

(21)申請案號：102140463

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 07 日

(51)Int. Cl. : **C08G61/10 (2006.01)**
H01L51/00 (2006.01)

C01B31/04 (2006.01)

(30)優先權：2012/11/16 美國

61/727,157

(71)申請人：巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)

德國

馬克斯普朗克科學促進公司 (德國) MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR
FOERDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E. V. (DE)

德國

(72)發明人：穆倫 克勞斯 MUELLEN, KLAUS (DE)；方信良 FENG, XINLIANG (CN)；開金
明 CAI, JINMING (CN)；魯菲克斯 帕斯卡 RUFFIEUX, PASCAL (CH)；法塞
羅曼 FASEL, ROMAN (CH)；成田昭光 NARITA, AKIMITSU (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：4 共 50 頁

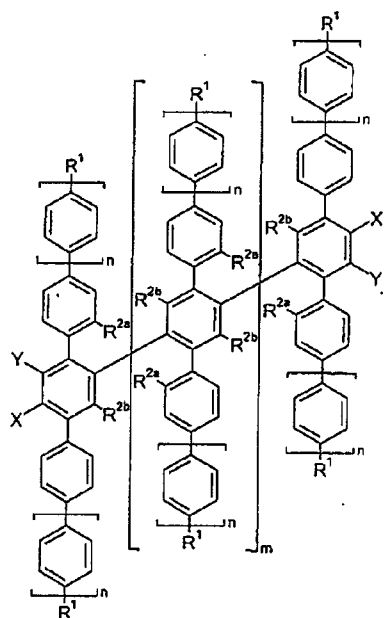
(54)名稱

用以生產石墨烯奈米帶之聚合前驅物，以及適用於製備彼等之寡伸苯基單體

POLYMERIC PRECURSORS FOR PRODUCING GRAPHENE NANORIBBONS AND SUITABLE
OLIGOPHENYLENE MONOMERS FOR PREPARING THEM

(57)摘要

本發明係關於通式 I 之寡伸苯基單體，



I

其中 R¹ 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素(F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個

CH_2 -基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；R^{2a} 及 R^{2b} 為 H，或視情況一或多對相鄰 R^{2a}/R^{2b} 連接形成六員碳環中之單鍵；m 為 0 至 3 之整數；n 為 0 或 1；且 X 為鹵素或三氟甲磺酸酯，且 Y 為 H；或 X 為 H，且 Y 為鹵素或三氟甲磺酸酯。本發明進一步係關於聚合前驅物以及用於由該等寡伸苯基單體及該等聚合前驅物製備石墨烯奈米帶之方法。

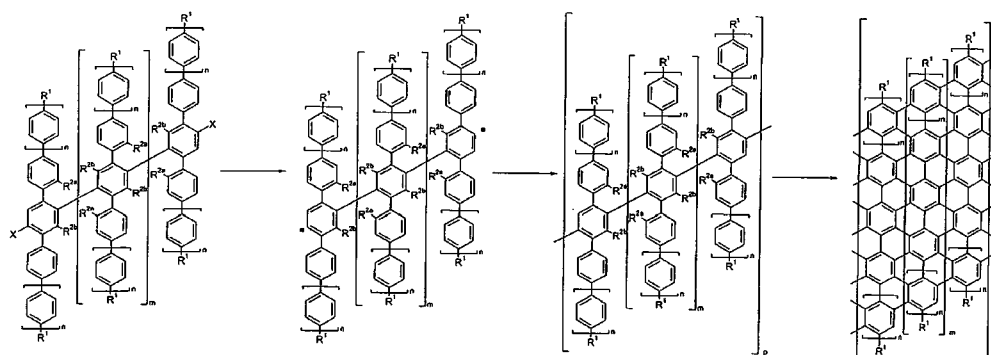


圖1

(21)申請案號：102140463

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 07 日

(51)Int. Cl. : **C08G61/10 (2006.01)**

C01B31/04 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/11/16 美國

61/727,157

(71)申請人：巴斯夫歐洲公司(德國) BASF SE (DE)

德國

馬克斯普朗克科學促進公司 (德國) MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR
FOERDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E. V. (DE)

德國

(72)發明人：穆倫 克勞斯 MUELLEN, KLAUS (DE)；方信良 FENG, XINLIANG (CN)；開金明 CAI, JINMING (CN)；魯菲克斯 帕斯卡 RUFFIEUX, PASCAL (CH)；法塞羅曼 FASEL, ROMAN (CH)；成田昭光 NARITA, AKIMITSU (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：4 共 50 頁

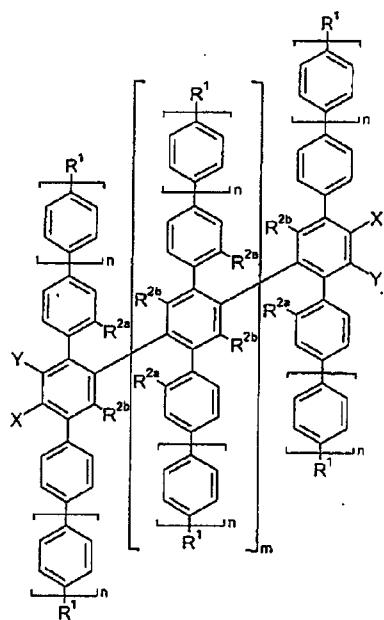
(54)名稱

用以生產石墨烯奈米帶之聚合前驅物，以及適用於製備彼等之寡伸苯基單體

POLYMERIC PRECURSORS FOR PRODUCING GRAPHENE NANORIBBONS AND SUITABLE OLIGOPHENYLENE MONOMERS FOR PREPARING THEM

(57)摘要

本發明係關於通式 I 之寡伸苯基單體，



1

其中 R¹ 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素(F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個

發明摘要

※ 申請案號：102140463

※ 申請日：102 11. 9.

※IPC 分類：C01B 31/04

C08G 61/10

2006.01)

2006.01)

2006.01)

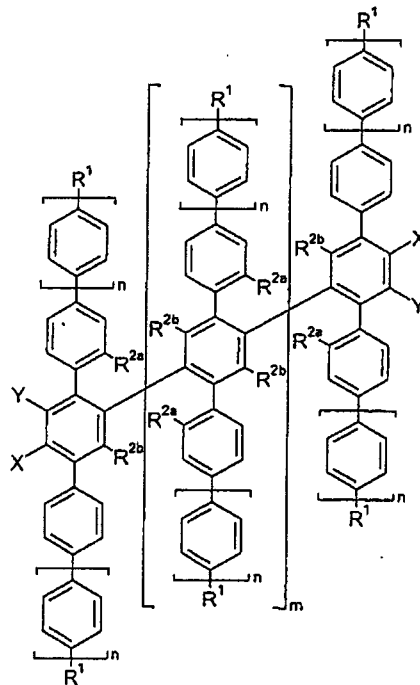
【發明名稱】(中文/英文)

用以生產石墨烯奈米帶之聚合前驅物，以及適用於製備彼等之寡伸苯基單體

Polymeric precursors for producing graphene nanoribbons and suitable oligophenylene monomers for preparing them

【中文】

本發明係關於通式 I 之寡伸苯基單體，



其中

R^1 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH₂-基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、

-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；

R^{2a} 及 R^{2b} 為 H，或視情況一或多對相鄰 R^{2a}/R^{2b} 連接形成六員碳環中之單鍵；

m 為 0 至 3 之整數；

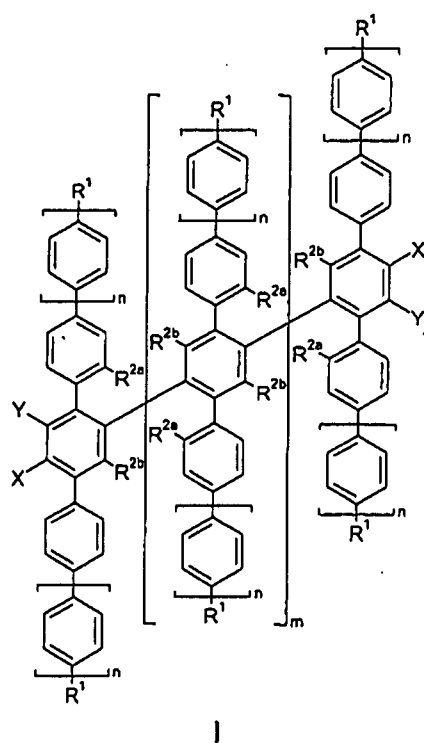
n 為 0 或 1；且

X 為鹵素或三氟甲磺酸酯，且 Y 為 H；或 X 為 H，且 Y 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

本發明進一步係關於聚合前驅物以及用於由該等寡伸苯基單體及該等聚合前驅物製備石墨烯奈米帶之方法。

【英文】

The invention relates to oligophenylene monomers of general formula I,



wherein

R¹ is H, halogene, -OH, -NH₂, -CN, -NO₂, or a linear or branched, saturated or unsaturated C₁-C₄₀ hydrocarbon residue, which can be substituted 1- to 5-fold with



halogene (F, Cl, Br, I), -OH, -NH₂, -CN and/or -NO₂, and wherein one or more CH₂-groups can be replaced by -O-, -S-, -C(O)O-, -O-C(O)-, -C(O)-, -NH- or -NR³, wherein R³ is an optionally substituted C₁-C₄₀ hydrocarbon residue, or an optionally substituted aryl, alkylaryl, alkoxyaryl, alkanoyl or aroyl residue;

R^{2a} and R^{2b} are H, or optionally one or more of the pairs of adjacent R^{2a}/R^{2b} is joined to form a single bond in a six-membered carbocycle;

m is an integer of from 0 to 3;

n is 0 or 1; and

X is halogene or trifluoromethylsulfonate, and Y is H; or X is H, and Y is halogene or trifluoromethylsulfonate.

The invention further relates to polymeric precursors as well as methods for preparing graphene nanoribbons from the oligophenylene monomers and the polymeric precursors.

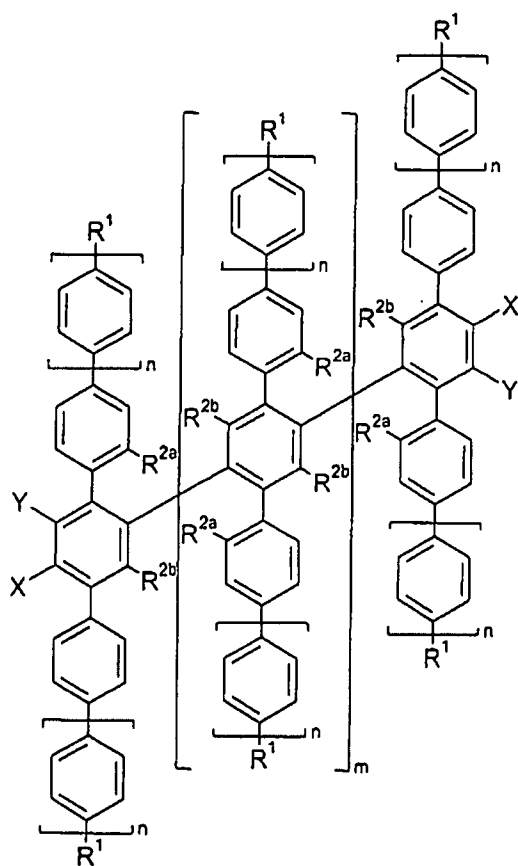
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



I

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用以生產石墨烯奈米帶之聚合前驅物，以及適用於製備彼等之寡伸苯基單體

Polymeric precursors for producing graphene nanoribbons and suitable oligophenylene monomers for preparing them

說明書

【0001】 本發明係關於用於合成用於製備石墨烯奈米帶之聚合前驅物之寡伸苯基單體，該等聚合前驅物，及用於製備彼等之方法，以及用於由該等聚合前驅物及該等單體製備該等石墨烯奈米帶之方法。

【0002】 石墨烯，一種來自石墨之原子薄層，由於近來發現其吸引人的電子特性而在物理學、材料科學及化學中受到相當大的關注。此等特性涉及優良的電荷載流子移動力及量子霍耳效應 (quantum Hall effect)。此外，其化學穩固性及材料強度使得石墨烯成為用於範圍為自透明導電電極至用於電荷及能量儲存之裝置之應用的理想候選者。

【0003】 石墨烯奈米帶 (graphene nanoribbon, GNR) 為衍生自母石墨烯晶格之線性結構。其特徵性特點為由長寬比增加引起之高度形狀各向異性。目前，其在更小、更平坦且更快的基於碳之裝置及積體電路中的用途正在材料科學中得到廣泛討論。相比於石墨烯，扶手椅型 GNR 展現出可由其寬度調節之能帶隙。當 GNR 將用於必須橋接最小通道寬度之裝置 (諸如場效電晶體 (field-effect transistor, FET)) 中時，其長度變得相關。同樣有可能在奈米級傳導路徑中替代銅或金。同時，GNR 之邊緣結構將具有強烈

影響。關於更小奈米石墨烯之計算機模擬及實驗結果表明，在 Z 字形邊緣處展現非鍵結 π 電子狀態之 GNR 可用作自旋電子裝置中之主動組件。

【0004】 化學上定義之 GNR 很少有之原因為影響此等結構之管理設計、化學製備及加工之相當大的複雜性。不久前，僅公開了極少解決具有指定幾何形狀、寬度、長度、邊緣結構及雜原子含量之 GNR 的製造之合成嘗試。基於反應環境，關於由下而上合成製造 GNR 之研究可進一步分成基於溶液及基於表面之途徑。

【0005】 對於使用寡伸苯基前驅物之基於溶液之門徑而言，典型地在第一步驟中製備聚合物，該聚合物隨後藉由肖爾型（Scholl-type）氧化環化去氫轉化成石墨結構。然而，必須小心地調整母單體之設計以便確保在化學輔助石墨化成最終 GNR 結構時芳族單元之適合排列。

【0006】 J. Wu, L. Gherghel, D. Watson, J. Li, Z. Wang, CD. Simpson, U. Koib 及 K. Müllen, *Macromolecules* 2003, 36, 7082-7089 報導了藉由可溶性分支鏈聚伸苯基之分子內氧化環化去氫所獲得之石墨奈米帶的合成，該等聚伸苯基藉由 1,4-雙(2,4,5-三苯基環戊二烯酮-3-基)苯與二乙炔基聯三苯之重複狄爾斯-阿爾德環加成（Diels-Alder cycloaddition）來製備。所得石墨烯帶不為線性，但因聚伸苯基前驅物之結構設計而含有統計學分佈之「扭結（kink）」。

【0007】 X. Yang., X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H.J. Räder 及 K. Müllen, *JACS Communications*（2008 年 3 月 7 日公開於網路上）報導了二維石墨烯奈米帶之合成。1,4-二碘-2,3,5,6-四苯基苯與 4-溴苯基硼酸之鈴木-宮浦偶合（Suzuki-Miyaura coupling）得到二溴-六苯基苯，其轉化成雙硼酸酯。在強位阻反應中雙硼酸酯與二碘苯之鈴木-宮浦聚合得到聚伸苯基。聚伸苯基與作為氧化試劑之 FeCl_3 之分子內肖爾反應得到石墨烯奈米帶。

【0008】 Y. Fogel, L. Zhi, A. Rouhanipour, D. Andrienko, H.J. Räder 及 K.

Müllen, *Macromolecules* 2009, 42, 6878 - 6884 報導了藉由微波輔助之狄爾斯-阿爾德反應合成一系列同系之五種單分散帶型聚伸苯基，其在重複單元中具有剛性二苯并芘核心。所得聚伸苯基帶之大小在合併至多六個二苯并芘單元之芳族主鏈中的 132 至 372 個碳原子範圍內。因為主鏈具有可撓性且外圍經十二烷基鏈取代，所以聚伸苯基帶可溶於有機溶劑中。在另一反應步驟中，藉由環化去氫製備帶型多環芳烴（polycyclic aromatic hydrocarbon，PAH）。

【0009】 所有三種方法均在最終石墨烯奈米帶方面遭受不利條件。

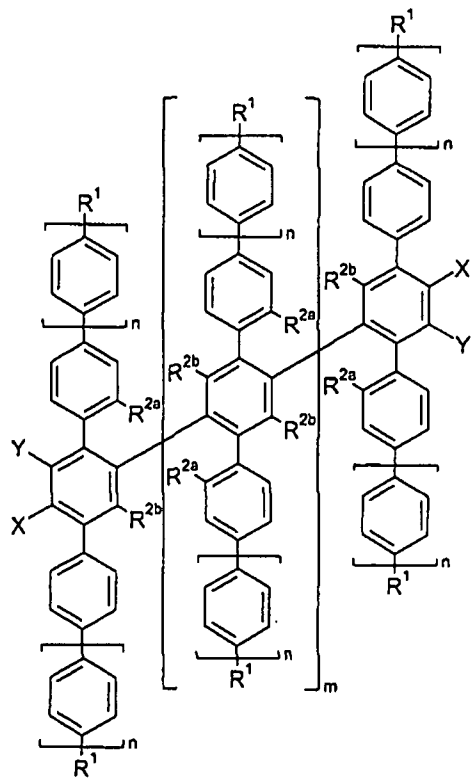
【0010】 在第一種情況下，所得石墨烯奈米帶由於其主鏈中之統計學排列的「扭結」而界限不明。此外，由於 A2B2 型聚合門徑對化學計量之偏差敏感，所以分子量受限。側向增溶烷基鏈未被引入石墨烯奈米帶中。

【0011】 第二種情況由於 A2B2 型鈴木方案之基礎 A2B2 化學計量及 1,4-二碘-2,3,5,6-四苯基苯之位阻而亦遭受化學計量問題。

【0012】 第三種情況採用逐步合成，其提供石墨烯奈米帶之界限分明之切口，但對於製造高分子量物質而言為不可行的。

【0013】 本發明之一目標在於提供用於生產石墨烯奈米帶之新方法。本發明之進一步目標在於提供適用於製備石墨烯奈米帶之適合的聚合前驅物，以及適用於製備該等聚合前驅物之方法及適合的單體化合物。

【0014】 該問題由通式 I 之寡伸苯基單體來解決



I

其中

R^1 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH₂-基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；

R^{2a} 及 R^{2b} 為 H，或視情況一或多個相鄰 R^{2a}/R^{2b} 對連接形成六員碳環中之單鍵；

m 為 0 至 3 之整數；

n 為 0 或 1；且

X 為鹵素或三氟甲磺酸酯，且 Y 為 H；或 X 為 H，且 Y 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

【0015】 圖 1 至 4 展示：



圖 1：用於石墨烯奈米帶之表面製備之聚合及環化去氫路徑

圖 2 (a)：在 Au(111) 上沈積及退火之後，I-1 ($m = 0$, $n = 0$, $R = O$) 之掃描穿隧顯微 (STM) 影像 ($U = -0.5$ V, $I = 0.5$ nA, 35 K)，(b) 經 9-AGNR 之化學模型覆蓋之相同石墨烯奈米帶。

圖 3：寡伸苯基單體 I-1 ($m = 0$, $n = 0$, $R = H$) 之 ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2)。

圖 4：寡伸苯基單體 I-1 ($m = 0$, $n = 0$, $R = H$) 之 ^{13}C NMR。

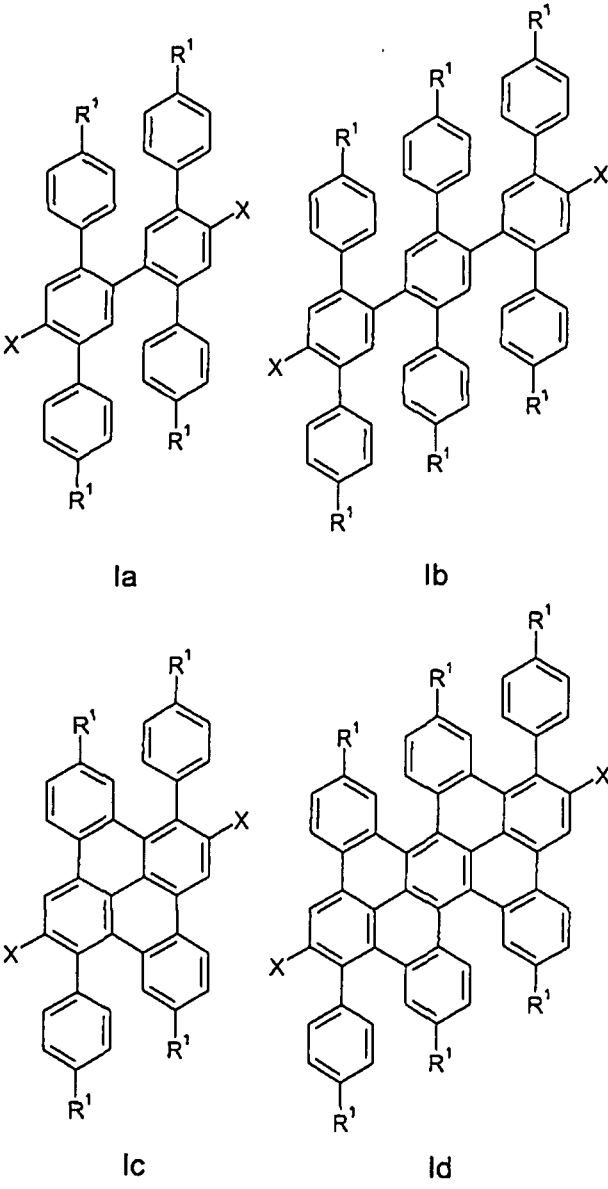
【0016】 在本發明之一個具體實例中， R^{2a} 及 R^{2b} 為 H。在本發明之另一具體實例中，相鄰 R^{2a}/R^{2b} 對中之每一者連接形成六員碳環中之單鍵。

【0017】 m 較佳為 0 至 2 之整數。 m 更佳為 0 或 1。在本發明之一個尤佳具體實例中， m 為 0。在本發明之另一尤佳具體實例中， m 為 1。

【0018】 n 較佳為 0。

【0019】 在本發明之一個具體實例中，X 為鹵素或三氟甲磺酸酯，且 Y 為 H。

【0020】 本發明之一尤佳具體實例為通式 Ia 之寡伸苯基單體。本發明之另一尤佳具體實例為通式 Ib 之寡伸苯基單體。本發明之又一尤佳具體實例為通式 Ic 之寡伸苯基單體。本發明之又一尤佳具體實例為通式 Id 之寡伸苯基單體。



其中

R¹ 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH₂-基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；且

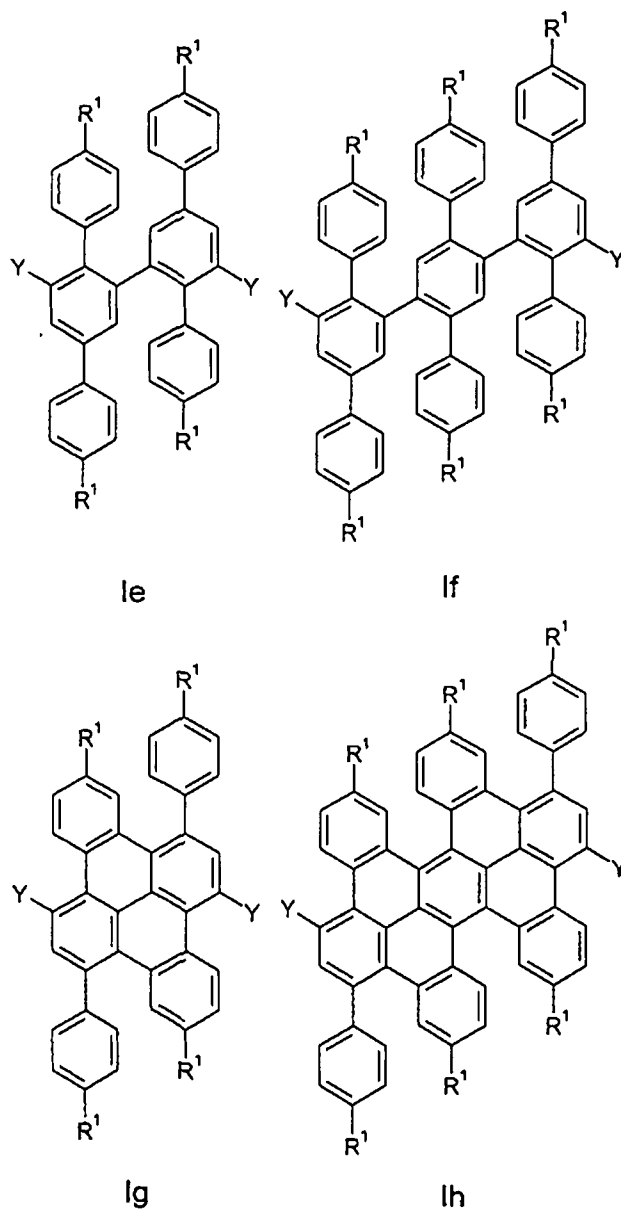
X 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

【0021】 式 I、Ia、Ib、Ic 及 Id 中之 X 較佳為鹵素。式 I、Ia、Ib、Ic 及 Id 中之 X 尤佳為 Cl 或 Br。



【0022】 在本發明之另一具體實例中，X 為 H，且 Y 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

【0023】 本發明之一尤佳具體實例為通式 Ie 之寡伸苯基單體。本發明之另一尤佳具體實例為通式 If 之寡伸苯基單體。本發明之又一尤佳具體實例為通式 Ig 之寡伸苯基單體。本發明之又一尤佳具體實例為通式 Ih 之寡伸苯基單體。



其中

R¹ 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂

取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH_2 -基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；且

Y 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

【0024】 式 I、Ie、If、Ig 及 Ih 中之 Y 較佳為鹵素。式 I、Ie、If、Ig 及 Ih 中之 Y 尤佳為 Cl 或 Br。

【0025】 式 I、Ia、Ib、Ic、Id、Ie、If、Ig 及 Ih 中之 R¹ 較佳為 H、C₁-C₃₀ 烷基、C₁-C₃₀ 烷氧基、C₁-C₃₀ 烷硫基、C₂-C₃₀ 烯基、C₂-C₃₀ 炔基、C₁-C₃₀ 鹵烷基、C₂-C₃₀ 鹵烯基或 C₂-C₃₀ 鹵炔基，例如 C₁-C₃₀ 全氟烷基。式 I、Ia、Ib、Ic、Id、Ie、If、Ig 及 Ih 中之 R¹ 更佳為 H、C₁-C₃₀ 烷基或 C₁-C₃₀ 烷氧基。式 I、Ia、Ib、Ic、Id、Ie、If、Ig 及 Ih 中之 R¹ 最佳為 H 或 C₁-C₃₀ 烷基。

【0026】 若可能，則 C₁-C₃₀ 烷基可為直鏈或分支鏈。實例為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、1,1,3,3-四甲基戊基、正己基、1-甲基己基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、正庚基、異庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基及 2-乙基己基、正壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十四烷基或二十五烷基。

【0027】 C₁-C₃₀ 烷氧基為直鏈或分支鏈烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、異戊氧基、第三戊氧基、庚氧基、辛氧基、異辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基或十八烷氧基。

【0028】 術語「烷硫基」意謂與烷氧基相同之基團，其例外為醚連結

之氧原子經硫原子置換。

【0029】 C_2-C_{30} 烯基為直鏈或分支鏈烯基，諸如乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、異丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、異丁烯基、正戊-2,4-二烯基、3-甲基-丁-2-烯基、正辛-2-烯基、正十二碳-2-烯基、異十二碳烯基、正十二碳-2-烯基或正十八碳-4-烯基。

【0030】 C_{2-30} 炔基為直鏈或分支鏈的，且可未經取代或經取代，例如乙炔基、1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、順 3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、反 3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基或 1-二十四碳炔-24-基。

【0031】 C_1-C_{30} 全氟烷基為分支鏈或未分支鏈基團，例如 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 或 $-C(CF_3)_3$ 。

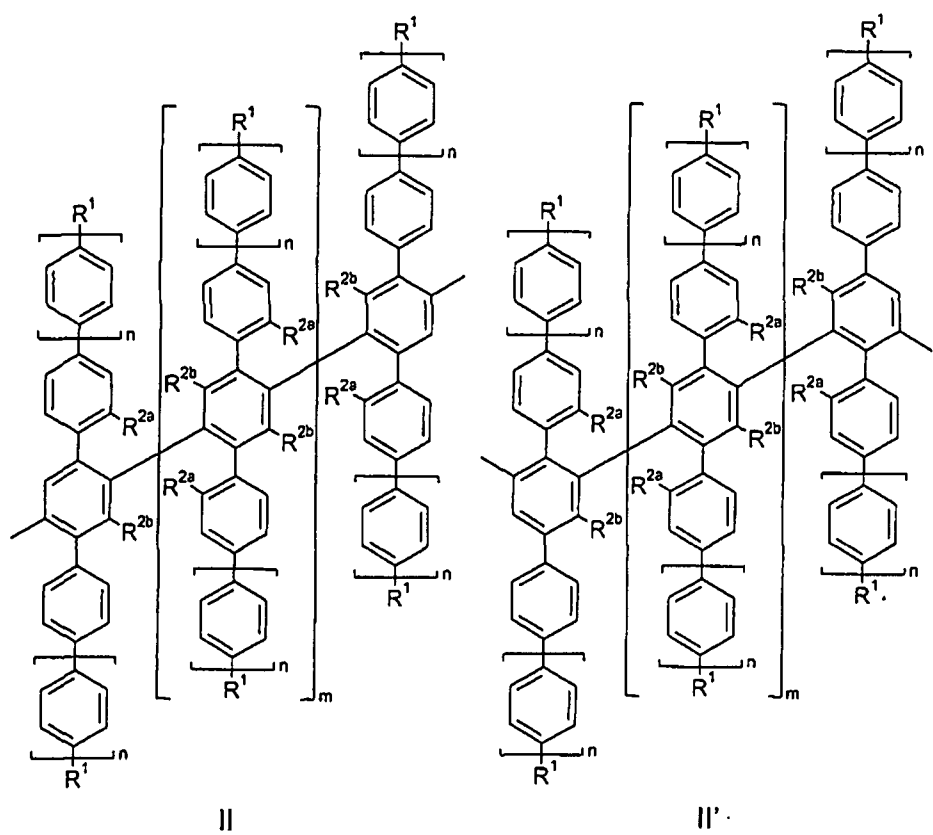
【0032】 術語「鹵烷基、鹵烯基及鹵炔基」意謂藉由用鹵素部分或完全取代上述烷基、烯基及炔基所得之基團。

【0033】 C_2-C_{30} 醯基為直鏈或分支鏈的，且可為飽和或不飽和的，例如乙醯基、丙醯基、異丁醯基、正丁醯基、戊醯基、己醯基、庚醯基、辛醯基、壬醯基、癸醯基或十二醯基。

【0034】 芳基通常為 C_6-C_{30} 芳基，其視情況可經以下取代：例如苯基、4-甲基苯基、4-甲氧基苯基、萘基、聯苯基、聯三苯基、芘基、蒽基、菲基、蔥基、稠四苯基、稠五苯基或稠六苯基。

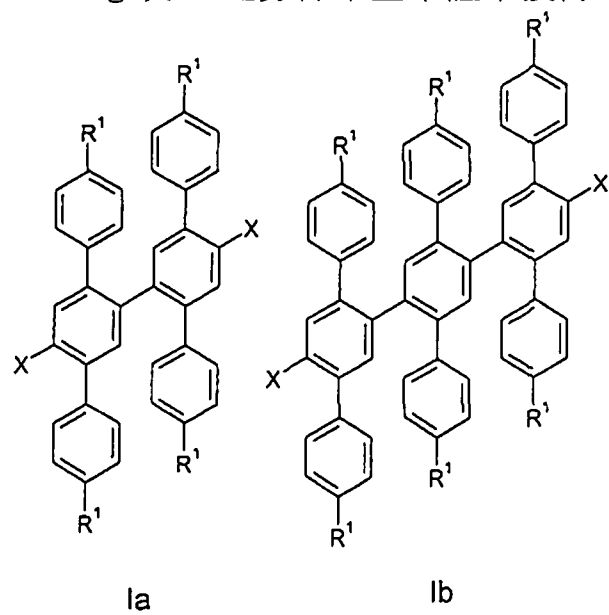
【0035】 該問題進一步由可由如上文所定義之通式 I 之寡伸苯基單體獲得的用於製備石墨烯奈米帶之聚合前驅物來解決。

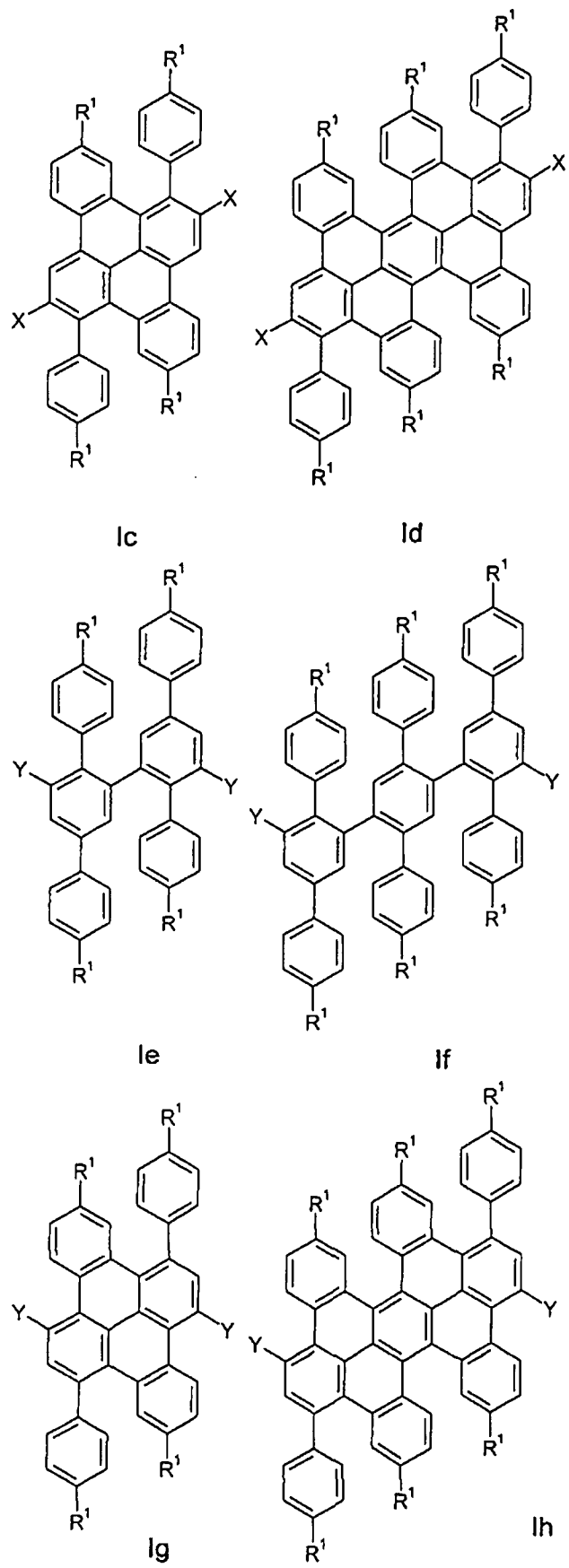
【0036】 用於製備石墨烯奈米帶之聚合前驅物進而具有通式 II 或 II' 之重複單元，



其中 R¹、R^{2a}、R^{2b}、m 及 n 如上文所定義。

【0037】 用於製備石墨烯奈米帶之較佳聚合前驅物藉由聚合通式 Ia、Ib、Ic、Id、Ie、If、Ig 或 Ih 之寡伸苯基單體來獲得，





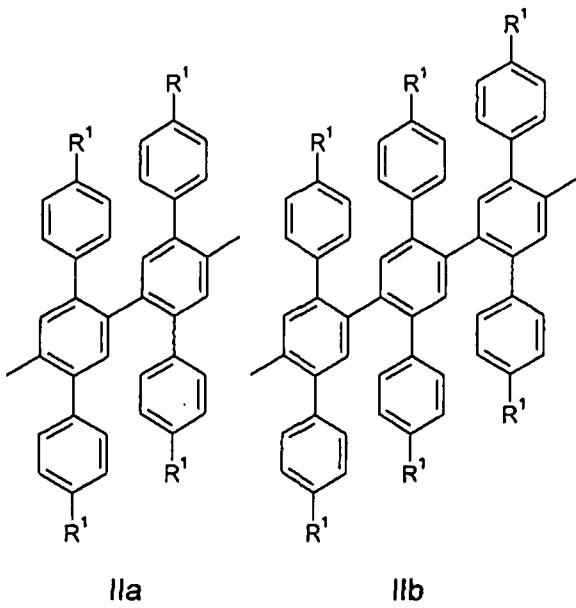
其中 R¹、X 及 Y 如上文所定義。

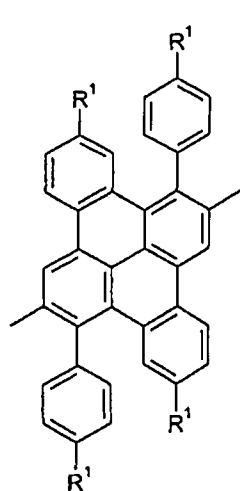
【0038】 在本發明之一個具體實例中，用於製備石墨烯奈米帶之聚合

前驅物藉由聚合通式 Ia、Ib、Ic 或 Id 之寡伸苯基單體來獲得。在本發明之一較佳具體實例中，該等聚合前驅物藉由聚合通式 Ia 或 Ib 之寡伸苯基單體來獲得。在本發明之一尤佳具體實例中，該等聚合前驅物藉由聚合通式 Ia 之寡伸苯基單體來獲得。在本發明之一尤佳具體實例中，該等聚合前驅物藉由聚合通式 Ib 之寡伸苯基單體來獲得。

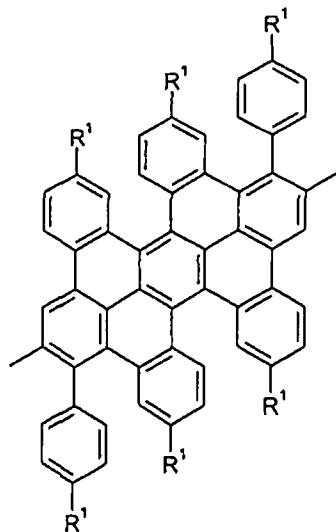
【0039】 在本發明之另一具體實例中，用於製備石墨烯奈米帶之聚合前驅物藉由聚合通式 Ie、If、Ig 或 Ih 之寡伸苯基單體來獲得。在本發明之一較佳具體實例中，該等聚合前驅物藉由聚合通式 Ie 或 If 之寡伸苯基單體來獲得。在本發明之一尤佳具體實例中，該等聚合前驅物藉由聚合通式 Ie 之寡伸苯基單體來獲得。在本發明之一尤佳具體實例中，該等聚合前驅物藉由聚合通式 If 之寡伸苯基單體來獲得。在本發明之一較佳具體實例中，該等聚合前驅物藉由聚合通式 Ig 或 Ih 之寡伸苯基單體來獲得。在本發明之一尤佳具體實例中，該等聚合前驅物藉由聚合通式 Ig 之寡伸苯基單體來獲得。在本發明之一尤佳具體實例中，該等聚合前驅物藉由聚合通式 Ih 之寡伸苯基單體來獲得。

【0040】 用於製備石墨烯奈米帶之較佳聚合前驅物具有通式 IIa、IIb、IIc、IId、IIe、IIf、IIg 或 IIh 之重複單元，

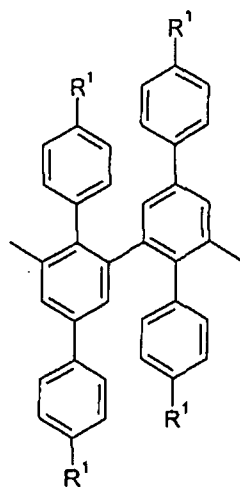




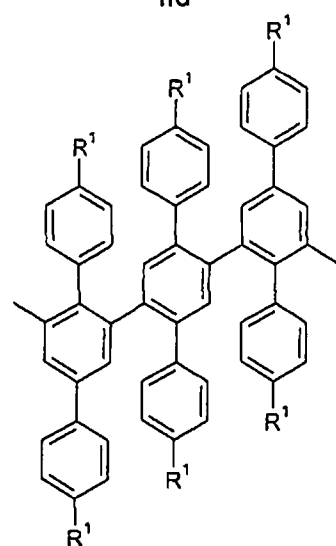
IIc



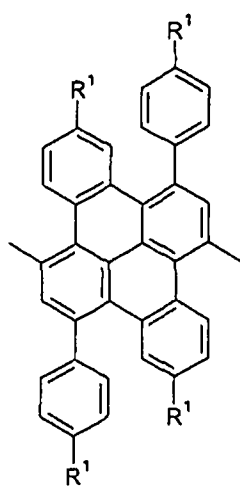
IIId



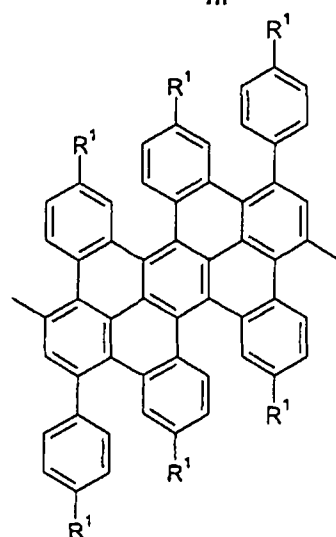
IIe



IIIf



IIg



IIh

其中 R¹ 如上文所定義。

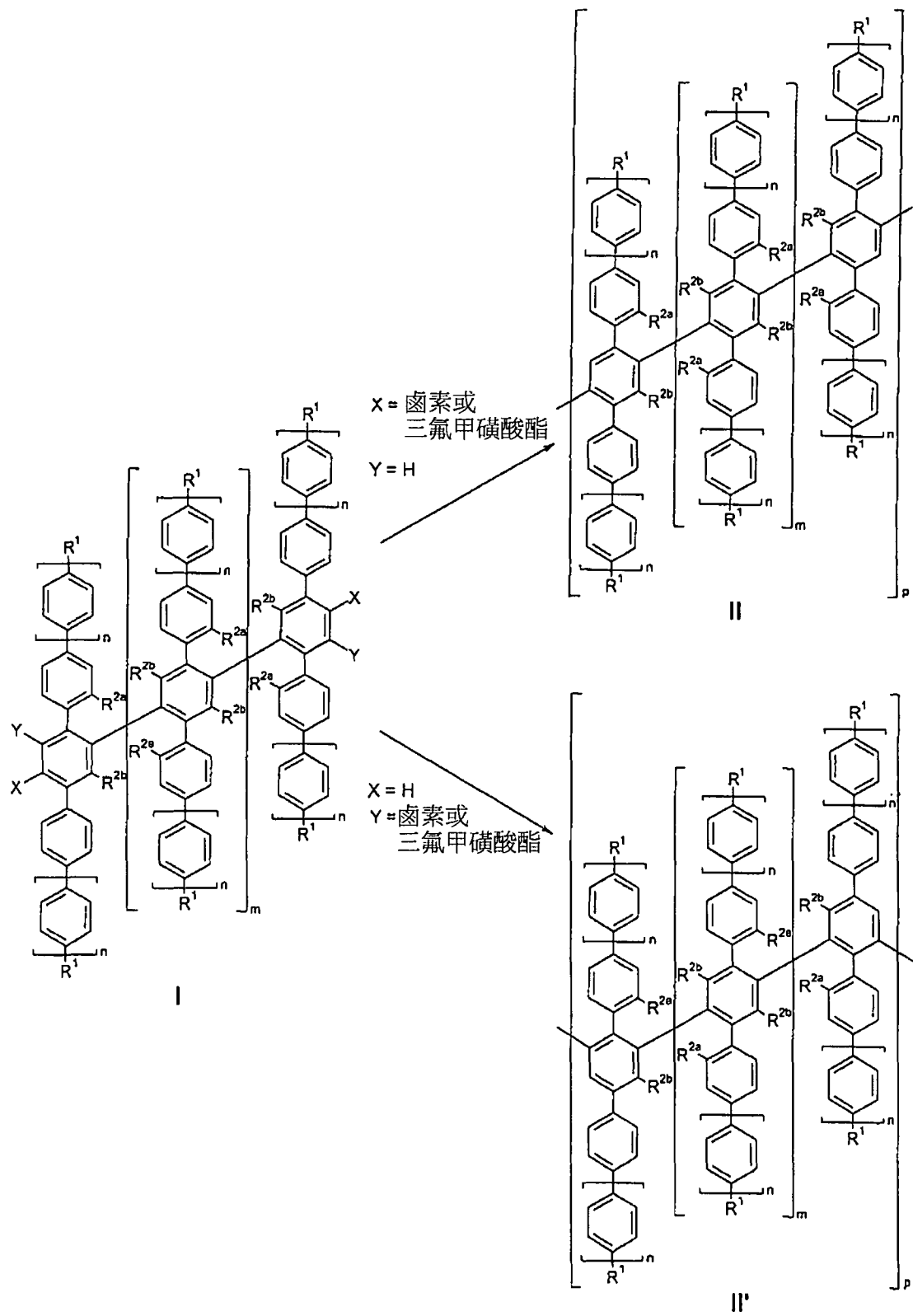
【0041】 在本發明之一個具體實例中，聚合前驅物具有通式 IIa、IIb、

IIc 或 IId、IIe、IIf、IIg 或 IIh 之重複單元。在本發明之一較佳具體實例中，聚合前驅物具有通式 IIa 或 IIb 之重複單元。在本發明之一尤佳具體實例中，聚合前驅物具有通式 IIa 之重複單元。在本發明之一尤佳具體實例中，聚合前驅物具有通式 IIb 之重複單元。

【0042】 在本發明之另一具體實例中，聚合前驅物具有通式 IIe、IIf、IIg 或 IIh 之重複單元。在本發明之一較佳具體實例中，聚合前驅物具有通式 IIe 或 IIf 之重複單元。在本發明之一尤佳具體實例中，聚合前驅物具有通式 IIe 之重複單元。在本發明之一尤佳具體實例中，聚合前驅物具有通式 IIf 之重複單元。在本發明之一較佳具體實例中，聚合前驅物具有通式 IIg 或 IIb 之重複單元。在本發明之一尤佳具體實例中，聚合前驅物具有通式 IIg 之重複單元。在本發明之一尤佳具體實例中，聚合前驅物具有通式 IIh 之重複單元。

【0043】 在本發明之另一個態樣中，具有通式 II 或 II'之重複單元之聚合前驅物根據流程 1 藉由山本聚縮合反應（Yamamoto-polycondensation reaction）由通式 I 之寡伸苯基單體製備。該反應可例如在二甲基甲醯胺（dimethylformamide, DMF）中或在甲苯與 DMF 之混合物中進行。催化劑可由雙(環辛二烯)鎳(0)、1,5-環辛二烯與 2,2'-聯吡啶例如於甲苯與 DMF 之混合物中之化學計量混合物製備。較佳使用二氯化合物（式 I 中之 X 或 Y 為 Cl）或二溴化合物（式 I 中之 X 或 Y 為 Br）進行該反應。視取代基 X 或 Y 而定，聚縮合反應在 50°C 至 110°C 之溫度下進行。聚縮合反應較佳在 70°C 至 90°C 之溫度下進行。

流程 1



其中 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 m 及 n 如上文所定義。

【0044】 反應之中止及鎳殘餘物之分解可藉由小心地將反應混合物滴加至稀甲醇鹽酸溶液中來達成。即刻形成白色沈澱物，其可藉由過濾來

收集。可將物質再溶解於 DCM 中，過濾且再沈澱。重複單元之數目 p 一般而言在 2 至 1000 之間變化。

【0045】 具有通式 IIa、IIb、IIc、IId、IIe、IIf、IIg 或 IIh 之重複單元之較佳聚合前驅物藉由使用相同方法由通式 Ia、Ib、Ic、Id、Ie、If、Ig 或 Ih 之寡伸苯基單體製備。

【0046】 在本發明之一特定態樣中，石墨烯奈米帶藉由使通式 II 或 II' 之聚合前驅物環化去氫來獲得。石墨烯奈米帶較佳藉由使通式 IIa、IIb、IIc、IId、IIe、IIf、IIg 或 IIh 之聚合前驅物環化去氫來獲得。

【0047】 在本發明之一個具體實例中，石墨烯奈米帶藉由使通式 IIa、IIb、IIc、IId、IIe、IIf、IIg 或 IIh 之聚合前驅物環化去氫來獲得。在本發明之一較佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由使通式 IIa 或 IIb 之聚合前驅物環化去氫來獲得。在本發明之一尤佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由使通式 IIa 之聚合前驅物環化去氫來獲得。在本發明之一尤佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由使通式 IIb 之聚合前驅物環化去氫來獲得。

【0048】 在本發明之另一具體實例中，石墨烯奈米帶藉由使通式 IIe、IIf、IIg 或 IIh 之聚合前驅物環化去氫來獲得。在本發明之一較佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由使通式 IIe 或 IIf 之聚合前驅物環化去氫來獲得。在本發明之一尤佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由使通式 IIe 之聚合前驅物環化去氫來獲得。在本發明之一尤佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由使通式 IIf 之聚合前驅物環化去氫來獲得。在本發明之一較佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由使通式 IIg 或 IIh 之聚合前驅物環化去氫來獲得。在本發明之一尤佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由使通式 IIg 之聚合前驅物環化去氫來獲得。在本發明之一尤佳具體實例中，聚合前驅物具有通式 IIh 之重複單元。

【0049】 石墨烯奈米帶較佳以溶液法製備。由高分子量聚合前驅物製備石墨烯奈米帶可藉由在二氯甲烷 (dichloromethane, DCM) 與硝基甲烷之

混合物中使用氯化鐵作為氧化劑來進行。

【0050】 或者，石墨烯奈米帶之製備可藉由在無水 DCM 中使用雙(三氟乙酸)苯基碘(III) (phenyl-iodine(III) bis(trifluoroacetate), PIFA) 及 BF_3 醚合物進行。已知當 PIFA 經路易斯酸 (Lewis acid) 活化時，其容易與廣泛範圍之基質反應，以極佳產率得到聯芳基產物 (Takada, T.; Arisawa, M.; Gyoten, M.; Hamada, R.; Tohma, H.; Kita, Y. *J. Org. Chem.* 1998, 63, 7698-7706)。此外，最近將其應用於合成三伸苯基 (King, B. T.; Kroulik, J.; Robertson, C. R.; Rempala, P.; Hilton, C. L.; Korinek, J. D.; Gortari, L. M. *J. Org. Chem.* 2007, 72, 2279-2288.) 及六迫六苯并蔻 (hexa-peri-hexabenzocoronene, HBC) 衍生物 (Rempala, P.; Kroulik, J.; King, B. T. *J. Org. Chem.* 2006, 71, 5067-5081.)。重要，當施加氯化鐵時頻繁觀測到之不合需要的氯化可藉由此程序消除。在 -60°C 下起始與 $\text{PIFA}/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2.50 鍵當量) 之反應，且 2 小時後使熱水準 (thermal level) 緩慢升高至室溫。使反應再進行 24 小時，隨後藉由添加甲醇使其停止。以定量產率獲得石墨不溶性石墨烯奈米帶。

【0051】 一般而言，藉由以溶液法環化去氫所獲得之石墨烯奈米帶之分子量在 10 000 至 1 000 000 g/mol，較佳在 20 000 至 200 000 g/mol 之間變化。

【0052】 可藉由掃描穿隧顯微鏡 (scanning tunneling microscope, STM) 技術有效研究共價鍵結之二維分子陣列。表面受限之共價鍵形成之實例涉及吡啶之厄爾曼偶合 (Ullmann coupling)、亞胺化、交聯及雜環碳烯與多元胺之寡聚。用於在表面上直接生長石墨烯奈米帶及石墨烯網之化學驅動方案就在最近已由 Müllen (MPI-P Mainz, Germany) 及 Fasel (EMPA Dübendorf, Switzerland) 之團隊建立 (Bieri, M.; Treier, M.; Cai, J.; Aït-Mansour, K.; Ruffieux, P.; Gröning, O.; Gröning, P.; Kastler, M.; Rieger, R.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R.; *Chem. Commun.* 2009, 45, 6919; Bieri, M.; Nguyen, M. T.; Gröning, O.; Cai, J.; Treier, M.; Aït-Mansour, K.; Ruffieux, P.; Pignedoli, C. A.; Passerone, D.; Kastler,

M.; Müllen, K.; Fasel, R.; *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 16669 ; Treier, M.; Pignedoli, C. A.; Laino, T.; Rieger, R.; Müllen, K.; Passerone, D.; Fasel, R. *Nature Chemistry* 2011, 3, 61; Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nature* 2010, 466, 470-473。)。在不受理論束縛之情況下，根據此等研究可推斷，經由自由基路徑可在金屬表面上形成奈米帶（圖 1）。在經由超高真空（ultra high vacuum, UHV）昇華（ 10^{-11} 至 10^{-5} 毫巴、較佳 10^{-10} 至 10^{-7} 毫巴）在表面上沈積經官能化單體之後，該等單體會藉由退火至 100°C 至 200°C 進行熱活化時發生去鹵化。此產生在表面上擴散且彼此偶合之雙自由基物質，導致形成碳-碳鍵。此等自由基加成反應在中間熱水準（ 100°C 至 250°C 、較佳 150°C 至 220°C ）下進行，且為隨後在高溫（ 350°C 至 450°C 、較佳 380°C 至 420°C ）下環化去氫之前提條件。只有當在第一階段期間形成足夠分子量之聚合物質時，隨後才會發生分子之完全石墨化，且避免了物質自表面上熱解吸附。

【0053】 對於 UHV 表面輔助之聚合及環化去氫而言，需要剛性及平坦度足夠高之功能性單體，該等功能性單體輔助在金屬基板上平坦定向。此外，該方法允許石墨烯奈米帶之拓撲定製，因為其形狀由前驅物單體之功能性圖案及幾何形狀確定。單體設計中不需要增溶烷基鏈，因為此表面受限方案中不涉及基於溶劑之方法。

【0054】 在本發明之另一特定態樣中，藉由在表面上直接生長石墨烯奈米帶來製備石墨烯奈米帶，該直接生長藉由聚合如上文所定義之通式 I 之寡伸苯基單體及環化去氫來達成。該等石墨烯奈米帶較佳藉由聚合如上文所定義之通式 Ia、Ib、Ic、Id、Ie、If、Ig 或 Ih 之寡伸苯基單體及環化去氫來製備。

【0055】 在本發明之一個具體實例中，石墨烯奈米帶藉由聚合通式 Ia、Ib、Ic 或 Id 之寡伸苯基單體來製備。在本發明之一較佳具體實例中，石

墨烯奈米帶藉由聚合通式 Ia 或 Ib 之寡伸苯基單體來製備。在本發明之一尤佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由聚合通式 Ia 之寡伸苯基單體來製備。在本發明之一尤佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由聚合通式 Ib 之寡伸苯基單體來製備。

【0056】 在本發明之另一具體實例中，石墨烯奈米帶藉由聚合通式 Ie、If、Ig 或 Ih 之寡伸苯基單體來製備。在本發明之一較佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由聚合通式 Ie 或 If 之寡伸苯基單體來製備。在本發明之一尤佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由聚合通式 Ie 之寡伸苯基單體來製備。在本發明之一尤佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由聚合通式 If 之寡伸苯基單體來製備。在本發明之一較佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由聚合通式 Ig 或 Ih 之寡伸苯基單體來製備。在本發明之一尤佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由聚合通式 Ig 之寡伸苯基單體來製備。在本發明之一尤佳具體實例中，石墨烯奈米帶藉由聚合通式 Ih 之寡伸苯基單體來製備。

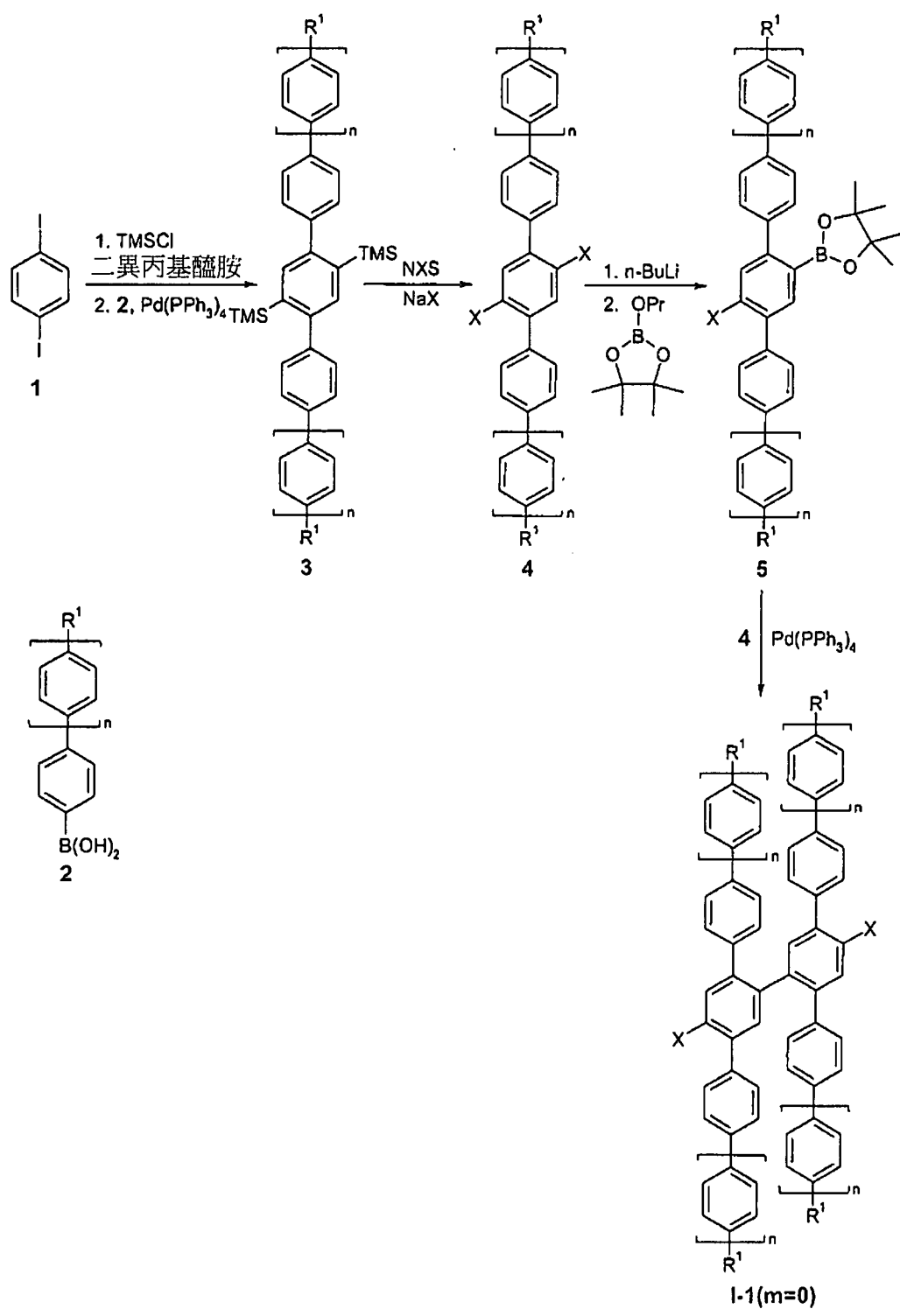
【0057】 一般而言，藉由在表面上直接生長石墨烯奈米帶（該直接生長藉由聚合寡伸苯基單體及隨後環化去氫來達成）所獲得之石墨烯奈米帶之分子量在 2 000 至 1 000 000 g/mol、較佳在 4 000 至 100 000 g/mol 之間變化。

【0058】 在下文中，呈現獲得可包含在通式 I 下之聚合寡伸苯基單體的若干合成途徑。若未另外規定，則 R^1 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 m 、 n 、 X 及 Y 具有如上文所定義之含義。

【0059】 式 I 之寡伸苯基單體（其中 R^{2a} 及 R^{2b} 為 H，且 Y 為 H）在下文中稱作 I-1。該寡伸苯基單體 I-1 可根據以下流程 2 至 3 來合成。所使用之反應條件及溶劑僅為說明性的，當然亦可使用且將由熟習此項技術者確定其他條件及溶劑。寡伸苯基單體 I-1 之合成以市售 1,4-二碘苯 1 作為起始物質（流程 2）。在反應順序之第一步驟中，將 1,4-二碘苯 1 溶解於四氫呋喃（tetrahydrofuran, THF）中。在添加 2.2 當量氯化三甲基矽烷（三甲基矽烷

基= TMS) 之後，使反應混合物冷卻至-78℃，且使用 2.2 當量二異丙基醯胺處理，得到 1,4-二碘-2,5-雙(三甲基矽烷基)苯。視石墨烯奈米帶之所需寬度而定，在鈴木反應中使 1,4-二碘-2,5-雙(三甲基矽烷基)苯與市售 4-經取代之苯基硼酸或市售 4'-經取代之二苯基硼酸反應。4-經取代之苯基硼酸與 4'-經取代之二苯基硼酸兩者在下文中均稱作硼酸 2。

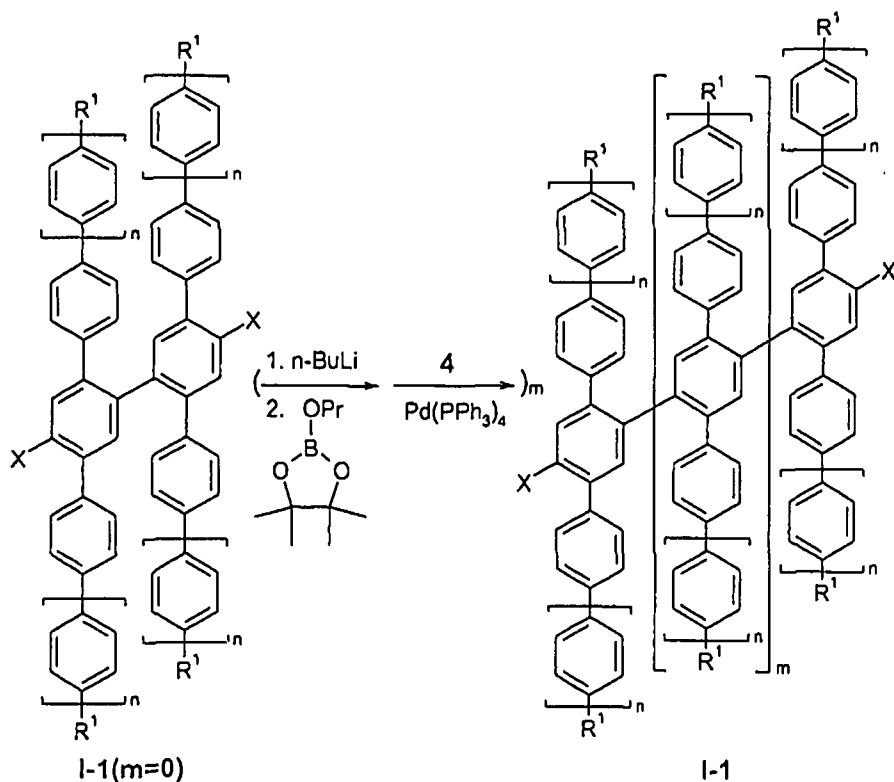
流程 2



【0060】 1,4-二碘-2,5-雙(三甲基矽烷基)-苯與硼酸 2 之反應可例如在高溫下在碳酸鉀及催化量之肆(三苯基膦)鈀(0) ($\text{Pd(PPh}_3)_4$) 存在下於四氫呋喃 (THF)、乙醇及水之反應混合物中進行。較佳使用 2 至 5 當量硼酸 2。進一步在 THF 與甲醇之混合物中於回流下使由此獲得之經取代之 1,4-雙(寡聚伸苯基)-2,5-雙(三甲基矽烷基)苯 3 與 N-鹵素丁二醯亞胺 (N-halosuccinimide, NXS) 及鹵化鈉 (sodium halogenide, NaX) 反應, 得到經取代之 1,4-雙(寡聚伸苯基)-2,5-二鹵基-苯 4。芳基硼酸頻哪醇酯 5 可在 THF 中使用正丁基鋰 (n-BuLi) 及(丙-2-基氧基)硼酸頻哪醇酯由經取代之 1,4-雙(寡聚伸苯基)-2,5-二鹵基-苯 4 製備。隨後, 芳基硼酸頻哪醇酯 5 與經取代之 1,4-雙(寡聚伸苯基)-2,5-二鹵基-苯 4 在碳酸鉀及催化量之肆(三苯基膦)鈀(0) ($\text{Pd(PPh}_3)_4$) 存在下於甲苯與 THF 之混合物中進行鈴木交聯偶合 (Suzuki cross coupling), 得到寡聚伸苯基單體 I-1 ($m = 0$)。

【0061】 必要時, 可藉由重複最後兩個合成步驟 m 次使寡聚伸苯基單體 I-1 ($m = 0$) 進一步與寡聚伸苯基單體 I-1 反應 (流程 3)。舉例而言, 較佳寡聚伸苯基單體 Ia 及 Ib 可以所描述之方式合成。

流程 3

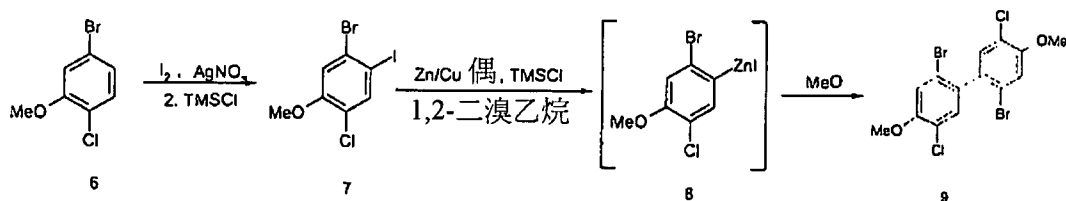


【0062】 式 I 之寡伸苯基單體（其中相鄰 R^{2a}/R^{2b} 對中之每一者連接形成六員碳環中之單鍵，Y 為 H，且 m 為 0）在下文中稱作 I-2。寡伸苯基單體 I-2 可如以下流程 4 至 8 中所示製備。同樣，反應條件及溶劑僅為說明性的。熟習此項技術者可確定與下文所揭示之條件及溶劑同樣適合之其他條件及溶劑。

【0063】 寡伸苯基單體 I-2 之合成以市售 5-溴-2-氯苯基甲基醚 6 作為起始物質（流程 4）。在反應順序之第一步驟中，藉由在 50°C 下在甲醇中使用碘及 AgNO_3 使 5-溴-2-氯苯基甲基醚 6 經歷碘化，得到 5-溴-2-氯-4-碘苯基甲基醚 7。可使用根岸交叉偶合（*Negishi* cross coupling）構造經取代之聯苯 9。首先，在四氫呋喃中於回流下加熱鋅銅偶（以此名稱市售，例如來自 Sigma Aldrich）及 1,2-二溴乙烷，持續 30 分鐘。在冷卻至室溫之後，添加氯化三甲基矽烷且在室溫下攪拌 30 分鐘。隨後，將 5-溴-2-氯-4-碘苯基甲基醚 7 於二甲基甲醯胺（DMF）中之溶液添加至鋅銅偶之四氫呋喃溶液中，且於回流下加熱。隨後將作為中間物獲得之有機鋅（zinc organyl）8 直接轉移至 5-溴-2-氯-4-碘苯基甲基醚 7 及催化量之 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 於四氫呋喃中之溶液中，且

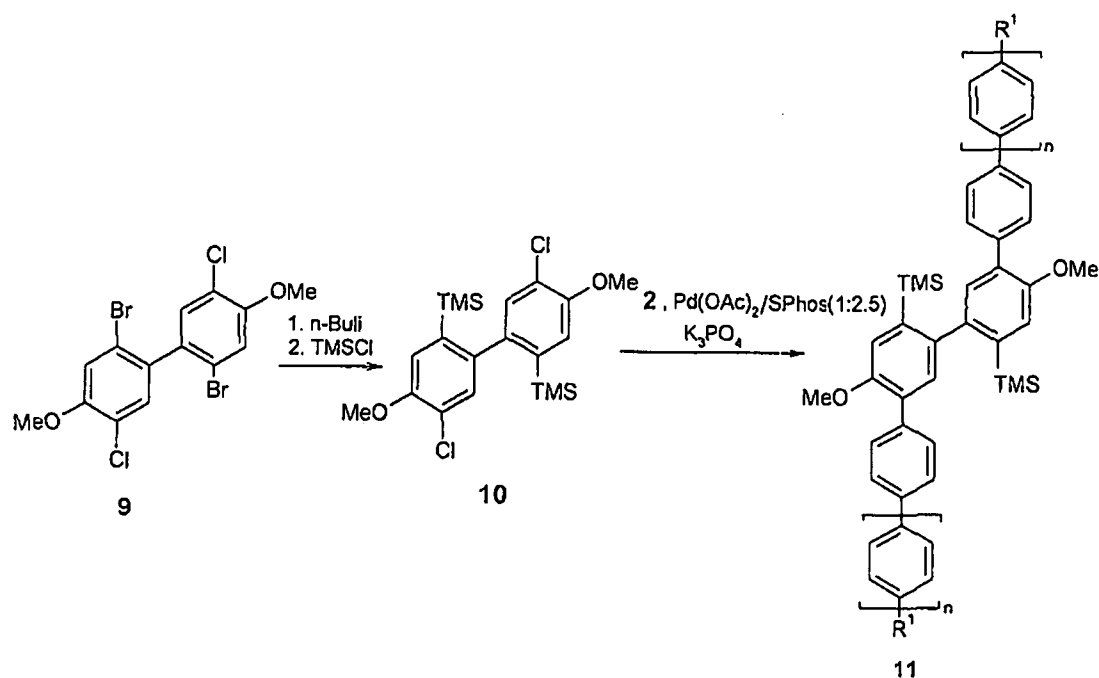
於回流下加熱，得到經取代之聯苯 9。

流程 4



【0064】藉由在 -78°C 下緩慢精確地添加 2.0 當量含正丁基鋰之己烷至經取代之聯苯 9 之乙醚溶液中使經取代之聯苯 9 鋰化，且隨後用氯化三甲基矽烷處理，得到經取代之聯苯 10（流程 5）。藉由在 100°C 下在 K_3PO_4 及催化量之 1:2.5 比率之 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 與 2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基-聯苯（SPhos）存在下加熱經取代之聯苯 10 及硼酸 2 之甲苯溶液來合成經取代之寡苯基 11。

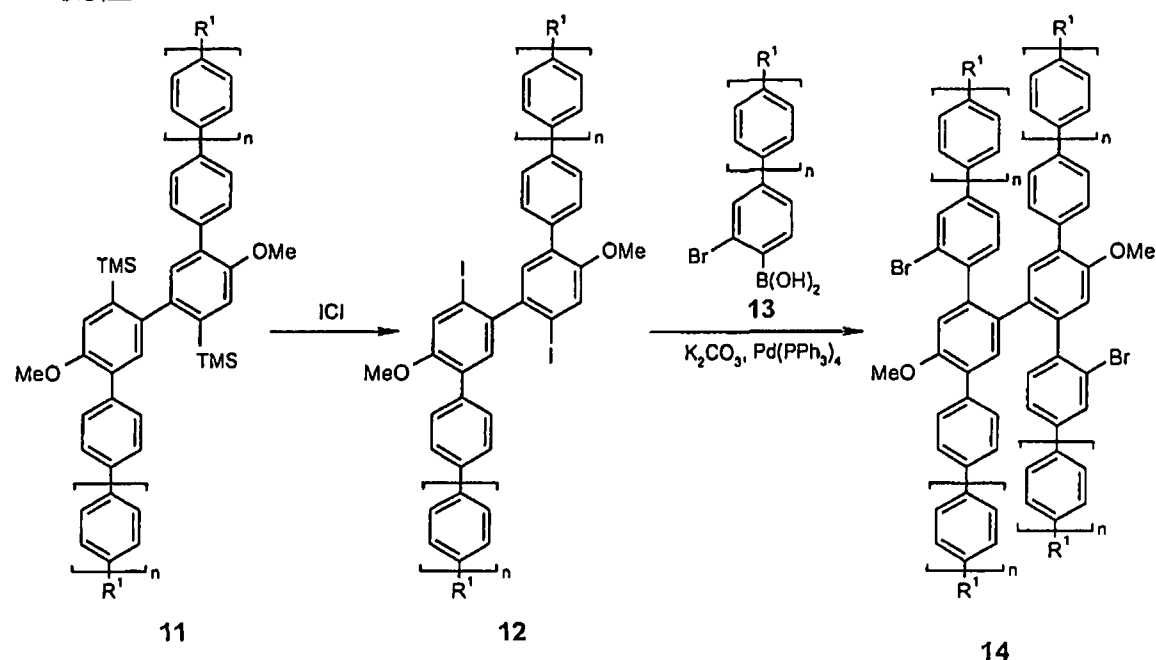
流程 5



【0065】藉由將一 4.0 當量氯化碘 (iodine monochloride, ICl) 之 CH_2Cl_2 溶液逐滴添加至經取代之寡苯基 11 之 CHCl_3 溶液中且在室溫下攪拌來將經取代之寡苯基 11 轉化成經取代之寡伸苯基 12（流程 6）。隨後，藉由在 K_2CO_3 及催化量之 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 存在下將經取代之寡苯基 12 及硼酸 13 於甲苯、乙醇及

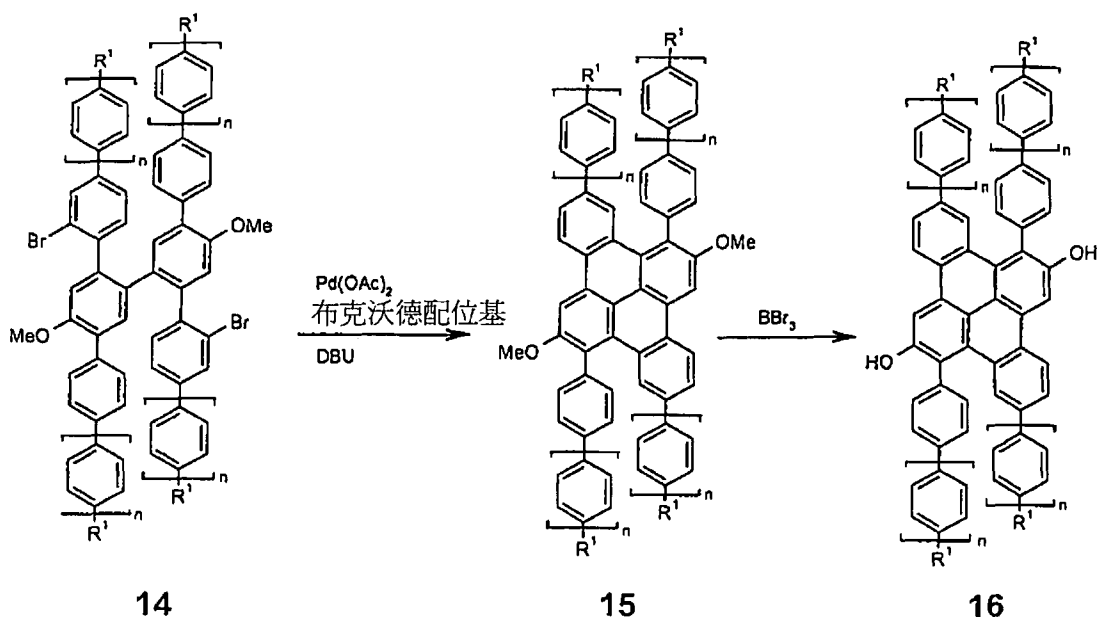
水之 4:1:1 混合物中之溶液加熱至回流來使經取代之寡苯基 12 經歷鈴木偶合，得到經取代之寡苯基 14。

流程 6



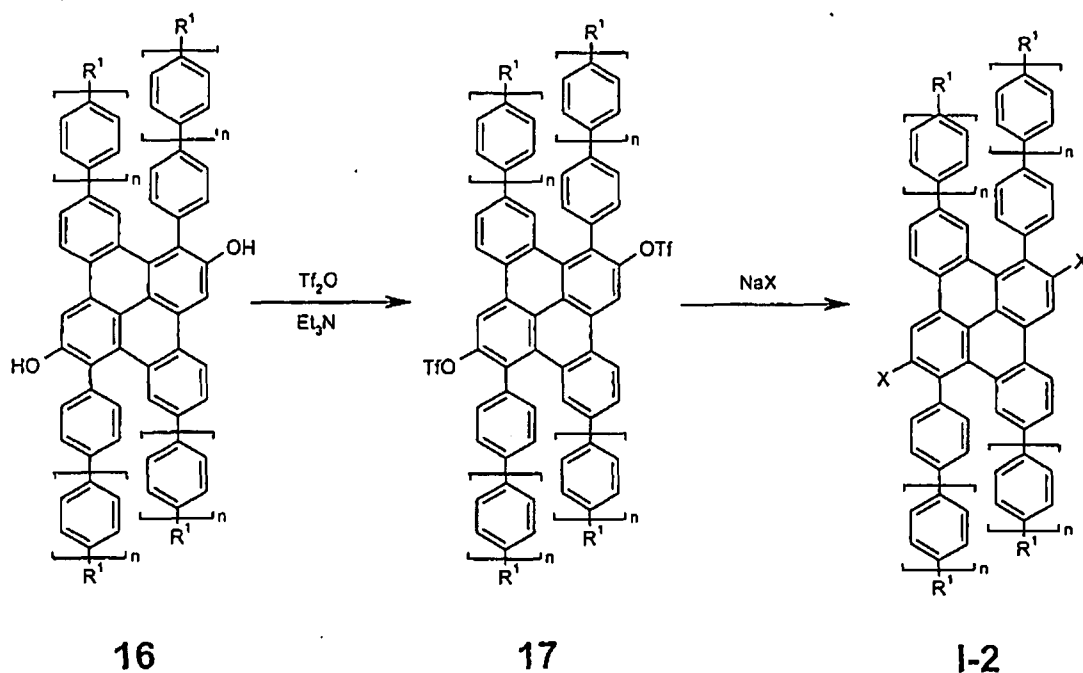
【0066】 藉由在 160℃ 下在 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳-7-烯 (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBU) 及催化量之 Pd(OAc)₂ 及布克沃德配位基 (Buchwald ligand) (諸如 2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯) 存在下於 N,N-二甲基乙醯胺 (N,N-dimethylacetamide, DMA) 中加熱來使經取代之寡苯基 14 經歷 Pd 催化之分子內芳基化，得到經取代之二苯并稠四苯 14 (流程 7)。為使經取代之二苯并稠四苯 15 去甲基化，在 0℃ 下將 BBr₃ 添加至 15 之 CH₂Cl₂ 溶液中，且隨後使反應混合物緩慢升溫至室溫，得到經取代之二苯并稠四苯 16。

流程 7



【0067】 藉由在 0°C 下將三氟甲磺酸酐 (Tf₂O) 逐滴添加至二苯并稠四苯 16 及 Et₃N 於 CH₂Cl₂ 中之溶液中且隨後在室溫下攪拌來使經取代之二苯并稠四苯 16 轉化成經取代之二苯并稠四苯 17 (流程 8)。隨後將經取代之二苯并稠四苯 17 與 Na 一起在 EtOAc 中加熱至回流，得到經取代之二苯并稠四苯 I-2。

流程 8



【0068】 舉例而言，較佳寡伸苯基單體 Ic 可如流程 4 至 8 中所描述

來合成。

【0069】 利用本文所揭示之石墨烯奈米帶之各種製品亦在本發明之範疇內，包括電子裝置、光學裝置及光電裝置，諸如場效電晶體（例如薄膜電晶體）、光伏裝置、有機發光二極體（organic light emitting diode，OLED）、互補金屬氧化物半導體（complementary metal oxide semiconductor，CMOS）、互補反相器、D 正反器（D flip-flop）、整流器及環形振盪器，製造其之方法亦在本發明之範疇內。

【0070】 因此，本發明進一步提供製備展現界限分明之電子能帶隙之半導體材料的方法，該電子能帶隙可藉由選擇分子前驅物而針對特定應用進行定製。該等方法可包括：製備組成物，該組成物包括溶解或分散於液體介質（諸如溶劑或溶劑混合物）中之本文所揭示之一或多種本發明之化合物；將該組成物沈積於基板上以提供半導體材料前驅物；及加工（例如加熱）該半導體前驅物以提供包括本文所揭示之一或多種化合物的半導體材料（例如薄膜半導體）。在各種具體實例中，該液體介質可為有機溶劑、無機溶劑（諸如水）或其組合。在一些具體實例中，該組成物可進一步包括一或多種獨立地選自以下之添加劑：清潔劑、分散劑、黏合劑、相容劑、固化劑、引發劑、保濕劑、消泡劑、濕潤劑、pH 值調節劑、殺生物劑及抑菌劑。舉例而言，可包括界面活性劑及/或聚合物（例如聚苯乙烯、聚乙烯、聚- α -甲基苯乙烯、聚異丁烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯及其類似物）作為分散劑、黏合劑、相容劑及/或消泡劑。在一些具體實例中，該沈積步驟可藉由印刷來進行，包括噴墨印刷及各種接觸印刷技術（例如網版印刷、凹版印刷、平版印刷、移印、光刻印刷、彈性凸版印刷及微觸印刷）。在其他具體實例中，沈積步驟可藉由旋塗、滴落塗佈（drop-casting）、區域鑄造（zone casting）、浸塗、刮塗、噴霧或真空過濾來進行。

【0071】 本發明進一步提供諸如本文所述之各種裝置之製品，其包括

具有本發明之半導體材料及基板組件及/或介電組件之複合物。該基板組件可選自摻雜矽、氧化銦錫 (indium tin oxide, ITO)、塗有 ITO 之玻璃、塗有 ITO 之聚醯亞胺或其他塑膠、單獨或塗佈於聚合物或其他基板上之鋁或其他金屬、摻雜聚噻吩及其類似物。該介電組件可由以下製備：無機介電材料，諸如各種氧化物 (例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2)；有機介電材料，諸如各種聚合材料 (例如聚碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯、聚鹵乙烯、聚丙烯酸酯)；及自組裝超晶格/自組裝奈米介電 (self-assembled superlattice/self-assembled nanodielectric, SAS/SAND) 材料 (例如 Yoon, M-H.等人, PNAS, 102 (13): 4678-4682 (2005)中所描述)；以及混合有機/無機介電材料 (例如 US 2007/0181961 A1 中所描述)。該複合物亦可包括一或多個電觸點。適合於源電極、汲電極及閘電極之材料包括金屬 (例如 Au、Al、Ni、Cu)、透明導電氧化物 (例如 ITO、IZO、ZITO、GZO、GIO、GITO) 及導電聚合物 (例如聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)聚(苯乙烯-磺酸酯) (PEDOT:PSS)、聚苯胺 (PANI)、聚吡咯 (PPy)。本文所描述之一或多種複合物可實施於各種有機電子、光學及光電裝置內，諸如有機薄膜電晶體 (OTFT)，確切地說，有機場效電晶體 (OFET)，以及感測器、電容器、單極電路、互補電路 (例如反相器電路) 及其類似裝置。

【0072】 可使用本發明之石墨烯奈米帶之其他製品為光伏打裝置或太陽電池。本發明之化合物可展現廣泛光吸收及/或極正向位移之還原電位，使其成為該等應用所需要的。因此，本文所描述之化合物可在光伏打設計中用作 n 型半導體，該光伏打設計包括形成 p-n 接面之相鄰 p 型半導體材料。化合物可呈薄膜半導體形式，其可沈積於基板上以形成複合物。在該等裝置中採用本發明之化合物在熟習此項技術者之知識範圍內。

【0073】 因此，本發明之另一態樣係關於製造合併有本發明之半導體材料之有機場效電晶體的方法。本發明之半導體材料可用於製造包括以下

之各種類型之有機場效電晶體：頂部閘極頂部接觸電容器結構、頂部閘極底部接觸電容器結構、底部閘極頂部接觸電容器結構及底部閘極底部接觸電容器結構。

【0074】 在某些具體實例中，可使用 SiO_2 作為介電質，在頂部接觸幾何結構中用本發明之石墨烯奈米帶在摻雜矽基板上製造 OTFT 裝置。在特定具體實例中，可在室溫下或在高溫下沈積合併有至少一種本發明之化合物之主動半導體層。在其他具體實例中，可藉由如本文中所描述之旋塗或印刷來施用合併有至少一種本發明之化合物之主動半導體層。對於頂部接觸裝置而言，可使用遮蔽罩、電子束光刻及剝離技術或在熟習此項技術者之知識範圍內之其他適合的構造方法將金屬觸點在膜上圖案化。

【0075】 藉由以下實施例更詳細地說明本發明。

實施例

實施例 1 製備 1,4-雙(苯基)-2,5-雙(三甲基矽烷基)苯 3 ($n = 0$)

【0076】 將 20 g (60.62 mmol) 1,4-二碘苯 1 溶解於 150 ml THF 中。隨後，添加 17.05 mL (133.4 mmol, 2.2 當量) 氯化三甲基矽烷，且使反應混合物冷卻至 -78°C 。隨後緩慢添加 66.7 mL (133.4 mmol, 2.2 當量) 二異丙基胺基鋰之 THF 溶液 (2 M)，且在 -78°C 下攪拌反應混合物 30 分鐘。小心地用稀硫酸中止反應混合物以使反應停止。藉由管柱層析法 (己烷) 純化粗產物，以 70.1% 得到呈無色晶體狀之 1,4-二碘-2,5-雙(三甲基)矽烷基-苯。

【0077】 將 6.00 g (12.65 mmol) 1,4-二碘-2,5-雙(三甲基矽烷基)-苯及 4.87 g (40.00 mmol) 苯基硼酸 2 ($n = 0$) 溶解於 100.0 ml THF 中。隨後，添加 24 ml 碳酸鉀水溶液 (2 M) 及 24 mL EtOH 以及幾滴斯塔克斯氏相轉移催化劑 (Starks' phase transfer catalyst) (來自 Sigma-Aldrich 之 Aliquat[®] 336)。藉由氬氣鼓泡脫氣之後，添加 1.20 g (1.1 mmol) 肆(三苯膦)鈀(0)，且將所得混合物加熱至回流後持續 24 小時。移除溶劑之後，藉由管柱層析法 (己烷)

純化粗產物且自 DCM 再結晶，以 89% 得到 4.21 g (11.23 mmol) 呈無色晶體狀之 3 ($n = 0$)。

實施例 2 製備 1,4-雙(苯基)-2,5-二溴苯 4 ($n = 0$)

【0078】 將 4.1 g (10.94 mmol) 3 ($n = 0$)、5.03 g (28.226 mmol) N-溴丁二醯亞胺 (N-bromosuccinimide, NBS) 及 2.90 g (28.226 mmol) 溴化鈉添加至 60 mL MeOH 中，得到淡黃色溶液。在惰性條件下將反應混合物加熱至回流且在此溫度下攪拌三天。1 小時後反應混合物變渾濁，5 小時後反應混合物由黃色變為橙色。在減壓下移除溶劑之後，將粗產物再溶解於乙酸乙酯中，用水及稀鹽酸洗滌。藉由管柱層析法 (己烷) 進行最終純化，以 36% 得到 1.49 g (3.94 mmol) 呈無色晶體狀之 4 ($n = 0$)。

實施例 3 製備芳基硼酸頻哪醇酯 5 ($n = 0$)

【0079】 將 0.51 g (1.31 mmol) 4 ($n = 0$) 溶解於 27 mL 無水 THF 中且冷卻至 -78°C 。隨後，逐滴添加 0.9 mL (1.31 mmol) 正丁基鋰 (1.6 M 戊烷溶液)。反應混合物變為黃棕色且在此溫度下攪拌 2 小時。隨後，添加 0.98 g (1.07 mL, 5.25 mmol) (丙-2-基氧基)硼酸頻哪醇酯且在室溫下攪拌反應混合物隔夜。隨後藉由添加稀乙醇鹽酸溶液來使反應停止。藉由管柱層析法 (己烷, 6% 乙酸乙酯) 純化粗產物，以 23% 得到 0.13 g (0.30 mmol) 5 ($n = 0$)。

實施例 4 製備寡仲苯基單體 I-1 ($m = 0$, $n = 0$)

【0080】 將 0.47 g (1.21 mmol) 4 ($n = 0$) 及 0.11 g (0.25 mmol) 5 ($n = 0$) 溶解於 20.0 mL 甲苯中。隨後，添加 1 mL 碳酸鉀水溶液 (2 M) 及 5 mL EtOH 以及幾滴斯塔克斯氏相轉移催化劑 (來自 Sigma-Aldrich 之 Aliquat[®] 336)。藉由氬氣鼓泡脫氣之後，添加 15 mg (0.013 mmol) 肆(三苯膦)鈀(0)，且將所得混合物加熱至回流後持續 24 小時。在移除溶劑之後，藉由管柱層析法 (己烷/乙酸乙酯，梯度為 0 至 10% 乙酸乙酯) 純化粗產物，以 64% 得到 99 mg (0.16 mmol) 呈淡黃色晶體狀之 I-1 ($m = 0$, $n = 0$, $R = \text{H}$)。

【0081】 ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 6.80-6.87 (m, 4H), 7.14-7.28 (m, 6H), 7.30 (s, 2H), 7.31-7.37 (m, 4H), 7.38-7.46 (m, 6H), 7.57 (s, 2H)。

【0082】 ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 121.91, 127.30, 128.12, 128.37, 128.42, 129.58, 129.81, 134.85, 134.86, 138.25, 139.59, 140.72, 141.51, 142.07。

實施例 5 表面製備石墨烯奈米帶

【0083】 使用 Au(111)單晶 (Surface Preparation Laboratory, Netherlands) 作為用於生長 $N = 9$ 扶手椅型石墨烯奈米帶之基板。首先藉由重複氬離子轟擊及退火至 470°C 之循環來清潔該基板，且隨後冷卻至室溫以便沈積。藉由以約 $1 \text{ \AA}/\text{min}$ 之速率昇華來使前驅物 I-1 ($m = 0$, $n = 0$, $R = \text{H}$) 單體沈積於乾淨表面上。隨後在 200°C 下使 Au(111)後退火 5 分鐘以誘導聚合，且在 400°C 下後退火 5 分鐘以形成 GNR。使用來自 Omicron Nanotechnology 股份有限公司 (Germany) 之變溫 STM (VT-STM) 特性化 $N = 9$ 扶手椅型 GNR (9-AGNR) 樣品之形態。圖 2 (a) 展示單一 9-AGNR 之高解析度 STM 影像。該影像在 $U = -0.5\text{V}$, $I = 0.5 \text{ nA}$, 35 K (LHe 冷卻) 下獲取。視高度為 1.8 埃，與其他平坦帶結構一致 (J. Cai 等人, *Nature* 2010, 466, 470)。 $\circ$ 。該帶為約 10 nm 長及 1 nm 寬。帶中存在一些缺陷，經鑑定為缺失苯基環，推測其在環化去氫過程期間裂解。在圖 2 (b) 中，GNR 之 STM 影像經 9-AGNR 之化學模型覆蓋。模型與 STM 影像之間的一致性證明 9-AGNR 可由 I-1 ($m = 0$, $n = 0$, $R = \text{H}$) 單體在 Au(111)表面上合成。

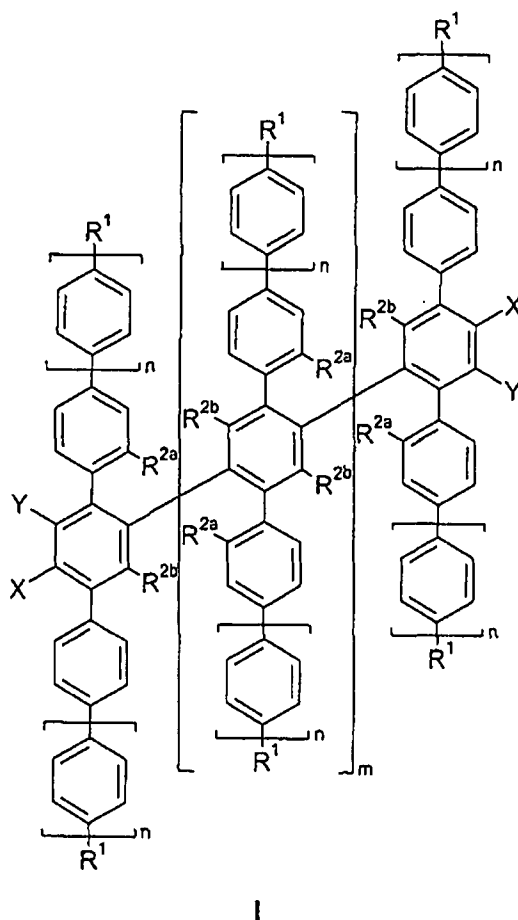
【符號說明】

【0084】

無

申請專利範圍

1. 一種通式 I 之寡伸苯基單體，



其中

R^1 為 H、鹵素、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C_1 - C_{40} 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 及/或 $-NO_2$ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH_2 -基團可經 $-O$ -、 $-S$ -、 $-C(O)O$ -、 $-O-C(O)$ -、 $-C(O)$ -、 $-NH$ -或 $-NR^3$ -置換，其中 R^3 為視情況經取代之 C_1 - C_{40} 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；

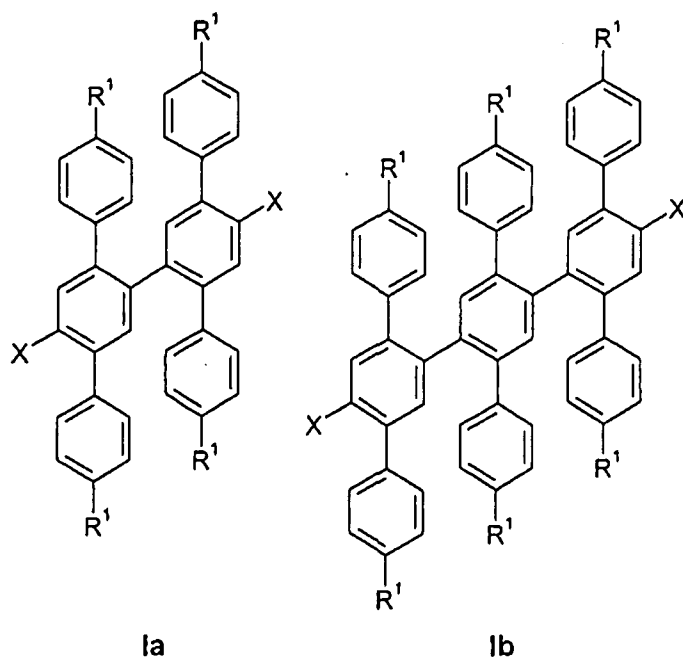
R^{2a} 及 R^{2b} 為 H，或視情況一或多對相鄰 R^{2a}/R^{2b} 連接形成六員碳環中之單鍵；

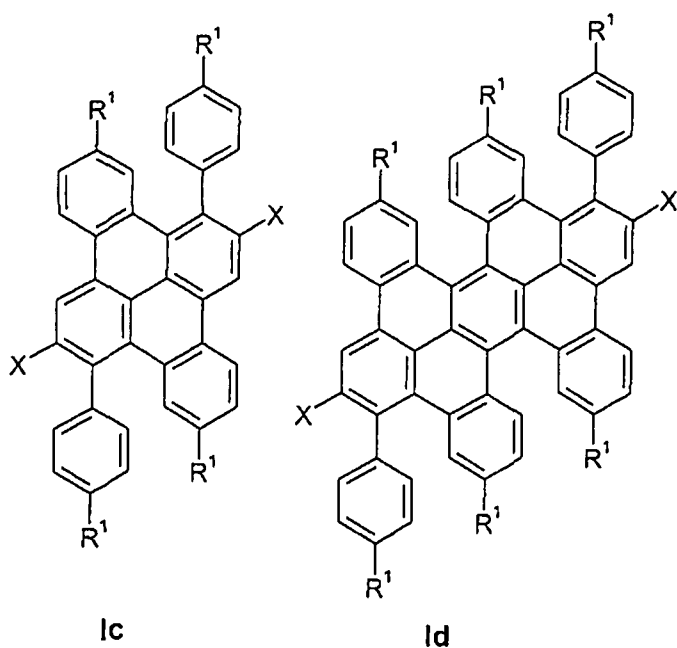
m 為 0 至 3 之整數；

n 為 0 或 1；且

X 為鹵素或三氟甲磺酸酯，且 Y 為 H；或 X 為 H，且 Y 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

2. 如申請專利範圍第 1 項之寡伸苯基單體，其中 n 為 0。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之寡伸苯基單體，其中 m 為 0 或 1。
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之寡伸苯基單體，其中 X 為鹵素或三氟甲磺酸酯，且 Y 為 H。
5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之寡伸苯基單體，其中 R^{2a} 及 R^{2b} 為 H。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之寡伸苯基單體，其中該等相鄰 R^{2a}/R^{2b} 對中之每一者連接形成六員碳環中之單鍵。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之寡伸苯基單體，其具有通式 Ia、Ib、Ic 或 Id：



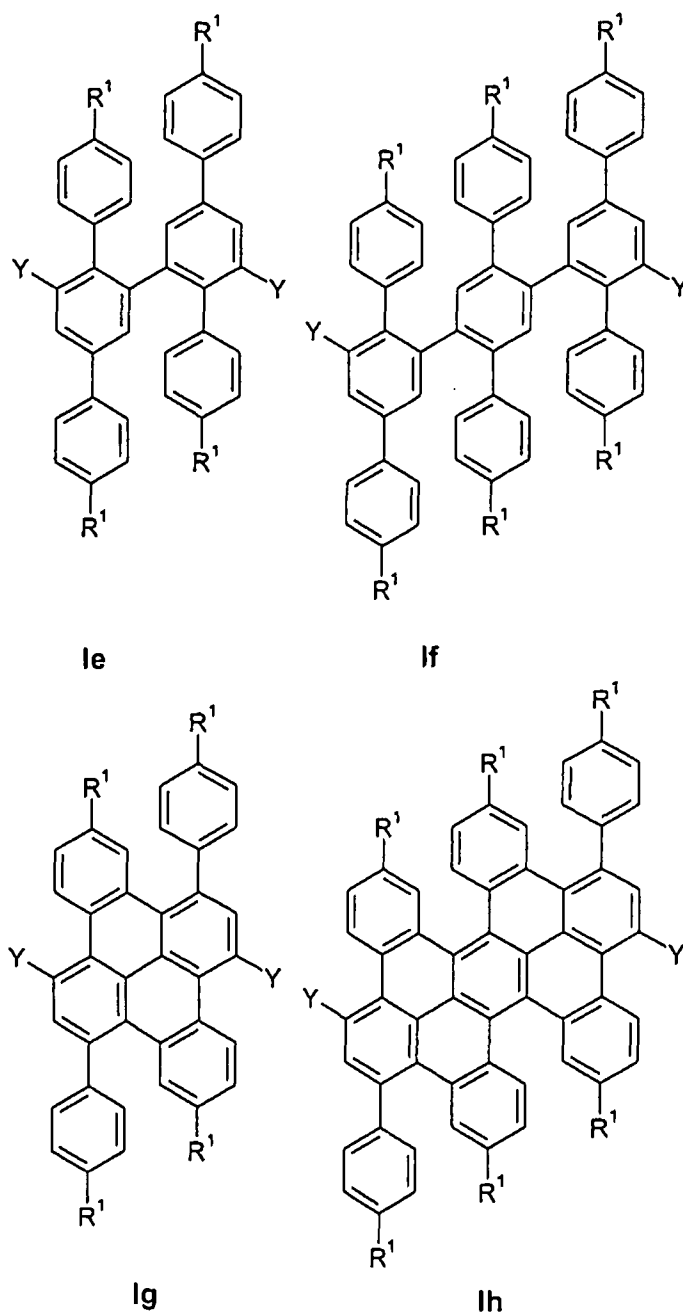


其中

R¹ 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH₂-基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；且

X 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

- 8. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之寡伸苯基單體，其中 X 為 H，且 Y 為鹵素或三氟甲磺酸酯。
- 9. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之寡伸苯基單體，其具有通式 Ie、If、Ig 或 Ih：



其中

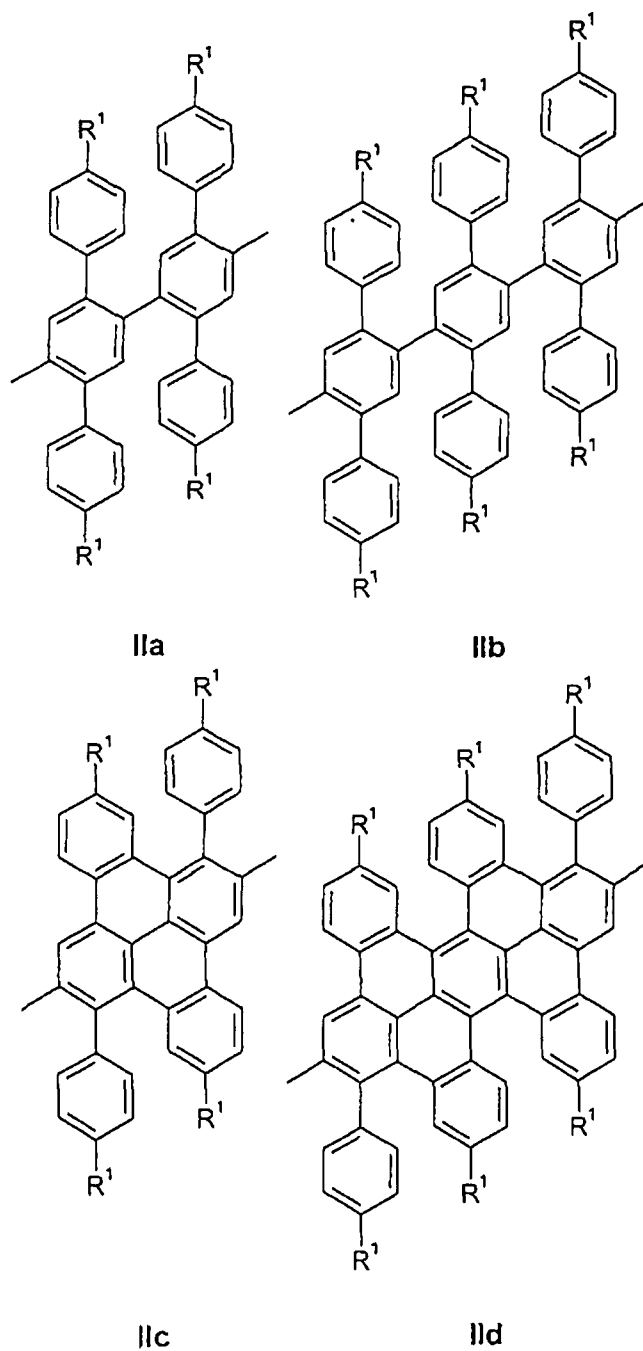
R^1 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH₂-基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；且

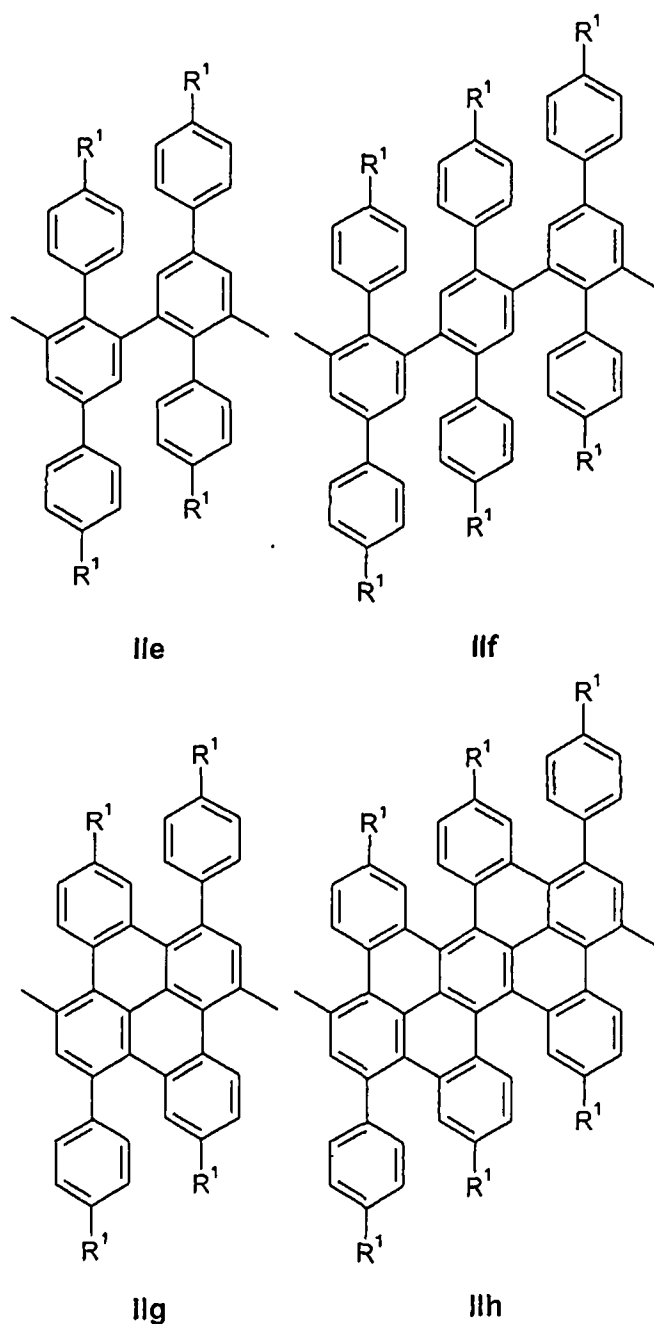
Y 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

10. 一種用於製備石墨烯奈米帶之聚合前驅物，其可由如申請專利範圍第 1

項至第 9 項之寡伸苯基單體獲得。

11. 如申請專利範圍第 10 項之用於製備石墨烯奈米帶之聚合前驅物，其具有通式 IIa、IIb、IIc、IId、IIe、IIf、IIg 或 IIh 之重複單元：

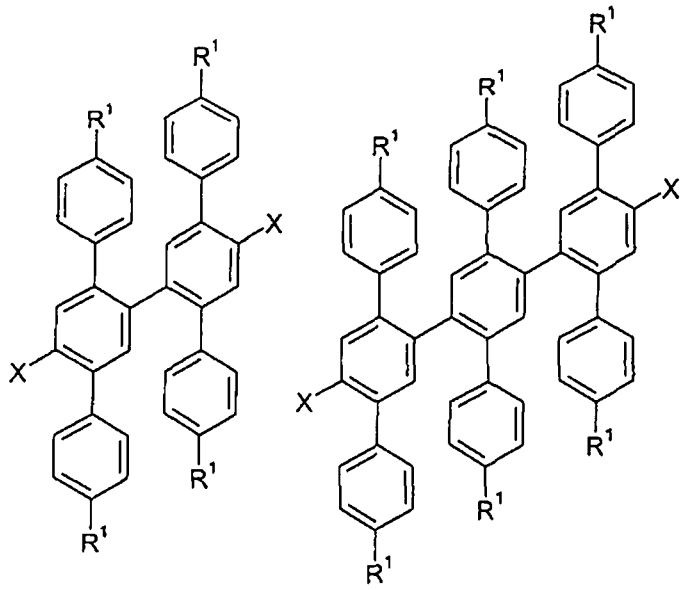




其中

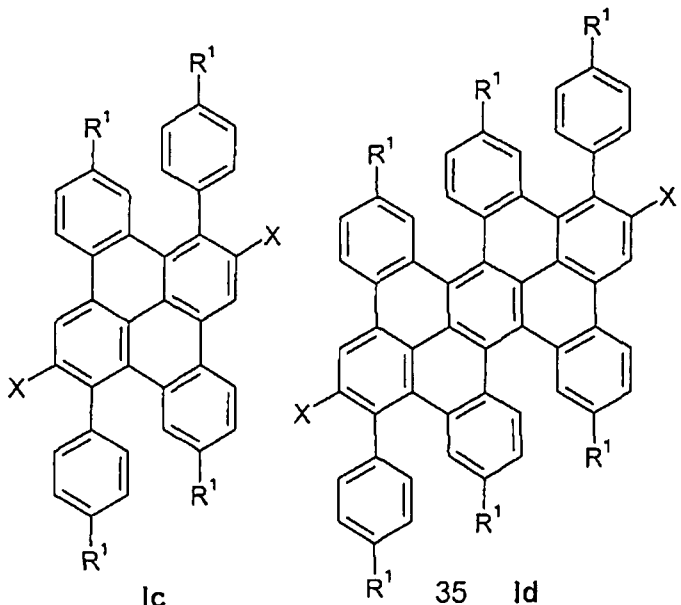
R^1 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH₂-基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基。

12. 如申請專利範圍第 11 項之聚合前驅物，其可藉由聚合通式 Ia、Ib、Ic、Id、Ie、If、Ig 或 Ih 之寡伸苯基單體而獲得：



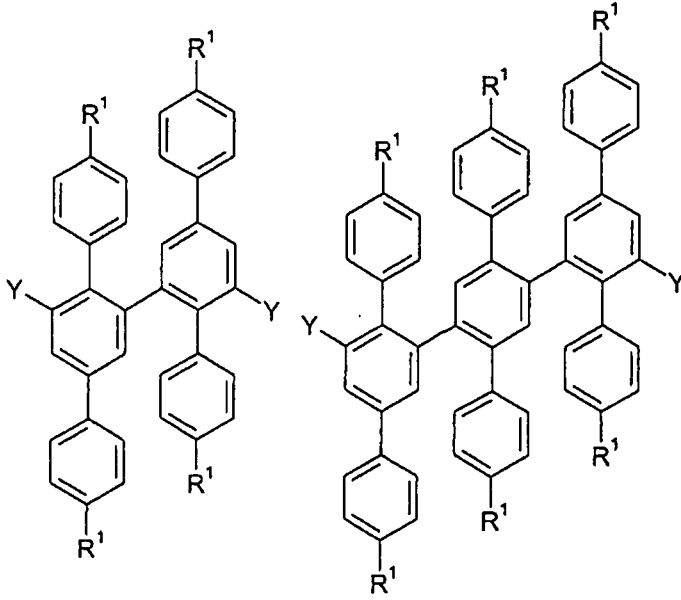
Ia

Ib



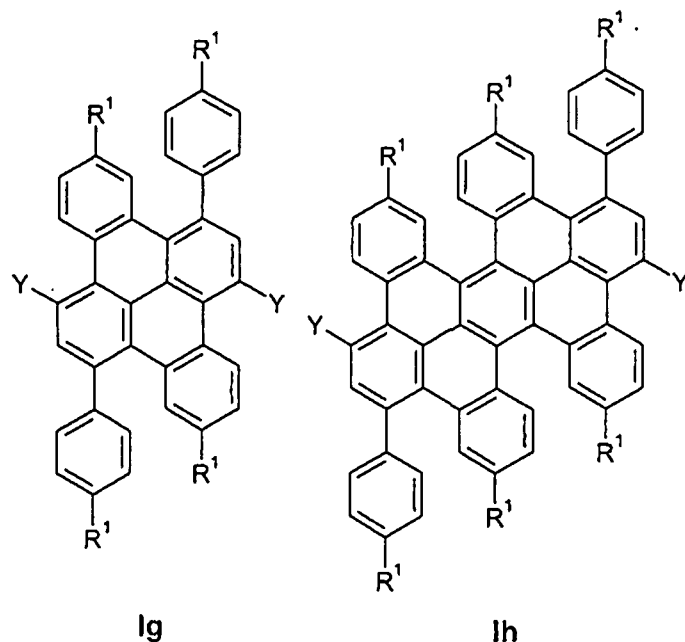
Ic

35 Id



Ie

If



其中

R^1 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH₂-基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；

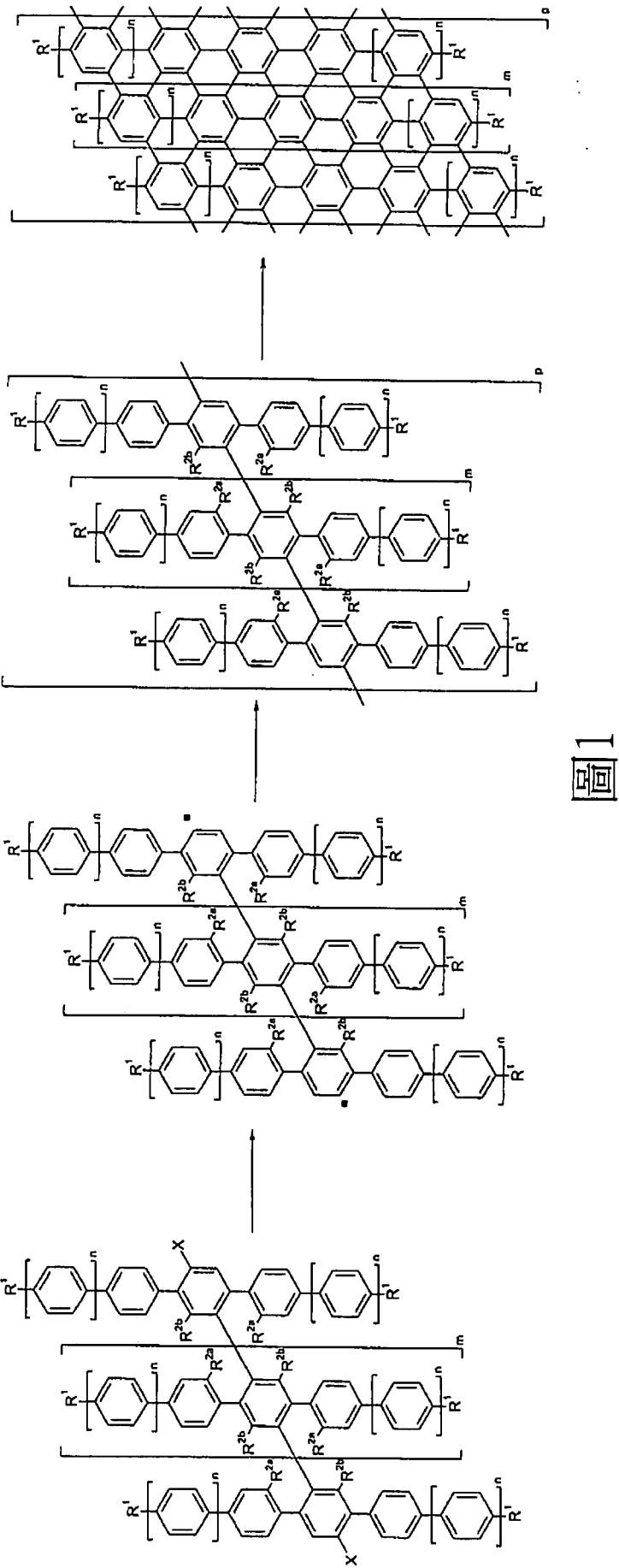
X 為鹵素三氟甲磺酸酯；且

Y 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

13. 一種石墨烯奈米帶，其可藉由使如申請專利範圍第 11 項之聚合前驅物環化去氫而獲得。
14. 如申請專利範圍第 13 項之石墨烯奈米帶，其以溶液法製備。
15. 如申請專利範圍第 13 項之石墨烯奈米帶，其藉由在表面上直接生長該等石墨烯奈米帶來製備，該直接生長藉由聚合如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之寡伸苯基單體及環化去氫來達成。
16. 一種電子、光學或光電裝置，其包含含有一或多種如申請專利範圍第 13 項之石墨烯奈米帶之薄膜半導體。

17. 如申請專利範圍第 16 項之裝置，其中該裝置為有機場效電晶體裝置、有機光伏打裝置或有機發光二極體。
18. 一種如申請專利範圍第 13 項之一或多種石墨烯奈米帶的用途，其係用於電子、光學或光電裝置中。
19. 如申請專利範圍第 18 項之用途，其中該裝置為有機場效電晶體裝置、有機光伏打裝置或有機發光二極體。

圖式



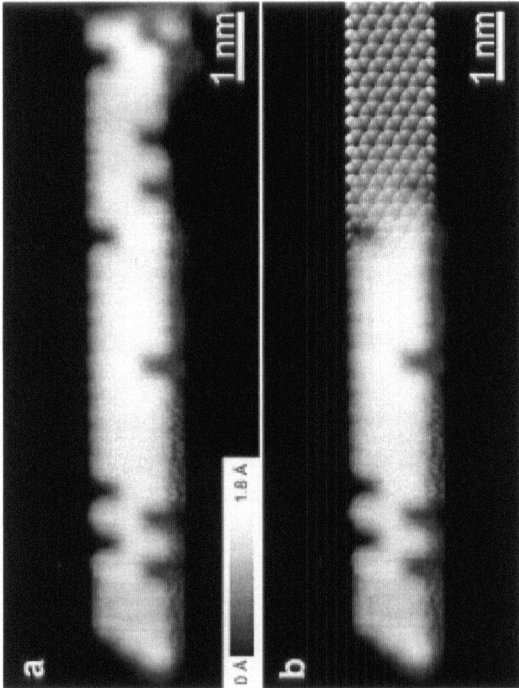


圖 2

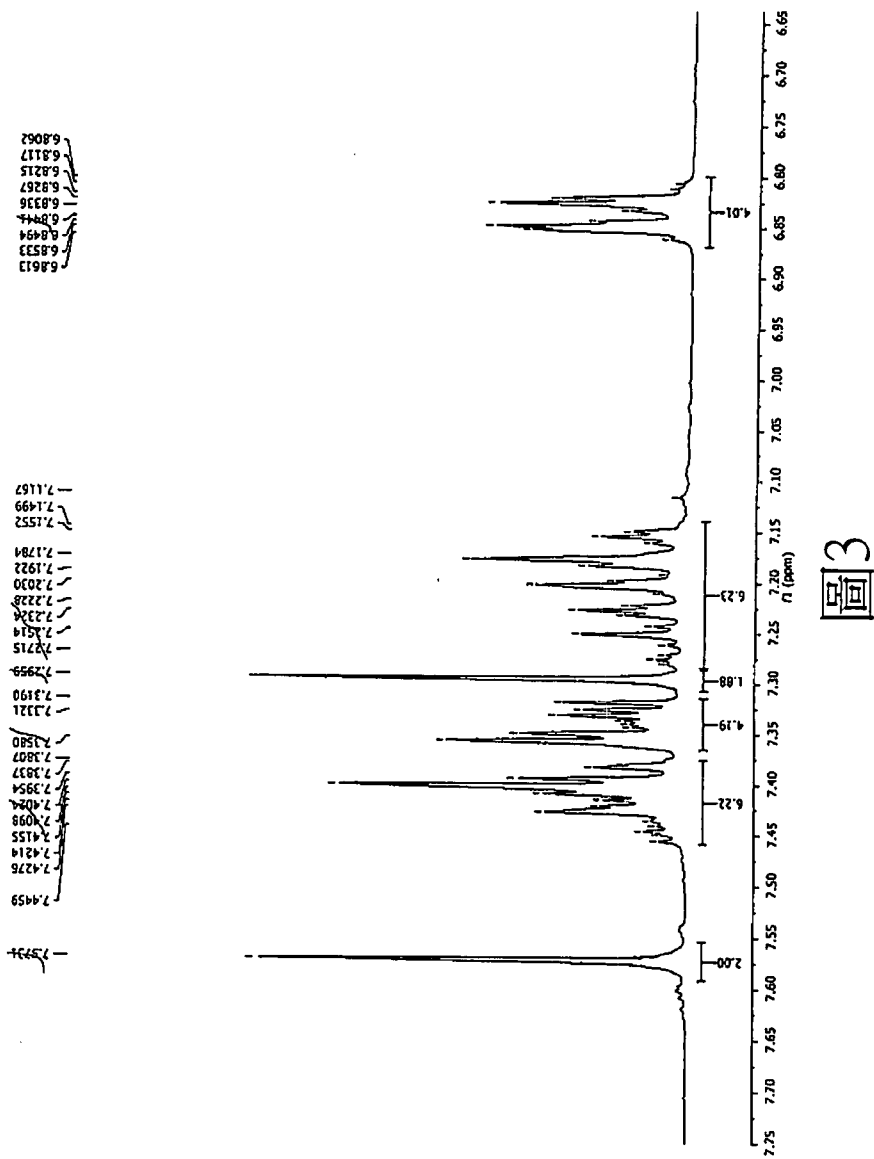
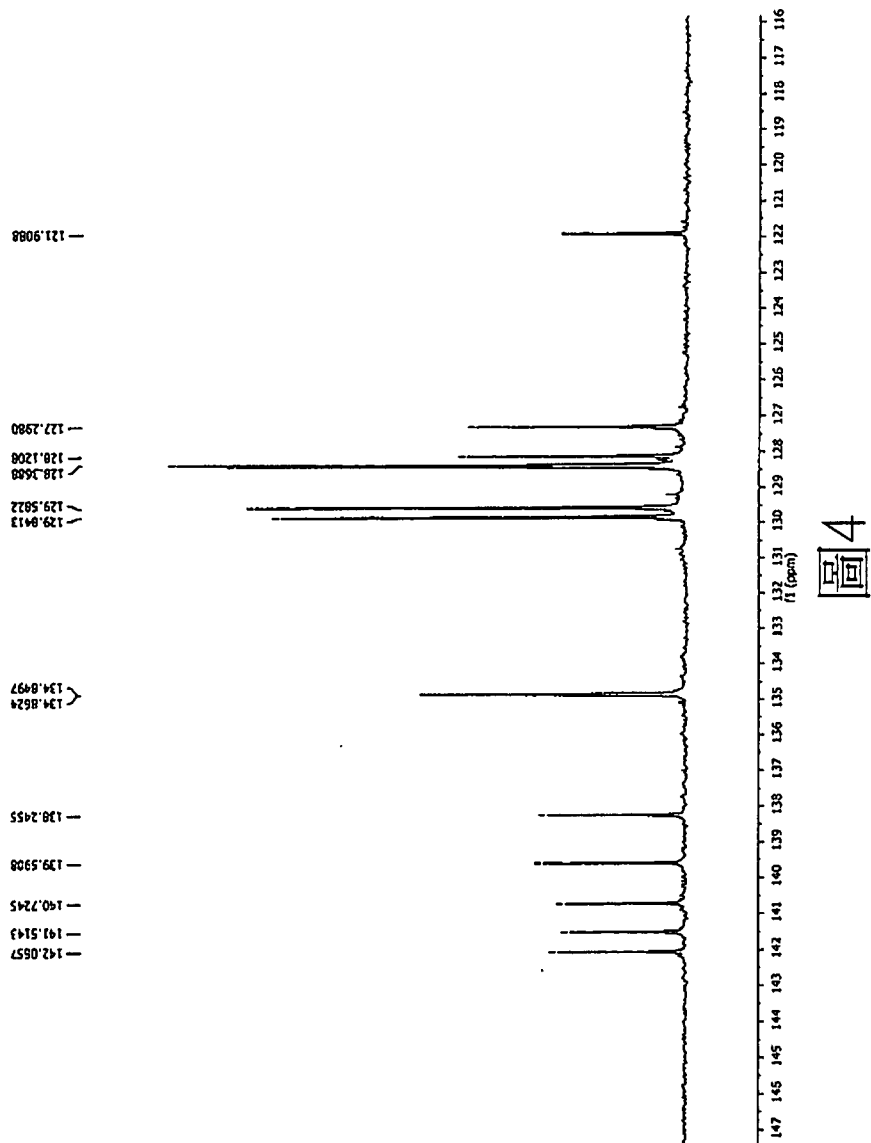


圖 3



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用以生產石墨烯奈米帶之聚合前驅物，以及適用於製備彼等之寡伸苯基單體

Polymeric precursors for producing graphene nanoribbons and suitable oligophenylene monomers for preparing them

說明書

【技術領域】

【0001】 本發明係關於用於合成用於製備石墨烯奈米帶之聚合前驅物之寡伸苯基單體，該等聚合前驅物，及用於製備彼等之方法，以及用於由該等聚合前驅物及該等單體製備該等石墨烯奈米帶之方法。

【先前技術】

【0002】 石墨烯，一種來自石墨之原子薄層，由於近來發現其吸引人的電子特性而在物理學、材料科學及化學中受到相當大的關注。此等特性涉及優良的電荷載流子移動力及量子霍耳效應 (quantum Hall effect)。此外，其化學穩固性及材料強度使得石墨烯成為用於範圍為自透明導電電極至用於電荷及能量儲存之裝置之應用的理想候選者。

【0003】 石墨烯奈米帶 (graphene nanoribbon, GNR) 為衍生自母石墨烯晶格之線性結構。其特徵性特點為由長寬比增加引起之高度形狀各向異性。目前，其在更小、更平坦且更快的基於碳之裝置及積體電路中的用途正在材料科學中得到廣泛討論。相比於石墨烯，扶手椅型 GNR 展現出可由其寬度調節之能帶隙。當 GNR 將用於必須橋接最小通道寬度之裝置 (諸如場效電晶體 (field-effect transistor, FET)) 中時，其長度變得相關。同樣有可能在奈米級傳導路徑中替代銅或金。同時，GNR 之邊緣結構將具有強烈

影響。關於更小奈米石墨烯之計算機模擬及實驗結果表明，在 Z 字形邊緣處展現非鍵結 π 電子狀態之 GNR 可用作自旋電子裝置中之主動組件。

【0004】 化學上定義之 GNR 很少有之原因為影響此等結構之管理設計、化學製備及加工之相當大的複雜性。不久前，僅公開了極少解決具有指定幾何形狀、寬度、長度、邊緣結構及雜原子含量之 GNR 的製造之合成嘗試。基於反應環境，關於由下而上合成製造 GNR 之研究可進一步分成基於溶液及基於表面之途徑。

【0005】 對於使用寡伸苯基前驅物之基於溶液之門徑而言，典型地在第一步驟中製備聚合物，該聚合物隨後藉由肖爾型（*Scholl-type*）氧化環化去氫轉化成石墨結構。然而，必須小心地調整母單體之設計以便確保在化學輔助石墨化成最終 GNR 結構時芳族單元之適合排列。

【0006】 J. Wu, L. Gherghel, D. Watson, J. Li, Z. Wang, CD. Simpson, U. Koib 及 K. Müllen, *Macromolecules* 2003, 36, 7082-7089 報導了藉由可溶性分支鏈聚伸苯基之分子內氧化環化去氫所獲得之石墨奈米帶的合成，該等聚伸苯基藉由 1,4-雙(2,4,5-三苯基環戊二烯酮-3-基)苯與二乙炔基聯三苯之重複狄爾斯-阿爾德環加成（*Diels-Alder cycloaddition*）來製備。所得石墨烯帶不為線性，但因聚伸苯基前驅物之結構設計而含有統計學分佈之「紐結（*kink*）」。

【0007】 X. Yang., X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H.J. Räder 及 K. Müllen, *JACS Communications*（2008 年 3 月 7 日公開於網路上）報導了二維石墨烯奈米帶之合成。1,4-二碘-2,3,5,6-四苯基苯與 4-溴苯基硼酸之鈴木-宮浦偶合（*Suzuki-Miyaura coupling*）得到二溴-六苯基苯，其轉化成雙硼酸酯。在強位阻反應中雙硼酸酯與二碘苯之鈴木-宮浦聚合得到聚伸苯基。聚伸苯基與作為氧化試劑之 FeCl_3 之分子內肖爾反應得到石墨烯奈米帶。

【0008】 Y. Fogel, L. Zhi, A. Rouhanipour, D. Andrienko, H.J. Räder 及 K.

Müllen, *Macromolecules* 2009, 42, 6878 - 6884 報導了藉由微波輔助之狄爾斯-阿爾德反應合成一系列同系之五種單分散帶型聚伸苯基，其在重複單元中具有剛性二苯并芘核心。所得聚伸苯基帶之大小在合併至多六個二苯并芘單元之芳族主鏈中的 132 至 372 個碳原子範圍內。因為主鏈具有可撓性且外圍經十二烷基鏈取代，所以聚伸苯基帶可溶於有機溶劑中。在另一反應步驟中，藉由環化去氫製備帶型多環芳烴（polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH）。

【0009】 所有三種方法均在最終石墨烯奈米帶方面遭受不利條件。

【0010】 在第一種情況下，所得石墨烯奈米帶由於其主鏈中之統計學排列的「扭結」而界限不明。此外，由於 A2B2 型聚合門徑對化學計量之偏差敏感，所以分子量受限。側向增溶烷基鏈未被引入石墨烯奈米帶中。

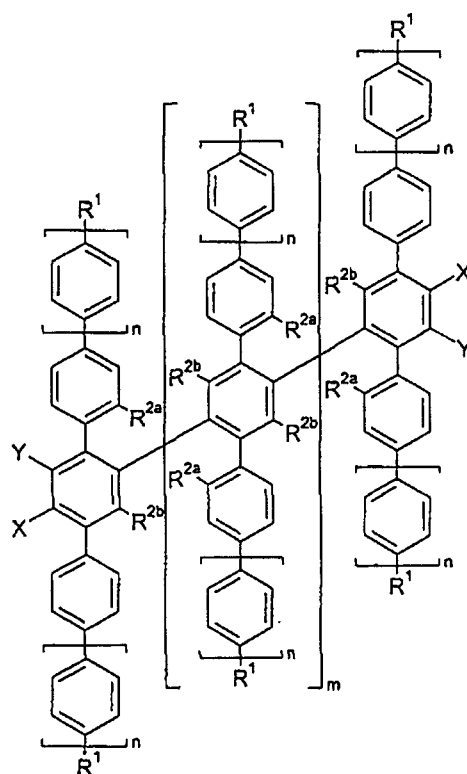
【0011】 第二種情況由於 A2B2 型鈴木方案之基礎 A2B2 化學計量及 1,4-二碘-2,3,5,6-四苯基苯之位阻而亦遭受化學計量問題。

【0012】 第三種情況採用逐步合成，其提供石墨烯奈米帶之界限分明之切口，但對於製造高分子量物質而言為不可行的。

【發明內容】

【0013】 本發明之一目標在於提供用於生產石墨烯奈米帶之新方法。本發明之進一步目標在於提供適用於製備石墨烯奈米帶之適合的聚合前驅物，以及適用於製備該等聚合前驅物之方法及適合的單體化合物。

【0014】 該問題由通式 I 之寡伸苯基單體來解決



I

其中

R^1 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH₂-基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；

R^{2a} 及 R^{2b} 為 H，或視情況一或多個相鄰 R^{2a}/R^{2b} 對連接形成六員碳環中之單鍵；

m 為 0 至 3 之整數；

n 為 0 或 1；且

X 為鹵素或三氟甲磺酸酯，且 Y 為 H；或 X 為 H，且 Y 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

【圖式簡單說明】

【0015】 圖 1 至 4 展示：

圖 1：用於石墨烯奈米帶之表面製備之聚合及環化去氫路徑

圖 2 (a)：在 Au(111) 上沈積及退火之後，I-1 ($m = 0$, $n = 0$, $R = O$) 之掃描穿隧顯微 (STM) 影像 ($U = -0.5$ V, $I = 0.5$ nA, 35 K), (b) 經 9-AGNR 之化學模型覆蓋之相同石墨烯奈米帶。

圖 3：寡伸苯基單體 I-1 ($m = 0$, $n = 0$, $R = H$) 之 ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2)。

圖 4：寡伸苯基單體 I-1 ($m = 0$, $n = 0$, $R = H$) 之 ^{13}C NMR。

【實施方式】

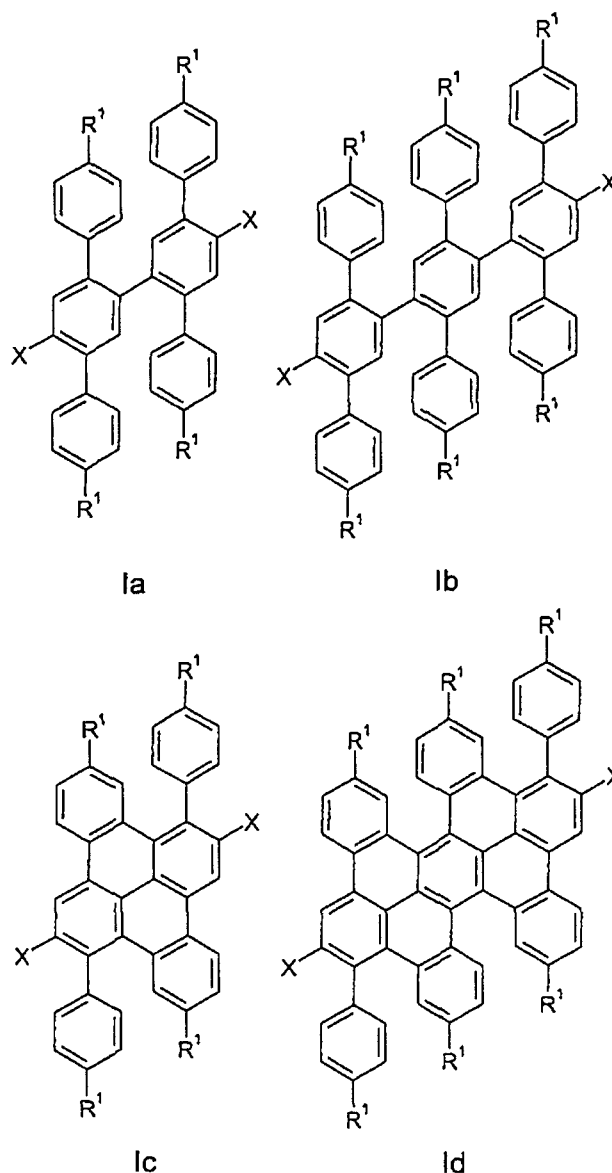
○ 【0016】 在本發明之一個具體實例中， R^{2a} 及 R^{2b} 為 H。在本發明之另一具體實例中，相鄰 R^{2a}/R^{2b} 對中之每一者連接形成六員碳環中之單鍵。

【0017】 m 較佳為 0 至 2 之整數。 m 更佳為 0 或 1。在本發明之一個尤佳具體實例中， m 為 0。在本發明之另一尤佳具體實例中， m 為 1。

【0018】 n 較佳為 0。

【0019】 在本發明之一個具體實例中，X 為鹵素或三氟甲磺酸酯，且 Y 為 H。

○ 【0020】 本發明之一尤佳具體實例為通式 Ia 之寡伸苯基單體。本發明之另一尤佳具體實例為通式 Ib 之寡伸苯基單體。本發明之又一尤佳具體實例為通式 Ic 之寡伸苯基單體。本發明之又一尤佳具體實例為通式 Id 之寡伸苯基單體。



其中

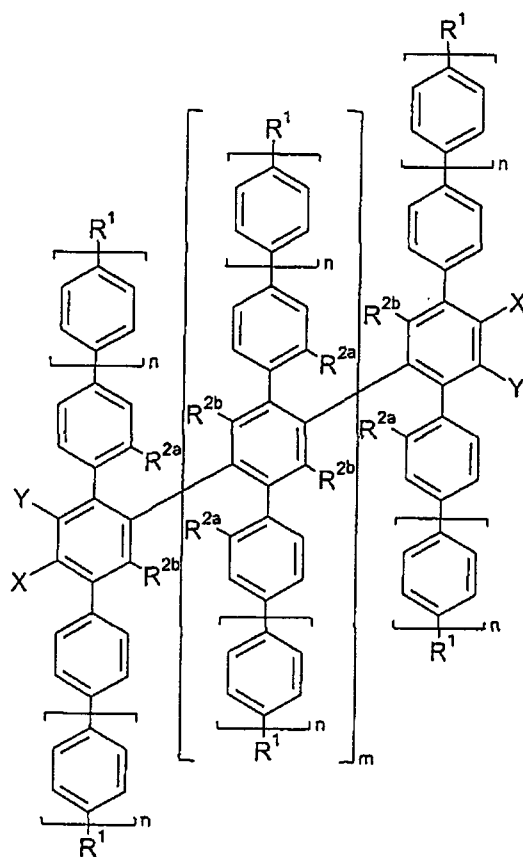
R¹ 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH₂-基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；且

X 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

【0021】 式 I、Ia、Ib、Ic 及 Id 中之 X 較佳為鹵素。式 I、Ia、Ib、Ic 及 Id 中之 X 尤佳為 Cl 或 Br。

申請專利範圍

1. 一種通式 I 之寡伸苯基單體，



I

其中

R^1 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH₂-基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；

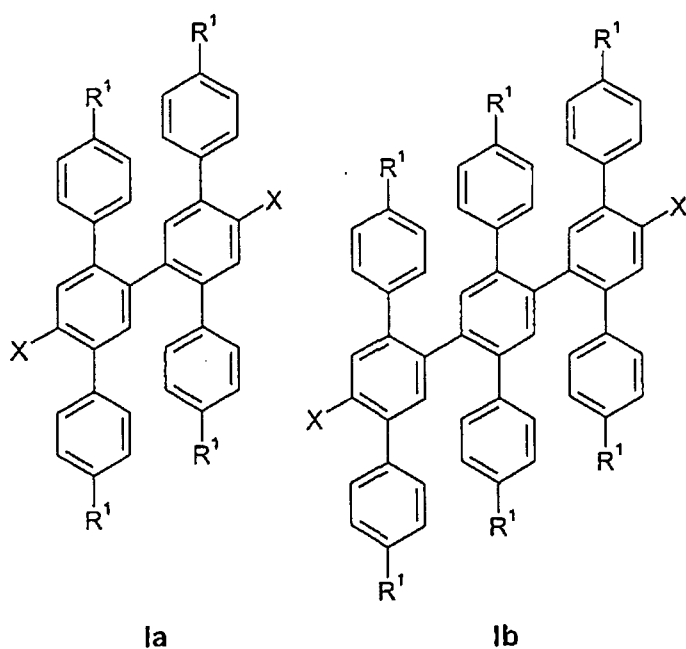
R^{2a} 及 R^{2b} 為 H，或視情況一或多對相鄰 R^{2a}/R^{2b} 連接形成六員碳環中之單鍵；

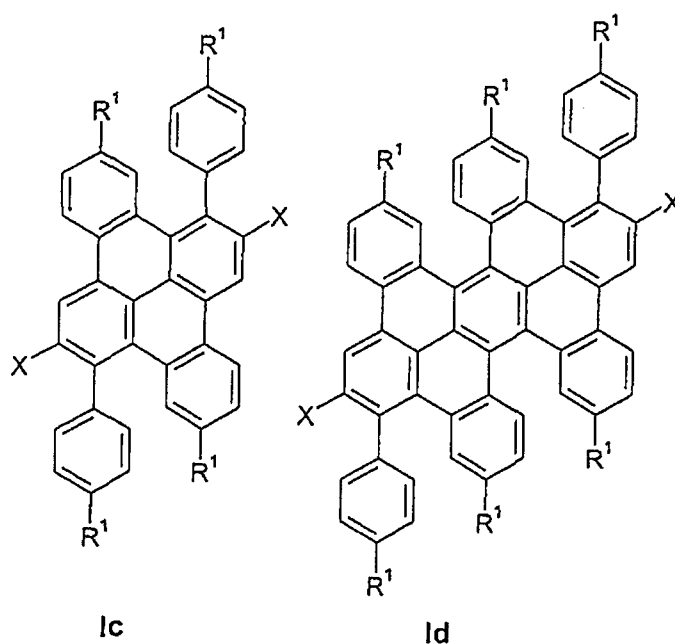
m 為 0 至 3 之整數；

n 為 0 或 1；且

X 為鹵素或三氟甲磺酸酯，且 Y 為 H；或 X 為 H，且 Y 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

2. 如申請專利範圍第 1 項之寡伸苯基單體，其中 n 為 0。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之寡伸苯基單體，其中 m 為 0 或 1。
4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之寡伸苯基單體，其中 X 為鹵素或三氟甲磺酸酯，且 Y 為 H。
5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之寡伸苯基單體，其中 R^{2a} 及 R^{2b} 為 H。
6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之寡伸苯基單體，其中該等相鄰 R^{2a}/R^{2b} 對中之每一者連接形成六員碳環中之單鍵。
7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之寡伸苯基單體，其具有通式 Ia、Ib、Ic 或 Id：



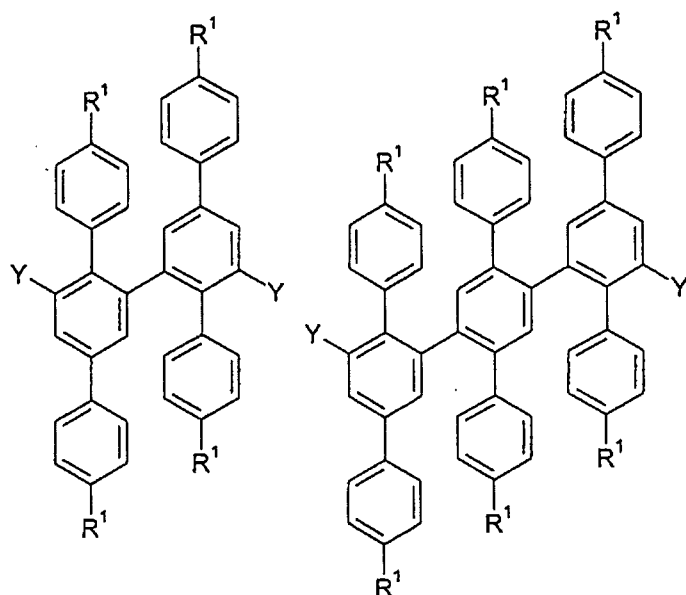


其中

R^1 為 H、鹵素、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C_1 - C_{40} 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 及/或 $-NO_2$ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH_2 -基團可經 $-O$ -、 $-S$ -、 $-C(O)O$ -、 $-O-C(O)$ -、 $-C(O)$ -、 $-NH$ -或 $-NR^3$ -置換，其中 R^3 為視情況經取代之 C_1 - C_{40} 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；且

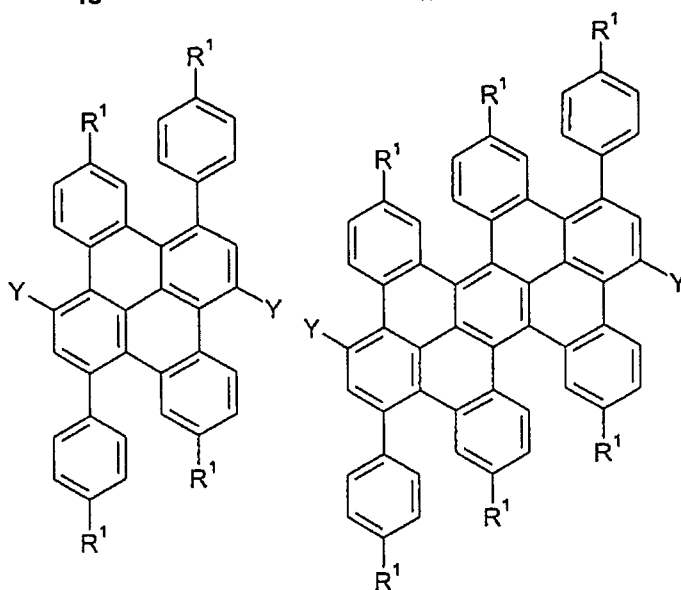
X 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之寡伸苯基單體，其中 X 為 H，且 Y 為鹵素或三氟甲磺酸酯。
9. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之寡伸苯基單體，其具有通式 Ie、If、Ig 或 Ih：



1e

1f



1g

1h

其中

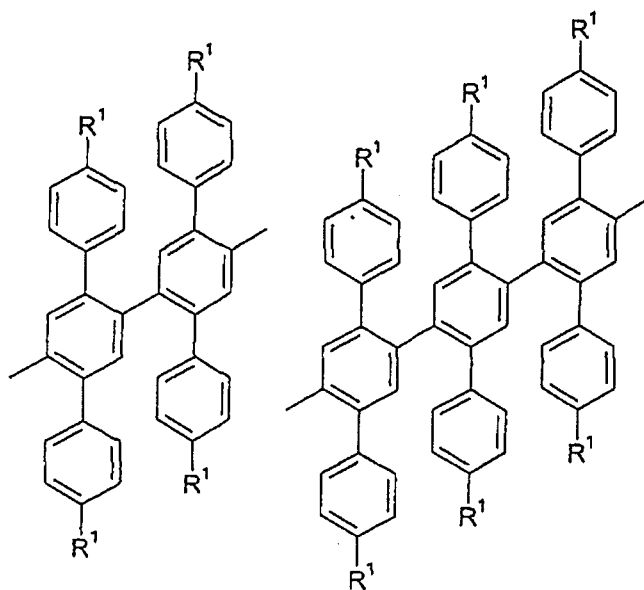
R^1 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH₂-基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；且

Y 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

10. 一種用於製備石墨烯奈米帶之聚合前驅物，其可由如申請專利範圍第 1

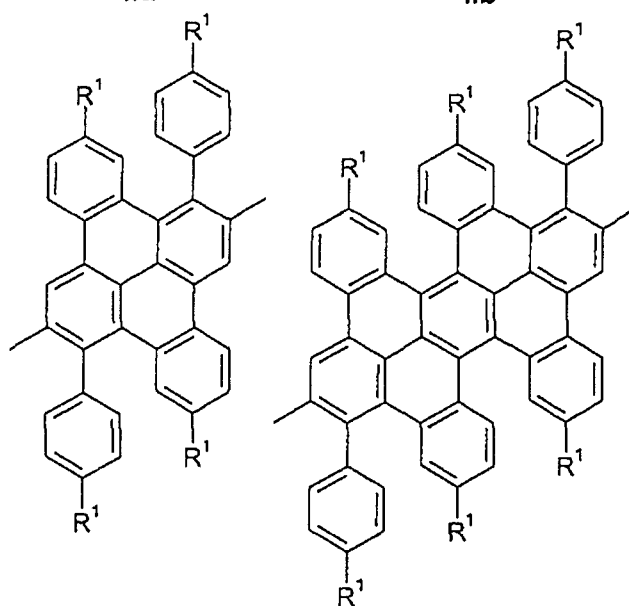
項至第 9 項之寡伸苯基單體獲得。

11. 如申請專利範圍第 10 項之用於製備石墨烯奈米帶之聚合前驅物，其具有通式 IIa、IIb、IIc、IIe、IIe、IIg 或 IIh 之重複單元：



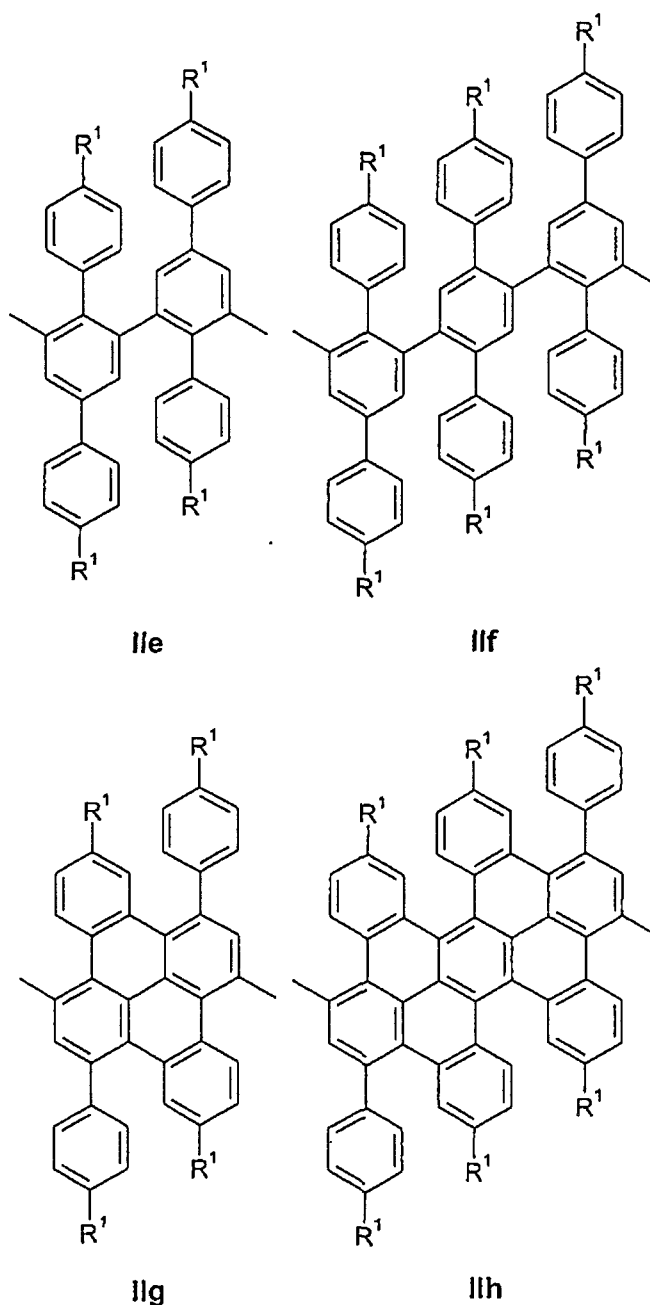
IIa

IIb



IIc

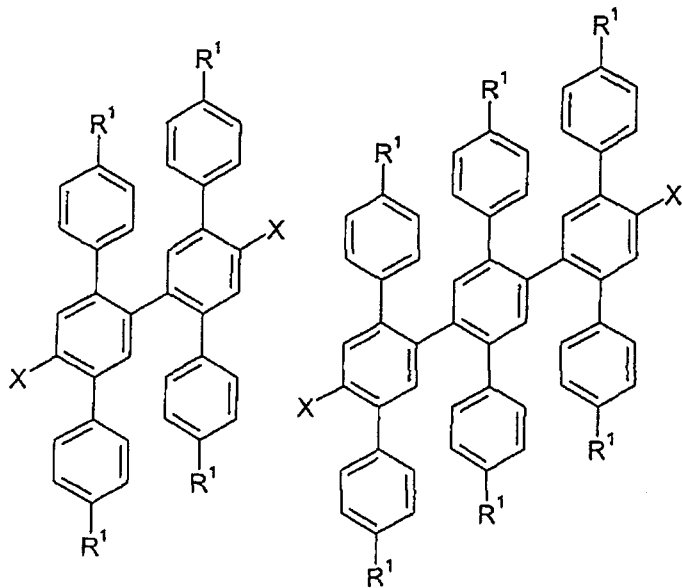
IIe



其中

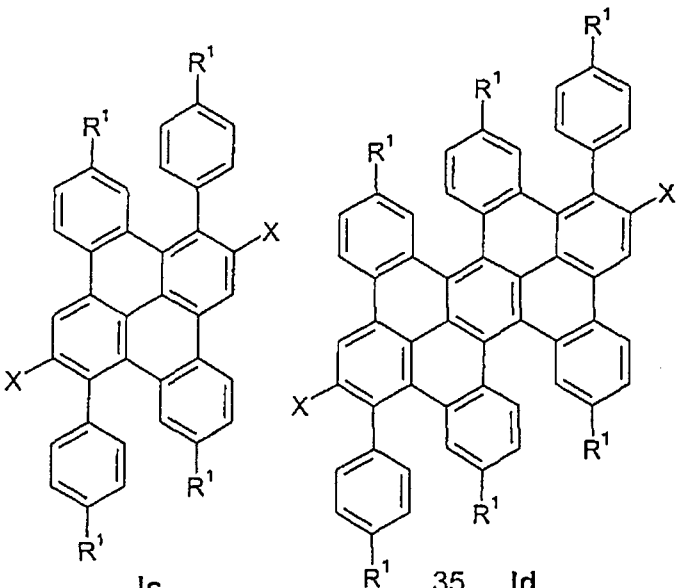
R¹ 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH₂-基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基。

12. 如申請專利範圍第 11 項之聚合前驅物，其可藉由聚合通式 Ia、Ib、Ic、Id、Ie、If、Ig 或 Ih 之寡伸苯基單體而獲得：



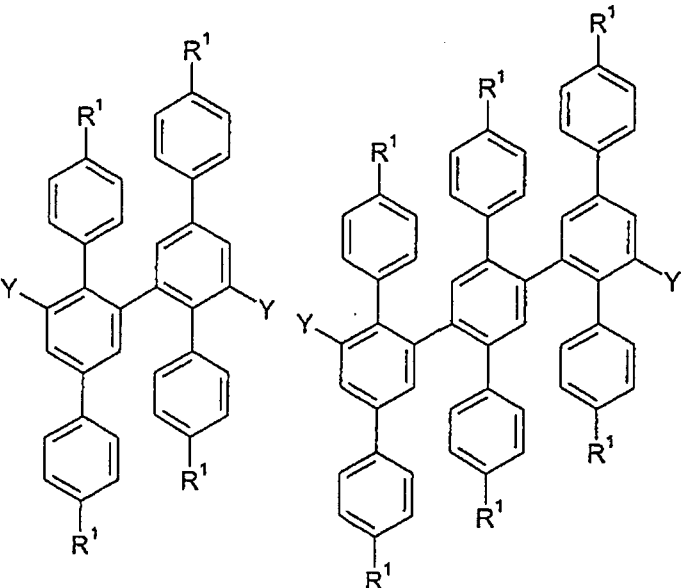
Ia

Ib



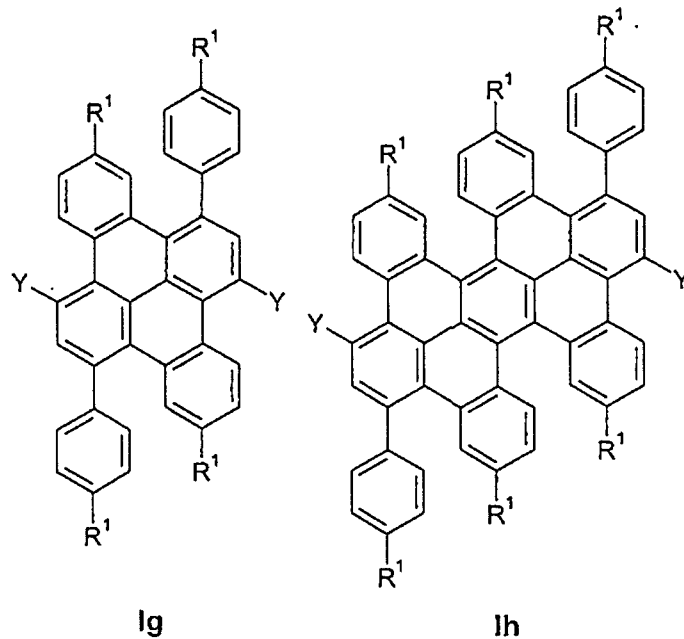
Ic

35 Id



Ie

If



其中

R^1 為 H、鹵素、-OH、-NH₂、-CN、-NO₂、或直鏈或分支鏈、飽和或不飽和 C₁-C₄₀ 烴殘基，其可經鹵素 (F、Cl、Br、I)、-OH、-NH₂、-CN 及/或-NO₂ 取代 1 至 5 次，且其中一或多個 CH₂-基團可經-O-、-S-、-C(O)O-、-O-C(O)-、-C(O)-、-NH-或-NR³-置換，其中 R³ 為視情況經取代之 C₁-C₄₀ 烴殘基，或視情況經取代之芳基、烷基芳基、烷氧基芳基、烷醯基或芳醯基殘基；

X 為鹵素三氟甲磺酸酯；且

Y 為鹵素或三氟甲磺酸酯。

13. 一種石墨烯奈米帶，其可藉由使如申請專利範圍第 11 項之聚合前驅物環化去氫而獲得。
14. 如申請專利範圍第 13 項之石墨烯奈米帶，其以溶液法製備。
15. 如申請專利範圍第 13 項之石墨烯奈米帶，其藉由在表面上直接生長該等石墨烯奈米帶來製備，該直接生長藉由聚合如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之寡伸苯基單體及環化去氫來達成。
16. 一種電子、光學或光電裝置，其包含含有一或多種如申請專利範圍第 13 項之石墨烯奈米帶之薄膜半導體。

17. 如申請專利範圍第 16 項之裝置，其中該裝置為有機場效電晶體裝置、有機光伏打裝置或有機發光二極體。
18. 一種如申請專利範圍第 13 項之一或多種石墨烯奈米帶的用途，其係用於電子、光學或光電裝置中。
19. 如申請專利範圍第 18 項之用途，其中該裝置為有機場效電晶體裝置、有機光伏打裝置或有機發光二極體。