



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I480280 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：098118955

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 06 日

(51)Int. Cl. : C07D471/06 (2006.01)

C07D493/06 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/06/06 德國

102008027214.0

2008/11/21 美國

61/116,760

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：柯內曼 馬汀 KOENEMANN, MARTIN (DE)；瑪特恩 蓋布利 MATTERN,
GABRIELE (DE)；沃爾那 法蘭克 WUERTHNER, FRANK (DE)；羅吉 可那利
亞 ROEGER, CORNELIA (DE)；史奇米 魯迪格 SCHMIDT, RUEDIGER (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

WO 2007/074137A1

WO 2007/116001A2

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 86 頁

(54)名稱

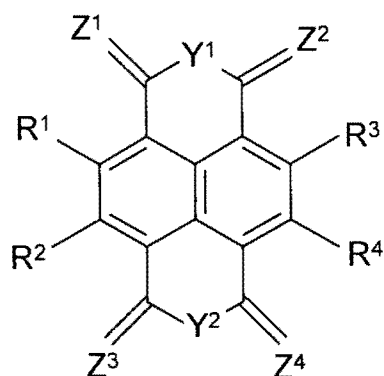
氯化萘四羧酸衍生物、其製備方法及用於有機電子產品之用途

CHLORINATED NAPHTHALENETETRACARBOXYLIC ACID DERIVATIVES, PREPARATION
THEREOF AND USE THEREOF IN ORGANIC ELECTRONICS

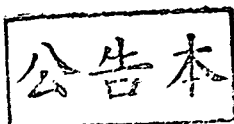
(57)摘要

本發明係關於氯化萘四羧酸衍生物、其製備及其作為電荷輸送材料、激子輸送材料或發射材料之用途。

The present invention relates to chlorinated naphthalenetetracarboxylic acid derivatives, preparation thereof and use thereof as charge transport materials, exciton transport materials or emitter materials.



(I)



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98118955

※ 申請日：98.6.6

※IPC 分類：C07D 471/06

一、發明名稱：(中文/英文)

氯化萘四羧酸衍生物、其製備方法及用於有機電子產品之用途

CHLORINATED NAPHTHALENETETRACARBOXYLIC ACID

DERIVATIVES, PREPARATION THEREOF AND USE THEREOF IN

ORGANIC ELECTRONICS

二、中文發明摘要：

本發明係關於氯化萘四羧酸衍生物、其製備及其作為電荷輸送材料、激子輸送材料或發射材料之用途。

三、英文發明摘要：

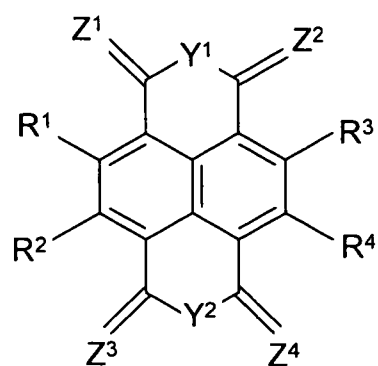
The present invention relates to chlorinated naphthalenetetracarboxylic acid derivatives, preparation thereof and use thereof as charge transport materials, exciton transport materials or emitter materials.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於氯化萘四羧酸衍生物、其製備及其作為電荷輸送材料、激子輸送材料或發射材料之用途。

【先前技術】

期望在未來，不僅傳統的無機半導體而且日益增加的基於低分子量或聚合材料之有機半導體均將用於電子工業之許多領域中。在許多情況下，此等有機半導體具有優於傳統無機半導體之優勢，例如，較佳基板相容性及基於該等有機半導體的半導體組件之較佳可處理性。其允許對可撓性基板進行處理，且使其界面軌道能量能夠藉由分子模擬方法而被精確地調整至特定應用領域。此等組件之顯著降低的成本已使有機電子產品之研究領域復蘇。「有機電子產品」主要係關於新材料之開發及用於產生基於有機半導體層的電子組件之製造方法。此等電子產品尤其包括有機場效電晶體(OFET)及有機發光二極體(OLED)及光伏打產品。巨大的發展潛力係歸因於有機場效電晶體，例如，在記憶元件及積體光電子裝置中。有機發光二極體(OLED)採用發光材料(當其由電流激發時)之特性。OLED特別具有作為用於產生平板視覺顯示單元的陰極射線管及液晶顯示器之替代物的重要性。歸因於極緊密設計及固有的較低功率消耗，包含OLED之裝置尤其適用於行動應用，例如，在蜂巢式電話、膝上型電腦等中之應用。巨大的發展潛力亦歸因於對於光誘發之激發態(高激子擴散長度)具有

最大輸送寬度及高遷移率且因此有利地適合用作所謂的激子太陽能電池中之活性材料的材料。通常，有可能用基於此等材料之太陽能電池達成極佳量子產率。

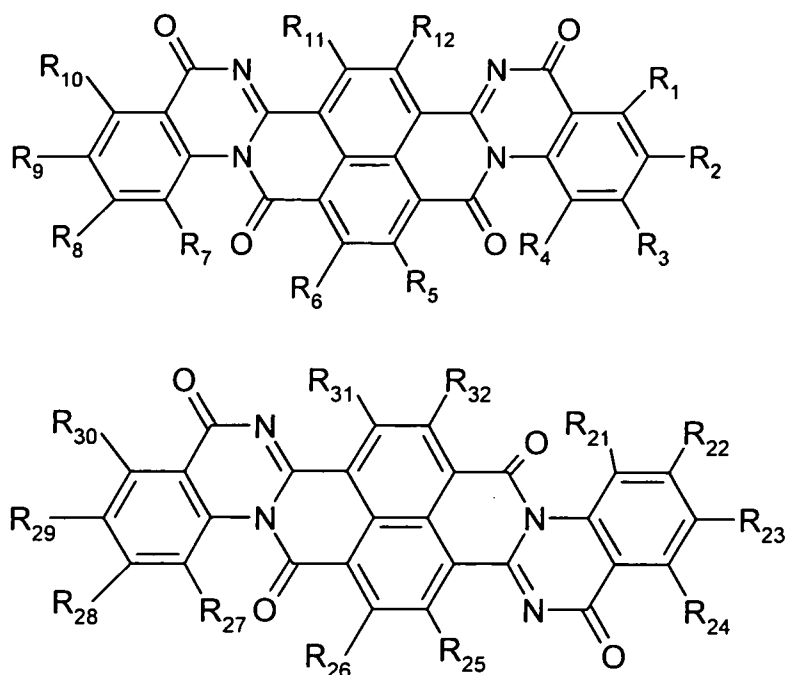
H. Tachikawa及H. Kawabata在Jpn. J. Appl. Phys.，第44卷，第6A號(2005)，第3769-3773頁中描述關於鹵化萘-1,8:4,5-四羧酸二酐之複合物的混合密度泛函理論研究。在此等研究中，鹵素取代對電子態之影響專門由電腦模擬。未描述鹵化萘-1,8:4,5-四羧酸二酐之可執行的合成及對真實存在化合物之量測。

DE 36 20 332描述2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐及2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四羧酸二醯亞胺及製備此等化合物之方法。

DE 37 03 131 A1描述2,3,6,7-四氯萘-1,8:4,5-四羧酸二醯亞胺、其製備方法及其用於製備具有電導率之自由基陰離子鹽之用途。

DE 101 48 172 A1描述在環上之2及6位置中具有推電子取代基之螢光萘-1,8:4,5-二甲醯亞胺，及其作為用於對高分子量有機及無機材料著色的螢光染料、作為用於螢光標記之雷射染料及作為用於生物分子的螢光標記之用途。

JP 11149984描述含有基於下列化合物中之至少一者的層之有機電致發光裝置：



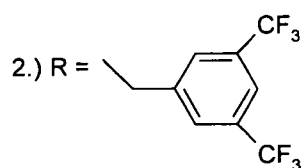
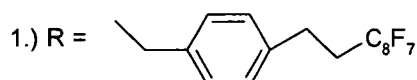
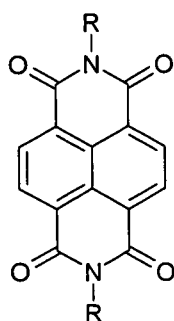
其中 R_1 至 R_{12} 及 R_{21} 至 R_{32} 分別表示不存在氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基或經取代或未經取代芳基。

B. A. Jones、A. Facchetti、M. R. Wasiliewski 及 T. J. Marks 在 JACS ARTICLES (在 Web 11/14/2007 上發表) 中描述在環境條件下關於 n 型半導體之穩定性的結構及電子準則。亦提及氰化萘四羧酸衍生物，但所達成之遷移率仍需要改良。

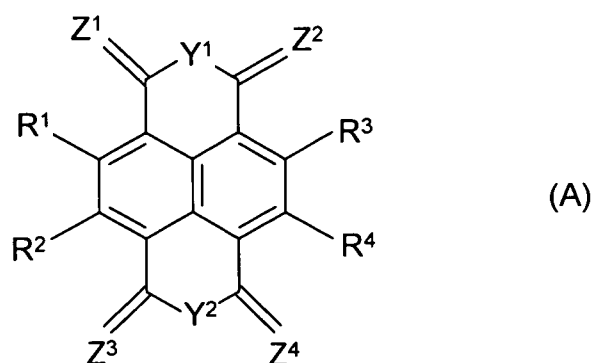
US 2005/0176970 A1 描述基於經取代芘-3,4-二甲醯亞胺及芘-3,4:9,10-雙(二甲醯亞胺)之 n 型半導體。此文獻亦描述(以極普通術語形式且無任何製備實例之證據)經取代萘-1,8-二甲醯亞胺及萘-1,4,5,8-雙(二甲醯亞胺)及其作為 n 型半導體之用途。

K. C. See、C. Landis、A. Sarjeant 及 H. E. Katz 在 Chem. Mater., 2008, 20, 3609-3616 中描述基於以下兩種化合物之

半導體：



WO 2007/074137描述通式(A)之化合物：



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 基團中之至少一者為選自Br、F及CN之取代基，

Y^1 為O或 NR^a ，其中 R^a 為氫或有機基團，

Y^2 為O或 NR^b ，其中 R^b 為氫或有機基團，

Z^1 及 Z^2 各自獨立地為O或 NR^c ，其中 R^c 為有機基團，

Z^3 及 Z^4 各自獨立地為O或 NR^d ，其中 R^d 為有機基團，

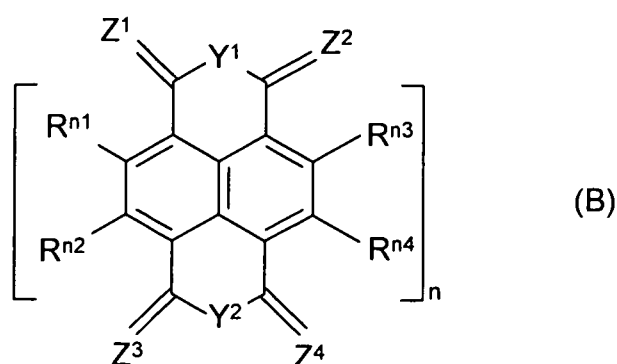
其中，在 Y^1 為 NR^a 且 Z^1 及 Z^2 基團中之至少一者為 NR^c 之情況

下， R^a 與 R^c 基團亦可合起來為在側接鍵之間具有2至5個原子之橋接基團，且

其中，在 Y^2 為 NR^b 且 Z^3 及 Z^4 基團中之至少一者為 NR^d 之情況下， R^b 與 R^d 基團亦可合起來為在側接鍵之間具有2至5個原子之橋接基團，

及其作為n型半導體用於有機場效電晶體中之用途。

WO 2007/093643描述通式(B)之化合物之用途：



其中

n 為2、3或4，

R^{n1} 、 R^{n2} 、 R^{n3} 及 R^{n4} 基團中之至少一者為氟，

適當時，至少另一 R^{n1} 、 R^{n2} 、 R^{n3} 或 R^{n4} 基團為獨立地選自Cl及Br之取代基，且剩餘基團各自為氫，

Y^1 為O或 NR^a ，其中 R^a 為氫或有機基團，

Y^2 為O或 NR^b ，其中 R^b 為氫或有機基團，

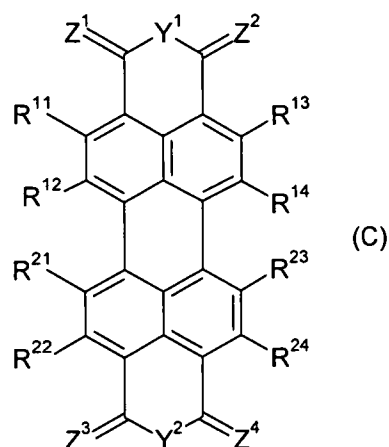
Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 各自為O，

其中在 Y^1 為 NR^a 之情況下， Z^1 及 Z^2 基團中之一者亦可為 NR^c ，其中 R^a 及 R^c 基團合起來為橋接基團，

其中在 Y^2 為 NR^b 之情況下， Z^3 及 Z^4 基團中之一者亦可為 NR^d ，其中 R^b 及 R^d 基團合起來為橋接基團，

其作為半導體、尤其n型半導體用於有機電子產品，尤其用於有機場效電晶體、太陽能電池及有機發光二極體。

在本申請案之優先權日期時尚未公開的歐洲專利申請案07114556.9描述通式(C)之化合物之用途：



其中

Y^1 為O或 NR^a ，其中 R^a 為氫或有機基團，

Y^2 為O或 NR^b ，其中 R^b 為氫或有機基團，

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 各自為O，

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 基團各自為氯及/或氟，

其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 基團中之一或兩者亦可為CN及/或一 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 基團亦可為氫，且

其中在 Y^1 為 NR^a 之情況下， Z^1 及 Z^2 基團中之一者亦可為 NR^c ，其中 R^a 及 R^c 基團合起來為橋接X基團，

其中在 Y^2 為 NR^b 之情況下， Z^3 及 Z^4 基團中之一者亦可為 NR^d ，其中 R^b 及 R^d 基團合起來為橋接X基團，

其用作發射材料、電荷輸送材料或激子輸送材料。同樣描

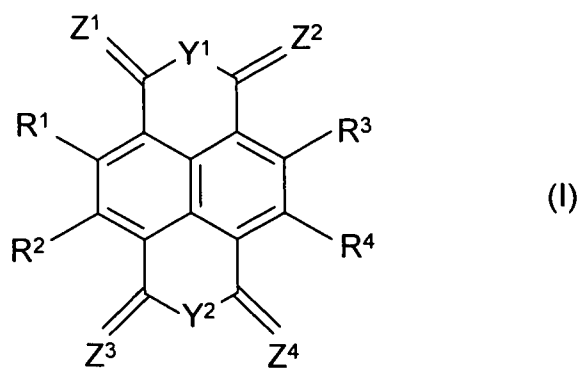
述氯化化合物之製備，其中藉由在催化量之碘存在下與氯磺酸中之氯反應而達成氯化。

仍需要有利地適合用於有機電子產品、尤其用於場效電晶體及有機太陽能電池之半導體材料。尤其，正在尋求在可見波長範圍中、尤其在450 nm以上之波長範圍中實際上透明的半導體材料。較佳地，該等半導體材料在450 nm以上之波長範圍中具有小於10%之吸收，尤其無吸收，其在空氣中穩定且具有高電荷遷移率。另外，尤其正在尋求可以液體形式處理之半導體材料；亦即，半導體材料應充分可溶，此准許直接進行濕式處理且允許製造低成本有機電子產品。較佳地，例如，當藉由真空沈積方法沈積時，半導體材料應具有至少 $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之電荷遷移率，或舉例而言，當以液體形式沈積時，半導體材料應具有至少 $0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之電荷遷移率。

現已發現，令人驚訝地，氯化萘四羧酸衍生物尤其有利地適用作電荷輸送材料、激子輸送材料或發射材料。其尤其值得注意地用作具有較佳地(例如)至少 $0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之高電荷遷移率之n型半導體。此外，自其產生之組件在空氣中穩定。

【發明內容】

因此，本發明首先提供通式(I)之化合物之用途：



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 基團中之至少兩者為Cl，且剩餘基團為氫，

Y^1 為O或 NR^a ，其中 R^a 為氫或有機基團，

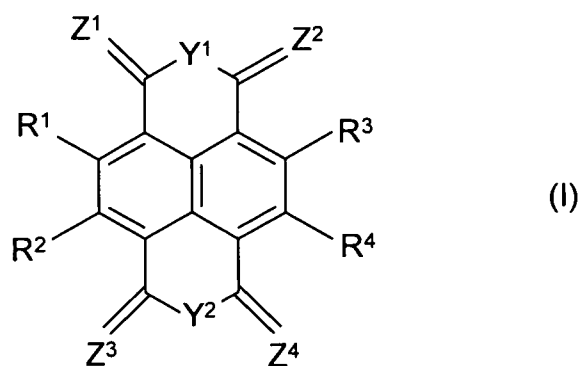
Y^2 為O或 NR^b ，其中 R^b 為氫或有機基團，

Z^1 及 Z^2 各自為O，

Z^3 及 Z^4 各自為O，

其用作電荷輸送材料、激子輸送材料或發射材料。其尤其值得注意地用作電荷輸送材料。

本發明進一步提供通式(I)之化合物：



其中

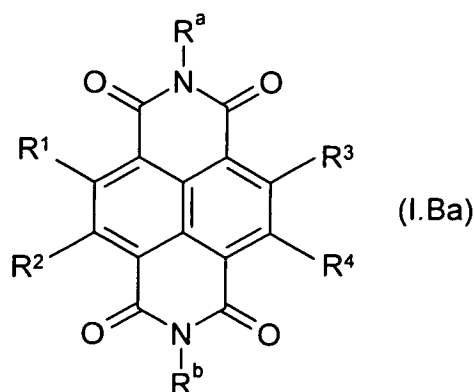
R^1 、 R^2 及 R^3 各自為Cl，且 R^4 為氫，或 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自為Cl，

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 各自為O，且 Y^1 及 Y^2 各自如上文及下文詳

細定義，

其中 2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐及 2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四羧酸二醯亞胺除外。

本發明進一步提供式 (I.Ba) 之化合物：



其中

R^1 及 R^4 各自為 Cl，且 R^2 及 R^3 各自為氫，或

R^1 及 R^3 各自為 Cl，且 R^2 及 R^4 各自為氫，且

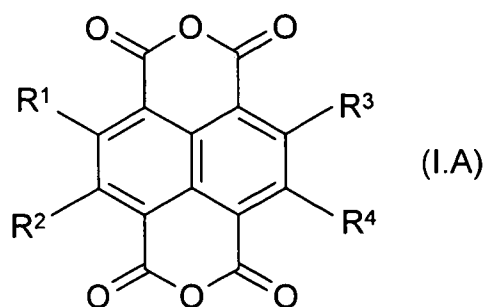
R^a 及 R^b 各自獨立地為 1H,1H-全氟-C₂-C₃₀烷基或 1H,1H,2H,2H-全氟-C₂-C₃₀烷基。

本發明進一步提供製備通式 (I) 之化合物之方法。

本發明進一步係關於式 (I) 化合物用作發射材料、電荷輸送材料或激子輸送材料之用途。

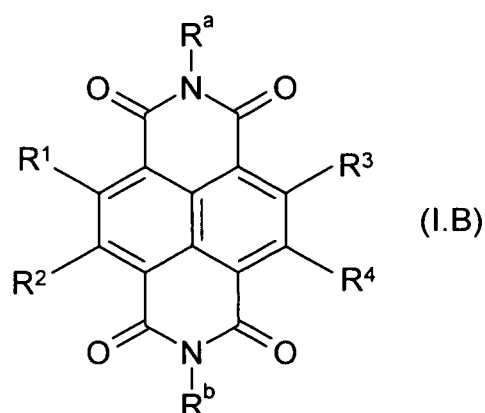
本發明亦提供有機場效電晶體 (OFET)、包含大量有機場效電晶體之基板、半導體單元、有機發光二極體 (OLED) 及有機太陽能電池，其包含至少一種式 (I) 化合物。

在一較佳實施例中，式 (I) 化合物係選自式 (I.A) 化合物：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自如上文及下文詳細定義。

在另一較佳實施例中，式(I)化合物係選自式(I.B)化合物：



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 基團中之至少兩者為 Cl，且剩餘基團為氫；且

R^a 及 R^b 各自獨立地為氫或未經取代或經取代烷基、烯基、二烯基、炔基、環烷基、雙環烷基、環烯基、雜環烷基、芳基或雜芳基。

較佳地，在式(I.B)化合物中， R^a 及 R^b 各自獨立地為 1H,1H-全氟-C₂-C₃₀烷基、1H,1H,2H,2H-全氟-C₃-C₃₀烷基或支鏈 C₃-C₃₀烷基。

較佳地，在式(I)及式(I.A)及(I.B)之化合物中， R^1 及 R^3 基團各自為氯且 R^2 及 R^4 基團各自為氫。

另外，較佳地，在式(I)及式(I.A)及(I.B)之化合物中， R^1 及 R^4 基團各自為氯且 R^2 及 R^3 基團各自為氫。

另外，較佳地，在式(I)及式(I.A)及(I.B)之化合物中， R^1 、 R^2 及 R^3 基團各自為氯且 R^4 基團各自為氫。

另外，較佳地，在式(I)及式(I.A)及(I.B)之化合物中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 基團各自為氯。

如本文中所使用，表述「未經取代或經取代烷基、烯基、二烯基、炔基、環烷基、雙環烷基、環烯基、雜環烷基、芳基或雜芳基」係指未經取代或經取代烷基、未經取代或經取代烯基、未經取代或經取代二烯基、未經取代或經取代炔基、未經取代或經取代環烷基、未經取代或經取代雙環烷基、未經取代或經取代環烯基、未經取代或經取代雜環烷基、未經取代或經取代芳基或未經取代或經取代雜芳基。

在本發明之上下文中，表述「烷基」包含直鏈或支鏈烷基。其較佳為直鏈或支鏈 C_1 - C_{70} 烷基、尤其 C_1 - C_{30} 烷基、更尤其 C_1 - C_{20} 烷基，例如 C_1 - C_{12} 烷基。烷基之實例尤其為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一基、正十二基、正十三基、正十四基、正十六基、正十八基及正二十基。較佳之支鏈烷基為燕尾狀烷基(見下文)。

表述「烷基」亦包含碳鏈可由一或多個選自-O-、-S-、-NR^e-、-C(=O)-、-S(=O)-及/或-S(=O)₂-之非相鄰基團中斷

之烷基。 R^e 較佳為氫、烷基、環烷基、雜環烷基、芳基或雜芳基。表述烷基亦包含經取代烷基。視烷基鏈之長度而定，經取代烷基可具有一或多個(例如，1、2、3、4、5或5個以上)取代基。此等取代基較佳係各自獨立地選自環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、鹵素、羥基、巰基、 COOH 、羧酸酯、 SO_3H 、磺酸酯、 NE^1E^2 、硝基及氰基，其中 E^1 及 E^2 各自獨立地為氫、烷基、環烷基、雜環烷基、芳基或雜芳基。鹵素取代基較佳為氟、氯或溴。

羧酸酯及磺酸酯分別為羧酸官能或磺酸官能(尤其，金屬羧酸鹽或磺酸鹽、羧酸酯或磺酸酯官能或羧醯胺或磺醯胺官能)之衍生物。烷基之環烷基、雜環烷基、芳基及雜芳基取代基又可未經取代或經取代；合適之取代基為下文對此等基團所指定之取代基。

以上關於烷基之註解亦適用於烷氧基、烷胺基、烷硫基、烷基亞磺醯基、烷基磺醯基等之烷基部分。

經芳基取代之烷基(「芳烷基」)具有至少一個如下文所定義之未經取代或經取代芳基。「芳烷基」中之烷基可具有至少一個其他取代基及/或可由一或多個選自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^e-$ 、 $-\text{CO}-$ 及/或 $-\text{SO}_2-$ 之非相鄰基團中斷。 R^e 具有以上所給出之一含義。芳烷基較佳為苯基- C_1 - C_{10} 烷基，更佳地苯基- C_1 - C_4 烷基，例如，苄基、1-苯乙基、2-苯乙基、1-苯丙-1-基、2-苯丙-1-基、3-苯丙-1-基、1-苯丁-1-基、2-苯丁-1-基、3-苯丁-1-基、4-苯丁-1-基、1-苯丁-2-基、2-苯丁-2-基、3-苯丁-2-基、4-苯丁-2-基、1-(苯甲基)乙-1-

基、1-(苯甲基)-1-(甲基)乙-1-基或(苯甲基)-1-(甲基)丙-1-基；較佳地，苄基及2-苯乙基。

在本發明之上下文中，表述「烯基」包含直鏈及支鏈烯基，視鏈長而定，其可具有一或多個非累積之碳-碳雙鍵(例如，1、2、3、4或4個以上)。具有兩個雙鍵之烯基在下文中亦稱作二烯基。C₂-C₁₈(尤其C₂-C₁₂)烯基受到青睞。表述「烯基」亦包含可具有一或多個(例如，1、2、3、4、5或5個以上)取代基之經取代烯基。舉例而言，合適之取代基係選自環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、鹵素、羥基、烷氧基、烷硫基、巰基、COOH、羧酸酯、SO₃H、磺酸酯、NE³E⁴、硝基及氰基，其中E³及E⁴各自獨立地為氫、烷基、環烷基、雜環烷基、芳基或雜芳基。

烯基又為(例如)乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、戊-1,3-二烯-1-基、己-1,4-二烯-1-基、己-1,4-二烯-3-基、己-1,4-二烯-6-基、己-1,5-二烯-1-基、己-1,5-二烯-3-基、己-1,5-二烯-4-基、庚-1,4-二烯-1-基、庚-1,4-二烯-3-基、庚-1,4-二烯-6-基、庚-1,4-二烯-7-基、庚-1,5-二烯-1-基、庚-1,5-二烯-3-基、庚-1,5-二烯-4-基、庚-1,5-二烯-7-基、庚-1,6-二烯-1-基、庚-1,6-二烯-3-基、庚-1,6-二烯-4-基、庚-1,6-二烯-5-基、庚-1,6-二烯-2-基、辛-1,4-二烯-1-基、辛-1,4-二烯-2-基、辛-1,4-二烯-3-基、辛-1,4-二烯-6-基、辛-1,4-二烯-7-基、辛-1,5-二烯-1-基、辛-

1,5-二烯-3-基、辛-1,5-二烯-4-基、辛-1,5-二烯-7-基、辛-1,6-二烯-1-基、辛-1,6-二烯-3-基、辛-1,6-二烯-4-基、辛-1,6-二烯-5-基、辛-1,6-二烯-2-基、癸-1,4-二烯基、癸-1,5-二烯基、癸-1,6-二烯基、癸-1,7-二烯基、癸-1,8-二烯基、癸-2,5-二烯基、癸-2,6-二烯基、癸-2,7-二烯基、癸-2,8-二烯基及其類似基團。關於烯基之註解亦適用於烯氧基、烯硫基等中之烯基。

表述「炔基」包含具有一或多個非相鄰參鍵之未經取代或經取代炔基，諸如，乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基及其類似基團。關於炔基之註解亦適用於炔氧基、炔硫基等中之炔基。經取代炔基較佳地具有一或多個(例如，1、2、3、4、5或5個以上)上文對烯基所指定之取代基。

在本發明之上下文中，表述「環烷基」包含未經取代或經取代環烷基，較佳地C₃-C₈環烷基，諸如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基或環辛基，尤其C₅-C₈環烷基。經取代環烷基可具有一或多個(例如，1、2、3、4、5或5個以上)取代基。此等取代基較佳係各自獨立地選自烷基、烷氧基、烷硫基及上文對烷基所指定之取代基。在取代之情況下，環烷基較佳地具有一或多個(例如，1、2、3、4或5個)C₁-C₆烷基。

較佳環烷基之實例為環戊基、2-及3-甲基環戊基、2-及

3-乙基環戊基、環己基、2-、3-及4-甲基環己基、2-、3-及4-乙基環己基、2-、3-及4-丙基環己基、2-、3-及4-異丙基環己基、2-、3-及4-丁基環己基、2-、3-及4-第二丁基環己基、2-、3-及4-第三丁基環己基、環庚基、2-、3-及4-甲基環庚基、2-、3-及4-乙基環庚基、2-、3-及4-丙基環庚基、2-、3-及4-異丙基環庚基、2-、3-及4-丁基環庚基、2-、3-及4-第二丁基環庚基、2-、3-及4-第三丁基環庚基、環辛基、2-、3-、4-及5-甲基環辛基、2-、3-、4-及5-乙基環辛基、2-、3-、4-及5-丙基環辛基。

表述環烯基包含具有3至8個(較佳地，5至6個)碳環成員之未經取代及經取代單不飽和烴基，諸如，環戊烯-1-基、環戊烯-3-基、環己烯-1-基、環己烯-3-基、環己烯-4-基及其類似基團。合適之取代基為上文對環烷基所指定之取代基。

表述雙環烷基較佳地包含具有5至10個碳原子之雙環烴基，諸如，雙環[2.2.1]庚-1-基、雙環[2.2.1]庚-2-基、雙環[2.2.1]庚-7-基、雙環[2.2.2]辛-1-基、雙環[2.2.2]辛-2-基、雙環[3.3.0]辛基、雙環[4.4.0]癸基及其類似基團。表述「雙環烷基」包含未經取代或經取代雙環烷基。經取代雙環烷基可具有一或多個(例如，1、2、3或3個以上)取代基。此等取代基較佳係各自獨立地選自烷基、烷氧基、烷硫基及上文對烷基所指定之取代基。

在本發明之上下文中，表述「芳基」包含可未經取代或經取代之單環或多環芳族烴基。芳基較佳為未經取代或經

取代苯基、萘基、蒽基、菲基、蒎基、菲基、稠四苯基、蒎基、蒎基等，且更佳地苯基或萘基。視環系統之數目及大小而定，經取代芳基可具有一或多個(例如，1、2、3、4、5或5個以上)取代基。其較佳係各自獨立地選自烷基、烷氧基、烷硫基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、鹵素、羥基、巰基、COOH、羧酸酯、SO₃H、磺酸酯、NE⁵E⁶、硝基及氰基，其中E⁵及E⁶各自獨立地為氫、烷基、環烷基、雜環烷基、芳基或雜芳基。鹵素取代基較佳為氟、氯或溴。芳基更佳地為苯基，在取代之情況下，其通常可具有1、2、3、4或5個(較佳地，1、2或3個)取代基。

具有一或多個基團之芳基為(例如)2-、3-及4-甲基苯基、2,4-、2,5-、3,5-及2,6-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2-、3-及4-乙基苯基、2,4-、2,5-、3,5-及2,6-二乙基苯基、2,4,6-三乙基苯基、2-、3-及4-丙基苯基、2,4-、2,5-、3,5-及2,6-二丙基苯基、2,4,6-三丙基苯基、2-、3-及4-異丙基苯基、2,4-、2,5-、3,5-及2,6-二異丙基苯基、2,4,6-三異丙基苯基、2-、3-及4-丁基苯基、2,4-、2,5-、3,5-及2,6-二丁基苯基、2,4,6-三丁基苯基、2-、3-及4-異丁基苯基、2,4-、2,5-、3,5-及2,6-二異丁基苯基、2,4,6-三異丁基苯基、2-、3-及4-第二丁基苯基、2,4-、2,5-、3,5-及2,6-第二丁基苯基、2,4,6-三第二丁基苯基、2-、3-及4-第三丁基苯基、2,4-、2,5-、3,5-及2,6-第三丁基苯基及2,4,6-三第三丁基苯基；2-、3-及4-甲氧基苯基、2,4-、

2,5-、3,5-及2,6-二甲氧基苯基、2,4,6-三甲氧基苯基、2-、3-及4-乙氧基苯基、2,4-、2,5-、3,5-及2,6-二乙氧基苯基、2,4,6-三乙氧基苯基、2-、3-及4-丙氧基苯基、2,4-、2,5-、3,5-及2,6-二丙氧基苯基、2-、3-及4-異丙氧基苯基、2,4-、2,5-、3,5-及2,6-二異丙氧基苯基及2-、3-及4-丁氧基苯基；2-、3-及4-氰基苯基。

在本發明之上下文中，表述「雜環烷基」包含通常具有5至8個環原子(較佳地，5或6個環原子)之非芳族、不飽和或完全飽和的環脂族基團，其中1、2或3個環碳原子由選自氧、氮、硫及-NR^e-基團之雜原子置換，且其未經取代或由一或多個(例如，1、2、3、4、5或6個)C₁-C₆烷基取代。R^e係如上文所定義。此等雜環脂族基團之實例包括吡咯啶基、哌啶基、2,2,6,6-四甲基哌啶基、咪唑啶基、吡唑啶基、噁唑啶基、嗎啉啶基(morpholidinyl)、噻唑啶基、異噻唑啶基、異噁唑啶基、哌嗪基、四氫噻吩基、二氫噻吩-2-基、四氫呋喃基、二氫呋喃-2-基、四氫哌喃基、1,2-噁唑啉-5-基、1,3-噁唑啉-2-基及二噁烷基。

在本發明之上下文中，表述「雜芳基」包含未經取代或經取代之雜芳族、單環或多環基團，較佳地包含吡啶基、喹啉基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、吡嗪基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、引哚基、嘌呤基、吲哚基、苯并三唑基、1,2,3-三唑基、1,3,4-三唑基及卡唑基，其中在取代之情況下，此等雜環芳族基團通常可具有1、2或3個取代基。取代基較佳係選自C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、羥基、羧基、

鹵素及氰基。

視情況包含選自氧及硫之其他雜原子之含氮5至7員雜環烷基或雜芳基包含(例如)吡咯基、吡唑基、咪唑基、三唑基、吡咯啉基、吡唑啉基、吡啶基、咪唑啉基、咪唑啉基、吡啶基、噻吩基、噻啉基、吡嗪基、三嗪基、哌啶基、哌嗪基、噁唑基、異噁唑基、噻唑基、異噻唑基、吡啶基、喹啉基、異喹啉基或喹那啉基(quinaldinyl)。

鹵素為氟、氯、溴或碘。

在式(I)或(I.B)之化合物中， R^a 與 R^b 基團可經相同或不同定義。在一較佳實施例中， R^a 與 R^b 基團具有相同定義。

在第一較佳實施例中， R^a 及 R^b 基團均為氫。

非氫之 R^a 及 R^b 基團之特定實例為：

甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一基、正十二基、正十三基、正十四基、正十六基、正十八基及正二十基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-丙氧基乙基、2-丁氧基乙基、3-甲氧基丙基、3-乙氧基丙基、3-丙氧基丙基、3-丁氧基丙基、4-甲氧基丁基、4-乙氧基丁基、4-丙氧基丁基、3,6-二氧雜庚基、3,6-二氧雜辛基、4,8-二氧雜壬基、3,7-二氧雜辛基、3,7-二氧雜壬基、4,7-二氧雜辛基、4,7-二氧雜壬基、2-及4-丁氧基丁基、4,8-二氧雜癸基、3,6,9-三氧雜癸基、3,6,9-三氧雜十一基、3,6,9-三氧雜十二基、3,6,9,12-四氧雜十三基及3,6,9,12-四氧雜十四基；

2-甲硫基乙基、2-乙硫基乙基、2-丙硫基乙基、2-丁硫基乙基、3-甲硫基丙基、3-乙硫基丙基、3-丙硫基丙基、3-丁硫基丙基、4-甲硫基丁基、4-乙硫基丁基、4-丙硫基丁基、3,6-二硫雜庚基、3,6-二硫雜辛基、4,8-二硫雜壬基、3,7-二硫雜辛基、3,7-二硫雜壬基、2-及4-丁硫基丁基、4,8-二硫雜癸基、3,6,9-三硫雜癸基、3,6,9-三硫雜十一基、3,6,9-三硫雜十二基、3,6,9,12-四硫雜十三基及3,6,9,12-四硫雜十四基；

2-單甲基-及2-單乙基胺基乙基、2-二甲基胺基乙基、2-及3-二甲基胺基丙基、3-單異丙基胺基丙基、2-及4-單丙基胺基丁基、2-及4-二甲基胺基丁基、6-甲基-3,6-二氮庚基、3,6-二甲基-3,6-二氮庚基、3,6-二氮辛基、3,6-二甲基-3,6-二氮辛基、9-甲基-3,6,9-三氮癸基、3,6,9-三甲基-3,6,9-三氮癸基、3,6,9-三氮十一基、3,6,9-三甲基-3,6,9-三氮十一基、12-甲基-3,6,9,12-四氮十三基及3,6,9,12-四甲基-3,6,9,12-四氮十三基；

(1-乙基亞乙基)胺基伸乙基、(1-乙基亞乙基)胺基伸丙基、(1-乙基亞乙基)胺基伸丁基、(1-乙基亞乙基)胺基伸癸基及(1-乙基亞乙基)胺基伸十二基；

丙-2-酮-1-基、丁-3-酮-1-基、丁-3-酮-2-基及2-乙基戊-3-酮-1-基；

2-甲基亞磺醯基乙基、2-乙基亞磺醯基乙基、2-丙基亞磺醯基乙基、2-異丙基亞磺醯基乙基、2-丁基亞磺醯基乙基、2-及3-甲基亞磺醯基丙基、2-及3-乙基亞磺醯基丙

基、2-及3-丙基亞磺醯基丙基、2-及3-丁基亞磺醯基丙基、2-及4-甲基亞磺醯基丁基、2-及4-乙基亞磺醯基丁基、2-及4-丙基亞磺醯基丁基及4-丁基亞磺醯基丁基；

2-甲基磺醯基乙基、2-乙基磺醯基乙基、2-丙基磺醯基乙基、2-異丙基磺醯基乙基、2-丁基磺醯基乙基、2-及3-甲基磺醯基丙基、2-及3-乙基磺醯基丙基、2-及3-丙基磺醯基丙基、2-及3-丁基磺醯基丙基、2-及4-甲基磺醯基丁基、2-及4-乙基磺醯基丁基、2-及4-丙基磺醯基丁基及4-丁基磺醯基丁基；

羧基甲基、2-羧基乙基、3-羧基丙基、4-羧基丁基、5-羧基戊基、6-羧基己基、8-羧基辛基、10-羧基癸基、12-羧基十二基及14-羧基十四基；

磺甲基、2-磺乙基、3-磺丙基、4-磺丁基、5-磺戊基、6-磺己基、8-磺辛基、10-磺癸基、12-磺十二基及14-磺十四基；

2-羥基乙基、2-及3-羥基丙基、3-及4-羥基丁基及8-羥基-4-氧雜辛基；

2-氰基乙基、3-氰基丙基、3-及4-氰基丁基；

2-氯乙基、2-及3-氯丙基、2-、3-及4-氯丁基、2-溴乙基、2-及3-溴丙基及2-、3-及4-溴丁基；

2-硝基乙基、2-及3-硝基丙基及2-、3-及4-硝基丁基；

甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基及己氧基；

甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基及己硫基；

乙炔基、1-及2-丙炔基、1-、2-及3-丁炔基、1-、2-、3-

及4-戊炔基、1-、2-、3-、4-及5-己炔基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-及9-癸炔基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-及11-十二炔基及1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10、11-、12-、13-、14-、15-、16-及17-十八炔基；

乙烯基、1-及2-丙烯基、1-、2-及3-丁烯基、1-、2-、3-及4-戊烯基、1-、2-、3-、4-及5-己烯基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-及9-癸烯基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-及11-十二烯基及1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10、11-、12-、13-、14-、15-、16-及17-十八烯基；

甲基胺基、乙基胺基、丙基胺基、丁基胺基、戊基胺基、己基胺基、二環戊基胺基、二環己基胺基、二環庚基胺基、二苯基胺基及二苳基胺基；

甲醯胺基、乙醯胺基、丙醯胺基及苯甲醯胺基；

胺甲醯基、甲基胺基羰基、乙基胺基羰基、丙基胺基羰基、丁基胺基羰基、戊基胺基羰基、己基胺基羰基、庚基胺基羰基、辛基胺基羰基、壬基胺基羰基、癸基胺基羰基及苯基胺基羰基；

胺基磺醯基、N-十二基胺基磺醯基、N,N-二苯基胺基磺醯基及N-雙(4-氯苯基)胺基磺醯基；

甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、己氧基羰基、十二氧基羰基、十八氧基羰基、苯氧基羰基、(4-第三丁基苯氧基)羰基及(4-氯苯氧基)羰基；

甲氧基磺醯基、乙氧基磺醯基、丙氧基磺醯基、丁氧基磺醯基、己氧基磺醯基、十二氧基磺醯基、十八氧基磺醯基、苯氧基磺醯基、1-及2-萘氧基磺醯基、(4-第三丁基苯氧基)磺醯基及(4-氯苯氧基)磺醯基；

二苯膦基、二-(鄰甲苯基)膦基及二苯膦氧離子基；

苯基偶氮基、2-萘基偶氮基、2-吡啶基偶氮基及2-嘧啶基偶氮基；

環丙基、環丁基、環戊基、2-及3-甲基環戊基、2-及3-乙基環戊基、環己基、2-、3-及4-甲基環己基、2-、3-及4-乙基環己基、3-及4-丙基環己基、3-及4-異丙基環己基、3-及4-丁基環己基、3-及4-第二丁基環己基、3-及4-第三丁基環己基、環庚基、2-、3-及4-甲基環庚基、2-、3-及4-乙基環庚基、3-及4-丙基環庚基、3-及4-異丙基環庚基、3-及4-丁基環庚基、3-及4-第二丁基環庚基、3-及4-第三丁基環庚基、環辛基、2-、3-、4-及5-甲基環辛基、2-、3-、4-及5-乙基環辛基及3-、4-及5-丙基環辛基；3-及4-羥基環己基、3-及4-硝基環己基及3-及4-氯環己基；

1-、2-及3-環戊烯基、1-、2-、3-及4-環己烯基、1-、2-及3-環庚烯基及1-、2-、3-及4-環辛烯基；

2-二噁烷基、1-嗎啉基、1-硫代嗎啉基、2-及3-四氫呋喃基、1-、2-及3-吡咯啶基、1-哌嗪基、1-二酮基哌嗪基及1-、2-、3-及4-哌啶基；

苯基、2-萘基、2-及3-吡咯基、2-、3-及4-吡啶基、2-、4-及5-嘧啶基、3-、4-及5-吡唑基、2-、4-及5-咪唑基、2-、

4-及5-噻唑基、3-(1,2,4-三嗪基)、2-(1,3,5-三嗪基)、6-喹那啶基、3-、5-、6-及8-喹啉基、2-苯并噁唑基、2-苯并噻唑基、5-苯并噻二唑基、2-及5-苯并咪唑基及1-及5-異喹啉基；

1-、2-、3-、4-、5-、6-及7-吡啶基、1-、2-、3-、4-、5-、6-及7-異吡啶基、5-(4-甲基異吡啶基)、5-(4-苯基異吡啶基)、1-、2-、4-、6-、7-及8-(1,2,3,4-四氫異喹啉基)、3-(5-苯基)-(1,2,3,4-四氫異喹啉基)、5-(3-十二基-1,2,3,4-四氫異喹啉基)、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-及8-(1,2,3,4-四氫喹啉基)及2-、3-、4-、5-、6-、7-及8-吡嗪基、2-、4-及7-喹啉基、2-(4-苯基喹啉基)及2-(5-乙基喹啉基)；

2-、3-及4-甲基苯基、2,4-、3,5-及2,6-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2-、3-及4-乙基苯基、2,4-、3,5-及2,6-二乙基苯基、2,4,6-三乙基苯基、2-、3-及4-丙基苯基、2,4-、3,5-及2,6-二丙基苯基、2,4,6-三丙基苯基、2-、3-及4-異丙基苯基、2,4-、3,5-及2,6-二異丙基苯基、2,4,6-三異丙基苯基、2-、3-及4-丁基苯基、2,4-、3,5-及2,6-二丁基苯基、2,4,6-三丁基苯基、2-、3-及4-異丁基苯基、2,4-、3,5-及2,6-二異丁基苯基、2,4,6-三異丁基苯基、2-、3-及4-第二丁基苯基、2,4-、3,5-及2,6-二第二丁基苯基及2,4,6-三第二丁基苯基；2-、3-及4-甲氧基苯基、2,4-、3,5-及2,6-二甲氧基苯基、2,4,6-三甲氧基苯基、2-、3-及4-乙氧基苯基、2,4-、3,5-及2,6-二乙氧基苯基、2,4,6-三乙氧基苯基、2-、3-及4-丙氧基苯基、2,4-、3,5-及2,6-二丙氧基

苯基、2-、3-及4-異丙氧基苯基、2,4-及2,6-二異丙氧基苯基及2-、3-及4-丁氧基苯基；2-、3-及4-氯苯基及2,4-、3,5-及2,6-二氯苯基；2-、3-及4-羥基苯基及2,4-、3,5-及2,6-二羥基苯基；2-、3-及4-氰基苯基；3-及4-羧基苯基；3-及4-甲醯胺基苯基、3-及4-N-甲基甲醯胺基苯基及3-及4-N-乙基甲醯胺基苯基；3-及4-乙醯胺基苯基、3-及4-丙醯胺基苯基及3-及4-丁醯胺基苯基；3-及4-N-苯基胺基苯基、3-及4-N-(鄰甲苯基)胺基苯基、3-及4-N-(間甲苯基)胺基苯基及3-及4-(對甲苯基)胺基苯基；3-及4-(2-吡啶基)胺基苯基、3-及4-(3-吡啶基)胺基苯基、3-及4-(4-吡啶基)胺基苯基、3-及4-(2-嘧啶基)胺基苯基及4-(4-嘧啶基)胺基苯基；

4-苯基偶氮基苯基、4-(1-萘基偶氮基)苯基、4-(2-萘基偶氮基)苯基、4-(4-萘基-偶氮基)苯基、4-(2-吡啶基偶氮基)苯基、4-(3-吡啶基偶氮基)苯基、4-(4-吡啶基偶氮基)苯基、4-(2-嘧啶基偶氮基)苯基、4-(4-嘧啶基偶氮基)苯基及4-(5-嘧啶基偶氮基)苯基；

苯氧基、苯硫基、2-萘氧基、2-萘硫基、2-、3-及4-吡啶氧基、2-、3-及4-吡啶硫基、2-、4-及5-嘧啶氧基及2-、4-及5-嘧啶硫基。

較佳之氟化 R^a 及 R^b 基團如下：

2,2,2-三氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、2,2-二氟乙基、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基、1H,1H-全氟戊基、1H,1H-全氟己基、1H,1H-全氟庚基、1H,1H-十五氟辛基、1H,1H-全氟壬

基、1H,1H-全氟癸基、3-溴-3,3-二氟丙基、3,3,4,4,4-五氟丁基、1H,1H,2H,2H-全氟戊基、1H,1H,2H,2H-全氟己基、1H,1H,2H,2H-全氟庚基、1H,1H,2H,2H-全氟辛基、1H,1H,2H,2H-全氟壬基、1H,1H,2H,2H-全氟癸基、3-(全氟辛基)丙基、4,4-二氟丁基、4,4,4-三氟丁基、5,5,6,6,6-五氟己基、2,2-二氟丙基、2,2,2-三氟-1-苯基乙基胺基、1-苄基-2,2,2-三氟乙基、2-溴-2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟-1-吡啶-2-基乙基、2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙基胺基、2,2,2-三氟-1-苯基乙基、2,2-二氟-1-苯基乙基、1-(4-溴苯基)-2,2,2-三氟乙基、3-溴-3,3-二氟丙基、3,3,3-三氟丙胺基、3,3,3-三氟-正丙基、3-(全氟辛基)丙基、五氟苯基、2,3,5,6-四氟苯基、4-氟基-(2,3,5,6)-四氟苯基、4-羧基-2,3,5,6-四氟苯基、2,4-二氟苯基、2,4,5-三氟苯基、2,4,6-三氟苯基、2,5-二氟苯基、2-氟-5-硝基苯基、2-氟-5-三氟甲基苯基、2-氟-5-甲基苯基、2,6-二氟苯基、4-甲酰胺基-2,3,5,6-四氟苯基、2-溴-4,6-二氟苯基、4-溴-2-氟苯基、2,3-二氟苯基、4-氟-2-氟苯基、2,3,4-三氟苯基、2-氟-4-碘苯基、4-溴-2,3,5,6-四氟苯基、2,3,6-三氟苯基、2-溴-3,4,6-三氟苯基、2-溴-4,5,6-三氟苯基、4-溴-2,6-二氟苯基、2,3,4,5-四氟苯基、2,4-二氟-6-硝基苯基、2-氟-4-硝基苯基、2-氟-6-氟苯基、2-氟-4-甲基苯基、3-氟-2,4-二氟苯基、2,4-二溴-6-氟苯基、3,5-二氟-2,4-二氟苯基、4-氟基-2-氟苯基、2-氟-4-氟苯基、2-氟-3-三氟甲基苯基、2-三氟甲基-6-氟苯基、2,3,4,6-四氟苯基、3-氟-2-氟苯基、

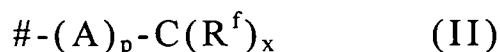
5-氯-2-氟苯基、2-溴-4-氯-6-氟苯基、2,3-二氟基-4,5,6-三
 氟苯基、2,4,5-三氟-3-羧基苯基、2,3,4-三氟-6-羧基苯
 基、2,3,5-三氟苯基、4-三氟甲基-2,3,5,6-四氟苯基、2-氟-
 5-羧基苯基、2-氯-4,6-二氟苯基、6-溴-3-氯-2,4-二氟苯
 基、2,3,4-三氟-6-硝基苯基、2,5-二氟-4-氟基苯基、2,5-
 二氟-4-三氟甲基苯基、2,3-二氟-6-硝基苯基、4-三氟甲
 基-2,3-二氟苯基、2-溴-4,6-二氟苯基、4-溴-2-氟苯基、2-
 硝基四氟苯基、2,2',3,3',4',5,5',6,6'-九氟二苯基、2-硝基-
 3,5,6-三氟苯基、2-溴-6-氟苯基、4-氯-2-氟-6-碘苯基、2-
 氟-6-羧基苯基、2,4-二氟-3-三氟苯基、2-氟-4-三氟苯基、
 2-氟-4-羧基苯基、4-溴-2,5-二氟苯基、2,5-二溴-3,4,6-三
 氟苯基、2-氟-5-甲基磺醯基苯基、5-溴-2-氟苯基、2-氟-
 4-羥基甲基苯基、3-氟-4-溴甲基苯基、2-硝基-4-三氟甲基
 苯基、4-三氟甲基苯基、2-溴-4-三氟甲基苯基、2-溴-6-
 氯-4-(三氟甲基)苯基、2-氯-4-三氟甲基苯基、3-硝基-4-
 (三氟甲基)苯基、2,6-二氯-4-(三氟甲基)苯基、4-三氟苯
 基、2,6-二溴-4-(三氟甲基)苯基、4-三氟甲基-2,3,5,6-四氟
 苯基、3-氟-4-三氟甲基苯基、2,5-二氟-4-三氟甲基苯基、
 3,5-二氟-4-三氟甲基苯基、2,3-二氟-4-三氟甲基苯基、
 2,4-雙(三氟甲基)苯基、3-氯-4-三氟甲基苯基、2-溴-4,5-
 二(三氟甲基)苯基、5-氯-2-硝基-4-(三氟甲基)苯基、
 2,4,6-參(三氟甲基)苯基、3,4-雙(三氟甲基)苯基、2-氟-3-
 三氟甲基苯基、2-碘-4-三氟甲基苯基、2-硝基-4,5-雙(三
 氟甲基)苯基、2-甲基-4-(三氟甲基)苯基、3,5-二氯-4-(三

氟甲基)苯基、2,3,6-三氟-4-(三氟甲基)苯基、4-(三氟甲基)苄基、2-氟-4-(三氟甲基)苄基、3-氟-4-(三氟甲基)苄基、3-氟-4-(三氟甲基)苄基、4-氟苄基、3-(三氟甲基)苄基、2-氟-6-氟苄基、2,6-二氟苄基、3-氟苄基、2-氟苄基、(2-三氟甲基)苄基、4-氟苄基、3-氟苄基、4-三氟甲基苄基、2,3-二氟苄基、3,4-二氟苄基、2,4-二氟苄基、2,5-二氟苄基、3,5-二氟苄基、2,6-二氟苄基、4-(4-氟苯基)苄基、3,5-二(三氟甲基)苄基、五氟苄基、2,4-二(三氟甲基)苄基、2-硝基-4-(三氟甲基)苄基、(2-氟-3-三氟甲基)苄基、(2-氟-5-三氟甲基)苄基、(3-氟-5-三氟甲基)苄基、(4-氟-2-三氟甲基)苄基、(4-氟-3-三氟甲基)苄基、(2-氟-6-三氟甲基)苄基、(2,3,6-三氟)苄基、(2,4,5-三氟)苄基、(2,4,6-三氟)苄基、(2,3,4-三氟)苄基、(3,4,5-三氟)苄基、(2,3,5-三氟)苄基、(2-氟-5-氟)苄基、(3-氟-4-三氟甲基)苄基、(2-氟-5-三氟甲基)苄基、(2-氟-3-氟-5-三氟甲基)苄基、(2-氟-3-氟)苄基、(4-氟-3-氟)苄基、(2-氟-4-氟)苄基、(2,3-二氟-4-甲基)苄基、2,6-二氟-3-氟苄基、(2,6-二氟-3-甲基)苄基、(2-三氟甲基-5-氟)苄基、(6-氟-2-氟-5-甲基)苄基、(2,4-二氟-5-氟)苄基、5-氟-2-氟苄基、(2,5-二氟-6-氟)苄基、(2,3,4,5-四氟)苄基、(2-氟-4-三氟甲基)苄基、2,3-(二氟-4-三氟甲基)苄基、(2,5-二(三氟甲基))苄基、2-氟-3,5-二溴苄基、(3-氟-4-硝基)苄基、(2-溴-4-三氟甲

基)苯乙基、2-(溴-5-氟)苯乙基、(2,6-二氟-4-溴)苯乙基、(2,6-二氟-4-氯)苯乙基、(3-氯-5-氟)苯乙基、(2-溴-5-三氟甲基)苯乙基及其類似基團。

在一極佳實施例中， R^a 及 R^b 基團各自獨立地為1H,1H-全氟-C₂-C₃₀烷基或1H,1H,2H,2H-全氟-C₃-C₃₀烷基，較佳為1H,1H-全氟-C₂-C₂₀烷基或1H,1H,2H,2H-全氟-C₃-C₂₀烷基，詳言之，1H,1H-全氟-C₂-C₁₀烷基或1H,1H,2H,2H-全氟-C₃-C₁₀烷基，諸如2,2,2-三氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基、1H,1H-全氟戊基、1H,1H-全氟己基、1H,1H-全氟庚基、1H,1H-十五氟辛基、1H,1H-全氟壬基、1H,1H-全氟癸基、3,3,3-三氟丙基、3,3,4,4,4-五氟丁基、1H,1H,2H,2H-全氟戊基、1H,1H,2H,2H-全氟己基、1H,1H,2H,2H-全氟庚基、1H,1H,2H,2H-全氟辛基、1H,1H,2H,2H-全氟壬基。

在另一較佳實施例中， R^a 及 R^b 基團係選自通式(II)之基團：



其中

表示與鹽亞胺氮原子鍵結之位點，

p 為0或1，

x 為2或3，

A 在存在時為C₁-C₁₀伸烷基，其可由一或多個選自-O-及-S-之非相鄰基團中斷，

其中，在x為2之情況下，具有 R^f 基團之碳原子另外具有一

氫原子，

R^f 基團各自獨立地選自 C_1 - C_{30} 烷基，例如 C_4 - C_{30} 烷基，其可由一或多個非相鄰氧原子中斷，其中至少一個 R^f 基團亦可為 C_4 - C_{30} 烷氧基或 C_4 - C_{30} 烷硫基。

式(II)之較佳基團為(例如)2-乙基己-1-基。

R^a 及 R^b 基團更佳係選自式(II.1)之基團(所謂的燕尾狀基團)。較佳地，在式(II.1)之基團中， R^f 基團係選自 C_1 - C_{30} 烷基，較佳地 C_1 - C_{12} 烷基，更佳地 C_1 - C_8 烷基，例如 C_4 - C_8 烷基，較佳地 C_5 - C_7 烷基。 R^a 及 R^b 基團又較佳地均為下式之基團：



其中

表示與鹽亞胺氮原子鍵結之位點，且

R^f 基團獨立地選自 C_1 - C_{30} 烷基，較佳地 C_1 - C_{12} 烷基，更佳地 C_1 - C_8 烷基。在一實施例中，各 R^f 基團獨立地選自 C_1 - C_8 烷基，例如 C_4 - C_8 烷基，較佳地 C_5 - C_7 烷基。 R^f 基團又特定地為未經氧原子中斷之直鏈烷基。在一實施例中，各 R^f 具有相同含義。在另一實施例中，各 R^f 具有不同含義。

式II.1之較佳基團例如：

1-乙基丙基、1-甲基丙基、1-丙基丁基、1-乙基丁基、1-甲基丁基、1-丁基戊基、1-丙基戊基、1-乙基戊基、1-甲基戊基、1-戊基己基、1-丁基己基、1-丙基己基、1-乙基己基、1-甲基己基、1-己基庚基、1-戊基庚基、1-丁基庚

基、1-丙基庚基、1-乙基庚基、1-甲基庚基、1-庚基辛
 基、1-己基辛基、1-戊基辛基、1-丁基辛基、1-丙基辛
 基、1-乙基辛基、1-甲基辛基、1-辛基壬基、1-庚基壬
 基、1-己基壬基、1-戊基壬基、1-丁基壬基、1-丙基壬
 基、1-乙基壬基、1-甲基壬基、1-壬基癸基、1-辛基癸
 基、1-庚基癸基、1-己基癸基、1-戊基癸基、1-丁基癸
 基、1-丙基癸基、1-乙基癸基、1-甲基癸基、1-癸基十一
 基、1-壬基十一基、1-辛基十一基、1-庚基十一基、1-己
 基十一基、1-戊基十一基、1-丁基十一基、1-丙基十一
 基、1-乙基十一基、1-甲基十一基、1-十一基十二基、1-
 癸基十二基、1-壬基十二基、1-辛基十二基、1-庚基十二
 基、1-己基十二基、1-戊基十二基、1-丁基十二基、1-丙
 基十二基、1-乙基十二基、1-甲基十二基、1-十二基十三
 基、1-十一基十三基、1-癸基十三基、1-壬基十三基、1-
 辛基十三基、1-庚基十三基、1-己基十三基、1-戊基十三
 基、1-丁基十三基、1-丙基十三基、1-乙基十三基、1-甲
 基十三基、1-十三基十四基、1-十一基十四基、1-癸基十
 四基、1-壬基十四基、1-辛基十四基、1-庚基十四基、1-
 己基十四基、1-戊基十四基、1-丁基十四基、1-丙基十四
 基、1-乙基十四基、1-甲基十四基、1-十五基十六基、1-
 十四基十六基、1-十三基十六基、1-十二基十六基、1-十
 一基十六基、1-癸基十六基、1-壬基十六基、1-辛基十六
 基、1-庚基十六基、1-己基十六基、1-戊基十六基、1-丁
 基十六基、1-丙基十六基、1-乙基十六基、1-甲基十六

基、1-十六基十八基、1-十五基十八基、1-十四基十八
 基、1-十三基十八基、1-十二基十八基、1-十一基十八
 基、1-癸基十八基、1-壬基十八基、1-辛基十八基、1-庚
 基十八基、1-己基十八基、1-戊基十八基、1-丁基十八
 基、1-丙基十八基、1-乙基十八基、1-甲基十八基、1-十
 九基二十基、1-十八基二十基、1-十七基二十基、1-十六
 基二十基、1-十五基二十基、1-十四基二十基、1-十三基
 二十基、1-十二基二十基、1-十一基二十基、1-癸基二十
 基、1-壬基二十基、1-辛基二十基、1-庚基二十基、1-己
 基二十基、1-戊基二十基、1-丁基二十基、1-丙基二十
 基、1-乙基二十基、1-甲基二十基、1-二十基二十二基、
 1-十九基二十二基、1-十八基二十二基、1-十七基二十二
 基、1-十六基二十二基、1-十五基二十二基、1-十四基二
 十二基、1-十三基二十二基、1-十一基二十二基、1-癸基
 二十二基、1-壬基二十二基、1-辛基二十二基、1-庚基二
 十二基、1-己基二十二基、1-戊基二十二基、1-丁基二十
 二基、1-丙基二十二基、1-乙基二十二基、1-甲基二十二
 基、1-二十三基二十四基、1-二十二基二十四基、1-十九
 基二十四基、1-十八基二十四基、1-十七基二十四基、1-
 十六基二十四基、1-十五基二十四基、1-十五基二十四
 基、1-十四基二十四基、1-十三基二十四基、1-十二基二
 十四基、1-十一基二十四基、1-癸基二十四基、1-壬基二
 十四基、1-辛基二十四基、1-庚基二十四基、1-己基二十
 四基、1-戊基二十四基、1-丁基二十四基、1-丙基二十四

基、1-乙基二十四基、1-甲基二十四基、1-二十七基二十八基、1-二十六基二十八基、1-二十五基二十八基、1-二十四基二十八基、1-二十三基二十八基、1-二十二基二十八基、1-十九基二十八基、1-十八基二十八基、1-十七基二十八基、1-十六基二十八基、1-十六基二十八基、1-十五基二十八基、1-十四基二十八基、1-十三基二十八基、1-十二基二十八基、1-十一基二十八基、1-癸基二十八基、1-壬基二十八基、1-辛基二十八基、1-庚基二十八基、1-己基二十八基、1-戊基二十八基、1-丁基二十八基、1-丙基二十八基、1-乙基二十八基、1-甲基二十八基。

更佳基團例如：

1-甲基乙基、1-甲基丙基、1-甲基丁基、1-甲基戊基、1-甲基己基、1-甲基庚基、1-甲基辛基、1-乙基丙基、1-乙基丁基、1-乙基戊基、1-乙基己基、1-乙基庚基、1-乙基辛基、1-丙基丁基、1-丙基戊基、1-丙基己基、1-丙基庚基、1-丙基辛基、1-丁基戊基、1-丁基己基、1-丁基庚基、1-丁基辛基、1-戊基己基、1-戊基庚基、1-戊基辛基、1-己基庚基、1-己基辛基、1-庚基辛基。

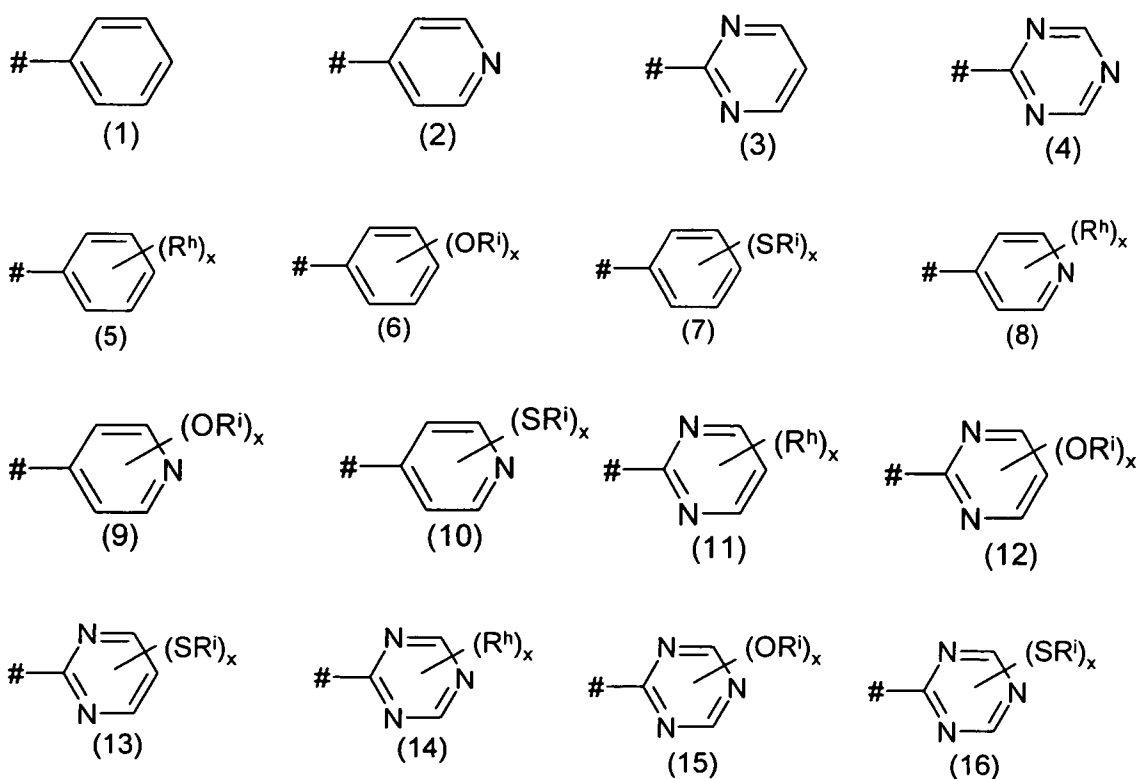
其中各 R^f 具有相同含義的式(II.1)之基團之極佳實例為1-丁基戊-1-基、1-戊基己-1-基及1-己基庚-1-基。其中各 R^f 具有不同含義的式(II.1)之基團之較佳實例為2-乙基己基、1-甲基丁基、1-甲基戊基或1-甲基己基。

在另一較佳實施例中， R^a 係選自式(III.A)之基團：

$-(C_nH_{2n})-R^{a1}$ ，且 R^b 係選自式(III.B)之基團： $-(C_nH_{2n})-R^{b1}$ ，其中 R^{a1} 及 R^{b1} 各自獨立地選自未經取代或經取代環烷基、雙環烷基、環烯基、雜環烷基、芳基及雜芳基，且 n 為 1 至 4 之整數。

R^a 又較佳地選自 $-CH_2-R^{a1}$ 、 $-CH_2CH_2-R^{a1}$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-R^{a1}$ 及 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-R^{a1}$ 。 R^b 又較佳地選自 $-CH_2-R^{b1}$ 、 $-CH_2CH_2-R^{b1}$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-R^{b1}$ 及 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-R^{b1}$ 。

R^{a1} 及 R^{b1} 又較佳地選自通式(1)至(16)之基團：



其中

表示與 (C_nH_{2n}) 基團鍵結之位點，

式 5、8、11 及 14 中之 R^h 基團各自獨立地選自 C_1 - C_3 烷基、

C_1 - C_3 氟烷基、氟、氯、溴、 NE^1E^2 、硝基及氰基，其

中 E^1 及 E^2 各自獨立地為氫、烷基、環烷基、雜環烷

基、芳基或雜芳基，

式 6、7、9、10、12、13、15 及 16 中之 R^i 基團各自獨立地
選自 C_1 - C_3 烷基，

x 在式 5、6 及 7 中為 1、2、3、4 或 5，

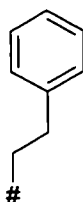
在式 8、9 及 10 中為 1、2、3 或 4，

在式 11、12 及 13 中為 1、2 或 3，

在式 14、15 及 16 中為 1 或 2。

較佳地，在式 $(C_nH_{2n})-R^{a1}$ 及 $(C_nH_{2n})-R^{b1}$ 中， n 為 1 或 2。

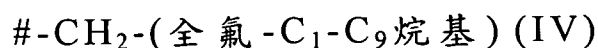
較佳地， R^a 及 R^b 均為：



其中 # 表示與醯亞胺氮原子鍵結之位點。

在另一較佳實施例中， R^a 及 R^b 係選自 1,1-二氫全氟- C_2 - C_9 烷基，尤其 1,1-二氫全氟- C_2 - C_6 烷基。

R^a 及 R^b 又選自通式 (IV) 之基團：



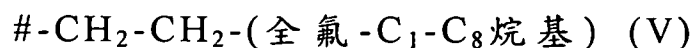
其中 # 表示與醯亞胺氮原子鍵結之位點，尤其選自 $\#-CH_2-$ (全氟- C_1 - C_5 烷基)。

式 (IV) 中之較佳全氟- C_1 - C_5 烷基為三氟甲基、五氟乙基、正七氟丙基 (正 C_3F_7)、七氟異丙基 ($CF(CF_3)_2$)、正九氟丁基 (正 C_4F_9)、正十一氟戊基 (正 C_5F_{11}) 以及 $C(CF_3)_3$ 、 $CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $CF(CF_3)(C_2F_5)$ 。式 (IV) 中之較佳全氟- C_6 - C_9 烷基包括正 C_6F_{13} 、正 C_7F_{15} 、正 C_8F_{17} 或正 C_9F_{19} 。

根據一較佳實施例， R^a 與 R^b 相同。較佳地， R^a 及 R^b 均為 $-\text{CH}_2-(\text{正C}_3\text{F}_7)$ 或 $\text{CH}_2-(\text{正C}_4\text{F}_9)$ 。

在另一較佳實施例中， R^a 及 R^b 係選自1,1,2,2-四氫全氟- C_3 - C_{10} 烷基。

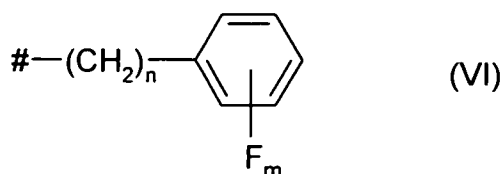
R^a 及 R^b 又選自通式(V)之基團：



其中#表示與鹽亞胺氮原子鍵結之位點。

式(V)中之較佳全氟- C_1 - C_8 烷基為三氟甲基、五氟乙基、正七氟丙基(正 C_3F_7)、七氟異丙基($\text{CF}(\text{CF}_3)_2$)、正九氟丁基(正 C_4F_9)、正十一氟戊基(正 C_5F_{11})、正 C_6F_{13} 、正 C_7F_{15} 、正 C_8F_{17} 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 或 $\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{C}_2\text{F}_5)$ 。根據一較佳實施例， R^a 與 R^b 相同。

在另一較佳實施例中， R^a 及 R^b 各自係選自通式(VI)之氟苯基烷基：



其中#表示與鹽亞胺氮原子鍵結之位點，

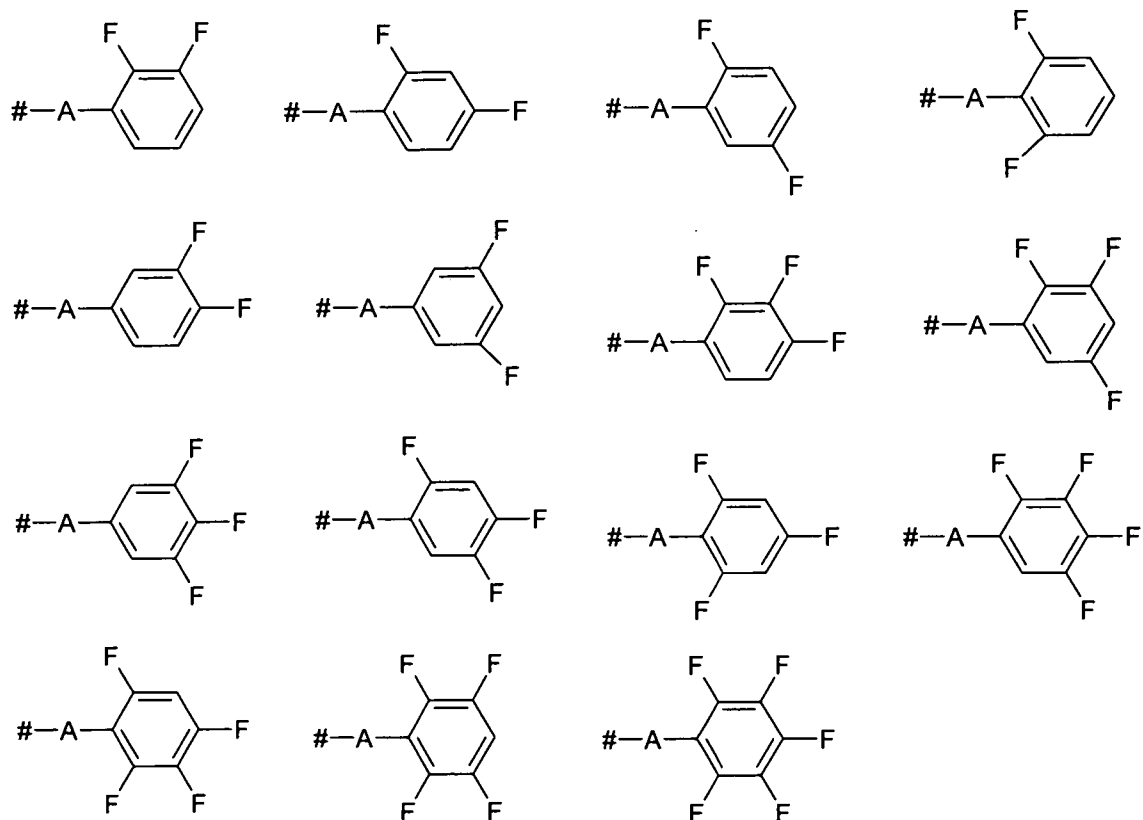
m 為1至5，且

n 為1至10，較佳地2至5。

在通式(VI)之基團中， m 較佳為5。

在通式(VI)之化合物中， n 較佳為2。

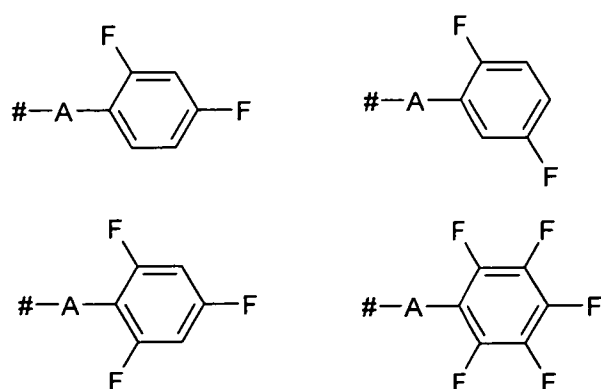
通式(VI)之氟苯基烷基較佳地選自：



其中#表示與醯亞胺氮原子鍵結之位點，且

A為 CH_2 、 $(\text{CH}_2)_2$ 或 $(\text{CH}_2)_3$ 。

氟苯基烷基更佳地選自以下各式之基團：

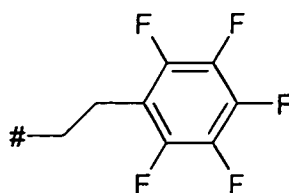


其中#表示與醯亞胺氮原子鍵結之位點，且

A為 CH_2 、 $(\text{CH}_2)_2$ 或 $(\text{CH}_2)_3$ 。

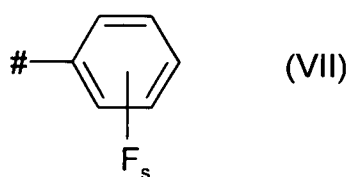
在上文所示之各式中，A尤其為 $(\text{CH}_2)_2$ 。

在一較佳實施例中， R^a 及 R^b 均為：



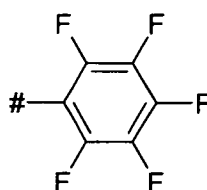
其中#表示與醯亞胺氮原子鍵結之位點。

在另一較佳實施例中， R^a 及 R^b 係選自通式(VII)之氟苯基：



其中#表示與醯亞胺氮原子鍵結之位點，且
s 為1至5。

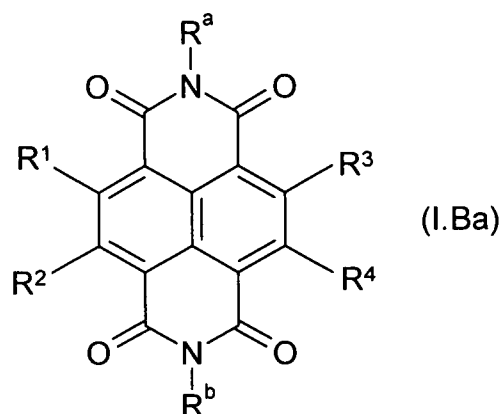
在一較佳實施例中， R^a 及 R^b 均為：



其中#表示與醯亞胺氮原子鍵結之位點。

本發明之另一目標係關於式(I)之新穎三及四氯化萘化合物，其中2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐及2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四羧酸二醯亞胺除外。特定實例包括彼等式I化合物，其中 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 各自為O； Y^1 為 NR^a ，其中 R^a 為1H,1H-全氟-C₂-C₃₀烷基或1H,1H,2H,2H-全氟-C₃-C₃₀烷基； Y^2 為 NR^b ，其中 R^b 為1H,1H-全氟-C₂-C₃₀烷基或1H,1H,2H,2H-全氟-C₃-C₃₀烷基； R^1 、 R^2 及 R^3 各自為Cl且 R^4 為氫，或 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自為Cl。

本發明之另一目標為式(I.Ba)之二氯化萘四羧酸二醯亞胺化合物：



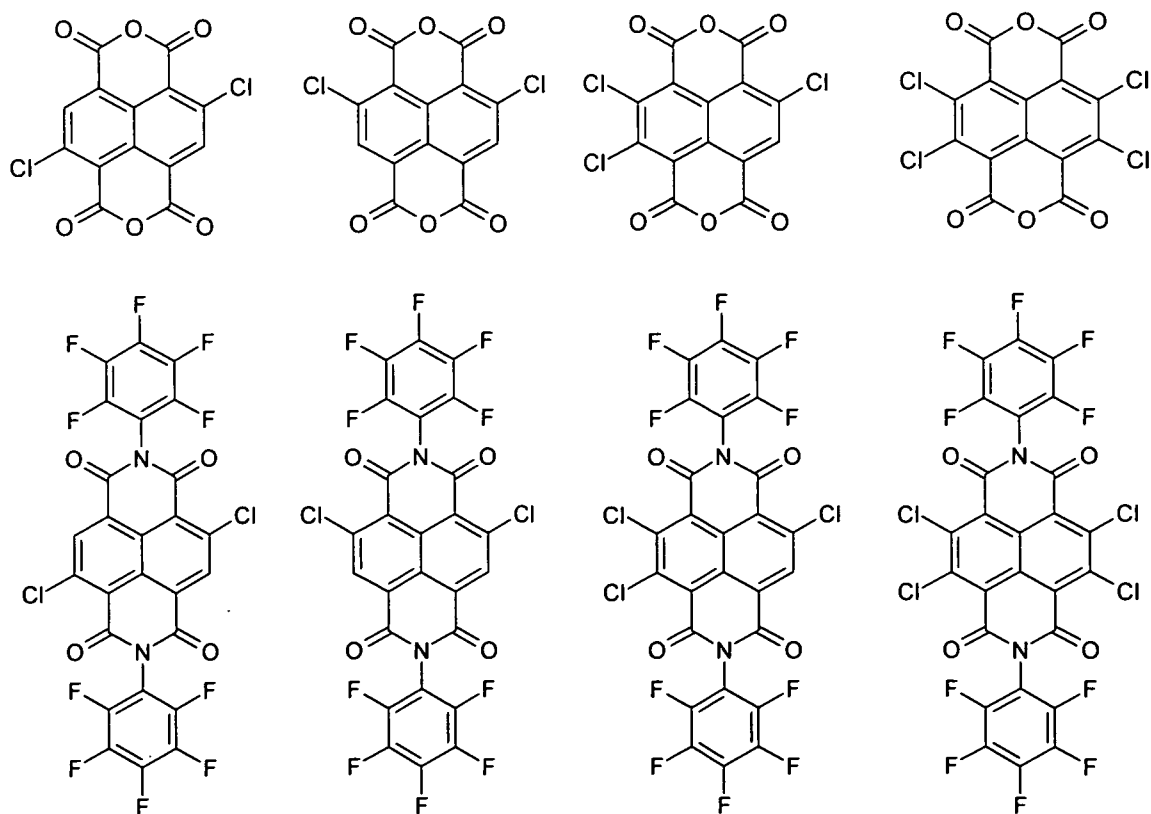
其中

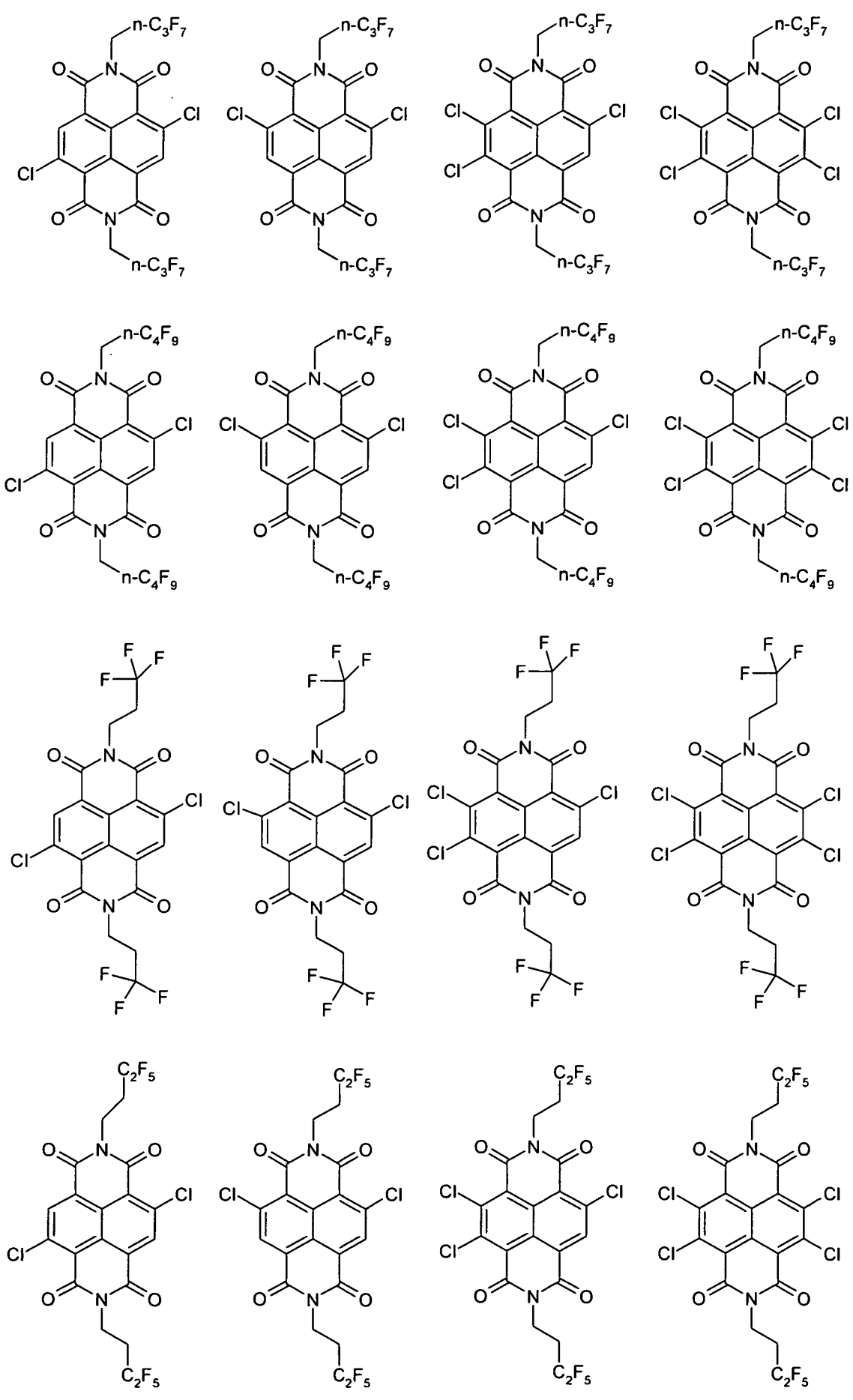
R^a 及 R^b 獨立地為1H,1H-全氟-C₂-C₃₀烷基或1H,1H,2H,2H-全氟-C₃-C₃₀烷基；且

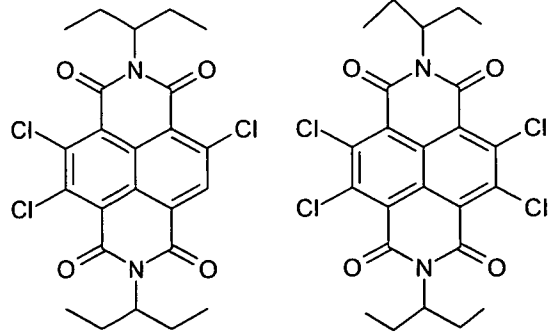
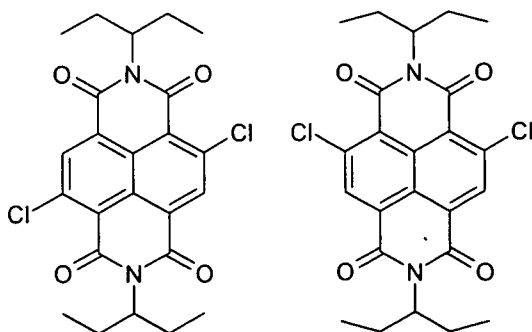
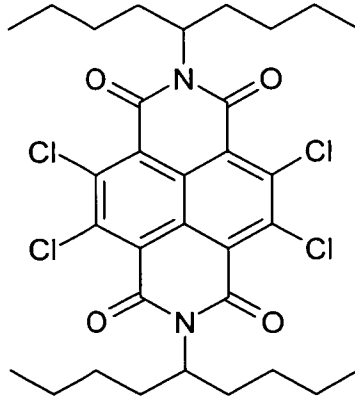
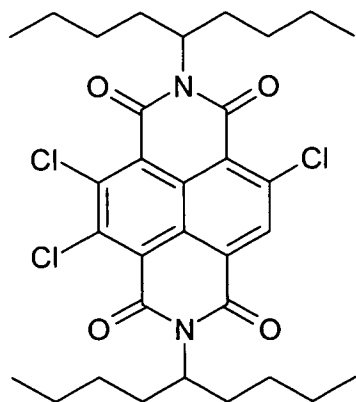
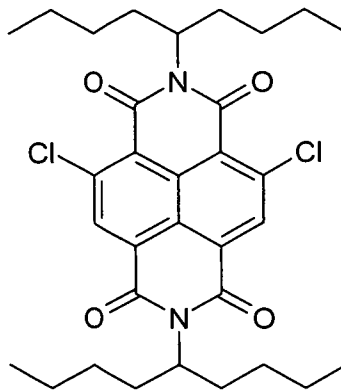
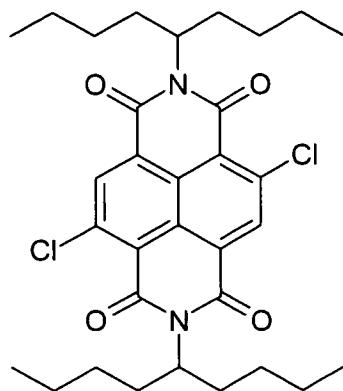
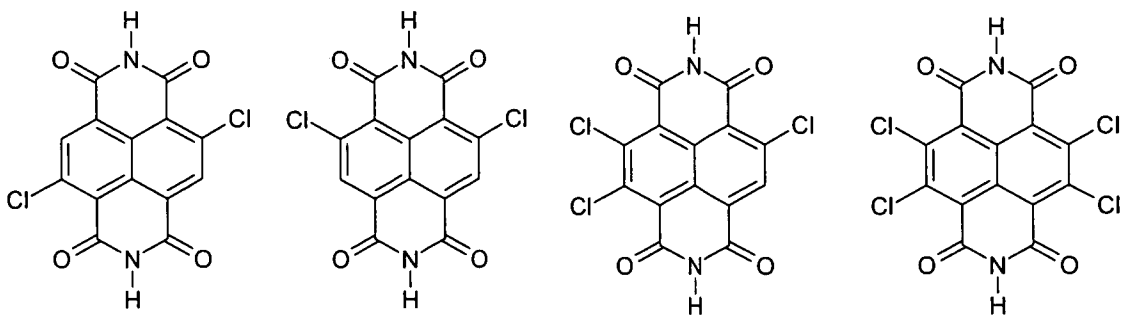
R^1 及 R^3 各自為Cl，且 R^2 及 R^4 各自為氫，或

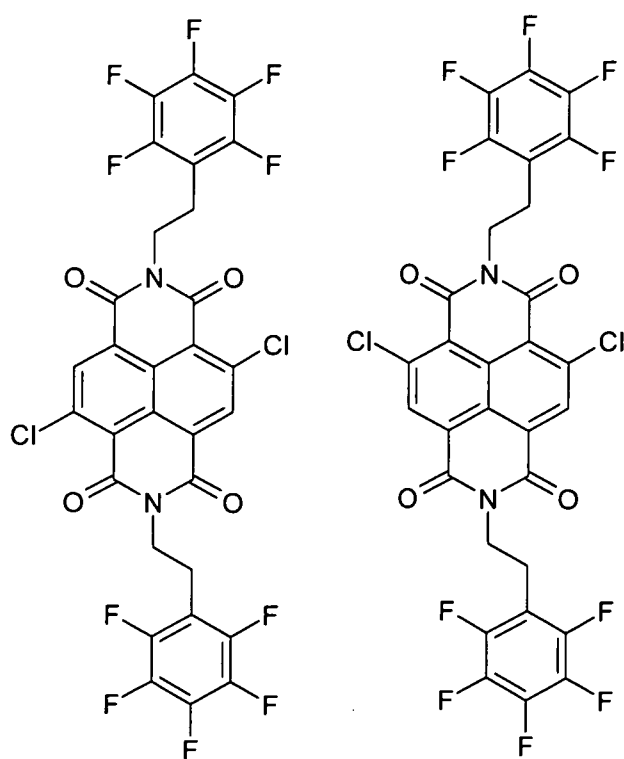
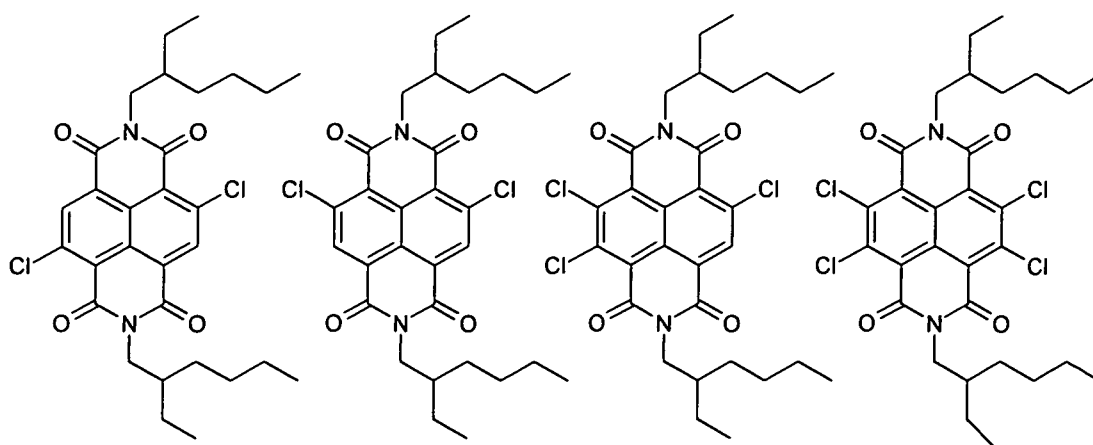
R^1 及 R^3 各自為Cl，且 R^2 及 R^4 各自為氫。

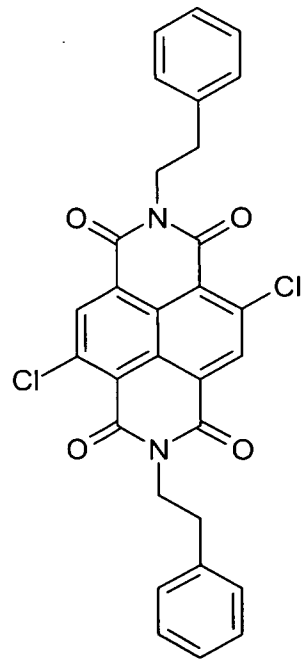
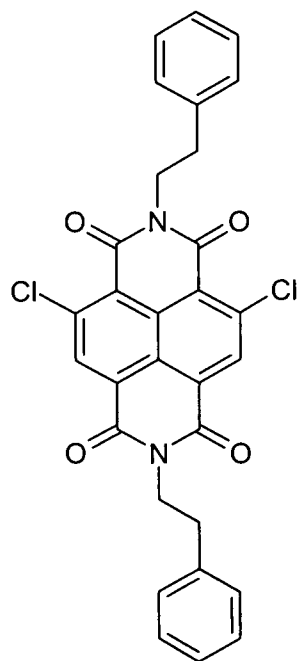
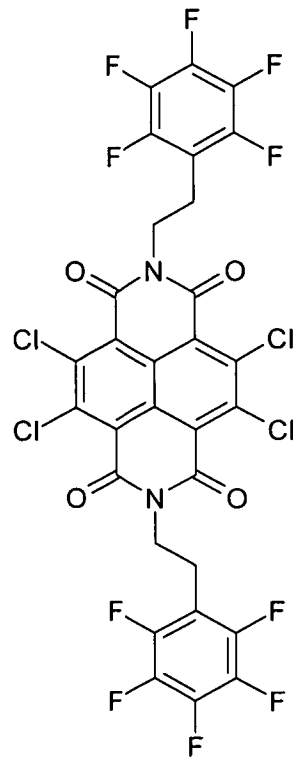
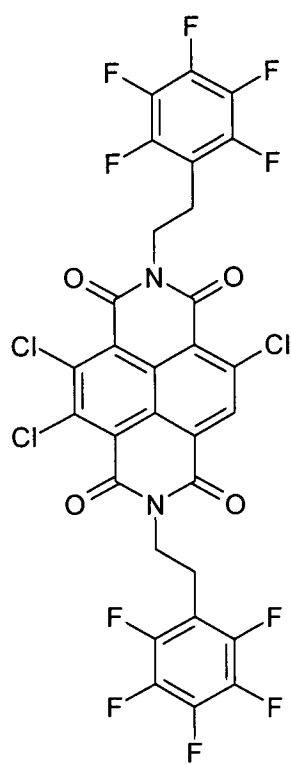
合適式(I)化合物之特定實例展示如下。

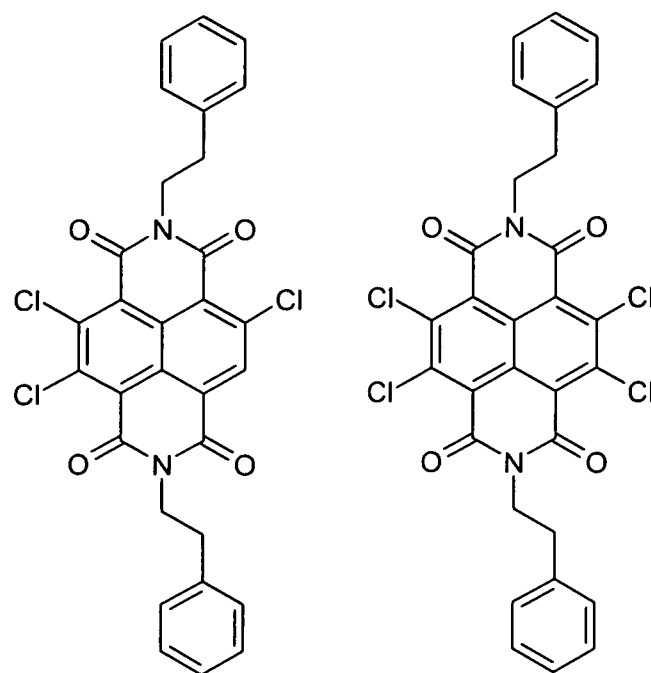




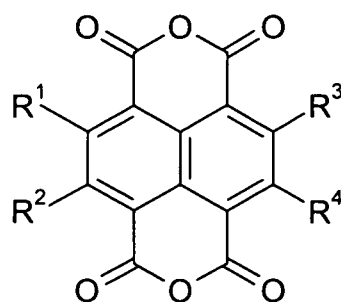








本發明進一步提供一種製備式(I.A)化合物之方法：



(I.A) ,

其中

R^1 、 R^2 及 R^3 各自為Cl，且 R^4 為氫，或 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自為Cl，

其中使萘-1,8:4,5-四羧酸二酐藉由(適當時)在作為催化劑的碘存在下與氯磺酸中之氯反應而經受氯化。

萘-1,8:4,5-四羧酸二酐可藉由與作為溶劑的氯磺酸中之氯反應而經氯化。

萘-1,8:4,5-四羧酸二酐與氯化劑之反應較佳地在作為催

化劑的碘存在下發生。

氯化之溫度及持續時間可用以控制化合物(I.A)之氯化程度。

與氯化劑反應之反應溫度通常介於35°C至150°C之範圍內，較佳地35°C至110°C之範圍內，更佳地60°C至100°C之範圍內，例如40°C至95°C之範圍內。

可在標準壓力下或在高壓下實現萘-1,8:4,5-四羧酸二酐與氯化劑之反應，例如，氯化壓力介於1巴至100巴之範圍內。通常，氯化壓力介於1巴至10巴之範圍內。

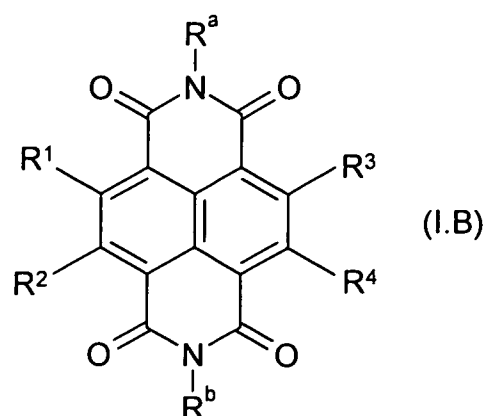
通常藉由沈澱自反應混合物分離式(I.A)化合物。舉例而言，藉由添加無法溶解化合物或僅在較小程度上溶解化合物但與惰性溶劑可混溶之液體而造成沈澱。較佳之沈澱劑為水。沈澱產物可接著藉由過濾進行分離，且通常具有足夠高的純度。

亦可根據DE 36 20 332中描述之方法製備2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐。

對於產物作為半導體之用途，使式(I.A)化合物經受進一步純化可能係有利的。實例包括管柱層析法，在該情況下使溶解(例如)於鹵化烴(諸如二氯甲烷，或甲苯或石油醚/乙酸乙酯混合物)中之產物經受矽膠分離或過濾。此外，有可能藉由昇華或結晶實現純化。

需要時，重複純化步驟一次或一次以上，及/或組合不同純化步驟以獲得極純化合物(I.A)。

本發明進一步提供一種製備式(I.B)化合物之方法：



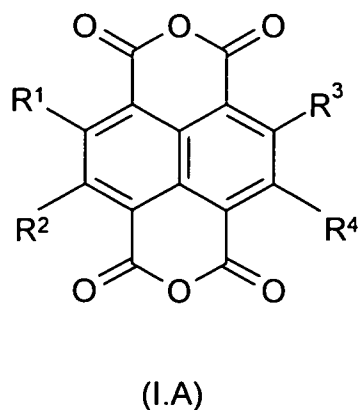
其中

R^1 、 R^2 及 R^3 各自為Cl，且 R^4 為氫，或 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自為Cl，

R^a 及 R^b 各自獨立地為氫或未經取代或經取代烷基、烯基、二烯基、炔基、環烷基、雙環烷基、環烯基、雜環烷基、芳基或雜芳基，

其中

a1) 使萘-1,8:4,5-四羧酸二酐藉由(適當時)在作為催化劑的碘存在下與氯磺酸中之氯反應而經受氯化，以獲得通式I.A之化合物：



其中

R^1 、 R^2 及 R^3 各自為Cl，且 R^4 為氫，或 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4

各自為Cl，

b1) 使步驟a1)中所獲得之化合物與式 R^a-NH_2 之胺及(適當時)式 R^b-NH_2 之胺反應。

關於反應步驟a1)，參考以上關於萘-1,8:4,5-四羧酸二酐之氯化的註解。

反應步驟b1)中之羧酸酐基團之醯亞胺化原則上為已知的。在存在極性非質子性溶劑之情況下，酸酐與第一胺之反應受到青睞。合適之極性非質子性溶劑為氮雜環，諸如，吡啶、嘧啶、喹啉、異喹啉、喹那啶、N-甲基哌啶、N-甲基哌啶酮及N-甲基吡咯啶酮。

可在存在醯亞胺化催化劑之情況下進行反應。合適之醯亞胺化催化劑為有機及無機酸，例如，甲酸、乙酸、丙酸及磷酸。合適之醯亞胺化催化劑另外為過渡金屬(諸如，鋅、鐵、銅及鎂)之有機及無機鹽。實例包括乙酸鋅、丙酸鋅、氧化鋅、乙酸亞鐵(II)、氯化鐵(III)、硫酸亞鐵(II)、乙酸銅(II)、氧化銅(II)及乙酸鎂。醯亞胺化催化劑較佳地用於芳族胺之反應中，且通常對於環脂族胺之反應亦為有利的。在脂族胺(尤其短鏈脂族胺)之反應的情況下，通常有可能無需使用醯亞胺化催化劑。以待醯胺化的化合物之總重量計，所用醯亞胺化催化劑之量通常為5重量%至80重量%，更佳地10重量%至75重量%。

胺與二酐之定量莫耳比較佳為約2:1至4:1，更佳為2.2:1至3:1。

步驟b1)中之反應溫度通常為環境溫度至200°C，較佳地

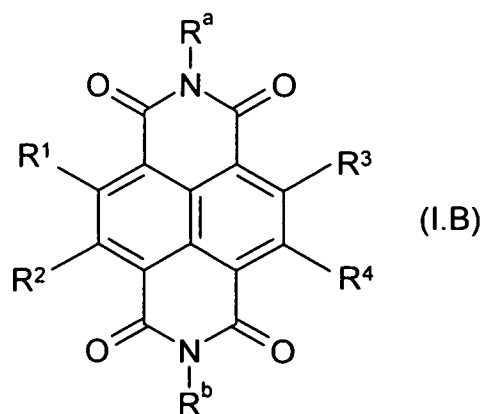
40°C 至 180°C。較佳地，使脂族及環脂族胺在約 60°C 至 100°C 之溫度範圍內反應。較佳地，使芳族胺在約 120°C 至 160°C 之溫度範圍內反應。

較佳地，在保護性氣體氛圍(例如，氮氣)下實現步驟 b1) 中之反應。

可在標準壓力下或必要時在高壓下實現步驟 b1) 中之反應。合適之壓力範圍介於約 0.8 巴至 10 巴之範圍內。當使用揮發性胺(沸點例如 $\leq 180^\circ\text{C}$) 時，在高壓下工作受到青睞。

一般而言，步驟 b1) 中所獲得之二醯亞胺可無需進一步純化即用於後續反應。然而，對於產物作為半導體之用途，使產物經受進一步純化可能係有利的。實例包括管柱層析法，在該情況下，使產物較佳地溶解於鹵化烴(諸如二氯甲烷、氯仿或四氯乙烷)中且經受矽膠分離或過濾。最後，移除溶劑。

本發明進一步提供一種製備式 (I.B) 化合物之方法：



其中

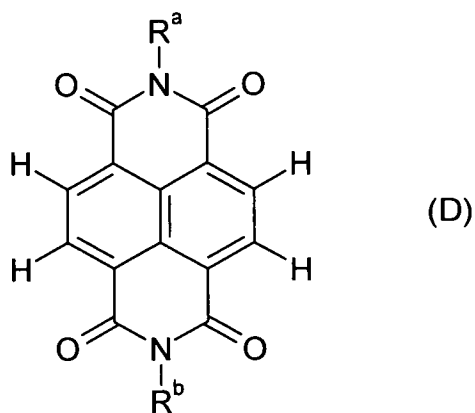
R^1 及 R^4 各自為 Cl 且 R^2 及 R^3 各自為 氫，或 R^1 及 R^3 各自為

Cl且 R^2 及 R^4 各自為氫，或 R^1 、 R^2 及 R^3 各自為Cl且 R^4 為氫，或 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自為Cl，

R^a 及 R^b 各自獨立地為氫或未經取代或經取代烷基、環烷基、雙環烷基、雜環烷基、氯化芳基或氯化雜芳基，

其中

a2) 使萘-1,8:4,5-四羧酸二酐與式 R^a -NH₂之胺及(適當時)式 R^b -NH₂之胺反應以獲得式(D)化合物，



b2)使步驟a2)中所獲得之化合物藉由在作為催化劑的碘存在下與氯反應而經受氯化。

在一較佳實施例中，在步驟a2)中藉由使用式 R^a -NH₂之胺及(適當時)式 R^b -NH₂之胺使萘-1,8:4,5-四羧酸二酐轉化，其中 R^a 及 R^b 各自為無法藉由在作為催化劑的碘存在下與氯反應而經氯化之基團。較佳地，在步驟b2)中藉由使式(D)化合物在催化量之碘存在下與氯磺酸中之氯反應而實現氯化。以氯之量計，碘之量為1重量%至10重量%，較佳地2重量%至5重量%。

與氯反應之反應溫度通常介於40°C至150°C之範圍內，

較佳地 60°C 至 100°C 之範圍內。

可在標準壓力下或在高壓下實現萘-1,8:4,5-四羧酸二酐與氯之反應，例如，氯化壓力介於1巴至100巴之範圍內。

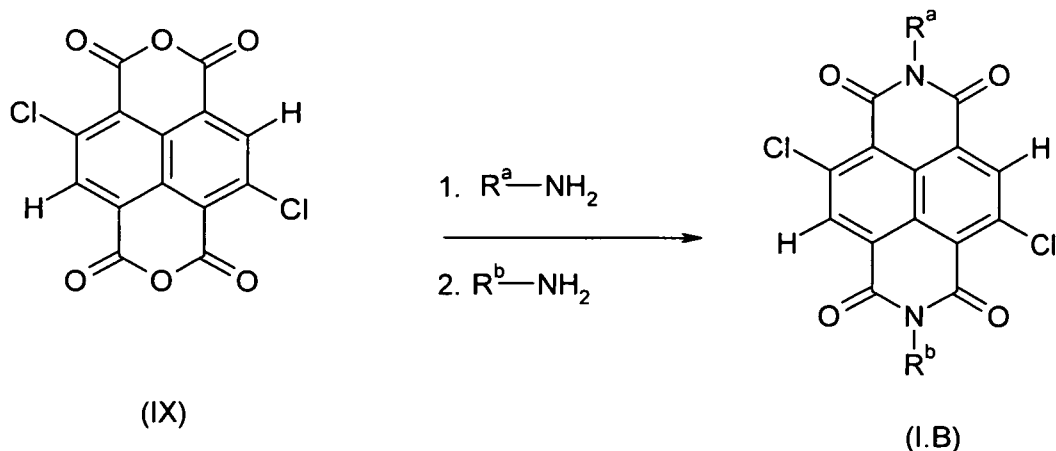
通常，氯化壓力介於1巴至10巴之範圍內。

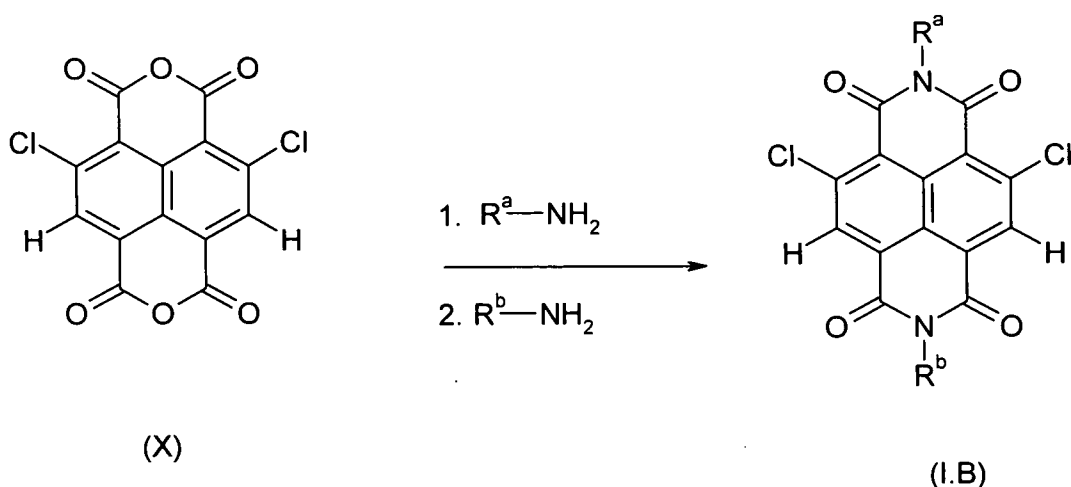
反應時間通常介於2小時至48小時之範圍內，較佳地4小時至16小時之範圍內。氯化之反應溫度及反應時間可用以控制氯化程度。

通常，將約 50 ml 氯磺酸用作 2 mmol 至 20 mmol 之式 (D) 化合物之溶劑。

亦可如流程 1 中所概述來製備式 (I.B) 化合物，其中 R^1 及 R^4 各自為 Cl，且 R^2 及 R^3 各自為氫，或 R^1 及 R^3 各自為 Cl，且 R^2 及 R^4 各自為氫。

流程 1：





在流程1中， R^a 及 R^b 係如上文所定義。在 R^a 與 R^b 不同之情況下，用式 R^a-NH_2 之胺及(適當時)式 R^b-NH_2 之胺分別處理式(IX)及(X)之二氯萘四羧酸二酐。通常在溶劑中進行反應。合適之溶劑包括 C_1-C_6 烷羧酸，例如，乙酸。亦可根據J. Org. Chem., 2006, 71, 8098-8105中所述之方法來製備式(IX)之2,6-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐及式(X)之2,7-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐(亦即，式(I.A)化合物，其中分別地， R^1 及 R^4 均為氯且 R^2 及 R^3 均為氫，或 R^1 及 R^3 均為氯且 R^2 及 R^4 均為氫)。

可類似於流程1中所描繪之方法，自可根據DE 36 20 332中所述之方法製備的2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐起始來製備式(I.B)化合物，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 為氯。

式(I)化合物及更特定言之式(I.A)及(I.B)之化合物尤其有利地適用作有機半導體。其通常充當n型半導體。當將根據本發明使用之式(I)化合物與其他半導體組合且能階之位置使得其他半導體充當n型半導體時，化合物(I)在例外情況下亦可充當p型半導體。

式(I)化合物因其空氣穩定性而引人注目。令人驚訝地，

包含式(I)化合物之有機場效電晶體因其空氣穩定性及濕度穩定性而引人注目。

式(I)化合物具有高電荷輸送遷移率及/或具有高開/關比。當藉由真空沈積方法沈積時，式(I)化合物具有至少 $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之電荷遷移率，或當以液體形式沈積時，其具有至少 $0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之電荷遷移率。平均開/關比為至少 10^4 ，較佳地至少 10^5 。其以尤其有利的方式適用於有機場效電晶體(OFET)。

本發明化合物尤其有利地適用於製造積體電路(IC)，該等電路中使用迄今慣用之n通道MOSFET(金屬氧化物半導體場效電晶體(MOSFET))。此等MOSFET又為(例如)用於微處理器、微控制器、靜態RAM及其他數位邏輯單元之類CMOS半導體單元。

為製造半導體材料，可進一步藉由下列方法中之一者來處理本發明之式(I)化合物：印刷(平版、柔性凸版、凹版、絲網、噴墨、電子照相)、蒸發、雷射轉印、旋塗、光微影、滴鑄。該等化合物尤其適用於顯示器(尤其大面積及/或可撓性顯示器)及RFID標籤。

本發明化合物亦尤其適用作OLED中之螢光發射體，在OLED中，藉由電致發光或經由Förster能量轉移(FRET)藉由適當磷光發射體來激發該等化合物。

本發明之式(I)化合物亦尤其適用於基於經由帶電的顏料染料實現之電泳效應將色彩接通及切斷之顯示器。此等電泳顯示器描述於(例如)US 2004/0130776中。

本發明進一步提供有機場效電晶體，其包含具有至少一個閘極結構、源電極及汲電極之基板及至少一種如上文定義為n型半導體之式I化合物。本發明進一步提供包含大量有機場效電晶體之基板，其中至少一些場效電晶體包含至少一種如上文定義為n型半導體之式I化合物。本發明亦提供包含至少一個此基板之半導體單元。

一特定實施例為具有有機場效電晶體之圖案(拓撲)之基板，各電晶體包含：

- 安置於基板上之有機半導體；
- 用於控制導電通道之電導率之閘極結構；及
- 在通道兩端之導電源電極及汲電極，

該有機半導體係由至少一種式(I)化合物組成或包含式(I)化合物。此外，有機場效電晶體通常包含介電質。

另一特定實施例為具有有機場效電晶體之圖案的基板，各電晶體形成積體電路或為積體電路之一部分，且至少一些電晶體包含至少一種式(I)化合物。

合適之基板原則上為已知用於達成此目的之材料。合適之基板包含(例如)金屬(較佳地，週期表第8、9、10或11族之金屬，諸如Au、Ag、Cu)、氧化材料(諸如，玻璃、石英、陶瓷、SiO₂)、半導體(例如，摻雜Si、摻雜Ge)、金屬合金(例如，基於Au、Ag、Cu等)、半導體合金、聚合物(例如，聚氯乙烯、諸如聚乙烯及聚丙烯之聚烯烴、聚酯、含氟聚合物、聚醯胺、聚醯亞胺、聚胺基甲酸酯、聚烷基(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯及其混合物及複合物)、無

機固體(例如，氯化銨)、紙及其組合。基板可為可撓性或非撓性的，且視所期望之用途而定，可具有彎曲或平坦幾何形狀。

用於半導體單元之典型基板包含基質(例如，石英或聚合物基質)，且視情況包含介電頂層。

合適之介電質為 SiO_2 、聚苯乙烯、聚- α -甲基苯乙烯、聚烯烴(諸如，聚丙烯、聚乙烯、聚異丁烯)、聚乙烯吡啶、氟化聚合物(例如，Cytop、CYMM)、氰基支鏈澱粉、聚乙烯酚、聚對二甲苯、聚氯乙烯或可以熱學方法或藉由大氣濕度交聯之聚合物。特定介電質為「自組裝奈米介電質」，亦即，自包含 SiCl 官能基(例如， $\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{SiCl}_3$)之單體獲得及/或藉由大氣濕度或藉由添加用溶劑稀釋之水(參見，例如 Faccietti Adv. Mat. 2005, 17, 1705-1725)而交聯之聚合物。含羥基之聚合物(諸如，聚乙烯酚或聚乙烯醇，或乙烯酚與苯乙烯之共聚物)亦有可能替代水來充當交聯組分。至少一種其他聚合物亦有可能在交聯操作期間存在，例如聚苯乙烯，其接著亦經交聯(參見 Faccietti 之美國專利申請案 2006/0202195)。

基板可另外具有電極，諸如 OFET 之閘電極、汲電極及源電極，該等電極通常位於基板上(例如，沈積於介電質上之非導電層上或埋入該非導電層中)。基板可另外包含 OFET 之導電閘電極，其通常經配置於介電頂層(亦即，閘電極介電質)下方。

在一特定實施例中，絕緣體層(閘極絕緣層)存在於基板表面之至少部分上。絕緣體層包含至少一種絕緣體，其較佳係選自諸如 SiO_2 、 SiN 等之無機絕緣體；諸如 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 La_2O_5 、 TiO_2 、 Y_2O_3 等之鐵電絕緣體；諸如聚醯亞胺、苯并環丁烯(BCB)、聚乙烯醇、聚丙烯酸酯等之有機絕緣體；及其組合。

適用於源電極及汲電極之材料原則上為導電材料。此等材料包括金屬，較佳地週期表第8、9、10或11族之金屬，諸如 Pd、Au、Ag、Cu、Al、Ni、Cr 等。亦合適者為導電聚合物，諸如 PEDOT(=聚(3,4-乙烯二氧噻吩))；PSS(=聚(苯乙烯磺酸鹽))、聚苯胺、表面改質之金等。較佳之導電材料具有小於 10^{-3} 歐姆 $\times$ 公尺(較佳地，小於 10^{-4} 歐姆 $\times$ 公尺，尤其小於 10^{-6} 或 10^{-7} 歐姆 $\times$ 公尺)之比電阻。

在一特定實施例中，汲電極及源電極至少部分地存在於有機半導體材料上。應瞭解，基板可包含如慣常用於半導體材料或IC之其他組件，諸如絕緣體、電阻器、電容器、導電軌道(conductor track)等。

可藉由慣用方法(諸如蒸發、微影方法或另一結構化方法)來塗覆電極。

亦可藉由印刷用分散相中之合適助劑(聚合物、界面活性劑)處理半導體材料。

在一較佳實施例中，藉由氣相沈積方法(物理氣相沈積，PVD)來進行至少一種通式I之化合物(且適當時，其他半導體材料)之沈積。PVD方法在高真空條件下執行且包

含下列步驟：蒸發、輸送、沈積。已發現，令人驚訝地，通式I之化合物尤其有利地適用於PVD方法，此係因為其基本上不會分解及/或不會形成不良副產物。獲得高純度之沈積材料。在一特定實施例中，沈積材料係以晶體形式獲得或包含高結晶含量。一般而言，對於PVD，將至少一種通式(I)之化合物加熱至其蒸發溫度以上之溫度，且藉由在結晶溫度下冷卻使其沈積於基板上。沈積中之基板溫度較佳地介於約20°C至250°C之範圍內，更佳介於50°C至200°C之範圍內。

所得半導體層通常具有足以在源電極與汲電極之間實現歐姆接觸之厚度。可在惰性氛圍下(例如，在氮氣、氬或氦下)實現沈積。

通常在環境壓力下或在減壓下實現沈積。合適之壓力範圍為約 10^{-7} 巴至1.5巴。

較佳地，使式(I)化合物以10 nm至1000 nm、更佳地15 nm至250 nm之厚度沈積於基板上。在一特定實施例中，使式I化合物至少部分地以結晶形式沈積。尤其，上述PVD方法適於達成此目的。此外，有可能使用先前製備之有機半導體晶體。適用於獲得此等晶體之方法係由R.A. Laudise等人描述於「Physical Vapor Growth of Organic Semi-Conductors」(Journal of Crystal Growth 187(1998)，第449-454頁)及「Physical Vapor Growth of Centimeter-sized Crystals of α -Hexathiophene」(Journal of Crystal Growth 1982(1997)，第416-427頁)中，該等文獻以引用的

方式併入本文中。

亦可有利地自溶液處理通式(I)之化合物。在彼情況下，例如，藉由旋塗將至少一種通式(I)之化合物(且適當時，其他半導體材料)塗覆至基板上。此外，藉由溶液剪切將至少一種式(I)化合物塗覆至基板上。此類型之沈積描述於(例如)Adv. Mater. 2008, 20, 2588-2594中。此包括典型刮刀塗布法，諸如氣刀塗布 (airknife-coating/airblade-coating)、刮刀塗布、擠壓塗布、滾塗及吻合塗布。為此，舉例而言，將式(I)化合物之溶液塗覆至第一基板上，且接著使第二基板與溶液接觸。接著，引入剪切能量。根據一較佳實施例，將至少一種式(I)化合物之少量溶液(例如，一滴)添加至基板上。基板溫度介於室溫與為所用溶劑之沸點之60%至80%的溫度之間之範圍內，以控制溶劑蒸發速率。與靜止晶圓相抵拉動頂部晶圓會在溶液上之晶圓之間施加剪切力。剪切速度通常介於0.01 mm/sec至0.5 mm/sec、較佳地0.0866 mm/sec至0.1732 mm/sec之範圍內。使用具有疏水性表面之基板可為有利的。適用於疏水化基板表面之化合物包含烷基三烷氧基矽烷，諸如，正十八基三甲氧基矽烷、正十八基三乙氧基矽烷、正十八基三(正丙基)氧基矽烷或正十八基三(異丙基)氧基矽烷或苯基三氯矽烷。

在自溶液處理通式(I)之化合物的情況下，所用之溶劑可具有低沸點或高沸點。合適之溶劑為芳族溶劑，諸如甲苯、二甲苯、均三甲苯、萘、十氫化萘、八氫化萘、氯苯

或二氯苯，尤其鄰二氯苯；或直鏈或環醚，例如四氫呋喃、二乙二醇甲醚；或芳族醚，諸如二苯醚、茴香醚、全氟聚醚(諸如，HT-60或HT 90 CT 135(來自Solvay，全氟乙二醇、全氟丙二醇之共聚物，其在鏈之起始處及末端具有 CF_3 基團))； $\text{C}_1\text{-C}_6$ 羧酸之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基酯，諸如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯及其混合物。根據一較佳實施例，使用溶劑混合物，尤其其中至少兩種溶劑具有不同沸點之溶劑混合物。較佳地，沸點之差值大於 30°C 。

式(I)化合物亦適用於藉由印刷方法製造半導體元件，尤其OFET。為此，有可能使用慣用印刷方法(噴墨、柔性凸版、平版、凹版；凹紋印刷、奈米印刷)。在印刷方法中用於式(I)化合物之較佳溶劑為芳族溶劑，諸如甲苯、二甲苯；環醚，諸如二噁烷、四氫呋喃；或直鏈醚，諸如二甲氧乙烷、乙二醇二乙醚、第三丁基甲醚等。亦有可能添加增稠物質(諸如聚合物，例如聚苯乙烯等)至此等「半導體墨」中。在此情況下，所用之介電質為前述化合物。

在一特定實施例中，本發明之場效電晶體為薄膜電晶體(TFT)。在慣用構造中，薄膜電晶體具有安置於基板上之閘電極、安置於閘電極上及基板上之閘極絕緣體層、安置於閘極絕緣體層上之半導體層、在半導體層上之歐姆接觸層及在歐姆接觸層上之源電極及汲電極。

在一較佳實施例中，在至少一種通式(I)之化合物(且適當時，至少一種其他半導體材料)沈積之前，使基板之表

面改質。此改質用以形成結合半導體材料之區域及/或無法使半導體材料沈積之區域。較佳地，用至少一種適於結合基板表面及式(I)化合物之化合物(C1)使基板之表面改質。在一合適實施例中，使基板之一部分表面或完整表面經至少一種化合物(C1)塗布以致能改良至少一種通式(I)之化合物(且適當時，其他半導體化合物)之沈積。另一實施例包含藉由相應製造方法在基板上沈積通式(C1)之化合物之圖案。此等方法包括已知用於達成此目的之遮罩方法及所謂的「圖案化」方法，如(例如)以全文引用的方式併入本文中之US-2007-0190783-A1中所述。

合適之式(C1)化合物能夠與基板及至少一種通式I之半導體化合物兩者實現結合相互作用。術語「結合相互作用」包含形成化學鍵(共價鍵)、離子鍵、配位相互作用、凡得瓦爾力(van der Waals)相互作用(例如，偶極-偶極相互作用等)及其組合。合適之通式(C1)之化合物為：

- 矽烷、膦酸、羧酸、異羧肟酸，諸如烷基三氯矽烷，例如正十八基三氯矽烷；芳基三氯矽烷，例如苯基三氯矽烷；具有三烷氧基矽烷基團之化合物，例如烷基三烷氧基矽烷，諸如正十八基三甲氧基-矽烷、正十八基三乙氧基矽烷、正十八基三(正丙基)氧基矽烷、正十八基三(異丙基)氧基矽烷；三烷氧基胺基烷基矽烷，諸如三乙氧基胺基丙基矽烷及N-[(3-三乙氧基矽烷基)丙基]乙二胺；三烷氧基烷基3-環氧丙基醚矽烷，諸如三乙氧基丙基3-環氧丙基醚矽烷；三烷氧基烯丙基矽烷，諸如烯丙

基三甲氧基矽烷；三烷氧基(異氰酸酯基烷基)矽烷；三烷氧基矽烷基(甲基)丙烯醯氧基烷及三烷氧基矽烷基(甲基)-丙烯醯胺基烷，諸如1-三乙氧基矽烷基-3-丙烯醯氧基丙烷。

- 胺、膦及含硫化合物，尤其硫醇。

化合物(C1)較佳地選自烷基三烷氧基矽烷，尤其正十八基三甲氧基矽烷、正十八基三乙氧基矽烷；苯基三氯矽烷；六烷基二矽氮烷，且尤其六甲基二矽氮烷(HMDS)； C_8 - C_{30} 烷基硫醇，尤其十六烷基硫醇；巰基羧酸及巰基磺酸，尤其巰基乙酸、3-巰基丙酸、巰基丁二酸、3-巰基-1-丙烷磺酸及其鹼金屬及銨鹽。

亦可設想包含本發明之半導體的各種半導體架構，例如，頂部接觸、頂部閘、底部接觸、底部閘或其他垂直構造，例如VOFET(垂直有機場效電晶體)，如(例如)US 2004/0046182中所述。

舉例而言，層厚度在半導體中為10 nm至5 μ m，在介電質中為50 nm至10 μ m；電極可(例如)為20 nm至1 μ m厚。亦可組合OFET以形成其他組件，諸如，環式振盪器或反相器。

本發明之另一態樣為提供包含複數個半導體組件(其可為n型及/或p型半導體)之電子組件。此等組件之實例為場效電晶體(FET)、雙極接面電晶體(BJT)、隧道二極體、轉換器、發光組件、生物及化學偵測器或感應器、溫度依賴性偵測器、光偵測器(諸如，極化敏感光偵測器)、閘、

AND、NAND、NOT、OR、TOR及NOR閘、暫存器、開關、計時器單元、靜態或動態儲存器，及其他動態或時序邏輯或其他數位組件(包括可程式化電路)。

一特定半導體元件為反相器。在數位邏輯中，反相器為使輸入信號反相之閘極。反相器亦稱作NOT閘。實際反相器電路具有構成輸入電流之對立面的輸出電流。對於TTL電路，典型值為(例如)(0，+5V)。數位反相器之效能再現電壓轉移曲線(VTC)，亦即，輸入電流對輸出電流之曲線。理想地，其為分級函數，且實際量測之曲線愈接近此分級，反相器愈佳。在本發明之一特定實施例中，將式(I)化合物用作反相器中之有機n型半導體。

本發明之式(I)化合物及更特定言之式(I.A)及(I.B)之化合物亦尤其有利地適用於有機光伏打產品(OPV)。

有機太陽能電池通常具有層結構，且通常至少包含下列層：陽極、光敏層及陰極。此等層通常位於因此慣用之基板上。有機太陽能電池之結構描述於(例如)US 2005/0098726及US 2005/0224905中，該等文獻以全文引用的方式併入本文中。

本發明進一步提供一種有機太陽能電池，其包含至少一種如上文定義為光敏材料之式I化合物。

適用於有機太陽能電池之基板為(例如)氧化材料(諸如，玻璃、陶瓷、SiO₂，尤其石英等)、聚合物(例如，聚氯乙烯、諸如聚乙烯及聚丙烯之聚烯烴、聚酯、含氟聚合物、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚烷基(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙

烯及其混合物及複合物)及其組合。

合適之電極(陰極、陽極)原則上為金屬(較佳地，週期表第8、9、10或11族之金屬，例如Pt、Au、Ag、Cu、Al、In、Mg、Ca)、半導體(例如，摻雜Si、摻雜Ge、氧化銦錫(ITO)、氧化鎵銦錫(GITO)、氧化鋅銦錫(ZITO)等)、金屬合金(例如，基於Pt、Au、Ag、Cu等，尤其Mg/Ag合金)、半導體合金等。一種電極(例如，所用之陽極)較佳為對入射光基本上透明之材料。此材料包括(例如)ITO、摻雜ITO、ZnO、FTO(氟摻雜氧化錫)、AZO(鋁摻雜ZnO)、TiO₂、Ag、Au、Pt。另一電極(例如，所用之陰極)較佳為基本上反射入射光之材料。此材料包括(例如)金屬膜，例如Al、Ag、Au、In、Mg、Mg/Al、Ca等之金屬膜。

光敏層自身包含至少一個已藉由本發明方法提供且包含作為有機半導體材料的至少一種如上文所定義之式Ia及/或Ib之化合物的層，或由該至少一個層組成。除光敏層之外，亦可存在一或多個其他層。此等層包括(例如)：

- 具有電子傳導特性之層(ETL，電子輸送層)，
- 不得存在吸收的包含電洞傳導材料之層(電洞輸送層，HTL)，
- 不應存在吸收之激子及電洞阻斷層(例如，激子阻斷層，EBL)，及
- 倍增層。

合適之激子及電洞阻斷層描述於(例如)US 6,451,415中。

適用於激子阻斷劑層之材料為(例如)浴銅靈(BCP)、4,4',4''-參[3-甲基苯基-N-苯基胺基]三苯胺(間MTDATA)或聚乙炔二氧噻吩(PEDOT)。

本發明之太陽能電池可能基於光敏性供體-受體異質接面。在將至少一種式I化合物用作HTM(電洞輸送材料)之情況下，必須選擇相應ETM(電子輸送材料)，使得在化合物激發之後，發生至ETM的快速電子過渡。合適之ETM為(例如)C60及其他芘、芘-3,4:9,10-雙(二甲醯亞胺)(PTCDI)等。當將至少一種式I化合物用作ETM時，必須選擇互補性HTM，使得在化合物激發之後，發生至HTM之快速電洞過渡。異質接面可具有平坦(平滑)設計(參見雙層有機光伏打電池，C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48(2), 183-185 (1986) 或 N. Karl、A. Bauer、J. Holzäpfel、J. Marktanner、M. Möbus、F. Stölzle, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 252, 243-258 (1994))。亦可將異質接面設計為塊體異質接面或相互滲透之供體-受體網路(例如，參見C. J. Brabec、N. S. Sariciftci、J. C. Hummelen, Adv. Funct. Mater., 11(1), 15 (2001))。

可將式I化合物用作具有MiM、pin、pn、Mip或Min結構之太陽能電池中的光敏材料(M=金屬，p=p摻雜之有機或無機半導體，n=n摻雜之有機或無機半導體，i=由有機層構成之固有導電系統；例如，參見B. J. Drechsel等人，Org. Electron., 5(4), 175 (2004)，或Maennig等人，Appl. Phys. A 79, 1-14 (2004))。

亦可將式I化合物用作串接電池中之光敏材料，如由P. Peumans、A. Yakimov、S. R. Forrest在J. Appl. Phys, 93(7), 3693-3723 (2003)中所述(參見專利US 4,461,922、US 6,198,091及US 6,198,092)。

亦可將式I化合物用作由兩個或兩個以上堆疊之MiM、pin、Mip或Min二極體構成的串接電池中之光敏材料(參見專利申請案DE 103 13 232.5)(J. Drechsel等人，Thin Solid Films, 451452, 515-517 (2004))。

M、n、i及p層之層厚度通常為10 nm至1000 nm，較佳為10 nm至400 nm，更佳為10 nm至100 nm。可藉由在減壓下或在惰性氣體氛圍中進行氣相沈積、藉由雷射切除或藉由溶液或分散液可處理之方法(諸如，旋塗、刮刀塗布、澆鑄方法、噴霧、浸塗或印刷(例如，噴墨、柔性凸版、平版、凹版；凹紋印刷、奈米印刷))來產生薄層。

如上文所提及，合適之有機太陽能電池可包含作為電子供體(n型半導體)或電子受體(p型半導體)的至少一種本發明之式I化合物。除通式I之化合物之外，下列半導體材料亦適用於有機光伏打產品：

未經鹵化或經鹵化之酞菁。此等酞菁包括無金屬酞菁或包含二價金屬或含有金屬原子之基團(尤其，鈦酞氧基、鈮酞氧基、鐵、銅、鋅等之基團)的酞菁。合適之酞菁尤其為銅酞菁、鋅酞菁及無金屬酞菁。在一特定實施例中，使用鹵化酞菁。此等鹵化酞菁包括：

2,6,10,14-四氟酞菁，例如，銅2,6,10,14-四氟酞菁及鋅

2,6,10,14-四氟酞菁；

1,5,9,13-四氟酞菁，例如，銅1,5,9,13-四氟酞菁及鋅1,5,9,13-四氟酞菁；

2,3,6,7,10,11,14,15-八氟酞菁，例如，銅2,3,6,7,10,11,14,15-八氟酞菁及鋅2,3,6,7,10,11,14,15-八氟酞菁；十六氟酞菁及十六氟酞菁，諸如，銅十六氟酞菁、鋅十六氟酞菁、無金屬十六氟酞菁、銅十六氟酞菁、十六氟酞菁或無金屬十六氟酞菁。

卟啉，例如，5,10,15,20-四(3-吡啶基)卟啉(TpyP)或四苯并卟啉，例如，無金屬四苯并卟啉、銅四苯并卟啉或鋅四苯并卟啉。尤其較佳者為四苯并卟啉，如同根據本發明使用之式(I)化合物，其以可溶性前驅體形式自溶液處理且藉由熱解作用轉化為基板上之含有顏料的光敏組件。

并苯(Acene)，諸如，蒽、并四苯、并五苯，其中每一者可未經取代或經取代。經取代并苯較佳地包含至少一個選自推電子取代基(例如，烷基、烷氧基、酯、羧酸酯或硫代烷氧基)、拉電子取代基(例如，鹵素、硝基或氰基)及其組合之取代基。此等物質包括2,9-二烷基并五苯及2,10-二烷基并五苯、2,10-二烷氧基并五苯、1,4,8,11-四烷氧基并五苯及紅螢烯(5,6,11,12-四苯基并四苯)。合適之經取代并五苯描述於US 2003/0100779及US 6,864,396中，該等文獻以引用的方式併入。較佳之并苯為紅螢烯。

液晶(LC)材料，例如蒽，諸如六苯并蒽(HBC-PhC₁₂)、蒽二醯亞胺，或聯伸三苯，諸如2,3,6,7,10,11-六己基硫基

聯伸三苯 (HTT₆)、2,3,6,7,10,11-六(4-正壬基苯基)聯伸三苯 (PTP₉) 或 2,3,6,7,10,11-六(十一基氧基)聯伸三苯 (HAT₁₁)。圓盤形液晶材料尤其受到青睞。

噻吩、寡噻吩及其經取代衍生物；合適之寡噻吩為四噻吩、五噻吩、六噻吩、 α,ω -二(C₁-C₈)烷基寡噻吩(諸如 α,ω -二己基四噻吩、 α,ω -二己基五噻吩及 α,ω -二己基六噻吩)、聚(烷基噻吩)(諸如聚(3-己基噻吩))、雙(二噻吩并噻吩)、蒽二噻吩及二烷基蒽二噻吩(諸如二己基蒽二噻吩)、伸苯基-噻吩(P-T)寡聚物及其衍生物，尤其 α,ω -烷基取代之伸苯基-噻吩寡聚物。

亦合適者為 α,α' -雙(2,2-二氰基乙烯基)五噻吩(DCV5T)類型、3-(4-辛基苯基)-2,2'-二噻吩(PTOPT)類型、聚(3-(4'-(1,4,7-三氧雜辛基)苯基)噻吩)(PEOPT)類型、聚(3-(2'-甲氧基-5'-辛基苯基)噻吩)(POMeOPT)類型、聚(3-辛基噻吩)(P₃OT)類型、聚(吡啶并吡嗪-伸乙烯基)-聚噻吩摻合物，諸如 EHH-PpyPz、PTPTB 共聚物、BBL 共聚物、F₈BT 共聚物、PFMO 共聚物；參見 Brabec C., Adv. Mater., 2996, 18, 2884, (PCPDTBT) 聚[2,6-(4,4-雙(2-乙基己基)-4H-環戊二烯并[2,1 b;3,4 b']二噻吩)-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑)。

對伸苯基伸乙烯基及包含對伸苯基伸乙烯基之寡聚物或聚合物，例如聚對伸苯基伸乙烯基、MEH-PPV(聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基))、MDMO-PPV(聚(2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基))、PPV、CN-PPV(具有各種烷氧基衍生物)。

伸苯基伸乙炔基/伸苯基伸乙烯基混合聚合物(PPE-PPV)。

聚萸及(例如)與4,7-二噻吩并-2'-基-2,1,3-苯并噻二唑之交替聚萸共聚物；亦合適者為聚(9,9'-二辛基萸-共-苯并噻二唑)(F₈BT)、聚(9,9'-二辛基萸-共-雙-N,N'-(4-丁基苯基)雙-N,N'-苯基-1,4-苯二胺)(PFB)。

聚吡唑，亦即，包含吡唑之寡聚物及聚合物。

聚苯胺，亦即，包含苯胺之寡聚物及聚合物。

三芳基胺、聚三芳基胺、聚環戊二烯、聚吡咯、聚咪喃、聚矽羅、聚磷唑、TPD、CBP、螺MeOTAD。

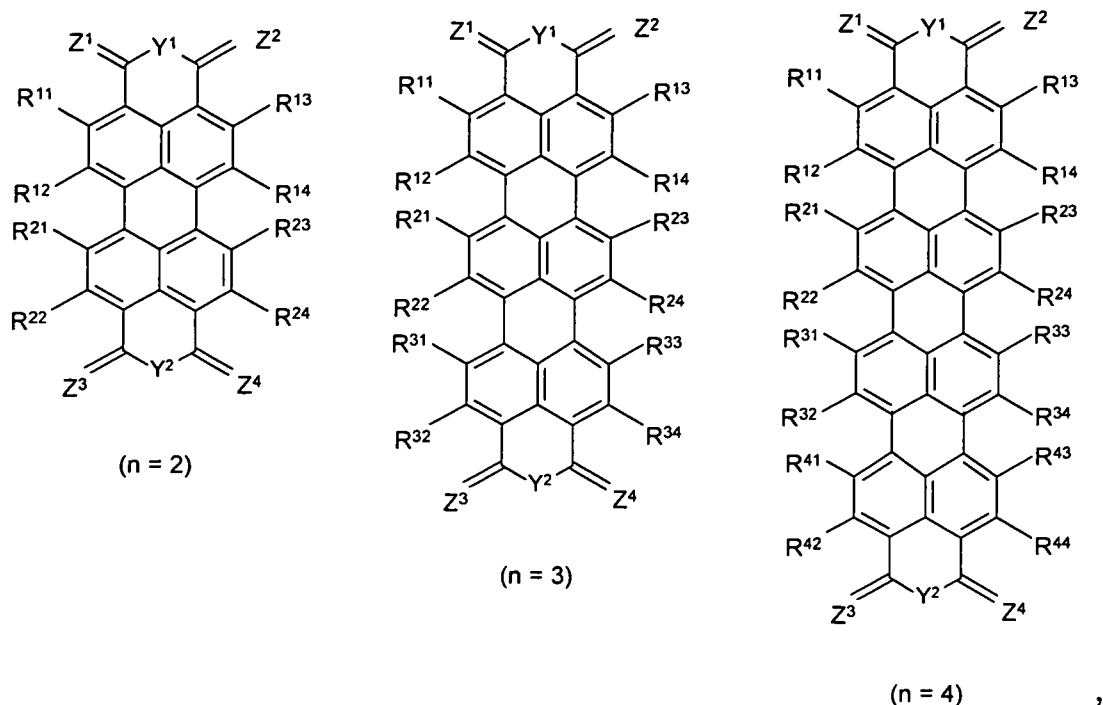
芴；在此等電池中，芴衍生物為電洞導體。

在本申請案之上下文中，術語「芴」係指由碳構成且具有稠合碳環之規則三維網路之材料。此等材料可具有球形、圓柱形、卵形、扁平或有角度之結構。合適之芴為(例如)C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₈₀、C₈₂、C₈₄、C₈₆、C₉₀、C₉₆、C₁₂₀、單壁碳奈米管(SWNT)及多壁碳奈米管(MWNT)。芴衍生物之實例為苯基-C₆₁丁酸甲酯(PCBM)、苯基-C₇₁丁酸甲酯([71]PCBM)、苯基-C₈₄丁酸甲酯([84]PCBM)、苯基-C₆₁丁酸丁酯([60]PCBB)、苯基-C₆₁丁酸辛酯([60]PCBO)及噻吩基-C₆₁丁酸甲酯([60]ThCBM)。尤其青睞於使用C₆₀或PCBM(=[6,6]-苯基-C₆₁丁酸甲酯)。

尤其青睞於在有機太陽能電池中使用包含至少一種本發明化合物及鹵化酞菁之半導體材料之組合。

蒞。在此上下文中，術語「蒞」通常係指具有由迫位鍵

聯之萘單元構成的分子部分之化合物。根據萘單元之數目，其可為芘 ($n=2$)、聯三芘 ($n=3$)、聯四芘 ($n=4$) 或高碳芘。因此，其可為下列各式之芘、聯三芘或聯四芘：



其中

當 $n=1$ 至 4 時， R^{n1} 、 R^{n2} 、 R^{n3} 及 R^{n4} 基團可各自獨立地為氫、鹵素或非鹵素之基團，

Y^1 為 O 或 NR^a ，其中 R^a 為氫或有機基團，

Y^2 為 O 或 NR^b ，其中 R^b 為氫或有機基團，

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 各自為 O ，

其中在 Y^1 為 NR^a 之情況下， Z^1 及 Z^2 基團中之一者亦可為 NR^c ，其中 R^a 及 R^c 基團合起來為在側接鍵之間具有 2 至 5 個原子之橋接基團，且

其中在 Y^2 為 NR^b 之情況下， Z^3 及 Z^4 基團中之一者亦可為 NR^d ，其中 R^b 及 R^d 基團合起來為在側接鍵之間具有 2 至 5 個

原子之橋接基團。

合適之芮描述於(例如)WO2007/074137、WO 2007/093643及WO2007/116001(=PCT/EP2007/053330)中，該等文獻以引用的方式併入。

尤其青睞於在有機太陽能電池中使用包含至少一種本發明之式I化合物的半導體材料之組合。

亦可對所有前述半導體材料摻雜。在一特定實施例中，在本發明之有機太陽能電池中，因此將式I化合物及/或(若存在)與其不同之另一半導體材料與至少一種摻雜劑組合使用。適用於作為n型半導體之化合物I之摻雜劑為(例如)派洛寧B(pyronin B)及若丹明(rhodamine)衍生物。

本發明進一步係關於包含至少一種式I化合物之有機發光二極體(OLED)。

有機發光二極體原則上由複數個層形成。此等層包括：
1.陽極，2.電洞輸送層，3.發光層，4.電子輸送層，及5.陰極。有機發光二極體亦有可能無法具有所提及之所有層；舉例而言，包含層(1)(陽極)、(3)(發光層)及(5)(陰極)之有機發光二極體同樣合適，在該情況下，層(2)(電洞輸送層)及(4)(電子輸送層)之功能由鄰近層承擔。具有層(1)、(2)、(3)及(5)或層(1)、(3)、(4)及(5)之OLED同樣合適。原則上，熟習此項技術者(例如)根據WO 2005/019373已知有機發光二極體之結構及其製造方法。適用於OLED之個別層的材料揭示於(例如)WO 00/70655中。此處，參考此等文獻之揭示內容。可藉由慣用技術(亦即，藉由熱蒸發、

化學氣相沈積及其他技術)藉由自氣相沈積而將化合物I塗覆至基板上。

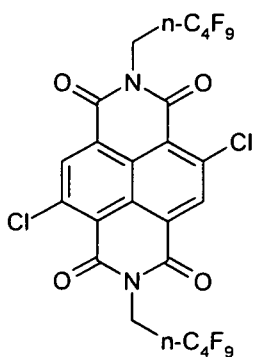
【實施方式】

參照下列非限制性實例詳細地說明本發明。

實例

I. 式(I.B)化合物之製備

實例 1：



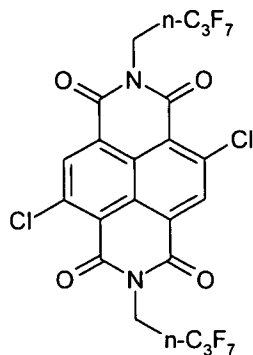
將 550 mg(1.63 mmol)之純異構物 2,6-二氯-1,4,5,8-萘四羧酸二酐(如 J. Org. Chem. 2006, 71, 8098-8105 中所述來製備)與 1.62 g(6.52 mmol)之 1H,1H-全氟戊胺一起添加至 25 ml 乙酸中，且加熱至 140℃ 達一小時。其後，在減壓下移除乙酸，且用甲醇洗滌固體若干次。為移除過量反應物，將產物與 2% NaHCO₃ 溶液一起煮沸，且藉由管柱層析法 (THF) 純化未溶解之固體。獲得 420 mg(32%) 之淡黃色固體。

藉由三區梯度昇華實現純化，該等區處於 200℃、150℃ 及 116℃ 下。自 300 mg 之負載獲得 157 mg 之昇華產物。

在鄰二氯苯中的實例 4.3 之化合物之 UV-vis 光譜展示在 450 nm 以上之波長範圍中無吸收。

標題化合物展示在室溫下1重量%之甲苯溶解度及在室溫下3重量%之四氫呋喃溶解度。

實例2：



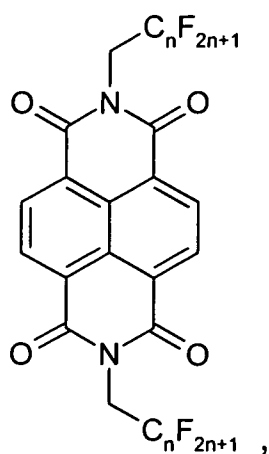
如實例1中所述實現合成，例外在於使用1H,1H-全氟丁胺。使用處於180°C、130°C及100°C下之三區爐，藉由昇華來純化化合物。自302 mg標題化合物起始，獲得177 mg之純化產物。

在鄰二氯苯中的實例2之化合物之UV-vis光譜展示在450 nm以上之波長範圍中無吸收。

標題化合物展示在室溫下0.8重量%之甲苯溶解度及在室溫下1.5重量%之四氫呋喃溶解度。

實例3：

製備式(D)之雙(1H,1H-全氟烷基)-1,4,5,8-萘四羧酸二醯亞胺之通用程序，其中R^a及R^b為1H,1H-全氟烷基。

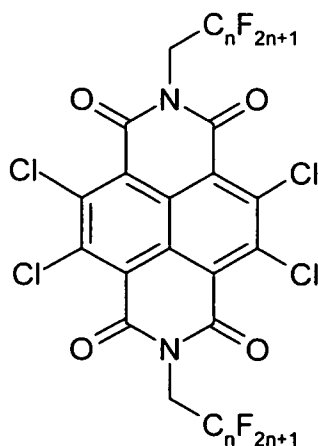


其中 n 為 1 至 30。

將 25 ml N-甲基吡咯啉酮(NMP)、3 ml 乙酸、2.68 g(0.01 mol)1,4,5,8-萘四羧酸二酐及 0.05 mol 1H,1H-全氟烷基胺之混合物在 90°C 下加熱 5 小時。隨後，將反應混合物傾至 100 ml 稀鹽酸上，過濾且用約 50 ml 水且接著用乙醇洗滌若干次，接著在減壓下在 70°C 下乾燥。可藉由自二氯甲烷結晶來純化粗產物。以 65% 至 90% 之產率獲得標題化合物。

實例 4：

製備式(I.B)之四氯化化合物之通用程序，其中 R^a 及 R^b 為 1H,1H-全氟烷基且 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 為氯。



其中 n 為 1 至 30。

將氯磺酸(50 ml)中之在實例 3 中獲得之產物(約 3.0 g 至

5.0 g)與碘(1.0 g)混合，且加熱。在85°C之溫度下，歷經8至16小時之時期將1巴氯引入至反應混合物中，其中在溶液之表面下方引入氯氣。反應之過程由DC監測。在冷卻至室溫之後，將反應混合物添加至水中。濾出沈澱出之固體，且用水洗滌，且在減壓下乾燥。標題化合物之產率介於62%至98%之範圍內，其中純度為約90%(DC)。藉由自甲苯及/或二氯甲烷結晶或藉由管柱層析法來純化標題化合物。

可進一步使用三區爐藉由昇華來純化化合物。舉例而言：

實例4.3之化合物：在200°C、140°C及100°C下昇華；

實例4.4之化合物：在230°C、160°C及100°C下昇華。自591 mg實例4.4之化合物起始，獲得436 mg昇華之化合物。

在鄰二氯苯中的實例4.3之化合物之UV-vis光譜展示在450 nm以上之波長範圍中無吸收。

在室溫下，測定其中n=1、2、3及4的標題化合物之甲苯及四氫呋喃(THF)溶解度。

實例	n	甲苯溶解度，重量%	THF溶解度，重量%
4.1	1	1	4
4.2	2	2	4
4.3	3	2	4
4.4	4	1.5	4

II.在場效電晶體中使用時之效能結果：

用藉由梯度昇華純化之化合物進行所有效能測試。

II.1藉助於自氣相沈積來製造半導體基板

將高度摻雜之n型(100)矽晶圓(電導率 $<0.004\ \Omega^{-1}\text{cm}$)用作裝置之基板。使作為閘極介電質之 SiO_2 層(單位面積電容 $C_i=10\ \text{nF/cm}^2$)在Si基板上熱生長至 $3000\ \text{\AA}$ 厚度。接著，用食人魚溶液(以體積%計， H_2SO_4 及 H_2O_2 之7:3混合物)清潔 SiO_2/Si 基板達30 min，用去離子水沖洗，且使用氮槍乾燥，隨後用UV臭氧電漿(Jetlight UVO清潔劑型號42-100 V)處理 SiO_2/Si 水達20 min。使用真空沈積腔室(Angstrom Engineering Inc., Canada)，以介於 $0.2\ \text{\AA/s}$ 至 $0.3\ \text{\AA/s}$ 範圍內之沈積速率及 10^{-6} 托之壓力使有機半導體薄膜(45 nm)氣相沈積至保持在良好界定之溫度(見表1)下的 Si/SiO_2 基板上。使用頂部接觸組態之薄膜電晶體來量測材料之電荷遷移率。經由蔽蔭遮罩使金源及汲電極(典型通道長度為 $100\ \mu\text{m}$ ，其中寬度/長度比為約20)氣相沈積。使用Keithley 4200-SCS半導體參數分析器來量測裝置之電流-電壓(I-V)特徵。使用標準程序，自源極-汲極電流(I_d)對閘極電壓(V_g)特徵求出關鍵裝置參數，諸如電荷載流子遷移率(μ)、臨限電壓(V_T)及開/關電流比($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$)。根據 $(I_{\text{DS}})^{1/2}$ 對 V_G 之曲線的斜率來確定飽和狀態下之遷移率。

表面處理(可選)

OTS-V

在清潔塗布有 SiO_2 之晶圓之後，用三氯乙烯中之3 mM十八基三甲氧基矽烷(OTS)溶液旋塗 SiO_2/Si 基板，接著將該等基板置放於用氮蒸氣達到飽和之環境中達12 h，接著進行超音波清潔、後續洗滌及乾燥。最後，如上所述使有

機半導體真空沈積。

表 1：在氮氛圍中量測之在各種基板溫度(T_{sub})下的式(I.B)化合物之場場效遷移率(μ)、開/關比(I_{on}/I_{off})及臨限電壓(V_t)

來自實例 之化合物	T_{sub} [°C]	基板	在 N_2 氛圍中		
			$\mu (cm^2V^{-1}s^{-1})^a$	I_{on}/I_{off}	$V_t (V)$
1	70	OTS	1.12 ± 0.10 (1.26) ^b	$(2.2 \pm 0.9) \times 10^7$	15 ± 2
2	50	OTS	0.65 ± 0.16 (0.85)	$(2.2 \pm 0.8) \times 10^6$	29 ± 4
	50	裸	0.70 ± 0.09 (0.86)	$(5.3 \pm 1.3) \times 10^5$	20 ± 1

^a關於至少 3 個裝置所獲得之平均值。^b所記錄之最大遷移率。

表 2：在環境空氣中量測之在各種基板溫度(T_{sub})下的式(I.B)化合物之場場效遷移率(μ)、開/關比(I_{on}/I_{off})及臨限電壓(V_t)

來自實例 之化合物	T_{sub} [°C]	基板	在環境空氣中		
			$\mu (cm^2V^{-1}s^{-1})^a$	I_{on}/I_{off}	$V_t (V)$
1	70	OTS	1.32 ± 0.10 (1.43) ^b	$(5.3 \pm 0.6) \times 10^7$	23 ± 2
2	50	OTS	0.61 ± 0.15 (0.80)	$(1.9 \pm 0.9) \times 10^6$	39 ± 4
	50	Bare	0.75 ± 0.13 (0.91)	$(3.8 \pm 1.7) \times 10^6$	25 ± 2

^a關於至少 3 個裝置所獲得之平均值。^b所記錄之最大遷移率。

II.2藉助於溶液剪切之沈積來製造半導體基板

將高度摻雜之 n 型 Si(100) 晶圓 (<0.004 Ωcm) 用作基板。使作為閘極介電質之 300 nm SiO_2 層 (每單位面積之電容 $C_i = 10 \text{ nF/cm}^2$) 熱生長至 Si 基板上。在食人魚溶液 (以體積

計， H_2SO_4 及 H_2O_2 之7:3混合物)中清潔此等晶圓，用去離子水沖洗，且接著藉由 N_2 乾燥。藉由下列程序獲得 SiO_2/Si 基板上經苯基三氯矽烷(PTS)處理之表面：將潔淨 SiO_2/Si 基板浸入 80°C 下的甲苯中之3重量% PTS溶液中隔夜。接著，用甲苯、丙酮、異丙醇沖洗基板，且用氮蒸汽乾燥。經PTS處理之 SiO_2/Si 基板之接觸角大致為 70°C 。經由溶液剪切方法使有機半導體薄膜沈積於 SiO_2/Si 基板上。如下文所述來製備溶液剪切之薄膜：在 70°C 下乾燥此等樣本隔夜之後，使40 nm金接觸蒸發至膜上以製造具有50 μm 通道長度(L)及大致為20之W/L比的裝置。藉由使用Keithley 4200半導體參數分析器(Keithley Instruments, Cleveland OH)將OTFT轉移及輸出特徵記錄於填充有 N_2 之手套箱中。在空氣中暴露之後，亦監測樣本的空氣穩定性隨時間之變化。若未相反地陳述，則裝置具有平行於剪切方向之通道長度。

溶液剪切：

使化合物溶解於鄰二氯苯(5 mg ml^{-1} 或 10 mg ml^{-1})中，且將溶液滴於置放於熱點上之晶圓基板上。將用PTS處理之疏水性 SiO_2/Si 晶圓置放於溶液液滴上方。以恆定速率拉回頂部晶圓以在溶液上施加剪切。剪切速率： 0.0086 mm/s ；溫度： 126°C 。

表3：藉由溶液剪切方法沈積之式(I.B)化合物之電特性(溶劑：鄰二氯苯)

來自實例 之化合物	T_{sub} [°C]	最大遷移率 [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	遷移率[$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	平均開/關	$V_t(\text{V})$
1	126	6.50×10^{-2}	$(4.50 \pm 2.16) \times 10^{-2}$	1.92×10^5	-36 ± 13
2	126	2.16×10^{-1}	$(1.73 \pm 0.60) \times 10^{-1}$	2.65×10^5	-23 ± 10
4.3	126	3.99×10^{-2}	$(2.20 \pm 1.20) \times 10^{-2}$	1.03×10^5	2 ± 3
4.4	126	5.66×10^{-2}	$(3.66 \pm 0.56) \times 10^{-2}$	2.28×10^4	39 ± 4

$T_{\text{sub}} = T_{\text{基板}}$ 。

自至少4個裝置獲得平均值。

藉由量測遷移率、開/關比及臨限電壓(V_t)隨時間之變化來監測所研究分子之空氣穩定性測試。空氣中 OTFT 之電特性之波動常歸因於相對濕度之影響。在暴露至空氣中達一個半月之後，1、2及4.3之平均遷移率分別輕微地自 $4.50 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $1.73 \times 10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $2.20 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 降低至 $1.88 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $1.09 \times 10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $8.63 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。視50天時間內之相對濕度而定，空氣中藉由實例2之化合物之溶液剪切沈積所製造的 OTFT 之電特性之波動展示於圖 1a(遷移率)及圖 1b(開/關)中。圖 1c 展示空氣中臨限電壓與時間(50天)之間的相關性。在圖 1a、1b及1c中，每次出現之黑色填充圓圈對應於氮手套箱中之電效能，且RH意謂相對濕度。

【圖式簡單說明】

圖 1a 展示視50天時間內之相對濕度而定，空氣中藉由實例2之化合物之溶液剪切沈積所製造的 OTFT 之遷移率；

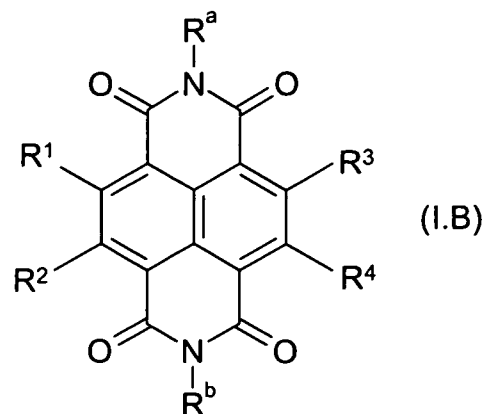
圖 1b 展示視50天時間內之相對濕度而定，空氣中藉由實例2之化合物之溶液剪切沈積所製造的 OTFT 之平均開/關；及

圖 1c 展示空氣中藉由實例2之化合物之溶液剪切沈積所製造的 OTFT 之臨限電壓與時間(50天)之間的相關性。

七、申請專利範圍：

1. 一種通式(I.B)之化合物之用途：

103年9月3日修(正)正本
P.1-4



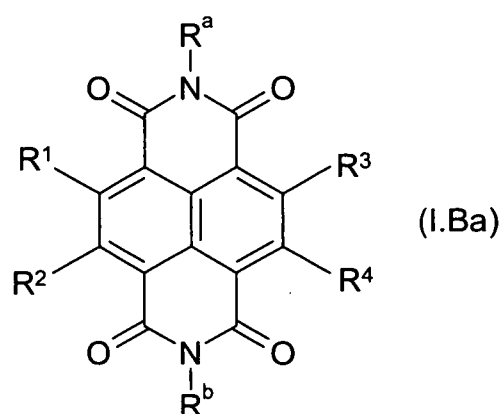
其中

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 基團中之至少兩者為Cl，且剩餘基團為氫，

R^a 及 R^b 各自獨立地為1H,1H-全氟-C₂-C₃₀烷基、1H,1H,2H,2H-全氟-C₃-C₃₀烷基或支鏈C₃-C₃₀烷基，其用作有機場效電晶體中之n型半導體或電荷輸送材料、及/或有機太陽能電池中之激子輸送材料。

2. 如請求項1之用途，其中 R^1 及 R^3 各自為氯。
3. 如請求項1之用途，其中 R^1 及 R^4 各自為氯。
4. 如請求項1之用途，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 各自為氯。
5. 如請求項1之用途，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自為氯。
6. 如請求項1之用途，其用作激子太陽能電池中之激子輸送材料。
7. 一種有機場效電晶體，其包含具有至少一個閘極結構、一源電極及一汲電極之基板，及至少一種如請求項1至5中任一項中定義之式(I.B)化合物作為n型半導體。

8. 一種包含大量有機場效電晶體之基板，其中該等場效電晶體中之至少一些包含至少一種如請求項1至5中任一項中定義之式(I.B)化合物作為n型半導體。
9. 一種半導體單元，其包含至少一個如請求項8所定義之基板。
10. 一種有機太陽能電池，其包含至少一種如請求項1至5中任一項所定義之式(I.B)化合物。
11. 一種式(I.Ba)化合物：



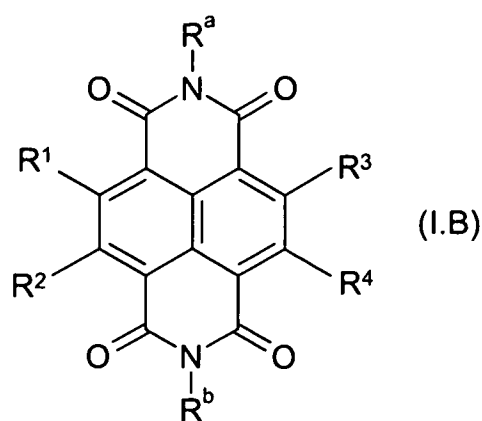
其中

R^1 及 R^3 各自為Cl，且 R^2 及 R^4 各自為氫，或

R^1 及 R^4 各自為Cl，且 R^2 及 R^3 各自為氫，

R^a 及 R^b 各自獨立地為1H,1H-全氟-C₂-C₃₀烷基或
1H,1H,2H,2H-全氟-C₃-C₃₀烷基。

12. 一種如請求項11之式(I.Ba)化合物，其中 R^1 及 R^4 各自為Cl，且 R^2 及 R^3 各自為氫。
13. 一種製備式(I.B)化合物之方法：



其中

R^1 及 R^4 各自為Cl，且 R^2 及 R^3 各自為氫，或

R^1 及 R^3 各自為Cl，且 R^2 及 R^4 各自為氫，或

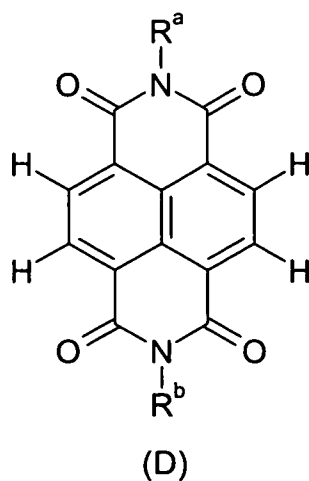
R^1 、 R^2 及 R^3 各自為Cl，且 R^4 為氫，或

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自為Cl，

R^a 及 R^b 各自獨立地為氫或未經取代或經取代烷基、環烷基、雙環烷基、雜環烷基、氯化芳基或氯化雜芳基，

其中

a2) 使萘-1,8:4,5-四羧酸二酐與式 R^a -NH₂之胺及適當時式 R^b -NH₂之胺反應以獲得式(D)化合物：



b2) 使步驟a2)中所獲得之化合物藉由在作為催化劑的碘

存在下與氯反應而經受氯化。

14. 如請求項13之方法，其中在步驟b2)中，藉由使該式(D)化合物在催化量之碘存在下與氯磺酸中之氯反應而實現氯化。

八、圖式：

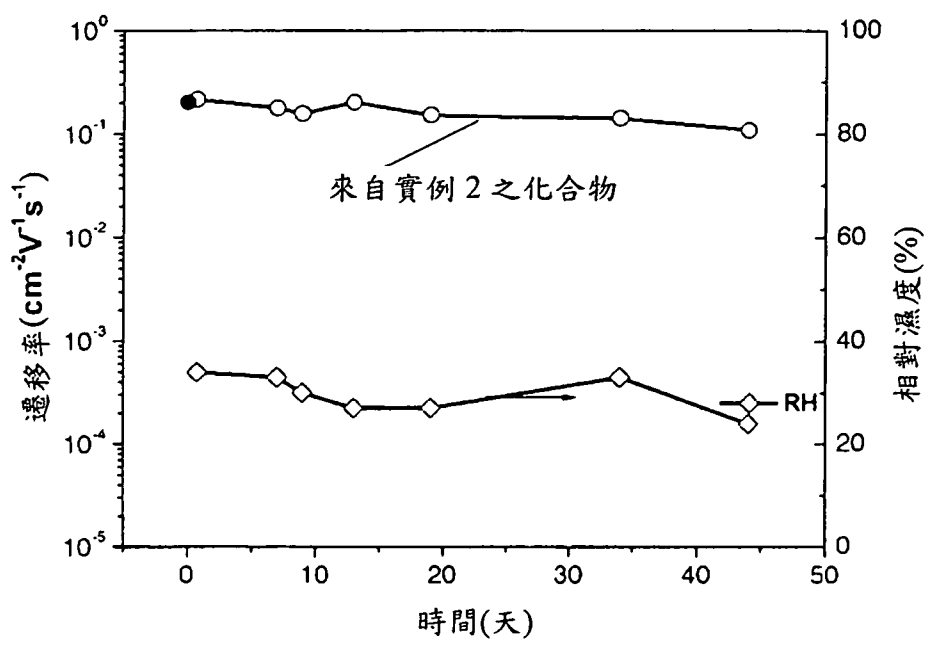


圖 1a

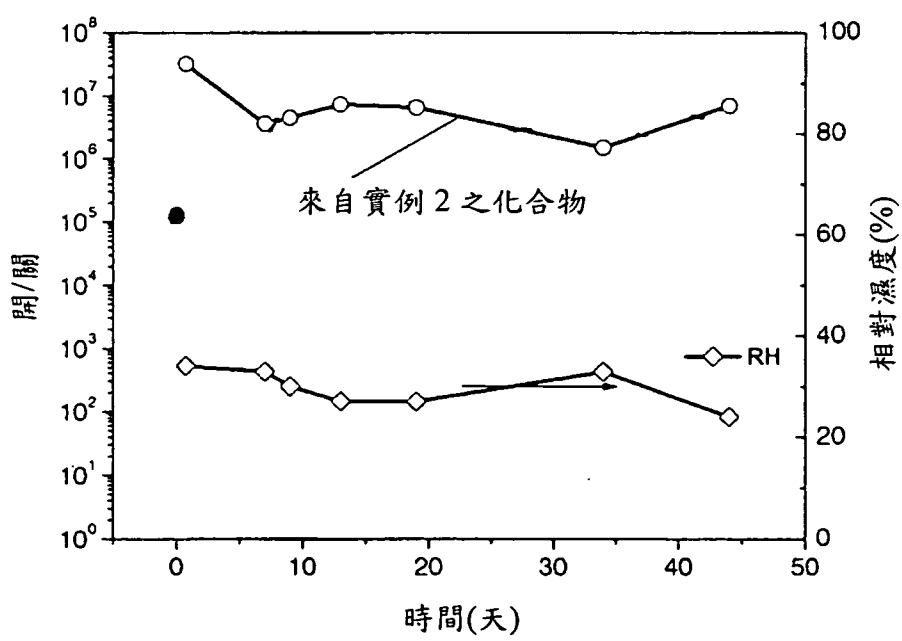


圖 1b

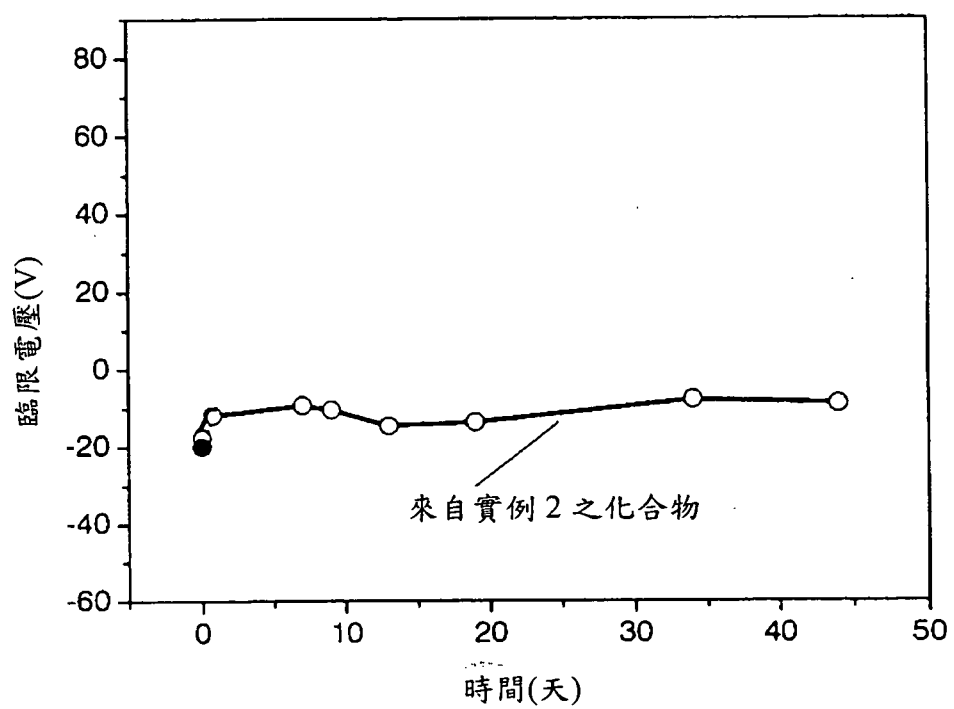


圖 1c