

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580006307.1

[51] Int. Cl.

C07D 495/14 (2006.01)

C07D 495/22 (2006.01)

C07D 517/14 (2006.01)

C07D 517/22 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

[43] 公开日 2007年7月11日

[11] 公开号 CN 1997650A

[51] Int. Cl. (续)

H05B 33/22 (2006.01)

[22] 申请日 2005.3.8

[21] 申请号 200580006307.1

[30] 优先权

[32] 2004.3.10 [33] JP [31] 068039/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/004006 2005.3.8

[87] 国际公布 WO2005/087780 日 2005.9.22

[85] 进入国家阶段日期 2006.8.28

[71] 申请人 独立行政法人科学技术振兴机构

地址 日本埼玉县

[72] 发明人 山口茂弘 冈本敏宏

[74] 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司

代理人 卢素华 郑霞

权利要求书 5 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

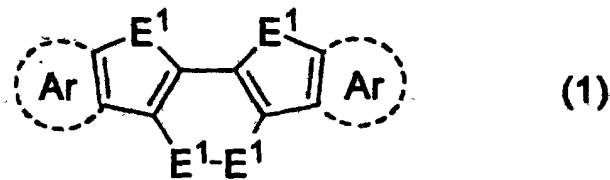
含硫属元素稠合多环型有机材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明人发现,从联乙炔衍生物原料出发,用有机锂试剂使其双锂化后,通过与过量的硫属元素(S、Se)反应的方法,可在分子内环化反应的同时,获得一类形成了具有三个环的骨架和含硫属元素化学键的含硫属元素稠合多环型有机材料。另外,还发现,从所得化合物出发,通过脱硫属元素反应,可高收率地得到杂并苯类化合物。通过这些合成方法,可以合成一系列高平面性含硫属元素的 π 电子系材料。这些结果提供了能够发挥卓越的电荷输送特性的含硫属元素稠合多环型有机材料及其制备方法。

1、一种含硫属元素稠合多环型有机材料，其特征在于，具有下式(1)所示结构：

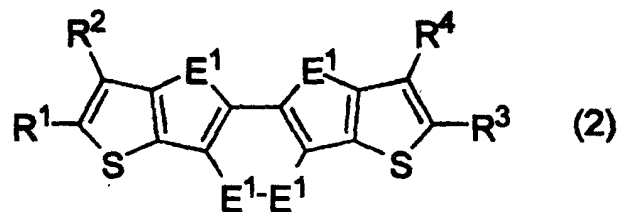
【化 21】



(式中 E^1 表示 S 或 Se; Ar 表示通过苯、取代苯、萘、取代萘、蒽、取代蒽、噻吩、取代噻吩、呋喃、取代呋喃、吡咯、取代吡咯、硒吩、取代硒吩、吡啶、取代吡啶、噻唑、取代噻唑、苯并噻吩、取代苯并噻吩、苯并呋喃、取代苯并呋喃、吲哚或取代吲哚中一个双键并环的取代基，但 $E^1=S$ 时，排除 Ar=苯)。

2、如权利要求 1 所述的含硫属元素稠合多环型有机材料，其特征在于，具有下式(2)所示结构：

【化 22】

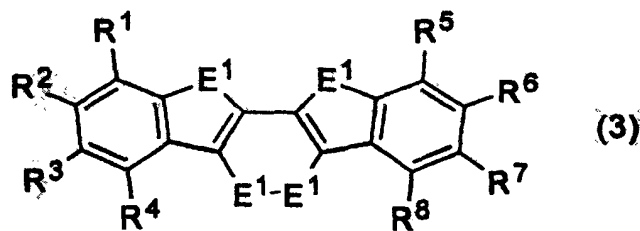


(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地表示芳基、取代芳基、低聚芳基、取代低聚芳基、1 价的杂环基、1 价的取代杂环基、1 价的低聚杂环基、1 价的取代低聚杂环基、氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、链烯基、取代链烯基、炔基、取代炔基、烯丙基、氨基、取代氨基、偶氨基、羧基、酰基、烷氧羰基、甲酰基、硝基、氰基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲锡烷基、取代甲锡烷基、硼烷基、取代硼烷基、磷基、取代磷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰

氧基、烷基磺酰氧基或卤素原子)。

3、如权利要求 1 所述的含硫属元素稠合多环型有机材料,其特征在于,具有下式(3)所示结构:

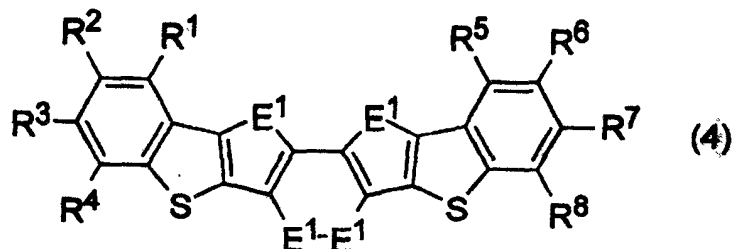
【化 23】



(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示芳基、取代芳基、低聚芳基、取代低聚芳基、1价的杂环基、1价的取代杂环基、1价的低聚杂环基、1价的取代低聚杂环基、氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳氧基、芳硫基、链烯基、取代链烯基、炔基、取代炔基、烯丙基、氨基、取代氨基、偶氨基、羧基、酰基、烷氧羰基、甲酰基、硝基、氰基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲锡烷基、取代甲锡烷基、硼烷基、取代硼烷基、磷基、取代磷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基、烷基磺酰氧基或卤素原子,但 $E^1=S$ 时,排除 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=R^7=R^8=H$ 的情况)。

4、如权利要求 1 所述的含硫属元素稠合多环型有机材料,其特征在于,具有下式(4)所示结构:

【化 24】

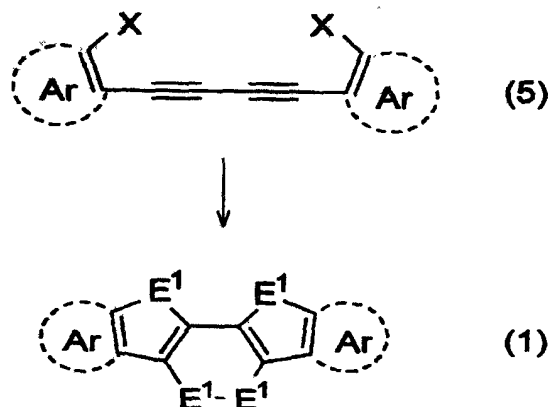


(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示芳基、取

代芳基、低聚芳基、取代低聚芳基、1价的杂环基、1价的取代杂环基、1价的低聚杂环基、1价的取代低聚杂环基、氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、链烯基、取代链烯基、炔基、取代炔基、烯丙基、氨基、取代氨基、偶氨基、羧基、酰基、烷氧羰基、甲酰基、硝基、氰基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲锡烷基、取代甲锡烷基、硼烷基、取代硼烷基、磷基、取代磷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基、烷基磺酰氧基或卤素原子)。

5、一种含硫属元素稠合多环型有机材料的制备方法，其特征在于，以下式(5)所示联乙炔类化合物(式中X为I、Br或Cl)为原料，通过分子内三重环化反应得到权利要求1所述的含硫属元素稠合多环型有机材料为：

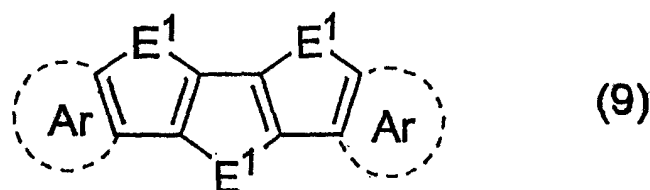
【化 25】



6、如权利要求5所述的含硫属元素稠合多环型有机材料的制备方法，其特征在于，以上述联乙炔类化合物为原料，用有机金属碱通过卤素-金属交换反应使其双金属化后，再和硫属单体 E^1 反应。

7、一种含硫属元素稠合多环型有机材料，其特征在于，具有下式(9)所示结构的杂并苯化合物：

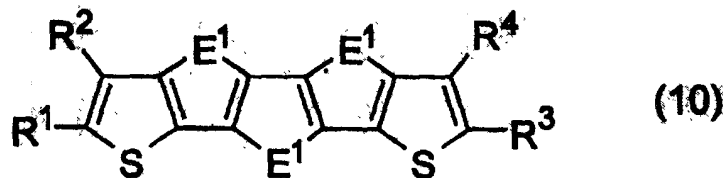
【化 26】



(式中 E^1 表示 S 或 Se; Ar 表示通过苯、取代苯、萘、取代萘、蒽、取代蒽、噻吩、取代噻吩、呋喃、取代呋喃、吡咯、取代吡咯、硒吩、取代硒吩、吡啶、取代吡啶、噻唑、取代噻唑、苯并噻吩、取代苯并噻吩、苯并呋喃、取代苯并呋喃、吲哚或取代吲哚中一个双键并环的取代基, 但 $E^1=S$ 时, 排除 Ar=苯)

8、如权利要求 7 所述的含硫属元素稠合多环型有机材料, 其特征在于, 具有下式 (10) 所示结构的杂并苯化合物:

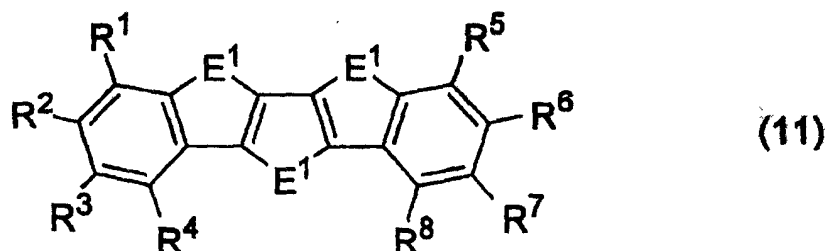
【化 27】



(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地表示芳基、取代芳基、低聚芳基、取代低聚芳基、1 价的杂环基、1 价的取代杂环基、1 价的低聚杂环基、1 价的取代低聚杂环基、氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳氧基、芳硫基、链烯基、取代链烯基、炔基、取代炔基、烯丙基、氨基、取代氨基、偶氨基、羧基、酰基、烷氧羰基、甲酰基、硝基、氰基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲锡烷基、取代甲锡烷基、硼烷基、取代硼烷基、膦基、取代膦基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基、烷基磺酰氧基或卤素原子, 但 $E^1=S$ 时, 排除 $R^1=R^2=R^3=R^4$ =氢原子, 和 R^1 =甲基、 $R^2=R^3=R^4$ =氢原子的情况)。

9、如权利要求 7 所述的含硫属元素稠合多环型有机材料, 其特征在于, 具有下式 (11) 所示结构的杂并苯化合物:

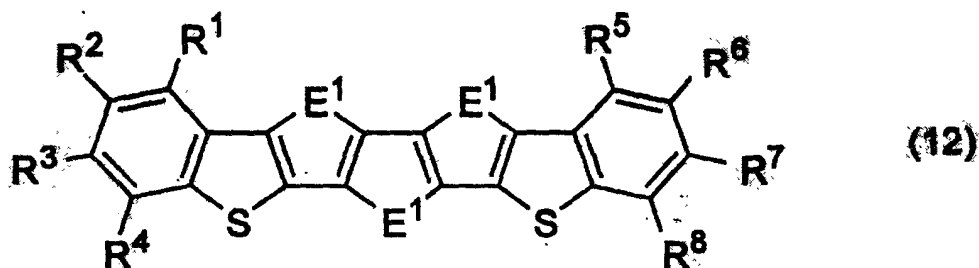
【化 28】



(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示芳基、取代芳基、低聚芳基、取代低聚芳基、1价的杂环基、1价的取代杂环基、1价的低聚杂环基、1价的取代低聚杂环基、氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、链烯基、取代链烯基、炔基、取代炔基、烯丙基、氨基、取代氨基、偶氨基、羧基、酰基、烷氧羰基、甲酰基、硝基、氰基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲锡烷基、取代甲锡烷基、硼烷基、取代硼烷基、磷基、取代磷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基、烷基磺酰氧基或卤素原子, 但 $E^1=S$ 时, 排除 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=R^7=R^8$ =氢原子的情况)。

10、如权利要求7所述的含硫属元素稠合多环型有机材料, 其特征在于, 具有下式(12)所示结构的杂并苯化合物:

【化 29】



(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示芳基、取代芳基、低聚芳基、取代低聚芳基、1价的杂环基、1价的取代杂环基、1价的低聚杂环基、1价的取代低聚杂环基、氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、链烯基、取代链烯基、炔基、取代炔基、烯丙基、氨基、取代氨基、偶氨基、羧基、酰基、烷氧羰基、甲酰基、硝基、氰基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲锡烷基、取代甲锡烷基、硼烷基、取代硼烷基、磷基、取代磷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基、烷基磺酰氧基或卤素原子)。

含硫属元素稠合多环型有机材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及可应用于有机薄膜晶体管和有机场致发光 (electroluminescence, 以下简称 EL) 器件的具有高效率电荷输送特性的含硫属元素稠合多环型稠合多环型有机材料及其制备方法。

背景技术

在有机薄膜晶体管 (TFT) 和场致发光 (EL) 器件等有机电子学领域中, 开发电荷输送特性卓越的材料, 无论是 p 型还是 n 型, 都是一个最根本而且最重要的问题。本发明所述研究工作在世界范围内正处于激烈的竞争状态。

作为上述材料的分子设计, 发明者发现要实现分子间有效的相互作用, 构建大平面 π 共轭骨架结构很有前途。实际上具有这样结构的苯并系化合物并五苯具有强电荷输送能力已为人们周知, 进行过广泛的研究。

在这方面, 有希望成为上述材料的还有导入杂原子的杂并苯系化合物和与之类似的具有双硫属元素化学键的稠合多环型稠合多环型化合物等。

(专利文献 1)

特开 2001-261794 号公报 (公开日: 2001 年 9 月 26 日)。

(非专利文献 1)

K. Oyaizu, T. Iwasaki, Y. Tsukahara, E. Tsuchida, *Macromolecules*, 2004, $\Delta S \Delta P$ 。(非专利文献 2)

S. Naoki, Y. Mazaki, K. Kobayashi, T. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1992, pp765。

(非专利文献3) Y. Mazaki, K. Kobayashi, Tetrahedron Lett.1989, 30, pp3315.

(非专利文献4)

K. Kobayashi, Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 1989, 43, pp187.

(非专利文献5)

W. Schroth, E. Hintzsche, H. Viola, R.Winkler, H.Klose, R. Boese, R. Kempe, J. Sieler, Chem. Ber., 1994,127, pp401.

(非专利文献6)

W. Schroth, E. Hintzsche, M. Felicetti, R. Spitzner, J. Sieler, R. Kempe, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1994,33, pp739.

(非专利文献7)

W. Schroth, D. Strohl, I. Thondorf, W. Brandt, M. Felicetti, T. Gelbrich, Tetrahedron, 1995, 51,pp8853.

(非专利文献8)

W. Schroth, E. Hintzsche, H. Jordan, T. Jende, R. Spitaner, I. Thondorf, Tetrahedron, 1997, 53, pp7509.

(非专利文献9)

R. D. Adams, B. Captain, J. L. Smith Jr, J. Organomet. Chem., 2004, 689, (pp)65.

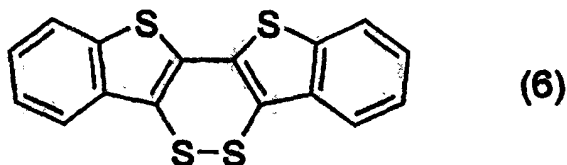
发明内容

(发明所要解决的课题)

然而, 由于高效且通用的上述具有硫属元素化学键的稠合多环型芳族化合物的合成方法欠缺, 到目前为止基本没有在有机电子学领域的应用实例(专利文献1、非专利文献1至4)。因此, 产生了以攻克上述化合物的

高效通用合成方法为目标的课题。

【化1】



与上述具有含双硫属元素化学键的稠合多环型芳族化合物有关的报道，目前只有 Schroth 等关于未取代苯并稠环衍生物（上式6）的合成和结构研究报告（非专利文献5至8），但在这些报道中完全没有公开或暗示具有这类结构的化合物在有机电子学领域的应用。

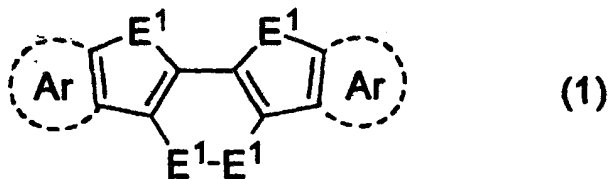
另一方面，对于杂并苯类化合物的报道，虽然有小林、土田等关于下式9所示化合物中未取代物（ $R^1, R^2, R^3, R^4=H$ ）和单甲基取代物（ $R=Me, R^1, R^2, R^3, R^4=H$ ）的合成（非专利文献2至4，专利文献1）以及土田等关于高分子状的聚硫杂并苯类化合物的合成（专利文献1和非专利文献2），但是都没有达到准确自如地合成具有取代基的杂并苯类化合物的阶段，这方面的研究还处于待开发阶段。

（发明内容）

本发明专门针对上述课题。发明者们通过组合新合成方法的思路，取得了属于这一重要化合物组的含硫属元素稠合多环型有机材料的高效通用合成方法的开发成功，达到了提供上述化合物组及其制备方法的目的。

本发明中涉及的含硫属元素稠合多环型有机材料，为了解决上述课题，其特征在于，具有下述式（1）所示结构：

【化2】

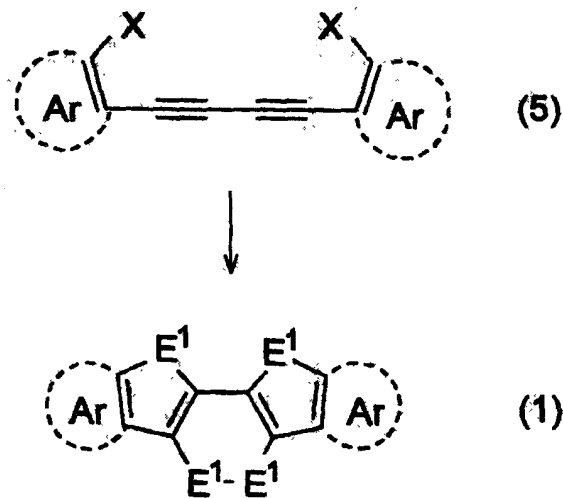


（式中 E^1 表示 S 或 Se、Ar 表示通过苯、取代苯、萘、取代萘、蒽、

取代蒽、噻吩、取代噻吩、呋喃、取代呋喃、吡咯、取代吡咯、硒吩、取代硒吩、吡啶、取代吡啶、噻唑、取代噻唑、苯并噻吩、取代苯并噻吩、苯并呋喃、取代苯并呋喃、吲哚或取代吲哚中的一个双键并环的取代基，但 $E^1=S$ 时，排除 $Ar=$ 苯)

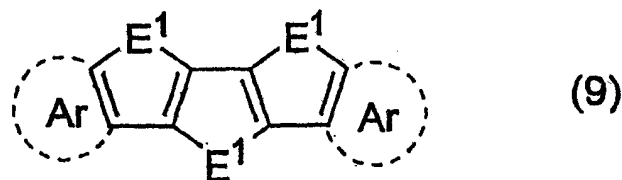
本发明中涉及的含硫属元素稠合多环型有机材料的制备方法，为了解决上述的课题，其特征在于，从式(5)所示联乙炔类化合物(式中 X 为 I、Br 或 Cl)出发，通过分子内三重环化反应得到上述含硫属元素稠合多环型有机材料。

【化 3】



本发明中涉及的其他含硫属元素稠合多环型有机材料，为了解决上述课题，其特征在于，其为由下述式(9)所示的杂并苯类化合物：

【化 4】



(式中，E 表示 S 或 Se、Ar 表示通过苯、取代苯、萘、取代萘、蒽、取代蒽、噻吩、取代噻吩、呋喃、取代呋喃、吡咯、取代吡咯、硒吩、取代硒吩、吡啶、取代吡啶、噻唑、取代噻唑、苯并噻吩、取代苯并噻吩、

苯并呋喃、取代苯并呋喃、吲哚或取代吲哚中一个双键并环的取代基，但 $E^1=S$ 时，排除 $Ar=$ 苯)

【发明的效果】

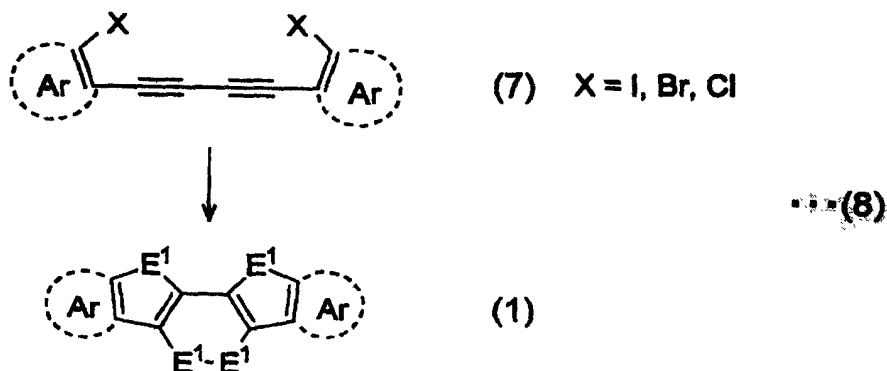
由于本发明涉及的含硫属元素稠合多环型有机材料具有上述式 (1) 或式 (9) 所示结构，因此可以推断它们会显示卓越的电荷输送特性，适合在有机薄膜晶体管 (TFT) 和场致发光 (EL) 器件等有机电子学领域中发挥作用。

本发明中涉及的含硫属元素稠合多环型有机材料的制备方法，如上所述，通过分子内三重环化反应得到了预期电荷输送特性卓越的含硫属元素稠合多环型有机材料，达到了使适用于有机薄膜晶体管 (TFT) 和电发光 (EL) 元件等有机电子学领域的含硫属元素稠合多环型有机材料的制备方法简化和通用的效果。

实施发明的最佳方案

关于本发明的第一实施方案的说明如下。以下是式 (1) 所示化合物的合成方法说明。首先，如下列反应式 (8) 所示，以式 (7) 所示联乙炔为原料，用有机金属碱通过卤素-金属交换反应双金属化后，使其与硫属单体 E^1 反应，通过分子内三重环化反应即可得到式 (1) 所示化合物 (含硫属元素稠合多环型有机材料)。

【化 5】



此时可用的有机碱有 $n\text{-BuLi}$ 、 $s\text{-BuLi}$ 、 $t\text{-BuLi}$ 等有机锂试剂和烷基格氏试剂等有机镁试剂。其中，用 $t\text{-BuLi}$ 在 THF 中进行金属化时，收率最

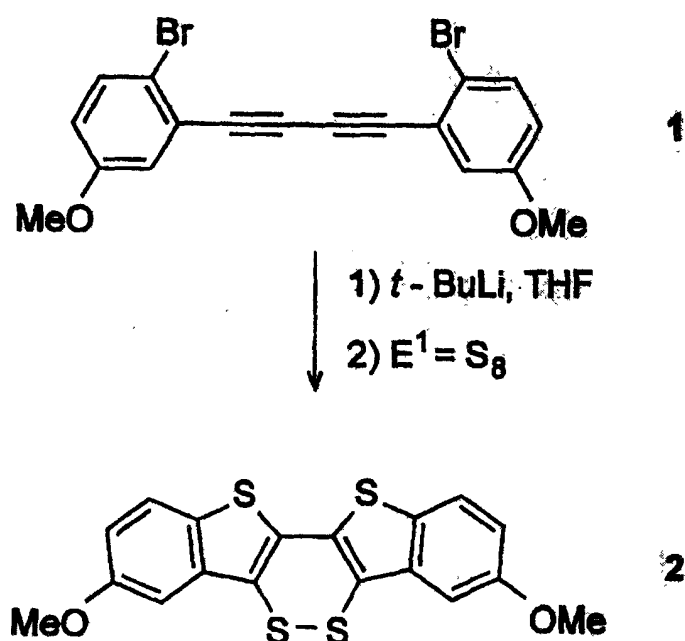
高。另一方面，作为硫属单体 E^1 ，除了 S_6 等易反应硫属单体以外，市售 S（硫磺）或 Se（硒）的晶体（ S_8 或 Se_8 ）或粉末等都能用。

进一步说，对 1 摩尔联乙炔类原料来说，上述硫属单体 E^1 的量从 2 摩尔到 10 摩尔，最好从 4 摩尔到 6 摩尔。作为上述原料，优选是至少具有 2 个卤化的环状化合物基团的联乙炔类。所述卤化最好在环状化合物基团的 2 位。所述环状化合物基团没有特别限制，可列举的有与苯对应的苯基和与来自噻吩的基团，这些环状化合物基团上有取代基也可以。

以下用实施例进一步分别详细说明本发明，但本发明并不受这些实施例的限制。下面是合成路线、操作步骤及关于产物鉴定的结果。另外，上述及下列所有反应均在氩气氛下进行。

（化合物 2 的合成）

【化 6】



在化合物 1（2.3g，5.5mmol）的 THF 溶液中，在 -78°C 下 5 分钟加完 $t\text{-BuLi}$ （1.43M 的庚烷溶液，15.4mL，22mmol）。把反应混合物在上述温度下搅拌 90 分钟后，直接加入作为硫属单体 E^1 的固体硫（晶体， S_8 ）（75mg，22mmol），搅拌 10 分钟后，升温到室温，再搅拌 10 小时。

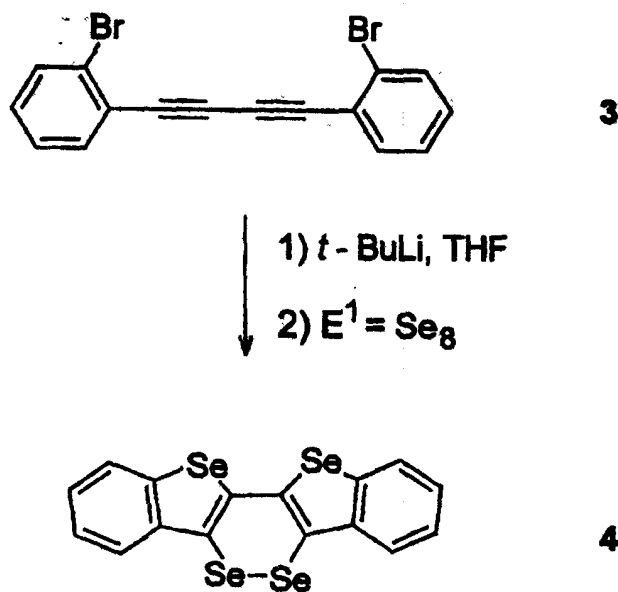
把该反应混合物在减压条件下浓缩。在浓缩后的混合物中加入 10% 氢氧化钠水溶液，再加入二氯甲烷振荡萃取。然后把上述二氯甲烷有机层和水层分离，在分离出的水层中加入铁氰化钾水溶液，水层中析出的红色固体用二氯甲烷萃取。

二氯甲烷有机层和水层分离后，再用蒸馏水洗涤，用硫酸镁干燥后，把有机层中的溶剂蒸馏除去，得到红色粉末目的化合物 2 (1.07g, 2.75mmol, 收率为 49%)。化合物 2 的物性如下：

化合物 2: $C_{18}H_{12}O_2S_4$, 红色, 粉末。 1H NMR (500MHz, $CDCl_3$): δ 7.69 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.21 (d, 2H, $J = 2.5$ Hz), 7.04 (dd, 2H, $J = 8.5$ Hz, 2.5Hz), 3.92 (s, 6H)。 ^{13}C NMR (67.5MHz, $CDCl_3$): δ 158.32, 138.02, 135.30, 130.65, 123.40, 120.09, 116.40, 104.93, 55.64。

(化合物 4 的合成)

【化 7】



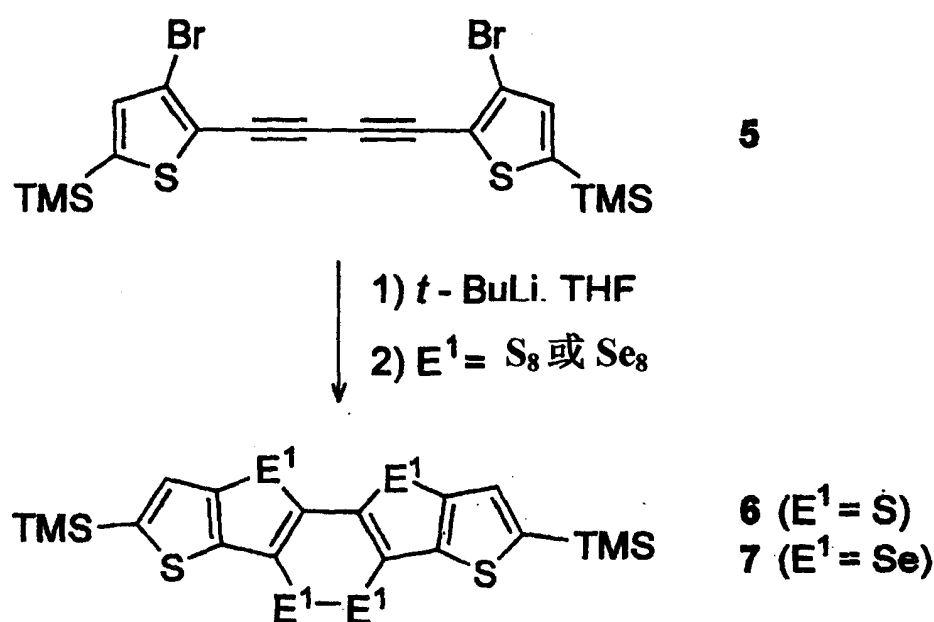
在化合物 3 (360mg, 1.0mmol) 的 THF 溶液中，在 $-78^\circ C$ 下 5 分钟加完 *t*-BuLi (1.45M 的庚烷溶液, 2.8mL, 4.0mmol)。把反应混合物在上述温度下搅拌 30 分钟后，直接加入作为硫属单体 E^1 的固体硒 (粉末, Se_8) (474mg, 6.0mmol)。将所获的反应混合物在 $-78^\circ C$ 下搅拌 10 分钟后，升温到室温，再搅拌 8 小时。

在得到的反应混合物中加蒸馏水，然后用二氯甲烷萃取。用蒸馏水洗涤得到的有机层，加入硫酸镁干燥，然后在减压条件下把溶剂蒸馏除去。通过把得到的紫红色混合物用氧化铝色谱柱分离精制的方法得到了紫色固体目的化合物 4 (262mg, 0.51mmol, 收率为 51%)。化合物 4 的物性如下：

化合物 4: $C_{16}H_8Se_4$, 红紫色, 片状(用二氯甲烷-己烷重结晶)。 1H NMR (500MHz, $CDCl_3$): δ 7.89-7.86 (m, 4H), 7.49 (m, 2H), 7.33 (m, 2H)。 ^{13}C NMR (67.5MHz, $CDCl_3$): δ 140.97, 140.41, 127.00, 125.78, 125.67, 125.58, 116.15。 MS (EI): 520 (M^+)。

(化合物 6、7 的合成)

【化 8】



在具有 TMS 取代基(三甲基甲硅烷基)的化合物 5 (200mg, 0.39mmol) 的 THF (5mL) 溶液中, 在 $-78^\circ C$ 下 5 分钟内滴加 $t\text{-BuLi}$ (1.48M 的庚烷溶液, 1.05mL, 1.55mmol)。在上述温度下搅拌 80 分钟后, 直接加入固体硫 (晶体) (50mg, 1.55mmol), 搅拌 1 小时后, 把反应混合物升温到室温, 再搅拌 3.5 小时。

在得到的反应混合物中加入 10% 氢氧化钠水溶液, 再用铁氰化钾处理, 然后加二氯甲烷萃取。用蒸馏水洗涤得到的有机层, 加入硫酸钠干燥, 在减压条件下把溶剂蒸馏除去。通过把得到的红色混合物先通过氧化铝短谱柱 (展开溶剂: 二氯甲烷), 再用 GPC (氯仿) 分离精制的方法得到红色固体目的化合物 6 (78mg, 0.16mmol, 收率为 41%)。化合物 6 的物性如下:

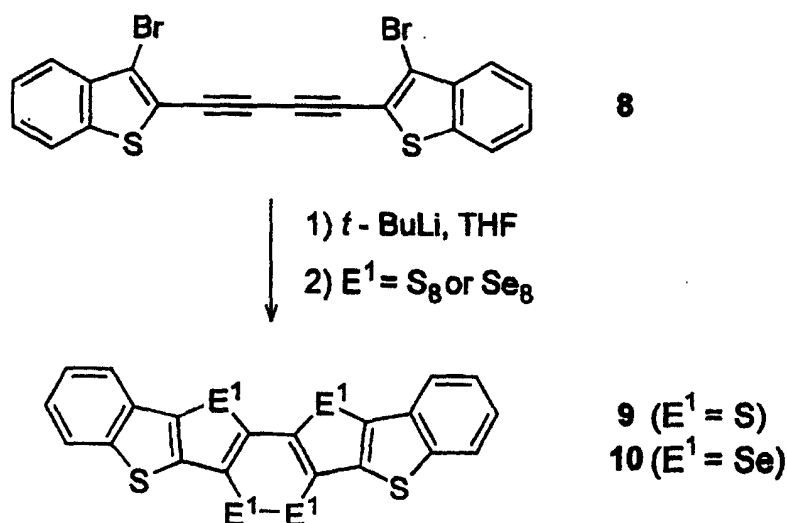
化合物 6: $C_{18}H_{20}S_6Si_2$, 红色, 片状 (用氯仿-乙醇重结晶)。 1H NMR (500MHz, $CDCl_3$): δ 7.33 (s, 2H), 0.39 (s, 18H)。 ^{13}C NMR (67.5MHz, $CDCl_3$): δ 145.38, 143.20, 136.86, 132.80, 125.54, 115.79, -0.25。 MS (EI): 484 (M^+)。

化合物 7 的制备方法除了用硒代替硫外, 与化合物 6 的合成步骤相同, 收率为 56%, 化合物 7 的物性如下:

化合物 7: $C_{18}H_{20}S_2Se_4Si_2$, 红紫色, 片状 (用氯仿-乙醇重结晶)。 1H NMR (500MHz, $CDCl_3$): δ 7.42 (s, 2H), 0.37 (s, 18H)。 ^{13}C NMR (67.5MHz, $CDCl_3$): δ 147.43, 144.62, 142.03, 137.35, 129.52, 128.85, -0.23。 MS (EI): 676 (M^+)。

(化合物 9、10 的合成)

【化 9】



在化合物 8 (1.42g, 3.0mmol) 的 THF (60mL) 溶液中, 在-78℃下 5 分钟内加入 t-BuLi (1.48M 的庚烷溶液, 8.1mL, 12.0mmol)。将反应混合物在上述温度下搅拌 100 分钟后, 直接加入固体硫 (晶体) (385mg, 12.0mmol)。

然后, 温度不变再搅拌 60 分钟后, 升温到室温, 再搅拌 10 小时。在得到的反应混合物中加入 10% 氢氧化钠水溶液, 再用铁氰化钾处理后, 过滤收集析出的固体。用蒸馏水和乙醇洗涤得到的固体, 并在减压条件下, 放在五氧化二磷上干燥。通过对得到的固体用邻二氯苯重结晶的方法处理, 得到红紫色粉末状的目的化合物 9 (900mg, 2.04mmol, 收率为 68%)。化合物 9 的物性如下:

化合物 9: $C_{20}H_8S_6$, 红紫色, 粉末。 1H NMR (500MHz, $CDCl_3/CS_2=1/9$): δ 7.86-7.80 (m, 4H), 7.47-7.38 (m, 4H)。MS (EI): 440 (M^+)。

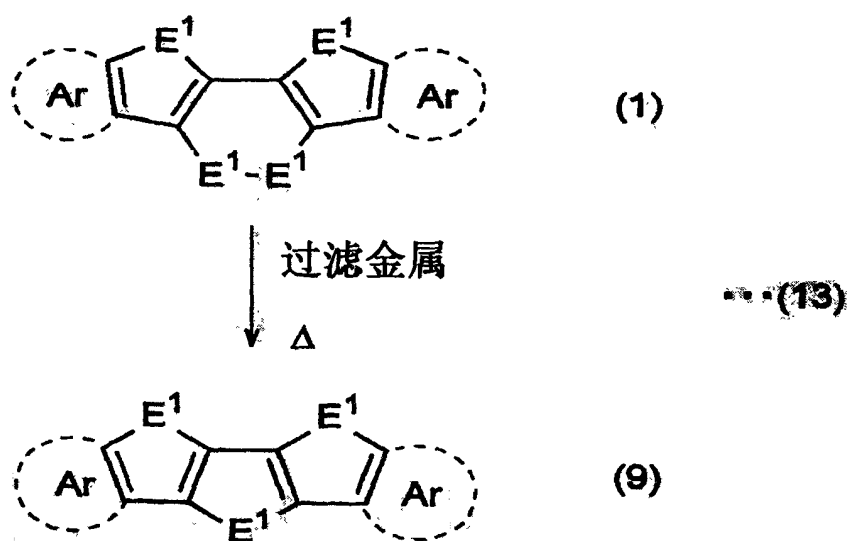
化合物 10 的制备方法除了用硒代替硫外, 与化合物 6 的合成步骤相同, 收率为 24%, 化合物 10 的物性如下:

化合物 10: $C_{20}H_8S_2Se_4$, 红紫色, 粉末。MS (EI): 629 (M^+)。

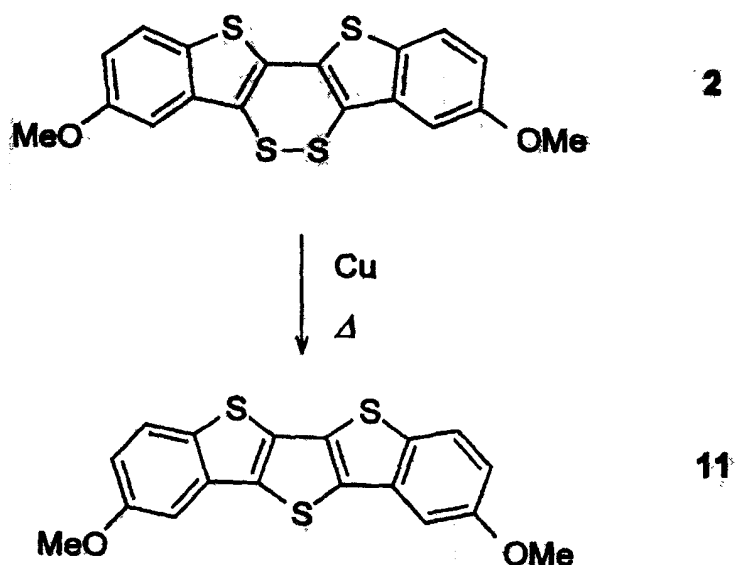
从以上成功地合成的化合物中, 选出化合物 4 进行了 X 射线晶体结构分析, 结果显示样品采取鱼脊骨字形的排列方式。这种结构对呈现强电荷输送特性有利。

关于本发明第二实施方案涉及杂并苯化合物 (含硫属元素稠合多环型有机材料) 的说明如下。下面说明式 (9) 所示化合物的合成方法。首先, 以上述式 (1) 所示化合物为原料, 如下列反应式 (13) 所示, 通过前述各专利文献 5 和 9 记载的脱硫属元素反应即可合成式 (9) 所示杂并苯化合物。具体地说, 可列举把式 (1) 所示化合物与铜粉或铂络合物 ($Pt(COD)_2$, COD 指 1,5-环辛二烯) 等过渡金属一起加热的方法。

【化 10】



【化 11】



下面是本发明第二实施方案的实施例。首先在氩气氛下把化合物 2 (50mg, 0.13mmol) 在铜粉 (纳米粉末) (32mg, 0.50mmol, 3.9mol. amt) 存在条件下用加热管 (约 200°C) 加热 15 分钟。放置冷却后, 用加入热氯仿, 过滤不溶物, 浓缩滤液的方法得到无色固体目的化合物 11 (32mg, 收率 70%)。化合物 11 的物性如下:

化合物 11: $C_{18}H_{12}O_2S_3$, 无色, 粉末。 1H NMR (270MHz, $CDCl_3$): δ 7.74 (d, 2H, $J=8.9Hz$), 7.29 (d, 2H, $J=2.6Hz$), 7.01 (dd, 2H, $J=8.9Hz, 2.6Hz$), 3.94 (s, 6H)。

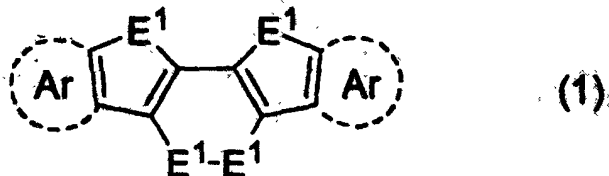
本发明所述含硫属元素稠合多环型有机材料是可用作电荷输送材料的新化合物。

(解决前述课题的手段)

本发明涉及的含硫属元素稠合多环型有机材料,其特征在於,具有下式 (1) 所示结构:

【化 12】

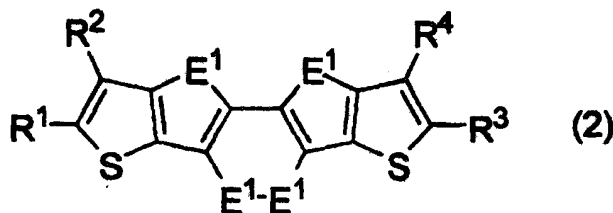
(式中 E^1 表示 S 或 Se, Ar 表示通过苯、取代苯、萘、取代萘、蒽、



取代蒽、噻吩、取代噻吩、呋喃、取代呋喃、吡咯、取代吡咯、硒吩、取代硒吩、吡啶、取代吡啶、噻唑、取代噻唑、苯并噻吩、取代苯并噻吩、苯并呋喃、取代苯并呋喃、吲哚或取代吲哚中一个双键并环的取代基, 但 $E=S$ 时, 排除 $Ar=$ 苯)。

上述含硫属元素稠合多环型有机材料也可以具有下式 (2) 所示结构:

【化 13】

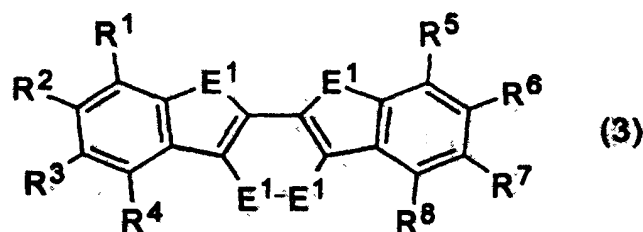


(
式中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地表示芳基、取代芳基、低聚芳基、取代低聚芳基、1 价的杂环基、1 价的取代杂环基、1 价的低聚杂环基、1 价的取代低聚杂环基、氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、

芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、链烯基、取代链烯基、炔基、取代炔基、烯丙基、氨基、取代氨基、偶氨基、羧基、酰基、烷氧羰基、甲酰基、硝基、氰基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲锡烷基、取代甲锡烷基、硼烷基、取代硼烷基、磷基、取代磷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基、烷基磺酰氧基或卤素原子)。

上述含硫属元素稠合多环型有机材料也可以具有下式(3)所示结构:

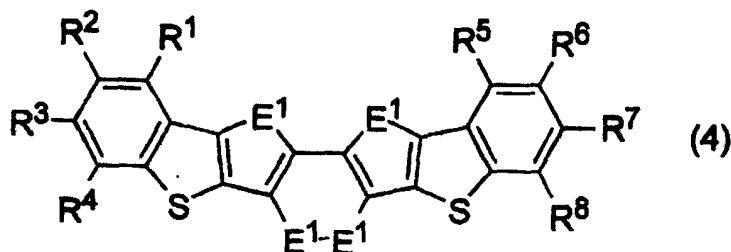
【化 14】



(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示芳基、取代芳基、低聚芳基、取代低聚芳基、1价的杂环基、1价的取代杂环基、1价的低聚杂环基、1价的取代低聚杂环基、氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、链烯基、取代链烯基、炔基、取代炔基、烯丙基、氨基、取代氨基、偶氨基、羧基、酰基、烷氧羰基、甲酰基、硝基、氰基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲锡烷基、取代甲锡烷基、硼烷基、取代硼烷基、磷基、取代磷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基、烷基磺酰氧基或卤素原子, 但 $E^1=S$ 时, 排除 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=R^7=R^8=H$ 的情况)。

上述含硫属元素稠合多环型有机材料也可以具有下式(4)所示结构:

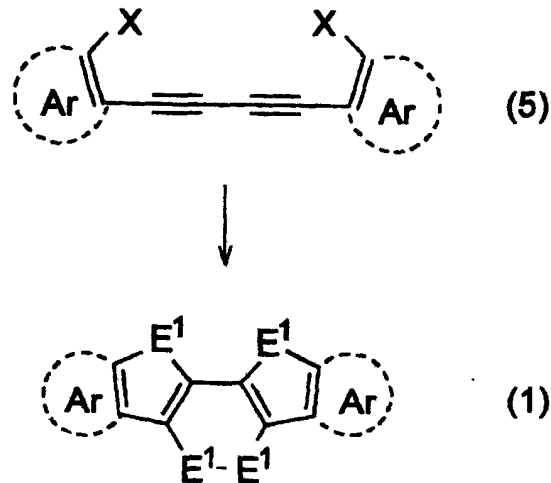
【化 15】



(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示芳基、取代芳基、低聚芳基、取代低聚芳基、1价的杂环基、1价的取代杂环基、1价的低聚杂环基、1价的取代低聚杂环基、氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、链烯基、取代链烯基、炔基、取代炔基、烯丙基、氨基、取代氨基、偶氨基、羧基、酰基、烷氧羰基、甲酰基、硝基、氰基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲锡烷基、取代甲锡烷基、硼烷基、取代硼烷基、磷基、取代磷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基、烷基磺酰氧基或卤素原子)。

本发明涉及的含硫属元素稠合多环型有机材料制备方法的特征是,为了解决上述课题,以下式(5)所示以联乙炔类化合物(式中X为I、Br或Cl)为原料,通过分子内三重环化反应得到含硫属元素稠合多环型有机材料。

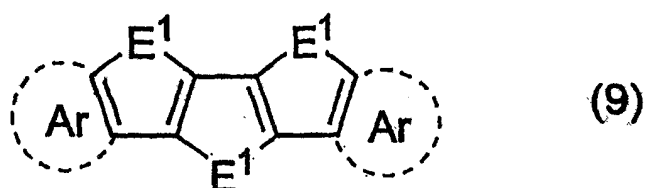
【化 16】



在上述制备方法中,也可以先用上述联乙炔类化合物,用有机金属碱通过卤素-金属交换反应双金属化后,再和硫属单体 E^1 反应。

本发明为了解决上述课题,涉及的其他含硫属元素稠合多环型有机材料,其特征在于,其为具有下式(9)所示杂环并苯化合物:

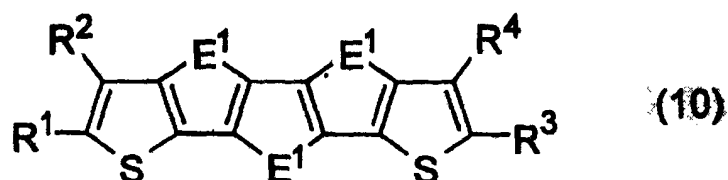
【化 17】



(式中 E^1 表示 S 或 Se、Ar 表示通过苯、取代苯、萘、取代萘、蒽、取代蒽、噻吩、取代噻吩、呋喃、取代呋喃、吡咯、取代吡咯、硒吩、取代硒吩、吡啶、取代吡啶、噻唑、取代噻唑、苯并噻吩、取代苯并噻吩、苯并呋喃、取代苯并呋喃、吲哚或取代吲哚中一个双键并环的取代基，但 $E^1=S$ 时，排除 $Ar=$ 苯)

上述含硫属元素稠合多环型有机材料也可以是具有下式 (10) 所示结构的杂并苯类化合物：

【化 18】

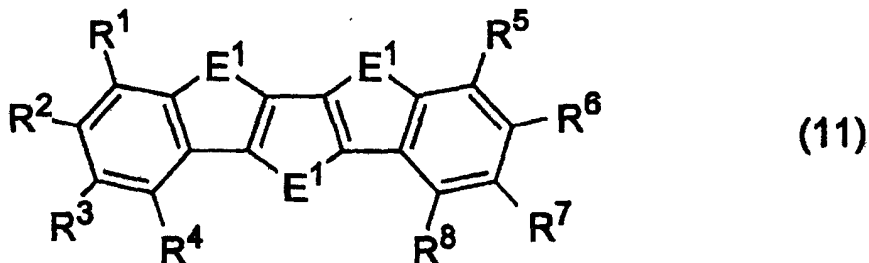


(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地表示芳基、取代芳基、低聚芳基、取代低聚芳基、1 价的杂环基、1 价的取代杂环基、1 价的低聚杂环基、1 价的取代低聚杂环基、氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、链烯基、取代链烯基、炔基、取代炔基、烯丙基、氨基、取代氨基、偶氨基、羧基、酰基、烷氧羰基、甲酰基、硝基、氰基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲锡烷基、取代甲锡烷基、硼烷基、取代硼烷基、磷基、取代磷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基、烷基磺酰氧基或卤素原子，但 $E^1=S$ 时，排除 $R^1=R^2=R^3=R^4=$ 氢原子，或 $R^2=R^3=R^4=$ 氢原子的情况)

上述含硫属元素稠合多环型有机材料也可以是具有下式 (11) 所示结

构的杂环并苯化合物

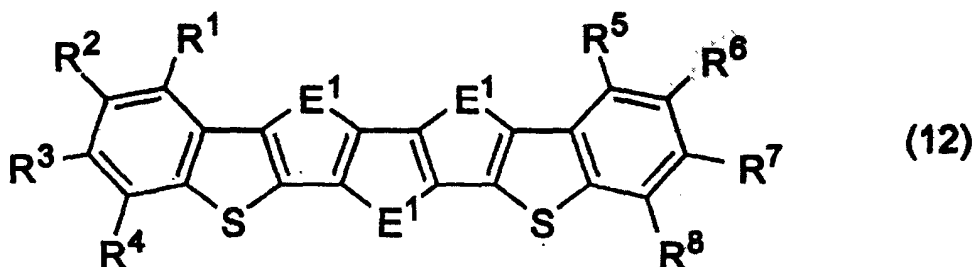
【化 19】



(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示芳基、取代芳基、低聚芳基、取代低聚芳基、1价的杂环基、1价的取代杂环基、1价的低聚杂环基、1价的取代低聚杂环基、氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、链烯基、取代链烯基、炔基、取代炔基、烯丙基、氨基、取代氨基、偶氨基、羧基、酰基、烷氧羰基、甲酰基、硝基、氰基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲锡烷基、取代甲锡烷基、硼烷基、取代硼烷基、磷基、取代磷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基、烷基磺酰氧基或卤素原子, 但 $E^1=S$ 时, 排除 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=R^7=R^8=$ 氢原子的情况)。

上述含硫属元素稠合多环型有机材料也可以是具有下式(12)所示结构的杂环并苯化合物:

【化 20】



(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示芳基、取代芳基、低聚芳基、取代低聚芳基、1价的杂环基、1价的取代杂环基、1价的低聚杂环基、1价的取代低聚杂环基、氢原子、烷基、烷氧基、烷硫

基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、链烯基、取代链烯基、炔基、取代炔基、烯丙基、氨基、取代氨基、偶氮基、羧基、酰基、烷氧羰基、甲酰基、硝基、氰基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲锡烷基、取代甲锡烷基、硼烷基、取代硼烷基、磷基、取代磷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、芳基磺酰氧基、烷基磺酰氧基或卤素原子)。

工业应用的可能性

由于本发明涉及的含硫属元素稠合多环型有机材料能够发挥卓越的电荷输送特性，因此适合作有机薄膜晶体管和有机 EL 器件及超薄和超轻显示装置等电子器件的材料。

用本发明涉及的含硫属元素稠合多环型有机材料的制备方法，可以简便而且可靠地得到能够发挥卓越的电荷输送性能的各种含硫属元素稠合多环型有机材料。