

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第759953号
(P7599535)

(45)発行日 令和6年12月13日(2024.12.13)

(24)登録日 令和6年12月5日(2024.12.5)

(51) 國際特許分類

FI

C O 8 G 61/12 (2006.01)

C 0 8 G 61/12

C O 7 D 495/14 (2006.01)

C 0 7 D 495/14

CSP

C 0 7 F 5/02 (2006.01)

C 0 7 F 5/02

C

C 0 7 F 7/22 (2006.01)

C 0 7 F 7/22

S

請求項の数 3 (全216頁)

(21)出願番号	特願2023-181519(P2023-181519)	(73)特許権者	000003300
(22)出願日	令和5年10月23日(2023.10.23)		東ソー株式会社
(62)分割の表示	特願2020-1872(P2020-1872)の分割		山口県周南市開成町4560番地
原出願日	令和2年1月9日(2020.1.9)	(73)特許権者	000173762
(65)公開番号	特開2024-20227(P2024-20227A)		公益財団法人相模中央化学研究所
(43)公開日	令和6年2月14日(2024.2.14)		神奈川県綾瀬市早川2743番地1
審査請求日	令和5年10月27日(2023.10.27)	(72)発明者	已上 幸一郎
(31)優先権主張番号	特願2019-1611(P2019-1611)		神奈川県綾瀬市早川2743番地1 公益財団法人相模中央化学研究所内
(32)優先日	平成31年1月9日(2019.1.9)	(72)発明者	花村 仁嗣
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		神奈川県綾瀬市早川2743番地1 公益財団法人相模中央化学研究所内
		(72)発明者	井上 宗宣
			神奈川県綾瀬市早川2743番地1 公益財団法人相模中央化学研究所内

最終頁に続く

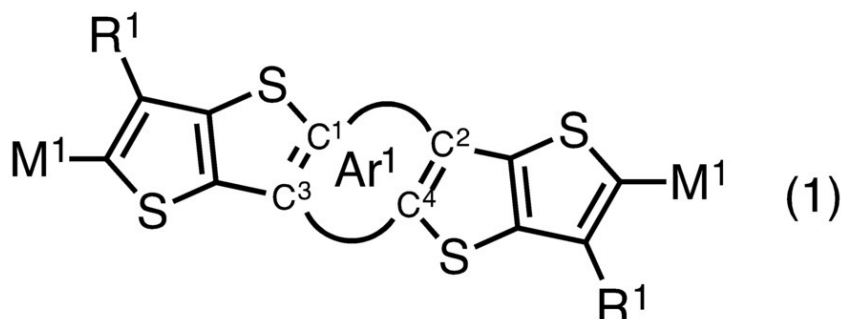
(54)【発明の名称】 共役系高分子、製膜用組成物、有機薄膜、ならびに有機半導体素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1)

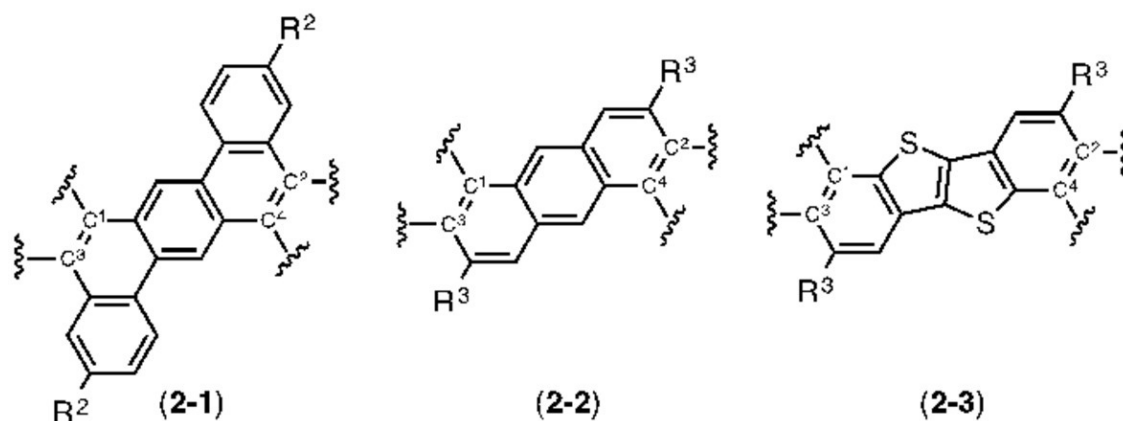
【化 1】



(式中、 R^1 は炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1から50のアルキル基、炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1から50のアルコキシ基、炭素数1から50のアシル基、炭素数4から30のアリール基、炭素数2から50のアルケニル基、炭素数2から50のアルキニル基又は水素原子からなる群から選択される一つの基を表す。複数の R^1 は同一又は相異なってもよい。 M^1 はハロゲン原子、ホウ素含有基又はスズ含有基を表す。複数の M^1 は同一又は相異なってい

てもよい。環 $A r^1$ は一般式 (2-1) から (2-3)

【化 2】



(R^2 は炭素数 1 から 30 のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数 1 から 50 のアルキル基、炭素数 1 から 30 のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数 1 から 50 のアルコキシ基、炭素数 1 から 50 のアシル基、炭素数 4 から 30 のアリール基、炭素数 2 から 50 のアルケニル基、炭素数 2 から 50 のアルキニル基又は水素原子からなる群から選択される一つの基を表す。複数の R^2 は同一又は相異なってもよい。 R^3 は炭素数 1 から 30 のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数 1 から 50 のアルキル基、炭素数 1 から 30 のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数 1 から 50 のアルコキシ基、炭素数 1 から 50 のアシル基、炭素数 4 から 30 のアリール基、炭素数 2 から 50 のアルケニル基、炭素数 2 から 50 のアルキニル基又は水素原子からなる群から選択される一つの基を表す。複数の R^3 は同一又は相異なってもよい。 R^4 は炭素数 1 から 50 のアルキル基、炭素数 1 から 50 のアルコキシ基、炭素数 1 から 50 のアシル基、炭素数 4 から 30 のアリール基、炭素数 2 から 50 のアルケニル基、炭素数 2 から 50 のアルキニル基又は水素原子からなる群から選択される一つの基を表す。複数の R^4 は同一又は相異なってもよい。) のいずれかで表される芳香環連結基を表す。) で表されるモノマー。

【請求項 2】

R^1 が炭素数 6 から 50 のアルキル基又は水素原子であり、 R^2 が炭素数 6 から 50 のアルキル基、炭素数 6 から 50 のアルコキシ基又は水素原子からなる群から選択される一つの基であり、 R^3 が炭素数 6 から 50 のアルキル基又は水素原子であり、 R^4 が炭素数 6 から 50 のアルキル基又は水素原子であり、 M^1 が水素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ホウ素含有基又はスズ含有基である請求項 1 に記載のモノマー。

【請求項 3】

R^1 が水素原子であり、 R^2 が炭素数 6 から 34 のアルキル基又は炭素数 6 から 34 のアルコキシ基であり、 R^3 が炭素数 6 から 34 のアルキル基であり、 R^4 が炭素数 6 から 34 のアルキル基であり、 M^1 が水素原子、臭素原子又はホウ素含有基である請求項 2 に記載のモノマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チエノチオフェン骨格を含んだオリゴヘテロアセンを構造単位として含む共役系高分子とその製造方法、ならびに有機半導体素子に関する。

【背景技術】

【0002】

π 電子が一次元や二次元に拡張された共役系化合物は、有機薄膜太陽電池、電界効果型トランジスタ、並びに有機 EL 等に用いられる有機半導体としてよく知られる。また、省エネルギー、低コスト、有機溶媒可溶性、軽量、フレキシブル等の無機化合物に無い特徴を有し、プリントエレクトロニクスへと応用される塗布材料としても用いることがで

きる（特許文献1）。

【0003】

非特許文献1に開示されるペンタセン等のオリゴアセンや、非特許文献2に開示されるチオフェン骨格やチエノチオフェン骨格等を有するオリゴアセン（「以下、オリゴヘテロアセンという。」）等の共役系化合物は電界効果型トランジスタへの応用研究がなされている。中でもチエノチオフェン骨格を有するオリゴヘテロアセンは高いキャリア移動度を示す傾向にあるが、低溶媒溶解性、低成膜性、並びに低大気安定性等の問題点が指摘されており（非特許文献3）、新しい共役系化合物の開発が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2017-59668号公報

【非特許文献】

【0005】

【文献】Polymer Journal, 49巻, 23-30ページ, 2017年.

【文献】Chemical Reviews, 115巻, 3036-3140ページ, 2015年.

【文献】Tetrahedron Letters, 55巻, 5663-5666ページ, 2014年.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、高キャリア移動度、高耐熱性、及び高溶媒溶解性を併せ持つ新しい共役系高分子、該高分子の製造方法、該高分子を含む製膜用組成物、該製膜用組成物から作成される有機薄膜、該有機薄膜を活性層とする半導体素子及び有機トランジスタ素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明者は鋭意検討を行った結果、チエノチオフェン骨格を有するオリゴヘテロアセンを構造単位として含む共役系高分子が、高溶媒溶解性、高耐熱性、及び高い製膜性を示すことを見出した。本発明のチエノチオフェン骨格から成るオリゴヘテロアセンを構造単位として含む共役系高分子並びに該高分子を与えるモノマーは新規であり、その製造方法についても一切報告されていない。また、本発明の高分子の溶媒溶解性、耐熱性といった諸物性、並びにそのキャリア移動度などの報告例もない。さらに、該共役高分子を含む製膜用組成物を用いて簡便に有機薄膜が製膜できること、並びに該有機薄膜を用いて作成した有機トランジスタ素子が安定に駆動することも合わせて見出し、本発明の完成に至った。

【0008】

すなわち本発明は以下の要旨から構成される。

【要旨1】

一般式(1)

【0009】

10

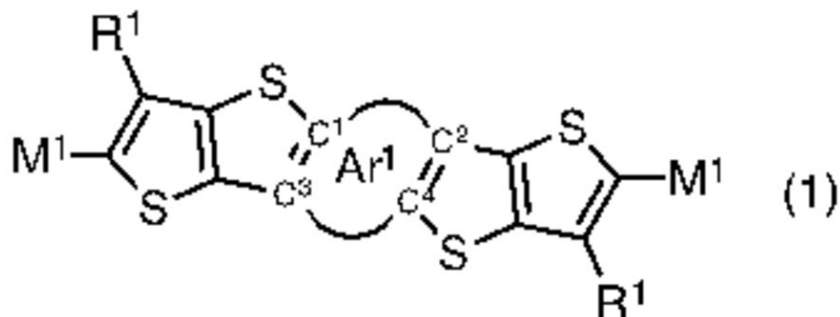
20

30

40

50

【化 1】



10

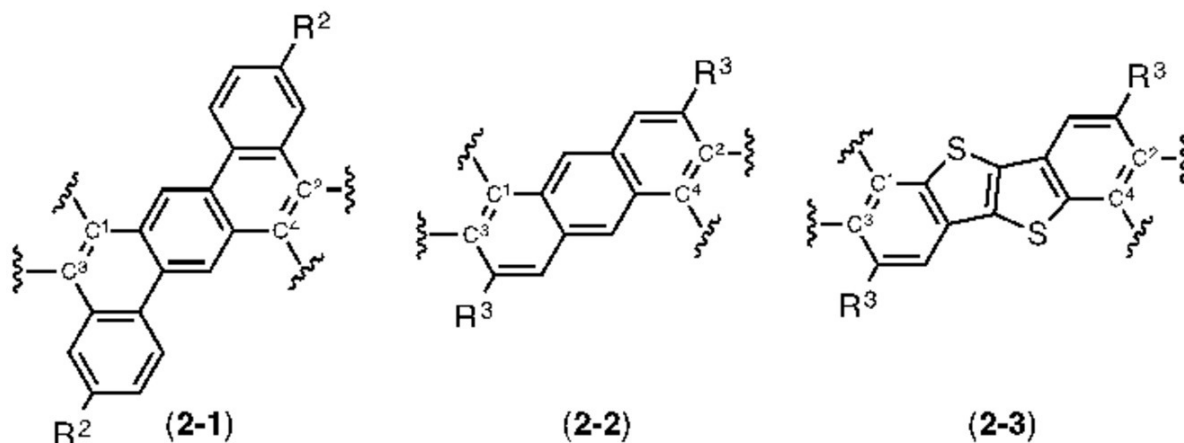
【0010】

(式中、 R^1 は炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1から50のアルキル基、炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1から50のアルコキシ基、炭素数1から50のアシル基、炭素数4から30のアリール基、炭素数2から50のアルケニル基、炭素数2から50のアルキニル基又は水素原子からなる群から選択される一つの基を表す。複数の R^1 は同一又は相異なってもよい。 M^1 は水素原子、ハロゲン原子、金属含有基、ホウ素含有基又はスズ含有基を表す。複数の M^1 は同一又は相異なってもよい。環 Ar^1 は一般式(2-1)から(2-3)

【0011】

20

【化 2】



30

【0012】

(R^2 は炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1から50のアルキル基、炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1から50のアルコキシ基、炭素数1から50のアシル基、炭素数4から30のアリール基、炭素数2から50のアルケニル基、炭素数2から50のアルキニル基又は水素原子からなる群から選択される一つの基を表す。複数の R^2 は同一又は相異なってもよい。 R^3 は炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1から50のアルキル基、炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1から50のアルコキシ基、炭素数1から50のアシル基、炭素数4から30のアリール基、炭素数2から50のアルケニル基、炭素数2から50のアルキニル基又は水素原子からなる群から選択される一つの基を表す。複数の R^3 は同一又は相異なってもよい。 R^4 は炭素数1から50のアルキル基、炭素数1から50のアルコキシ基、炭素数1から50のアシル基、炭素数4から30のアリール基、炭素数2から50のアルケニル基、炭素数2から50のアルキニル基又は水素原子からなる群から選択される一つの基を表す。複数の R^4 は同一又は相異なってもよい。)のいずれかで表される芳香環連結基を表す。)で表されるモノマー。

40

【要旨 2】

50

R^1 が炭素数6から50のアルキル基又は水素原子であり、 R^2 が炭素数6から50のアルキル基、炭素数6から50のアルコキシ基又は水素原子からなる群から選択される一つの基であり、 R^3 が炭素数6から50のアルキル基又は水素原子であり、 R^4 が炭素数6から50のアルキル基又は水素原子であり、 M^1 が水素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ホウ素含有基又はスズ含有基である要旨1に記載のモノマー。

[要旨3]

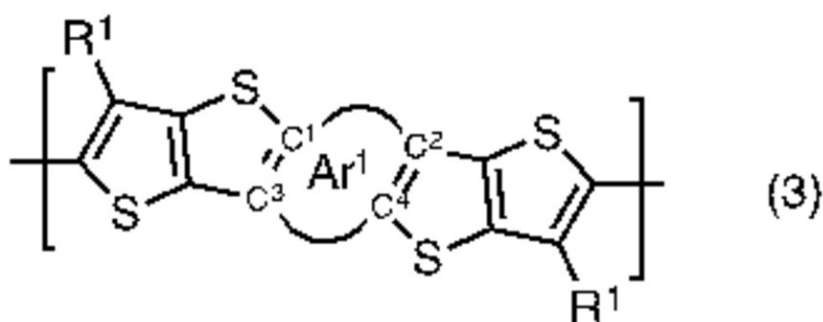
R^1 が水素原子であり、 R^2 が炭素数6から34のアルキル基又は炭素数6から34のアルコキシ基であり、 R^3 が炭素数6から34のアルキル基であり、 R^4 が炭素数6から34のアルキル基であり、 M^1 が水素原子、臭素原子又はホウ素含有基である要旨2に記載のモノマー。

[要旨4]

一般式(3)

[0013]

[化3]

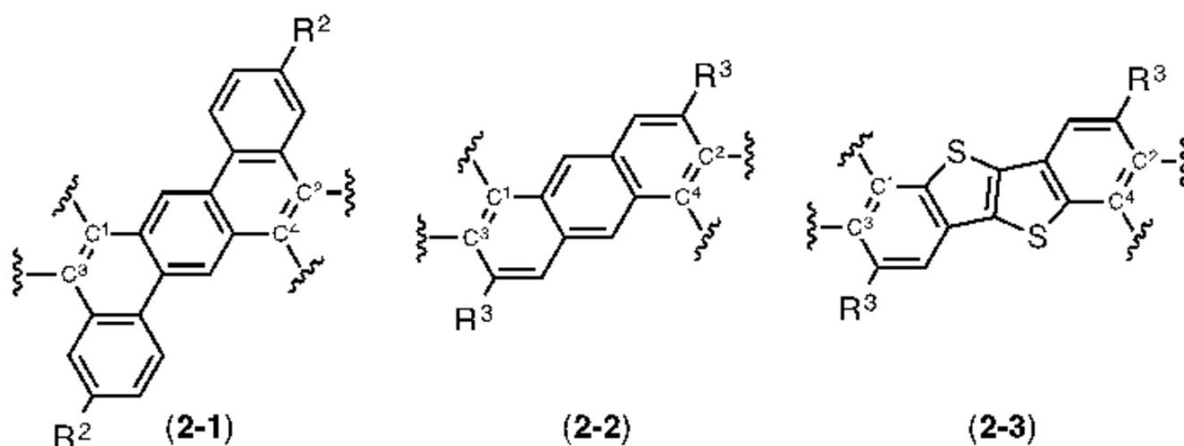


[0014]

(式中、 R^1 は炭素数1から50のアルキル基、炭素数1から50のアルコキシ基、炭素数1から50のアシル基、炭素数4から30のアリール基、炭素数2から50のアルケニル基、炭素数2から50のアルキニル基又は水素原子からなる群から選択される一つの基を表す。複数の R^1 は同一又は相異なってもよい。環 Ar^1 は一般式(2-1)から(2-3)

[0015]

[化4]



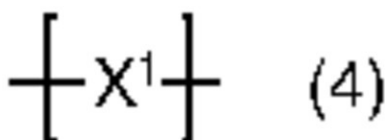
[0016]

(R^2 は炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1から50のアルキル基、炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1から50のアルコキシ基、炭素数1から50のアシル基、炭素数4から30のアリール基、炭素数2から50のアルケニル基、炭素数2から50のアルキニル基又は水素原子からなる群から

選択される一つの基を表す。複数の R^2 は同一又は相異なってもよい。 R^3 は炭素数 1 から 30 のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数 1 から 50 のアルキル基、炭素数 1 から 30 のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数 1 から 50 のアルコキシ基、炭素数 1 から 50 のアシル基、炭素数 4 から 30 のアリール基、炭素数 2 から 50 のアルケニル基、炭素数 2 から 50 のアルキニル基又は水素原子からなる群から選択される一つの基を表す。複数の R^3 は同一又は相異なってもよい。 R^4 は炭素数 1 から 50 のアルキル基、炭素数 1 から 50 のアルコキシ基、炭素数 1 から 50 のアシル基、炭素数 4 から 30 のアリール基、炭素数 2 から 50 のアルケニル基、炭素数 2 から 50 のアルキニル基又は水素原子からなる群から選択される一つの基を表す。複数の R^4 は同一又は相異なってもよい。) のいずれかで表される芳香環連結基を表す。) で表される構造単位と一般式 (4)

【0017】

【化5】



【0018】

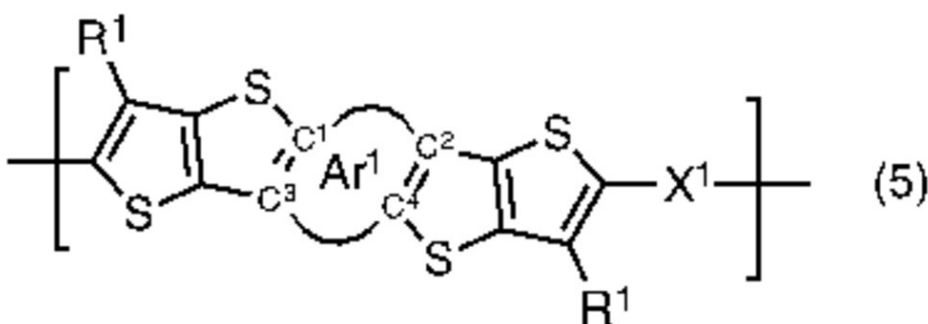
(式中、 X^1 は 5 - (炭素数 6 から 10 のアルキル) - 2 - チエニル基、又は炭素数 1 から 50 のアルキル基若しくは炭素数 1 から 50 のアルコキシ基で置換されていてもよい 2 価の複素芳香族環連結基を表す。) で表される構造単位より構成される共役系高分子。

【要旨5】

一般式 (5)

【0019】

【化6】



【0020】

(式中、 R^1 、環 Ar^1 、及び X^1 は前記と同様の意味を表す。) で表される構造単位より構成される要旨 4 に記載の共役系高分子。

【要旨6】

R^1 が炭素数 6 から 50 のアルキル基又は水素原子であり、 R^2 が炭素数 6 から 50 のアルキル基、炭素数 6 から 50 のアルコキシ基又は水素原子からなる群から選択される一つの基であり、 R^3 が炭素数 6 から 50 のアルキル基又は水素原子であり、 R^4 が炭素数 6 から 50 のアルキル基又は水素原子である要旨 4 又は 5 に記載の共役系高分子。

【要旨7】

R^1 が水素原子であり、 R^2 が炭素数 6 から 34 のアルキル基又は炭素数 6 から 34 のアルコキシ基であり、 R^3 が炭素数 6 から 34 のアルキル基であり、 R^4 が炭素数 6 から 34 のアルキル基である要旨 4 乃至 6 いずれか一項に記載の共役系高分子。

【要旨8】

X^1 が、下記一般式 (6) から (10)

10

20

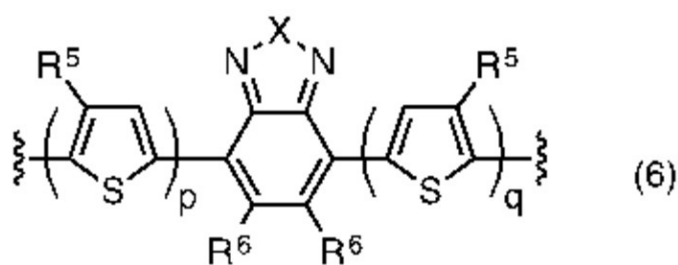
30

40

50

【0021】

【化7】



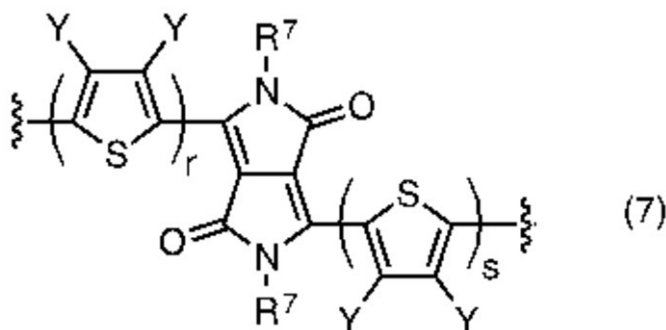
10

【0022】

(式中、Xはカルコゲン原子又は炭素数1から50のアルキル基で置換されていてもよい窒素原子を表す。R⁵は炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1から50のアルキル基又は水素原子を表す。複数のR⁵は同一又は相異なっても良い。R⁶は炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1から50のアルコキシ基、フッ素原子又は水素原子からなる群から選択される一つの基を表す。複数のR⁶は同一又は相異なっても良い。p及びqは、各々独立に、0、1又は2の整数を表す。)

【0023】

【化8】



20

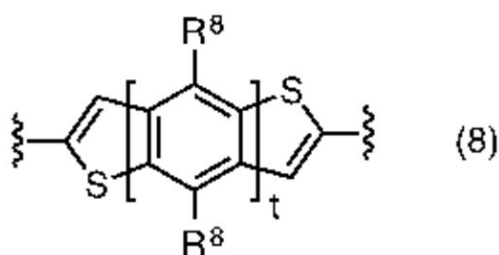
30

【0024】

(式中、R⁷は炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1から50のアルキル基を表す。複数のR⁷は同一又は相異なっても良い。Yは水素原子又はフッ素原子を表す。複数のYは同一又は相異なっても良い。r及びsは各々独立に、1、又は2の整数を表す。)

【0025】

【化9】



40

【0026】

(式中、R⁸は5-(炭素数1から20のアルキル)-2-チエニル基又は炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1から50のアルコキシ基を表す。複数のR⁸は同一又は相異なっても良い。tは0、1又は2の整数を表す。)

【0027】

50

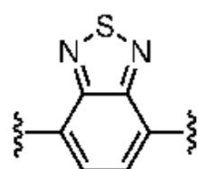
$$\begin{array}{c} \text{R}^9 \\ | \\ \text{---} \left(\text{---} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \text{---} \right)_u \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \left(\text{---} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \text{---} \right)_v \text{---} \\ | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{N} \text{---} \text{A} \text{---} \text{N} \qquad \qquad \text{R}^{10} \qquad \qquad \text{R}^{10} \qquad \qquad \text{N} \text{---} \text{A} \text{---} \text{N} \end{array} \quad (9)$$

【化 1 1】

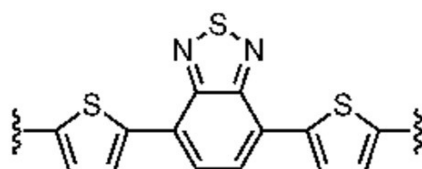
$$\text{poly} \left(\text{thiophene} - \text{thiophene} - \text{thiazolidine-2,5-dione} \right)_w \text{ - } \text{thiophene} - \text{thiophene} \text{ poly} \quad (10)$$

【 0 0 3 1 】

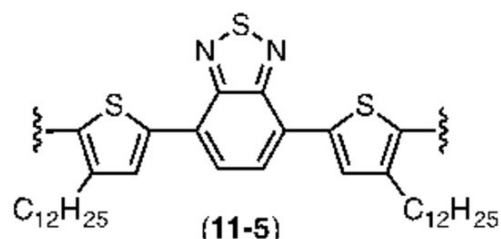
【化 1 2】



(11-1)



(11-2)

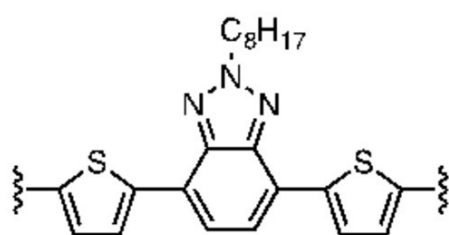


(11-5)

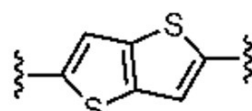
【 0 0 3 2】

10

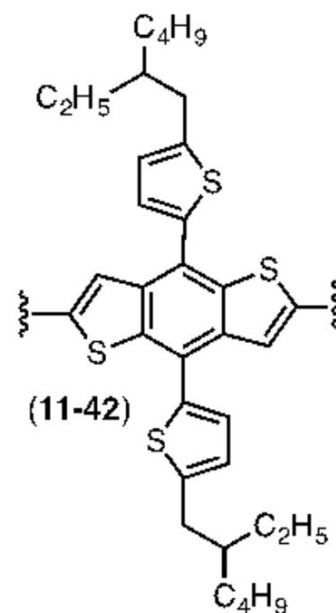
【化 1 3】



(11-40)



(11-41)



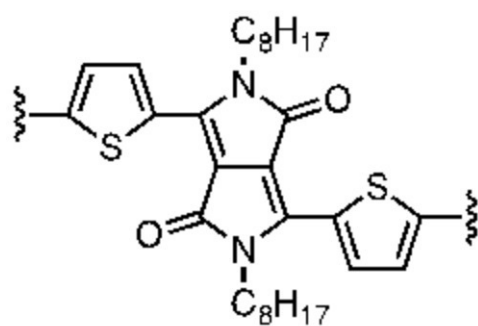
(11-42)

20

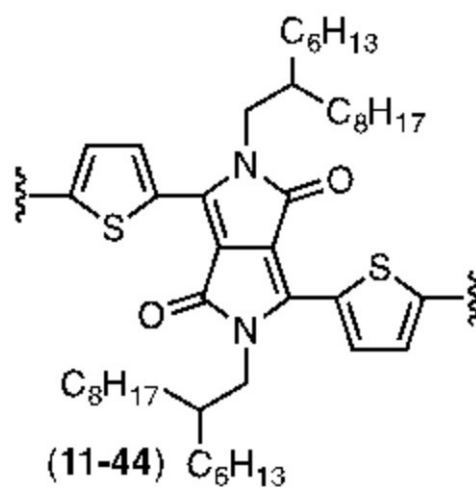
【 0 0 3 3】

30

【化 1 4】



(11-43)



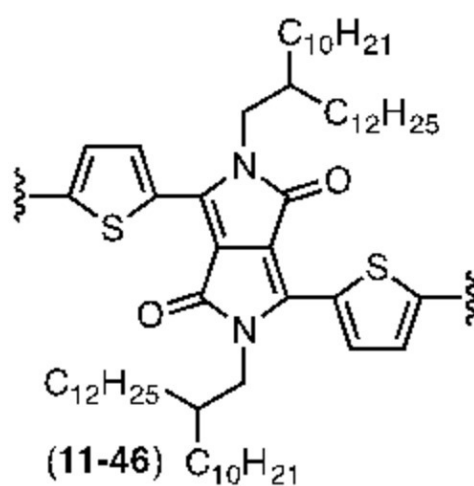
(11-44)

40

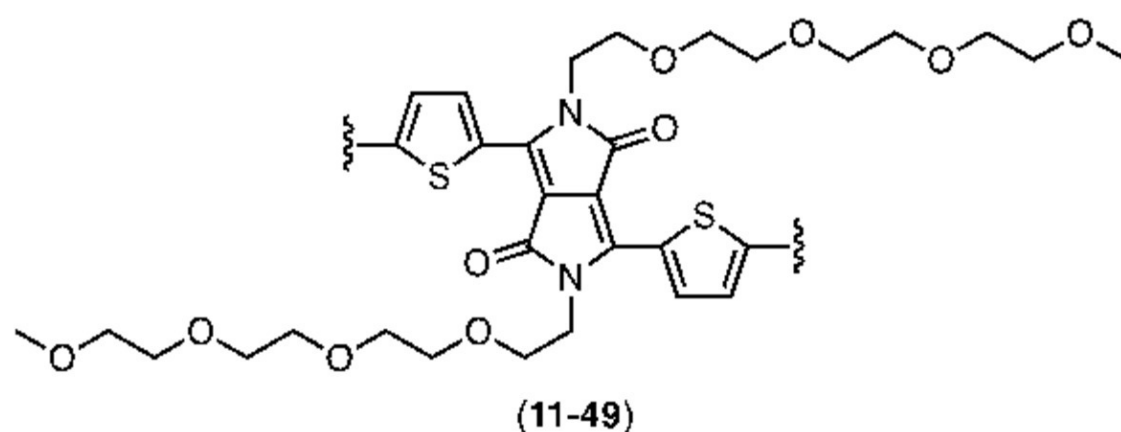
【 0 0 3 4】

50

10

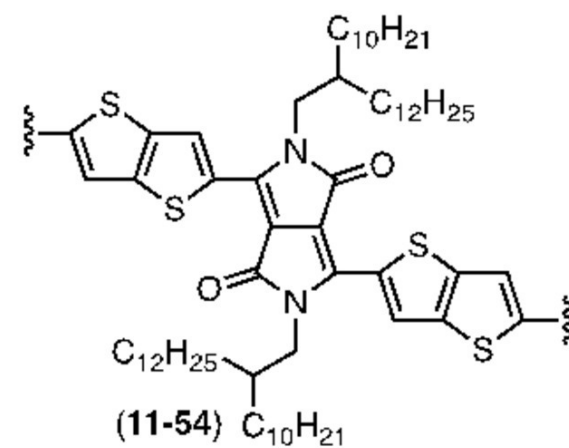
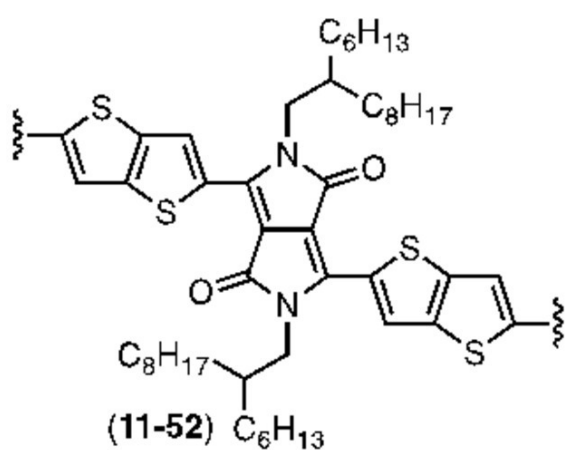


【化 1 6】



30

【化 1 7】



のいずれかである要旨 4 乃至 7 いずれか一項に記載の共役系高分子。

[要旨 1 1]

要旨 4 乃至 10 いずれか一項に記載の共役系高分子を含んで成る製膜用組成物。

[要旨 12]

要旨 1 1 に記載の製膜用組成物を用いて作成することを特徴とする有機薄膜。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} で表される炭素数1から50のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基、ヘントリアコンチル基、ドドリアコンチル基、トリトリアコンチル基、テトラトリアコンチル基、ペンタトリアコンチル基、ヘキサトリアコンチル基、テトラコンチル基、ヘンテトラコンチル基、ドテトラコンチル基、トリテトラコンチル基、テトラテトラコンチル基、ペンタコンチル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルヘキサデシル基、3-デシルペンタデシル基、3-ドデシルヘプタデシル基、3-テトラデシルノナコシル基、4-デシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基、4-テトラデシルイコシル基、等の分岐アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基を例示することができる。該アルキル基は炭素数1から30のアルコキシ基で置換されていてもよく、メトキシメチル基、(2-メトキシエトキシ)メチル基、[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]メチル基、{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}メチル基、(2-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}エトキシ)メチル基、[2-(2-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}エトキシ)エトキシ]メチル基、{2-[2-(2-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]エトキシ}エトキシ)エトキシ]エトキシ}メチル基、3-(2-メトキシエトキシ)-2-[(2-メトキシエトキシ)メチル]プロピル基、3-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-2-{[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]メチル}プロピル基、3-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}-2-({2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}メチル)プロピル基、3-(2-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}エトキシ)-2-[(2-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}エトキシ)メチル]プロピル基、3-[2-(2-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}エトキシ)エトキシ]-2-{ [2-(2-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]エトキシ}エトキシ)エトキシ]メチル}プロピル基、3-{2-[2-(2-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]エトキシ}エトキシ)エトキシ]メチル}

50

エトキシ} エトキシ) エトキシ] エトキシ} - 2 - ({ 2 - [2 - (2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ) エトキシ] エトキシ} メチル) プロピル基、 3 - (2 - メトキシエトキシ) - 2 - (2 - メトキシエトキシ) プロピル基、 3 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] - 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] プロピル基、 3 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} - 2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} プロピル基、 3 - (2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ) - 2 - (2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ) プロピル基、 3 - [2 - (2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ) エトキシ] - 2 - [2 - (2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ) エトキシ] エトキシ] プロピル基、 3 - { 2 - [2 - (2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ) エトキシ] エトキシ} - 2 - { 2 - [2 - (2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ) エトキシ} エトキシ] エトキシ} エトキシ} プロピル基等のアルコキシ基置換アルキル基等を例示することができる。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 及び R^8 で表される炭素数 1 から 50 のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状又は環状のいずれでもよく、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、ヘプタデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、ノナデシルオキシ基、イコシルオキシ基、ヘンイコシルオキシ基、ドコシルオキシ基、トリコシルオキシ基、テトラコシルオキシ基、ペンタコシルオキシ基、ヘキサコシルオキシ基、ヘプタコシルオキシ基、オクタコシルオキシ基、ノナコシルオキシ基、トリアコンチルオキシ基、ヘントリアコンチルオキシ基、ドドリリアコンチルオキシ基、トリトリアコンチルオキシ基、テトラトリアコンチルオキシ基、ペンタトリアコンチルオキシ基、ヘキサトリアコンチルオキシ基、テトラコンチルオキシ基、ヘンテトラコンチルオキシ基、ドテトラコンチルオキシ基、トリテトラコンチルオキシ基、テトラテトラコンチルオキシ基、ペンタコンチルオキシ基等の直鎖アルコキシ基、イソプロポキシ基、1 - (2 - メチルプロピル) オキシ基、2 - ブチルオキシ基、tert - ブトキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基、3, 7 - ジメチルオクチルオキシ基、2 - デシルテトラデシルオキシ基、2 - ドデシルテトラデシルオキシ基、2 - ドデシルヘキサデシルオキシ基、2 - テトラデシルヘキサデシルオキシ基等の分岐アルコキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の環状アルコキシ基を例示することができる。該アルコキシ基は炭素数 1 から 30 のアルコキシ基で置換されていてもよく、2 - メトキシエトキシ基、2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ基、2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ基、2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ基、2 - (2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ) エトキシ基、2 - [2 - (2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ) エトキシ] エトキシ基、2 - { 2 - [2 - (2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ) エトキシ} エトキシ) エトキシ] エトキシ基、3 - (2 - メトキシエトキシ) - 2 - [(2 - メトキシエトキシ) メチル] プロポキシ基、3 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] - 2 - { [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] メチル} プロポキシ基、3 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} - 2 - ({ 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} メチル) プロポキシ基、3 - (2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ) - 2 - [(2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ) メチル] プロポキシ基、3 - [2 - (2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ) エトキシ] - 2 - { [2 - (2 - { 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ) エトキシ] エトキシ} エトキシ} エトキシ] エトキシ} エトキシ} プロポキシ基、3 - ({ 2 - [2 - (2 - { 2 - [2 - (

10

20

30

40

50

2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}エトキシ)エトキシ]エトキシ}-2-(
 {2-[2-(2-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}エトキシ)
 シ)エトキシ]エトキシ}メチル)プロポキシ基、3-(2-メトキシエトキシ)-2-
 (2-メトキシエトキシ)プロポキシ基、3-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ
]-2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]プロポキシ基、3-{2-[2-(
 2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}-2-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)
 シ)エトキシ]エトキシ}エトキシ}プロポキシ基、3-(2-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)
 シ)エトキシ]エトキシ}エトキシ)-2-(2-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)
)エトキシ]エトキシ}エトキシ)プロポキシ基、3-[2-(2-{2-[2-(2-
 メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}エトキシ)エトキシ]-2-[2-(2-{2-
 [2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}エトキシ)エトキシ]プロポキシ
 基、3-{2-[2-(2-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}エトキシ)
 シ)エトキシ]エトキシ}エトキシ}-2-{2-[2-(2-{2-[2-(2-メト
 キシエトキシ)エトキシ]エトキシ}エトキシ)エトキシ]エトキシ}プロポキシ基等の
 アルコキシ基置換アルコキシ基等を例示することができる。

【0042】

R¹、R²、R³及びR⁴で表される炭素数1から50のアシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ドデカノイル基、2-エチルヘキサノイル基、3-エチルヘプタノイル基、3-エチルデカノイル基等の直鎖又は分岐アシル基等が挙げられる。本発明のモノマーと本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で、炭素数3から14のアシル基が好ましく、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基又はオクタノイル基であることがより好ましい。

【0043】

R¹、R²、R³及びR⁴で表される炭素数4から30のアリール基としては、例えば、フェニル基、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジル基、2-ビフェニリル基、2-ターフェニリル基、2-ビチエニル基、p-トリル基、p-ヘキシルフェニル基、p-オクチルフェニル基、p-(2-エチルヘキシル)フェニル基、5-フルオロ-2-フリル基、5-メチル-2-フリル基、5-エチル-2-フリル基、5-プロピル-2-フリル基、5-ブチル-2-フリル基、5-ペンチル-2-フリル基、5-ヘキシル-2-フリル基、5-オクチル-2-フリル基、5-(2-エチルヘキシル)-2-フリル基、5-フルオロ-2-チエニル基、5-メチル-2-チエニル基、5-エチル-2-チエニル基、5-プロピル-2-チエニル基、5-ブチル-2-チエニル基、5-ペンチル-2-チエニル基、5-ヘキシル-2-チエニル基、5-オクチル-2-チエニル基、5-(2-エチルヘキシル)-2-チエニル基、5'- (2-エチルヘキシル)-2-ビフェニリル基、5'、5'、5'-ビス(2-エチルヘキシル)-2-ターフェニリル基、5'- (2-エチルヘキシル)-2-チエニル基等を挙げるができる。

【0044】

R¹、R²、R³及びR⁴で表される炭素数2から50のアルケニル基としては、例えば、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、2-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、4-ヘプテニル基、5-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、1-オクテニル基、2-オクテニル基、3-オクテニル基、4-オクテニル基、5-オクテニル基、6-オクテニル基、7-オクテニル基、1-ノネル基、2-ノネル基、3-ノネル基、4-ノネル基、5-ノネル基、6-ノネル基、7-ノネル基、8-ノネル基、1-デセニル基、2-デセニル基、3-デセニル基、4-デセニル基、5-デセニル基、6-デセニル基、7-デセニル基、8-デセニル基、9-デセニル基、1-ウンデセニル基、2-ウンデセニル基、3-ウンデ

セニル基、4-ウンデセニル基、5-ウンデセニル基、6-ウンデセニル基、7-ウンデ
 セニル基、8-ウンデセニル基、9-ウンデセニル基、10-ウンデセニル基、1-ドデ
 セニル基、2-ドデセニル基、3-ドデセニル基、4-ドデセニル基、5-ドデセニル基
 、6-ドデセニル基、7-ドデセニル基、8-ドデセニル基、9-ドデセニル基、10-
 ドデセニル基、11-ドデセニル基、1-トリデセニル基、2-トリデセニル基、3-トリ
 デセニル基、4-トリデセニル基、5-トリデセニル基、6-トリデセニル基、7-トリ
 デセニル基、8-トリデセニル基、9-トリデセニル基、10-トリデセニル基、11-
 1-トリデセニル基、12-トリデセニル基、1-テトラデセニル基、2-テトラデセニル
 基、3-テトラデセニル基、4-テトラデセニル基、5-テトラデセニル基、6-テトラ
 デセニル基、7-テトラデセニル基、8-テトラデセニル基、9-テトラデセニル基、1
 0-テトラデセニル基、11-テトラデセニル基、12-テトラデセニル基、13-テト
 ラデセニル基、1-ペンタデセニル基、2-ペンタデセニル基、3-ペンタデセニル基、
 4-ペンタデセニル基、5-ペンタデセニル基、6-ペンタデセニル基、7-ペンタデセ
 ニル基、8-ペンタデセニル基、9-ペンタデセニル基、10-ペンタデセニル基、11-
 1-ペンタデセニル基、12-ペンタデセニル基、13-ペンタデセニル基、14-ペンタ
 デセニル基、1-ヘキサデセニル基、2-ヘキサデセニル基、3-ヘキサデセニル基、4-
 1-ヘキサデセニル基、5-ヘキサデセニル基、6-ヘキサデセニル基、7-ヘキサデセ
 ニル基、8-ヘキサデセニル基、9-ヘキサデセニル基、10-ヘキサデセニル基、11-
 1-ヘキサデセニル基、12-ヘキサデセニル基、13-ヘキサデセニル基、14-ヘキサデ
 セニル基、15-ヘキサデセニル基、1-ヘプタデセニル基、2-ヘプタデセニル基、3
 1-ヘプタデセニル基、4-ヘプタデセニル基、5-ヘプタデセニル基、6-ヘプタデセ
 ニル基、7-ヘプタデセニル基、8-ヘプタデセニル基、9-ヘプタデセニル基、10-ヘ
 プタデセニル基、11-ヘプタデセニル基、12-ヘプタデセニル基、13-ヘプタデセ
 ニル基、14-ヘプタデセニル基、15-ヘプタデセニル基、16-ヘプタデセニル基、
 1-オクタデセニル基、2-オクタデセニル基、3-オクタデセニル基、4-オクタデセ
 ニル基、5-オクタデセニル基、6-オクタデセニル基、7-オクタデセニル基、8-オ
 クタデセニル基、9-オクタデセニル基、10-オクタデセニル基、11-オクタデセニ
 ル基、12-オクタデセニル基、13-オクタデセニル基、14-オクタデセニル基、1
 5-オクタデセニル基、16-オクタデセニル基、17-オクタデセニル基、1-ノナデ
 セニル基、2-ノナデセニル基、3-ノナデセニル基、4-ノナデセニル基、5-ノナデ
 セニル基、6-ノナデセニル基、7-ノナデセニル基、8-ノナデセニル基、9-ノナデ
 セニル基、10-ノナデセニル基、11-ノナデセニル基、12-ノナデセニル基、13
 1-ノナデセニル基、14-ノナデセニル基、15-ノナデセニル基、16-ノナデセニル
 基、17-ノナデセニル基、18-ノナデセニル基、1-エイコセニル基、2-エイコセ
 ニル基、3-エイコセニル基、4-エイコセニル基、5-エイコセニル基、6-エイコセ
 ニル基、7-エイコセニル基、8-エイコセニル基、9-エイコセニル基、10-エイコ
 セニル基、11-エイコセニル基、12-エイコセニル基、13-エイコセニル基、14
 1-エイコセニル基、15-エイコセニル基、16-エイコセニル基、17-エイコセニル
 基、18-エイコセニル基、19-エイコセニル基、1-ヘンイコセニル基、2-ヘン
 イコセニル基、3-ヘンイコセニル基、4-ヘンイコセニル基、5-ヘンイコセニル基、
 6-ヘンイコセニル基、7-ヘンイコセニル基、8-ヘンイコセニル基、9-ヘンイコセ
 ニル基、10-ヘンイコセニル基、11-ヘンイコセニル基、12-ヘンイコセニル基、
 13-ヘンイコセニル基、14-ヘンイコセニル基、15-ヘンイコセニル基、16-ヘ
 ンイコセニル基、17-ヘンイコセニル基、18-ヘンイコセニル基、19-ヘンイコセ
 ニル基、20-ヘンイコセニル基、1-ドコセニル基、2-ドコセニル基、3-ドコセニ
 ル基、4-ドコセニル基、5-ドコセニル基、6-ドコセニル基、7-ドコセニル基、8
 1-ドコセニル基、9-ドコセニル基、10-ドコセニル基、11-ドコセニル基、12-
 ドコセニル基、13-ドコセニル基、14-ドコセニル基、15-ドコセニル基、16-
 ドコセニル基、17-ドコセニル基、18-ドコセニル基、19-ドコセニル基、20-
 ドコセニル基、21-ドコセニル基、1-トリコセニル基、2-トリコセニル基、3-トリ

10

20

30

40

50

50

50

50

50

基、15-ペンタコテニル基、16-ペンタコテニル基、17-ペンタコテニル基、18-ペンタコテニル基、19-ペンタコテニル基、20-ペンタコテニル基、21-ペンタコテニル基、22-ペンタコテニル基、23-ペンタコテニル基、24-ペンタコテニル基、25-ペンタコテニル基、26-ペンタコテニル基、27-ペンタコテニル基、28-ペンタコテニル基、29-ペンタコテニル基、30-ペンタコテニル基、31-ペンタコテニル基、32-ペンタコテニル基、33-ペンタコテニル基、34-ペンタコテニル基、35-ペンタコテニル基、36-ペンタコテニル基、37-ペンタコテニル基、38-ペンタコテニル基、39-ペンタコテニル基、40-ペンタコテニル基、41-ペンタコテニル基、42-ペンタコテニル基、43-ペンタコテニル基、44-ペンタコテニル基、45-ペンタコテニル基、46-ペンタコテニル基、47-ペンタコテニル基、48-ペンタコテニル基、49-ペンタコテニル基、50-ペンタコテニル基等の直鎖アルキル基、2-エチル-1-ヘキセニル基、2-エチル-2-ヘキセニル基、2-エチル-3-ヘキセニル基、2-エチル-4-ヘキセニル基、2-エチル-5-ヘキセニル基、3,7-ジメチル-1-オクテニル基、3,7-ジメチル-2-オクテニル基、3,7-ジメチル-3-オクテニル基、3,7-ジメチル-4-オクテニル基、3,7-ジメチル-5-オクテニル基、3,7-ジメチル-6-オクテニル基、3,7-ジメチル-7-オクテニル基、2-ヘキシル-1-デセニル基、2-ヘキシル-2-デセニル基、2-ヘキシル-3-デセニル基、2-ヘキシル-4-デセニル基、2-ヘキシル-5-デセニル基、2-ヘキシル-6-デセニル基、2-ヘキシル-7-デセニル基、2-ヘキシル-8-デセニル基、2-ヘキシル-9-デセニル基、2-デシル-1-テトラデセニル基、2-デシル-2-テトラデセニル基、2-デシル-3-テトラデセニル基、2-デシル-4-テトラデセニル基、2-デシル-5-テトラデセニル基、2-デシル-6-テトラデセニル基、2-デシル-7-テトラデセニル基、2-デシル-8-テトラデセニル基、2-デシル-9-テトラデセニル基、2-デシル-10-テトラデセニル基、2-デシル-11-テトラデセニル基、2-デシル-12-テトラデセニル基、2-デシル-13-テトラデセニル基、2-ドデシル-1-テトラデセニル基、2-ドデシル-2-テトラデセニル基、2-ドデシル-3-テトラデセニル基、2-ドデシル-4-テトラデセニル基、2-ドデシル-5-テトラデセニル基、2-ドデシル-6-テトラデセニル基、2-ドデシル-7-テトラデセニル基、2-ドデシル-8-テトラデセニル基、2-ドデシル-9-テトラデセニル基、2-ドデシル-10-テトラデセニル基、2-ドデシル-11-テトラデセニル基、2-ドデシル-12-テトラデセニル基、2-ドデシル-13-テトラデセニル基、2-ドデシル-1-ヘキサデセニル基、2-ドデシル-2-ヘキサデセニル基、2-ドデシル-3-ヘキサデセニル基、2-ドデシル-4-ヘキサデセニル基、2-ドデシル-5-ヘキサデセニル基、2-ドデシル-6-ヘキサデセニル基、2-ドデシル-7-ヘキサデセニル基、2-ドデシル-8-ヘキサデセニル基、2-ドデシル-9-ヘキサデセニル基、2-ドデシル-10-ヘキサデセニル基、2-ドデシル-11-ヘキサデセニル基、2-ドデシル-12-ヘキサデセニル基、2-ドデシル-13-ヘキサデセニル基、2-ドデシル-14-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-1-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-2-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-3-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-4-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-5-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-6-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-7-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-8-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-9-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-10-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-11-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-12-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-13-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-14-ヘキサデセニル基、2-テトラデシル-15-ヘキサデセニル基等を挙げることができる。

【0045】

R¹、R²、R³及びR⁴で表される炭素数2から50のアルキニル基としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペン

チニル基、1-ヘキシニル基、2-ヘキシニル基、3-ヘキシニル基、4-ヘキシニル基、
 5-ヘキシニル基、1-ヘプチニル基、2-ヘプチニル基、3-ヘプチニル基、4-ヘ
 プチニル基、5-ヘプチニル基、6-ヘプチニル基、1-オクチニル基、2-オクチニル
 基、3-オクチニル基、4-オクチニル基、5-オクチニル基、6-オクチニル基、7-
 オクチニル基、1-ノニニル基、2-ノニニル基、3-ノニニル基、4-ノニニル基、5-
 ノニニル基、6-ノニニル基、7-ノニニル基、8-ノニニル基、1-デシニル基、2-
 デシニル基、3-デシニル基、4-デシニル基、5-デシニル基、6-デシニル基、7-
 デシニル基、8-デシニル基、9-デシニル基、1-ウンデシニル基、2-ウンデシニル
 基、3-ウンデシニル基、4-ウンデシニル基、5-ウンデシニル基、6-ウンデシニル
 基、7-ウンデシニル基、8-ウンデシニル基、9-ウンデシニル基、10-ウンデシニ
 ル基、1-ドデシニル基、2-ドデシニル基、3-ドデシニル基、4-ドデシニル基、5-
 ドデシニル基、6-ドデシニル基、7-ドデシニル基、8-ドデシニル基、9-ドデシ
 ニル基、10-ドデシニル基、11-ドデシニル基、1-トリデシニル基、2-トリデシ
 ニル基、3-トリデシニル基、4-トリデシニル基、5-トリデシニル基、6-トリデ
 シニル基、7-トリデシニル基、8-トリデシニル基、9-トリデシニル基、10-トリ
 デシニル基、11-トリデシニル基、12-トリデシニル基、1-テトラデシニル基、2-
 テトラデシニル基、3-テトラデシニル基、4-テトラデシニル基、5-テトラデシニ
 ル基、6-テトラデシニル基、7-テトラデシニル基、8-テトラデシニル基、9-テト
 ラデシニル基、10-テトラデシニル基、11-テトラデシニル基、12-テトラデシニ
 ル基、13-テトラデシニル基、1-ペンタデシニル基、2-ペンタデシニル基、3-ペ
 ンタデシニル基、4-ペンタデシニル基、5-ペンタデシニル基、6-ペンタデシニル
 基、7-ペンタデシニル基、8-ペンタデシニル基、9-ペンタデシニル基、10-ペンタ
 デシニル基、11-ペンタデシニル基、12-ペンタデシニル基、13-ペンタデシニル
 基、14-ペンタデシニル基、1-ヘキサデシニル基、2-ヘキサデシニル基、3-ヘキ
 サデシニル基、4-ヘキサデシニル基、5-ヘキサデシニル基、6-ヘキサデシニル
 基、7-ヘキサデシニル基、8-ヘキサデシニル基、9-ヘキサデシニル基、10-ヘキサ
 デシニル基、11-ヘキサデシニル基、12-ヘキサデシニル基、13-ヘキサデシニル
 基、14-ヘキサデシニル基、15-ヘキサデシニル基、1-ヘプタデシニル基、2-ヘプ
 タデシニル基、3-ヘプタデシニル基、4-ヘプタデシニル基、5-ヘプタデシニル
 基、6-ヘプタデシニル基、7-ヘプタデシニル基、8-ヘプタデシニル基、9-ヘプ
 タデシニル基、10-ヘプタデシニル基、11-ヘプタデシニル基、12-ヘプタデシニ
 ル基、13-ヘプタデシニル基、14-ヘプタデシニル基、15-ヘプタデシニル基、16-ヘ
 プタデシニル基、1-オクタデシニル基、2-オクタデシニル基、3-オクタデシニル
 基、4-オクタデシニル基、5-オクタデシニル基、6-オクタデシニル基、7-オクタ
 デシニル基、8-オクタデシニル基、9-オクタデシニル基、10-オクタデシニル基、
 11-オクタデシニル基、12-オクタデシニル基、13-オクタデシニル基、14-オク
 タデシニル基、15-オクタデシニル基、16-オクタデシニル基、17-オクタデシニ
 ル基、1-ノナデシニル基、2-ノナデシニル基、3-ノナデシニル基、4-ノナデシニ
 ル基、5-ノナデシニル基、6-ノナデシニル基、7-ノナデシニル基、8-ノナデシニ
 ル基、9-ノナデシニル基、10-ノナデシニル基、11-ノナデシニル基、12-ノナ
 デシニル基、13-ノナデシニル基、14-ノナデシニル基、15-ノナデシニル基、16-
 ノナデシニル基、17-ノナデシニル基、18-ノナデシニル基、1-エイコシニル
 基、2-エイコシニル基、3-エイコシニル基、4-エイコシニル基、5-エイコシニル
 基、6-エイコシニル基、7-エイコシニル基、8-エイコシニル基、9-エイコシニル
 基、10-エイコシニル基、11-エイコシニル基、12-エイコシニル基、13-エイ
 コシニル基、14-エイコシニル基、15-エイコシニル基、16-エイコシニル基、17-
 エイコシニル基、18-エイコシニル基、19-エイコシニル基、1-ヘンイコシニル
 基、2-ヘンイコシニル基、3-ヘンイコシニル基、4-ヘンイコシニル基、5-ヘ
 ンイコシニル基、6-ヘンイコシニル基、7-ヘンイコシニル基、8-ヘンイコシニル
 基、9-ヘンイコシニル基、10-ヘンイコシニル基、11-ヘンイコシニル基、12-ヘ

10

20

30

40

50

ニイコシニル基、13-ヘンイコシニル基、14-ヘンイコシニル基、15-ヘンイコシ
 ニル基、16-ヘンイコシニル基、17-ヘンイコシニル基、18-ヘンイコシニル基、
 19-ヘンイコシニル基、20-ヘンイコシニル基、1-ードコシニル基、2-ードコシニル
 基、3-ードコシニル基、4-ードコシニル基、5-ードコシニル基、6-ードコシニル基、7-
 ードコシニル基、8-ードコシニル基、9-ードコシニル基、10-ードコシニル基、11-ードコ
 シニル基、12-ードコシニル基、13-ードコシニル基、14-ードコシニル基、15-ードコ
 シニル基、16-ードコシニル基、17-ードコシニル基、18-ードコシニル基、19-ードコ
 シニル基、20-ードコシニル基、21-ードコシニル基、1-トリコシニル基、2-トリコ
 シニル基、3-トリコシニル基、4-トリコシニル基、5-トリコシニル基、6-トリコ
 シニル基、7-トリコシニル基、8-トリコシニル基、9-トリコシニル基、10-トリ
 コシニル基、11-トリコシニル基、12-トリコシニル基、13-トリコシニル基、1
 4-トリコシニル基、15-トリコシニル基、16-トリコシニル基、17-トリコシニ
 ル基、18-トリコシニル基、19-トリコシニル基、20-トリコシニル基、21-トリ
 コシニル基、22-トリコシニル基、1-テトラコシニル基、2-テトラコシニル基、
 3-テトラコシニル基、4-テトラコシニル基、5-テトラコシニル基、6-テトラコシ
 ニル基、7-テトラコシニル基、8-テトラコシニル基、9-テトラコシニル基、10-
 テトラコシニル基、11-テトラコシニル基、12-テトラコシニル基、13-テトラコ
 シニル基、14-テトラコシニル基、15-テトラコシニル基、16-テトラコシニル基
 、17-テトラコシニル基、18-テトラコシニル基、19-テトラコシニル基、20-
 テトラコシニル基、21-テトラコシニル基、22-テトラコシニル基、23-テトラコ
 シニル基、1-ペンタコシニル基、2-ペンタコシニル基、3-ペンタコシニル基、4-
 ペンタコシニル基、5-ペンタコシニル基、6-ペンタコシニル基、7-ペンタコシニル
 基、8-ペンタコシニル基、9-ペンタコシニル基、10-ペンタコシニル基、11-ペ
 ンタコシニル基、12-ペンタコシニル基、13-ペンタコシニル基、14-ペンタコシ
 ニル基、15-ペンタコシニル基、16-ペンタコシニル基、17-ペンタコシニル基、
 18-ペンタコシニル基、19-ペンタコシニル基、20-ペンタコシニル基、21-ペ
 ンタコシニル基、22-ペンタコシニル基、23-ペンタコシニル基、24-ペンタコシ
 ニル基、1-ヘキサコシニル基、2-ヘキサコシニル基、3-ヘキサコシニル基、4-ヘ
 キサコシニル基、5-ヘキサコシニル基、6-ヘキサコシニル基、7-ヘキサコシニル基
 、8-ヘキサコシニル基、9-ヘキサコシニル基、10-ヘキサコシニル基、11-ヘキ
 サコシニル基、12-ヘキサコシニル基、13-ヘキサコシニル基、14-ヘキサコシニ
 ル基、15-ヘキサコシニル基、16-ヘキサコシニル基、17-ヘキサコシニル基、1
 8-ヘキサコシニル基、19-ヘキサコシニル基、20-ヘキサコシニル基、21-ヘキ
 サコシニル基、22-ヘキサコシニル基、23-ヘキサコシニル基、24-ヘキサコシニ
 ル基、25-ヘキサコシニル基、1-ヘプタコシニル基、2-ヘプタコシニル基、3-ヘ
 プタコシニル基、4-ヘプタコシニル基、5-ヘプタコシニル基、6-ヘプタコシニル基
 、7-ヘプタコシニル基、8-ヘプタコシニル基、9-ヘプタコシニル基、10-ヘプタ
 コシニル基、11-ヘプタコシニル基、12-ヘプタコシニル基、13-ヘプタコシニル
 基、14-ヘプタコシニル基、15-ヘプタコシニル基、16-ヘプタコシニル基、17-
 ヘプタコシニル基、18-ヘプタコシニル基、19-ヘプタコシニル基、20-ヘプタ
 コシニル基、21-ヘプタコシニル基、22-ヘプタコシニル基、23-ヘプタコシニル
 基、24-ヘプタコシニル基、25-ヘプタコシニル基、26-ヘプタコシニル基、1-
 オクタコシニル基、2-オクタコシニル基、3-オクタコシニル基、4-オクタコシニル
 基、5-オクタコシニル基、6-オクタコシニル基、7-オクタコシニル基、8-オクタ
 コシニル基、9-オクタコシニル基、10-オクタコシニル基、11-オクタコシニル基
 、12-オクタコシニル基、13-オクタコシニル基、14-オクタコシニル基、15-
 オクタコシニル基、16-オクタコシニル基、17-オクタコシニル基、18-オクタコ
 シニル基、19-オクタコシニル基、20-オクタコシニル基、21-オクタコシニル基
 、22-オクタコシニル基、23-オクタコシニル基、24-オクタコシニル基、25-
 オクタコシニル基、26-オクタコシニル基、27-オクタコシニル基、1-ノナコシニ

10

20

30

40

50

50

50

ラコチニル基、2-ヘンテトラコチニル基、3-ヘンテトラコチニル基、4-ヘンテトラ
 コチニル基、5-ヘンテトラコチニル基、6-ヘンテトラコチニル基、7-ヘンテトラコ
 チニル基、8-ヘンテトラコチニル基、9-ヘンテトラコチニル基、10-ヘンテトラコ
 チニル基、11-ヘンテトラコチニル基、12-ヘンテトラコチニル基、13-ヘンテト
 ラコチニル基、14-ヘンテトラコチニル基、15-ヘンテトラコチニル基、16-ヘン
 テトラコチニル基、17-ヘンテトラコチニル基、18-ヘンテトラコチニル基、19-
 ヘンテトラコチニル基、20-ヘンテトラコチニル基、21-ヘンテトラコチニル基、2
 2-ヘンテトラコチニル基、23-ヘンテトラコチニル基、24-ヘンテトラコチニル基
 、25-ヘンテトラコチニル基、26-ヘンテトラコチニル基、27-ヘンテトラコチニ
 ル基、28-ヘンテトラコチニル基、29-ヘンテトラコチニル基、30-ヘンテトラコ
 チニル基、31-ヘンテトラコチニル基、32-ヘンテトラコチニル基、33-ヘンテト
 ラコチニル基、34-ヘンテトラコチニル基、35-ヘンテトラコチニル基、36-ヘン
 テトラコチニル基、37-ヘンテトラコチニル基、1-ドテトラコチニル基、2-ドテト
 ラコチニル基、3-ドテトラコチニル基、4-ドテトラコチニル基、5-ドテトラコチニ
 ル基、6-ドテトラコチニル基、7-ドテトラコチニル基、8-ドテトラコチニル基、9
 -ドテトラコチニル基、10-ドテトラコチニル基、11-ドテトラコチニル基、12-ド
 テトラコチニル基、13-ドテトラコチニル基、14-ドテトラコチニル基、15-ドテ
 テトラコチニル基、16-ドテトラコチニル基、17-ドテトラコチニル基、18-ドテ
 テトラコチニル基、19-ドテトラコチニル基、20-ドテトラコチニル基、21-ドテト
 ラコチニル基、22-ドテトラコチニル基、23-ドテトラコチニル基、24-ドテトラ
 コチニル基、25-ドテトラコチニル基、26-ドテトラコチニル基、27-ドテトラコ
 チニル基、28-ドテトラコチニル基、29-ドテトラコチニル基、30-ドテトラコチ
 ニル基、31-ドテトラコチニル基、32-ドテトラコチニル基、33-ドテトラコチニ
 ル基、34-ドテトラコチニル基、35-ドテトラコチニル基、36-ドテトラコチニル
 基、37-ドテトラコチニル基、38-ドテトラコチニル基、1-トリテトラコチニル基
 、2-トリテトラコチニル基、3-トリテトラコチニル基、4-トリテトラコチニル基、
 5-トリテトラコチニル基、6-トリテトラコチニル基、7-トリテトラコチニル基、8
 -トリテトラコチニル基、9-トリテトラコチニル基、10-トリテトラコチニル基、1
 1-トリテトラコチニル基、12-トリテトラコチニル基、13-トリテトラコチニル基
 、14-トリテトラコチニル基、15-トリテトラコチニル基、16-トリテトラコチニ
 ル基、17-トリテトラコチニル基、18-トリテトラコチニル基、19-トリテトラコ
 チニル基、20-トリテトラコチニル基、21-トリテトラコチニル基、22-トリテト
 ラコチニル基、23-トリテトラコチニル基、24-トリテトラコチニル基、25-トリ
 テトラコチニル基、26-トリテトラコチニル基、27-トリテトラコチニル基、28-
 トリテトラコチニル基、29-トリテトラコチニル基、30-トリテトラコチニル基、31
 -トリテトラコチニル基、32-トリテトラコチニル基、33-トリテトラコチニル基、
 34-トリテトラコチニル基、35-トリテトラコチニル基、36-トリテトラコチニル
 基、37-トリテトラコチニル基、38-トリテトラコチニル基、39-トリテトラコチ
 ニル基、1-テトラテトラコチニル基、2-テトラテトラコチニル基、3-テトラテトラ
 コチニル基、4-テトラテトラコチニル基、5-テトラテトラコチニル基、6-テトラテ
 トラコチニル基、7-テトラテトラコチニル基、8-テトラテトラコチニル基、9-テト
 ラテトラコチニル基、10-テトラテトラコチニル基、11-テトラテトラコチニル基、
 12-テトラテトラコチニル基、13-テトラテトラコチニル基、14-テトラテトラコ
 チニル基、15-テトラテトラコチニル基、16-テトラテトラコチニル基、17-テト
 ラテトラコチニル基、18-テトラテトラコチニル基、19-テトラテトラコチニル基、
 20-テトラテトラコチニル基、21-テトラテトラコチニル基、22-テトラテトラコ
 チニル基、23-テトラテトラコチニル基、24-テトラテトラコチニル基、25-テト
 ラテトラコチニル基、26-テトラテトラコチニル基、27-テトラテトラコチニル基、
 28-テトラテトラコチニル基、29-テトラテトラコチニル基、30-テトラテトラコ
 チニル基、31-テトラテトラコチニル基、32-テトラテトラコチニル基、33-テト

10

20

30

40

50

ラテトラコチニル基、34-テトラテトラコチニル基、35-テトラテトラコチニル基、
 36-テトラテトラコチニル基、37-テトラテトラコチニル基、38-テトラテトラコ
 チニル基、39-テトラテトラコチニル基、40-テトラテトラコチニル基、1-ペン
 タコチニル基、2-ペンタコチニル基、3-ペンタコチニル基、4-ペンタコチニル基、
 5-ペンタコチニル基、6-ペンタコチニル基、7-ペンタコチニル基、8-ペンタコチ
 ニル基、9-ペンタコチニル基、10-ペンタコチニル基、11-ペンタコチニル基、1
 2-ペンタコチニル基、13-ペンタコチニル基、14-ペンタコチニル基、15-ペン
 タコチニル基、16-ペンタコチニル基、17-ペンタコチニル基、18-ペンタコチニ
 ル基、19-ペンタコチニル基、20-ペンタコチニル基、21-ペンタコチニル基、2
 2-ペンタコチニル基、23-ペンタコチニル基、24-ペンタコチニル基、25-ペン
 タコチニル基、26-ペンタコチニル基、27-ペンタコチニル基、28-ペンタコチニ
 ル基、29-ペンタコチニル基、30-ペンタコチニル基、31-ペンタコチニル基、3
 2-ペンタコチニル基、33-ペンタコチニル基、34-ペンタコチニル基、35-ペン
 タコチニル基、36-ペンタコチニル基、37-ペンタコチニル基、38-ペンタコチニ
 ル基、39-ペンタコチニル基、40-ペンタコチニル基、41-ペンタコチニル基、4
 2-ペンタコチニル基、43-ペンタコチニル基、44-ペンタコチニル基、45-ペン
 タコチニル基、46-ペンタコチニル基、47-ペンタコチニル基、48-ペンタコチニ
 ル基、49-ペンタコチニル基、50-ペンタコチニル基等の直鎖アルキル基、2-エチ
 ル-1-ヘキシニル基、2-エチル-2-ヘキシニル基、2-エチル-3-ヘキシニル基
 、2-エチル-4-ヘキシニル基、2-エチル-5-ヘキシニル基、3,7-ジメチル-
 1-オクテニル基、3,7-ジメチル-2-オクテニル基、3,7-ジメチル-3-オク
 テニル基、3,7-ジメチル-4-オクテニル基、3,7-ジメチル-5-オクテニル基
 、3,7-ジメチル-6-オクテニル基、3,7-ジメチル-7-オクテニル基、2-ヘ
 キシル-1-デシニル基、2-ヘキシル-2-デシニル基、2-ヘキシル-3-デシニル
 基、2-ヘキシル-4-デシニル基、2-ヘキシル-5-デシニル基、2-ヘキシル-6
 -デシニル基、2-ヘキシル-7-デシニル基、2-ヘキシル-8-デシニル基、2-ヘ
 キシル-9-デシニル基、2-デシル-1-テトラデシニル基、2-デシル-2-テトラ
 デシニル基、2-デシル-3-テトラデシニル基、2-デシル-4-テトラデシニル基、
 2-デシル-5-テトラデシニル基、2-デシル-6-テトラデシニル基、2-デシル-
 7-テトラデシニル基、2-デシル-8-テトラデシニル基、2-デシル-9-テトラデ
 シニル基、2-デシル-10-テトラデシニル基、2-デシル-11-テトラデシニル基
 、2-デシル-12-テトラデシニル基、2-デシル-13-テトラデシニル基、2-ド
 デシル-1-テトラデシニル基、2-ドデシル-2-テトラデシニル基、2-ドデシル-
 3-テトラデシニル基、2-ドデシル-4-テトラデシニル基、2-ドデシル-5-テト
 ラデシニル基、2-ドデシル-6-テトラデシニル基、2-ドデシル-7-テトラデシニ
 ル基、2-ドデシル-8-テトラデシニル基、2-ドデシル-9-テトラデシニル基、2
 -ドデシル-10-テトラデシニル基、2-ドデシル-11-テトラデシニル基、2-ド
 デシル-12-テトラデシニル基、2-ドデシル-13-テトラデシニル基、2-ドデシ
 ル-1-ヘキサデシニル基、2-ドデシル-2-ヘキサデシニル基、2-ドデシル-3-
 ヘキサデシニル基、2-ドデシル-4-ヘキサデシニル基、2-ドデシル-5-ヘキサデ
 シニル基、2-ドデシル-6-ヘキサデシニル基、2-ドデシル-7-ヘキサデシニル基
 、2-ドデシル-8-ヘキサデシニル基、2-ドデシル-9-ヘキサデシニル基、2-ド
 デシル-10-ヘキサデシニル基、2-ドデシル-11-ヘキサデシニル基、2-ドデシ
 ル-12-ヘキサデシニル基、2-ドデシル-13-ヘキサデシニル基、2-ドデシル-
 14-ヘキサデシニル基、2-ドデシル-15-ヘキサデシニル基、2-テトラデシル-
 1-ヘキサデシニル基、2-テトラデシル-2-ヘキサデシニル基、2-テトラデシル-
 3-ヘキサデシニル基、2-テトラデシル-4-ヘキサデシニル基、2-テトラデシル-
 5-ヘキサデシニル基、2-テトラデシル-6-ヘキサデシニル基、2-テトラデシル-
 7-ヘキサデシニル基、2-テトラデシル-8-ヘキサデシニル基、2-テトラデシル-
 9-ヘキサデシニル基、2-テトラデシル-10-ヘキサデシニル基、2-テトラデシル

10

20

30

40

50

ー 1 1ーヘキサデシニル基、2ーテトラデシルー 1 2ーヘキサデシニル基、2ーテトラデシルー 1 3ーヘキサデシニル基、2ーテトラデシルー 1 4ーヘキサデシニル基、2ーテトラデシルー 1 5ーヘキサデシニル基等を挙げることができる。

【0046】

R⁸で表される5ー(炭素数1から20のアルキル)ー2ーチエニル基としては、例えば、5ーメチル2ーチエニル基、5ーエチルー2ーチエニル基、5ープロピルー2ーチエニル基、5ーブチルー2ーチエニル基、5ーペンチルー2ーチエニル基、5ーヘキシルー2ーチエニル基、5ーヘプチルー2ーチエニル基、5ーオクチルー2ーチエニル基、5ーノニルー2ーチエニル基、5ーデシルー2ーチエニル基、5ーウンデシルー2ーチエニル基、5ードデシルー2ーチエニル基、5ートリデシルー2ーチエニル基、5ーテトラデシルー2ーチエニル基、5ーペンタデシルー2ーチエニル基、5ーヘキサデシルー2ーチエニル基、5ーヘプタデシルー2ーチエニル基、5ーオクタデシルー2ーチエニル基、5ーノナデシルー2ーチエニル基、5ーイコシルー2ーチエニル基、5ーヘンイコシルー2ーチエニル基、5ードコシルー2ーチエニル基、5ートリコシルー2ーチエニル基、5ーテトラコシルー2ーチエニル基、5ーペンタコシルー2ーチエニル基、5ーヘキサコシルー2ーチエニル基、5ーヘプタコシルー2ーチエニル基、5ーオクタコシルー2ーチエニル基、5ーノナコシルー2ーチエニル基、5ートリアンコシルー2ーチエニル基等の直鎖アルキル基で置換された2ーチエニル基、5ー(2ーイソプロピル)ー2ーチエニル基、5ー(2ーイソブチル)ー2ーチエニル基、5ー(secーブチル)ー2ーチエニル基、5ー(tertーブチル)ー2ーチエニル基、5ー(2ーエチルヘキシル)ー2ーチエニル基、5ー(3, 7ージメチルオクチル)ー2ーチエニル基、5ー(2ーデシルテトラデシル)ー2ーチエニル基、5ー(2ードデシルテトラデシル)ー2ーチエニル基、5ー(2ーテトラデシルヘキサデシル)ー2ーチエニル基等の分岐アルキル基で置換された2ーチエニル基、5ーシクロペンチルー2ーチエニル基、5ーシクロヘキシルー2ーチエニル基等を例示することができる。

【0047】

R⁸で表される5ー(炭素数1から20のアルキル)ー2ーチエニル基としては、本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で、5ーヘキシルー2ーチエニル基、5ー(2ーエチルヘキシル)ー2ーチエニル基、5ー(3, 7ージメチルオクチル)ー2ーチエニル基が好ましく、5ーヘキシルー2ーチエニル基、5ー(2ーエチルヘキシル)ー2ーチエニル基がより好ましく、5ー(2ーエチルヘキシル)ー2ーチエニル基がさらに好ましい。

【0048】

R¹で表されるアルキル基として、本発明の一般式(1)で表されるモノマー(以下、「本発明のモノマー」という。)並びに本発明の一般式(3)と一般式(4)を含む共役系高分子(以下、「本発明の共役系高分子」という。)の溶解性が高い点で、炭素数6から50のアルキル基が好ましく、炭素数6から34のアルキル基がより好ましく、ヘキシル基、オクチル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2ーエチルヘキシル基、3, 7ージメチルオクチル基、2ーヘキシルオクチル基、2ーヘキシルデシル基、2ーオクチルドデシル基、2ーデシルテトラデシル基、2ードデシルテトラデシル基、2ードデシルヘキサデシル基、2ーテトラデシルヘキサデシル基、3ーデシルペンタデシル基、3ードデシルヘプタデシル基、3ーテトラデシルノナコシル基、4ーデシルヘキサデシル基、4ードデシルオクタデシル基、又は4ーテトラデシルイコシル基がさらに好ましく、ノナデシル基、ヘンイコシル基、2ーデシルテトラデシル基、2ーデシルテトラデシル基、2ードデシルヘキサデシル基、4ードデシルオクタデシル基がことさら好ましい。

【0049】

R¹で表されるアルコキシ基として、本発明のモノマーと本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で、炭素数6から50のアルコキシ基が好ましく、炭素数6から34のアルコキシ基がより好ましく、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2ーデシルテトラデシルオキシ基、2ードデシルテトラデシルオキシ基、2ードデシルヘキサデシルオキシ基又は2ーテトラデシルヘキサデシルオキシ基がさらに好ましく、2ーデシルテトラデシルオキ

シ基がことさら好ましい。

【0050】

R¹は、本発明の共役系高分子の溶解性並びにキャリア移動度が高い点で、水素原子又は炭素数6から50のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数6から34のアルキル基がより好ましく、水素原子、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルヘキサデシル基がさらに好ましく、水素原子がことさら好ましい。

【0051】

R²で表されるアルキル基として、本発明のモノマーと本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で炭素数6から50のアルキル基が好ましく、炭素数6から34のアルキル基がより好ましく、ヘキシル基、オクチル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルヘキサデシル基、3-デシルペンタデシル基、3-ドデシルヘプタデシル基、3-テトラデシルノナコシル基、4-デシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基、又は4-テトラデシルイコシル基がさらに好ましく、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-デシルテトラデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基がことさら好ましい。

【0052】

R²で表されるアルコキシ基として、本発明のモノマーと本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で、炭素数6から50のアルコキシ基が好ましく、炭素数6から34のアルコキシ基がより好ましく、2-デシルテトラデシルオキシ基、2-ドデシルテトラデシルオキシ基、2-ドデシルヘキサデシルオキシ基又は2-テトラデシルヘキサデシルオキシ基がさらに好ましく、2-デシルテトラデシルオキシ基がことさら好ましい。

【0053】

R²は、本発明の共役系高分子の溶解性並びにキャリア移動度が高い点で、水素原子、炭素数6から50のアルキル基又は炭素数6から50のアルコキシ基が好ましく、水素原子、炭素数6から34のアルキル基又は炭素数6から34のアルコキシ基がより好ましく、水素原子、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルヘキサデシル基、2-デシルテトラデシルオキシ基、2-ドデシルテトラデシルオキシ基、2-ドデシルヘキサデシルオキシ基又は2-テトラデシルヘキサデシルオキシ基がさらに好ましく、2-デシルテトラデシル基又は2-デシルテトラデシルオキシ基がことさらに好ましい。

【0054】

R³で表されるアルキル基として、本発明のモノマーと本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で、炭素数6から50のアルキル基を用いることが好ましく、炭素数6から34のアルキル基がより好ましく、ヘキシル基、オクチル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-エチルヘキシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、又は2-テトラデシルヘキサデシル基がさらに好ましく、ノナデシル基又は2-デシルテトラデシル基がことさら好ましい。

【0055】

R³で表されるアルコキシ基として、本発明のモノマーと本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で、炭素数6から50のアルコキシ基が好ましく、炭素数6から34のアルコキシ基がより好ましく、2-デシルテトラデシルオキシ基、2-ドデシルテトラデシルオキシ基、2-ドデシルヘキサデシルオキシ基又は2-テトラデシルヘキサデシルオキシ基がさらに好ましく、2-デシルテトラデシルオキシ基がことさら好ましい。

【0056】

R³は、本発明の共役系高分子の溶解性並びにキャリア移動度が高い点で、水素原子又は炭素数6から50のアルキル基を用いることが好ましく、水素原子又は炭素数6から3

4のアルキル基がより好ましく、水素原子、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-ドデシルヘキサデシル基又は2-テトラデシルヘキサデシル基がさらに好ましく、ノナデシル基、2-デシルテトラデシル基又は2-デシルテトラデシル基がことさら好ましい。

【0057】

R⁴で表されるアルキル基として、本発明のモノマーと本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で、炭素数6から50のアルキル基を用いることが好ましく、炭素数6から34のアルキル基がより好ましく、ヘキシル基、オクチル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルヘキサデシル基、3-デシルペンタデシル基、3-ドデシルヘプタデシル基、3-テトラデシルノナコシル基、4-デシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基、又は4-テトラデシルイコシル基がさらに好ましく、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-デシルテトラデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基がことさら好ましい。

10

【0058】

R⁴で表されるアルコキシ基として、本発明のモノマーと本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で、炭素数6から50のアルコキシ基が好ましく、炭素数6から34のアルコキシ基がより好ましく、2-デシルテトラデシルオキシ基、2-ドデシルテトラデシルオキシ基、2-ドデシルヘキサデシルオキシ基又は2-テトラデシルヘキサデシルオキシ基がさらに好ましく、2-デシルテトラデシルオキシ基がことさら好ましい。

20

【0059】

R⁴は、本発明の共役系高分子の溶解性並びにキャリア移動度が高い点で、水素原子又は炭素数6から50のアルキル基を用いることが好ましく、水素原子又は炭素数6から34のアルキル基がより好ましく、水素原子、ヘキシル基、オクチル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルヘキサデシル基、3-デシルペンタデシル基、3-ドデシルヘプタデシル基、3-テトラデシルノナコシル基、4-デシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基、又は4-テトラデシルイコシル基がさらに好ましく、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-デシルテトラデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基がことさら好ましい。

30

【0060】

R⁵で表されるアルキル基として、本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で、炭素数6から50のアルキル基を用いることが好ましく、炭素数6から34のアルキル基がより好ましく、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルヘキサデシル基、3-デシルペンタデシル基、3-ドデシルヘプタデシル基、3-テトラデシルノナコシル基、4-デシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基、又は4-テトラデシルイコシル基がさらに好ましく、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-デシルテトラデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基がことさら好ましい。

40

【0061】

R⁵は、本発明の共役系高分子の溶解性並びにキャリア移動度が高い点で水素原子、炭素数6から50のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数6から34のアルキル基がより好ましく、水素原子、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ノナデシル

50

基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルヘキサデシル基、3-デシルペンタデシル基、3-ドデシルヘプタデシル基、3-テトラデシルノナコシル基、4-デシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基、又は4-テトラデシルイコシル基がさらに好ましく、水素原子、ドデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-デシルテトラデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基がことさら好ましい。

【0062】

R⁶で表されるアルコキシ基として、本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で、炭素数6から50のアルコキシ基が好ましく、炭素数6から34のアルキルアルコキシ基がより好ましく、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基、ノナデシルオキシ基、イコシルオキシ基、ヘンイコシルオキシ基、2-デシルテトラデシルオキシ、2-ドデシルヘキサデシルオキシ基又は2-テトラデシルヘキサデシルオキシ基がさらに好ましく、オクチルオキシ基又はドデシルオキシ基がことさら好ましい。

【0063】

R⁶は、本発明の共役系高分子の溶解性並びにキャリア移動度が高い点で水素原子、フッ素原子又は炭素数6から50のアルコキシ基が好ましく、水素原子、フッ素原子又は炭素数6から34のアルコキシ基がより好ましく、水素原子、フッ素原子、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基、ノナデシルオキシ基、イコシルオキシ基、ヘンイコシルオキシ基、2-デシルテトラデシルオキシ、2-ドデシルヘキサデシルオキシ基又は2-テトラデシルヘキサデシルオキシ基がさらに好ましく、水素原子がことさら好ましい。

【0064】

R⁷で表されるアルキル基として、本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で、炭素数6から50のアルキル基を用いることが好ましく、炭素数6から34のアルキル基がより好ましく、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルヘキサデシル基、3-デシルペンタデシル基、3-ドデシルヘプタデシル基、3-テトラデシルノナコシル基、4-デシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基、又は4-テトラデシルイコシル基がさらに好ましく、オクチル基、ドデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-ヘキシルデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基がことさら好ましい。

【0065】

R⁷は、本発明の共役系高分子の溶解性並びにキャリア移動度が高い点で炭素数6から50のアルキル基を用いることが好ましく、炭素数6から34のアルキル基がより好ましく、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルヘキサデシル基、3-デシルペンタデシル基、3-ドデシルヘプタデシル基、3-テトラデシルノナコシル基、4-デシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基、又は4-テトラデシルイコシル基がさらに好ましく、オクチル基、ドデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-ヘキシルデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基がことさら好ましい。

【0066】

R⁸で表されるアルコキシ基として、本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で、炭素数6から50のアルコキシ基が好ましく、炭素数6から34のアルキルアルコキシ基がより好ましく、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基、ノナデシルオキシ基、イコシルオキシ基、ヘンイコシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、2-ドデシルヘキサデシルオキシ基又は2-テトラデシルヘキサデシルオキシ基がさらに好ましく、2-エチルヘキシルオキシ基がことさら好ましい。

【0067】

R⁸は、本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で、炭素数6から34のアルキルアルコキシ基又は5-（炭素数1から20のアルキル）-2-チエニル基が好ましく、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基、ノナデシルオキシ基、イコシルオキシ基、ヘンイコシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、2-ドデシルヘキサデシルオキシ基、2-テトラデシルヘキサデシルオキシ基、5-ヘキシル-2-チエニル基、5-（2-エチルヘキシル）-2-チエニル基、5-（3,7-ジメチルオクチル）-2-チエニル基がより好ましく、5-ヘキシル-2-チエニル基、5-（2-エチルヘキシル）-2-チエニル基がさらに好ましく、5-（2-エチルヘキシル）-2-チエニル基がことさら好ましい。

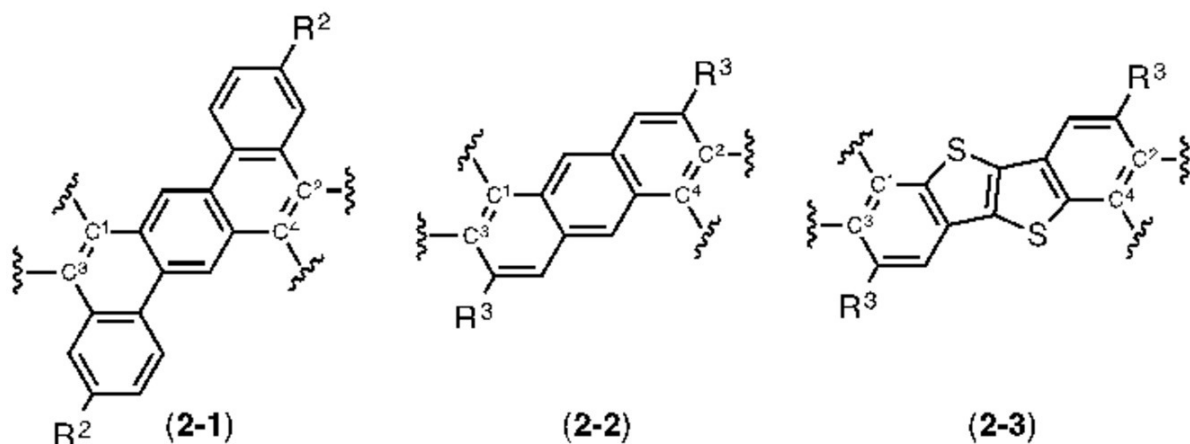
R⁹で表されるアルキル基として、本発明のモノマーと本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で炭素数6から50のアルキル基が好ましく、炭素数6から34のアルキル基がより好ましく、ヘキシル基、オクチル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルヘキサデシル基、3-デシルペンタデシル基、3-ドデシルヘプタデシル基、3-テトラデシルノナコシル基、4-デシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基、又は4-テトラデシルイコシル基がさらに好ましく、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-デシルテトラデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基がことさら好ましい。

R¹⁰で表されるアルキル基として、本発明のモノマーと本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で炭素数6から50のアルキル基、又は水素原子が好ましく、炭素数6から34のアルキル基がより好ましく、ヘキシル基、オクチル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルヘキサデシル基、3-デシルペンタデシル基、3-ドデシルヘプタデシル基、3-テトラデシルノナコシル基、4-デシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基、又は4-テトラデシルイコシル基、又は水素原子がさらに好ましく、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-デシルテトラデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基、又は水素原子がことさら好ましい。

R¹¹で表されるアルキル基として、本発明のモノマーと本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で炭素数6から50のアルキル基が好ましく、炭素数6から34のアルキル基がより好ましく、ヘキシル基、オクチル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-ヘキシルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルヘキサデシル基、3-デシルペンタデシル基、3-ドデシルヘプタデシル基、3-テトラデシルノナコシル基、4-デシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基、又は4-テトラデシルイコシル基がさらに好ましく、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、4-ドデシルオクタデシル基がことさら好ましい。

【0068】

環 Ar^1 は、一般式 (2-1) から (2-3)
 【0069】
 【化18】



10

【0070】
 (式中、 R^2 、 R^3 及び R^4 は前記と同様の意味を表す。) からなる群から選択される一つの芳香環連結基である。

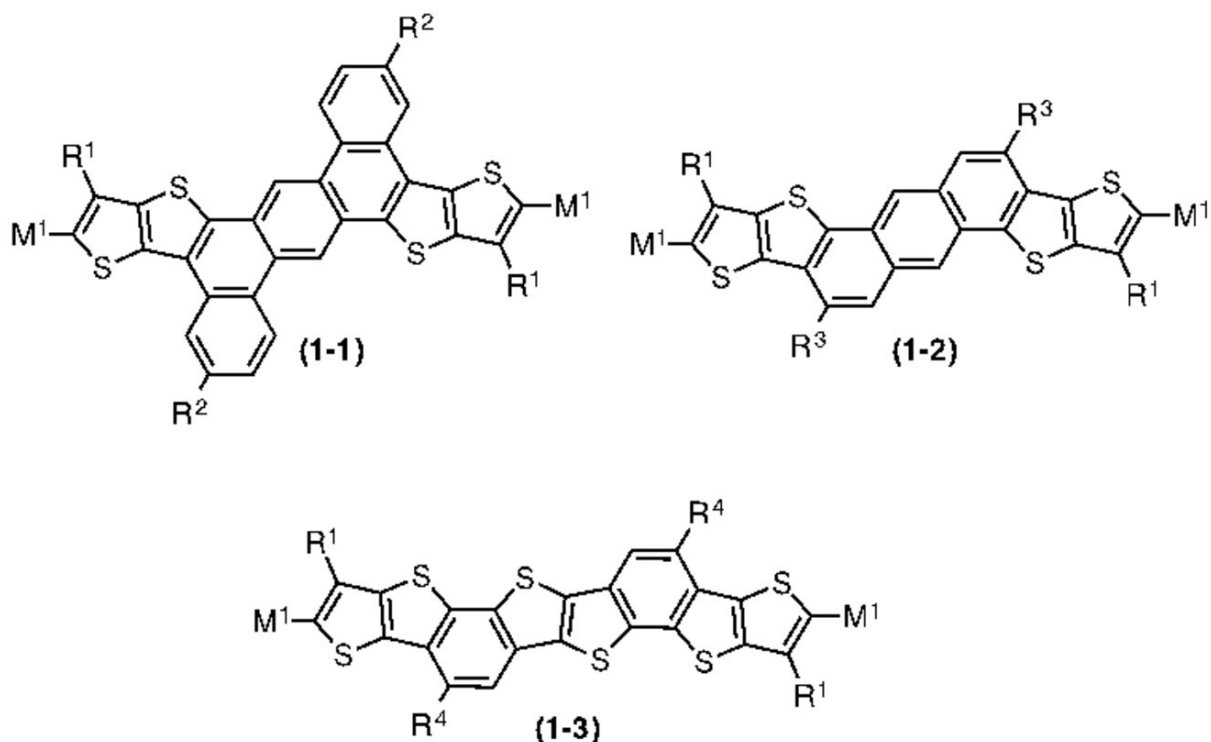
【0071】

20

該芳香環を含む具体的な一般式 (1) で表される本発明のモノマーは、式 (1-1) から (1-3)

【0072】

【化19】



30

40

【0073】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 並びに R^4 は前記と同様を表す。) で表される。

【0074】

M^1 で表されるハロゲン原子としては、本発明の共役系高分子の製造効率が良い点で、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が好ましく、臭素原子又はヨウ素原子がさらに好ましく、臭素原子がことさら好ましい。

50

【0075】

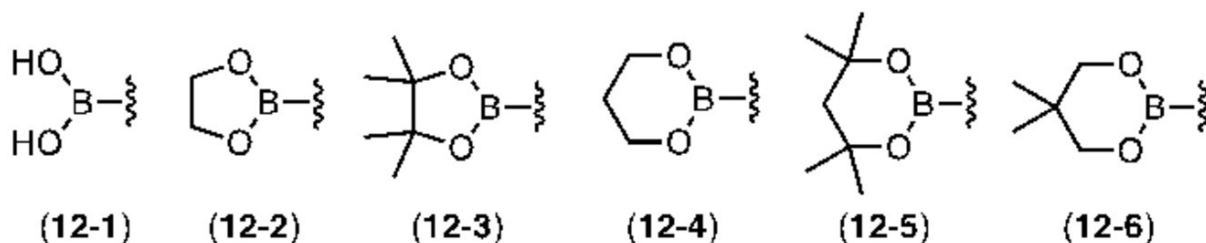
M¹で表される金属含有基としては、本発明の共役系高分子の製造効率が良い点で、リチウム原子、クロロマグネシオ基又はブロモマグネシオ基が好ましく、クロロマグネシオ基がことさら好ましい。

【0076】

M¹で表されるホウ素含有基としては、本発明の共役系高分子の製造効率が良い点で、ボロン酸、ボロン酸エステル又はボレート塩などが好ましく、式(12-1)から(12-11)

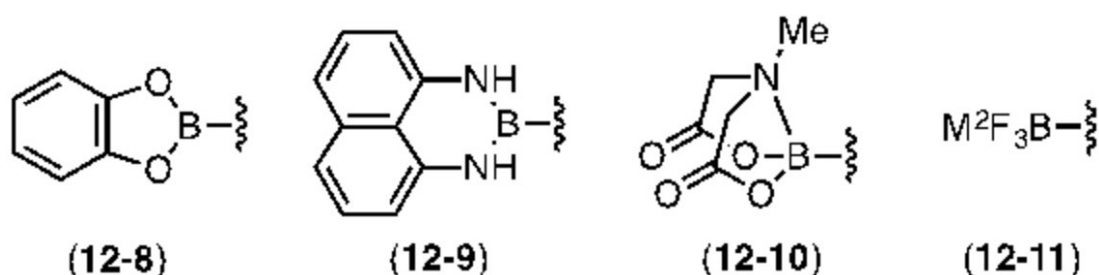
【0077】

【化20】



【0078】

【化21】



【0079】

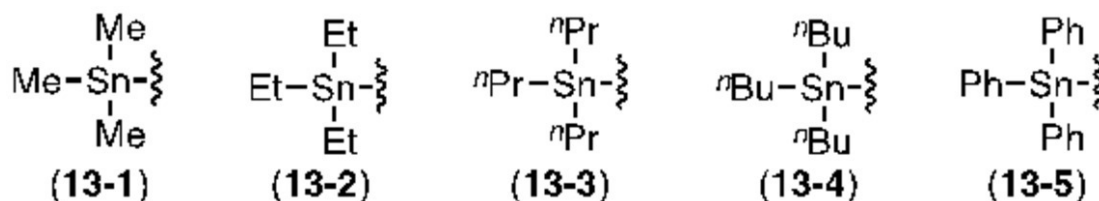
(式中、M²はリチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子又はセシウム原子を表す。)が好ましく、式(12-1)、式(12-3)、式(12-10)又は式(12-11)で表される基がより好ましく、式(12-1)、式(12-3)、式(12-10)又は式(12-11)がさらに好ましく、式(12-3)がことさら好ましい。

【0080】

M¹で表されるスズ含有基としては、トリアルキルスズ基、ジアルキルアールスズ基、アルキルジアルキルスズ基又はトリアルキルスズ基などが例示できる。本発明の共役系高分子の製造効率が良い点で、トリアルキルスズ基が好ましく、式(13-1)から式(13-5)

【0081】

【化22】



【0082】

で表される基がより好ましく、式(13-1)又は式(13-4)で表される基がさらに好ましく、式(13-1)で表される基がことさら好ましい。

【0083】

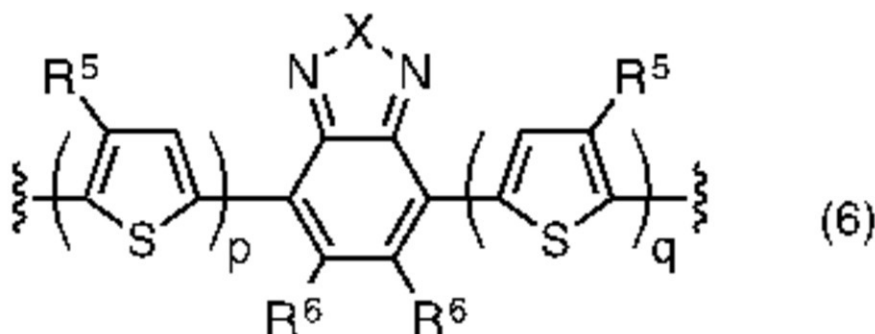
【 0 0 8 4 】

【 0 0 8 5 】

【 0 0 8 6 】

【 0 0 8 7 】

【化 2 3】



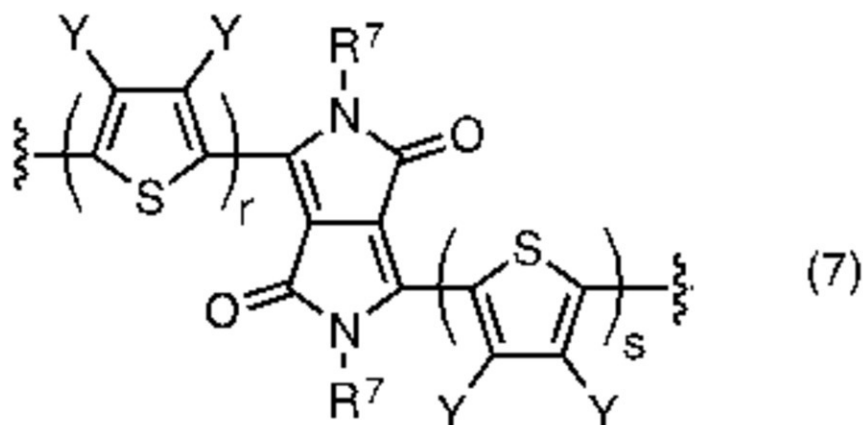
【 0 0 8 8 】

(式中、R⁵及びR⁶は前記と同じ意味を表す。Xはカルコゲン原子又は炭素数1から5

0 のアルキル基で置換されていてもよい窒素原子を表す。p 及び q は、各々独立に、0、1 又は 2 の整数を表す。)

【0089】

【化24】



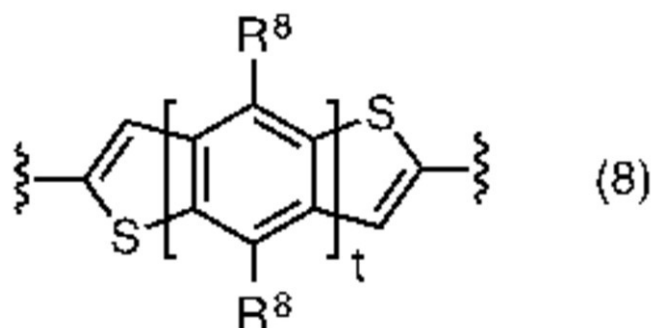
10

【0090】

(式中、 R^7 は前記と同じ意味を表す。Y は水素原子又はフッ素原子を表す。r 及び s は各々独立に、0、1、又は 2 の整数を表す。)

【0091】

【化25】



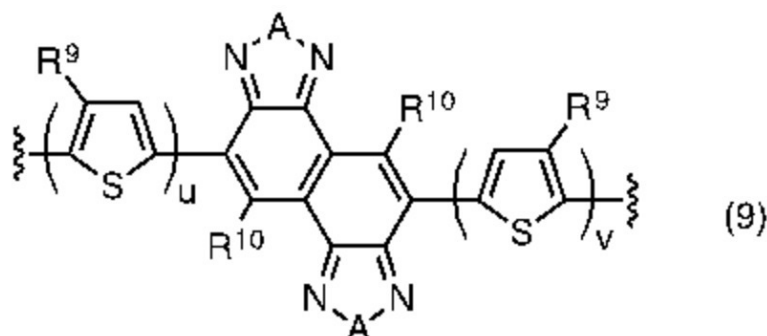
30

【0092】

(式中、 R^8 は前記と同じ意味を表す。t は 0、1 又は 2 の整数を表す。)

【0093】

【化26】



40

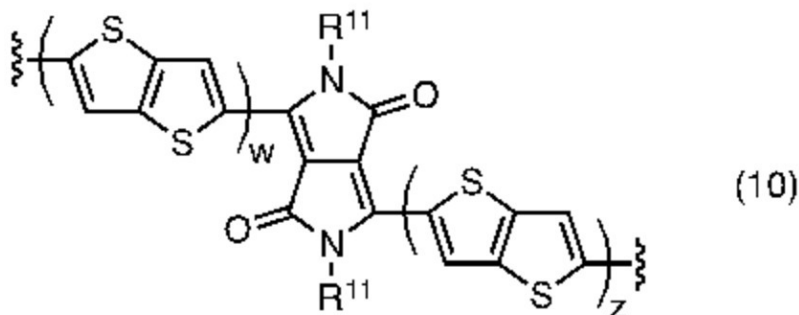
【0094】

(式中、A はカルコゲン原子を表す。 R^9 及び R^{10} は前記と同じ意味を表す。u 及び v は、各々独立に、0、1 又は 2 の整数を表す。)

【0095】

50

【化 27】



10

【0096】

(式中、 R^{11} は前記と同じ意味を表す。 w 及び z は各々独立に、1、又は2の整数を表す。) からなる群より選ばれる2価の複素芳香族環連結基を挙げることができる。

【0097】

Xとしては、成膜性並びにキャリア移動度が高い点で、硫黄原子又は炭素数6から34のアルキル基で置換されていてもよい窒素原子が好ましく、硫黄原子若しくはヘキシル基、オクチル基又は2-エチルヘキシル基で置換された窒素原子がより好ましく、硫黄原子又はオクチル基で置換された窒素原子がさらに好ましい。

【0098】

Yとしては、本発明の共役系高分子の成膜性並びにキャリア移動度が高い点で、水素原子又はフッ素原子が好ましく、水素原子がさらに好ましい。

20

【0099】

pとしては、本発明の共役系高分子の成膜性並びにキャリア移動度が高い点で、0又は1が好ましい。

【0100】

qとしては、本発明の共役系高分子の成膜性並びにキャリア移動度が高い点で、0又は1が好ましい。

【0101】

rとしては、本発明の共役系高分子の成膜性並びにキャリア移動度が高い点で、1が好ましい。

30

【0102】

sとしては、本発明の共役系高分子の成膜性並びにキャリア移動度が高い点で、1が好ましい。

【0103】

tとしては、本発明の共役系高分子の成膜性並びにキャリア移動度が高い点で、0又は1が好ましい。

【0104】

uとしては、本発明の共役系高分子の成膜性並びにキャリア移動度が高い点で、1又は2が好ましい。

40

【0105】

vとしては、本発明の共役系高分子の成膜性並びにキャリア移動度が高い点で、1又は2が好ましい。

【0106】

wとしては、本発明の共役系高分子の成膜性並びにキャリア移動度が高い点で、1又は2が好ましい。

【0107】

zとしては、本発明の共役系高分子の成膜性並びにキャリア移動度が高い点で、1又は2が好ましい。

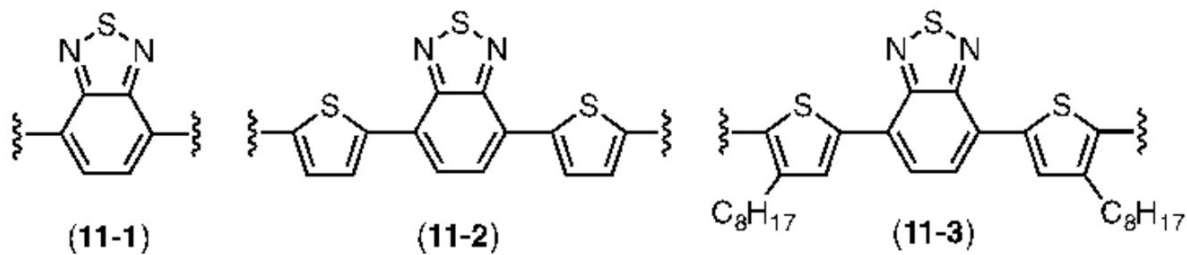
【0108】

50

X¹として、本発明の共役系高分子の溶解性が高い点で、具体的には、式(11-1)から(11-150)

【0109】

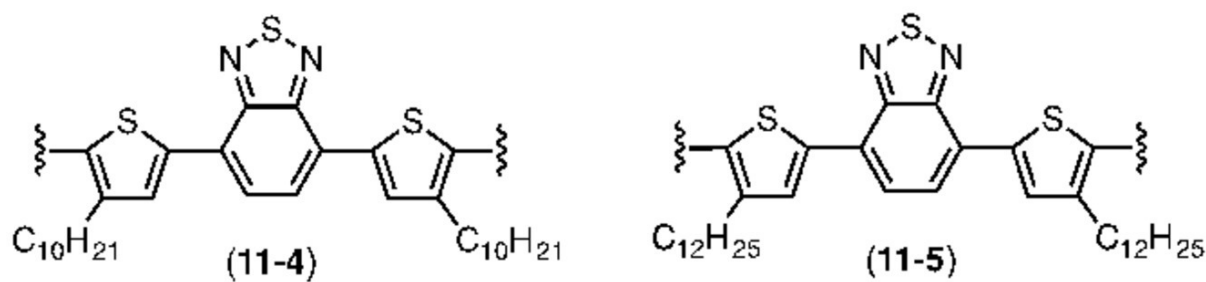
【化28】



10

【0110】

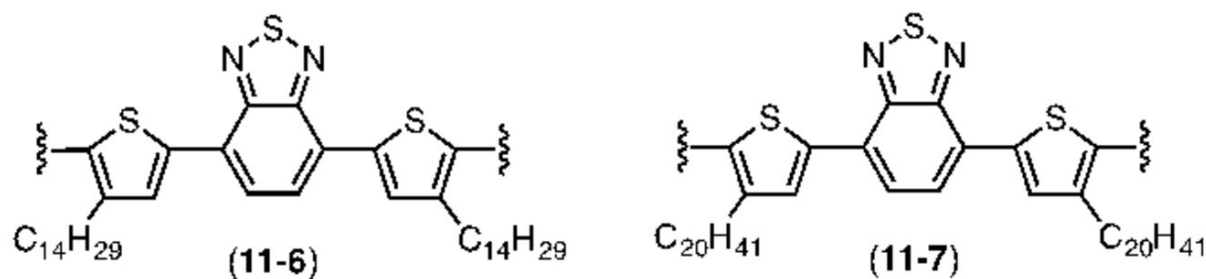
【化29】



20

【0111】

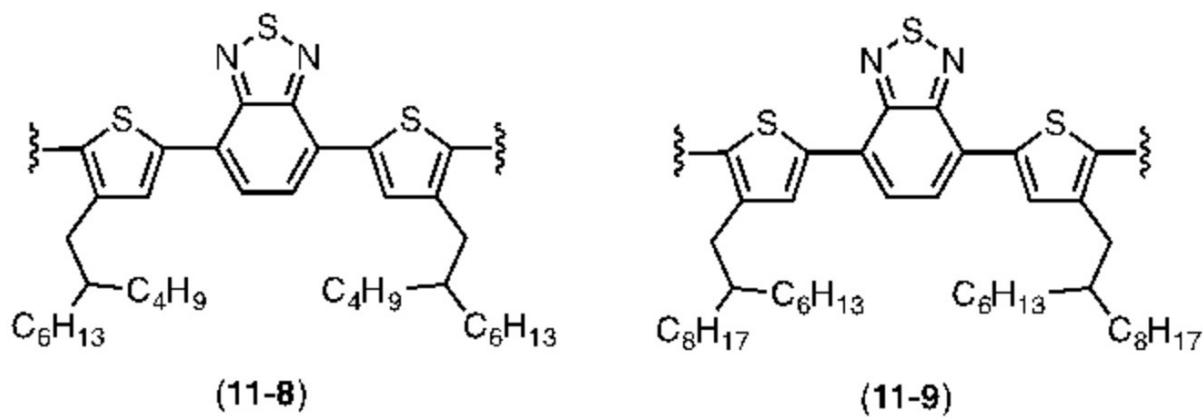
【化30】



30

【0112】

【化31】

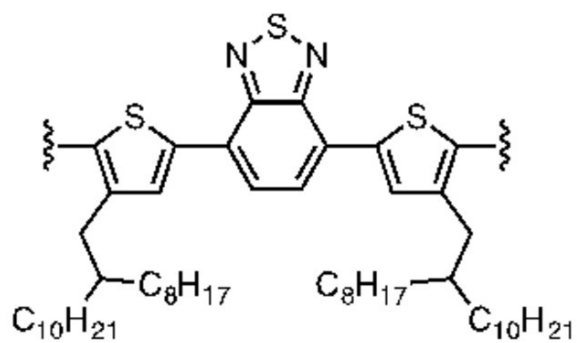


40

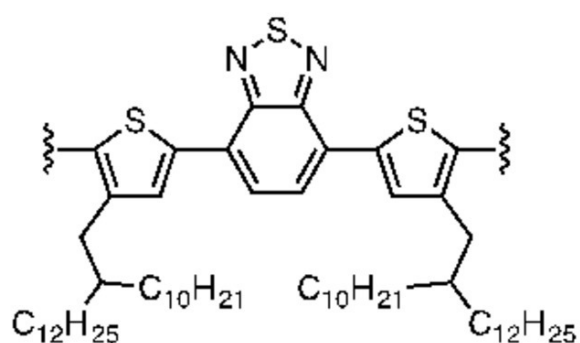
【0113】

50

【化 3 2】



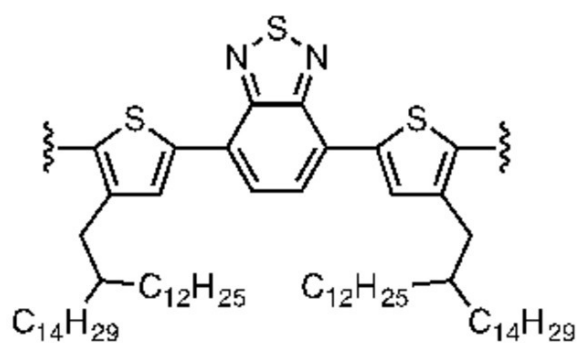
(11-10)



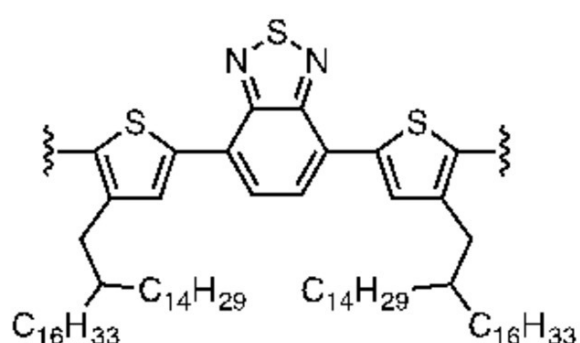
(11-11)

【 0 1 1 4】

【化 3 3】



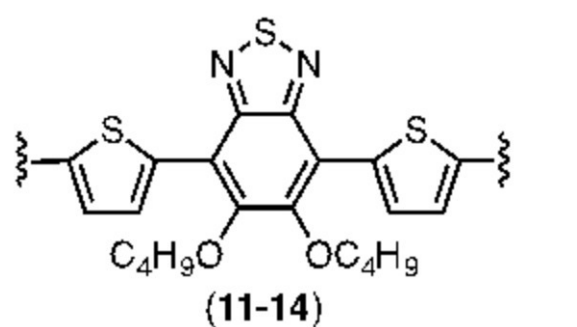
(11-12)



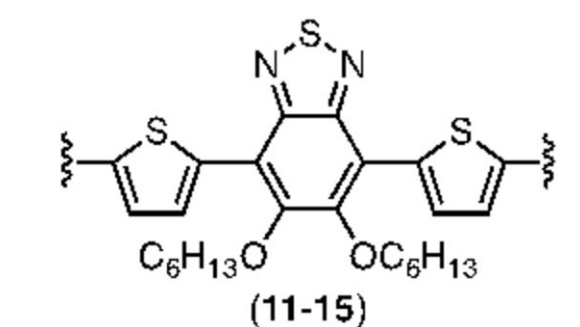
(11-13)

【 0 1 1 5】

【化 3 4】



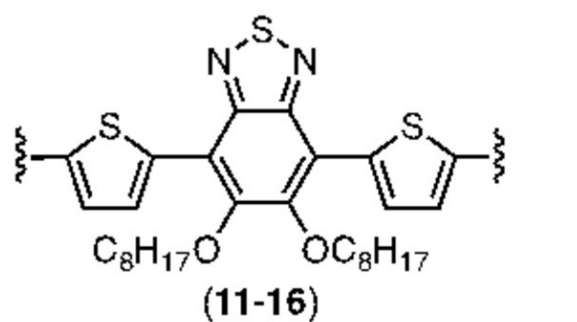
(11-14)



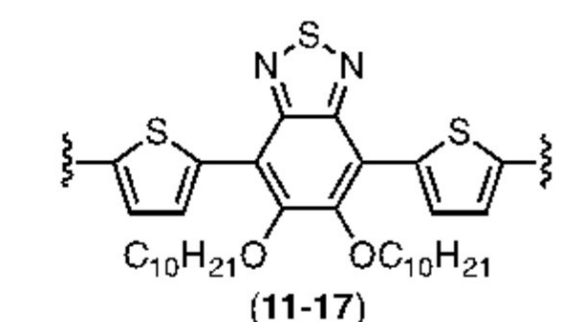
(11-15)

【 0 1 1 6】

【化 3 5】



(11-16)



(11-17)

10

20

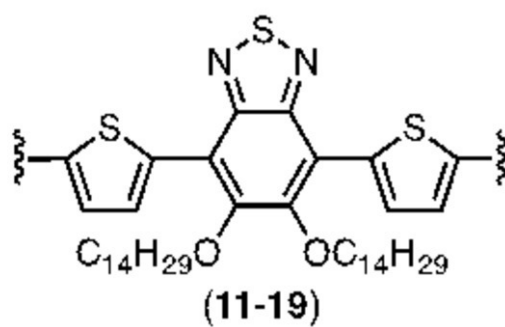
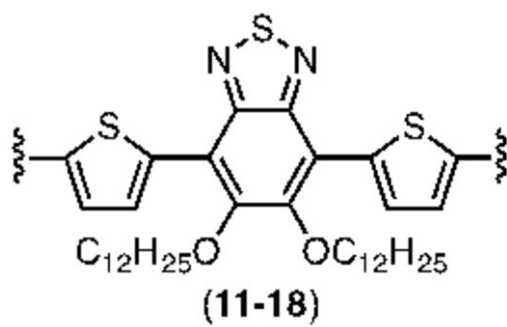
30

40

50

【 0 1 1 7 】

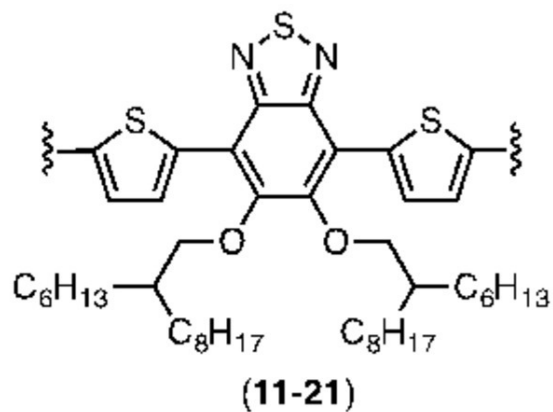
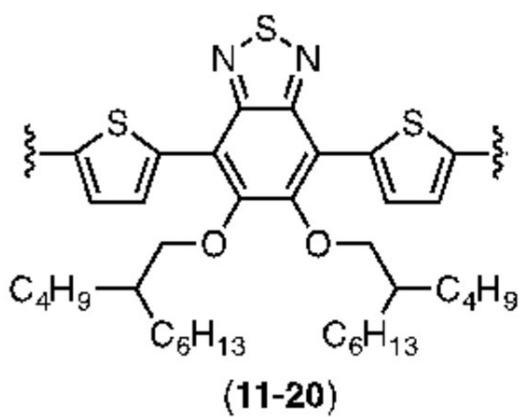
【 化 3 6 】



10

【 0 1 1 8 】

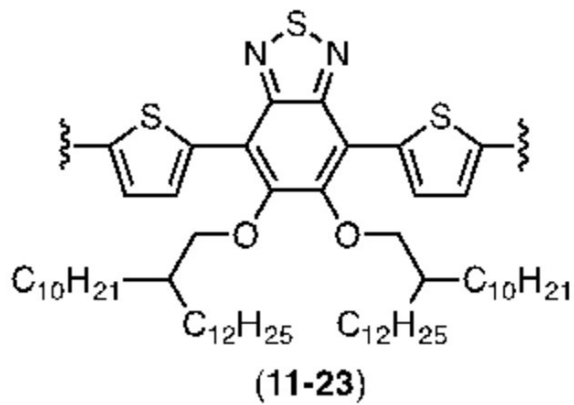
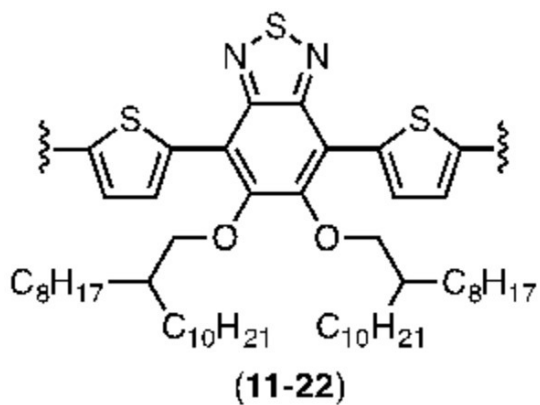
【 化 3 7 】



20

【 0 1 1 9 】

【 化 3 8 】



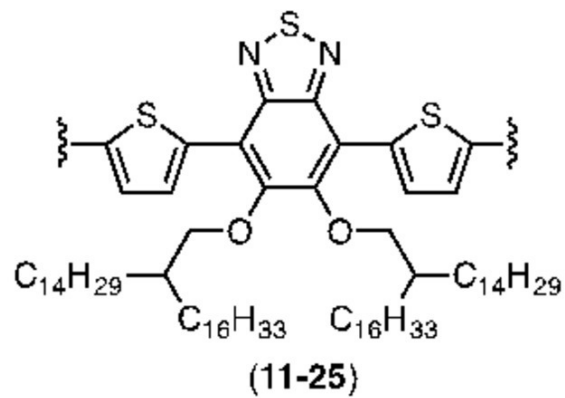
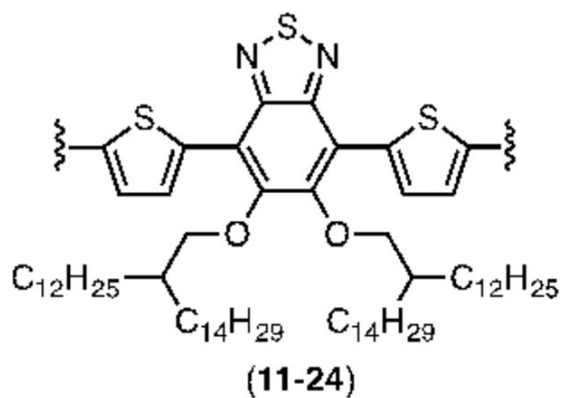
30

【 0 1 2 0 】

40

50

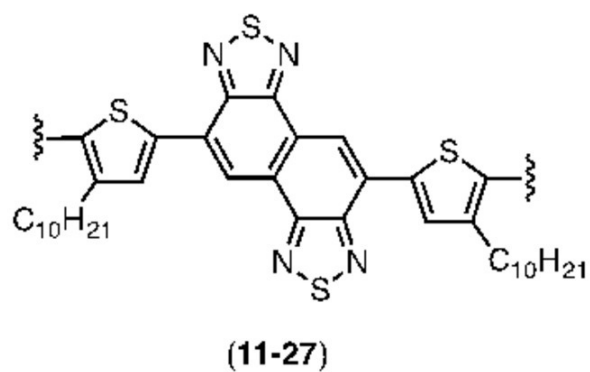
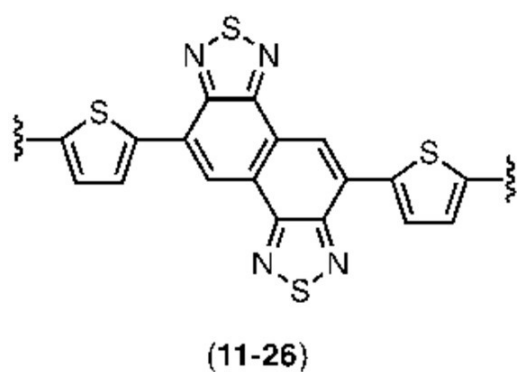
【化 3 9】



10

【 0 1 2 1】

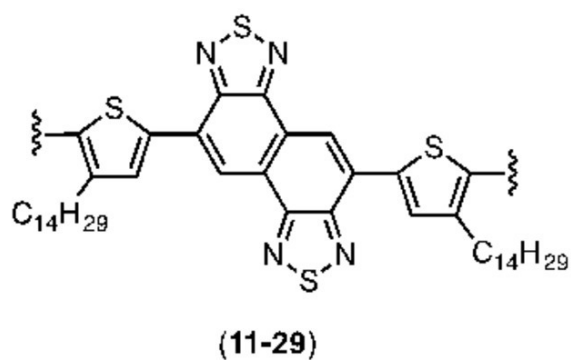
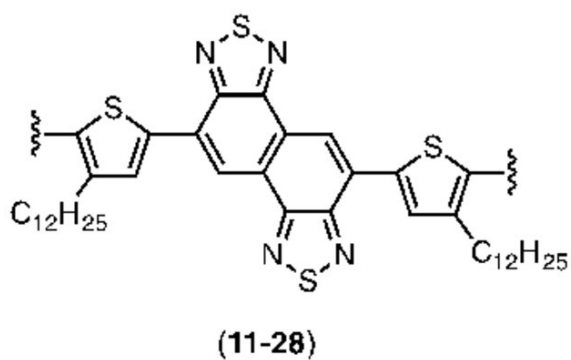
【化 4 0】



20

【 0 1 2 2】

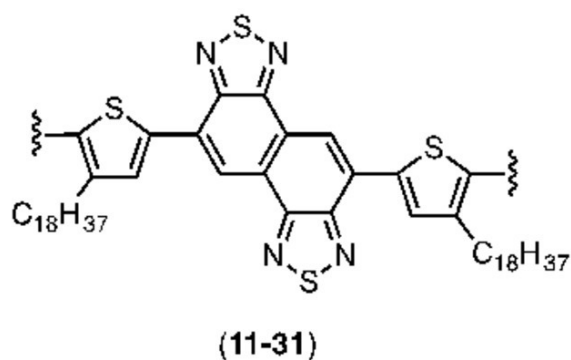
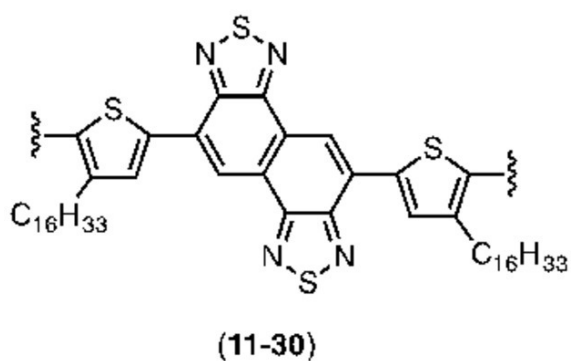
【化 4 1】



30

【 0 1 2 3】

【化 4 2】

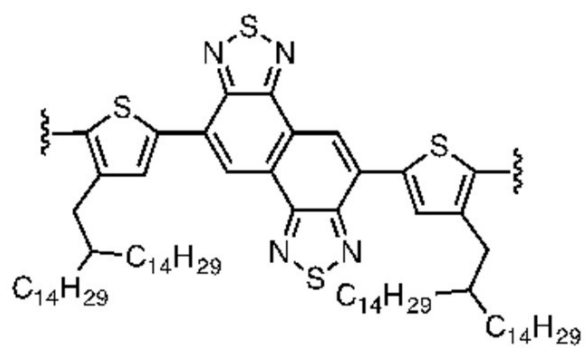


40

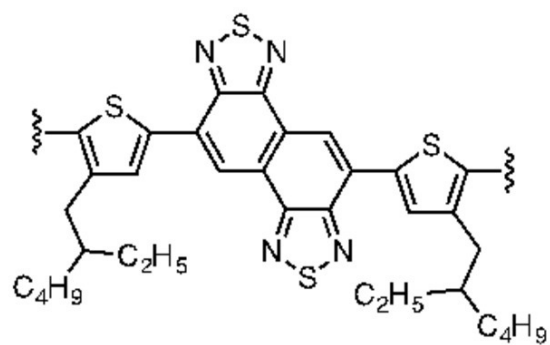
【 0 1 2 4】

50

【化 4 3】



(11-32)

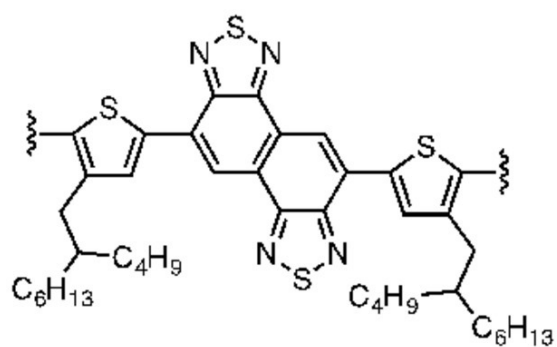


(11-33)

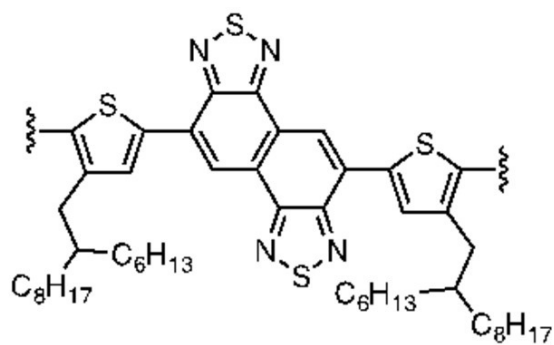
10

【 0 1 2 5】

【化 4 4】



(11-34)

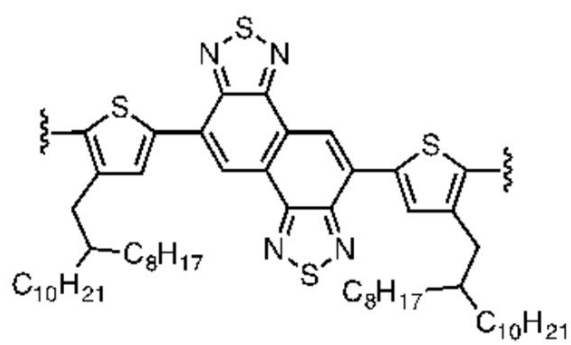


(11-35)

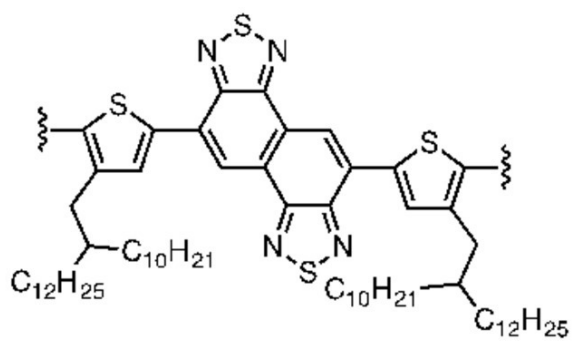
20

【 0 1 2 6】

【化 4 5】



(11-36)



(11-37)

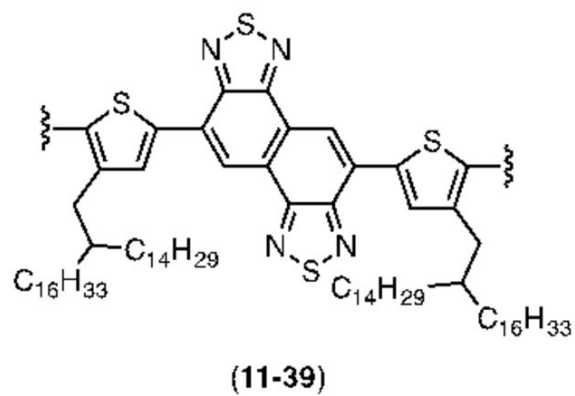
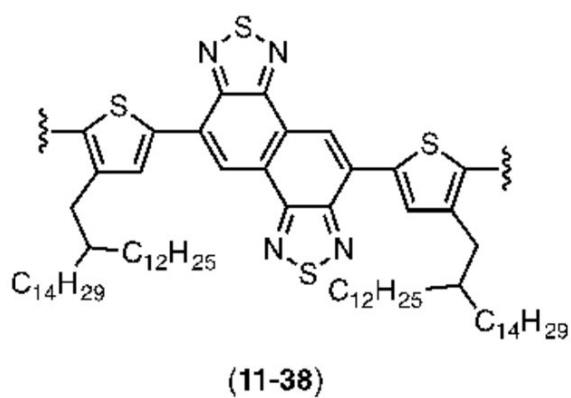
30

【 0 1 2 7】

40

50

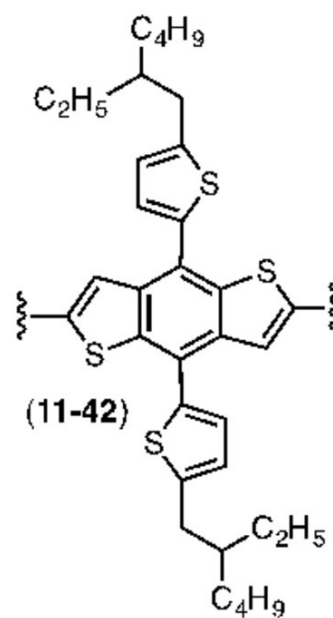
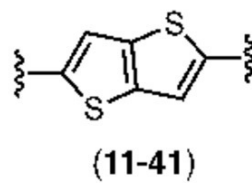
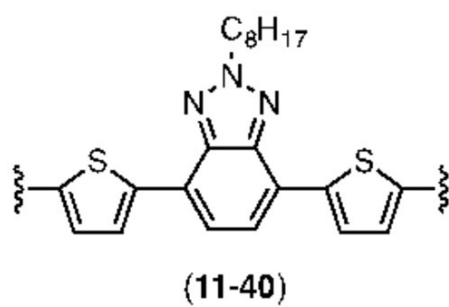
【化 4 6】



10

【 0 1 2 8】

【化 4 7】

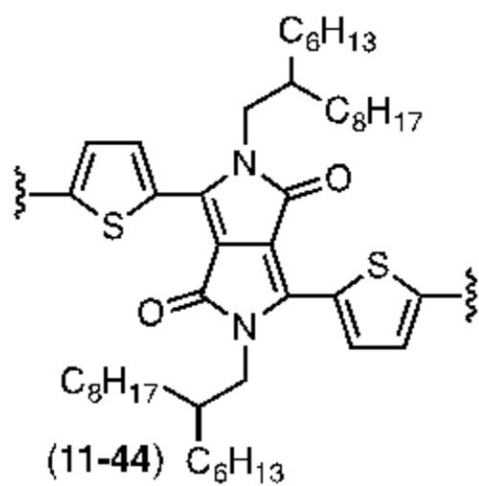
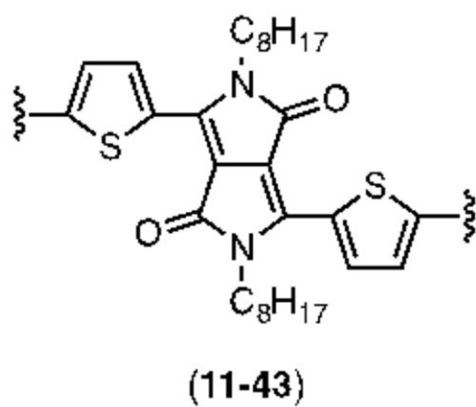


20

30

【 0 1 2 9】

【化 4 8】

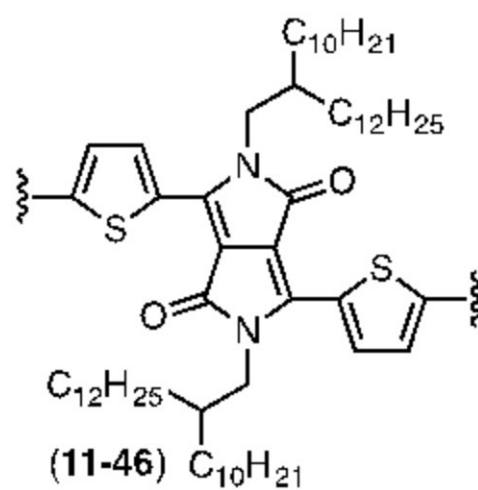
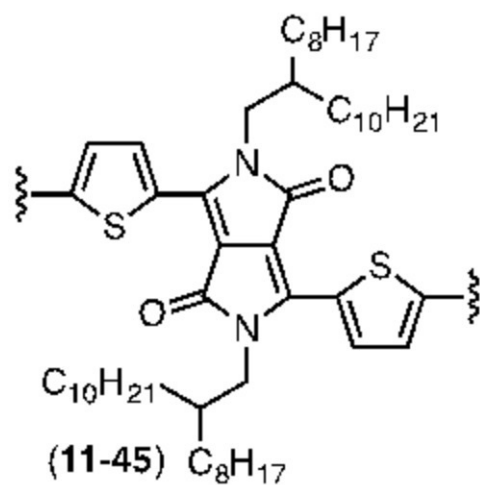


40

【 0 1 3 0】

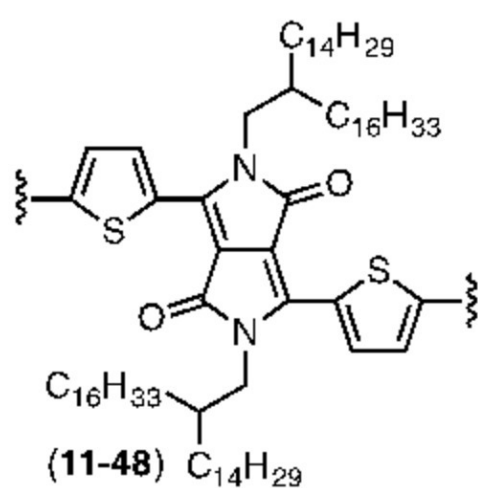
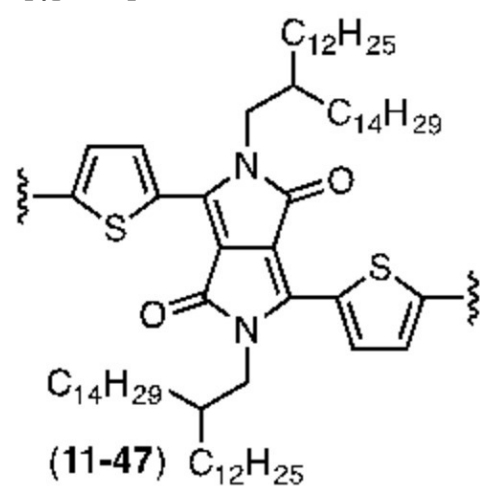
50

【化 4 9】



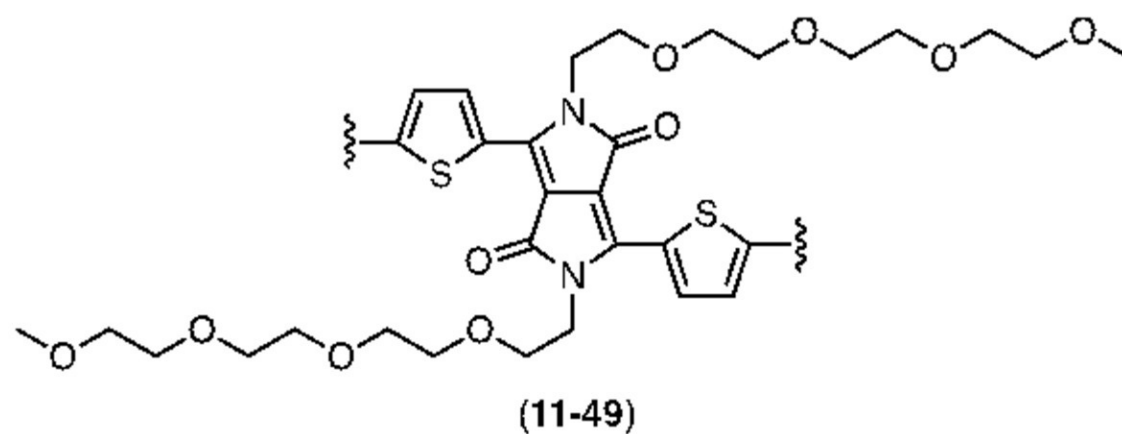
【 0 1 3 1】

【化 5 0】



【 0 1 3 2】

【化 5 1】



【 0 1 3 3】

10

20

30

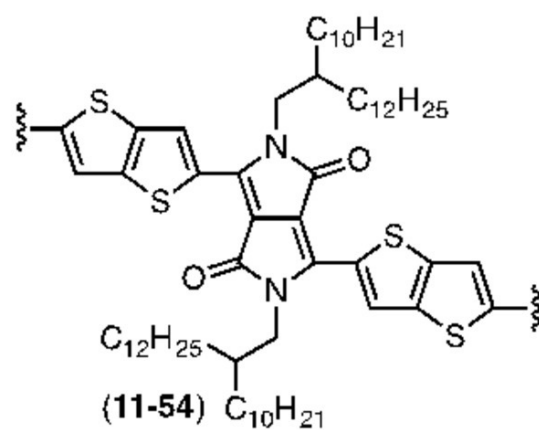
40

50

10

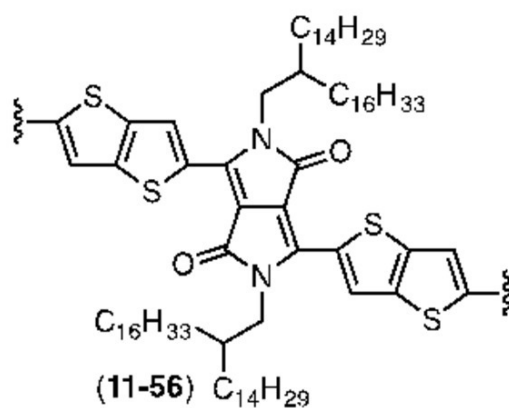
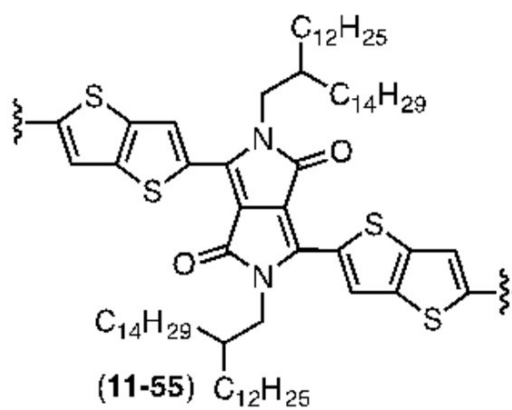


30



【 0 1 3 6 】

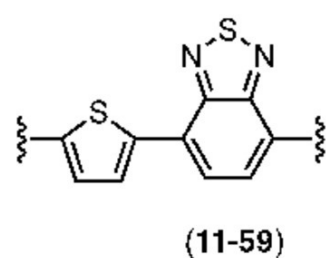
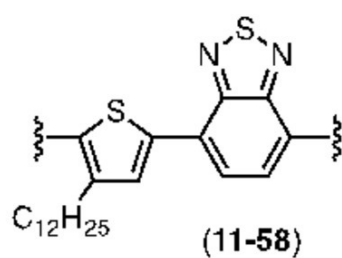
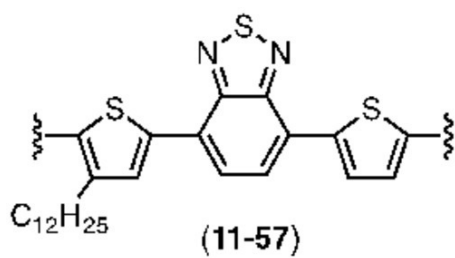
【化 5 5】



10

【 0 1 3 7】

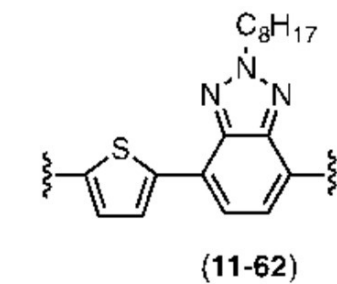
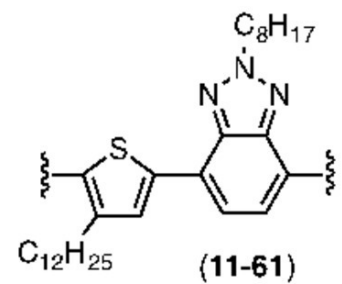
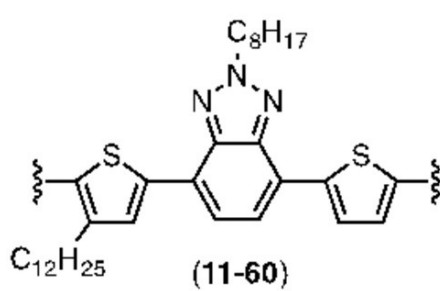
【化 5 6】



20

【 0 1 3 8】

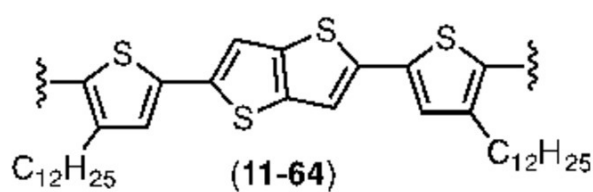
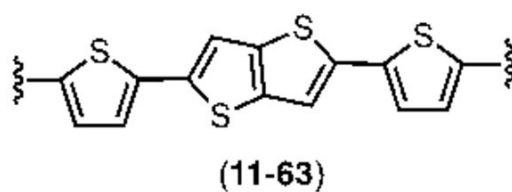
【化 5 7】



30

【 0 1 3 9】

【化 5 8】

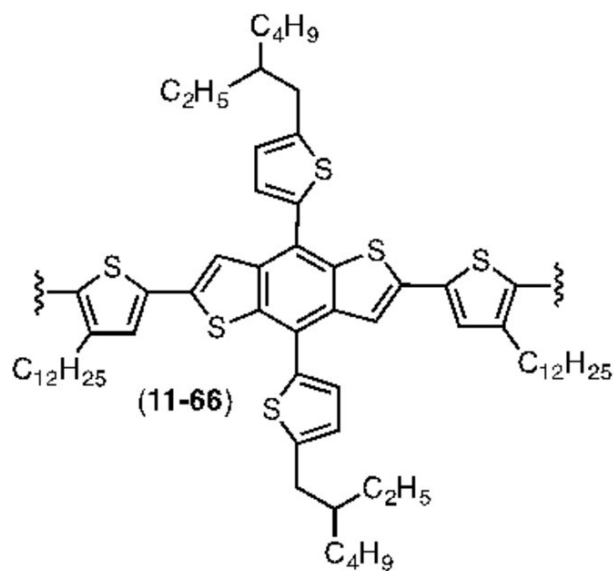


40

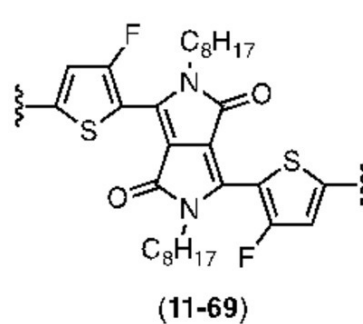
【 0 1 4 0】

50

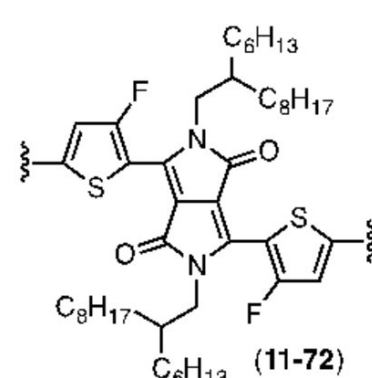
10



20

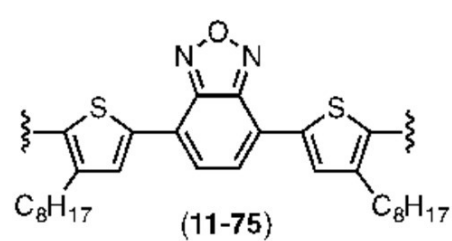
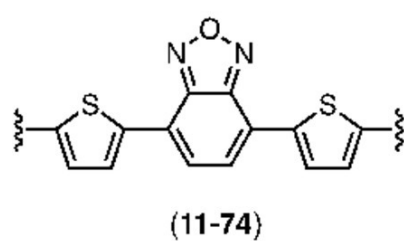
C1=CC=C(C=C1)N2C(=O)C3=C(C2=O)C(=C(C=C3)C4=CC(=CC=C4)S4C(=O)N(C4)C5=CC(=CC=C5)S5C(=O)N(C5)C6=CC(=CC=C6)S6C(=O)N(C6)C7=CC(=CC=C7)S7C(=O)N(C7)C8=CC(=CC=C8)S8C(=O)N(C8)C9=CC(=CC=C9)S9C(=O)N(C9)C10=CC(=CC=C10)S10C(=O)N(C10)C11=CC(=CC=C11)S11C(=O)N(C11)C12=CC(=CC=C12)S12C(=O)N(C12)C13=CC(=CC=C13)S13C(=O)N(C13)C14=CC(=CC=C14)S14C(=O)N(C14)C15=CC(=CC=C15)S15C(=O)N(C15)C16=CC(=CC=C16)S16C(=O)N(C16)C17=CC(=CC=C17)S17C(=O)N(C17)C18=CC(=CC=C18)S18C(=O)N(C18)C19=CC(=CC=C19)S19C(=O)N(C19)C20=CC(=CC=C20)S20C(=O)N(C20)C21=CC(=CC=C21)S21C(=O)N(C21)C22=CC(=CC=C22)S22C(=O)N(C22)C23=CC(=CC=C23)S23C(=O)N(C23)C24=CC(=CC=C24)S24C(=O)N(C24)C25=CC(=CC=C25)S25C(=O)N(C25)C26=CC(=CC=C26)S26C(=O)N(C26)C27=CC(=CC=C27)S27C(=O)N(C27)C28=CC(=CC=C28)S28C(=O)N(C28)C29=CC(=CC=C29)S29C(=O)N(C29)C30=CC(=CC=C30)S30C(=O)N(C30)C31=CC(=CC=C31)S31C(=O)N(C31)C32=CC(=CC=C32)S32C(=O)N(C32)C33=CC(=CC=C33)S33C(=O)N(C33)C34=CC(=CC=C34)S34C(=O)N(C34)C35=CC(=CC=C35)S35C(=O)N(C35)C36=CC(=CC=C36)S36C(=O)N(C36)C37=CC(=CC=C37)S37C(=O)N(C37)C38=CC(=CC=C38)S38C(=O)N(C38)C39=CC(=CC=C39)S39C(=O)N(C39)C40=CC(=CC=C40)S40C(=O)N(C40)C41=CC(=CC=C41)S41C(=O)N(C41)C42=CC(=CC=C42)S42C(=O)N(C42)C43=CC(=CC=C43)S43C(=O)N(C43)C44=CC(=CC=C44)S44C(=O)N(C44)C45=CC(=CC=C45)S45C(=O)N(C45)C46=CC(=CC=C46)S46C(=O)N(C46)C47=CC(=CC=C47)S47C(=O)N(C47)C48=CC(=CC=C48)S48C(=O)N(C48)C49=CC(=CC=C49)S49C(=O)N(C49)C50=CC(=CC=C50)S50C(=O)N(C50)C51=CC(=CC=C51)S51C(=O)N(C51)C52=CC(=CC=C52)S52C(=O)N(C52)C53=CC(=CC=C53)S53C(=O)N(C53)C54=CC(=CC=C54)S54C(=O)N(C54)C55=CC(=CC=C55)S55C(=O)N(C55)C56=CC(=CC=C56)S56C(=O)N(C56)C57=CC(=CC=C57)S57C(=O)N(C57)C58=CC(=CC=C58)S58C(=O)N(C58)C59=CC(=CC=C59)S59C(=O)N(C59)C60=CC(=CC=C60)S60C(=O)N(C60)C61=CC(=CC=C61)S61C(=O)N(C61)C62=CC(=CC=C62)S62C(=O)N(C62)C63=CC(=CC=C63)S63C(=O)N(C63)C64=CC(=CC=C64)S64C(=O)N(C64)C65=CC(=CC=C65)S65C(=O)N(C65)C66=CC(=CC=C66)S66C(=O)N(C66)C67=CC(=CC=C67)S67C(=O)N(C67)C68=CC(=CC=C68)S68C(=O)N(C68)C69=CC(=CC=C69)S69C(=O)N(C69)C70=CC(=CC=C70)S70C(=O)N(C70)C71=CC(=CC=C71)S71C(=O)N(C71)C72=CC(=CC=C72)S72C(=O)N(C72)C73=CC(=CC=C73)S73C(=O)N(C73)C74=CC(=CC=C74)S74C(=O)N(C74)C75=CC(=CC=C75)S75C(=O)N(C75)C76=CC(=CC=C76)S76C(=O)N(C76)C77=CC(=CC=C77)S77C(=O)N(C77)C78=CC(=CC=C78)S78C(=O)N(C78)C79=CC(=CC=C79)S79C(=O)N(C79)C80=CC(=CC=C80)S80C(=O)N(C80)C81=CC(=CC=C81)S81C(=O)N(C81)C82=CC(=CC=C82)S82C(=O)N(C82)C83=CC(=CC=C83)S83C(=O)N(C83)C84=CC(=CC=C84)S84C(=O)N(C84)C85=CC(=CC=C85)S85C(=O)N(C85)C86=CC(=CC=C86)S86C(=O)N(C86)C87=CC(=CC=C87)S87C(=O)N(C87)C88=CC(=CC=C88)S88C(=O)N(C88)C89=CC(=CC=C89)S89C(=O)N(C89)C90=CC(=CC=C90)S90C(=O)N(C90)C91=CC(=CC=C91)S91C(=O)N(C91)C92=CC(=CC=C92)S92C(=O)N(C92)C93=CC(=CC=C93)S93C(=O)N(C93)C94=CC(=CC=C94)S94C(=O)N(C94)C95=CC(=CC=C95)S95C(=O)N(C95)C96=CC(=CC=C96)S96C(=O)N(C96)C97=CC(=CC=C97)S97C(=O)N(C97)C98=CC(=CC=C98)S98C(=O)N(C98)C99=CC(=CC=C99)S99C(=O)N(C99)C100=CC(=CC=C100)S100C(=O)N(C100)C101=CC(=CC=C101)S101C(=O)N(C101)C102=CC(=CC=C102)S102C(=O)N(C102)C103=CC(=CC=C103)S103C(=O)N(C103)C104=CC(=CC=C104)S104C(=O)N(C104)C105=CC(=CC=C105)S105C(=O)N(C105)C106=CC(=CC=C106)S106C(=O)N(C106)C107=CC(=CC=C107)S107C(=O)N(C107)C108=CC(=CC=C108)S108C(=O)N(C108)C109=CC(=CC=C109)S109C(=O)N(C109)C110=CC(=CC=C110)S110C(=O)N(C110)C111=CC(=CC=C111)S111C(=O)N(C111)C112=CC(=CC=C112)S112C(=O)N(C112)C113=CC(=CC=C113)S113C(=O)N(C113)C114=CC(=CC=C114)S114C(=O)N(C114)C115=CC(=CC=C115)S115C(=O)N(C115)C116=CC(=CC=C116)S116C(=O)N(C116)C117=CC(=CC=C117)S117C(=O)N(C117)C118=CC(=CC=C118)S118C(=O)N(C118)C119=CC(=CC=C119)S119C(=O)N(C119)C120=CC(=CC=C120)S120C(=O)N(C120)C121=CC(=CC=C121)S121C(=O)N(C121)C122=CC(=CC=C122)S122C(=O)N(C122)C123=CC(=CC=C123)S123C(=O)N(C123)C124=CC(=CC=C124)S124C(=O)N(C124)C125=CC(=CC=C125)S125C(=O)N(C125)C126=CC(=CC=C126)S126C(=O)N(C126)C127=CC(=CC=C127)S127C(=O)N(C127)C128=CC(=CC=C128)S128C(=O)N(C128)C129=CC(=CC=C129)S129C(=O)N(C129)C130=CC(=CC=C130)S130C(=O)N(C130)C131=CC(=CC=C131)S131C(=O)N(C131)C132=CC(=CC=C132)S132C(=O)N(C132)C133=CC(=CC=C133)S133C(=O)N(C133)C134=CC(=CC=C134)S134C(=O)N(C134)C135=CC(=CC=C135)S135C(=O)N(C135)C136=CC(=CC=C136)S136C(=O)N(C136)C137=CC(=CC=C137)S137C(=O)N(C137)C138=CC(=CC=C138)S138C(=O)N(C138)C139=CC(=CC=C139)S139C(=O)N(C139)C140=CC(=CC=C140)S140C(=O)N(C140)C141=CC(=CC=C141)S141C(=O)N(C141)C142=CC(=CC=C142)S142C(=O)N(C142)C143=CC(=CC=C143)S143C(=O)N(C143)C144=CC(=CC=C144)S144C(=O)N(C144)C145=CC(=CC=C145)S145C(=O)N(C145)C146=CC(=CC=C146)S146C(=O)N(C146)C147=CC(=CC=C147)S147C(=O)N(C147)C148=CC(=CC=C148)S148C(=O)N(C148)C149=CC(=CC=C149)S149C(=O)N(C149)C150=CC(=CC=C150)S150C(=O)N(C150)C151=CC(=CC=C151)S151C(=O)N(C151)C152=CC(=CC=C152)S152C(=O)N(C152)C153=CC(=CC=C153)S153C(=O)N(C153)C154=CC(=CC=C154)S154C(=O)N(C154)C155=CC(=CC=C155)S155C(=O)N(C155)C156=CC(=CC=C156)S156C(=O)N(C156)C157=CC(=CC=C157)S157C(=O)N(C157)C158

30

CCCCCCCCC(C)CCN1C(=O)c2cc(ccc2N1C(=O)c3cc(ccc3F)S)S4CCCCCCCCC4 (11-71)

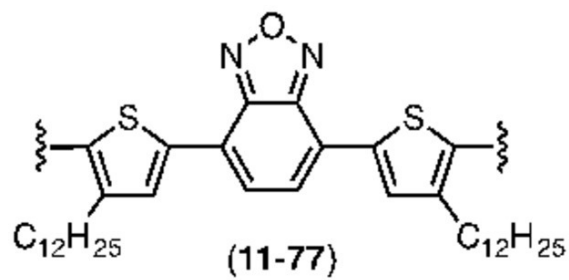
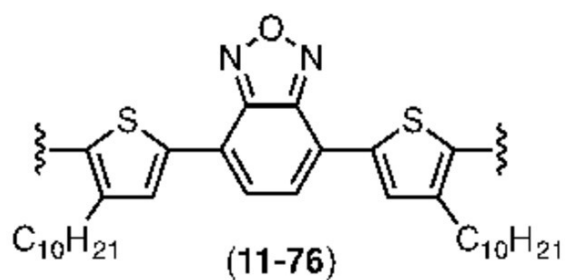
40

(11-73)



【 0 1 4 4 】

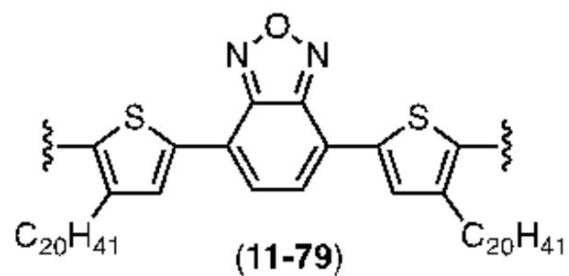
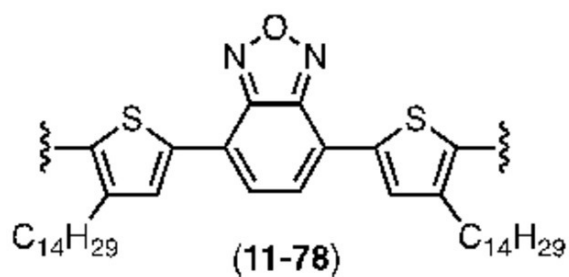
【化 6 3】



10

【 0 1 4 5 】

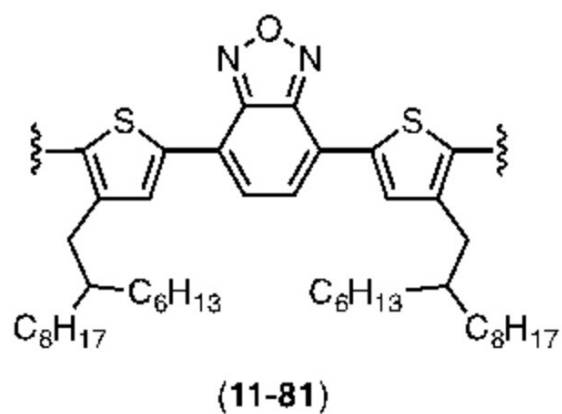
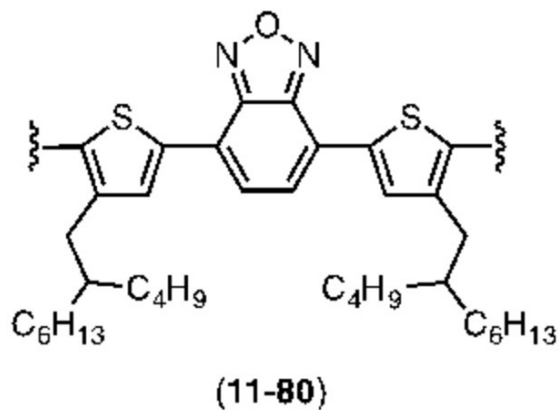
【化 6 4】



20

【 0 1 4 6 】

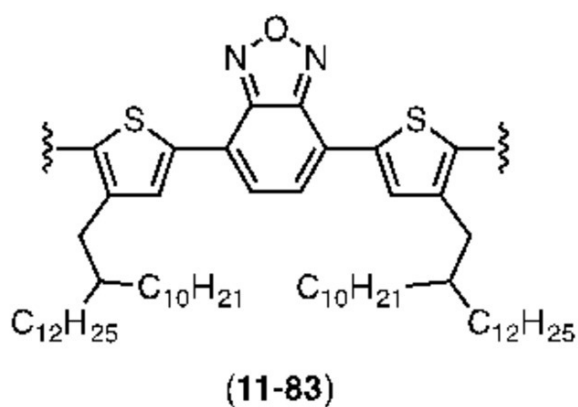
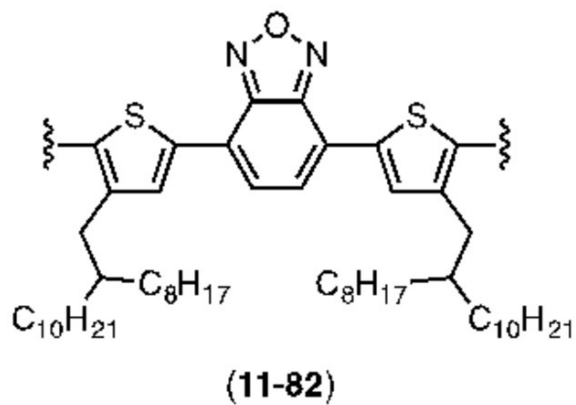
【化 6 5】



30

【 0 1 4 7 】

【化 6 6】

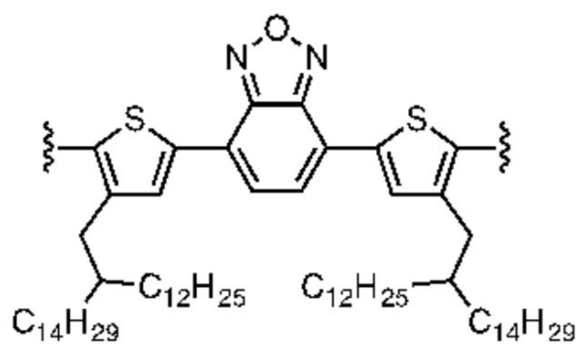


40

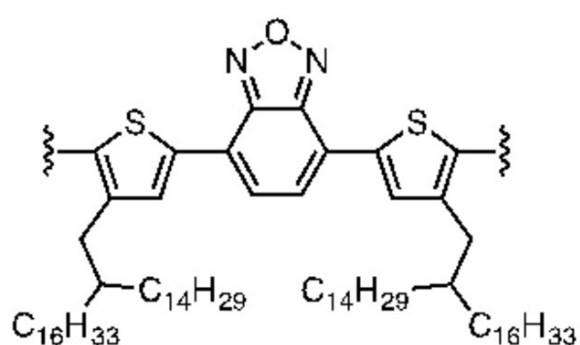
【 0 1 4 8 】

50

【化 6 7】



(11-84)

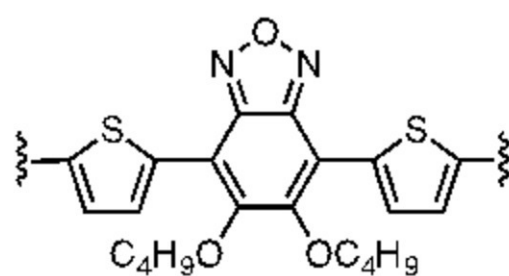


(11-85)

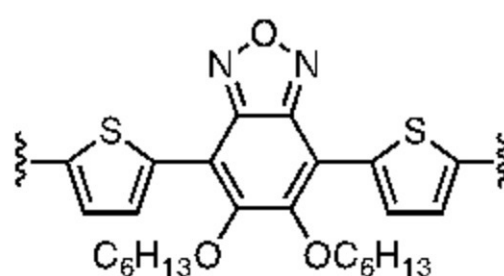
10

【 0 1 4 9】

【化 6 8】



(11-86)

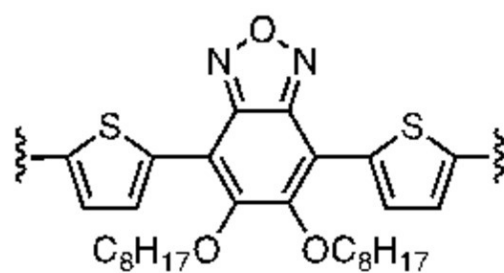


(11-87)

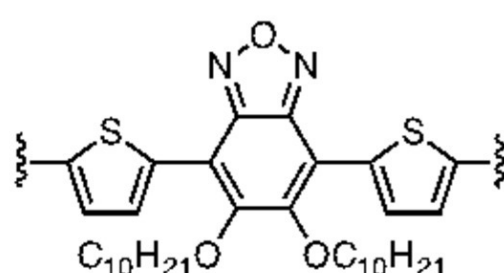
20

【 0 1 5 0】

【化 6 9】



(11-88)

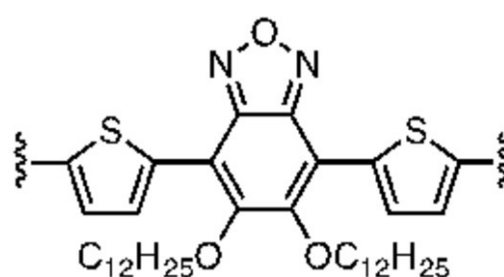


(11-89)

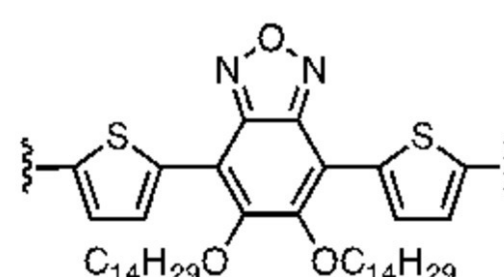
30

【 0 1 5 1】

【化 7 0】



(11-90)



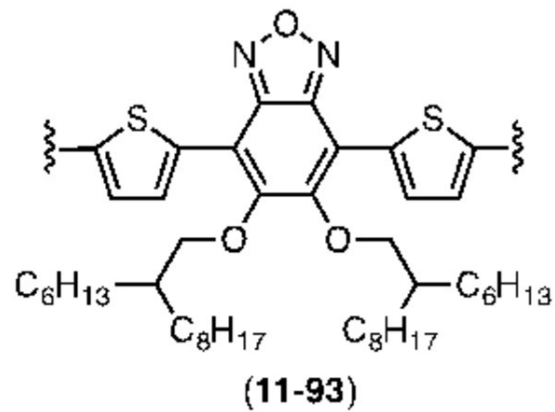
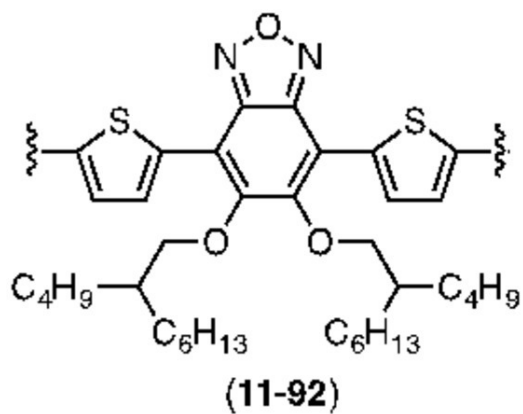
(11-91)

40

【 0 1 5 2】

50

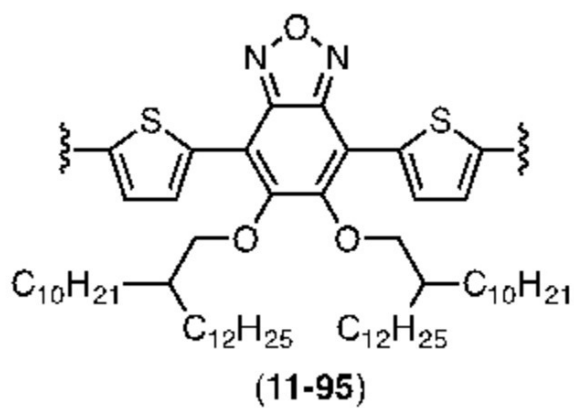
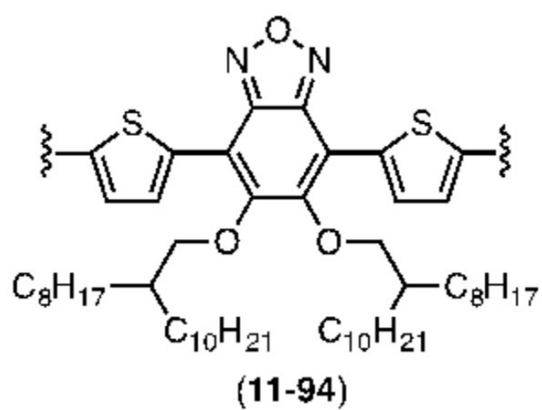
【化 7 1】



10

【 0 1 5 3】

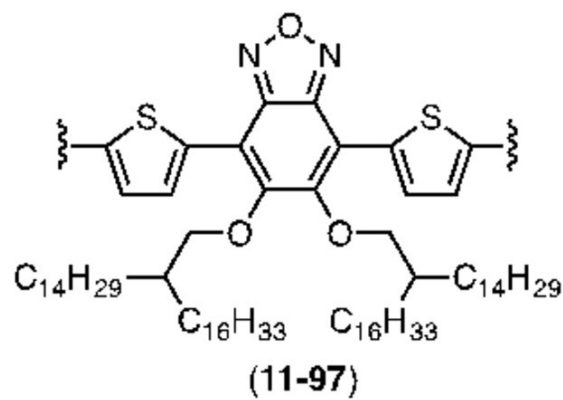
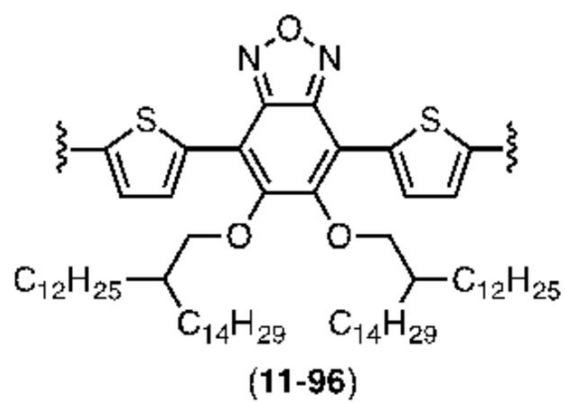
【化 7 2】



20

【 0 1 5 4】

【化 7 3】



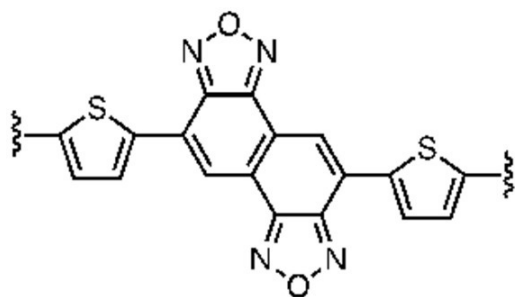
30

【 0 1 5 5】

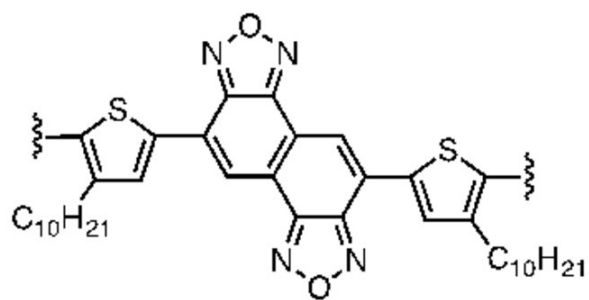
40

50

【化 7 4】



(11-98)

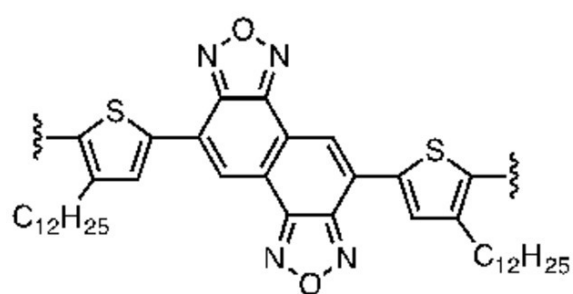


(11-99)

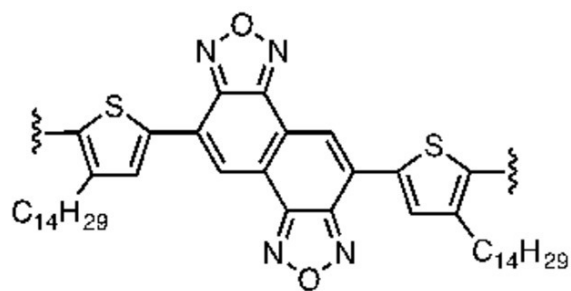
10

【 0 1 5 6 】

【化 7 5】



(11-100)

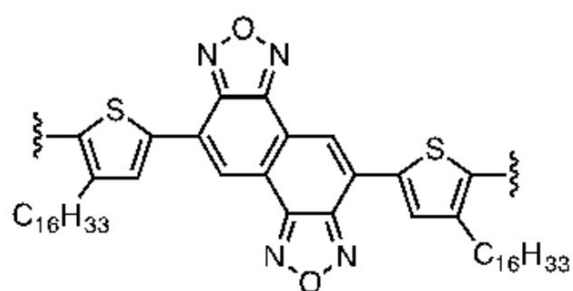


(11-101)

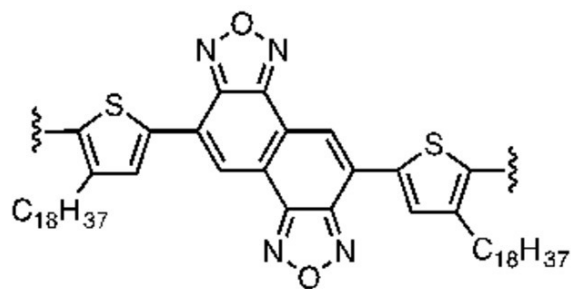
20

【 0 1 5 7 】

【化 7 6】



(11-102)

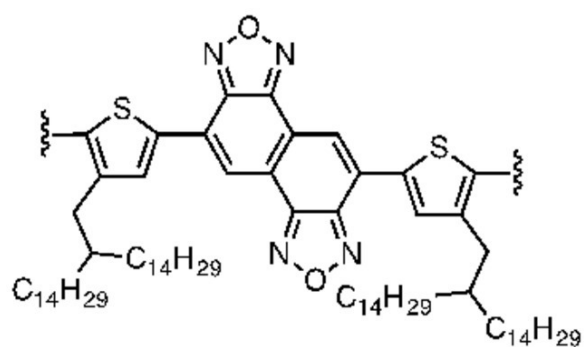


(11-103)

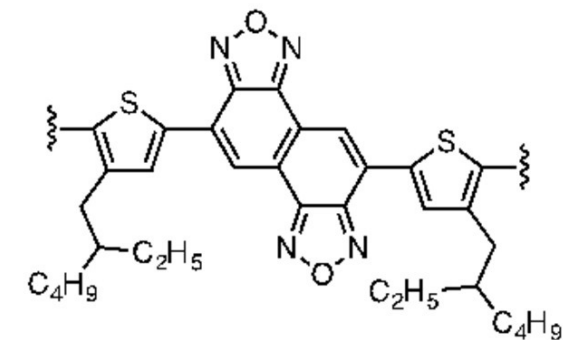
30

【 0 1 5 8 】

【化 7 7】



(11-104)



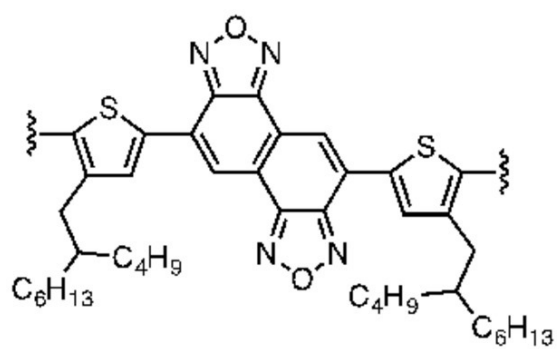
(11-105)

40

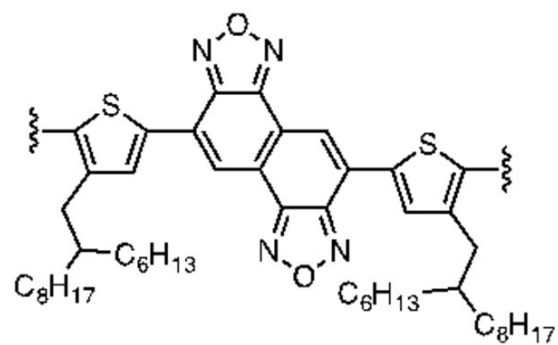
50

【 0 1 5 9 】

【化 7 8】



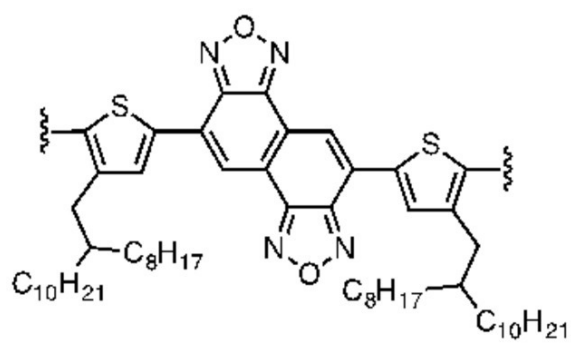
(11-106)



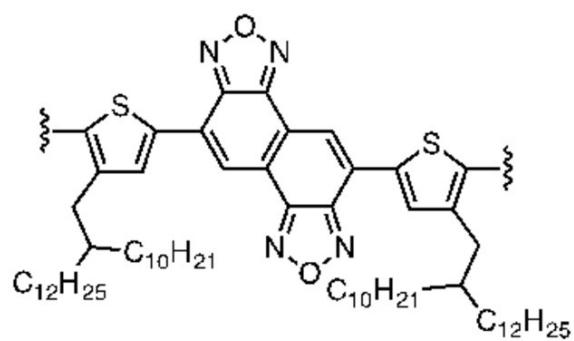
(11-107)

【 0 1 6 0 】

【化 7 9】



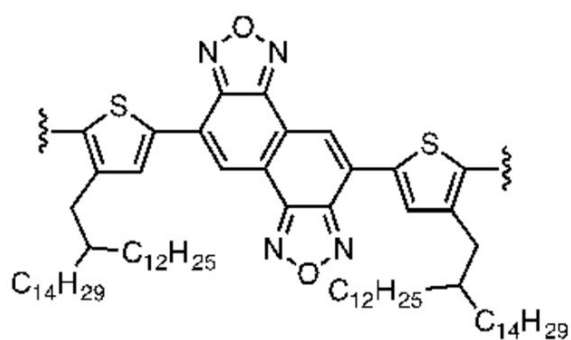
(11-108)



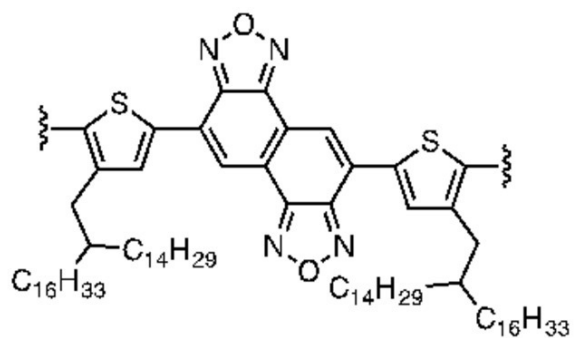
(11-109)

【 0 1 6 1 】

【化 8 0】



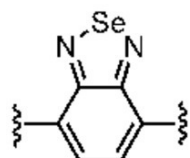
(11-110)



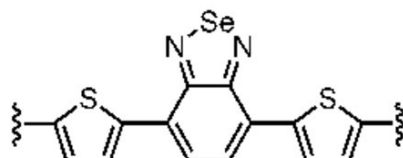
(11-111)

【 0 1 6 2 】

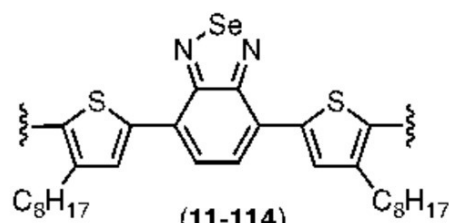
【化 8 1】



(11-112)



(11-113)



(11-114)

【 0 1 6 3 】

10

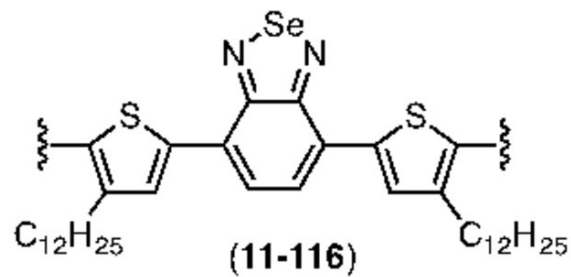
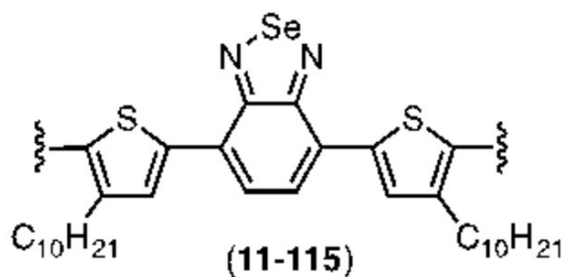
20

30

40

50

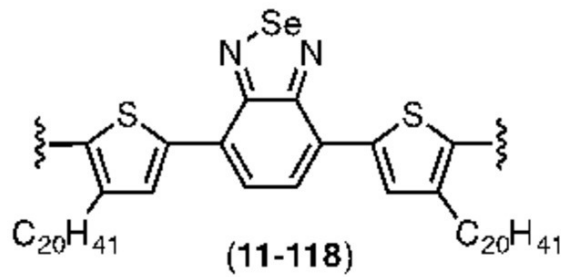
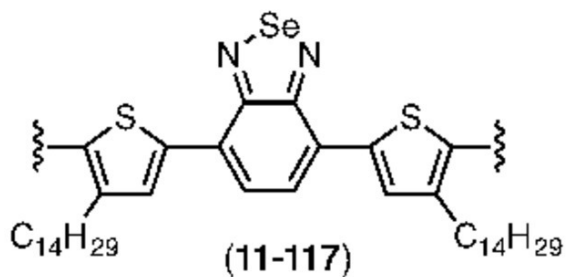
【化 8 2】



【 0 1 6 4】

10

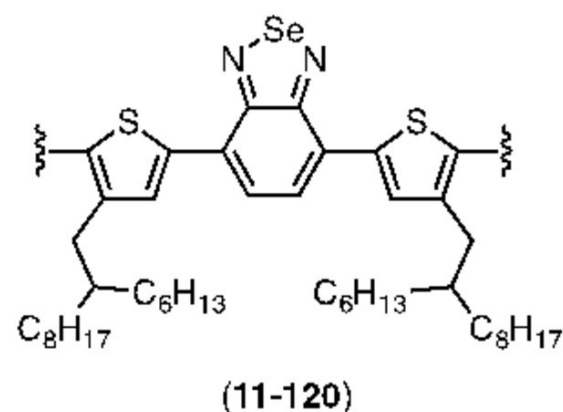
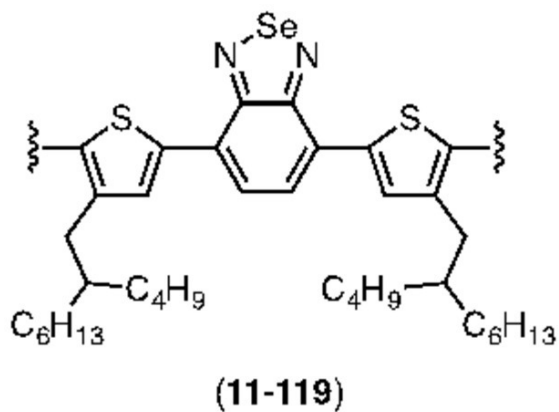
【化 8 3】



【 0 1 6 5】

20

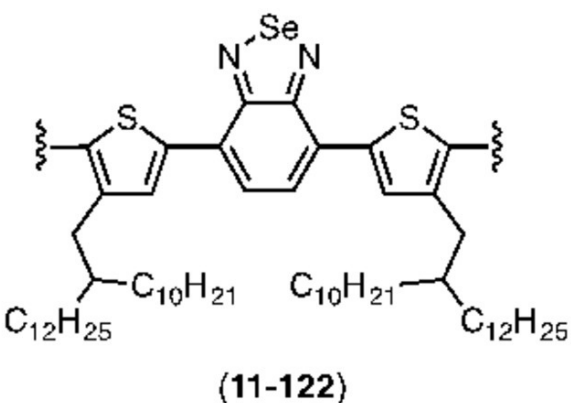
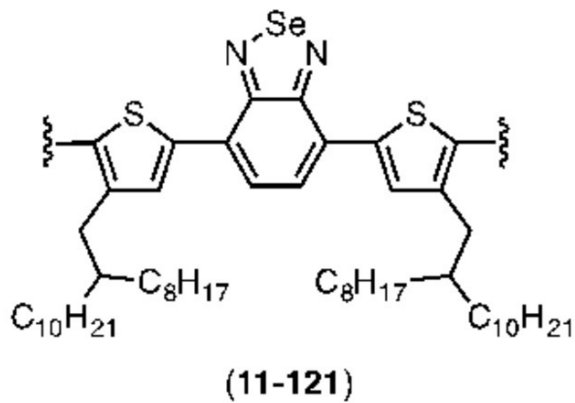
【化 8 4】



30

【 0 1 6 6】

【化 8 5】

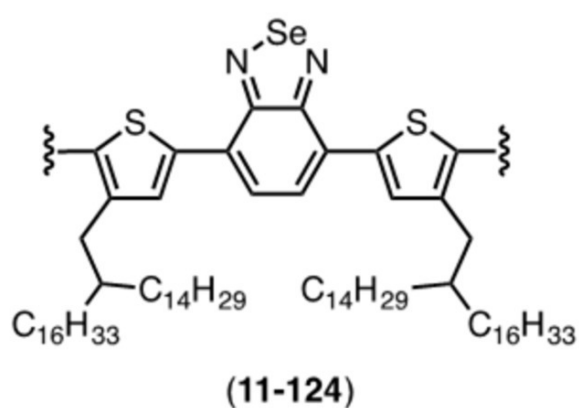
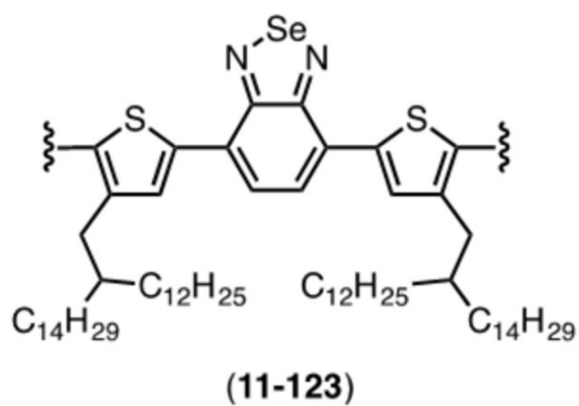


40

【 0 1 6 7】

50

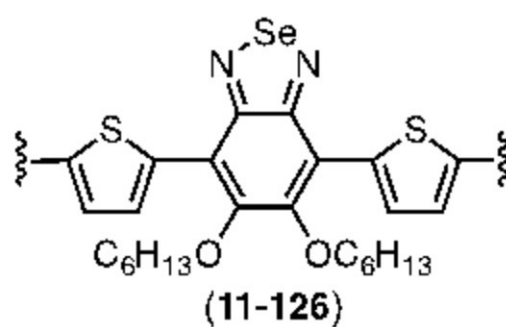
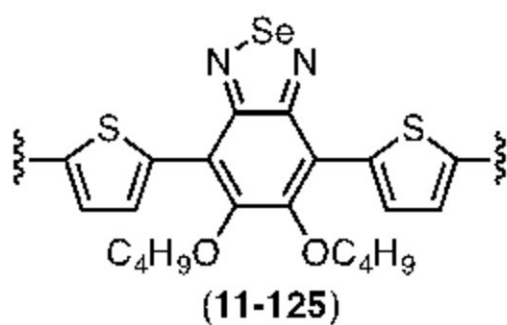
【化 8 6】



10

【 0 1 6 8】

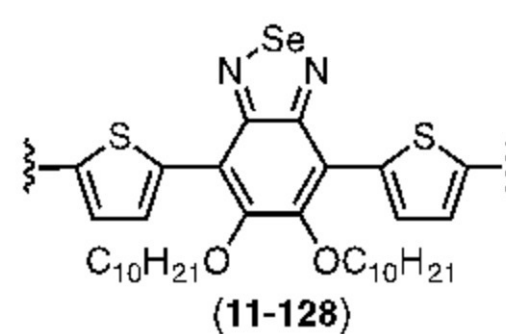
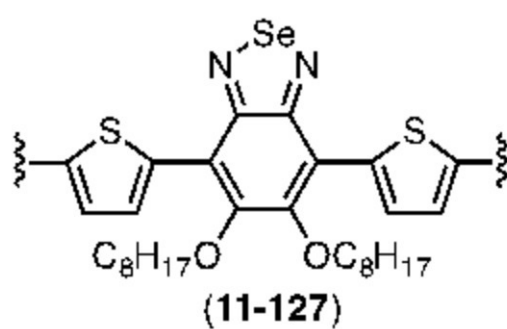
【化 8 7】



20

【 0 1 6 9】

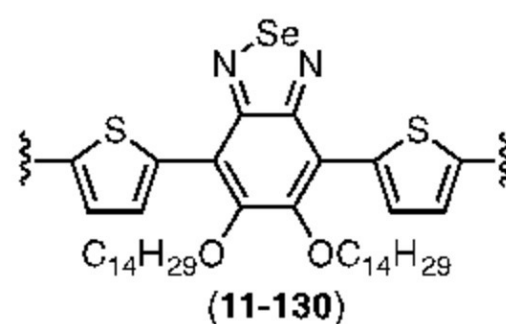
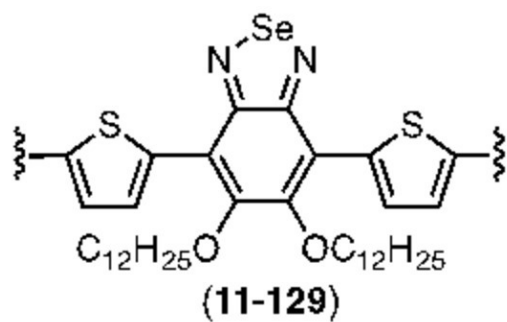
【化 8 8】



30

【 0 1 7 0】

【化 8 9】

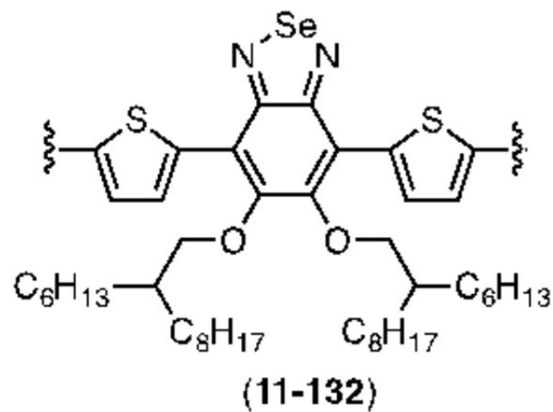
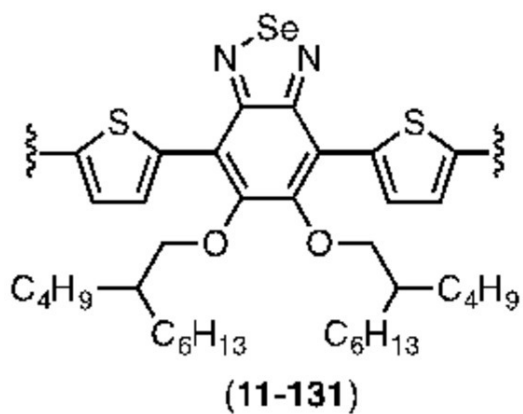


40

【 0 1 7 1】

50

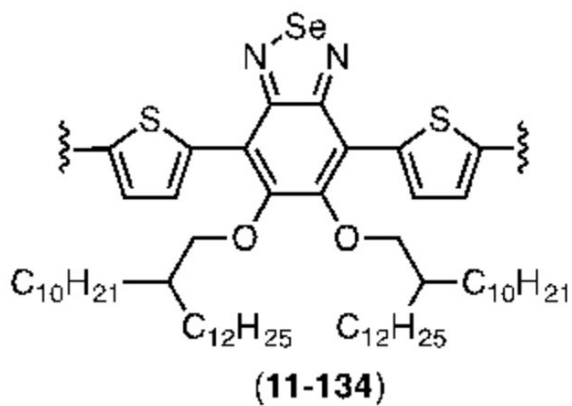
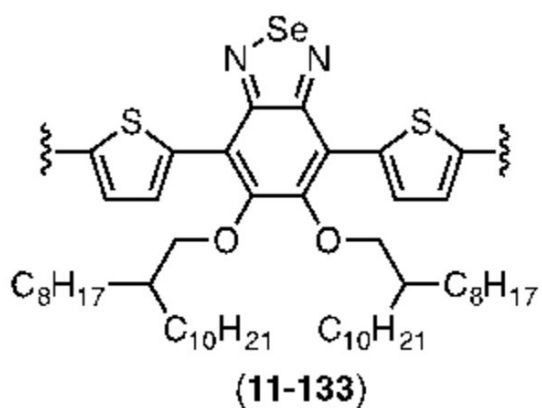
【化 9 0】



10

【 0 1 7 2】

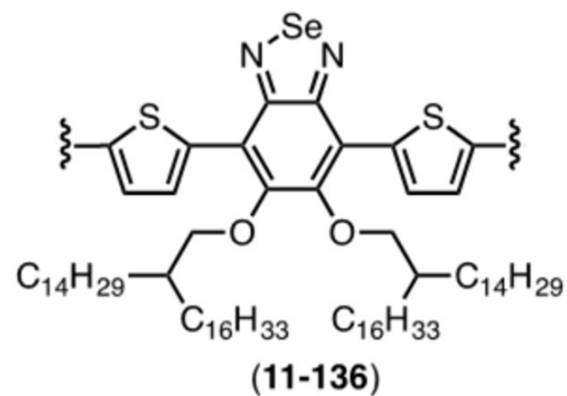
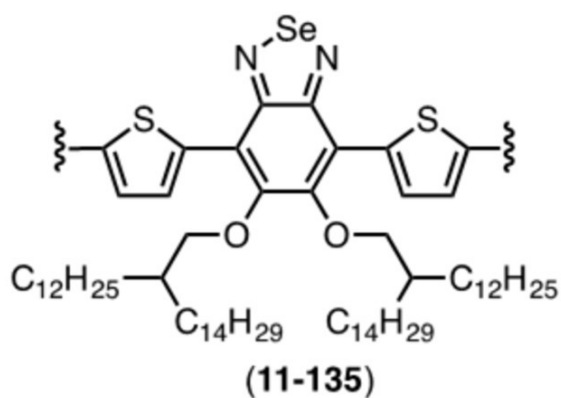
【化 9 1】



20

【 0 1 7 3】

【化 9 2】



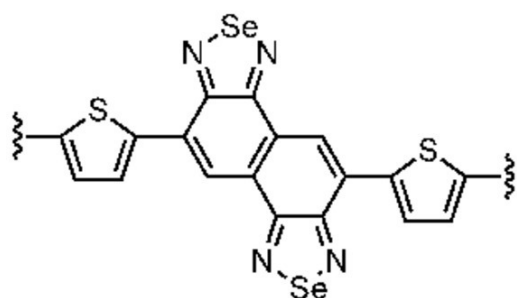
30

【 0 1 7 4】

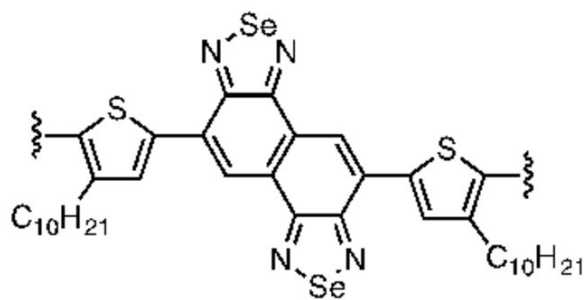
40

50

【化 9 3】



(11-137)

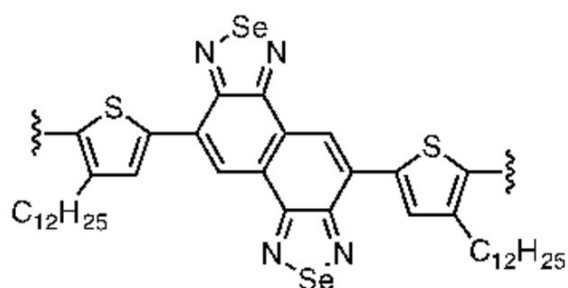


(11-138)

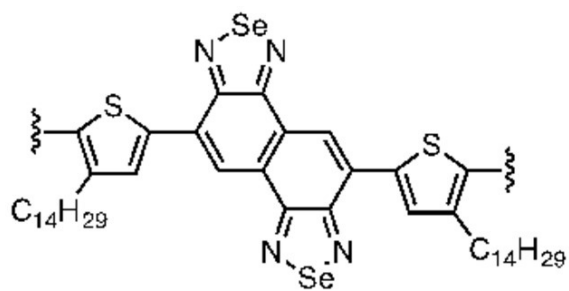
10

【 0 1 7 5】

【化 9 4】



(11-139)

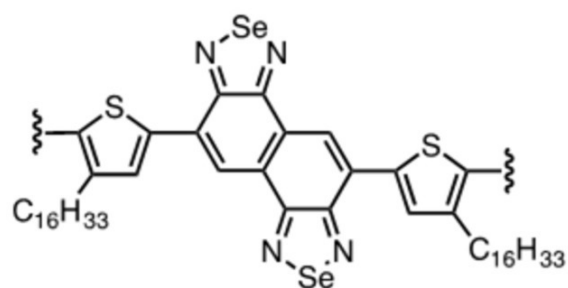


(11-140)

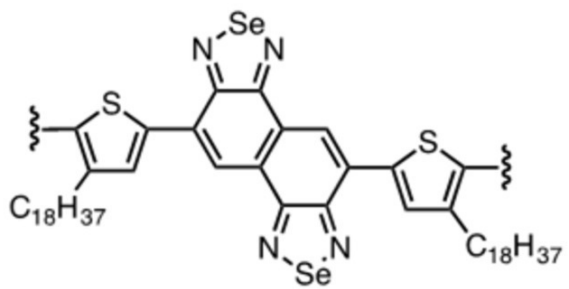
20

【 0 1 7 6】

【化 9 5】



(11-141)

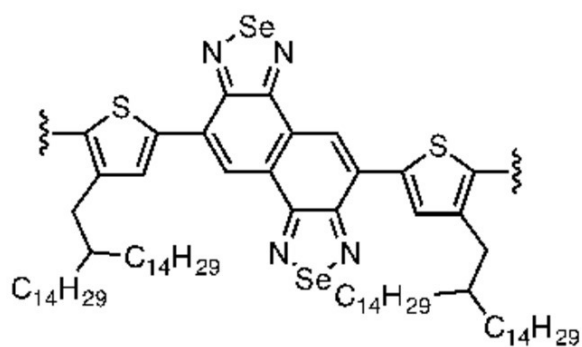


(11-142)

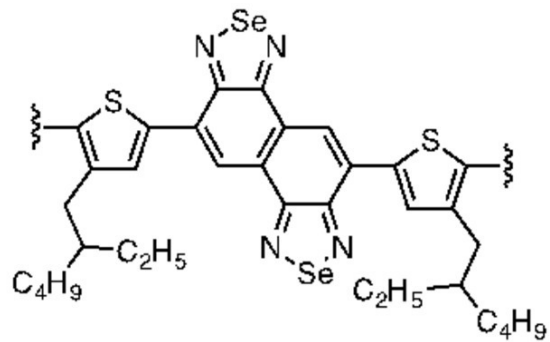
30

【 0 1 7 7】

【化 9 6】



(11-143)



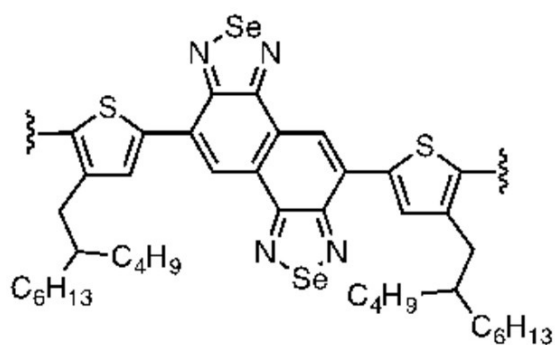
(11-144)

40

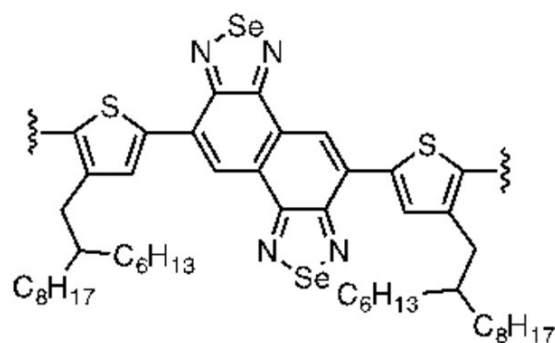
50

【 0 1 7 8 】

【 化 9 7 】



(11-145)

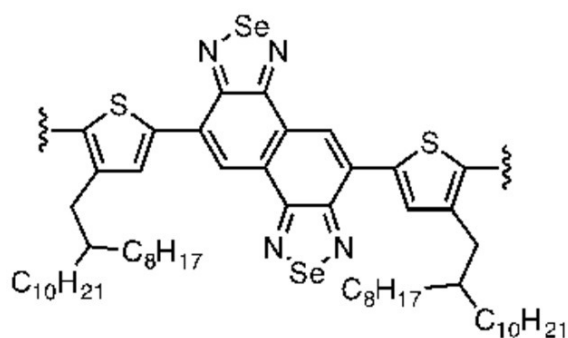


(11-146)

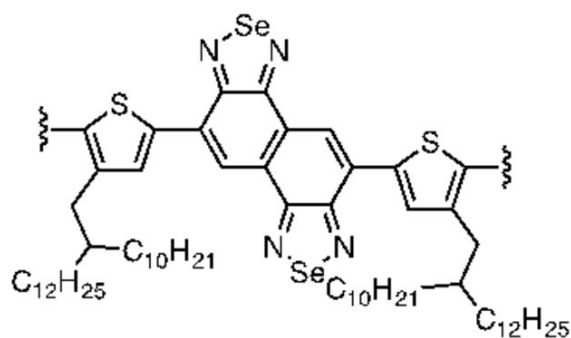
10

【 0 1 7 9 】

【 化 9 8 】



(11-147)

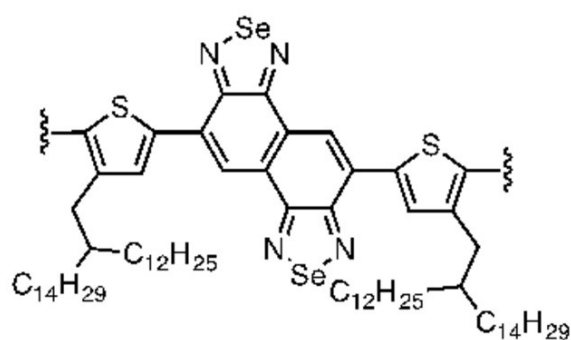


(11-148)

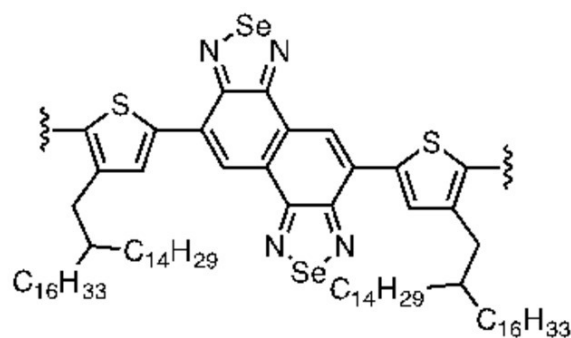
20

【 0 1 8 0 】

【 化 9 9 】



(11-149)



(11-150)

30

【 0 1 8 1 】

を例示することができる。

【 0 1 8 2 】

X¹は、本発明の共役系高分子の成膜性並びにキャリア移動度が高い点で、式(11-1)から式(11-25)、式(11-40)から式(11-56)、式(11-65)から式(11-72)が好ましく、式(11-1)から式(11-15)、式(11-40)から式(11-49)、式(11-51)から式(11-56)、式(11-65)がより好ましく、式(11-1)、式(11-2)、式(11-5)、式(11-40)、式(11-41)、式(11-42)、式(11-43)、式(11-44)、式(11-45)、式(11-46)、式(11-49)、式(11-52)、式(11-54)

40

50

)、式(11-65)がことさら好ましい。

【0183】

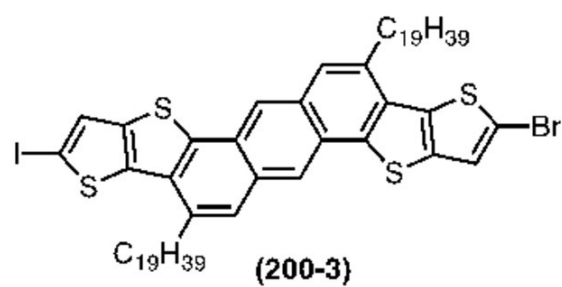
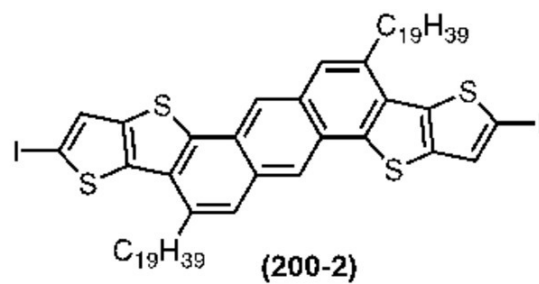
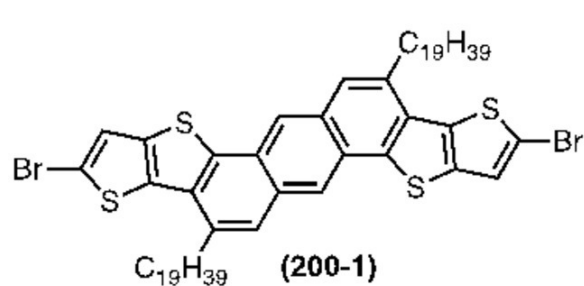
次に本発明のモノマーについて説明する。

【0184】

本発明のモノマーとして、具体的には式(200-1)から式(200-132)

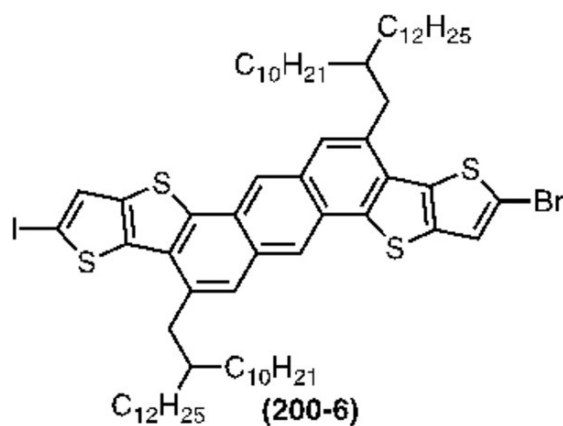
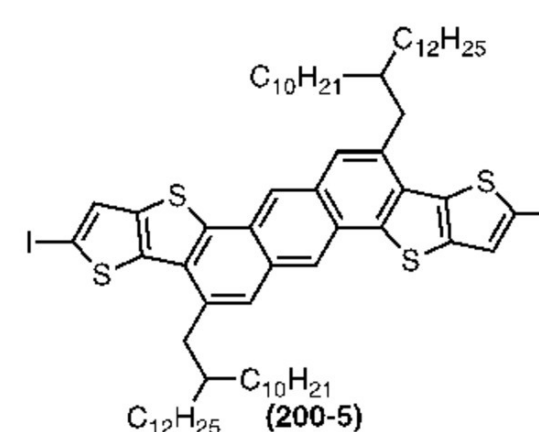
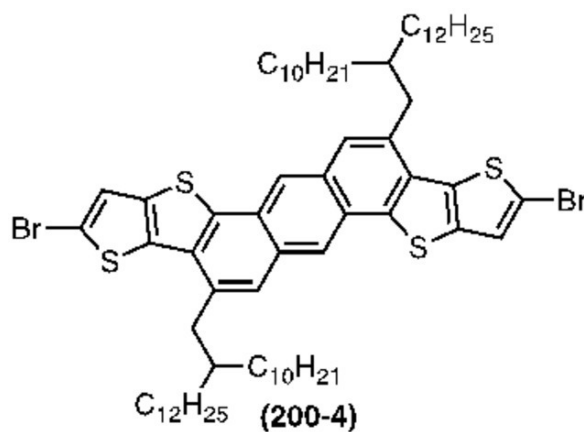
【0185】

【化100】



【0186】

【化101】



10

20

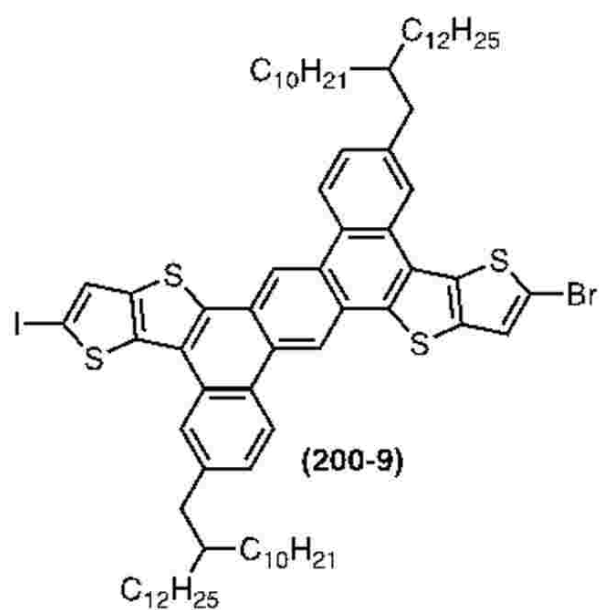
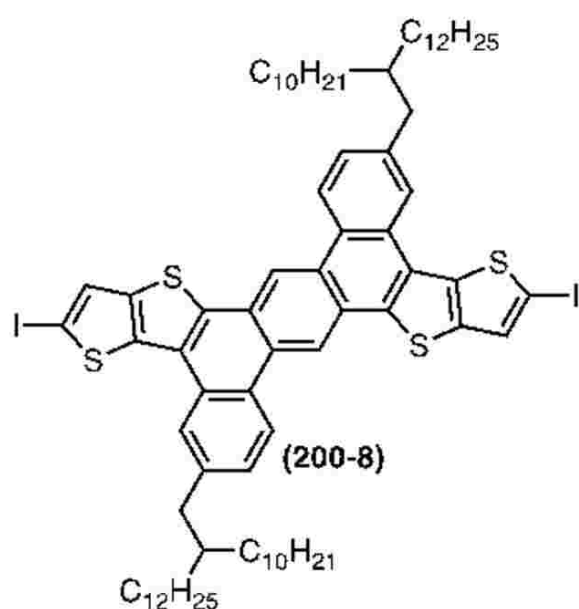
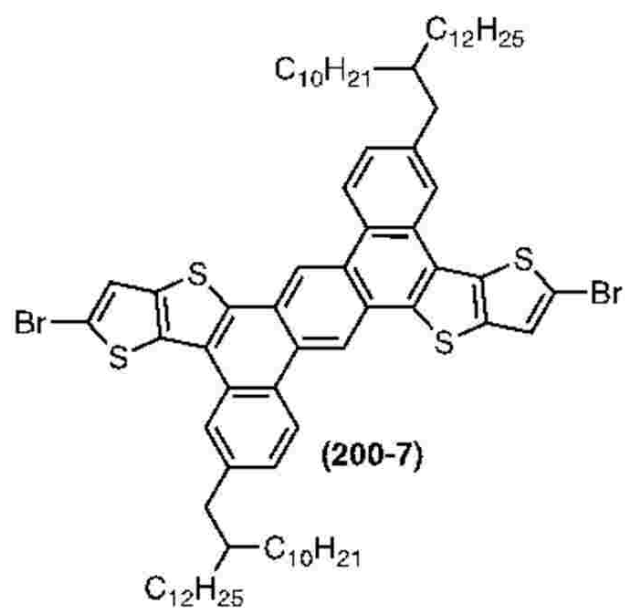
30

40

50

【 0 1 8 7 】

【 化 1 0 2 】



【 0 1 8 8 】

10

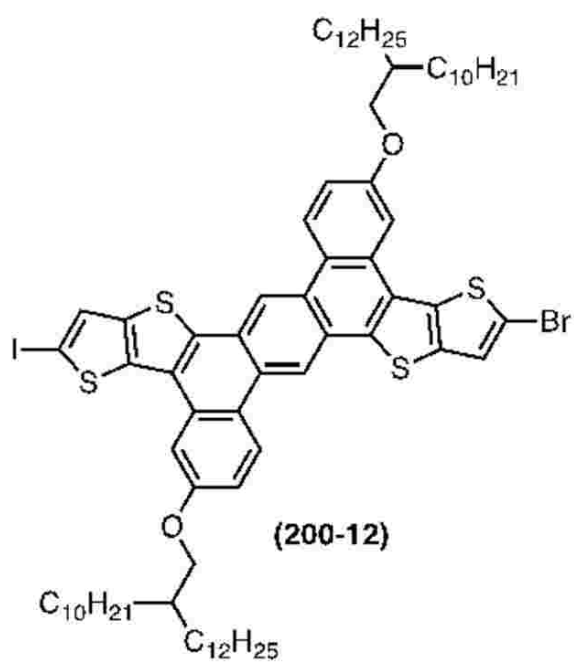
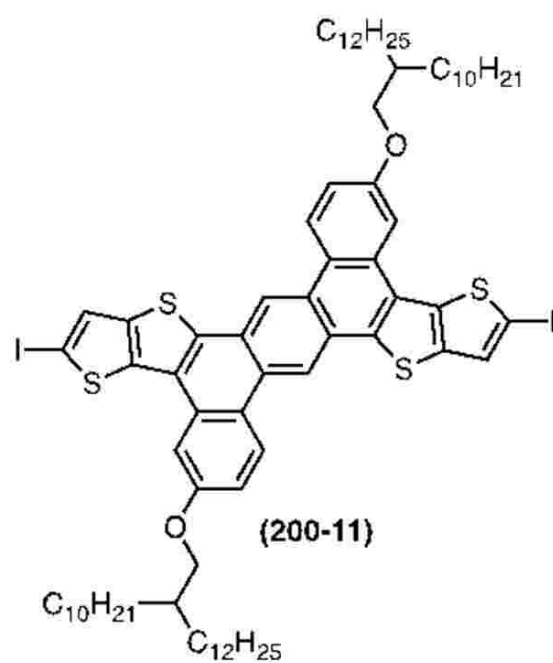
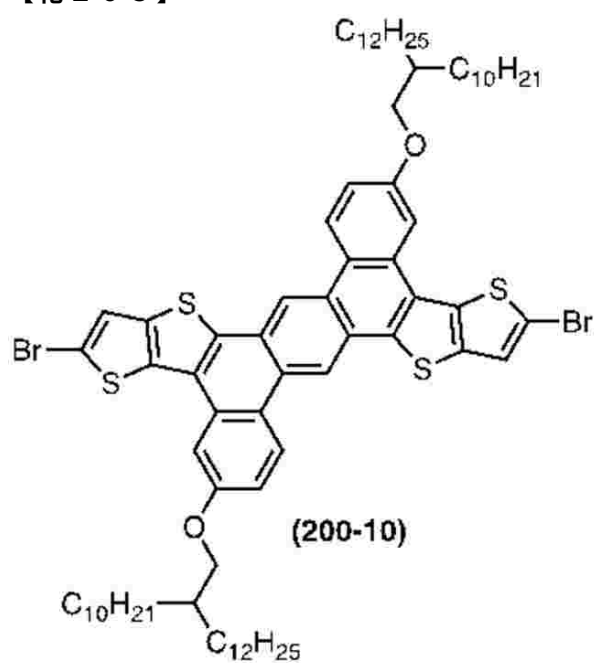
20

30

40

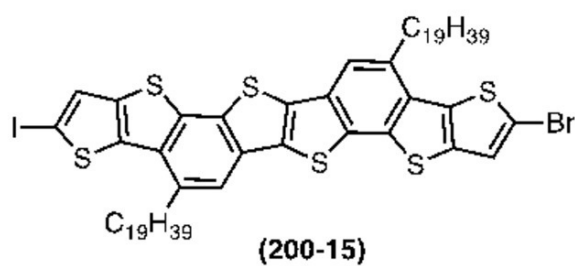
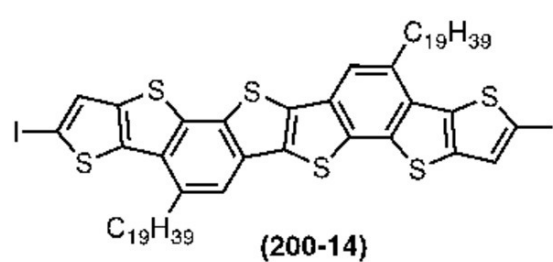
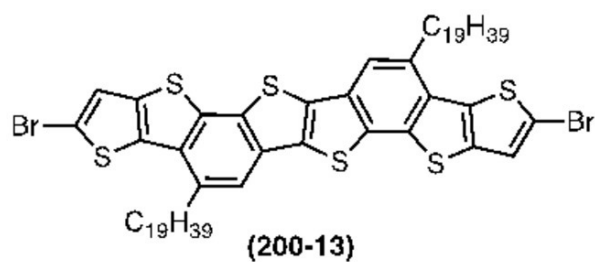
50

【化 1 0 3】



【 0 1 8 9】

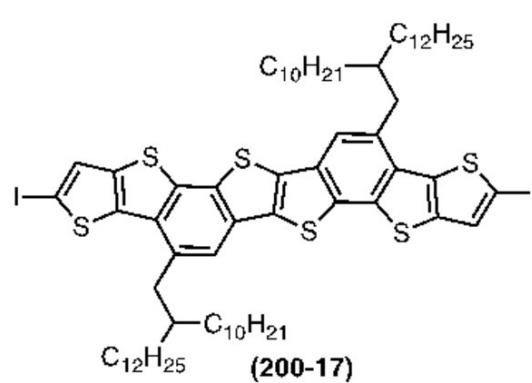
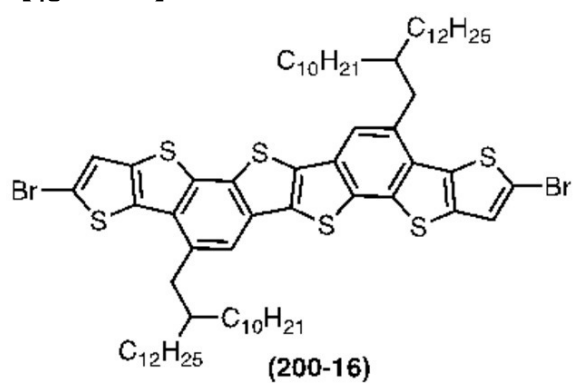
【化 1 0 4】



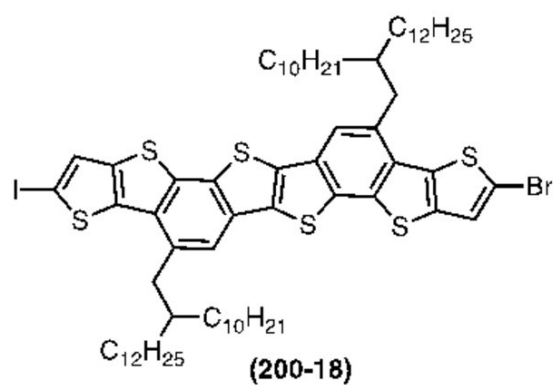
10

【 0 1 9 0】

【化 1 0 5】



20



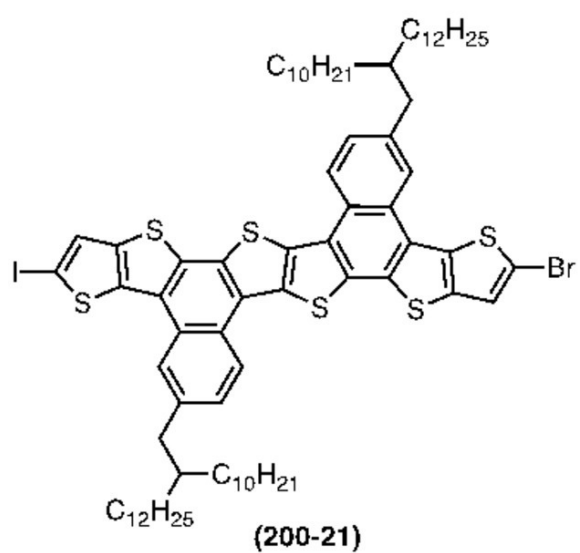
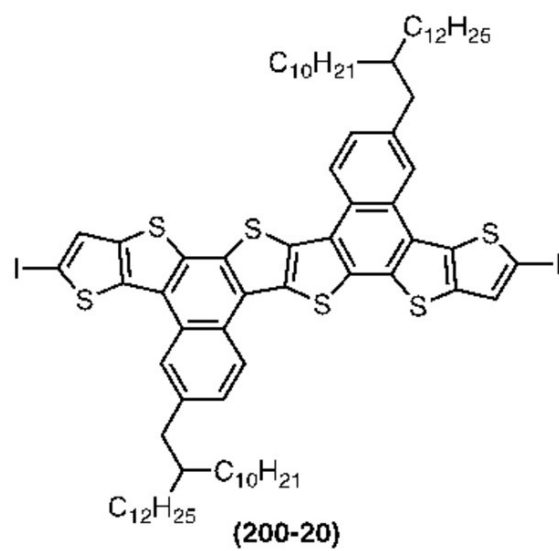
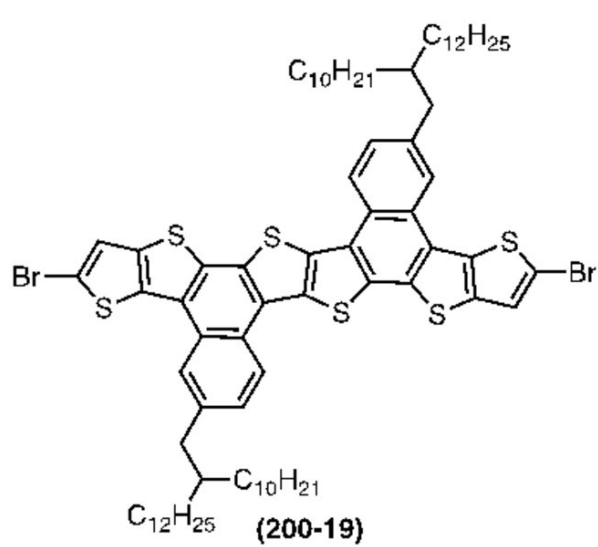
30

【 0 1 9 1】

40

50

【化 1 0 6】



【 0 1 9 2】

10

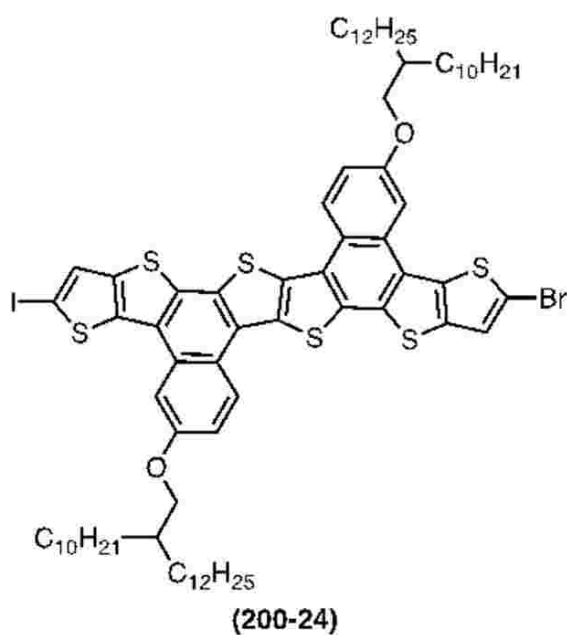
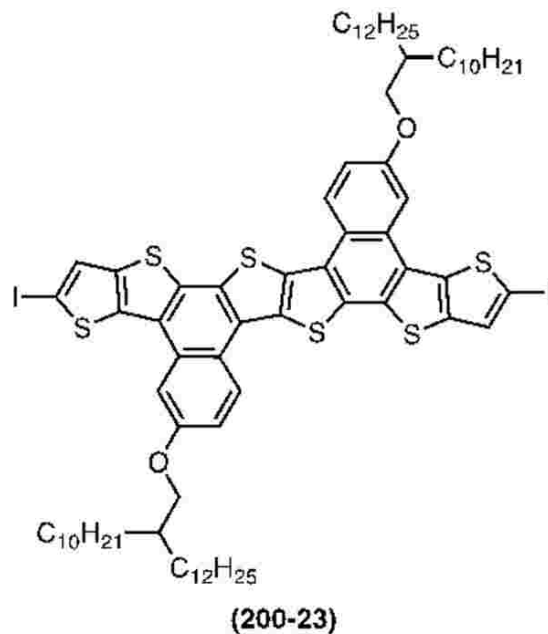
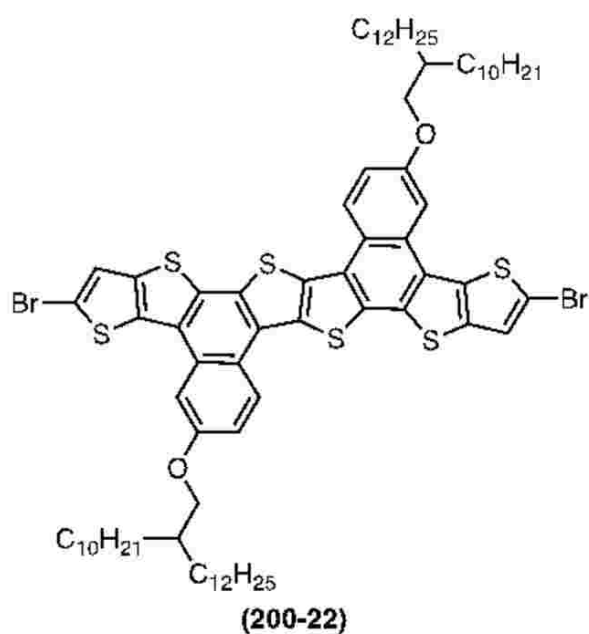
20

30

40

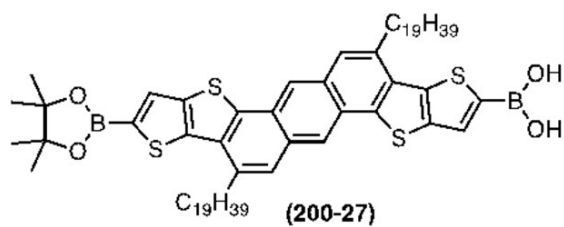
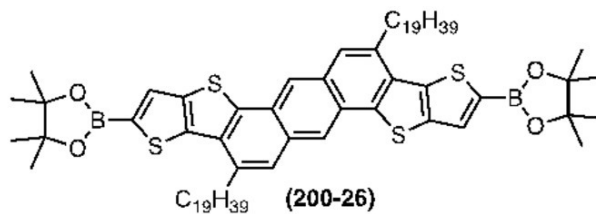
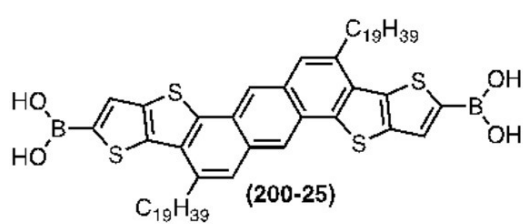
50

【化 1 0 7】



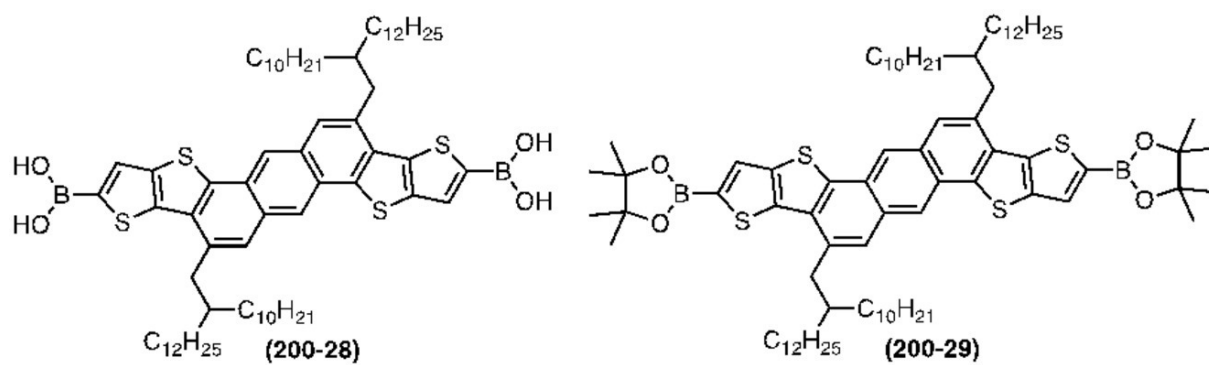
【 0 1 9 3】

【化 1 0 8】

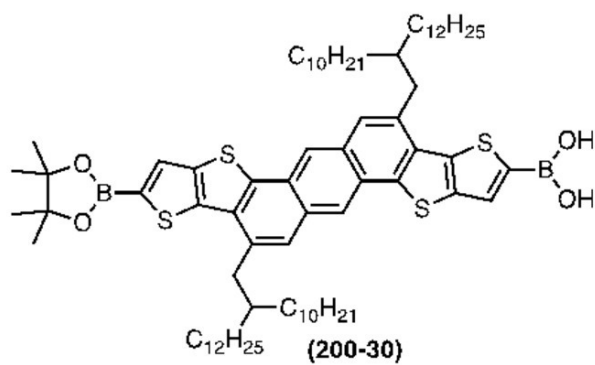


【 0 1 9 4 】

【 化 1 0 9 】



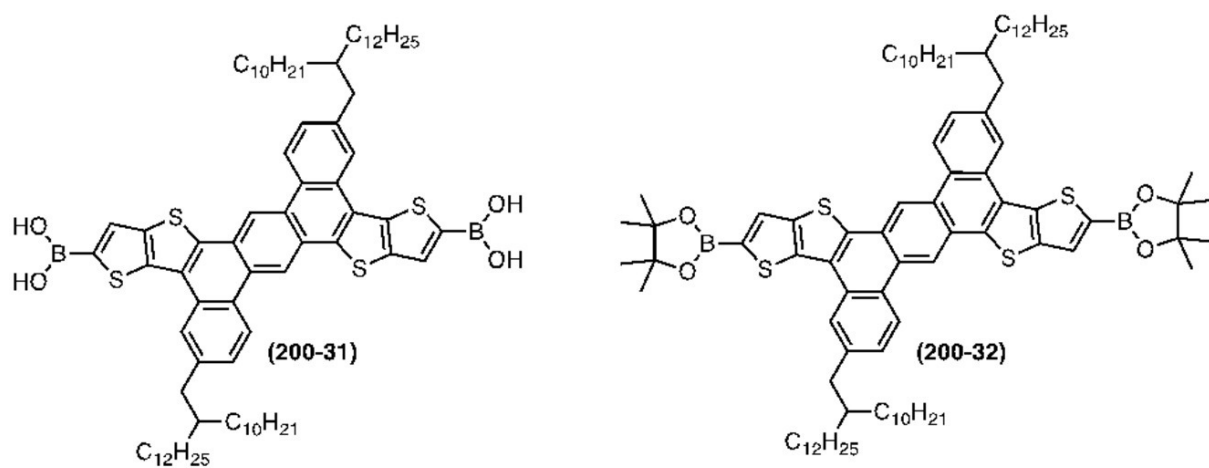
10



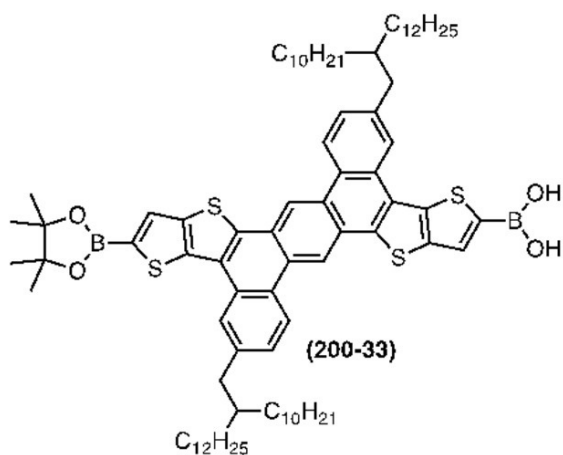
20

【 0 1 9 5 】

【 化 1 1 0 】



30

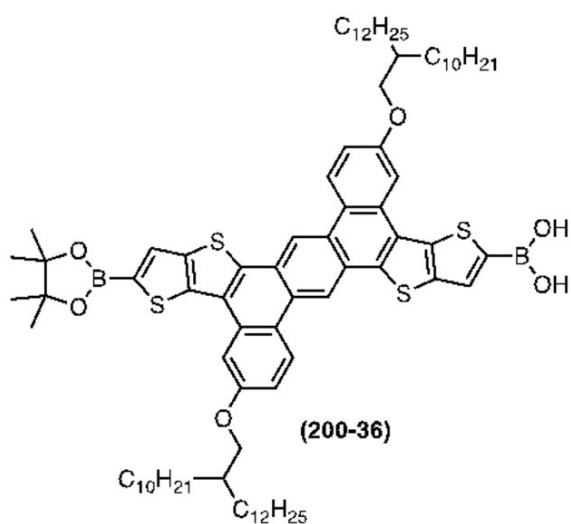
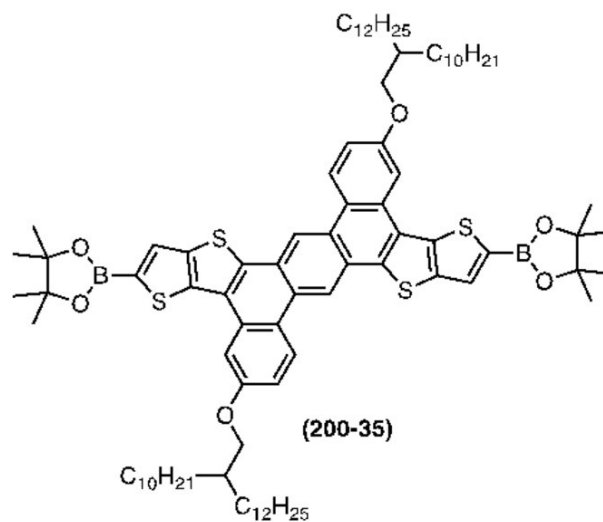
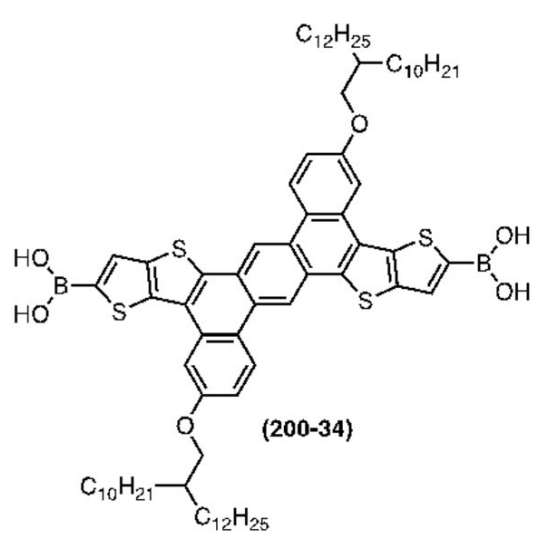


40

【 0 1 9 6 】

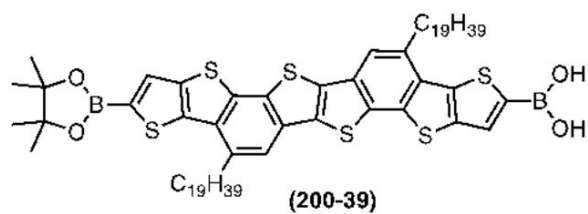
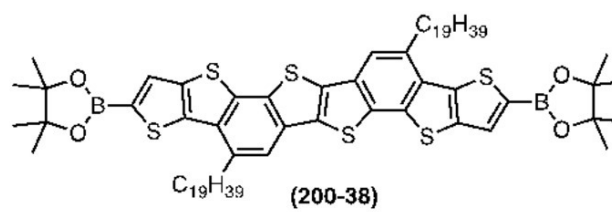
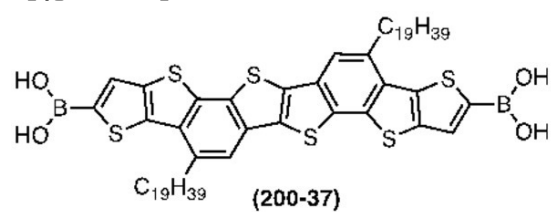
50

【化 1 1 1】



【 0 1 9 7】

【化 1 1 2】



【 0 1 9 8】

10

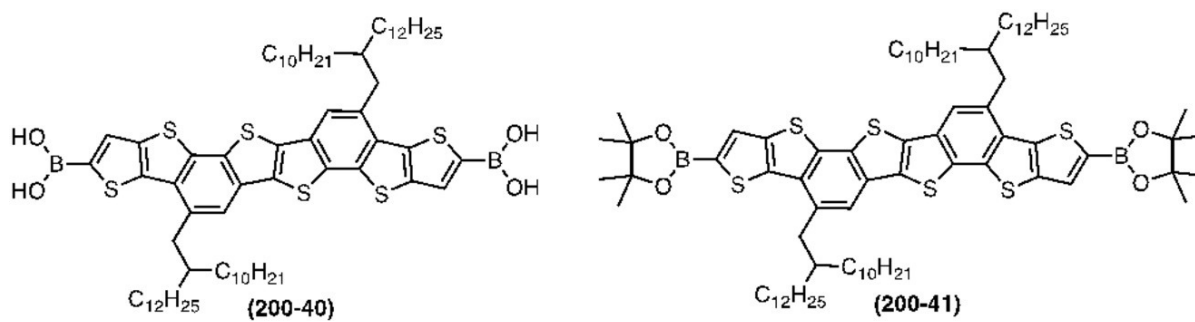
20

30

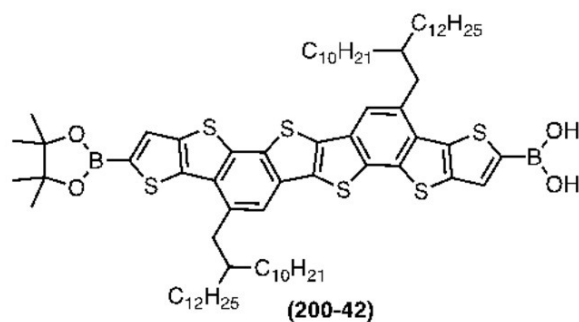
40

50

【化 1 1 3】



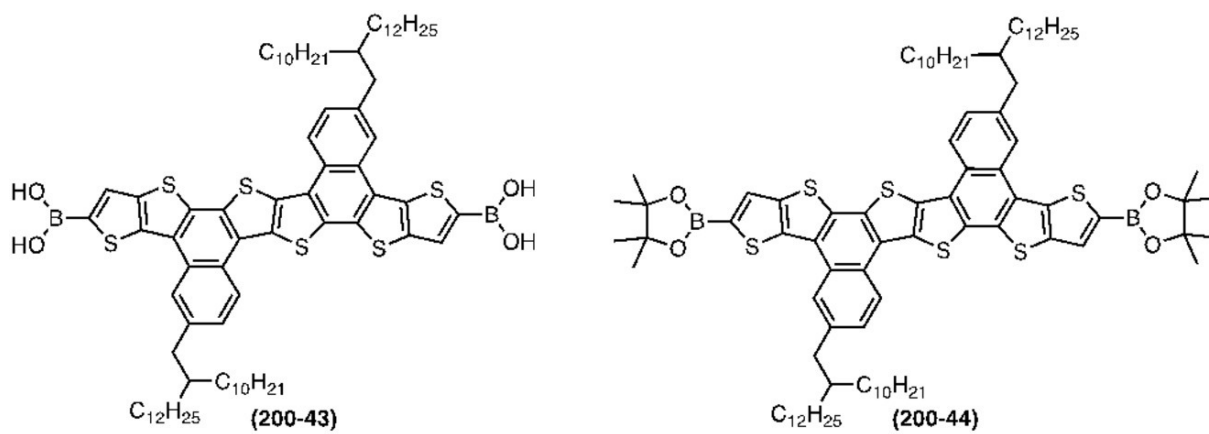
10



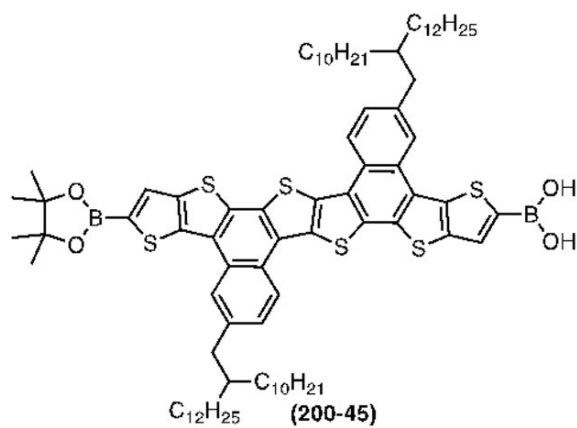
【 0 1 9 9】

20

【化 1 1 4】



30

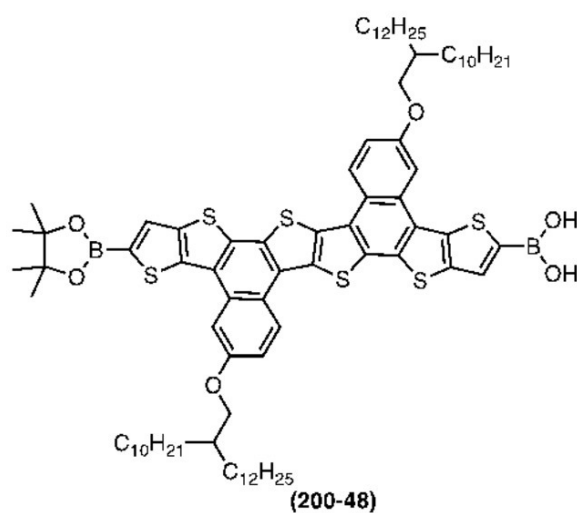
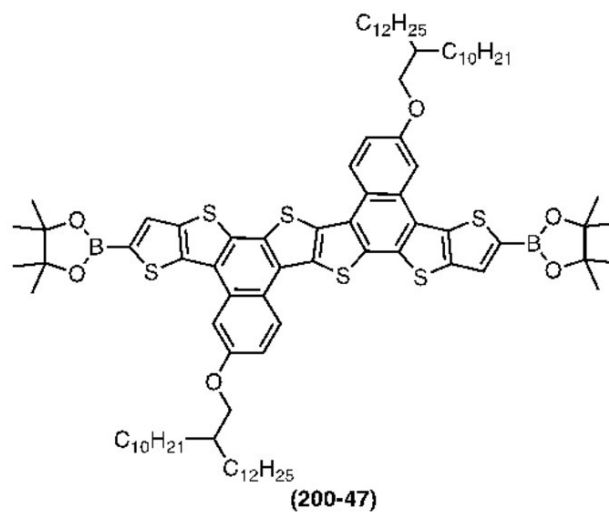
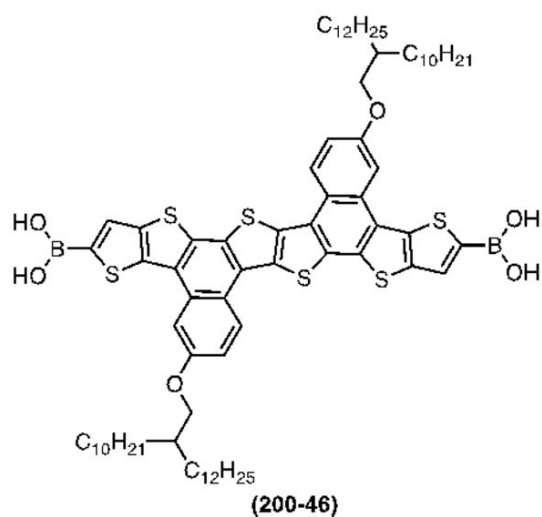


40

【 0 2 0 0】

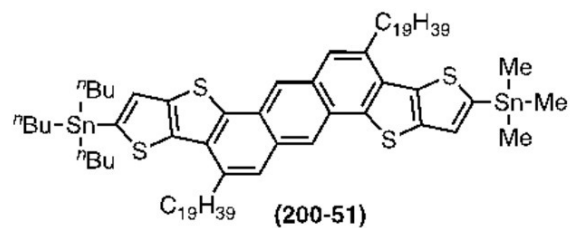
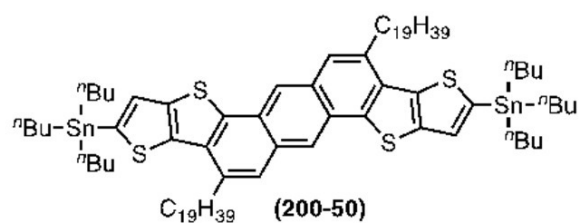
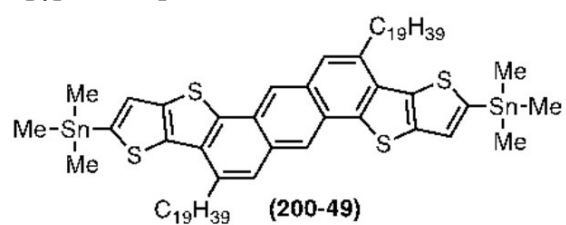
50

【化 1 1 5】



【 0 2 0 1】

【化 1 1 6】



【 0 2 0 2】

10

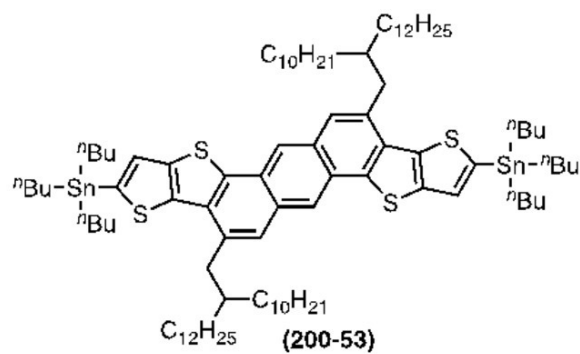
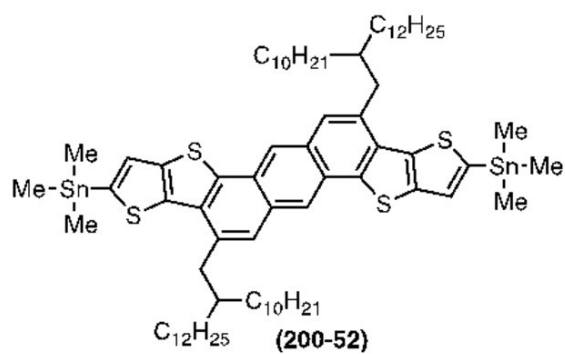
20

30

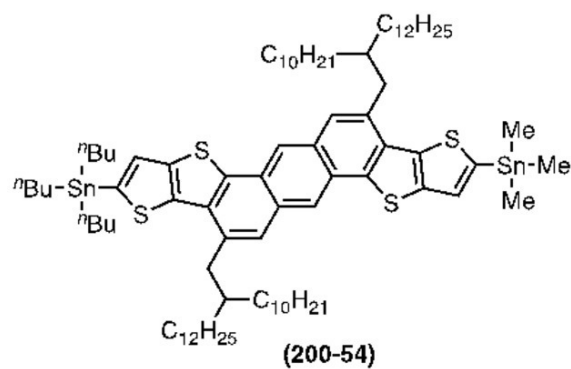
40

50

【化 1 1 7】



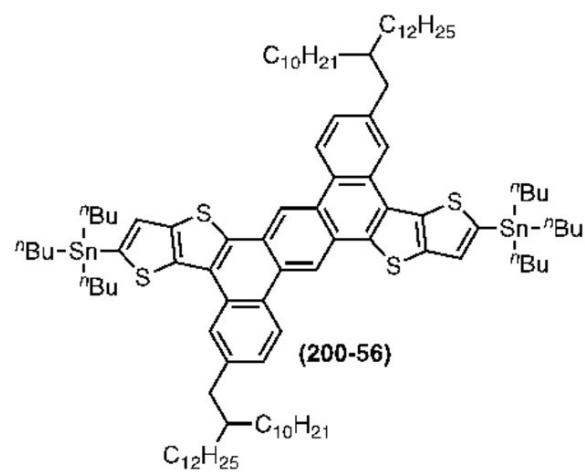
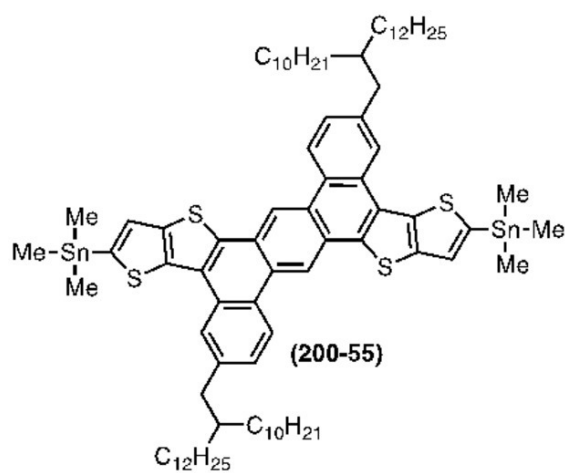
10



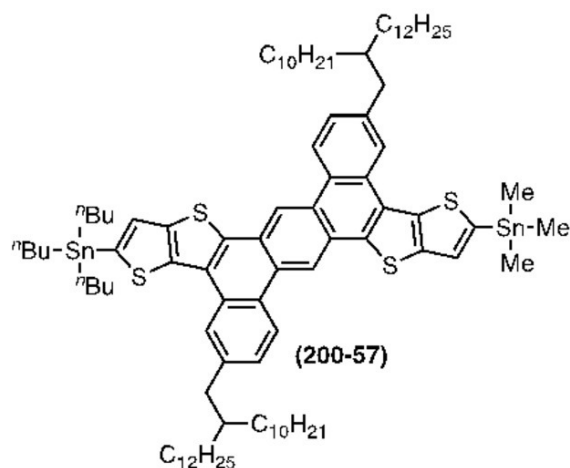
20

【 0 2 0 3】

【化 1 1 8】



30

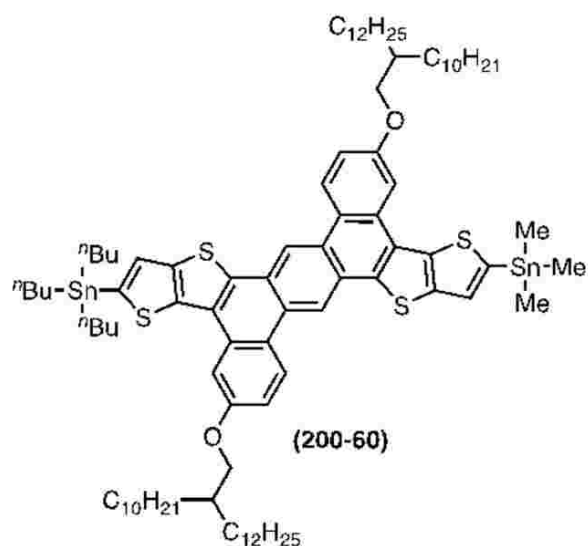
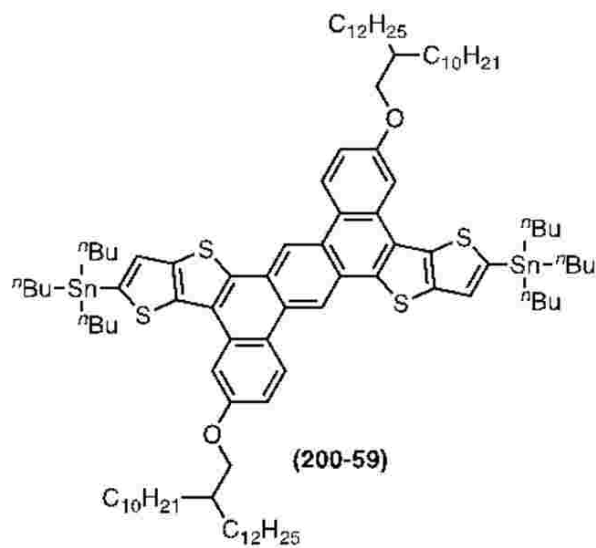
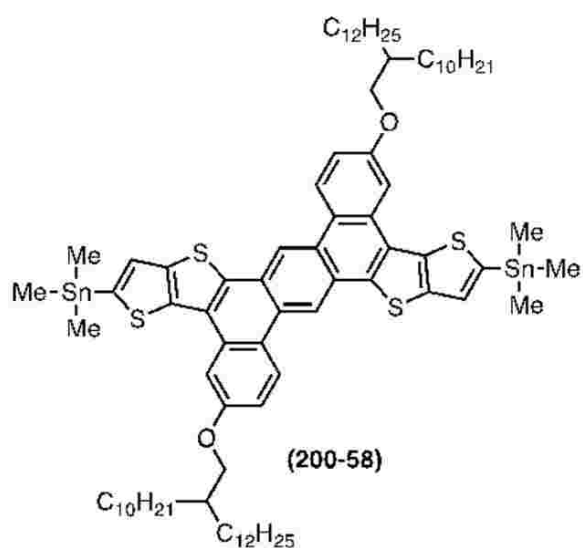


40

【 0 2 0 4】

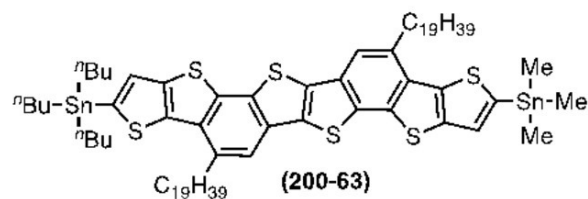
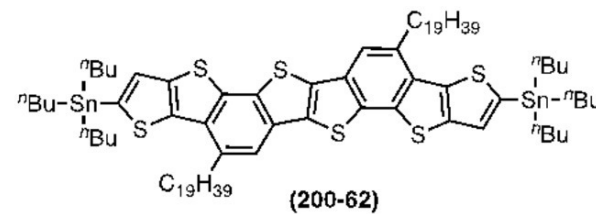
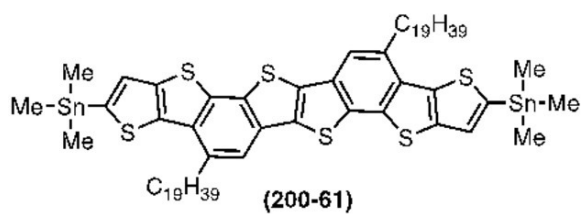
50

【化 1 1 9】



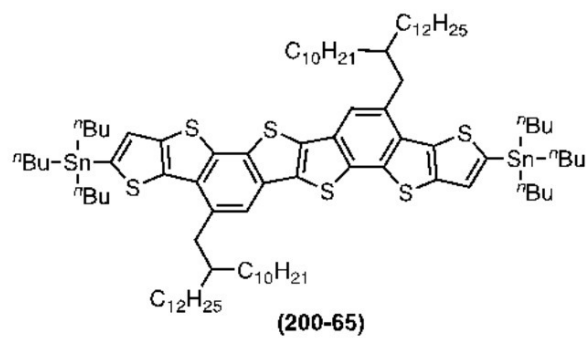
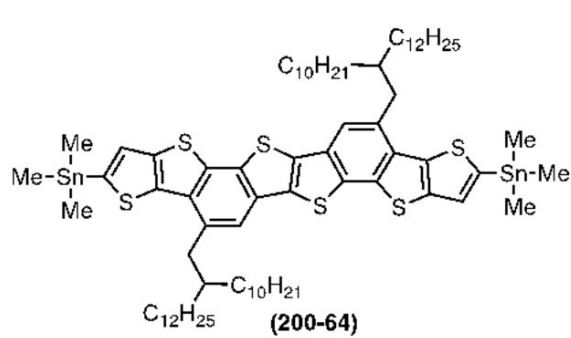
【 0 2 0 5】

【化 1 2 0】

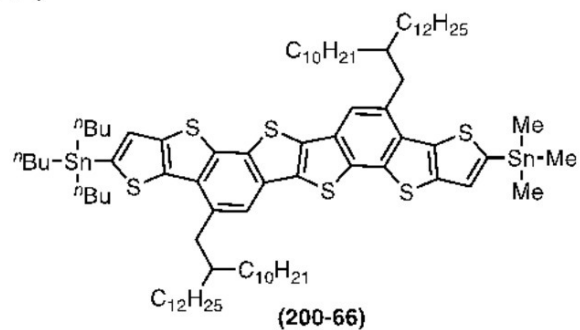


【 0 2 0 6】

【化 1 2 1】



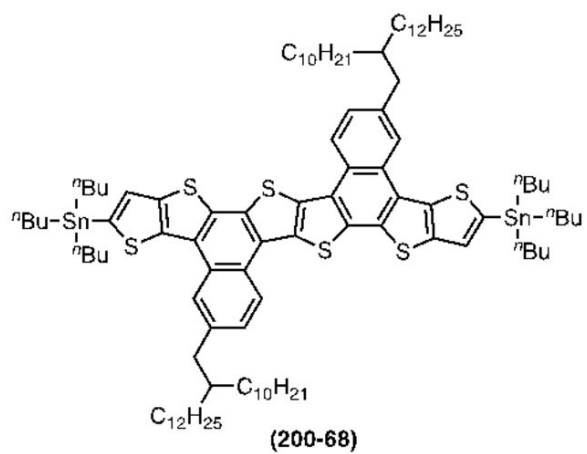
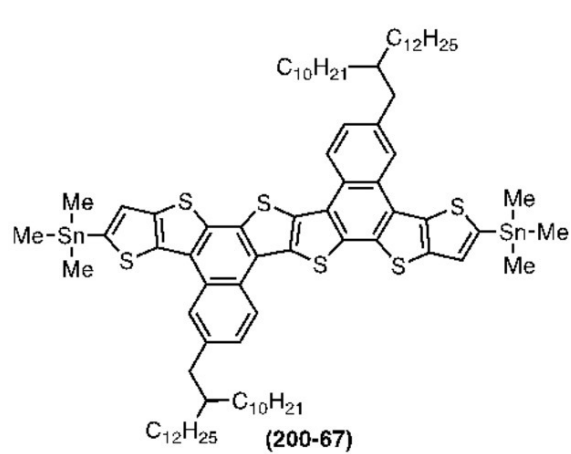
10



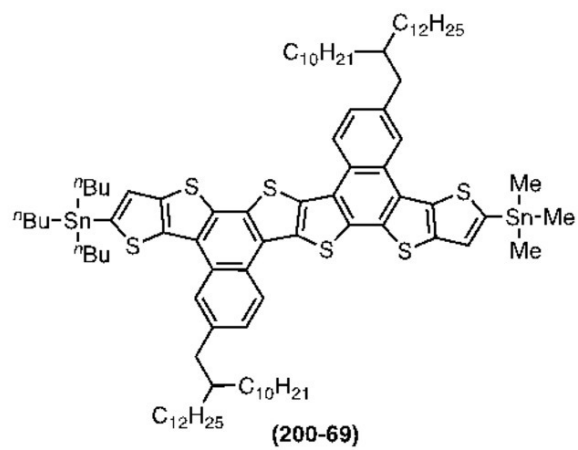
【 0 2 0 7】

20

【化 1 2 2】



30

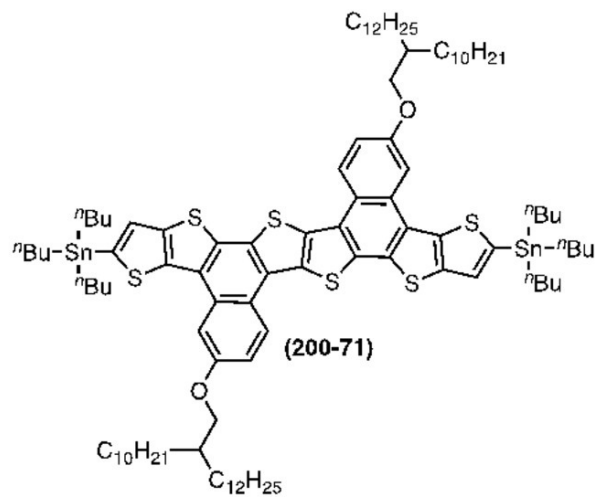
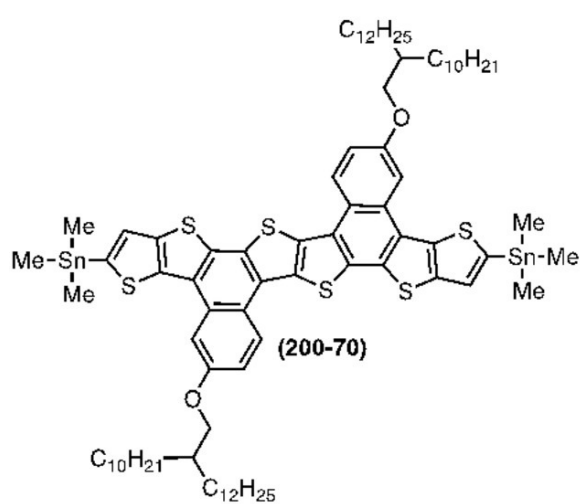


40

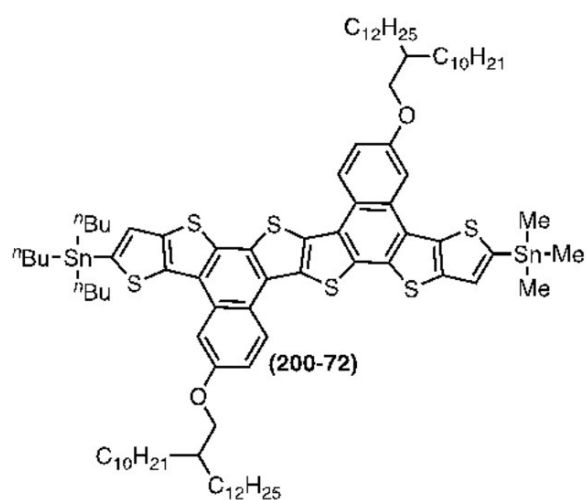
【 0 2 0 8】

50

【化 1 2 3】



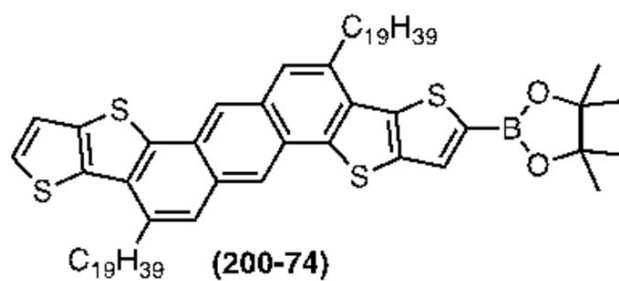
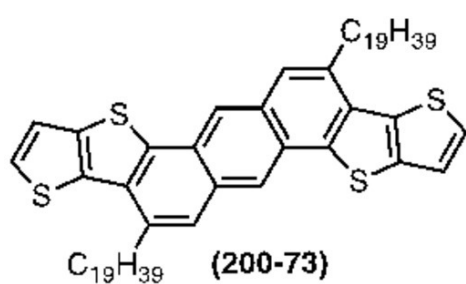
10



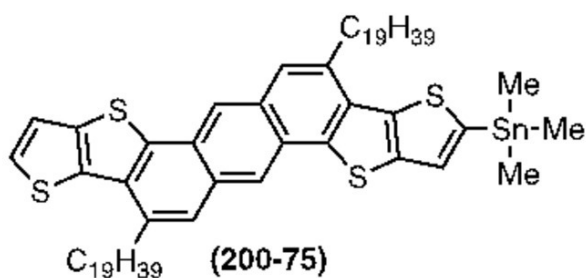
20

【 0 2 0 9】

【化 1 2 4】



30

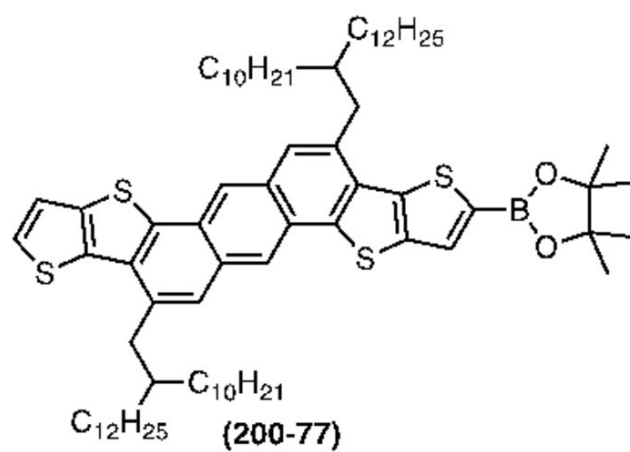
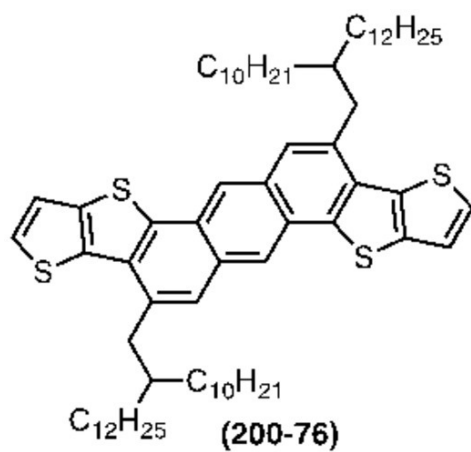


40

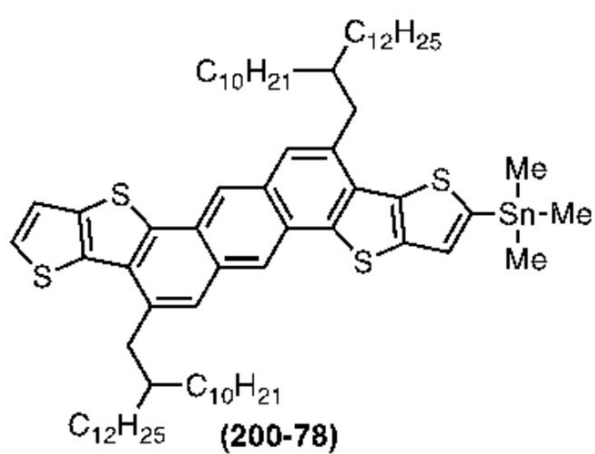
【 0 2 1 0】

50

【化 1 2 5】



10



20

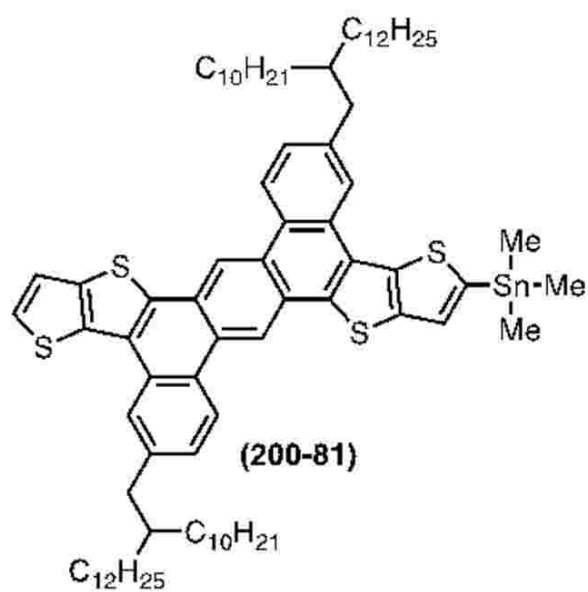
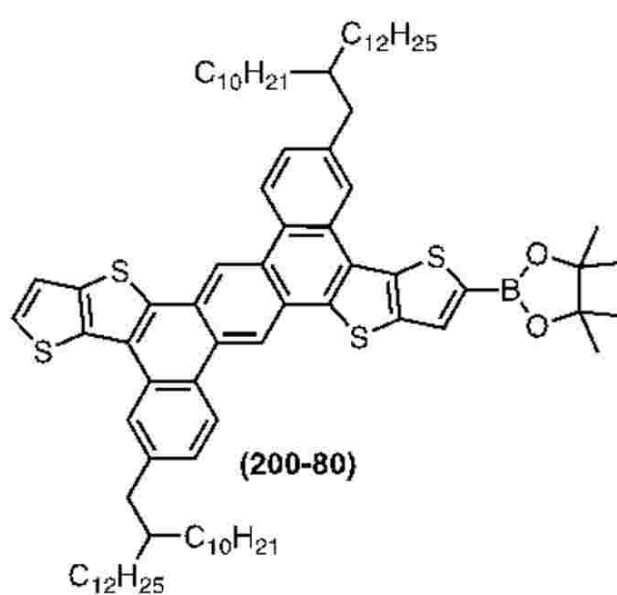
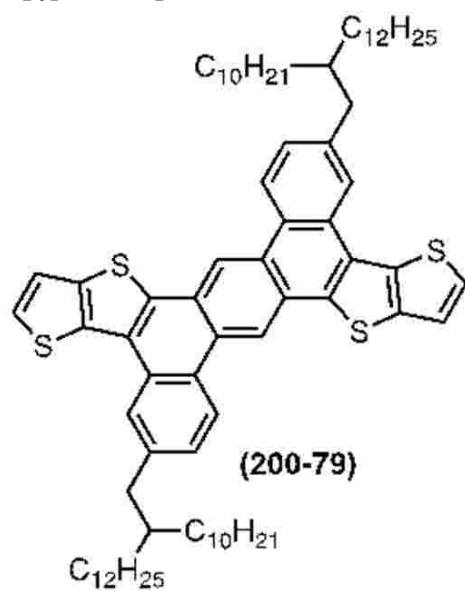
【 0 2 1 1】

30

40

50

【化 1 2 6】



【 0 2 1 2 】

10

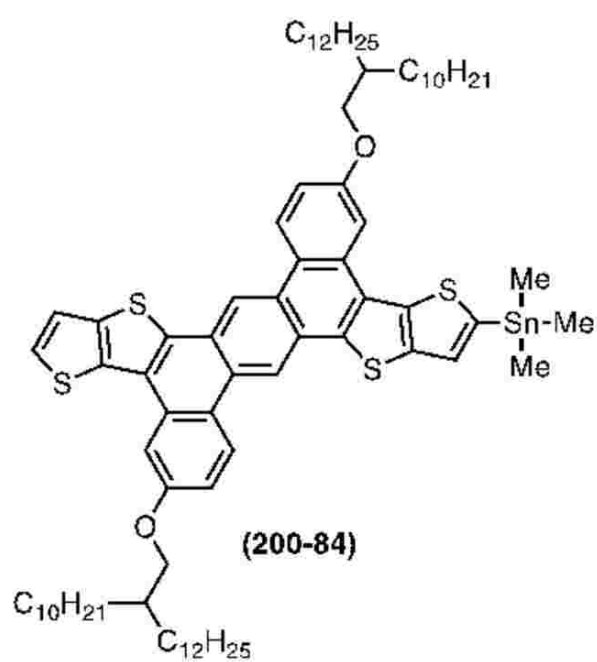
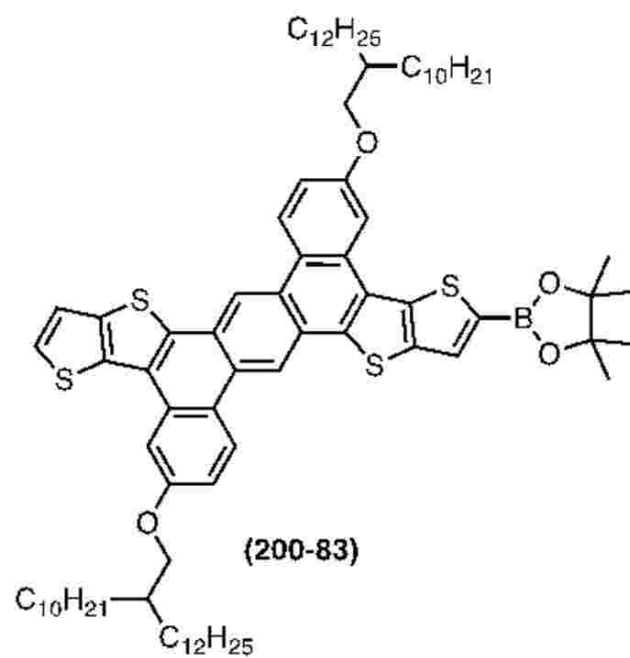
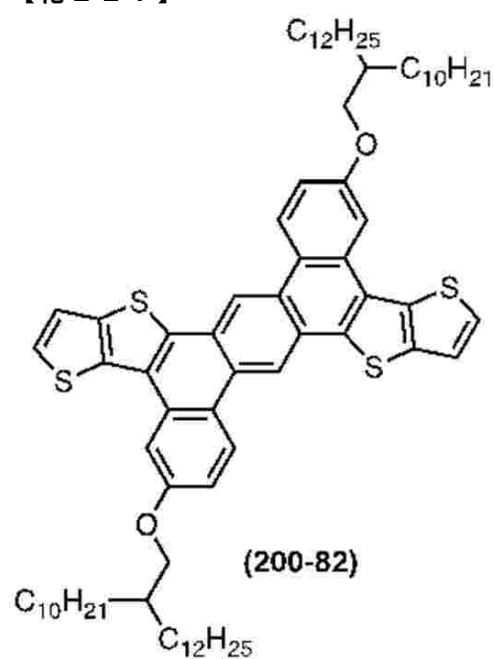
20

30

40

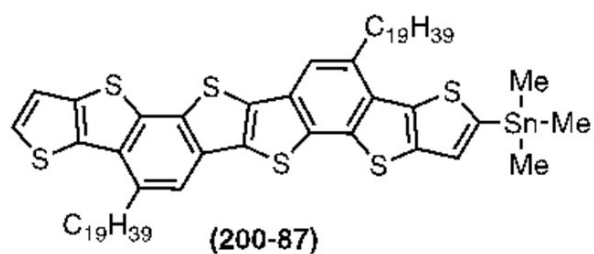
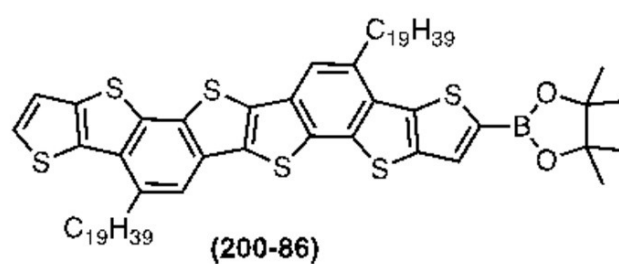
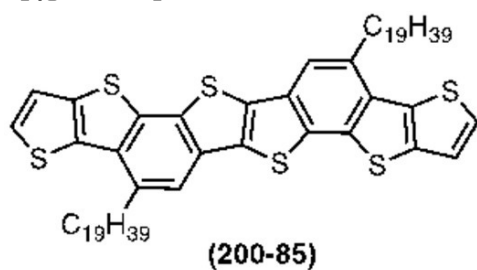
50

【化 1 2 7】



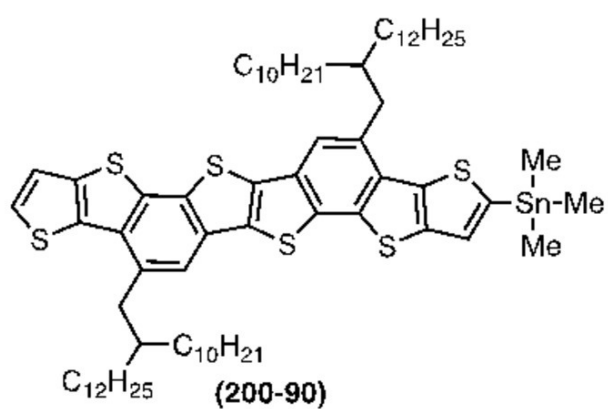
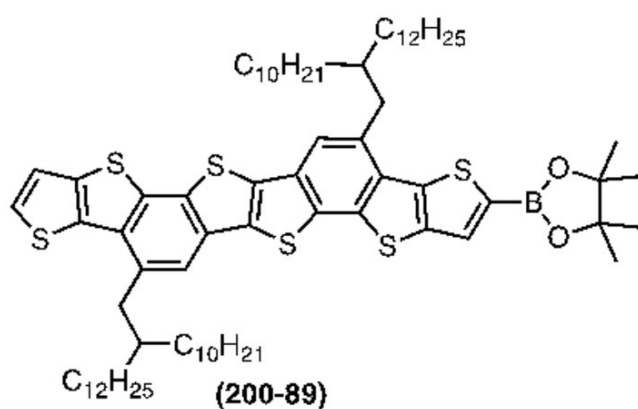
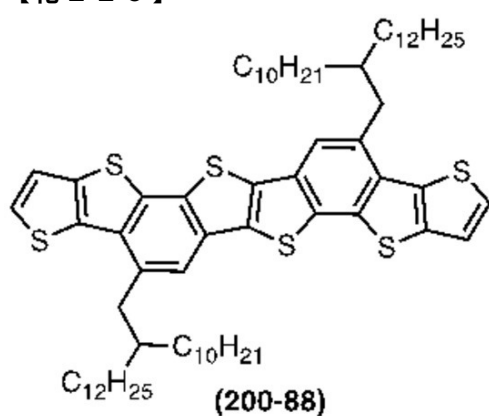
【 0 2 1 3 】

【化 1 2 8】



【 0 2 1 4】

【化 1 2 9】



【 0 2 1 5】

10

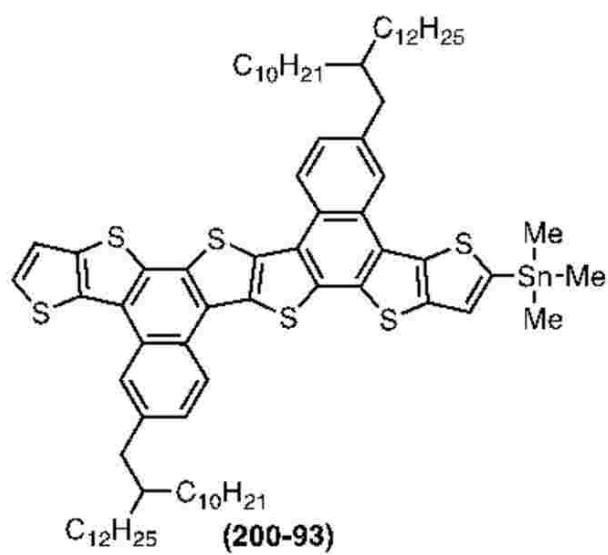
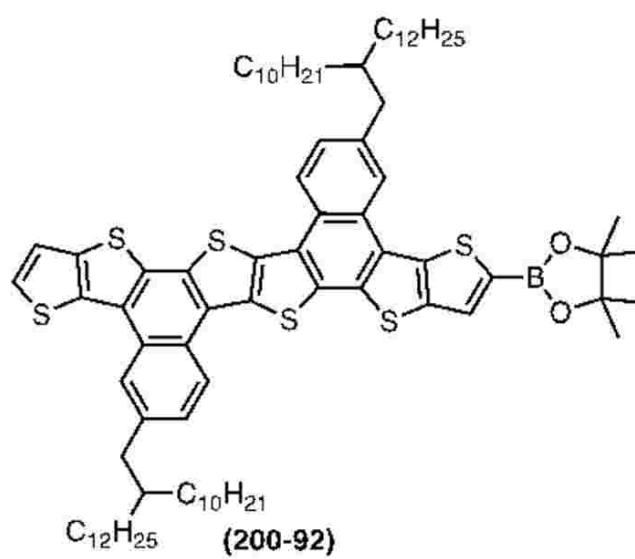
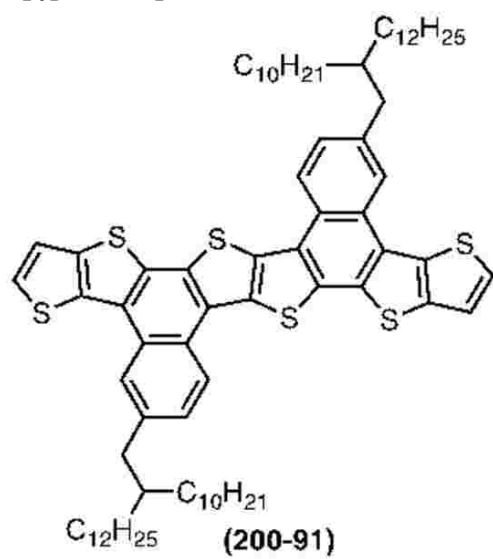
20

30

40

50

【化 1 3 0】



【 0 2 1 6 】

10

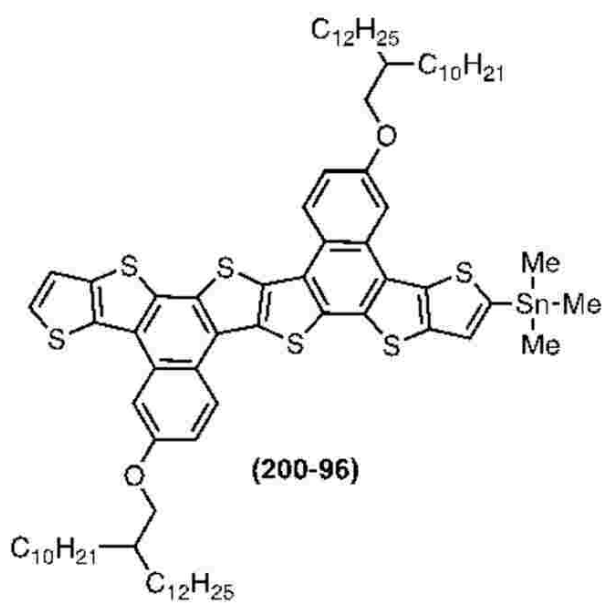
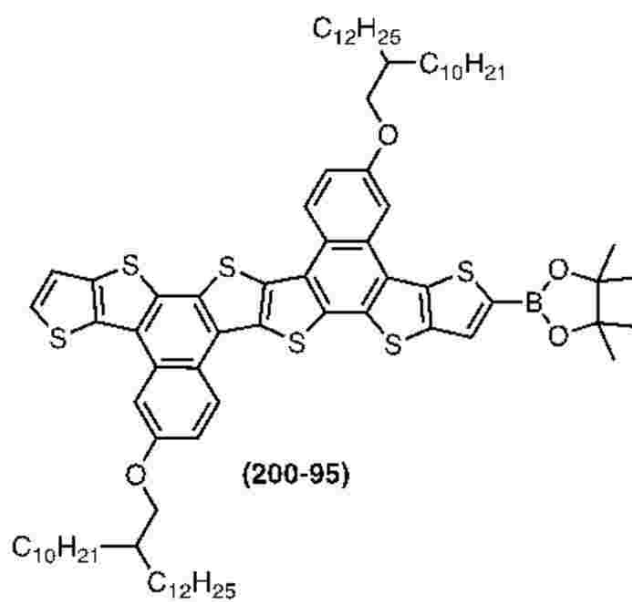
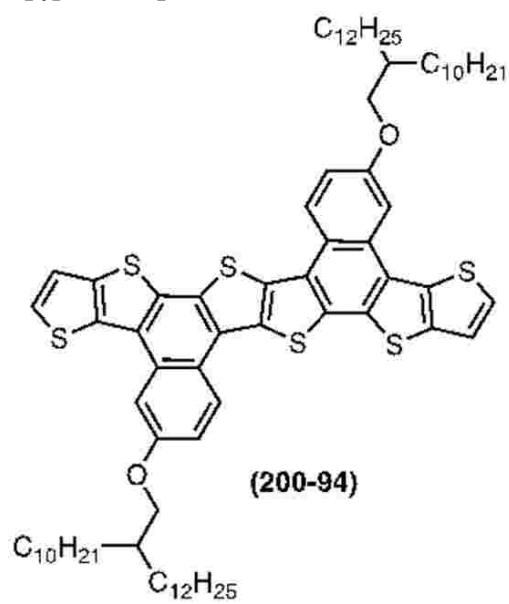
20

30

40

50

【化 1 3 1】



【 0 2 1 7】

10

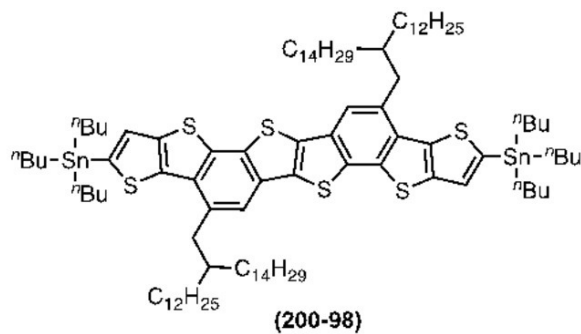
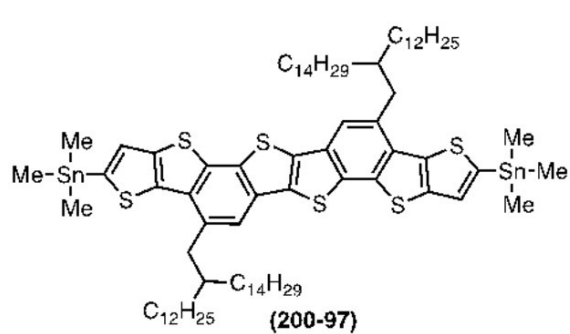
20

30

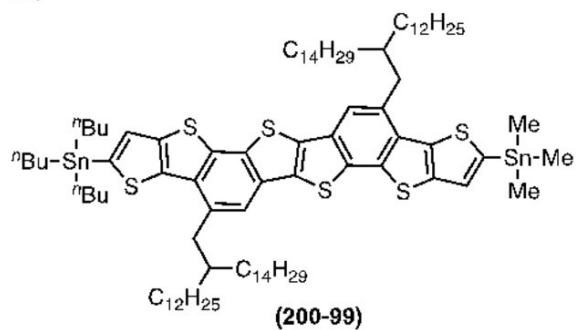
40

50

【化 1 3 2】



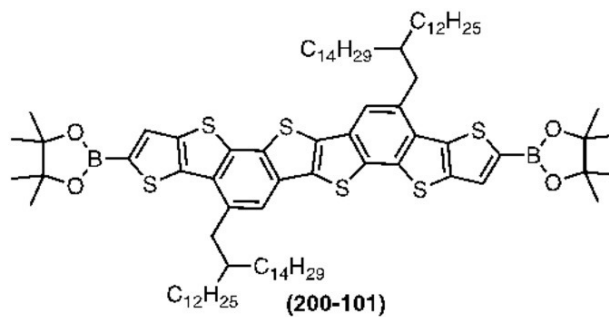
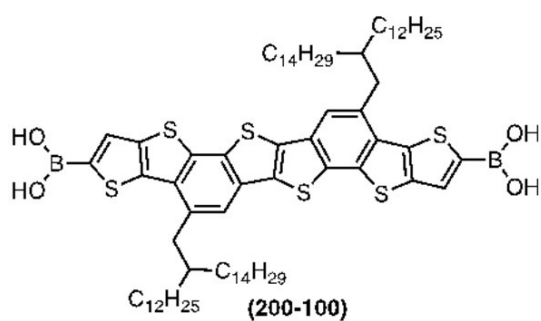
10



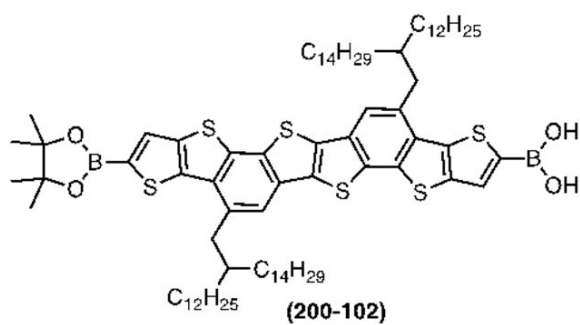
【 0 2 1 8】

20

【化 1 3 3】



30

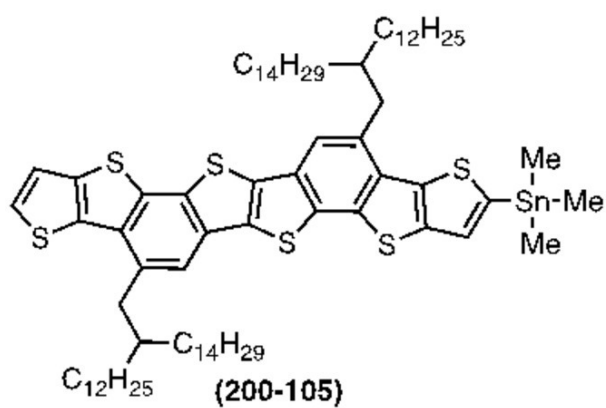
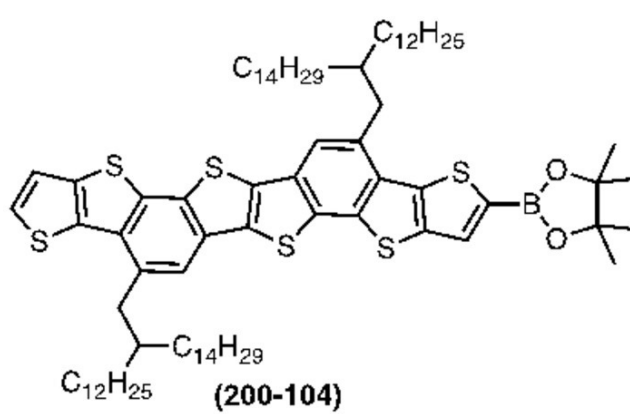
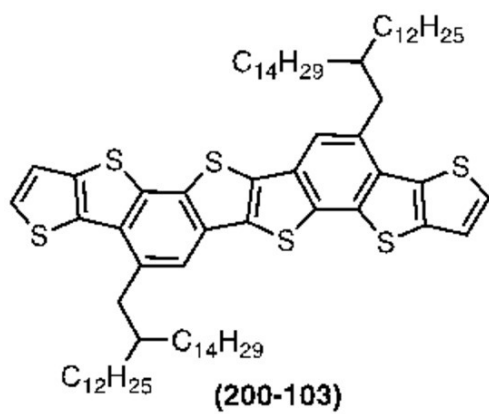


【 0 2 1 9】

40

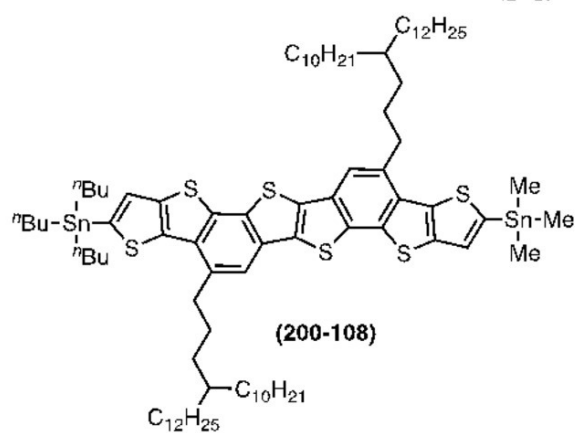
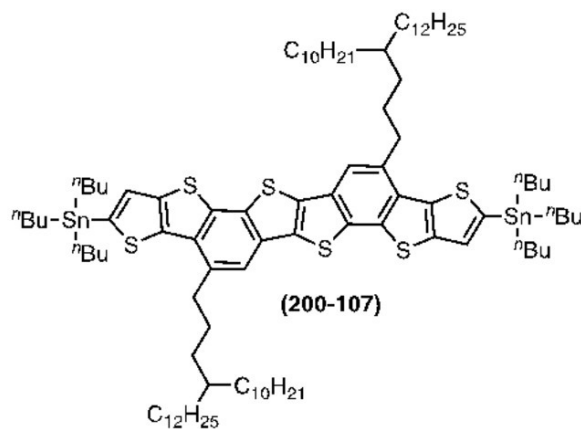
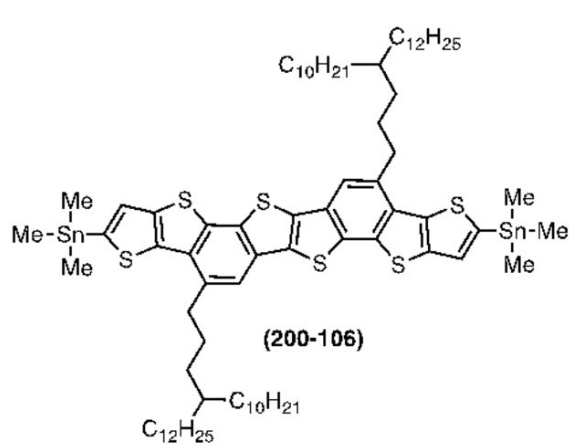
50

【化 1 3 4】



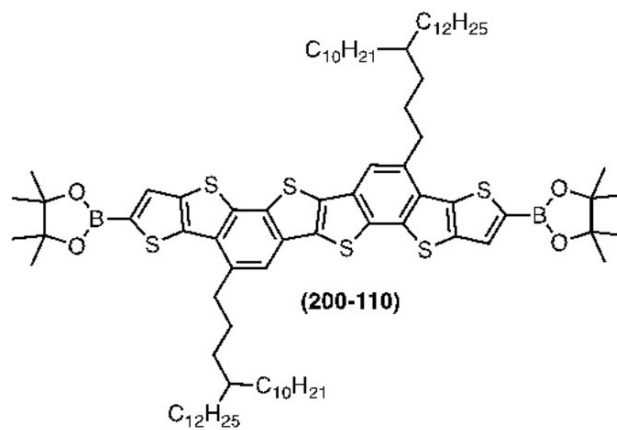
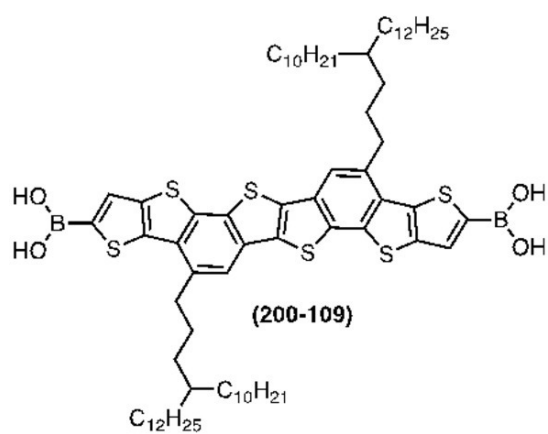
【 0 2 2 0】

【化 1 3 5】

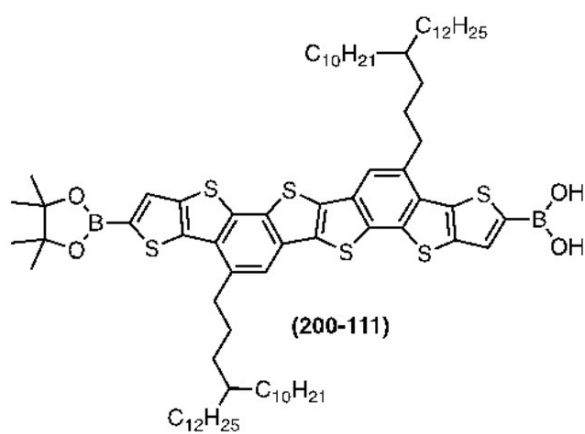


【 0 2 2 1】

【化 1 3 6】



10



20

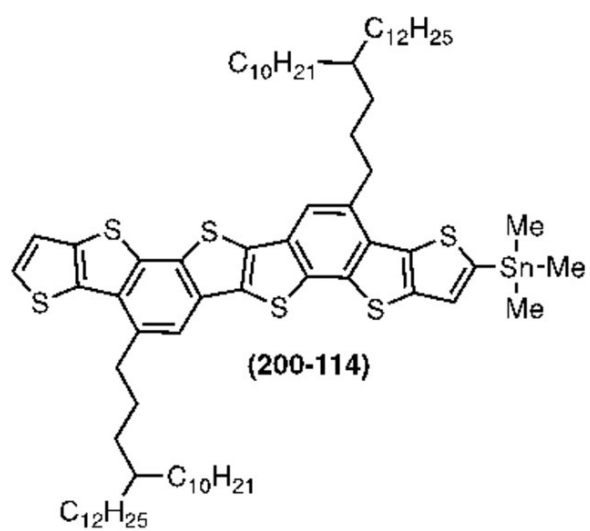
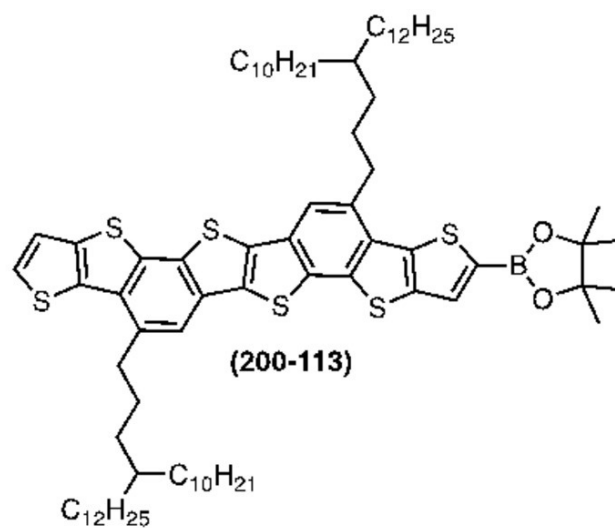
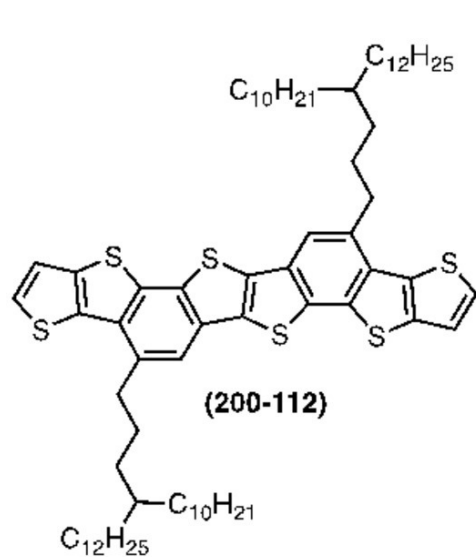
【 0 2 2 2】

30

40

50

【化 1 3 7】



【 0 2 2 3】

10

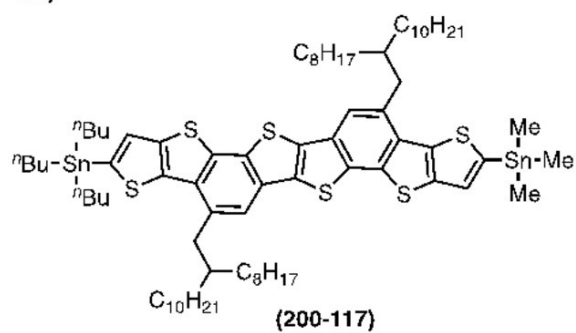
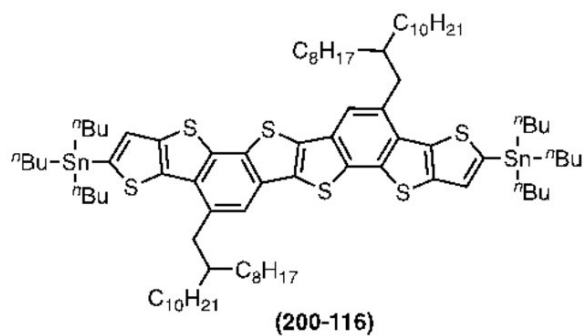
20

30

40

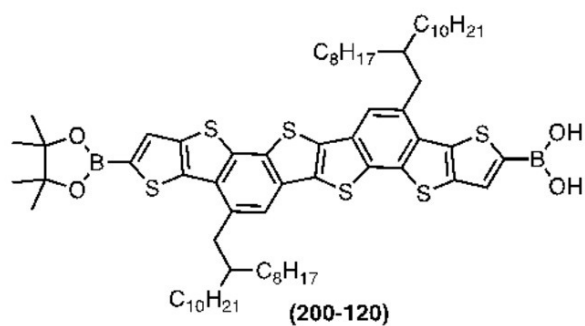
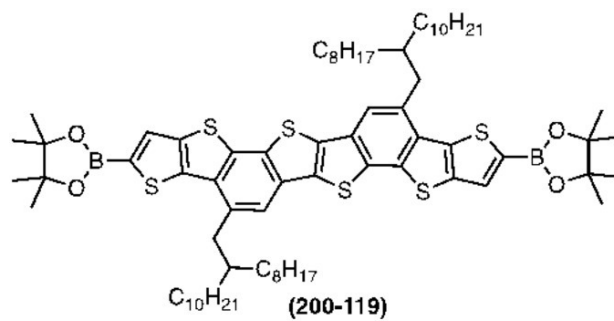
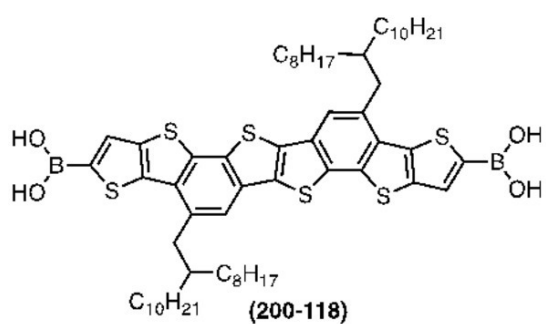
50

10



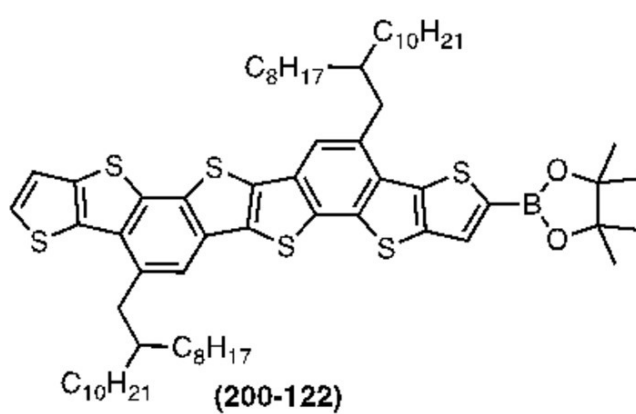
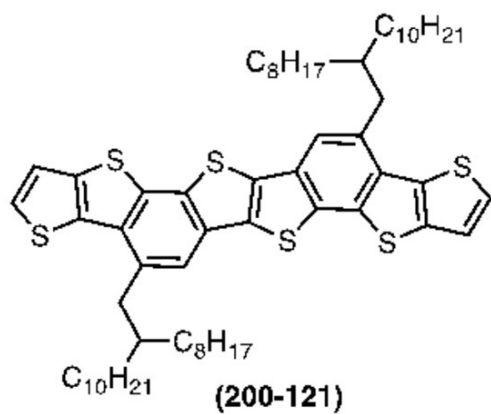
20

30

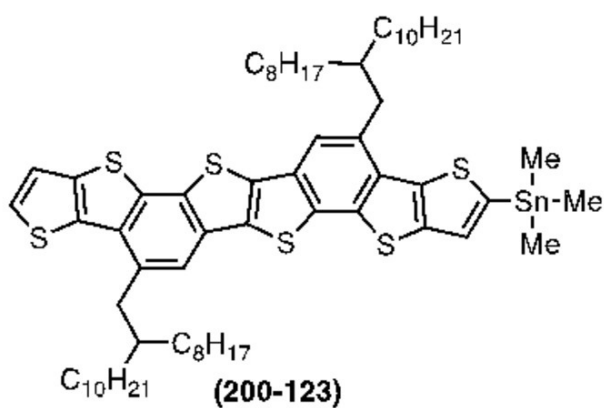


40

【化 1 4 0】



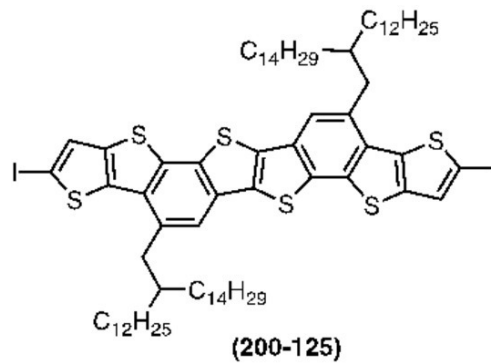
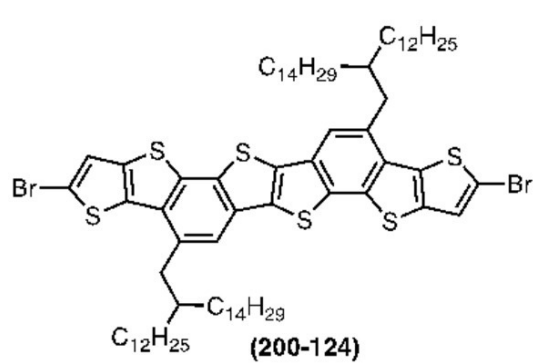
10



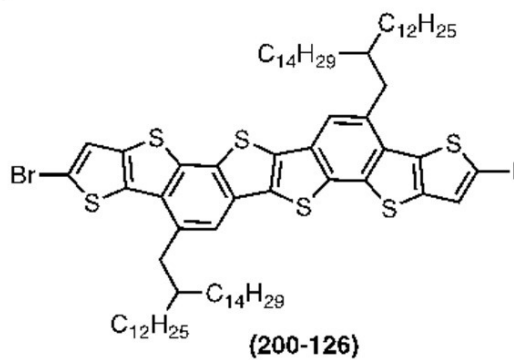
20

【 0 2 2 6】

【化 1 4 1】



30

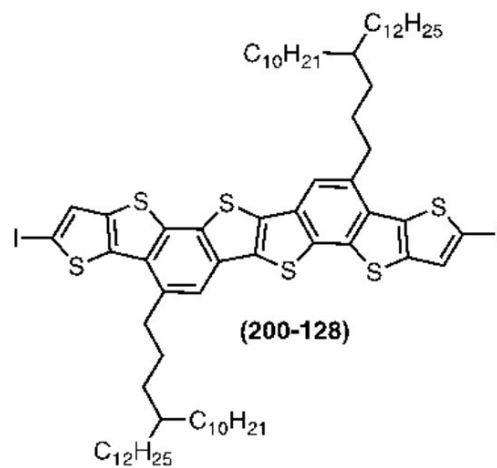
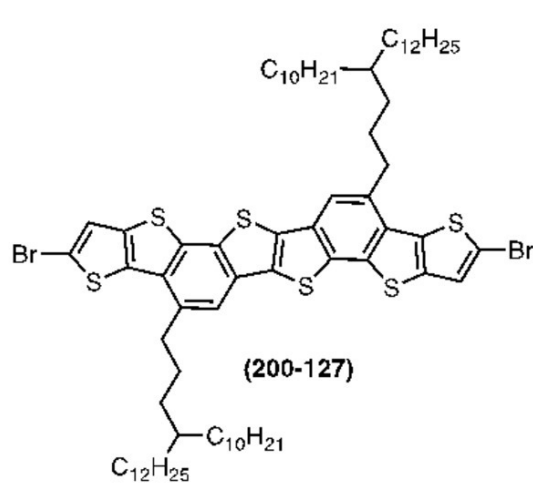


40

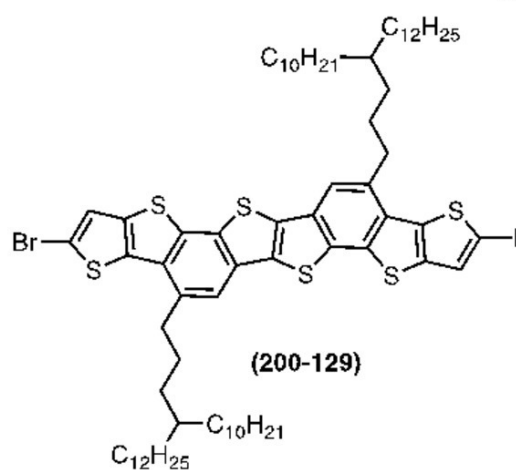
【 0 2 2 7】

50

【化 1 4 2】



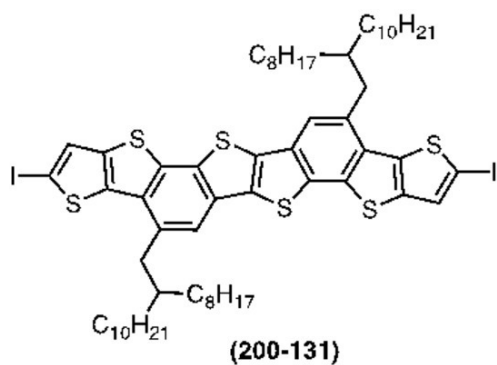
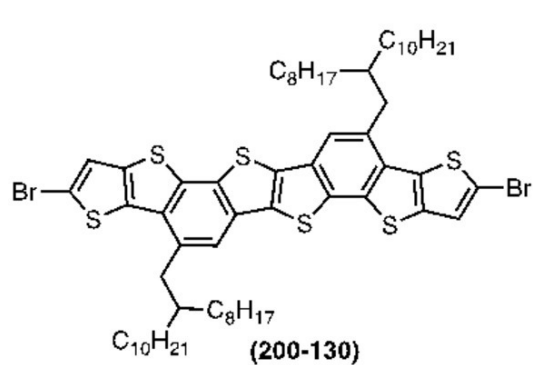
10



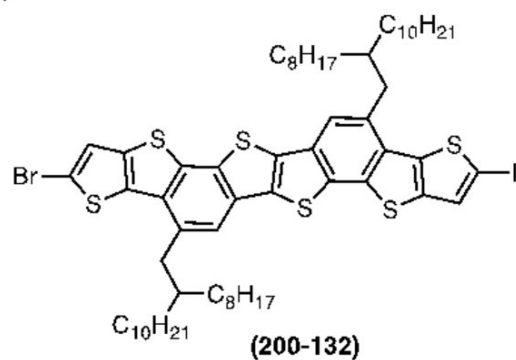
20

【 0 2 2 8】

【化 1 4 3】



30



40

【 0 2 2 9】

で表される構造を例示することができる。

50

【0230】

本発明の共役系高分子の製造効率と溶解性が高い点で、式(200-1)、式(200-4)、式(200-7)、式(200-10)、式(200-13)、式(200-16)、式(200-19)、式(200-22)、式(200-25)、式(200-26)、式(200-28)、式(200-29)、式(200-31)、式(200-32)、式(200-34)、式(200-35)、式(200-37)、式(200-38)、式(200-40)、式(200-41)、式(200-43)、式(200-44)、式(200-46)、式(200-47)、式(200-49)、式(200-50)、式(200-52)、式(200-53)、式(200-55)、式(200-56)、式(200-58)、式(200-59)、式(200-61)、式(200-62)、式(200-64)、式(200-65)、式(200-73)、式(200-76)、式(200-85)、式(200-88)、式(200-97)、式(200-98)、式(200-100)、式(200-101)、式(200-103)、式(200-106)、式(200-107)、式(200-109)、式(200-110)、式(200-112)、式(200-115)、式(200-116)、式(200-118)、式(200-119)、式(200-121)、式(200-124)、式(200-125)、式(200-127)、式(200-128)、式(200-130)又は式(200-131)が好ましく、式(200-1)、式(200-4)、式(200-7)、式(200-10)、式(200-13)、式(200-16)、式(200-19)、式(200-22)、式(200-26)、式(200-29)、式(200-32)、式(200-35)、式(200-38)、式(200-41)、式(200-44)、式(200-47)、式(200-49)、式(200-52)、式(200-55)、式(200-58)、式(200-61)、式(200-64)、式(200-73)、式(200-76)、式(200-85)、式(200-88)、式(200-97)、式(200-101)、式(200-103)、式(200-106)、式(200-110)、式(200-112)、式(200-115)、式(200-119)、式(200-121)、式(200-124)、式(200-125)、式(200-127)、式(200-128)、式(200-130)又は式(200-131)がより好ましく、式(200-4)、式(200-7)、式(200-10)、式(200-16)、式(200-26)、式(200-73)、式(200-76)、式(200-85)、式(200-88)、式(200-97)、式(200-103)、式(200-106)、式(200-112)、式(200-115)又は式(200-121)がさらに好ましい。

【0231】

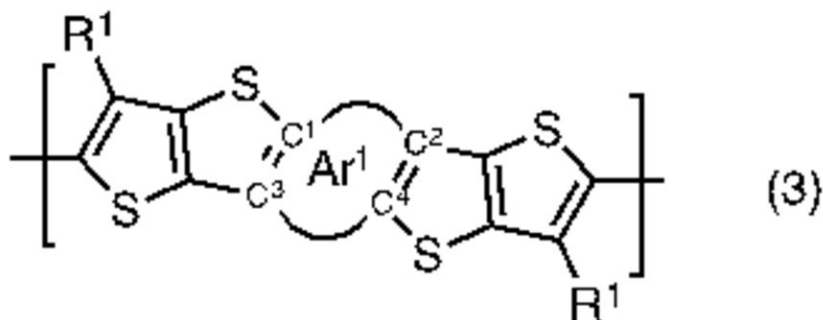
次に本発明の共役系高分子について説明する。

【0232】

本発明の共役系高分子は一般式(3)

【0233】

【化144】

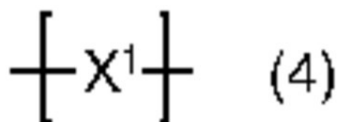


【0234】

(式中、 R^1 及び環 $A r^1$ は前記と同様の意味を表す。) で表される構造単位と一般式 (4)

【0235】

【化145】



【0236】

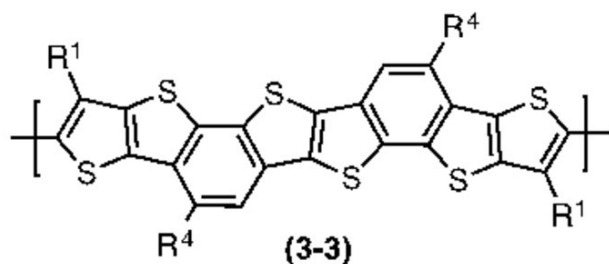
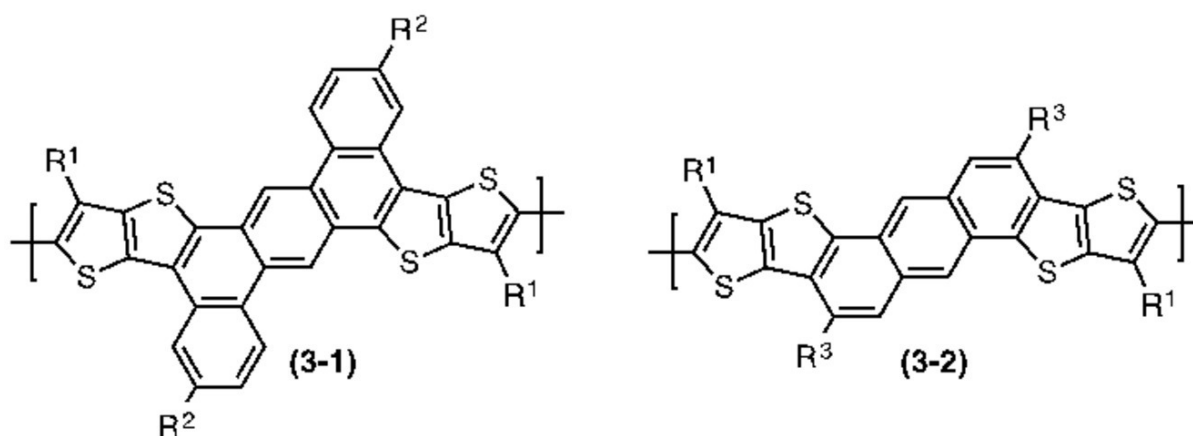
(式中、 X^1 は 5 - (炭素数 6 から 10 のアルキル) - 2 - チエニル基、炭素数 1 から 50 のアルキル基若しくは炭素数 1 から 50 のアルコキシ基で置換されていてもよい 2 価の複素芳香族環連結基を表す。) で表される構造単位より構成される共役系高分子である。

【0237】

環 $A r^1$ を含む具体的な一般式 (2) で表される構造単位は、一般式 (3-1) から (3-3)

【0238】

【化146】



【0239】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は前記と同じ意味を表す。) を例示することができる。

【0240】

X^1 を含む具体的な一般式 (4) で表される構造単位は、式 (100-1) から式 (100-150)

【0241】

10

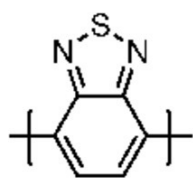
20

30

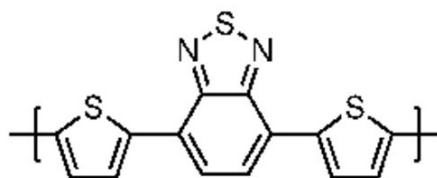
40

50

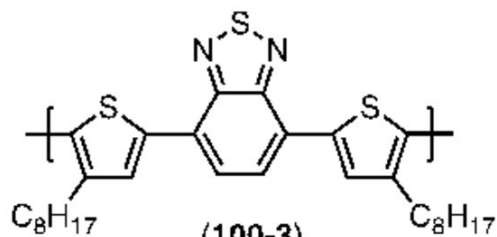
【化 1 4 7】



(100-1)



(100-2)

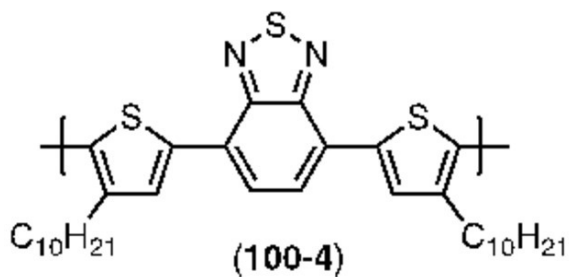


(100-3)

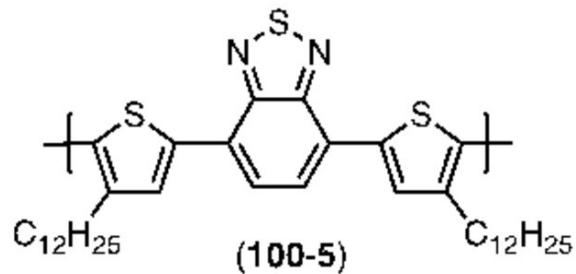
【 0 2 4 2】

10

【化 1 4 8】



(100-4)

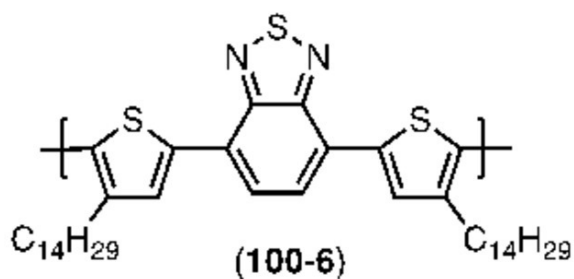


(100-5)

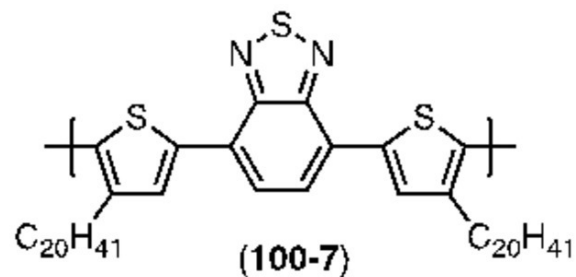
【 0 2 4 3】

20

【化 1 4 9】



(100-6)

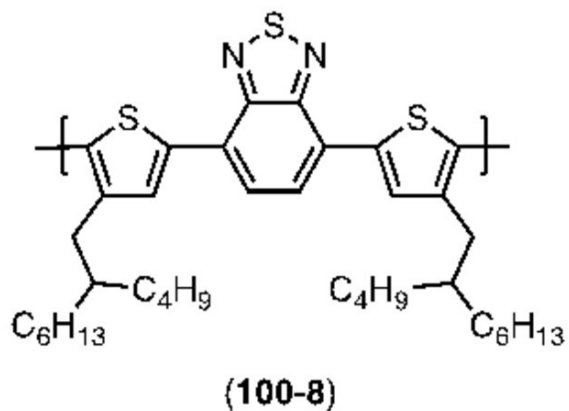


(100-7)

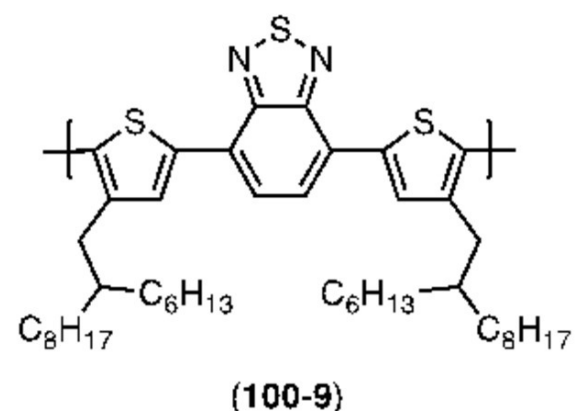
【 0 2 4 4】

30

【化 1 5 0】



(100-8)



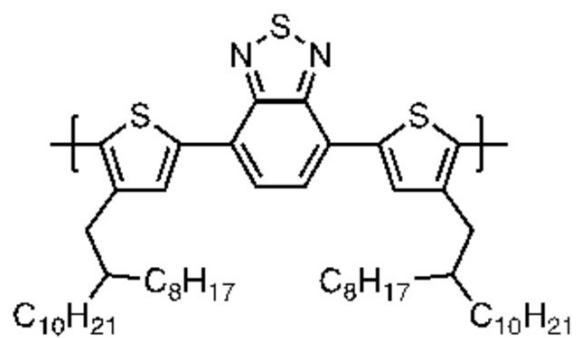
(100-9)

【 0 2 4 5】

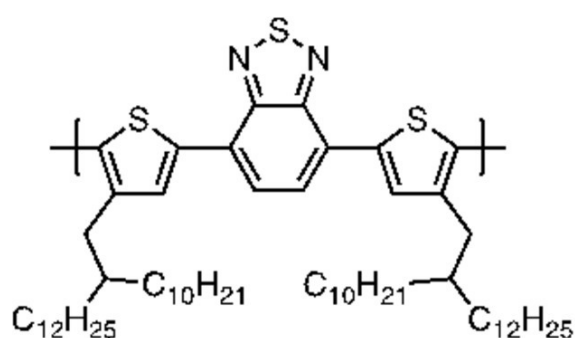
40

50

【化 1 5 1】



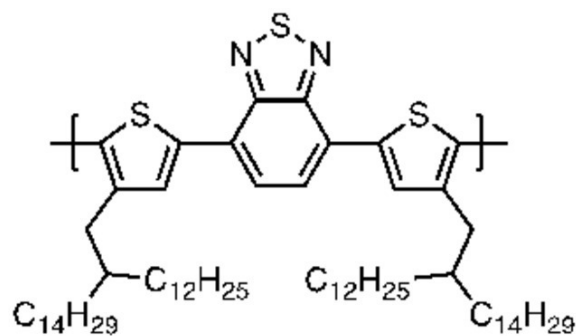
(100-10)



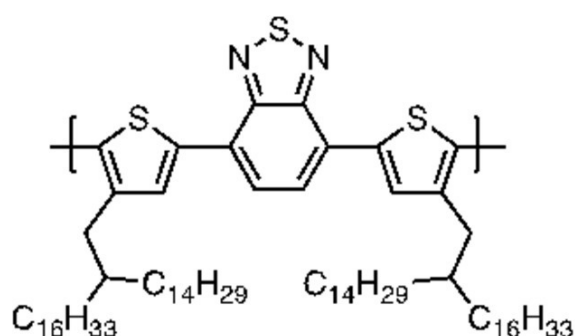
(100-11)

【 0 2 4 6】

【化 1 5 2】



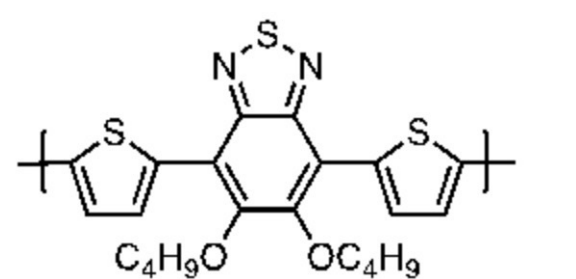
(100-12)



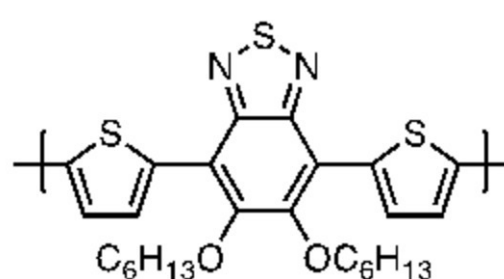
(100-13)

【 0 2 4 7】

【化 1 5 3】



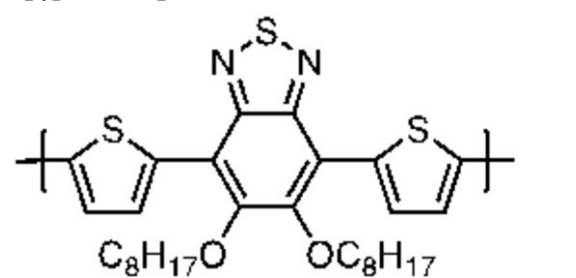
(100-14)



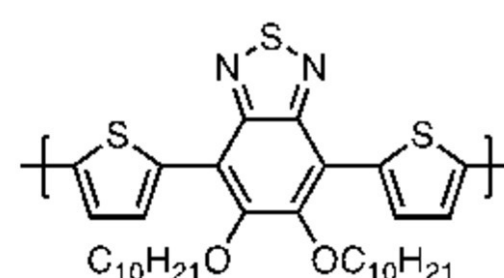
(100-15)

【 0 2 4 8】

【化 1 5 4】



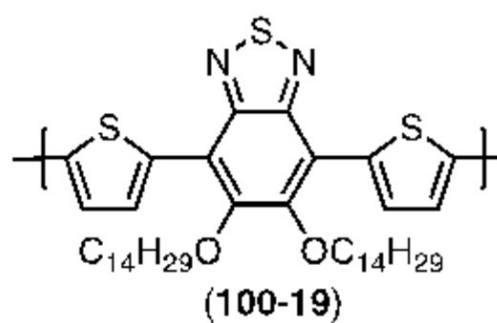
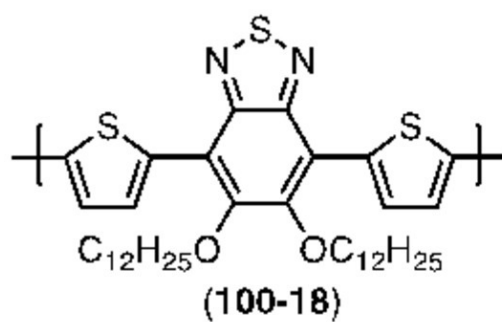
(100-16)



(100-17)

【 0 2 4 9】

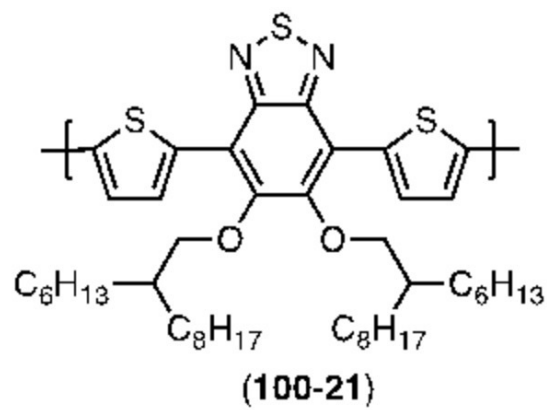
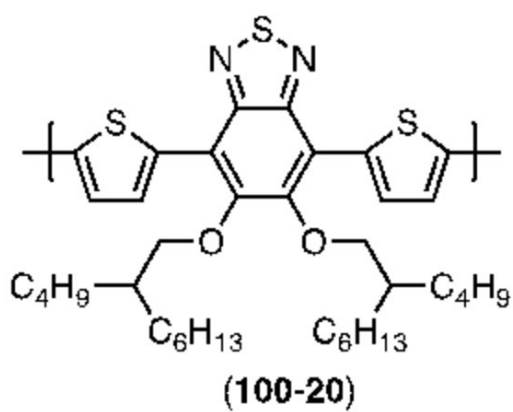
【化 1 5 5】



10

【 0 2 5 0】

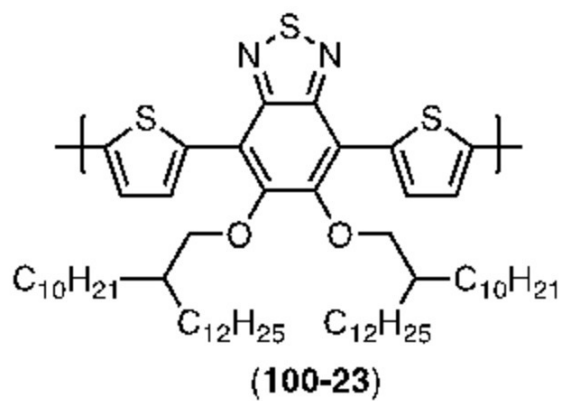
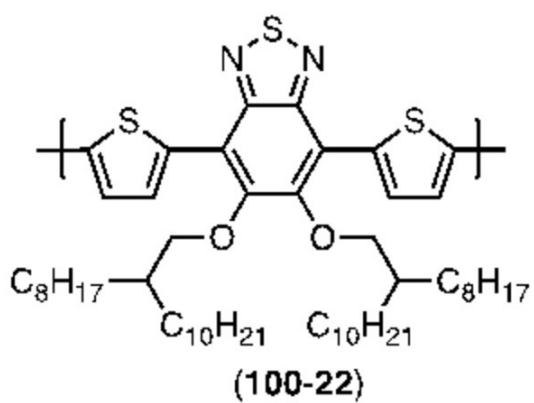
【化 1 5 6】



20

【 0 2 5 1】

【化 1 5 7】



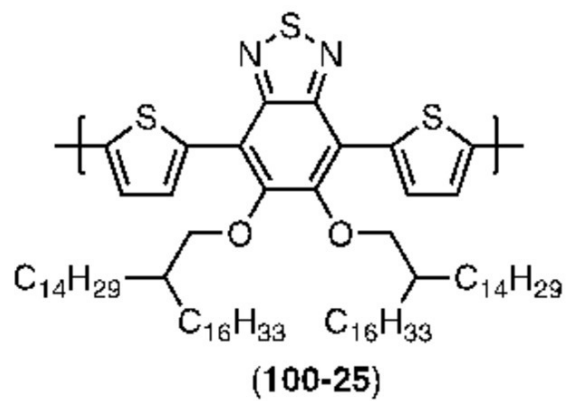
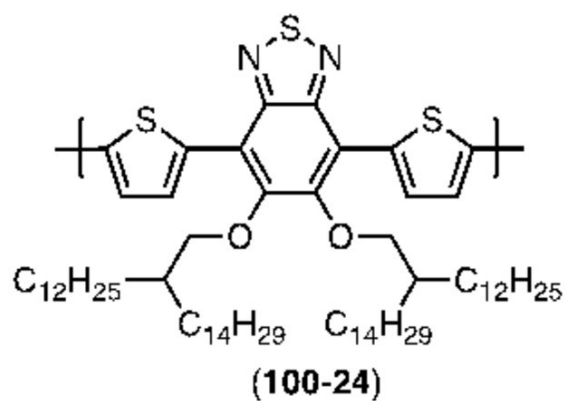
30

【 0 2 5 2】

40

50

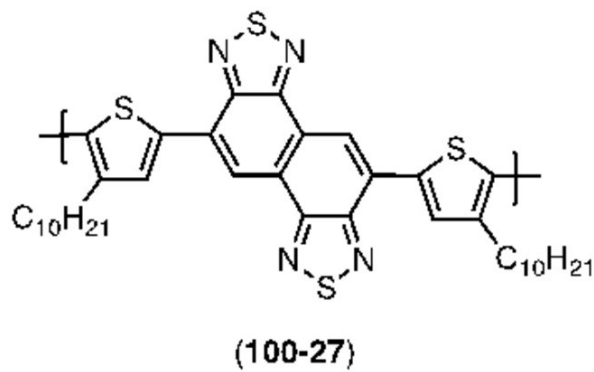
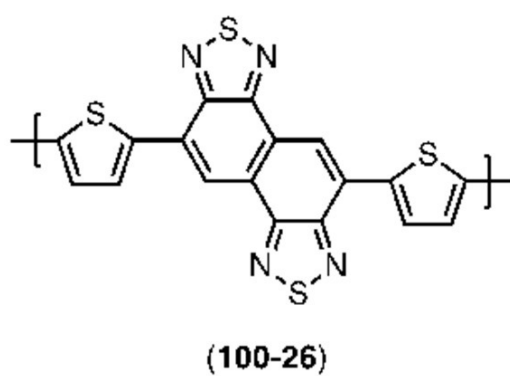
【化 1 5 8】



10

【 0 2 5 3】

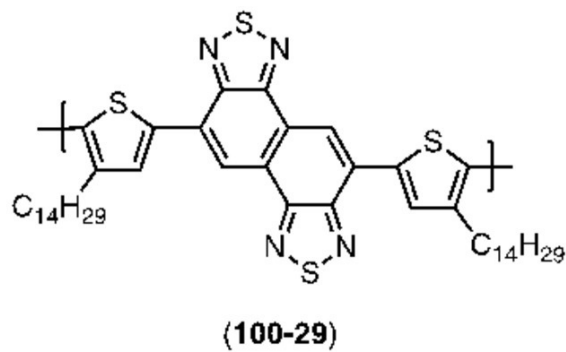
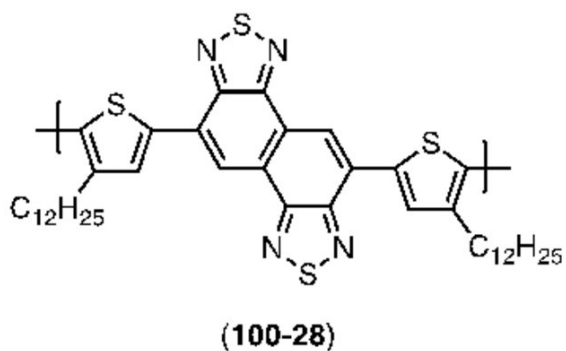
【化 1 5 9】



20

【 0 2 5 4】

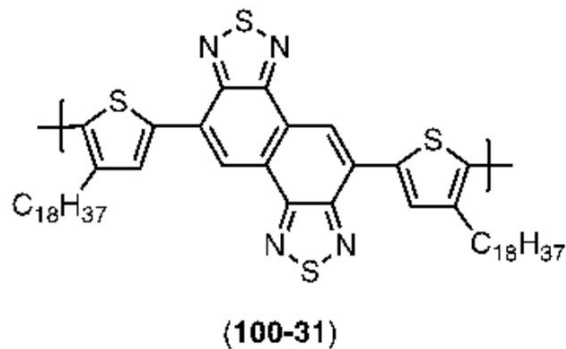
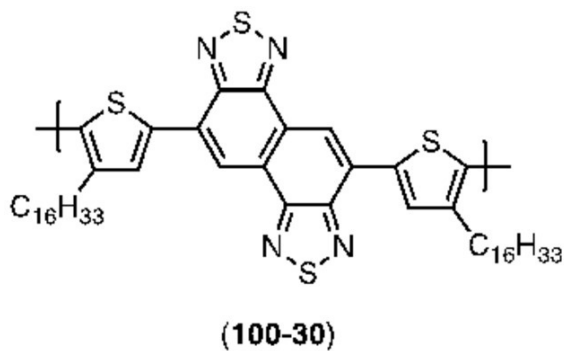
【化 1 6 0】



30

【 0 2 5 5】

【化 1 6 1】

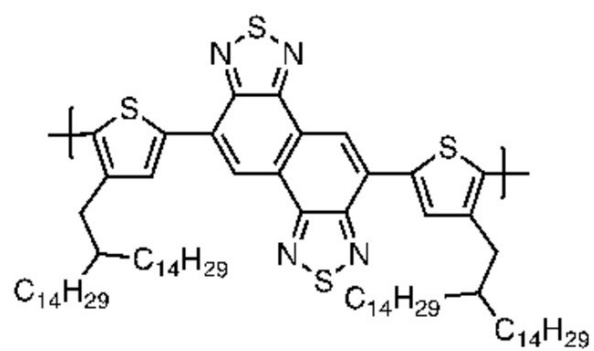


40

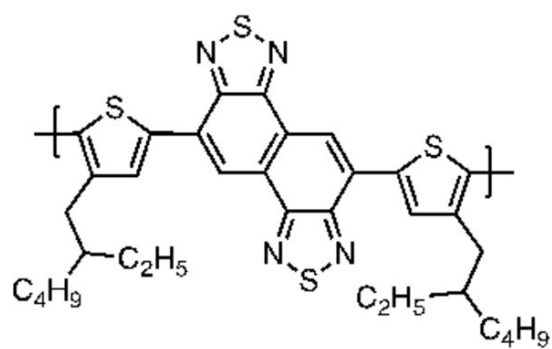
【 0 2 5 6】

50

【化 1 6 2】



(100-32)

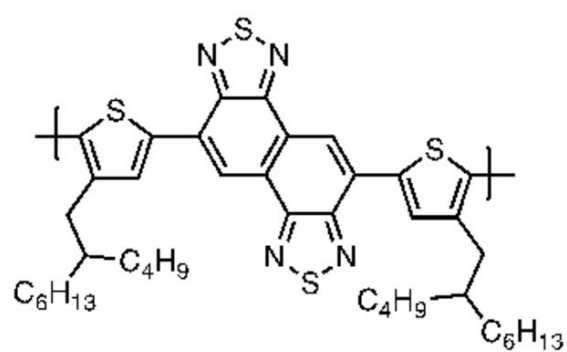


(100-33)

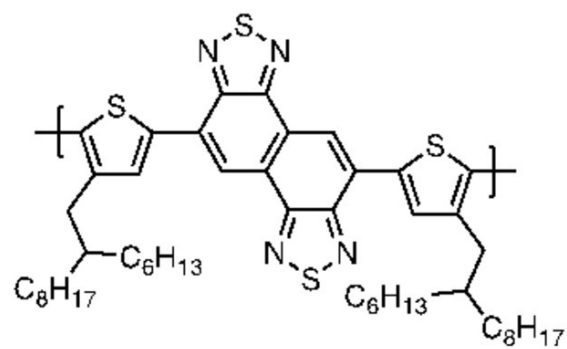
10

【 0 2 5 7】

【化 1 6 3】



(100-34)

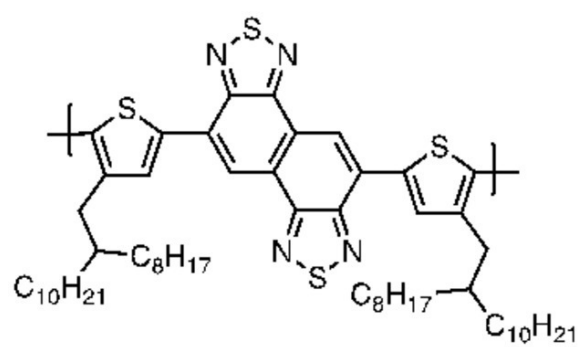


(100-35)

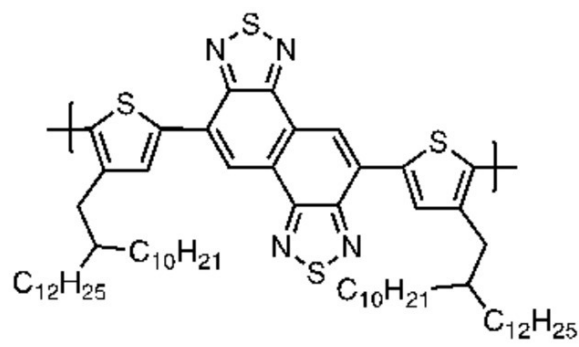
20

【 0 2 5 8】

【化 1 6 4】



(100-36)



(100-37)

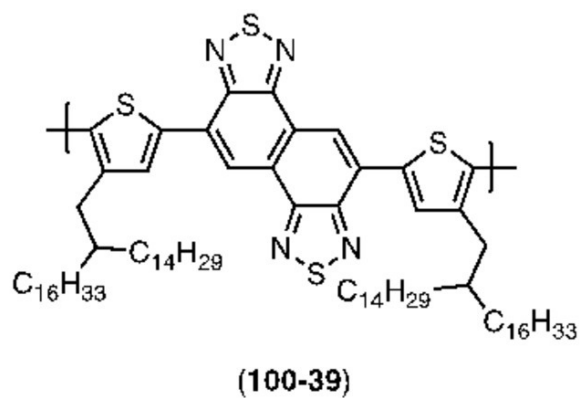
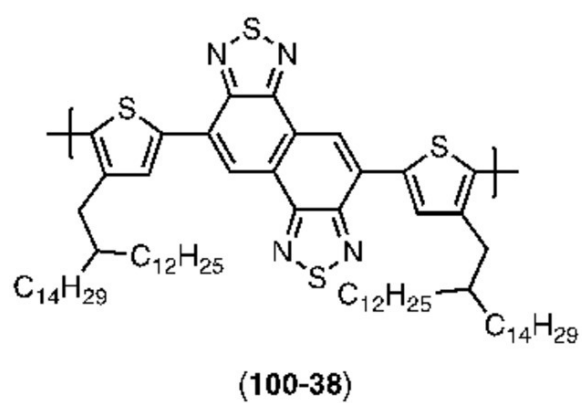
30

【 0 2 5 9】

40

50

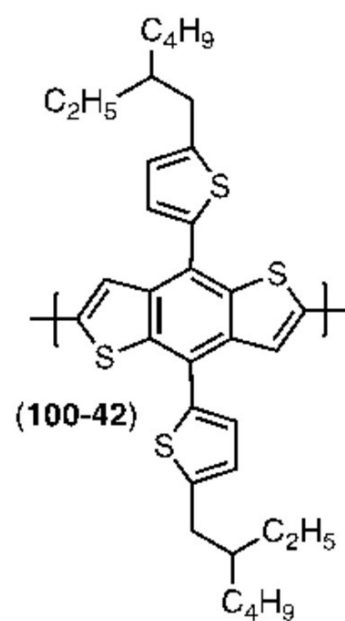
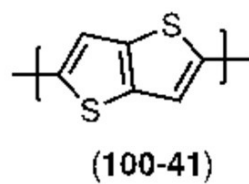
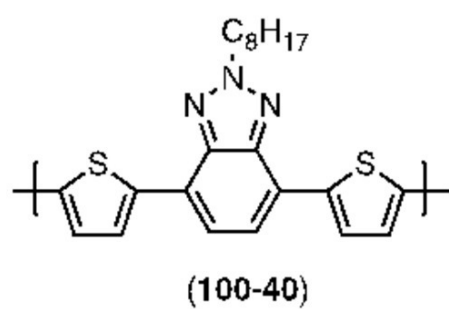
【化 1 6 5】



10

【 0 2 6 0】

【化 1 6 6】

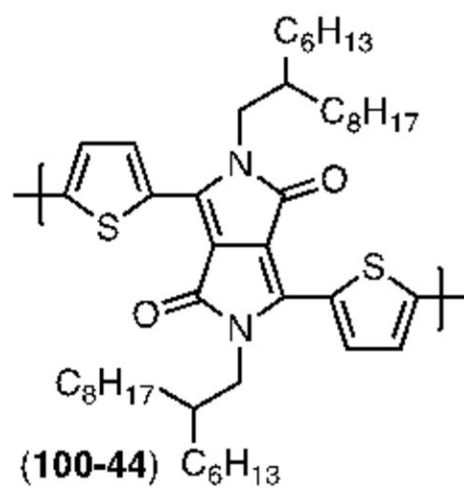
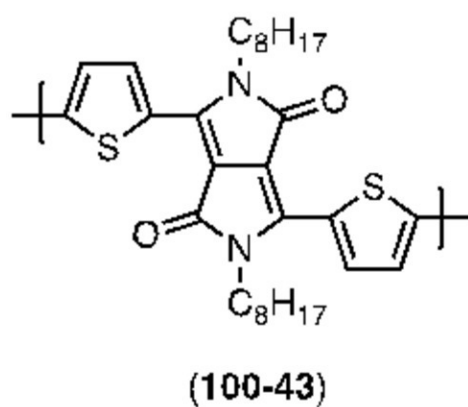


20

30

【 0 2 6 1】

【化 1 6 7】

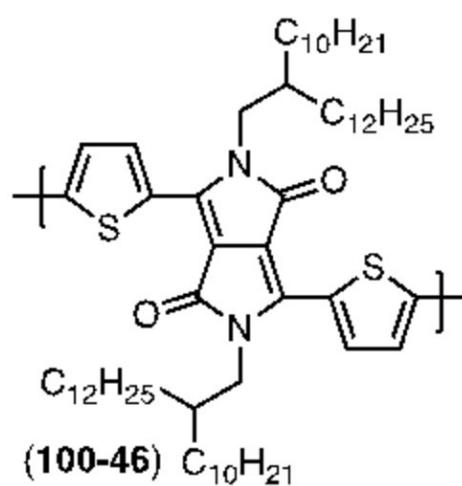
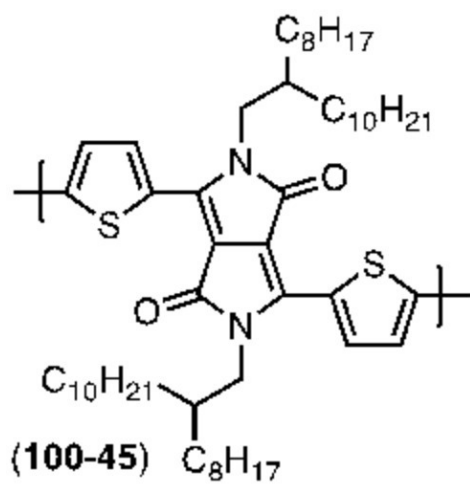


40

【 0 2 6 2】

50

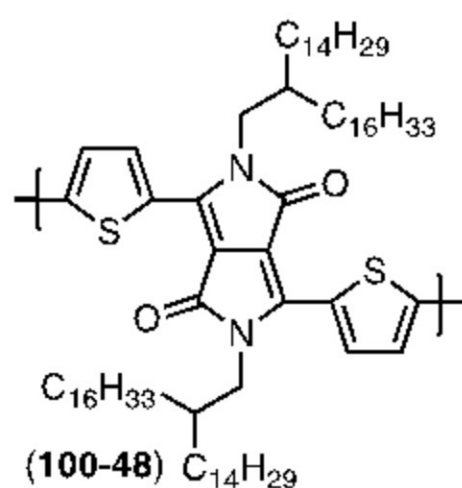
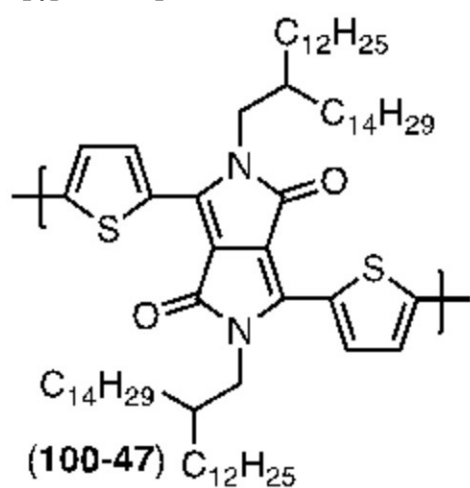
【化 1 6 8】



10

【 0 2 6 3】

【化 1 6 9】

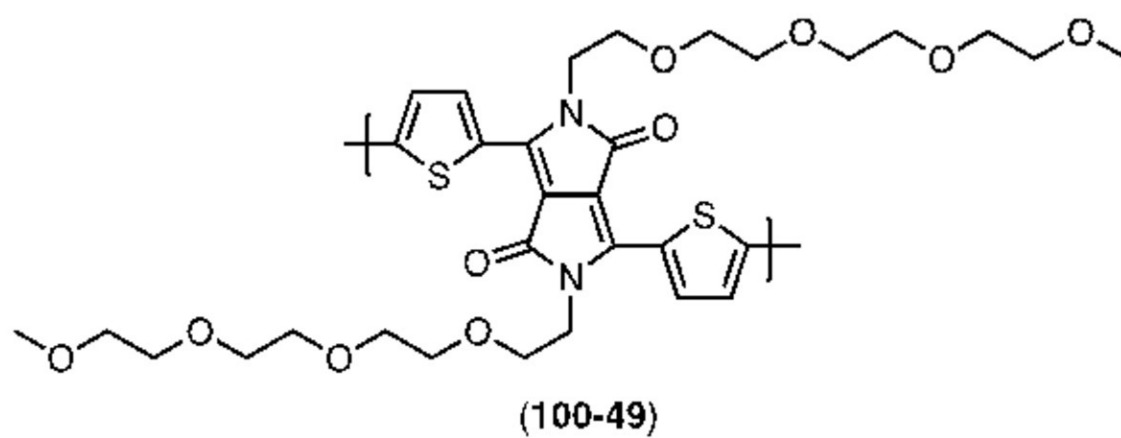


20

30

【 0 2 6 4】

【化 1 7 0】

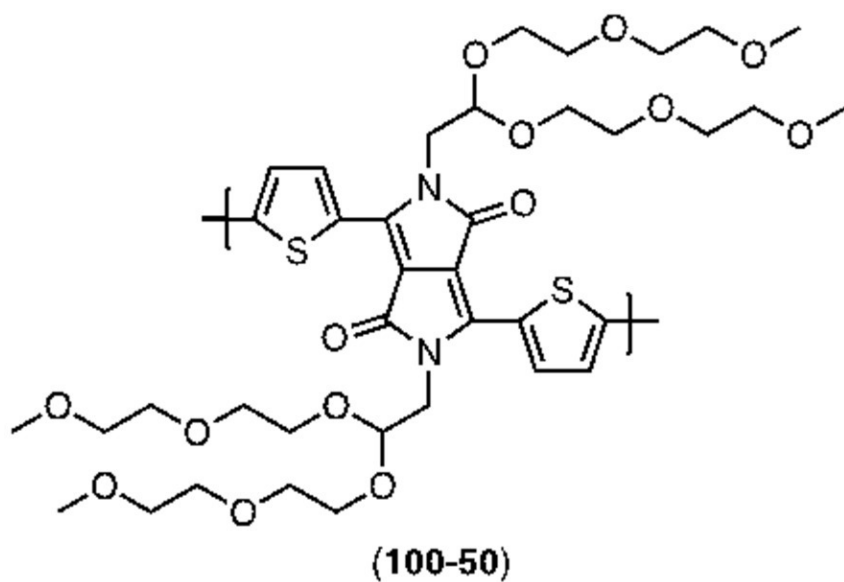


40

【 0 2 6 5】

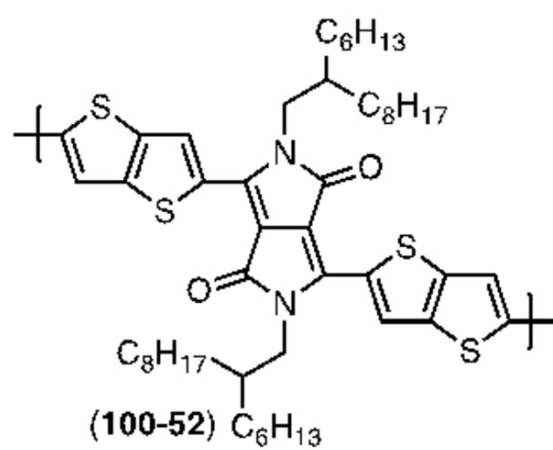
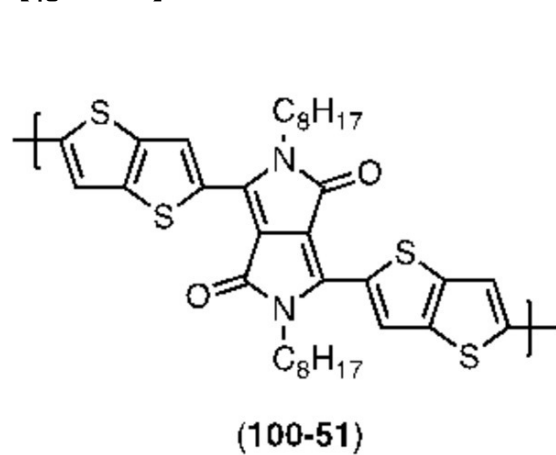
50

【化 1 7 1】



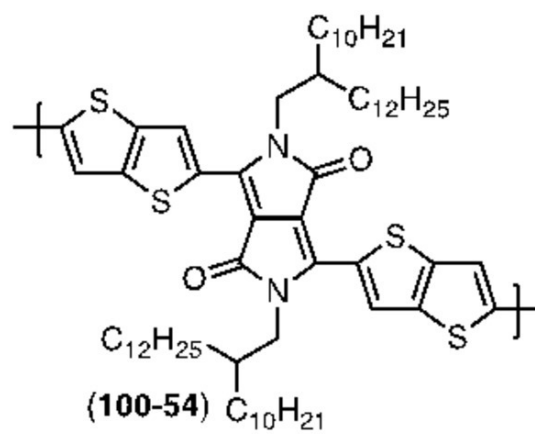
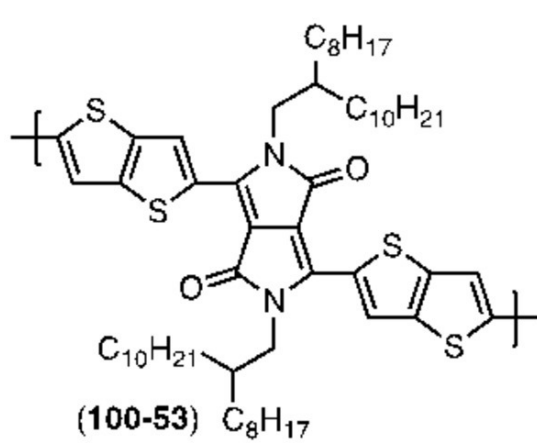
【 0 2 6 6 】

【化 1 7 2】



【 0 2 6 7 】

【化 1 7 3】



【 0 2 6 8 】

10

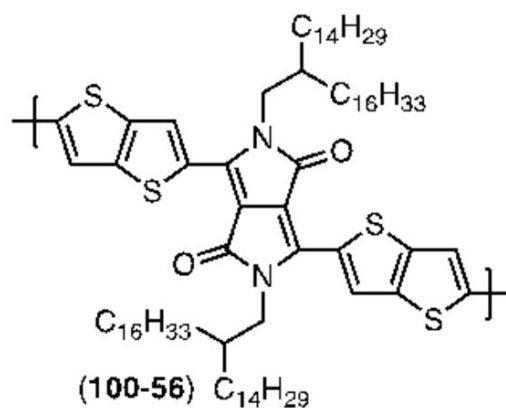
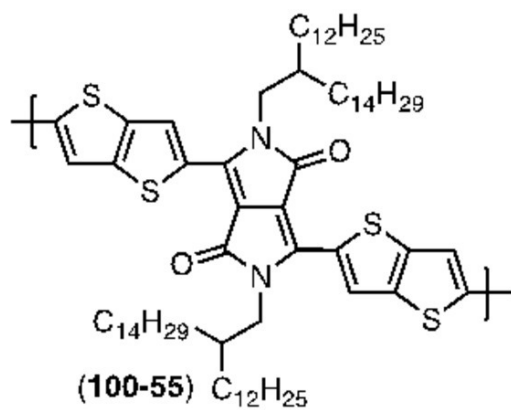
20

30

40

50

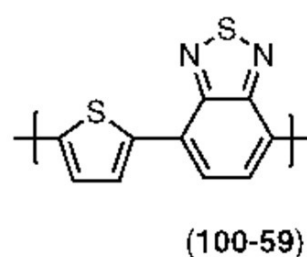
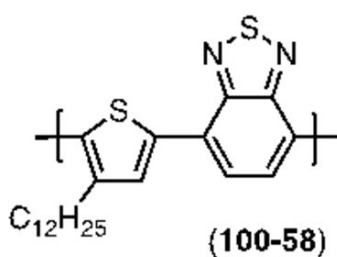
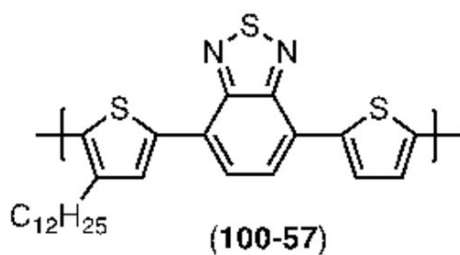
【化 1 7 4】



10

【 0 2 6 9】

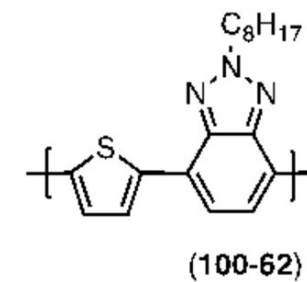
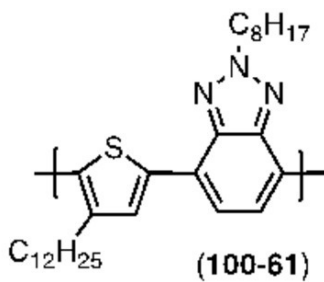
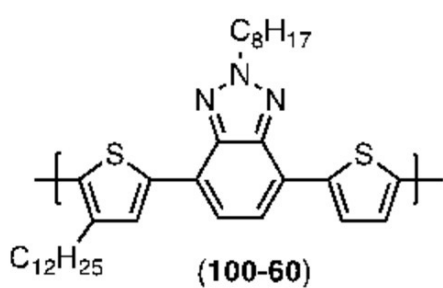
【化 1 7 5】



20

【 0 2 7 0】

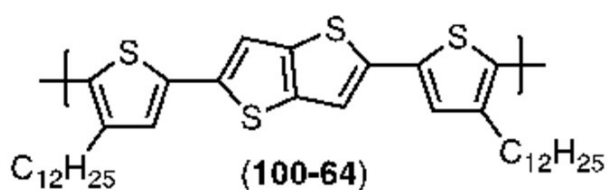
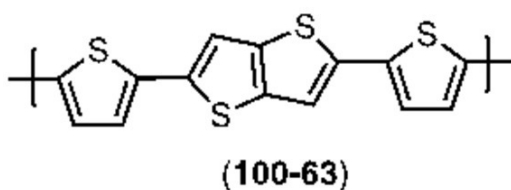
【化 1 7 6】



30

【 0 2 7 1】

【化 1 7 7】

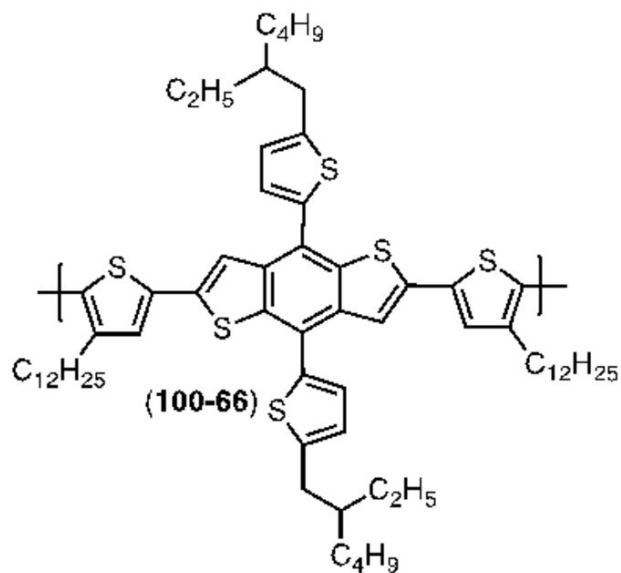
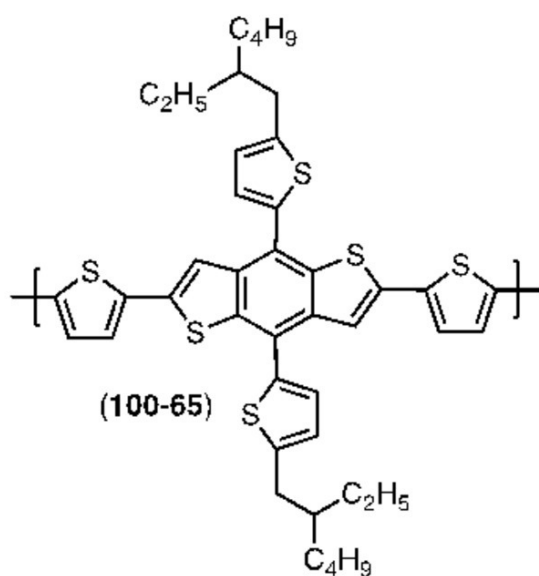


40

【 0 2 7 2】

50

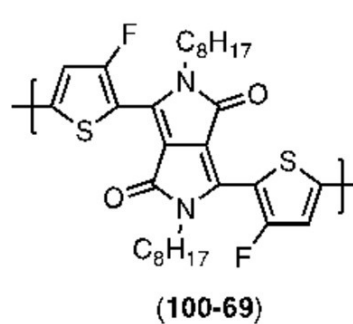
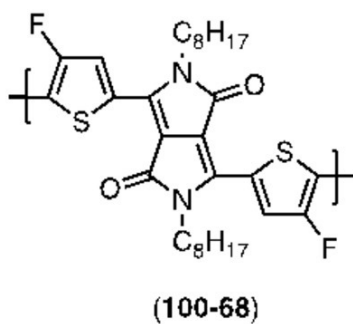
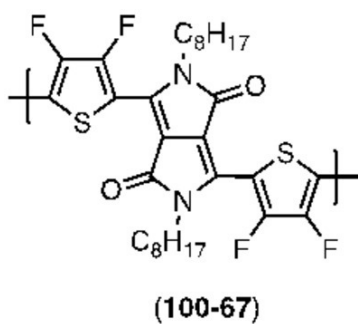
【化 1 7 8】



10

【 0 2 7 3】

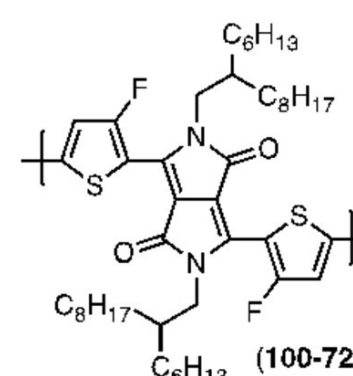
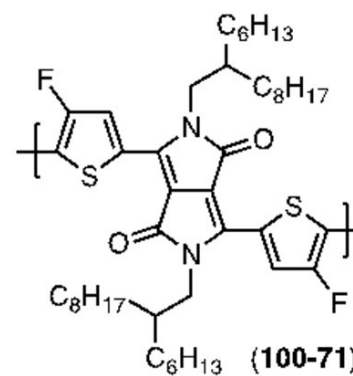
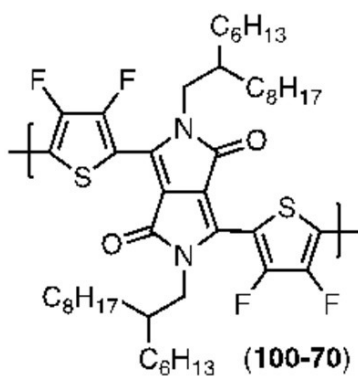
【化 1 7 9】



20

【 0 2 7 4】

【化 1 8 0】

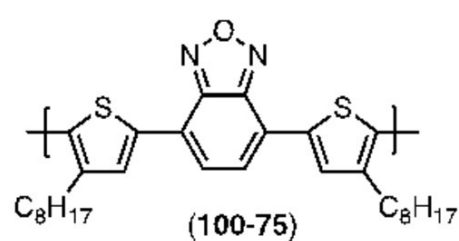
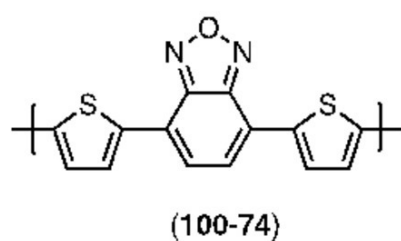
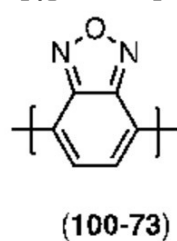


30

40

【 0 2 7 5】

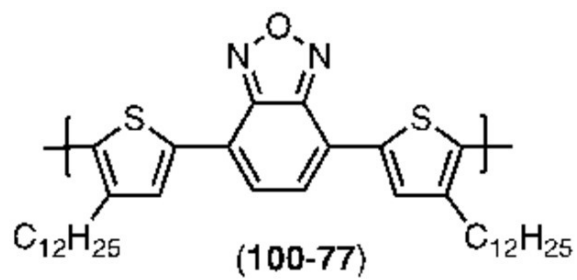
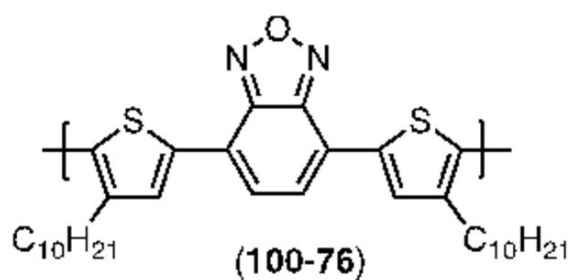
【化 1 8 1】



50

【0276】

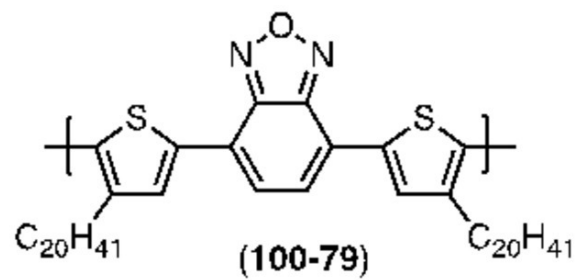
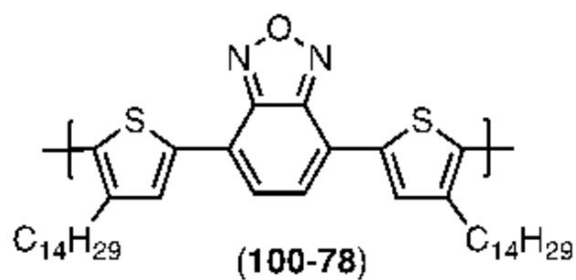
【化182】



10

【0277】

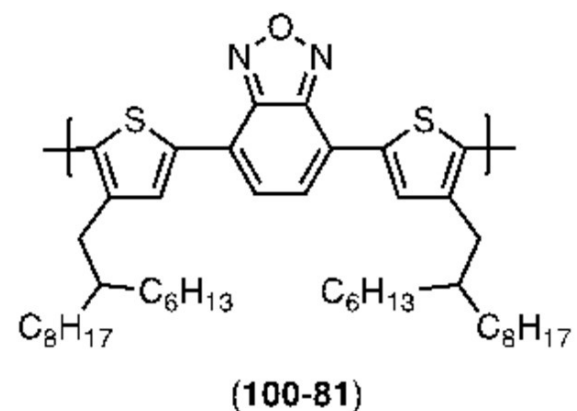
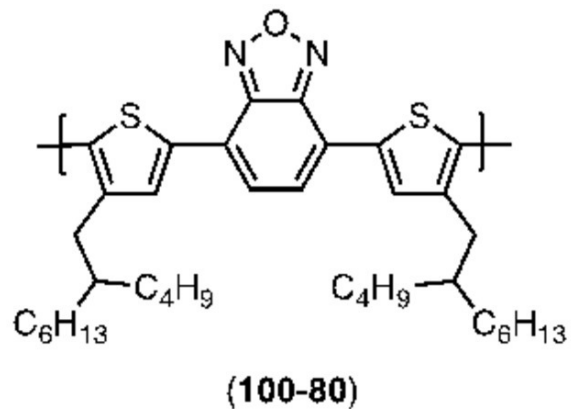
【化183】



20

【0278】

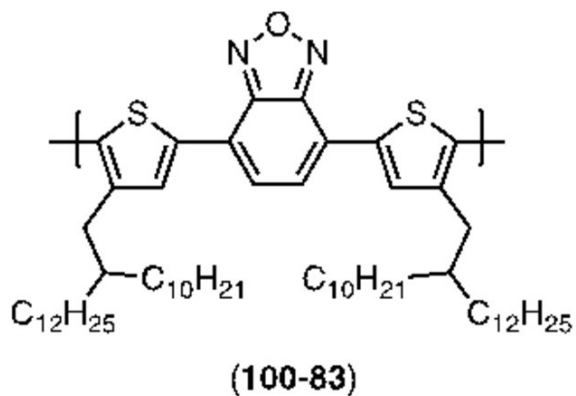
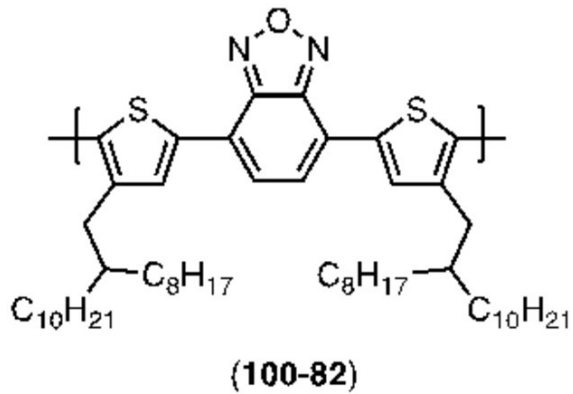
【化184】



30

【0279】

【化185】

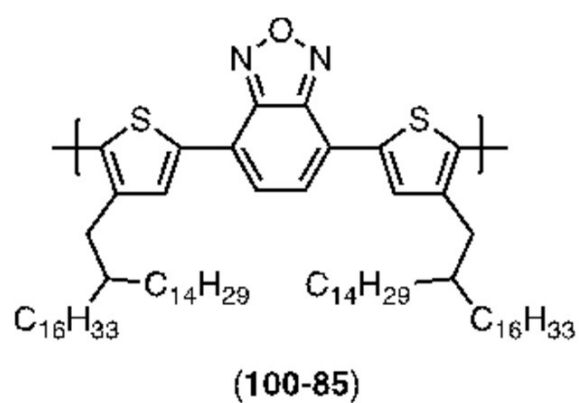
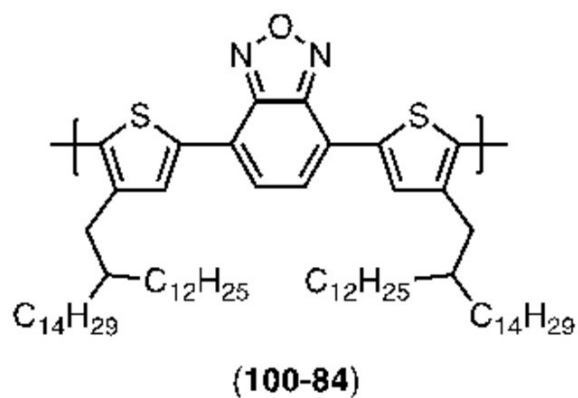


40

【0280】

50

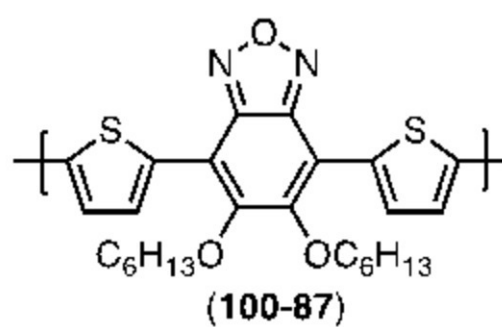
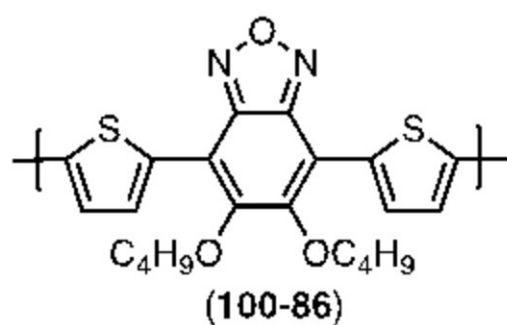
【化 1 8 6】



10

【 0 2 8 1】

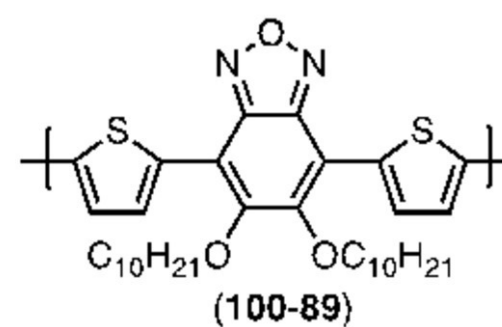
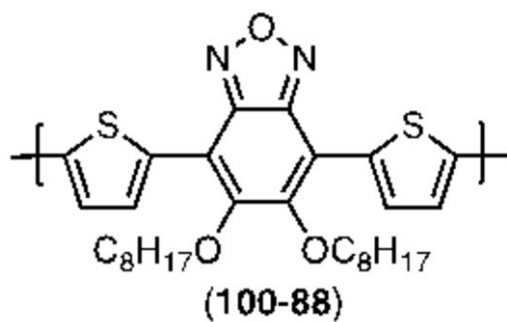
【化 1 8 7】



20

【 0 2 8 2】

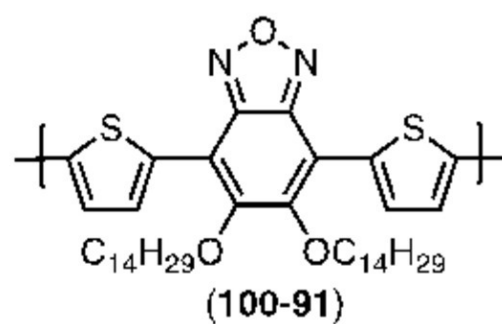
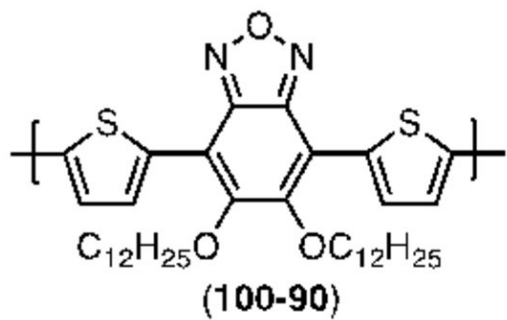
【化 1 8 8】



30

【 0 2 8 3】

【化 1 8 9】

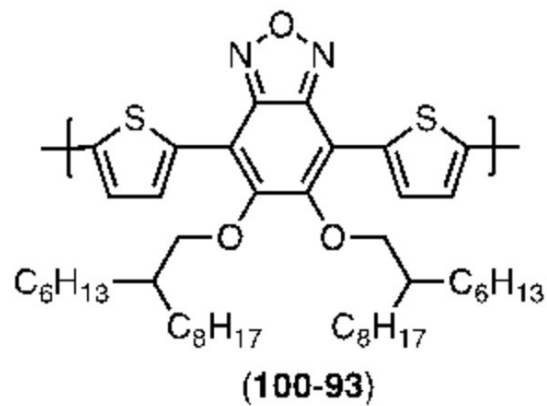
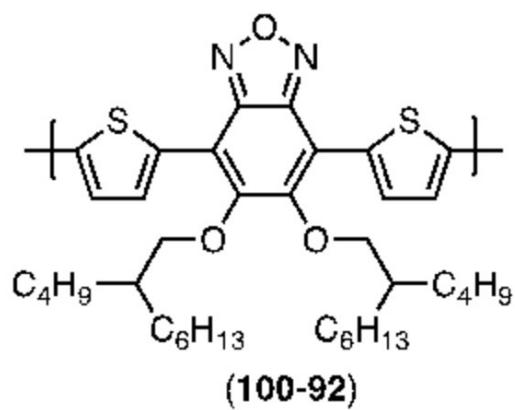


40

【 0 2 8 4】

50

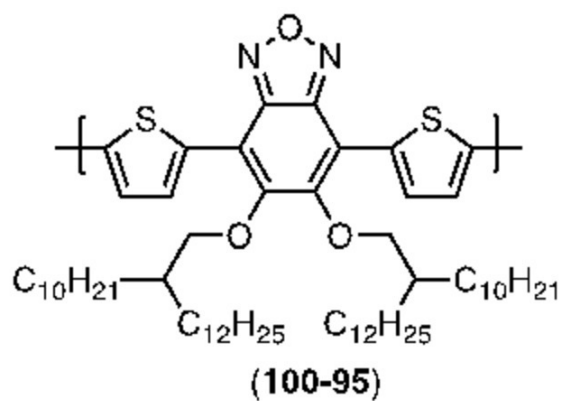
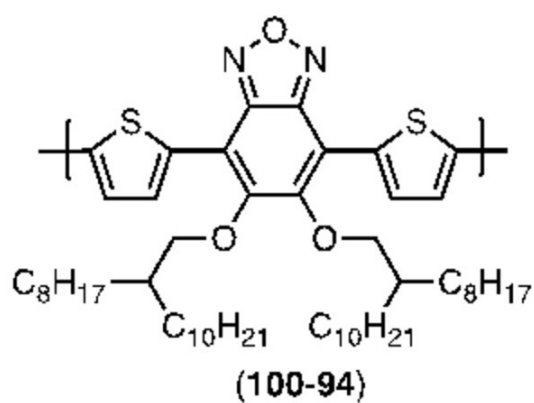
【化 1 9 0】



10

【 0 2 8 5】

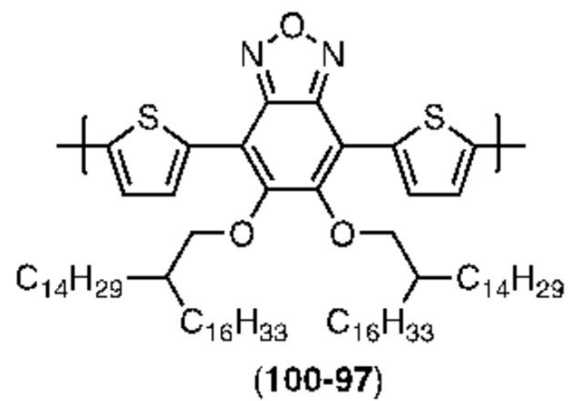
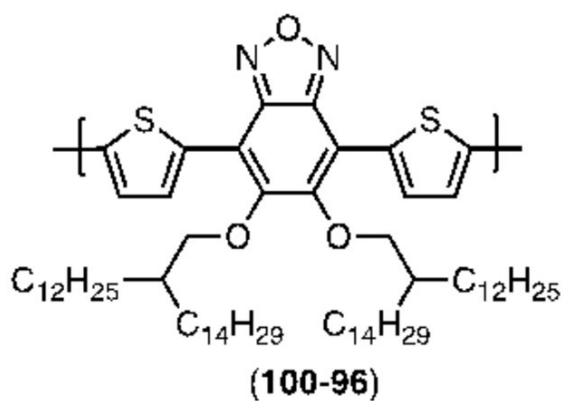
【化 1 9 1】



20

【 0 2 8 6】

【化 1 9 2】



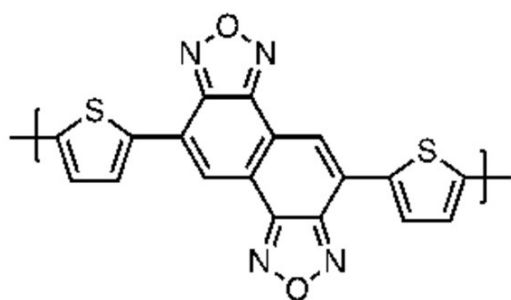
30

【 0 2 8 7】

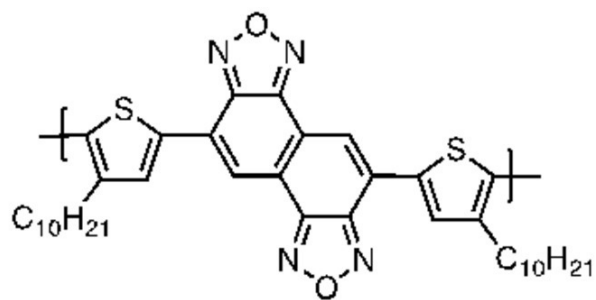
40

50

【化 1 9 3】



(100-98)

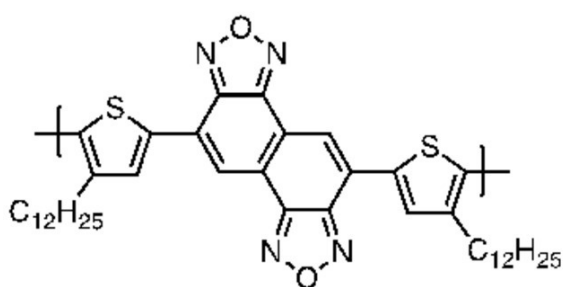


(100-99)

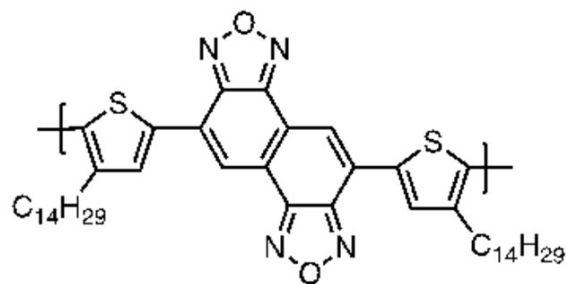
10

【 0 2 8 8】

【化 1 9 4】



(100-100)

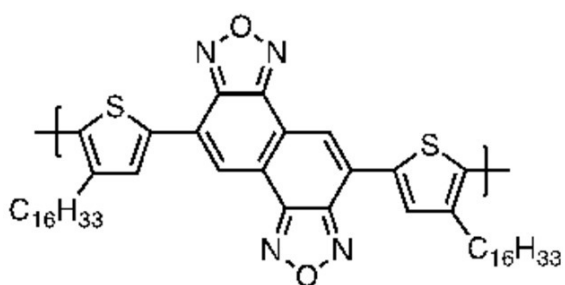


(100-101)

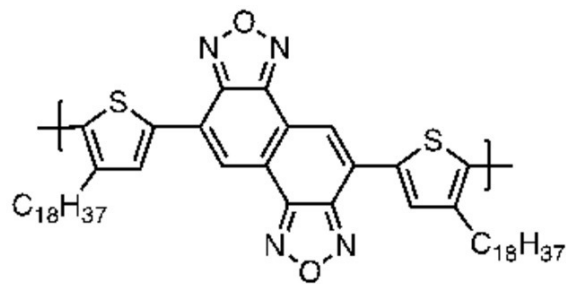
20

【 0 2 8 9】

【化 1 9 5】



(100-102)

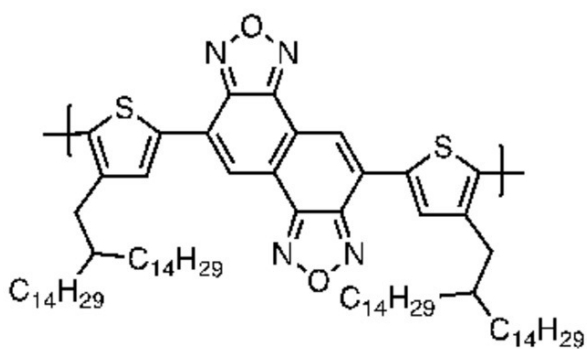


(100-103)

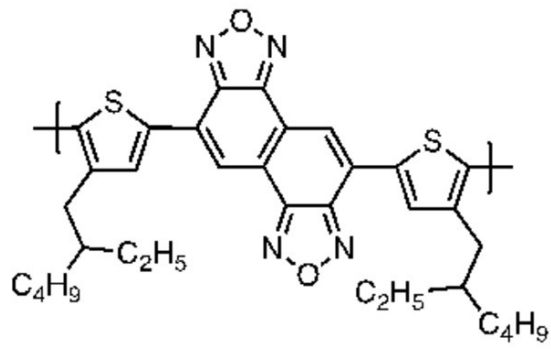
30

【 0 2 9 0】

【化 1 9 6】



(100-104)



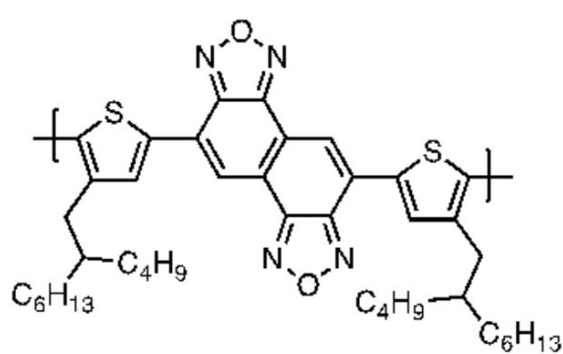
(100-105)

40

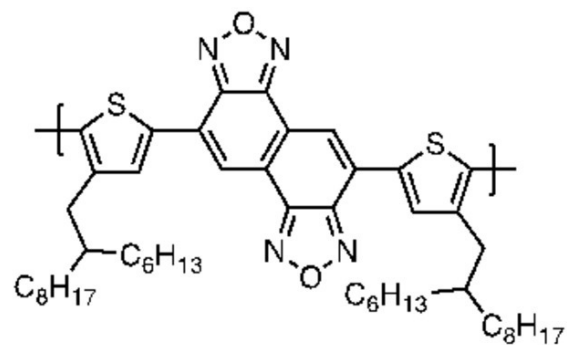
50

【 0 2 9 1 】

【 化 1 9 7 】



(100-106)

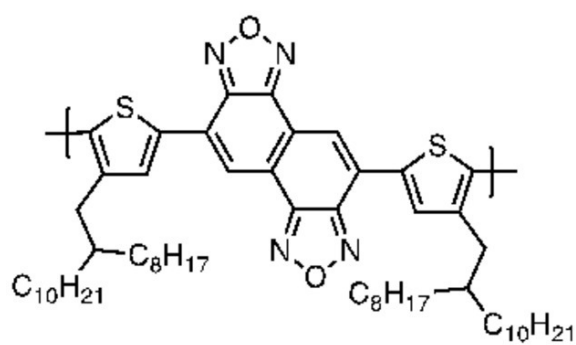


(100-107)

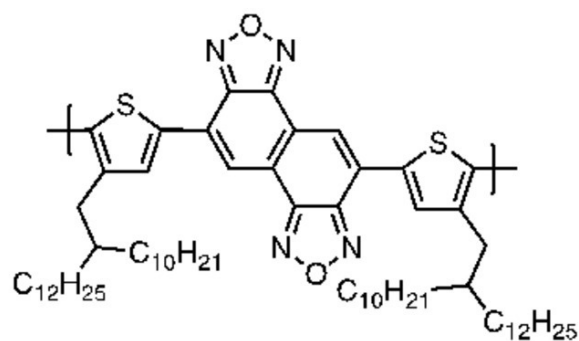
10

【 0 2 9 2 】

【 化 1 9 8 】



(100-108)

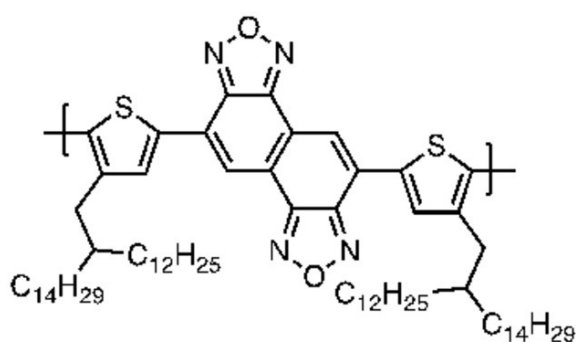


(100-109)

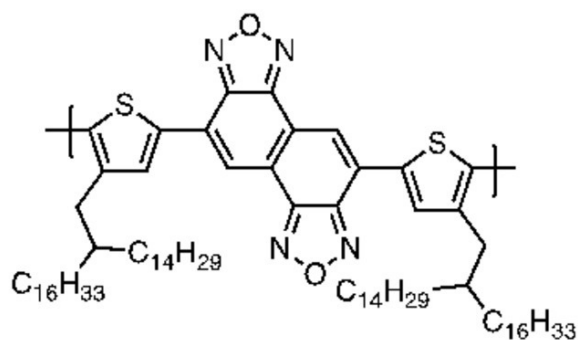
20

【 0 2 9 3 】

【 化 1 9 9 】



(100-110)

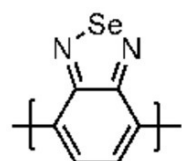


(100-111)

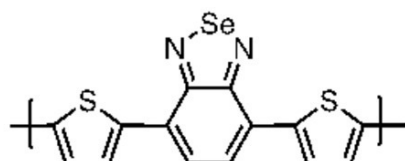
30

【 0 2 9 4 】

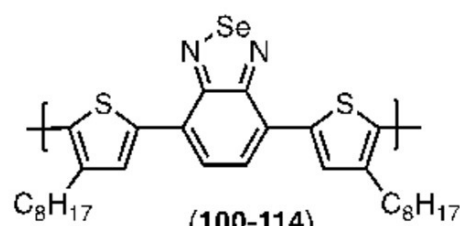
【 化 2 0 0 】



(100-112)



(100-113)



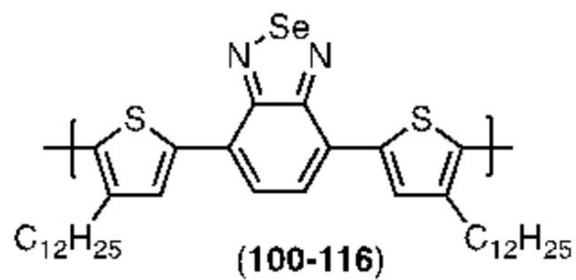
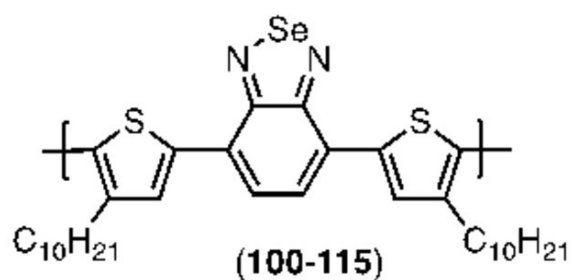
(100-114)

40

【 0 2 9 5 】

50

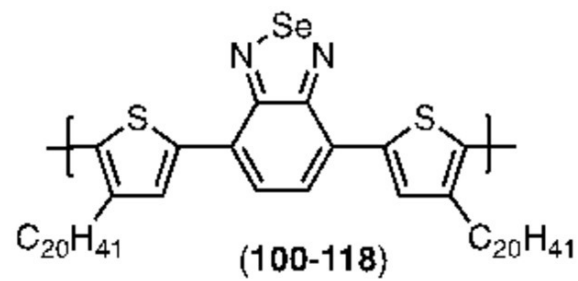
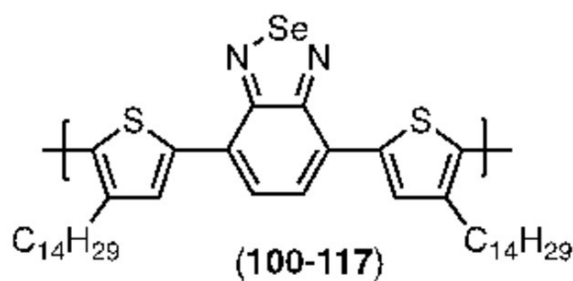
【化 2 0 1】



【 0 2 9 6】

10

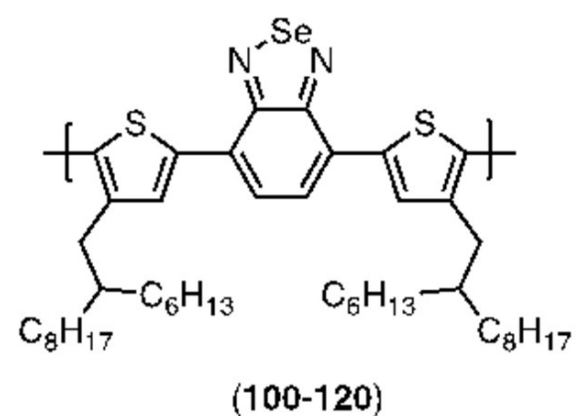
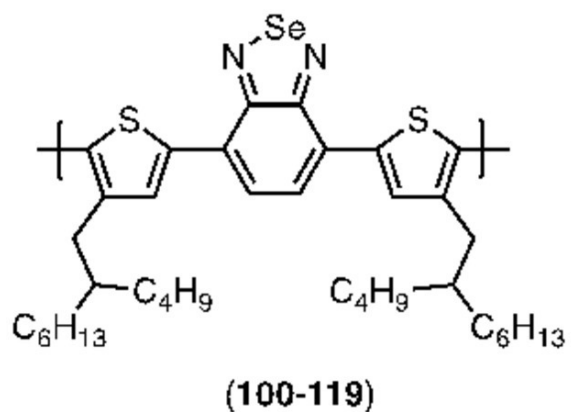
【化 2 0 2】



【 0 2 9 7】

20

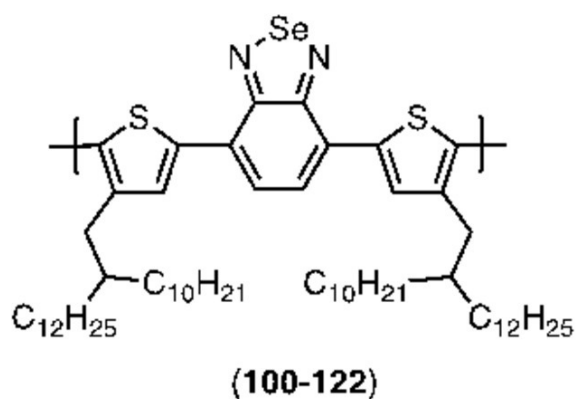
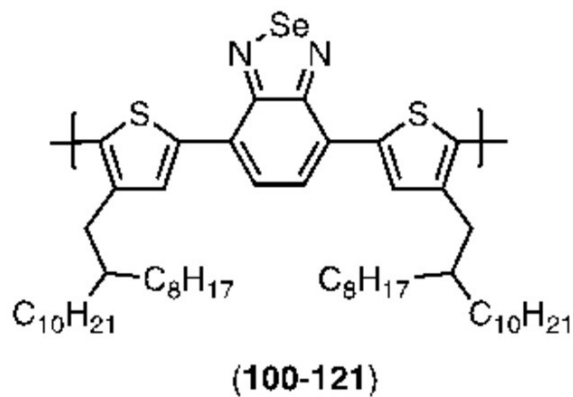
【化 2 0 3】



30

【 0 2 9 8】

【化 2 0 4】

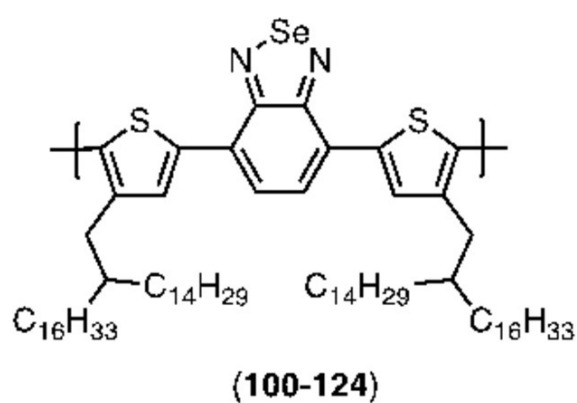
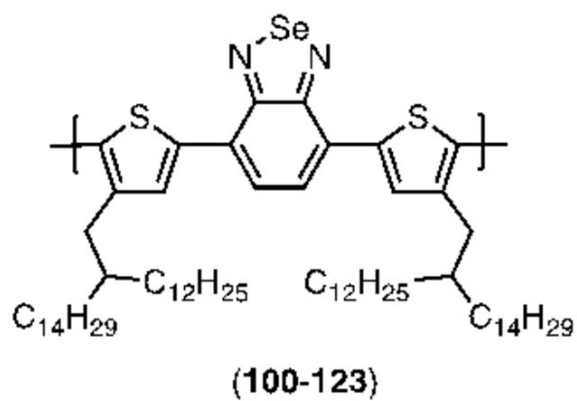


40

【 0 2 9 9】

50

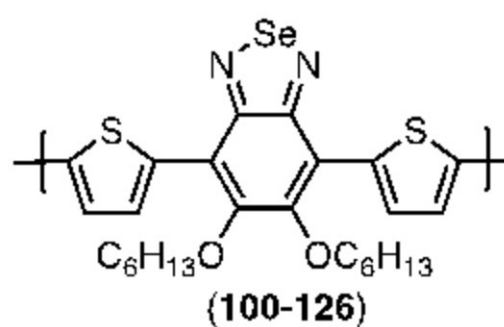
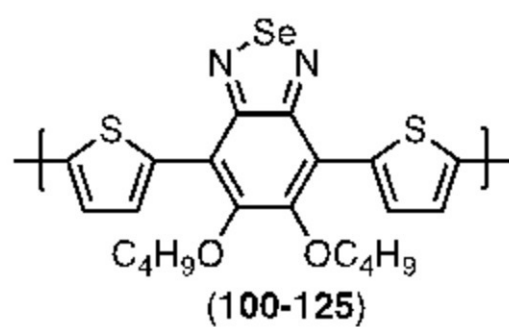
【化 2 0 5】



10

【 0 3 0 0】

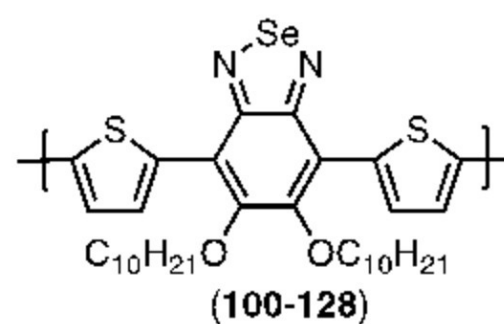
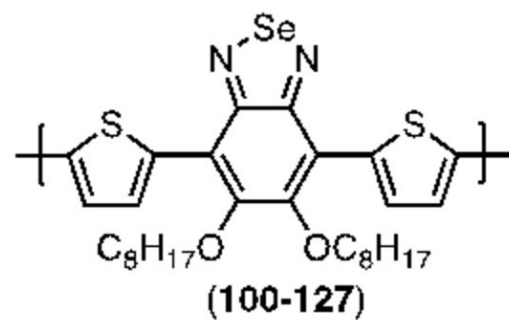
【化 2 0 6】



20

【 0 3 0 1】

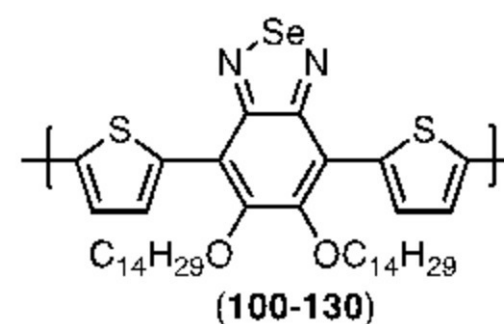
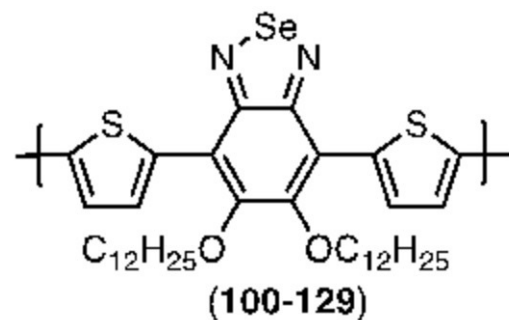
【化 2 0 7】



30

【 0 3 0 2】

【化 2 0 8】

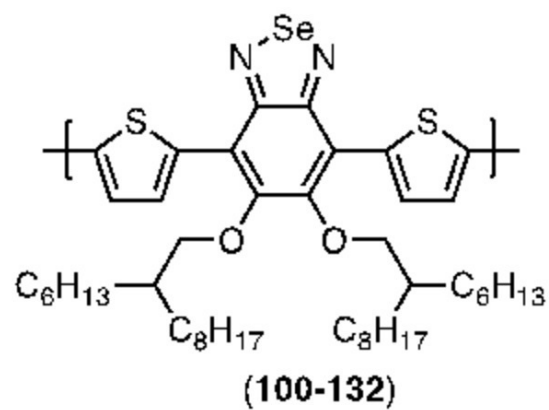
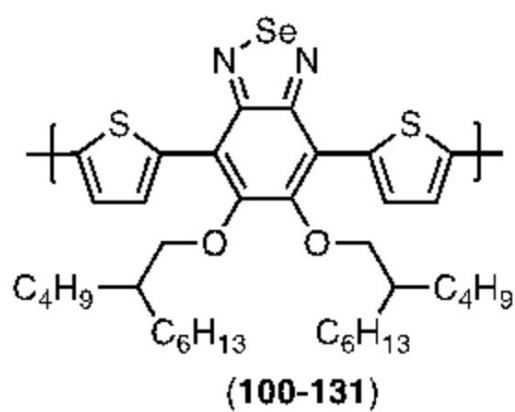


40

【 0 3 0 3】

50

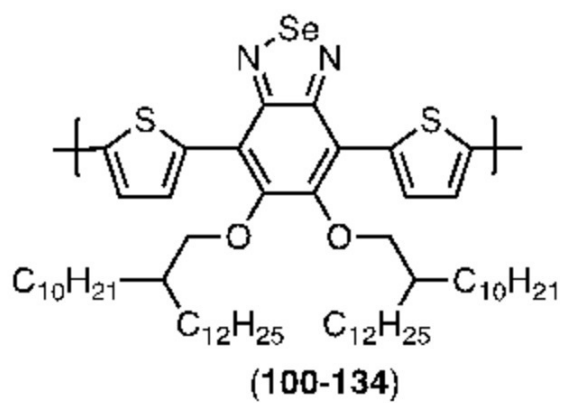
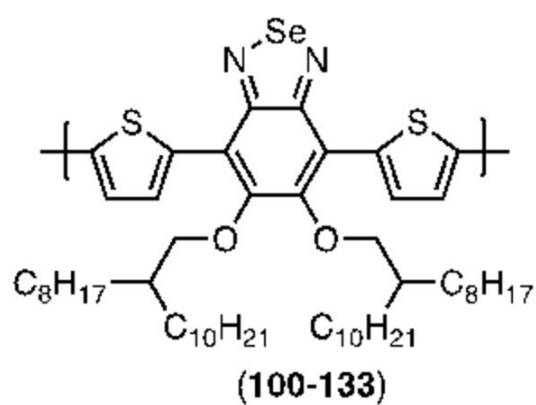
【化 2 0 9】



10

【 0 3 0 4】

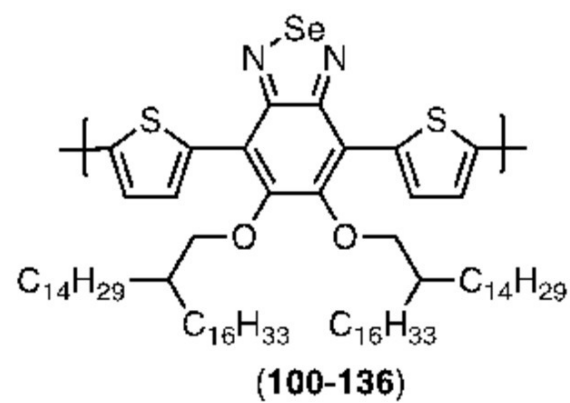
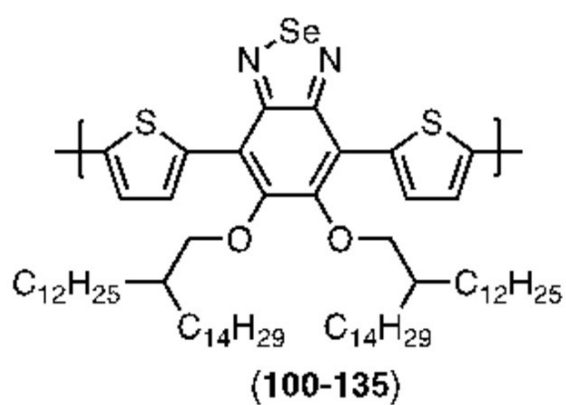
【化 2 1 0】



20

【 0 3 0 5】

【化 2 1 1】



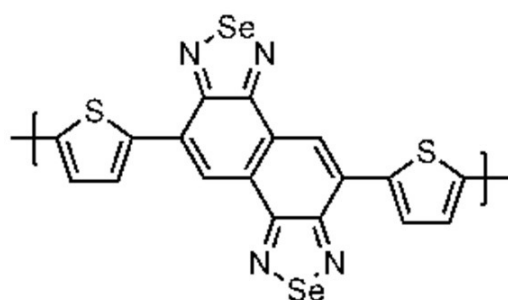
30

【 0 3 0 6】

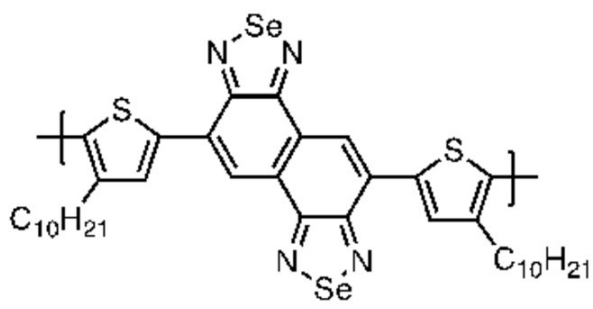
40

50

【化 2 1 2】



(100-137)

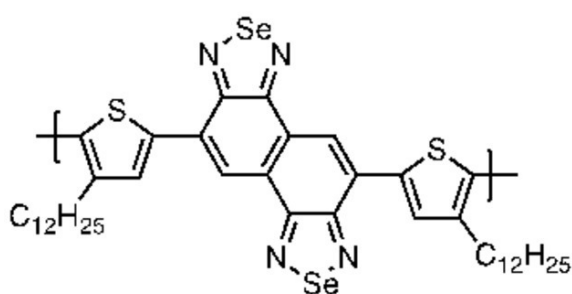


(100-138)

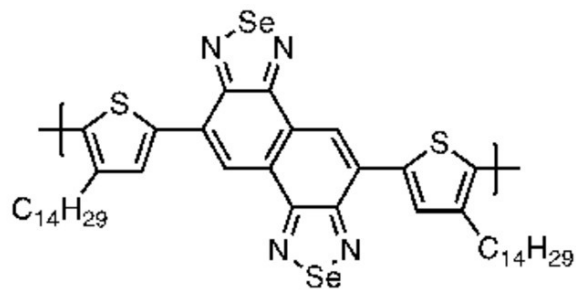
10

【 0 3 0 7】

【化 2 1 3】



(100-139)

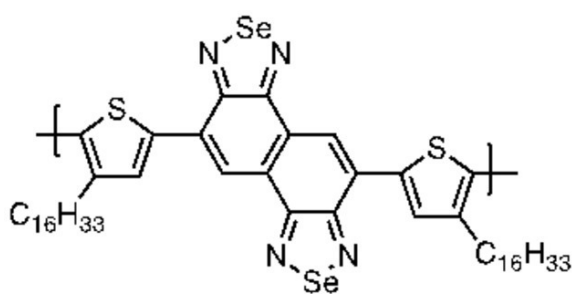


(100-140)

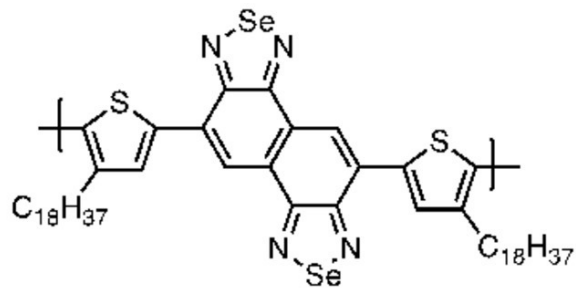
20

【 0 3 0 8】

【化 2 1 4】



(100-141)

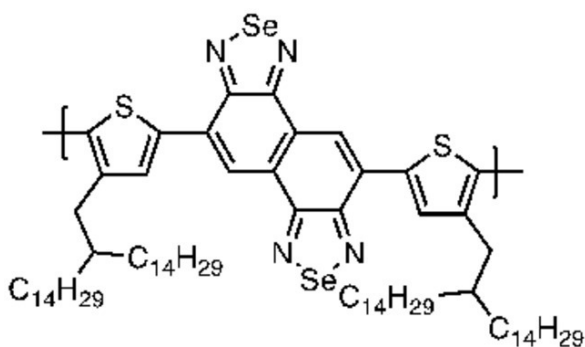


(100-142)

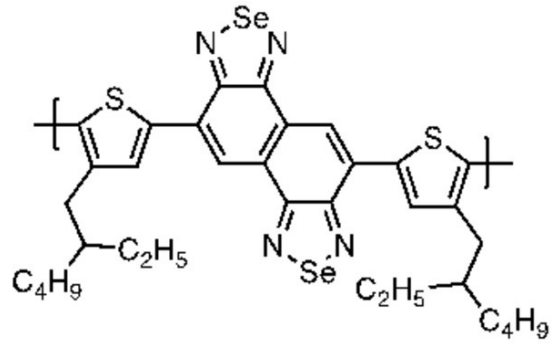
30

【 0 3 0 9】

【化 2 1 5】



(100-143)



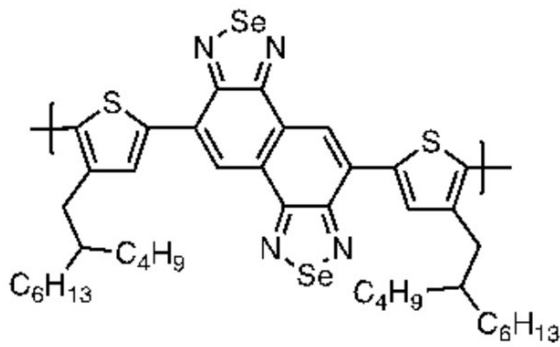
(100-144)

40

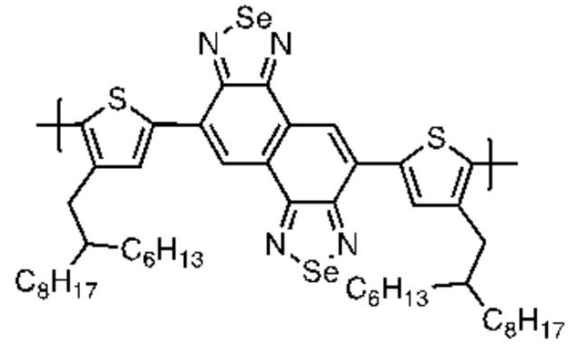
50

【 0 3 1 0 】

【 化 2 1 6 】



(100-145)

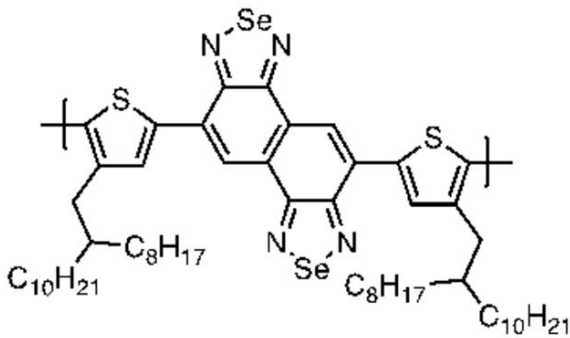


(100-146)

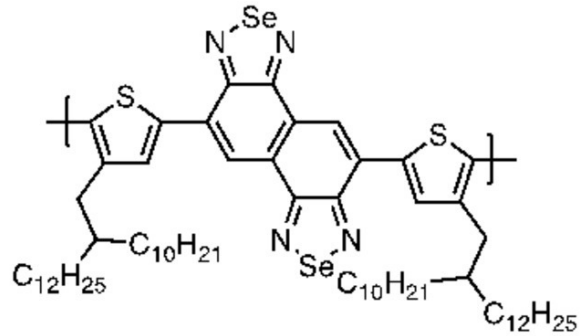
10

【 0 3 1 1 】

【 化 2 1 7 】



(100-147)

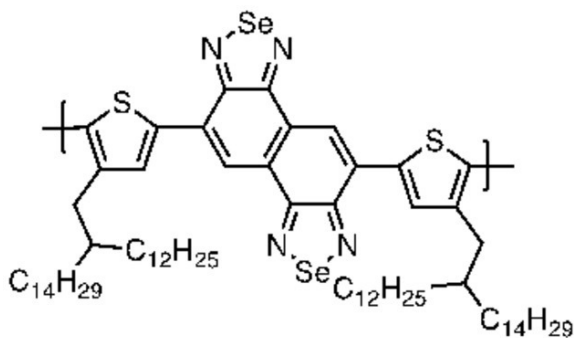


(100-148)

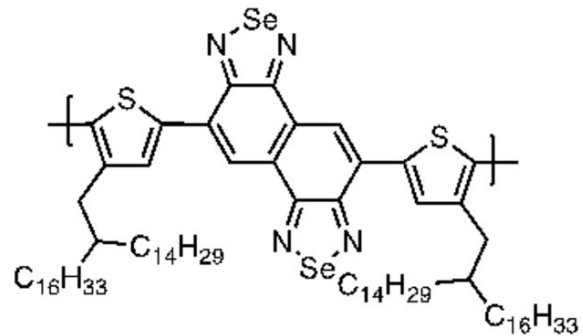
20

【 0 3 1 2 】

【 化 2 1 8 】



(100-149)



(100-150)

30

【 0 3 1 3 】

を例示することができる。

【 0 3 1 4 】

X¹は、本発明の共役系高分子の成膜性並びにキャリア移動度が高い点で、式(100-1)から式(100-25)、式(100-40)から式(100-56)、式(100-65)から式(100-72)が好ましく、式(100-1)から式(100-15)、式(100-40)から式(100-49)、式(100-51)から式(100-56)、式(100-65)がより好ましく、式(100-1)、式(100-2)、式(100-5)、式(100-40)、式(100-41)、式(100-42)、式(100-43)、式(100-44)、式(100-45)、式(100-46)、式(

40

50

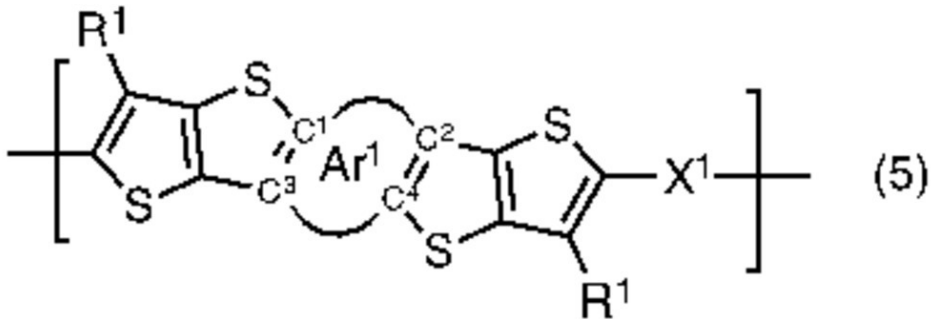
１００－４９）、式（１００－５２）、式（１００－５４）、式（１００－６５）がことさら好ましい。

【０３１５】

本発明の共役系高分子は、一般式（３）と一般式（４）で表される構造単位を含んでいれば構造単位の順序に特に制限はなく、例えば交互、ランダム又はグラジエント等が挙げられる。成膜性並びに移動度が高い点で、一般式（３）と一般式（４）で表される構造単位が交互に繰り返される構造単位を含む共役系高分子が好ましく、該構造単位として一般式（５）

【０３１６】

【化２１９】



【０３１７】

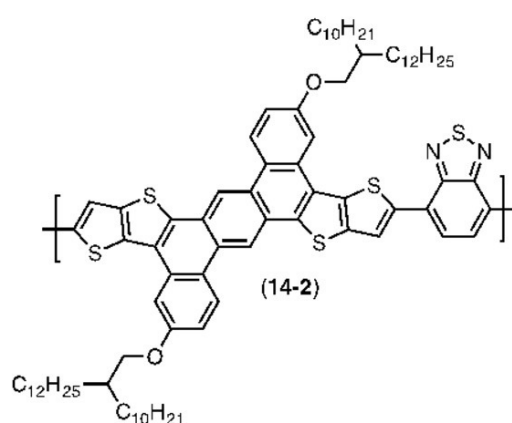
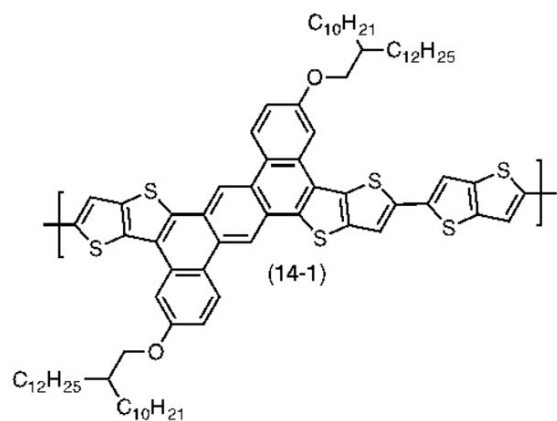
（式中、 R^1 、環 Ar^1 及び X^1 は前記と同様の意味を表す。）で表すことができる。

【０３１８】

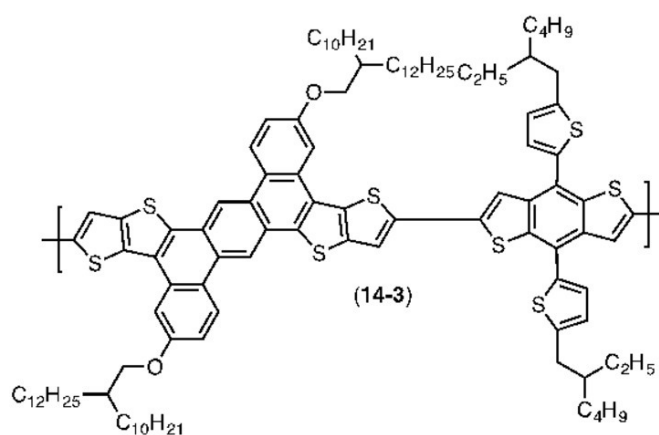
一般式（５）で表される本発明の共役系高分子として、成膜性並びにキャリア移動度が高い点で、具体的には式（１４－１）から式（１４－２２７）

【０３１９】

【化 2 2 0】



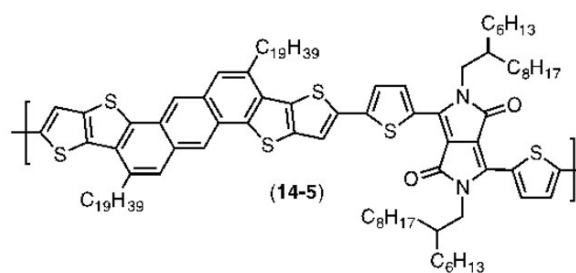
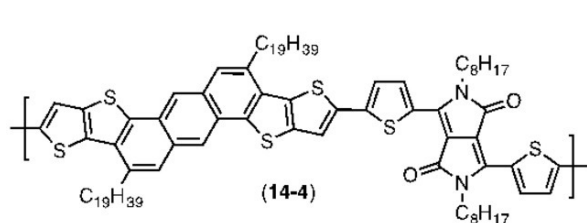
10



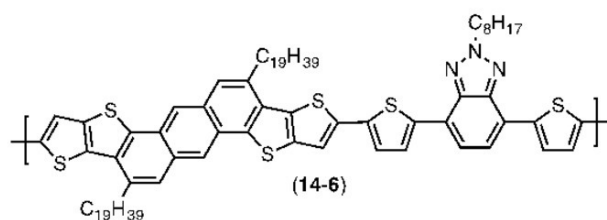
20

【 0 3 2 0 】

【化 2 2 1】



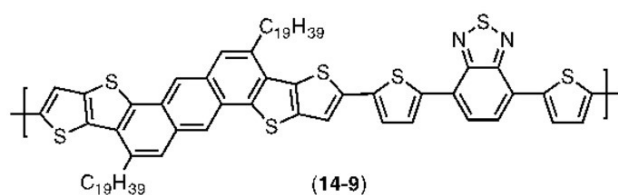
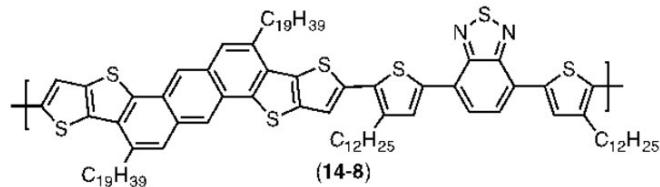
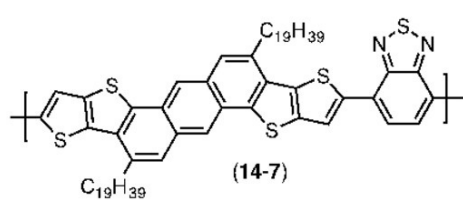
30



40

【 0 3 2 1 】

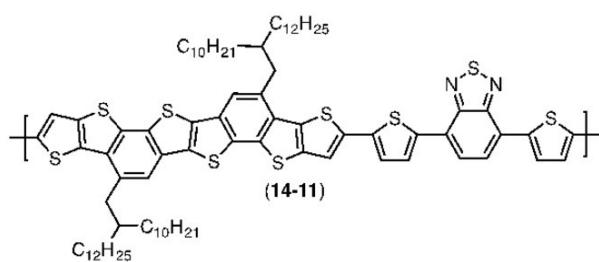
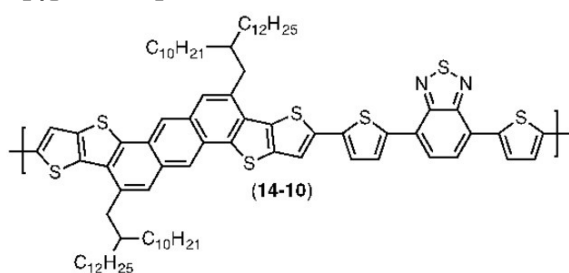
【化 2 2 2】



10

【 0 3 2 2】

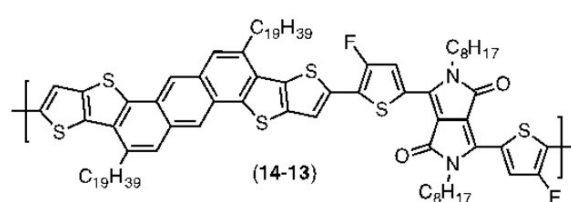
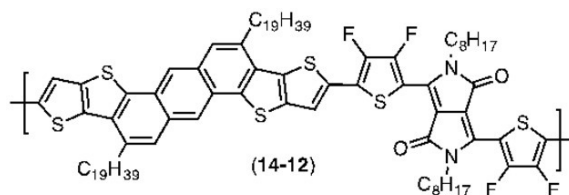
【化 2 2 3】



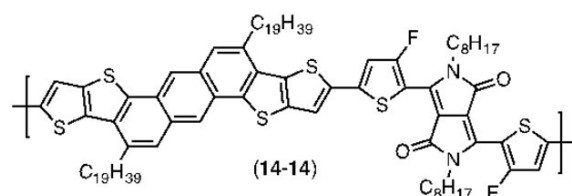
20

【 0 3 2 3】

【化 2 2 4】



30

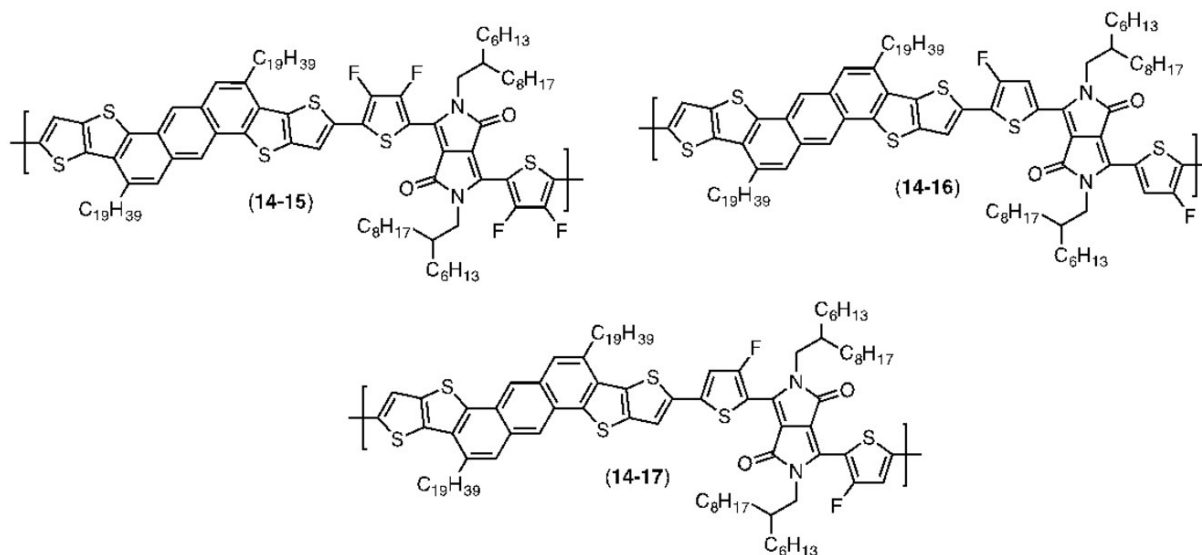


【 0 3 2 4】

40

50

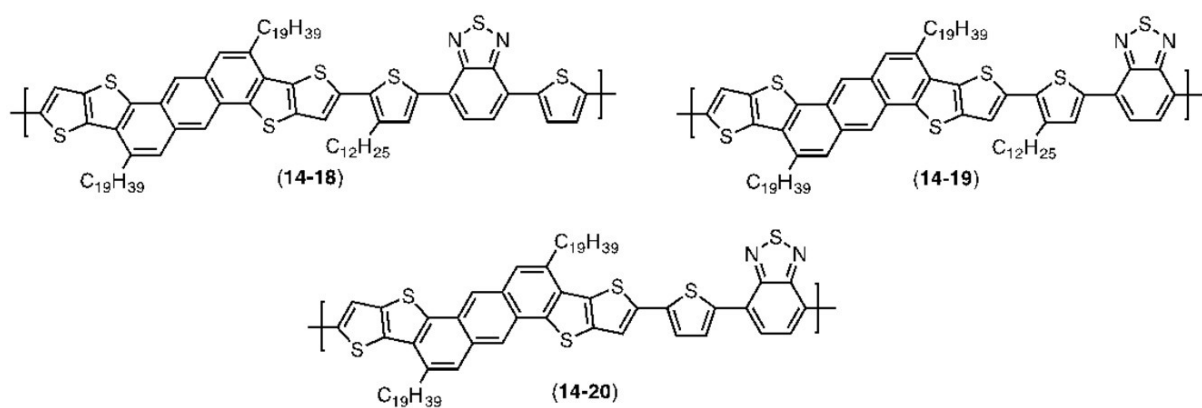
【化 2 2 5】



10

【 0 3 2 5】

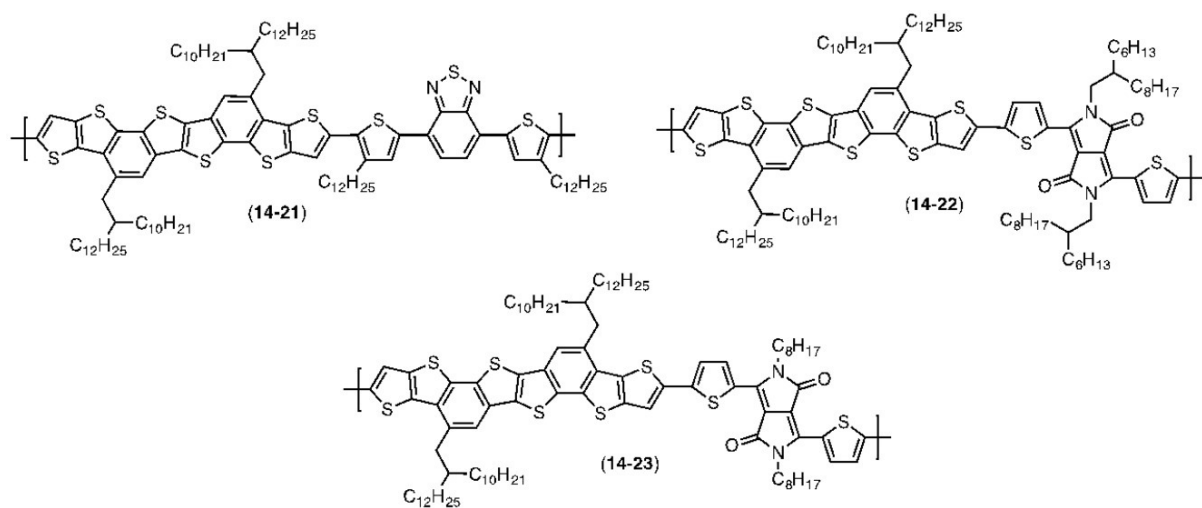
【化 2 2 6】



20

【 0 3 2 6】

【化 2 2 7】

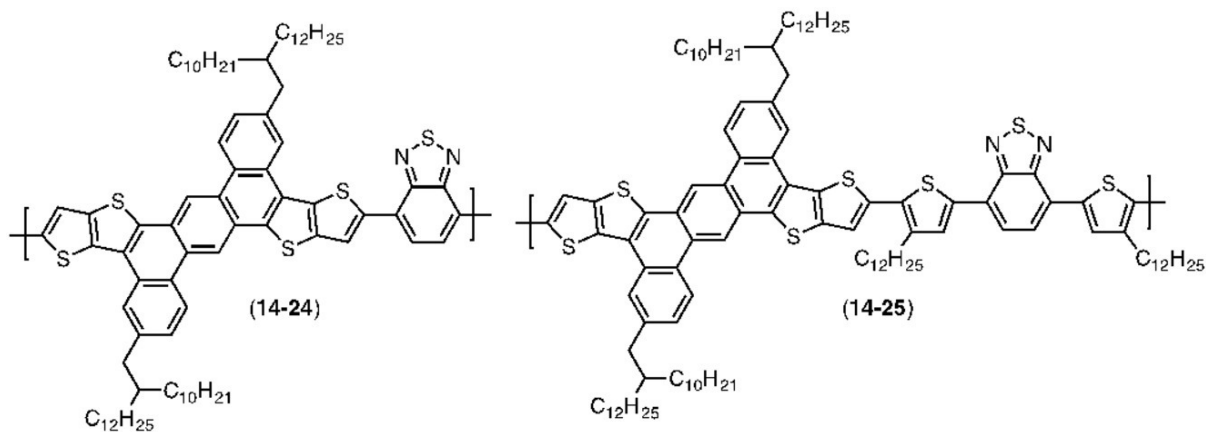


40

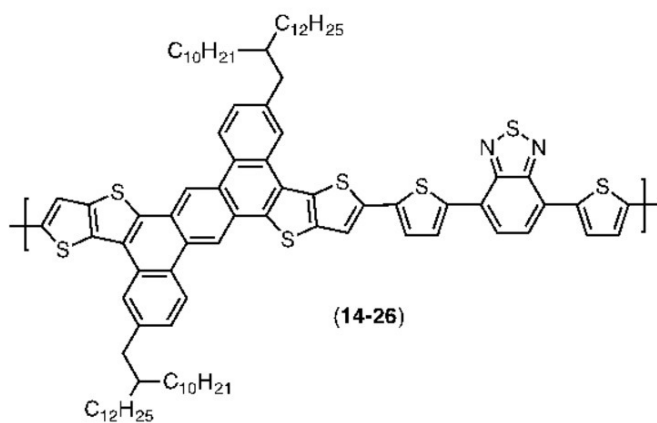
【 0 3 2 7】

50

【化 2 2 8】



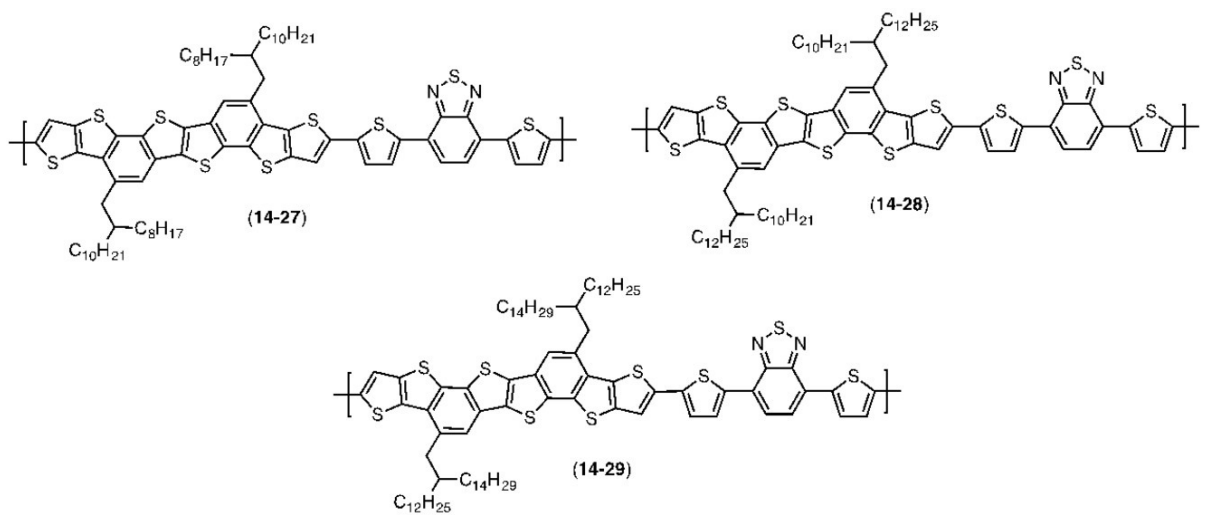
10



20

【 0 3 2 8】

【化 2 2 9】



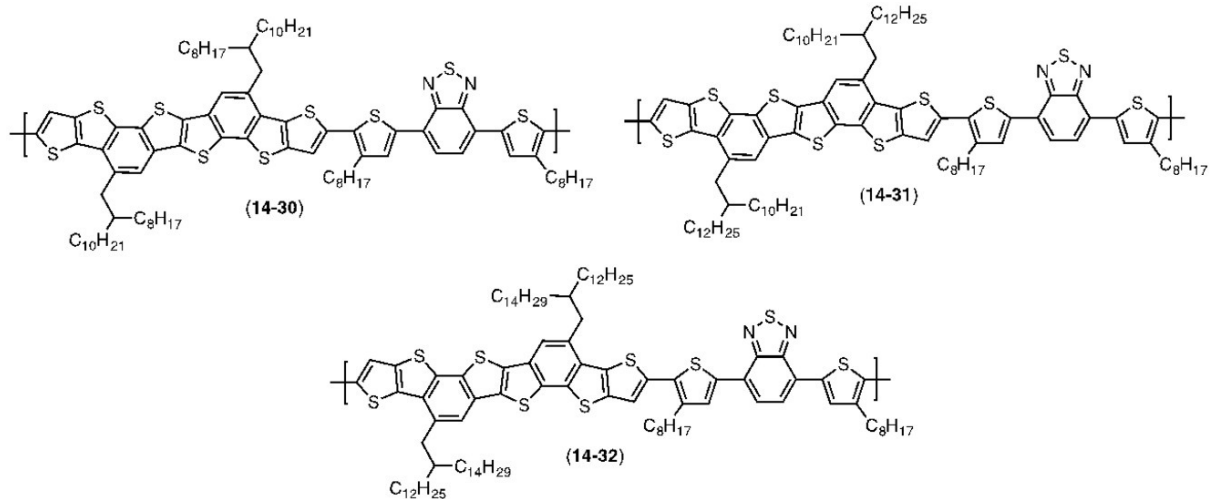
30

40

【 0 3 2 9】

50

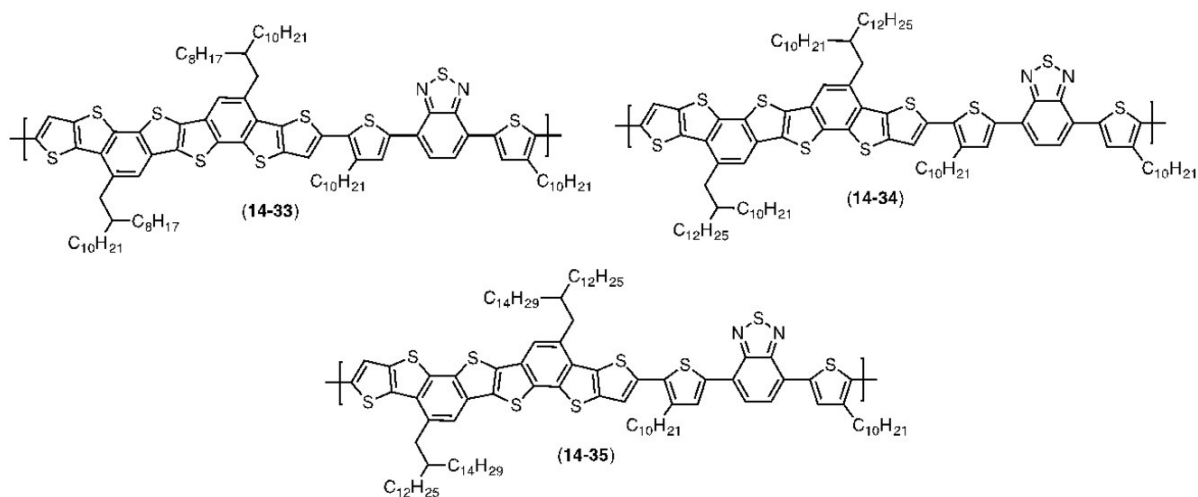
【化 2 3 0】



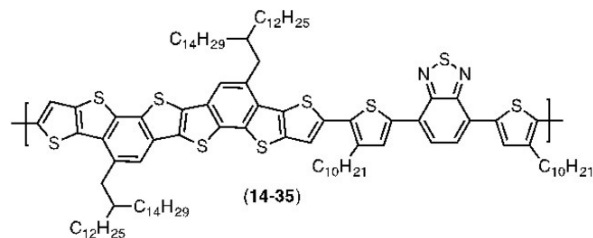
10

【 0 3 3 0】

【化 2 3 1】



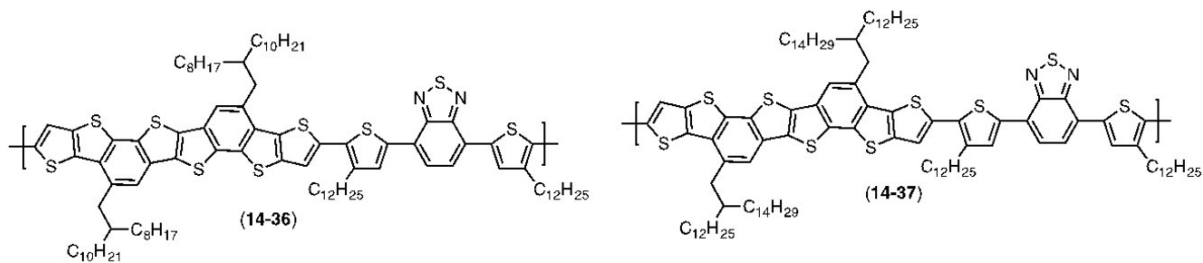
20



30

【 0 3 3 1】

【化 2 3 2】

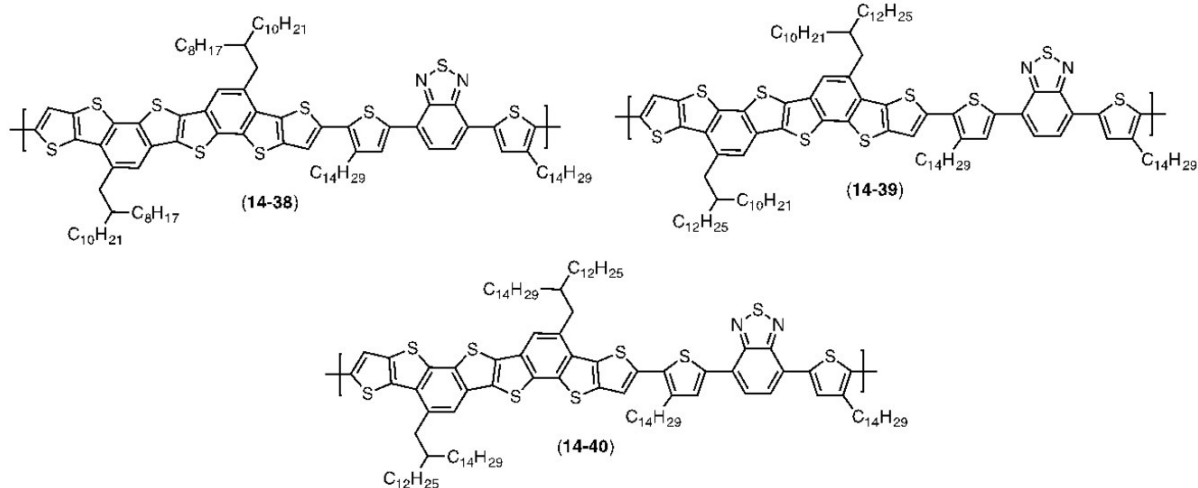


40

【 0 3 3 2】

50

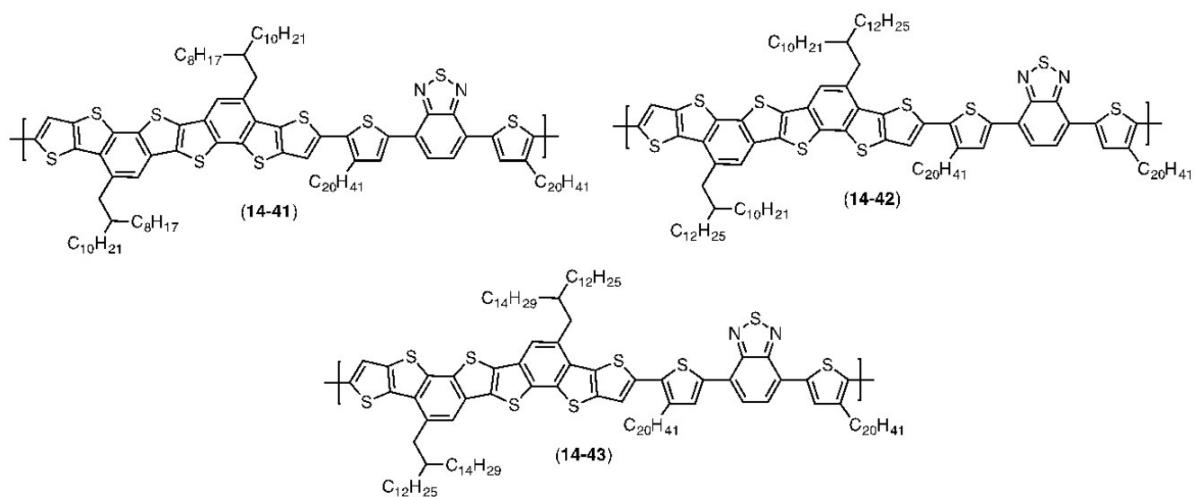
【化 2 3 3】



10

【 0 3 3 3】

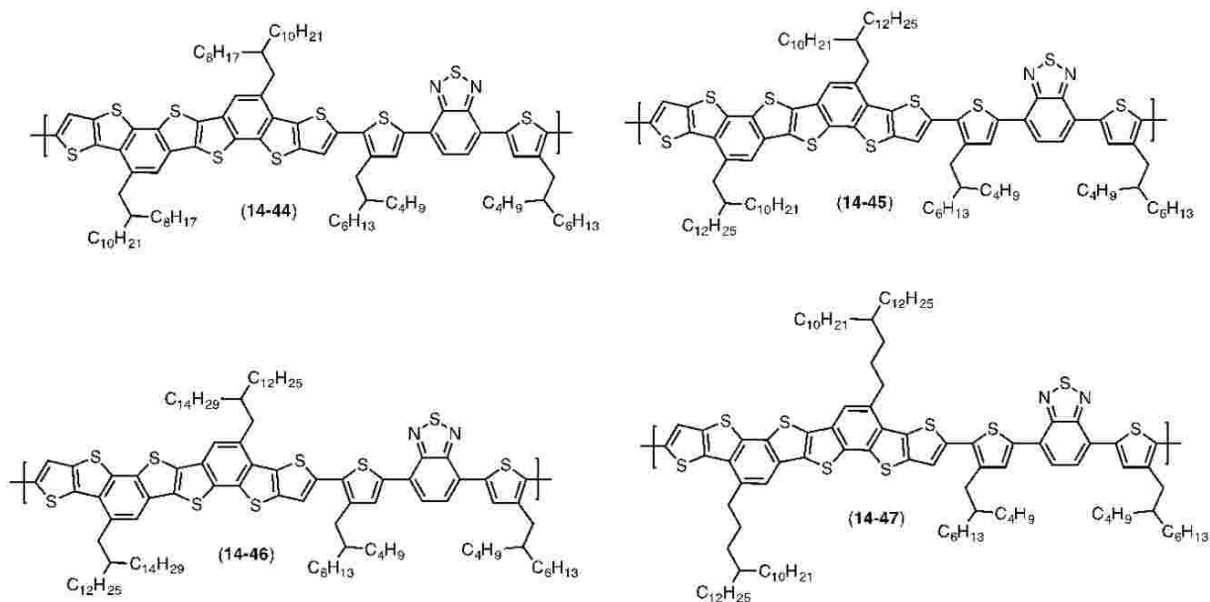
【化 2 3 4】



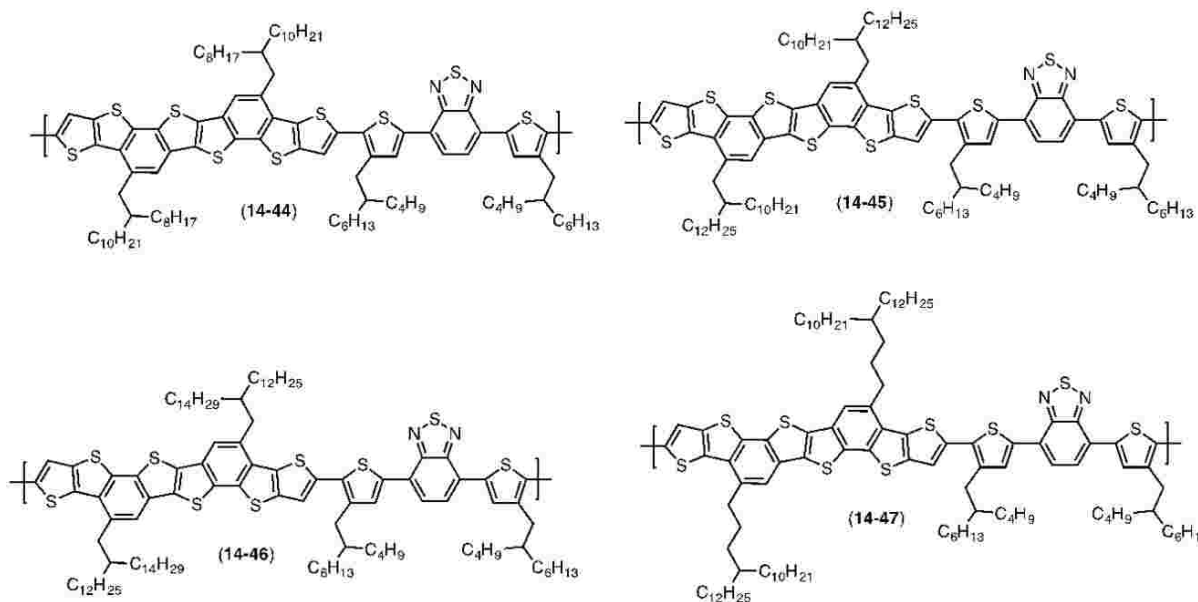
20

【 0 3 3 4】

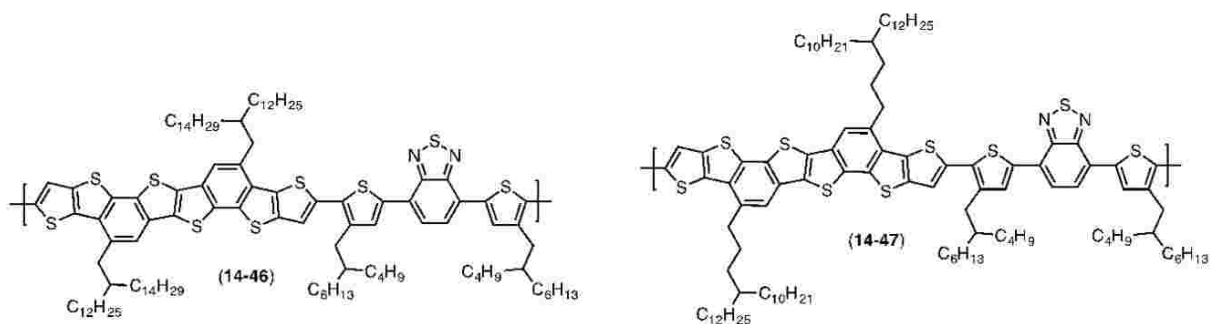
【化 2 3 5】



30



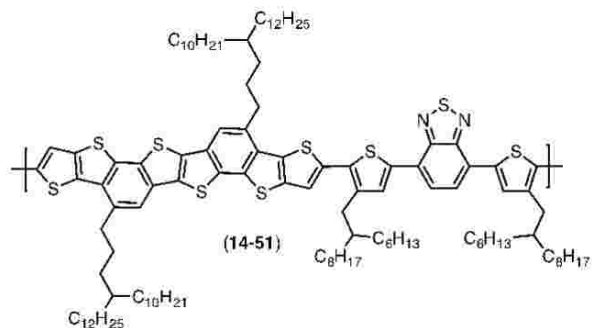
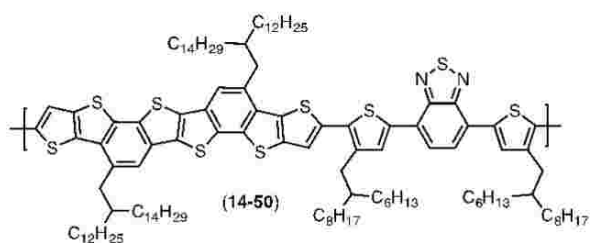
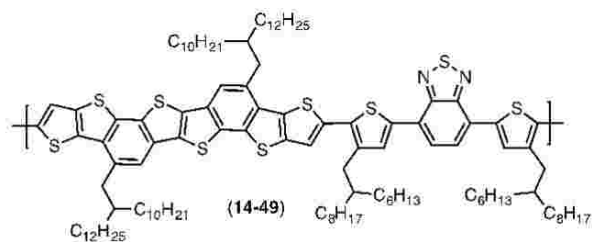
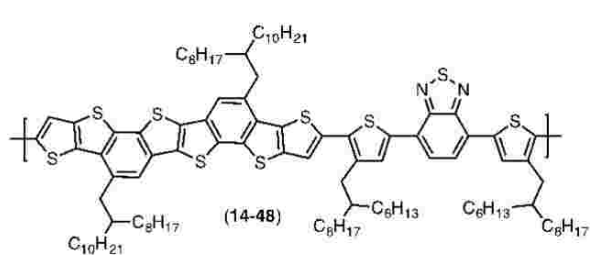
40



50

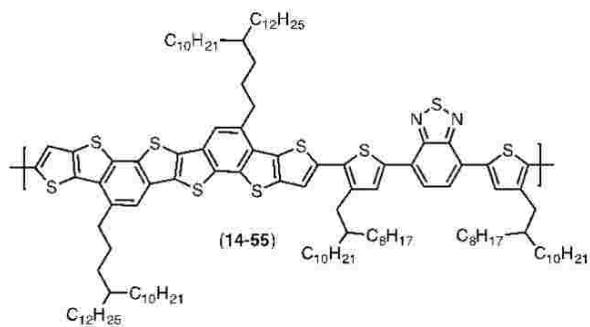
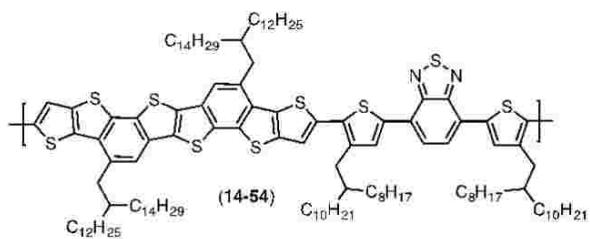
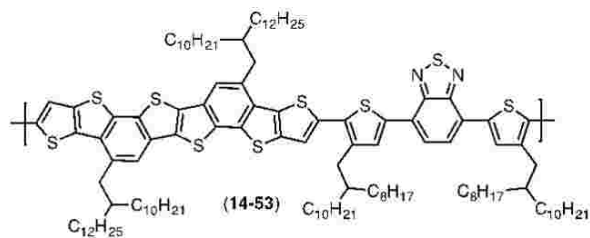
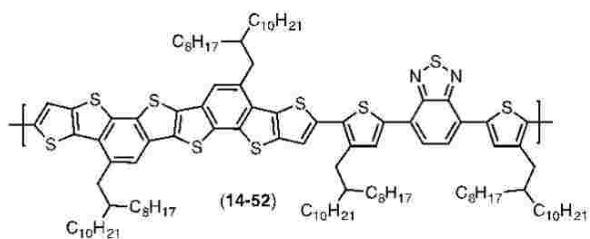
【 0 3 3 5 】

【化 2 3 6】



【 0 3 3 6 】

【化 2 3 7】



【 0 3 3 7 】

10

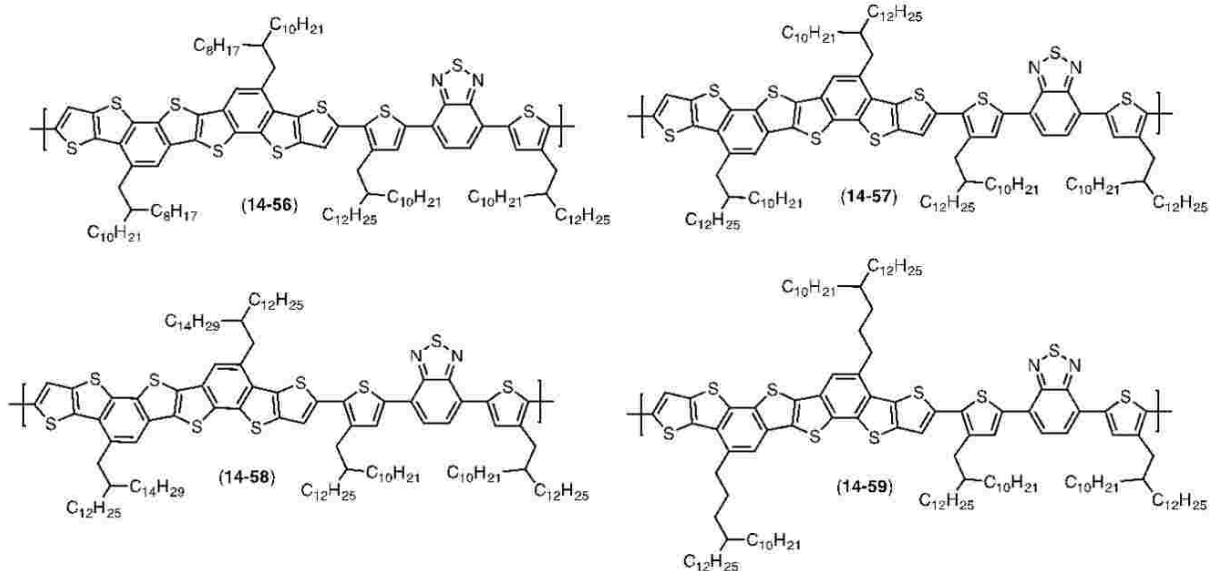
20

30

40

50

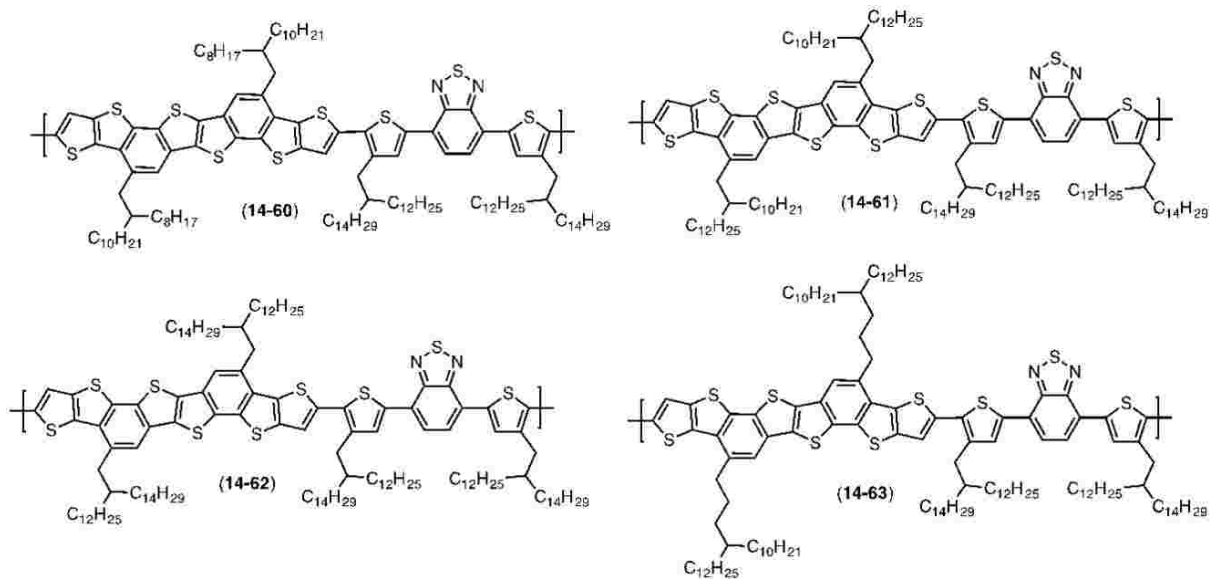
【化 2 3 8】



10

【 0 3 3 8】

【化 2 3 9】



20

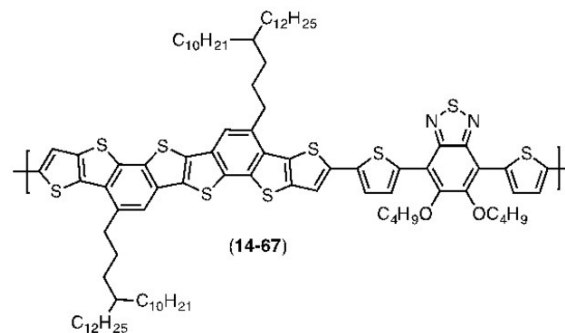
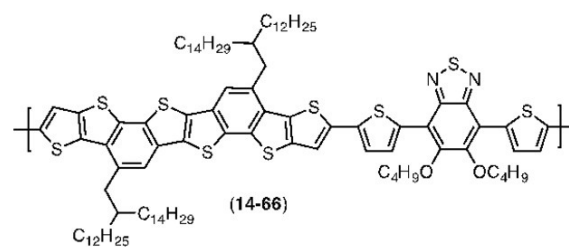
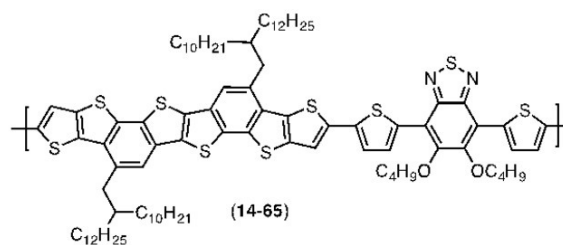
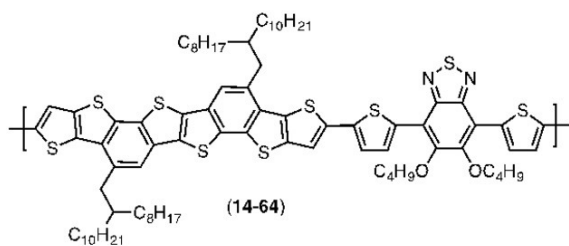
30

【 0 3 3 9】

40

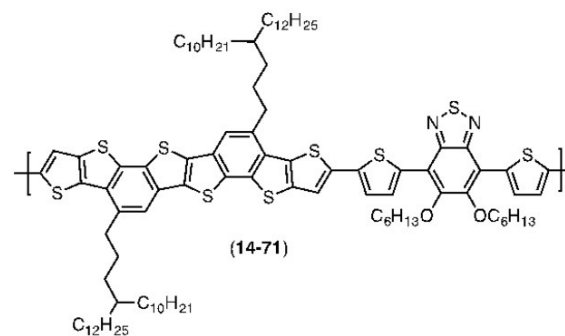
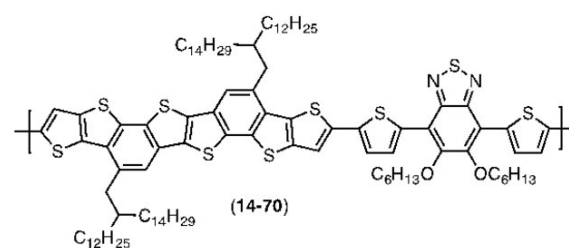
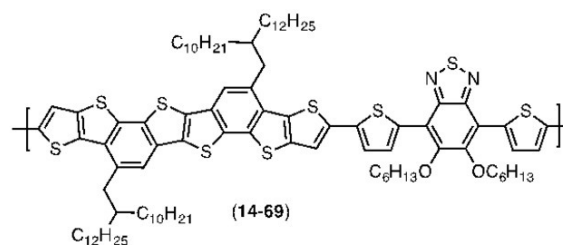
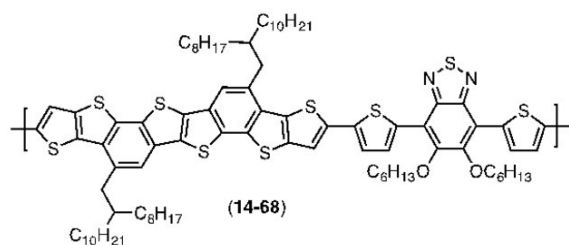
50

【化 2 4 0】



【 0 3 4 0】

【化 2 4 1】



【 0 3 4 1】

10

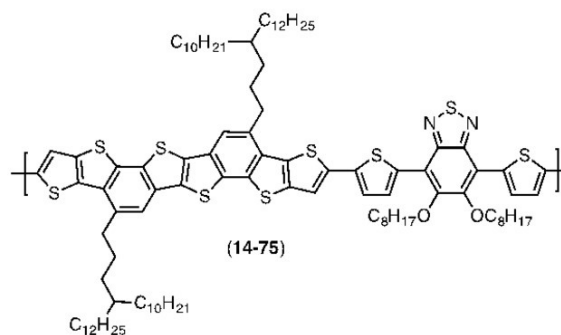
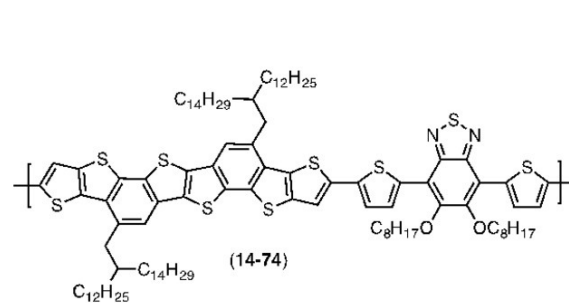
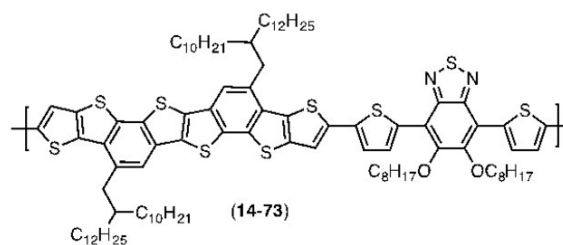
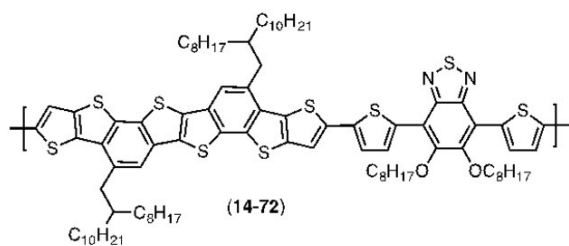
20

30

40

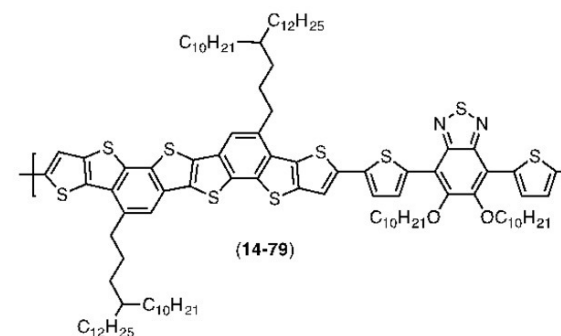
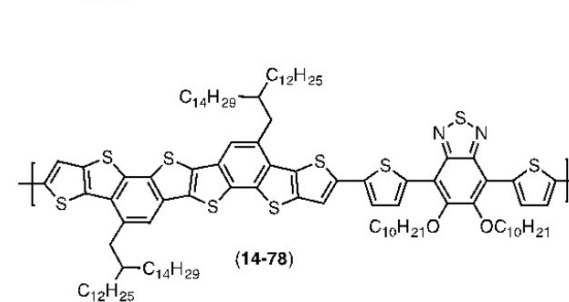
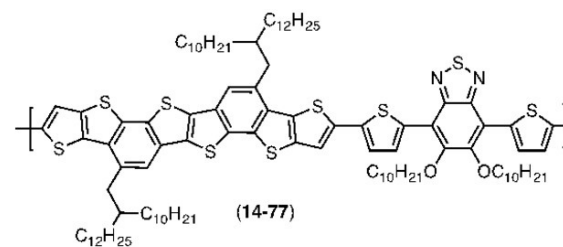
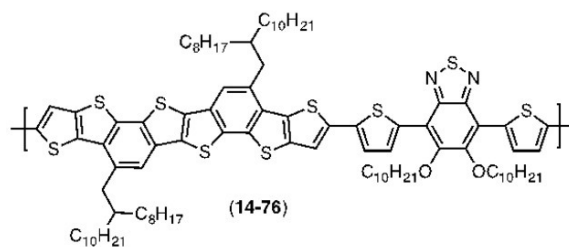
50

【化 2 4 2】



【 0 3 4 2】

【化 2 4 3】



【 0 3 4 3】

10

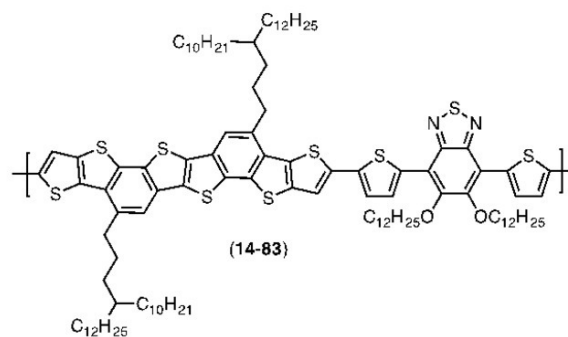
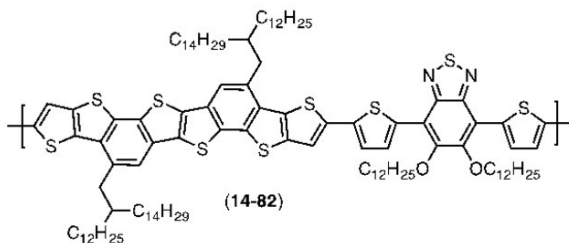
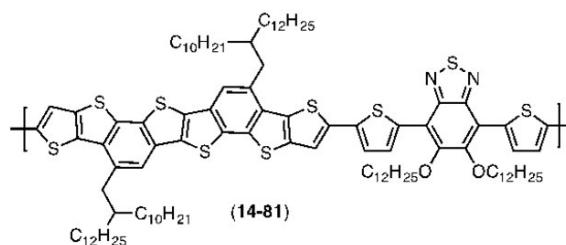
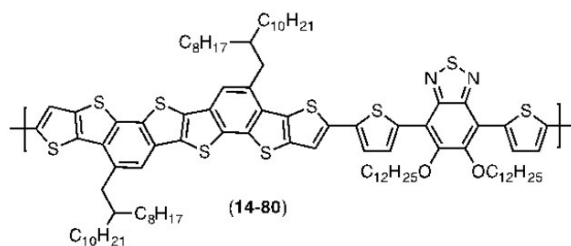
20

30

40

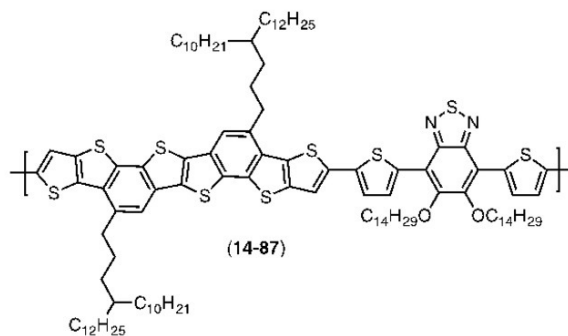
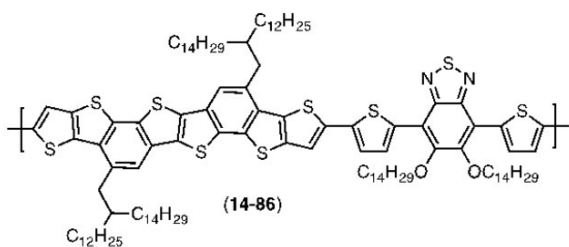
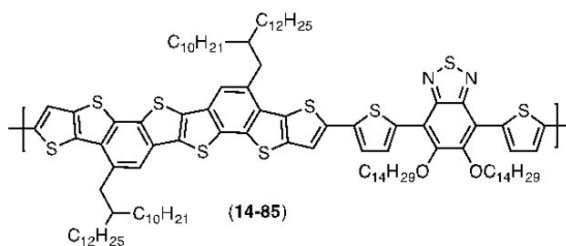
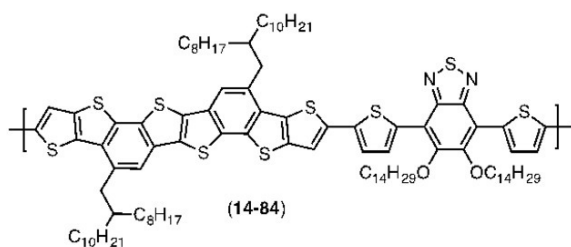
50

【化 2 4 4】



【 0 3 4 4】

【化 2 4 5】



【 0 3 4 5】

10

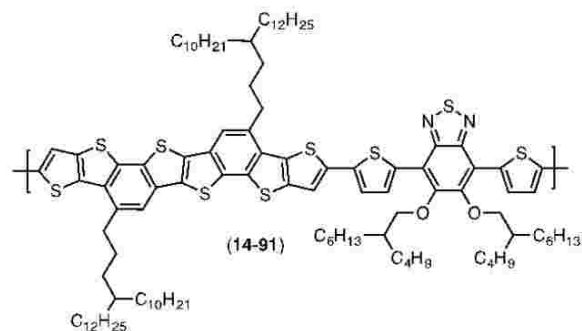
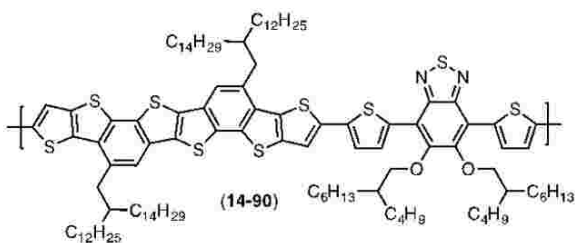
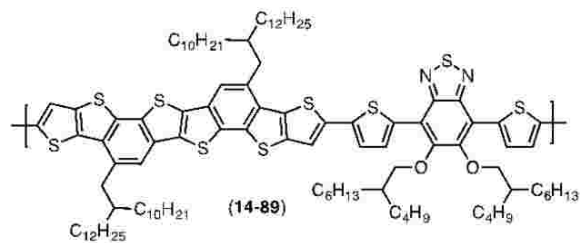
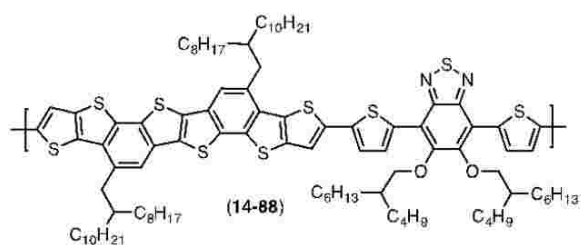
20

30

40

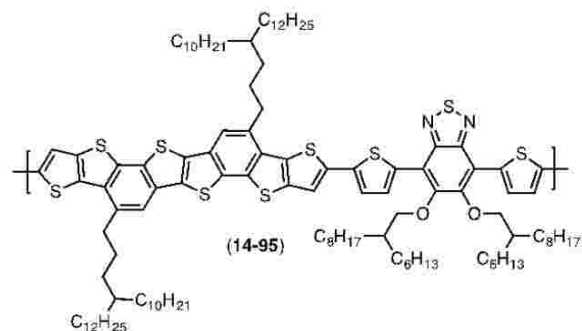
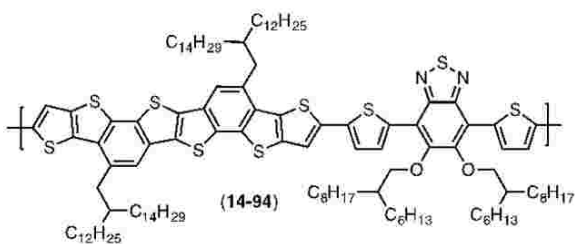
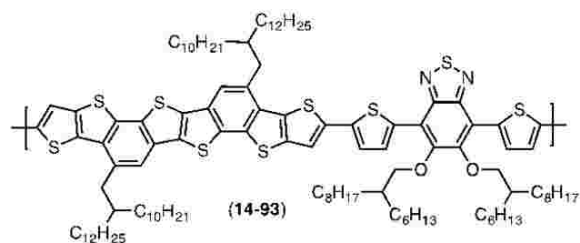
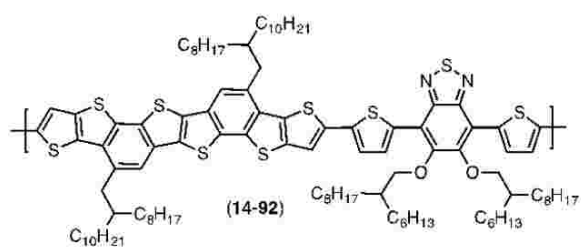
50

【化 2 4 6】



【 0 3 4 6】

【化 2 4 7】



【 0 3 4 7】

10

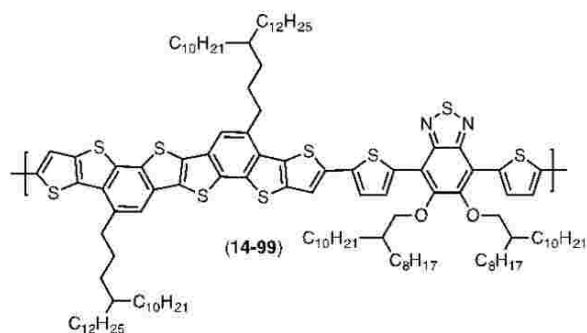
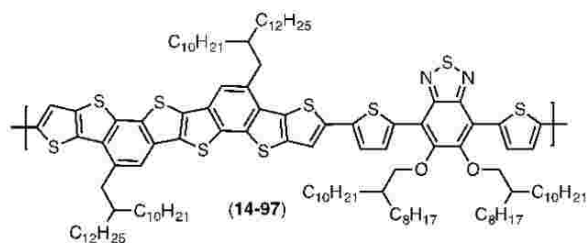
20

30

40

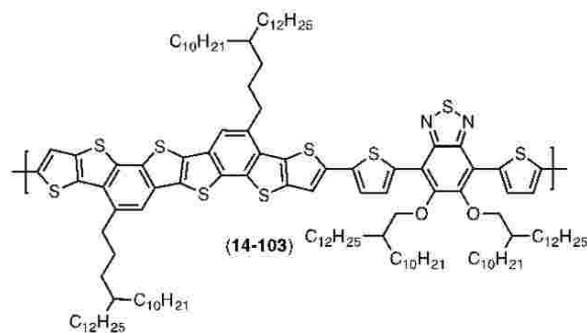
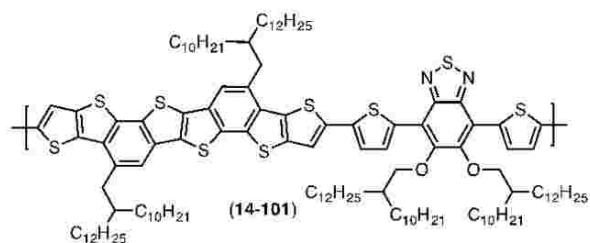
50

10



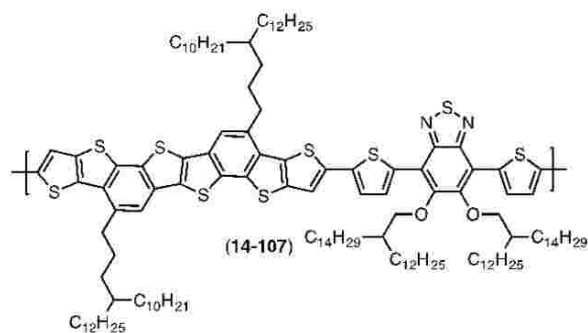
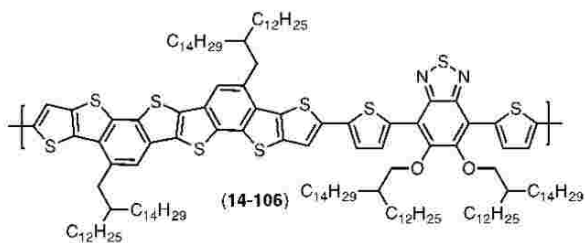
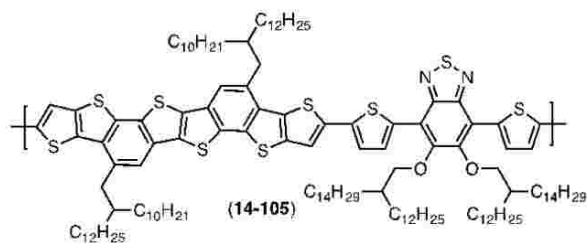
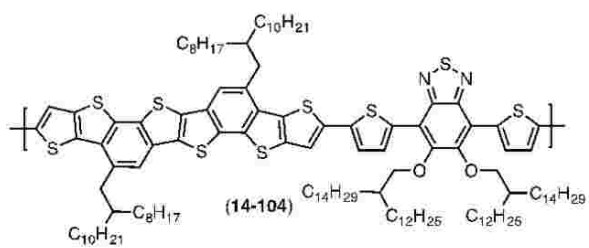
20

30



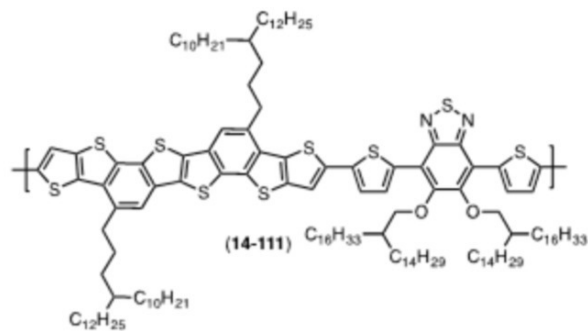
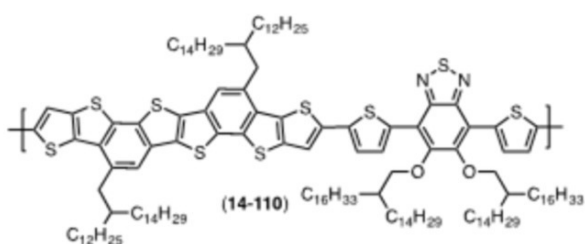
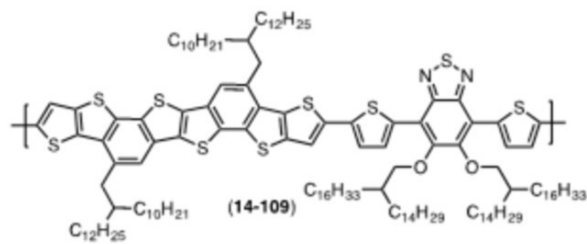
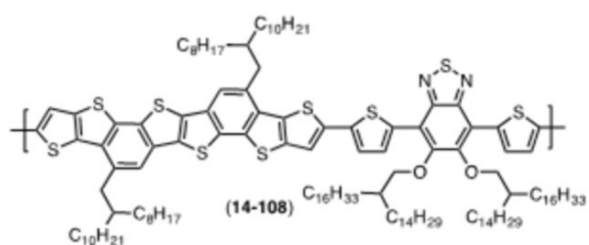
40

【化 2 5 0】



【 0 3 5 0】

【化 2 5 1】



【 0 3 5 1】

10

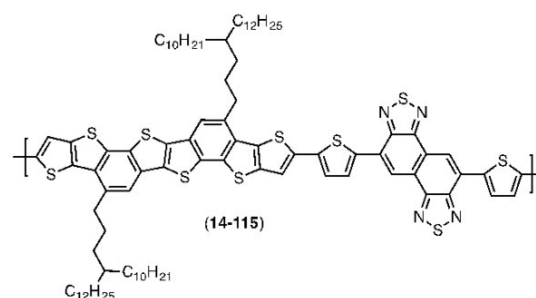
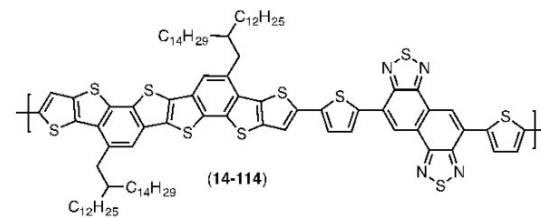
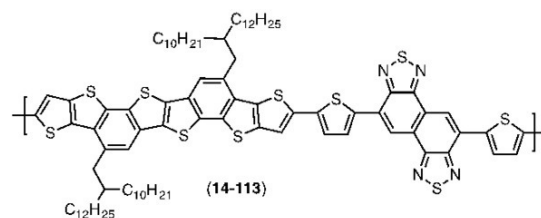
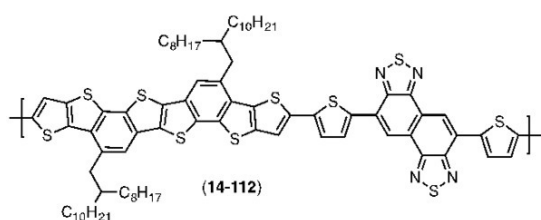
20

30

40

50

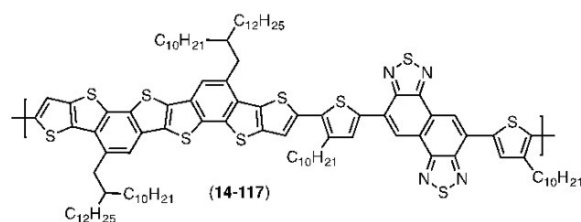
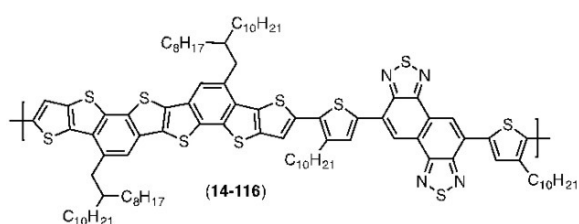
【化 2 5 2】



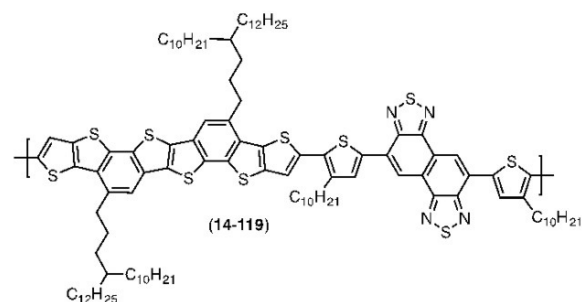
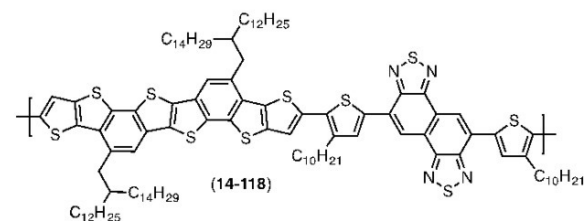
10

【 0 3 5 2】

【化 2 5 3】



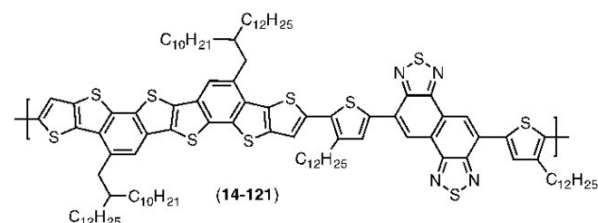
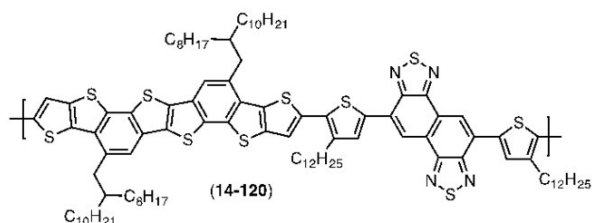
20



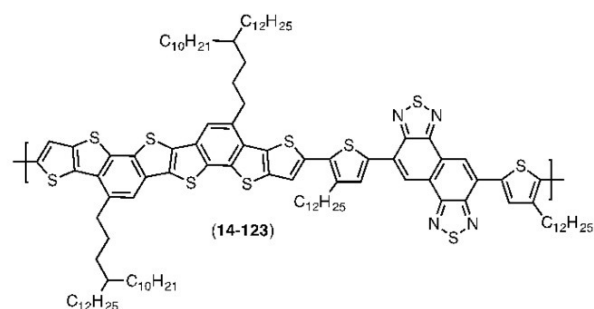
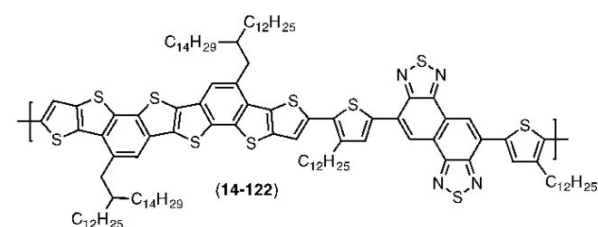
30

【 0 3 5 3】

【化 2 5 4】



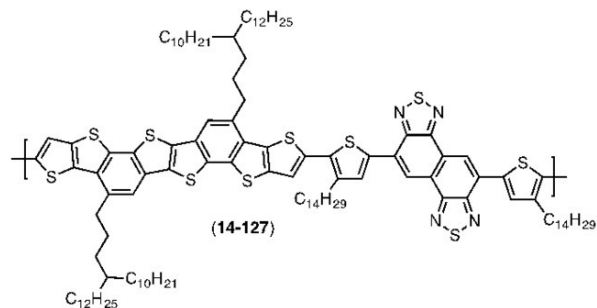
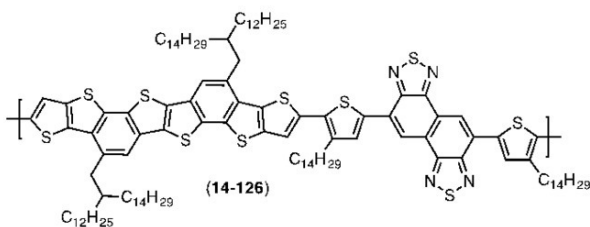
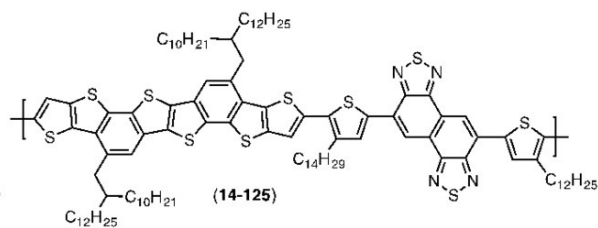
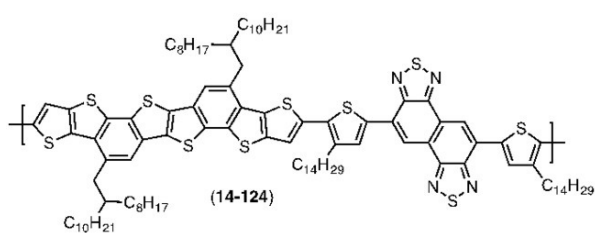
40



50

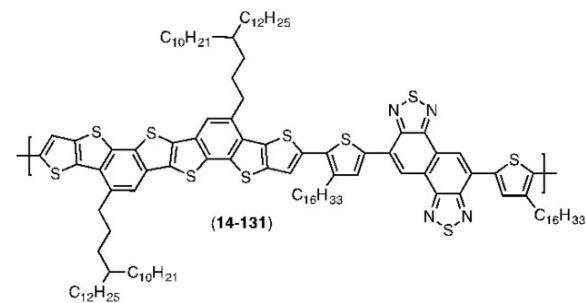
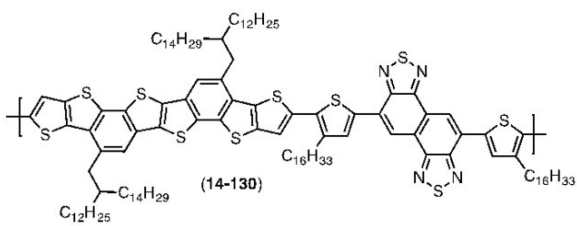
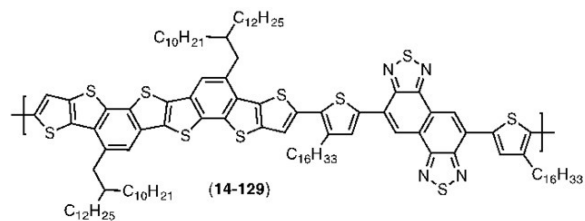
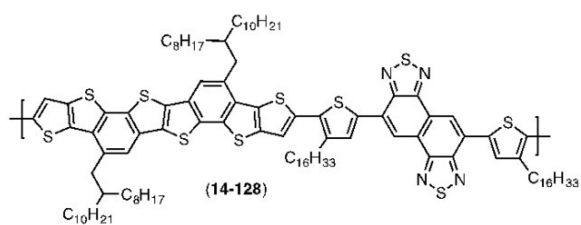
【 0 3 5 4 】

【 化 2 5 5 】



【 0 3 5 5 】

【 化 2 5 6 】



【 0 3 5 6 】

10

20

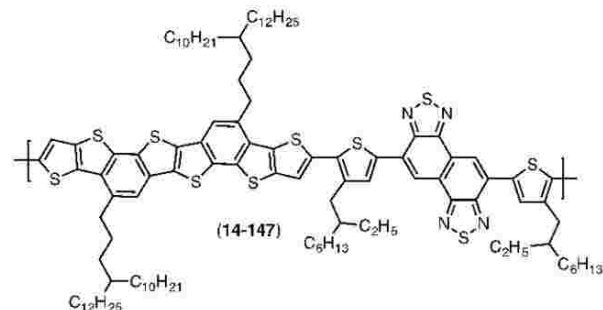
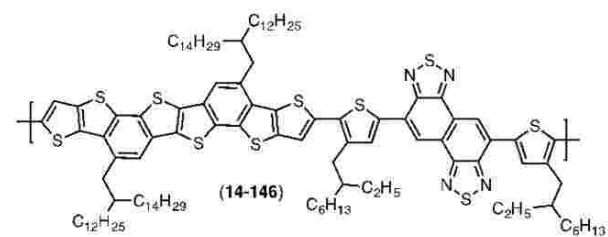
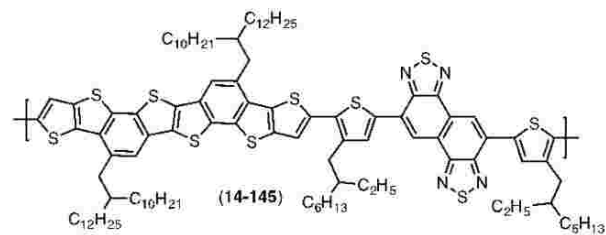
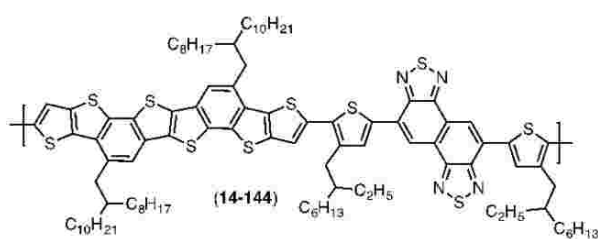
30

40

50

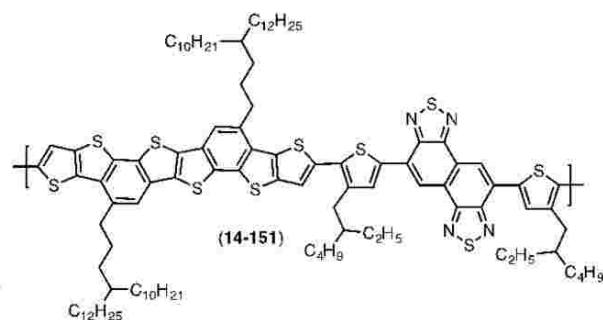
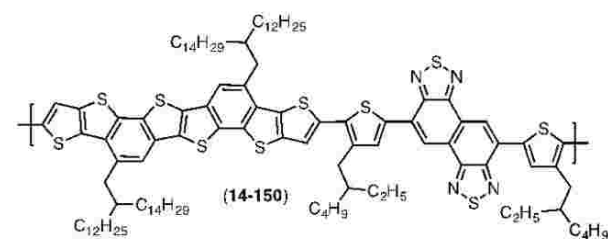
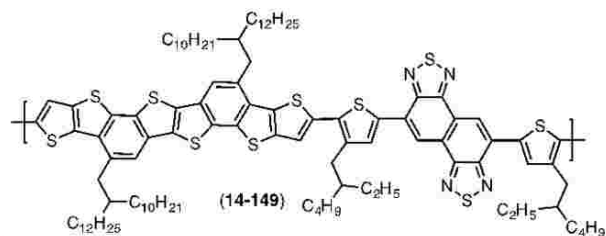
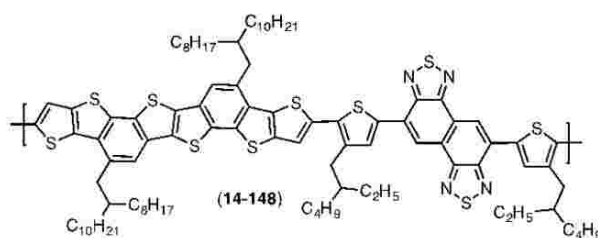
【 0 3 5 9 】

【 化 2 6 0 】



【 0 3 6 0 】

【 化 2 6 1 】



【 0 3 6 1 】

10

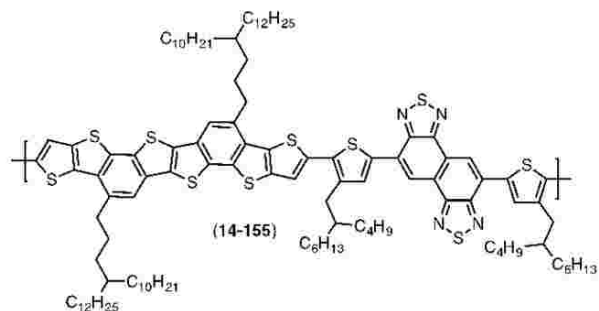
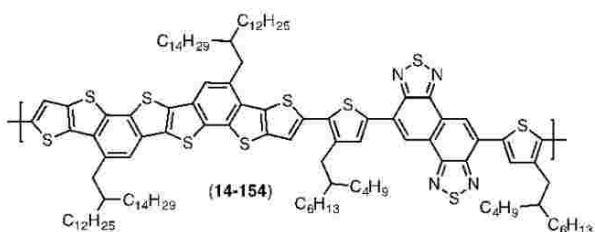
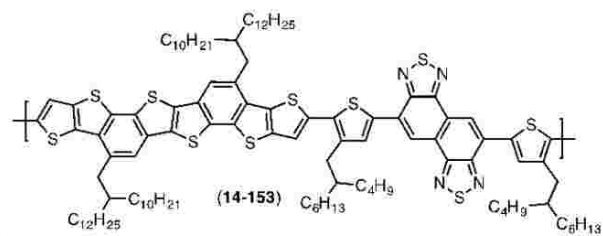
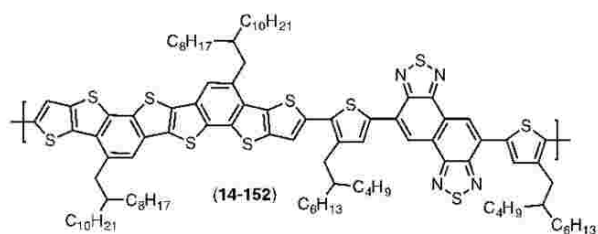
20

30

40

50

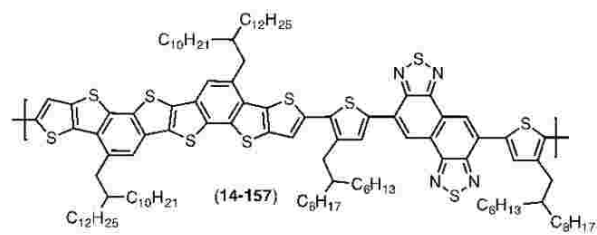
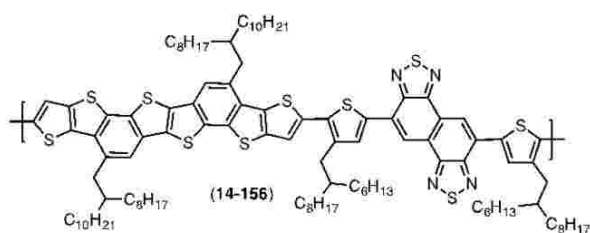
【化 2 6 2】



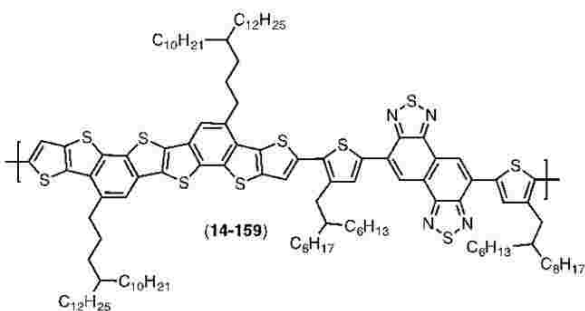
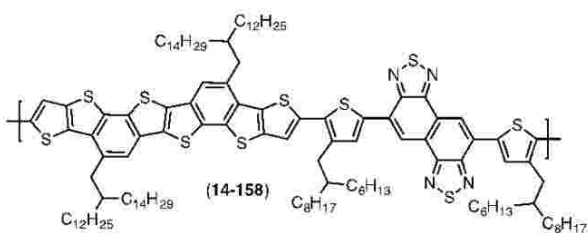
10

【 0 3 6 2】

【化 2 6 3】



20



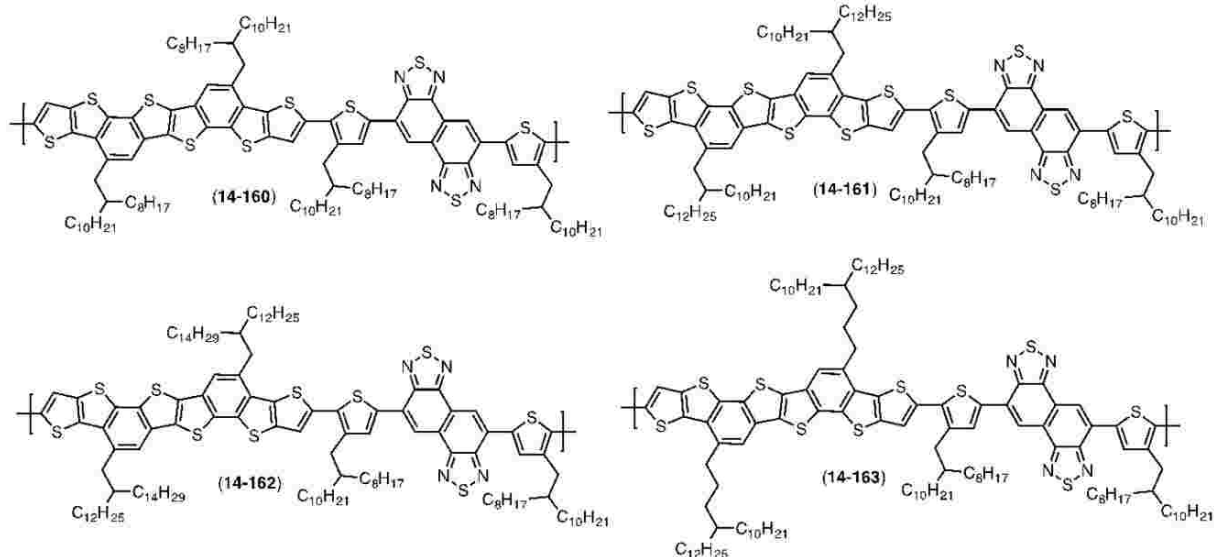
30

【 0 3 6 3】

40

50

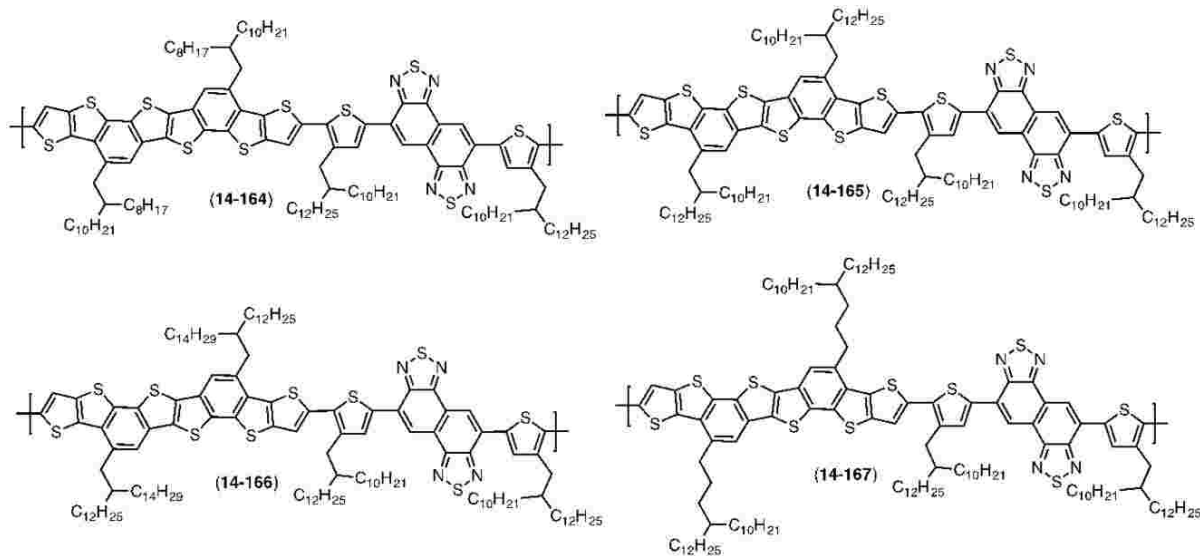
【化 2 6 4】



10

【 0 3 6 4】

【化 2 6 5】



20

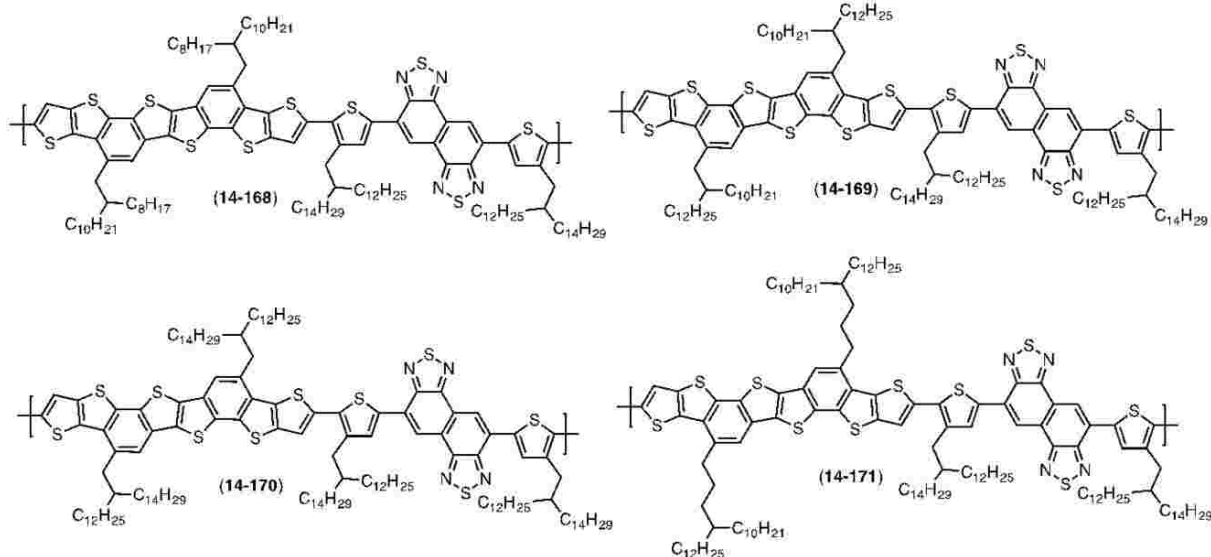
30

【 0 3 6 5】

40

50

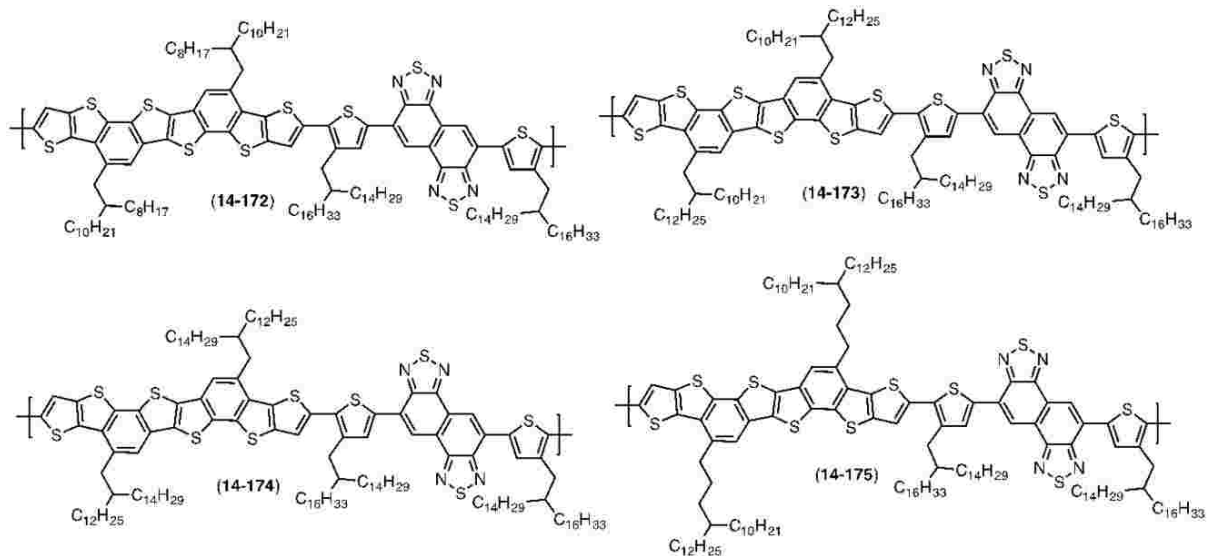
【化 2 6 6】



10

【 0 3 6 6】

【化 2 6 7】



20

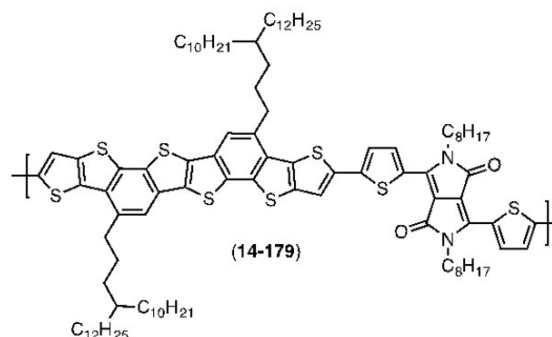
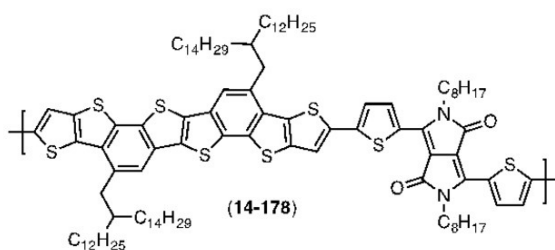
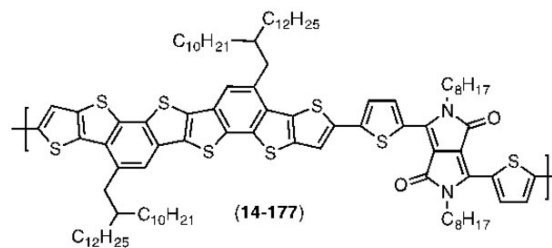
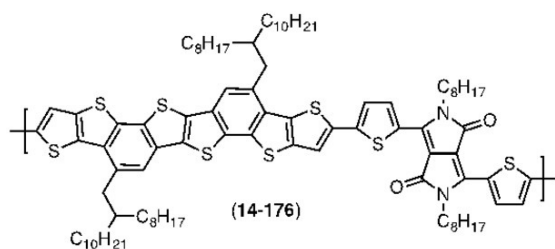
30

【 0 3 6 7】

40

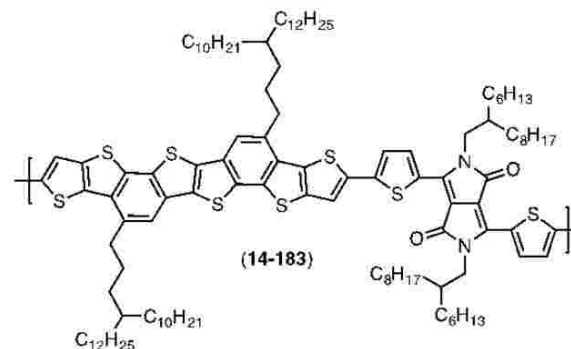
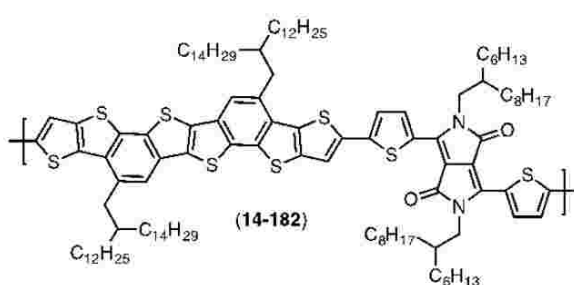
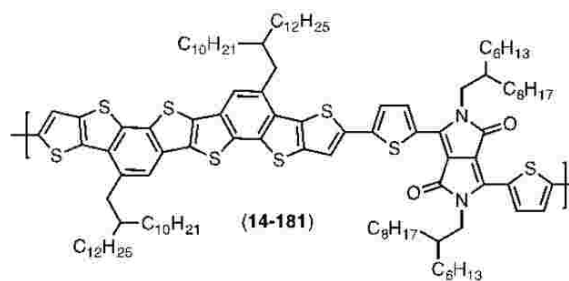
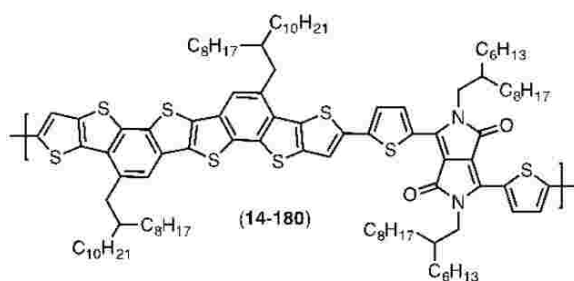
50

【化 2 6 8】



【 0 3 6 8】

【化 2 6 9】



【 0 3 6 9】

10

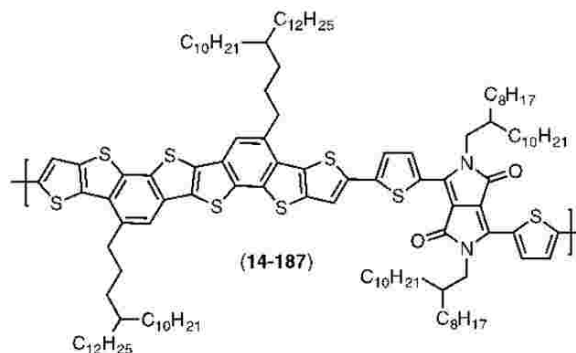
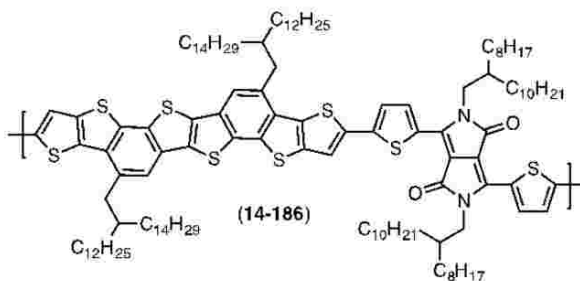
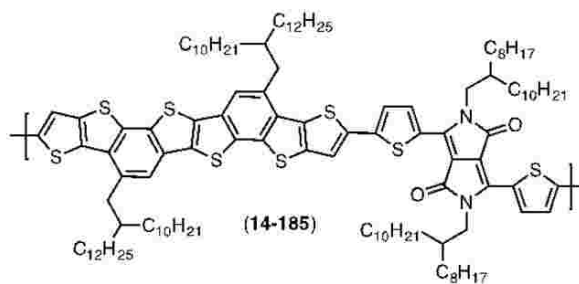
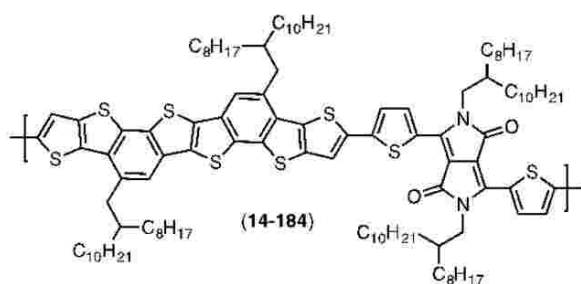
20

30

40

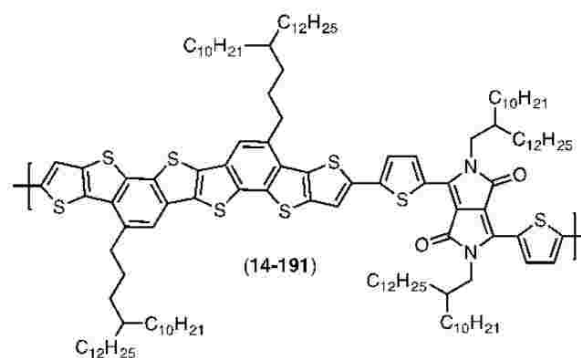
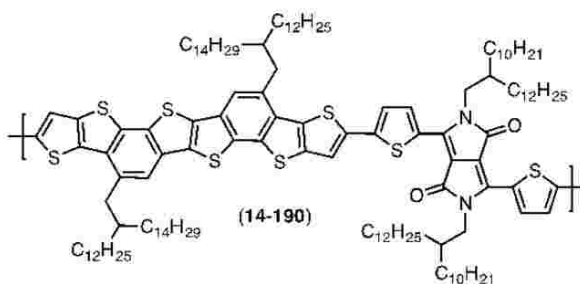
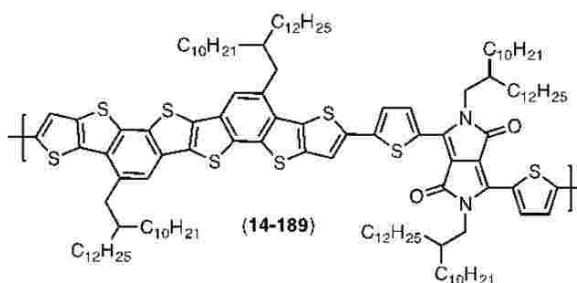
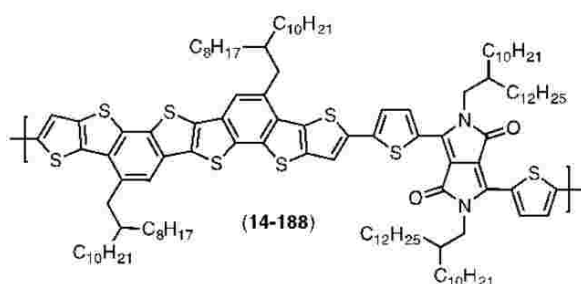
50

【化 2 7 0】



【 0 3 7 0】

【化 2 7 1】



【 0 3 7 1】

10

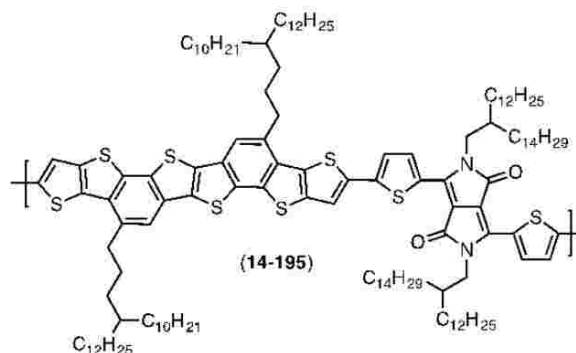
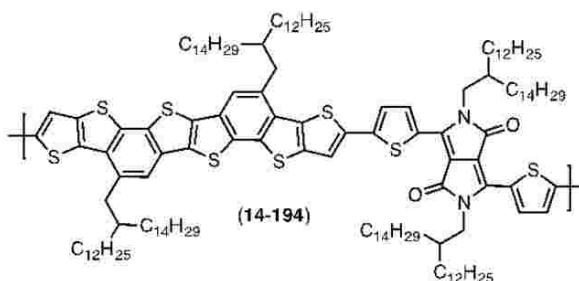
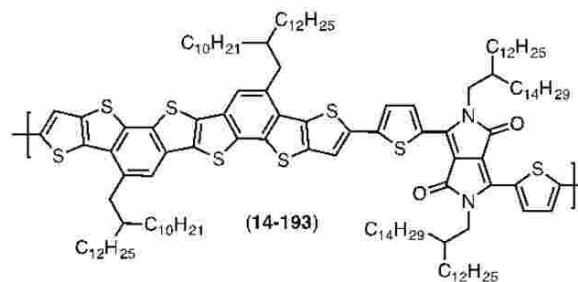
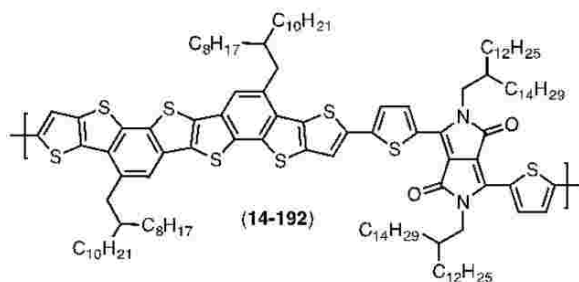
20

30

40

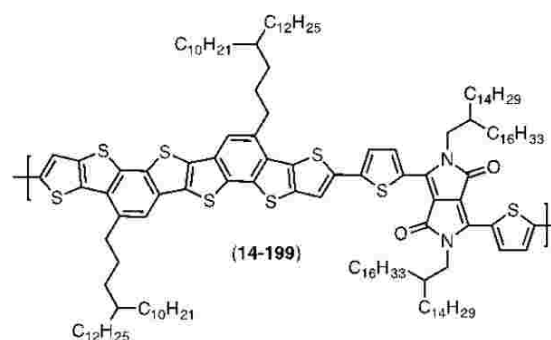
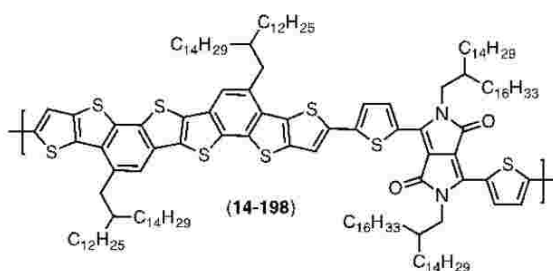
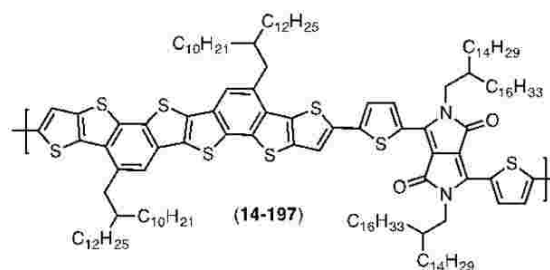
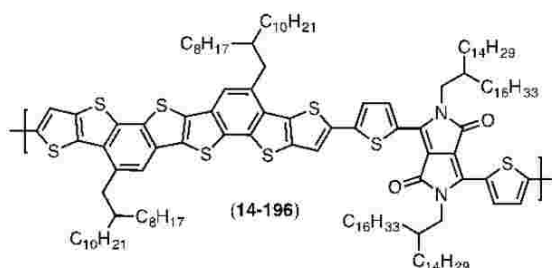
50

【化 2 7 2】



【 0 3 7 2】

【化 2 7 3】



【 0 3 7 3】

10

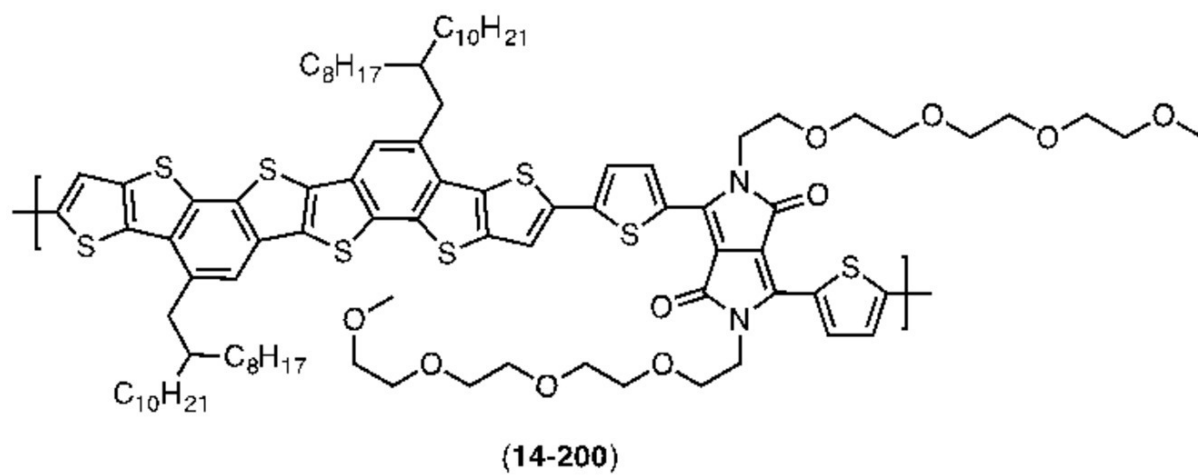
20

30

40

50

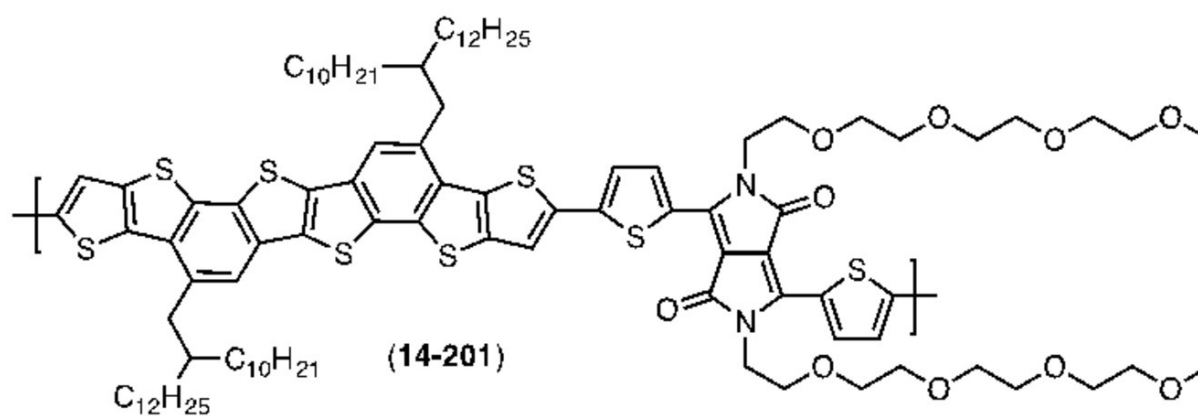
【化 2 7 4】



10

【 0 3 7 4】

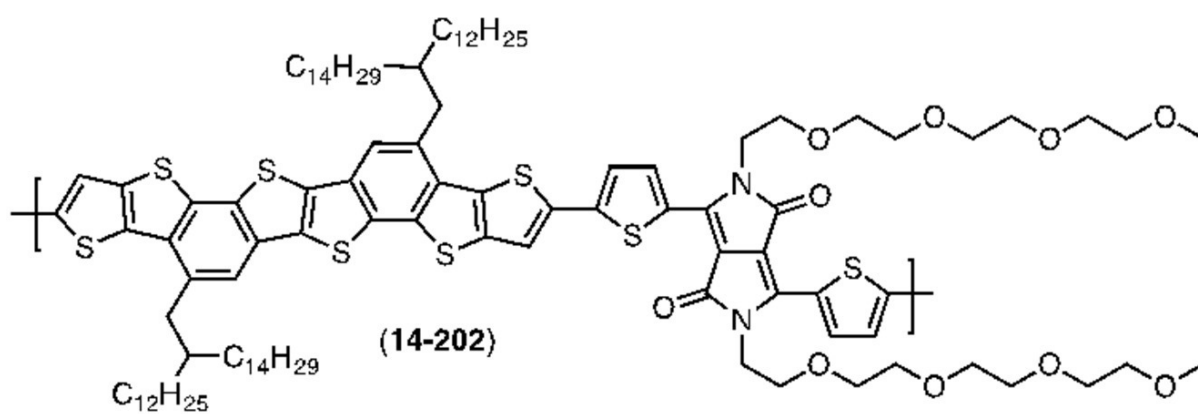
【化 2 7 5】



20

【 0 3 7 5】

【化 2 7 6】

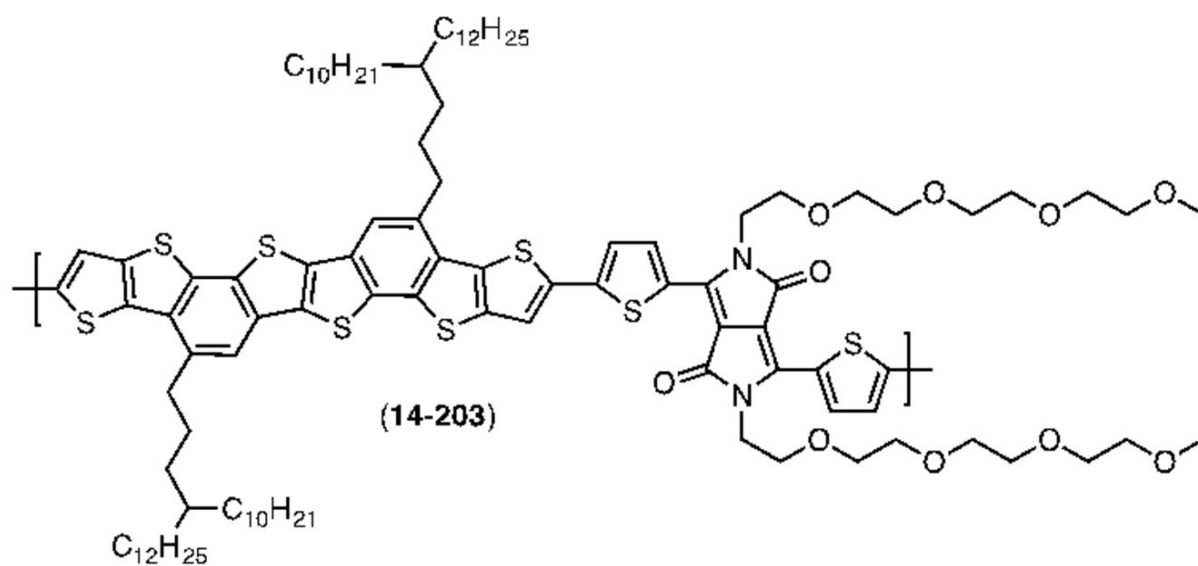


40

【 0 3 7 6】

50

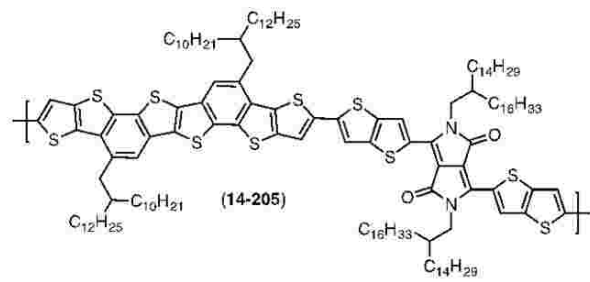
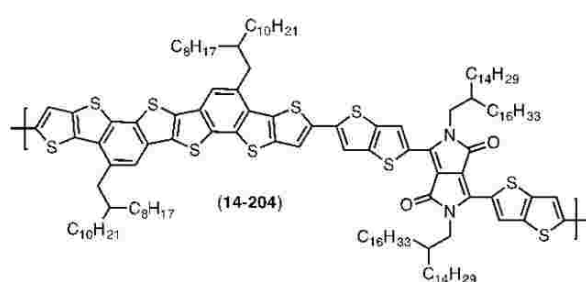
【化 2 7 7】



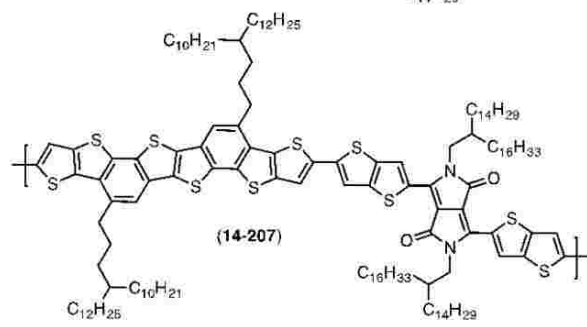
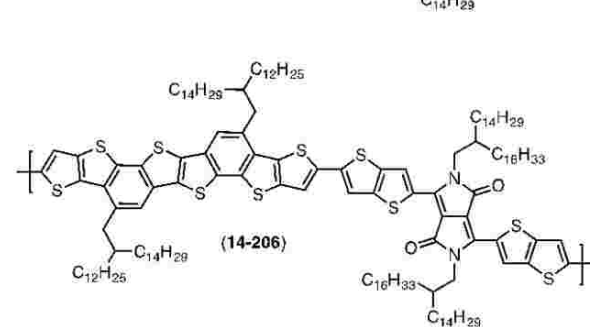
10

【 0 3 7 7】

【化 2 7 8】



20



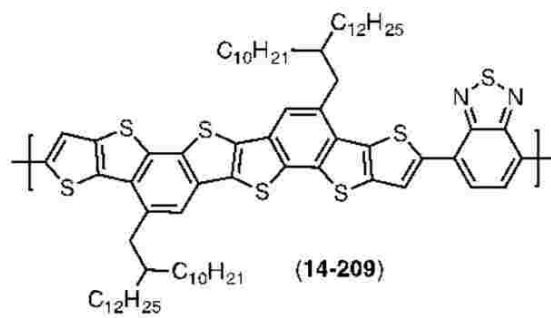
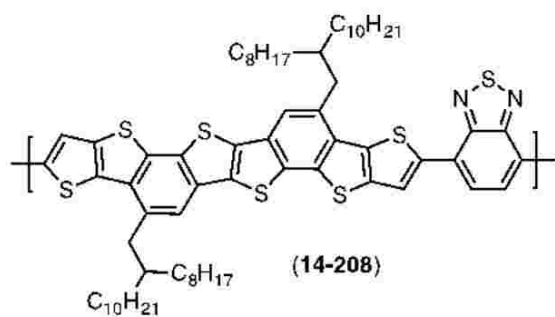
30

【 0 3 7 8】

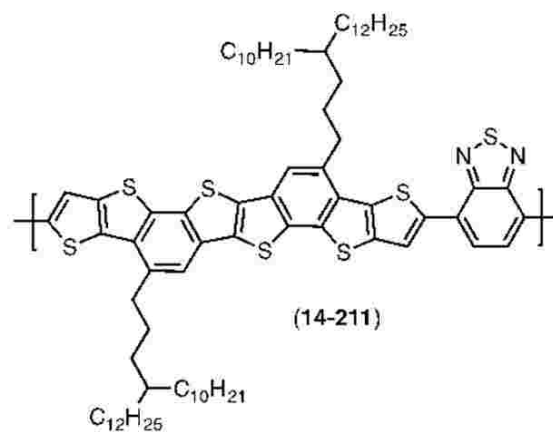
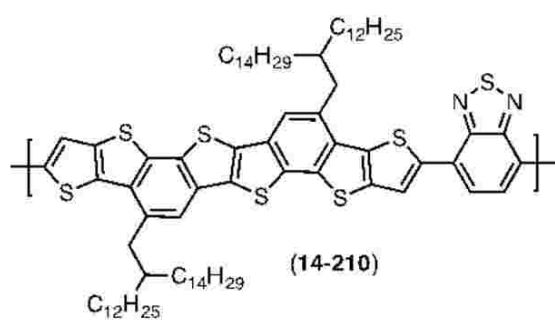
40

50

【化 2 7 9】



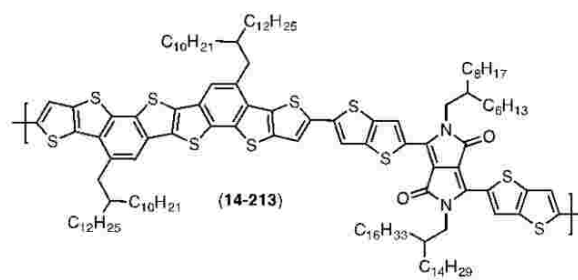
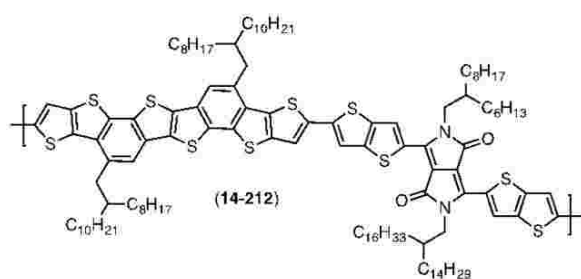
10



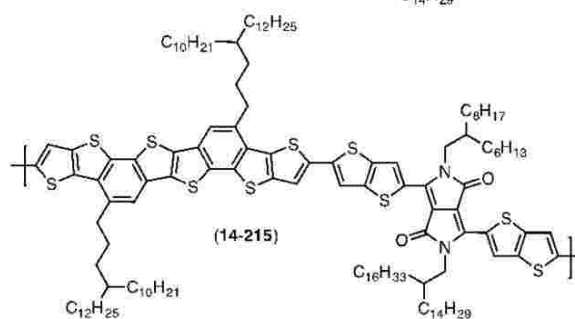
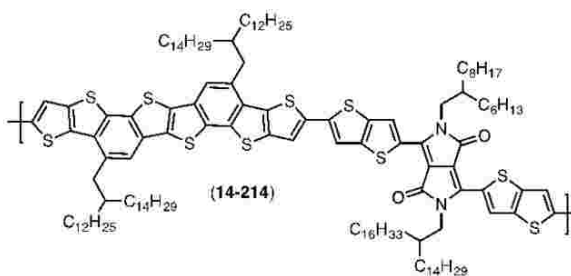
20

【 0 3 7 9】

【化 2 8 0】



30

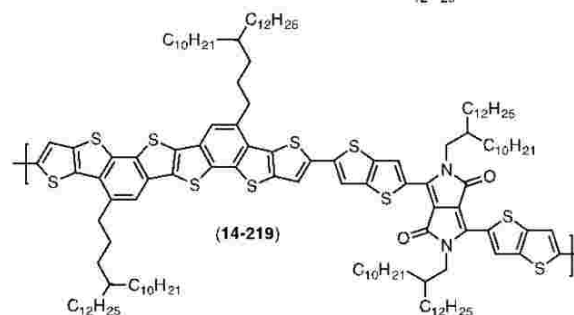
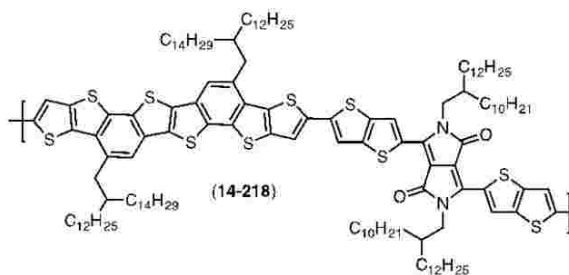
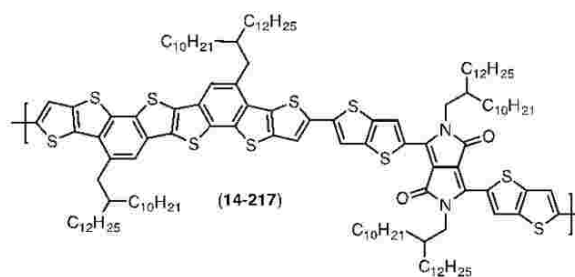
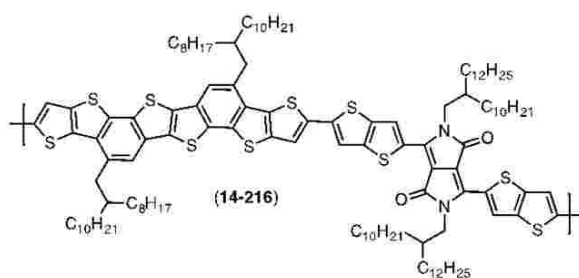


40

【 0 3 8 0】

50

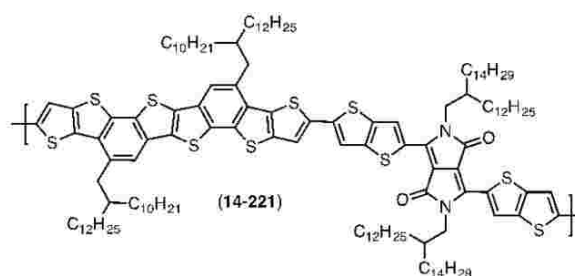
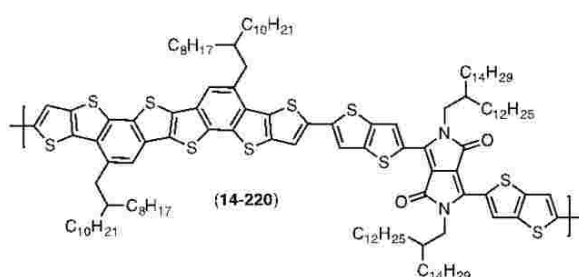
【化 2 8 1】



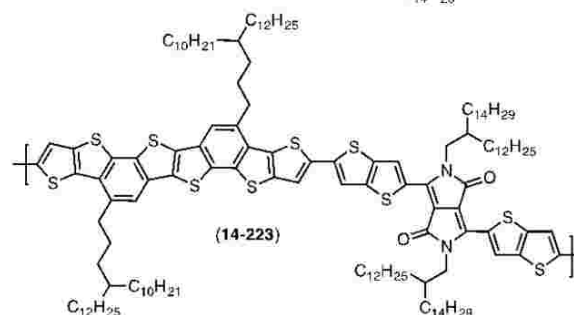
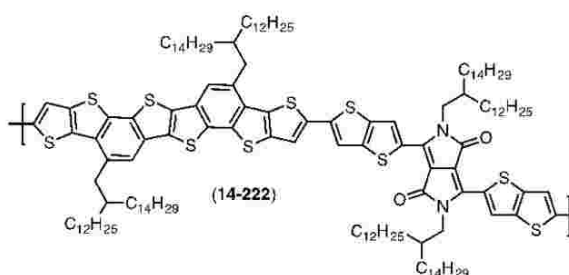
10

【 0 3 8 1】

【化 2 8 2】



20



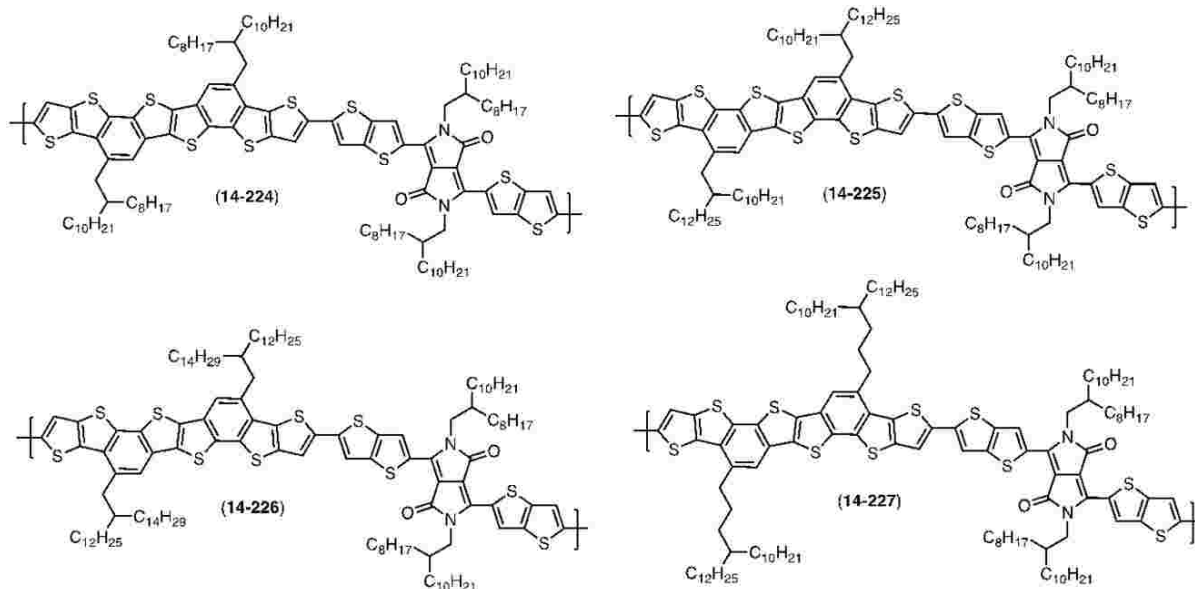
30

【 0 3 8 2】

40

50

【化 2 8 3】



【0 3 8 3】

で表される構造単位を表される共役系高分子が好ましく、式(14-1)から式(14-11)、式(14-21)から式(14-111)、式(14-176)から式(14-223)がより好ましく、式(14-1)から式(14-11)、式(14-21)から式(14-63)、式(14-176)から式(14-223)がさらに好ましく、式(14-1)から式(14-11)、式(14-21)、式(14-24)、式(14-28)、式(14-177)、式(14-181)から、式(14-183)、式(14-185)、式(14-186)、式(14-189)、式(14-190)、式(14-200)、式(14-209)、式(14-213)、式(14-217)がことさら好ましい。

【0 3 8 4】

本発明の共役系高分子の末端構造に特に制限はないが、例えば、水素原子、ボロン酸、ボロン酸エステル等のホウ素基、トリメチルスタニル、トリブチルスタニル等のスズ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、フェニル基、チエニル基等の芳香族基等が挙げられ、両末端の構造は同一又は相異なってもよい。

【0 3 8 5】

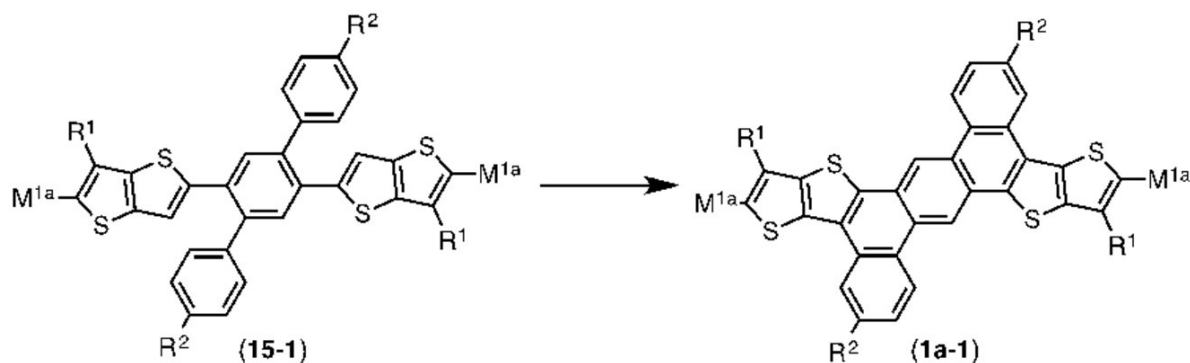
次に本発明のモノマーの製造方法（以下、「本発明のモノマーの製造方法」という。）に関して説明する。本発明のモノマーは、以下に示す製造工程（A）から（E）によってそれぞれ製造することができる。

【0 3 8 6】

製造工程（A）

【0 3 8 7】

【化 2 8 4】



【0388】

(式中、 M^{1a} は、水素原子又はハロゲン原子を表す。 R^1 及び R^2 は前記と同じ意味を表す。)

M^{1a} で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子等を例示することができる。

【0389】

式(15-1)中における M^{1a} は、反応収率が良い点で臭素原子又はヨウ素原子が好ましく、臭素原子がより好ましい。

【0390】

製造工程(A)は化合物(15-1)を酸化剤と反応させて化合物(1a-1)を得る工程である。

【0391】

製造工程(A)で用いることのできる酸化剤としては、特に限定するものではないが、例えば、フルオロクロム酸ピリジニウム、クロロクロム酸ピリジニウム、重クロム酸ピリジニウム、重クロム酸ビス(テトラブチルアンモニウム)、重クロム酸キノリニウム、次亜塩素酸ナトリウム五水和物、3-クロロ過安息香酸、モノペルオキシフタル酸マグネシウム六水和物、tert-ブチルヒドロペルオキシド、ビス(トリメチルシリル)ペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、過酸化水素、メチルエチルケトンペルオキシド、1-アセトキシ-5-ブromo-1, 2-ベンズヨードキソール-3(1H)-オン、[ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨード]ベンゼン、[ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨード]ペンタフルオロベンゼン、1-(tert-ブチルペルオキシ)-1, 2-ベンズヨードキソール-3-(3H)-オン、ビス(ピリジン)ヨードニウムテトラフルオロボラート、1, 1, 1-トリアセトキシ-1, 1-ジヒドロ-1, 2-ベンズヨードキソール-3-(1H)-オン、ヨードソベンゼン、2-ヨードソ安息香酸、ヨードベンゼンジアセタート、ヨードメシチレンジアセタート、2-ヨードキシ安息香酸、パラ過ヨウ素酸三ナトリウム、[ヒドロキシ(トシルオキシ)ヨード]ベンゼン、ポリ[4-(ジアセトキシヨード)スチレン]、[ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨード]ベンゼン、ビス(テトラブチルアンモニウム)ペルオキシジスルファート、ピリジン-三酸化硫黄錯体、三酸化硫黄-トリエチルアミン錯体、4-アセトアミド-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-オキソピペリジニウムテトラフルオロボラート、ベンゼンスルホンクロラミドナトリウム水和物、p-トルエンスルホンクロラミドナトリウム三水和物、硝酸セリウムアンモニウム、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルフリーラジカル、2-ヒドロキシ-2-アザアダマンタン、4-メチルモルホリンN-オキシド、過マンガン酸カリウム、リンモリブデン酸、塩化第二鉄、五塩化モリブデン、テトラプロピルアンモニウムペルルテナート、クロラニル、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノン、トリメチルアミンN-オキシド、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシルフリーラジカル等が挙げられる。反応収率がよい点で塩化第二鉄を用いることが好ましい。

【0392】

用いる酸化剤の量に特に制限は無いが、反応収率がよい点で、化合物(15-1)に対して、1~100等量の範囲にあることが好ましく、2~10等量の範囲にあることがさらに好ましい。

【0393】

製造工程(A)は溶媒中で実施することが可能である。用いることのできる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、デカン、トリデカン等の脂肪族炭化水素溶媒、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル(CPME)、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサソラン、ジメトキシエタン等のエーテル溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-フルオロエチレンカー

10

20

30

40

50

ボネート等の炭酸エステル溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、 γ -ラクトン等のエステル溶媒、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチルピロリドン（NMP）等のアミド溶媒、N，N，N'，N'-テトラメチルウレア（TMU）、N，N'-ジメチルプロピレンウレア（DMPU）等のウレア溶媒、ジメチルスルホキシド（DMSO）等のスルホキシド溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、オクタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2，2，2-トリフルオロエタノール等のアルコール溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、1，2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン溶媒、ビス（2，2，2-トリフルオロエチル）=N，N-ジイソプロピルホスホロアミダート（PF-37）、リン酸=トリス（2，2，2-トリフルオロエチル）（TFEP）等のフッ素溶媒、ニトロメタン、水等を例示することができ、これらを任意の比で混合して用いてもよい。

10

【0394】

これらのうち、反応収率がよい点でハロゲン溶媒、ハロゲン溶媒とニトロメタンの混合溶媒が好ましく、ジクロロメタンとニトロメタンの混合溶媒、クロロホルムとニトロメタンの混合溶媒、オルトジクロロベンゼン（o-DCB）とニトロメタンの混合溶媒がさらに好ましい。

【0395】

溶媒の使用量に特に制限はないが、使用する化合物（15-1）の重量に対して、0.1～100 mL/mg の範囲にあることが好ましく、0.1～10 mL/mg の範囲にあることがさらに好ましい。

20

【0396】

製造工程（A）はアルゴンガスまたは窒素ガスといった不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0397】

製造工程（A）はを実施する反応温度に制限はないが、 -78°C ～ 100°C の範囲で実施することが好ましく、 0°C ～ 40°C の範囲で実施することより好ましい。

【0398】

反応時間は用いる化合物（15-1）並びに溶媒及び反応温度により異なるが、0.1～100時間が好ましく、0.5～78時間がより好ましい。

30

【0399】

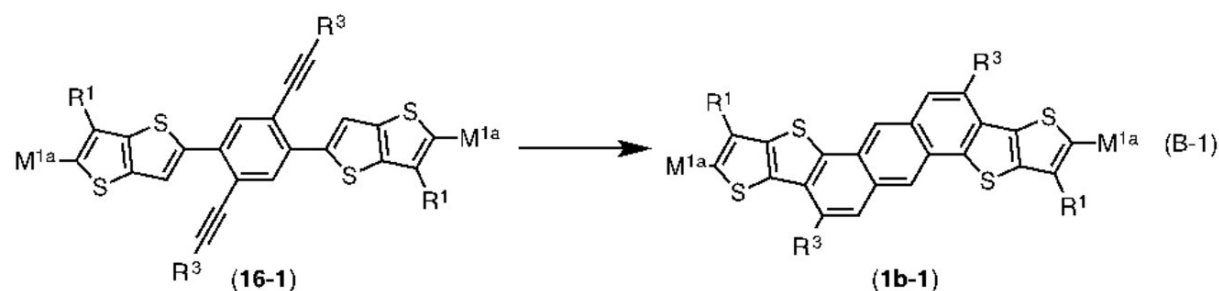
化合物（1a-1）は、製造工程（A）の製造方法の終了後に通常処理をすることで得られる。必要に応じて、沈殿、ろ過、透析、カラムクロマトグラフィー、分取HPLC、ソックスレー抽出等で精製してもよい。

【0400】

製造工程（B）

【0401】

【化285】

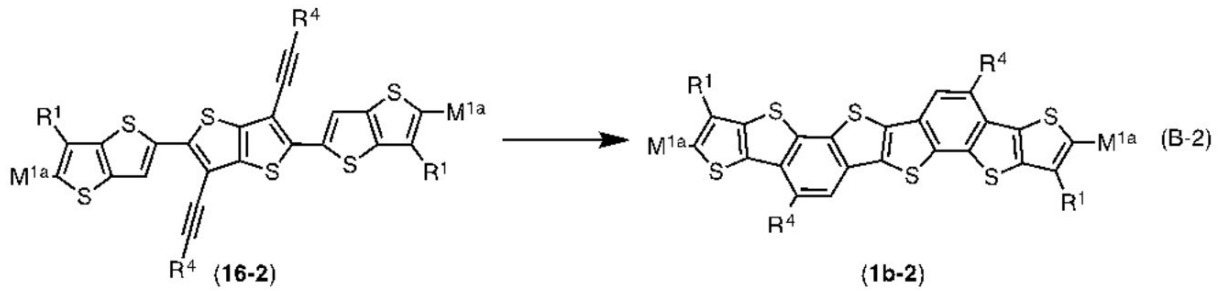


40

【0402】

50

【化 2 8 6】



10

【0403】

(式中、 M^{1a} 、 R^1 、 R^3 並びに R^4 は前記と同じ意味を表す。)

式(16-1)並びに式(16-2)中における M^{1a} は、反応収率が良い点で、水素原子、臭素原子又はヨウ素原子が好ましく、水素原子又は臭素原子がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

【0404】

製造工程(B)は化合物(16-1)又は(16-2)を酸又は塩基で処理することにより化合物(1b-1)又は(1b-2)を製造する工程である。

【0405】

製造工程(B)で用いることのできる酸としては特に限定するものではないが、例えば、塩酸、酢酸、硫酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のブレンステッド酸、塩化アルミニウム、トリフルオロホウ素等のルイス酸を例示することができる。

20

【0406】

製造工程(B)で用いることのできる塩基としては、特に限定するものではないが、例えば、ナトリウムブトキシド、カリウムブトキシド等の金属アルコキシド、ブチルリチウム等のアルキル金属、リチウムヘキサメチルジシラジド、リチウムジイソプロピルアミド等の金属アミド、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等の無機塩基、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、ルチジン、DBU、TBD、MTBD、DABCO等の有機塩基等を例示することができ、これらを任意の比で混合してもよい。これらのうち、反応収率が良い点でDBUが好ましい。

30

【0407】

用いる酸、塩基の量に特に制限は無いが、反応収率が良い点で、化合物(16-1)又は(16-2)に対して、0.001~10当量の範囲にあることが好ましく、0.1~4当量の範囲にあることがさらに好ましい。

【0408】

製造工程(B)は溶媒中で実施することができる。用いることのできる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、デカン、トリデカン等の炭化水素溶媒、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、CPME、THF、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-フルオロエチレンカーボネート等の炭酸エステル溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、 γ -ラクトン等のエステル溶媒、DMF、DMAc、NMP等のアミド溶媒、TMU、DMPU等のウレア溶媒、DMSO等のスルホキシド溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、オクタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2,2,2-トリフルオロエタノール等のアルコール溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン溶媒、PF-37、TFEP等のフッ素溶媒

40

50

、ニトロメタン、水等を例示することができ、これらを任意の比で混合して用いてもよい。これらのうち、反応収率がよい点で炭化水素溶媒、もしくはアミド溶媒が好ましく、トリデカン又はNMPがより好ましく、NMPがさらに好ましい。

【0409】

溶媒の使用量に特に制限はないが、使用する化合物(16-1)又は(16-2)の重量に対して、0.1~100mL/mgの範囲にあることが好ましく、0.1~10mL/mgの範囲にあることがさらに好ましい。

【0410】

製造工程(B)はアルゴンガスまたは窒素ガスといった不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0411】

製造工程(B)はを実施する反応温度に制限はないが、-78℃~300℃の範囲で実施することが好ましく、100℃~250℃の範囲で実施することより好ましい。

【0412】

反応時間は用いる化合物(16-1)、(16-2)並びに溶媒及び反応温度により異なるが、0.1~100時間が好ましく、1~78時間がより好ましい。

【0413】

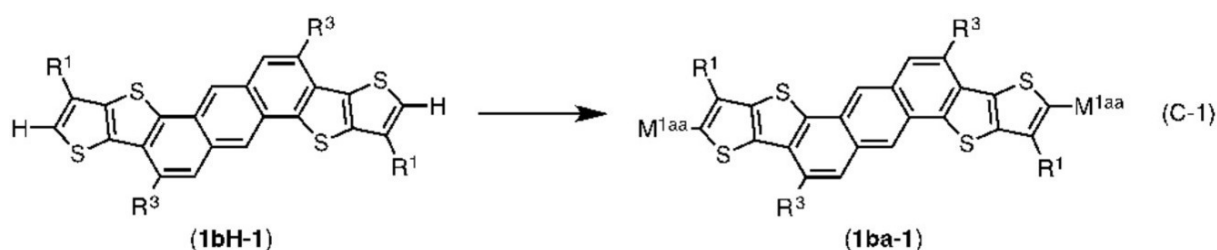
化合物(1b-1)又は(1b-2)は、製造工程(B)の終了後に通常の処理をすることで得られる。必要に応じて、沈殿、濾過、透析、カラムクロマトグラフィー、分取HPLC、ソックスレー抽出等で精製してもよい。

【0414】

製造工程(C)

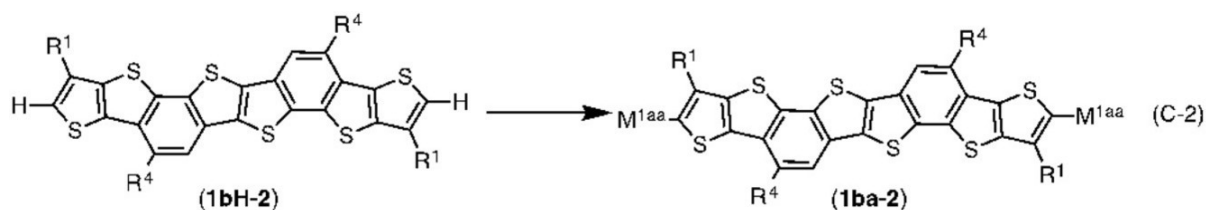
【0415】

【化287】



【0416】

【化288】



【0417】

(式中、R¹及びR³は前記と同じ意味を表す。M^{1aa}はフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。)

製造工程(C)は化合物(1bH-1)又は(1bH-2)をハロゲン化合物と反応させて化合物(1ba-1)又は(1ba-2)を製造する工程である。

【0418】

製造工程(C)で用いることのできるハロゲン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、臭素、ヨウ素、塩化ヨウ素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモコハク酸イミド、N-ヨードコハク酸イミド、1,2-ジブロモ-1,1,2,2-テトラ

10

20

30

40

50

フルオロエタン、又は1, 2-ジブromo-1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン等が挙げられる。反応収率がよい点で1, 2-ジブromo-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、又は1, 2-ジブromo-1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンを用いることが好ましく、1, 2-ジブromo-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンがより好ましい。

【0419】

用いるハロゲン化合物の量に特に制限は無いが、反応収率がよい点で、化合物(1bH-1)又は(1bH-2)に対して、1~10当量の範囲にあることが好ましく、2~5当量の範囲にあることがさらに好ましい。

【0420】

製造工程(C)は塩基存在下で実施することも可能である。用いることのできる塩基としては、メチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムヘキサメチルジシラジド、リチウムテトラメチルピペリジド、リチウムジイソプロピルアミド、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルマグネシウムクロリドリチウムクロリド錯体等を例示することができる。これらのうち、反応収率がよいn-ブチルリチウム、又はリチウムジイソプロピルアミドが好ましく、リチウムジイソプロピルアミドがさらに好ましい。

【0421】

用いる塩基の量に特に制限は無いが、反応収率がよい点で、化合物(1bH-1)又は(1bH-2)に対して、1~10当量の範囲にあることが好ましく、2~4当量の範囲にあることがさらに好ましい。

【0422】

製造工程(C)は溶媒中で実施することが可能である。用いることのできる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トリデカン等の脂肪族炭化水素溶媒、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、CPME、THF、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-フルオロエチレンカーボネート等の炭酸エステル溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、γ-ラクトン等のエステル溶媒、DMF、DMAc、NMP等のアミド溶媒、TMU、DMPU等のウレア溶媒、DMSO等のスルホキシド溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、オクタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール等のアルコール溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン溶媒、ニトロメタン、水等を例示することができ、これらを任意の比で混合して用いてもよい。これらのうち、反応収率がよい点で脂肪族炭化水素溶媒、エーテル溶媒、芳香族炭化水素溶媒、脂肪族炭化水素溶媒とエーテル溶媒の混合溶媒、もしくは脂肪族炭化水素溶媒と芳香族炭化水素溶媒の混合溶媒が好ましく、脂肪族炭化水素溶媒とエーテル溶媒の混合溶媒の混合溶媒がさらに好ましい。

【0423】

溶媒の使用量に特に制限はないが、使用する化合物(1bH-1)又は(1bH-2)の重量に対して、0.1~100mL/mgの範囲にあることが好ましく、0.1~10mL/mgの範囲にあることがさらに好ましい。

【0424】

製造工程(C)はアルゴンガスまたは窒素ガスといった不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0425】

製造工程(C)を実施する反応温度に制限はないが、-100℃~40℃の範囲で実施することが好ましく、-78℃~25℃の範囲で実施することより好ましい。

【0426】

反応時間は用いる化合物(1bH-1)又は(1bH-2)並びに溶媒及び反応温度により異なるが、0.1~100時間が好ましく、1~78時間がより好ましい。

【0427】

化合物(1ba-1)又は(1ba-2)は、本発明の製造方法の終了後に通常の処理をすることで得られる。必要に応じて、沈殿、濾過、透析、カラムクロマトグラフィー、分取HPLC、ソックスレー抽出等で精製してもよい。

【0428】

製造工程(D)

【0429】

【化289】



【0430】

(式中、R¹、環Ar¹、及びM^{1a}は前記と同じ意味を表す。M^{1c}はホウ素基又はスズ基を表す。)

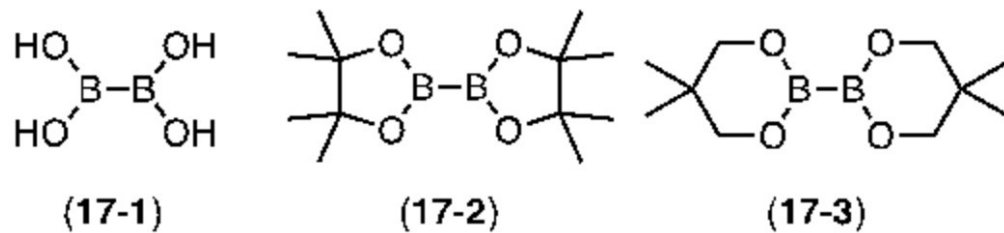
製造工程(D)は、化合物(1c)を遷移金属触媒存在下、ホウ素化合物又はスズ化合物と反応させて化合物(1d)を製造する工程である。

【0431】

ホウ素化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、(17-1)から(17-9)

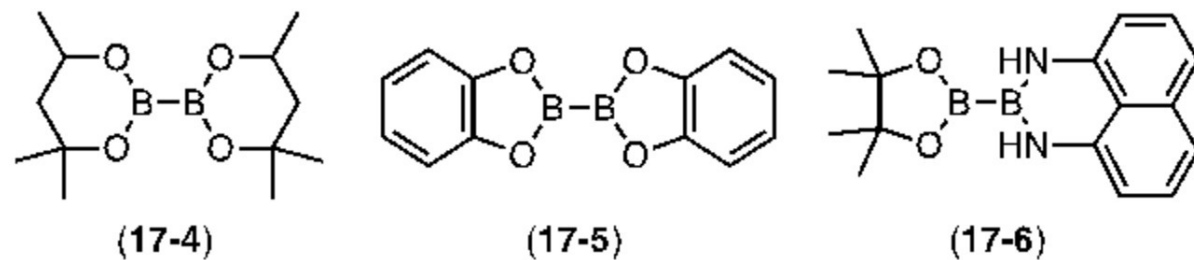
【0432】

【化290】



【0433】

【化291】



【0434】

10

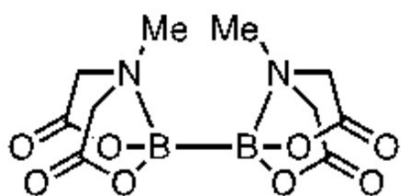
20

30

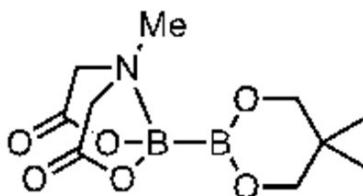
40

50

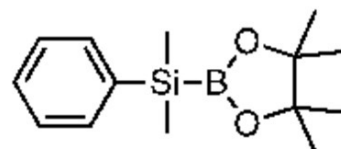
【化 2 9 2】



(17-7)



(17-8)



(17-9)

【0 4 3 5】

等を例示することができる。反応収率がよい点で（17-2）、（17-7）又は（17-8）を用いることが好ましく、（17-2）がより好ましい。

【0 4 3 6】

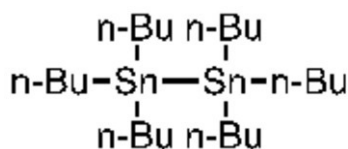
用いるホウ素化合物の量に特に制限は無いが、反応収率がよい点で、化合物（1c）に対して、1～10モル当量の範囲にあることが好ましく、2～8モル当量の範囲にあることがさらに好ましい。

【0 4 3 7】

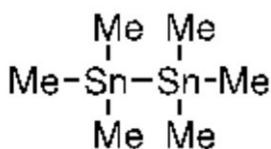
用いることのできるスズ化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、式（18-1）から（18-2）

【0 4 3 8】

【化 2 9 3】



(18-1)



(18-2)

【0 4 3 9】

等を例示することができる。収率がよい点で（18-2）を用いることが好ましい。

【0 4 4 0】

用いるスズ化合物の量に特に制限は無いが、収率がよい点で、化合物（1c）に対して、1～10当量の範囲にあることが好ましく、2～8当量の範囲にあることがさらに好ましい。

【0 4 4 1】

遷移金属触媒としては、特に限定するものではないが、具体的には、（1，5-シクロオクタジエン）（メトキシ）イリジウム（I）（ダイマー）等のイリジウム錯体、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、硝酸パラジウム等の塩、π-アリルパラジウムクロリドダイマー、パラジウムアセチルアセトナト、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム等の錯化合物、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロ（1，1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン）パラジウム、ビス（トリ-tert-ブチルホスフィン）パラジウム、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）パラジウム、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）塩化パラジウム等の第三級リン化合物を配位子として有するパラジウム錯体を例示することができる。パラジウム錯体に関しては、パラジウム塩、または錯化合物に第三級リン化合物を添加し、反応系中で調製することもできる。この際用いることのできる第三級リン化合物としては、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ（tert-ブチル）ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、tert-ブチルジフェニルホスフィン、9，9-ジメチル-4，5-ビス（ジフェニルホスフィノ）キサンテン、2-（ジフェニルホスフィノ）-2'-（N，

10

20

30

40

50

N-ジメチルアミノ) ビフェニル、2-(ジ-tert-ブチルホスフィノ) ビフェニル、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ) ビフェニル、ビス(ジフェニルホスフィノ) メタン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ) エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ) プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ) ブタン、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ) フェロセン、トリ(2-フリル) ホスフィン、トリ(o-トリル) ホスフィン、トリス(2,5-キシリル) ホスフィン、(±)-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルビフェニル等が例示できる。

【0442】

M^{1a}が水素原子の場合、収率がよい点で(1,5-シクロオクタジエン)(メトキシ)イリジウム(I)(ダイマー)が好ましい。

10

【0443】

M^{1a}がハロゲン原子の場合、収率がよい点で第三級リン化合物を配位子として有するパラジウム錯体が好ましく、トリフェニルホスフィンを配位子として有するパラジウム錯体がさらに好ましい。第三級リン化合物とパラジウム塩、または錯化合物とのモル比は1:10~10:1の範囲にあることが好ましく、収率がよい点で1:3~4:1の範囲にあることがさらに好ましい。

【0444】

用いる遷移金属触媒の量に制限はないが、収率がよい点で、遷移金属触媒のモル比は、化合物(1c)に対して0.005~50モルパーセント0.005:1~0.50:1の範囲にあることが好ましく、0.05:1~0.10:1の範囲にあることがより好ましい。

20

【0445】

製造工程(D)は触媒と塩基共存下で実施することも可能である。用いることのできる塩基としては、ナトリウムブトキシド、カリウムブトキシド、ブチルリチウム、リチウムヘキサメチルジシラジド、リチウムジイソプロピルアミド、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルリチウム錯体、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルマグネシウムクロリドリチウムクロリド錯体等の有機塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、等の無機塩基、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、ルチジン、DBU、TBD、MTBD、DABCO等の有機塩基等を例示することができ、これらを任意の比で混合してもよい。これらのうち、反応収率がよい点で無機塩基が好ましく、炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムがさらに好ましい。

30

【0446】

製造工程(D)は溶媒中で実施することが可能である。用いることのできる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トリデカン等の脂肪族炭化水素溶媒、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、CPME、THF、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-フルオロエチレンカーボネート等の炭酸エステル溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、γ-ラクトン等のエステル溶媒、DMF、DMAc、NMP等のアミド溶媒、TMU、DMPU等のウレア溶媒、DMSO等のスルホキシド溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、オクタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2,2,2-トリフルオロエタノール等のアルコール溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン溶媒、ニトロメタン、水等を例示することができ、これらを任意の比で混合して用いてもよい。これらのうち、反応収率がよい点でエーテル溶媒、アミド溶媒、もしくは水とエーテル溶媒の混合溶媒の混合溶媒が好

40

50

ましく、エーテル溶媒とアミド溶媒がさらに好ましい。

【0447】

溶媒の使用量に特に制限はないが、使用する化合物(1c)の重量に対して、0.1～100mL/mgの範囲にあることが好ましく、0.1～10mL/mgの範囲にあることがさらに好ましい。

【0448】

製造工程(D)はアルゴンガスまたは窒素ガスといった不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0449】

製造工程(D)を実施する反応温度に制限はないが、-78℃～200℃の範囲で実施することが好ましく、60℃～180℃の範囲がさらに好ましい。

【0450】

製造工程(D)は、マイクロウェーブ反応装置を用いて実施することも可能である。

【0451】

反応時間は化合物(1c)の種類、溶媒、ならびに反応温度により異なるが、0.1～100時間が好ましく、1～78時間がより好ましい。

【0452】

(1d)は、本発明の製造方法の終了後に通常の処理をすることで得られる。必要に応じて、沈殿、濾過、透析、カラムクロマトグラフィー、分取HPLC、ソックスレー抽出等で精製してもよい。

【0453】

製造工程(E)

【0454】

【化294】



【0455】

(式中、R¹、環Ar¹、M^{1a}及びM^{1c}は前記と同じ意味を表す。)

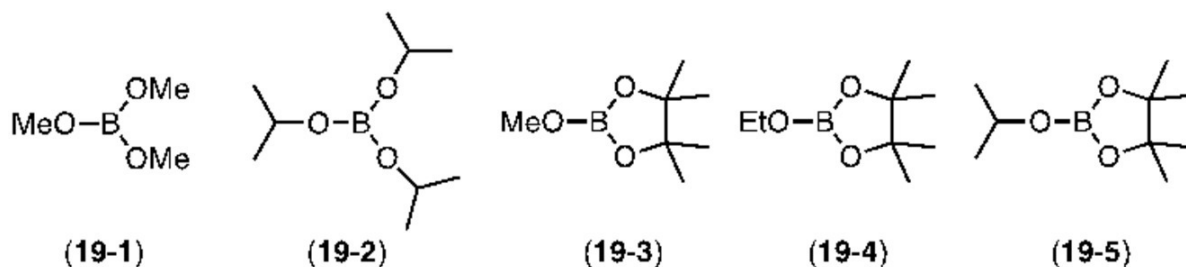
製造工程(E)は、化合物(1c)を塩基存在下、ホウ素化合物又はスズ化合物と反応させて化合物(1d)を製造する工程である。

【0456】

製造工程(E)で用いることのできるホウ素化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、化合物(19-1)から(19-9)

【0457】

【化295】



【0458】

10

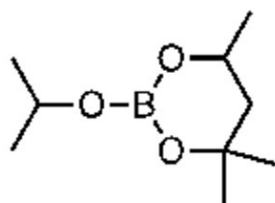
20

30

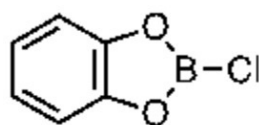
40

50

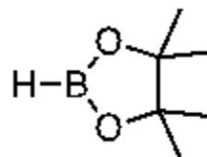
【化 2 9 6】



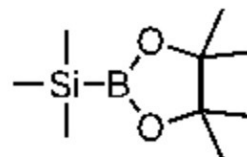
(19-6)



(19-7)



(19-8)



(19-9)

【0 4 5 9】

等を例示することができる。反応収率がよい点で（19-1）、（19-2）、（19-3）、（19-4）、（19-5）又は（19-6）を用いることが好ましく、（19-5）がさらに好ましい。

【0 4 6 0】

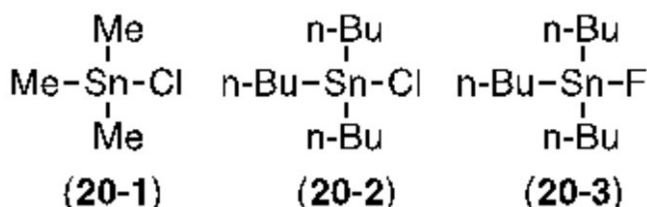
用いるホウ素化合物の量に特に制限は無いが、反応収率がよい点で、化合物（1c）に対して、1～10モル当量の範囲にあることが好ましく、2～8モル当量の範囲にあることがさらに好ましい。

【0 4 6 1】

用いることのできるスズ化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、（20-1）から（20-3）

【0 4 6 2】

【化 2 9 7】



【0 4 6 3】

等が挙げられる。反応収率がよい点で（20-1）を用いることが好ましい。

【0 4 6 4】

用いるスズ化合物の量に特に制限は無いが、反応収率がよい点で、化合物（1c）に対して、1～10モル当量の範囲にあることが好ましく、2～8モル当量の範囲にあることがさらに好ましい。

【0 4 6 5】

製造工程（E）は塩基存在下で実施することが可能である。用いることのできる塩基としては、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムヘキサメチルジシラジド、リチウムテトラメチルピペリジド、リチウムジイソプロピルアミド、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルマグネシウムクロリドリチウムクロリド錯体等を例示することができる。これらのうち、反応収率がよい*n*-ブチルリチウム、又はリチウムジイソプロピルアミドが好ましく、リチウムジイソプロピルアミドがさらに好ましい。

【0 4 6 6】

用いる塩基の量に制限はないが、収率がよい点で、化合物（1c）に対して1～10当量が好ましく、2～5当量の範囲にあることがより好ましい。

【0 4 6 7】

製造工程（E）は溶媒中で実施することが可能である。用いることのできる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トリデカン等の脂肪族炭化水素溶媒、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、CPME、THF、2-メチルテトラヒドロフラン、1

10

20

30

40

50

、4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-フルオロエチレンカーボネート等の炭酸エステル溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、 γ -ラクトン等のエステル溶媒、DMF、DMAc、NMP等のアミド溶媒、TMU、DMPU等のウレア溶媒、DMSO等のスルホキッド溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、オクタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2,2,2-トリフルオロエタノール等のアルコール溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン溶媒、ニトロメタン、水等を例示することができ、これらを任意の比で混合して用いてもよい。これらのうち、反応収率がよい点で脂肪族炭化水素溶媒、エーテル溶媒、芳香族炭化水素溶媒、脂肪族炭化水素溶媒とエーテル溶媒の混合溶媒、もしくは脂肪族炭化水素溶媒と芳香族炭化水素溶媒の混合溶媒が好ましく、エーテル溶媒がさらに好ましい。

【0468】

溶媒の使用量に特に制限はないが、使用する化合物(1c)の重量に対して、0.1~100mL/mgの範囲にあることが好ましく、0.1~10mL/mgの範囲にあることがさらに好ましい。

【0469】

製造工程(E)はアルゴンガスまたは窒素ガスといった不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0470】

製造工程(E)を実施する反応温度に制限はないが、-78℃~100℃の範囲で実施することが好ましく、-78℃~30℃がさらに好ましい。

【0471】

反応時間は化合物(1c)の種類、溶媒、ならびに反応温度により異なるが、0.1~100時間が好ましく、1~78時間がより好ましい。

【0472】

化合物(1d)は、本発明の製造方法の終了後に通常の処理をすることで得られる。必要に応じて、沈殿、濾過、透析、カラムクロマトグラフィー、分取HPLC、ソックスレー抽出等で精製してもよい。

【0473】

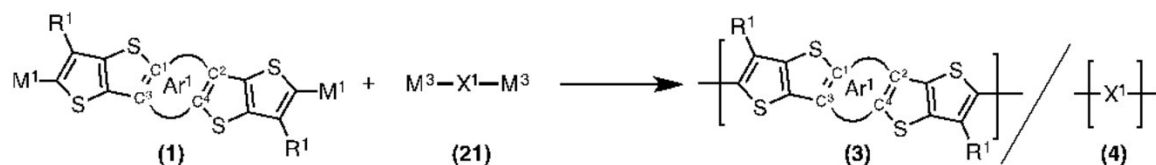
次に本発明の共役系高分子の製造方法(以下、「本発明の製造方法」という。)に関して説明する。製造本発明の共役系高分子の製造方法は、以下に示す製造工程(F)に示す通りである。

【0474】

製造工程(F)

【0475】

【化298】



【0476】

(式中、 R^1 、環 Ar^1 、 X^1 、及び M^1 及びは前記と同様の意味を表す。 M^3 はハロゲン原子を表す。)

本発明の製造方法は、一般式(1)で表される化合物を遷移金属触媒存在下、一般式(21)で表される化合物と反応させて、本発明の共役系高分子を製造する方法である。

【0477】

本発明の製造方法に用いる一般式（１）で表される化合物及び一般式（２１）で表される化合物について説明する。

【0478】

M³で表されるハロゲン原子としては、本発明の共役系高分子の製造効率が良い点で、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が好ましく、臭素原子又はヨウ素原子がより好ましく、臭素原子がさらに好ましい。

【0479】

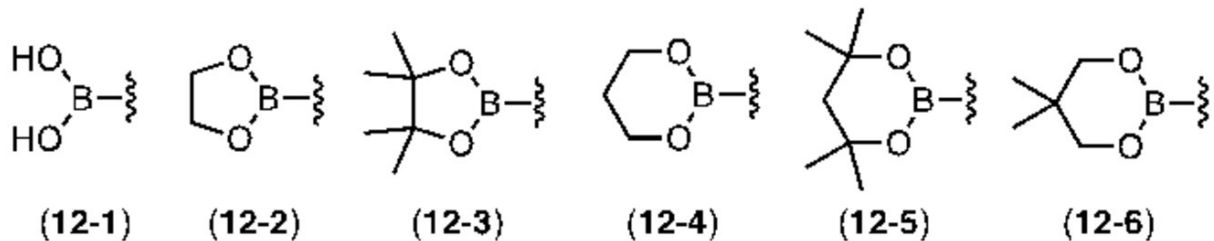
M³で表される金属含有基としては、本発明の共役系高分子の製造効率が良い点で、リチウム原子、クロロマグネシオ基又はブロモマグネシオ基が好ましく、本発明の高分子の製造効率が良い点で、クロロマグネシオ基が好ましい。

【0480】

M³で表されるホウ素含有基としては、本発明の共役系高分子の製造効率が良い点で、ホウ酸、ホウ酸エステル又はホウ酸塩などが好ましく、式（１２－１）から（１２－１１）

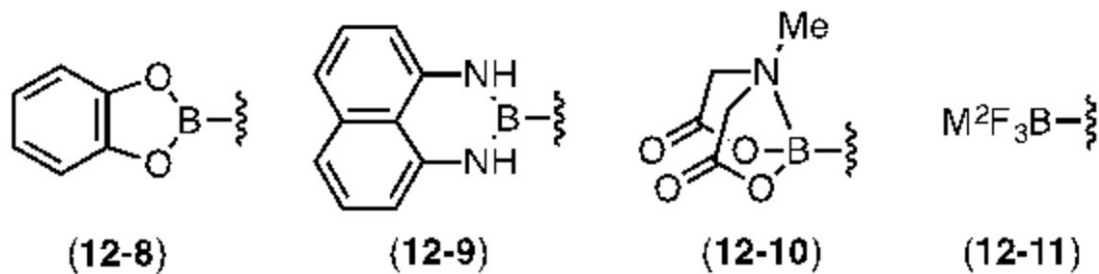
【0481】

【化２９９】



【0482】

【化３００】



【0483】

（式中、M²はリチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子又はセシウム原子を表す。）

で表される基がより好ましく、式（１２－１）、式（１２－３）、式（１２－１０）又は式（１２－１１）がさらに好ましく、式（１２－１）又は式（１２－３）がことさら好ましい。

【0484】

M³で表されるスズ含有基としては、トリアルキルスズ基、ジアルキルアリースズ基、アルキルジアリースズ基又はトリアリースズ基などが例示できる。本発明の共役系高分子の製造効率が良い点で、トリアルキルスズ基が好ましく、式（１３－１）から式（１３－５）

【0485】

10

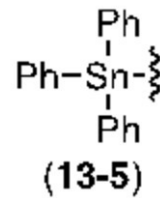
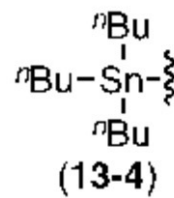
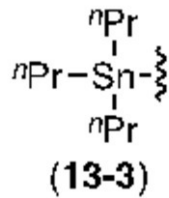
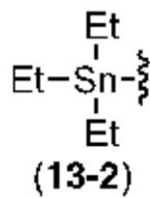
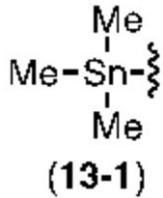
20

30

40

50

【化 3 0 1】



【0 4 8 6】

で表される基がより好ましく、式(13-1)又は式(13-4)で表される基がさらに好ましく、式(13-1)で表される基がことさら好ましい。

【0 4 8 7】

M³は、本発明の共役系高分子の製造効率が高い点で、水素原子、ハロゲン原子、金属含有基、ホウ素含有基又はスズ含有基が好ましく、水素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ホウ素含有基又はスズ含有基がより好ましく、水素原子、臭素原子、式(12-1)、式(12-3)、式(12-10)、式(12-11)、式(13-1)又は式(13-4)式がさらに好ましく、臭素原子、式(12-3)又は式(13-1)がことさら好ましい。

【0 4 8 8】

製造工程(F)中、二つのM¹及び二つのM³の計四つのうち、二つが臭素原子又はヨウ素原子であり、残り二つが式(12-1)、式(12-3)、式(12-10)、式(12-11)、式(13-1)又は式(13-4)であることが収率が良い点で好ましい。

【0 4 8 9】

M¹は収率が良い点で臭素原子、ヨウ素原子、式(12-1)、式(12-3)、式(12-10)、式(12-11)、式(13-1)又は式(13-4)が好ましく、臭素原子、式(12-3)又は式(13-1)がより好ましい。

【0 4 9 0】

M³は収率が良い点で臭素原子、ヨウ素原子、式(12-1)、式(12-3)、式(12-10)、式(12-11)、式(13-1)又は(13-4)が好ましく、臭素原子、式(12-3)又は式(13-1)がより好ましい。

収率が良い点で、M¹が臭素原子もしくはヨウ素原子の場合、M³は式(12-1)、式(12-3)、式(12-10)、式(12-11)、式(13-1)又は式(13-4)であることが好ましい。

【0 4 9 1】

収率が良い点で、M³が式(12-1)、式(12-3)、式(12-10)、式(12-11)、式(13-1)又は式(13-4)である場合、M³は臭素原子又はヨウ素原子であることが好ましい。

【0 4 9 2】

化合物(1)中の1つのM¹が臭素原子又はヨウ素原子であり、もう1つのM¹が式(12-1)から(12-11)、または式(13-1)から(13-6)のいずれかで表される基の場合、化合物(21)中の一つのM³は臭素原子又はヨウ素原子であり、もう一つのM³は式(12-1)から(12-11)、または式(13-1)から(13-5)のいずれかで表される基であることが好ましい。

【0 4 9 3】

本発明の製造方法の工程Fは遷移金属触媒存在下に行うことが必須であり、用いることのできる遷移金属触媒としては例えば、パラジウム触媒、ニッケル触媒、白金触媒等を挙げることができる。これらの遷移金属触媒は、「金属」、「担持金属」、「金属の塩化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩または酸化物等の金属塩」や「オレフィン錯体、ホスフィン錯体、アミン錯体、アンミン錯体、カルベン錯体またはアセチルアセトナート錯体等の錯化合物」を用いることができる。さらにこれらの金属、担持金属、金属塩および錯化合物と第3級リン化合物又はカルベン化合物等を組合わせて用いることもできる。収率が良い点でパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いるこ

10

20

30

40

50

とが好ましく、パラジウム触媒がさらに好ましい。

【0494】

パラジウム触媒としては特に限定するものではないが、パラジウム黒、パラジウムスポンジ等のパラジウム金属が例示でき、また、パラジウム／アルミナ、パラジウム／炭素、パラジウム／シリカ、パラジウム／Y型ゼオライト等の担持パラジウム金属も例示できる。また、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム、酢酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、硝酸パラジウム等の金属塩、 π -アリルパラジウムクロリドダイマー、パラジウムアセチルアセトナト、ジクロロビス（アセトニトリル）パラジウム、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム、ジクロロジアンミンパラジウム、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロビス（トリシクロヘキシルホスフィン）パラジウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロ〔1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン〕パラジウム、ジクロロ〔1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン〕パラジウム、ジクロロ〔1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン〕パラジウムおよびジクロロ〔1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン〕パラジウム、ビス（トリ-tert-ブチルホスフィン）パラジウム、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）パラジウム、〔1, 3-ビス（2, 6-ジイソプロピルフェニル）イミダゾール-2-イリデン〕（3-クロロピリジル）パラジウム（II）ジクロリド（Pd-PEPPSI-IPent）、〔1, 3-ビス（2, 6-ジイソプロピルフェニル）イミダゾール-2-イリデン〕（3-クロロピリジル）パラジウム（II）ジクロリド（Pd-PEPPSI-IPr）、〔1, 3-ビス（2, 6-ジイソプロピルフェニル）イミダゾリジン-2-イリデン〕（3-クロロピリジル）パラジウム（II）ジクロリド（Pd-PEPPSI-SIPr）等の錯化合物を例示できる。

【0495】

収率が良い点で、酢酸パラジウム、パラジウムアセチルアセトナート、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（Pd（PPH₃）₄）、ビス（トリ-tert-ブチルホスフィン）パラジウムを用いることが好ましい。

【0496】

ニッケル触媒としては特に限定するものではないが、具体的には、塩化ニッケル（II）、ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル（II）ジクロリド、ビス（2, 4-ペンタンジオナト）ニッケル（II）水和物、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）、ジクロロ（1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン）ニッケル、ジクロロ（1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン）ニッケル、〔1, 3-ビス（2, 6-ジイソプロピルフェニル）イミダゾール-2-イリデン〕トリフェニルホスフィンニッケル（II）ジクロリド等のニッケル錯体が例示できる。

【0497】

これらのパラジウム触媒又はニッケル触媒は単独で用いても良いが、第三級リン化合物やカルベン化合物と組合わせて用いても良い。用いることのできる第三級リン化合物としては、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ（tert-ブチル）ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ-ortho-トリルホスフィン、トリオクチルホスフィン、9, 9-ジメチル-4, 5-ビス（ジフェニルホスフィノ）キサンテン、2-（ジ-tert-ブチルホスフィノ）ビフェニル、2-（ジシクロヘキシルホスフィノ）ビフェニル、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン、tert-ブチルジフェニルホスフィン、2-（ジフェニルホスフィノ）-2'-（N, N-ジメチルアミノ）ビフェニル、ビス（ジフェニルホスフィノ）メタン、1, 4-ビス（ジ

フェニルホスフィノ) ブタン、トリ (2-フリル) ホスフィン、トリス (2, 5-キシリル) ホスフィン、(R) - (+) - 2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1, 1'-ビナフチル、(S) - (-) - 2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1, 1'-ビナフチルおよび (±) - 2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1, 1'-ビナフチル等が例示できる。用いることのできるカルベン化合物としては、1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニル) イミダゾール-2-イリデン、1, 3-ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニル) イミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジ-tert-ブチルイミダゾール-2-イリデン、又は1, 3-ジメシチルイミダゾール-2-イリデン等が例示できる。

【0498】

収率がよい点で、トリフェニルホスフィン、トリ (tert-ブチル) ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン又はトリ-ortho-トリルホスフィンを用いることが好ましい。

【0499】

第三級リン化合物と遷移金属触媒とのモル比は1:10~10:1の範囲にあることが好ましく、収率がよい点で1:3~4:1の範囲にあることがさらに好ましい。

【0500】

用いる遷移金属触媒としては、収率がよい点でトリフェニルホスフィン、トリ (ortho-トリル) ホスフィンを配位子として有するパラジウム触媒がさらに好ましい。

【0501】

遷移金属触媒の使用量は特に制限はないが、収率がよい点で、化合物(1)に対して0.005~50モルパーセントが好ましく、0.05~10モルパーセントの範囲にあることがより好ましい。

【0502】

本発明の製造方法は助触媒を使用することも可能である。助触媒としては特に限定するものではないが、具体的には、フッ化銅、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅、酸化銅等の一価、又は二価の銅塩等を例示することができる。収率がよい点で、一価のヨウ化銅が好ましい。

【0503】

助触媒の使用量は特に制限はないが、収率がよい点で、化合物(1)に対して0.005~50モルパーセントが好ましく、0.05~10モルパーセントの範囲にあることがより好ましい。

【0504】

本発明の製造方法は溶媒中で実施することができる。用いることのできる溶媒としては、反応を阻害しないものであれば特に制限は無く、ヘキサン、ヘプタン、デカン、トリデカン等の脂肪族炭化水素溶媒、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル (CPME)、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン等のエーテル溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-フルオロエチレンカーボネート等の炭酸エステル溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、γ-ラクトン等のエステル溶媒、ジメチルスルホキシド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチルピロリドン (NMP) 等のアミド溶媒、N, N, N', N'-テトラメチルウレア (TMU)、N, N'-ジメチルプロピレンウレア (DMPU) 等のウレア溶媒、ジメチルスルホキシド (DMSO) 等のスルホキシド溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、オクタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール等のアルコール溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン溶媒、ビス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) = N, N-ジイソプロピルホスホアミダート (PF-37)、リン酸=トリス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) (T

10

20

30

40

50

F E P) 等のフッ素溶媒、ニトロメタン、水等を例示することができ、これらを任意の比で混合して用いてもよい。これらのうち、収率が良い点で芳香族炭化水素溶媒、ハロゲン溶媒、エーテル溶媒、アミド溶媒、スルホキシド溶媒、フッ素溶媒、芳香族炭化水素溶媒と水の混合溶媒、ハロゲン溶媒と水の混合溶媒、エーテル溶媒と水の混合溶媒、芳香族炭化水素溶媒とスルホキシド溶媒の混合溶媒、ハロゲン溶媒とスルホキシド溶媒の混合溶媒、エーテル溶媒とスルホキシド溶媒、芳香族炭化水素溶媒とフッ素溶媒の混合溶媒、ハロゲン溶媒とフッ素溶媒の混合溶媒、エーテル溶媒とフッ素溶媒の混合溶媒が好ましく、芳香族炭化水素溶媒と水の混合溶媒、ハロゲン溶媒と水の混合溶媒、エーテル溶媒と水の混合溶媒、芳香族炭化水素溶媒とスルホキシド溶媒の混合溶媒、ハロゲン溶媒とスルホキシド溶媒の混合溶媒、エーテル溶媒とスルホキシド溶媒、芳香族炭化水素溶媒とフッ素溶媒の混合溶媒、ハロゲン溶媒とフッ素溶媒の混合溶媒、エーテル溶媒とフッ素溶媒の混合溶媒がさらに好ましい。

【0505】

溶媒の使用量に特に制限はないが、化合物(1)の重量に対して、0.1~100 mL / mg の範囲にあることが好ましく、0.1~10 mL / mg の範囲にあることがさらに好ましい。

【0506】

本発明の製造方法は相間移動触媒を添加して実施することも可能である。用いることができる相間移動触媒としては、エチルトリメチルアンモニウムヨード、ジドデシルジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルジオクタデシルアンモニウムヨード、ジメチルジオクチルアンモニウムブロミド、ジデシルジメチルアンモニウムブロミド、ジメチルジミリスチルアンモニウムブロミド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムブロミド、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルジオクタデシルアンモニウムクロリド、ジドデシルジメチルアンモニウムブロミド、4-ジメチルアミノ-1-ネオペンチルピリジニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、デシルトリメチルアンモニウムブロミド、1, 1-ジメチル-4-フェニルピペラジニウムヨード、デカメトニウムヨード、デカメトニウムブロミド、デシルトリメチルアンモニウムクロリド、デシルトリメチルアンモニウムクロリド、エチルヘキサデシルジメチルアンモニウムブロミド、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムクロリド、カルバコール、コリンクロリド、クロロコリンクロリド、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウムクロリド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロリド二水和物、ジクロロヨウ素酸ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムブロミド、ブROMOコリンブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムヨード、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムクロリド、塩化ベンザルコニウム、ベンゾイルチオコリンヨード、ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロリド二水和物、ベンゾイルコリンヨード、ベンゾイルコリンクロリド、ベンゾイルコリンブロミド、ゼフィランクロリド二水和物、テトラブチルアンモニウムp-トールエンスルホナート、テトラブチルアンモニウムヒトラート、テトラヘキシルアンモニウム硫酸水素塩、テトラエチルアンモニウムニトラート、トリブチルアンモニウムクロリド、トリメチルプロピルアンモニウムブロミド、トリメチルノニルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムアセタート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボラート、トリメチル[2-[(トリメチルシリル)メチル]ベンジル]アンモニウムヨード、トリエチルアンモニウムテトラフルオロボラート、トリス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホナート、テトラ-n-オクチルアンモニウムブロミド、テトラベプチルアンモニウムブロミド、テトラヘキシルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムトリフラート、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボラート

10

20

30

40

50

、テトラペンチルアンモニウムクロリド、テトラペンチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムアセタート、テトラヘプチルアンモニウムヨージド、メチルトリー n-オクチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート、テトラブチルアンモニウムビフルオリド、テトラブチルアンモニウムトリプロミド、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート、テトラブチルアンモニウムチオシアナート、テトラブチルアンモニウムトリヨージド、テトラメチルアンモニウムスルファート、テトラ n-オクチルアンモニウムヨージド、テトラ（デシル）アンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムアセタート、テトラヘキシルアンモニウムヨージド、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム p-トルエンスルホナート、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボラート、テトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムテトラフルオロボラート、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド（A l i q u a t 3 3 6）、テトラプロピルアンモニウムブロミド、テトラプロピルアンモニウムヨージド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムヨージド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムヨージド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムヨージド、（フェロセニルメチル）トリメチルアンモニウムブロミド、（フェロセニルメチル）ドデシル、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキシルトリメチルアンモニウムブロミド、トリエチルアンモニウムクロリド、メチルトリー n-オクチルアンモニウム硫酸水素塩、トリメチル n-オクチルアンモニウムブロミド、トリメチル n-オクチルアンモニウムクロリド、トリメチルフェニルアンモニウムブロミド、トリメチルフェニルアンモニウムクロリド、トリメチルフェニルアンモニウムトリプロミド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミドなどのアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボラート、テトラブチルホスホニウムヘキサフルオロホスファート、テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボラート、テトラエチルホスホニウムテトラフルオロボラート、テトラエチルホスホニウムヘキサフルオロホスファート、テトラ n-オクチルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラエチルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミド、テトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウムスルファート、テトラフェニルホスホニウムブロミド、テトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウムクロリド、トリブチル n-オクチルホスホニウムブロミド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムブロミド、トリブチルドデシルホスホニウムブロミド、（2-カルボキシエチル）トリフェニルホスホニウムブロミド、トリブチル（シアノメチル）ホスホニウムクロリドなどのホスホニウム塩などを例示することができ、これらを任意の比で混合してもよい。これらのうち、反応収率がよい点で、アンモニウム塩が好ましく、A l i q u a t 3 3 6 がより好ましい。

【0507】

本発明の製造方法は塩基存在下で実施することができる。用いることのできる塩基としては、ナトリウムブトキシド、カリウムブトキシド等の金属アルコキシド、ブチルリチウム等の金属アルキル、リチウムヘキサメチルジシラジド、リチウムジイソプロピルアミド、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルリチウム、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルマグネシウムクロリドリチウムクロリド錯体等の金属アミド、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等の無機塩基、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、ルチジン、ジアザビシクロウンデセン（DBU）、1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカー 5-エン（TBD）、7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカー 5-エン（MTBD）、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン（DABCO）等の有機塩基等を例示することができ、これらを任意の比で混合し

10

20

30

40

50

てもよい。これらのうち、反応収率が良い点で無機塩が好ましく、炭酸ナトリウム、又は炭酸カリウムがさらに好ましい。

【0508】

本発明の製造方法は、0℃～240℃から適宜選択された温度にて実施することができ、収率が良い点で70℃～220℃から適宜選択された温度にて実施することが好ましく、100℃～200℃から適宜選択された温度にて実施することがより好ましい。

【0509】

本発明の製造方法は、マイクロウェーブ反応装置を用いて実施することも可能である。

【0510】

本発明の製造方法は、アルゴンガスまたは窒素ガスといった不活性ガス雰囲気下、もしくは真空下で行うことが好ましい。

【0511】

反応時間は、用いる化合物(1)、化合物(21)並びに溶媒及び反応温度により異なるが、0.1～100時間が好ましく、1～78時間がより好ましい。

【0512】

本発明の共役系高分子は、製造工程の終了後に通常の処理をすることで得られる。必要に応じて、沈殿、ろ過、透析、カラムクロマトグラフィー、分取HPLC、ソックスレー抽出等の当業者が高分子化合物の精製に用いる汎用的な手段を適宜用いて精製してもよい。

【0513】

移動度や溶解性を向上させる目的で、反応中又は反応後に有機ホウ素化合物や有機スズ化合物を添加することで本発明の共役系高分子の末端にチエニル基やフェニル基等の官能基が導入された共役系高分子を製造することもできる。官能基は公知の方法を組み合わせで導入してもよく、例えば、Macromolecules, 48巻, 6994-7006ページ, 2015年等に開示されている方法に従って導入できる。

【0514】

次に本発明の共役系高分子を含む製膜用組成物(以下、「本発明の製膜用組成物」と称する。)の製造方法について説明する。

【0515】

本発明の製膜組成物は、本発明の共役系高分子を溶媒に溶解又は分散させることにより、調製することができる。

【0516】

該溶媒としては、本発明の共役系高分子を溶媒に溶解、又は分散させることができれば特に制限はないが、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル(CPME)、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-フルオロエチレンカーボネート等の炭酸エステル溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、γ-ラクトン等のエステル溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチルピロリドン(NMP)等のアミド溶媒、N,N,N',N'-テトラメチルウレア(TMU)、N,N'-ジメチルプロピレンウレア(DMPU)等のウレア溶媒、ジメチルスルホキシド(DMSO)等のスルホキシド溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、オクタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2,2,2-トリフルオロエタノール等のアルコール溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン(o-DCB)等のハロゲン溶媒、ニトロメタン、水、等を例示することができ、これらを任意の比で混合して用いてもよい。これらのうち、沸点が高く穏やかに揮発する点で、芳香族炭化水素、ハロゲン溶媒が好ましく、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベ

10

20

30

40

50

ンゼン、テトラリン、3,4-ジメチルアニソール、クロロベンゼン、o-DCBがさらに好ましい。

【0517】

溶媒の使用量に特に制限はなく、本発明の共役系高分子の濃度が、0.001～95重量パーセントであり、0.01～30重量パーセントから適宜選ばれた濃度となるように溶媒を加えることがより好ましい。

【0518】

溶解又は分散の方法は、例えば、攪拌、振盪、ボールミル等の当業者のよく知る方法を用いることができる。この際、加熱を行っても良い。

【0519】

本発明の製膜用組成物には製膜性を向上させるためのバインダーを加えてもよい。このようなバインダーとしては、例えば、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリ(エチレン-コーノルボルネン)、ポリメチルメタクリレート、ポリトリアリールアミン、ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-コージメチルトリフェニルアミン)等のポリマーを例示することができる。該バインダーの濃度に特に制限はないが、塗布性が良い点で0.1～10.0重量パーセントが好ましい。

【0520】

次に、本発明の製膜用組成物を用いて製膜する有機薄膜（以下、「本発明の有機薄膜」と称する。）の製膜方法について説明する。

【0521】

本発明の製膜用組成物を用いて、本発明の有機薄膜を形成する方法に特に制限はなく、例えば、スピンコート、ドロップキャスト、ディップコート、キャストコート等の簡易塗工法、ディスペンサー、インクジェット、スリットコート、ブレードコート、フレキシソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷等の印刷法を挙げることができ、中でも効率よく製膜できる点で、スピンコート、ドロップキャスト、インクジェットが好ましい。

【0522】

本発明の有機薄膜の膜厚に特に制限は無いが、キャリア移動度が高い点で1nm～1000nmが好ましく、10nm～500nmがさらに好ましい。

【0523】

本発明の有機薄膜は製膜後、溶媒を乾燥させることで得ることができる。必要に応じて、40～400℃の範囲から適宜選択された温度にてアニールを行っても良い。

【0524】

本発明の縮環高分子化合物を活性層に含む有機トランジスタ素子（以下、「本発明の有機トランジスタ素子」と称する）の作製方法について説明する。

【0525】

本発明の有機トランジスタ素子は、基板上に絶縁層及び活性層として本発明の有機薄膜を製膜し、これにソース電極、ドレイン電極及びゲート電極を付設することにより得られる。

【0526】

図1に、本発明の有機トランジスタ素子に含まれる素子の構造を示す。ここで、(A)は、ボトムゲート-トップコンタクト型、(B)は、ボトムゲート-ボトムコンタクト型、(C)は、トップゲート-トップコンタクト型、(D)は、トップゲート-ボトムコンタクト型のトランジスタ素子であり、1は活性層、2は基板、3はゲート電極、4はゲート絶縁層、5はソース電極、6はドレイン電極を示す。

【0527】

基板としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、環状ポリオレフィン、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ポリ(ジイソプロピルフマレート)、ポリ(ジエチルフマレ

10

20

30

40

50

ート)、ポリ(ジイソプロピルマレエート)、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、セルローストリアセテート等のプラスチック基板、ガラス、石英、酸化アルミニウム、シリコン、ハイドロシリコン、酸化シリコン、二酸化タンタル、五酸化タンタル、インジウムスズ酸化物等の無機基板、金、銅、クロム、チタン、アルミニウム等の金属基板等を挙げることができる。これらのうち、トランジスタ性能が良い点で、ガラス、シリコン、ハイドロシリコンが好ましく、ガラスがより好ましい。

【0528】

ゲート電極としては、例えば、アルミニウム、金、銀、銅、ハイドロシリコン、スズ酸化物、酸化インジウム、インジウムスズ酸化物、クロム、チタン、タンタル、クロム、グラフェン、カーボンナノチューブ等の無機電極又はドーパされた導電性高分子(PEDOT-PPSS)等の有機電極等を挙げることができる。これらのうち、導電性が良い点で無機電極が好ましく、金がより好ましい。

【0529】

絶縁層としては、例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、二酸化タンタル、五酸化タンタル、インジウムスズ酸化物、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウム、チタン酸ビスマス等の無機絶縁層、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、環状ポリオレフィン、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ポリ(ジイソプロピルマレエート)、ポリ(ジエチルマレエート)、ポリ(ジイソプロピルマレエート)、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、セルローストリアセテート、ポリシクロペンタン、ポリシクロヘキサン-エチレン共重合体、ポリフッ素化シクロペンタン、ポリフッ素化シクロヘキサン、ポリフッ素化シクロヘキサン-エチレン共重合体、パリレンN、パリレンC、パリレンD、パリレンHT、パリレンC-UVF等の有機絶縁層等を挙げることができる。これらのうち、絶縁性が良い点で有機絶縁層が好ましく、パリレンCがさらに好ましい。また、これらの絶縁層表面は、例えば、オクタデシルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、デシルトリメトキシシラン、オクチルトリクロロシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、 β -フェネチルトリクロロシラン、 β -フェネチルトリメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン等のシラン類、オクタデシルホスホン酸、デシルホスホン酸、オクチルホスホン酸等のホスホン酸類、ヘキサメチルジシラザン等のアミン類で修飾処理しても良い。これらのうち、本発明の有機トランジスタ素子のキャリア移動度及び電流オン・オフ比が向上し、並びに閾値電圧の低下する点で、オクタデシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、 β -フェネチルトリクロロシラン、オクタデシルホスホン酸、オクチルホスホン酸、ヘキサメチルジシラザンが好ましい。

【0530】

ソース電極及びドレイン電極としては、ゲート電極で例示したものと同様の電極を例示することができる。これらのうち、導電性が良い点で無機電極が好ましく、金がさらに好ましい。また、キャリアの注入効率を上げる為に、これらの電極に表面処理材を用いて表面処理を実施することができる。このような表面処理材としては、例えば、ベンゼンチオール、ペンタフルオロベンゼンチオール等を挙げることができる。

【0531】

本発明の高分子を活性層に含む有機薄膜太陽電池素子(以下、「本発明の有機太陽電池素子」と称する)の作製方法について説明する。

【0532】

本発明の有機薄膜太陽電池素子は、本発明の高分子だけで構成されていても良く、本発明の高分子に加えて他の有機太陽電池材料や他の成分を含んでいても良い。また、本発明の高分子のうち一種類以上を含んでいても良い。

【0533】

上記の有機薄膜太陽電池材料は、電子受容体としての機能を有する化合物(電子受容性

10

20

30

40

50

化合物)を含むと好ましい。

【0534】

電子受容性化合物としては、例えば、 C_{60} フラーレン誘導体、アントラキノシメタン、及びその誘導体、ヘンソキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアントラキノシメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、シフェニルシシアノエチレン及びその誘導体、シフェノキノン誘導体、8-ヒトロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ホリキノリン及びその誘導体、ホリキノキサリン及びその誘導体、ホリフルオレン及びその誘導体、ペリレン及びその誘導体、フラレン及びその誘導体、カーボンナノチューブ、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン等のフェナントロリン誘導体が例示でき、フラレン及びその誘導体が好ましい。

10

【0535】

フラレンとしては、 C_{60} フラーレン、 C_{70} フラーレン、 C_{84} フラーレン等が例示できる。フラレン誘導体としては、例えば、フラレンの炭素原子の一部に、炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基；エポキシ基；1~2個程度のジオキサラン構造（ジオキサラン基）；インドリン基、ベンゾフラン基等の縮環有機基；等の置換基が結合した化合物が例示できる。フラレン誘導体として具体的には、各種のフラレンエポキシド、1,3-ジオキサラン-フラレン誘導体、フェニル C_{61} 酪酸メチルエステル（PC₆₁BM）、フェニル C_{61} 酪酸ブチルエステル（PCBB）、インデン付加型フラレン誘導体、シリルメチル付加型フラレン誘導体、フェニルメチル付加型フラレン誘導体、インドリノ-フラレン誘導体、ベンゾフラノ-フラレン誘導体等が例示できる。n型半導体材料として他には、例えば、Active Ink N2200（Polyera製）等が例示できる。

20

【0536】

電子受容体としての機能を有する無機化合物としては、n型特性の無機半導体化合物を例示することができ、具体的には、n-Si、GaAs、CdS、PbS、CdSe、InP、Nb₂O₅、WO₃、Fe₂O₃等のドーピング半導体、及び化合物半導体、また、二酸化チタン（TiO₂）、一酸化チタン（TiO）、三酸化二チタン（Ti₂O₃）、等の酸化チタン、酸化亜鉛（ZnO）、酸化スズ（SnO₂）、酸化モリブデン（MoO₃）等の導電性酸化物が挙げられ、これらのうち一種以上を組み合わせて用いても良い。

30

【0537】

本発明の有機薄膜太陽電池素子は、後述する湿式成膜法等の塗布法によって有機太陽電池の層を形成することができる。

【0538】

本発明の有機薄膜太陽電池素子のセル構造は、一対の電極の間に上記活性層を含有する構造であれば特に限定されるものではないが、例えば、下記のいずれかの構成としてもよい。「p層」、「p材料」とは、本発明の高分子を含む層又は材料であり、「n層」、「n材料」とは、電子受容性化合物を含む層、又は材料である。（1）下部電極／p層／n層／上部電極（2）下部電極／p層／p材料とn材料の混合層／n層／上部電極（3）下部電極／p材料とn材料の混合層／上部電極上記（1）、（2）の各構成において、p層とn層を置換してもよい。

40

【0539】

また、上記（1）～（3）の各構成において、必要に応じて電極と有機層の間にバッファ層を設けてもよい。例えば、具体例として、上記構成（1）にバッファ層を設けた場合、下記構成を有する構造が例示できる。

（A）下部電極／バッファ層／p層／n層／上部電極（B）下部電極／p層／n層／バッファ層／上部電極（C）下部電極／バッファ層／p層／n層／バッファ層／上部電極また、上記構成（3）にバッファ層を設けた場合では、（D）下部電極／バッファ層／p材料とn材料の混合層／上部電極（E）下部電極／p材料とn材料の混合層／バッファ層／上部電極（F）下部電極／バッファ層／p材料とn材料の混合層／バッ

50

ファー層／上部電極とする構成等が例示できる。

以下、各構成部材について簡単に説明する。

本発明の有機薄膜太陽電池素子の活性層の膜厚は、2～1000nmが好ましく、5～500nmがより好ましく、20～300nmがさらに好ましい。

【0540】

活性層には、本発明の高分子、及び上記電子受容性化合物以外に、任意の添加物を含んでも良い。添加物としては、1,8-ジオクトール・オクタン(DIO)、1-クロロナフタレン、1,10-シグマ・ヨート・デカン、1,4-シグマ・ヨート・フタン、1,6-シグマ・ヨート・ヘキサン、1,8-オクタシグマ・チオール等のハロゲン含有脂肪族炭化水素、ハロゲン含有芳香族炭化水素等を例示することができる。

10

【0541】

添加剤の配合量は、活性層形成用溶液中、0.0001～20重量％であることが好ましく、0.01～10重量％であることがより好ましい。

【0542】

活性層の形成は、スピンコーティング、ディップコート、キャストイング、ロールコート、フローコーティング、インクジェット等の湿式成膜法を適用することができ、この際、後述する任意の溶媒を使用することができ、

【0543】

本発明の有機薄膜太陽電池素子は、通常、基板上に形成される。該基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものが好ましい。例えば、ガラス基板、及び透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルフルチラル、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライト、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライト、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が例示することができる。

20

【0544】

不透明な基板の場合には、反対の電極(即ち、基板から遠い方の電極)が透明電極、又は半透明電極であることが好ましい。

【0545】

下部電極、上部電極の材料は特に制限はなく、金属、又は導電性高分子等を用いることができる。用いることができる金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、ハフニウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロビウム、テルビウム、イッテルビウム等の金属、及びこれらの金属のうちの2つ以上の金属の合金、又はこれらの金属のうちの1つ以上の金属と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タンクステン、錫のうちの1つ以上の金属との合金、グラファイト、グラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金等が例示することができる。導電性高分子としてはPEDOT-PSS等を例示できる。

40

【0546】

上記の透明電極又は半透明電極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が挙げられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及び

50

それらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性材料を用いて作製された膜、NESA（酸化錫）、金、白金、銀、銅が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。電極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、電極材料として、ポリアニリン、及びその誘導体、ポリチオフェン、及びその誘導体等の有機透明導電膜を用いてもよい。

【0547】

バッファ層としては、低分子化合物であれば下記に示すNTCDAに代表される芳香族環状酸無水物等が挙げられ、高分子化合物であればポリ（3，4-エチレンジオキシ）チオフェン：ポリスチレンスルホン酸（PEDOT：PSS）、ポリアニリン：カンファースルホン酸（PANI：CSA）等に代表される公知の導電性高分子等を例示することができる。

【0548】

バッファ層には、励起子が電極まで拡散して失活してしまうのを防止する役割を持たせることも可能である。このように励起子阻止層としてバッファ層を挿入することは、高効率化のために有効である。励起子阻止層は陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。この場合、励起子阻止層として好ましい材料としては、例えば有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）用途で公知な正孔障壁層用材料又は電子障壁層用材料等が挙げられる。正孔障壁層として好ましい材料は、イオン化ポテンシャルが十分に大きい化合物であり、電子障壁層として好ましい材料は、電子親和力が十分に小さい化合物である。具体的には有機EL素子用途で公知な材料であるバソクプロイン（BCP）、バソフェナントロリン（BPhen）等が陰極側の正孔障壁材料として挙げられる。バッファ層には無機半導体化合物を用いてもよく、具体的には、p-Si、n-Si、GaAs、CdS、PbS、CdSe、CdTe、SiC、InP、Nb₂O₅、WO₃、Fe₂O₃等のドーピング半導体、及び化合物半導体、また、二酸化チタン（TiO₂）、一酸化チタン（TiO）、三酸化二チタン（Ti₂O₃）、等の酸化チタン、酸化亜鉛（ZnO）、酸化スズ（SnO₂）、酸化モリブデン（MoO₃）等の導電性酸化物が挙げられ、これらのうち一種類以上の組み合わせを用いてもよい。

【0549】

本発明の有機薄膜太陽電池の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディップコート、キャストリング、ロールコート、フローコーティング、インクジェット等の湿式成膜法を適用することができる。

【0550】

各層の膜厚は特に限定されないが、光電変換効率が高い点で、膜厚は1nm～10μmが好ましく、5nm～300nmがより好ましい。

【0551】

湿式成膜法の場合各層を形成する材料を、適切な溶媒に溶解又は分散させて発光性有機溶液を調製し、薄膜を形成するかが、任意の溶媒を使用できる。例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン系炭化水素系溶媒や、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール等のエーテル溶媒、メタノールやエタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール等のアルコール溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘキサン、オクタン、デカン、テトラリン等の炭化水素溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル溶媒等が例示でき、これらの溶媒は単独で使用しても複数混合して用いても良い。これらのなかで、炭化水素溶媒、又はエーテル溶媒が好ましい。

【0552】

本発明の有機薄膜太陽電池のいずれの有機化合物層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、及びそれらの共重合体、ホ^oリーN-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフエン、ポリピロール等の導電性樹脂等を例示することができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を例示することができる。

【0553】

本発明の有機薄膜太陽電池素子としては、太陽電池として機能する限り、他の素子構造であってもよい。

【実施例】

【0554】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0555】

実施例で得られたモノマーは、¹H-NMR測定により構造解析を行った。実施例で得られた高分子の分子量と分子量分布はGel Permeation Chromatography (GPC) 測定により見積もった。試薬類は市販品を用いた。

<NMR測定条件>

測定装置：Bruker ASCEND™ ADVANCE III HD (400 MHz)

測定溶媒：重クロロホルム (CDCl₃)

内部標準物質：テトラメチルシラン (TMS)

<GPC測定条件>

測定装置：東ソー株式会社 高速GPC装置 HLC-8320GPC EcoSEC

カラム：TSK gel Super Multipore HZ-H、TSK gel Super HZ2000

測定溶媒：THF

測定温度：25℃

校正曲線：ポリスチレンスタンダード

<高温GPC測定条件> 測定装置：東ソー株式会社 高温GPC装置 HLC-8321GPC/HT

カラム：TSK gel GMH_{HR}-H (20) HT

測定溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン (TCB)

測定温度：140℃

校正曲線：ポリスチレンスタンダード

<TGA測定条件>

測定装置：SII株式会社 EXSTAR6000 TGA/DTA6200

試料容器：アルミパン

測定雰囲気：窒素

T_{d3}、T_{d5}並びにT_{d10}は3%、5%並びに10%重量減少温度をそれぞれ表す。

<DSC測定条件>

測定装置：SII株式会社 EXSTAR6000 DSC6220

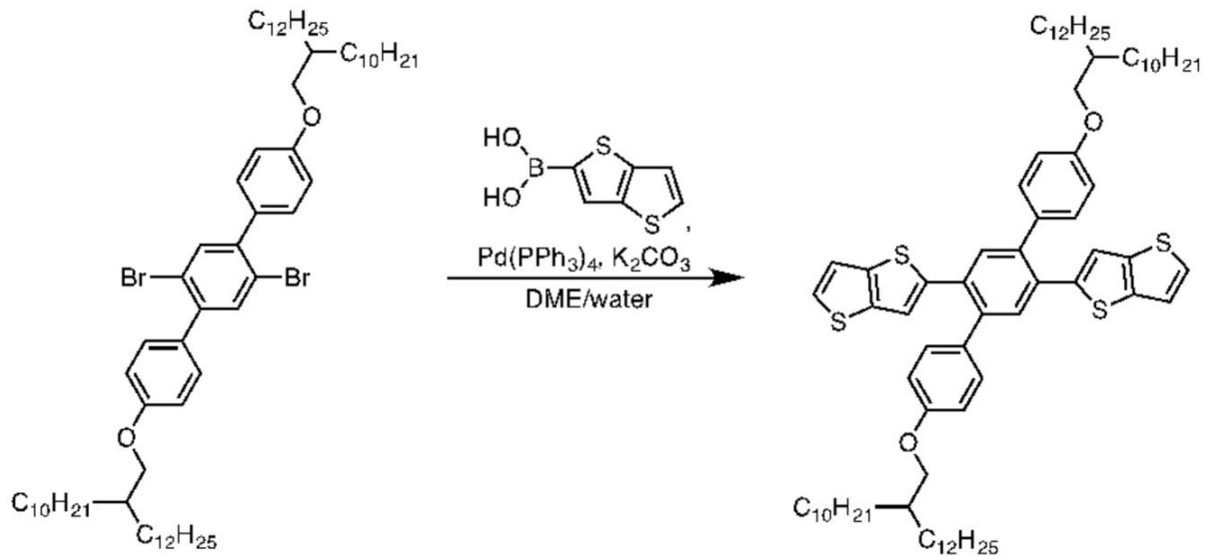
試料容器：アルミパン

測定条件：窒素雰囲気、10℃/min、0~300℃、結果は三回目のHeating Scanを採用。

[参考例1]

【0556】

【化 3 0 2】



10

【 0 5 5 7】

2', 5'-ジブromo-4, 4'-ビス [(2-デシルテトラデシル) オキシ] -p-ターフェニル (824 mg, 754 μmol)、チエノ [3, 2-b] チオフェン-2-ボロン酸 (505 mg, 1.90 mmol) を1, 2-ジメトキシエタン (18 mL) に溶かして、2 Mの炭酸カリウム水溶液 (7.5 mL, 15 mmol) を加えて凍結脱気を行った。そして、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (87.3 mg, 75.6 μmol) を加えて凍結脱気を行った後に、95度で62時間攪拌した。室温まで冷却した後に飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチした後にジエチルエーテルで抽出を行った。有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後に、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後にろ過を行い、減圧下でろ液の溶媒を留去した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル; ヘキサン: クロロホルム = 10:1) で精製を行い、淡黄色液体の2', 5'-ビス (チエノ [3, 2-b] チオフェン-2-イル) -4, 4'-ビス (2-デシルテトラデシルオキシ) -p-ターフェニルを得た (326 mg, 36%)。

20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.59 (s, 2H), 7.31–7.27 (m, 8H), 7.16 (d, $J=4.7\text{ Hz}$, 4H), 6.98 (s, 2H), 6.87 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 4H), 3.84 (d, $J=5.7$, 4H), 1.83–1.75 (m, 2H), 1.47–1.20 (m, 80H), 0.89–0.86 (m, 12H)。

30

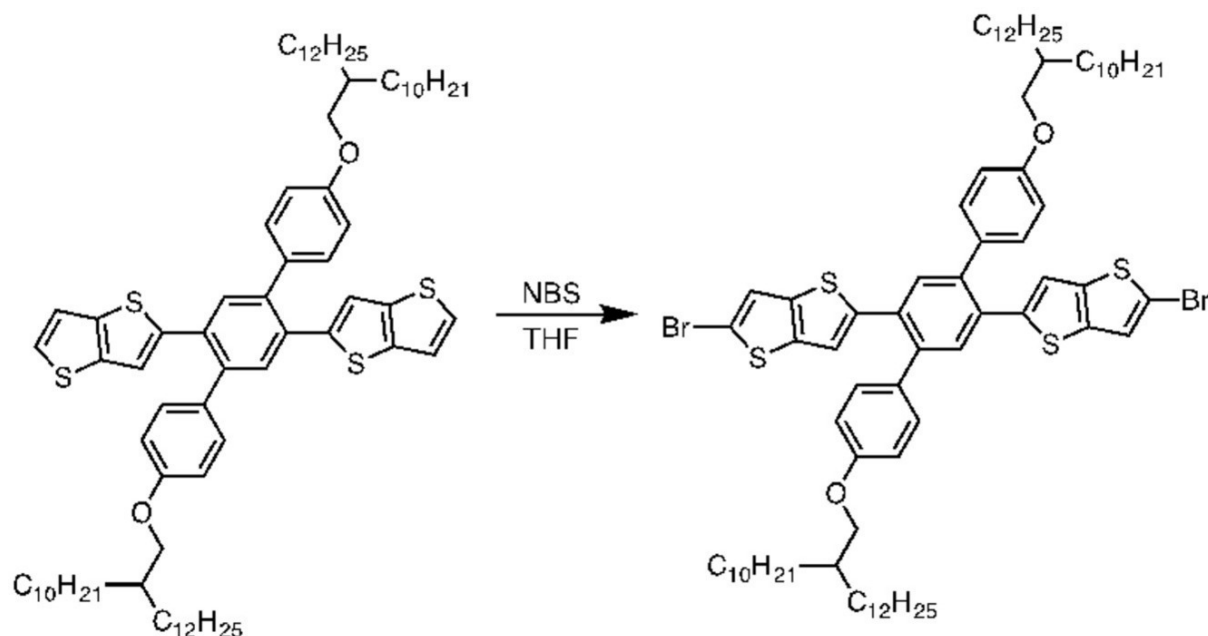
【参考例 2】

【 0 5 5 8】

40

50

【化 3 0 3】



【 0 5 5 9】

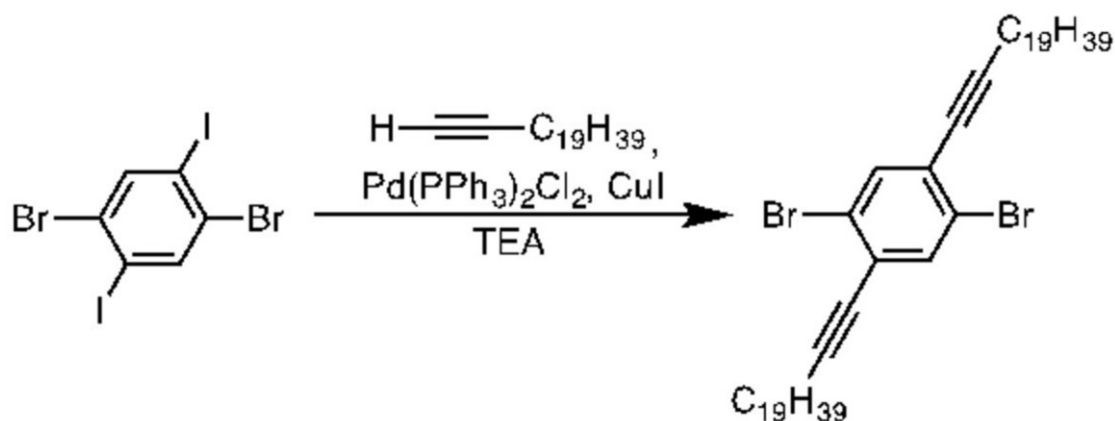
2', 5'-ビス(2-チエノ[3, 2-b]チオフェン)-4, 4''-ビス(2-デシル 20
テトラデシルオキシ)-p-ターフェニル(592 mg, 489 μmol)をテトラヒド
ロフラン(10 mL)に溶かして0度に冷却した後、N-ブROMOコハク酸イミド(261
mg, 1.46 mmol)を加えて、室温で3時間攪拌した。水で反応溶液をクエンチし
た後、クロロホルムで抽出を行い、有機層を水と飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネ
シウムで乾燥させた後にろ過を行い、減圧下でろ液の溶媒を留去した。得られた粗生成物
をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル; ヘキサン: クロロホルム=10:1)で精製
を行い、淡黄色固体の2', 5'-ビス(2-ブROMOチエノ[3, 2-b]チオフェン-5
-イル)-4, 4''-ビス(2-デシルテトラデシルオキシ)-p-ターフェニルを得た
(660 mg, >99%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.55 (s, 2H), 7.24 (d, J
= 8.7 Hz, 4H), 7.16 (s, 2H), 6.88–6.86 (m, 6H), 3.
84 (d, J = 5.7 Hz, 4H), 1.81–1.75 (m, 2H), 1.48–1.
21 (m, 80H), 0.89–0.86 (m, 12H)。

[参考例 3]

【 0 5 6 0】

【化 3 0 4】



【 0 5 6 1】

1, 4-ジブROMO-2, 5-ジヨードベンゼン(1.49 g, 3.05 mmol)とト

10

30

40

50

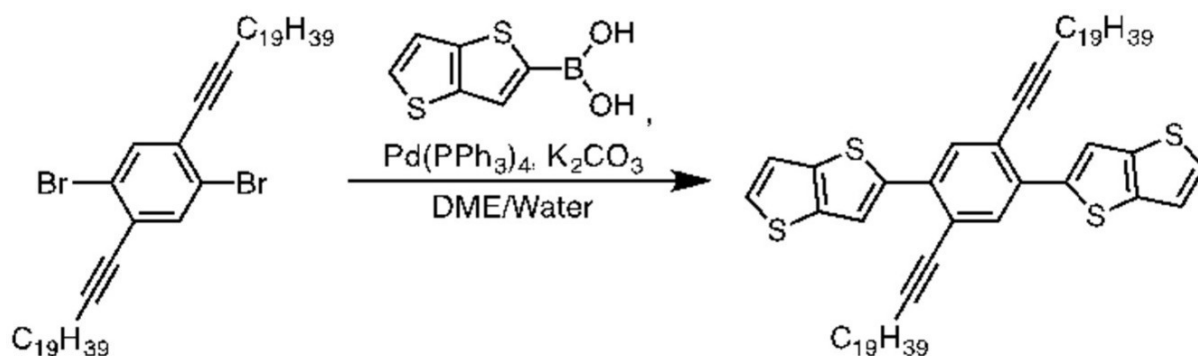
リエチルアミン（32 mL）の混合物を30分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で1-ヘンイコシン（2.23 g, 7.63 mmol）とヨウ化銅（I）（23.3 mg, 122 μ mol）、ならびに塩化ビス（ジフェニルホスフィン）パラジウム（42.9 mg, 61.1 μ mol）を加えて62時間還流した。得られた混合物を室温まで冷やした後に飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクロロホルムで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣を再結晶（ヘキサン）で精製し、黄色固体の1,4-ジブromo-2,5-ビス（1-ヘンイコシニル）ベンゼンを得た（1.77 g, 71%）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.58 (s, 2H), 2.45 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 1.62 (pentet, J = 7.3 Hz, 4H), 1.48–1.43 (m, 4H), 1.35–1.25 (m, 60H), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H)。

【参考例4】

【0562】

【化305】



【0563】

1,4-ジブromo-2,5-ビス（1-ヘンイコシニル）ベンゼン（1.77 g, 2.17 mmol）とチエノ [3, 2-b] チオフェン-2-ボロン酸（0.997 g, 5.42 mmol）、1,2-ジメトキシエタン（54 mL）、ならびに2 M炭酸カリウム水溶液（22 mL, 44 mmol）の混合物を30分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下でテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0.250 g, 0.217 mmol）を加えて61時間還流した。得られた混合物を室温まで冷やした後に飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクロロホルムで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄した後に無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣を再結晶（ヘキサン）で精製し、黄色固体の2,5-ビス（1-ヘンイコシニル）-1,4-ビス（チエノ [3, 2-b] チオフェン-2-イル）ベンゼンを得た（1.06 g, 52%）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.87 (d, J = 0.8 Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.39 (d, J = 5.2 Hz, 2H), 7.27 (dd, J = 5.2 Hz, 0.8 Hz, 2H), 2.47 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 1.63 (pentet, J = 7.3 Hz, 4H), 1.43 (pentet, J = 7.4 Hz, 4H), 1.32–1.25 (m, 60H), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H)。

【参考例5】

【0564】

10

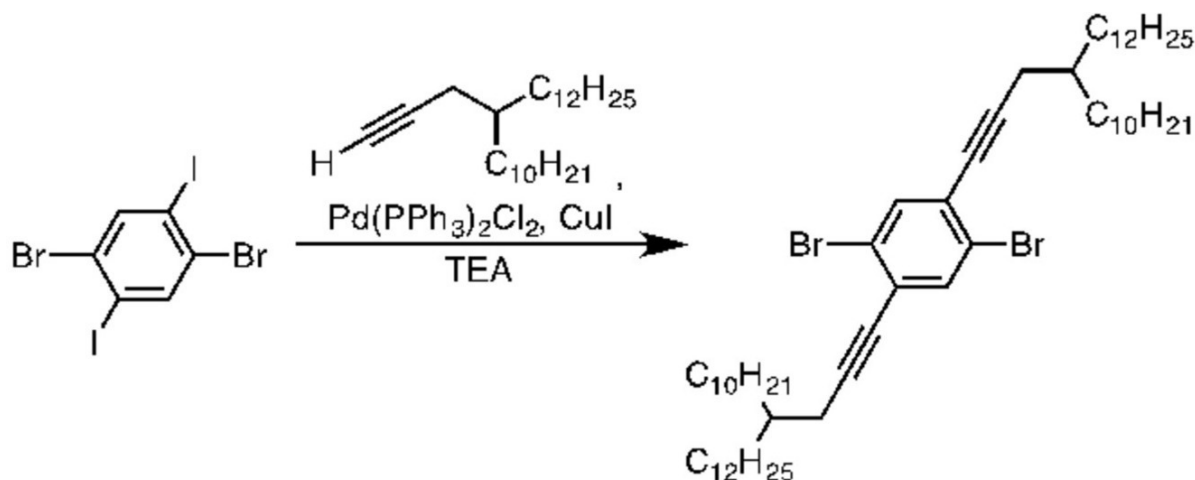
20

30

40

50

【化 3 0 6】



10

【0 5 6 5】

1, 4-ジブロモ-2, 5-ジヨードベンゼン (3.37 g, 6.92 mmol) とトリエチルアミン (140 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で 3-デシル-1-ペンタデシン (5.52 g, 15.2 mmol) とヨウ化銅 (I) (52.7 mg, 0.277 mmol)、ならびに塩化ビス(ジフェニルホスフィン)パラジウム (97.1 mg, 0.138 mmol) を加えて 6 時間還流した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちに飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてヘキサンで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製し、黄色固体の 1, 4-ジブロモ-2, 5-ビス(3-デシルペンタデシニル)ベンゼンを得た (5.55 g, 84%)。

20

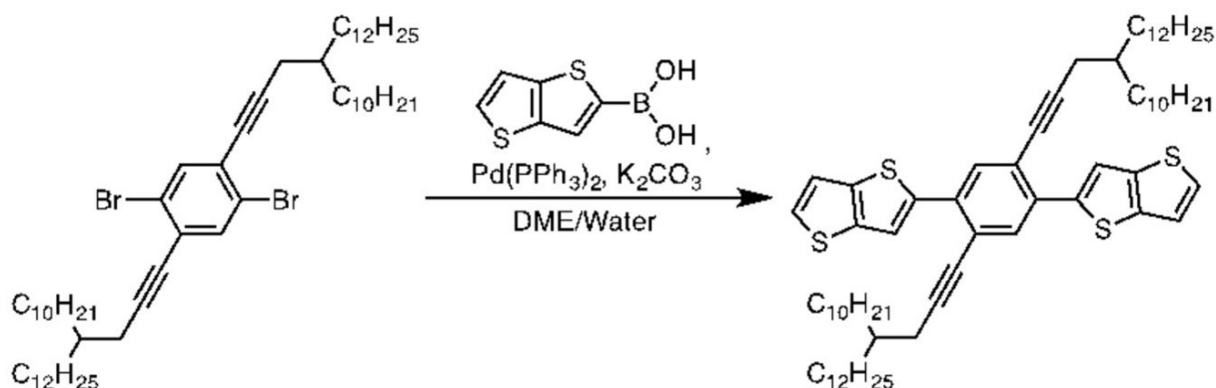
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.57 (s, 2H), 2.44 (d, $J = 5.6$ Hz, 4H), 1.64–1.58 (m, 2H), 1.43–1.25 (m, 80H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 12H)。

[参考例 6]

30

【0 5 6 6】

【化 3 0 7】



40

【0 5 6 7】

1, 4-ジブロモ-2, 5-ビス(3-デシルペンタデシニル)ベンゼン (2.39 g, 2.50 mmol) とチエノ[3, 2-b]チオフェン-2-ボロン酸 (1.15 g, 6.25 mmol)、1, 2-ジメトキシエタン (63 mL)、ならびに 2 M 炭酸カリウム水溶液 (25 mL, 50 mmol) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.289 g, 0.250 mmol) を加えて 6 時間還流した。得られた混合物を室温まで冷やした後に飽和塩化アンモニ

50

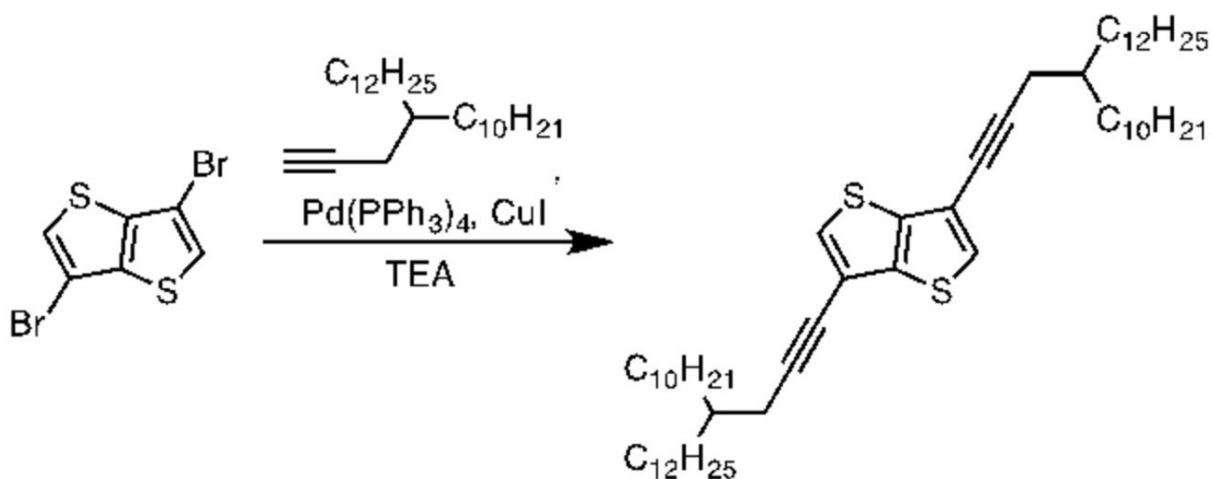
ウム水溶液を加えてヘキサンで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製し、黄色固体の2, 5-ビス（3-デシルペンタデシニル）-1, 4-ビス（チエノ〔3, 2-b〕チオフェン-2-イル）ベンゼンを得た（1.13 g, 42%）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.85 (d, $J=0.4$ Hz, 2H), 7.69 (s, 2H), 7.38 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 7.26 (dd, $J=5.2$ Hz, 0.4 Hz, 2H), 2.45 (d, $J=6.0$ Hz, 4H), 1.63–1.57 (m, 2H), 1.40–1.24 (m, 80H), 0.89–0.85 (m, 12H)。

〔参考例7〕

〔0568〕

〔化308〕



〔0569〕

3, 6-ジブロモチエノ〔3, 2-b〕チオフェン（0.698 g, 2.34 mmol）と3-デシル-1-ペンタデシン（1.87 g, 5.16 mmol）ならびにトリエチルアミン（23 mL）の混合物を30分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下でヨウ化銅（I）（17.9 mg, 93.7 μmol ）ならびにテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（54.2 mg, 46.9 μmol ）を加えて65.5時間還流した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちに飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクロロホルムで抽出した。集めた有機層を飽和塩化アンモニウム、水、ならびに飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製したのちに、さらに再結晶（アセトン）で精製することで白色固体の3, 6-ビス（3-デシルペンタデシニル）チエノ〔3, 2-b〕チオフェンを得た（1.54 g, 76%）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.36 (s, 2H), 2.43 (d, $J=5.6$ Hz, 4H), 1.64–1.58 (m, 2H), 1.46–1.25 (m, 80H), 0.88 (t, $J=6.6$ Hz, 12H)。

〔参考例8〕

〔0570〕

10

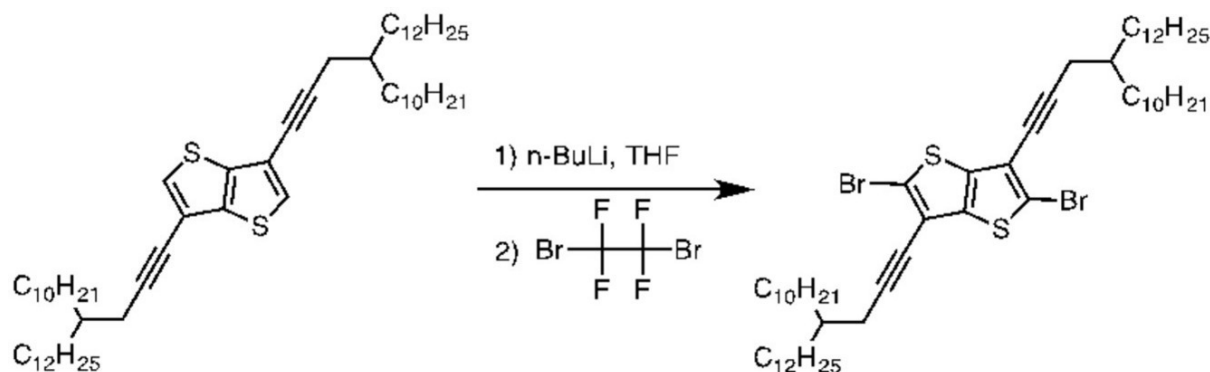
20

30

40

50

【化309】



10

【0571】

3,6-ビス(3-デシルペンタデシニル)チエノ[3,2-b]チオフェン(1.54g, 1.79mmol)とTHF(36mL)の混合物に、0℃でn-ブチルリチウムの1.6Mヘキサン溶液(2.5mL, 3.9mmol)を加え、3時間攪拌した。その後、1,2-ジブロモ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン(0.63mL, 5.26mmol)を加え、1.5時間攪拌した。反応終了後、水を加えてヘキサンで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、黄色固体の2,5-ジブロモ-3,6-ビス(3-デシルペンタデシニル)チエノ[3,2-b]チオフェンを得た(1.34g, 74%)。

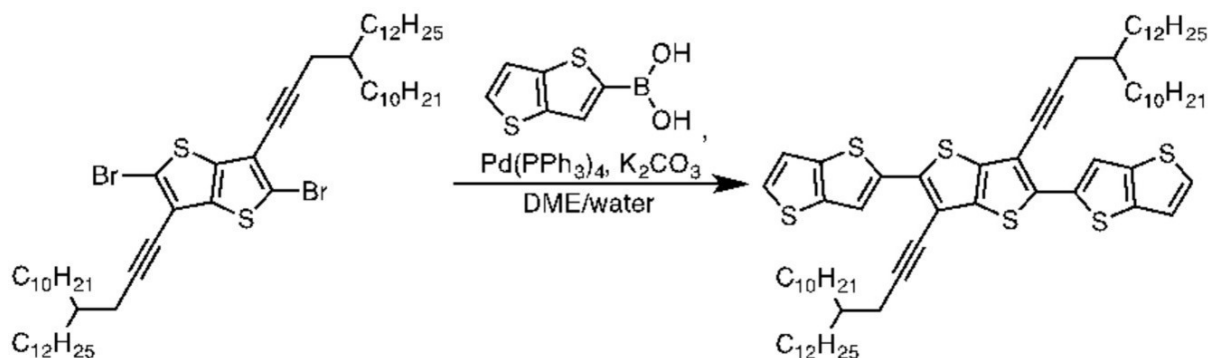
20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ 2.43 (d, $J=5.2\text{Hz}$, 4H), 1.66–1.58 (m, 2H), 1.43–1.25 (m, 80H), 0.88 (t, $J=6.6\text{Hz}$, 12H)。

【参考例9】

【0572】

【化310】



30

【0573】

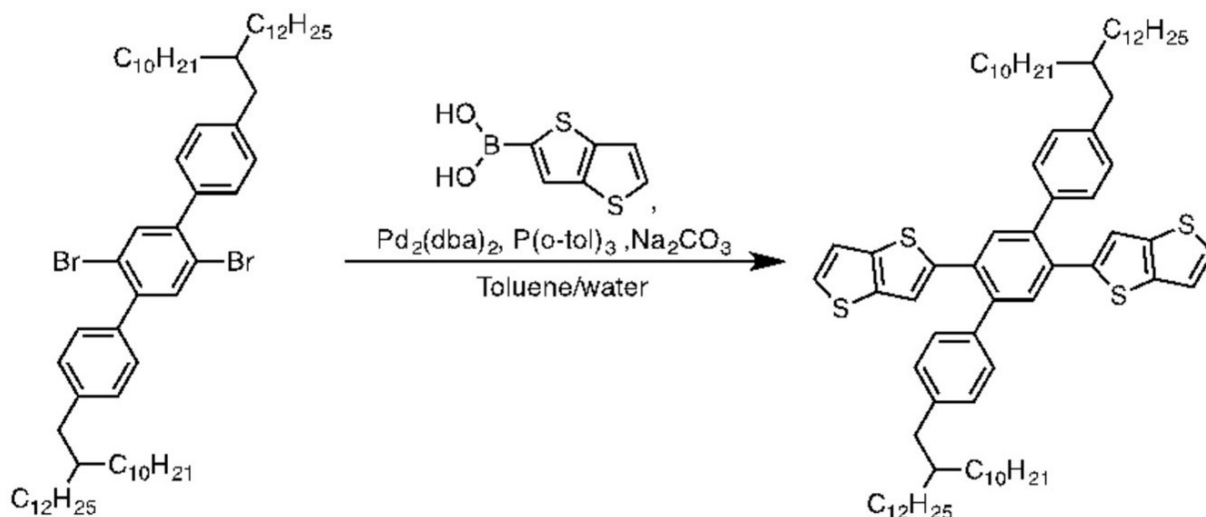
2,5-ジブロモ-3,6-ビス(3-デシルペンタデシニル)チエノ[3,2-b]チオフェン(0.306g, 0.300mmol)とチエノ[3,2-b]チオフェン-2-ボロン酸(0.138g, 0.750mmol)、1,2-ジメトキシエタン(7.5mL)、ならびに2M炭酸カリウム水溶液(3.0mL, 6.0mmol)の混合物を30分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下でテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(34.7mg, 30.0μmol)を加えて67.5時間還流した。得られた混合物を室温まで冷やした後に水を加えてクロロホルムで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、黄色固体の2,5-ビス(チエノ[3,2-b]チエニル)-3,6-ビス(3-デシルペンタデシニル)チエノ[3,2-b]チオフェンを得た(0.0

40

50

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.71 (d, J=0.4 Hz, 2H), 7.39 (d, J=5.2 Hz, 2H), 7.23 (dd, J=5.2 Hz, 0.4 Hz, 2H), 2.58 (d, J=5.6 Hz, 4H), 1.74-1.66 (m, 2H), 1.48-1.24 (m, 80H), 0.88-0.84 (m, 12H)。

【化 3 1 1】

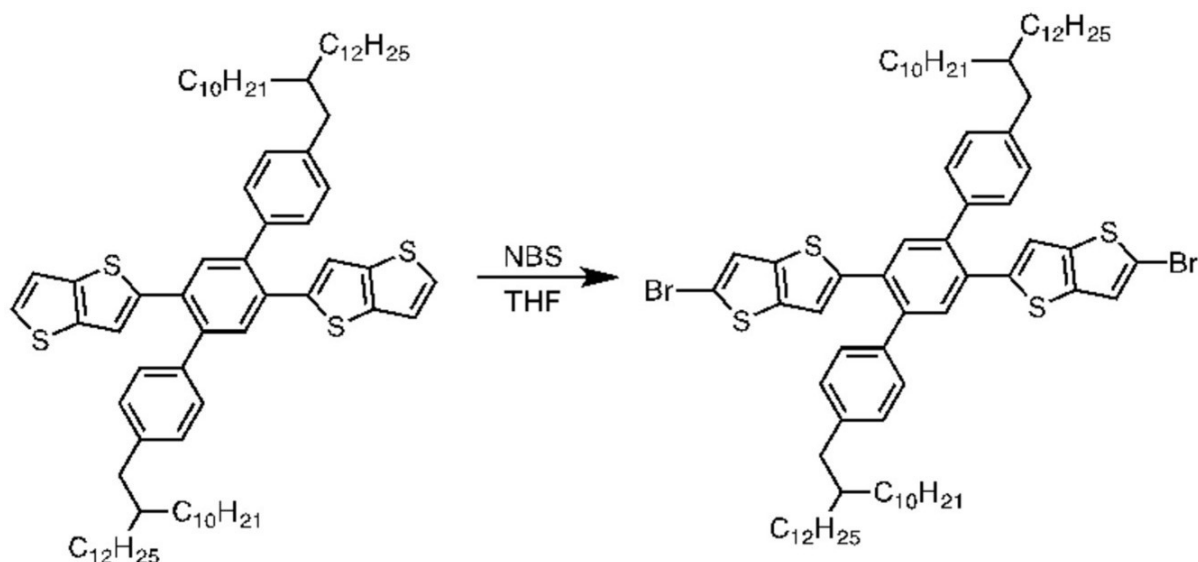


2, 5-ジブromo-4, 4'-ビス(2-デシルテトラデシル)-p-ターフェニル (0.452 g, 0.426 mmol) とチエノ [3, 2-b] チオフェン-2-ボロン酸 (0.196 g, 1.06 mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン (19.4 mg, 63.9 μmol)、1滴のAliquat 336、トルエン (11 mL)、ならびに1 M炭酸ナトリウム水溶液 (2.1 mL, 2.1 mmol) の混合物を30分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下でPd₂(dba)₃·CHCl₃ (22.0 mg, 21.3 μmol) を加えて67時間還流した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちに水を加えてジエチルエーテルで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン→クロロホルム/ヘキサン=1/20) で精製し、淡黄色固体の2', 5'-ビス(チエノ [3, 2-b] チエニル)-4, 4'-ビス(2-デシルテトラデシル)-p-ターフェニルを得た (0.188 g, 37%)。

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.63 (s, 2H), 7.28–7.26 (m, 6H), 7.14–7.10 (m, 6H), 6.91 (d, J = 0.4 Hz, 2H), 2.55 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 1.66–1.60 (m, 2H), 1.33–1.26 (m, 80H), 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 12H).

【 0 5 7 6 】

【化 3 1 2】



10

【 0 5 7 7】

2', 5'-ビス(チエノ[3, 2-b]チエニル)-4, 4''-ビス(2-デシルテトラデシル)-p-ターフェニル(0.287 g, 0.243 mmol)とテトラヒドロフラン(4.9 mL)の混合物に、0℃でN-ブロモスクシンイミド(0.130 g, 0.730 mmol)を加えて室温で3時間攪拌した。反応終了後、水を加えてクロロホルムで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、黄色固体の2', 5'-ビス(2-ブromoチエノ[3, 2-b]チエニル)-4, 4''-ビス(2-デシルテトラデシル)-p-ターフェニルを得た(0.274 g, 84%)。

20

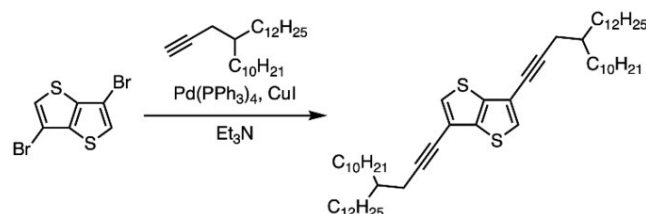
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.59 (s, 2H), 7.24-7.22 (m, 4H), 7.13-7.11 (m, 6H), 6.81 (s, 2H), 2.55 (d, J=7.2 Hz, 4H), 1.65-1.60 (m, 2H), 1.31-1.25 (m, 80H), 0.87 (t, J=6.8 Hz, 12H)。

30

【参考例 1 2】

【 0 5 7 8】

【化 3 1 3】



40

【 0 5 7 9】

3, 6-ジブromoチエノ[3, 2-b]チオフェン(0.698 g, 2.34 mmol)と3-デシル-1-ペンタデシン(1.87 g, 5.16 mmol)ならびにトリエチルアミン(23 mL)の混合物を30分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下でヨウ化銅(I)(17.9 mg, 93.7 μmol)ならびにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(54.2 mg, 46.9 μmol)を加えて65.5時間還流した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちに飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクロロホルムで抽出した。集めた有機層を飽和塩化アンモニウム、水、ならびに飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒

50

を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製したのちに、さらに再結晶（アセトン）で精製することで白色固体の3, 6-ビス（3-デシルペンタデシニル）チエノ[3, 2-b]チオフェンを得た（1.54 g, 76%）。
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.36 (s, 2H), 2.43 (t, $J = 5.6$ Hz, 4H), 1.64–1.58 (m, 2H), 1.46–1.25 (m, 80H), 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 12H)

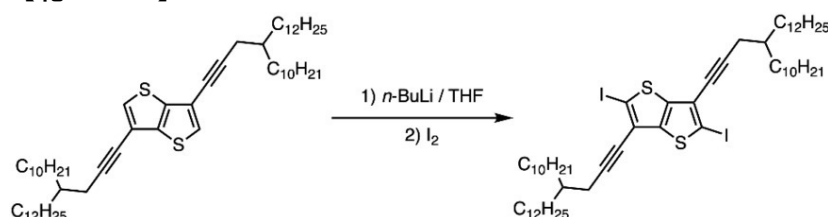
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ 140.0, 129.1, 116.3, 91.8, 74.3, 37.1, 33.6, 31.9, 29.9, 29.7, 29.6, 29.4, 26.8, 23.7, 22.7, 14.1。

IR (ATR, cm^{-1}): 2952, 2915, 2850, 1471, 1376, 1349, 1340, 943, 931, 838, 734, 717。

【参考例13】

【0580】

【化314】



【0581】

3, 6-ビス（3-デシルペンタデシニル）チエノ[3, 2-b]チオフェン（1.53 g, 1.77 mmol）とテトラヒドロフラン（35 mL）の混合物に、0℃で*n*-ブチリチウム（2.6 mL, 4.08 mmol）を加え、3時間攪拌した。その後、ヨウ素（1.08 g, 4.26 mmol）を加え、1時間攪拌した。反応溶液に飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えてヘキサンで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製し、白色固体の2, 5-ジヨード-3, 6-ビス（3-デシルペンタデシニル）チエノ[3, 2-b]チオフェンを得た（1.51 g, 76%）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.46 (d, $J = 5.6$ Hz, 4H), 1.67–1.61 (m, 2H), 1.50–1.25 (m, 80H), 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 12H)。

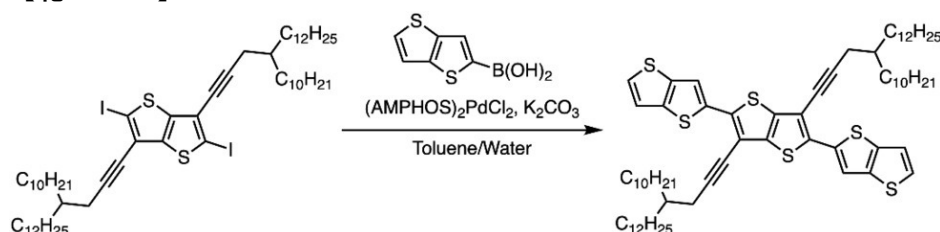
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ 142.0, 123.3, 96.0, 82.3, 75.1, 37.1, 33.6, 31.9, 29.9, 29.7, 29.4, 26.9, 23.8, 22.7, 14.1。

IR (ATR, cm^{-1}): 2952, 2917, 2848, 2360, 2223, 1467, 1457, 1375, 1348, 1326, 881, 719, 619。

【参考例14】

【0582】

【化315】



【0583】

10

20

30

40

50

2, 5-ジブromo-3, 6-ビス(3-デシルペンタデシニル)チエノ[3, 2-b]チオフェン(1.40 g, 1.26 mmol)とチエノ[3, 2-b]チオフェン-2-ボロン酸(0.579 g, 3.14 mmol)、トルエン(32 mL)、PTC(2滴)ならびに2 M炭酸カリウム水溶液(13 mL, 26 mmol)の混合物を30分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で(AMPHOS)₂PdCl₂(89.0 mg, 126 μmol)を加えて18時間還流した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちに水を加えてヘキサンで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム/ヘキサン=1/2)で精製し、黄色固体の2, 5-ビス(チエノ[3, 2-b]チエニル)-3, 6-ビス(3-デシルペンタデシニル)チエノ[3, 2-b]チオフェンを得た(1.21 g, 84%)。

¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ 7.71 (d, J=0.4 Hz, 2H), 7.39 (d, J=5.2 Hz, 2H), 7.23 (dd, J=5.2 Hz, 0.4 Hz, 2H), 2.58 (d, J=5.6 Hz, 4H), 1.74-1.66 (m, 2H), 1.48-1.24 (m, 80H), 0.88-0.84 (m, 12H)。

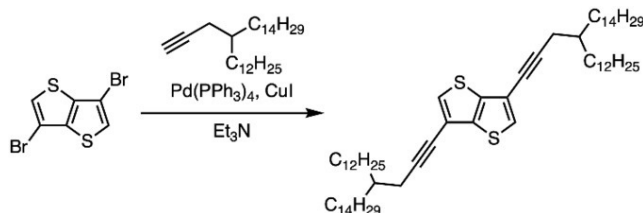
¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz) δ 139.6, 139.4, 139.2, 138.5, 138.4, 127.8, 119.4, 117.1, 111.4, 98.4, 74.9, 37.2, 33.8, 31.9, 30.0, 29.7, 29.6, 29.4, 26.9, 24.2, 22.7, 14.1。

IR(ATR, cm⁻¹): 2952, 2919, 2848, 1465, 1378, 1191, 952, 908, 863, 854, 808, 769, 759, 721, 698, 632, 619。

[参考例15]

[0584]

[化316]



[0585]

3, 6-ジブromochiエノ[3, 2-b]チオフェン(1.62 g, 5.43 mmol)と4-ドデシル-1-オクタデシン(5.00 g, 11.9 mmol)、ならびにトリエチルアミン(109 mL)の混合物を1時間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下でヨウ化銅(I)(41.9 mg, 217 μmol)、ならびにPd(PPh₃)₄(127 mg, 110 μmol)を加えて100℃で120時間攪拌した。得られた混合物を室温で冷やしたのちに飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてヘキサンで抽出した。集めた有機層を飽和塩化アンモニウム、水、ならびに飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製したのちに、さらに再結晶(アセトン)で精製することで黄土色固体の3, 6-ビス(4-ドデシルオクタデシニル)チエノ[3, 2-b]チオフェンを得た(4.35 g, 82%)。

¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ 7.37 (s, 1H), 2.42 (d, J=5.7 Hz, 4H), 1.62-1.57 (m, 2H), 1.42-1.25 (m, 96H), 0.88 (t, J=6.8 Hz, 12H)。

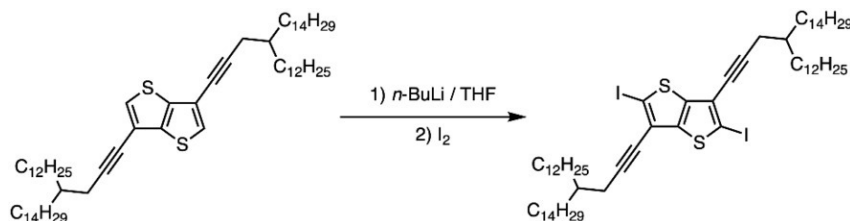
¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz) δ 140.0, 129.2, 116.3, 91.8, 74.3, 37.2, 33.6, 31.9, 29.9, 29.7, 29.6, 29.4, 26.8, 23.7, 22.7, 14.1。

IR (ATR, cm^{-1}) : 2952, 2915, 2848, 2364, 1471, 1350, 839, 735, 717。

【参考例 16】

【0586】

【化317】



10

【0587】

3,6-ビス(4-ドデシルオクタデシニル)チエノ[3,2-b]チオフェン(165 mg, 0.170 mmol)とテトラヒドロフラン(3.4 mL)の混合物に、0℃でn-ブチルリチウム(0.25 mL, 0.387 mmol)を加え、3時間攪拌した。その後、ヨウ素(104 mg, 0.410 mmol)を加え、1時間攪拌した。チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えてヘキサンで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製したのちにさらに再結晶(アセトン)で精製することで薄赤褐色固体の2,5-ジヨード-3,6-ビス(4-ドデシルオクタデシニル)チエノ[3,2-b]チオフェンを得た(120 mg, 56%)。

20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.46 (d, $J=5.6$ Hz, 4H), 1.65–1.59 (m, 2H), 1.48–1.25 (m, 96H), 0.88 (t, $J=6.8$ Hz, 12H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ 142.0, 123.4, 96.0, 82.3, 75.1, 37.1, 33.6, 31.9, 30.0, 29.7, 29.6, 29.4, 26.9, 23.8, 22.7, 14.1。

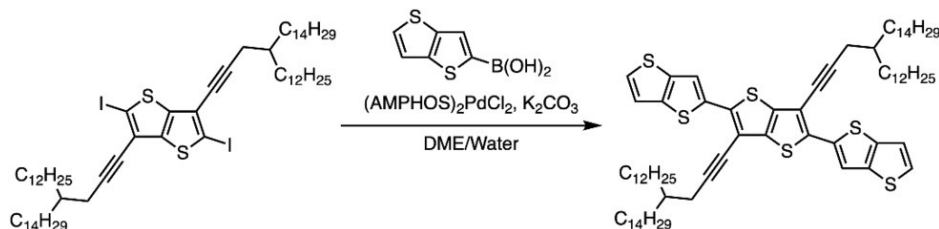
IR (ATR, cm^{-1}) : 2918, 2850, 2358, 1469, 877, 719, 621。

30

【参考例 17】

【0588】

【化318】



40

【0589】

2,5-ジヨード-3,6-ビス(4-ドデシルオクタデシニル)チエノ[3,2-b]チオフェン(1.00 g, 0.810 mmol)とチエノ[3,2-b]チオフェン-2-ボロン酸(372 mg, 2.02 mmol)、ジメトキシエタン(20 mL)、ならびに2 M炭酸カリウム水溶液(8 mL, 0.40 mmol)の混合物を30分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で(AMPHOS) $_2$ PdCl $_2$ (57 mg, 81 μ mol)を加えて95℃で90時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちに塩化アンモニウム水溶液を加えてヘキサンで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製した

50

のちに、さらに再結晶（アセトン／ヘキサン）で精製することで黄色固体の 2, 5-ビス（チエノ〔3, 2-b〕チオニル）-3, 6-ビス（4-ドデシルオクタデシニル）チエノ〔3, 2-b〕チオフェンを得た（711mg, 70%）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ 7.71 (s, 2H), 7.39 (d, $J=5.2\text{ Hz}$, 2H), 7.23 (d, $J=5.2\text{ Hz}$, 2H), 2.58 (d, $J=5.7\text{ Hz}$, 4H), 1.72-1.66 (m, 2H), 1.52-1.23 (m, 96H), 0.87 (dt, $J=6.8\text{ Hz}$, 1.0Hz, 12H)。

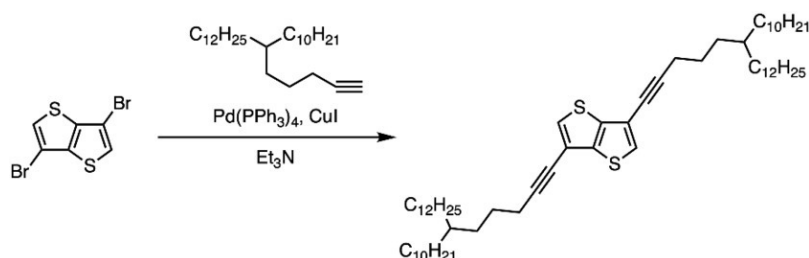
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz) δ 139.6, 139.4, 139.2, 138.5, 138.4, 127.8, 119.4, 117.1, 111.4, 98.4, 74.9, 37.2, 33.8, 31.9, 30.0, 29.8, 29.7, 29.6, 29.4, 27.0, 24.2, 22.7, 14.1。

IR (ATR, cm^{-1}): 2918, 2848, 2356, 1469, 808, 719, 698, 632。

【参考例 18】

【0590】

【化 319】



【0591】

3, 6-ジブロモチエノ〔3, 2-b〕チオフェン（1.99g, 6.68mmol）と 5-デシル-1-ヘキサデシン（5.48g, 14.0mmol）ならびにトリエチルアミン（134mL）の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下でヨウ化銅（I）（50.9mg, 0.267mmol）ならびに $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ （154mg, 0.133mmol）を加えて 62 時間還流した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちに飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてヘキサンで抽出した。集めた有機層を水ならびに飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製したのちに、再結晶（アセトン）で精製することで白色固体の 3, 6-ビス（5-デシル-1-ヘキサデシニル）チエノ〔3, 2-b〕チオフェンを得た（4.14g, 67%）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ 7.38 (s, 2H), 2.42 (t, $J=7.0\text{ Hz}$, 4H), 1.63-1.57 (m, 4H), 1.44-1.39 (m, 4H), 1.31-1.25 (m, 82H), 0.88 (t, $J=6.8\text{ Hz}$, 12H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz) δ 139.9, 129.4, 116.2, 93.1, 73.5, 37.1, 33.6, 32.9, 31.9, 30.1, 29.7, 29.6, 29.4, 26.7, 25.8, 22.7, 19.9, 14.1。

IR (ATR, cm^{-1}): 2950, 2915, 2848, 2362, 2333, 1469, 1457, 1428, 1373, 1344, 1261, 1097, 1027, 838, 802, 732, 717。

【参考例 19】

【0592】

10

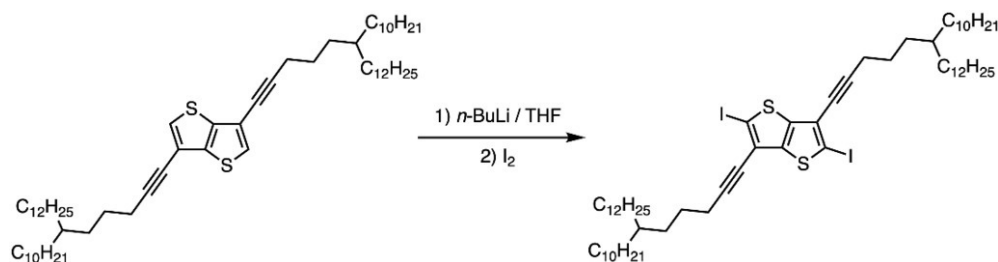
20

30

40

50

【化 3 2 0】



【0 5 9 3】

3, 6-ビス(5-デシル-1-ヘキサデシニル)チエノ[3, 2-b]チオフェン(1.85 g, 2.02 mmol)とテトラヒドロフラン(40 mL)の混合物に、0℃で n -ブチリチウム(3.0 mL, 4.65 mmol)を加え、4時間攪拌した。その後、ヨウ素(1.23 g, 4.85 mmol)を加え、1.5時間攪拌した。飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えてヘキサンで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、白色固体の2, 5-ジヨード-3, 6-ビス(5-デシル-1-ヘキサデシニル)チエノ[3, 2-b]チオフェンを得た(1.67 g, 71%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.46 (t, $J=6.8$ Hz, 4H), 1.65–1.58 (m, 4H), 1.49–1.43 (m, 4H), 1.31–1.25 (m, 82H), 0.88 (t, $J=6.8$ Hz, 12H)。

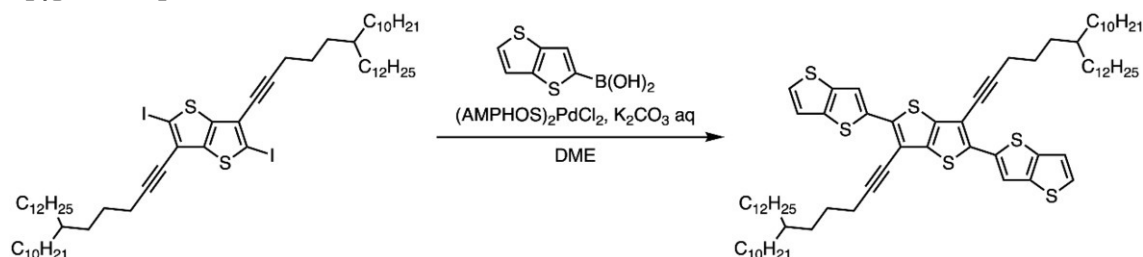
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ 141.9, 123.2, 97.4, 82.5, 37.1, 33.7, 32.9, 31.9, 30.2, 29.7, 29.6, 29.3, 26.7, 25.7, 22.7, 20.0, 14.1。

IR (ATR, cm^{-1}): 2948, 2917, 2848, 2352, 2227, 1469, 1330, 869, 719, 620。

【参考例 2 0】

【0 5 9 4】

【化 3 2 1】



【0 5 9 5】

2, 5-ジヨード-3, 6-ビス(5-デシル-1-ヘキサデシニル)チエノ[3, 2-b]チオフェン(1.67 g, 1.43 mmol)とチエノ[3, 2-b]チオフェン-2-ボロン酸(0.657 g, 3.57 mmol)、1, 2-ジメトキシエタン(36 mL)ならびに2 M炭酸カリウム水溶液(14 mL, 28 mmol)の混合物を30分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で $(\text{AMPHOS})_2\text{PdCl}_2$ (101 mg, 143 μmol)を加えて60時間還流した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちに飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてヘキサンで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/クロロホルム=10/1)で精製し、黄色固体の2, 5-ビス(チエノ[3, 2-b]チエニル)-3, 6-ビス(5-デシル-1-ヘキサデシニル)チエノ[3, 2-b]チオフ

エンを得た (1.02 g, 59%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.71 (s, 2H), 7.39 (d, $J=5.2\text{ Hz}$, 2H), 7.24 (dd, $J=5.2\text{ Hz}$, 0.4 Hz, 2H), 2.58 (t, $J=7.0\text{ Hz}$, 4H), 1.73–1.66 (m, 4H), 1.53–1.49 (m, 4H), 1.37–1.23 (m, 8H), 0.87 (dt, $J=6.8\text{ Hz}$, 2.0 Hz, 12H)。

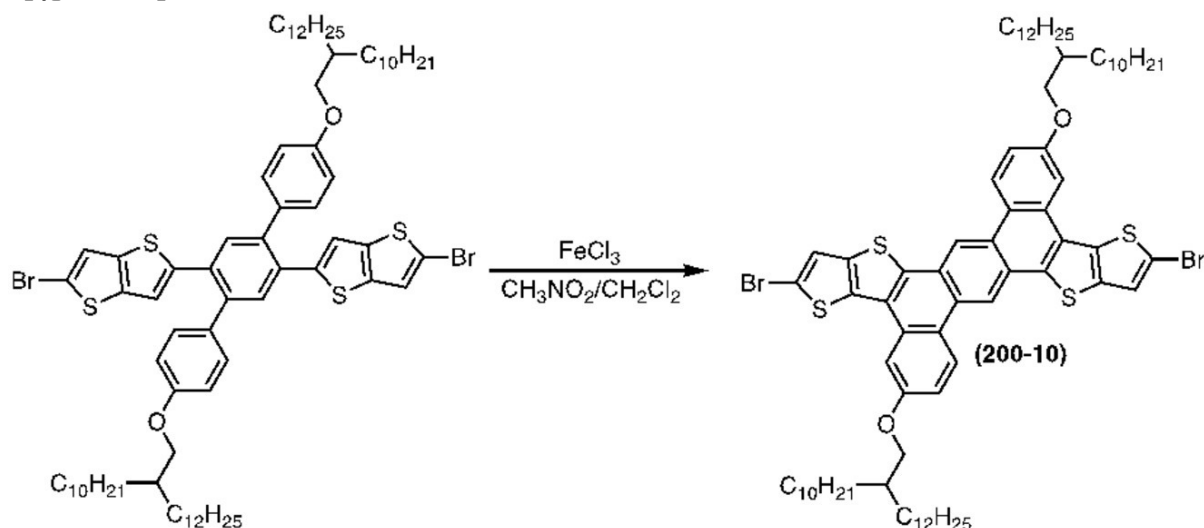
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ 139.9, 139.4, 139.2, 138.5, 138.2, 127.9, 119.4, 117.1, 111.2, 99.5, 37.2, 33.7, 33.2, 31.9, 30.2, 29.7, 29.6, 29.4, 26.7, 25.7, 22.7, 20.5, 14.1。

IR (ATR, cm^{-1}): 2917, 2848, 2362, 2333, 1469, 1419, 1378, 1349, 1191, 1079, 950, 908, 856, 817, 804, 759, 719, 700, 651, 632, 617, 605。

【実施例1】

【0596】

【化322】



【0597】

2', 5'-ビス(2-ブロモチエノ[3, 2-b]チオフェン-5-イル)-4, 4'-ビス(2-デシルテトラデシルオキシ)-p-ターフェニル (978 mg, 714 μmol) をジクロロメタン (73 mL) に溶かして15分間アルゴンバブリンを行った。さらに、ニトロメタン (7 mL) に溶かした塩化鉄(III) (1.03 g, 6.34 mmol) を滴下した後にアルゴンバブリンを行いながら1時間攪拌した。アルゴンバブリンを止めてさらに1時間攪拌した後に、反応溶液をメタノール/10 wt%濃塩酸の溶液に滴下した。濾過を行い、得られた沈殿物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、メタノールで洗浄した後に、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル; ヘキサン: クロロホルム = 5:1) で精製を行い、黄色固体の (200-10) を得た (731 mg, 75%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 8.19 (s, 2H), 8.14 (d, $J=9.3\text{ Hz}$, 2H), 7.20 (s, 2H), 7.11–7.08 (m, 2H), 7.04 (s, 2H), 4.06 (d, $J=5.5\text{ Hz}$, 4H), 2.01–1.96 (m, 2H), 1.69–1.26 (m, 80H), 0.90–0.85 (m, 12H)。

【実施例2】

【0598】

10

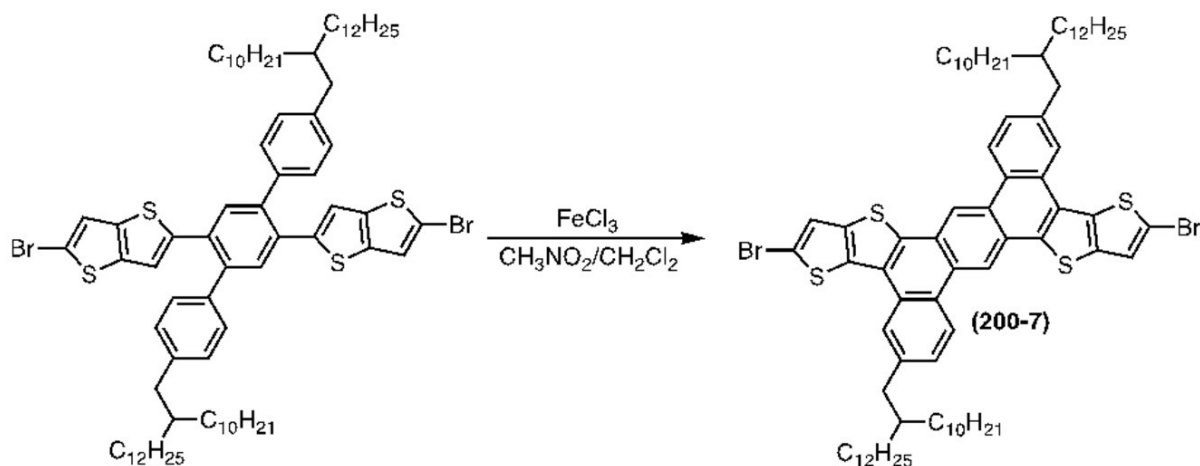
20

30

40

50

【化 3 2 3】



10

【0 5 9 9】

2', 5'-ビス(2-ブromoチエノ[3, 2-b]チエニル)-4, 4''-ビス(2-デシルテトラデシル)-p-ターフェニル(0.133 g, 0.100 mmol)とテトラヒドロフラン(10 mL)の混合物を15分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、塩化鉄(III)(0.146 g, 0.900 mmol)とニトロメタン(1 mL)の混合物を滴下した後にアルゴンバブリングを行いながら1.5時間攪拌した。反応終了後、メタノール/10 wt %濃塩酸の溶液に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、メタノールで洗浄し後に、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム/ヘキサン=1/1)と再結晶(ヘキサン)で精製することで橙色固体の(200-7)を得た(0.095 g, 71%)。

20

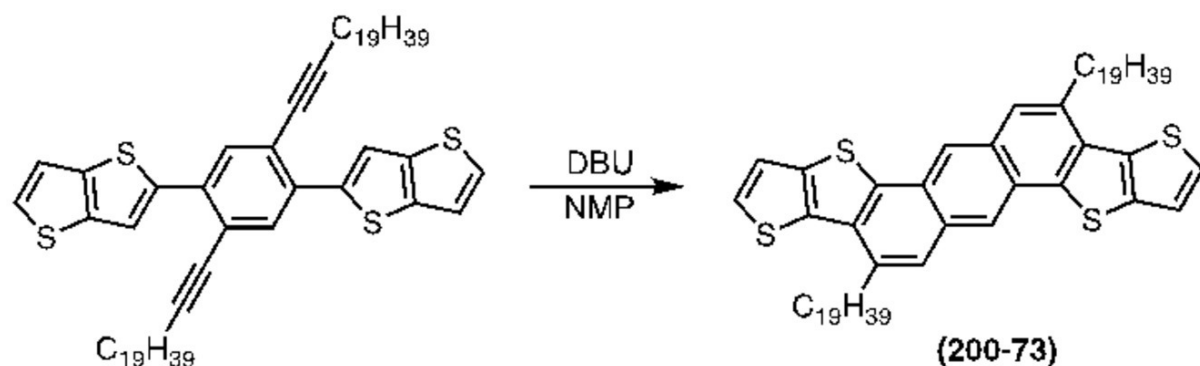
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 8.35 (s, 2H), 8.23 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.58 (s, 2H), 7.34 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.23 (s, 2H), 2.79 (d, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 4H), 1.87–1.81 (m, 2H), 1.45–1.22 (m, 80H), 0.86–0.83 (m, 12H)。

【実施例 3】

【0 6 0 0】

30

【化 3 2 4】



40

【0 6 0 1】

2, 5-ビス(1-ヘンイコシニル)-1, 4-ビス(チエノ[3, 2-b]チオフェン-2-イル)ベンゼン(0.187 g, 0.200 mmol)とNMP(5 mL)の混合物を30分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下でDBU(90 μL , 0.60 mmol)を加えて180°Cで11時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノールに滴下した。生じた茶色個体をろ別した後に、得られた個体を再結晶(クロロホルム)で精製し、黄色固体の(200-73)を得た(76 mg, 40%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 8.61 (s, 2H), 7.76 (s, 2

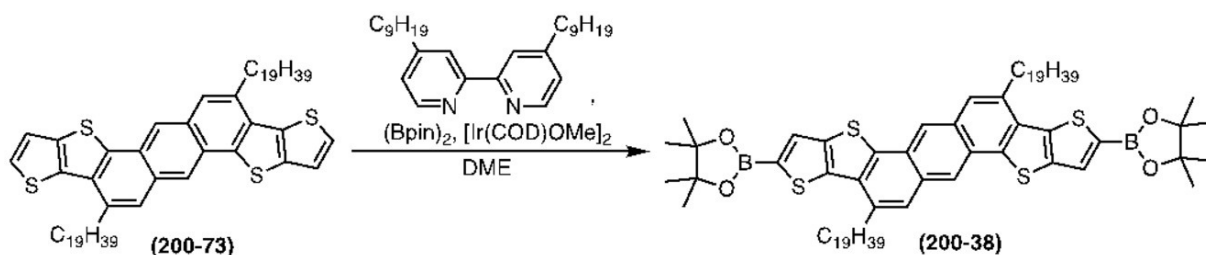
50

H), 7.58 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 3.22 (t, $J=7.8$ Hz, 4H), 1.91 (pentet, $J=7.6$ Hz, 4H), 1.60 (pentet, $J=7.3$ Hz, 4H), 1.43–1.41 (m, 4H), 1.31–1.25 (m, 56H), 0.88 (t, $J=6.8$ Hz, 6H)。

【実施例4】

【0602】

【化325】



10

【0603】

(200-73) (0.293 g, 0.313 mmol) と 1,2-ジメトキシエタン (10 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下でビス(ピナコラト)ジボロン (0.191 g, 0.752 mmol) と 4,4'-ジノニル-2,2'-ビピリジル (13 mg, 32 μ mol)、ならびに (1,5-シクロオクタジエン)(メトキシ)イリジウム(I)(ダイマー) (10 mg, 15 μ mol) を加えて 36 時間還流した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷やした後に減圧下で濃縮した。得られた残渣を再結晶(ヘキサン)で精製し、黄色固体の (12-38) を得た (0.216 g, 58%)。

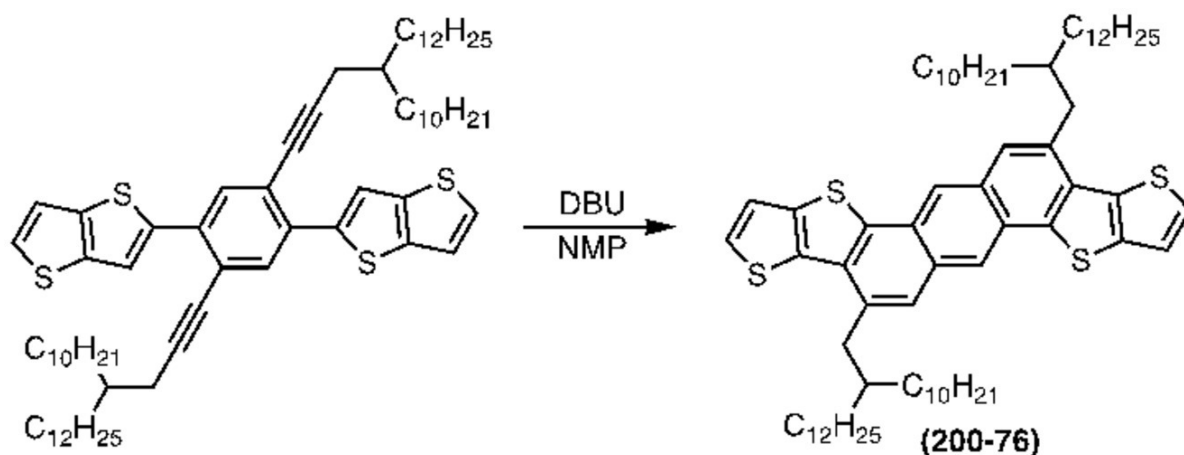
20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 8.57 (s, 2H), 7.95 (s, 2H), 7.71 (s, 2H), 3.22 (t, $J=7.8$ Hz, 4H), 1.91 (pentet, $J=7.6$ Hz, 4H), 1.60–1.54 (m, 4H), 1.41–1.25 (m, 84H), 0.88 (t, $J=6.8$ Hz, 6H)。

【実施例5】

【0604】

【化326】



30

40

【0605】

2,5-ビス(3-デシルペンタデシニル)-1,4-ビス(チエノ[3,2-b]チエニル)ベンゼン (1.00 g, 0.929 mmol) と NMP (25 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で DBU (0.42 mL, 2.8 mmol) を加えて 180°C で 9 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やした後にメタノールに滴下した。生じた茶色個体をろ別したのちに、シリカゲルカラ

50

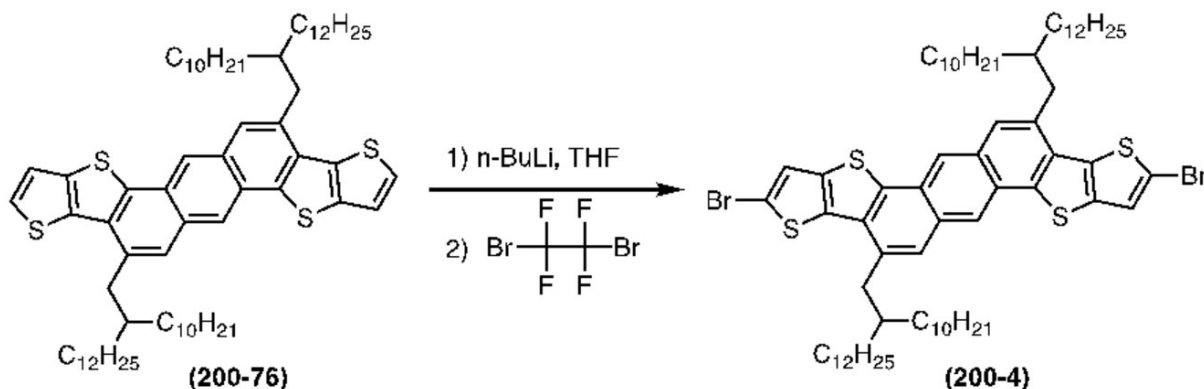
ムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製し、黄色固体の（200-76）を得た（0.560 g, 56%）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 8.60 (s, 2H), 7.71 (s, 2H), 7.57 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 3.15 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 2.12–2.06 (m, 2H), 1.48–1.22 (m, 80H), 0.88–0.83 (m, 12H)。

【実施例6】

【0606】

【化327】



【0607】

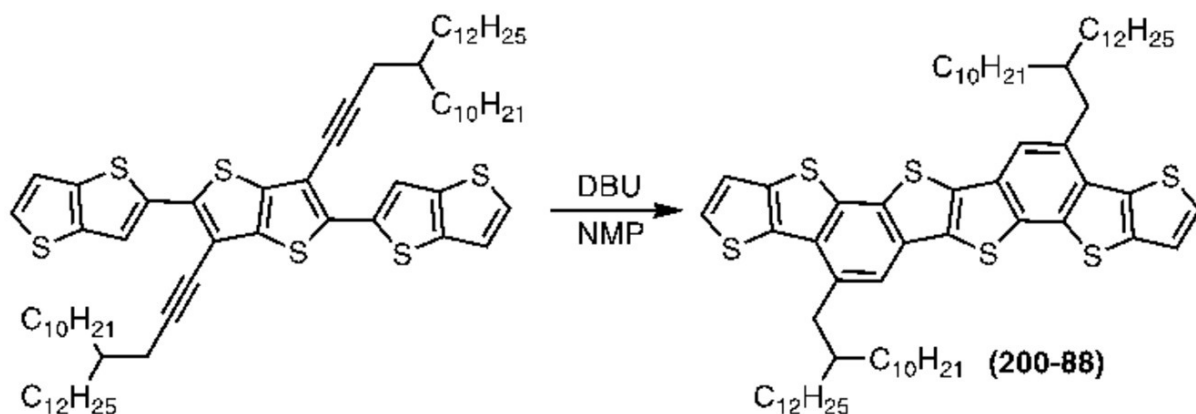
（200-76）（0.106 g, 98.2 μmol ）とTHF（5 mL）の混合物に、0℃で n -ブチルリチウムの1.6 Mヘキサン溶液（0.15 mL, 0.24 mmol）を加え、1時間撹拌した。その後、1, 2-ジブromo-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（35 μL , 0.30 mmol）を加えて室温で13時間撹拌した。反応終了後、水を加えてクロロホルムで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄した後に無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製し、黄色固体の（200-4）を得た（30 mg, 21%）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 8.44 (s, 2H), 7.61 (s, 2H), 7.42 (s, 2H), 3.00 (d, $J=7.2$ Hz, 4H), 2.02–1.99 (m, 2H), 1.46–1.21 (m, 80H), 0.88–0.83 (m, 12H)。

【実施例7】

【0608】

【化328】



【0609】

2, 5-ビス（チエノ〔3, 2-b〕チエニル）-3, 6-ビス（3-デシルペンタデ

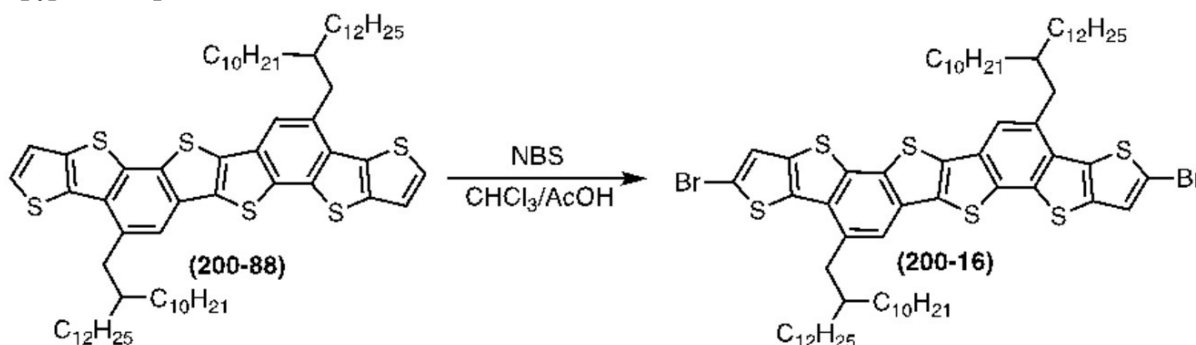
シニル)チエノ[3,2-b]チオフェン(95mg, 83 μ mol)とNMP(1.7mL)の混合物を30分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下でDBU(37 μ L, 0.25mmol)を加えて180℃で12時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過し、黄色固体の(200-88)を得た(86mg, 91%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ 7.56(s, 2H), 7.53(d, $J=5.2\text{Hz}$, 2H), 7.53(d, $J=5.2\text{Hz}$, 2H), 3.07(d, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 2.02-1.99(m, 2H), 1.43-1.22(m, 80H), 0.87-0.83(m, 12H)。

【実施例8】

【0610】

【化329】



【0611】

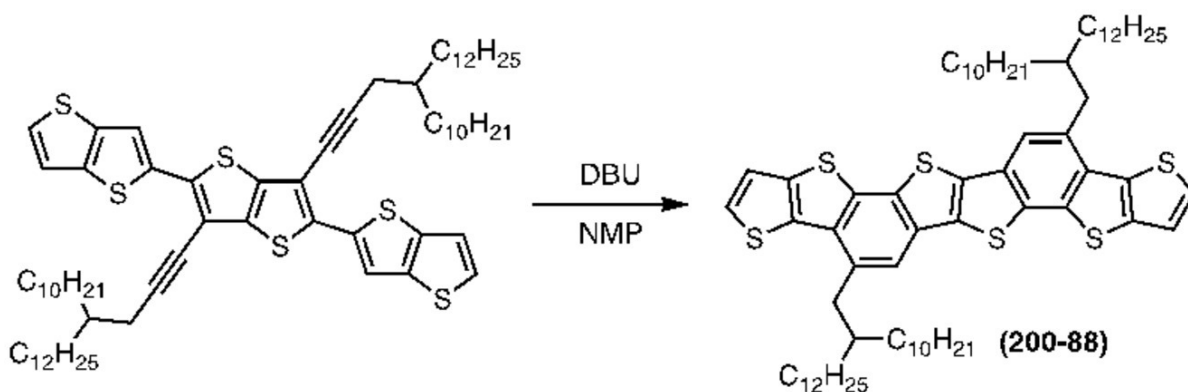
(200-88)(85mg, 75 μ mol)とクロロホルム(3.4mL)ならびに酢酸(0.34mL)の混合物にN-ブromoコハク酸イミド(32mg, 0.18mmol)を加えて室温で3時間攪拌した。反応終了後、水を加えてクロロホルムで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣を再結晶(ヘキサン)で精製し、淡黄色固体の(200-16)を得た(80mg, 83%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ 7.50(s, 2H), 7.33(s, 2H), 3.07(d, $J=7.6\text{Hz}$, 4H), 1.96-1.93(m, 2H), 1.42-1.22(m, 80H), 0.87-0.83(m, 12H)。

【実施例9】

【0612】

【化330】



【0613】

2,5-ビス(チエノ[3,2-b]チエニル)-3,6-ビス(3-デシルペンタデシニル)チエノ[3,2-b]チオフェン(95mg, 83 μ mol)とNMP(1.7mL)の混合物を30分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で

DBU (37 μ L, 0.25 mmol)を加えて180°Cで12時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過し、黄色固体の(200-88)を得た(86 mg, 91%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.56 (s, 2H), 7.53 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 3.07 (d, $J=7.2$ Hz, 4H), 2.02–1.99 (m, 2H), 1.43–1.22 (m, 80H), 0.87–0.83 (m, 12H)。

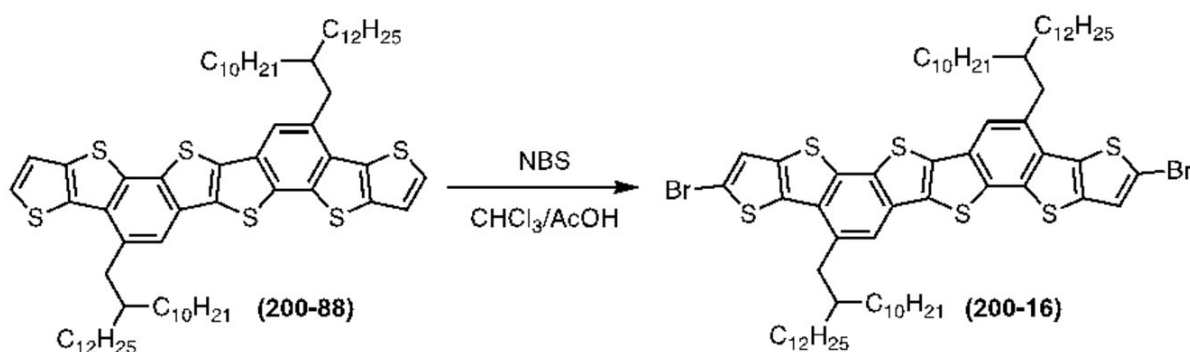
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ 137.0, 136.0, 134.9, 133.8, 133.0, 132.4, 130.3, 130.1, 128.2, 119.7, 118.9, 39.6, 37.7, 33.0, 31.9, 30.1, 29.7, 29.6, 29.4, 26.2, 22.7, 14.1。

IR (ATR, cm^{-1}): 2956, 2917, 2873, 2850, 1540, 1508, 1465, 1455, 1386, 1361, 1303, 1265, 1184, 1079, 902, 856, 825, 796, 750, 721, 694, 653, 642, 620, 605。

[実施例10]

[0614]

[化331]



[0615]

(200-88) (85 mg, 75 μ mol)とクロロホルム(3.4 mL)ならびに酢酸(0.34 mL)の混合物にN-ブromoコハク酸イミド(32 mg, 0.18 mmol)を加えて室温で3時間攪拌した。反応終了後、水を加えてクロロホルムで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣を再結晶(ヘキサン)で精製し、淡黄色固体の(200-16)を得た(80 mg, 83%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.50 (s, 2H), 7.33 (s, 2H), 3.07 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 1.96–1.93 (m, 2H), 1.42–1.22 (m, 80H), 0.87–0.83 (m, 12H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ 135.5, 134.8, 134.5, 133.5, 132.4, 132.2, 129.9, 129.8, 122.2, 118.8, 114.4, 39.8, 37.6, 33.0, 31.9, 30.1, 29.7, 29.6, 29.4, 26.2, 22.7, 14.1。

IR (ATR, cm^{-1}): 2956, 2919, 2850, 1465, 1457, 1436, 1361, 1299, 1263, 1178, 1151, 1078, 977, 963, 846, 825, 809, 804, 721。

[実施例11]

[0616]

10

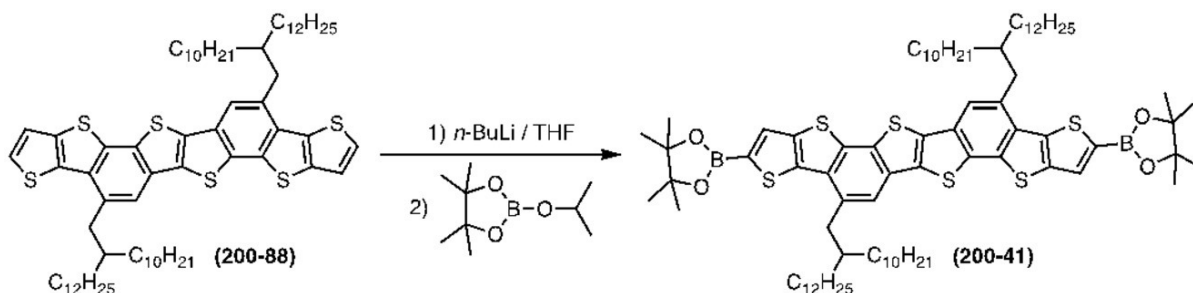
20

30

40

50

【化 3 3 2】



10

【0 6 1 7】

(200-88) (0.447 g, 0.393 mmol) とテトラヒドロフラン (16 mL) の混合物に、0℃で*n*-ブチルリチウム (0.60 mL, 0.942 mmol) を加え、3時間攪拌した。その後、イソプロポキシボロン酸ピナコール (0.24 mL, 0.219 g, 1.18 mmol) を加え、1時間攪拌した。反応溶液に水を加えてクロロホルムで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣を再結晶 (ヘキサン/アセトン) で精製し、淡黄色固体の (200-41) を得た (0.402 g, 74%)。

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.87 (s, 2H), 7.65 (s, 2H), 3.16 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 2.07–2.01 (m, 2H), 1.48–1.40 (m, 32H), 1.29–1.22 (m, 72H), 0.87–0.82 (m, 12H)。

20

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 141.6, 138.5, 137.5, 134.1, 133.9, 132.9, 130.8, 130.4, 129.2, 118.7, 84.4, 39.2, 37.9, 33.1, 31.9, 30.0, 29.7, 29.4, 26.4, 24.8, 22.7, 14.1。

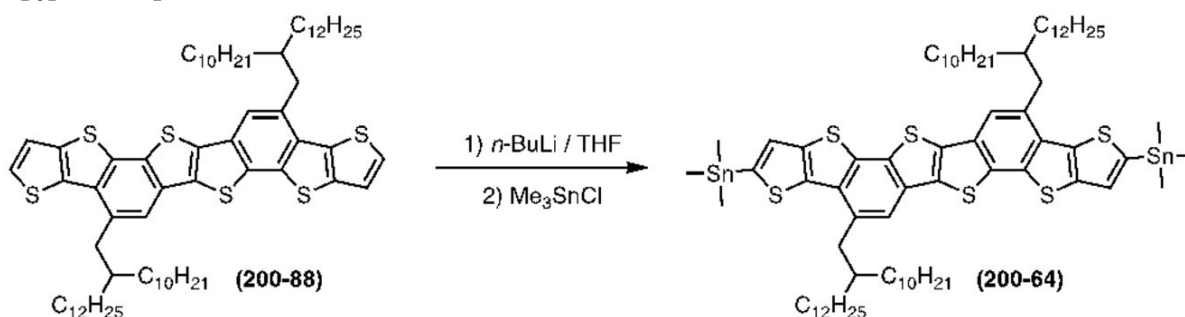
IR (ATR, cm⁻¹): 2956, 2921, 2852, 2360, 1500, 1457, 1438, 1388, 1363, 1330, 1253, 1209, 1135, 1031, 1022, 958, 881, 850, 831, 721, 657, 607。

【実施例 12】

30

【0 6 1 8】

【化 3 3 3】



40

【0 6 1 9】

(200-88) (0.150 g, 0.132 mmol) とテトラヒドロフラン (5.3 mL) の混合物に、0℃で*n*-ブチルリチウム (0.20 mL, 0.316 mmol) を加え、3時間攪拌した。その後、トリメチルすずクロリド (78.8 mg, 0.395 mmol) を加え、室温で13時間攪拌した。反応溶液に水を加えてヘキサンで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残渣を再沈殿 (エタノール) で精製し、淡黄色固体の (200-64) を得た (0.132 g, 68%)。

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.60 (s, 2H), 7.42 (s, 2

50

H), 3.12 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 2.07–1.98 (m, 2H), 1.43–1.22 (m, 80H), 0.87–0.82 (m, 12H), 0.48 (s, 18H)。

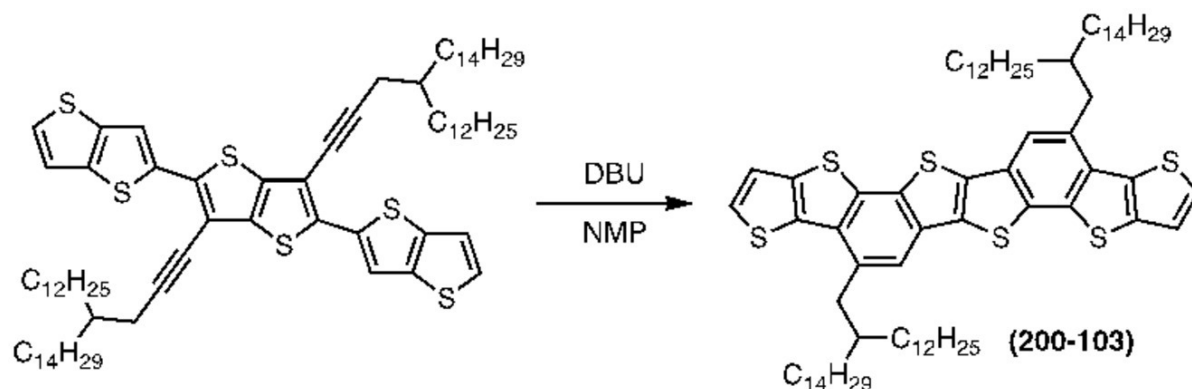
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ 142.8, 141.0, 138.0, 137.4, 134.0, 133.4, 132.4, 130.3, 130.2, 126.8, 118.8, 39.5, 37.8, 33.1, 31.9, 30.1, 29.7, 29.4, 26.3, 22.7, 14.1, -8.0。

IR (ATR, cm^{-1}): 2956, 2919, 2852, 2360, 1457, 1386, 1363, 1301, 1189, 1160, 1074, 956, 817, 767, 719, 628, 609。

【実施例13】

【0620】

【化334】



【0621】

2,5-ビス(チエノ[3,2-b]チオニル)-3,6-ビス(4-ドデシルオクタデシニル)チエノ[3,2-b]チオフェン(600mg, 0.480mmol)とN-メチルピロリドン(9.6mL)の混合物を40分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン(0.21mL, 0.220g, 1.44mmol)を加えて180℃で19時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしのちにメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過し、白色固体の(200-103)を得た(486mg, 81%)。

^1H -NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ 7.61 (s, 2H), 7.56 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 3.11 (d, $J=7.4$ Hz, 4H), 2.07–2.01 (m, 2H), 1.54–1.22 (m, 96H), 0.86 (dt, $J=6.9$ Hz, 2.0 Hz, 12H)。

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ 137.1, 136.1, 134.9, 133.8, 133.1, 132.4, 130.3, 130.2, 119.7, 118.9, 39.6, 37.7, 33.0, 31.9, 30.1, 29.7, 29.6, 29.4, 26.2, 22.7, 14.1。

IR (ATR, cm^{-1}): 2918, 2848, 2362, 1471, 719。

【実施例14】

【0622】

10

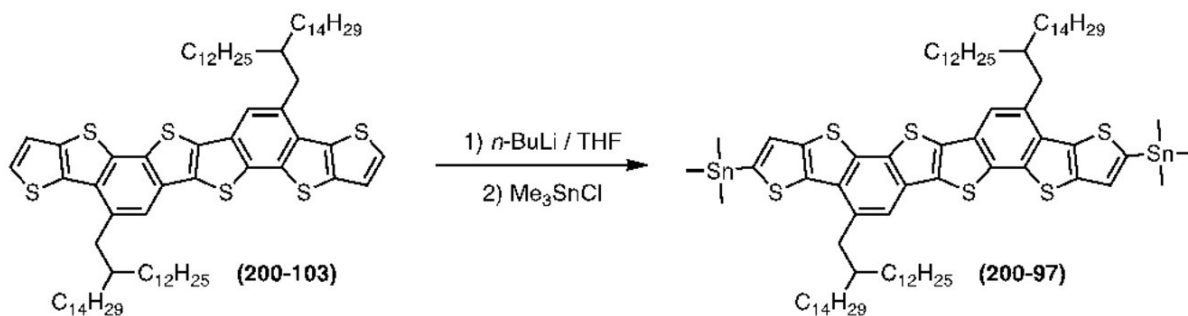
20

30

40

50

【化 3 3 5】



10

【0 6 2 3】

(200-103) (397 mg, 0.320 mmol) とテトラヒドロフラン (12.8 mL) の混合物に 0℃ で *n*-ブチルリチウム (0.50 mL, 0.77 mmol) を加え、3 時間攪拌した。その後、 Me_3SnCl (191 mg, 0.960 mmol) を加え、室温で 20.5 時間攪拌した。反応溶液に水を加えてヘキサンで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残さを再沈殿 (エタノール) で精製し、淡黄色固体の (200-97) を得た (454 mg, 90%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.59 (s, 2H), 7.41 (s, 2H), 3.12 (d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 4H), 2.02 (bs, 1H), 1.43–1.22 (m, 96H), 0.86 (dt, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 4.0 Hz, 12H), 0.48 (s, 18H)。

20

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ 142.7, 140.9, 138.0, 137.4, 133.9, 133.4, 132.4, 130.3, 130.2, 126.8, 118.8, 39.5, 37.8, 33.1, 31.9, 30.1, 29.7, 29.6, 29.4, 26.3, 22.7, 14.1, –8.0。

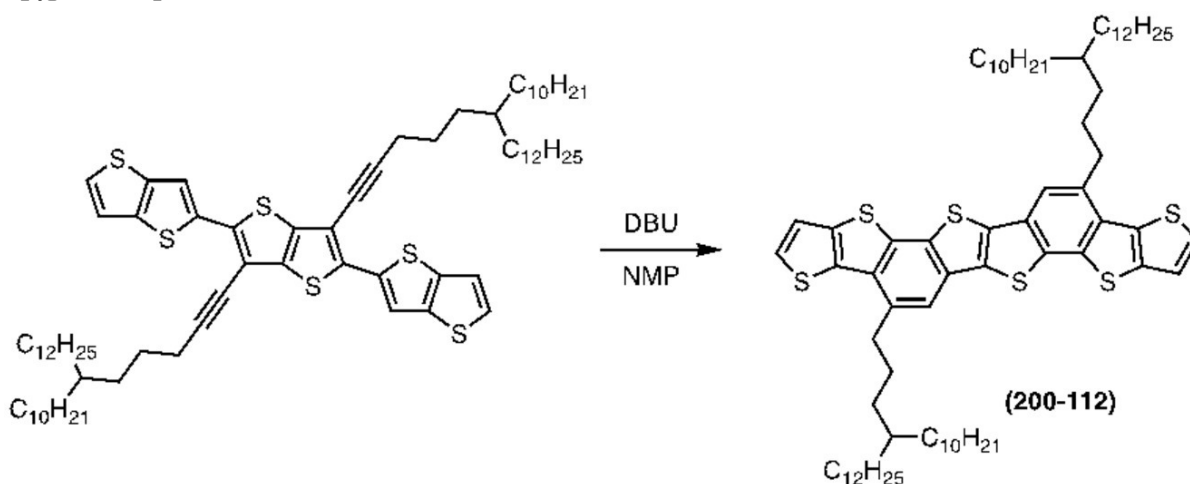
IR (ATR, cm^{-1}): 2918, 2850, 1471, 952, 766, 719。

【実施例 15】

【0 6 2 4】

【化 3 3 6】

30



40

【0 6 2 5】

2,5-ビス(チエノ[3,2-*b*]チエニル)-3,6-ビス(5-デシル-1-ヘキサデシニル)チエノ[3,2-*b*]チオフェン (200 mg, 167 μmol) と *N*-メチルピロリドン (3.3 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下でジアザビスクロウンデセン (75 μL , 76.5 mg, 502 μmol) を加えて 180℃ で 14 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をシリカゲル

50

カラムクロマトグラフィー（ヘキサン／クロロホルム＝４／１）で精製し、黄色固体の（２００－１１２）を得た（１６２ｍｇ，８１％）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ 7.62 (s, 2H), 7.54 (d, $J=5.2\text{ Hz}$, 2H), 7.37 (d, $J=5.2\text{ Hz}$, 2H), 3.13–3.09 (m, 4H), 1.85–1.77 (m, 4H), 1.56–1.51 (m, 4H), 1.40–1.24 (m, 82H), 0.87 (t, $J=6.8\text{ Hz}$, 12H)。

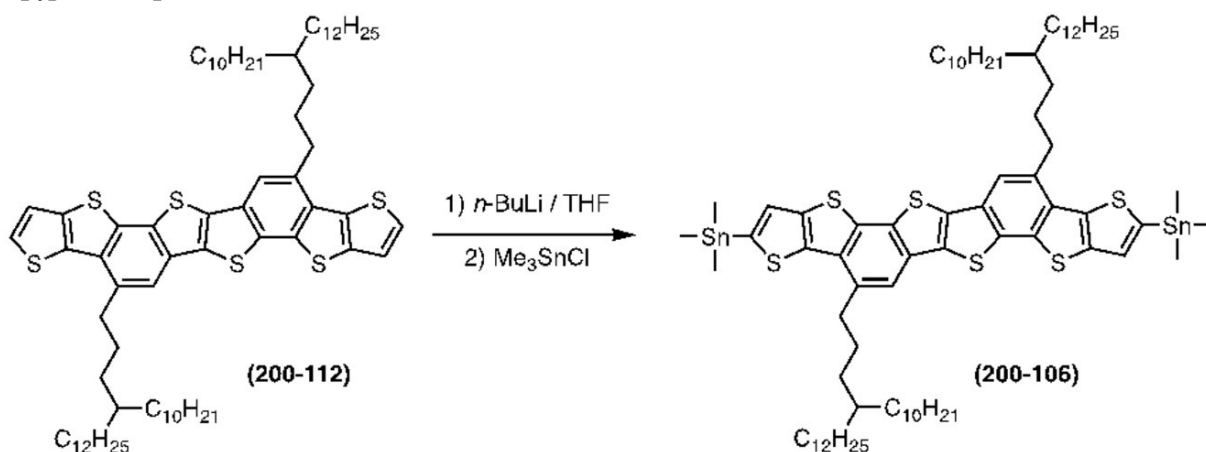
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz) δ 136.9, 136.0, 134.7, 134.0, 133.7, 132.4, 130.3, 129.8, 128.2, 119.7, 117.3, 37.5, 34.9, 33.7, 31.9, 30.2, 29.8, 29.7, 29.6, 29.4, 27.5, 26.8, 22.7, 14.1。

IR (ATR, cm^{-1}): 2919, 2850, 2360, 1457, 1436, 1386, 1363, 1311, 1187, 1074, 902, 858, 819, 794, 750, 721, 701, 657, 638, 619。

【実施例１６】

【０６２６】

【化３３７】



【０６２７】

（２００－１１２）（３００ｍｇ，０．２５１ｍｍｏｌ）とテトラヒドロフラン（１０ｍＬ）の混合物に、０℃でｎ－ブチルリチウム（０．４０ｍＬ，０．６２０ｍｍｏｌ）を加え、３時間攪拌した。その後、トリメチルすずクロリド（１５０ｍｇ，０．７５４ｍｍｏｌ）を加え、室温で１２時間攪拌した。反応溶液に水を加えてヘキサンで抽出した。集めた有機層を水と飽和食塩水で洗浄したのちに無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ別し、減圧下で溶媒を留去した。得られた残さを再沈殿（エタノール）で精製し、淡黄色固体の（２００－１０６）を得た（３５４ｍｇ，９３％）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ 7.67 (s, 2H), 7.43 (s, 2H), 3.19–3.15 (m, 4H), 1.87–1.80 (m, 4H), 1.58–1.54 (m, 4H), 1.40–1.24 (m, 82H), 0.86 (t, $J=6.8\text{ Hz}$, 12H), 0.48 (s, 18H)。

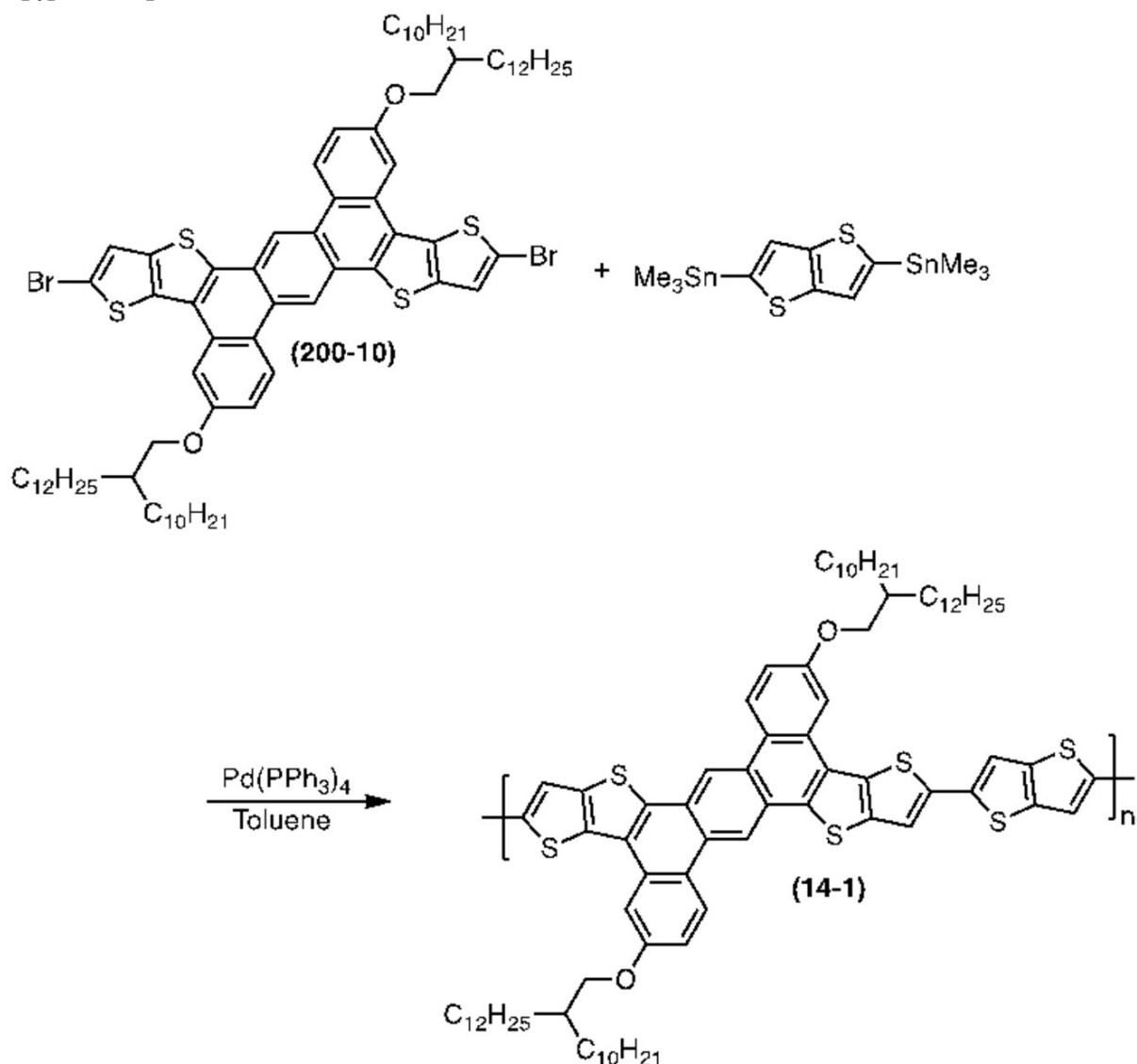
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz) δ 142.9, 140.8, 138.0, 137.3, 134.4, 133.9, 132.4, 130.5, 129.8, 126.9, 117.4, 37.5, 34.9, 33.7, 31.9, 30.2, 29.8, 29.7, 29.6, 29.4, 27.7, 26.8, 22.7, 14.1, –8.0。

IR (ATR, cm^{-1}): 2956, 2919, 2852, 2366, 1457, 1436, 1419, 1373, 1303, 1189, 1176, 1159, 952, 819, 771, 721。

【実施例１７】

【０６２８】

【化 3 3 8】



【0 6 2 9】

(200-10) (100 mg, 73.3 μmol) と 2,6-ビス(トリメチルスズ)ーチエノ[3,2-b]チオフェン (34.1 mg, 73.3 μmol)、ならびにトルエン (2.5 mL) の混合物を凍結脱気した。この混合液に、アルゴン気流下で Pd (PPh₃)₄ (4.40 mg, 3.81 μmol) を加えて 120℃ で 67 時間攪拌して室温まで冷やした。この混合液溶媒を減圧下で留去した。得られた固体を少量のクロロホルムに溶解し、メタノールと濃塩酸の混合液 (300 mL / 30 mL) に滴下してろ過した。得られた固体を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、メタノールで洗浄したのちにソックスレー抽出 (メタノール→アセトン→ヘキサン→クロロホルム→モノクロロベンゼン→テトラリン) を行い、それぞれ濃縮した溶液をメタノールに滴下したのち、生じた沈殿をろ別した。得られた固体を 90℃ で減圧乾燥することで、モノクロロベンゼンに可溶な赤色固体の (14-1) (15.0 mg, 15%) を得た。

高温 GPC : Mn = 3200 g/mol、Mw = 4900 g/mol、PDI = 1.53。

【実施例 18】

【0 6 3 0】

10

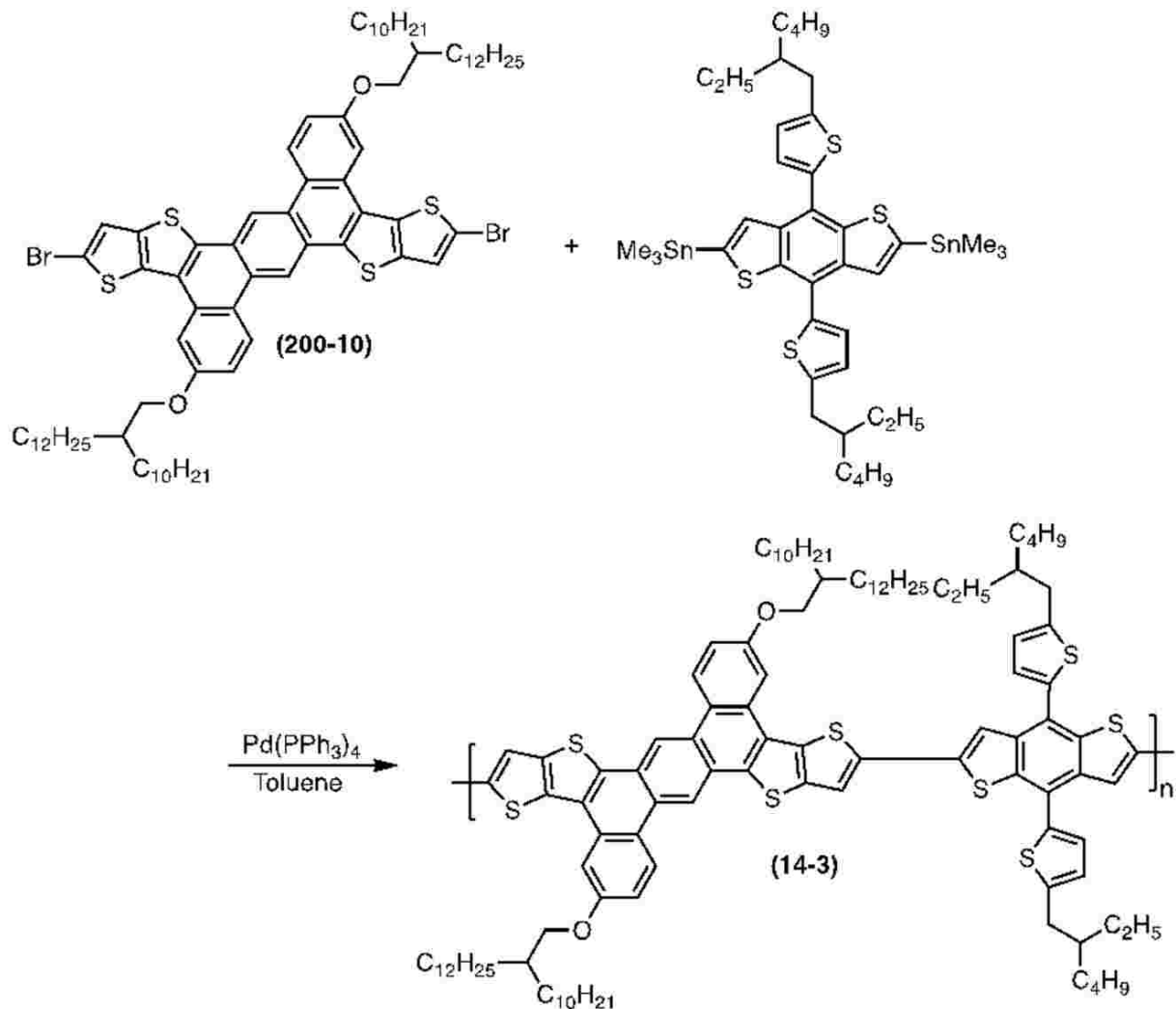
20

30

40

50

【化 3 3 9】



【0 6 3 1】

(200-10) (100 mg, 73.3 μmol) と 2,6-ビス(トリメチルスズ)−4,8-ビス(2-エチルヘキシルオキシ)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (66.2 mg, 73.2 μmol)、ならびにトルエン (2.5 mL) の混合物を凍結脱気した。この混合液に、アルゴン気流下で $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (5.87 mg, 5.08 μmol) を加えて 120℃ で 67 時間攪拌して室温まで冷やした。この混合液溶媒を減圧下で留去した。得られた固体を少量のクロロホルムに溶解し、メタノールと濃塩酸の混合液 (300 mL / 30 mL) に滴下してろ過した。得られた固体を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、メタノールで洗浄したのちにソックスレー抽出 (メタノール→アセトン→ヘキサン→クロロホルム) を行い、クロロホルムに可溶部を 90℃ で減圧乾燥することで、赤色固体の (14-3) を得た (123 mg, 94%)。GPC (THF) $M_n = 6900 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 37900 \text{ g/mol}$ 、 $\text{PDI} = 5.49$ 。

【実施例 19】

【0 6 3 2】

10

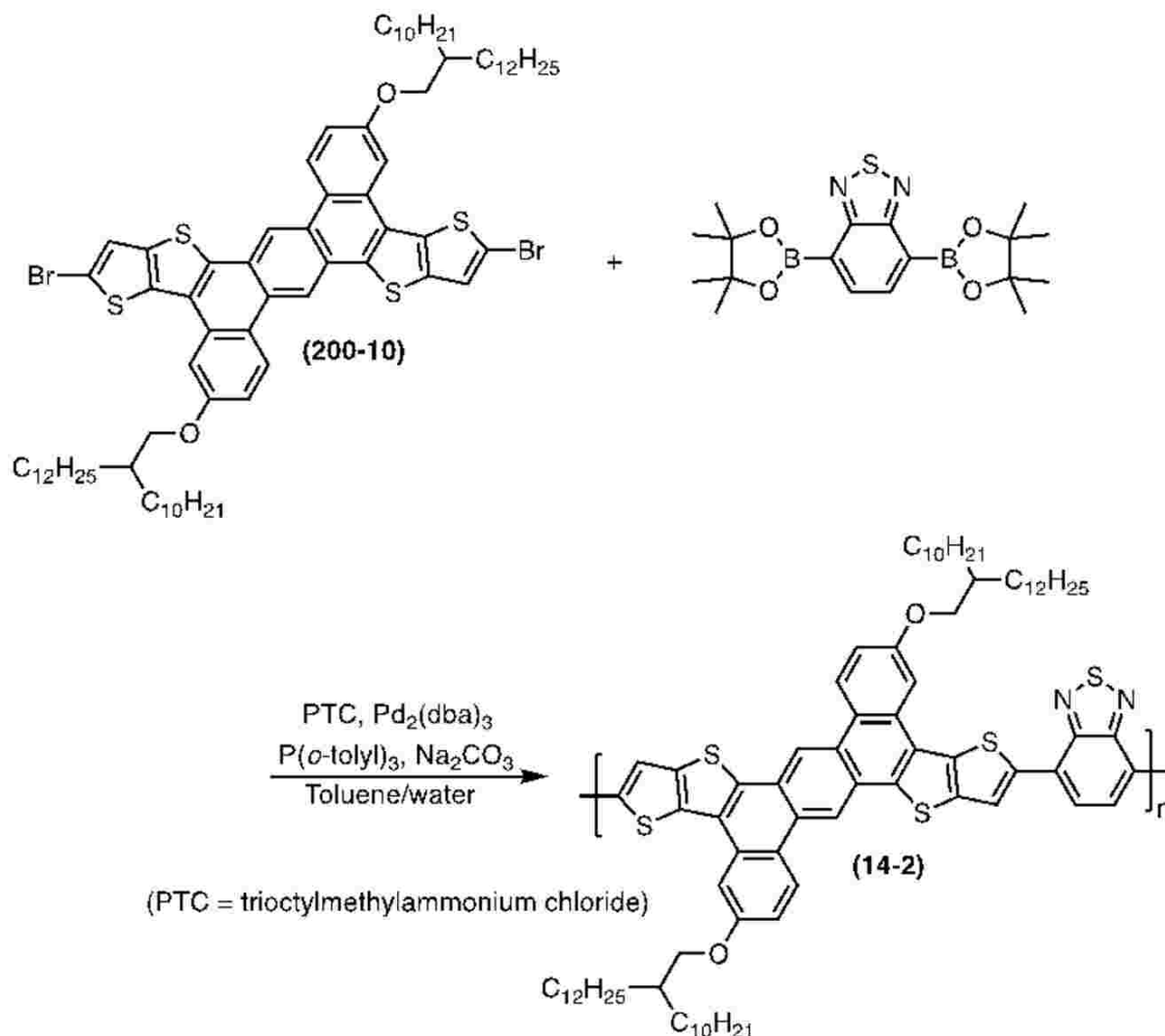
20

30

40

50

【化 3 4 0】



【 0 6 3 3 】

(200-10) (100 mg, 73.3 μmol) とベンゾチアジアゾール (28.6 mg, 73.6 μmol)、トリス (2-メチルフェニル) ホスフィン (1.40 g, 4.60 μmol)、塩化トリ (n-オクチルメチル) アンモニウム 1 滴、トルエン (2 mL)、ならびに 1 M 炭酸ナトリウム水溶液 (0.4 mL, 400 μmol) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合液に、アルゴン気流下でトリス (ジベンジデンアセトン) ジパラジウム (0)・クロロホルム ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$) (1.76 mg, 1.70 μmol) を加えて 30 分間アルゴンバブリングしたのちに 67 時間還流して室温まで冷やした。この混合液溶媒を減圧下で濃縮し、メタノールと濃塩酸の混合液 (300 mL / 30 mL) に滴下してろ過した。得られた固体を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、メタノールで洗浄したのちにソックスレー抽出 (メタノール→アセトン→ヘキサン→シクロヘキサン→クロロホルム) を行い、クロロホルムに可溶部を濃縮した溶液をメタノールに滴下した後、生じた沈殿をろ別した。得られた固体を 90℃ で減圧乾燥することで、青黒色固体の (14-2) を得た (35 mg, 36%)。

GPC (THF) $M_n = 19100 \text{ g/mol}$, $M_w = 78300 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 4.09$ 。
 $T_{d3} = 323^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 338^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 364^\circ\text{C}$ 。

【実施例 20】

【 0 6 3 4 】

10

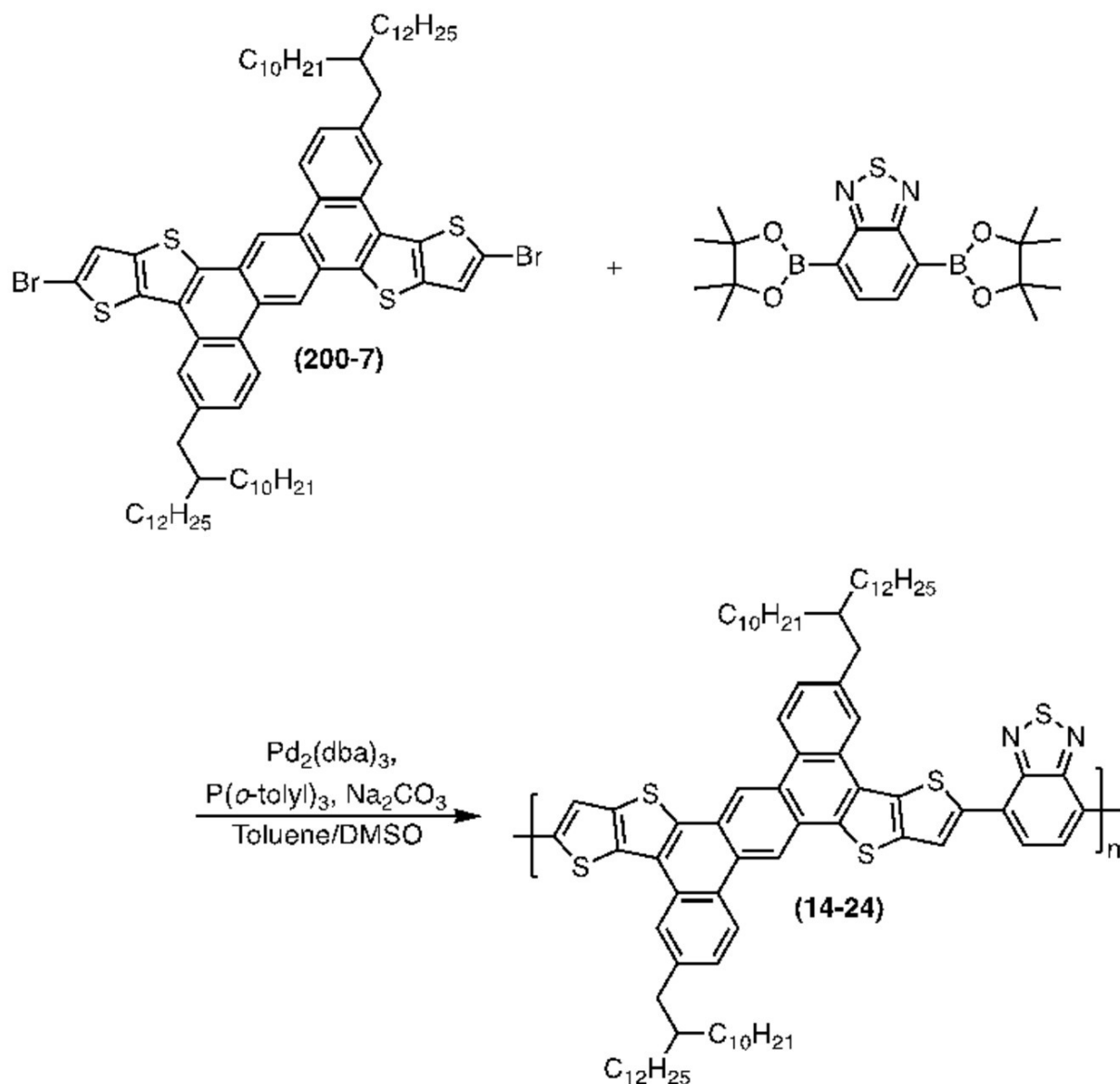
20

30

40

50

【化 3 4 1】



【0 6 3 5】

(200-7) (90.0 mg, 67.5 μmol) と 4,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール (26.2 mg, 67.5 μmol) と炭酸ナトリウム (35.6 mg, 337 μmol)、トリ(オートリル)ホスフィン (1.2 mg, 4.0 μmol)、トルエン (1.7 mL) ならびに DMSO (0.34 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.4 mg, 1.3 μmol) を加えて 120℃ で 68 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過し、黒色固体の (14-24) (85.8 mg, 97%) を得た。GPC (THF) $M_n = 8800 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 25700 \text{ g/mol}$ 、 $\text{PDI} = 2.93$ 。

【実施例 21】

【0 6 3 6】

10

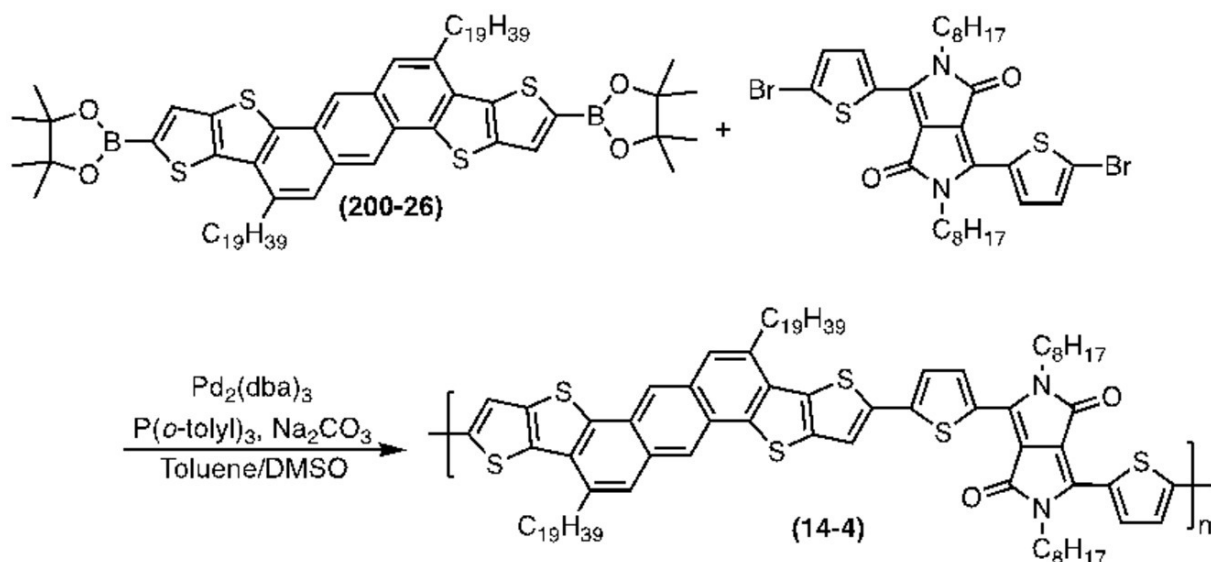
20

30

40

50

【化 3 4 2】



【0 6 3 7】

(200-26) (100 mg, 84.2 μmol) と 3,6-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,5-ジヒドロ-2,5-ジオクチルピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (57.5 mg, 84.2 μmol) と炭酸ナトリウム (44.6 mg, 421 μmol) とトルエン (2.1 mL) ならびに DMSO (0.42 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.8 mg, 1.7 μmol) とトリ(オートリル)ホスフィン (1.5 mg, 5.1 μmol) を加えて 120°C で 65.5 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やした後にメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトン、ヘキサン、クロロホルムおよびモノクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶な成分を除去した。さらに、フィルター残渣を o-DCB に溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90°C で減圧乾燥することで黒色固体の (14-4) を得た (17 mg, 14%)。

高温 GPC: $M_n = 5110$ 、 $M_w = 16900$ 、 $PDI = 3.30$ 。 $T_{d3} = 369^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 396^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 426^\circ\text{C}$ 。DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 22】

【0 6 3 8】

10

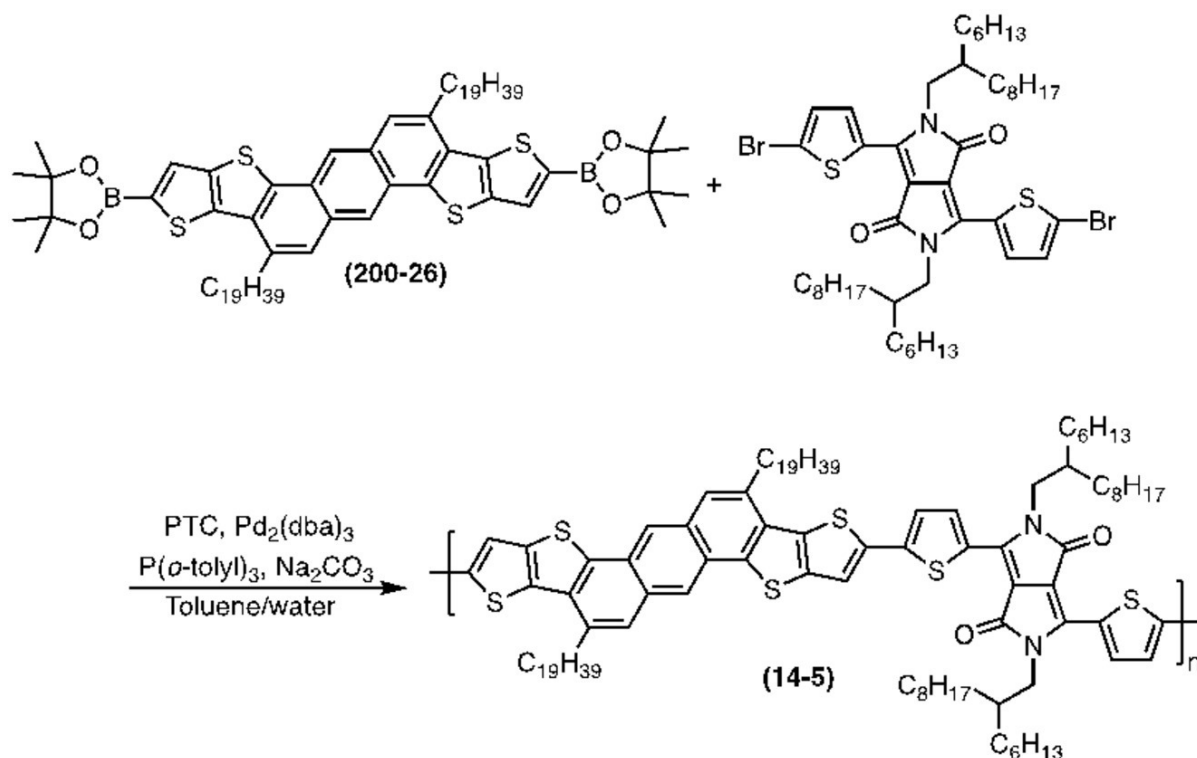
20

30

40

50

【化 3 4 3】



【 0 6 3 9】

(200-26) (100 mg, 84.2 μmol) と 3,6-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,5-ビス(2-ヘキシルデシル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (76.4 mg, 84.2 μmol) と 1M 炭酸ナトリウム水溶液 (0.42 mL, 0.42 mmol) と トルエン (2.1 mL) ならびに 1 滴の Aliquat 336 の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.8 mg, 1.7 μmol) と トリ(オートリル)ホスフィン (1.5 mg, 5.1 μmol) を加えて 120°C で 65.5 時間撹拌した。得られた混合物を室温まで冷やした後にメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトン、ヘキサン、クロロホルムおよびモノクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残渣を o-DCB に溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90°C で減圧乾燥することで黒色固体の (14-5) を得た (61 mg, 43%)。

GPC (TCB, 120°C) $M_n = 6200 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 22800 \text{ g/mol}$ 、 $\text{PDI} = 3.66$ 。 $T_{d3} = 332^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 367^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 410^\circ\text{C}$ 。DSC で相転移点は観測されなかった。

30

【実施例 23】

【 0 6 4 0】

40

50

10



30

高温GPC: $M_n = 4100 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 45500$ 、 $PDI = 11.1$ 。

【化 3 4 5】



【 0 6 4 3 】

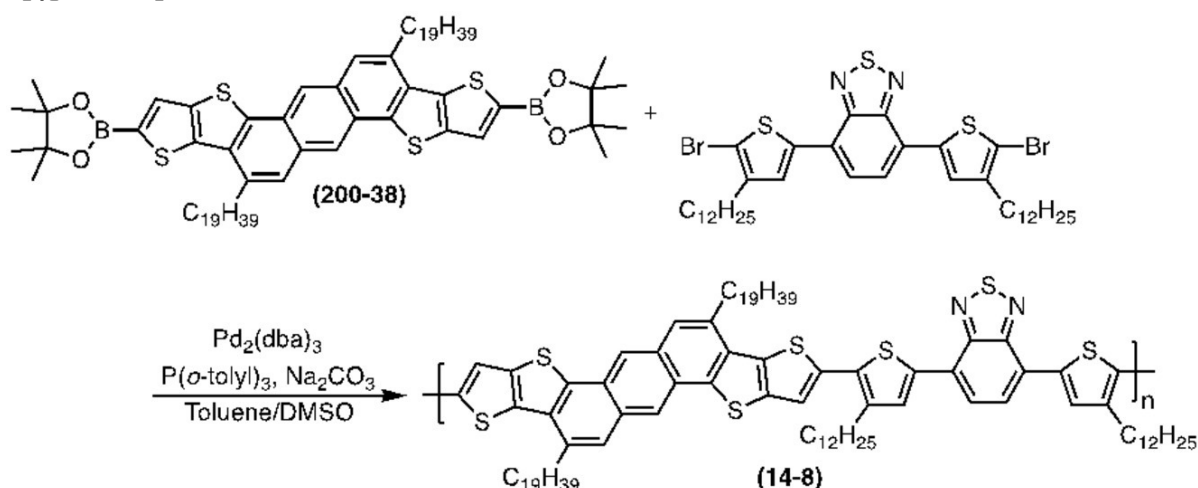
(200-38) (100 mg, 84.2 μmol) と 4,7-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール (38.6 mg, 84.2 μmol) と炭酸ナトリウム (44.6 mg, 421 μmol) とトルエン (2.1 mL) ならびに DMSO (0.42 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.8 mg, 1.7 μmol) とトリ(オートリル)ホスフィン (1.5 mg, 5.1 μmol) を加えて 120°C で 67.5 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やした後にメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトン、ヘキサン、クロロホルムおよびモノクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶な成分を除去した。さらに、フィルター残渣を o-DCB に溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90°C で減圧乾燥することで黒色固体の (14-9) を得た (13 mg, 13%)。

高温 GPC: $M_n = 1000$ 、 $M_w = 10300$ 、 $PDI = 10.3$ 。 $T_{d3} = 216^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 381^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 437^\circ\text{C}$ 。DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 25】

【0644】

【化 346】



【0645】

(200-38) (100 mg, 84.2 μmol) と 4,7-ビス(5-ブromo-4-ドデシル-2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール (66.9 mg, 84.2 μmol) と炭酸ナトリウム (44.6 mg, 421 μmol) とトルエン (2.1 mL) ならびに DMSO (0.42 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.8 mg, 1.7 μmol) とトリ(オートリル)ホスフィン (1.5 mg, 5.1 μmol) を加えて 120°C で 62 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトン、ヘキサン、クロロホルムおよびモノクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶な成分を除去した。さらに、フィルター残渣を o-DCB に溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90°C で減圧乾燥することで黒色固体の (14-8) を得た (28 mg, 21%)。

高温 GPC: $M_n = 12900$ 、 $M_w = 31200$ 、 $PDI = 2.42$ 。 $T_{d3} = 299^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 339^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 399^\circ\text{C}$ 。DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 26】

【0646】

10

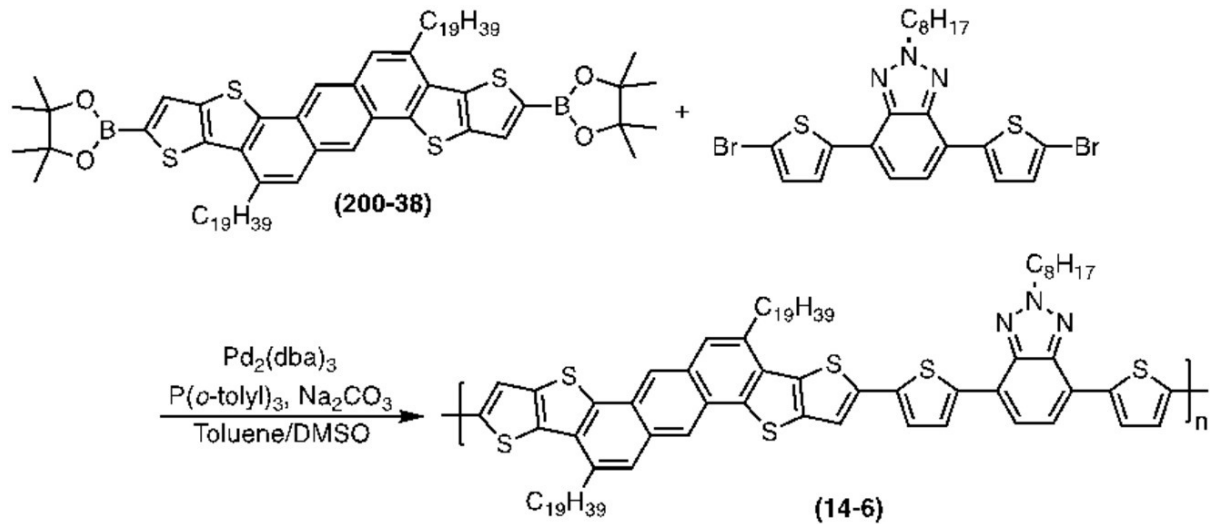
20

30

40

50

【化 3 4 7】



【0 6 4 7】

(200-38) (100mg, 84.2 μmol) と 4,7-ビス(5-ブロモ-2-チエニル)-2-n-オクチル-2H-ベンゾトリアゾール (46.6mg, 84.2 μmol) と炭酸ナトリウム (44.6mg, 421 μmol) とトルエン (2.1mL) ならびに DMSO (0.42mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.8mg, 1.7 μmol) とトリ(o-トリル)ホスフィン (1.5mg, 5.1 μmol) を加えて 120 $^{\circ}\text{C}$ で 65 時間撹拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトン、ヘキサン、クロロホルムおよびモノクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶な成分を除去した。さらに、フィルター残渣を o-DCB に溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90 $^{\circ}\text{C}$ で減圧乾燥することで黒色固体の (14-6) を得た (20mg, 18%)。

高温GPC: $M_n = 3860$ 、 $M_w = 12700$ 、 $PDI = 3.29$ 。 $T_{d3} = 323^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{d5} = 353^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{d10} = 409^{\circ}\text{C}$ 。DSCで相転移点は観測されなかった。

【実施例 27】

【0 6 4 8】

10

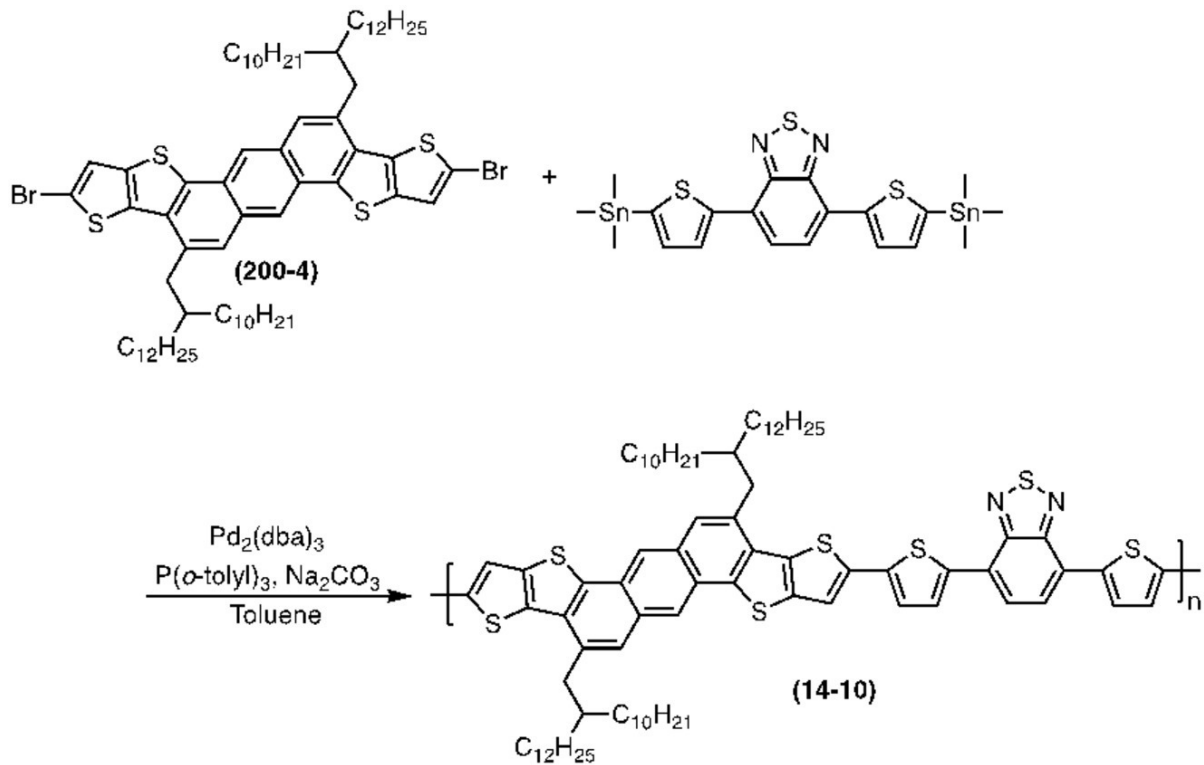
20

30

40

50

【化 3 4 8】



【0 6 4 9】

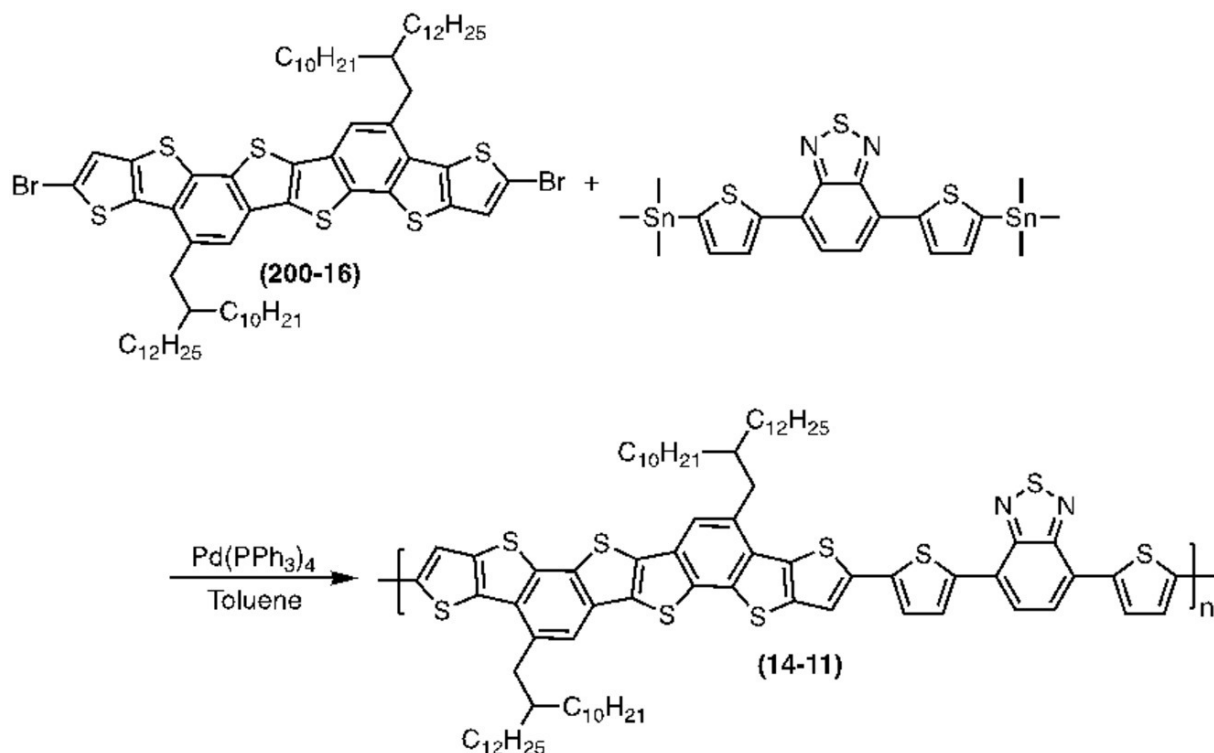
(200-4) (100 mg, 81.1 μmol) と 4,7-ビス(5-トリメチルス
タンニル-2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアゾール (50.7 mg, 81.
1 μmol) ならびにトルエン (2.0 mL) の混合物を凍結脱気した。この混合溶液に
、アルゴン気流下で $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (4.7 mg, 4.1 μmol) を加えて 120
°C で 64 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やした後にメタノールに沈殿させる
ことで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトン、ヘキサン、クロ
ロホルムおよびモノクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶な
成分を除去した。さらに、フィルター残渣を o-DCB に溶解させ、メタノールに沈殿さ
せることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄した後に 90°C で
減圧乾燥することで黒色固体の (14-10) を得た (35 mg, 32%)。

高温 GPC: $M_n = 3900 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 28500 \text{ g/mol}$ 、 $\text{PDI} = 7.3$
1。 $T_{d3} = 338^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 359^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 390^\circ\text{C}$ 。DSC で相転移点は観測
されなかった。

【実施例 28】

【0 6 5 0】

【化 3 4 9】



【 0 6 5 1】

(200-16) (100 mg, 77.2 μmol) と 4,7-ビス(5-トリメチルスタンニル-2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール (48.3 mg, 77.2 μmol) ならびにトルエン (1.9 mL) の混合物を凍結脱気した。この混合溶液に、アルゴン気流下で $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (4.6 mg, 3.9 μmol) を加えて 120℃ で 65 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトン、ヘキサン、クロロホルムおよびモノクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶な成分を除去した。さらに、フィルター残渣を *o*-ジクロロベンゼンに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90℃ で減圧乾燥することで黒色固体の (14-11) を得た (35 mg, 31%)。

高温 GPC: $M_n = 5400$ 、 $M_w = 9100$ 、 $PDI = 1.68$ 。 $T_{d3} = 367^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 389^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 424^\circ\text{C}$ 。DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 29】

【 0 6 5 2】

10

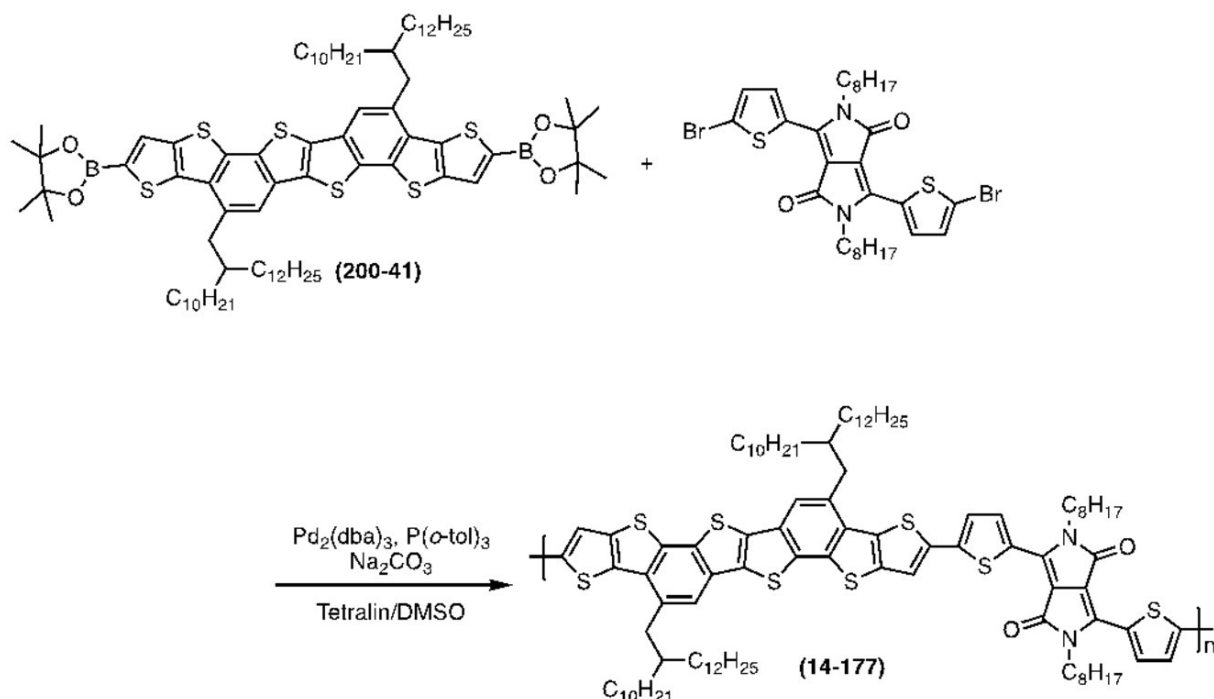
20

30

40

50

【化 3 5 0】



【0 6 5 3】

(200-41) (200 mg, 144 μmol) と 3,6-ビス(5-ブロモ-2-チエニル)-2,5-ジヒドロ-2,5-ジオクチルピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (98.2 mg, 144 μmol)、炭酸ナトリウム (76.3 mg, 719 μmol)、トリ(オートリル)ホスフィン (2.6 mg, 8.6 μmol)、テトラリン (3.6 mL) ならびに DMSO (0.7 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (3.0 mg, 2.9 μmol) を加えて 120℃ で 66 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトン、ヘキサン、クロロホルムおよびモノクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶な成分を除去した。さらに、フィルター残渣をモノクロロベンゼンに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90℃ で減圧乾燥することで黒色固体の (14-177) を得た (30 mg, 13%)。

GPC (TCB, 120℃) : $M_n = 4300 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 14900 \text{ g/mol}$ 、 $\text{PDI} = 3.47$ 。

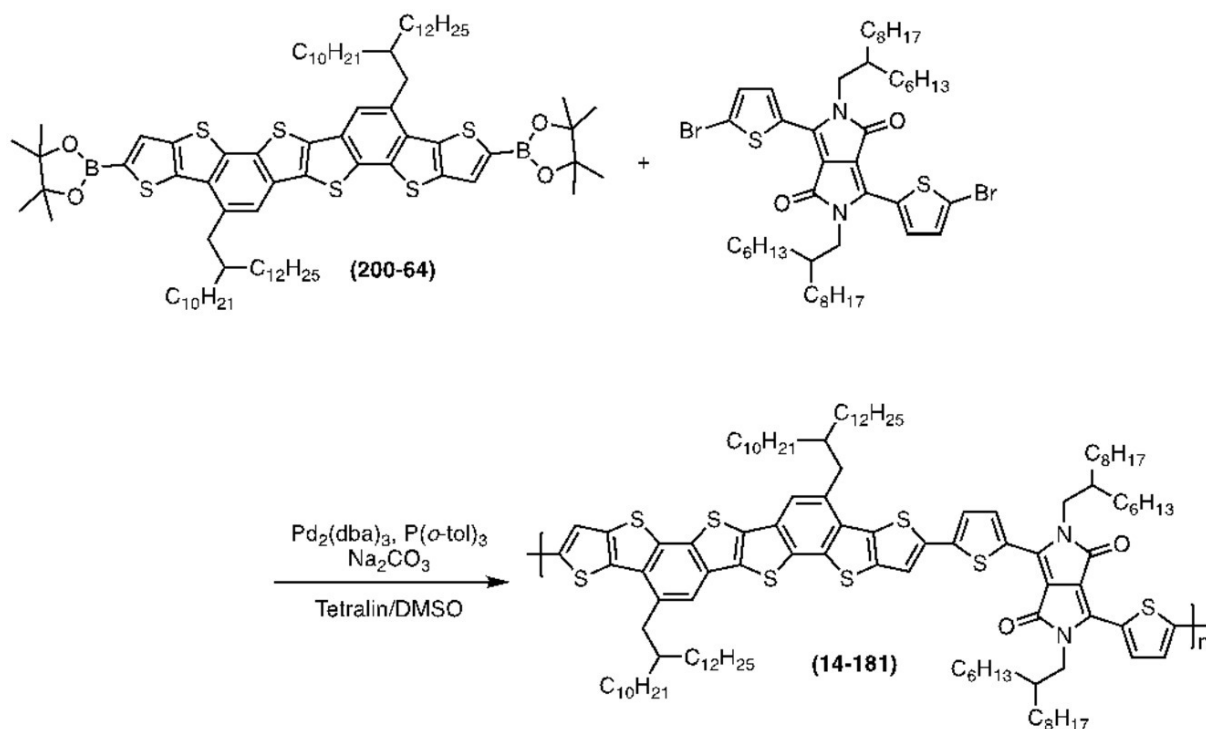
$T_{d3} = 349^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 360^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 375^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 30】

【0 6 5 4】

【化 3 5 1】



【 0 6 5 5】

(200-64) (200mg, 144 μmol) と 3,6-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,5-ビス(2-ヘキシルデシル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (131mg, 144 μmol)、炭酸ナトリウム (76.3mg, 719 μmol)、トリ(オートリル)ホスフィン (2.6mg, 8.6 μmol)、テトラリン (3.6mL) ならびに DMSO (0.7mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (3.0mg, 2.9 μmol) を加えて 120℃ で 66 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトンおよびヘキサンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残渣をクロロホルムに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90℃ で減圧乾燥することで黒色固体の (14-181) を得た (254mg, 94%)。

GPC (THF) : $M_n = 44000 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 326000 \text{ g/mol}$ 、 $\text{PDI} = 7.71$ 。

GPC (TCB, 120℃) : $M_n = 37700 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 86900 \text{ g/mol}$ 、 $\text{PDI} = 2.31$ 。

$T_{d3} = 348^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 358^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 371^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 31】

【 0 6 5 6】

10

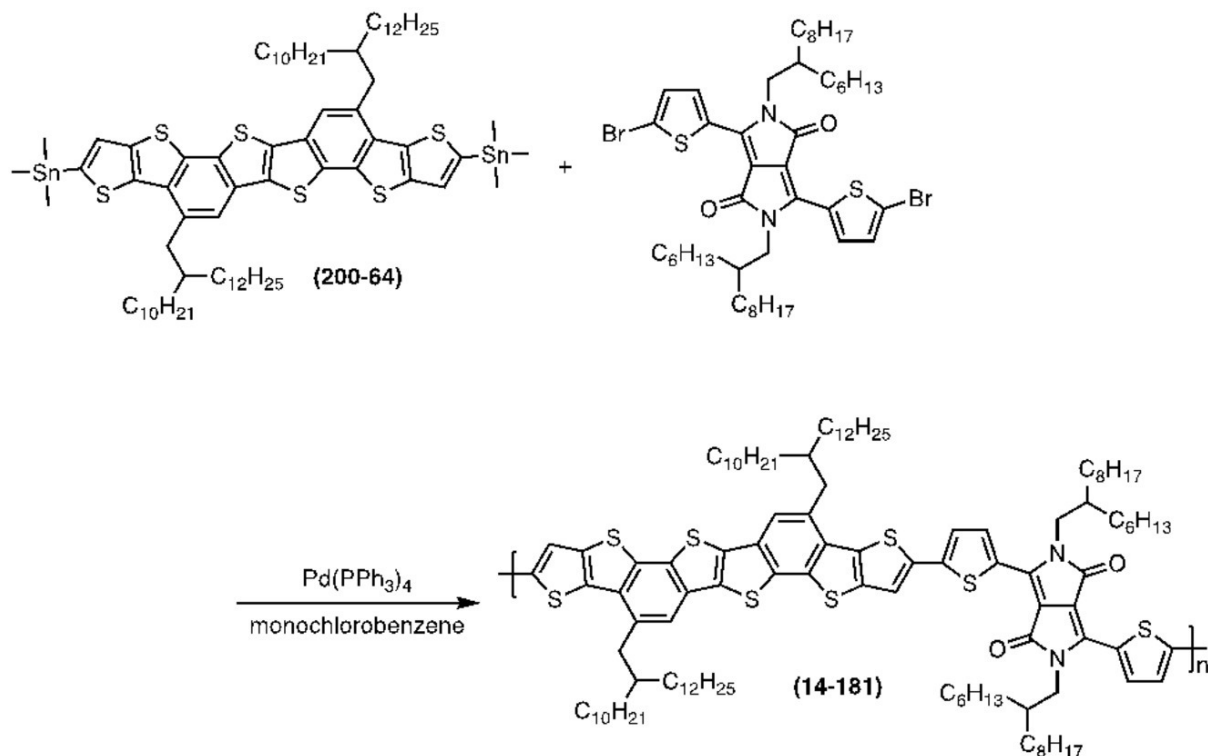
20

30

40

50

【化 3 5 2】



10

20

【 0 6 5 7】

(200-64) (100 mg, 68.3 μmol) と 3,6-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,5-ビス(2-ヘキシルデシル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (62.0 mg, 68.3 μmol) ならびにモノクロロベンゼン (1.7 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (1.6 mg, 1.4 μmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180 °C で 2 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトンおよびヘキサンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残渣をクロロホルムに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90 °C で減圧乾燥することで黒色固体の (14-181) を得た (124 mg, 96%)。

30

GPC (THF) : $M_n = 29000 \text{ g/mol}$, $M_w = 619000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 21.4$ 。

GPC (TCB, 120 °C) : $M_n = 15000 \text{ g/mol}$, $M_w = 89000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 6.00$ 。

$T_{d3} = 364^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 375^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 389^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

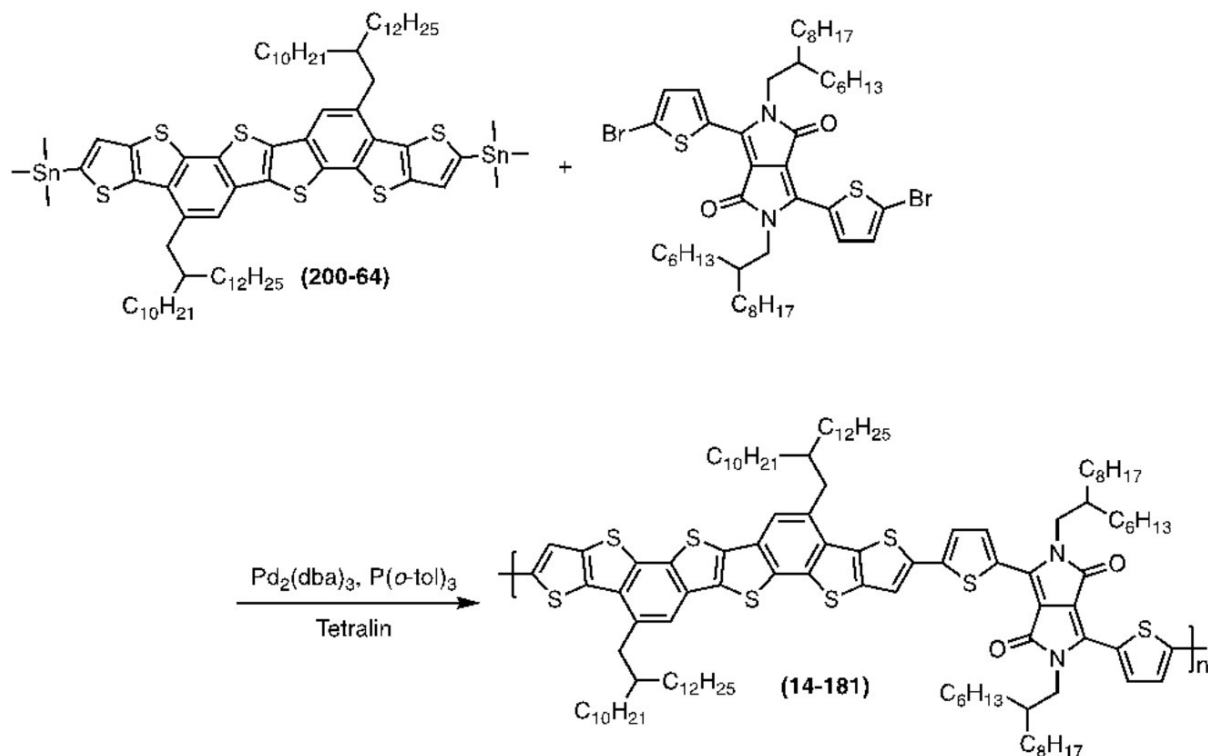
40

【実施例 3 2】

【 0 6 5 8】

50

【化 3 5 3】



【0 6 5 9】

(200-64) (100 mg, 68.3 μmol) と 3,6-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,5-ビス(2-ヘキシルデシル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (62.0 mg, 68.3 μmol) ならびにテトラリン (2.0 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.4 mg, 1.4 μmol) とトリ(オートリル)ホスフィン (1.7 mg, 5.5 μmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180 °C で 2 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノール／濃塩酸の混合溶液 (150 mL / 10 mL) に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトンおよびヘキサンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残さをクロロホルムに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90 °C で減圧乾燥することで黒色固体の (14-181) を得た (124 mg, 95%)。

GPC (THF) : $M_n = 68000 \text{ g/mol}$, $M_w = 430000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 6.28$ 。

GPC (TCB, 120 °C) : $M_n = 12000 \text{ g/mol}$, $M_w = 48000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 4.16$ 。

$T_{d3} = 365^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 377^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 392^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 3 3】

【0 6 6 0】

10

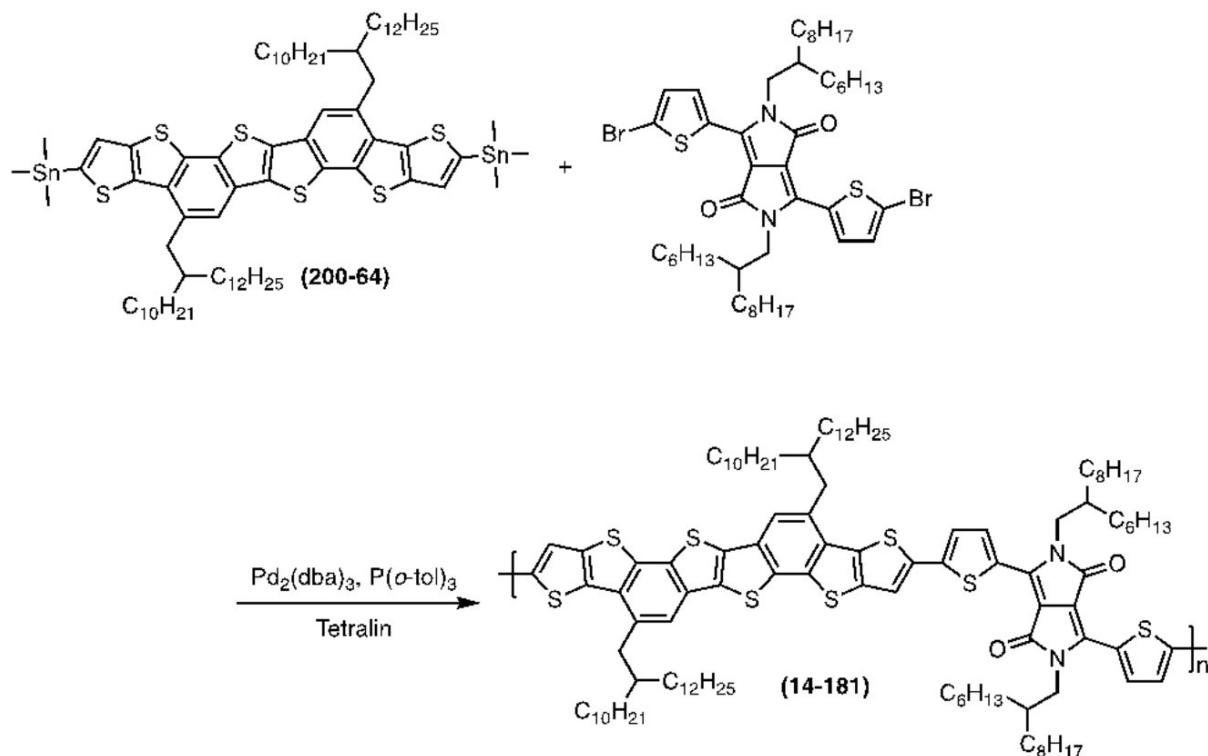
20

30

40

50

【化 3 5 4】



【0 6 6 1】

(200-64) (100 mg, 68.3 μmol) と 3,6-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,5-ビス(2-ヘキシルデシル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (62.0 mg, 68.3 μmol) ならびにテトラリン (2.0 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.4 mg, 1.4 μmol) とトリ(オートリル)ホスフィン (1.7 mg, 5.5 μmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 200 °C で 2 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノール／濃塩酸の混合溶液 (150 mL / 10 mL) に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトンおよびヘキサンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残さをクロロホルムに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90 °C で減圧乾燥することで黒色固体の (14-181) を得た (118 mg, 91%)。

GPC (THF) : $M_n = 65000 \text{ g/mol}$, $M_w = 423000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 6.46$ 。

GPC (TCB, 120 °C) : $M_n = 12000 \text{ g/mol}$, $M_w = 53000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 4.39$ 。

$T_{d3} = 337^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 346^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 360^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 3 4】

【0 6 6 2】

10

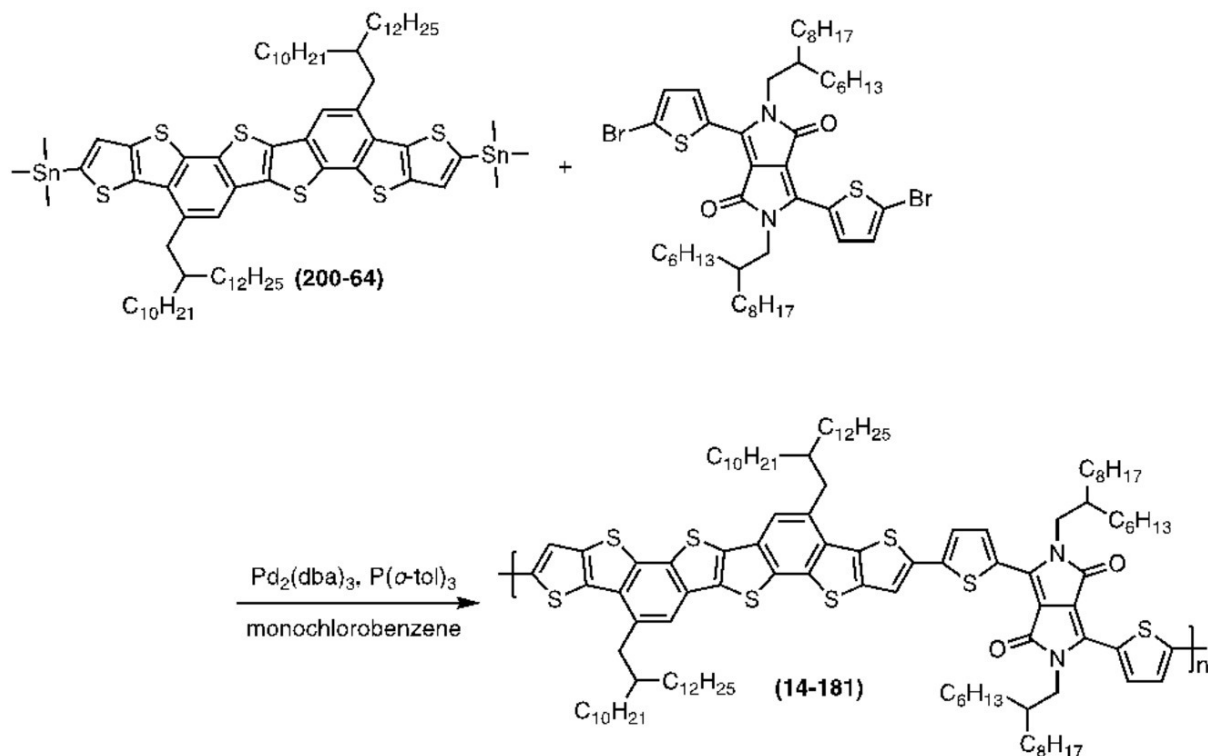
20

30

40

50

【化 3 5 5】



【0 6 6 3】

(200-64) (100 mg, 68.3 μmol) と 3,6-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,5-ビス(2-ヘキシルデシル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (62.0 mg, 68.3 μmol) ならびにモノクロロベンゼン (2.0 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.4 mg, 1.4 μmol) とトリ(オトリル)ホスフィン (1.7 mg, 5.5 μmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180℃ で 2 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノール／濃塩酸の混合溶液 (150 mL / 10 mL) に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトンおよびヘキサンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残さをクロロホルムに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90℃ で減圧乾燥することで黒色固体の (14-181) を得た (108 mg, 84%)。

GPC (THF) : $M_n = 63000 \text{ g/mol}$, $M_w = 306000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 4.88$ 。

GPC (TCB, 120℃) : $M_n = 14000 \text{ g/mol}$, $M_w = 51000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 3.74$ 。

$T_{d3} = 338^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 352^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 368^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 3 5】

【0 6 6 4】

10

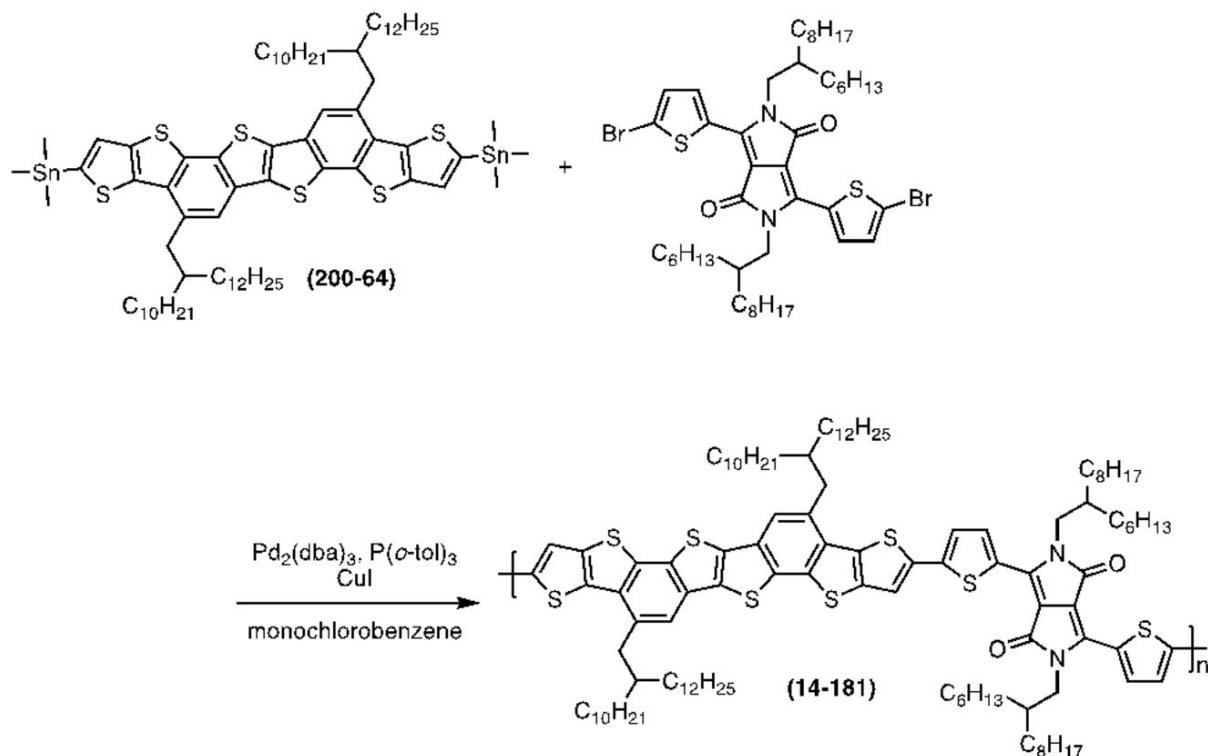
20

30

40

50

【化 3 5 6】



【0 6 6 5】

(200-64) (100 mg, 68.3 μmol) と 3,6-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,5-ビス(2-ヘキシルデシル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (62.0 mg, 68.3 μmol) ならびにモノクロロベンゼン (2.0 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.4 mg, 1.4 μmol) とトリ(オートリル)ホスフィン (1.7 mg, 5.5 μmol) とヨウ化銅 (I) (1.0 mg, 5.5 μmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180 °C で 2 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノール／濃塩酸の混合溶液 (150 mL / 10 mL) に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトンおよびヘキサンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶な成分を除去した。さらに、フィルター残さをクロロホルムに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90 °C で減圧乾燥することで黒色固体の (14-181) を得た (112 mg, 87%)。

GPC (THF) : $M_n = 60000 \text{ g/mol}$, $M_w = 251000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 4.16$ 。

GPC (TCB, 120 °C) : $M_n = 13000 \text{ g/mol}$, $M_w = 40000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 3.10$ 。

$T_{d3} = 336^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 348^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 365^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 3 6】

【0 6 6 6】

10

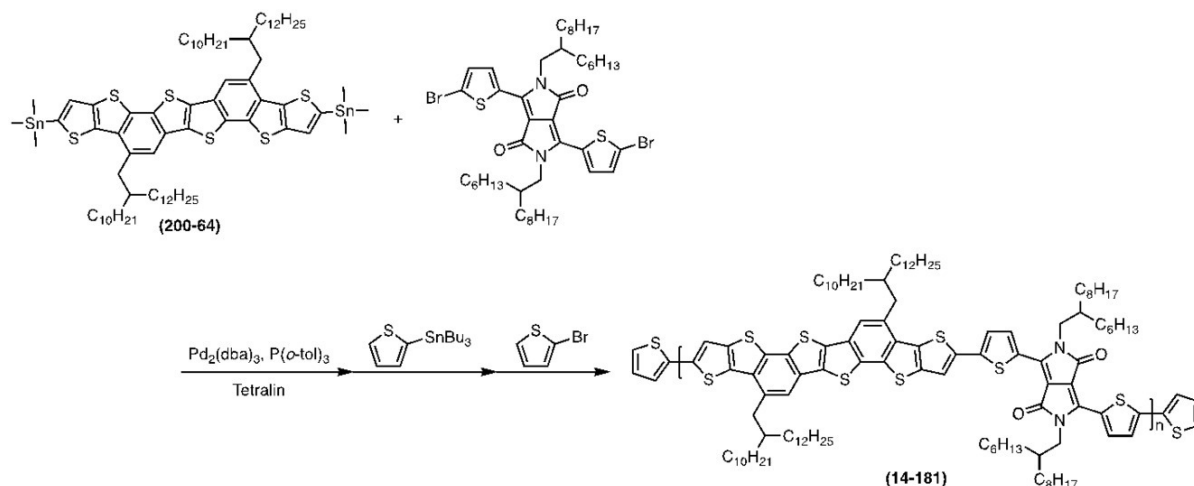
20

30

40

50

【化 3 5 7】



10

【 0 6 6 7】

(12-64) (100 mg, 68.3 μmol) と 3,6-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,5-ビス(2-ヘキシルデシル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (62.0 mg, 68.3 μmol) ならびにテトラリン (2.0 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.4 mg, 1.4 μmol) とトリ(オートリル)ホスフィン (1.7 mg, 5.5 μmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180 $^\circ\text{C}$ で 2 時間攪拌した。その後、反応溶液に 2-(トリブチルスタンニル)チオフェン (0.20 mL, 229 mg, 0.615 mmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180 $^\circ\text{C}$ で 10 分攪拌した。さらに、2-ブromochiofen (0.06 mL, 111 mg, 0.683 mmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180 $^\circ\text{C}$ で 10 分攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノール/1 N 塩酸の混合溶液 (150 mL/10 mL) に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトンおよびヘキサンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残さをクロロホルムに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90 $^\circ\text{C}$ で減圧乾燥することで黒色固体のチオフェンで末端官能基化された (14-181) を得た (70 mg, 54%)。

20

GPC (THF) : $M_n = 28000 \text{ g/mol}$, $M_w = 49000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 1.75$ 。

GPC (TCB, 120 $^\circ\text{C}$) : $M_n = 8000 \text{ g/mol}$, $M_w = 19000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 2.35$ 。

$T_{d3} = 340 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 367 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 396 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 37】

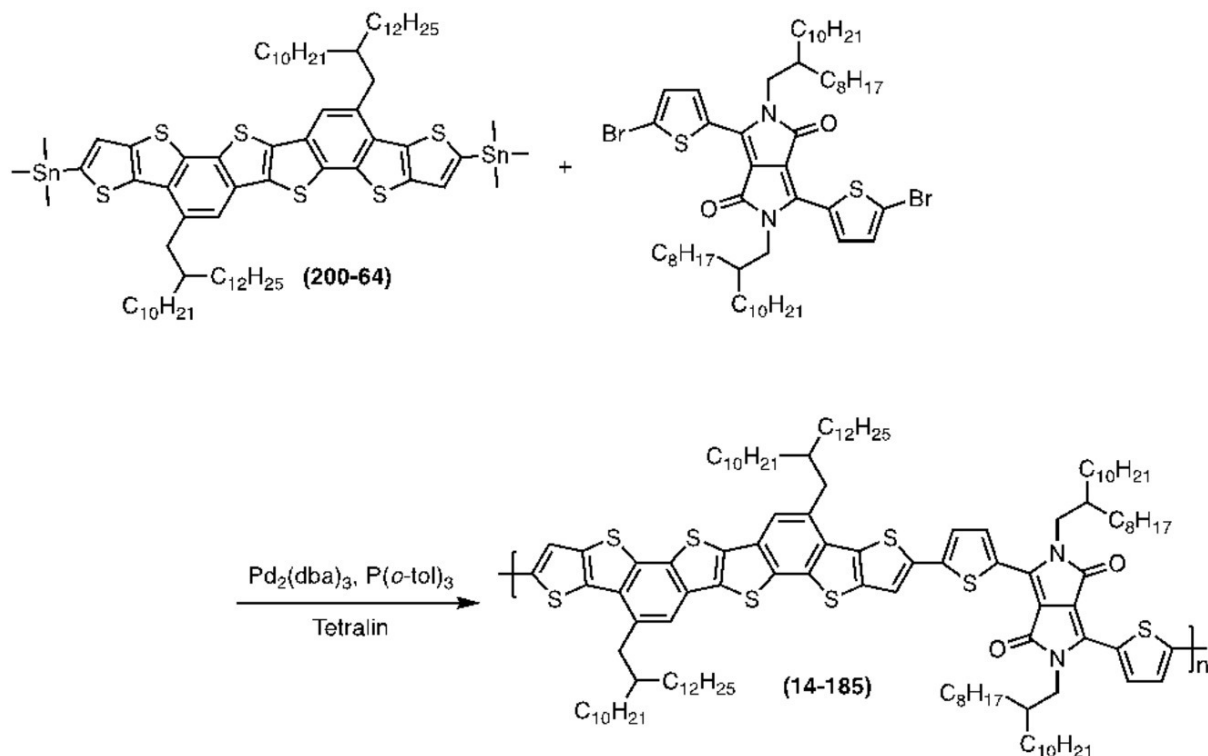
【 0 6 6 8】

30

40

50

【化 3 5 8】



【0 6 6 9】

(200-64) (100 mg, 68.3 μmol) と 3,6-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,5-ビス(2-オクチルドデシル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (69.6 mg, 68.3 μmol) ならびにテトラリン (2.0 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.4 mg, 1.4 μmol) とトリ(オートリル)ホスフィン (1.7 mg, 5.5 μmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180 °C で 2 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノール／濃塩酸の混合溶液 (150 mL / 10 mL) に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトンおよびメチルエチルケトンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶な成分を除去した。さらに、フィルター残さをヘキサンに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90 °C で減圧乾燥することで黒色固体の (14-185) を得た (105 mg, 77%)。

GPC (THF) : $M_n = 10000 \text{ g/mol}$, $M_w = 33000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 3.30$ 。

GPC (TCB, 120 °C) : $M_n = 4600 \text{ g/mol}$, $M_w = 16400 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 3.55$ 。

$T_{d3} = 339^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 383^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 411^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 3 8】

【0 6 7 0】

10

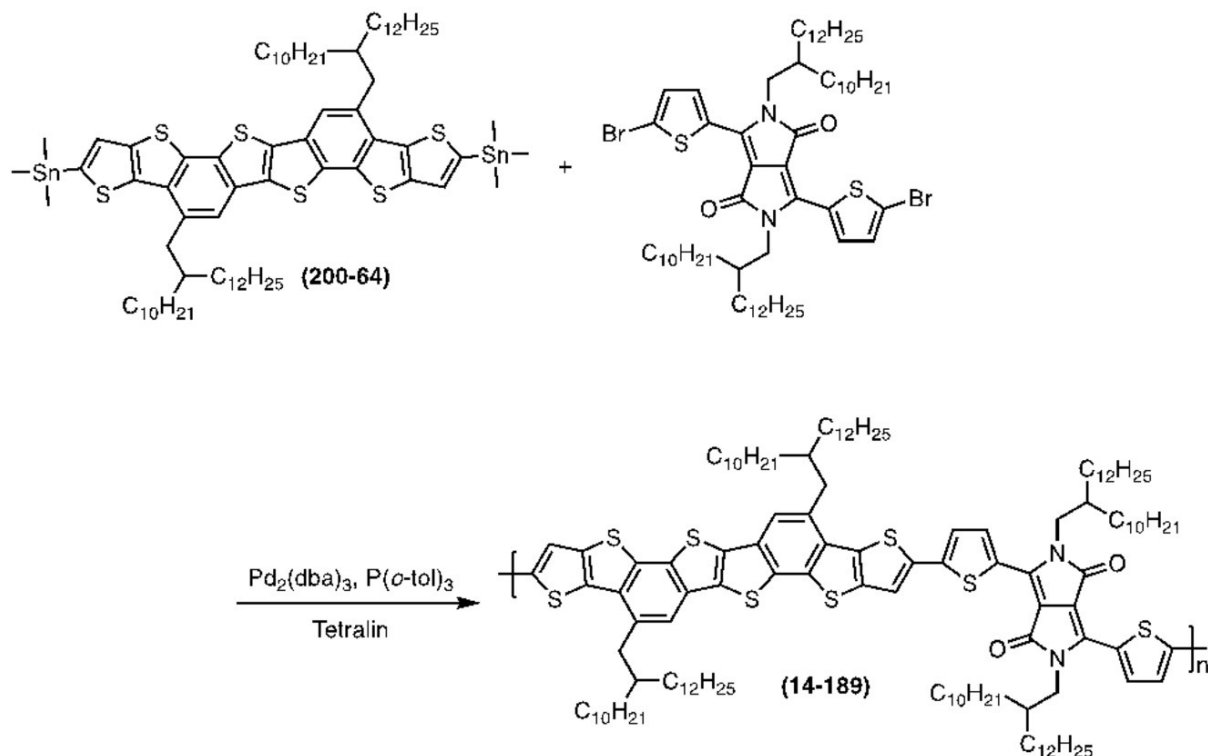
20

30

40

50

【化 3 5 9】



【0 6 7 1】

(200-64) (100 mg, 68.3 μmol) と 3,6-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,5-ビス(2-デシルテトラデシル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (77.3 mg, 68.3 μmol) ならびにテトラリン (2.0 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.4 mg, 1.4 μmol) とトリ(オートリル)ホスフィン (1.7 mg, 5.5 μmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180°C で 2 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノール／濃塩酸の混合溶液 (150 mL / 10 mL) に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトンおよびヘキサンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残さをクロロホルムに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90°C で減圧乾燥することで黒色固体の (14-189) を得た (115 mg, 80%)。

30

GPC (THF) : $M_n = 67000 \text{ g/mol}$, $M_w = 347000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 5.16$ 。

GPC (TCB, 120°C) : $M_n = 16000 \text{ g/mol}$, $M_w = 48000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 2.92$ 。

40

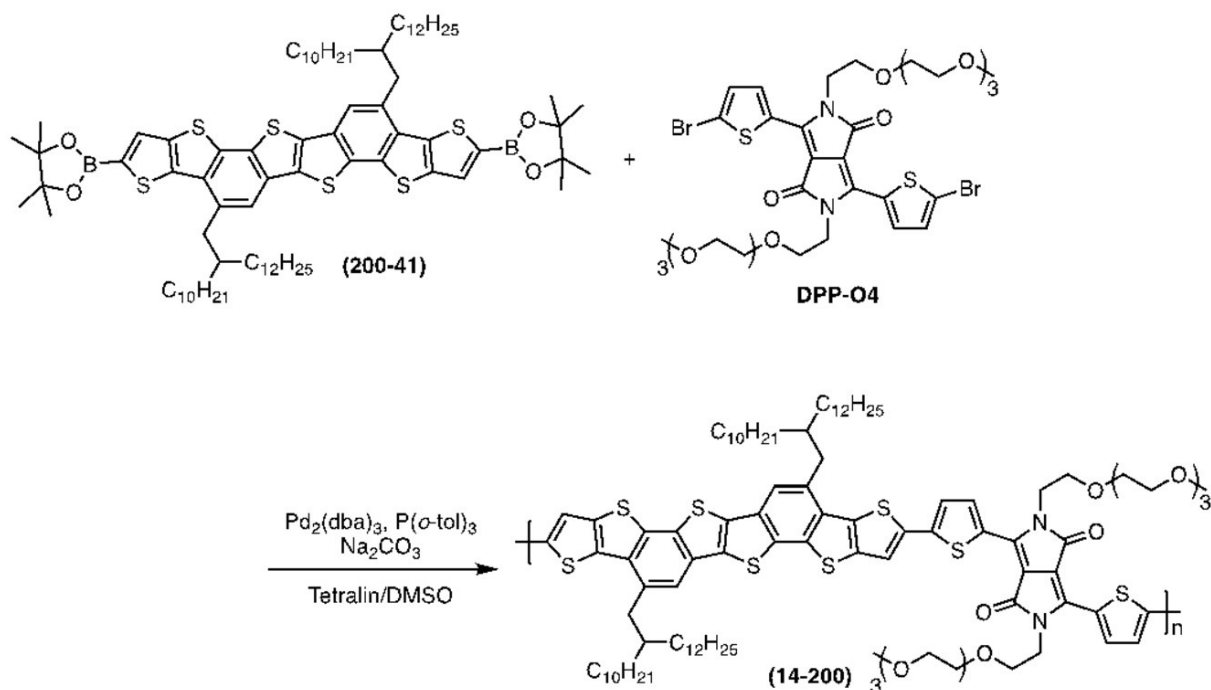
$T_{d3} = 350^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 388^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 413^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 3 9】

【0 6 7 2】

【化 3 6 0】



【 0 6 7 3】

(200-41) (200 mg, 144 μmol) と DPP-O4 (121 mg, 144 μmol)、炭酸ナトリウム (76.3 mg, 719 μmol)、トリ(オートリル)ホスフィン (2.6 mg, 8.6 μmol)、テトラリン (3.6 mL) ならびに DMSO (0.7 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (3.0 mg, 2.9 μmol) を加えて 120℃ で 66 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトン、ヘキサン、クロロホルムおよびモノクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶な成分を除去した。さらに、フィルター残渣を *o*-ジクロロベンゼンに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90℃ で減圧乾燥することで黒色固体の (14-200) を得た (モノクロロベンゼン抽出分: 69 mg, 27%, *o*-ジクロロベンゼン抽出分: 141 mg, 54%)。モノクロロベンゼン抽出分:

GPC (TCB, 120℃): $M_n = 5700 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 30600 \text{ g/mol}$ 、 $\text{PDI} = 5.32$ 。

$T_{d3} = 347^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 388^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 407^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

o-ジクロロベンゼン抽出分:

GPC (TCB, 120℃): $M_n = 5300 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 29400 \text{ g/mol}$ 、 $\text{PDI} = 5.53$ 。

$T_{d3} = 339^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 349^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 365^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 40】

【 0 6 7 4】

10

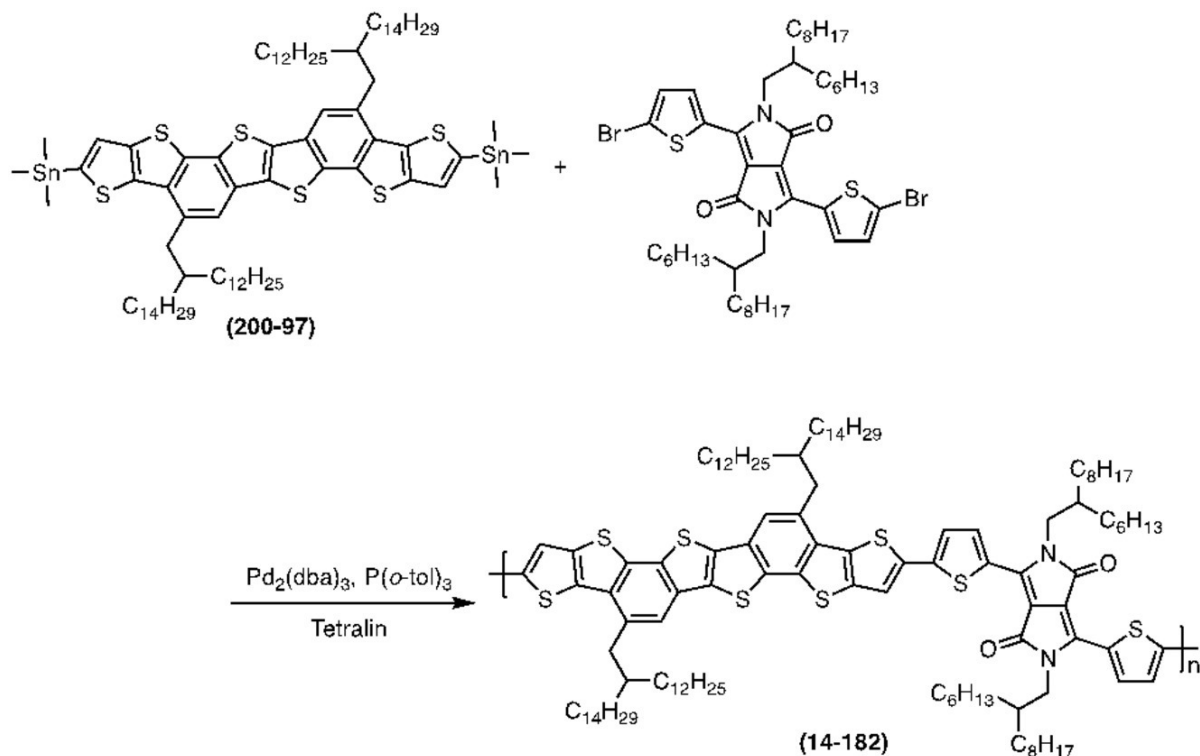
20

30

40

50

【化 3 6 1】



10

20

【0 6 7 5】

(200-97) (100 mg, 63.5 μmol) と 3,6-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,5-ビス(2-ヘキシルデシル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (57.5 mg, 63.5 μmol) ならびにテトラリン (2.0 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.3 mg, 1.3 μmol) とトリ(オートリル)ホスフィン (1.5 mg, 5.1 μmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180 °C で 2 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノール/1 N 塩酸の混合溶液 (150 mL / 10 mL) に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトンおよびヘキサンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残さをクロロホルムに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90 °C で減圧乾燥することで黒色固体の (14-182) を得た (147 mg, quant)。

30

GPC (THF) : $M_n = 127000 \text{ g/mol}$, $M_w = 650000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 5.12$ 。

GPC (TCB, 120 °C) : $M_n = 15000 \text{ g/mol}$, $M_w = 56000$, $\text{PDI} = 3.56$ 。

40

$T_{d3} = 237^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 324^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 372^\circ\text{C}$ 。

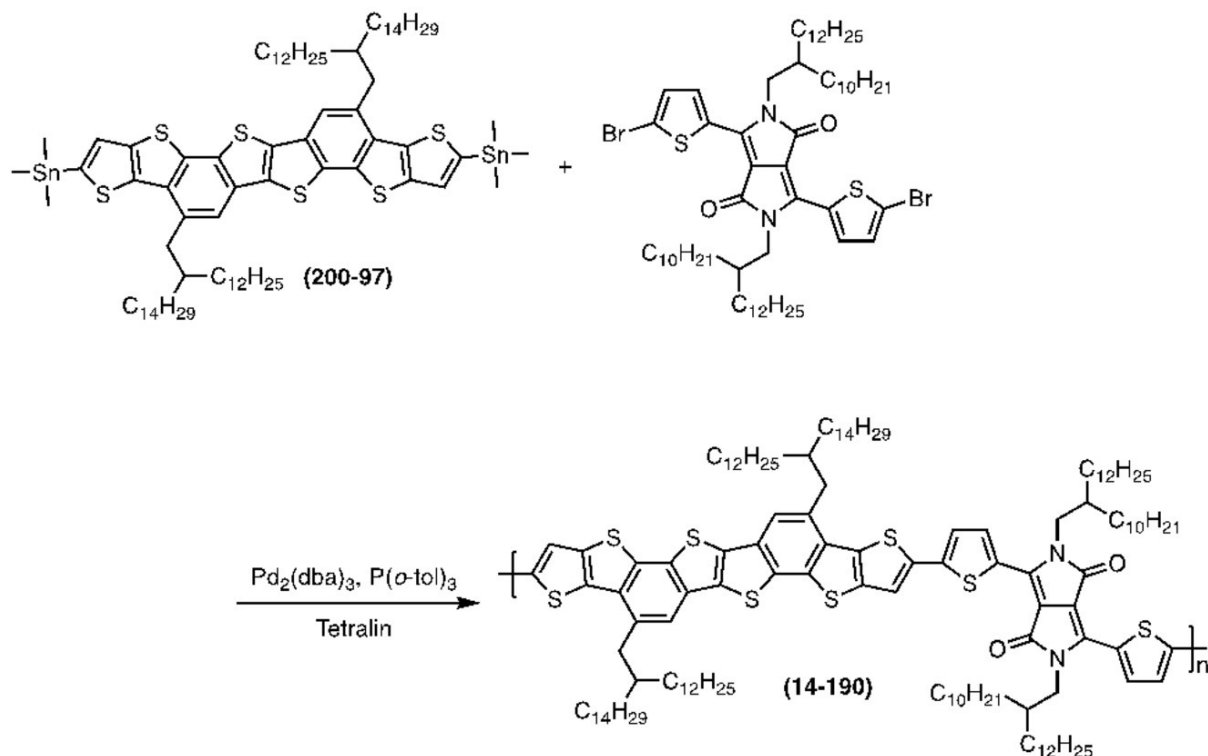
DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 4 1】

【0 6 7 6】

50

【化 3 6 2】



【 0 6 7 7】

(200-97) (100 mg, 63.5 μmol) と 3,6-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,5-ビス(2-デシルテトラデシル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (77.3 mg, 63.5 μmol) ならびにテトラリン (2.0 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.3 mg, 1.3 μmol) とトリ(オートリル)ホスフィン (1.5 mg, 5.1 μmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180℃ で 2 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノール/1 N 塩酸の混合溶液 (150 mL / 10 mL) に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトンおよびヘキサンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残さをクロロホルムに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90℃ で減圧乾燥することで黒色固体の (14-190) を得た (140 mg, quant)。

GPC (THF) : $M_n = 46000 \text{ g/mol}$, $M_w = 410000 \text{ g/mol}$, $PD I = 8.92$ 。

$T_{d3} = 331^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 346^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 365^\circ\text{C}$ 。

DSC : $T_g = 183^\circ\text{C}$ 。

【実施例 42】

【 0 6 7 8】

10

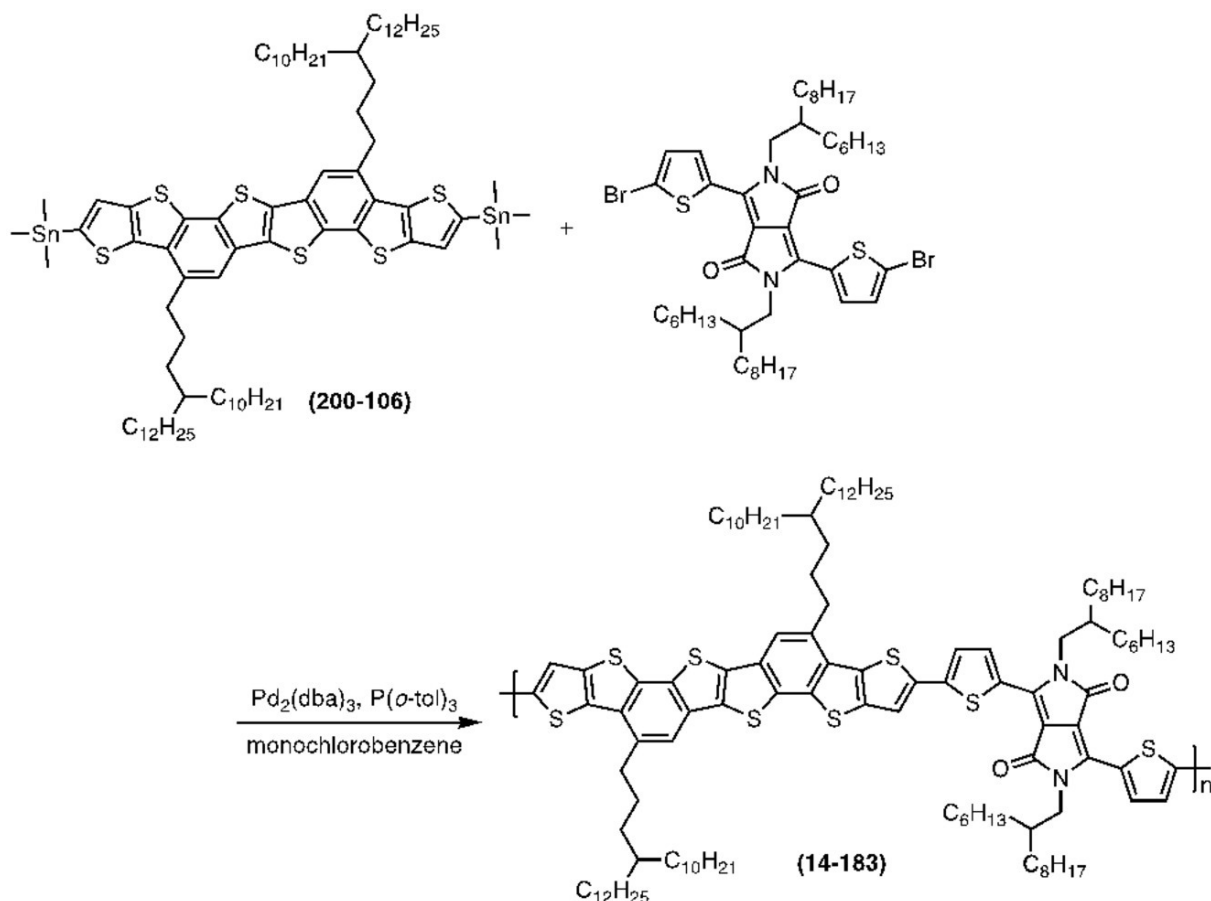
20

30

40

50

【化 3 6 3】



【0 6 7 9】

(200-106) (100 mg, 65.8 μmol) と 3,6-ビス(5-ブロモ-2-チエニル)-2,5-ビス(2-ヘキシルデシル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (59.7 mg, 65.8 μmol) ならびにモノクロロベンゼン (2.0 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.4 mg, 1.3 μmol) とトリ(オートリル)ホスフィン (1.6 mg, 5.3 μmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180℃ で 2 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノール/1 N 塩酸の混合溶液 (150 mL / 10 mL) に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトンおよびヘキサンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶な成分を除去した。さらに、フィルター残さをクロロホルムに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90℃ で減圧乾燥することで黒色固体の (14-183) を得た (111 mg, 87%)。

GPC (THF) : $M_n = 149000 \text{ g/mol}$, $M_w = 935000 \text{ g/mol}$, $PDI = 6.29$ 。

GPC (TCB, 120℃) : $M_n = 15000 \text{ g/mol}$, $M_w = 108000 \text{ g/mol}$, $PDI = 7.23$ 。

$T_{d3} = 348^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 358^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 373^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 43】

【0 6 8 0】

10

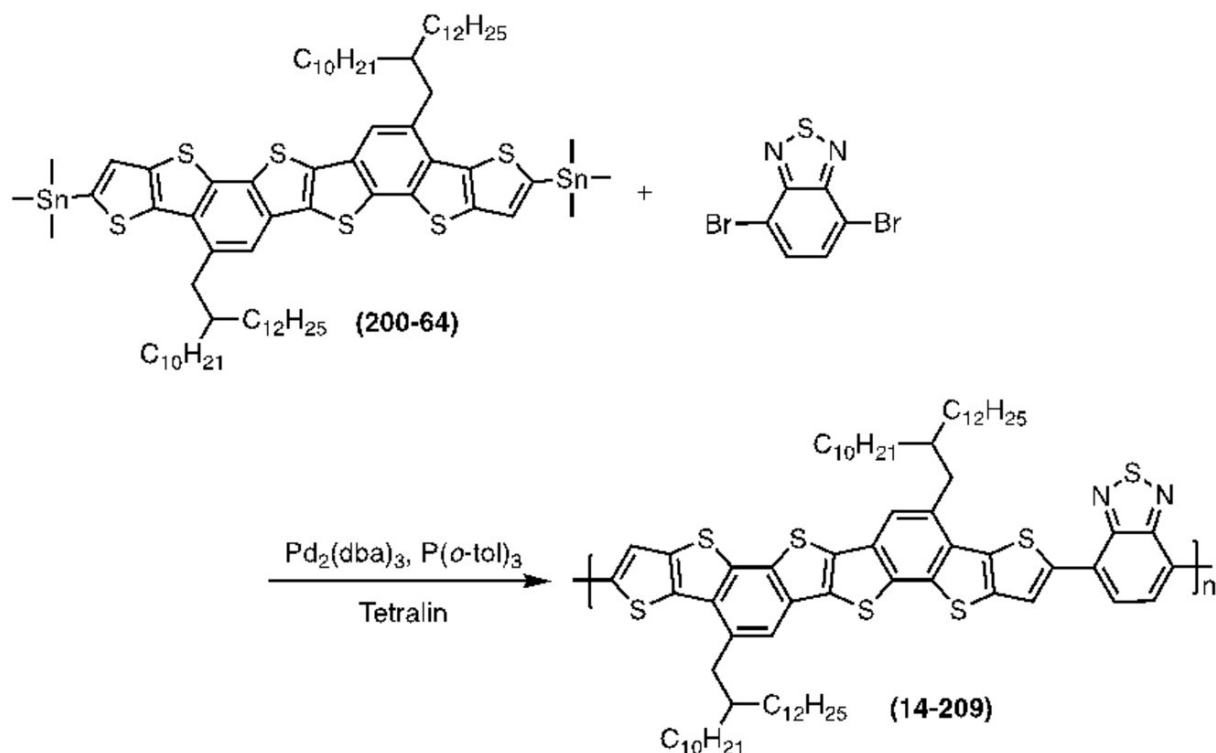
20

30

40

50

【化 3 6 4】



【0 6 8 1】

(200-64) (100 mg, 68.3 μmol) と 4,7-ジブromo-2,1,3-ベンゾチアジアゾール (20 mg, 68.3 μmol) ならびにテトラリン (2.0 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.4 mg, 1.4 μmol) とトリ(オートリル)ホスフィン (1.7 mg, 5.5 μmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180℃ で 2 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノール / 1 N 塩酸の混合溶液 (150 mL / 10 mL) に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトン、ヘキサンおよびクロロホルムを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残さをモノジクロロベンゼンに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90℃ で減圧乾燥することで黒色固体の (14-209) を得た (33 mg, 38%)。

GPC (TCB, 120℃) : $M_n = 5500 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 23000 \text{ g/mol}$ 、 $\text{PDI} = 4.15$ 。

$T_{d3} = 373^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 389^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 410^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 4 4】

【0 6 8 2】

10

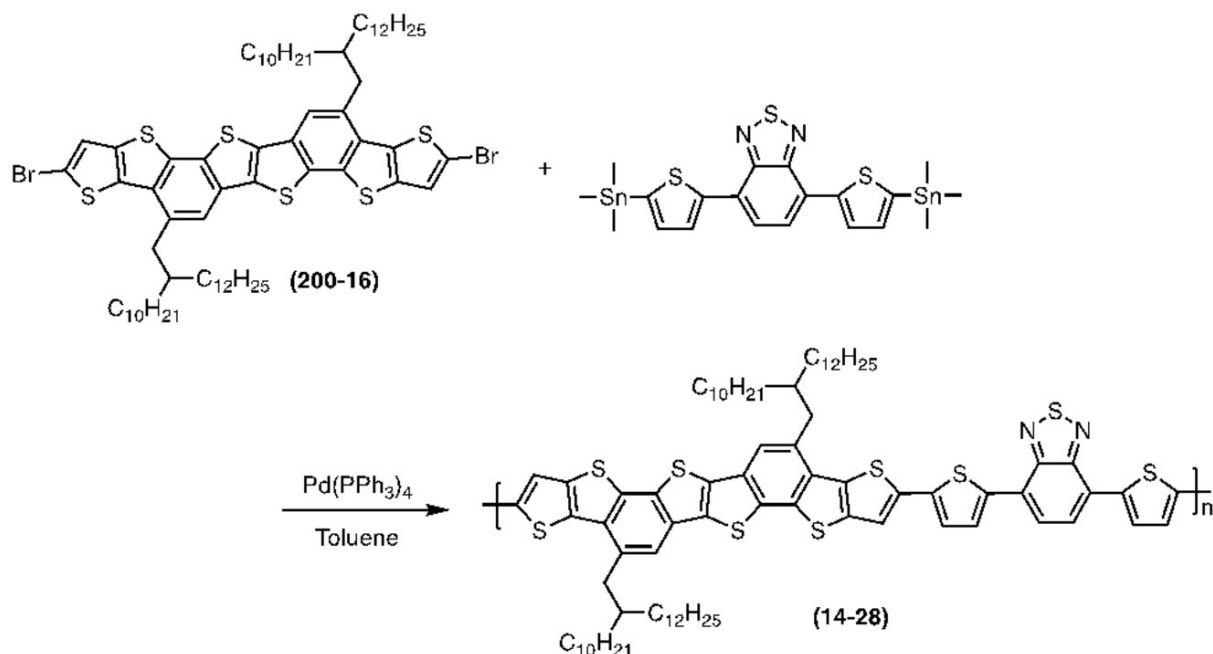
20

30

40

50

【化 3 6 5】



10

【0 6 8 3】

(200-16) (100 mg, 77.2 μmol) と 4,7-ビス(5-トリメチルスタニル-2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール (48.3 mg, 77.2 μmol) ならびにトルエン (1.9 mL) の混合物を凍結脱気した。この混合溶液に、アルゴン気流下で $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (4.6 mg, 3.9 μmol) を加えて 120°C で 65 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトン、ヘキサン、クロロホルムおよびモノクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶な成分を除去した。さらに、フィルター残渣を *o*-ジクロロベンゼンに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90°C で減圧乾燥することで黒色固体の (14-28) を得た (35 mg, 31%)。

20

GPC (TCB, 120°C) : $M_n = 5500 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 9000 \text{ g/mol}$ 、 $PDI = 1.66$ 。

$T_{d3} = 367^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 389^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 424^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

30

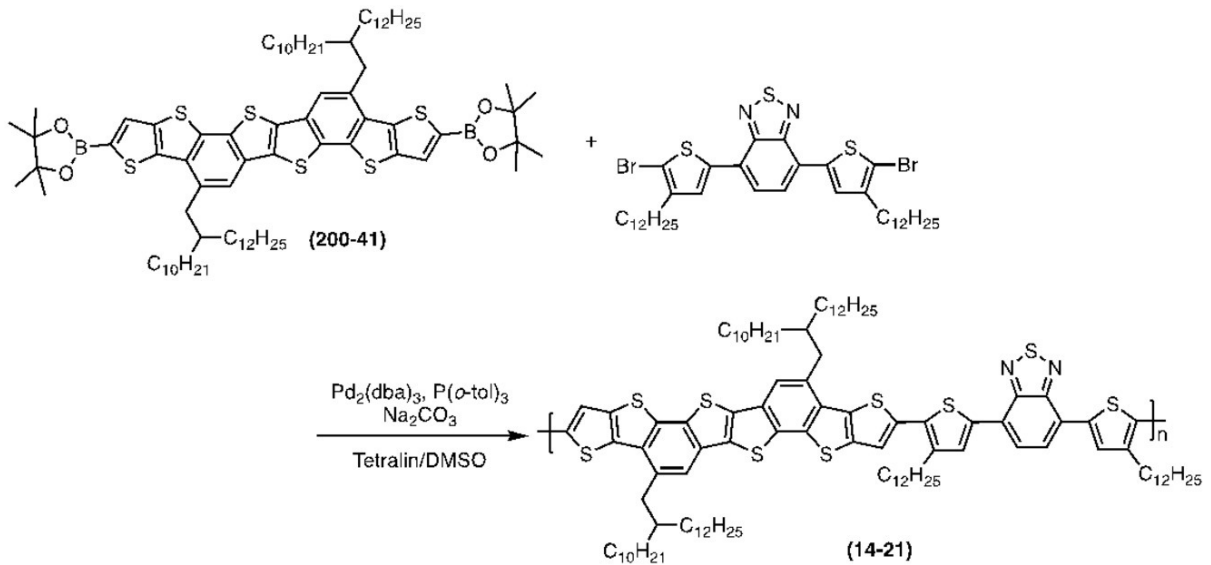
【実施例 45】

【0 6 8 4】

40

50

【化 3 6 6】



【 0 6 8 5】

(200-41) (200 mg, 144 μmol) と 4,7-ビス(5-ブromo-4-ドデシル-2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(114 mg, 144 μmol)、炭酸ナトリウム(76.3 mg, 719 μmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン(2.6 mg, 8.6 μmol)、テトラリン(3.6 mL)ならびにDMSO(0.7 mL)の混合物を30分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、アルゴン気流下で $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (3.0 mg, 2.9 μmol)を加えて120℃で66時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトン、ヘキサンおよびクロロホルムを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残渣をモノクロロベンゼンに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに90℃で減圧乾燥することで黒色固体の(14-21)を得た(154 mg, 60%)。

GPC(TCB, 120℃): $M_n = 14400 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 22100 \text{ g/mol}$ 、 $\text{PDI} = 1.53$ 。

$T_{d3} = 331^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 345^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 369^\circ\text{C}$ 。

DSCで相転移点は観測されなかった。

【実施例 46】

【 0 6 8 6】

10

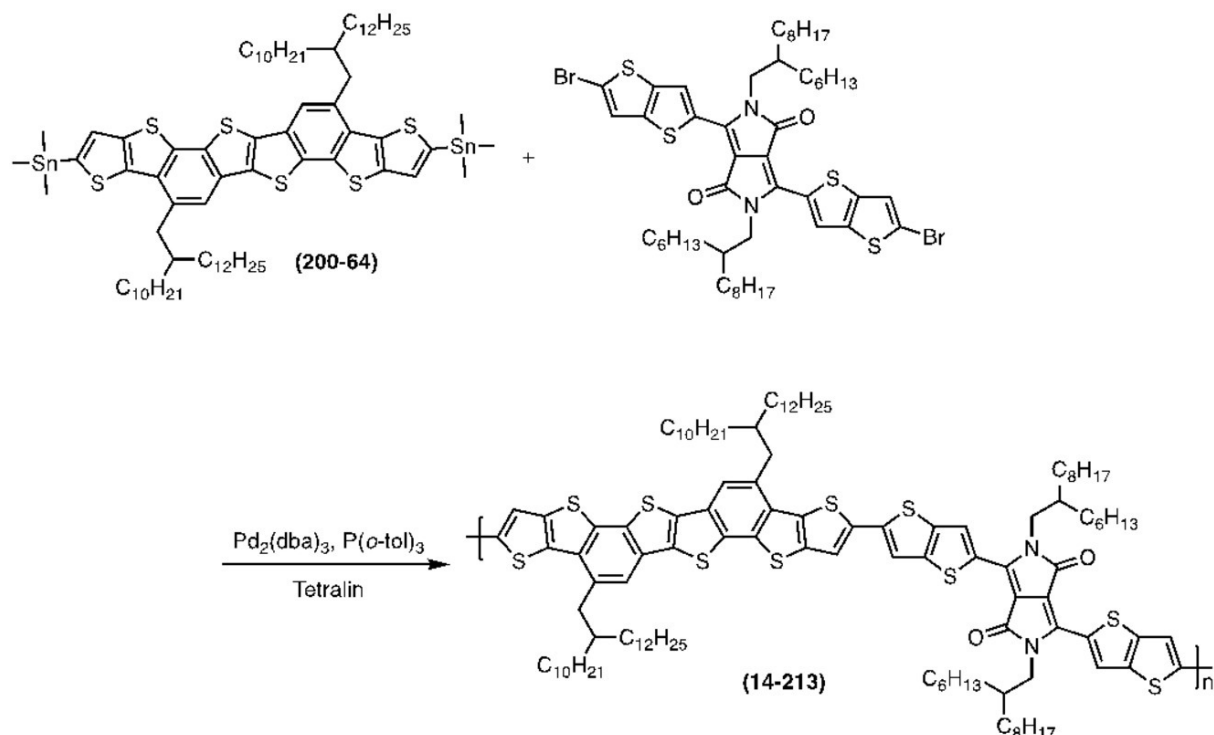
20

30

40

50

【化 3 6 7】



【 0 6 8 7】

(200-64) (90.5 mg, 61.8 μmol) と 2,5-ビス(2-ヘキシルデシル)-3,6-ビス(チエノ[3,2-b]チオフェニル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (63.0 mg, 61.8 μmol) ならびにテトラリン (2.0 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.3 mg, 1.2 μmol) とトリ(オートリル)ホスフィン (1.5 mg, 4.9 μmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180℃ で 2 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノール/1 N 塩酸の混合溶液 (150 mL / 10 mL) に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトン、ヘキサン、クロロホルムおよびモノクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残渣を *o*-ジクロロベンゼンに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90℃ で減圧乾燥することで黒色固体の (14-213) を得た (クロロホルム抽出分: 39 mg, 32%, モノクロロベンゼン抽出分: 16 mg, 13%, *o*-ジクロロベンゼン抽出分: 23 mg, 19%)。

クロロホルム抽出分:

GPC (THF): $M_n = 28000 \text{ g/mol}$, $M_w = 115000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 4.06$ 。

GPC (TCB, 120℃): $M_n = 12000 \text{ g/mol}$, $M_w = 23000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 1.92$ 。

$T_{d3} = 241^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 353^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 406^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

o-ジクロロベンゼン抽出分:

GPC (TCB, 120℃): $M_n = 9800 \text{ g/mol}$, $M_w = 24900 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 3.16$ 。

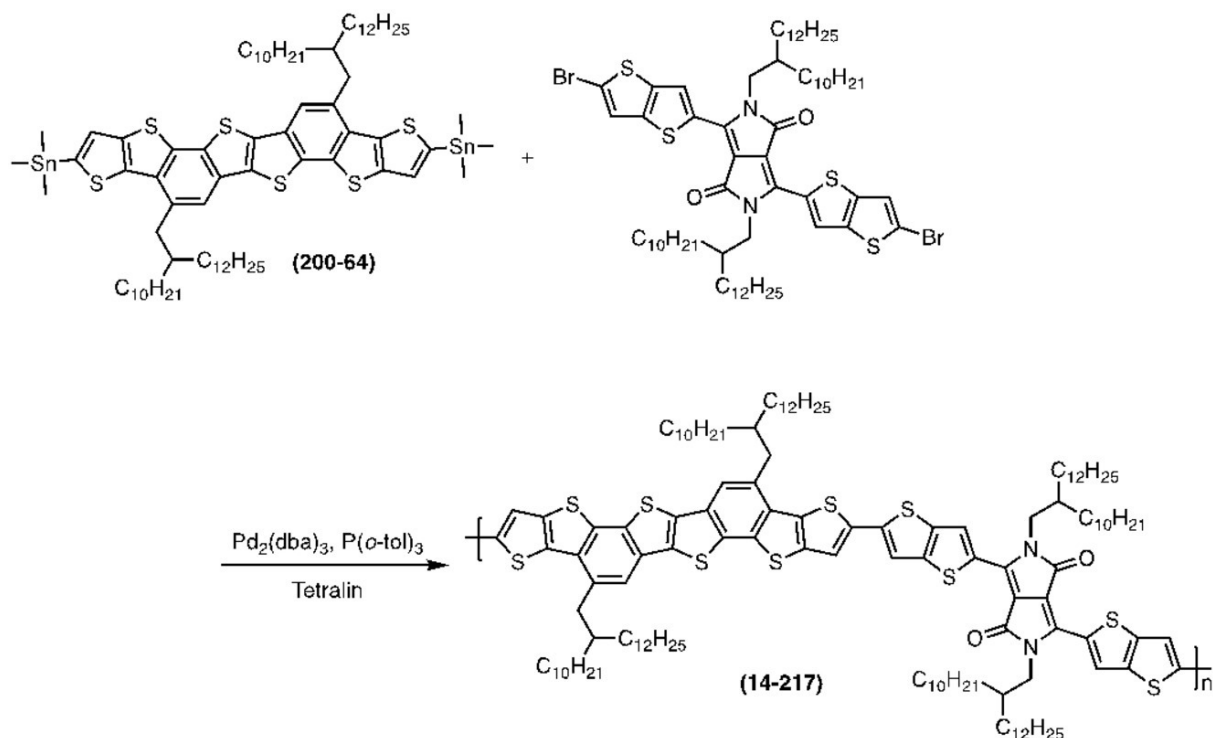
$T_{d3} = 354^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 394^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 416^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

【実施例 47】

【 0 6 8 8 】

【 化 3 6 8 】



【 0 6 8 9 】

(200-64) (100 mg, 68.3 μmol) と 2,5-ビス(2-デシルテトラデシル)-3,6-ビス(チエノ[3,2-b]チオフェニル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (85.0 mg, 68.3 μmol) ならびにテトラリン (2.0 mL) の混合物を 30 分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.4 mg, 1.4 μmol) とトリ(オトリル)ホスフィン (1.7 mg, 5.5 μmol) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて 180℃ で 2 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノール／濃塩酸の混合溶液 (150 mL / 10 mL) に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトン、ヘキサン、クロロホルムおよびモノクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残渣を *o*-ジクロロベンゼンに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに 90℃ で減圧乾燥することで黒色固体の (14-217) を得た (クロロホルム抽出分: 41 mg, 27%, モノクロロベンゼン抽出分: 26 mg, 17%, *o*-ジクロロベンゼン抽出分: 28 mg, 18%)。

クロロホルム抽出分:

GPC (THF): $M_n = 6400 \text{ g/mol}$, $M_w = 32000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 5.03$ 。

GPC (TCB, 120℃): $M_n = 5300 \text{ g/mol}$, $M_w = 20300 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 3.84$ 。

$T_{d3} = 234^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 322^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 386^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

モノクロロベンゼン抽出分:

GPC (TCB, 120℃): $M_n = 6700 \text{ g/mol}$, $M_w = 21500 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 3.22$ 。

$T_{d3} = 257^\circ\text{C}$, $T_{d5} = 343^\circ\text{C}$, $T_{d10} = 402^\circ\text{C}$ 。

DSC で相転移点は観測されなかった。

o-ジクロロベンゼン抽出分：

GPC (TCB, 120°C) : $M_n = 9400 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 23300 \text{ g/mol}$ 、 $PDI = 2.49$ 。

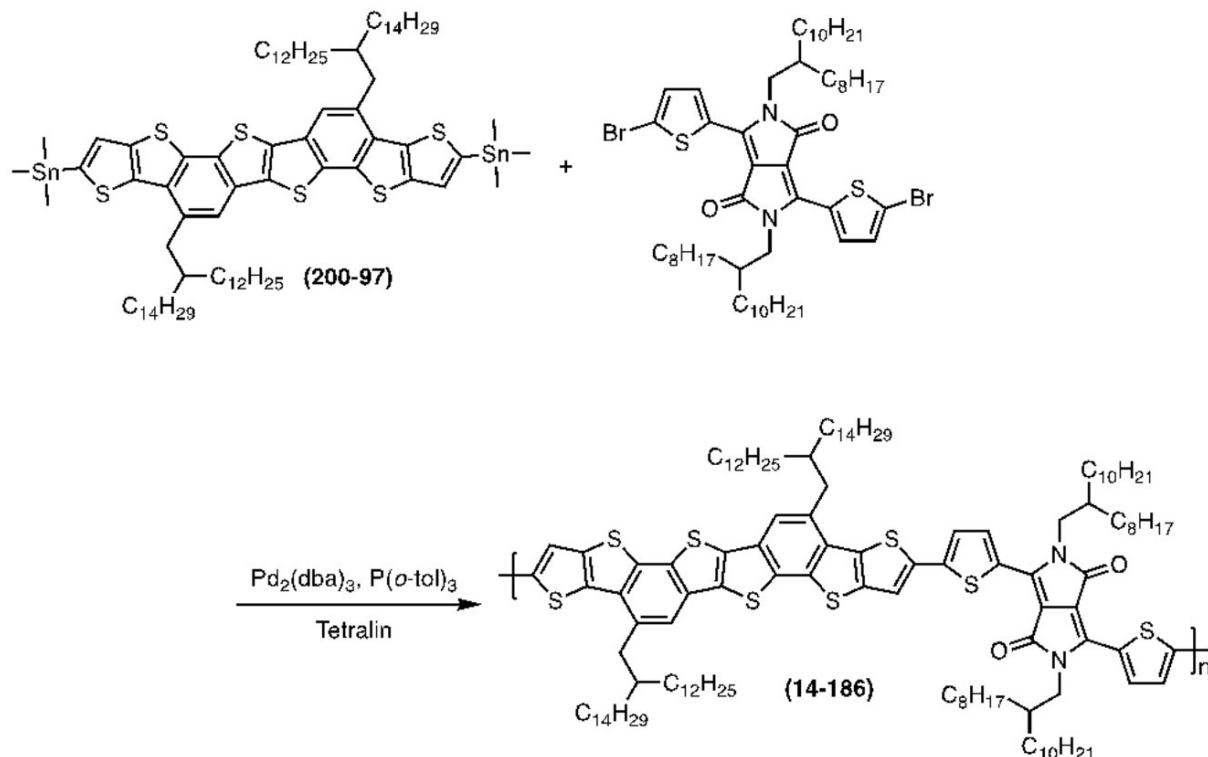
$T_{d3} = 284^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 368^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 409^\circ\text{C}$ 。

DSCで相転移点は観測されなかった。

【実施例48】

【0690】

【化369】



【0691】

(200-97) (100 mg, $63.5 \mu\text{mol}$) と 3,6-ビス(5-ブromo-2-チエニル)-2,5-ビス(2-オクチルドデシル)-2,5-ジヒドロピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン (64.7 mg, $63.5 \mu\text{mol}$) ならびにテトラリン (2.0 mL) の混合物を30分間アルゴンバブリングした。この混合溶液に、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.3 mg, $1.3 \mu\text{mol}$) とトリ(o-トリル)ホスフィン (1.5 mg, $5.1 \mu\text{mol}$) を加えてマイクロウェーブリアクターを用いて180°Cで2時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷やしたのちにメタノール/1N塩酸の混合溶液 (150 mL / 10 mL) に沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノール、アセトンおよびヘキサンを用いてソックスレー抽出にてこれらの溶媒に可溶性成分を除去した。さらに、フィルター残さをクロロホルムに溶解させ、メタノールに沈殿させることで析出した固体をろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄したのちに90°Cで減圧乾燥することで黒色固体の(14-186)を得た (86 mg, 61%)。

GPC (THF) : $M_n = 40000 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 192000 \text{ g/mol}$ 、 $PDI = 4.77$ 。

$T_{d3} = 341^\circ\text{C}$ 、 $T_{d5} = 365^\circ\text{C}$ 、 $T_{d10} = 389^\circ\text{C}$ 。

DSCで相転移点は観測されなかった。

【実施例49】

実施例21で合成した共役系高分子(14-4)の0.5 wt% o-DCB溶液をグローブボックス中、窒素雰囲気下で加熱調製することで有機薄膜の製膜用組成物を得た。

【0692】

次に大気下、ガラス基板上に蒸着法でアルミ電極を作成した。アルミ電極上にゲート絶縁膜としてパリレンCをCVD法により製膜したのちに、上述した溶液をグローブボックス中で窒素下でスピコートした。これを150℃に加熱し、15分間保持することで(15-4)の有機薄膜を作成した。

【0693】

該有機薄膜にチャンネル長100μm、チャンネル幅500μmのシャドウマスクを置き、真空下、金を蒸着することでソース及びドレイン電極を付設し、ボトムゲート-トップコンタクト型の有機薄膜トランジスタ素子を作成した(ゲート電極はアルミ、ゲート絶縁層はパリレンC、ソース電極は金、ドレイン電極は金)。

【0694】

大気下、該有機トランジスタ素子を半導体パラメータアナライザ(ケースレー製、4200-SCS)に接続し、ドレイン電圧($V_d = -100V$)で、ゲート電圧(V_g)を+10~-100Vまで1V刻みで走査し、伝達特性を評価した。該有機トランジスタ素子はp型特性を示し、その正孔のキャリア移動度は $0.0018 cm^2/Vs$ であった。150℃で15分間アニール処理したのちの正孔のキャリア移動度は $0.0020 cm^2/Vs$ であった。このことから熱処理後もキャリア移動度が低下しないことを確認した。

【実施例50～実施例55】

実施例49と同じ操作を繰り返して、表1に示される共役系高分子を用い、有機トランジスタ素子を作成した。キャリア移動度を表1に示した。

【0695】

【表1】

実施例	共役系高分子	移動度 (cm^2/Vs)	150℃アニール後の 移動度 (cm^2/Vs)
50	14-5 (実施例22)	0.0010	0.0012
51	14-9 (実施例24)	0.0025	0.0028
52	14-8 (実施例25)	4.8×10^{-6}	5.2×10^{-6}
53	14-6 (実施例26)	0.0016	0.0020
54	14-10 (実施例27)	0.0046	0.0052
55	14-11 (実施例28)	0.024	0.026

【0696】

実施例50～実施例55においても熱処理後のキャリア移動度が低下しないことを確認した。

【実施例56】

実施例31で合成した共役系高分子(14-181)の0.5wt% o-DCB溶液をグローブボックス中、窒素雰囲気下で加熱調製することで有機薄膜の製膜用組成物を得た。

【0697】

ガラス基板上に下地層としてパリレンCをCVD法により製膜したのち、該パリレンC層にチャンネル長100μm、チャンネル幅500μmのシャドウマスクを置き、真空下、金を蒸着することでソース及びドレイン電極を付設した。上述した溶液をグローブボックス中で窒素下でスピコートした。これを150℃に加熱し、15分間保持することで(14-181)の有機薄膜を作成した。ゲート絶縁膜としてパリレンCをCVD法により製膜したのちに蒸着法でアルミ電極を作成し、トップゲート-ボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタ素子を作成した(ゲート電極はアルミ、ゲート絶縁層はパリレンC、ソース電極は金、ドレイン電極は金)。

【0698】

大気下、該有機トランジスタ素子を半導体パラメータアナライザ(ケースレー製、

4200-SCS)に接続し、ドレイン電圧 ($V_d = -100V$) で、ゲート電圧 (V_g) を $+10 \sim -100V$ まで $1V$ 刻みで走査し、伝達特性を評価した。該有機トランジスタ素子は p 型特性を示し、その正孔のキャリア移動度は $0.19 \text{ cm}^2/Vs$ であった。 150°C で 15 分間アニール処理したのちの正孔のキャリア移動度は $0.20 \text{ cm}^2/Vs$ であった。このことから熱処理後もキャリア移動度が低下しないことを確認した。

【実施例 57～実施例 60】

実施例 56 と同じ操作を繰り返して、表 2 に示される共役系高分子を用い、有機トランジスタ素子を作成した。キャリア移動度を表 2 に示した。

【0699】

【表 2】

実施例	共役系高分子	移動度 (cm^2/Vs)	150°C アニール後の 移動度 (cm^2/Vs)
57	14-181 (実施例 36)	0.10	0.14
58	14-189 (実施例 38)	0.04	0.06
59	14-182 (実施例 40)	0.10	0.14
60	14-183 (実施例 42)	0.04	0.06

実施例 57～実施例 60 においても熱処理後のキャリア移動度が低下しないことを確認した。

【産業上の利用可能性】

【0700】

本発明により提供される共役系高分子は、高いキャリア移動度を与えるとともに溶媒への溶解性及び耐熱性に優れることから有機トランジスタ素子、並びに有機薄膜太陽電池に代表される半導体デバイス材料としての適用が期待される。

【符号の説明】

【0701】

- (A) : ボトムゲート-トップコンタクト型有機薄膜トランジスタ
- (B) : ボトムゲート-ボトムコンタクト型有機薄膜トランジスタ
- (C) : トップゲート-トップコンタクト型有機薄膜トランジスタ
- (D) : トップゲート-ボトムコンタクト型有機薄膜トランジスタ

1 : 有機半導体層

2 : 基板

3 : ゲート電極

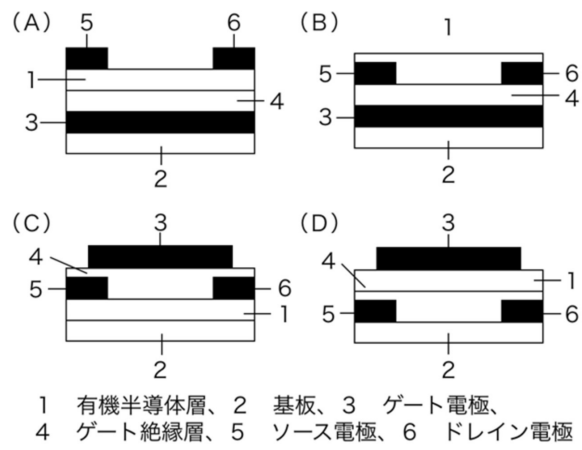
4 : ゲート絶縁層

5 : ソース電極

6 : ドレイン電極

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 上田 さおり
三重県四日市市霞一丁目 8 番地 東ソー株式会社四日市事業所内
- (72)発明者 渡辺 真人
三重県四日市市霞一丁目 8 番地 東ソー株式会社四日市事業所内
- (72)発明者 田摩 正雄
三重県四日市市霞一丁目 8 番地 東ソー株式会社四日市事業所内
- 審査官 小森 勇
- (56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 1 7 7 1 0 4 (J P , A)
特表 2 0 1 4 - 5 1 5 7 2 7 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 0 4 7 1 6 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 3 0 2 4 6 3 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 0 8 G 6 1 / 0 0 - 6 1 / 1 2
C 0 7 D 4 9 5 / 1 4
C 0 7 F 5 / 0 2
C 0 7 F 7 / 2 2
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)