



(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 I492950 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：100120772

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl.：

*C07D495/04 (2006.01)**C07D487/22 (2006.01)**C07C15/20 (2006.01)**C07C15/24 (2006.01)**C07C15/28 (2006.01)**C07C15/38 (2006.01)**C07F1/08 (2006.01)**C09K11/06 (2006.01)**H01L27/32 (2006.01)**H01L29/786 (2006.01)**H01L51/05 (2006.01)**H01L51/50 (2006.01)*

(30)優先權：2010/06/15 日本

2010-136363

2011/03/31 日本

2011-080630

2011/04/11 日本

2011-086973

(71)申請人：理光股份有限公司(日本) RICOH COMPANY, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：後藤大輔 GOTO, DAISUKE (JP)；山本諭 YAMAMOTO, SATOSHI (JP)；匂坂俊也 SAGISAKA, TOSHIYA (JP)；加藤拓司 KATO, TAKUJI (JP)；田野隆德 TANO, TAKANORI (JP)；篠田雅人 SHINODA, MASATO (JP)；松本真二 MATSUMOTO, SHINJI (JP)；毛利匡貴 MOHRI, MASATAKA (JP)；油谷圭一郎 YUTANI, KEIICHIRO (JP)

(74)代理人：洪堯順

(56)參考文獻：

TW 201130782A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：7 共 147 頁

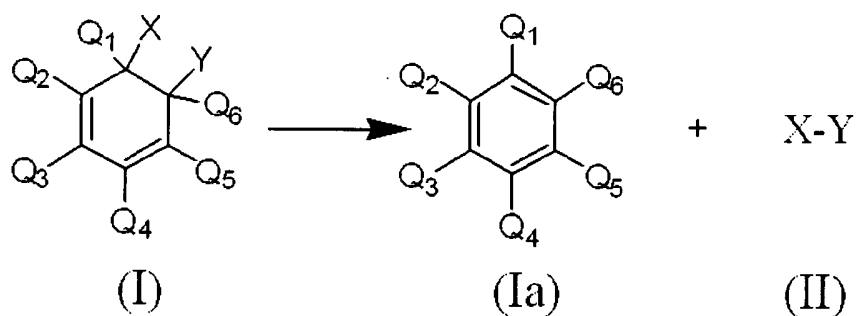
(54)名稱

含有離去取代基之化合物，由該化合物形成之有機半導體材料，有機電子裝置，使用該有機半導體材料之有機薄膜電晶體及顯示裝置，用於製造類薄膜產物的方法、 π 電子共軛化合物，以及用於製造該 π 電子共軛化合物的方法

LEAVING SUBSTITUENT-CONTAINING COMPOUND, ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL FORMED THEREFROM, ORGANIC ELECTRONIC DEVICE, ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR AND DISPLAY DEVICE USING THE ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING FILM-LIKE PRODUCT, PI-ELECTRON CONJUGATED COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING THE PI-ELECTRON CONJUGATED COMPOUND

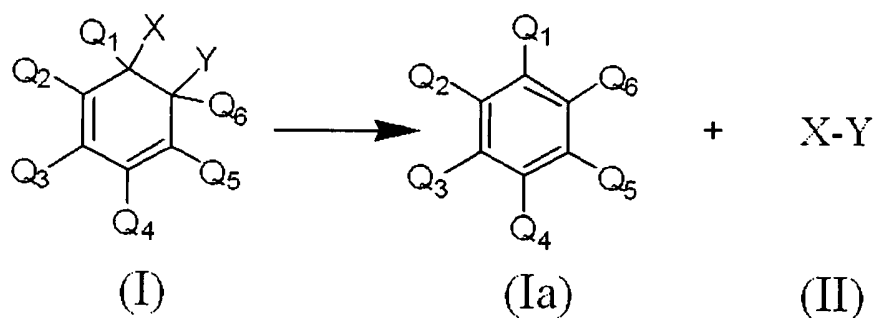
(57)摘要

本發明提供一種由通式(I)表示之含有離去取代基之化合物，其中該含有離去取代基之化合物可藉由施加能量至該含有離去取代基之化合物來轉換成由通式(Ia)表示的化合物及由通式(II)表示的化合物，



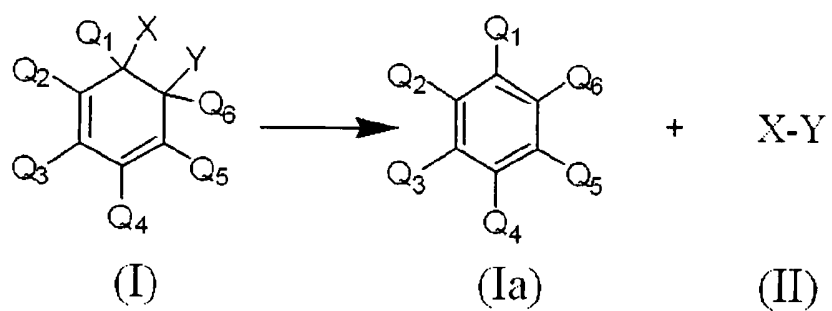
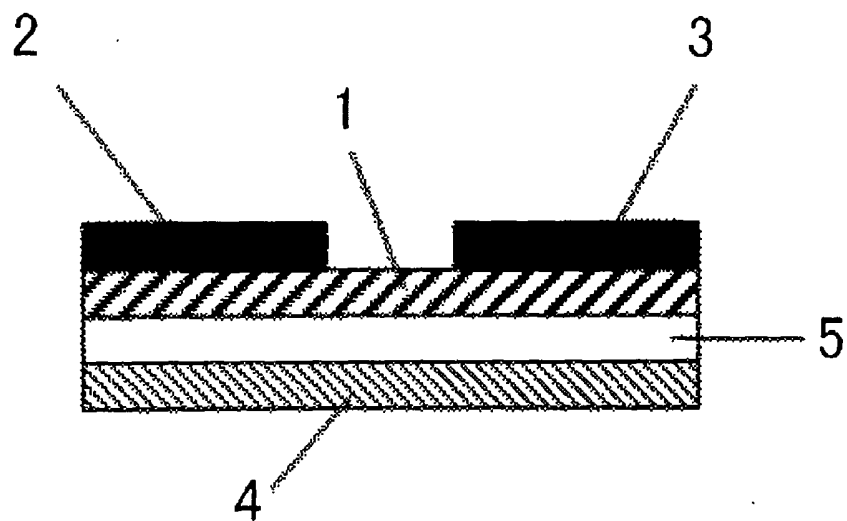
於通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X 及 Y 的其中之一為離去取代基而且另一者為氫原子；每個 Q₂ 至 Q₅ 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q₁ 及 Q₆ 表示氫原子或除離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q₁ 至 Q₆ 所表示的單價有機基團當中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

A leaving substituent-containing compound represented by General Formula (I), wherein the leaving substituent-containing compound can be converted to a compound represented by General Formula (Ia) and a compound represented by General Formula (II), by applying energy to the leaving substituent-containing compound,



in General Formulas (I), (Ia) and (II), X and Y each represent a hydrogen atom or a leaving substituent, where one of X and Y is the leaving substituent and the other is the hydrogen atom; Q₂ to Q₅ each represent a hydrogen atom, a halogen atom or a monovalent organic group; Q₁ and Q₆ each represent a hydrogen atom or a monovalent organic group other than the leaving substituent; and among the monovalent organic groups represented by Q₁ to Q₆, adjacent monovalent organic groups may be linked together to form a ring.

- 1 . . . 有機半導體層
- 2 . . . 源極
- 3 . . . 汲極
- 4 . . . 閘極
- 5 . . . 絕緣膜



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於：一種含有離去取代基之化合物，其以簡單方式合成，其對有機溶劑具有高溶解度，且其比起傳統場合可於低溫下以能量進行熱轉換；一種油墨及有機薄膜，各自含有該含有離去取代基之化合物；一種有機半導體材料，含有從該含有離去取代基之化合物製成的具體化合物；以及一種使用該有機半導體材料之有機電子裝置、有機薄膜電晶體及顯示裝置。

本發明亦有關於：一種用於製造含有具芳香環（如苯環）之 π 電子共軛化合物之類薄膜產物的方法，該 π 電子共軛化合物藉由從具有環己二烯環的 π 電子共軛化合物前驅體消去具體取代基來製造，其以簡單方式合成，其對有機溶劑具有高溶解度，且其比起傳統場合可於低溫下以能量進行熱轉換；以及一種以簡單方式製造高產率 π 電子共軛化合物的方法。本發明的方法係有用於製造有機電子設備如有機電子裝置（有機電致發光(EL)元件、有機半導體及有機太陽能電池），並有用於製造有機顏料薄膜及有機染料薄膜。

【先前技術】

近年來已對使用有機半導體材料的有機薄膜電晶體進行研究及開發。

迄今已報導有低分子量的有機半導體材料，例如並苯材料（如五並苯）（見例如專利文獻 1 及非專利文獻 1）。

已報導包含由前述五並苯所形成之有機半導體層之有機薄膜電晶體具有較高的電荷遷移率(mobility)。然而，此等五並苯材料對一般溶劑溶解度極低，因此需對此等材料進行真空沉積以形成薄膜，來作為有機薄膜電晶體的有機半導體層。基此理由，此等材料並不符合習知技術中提供一種可藉由簡易濕式製程（如塗佈或印刷）來形成薄膜的有機半導體材料的需求。

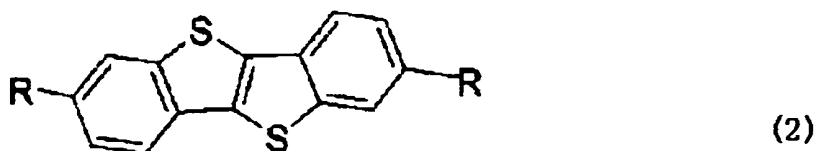
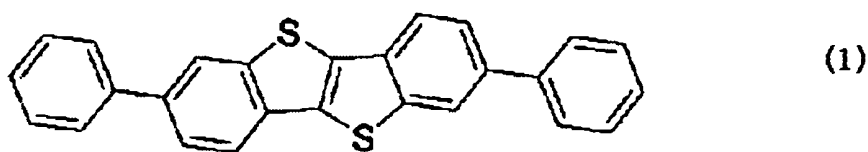
作為並苯系材料之一的五並苯、2,7-二苯基[1]苯並噻吩[3,2-b][1]苯並噻吩係具有下述結構式(1)（見專利文獻 2 及非專利文獻 2），其為苯並噻吩[3,2-b]苯並噻吩之衍生物，該 2,7-二苯基[1]苯並噻吩[3,2-b][1]苯並噻吩係沉

積於經十八基三氯矽烷處理的基板上，由此所沉積之產物展現與五並苯同等的遷移率($2.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 左右)並於大氣中具有延長的穩定度。然而，與五並苯相似，亦需對此等材料進行真空沉積，此等材料並不合乎該技術領域中提供一種可藉由簡單濕式製程（如塗佈或印刷）來形成薄膜的有機半導體材料的需求。

有機半導體材料可藉由簡單製程如濕式製程（例如印刷、旋轉塗佈、噴墨等）來容易地形成薄膜。使用有機半導體材料的薄膜電晶體亦具有相較於那些使用無機材料者製造過程溫度可降低的優點。因此，薄膜可形成於具有一般低耐熱性的塑膠基板上，由此電子裝置（如顯示器）便可減少重量及成本。進而，該電子裝置便可望利用塑膠基板的可撓性而廣泛地被使用。

再者，由下述通式（2）表示的 2,7-二烷基[1]苯並噻吩[3,2-b][1]苯並噻吩具有液晶性（liquid crystallinity）及高溶解度，並可由旋轉塗佈或澆鑄（casting）來塗佈（見專利文獻 2 及 3）。此化合物亦為一衍生物，在等同或低於該化合物顯示液晶相(100°C 左右)之溫度的溫度下對其進行熱處理時展現與五並苯同等的遷移率($2.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 左右)。

然而，該化合物顯示液晶相之溫度相對較低，即 100°C 左右，且由其形成的薄膜可在膜形成後經由熱處理而改變。因此，此化合物在製造有機半導體裝置上存有適用性的問題。



近年來已報導有一種製造場效電晶體的方法，其中將具有高溶劑溶解度的低分子量化合物用作半導體前驅體，將該低分子量化合物溶於溶劑等並由塗佈製程塗佈以形成薄膜，其後再將該薄膜轉換成有機半導體薄膜。業已對經由逆迪耳士—阿爾德反應（retro-Diels-Alder reaction）將該前驅體

轉換成五並苯、卟啉系化合物及酞菁素系化合物的方法(見例如專利文獻 3 至 9 與非專利文獻 4 至 7)進行廣泛研究。

如非專利文獻 4 所述，有機半導體材料的遷移率取決於有機材料薄膜中的規則性分子排列(如結晶化)。當採用真空沉積法時，可確實獲得薄膜中材料的分子排列。同時，具分子排列的有機材料普遍對有機溶劑具有低溶解度，亦即在有機材料薄膜中半導體性及(經由塗佈之)薄膜形成性係為競合關係。因此，在一用於符合兩者之僅有的可行方法中，在由含有具溶劑溶解度提供基團之半導體前驅體的塗佈液形成塗佈膜後，將塗佈膜中的前驅體轉換成有機半導體材料。

然而，在前述實例中，從五並苯前驅體消去四氯苯分子或其他分子。於此，四氯苯具有高沸點且難以從該反應系統中移除，此外還須考量到其毒性。又，卟啉與酞菁素皆需複雜的合成過程因而縮小其應用範圍，因此，便有開發能以簡單方式合成之含有取代基的化合物(具溶劑溶解度提供基團之半導體前驅體)的需求。

又，已提出有藉由施加外部激源至具高溶劑溶解度及磺酸鹽系取代基之前驅體來消去並以氫原子取代該取代基，將該前驅體轉換成酞菁素(見例如專利文獻 10 及 11)。

然而，在此方法中，磺酸鹽系取代基具有高極性，因此對非極性有機溶劑不具有足夠的溶解度。用於轉換前驅體的溫度相對較高，即至少 250°C 至 300°C 或 300°C 以上，如此較為不佳。

又，已提出將含有烷基之羧酸鹽導入寡聚噻吩的末端 β 一位來提供溶解性，再加熱消去羧酸鹽而製得經烯烴取代之寡聚噻吩或經烯烴取代之[1]苯並噻吩[3,2-b][1]苯並噻吩(見例如專利文獻 12、13 及非專利文獻 7)。在此方法中，該消去反應藉由加熱至約 150°C~約 250°C 而發生，且經轉換之化合物於其末端具有烯烴基團(如乙烯基及丙烯基)，而此會牽涉由熱或光引起的順一反異構化。因此，所得之材料其問題在於純度及/或結晶性的降低。此外，所述高反應性烯烴末端基團會使該化合物降低對氧或水的穩定度。更且，一烯烴基團將於較高溫度下與其他烯烴基團熱聚合。

本發明者等人進行廣泛研究並發現所述既存問題可由使用具有環己烯骨架之含有離去取代基的化合物來解決，該環己烯骨架具有醯氧基(具體而

言為羧酸酯)作為離去取代基。具體上，在消去取代基後，所述含有離去取代基之化合物便轉換成具有苯環結構而非所述烯烴基團(如經烯烴取代之寡聚噻吩或經烯烴取代之[1]苯並噻吩[3,2-b][1]苯並噻吩)，由此並未牽涉順一反異構化。然而，從該含有離去取代基之化合物移除離去取代基的溫度典型上為約 150°C 至約 250°C，而使得使用由塑膠等製成的低耐熱性基板時仍有問題。

上述習知化合物之問題在於其等前驅物的溶解度、消除的成分的穩定度、轉換溫度及轉換後所得之化合物的穩定度。此外，在其合成過程中難以獲得所要之中間體。

具有雙鍵與單鍵交互存在之基元的 π 電子共軛化合物具有高度延伸的 π 電子共軛系統，因此在電洞可傳輸性與電子可傳輸性方面甚為優異。由此，已將所述 π 電子共軛化合物用作電致發光材料與有機半導體材料(見例如專利文獻 1、2 及非專利文獻 1、2)、以及有機顏料與有機染料。廣泛使用的 π 電子共軛化合物牽涉以下問題：例如，具體而言，大部分 π 電子共軛化合物為剛性且高度呈平面而使得分子間引力甚強。結果，此等化合物對水或有機溶劑的溶解度較差。例如，由於顏料的聚集，使由所述共軛化合物製成的有機顏料分散時並不穩定。又，例舉由所述共軛化合物製成的電致發光材料與有機半導體材料時，該共軛化合物由於難溶而難以採用濕式製程(使用溶液)，因此便需進行氣相薄膜形成(如真空氣相沉積)，使得製造成本提高並使製造過程複雜化而不佳。考量到塗佈於較大區域與是否可達較高效率， π 電子共軛化合物需可應用於使用塗佈液的濕式製程，該塗佈液藉由預先將材料溶於溶劑中來製備(如旋轉塗佈、刮刀塗佈、凹版印刷、噴墨塗佈及浸漬塗佈)。同時，事實上分子間接觸、重排、聚集及結晶化係因分子間引力甚強而容易達成，而此有助於化合物的導電性。一般而言，所得到的薄膜的薄膜可形成性及導電性互為競合關係，此為難以採用 π 電子共軛化合物的原因之一。

為克服上述問題，已提出施加外部激源至具有反應性取代基(其對前驅體提供溶解度)的有機化合物前驅體(包括 π 電子共軛化合物前驅體)，以消去取代基而獲得想要的化合物(見例如專利文獻 14、15 及非專利文獻 8)。在此方法中，例如，將具有胺基或醇類/酚類羥基結構的顏料前驅體以

第三丁氧羰基(t-Boc 基)予以修飾並加熱或處理來消去 t-Boc 基。然而，由於取代基必須與氮原子或氧原子鍵結，而使得此方法中可採用的化合物受到某些限制。此外，需根據前驅體的穩定度來進行進一步的改良。

同時，近年來已對以下方法進行研究：施加外部激源至具有溶劑可溶之巨大取代基的前驅體，以消去該溶劑可溶之巨大取代基並將該前驅體轉換成五並苯、卟啉系化合物及酞菁素系化合物(見例如專利文獻 3、4、6、7、8 及 9，以及非專利文獻 4、5、6 及 7)。

然而，在前述實例中，係從五並苯前驅體消去四氯苯分子或其他分子。於此，四氯苯具有高沸點且難以從該反應系統中移除，此外，還須考量到其毒性。又，卟啉與酞菁素皆需複雜的合成過程而使得其應用變窄，因此便有開發能以簡單方式合成之含有取代基的化合物的需求。

又，已提出有藉由施加外部激源至具高溶劑溶解度及磺酸鹽系取代基之前驅體來消去並以氫原子取代該取代基，以將該前驅體轉換成酞菁素(見例如專利文獻 10 及 11)。

然而，在此方法中，磺酸鹽系取代基具有高極性，因此對非極性有機溶劑不具有足夠的溶解度。此外，用於轉換前驅體的溫度相對較高(即 250°C 至 300°C)而不佳。

又，已提出有將含有烷基之羧酸鹽導入寡聚噻吩的末端 β -位來提供溶解性，再加熱消去羧酸鹽，以製得經烯烴取代之寡聚噻吩或經烯烴取代之[1]苯並噻吩[3,2-b][1]苯並噻吩(見例如專利文獻 12、13 及非專利文獻 7)。在此方法中，消去反應藉由加熱至約 150°C~約 250°C 而發生，且經轉換之化合物於其末端具有烯烴基團(如乙烯基及丙烯基)，而此會牽涉由熱或光引起的順一反異構化。因此，所得之材料其問題在於純度及/或結晶性的降低。此外，所述高反應性烯烴末端基團可降低對氧或水的穩定度。更且，一烯烴基團在較高溫度下與其他烯烴基團熱聚合。

上述習知化合物之問題在於其等前驅物的溶解度、消除的成分的穩定度、轉換溫度及轉換後所得之化合物的穩定度。此外，在其合成過程中難以獲得所要的中間體。

本發明者等人進行廣泛研究並發現所述既存問題可由使用具有環己烯骨架的 π 電子共軛化合物前驅體(前驅物)來解決，該環己烯骨架具有醯氧

基(具體而言為羧酸酯)作為離去取代基。具體上消去取代基後，所述含有離去取代基之化合物便轉換成具有苯環結構而非所述烯烴基團(如經烯烴取代之寡聚噻吩或經烯烴取代之[1]苯並噻吩[3,2-b][1]苯並噻吩)，由此並未牽涉順一反異構化。本發明者等人在國際公告第 WO/2011-030918 號中具有上述所揭示及以上所敘述之發現。然而，從該前驅體移除離去取代基的溫度典型上為約 150°C 至約 250°C，因而使得使用由塑膠等製成的低耐熱性基板時仍存有問題。

【專利文獻】

【專利文獻 1】日本專利申請公開(JP-A)第 05-055568 號

【專利文獻 2】國際公告第 WO/2006-077888 號

【專利文獻 3】JP-A 第 2007-224019 號

【專利文獻 4】JP-A 第 2008-270843 號

【專利文獻 5】JP-A 第 2009-105336 號

【專利文獻 6】JP-A 第 2009-188386 號

【專利文獻 7】JP-A 第 2009-215547 號

【專利文獻 8】JP-A 第 2009-239293 號

【專利文獻 9】JP-A 第 2009-28394 號

【專利文獻 10】JP-A 第 2009-84555 號

【專利文獻 11】JP-A 第 2009-88483 號

【專利文獻 12】JP-A 第 2006-352143 號

【專利文獻 13】JP-A 第 2009-275032 號

【專利文獻 14】JP-A 第 07-188234 號

【專利文獻 15】JP-A 第 2008-226959 號

【非專利文獻】

【非專利文獻 1】Appl. Phys. Lett. 72, p. 1854 (1998)

【非專利文獻 2】J. Am. Chem. Soc. 128, p. 12604 (2006)

【非專利文獻 3】J. Am. Chem. Soc. 129, p. 15732 (2007)

【非專利文獻 4】Adv. Mater., 11, p. 480 (1999)

【非專利文獻 5】J. Appl. Phys. 100, p. 034502 (2006)

【非專利文獻 6】Appl. Phys. Lett. 84, 12, p. 2085 (2004)

【非專利文獻 7】J. Am. Chem. Soc. 126, p. 1596 (2004)

【非專利文獻 8】Nature, 388, p. 131, (1997)

【發明內容】

【技術上的問題】

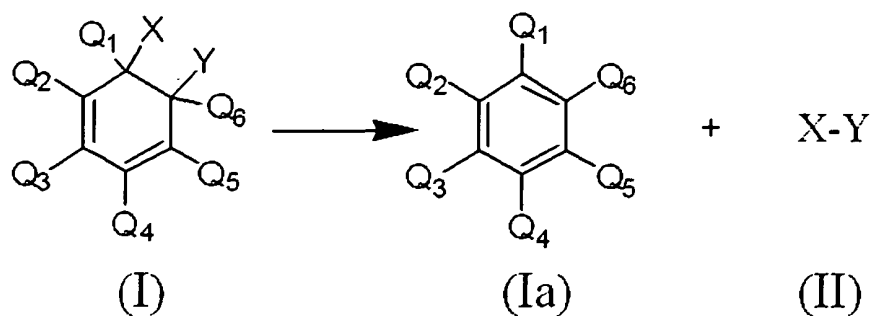
本發明係於此先前技術的情況下開發，即，本發明目的在於提供：一種新穎之含有離去取代基之化合物，其以簡單方式合成，其對有機溶劑具有高溶解度，且其離去取代基可由低於傳統場合之能量(此後可指「外部激源」)來移除；一種油墨(包括塗佈液)以及有機薄膜，各自含有該含有離去取代基之化合物；一種有機半導體材料，含有經由以下方式而以高產率從該含有離去取代基之化合物製成的具體化合物(有機半導體化合物)：施加低於傳統場合之外部激源(如熱)，同時形成消除的成分而未形成化學不穩定的烯烴基團；以及一種有機電子裝置(特別為有機薄膜電晶體)以及顯示裝置，含有經濕式製程藉由以下方式所形成之有機半導體材料的略溶連續薄膜：以熱等將含有離去取代基之化合物的薄膜(充作有機半導體前驅體)轉換成有機半導體。

本發明係於此先前技術的情況下開發，即，本發明目的在於提供一種當藉由施加如熱的能量(此後可指「外部激源」)至新穎 π 電子共軛化合物前驅體形成消除的成分而未形成化學不穩定的烯烴基團時，用於製造含有具苯環之 π 電子共軛化合物的方法，該 π 電子共軛化合物前驅體以簡單方式合成，對有機溶劑具有高溶解度，且其離去取代基可由低於傳統場合的能量來移除。使用上述技術，本發明目的在於提供一種有效製造 π 電子共軛化合物的略溶連續薄膜並將此薄膜應用至有機電子裝置(特別為有機薄膜電晶體)的方法。

【解決問題之方式】

解決上述既存問題的方式如以下所述：

<1> 一種由通式(I)表示之含有離去取代基之化合物，其中該含有離去取代基之化合物可藉由施加能量至該含有離去取代基之化合物來轉換成由通式(Ia)表示的化合物及由通式(II)表示的化合物，



於通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X 及 Y 的其中之一為該離去取代基而另一者為該氫原子；每個 Q₂ 至 Q₅ 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q₁ 及 Q₆ 表示氫原子或除該離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q₁ 至 Q₆ 表示的該等單價有機基團當中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

<2> 依據<1>所述之含有離去取代基之化合物，其中該由 X 或 Y 表示的離去取代基為具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代醚基或醯氧基，並且 X 及 Y 的其中之一為具有一個或一個以上碳原子的該經取代或未取代醚基或醯氧基而另一者為該氫原子。

<3> 依據<1>或<2>所述之含有離去取代基之化合物，其中通式(I)中，每對選自(Q₁, Q₂)、(Q₂, Q₃)、(Q₃, Q₄)、(Q₄, Q₅)及(Q₅, Q₆)的一對或一對以上在其中一對可進一步與相鄰的另一對或相鄰的其他對共同形成環結構的條件下，形成可具有一取代基的環結構。

<4> 依據<1>至<3>中任一項所述之含有離去取代基之化合物，其中通式(I)中，每對選自(Q₂, Q₃)、(Q₃, Q₄)及(Q₄, Q₅)的一對或一對以上形成可具有一取代基的環結構。

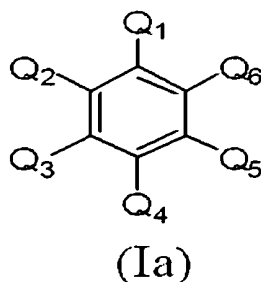
<5> 依據<3>或<4>所述之含有離去取代基之化合物，其中該環結構為芳基或雜芳基。

<6> 一種油墨，包括：依據<1>至<5>中任一項所述之含有離去取代基之化合物；以及一溶劑。

<7> 一種有機薄膜，包括：依據<1>至<5>中任一項所述之含有離去取代基之化合物。

<8> 一種有機半導體材料，包括：一由通式(Ia)表示的化合物，其中該由通式(Ia)表示的化合物藉由施加能量至該含有離去取代基之化合物，從依

據<1>至<5>中任一項所述之含有離去取代基之化合物轉換：



<9> 一種有機電子裝置，包括依據<8>所述之有機半導體材料。

<10> 一種有機薄膜電晶體，其中該有機薄膜電晶體為依據<9>所述之有機電子裝置。

<11> 依據<10>所述之有機薄膜電晶體，其中該有機薄膜電晶體包括：

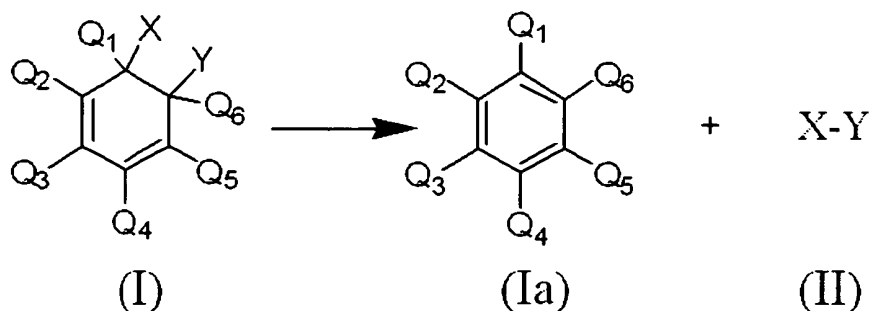
一對第一電極與第二電極；一有機半導體層，設置在該第一電極與該第二電極之間；以及一第三電極，其中當施加一電壓至該第三電極時，該第三電極控制流經該有機半導體層的電流。

<12> 依據<11>所述之有機薄膜電晶體，進一步包括一介於該第三電極與該有機半導體層之間的絕緣膜。

<13> 一種顯示裝置，包括：依據<10>至<12>中任一項所述之有機薄膜電晶體；以及一顯示像素，其中該顯示像素係由該有機薄膜電晶體驅動。

<14> 依據<13>所述之顯示裝置，其中該顯示像素係選自由一液晶元件、一電致發光元件、一電致變色元件及一電泳元件所組成之群組。

<15> 一種用於製造類薄膜產物的方法，包括：藉由以溶劑中含有由 A-(B)_m 表示之 π 電子共軛化合物的一塗佈液塗佈一基板，形成一塗佈膜於該基板上；以及消去由通式(II)表示的一消除的成分，從而於該塗佈膜中形成由 A-(C)_m 表示的 π 電子共軛化合物，



其中於 A-(B)_m 與 A-(C)_m 中，A 表示 π 電子共軛取代基，B 表示含有由通式(I)表示之結構作為至少一部分結構的溶劑可溶取代基，而 m 為自然數。

其中，該由 B 表示的溶劑可溶取代基經由一共價鍵與該由 A 表示的 π 電子共軛取代基連結，其中該共價鍵形成在存在於 Q_1 至 Q_6 上的原子與存在於該由 A 表示的 π 電子共軛取代基上的原子之間，或者該由 B 表示的溶劑可溶取代基經由存在於該由 A 表示的 π 電子共軛取代基上的原子而與該由 A 表示的 π 電子共軛取代基進行環稠合，而 C 表示含有由通式(Ia)表示之結構作為至少一部分結構的取代基，以及其中通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X 及 Y 的其中之一為該離去取代基而另一者為該氫原子；每個 Q_2 至 Q_5 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q_1 及 Q_6 表示氫原子、鹵素原子或除該離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q_1 至 Q_6 表示的該等單價有機基團當中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

<16> 依據<15>所述之用於製造類薄膜產物的方法，其中該由 X 或 Y 表示的離去取代基為具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代醚基或醯氧基，並且 X 及 Y 的其中之一為具有一個或一個以上碳原子的該經取代或未取代醚基或醯氧基而另一者為該氫原子。

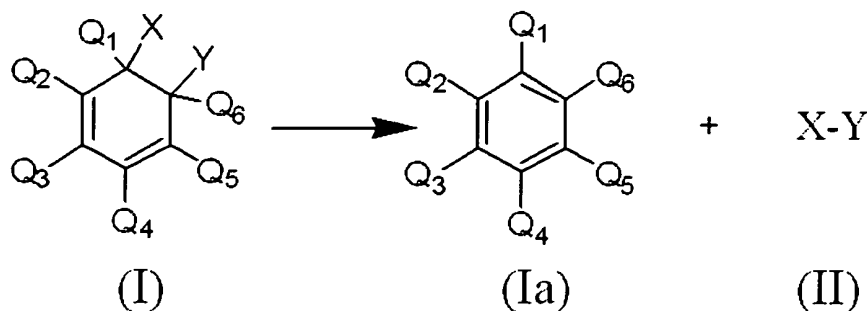
<17> 依據<15>或<16>所述之用於製造類薄膜產物的方法，其中該基板藉由選自由噴墨塗佈、旋轉塗佈、溶液澆鑄與浸漬塗佈所組成的一方法而塗佈該塗佈液。

<18> 依據<15>至<17>中任一項所述之用於製造類薄膜產物的方法，其中該由 A 表示的取代基為選自由以下化合物所組成之群組的至少一種 π 電子共軛化合物：(i)一個或一個以上芳香烴環與一個或一個以上芳香族雜環經環稠合的化合物、兩個或兩個以上芳香烴環彼此環稠合的化合物和兩個或兩個以上芳香族雜環彼此環稠合的化合物；以及(ii)一個或一個以上芳香烴環經由一共價鍵與一個或一個以上芳香族雜環連結的化合物、兩個或兩個以上芳香烴環經由一共價鍵彼此連結的化合物和兩個或兩個以上芳香族雜環經由一共價鍵彼此連結的化合物。

<19> 依據<15>至<18>中任一項所述之用於製造類薄膜產物的方法，其中該由通式(II)表示並從由 $A-(B)_m$ 表示的化合物中消去的消除的成分包括鹵化氫、經取代或未取代羧酸，或是經取代或未取代醇類或二氧化碳。

<20> 依據<15>至<19>中任一項所述之用於製造類薄膜產物的方法，其中該由 A-(B)_m 表示的化合物具有溶劑可溶性，而該由 A-(C)_m 表示並在消去該離去取代基後形成的化合物則具有溶劑不溶性。

<21> 一種用於製造 π 電子共軛化合物的方法，包括：從由 A-(B)_m 表示的 π 電子共軛化合物前驅體中消去由通式(II)表示的一消除的成分，從而形成由 A-(C)_m 表示的 π 電子共軛化合物，



其中於 A-(B)_m 與 A-(C)_m 中，A 表示 π 電子共軛取代基，B 表示含有由通式(I)表示之結構作為至少一部分結構的溶劑可溶取代基，而 m 為自然數，其中，該由 B 表示的溶劑可溶取代基經由一共價鍵與該由 A 表示的 π 電子共軛取代基連結，其中該共價鍵形成在存在於 Q₁ 至 Q₆ 上的原子與存在於該由 A 表示的 π 電子共軛取代基上的原子之間，或者該由 B 表示的溶劑可溶取代基經由存在於該由 A 表示的 π 電子共軛取代基上的原子而與該由 A 表示的 π 電子共軛取代基進行環耦合，而 C 表示含有由通式(Ia)表示之結構作為至少一部分結構的取代基，以及其中通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X 及 Y 的其中之一為該離去取代基且另一者為該氫原子；每個 Q₂ 至 Q₅ 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q₁ 及 Q₆ 表示氫原子、鹵素原子或除該離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q₁ 至 Q₆ 表示的該等單價有機基團當中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

<22> 依據<21>所述之用於製造 π 電子共軛化合物的方法，其中該由 X 或 Y 表示的離去取代基為具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代醚基或醯氧基，並且 X 及 Y 的其中之一為具有一個或一個以上碳原子的該經取代或未取代醚基或醯氧基而另一者為該氫原子。

<23> 依據<21>或<22>所述之用於製造 π 電子共軛化合物的方法，其中該由 A 表示的取代基為選自由以下化合物所組成之群組的至少一種 π 電子共軛化合物：(i)一個或一個以上芳香烴環與一個或一個以上芳香族雜環經環稠合的化合物、兩個或兩個以上芳香烴環彼此環稠合的化合物和兩個或兩個以上芳香族雜環彼此環稠合的化合物；以及(ii)一個或一個以上芳香烴環經由一共價鍵與一個或一個以上芳香族雜環連結的化合物、兩個或兩個以上芳香烴環經由一共價鍵彼此連結的化合物和兩個或兩個以上芳香族雜環經由一共價鍵彼此連結的化合物。

<24> 依據<21>至<23>中任一項所述之用於製造 π 電子共軛化合物的方法，其中該由 A-(B)_m 表示的化合物具有溶劑可溶性，而該由 A-(C)_m 表示並在消去該離去取代基後形成的化合物則具有溶劑不溶性。

<25> 一種 π 電子共軛化合物，係依據<21>至<24>中任一項所述之方法來獲得。

【發明的有利效果】

本發明可提供一種含有離去取代基之化合物，其係以簡單方式合成且對有機溶劑具有高溶解度。本發明亦可經由含有離去取代基之化合物之取代基的消去反應而提供一種未具有不穩定末端取代基(烯烴基如乙烯基或丙烯基)的有機半導體材料。此外，本發明含有離去取代基之化合物之取代基的消去反應能以低於傳統含有離去取代基之化合物(如具有環己烯骨架之含有離去取代基之化合物)的能量(於較低溫下)來進行。又，塗佈含有離去取代基之化合物的溶液(有機半導體前驅體)與溶劑來形成有機薄膜，隨後進行消去反應，即可製得有機半導體材料的有機半導體薄膜。利用有機半導體薄膜便可提供有機電子裝置(特別為有機薄膜電晶體)與具有由有機薄膜電晶體驅動之顯示像素的顯示裝置。

本發明的製造方法使用新穎且溶劑可溶的 π 電子共軛化合物前驅體作為起始材料，故可經由使用溶液的濕式製程來進行。此外，施加如熱或光的外部激源至該前驅體以消去提供溶劑可溶性之取代基能以簡單方式、高產率產生具有苯環的 π 電子共軛化合物，而未形成不穩定的末端取代基。另外，本發明 π 電子共軛化合物前驅體之取代基的消去反應能以低於傳統 π 電子共軛化合物前驅體(如具有環己烯骨架之 π 電子共軛化合物前驅體)的

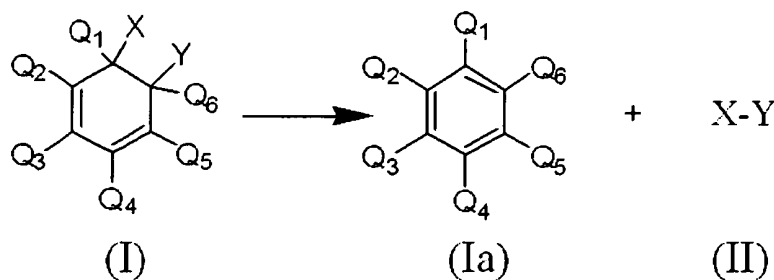
能量(於較低溫下)來進行。又，塗佈含於溶劑中之 π 電子共軛化合物前驅體的溶液來形成有機薄膜，隨後進行取代基的消去反應，即可製得 π 電子共軛化合物(包括有機半導體)的有機薄膜。利用有機薄膜(包括有機半導體薄膜)便可提供有機電子裝置(特別為有機薄膜電晶體)。

【實施方式】

以下將參照具體實施例來敘述本發明，惟不應解釋為將本發明限於此。在不脫離本發明精神與範圍的原則下本發明可進行各種變化。

[1.含有離去取代基之化合物及經由消去反應所得之化合物]

如上所述，本發明含有離去取代基之化合物係由通式(I)表示，其可藉由施加能量至該含有離去取代基之化合物來轉換成由以下通式(Ia)表示的化合物及由以下通式(II)表示的化合物。



於通式(I)、(Ia)及(II)中，每個X及Y表示氫原子或離去取代基，其中X及Y的其中之一為離去取代基且另一者為氫原子；每個Q₂至Q₅表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個Q₁及Q₆表示氫原子或除離去取代基以外的單價有機基團；以及由Q₁至Q₆表示的單價有機基團當中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

具體上，本發明含有離去取代基之化合物具有對溶劑的溶解度(溶劑溶解度)。當施加能量(外部激源)至此化合物以消去特定取代基時，便可產生目標化合物。

由上述通式(I)表示之含有離去取代基的化合物含有具離去取代基的環己二烯結構。藉由對其施加能量(外部激源)，特定離去取代基X及Y便以上述通式(II)表示的化合物形式從該含有離去取代基之化合物消去。因此，該含有離去取代基之化合物的環己二烯結構便轉換成苯環而成為上述通式(Ia)表示的結構，即可獲得對應的化合物。

在上述通式(I)及(II)中，由 X 或 Y 表示的基團為氫原子或離去取代基。離去取代基的實例包括鹵素原子、羥基、經取代或未取代醚基、經取代或未取代醯氧基、經取代或未取代磺醯氧基、硝氧基、經取代或未取代磷氧基、經取代或未取代烷基胺氧化物基團，以及與存在於 β 碳上之氫原子消去的基團(如經取代或未取代多烷基四級銨鹽)。從例如化合物自身的儲存穩定度、對有機溶劑的可溶性及取代基的消去反應條件(催化劑的存在與否、反應溫度等)觀點而言，較佳為經取代或未取代醚基、經取代或未取代醯氧基以及經取代或未取代磺醯氧基。特佳為經取代或未取代醚基以及經取代或未取代醯氧基。

如上所述，每個 X 及 Y 為氫原子、或具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代醚基或醯氧基，其中 X 及 Y 的其中之一為離去取代基(即具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代醚基或醯氧基)而另一者為氫原子。

具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代醚基的實例包括衍生自例如具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代、線性或環式脂肪族醇類及具有四個或四個以上碳原子的芳香族醇類之醇類的醚基。進一步實例包括以硫原子取代上述醚類中的氧原子所獲得的硫醚基。考量到各種因素，如消除的成分的可溶性與沸點，含於上述醚基中的碳原子數一般為 1 至 38，較佳為 2 至 22，更佳為 3 至 18。

醚基之具體實例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、異丁氧基、三甲基乙醯基、戊氧基、己氧基、月桂氧基、三氟甲氧基、3,3,3-三氟丙氧基、五氟丙氧基、環丙氧基、環丁氧基、環己氧基、三甲基矽氧基、三乙基矽氧基、第三丁基二甲基矽氧基及第三丁基二苯基矽氧基。進一步的實例包括以硫原子取代上述醚基之醚鍵中的氧原子所獲得的硫醚。

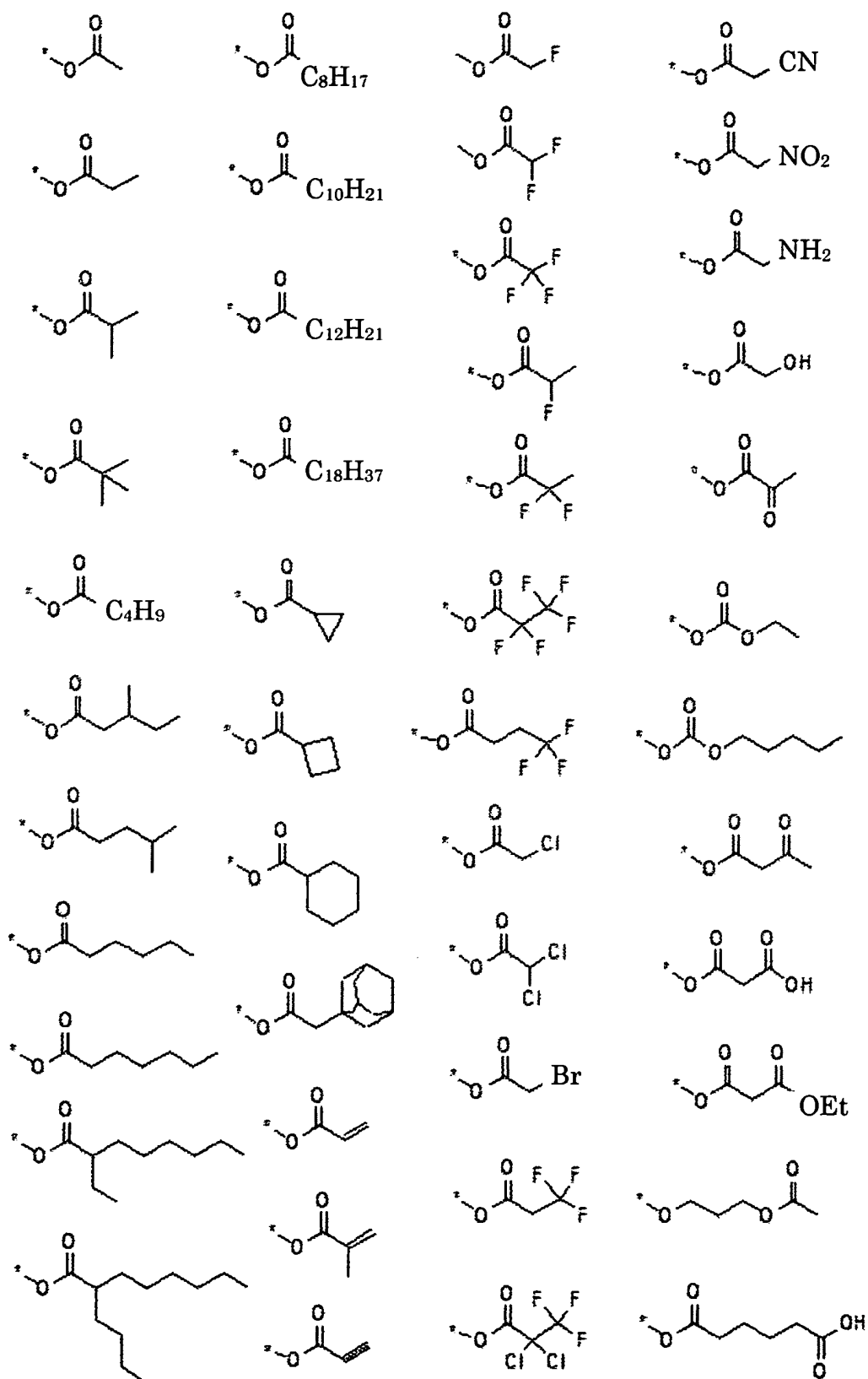
具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代醯氧基的實例包括甲醯氧基；衍生自具有兩個或兩個以上碳原子且任意含有鹵素原子及其碳酸鹽半酯類的線性或環式脂肪族羧酸者；以及衍生自羧酸(如具有四個或四個以上碳原子及其碳酸鹽半酯類的芳香族羧酸)者。進一步的實例包括衍生自以硫原子取代上述羧酸中的氧原子所獲得之硫代羧酸的醯氧基。考量到各種因素，如消除的成分的可溶性與沸點，含於上述醯氧基中的碳原子數

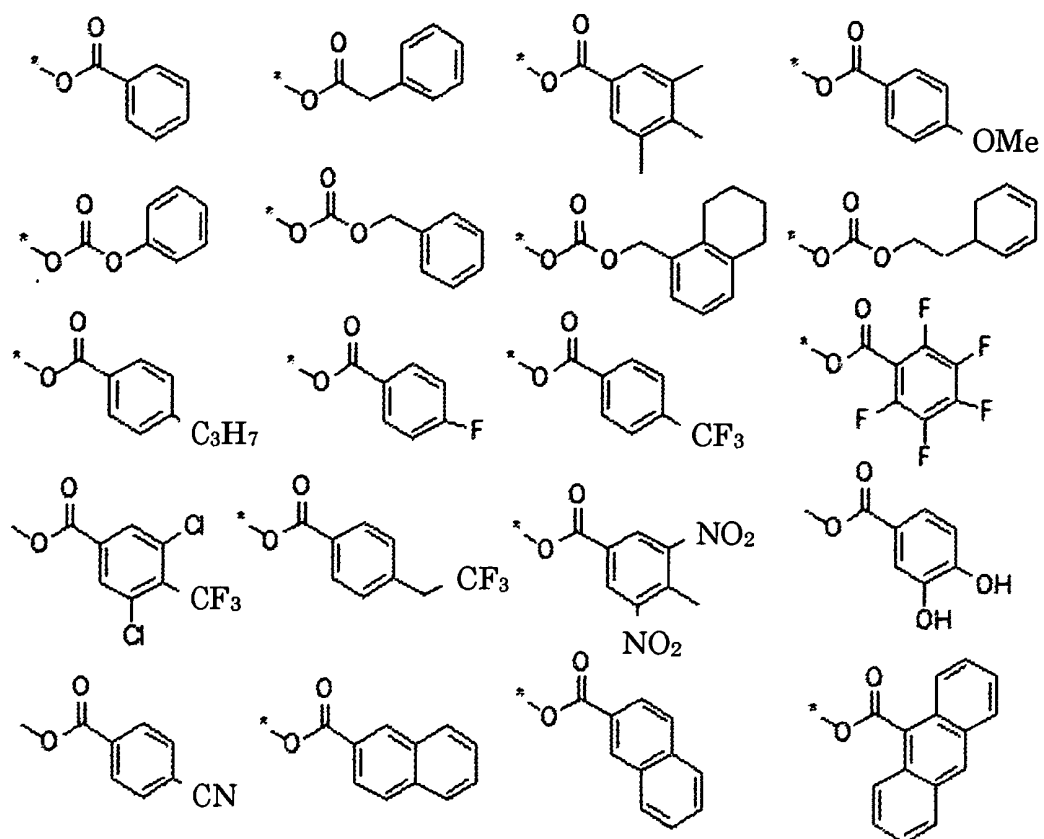
一般為 1 至 38，較佳為 2 至 22，更佳為 3 至 18。

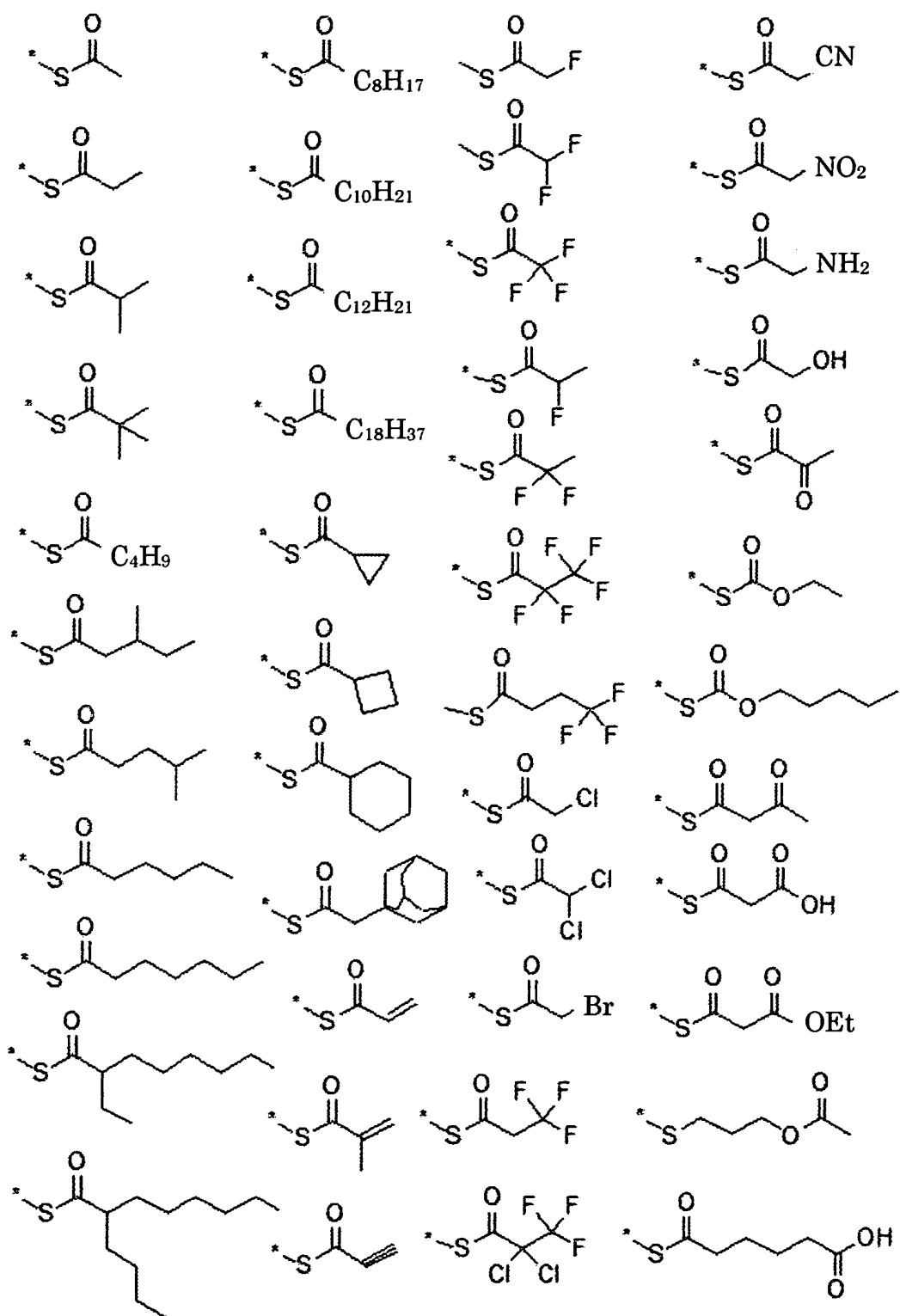
醯氧基之具體實例包括甲醯氧基、乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、異丁醯氧基、三甲基乙醯氧基、戊醯氧基、己醯氧基、月桂醯氧基、硬脂醯氧基、三氟乙醯氧基、3,3,3-三氟丙醯氧基、五氟丙醯氧基、環丙醯氧基、環丁醯氧基、環己醯氧基、苯醯氧基、對甲氧苯基羧氧基及五氟苯甲醯氧基。

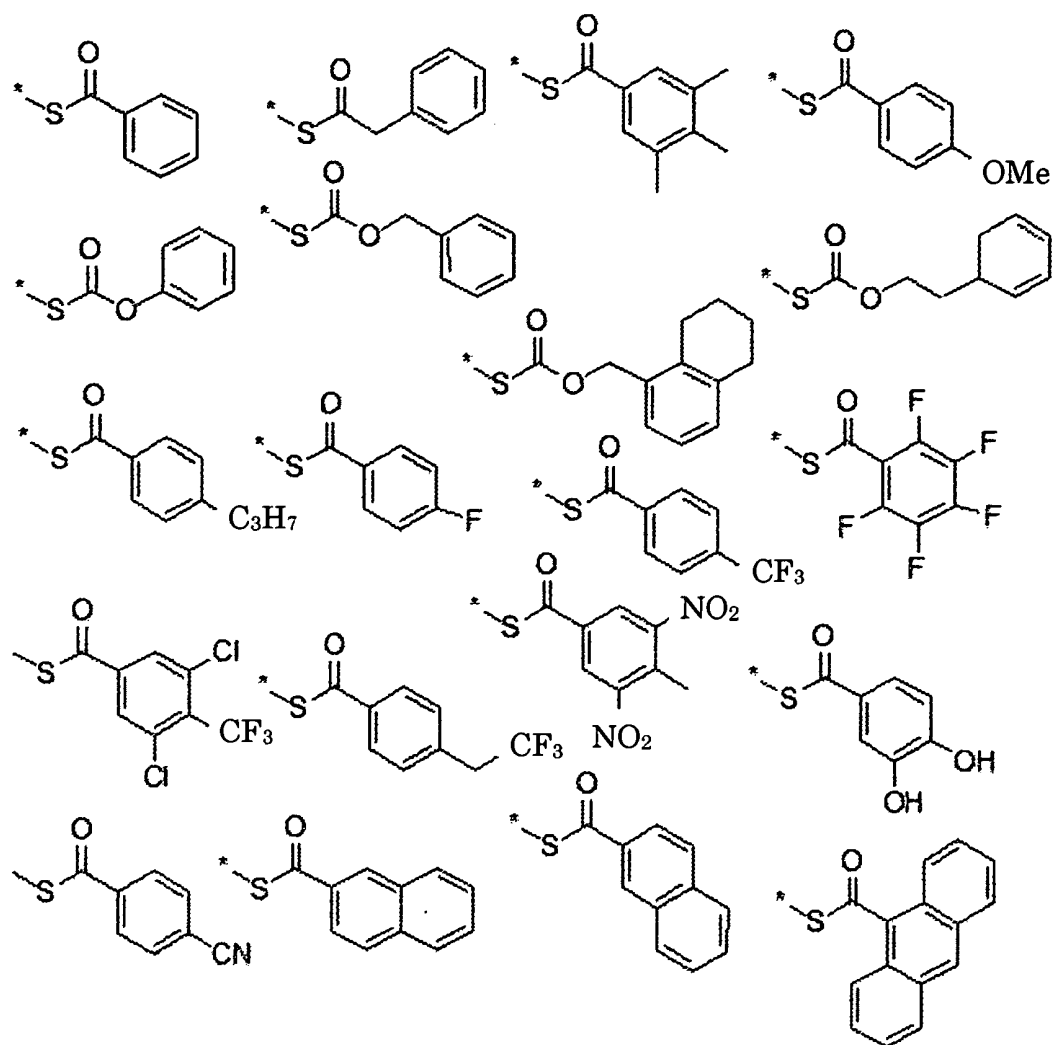
此外存有所例舉之衍生自碳酸鹽半酯類的碳酸酯，其中係於所述醯氧基中將氧原子或硫原子導入其等的羧基與其等的烷基/芳香基之間。再者，進一步的實例包括以硫原子取代醚鍵與羧基基元中的一個或一個以上氧原子所獲得的醯硫氧基與硫醯氧基。

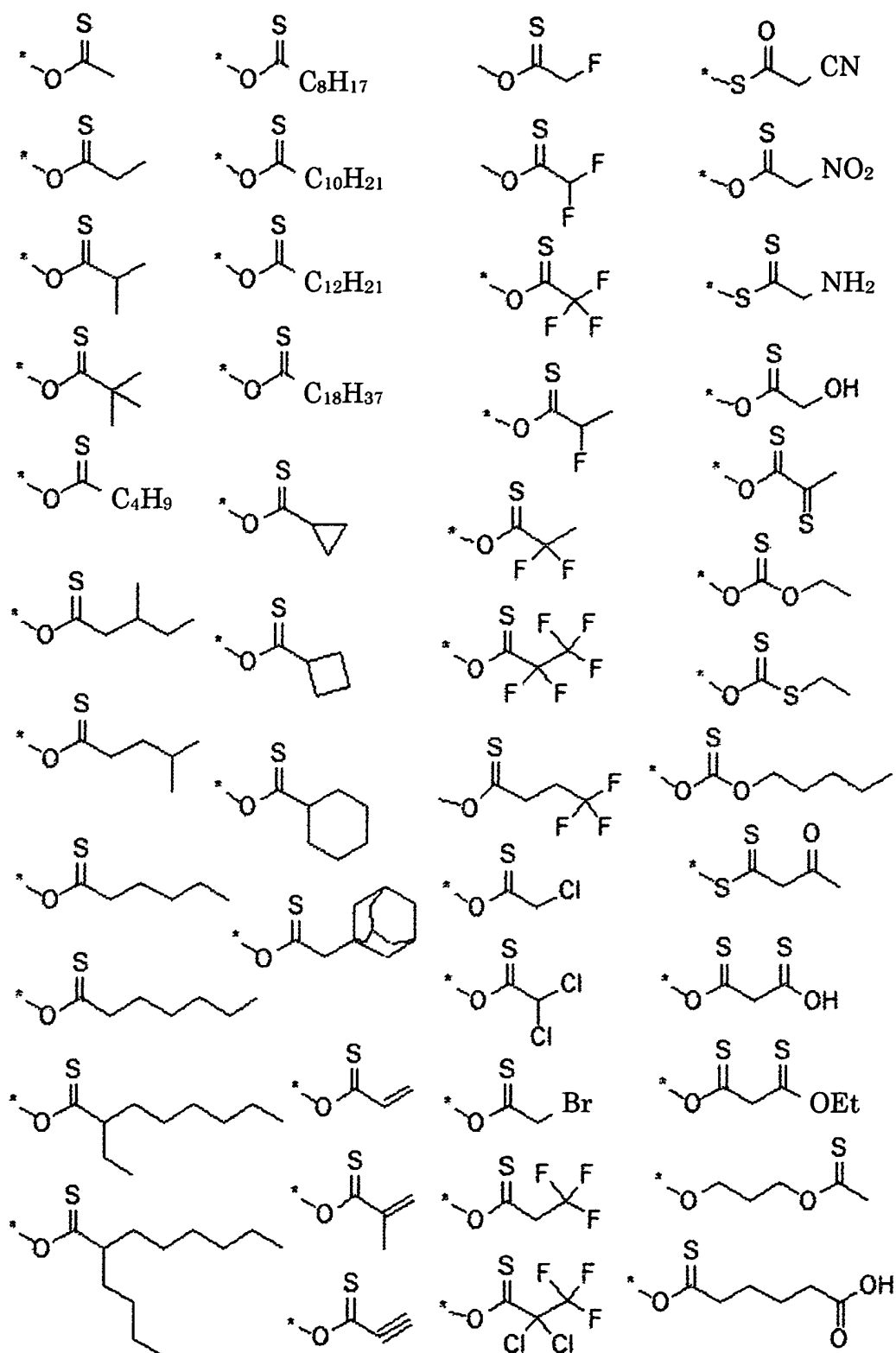
以下將示出上述離去取代基 X 及 Y 的較佳實例。

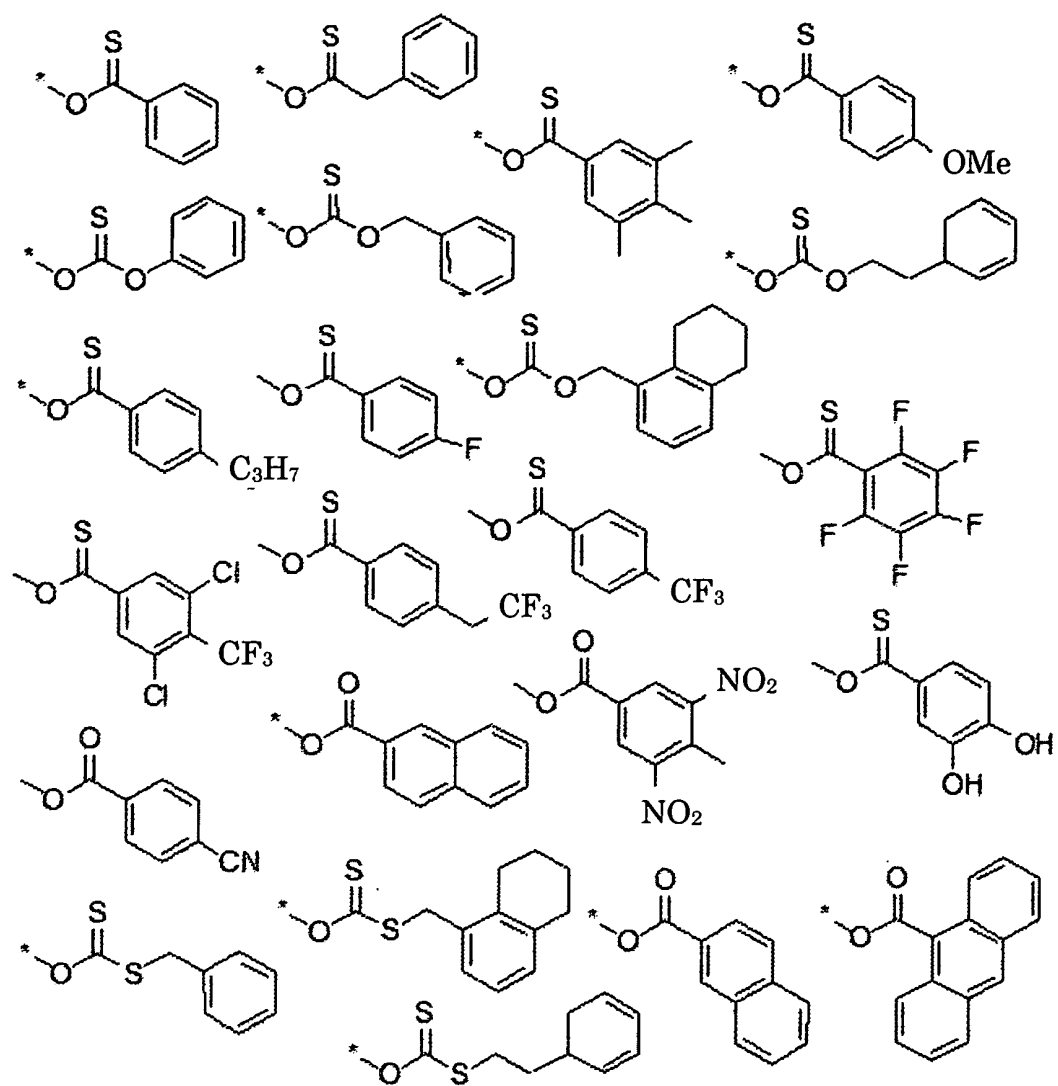


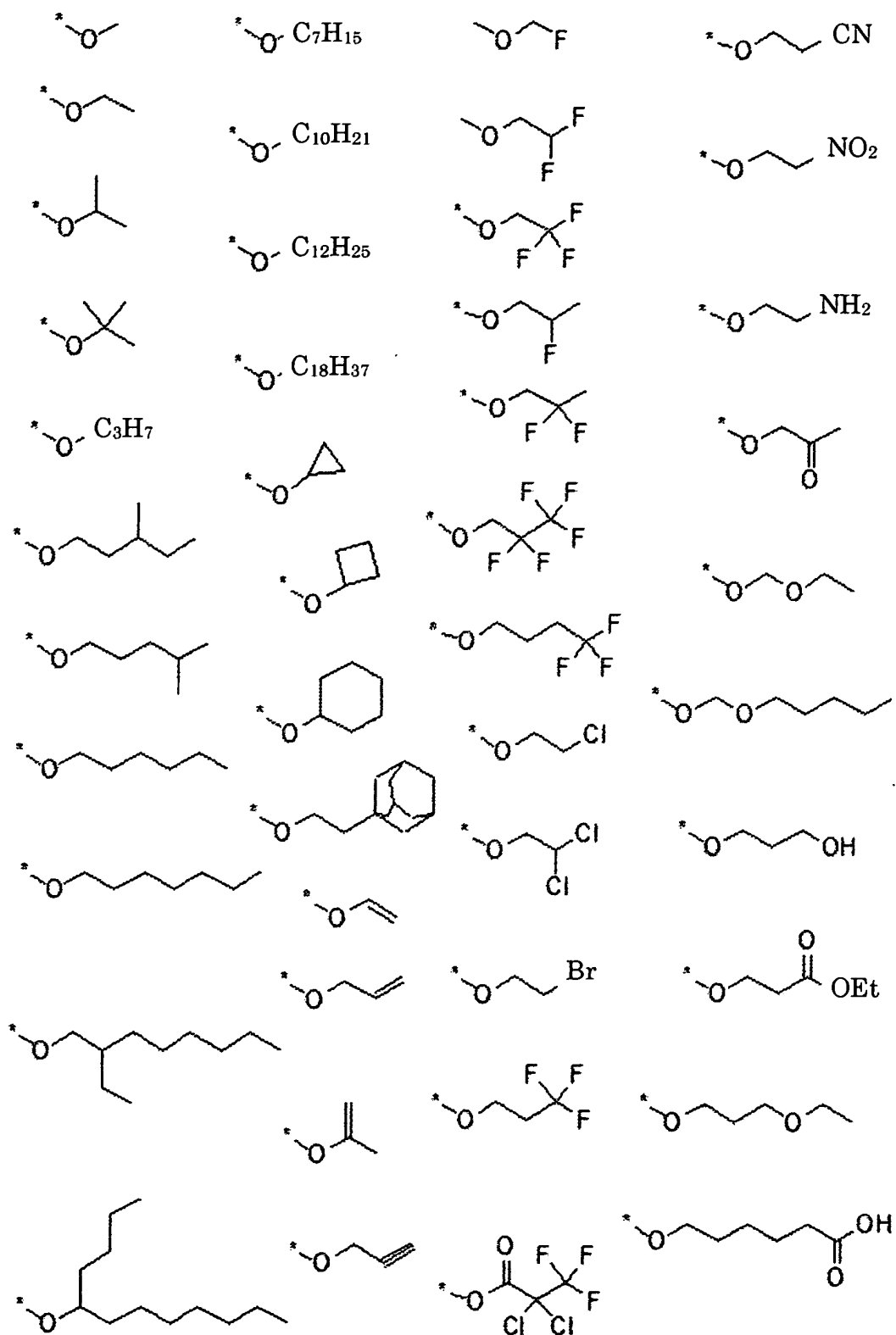


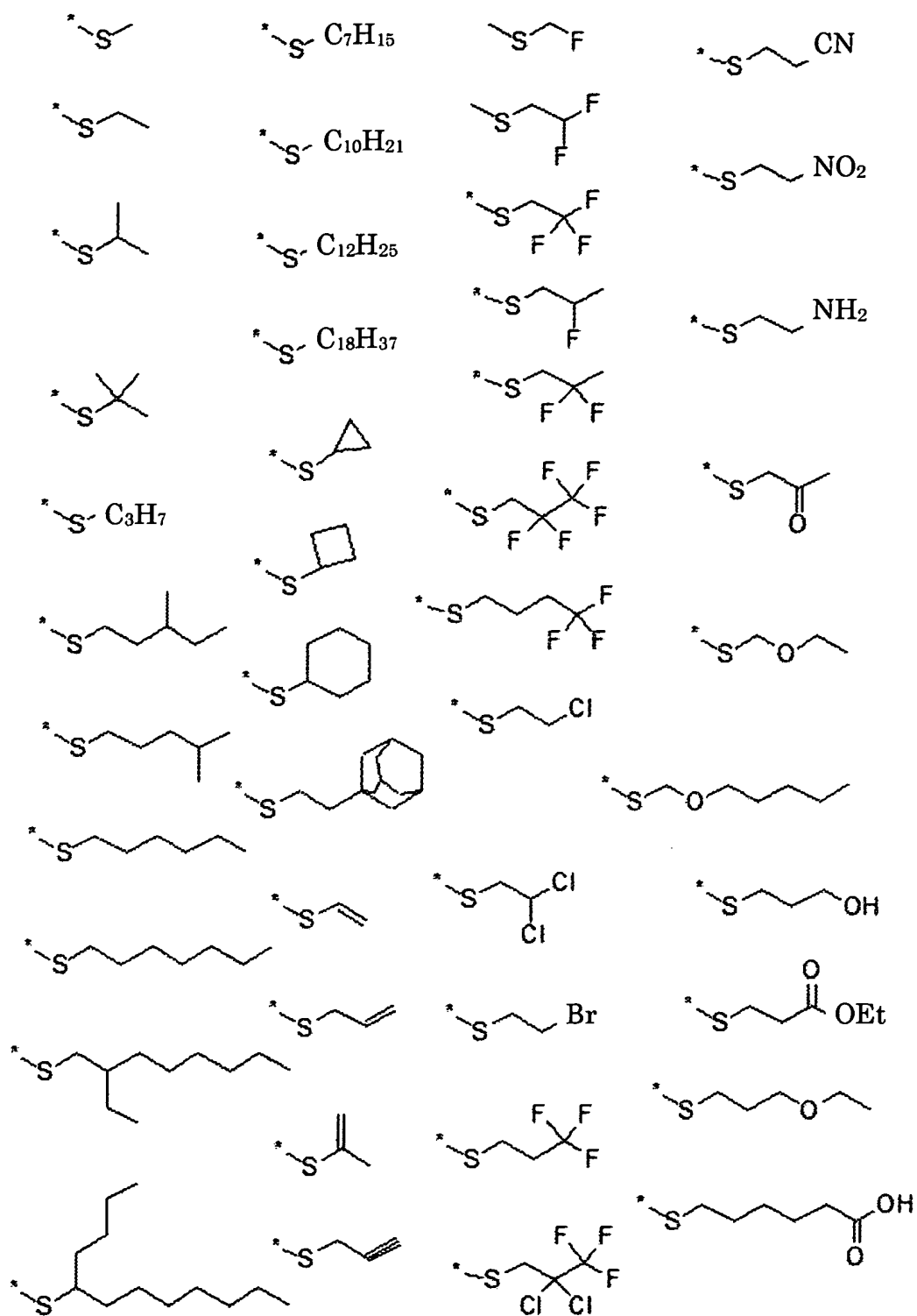


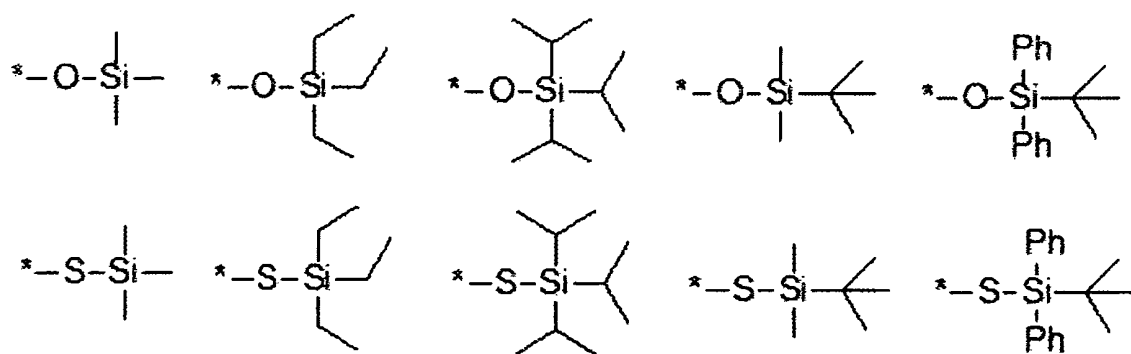
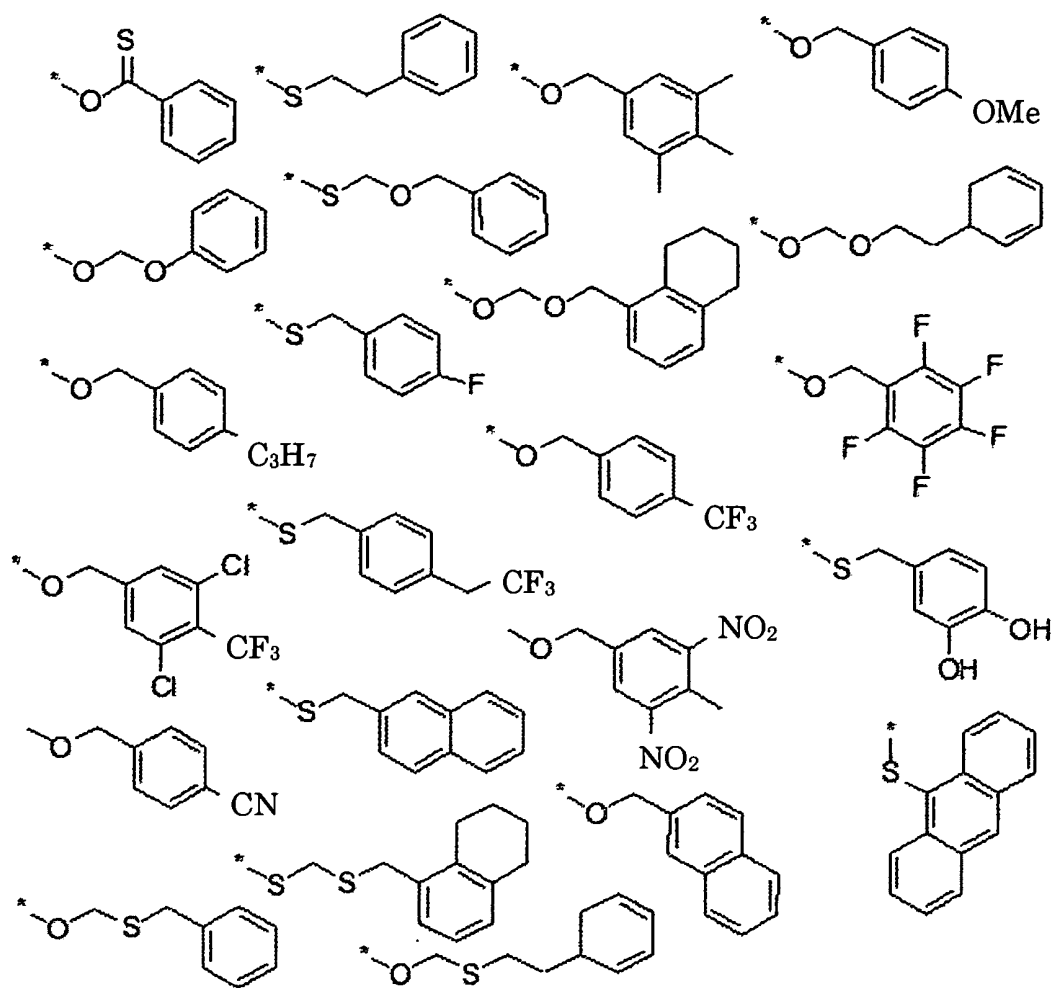












本發明中，導入具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代醚基或鹼氧基(離去基)可使化合物以低於習知化合物的能量(熱)來進行其取代基的消去反應，同時該化合物可維持其對有機溶劑的高可溶性及安全性。

如其他離去基，具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代磺醯氧基可用來取代具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代醚基或醯氧基。

上述經取代或未取代磺醯氧基的實例包括衍生自如具有一個或一個以上碳原子的線性或環式脂肪族磺酸及具有四個或四個以上碳原子的芳香族磺酸之磺酸的磺醯氧基。其具體實例包括甲磺醯氧基、乙磺醯氧基、異丙磺醯氧基、三甲基乙磺醯氧基、戊磺醯氧基、己磺醯氧基、三氟甲磺醯氧基、3,3,3-三氟丙磺醯氧基、苯磺醯氧基以及對甲苯磺醯氧基。進一步的實例包括以硫原子取代上述磺醯氧基之醚鍵中的氧原子所獲得的磺醯氧硫氧基。考量到各種因素，如消除的成分的可溶性與沸點，含於上述磺醯氧基中的碳原子數一般為 1 至 38，較佳為 2 至 22，更佳為 3 至 18。

在本發明中，如上所述，由 Q_1 至 Q_6 所示之基團為氫原子、鹵素原子(如氟原子、氯原子、溴原子或碘原子)，或單價有機基團(只要 Q_1 及 Q_6 為除離去取代基之外的單價有機基團，即較佳為除具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代醚基或磺醯氧基之外的單價有機基團)。單價有機基團的實例包括烷基、烯基、炔基、芳基、雜芳基、烷氧基、硫代烷氧基、芳氧基、硫代芳氧基、雜芳氧基、雜芳硫氧基、氰基、羥基、硝基、羰基、硫醇基及胺基。

當 Q_1 及 Q_6 為離去取代基時，依據反應條件會發生離去取代基 X 及 Y 的競爭性消去反應。因此，便有無法獲得單一目標產物或反應無法同時進行的可能性。由此，當 Q_1 及 Q_6 為離去取代基時，化合物的有用性便降低。

上述烷基為線性、支鏈或環式、經取代或未取代烷基。

烷基的實例包括烷基(較佳為具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代烷基如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、仲丁基、正丁基、異丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、3,7-二甲基辛基、2-乙基己基、三氟甲基、三氟辛基、三氟十二基、三氟十八基及 2-氰基乙基) 以及環烷基(較佳為具有三個或三個以上碳原子的經取代或未取代烷基如環戊基、環丁基、環己基及五氟環己基)。考量到各種因素如消除的成分的可溶性與沸點，含於上述烷基中的碳原子數一般為 1 至 38，較佳為 2 至 22，更佳為 3 至 18。

以下所述之有機基團中所指的烷基係指上述烷基。

上述烯基為線性、支鏈或環式、經取代或未取代烷基。烯基的實例包

括烯基(較佳為具有兩個或兩個以上碳原子的經取代或未取代烯基，如於上述所例示之具有兩個或兩個以上碳原子的烷基中，將一個或一個以上碳—碳單鍵轉換為雙鍵所得之基團(例如乙烯基(ethenyl/vinyl group)、丙烯基(propenyl/allyl group)、1-丁烯基、2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、1-庚烯基、2-庚烯基、3-庚烯基、4-庚烯基、1-辛烯基、2-辛烯基、3-辛烯基、4-辛烯基及 1,1,1-三氟-2-丁烯基))以及環烯基，如於上述所例示之具有兩個或兩個以上碳原子的環烷基中，將一個或一個以上碳—碳單鍵轉換為雙鍵所得之基團(例如 1-環丙烯基、1-環丁烯基、1-環戊烯基、2-環戊烯基、3-環戊烯基、1-環己烯基、2-環己烯基、3-環己烯基、1-環庚烯基、2-環庚烯基、3-環庚烯基、4-環庚烯基及 3-氟-1-環己烯基))。當烯基具有立體異構物如順式(E)及反式(Z)時，兩種立體異構物皆可使用，或可使用以任何比例含有其等的混合物。

上述炔基較佳為具有兩個或兩個以上碳原子的經取代或未取代炔基，如於上述所例示之具有兩個或兩個以上碳原子的烷基中，將一個或一個以上碳—碳單鍵轉換為叁鍵所得的基團。其實例包括乙炔基、炔丙基、三甲基矽烷基乙炔基及三異丙基矽烷基乙炔基。

上述芳基較佳為具有六個或六個以上碳原子的經取代或未取代芳基(例如苯基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、對氯苯基、對氟苯基、對三氟苯基及萘基)。

上述雜芳基較佳為經取代或未取代、芳香或非芳香族五或六元雜環基團(例如 2-呋喃基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-噻吩並噻吩基、2-苯並噻吩基及 2-嘧啶基))。

上述烷氧基及硫代烷氧基較佳為經取代或未取代烷氧基及硫代烷氧基，如將氧原子或硫原子導入上述所例示之烷基、烯基及炔基的鍵結位置所得的基團。

上述芳氧基及硫代芳氧基較佳為經取代或未取代芳氧基及硫代芳氧基，如將氧原子或硫原子導入上述所例示之芳基的鍵結位置所得的基團。

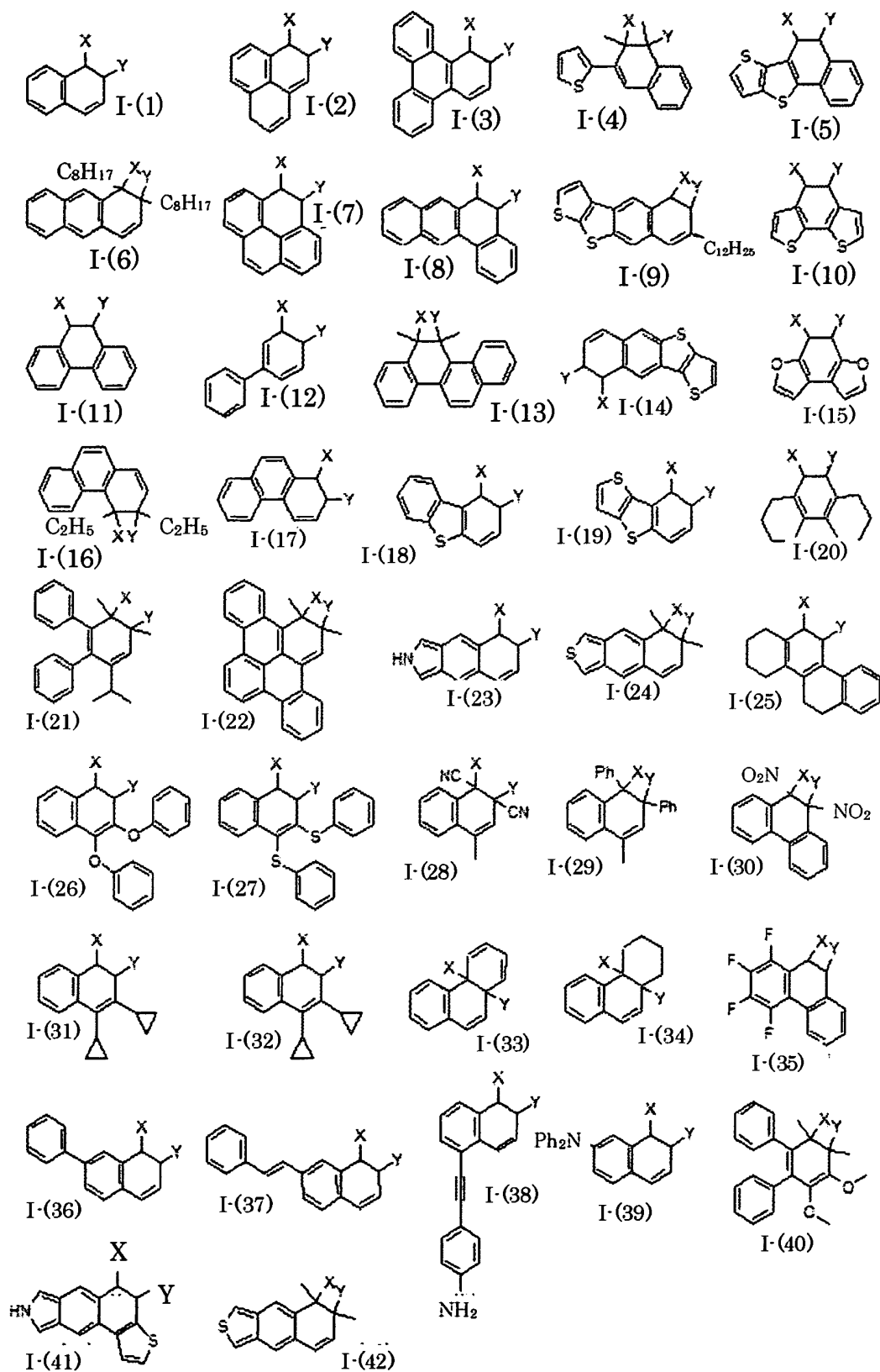
上述雜芳氧基及雜芳硫氧基較佳為經取代或未取代芳氧基及雜芳硫氧基，如將氧原子或硫原子導入上述所例示之雜芳基的鍵結位置所得的基團。

上述胺基較佳為胺基、經取代或未取代烷胺基、經取代或未取代苯胺

基如胺基、甲胺基、二甲胺基、苯胺基、N-甲基-苯胺基及二苯胺基；醯胺基(較佳為甲醯胺基、經取代或未取代烷羧胺基及經取代或未取代芳羧胺基(例如甲醯胺基、乙醯胺基、三甲基乙醯胺基、月桂醯胺基、苯甲醯胺基及3,4,5-三-正辛氧苯基羧胺基))以及胺基羧胺基(較佳為碳取代或未取代胺基羧胺基(例如胺甲醯胺基、N,N-二甲基胺基羧胺基、N,N-二乙基胺基羧胺基及嗎啉基羧胺基))。

由 Q_1 至 Q_6 表示之單價有機基團可為所述者。較佳的是，彼等為經取代或未取代芳基或雜芳基，或是與相鄰基團共同形成環結構。更佳的是，該環結構係由經取代或未取代芳基或雜芳基形成。

環結構的鍵結或環稠合形式係由以下例如 I-(1)至 I-(42)來表示。

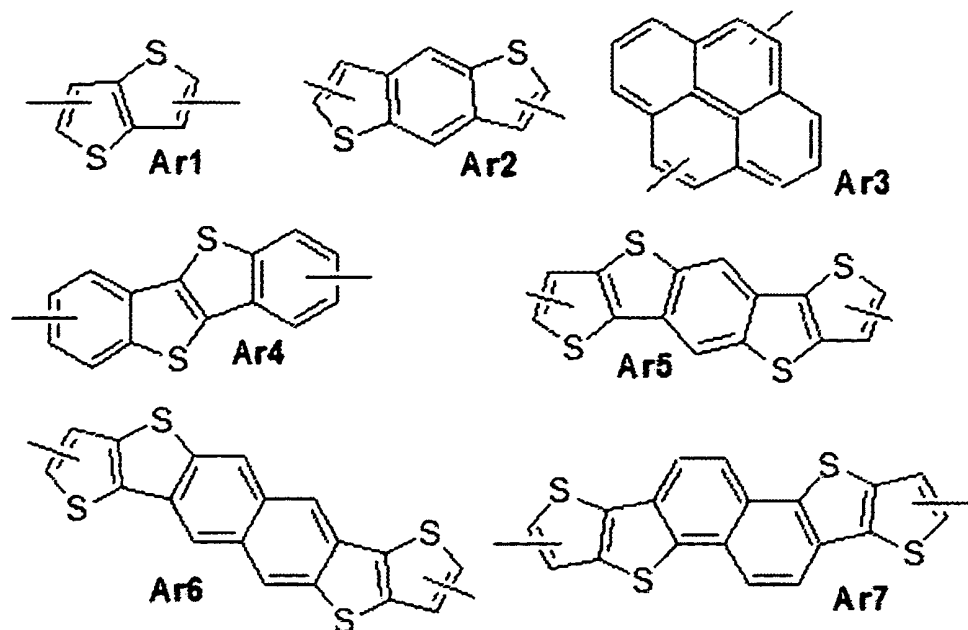


經取代或未取代芳基或雜芳基的較佳實例包括苯環、噻吩環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、三氮雜苯環、吡咯環、吡唑環、咪唑環、三唑環、噁唑環、噻唑環、呋喃環、硒吩環及噻咯環。更佳為(i)一個或一個以上上述芳基、雜芳基與環形成稠合環之化合物、以及(ii)將(i)中的環經由共價鍵彼此連結的化合物。

又，較佳為選自(i)的化合物以及(ii)的化合物所組成之群組的至少一 π 電子共軛化合物。進而，含於芳香烴環或芳香族雜環中的 π 電子較佳由環稠合連結或共價鍵結所產生的交互作用而未定域化於整個經環稠合或經連結的環中。

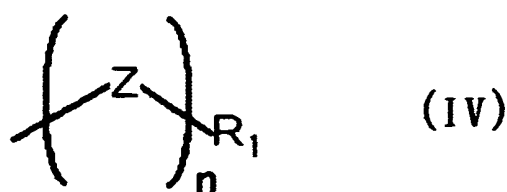
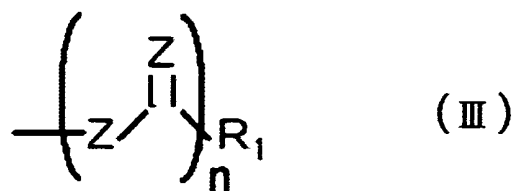
此處「共價鍵」可為例如碳—碳單鍵、碳—碳雙鍵、碳—碳叁鍵、氧醚鍵、硫醚鍵、醯胺鍵及酯鍵，其中較佳為碳—碳單鍵、碳—碳雙鍵及碳—碳叁鍵。

經由共價鍵彼此環稠合或連結的芳香烴環數或芳香族雜環數較佳為兩個或兩個以上。其具體實例包括萘、蒽、並四苯(稠四苯)、1,2-苯並菲(chrysene)及芘(以下通式 Ar3)，稠五苯及噻吩並噻吩(以下通式 Ar1)、噻吩並二噻吩三亞苯、六苯並蔻(hexabenzocoronene)及苯並噻吩(以下通式 Ar2)，苯並二噻吩及[1]苯並噻吩[3,2-b][1]苯並噻吩(BTBT)(以下通式 Ar4)，二萘並[2,3-b:2',3'-f][3,2-b]噻吩並噻吩(DNTT)及苯並噻吩並噻吩(TTPTT)(以下通式 Ar5)，稠合多環化合物如萘並二噻吩並噻吩(TTNTT)(以下通式 Ar6 及 Ar7)以及芳香烴環或芳香族雜環之寡聚物如聯苯、三聯苯、四聯苯、二噻吩、三噻吩及四噻吩；酞菁素；以及卟啉。



本發明中，經由共價鍵鍵結或稠合於主骨架的可溶取代基數理當取決於可提供用於取代或環稠合之芳香環上的原子數。例如，未取代苯環可提供高達六個用於經由共價鍵取代或環稠合的位置。然而，考量到主骨架其自身的大小與根據可溶性、分子對稱性及合成難易度的取代基數，則本發明中含於一分子中的可溶取代基數較佳為兩個或兩個以上。同時，當可溶取代基數過多時，可溶取代基在空間上便會彼此作用而不佳。因此，考量到分子對稱性、根據可溶性及合成難易度的取代基數，則含於一分子中的可溶取代基數較佳為四個或四個以下。

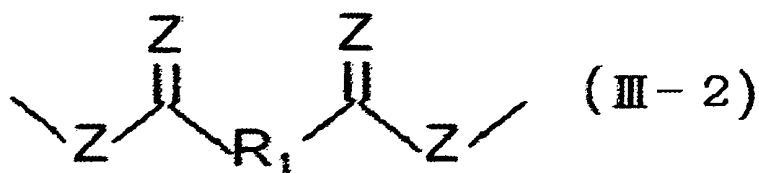
如上所述，X及Y的其中之一為具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代「醚基或醯氧基」。此「醚基或醯氧基」可具有由以下通式(III)或(IV)表示的結構。



當 $n = 1$ 時，上述通式(III)及(IV)分別為以下通式(III-1)及(IV-1)。



當 $n = 2$ 時，上述通式(III)及(IV)分別為以下通式(III-2)及(IV-2)。



若為通式(III-2)或(IV-2)時，在同一分子或其他分子中醴氧基之一可如 X 或 Y 般鍵結而另一醴氧基可如 X' 或 Y' (未示出)般鍵結。

上述通式中，Z 表示氧原子或硫原子，若其中有兩個或兩個以上 Z 時，Z 可相等或相異；以及 R_1 表示氫原子（為通式(III-2)及(IV-2)時除外）、單價有機基團或二價有機基團。

R_1 較佳為氫原子（為通式(III-2)及(IV-2)時除外）、經取代或未取代烷基、經取代或未取代烯基、經取代或未取代炔基、經取代或未取代烷氧基、經取代或未取代硫代烷氧基、經取代或未取代芳基、經取代或未取代雜芳基或氰基。 R_1 更佳為氫原子（為通式(III-2)及(IV-2)時除外）或經取代或未取代烷基。 R_1 特佳為或經取代或未取代烷基。考量到各種因素，如消除的成分的可溶性與沸點，含於上述烷基中的碳原子數一般為 1 至 38，較佳為 2 至 22，更佳為 3 至 18。

消除的成分 X-Y 的實例包括由裂解上述經取代或未取代醚基或醴氧基的-O-或-S-鍵結位置，並以氫取代所得之產物的末端而獲得的醇類(硫醇)、羧酸(硫代羧酸)及碳酸鹽半酯類(硫代碳酸鹽半酯類)。

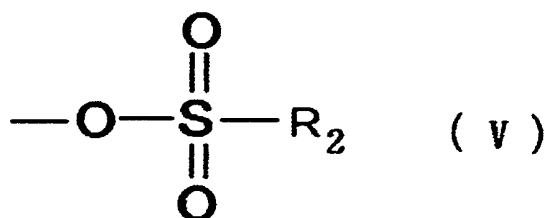
醇類的實例包括甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、第三丁醇、戊醇、己醇、三氟甲醇、3,3,3-三氟丙醇、五氟丙醇、環丙醇、環丁醇、環己醇、三甲基矽醇、三乙基矽醇、第三丁基二甲基矽醇及第三丁基二苯

矽醇。進一步實例包括以硫原子取代上述醇類之醚鍵中的氧原子所獲得的硫醇。

羧酸的實例包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、異戊酸、新戊酸、己酸、月桂酸、硬脂酸、三氟乙酸、3,3,3-三氟丙酸、五氟丙酸、環丙烷羧酸、環丁烷羧酸、環己烷羧酸、苯甲酸、對甲氧基苯甲酸及五氟苯甲酸。進一步實例包括以硫原子取代上述羧酸之醚鍵中的氧原子所獲得的硫代羧酸。

進行消去後，進一步以熱使上述碳酸鹽半酯類(或硫代碳酸鹽半酯類)分解，以形成相應的醇類(或硫醇)與二氧化碳或羰基硫。

上述經取代或未取代磺醯氧基係由例如以下通式(V)表示。



通式(V)中，由 R_2 表示之取代基的實例包括如上述與 Q_1 至 Q_6 相關的相同取代基。

具體實例包括經取代或未取代烷基、經取代或未取代烯基、經取代或未取代炔基、經取代或未取代烷氧基、經取代或未取代硫代烷氧基、經取代或未取代芳基、經取代或未取代雜芳基與氰基。

消除的成分 X-Y 的實例包括由裂解上述磺醯氧基的-O-或-S-鍵結位置，並以氫取代所得之產物的末端而獲得的磺酸及硫代磺酸。具體實例包括甲烷磺酸、乙烷磺酸、異丙基磺酸、三甲基乙醯磺酸、戊烷磺酸、己烷磺酸、甲苯磺酸、苯磺酸、三氟甲烷磺酸及 3,3,3-三氟丙烷磺酸。進一步實例包括以硫原子取代上述磺酸之醚鍵中的氧原子所獲得的硫代磺酸。

只要通式(III)及(V)中由 R_1 及 R_2 表示的取代基為上述者，則彼等並未特別限制。由溶劑溶解度與薄膜形成性觀點而言，係以所選擇的取代基可減少分子間作用力至一定程度且增大對溶劑的親和性為佳。同時，當取代基其消去前後的體積明顯改變時，會有經過消去反應再塗佈薄膜時產生不均勻之虞。因此，所使用之取代基其大小較佳儘可能小至一最大程度而保持適當的溶解度。每個 R_1 及 R_2 較佳進一步表示拉電子取代基(例如含鹵素烷

基及含氟基基團)，其中由於羰基氧係高度帶負電，故可使消去反應有效地進行(縱然其原因仍不明)。

如上所述，本發明含有離去取代基之化合物係含有對該含有離去取代基之化合物提供溶劑溶解度的離去溶劑可溶取代基。

本發明中術語「溶劑溶解度」係指當將添加有一化合物的溶劑在迴流(reflux)下加熱後冷卻至室溫時，該化合物顯示 0.05 質量%或 0.05 質量%以上的溶解度，較佳為 0.1 質量%或 0.1 質量%以上，更佳為 0.5 質量%或 0.5 質量%以上，特佳為 1.0 質量%或 1.0 質量%以上。

此處術語「溶劑不溶性(solvent insolubilization)」係指一化合物的溶劑溶解度減少一位數或一位數以上。具體上，將添加有該化合物的溶劑在迴流下加熱後冷卻至室溫時，較佳使溶劑溶解度由 0.05 質量%減至 0.005 質量%；更佳由 0.1 質量%減至 0.01 質量%；特佳由 0.5 質量%或 0.5 質量%以上至低於 0.05 質量%；特佳由 1.0 質量%或 1.0 質量%以上至低於 0.1 質量%。又，術語「溶劑不溶性」係指將添加有一化合物的溶劑在迴流下加熱後冷卻至室溫時，該化合物顯示出低於 0.01 質量%的溶解度，較佳為 0.005 質量%或 0.005 質量%以下，更佳為 0.001 質量%或 0.001 質量%以下。

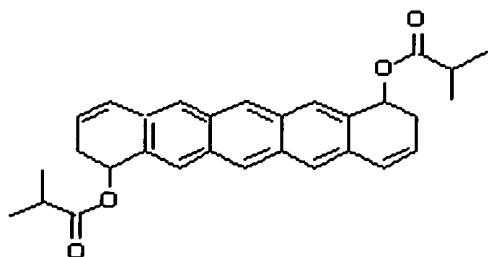
用於計量「溶劑溶解度」及「溶劑不溶性」的溶劑類型並未特別限制。實際所使用之溶劑可用於實際設定的溫度下，以測量溶劑溶解度。此外，可於 25°C 下使用四氫呋喃、甲苯、氯仿、甲醇或其他溶劑來計量溶劑溶解度。

需注意可使用於本發明中的溶劑不應被解釋為受限於此等溶劑。

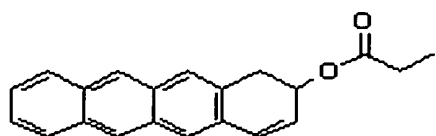
經由取代基 X 及 Y 的消去反應進行轉換的前後，即由通式(I)表示之含有離去取代基的化合物轉換成由通式(Ia)表示的化合物(此後可指「具體化合物」或「有機半導體化合物」)的前後，溶解度會大幅度地改變。由此，即使另一薄膜隨即形成於由該具體化合物製成的下層薄膜上時，該下層薄膜亦不會有被用於形成該另一薄膜的溶劑損傷之虞。因此，本發明化合物便有用於有機電子裝置(如有機薄膜電晶體、有機電致發光元件及有機太陽能電池)。

將示出以下化合物(示例化合物 1 至 42)作為本發明含有離去取代基之化合物的具體實例。本發明含有離去取代基之化合物不應被解釋為限定於

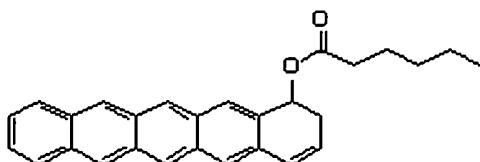
此。又可容易料知：根據離去取代基的立體結構，存有數種含有離去取代基之化合物的立體異構物，且以下化合物可為所述具有不同立體結構之立體異構物的混合物。



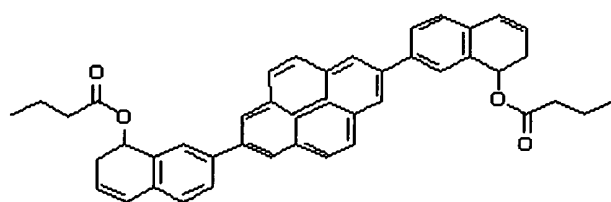
示例化合物 1



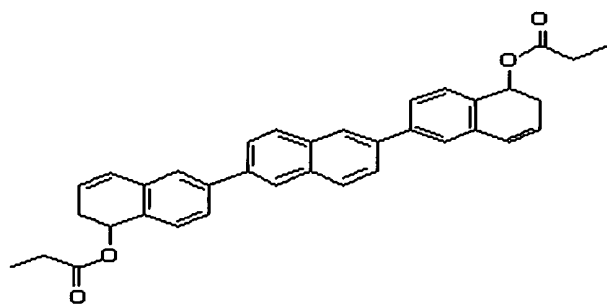
示例化合物 2



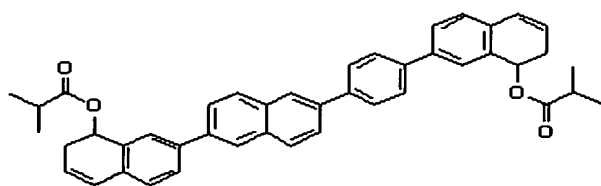
示例化合物 3



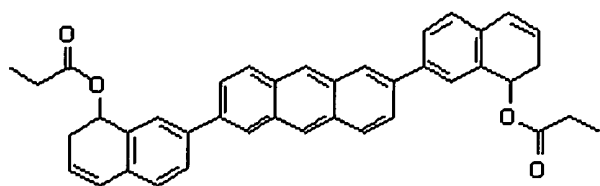
示例化合物 4



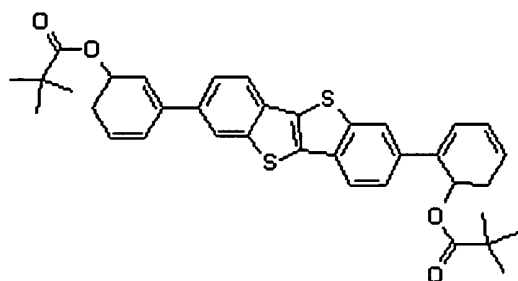
示例化合物 5



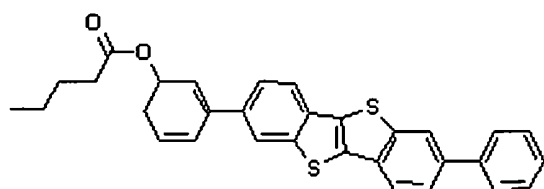
示例化合物 6



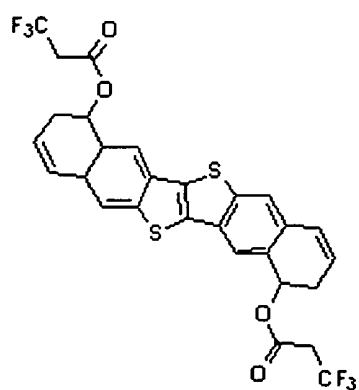
示例化合物 7



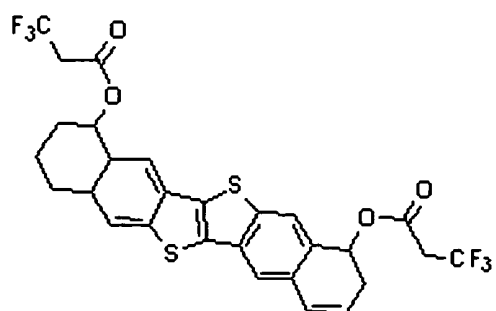
示例化合物 8



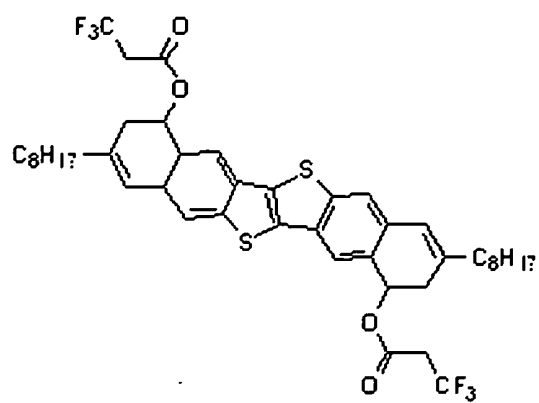
示例化合物 9



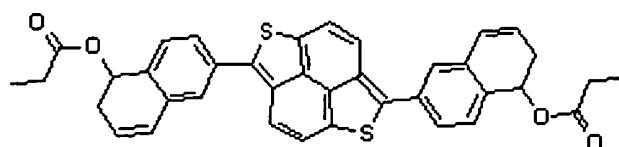
示例化合物 10



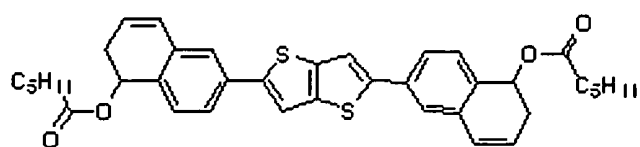
示例化合物 11



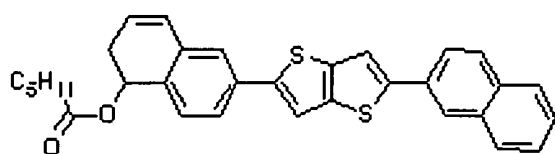
示例化合物 12



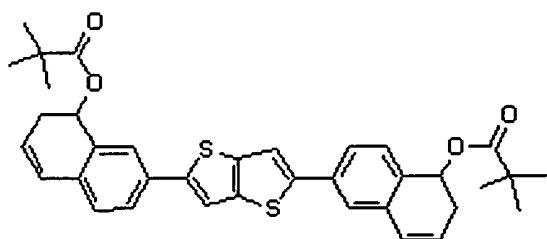
示例化合物 13



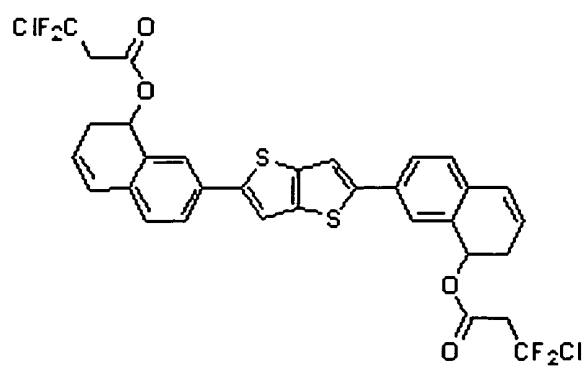
示例化合物 14



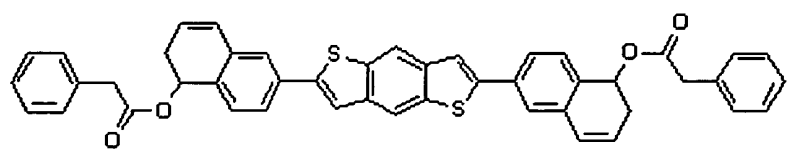
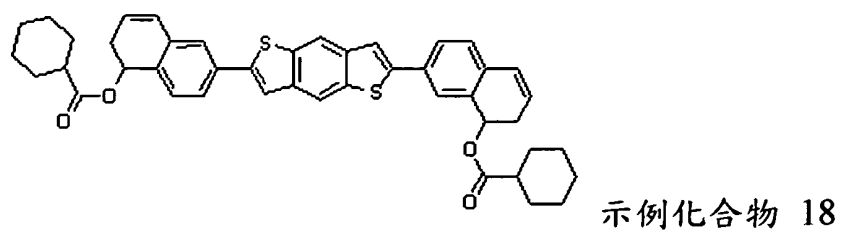
示例化合物 15



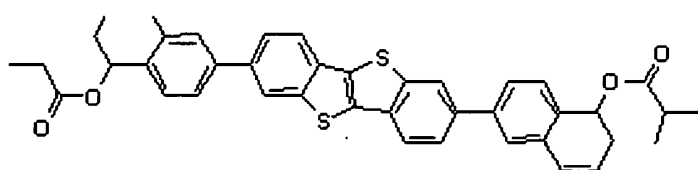
示例化合物 16



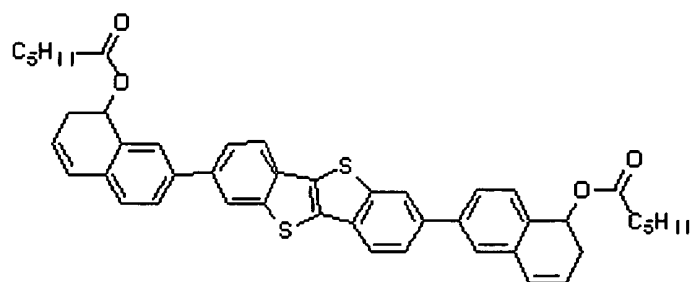
示例化合物 17



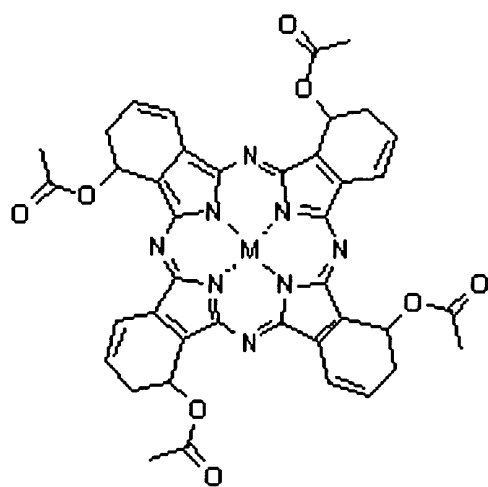
示例化合物 19



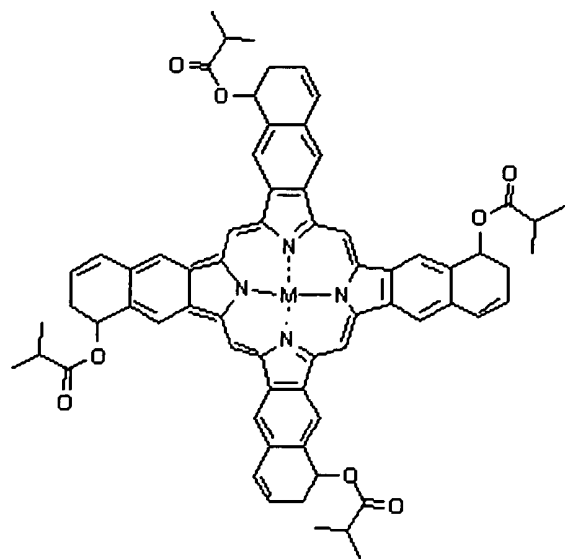
示例化合物 20



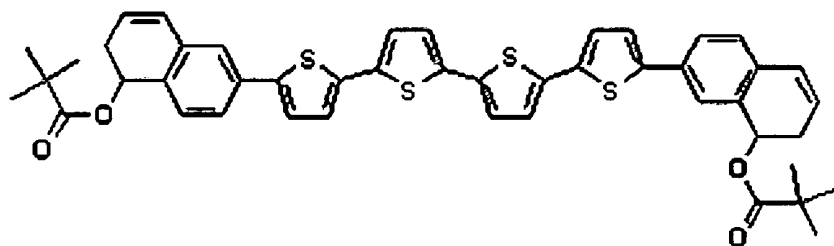
示例化合物 21

 $M = H_2$: 示例化合物 22

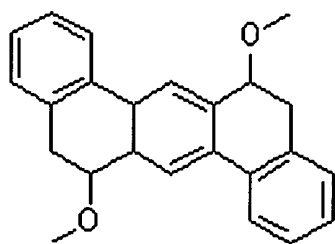
M = Cu : 示例化合物 23

M = H₂ : 示例化合物 24

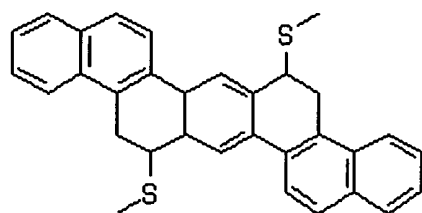
M = Cu : 示例化合物 25



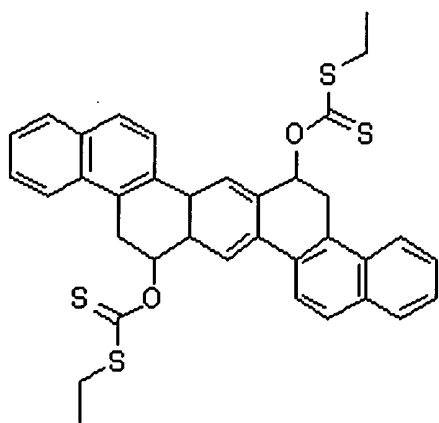
示例化合物 26



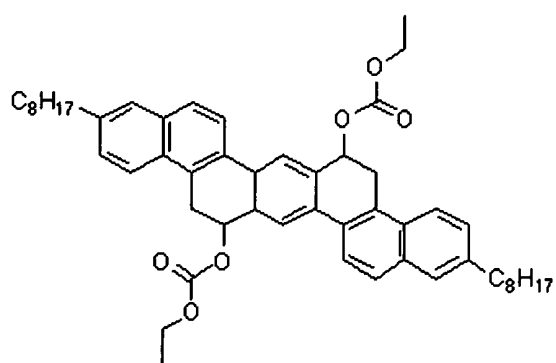
示例化合物 27



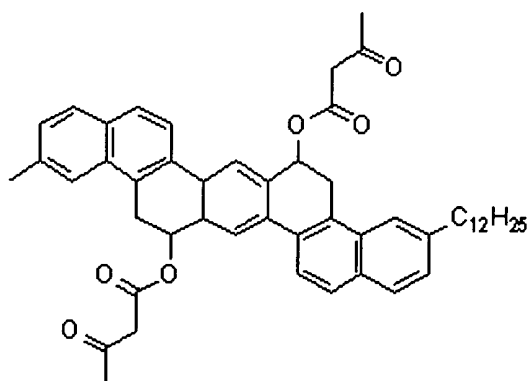
示例化合物 28



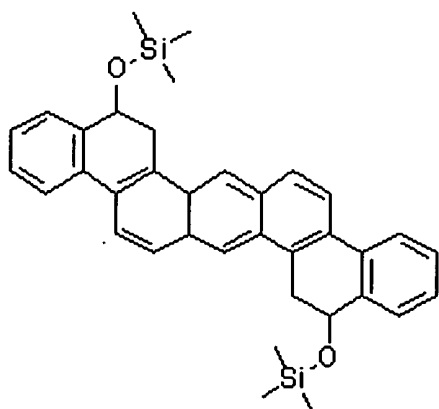
示例化合物 29



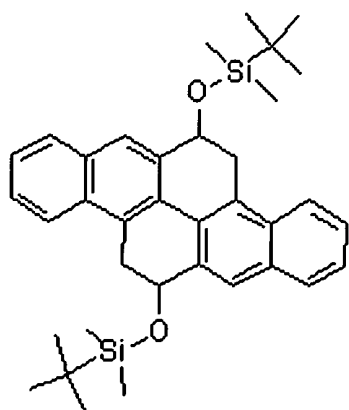
示例化合物 30



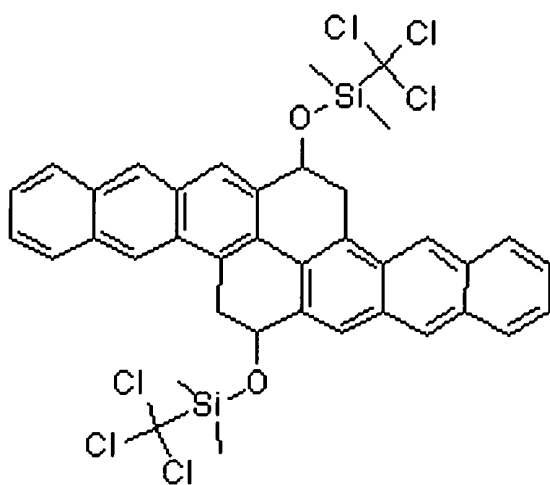
示例化合物 31



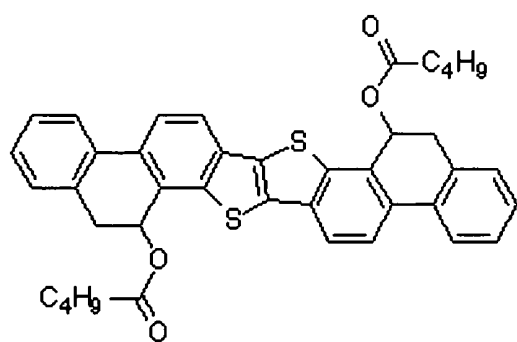
示例化合物 32



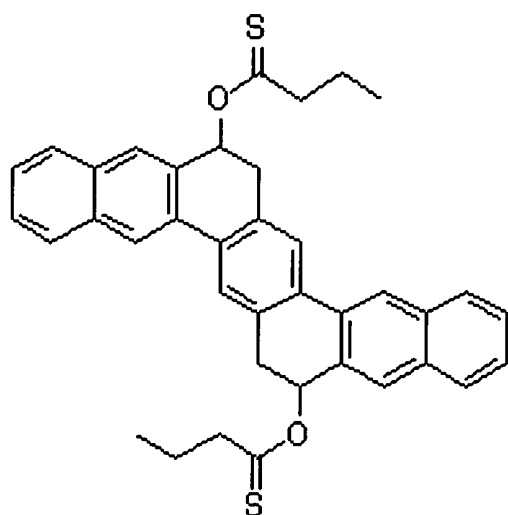
示例化合物 33



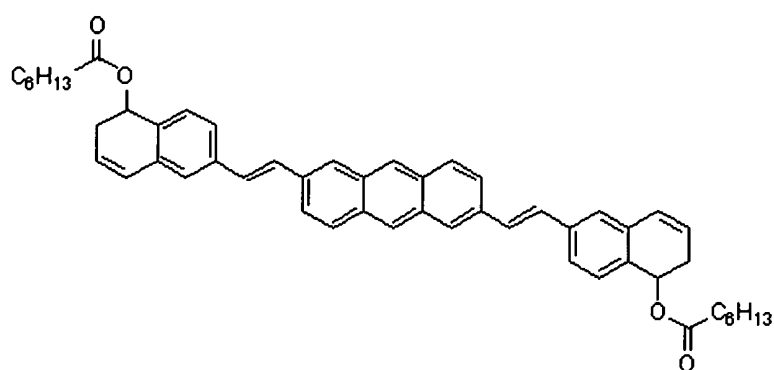
示例化合物 34



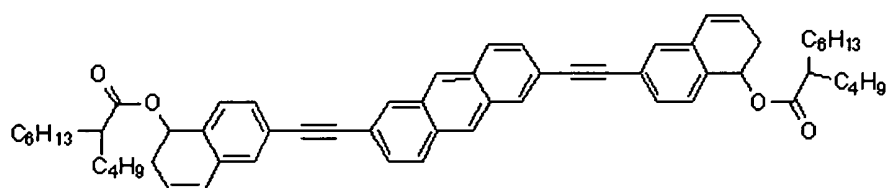
示例化合物 35



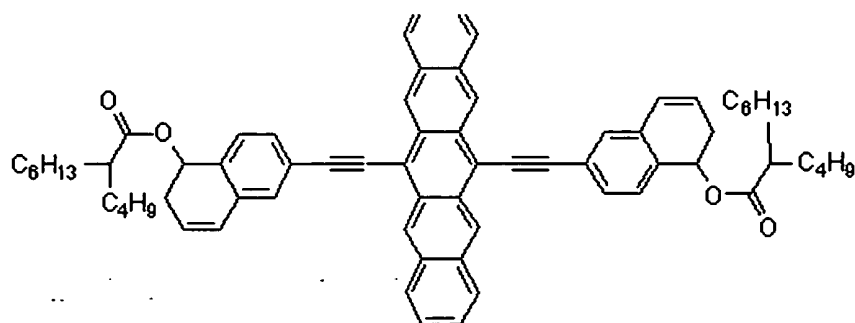
示例化合物 36



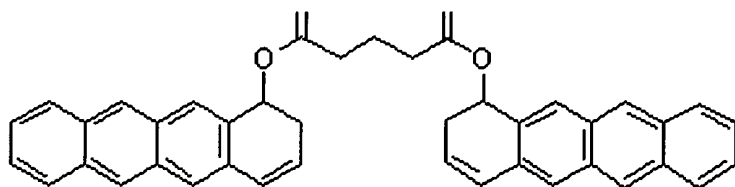
示例化合物 37



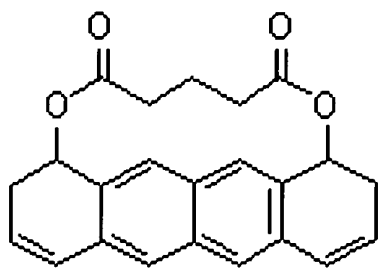
示例化合物 38



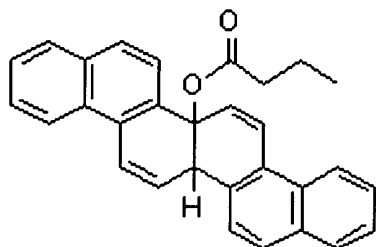
示例化合物 39



示例化合物 40



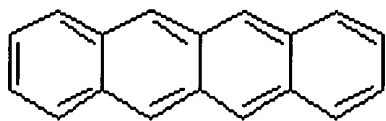
示例化合物 41



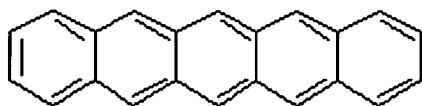
示例化合物 42

當施加能量(如熱)至上述含有離去取代基之化合物時(施加外部激源)時，便會發生下述消去反應，由此移除取代基 X 及 Y 而獲得具體化合物。

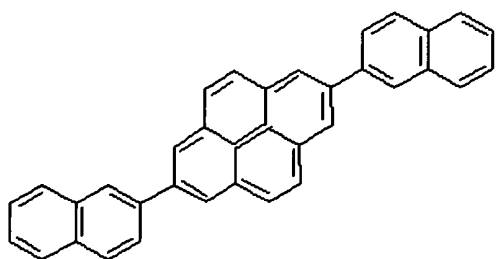
以下將示出由上述含有離去取代基之化合物獲得的示例具體化合物(具體化合物 1 至 29)。然而，本發明中具體化合物不應被解釋為受限於此。



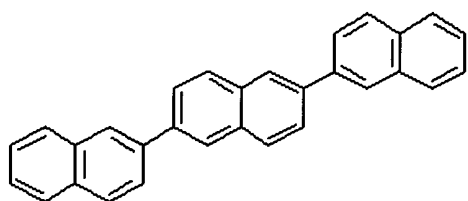
具體化合物 1



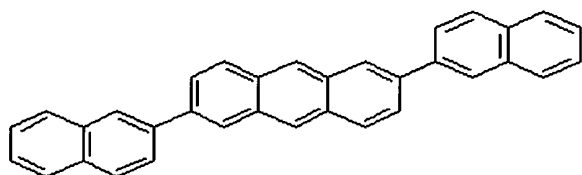
具體化合物 2



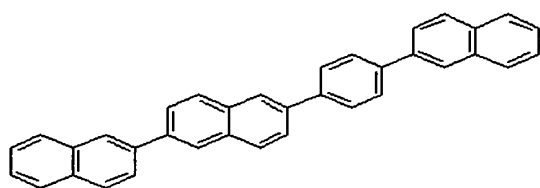
具體化合物 3



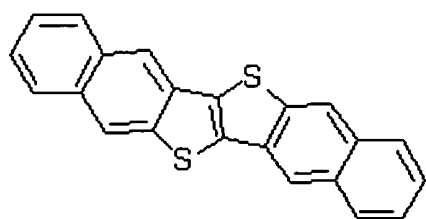
具體化合物 4



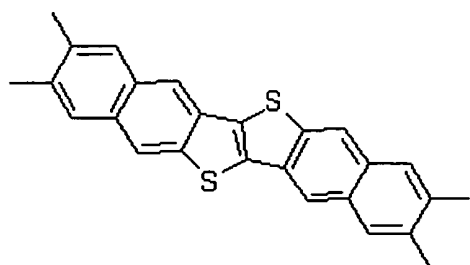
具體化合物 5



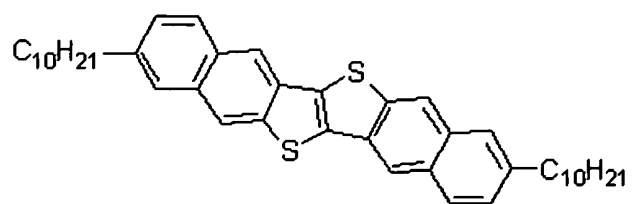
具體化合物 6



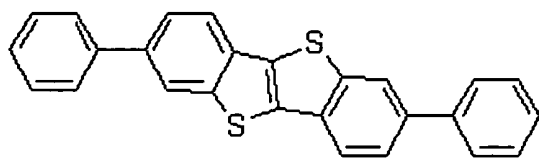
具體化合物 7



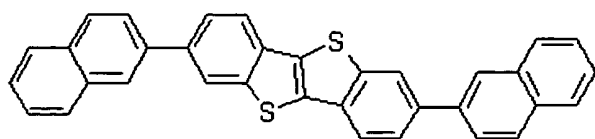
具體化合物 8



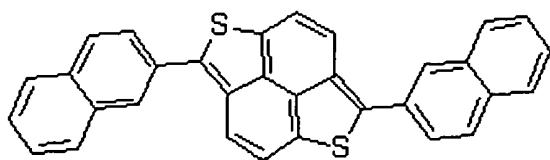
具體化合物 9



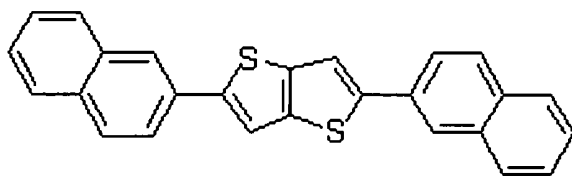
具體化合物 10



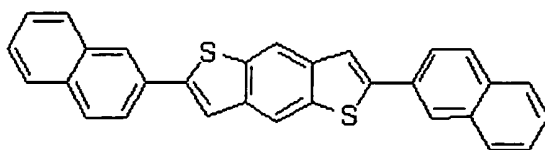
具體化合物 11



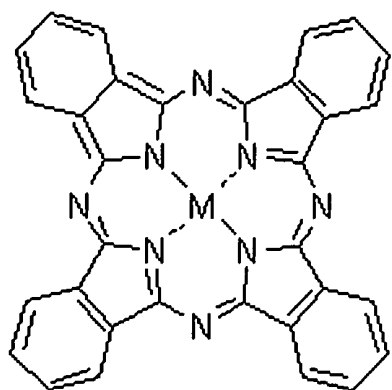
具體化合物 12



具體化合物 13

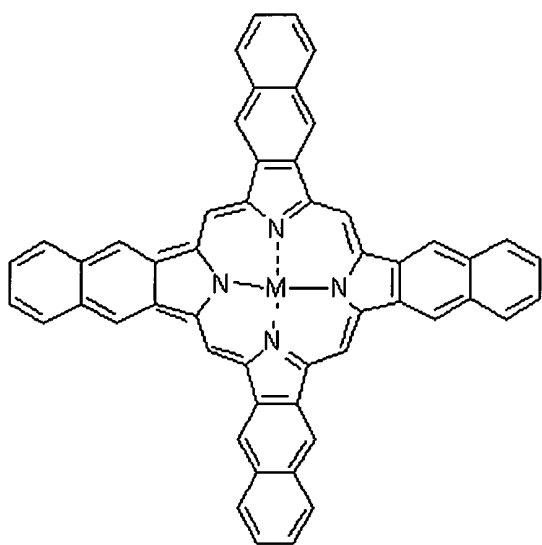


具體化合物 14



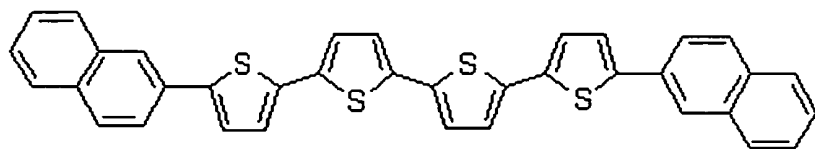
具體化合物 15 ($M = H_2$)

具體化合物 16 ($M = Cu$)

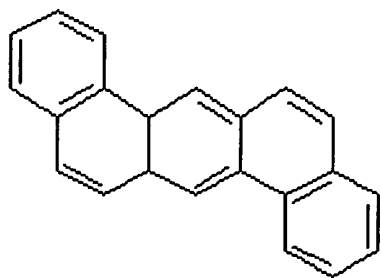


具體化合物 17 ($M = H_2$)

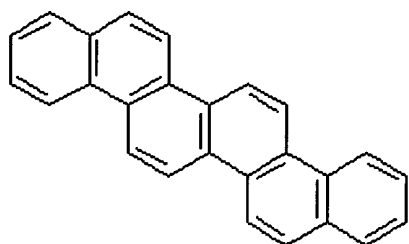
具體化合物 18 ($M = Cu$)



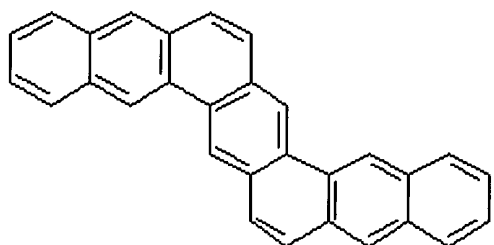
具體化合物 19



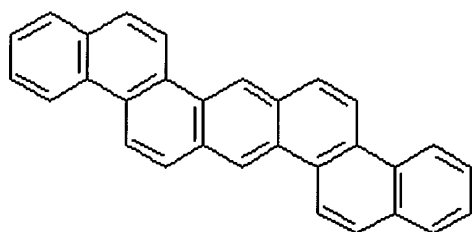
具體化合物 20



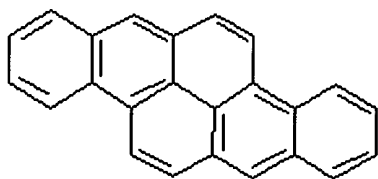
具體化合物 21



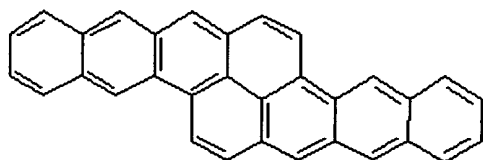
具體化合物 22



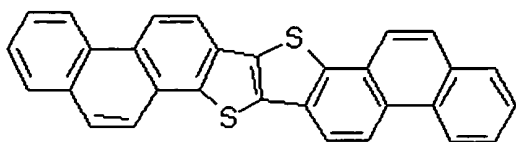
具體化合物 23



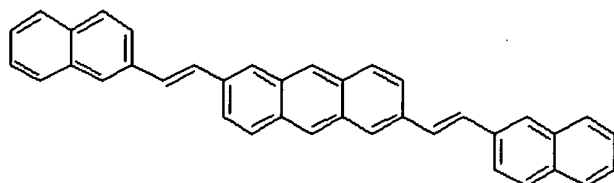
具體化合物 24



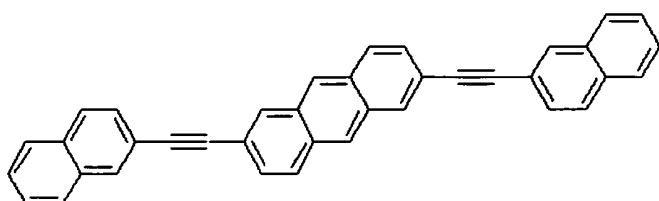
具體化合物 25



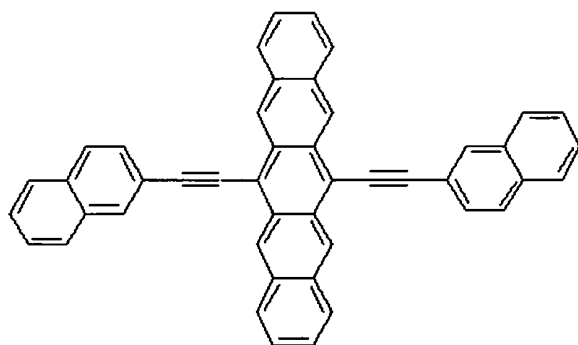
具體化合物 26



具體化合物 27



具體化合物 28



具體化合物 29

[2.由含有離去取代基之化合物的消去反應製造具體化合物的方法]

將具體敘述消去反應。

如上所述，藉由施加能量至由通式(I)表示之本發明含有離去取代基之化合物來將其轉換成由通式(Ia)表示的化合物(具體化合物)及由以下通式(II)表示的化合物(消除的成分)。

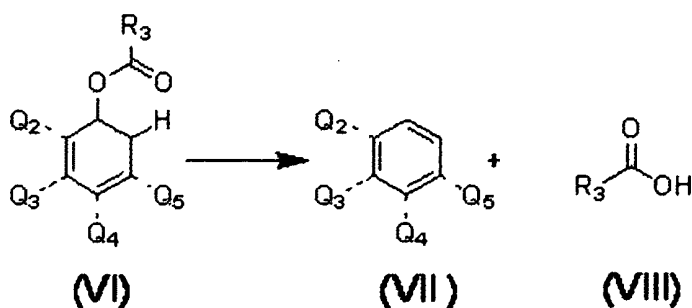
根據取代基的立體結構，存有數種由通式(I)表示之化合物的異構物。然而，此等異構物皆轉換成由通式(Ia)表示的具體化合物，以製造相同的消除的成分。

從通式(I)表示之化合物消去的基團 X 及 Y 定義為取代基，且由其形成之 X-Y 則定義為消除的成分。消除的成分可為固體，液體或氣體。以將消

除的成分移出系統外部的觀點而言，消除的成分在常溫下較佳為液體或氣體，特佳為氣體，或在進行消去反應的溫度下形成氣體的固體或液體。

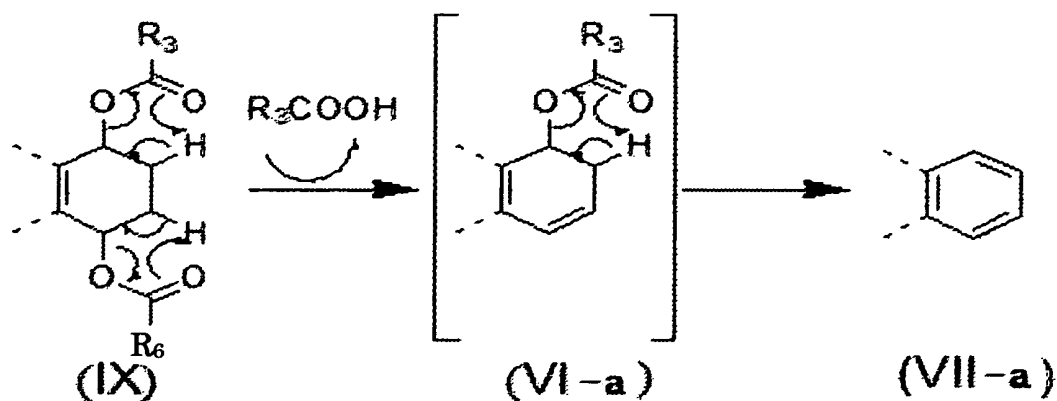
消除的成分的沸點在大氣壓力下(1,013 hPa)較佳為 500°C 或 500°C 以下。從將消除的成分移出系統外部之難易度、以及擬產生之 π 電子共軛化合物的分解與昇華溫度的觀點而言，沸點更佳為 400°C 或 400°C 以下，特佳為 300°C 或 300°C 以下。

如一實例，以下將敘述由通式(I)表示之化合物經由消去反應的轉換，其中 X 為經取代或未取代醯氧基且每個 Y、Q₁ 及 Q₆ 為氫原子。顯然本發明含有離去取代基之化合物經由消去反應的轉換不應被解釋為限於以下實例。



於上式中，由通式(VI)表示的環己二烯結構藉由施加能量(熱)轉換成由通式(VII)表示之含有苯環的具體化合物，由此移除充當消除的成分之由通式(VIII)表示之含有烷基鏈的羧酸。當加熱溫度超過羧酸的沸點時，羧酸便快速氣化。

從通式(VI)表示的化合物移除消除的成分的機制由以下反應式(簡圖)簡述。顯然在以下反應簡圖中，本發明中從環己二烯結構移除消除的成分的機制對應於通式(VI-a)至通式(VII-a)的轉換。為詳細說明，亦示出從環己烯(通式(IX))結構移除消除的成分的機制(mechanism)。下式中，每個 R₃ 及 R₆ 表示經取代或未取代烷基。



如以上反應式所示，由通式(VI-a)表示之環己二烯結構經由六元環結構的過渡狀態轉換成由通式(VII-a)表示的苯結構。於此過渡狀態中，β碳上的氫原子與羧基的氧原子進行1,5-位重排(1,5-位轉換, 1,5-transposed)而產生協同(concerted)消去反應，由此羧酸化合物便被移除。

包含具有兩個醯氧基之環己烷結構的化合物(通式(IX))的消去反應可認為係經由兩步驟進行。首先，係移除一羧酸而形成由通式(VI-a)表示的環己二烯結構。

於此步驟中，從通式(IX)表示之雙取代化合物移除一羧酸所需的活化能係充分大於從通式(VI-a)表示之單取代化合物移除一羧酸所需的活化能。因此，消去反應可順利地經由兩步驟進行而形成由(VII-a)表示之化合物。換言之，上述反應式中通式(VI-a)表示之單取代化合物並無法從反應系統分離。

即使根據取代基(如醯氧基及氫)的位置存有數種異構物時上述反應仍可進行，惟反應速率不同。

如上述反應式所示，由於活性單取代化合物之消去反應所需的能量低於由通式(IX)表示之環己烯結構之消去反應所需的能量，故以合成活性單取代化合物為佳。即，離去取代基能夠以低於傳統化合物的能量(外部激源)從本發明環己二烯結構中移除。

當取代基為醯氧基且取代基為醚基等時，皆可獲得離去取代基能於較低溫度下從上述環己二烯結構中移除的效果。醚基等由於要求高能量來進行傳統環己烯骨架中的消去反應，故不適合採用。惟在本發明之骨架中醚基係要求低能量來進行消去反應，而能夠與醯氧基相似地被採用。

於上述反應式中，由於β碳上的氫原子的移除與過渡為反應的第一步

驟，故氧原子吸引氫原子的力愈強，反應愈容易發生。氧原子吸引氫原子的力係例如根據位於醯氧基側邊之烷基鏈的類型，或透過以如氧般屬於相同 16 族（氧族）的硫屬(chalcogen)原子（如硫、硒、碲及鉍）取代氧原子而改變。

供進行消去反應所施加之能量的實例包括熱、光及電磁波。就反應性、產率及後處理而言，較佳為熱或光，特佳為熱。此外，在酸或鹼的存在下可施加前述能量。

一般而言，上述消去反應係與官能基的結構有關。然而，由反應速度與反應比例的觀點而言，消去反應的大多數情況須進行加熱。供進行消去反應的加熱方法的實例包括，但未限於：於支撐物上加熱的方法、於烘箱中加熱的方法、以微波照射的方法、使用雷射束將光轉換成熱來加熱的方法以及使用光熱轉換層的方法。

供進行消去反應的加熱溫度可為室溫(25°C 左右)至 500°C。對於溫度下限考量到材料的熱穩定性及消除的成分的沸點，對於溫度上限則考量到能量效率、未轉換分子的存在百分比及轉換後化合物的昇華與分解，則該溫度較佳為 40°C 至 500°C。再考量到合成過程中含有離去基之化合物的穩定度，則溫度更佳為 60°C 至 500°C，且特佳為 80°C 至 400°C。

就加熱時間而言，溫度愈高反應時間愈短；溫度愈低則消去反應所需的時間愈長。加熱時間係與反應性及含有離去取代基之化合物的量有關，一般為 0.5 分鐘至 120 分鐘，較佳為 1 分鐘至 60 分鐘，且特佳為 1 分鐘至 30 分鐘。

在將光用作外部激源的情形下，可使用例如紅外線燈或由化合物吸收之波長的光的輻射(例如暴露於波長 405 nm 或 405 nm 以下的光)。此時，可使用半導體雷射。半導體雷射束的實例包括近紅外線區域雷射束(一般為波長 780 nm 左右的雷射束)、可見光雷射束(一般為波長範圍 630 nm 至 680 nm 的雷射束)及波長 390 nm 至 440 nm。特佳的雷射束為具有波長範圍 390 nm 至 440 nm 的雷射束，且較佳使用具有雷射發射波長 440 nm 或 440 nm 以下的半導體雷射束。半導體雷射束當中，較佳光源的實例包括具有發射波長區域 390 nm 至 440 nm 的藍紫色半導體雷射(更佳為 390 nm 至 415 nm)、以及具有中心發射波長 425nm 的藍紫色 SHG 雷射束，其藉由使用光學波導元

件而轉換成具有中心發射波長 850nm 之紅外線半導體雷射束的一半波長。

在離去取代基的消去反應中，酸或鹼係充當觸媒而使得轉換(過程)可於較低溫下進行。使用酸或鹼的方法並未特別限定。該方法的實例包括可將酸或鹼直接加入含有離去取代基之化合物中的方法；將酸或鹼溶於任何溶劑中來形成溶液，並將溶液加入含有離去取代基之化合物中的方法；在經氣化的酸或鹼中將含有離去取代基之化合物加熱的方法；以及使用光酸產生劑與光鹼產生劑並照射光，以在反應系統中獲得酸或鹼的方法。

酸的實例包括，但未限於氫氯酸、硝酸、硫酸、乙酸、三氟乙酸、三氟甲磺酸、3,3,3-三氟丙酸、甲酸、磷酸及 2-丁基辛酸。

光酸產生劑的實例包括離子光酸產生劑，如硫鎗鹽(sulfonium salt)與碘鎗鹽(iodonium salt)；以及非離子光酸產生劑，如亞胺磺酸鹽、肟磺酸鹽(oxime sulfonate)、二磺基二偶氮甲烷與硝基苯磺酸鹽。

鹼的實例包括，但未限於氫化物，如氫化鈉、氫化鉀；碳酸鹽，如碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸鉀；胺類，如三乙胺、吡啶；以及脒類，如二氮雜雙環十一烯、二氮雜雙環壬烯。

光鹼產生劑的實例包括胺甲酸酯、醯基脒及銨鹽。

從反應後將酸或鹼移出系統外的難易度觀點而言，消去反應較佳在揮發性酸或鹼中進行。

無論觸媒存在與否，消去反應均可於大氣環境下進行。消去反應較佳於鈍氣環境(如氮或氬)或低壓下進行，以減少任何副反應如氧化或水氣的影響，並促使消除的成分被移出至系統外部。

除使下述醇類與羧酸氯或羧酸酐反應，或經由鹵素原子與銀羧酸鹽/羧酸四級銨鹽之間的交換反應來獲得羧酸鹽的方法之外，形成離去取代基的方法的實例包括，但未限於使光氣與醇類反應來獲得碳酸鹽酯的方法；將二硫化碳添加於醇類中，並使烷基碘與其反應來獲得黃原酸鹽酯的方法；使三級胺與過氧化氫/羧酸反應來獲得胺類氧化物的方法；以及使鄰氯硝基苯(ortho selenocyano nitrobenzene)與醇類反應來獲得氧化硒的方法。

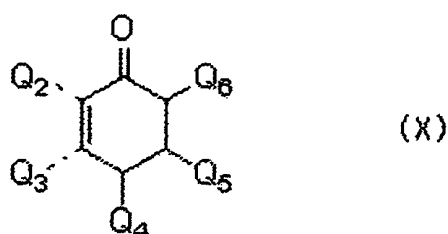
[3.用於製造含有離去取代基之化合物的方法]

如上所述，本發明含有離去取代基之化合物具有環己二烯骨架及離去取代基。

環己二烯骨架及離去取代基之結構於立體上較為巨大而未呈剛性，故其結晶性差。因此，具此種結構的分子其溶解度方面較佳，且當供給含有離去取代基之化合物的溶液時，具有容易獲得具低結晶性之薄膜(或非晶膜)的特性。

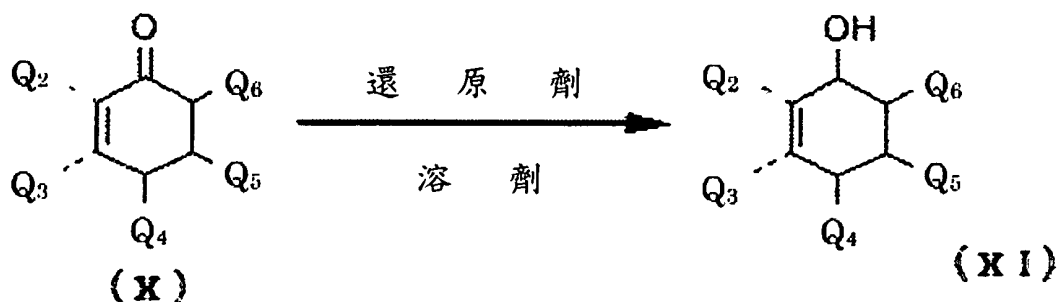
以下將詳述一用於形成環己二烯骨架、醚基與醯氧基的示例方法。

環己二烯骨架上的醚基與醯氧基可衍生自具有環己烯-1-酮骨架之由以下通式(X)表示的化合物。以下通式(X)表示的化合物可由習知方式製造並用作起始材料。考量到本發明中消去反應的形式，以下通式(X)表示的化合物較佳在相鄰於酮基的 2-位上具有一個或一個以上氫原子。



於式(X)中， Q_2 至 Q_6 具有與通式(I)中所定義者相同的意義。

其次，如反應式所示，使用還原劑將位於由通式(X)表示之化合物的 1-位的酮基還原成醇，從而形成由通式(XI)表示的化合物。



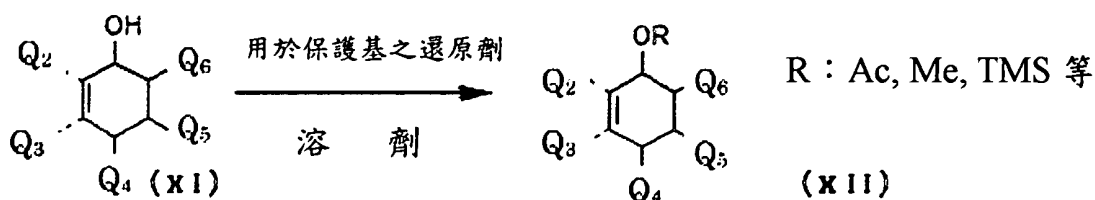
於式(X)與(XI)中， Q_2 至 Q_6 具有與通式(I)中所定義者相同的意義。

用於還原反應的方法為例如使用還原劑如硼氫化鈉或氫化鋰鋁的氫化還原；或使用氫與金屬催化劑如鎳、銅、鈦、鉑或鈀的催化還原。考量到官能基的選擇性或反應的難易度，則較佳為氫化還原。

用於還原反應的溶劑可為各種有機溶劑。由反應速率觀點而言特佳為醇類如甲醇及乙醇。

反應溫度一般係接近 0°C 。視反應性而定，反應溫度可為室溫至所使用之溶劑的迴流溫度。

次之，如以下反應式所示將經由上述反應所得之由通式(XI)表示的化合物轉換成由通式(XII)表示的化合物，由此醇類化合物的 OH 基便受到保護。可採用之保護基並未特別限制，其實例包括乙醯基、甲基、三甲基矽烷基及苯甲基。此外，由於（下述）後續步驟的反應條件為鹼性條件，故較佳使用可於鹼性條件下移除的保護基，由此即可減少步驟數。



於式(XI)與(XII)中， Q_2 至 Q_6 具有與通式(I)中所定義者相同的意義，且 R 表示 OH 基的保護基。

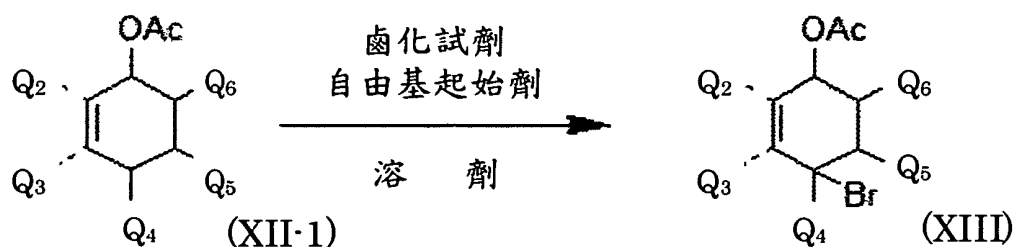
OH 基的保護基的實例包括乙醯基、甲基、三甲基矽烷基及苯甲基。

於下述通式中，將敘述使用可於鹼性條件下移除之保護基的一實例。

在鹼的存在下使由通式(XII)表示的化合物與 1 當量羧酸酐(如乙酸酐)反應來形成羧酸酯(XII-1)。可較佳使用的鹼為三級胺如吡啶或三乙胺。使用過量的鹼作為溶劑。

除上述以外，溶劑可為各種惰性有機溶劑如二氯甲烷及四氫呋喃。

接著，如下述反應式所示，以 1 當量鹵化劑於 4-位對經由上述反應所得之由通式(XII-1)表示的化合物進行選擇性鹵化反應來形成由通式(XIII)表示的化合物。



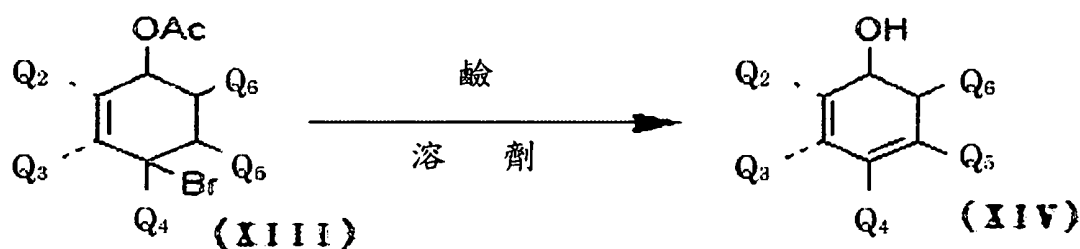
於式(XII-1)與(XIII)中， Q_2 至 Q_6 具有與通式(I)中所定義者相同的意義，且 Ac 表示乙醯基。

上述反應式中，考量到後續步驟中的反應性，則導入至 4-位的鹵素原子較佳為碘原子、溴原子或氯原子，特佳為溴原子。溴化劑的實例包括 N-溴代琥珀醯亞胺、N-碘代琥珀醯亞胺及 N-氯代琥珀醯亞胺。溴化反應較佳

在自由基起始劑(例如偶氮二異丁腈或過氧化苯)的存在下與溴化劑組合來進行。雖無需使用溶劑，但可使用各種溶劑，特佳使用苯與四氯化碳。反應溫度可為室溫至所使用之溶劑的迴流溫度。

於此步驟中，根據反應條件可能有數種立體異構物。具體而言，根據羧酸酯及連結於環己烯結構之溴基的立體組態(steric configuration)，可獲得任何比例的消旋混合物(racemic mixture)與內消旋型(meso-form)化合物。雖無需將其等分離，惟其等可經由例如再結晶或使用光學活性靜相的層析法來分離。

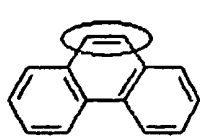
隨後，如以下反應式所示，使經由上述反應所獲得之通式(XIII)表示的化合物進行使用鹼來消去溴基的雙鍵形成反應(bond formation)，同時經由去保護轉換成羥基而形成由通式(XIV)表示的化合物。



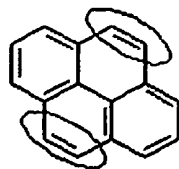
於式(XIII)與(XIV)中，Ac 表示乙酰基。

於上述反應式中，該鹼可為例如甲醇鈉、乙醇鈉、氫氧化鈉或氫氧化鉀。由於羥基之保護基的移除可與雙鍵形成反應同時進行，故特佳為強鹼。所使用之溶劑並未特別限定，惟由反應性觀點而言較佳為醇類溶劑，如甲醇與乙醇。

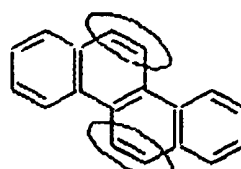
考量到上述醇類化合物的合成，可對具有活性 K 區(K region，以下結構式中所圈選者)的多環芳香化合物採用可替代之方法。具體上羥基可較為容易地被導入該活性區域中，以便由離去基取代之。多環芳香化合物的實例包括菲、芘、屈(1,2-苯並菲)、苯並芘、芘(picene)及苯並芘。



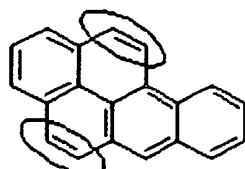
菲



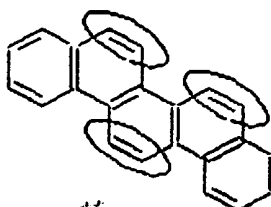
蒽



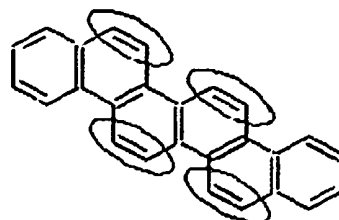
屈(1,2-苯並菲)



苯並蒽



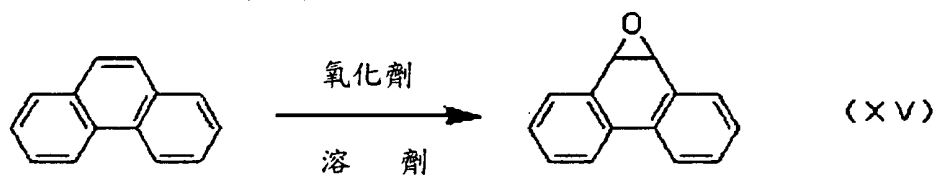
苊



苯並苊

以下將敘述導入羥基至具有由通式(XIV)表示之結構的菲的 K 區的過程，其中兩苯環係與環己二烯結構稠合於(Q₂、Q₃)及(Q₄、Q₅)。

首先，如以下反應式所示，以氧化劑對菲的 K 區(9-位及 10-位)進行環氧化反應以形成由通式(XV)表示的環氧衍生物。



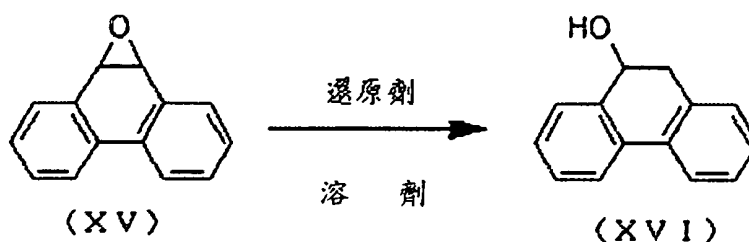
K 區的環氧化反應可用有機或無機過氧化物，如間過氧苯甲酸、過氧化氫、過氧乙酸、過硫酸氫鉀、二甲基過氧化酮及次氯酸鈉水溶液來進行，且其等為用於環氧化反應的習知氧化劑。此等中，從易於處理的觀點而言較佳為間-過氧苯甲酸、過氧化氫及次氯酸鈉水溶液。

所使用之溶劑只要可充分將化合物溶解且未與氧化劑氧化，則並未特別予以限定。其實例包括二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、苯及水，特佳為二氯甲烷、氯仿及水。

又，將所述次氯酸鈉水溶液用作氧化劑時，較佳使該化合物溶於有機相中，其中該反應係於相轉移觸媒(即兩相系統)的存在下進行。相轉移觸媒可為表面活性劑，其實例包括主要含有四級銨鹽或銻鹽的表面活性劑。

反應溫度一般接近 0°C。視反應性而定，反應溫度可為室溫至所使用之溶劑的迴流溫度。

首先，如以下反應式所示，由通式(XV)表示的環氧衍生物利用還原劑還原以形成由通式(XVI)表示之欲探討的醇類化合物。

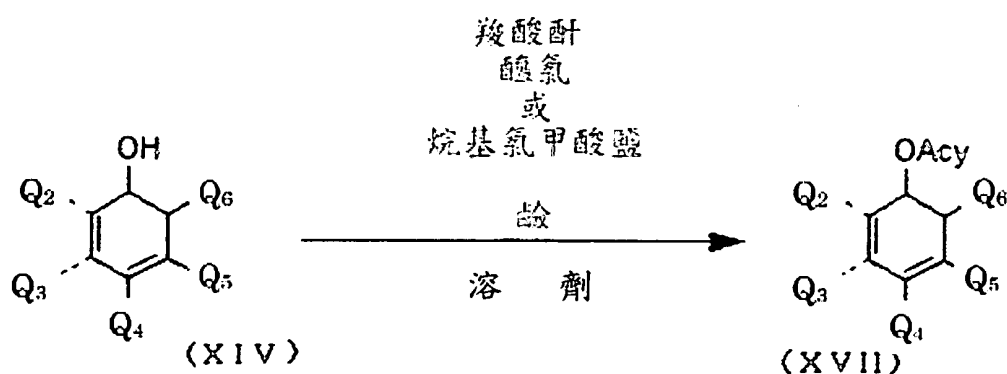


用於還原反應的方法為例如使用還原劑如硼氫化鈉、氫化鋰鋁(LAH)或氫化二異丁基鋁(DIBAL)的氫化還原；或使用氫與金屬催化劑如鎳、銅、鈦、鉑或鈾的催化還原。考量到官能基的選擇性或反應的難易度，則較佳為氫化還原。氫化還原劑中，較強的還原劑較佳用於環氧還原，其實例包括氫化鋰鋁(LAH)或氫化二異丁基鋁(DIBAL)。

用於還原反應的溶劑可為各種有機溶劑。惟，所使用之溶劑不應與還原劑反應。特佳為醚類溶劑，其實例包括二乙醚、四氫呋喃、二甲氧基乙烷及二噁烷。

反應溫度一般係接近 0°C。視反應性而定，反應溫度可為室溫至所使用之溶劑的迴流溫度。

隨後，如以下反應式所示，以鹼及羧酸酐、羧酸氯化物或羧酸鹽半酯(如烷基氯甲酸酯)對經由上述反應所得之由通式(XIV)表示的化合物(醇類化合物)進行處理，以形成由通式(XVII)表示的化合物(即 1-位經醯氧基化的目標化合物)。



於式(XIV)與(XVII)中，Q₂至Q₆具有與通式(I)中所定義者相同的意義，且 Acy 表示醯基。

羧酸酐、羧酸氯化物或羧酸鹽半酯(如烷基氯甲酸酯)的實例包括衍生自羧酸(如乙酸、丁酸、戊酸、丙酸、新戊酸、己酸、硬脂酸、三氟乙酸、3,3,3-三氟丙酸)者。以上反應式中，鹼可為例如吡啶、三乙胺、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鉀或氫化鈉。於醯化反應中，若反應過程中所產生的氫氯酸可被捕捉則無需使用強鹼。所使用之溶劑可為各種有機溶劑如吡啶、三乙胺(亦充當鹼)、二氯甲烷、四氫呋喃及甲苯。從反應速率及避免副反應觀點而言，於使用前儘可能將溶劑除水為佳。

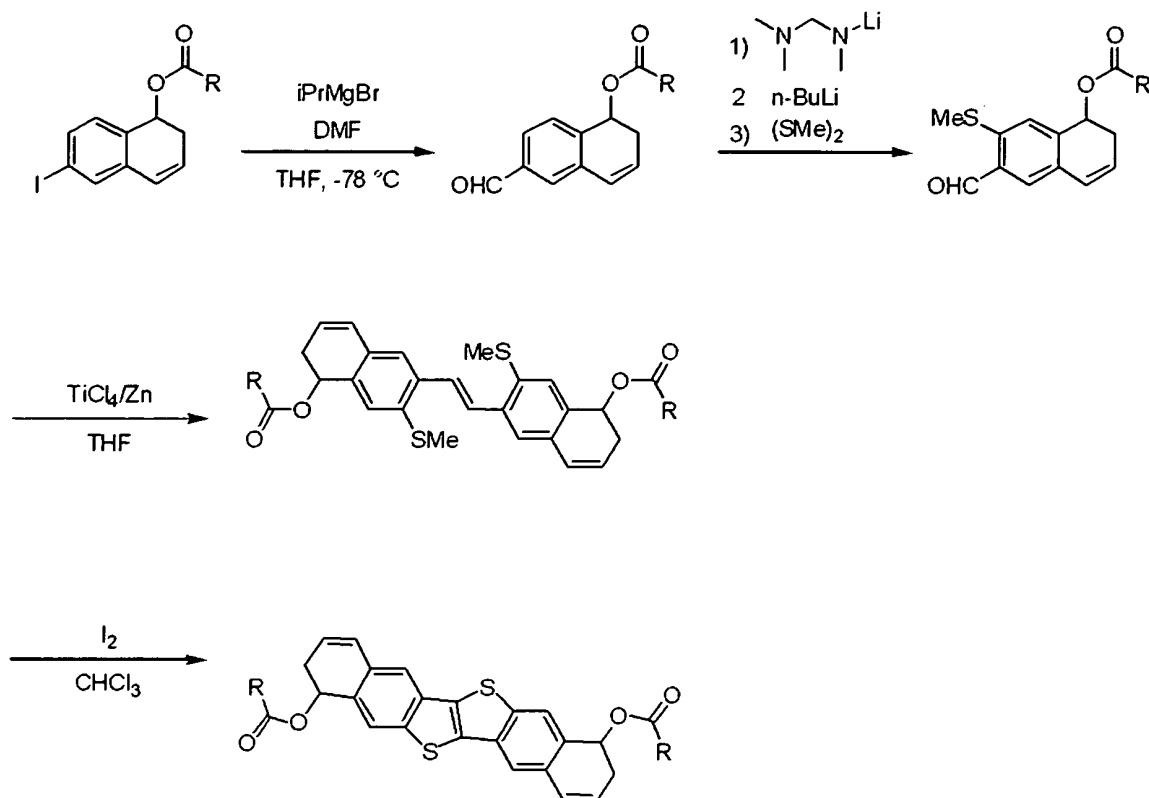
反應溫度可為室溫至所使用之溶劑的迴流溫度。為避免副反應如消去反應，該反應溫度較佳為 50°C 或 50°C 以下，特佳為室溫(25°C 附近)或室溫以下。

顯然在上述步驟中使用烷基鹵化物、烷基矽烷鹵化物或磺酸衍生物來取代羧酸衍生物時，具烷基醚基、矽烷基醚基或磺醯氧基的骨架可輕易地使用已知方法來形成。

顯然使用烷基鹵化物或烷基矽烷鹵化物時，比起使用弱鹼(如三乙胺或吡啶)，使用強鹼(如氫化鈉、氫氧化鈉或碳酸鉀)較佳。

根據上述反應式所合成的可溶取代基可用以製造含有離去取代基之化合物(環稠合化合物；如使用各種習知方法並經由環稠合之由通式(V)表示的化合物)。有機半導體前驅體化合物如雜並苯的製造可根據例如 J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, pp. 2224-2225. 中所述的方法來進行。

以下將詳述其反應式(簡圖)。



用於上述反應式之充當起始材料的 1-醯氧基-6-碘-1,2-二氫萘可根據本發明的合成例來合成。

如第一步驟，格里納交換反應(Grignard exchange reaction)係在碘原子與格里納試劑之間進行。緣於低反應溫度與碘的高反應性，格里納交換反應便選擇性地發生而製得格里納試劑。對格里納試劑添加甲醯化試劑(如二甲基甲醯胺或嗎福林)來進行甲醯化作用。

第二步驟為甲醯基的鄰位鋰化反應。同時添加的胺與鋰係與甲醯基形成一錯合物，故其鄰位(1,2-二氫萘的 7-位)便在未損及其他官能基的情況下選擇性地被鋰化。再對經鋰化之甲醯基添加二甲硫來形成 SMe 基。

其後，在第三步驟中使甲醯基經由 McMurry 耦聯反應(coupling reaction)，該反應係於鋅與四氯化鈦的存在下進行。因此甲醯基便耦聯形成烯烴結構。

於最終步驟中，係與碘進行閉環反應。碘係附接於雙鍵部分上，並與 SMe 基反應而以 MeI 的形式消去，由此便形成兩個噻吩環。藉此，即可獲得所要的環稠合化合物。

五並苯係根據 J. Am. Chem. Soc., 129, 2007, pp. 15752. 中所述的方法進行環稠合作用。若為酞菁素時，則環形成反應可根據「酞菁素之化性與功

能」, Hirofusa Shirai, Nagao Kobayashi, 1997, (IPC) pp. 1~62, 以及「酞菁素:作為功能性染料」, Ryo Hirohashi, Keiichi Sakamoto, Eiko Okumura, 2004 (IPC) pp. 29~77 來進行。卟啉則是根據 JP-A No. 2009-105336 中所述的方法進行環稠合作用。

本發明含有離去取代基之化合物係由用於耦聯反應的已知方法, 經由共價鍵與提供溶劑可溶性的取代基的其他骨架(亦指「溶劑可溶取代基」)(以下通式中的 B)鍵結。已知耦聯反應的實例包括 Suzuki 耦聯反應、Stille 耦聯反應、Kumada 耦聯反應、Negishi 耦聯反應、Hiyama 耦聯反應、Sonogashira 反應、Heck 反應及 Wittig 反應。

此等當中, 以中間體的衍生難易度、反應性與產率方面而言較佳為 Suzuki 耦聯反應及 Stille 耦聯反應。為形成碳—碳雙鍵, 除上述反應外又較佳為 Heck 反應及 Wittig 反應, 而為形成碳—碳叁鍵, 除上述反應外則較佳為 Sonogashira 反應。

此後將敘述由 Suzuki 耦聯反應及 Stille 耦聯反應形成碳—碳雙鍵的實施例。

於由通式(XVIII)及(XIX)表示的化合物中, 反應係使用鹵化產物與三氟甲烷磺酸鹽產物的組合、或硼酸衍生物與有機錫衍生物的組合來進行。然而, 當由通式(XVIII)及(XIX)表示的化合物皆為鹵化產物與甲烷磺酸鹽產物或硼酸衍生物與有機錫衍生物時便不會發生耦聯反應, 而將此類情形予以排除。

以上混合物中, 僅於 Suzuki 耦聯反應時進一步添加鹼, 並使混合物在鈀觸媒的存在下反應。



於通式(XVIII)中, Ar 係如上述般表示芳基或雜芳基; D 表示鹵素原子(氯原子、溴原子、碘原子)、三氟甲烷磺酸基(trifluoromethanesulfonyl)、硼酸或其酯, 或者有機錫官能基; 及 l 表示 1 或 1 以上的整數。



於通式(XIX)中, B 如上述般表示溶劑可溶取代基; C 表示鹵素原子(氯原子、溴原子、碘原子)、三氟甲烷磺酸基(trifluoromethanesulfonyl)、硼酸

或其酯，或者有機錫官能基；及 k 表示 1 或 1 以上的整數。

藉由 Suzuki 耦聯反應、Stille 耦聯反應的合成方法中，在通式(XVI)及(XVII)的鹵化產物或甲烷磺酸鹽產物、碘產物、溴產物當中，由反應性觀點而言較佳為甲烷磺酸鹽產物。

就通式(XVIII)及(XIX)中的有機錫官能基，可使用具有烷基錫基團的衍生物，如 SnMe_3 基或 SnBu_3 基。該衍生物可容易地以下述方式獲得：使用有機金屬試劑（如正丁基鋰），以鋰或格里納試劑取代位於目標位置的氫或鹵素原子，再使用三甲基氯化錫或三丁基氯化錫來消去。

就硼酸衍生物，除硼酸外還可使用硼酸酯衍生物。硼酸酯衍生物係使用具熱穩定性且容易在空氣中處理的雙(頻哪醇)二硼並由鹵化衍生物來合成，或以二醇類(如頻哪醇)保護硼酸來合成。

如上所述，取代基 D 或取代基 C 可為鹵素與甲烷磺酸鹽產物、或硼酸衍生物與有機錫衍生物。由二次反應的衍生化及還原性之難易度的觀點而言，係以取代基 D 為硼酸衍生物與有機錫衍生物為佳。

對於 Stille 耦聯反應並不需要反應鹼，而對於 Suzuki 耦聯反應則需要反應鹼，且較弱的鹼如 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 係有助於提高產率。當立體障礙對反應造成影響時，強鹼如 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 K_3PO_4 或 NaOH 則係有效的。此外，亦可將苛性鉀（氫氧化鉀）及金屬烷氧化物如第三丁醇鉀、第三丁醇鈉、第三丁醇鋰、2-甲基-2-丁醇鉀、2-甲基-2-丁醇鈉、甲醇鈉、乙醇鈉、乙醇鉀及甲醇鉀用作鹼。再者，亦可使用有機鹼如三乙胺。

鈀觸媒的實例包括溴化鈀、氯化鈀、碘化鈀、氟化鈀、乙酸鈀、三氟乙酸鈀、乙醯丙酮鈀 $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ 、雙(三苯基膦)二乙酸鈀 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 、四(三苯基膦)鈀 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 、雙(乙腈)二氯鈀 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ 、雙(苯甲腈)二氯鈀 $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ 、[1,2-雙(二苯基膦基)乙烷]二氯鈀 $[\text{Pd}(\text{dppe})\text{Cl}_2]$ 、[1,1-雙(二苯基膦基)二茂鐵]二氯鈀 $[\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$ 、雙(三環己基膦)二氯鈀 $[\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\text{Cl}_2]$ 、雙(三苯基膦)二氯鈀 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ 、三(二亞苯甲基丙酮)二鈀 $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ 及雙(二亞苯甲基丙酮)鈀 $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ 。此等當中較佳為膦觸媒如四(三苯基膦)鈀 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 、[1,2-雙(二苯基膦基)乙烷]二氯鈀 $[\text{Pd}(\text{dppe})\text{Cl}_2]$ 、雙(三苯基膦)二氯鈀 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ 。

除上述鈀觸媒以外，亦可採用使鈀錯合物與配基在反應系統中反應所

合成的鈹觸媒。配基的實例包括三苯基膦、三甲基膦、三乙基膦、三正丁基膦、三第三丁基膦、雙(第三丁基)甲基膦、三異丙基膦、三環己基膦、三(鄰甲苯基)膦、三(2-呋喃基)膦、2-二環己基膦基苯基、2-二環己基膦基-2'-甲基聯苯基、2-二環己基膦基-2',4',6'-三異丙基-1,1'-聯苯基、2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基-1,1'-聯苯基、2-二環己基膦基-2'-(N,N'-二甲基胺基)聯苯基、2-二苯基膦基-2'-(N,N'-二甲基胺基)聯苯基、2-(二第三丁基)膦-2'-(N,N'-二甲基胺基)聯苯基、2-(二第三丁基)膦基聯苯基、2-(二第三丁基)膦基-2'-甲基聯苯基、二苯基膦基乙烷、二苯基膦基丙烷、二苯基膦基丁烷、二苯基膦基乙烯、二苯基膦基二茂鐵、乙烯二胺、N,N',N'',N'''-四甲基乙烯二胺、2,2'-聯吡啶、1,3-二苯基二氫咪唑、1,3-二甲基二氫咪唑、二乙基二氫咪唑、1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)二氫咪唑及 1,3-雙(2,6-二異丙基苯基)二氫咪唑。與此等配基中任一者配位的鈹觸媒可用作交叉耦聯觸媒。

反應溶劑係以未具有可與起始材料反應的官能基並可適當溶解起始材料為佳，其實例包括水、醇類與醚類如甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、2-甲氧乙醇、1,2-二甲氧乙烷、雙(2-甲氧乙基)醚；環醚類如二噁烷、四氫呋喃；苯；甲苯；二甲苯；氯苯；二氯苯；二甲基亞砷(DMSO)；N,N-二甲基甲醯胺(DMF)；N,N-二甲基乙醯胺；N-甲基吡咯烷酮；以及 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。此等溶劑可單獨或組合使用。再者，此等溶劑較佳經初步乾燥並除氣。

上述反應的溫度可依據所使用之起始材料或反應溶劑的反應性來適當設定，一般為 0°C 至 200°C。然而，任何場合時反應溫度較佳為溶劑的沸點或沸點以下。此外，對產率而言溫度較佳設為使消去反應發生的溫度或此溫度以下。具體上，反應溫度較佳為室溫至 150°C，特佳為室溫至 120°C，最佳為室溫至 100°C。

上述反應的反應時間可依據所使用之起始材料或反應溶劑的反應性來適當設定。較佳為 1 小時至 72 小時，更佳為 1 小時至 24 小時。

經由上述反應便可獲得由以下通式(XX)表示的含有離去取代基之化合物。



於通式(XX)中，Ar 具有與通式(XVIII)中所定義者相同的意義，B 具有與通式(XIX)中所定義者相同的意義，且 m 為 1 或 1 以上的整數。

所得的含有離去取代基之化合物係於移除雜質後使用，該雜質為例如用於反應中的觸媒、未反應之起始材料或反應時所產生的副產物，如硼酸鹽、有機錫衍生物等。對於純化可使用習知方法，例如再沉澱、管柱層析法、吸附、萃取(包括索氏萃取(S Soxhlet extraction))、超過濾、透析、使用去除劑來移除觸媒等。

所述具有優良可溶性的材料由於可減少對此等純化方法的限制，而對裝置特性產生良好的影響。

為了由透過上述製造方法所得之含有離去取代基之化合物來形成薄膜，例如含有離去取代基之化合物與溶劑的溶液(如油墨)能以習知成膜方法(如旋轉塗佈、澆鑄、浸漬、噴墨、刮刀成膜澆鑄或網版印刷)來處理。另外，轉換後所得之有機半導體材料本身則能以習知成膜方法(如真空氣相沉積或濺鍍)來處理。任何此等成膜方法可形成具有優異強度、韌性、耐久性等且無裂痕的良好薄膜。

再者，施加能量(外部激源)至由上述成膜方法所形成之本發明含有離去取代基之化合物的薄膜，來消去提供可溶性之離去取代基(如通式(II)表示之化合物(消除的成分))，由此形成由通式(Ia)表示之具體化合物(有機半導體材料)的有機半導體薄膜。因此，含有離去取代基之化合物便可用作各種用於功能性元件(如光電轉換元件、薄膜電晶體元件、發光元件等)的材料。

[4.含有離去取代基之化合物對裝置的應用]

由本發明含有離去取代基之化合物製造的有機半導體化合物可用於電子裝置中。電子裝置的實例包括：具有兩個或兩個以上電極的裝置，其中電極間的電流與電壓係由電、光、磁、或化學材料等控制；及由施加電壓或電流來產生光、電場或磁場的裝置。再者，其實例包括由施加電壓或電流來控制電流或電壓的元件，由施加磁場來控制電壓或電流的元件及由化學材料的作用來控制電壓或電流的元件。可利用整流、切換、放大、振盪等來進行控制。

如使用無機半導體如矽等之目前實際應用的裝置，可例舉電阻器、整流器(二極體)、切換(開關)元件(電晶體、閘流體)、放大元件(電晶體)、記憶

元件、化學感測器等、此等元件之組合、積體裝置等。此外，亦使用由光產生電動勢的太陽能電池、供產生光電流的光二極體、光元件如光電晶體等。

如應用本發明含有離去取代基之化合物、及使用含有離去取代基之化合物製造的有機半導體化合物電子裝置，可例舉有機薄膜電晶體，即有機場效電晶體(OFET)。此後將具體敘述場效電晶體。

[電晶體的結構]

第 1A 圖至第 1D 圖的每一張圖為本發明有機薄膜電晶體之例示性結構的示意圖。本發明有機薄膜電晶體的有機半導體層 1 含有經由施加能量至本發明含有離去取代基之化合物來進行轉換所獲得的有機半導體化合物(由通式(Ia)表示之化合物)。本發明有機薄膜電晶體包括第一電極(源極 2)、第二電極(汲極 3)以及第三電極(閘極 4)，其等係彼此分離地提供於支撐體(基板，未圖示)上。絕緣膜 5 可提供於閘極 4 與有機半導體層 1 之間。

有機薄膜電晶體被配置以藉由施加電壓閘極 4 控制流經位於源極 2 與汲極 3 之間的有機半導體層 1 的電流。對切換元件而言，重要的是可大幅度調變在由閘極 4 施加電壓的條件下流通於源極 2 與汲極 3 之間的電流量。此意指大量電流係依據電晶體的驅動狀態而流通，而在電晶體的未驅動狀態下則無電流通。

本發明有機薄膜電晶體可形成在基板上。如基板可使用由例如玻璃、矽、塑膠等形成的典型基板。可使用導電性基板充當閘極，又可積層閘極與導電性基板。然而，當期望應用有機薄膜電晶體的裝置具有可撓性、輕量、低製造成本及抗震性時，較佳使用塑膠片作為基板。

塑膠片的實例包括聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚醚砜、聚醚醯亞胺、聚醚醯酮、聚苯硫醚、聚芳酯、聚醯亞胺、聚碳酸酯、三乙酯纖維素以及乙酯丙酯纖維素的膜。

[薄膜沉積法：有機半導體層]

如上所述，本發明含有離去取代基之化合物用作有機半導體前驅體，將該有機半導體前驅體溶於溶劑如二氯甲烷、四氫呋喃、氯仿、甲苯、氯苯、二氯苯及/或二甲苯中，並將所得的溶液塗佈於基板上來形成有機半導體前驅體的薄膜。其後，可施加能量至有機半導體前驅體的薄膜予以轉換

成有機半導體薄膜。

如上所述，本發明含有離去取代基之化合物具有環己二烯結構與醯氧基而使得其體積巨大且結晶性差。具此種結構的分子在溶解度方面較佳，且當應用含有該分子的溶液時，具有容易獲得具低結晶性之薄膜(非晶)的特性。

薄膜沉積法的實例包括噴塗、旋轉塗佈、刮刀塗佈、浸漬、澆鑄、滾塗、桿塗佈、染料塗佈、噴墨及分配方式；印刷法如網版印刷、平版印刷、凸版印刷、柔版印刷；軟微影如微觸印刷。又此等方法可組合使用。

根據材料可由上述沉積法及溶劑中適當選擇上述沉積法及溶劑。

經熱轉換的有機半導體材料本身可經由氣相沉積(如真空沉積)來沉積薄膜。

在本發明的有機薄膜電晶體中，有機半導體層的厚度並未特別限制，因此選擇有機半導體層的厚度以沉積一均勻薄膜，即一未具有會對有機半導體層的載子傳輸特性造成不利影響之間隙與孔洞的薄膜。有機半導體層的厚度一般為 1 μm 或 1 μm 以下，特佳為 5 nm 至 100 nm。在本發明有機薄膜電晶體中，從上述化合物沉積的有機半導體層形成為與源極、汲極與絕緣膜接觸。

[薄膜沉積法：有機半導體膜的後處理]

轉換自含有前驅體之薄膜的有機半導體薄膜其特性可由後處理來改良。例如，薄膜沉積過程中造成的薄膜變形可由熱處理來減少。此熱處理可增大結晶性而改良其性質並使其穩定。再者，將有機半導體薄膜置入有機溶劑(如甲苯及氯仿)中以與熱處理相同的方式來減少薄膜的變形，並進一步增大結晶性。

再者，使有機半導體薄膜暴露於氧化或還原氣體及/或溶液(如氧氣、氫氣等)下可由氧化或還原而改變其特性。氧化或還原係用以增減薄膜中的載子密度。

[電極]

只要使用導電性材料，則用於本發明有機薄膜電晶體的閘極與源極材料並未特別限制。其實例包括鉑、金、銀、鎳、鉻、銅、鐵、錫、銻、鉛、鉭、銮、鋁、鋅、鎂及其合金；導電性金屬氧化物，如銦/錫氧化物；有機與

無機半導體，其導電性藉由摻雜如矽單結晶、多晶矽、非晶矽、銻、石墨、聚乙炔、聚對苯、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩乙烯、聚對苯乙烯、由聚乙烯二氧噻吩與聚苯乙烯磺酸構成的錯合物等來改良。

上述導電性材料中，於表面上具低電阻並與半導體層接觸的材料較佳用於源極與汲極。

形成電極之方法的實例包括以下方法：以習知方法(如光微影法或剝離法(liftoff method))使採用上述材料並由沉積或濺鍍所沉積的導電性薄膜形成電極；以及由熱轉移、噴墨等在例如鋁及銅的金屬箔上蝕刻光阻來形成電極。電極又可由使用導電性高分子的分散液或溶液或導電性粒子的分散液，以噴墨印刷直接進行圖案化而形成，或以微影或雷射削磨並由塗層形成。亦可使用以印刷法(如凸版印刷、凹版印刷、平版印刷或網版印刷)對含有油墨、導電性糊料等的導電性高分子或導電性粒子進行圖案化的方法。

本發明有機薄膜電晶體可視需求而具有來自每個電極的萃取電極。

[絕緣膜]

用於本發明有機薄膜電晶體的絕緣膜由各種供絕緣膜用的材料形成。其實例包括無機絕緣材料如氧化矽、氮化矽、氧化鋁、氮化鋁、氧化鈦、氧化鉭、氧化錫、氧化釩、鉬鈦鈷氧化物、鉬鈦鎢氧化物、鉛鈷鈦氧化物、鈦酸鉛鋇、鈦酸鋇、鈦酸鋇、氟化鋇鎂、鉍鈦坦氧化物及氧化鈮。

此外，其實例包括高分子化合物如聚醯亞胺、聚乙烯醇、聚乙烯酚、聚酯、聚乙烯、聚苯硫醚、未取代或經鹵素原子取代之聚對二甲苯、聚丙烯腈及氰基乙基普魯蘭多糖(cyanoethylpullulan)。

此等絕緣材料可組合使用。絕緣材料並未特別限制，較佳選擇具有高介電常數與低導電性的絕緣材料。

使用絕緣材料來沉積絕緣膜之方法的實例包括乾式沉積製程如化學真空沉積(CVD)，電漿化學真空沉積，電漿聚合及氣相沉積；以及濕式塗佈製程如噴塗、旋轉塗佈、浸漬塗佈、噴墨、澆鑄、刮刀塗佈及桿塗佈。

[有機半導體與絕緣膜之界面的修飾]

在本發明的有機薄膜電晶體中，有機薄膜可提供於絕緣膜、電極與有機半導體層之間來改善其接著性、降低閘極電壓並減少漏電流。只要有機薄膜未對有機半導體層造成化學上的影響則有機薄膜並未特別限制。例

如，可使用有機分子膜與高分子薄膜。

作為有機分子膜時可採用耦聯劑如辛基三氯矽烷、十八基三氯矽烷、六亞甲基二矽氮烷與苯基三氯矽烷、苯硫酚、三氯苯硫酚、全氯苯硫酚、全氯癸烷硫酚等。此外，如高分子薄膜可使用前述高分子絕緣材料，且此等可充當絕緣膜的一種。

可由摩擦等對此有機薄膜實施非等向性處理。

「保護層」

本發明有機薄膜電晶體可於大氣中穩定地驅動。必要時，就免於機械破壞與水氣及/或氣體，以及將裝置積體時所需的保護而言可提供保護層。

「應用裝置」

本發明含有離去取代基之化合物及有機半導體由於可形成各種有機電子裝置如光電轉換元件、薄膜電晶體元件與發光元件，故為有用的。

本發明有機薄膜電晶體可用作供驅動各種已知影像顯示元件(如液晶、電致發光、電致變色、電泳移動)的元件。將此等元件積體時，可製造稱之為「電子紙張」的顯示器。

顯示裝置若為液晶顯示裝置時包括液晶顯示元件，為電致發光顯示裝置時包括有機或無機電致發光顯示元件，為電泳顯示裝置時則包括電泳顯示元件，且多個所述顯示元件係沿 X 方向與 Y 方向直線排列成矩陣形式來建構使用所述顯示元件作為一顯示畫像元素(即一像素)的顯示裝置。如第 2 圖所示，該顯示元件配備有本發明有機薄膜電晶體作為切換元件，以便對顯示元件施加電壓或供給電流。該顯示裝置包含相同的切換元件數與顯示元件數(即顯示畫像元素(像素)數)。顯然在第 2 圖中，參考數字 6 表示源極、7 表示有機半導體、8 表示汲極、9 表示層間絕緣層、10 表示像素電極、11 表示基板、12 表示閘極、13 表示閘極絕緣膜及 14 表示通孔。

除切換元件外，該顯示元件還含有構件如基板、電極(如透明電極)、偏光板及濾色片。此等構件較佳根據所要之目的而選自習知者，且無任何限制。

如第 3 圖所示，當顯示裝置形成某種影像時，僅有某些選自於所有提供於矩陣形式中的切換元件打開或關閉，以便對所對應的顯示元件施加電壓或電流。第 3 圖中，參照數字 15 表示掃描線/閘極、16 表示有機半導體、

17 表示源極、以及 18 表示汲極。當未對顯示元件施加電壓或電流時，所有切換元件保持在 OFF 或 ON 的狀態。具有此種組態時，顯示裝置便能以高速度與高對比來顯示影像。應注意顯示裝置係以該領域中已知的習知顯示操作方式來顯示影像。

例如，若為液晶顯示元件時，液晶的分子配向係透過對液晶施加電壓來控制，由此顯示影像等。若為有機或無機電致發光顯示元件時，係對由有機材料或無機材料構成的發光二極體供給電流以使有機或無機薄膜發光，由此顯示影像等。若為電泳顯示元件時，則對彼此具有相反極性之帶白色的粒子與帶黑色的粒子施加電壓，以使帶有色彩的粒子沿某一方向電性移動，由此便可顯示影像等。

顯示裝置可由簡單製程來製造，如對切換元件進行塗佈或印刷的製程可用於基板以及無法充分抵抗高溫製程的塑膠基板或紙張。再者，大面積的顯示裝置能以低能源與低成本製造，且切換元件亦能以低能源與低成本來製造。

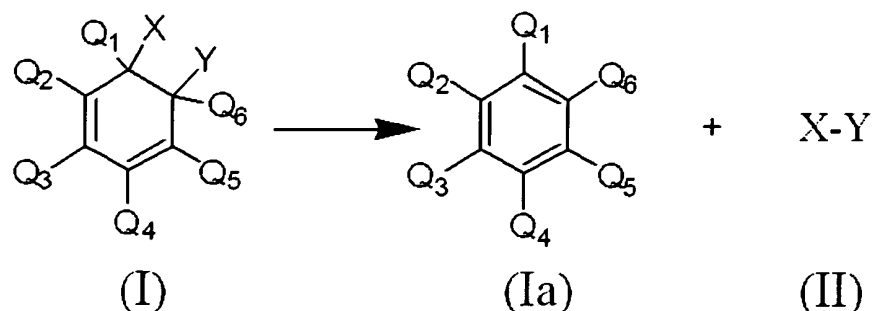
更且，亦可使用將本發明有機薄膜電晶體積體成一裝置(如使用積體電路標籤(IC tag))的積體電路。

[π 電子共軛化合物及以本發明之製造方法而由 π 電子共軛化合物前驅體所獲得的類薄膜產物]

在用於製造類薄膜產物與 π 電子共軛化合物的本發明方法中，係施加外部激源至具有特殊溶劑可溶取代基的「 π 電子共軛化合物前驅體」以移除該特殊溶劑可溶取代基，由此來製造所欲探討之類薄膜產物與 π 電子共軛化合物。上述「 π 電子共軛化合物前驅體」係由 A-(B)_m 表示。

在 A-(B)_m 中，A 表示 π 電子共軛取代基，B 表示含有由通式(I)表示之結構作為至少一部分結構的溶劑可溶取代基，而 m 為自然數。此處，由 B 表示的溶劑可溶取代基經由一共價鍵與由 A 表示的 π 電子共軛取代基連結，其中該共價鍵與存在於由 A 表示的 π 電子共軛取代基上的原子共同形成於 Q₁ 至 Q₆，或者由 B 表示的溶劑可溶取代基經由存在於由 A 表示的 π 電子共軛取代基上的原子而與由 A 表示的 π 電子共軛取代基進行環稠合。藉由施加外部激源至 π 電子共軛化合物前驅體，特殊離去取代基 X 及 Y 便以 X-Y(X 與 Y 鍵結的分子)的形式消去，溶劑可溶取代基 B 即轉換成具有苯環

結構之由通式(Ia)表示的取代基 C，而獲得由 A-(C)_m 表示的 π 電子共軛化合物。此外，亦獲得含有此化合物的類薄膜產物。



於通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X 及 Y 的其中之一為離去取代基而另一者為氫原子；每個 Q₂ 至 Q₅ 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q₁ 及 Q₆ 表示氫原子、鹵素原子或除離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q₁ 至 Q₆ 表示的單價有機基團當中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

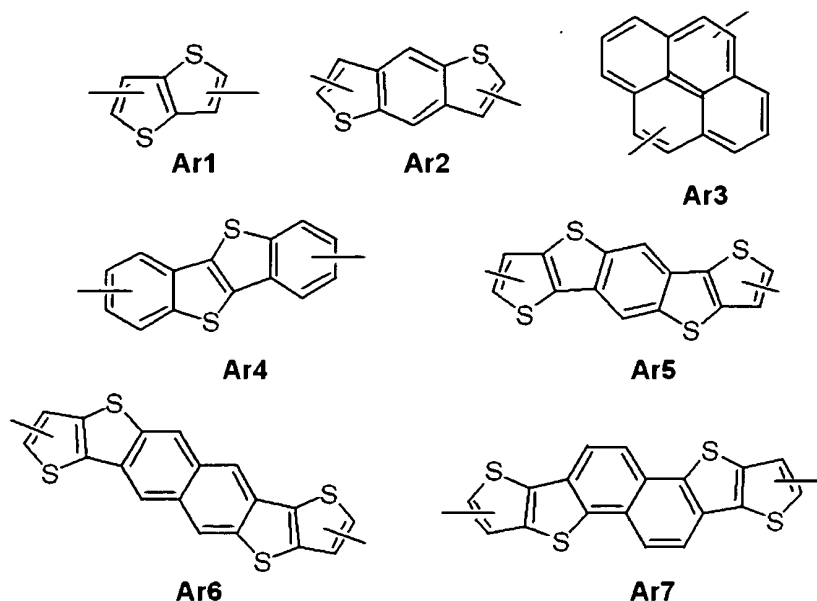
於通式(I)、(Ia)及(II)中，X、Y 及 Q₁ 至 Q₆ 係與上述含有離去取代基之化合物及經由消去反應而由其獲得之化合物中所表示者相同。

以下將敘述 π 電子共軛取代基 A。只要 π 電子共軛取代基 A 具有 π 電子共軛平面則其並無特殊限制。其較佳實例包括苯環、噻吩環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、三氮雜苯環、吡咯環、吡唑環、咪唑環、三唑環、噁唑環、噻唑環、呋喃環、硒吩環及噻咯環。更佳的是 Ar 為選自由以下化合物所組成之群組的至少一種 π 電子共軛化合物：(i)一個或一個以上芳香烴環與一個或一個以上芳香族雜環經環稠合的化合物、兩個或兩個以上芳香烴環彼此環稠合的化合物及兩個或兩個以上芳香族雜環彼此環稠合的化合物；以及(ii)一個或一個以上芳香烴環經由一共價鍵與一個或一個以上芳香族雜環連結的化合物、兩個或兩個以上芳香烴環經由一共價鍵彼此連結的化合物及兩個或兩個以上芳香族雜環經由一共價鍵彼此連結的化合物。進而，含於芳香烴環或芳香族雜環中的 π 電子較佳由環稠合連結或共價鍵結所產生的作用而未定域化於整個經環稠合或經連結的結構中。

經由共價鍵彼此環稠合或連結的芳香烴環數或芳香族雜環數較佳為兩個或兩個以上。其具體實例包括萘、蒽、並四苯(稠四苯)、1,2-苯並菲及芘(以下通式 Ar₃)、稠五苯及噻吩並噻吩(以下通式 Ar₁)、噻吩並二噻吩、三亞苯、

六苯並蔻及苯並噻吩(以下通式 Ar2)、苯並噻吩及[1]苯並噻吩[3,2-b][1]苯並噻吩(BTBT)(以下通式 Ar4)、二萘並[2,3-b:2',3'-f][3,2-b]噻吩並噻吩(DNTT)及苯並噻吩並噻吩(TTPPTT)(以下通式 Ar5)、稠合多環化合物如萘並二噻吩並噻吩(TTNTT)(以下通式 Ar6 及 Ar7)以及芳香烴環或芳香族雜環之寡聚物如聯苯、三聯苯、四聯苯、二噻吩、三噻吩及四噻吩；酞菁素；以及卟啉。

此處「共價鍵」可為例如碳—碳單鍵、碳—碳雙鍵、碳—碳叁鍵、氧醚鍵、硫醚鍵、醯胺鍵及酯鍵，其中較佳為碳—碳單鍵、碳—碳雙鍵及碳—碳叁鍵。



以下將敘述 π 電子共軛取代基 A 與溶劑可溶取代基 B 之間的鍵結形式。溶劑可溶取代基 B 經由一共價鍵與 π 電子共軛取代基 A 連結，其中該共價鍵與存在於 π 電子共軛取代基 A 上的原子共同形成，或者溶劑可溶取代基 B 經由存在於 π 電子共軛取代基 A 上的原子而與 π 電子共軛取代基 A 進行環稠合。 π 電子共軛取代基 A 可位於任何除溶劑可溶取代基 B 之離去取代基的鍵結位置以外的位置。此處「共價鍵」可為例如碳—碳單鍵、碳—碳雙鍵、碳—碳叁鍵、氧醚鍵、硫醚鍵、醯胺鍵及酯鍵，其中較佳為碳—碳單鍵、碳—碳雙鍵及碳—碳叁鍵。

又，經由共價鍵連結或與 π 電子共軛取代基 A 稠合的溶劑可溶取代基 B 的數目理當取決於可提供用於取代或環稠合之 A 上的原子數。例如，未取代苯環可提供高達六個用於經由共價鍵取代或環稠合的位置。然而，考量到該 A 其自身的大小與根據可溶性、分子對稱性及合成難易度的取代基

數，則本發明中含於一分子中的可溶取代基數較佳為兩個或兩個以上。同時，當可溶取代基數過多時，可溶取代基在空間上便會彼此作用而不佳。因此，考量到分子對稱性、根據可溶性及合成難易度的取代基數，則含於一分子中的可溶取代基數較佳為四個或四個以下。

如上所述，用於本發明製造方法中的 π 電子共軛化合物前驅體 $A-(B)_m$ 係由 π 電子共軛取代基 A 與溶劑可溶取代基 B 所形成。此處，B 表示在以下條件下含有由通式(I)表示之結構作為至少一部分結構的溶劑可溶取代基：於通式(I)中，溶劑可溶取代基 B 經由一共價鍵與 π 電子共軛取代基 A 連結，其中該共價鍵形成於存在於 Q_1 至 Q_6 上的原子與存在於 π 電子共軛取代基 A 上的原子之間，或者溶劑可溶取代基 B 經由存在於 π 電子共軛取代基 A 上的原子而與 π 電子共軛取代基 A 進行環耦合。C 表示含有由通式(Ia)表示之結構作為至少一部分結構的取代基。在用於製造含有 π 電子共軛化合物之類薄膜產物、及 π 電子共軛化合物的本發明方法中，一特殊化合物 X-Y 經由消去反應而從前驅體的溶劑可溶取代基 B 中消去，因而溶劑可溶取代基 B 轉換成具有苯環的取代基 C。由此， π 電子共軛化合物前驅體 $A-(B)_m$ 即轉換成 π 電子共軛化合物 $A-(C)_m$ 。

如上所述，本發明 π 電子共軛化合物前驅體具有對該前驅體提供溶劑可溶性的溶劑可溶離去取代基。

由結合 π 電子共軛取代基 A 與溶劑可溶取代基 B 而形成的前驅體 $A-(B)_m$ 的實例包括以上所列示之化合物(示例化合物 1 至 42)。然而，本發明 π 電子共軛化合物前驅體不應被解釋為限定於此。又可容易料知：根據離去取代基的立體結構，存有數種含有離去取代基之化合物的立體異構物，且以下化合物可為所述具有不同立體結構之立體異構物的混合物。

本發明 π 電子共軛化合物前驅體的儲存穩定度係指離去、可溶取代基並未在轉換前無意中被消去。 π 電子共軛化合物前驅體的形態可為固體。此外， π 電子共軛化合物前驅體可溶於溶劑中以製備油墨或廢液(waste)。再者， π 電子共軛化合物前驅體可為由油墨形成的薄膜。

儲存穩定度的程度可由分析固體或油墨的狀態來決定，其中係將該固體或油墨在某些條件(溼度：50%，黑暗中)、某一溫度下(一般為 20°C 左右)保持某一期間(例如一個月)。在此，可決定經由消去反應無意中被轉換之分

子的數量。

由於消去反應可經由施加能量來進行，因此將 π 電子共軛化合物前驅體儲存於低溫下(例如 -100°C 至 0°C)、黑暗或惰性氣體環境中時可增大 π 電子共軛化合物前驅體的儲存穩定度。較佳在 -40°C 下、黑暗中未發生不欲的消去離去基(例如以LC純度99.5%儲存前驅體後並未檢測到超過0.5%的新雜質)。更佳在 0°C 至 5°C 未發生不欲的消去反應，特佳在 5°C 至 40°C 未發生不欲的消去反應。

施加能量(如熱)至前驅體A-(B)_m(對其施加外部激源)，以經由下述消去反應來消去取代基X及Y，即可獲得 π 電子共軛化合物A-(C)_m及含有該化合物的類薄膜產物。

由以上所列示之前驅體A-(B)_m製造之化合物A-(C)_m的具體實例(此後係指「具體化合物」)包括上述具體化合物1至29。然而，本發明 π 電子共軛化合物不應被解釋為限於此。

[經由 π 電子共軛化合物前驅體的消去反應來製造 π 電子共軛化合物的方法]

用於製造含有 π 電子共軛化合物的類薄膜產物的本發明方法具有經由消去反應來製造 π 電子共軛化合物的核心步驟。由此將詳述該消去反應。

在本發明的製造方法中，由通式(I)表示的本發明前驅體係含於藉由例如塗佈於基板(支撐體)(如塑膠基板、金屬基板、矽晶圓與玻璃基板)上而形成之含有前驅體的薄膜。前驅體藉由能量轉換成由通式(Ia)表示的化合物(具體化合物)及由以下通式(II)表示的化合物(消除的成分)。

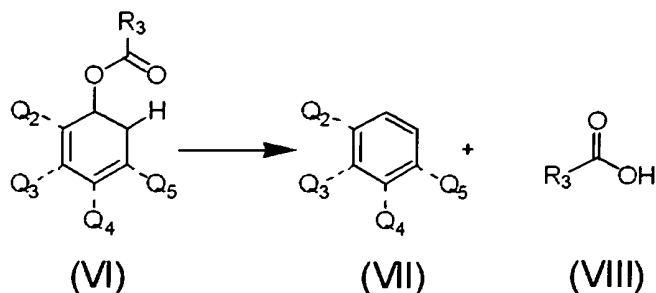
根據取代基的立體結構，存有數種由通式(I)表示之化合物的異構物。然而，此等異構物皆轉換成由通式(Ia)表示的具體化合物，以製造相同的消除的成分。

從通式(I)表示之化合物消去的基團X及Y係定義為離去取代基，且由其形成之X-Y則定義為消除的成分。消除的成分可為固體、液體或氣體。以將消除的成分移出系統外部的觀點而言，消除的成分在常溫下較佳為液體或氣體，特佳為氣體，或在進行消去反應的溫度下形成氣體的固體或液體。

消除的成分的沸點在大氣壓力下(1,013 hPa)較佳為 500°C 或 500°C 以下。從將消除的成分移出系統外部之難易度，以及所產生之 π 電子共軛化合

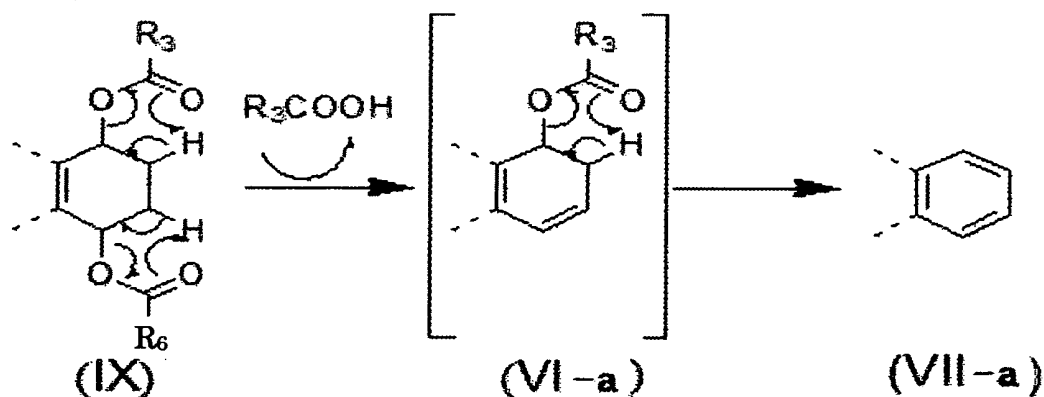
物的分解與昇華溫度的觀點而言，沸點更佳為 400°C 或 400°C 以下，特佳為 300°C 或 300°C 以下。

如一實例，以下將敘述由通式(I)表示之化合物經由消去反應的轉換，其中 X 為經取代或未取代醯氧基且每個 Y、Q₁ 及 Q₆ 為氫原子。顯然本發明 π 電子共軛化合物前驅體經由消去反應的轉換不應被解釋為限於以下實例。



上式中，由通式(VI)表示的環己二烯結構係藉由施加能量(熱)轉換成由通式(VII)表示之含有苯環的具體化合物，由此移除充當消除的成分之由通式(VIII)表示之含有烷基鏈的羧酸。當加熱溫度超過羧酸的沸點時，羧酸便快速氣化。

從通式(VI)表示的化合物移除消除的成分的機制係由以下反應式(簡圖)簡述。顯然在以下反應簡圖中，本發明中從環己二烯結構移除消除的成分的機制係對應通式(VI-a)至通式(VII-a)的轉換。為詳細說明，亦示出從環己烯(通式(IX))結構移除消除的成分的機制。下式中，每個 R₃ 表示經取代或未取代烷基。



如以上反應式所示，由通式(VI-a)表示之環己二烯結構經由六元環結構的過渡狀態轉換成由通式(VII-a)表示的苯環結構。於此過渡狀態中， β 碳上的氫原子與羧基的氧原子進行 1,5-位重排而產生協同消去反應，由此羧酸化合物便被移除。

包含具有兩個醯氧基之環己烷結構的化合物(通式(IX))的消去反應可認為係經由兩步驟進行。首先，係移除一羧酸而形成由通式(VI-a)表示的環己二烯結構。

此步驟中，從通式(IX)表示之雙取代化合物移除一羧酸所需的活化能係充分大於從通式(VI-a)表示之單取代化合物移除一羧酸所需的活化能。因此，消去反應可順利地經由兩步驟進行而形成由(VII-a)表示之化合物。換言之，上述反應式中由通式(VI-a)表示之單取代化合物並無法由反應系統分離。

即使根據取代基（如醯氧基及氫）的位置存有數種異構物時，上述反應仍可進行，惟反應速率不同。

如上述反應式所示，由於活性單取代化合物之消去反應所需的能量低於由通式(IX)表示之環己烯結構之消去反應所需的能量，故以合成活性單取代化合物為佳。即，離去取代基能夠以低於傳統化合物的能量(外部激源)從本發明環己二烯結構中移除。

當取代基為醯氧基且取代基為醚基等時，皆可獲得離去取代基能於較低溫度下從上述環己二烯結構中移除的效果。醚基等由於要求高能量來進行傳統環己烯骨架中的消去反應，故不適合採用。惟本發明之骨架中醚基係要求低能量來進行消去反應，而能夠與醯氧基相似地被採用。

在上述反應式中，由於 β 碳上的氫原子的移除與過渡為反應的第一步驟，故氧原子吸引氫原子的力愈強，反應愈容易發生。氧原子吸引氫原子的力係例如根據位於醯氧基側邊之烷基鏈的類型，或透過以如氧般屬於相同 16 族（氧族）的硫屬原子（如硫、硒、碲及鉍）取代氧原子而改變。

供進行消去反應所施加之能量的實例包括熱、光及電磁波。就反應性、產率及後處理而言較佳為熱或光，特佳為熱。此外，在酸或鹼的存在下可施加前述能量。

一般而言，上述消去反應係與官能基的結構有關。然而，從反應速度與反應比例的觀點而言，消去反應的大多數情況須進行加熱。供進行消去反應的加熱方法的實例包括，但未限於：於支撐物上加熱的方法、於烘箱中加熱的方法、以微波照射的方法、使用雷射束將光轉換成熱來加熱的方法及使用光熱轉換層的方法。

供進行消去反應的加熱溫度可為室溫(約 25°C)至 500°C。對於溫度下限考量到材料的熱穩定性及消除的成分的沸點，對於溫度上限則考量到能量效率、未轉換分子的存在百分比及轉換後化合物的昇華與分解，該溫度較佳為 40°C 至 500°C。再考量到合成過程中 π 電子共軛化合物前驅體的穩定度，則溫度更佳為 60°C 至 500°C，且特佳為 80°C 至 400°C。

就加熱時間而言，溫度愈高反應時間愈短；溫度愈低則消去反應所需的時間愈長。加熱時間係與反應性及 π 電子共軛化合物前驅體的量有關，一般為 0.5 分鐘至 120 分鐘，較佳為 1 分鐘至 60 分鐘，且特佳為 1 分鐘至 30 分鐘。

在將光用作外部激源的情形下，可使用例如紅外線燈或由化合物吸收之波長的光的輻射(例如暴露於波長 405 nm 或 405 nm 以下的光之下)。此時，可使用半導體雷射。半導體雷射束的實例包括近紅外線區域雷射束(一般為波長 780 nm 左右的雷射束)、可見光雷射束(一般為波長範圍 630 nm 至 680 nm 的雷射束)及波長 390 nm 至 440 nm 雷射束。特佳的雷射束為具有波長範圍 390 nm 至 440 nm 的雷射束，且較佳使用具有雷射發射波長 440 nm 或 440 nm 以下的半導體雷射束。在半導體雷射束當中，較佳光源的實例包括具有發射波長區域 390 nm 至 440 nm 的藍紫色半導體雷射(更佳為 390 nm 至 415 nm)、以及具有中心發射波長 425nm 的藍紫色 SHG 雷射束，其使用光學波導元件而轉換成具有中心發射波長 850nm 之紅外線半導體雷射束的一半波長。

在離去取代基的消去反應中，酸或鹼充當觸媒而使得轉換(過程)可於較低溫下進行。使用酸或鹼的方法並未特別限定。該方法的實例包括可將酸或鹼直接加入 π 電子共軛化合物前驅體中的方法；將酸或鹼溶於任何溶劑中來形成溶液，並將溶液加入 π 電子共軛化合物前驅體中的方法；在經氣化的酸或鹼中將 π 電子共軛化合物前驅體加熱的方法；以及使用光酸產生劑與光鹼產生劑並照射光，以在反應系統中獲得酸或鹼的方法。

酸的實例包括，但未限於氫氟酸、硝酸、硫酸、乙酸、三氟乙酸、三氟甲磺酸、3,3,3-三氟丙酸、甲酸、磷酸及 2-丁基辛酸。

光酸產生劑的實例包括離子光酸產生劑如銻鹽與鏷鎔鹽；以及非離子光酸產生劑如亞胺磺酸鹽、胍磺酸鹽、二磺基二偶氮甲烷與硝基苯磺酸鹽。

鹼的實例包括，但未限於氫化物如氫化鈉、氫化鉀；碳酸鹽如碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸鉀；胺類如三乙胺、吡啶；以及脒類如雙氮二環十一烯、雙氮二環壬烯。

光鹼產生劑的實例包括胺甲酸酯、鹽基肟（acyloximes）及銨鹽。

從反應後將酸或鹼移出系統外的難易度觀點而言，消去反應較佳在揮發性酸或鹼中進行。

無論觸媒存在與否，消去反應可於大氣環境下進行。消去反應較佳於鈍氣環境或低壓下進行，以減少任何副反應如氧化或水氣的影響，並促使消除的成分被移出至系統外部。

除使下述醇類與羧酸氯或羧酸酐反應，或經由鹵素原子與銀羧酸鹽/羧酸四級銨鹽之間的交換反應來獲得羧酸鹽的方法之外，形成鹽氧基充當離去取代基的方法的實例包括，但未限於使光氣與醇類反應來獲得碳酸鹽酯的方法；將二硫化碳添加於醇類中，並使烷基碘與其反應來獲得黃原酸鹽酯的方法；使三級胺與過氧化氫/羧酸反應來獲得胺類氧化物的方法；以及使對氯碲基硝基苯與醇類反應來獲得氧化碲的方法。

又，醚基可如下形成。

具體而言，以鹼對醇類進行處理並以例如鹵烷或烷基矽烷鹵化物（Williamson 醚合成）對所得之化合物進行處理。然而，供形成醚基的方法不應被解釋為限於此。

（用於製造 π 電子共軛化合物前驅體的方法）

如上所述，本發明 π 電子共軛化合物前驅體具有環己二烯骨架及離去取代基（環己二烯骨架及離去取代基全部定義為溶劑可溶取代基 B）。

由於環己二烯骨架及離去取代基（所謂的溶劑可溶取代基 B）之結構於立體上較為巨大而未呈剛性，故其結晶性差。因此，具此種結構的分子其溶解度方面較佳，且當供給 π 電子共軛化合物前驅體的溶液時，具有容易獲得具低結晶性之薄膜（或非晶膜）的特性。

用於在溶劑可溶取代基 B 之環己二烯骨架中形成鹵素基團或鹽氧基的方法係與段落「用於製造含有離去取代基之化合物的方法」所述者相同。

又，用於本發明製造方法的前驅體 A-(B)_m 中，用於經由共價鍵連結 π 電子共軛取代基 A 與溶劑可溶取代基 B 的方法係與用於經由共價鍵連結溶

劑可溶取代基與其他骨架的上述方法相同。

為了由透過上述製造方法所得之 π 電子共軛化合物前驅體來形成薄膜，例如溶劑中含有 π 電子共軛化合物前驅體的溶液(如油墨)能以習知成膜方法(如旋轉塗佈、澆鑄、浸漬、噴墨、刮刀成膜澆鑄或網版印刷)來處理。另外，轉換後所得之 π 電子共軛化合物本身則能以習知成膜方法(如真空氣相沉積或濺鍍)來處理。任何此等成膜方法可形成具有優異之強度、韌性、耐久性等且無裂痕的良好薄膜。

再者，藉由施加能量(外部激源)至由上述成膜方法所形成之本發明 π 電子共軛化合物前驅體 A-(B)_m 的薄膜，從由通式(I)表示的溶劑可溶取代基 B 消去由通式(II)表示之化合物(消除的成分)以形成由通式(Ia)表示之取代基，藉此便可獲得由 π 電子共軛化合物 A-(C)_m 形成的有機半導體薄膜。因此， π 電子共軛化合物前驅體 A-(B)_m 便可用作各種用於功能性元件(如光電轉換元件、薄膜電晶體元件、發光元件等)的材料。

(電子裝置)

本發明具體化合物可用於段落「含有離去取代基之化合物對裝置的應用」中所述的電子裝置中。

[成膜法：有機半導體層]

此外，本發明 π 電子共軛化合物前驅體用作有機半導體前驅體。有機半導體前驅體溶於溶劑中(如二氯甲烷、四氫呋喃、氯仿、甲苯、氯苯、二氯苯或二甲苯)來製備溶液(油墨組成物)。所得之溶液可塗佈於基板上來形成薄膜。可施加能量至由有機半導體前驅體形成的薄膜來完成至有機半導體薄膜的轉換。

[油墨組成物與溶劑]

用於油墨組成物的溶劑可由下決定。

π 電子共軛化合物前驅體係溶於溶劑中(如二氯甲烷、四氫呋喃、氯仿、甲苯、氯苯、二氯苯或二甲苯)。所得之溶液可塗佈於基板上來形成薄膜，即用於製備含有該前驅體的塗佈液並未特別限制，亦可視所要之目的來適當選擇。溶劑之沸點較佳為 500°C 或 500°C 以下，以便可輕易地移除該溶劑。然而，高揮發性溶劑未必較佳，而所使用之溶劑其沸點較佳為 50°C 或 50°C 以上。雖尚未對獲得足夠的導電性進行通盤研究，但認為重要的是前

驅體可多樣化地變換供分子接觸的位置，同時前驅體中的離去基可輕易地被消去。換言之，當離去基(取代基)由存在於塗佈膜中的前驅體中消去後，在溶劑中應可使所得之化合物從供分子接觸、重排、聚集、結晶化等的雜亂狀態(random state)至少部分地變換方向或位置。

所使用的溶劑可為例如對含於前驅體 A-(B)_m 中充當離去基的極性碳酯基或醚基具有親和性者。其具體實例包括極性(可與水互溶)溶劑諸如醇類(如甲醇、乙醇及異丙醇)；二醇類(如乙二醇、二乙二醇及丙二醇)；醚類(如四氫呋喃(THF)及二噁烷)；酮類(如甲乙酮及甲基異丁基酮)；酚類(如苯酚及甲酚)；含氮有機溶劑(如二甲基甲醯胺(DMF)、吡啶、二甲胺及三甲胺)以及 CELLOSOLVE (註冊商標,如甲基溶纖劑及乙基溶纖劑)。溶劑亦可為對離去基以外之結構具有較高親和性者。其具體實例包括烴類(如甲苯、二甲苯及苯)；鹵化烴溶劑(如四氯化碳、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、氯仿、一氯苯及二氯乙烯)；酯類(如乙酸甲酯及乙酸乙酯)以及含氮有機溶劑(如硝基甲烷及硝基乙烷)。此等溶劑可單獨或組合使用。

使用時，極性(可與水互溶)溶劑如四氫呋喃(THF)特佳地與水不互溶溶劑如鹵化烴(如甲苯、二甲苯、苯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯仿及四氯化碳)以及酯類(如乙酸乙酯)組合。

又，塗佈液可進一步以未對本發明造成影響的量含有揮發性或自身可分解的酸或鹼，用於促進碳酯基的分解。更佳使用強酸溶劑如三氯乙酸(由加熱可分解成氯仿與二氧化碳)、三氯乙酸(揮發性)，其原因為在其等的存在下可快速移除碳酯基(弱路易斯酸)。

如上所述，本發明 π 電子共軛化合物前驅體具有立體上巨大且結晶性差的環己二烯結構與經取代或未取代醚基或醯氧基。具此種結構的分子其溶解度方面較佳，且當供給含該分子的溶液時，具有容易獲得具低結晶性(非晶)之薄膜的特性。

用於沉積薄膜的方法的實例包括噴塗、旋轉塗佈、刮刀塗佈、浸漬、澆鑄、滾塗、桿塗佈、染料塗佈、噴墨及分配方式；印刷法如網版印刷、平版印刷、凸版印刷、柔版印刷；軟微影如微觸印刷。又此等方法可組合使用。

根據材料可從上述沉積法及溶劑中適當選擇上述沉積法及溶劑。

經熱轉換的有機半導體材料本身可經由氣相沉積(如真空沉積)來沉積薄膜。

在上述印刷或塗佈法當中，由於液滴僅滴至基板上的預定位置處，故液滴塗佈法如噴墨法可有效採用未產生浪費的材料。因此，不同於其他方法，液滴塗佈法並不需有在不必要的位置移除材料的程序，從而可以簡化步驟。

穩定噴射液滴的條件應由至少兩觀點來考量：溶劑的乾燥速度及油墨的溶質濃度(溶質的溶解度)。

關於乾燥速度，當使用具過高蒸氣壓(即具較低沸點)的溶劑時，溶劑便於噴墨裝置的噴嘴附近快速乾燥而形成溶質的沉澱物，因而發生噴嘴堵塞的問題。因此，使用此種溶劑時並不適合工業規模上的製造。一般而言，用於噴墨的溶劑較佳具有高沸點。本發明中，溶劑較佳包括沸點為 150°C 或 150°C 以上的溶劑；溶劑更佳包括沸點為 200°C 或 200°C 以上的溶劑。

關於溶質對油墨溶劑的溶解度，較佳為可使本發明所使用之有機半導體材料的溶解量為 0.1 質量%或 0.1 質量%以上的溶劑；更佳為可使其溶解量為 0.5 質量%或 0.5 質量%以上的溶劑。此種溶劑的實例包括異丙苯(cumene)、4-異丙基甲苯(cymene)、均三甲苯、2,4-三甲基苯、丙苯、丁苯、戊苯、1,3-二甲氧基苯、硝基苯、苯甲腈、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、四氫萘(tetralin)、1,5-二甲基四氫萘、環己酮、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯及苯甲酸丙酯。

在本發明有機薄膜電晶體中，有機半導體層的厚度並未特別限制，因此形成有機半導體層以具有可形成一均勻薄膜的厚度，其具體上為一未具有會對有機半導體層的載子傳輸特性造成不利影響之間隙與孔洞的薄膜。一般上，有機半導體薄膜的厚度較佳為 1 μm 或 1 μm 以下，特佳為 5 nm 至 100 nm。在本發明的有機薄膜電晶體中，從上述化合物形成的有機半導體層係形成為與源極、汲極與絕緣膜接觸。

實例

此後將以下列實例進一步敘述本發明，但不應解釋為本發明範圍係受限於此。

首先，合成具體化合物及其他與實例及比較例所使用之化合物相關的

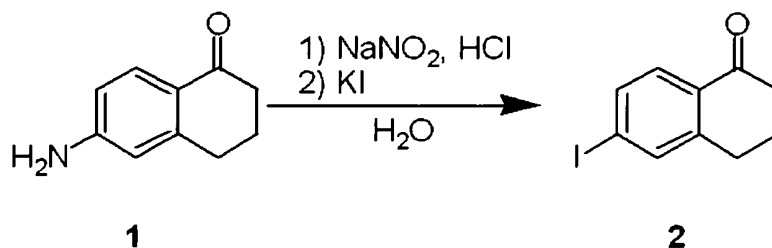
化合物。

以下合成例與實例所使用之化合物的鑑定係使用下列儀器來進行：核磁共振光譜儀(NMR spectrometer)[JNM-ECX(產品名)，500 MHz，JEOL Ltd.之產品]；質譜儀(mass spectrometer)[GC-MS，GCMS-QP2010 Plus(產品名)，SHIMADZU CORPORATION之產品]；精確質譜儀[LC-TofMS，Alliance-LCT Premire(產品名)，Waters Co.之產品]；元素分析儀[(碳氫氮)(碳氫氮記錄器 MT-2，Yanagimoto Mfg. Co.,Ltd.之產品)；以及元素分析儀(硫)(離子層析法；陰離子分析系統：DX320(產品名)，Dionex Corporation 之產品)]。

[合成例 1：具體化合物之中間體的合成 1]

<化合物(2)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(2)。



具有上述式 1 的胺類化合物係由 SIGMA Aldrich Co.購入，且使用前未經處理。

將具有上述式 1 的化合物(20 g, 119.0 mmol)與 15% HCl (96 mL)裝入一 500 mL 燒杯中。將所得之混合物保持於 5°C 或 5°C 以下(以冰冷卻(ice cooling))，同時向其逐滴添加亞硝酸鈉水溶液(9.9 g, 143.0 mmol + 水(42 mL))。逐滴添加完成後，在同樣溫度下攪拌混合物 30 分鐘。其後，在同一時間將碘化鉀水溶液(23.7 g, 143.0 mmol + 水(77 mL))添加至混合物中。將燒杯由冰浴中取出並攪拌該混合物 2.5 小時，此後在 60°C 下對該混合物進行加熱 0.5 小時直到氮氣停止產生。冷卻至室溫後，以二乙醚萃取反應溶液三次。以 5%硫代硫酸鈉水溶液(100 mL × 3)清洗有機層並進一步以飽和食鹽水(100 mL × 2)清洗，再以硫酸鈉乾燥有機層後進行過濾。將濾液濃縮而獲得紅色油脂。

藉由矽膠層析法純化所得之紅色油脂(溶劑：乙酸乙酯/己烷 = 9/1)而獲得淡橙色固體。進一步使所得的固體由 2-丙醇中再結晶，而獲得淡橙色結晶的化合物(2)(產量：11.4 g，產率：35.2%)。

化合物(2)的分析結果係如下所示：

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 2.13 (quint, 2H, $J = 5.7$ Hz), 2.64 (t, 2H, $J = 6.3$ Hz), 2.92 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz), 7.66 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 7.67 (s, 1H), 7.72 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz)

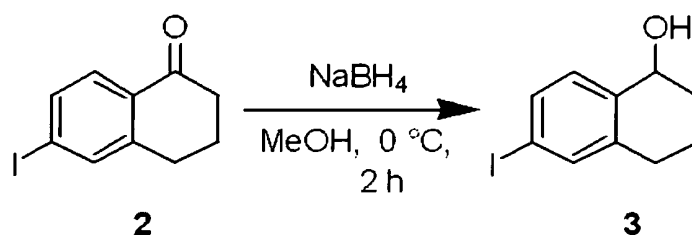
熔點： 74.0°C-75.0°C

質譜： GC-MS $m/z = 272(\text{M}^+)$

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(2)的結構。

<化合物(3)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(3)。



將化合物(2)(4.1 g, 15 mmol)與甲醇(100 mL)裝入一 200 mL 圓底燒瓶中。在 0°C(以冰冷卻)下緩緩添加硼氫化鈉(850 mg, 22.5 mmol)後，在 0°C 下攪拌 3 小時。隨後，以稀氫氯酸中和過量的硼氫化鈉，並將飽和食鹽水添加至混合物中，其後以乙酸乙酯(50 mL)萃取該混合物五次。以氯化銨(100 mL)清洗萃取液一次，並以食鹽水(100 mL)清洗兩次。此後，向其添加硫酸鈉後進行過濾。將濾液濃縮而獲得淡紅色固體的化合物(3)(產量：3.93 g，產率：95.5%)，且將其直接用於下一步驟中而未經進一步純化。

化合物(3)的分析結果係如下所示：

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 1.71 (d, 1H, $J = 5.8$ Hz), 1.84-2.02 (m, 4H), 2.65-2.71 (m, 1H), 2.75-2.81 (m, 1H), 4.72 (d, 1H, $J = 4.6$ Hz), 7.17 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 7.47 (s, 1H), 7.52 (d, 1H, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz)

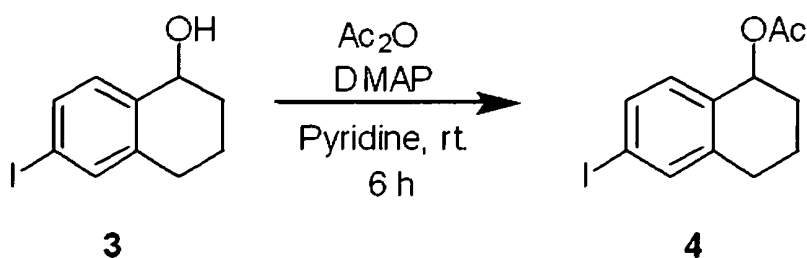
質譜： GC-MS $m/z = 274(\text{M}^+)$

熔點： 82.0°C-84.0°C

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(3)的結構。

<化合物(4)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(4)。



將化合物(3)(3.70 g, 13.5 mmol)與 N,N-二甲胺基吡啶(此後係指「DMAP」, 10 mg) 裝入一 50 mL 圓底燒瓶中。以氫氣沖淨燒瓶後，向其添加無水吡啶(8.1 mL)與乙酸酐(6.2 mL)，接著在室溫下攪拌 6 小時。將水(50 mL)加入反應溶液中，其後以乙酸乙酯(20 mL)萃取該反應溶液五次。以稀氫氯酸(100 mL)清洗結合的有機層三次，再以碳酸氫鈉溶液(100 mL)清洗兩次，最終以飽和食鹽水(100 mL)清洗兩次。以硫酸鎂乾燥混合物後進行過濾。將濾液濃縮而獲得棕色液體的化合物(4)(產量：4.28 g，產率：100%)，且將其直接用於下一步驟中而未經進一步純化。

化合物(4)的分析結果係如下所示：

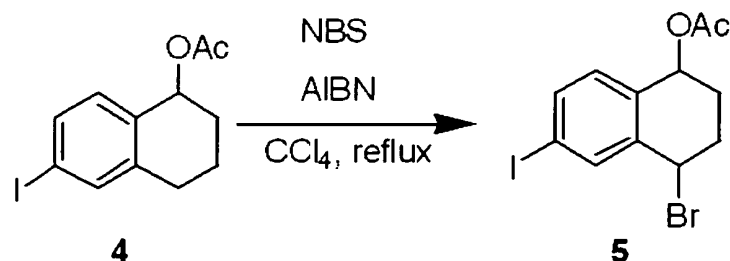
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 1.76-1.83 (m, 1H), 1.89-2.10 (m, 1H), 2.07 (s, 3H), 2.67-2.73 (m, 1H), 2.79-2.84 (m, 1H), 5.93 (t, 1H, $J=5.2$ Hz), 7.01 (d, 1H, $J=8.6$ Hz), 7.49 (d, 1H, $J=2.3$ Hz), 7.52 (s, 1H)

質譜： GC-MS $m/z = 316(\text{M}^+)$

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(4)的結構。

<化合物(5)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(5)。



將化合物(4)(4.27 g, 13.5 mmol)、偶氮二異丁腈(此後係指「AIBN」, 25 mg)、四氯化碳(100 mL)與 N-溴代琥珀醯亞胺(此後係指「NBS」, 2.64 g, 14.8 mmol)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中。以氫氣沖淨燒瓶後，將混合物緩緩加熱至 80°C，並於相同溫度下攪拌 1 小時後冷卻至室溫。

經由過濾將沉澱物移除。在減壓下將濾液濃縮而獲得淡黃色固體，經由矽膠層析法(溶劑：乙酸乙酯/己烷= 8/2)予以純化即獲得淡紅色油脂的化合物(5)(產量：4.9 g，產率：92.0%)，係以混合物的形式(順式：反式=10：7)獲得化合物(5)。

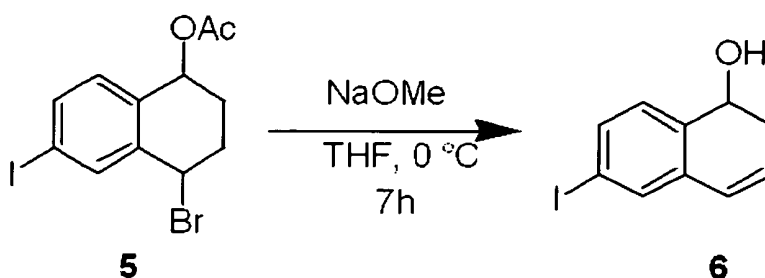
化合物(5)的分析結果係如下所示：

精確質譜： LC-MS m/z = 393.907 (100.0%)，395.904 (97.3%)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(5)的結構。

<化合物(6)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(6)。



將化合物(5)(4.2 g，10.6 mmol)裝入一 500 mL 圓底燒瓶中後以氫氣沖淨，再添加 THF(300 mL)。隨後，在 0°C 下(以冰冷卻)添加甲醇鈉—甲醇溶液(25 質量%，24 mL)至所得的混合物中，接著在相同溫度下攪拌 6 小時。加水(300 mL)至該混合物中，並以乙酸乙酯(100 mL)萃取四次。以飽和食鹽水(100 mL)清洗萃取液並以硫酸鈉乾燥，隨後再進行過濾。將濾液濃縮而獲得棕色液體。使用管柱來純化所得的棕色液體，即製得無色晶體的化合物(6)(產量：1.2 g，產率：41.0%)。

化合物(6)的分析結果係如下所示：

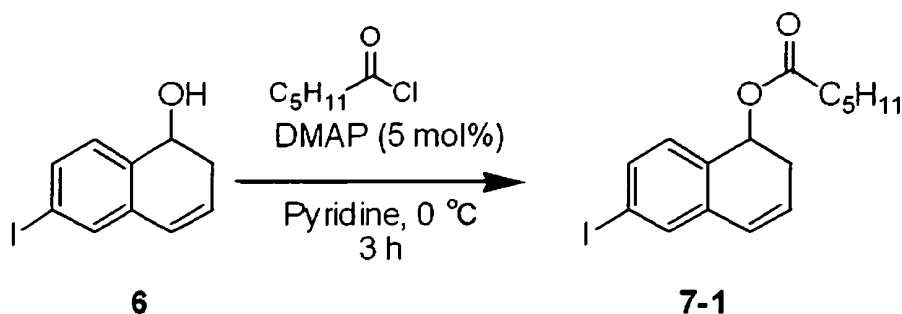
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 1.70 (d, 1H, $J=3.4$ Hz), 2.58-2.61 (m, 2H), 4.76 (q, 1H, $J=6.3$ Hz), 6.04 (q, 1H, $J=5.2$ Hz), 6.47 (d, 1H, $J=9.8$ Hz), 7.13 (d, 1H, $J=8.1$ Hz), 7.47 (d, 1H, $J=1.7$ Hz), 7.57 ($J_1=8.1$ Hz $J_2=1.7$ Hz)

質譜： GC-MS m/z = 272(M^+)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(6)的結構。

<化合物(7-1)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(7-1)。



將化合物(6)(680 mg, 2.5 mmol)與 DMAP(15.3 mg, 0.125 mmol)裝入一 50mL 圓底燒瓶中後以氫氣沖淨，再添加吡啶(15 mL)。其後，在 0°C 下(以冰冷卻)逐滴添加己醯氯(370 mg, 2.75 mmol)至所得的混合物中並在相同溫度下攪拌 3 小時。加水至反應溶液中，並以乙酸乙酯(50 mL)萃取三次。接著以飽和碳酸氫鈉溶液與飽和食鹽水清洗有機層並以硫酸鎂乾燥，再進行過濾。將濾液濃縮而獲得棕色液體。將所得的液體溶於乙酸乙酯/己烷(95/5)，並使所得的溶液通過厚度 3cm 的矽膠墊。將濾液濃縮而獲得無色液體的化合物(7-1)(產量：560 g，產率：60.5%)。

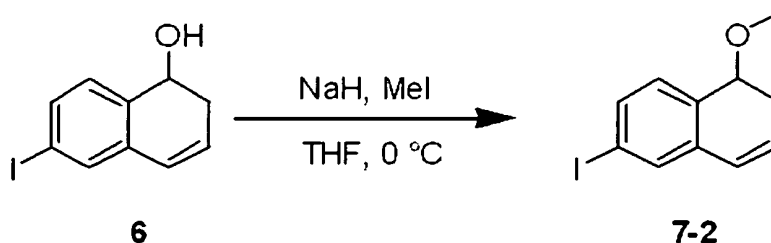
化合物(7-1)的分析結果係如下所示：

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 0.86 (t, 3H, $J=7.2$ Hz), 1.21-1.30 (m, 4H), 1.54-1.60 (m, 2H), 2.23 (td, 2H, $J_1=7.5$ Hz $J_2=2.3$ Hz), 2.58-2.62 (m, 2H), 5.95 (t, 1H, $J=5.2$ Hz), 6.03 (quint, 1H, $J=4.6$ Hz), 6.48 (d, 1H, $J=9.8$ Hz), 7.10 (d, 1H, $J=8.0$ Hz), 7.48 (d, 1H, $J=1.7$ Hz), 7.54 (dd, 1H, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=1.8$ Hz)

質譜： GC-MS $m/z = 370(\text{M}^+)$, 254 (熱分解產物)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(7-1)的結構。

<化合物(7-2)的合成>



將化合物(6)(680 mg, 2.5 mmol)與 THF(15 mL)裝入一 50mL 圓底燒瓶中後以氫氣沖淨。接著在 0°C 下(以冰冷卻)添加氫化鈉(3.0 mmol, 72.0 mg)至所得的混合物中，隨後在相同溫度下攪拌 30 分鐘。其後，逐滴添加碘化

甲烷(3.0 mmol, 426 mg)至混合物中，隨後在相同溫度下攪拌 1 小時。加水至反應溶液中，並將水層以乙酸乙酯(50 mL)萃取三次。以飽和食鹽水清洗結合的有機層並以硫酸鎂乾燥，再進行過濾。將濾液濃縮而獲得棕色液體。將所得的液體溶於乙酸乙酯/己烷(90/10)，並使所得的溶液通過厚度 3cm 的矽膠墊。將濾液濃縮而獲得無色油脂狀固體的化合物(7-2)(產量：607 mg，產率：85.0%)。

化合物(7-2)的分析結果係如下所示：

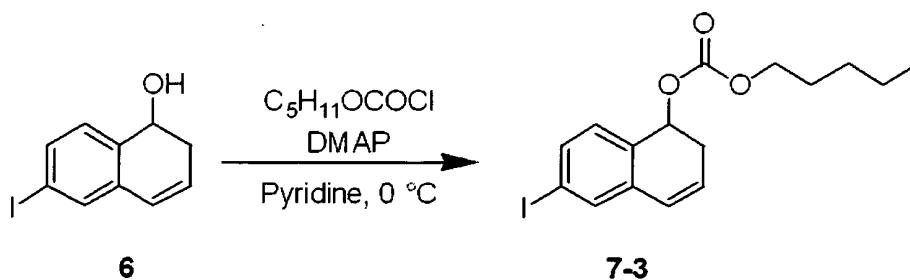
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 2.57-2.61 (m, 2H), 3.38 (s, 3H), 5.90 (t, 1H, $J=5.2$ Hz), 6.03 (quint, 1H, $J=4.6$ Hz), 6.48 (d, 1H, $J=9.8$ Hz), 7.10 (d, 1H, $J=8.0$ Hz), 7.48 (d, 1H, $J=1.7$ Hz), 7.54 (dd, 1H, $J=1.8$ Hz)

質譜：GC-MS $m/z = 286(\text{M}^+)$, 254 (熱分解產物)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(7-2)的結構。

<化合物(7-3)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(7-3)。



將化合物(6)(680 mg, 2.5 mmol)與 DMAP(15.3 mg, 0.125 mmol)裝入一 50mL 圓底燒瓶中後以氫氣沖淨之，再添加吡啶(15 mL)。其後，在 0°C 下(以冰冷卻)逐滴添加氯甲酸戊酯(414 mg, 2.75 mmol)至所得的混合物中並在相同溫度下攪拌 5 小時。加水至反應溶液中，再以乙酸乙酯(50 mL)萃取三次。接著以飽和碳酸氫鈉溶液與飽和食鹽水清洗有機層並以硫酸鎂乾燥。將濾液濃縮而獲得棕色液體。將所得的液體溶於乙酸乙酯/己烷(95/5)，並使所得的溶液通過厚度 3cm 的矽膠墊。將濾液濃縮而獲得無色液體的化合物(7-3)(產量：535 mg，產率：55.5%)。

化合物(7-3)的分析結果係如下所示：

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 0.86 (t, 3H, $J=7.2$ Hz), 1.21-1.30 (m, 4H), 1.60-1.65 (m, 2H), 2.58-2.62 (m, 2H), 4.15-4.17 (m, 2H), 5.94 (t, 1H, J

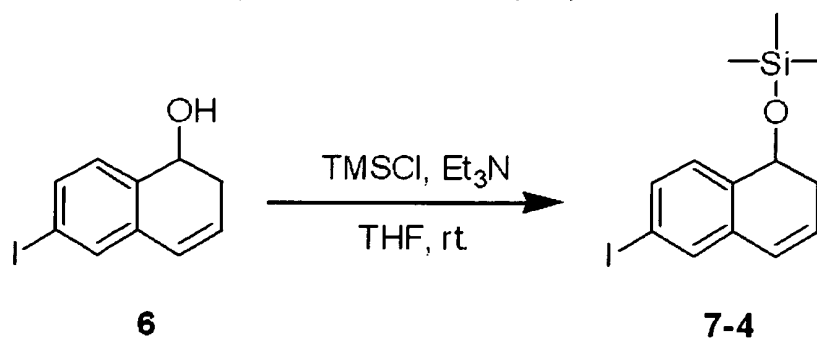
=5.2 Hz), 6.02 (quint, 1H, J=4.6 Hz), 6.50 (d, 1H, J=9.8 Hz), 7.08 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.47 (d, 1H, J=1.7 Hz), 7.53 (dd, 1H, J=1.8 Hz)

質譜： GC-MS $m/z = 386(M^+)$, 254 (熱分解產物)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(7-3)的結構。

<化合物(7-4)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(7-4)。



將化合物(6)(680 mg, 2.5 mmol)與 THF(20 mL)裝入一 50mL 圓底燒瓶中後以氫氣沖淨之，再添加三乙胺(3 mL)。隨後，在 0°C 下(以冰冷卻)添加三甲基氯矽烷(300 mg, 2.75 mmol)至所得的混合物中，接著在相同溫度下攪拌 1 小時。由冰浴中取出燒瓶，使混合物返回至室溫後進而攪拌 7 小時。

加水至反應溶液中，再以乙酸乙酯(50 mL)萃取三次。以飽和食鹽水清洗有機層並以硫酸鎂乾燥。將濾液濃縮而獲得棕色液體。將所得的液體溶於乙酸乙酯/己烷(95/5)，並使所得的溶液通過厚度 3cm 的矽膠墊。將濾液濃縮而獲得無色油脂狀固體的化合物(7-4)(產量：688 mg，產率：80.0%)。

化合物(7-4)的分析結果係如下所示：

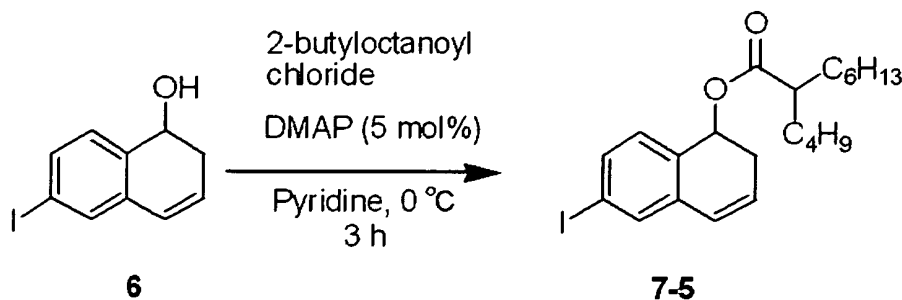
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 0.04 (s, 9H), 2.50-2.55 (m, 2H), 5.15 (t, 1H, J = 5.2 Hz), 6.02 (quint, 1H, J=4.6 Hz), 6.53 (d, 1H, J=9.8 Hz), 7.07 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.44 (d, 1H, J=1.7 Hz), 7.54 (dd, 1H, J=1.8 Hz)

質譜： GC-MS $m/z = 344(M^+)$, 254 (熱分解產物)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(7-4)的結構。

<化合物(7-5)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(7-5)。



除將己醯氯改為 2-丁基辛醯氯(2.75 mmol)以外，重複化合物(7-1)的合成步驟而製得淡黃色液體的化合物(7-5)(產量：1.33 g，產率：97.8%)。

化合物(7-5)的分析結果係如下所示：

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) : 0.74-0.83 (m, 6H), 1.10-1.32 (m, 12H), 1.36-1.43 (m, 2H), 1.50-1.60 (m, 2H), 2.27-2.32 (m, 1H), 2.58-2.62 (m, 2H), 5.95 (t, 1H, $J=5.2$ Hz), 6.03 (quint, 1H, $J=4.6$ Hz), 6.48 (d, 1H, $J=9.8$ Hz), 7.10 (d, 1H, $J=8.0$ Hz), 7.48 (d, 1H, $J=1.8$ Hz), 7.54 (dd, 1H, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=1.8$ Hz)

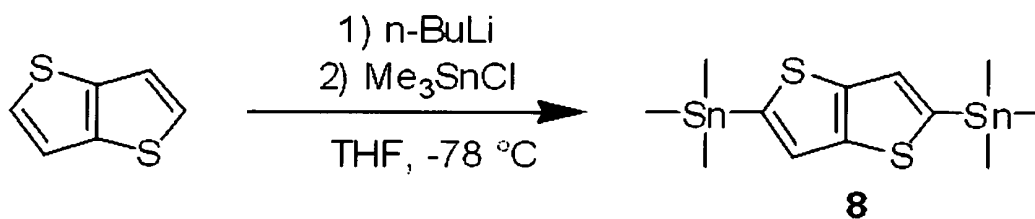
質譜：GC-MS $m/z = 454(\text{M}^+)$, 254 (熱分解產物)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(7-5)的結構。

[合成例 2：化合物之中間體的合成 2]

<化合物(8)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(8)。



將一 200 mL 圓底燒瓶完全乾燥並裝入噻吩[3,2-b][1]並噻吩(2.81 g, 20.0 mmol)。以氫氣沖淨該燒瓶，再添加無水四氫呋喃(此後係指「THF」)(50 mL)。在經丙酮乾燥的冰浴中將混合物冷卻至 -78°C ，爾後以 15 分鐘逐滴添加正丁基鋰(2.2 eq., 28.1 mL(1.6M 己烷溶液), 44 mmol)至該混合物中。將反應系統昇溫至室溫後，在相同溫度下攪拌 16 小時。此後，再次將該混合物冷卻至 -78°C ，並向其添加一次三甲基氯化錫(2.5 eq., 50 mL (1.0M 己烷

溶液), 50 mmol)。將反應系統升溫至室溫後攪拌 24 小時。加入水(80 mL)來稀釋(quench)該混合物, 並向其添加乙酸乙酯以使有機層分離。依序以飽和氯化鉀水溶液與飽和食鹽水清洗該有機層並以硫酸鈉乾燥, 再進行過濾。將濾液濃縮而獲得棕色液體, 並使其由乙腈中再結晶(重複三次)即製得無色晶體的化合物(8)(產量: 5.0 g, 產率: 54.1%)。

化合物(8)的分析結果係如下所示:

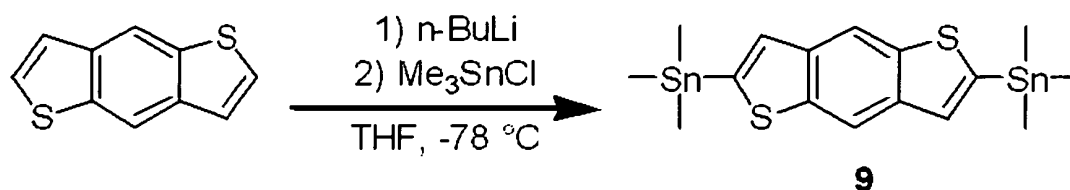
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 0.38 (s, 18H), 7.23 (s, 2H)

質譜: GC-MS $m/z = 466(\text{M}^+)$

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(8)的結構。

<化合物(9)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(9)。



將一 200 mL 圓底燒瓶完全乾燥並裝入苯並[1,2-b:4,5-b']二噻吩(3.81 g, 20.0 mmol)。以氫氣沖淨該燒瓶, 再添加無水 THF (50 mL)。在經丙酮乾燥的冰浴中將混合物冷卻至 -78°C , 爾後以 15 分鐘逐滴添加正丁基鋰(2.2 eq, 28.1 mL(1.6M 己烷溶液), 44 mmol)至該混合物中。將反應系統升溫至室溫後, 在相同溫度下攪拌 16 小時。此後, 再次將該混合物冷卻至 -78°C , 並向其添加一次三甲基氯化錫(2.5 eq, 50 mL (1.0M 己烷溶液), 50 mmol)。將反應系統升溫至室溫後攪拌 24 小時。

加入水(80 mL)來稀釋該混合物, 並向其添加乙酸乙酯以使有機層分離。依序以飽和氯化鉀水溶液與飽和食鹽水清洗該有機層並以硫酸鈉乾燥, 再進行過濾。將濾液濃縮而獲得棕色液體, 並使其由乙腈中再結晶(重複三次)即製得淡黃色晶體的化合物(9)(產量: 7.48 g, 產率: 72.5%)。

化合物(9)的分析結果係如下所示:

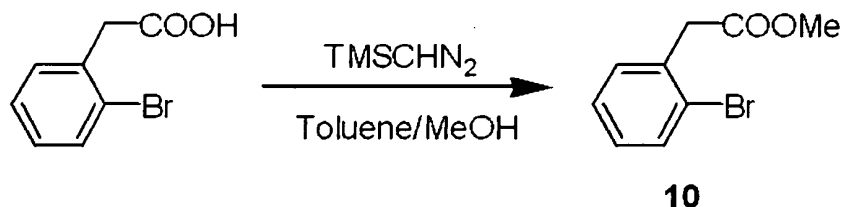
^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 0.44 (s, 18H), 7.41 (s, 2H), 8.27 (s, 2H)

質譜: GC-MS $m/z = 518(\text{M}^+)$

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(9)的結構。

<化合物(10)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(10)。



將 2-溴苯基乙酸(2-bromophenyl acetate, 5.12 g, 23.8 mmol)(充作起始材料)、甲苯(20 mL)與甲醇(10 mL)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中。然後，逐滴添加三甲基矽重氮甲烷(trimethylsilyldiazomethane)的 2M 己烷溶液(12.5 mL)至所得混合物中，接著攪拌 15 分鐘。以乙酸稀釋過量的三甲基矽重氮甲烷，並利用蒸發器(evaporator)在減壓下濃縮反應溶液。添加甲苯至殘留物中，並使所得的溶液通過厚度 3cm 的矽膠墊後再次進行濃縮，即製得淡黃色液體的化合物(10)(產量：5.1 g，產率：94%)。

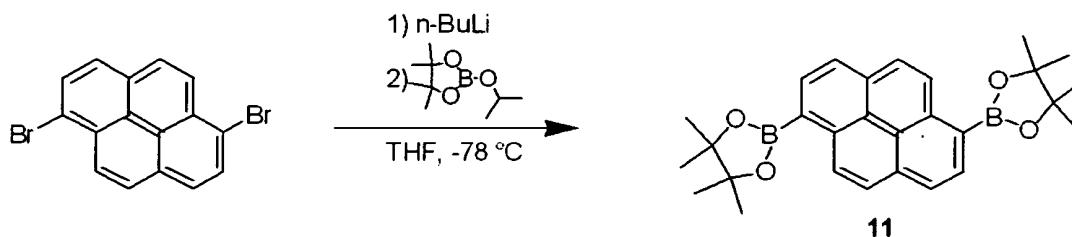
化合物(10)的分析結果係如下所示：

精確質譜： LC-ToFMS $m/z = 227.966$ (觀察到)，227.979 (計算所得)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(10)的結構。

<化合物(11)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(11)。



將一 200 mL 圓底燒瓶完全乾燥並裝入 1,6-二溴蒽(2.5 g, 6.9 mmol)。以氫氣沖淨該燒瓶，再添加無水 THF(120 mL)。在經丙酮乾燥的冰浴中將混合物冷卻至 -78°C ，然後以 5 分鐘逐滴添加正丁基鋰(2.15 eq., 9.1 mL(1.6M 己烷溶液)，14.9 mmol)至該混合物中，再攪拌 2 小時。於 -78°C 下，添加一次 2-異丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二雜氧環戊硼烷(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, 2.2 eq., 15.3 mmol, 3.1

mL)至該混合物中。在相同溫度下攪拌所得之混合物 1 小時。將反應系統昇溫至室溫後再攪拌 2 小時。

加入氯化銨水溶液(50 mL)與水(100 mL)來稀釋該混合物。進一步向其添加甲苯以使有機層分離。以甲苯萃取水層兩次，並以飽和食鹽水清洗結合的有機層並以硫酸鈉乾燥，再進行過濾。將濾液濃縮而獲得黃色固體。將所得的固體溶於最低所需量的甲苯中，並使所得的溶液通過矽膠管柱(3cm)。將濾液濃縮而獲得淡黃色固體，並使其由甲苯/乙腈中再結晶即製得無色晶體的化合物(11)(產量：2.2 g，產率：70%)。

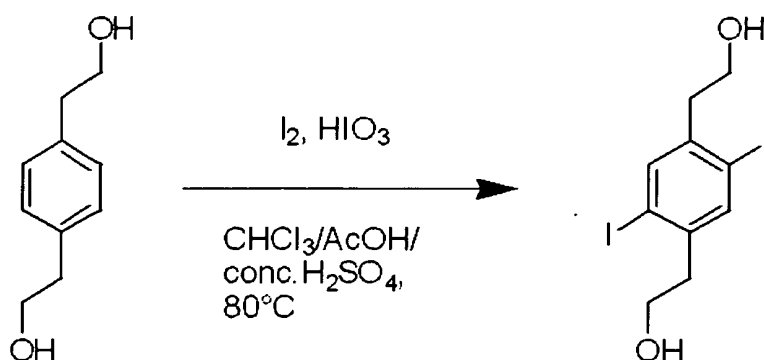
化合物(11)的分析結果係如下所示：

精確質譜： LC-TofMS $m/z = 454.244$ (觀察到)， 454.249 (計算所得)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(11)的結構。

<化合物(12)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(12)。



12

將 1,4-苯二乙醇(15.7 g，94.6 mmol)、碘(19.2 g，75.7 mmol)、碘酸(8.3 g，47.3 mmol)、氯仿(50 mL)、乙酸(50 mL)與濃硫酸(10 mL)裝入一 300 mL 三頸燒瓶中。以氫氣沖淨該燒瓶，並於 80°C 攪拌混合物 3 小時。其後，進一步添加碘與碘酸(各為 1,4-苯二乙醇的量的 1/4 莫耳)至該混合物中，再進一步攪拌 1 小時。將該混合物冷卻至室溫，並利用聚四氟乙烯濾器(PTFE filter)經由過濾來獲得經沉澱的目標產物。然後，添加亞硫酸氫鈉水溶液至殘留物中，同時以氯仿萃取所得的混合物。以食鹽水予以清洗後，移除溶劑進行濃縮而獲得棕紅色固體。所得的固體便與過濾後的固體一併獲得棕紅色固體的化合物(12)(產量：28.0 g，產率：71%)。

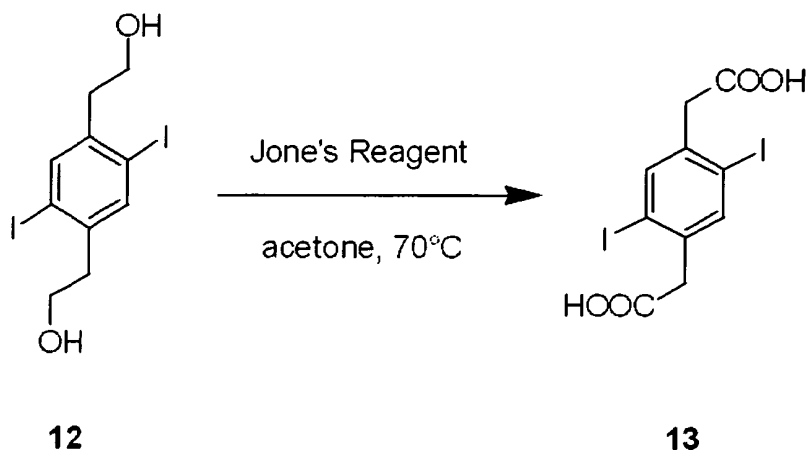
化合物(12)的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 458(M^+)$

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(12)的結構。

<化合物(13)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(13)。



將化合物 2 (4.18 g, 10 mmol)與丙酮(30 mL)裝入一 500 mL 茄型燒瓶(egg-plant flask)中，再於室溫下攪拌。以 6.18 mL 的量添加瓊斯試劑(Jone's reagent)(1.94 M)至所得的混合物中，並在迴流條件下對該混合物進行加熱。確認混合物的顏色變為綠色時，添加額外的瓊斯試劑至該混合物成總量 30.9 mL。經由薄層層析法(TLC)確認反應已充分進行後，使該混合物返回至室溫並向其添加 2-丙醇(20 mL)，再攪拌 30 分鐘。將沉澱物過濾並以水徹底清洗，即獲得白色固體 3(產量：3.16 g，產率：71%)。

透過傅氏紅外光譜(FTIR)可於 $1,750\text{ cm}^{-1}$ 附近觀察到羧酸的 CO 伸展振動(stretch)。

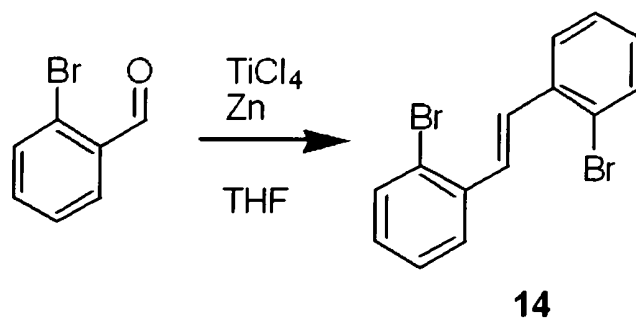
化合物(13)的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 446(M^+)$

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(13)的結構。

<化合物(14)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(14)。



將 THF(300 mL)與鋅粉(17.23 mL, 0.263 mol)裝入一 500 mL 四頸燒瓶中，並於冰浴中冷卻至 0°C。逐滴添加四氯化鈦(50.0 g, 0.263 mol)至混合物中，隨後再進行迴流 1.5 小時。將該混合物冷卻至室溫後，向其添加 2-溴苯甲醛(10.16 mL, 0.0879 mol)，隨後再進行迴流 5 小時。

冷卻反應溶液至室溫後，將其添加至碳酸氫鈉飽和水溶液(500 mL)中，接著予以攪拌。進一步向其添加乙酸乙酯(500 mL)並將所得之混合物攪拌過夜。使用矽藻土(Celite)經由過濾移除不溶物(insoluble matter)，並以乙酸乙酯萃取所得的溶液。以飽和食鹽水清洗有機層，並以硫酸鎂乾燥所得的有機層。經由過濾除去硫酸鎂後，再以乙酸乙酯進行再結晶即製得化合物(14)(產量：7.0 g，產率：54%)。

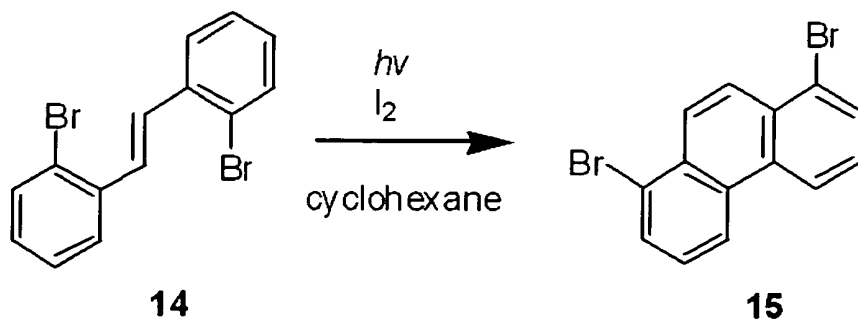
化合物(14)的分析結果係如下所示：

^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 7.15(t, 2H, $J=5.5\text{Hz}$), 7.34(t, 2H, $J=5.5\text{Hz}$), 7.40(s, 2H), 7.60(dd, 2H, $J_1=7.9\text{Hz}$, $J_2=1.5\text{Hz}$), 7.73(dd, 2H, $J_1=7.9\text{Hz}$, $J_2=1.5\text{Hz}$)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(14)的結構。

<化合物(15)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(15)。



將環己烷(400 mL)、化合物(14)與碘(0.22 g, 0.0017 mol)裝入一 500 mL

四頸燒瓶中。使用低壓汞燈(USHIO Co.之產品)，以光照射該燒瓶 24 小時。經由過濾移除沉澱的固體，其後以環己烷予以清洗並使其由甲苯中再結晶即製得化合物(15)(產量：1.7 g，產率：57%)。

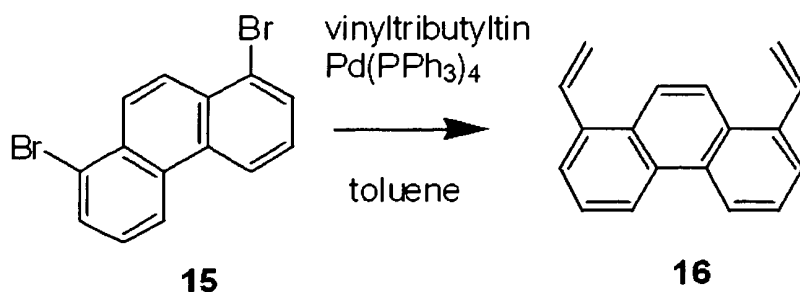
化合物(15)的分析結果係如下所示：

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})\sigma$: 7.53(dd, 2H, $J_1=8.1\text{Hz}$, $J_2=7.7\text{Hz}$), 7.94(d, 2H, $J=8.1\text{Hz}$), 8.31(s, 2H), 8.67(d, 2H, $J=7.7\text{Hz}$)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(15)的結構。

<化合物(16)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(16)。



將甲苯(60 mL)、三丁基乙烯基錫(vinyltributyltin, 1.47 mL, 0.0050 mol)與化合物(15)(0.77 g, 0.0023 mol)裝入一 200 mL 四頸燒瓶中。以氬氣通氣(argon gas bubbling)攪拌所得混合物 45 分鐘。添加四(三苯基膦)鈀(0.23 g, 0.00020 mol)至混合物中，再進行迴流 4 小時。冷卻混合物至室溫，並將其倒入氟化鉀飽和水溶液(100 mL)中，接著予以攪拌。進一步向其添加乙酸乙酯(100 mL)，接著予以攪拌。使用矽藻土經由過濾移除不溶物，並以乙酸乙酯萃取所得的溶液。以飽和食鹽水清洗有機層，並以硫酸鎂乾燥所得的有機層。經由過濾除去硫酸鎂後，再使其由乙酸乙酯中再結晶即製得化合物(16)(產量：0.43 g，產率：82%)。

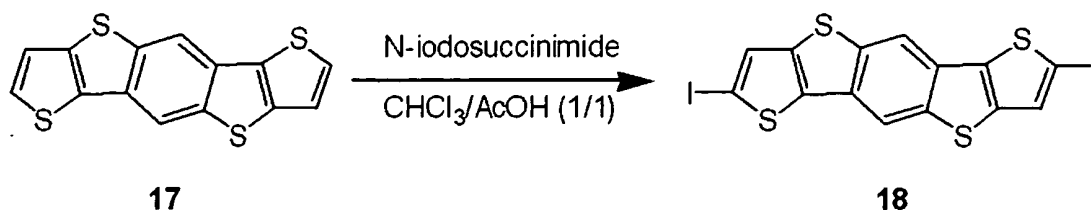
化合物(16)的分析結果係如下所示：

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})\sigma$: 5.52(dd, 2H, $J_1=17.4\text{Hz}$, $J_2=1.4\text{Hz}$), 5.81(dd, 2H, $J_1=10.9\text{Hz}$, $J_2=1.4\text{Hz}$), 7.55(dd, 2H, $J_1=17.4\text{Hz}$, $J_2=10.9\text{Hz}$), 7.64(dd, 2H, $J_1=8.0\text{Hz}$, $J_2=7.2\text{Hz}$), 7.74(d, 2H, $J=7.2\text{Hz}$), 8.10(s, 2H), 8.68(d, 2H, $J=8.0\text{Hz}$)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(16)的結構。

<化合物(18)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(18)。



將化合物(17)、已根據 Advanced Materials, 2009, 21, 213-216 中所述之方法合成的二噻吩並[2,3-d ; 2',3'-d']苯並[1,2-b ; 4,5-b']二噻吩(12.7 g, 42 mmol)裝入一 2 L 圓底燒瓶中。以氫氣沖淨燒瓶後，向其添加無水氯仿(600 mL)與乙酸(600 mL)。使用冰浴將該燒瓶的內溫保持於 0°C 至 3°C，接著在黑暗中緩緩添加 N-碘代琥珀醯亞胺(20.8 g, 92.4 mmol)至混合物中。攪拌 1 小時後，由冰浴中取出該燒瓶並使其回至室溫，其後予以攪拌過夜。經由過濾來獲得沉澱物並依序以亞硫酸氫鈉飽和水溶液、乙醇、甲苯與乙醇清洗。在真空下乾燥該沉澱物即獲得淡黃色固體。所得的固體不僅含有雙取代產物(化合物(18))，仍含有極微量(trace amount)的單取代產物，惟在此步驟中並未對該固體進行任何純化(分離)，而是直接將其用於下一反應中(產量：21.5 g，產率：92.3%)。

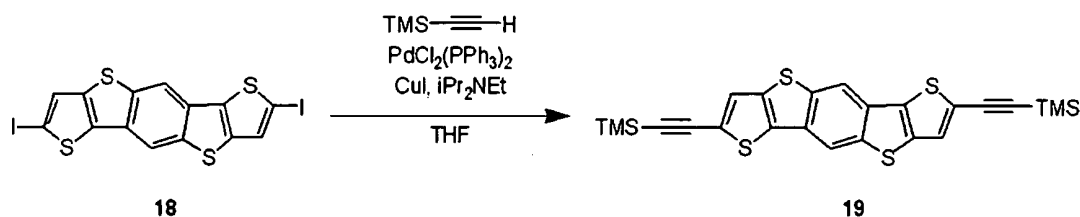
化合物(18)的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 554 (M^+)$, $428 (M^+ - I)$

從以上分析結果可確知所合成之產物主要含有化合物 18。

<化合物(19)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(19)。



將化合物(22)(2.55 g, 4.60 mmol)與碘化銅(43.7 mg, 0.23 mmol)裝入一 300 mL 圓底燒瓶中。以氫氣沖淨燒瓶後，添加四氫呋喃(此後係指「THF」，100 mL)、二異丙基乙胺(6.5 mL)與二氯二(三苯基膦)鉀(II)(此後係指「PdCl₂(PPh₃)₂」，97.2 mg, 0.138 mmol)至燒瓶內。充分攪拌混合物之際，緩緩添加三甲基矽乙炔(1.4 mL, 10.12 mmol)至混合物中。在室溫下攪拌所得的混合物而獲得紅色均勻溶液。添加水(200 mL)與甲苯(100 mL)至該混合物以使有機層分離，並以甲苯(50 mL)萃取水層三次。以飽和食鹽水(100 mL)

清洗結合的有機層並以硫酸鈉乾燥，接著進行過濾。將濾液濃縮並使用管柱(靜相：矽膠，動相：甲苯)予以純化，而獲得紅色固體。

使所得的固體由甲苯/乙腈中再結晶而獲得黃色針狀物的化合物(19)(產量：1.35 g，產率：59.1%)。

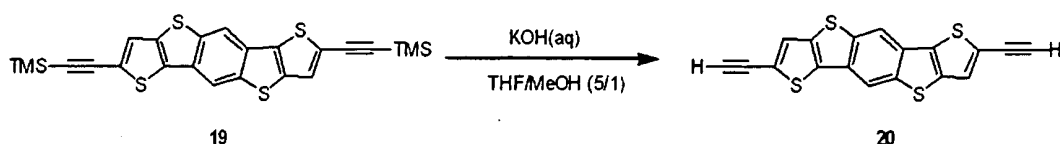
化合物(19)的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 494.0(M^+)$

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(19)的結構。

<化合物(20)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(20)。



將化合物(19)(2.3 g, 4.65 mmol)、THF(100 mL)與甲醇(30 mL)裝入一 300 mL 圓底燒瓶中。其後，添加氫氧化鉀溶液(將 1.2 g 氫氧化鉀溶於 15 mL 水中而製備)至所得之混合物中，接著攪拌 3 小時。添加水(100 mL)與甲醇(100 mL)至該混合物中。經由過濾回收沉澱物並依序以水與甲醇清洗，隨後於真空下進行乾燥而獲得棕色固體的化合物(20)(產量 1.62 g，產率：99.5%)。

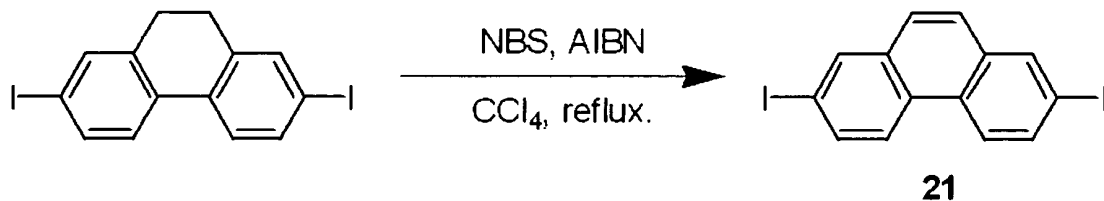
化合物(20)的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 349.9(M^+)$

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(20)的結構。

<化合物(21)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出(21)。用作起始材料的 2,7-二碘-9,10-二氫菲係根據 Chem. Mater., 2008, 20 (20), pp. 6289~6291 中所述之方法來合成。



將 2,7-二碘-9,10-二氫菲(8.21 g, 19 mmol)、AIBN (0.38 mmol, 62.4 mg)、NBS(22.8 mmol, 4.06 g)與四氯化碳(150 mL)裝入一 300 mL 圓底燒瓶中。在

氫氣環境中、迴流溫度下攪拌所得的混合物 2 小時，並將該混合物冷卻至室溫。經由過濾回收沉澱物且依序以水、熱水與甲醇清洗，接著在減壓下進行乾燥，而獲得淡黃色固體的化合物(21)(產量：7.41 g，產率：91%)。

化合物(21)的分析結果係如下所示：

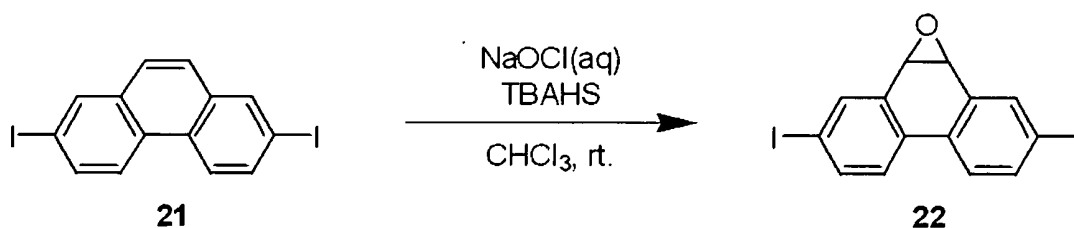
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 7.63 (s, 2H), 7.91 (dd, 2H, $J_1=8.5$ Hz, $J_2=1.7$ Hz), 8.26 (d, 2H, $J=1.7$ Hz), 8.35 (d, 2H, $J=8.5$ Hz)

質譜： GC-fMS $m/z = 430(\text{M}^+)$

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(21)的結構。

<化合物(22)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(22)。



將化合物(21)(14 mmol, 6.02 g)與氯仿(300 mL)裝入一 2 L 圓底燒瓶中。於水浴(20°C)中冷卻該燒瓶，同時添加次氯酸鈉水溶液(KANTO KAGAKU 的產品，氯濃度 5%，pH 8~pH 10, 750 mL)與四丁基硫酸氫銨(7 mmol, 2.38 g)至混合物中，接著在 20°C 下攪拌 5 小時。添加冰水(400 mL)至該混合物中以使有機層分離，並以氯仿萃取水層兩次。依序以廢液(waster)與飽和食鹽水清洗結合的有機層，隨後以碳酸鉀乾燥。將濾液濃縮並使用管柱(靜相：矽膠，動相：甲苯)予以純化，而獲得淡黃色固體的化合物(22)(產量：1.25 g，產率：20.0%)。

化合物(22)的分析結果係如下所示：

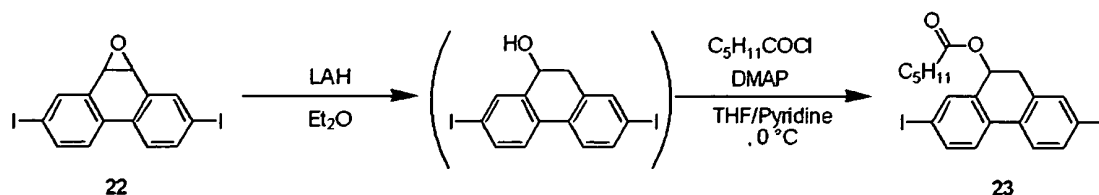
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 4.50 (s, 2H), 7.45 (dd, 2H, $J_1=8.6$ Hz, $J_2=2.3$ Hz), 7.65 (d, 2H, $J=2.3$ Hz), 7.97 (d, 2H, $J=8.6$ Hz)

質譜： GC-fMS $m/z = 446(\text{M}^+)$

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(22)的結構。

<化合物(23)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(23)。



將化合物(22)(4.46 g, 10 mmol)與二乙醚(200 mL)裝入一 300 mL 圓底燒瓶中。以氫氣沖淨燒瓶後，添加氫化鋁鋰(12 mmol, 455 mg)至混合物中，接著在迴流下攪拌 4 小時。依序添加水(0.5 mL)、1.0N 氫氧化鈉水溶液(0.5 mL)與水(1.5 mL)至該混合物中，隨後在室溫下攪拌 1 小時。將反應溶液通過矽藻土過濾並在減壓下將濾液濃縮，而製得油狀固體，爾後將其使用於下一反應而未經進一步純化。

將以上所得的油狀固體(4.48 g)、THF (30 mL)、吡啶(5 mL)與 DMAP(0.5 mmol, 61 mg)裝入一 200 mL 圓底燒瓶中。採用冰冷卻，緩緩逐滴添加己酸氯(1.1 eq, 11 mmol, 1.48 g)至所得之混合物中，隨後在 0°C 下攪拌 1 小時。由冰浴中取出該燒瓶，並在室溫下攪拌該混合物 6 小時。此後，添加 10% 碳酸氫鈉水溶液(100 mL)至該混合物中，接著攪拌 30 分鐘。添加氯仿(50 mL)至該混合物中以使有機層分離，並以氯仿萃取水層兩次。依序以 10%碳酸氫鈉水溶液、水與飽和食鹽水清洗結合的有機層，再以硫酸鈉乾燥。將濾液濃縮而製得淡黃色油脂的化合物(23)(產量：3.55 g，產率：65%)。

化合物(23)的分析結果係如下所示：

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 0.86 (t, 3H, $J=7.2$ Hz), 1.21-1.30 (m, 4H), 1.54-1.60 (m, 2H), 2.20-2.23 (m, 2H), 3.05 (d, 2H), 6.05(t, 1H), 7.45-7.95 (m, 6H)

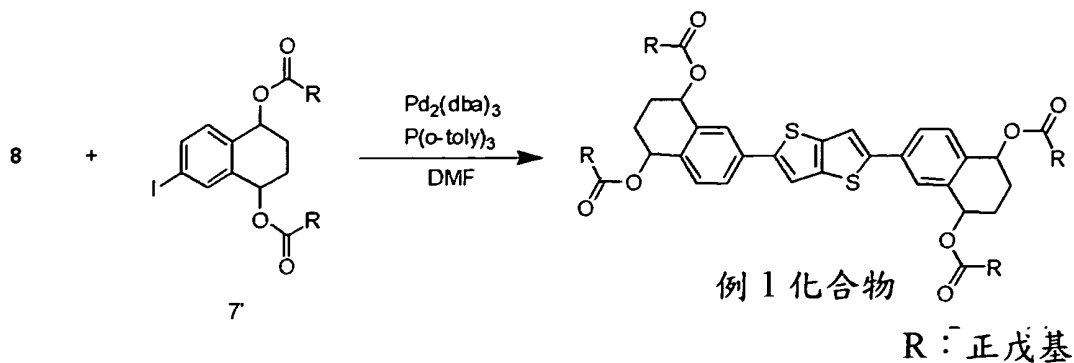
質譜：GC-MS $m/z = 546(\text{M}^+)$, 430(熱分解產物)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(23)的結構。

[合成例 3：比較例 1 之化合物(比較例 1 化合物)的合成]

根據以下反應式(簡圖)即合成出比較例 1 化合物。

碘代四氫萘(iodotetralin)(7')(中間體)與比較例 1 化合物係根據國際公告第 WO/2011-030918 號中所述的方法來合成。



將化合物(7')(973 mg, 2.0 mmol)、化合物 8(466 mg, 1 mmol)與 DMF (10 mL)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中。對所得之混合物以氫氣通氣 30 分鐘。添加三(二亞苄基丙酮)二鈀(0)(18.3 mg, 0.02 mmol)與三(鄰甲苯基)膦(24.4 mg, 0.08 mmol)至該混合物中，隨後在室溫下、氫氣環境中攪拌 20 小時。以氯仿稀釋反應溶液，並使用矽藻土經由過濾移除不溶物。加水至濾液中以使有機層分離，並以氯仿萃取水層三次。依序以氟化鉀水溶液與飽和食鹽水清洗結合的有機層，並以硫酸鎂乾燥，將濾液濃縮而得一紅色液體。經由管柱層析法(靜相：中性矽膠(KANTO KAGAKU 之產物) + 10 質量%氟化鉀，溶劑：己烷/乙酸乙酯，9/1→8/2, v/v)來純化所得的液體而獲得黃色固體。使所得的固體由己烷/乙醇中再結晶，即製得黃色固體的比較例 1 化合物(產量：680 mg, 產率：79.3%)。

比較例 1 化合物的分析結果係如下所示：

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 0.87-0.89(m, 12H), 1.28-1.33(m, 16H), 1.61-1.69(m, 8H), 1.96-2.01(m, 4H), 2.28-2.36(m, 12H), 6.08(d, 4H, $J=12.1\text{Hz}$), 7.37(d, 2H, $J=8.6\text{Hz}$), 7.48(s, 2H), 7.57-7.59(m, 4H)

元素分析($\text{C}_{50}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{S}_2$): C, 69.92; H, 7.67; O, 14.85; S, 7.44 (觀察到), C, 70.06; H, 7.53; O, 14.93; S, 7.48 (計算所得)

熔點: 113.7°C-114.7°C

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合比較例 1 化合物的結構。

以下，使用上述合成例中所合成的具體化合物中間體來合成本發明之含有離去取代基的化合物。

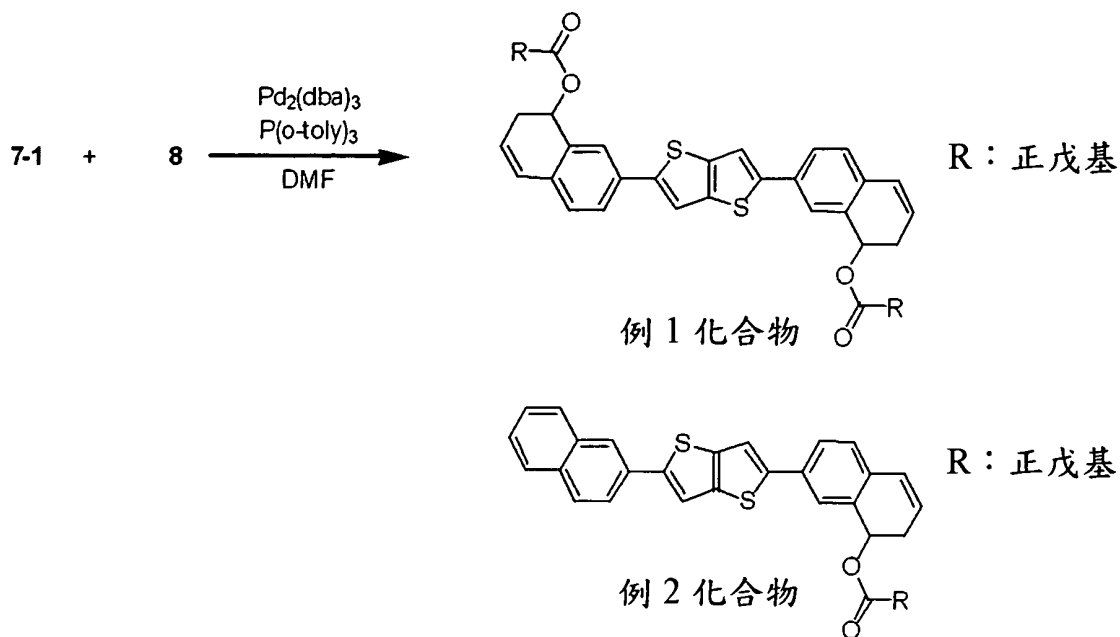
又，上述合成例中所合成的具體化合物中間體係用以合成本發明 π 電子共軛化合物前驅體。顯然以下「含有離去取代基之化合物」之敘述亦可

藉由在以下敘述中以「 π 電子共軛化合物前驅體」取代「含有離去取代基之化合物」而應用於「 π 電子共軛化合物前驅體」。

(例 1 與 2)

<例 1 之化合物(例 1 化合物)與例 2 之化合物(例 2 化合物)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出例 1 與例 2 化合物。



將化合物(7-1)(550 mg, 1.49 mmol)、化合物(8)(346 mg, 0.74 mmol)與 N,N-二甲基甲醯胺(此後縮寫為「DMF」, 10 mL)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中。對所得的混合物以氫氣通氣 30 分鐘。添加三(二亞苳基丙酮)二鈀(0)(18.3 mg, 0.02 mmol)與三(鄰甲苯基)膦(24.4 mg, 0.08 mmol)至該混合物中, 隨後在室溫下、氫氣環境中攪拌 24 小時。以二氯甲烷稀釋反應溶液, 再加水至濾液中以使有機層分離, 並以二氯甲烷萃取水層三次。依序以飽和氟化鉀水溶液與飽和食鹽水清洗結合的有機層, 並以硫酸鎂乾燥, 接著進行過濾。使濾液通過矽膠墊(厚度 3 cm)後予以濃縮, 而獲得紅色固體。以甲醇與己烷清洗所得之固體, 即製得黃綠色固體(產量: 235 mg)。

以循環製備型高效液相層析儀(recycle preparative HPLC, Japan Analytical Industry Co., Ltd., LC-9104 的產品)分離、純化所得的固體, 即製得黃色晶體的例 1 化合物(產量: 85 mg)與例 2 化合物(產量: 110 mg)。

例 1 化合物的分析結果係如下所示:

[例 1 化合物]:

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 0.86 (t, 6H, $J = 6.9$ Hz), 1.21-1.31 (m, 8H), 1.57-1.63 (m, 4H), 2.27 (td, 2H, $J_1 = 7.6$ Hz $J_2 = 1.7$ Hz), 2.60-2.70 (m, 4H), 5.95 (t, 1H, $J = 5.2$ Hz), 6.03-6.09 (m, 4H), 6.63 (d, 2H, $J = 9.7$ Hz), 7.40 (d, 4H, $J = 8.1$ Hz), 7.49 (s, 2H), 7.491 (dd, 2H, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 2.3$ Hz)

精確質譜 (LC-ToFMS) (m/z): 624.232(觀察到), 624.237(計算所得)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 1 化合物的結構。

例 2 化合物的分析結果係如下所示：

[例 2 化合物]：

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 0.86 (t, 3H, $J = 7.5$ Hz), 1.22-1.32 (m, 4H), 1.57-1.64 (m, 2H), 2.28 (td, 2H, $J_1 = 7.7$ Hz $J_2 = 1.2$ Hz), 2.62-2.72 (m, 2H), 6.03-6.10 (m, 2H), 6.63 (d, 1H, $J = 9.8$ Hz), 7.40-7.42 (m, 2H), 7.46-7.52 (m, 3H), 7.53 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.79 (dd, 2H, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 1.7$ Hz), 7.84 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 7.88 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 8.07 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz)

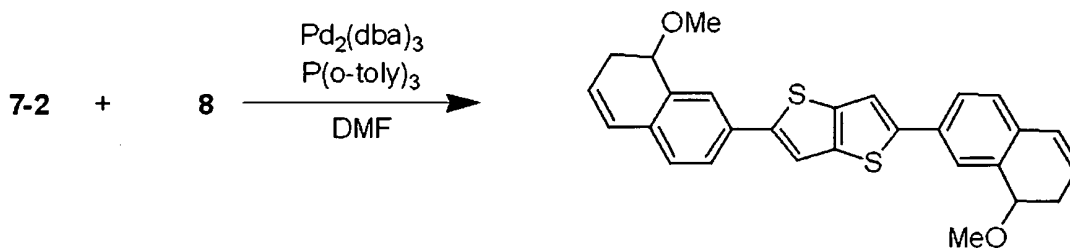
精確質譜(LC-ToFMS) (m/z): 508.149(觀察到), 508.153(計算所得)

從由以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 2 化合物的結構。

(例 3)

<例 3 之化合物(例 3 化合物)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出例 3 化合物。



例 3 化合物

除將化合物(7-1)改為化合物(7-2)以外重複例 1 之步驟，即製得黃色晶體的例 3 化合物(產量：253 mg，產率：75%)。

例 3 化合物的分析結果係如下所示：

[例 3 化合物]：

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 2.60-2.70 (m, 4H), 3.38 (s, 6H), 5.90 (t, 2H, $J = 5.2$ Hz), 6.03-6.09 (m, 4H), 6.63 (d, 2H, $J = 9.7$ Hz), 7.40 (d, 4H, $J =$

8.1 Hz), 7.49 (s, 2H), 7.50 (dd, 2H, $J_1 = 7.7\text{Hz}$, $J_2 = 2.3\text{ Hz}$)

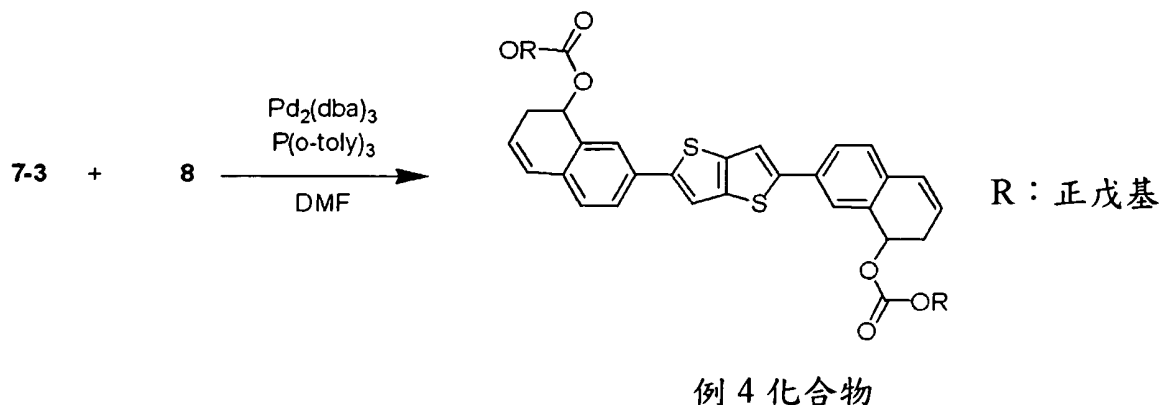
精確質譜 (LC-ToFMS) (m/z): 456.127(觀察到), 456.122(計算所得)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 3 化合物的結構。

(例 4)

<例 4 之化合物(例 4 化合物)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出例 4 化合物。



除將化合物(7-1)改為化合物(7-3)以外重複例 1 之步驟，即製得黃色晶體的例 4 化合物(產量: 291 mg, 產率: 60%)。

例 4 化合物的分析結果係如下所示:

[例 4 化合物]:

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 0.86 (t, 6H, $J = 6.9\text{ Hz}$), 1.21-1.31 (m, 8H), 1.57-1.63 (m, 4H), 2.60-2.70 (m, 4H), 4.15-4.17 (m, 2H), 5.95 (t, 2H, $J = 5.2\text{ Hz}$), 6.03-6.09 (m, 4H), 6.63 (d, 2H, $J = 9.7\text{ Hz}$), 7.40 (d, 4H, $J = 8.1\text{ Hz}$), 7.49 (s, 2H), 7.491 (dd, 2H, $J_1 = 7.7\text{Hz}$, $J_2 = 2.3\text{ Hz}$)

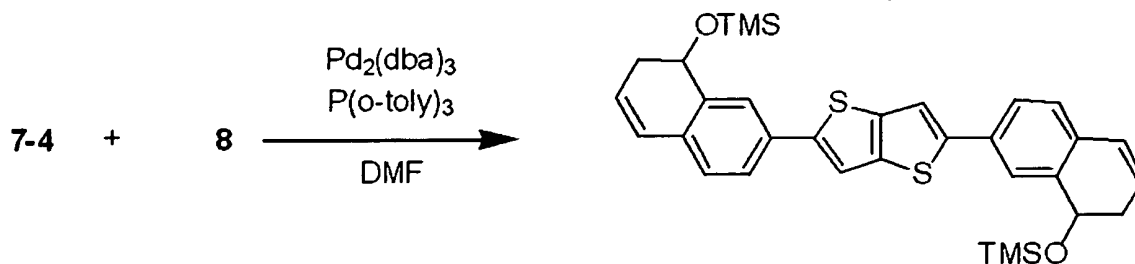
精確質譜 (LC-ToFMS) (m/z): 656.232(觀察到), 656.227(計算所得)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 4 化合物的結構。

(例 5)

<例 5 之化合物(例 5 化合物)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出例 5 化合物。



例 5 化合物

除將化合物(7-1)改為化合物(7-4)以外重複例 1 之步驟，即製得例 5 化合物(產量：193 mg，產率：45.5%)。此處，上述反應式中 TMS 基為三甲基矽基(trimethylsilyl group)之縮寫。

例 5 化合物的分析結果係如下所示：

[例 5 化合物]：

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) : 0.04 (s, 18H), 2.60-2.70 (m, 4H), 5.15 (t, 2H, $J = 5.2$ Hz), 6.00 (t, 2H, $J = 5.2$ Hz), 6.03-6.09 (m, 4H), 6.63 (d, 2H, $J = 9.7$ Hz), 7.40 (d, 4H, $J = 8.1$ Hz), 7.48 (s, 2H), 7.50 (dd, 2H, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 2.3$ Hz)

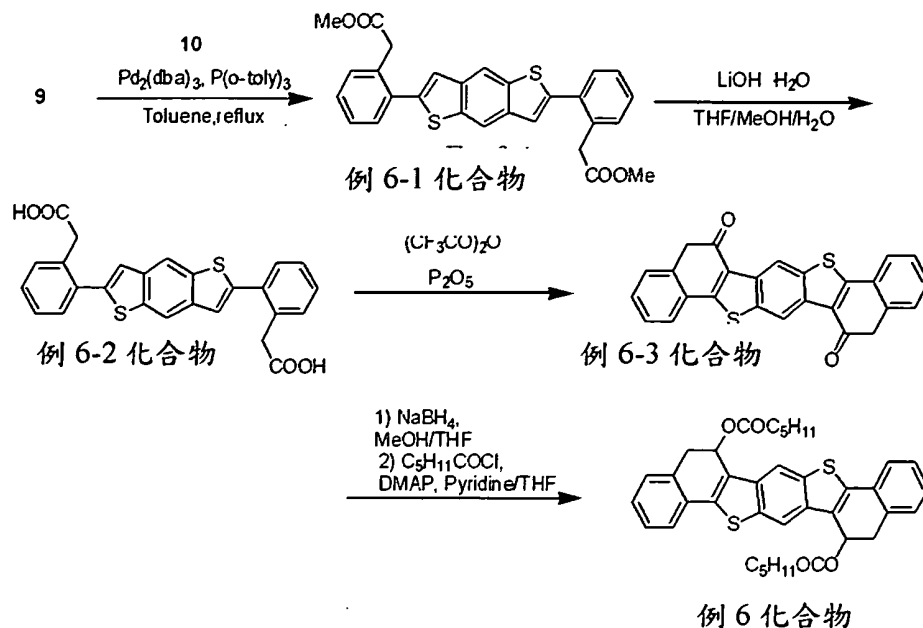
精確質譜 (LC-TofMS) (m/z) : 572.175(觀察到)，572.170(計算所得)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 5 化合物的結構。

(例 6)

<例 6 之化合物(例 6 化合物)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出例 6 化合物。



<例 6-1 之化合物(例 6-1 化合物)的合成>

將化合物 9(2.58 g, 5 mmol)、化合物 10(2.2 eq., 11 mmol, 2.52 g)與甲苯(100 mL)裝入一 200 mL 三頸燒瓶中。對所得之混合物以氫氣通氣 30 分鐘。添加三(二亞苄基丙酮)二鈰(0)(229 mg, 0.25 mmol)與三(鄰甲苯基)膦(304 mg, 1.0 mmol)至該混合物中，隨後在氫氣環境中迴流 8 小時。

以矽膠墊(厚度 3cm)來過濾反應溶液，再將濾液濃縮而獲得棕色固體。使所得的固體由甲苯中再結晶即製得淡黃色晶體的例 6-1 化合物(產量:1.85 g, 產率:76%)。

例 6-1 化合物的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 486(\text{M}^+)$

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 6-1 化合物的結構。

<例 6-2 之化合物(例 6-2 化合物)的合成>

將例 6-1 化合物(1.8 g, 3.7 mmol)、水(30 mL)、甲醇(30 mL)與 THF(90 mL)裝入一 300 mL 圓底燒瓶中。以氫氣沖淨燒瓶後，添加氫氧化鋰單水合物(3 eq., 11.1 mmol, 466 mg)至混合物中，接著在 80°C 下攪拌 3 小時。將該混合物冷卻至室溫，其後添加濃鹽酸至該混合物中以使系統酸化。使用 PTFE 濾器經由過濾回收沉澱物，依序以水與己烷清洗，並於 60°C、減壓下進行乾燥，即製得淡黃色固體的例 6-2 化合物(產量:1.6 g, 產率:94%)。

例 6-2 化合物的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 458(\text{M}^+)$

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 3.79 (s, 4H), 7.39-7.44 (m, 6H), 7.47 (s, 2H), 7.53 (dd, 2H, $J_1 = 6.9$ Hz, $J_2 = 1.7$ Hz), 8.49 (s, 2H), 12.3-12.5 (br, 2H)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 6-2 化合物的結構。

<例 6-3 之化合物(例 6-3 化合物)的合成>

將例 6-2 化合物(2 mmol, 916 mg)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中並以氫氣沖淨。採用冰冷卻，添加三氟甲磺酸酐(10 mL)與五氧化二磷(0.5 g)至混合物中，接著在同樣溫度下攪拌 2 小時。將混合物倒入冰水(200 g)中，經由過濾回收沉澱物並依序以水與己烷清洗，即製得淡黃色固體的例 6-3 化合物，並將其使用於下一反應中而未經進一步純化。

例 6-3 化合物的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 422(\text{M}^+)$

IR： 1720($\text{C}=\text{O}$ ，酮)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 6-3 化合物的結構。

<例 6 之化合物(例 6 化合物)的合成>

將例 6-3 化合物(2 mmol, 844 mg)、甲醇(20 mL)與 THF(40 mL)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中。採用冰冷卻，添加硼氫化鈉(5 eq., 10 mmol, 378 mg)至混合物中，接著在同樣溫度下攪拌 2 小時。將混合物倒入冰水(200 g)中，經由過濾回收沉澱物並依序以水與己烷清洗，即製得淡黃色固體，將所得的固體在減壓下乾燥並使用於下一反應中而未經進一步純化。

將以上所得的固體與 DMAP(0.1 mmol, 12.2 mg)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中。以氫氣沖淨燒瓶後，添加 THF(20 mL)與吡啶(2 mL)至混合物中。採用冰冷卻，以 5 分鐘逐滴添加己酸氯(4 eq., 8 mmol, 1.07 g)至該混合物中。在同樣溫度下攪拌所得的混合物 4 小時至起始材料消失為止。添加水(100 mL)與乙酸乙酯(100 mL)至反應溶液中以使有機層分離，並以乙酸乙酯(30 mL)萃取水層兩次。以飽和食鹽水清洗結合的有機層並以硫酸鈉乾燥。將濾液濃縮而獲得粗製的黃色固體的例 6 化合物。經由管柱層析法(靜相：矽膠，動相：甲苯)純化所得的粗製產物而獲得淡黃色固體，使其進一步由甲苯/乙醇中再結晶，即製得淡黃色晶體的例 6 化合物(產量：149 mg, 產率：12%)。

例 6 化合物的分析結果係如下所示：

精確質譜(LC-TofMS) (m/z): 622.228(觀察到), 622.221(計算所得)

質譜： GC-MS $m/z = 622(M^+)$ ，390(熱分解產物)

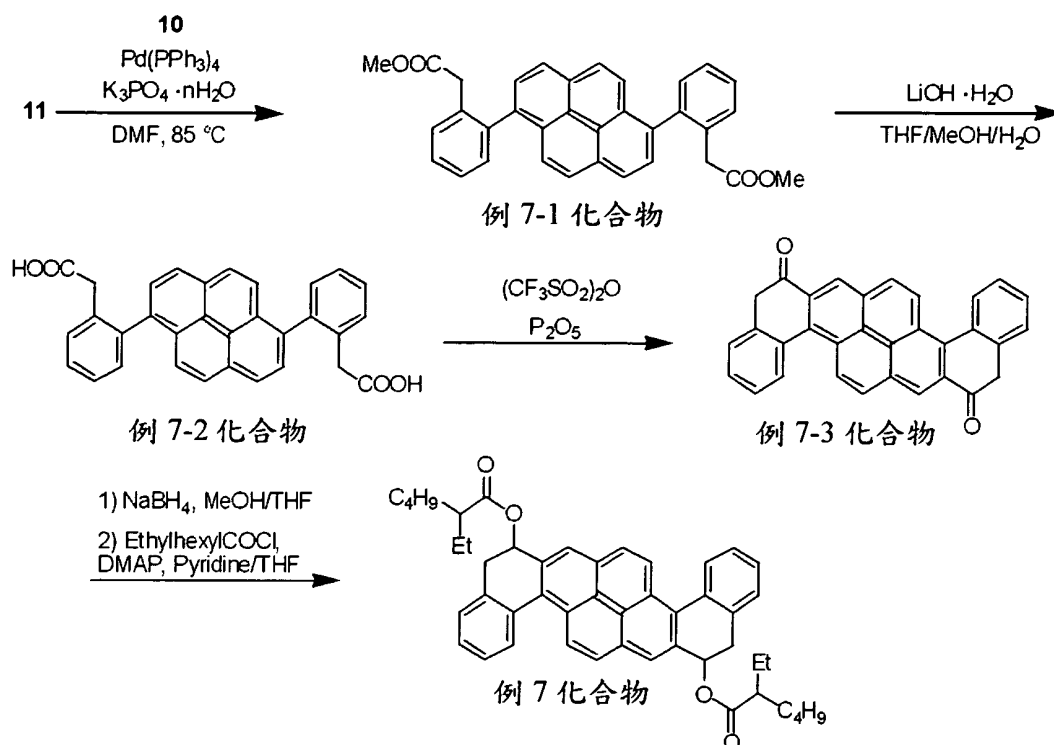
分解溫度： 200°C 或 200°C 以下

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 6 化合物的結構。

(例 7)

<例 7 之化合物(例 7 化合物)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出例 7 化合物。



<例 7-1 之化合物(例 7-1 化合物)的合成>

將化合物 10(2.0 g, 8.7 mmol)、化合物 11(3.92 mmol, 1.78 g)、磷酸二氫鉀(13 g)與 DMF/甲苯(1/1, 100 mL)裝入一 200 mL 三頸燒瓶中。對所得的混合物以氫氣通氣 30 分鐘。添加三(二亞苄基丙酮)二鈀(0)(383 mg, 0.42 mmol)與三(鄰甲苯基)膦(510 mg, 1.67 mmol)至該混合物中，隨後在氫氣環境中、85°C 下攪拌 7 小時。添加飽和氯化銨溶液、水與甲苯至反應溶液中以使有機層分離，並以甲苯萃取水層兩次。依序以水與飽和食鹽水清洗結合的有機層並以硫酸鎂乾燥，接著進行過濾。將濾液濃縮而獲得黃色固體。

使用管柱(靜相：矽膠，動相：甲苯→甲苯/乙酸乙酯= 9/1)來純化所得之固體，即製得黃色固體的例 7-1 化合物(產量：1.09 g，產率：56%)。

例 7-1 化合物的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 498 (M^+)$

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 7-1 化合物的結構。

<例 7-2 之化合物(例 7-2 化合物)的合成>

將例 7-1 化合物(498 mg, 1 mmol)、水(5 mL)、甲醇(5 mL)與 THF(15 mL)裝入一 300 mL 圓底燒瓶中。以氫氣沖淨燒瓶後，添加氫氧化鋰單水合物(3 eq., 140 mg)至混合物中，接著在 80°C 下攪拌 2 小時。將該所得混合物冷卻至室溫，其後添加 1N 鹽酸至該混合物中以使系統酸化。添加乙酸乙酯至反應溶液中以使有機層分離，並以乙酸乙酯萃取水層兩次。依序以水與飽和食鹽水清洗結合的有機層並以硫酸鈉乾燥，接著進行過濾。將濾液濃縮即製得黃色固體的例 7-2 化合物(產量：447 mg，產率：95%)。

例 7-2 化合物的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 470 (M^+)$

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 7-2 化合物的結構。

<例 7-3 之化合物(例 7-3 化合物)的合成>

將例 7-2 化合物(0.8 mmol, 376 mg)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中並以氫氣沖淨。採用冰冷卻，添加三氟甲磺酸酐(10 mL)與五氧化二磷(0.5 g)至混合物中，接著在同樣溫度下攪拌 2 小時。將混合物倒入冰水(200 g)中，經由過濾回收沉澱物並依序以水與己烷清洗，即製得黃色固體的例 7-3 化合物，並將其使用於下一反應中而未經進一步純化。

例 7-3 化合物的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 434 (M^+)$

IR： 1724 (C=O, 酮)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 7-3 化合物的結構。

<例 7 之化合物(例 7 化合物)的合成>

將例 7-3 化合物(0.8 mmol, 376 mg)、甲醇(20 mL)與 THF(40 mL)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中。採用冰冷卻，添加硼氫化鈉(5 eq., 4.0 mmol, 151 mg)至所得混合物中，接著在同樣溫度下攪拌 2 小時。

將混合物倒入冰水(200 g)中，經由過濾回收沉澱物並依序以水與己烷清洗，即製得淡黃色固體。將所得的固體在減壓下乾燥並使用於下一反應中而未經進一步純化。

將以上所得的固體與 DMAP(0.1 mmol, 12.2 mg)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中。以氬氣沖淨燒瓶後，添加 THF(20 mL)與吡啶(2 mL)至該混合物中。採用冰冷卻，以 5 分鐘逐滴添加 2-乙基己醯氯(4 eq., 3.2 mmol, 517 mg)至該混合物中。在同樣溫度下攪拌所得的混合物 6 小時至起始材料消失為止。添加水(100 mL)與乙酸乙酯(100 mL)至反應溶液中以使有機層分離，並以乙酸乙酯(30 mL)萃取水層兩次。以飽和食鹽水清洗結合的有機層並以硫酸鈉乾燥，接著進行過濾。將濾液濃縮而獲得粗製之黃色固體的例 7 化合物。經由管柱層析法(靜相：矽膠，動相：甲苯→甲苯/乙酸乙酯= 95/5)純化所得之粗製產物而獲得淡黃色固體。進一步使所得的固體由甲苯/乙醇中再結晶，即製得淡黃色晶體的例 7 化合物(產量：55.2 mg，產率：10%)。

例 7 化合物的分析結果係如下所示：

精確質譜(LC-ToFMS) (m/z): 690.366(觀察到), 690.371(計算所得)

質譜: GC-MS m/z = 690(M^+), 402(熱分解產物)

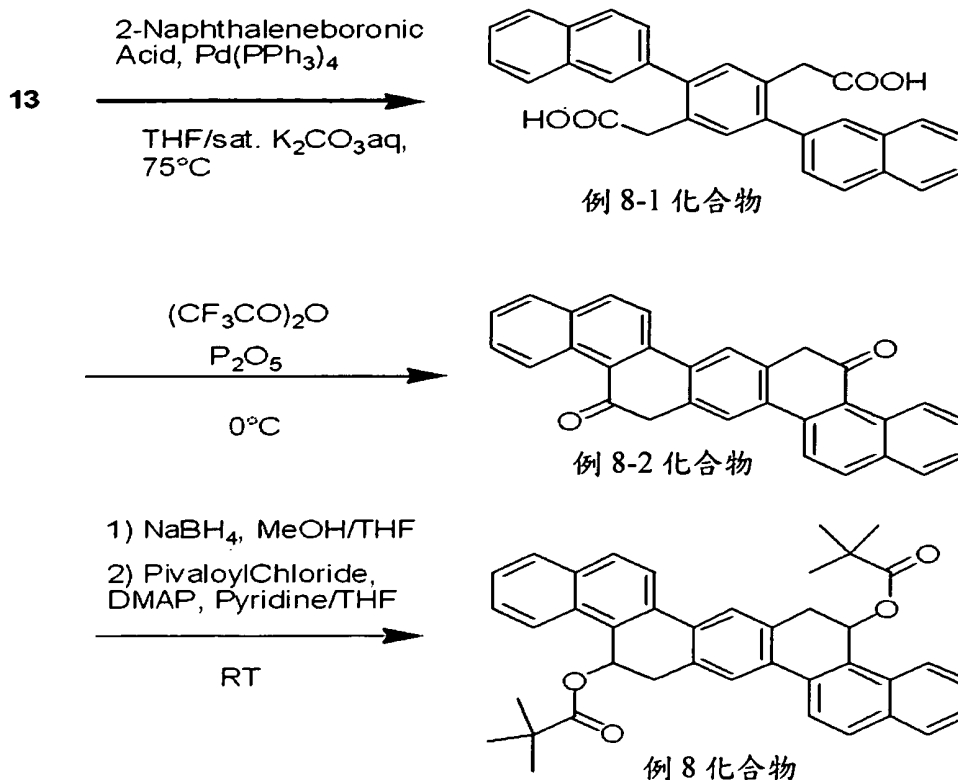
分解溫度: 200°C 或 200°C 以下

由以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 7 化合物的結構。

(例 8)

<例 8 之化合物(例 8 化合物)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出例 8 化合物。



<例 8-1 之化合物(例 8-1 化合物)的合成>

將化合物 13(1.6 g, 3.6 mmol)、飽和碳酸鉀水溶液(20 mL)與 THF(40 mL)裝入一 200 mL 三頸燒瓶中。對所得之混合物以氫氣通氣 30 分鐘。此後，添加 2-萘硼酸(1.55 g, 9.0 mmol)與四(三苯基膦)鉀(0)(208 mg, 0.36 mM)至該混合物中，隨後在 75°C 下攪拌 8 小時。透過 TLC 確認反應完成後，將該混合物冷卻至室溫。經由過濾分離所要的沉澱物並使其由甲苯中再結晶，即製得例 8-1 化合物(產量：800 mg，產率：50%)。

例 8-1 化合物的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 446(\text{M}^+)$

從以上分析結果及經由 TLC 所得之 R_f 值可確知所合成之產物的結構符合例 8-1 化合物的結構。

將例 8-1 化合物(821 mg, 2 mmol)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中並以氫氣沖淨。採用冰冷卻，添加三氟甲磺酸酐(10 mL)與五氧化二磷(0.5 g)至混合物中，接著在同樣溫度下攪拌 2 小時。將混合物倒入冰水(200 g)中，經由過濾回收沉澱物並依序以水與己烷清洗，即製得黃色固體的例 8-2 化合物。除例 8-2 化合物之外仍可觀察到對應的烯醇化合物(互變異構物)

(tautomer))，惟將其使用於下一反應中而未經進一步純化。

例 8-2 化合物的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 410(M^+)$

由以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 8-2 化合物的結構。

<例 8 之化合物(例 8 化合物)的合成>

將例 8-2 化合物(1 mmol, 410 mg)、乙醇(20 mL)與 THF(40 mL)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中。採用冰冷卻，添加硼氫化鈉(5 eq., 5 mmol, 189 mg)至所得混合物中，接著在同樣溫度下攪拌 2 小時。將混合物倒入冰水(200 g)中，經由過濾回收沉澱物並依序以水與己烷清洗，即製得淡黃色固體，將所得之固體在減壓下乾燥並使用於下一反應中而未經任何進一步純化。

將以上所得的固體與 DMAP(0.1 mmol, 12.2 mg)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中。以氫氣沖淨燒瓶後，添加 THF(50 mL)與吡啶(2 mL)至該混合物中。採用冰冷卻，以 5 分鐘逐滴添加三甲基乙醯氯(4 eq., 8 mmol, 1.07 g)至該混合物中。在同樣溫度下攪拌所得的混合物 4 小時至起始材料消失為止。添加水(100 mL)與乙酸乙酯(100 mL)至反應溶液中以使有機層分離，並以乙酸乙酯(30 mL)萃取水層兩次。以飽和食鹽水清洗結合的有機層並以硫酸鈉乾燥，接著進行過濾。將濾液濃縮而獲得粗製之黃色固體的例 8 化合物。經由管柱層析法(靜相：矽膠，動相：甲苯)純化所得的固體而獲得淡黃色固體。

進一步使所得之固體由甲苯/乙醇中再結晶，即製得淡黃色晶體的例 8 化合物(產量：87 mg，產率：15%)。

例 8 化合物的分析結果係如下所示：

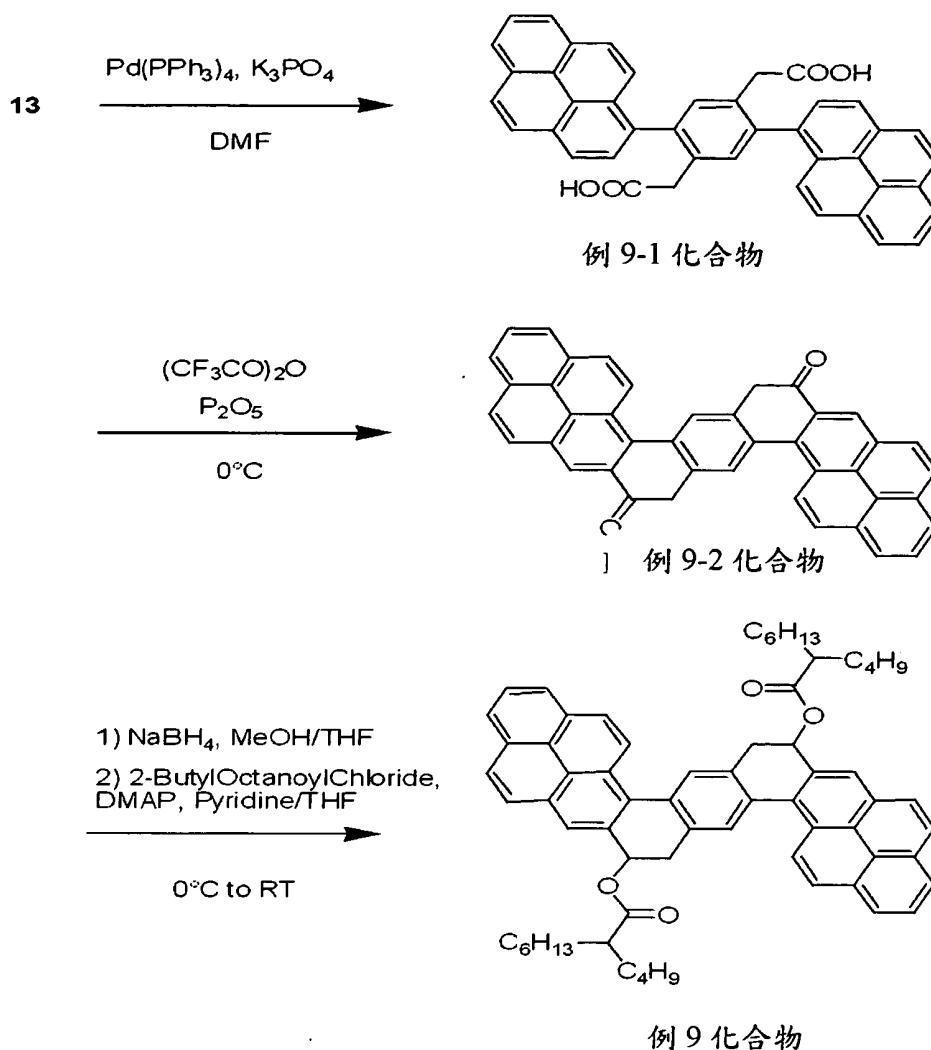
精確質量(LC-TofMS) (m/z): 582.273(觀察到), 582.277(計算所得)

由以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 8 化合物的結構。

(例 9)

<例 9 之化合物(例 9 化合物)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出例 9 化合物。



<例 9-1 之化合物(例 9-1 化合物)的合成>

將化合物 13(1.6 g, 1.0 mmol)、磷酸鉀(0.5 g)與 DMF (30 mL)裝入一 200 mL 三頸燒瓶中。對所得之混合物以氫氣通氣 30 分鐘。此後，添加 1-苄基硼酸(0.62 g, 2.5 mmol)與四(三苯基膦)鉀(0)(104 mg, 0.18 mM)至該混合物中，隨後在 70°C 下攪拌 8 小時。將該混合物冷卻至室溫。經由過濾回收所要的沉澱物並使其由甲苯中再結晶，即製得例 9-1 化合物(產量：500 mg，產率：84.1%)。

例 9-1 化合物的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 594(\text{M}^+)$

由以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 9-1 化合物的結構。

<例 9-2 之化合物(例 9-2 化合物)的合成>

將例 9-1 化合物(1.49 g, 2.5 mmol) 裝入一 100 mL 圓底燒瓶中並以氫氣沖淨。採用冰冷卻，添加三氟甲磺酸酐(50 mL)與五氧化二磷(1 g)至混合

物中，接著在同樣溫度下攪拌 8 小時。將混合物倒入冰水中(總量：1 kg)，經由過濾回收沉澱物並依序以水與己烷清洗，即製得黃色固體的例 9-2 化合物。除例 9-2 化合物之外仍可觀察到對應的烯醇化合物(互變異構物)，惟將所得的固體使用於下一反應中而未經進一步純化。

例 9-2 化合物的分析結果係如下所示：

質譜： GC-MS $m/z = 558(M^+)$

由以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 9-2 化合物的結構。

<例 9 之化合物(例 9 化合物)的合成>

將例 9-2 化合物(1.3 mmol, 726 mg)、乙醇(50 mL)與 THF(200 mL)裝入一 300 mL 圓底燒瓶中。採用冰冷卻，添加硼氫化鈉(7.8 mmol, 295 mg)至所得之混合物中，接著在同樣溫度下攪拌 2.5 小時。將混合物倒入冰水(1 kg)中，經由過濾回收沉澱物並依序以水與己烷清洗，即製得淡黃色固體，將所得的固體在減壓下乾燥並使用於下一反應中而未經任何進一步純化。

將以上所得之固體與 DMAP(0.13 mmol, 15.9 mg)裝入一 300 mL 圓底燒瓶中。以氫氣沖淨燒瓶後，添加 THF(200 mL)與吡啶(10 mL)至該混合物中。採用冰冷卻，逐滴添加 2-丁基辛醯氯(1.13 g, 5.2 mmol)至該混合物中。在 0°C 下攪拌所得之混合物 4 小時至起始材料消失為止。使該混合物回至室溫。添加水(100 mL)與乙酸乙酯(100 mL)至反應溶液中以使有機層分離，並以乙酸乙酯(30 mL)萃取水層兩次。以飽和食鹽水清洗結合的有機層並以硫酸鈉乾燥，接著進行過濾。將濾液濃縮而獲得粗製之黃色固體的例 9 化合物。經由管柱層析法(靜相：矽膠，動相：甲苯)純化所得的固體而獲得淡黃色固體(產量：84 mg, 產率：7%)。

例 9 化合物的分析結果係如下所示：

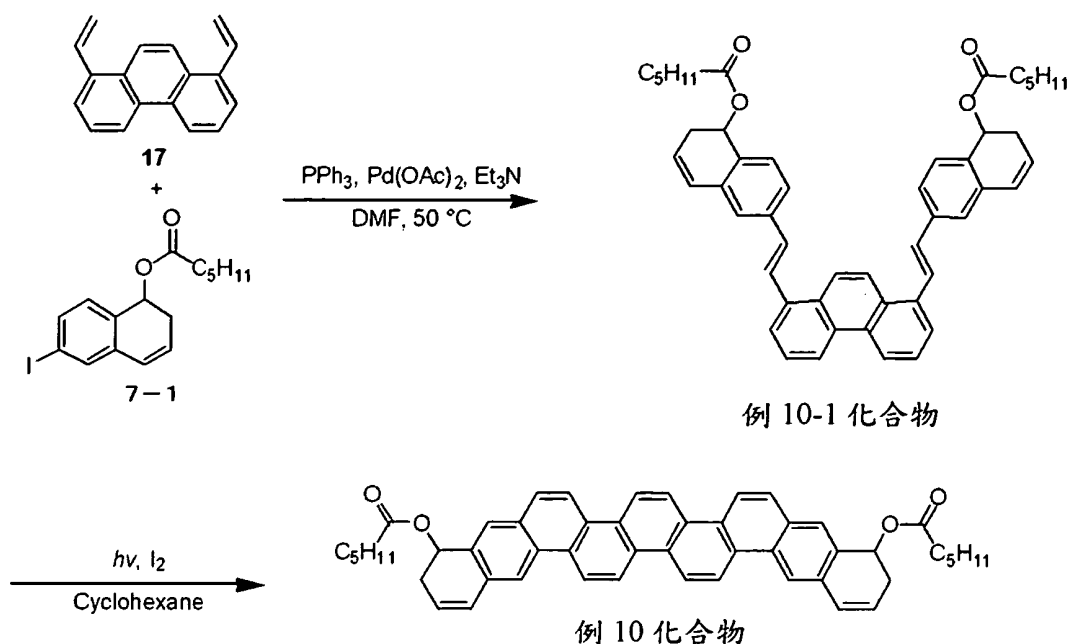
精確質量(LC-ToFMS) (m/z): 926.533(觀察到), 926.527(計算所得)

由以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 9 化合物的結構。

(例 10)

<例 10 之化合物(例 10 化合物)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出例 10 化合物。



<例 10-1 之化合物(例 10-1 化合物)的合成>

將 DMF(30 mL)、化合物(17)(0.20 g, 0.89 mmol)、化合物(7-1)(2.2 eq., 1.96 mmol, 726 mg)、三苯基膦(9.1 mg, 0.034 mol)與三乙胺(0.34 mL, 2.4 mmol)裝入一 100 mL 四頸燒瓶中。以氬氣通氣攪拌所得之混合物 45 分鐘。添加乙酸鈮(3.9 mg, 0.017 mmol)至該混合物中，接著在 50°C 下攪拌 24 小時。

將該混合物冷卻至室溫，接著以矽藻土過濾。以氯仿萃取所得的溶液，以飽和食鹽水清洗有機層並以硫酸鎂乾燥。經由過濾除去硫酸鎂，隨後進行濃縮。將所得的固體溶於最低所需量的甲苯中。使所得的溶液通過矽膠墊(厚度：2 cm)，隨後再次進行濃縮。使用循環 GPC(Japan Analytical Industry Co., Ltd.的產品)將所得的固體與副產物分離並純化，即製得黃色固體的例 10-1 化合物(產量：444 mg，產率：70%)。

例 10-1 化合物的分析結果係如下所示：

精確質量(LC-TofMS) (m/z)： 714.378(觀察到)，714.372(計算所得)

質譜： GC-MS m/z = 714(M⁺)，483(熱分解產物)

由以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 10-1 化合物的結構。

<例 10 之化合物(例 10 化合物)的合成>

將環己烷(300 mL)、例 10-1 化合物(130 mg, 0.182 mmol)與碘(30 mg，

0.117 mmol)裝入一 500 mL 四頸燒瓶中。

使用低壓汞燈(USHIO Co.之產品)以光照射所得之混合物 5 小時。在減壓下使環己烷蒸發，其後添加水與氯仿至殘留物以使有機層分離，再以氯仿萃取水層兩次。

依序以硫代硫酸鈉水溶液、水與飽和食鹽水清洗結合的有機層，並以硫酸鈉乾燥，接著進行過濾。將濾液濃縮而製得黃色油狀固體。使用循環 GPC(Japan Analytical Industry Co., Ltd.之產品)將所得的固體與副產物分離並純化，即製得淡黃色固體的例 10 化合物(產量：28.6 mg，產率：22%)。

例 10 化合物的分析結果係如下所示：

精確質量(LC-ToFMS) (m/z): 710.336(觀察到), 710.34(計算所得)

質譜: GC-MS $m/z = 710(M^+)$, 479(熱分解產物)

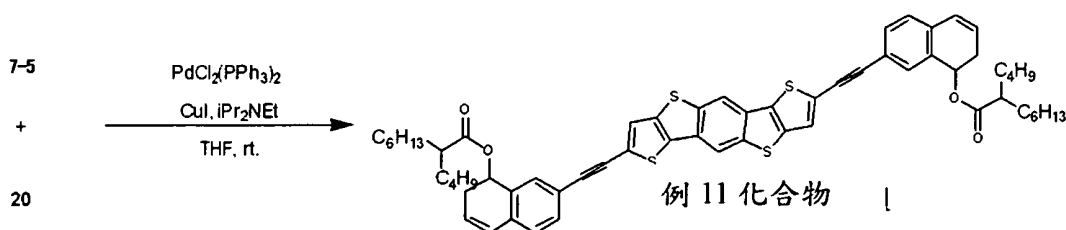
分解溫度: 200°C 或 200°C 以下

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 10 化合物的結構。

(例 11)

<例 11 之化合物(例 11 化合物)的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出例 11 化合物。



將化合物(24)(275 mg, 0.785 mmol)、化合物(7-5)(750 mg, 1.65 mmol)與碘化銅(20.0 mg)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中。添加 THF(30 mL)與二異丙基乙胺(1.5 mL)至所得的混合物中。以氫氣沖淨燒瓶後，添加 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (16.6 mg)至該混合物中，接著在室溫下攪拌 72 小時。

添加二氯甲烷(100 mL)與水(100 mL)至該混合物中以使有機層分離，並以二氯甲烷萃取水層兩次。依序以水與飽和食鹽水清洗結合的有機層並以硫酸鈉乾燥，接著進行過濾。將濾液濃縮並溶於最低所需量的二氯甲烷中。使所得的溶液通過氧化鋁墊(活性 II (含水量：3%))，接著再次進行濃縮而製得黃色油脂。使用循環 GPC(Japan Analytical Industry Co., Ltd.的產品)來純化所得的油脂即製得黃色固體的例 11 化合物(產量：273 mg，產率：34.7%)。

例 11 化合物的分析結果係如下所示：

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) : 0.74-0.83 (m, 12H), 1.10-1.32 (m, 24H), 1.36-1.43 (m, 4H), 1.50-1.60(m, 4H), 2.2-2.32 (m, 2H), 2.56-2.62 (m, 2H), 2.65-2.71 (m, 2H), 6.03-6.08 (m, 4H), 6.56 (d, 2H, $J=9.0$ Hz), 7.33 (s, 2H), 7.36-7.41 (m, 4H), 7.48 (s, 2H), 8.28 (s, 2H)

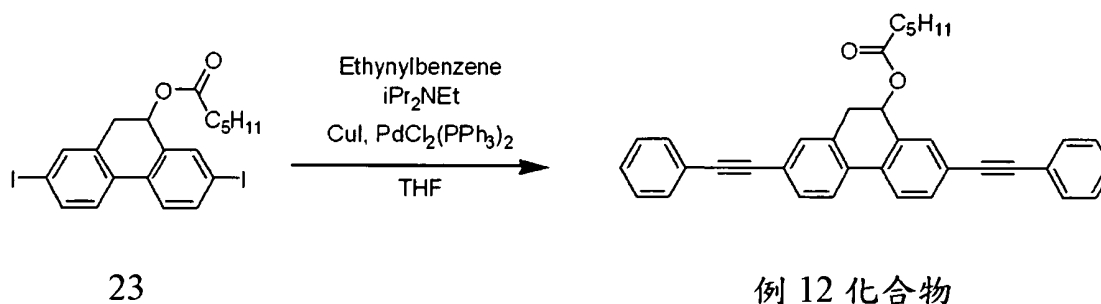
精確質譜：(LC-TofMS)：1002.379(觀察到)，1002.384(計算所得)

質譜：GC-MS $m/z = 1003(\text{M}^+)$ ，603 (熱分解產物)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 11 化合物的結構。

(例 12)

根據以下反應式(簡圖)即合成出例 12 化合物。



將化合物(23)(546 mg, 1.0 mmol)、乙炔苯(224 mg, 2.2 mmol)與碘化銅(30.0 mg)裝入一 100 mL 圓底燒瓶中。添加 THF(30 mL)與二異丙基乙胺(2.5 mL)至所得的混合物中。以氫氣沖淨燒瓶後，添加 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (32.0 mg)至該混合物中，接著在室溫下攪拌 72 小時。添加二氯甲烷(100 mL)與水(100 mL)至該混合物中以使有機層分離，並以二氯甲烷萃取水層兩次。依序以水與飽和食鹽水清洗結合的有機層並以硫酸鈉乾燥，接著進行過濾。將濾液濃縮並溶於最低所需量的二氯甲烷中。使所得的溶液通過氧化鋁墊(活性 II (含水量：3%))，接著再次進行濃縮而製得黃色油脂。使用循環 GPC(Japan Analytical Industry Co., Ltd.的產品)來純化所得的油脂即製得淡黃色固體的例 12 化合物(產量：292 mg，產率：59.0%)。

例 12 化合物的分析結果係如下所示：

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ) : 0.86 (t, 3H, $J=7.2$ Hz), 1.21-1.30 (m, 4H), 1.54-1.60 (m, 2H), 2.20—2.23 (m, 2H), 3.05 (d, 2H), 6.05(t, 1H), 7.2-7.95 (m, 16H)

質譜： GC-MS $m/z = 495(M^+)$, 378(熱分解產物)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合例 12 化合物的結構。

以下，將敘述經由消去取代基來將實例中所合成的含有離去取代基之化合物轉換成具體化合物的內容。

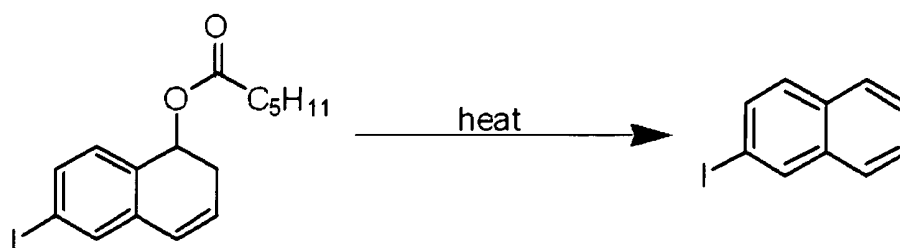
(例 13)

<經由消去取代基進行轉換的實例>

[經由消去取代基之含有離去取代基之化合物(7-1)至 2-碘萘的轉換]

<2-碘萘的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出 2-碘萘。



將合成例 1 中所合成的化合物(7-1)(100 mg)加入圓底燒瓶中，在燒瓶的內溫保持於 140°C 時攪拌 1 小時。於真空中、50°C 乾燥該燒瓶 1 小時，並刮除殘留於燒瓶中的無色晶體(產量：68.5 mg，產率：99.8%)。

晶體的分析結果係如下所示：

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 7.46-7.52(m,2H), 7.55-7.58(m,1H), 7.68-7.74(m,2H), 7.76-7.82(m,1H), 8.22-8.26(m,1H)

元素分析($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{I}$): C, 47.11; H, 2.94(觀察到), C, 47.27; H, 2.78 (計算所得)

質譜： GC-MS $m/z = 254(M^+)$

熔點： 50.5°C-52.0°C

從以上分析結果可確知以上反應中所得的無色晶體為 2-碘萘。

[比較例 1]

[轉換含有離去取代基之化合物(7')至 2-碘萘的嘗試]

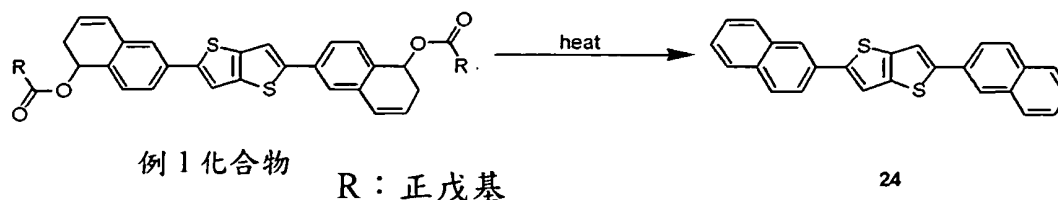
除將化合物(7-1)改為合成例 3 中所使用的化合物(7')以外，重複例 13 的步驟，即可經由消去離去基而轉換成 2-碘萘。然而，透過殘留於燒瓶中淡黃色液體的分析，化合物(7')並未經由消去離去基而轉換成 2-碘萘，即其未發生變化。

(例 14)

<經由消去離去基的轉換例 1；[經由消去取代基之例 1 含有離去取代基之化合物至化合物(24)的轉換]>

<有機半導體化合物[化合物(24)]的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(24)。



添加例 1 中所合成的例 1 化合物(50 mg, 0.159 mmol)至圓底燒瓶中，並在氫氣環境中、140°C(燒瓶之內溫)下，於加熱下攪拌 1 小時而製得亮黃色固體。依序以甲苯與甲醇清洗所得的固體，接著在真空下進行乾燥即製得黃色晶體的化合物(24)(產量：30.2 mg，產率：96.1%)。

化合物(24)的分析結果係如下所示：

元素分析($C_{26}H_{16}S_2$)：C，79.54；H，4.00；S，16.20 (觀察到)；C，79.55；H，4.11；S，16.34 (計算所得)

精確質譜：LC-MS (m/z) = 392.068(觀察到)，392.069(計算所得)

熔點：357.7°C

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(24)之結構。

(例 15)

<經由消去離去基的轉換例 2；[經由消去取代基之例 2 含有離去取代基之化合物至化合物(24)的轉換]>

<有機半導體化合物[化合物(24)]的合成>

除將例 1 化合物改為例 2 化合物並將加熱溫度由 140°C 改為 130°C 以外，重複例 14 的步驟，即製得所要的產物(產率：97.0%)。

所得之黃色晶體的分析結果係如下所示：

元素分析($C_{26}H_{16}S_2$)：C，79.50；H，4.01；S，16.23 (觀察到)，C，79.55；H，4.11；S，16.34(計算所得)

精確質譜：LC-MS (m/z) = 392.066(觀察到)，392.069(計算所得)

熔點：357.9°C

由以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(24)的結構。

(例 16)

<經由消去離去基的轉換例 3；[經由消去取代基之例 3 含有離去取代基之化合物至化合物(24)的轉換]>

除將例 1 化合物改為例 3 化合物、將加熱溫度由 140°C 改為 180°C 並將加熱時間由 1 小時改為 4 小時以外，重複例 14 之步驟，即製得所要的產物(產率：95.5%)。

所得的黃色晶體的分析結果係如下所示：

元素分析($C_{26}H_{16}S_2$): C, 79.50; H, 4.05; S, 16.24 (觀察到), C, 79.55; H, 4.11; S, 16.34 (計算所得)

精確質譜: LC-MS (m/z) = 392.072(觀察到), 392.069(計算所得)

熔點: 358.3°C

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(24)的結構。

(例 17)

<經由消去離去基的轉換例 4；[經由消去取代基之例 4 含有離去取代基之化合物至化合物(24)的轉換]>

除將例 1 化合物改為例 4 化合物以外，重複例 14 的步驟，即製得所要的產物(產率：97.3%)。

所得的黃色晶體的分析結果係如下所示：

元素分析($C_{26}H_{16}S_2$): C, 79.51; H, 4.04; S, 16.30(觀察到), C, 79.55; H, 4.11; S, 16.34(計算所得)

精確質譜: LC-MS (m/z) = 392.075(觀察到), 392.069(計算所得)

熔點: 358.0°C

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(24)的結構。

(例 18)

<經由消去離去基的轉換例 5；[經由消去取代基之例 5 含有離去取代基之化合物至化合物(24)的轉換]>

除將例 1 化合物改為例 5 化合物、將加熱溫度由 140°C 改為 180°C 並將加熱時間由 1 小時改為 4 小時以外，重複例 14 的步驟，即製得所要的產物(產率：95.0%)。

所得的黃色晶體的分析結果係如下所示：

元素分析($C_{26}H_{16}S_2$): C, 79.51; H, 4.05; S, 16.28 (觀察到), C, 79.55; H, 4.11; S, 16.34(計算所得)

精確質譜: LC-MS (m/z) = 392.073(觀察到), 392.069(計算所得)

熔點: 357.9°C

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(24)的結構。

[比較例 2]

<經由消去離去基的比較轉換例 1; [經由消去取代基之比較例 1 含有離去取代基之化合物至化合物(24)的轉換]>

除將例 1 化合物改為比較例 1 化合物以外，重複例 12 的步驟，即製得淡黃色固體而非黃色晶體。依序以甲苯與甲醇清洗所得的固體，由此該固體便完全溶於其中而未獲得所要的晶體。將所得的溶液濃縮而製得固體，爾後對其進行分析。由所得之數值可確知該固體未轉換成比較例 1 化合物。

以下將論述例 13 至 18 及比較例 1 與 2 中所得的結果。

本發明含有離去取代基之化合物可在低於傳統含有離去取代基之化合物的溫度下(即，具有相同骨架的本發明化合物與比較化合物之間約 100°C)，經由加熱(施加能量：外部激源)並以高純度與高產率(約 95%或 95%以上)轉換成略溶的有機半導體化合物。

可知該方法為一有效方法，其不僅可用於製造低分子量化合物如萘，亦可用於製造通常略溶的 π 電子共軛化合物，特別是有機半導體化合物。除有機半導體外，此可用於多種分子中如有機顏料。

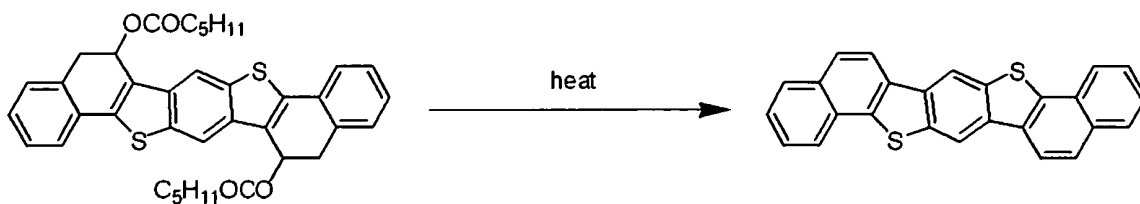
分別使用具有相同離去取代基與骨架的化合物對例 13 與比較例 1、以及例 14 與比較例 2 進行比較，可觀察到本發明含有離去取代基之化合物的離去基與骨架(環己二醯骨架)的組合係有助於降低轉換溫度。其他傳統上需於 250°C 至 300°C (或 300°C 以上)下加熱來將其消去的矽烷基或烷醚基若與本發明的主要骨架結合時，則可於 200°C (或 200°C 以下)下消去。

(例 19)

<經由消去離去基的轉換例 6; [經由消去取代基之例 6 含有離去取代基之化合物至化合物(25)的轉換]>

<有機半導體化合物[化合物(25)]的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(25)。



例 6 化合物

25

除將例 1 化合物改為例 6 化合物、將加熱溫度由 140°C 改為 150°C 並將加熱時間由 1 小時改為 2 小時以外，重複例 14 的步驟。所得的橙色晶體的分析結果係如下所示：

元素分析($C_{26}H_{14}S_2$): C, 79.50; H, 4.01; S, 16.23 (觀察到), C, 79.55; H, 4.11; S, 16.34 (計算所得)

精確質譜: LC-MS (m/z) = 390.060(觀察到), 390.069(計算所得)

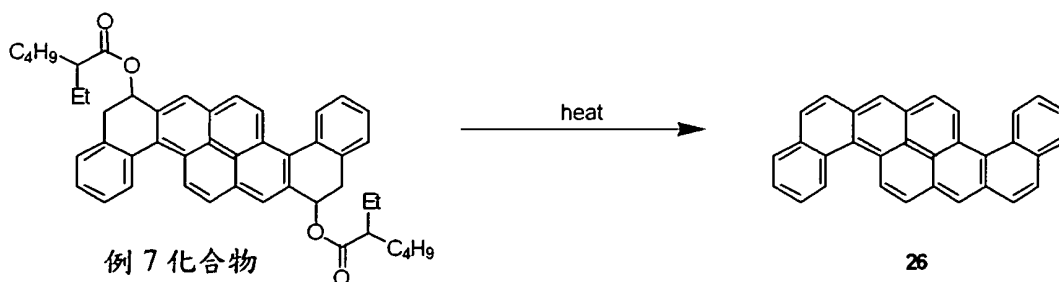
從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(25)的結構。

(例 20)

<經由消去離去基的轉換例 7; [經由消去取代基之例 7 含有離去取代基之化合物至化合物(26)的轉換]>

<有機半導體化合物[化合物(26)]的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(26)。



例 7 化合物

26

除將例 1 化合物改為例 7 化合物、將加熱溫度由 140°C 改為 150°C 並將加熱時間由 1 小時改為 2 小時以外，重複例 14 的步驟，即製得所要的產物(產率: 94.9%)。

所得的晶體的分析結果係如下所示：

元素分析($C_{32}H_{18}$): C, 95.25; H, 4.71(觀察到), C, 95.49; H, 4.51(計算所得)

精確質譜: LC-MS (m/z) = 402.149(觀察到), 402.141(計算所得)

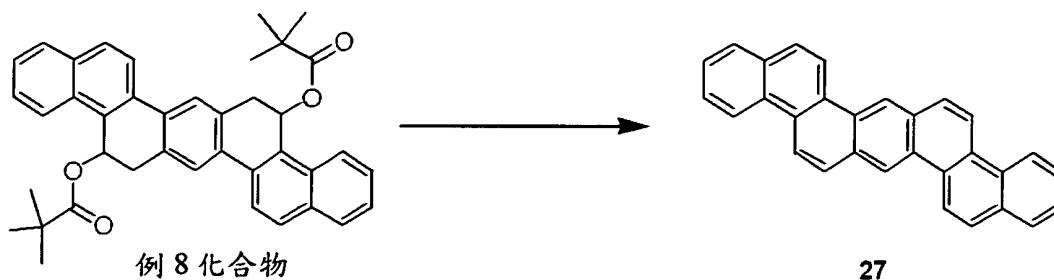
從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(26)的結構。

(例 21)

<經由消去離去基的轉換例 8；[經由消去取代基之例 8 含有離去取代基之化合物至化合物(27)的轉換]>

<有機半導體化合物[化合物(27)]的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(27)。



除將例 1 化合物改為例 8 化合物、將加熱溫度由 140°C 改為 150°C 並將加熱時間由 1 小時改為 3 小時以外，重複例 14 的步驟，即製得所要的產物(產率：95.3%)。

所得的晶體的分析結果係如下所示：

元素分析(C₃₀H₁₈)： C，95.11；H，4.88 (觀察到)，C，95.21；H，4.79(計算所得)

精確質譜： LC-MS (m/z) = 378.136(觀察到)，378.141(計算所得)

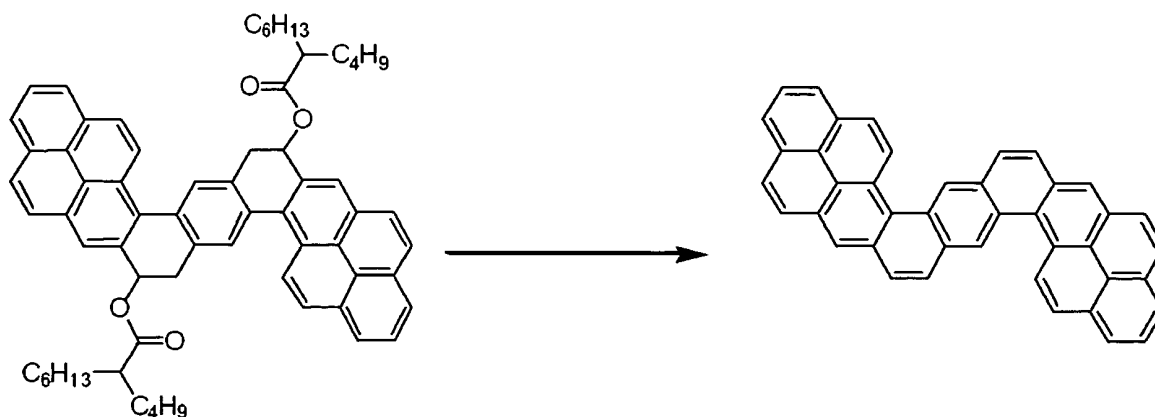
從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(27)的結構。

(例 22)

<經由消去離去基的轉換例 9；[經由消去取代基之例 9 含有離去取代基之化合物至化合物(28)的轉換]>

<有機半導體化合物[化合物(28)]的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(28)。



例 9 化合物

28

除將例 1 化合物改為例 9 化合物、將加熱溫度由 140°C 改為 150°C 並將加熱時間由 1 小時改為 3 小時以外，重複例 14 的步驟，即製得所要的產物(產率：96.3%)。

所得之晶體的分析結果係如下所示：

元素分析($C_{42}H_{22}$)： C，95.70；H，4.18(觀察到)，C，95.79；H，4.21(計算所得)

精確質譜： LC-MS (m/z) = 526.166(觀察到)，526.172(計算所得)

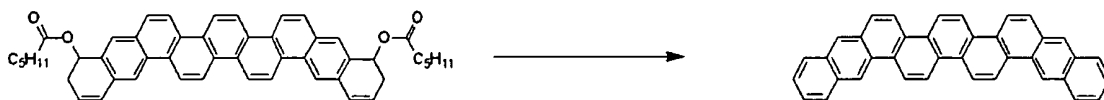
從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(28)的結構。

(例 23)

<經由消去離去基的轉換例 10；[經由消去取代基之例 10 含有離去取代基之化合物至化合物(29)的轉換]>

<有機半導體化合物[化合物(29)]的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(29)。



例 10 化合物

29

除將例 1 化合物改為例 10 化合物、將加熱溫度由 140°C 改為 150°C 並將加熱時間由 1 小時改為 2 小時以外，重複例 14 的步驟，即製得所要的產物(產率：93.3%)。

所得的晶體的分析結果係如下所示：

元素分析($C_{38}H_{22}$)： C，95.25；H，4.71(觀察到)，C，95.37；H，4.63(計算所得)

精確質譜： LC-MS (m/z) = 478.165(觀察到)，478.172(計算所得)

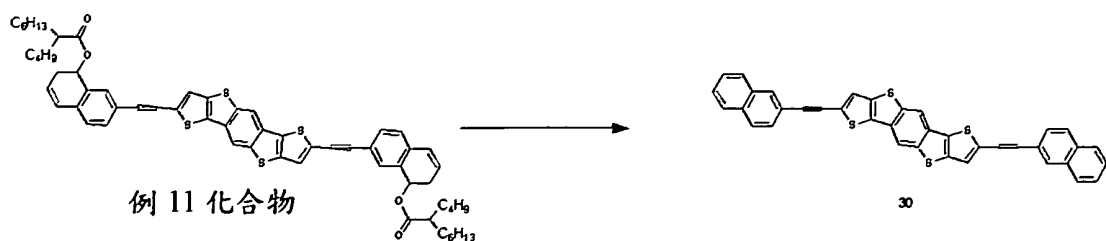
從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(29)的結構。

(例 24)

<經由消去離去基的轉換例 11；[經由消去取代基之例 11 含有離去取代基之化合物至化合物(30)的轉換]>

<有機半導體化合物[化合物(30)]的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(30)。



除將例 1 化合物改為例 11 化合物、將加熱溫度由 140°C 改為 160°C 並將加熱時間由 1 小時改為 4 小時以外，重複例 14 的步驟，即製得所要的產物(產率：93.3%)。

所得的晶體的分析結果係如下所示：

元素分析(C₃₈H₁₈S₄): C, 75.79; H, 3.11; S, 21.07 (觀察到), C, 75.71; H, 3.01; S, 21.28(計算所得)

精確質譜: LC-MS (m/z) = 602.023(觀察到), 602.029(計算所得)

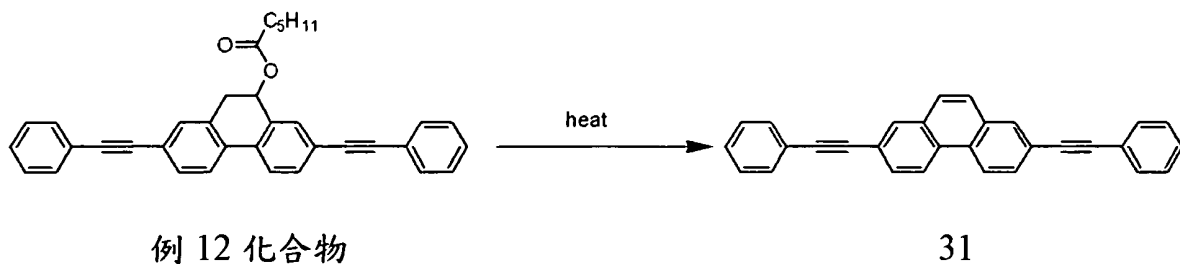
從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(30)的結構。

(例 25)

<經由消去離去基的轉換例 12; [經由消去取代基之例 12 含有離去取代基之化合物至化合物(31)的轉換]>

<有機半導體化合物[化合物(31)]的合成>

根據以下反應式(簡圖)即合成出化合物(31)。



除將例 1 化合物改為例 12 化合物、將加熱溫度由 140°C 改為 160°C 並將加熱時間由 1 小時改為 2 小時以外，重複例 14 的步驟，即製得所要的產物(產率：95.4%)。

所得的晶體的分析結果係如下所示：

元素分析(C₃₈H₁₈S₄): C, 95.16; H, 4.60(觀察到), C, 95.21; H, 4.79(計算所得)

精確質譜: LC-MS (m/z) = 378.148(觀察到), 378.141(計算所得)

從以上分析結果可確知所合成之產物的結構符合化合物(31)的結構。

將論述例 19 與 25 中所得的結果。

藉由在 150°C 至 200°C 左右將含有離去取代基之化合物加熱，含有離去取代基之化合物便以高產率轉換成具有經由共價鍵(如例 13 與例 14 所示)彼此連結之 26 個碳原子的具體化合物、以及具有高達 42 個碳原子的環稠合具體化合物。

(例 26)

<有機半導體前驅體至油墨(溶解度之評定)的形成>

將每個例 1、3、5、6、7、8、9、10、11 與 12 以及對應的具體化合物(24)~(33)加入至甲苯、THF、苯甲醚或氯仿中(各 2.0 mg)直至可觀察到不溶物。在溶劑的迴流下攪拌所得的混合物 10 分鐘並予以冷卻至室溫，接著再攪拌 1 小時。靜置該混合物 16 小時後，以 0.2 μm PTFE 濾器將上澄液過濾而獲得飽和溶液。在減壓下乾燥所得的溶液，以計算化合物對每種溶劑的溶解度。將結果示於表 1。

表 1 中的評定條件如下：

A： 0.5 質量% ≤ 溶解度

B： 0.1 質量% ≤ 溶解度 < 0.5 質量%

C： 0.005 質量% ≤ 溶解度 < 0.1 質量%

D： 溶解度 < 0.005 質量%

【表 1】

化合物	溶劑		
	四氫呋喃	甲苯	苯甲醚
例 1 化合物	A	A	A
例 3 化合物	A	A	B
例 5 化合物	A	A	B
例 6 化合物	A	B	B
例 7 化合物	A	B	B
例 8 化合物	A	A	A
例 9 化合物	A	B	B
例 10 化合物	A	B	B
例 11 化合物	A	A	A
例 12 化合物	A	A	A
化合物(24)	D	D	D
化合物(25)	D	D	D

化合物(26)	D	D	D
化合物(27)	D	D	D
化合物(28)	D	D	D
化合物(29)	D	D	D
化合物(30)	D	D	D
化合物(31)	B	C	C

由表 1 可知，本發明含有離去取代基之化合物可觀察到對具有不同極性的不同溶劑，具有 0.1 質量%左右或 0.1 質量%以上的溶解度。此溶解度與具有環己烯骨架級導入其中的兩個取代基之傳統化合物的溶解度相差不大，此表示在塗佈製程中可對本化合物使用各種溶劑。

本化合物因具有如此高的溶解度，故可應用於各種薄膜形成/印刷法如噴墨塗佈、旋轉塗佈、溶液澆鑄、浸漬塗佈、網版印刷及凹版印刷中。

同時，轉換後所得的化合物(24)~(31)可觀察到對所有此等溶劑具有 0.005 質量%或 0.005 質量%以下的溶解度，此表示含有離去取代基之化合物的可溶性提供基團其貢獻甚大。換言之，經由消去反應轉換後所得的化合物展現不溶性。又當分子大小不若化合物(33)般大時，甚至在消去取代基後亦可展現溶解度。

(例 27)

<例 1 化合物之消去行為的觀察>

在升溫速率 5 °C/min、25°C 至 500°C 之範圍對例 1 中所合成的例 1 化合物進行加熱，並採用 TG-DTA(熱重-示差熱分析儀)[參考物：Al₂O₃，氮氣氣流下(200 mL/min)，EXSTAR6000(產品名)，Seiko Instruments Inc.的產品]來觀察其熱裂解(pyrolysis)行為。

又在升溫速率 5 °C/min、25°C 至 500°C 之範圍對例 1 化合物進行加熱，並採用 DSC(示差掃描熱卡計)[參考物：Al₂O₃，氮氣氣流下(200 mL/min)，EXSTAR6000(產品名)，Seiko Instruments Inc.的產品]來觀察其相變(phase transition)行為。

結果係示於第 4 圖，其中橫軸表示溫度[°C]、左側縱軸表示質量變化量[mg]，而右側縱軸則表示熱流[mW]。

TG-DTA 中，於 120°C 至 225°C 可觀察到質量減少 36.4%。所減少的質量實質上吻合兩分子己酸(理論值：37.1%)。可確知存有一熔點 357.4°C，而

此係等同化合物(24)的熔點。

由以上結果，藉由加熱便觀察到例 1 化合物轉換成化合物(24)。

(例 28)

<例 2 化合物之消去行為的觀察>

除將例 1 化合物改為例 2 化合物以外，重複例 27 的步驟來觀察其熱裂解行為及相變行為。結果係示於第 5 圖，其中橫軸表示溫度[°C]、左側縱軸表示質量變化量[mg]，而右側縱軸則表示熱流[mW]。

TG-DTA 中，於 115°C 至 200°C 可觀察到質量減少 21.9%。所減少的質量實質上吻合一分子己酸(理論值：22.7%)。可確知存有一熔點 357.9°C，而此係等同化合物(24)的熔點。

由以上結果，藉由加熱便觀察到例 2 化合物轉換成化合物(24)。

在本發明含有離去取代基之化合物(有機半導體前驅體)中，離去取代基係在低於傳統化合物(如比較例化合物 1)的溫度下(100°C 或 100°C 以上)被消去，且分子結晶化(見 DSC 放熱峰)。又，具有一可溶基團(一離去取代基)的有機半導體前驅體相較於具有兩可溶基團(兩離去取代基)的有機半導體前驅體，其用於消去的溫度與用於完成重量減少的溫度皆較低。

(例 29)

<薄膜的製造例>

將合成例 1 與 2 中所合成的例 1 化合物與例 2 化合物各 5 mg 溶於 THF 中，使化合物的濃度成為 0.1 質量%，並使用 0.2 μm 濾器將混合物過濾來製備溶液。使 N-型矽基板上具有 300 nm 厚的熱氧化薄膜，將該薄膜浸漬於濃硫酸中 24 小時，以吸量管(pipette)逐滴添加 100 μL 的製備溶液，並使用噴墨裝置(噴頭；Ricoh Printing Systems, Ltd.之產品)噴出製備溶液液滴 5 PL 50 次。以培養皿覆蓋由此處理的基板並將其靜置至溶劑蒸發，而製得薄膜。以偏光顯微鏡(polarization microscope)(NANOPICS(產品名)，Seiko Instruments Inc.之產品，接觸模式)對薄膜進行觀察，並確認已製得平滑且連續的非晶薄膜。接著，在 150°C 氫氣環境下對該薄膜實施退火(annealing)30 分鐘。其後，以與上述相同的方式對薄膜進行觀察。

實施退火後，在偏光顯微鏡下可觀察到多個有色區域並確認製得平滑的結晶膜。此等膜的偏光顯微鏡影像係示於第 6A 圖及第 6B 圖。可製得此

等膜係因每個充當前驅體的例 1 化合物及例 2 化合物皆失去一酯基(即可溶基團)並轉換成具有較強分子間作用力的化合物 24，且於膜中形成結晶。該薄膜在 25°C 下不溶於氯仿、THF、甲苯等。

(比較例 3)

除將例 1 化合物或例 2 化合物改為將例 1 化合物或例 2 化合物轉換所得的化合物(24)，並將 THF 改為在 150°C 下經加熱的鄰二氯苯之外，重複例 29 的步驟。在膜中，晶體係沉澱至可由目視觀察來辨認的程度，並確認形成不連續的膜。在偏光顯微鏡下，可觀察到多個不連續的有色區域。

在掃描探針顯微鏡(scanning probe microscope)下，可確認表面粗糙度(surface roughness)為 100 μm 或 100 μm 以上。

此等結果指出本發明製造方法對使用略溶於某些溶劑中的化合物來形成薄膜是有效的，該溶劑各自具有高沸點而易於形成沉澱物。

(例 30)

[使用溶液之濕式製程之有機薄膜電晶體的製造及其評定]

含有例 1 化合物的薄膜係以與例 29 相同的方式形成。在氬氣環境、150°C 下對該薄膜實施退火 60 分鐘，以將其轉換成由化合物(24)(即有機半導體)形成之厚 50 nm 的薄膜。

於薄膜上，在背壓(back pressure)高達 10^{-4} Pa、沉積速率 1 angstrom/s 至 2 angstromes/s 且薄膜厚度 50 nm 的條件下真空沉積金，以形成通道長 50 μm 與通道寬 2 mm 的源/汲極。由此便製出具第 1D 圖所示之結構的場效電晶體(FET)元件。將位於金電極以外之區域的有機半導體層與氧化矽薄膜剝除，於該區域塗佈導電糊(Fujikura Kasei Co., Ltd.之產品)並將溶劑乾燥。將電壓經由該區域施加至充當閘極的矽基板。

FET 元件的電學特性係在固定之源/汲極電壓：-100 V 與閘極電壓掃描：-20 V 至+100 V 的條件下，由半導體參數分析儀(semiconductor parameter analyzer)B1500A(Agilent Technologies 之產品)評定。該 FET 元件係展現 p 型電晶體元件的特性。此 FET 元件的電流與電壓(I-V)特性係示於第 7 圖。

第 7 圖中，白圈係表示左側縱軸之汲極電流的絕對值，黑圈則表示右側縱軸之汲極電流的絕對值的平方根。橫軸表示所施加的閘極電壓。

由該有機薄膜電晶體之電流與電壓(I-V)特性的飽和區域可得遷移率。

該有機薄膜電晶體的場效遷移率係由以下方程式(1)計算所得：

$$I_{ds} = \mu C_{in} W (V_g - V_{th})^2 / 2L \cdots (1)$$

其中 C_{in} 表示閘極絕緣膜每單位區域的電容， W 表示通道寬， L 表示通道長， V_g 表示閘極電壓， I_{ds} 表示源/汲極電流， μ 表示遷移率且 V_{th} 表示開始形成通道時的閘極閾值電壓。

再者，閘極電壓 40 V 下的導通電流(on current)與閘極電壓 0 V 下的截止電流(off current)的比可得開關比(on/off ratio)。結果示於表 2。

(例 31)

除將例 1 化合物改為轉換成由化合物(24)(有機半導體)形成之薄膜的例 2 化合物，重複例 30 的步驟，以形成 FET 並對其進行評定。結果示於表 2。

(比較例 4)

使用比較例 3 中所述的鄰二氯苯溶液，將化合物(24)(有機半導體)的薄膜形成於與例 29 相同的基板上。對所得之 FET 元件評定其特性。結果示於表 2。

(比較例 5)

除將例 1 化合物改為比較例 1 化合物以外，且除實施退火[供轉換成化合物(24)(有機半導體)的薄膜之處理]以外，重複例 29 的步驟而形成薄膜。對所得的 FET 元件評定其特性。結果示於表 2。

【表 2】

	遷移率 (cm^2/Vs)	開關比 (I_{d100v}/I_{d0v})
例 30	3.8×10^{-2}	3.0×10^7
例 31	4.3×10^{-2}	2.0×10^7
比較例 4	未作動	未作動
比較例 5	未作動	未作動

(例 32)

除將例 1 化合物改為例 6 化合物以外，重複例 30 的步驟，藉以形成薄膜與電晶體。含有此活性層的電晶體可觀察到其展現類似於例 30 與例 31 的優良 p 型電晶體特性。

(例 33)

除將例 1 化合物改為例 7 化合物以外，重複例 30 的步驟，藉以形成薄

膜與電晶體。含有此活性層的電晶體可觀察到其展現類似於例 30 與例 31 的優良 p 型電晶體特性。

(例 34)

除將例 1 化合物改為例 8 化合物以外，重複例 30 的步驟，藉以形成薄膜與電晶體。含有此活性層的電晶體可觀察到其展現類似於例 30 與例 31 的優良 p 型電晶體特性。

(例 35)

除將例 1 化合物改為例 9 化合物以外，重複例 30 的步驟，藉以形成薄膜與電晶體。含有此活性層的電晶體可觀察到其展現類似於例 30 與例 31 的優良 p 型電晶體特性。

(例 36)

除將例 1 化合物改為例 10 化合物以外，重複例 30 的步驟，藉以形成薄膜與電晶體。含有此活性層的電晶體可觀察到其展現類似於例 30 與例 31 的優良 p 型電晶體特性。

(例 37)

除將例 1 化合物改為例 11 化合物以外，重複例 30 的步驟，藉以形成薄膜與電晶體。含有此活性層的電晶體可觀察到其展現類似於例 30 與例 31 的優良 p 型電晶體特性。

(例 38)

除將例 1 化合物改為例 12 化合物以外，重複例 30 的步驟，藉以形成薄膜與電晶體。含有此活性層的電晶體可觀察到其展現類似於例 30 與例 31 的優良 p 型電晶體特性。

由表 2 所示的特性評定結果可知，若將略溶的有機半導體化合物[化合物(24)]溶於高沸點溶劑並將所得之溶液用於形成膜時，並無法獲得良好的 FET 特性(比較例 4);且在 150°C 左右下轉換含有傳統化合物(比較例 1 化合物)的前驅體薄膜時，亦無法獲得良好的 FET 特性，可能是因為該前驅體薄膜並未充分轉換之故(比較例 5)。

另一方面，將本發明含有離去取代基之化合物用作有機半導體前驅體時，可獲得良好的 FET 特性(例 29 至例 37)，其中經由使用溶液的濕式製程及較低溫(150°C 左右)下的處理，將該有機半導體前驅體轉換成含有有機半

導體化合物的薄膜。

即，本發明有機薄膜電晶體展現優良的電洞遷移率、電流導通/切斷比，並具有作為有機薄膜電晶體的優良特性。因此，本發明含有離去取代基之化合物及使用該含有離去取代基之化合物製得的有機半導體化合物 對製造有機電子裝置，如有機薄膜電晶體係有用。

本發明含有離去取代基之化合物在各種有機溶劑的溶解度方面是優良的，並可在未由施加能量(外部激源，如熱)所產生的消去反應生成烯烴末端基團，並以低於傳統化合物(如比較例 1 化合物)的劑量的情況下，以高產率合成具體化合物(如有機半導體化合物)，由此提供優良的加工性能(processability)。

由於有機半導體化合物為略溶性，以往其係難以形成薄膜。惟，將本發明含有離去取代基之化合物用作有機半導體化合物前驅體來形成薄膜，隨後以例如熱將其轉換成有機半導體化合物，即可輕易地製得連續的有機半導體薄膜。因此，由此形成的膜便可應用於有機電子裝置，特別可應用於電子裝置如半導體，以及光電裝置如電致發光元件、電子紙張、各種感測器及射頻辨識(radio frequency identification, RFID)中。

【圖式簡單說明】

第 1A 圖係示意性地示出根據本發明有機薄膜電晶體的一示例組態；

第 1B 圖係示意性地示出根據本發明有機薄膜電晶體的另一示例組態；

第 1C 圖係示意性地示出根據本發明有機薄膜電晶體的又一示例組態；

第 1D 圖係示意性地示出根據本發明有機薄膜電晶體的再一示例組態；

第 2 圖為供驅動顯示像素之一示例電晶體陣列的剖面圖；

第 3 圖為供驅動顯示像素之另一示例電晶體陣列的剖面圖；

第 4 圖為顯示例 27 中所觀察到之例 1 化合物的熱分解與相變行為的 TG-DTA 圖；

第 5 圖為顯示例 28 中所觀察到之例 2 化合物的熱分解與相變行為的 TG-DTA 圖；

第 6A 圖為例 29 中由本發明例 1 化合物或例 2 化合物製成之薄膜的照片，其是以偏光顯微鏡所拍攝(平行偏光(open Nicol))；

第 6B 圖為例 29 中由本發明例 1 化合物或例 2 化合物製成之薄膜的照片，其是以偏光顯微鏡所拍攝(正交偏光(cross Nicol))；以及
第 7 圖為例 30 中所製造之本發明有機薄膜電晶體(FET 元件)的電流－電壓(I-V)圖。

【主要元件符號說明】

1 有機半導體層	10 像素電極
2 源極	11 基板
3 汲極	12 閘極
4 閘極	13 閘極絕緣膜
5 絕緣膜	14 通孔
6 源極	15 掃描線/閘極
7 有機半導體	16 有機半導體
8 汲極	17 源極
9 層間絕緣層	18 汲極

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100/20772

※申請日：100.6.14

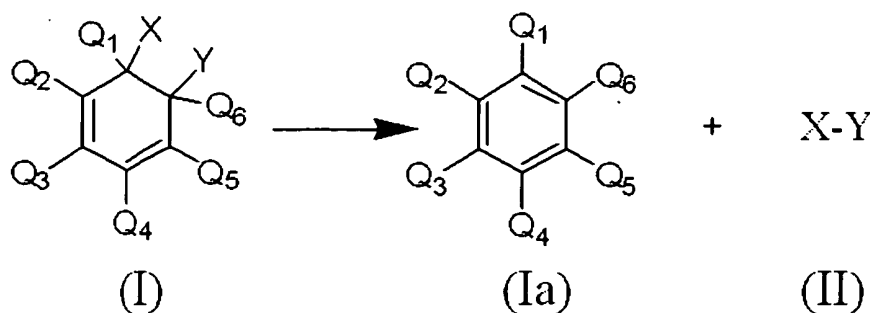
※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

含有離去取代基之化合物，由該化合物形成之有機半導體材料，有機電子裝置，使用該有機半導體材料之有機薄膜電晶體及顯示裝置，用於製造類薄膜產物的方法、 π 電子共軛化合物，以及用於製造該 π 電子共軛化合物的方法 / LEAVING SUBSTITUENT-CONTAINING COMPOUND, ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL FORMED THEREFROM, ORGANIC ELECTRONIC DEVICE, ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR AND DISPLAY DEVICE USING THE ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING FILM-LIKE PRODUCT, PI-ELECTRON CONJUGATED COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING THE PI-ELECTRON CONJUGATED COMPOUND

二、中文發明摘要：

本發明提供一種由通式(I)表示之含有離去取代基之化合物，其中該含有離去取代基之化合物可藉由施加能量至該含有離去取代基之化合物來轉換成由通式(Ia)表示的化合物及由通式(II)表示的化合物，

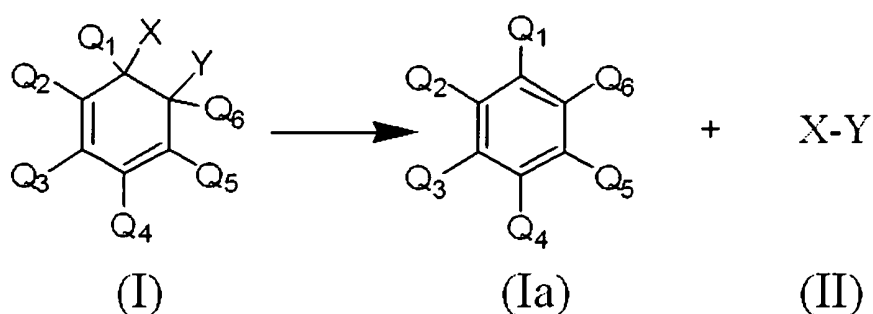


於通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X 及 Y 的其中之一為離去取代基而且另一者為氫原子；每個 Q_2 至 Q_5 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q_1 及 Q_6 表示氫原子或除離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q_1 至 Q_6 所表示的單價有機基團當中，相

鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

三、英文發明摘要：

A leaving substituent-containing compound represented by General Formula (I), wherein the leaving substituent-containing compound can be converted to a compound represented by General Formula (Ia) and a compound represented by General Formula (II), by applying energy to the leaving substituent-containing compound,

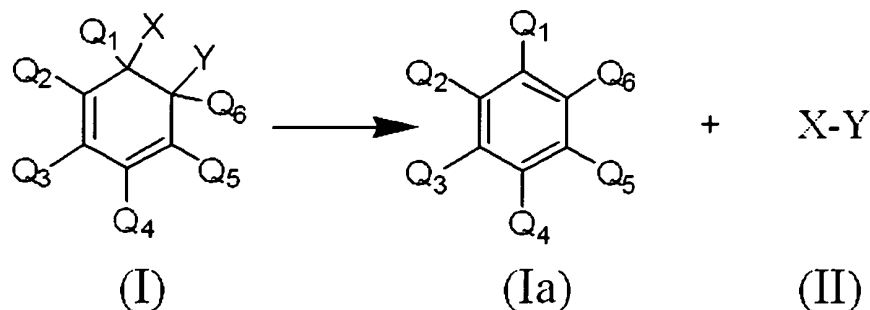


in General Formulas (I), (Ia) and (II), X and Y each represent a hydrogen atom or a leaving substituent, where one of X and Y is the leaving substituent and the other is the hydrogen atom; Q₂ to Q₅ each represent a hydrogen atom, a halogen atom or a monovalent organic group; Q₁ and Q₆ each represent a hydrogen atom or a monovalent organic group other than the leaving substituent; and among the monovalent organic groups represented by Q₁ to Q₆, adjacent monovalent organic groups may be linked together to form a ring.

七、申請專利範圍：

1.一種由通式(I)表示之含有離去取代基之化合物，

其中該含有離去取代基之化合物可藉由施加能量至該含有離去取代基之化合物來轉換成由通式(Ia)表示的化合物及由通式(II)表示的化合物，



於通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X 及 Y 的其中之一為該離去取代基而另一者為該氫原子；每個 Q₂ 至 Q₅ 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q₁ 及 Q₆ 表示氫原子或除該離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q₁ 至 Q₆ 表示的該等單價有機基團當中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之含有離去取代基之化合物，其中由 X 或 Y 表示的該離去取代基為具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代醚基或醯氧基，並且 X 及 Y 的其中之一為具有一個或一個以上碳原子的該經取代或未取代醚基或醯氧基而另一者為該氫原子。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之含有離去取代基之化合物，其中通式(I)中，每對選自(Q₁, Q₂)、(Q₂, Q₃)、(Q₃, Q₄)、(Q₄, Q₅)及(Q₅, Q₆)的一對或一對以上在其中一對可進一步與相鄰的另一對或相鄰的其他對共同形成環結構的條件下，形成可具有一取代基的環結構。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之含有離去取代基之化合物，其中通式(I)中，每對選自(Q₂, Q₃)、(Q₃, Q₄)及(Q₄, Q₅)的一對或一對以上形成可具有一取代基的環結構。

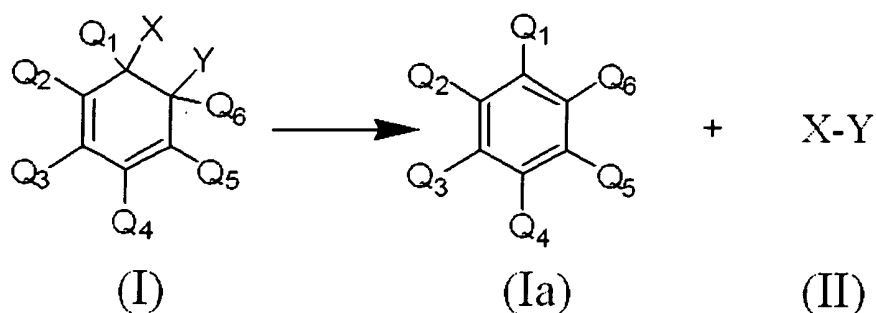
5.如申請專利範圍第3項所述之含有離去取代基之化合物，其中該環結構為芳基或雜芳基。

6.一種油墨，包括：

一由通式(I)表示之含有離去取代基之化合物；以及

一溶劑，

其中該含有離去取代基之化合物可藉由施加能量至該含有離去取代基之化合物來轉換成由通式(Ia)表示的化合物及由通式(II)表示的化合物，

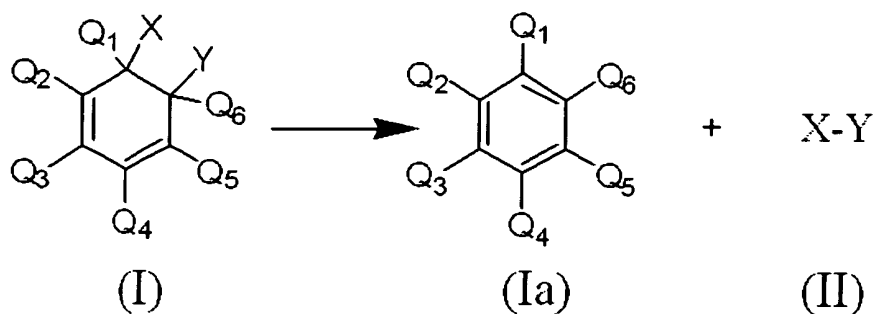


於通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X 及 Y 的其中之一為該離去取代基而另一者為該氫原子；每個 Q₂ 至 Q₅ 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q₁ 及 Q₆ 表示氫原子或除該離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q₁ 至 Q₆ 表示的該等單價有機基團當中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

7.一種有機薄膜，包括：

一由通式(I)表示之含有離去取代基之化合物，

其中該含有離去取代基之化合物可藉由施加能量至該含有離去取代基之化合物來轉換成由通式(Ia)表示的化合物及由通式(II)表示的化合物，



於通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X

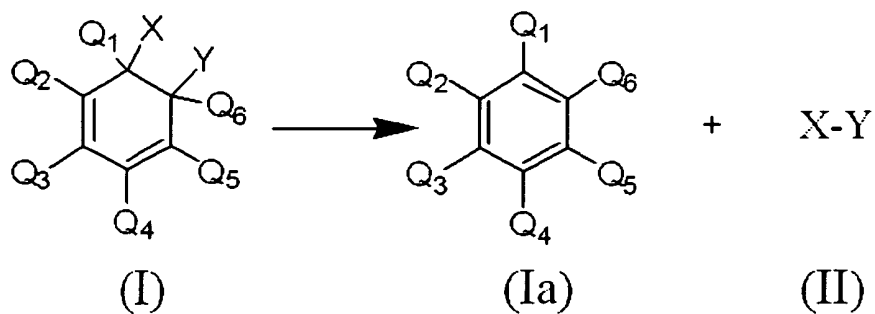
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1D) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 有機半導體層
- 2 源極
- 3 汲極
- 4 閘極
- 5 絕緣膜

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



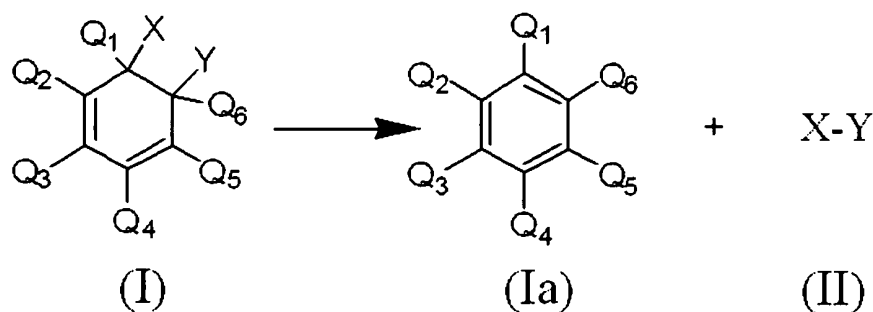
102年12月24日修正替換頁

及 Y 的其中之一為該離去取代基而另一者為該氫原子，每個 Q_2 至 Q_5 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q_1 及 Q_6 表示氫原子或除該離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q_1 至 Q_6 表示的該等單價有機基團當中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

8. 一種用於製造有機半導體材料的方法，該有機半導體材料包括一由通式(Ia)表示的化合物，該方法包括：

該由通式(Ia)表示的化合物藉由施加能量至含有離去取代基之化合物，從通式(I)表示之含有離去取代基之化合物轉換，以及

該含有離去取代基之化合物可藉由施加能量至該含有離去取代基之化合物來轉換成由通式(Ia)表示的化合物及由通式(II)表示的化合物，

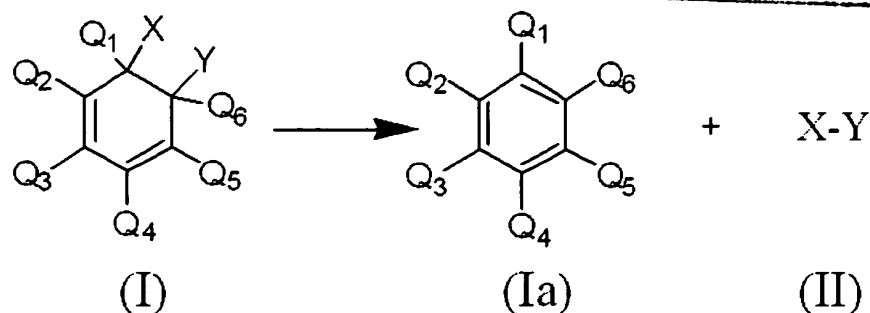


於通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X 及 Y 的其中之一為該離去取代基而另一者為該氫原子；每個 Q_2 至 Q_5 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q_1 及 Q_6 表示氫原子或除該離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q_1 至 Q_6 表示的該等單價有機基團當中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

9. 一種用於製造有機電子裝置的方法，該有機電子裝置包括一有機半導體材料，其包含由通式(Ia)表示的化合物，該方法包括：

該由通式(Ia)表示的化合物藉由施加能量至含有離去取代基之化合物，從通式(I)表示之含有離去取代基之化合物轉換，以及

該含有離去取代基之化合物可藉由施加能量至該含有離去取代基之化合物來轉換成由通式(Ia)表示的化合物及由通式(II)表示的化合物，



於通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X 及 Y 的其中之一為該離去取代基而另一者為該氫原子；每個 Q₂ 至 Q₅ 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q₁ 及 Q₆ 表示氫原子或除該離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q₁ 至 Q₆ 表示的該等單價有機基團當中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

10.一種用於製造有機薄膜電晶體的方法，

其中該有機薄膜電晶體為一有機電子裝置，

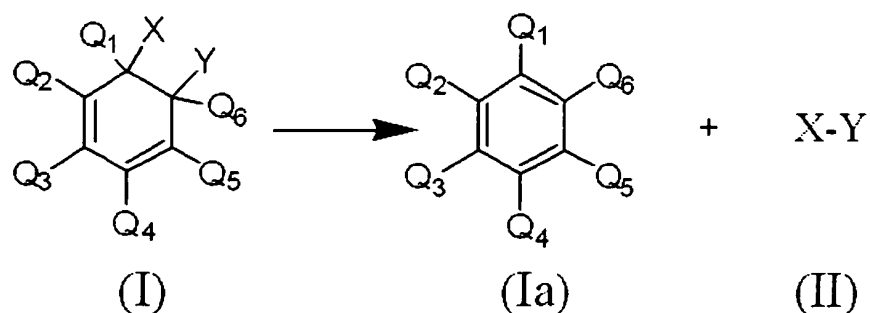
其中該有機電子裝置包含一有機半導體材料，

其中該有機半導體材料包含一由通式(Ia)表示的化合物，

該方法包括：

該由通式(Ia)表示的化合物藉由施加能量至該含有離去取代基之化合物，從通式(I)表示之含有離去取代基之化合物轉換，以及

該含有離去取代基之化合物可藉由施加能量至該含有離去取代基之化合物來轉換成由通式(Ia)表示的化合物及由通式(II)表示的化合物，



於通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X 及 Y 的其中之一為該離去取代基而另一者為該氫原子；每個 Q₂ 至 Q₅ 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q₁ 及 Q₆ 表示氫原子或除該離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q₁ 至 Q₆ 表示的該等單價有機基團當

103年7月7日修正替換頁

中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之用於製造有機薄膜電晶體的方法，其中該有機薄膜電晶體包括：

一對第一電極與第二電極；

一有機半導體層，設置在該第一電極與該第二電極之間；以及

一第三電極，

其中當施加一電壓至該第三電極時，該第三電極控制流經該有機半導體層的電流。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之用於製造有機薄膜電晶體的方法，其中該有機薄膜電晶體進一步包括一介於該第三電極與該有機半導體層之間的絕緣膜。

13. 一種用於製造顯示裝置的方法，該顯示裝置包括：

一有機薄膜電晶體；以及

一顯示像素，

其中該有機薄膜電晶體係一有機電子裝置，

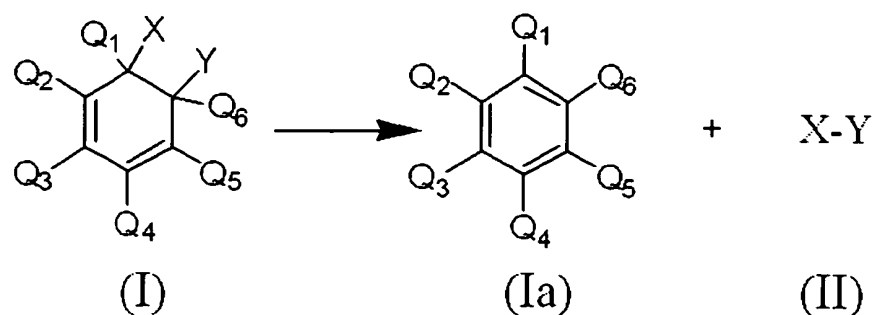
其中該有機電子裝置包含一有機半導體材料，

其中該有機半導體材料包含一由通式(Ia)表示的化合物，

該方法包括：

該由通式(Ia)表示的化合物藉由施加能量至該含有離去取代基之化合物，從通式(I)表示之含有離去取代基之化合物轉換，

其中該含有離去取代基之化合物可藉由施加能量至該含有離去取代基之化合物來轉換成由通式(Ia)表示的化合物及由通式(II)表示的化合物，



於通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X 及 Y 的其中之一為該離去取代基而另一者為該氫原子；每個 Q₂ 至 Q₅ 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q₁ 及 Q₆ 表示氫原子或除該離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q₁ 至 Q₆ 表示的該等單價有機基團當中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環，以及

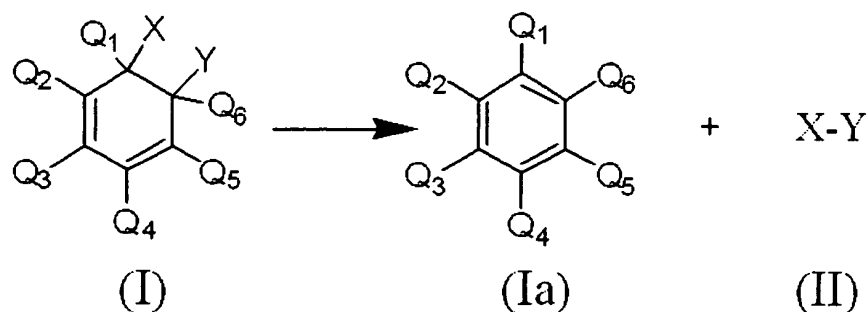
其中該顯示像素係由該有機薄膜電晶體驅動。

14.如申請專利範圍第 13 項所述之用於製造顯示裝置的方法，其中該顯示像素係選自由一液晶元件、一電致發光元件、一電致變色元件及一電泳元件所組成之群組。

15.一種用於製造類薄膜產物的方法，包括：

藉由以溶劑中含有由 A-(B)_m 表示之 π 電子共軛化合物的一塗佈液塗佈一基板，形成一塗佈膜於該基板上；以及

消去由通式(II)表示的一消除的成分，以在該塗佈膜中形成由 A-(C)_m 表示的 π 電子共軛化合物，



其中於 A-(B)_m 與 A-(C)_m 中，A 表示 π 電子共軛取代基，B 表示含有由通式(I)表示之結構作為至少一部分結構的溶劑可溶取代基，而 m 為自然數，

其中，該由 B 表示的溶劑可溶取代基經由一共價鍵與該由 A 表示的 π 電子共軛取代基連結，其中該共價鍵形成在存在於 Q₁ 至 Q₆ 上的原子與存在於該由 A 所表示的 π 電子共軛取代基上的原子之間，或者該由 B 表示的溶劑可溶取代基經由存在於該由 A 表示的 π 電子共軛取代基上的原子而與該由 A 表示的 π 電子共軛取代基進行環稠合，而 C 表示含有由通式(Ia)表示之結構作為至少一部分結構的取代基，以及

其中於通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X 及 Y 的其中之一為該離去取代基而另一者為該氫原子；每個 Q_2 至 Q_5 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q_1 及 Q_6 表示氫原子、鹵素原子或除該離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q_1 至 Q_6 表示的該等單價有機基團當中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述之用於製造類薄膜產物的方法，其中該由 X 或 Y 表示的離去取代基為具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代醚基或醯氧基，並且 X 及 Y 的其中之一為具有一個或一個以上碳原子的該經取代或未取代醚基或醯氧基而另一者為該氫原子。

17. 如申請專利範圍第 15 項所述之用於製造類薄膜產物的方法，其中該基板藉由選自由噴墨塗佈、旋轉塗佈、溶液澆鑄與浸漬塗佈所組成的群組的一方法，塗佈該塗佈液。

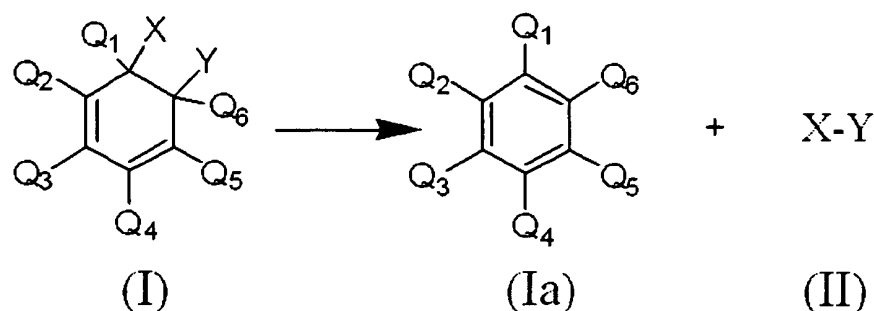
18. 如申請專利範圍第 15 項所述之用於製造類薄膜產物的方法，其中該由 A 表示的取代基為選自由以下化合物所組成之群組的至少一種 π 電子共軛化合物：(i) 一個或一個以上芳香烴環與一個或一個以上芳香族雜環經環稠合的化合物、兩個或兩個以上芳香烴環彼此環稠合的化合物和兩個或兩個以上芳香族雜環彼此環稠合的化合物；以及(ii) 一個或一個以上芳香烴環經由一共價鍵與一個或一個以上芳香族雜環連結的化合物、兩個或兩個以上芳香烴環經由一共價鍵彼此連結的化合物和兩個或兩個以上芳香族雜環經由一共價鍵彼此連結的化合物。

19. 如申請專利範圍第 15 項所述之用於製造類薄膜產物的方法，其中該由通式(II)表示並從由 $A-(B)_m$ 表示的化合物中消去的消除的成分包括鹵化氫、經取代或未取代羧酸，或是經取代或未取代醇類或二氧化碳。

20.如申請專利範圍第 15 項所述之用於製造類薄膜產物的方法，其中該由 A-(B)_m 表示的化合物具有一溶劑可溶性，而該由 A-(C)_m 表示並在消去該離去取代基後所形成的化合物則具有一溶劑不溶性。

21.一種用於製造 π 電子共軛化合物的方法，包括：

從由 A-(B)_m 表示的 π 電子共軛化合物前驅體中消去由通式(II)表示的一消除的成分，從而形成由 A-(C)_m 表示的 π 電子共軛化合物，



其中於 A-(B)_m 與 A-(C)_m 中，A 表示 π 電子共軛取代基，B 表示含有由通式(I) 所表示之結構作為至少一部分結構的溶劑可溶取代基，而 m 為自然數，

其中，該由 B 表示的溶劑可溶取代基經由一共價鍵與該由 A 表示的 π 電子共軛取代基連結，其中該共價鍵形成在存在於 Q₁ 至 Q₆ 上的原子與存在於該由 A 表示的 π 電子共軛取代基上的原子之間，或者該由 B 表示的溶劑可溶取代基經由存在於該由 A 表示的 π 電子共軛取代基上的原子而與該由 A 所表示的 π 電子共軛取代基進行環稠合，而 C 表示含有由通式(Ia)表示之結構作為至少一部分結構的取代基，以及

其中於通式(I)、(Ia)及(II)中，每個 X 及 Y 表示氫原子或離去取代基，其中 X 及 Y 的其中之一為該離去取代基而另一者為該氫原子；每個 Q₂ 至 Q₅ 表示氫原子、鹵素原子或單價有機基團；每個 Q₁ 及 Q₆ 表示氫原子、鹵素原子或除該離去取代基以外的單價有機基團；以及由 Q₁ 至 Q₆ 表示的該等單價有機基團當中，相鄰的單價有機基團可彼此連接成環。

22.如申請專利範圍第 21 項所述之用於製造 π 電子共軛化合物的方法，其中該由 X 或 Y 表示的離去取代基為具有一個或一個以上碳原子的經取代或未取代醚基或醯氧基，並且 X 及 Y 的其中之一為具有一個或一個以上碳

原子的該經取代或未取代醚基或醯氧基而另一者為該氫原子。

23.如申請專利範圍第 21 項所述之用於製造 π 電子共軛化合物的方法，其中該由 A 表示的取代基為選自由以下化合物所組成之群組的至少一種 π 電子共軛化合物：(i)一個或一個以上芳香烴環與一個或一個以上芳香族雜環經環稠合的化合物、兩個或兩個以上芳香烴環彼此環稠合的化合物和兩個或兩個以上芳香族雜環彼此環稠合的化合物；以及(ii)一個或一個以上芳香烴環經由一共價鍵與一個或一個以上芳香族雜環連結的化合物、兩個或兩個以上芳香烴環經由一共價鍵彼此連結的化合物和兩個或兩個以上芳香族雜環經由一共價鍵彼此連結的化合物。

24.如申請專利範圍第 21 項所述之用於製造 π 電子共軛化合物的方法，其中該由 A-(B)_m 表示的化合物具有一溶劑可溶性，且該由 A-(C)_m 表示並在消去該離去取代基後所形成的化合物則具有一溶劑不溶性。