

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月13日(13.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/163712 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 495/06 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)

究科内 Hiroshima (JP). 大下 浄治(OHSHITA Joji); 〒7398527 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 国立大学法人広島大学大学院工学研究科内 Hiroshima (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/004580

(22) 国際出願日: 2018年2月9日(09.02.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-045662 2017年3月10日(10.03.2017) JP

(71) 出願人: 国立大学法人広島大学(HIROSHIMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7398511 広島県東広島市鏡山一丁目3番2号 Hiroshima (JP).

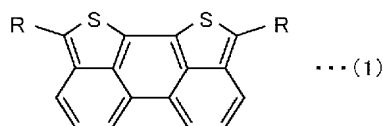
(72) 発明者: 大山 陽介(OOYAMA Yousuke); 〒7398527 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 国立大学法人広島大学大学院工学研

(74) 代理人: 木村 満(KIMURA Mitsuru); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町二丁目7番地 協販ビル2階 Tokyo (JP).

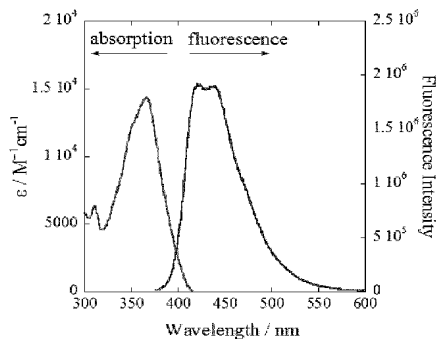
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: COMPOUND, SYNTHESIS METHOD FOR COMPOUND, AND ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL

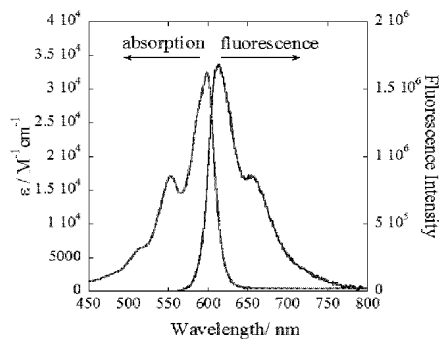
(54) 発明の名称: 化合物、化合物の合成方法及び有機半導体材料



(A)



(B)



(57) Abstract: A compound represented by formula 1. In formula 1, R's each independently represent a hydrogen atom, an optionally branched, optionally substituted C₁₋₁₂ alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, or a silyl group.

(57) 要約: 化合物は、式1で表される。式1中、Rはそれぞれ独立して水素、分岐していてもよく置換されていてもよい炭素数1~12のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、又は、シリル基を表す。

WO 2018/163712 A1

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：化合物、化合物の合成方法及び有機半導体材料 技術分野

[0001] 本発明は、化合物、化合物の合成方法及び有機半導体材料に関する。

背景技術

[0002] 近年では、有機薄膜太陽電池や有機電界効果トランジスタ、有機エレクトロルミネッセンスなど有機半導体デバイスの普及が進んでいる。有機半導体デバイスは、薄膜化や大面積化、柔軟性などで無機半導体デバイスに対して優れる。一方で、有機半導体デバイスは、キャリア移動度や変換効率等の半導体特性は無機半導体デバイスに対して一般的に劣る。したがって、これらの半導体特性を向上し得る有機半導体材料の研究、開発が盛んに行われている。

[0003] 有機半導体材料として用いられる化合物では、キャリア移動度やパッキング等を向上させるべく、平面性の高い骨格を有するものが望まれている。有機半導体材料として用いられる化合物として、これまで6員環や5員環が縮合した π 共役骨格を有する化合物が数多く提案されている（例えば、特許文献1～3）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-184310号公報

特許文献2：特開2010-161323号公報

特許文献3：特開2010-232368号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1～3など、これまで種々の化合物が提案されているが、より平面性の高い骨格を有する化合物が望まれている。

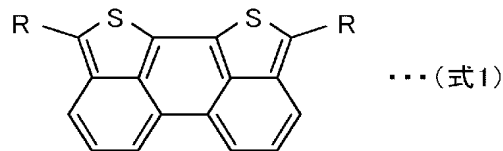
[0006] 本発明は上記事項に鑑みてなされたものであり、その目的は平面性が高い

骨格を有する化合物、化合物の合成方法及び有機半導体材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の第1の観点に係る化合物は、
式1で表される、

[化1]

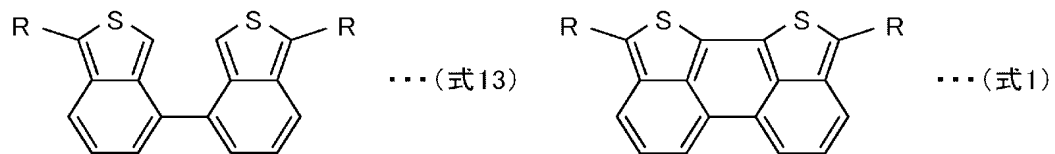


(式1中、Rはそれぞれ独立して水素、分岐していてもよく置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、又は、シリル基を表す。)

ことを特徴とする。

[0008] 本発明の第2の観点に係る化合物の合成方法は、
式13で表される化合物を酸化触媒存在下で環化させ、式1で表される化合物を合成する工程を備える、

[化2]



(式1及び式13中、Rはそれぞれ独立して水素、分岐していてもよく置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、又は、シリル基を表す。)

ことを特徴とする。

[0009] また、前記酸化触媒として $\text{FeCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$ を用いることが好ましい。

[0010] 本発明の第3の観点に係る有機半導体材料は、本発明の第1の観点に係る化合物を含有することを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明に係る化合物は、フェナントレンの9位、8位、及び、10位、1位にそれぞれチオフェン環が縮合した骨格を有していることから、平面性の高い化合物である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1(A)、(B)はそれぞれ化合物4、化合物5の光吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを示すグラフである。

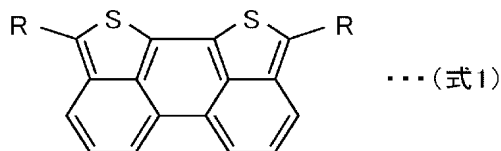
[図2]図2(A)、(B)はそれぞれ化合物4、化合物5のCV測定の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] (化合物)

本実施の形態に係る化合物は、式1で表される。式1中、Rはそれぞれ独立して水素、分岐していてもよく置換されていてもよい炭素数1~12のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、又は、シリル基を表す。

[0014] [化3]



[0015] 式1で表される化合物は、フェナントレンの9位、8位、及び、10位、1位にそれぞれチオフェン環が縮合した骨格をしている。したがって、式1で表される化合物は、平面性が非常に高い π 共役構造を骨格にもつ。また、式1で表される化合物は、高いモル吸光係数及び蛍光量子収率を呈する。更には、式1で表される化合物は、可逆的な一電子酸化波を示すことから、酸化状態が非常に安定した化合物である。

[0016] このため、式 1 で表される化合物では、分子間相互作用も高まるとともに、パッキング効率も高くなり、有機電界効果トランジスタ等に用いた場合でも、高い電荷移動度を示すことが期待できる。また、式 1 で表される化合物は、高効率な有機エレクトロルミネッセンス等の発光素子の材料として有用である。また、式 1 で表される化合物は、高い変換効率を示すことが期待され、有機薄膜太陽電池等の材料にも有用である。

[0017] 有機半導体材料は、上述した式 1 で表される化合物を少なくとも 1 種以上含む。有機半導体材料は、式 1 で表される化合物一種のみで構成されていても、或いはこれらの化合物を組み合わせた混合物から構成されていてもよい。有機半導体材料は、式 1 で表される化合物の特性を阻害しない限り、他の物質を含んでいてもよい。また、有機半導体材料は、公知の手法により不純物がドーピングされて電荷移動度等が調整されたものであってもよい。

[0018] 化合物 1 を含有する有機半導体材料は、例えば、有機薄膜太陽電池や有機電界効果トランジスタ、有機エレクトロルミネッセンス等、種々の有機半導体デバイスに利用され得る。

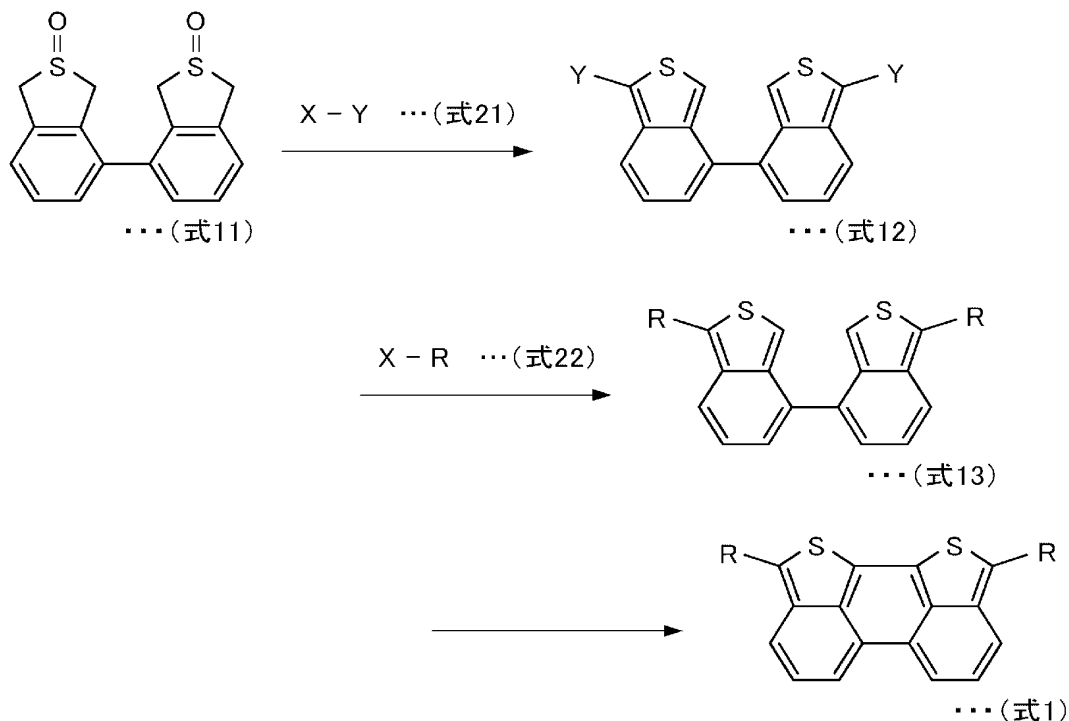
[0019] (化合物の合成方法)

上述した式 1 で表される化合物の合成方法について説明する。化合物は、例えば、下記スキーム 1 に基づいて合成することもできる。

[0020]

[化4]

Scheme 1



[0021] まず、式11で表される化合物と式21で表される化合物とを反応させ、式12で表される化合物を合成する。式21中、Xは臭素等のハロゲン、式12及び式21中、Yはトリアルキルスズを表す。具体的には、式11で表される化合物をTHF (Tetrahydrofuran) 等の溶媒に溶解し、TMEDA (tetramethylethylenediamine) 等の配位性添加剤及びn-BuLi等の有機金属試薬 (酸化触媒) の存在下、式21で表される化合物を加えて反応させる。これにより、式11で表される化合物が酸化されるとともに2つのチオフェン環にそれぞれトリアルキルスズが結合した式12で表される化合物が得られる。

[0022] 次に、式12で表される化合物と式22で表される化合物とを反応させ、式13で表される化合物を合成する。式22中、Xはハロゲン、式13及び式22中、Rは上述した式1と同義である。具体的には、式12で表される化合物をトルエンやN-メチルピロリドン等の溶媒に溶解させ、Pd (P

$\text{Ph}_3)_4$ 等のパラジウム触媒の存在下、式22で表される化合物を加えて反応させる。式12で表される化合物（有機スズ化合物）と式22で表される化合物（有機ハロゲン化物）とのカップリング（スティルカップリング）反応が生じ、式12のトリアルキルスズが種々の官能基に置換された式13で表される化合物を容易に合成することができる。

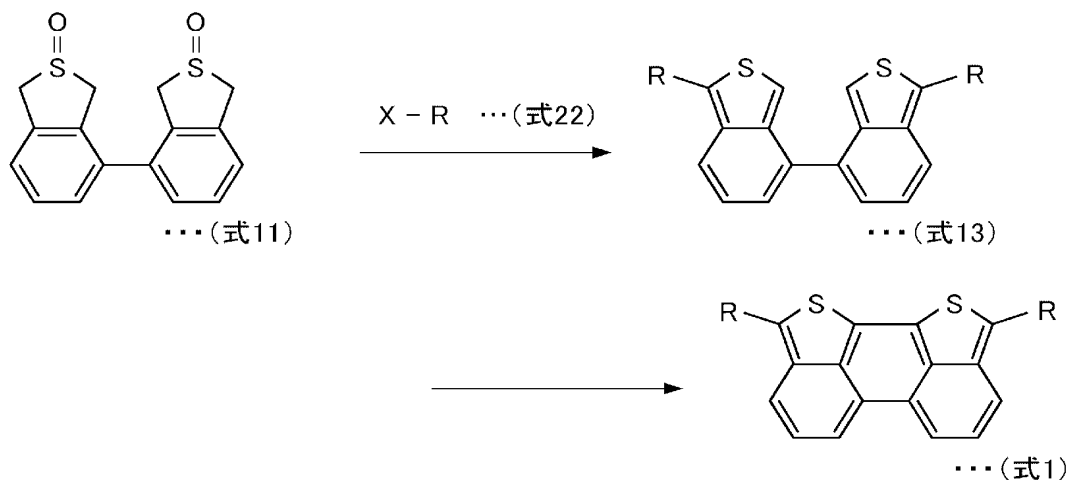
[0023] 次いで、式13で表される化合物を環化させて、式1で表される化合物を合成する。酸化触媒を添加することにより、チオフェン環同士が結合する環化反応が生じ、式1で表される化合物が得られる。酸化触媒として、 $\text{FeCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$ を用いることができる。

[0024] スキーム1では、2つのチオフェン環にトリアルキルスズ基が結合した式12で表される化合物を合成しているのので、式22で表される化合物と有機ハロゲン化物とのカップリング反応により、容易に種々の官能基に置換することができる。したがって、種々の官能基が結合した式1で表される化合物を容易に合成することが可能である。

[0025] また、化合物1は、下記スキーム2に基づいて合成することもできる。

[0026] [化5]

Scheme 2



[0027] まず、式11で表される化合物と式22で表される化合物とを反応させ、式13で表される化合物を合成する。式22中、Xは臭素等のハロゲン、式

13及び式22中、Rは式1と同義である。スキーム1と同様に、式11で表される化合物をTHF等の溶媒に溶解し、TMEDA等の配位性添加剤及びn-BuLi等の有機金属試薬の存在下、式22で表される化合物を加えて反応させることにより、式13で表される化合物が得られる。

[0028] 次いで、スキーム1と同様にして、式13で表される化合物を環化させて、式1で表される化合物を合成する。

[0029] なお、スキーム1及びスキーム2の原料となる式11で表される化合物は、後述の実施例（実施例における化合物3）に示すようにして合成し、用いることができる。

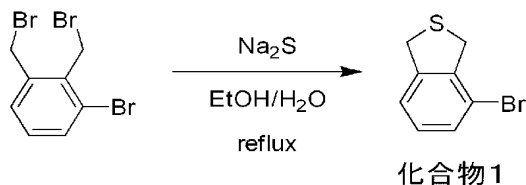
実施例

[0030] 以下、実施例に基づき、更に化合物について説明する。以下に示すように、段階的に化合物5を合成し、その特性について検証した。

（化合物1の合成）

フラスコ内にNa₂S（2.50g，32.1mmol）を水90mLに溶解させ、100℃に加熱した。その後、EtOH（300mL）に溶解させた1-Bromo-2,3-bis(bromomethyl)benzene（11.0g，32.1mmol）を2時間かけてゆっくり滴下した。一晩の加熱還流の後、溶液を濃縮し、ジクロロメタンと水で分液を行い、有機層を抽出した。有機層を水で3回、飽和食塩水で1回、分液を行い、硫酸マグネシウムを用いて脱水を行い、濃縮した。シリカゲルカラム（展開溶媒：ヘキサン）により精製し、黄色液体の化合物1を2.75g（収率40%）得た。化合物1の合成反応式を以下に示す。

[0031] [化6]



[0032] また、化合物1の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) : δ = 4.27 (s, 2H), 4.38 (s, 2H), 7.08 (t, 1H), 7.18 (d, J = 7.55 Hz, 1H), 7.38 (d, J = 7.80 Hz, 1H)

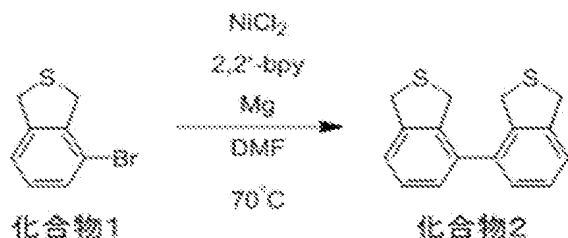
$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3) : δ = 39.15, 39.75, 120.31, 123.69, 128.60, 130.21, 141.07, 142.23

IR (ATR) : 2911, 1560, 1440, 1163, 1123,

[0033] (化合物2の合成)

Ar雰囲気にしたフラスコ内に、nickel (II) chloride (NiCl_2) (602mg, 4.65mmol) と 2, 2'-bipyridine (2, 2'-bpy) (1.45g, 9.30mmol) と dry N, N-Dimethylmethanamide (DMF) 15ml を加え、70°C に加熱して攪拌した。10分後、Mg (169mg, 6.97mmol) を加えた。20分後、DMF 10ml に溶解させた化合物1 (1.0g, 4.65mmol) をゆっくりと滴下した。その後、一晩攪拌した。溶媒を減圧留去した後、ジクロロメタンに溶解させ、残渣をセライトろ過で取り除いた。ろ液を水で3回、飽和食塩水で1回、分液を行った。この際、水層のpHが7付近になるよう塩化アンモニウム水溶液で調整した。抽出した有機層を硫酸マグネシウムで脱水した後、濃縮した。シリカゲルカラム (展開溶媒：ジクロロメタン：ヘキサン=1：2) により精製し、薄黄色固体の化合物2を259mg (収率41%) 得た。化合物2の合成反応式を以下に示す。

[0034] [化7]



[0035] 化合物2の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, acetone- d_6) : δ = 3.76-4.05 (br, 4H), 4.29 (s, 4H), 7.

12 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 7.30–7.36 (m, 4H)

^{13}C -NMR (125MHz, CDCl_3) : δ = 37.39, 38.17, 123.90, 126.83, 126.94, 137.58, 138.56, 140.93

HRMS (APCI): m/z (%):[M+H⁺] calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{S}_2$, 271.06097; found 271.06079

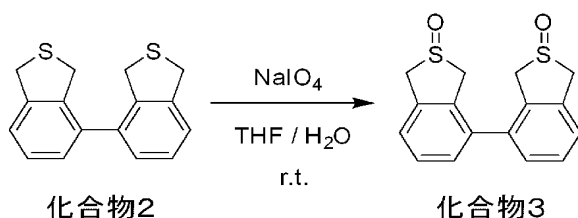
m. p. 157.6–159.9 °C

IR (ATR) : 2901, 1578, 1435, 1260, 1105

[0036] (化合物3の合成)

フラスコ内で、化合物2 (160mg, 0.592mmol) と sodium periodate (NaIO_4) (266mg, 1.24mmol) を THF (10ml) と水 (7ml) に溶解させ、室温で一晩攪拌した。反応溶液を減圧留去した後、ジクロロメタンに溶解させ、水で3回、飽和食塩水で1回、分液した。有機層を抽出した後、硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮した。黄色固体の化合物3を166mg (収率93%) 得た。化合物3の合成反応式を以下に示す。

[0037] [化8]



[0038] 化合物3の測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (400MHz, acetone- d_6) : δ = 3.68–3.85 (br, 2H), 4.15 (t, 4H), 4.43 (t, 2H), 7.26 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.45 (t, 2H), 7.52 (d, J = 7.6 Hz, 2H)

^{13}C -NMR (125MHz, CDCl_3) : δ = 58.28, 58.63, 59.49, 59.58, 126.34, 128.78, 133.99, 136.18, 138.67

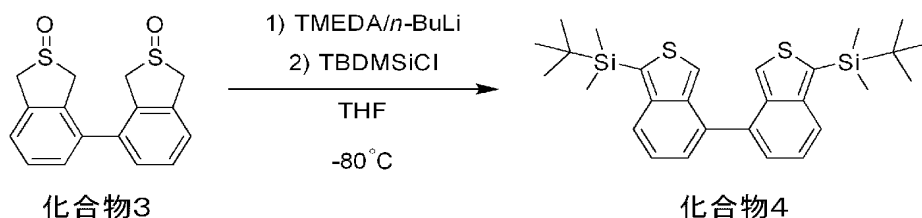
HRMS (ESI): m/z (%):[M+H⁺] calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{S}_2$, 303.05080; found 303.05099

IR (ATR) : 2968, 2578, 1350, 1383, 1030

[0039] (化合物4の合成)

Ar雰囲気にしたフラスコ内に、化合物3 (0.500 g, 1.65 mmol) を入れ、dry THF (60 mL) に溶解させ、恒温槽 (-80 °C) に浸した。30分後、tetramethylethylenediamine (TMEDA) (1.48 ml, 9.92 mmol) を加えた。30分後、1.6 Mのn-butyllithium (6.20 ml, 9.92 mmol) を30分間かけてゆっくり滴下した。15分後、dry THF (10 ml) に溶解させたtert-Butyldimethylsilyl Chloride (TBDMSiCl) (0.748 g, 4.96 mmol) を20分間かけてゆっくり滴下した。その後、室温に戻しながら、一晚攪拌した。反応溶液を水でクエンチし、酢酸エチルで有機層を抽出し、水で3回、飽和食塩水で1回、分液を行い、硫酸マグネシウムを用いて脱水した後、濃縮した。シリカゲルカラム (展開溶媒: ヘキサン) により精製した後、高速液体クロマトグラフィー (展開溶媒: トルエン) で精製し、薄黄色固体の化合物4を325 mg (収率40%) 得た。化合物4の合成反応式を以下に示す。

[0040] [化9]



[0041] 化合物4の測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ = 0.53 (s, 12H), 0.99 (s, 18H), 7.18–7.23 (m, 4H), 7.78 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.81 (s, 2H)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) : δ = -3.73, 18.37, 26.92, 123.17, 123.25, 123.50, 124.03, 128.34, 134.88, 140.20, 145.12

HRMS (APCI): m/z (%): [M+H⁺] calcd for C₂₈H₃₉S₂Si₂, 495.20262; found 49

5.20303

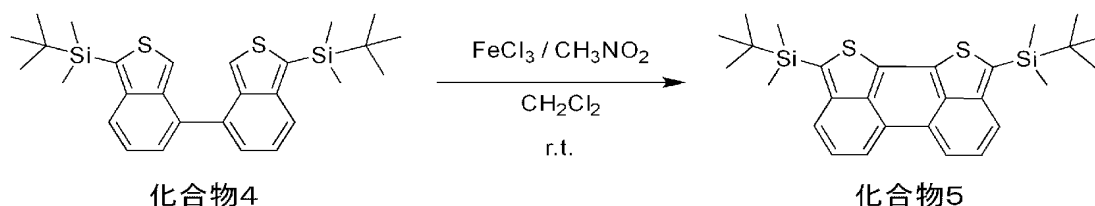
IR (ATR) : 2926, 1458, 1360, 1250

m. p. 153.1–155.3 °C

[0042] (化合物5の合成)

Ar雰囲気にしたフラスコに化合物4 (200 mg, 0.404 mmol) を加え、dry toluene (8 ml) に溶解させ、Arバブリングを室温下で30分間行った。その後、反応系(フラスコ)を遮光し、CH₃NO₂ (4 ml) に溶解させたFeCl₃ (72 mg, 0.445 mmol) をゆっくり滴下した。20分後、反応溶液をアルミナカラムでろ過した。その後、高速液体クロマトグラフィー(展開溶媒:トルエン)で精製し、青色固体の化合物5を100 mg (収率50%) 得た。化合物5の合成反応式を以下に示す。

[0043] [化10]



[0044] 化合物5の測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆) : δ = 0.52 (s, 12H), 0.99 (s, 18H), 7.22 (t, 2H), 7.54 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.78 (d, J = 7.1 Hz, 2H)

¹³C-NMR (125 MHz, acetone-d₆) : δ = -3.81, 19.01, 27.17, 117.37, 123.63, 124.68, 127.88, 131.69, 135.14, 139.11, 146.42

HRMS (APCI): m/z (%):[M+H⁺] calcd for C₂₈H₃₇S₂Si₂, 493.18697; found 493.18680

IR (ATR) : 2926, 1460, 1250

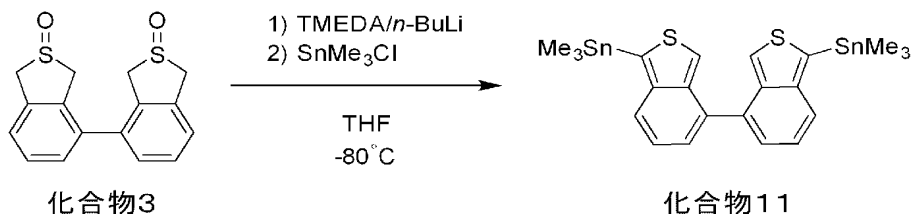
[0045] 続いて、段階的に化合物13を合成した。

(化合物11の合成)

Ar雰囲気にしたフラスコ内に化合物3 (1.00 g, 3.31 mmol)

)とtetramethylethylenediamine (TMEDA) (3.45 ml, 23.1 mmol)を加え、dry THF (20 mL)に溶解させた。30分後、恒温槽で -80°C に冷却し、15分後に1.64 Mのn-butyllithium (12.1 ml, 19.8 mmol)を30分かけてゆっくり滴下した。15分後、dry THF (15 ml)に溶解させた SnMe_3Cl (3.29 g, 16.5 mmol)を20分かけてゆっくり滴下した。その後、室温に戻しながら、一晩攪拌した。反応溶液を水でクエンチし、ジエチルエーテルで有機層を抽出した。水層を3回ジエチルエーテルで洗浄し、有機層を抽出した。その後、硫酸マグネシウムを用いて脱水後、濃縮した。高速液体クロマトグラフィー (展開溶媒: トルエン) で精製し、黄色固体の化合物11を260 mg (収率13%) 得た。化合物11の合成反応式を以下に示す。

[0046] [化11]



[0047] 化合物11の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Acetone- d_6): $\delta = 0.55$ (s, 18H), 7.22–7.23 (m, 4H), 7.72 (t, $J = 4.4\text{Hz}$, 2H), 7.85 (s, 2H)

HRMS (APCI): m/z (%): $[\text{M}+\text{H}^+]$ calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{S}_2\text{Sn}_2$, 594.95926; found 594.95972

[0048] (化合物12の合成)

Ar雰囲気にしたフラスコに、化合物11 (100 mg, 0.169 mmol)と4-bromo-benzonitrile (76.9 mg, 0.422 mmol)を加え、dryトルエン (1 ml)に溶解させた。その後、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (9.76 mg, 8.45 μmol)を加えて、 100°C に加熱し、一晩攪拌した。沈殿物を濾取し、トルエンで洗浄した。黄色

上記で合成した化合物5の光学特性を評価した。化合物4及び化合物5をそれぞれトルエンに溶解させ、光吸収・蛍光スペクトル及び蛍光量子収率を測定した。なお、各測定を試料濃度については、化合物4は 2.0×10^{-5} Mで測定を行い、化合物5については 1.0×10^{-5} Mで測定を行った。

[0055] 図1(A)及び図1(B)に、化合物4、化合物5の光吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを示す。また、それらの光学物性を表1に示す。

[0056] [表1]

	Absorption	Fluorescence	Fluorescence
	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm} (\lambda_{\text{ex}} / \text{nm})$	quantum yield (ϕ_f)
化合物4	366 (14400)	420 (366)	0.41
化合物5	598 (32500)	613 (553)	0.74

[0057] 化合物4に比べて、化合物5は230 nmほど長波長側に高いモル吸光係数(ϵ)を有する吸収極大波長、および190 nmほど長波長側に高い蛍光量子収率(ϕ_f)を示す蛍光極大波長が出現していることがわかる。

[0058] (電気化学的特性の評価)

化合物4及び化合物5のHOMO準位を算出するため、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。そして、第一酸化波のオンセット($E_{\text{onset}}^{\circ x}$)と0-0遷移エネルギーから、HOMO準位とLUMO準位を算出した。また、0-0遷移エネルギー(E_{0-0})は、上記の光吸収スペクトルと蛍光スペクトルの交点の波長から算出した。

[0059] なお、CV測定には、支持電解質に0.1 M TBAP、作用電極及び対極には白金電極、参照電極にAg/Ag⁺ (0.01 M AgNO₃ アセトニトリル溶液)を用いた。また、化合物4及び化合物5の濃度は、1 mM (アセトニトリル溶液)として使用した。CV測定後にフェロセン(Fc/Fc⁺)を用いて電位を補正した。

[0060] 図2(A)、(B)に、化合物4、化合物5のCV測定結果を、また、表2に電気化学的物性を示す。

[0061] [表2]

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}/\text{V vs. Fc/Fc}^+$	HOMO/eV	LUMO/eV	E_{0-0}/eV
化合物4	0.54	-5.34	-2.23	3.11
化合物5	0.02	-4.82	-2.77	2.05

[0062] 化合物4に比べて、化合物5は可逆な一電子酸化波を示していることがわかる。したがって、化合物5の酸化状態は非常に安定である。また、化合物4に比べて、化合物5のHOMO準位は0.5 eVほど上昇し、LUMO準位は0.5 eVほど低下した。したがって、化合物4に比べて、化合物5のHOMO-LUMOエネルギーギャップが小さくなり、吸収極大波長の長波長シフトが引き起こされたと考えられる。

[0063] なお、本発明は、本発明の範囲を逸脱することなく、様々な実施形態及び変形が可能とされるものである。また、上述した実施形態は、本発明を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

[0064] 本出願は、2017年3月10日に出願された日本国特許出願2017-45662号に基づく。本明細書中に、日本国特許出願2017-45662号の明細書、特許請求の範囲、図面全体を参照として取り込むものとする。

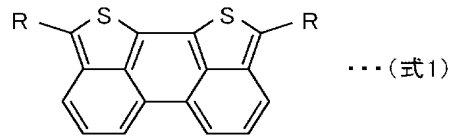
産業上の利用可能性

[0065] 本発明に係る化合物は、有機薄膜太陽電池や有機電解効果トランジスタ、有機エレクトロルミネッセンスなどの有機半導体デバイスの材料として利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 式1で表される、

[化1]

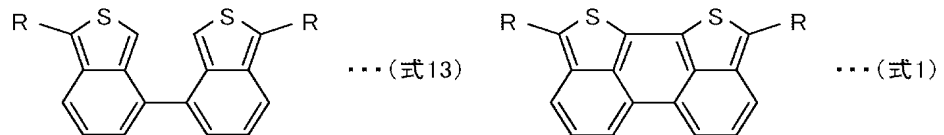


(式1中、Rはそれぞれ独立して水素、分岐していてもよく置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、アルコキシ基、アリアル基、又は、シリル基を表す。)

ことを特徴とする化合物。

[請求項2] 式13で表される化合物を酸化触媒存在下で環化させ、式1で表される化合物を合成する工程を備える、

[化2]



(式1及び式13中、Rはそれぞれ独立して水素、分岐していてもよく置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、アルコキシ基、アリアル基、又は、シリル基を表す。)

ことを特徴とする化合物の合成方法。

[請求項3] 前記酸化触媒としてFeCl₃/CH₃NO₂を用いる、

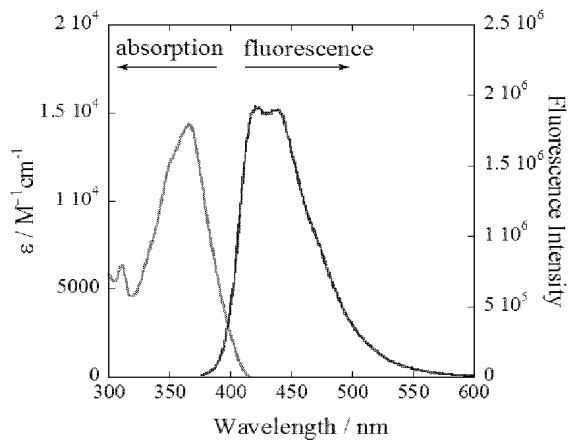
ことを特徴とする請求項2に記載の化合物の合成方法。

[請求項4] 請求項1に記載の化合物を含有する、

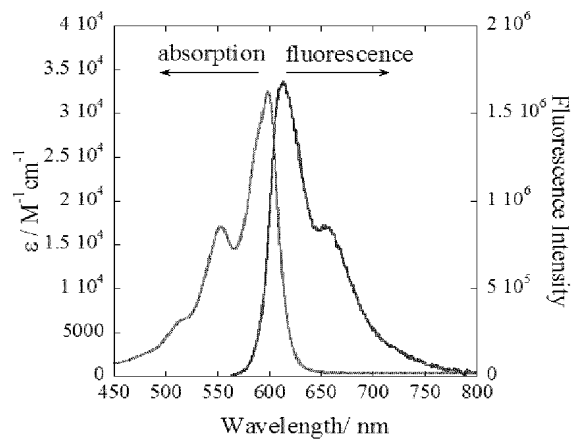
ことを特徴とする有機半導体材料。

[圖1]

(A)

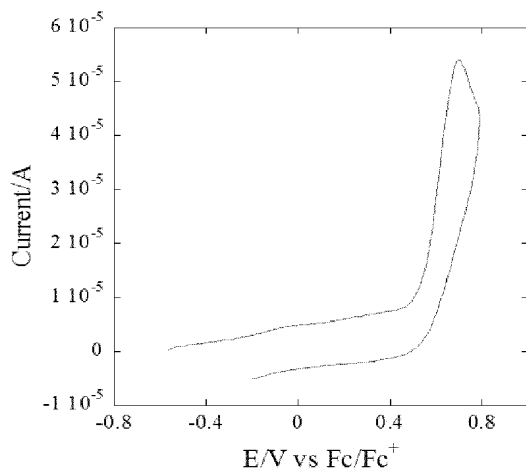


(B)

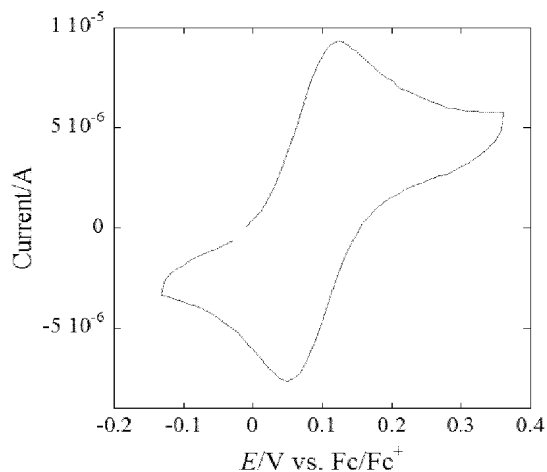


[圖2]

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004580

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07D495/06 (2006.01) i, C07B61/00 (2006.01) i, C07F7/08 (2006.01) i,
C09K11/06 (2006.01) i, H01L51/05 (2006.01) i, H01L51/30 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C07D495/06, C07B61/00, C07F7/08, C09K11/06, H01L51/05, H01L51/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII),
JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-177635 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 12 August 2010, entire text, in particular, see claim 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2008-140989 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 19 June 2008, entire text, in particular, see claim 2 (Family: none)	1-4
A	US 2009/0292130 A1 (US GOVERNMENT AS REPRESENTED BY SECRETARY OF ARMY) 26 November 2009, entire text, in particular, see claim 1, paragraphs [0007]-[0024] (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 March 2018 (26.03.2018)

Date of mailing of the international search report
03 April 2018 (03.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004580

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	OOYAMA, Y. et al., "Synthesis and optical and electrochemical properties of a phenanthrodithiophene (fused-bibenzo[c]thiophene) derivative", <i>Organic & Biomolecular Chemistry</i> , 08 August 2017, vol. 15, no. 35, pp. 7302-7307, entire text, in particular, see compound PHDT-Si (fig. 1), scheme 1, fig. 2-4, table 1, section of "conclusion"	1-4
P, X P, A	STN International, file REGISTRY [online], [retrieved on 22 March 2018], CAS Registry no. 2131749-64-7 (Entered SIN: 02 October 2017)	1 2-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07D495/06(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07D495/06, C07B61/00, C07F7/08, C09K11/06, H01L51/05, H01L51/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2018年
 日本国実用新案登録公報 1996-2018年
 日本国登録実用新案公報 1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CPlus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-177635 A (三井化学株式会社) 2010.08.12, 文献全体、特に、請求項1参照 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2008-140989 A (三井化学株式会社) 2008.06.19, 文献全体、特に、請求項2参照 (ファミリーなし)	1-4
A	US 2009/0292130 A1 (US GOVERNMENT AS REPRESENTED BY SECRETARY OF ARMY) 2009.11.26, 文献全体、特に、請求項1及び段落 [0007] - [0024] 参照 (ファミリーなし)	1-4

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 26.03.2018	国際調査報告の発送日 03.04.2018
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 谷尾 忍 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	4 P	9550
---	---	-----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P X	OOYAMA, Y. et al., Synthesis and optical and electrochemical properties of a phenanthrodithiophene (fused-bibenzo[c]thiophene) derivative, Organic & Biomolecular Chemistry, 2017.08.08, Vol.15, No.35, p.7302-7307, 文献全体、特に、図1の化合物 PHDT-Si、スキーム1、図2-4、表1及び「結論」の項参照	1-4
P X P A	STN International, file REGISTRY [online], [retrieved on 2018.03.22], CAS Registry No. 2131749-64-7 (Entered STN: 02 Oct 2017)	1 2-4