス、例えば有機光起電性（OPV）セル、有機電界効果トランジスタ（OFET）または有機発光ダイオード（OLED）であってよい。好ましくは、前記電子デバイスは、有機電界効果トランジスタである。

40

【0041】

通常は、有機電界効果トランジスタは、誘電性層、半導体層および基板を含む。更に、有機電界効果トランジスタは、通常は、ゲート電極およびソース／ドレイン電極を含む。

【0042】

有機電界効果トランジスタは、様々なデザイン、例えばボトムゲート型デザインまたはトップゲート型デザインを有する。

【0043】

基板は、任意の適切な基板、例えば非ドーブの、または高ドーブのシリコン、例えばシ

50

リコンウェハ (waver) もしくはガラスの形で、またはプラスチック基板、例えばポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエチレンテレフタレート (PET) およびポリエチレンナフタレート (PEN) であってよい。

【0044】

誘電性層は、誘電性材料を含む。誘電性材料は、任意の適切な材料、例えば酸化アルミニウム、酸化アルミニウムと $C_{14}H_{29}PO(OH)_2$ [TDPA] もしくは $C_7F_{15}C_{11}H_{22}PO(OH)_2$ [FODPA] などのホスホン酸の自己組織化単分子層 (SAM) と組み合わせたもの、二酸化ケイ素、または有機ポリマー、例えばポリスチレン (PS)、ポリ (メチルメタクリレート) (PMMA)、ポリ (4-ビニルフェノール) (PVP)、ポリ (ビニルアルコール) (PVA)、ベンゾシクロブテン (BCB) もしくはポリイミド (PI)、またはこれらの材料の組み合わせであってよい。誘電性層は、5~2000 nmの、好ましくは5~500 nmの、より好ましくは5~100 nmの厚さを有してよい。

10

【0045】

半導体層は、1種以上の本発明の化合物を含む。半導体層は、5~500 nmの、好ましくは10~100 nmの、より好ましくは20~50 nmの厚さを有してよい。

【0046】

ソース/ドレイン電極は、任意の適切なソース/ドレイン材料、例えば銀 (Ag)、金 (Au) またはタンタル (Ta) から製造されうる。ソース/ドレイン電極は、1~100 nmの、好ましくは5~50 nmの厚さを有してよい。

20

【0047】

ゲート電極は、任意の適切なゲート材料、例えば高ドーパのシリコン、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、酸化インジウムスズ、銀 (Ag)、金 (Au) もしくはタンタル (Ta)、またはこれらの材料の組み合わせから製造されうる。ゲート電極は、1~200 nmの、好ましくは5~100 nmの厚さを有してよい。

【0048】

電界効果トランジスタは、当該技術分野で公知の方法によって製造することができる。

【0049】

例えば、ボトムゲート型有機電界効果トランジスタは、以下のように製造することができる。アルミニウムを高ドーパのシリコンウェハ上に熱蒸発によって堆積し、引き続きアルミニウムの酸化により酸化アルミニウムとし、そして該酸化アルミニウム表面をホスホン酸で処理することで、該酸化アルミニウム表面上にホスホン酸の自己組織化単分子層 (SAM層) を形成することができる。半導体材料は、前記SAM層上に熱昇華によって堆積させることができる。ソース電極およびドレイン電極は、シャドウマスクを通した金の蒸発によって形成できる。高ドーパのシリコンウェハの裏側を、ゲート電極としてはたらくように銀インキで被覆することができる。

30

【0050】

例えば、ボトムゲート型有機電界効果トランジスタは、以下のように製造することができる。酸化アルミニウムを、原子層堆積により熱的成長された二酸化ケイ素層を有する高ドーパのシリコンウェハ上に堆積し、引き続き該酸化アルミニウム表面をホスホン酸で処理することで、該酸化アルミニウム表面上にホスホン酸の自己組織化単分子層 (SAM層) を形成することができる。半導体材料は、前記SAM層上に熱昇華によって堆積させることができる。ソース電極およびドレイン電極は、シャドウマスクを通した金の蒸発によって形成できる。高ドーパのシリコンウェハの裏側を、ゲート電極としてはたらくように銀インキで被覆することができる。

40

【0051】

本発明の化合物の半導体材料としての使用も本発明の一部である。

【0052】

本発明の化合物は、周囲条件下で、特に酸化に対する高い安定性を示す。本発明の化合物を半導体材料として含む有機デバイス、特に有機電界効果トランジスタは、高い電荷担

50

体移動度および高いオン／オフ比を示す。

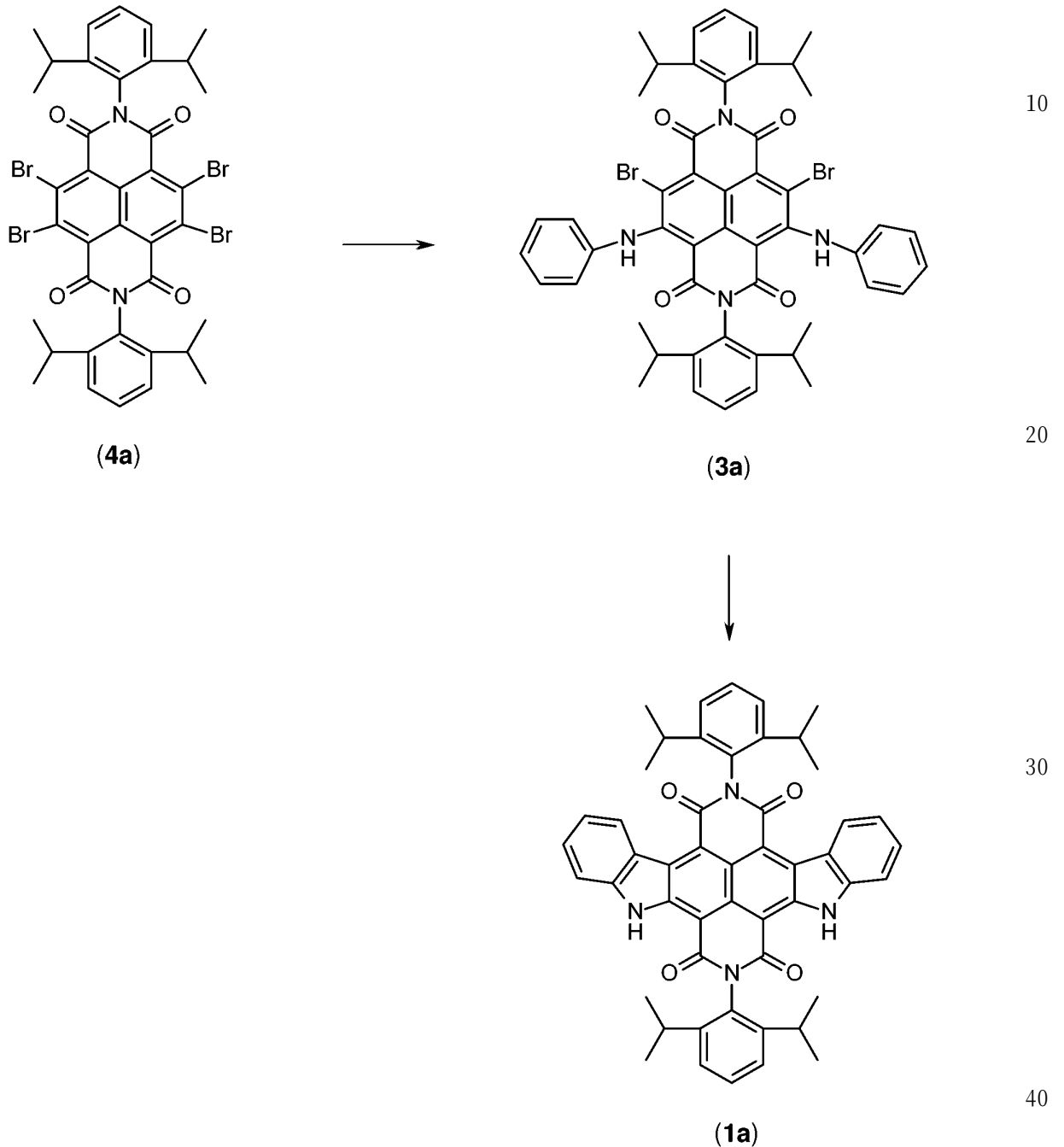
【0053】

実施例

例 1

化合物 1 a の製造

【化 3 0】



【0054】

化合物 4 a の製造

化合物 4 a は、WO 2 0 0 7 / 0 7 4 1 3 7 の例 9 に記載されるように製造される。

【0055】

化合物 3 a の製造

アニリン（1. 8 mL）を、化合物 4 a（1 4 9 mg、0. 1 4 6 ミリモル）のクロロホルム（5 0 mL）中の溶液に添加する。該溶液を、還流下で 4 0 分にわたり加熱する。溶剤を減圧下で除去し、そして残分をカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン／ペン

タン 1 : 1) によって精製する。紫色の固体が得られる (162 mg、82%)。

【0056】

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): 11.84 (s, 2H, NH) 7.53-7.47 (m, 2H), 7.37-7.31 (m, 8H), 7.16 (t, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 2H), 7.07 (d, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 4H), 2.77 (七重線, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, 2H), 2.65 (七重線, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, 2H), 1.18 (d, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, 12H), 1.11 (d, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, 12H).

^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): 165.3, 161.7, 151.6, 146.3, 146.1, 141.9, 131.3, 131.0, 130.2, 129.5, 128.5, 125.1, 124.64, 124.56, 122.1, 119.8, 119.0, 108.3, 29.8, 29.6, 24.1, 24.0.

MS (MALDI, ネガティブモード): 実測値: 926.2 [M^-].

10

【0057】

化合物 1 a の製造

乾燥 DMF (5 mL) を、化合物 3 a (76.2 mg、0.0822 ミリモル)、 K_2CO_3 (22.8 mg、0.165 ミリモル) および $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5.4 mg、26 マイクロモル) の混合物にアルゴン下で添加する。該反応混合物を 100 °C で 60 分にわたり攪拌する。反応混合物を室温に冷却した後に、溶剤を真空中で除去する。残留物を、カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ペンタン 1/1) によって精製することで、暗赤色の固体 (20.8 mg、33%) が得られる。

【0058】

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 11.4 (s, 2H), 9.57 (dd, $^3\text{J} = 8.16$ Hz, $^4\text{J} = 0.76$ Hz, 2H), 7.73 - 7.66 (m, 4H), 7.66 - 7.57 (m, 2H), 7.49 (d, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 2H), 7.46 (d, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 2H), 7.41 - 7.37 (m, 2H), 2.98 (七重線, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, 2H), 2.87 (七重線, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, 2H), 1.22 (d, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, 12H), 1.20 (d, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, 12H).

20

^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 166.0, 164.9, 146.71, 146.66, 144.5, 144.1, 132.0, 131.0, 130.9, 130.20, 130.15, 130.0, 128.8, 125.8, 124.8, 124.6, 122.5, 122.1, 121.6, 118.8, 111.8, 103.3, 29.8, 29.7, 24.2, 24.1.

HRMS (ESI, アセトニトリル/ CHCl_3 1:1, ポジティブモード): $\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{O}_4$ についての計算値 765.3435、実測値 765.3437.

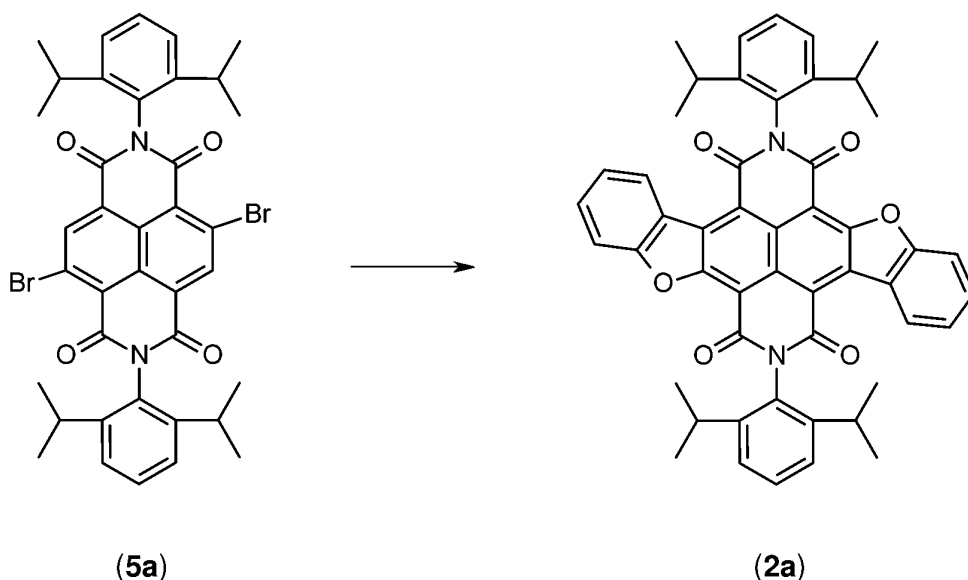
【0059】

30

例 2

化合物 2 a の製造:

【化 3 1】



40

【0060】

50

DMF (15 mL) を、Chopin, S., Chaignon, F. C., Blart, E., Odobel, F. による J. Mater. Chem. 2007, 17, 4139~4146 に記載されるように製造された化合物 5a (200 mg、0.268 mmol)、2-ブロモフェノール (0.08 mL、0.75 mmol)、Pd(OAc)₂ (18.0 mg、80.6 μmol) および K₂CO₃ (74.0 mg、0.537 mmol) の混合物にアルゴン下で添加する。該反応混合物を、アルゴン下で3時間にわたり加熱還流させる。溶剤を減圧下で除去する。残留物を、カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ペンタン 2/1) によって精製する。得られた第一のフラクションをクロロホルム中に懸濁し、加熱還流させ、そして室温に冷やした後、濾過する。こうして得られた残留物は淡黄色の固体である (73.0 mg、35%)。

【0061】

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.53 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 2H), 7.81 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 2H), 7.84 - 7.79 (m, 2H), 7.61 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H), 7.56 - 7.50 (m, 2H), 7.46 (d, ³J = 7.7 Hz, 4H), 2.89 (七重線, ³J = 6.8 Hz, 4H), 1.22 (d, ³J = 6.84 Hz, 12H), 1.19 (d, ³J = 6.84 Hz, 12H).

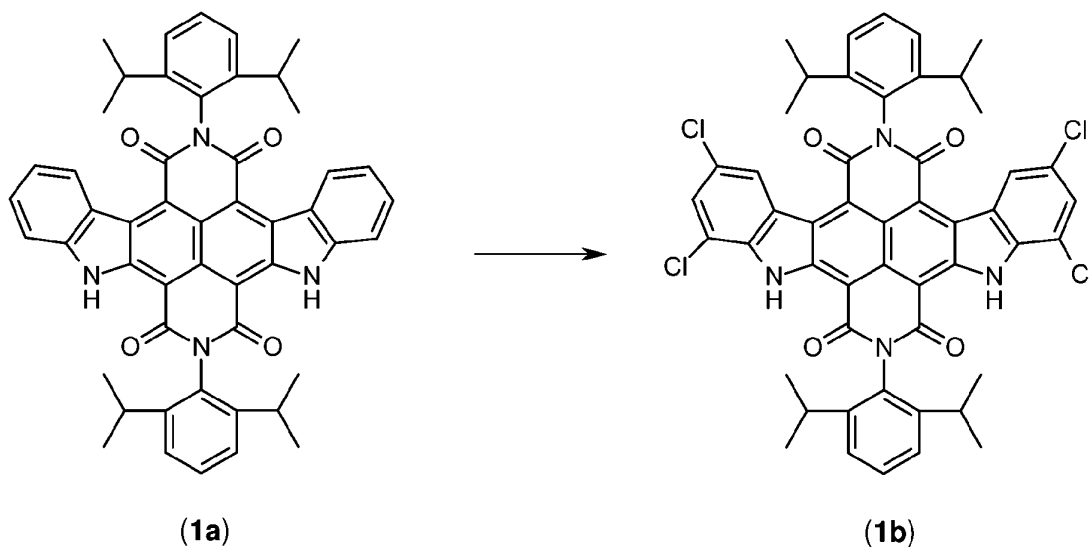
MS (MALDI, ポジティブモード): 766.3 [M⁺].

【0062】

例 3

化合物 1b の製造

【化 3 2】



【0063】

例 1 に記載されるように製造された化合物 1a (53.5 mg、69.9 μmol)、N-クロロスクシンイミド (40.0 mg、0.300 mmol)、クロロホルム (8 mL) およびアセトニトリル (10 mL) の混合物を加熱還流させる。3日後に、追加の N-クロロスクシンイミド (120 mg、0.90 mmol) を反応混合物に添加する。更に8時間後に、溶剤を減圧下で除去する。残留物を、カラムクロマトグラフィーおよび HPLC (ジクロロメタン/ペンタン 1/1) によって精製することで、暗赤色の固体として化合物 1b が得られる (25 mg、40%)。

【0064】

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 11.55 (s, 2H), 9.55 (dd, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 0.5 Hz, 2H), 7.75 (⁴J = 1.8 Hz, 2H), 7.65 (t, ³J = 7.5 Hz, 1H), 7.61 (t, ³J = 7.5 Hz, 1H), 7.55 - 7.42 (m, 4H), 2.91 (七重線, ³J = 6.8 Hz, 2H), 2.84 (七重線, ³J = 6.8 Hz, 2H), 1.22 (t, ³J = 6.8 Hz, 2H), 1.21 (t, ³J = 6.8 Hz, 2H).

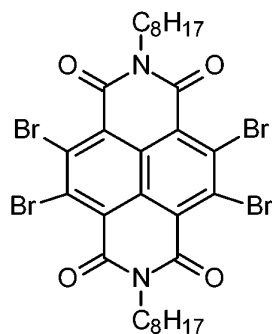
HRMS (ESI, ポジティブ, アセトニトリル/CHCl₃ 1:1): C₅₀H₄₁Cl₄N₄O₄ についての計算値 901.1877、実測値 901.1881。

【0065】

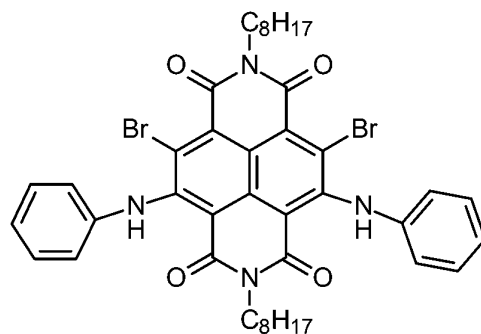
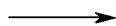
例 4

化合物 1 c の製造

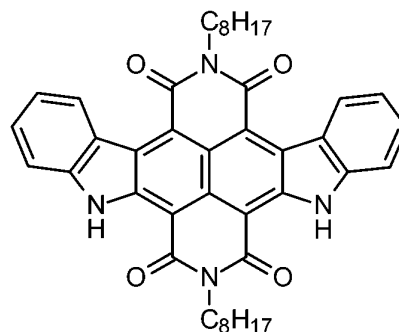
【化 3 3】



(4b)



(3b)



(1c)

【0066】

化合物 4 b の製造

化合物 4 b は、X. Gao 他による Org. Lett. 2007, 9, 3917~3920 に記載されるように製造される。

【0067】

化合物 3 b の製造

アニリン (1.8 mL) を、化合物 4 b (170 mg、0.211 ミリモル) のクロロホルム (50 mL) 中の溶液に添加する。該溶液を、還流下で 2 時間にわたり加熱する。溶剤を減圧下で除去し、そして残留物をカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ペンタン 1:1) によって精製する。紫色の固体が得られる (153 mg、87%)。

【0068】

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): 11.88 (s, 2H, NH) 7.40 - 7.30 (m, 4H), 7.20 - 7.12 (m, 2H), 7.08 - 7.00 (m, 4H), 4.19 (t, $^3\text{J} = 7.7$ Hz, 2H), 4.12 (t, $^3\text{J} = 7.7$ Hz, 2H), 1.79 - 1.64 (m, 4H), 1.47 - 1.20 (m, 20H), 0.93 - 0.80 (m, 6H)。

【0069】

化合物 1 c の製造

乾燥 DMF (10 mL) を、化合物 3 b (153 mg、0.184 ミリモル)、 K_2CO_3 (102 mg、0.738 ミリモル) および $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (14 mg、62 マイクロモル) の混合物にアルゴン下で添加する。該反応混合物を 100 °C で 80 分にわたり攪

10

20

30

40

50

拌する。反応混合物を室温に冷却した後、溶剤を真空中で除去する。残留物を、カラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン／ペンタン 1／1）によって精製することで、暗赤色の固体（35 mg、28%）が得られる。

【0070】

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): 11.11 (s, 2H, NH), 9.52 (d, $^3\text{J} = 8.6$ Hz, 2H), 7.60 - 7.52 (m, 2H), 7.41 (d, $^3\text{J} = 7.8$ Hz, 2H), 7.39 - 7.33 (m, 2H), 4.39 - 4.19 (m, 4H), 1.92 - 1.77 (m, 4H), 1.48 - 1.22 (m, 16H), 0.93 - 0.84 (m, 6H).

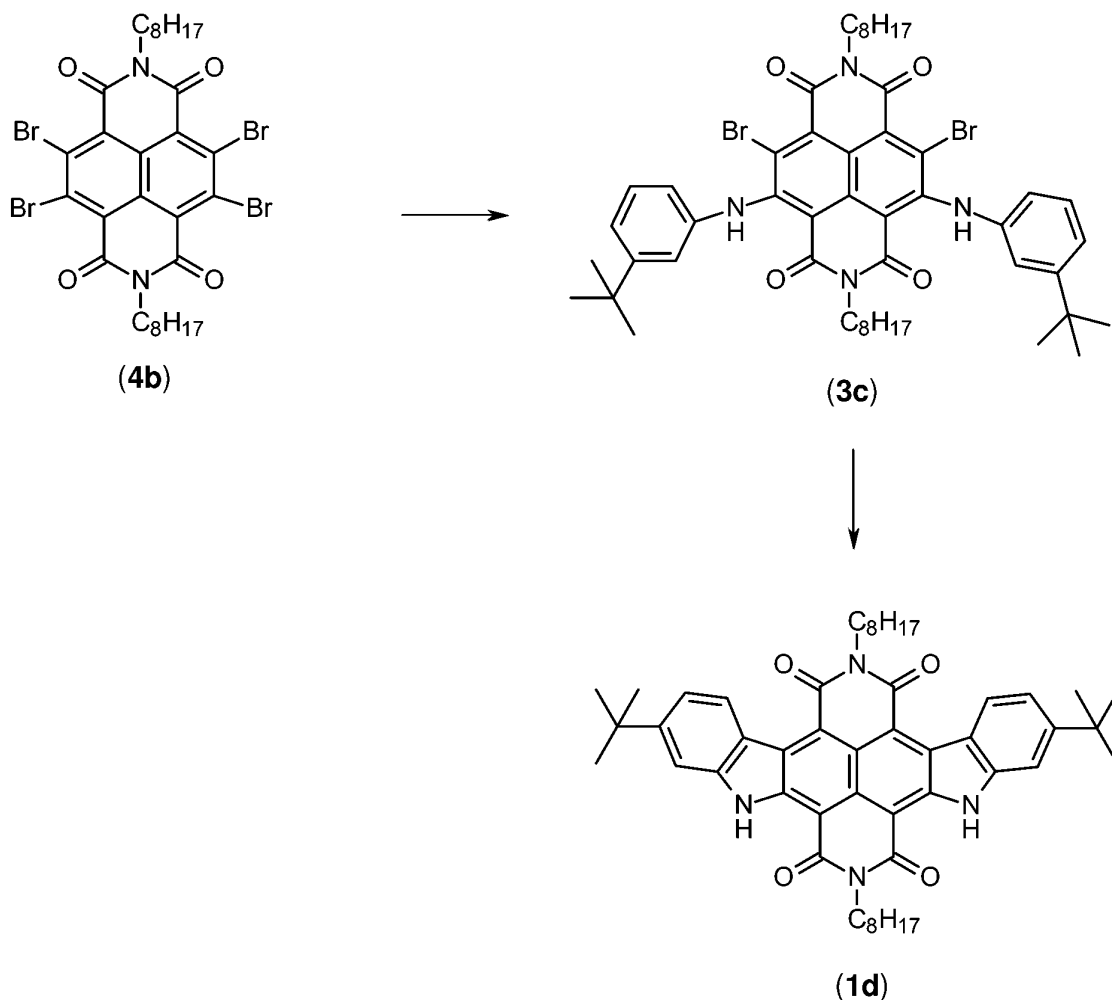
MS (MALDI, ポジティブモード): 668.3 [M^+].

【0071】

例 5

化合物 1 d の製造

【化 3 4】



【0072】

化合物 3 c の製造

3-tert-butylアニリン（0.2 mL、1.26 ミリモル）を、化合物 4 b（144 mg、0.179 ミリモル）のクロロホルム（10 mL）中の溶液に添加する。該溶液を、還流下で45分にわたり加熱する。溶剤を減圧下で除去し、そして残留物をカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン／ペンタン 1：1）によって精製する。紫色の固体が得られる（129 mg、76%）。

【0073】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 12.09 (s, 2H, NH), 7.25 (dd, $^3\text{J} = 7.8$ Hz), 7.18 (ddd, $^3\text{J} = 7.8$ Hz, $^4\text{J} = 1.6$ Hz, $^4\text{J} = 1.0$ Hz), 7.07 (dd, $^4\text{J} = 1.8$ Hz), 6.82 (ddd, $^3\text{J} = 7.8$ Hz, $^4\text{J} = 2.2$ Hz, $^4\text{J} = 1.0$ Hz), 4.20 (t, $^3\text{J} = 7.7$ Hz, 2H), 4.15 (t, $^3\text{J} = 7.$

7 Hz, 2H), 1.79 - 1.67 (m, 4H), 1.47 - 1.17 (m, 38H), 0.90 - 0.82 (m, 6H)。

【0074】

化合物 1 d の製造

乾燥 DMF (7 mL) を、化合物 3 c (99 mg、0.105 ミリモル)、 K_2CO_3 (29 mg、0.210 ミリモル) および $Pd(OAc)_2$ (7.0 mg、31 マイクロモル) の混合物にアルゴン下で添加する。該反応混合物を 100 °C で 60 分にわたり攪拌する。反応混合物を室温に冷却した後、溶剤を真空中で除去する。残留物を、カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ペンタン 1/1) によって精製することで、暗赤色の固体が得られる。

【0075】

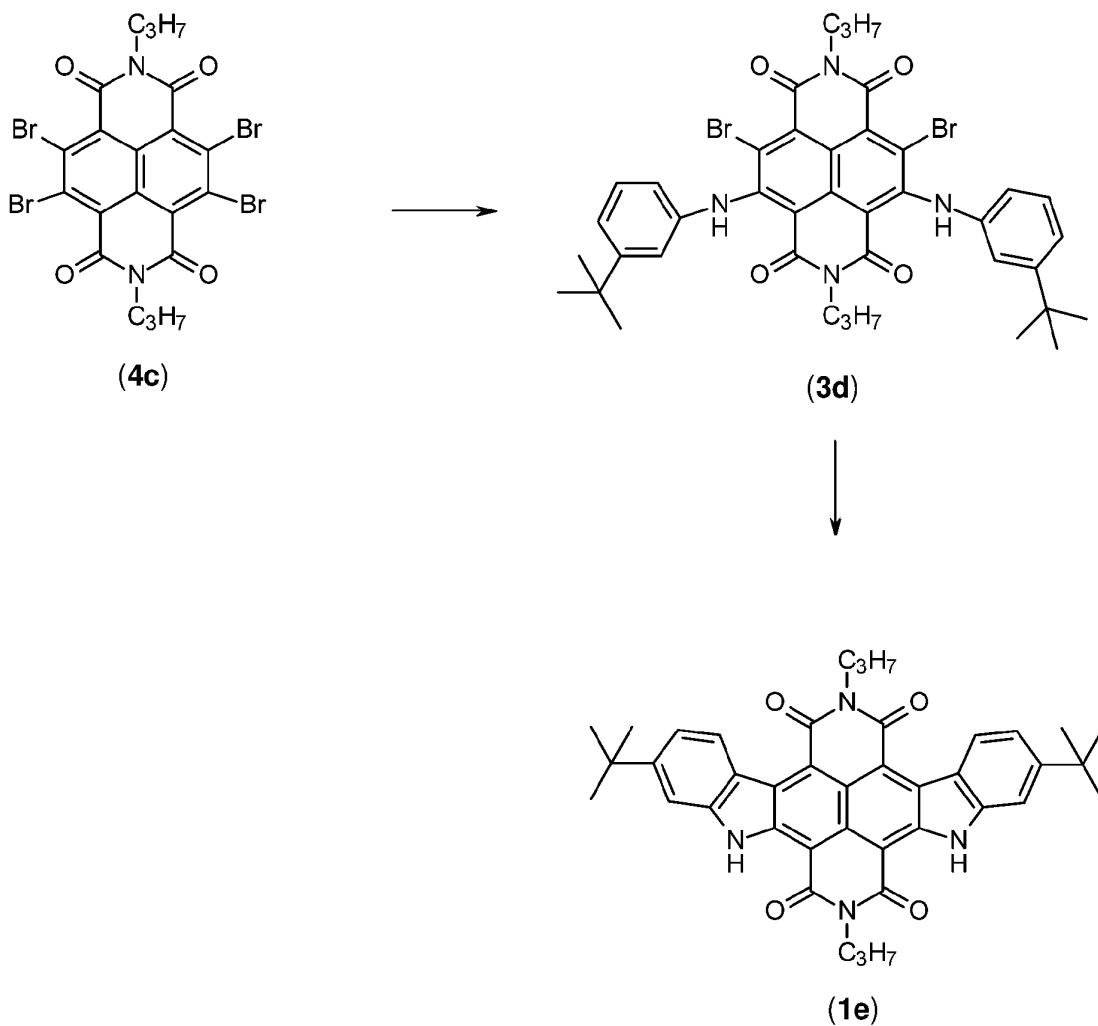
1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): 11.12 (s, 2H, NH), 9.45 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H), 7.58 (d, $^4J = 1.4$ Hz, 2H), 7.49 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H), 4.13 - 4.02 (m, 4H), 1.82 - 1.68 (m, 4H), 1.52 (s, 9H), 1.50 - 1.24 (m, 18H), 0.93 - 0.84 (m, 6H)。

【0076】

例 6

化合物 1 e の製造

【化 35】



【0077】

化合物 4 c の製造

化合物 4 c は、例 4 に記載される化合物 4 b と類似に製造される。

【0078】

化合物 3 d の製造

3-tert-ブチルアニリン (0.14 mL、0.88 ミリモル) を、化合物 4 b (81.1 mg、0.122 ミリモル) のクロロホルム (10 mL) 中の溶液に添加する。該溶液を、還流下で 2 時間にわたり加熱する。溶剤を減圧下で除去し、そして残留物をカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ペンタン 4:1) によって精製する。紫色の固体が得られる (88 mg、87%)。

【0079】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 12.1 (s, 2H), 7.25 (t, $^3\text{J} = 7.8$ Hz, 2H), 7.18 (d, $^3\text{J} = 7.8$ Hz, 2H), 7.07 (t, $^4\text{J} = 2.0$ Hz, 2H), 6.83 (d, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 2H), 4.24 - 4.16 (m, 2H), 4.16 - 4.08 (m, 2H) (m, 4H), 1.85 - 1.70 (m, 4H), 1.31 (s, 9H), 1.02 (t, $^3\text{J} = 7.4$ Hz, 3H), 1.01 (t, $^3\text{J} = 7.4$ Hz, 3H).

HRMS (ESI, アセトニトリル/ CHCl_3 1:1, ポジティブモード): $\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4$ についての計算値 801.1646、実測値 806.1650。

【0080】

化合物 1 e の製造

乾燥 DMF (7 mL) を、化合物 3 d (76.0 mg、0.095 ミリモル)、 K_2CO_3 (26.5 mg、0.192 ミリモル) および $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (6.0 mg、27 マイクロモル) の混合物にアルゴン下で添加する。該反応混合物を 100 °C で 90 分にわたり攪拌する。反応混合物を室温に冷却した後に、溶剤を真空中で除去する。残留物を、カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ペンタン 1/1) によって精製することで、暗赤色の固体 (33.0 mg、54%) が得られる。

【0081】

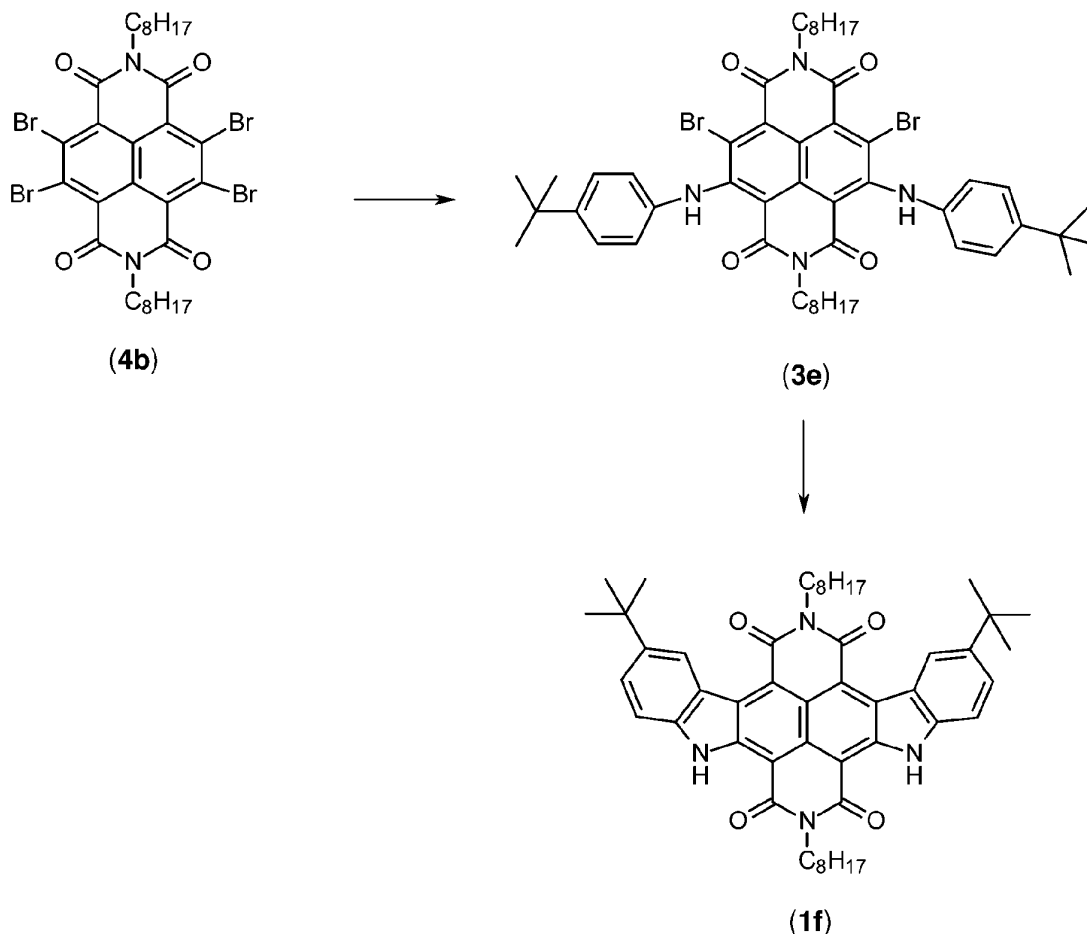
^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): 11.11 (s, 2H), 9.44 (d, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, 2H), 7.59 (d, $^4\text{J} = 1.8$ Hz, 2H), 7.50 (dd, $^3\text{J} = 8.7$ Hz, $^4\text{J} = 1.8$ Hz, 2H), 4.05 - 3.98 (m, 4H), 1.82 - 1.69 (m, 4H), 1.52 (s, 18H), 1.08 - 0.98 (m, 6H)。

【0082】

例 7

化合物 1 f の製造

【化 3 6】



10

20

【0083】

化合物 3 e の製造

4-tert-ブチルアニリン (0.1 mL、0.63 ミリモル) を、化合物 4 b (199 mg、0.247 ミリモル) のクロロホルム (30 mL) 中の溶液に添加する。該溶液を、還流下で 3 時間 15 分にわたり加熱する。溶剤を減圧下で除去し、そして残留物をカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ペンタン 1 : 1) によって精製する。紫色の固体が得られる (177 mg、76%)。

30

【0084】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 12.0 (bs, 2H), 7.37 - 7.30 (m, 4H), 6.99 - 6.93 (m, 4H), 4.24 - 4.08 (m, 4H), 1.82 - 1.62 (m, 4H), 1.33 (s, 9H), 1.45 - 1.17 (m), 0.92 - 0.82 (m, 6H)。

HRMS (ESI, アセトニトリル/ CHCl_3 1:1, ポジティブモード): $\text{C}_{50}\text{H}_{63}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4$ についての計算値 941.3211、実測値 941.3209。

【0085】

化合物 1 f の製造

乾燥 DMF (8 mL) を、化合物 3 e (160 mg、0.170 ミリモル)、 K_2CO_3 (48 mg、0.347 ミリモル) および $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (11.1 mg、49.4 マイクロモル) の混合物にアルゴン下で添加する。該反応混合物を 100 °C で 60 分にわたり攪拌する。反応混合物を室温に冷却した後に、溶剤を真空中で除去する。残留物を、カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ペンタン 1 / 1) によって精製することで、暗赤色の固体 (42.8 mg、32%) が得られる。

40

【0086】

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): 11.25 (s, 2H), 9.78 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 2H), 7.74 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2H), dd ($^3J = 8.4$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz, 2H), 4.43 (t, $^3J =$

50

7.5 Hz, 2H), 4.30 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2H), 2.00 - 1.88 (m, 2H), 1.88 - 1.76 (m, 2H), 1.55 (s, 9H), 1.52 - 1.22 (m, 20H), 0.92 - 0.85 (m, 6H).

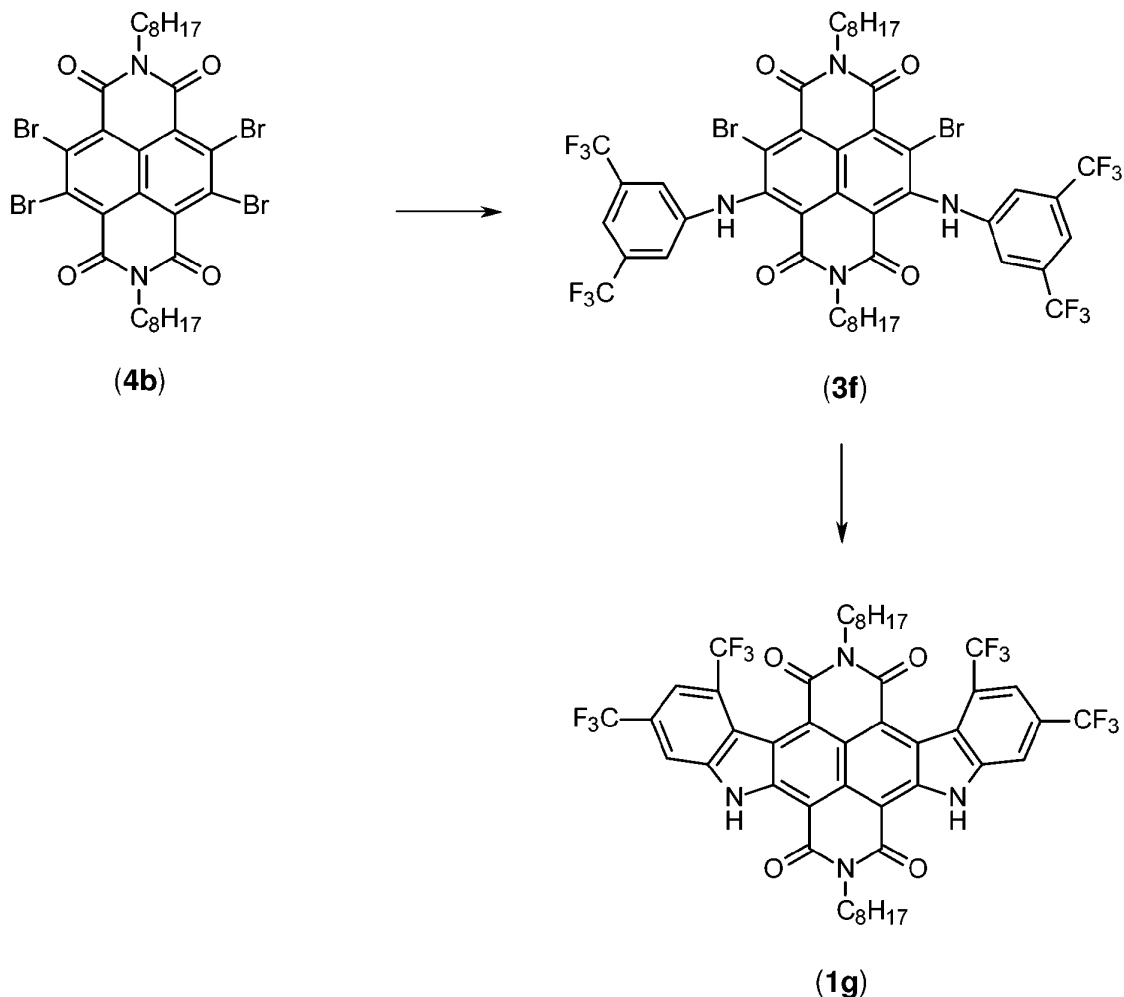
HRMS (ESI, アセトニトリル/ CHCl_3 1:1, ポジティブモード): $\text{C}_{50}\text{H}_{63}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4$ についての計算値941.3211、実測値941.3209。

【0087】

例 8

化合物 1 g の製造

【化 37】



【0088】

化合物 3 f の製造

3-ビス(トリフルオロメチル)アニリン(0.20 mL、1.2ミリモル)を、化合物 4 b (72.3 mg、0.0898ミリモル)のトルエン(5 mL)中の溶液に添加する。該溶液を70℃で4日間にわたり加熱した後に、0.1 mL (0.6ミリモル)の3-ビス(トリフルオロメチル)アニリンを添加する。該溶液を70℃で更に2日間にわたり加熱する。溶剤を減圧下で除去し、そして残留物をカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン/ペンタン 1:4)によって精製する。赤色の固体が得られる(80.6 mg、81%)。

【0089】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 12.00 (s, 2H), 7.63 (s, 2H), 7.38 (s, 4H), 4.26 - 4.17 (m, 4H), 1.82 - 1.68 (m, 4H), 1.47 - 1.19 (m, 20H), 0.92 - 0.81 (m, 6H).

HRMS (ESI, アセトニトリル/ CHCl_3 1:1, ポジティブモード): $\text{C}_{46}\text{H}_{43}\text{Br}_2\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ についての計算値1101.1454、実測値1101.1457。

【0090】

10

20

30

40

50

化合物 1 g の製造

乾燥 DMF (5 mL) を、化合物 3 f (83.8 mg、0.076 ミリモル)、 K_2CO_3 (21.5 mg、0.156 ミリモル) および $Pd(OAc)_2$ (5.2 mg、23 マイクロモル) の混合物にアルゴン下で添加する。該反応混合物を 100 °C で 45 分にわたり攪拌し、次いで 1 時間にわたり還流する。反応混合物を室温に冷却した後、溶剤を真空中で除去する。残留物を、カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ペンタン 1 : 1) によって精製することで、暗赤色の固体 (22.8 mg、32%) が得られる。

【0091】

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 11.3 (s, 2H), 8.03 (s, 2H), 7.92 (s, 2H), 4.36 - 4.25 (m, 2H), 4.21 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2H), 2.01 (tt, $^3J = 6.8$ Hz, 2H), 1.77 (tt, $^3J = 6.8$ Hz, 2H), 1.62 - 1.18 (m, 20H), 0.93 - 0.83 (m, 6H).

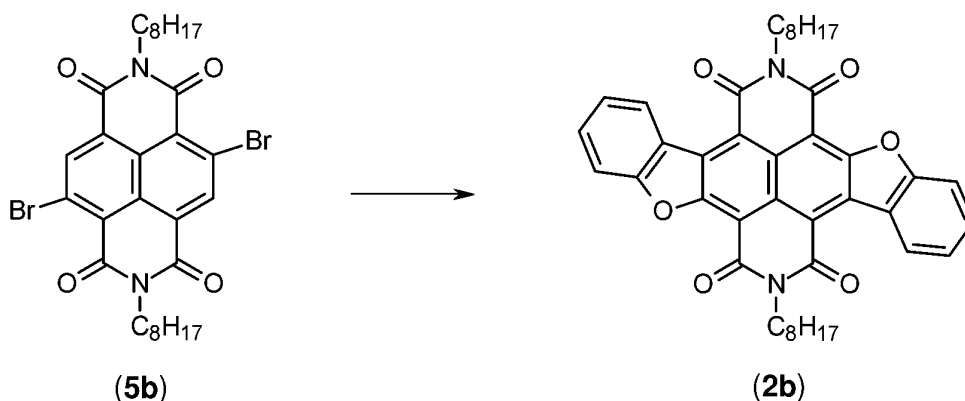
HRMS (ESI, アセトニトリル/ $CHCl_3$ 1:1, ポジティブモード): $C_{46}H_{41}F_{12}N_4O_4$ についての計算値 941.2931、実測値 941.2929。

【0092】

例 9

化合物 2 b の製造

【化 38】



【0093】

化合物 5 b の製造

化合物 5 b は、化合物 5 a と類似に製造される。

【0094】

化合物 2 b の製造

DMF (7 mL) を、化合物 5 b (180 mg、0.278 ミリモル)、2-ブロモフェノール (0.08 mL、0.75 ミリモル)、 $Pd(OAc)_2$ (18.7 mg、83.3 マイクロモル) および K_2CO_3 (76.3 mg、0.537 ミリモル) の混合物にアルゴン下で添加する。該反応混合物を、アルゴン下で 3 時間にわたり加熱還流させる。溶剤を減圧下で除去する。残留物を、カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン) によって精製する。黄色の蛍光性固体が得られる (30.1 mg、16%)。

【0095】

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 9.61 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 7.84 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H), 7.76 - 7.72 (m, 2H), 7.56 - 7.50 (m, 2H), 4.35 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 4H), 1.89 - 1.81 (m, 2H), 1.52 - 1.08 (m), 0.82 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H)。

【0096】

例 10

トランジスタ特性の測定方法

高ドーピングの p 型シリコン (100) ウェハ (0.01 ~ 0.02 $\Omega \cdot cm$) を基板 A として使用した。熱的成長された 100 nm 厚の SiO_2 層 (キャパシタンス 34 nF/ cm^2) を有する高ドーピングの p 型シリコン (100) ウェハ (0.005 ~ 0.02 $\Omega \cdot cm$)

m) を、基板 B として使用した。

【0097】

基板 A 上に、30 nm 厚のアルミニウム層を、Leybold UNIVEX 300 型真空蒸発装置におけるタングステンワイヤからの熱蒸発によって、 2×10^{-6} ミリバールの圧力および 1 nm/s の蒸発速度で堆積させる。該アルミニウム層の表面を、Oxford 社の反応性イオンエッチング装置 (RIE、酸素流速: 30 sccm、圧力: 10 ミリトル、プラズマ出力: 200 W、プラズマ期間 30 秒) において軽く酸素プラズマにさらすことによって酸化させ、次いで該基板を、ホスホン酸の 2-プロパノール溶液 ($C_{14}H_{29}PO(OH)_2$ [TDPA]) の 1 ミリモラーの溶液、または $C_7F_{15}C_{11}H_{22}PO(OH)_2$ [FODPA] の 1 ミリモラーの溶液) 中に浸し、そして該溶液中で 1 時間にわたり放置し、それにより、酸化アルミニウム表面上にホスホン酸分子の自己組織化単分子層 (SAM) が形成される。基板を溶液から取り出し、そして純粋な 2-プロパノールですすぎ、窒素流中で乾燥させ、100℃の温度で 10 分にわたりホットプレート上で放置する。基板 A 上の AlO_x /SAM ゲート誘電体の全キャパシタンスは、 $C_{14}H_{29}PO(OH)_2$ の場合に 810 nF/cm² であり、かつ $C_7F_{15}C_{11}H_{22}PO(OH)_2$ の場合に 710 nF/cm² である。

10

【0098】

基板 B 上に、約 8 nm 厚の Al_2O_3 層を、原子層堆積によって Cambridge NanoTech Savannah (250℃の基板温度で 80 サイクル) において堆積させる。該酸化アルミニウム層の表面を、Oxford 社の反応性イオンエッチング装置 (RIE、酸素流速: 30 sccm、圧力: 10 ミリトル、プラズマ出力: 200 W、プラズマ期間 30 秒) において軽く酸素プラズマにさらすことによって活性化させ、次いで該基板を、ホスホン酸の 2-プロパノール溶液 ($C_{14}H_{29}PO(OH)_2$ [TDPA]) の 1 ミリモラーの溶液、または $C_7F_{15}C_{11}H_{22}PO(OH)_2$ [FODPA] の 1 ミリモラーの溶液) 中に浸し、そして該溶液中で 1 時間にわたり放置し、それにより、酸化アルミニウム表面上にホスホン酸分子の自己組織化単分子層 (SAM) が形成される。基板を溶液から取り出し、そして純粋な 2-プロパノールですすぎ、窒素流中で乾燥させ、100℃の温度で 10 分にわたりホットプレート上で放置する。基板 B 上の SiO_2/AlO_x /SAM ゲート誘電体の全キャパシタンスは、32 nF/cm² である (ホスホン酸の選択とは無関係に)。

20

【0099】

TDPA 処理された基板上でのウェハの接触角は、108°であり、FODPA 処理された基板上では 118°である。

30

【0100】

有機半導体としての本発明の化合物の 30 nm の薄膜を、Leybold UNIVEX 300 型真空蒸発装置におけるモリブデンボートからの熱的昇華によって、 2×10^{-6} ミリバールの圧力および 0.3 nm/s の蒸発速度で堆積させる。

【0101】

ソースおよびドレインの接点のために、30 nm の金をシャドウマスクを通じて、Leybold UNIVEX 300 型真空蒸発装置においてタングステンボートから、 2×10^{-6} ミリバールの圧力および 0.3 nm/s の蒸発速度で蒸発させる。該トランジスタは、10 μm から 100 μm までの範囲のチャンネル長さ (L) および 50 μm から 1000 μm までの範囲のチャンネル幅 (W) を有する。シリコンウェハの裏側に接触できるようにするために、該ウェハ (前記トランジスタのゲート電極としてもはたらく) の裏側を引っ搔いてから銀インキで被覆する。

40

【0102】

前記トランジスタの電気的特性を、Micromanipulator 6200 型プローブステーションにおいて、Agilent 4156C 型半導体パラメータ解析装置上で測定する。全ての測定は空気中室温で行われる。プローブ針を、前記針を金接点の頂部に慎重に下ろすことによって、前記トランジスタのソース接点およびドレイン接点と接触させる。前記ゲート電極を、測定の上にウェハが置かれる金属基板ホルダを通じて接触させる。

【0103】

50

伝達曲線を得るために、ドレインソース電圧 (V_{DS}) を、3 V (基板 A の場合) または 40 V (基板 B の場合) に保持する。ゲートソース電圧 (V_{GS}) を、中程度の速度で 0 V から 3 V へと 0.03 V のステップ (基板 A) でスイープし、または 0 V から 40 V へと 0.4 V のステップ (基板 B) でスイープし、そして元に戻る。電荷担体移動度は、飽和領域において $(I_D)^{1/2}$ 対 V_{GS} の傾きから抽出する。出力特性を得るために、前記ドレインソース電圧 (V_{DS}) を、中程度の速度で 0 V から 3 V へと 0.03 V のステップ (基板 A) でスイープし、そして 0 V から 40 V へと 0.4 V のステップ (基板 B) でスイープし、その一方で、ゲートソース電圧 V_{GS} を、8 つの異なる電圧までに保持する (例えば、基板 A の場合に 0 V、0.5 V、1 V、1.5 V、2 V、2.5 V、3 V、または基板 B の場合に 0 V、10 V、20 V、30 V、40 V)。

【0104】

結果を第 1 表に示す。

【0105】

【表 1】

有機半導体	基板	SAM	基板温度 T_{sub} [°C]	正孔移動度 μ_p [cm ² /Vs]	電子移動度 μ_e [cm ² /Vs]	オン/オフ比 I_{on}/I_{off}
1a	B	FODPA	100	0.2	0.006	$7 \times 10^5 / 10^4$
1a	A	FODPA	100	0.02	0.003	$5 \times 10^5 / 3 \times 10^2$
1a	A	TDPA	100		0.003	2×10^4
1b	B	FODPA	100	0.0001		2×10^4
1b	B	TDPA	100	0.0001		10^4
1b	A	FODPA	100	0.0001		10^2
1b	A	TDPA	100		0.0003	3×10^3
1c	B	FODPA	100	0.007		2×10^4
1d	B	TDPA	100	0.0019		10^4
1d	A	TDPA	100	0.0029		3×10^3
1e	B	FODPA	100	0.03		10^4
1e	B	TDPA	100	0.002		10^5
1f	B	FODPA	100	0.07		10^5
1f	B	TDPA	100	0.00064		10^3
1f	A	FODPA	100	0.02		2×10^5
1g	B	FODPA	100		0.0008	3×10^2
1g	B	TDPA	100		0.0002	3×10^2
2a	B	FODPA	100		0.0038	10^4
2a	B	TDPA	100		0.06	10^7
2a	A	FODPA	100		0.0012	5×10^2
2a	A	TDPA	100		0.03	5×10^5
2b	B	FODPA	100	0.006	0.02	$2 \times 10^3 / 10^4$
2b	B	TDPA	100		0.006	10^5

第 1 表

フロントページの続き

- (72)発明者 トーマス ゲースナー
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク グンドルフシュトラッセ 1
- (72)発明者 サビンールシアン スラル
アメリカ合衆国 ワシントン シアトル エイス アヴェニュー ノースイースト 4324 ア
パートメント ビー6
- (72)発明者 フランク ヴェアトナー
ドイツ連邦共和国 ヘヒベルク アム プファート 35

審査官 安藤 倫世

- (56)参考文献 国際公開第2013/024409 (WO, A1)
特表2013-508311 (JP, A)
特開2012-231131 (JP, A)
特開2013-045811 (JP, A)
SURARU, SABIN-LUCIAN; ET AL, Diindole-Annulated Naphthalene Diimides: Synthesis and Optical and Electronic Properties of Syn- and Anti-Isomers, Journal of Organic Chemistry, 2014年, 79(1), 128-139, Published: November 26, 2013
SURARU, SABIN-LUCIAN; ET AL, A core-extended naphthalene diimide as a p-channel semiconductor, Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom), 2011年, 47(41), 11504-11506
HU, Y.; ET AL, Core-Expanded Naphthalene Diimides Fused with Sulfur Heterocycles and End-Capped with Electron-Withdrawing Groups for Air-Stable Solution-Processed n-Channel Organic Thin Film Transistors, Chemistry of Materials, 2011年, 23(5), 1204-1215
GAO, J.; ET AL, Synthesis and Properties of Naphthobisbenzothiophene Diimides, Organic Letters, 2013年 2月28日, 15(6), 1366-1369
CHEN, X.; ET AL, Dithiazole-fused naphthalene diimides toward new n-type semiconductors, Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices, 2013年 2月14日, 1(6), 1087-1092

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D 471/22
C07D 491/22
H01L 29/00
CAplus/REGISTRY (STN)