

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5496189号  
(P5496189)

(45) 発行日 平成26年5月21日 (2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月14日 (2014.3.14)

(51) Int. Cl.	F I
CO9K 11/06 (2006.01)	CO9K 11/06 690
CO7D 471/04 (2006.01)	CO7D 471/04 112Z
HO1L 51/30 (2006.01)	CO7D 471/04 CSP
HO1L 51/05 (2006.01)	HO1L 29/28 250H
	HO1L 29/28 100A

請求項の数 15 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2011-512145 (P2011-512145)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成21年6月5日 (2009.6.5)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2011-522097 (P2011-522097A)		ア
(43) 公表日	平成23年7月28日 (2011.7.28)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/056942		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02009/147237		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成21年12月10日 (2009.12.10)	(74) 代理人	100099483
審査請求日	平成24年6月4日 (2012.6.4)		弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号	102008027214.0	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成20年6月6日 (2008.6.6)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100112793
(31) 優先権主張番号	61/116,760		弁理士 高橋 佳大
(32) 優先日	平成20年11月21日 (2008.11.21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

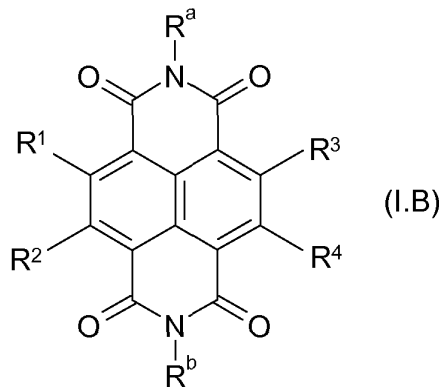
(54) 【発明の名称】 塩素化ナフタリンテトラカルボン酸誘導体、その製造、及び有機エレクトロニクスにおけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機電界効果トランジスタにおける n - 半導体としての、又は太陽電池における電荷輸送材料及び / 又は励起子輸送材料としての、一般式 ( I . B )

【化 1】



[ 式中、

R<sup>1</sup>基、R<sup>2</sup>基、R<sup>3</sup>基及びR<sup>4</sup>基の内の少なくとも2つはC1であり、残りの基は水素であり、

R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は、それぞれ独立して水素、或いは非置換又は置換のアルキル、アルケニル、アルカジエニル、アルキニル、シクロアルキル、ビスシクロアルキル、シクロアルケニル、

ヘテロシクロアルキル、アリアル又はヘテロアリアルである ] の化合物の使用。

【請求項 2】

$R^a$  及び  $R^b$  が、それぞれ独立して、1 H, 1 H - ペルフルオロ -  $C_2 \sim C_{30}$  - アルキル、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - ペルフルオロ -  $C_3 \sim C_{30}$  - アルキル又は分枝状  $C_3 \sim C_{30}$  - アルキルである、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

$R^1$  及び  $R^3$  がそれぞれ塩素である、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 4】

$R^1$  及び  $R^4$  がそれぞれ塩素である、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 5】

$R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  がそれぞれ塩素である、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の使用。

10

【請求項 6】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  がそれぞれ塩素である、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の使用。

【請求項 7】

励起子太陽電池における励起子輸送材料としての請求項 6 に記載の使用。

【請求項 8】

少なくとも 1 つのゲート構造とソース電極とドレイン電極とを有する基板と、n 型半導体として請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の式 ( I . B ) の少なくとも 1 種の化合物とを含む、有機電界効果トランジスタ。

20

【請求項 9】

前記電界効果トランジスタの少なくとも一部が n 型半導体として請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の式 ( I . B ) の少なくとも 1 種の化合物を含む、多数の有機電界効果トランジスタを含む基板。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の少なくとも 1 つの基板を含む、半導体装置。

【請求項 11】

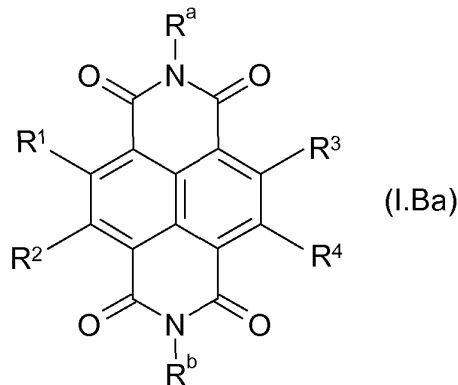
請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の式 ( I . B ) の少なくとも 1 種の化合物を含む、有機太陽電池。

30

【請求項 12】

式 ( I . B a )

【化 2】



(I.Ba)

40

[ 式中、

$R^1$  及び  $R^3$  はそれぞれ C 1 であり、且つ  $R^2$  及び  $R^4$  はそれぞれ水素であるか、又は  $R^1$  及び  $R^4$  はそれぞれ C 1 であり、且つ  $R^2$  及び  $R^3$  はそれぞれ水素であり、 $R^a$  及び  $R^b$  は、それぞれ独立して 1 H, 1 H - ペルフルオロ -  $C_2 \sim C_{30}$  - アルキル又は 1 H, 1 H, 2 H, 2 H - ペルフルオロ -  $C_3 \sim C_{30}$  - アルキルである ] の化合物。

【請求項 13】

$R^1$  及び  $R^4$  はそれぞれ C 1 であり、且つ  $R^2$  及び  $R^3$  はそれぞれ水素である、請求項 1 2

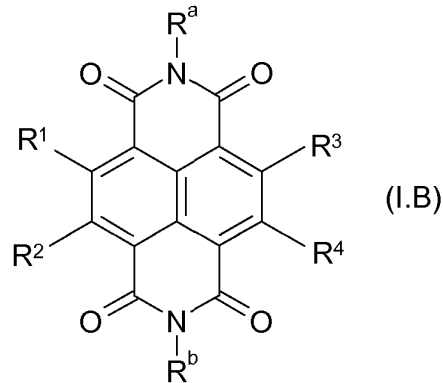
50

に記載の化合物。

【請求項 14】

式 (I.B)

【化 3】



10

[ 式中、

$R^1$  及び  $R^4$  はそれぞれ C1 であり、且つ  $R^2$  及び  $R^3$  はそれぞれ水素であるか、又は

$R^1$  及び  $R^3$  は、それぞれ C1 であり、且つ  $R^2$  及び  $R^4$  はそれぞれ水素であるか、又は

$R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  はそれぞれ C1 であり、且つ  $R^4$  は水素であるか、又は

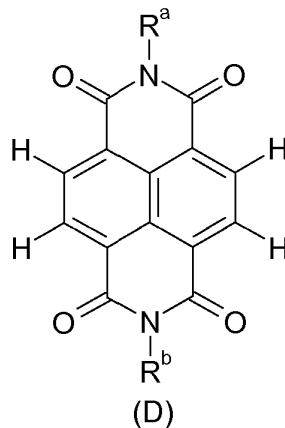
$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ C1 であり、

$R^a$  及び  $R^b$  は、それぞれ独立して水素であるか、又は非置換若しくは置換アルキル、シクロアルキル、ピシクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、クロロ化アリール若しくはクロロ化ヘタリールである ] の化合物の製造法であって、

20

a 2 ) ナフタレン - 1 , 8 ; 4 , 5 - テトラカルボン酸二無水物を式  $R^a - NH_2$  のアミンと、適切な場合、式  $R^b - NH_2$  のアミンと反応させて式 ( D )

【化 4】



30

の化合物を得て、

b 2 ) 工程 a 2 ) において得られた化合物を、触媒としてのヨウ素の存在下で塩素との反応で塩素化する方法。

40

【請求項 15】

工程 b 2 ) における式 ( D ) の化合物の塩素化が、クロロスルホン酸において、触媒量のヨウ素の存在下で、塩素との反応によって生じる、請求項 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩素化ナフタリンテトラカルボン酸誘導体と、その製造と、電荷輸送材料、励起子輸送材料又はエミッタ材料としてのその使用とに関する。

【0002】

将来、古典的な無機半導体だけでなく、ますます低分子量材料又はポリマー材料に基づ

50

く有機半導体が、エレクトロニクス産業の多くの部門において使用されることが予想される。多くの場合、これらの有機半導体は、古典的な無機半導体を越える利点、例えば、それらに基づく半導体部品のより良好な基板適合性及びより良好な加工性を有する。それらは、可撓性基板上の加工を可能にし、分子モデリングの方法によりそれらの界面軌道エネルギーを特定用途部門に正確に調整することを可能にする。かかる部品の著しいコストの低下により、有機エレクトロニクスの研究分野に対する復活がもたらされた。「有機エレクトロニクス」は、主に、有機半導体層に基づく電子部品の製造のための新規な材料及び製造法の開発に関する。これらには、特に、有機電界効果トランジスタ(OFEET)及び有機発光ダイオード(OLED)、及び光電装置が挙げられる。開発についての大きな可能性は、例えば記憶素子及び集積光電子デバイスにおける有機電界効果トランジスタにあると考えられる。有機発光ダイオード(OLED)は、電流によって励起される際に発光する材料の性質を利用する。OLEDは、特に、フラット視覚的表示装置を製造するための陰極線管及び液晶表示装置に対する代替物として興味深い。非常にコンパクトなデザイン及び本質的により低い消費電力のため、OLEDを含むデバイスは、とりわけ移動式の用途、例えば、携帯電話、ラップトップ等の用途に適切である。また、開発についての大きな可能性は、最大輸送幅と光誘起励起状態のための高移動性(高励起子拡散長)とを有し、且つ、従って、いわゆる励起子太陽電池における活性材料としての使用に有利には適切である材料にもあると考えられる。非常に良好な量子収量を達成することは、かかる材料に基づく太陽電池により一般に可能である。

10

## 【0003】

20

H. Tachikawa及びH. Kawabataは、Jpn. J. Appl. Phys., volume 44, No. 6A(2005), p. 3769-3773において、ハロゲン化ナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸ビス無水物の複合体についてのハイブリッド密度関数理論の研究について記載している。これらの研究において、電子状態に対するハロゲン置換の効果は、コンピュータでモデル化されるだけであった。ハロゲン化ナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸ビス無水物の実施可能な合成、及び実際の存在する化合物における測定値は、記載されていない。

## 【0004】

DE3620332には、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物及び2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミド、並びにこれらの化合物の製造法が記載されている。

30

## 【0005】

DE3703131A1には、2,3,6,7-テトラフルオロナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸ビスイミド、その製造法、及び電気伝導性を有するラジカルアニオン塩を製造するためのその使用が記載されている。

## 【0006】

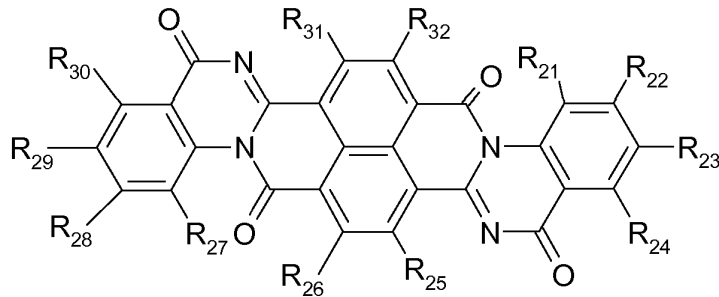
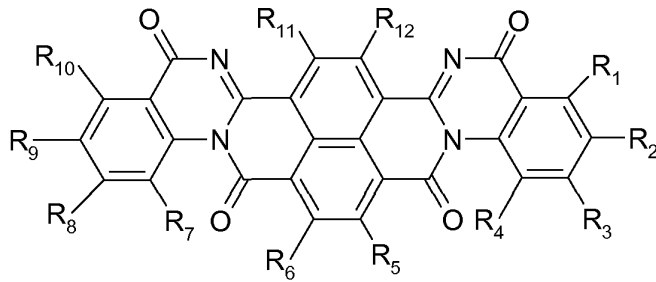
DE10148172A1には、環上の2位及び6位に電子供与性置換基を有する蛍光ナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボキシイミド、並びに高分子量有機及び無機材料を着色するための蛍光染料としての、蛍光標識のためのレーザ染料としての、及び生物分子のための蛍光標識としてのその使用が記載されている。

40

## 【0007】

JP11149984には、以下の化合物：

## 【化1】



[ 式中、 $R_1 \sim R_{12}$  及び  $R_{21} \sim R_{32}$  は、それぞれ、特に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、環状アルコキシ基、又は置換若しくは非置換アリール基である ] の内の少なくとも 1 種に基づく層を含む有機エレクトロルミネセンス素子が記載されている。

10

20

## 【0008】

B. A. Jones、A. Facchetti、M. R. Wasiliewski 及び T. J. Marks は、Web 11 / 14 / 2007 に公開された JACS ARTICLES において、周囲条件下での  $n$ -半導体の安定性についての構造的及び電子的基準について記載している。また、達成される移動度が依然として改善を必要とするものの、シアン化ナフタレンテトラカルボン酸誘導体についても言及される。

## 【0009】

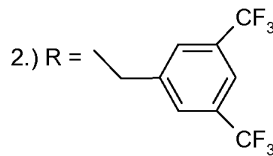
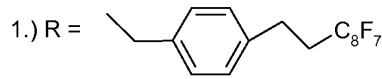
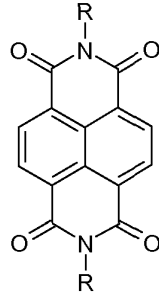
US 2005 / 0176970 A1 には、置換ペリレン - 3, 4 - ジカルボキシイミド及びペリレン - 3, 4 : 9, 10 - ビス (ジカルボキシイミド) に基づく  $n$ -半導体が記載されている。また、この文献には、非常に一般的な用語において、且つ製造例によるいかなる証明なしで、置換ナフタレン - 1, 8 - ジカルボキシイミド及びナフタレン - 1, 4, 5, 8 - ビス (ジカルボキシイミド) と、 $n$ -半導体としてのそれらの使用とが記載されている。

30

## 【0010】

K. C. See、C. Landis、A. Sarjeant 及び H. E. Katz は、Chem. Mater. 2008, 20, 3609 - 3616 において、以下の 2 種の化合物：

## 【化2】



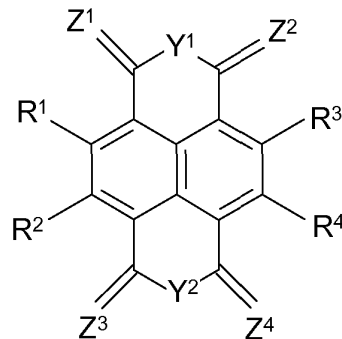
10

に基づく半導体について記載している。

## 【0011】

WO2007/074137には、一般式(A)

## 【化3】



(A)

20

[式中、

R<sup>1</sup>基、R<sup>2</sup>基、R<sup>3</sup>基及びR<sup>4</sup>基の内の少なくとも1つは、Br、F及びCNから選択される置換基であり、

Y<sup>1</sup>は、O又はNR<sup>a</sup>であり、R<sup>a</sup>は、水素又はオルガニル基であり、

Y<sup>2</sup>は、O又はNR<sup>b</sup>であり、R<sup>b</sup>は、水素又はオルガニル基であり、

Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、それぞれ独立してO又はNR<sup>c</sup>であり、R<sup>c</sup>は、オルガニル基であり、

Z<sup>3</sup>及びZ<sup>4</sup>は、それぞれ独立してO又はNR<sup>d</sup>であり、R<sup>d</sup>は、オルガニル基であり、

Y<sup>1</sup>がNR<sup>a</sup>であり、且つZ<sup>1</sup>基及びZ<sup>2</sup>基の内の少なくとも1つがNR<sup>c</sup>である場合、R<sup>a</sup>は、R<sup>c</sup>と共に、フランキンク結合の間に2～5個の原子を有する架橋基であってもよく、及び

Y<sup>2</sup>がNR<sup>b</sup>であり、且つZ<sup>3</sup>基及びZ<sup>4</sup>基の内の少なくとも1つがNR<sup>d</sup>である場合、R<sup>b</sup>は、R<sup>d</sup>基と共に、フランキンク結合の間に2～5個の原子を有する架橋基であってもよい]の化合物と、有機電界効果トランジスタにおけるn-半導体としてのその使用とが記載されている。

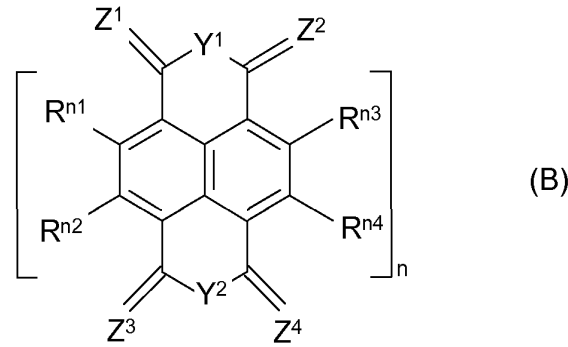
30

40

## 【0012】

WO2007/093643には、とりわけ有機電界効果トランジスタ、太陽電池及び有機発光ダイオードのための有機エレクトロニクスにおける半導体、とりわけn-半導体としての、一般式(B)

## 【化4】



10

[ 式中、

n は、2、3 又は 4 であり、

R<sup>n1</sup>基、R<sup>n2</sup>基、R<sup>n3</sup>基及びR<sup>n4</sup>基の内の少なくとも1つがフッ素であり、  
 適切な場合、少なくとも1つの更なるR<sup>n1</sup>基、R<sup>n2</sup>基、R<sup>n3</sup>基又はR<sup>n4</sup>基は、C1及びBrから独立して選択される置換基であり、残りの基は、それぞれ水素であり、

Y<sup>1</sup>は、O又はNR<sup>a</sup>であり、R<sup>a</sup>は、水素又はオルガニル基であり、

Y<sup>2</sup>は、O又はNR<sup>b</sup>であり、R<sup>b</sup>は、水素又はオルガニル基であり、

Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>及びZ<sup>4</sup>は、それぞれOであり、

Y<sup>1</sup>がNR<sup>a</sup>である場合、Z<sup>1</sup>基及びZ<sup>2</sup>基の内の1つは、NR<sup>c</sup>であってもよく、R<sup>a</sup>基及びR<sup>c</sup>基は、共に架橋基であり、

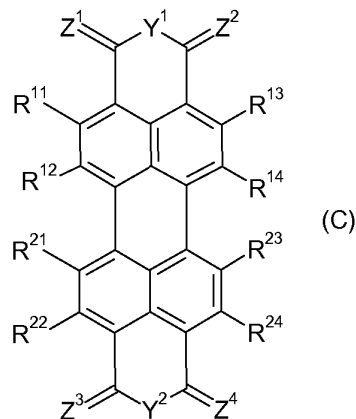
20

Y<sup>2</sup>がNR<sup>b</sup>である場合、Z<sup>3</sup>基及びZ<sup>4</sup>基の内の1つは、NR<sup>d</sup>であってもよく、R<sup>b</sup>基及びR<sup>d</sup>基は、共に架橋基である ] の化合物の使用が記載されている。

## 【0013】

本出願の優先日において未公表の欧州特許出願07114556.9には、エミッタ材料、電荷輸送材料又は励起子輸送材料としての、一般式(C)

## 【化5】



30

[ 式中、

Y<sup>1</sup>は、O又はNR<sup>a</sup>であり、R<sup>a</sup>は、水素又はオルガニル基であり、

Y<sup>2</sup>は、O又はNR<sup>b</sup>であり、R<sup>b</sup>は、水素又はオルガニル基であり、

40

Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>及びZ<sup>4</sup>は、それぞれOであり、

R<sup>11</sup>基、R<sup>12</sup>基、R<sup>13</sup>基、R<sup>14</sup>基、R<sup>21</sup>基、R<sup>22</sup>基、R<sup>23</sup>基及びR<sup>24</sup>基は、それぞれ塩素及び/又はフッ素であり、

R<sup>11</sup>基、R<sup>12</sup>基、R<sup>13</sup>基、R<sup>14</sup>基、R<sup>21</sup>基、R<sup>22</sup>基、R<sup>23</sup>基及びR<sup>24</sup>基の内の1又は2つは、CNであってもよく、及び/又は1つのR<sup>11</sup>基、R<sup>12</sup>基、R<sup>13</sup>基、R<sup>14</sup>基、R<sup>21</sup>基、R<sup>22</sup>基、R<sup>23</sup>基及びR<sup>24</sup>基は、水素であってもよく、及び

Y<sup>1</sup>がNR<sup>a</sup>である場合、Z<sup>1</sup>基及びZ<sup>2</sup>基の内の1つは、NR<sup>c</sup>であってもよく、R<sup>a</sup>基及びR<sup>c</sup>基は、共に架橋X基であり、

Y<sup>2</sup>がNR<sup>b</sup>である場合、Z<sup>3</sup>基及びZ<sup>4</sup>基の内の1つは、NR<sup>d</sup>であってもよく、R<sup>b</sup>基及びR<sup>d</sup>基は、共に架橋X基である ] の化合物の使用が記載されている。同様に、塩素化が、

50

クロロスルホン酸における、触媒量のヨウ素の存在下での塩素との反応によって生じる、塩素化合物の製造について記載されている。

【0014】

具体的には電界効果トランジスタ及び有機太陽電池のための有機エレクトロニクスにおける使用に有利には適切である半導体材料の必要性が依然としてある。求められているものは、とりわけ、可視波長範囲内、とりわけ450nm超の波長範囲内において事実上透明である半導体材料である。好ましくは、半導体材料は、450nm超の波長範囲内において10%未満の吸光度を有し、特に吸光度を有さず、前記半導体材料は、空気に安定であって、且つ高い電荷移動度を有する。同様に、求められているものは、とりわけ液体形態で加工可能な半導体材料であり；即ち、前記半導体材料は、十分に可溶であるべきであり、それは、湿式加工を直接可能にし、且つ低コストの有機エレクトロニクスの製造を可能にする。好ましくは、例えば、前記半導体材料は、真空蒸着法によって蒸着される場合は最低 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の電荷移動度、又は、例えば、液体形態で蒸着される場合は最低 $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の電荷移動度を有するべきである。

10

【0015】

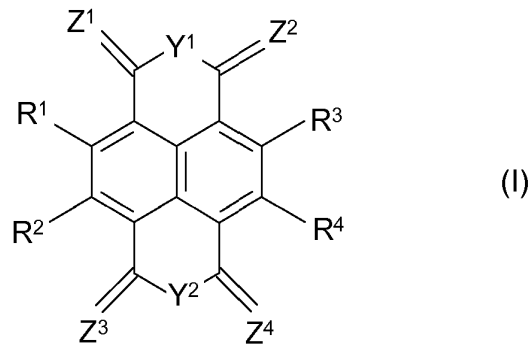
驚くべきことに、塩素化ナフタレンテトラカルボン酸誘導体は、電荷輸送材料、励起子輸送材料又はエミッタ材料として特に有利には適切であることがここで分かった。前記塩素化ナフタレンテトラカルボン酸誘導体は、とりわけ、好ましくは例えば少なくとも $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高い電荷移動度を有するn型半導体として注目に値する。更に、それから得られる成分は、空気に安定である。

20

【0016】

従って、本発明は、第1に、電荷輸送材料、励起子輸送材料又はエミッタ材料としての、一般式(I)

【化6】



30

[式中、

$R^1$ 基、 $R^2$ 基、 $R^3$ 基及び $R^4$ 基の内の少なくとも2つはC1であり、残りの基は水素であり、

$Y^1$ は、O又は $\text{NR}^a$ であり、 $R^a$ は、水素又はオルガニル基であり、

$Y^2$ は、O又は $\text{NR}^b$ であり、 $R^b$ は、水素又はオルガニル基であり、

$Z^1$ 及び $Z^2$ は、それぞれOであり、

$Z^3$ 及び $Z^4$ は、それぞれOである]の化合物の使用を提供する。前記化合物は、とりわけ電荷輸送材料として注目に値する。

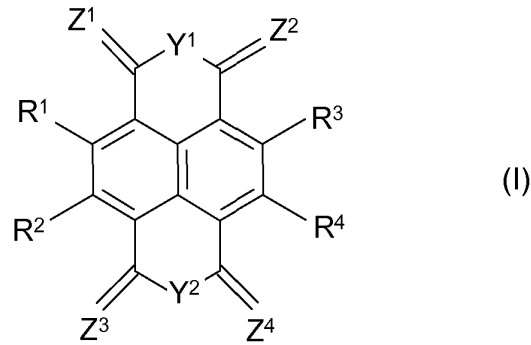
40

【0017】

本発明は、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物及び2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミド以外の、一般式(I)



## 【化7】



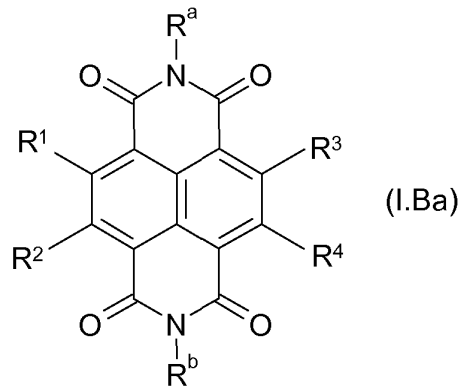
10

[ 式中、  
 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれC1であり、且つ $R^4$ は水素であるか、又は $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれC1であり、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ は、それぞれOであり、且つ $Y^1$ 及び $Y^2$ は、それぞれ上記定義の通りで且つ以下に詳細に定義される通りである ] の化合物を更に提供する。

## 【0018】

本発明は、式 ( I . B a )

## 【化8】



20

[ 式中、  
 $R^1$ 及び $R^4$ はそれぞれC1であり、且つ $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ水素であるか、又は  
 $R^1$ 及び $R^3$ はそれぞれC1であり、且つ $R^2$ 及び $R^4$ はそれぞれ水素であり、及び  
 $R^a$ 及び $R^b$ は、それぞれ独立して1H、1H - ペルフルオロ -  $C_2 \sim C_{30}$  - アルキル又は  
1H、1H、2H、2H - ペルフルオロ -  $C_2 \sim C_{30}$  - アルキルである ] の化合物を更に  
提供する。

30

## 【0019】

本発明は、更に、一般式 ( I ) の化合物の製造法を提供する。

## 【0020】

本発明は、更に、エミッタ材料、電荷輸送材料又は励起子輸送材料としての式 ( I ) の化合物の使用に関する。

## 【0021】

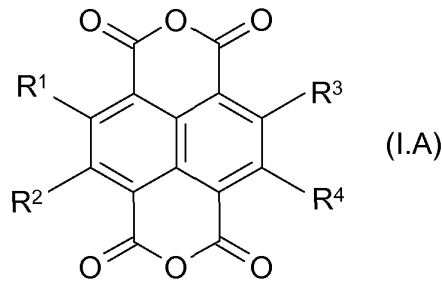
また、本発明は、式 ( I ) の少なくとも1種の化合物を含む有機電界効果トランジスタ ( OFET )、多数の有機電界効果トランジスタを含む基板、半導体装置、有機発光ダイオード ( OLED ) 及び有機太陽電池を提供する。

40

## 【0022】

好ましい実施形態において、式 ( I ) の化合物は、式 ( I . A )

## 【化9】



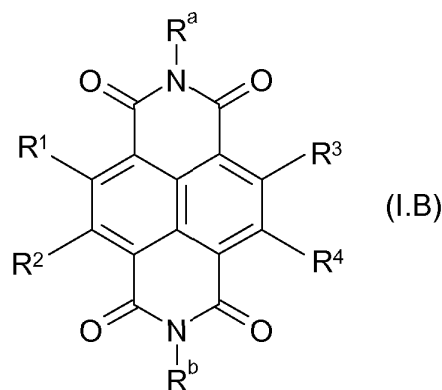
[ 式中、  
 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ上記定義の通りであり、且つ以下に詳細に定義される通りである ] の化合物から選択される。

10

## 【0023】

更なる好ましい実施形態において、式 ( I ) の化合物は、式 ( I . B )

## 【化10】



20

[ 式中、  
 $R^1$ 基、 $R^2$ 基、 $R^3$ 基及び $R^4$ 基の内の少なくとも2つはC1であり、残りの基は水素であり；及び  
 $R^a$ 及び $R^b$ は、それぞれ独立して水素、或いは非置換又は置換のアルキル、アルケニル、アルカジエニル、アルキニル、シクロアルキル、ビスシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールである ] の化合物から選択される。

30

## 【0024】

好ましくは、式 ( I . B ) の化合物において、 $R^a$ 及び $R^b$ は、それぞれ独立して、1 H , 1 H - ペルフルオロ -  $C_2 \sim C_{30}$  - アルキル、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロ -  $C_3 \sim C_{30}$  - アルキル又は分枝状  $C_3 \sim C_{30}$  - アルキルである。

## 【0025】

好ましくは、式 ( I ) の化合物並びに式 ( I . A ) 及び ( I . B ) の化合物において、 $R^1$ 基及び $R^3$ 基はそれぞれ塩素であり、 $R^2$ 基及び $R^4$ 基はそれぞれ水素である。

## 【0026】

更に好ましくは、式 ( I ) の化合物並びに式 ( I . A ) 及び ( I . B ) の化合物において、 $R^1$ 基及び $R^4$ 基はそれぞれ塩素であり、 $R^2$ 基及び $R^3$ 基はそれぞれ水素である。

40

## 【0027】

更に好ましくは、式 ( I ) の化合物並びに式 ( I . A ) 及び ( I . B ) の化合物において、 $R^1$ 基、 $R^2$ 基及び $R^3$ 基はそれぞれ塩素であり、 $R^4$ 基はそれぞれ水素である。

## 【0028】

更に好ましくは、式 ( I ) の化合物並びに式 ( I . A ) 及び ( I . B ) の化合物において、 $R^1$ 基、 $R^2$ 基、 $R^3$ 基及び $R^4$ 基は、それぞれ塩素である。

## 【0029】

本明細書において、「非置換又は置換のアルキル、アルケニル、アルカジエニル、アルキニル、シクロアルキル、ビスシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル

50

、アリアル又はヘテロアリアル」という表現は、非置換若しくは置換のアルキル、非置換若しくは置換のアルケニル、非置換若しくは置換のアルカジエニル、非置換若しくは置換のアルキニル、非置換若しくは置換のシクロアルキル、非置換若しくは置換のビスシクロアルキル、非置換若しくは置換のシクロアルケニル、非置換若しくは置換のヘテロシクロアルキル、非置換若しくは置換のアリアル、又は非置換若しくは置換のヘテロアリアルを言及する。

【0030】

本発明において、「アルキル」という表現は、直鎖状又は分枝状アルキルを含む。好ましくは直鎖状又は分枝状  $C_1 \sim C_{70}$ -アルキル、とりわけ  $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、よりとりわけ  $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、例えば  $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルである。アルキル基の例は、とりわけ、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-オクタデシル及び *n*-エイコシルである。好ましい分枝状アルキル基は、スワローテイル型アルキル基（下記参照）である。

【0031】

また、「アルキル」という表現は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{\circ}-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 及び/又は  $-S(=O)_2-$  から選択される1個以上の非隣接基によってその炭素鎖が中断され得るアルキル基を含む。 $R^{\circ}$ は、好ましくは、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリアル又はヘタリアルである。また、アルキルという表現は置換アルキル基を含む。置換アルキル基は、アルキル鎖の長さに応じて1個以上（例えば、1個、2個、3個、4個、5個又は5個超）の置換基を有することができる。これらは、好ましくは、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリアル、ヘタリアル、ハロゲン、ヒドロキシル、メルカプト、 $COOH$ 、カルボキシレート、 $SO_3H$ 、スルホネート、 $NE^1E^2$ 、ニトロ及びシアノからそれぞれ独立して選択されるが、ここで  $E^1$  及び  $E^2$  は、それぞれ独立して水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリアル又はヘタリアルである。ハロゲン置換基は、好ましくはフッ素、塩素又は臭素である。

【0032】

カルボキシレート及びスルホネートは、それぞれ、カルボン酸官能基若しくはスルホン酸官能基の誘導体、とりわけ金属カルボキシレート若しくはスルホネート、カルボン酸エステル官能基若しくはスルホン酸エステル官能基、又はカルボキサミド官能基若しくはスルホンアミド官能基である。アルキル基のシクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリアル及びヘタリアル置換基は、同様に非置換又は置換であってよく；適切な置換基は、これらの基について以下で示されるものである。

【0033】

また、アルキルに関する上記の所見は、アルコキシ、アルキルアミノ、アルキルチオ、アルキルスルフィニル、アルキルスルホニル等におけるアルキル部分にも当てはまる。

【0034】

アリアル置換アルキル基（「アリアルアルキル」）は、以下で定義される通りの少なくとも1個の非置換又は置換アリアル基を有する。「アリアルアルキル」におけるアルキル基は、少なくとも1個の更なる置換基を担持することができ、及び/又は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{\circ}-$ 、 $-CO-$ 及び/又は  $-SO_2-$  から選択される1個以上の非隣接基によって中断され得る。 $R^{\circ}$ は、上で挙げられた意義の内の1つを有する。アリアルアルキルは、好ましくはフェニル- $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、より好ましくはフェニル- $C_1 \sim C_4$ -アルキル、例えば、ベンジル、1-フェネチル、2-フェネチル、1-フェノールプロピ-1-イル、2-フェノールプロピ-1-イル、3-フェノールプロピ-1-イル、1-フェノールブチ-1-イル、2-フェノールブチ-1-イル、3-フェノールブチ-1-イル、4-フェノールブチ-1-イル、1-フェノールブチ-2-イル、2-フェノールブチ-2-イル、3-フェノールブチ-2-イル、4-フェノールブチ-2-イル、1-（

フェノールメタ)エチ - 1 - イル、1 - (フェノールメチル) - 1 - (メチル)エチ - 1 - イル又は(フェノールメチル) - 1 - (メチル)プロピ - 1 - イル;好ましくは、ベンジル及び2 - フェネチルである。

【0035】

本発明において、「アルケニル」という表現は、鎖長に応じて1個以上の非累積炭素 - 炭素二重結合(例えば、1個、2個、3個、4個又は4個超)を担持することができる直鎖状及び分枝状アルケニル基を含む。2個の二重結合を有するアルケニルは、以下でアルカジエニルとしても言及される。 $C_2 \sim C_{18}$  - アルケニル基が好ましく、 $C_2 \sim C_{12}$  - アルケニル基が特に好ましい。また、「アルケニル」という表現は、1個以上(例えば、1個、2個、3個、4個、5個又は5個超)の置換基を担持することができる置換アルケニル基を含む。適切な置換基は、例えば、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘタリール、ハロゲン、ヒドロキシル、アルコキシ、アルキルチオ、メルカプト、COOH、カルボキシレート、 $SO_3H$ 、スルホネート、 $NE^3E^4$ 、ニトロ及びシアノから選択されるが、ここで $E^3$ 及び $E^4$ は、それぞれ独立して水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘタリールである。

10

【0036】

従って、アルケニルは、例えば、エテニル、1 - プロペニル、2 - プロペニル、1 - ブテニル、2 - ブテニル、3 - ブテニル、1 - ペンテニル、2 - ペンテニル、3 - ペンテニル、4 - ペンテニル、1 - ヘキセニル、2 - ヘキセニル、3 - ヘキセニル、4 - ヘキセニル、5 - ヘキセニル、ペンタ - 1, 3 - ジエン - 1 - イル、ヘキサ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル、ヘキサ - 1, 4 - ジエン - 3 - イル、ヘキサ - 1, 4 - ジエン - 6 - イル、ヘキサ - 1, 5 - ジエン - 1 - イル、ヘキサ - 1, 5 - ジエン - 3 - イル、ヘキサ - 1, 5 - ジエン - 4 - イル、ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル、ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 3 - イル、ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 6 - イル、ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 7 - イル、ヘプタ - 1, 5 - ジエン - 1 - イル、ヘプタ - 1, 5 - ジエン - 3 - イル、ヘプタ - 1, 5 - ジエン - 4 - イル、ヘプタ - 1, 5 - ジエン - 7 - イル、ヘプタ - 1, 6 - ジエン - 1 - イル、ヘプタ - 1, 6 - ジエン - 3 - イル、ヘプタ - 1, 6 - ジエン - 4 - イル、ヘプタ - 1, 6 - ジエン - 5 - イル、ヘプタ - 1, 6 - ジエン - 2 - イル、オクタ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル、オクタ - 1, 4 - ジエン - 2 - イル、オクタ - 1, 4 - ジエン - 3 - イル、オクタ - 1, 4 - ジエン - 6 - イル、オクタ - 1, 4 - ジエン - 7 - イル、オクタ - 1, 5 - ジエン - 1 - イル、オクタ - 1, 5 - ジエン - 3 - イル、オクタ - 1, 5 - ジエン - 4 - イル、オクタ - 1, 5 - ジエン - 7 - イル、オクタ - 1, 6 - ジエン - 1 - イル、オクタ - 1, 6 - ジエン - 3 - イル、オクタ - 1, 6 - ジエン - 4 - イル、オクタ - 1, 6 - ジエン - 5 - イル、オクタ - 1, 6 - ジエン - 2 - イル、デカ - 1, 4 - ジエニル、デカ - 1, 5 - ジエニル、デカ - 1, 6 - ジエニル、デカ - 1, 7 - ジエニル、デカ - 1, 8 - ジエニル、デカ - 2, 5 - ジエニル、デカ - 2, 6 - ジエニル、デカ - 2, 7 - ジエニル、デカ - 2, 8 - ジエニル等である。また、アルケニルに関する所見は、アルケニルオキシ、アルケニルチオ等におけるアルケニル基にも当てはまる。

20

30

【0037】

「アルキニル」という表現は、1個以上の非隣接三重結合を有する非置換又は置換アルキニル基、例えば、エチニル、1 - プロピニル、2 - プロピニル、1 - ブチニル、2 - ブチニル、3 - ブチニル、1 - ペンチニル、2 - ペンチニル、3 - ペンチニル、4 - ペンチニル、1 - ヘキシニル、2 - ヘキシニル、3 - ヘキシニル、4 - ヘキシニル、5 - ヘキシニル等を含む。また、アルキニルに関する所見は、アルキニルオキシ、アルキニルチオ等におけるアルキニル基にも当てはまる。置換アルキニルは、好ましくは、アルケニルについて上記の置換基の内の1つ以上(例えば、1、2、3、4、5又は5超)を担持する。

40

【0038】

本発明において、「シクロアルキル」という表現は、非置換の、或いは置換されたシクロアルキル基、好ましくは $C_3 \sim C_8$  - シクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル又はシクロオクチル、とり

50

わけ  $C_5 \sim C_8$  - シクロアルキルを含む。置換されたシクロアルキル基は、1個以上（例えば、1個、2個、3個、4個、5個又は5個超）の置換基を有することができる。これらは、好ましくは、アルキル、アルコキシ、アルキルチオ、及びアルキル基について上記の置換基からそれぞれ独立して選択される。置換の場合、シクロアルキル基は、好ましくは、1個以上、例えば、1個、2個、3個、4個又は5個の  $C_1 \sim C_6$  - アルキル基を担持する。

【0039】

好ましいシクロアルキル基の例は、シクロペンチル、2 - 及び3 - メチルシクロペンチル、2 - 及び3 - エチルシクロペンチル、シクロヘキシル、2 - 、3 - 及び4 - メチルシクロヘキシル、2 - 、3 - 及び4 - エチルシクロヘキシル、2 - 、3 - 及び4 - プロピルシクロヘキシル、2 - 、3 - 及び4 - イソプロピルシクロヘキシル、2 - 、3 - 及び4 - ブチルシクロヘキシル、2 - 、3 - 及び4 - *sec* - ブチルシクロヘキシル、2 - 、3 - 及び4 - *tert* - ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、2 - 、3 - 及び4 - メチルシクロヘプチル、2 - 、3 - 及び4 - エチルシクロヘプチル、2 - 、3 - 及び4 - プロピルシクロヘプチル、2 - 、3 - 及び4 - イソプロピルシクロヘプチル、2 - 、3 - 及び4 - ブチルシクロヘプチル、2 - 、3 - 及び4 - *sec* - ブチルシクロヘプチル、2 - 、3 - 及び4 - *tert* - ブチルシクロヘプチル、シクロオクチル、2 - 、3 - 、4 - 及び5 - メチルシクロオクチル、2 - 、3 - 、4 - 及び5 - エチルシクロオクチル、2 - 、3 - 、4 - 及び5 - プロピルシクロオクチルである。

【0040】

シクロアルケニルという表現は、3 ~ 8個、好ましくは5 ~ 6個の炭素環構成員を有する非置換及び置換一価不飽和炭化水素基、例えば、シクロペンテン - 1 - イル、シクロペンテン - 3 - イル、シクロヘキセン - 1 - イル、シクロヘキセン - 3 - イル、シクロヘキセン - 4 - イル等を含む。シクロアルキルの適切な置換基は、上記されている。

【0041】

ビスシクロアルキルという表現は、好ましくは、5 ~ 10個の炭素原子を有する二環式炭化水素基、例えば、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタ - 1 - イル、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタ - 2 - イル、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタ - 7 - イル、ビスシクロ[2.2.2]オクタ - 1 - イル、ビスシクロ[2.2.2]オクタ - 2 - イル、ビスシクロ[3.3.0]オクチル、ビスシクロ[4.4.0]デシル等を含む。「ビスシクロアルキル」という表現は、非置換の、或いは置換されたビスシクロアルキル基を含む。置換されたビスシクロアルキル基は、1個以上（例えば1個、2個、3個又は3個超）の置換基を有することができる。これらは、好ましくは、アルキル、アルコキシ、アルキルチオ、及びアルキル基について上記の置換基からそれぞれ独立して選択される。

【0042】

本発明において、「アリール」という表現は、非置換であっても又は置換されてもよい単環又は多環芳香族炭化水素基を含む。アリールは、好ましくは、非置換又は置換フェニル、ナフチル、インデニル、フルオレニル、アントラセニル、フェナントレニル、ナフタセニル、クリセニル、ピレニル等であり、より好ましくはフェニル又はナフチルである。置換アリールは、それらの環系の数及び大きさに応じて、1個以上（例えば、1個、2個、3個、4個、5個又は5個超）の置換基を有する。それらは、好ましくは、アルキル、アルコキシ、アルキルチオ、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘタリール、ハロゲン、ヒドロキシル、メルカプト、 $COOH$ 、カルボキシレート、 $SO_3H$ 、スルホネート、 $NE^5E^6$ 、ニトロ及びシアノからそれぞれ独立して選択されるが、ここで  $E^5$  及び  $E^6$  は、それぞれ独立して水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘタリールである。ハロゲン置換基は、好ましくはフッ素、塩素又は臭素である。アリールは、より好ましくは、置換の場合、一般に1個、2個、3個、4個又は5個、好ましくは1個、2個又は3個の置換基を担持することができるフェニルである。

【0043】

1個以上の基を担持するアリールは、例えば、2 -、3 - 及び4 - メチルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び2, 6 - ジメチルフェニル、2, 4, 6 - トリメチルフェニル、2 -、3 - 及び4 - エチルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び2, 6 - ジエチルフェニル、2, 4, 6 - トリエチルフェニル、2 -、3 - 及び4 - プロピルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び2, 6 - ジプロピルフェニル、2, 4, 6 - トリプロピルフェニル、2 -、3 - 及び4 - イソプロピルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び2, 6 - ジイソプロピルフェニル、2, 4, 6 - トリイソプロピルフェニル、2 -、3 - 及び4 - ブチルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び2, 6 - ジブチルフェニル、2, 4, 6 - トリブチルフェニル、2 -、3 - 及び4 - イソブチルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び2, 6 - ジイソブチルフェニル、2, 4, 6 - トリイソブチルフェニル、2 -、3 - 及び4 - *sec*-ブチルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び2, 6 - *sec*-ブチルフェニル、2, 4, 6 - トリ-*sec*-ブチルフェニル、2 -、3 - 及び4 - *tert*-ブチルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び2, 6 - *tert*-ブチルフェニル、並びに2, 4, 6 - トリ-*tert*-ブチルフェニル; 2 -、3 - 及び4 - メトキシフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び2, 6 - ジメトキシフェニル、2, 4, 6 - トリメトキシフェニル、2 -、3 - 及び4 - エトキシフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び2, 6 - ジエトキシフェニル、2, 4, 6 - トリエトキシフェニル、2 -、3 - 及び4 - プロポキシフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び2, 6 - ジプロポキシフェニル、2 -、3 - 及び4 - イソプロポキシフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び2, 6 - ジイソプロポキシフェニル、並びに2 -、3 - 及び4 - ブトキシフェニル; 2 -、3 - 及び4 - シアノフェニルである。

#### 【0044】

本発明において、「ヘテロシクロアルキル」という表現は、一般に5~8個の環原子、好ましくは5又は6個の環原子を有する非芳香族、不飽和又は完全飽和脂環基を含み、ここで環炭素原子の内の1、2又は3つは、酸素、窒素、硫黄及び-NR<sup>o</sup>-基から選択されるヘテロ原子によって置換され、それは、非置換の、又は1個以上、例えば1、2、3、4、5若しくは6個のC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキル基によって置換される。R<sup>o</sup>は、上で定義された通りである。かかるヘテロ脂環基の例としては、ピロリジニル、ピペリジニル、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル、イミダゾリジニル、ピラゾリジニル、オキサゾリジニル、モルホリジニル、チアゾリジニル、イソチアゾリジニル、イソオキサゾリジニル、ピペラジニル、テトラヒドロチオフェニル、ジヒドロチエン-2-イル、テトラヒドロフラン、ジヒドロフラン-2-イル、テトラヒドロピラニル、1, 2 - オキサゾリン-5-イル、1, 3 - オキサゾリン-2-イルおよびジオキサニルが挙げられる。

#### 【0045】

本発明において、「ヘテロアリール」という表現は、非置換又は置換ヘテロ芳香族単環又は多環基、好ましくは、ピリジル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、インドリル基、プリニル基、インダゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、1, 2, 3 - トリアゾリル基、1, 3, 4 - トリアゾリル基及びカルバゾリル基を含むが、これらのヘテロシクロ芳香族基は、置換の場合、一般に、1個、2個又は3個の置換基を担持することができる。前記置換基は、好ましくは、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルコキシ、ヒドロキシル、カルボキシル、ハロゲン及びシアノから選択される。

#### 【0046】

場合により酸素及び硫黄から選択されるヘテロ原子を更に含む窒素含有5~7員ヘテロシクロアルキル基又はヘテロアリール基は、例えば、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、トリアゾリル、ピロリジニル、ピラゾリニル、ピラゾリジニル、イミダゾリニル、イミダゾリジニル、ピリジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、トリアジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、インドリル、キノリニル、イソキノリニル又はキナルジニルを含む。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 7 】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素である。

## 【 0 0 4 8 】

式 ( I ) 又は ( I . B ) の化合物において、 $R^a$ 基及び $R^b$ 基は、同一に、又は異なって定義されてよい。好ましい実施形態において、 $R^a$ 基及び $R^b$ 基は、同一の定義を有する。

## 【 0 0 4 9 】

好ましい第一の実施形態において、 $R^a$ 基及び $R^b$ 基は、どちらも水素である。

## 【 0 0 5 0 】

水素以外の $R^a$ 基及び $R^b$ 基の具体例は：

メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-オクタデシル及び*n*-エイコシル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-プロポキシエチル、2-ブトキシエチル、3-メトキシプロピル、3-エトキシプロピル、3-プロポキシプロピル、3-ブトキシプロピル、4-メトキシブチル、4-エトキシブチル、4-プロポキシブチル、3,6-ジオキサヘプチル、3,6-ジオキサオクチル、4,8-ジオキサノニル、3,7-ジオキサオクチル、3,7-ジオキサノニル、4,7-ジオキサオクチル、4,7-ジオキサノニル、2-及び4-ブトキシブチル、4,8-ジオキサデシル、3,6,9-トリオキサデシル、3,6,9-トリオキサウンデシル、3,6,9-トリオキサドデシル、3,6,9,12-テトラオキサトリデシル及び3,6,9,12-テトラオキサテトラデシル；

2-メチルチオエチル、2-エチルチオエチル、2-プロピルチオエチル、2-ブチルチオエチル、3-メチルチオプロピル、3-エチルチオプロピル、3-プロピルチオプロピル、3-ブチルチオプロピル、4-メチルチオブチル、4-エチルチオブチル、4-プロピルチオブチル、3,6-ジチアヘプチル、3,6-ジチアオクチル、4,8-ジチアノニル、3,7-ジチアオクチル、3,7-ジチアノニル、2-及び4-ブチルチオブチル、4,8-ジチアデシル、3,6,9-トリチアデシル、3,6,9-トリチアウンデシル、3,6,9-トリチアドデシル、3,6,9,12-テトラチアトリデシル及び3,6,9,12-テトラチアテトラデシル；

2-モノメチル-及び2-モノエチルアミノエチル、2-ジメチルアミノエチル、2-及び3-ジメチルアミノプロピル、3-モノイソプロピルアミノプロピル、2-及び4-モノプロピルアミノブチル、2-及び4-ジメチルアミノブチル、6-メチル-3,6-ジアザヘプチル、3,6-ジメチル-3,6-ジアザヘプチル、3,6-ジアザオクチル、3,6-ジメチル-3,6-ジアザオクチル、9-メチル-3,6,9-トリアザデシル、3,6,9-トリメチル-3,6,9-トリアザデシル、3,6,9-トリアザウンデシル、3,6,9-トリメチル-3,6,9-トリアザウンデシル、12-メチル-3,6,9,12-テトラアザトリデシル及び3,6,9,12-テトラメチル-3,6,9,12-テトラアザトリデシル；

(1-エチルエチリデン)アミノエチレン、(1-エチルエチリデン)アミノプロピレン、(1-エチルエチリデン)アミノブチレン、(1-エチルエチリデン)アミノデシレン及び(1-エチルエチリデン)アミノドデシレン；

プロパン-2-オン-1-イル、ブタン-3-オン-1-イル、ブタン-3-オン-2-イル及び2-エチルペンタン-3-オン-1-イル；

2-メチルスルフィニルエチル、2-エチルスルフィニルエチル、2-プロピルスルフィニルエチル、2-イソプロピルスルフィニルエチル、2-ブチルスルフィニルエチル、2-及び3-メチルスルフィニルプロピル、2-及び3-エチルスルフィニルプロピル、2-及び3-プロピルスルフィニルプロピル、2-及び3-ブチルスルフィニルプロピル、2-及び4-メチルスルフィニルブチル、2-及び4-エチルスルフィニルブチル、2-及び4-プロピルスルフィニルブチル、並びに4-ブチルスルフィニルブチル；

2-メチルスルホニルエチル、2-エチルスルホニルエチル、2-プロピルスルホニルエ

チル、2 - イソプロピルスルホニルエチル、2 - ブチルスルホニルエチル、2 - 及び3 -  
メチルスルホニルプロピル、2 - 及び3 - エチルスルホニルプロピル、2 - 及び3 - プロ  
ピルスルホニルプロピル、2 - 及び3 - ブチルスルホニルプロピル、2 - 及び4 - メチル  
スルホニルブチル、2 - 及び4 - エチルスルホニルブチル、2 - 及び4 - プロピルスルホ  
ニルブチル、並びに4 - ブチルスルホニルブチル；

カルボキシメチル、2 - カルボキシエチル、3 - カルボキシプロピル、4 - カルボキシブ  
チル、5 - カルボキシベンチル、6 - カルボキシヘキシル、8 - カルボキシオクチル、1  
0 - カルボキシデシル、12 - カルボキシドデシル及び14 - カルボキシテトラデシル；  
スルホメチル、2 - スルホエチル、3 - スルホプロピル、4 - スルホブチル、5 - スルホ  
ペンチル、6 - スルホヘキシル、8 - スルホオクチル、10 - スルホデシル、12 - スル  
ホドデシル及び14 - スルホテトラデシル；

2 - ヒドロキシエチル、2 - 及び3 - ヒドロキシプロピル、3 - 及び4 - ヒドロキシブチ  
ル、並びに8 - ヒドロキシ - 4 - オキサオクチル；

2 - シアノエチル、3 - シアノプロピル、3 - 及び4 - シアノブチル；

2 - クロロエチル、2 - 及び3 - クロロプロピル、2 - 、3 - 及び4 - クロロブチル、2  
- プロモエチル、2 - 及び3 - プロモプロピル、並びに2 - 、3 - 及び4 - プロモブチル  
；

2 - ニトロエチル、2 - 及び3 - ニトロプロピル、並びに2 - 、3 - 及び4 - ニトロブチ  
ル；

メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ及びヘキソキシ；

メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ、ペンチルチオ及びヘキシルチオ；  
エチニル、1 - 及び2 - プロピニル、1 - 、2 - 及び3 - ブチニル、1 - 、2 - 、3 - 及  
び4 - ペンチニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 及び5 - ヘキシニル、1 - 、2 - 、3 - 、4  
- 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 及び9 - デシニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、  
7 - 、8 - 、9 - 、10 - 及び11 - ドデシニル、並びに1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 -  
、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 、11 - 、12 - 、13 - 、14 - 、15 - 、16 -  
及び17 - オクタデシニル；

エテニル、1 - 及び2 - プロペニル、1 - 、2 - 及び3 - ブテニル、1 - 、2 - 、3 - 及  
び4 - ペンテニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 及び5 - ヘキセニル、1 - 、2 - 、3 - 、4  
- 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 及び9 - デセニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、  
7 - 、8 - 、9 - 、10 - 及び11 - ドデセニル、並びに1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 -  
、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 、11 - 、12 - 、13 - 、14 - 、15 - 、16 -  
及び17 - オクタデセニル；

メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、ペンチルアミノ、ヘキシ  
ルアミノ、ジシクロペンチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、ジシクロヘブチルアミノ  
、ジフェニルアミノ及びジベンジルアミノ；

ホルミルアミノ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ及びベンゾイルアミノ；

カルバモイル、メチルアミノカルボニル、エチルアミノカルボニル、プロピルアミノカル  
ボニル、ブチルアミノカルボニル、ペンチルアミノカルボニル、ヘキシルアミノカルボニ  
ル、ヘブチルアミノカルボニル、オクチルアミノカルボニル、ノニルアミノカルボニル、  
デシルアミノカルボニル及びフェニルアミノカルボニル；

アミノスルホニル、N - ドデシルアミノスルホニル、N , N - ジフェニルアミノスルホニ  
ル及びN - ビス(4 - クロロフェニル)アミノスルホニル；

メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ヘキソキシカルボニ  
ル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、フェノキシカルボニル  
、(4 - t e r t - ブチルフェノキシ)カルボニル及び(4 - クロロフェノキシ)カルボ  
ニル；

メトキシスルホニル、エトキシスルホニル、プロポキシスルホニル、ブトキシスルホニル  
、ヘキソキシスルホニル、ドデシルオキシスルホニル、オクタデシルオキシスルホニル、  
フェノキシスルホニル、1 - 及び2 - ナフチルオキシスルホニル、(4 - t e r t - ブチ

10

20

30

40

50



ルフェノキシ)スルホニル、並びに(4-クロロフェノキシ)スルホニル;  
ジフェニルホスフィノ、ジ-(o-トリル)ホスフィノ及びジフェニルホスフィンオキシド;

フェニルアゾ、2-ナフチルアゾ、2-ピリジラゾ及び2-ピリミジルアゾ;  
シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、2-及び3-メチルシクロペンチル、2-及び3-エチルシクロペンチル、シクロヘキシル、2-、3-及び4-メチルシクロヘキシル、2-、3-及び4-エチルシクロヘキシル、3-及び4-プロピルシクロヘキシル、3-及び4-イソプロピルシクロヘキシル、3-及び4-ブチルシクロヘキシル、3-及び4-sec-ブチルシクロヘキシル、3-及び4-tert-ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、2-、3-及び4-メチルシクロヘプチル、2-、3-及び4-エチルシクロヘプチル、3-及び4-プロピルシクロヘプチル、3-及び4-イソプロピルシクロヘプチル、3-及び4-ブチルシクロヘプチル、3-及び4-sec-ブチルシクロヘプチル、3-及び4-tert-ブチルシクロヘプチル、シクロオクチル、2-、3-、4-及び5-メチルシクロオクチル、2-、3-、4-及び5-エチルシクロオクチル、並びに3-、4-及び5-プロピルシクロオクチル; 3-及び4-ヒドロキシシクロヘキシル、3-及び4-ニトロシクロヘキシル、並びに3-及び4-クロロシクロヘキシル;

1-、2-及び3-シクロペンテニル、1-、2-、3-及び4-シクロヘキセニル、1-、2-及び3-シクロヘプテニル、並びに1-、2-、3-及び4-シクロオクテニル;

2-ジオキサニル、1-モルホリニル、1-チオモルホリニル、2-及び3-テトラヒドロフリル、1-、2-及び3-ピロリジニル、1-ピペラジル、1-ジケトピペラジル、並びに1-、2-、3-及び4-ピペリジル;

フェニル、2-ナフチル、2-及び3-ピリル、2-、3-及び4-ピリジル、2-、4-及び5-ピリミジル、3-、4-及び5-ピラゾリル、2-、4-及び5-イミダゾリル、2-、4-及び5-チアゾリル、3-(1,2,4-トリアジル)、2-(1,3,5-トリアジル)、6-キナルジル、3-、5-、6-及び8-キノリニル、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、5-ベンゾチアジアゾリル、2-及び5-ベンズイミダゾリル、並びに1-及び5-イソキノリル;

1-、2-、3-、4-、5-、6-及び7-インドリル、1-、2-、3-、4-、5-、6-及び7-イソインドリル、5-(4-メチルイソインドリル)、5-(4-フェニルイソインドリル)、1-、2-、4-、6-、7-及び8-(1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリニル)、3-(5-フェニル)-(1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリニル)、5-(3-ドデシル-1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリニル)、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-及び8-(1,2,3,4-テトラヒドロキノリニル)、並びに2-、3-、4-、5-、6-、7-及び8-クロマニル、2-、4-及び7-キノリニル、2-(4-フェニルキノリニル)、並びに2-(5-エチルキノリニル);

2-、3-及び4-メチルフェニル、2,4-、3,5-及び2,6-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2-、3-及び4-エチルフェニル、2,4-、3,5-及び2,6-ジエチルフェニル、2,4,6-トリエチルフェニル、2-、3-及び4-プロピルフェニル、2,4-、3,5-及び2,6-ジプロピルフェニル、2,4,6-トリプロピルフェニル、2-、3-及び4-イソプロピルフェニル、2,4-、3,5-及び2,6-ジイソプロピルフェニル、2,4,6-トリーソプロピルフェニル、2-、3-及び4-ブチルフェニル、2,4-、3,5-及び2,6-ジブチルフェニル、2,4,6-トリブチルフェニル、2-、3-及び4-イソブチルフェニル、2,4-、3,5-及び2,6-ジイソブチルフェニル、2,4,6-トリーソブチルフェニル、2-、3-及び4-sec-ブチルフェニル、2,4-、3,5-及び2,6-ジ-sec-ブチルフェニル、並びに2,4,6-トリ-sec-ブチルフェニル; 2-、3-及び4-メトキシフェニル、2,4-、3,5-及び2,6-ジメトキシフェニル、2,4

10

20

30

40

50

、 6 - トリメトキシフェニル、 2 -、 3 - 及び 4 - エトキシフェニル、 2、 4 -、 3、 5 - 及び 2、 6 - ジエトキシフェニル、 2、 4、 6 - トリエトキシフェニル、 2 -、 3 - 及び 4 - プロポキシフェニル、 2、 4 -、 3、 5 - 及び 2、 6 - ジプロポキシフェニル、 2 -、 3 - 及び 4 - イソプロポキシフェニル、 2、 4 - 及び 2、 6 - ジイソプロポキシフェニル、 並びに 2 -、 3 - 及び 4 - ブトキシフェニル； 2 -、 3 - 及び 4 - クロロフェニル、 並びに 2、 4 -、 3、 5 - 及び 2、 6 - ジクロロフェニル； 2 -、 3 - 及び 4 - ヒドロキシフェニル、 並びに 2、 4 -、 3、 5 - 及び 2、 6 - ジヒドロキシフェニル； 2 -、 3 - 及び 4 - シアノフェニル； 3 - 及び 4 - カルボキシフェニル； 3 - 及び 4 - カルボキシアミドフェニル、 3 - 及び 4 - N - メチルカルボキシアミドフェニル、 並びに 3 - 及び 4 - N - エチルカルボキシアミドフェニル； 3 - 及び 4 - アセチルアミノフェニル、 3 - 及び 4 - プロピオニルアミノフェニル、 並びに 3 - 及び 4 - ブチリルアミノフェニル； 3 - 及び 4 - N - フェニルアミノフェニル、 3 - 及び 4 - N - (o - トリル) アミノフェニル、 3 - 及び 4 - N - (m - トリル) アミノフェニル、 並びに 3 - 及び 4 - (p - トリル) アミノフェニル； 3 - 及び 4 - (2 - ピリジル) アミノフェニル、 3 - 及び 4 - (3 - ピリジル) アミノフェニル、 3 - 及び 4 - (4 - ピリジル) アミノフェニル、 3 - 及び 4 - (2 - ピリミジル) アミノフェニル、 並びに 4 - (4 - ピリミジル) アミノフェニル； 4 - フェニルアゾフェニル、 4 - (1 - ナフチルアゾ) フェニル、 4 - (2 - ナフチルアゾ) フェニル、 4 - (4 - ナフチル - アゾ) フェニル、 4 - (2 - ピリイルアゾ) フェニル、 4 - (3 - ピリジラゾ) フェニル、 4 - (4 - ピリジルアゾ) フェニル、 4 - (2 - ピリミジルアゾ) フェニル、 4 - (4 - ピリミジルアゾ) フェニル及び 4 - (5 - ピリミジルアゾ) フェニル；

フェノキシ、 フェニルチオ、 2 - ナフトキシ、 2 - ナフチルチオ、 2 -、 3 - 及び 4 - ピリジルオキシ、 2 -、 3 - 及び 4 - ピリジルチオ、 2 -、 4 - 及び 5 - ピリミジルオキシ、 並びに 2 -、 4 - 及び 5 - ピリミジルチオである。

【 0 0 5 1 】

好ましいフッ素化 R<sup>a</sup>基及び R<sup>b</sup>基は、以下の：

2、 2、 2 - トリフルオロエチル、 2、 2、 3、 3、 3 - ペンタフルオロプロピル、 2、 2 - ジフルオロエチル、 2、 2、 3、 3、 4、 4、 4 - ヘプタフルオロブチル、 1 H、 1 H - ベルフルオロペンチル、 1 H、 1 H - ベルフルオロヘキシル、 1 H、 1 H - ベルフルオロヘプチル、 1 H、 1 H - ペンタデカフルオロオクチル、 1 H、 1 H - ベルフルオロノニル、 1 H、 1 H - ベルフルオロデシル、 3 - ブロモ - 3、 3 - ジフルオロプロピル、 3、 3、 4、 4、 4 - ペンタフルオロブチル、 1 H、 1 H、 2 H、 2 H - ベルフルオロペンチル、 1 H、 1 H、 2 H、 2 H - ベルフルオロヘキシル、 1 H、 1 H、 2 H、 2 H - ベルフルオロヘプチル、 1 H、 1 H、 2 H、 2 H - ベルフルオロオクチル、 1 H、 1 H、 2 H、 2 H - ベルフルオロノニル、 1 H、 1 H、 2 H、 2 H - ベルフルオロデシル、 3 - (ベルフルオロオクチル) プロピル、 4、 4 - ジフルオロブチル -、 4、 4、 4 - トリフルオロブチル、 5、 5、 6、 6、 6 - ペンタフルオロヘキシル、 2、 2 - ジフルオロプロピル、 2、 2、 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエチルアミノ、 1 - ベンジル - 2、 2、 2 - トリフルオロエチル、 2 - ブロモ - 2、 2 - ジフルオロエチル、 2、 2、 2 - トリフルオロ - 1 - ピリジン - 2 - イルエチル、 2、 2、 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) エチルアミノ、 2、 2、 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエチル、 2、 2 - ジフルオロ - 1 - フェニルエチル、 1 - (4 - ブロモフェニル) - 2、 2、 2 - トリフルオロエチル、 3 - ブロモ - 3、 3 - ジフルオロプロピル、 3、 3、 3 - トリフルオロプロピルアミン、 3、 3、 3 - トリフルオロ - n - プロピル、 3 - (ベルフルオロオクチル) プロピル、 ペンタフルオロフェニル、 2、 3、 5、 6 - テトラフルオロフェニル、 4 - シアノ - (2、 3、 5、 6) - テトラフルオロフェニル、 4 - カルボキシ - 2、 3、 5、 6 - テトラフルオロフェニル、 2、 4 - ジフルオロフェニル、 2、 4、 5 - トリフルオロフェニル、 2、 4、 6 - トリフルオロフェニル、 2、 5 - ジフルオロフェニル、 2 - フルオロ - 5 - ニトロフェニル、 2 - フルオロ - 5 - トリフルオロメチルフェニル、 2 - フルオロ - 5 - メチルフェニル、 2、 6 - ジフルオロフェニル、 4 - カルボキシアミド - 2、 3、 5

10

20

30

40

50

, 6 - テトラフルオロフェニル、2 - ブロモ - 4 , 6 - ジフルオロフェニル、4 - ブロモ  
 - 2 - フルオロフェニル、2 , 3 - ジフルオロフェニル、4 - クロロ - 2 - フルオロフェ  
 ニル、2 , 3 , 4 - トリフルオロフェニル、2 - フルオロ - 4 - ヨードフェニル、4 - ブ  
 ロモ - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル、2 , 3 , 6 - トリフルオロフェニル、  
 2 - ブロモ - 3 , 4 , 6 - トリフルオロフェニル、2 - ブロモ - 4 , 5 , 6 - トリフルオ  
 ロフェニル、4 - ブロモ - 2 , 6 - ジフルオロフェニル、2 , 3 , 4 , 5 - テトラフルオ  
 ロフェニル、2 , 4 - ジフルオロ - 6 - ニトロフェニル、2 - フルオロ - 4 - ニトロフェ  
 ニル、2 - クロロ - 6 - フルオロフェニル、2 - フルオロ - 4 - メチルフェニル、3 - ク  
 ロロ - 2 , 4 - ジフルオロフェニル、2 , 4 - ジブロモ - 6 - フルオロフェニル、3 , 5  
 - ジクロロ - 2 , 4 - ジフルオロフェニル、4 - シアノ - 2 - フルオロフェニル、2 - ク  
 ロロ - 4 - フルオロフェニル、2 - フルオロ - 3 - トリフルオロメチルフェニル、2 - ト  
 リフルオロメチル - 6 - フルオロフェニル、2 , 3 , 4 , 6 - テトラフルオロフェニル、  
 3 - クロロ - 2 - フルオロフェニル、5 - クロロ - 2 - フルオロフェニル、2 - ブロモ -  
 4 - クロロ - 6 - フルオロフェニル、2 , 3 - ジシアノ - 4 , 5 , 6 - トリフルオロフェ  
 ニル、2 , 4 , 5 - トリフルオロ - 3 - カルボキシフェニル、2 , 3 , 4 - トリフルオロ  
 - 6 - カルボキシフェニル、2 , 3 , 5 - トリフルオロフェニル、4 - トリフルオロメチ  
 ル - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル、2 - フルオロ - 5 - カルボキシフェニル  
 、2 - クロロ - 4 , 6 - ジフルオロフェニル、6 - ブロモ - 3 - クロロ - 2 , 4 - ジフル  
 オロフェニル、2 , 3 , 4 - トリフルオロ - 6 - ニトロフェニル、2 , 5 - ジフルオロ -  
 4 - シアノフェニル、2 , 5 - ジフルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、2 , 3 -  
 ジフルオロ - 6 - ニトロフェニル、4 - トリフルオロメチル - 2 , 3 - ジフルオロフェ  
 ニル、2 - ブロモ - 4 , 6 - ジフルオロフェニル、4 - ブロモ - 2 - フルオロフェニル、2  
 - ニトロテトラフルオロフェニル、2 , 2' , 3 , 3' , 4' , 5 , 5' , 6 , 6' - ノ  
 ナフルオロピフェニル、2 - ニトロ - 3 , 5 , 6 - トリフルオロフェニル、2 - ブロモ -  
 6 - フルオロフェニル、4 - クロロ - 2 - フルオロ - 6 - ヨードフェニル、2 - フルオロ  
 - 6 - カルボキシフェニル、2 , 4 - ジフルオロ - 3 - トリフルオロフェニル、2 - フル  
 オロ - 4 - トリフルオロフェニル、2 - フルオロ - 4 - カルボキシフェニル、4 - ブロモ  
 - 2 , 5 - ジフルオロフェニル、2 , 5 - ジブロモ - 3 , 4 , 6 - トリフルオロフェニル  
 、2 - フルオロ - 5 - メチルスルホニルフェニル、5 - ブロモ - 2 - フルオロフェニル、  
 2 - フルオロ - 4 - ヒドロキシメチルフェニル、3 - フルオロ - 4 - ブロモメチルフェ  
 ニル、2 - ニトロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、4 - トリフルオロメチルフェ  
 ニル、2 - ブロモ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、2 - ブロモ - 6 - クロロ - 4 - (トリ  
 フルオロメチル)フェニル、2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、3 - ニトロ -  
 4 - (トリフルオロメチル)フェニル、2 , 6 - ジクロロ - 4 - (トリフルオロメチル)  
 フェニル、4 - トリフルオロフェニル、2 , 6 - ジブロモ - 4 - (トリフルオロメチル)  
 フェニル、4 - トリフルオロメチル - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル、3 - フ  
 ルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、2 , 5 - ジフルオロ - 4 - トリフルオロメ  
 チルフェニル、3 , 5 - ジフルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、2 , 3 - ジフル  
 オロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、2 , 4 - ビス(トリフルオロメチル)フェ  
 ニル、3 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、2 - ブロモ - 4 , 5 - ジ(トリフル  
 オロメチル)フェニル、5 - クロロ - 2 - ニトロ - 4 - (トリフルオロメチル)フェ  
 ニル、2 , 4 , 6 - トリス(トリフルオロメチル)フェニル、3 , 4 - ビス(トリフル  
 オロメチル)フェニル、2 - フルオロ - 3 - トリフルオロメチルフェニル、2 - ヨード - 4 - ト  
 リフルオロメチルフェニル、2 - ニトロ - 4 , 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェ  
 ニル、2 - メチル - 4 - (トリフルオロメチル)フェニル、3 , 5 - ジクロロ - 4 - (トリフル  
 オロメチル)フェニル、2 , 3 , 6 - トリクロロ - 4 - (トリフルオロメチル)フェ  
 ニル、4 - (トリフルオロメチル)ベンジル、2 - フルオロ - 4 - (トリフルオロメチル)ベン  
 ジル、3 - フルオロ - 4 - (トリフルオロメチル)ベンジル、3 - クロロ - 4 - (トリ  
 フルオロメチル)ベンジル、4 - フルオロフェネチル、3 - (トリフルオロメチル)フェ  
 ネチル、2 - クロロ - 6 - フルオロフェネチル、2 , 6 - ジクロロフェネチル、3 - フル  
 オ

10

20

30

40

50

ロフェネチル、2 - フルオロフェネチル、(2 - トリフルオロメチル)フェネチル、4 - フルオロフェネチル、3 - フルオロフェネチル、4 - トリフルオロメチルフェネチル、2, 3 - ジフルオロフェネチル、3, 4 - ジフルオロフェネチル、2, 4 - ジフルオロフェネチル、2, 5 - ジフルオロフェネチル、3, 5 - ジフルオロフェネチル、2, 6 - ジフルオロフェネチル、4 - (4 - フルオロフェニル)フェネチル、3, 5 - ジ(トリフルオロメチル)フェネチル、ペンタフルオロフェネチル、2, 4 - ジ(トリフルオロメチル)フェネチル、2 - ニトロ - 4 - (トリフルオロメチル)フェネチル、(2 - フルオロ - 3 - トリフルオロメチル)フェネチル、(2 - フルオロ - 5 - トリフルオロメチル)フェネチル、(3 - フルオロ - 5 - トリフルオロメチル)フェネチル、(4 - フルオロ - 2 - トリフルオロメチル)フェネチル、(4 - フルオロ - 3 - トリフルオロメチル)フェネチル、(2 - フルオロ - 6 - トリフルオロメチル)フェネチル、(2, 3, 6 - トリフルオロ)フェネチル、(2, 4, 5 - トリフルオロ)フェネチル、(2, 4, 6 - トリフルオロ)フェネチル、(2, 3, 4 - トリフルオロ)フェネチル、(3, 4, 5 - トリフルオロ)フェネチル、(2, 3, 5 - トリフルオロ)フェネチル、(2 - クロロ - 5 - フルオロ)フェネチル、(3 - フルオロ - 4 - トリフルオロメチル)フェネチル、(2 - クロロ - 5 - トリフルオロメチル)フェネチル、(2 - フルオロ - 3 - クロロ - 5 - トリフルオロメチル)フェネチル、(2 - フルオロ - 3 - クロロ)フェネチル、(4 - フルオロ - 3 - クロロ)フェネチル、(2 - フルオロ - 4 - クロロ)フェネチル、(2, 3 - ジフルオロ - 4 - メチル)フェネチル、2, 6 - ジフルオロ - 3 - クロロフェネチル、(2, 6 - ジフルオロ - 3 - メチル)フェネチル、(2 - トリフルオロメチル - 5 - クロロ)フェネチル、(6 - クロロ - 2 - フルオロ - 5 - メチル)フェネチル、(2, 4 - ジクロロ - 5 - フルオロ)フェネチル、5 - クロロ - 2 - フルオロフェネチル、(2, 5 - ジフルオロ - 6 - クロロ)フェネチル、(2, 3, 4, 5 - テトラフルオロ)フェネチル、(2 - フルオロ - 4 - トリフルオロメチル)フェネチル、2, 3 - (ジフルオロ - 4 - トリフルオロメチル)フェネチル、(2, 5 - ジ(トリフルオロメチル))フェネチル、2 - フルオロ - 3, 5 - ジブromoフェネチル、(3 - フルオロ - 4 - ニトロ)フェネチル、(2 - ブromo - 4 - トリフルオロメチル)フェネチル、2 - (ブromo - 5 - フルオロ)フェネチル、(2, 6 - ジフルオロ - 4 - ブromo)フェネチル、(2, 6 - ジフルオロ - 4 - クロロ)フェネチル、(3 - クロロ - 5 - フルオロ)フェネチル、(2 - ブromo - 5 - トリフルオロメチル)フェネチル等である。

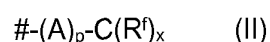
## 【0052】

非常に好ましい実施形態において、R<sup>a</sup>基及びR<sup>b</sup>基は、それぞれ独立して1H, 1H - ペルフルオロ - C<sub>2</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキル又は1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロ - C<sub>3</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキル、好ましくは1H, 1H - ペルフルオロ - C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub>アルキル又は1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロ - C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキル、特に1H, 1H - ペルフルオロ - C<sub>2</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル又は1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロ - C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル、例えば、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチル、1H, 1H - ペルフルオロペンチル、1H, 1H - ペルフルオロヘキシル、1H, 1H - ペルフルオロヘプチル、1H, 1H - ペンタデカフルオロオクチル、1H, 1H - ペルフルオロノニル、1H, 1H - ペルフルオロデシル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、3, 3, 4, 4, 4 - ペンタフルオロブチル、1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロペンチル、1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロヘキシル、1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロヘプチル、1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロオクチル、1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロノニルである。

## 【0053】

更なる好ましい実施形態において、R<sup>a</sup>基及びR<sup>b</sup>基は、一般式(II)

## 【化11】



10

20

30

40

50

[ 式中、

# は、イミド窒素原子への結合位置を表し、

p は、0 又は 1 であり、

x は、2 又は 3 であり、

A は、存在する場合、- O - 及び - S - から選択される 1 個以上の非隣接基によって中断され得る C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキレン基であり、

ここで x が 2 である場合、R<sup>f</sup> 基を担持する炭素原子は、更に水素原子を担持し、

R<sup>f</sup> 基は、1 個以上の非隣接酸素原子によって中断され得る C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキル、例えば C<sub>4</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキルからそれぞれ独立して選択され、R<sup>f</sup> 基の内の少なくとも 1 つは、C<sub>4</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキルオキシ又は C<sub>4</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキルチオであってもよい] の基から選択される。

10

【 0 0 5 4 】

式 ( I I ) の好ましい基は、例えば、2 - エチルヘキシ - 1 - イルである。

【 0 0 5 5 】

R<sup>a</sup> 基及び R<sup>b</sup> 基は、より好ましくは、式 ( I I . 1 ) の基 (いわゆるスワローテイル型基) から選択される。好ましくは、式 ( I I . 1 ) の基において、R<sup>f</sup> 基は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキル、好ましくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> - アルキル、より好ましくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキル、例えば C<sub>4</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキル、好ましくは C<sub>5</sub> ~ C<sub>7</sub> - アルキルから選択される。従って、R<sup>a</sup> 基及び R<sup>b</sup> 基は、好ましくは両方とも式

【 化 1 2 】

20



[ 式中、

# は、イミド窒素原子への結合位置を表し、及び

R<sup>f</sup> 基は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキル、好ましくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> - アルキル、より好ましくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキルから独立して選択される] の基である。一実施形態において、各 R<sup>f</sup> 基は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキル、例えば C<sub>4</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキル、好ましくは C<sub>5</sub> ~ C<sub>7</sub> - アルキルから独立して選択される。従って、R<sup>f</sup> 基は、具体的には、酸素原子によって中断されない直鎖状アルキル基である。一実施形態において、各 R<sup>f</sup> は、同じ意味を有する。更なる実施形態において、各 R<sup>f</sup> は、異なる意味を有する。

30

【 0 0 5 6 】

式 I I . 1 の好ましい基は、例えば：

1 - エチルプロピル、1 - メチルプロピル、1 - プロピルブチル、1 - エチルブチル、1 - メチルブチル、1 - ブチルペンチル、1 - プロピルペンチル、1 - エチルペンチル、1 - メチルペンチル、1 - ペンチルヘキシル、1 - ブチルヘキシル、1 - プロピルヘキシル、1 - エチルヘキシル、1 - メチルヘキシル、1 - ヘキシルヘブチル、1 - ペンチルヘブチル、1 - ブチルヘブチル、1 - プロピルヘブチル、1 - エチルヘブチル、1 - メチルヘブチル、1 - ヘブチルオクチル、1 - ヘキシルオクチル、1 - ペンチルオクチル、1 - ブチルオクチル、1 - プロピルオクチル、1 - エチルオクチル、1 - メチルオクチル、1 - オクチルノニル、1 - ヘブチルノニル、1 - ヘキシルノニル、1 - ペンチルノニル、1 - ブチルノニル、1 - プロピルノニル、1 - エチルノニル、1 - メチルノニル、1 - ノニルデシル、1 - オクチルデシル、1 - ヘブチルデシル、1 - ヘキシルデシル、1 - ペンチルデシル、1 - ブチルデシル、1 - プロピルデシル、1 - エチルデシル、1 - メチルデシル、1 - デシルウンデシル、1 - ノニルウンデシル、1 - オクチルウンデシル、1 - ヘブチルウンデシル、1 - ヘキシルウンデシル、1 - ペンチルウンデシル、1 - ブチルウンデシル、1 - プロピルウンデシル、1 - エチルウンデシル、1 - メチルウンデシル、1 - ウンデシルドデシル、1 - デシルドデシル、1 - ノニルドデシル、1 - オクチルドデシル、1 - ヘブチルドデシル、1 - ヘキシルドデシル、1 - ペンチルドデシル、1 - ブチルドデシル、1 - プロピルドデシル、1 - エチルドデシル、1 - メチルドデシル、1 - ドデシルト

40

50

リデシル、1 - ウンデシルトリデシル、1 - デシルトリデシル、1 - ノニルトリデシル、  
 1 - オクチルトリデシル、1 - ヘプチルトリデシル、1 - ヘキシルトリデシル、1 - ペン  
 チルトリデシル、1 - ブチルトリデシル、1 - プロピルトリデシル、1 - エチルトリデシ  
 ル、1 - メチルトリデシル、1 - トリデシルテトラデシル、1 - ウンデシルテトラデシル  
 、1 - デシルテトラデシル、1 - ノニルテトラデシル、1 - オクチルテトラデシル、1 -  
 ヘチルテトラデシル、1 - ヘキシルテトラデシル、1 - ペンチルテトラデシル、1 - ブチ  
 ルテトラデシル、1 - プロピルテトラデシル、1 - エチルテトラデシル、1 - メチルテト  
 ラデシル、1 - ペンタデシルヘキサデシル、1 - テトラデシルヘキサデシル、1 - トリデ  
 シルヘキサデシル、1 - ドデシルヘキサデシル、1 - ウンデシルヘキサデシル、1 - デシ  
 ルヘキサデシル、1 - ノニルヘキサデシル、1 - オクチルヘキサデシル、1 - ヘプチルヘ  
 キサデシル、1 - ヘキシルヘキサデシル、1 - ペンチルヘキサデシル、1 - ブチルヘキサ  
 デシル、1 - プロピルヘキサデシル、1 - エチルヘキサデシル、1 - メチルヘキサデシル  
 、1 - ヘキサデシルオクタデシル、1 - ペンタデシルオクタデシル、1 - テトラデシルオ  
 クタデシル、1 - トリデシルオクタデシル、1 - ドデシルオクタデシル、1 - ウンデシル  
 オクタデシル、1 - デシルオクタデシル、1 - ノニルオクタデシル、1 - オクチルオクタ  
 デシル、1 - ヘプチルオクタデシル、1 - ヘキシルオクタデシル、1 - ペンチルオクタデ  
 シル、1 - ブチルオクタデシル、1 - プロピルオクタデシル、1 - エチルオクタデシル、  
 1 - メチルオクタデシル、1 - ノナデシルエイコサニル、1 - オクタデシルエイコサニル  
 、1 - ヘプタデシルエイコサニル、1 - ヘキサデシルエイコサニル、1 - ペンタデシルエ  
 イコサニル、1 - テトラデシルエイコサニル、1 - トリデシルエイコサニル、1 - ドデシ  
 ルエイコサニル、1 - ウンデシルエイコサニル、1 - デシルエイコサニル、1 - ノニルエ  
 イコサニル、1 - オクチルエイコサニル、1 - ヘプチルエイコサニル、1 - ヘキシルエイ  
 コサニル、1 - ペンチルエイコサニル、1 - ブチルエイコサニル、1 - プロピルエイコサ  
 ニル、1 - エチルエイコサニル、1 - メチルエイコサニル、1 - エイコサニルドコサニル  
 、1 - ノナデシルドコサニル、1 - オクタデシルドコサニル、1 - ヘプタデシルドコサニ  
 ル、1 - ヘキサデシルドコサニル、1 - ペンタデシルドコサニル、1 - テトラデシルドコ  
 サニル、1 - トリデシルドコサニル、1 - ウンデシルドコサニル、1 - デシルドコサニル  
 、1 - ノニルドコサニル、1 - オクチルドコサニル、1 - ヘプチルドコサニル、1 - ヘキ  
 シルドコサニル、1 - ペンチルドコサニル、1 - ブチルドコサニル、1 - プロピルドコサ  
 ニル、1 - エチルドコサニル、1 - メチルドコサニル、1 - トリコサニルテトラコサニル  
 、1 - ドコサニルテトラコサニル、1 - ノナデシルテトラコサニル、1 - オクタデシルテ  
 トラコサニル、1 - ヘプタデシルテトラコサニル、1 - ヘキサデシルテトラコサニル、1  
 - ペンタデシルテトラコサニル、1 - ペンタデシルテトラコサニル、1 - テトラデシルテ  
 トラコサニル、1 - トリデシルテトラコサニル、1 - ドデシルテトラコサニル、1 - ウン  
 デシルテトラコサニル、1 - デシルテトラコサニル、1 - ノニルテトラコサニル、1 - オ  
 クチルテトラコサニル、1 - ヘプチルテトラコサニル、1 - ヘキシルテトラコサニル、1  
 - ペンチルテトラコサニル、1 - ブチルテトラコサニル、1 - プロピルテトラコサニル、  
 1 - エチルテトラコサニル、1 - メチルテトラコサニル、1 - ヘプタコサニルオクタコサ  
 ニル、1 - ヘキサコサニルオクタコサニル、1 - ペンタコサニルオクタコサニル、1 - テ  
 トラコサニルオクタコサニル、1 - トリコサニルオクタコサニル、1 - ドコサニルオクタ  
 コサニル、1 - ノナデシルオクタコサニル、1 - オクタデシルオクタコサニル、1 - ヘプ  
 タデシルオクタコサニル、1 - ヘキサデシルオクタコサニル、1 - ヘキサデシルオクタコ  
 サニル、1 - ペンタデシルオクタコサニル、1 - テトラデシルオクタコサニル、1 - トリ  
 デシルオクタコサニル、1 - ドデシルオクタコサニル、1 - ウンデシルオクタコサニル、  
 1 - デシルオクタコサニル、1 - ノニルオクタコサニル、1 - オクチルオクタコサニル、  
 1 - ヘプチルオクタコサニル、1 - ヘキシルオクタコサニル、1 - ペンチルオクタコサニ  
 ル、1 - ブチルオクタコサニル、1 - プロピルオクタコサニル、1 - エチルオクタコサニ  
 ル、1 - メチルオクタコサニルである。

【0057】

より好ましい基は、例えば：

10

20

30

40

50

1 - メチルエチル、1 - メチルプロピル、1 - メチルブチル、1 - メチルペンチル、1 - メチルヘキシル、1 - メチルヘプチル、1 - メチルオクチル、1 - エチルプロピル、1 - エチルブチル、1 - エチルペンチル、1 - エチルヘキシル、1 - エチルヘプチル、1 - エチルオクチル、1 - プロピルブチル、1 - プロピルペンチル、1 - プロピルヘキシル、1 - プロピルヘプチル、1 - プロピルオクチル、1 - ブチルペンチル、1 - ブチルヘキシル、1 - ブチルヘプチル、1 - ブチルオクチル、1 - ペンチルヘキシル、1 - ペンチルヘプチル、1 - ペンチルオクチル、1 - ヘキシルヘプチル、1 - ヘキシルオクチル、1 - ヘプチルオクチルである。

## 【0058】

式 I I . 1 ) [ 式中、各  $R^f$  は、同じ意味を有する ] の基の非常に好ましい例は、1 - ブチルペンチ - 1 - イル、1 - ペンチルヘキシ - 1 - イル及び 1 - ヘキシルヘプチ - 1 - イルである。式 I I . 1 ) [ 式中、各  $R^f$  は、異なる意味を有する ] の基の好ましい例は、2 - エチルヘキシル、1 - メチルブチル、1 - メチルペンチル又は 1 - メチルヘキシルである。更なる好ましい実施形態において、 $R^a$  は、式 ( I I I . A ) :  $-(C_nH_{2n}) - R^{a1}$  の基から選択され、 $R^b$  は、式 ( I I I . B ) :  $-(C_nH_{2n}) - R^{b1}$  の基から選択される [ 式中、 $R^{a1}$  及び  $R^{b1}$  は、非置換又は置換シクロアルキル、ビスシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、アリール及びヘタリールからそれぞれ独立して選択され、 $n$  は、1 ~ 4 の整数である ]。

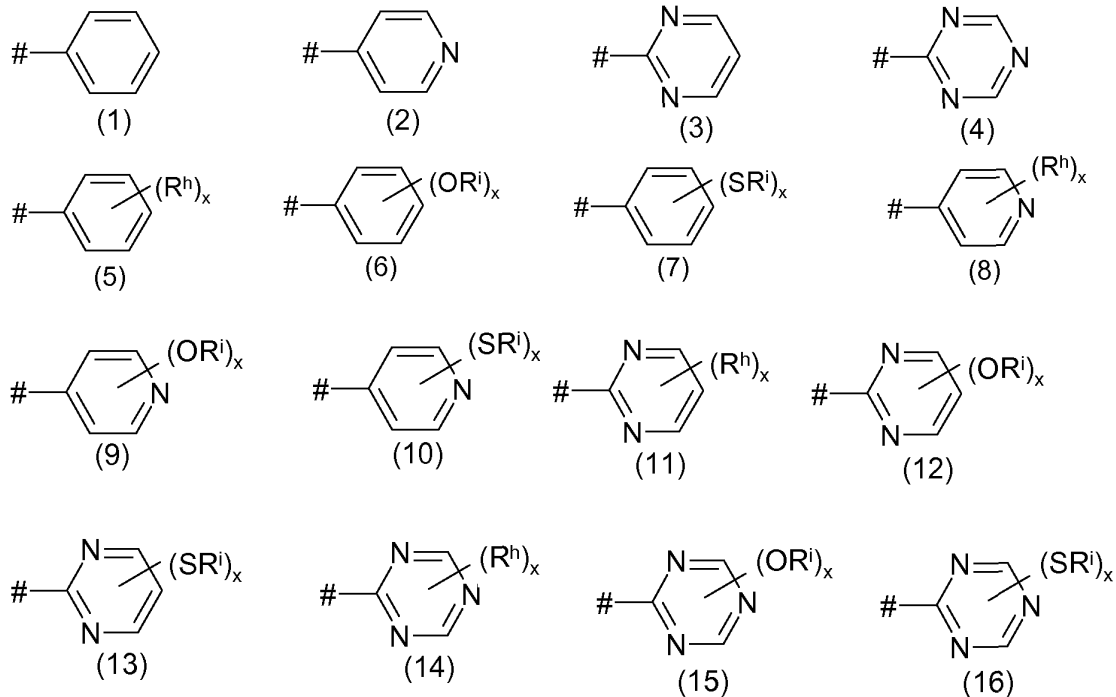
## 【0059】

従って、 $R^a$  は、好ましくは、 $-CH_2 - R^{a1}$ 、 $-CH_2CH_2 - R^{a1}$ 、 $-CH_2CH_2CH_2 - R^{a1}$  及び  $-CH_2CH_2CH_2CH_2 - R^{a1}$  から選択される。従って、 $R^b$  は、好ましくは、 $-CH_2 - R^{b1}$ 、 $-CH_2CH_2 - R^{b1}$ 、 $-CH_2CH_2CH_2 - R^{b1}$  及び  $-CH_2CH_2CH_2CH_2 - R^{b1}$  から選択される。

## 【0060】

従って、 $R^{a1}$  及び  $R^{b1}$  は、好ましくは、一般式 ( 1 ) ~ ( 16 )

## 【化 13】



[ 式中、

# は、 $(C_nH_{2n})$  基への結合位置を表し、

式 5、8、11 及び 14 における  $R^h$  基は、 $C_1 \sim C_3$  - アルキル、 $C_1 \sim C_3$  - フルオロアルキル、フッ素、塩素、臭素、 $NE^1E^2$ 、ニトロ及びシアノからそれぞれ独立して選択されるが、 $E^1$  及び  $E^2$  は、それぞれ独立して水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシク

10

20

30

40

50

ロアルキル、アリール又はヘタリールであり、  
 式 6、7、9、10、12、13、15 及び 16 における R<sup>i</sup> 基は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub>-アルキル基からそれぞれ独立して選択され、  
 式 5、6 及び 7 における x は、1、2、3、4 又は 5 であり、  
 式 8、9 及び 10 における x は、1、2、3 又は 4 であり、  
 式 11、12 及び 13 における x は、1、2 又は 3 であり、  
 式 14、15 及び 16 における x は、1 又は 2 である] の基から選択される。

【0061】

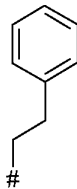
好ましくは、式 (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) - R<sup>a1</sup> 及び (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) - R<sup>b1</sup> における n は、1 又は 2 である。

10

【0062】

好ましくは、R<sup>a</sup> 及び R<sup>b</sup> は、両方とも

【化14】



[式中、# は、イミド窒素原子への結合位置を表す] である。

【0063】

更なる好ましい実施形態において、R<sup>a</sup> 及び R<sup>b</sup> は、1, 1-ジヒドロペルフルオロ-C<sub>2</sub> ~ C<sub>9</sub>-アルキル基、特に 1, 1-ジヒドロペルフルオロ-C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub>-アルキル基から選択される。

20

【0064】

従って、R<sup>a</sup> 及び R<sup>b</sup> は、一般式 (IV)

# - CH<sub>2</sub> - (ペルフルオロ-C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub>-アルキル) (IV)

[式中、# は、イミド窒素原子への結合位置を表す] の基から、特に、# - CH<sub>2</sub> - (ペルフルオロ-C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub>-アルキル) から選択される。

【0065】

式 (IV) における好ましいペルフルオロ-C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub>-アルキル基は、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、n-ヘプタフルオロプロピル (n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)、ヘプタフルオロイソプロピル (CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、n-ノナフルオロブチル (n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)、n-ウンデカフルオロペンチル (n-C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>)、更に C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CF(CF<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>) である。式 (IV) における好ましいペルフルオロ-C<sub>6</sub> ~ C<sub>9</sub>-アルキル基としては、n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>、n-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>、n-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> 又は n-C<sub>9</sub>F<sub>19</sub> が挙げられる。

30

【0066】

好ましい実施形態によれば、R<sup>a</sup> 及び R<sup>b</sup> は同一である。好ましくは、R<sup>a</sup> 及び R<sup>b</sup> は、両方とも -CH<sub>2</sub> - (n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>) 又は CH<sub>2</sub> - (n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>) である。

【0067】

更なる好ましい実施形態において、R<sup>a</sup> 及び R<sup>b</sup> は、1, 1, 2, 2-テトラヒドロペルフルオロ-C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub>-アルキル基から選択される。

40

【0068】

従って、R<sup>a</sup> 及び R<sup>b</sup> は、一般式 (V)

# - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - (ペルフルオロ-C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub>-アルキル) (V)

[式中、# は、イミド窒素原子への結合位置を表す] の基から選択される。

【0069】

式 (V) における好ましいペルフルオロ-C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub>-アルキル基は、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、n-ヘプタフルオロプロピル (n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)、ヘプタフルオロイソプロピル (CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、n-ノナフルオロブチル (n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)、n-ウン

50

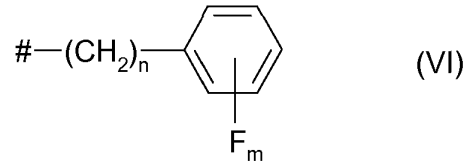


デカフルオロペンチル ( $n - C_5F_{11}$ )、 $n - C_6F_{13}$ 、 $n - C_7F_{15}$ 、 $n - C_8F_{17}$ 、 $C(CF_3)_3$ 、 $CF_2CF(CF_3)_2$ 又は $CF(CF_3)(C_2F_5)$ である。好ましい実施形態によれば、 $R^a$ 及び $R^b$ は同一である。

【0070】

更なる好ましい実施形態において、 $R^a$ 及び $R^b$ は、一般式(VI)

【化15】



10

[式中、#は、イミド窒素原子への結合位置を表し、  
mは、1～5であり、  
nは、1～10、好ましくは2～5である]のフルオロフェニルアルキル基からそれぞれ選択される。

【0071】

一般式(VI)の基において、mは、好ましくは5である。

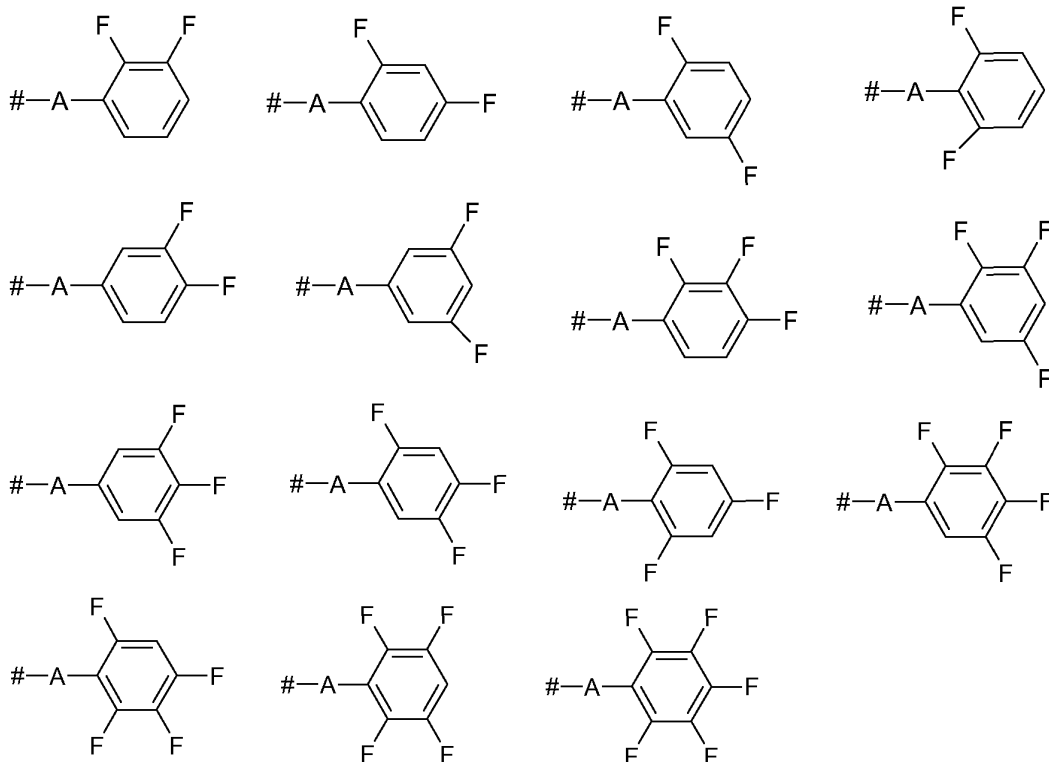
【0072】

一般式(VI)の化合物において、nは、好ましくは2である。

【0073】

一般式(VI)のフルオロフェニルアルキル基は、好ましくは、

【化16】



30

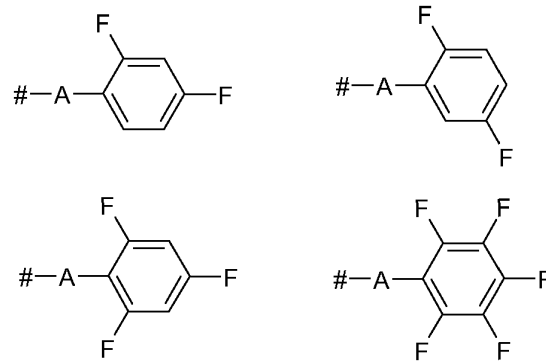
40

[式中、#は、イミド窒素原子への結合位置を表し、及び  
Aは、 $CH_2$ 、 $(CH_2)_2$ 又は $(CH_2)_3$ である]から選択される。

【0074】

フルオロフェニルアルキル基は、より好ましくは、式

## 【化17】



10

[式中、#は、イミド窒素原子への結合位置を表し、及びAは、 $\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_2$ 又は $(\text{CH}_2)_3$ である]の基から選択される。

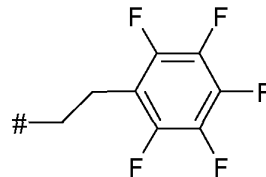
## 【0075】

上記の式において、Aは、とりわけ $(\text{CH}_2)_2$ である。

## 【0076】

好ましい実施形態において、 $\text{R}^a$ 及び $\text{R}^b$ は、両方とも、

## 【化18】



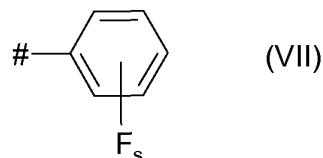
20

[式中、#は、イミド窒素原子への結合位置を表す]である。

## 【0077】

更なる好ましい実施形態において、 $\text{R}^a$ 及び $\text{R}^b$ は、一般式(VII)

## 【化19】



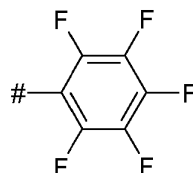
30

[式中、#は、イミド窒素原子への結合位置を表し、及びsは、1~5である]のフルオロフェニル基から選択される。

## 【0078】

好ましい実施形態において、 $\text{R}^a$ 及び $\text{R}^b$ は、両方とも、

## 【化20】



40

[式中、#は、イミド窒素原子への結合位置を表す]である。

## 【0079】

本発明の更なる目的は、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物及び2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミド以外の式(I)の新規なトリ-及びテトラクロロ化ナフタレン化合物に関する。具体例としては、式I[式中、 $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{Z}^3$ 、 $\text{Z}^4$ は、それぞれOであり； $\text{Y}^1$ は、 $\text{NR}^a$ であり、 $\text{R}^a$ は、1H, 1H-ペルフルオロ- $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ -アルキル又は1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロ- $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ -アルキルであり； $\text{Y}^2$ は、NR

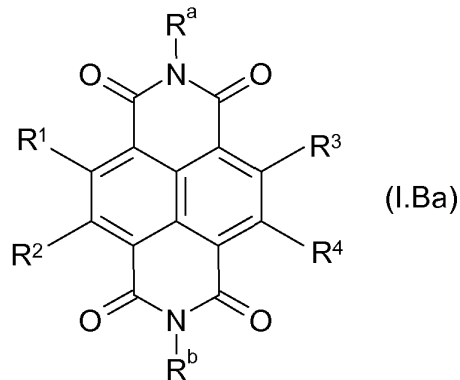
50

<sup>b</sup>であり、R<sup>b</sup>は、1 H , 1 H - ペルフルオロ - C<sub>2</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキル又は 1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロ - C<sub>3</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキルであり；R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ C 1 であり、且つ R<sup>4</sup>は水素であるか、又は R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及び R<sup>4</sup>は、それぞれ C 1 である ] のそれらの化合物が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

本発明の更なる目的は、式 ( I . B a )

【 化 2 1 】



10

[ 式中、

R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は、独立して、1 H , 1 H - ペルフルオロ - C<sub>2</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキル又は 1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロ - C<sub>3</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキルであり；及び

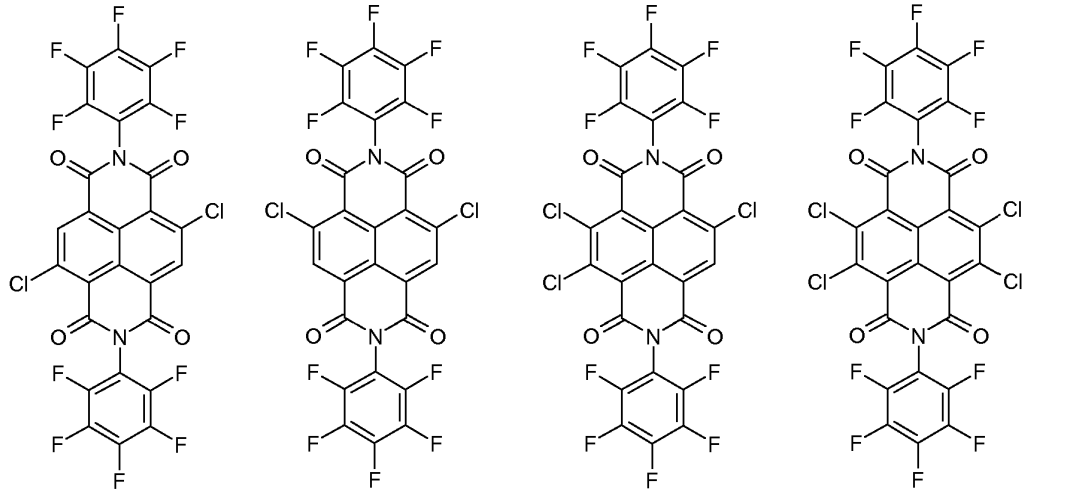
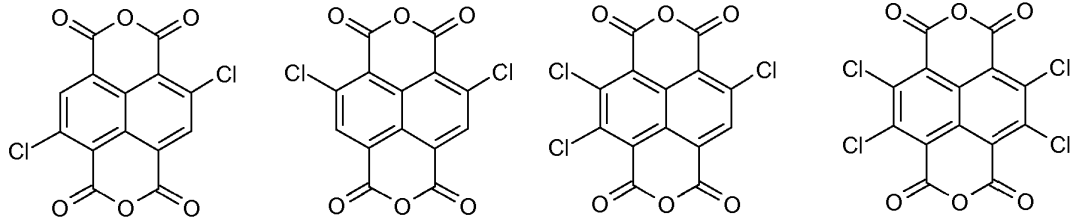
20

R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ C 1 であり、且つ R<sup>2</sup>及び R<sup>4</sup>はそれぞれ水素であるか、又は R<sup>1</sup>及び R<sup>3</sup>はそれぞれ C 1 であり、且つ R<sup>2</sup>及び R<sup>4</sup>はそれぞれ水素である ] のジクロロ化ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド化合物である。

【 0 0 8 1 】

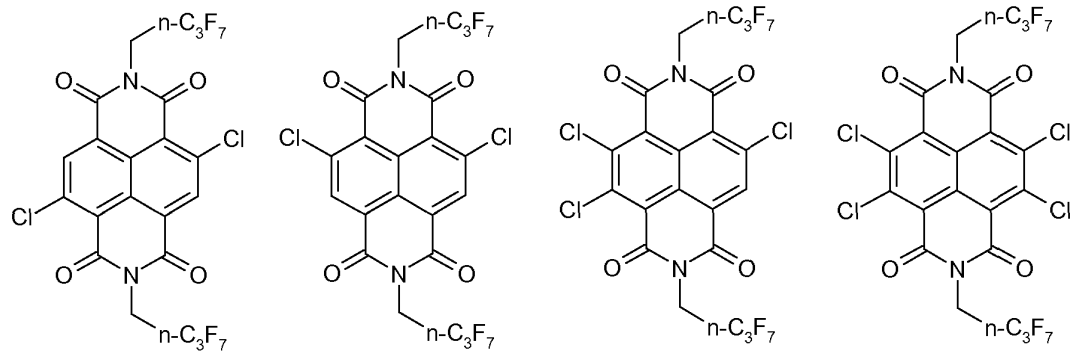
式 ( I ) の適切な化合物の具体例は、以下に示される。

## 【化 2 2 - 1】

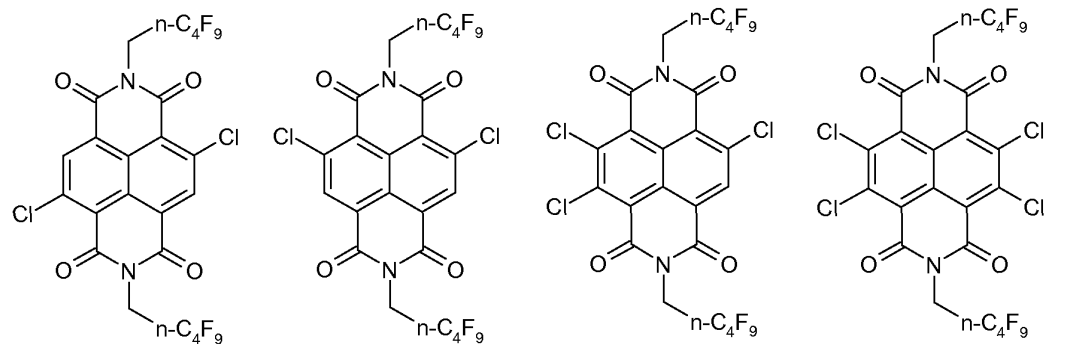


10

20

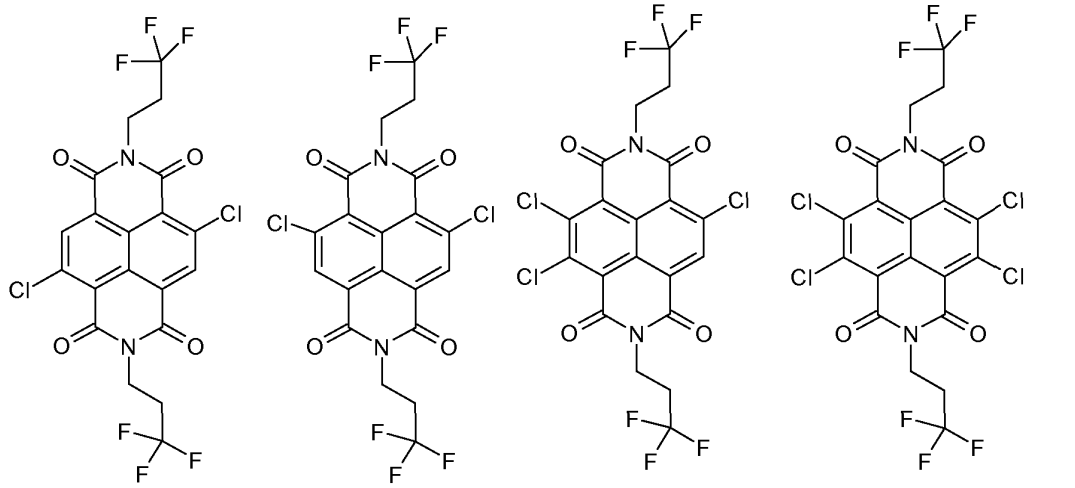


30

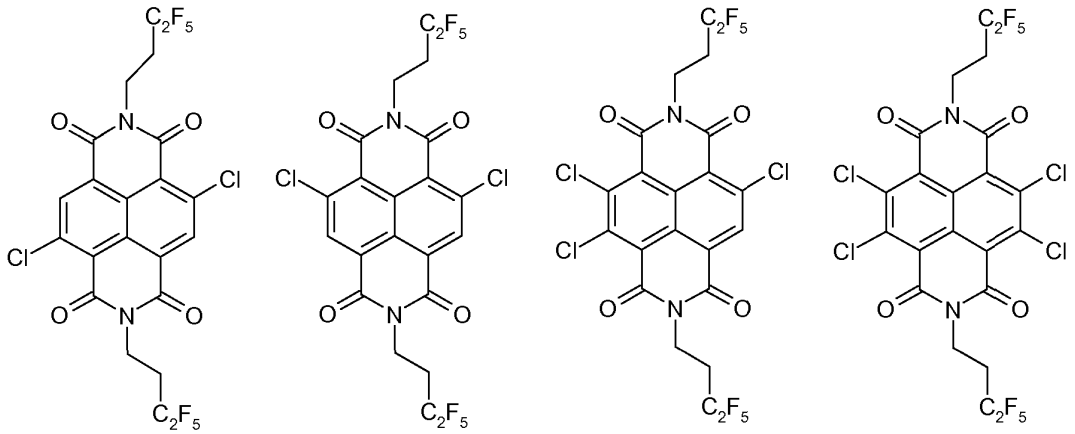


40

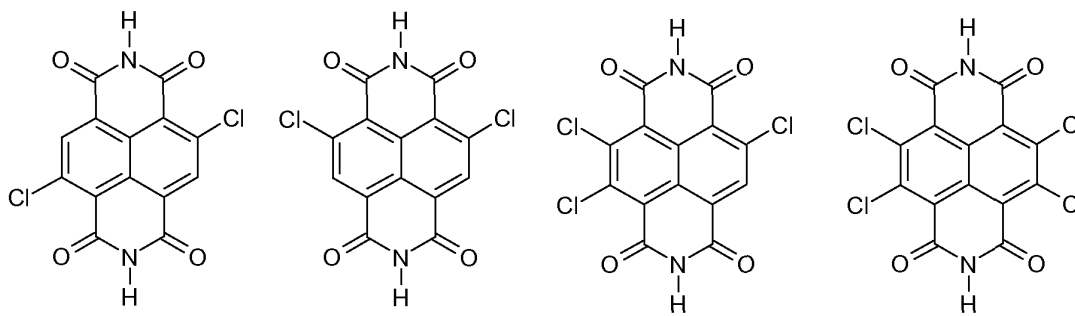
【化 2 2 - 2】



10

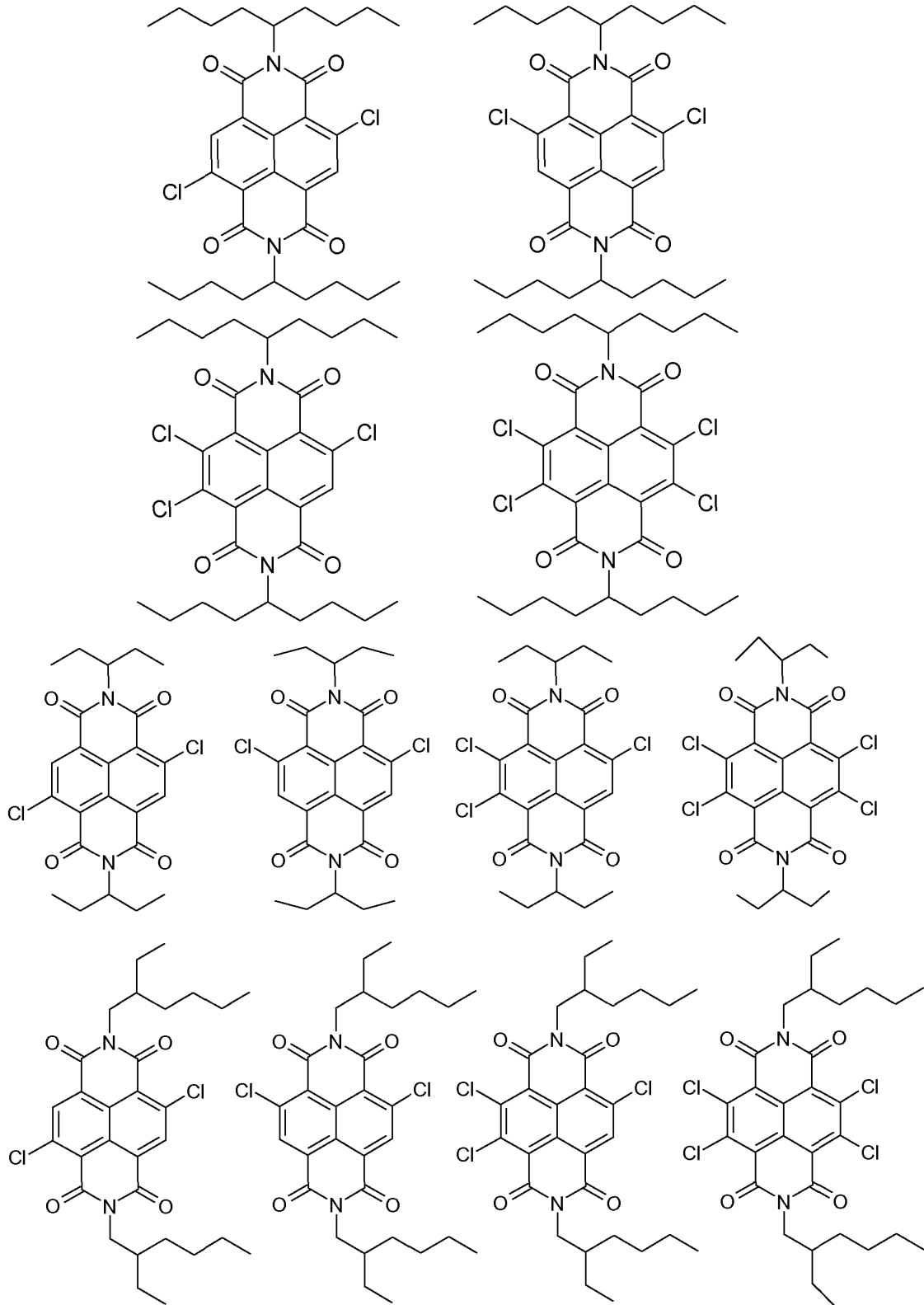


20



30

【化 2 2 - 3】



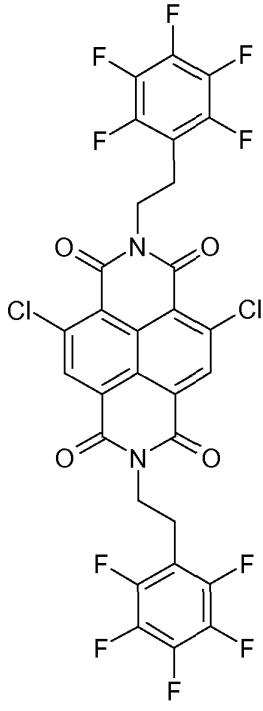
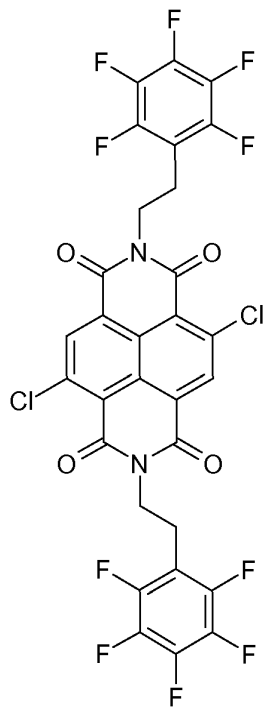
10

20

30

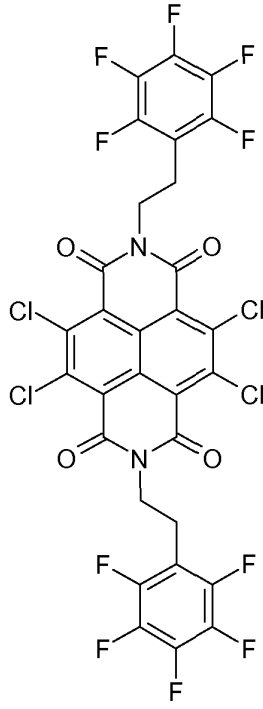
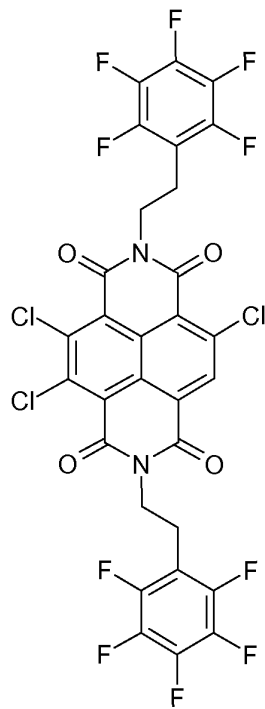
40

【化 2 2 - 4】



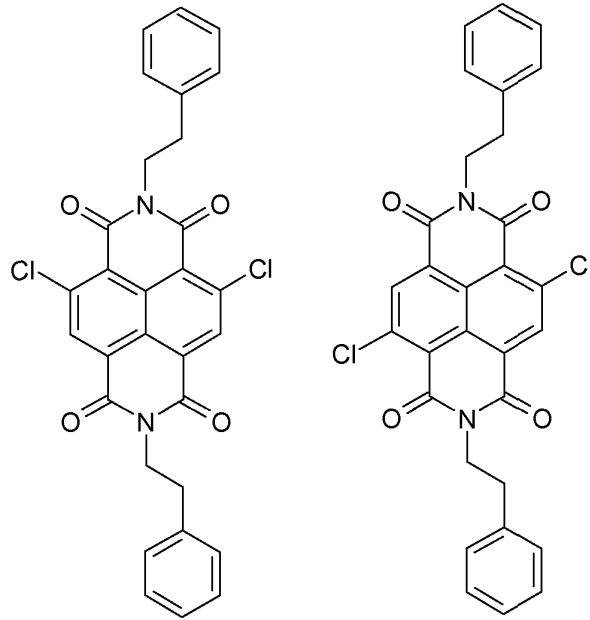
10

20

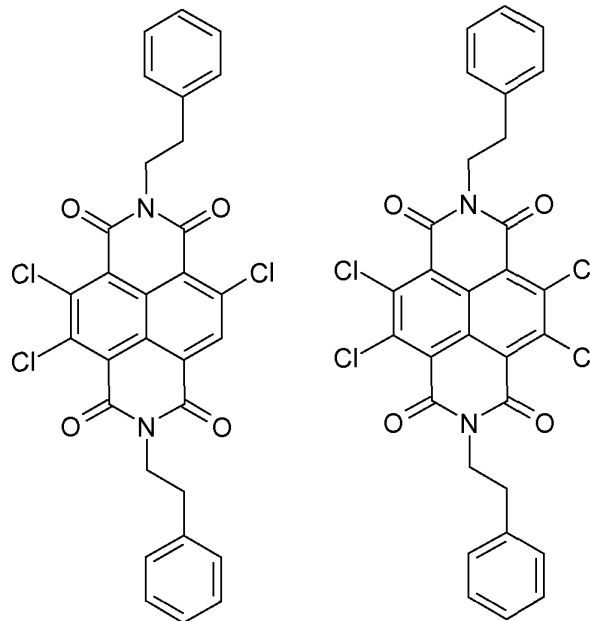


30

【化 2 2 - 5】



10



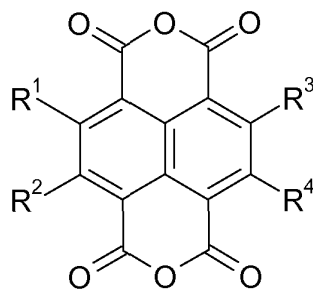
20

30

【 0 0 8 2】

本発明は、更に、式 (I . A)

【化 2 3】



(I.A)

40

[ 式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれC1であり、且つR<sup>4</sup>は水素であるか、又はR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及

50



びR<sup>4</sup>は、それぞれC1である]の化合物の製造法であって、クロロスルホン酸において、適切な場合、触媒としてのヨウ素の存在下で、塩素との反応でナフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物を塩素化する方法を提供する。

【0083】

ナフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物は、溶媒としてのクロロスルホン酸における塩素との反応によって塩素化され得る。

【0084】

ナフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物と塩素化剤との反応は、好ましくは、触媒としてのヨウ素の存在下で起きる。

【0085】

塩素化の温度及び期間は、化合物(I.A)の塩素化の程度を制御するために使用され得る。

【0086】

塩素化剤との反応のための反応温度は、典型的には、35 ~ 150、好ましくは35 ~ 110、より好ましくは60 ~ 100、例えば40 ~ 95の範囲内である。

【0087】

ナフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物と塩素化剤との反応は、標準圧力下又は高圧下で行うことが可能であり、例えば、塩素化の圧力は、1 bar ~ 100 barの範囲内である。通常、塩素化の圧力は、1 ~ 10 barの範囲内である。

【0088】

式(I.A)の化合物は、典型的には沈殿によって反応混合物から単離される。前記沈殿は、例えば、化合物を溶解しないか、又は非常に小さい程度だけ溶解するが、不活性溶媒と混和性である液体を添加することによって生じる。好ましい沈殿剤は、水である。沈殿生成物は、次いで濾過によって単離することが可能であり、典型的には十分に高い純度を有する。

【0089】

また、2, 3, 6, 7 - テトラクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物は、DE 3620332に記載される方法に従って製造することも可能である。

【0090】

半導体としての生成物の使用のために、式(I.A)の化合物を更に精製することは有利であり得る。例としては、カラムクロマトグラフィー法が挙げられるが、その場合、例えばハロゲン化炭化水素、例えばメチレンクロリド又はトルエン/ - 又は石油エーテル/ エチルアセテート混合物に溶解された生成物は、シリカゲル上で分離又は濾過される。更に、昇華又は結晶化による精製が可能である。

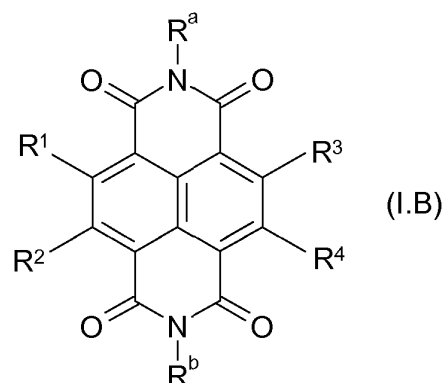
【0091】

必要な場合、精製工程は、1回、又は1回超繰り返され、及び/又は異なる精製工程は、非常に純粋な化合物(I.A)を得るために組み合わせられる。

【0092】

本発明は、更に、式(I.B)

【化24】



10

20

30

40

50

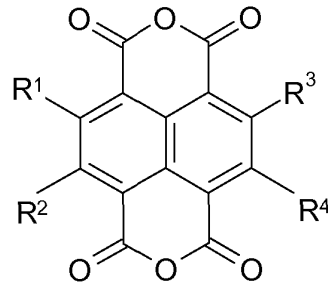
[ 式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれC1であり、且つ $R^4$ は水素であるか、又は $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれC1であり、

$R^a$ 及び $R^b$ は、それぞれ独立して水素、又は非置換若しくは置換アルキル、アルケニル、アルカジエニル、アルキニル、シクロアルキル、ビスシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、アリール若しくはヘテロアリールである ] の化合物の製造法であって、

a 1 ) クロロスルホン酸における、適切な場合、触媒としてのヨウ素の存在下で、塩素との反応でナフタレン - 1 , 8 : 4 , 5 - テトラカルボン酸二無水物を塩素化して、一般式 I . A

【化 2 5】



(I.A)

[ 式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれC1であり、且つ $R^4$ は水素であるか、又は $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれC1である ] の化合物を得て、

b 1 ) 工程 a 1 ) において得られた化合物を、式  $R^a - NH_2$  のアミンと、および適切な場合、式  $R^b - NH_2$  のアミンと反応させる方法を提供する。

【 0 0 9 3 】

反応工程 a 1 ) に関して、ナフタレン - 1 , 8 : 4 , 5 - テトラカルボン酸二無水物の塩素化に関する上記の所見が参照される。

【 0 0 9 4 】

反応工程 b 1 ) におけるカルボン酸無水物基のイミド化は、概ね公知である。極性非プロトン溶媒の存在下で無水物を一級アミンと反応させることが好ましい。適切な極性非プロトン溶媒は、窒素ヘテロ環、例えば、ピリジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、キナルジン、N - メチルピペリジン、N - メチルピペリドン及びN - メチルピロリドンである。

【 0 0 9 5 】

前記反応は、イミド化触媒の存在下で行うことが可能である。適切なイミド化触媒は、有機酸及び無機酸、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸及びリン酸である。適切なイミド化触媒は、更に、遷移金属、例えば亜鉛、鉄、銅及びマグネシウムの有機塩及び無機塩である。例としては、酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、酸化亜鉛、酢酸鉄 ( I I )、塩化鉄 ( I I I )、硫酸鉄 ( I I )、酢酸銅 ( I I )、酸化銅 ( I I ) 及び酢酸マグネシウムが挙げられる。イミド化触媒は、好ましくは芳香族アミンの反応に使用され、一般に脂環式アミンの反応のためにも有利である。脂肪族アミン、とりわけ短鎖脂肪族アミンの反応の場合、イミド化触媒を用いて分注することが一般に可能である。使用されるイミド化触媒の量は、アミド化すべき化合物の全質量に対して、一般に 5 ~ 8 0 質量 %、より好ましくは 1 0 ~ 7 5 質量 % である。

【 0 0 9 6 】

二無水物に対するアミンの定量的モル比は、好ましくは約 2 : 1 ~ 4 : 1、より好ましくは 2 . 2 : 1 ~ 3 : 1 である。

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

50

工程 b 1 ) における反応温度は、一般に、周囲温度 ~ 200、好ましくは 40 ~ 180 である。脂肪族アミン及び脂環式アミンは、好ましくは約 60 ~ 100 の温度範囲内で反応する。芳香族アミンは、好ましくは約 120 ~ 160 の温度範囲内で反応する。

【 0098 】

工程 b 1 ) における反応は、好ましくは、保護ガス雰囲気、例えば窒素の下で行われる。

【 0099 】

工程 b 1 ) における反応は、標準圧力又は所望により高圧力の下で行うことが可能である。適切な圧力範囲は、約 0.8 ~ 10 bar の範囲内である。揮発性アミンが使用される場合（沸点、例えば 180）、高圧力の下で作業することが好ましい。

10

【 0100 】

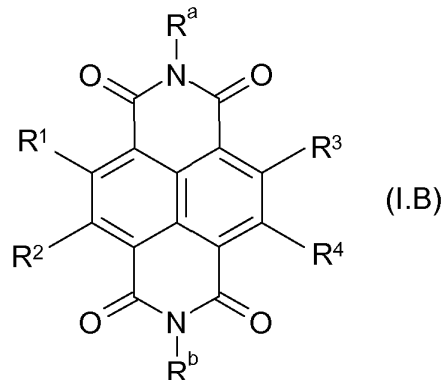
一般に、工程 b 1 ) において得られたジイミドは、更なる精製なしで後続の反応のために使用され得る。しかし、半導体としての生成物の使用のために、生成物を更に精製することが有利であり得る。例としては、カラムクロマトグラフィー法が挙げられ、その場合、生成物は、好ましくはハロゲン化炭化水素、例えばメチレンクロリド、クロロホルム又はテトラクロロエタンに溶解され、シリカゲル上で分離又は濾過される。最後に溶媒は除去される。

【 0101 】

本発明は、更に、式 ( I . B )

20

【 化 26 】



30

[ 式中、

$R^1$  及び  $R^4$  はそれぞれ C1 であり、且つ  $R^2$  及び  $R^3$  はそれぞれ水素であるか、又は  $R^1$  及び  $R^3$  は、それぞれ C1 であり、且つ  $R^2$  及び  $R^4$  はそれぞれ水素であるか、又は  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  はそれぞれ C1 であり、且つ  $R^4$  は水素であるか、又は  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ C1 であり、

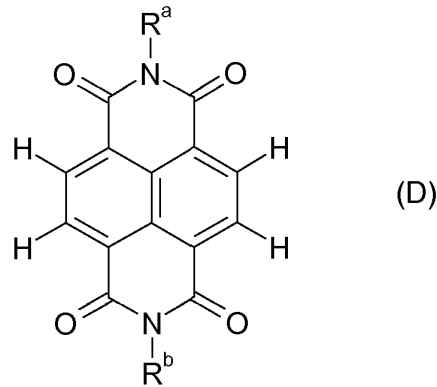
$R^a$  及び  $R^b$  は、それぞれ独立して水素であるか、又は非置換若しくは置換アルキル、シクロアルキル、ピシクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、クロロ化アリール若しくはクロロ化ヘタリールである ] の化合物の製造法であって、

a 2 )

40

ナフタレン - 1, 8 ; 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物を式  $R^a - NH_2$  のアミンと、適切な場合、式  $R^b - NH_2$  のアミンと反応させて式 ( D )

## 【化 2 7】



10

の化合物を得て、

b 2) 工程 a 2) において得られた化合物を、触媒としてのヨウ素の存在下で塩素との反応で塩素化する方法を提供する。

## 【 0 1 0 2】

好ましい実施形態において、ナフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物は、式  $R^a - NH_2$  のアミン、及び適切な場合、式  $R^b - NH_2$  の内の 1 つを用いて工程 a 2) において転化されるが、 $R^a$  及び  $R^b$  は、触媒としてのヨウ素の存在下で塩素との反応によって塩素化され得ない各基である。好ましくは、工程 b 2) における式 (D) の化合物の塩素化は、クロロスルホン酸において、触媒量のヨウ素の存在下で、塩素との反応によって生じる。ヨウ素の量は、塩素の量に対して 1 ~ 10 質量%、好ましくは 2 ~ 5 質量% である。

20

## 【 0 1 0 3】

塩素との反応のための反応温度は、典型的には、40 ~ 150、好ましくは 60 ~ 100 の範囲内である。

## 【 0 1 0 4】

ナフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物と塩素との反応は、標準圧力下又は高圧下で行うことが可能であり、例えば、塩素化の圧力は、1 bar ~ 100 bar の範囲内である。通常、塩素化の圧力は、1 bar ~ 10 bar の範囲内である。

30

## 【 0 1 0 5】

通常、反応時間は、2 ~ 48 時間、好ましくは 4 ~ 16 時間の範囲に及ぶ。塩素化の反応温度及び反応時間は、塩素化の程度を制御するために使用され得る。

## 【 0 1 0 6】

通常、約 50 mL のクロロスルホン酸が、式 (D) の 2 ~ 20 ミリモルの化合物のための溶媒として使用される。

## 【 0 1 0 7】

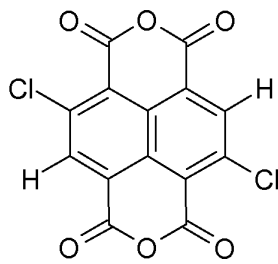
式 (I . B) [ 式中、 $R^1$  及び  $R^4$  はそれぞれ Cl であり、且つ  $R^2$  及び  $R^3$  はそれぞれ水素であるか、又は  $R^1$  及び  $R^3$  はそれぞれ Cl であり、且つ  $R^2$  及び  $R^4$  はそれぞれ水素である ] の化合物を、スキーム 1 において概説されるように製造することも可能である。

40

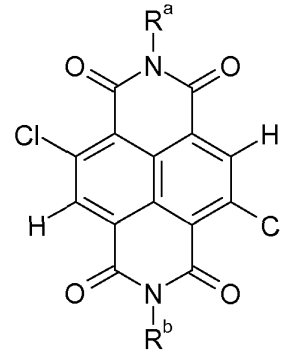
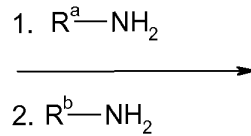
スキーム 1 :

## 【化28】

式1:

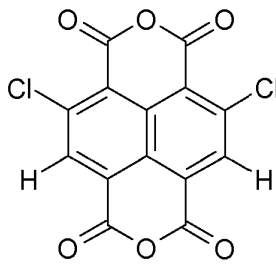


(IX)

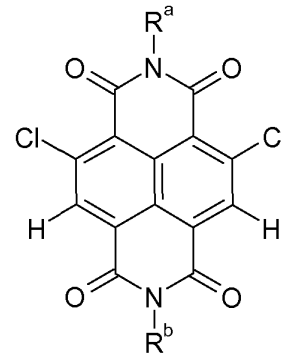
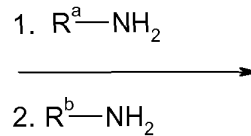


(I.B)

10



(X)



(I.B)

20

## 【0108】

スキーム1において、 $R^a$ 及び $R^b$ は、上記定義の通りである。式(I X)及び(X)のジクロロナフタレンテトラカルボン酸ビス無水物は、 $R^a$ が $R^b$ と異なる場合、それぞれ式 $R^a-NH_2$ のアミン及び適切な場合、式 $R^b-NH_2$ の内の1つで処理される。通常、反応は、溶媒中において行われる。適切な溶媒としては、 $C_1 \sim C_6$ アルカンカルボン酸、例えば酢酸が挙げられる。また、式(I X)の2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物及び式(X)の2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物(即ち、それぞれ、式(I.A)[式中、 $R^1$ 及び $R^4$ は両方とも塩素であり、且つ $R^2$ 及び $R^3$ は両方とも水素であるか、又は $R^1$ 及び $R^3$ は両方とも塩素であり、且つ $R^2$ 及び $R^4$ は両方とも水素である]の化合物)は、J. Org. Chem. 2006, 71, 8098-8105に記載される方法に従って製造することも可能である。

30

## 【0109】

式(I.B)[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は塩素である]の化合物は、DE3620332に記載される方法に従って製造され得る、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物から開始して、スキーム1において示される方法と同様に製造され得る。

40

## 【0110】

式(I)、より具体的には式(I.A)及び(I.B)の化合物は、特に有利には、有機半導体として適切である。それらは、一般にn型半導体として機能する。本発明により使用される式(I)の化合物が他の半導体と組み合わせられ、且つエネルギーレベルの位置が、他の半導体がn型半導体として機能するという結果を有する場合、化合物(I)は、例外的な場合においてp-半導体として機能することもできる。

## 【0111】

式(I)の化合物は、それらの空気安定性のために注目に値する。驚くべきことに、式

50

( I ) の化合物を含む有機電界効果トランジスタは、それらの空気安定性及び湿度安定性のために注目に値する。

【 0 1 1 2 】

式 ( I ) の化合物は、高電荷輸送移動度を有し、及び / 又は、高オン / オフ比を有する。式 ( I ) の化合物は、真空蒸着法によって蒸着される場合は最低  $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の電荷移動度、又は、液体形態で蒸着される場合は最低  $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の電荷移動度を有する。平均オン / オフ比は、少なくとも  $10^4$ 、好ましくは少なくとも  $10^5$  である。それらは、有機電界効果トランジスタ ( O F E T ) のための特に有利な方法において適切である。

【 0 1 1 3 】

本発明の化合物は、特に有利には、現在までのところ通例の n - チャネル M O S F E T ( 金属酸化物半導体型電界効果トランジスタ ( M O S F E T ) ) が使用される集積回路 ( I C ) の製造に適切である。従って、これらは、例えばマイクロプロセッサ、マイクロコントローラ、スタティック R A M 及び他のデジタル論理演算装置のための C M O S 様半導体装置である。

【 0 1 1 4 】

半導体材料の製造のために、式 ( I ) の本発明の化合物は、以下の方法：印刷 ( オフセット、フレキソ、グラビア、スクリーン、インクジェット、電子写真 )、蒸発、レーザ転写、スピニング、フォトリソグラフィ、ドロップキャストの内の 1 つによって更に加工され得る。それらは、ディスプレイ ( とりわけ大型及び / 又はフレキシブルディスプレイ ) 及び R F I D タグ用にとりわけ適切である。

【 0 1 1 5 】

本発明の化合物は、それらがエレクトロルミネセンスによって、又は F o e r s t e r エネルギー遷移 ( F R E T ) を介した適切なリン光エミッタによって励起される O L E D における蛍光エミッタとしても特に適切である。

【 0 1 1 6 】

式 ( I ) の本発明の化合物は、帯電顔料染料を介した電気泳動効果に基づいて色のオン / オフを切り換えるディスプレイにおいても特に適切である。かかる電気泳動ディスプレイは、例えば U S 2 0 0 4 / 0 1 3 0 7 7 6 に記載されている。

【 0 1 1 7 】

本発明は、更に、少なくとも 1 つのゲート構造とソース電極とドレイン電極とを有する基板と、 n 型半導体として上記で定義された通りの式 I の少なくとも 1 種の化合物とを含む有機電界効果トランジスタを提供する。本発明は、更に、電界効果トランジスタの少なくとも一部が n 型半導体として上記で定義された通りの式 I の少なくとも 1 種の化合物を含む多数の有機電界効果トランジスタを含む基板を提供する。また、本発明は、少なくとも 1 つのかかる基板を含む半導体装置を提供する。

【 0 1 1 8 】

特定の実施形態は、有機電界効果トランジスタのパターン ( トポグラフィ ) を有する基板であって、それぞれのトランジスタが、

- 基板に配置された有機半導体；
- 導伝性のチャネルの導伝性を制御するためのゲート構造；及び
- チャネルの 2 つの端部に導伝性ソース及びドレイン電極

を含み、有機半導体が、式 ( I ) の少なくとも 1 種の化合物から成るか、又は式 ( I ) の化合物を含む、基板である。更に、有機電界効果トランジスタは、一般に誘電体を含む。

【 0 1 1 9 】

更なる特定の実施形態は、有機電界効果トランジスタのパターンを有する基板であって、それぞれのトランジスタが集積回路を形成するか、又は集積回路の一部であり、トランジスタの少なくとも一部が式 ( I ) の少なくとも 1 種の化合物を含む、基板である。

【 0 1 2 0 】

適切な基板は、概ね、この目的のために公知の材料である。適切な基板は、例えば、金

10

20

30

40

50

属（好ましくは、周期律表の 8、9、10 又は 11 族の金属、例えば Au、Ag、Cu）、酸化物材料（例えば、ガラス、石英、セラミック、 $\text{SiO}_2$ ）、半導体（例えば、ドーパされた Si、ドーパされた Ge）、金属合金（例えば、Au、Ag、Cu 等に基づいて）、半導体合金、ポリマー（例えば、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン、例えばポリエチレン及びポリプロピレン、ポリエステル、フルオロポリマー、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリアルキル（メタ）アクリレート、ポリスチレン、並びにそれらの混合物及び複合物）、無機固体（例えば、アンモニウムクロリド）、紙、及びそれらの組み合わせである。基板は、所望の使用に応じて、柔軟であっても、又は柔軟でなくてもよく、且つ湾曲形状又は平面形状を有してよい。

#### 【0121】

半導体装置のための典型的な基板は、マトリックス（例えば、石英マトリックス又はポリマーマトリックス）及び、場合により、誘電体上層を含む。

#### 【0122】

適切な誘電体は、 $\text{SiO}_2$ 、ポリスチレン、ポリ- -メチルスチレン、ポリオレフィン（例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイソブテン）、ポリビニルカルバゾール、フッ素化ポリマー（例えば、Cytop、CYMM）、シアノプルラン、ポリビニルフェノール、ポリ-P-キシレン、ポリ塩化ビニル、又は熱的に若しくは大気水分によって架橋性のポリマーである。特定の誘電体は、「自己組織化ナノ誘電体」、即ち、SiCl官能基、例えば、 $\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{SiCl}_3$ を含むモノマーから得られる、及び/又は大気水分によって、若しくは溶媒で希釈される水の添加によって架橋されるポリマーである（例えば、Faccietti Adv. Mat. 2005, 17, 1705-1725 参照）。水の代わりに、ヒドロキシル含有ポリマー、例えばポリビニルフェノール若しくはポリビニルアルコール、又はビニルフェノール及びスチレンのコポリマーが架橋成分として役立つことも可能である。また、少なくとも 1 種の異なるポリマー、例えば次いで更に架橋するポリスチレンが、架橋作用の間に存在することも可能である（Faccietti、米国特許出願 2006/0202195 参照）。

#### 【0123】

基板は、更に、一般に基板上に配置される（例えば、誘電体上の非導電性層に蒸着されるか、又は埋め込まれる）電極、例えば OFET のゲート電極、ドレイン電極及びソース電極を有することができる。基板は、更に、典型的には誘電体上層（即ちゲート誘電体）の下に配置される OFET の導伝性ゲート電極を含むことができる。

#### 【0124】

特定の実施形態において、絶縁体層（ゲート絶縁層）は、基体表面の少なくとも一部の上に存在する。絶縁体層は、無機絶縁体、例えば  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$  等、強誘電絶縁体、例えば  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等、有機絶縁体、例えばポリイミド、ベンゾシクロブテン（BCB）、ポリビニルアルコール、ポリアクリレート等、及びそれらの組み合わせから好ましくは選択される少なくとも 1 種の絶縁体を含む。

#### 【0125】

ソース電極及びドレイン電極のための適切な材料は、概ね導電性材料である。これらには、金属、好ましくは、周期律表の 8、9、10 又は 11 族の金属、例えば Pd、Au、Ag、Cu、Al、Ni、Cr 等が挙げられる。また、導電性ポリマー、例えば、PEDOT（=ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン））；PSS（=ポリ（スチレンスルホネート））、ポリアニリン、表面改質金等も適切である。好ましい導電性材料は、 $10^{-3}$  オーム×メートル未満、好ましくは  $10^{-4}$  オーム×メートル未満、とりわけ  $10^{-6}$  又は  $10^{-7}$  オーム×メートル未満の比抵抗を有する。

#### 【0126】

特定の実施形態において、ドレイン電極及びソース電極は、有機半導体材料上に少なくとも部分的に存在する。基板が、半導体材料又は IC において通例使用される通りの異なる部品、例えば絶縁体、抵抗体、コンデンサ、導体トラック等を含むことができることは

10

20

30

40

50

いうまでもない。

【0127】

電極は、通例の方法、例えば蒸発、リソグラフィ法又は別の構造体化法によって適用され得る。

【0128】

半導体材料は、印刷によって分散相の適切な助剤（ポリマー、界面活性剤）でも加工され得る。

【0129】

好ましい実施形態において、一般式 I の少なくとも 1 種の化合物（及び、適切な場合、更なる半導体材料）の蒸着は、気相蒸着法（物理蒸着、PVD）によって行われる。PVD 法は、高真空条件下で実施され、以下の工程：蒸発、輸送、蒸着を含む。驚くべきことに、一般式 I の化合物は、本質的に分解しない、及び / 又は望ましくない副生成物を形成しないことから、特に有利には PVD 法における使用に適切であることが分かった。蒸着される材料は、高純度で得られる。特定の実施形態において、蒸着材料は、結晶の形態で得られるか、又は高結晶含有率を含む。一般に、PVD のために、一般式 (I) の少なくとも 1 種の化合物は、その蒸発温度よりも高い温度に加熱され、結晶化温度よりも低く冷却することによって基板上に蒸着される。蒸着における基板の温度は、好ましくは約 20 ~ 250 の範囲内、より好ましくは 50 ~ 200 である。

10

【0130】

得られた半導体層は、一般に、ソース電極とドレイン電極との間のオーム接触のために十分な厚みを有する。蒸着は、不活性雰囲気下で、例えば窒素、アルゴン又はヘリウムの下で実施され得る。

20

【0131】

蒸着は、典型的には、周囲圧力で又は減圧下で実施される。適切な圧力範囲は、約  $10^{-7}$  ~ 1.5 bar である。

【0132】

式 (I) の化合物は、好ましくは 10 ~ 1000 nm、より好ましくは 15 ~ 250 nm の厚さの基板上に蒸着される。特定の実施形態において、式 I の化合物は、結晶形態で少なくとも部分的に蒸着される。この目的のために、とりわけ上記の PVD 法が適切である。更に、以前に製造された有機半導体結晶を使用することが可能である。かかる結晶を得るために適切な方法は、R. A. Laudise et al. によって "Physical Vapor Growth of Organic Semiconductors", Journal of Crystal Growth 187 (1998), pages 449 - 454 及び "Physical Vapor Growth of Centimeter-sized Crystals of -Hexathio-phenylene", Journal of Crystal Growth 1982 (1997), pages 416 - 427 に記載され、それらは、参考として本明細書で援用される。

30

【0133】

有利には、一般式 (I) の化合物を、溶液から加工することも可能である。その場合、一般式 (I) の少なくとも 1 種の化合物（及び、適切な場合、更なる半導体材料）は、例えばスピンコーティングによって基板上に塗布される。更に、式 (I) の少なくとも 1 種の化合物は、溶液剪断によって基板上に塗布される。この種の蒸着は、例えば、Adv. Mater. 2008, 20, 2588 - 2594 に記載されている。これとしては、典型的なナイフコーティング法、例えば空気ナイフコーティング、ナイフコーティング、空気ブレードコーティング、スクイーズコーティング、ロールコーティング及びキスコーティングが挙げられる。この目的のために、例えば、式 (I) の化合物の溶液を第 1 基板上に塗布し、次いで第 2 基板を前記溶液に接触させる。次いで、剪断エネルギーを導入する。好ましい実施形態によれば、式 (I) の少なくとも 1 種の化合物の少量の溶液、例えば液滴が基板上に加えられる。基板温度は、室温と、溶媒蒸発速度を制御するための使用溶媒の

40

50



沸点の60～80%の温度との間に及ぶ。固定ウエハに対して上部ウエハを引き抜くことは、溶液上のウエハ間に剪断力を及ぼす。剪断速度は、通常0.01～0.5mm/秒の範囲内、好ましくは0.0866～0.1732mm/秒である。疎水性表面を有する基板を使用することが有利であり得る。基板表面を疎水化するために適切な化合物は、アルキルトリアルコキシシラン、例えばn-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリ(n-プロピル)オキシシラン若しくはn-オクタデシルトリ(イソプロピル)オキシシラン、又はフェニルトリクロロシランを含む。

#### 【0134】

一般式(I)の化合物が溶液から加工される場合、使用溶媒は、低沸点又は高沸点を有することができる。適切な溶媒は、芳香族溶媒、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、ナフタレン、デカヒドロナフタレン、オクタヒドロナフタレン、クロロベンゼン若しくはジクロロベンゼン、とりわけオルト-ジクロロベンゼン、又は直鎖状若しくは環状エーテル、例えばテトラヒドロフラン、ジグリコールメチルエーテル若しくは芳香族エーテル、例えば、ジフェニルエーテルメトキシベンゼン、ペルフルオロポリエーテル、例えばHT-60若しくはHT90CT135(Solvayから、ペルフルオロエチレングリコールのコポリマー、鎖の開始端及び終端にCF<sub>3</sub>基を有するペルフルオロプロピレングリコール)、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-カルボン酸のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキルエステル、例えば、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、ブチルプロピオネート及びそれらの混合物である。好ましい実施形態によれば、溶媒の混合物、とりわけ少なくとも2種の溶媒が異なる沸点を有するものが使用される。好ましくは、沸点の差は、30よりも大きい。

#### 【0135】

また、式(I)の化合物は、印刷方法によって、半導体素子、とりわけOFEETを製造するためにも適切である。この目的のために、通例の印刷方法(インクジェット、フレキソ、オフセット、グラビア;凹版印刷、ナノ印刷)を使用することが可能である。印刷方法における式(I)の化合物の使用のための好ましい溶媒は、芳香族溶媒、例えばトルエン、キシレン、環状エーテル、例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、又は直鎖状エーテル、例えばジメトキシエタン、エチレングリコールジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等である。これらの「半導体インク」に増粘物質、例えばポリマー、例えばポリスチレン等を添加することも可能である。この場合、使用される誘電体は、上述の化合物である。

#### 【0136】

特定の実施形態において、本発明の電界効果トランジスタは、薄膜トランジスタ(TFT)である。通例の構成において、薄膜トランジスタは、基板上に配置されるゲート電極と、その上及び基板上に配置されるゲート絶縁体層と、ゲート絶縁体層上に配置される半導体層と、半導体層上のオーム接触層と、オーム接触層上のソース電極及びドレイン電極とを有する。

#### 【0137】

好ましい実施形態において、基板の表面は、一般式(I)の少なくとも1種の化合物(及び、適切な場合、少なくとも1種の更なる半導体材料)の蒸着の前に改質される。この改質は、半導体材料と結合する領域及び/又は半導体材料が蒸着され得ない領域を形成する役目をする。基板の表面は、好ましくは、基板の表面と式(I)の化合物との結合に適切な少なくとも1種の化合物(C1)によって改質される。適切な実施形態において、一般式(I)の少なくとも1種の化合物(及び、適切な場合、更に半導性化合物)の改善された蒸着を可能にするために、基板の表面一部又は完全な表面に少なくとも1種化合物(C1)が被覆される。更なる実施形態は、対応する製造法による基板上への一般式(C1)の化合物のパターンの蒸着を含む。これらには、この目的のために公知のマスク法や、例えば、参考として本明細書で完全に援用されるUS-2007-0190783-A

10

20

30

40

50

1に記載される通りのいわゆる「パターン形成」法が挙げられる。

【0138】

式(C1)の適切な化合物は、基板と一般式Iの少なくとも1種の半導体化合物との両方との結合相互作用が可能である。「結合相互作用」という用語は、化学結合(共有結合)、イオン結合、配位相互作用、ファンデルワールス相互作用、例えば双極子-双極子相互作用等、及びそれらの組み合わせの形成を含む。一般式(C1)の適切な化合物は、以下の通りである。

- シラン、ホスホン酸、カルボン酸、ヒドロキサム酸、例えば、アルキルトリクロロシラン、例えば、n-オクタデシルトリクロロシラン；アールトリクロロシラン、例えば、フェニルトリクロロシラン；トリアルコキシシランを有する化合物、例えば、アルキルトリアルコキシシラン、例えば、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリ(n-プロピル)オキシシラン、n-オクタデシルトリ(イソプロピル)オキシシラン；トリアルコキシアミノアルキルシラン、例えば、トリエトキシアミノプロピルシラン及びN-[(3-トリエトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン；トリアルコキシアリルシラン、例えば、トリメトキシシリル(メタ)アクリロイルオキシアルカン及びトリアルコキシシリル(メタ)アクリルアミドアルカン、例えば、1-トリエトキシシリル-3-アクリロイルオキシプロパン。

- アミン、ホスフィン及び硫黄を含む化合物、とりわけチオール。

【0139】

化合物(C1)は、好ましくは、アルキルトリアルコキシシラン、とりわけn-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン；フェニルトリクロロシラン；ヘキサアルキルジシラザン、及びとりわけヘキサメチルジシラザン(HMDS)； $C_8 \sim C_{30}$ -アルキルチオール、とりわけヘキサデカンチオール；メルカプトカルボン酸及びメルカプトスルホン酸、とりわけメルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプトコハク酸、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸及びアルカリ金属、並びにそれらのアンモニウム塩から選択される。

【0140】

また、本発明の半導体を含む各種半導体構造、例えばトップコンタクト、トップゲート、ボトムコンタクト、ボトムゲート、又は例えばUS2004/0046182に記載される通りの縦型構成、例えばVOFET(縦型有機電界効果トランジスタ)も考えられる。

【0141】

層厚さは、例えば、半導体において10nm~5 $\mu$ m、誘電体において50nm~10 $\mu$ mであり；電極は、例えば、20nm~1 $\mu$ mの厚さであってよい。また、OFETは、他の部品、例えばリング発振器又はインバータを形成するために組み合わせることも可能である。

【0142】

本発明の更なる一態様は、n-及び/又はp-半導体であり得る複数の半導体部品を含む電子部品の提供である。かかる部品の例は、電界効果トランジスタ(FET)、バイポーラ接合トランジスタ(BJT)、トンネルダイオード、コンバータ、発光部品、生物学的及び化学的検出器又はセンサ、温度依存性検出器、光検出器、例えば偏光感度光検出器、ゲート、AND、NAND、NOT、OR、TOR及びNORゲート、レジスタ、スイッチ、タイマー装置、静的又は動的ストア、及びプログラム可能な回路を含む他の動的又は連続的、論理的若しくは他のデジタル部品である。

【0143】

特定の半導体素子は、インバータである。デジタル論理において、インバータは、入力信号を反転させるゲートである。インバータは、NOTゲートとも呼ばれる。現実のイン

10

20

30

40

50

バータ回路は、入力電流の逆を構成する出力電流を有する。典型値は、例えば、TTL回路について(0、+5V)である。デジタルインバータの性能は、電圧伝達曲線(VTC)、即ち出力電流に対する入力電流のプロットを再現する。理想的には、それは、段階的機能であり、現実の測定された曲線がかかる段階に近ければ近いほど、インバータはより良好である。本発明の特定の実施形態において、式(I)の化合物は、インバータにおける有機n型半導体として使用される。

【0144】

また、式(I)、より具体的には式(I.A)及び(I.B)の本発明の化合物は、特に有利には有機光電装置(OPV)における使用にも適切である。

【0145】

有機太陽電池は、一般に層構造を有し、一般に少なくとも以下の層：陽極、光活性層及び陰極を含む。従って、これらの層は、一般に通例の基板上に位置する。有機太陽電池の構造は、例えば、参考として本明細書で完全に援用されるUS2005/0098726及びUS2005/0224905に記載されている。

【0146】

本発明は、更に、光活性材料として上記定義の通りの式Iの少なくとも1種の化合物を含む有機太陽電池を提供する。

【0147】

有機太陽電池のための適切な基板は、例えば、酸化物材料(例えば、ガラス、セラミック、SiO<sub>2</sub>、特に石英等)、ポリマー(例えば、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン、例えばポリエチレン及びポリプロピレン、ポリエステル、フルオロポリマー、ポリアミド、ポリウレタン、ポリアルキル(メタ)アクリレート、ポリスチレン、並びにそれらの混合物及び複合物)及びそれらの組み合わせである。

【0148】

適切な電極(陰極、陽極)は、概ね金属(好ましくは、周期律表の8、9、10又は11族の、例えばPt、Au、Ag、Cu、Al、In、Mg、Ca)、半導体(例えば、ドーパされたSi、ドーパされたGe、インジウムスズ酸化物(ITO)、ガリウムインジウムスズ酸化物(GITO)、亜鉛インジウムスズ酸化物(ZITO)等)、金属合金(例えば、Pt、Au、Ag、Cu等に基づく、とりわけMg/Ag合金)、半導体合金等である。電極の内の1つ、例えば使用される陽極は、好ましくは入射光に本質的に透過性の材料である。これとしては、例えば、ITO、ドーパされたITO、ZnO、FTO(フッ素ドーパ酸化スズ)、AZO(アルミニウムドーパZnO)、TiO<sub>2</sub>、Ag、Au、Ptが挙げられる。他の電極、例えば使用される陰極は、好ましくは、入射光を本質的に反射する材料である。例えば、これとしては、例えばAl、Ag、Au、In、Mg、Mg/Al、Ca等の金属膜が挙げられる。

【0149】

光活性層自体は、本発明による方法によって提供された少なくとも1つの層を含むか、又は少なくとも1つの層から成り、有機半導体材料として、上記定義の通りの式Ia及び/又はIbの少なくとも1種の化合物を含む。光活性層に加えて、1つ以上の更なる層があり得る。これらには、例えば、

- 電子導電性を有する層(ETL、電子輸送層)
- 吸収してはならない正孔導電材料を含む層(正孔輸送層、HTL)
- 吸収するべきでない励起子ブロッキング層及び正孔ブロッキング層(例えば、励起子ブロッキング層、EBL)、及び
- 増倍層

が挙げられる。

【0150】

適切な励起子ブロッキング層及び正孔ブロッキング層は、例えば、US6,451,415に記載されている。

【0151】

10

20

30

40

50

励起子ブロッカー層のための適切な材料は、例えば、バソクプロイン (BCP)、4, 4', 4''-トリス[3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン (m-MTDATA) 又はポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) である。

【0152】

本発明の太陽電池は、光活性供与体-受容体ヘテロ接合に基づいてよい。式Iの少なくとも1種の化合物がHTM(正孔輸送材料)として使用される場合、対応するETM(電子輸送材料)は、化合物の励起後にETMへの急激な電子遷移が生じるように選択されなければならない。適切なETMは、例えば、C60及び他のフラレン、ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)(PTCDI)等である。式Iの少なくとも1種の化合物がETMとして使用される場合、相補的なHTMは、化合物の励起後にHTMへの急激な正孔遷移が生じるように選択されなければならない。ヘテロ接合は、平坦な(平滑な)設計を有することができる(Two layer organic photovoltaic cell, C.W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48(2), 183-185(1986)又はN. Karl, A. Bauer, J. Holzapfel, J. Marktanner, M. Moebus, F. Stoelzle, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 252, 243-258(1994)参照)。ヘテロ接合は、バルクヘテロ接合又は相互貫入供与体-受容体ネットワークとしても設計され得る(例えば、C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, Adv. Funct. Mater., 11(1), 15(2001)参照)。

10

20

【0153】

また、式Iの化合物は、MiM、pin、pn、Mip又はMin構造を有する太陽電池における光活性材料としても使用され得る(M=金属、p=pドープ有機又は無機半導体、n=nドープ有機又は無機半導体、i=有機層で構成される本質的に導伝性の系; 例えば、B. J. Drechsel et al., Org. Electron., 5(4), 175(2004)又はMaennig et al., Appl. Phys. A79, 1-14(2004)参照)。

【0154】

また、式Iの化合物は、J. Appl. Phys., 93(7), 3693-3723(2003)においてP. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrestによって記載される通りの多層電池における光活性材料としても使用され得る(特許US 4, 461, 922、US 6, 198, 091及びUS 6, 198, 092参照)。

30

【0155】

また、式Iの化合物は、2つ以上の積層されたMiM、pin、Mip又はMinダイオードから構成される多層電池における光活性材料としても使用され得る(特許出願DE 10313232.5参照)(J. Drechsel et al., Thin Solid Films, 451452, 515-517(2004))。

【0156】

M層、n層、i層及びp層の層厚さは、典型的には10~1000nm、好ましくは10~400nm、より好ましくは10~100nmである。薄層は、レーザアブレーションによって、又は溶液加工可能法若しくは分散液加工可能法、例えばスピニング、ナイフコーティング、キャスト法、スプレー、浸漬コーティング又は印刷(例えば、インクジェット、フレキソ、オフセット、グラビア; 凹版印刷、ナノ印刷)によって、減圧下で又は不活性ガス雰囲気中において、蒸着により製造され得る。

40

【0157】

適切な有機太陽電池は、上記したように、電子供与体(n型半導体)又は電子受容体(p-半導体)として式Iの少なくとも1種の本発明の化合物を含むことができる。一般式Iの化合物に加えて、以下の半導体材料は、有機光電装置における使用に適切である。

【0158】

ハロゲン化されていないか、又はハロゲン化されたフタロシアニン。これらには、無金

50

属フタロシアニン、又は二価金属若しくは金属原子を含む基を含むフタロシアニン、とりわけチタニルオキシ、バナジルオキシ、鉄、銅、亜鉛等のものが挙げられる。適切なフタロシアニンは、とりわけ銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン及び無金属フタロシアニンである。特定の実施形態において、ハロゲン化フタロシアニンが使用される。これらには、以下のものが挙げられる。

【0159】

2, 6, 10, 14 - テトラフルオロフタロシアニン、例えば、2, 6, 10, 14 - 銅テトラフルオロフタロシアニン及び2, 6, 10, 14 - 亜鉛テトラフルオロフタロシアニン；1, 5, 9, 13 - テトラフルオロフタロシアニン、例えば、1, 5, 9, 13 - 銅テトラフルオロフタロシアニン及び1, 5, 9, 13 - 亜鉛テトラフルオロフタロシアニン；2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15 - オクタフルオロフタロシアニン、例えば、2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15 - 銅オクタフルオロフタロシアニン及び2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15 - 亜鉛オクタフルオロフタロシアニン；ヘキサデカフルオロフタロシアニン及びヘキサデカフルオロフタロシアニン、例えば、銅ヘキサデカフルオロフタロシアニン、亜鉛ヘキサデカフルオロフタロシアニン、無金属ヘキサデカフルオロフタロシアニン、銅ヘキサデカフルオロフタロシアニン、ヘキサデカフルオロフタロシアニン又は無金属ヘキサデカフルオロフタロシアニン。

10

【0160】

ポルフィリン、例えば、5, 10, 15, 20 - テトラ(3 - ピリジル)ポルフィリン(TpP)、又はテトラベンゾポルフィリン、例えば、無金属テトラベンゾポルフィリン、銅テトラベンゾポルフィリン若しくは亜鉛テトラベンゾポルフィリン。本発明により使用される式(I)の化合物等、可溶前駆体として溶液から加工され、基板上の熱分解によって顔料系光活性成分に転化されるテトラベンゾポルフィリンがとりわけ好ましい。

20

【0161】

それぞれが非置換であるか、又は置換されてよいアセン、例えば、アンスラセン、テトラセン、ペンタセン。置換アセンは、好ましくは、電子供与性置換基(例えば、アルキル、アルコキシ、エステル、カルボキシレート又はチオアルコキシ)、電子吸引性置換基(例えば、ハロゲン、ニトロ又はシアノ)及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの置換基を含む。これらは、2, 9 - ジアルキルペンタセン及び2, 10 - ジアルキルペンタセン、2, 10 - ジアルコキシペンタセン、1, 4, 8, 11 - テトラアルコキシペンタセン及びルブレン(5, 6, 11, 12 - テトラフェニルナフタセン)が挙げられる。適切な置換ペンタセンは、参考として本明細書で援用されるUS 2003/0100779及びUS 6,864,396に記載されている。好ましいアセンはルブレンである。

30

【0162】

液晶(LC)材料、例えばコロネン、例えばヘキサベンゾコロネン(HBC-PhC<sub>12</sub>)、コロネンジイミド、又はトリフェニレン、例えば2, 3, 6, 7, 10, 11 - ヘキサヘキシルチオトリフェニレン(HTT<sub>6</sub>)、2, 3, 6, 7, 10, 11 - ヘキサキス(4-n-ノニルフェニル)トリフェニレン(PTP<sub>9</sub>)又は2, 3, 6, 7, 10, 11 - ヘキサキス(ウンデシルオキシ)トリフェニレン(HAT<sub>11</sub>)。ディスコチック液晶材料が特に好ましい。

40

【0163】

チオフエン、オリゴチオフエン及びそれらの置換誘導体；適切なオリゴチオフエンは、クアテルチオフエン、キンキチオフエン、セキシチオフエン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  - ジ(アルキル)オリゴチオフエン、例えば、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  - ジヘキシルクアテルチオフエン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  - ジヘキシルキンキチオフエン及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  - ジヘキシルセキシチオフエン、ポリ(アルキルチオフエン)、例えば、ポリ(3 - ヘキシルチオフエン)、ピス(ジチエノチオフエン)、アントラジチオフエン及びジアルキルアントラジチオフエン、例えば、ジヘキシルアントラジチオフエン、フェニレン - チオフエン(P-T)オリゴマー及びそれらの誘導体、とりわけ $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  - アルキル - 置換フェニレン - チオフエンオリゴマーである。

50

## 【0164】

, ' - ビス(2, 2 - ジシアノビニル)キンキチオフェン(DCV5T)型、3 - (4 - オクチルフェニル) - 2, 2' - ビチオフェン(PTOPT)型、ポリ(3 - (4' - (1, 4, 7 - トリオキサオクチル)フェニル)チオフェン)(PEOPT)型、ポリ(3 - (2' - メトキシ - 5' - オクチルフェニル)チオフェン)(POMeOPT)型、ポリ(3 - オクチルチオフェン)(P<sub>3</sub>OT)型の化合物、ポリ(ピリドピラジン - ビニレン) - ポリチオフェン混合物、例えば、EHH - PpyPz、PTPTBコポリマー、BBLコポリマー、F<sub>8</sub>BTコポリマー、PFMOコポリマー; Brabec C., Adv. Mater., 2996, 18, 2884 参照、(PCPDTBT)ポリ[2, 6 - (4, 4 - ビス(2 - エチルヘキシル) - 4H - シクロペンタ[2, 1b; 3, 4b']ジチオフェン) - 4, 7 - (2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾール)も適切である。

10

## 【0165】

パラフェニレンビニレン及びパラフェニレンビニレンを含むオリゴマー又はポリマー、例えば、ポリパラフェニレンビニレン、MEH - PPV(ポリ(2 - メトキシ - 5 - (2' - エチルヘキシルオキシ) - 1, 4 - フェニレンビニレン)、MDMO - PPV(ポリ(2 - メトキシ - 5 - (3', 7' - ジメチルオクチルオキシ) - 1, 4 - フェニレンビニレン)、PPV、CN - PPV(各種アルコキシ誘導体を有する)。

## 【0166】

フェニレンエチニレン/フェニレンビニレンハイブリッドポリマー(PPE - PPV)

20

## 【0167】

ポリフルオレン及び例えば4, 7 - ジチエン - 2' - イル - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾールとの交互ポリフルオレンコポリマー; ポリ(9, 9' - ジオクチルフルオレン - コ - ベンゾチアジアゾール)(F<sub>8</sub>BT)、ポリ(9, 9' - ジオクチルフルオレン - コ - ビス - N, N' - (4 - ブチルフェニル)ビス - N, N' - フェニル - 1, 4 - フェニレンジアミン(PFB)も適切である。

## 【0168】

ポリカルバゾール、即ち、カルバゾールを含むオリゴマー及びポリマー。

## 【0169】

ポリアニリン、即ち、アニリンを含むオリゴマー及びポリマー。

30

## 【0170】

トリアリールアミン、ポリトリアリールアミン、ポリシクロペンタジエン、ポリピロール、ポリフラン、ポリシロール、ポリホスホール、TPD、CBP、Spiro - MeOTAD。

## 【0171】

フラレン; かかる電池において、フラレン誘導体は正孔導体である。

## 【0172】

本出願において、「フラレン」という用語は、炭素から構成され、縮合炭素環の規則的三次元ネットワークを有する材料を言及する。これらは、球状、円筒状、卵形状、平板状又は角状構造を有することができる。適切なフラレンは、例えば、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>80</sub>、C<sub>82</sub>、C<sub>84</sub>、C<sub>86</sub>、C<sub>90</sub>、C<sub>96</sub>、C<sub>120</sub>、単層カーボンナノチューブ(SWNT)及び多層カーボンナノチューブ(MWNT)である。フラレン誘導体の例は、フェニル - C<sub>61</sub> - 酪酸メチルエステル(PCBM)、フェニル - C<sub>71</sub> - 酪酸メチルエステル([71]PCBM)、フェニル - C<sub>84</sub> - 酪酸メチルエステル([84]PCBM)、フェニル - C<sub>61</sub> - 酪酸ブチルエステル([60]PCBB)、フェニル - C<sub>61</sub> - 酪酸オクチルエステル([60]PCBO)及びチエニル - C<sub>61</sub> - 酪酸メチルエステル([60]ThCBM)である。C<sub>60</sub>又はPCBM(=[6, 6] - フェニル - C<sub>61</sub> - 酪酸メチルエステル)の使用が特に好ましい。

40

## 【0173】

有機太陽電池において、少なくとも1種の本発明の化合物とハロゲン化フタロシアニン

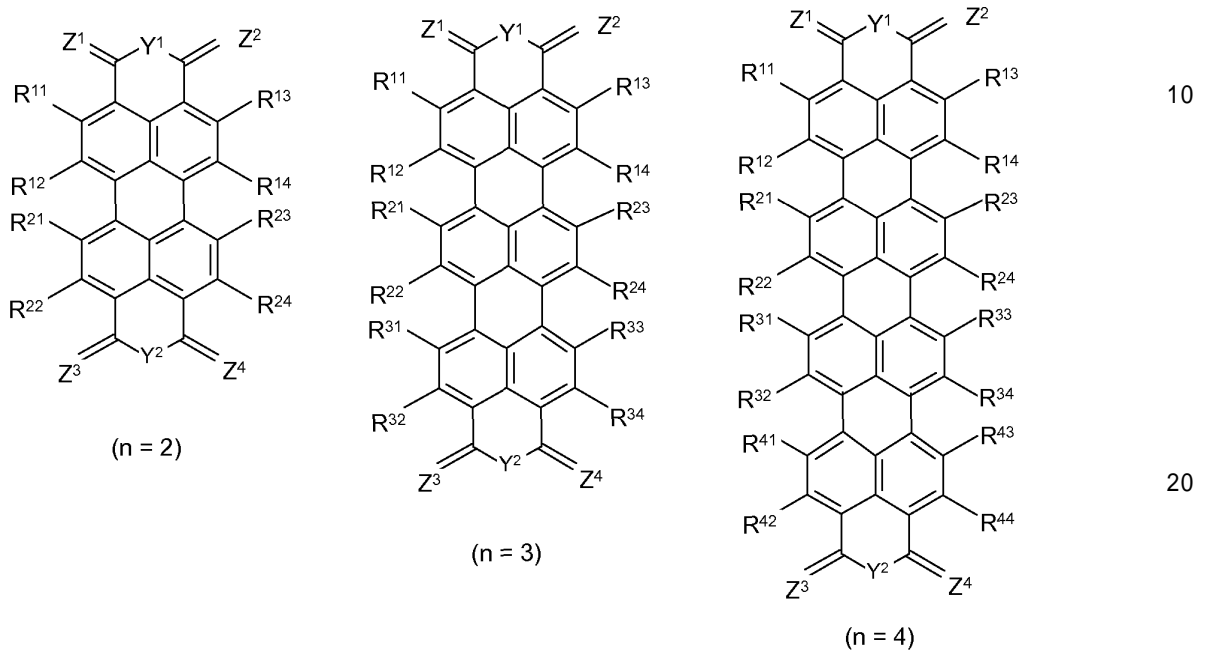
50

とを含む半導体材料の組み合わせを使用することが特に好ましい。

【0174】

リレン。この関連において、「リレン」という用語は、一般に、ペリ結合ナフタレン単位から構成される分子部分を有する化合物を言及する。ナフタレン単位の数に従って、それらは、ペリレン ( $n = 2$ )、テリレン ( $n = 3$ )、クアテリレン ( $n = 4$ )、又はより高次のリレンであってよい。従って、それらは、以下の式

【化29】



[式中、

R<sup>n1</sup>基、R<sup>n2</sup>基、R<sup>n3</sup>基及びR<sup>n4</sup>基は、 $n = 1 \sim 4$ の場合、それぞれ独立して水素、ハロゲン、又はハロゲン以外の基であってよく、

Y<sup>1</sup>は、O又はNR<sup>a</sup>であり、ここでR<sup>a</sup>は、水素又はオルガニル基であり、

Y<sup>2</sup>は、O又はNR<sup>b</sup>であり、ここでR<sup>b</sup>は、水素又はオルガニル基であり、

Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>及びZ<sup>4</sup>は、それぞれOであり、

ここでY<sup>1</sup>がNR<sup>a</sup>である場合、Z<sup>1</sup>基及びZ<sup>2</sup>基の内の1つは、NR<sup>c</sup>であってよく、ここでR<sup>a</sup>基及びR<sup>c</sup>基は、共にフランキнг結合の間に2~5個の原子を有する架橋基であり、及び

ここでY<sup>2</sup>がNR<sup>b</sup>である場合、Z<sup>3</sup>基及びZ<sup>4</sup>基の内の1つは、NR<sup>d</sup>であってよく、ここでR<sup>b</sup>基及びR<sup>d</sup>基は、共にフランキнг結合の間に2~5個の原子を有する架橋基である]のペリレン、テリレン又はクアテリレンであってよい。

【0175】

適切なリレンは、例えば、参考として本明細書で援用されるWO2007/074137、WO2007/093643及びWO2007/116001 (= PCT/EP2007/053330)に記載されている。

【0176】

有機太陽電池において、式Iの少なくとも1種の本発明の化合物を含む半導体材料の組み合わせを使用することが特に好ましい。

【0177】

また、全ての上述の半導体材料は、ドーパされ得る。従って、特定の実施形態において、本発明の有機太陽電池において、式Iの化合物及び/又は(存在する場合)それとは異なる更なる半導体材料は、少なくとも1種のドーパントと結合して使用される。n型半導体としての化合物Iの使用のために適切なドーパントは、例えばピロニンB及びローダミン誘導体である。

【0178】

10

20

30

40

50

本発明は、更に、式 I の少なくとも 1 種の化合物を含む有機発光ダイオード ( O L E D ) に関する。

【 0 1 7 9 】

有機発光ダイオードは、概ね複数の層から形成される。これとしては、1. 陽極、2. 正孔輸送層、3. 発光層、4. 電子輸送層、及び 5. 陰極が挙げられる。有機発光ダイオードは、言及された層の全てを有さない可能性もある；例えば、層 ( 1 ) ( 陽極 )、( 3 ) ( 発光層 ) 及び ( 5 ) ( 陰極 ) を含む有機発光ダイオードが同様に適切であり、その場合、層 ( 2 ) ( 正孔輸送層 ) 及び ( 4 ) ( 電子輸送層 ) の機能が隣接層であると仮定される。層 ( 1 )、( 2 )、( 3 ) 及び ( 5 )、又は層 ( 1 )、( 3 )、( 4 ) 及び ( 5 ) を有する O L E D が同様に適切である。有機発光ダイオードの構造及びその製造法は、例えば W O 2 0 0 5 / 0 1 9 3 7 3 から、当業者に概ね周知である。O L E D の個々の層のための適切な材料は、例えば W O 0 0 / 7 0 6 5 5 に開示されている。これらの文献を参考として本明細書で開示する。化合物 I は、通例の技法によって、即ち、熱蒸発、化学蒸着及び他の技法によって、気相からの蒸着により基板に塗布され得る。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 8 0 】

【 図 1 a 】 図 1 a ( 移動度 ) は、50 日間の時間の間の相対湿度に依存する空気中における実施例 2 の化合物の溶液剪断蒸着によって製造された O T F T の電気的性質の変動を示す図。

【 図 1 b 】 図 1 b ( オン / オフ ) は、50 日間の時間の間の相対湿度に依存する空気中における実施例 2 の化合物の溶液剪断蒸着によって製造された O T F T の電気的性質の変動を示す図。

20

【 図 1 c 】 図 1 c は、空気中における閾値電圧と時間 ( 50 日間 ) との間の相関性を示す図。

【 0 1 8 1 】

本発明を、以下の非限定的な実施例を参照して詳細に示す。

【 0 1 8 2 】

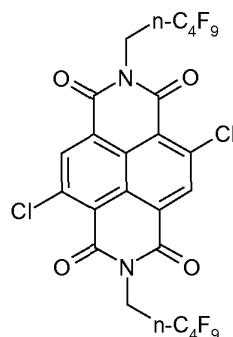
実施例

I . 式 ( I . B ) の化合物の製造

実施例 1 :

30

【 化 3 0 】



40

【 0 1 8 3 】

550 mg ( 1 . 6 3 ミリモル ) の異性体純粋な 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 4 , 5 , 8 - ナフタレントラカルボン酸二無水物 ( J . O r g . C h e m . 2 0 0 6 , 7 1 , 8 0 9 8 - 8 1 0 5 に記載されているように製造される ) を、1 . 6 2 g ( 6 . 5 2 ミリモル ) の 1 H , 1 H - ペルフルオロペンチルアミンと共に 2 5 m L の酢酸に添加し、1 4 0 に 1 時間加熱する。その後、減圧下で酢酸を除去し、固体をメタノールで数回洗浄する。過剰反応物を除去するため、生成物を 2 % の N a H C O 3 溶液で沸騰させ、未溶解の固体をカラムクロマトグラフィー ( T H F ) によって精製する。4 2 0 m g ( 3 2 % ) の帯黄色の固体を得る。

【 0 1 8 4 】

50



前記精製を三帯勾配昇華によって行うが、前記帯は、200、150及び116である。300mgの負荷から、157mgの昇華生成物を得る。

【0185】

オルト-ジクロロベンゼンにおける実施例4.3の化合物のUV可視スペクトルは、450nm超の波長範囲において吸光を示さなかった。

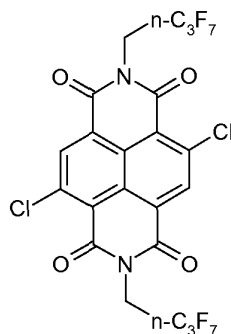
【0186】

標題化合物は、室温で1質量%のトルエン溶解性、及び室温で3質量%のテトラヒドロフラン溶解性を示した。

【0187】

実施例2：

【化31】



【0188】

1H, 1H-ペルフルオロブチルアミンを使用した以外は実施例1に記載されたように合成を行った。180、130及び100で三帯式炉を使用して昇華によって化合物を精製した。302mgの標題化合物から開始して、177mgの精製生成物を得た。

【0189】

オルト-ジクロロベンゼンにおける実施例2の化合物のUV可視スペクトルは、450nm超の波長範囲において吸光を示さなかった。

【0190】

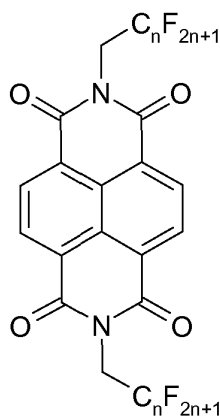
標題化合物は、室温で0.8質量%のトルエン溶解性、及び室温で1.5質量%のテトラヒドロフラン溶解性を示した。

【0191】

実施例3：

R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>が1H, 1H-ペルフルオロアルキルである式(D)

【化32】



[式中、nは1~30である]のビス(1H, 1H-ペルフルオロアルキル)-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを製造するための一般的手法。

【0192】

25mLのN-メチルピロリドン(NMP)と3mLの酢酸と2.68g(0.01モル)の1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物と0.05モルの1H, 1

10

20

30

40

50

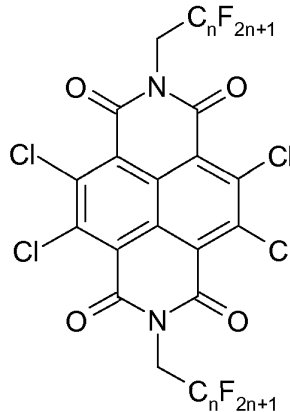
H - ペルフルオロアルキルアミンとの混合物を 90 で 5 時間加熱した。続いて、反応混合物を 100 mL の希塩酸上に注ぎ、濾過し、約 50 mL の水で、次いでエタノールで数回洗浄した後、減圧下で 70 での乾燥を行った。粗生成物を、ジクロロメタンから結晶化によって精製することができる。標題化合物を、65 ~ 90 % の収率で得た。

【0193】

実施例 4 :

$R^a$  及び  $R^b$  が 1 H , 1 H - ペルフルオロアルキルであり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  が塩素である式 ( I . B )

【化 3 3】



10

20

[ 式中、n は 1 ~ 30 である ] のテトラクロロ化合物を製造するための一般的手法。

【0194】

クロロスルホン酸 ( 50 mL ) において実施例 3 の下で得られた生成物 ( 約 3 . 0 ~ 5 . 0 g ) をヨウ素 ( 1 . 0 g ) と混合し、加熱した。85 の温度で、8 ~ 16 時間の期間に亘って 1 bar の塩素を反応混合物に導入し、塩素ガスを溶液の表面の下に導入した。反応の経過を DC によってモニタした。室温に冷却後、反応混合物を水に添加する。沈殿する固体を濾別し、水で洗浄し、減圧下で乾燥する。標題化合物の収率は、約 90 % の純度 ( DC ) で 62 ~ 98 % の範囲に及ぶ。標題化合物を、トルエン及びノ又はジクロロメタンから結晶化によって、或いはカラムクロマトグラフィーによって精製した。

【0195】

化合物を、三帯式炉を使用して昇華によって更に精製することができる。例えば：  
実施例 4 . 3 の化合物：200、140 及び 100 での昇華；  
実施例 4 . 4 の化合物：230、160 及び 100 での昇華。実施例 4 . 4 の 591 mg の化合物から開始して、436 mg の昇華化合物を得た。

【0196】

オルト - ジクロロベンゼンにおける実施例 4 . 3 の化合物の UV 可視スペクトルは、450 nm 超の波長範囲において吸光を示さなかった。

【0197】

n = 1、2、3 及び 4 での標題化合物についてのトルエン及びテトラヒドロフラン ( THF ) 溶解性を室温で決定した。

【0198】

【表 1】

実施例	n	トルエン溶解性 ( 質量% )	THF 溶解性 ( 質量% )
4.1	1	1	4
4.2	2	2	4
4.3	3	2	4
4.4	4	1.5	4

40

【0199】

50

II. 電界効果トランジスタにおいて使用する場合の性能結果：  
全ての性能試験を、勾配昇華によって精製した化合物によって行った。

【0200】

II.1 気相から蒸着による半導体基板の製造

高度にドーブされたn型(100)シリコンウエハ(導伝率 $< 0.004 \text{ }^{-1} \text{ cm}$ )を、素子のための基板として使用した。ゲート誘電体としての $\text{SiO}_2$ 層(単位面積静電容量 $C_i = 10 \text{ nF/cm}^2$ )をSi基板上に3000の厚さに熱的に成長させた。次いで、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板をピラニア溶液(体積%で $\text{H}_2\text{SO}_4$ と $\text{H}_2\text{O}_2$ との7:3混合物)で30分間洗浄し、脱イオン水で水洗し、窒素銃を使用して乾燥し、続いて $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 水をUV-オゾンプラズマ(Jetlight UVO-cleaner Model 42-100V)によって20分間処理した。真空蒸着室(Angstrom Engineering Inc., Canada)を用いて $0.2 \sim 0.3 \text{ } / \text{ s}$ の範囲内の蒸着速度及び $10^{-6}$ トルの圧力で明確に定義された温度(第1表参照)で保持されたSi/SiO<sub>2</sub>基板上に有機半導体薄膜(45nm)を蒸着した。材料の電荷移動度を測定するためにトップコンタクト構成の薄膜トランジスタを使用した。シャドウマスクを介して、金のソース及びドレイン電極(典型的なチャンネル長は100 $\mu\text{m}$ で、幅/長さ比は約20)を蒸着した。Keithley 4200-SCS半導体パラメータアナライザを使用して素子の電流-電圧(I-V)特性を測定した。主要な素子パラメータ、例えば電荷担体移動度( $\mu$ )、閾値電圧( $V_T$ )及びオン/オフ電流比( $I_{on}/I_{off}$ )を、標準手順を用いてゲート電圧( $V_g$ )特性に対するソース-ドレイン電流( $I_d$ )から抽出した。移動度を、 $V_G$ に対する( $I_{DS}$ )<sup>1/2</sup>のプロットの勾配から飽和レジームにおいて決定した。

10

20

【0201】

表面処理(オプション)

OTS-V

SiO<sub>2</sub>被覆ウエハの洗浄後、SiO<sub>2</sub>/Si基板に、トリクロロエチレンにおけるオクタデシルトリメトキシシラン(OTS)の3mM溶液をスピコートし、次いでアンモニア蒸気で飽和した環境中に12時間配置し、その後、音波洗浄、連続洗浄及び乾燥を行った。最後に、上記のように有機半導体を真空蒸着した。

【0202】

第1表: 窒素雰囲気中において測定された各種基板温度( $T_{sub}$ )での式(I.B)の化合物についての電界効果移動度( $\mu$ )、オン/オフ比( $I_{on}/I_{off}$ )及び閾値電圧( $V_t$ )

30

【表2】

実施例からの化合物	$T_{sub}$ [°C]	基板	N <sub>2</sub> 雰囲気中		
			$\mu$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$I_{on}/I_{off}$	$V_t$ (V)
1	70	OTS	$1.12 \pm 0.10$ (1.26) <sup>b</sup>	$(2.2 \pm 0.9) \times 10^7$	$15 \pm 2$
2	50	OTS	$0.65 \pm 0.16$ (0.85)	$(2.2 \pm 0.8) \times 10^6$	$29 \pm 4$
	50	裸の基板	$0.70 \pm 0.09$ (0.86)	$(5.3 \pm 1.3) \times 10^5$	$20 \pm 1$

<sup>a</sup>少なくとも3つの素子について得られた平均値。<sup>b</sup>記録された最大移動度。

40

【0203】

第2表: 周囲空気中において測定された各種基板温度( $T_{sub}$ )での式(I.B)の化合物についての電界効果移動度( $\mu$ )、オン/オフ比( $I_{on}/I_{off}$ )及び閾値電圧( $V_t$ )

【表 3】

実施例からの化合物	T <sub>sub</sub> [°C]	基板	周囲空气中		
			μ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	I <sub>on</sub> /I <sub>off</sub>	V <sub>t</sub> (V)
1	70	OTS	1.32 ± 0.10 (1.43) <sup>b</sup>	(5.3 ± 0.6) × 10 <sup>7</sup>	23 ± 2
2	50	OTS	0.61 ± 0.15 (0.80)	(1.9 ± 0.9) × 10 <sup>6</sup>	39 ± 4
	50	裸の基板	0.75 ± 0.13 (0.91)	(3.8 ± 1.7) × 10 <sup>6</sup>	25 ± 2

<sup>a</sup>少なくとも3つの素子について得られた平均値。<sup>b</sup>記録された最大移動度。

## 【0204】

## I I . 2 溶液共有蒸着による半導体基板の製造

高度にドーパされたn型Si(100)ウエハ( < 0 . 0 0 4 cm ) を、基板として使用した。ゲート誘電体としての300nmのSiO<sub>2</sub>層(単位面積当たりの静電容量C<sub>i</sub> = 10nF/cm<sup>2</sup>)をSi基板上に熱的に成長させた。これらのウエハをピラニア溶液(体積でH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>との7:3混合物)において洗浄し、脱イオン水で水洗し、次いでN<sub>2</sub>により乾燥した。SiO<sub>2</sub>/Si基板上のフェニルトリクロロシラン(PTS)処理表面を、以下の手法によって得た。洗浄SiO<sub>2</sub>/Si基板を、80のトルエンにおいてPTSの3質量%溶液中に終夜浸漬した。次いで、基板をトルエン、アセトン、イソプロパノールで水洗し、窒素の蒸気によって乾燥した。PTS処理SiO<sub>2</sub>/Si基板の接触角は約70°であった。有機半導体薄膜を、溶液剪断法によってSiO<sub>2</sub>/Si基板上に蒸着した。溶液剪断薄膜を、下記のように製造した。70でこれらの試料を終夜乾燥させた後、40nmの金接点を膜上に蒸着し、50μmのチャンネル長(L)及び約20のW/L比を有する素子を製造した。Keithley 4200半導体パラメトリックアナライザ(Keithley Instruments, Cleveland OH)を使用することによりN<sub>2</sub>充填グローブボックスにおいてOTFT転送及び出力特性を記録した。空気安定性について、空気中における曝露後の時間の関数として試料をモニタした。反対のものに言及しない場合、素子は、剪断方向と平行のチャンネル長を有する。

## 【0205】

## 溶液剪断:

化合物をオルト-ジクロロベンゼン(5又は10mg mL<sup>-1</sup>)に溶解し、溶液を、ホットスポット上に配置したウエハ基板上に滴下した。PTSで処理した疎水性SiO<sub>2</sub>/Siウエハを溶液液滴の上部に配置した。溶液上で剪断を適用するために上部ウエハを一定速度で引いた。剪断速度: 0.0086mm/s; 温度: 126。

## 【0206】

第3表: 溶液共有法によって蒸着した式(I.B)の化合物の電気的性質(溶媒: オルト-ジクロロベンゼン)

【表 4】

実施例からの化合物	T <sub>sub</sub> [°C]	最大移動度 [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	移動度 [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	平均オン/オフ	V <sub>t</sub> (V)
1	126	6.50 × 10 <sup>-2</sup>	(4.50 ± 2.16) × 10 <sup>-2</sup>	1.92 × 10 <sup>5</sup>	-36 ± 13
2	126	2.16 × 10 <sup>-1</sup>	(1.73 ± 0.60) × 10 <sup>-1</sup>	2.65 × 10 <sup>5</sup>	-23 ± 10
4.3	126	3.99 × 10 <sup>-2</sup>	(2.20 ± 1.20) × 10 <sup>-2</sup>	1.03 × 10 <sup>5</sup>	2 ± 3
4.4	126	5.66 × 10 <sup>-2</sup>	(3.66 ± 0.56) × 10 <sup>-2</sup>	2.28 × 10 <sup>4</sup>	39 ± 4

T<sub>sub</sub> = T 基板

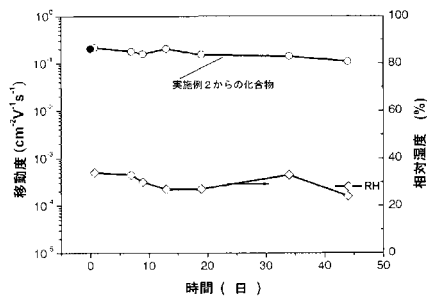
平均値は、少なくとも4つの素子から得られた。

## 【0207】

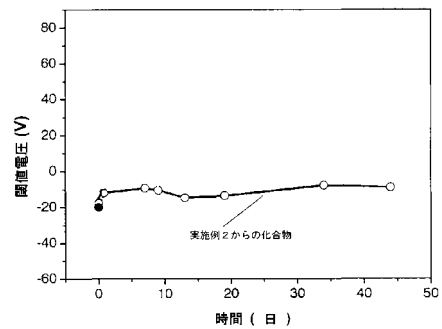
研究された分子の空気安定性試験を、移動度と、オン/オフ比と、時間の関数としての閾値電圧(V<sub>t</sub>)とを測定することによってモニタした。空気中におけるOTFTの電気的性質の変動は、しばしば相対湿度の影響によるものと考えられる。1.5ヵ月間の空気

曝露の後、1、2及び4.3の平均移動度は、それぞれ、 $4.50 \times 10^{-2}$ 、 $1.73 \times 10^{-1}$ 、 $2.20 \times 10^{-2} \sim 1.88 \times 10^{-2}$ 、 $1.09 \times 10^{-1}$ 、 $8.63 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ にわずかに減少した。50日間の時間の間の相対湿度に依存する空気中における実施例2の化合物の溶液剪断蒸着によって製造されたOTFTの電気的性質の変動を、図1a(移動度)及び図1b(オン/オフ)に示す。図1cは、空気中における閾値電圧と時間(50日間)との間の相関性を示す。図1a、1b及び1cにおいて、各実現値における黒丸は、窒素グローブボックスにおける電気的性能に相応し、RHは、相対湿度を意味する。

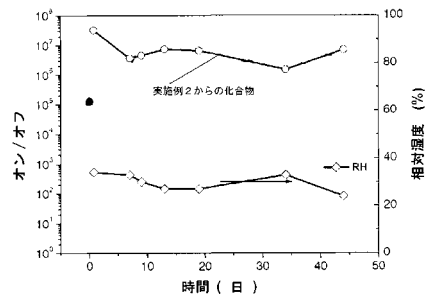
【図1a】



【図1c】



【図1b】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100128679  
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812  
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
- (72)発明者 マルティン ケーネマン  
ドイツ連邦共和国 マンハイム ハンス ザックス リング 181
- (72)発明者 ガブリエレ マタン  
ドイツ連邦共和国 シファーシュタット ラングガッセ 37
- (72)発明者 フランク ヴェルトナー  
ドイツ連邦共和国 ヘヒベルク アム プファート 35
- (72)発明者 コーネリア レーガー  
ドイツ連邦共和国 シュヴェツィンゲン カスタニエンヴェーク 49-51
- (72)発明者 リューディガー シュミット  
ドイツ連邦共和国 パダーボルン アム パーンアインシュニット 58

審査官 大橋 達也

- (56)参考文献 特開平02-255789(JP,A)  
特開平05-027469(JP,A)  
欧州特許出願公開第00033015(EP,A1)  
米国特許出願公開第2003/0153005(US,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |        |
|------|--------|
| C09K | 11/06  |
| C07D | 471/04 |
| H01L | 51/05  |
| H01L | 51/30  |