

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-15461
(P2014-15461A)

(43) 公開日 平成26年1月30日(2014.1.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 19/07 (2006.01)	C07C 19/07	3K107
C07C 31/125 (2006.01)	C07C 31/125 CSP	4C204
H01L 51/05 (2006.01)	H01L 29/28 100A	4H006
H01L 51/30 (2006.01)	H01L 29/28 250G	4J032
C07C 29/60 (2006.01)	C07C 29/60	

審査請求 未請求 請求項の数 13 OL (全 59 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-140498 (P2013-140498)
 (22) 出願日 平成25年7月4日 (2013.7.4)
 (31) 優先権主張番号 201210232860.9
 (32) 優先日 平成24年7月5日 (2012.7.5)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 507232478
 北京大学
 PEKING UNIVERSITY
 中華人民共和国北京市▲海▼淀区▲頤▼和
 ▲園▼路5号
 No. 5, Yiheyuan Road
 , Haidian District,
 Beijing 100871, Ch
 ina

(71) 出願人 510280589
 京東方科技集團股▲ふん▼有限公司
 中華人民共和国100015北京市朝陽區
 酒仙橋路10號

(74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

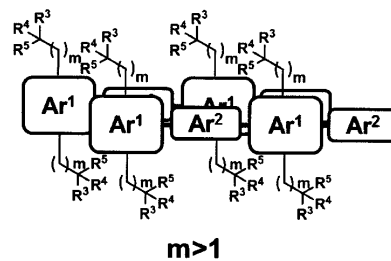
(54) 【発明の名称】 分岐アルキル鎖を有する化合物、その製造方法及び光電デバイス中における使用

(57) 【要約】

【課題】本発明は分岐アルキル鎖を有する化合物、その製造方法、及び光電デバイスにおける使用について開示している。

【解決手段】該分岐アルキル鎖は、可溶化基として有機共役分子（例えば有機共役重合）の製造に用いられ、形成されるアルキル側鎖と主鎖のメチレン基の間隔数は $m > 1$ であり、アルキル鎖の主鎖の π スタッキングに対する影響を効果的に減少させ、これにより有機共役分子の溶解度を保証すると同時に、そのキャリアの移動度を大きく向上させ、有機電界効果トランジスタ、有機太陽電池及び有機発光ダイオードなどの光電デバイス中の有機半導体材料として適切である。

【選択図】 図2

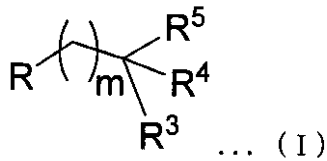


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) で示される化合物であって、

【化 1】



式 (I) において、 m は 1 より大きい整数であり、

R はハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、トリフルオロメタンスルホン酸基、 p -トルエンスルホン酸基、アジド基、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基またはアルコキシ基から選ばれるものであり、

R^3 及び R^4 は同じまたは異なるもので、独立的にアルキル基、ハロゲン置換されたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換されたアルコキシ基、アルケニル基及びアルキニル基から選ばれるものであり、

R^5 は水素、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロゲン置換されたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換されたアルコキシ基、アルケニル基またはアルキニル基から選ばれるものであることを特徴とする、式 (I) で示される化合物。

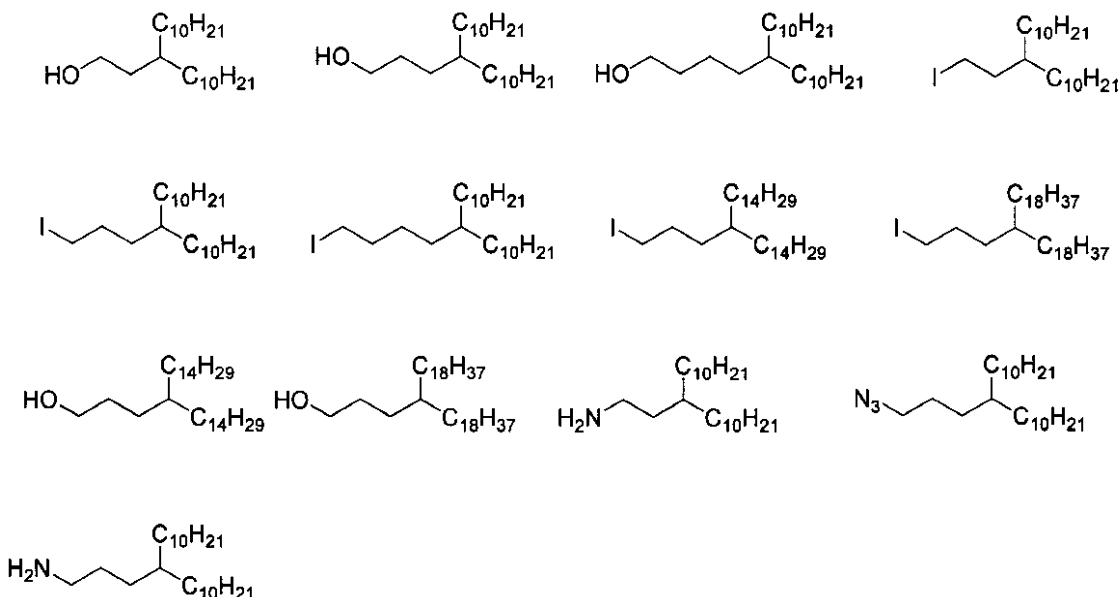
【請求項 2】

m は 2 ~ 18 の整数であることを特徴とする、請求項 1 に記載の式 (I) で示される化合物。

【請求項 3】

該化合物は、以下の化合物

【化 2】



から選ばれるものであることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の式 (I) で示される化合物。

【請求項 4】

ステップ 1、式 (a) に示されたジオールから、保護基の保護により、式 (b) に示された一端が保護されたジオールを得るステップ、

【化 3】

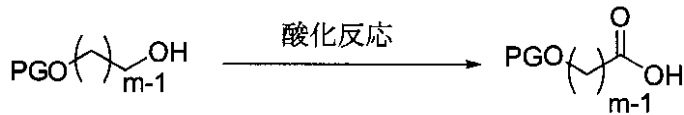


式 (a)

式 (b)

ステップ 2、一端が保護されたジオールに対し酸化反応を行い、式 (c) で示されるカルボン酸を得るステップ、

【化 4】



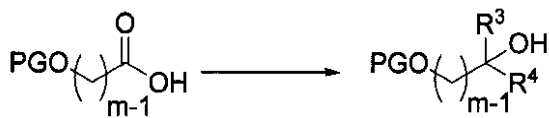
式 (b)

式 (c)

10

ステップ 3、式 (c) に示されたカルボン酸に対し官能基の変換を行い、さらに求核置換反応を行い、 R^3 及び R^4 基を導入するステップ、

【化 5】



式 (c)

式 (e)

20

ステップ 4、 R^5 基を導入するステップ、

【化 6】



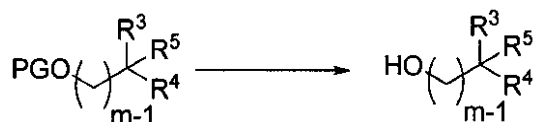
式 (e)

式 (i)

30

ステップ 5、保護基を離脱させて、対応のアルコールを生成するステップ、

【化 7】



式 (i)

式 (k)

40

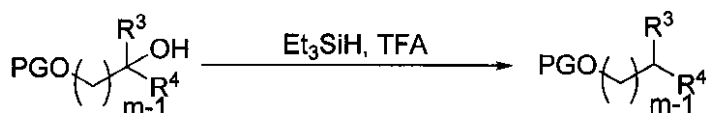
ステップ 6、式 (I) 中の R がヒドロキシ基ではない場合、式 (k) 化合物中のヒドロキシ基に対し置換反応を行い、他の官能基に変換し、R が対応の官能基である、式 (I) に記載の化合物を得るステップ、

上記ステップを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の式 (I) で示される化合物の製造方法。

【請求項 5】

50

【化 1 2】



式 (e)

式 (j)

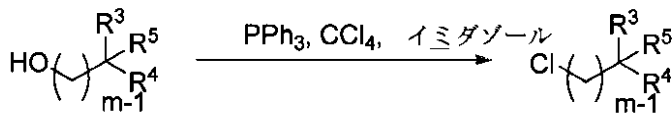
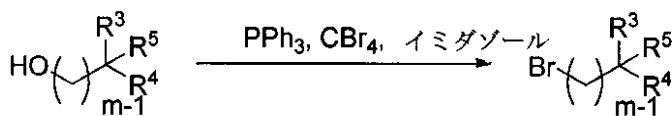
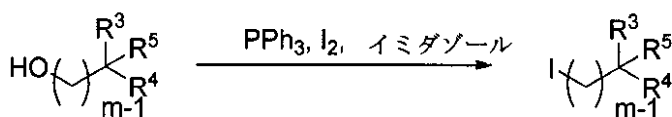
ステップ 4 は、上記ステップ 4 a、ステップ 4 b またはステップ 4 c に記載の方法により行われることを特徴とする、請求項 4 又は請求項 5 に記載の製造方法。

10

【請求項 7】

ステップ 6 a、R がハロゲンである場合、以下の反応のいずれかによって対応の式 (I) の化合物を得たステップ、

【化 1 3】



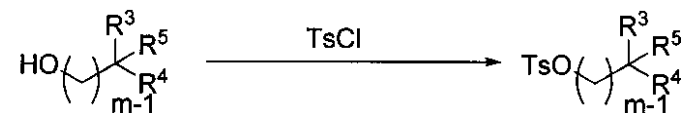
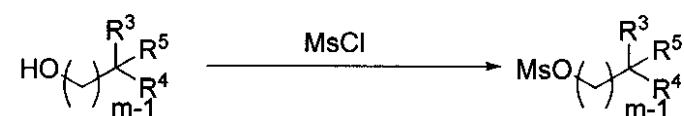
20

ステップ 6 b、R が、トリフルオロメタンスルホン酸基または p - トルエンスルホン酸基である場合、

先に、アルカリとヒドロキシル基が反応して酸素アニオンを生成し、それから MsCl または TsCl と求核置換反応をすることで、対応の式 (I) の化合物を得たステップ、

30

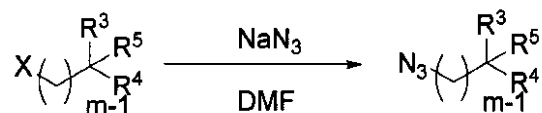
【化 1 4】



40

ステップ 6 c、R がアジド基である場合、アジ化ナトリウムとハロゲン、トリフルオロメタンスルホン酸基または p - トルエンスルホン酸基とが求核置換反応し、R がアジド基である式 (I) の化合物を得たステップ、

【化 1 5】



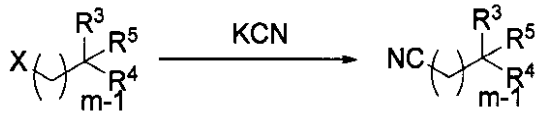
上記反応式において、X はハロゲン原子、トリフルオロメタンスルホン酸基または p - ト

50

ルエンシルホン酸基であり、

ステップ 6 d、R がシアノ基である場合、シアノ化物とハロゲン、トリフルオロメタンシルホン酸基または p - トルエンシルホン酸基とが求核置換反応し、R がシアノ基である式 (I) の化合物を得たステップ、

【化 1 6】



10

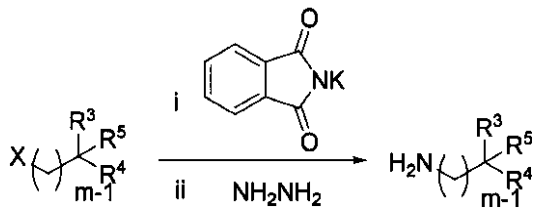
上記反応式において、X はハロゲン原子、トリフルオロメタンシルホン酸基または p - トルエンシルホン酸基であり、

ステップ 6 e、R がアミノ基である場合、アジド基またはシアノ基をアミノ基に還元し、またはGabrielアミノ基製造反応で、R がアミノ基である式 (I) の化合物を得たステップ、

【化 1 7】



20



上記反応において、X はハロゲン原子、トリフルオロメタンシルホン酸基または p - トルエンシルホン酸基であり、

ステップ 6 f、R がアルケニル基またはアルキニル基である場合、アルケニル基またはアルキニル基を含む求核試薬により、R がハロゲン原子である式 (I) の化合物に対し求核置換反応を行い、R がアルケニル基またはアルキニル基である式 (I) の化合物を得たステップ、

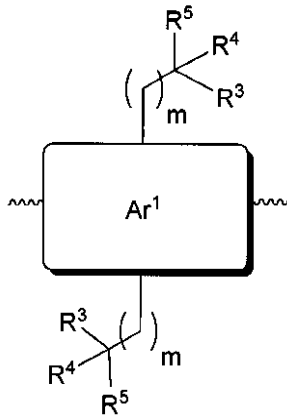
30

ステップ 6 は、異なる R 置換基に対して、上記ステップ 6 a ~ ステップ 6 f の方法のいずれかを用いて行われることを特徴とする、請求項 4 ~ 請求項 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 8】

式 (I I I) に記載の分岐アルキル鎖を有する芳香族化合物であって、

【化 1 8】



10

... (I II I)

ここにおいて、 Ar^1 は芳香族母核であって、波線は該芳香化合物を用いて重合反応する際に必要な官能基であり、

m は 1 より大きい整数であり、

R^3 及び R^4 は同じまたは異なるもので、独立的にアルキル基、ハロゲン置換のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換のアルコキシ基、アルケニル基およびアルキニル基から選ばれるものであり、

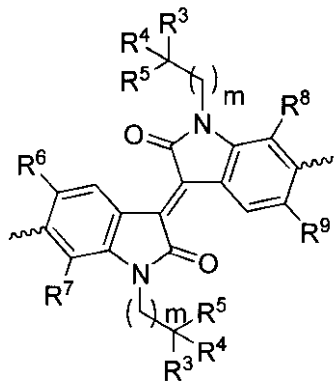
20

R^5 は水素、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロゲン置換のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換のアルコキシ基、アルケニル基またはアルキニル基から選ばれるものであることを特徴とする、式 (I II I) に記載の分岐アルキル鎖を有する芳香族化合物。

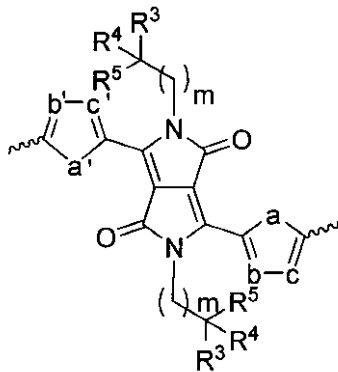
【請求項 9】

請求項 8 に記載の芳香族化合物であって、以下の式 I II I - 1 から I II I - 16 に示された構造の芳香族化合物から選ばれる一つであり、

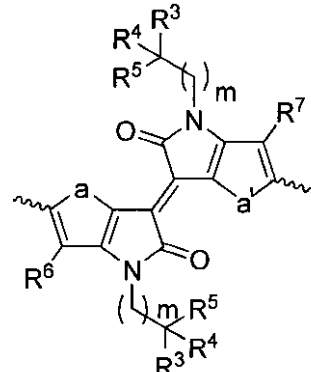
【化 1 9】



III-1

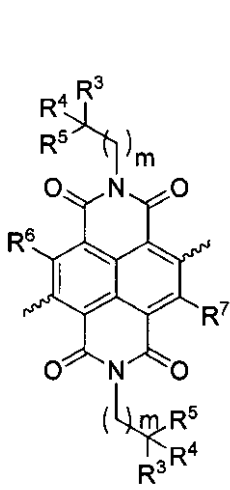


III-2

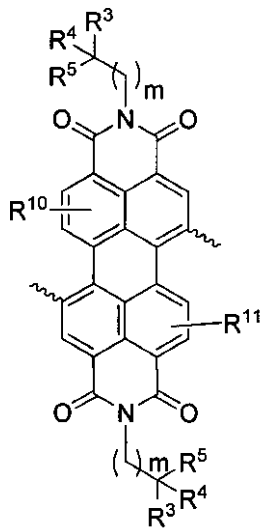


III-3

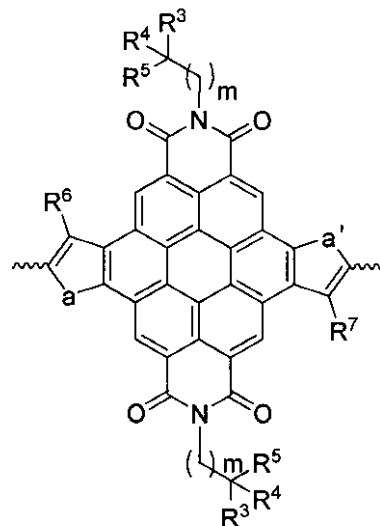
10



III-4



III-5

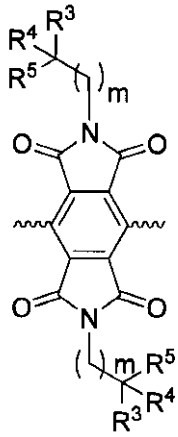


III-6

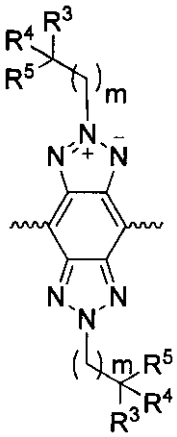
20

30

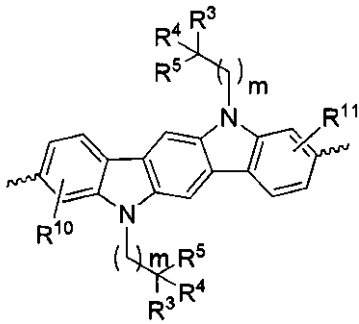
【化 2 0】



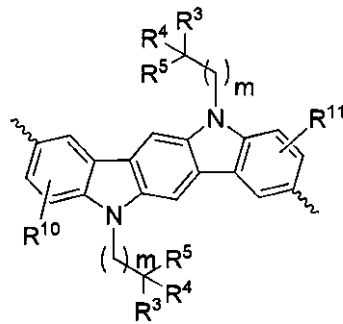
III-7



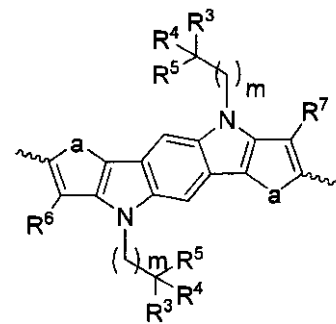
III-8



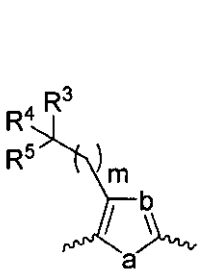
III-9



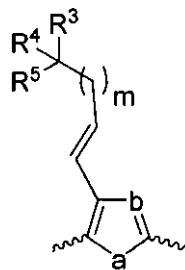
III-10



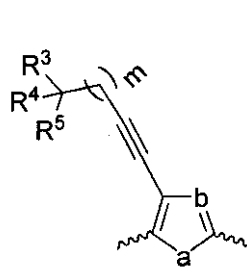
III-11



III-12

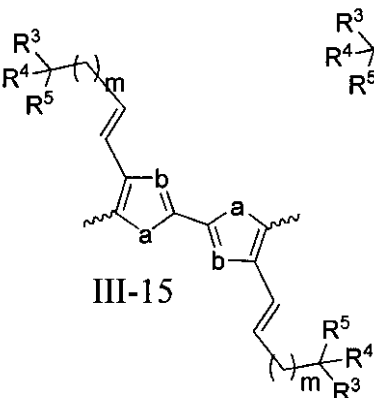


III-13

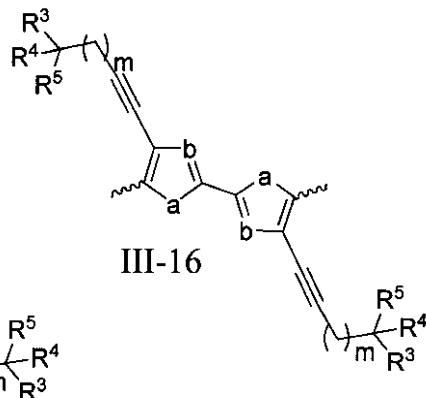


III-14

【化 2 1】



III-15



III-16

10

20

30

40

50

上記式 I I I - 1 から I I I - 1 6 において、

R⁶、R⁷、R⁸ 及び R⁹ は芳香環上の置換基であり、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロゲン置換のアルキル基およびハロゲン置換のアルコキシ基から選ばれるものであり、

R¹⁰ 及び R¹¹ は芳香環上の一つまたは複数の置換基を示し、これらの置換基はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロゲン置換のアルキル基およびハロゲン置換のアルコキシ基から選ばれるものであり、

a 及び a' は独立に、- S -、- O -、- S e -、- N R¹² - の構造から選択されるものであり、

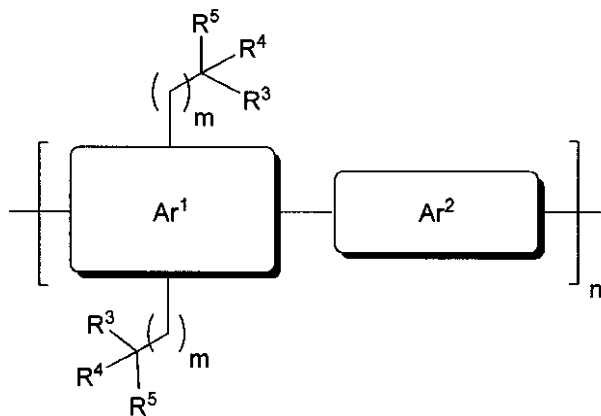
b、b'、c 及び c' は独立に、- N =、= N -、- C R¹² =、= C R¹² - から選択されるものであり、

R¹² は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロゲン置換のアルキル基、ハロゲン置換のアルコキシ基、アリール基またはヘテロアリール基であることを特徴とする、請求項 8 に記載の芳香族化合物。

【請求項 10】

式 (I I) で示される重合体であって、

【化 2 2】



... (I I)

そのうち、A r¹ 及び A r² は異なる芳香族化合物のフラグメントであり、

n は整数であり、重合体の重合度を示し、

m は 1 より大きい整数であり、

R³ 及び R⁴ は同じまたは異なるもので、独立的にアルキル基、ハロゲン置換のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換のアルコキシ基、アルケニル基及びアルキニル基から選ばれるものであり、R⁵ は水素、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロゲン置換のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換のアルコキシ基、アルキニル基またはアルケニル基であることを特徴とする重合体。

【請求項 11】

該重合体は請求項 9 における式 I I I - 1 から I I I - 1 6 に示された構造の芳香族化合物モノマー及び A r² 芳香族化合物モノマーが重合して得られるものを特徴とする、請求項 10 に記載の式 (I I) の重合体。

【請求項 12】

請求項 10 または 11 に記載の上記式 (I I) の重合体の、有機半導体材料としての光電デバイス中における使用。

【請求項 13】

上記光電デバイスが有機太陽電池、有機発光ダイオード及び有機電界効果トランジスタであることを特徴とする、請求項 12 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新型分岐アルキル鎖を有する化合物及びその製造方法に係り、特に分岐アルキル鎖を有する有機電子工学材料及びその製造方法に係り、本発明は有機機能材料分野及び有機電子工学分野に属する。

【背景技術】

【0002】

有機共役分子の構造中には、非局在化の電子からなる共役系を含み、これにより特殊の光、電気、磁性等の面の性質を示し、科学者達から広く注目を集め、ここ二十年來の研究のホットピックスとなっている。有機共役分子の合成及び機能化デバイスに関する研究は、化学、物理、電子工学、材料学などの複数の学科に跨り、複数の学科が交わる最先端分野であり、活力とチャンスが溢れ、化学の未来の発展における重要な方向性の一つである。

10

【0003】

軽やかで柔軟性が高く、修飾がしやすいなどの特徴により、有機共役分子は光電材料分野において広い応用の見込みを有し、注目される成果がすでに出ている。特に有機太陽電池(OPV)、有機発光ダイオード(OLED)及び有機電界効果トランジスタ(OFEET)等の分野において成果が得られている。有機電界効果トランジスタはその加工で便利であり、コストが低く、面積が大きく、柔軟性が高く製造することができる及び集積がしやすいなどの特徴により、電子ペーパー、電子メモ、アクティブマトリックス駆動、センサー及び記憶媒体などの応用面の研究において、明らかなメリットを示し、巨大な市場潜在力を有すると考えられている。

20

【0004】

有機電界効果トランジスタは、電界により有機半導体内の電流を制御するアクティブデバイスである。その主なデバイス構造は以下の四つのタイプを含む。(1)ボトムゲートボトムコンタクト(Bottom Gate Bottom Contact)(BG/BC)、(2)トップゲートトップコンタクト(TG/BC)、(3)ボトムゲートトップコンタクト(BG/TC)、及び(4)トップゲートトップコンタクト(TG/TC)である(Di, C. A.; Liu, Y. Q.; Yu, G.; Zhu, D. B. Acc. Chem. Res., 2009, 42, 1573)。有機電界効果トランジスタは、主に電極、誘電層及び有機半導体層から構成される。それは本質上、移動電荷を有するコンデンサとなる。ゲート電極及びソース電極/ドレイン電極の間に電圧を印加することで、半導体層及び誘電層の界面で電荷を誘導し、ソース電極、ドレイン電極の両極間にとても小さい電圧を印加する際、トンネル中に電流が形成される。よって、ゲート電極の電圧を調整することで、界面上の誘導電荷の多寡を制御し、これによりデバイスのオンオフを実現する。ソース電極とドレイン電極の間の電圧を制御することで、電流の大きさを制御し、信号の増幅を実現する。

30

【0005】

有機電界効果トランジスタのコアな部分は有機半導体層である。有機半導体層は、材料輸送のキャリアの違いによって、p型材料(ホール輸送)及びn型材料(電子輸送)に分けられる。有機共役分子の種類の違いによって、有機小分子材料と有機共役重合体材料に分けられる。有機共役重合体は、溶液加工により、デバイスの大面積低コスト製造を実現でき、ずっと注目を集めている。

40

【0006】

p型重合体半導体材料に関する研究は、最初はポリチオフェン系に集中していた。立体規則的なポリ(3ヘキシルチオフェン)(P3HT)の移動度は $0.05 - 0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達する(Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janss

50

en, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature*, 1999, 401, 685)。それから、より多くの分子構造ユニットが研究者達の視野に入り、これらの新しい構造はこの研究分野に新しい活力を注入した。例えば、ピロロピロールジオン (Pyrrolo-pyrrole-dione) (DPP) ベースの有機共役重合体は、2010年に $0.94 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の遷移率が得られた (Li, Y.; Singh, S. P.; Sonar, P. *Adv. Mater.*, 2010, 22, 4862)。同じ構築フラグメントに基づいて、異なる接続方式により、Bronsteinは2011年にDPPから得られた重合体について報道し、 $1.94 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ にも達する遷移率が得られた (Bronstein, H.; Chen, Z.; Ashraf, R. S.; Zhang, W.; Du, J.; Durrant, J. R.; Tuladhar, P. S.; Song, K.; Watkins, S. E.; Geerts, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Anthopoulos, T.; Sirringhaus, H.; Heeney, M.; McCulloch, I. J. *Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 3272)。DPPとチオフェンが共重合することで得られた化合物は、 $0.97 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の遷移率を示した。構造の修飾により、ピセレノフェンをピチオフェンの替わりとした場合、 $1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ にも達する遷移率が得られた (Ha, J. S.; Kim, K. H.; Choi, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 10364)。イソインジゴ類分子 (Isoindigo) はDPP以外のもう一つのスター的な分子である。我々は2011年に、イソインジゴ類構造に基づく重合体について報告したが、 $0.79 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の遷移率及び高湿度状態における、3ヶ月にも達するデバイスの安定性を得ることができた (Lei, T.; Cao, Y.; Fan, Y.; Liu, C. J.; Yuan, S. C.; Pei, J. J. *Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 6099)。

10

20

【0007】

比較すれば、n型重合体半導体の発展は比較的緩やかである。そのうち、Facchetti及びMarksは、チオフェン及びフルオロベンゼンに基づく重合体について報道し、 $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の電子遷移率を得た。 (Letizia, J. A.; Facchetti, A.; Stern, C. L.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 13476)。占肖衛らは、ペリレンジイミド及びジチエノ [3, 2-b: 2', 3'-d] チオフェンに基づく共重合体について報道し、優れた電界効果性能を示し、電子遷移率は $0.013 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達する。 (Zhan, X.; Tan, Z.; Domercq, B.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Li, Y.; Zhu, D.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 7246)。Facchettiは2009年に、以下について報道した。1, 8-ナフトアルイミドに基づく重合体は $0.85 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ にも達する電子遷移率を示した (Chen, Z.; Zheng, Y.; Yan, H.; Facchetti, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 8)。

30

【0008】

従来のシリコン太陽電池と比較した場合、有機太陽電池は低コストで、重量が軽く、製造工程が簡単で、大面積に製造可能で、フレキシブルなデバイスを製造できるなどのメリットを有する。有機体ヘテロ接合太陽電池のデバイス構造は主に2タイプを含み、一つは正方向の電池であり、もう一つは倒置した電池である。正方向の電池は、陽極 (一般的にはITOガラス)、ホール輸送層 (一般的にはPEDOT:PSS)、活性層 (有機共役重合体とフラレン誘導体などの有機分子から構成される)、電子輸送層及び陰極 (例えばアルミニウム電極) から構成される。倒置電池は、陰極 (一般的にはITOガラス)、電子輸送層 (一般的には、酸化亜鉛などの酸化物半導体)、活性層 (有機共役重合体及びフラレン誘導体などの有機分子から構成される)、電子輸送層 (一般的には、三酸化モリブデンなどの半導体) 及び陽極 (例えば銀電極) から構成される。そのうちの活性層は

40

50

、ドナーとアクセプターの二種類の材料が混合し、溶液加工または蒸着によって得られたものである。有機共役重合体は、ドナーとしてもアクセプターとしても使用できる。理想的なヘテロ接合構造中において、ドナーとアクセプターは相互に組み入るようにダブル連続相を形成し、数十ナノレベル上のマイクロ相分離を形成する。光の励起による励起子の効果的な分離ができ、さらには効果的に励起が分離された後のキャリアを電極に送り、電流を形成する (J. Peet, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Acc. Chem. Res.* 2009, 42, 1700)。

【0009】

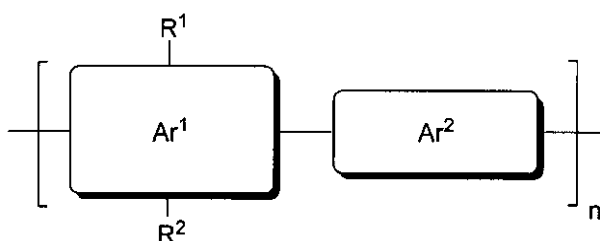
重合体の溶液加工に基づく有機ヘテロ接合太陽電池の研究は、近年において目を惹く成果を挙げている。Heeger教授らは2007年に、添加剤により活性層の形態を制御し、PCDTBTのエネルギー変換効率を2.8%から5.5%に向上させた (J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.* 2007, 6, 497)。また、同じ年に積層デバイスを製造し、6.5%のエネルギー変換効率を得た (J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante, A. L. Heeger, *Science* 2007, 317, 222)。シカゴ大学のYu教授ら及びカリフォルニア大学ロサンゼルスキャンパスのYang教授らは、ピチオフエン及びベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフエン構造に基づく重合体について報道し、エネルギー変換効率が5%以上という結果を得た (Y. Liang, L. Yu, *Acc. Chem. Res.* 2010, 43, 1227)。ここにおいて、初めてエネルギー変換効率が7%を超えた重合体ヘテロ接合太陽電池について報道し、そのうちPTB7は7.4%にも達するエネルギー変換効率を達成した (Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.* 2010, 22, E135)。曹ヨウ教授らは、PFN修飾電極により、PECz-DTQxのエネルギー変換効率を4%から6.07%に向上させ、最近は、倒置構造のヘテロ接合太陽電池効率を8.37%に向上させ、国家光電池品質検査センターの認証を得た (Z. He, C. Zhang, X. Huang, W. Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, Y. Cao, *Adv. Mater.* 2011, 23, 4636)。これは現在の文献に報告されたベストの結果である。研究により、太陽電池の効率と、重合体の移動度は密接な関係を有することが判明し、一般的には重合体の移動度が高ければ高いほど、太陽電池の効率も高い (Chen, J.; Cao, Y. *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1709)。よって、重合体の移動率を上げることは、太陽電池の研究に非常に重要な意義を有することになる。

【0010】

有機共役重合体は、芳香族化合物が共役の方式により共重合することで得られた重合体である。さらに、良い溶解度と溶媒加工性を保証するため、少なくとも一つの芳香族構造上に、少なくとも一つの可溶化基を導入することで、その溶解度を増加させる。以下の式で示される有機共役重合体である。

【0011】

【化1】



【0012】

そのうち、Ar¹及びAr²はそれぞれ芳香族化合物のフラグメントであり、R¹及び

10

20

30

40

50

R^2 は芳香族母核 Ar^1 上に導入した可溶化基(溶解促進基)であり、一般的には例えばアルキル基、ハロゲン置換のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換のアルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基などの基であり、 n は重合体の繰り返し単位数、即ち重合度である。

【0013】

以前の研究において(Lei, T.; Cao, Y.; Zhou, X.; Peng, Y.; Bian, J.; Pei, J. Chem. Mater. 2012, 24, 1762.)、我々は、以下について見出した。可溶化基(例えアルキル鎖)がそれぞれの重合体ユニット上にいずれも分布する場合(図1(a)で示されるとおり)、重合の π -スタッキングに影響し、このため、重合体中のキャリアの移動度に非常に大きく影響を与えてしまう。これは、アルキル鎖間のファンデルワールズ半径が3.6 - 3.8オングストロームであり、 π -相互作用の距離が3.4オングストロームのためである(図1(a)中の丸印を参照すること、丸印はアルキル鎖の芳香族基に対する排除作用を示した)。これに対し、我々はアルキル鎖を比較的小さい芳香族母核 Ar^2 から比較的大きい芳香族母核 Ar^1 上に移動し、これにより移動度の向上を実現した。一方で、従来では、人々は2分岐のアルキル鎖(Gilbert alcoholより製造)を用いて、可溶化基とし、(例えば図1(b)は π -スタッキングへの影響を回避し、これにより高い移動度を実現する(Li, Y. Acc. Chem. Res., 2012, 45, 723; Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. Chem. Rev., 2012, 112, 2208; Beaujuge, P. M.; Frechet J. M. J. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 20009; Wen, Y. Liu, Y. Adv. Mater. 2010, 22, 1331; Chen, J.; Cao, Y. Acc. Chem. Res., 2009, 42, 1709)。このような設計の目的は、 π -スタッキングを保証すると同時に、ポリマーの溶解度を保証することである。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. Nature, 1999, 401, 685

【非特許文献2】Li, Y.; Singh, S. P.; Sonar, P. Adv. Mater., 2010, 22, 4862

【非特許文献3】Bronstein, H.; Chen, Z.; Ashraf, R. S.; Zhang, W.; Du, J.; Durrant, J. R.; Tuladhar, P. S.; Song, K.; Watkins, S. E.; Geerts, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Anthopoulos, T.; Sirringhaus, H.; Heeney, M.; McCulloch, I. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 3272

【非特許文献4】Ha, J. S.; Kim, K. H.; Choi, D. H. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 10364

【非特許文献5】Lei, T.; Cao, Y.; Fan, Y.; Liu, C. J.; Yuan, S. C.; Pei, J. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 6099

【非特許文献6】Zhan, X.; Tan, Z.; Domercq, B.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Li, Y.; Zhu, D.; Kippelen, B.; Marder, S. R. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 7246

【非特許文献7】Chen, Z.; Zheng, Y.; Yan, H.; Facchetti

10

20

30

40

50

i, A. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 8

【非特許文献8】J. Peet, A. J. Heeger, G. C. Bazan, Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1700

【非特許文献9】J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, Nat. Mater. 2007, 6, 497

【非特許文献10】J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante, A. L. Heeger, Science 2007, 317, 222

【非特許文献11】Y. Liang, L. Yu, Acc. Chem. Res. 2010, 43, 1227

【非特許文献12】Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, Adv. Mater. 2010, 22, E135

【非特許文献13】Z. He, C. Zhang, X. Huang, W. Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, Y. Cao, Adv. Mater. 2011, 23, 4636

【非特許文献14】Chen, J.; Cao, Y. Acc. Chem. Res., 2009, 42, 1709

【非特許文献15】Lei, T.; Cao, Y.; Zhou, X.; Peng, Y.; Bian, J.; Pei, J. Chem. Mater. 2012, 24, 1762.

【非特許文献16】Li, Y. Acc. Chem. Res., 2012, 45, 723; Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. Chem. Rev., 2012, 112, 2208

【非特許文献17】Beaujuge, P. M.; Frechet J. M. J. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 20009

【非特許文献18】Wen, Y. Liu, Y. Adv. Mater. 2010, 22, 1331

【非特許文献19】Chen, J.; Cao, Y. Acc. Chem. Res., 2009, 42, 1709

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

従来の重合体電界効果トランジスタ材料に関する研究成果及び太陽電池材料の研究における重合体の移動度が比較的低いという課題に鑑みて、本発明の目的は、新型分岐アルキル鎖を有する化合物を提供し、さらにそれを有機共役分子に応用し、特に有機共役重合体の製造中に用いることである。この新型分岐アルキル鎖は、重合体の溶解度を保証すると同時に、重合体材料の移動度を大きく向上させる。この結果は重合体電界効果トランジスタに対し重要な意味を有すると同時に、この結果は、小分子電界効果トランジスタ材料に用いることもでき、重合体電界効果トランジスタに限られない。有機電子工学中において、キャリア移動度は重要な地位を占め、このような新型分岐アルキル鎖の化合物及び重合体は、有機太陽電池材料、有機エレクトロルミネッセンスダイオード材料及び有機電界トランジスタ材料等に応用することができる。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は一つの局面において、以下の式(I)で示される一般式の分岐アルキル鎖を含む化合物を提供する。

【0017】

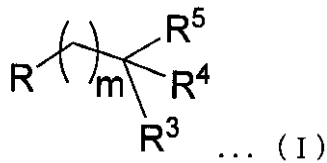
10

20

30

40

【化2】



【0018】

上記構造は Gilbert alcohol ($m = 1$) とは異なり、式 (I) において、 m は 1 より大きい整数であり、 R は各種置換基、例えばハロゲン原子 (F、Cl、Br、I)、ヒドロキシ基、アミノ基、トリフルオロメタンスルホン酸基 (MsO)、*p*-トルエンスルホン酸基 (TsO)、アジド基 (N_3)、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基またはアルコキシ基などであり、 R^3 及び R^4 は同じまたは異なるもので、独立的にアルキル基、ハロゲン置換されたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換されたアルコキシ基、アルケニル基及びアルキニル基から選ばれるものであり、 R^5 は水素、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロゲン置換されたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換されたアルコキシ基、アルケニル基またはアルキニル基である。

10

【0019】

式 (I) において、 m は例えば 2 ~ 18 の整数、2 ~ 10 の整数、3 ~ 18 の整数、3 ~ 10 の整数、3 ~ 5 の整数または 3 ~ 4 の整数である。

20

【0020】

R 置換基としてのアルケニル基は例えば、C2 - C6 のアルケニル基、C2 - C4 のアルケニル基、またはビニル基である。

【0021】

R 置換基としてのアルキニル基は例えば、C2 - C6 のアルキニル基、C2 - C4 のアルキニル基、またはエチニル基である。

【0022】

R 置換基としてのアルコキシ基は例えば、C1 - C36 の直鎖または分岐鎖アルコキシ基、または C1 - C18 の直鎖または分岐鎖アルコキシ基である。

【0023】

R^3 、 R^4 及び R^5 置換基としての上記アルキル基は例えば、C1 - C36 の直鎖または分岐鎖アルキル基、または C1 - C18 の直鎖または分岐鎖アルキル基である。

30

【0024】

R^3 、 R^4 及び R^5 置換基としての上記ハロゲン置換されたアルキル基は、例えば C1 - C36 の直鎖または分岐鎖のハロゲン置換されたアルキル基であり、または C1 - C18 の直鎖または分岐鎖のハロゲン置換されたアルキル基である。

【0025】

R^3 、 R^4 及び R^5 置換基としての上記アルコキシ基は、例えば C1 - C36 の直鎖または分岐鎖アルコキシ基、または C1 - C18 の直鎖または分岐鎖アルコキシ基である。

【0026】

R^3 、 R^4 及び R^5 置換基としての上記ハロゲン置換されたアルコキシ基は、例えば、C1 - C36 の直鎖または分岐鎖のハロゲン置換されたアルコキシ基、または C1 - C18 の直鎖または分岐鎖のハロゲン置換されたアルコキシ基である。

40

【0027】

R^3 、 R^4 及び R^5 置換基としての上記アルケニル基は例えば、C2 - C18 のアルケニル基、または C2 - C10 のアルケニル基、または C2 - C6 のアルケニル基である。

【0028】

R^3 、 R^4 及び R^5 置換基としての上記アルキニル基は例えば、C2 - C18 のアルキニル基、または C2 - C10 のアルキニル基、または C2 - C6 のアルキニル基である。

【0029】

50

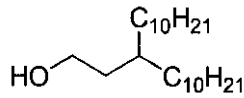
以下において上記いくつかの分岐アルキル鎖の具体的な例を示す。

【0030】

Rがヒドロキシ基であり、 $m = 2$ 、 R^3 及び R^4 が10炭素原子のアルキル基であり、 R^5 が水素原子である場合、具体的な構造は以下である。

【0031】

【化3】



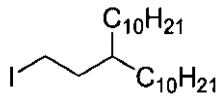
10

【0032】

Rがハロゲン原子（Iの示すもの）、 $m = 2$ 、 R^3 及び R^4 が10炭素原子のアルキル基であり、 R^5 が水素原子である場合、具体的な構造は以下である。

【0033】

【化4】



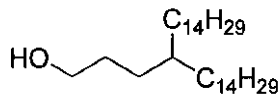
20

【0034】

Rがヒドロキシ基、 $m = 3$ 、 R^3 及び R^4 が14炭素原子のアルキル基であり、 R^5 が水素原子である場合、具体的な構造は以下である。

【0035】

【化5】



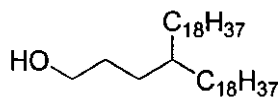
30

【0036】

Rがヒドロキシ基、 $m = 3$ 、 R^3 及び R^4 が18炭素原子のアルキル基であり、 R^5 が水素原子である場合、具体的な構造は以下である。

【0037】

【化6】



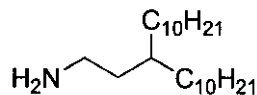
40

【0038】

Rがアミノ基、 $m = 2$ 、 R^3 及び R^4 が10炭素原子のアルキル基であり、 R^5 が水素原子である場合、具体的な構造は以下である。

【0039】

【化 7】



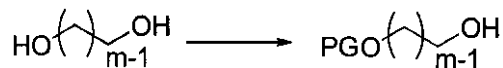
【 0 0 4 0 】

式 (I) で示される、分岐アルキル鎖を含む化合物の製造ステップは以下である。

【 0 0 4 1 】

(1) 式 (a) で示されるジオールから出発し、保護基 (Protecting Group, 略称 P G) による保護を行う。 10

【化 8】



式 (a)

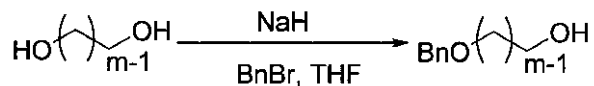
式 (b)

【 0 0 4 2 】

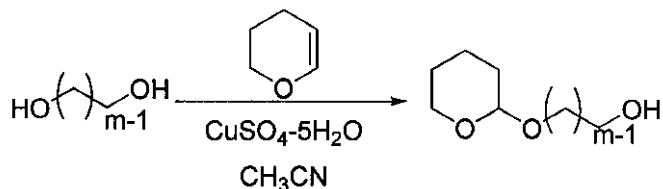
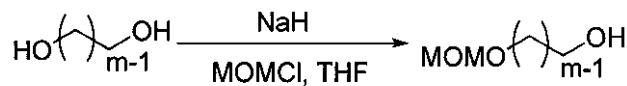
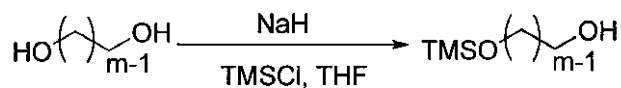
該ステップ中において使用される保護基は、ベンジル基 (B n)、各種シリカ保護基 (20
例えば、トリメチルシリル基 (T M S)、トリエチルシリル基 (T E S)、トリエチルシリル基 (T I P S)、
t - ブチルジメチルシリル基 (T B D M S)、t - ブチルジフェニルシリル基 (T B D P S) など)、
メトキシメチル保護基 (M O M)、テトラヒドロピラン (T H P) 保護基、p - メトキシフェニル (P M B) 保護基などであり、
反応式は下記の通りである。

【 0 0 4 3 】

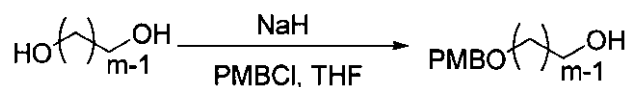
【化 9】



30



40



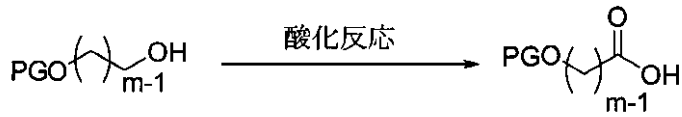
【 0 0 4 4 】

(2) 一端が保護されたジオール (式 (b) の化合物) に対し酸化反応を行い、式 (c)
で示されるカルボン酸を得る。該酸化反応はアルコールをカルボン酸に酸化する各種反応
を用いることができ、例えばジョーンズ酸化 (C r O ₃ - H ₂ S O ₄) 反応である。また
は、ステップを分けて行う酸化反応 (先にアルデヒド基に酸化してから、カルボン酸に酸 50

化する) などである。

【0045】

【化10】



式 (b)

式 (c)

10

【0046】

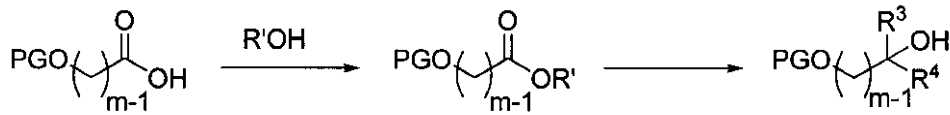
(3) 式 (c) に示されたカルボン酸に対し官能基の変換を行い、さらに求核置換反応を行い、 R^3 及び R^4 基を導入する。下記二つの方法のいずれかを用いることができる。

【0047】

(3a)、カルボキシル基とアルコール ($R'OH$) とを反応させてエステル基に変換させる。該エステル化反応は各種エステル化条件を選択でき、各種酸性またはアルカリ条件下においてエステル化を行う。それから求核置換反応を行い、 R^3 及び R^4 基を導入する。

【0048】

【化11】



式 (c)

式 (d)

式 (e)

20

【0049】

上記 R' はアルキル基、例えば C1 - C36 の直鎖または分岐アルキル基であり、例えば C1 - C18 の直鎖または分岐アルキル基であり、例えば C1 - C8 の直鎖または分岐アルキル基である。

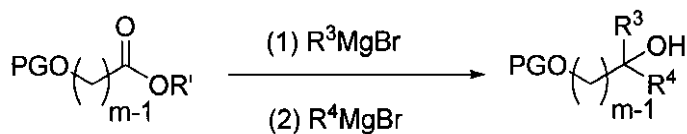
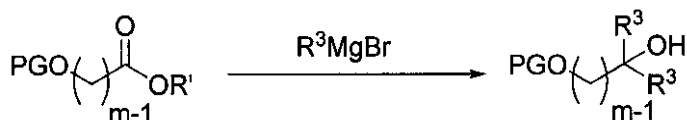
30

【0050】

求核置換試薬として、最もよく使用されるのはグリニャール試薬であり、式 (d) 化合物は、対応のグリニャール試薬の関与下において、さらに求核置換反応を行い、得られた式 (e) の化合物中では $R^3 = R^4$ であり、さらに数回に分けて異なるグリニャール試薬を入れる形で、異なる R^3 及び R^4 基を導入することができる。

【0051】

【化12】



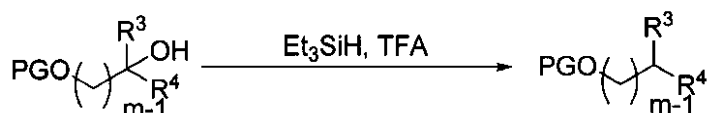
40

【0052】

(3b)、カルボキシル基をアシルハライドに変換し、該アシルハライドは例えば、アシルクロライド、アシルプロマイド基を含み、それから求核置換反応を行い、 R^3 及び R

50

【化 1 6】



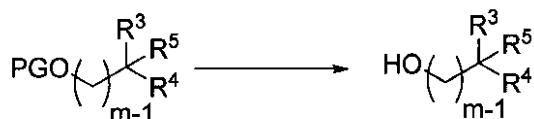
式 (e)

式 (j)

【 0 0 6 4】

(5) 保護基を除去して対応のアルコールを得る。

【化 1 7】



式 (i)

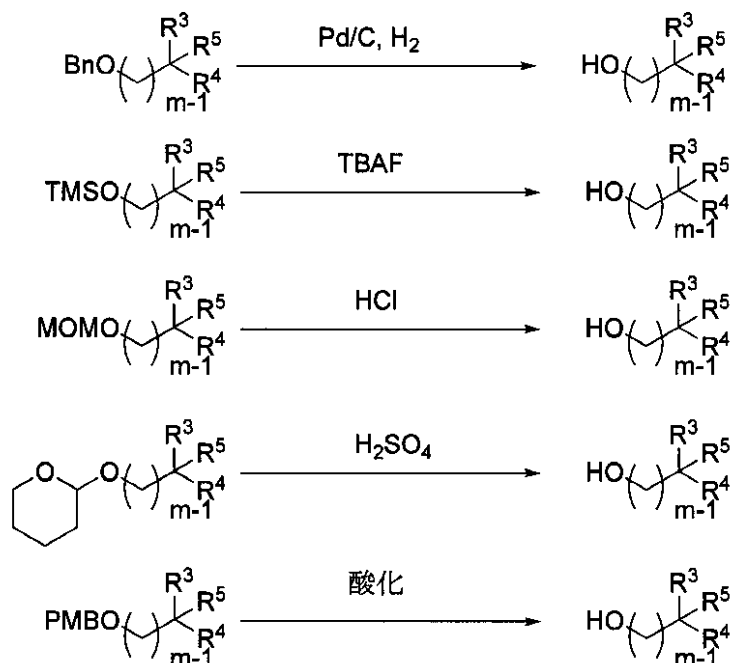
式 (k)

【 0 0 6 5】

該保護基がベンジル保護基、シリコン保護基、メトキシメチル基保護基 (MOM)、テトラヒドロピラン保護基 (THP)、メトキシフェニル基 (PMB) 保護基である場合、いずれも従来技術における対応の除去方法によって、保護基を除去して対応のアルコールを生成することができる。例えば、

【 0 0 6 6】

【化 1 8】



【 0 0 6 7】

(6) R 位置のヒドロキシ基は、複数の置換反応によって対応の官能基に変換し、例えばハロゲン、アミノ基、シアノ基、アジド基、トリフルオロメタンスルホン酸基 (MsO) または p-トルエンスルホン酸基 (TsO)、アルケニル基、アルキニル基およびアルコキシ基などである。

【 0 0 6 8】

(6a) R がハロゲンである場合、以下の反応を用いることができるが、このタイプの反応に限られない。

10

20

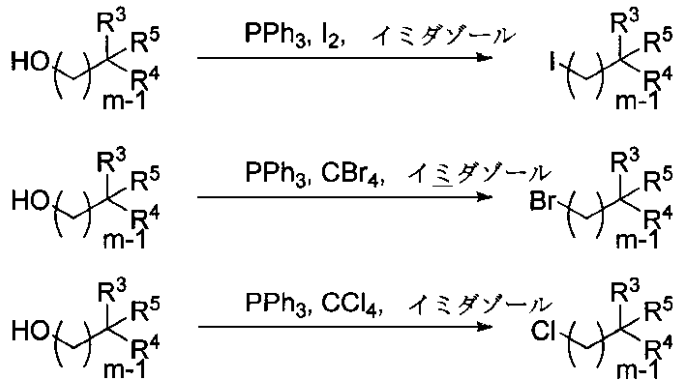
30

40

50

【 0 0 6 9 】

【 化 1 9 】



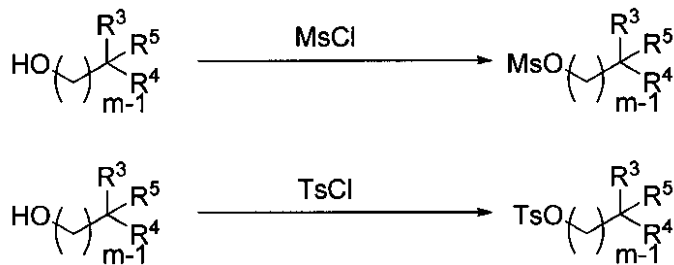
10

【 0 0 7 0 】

(6b) Rが、トリフルオロメタンスルホン酸基 (MsO) または p-トルエンスルホン酸基 (TsO) である場合、先に、アルカリとアルコールのヒドロキシル基が反応して酸素アニオンを生成し、それから MsCl または TsCl と求核置換反応を行う。

【 0 0 7 1 】

【 化 2 0 】



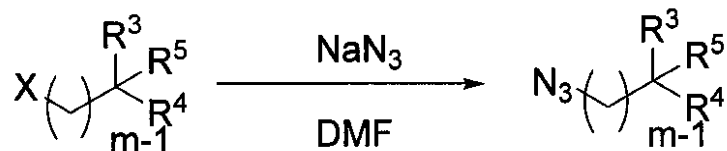
20

【 0 0 7 2 】

(6c) Rがアジド基 (N₃) である場合、アジ化ナトリウム (NaN₃) とハロゲン、トリフルオロメタンスルホン酸基 (MsO) または p-トルエンスルホン酸基 (TsO) とが求核置換反応し、以下のものを得る。

【 0 0 7 3 】

【 化 2 1 】



30

40

【 0 0 7 4 】

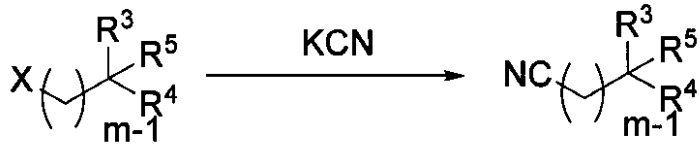
上記反応式において、Xはハロゲン原子、トリフルオロメタンスルホン酸基または p-トルエンスルホン酸基である。

【 0 0 7 5 】

(6d) Rがシアノ基である場合、シアニ化物 (例えば、シアニ化ナトリウム、シアニ化カリウム) とハロゲン、トリフルオロメタンスルホン酸基 (MsO) または p-トルエンスルホン酸基 (TsO) とが求核置換反応し、以下のものを得る。

【 0 0 7 6 】

【化 2 2】



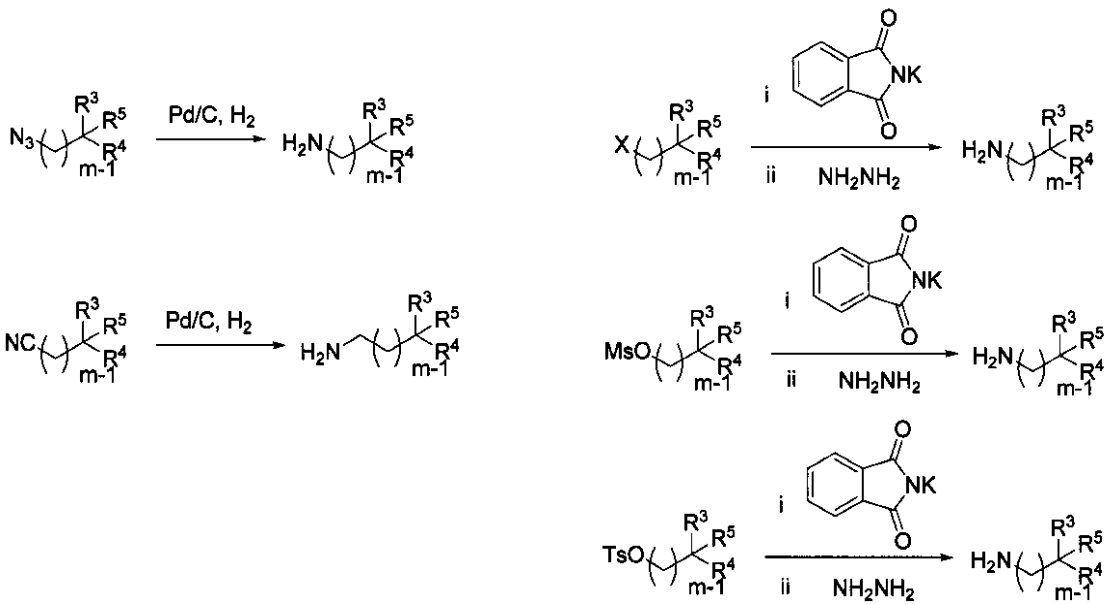
【 0 0 7 7】

上記反応式において、Xはハロゲン原子、トリフルオロメタンスルホン酸基またはp-トルエンスルホン酸基である。

【 0 0 7 8】

(6e) Rがアミノ基である場合、アジド基またはシアノ基をアミノ基に還元し、またはGabrielアミノ基製造反応で、以下のものを得る。

【化 2 3】



【 0 0 7 9】

(6f) Rがアルケニル基またはアルキニル基である場合、アルケニル基またはアルキニル基を含む求核試薬(例えばRLi)により、対応のハロゲン原子を求核置換して得るステップ、例えば、

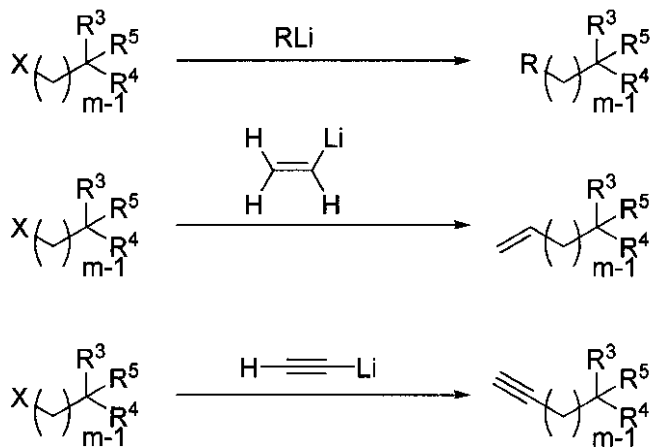
【 0 0 8 0】

10

20

30

【化24】



10

【0081】

上記式(I)で示される化合物中の分岐アルキル鎖は、可溶化基として有機共役分子(特に有機共役重合体)の製造に用いるものであり、有機共役分子材料のキャリア移動率を向上させる。これらの有機共役分子は有機半導体材料として、有機太陽電池、有機発光ダイオード、及び有機電界効果トランジスタなどの光電デバイス中に用いることができる。

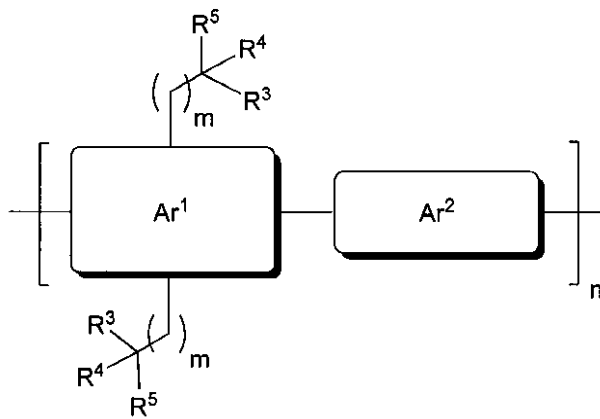
20

【0082】

本発明は第二の局面において、以下の式(II)で示される上記分岐アルキル鎖を有する重合体を提供することができる。

【0083】

【化25】



30

【0084】

式(II)において、Ar¹及びAr²は異なる芳香化合物フラグメントであり、nは整数であり、重合物の重合度を示す。

40

【0085】

Ar¹は一本または複数本(I)の示す化合物中の分岐アルキル鎖を含む。

【0086】

nは例えば、1~1,000,000の整数、1~10,000の整数、または1~1,000の整数である。

【0087】

重合体はAr¹及びAr²モノマーが重合して得られるものであり、重合反応は例えば、カップリング反応によって行われ、例えば、Suzukiカップリング反応、Stilleカップリング反応、Negishiカップリング反応、Sonogashiraカッ

50

プリング反応、H e c kカップリング反応、K u m a d aカップリング反応、H i y a m aカップリング反応、B u c h w a l d - H a r t w i gカップリング反応及び炭素 水素結合活性化カップリング反応 (B e r r o u a r d , P . ; N a j a r i , A . ; P r o n , A . ; G e n d r o n , D . ; M o r i n , P . - O . ; P o u l i o t , J . - R . ; V e i l l e u x , J . ; L e c l e r c , M . A n g e w . C h e m . , I n t . E d . 2 0 1 1 , 5 1 , 2 0 6 8) などであり、例えば、S u z u k iカップリング反応、S t i l l eカップリング反応、S o n o g a s h i r aカップリング反応、H e c kカップリング反応、K u m a d aカップリング反応及び炭素 - 水素結合活性化カップリング反応である。

【 0 0 8 8 】

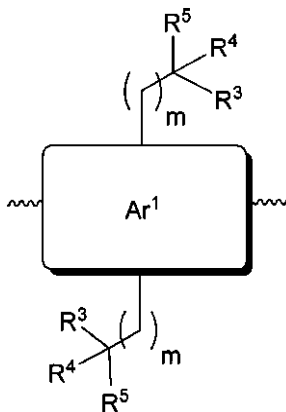
本発明の実施形態において、重合体アルキル側鎖と主鎖のメチレンの間隔数は $m > 1$ であり、例えば、 m は2 ~ 18の整数、2 ~ 10の整数、3 ~ 18の整数、3 ~ 10の整数、3 ~ 5の整数、または3 ~ 4の整数である。このようにすることで、効果的にアルキル鎖の重合体メイン部分の - スタッキングに対する影響を減少させ、これにより多に重合体の移動率を向上させた。

【 0 0 8 9 】

式 (I I) で示される重合体は、下記式 (I I I) で示される分岐アルキル鎖を有する芳香族モノマーと $A r^2$ 芳香族化合物のモノマーが重合して得られたものである。式 (I I I) 中の波線は、重合用モノマーが重合反応を起こす際に必要な官能基である。たとえば、S u z u k iカップリング反応をする場合、該官能基はハロゲン、ホウ酸またはホウ酸エステルとすることができる。S t i l l eカップリング反応を行う場合、該官能基はハロゲンまたはアルキルスズである。S o n o g a s h i r aカップリングである場合、該官能基はハロゲンまたはエチニル基である。H e c kカップリング反応を行う場合、該官能基はハロゲンまたはビニル基である。K u m a d aカップリング反応を行う場合、該官能基はハロゲンである。炭素 - 水素結合活性化カップリング反応を行う場合、該官能基はハロゲンまたは水素である。H i y a m aカップリング反応を行う場合、該反応基はハロゲンまたはシランである。

【 0 0 9 0 】

【 化 2 6 】



式 (I I I)

【 0 0 9 1 】

式 (I I I) で示される芳香族化合物は、例えば以下の式 I I I - 1 から I I I - 1 6 に示された化合物である。

【 0 0 9 2 】

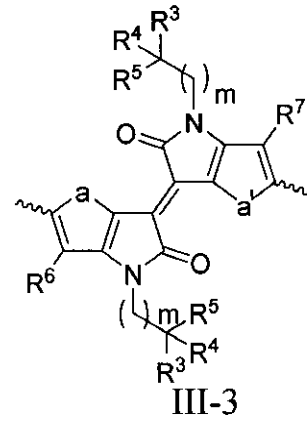
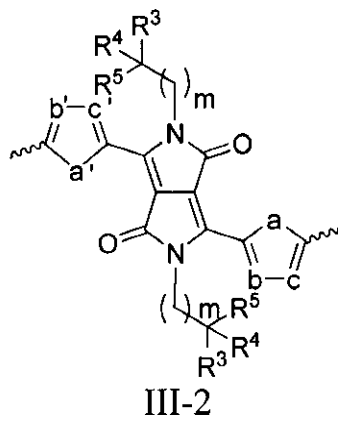
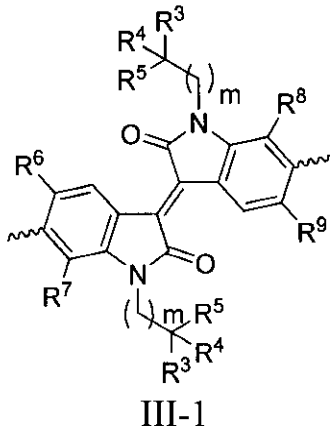
10

20

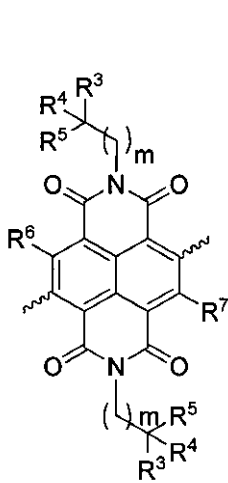
30

40

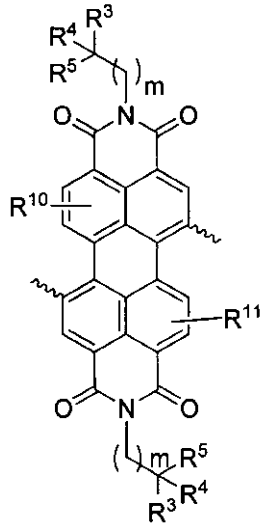
【化 2 7】



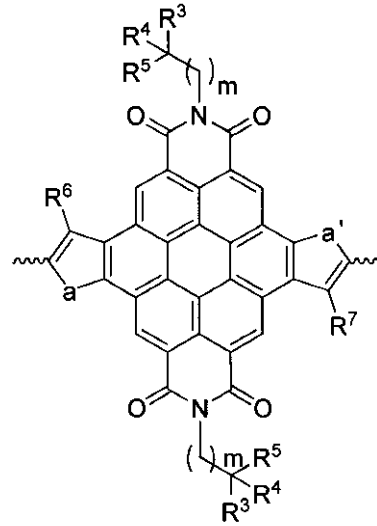
【化 2 8】



III-4

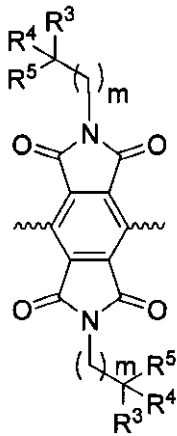


III-5

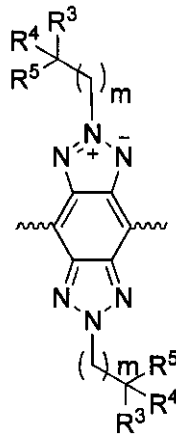


III-6

10



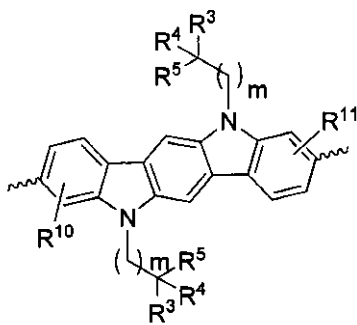
III-7



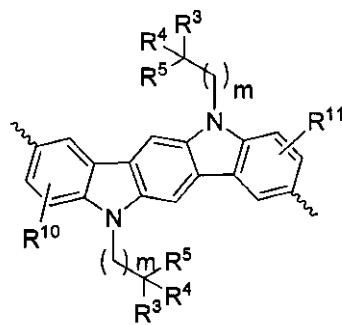
III-8

20

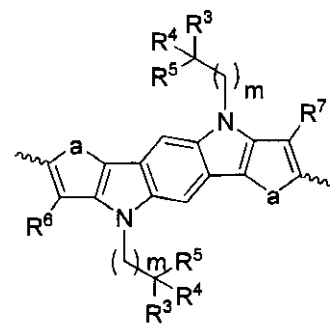
30



III-9



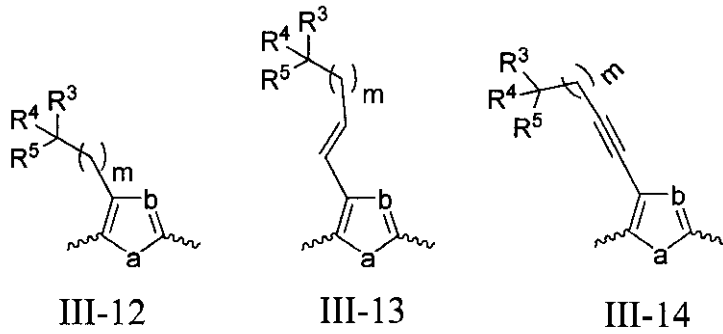
III-10



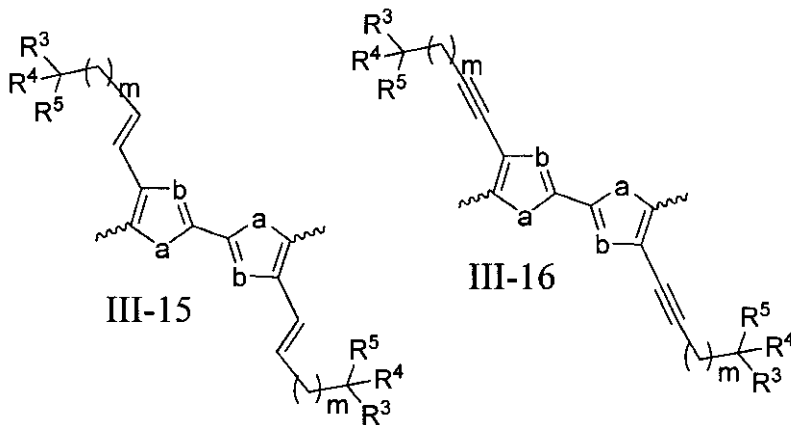
III-11

40

【化 2 9】



10



20

【 0 0 9 3】

R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は芳香環上の置換基であり、例えば、水素原子、ハロゲン原子 (F、Cl など)、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロゲン置換のアルキル基およびハロゲン置換のアルコキシ基である。

【 0 0 9 4】

R^{10} 及び R^{11} は芳香環上の一つまたは複数の置換基を示し、例えば、水素原子、ハロゲン原子 (F、Cl など)、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロゲン置換のアルキル基、ハロゲン置換のアルコキシ基などである。

30

【 0 0 9 5】

a 及び a' は独立に、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^{12}-$ などの構造から選択されるものである。

b 、 b' 、 c 及び c' は独立に、 $-N=$ 、 $=N-$ 、 $-CR^{12}=$ 、 $=CR^{12}-$ などから選択されるものである。

R^{12} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロゲン置換のアルキル基、ハロゲン置換のアルコキシ基、アリール基またはヘテロアリール基である。

40

【 0 0 9 6】

上記アルキル基は、例えば C1 - C36 の直鎖または分岐アルキル基であり、例えば C1 - C18 の直鎖または分岐アルキル基である。

【 0 0 9 7】

上記ハロゲン置換のアルキル基は、例えば C1 - C36 の直鎖またはハロゲン置換のアルキル基であり、例えば C1 - C18 の直鎖または分岐のハロゲン置換のアルキル基である。

【 0 0 9 8】

50

上記アルコキシ基は例えば、C 1 - C 3 6 の直鎖または分岐アルコキシ基であり、例えば C 1 - C 1 8 の直鎖または分岐アルコキシ基である。

【 0 0 9 9 】

ハロゲン置換のアルコキシ基は、例えば、C 1 - C 3 6 の直鎖または分岐のハロゲン置換のアルコキシ基であり、例えば C 1 - C 1 8 の直鎖または分岐のハロゲン置換のアルコキシ基である。

【 0 1 0 0 】

上記アルケニル基は例えば、C 2 - C 1 8 のアルケニル基、C 2 - C 1 0 のアルケニル基、または C 2 - C 6 のアルケニル基である。

【 0 1 0 1 】

上記アルキニル基は例えば、C 2 - C 1 8 のアルキニル基、C 2 - C 1 0 のアルキニル基、または C 2 - C 6 のアルキニル基である。

【 0 1 0 2 】

上記アリール基は例えば、フェニル基または置換したフェニル基、例えばフェニル基である。

【 0 1 0 3 】

上記ヘテロアリール基は例えば、チオフェン、チアゾール、ピリジン、フラン、例えばチオフェンまたはチアゾールである。

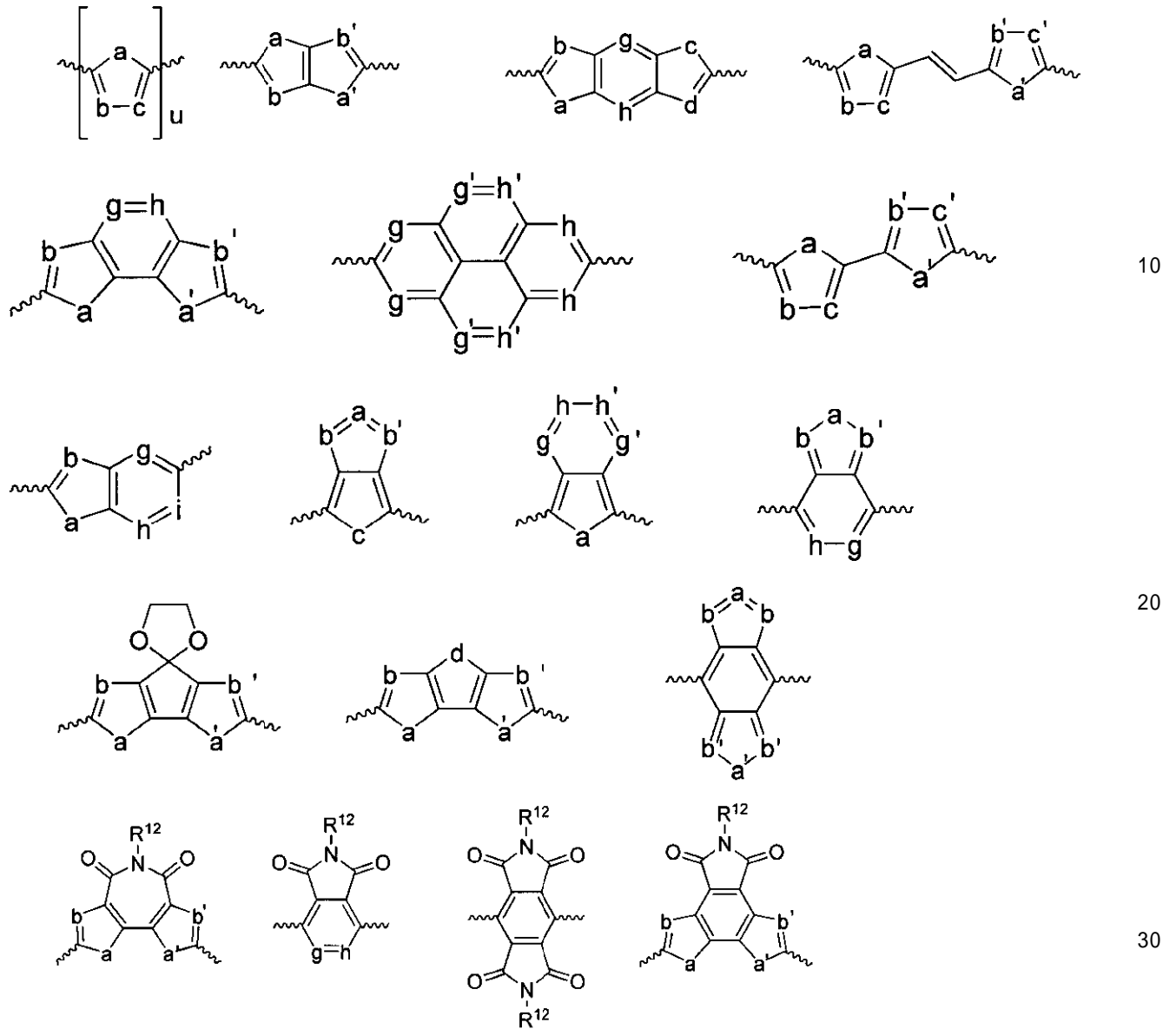
【 0 1 0 4 】

A r ² 芳香族化合物モノマー構造は、以下の構造から選ぶことができる。

10

20

【化 3 0】



【 0 1 0 5】

そのうち、波線はAr¹モノマーと重合する際に必要な官能基であり、

a 及び a' は独立に、-S-、-Se-、-O- 及び -NR¹²- から選択されるものであり、

b、b' は独立に、-N=、=N-、-SiR¹²=、=SiR¹²-、-SiR¹²R¹²-、-CR¹²R¹²-CR¹²R¹²- 及び -CR¹²=CR¹²- から選択されるものであり、

c は、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-O-、-N=、=N-、-SiR¹²=、=SiR¹²-、-SiR¹²R¹²-、-CR¹²R¹²-CR¹²R¹²- 及び -CR¹²=CR¹²- から選択されるものであり、

d は、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-O-、-N=、=N-、-SiR¹²=、=SiR¹²-、-SiR¹²R¹²-、-CR¹²R¹²-CR¹²R¹²-、-CR¹²=CR¹²-、-C(O)-、及び -C(C(CN₂))- から選択されるものであり、

g、h、g'、h' は独立に、-CR¹²=、=CR¹²-、-C-、-C(O)-、-C(C(CN₂))-、-N=、及び =N- から選択されるものであり、

R¹² は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロゲン置換のアルキル基、ハロゲン置換のアルコキシ基、アリール基またはヘテロアリール基

10

20

30

40

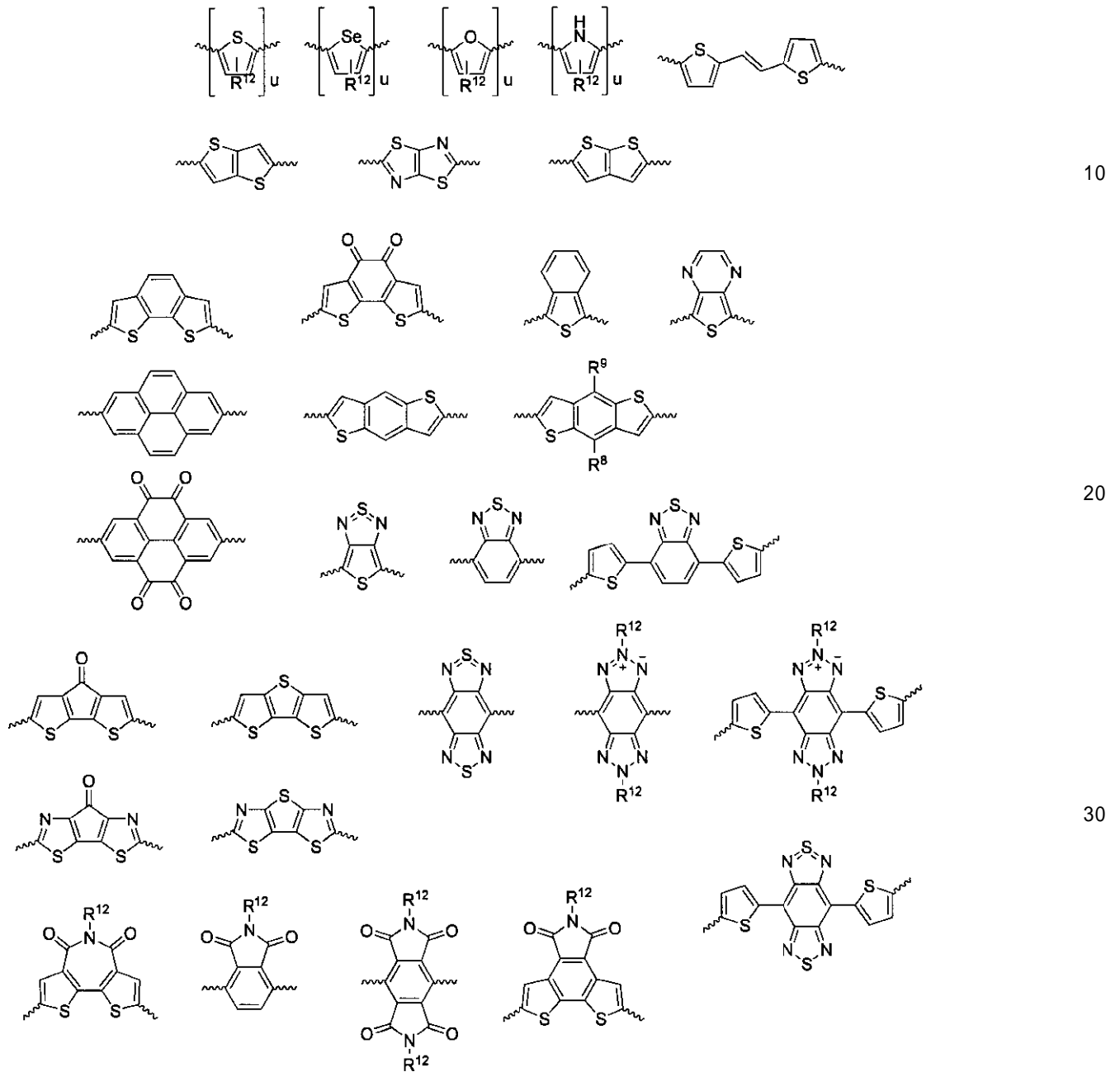
50

であり、

uは1, 2, 3または4である。

Ar²芳香族化合物モノマー構造は、例えば以下の構造のいずれかである。

【化31】



10

20

30

40

50

【0106】

R¹²は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロゲン置換のアルキル基、ハロゲン置換のアルコキシ基、アリール基またはヘテロ環状芳香基などであり、uは1, 2, 3または4である。

【0107】

上記Ar²芳香化合物構造上には、一つまたは複数の置換基を有してもよい。

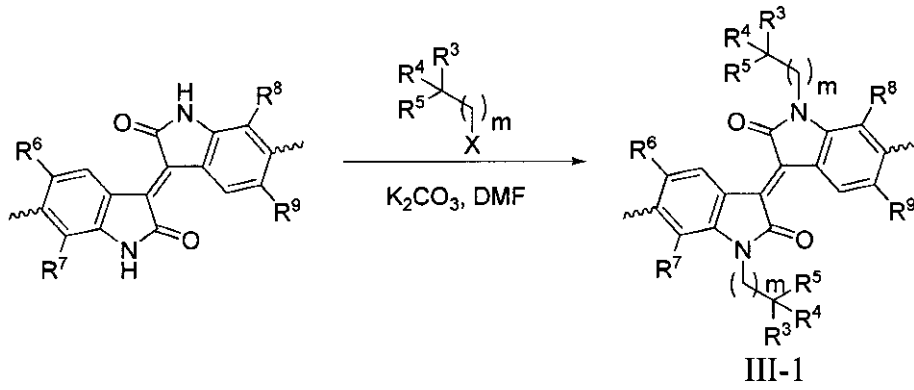
【0108】

分岐鎖を有するAr¹芳香化合物の合成は、文献中の既に知られた芳香族化合物から始まり、これら化合物及び本開示内容中の分岐アルキル鎖構造のハロゲン化物とアミノ基化合物などが反応して得られるものである。具体的には、以下の五つの合成ルート

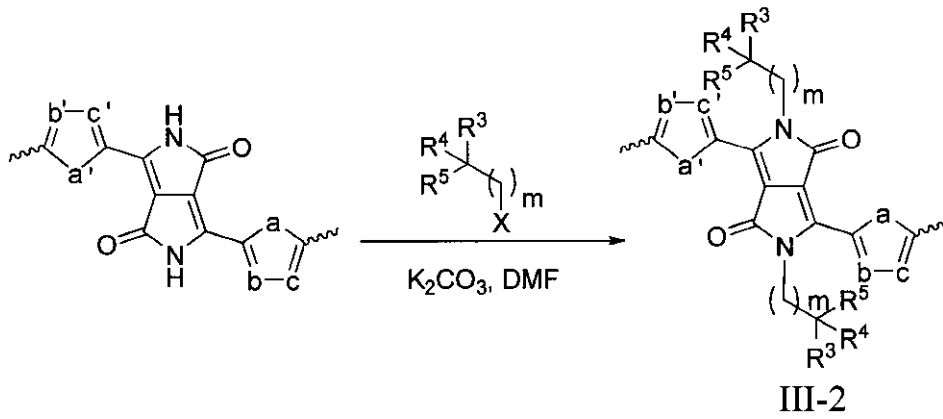
【0109】

(1) 式(I)中のRがハロゲン(X)である場合、Xは下記窒素を含む芳香族化合物と、求核置換反応することができ、一般式(III)中の芳香族化合物の製造に用いるものである。例えば、

【化32】

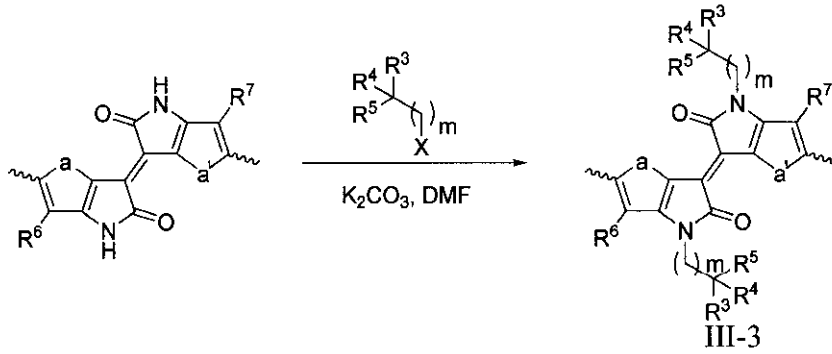


10

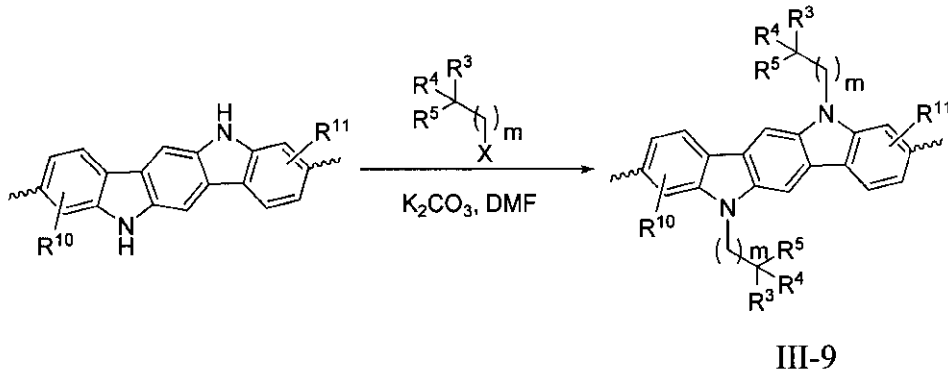


20

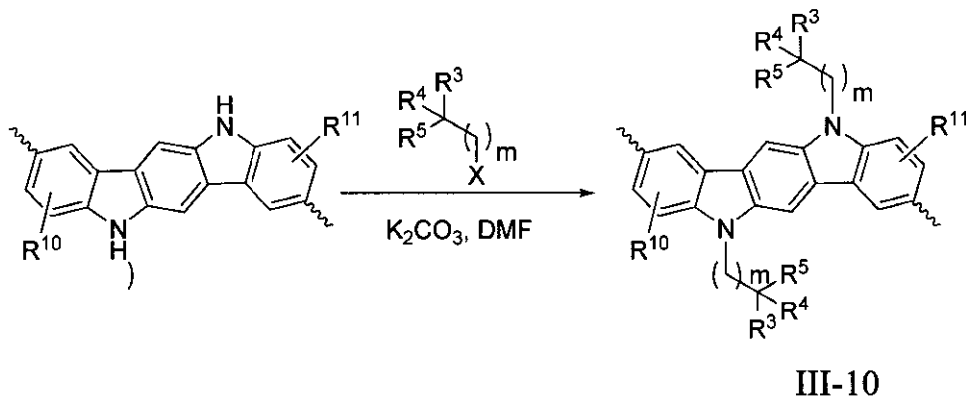
【化 3 3】



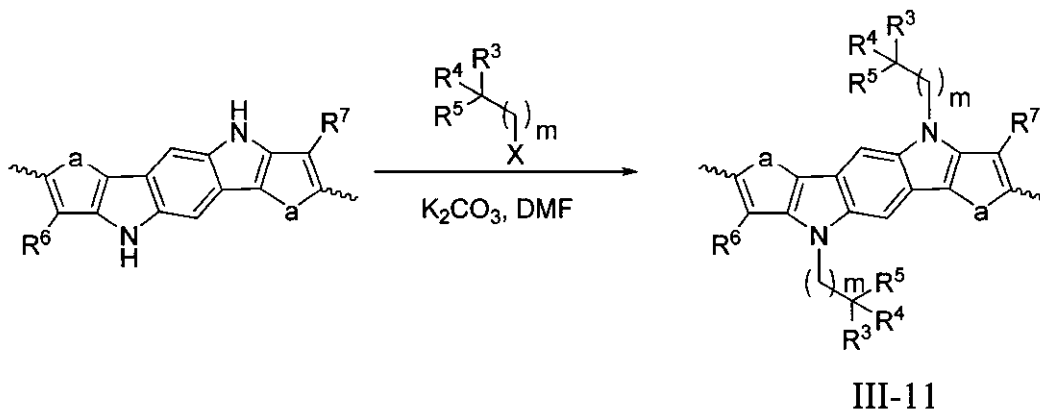
10



20



30



40

【0110】

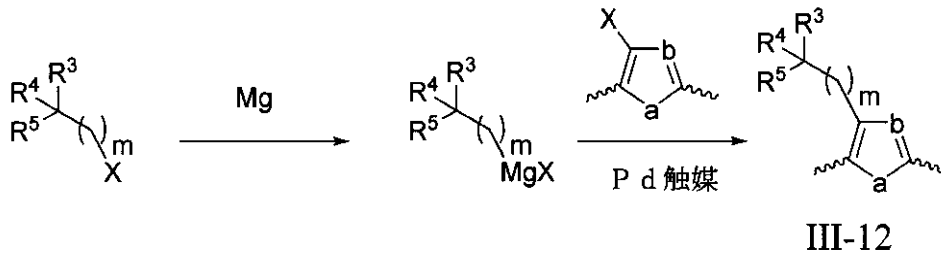
(2) 一般式 (I) 中の R はトリフルオロメタンスルホン酸基 (MsO) または p-トルエンスルホン酸基 (TsO) である場合、これらの除去しやすい官能基とハロゲンの性質は似ているものであるため、これにより (1) で示される求核置換反応に用いることができる。

50

【0111】

(3) 一般式(I)中のRがハロゲン(X)である場合、XはBrまたはIの、対応するグリニャール試薬であり、これによりKumadaカップリング反応から、直接アルキル基置換の芳香族化合物を得る。例えば、

【化34】

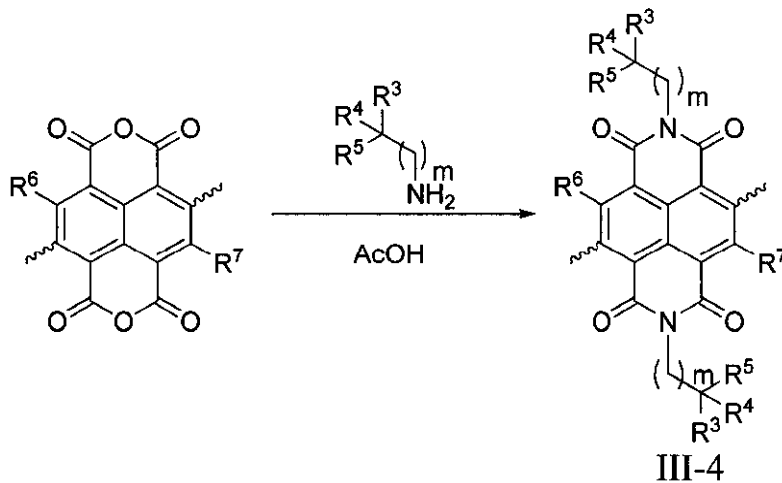


10

【0112】

(3) 一般式(I)中のRがアミノ基である場合、酸無水物と反応して、対応のイミド類化合物を得る。例えば、

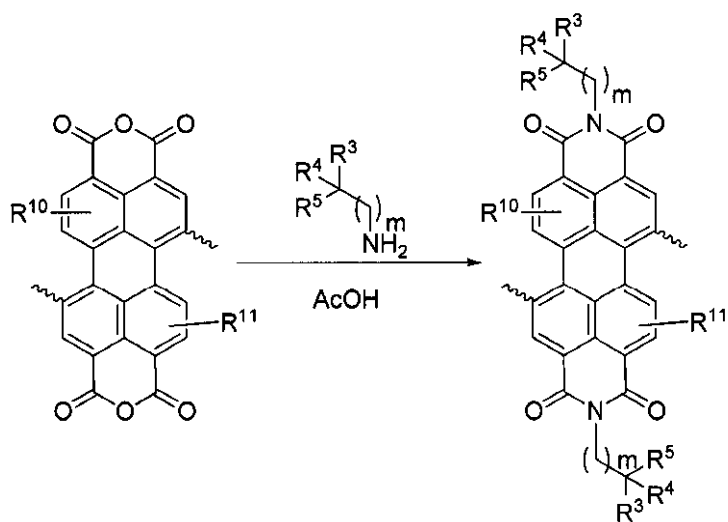
【化35】



20

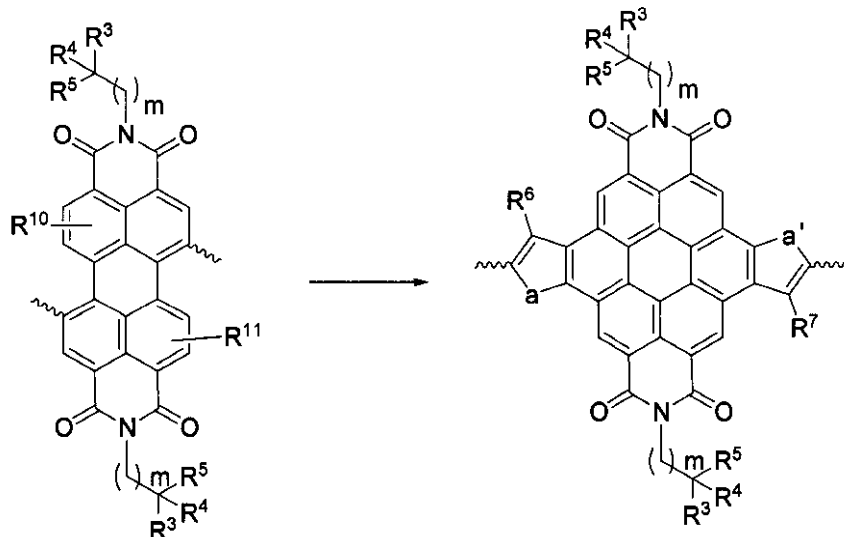
30

【化 3 6】



10

III-5



20

30

III-6

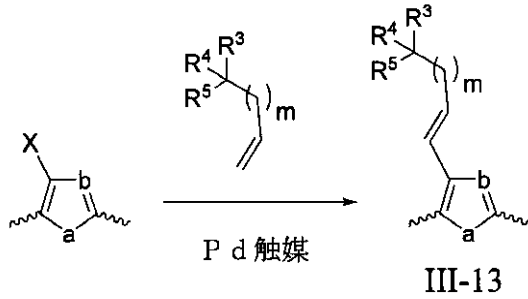
【 0 1 1 3】

III-6 類化合物はさらに、従来技術に基づいて、複数ステップの反応により III-5 から製造できる。

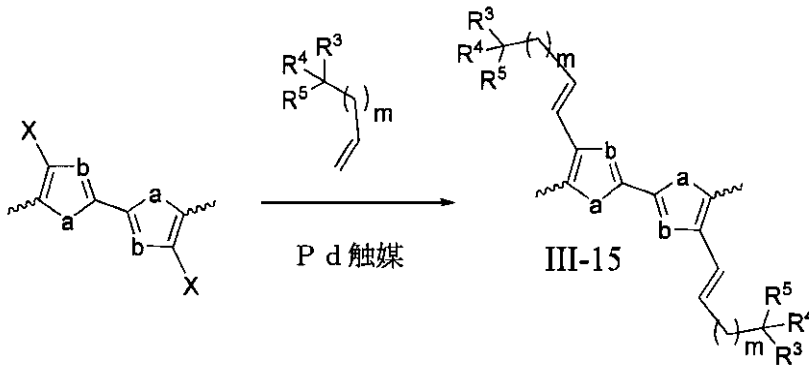
【 0 1 1 4】

(4) 一般式 (I) 中の R がアルケニル基である場合、芳香族ハロゲン化物 ($X = Cl, Br$ または I) と Heck 反応して、対応のアリールオレフィン誘導体を得る。例えば、

【化37】



10

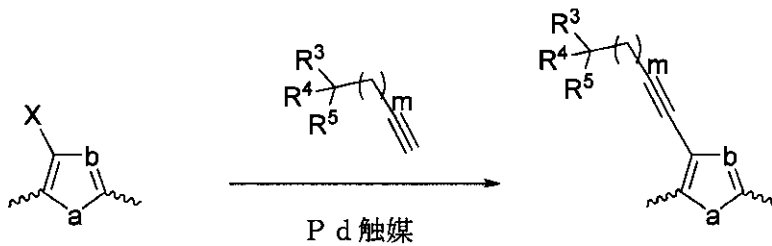


20

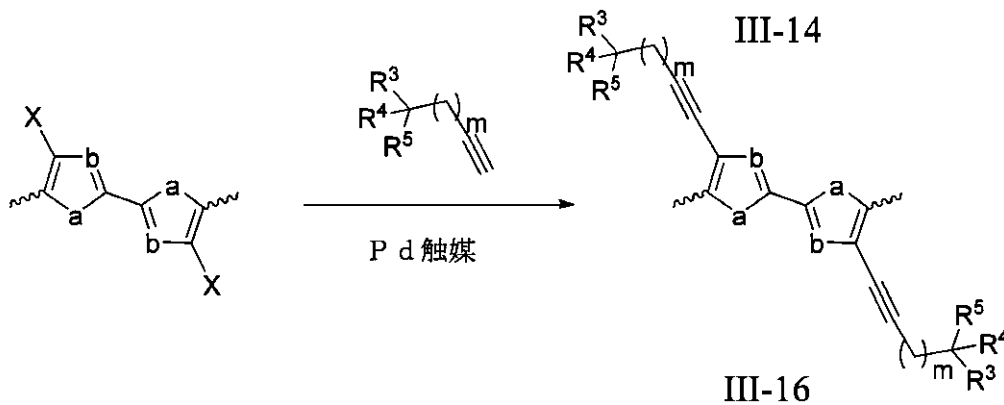
【0115】

(5) 一般式(I)中のRがアルキニル基である場合、芳香族ハロゲン化物(X=Cl, BrまたはI)とSonogashira反応して、対応のアリールアルキニル誘導体を得る。例えば、

【化38】



30



40

【0116】

本発明は第三の局面において、上記式(II)で示される、分岐アルキル基を有する重合体を有機半導体材料として、有機電界効果トランジスタ、有機太陽電池及び有機発光ダイオードなどの光電デバイス中において応用する際に、それが有機半導体材料のキャリア移

50

動率を大きく向上できることを証明した。

【発明の効果】

【0117】

本発明は、新型分岐アルキル鎖を有する化合物を設計し、さらに、該分岐アルキル鎖を含む化合物の効果的な合成ルートを提示し、便利に官能基の変換を行うことができる。本発明はさらに、このタイプの分岐アルキル鎖を有する化合物を有機共役重合体に応用でき、さらには、効果的に分子間の π -スタッキングを調整し、同時に、重合体のスペクトル性質及び電気化学性質を改変した。さらに、有機電子工学材料の移動率を向上させた。この成果は、有機電子工学分野に広く応用でき、有機電子工学分野は有機太陽電池 (OPV)、有機発光ダイオード (OLED) 及び有機電界効果トランジスタ (OFET) などの分野を含む。

10

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図1】図1は可溶化基(例えばアルキル鎖)の位置の有機共役重合体の π -スタッキングに対する影響を示している。

【図2】図2は本発明の実施形態の分岐アルキル鎖の有機共役重合体の構造模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0119】

以下に図面を参照して、実施例を通じて本発明についてさらに詳細に説明するが、いかなる方式で本発明の範囲を制限するものではない。

20

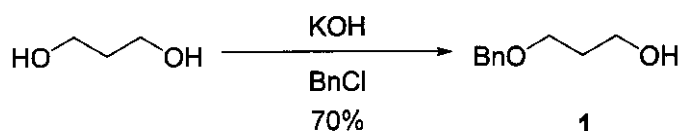
【0120】

実施例1から実施例3は、ベンジルオキシ基が保護するアルコールの合成方法である。

【実施例1】

【0121】

【化39】



30

【0122】

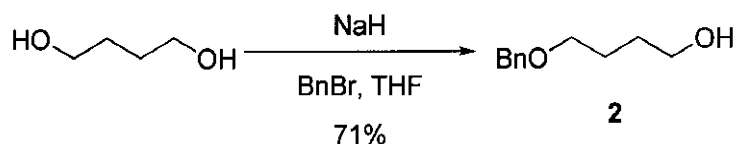
化合物1の合成プロセス: 500 ml 丸底フラスコ中に1,3-プロピレングリコール(60 g, 0.79 mol)を添加し、それから中にKOH固体(17.7 g, 0.32 mol)を添加して、1,3-プロピレングリコール中の微量の水分を除去した。90 攪拌条件下において、滴下漏斗で1,3-プロピレングリコール中に塩化ベンジル(39.8 g, 0.32 mol)を添加した。それから温度を130 に上げて2時間反応させ、反応を停止して室温まで冷却させ、水/ジエチルエーテルによる分液操作で有機相を抽出してから、減圧ロータリーエバポレーターで溶媒を除去して、それから減圧蒸留を行い、77%の収率で無色のオイル状生成物の化合物1を39.8 g得た。 ^1H NMRは(CDC1₃, 400 MHz, ppm) : 7.36 - 7.28 (m, 5H), 4.51 (s, 2H), 3.79 - 3.75 (m, 2H), 3.66 - 3.64 (t, J = 5.5 Hz, 2H), 2.44 (br, s, 1H), 1.88 - 1.83 (m, 2H)であった。

40

【実施例2】

【0123】

【化 4 0】



【 0 1 2 4】

化合物 2 の合成プロセス： 0 条件下において、1, 4 - ブチレングリコール (40 g, 0.44 mol) を、200 ml の乾燥 THF 中に添加し、30 min 内に数回に分けて水素化ナトリウム (5.3 g, 0.22 mol) を添加し、室温に戻ってから 2 時間反応させた。臭化ベンジル (38 g, 0.22 mol) を 20 ml THF 中に溶解してから、0 条件下において上記系中にて滴下してから、系中で還流しながら 4 時間反応し、反応が終了した後、冷水でクエンチング反応 (quenching reaction) を行い、ジエチルエーテルで有機相を抽出した。有機相は、無水硫酸ナトリウムで乾燥してからの過を行い、減圧ロータリーエバポレーターで溶媒を除去して、それから減圧蒸留を行い、71% の収率で 28.1 g の無色のオイル状液体 2 を得た。¹H NMR は (CDCl₃, 400 MHz, ppm) : 7.36 - 7.26 (m, 5H), 4.52 (s, 2H), 3.65 - 3.61 (m, 2H), 3.53 - 3.50 (t, J = 5.3 Hz, 2H), 2.36 (br, s, 1H), 1.73 - 1.65 (m, 4H) であった。

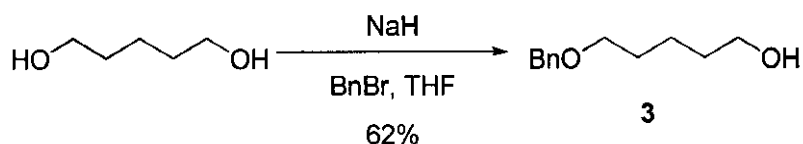
10

20

【実施例 3】

【 0 1 2 5】

【化 4 1】



【 0 1 2 6】

化合物 3 の合成プロセス： 0 条件下において、1, 5 - ペンタンジオール (40 g, 0.39 mol) を 200 ml の乾燥 THF 中に添加し、30 min 以内に数回に分けて水素化ナトリウム (4.6 g, 0.19 mol) を添加し、室温に戻してから 2 時間反応させた。臭化ベンジル (33 g, 0.19 mol) を 20 ml THF 中に溶解してから、0 条件下において上記系中に滴下して、系中で還流しながら 4 時間反応し、反応が終了した後、冷水でクエンチング反応 (quenching reaction) を行い、ジエチルエーテルで有機相を抽出した。有機相は、無水硫酸ナトリウムで乾燥してからの過を行い、減圧ロータリーエバポレーターで溶媒を除去して、それから減圧蒸留を行い、62% の収率で 23.1 g の無色のオイル状液体 3 を得た。¹H NMR は (CDCl₃, 400 MHz, ppm) : 7.36 - 7.26 (m, 5H), 4.50 (s, 2H), 3.64 - 3.61 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 3.50 - 3.64 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 1.68 - 1.54 (m, 4H), 1.49 - 1.43 (m, 2H) であった。

30

40

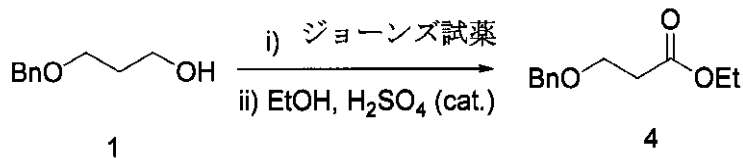
【 0 1 2 7】

実施例 4 ~ 実施例 6 はベンジルオキシ基が保護するアルコールのジョーンズ酸化反応及びエステル化保護反応である。

【実施例 4】

【 0 1 2 8】

【化 4 2】



【0129】

化合物 4 の合成プロセス：化合物 1 (10 g, 60.2 mmol) を 200 ml アセトン中に溶解させ、0 条件下においてジョーンズ試薬 (三酸化クロム 26.72 g : 濃硫酸 23 ml、水を入れて 100 ml まで希釈する) を赤橙色を維持し、緑にならないように滴下した。室温に戻して 2 時間攪拌してから、得られた混合物を真空抽出器を通して、カラムに通し、アセトンで溶離させる。真空ロータリーエバポレーターでアセトン除去してから、酢酸エチルで有機相を 3 回抽出させ、有機相を合わせてから、飽和食塩水で一回洗い、無水硫酸ナトリウムを乾燥してから、ロータリーエバポレーターで除去して、中に 100 ml エタノールと 2 ml 濃硫酸を入れて、12 時間還流させた。大部分の溶媒をロータリーエバポレーターで除去してから、水 / 酢酸エチルで分液操作を行い、有機相は、それぞれ炭酸水素ナトリウム溶液、水、飽和食塩水で洗い、それから無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒をロータリーエバポで除去し、減圧蒸留により、77% の収率で 9.7 g の無色オイル状液体 4 を得た。¹H NMR は (CDCl₃, 400 MHz, ppm) : 7.36 - 7.28 (m, 5H), 4.54 (s, 2H), 4.17 - 4.13 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 3.77 - 3.74 (t, J = 6.2 Hz, 2H), 2.63 - 2.60 (t, J = 6.2 Hz, 2H), 1.28 - 1.24 (t, J = 7.1 Hz, 3H) であった。

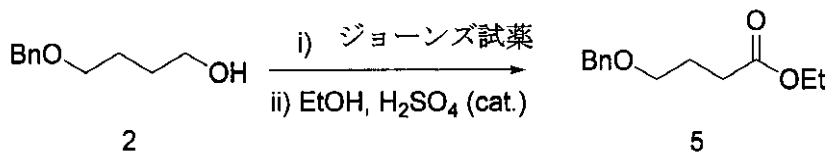
10

20

【実施例 5】

【0130】

【化 4 3】



30

【0131】

化合物 5 の合成プロセス：化合物 2 (26.6 g) を 200 ml アセトン中に溶解させ、0 条件下においてジョーンズ試薬を赤橙色を維持し、緑にならないように滴下した。室温に戻して 2 時間攪拌してから、得られた混合物を真空抽出器を通して、カラムに通し、アセトンで溶離させる。真空ロータリーエバポレーターでアセトン除去してから、酢酸エチルで有機相を 3 回抽出させ、有機相を合わせてから、飽和食塩水で一回洗い、無水硫酸ナトリウムを乾燥してから、ロータリーエバポレーターで除去して、中に 100 ml エタノールと 2 ml 濃硫酸を入れて、12 時間還流しながら反応させた。大部分の溶媒をロータリーエバポレーターで除去してから、水 / 酢酸エチルで分液操作を行い、有機相は、それぞれ炭酸水素ナトリウム溶液、水、飽和食塩水で洗い、それから無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒をロータリーエバポレーターで除去し、減圧蒸留により、70% の収率で 24.2 g の無色オイル状液体 5 を得た。¹H NMR は (CDCl₃, 400 MHz, ppm) : 7.36 - 7.27 (m, 5H), 4.49 (s, 2H), 4.14 - 4.08 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 3.52 - 3.49 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 2.44 - 2.40 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 1.97 - 1.91 (m, 2H), 1.26 - 1.22 (t, J = 7.1 Hz, 3H) であった。

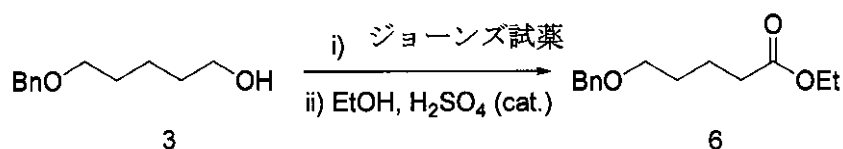
40

【実施例 6】

50

【 0 1 3 2 】

【 化 4 4 】



【 0 1 3 3 】

化合物 6 の合成プロセス：化合物 3 (23 . 1 g) を 200 ml アセトン中に溶解させ、0 条件下においてジョーンズ試薬を赤橙色を維持し、緑にならないように滴下した。室温に戻して 2 時間攪拌してから、得られた混合物を真空抽出器を通して、カラムに通し、アセトンで溶離させる。真空ロータリーエバポレーターでアセトン除去してから、酢酸エチルで有機相を 3 回抽出させ、有機相を合わせてから、飽和食塩水で一回洗い、無水硫酸ナトリウムを乾燥してから、ロータリーエバポレーターで除去して、中に 100 ml エタノールと 2 ml 濃硫酸を入れて、12 時間還流しながら反応させる。大部分の溶媒をロータリーエバポレーターで除去してから、水 / 酢酸エチルで分液操作を行い、有機相は、それぞれ炭酸水素ナトリウム溶液、水、飽和食塩水で洗い、それから無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒をロータリーエバポレーターで除去し、減圧蒸留により、62% の収率で無色オイル状液体 6 を得た。¹H NMR は (CDCl₃ , 400 MHz , ppm) : 7 . 36 - 7 . 28 (m , 5 H) , 4 . 50 (s , 2 H) , 4 . 15 - 4 . 09 (q , J = 6 . 8 Hz , 2 H) , 3 . 50 - 3 . 47 (t , J = 5 . 8 Hz , 2 H) , 2 . 34 - 2 . 30 (t , J = 7 . 0 Hz , 2 H) , 1 . 73 - 1 . 65 (m , 4 H) , 1 . 27 - 1 . 23 (t , J = 6 . 9 Hz , 3 H) . ¹³C NMR (CDCl₃ , 100 MHz , ppm) : 173 . 50 , 138 . 48 , 128 . 28 , 127 . 52 , 127 . 44 , 72 . 82 , 69 . 78 , 60 . 14 , 34 . 00 , 29 . 11 , 21 . 72 , 14 . 19 . ESI - HRMS : Calcd . for [M + H]⁺ : 237 . 14852 . Found : 237 . 14859 . Calcd . for [M + Na]⁺ : 259 . 13047 . Found : 259 . 13068 であった。

10

20

30

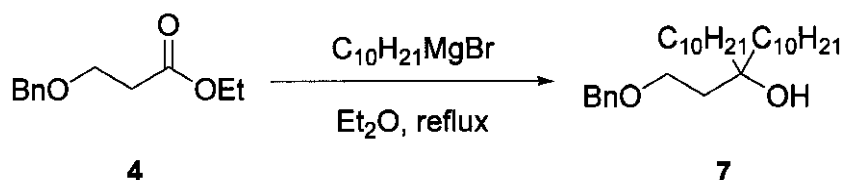
【 0 1 3 4 】

実施例 7 ~ 実施例 9 はエステル基のグリニャール試薬反応である。

【 実施例 7 】

【 0 1 3 5 】

【 化 4 5 】



40

【 0 1 3 6 】

実施例 7 の合成プロセス：三口フラスコ中に乾燥したマグネシウム粉末 (2 . 88 g , 120 mmol) と、一粒のヨウ素を添加し、窒素の保護下に、室温において 1 - ブロモデカン (26 . 5 g , 120 mmol) のジエチルエーテル溶液を滴下し、滴下により反応を開始させてから、1 時間還流させた。それから、氷浴中で、系中に化合物 4 のジエチルエーテル溶液を滴下し、5 時間還流してから、氷浴中で、H₂SO₄ (2 M) を用いてクエンチングを行い、それから (3 × 50 ml) ジエチルエーテルで抽出し、有機相を合わせてから水、飽和食塩水で洗った。無水 Na₂SO₄ で乾燥してロータリーエバポレーターで処理してから、シリカゲルカラムで分離させ、60% の収率で 12 . 4 g の化合物 7 を得た。¹H NMR は (CDCl₃ , 400 MHz , ppm) : 7 . 35 - 7 . 2

50

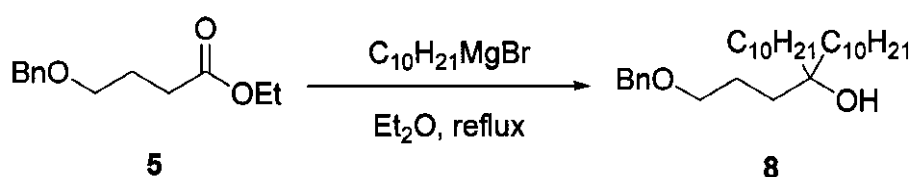
6 (m, 5H), 4.51 (s, 2H), 3.69 - 3.66 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 2.98 (s, 1H), 1.79 - 1.76 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 1.49 - 1.37 (m, 4H), 1.33 - 1.15 (m, 32H), 0.90 - 0.86 (t, J = 6.4 Hz, 6H). ^{13}C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm) : 137.80, 128.36, 127.67, 74.06, 73.34, 67.25, 39.14, 37.73, 31.89, 30.27, 29.62, 29.60, 29.32, 23.65, 22.65, 14.07. ESI-HRMS: Calcd. for [M - OH]⁺: 429.40909. Found: 429.40925; Calcd. for [M + Na]⁺: 469.40160. Found: 469.40182. Elemental Anal.: Calcd. for C₃₀H₅₄O₂: C, 80.65; H, 12.18. Found: C, 80.61; H, 12.16であった。

10

【実施例 8】

【0137】

【化46】



20

【0138】

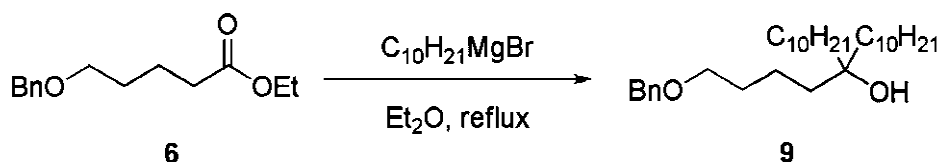
実施例 8 の合成プロセス：三口フラスコ中に乾燥したマグネシウム粉末と、一粒のヨウ素を添加し、窒素の保護下に、室温において 1 - ブロモデカンのジエチルエーテル溶液を滴下し、滴下により反応を開始させてから、1 時間還流させた。氷浴中で、系中に化合物 5 のジエチルエーテル溶液を滴下し、5 時間還流してから、氷浴中に、H₂SO₄ (2 M) を用いてクエンチングを行い、それから (3 × 50 mL) ジエチルエーテルで抽出し、有機相を合わせてから水、飽和食塩水で洗った。無水 Na₂SO₄ で乾燥してロータリーエバポレーターで処理してから、シリカゲルカラムで分離させ、47% の収率で化合物 8 を得た。 ^1H NMR は (CDCl₃, 400 MHz, ppm) : 7.36 - 7.25 (m, 5H), 4.51 (s, 2H), 3.50 - 3.47 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 1.68 - 1.62 (m, 2H), 1.52 - 1.48 (m, 2H), 1.43 - 1.38 (m, 4H), 1.32 - 1.26 (m, 32H), 0.90 - 0.86 (t, J = 6.4 Hz, 6H). ^{13}C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm) : 138.36, 128.26, 127.51, 127.43, 73.84, 72.83, 70.93, 39.20, 36.05, 31.87, 30.25, 29.61, 29.59, 29.30, 23.87, 23.50, 22.63, 14.05. ESI-HRMS: Calcd. for [M - OH]⁺: 443.42474. Found: 443.42496; Calcd. for [M + Na]⁺: 483.41725. Found: 483.41761 であった。

30

【実施例 9】

【0139】

【化47】



40

【0140】

実施例 9 の合成プロセス：三口フラスコ中に乾燥したマグネシウム粉末と、一粒のヨ

50

ウ素を添加し、窒素の保護下に、室温において1-プロモデカンのジエチルエーテル溶液を滴下し、滴下により反応を開始させてから、1時間還流させた。氷浴中で、系中に化合物6のジエチルエーテル溶液を滴下し、5時間還流してから、氷浴中で、 H_2SO_4 (2 M)を用いてクエンチングを行い、それから(3 × 50 mL)ジエチルエーテルで抽出し、有機相を合わせてから水、飽和食塩水で洗った。無水 Na_2SO_4 で乾燥してロータリーエバポレーターで処理してから、シリカゲルカラムで分離させ、58%の収率で化合物9を得た。 1H NMRは($CDCl_3$, 400 MHz, ppm) : 7.35 - 7.25 (m, 5H), 4.50 (s, 2H), 3.50 - 3.47 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 1.63 - 1.57 (m, 2H), 1.40 - 1.20 (m, 40H), 1.12 (s, 1H), 0.90 - 0.86 (t, $J = 6.4$ Hz, 6H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz, ppm) : 138.61, 128.30, 127.60, 127.45, 74.35, 72.88, 70.27, 39.23, 39.04, 31.90, 30.28, 30.26, 29.65, 29.63, 29.61, 29.33, 23.47, 22.67, 20.14, 14.09. ESI-HRMS: Calcd. for $[M - OH]^+$: 457.44094. Found: 457.44063; Calcd. for $[M + Na]^+$: 497.43290. Found: 457.43363であった。

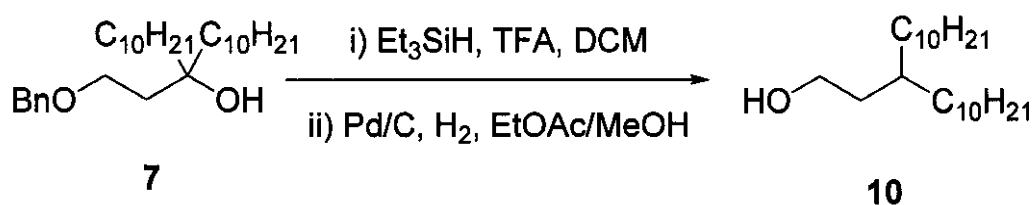
【0141】

実施例10～実施例12は脱酸素反応、及びパラジウム炭素触媒水素化反応である。

【実施例10】

【0142】

【化48】



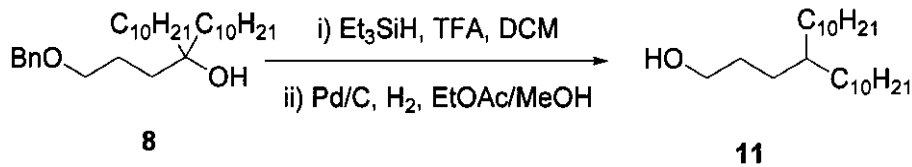
【0143】

化合物10の合成プロセス：化合物7 (12.4 g, 27.8 mmol)を、100 mLの乾燥ジクロロメタン中に入れ、中に Et_3SiH (3.54 g, 30.5 mmol)及びTFA (15.85 g, 139 mmol)を添加し、室温下において12 h反応してから、中に Na_2CO_3 (10 g)を入れてクエンチング反応して、気泡が出なくなまで反応させた。ジクロロメタンを離脱剤として、短いシリカゲルカラムを通してから、ロータリーエバポレーターで処理してシリカゲルカラムで分離させ、無色のオイル状液体を得た。得られた無色オイル状液体は、 $EtOAc/MeOH$ (100 mL / 50 mL)の混合溶媒中に溶解させ、中に慎重に、5% Pd/C (0.50 g)触媒を添加し、それから1大気圧の水素環境下において室温にて24時間反応させた。酢酸エチルを離脱剤として、フラッシュカラム (flash chromatography)を通してから、ロータリーエバポレーターで乾燥してから、シリカゲルカラムで分離させ、38%の収率で無色のオイル状液体10を得た。 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm) : 3.68 - 3.64 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.55 - 1.50 (q, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.41 (br, s, 1H), 1.32 - 1.25 (m, 36H), 0.90 - 0.86 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz, ppm) : 61.31, 37.01, 34.27, 33.75, 31.92, 30.07, 29.69, 29.65, 29.35, 26.57, 22.69, 14.10. ESI-HRMS: Calcd. for $[M + Na]^+$: 363.35974. Found: 363.35895であった。

【実施例11】

【0144】

【化49】



【0145】

化合物11の合成プロセス：化合物8を100mlの乾燥ジクロロメタン中に入れ、中にEt₃SiH及びTFAを添加し、室温下において12h反応してから、中にNa₂CO₃を入れてクエンチング反応して、気泡が出なくなまで反応した。ジクロロメタンを離脱剤として、短いシリカゲルカラムを通してから、ロータリーエバポレーターで処理してシリカゲルカラムで分離させ、無色のオイル状液体を得た。得られた無色オイル状液体を、EtOAc/MeOH(100mL/50mL)の混合溶媒中に溶解させ、中に丁寧に、5%Pd/C(0.50g)触媒を添加し、それから1大気圧の水素環境下において室温にて24時間反応させた。酢酸エチルを離脱剤として、フラッシュカラムを通してから、ロータリーエバポレーターで乾燥してから、シリカゲルカラムで分離させ、67%の収率で無色のオイル状液体11を得た。¹H NMR(CDCl₃, 400MHz, ppm) : 3.64 - 3.61 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.58 - 1.50 (m, 2H), 1.34 - 1.24 (m, 39H), 0.90 - 0.86 (t, J = 6.7 Hz, 6H). ¹³C NMR(CDCl₃, 100MHz, ppm) : 63.48, 37.25, 33.61, 31.92, 30.13, 29.97, 29.71, 29.66, 29.59, 29.35, 26.67, 22.68, 14.07. ESI-HRMS: Calcd. for [M+Na]⁺: 377.37539. Found: 377.37555であった。

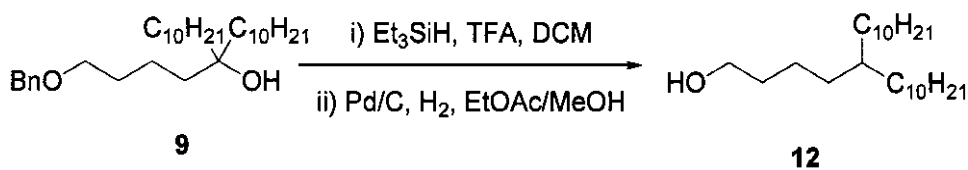
10

20

【実施例12】

【0146】

【化50】



30

【0147】

化合物12の合成プロセス：化合物9を100mlの乾燥ジクロロメタン中に入れ、中にEt₃SiH及びTFAを添加し、室温下において12h反応してから、中にNa₂CO₃を入れてクエンチング反応して、気泡が出なくなまで反応した。ジクロロメタンを離脱剤として、短いシリカゲルカラムを通してから、ロータリーエバポレーターで処理してシリカゲルカラムで分離させ、無色のオイル状液体を得た。得られた無色オイル状液体は、EtOAc/MeOH(100mL/50mL)の混合溶媒中に溶解させ、中に丁寧に、5%Pd/C触媒を添加し、それから1大気圧の水素環境下において室温にて24時間反応させた。酢酸エチルを離脱剤として、フラッシュカラムを通してから、ロータリーエバポレーターで乾燥してから、シリカゲルカラムで分離させ、60%の収率で無色のオイル状液体12を得た。¹H NMR(CDCl₃, 400MHz, ppm) : 3.66 - 3.63 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.58 - 1.51 (m, 2H), 1.34 - 1.23 (m, 41H), 0.90 - 0.86 (t, J = 6.7 Hz, 6H). ¹³C NMR(CDCl₃, 100MHz, ppm) : 63.10, 37.42, 33.63, 33.53, 33.30, 31.93, 30.14, 29.72, 29.66, 29.36, 26.71, 22.90, 22.69, 14.10. ESI-HRMS: Ca

40

50

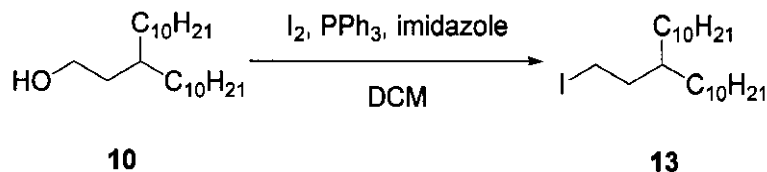
l c d . f o r [M + N a] ⁺ : 3 9 1 . 3 9 1 0 4 . F o u n d : 3 9 1 . 3 9 1 3 9
 であつた。

実施例 1 3 ~ 実施例 1 5 はヒドロキシ基をヨウ素に変換する反応である。

【実施例 1 3】

【0 1 4 8】

【化 5 1】



10

【0 1 4 9】

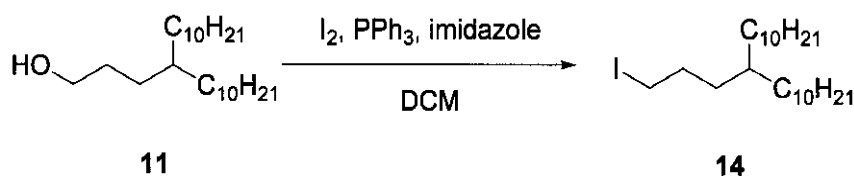
化合物 1 3 の合成プロセス：化合物 1 0 (3 . 6 g , 1 0 . 6 m m o l) をジクロロメタンに溶解して、中にイミダゾール (0 . 9 3 g , 1 3 . 7 m m o l) 及びトリフェニルホスフィン (3 . 5 9 g , 1 3 . 7 m m o l) を添加して、氷浴中において、中に I ₂ (3 . 4 8 g , 1 3 . 7 m m o l) を添加した。室温下において4時間攪拌してから、N a ₂ C O ₃ (a q .) を添加してクエンチングを行い、有機相を飽和食塩水で一回洗ってから、無水 N a ₂ S O ₄ で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで乾燥させてからシリカゲルカラムで分離させ、95%の収率で無色のオイル状液体化合物 1 3 を得た。¹ H N M R (C D C l ₃ , 4 0 0 M H z , p p m) : 3 . 2 1 - 3 . 1 7 (t , J = 7 . 6 H z , 2 H) , 1 . 8 3 - 1 . 7 7 (q , J = 7 . 2 H z , 2 H) , 1 . 4 0 (s , 1 H) , 1 . 3 3 - 1 . 2 4 (m , 3 7 H) , 0 . 9 0 - 0 . 8 6 (t , J = 6 . 7 H z , 6 H) . ¹³ C N M R (C D C l ₃ , 1 0 0 M H z , p p m) : 3 8 . 6 4 , 3 8 . 2 8 , 3 2 . 8 8 , 3 1 . 9 3 , 3 0 . 0 3 , 2 9 . 6 9 , 2 9 . 6 5 , 2 9 . 3 6 , 2 6 . 4 1 , 2 2 . 7 0 , 1 4 . 1 2 , 5 . 1 5 . E I - M S : C a l c d . f o r [M - I] ⁺ : 3 2 3 . F o u n d : m / z = 3 2 3 . E l e m e n t a l A n a l . : C a l c d . f o r C 2 3 H 4 7 I : C , 6 1 . 3 2 ; H , 1 0 . 6 2 . F o u n d : C , 6 1 . 5 6 ; H , 1 0 . 6 0 であつた。

20

【実施例 1 4】

【0 1 5 0】

【化 5 2】



11

14

30

【0 1 5 1】

化合物 1 4 の合成プロセス：化合物 1 1 をジクロロメタンに溶解して、中にイミダゾール及びトリフェニルホスフィンを添加して、氷浴中において、中に I ₂ を添加した。室温下において4時間攪拌してから、N a ₂ S O ₃ (a q .) を添加してクエンチングを行い、有機相を飽和食塩水で一回洗ってから、無水 N a ₂ S O ₄ で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで乾燥させてからシリカゲルカラムで分離させ、75%の収率で無色のオイル状液体化合物 1 4 を得た。¹ H N M R (C D C l ₃ , 4 0 0 M H z , p p m) : 3 . 1 9 - 3 . 1 5 (t , J = 7 . 0 H z , 2 H) , 1 . 8 1 - 1 . 7 6 (p , J = 7 . 1 H z , 2 H) , 1 . 4 0 - 1 . 2 2 (m , 3 9 H) , 0 . 9 0 - 0 . 8 6 (t , J = 6 . 8 H z , 6 H) . ¹³ C N M R (C D C l ₃ , 1 0 0 M H z , p p m) : 3 6 . 7 5 , 3 4 . 6 0 , 3 3 . 6 0 , 3 1 . 9 3 , 3 0 . 9 7 , 3 0 . 0 8 , 2 9 . 7 0 , 2 9 . 6 6 , 2 9 . 3 7 , 2 6 . 6 6 , 2 2 . 7 0 , 1 4 . 1 1 , 7 . 6 2 . E I - M S : C a l

40

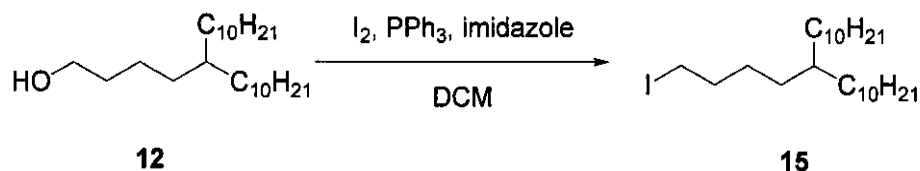
50

cd. for $[M]^+$: 464. Found : $m/z = 464$. Calcd. for $[M - I]^+$: 337. Found : $m/z = 337$. Elemental Anal. : Calcd. for $C_{24}H_{49}I$: C, 62.05; H, 10.63. Found : C, 62.35; H, 10.54であった。

【実施例15】

【0152】

【化53】



10

【0153】

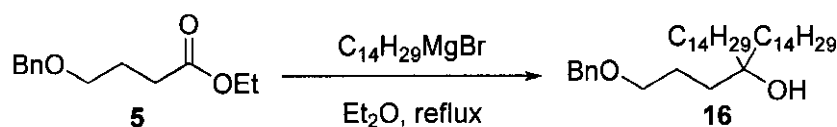
化合物15の合成プロセス：化合物12をジクロロメタンに溶解して、中にイミダゾール及びトリフェニルホスフィンを添加して、氷浴中において、中に I_2 を添加した。室温下において4時間攪拌してから、 Na_2SO_3 (aq.)を添加してクエンチングを行い、有機相を飽和食塩水で一回洗ってから、無水 Na_2SO_4 で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで乾燥させてからシリカゲルカラムで分離させ、94%の収率で無色のオイル状液体化合物15を得た。 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm) : 3.21 - 3.18 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.87 - 1.77 (p, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.40 - 1.22 (m, 41H), 0.90 - 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz, ppm) : 37.25, 34.01, 33.59, 32.52, 31.94, 30.13, 29.71, 29.67, 29.37, 27.65, 26.67, 22.70, 14.12, 7.25. EI-MS : Calcd. for $[M - I]^+$: 351. Found : $m/z = 351$. Elemental Anal. : Calcd. for $C_{25}H_{51}I$: C, 62.74; H, 10.74. Found : C, 62.87; H, 10.70であった。

20

【実施例16】

【0154】

【化54】



30

【0155】

化合物16の合成プロセス：三口フラスコ中に乾燥したマグネシウム粉末 (3.0 g, 124 mmol) と一粒のヨウ素を入れ、窒素保護下において、1-プロモテトラデカン (34.3 g, 124 mmol) のジエチルエーテル溶液を滴下し、滴下反応を開始してから1時間還流させた。氷浴中において、系中に化合物5 (11 g, 49.5 mmol) のジエチルエーテル溶液を滴下し、5時間還流してから、氷浴中において H_2SO_4 (2 M) でクエンチングを行ってから、(3 × 50 mL) ジエチルエーテルで抽出し、有機相を合併してから水、飽和食塩水で洗った。無水 Na_2SO_4 で乾燥、ロータリーエバポレーターで乾燥してから、シリカゲルカラムにより分離させ、79%の収率で22.3 gの化合物16を得た。 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm) : 7.36 - 7.25 (m, 5H), 4.51 (s, 2H), 3.50 - 3.47 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.98 (s, 1H), 1.69 - 1.62 (m, 2H), 1.52 - 1.49 (m, 2H), 1.43 - 1.39 (m, 4H), 1.32 - 1.26 (m, 48H), 0.90 - 0.86 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$,

40

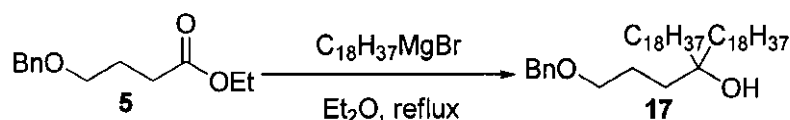
50

100 MHz, ppm) : 138.40, 128.33, 127.58, 127.51, 73.95, 72.90, 70.99, 39.24, 36.11, 31.92, 30.29, 29.70, 29.68, 29.65, 29.36, 23.92, 23.54, 22.68, 14.11. ESI-HRMS: Calcd. for [M-OH]⁺: 555.54994. Found: 555.55003であった。

【実施例17】

【0156】

【化55】



10

【0157】

化合物17の合成プロセス：三口フラスコ中に乾燥したマグネシウム粉末(2.72 g, 113 mmol)と一粒のヨウ素を入れ、窒素保護下において、1-プロモオクタデカン(37.6 g, 113 mmol)のジエチルエーテル溶液を滴下し、滴下反応を開始してから1時間還流させた。氷浴中で、系中に化合物5(10 g, 45 mmol)のジエチルエーテル溶液を滴下し、5時間還流してから、氷浴中でH₂SO₄(2 M)でクエンチングを行ってから、(3 × 50 mL)ジエチルエーテルで抽出し、有機相を合併して水、飽和食塩水で洗った。無水Na₂SO₄で乾燥、ロータリーエバポレーターで乾燥してから、シリカゲルカラムにより分離させ、74%の収率で22.9 gの化合物17を得た。¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz, ppm): 7.34 - 7.26 (m, 5H), 4.51 (s, 2H), 3.50 - 3.47 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 1.66 - 1.63 (m, 2H), 1.52 - 1.48 (m, 2H), 1.43 - 1.39 (m, 4H), 1.32 - 1.21 (m, 64H), 0.90 - 0.86 (t, J = 6.7 Hz, 6H). ¹³C NMR(CDCl₃, 100 MHz, ppm): 138.39, 128.32, 127.56, 127.49, 73.92, 72.89, 70.98, 39.24, 36.11, 31.92, 30.29, 29.70, 29.69, 29.66, 29.36, 23.92, 23.54, 22.68, 14.10. ESI-HRMS: Calcd. for [M-OH]⁺: 667.67514. Found: 667.67503であった。

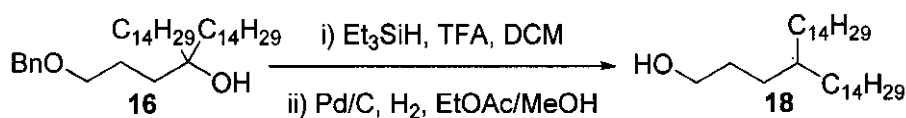
20

30

【実施例18】

【0158】

【化56】



40

【0159】

化合物18の合成プロセス：化合物16(22 g, 38.4 mmol)を250 mLの乾燥したジクロロメタン中に溶解させ、中にEt₃SiH(5.3 g, 46.1 mmol)とTFA(21.9 g, 192 mmol)を添加して、室温下において12時間反応させてから、中にNa₂CO₃(10 g)を添加して、気泡が出なくなるまでクエンチング反応した。ジクロロメタンを離脱剤として、短いシリカゲルカラムを通過させ、ロータリーエバポレーターで乾燥させてからシリカゲルカラムで分離させ、無色のオイル状液体を得た。得られた無色オイル状液体をAcOEt/MeOH(300 mL/200 mL)の混合溶媒中に溶解させ、中に丁寧に5% Pd/C(1 g)触媒を添加し、それから1大気圧の水素環境下において24時間室温反応させた。酢酸エチルを離脱剤として、フラッシ

50

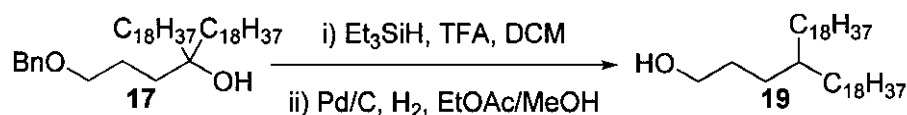
ユカラムでロータリーエバポレーターで処理していきから、シリカゲルカラムで分離させ、68%の収率で白色固体18を得た。¹H NMRは(CDC1₃, 400 MHz, ppm) : 3.64 - 3.61 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 1.58 - 1.50 (m, 2H), 1.32 - 1.23 (m, 55H), 0.90 - 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 6H). ¹³C NMR (CDC1₃, 100 MHz, ppm) 63.57, 37.24, 33.61, 31.93, 30.13, 29.99, 29.71, 29.67, 29.57, 29.37, 26.67, 22.69, 14.10であった。

【実施例19】

【0160】

【化57】

10



【0161】

化合物19の合成プロセス：化合物17(22.9g, 33.4mmol)を250mlの乾燥したジクロロメタン中に溶解させ、中にEt₃SiH(4.66g, 40.08mmol)とTFA(19g, 167mmol)を添加して、室温下において12時間反応させてから、中にNa₂CO₃(10g)を添加して、気泡が出なくなるまでクエンチング反応した。ジクロロメタンを離脱剤として、短いシリカゲルカラムを通過させ、ロータリーエバポレーターで乾燥させてからシリカゲルカラムで分離させ、無色のオイル状液体を得た。得られた無色オイル状液体をAcOEt/MeOH(300mL/200mL)の混合溶媒中に溶解させ、中に丁寧に5%Pd/C(1g)触媒を添加し、それから1大気圧の水素環境下において24時間室温反応させた。酢酸エチルを離脱剤として、フラッシュカラムでロータリーエバポレーターで処理していきから、シリカゲルカラムで分離させ、67%の収率で12.9gの白色固体19を得た。¹H NMRは(CDC1₃, 400 MHz, ppm) : 3.63 - 3.60 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.57 - 1.51 (m, 2H), 1.32 - 1.24 (m, 71H), 0.90 - 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 6H). ¹³C NMR (CDC1₃, 100 MHz, ppm) : 63.52, 37.26, 33.62, 31.95, 30.16, 29.99, 29.74, 29.69, 29.59, 29.39, 26.69, 22.70, 14.10であった。

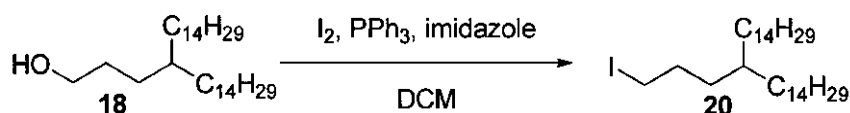
20

30

【実施例20】

【0162】

【化58】



40

【0163】

化合物20の合成プロセス：化合物18(8.92g, 19.1mmol)をジクロロメタン中に溶解させ、中にイミダゾール(1.56g, 22.9mmol)とトリフェニルホスフィン(6.0g, 22.9mmol)を添加して、氷浴中において、中にI₂(5.82g, 22.9mmol)を添加した。室温下において4時間攪拌反応してから、Na₂SO₃(aq.)でクエンチングを行い、有機相を飽和食塩水で一回洗いしてから、無水Na₂SO₄で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで乾燥してから、シリカゲルカラムで分離し、98%の収率で10.8gの無色オイル状液体化合物20を得た。¹H NMRは(CDC1₃, 400 MHz, ppm) : 3.19 - 3.15 (t, J = 7

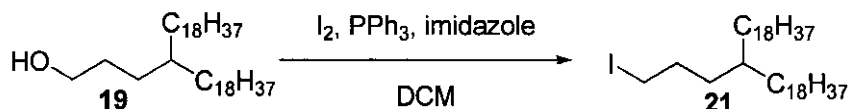
50

. 0 Hz, 2 H), 1.83 - 1.76 (m, 2 H), 1.32 - 1.22 (m, 55 H), 0.90 - 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 6 H). EI-MS: Calcd. for [M]⁺: 576. Found: m/z = 576であった。

【実施例 21】

【0164】

【化59】



10

【0165】

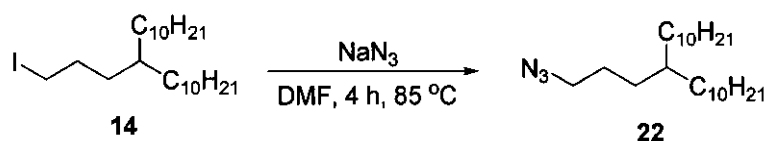
化合物 21 の合成プロセス：化合物 19 (11.27 g, 19.46 mmol) をジクロロメタン中に溶解させ、中にイミダゾール (1.59 g, 23.4 mmol) とトリフェニルホスフィン (6.14 g, 23.4 mmol) を添加して、氷浴中において、中に I₂ (5.93 g, 23.4 mmol) を添加した。室温下において4時間攪拌反応してから、Na₂SO₃ (aq.) でクエンチングを行い、有機相を飽和食塩水で一回洗いしてから、無水 Na₂SO₄ で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで乾燥してから、シリカゲルカラムで分離し、98%の収率で13.17 gの無色オイル状液体化合物 21 を得た。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm) : 3.18 - 3.15 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 1.83 - 1.76 (p, J = 7.1 Hz, 2 H), 1.33 - 1.22 (m, 71 H), 0.90 - 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 6 H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm) : 36.75, 34.60, 33.61, 31.96, 30.97, 30.10, 29.74, 29.72, 29.70, 29.40, 26.67, 22.72, 14.13, 7.55. EI-MS: Calcd. for [M]⁺: 688. Found: m/z = 688であった。

20

【実施例 22】

【0166】

【化60】



30

【0167】

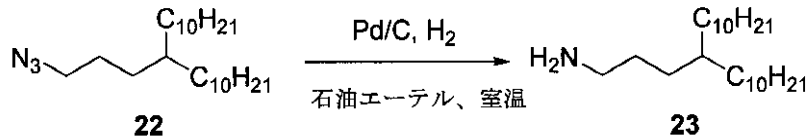
化合物 22 の合成プロセス：化合物 14 (1.0 g, 2.15 mmol) を 100 ml の DMF 中に溶解させ、室温下において数回に分けてアジ化ナトリウム (0.7 g, 10.5 mmol) を添加し、85 °C 下において 4 h 攪拌反応してから、真空蒸留で DMF を除去して、石油エーテルで抽出し、有機相を飽和食塩水で一回洗いしてから、無水 Na₂SO₄ で乾燥させ、真空で溶媒を除去して、製品 22 を 0.81 g 得た。収率 100% であった。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm) : 3.26 - 3.22 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 1.81 - 1.76 (p, J = 7.1 Hz, 2 H), 1.40 - 1.22 (m, 39 H), 0.90 - 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 6 H). EI-MS: Calcd. for [M]⁺: 379. Found: m/z = 379 であった。

40

【実施例 23】

【0168】

【化61】



【0169】

化合物23の合成プロセス：化合物22（0.81g，2.15mmol）を100mlの石油エーテル中に溶解させ、Pd/C（0.1g）を添加して、室温下において水素化反応を12時間してから、珪藻土でろ過し、それからカラムで分離することで0.6g無色のオイル状液体化合物23を得て、収率は80%であった。¹H NMR（CDCl₃，400MHz，ppm）：3.26 - 3.22（t，J = 7.0Hz，2H），1.81 - 1.76（p，J = 7.1Hz，2H），1.40 - 1.22（m，39H），0.90 - 0.86（t，J = 6.8Hz，6H）。EI-MS：Calcd. for [M]⁺：354。Found：m/z = 354であった。

10

【0170】

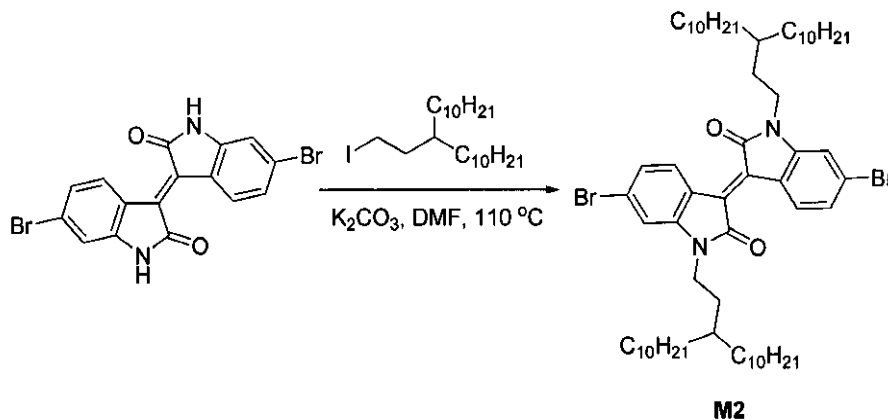
実施例24～実施例28は重合体ポリマーを製造する反応である。

【実施例24】

【0171】

【化62】

20



30

【0172】

重合体モノマーM2の合成：6,6'-ジブロモイソインジゴ（1.70g，4.04mmol）及び炭酸カリウム（1.68g，12.1mmol）をDMF（100mL）中に溶解させ、窒素保護下において化合物13（4.19g，9.31mmol）を添加し、100℃温度下において15h攪拌反応を行った。反応を停止したから、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去して、それからCHCl₃（100mL）に溶解させ、水で三回洗ってから、有機相を合わせ、飽和食塩水で一回洗い、それから無水Na₂SO₄で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで乾燥させてから、シリカゲルカラム上で分離させ、88%の収率で3.79gの深い赤色の固体M2を得た。¹H NMR（CDCl₃，400MHz，ppm）：9.09 - 9.07（d，J = 8.6Hz，2H），7.17 - 7.15（dd，J₁ = 8.6Hz，J₂ = 1.6Hz，2H），6.89 - 6.88（d，J = 1.6Hz，2H），3.74 - 3.70（t，J = 7.4Hz，4H），1.71 - 1.56（q，J = 6.3Hz，4H），1.42 - 1.26（m，74H），0.90 - 0.86（t，J = 6.8Hz，4H）。¹³C NMR（CDCl₃，100MHz，ppm）：167.49，145.68，132.55，131.22，126.66，125.05，120.44，111.18，5538.39，35.61，33.44，31.93，30.96，30.04，29.70，29.69，29.6

40

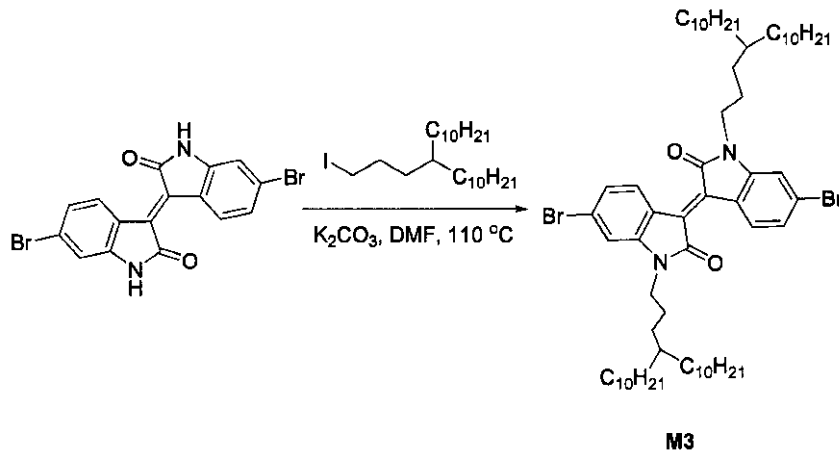
50

6, 29.36, 26.62, 22.70, 14.12. Elemental Anal. : Calcd. for $C_{62}H_{100}Br_2N_2O_2$: C, 69.90; H, 9.46; N, 2.63. Found: C, 69.78; H, 9.46; N, 2.62. ESI-HRMS: Calcd. for $[M+H]^+$: 1063.62243. Found: 1063.62480であった。

【実施例 25】

【0173】

【化63】



10

20

【0174】

重合体モノマーM3の合成：6, 6'-ジブロモインジゴ及び炭酸カリウムをDMF (100 mL)中に溶解させ、窒素保護下において化合物14を添加し、100 温度下において15 h 攪拌反応を行った。反応を停止したから、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去して、それからCHCl₃ (100 mL)に溶解させ、水で三回洗ってから、有機相を合わせてから、飽和食塩水で一回洗い、それから無水Na₂SO₄で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで乾燥させてから、シリカゲルカラム上で分離させ、71%の収率で深い赤色の固体M3を得た。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm) : 9.10 - 9.08 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.18 - 7.16 (dd, J₁ = 8.6 Hz, J₂ = 1.6 Hz, 2H), 6.93 - 6.92 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 3.73 - 3.69 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 1.68 - 1.64 (m, 4H), 1.34 - 1.22 (m, 78H), 0.89 - 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm) : 167.68, 145.76, 132.60, 131.21, 126.72, 125.10, 120.41, 111.28, 40.61, 37.10, 33.52, 31.93, 30.81, 30.09, 29.69, 29.65, 29.36, 26.67, 24.47, 22.69, 14.12. Elemental Anal. : Calcd. for $C_{64}H_{104}Br_2N_2O_2$: C, 70.31; H, 9.59; N, 2.56. Found: C, 70.50; H, 9.62; N, 2.53. ESI-HRMS: Calcd. for $[M+H]^+$: 1091.65373. Found: 1093.65487であった。

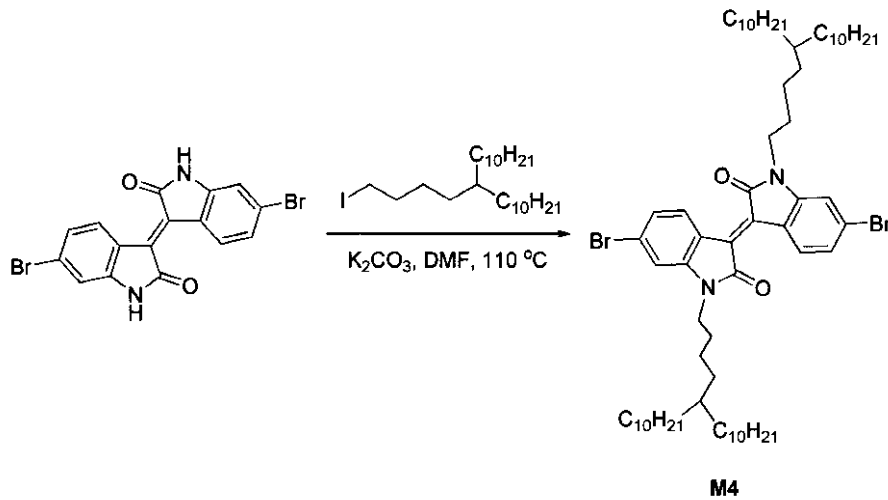
30

40

【実施例 26】

【0175】

【化 6 4】



10

【 0 1 7 6】

重合体モノマーM4の合成：6,6'-ジブロモイソインジゴ及び炭酸カリウムをDMF (100 mL) 中に溶解させ、窒素保護下において化合物15を添加し、100 温度下において15 h 攪拌反応を行った。反応を停止したから、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去して、それからCHCl₃ (100 mL) に溶解させ、水で三回洗ってから、有機相を合わせてから、飽和食塩水で一回洗い、それから無水Na₂SO₄で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで乾燥させてから、シリカゲルカラム上で分離させ、83%の収率で深い赤色の固体M4を得た。¹H NMRは(CDCl₃, 400 MHz, ppm) : 9.10 - 9.07 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.17 - 7.14 (dd, J₁ = 8.6 Hz, J₂ = 1.6 Hz, 2H), 6.92 - 6.91 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 3.74 - 3.70 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 1.67 - 1.62 (m, 4H), 1.36 - 1.22 (m, 82H), 0.89 - 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm) : 167.67, 145.76, 132.59, 131.23, 126.71, 125.10, 120.41, 111.26, 40.27, 37.39, 33.61, 33.36, 31.93, 30.13, 29.72, 29.66, 29.37, 27.78, 26.71, 24.22, 22.70, 14.12. Elemental Anal. : Calcd. for C₆₆H₁₀₈Br₂N₂O₂ : C, 70.69; H, 9.71; N, 2.50. Found : C, 70.79; H, 9.55; N, 2.49. ESI-HRMS : Calcd. for [M + Na]⁺ : 1141.66698. Found : 1141.66836であった。

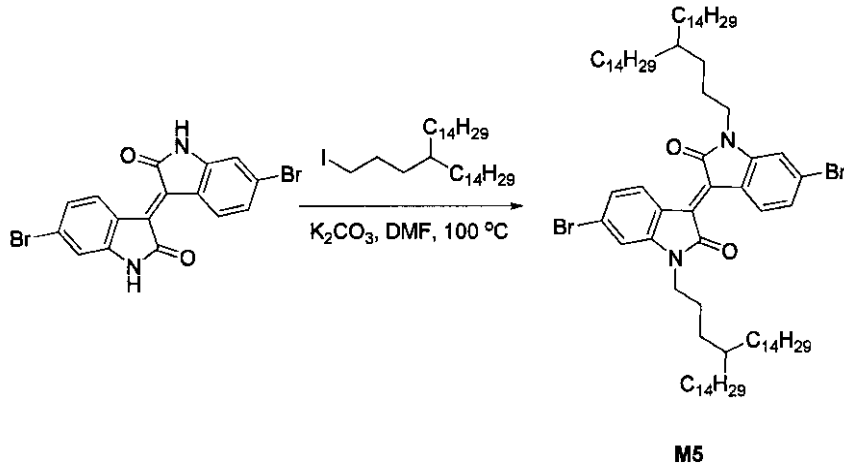
20

30

【実施例 27】

【 0 1 7 7】

【化65】



10

【0178】

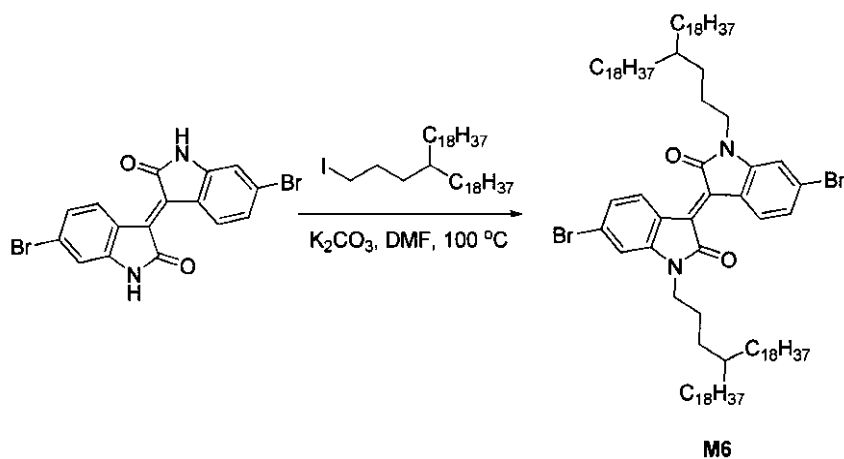
重合体モノマーM5の合成：6,6'-ジブロモイソインジゴ(2g, 4.76mmol)及び炭酸カリウム(1.97g, 14.28mmol)をDMF(100mL)中に溶解させ、窒素保護下において化合物20(6.0g, 10.4mmol)を添加し、100 温度下において15h攪拌反応を行う。反応を停止したから、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去して、それからCHCl₃(100mL)に溶解させ、水で三回洗ってから、有機相を合わせてから、飽和食塩水で一回洗い、それから無水Na₂SO₄で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで乾燥させてから、シリカゲルカラム上で分離させ、95%の収率で6.0gの深い赤色の固体M5を得た。¹H NMRは(CDCl₃, 400MHz, ppm) : 9.10 - 9.08 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.18 - 7.15 (dd, J₁ = 8.6 Hz, J₂ = 1.8 Hz, 2H), 6.93 - 6.92 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 3.73 - 3.69 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 1.67 - 1.64 (m, 4H), 1.34 - 1.22 (m, 114H), 0.89 - 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 12H)であった。

20

【実施例28】

【0179】

【化66】



40

【0180】

重合体モノマーM6の合成：6,6'-ジブロモイソインジゴ(1.5g, 3.57mmol)及び炭酸カリウム(1.48g, 10.71mmol)をDMF(100mL)中に溶解させ、窒素保護下において化合物21(5.41g, 7.86mmol)を添加し、100 温度下において15h攪拌反応を行った。反応を停止したから、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去して、それからCHCl₃(100mL)に溶解させ、水で

50

三回洗ってから、有機相を合わせてから、飽和食塩水で一回洗い、それから無水 Na_2SO_4 で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで乾燥させてから、シリカゲルカラム上で分離させ、90%の収率で4.95gの深い赤色の固体M6を得た。 $^1\text{H NMR}$ は(CDCl_3 , 400 MHz, ppm) : 9.10 - 9.08 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 2H), 7.18 - 7.15 (dd, $J_1 = 8.6 \text{ Hz}$, $J_2 = 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 6.93 - 6.92 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 3.73 - 3.69 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 4H), 1.67 - 1.64 (m, 4H), 1.34 - 1.22 (m, 14H), 0.89 - 0.86 (t, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 12H)であった。

【0181】

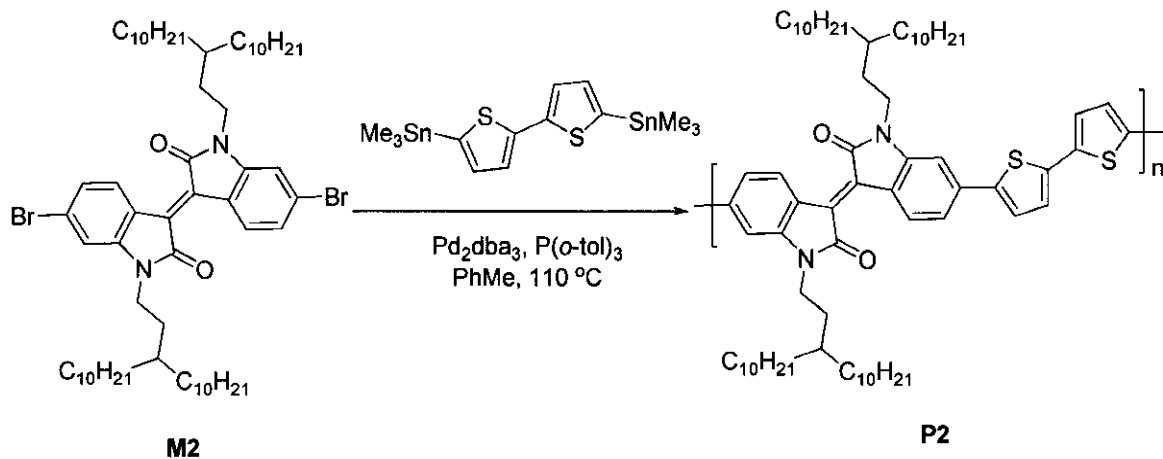
実施例29～実施例31は重合体の重合反応である。

10

【実施例29】

【0182】

【化67】



20

【0183】

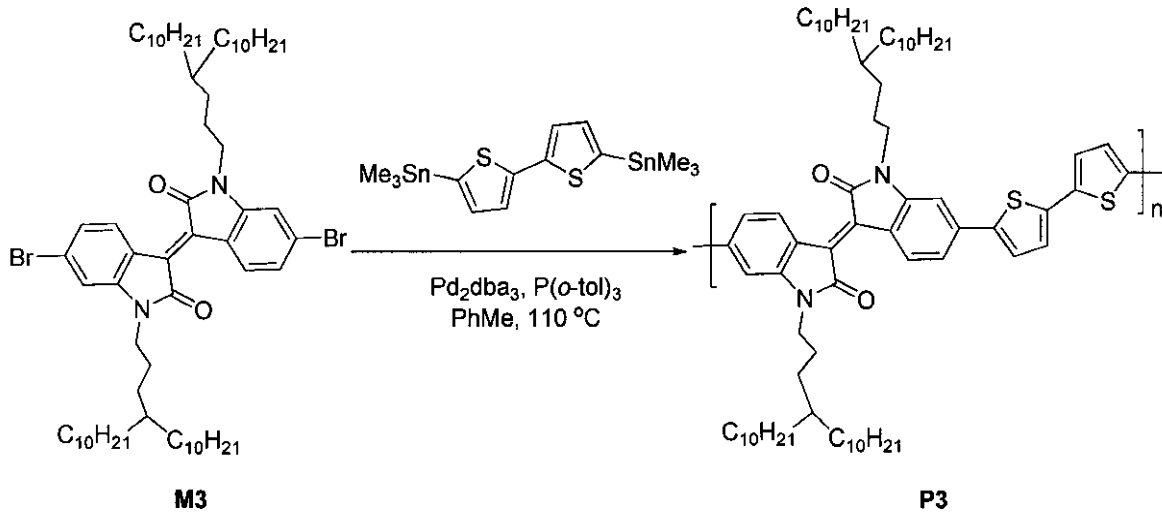
重合体P2の合成：窒素保護下において、反応フラスコ中にM2 (0.235 mmol)、5,5'-ジ(トリメチルスズ)-2,2'-ピチオフエン(0.235 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (4.3 mg, 2 mol%), $\text{P}(o\text{-tol})_3$ (5.7 mg, 8 mol%)を、10 mlの乾燥したトルエン溶媒中に添加した。110 °C温度下において、24時間攪拌反応してから、クロロホルムでのソックスレー抽出法により、製品(236 mg, 収率95%)を得た。Elemental Anal. Calcd: for $(\text{C}_{70}\text{H}_{104}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2)_n$: C, 78.52; H, 9.88; N, 2.62. Found: C, 77.78; H, 9.47; N, 2.55であった。

30

【実施例30】

【0184】

【化68】



10

【0185】

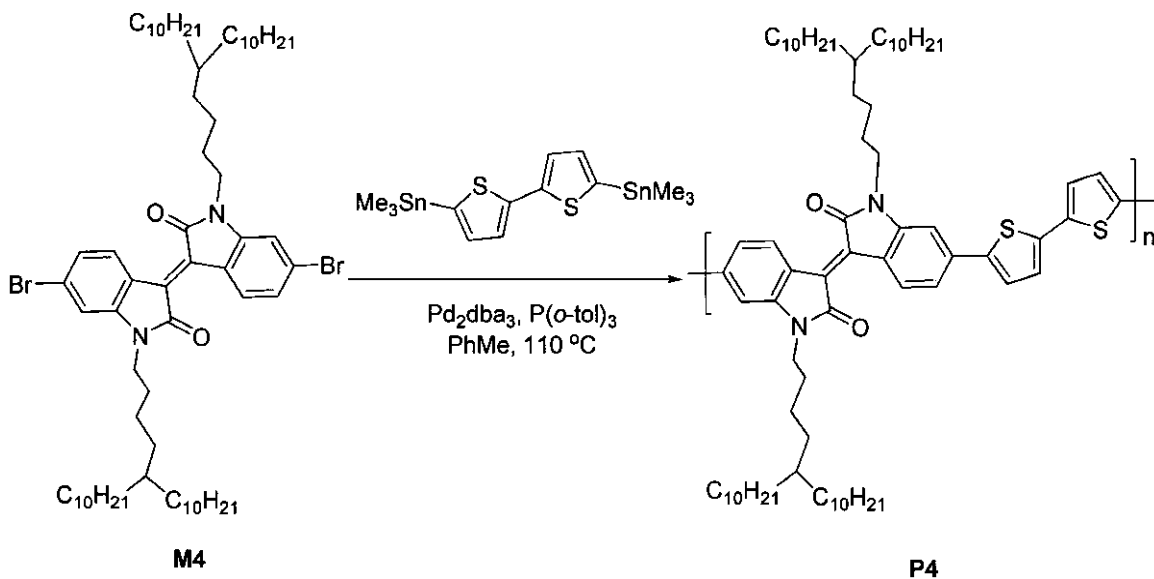
重合体P3の合成：窒素保護下において、反応フラスコ中にM3（0.229 mmol）、5,5'-ジ(トリメチルスズ)-2,2'-ピチオフェン（0.229 mmol）、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ （4.2 mg, 2 mol%）、 $\text{P}(o\text{-tol})_3$ （5.6 mg, 8 mol%）を、10 mlの乾燥したトルエン溶媒中に添加した。110 °C温度下において、24時間攪拌反応してから、クロロホルムでのソックスレー抽出法により、製品（238 mg, yield 94%）を得た。Elemental Anal. Calcd: for $(\text{C}_{72}\text{H}_{108}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2)_n$: C, 77.78; H, 9.92; N, 2.55. Found: C, 77.85; H, 9.75; N, 2.48であった。

20

【実施例31】

【0186】

【化69】



30

40

【0187】

重合体P4の合成：窒素保護下において、反応フラスコ中にM4（0.229 mmol）、5,5'-ジ(トリメチルスズ)-2,2'-ピチオフェン（0.229 mmol）、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ （4.2 mg, 2 mol%）、 $\text{P}(o\text{-tol})_3$ （5.6 mg

50

, 8 mol %) を、10 ml の乾燥したトルエン溶媒中に添加した。110 °C 温度下において、24 時間攪拌反応してから、クロロホルムでのソックスレー抽出法により、製品 (220 mg, yield 87%) を得た。Elemental Anal. Calcd. for (C₇₄H₁₁₂N₂O₂S₂)_n: C, 78.95; H, 10.03; N, 2.49. Found: C, 78.25; H, 9.91; N, 2.46 であった。

【実施例 32】

【0188】

重合体 P2、P3、P4 の光物理性質及び電気化学性質について測定を行い、そのデータは下表に示すとおりである。

表 1 は重合体 P1 ~ P4 の光物理及び電気化学性質に関するものである。

10

【0189】

【表 1】

重合体	分子量 M_n (kDa)/PDI	分解温度 (°C)	λ_{\max} sol. (nm) ^a	λ_{\max} film (nm) ^b	E_g^{opt} (eV) ^c	E_{HOMO} (eV) ^d	E_{LUMO} (eV) ^d	E_g^{cv} (eV) ^e	$E_{\text{HOMO}}^{\text{PES}}$ (eV) ^f
P1	20.4/2.0	390	706, 647	701, 637	1.60	-5.70	-3.70	2.00	-5.54
P2	18.4/2.0	384	711, 647	707, 641	1.60	-5.60	-3.70	1.90	-5.57
P3	39.2/3.2	392	718, 673	719, 653	1.58	-5.52	-3.74	1.78	-5.33
P4	37.3 /2.3	374	719, 675	716, 647	1.58	-5.50	-3.74	1.76	-5.26

^a 溶液最大吸収波長 (それぞれ 0-0 振動吸収及び 0-1 振動吸収に対応する)、

^b フィルム最大吸収波長 (それぞれ 0-0 振動吸収及び 0-1 振動吸収に対応する)、

^c 吸収スペクトルのギャップ、

^d 電気化学測定値、

^e 電気化学ギャップである、

^f 光電子スペクトル (PES) 測定値。

20

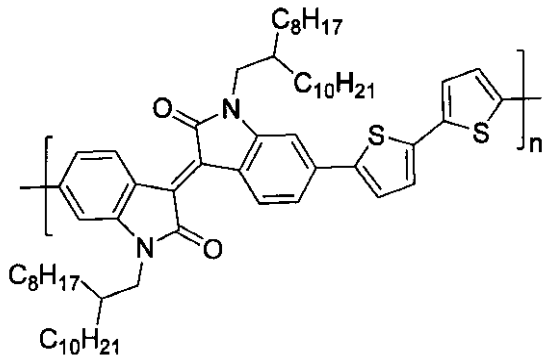
30

【0190】

P1 は 2 - 位分岐の重合体 (Lei, T.; Cao, Y.; Fan, Y.; Liu, C. J.; Yuan, S. C.; Pei, J. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 6099) であって、その構造は以下である。

【0191】

【化 7 0】



P1

10

【 0 1 9 2】

P 2 ~ P 4 は本発明が合成した重合体であり、P 2 ~ P 4 は異なる分岐アルキル基を導入した後、スペクトルと電気化学は顕著な変化を示した。吸収スペクトルは明らかにレッドシフトし、HOMOエネルギーレベルは明らかに上昇し、ギャップ (g a p) は明らかに小さくなった。これらの変化は、重合体間のスタッキングの形に変化が起きたからである。

【実施例 33】

20

【 0 1 9 3】

重合体 P 1 - P 4 を含む有機電界効果トランジスタのデバイス加工及びX線回折キャラクタリゼーションである。

【 0 1 9 4】

有機電界効果トランジスタ (O T F T) の加工は、ボトムゲート/トップコンタクト (B o t t o m - g a t e / T o p - c o n t a c t , B G / T C) のデバイス構造を用いた。

基材には、ドーピングされているシリコン (n^{++} -Si) をゲート電極として、300 nm 二酸化ケイ素を絶縁層としていた。基材は順次、アセトン、汚れ除去剤、水及びイソプロパノールで洗浄を行ってから、窒素で乾かした。それから基材を、プラスマイオンビームで15分洗浄してから、オクタデシルシラン修飾を施した。それから重合体のジクロロベンゼン溶液を基材上に塗布し、異なる温度でアニーリングを行った。それから高真空下において、物理マスクで30 nmの金電極を熱蒸着して、ソース電極とドレイン電極とした。重合体の移動率の測定はKeithley 4200 半導体装置上で行われた。

30

【 0 1 9 5】

実験は以下を示した。P 3 は P 1 に比較して、移動率が大いに向上した。従来の $0.79 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (P 1) から、 $3.62 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に向上し、同時にオン電圧も明らかに低下した。

【 0 1 9 6】

X線回折実験は、上海光源 B L 1 4 B 1 ステーションによって行われた。波長 1.2398 \AA オングストロームで、NaIカウンターを用いて測定した。実験は以下を示した。重合体に含まれる該分岐アルキル鎖は、効果的に重合体間の - スタッキング距離を減少させ、この結果は、本発明の開示内容の新規アルキル鎖の、有機半導体デバイス中における大きな作用について証明した。

40

表 2 は有機電界トランジスタの性能及びフィルムX線散乱の研究結果である。

【 0 1 9 7】

【表 2】

重合体	アニーリング 温度(°C)	移動率 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) ^a	スレッ シヨル ド電圧 (V)	オンーオ フ比 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$d(\text{\AA})$ ^b	
					L	π
P1	150	0.79 (0.45)	-18	$>10^6$	20.3	3.75
P2	200	0.40 (0.28)	-10	$>10^5$	23.7	3.61
P3	175	3.62 (2.98)	-2	$>10^6$	24.7	3.57
P4	175	1.76 (1.44)	-5	$>10^6$	26.1	3.57

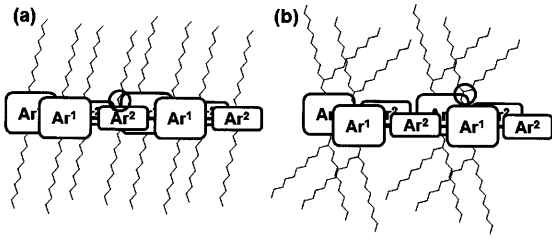
10

20

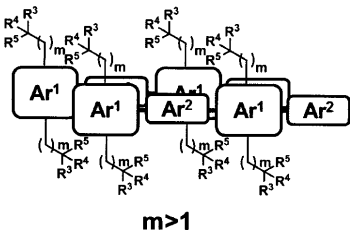
^a測定は空気中で行われる (RH = 50 ~ 60%)。括弧外は移動率の最大値であり、括弧の中は平均値である。

^bは X 線研究中で得られる層間距離 (L) 及び π - π スタッキング距離 (π) である。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 17/16	(2006.01)	C 0 7 C 17/16	
C 0 7 C 247/04	(2006.01)	C 0 7 C 247/04	
C 0 7 C 211/03	(2006.01)	C 0 7 C 211/03	
C 0 7 C 209/42	(2006.01)	C 0 7 C 209/42	
C 0 7 D 209/34	(2006.01)	C 0 7 D 209/34	
C 0 8 G 61/12	(2006.01)	C 0 8 G 61/12	
H 0 1 L 51/50	(2006.01)	H 0 5 B 33/14	A
C 0 7 B 51/00	(2006.01)	H 0 5 B 33/22	B
		H 0 5 B 33/22	D
		C 0 7 B 51/00	B
		C 0 7 B 51/00	F

(74)代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 裴 堅

中華人民共和国100871北京市海 淀区イ和園路5号

(72)発明者 雷 霆

中華人民共和国100871北京市海 淀区イ和園路5号

(72)発明者 竇 錦 虎

中華人民共和国100871北京市海 淀区イ和園路5号

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC11 DD71 DD73 DD74 DD76 DD79

4C204 BB05 BB09 DB13 EB03 FB03 GB24

4H006 AA01 AA02 AB84 AC30 AC41 AC52 AC59 BD70 EA02 FE11

4J032 BA05 BA12 BB05 BC03 CG01 CG03