(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2014-501032
(P2014-501032A)
(43)公表日　平成26年1月16日(2014.1.16)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 51/30	***(2006.01)***	H01L	29/28	250G	3K107
C08G 61/12	***(2006.01)***	C08G	61/12		4J032
H01L 51/05	***(2006.01)***	H01L	29/28	100A	5F151
H01L 51/42	***(2006.01)***	H01L	31/04	D	
H01L 51/50	***(2006.01)***	H05B	33/14	B	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 88 頁）

(21)出願番号　特願2013-535136 (P2013-535136)
(86)(22)出願日　平成23年10月22日 (2011.10.22)
(85)翻訳文提出日　平成25年5月15日 (2013.5.15)
(86)国際出願番号　PCT/US2011/057410
(87)国際公開番号　WO2012/054910
(87)国際公開日　平成24年4月26日 (2012.4.26)
(31)優先権主張番号　61/405,870
(32)優先日　平成22年10月22日 (2010.10.22)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　509137560
ポリエラ　コーポレイション
アメリカ合衆国　イリノイ　60077，スコーキー，　ラモン　アベニュー　8025，　スイート　130
(74)代理人　100078282
弁理士　山本　秀策
(74)代理人　100113413
弁理士　森下　夏樹
(74)代理人　100181674
弁理士　飯田　貴敏
(74)代理人　100181641
弁理士　石川　大輔
(74)代理人　230113332
弁護士　山本　健策

最終頁に続く

(54)【発明の名称】共役ポリマーおよび光電子デバイスにおけるその使用

(57)【要約】
特定のポリマー化合物、ならびに、有機およびハイブリッド光学、光電子および／または電子デバイス（例えば、光電池、発光ダイオード、発光トランジスターおよび電界効果トランジスター）における有機半導体としての該ポリマー化合物の使用を開示する。開示されている化合物は、光電池またはトランジスターにおいて使用した場合に、向上したデバイス性能（例えば、電力変換効率、曲線因子、開路電圧、電界効果移動度、オン／オフ電流比、および／または空気安定度によって測定される）を与えることができる。開示されている化合物は、一般的な溶媒への良好な溶解性を有することができ、溶解法によるデバイス製造を可能にする。

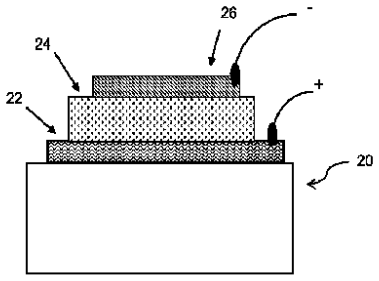
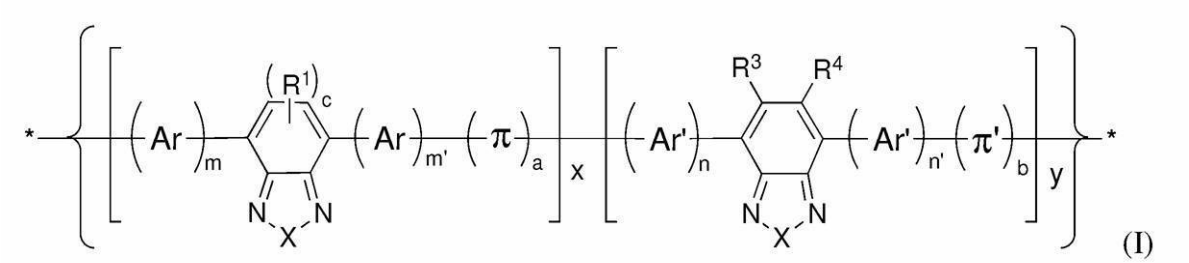


Figure 1

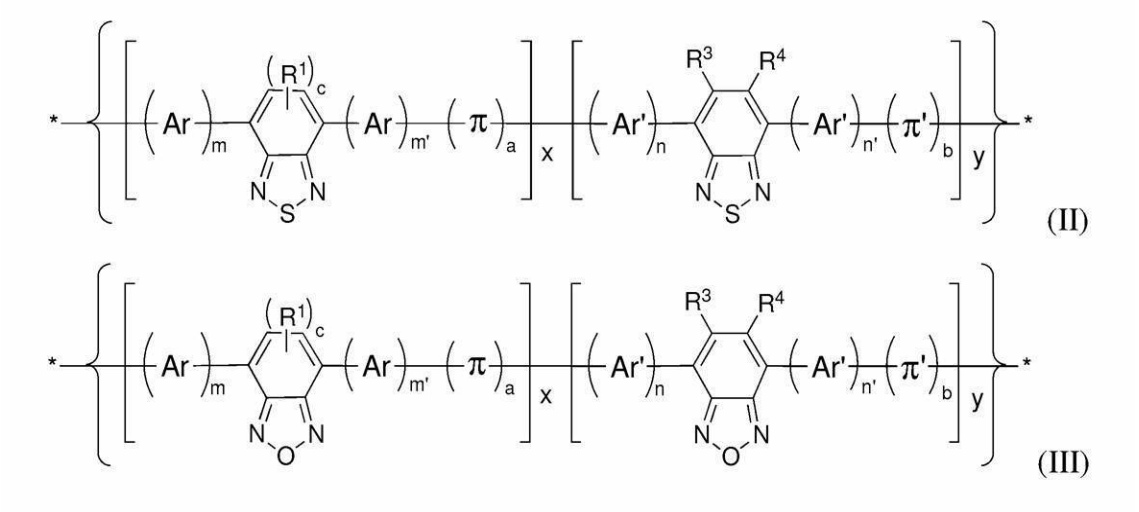
【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリマー半導体部品を含む電子、光学または光電子デバイスであって、前記ポリマー半導体部品が、式（Ｉ）：
【化１０１】



(I)

［式中：
ＡｒおよびＡｒ’は、同一または異なる、任意に置換された５～８員ヘテロアリール基であり；
πおよびπ’は、同一または異なる、任意に置換された１１～２４員多環式アリールまたはヘテロアリール基であり；
R^1は、Ｆ、Ｃｌ、－Ｃ（Ｏ）R^5、－CF_2R^5、およびＣＮから選択され；
R^3およびR^4は、独立に、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、－Ｃ（Ｏ）R^5、ＣＮ、R^5、OR^5、およびSR^5から選択され、ここでR^5は、各存在において、独立に、C_{1-20}アルキル基およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択され；
Ｘは、Ｏ、Ｓ、またはNR^6であり、ここでR^6は、ＨおよびC_{1-20}アルキル基から選択され；
ａおよびｂは、独立に、０または１であり；
ｃは、１または２であり；
ｍおよびｍ’は、０、１、または２であり；
ｎおよびｎ’は、０、１、または２であり、但しｍおよびｍ’が１および／またはｎおよびｎ’が１、および／またはａおよびｂの少なくとも１つが１であり；
ｘおよびｙは、モル分率を表す実数であり、ここで０．０５≦ｘ≦０．９５、０．０５≦ｙ≦０．９５であり、ｘおよびｙの合計は約１である］
を有するポリマーを含み；
前記ポリマーが、約３，０００～約３００，０００の範囲内の分子量を有する、デバイス。
【請求項２】
前記ポリマーが式（ＩＩ）または（ＩＩＩ）：

【化１０２】



(II)

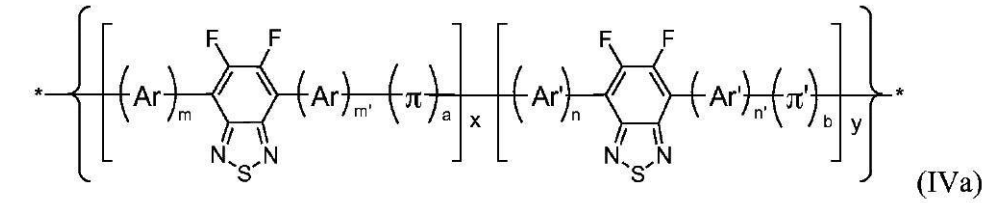
(III)

［式中、Ａｒ、Ａｒ’、π、π’、Ｒ^{1}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、ｍ、ｍ’、ｎ、ｎ’、ａ、ｂ、ｃ、ｘ、およびｙは、請求項１において定義した通りである］
で表される、請求項１に記載のデバイス。

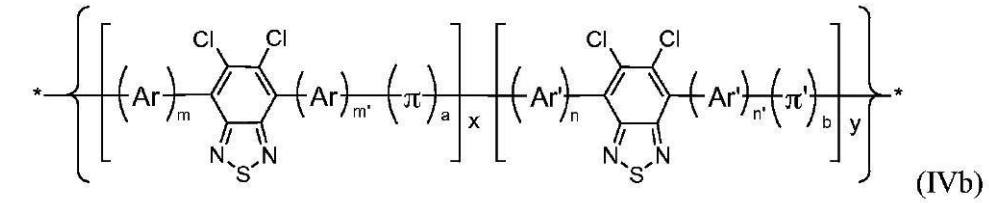
【請求項３】

前記ポリマーが式（ＩＶａ）、（ＩＶｂ）、（ＩＶｃ）、（ＩＶｄ）、（ＩＶｅ）、または（ＩＶｆ）：

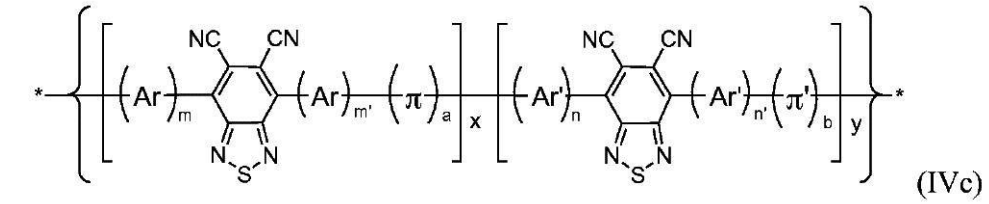
【化１０３】



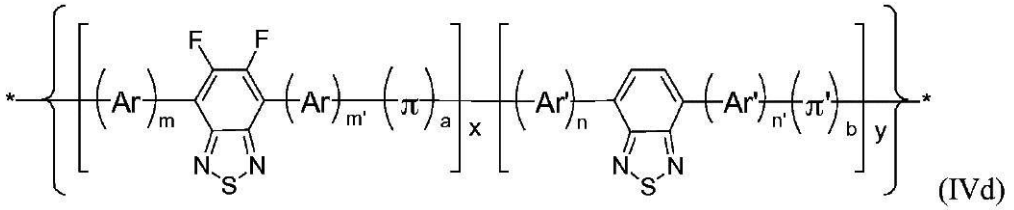
(IVa)



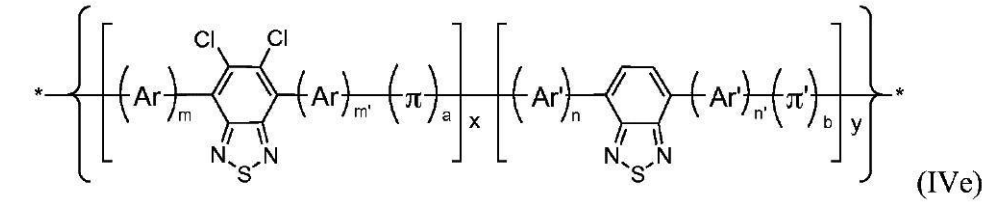
(IVb)



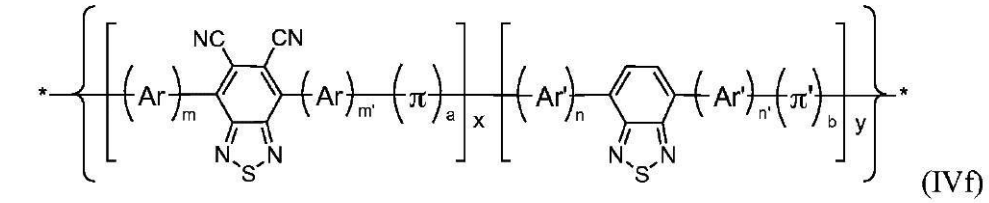
(IVc)



(IVd)



(IVe)



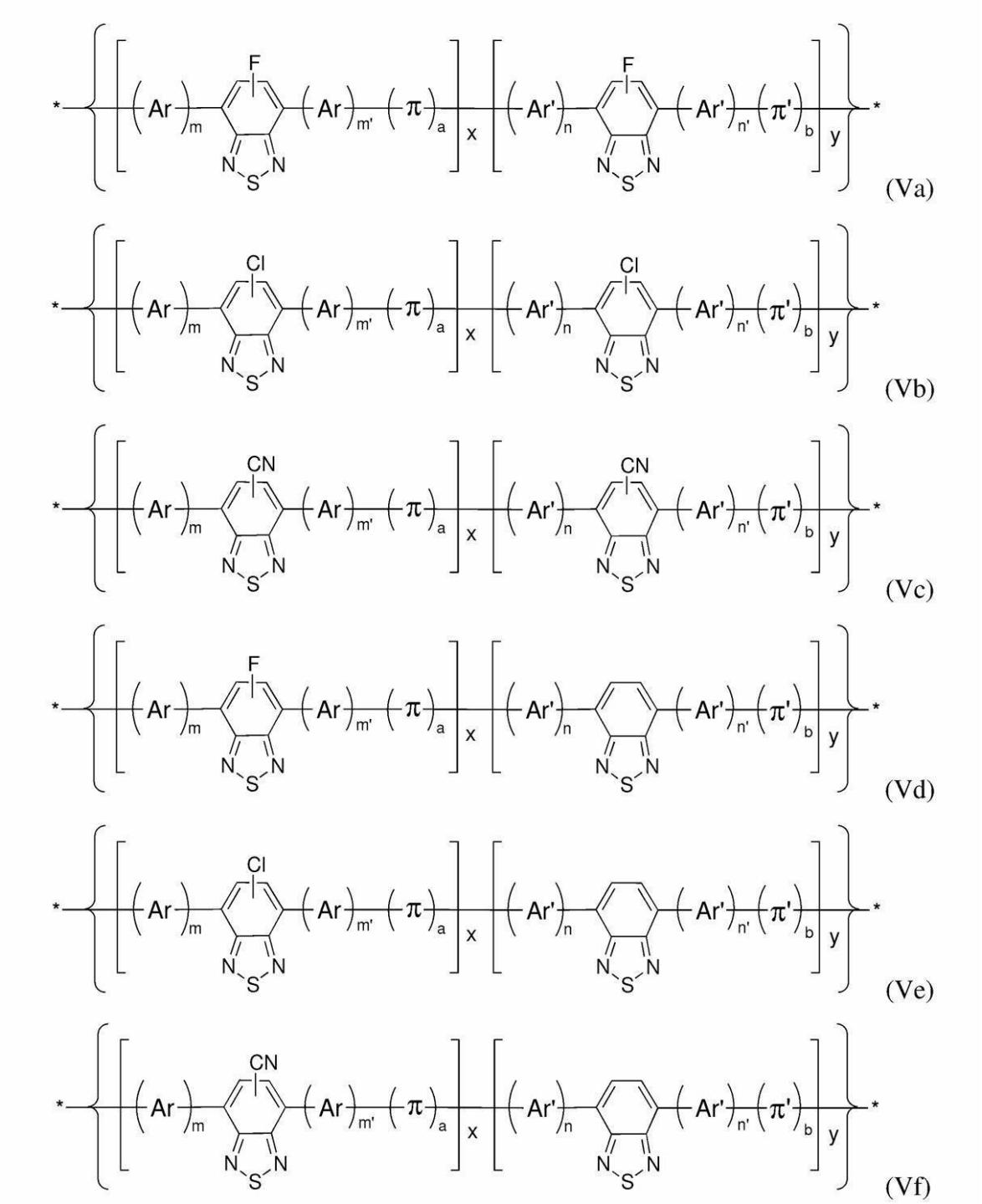
(IVf)

［式中、Ａｒ、Ａｒ’、π、π’、ｍ、ｍ’、ｎ、ｎ’、ａ、ｂ、ｘ、およびｙは、請求項１において定義した通りである］
で表される、請求項１に記載のデバイス。

【請求項４】

前記ポリマーが式（Ｖａ）、（Ｖｂ）、（Ｖｃ）、（Ｖｄ）、（Ｖｅ）、または（Ｖｆ）：

【化１０４】

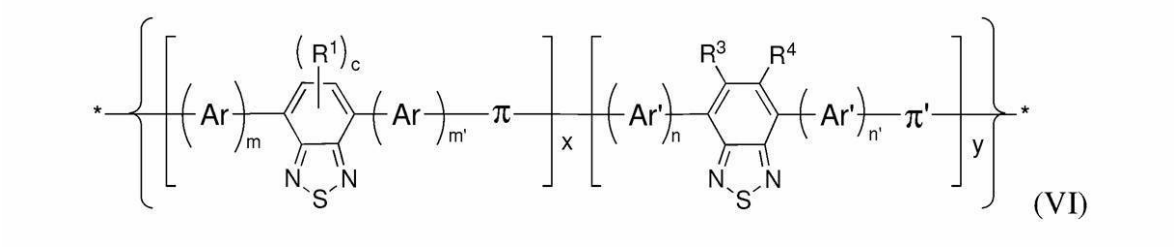


［式中、Ａｒ、Ａｒ’、π、π’、ｍ、ｍ’、ｎ、ｎ’、ａ、ｂ、ｘ、およびｙは、請求項１において定義した通りである］
で表される、請求項１に記載のデバイス。

【請求項５】

前記ポリマーが式（ＶＩ）：

【化１０５】

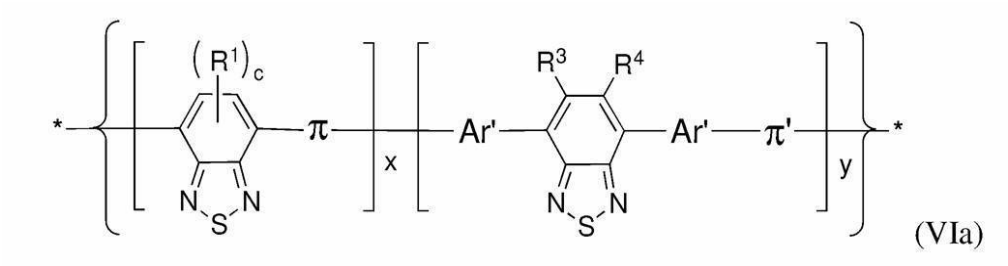


［式中、ＡｒおよびＡｒ’の両方が存在する場合、それらが異なるものである、および／またはπおよびπ’が異なるものであり、Ｒ[1]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、ｃ、ｍ、ｍ’、ｎ、ｎ’、ｘ、およびｙは、請求項１において定義した通りである］
で表される、請求項１に記載のデバイス。

【請求項６】

前記ポリマーが式（ＶＩａ）：

【化１０６】

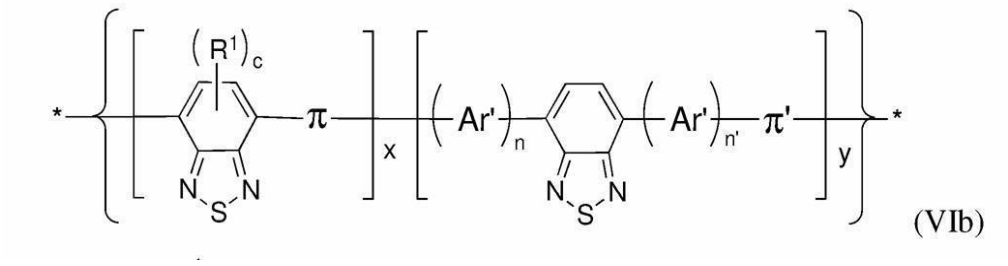


［式中、Ａｒ’、π、π’、Ｒ[1]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、ｃ、ｘ、およびｙは、請求項１において定義した通りである］
で表される、請求項１に記載のデバイス。

【請求項７】

前記ポリマーが式（ＶＩｂ）：

【化１０７】



［式中、Ａｒ’、π、π’、Ｒ[1]、ｃ、ｎ、ｎ’、ｘ、およびｙは、請求項１において定義した通りである］
で表される、請求項１に記載のデバイス。

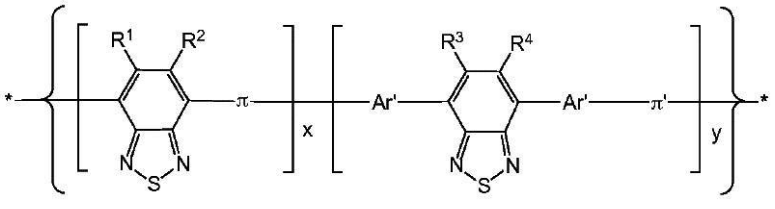
【請求項８】

Ｒ[1]がＦまたはＣｌである、請求項１、２および５～７のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項９】

前記ポリマーが式（ＶＩｃ）：

【化１０８】

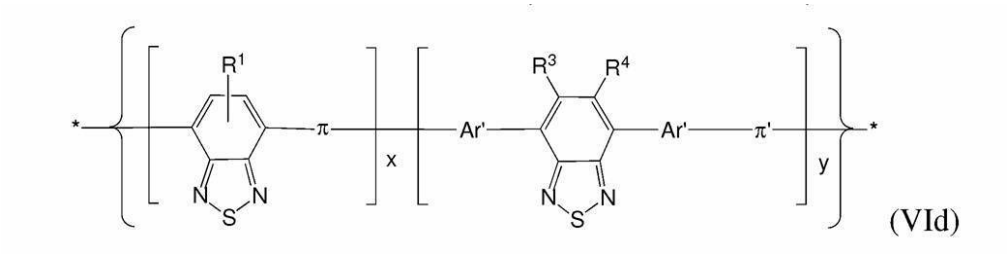


［式中、Ｒ[1]およびＲ[2]は、ＦおよびＣｌから選択され、Ａｒ’、π、π’、Ｒ[3]、Ｒ[4]、ｘおよびｙは、請求項１において定義した通りである］
、請求項１に記載のデバイス。

【請求項１０】

前記ポリマーが式（ＶＩｄ）：

【化１０９】

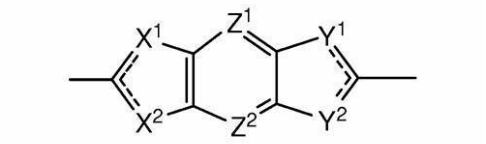


［式中、Ｒ[1]は、ＦおよびＣｌから選択され；Ａｒ’、π、π’、Ｒ[3]、Ｒ[4]、ｘ、およびｙは、請求項１において定義した通りである］
で表される、請求項１に記載のデバイス。

【請求項１１】

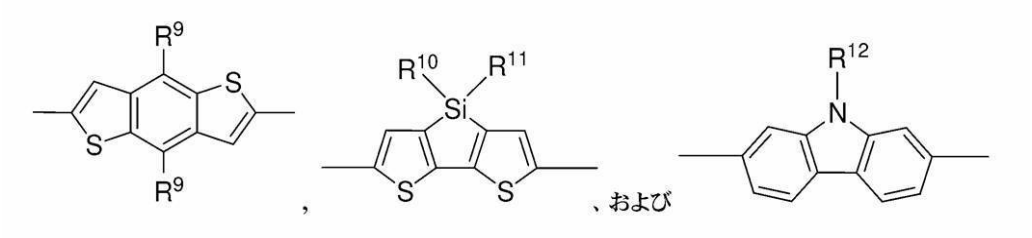
πおよびπ’が式：

【化１１０】



［式中：
Ｘ[1]およびＸ[2]は、独立に、Ｓ、Ｏ、ＮＲ[7]、ＣＨ＝ＣＨ、およびＣＲ[8]から選択され、但しＸ[1]およびＸ[2]の一方は、Ｓ、Ｏ、ＣＨ＝ＣＨ、およびＮＲ[7]から選択され、Ｘ[1]およびＸ[2]の他方はＣＲ[8]であり；
Ｙ[1]およびＹ[2]は、独立に、Ｓ、Ｏ、ＮＲ[7]、ＣＨ＝ＣＨ、およびＣＲ[8]から選択され、但しＹ[1]およびＹ[2]の一方は、Ｓ、Ｏ、ＣＨ＝ＣＨ、およびＮＲ[7]から選択され、Ｙ[1]およびＹ[2]の他方はＣＲ[8]であり；
Ｚ[1]およびＺ[2]は、独立に、ＣＲ[9]、ＳｉＲ[10]Ｒ[11]、ＮＲ[12]、および共有結合から選択され、但しＺ[1]およびＺ[2]の少なくとも１つは、ＣＲ[9]、ＳｉＲ[10]Ｒ[11]、またはＮＲ[12]であり；
Ｒ[7]は、各存在において、独立に、ＨおよびＣ$_{1-20}$アルキル基から選択され；
Ｒ[8]およびＲ[9]は、独立に、Ｈ、Ｒ[12]、ＯＲ[12]、ＳＲ[12]、または－Ｈｅｔ－Ｒ[12]であり、ここで－Ｈｅｔ－は、二価の５～８員アリールまたはヘテロアリール基であり；
Ｒ[10]およびＲ[11]は、独立に、Ｃ$_{1-20}$アルキル基、Ｃ$_{1-20}$アルケニル基、およびＣ$_{1-20}$ハロアルキル基から選択され；
Ｒ[12]は、各存在において、独立に、Ｃ$_{1-20}$アルキル基、Ｃ$_{1-20}$アルケニル基、

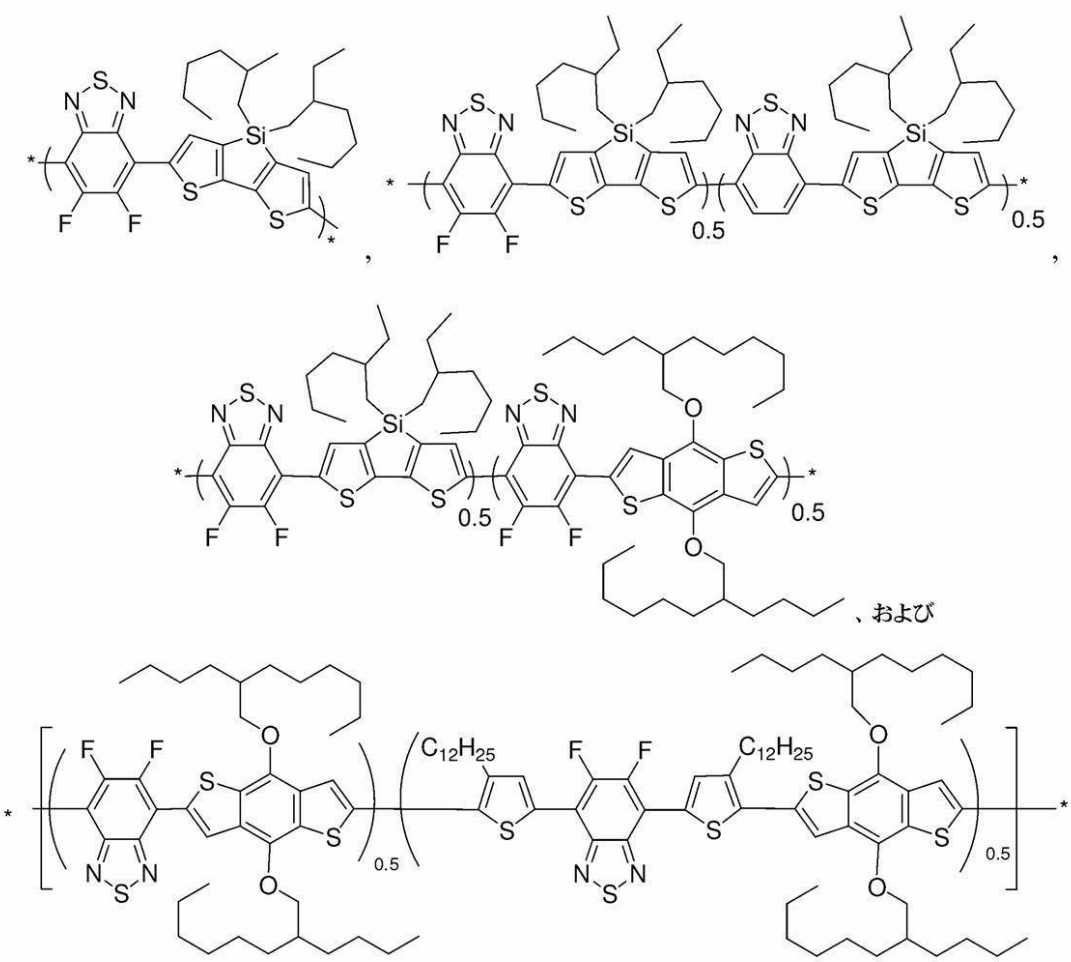
およびＣ１－２０ハロアルキル基から選択される］
を有する任意に置換された１１～２４員多環式のヘテロアリール基である、請求項１～１０のいずれか一項に記載のデバイス。
【請求項１２】
πおよびπ’は、独立に：
【化１１１】



、および

［式中、Ｒ９は、Ｃ６－２０アルキル基、－Ｏ－Ｃ６－２０アルキル基、－Ｏ－Ｃ６－２０アルケニル基、－Ｏ－Ｃ６－２０ハロアルキル基、－Ｓ－Ｃ６－２０アルキル基、－Ｓ－Ｃ６－２０アルケニル基、－Ｓ－Ｃ６－２０ハロアルキル基、－チエニル－Ｃ６－２０アルキル基、－チエニル－Ｃ６－２０アルケニル基、および－チエニル－Ｃ６－２０ハロアルキル基から選択され；Ｒ１０、Ｒ１１、およびＲ１２のそれぞれは、独立に、Ｃ６－２０アルキル基、Ｃ６－２０アルケニル基、およびＣ６－２０ハロアルキル基から選択される］
から選択される、請求項１１に記載のデバイス。
【請求項１３】
前記ポリマーが：

【化１１２】



から選択される、請求項１に記載のデバイス。

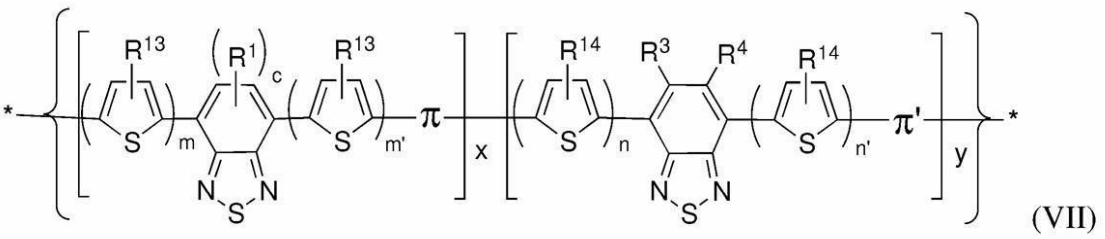
【請求項１４】

ＡｒおよびＡｒ’が、同一または異なる、任意に置換されたチエニル基である、請求項１～１０のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項１５】

前記ポリマーが式（ＶＩＩ）：

【化１１３】

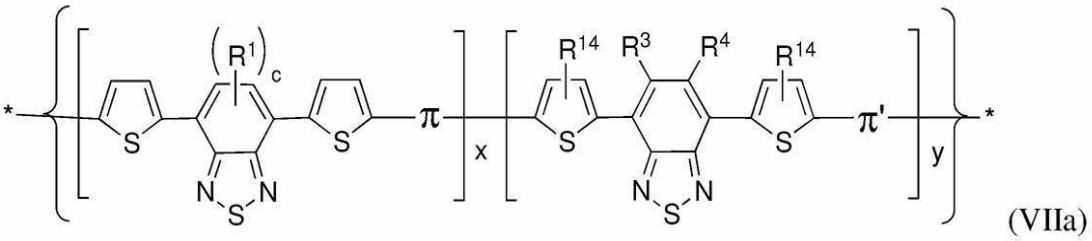


［式中：

R^{13}およびR^{14}は、独立に、Ｈ、R^{15}、OR^{15}、およびSR^{15}から選択され、ここでR^{15}は、各存在において、独立に、C_{1-20}アルキル基、C_{1-20}アルケニル基、およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択され；

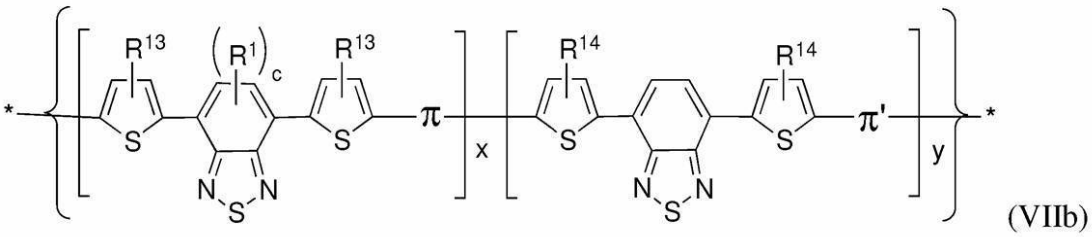
π、π’、R^{1}、R^{3}、R^{4}、ｃ、ｍ、ｍ’、ｎ、ｎ’、ｘ、およびｙは、請求項１において定義した通りである］

で表される、請求項１に記載のデバイス。
【請求項１６】
前記ポリマーが式（ＶＩＩａ）：
【化１１４】



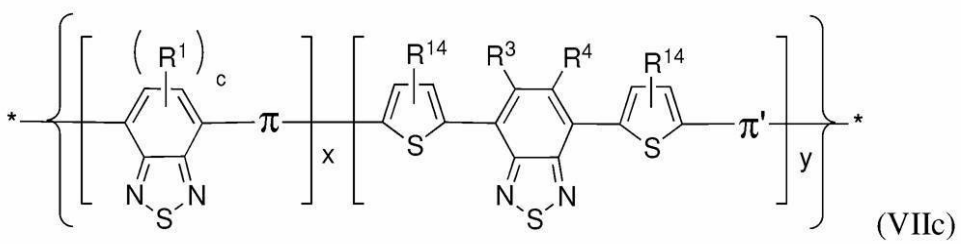
(VIIa)

［式中、Ｒ^{14}は、Ｒ^{15}、ＯＲ^{15}、およびＳＲ^{15}から選択され、ここでＲ^{15}は、Ｃ$_{1-20}$アルキル基であり；およびπ、π’、Ｒ^{1}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{14}、ｃ、ｘ、およびｙは、請求項１において定義した通りである］
で表される、請求項１に記載のデバイス。
【請求項１７】
Ｒ^{3}およびＲ^{4}の少なくとも１つが、ＦまたはＣｌである、請求項１６に記載のデバイス。
【請求項１８】
Ｒ^{3}およびＲ^{4}がＨである、請求項１６に記載のデバイス。
【請求項１９】
前記ポリマーが式（ＶＩＩｂ）：
【化１１５】



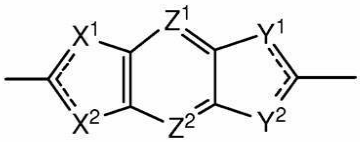
(VIIb)

［式中：
Ｒ^{13}およびＲ^{14}が、同じものであり、Ｒ^{15}、ＯＲ^{15}、およびＳＲ^{15}から選択され、ここでＲ^{15}は、Ｃ$_{1-20}$アルキル基であり；
π、π’、Ｒ^{1}、ｃ、ｘ、およびｙは、請求項１において定義した通りである］
で表される、請求項１に記載のデバイス。
【請求項２０】
前記ポリマーが式（ＶＩＩｃ）：
【化１１６】

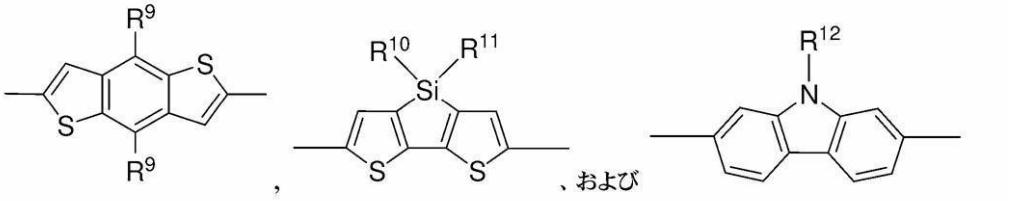


(VIIc)

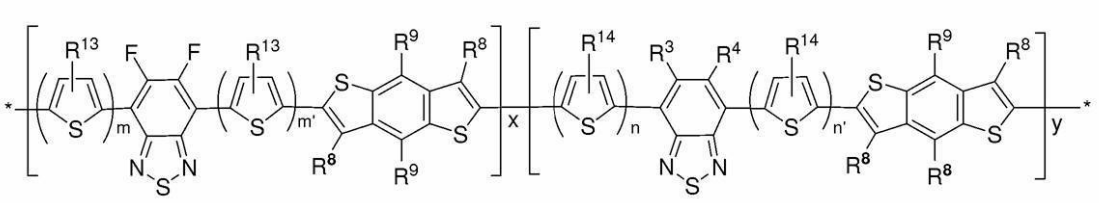
［式中：
R^{14}は、R^{15}、OR^{15}、およびSR^{15}から選択され、ここでR^{15}は、C_{1-20}アルキル基であり；
π、π’、R^1、R^3、R^4、c、x、およびyは、請求項１において定義した通りである］
で表される、請求項１に記載のデバイス。
【請求項２１】
R^3およびR^4の少なくとも１つが、ＦまたはＣｌである、請求項２０に記載のデバイス。
【請求項２２】
R^3およびR^4がＨである、請求項２０に記載のデバイス。
【請求項２３】
πおよびπ’が、式：
【化１１７】



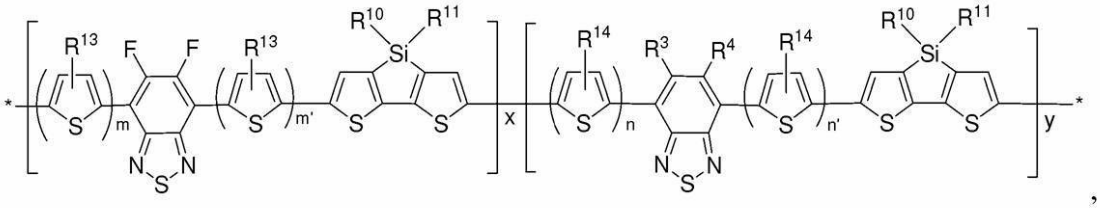
［式中：
X^1およびX^2は、独立に、Ｓ、Ｏ、NR^7、ＣＨ＝ＣＨ、およびCR^8から選択され、但しX^1およびX^2の一方は、Ｓ、Ｏ、ＣＨ＝ＣＨ、およびNR^7から選択され、X^1およびX^2の他方はCR^8であり；
Y^1およびY^2は、独立に、Ｓ、Ｏ、NR^7、ＣＨ＝ＣＨ、およびCR^8から選択され、但しY^1およびY^2の一方は、Ｓ、Ｏ、ＣＨ＝ＣＨ、およびNR^7から選択され、Y^1およびY^2の他方はCR^8であり；
Z^1およびZ^2は、独立に、CR^9、$SiR^{10}R^{11}$、NR^{12}、および共有結合から選択され、但しZ^1およびZ^2の少なくとも１つは、CR^9、$SiR^{10}R^{11}$、またはNR^{12}であり；
R^7は、各存在において、独立に、ＨおよびC_{1-20}アルキル基から選択され；
R^8およびR^9は、独立に、Ｈ、R^{12}、OR^{12}、SR^{12}、または－Ｈｅｔ－R^{12}であり、ここで－Ｈｅｔ－は、二価の５～８員アリールまたはヘテロアリール基であり；
R^{10}およびR^{11}は、独立に、C_{1-20}アルキル基、C_{1-20}アルケニル基、およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択され；
R^{12}は、各存在において、独立に、C_{1-20}アルキル基、C_{1-20}アルケニル基、およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択される］
を有する任意に置換された多環式ヘテロアリール基である、請求項１５～２２のいずれか一項に記載のデバイス。
【請求項２４】
πおよびπ’が、独立に：
【化１１８】



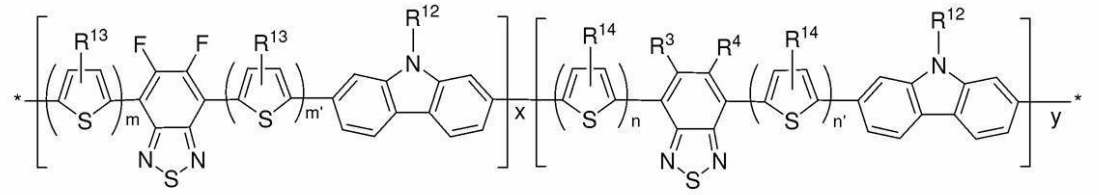
［式中、R^9は、C_{6-20}アルキル基、－O－C_{6-20}アルキル基、－O－C_{6-20}アルケニル基、－O－C_{6-20}ハロアルキル基、－S－C_{6-20}アルキル基、－S－C_{6-20}アルケニル基、－S－C_{6-20}ハロアルキル基、－チエニル－C_{6-20}アルキル基、－チエニル－C_{6-20}アルケニル基、および－チエニル－C_{6-20}ハロアルキル基から選択され；およびR^{10}、R^{11}、およびR^{12}のそれぞれは、独立に、C_{6-20}アルキル基、C_{6-20}アルケニル基、およびC_{6-20}ハロアルキル基から選択される］
から選択される、請求項２３に記載のデバイス。
【請求項２５】
前記ポリマーが、式（ＶＩＩＩａ）、（ＶＩＩＩｂ）、または（ＶＩＩＩｃ）：
【化１１９】



(VIIIa)



(VIIIb)



(VIIIc)

［式中：
R^8およびR^9は、独立に、H、R^{15}、OR^{15}、SR^{15}、または－Ｈｅｔ－R^{15}であり、ここで－Ｈｅｔ－は、二価の５～８員アリールまたはヘテロアリール基であり、但し、R^8およびR^9の少なくとも１つはHではなく；
R^{10}およびR^{11}は、独立に、C_{1-20}アルキル基、C_{1-20}アルケニル基、およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択され；
R^{12}は、各存在において、独立に、C_{1-20}アルキル基、C_{1-20}アルケニル基、およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択され；
R^{13}およびR^{14}は、独立に、H、R^{15}、OR^{15}、およびSR^{15}から選択され；
R^{15}は、各存在において、独立に、C_{1-20}アルキル基、C_{1-20}アルケニル基、およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択され；
R^3、R^4、m、m’、n、n’、xおよびyは、請求項１において定義した通りである］
で表される、請求項１に記載のデバイス。
【請求項２６】

R^8およびR^9の一方が、分岐鎖C_{6-20}アルコキシ基であり、R^8およびR^9の他方がHであり；R^{10}、R^{11}、およびR^{11}のそれぞれが、独立に、分岐鎖C_{6-20}アルキル基である、請求項２５に記載のデバイス。

【請求項２７】

ｍおよびｍ’が０であり、ｎおよびｎ’が１である、請求項２６に記載のデバイス。

【請求項２８】

R^3およびR^4がHである、請求項２７に記載のデバイス。

【請求項２９】

R^{13}およびR^{14}が同じものである、請求項２８に記載のデバイス。

【請求項３０】

R^3およびR^4がFである、請求項２７に記載のデバイス。

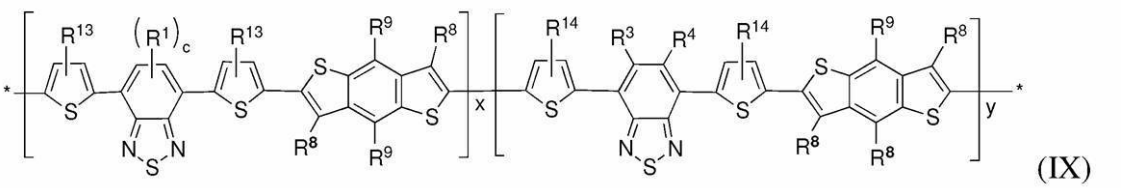
【請求項３１】

R^{14}がC_{6-20}アルキル基である、請求項２８に記載のデバイス。

【請求項３２】

前記ポリマーが式（ＩＸ）：

【化１２０】



(IX)

［R^8およびR^9は、独立に、H、R^{15}、OR^{15}、SR^{15}、または－Ｈｅｔ－R^{15}であり、ここで－Ｈｅｔ－は、二価の５～８員アリールまたはヘテロアリール基であり；但しR^8およびR^9の少なくとも１つはHではなく；
R^{13}およびR^{14}は、独立に、H、R^{15}、OR^{15}、およびSR^{15}から選択され；
R^{15}は、各存在において、独立に、C_{1-20}アルキル基、C_{1-20}アルケニル基、およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択され；
R^1、R^3、R^4、ｃ、ｘ、およびｙは、請求項１において定義した通りである］
で表される、請求項１に記載のデバイス。

【請求項３３】

R^8およびR^9の一方が、分岐鎖C_{6-20}アルコキシ基であり、R^8およびR^9の他方がHである、請求項３２に記載のデバイス。

【請求項３４】

R^3およびR^4がHである、請求項３３に記載のデバイス。

【請求項３５】

R^{13}およびR^{14}が、独立に、C_{6-20}アルキル基である、請求項３４に記載のデバイス。

【請求項３６】

R^{13}がHであり、R^{14}がC_{6-20}アルキル基である、請求項３４に記載のデバイス。

【請求項３７】

R^3およびR^4の少なくとも１つが、FまたはＣｌである、請求項３３に記載のデバイス。

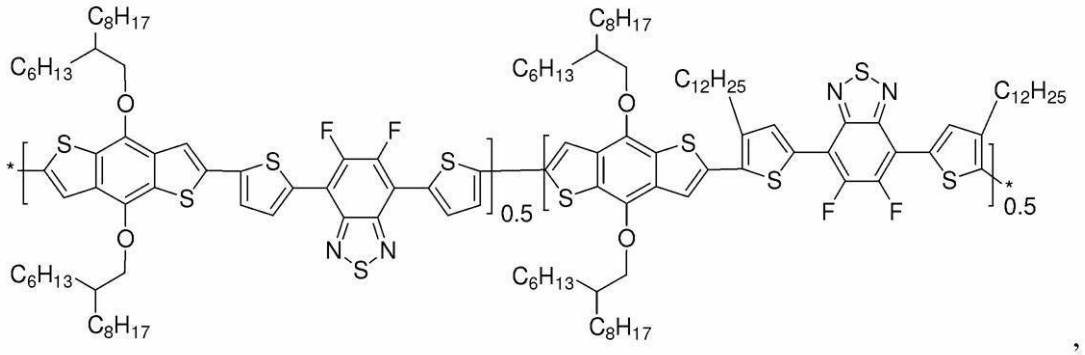
【請求項３８】

R^{13}がHであり、R^{14}がC_{6-20}アルキル基である、請求項３７に記載のデバイス。

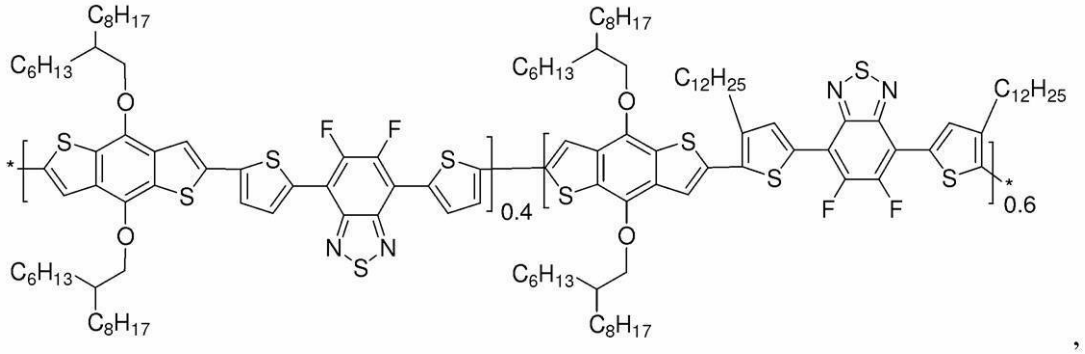
【請求項３９】

前記ポリマーが：

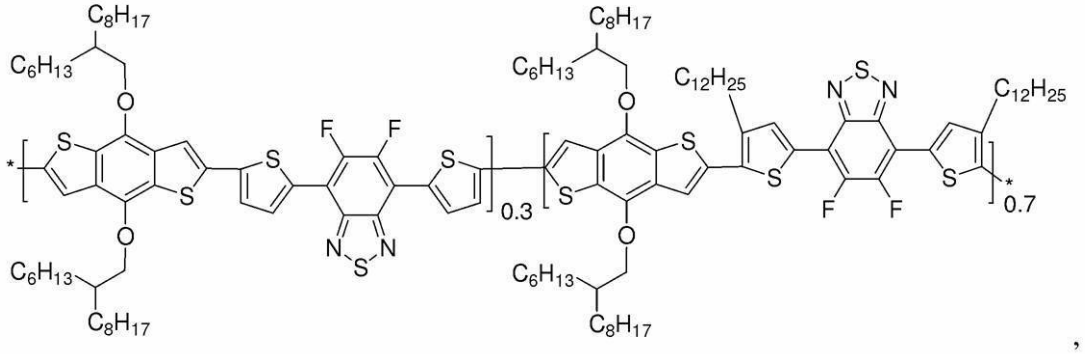
【化１２１】


C8H17
C6H13
O
S
F
N
S
N
C12H25
0.5
0.5

,

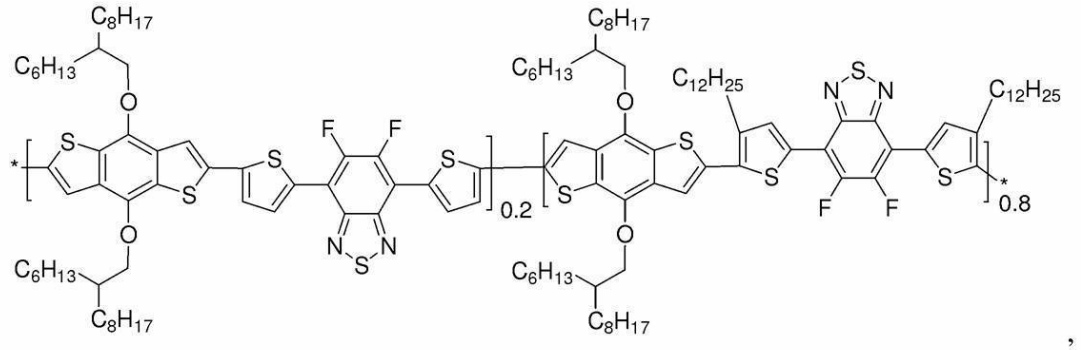

C8H17
C6H13
O
S
F
N
S
N
C12H25
0.4
0.6

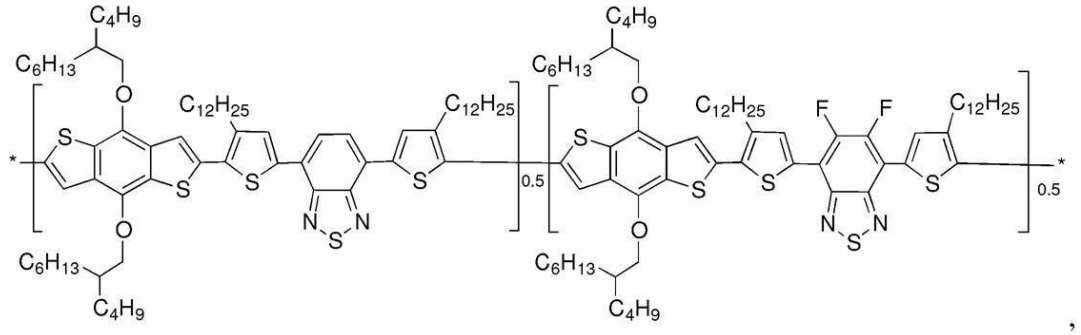
,

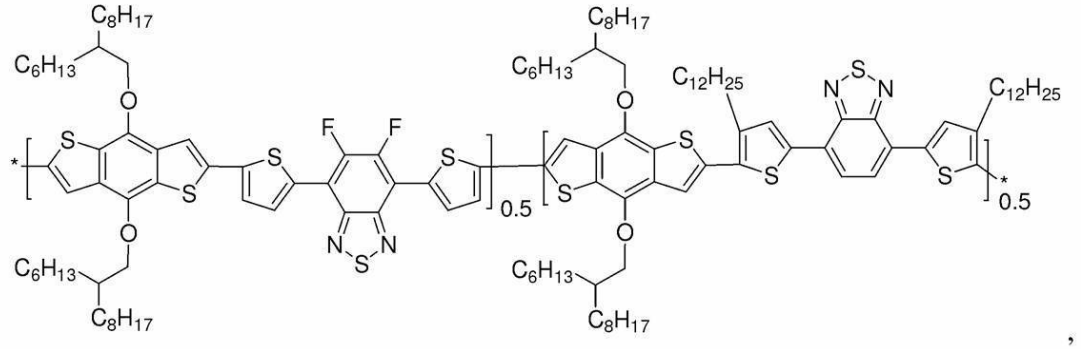

C8H17
C6H13
O
S
F
N
S
N
C12H25
0.3
0.7

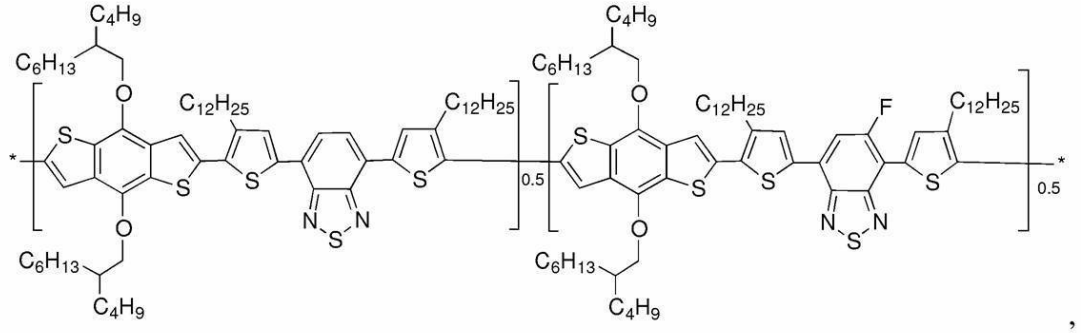
,

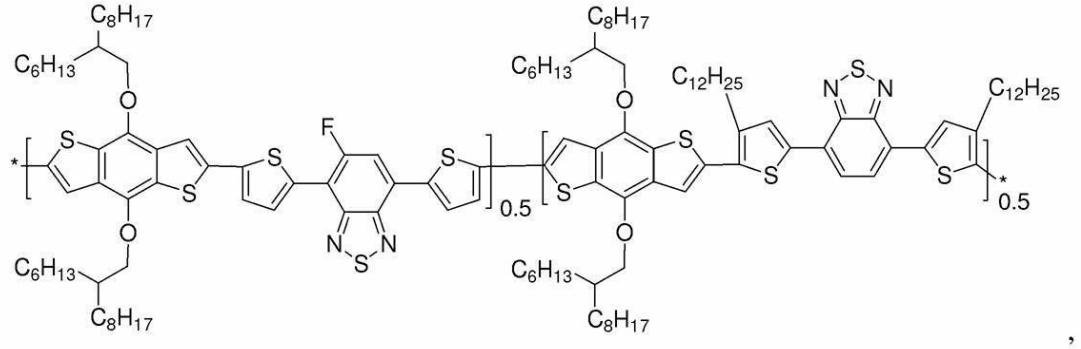
【化１２２】


,

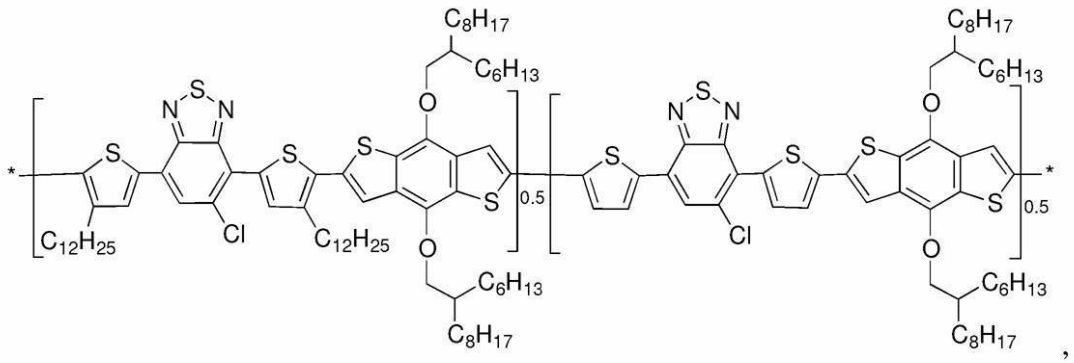

,


,

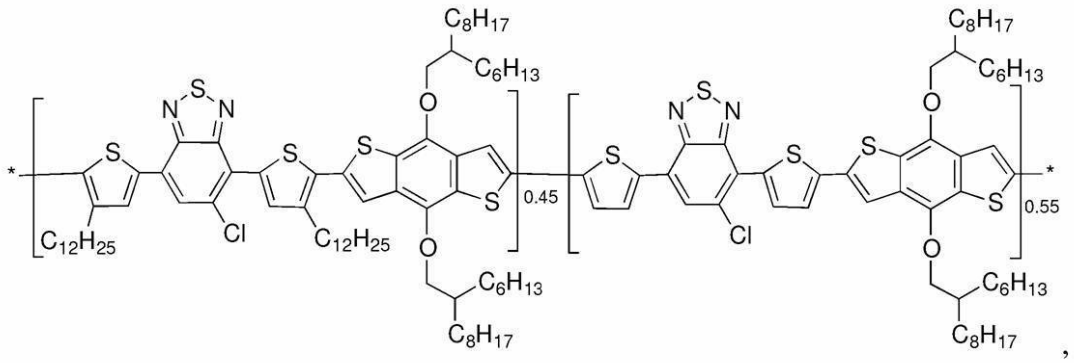

,


,

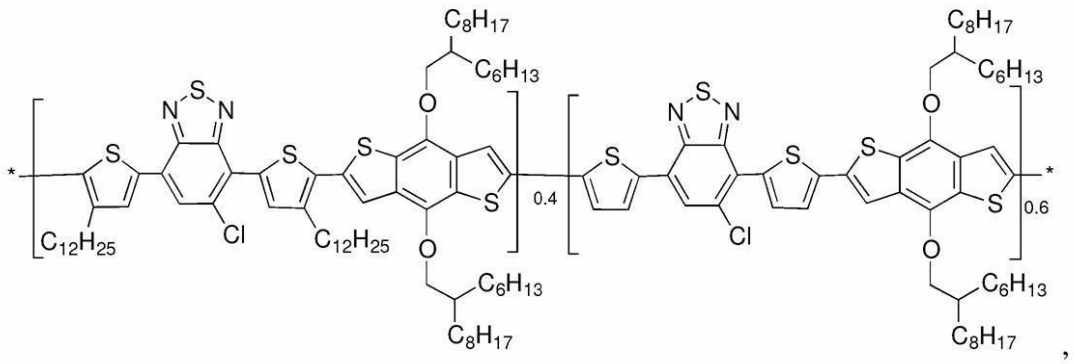
【化１２３】



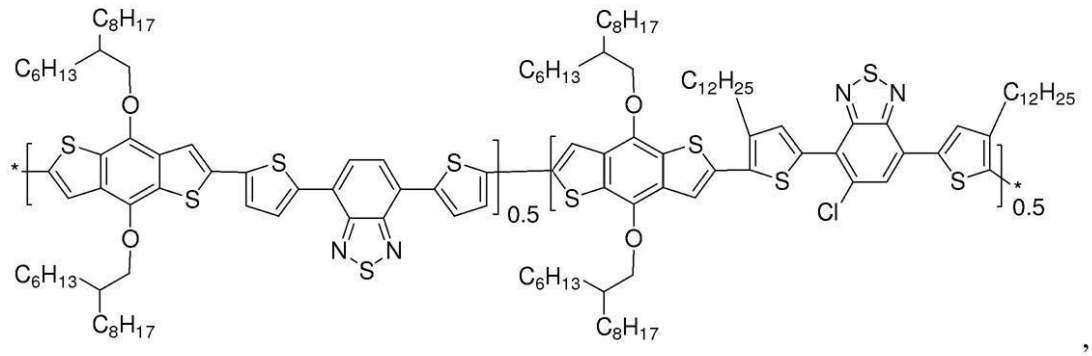
,



,

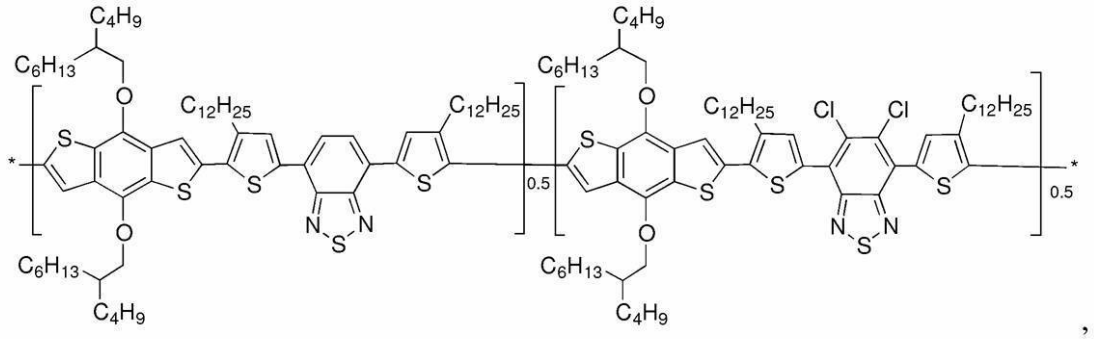


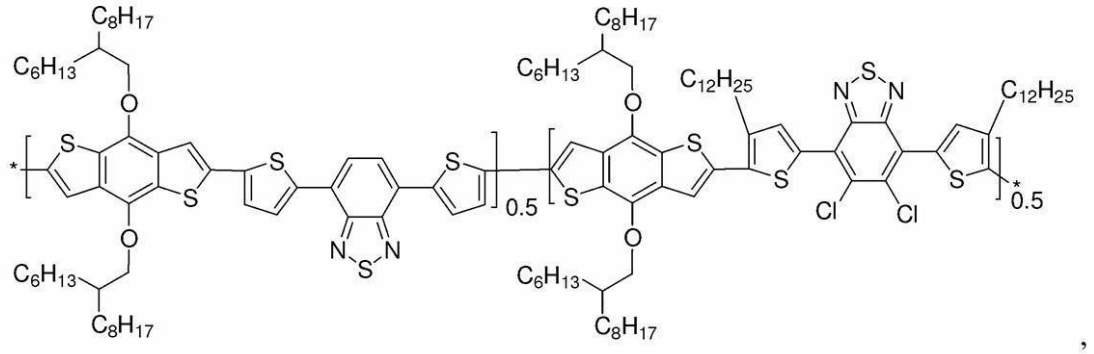
,

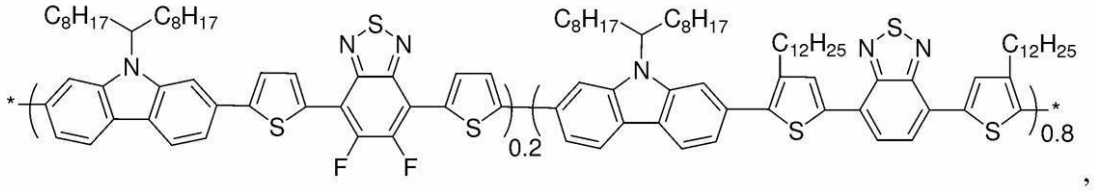


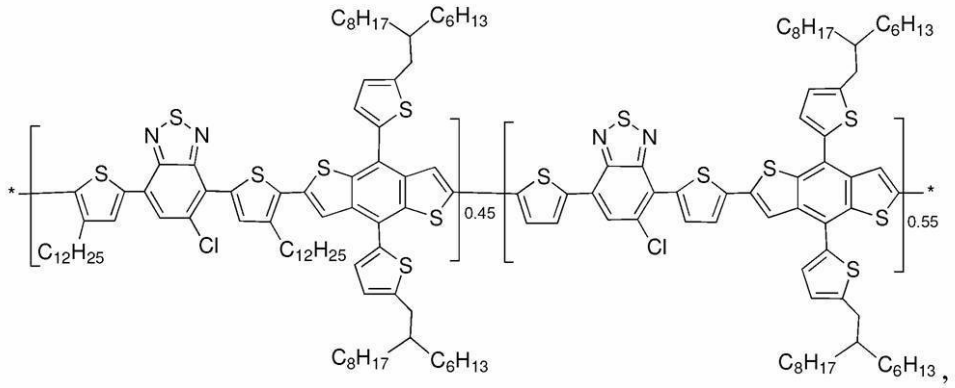
,

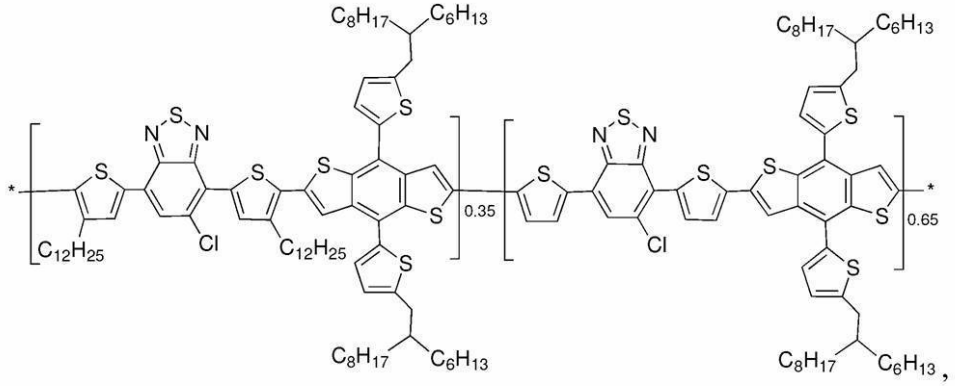
【化１２４】


,

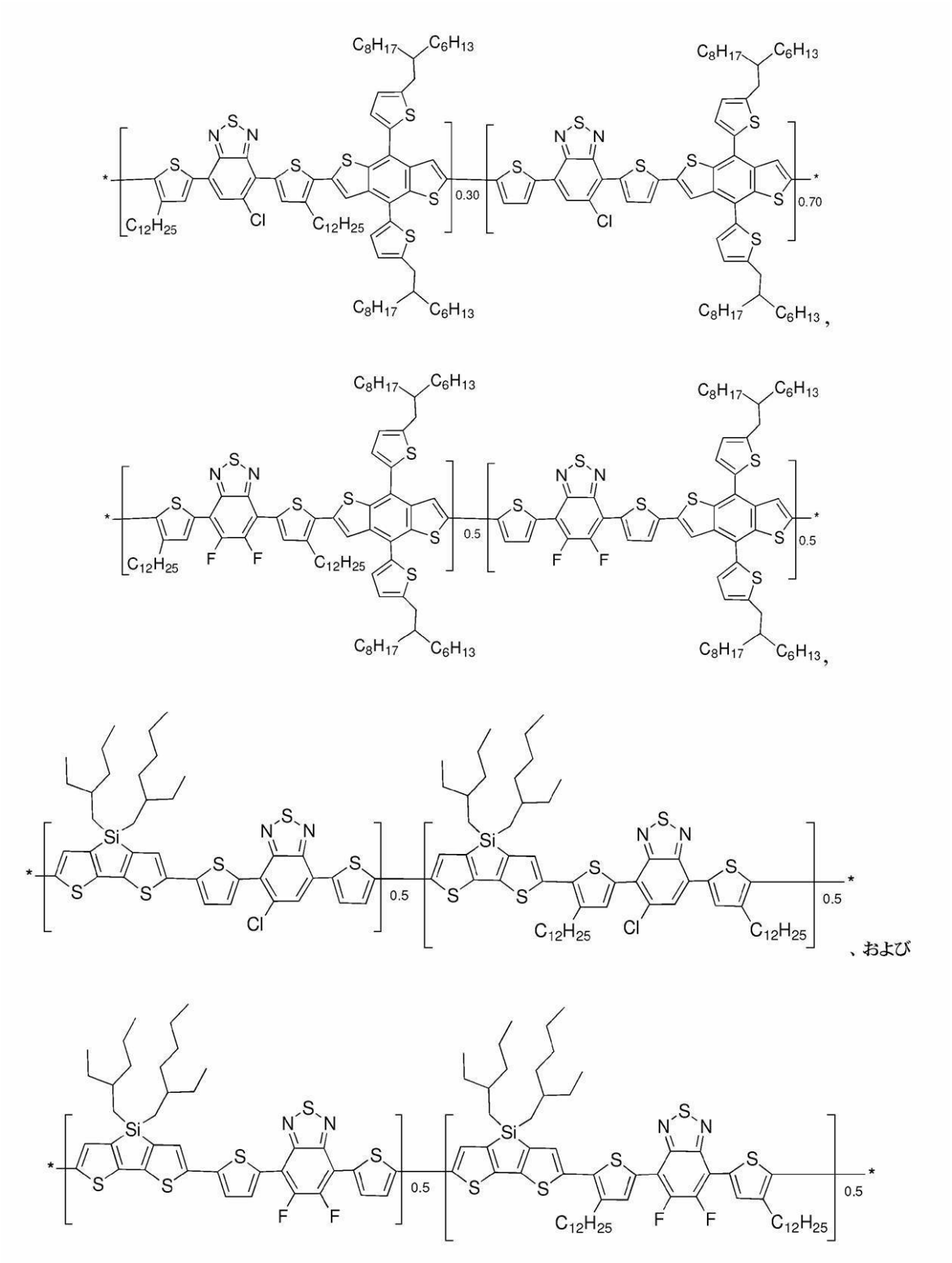

,


,


,


,

【化１２５】

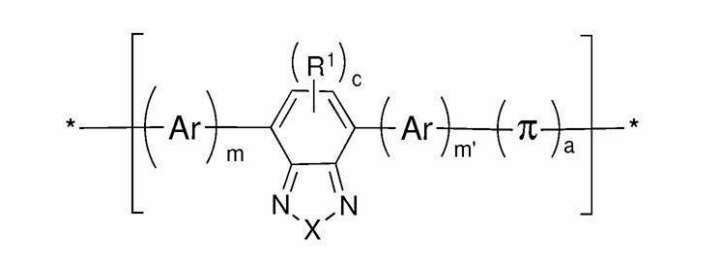


から選択される、請求項１に記載のデバイス。

【請求項４０】

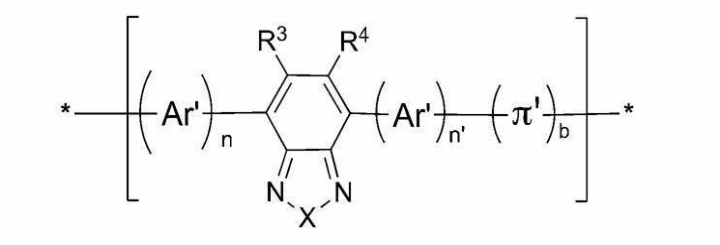
式（Ｉ）中、前記反復単位：

【化１２６】



が、前記反復単位：

【化１２７】



［式中、Ａｒ、Ａｒ’、π、π’、Ｒ^{1}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、ｍ、ｍ’、ｎ、ｎ’、ａ、ｂ、およびｃは、請求項１において定義した通りであり；０．１≦ｘ≦０．９および０．１≦ｙ≦０．９であり、ｘおよびｙの合計は約１である］とは異なる請求項１に記載のデバイス

【請求項４１】

０．３≦ｘ≦０．７および０．３≦ｙ≦０．７であり、ｘおよびｙの合計が約１である、請求項４０に記載のデバイス。

【請求項４２】

前記ポリマーのｘモル分率を構成する前記反復単位、および前記ポリマーのｙモル分率を構成する前記反復単位が、ランダムに反復されている、請求項４０に記載のデバイス。

【請求項４３】

アノード、カソード、任意に１つ以上のアノード中間層、任意に１つ以上のカソード中間層、および前記アノードと前記カソードとの間にある請求項１に記載のポリマー半導体部品を含む有機光起電性デバイスとして構成される、請求項１～４２のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項４４】

前記有機光起電性デバイスが、バルクヘテロ接合光起電性デバイスである、請求項４３に記載のデバイス。

【請求項４５】

前記ポリマー半導体部品が光活性であり、前記式（Ｉ）のポリマーが、ブレンド材料中に存在し、前記式（Ｉ）のポリマーが、電子供与化合物として機能し、前記ブレンド材料が電子受容化合物をさらに含む、請求項４４に記載のデバイス。

【請求項４６】

前記電子受容化合物がフラーレン化合物である、請求項４５に記載のデバイス。

【請求項４７】

前記フラーレン化合物が、［６，６］－フェニル－Ｃ$_{61}$－酪酸メチルエステル（ＰＣＢＭ）またはその誘導体である、請求項４６に記載のデバイス。

【請求項４８】

電力変換効率が少なくとも約３％である、請求項４３に記載のデバイス。

【請求項４９】

基板、アノード、カソード、および前記アノードと前記カソードとの間にある請求項１

に記載のポリマー半導体部品を含む有機発光ダイオードとして構成される、請求項１に記載のデバイス。

【請求項５０】

ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、および誘電体層をさらに含む有機トランジスターとして構成され、一方の表面で前記誘電体層が前記ポリマー半導体部品と接触しており、他方の表面で前記ゲート電極と接触している、請求項１に記載のデバイス。

【請求項５１】

前記有機トランジスターが、有機電界効果トランジスターである、請求項５０に記載のデバイス。

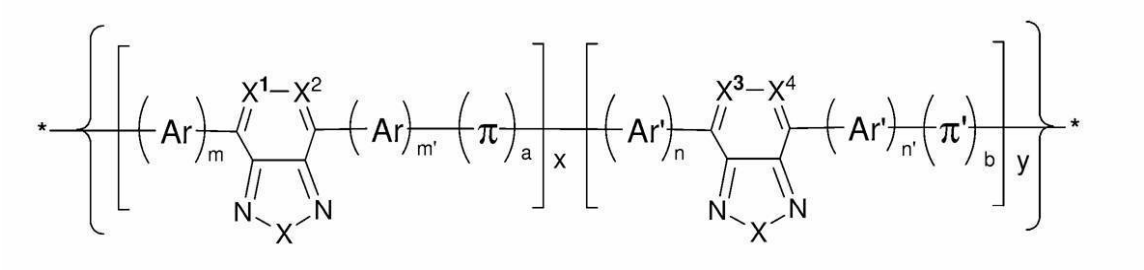
【請求項５２】

前記有機トランジスターが、有機発光トランジスターである、請求項５０に記載のデバイス。

【請求項５３】

ポリマー半導体部品を含む電子、光学または光電子デバイスであって、前記ポリマー半導体部品が、式：

【化１２８】



［式中：

ＡｒおよびＡｒ’は、同一または異なる、任意に置換された５～８員ヘテロアリール基であり；

πおよびπ’は、同一または異なる、任意に置換された１１～２４員多環式アリールまたはヘテロアリール基であり；

X^1はCR^1であり；

X^2は、ＮまたはCR^2であり；

X^3は、ＮまたはCR^3であり；

X^4は、ＮまたはCR^4であり；

R^1、R^2、R^3、およびR^4は、独立に、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、－Ｃ（Ｏ）R^5、ＣＮ、R^5、ＯR^5、およびＳR^5から選択され、ここでR^5は、各存在において、独立に、C_{1-20}アルキル基、およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択され、但しR^1およびR^2の少なくとも１つは、Ｆ、Ｃｌ、－Ｃ（Ｏ）R^5、－CF_2R^5、およびＣＮから選択され；

Ｘは、Ｏ、Ｓ、またはＮR^6であり、ここでR^6は、ＨおよびC_{1-20}アルキル基から選択され；

ａおよびｂは、０または１であり；

ｍ、ｍ’、ｎ、およびｎ’は、０、１、または２であり；

ｘおよびｙは、モル分率を表す実数であり、ここで０．０５≦ｘ≦０．９５、０．０５≦ｙ≦０．９５であり、ｘおよびｙの合計は約１である］

を有するポリマーを含み；

前記ポリマーが、約３，０００～約３００，０００の範囲内の分子量を有する、デバイス。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【０００１】
背景
新世代の光電子デバイス、例えば、有機光起電装置（ＯＰＶ）および有機発光トランジスター（ＯＬＥＴ）は、有機半導体をそれらの活性成分として使用して製造されている。商業的には、これらの有機半導体基材デバイスは、優れた費用対効果で加工しうるべきである。
【０００２】
バルクヘテロ接合（ＢＨＪ）太陽電池は、ロール・ツー・ロールおよび大量生産によって製造できるので、最も有望なＯＰＶ構造物であると一般に考えられている。ＢＨＪ太陽電池は、アノードとカソードの間に配置された光活性層を含み、該光活性層は、「供与体」材料と「受容体」材料を含むブレンドフィルムから構成される。最新技術のＢＨＪ太陽電池は、フラーレン基材化合物を受容体材料として使用している。典型的なフラーレンは、可溶化側鎖で官能化されたＣ６０またはＣ７０「バッキーボール」化合物、例えば、［６，６］－フェニル－Ｃ$_{61}$－酪酸メチルエステル（Ｃ６０－ＰＣＢＭ）または［６，６］－フェニル－Ｃ$_{71}$－酪酸メチルエステル（Ｃ７０－ＰＣＢＭ）を含む。ＢＨＪ太陽電池に使用される最も一般的な供与体材料はポリ（３－ヘキシルチオフェン）（Ｐ３ＨＴ）である。しかし、Ｐ３ＨＴは低い空気安定度を有することが周知である。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
したがって、当技術分野では、ＯＰＶデバイス用の新規な材料が望まれている。
【課題を解決するための手段】
【０００４】
概要
前記に鑑みて、本教示は、有機半導体材料として使用できる特定のポリマー化合物を提供する。これらの化合物の関連デバイスならびに関連する調製法および使用法も提供する。本化合物は、最適化光吸収、周囲条件下での良好な電荷輸送特性および化学安定性、低温加工性、一般的溶媒への高溶解性、および処理融通性（例えば、種々の溶解法による）などの特性を示すことができる。その結果、１つ以上の本化合物を光活性層として組み込んでいる太陽電池のような光電子デバイスは、周囲条件下で高い性能を示すことができ、例えば、低いバンドギャップ、高い曲線因子、高い開路電圧、および高い電力変換効率の１つ以上、好ましくはこれらの基準の全てを示すことができる。同様に、他の有機半導体基材デバイス、例えばＯＬＥＴも、本明細書に記載されている有機半導体材料を使用して効率的に製造することができる。
【０００５】
本教示は、そのような化合物および半導体材料、ならびに、本明細書に開示されている化合物および半導体材料を組み込んだ種々の組成物、複合体およびデバイスを製造する方法も提供する。
【０００６】
本教示の前記ならびに他の特徴および利点は、以下の図面、説明、実施例および特許請求の範囲からより深く理解される。
【０００７】
以下に説明する図面は、例示目的のものにすぎないと理解すべきである。図面は、必ずしも縮尺して製図されているのではなく、一般に、本教示の原理を例示することに重点を置いている。図面は、本教示の範囲を決して限定するものではない。
【図面の簡単な説明】
【０００８】
【図１】図１は、代表的バルクヘテロ接合（ＢＨＪ）有機光起電性デバイス（太陽電池としても公知）構造を示し、これは、１つ以上の本教示の化合物を、その光活性層（供与体および／または受容体材料）として組み込むことができる。

【発明を実施するための形態】
【００００９】
詳細な説明
本教示は、１つ以上の電子吸引性基で置換された電子不足多環式ヘテロアリール基を含む少なくとも１つの反復単位に基づくポリマー化合物を提供する。
【００１０】
本教示の化合物は、下記のような半導体挙動を示すことができる：光起電性デバイスにおける最適化された光吸収／電荷分離；発光デバイスにおける電荷輸送／再結合／発光；および／または電界効果デバイスにおける高い担体移動度および／または良好な電流変調特性。さらに、本化合物は、特定の加工利点、例えば、周囲条件下での溶解加工性および／または良好な安定度（即ち、空気安定度）を有しうる。本教示の化合物は、ｐ型（供与体または正孔－輸送）、ｎ型（受容体または電子－輸送）、または両極性半導体材料の調製に使用することができ、それらを、次に、種々の有機またはハイブリッド光電子物品、有機またはハイブリッド光電子構造物および有機またはハイブリッド光電子デバイス（有機光起電性デバイスおよび有機発光トランジスターを含む）の製造に使用することができる。
【００１１】
本出願の全体にわたって、組成物が、特定の成分を有する、含む、または含んで成ると記載されているか、または方法が、特定のプロセス工程を有する、含む、または含んで成ると記載されている場合、本教示の組成物が、列挙された成分から本質的に成るか、またはそれらから成ること、ならびに本教示の方法が、列挙されたプロセス工程から本質的に成るか、またはそれらから成ることも考えられる。
【００１２】
本出願において、１つの要素または成分が、列挙されている要素または成分のリストに含まれ、かつ／またはそれから選択されると記載されている場合、該要素または成分は、列記された要素または成分のいずれか１つであることができ、または該要素または成分は、２つ以上の列挙要素または成分から成る群から選択することができるものと理解すべきである。さらに、本明細書に記載されている組成物、装置または方法の要素および／または特徴は、明示的または黙示的のいずれにせよ、本教示の趣旨および範囲を逸脱せずに様々に組み合わすことができるものと理解すべきである。
【００１３】
「含む」（「ｉｎｃｌｕｄｅ」、「ｉｎｃｌｕｄｅｓ」、「ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ」）、「有する」（「ｈａｖｅ」、「ｈａｓ」または「ｈａｖｉｎｇ」）という用語の使用は、特に記載のない限り、変更可能であり非限定的であるものと一般に理解すべきである。
【００１４】
本明細書における単数形の使用は、特に記載のない限り、複数形も含む（逆もまた同様）。さらに、「約」という用語が定量的数値の前に使用されている場合、本教示は、特に記載のない限り、その特定の定量的数値自体も含む。本明細書において使用されている「約」という用語は、他に指示されないかまたは推定されない限り、基準値からの±１０％の差異を意味する。
【００１５】
工程の順序、または特定の行動を行なう順序は、本教示が実施可能である限り、重要でないものと理解すべきである。さらに、２つ以上の工程または行動が同時に行なわれる場合もある。
【００１６】
本明細書において使用されている「ｐ型半導体材料」または「供与体」材料は、正孔を主要電流または電荷担体として有する半導体材料、例えば有機半導体材料を意味する。いくつかの実施形態において、ｐ型半導体材料が基板に付着している場合、それは約10^{-5} cm^2／Ｖｓを超える正孔移動度を与えることができる。電界効果デバイスの場合、ｐ型半導体は、約１０より大きい電流オン／オフ比も示すことができる。

【００１７】
本明細書において使用されている「ｎ型半導体材料」または「受容体」材料は、電子を主要電流または電荷担体として有する半導体材料、例えば有機半導体材料を意味する。いくつかの実施形態において、ｎ型半導体材料が基板に付着している場合、それは約10^{-5}ｃｍ^2／Ｖｓを超える電子移動度を与えることができる。電界効果デバイスの場合、ｎ型半導体は、約１０より大きい電流オン／オフ比も示すことができる。
【００１８】
本明細書において使用されている「移動度」は、電荷担体、例えば、ｐ型半導体材料の場合の正孔（または正電荷の単位）およびｎ型半導体材料場合の電子（または負電荷の単位）が、電界の影響下で材料中を移動する速度の尺度を意味する。デバイスアーキテクチャーに依存するこのパラメーターは、電界効果デバイスまたは空間電荷制限電流測定を使用して測定することができる。
【００１９】
本明細書において使用されているように、化合物が周囲条件、例えば、空気、周囲温度、および湿度に、ある時間にわたって曝露された場合に、該化合物を半導体材料として組み込んでいるトランジスターが、ほぼ初期測定値で維持される担体移動度を示す場合に、該化合物は「周囲安定性」または「周囲条件下で安定性」であると考えることができる。例えば、化合物を組み込んでいるトランジスターが、空気、湿度、および温度を含む周囲条件に、３日、５日、または１０日間にわたって曝露された後に、初期値から２０％を超えて、または１０％を超えて変化することがない担体移動度を示す場合に、その化合物は周囲安定性であると記述することができる。
【００２０】
本明細書において使用されている曲線因子（ＦＦ）は、実際に得られる最大電力（P_mまたは$V_{mp}\times J_{mp}$）］の、理論（実際には得られない）電力（$J_{sc}\times V_{oc}$）］に対する比率（パーセンテージで示される）である。従って、ＦＦは下記の式を使用して求めることができる：

$$FF=(V_{mp}\times J_{mp})/(J_{sc}\times V_{oc})$$

［式中、J_{mp}およびV_{mp}は、それぞれ、最大電力点（P_m）における電流密度および電圧を表し、この最大電力点は、Ｊ×Ｖがその最大値に達するまで、回路における抵抗を変化させることによって得られ；J_{sc}およびV_{oc}は、それぞれ、短路電流および開路電圧を表す］。曲線因子は、太陽電池性能の評価における主要パラメーターである。市販太陽電池は、典型的には、約０．６０％以上の曲線因子を有する。
【００２１】
本明細書において使用されている開路電圧（V_{oc}）は、外部負荷が接続されていない場合のデバイスのアノードとカソードの間の電位差である。
【００２２】
本明細書において使用されている太陽電池の電力変換効率（ＰＣＥ）は、電気エネルギーに対する、吸収光から変換された電力のパーセンテージである。太陽電池のＰＣＥは、最大電力点（P_m）を、標準試験条件（ＳＴＣ）下の入力光放射照度（Ｅ、単位Ｗ／ｍ^2）および太陽電池の表面積（Ａｃ、単位ｍ^2）で除することによって算出することができる。ＳＴＣは、典型的には、温度２５℃、放射照度１０００Ｗ／ｍ^2、およびエアマス１．５（ＡＭ１．５）スペクトルを意味する。
【００２３】
本明細書において使用されている成分（例えば、薄膜層）は、それが光子を吸収して光電流の発生用の励起子を生じることができる１つ以上の化合物を含有する場合に、「光活性」であると考えることができる。
【００２４】
本明細書において使用されている「溶解加工性」は、スピンコーティング、印刷（例えば、インクジェット印刷、グラビア印刷、オフセット印刷等）、スプレーコーティング、エレクトロスプレーコーティング、ドロップキャスティング、ディップコーティング、お

よびブレードコーティングを含む種々の溶相法に使用することができる化合物（例えば、ポリマー）、材料または組成物に適用される。

【００２５】

本明細書において使用されている、「半結晶質ポリマー」は、遅い冷却または低い溶媒蒸発速度等の動力学的に好都合な条件にさらされたときに、溶融状態からの冷却または溶液からの付着のいずれかの場合に少なくとも部分的に結晶化する固有の傾向を有するポリマーを意味する。結晶化またはその不足は、いくつかの分析方法、例えば、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）および／またはＸ線回折（ＸＲＤ）を使用して容易に同定することができる。

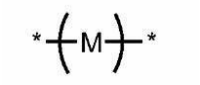
【００２６】

本明細書において使用されている「アニール」は、周囲条件または減圧／加圧下で１００秒を超える時間での半結晶質ポリマーフィルムの付着後熱処理を意味し、「アニール温度」は、このアニールプロセス中にポリマーフィルムが少なくとも６０秒間曝露される最高温度を意味する。なんらかの特定の理論によって束縛しようと望むものではないが、アニールによって、ポリマーフィルムの結晶化度を増加させることができ、可能な場合にはそれによって電界効果移動度を増加させることができると考えられる。結晶化度の増加は、いくつかの方法によって、例えば、付着時およびアニール後のフィルムの示差走査熱量測定（ＤＳＣ）またはＸ線回折（ＸＲＤ）測定値を比較することによって監視することができる。

【００２７】

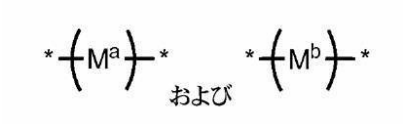
本明細書において使用されている「ポリマー化合物」（または「ポリマー」）は、共有化学結合によって連結した１種類以上の反復単位を複数含む分子を意味する。ポリマー化合物は、下記の一般式によって表すことができる：

【化１】



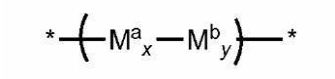
［式中、Ｍは反復単位またはモノマーである］。ポリマー化合物は、唯１つのタイプの反復単位を有することもでき、２つ以上のタイプの種々の反復単位を有することもできる。ポリマー化合物が唯１つのタイプの反復単位を有する場合、それはホモポリマーと称することができる。ポリマー化合物が２つ以上のタイプの種々の反復単位を有する場合、「コポリマー」または「コポリマー化合物」という用語を代わりに使用することができる。例えば、コポリマー化合物は、下記の反復単位を含むことができる

【化２】



［式中、Ｍ^{a}およびＭ^{b}は、２つの異なる反復単位を表す］。特に指定されない限り、コポリマーにおける反復単位の組立ては、頭－尾、頭－頭、または尾－尾であることができる。さらに、特に指定されない限り、コポリマーは、ランダムコポリマー、交互コポリマー、またはブロックコポリマーであることができる。例えば、下記の一般式：

【化３】



を使用して、コポリマー中にｘモル分率のＭ^{a}およびｙモル分率のＭ^{b}を有するＭ^{a}とＭ

^{b}とのコポリマーを表すことができ、ここで、コモノマーM^{a}およびM^{b}の反復の仕方は、交互、ランダム、レジオランダム、レジオレギュラー、またはブロックであることができる。その組成に加えて、ポリマー化合物は、その重合度（ｎ）およびモル質量（たとえば、測定技術に依存して数平均分子量（M_{n}）および／または重量平均分子量（M_{w}））によってさらに特性決定することができる。

【００２８】

本明細書において使用されている「ハロ」または「ハロゲン」は、フルオロ、クロロ、ブロモ、およびヨードを意味する。

【００２９】

本明細書において使用されている「オキソ」は、二重結合酸素（即ち、＝Ｏ）を意味する。

【００３０】

本明細書において使用されている「アルキル」は、直鎖または分岐鎖の飽和炭化水素基を意味する。アルキル基の例は、メチル（Ｍｅ）、エチル（Ｅｔ）、プロピル（例えば、ｎ－プロピルおよびイソプロピル）、ブチル（例えば、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル）、ペンチル基（例えば、ｎ－ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル）、ヘキシル基等を含む。種々の実施形態において、アルキル基は、１～４０個の炭素原子（即ち、C_{1-40}アルキル基）、例えば、１～２０個の炭素原子（即ち、C_{1-20}アルキル基）を有することができる。いくつかの実施形態において、アルキル基は、１～６個の炭素原子を有することができ、「低級アルキル基」と称することができる。低級アルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル（例えば、ｎ－プロピルおよびイソプロピル）、およびブチル基（例えば、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル）を含む。いくつかの実施形態において、アルキル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。アルキル基は、一般に、他のアルキル基、アルケニル基、およびアルキニル基で置換されていない。

【００３１】

本明細書において使用されている「ハロアルキル」は、１個以上のハロゲン置換基を有するアルキル基を意味する。種々の実施形態において、ハロアルキル基は、１～４０個の炭素原子（即ち、C_{1-40}ハロアルキル基）、例えば、１～２０個の炭素原子（即ち、C_{1-20}ハロアルキル基）を有することができる。ハロアルキル基の例は、CF_{3}、$C_{2}F_{5}$、CHF_{2}、$CH_{2}F$、CCl_{3}、$CHCl_{2}$、$CH_{2}Cl$、$C_{2}Cl_{5}$等を含む。ペルハロアルキル基、即ち、全ての水素原子がハロゲン原子で置換されているアルキル基（例えば、CF_{3}および$C_{2}F_{5}$）は、「ハロアルキル」の定義に含まれる。例えば、C_{1-40}ハロルキル基は、式$-C_{s}H_{2s+1}-tX^{0}_{t}$を有することができ、式中、$X^{0}$は、各存在において、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩであり；ｓは１～４０の範囲内の整数であり；ｔは１～８１の範囲内の整数であり；但し、ｔは２ｓ＋１以下である。ペルハロアルキル基でないハロアルキル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。

【００３２】

本明細書において使用されている「アルコキシ」は、－Ｏ－アルキル基を意味する。アルコキシ基の例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ（例えば、ｎ－プロポキシおよびイソプロポキシ）、ｔ－ブトキシ、ペントキシル、ヘキソキシル基等を含むが、それらに限定されない。－Ｏ－アルキル基におけるアルキル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。

【００３３】

本明細書において使用されている「アルキルチオ」は－Ｓ－アルキル基を意味する。アルキルチオ基の例は、メチルチオ、エチルチオ、プロプルチオ（例えば、ｎ－プロピルチオおよびイソプロピルチオ）、ｔ－ブチルチオ、ペンチルチオ、ヘキシルチオ基等を含むが、それらに限定されない。－Ｓ－アルキル基におけるアルキル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。

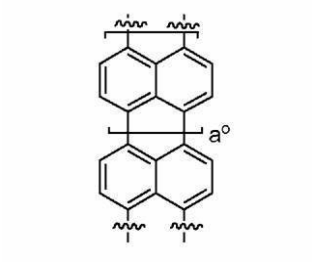
【００３４】
本明細書において使用されている「アルケニル」は、１個以上の炭素－炭素二重結合を有する直鎖または分岐鎖アルキル基を意味する。アルケニル基の例は、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ブタジエニル、ペンタジエニル、ヘキサジエニル基等を含む。１個以上の炭素－炭素二重結合は、内部（例えば、２－ブテン）または末端（例えば１－ブテン）に存在することができる。種々の実施形態において、アルケニル基は、２～４０個の炭素原子（即ち、C_{2-40}アルケニル基）、例えば、２～２０個の炭素原子（即ち、C_{2-20}アルケニル基）を有することができる。いくつかの実施形態において、アルケニル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。アルケニル基は、一般に、他のアルケニル基でも、アルキル基でも、アルキニル基でも置換されていない。

【００３５】
本明細書において使用されている「アルキニル」は、１個以上の炭素－炭素三重結合を有する直鎖または分岐鎖アルキル基を意味する。アルキニル基の例は、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル等を含む。１個以上の炭素－炭素三重結合は、内部（例えば、２－ブチン）または末端（例えば１－ブチン）に存在することができる。種々の実施形態において、アルキニル基は、２～４０個の炭素原子（即ち、C_{2-40}アルキニル基）、例えば、２～２０個の炭素原子（即ち、C_{2-20}アルキニル基）を有することができる。いくつかの実施形態において、アルキニル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。アルキニル基は、一般に、他のアルキニル基でも、アルキル基でも、アルケニル基でも置換されていない。

【００３６】
本明細書において使用されている「環式部分」は、１つ以上（例えば１～６個）の炭素環または複素環を含むことができる。環式部分は、シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基であることができ（即ち、飽和結合のみを含みうるか、または芳香族性に関係なく１つ以上の不飽和結合を含みうる）、それぞれ、例えば、３～２４個の環原子を含み、本明細書に記載されているように任意に置換されることができる。環式部分が「単環式部分」である実施形態において、該「単環式部分」は、３～１４員の芳香族または非芳香族の炭素環または複素環を含みうる。単環式部分は、例えば、フェニル基または５－または６－員ヘテロアリール基を含むことができ、それらは、それぞれ、本明細書に記載されているように任意に置換されることができる。環式部分が「多環式部分」である実施形態において、該「多環式部分」は、互いに縮合した（即ち、共通結合を共有している）、かつ／またはスピロ原子または１個以上の架橋原子を介して互いに結合している２個以上の環を含むことができる。多環式部分は、８～２４員の芳香族または非芳香族の炭素環または複素環、例えばC_{8-24}アリール基または８～２４員ヘテロアリール基を含むことができ、それらは、それぞれ、本明細書に記載されているように任意に置換されることができる。

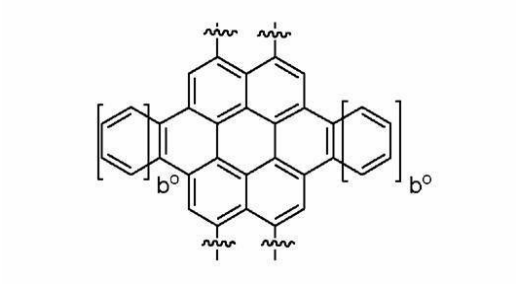
【００３７】
本明細書において使用されている、「縮合環」または「縮合環部分」は、少なくとも２個の環を有し、環の少なくとも１つが芳香族であり、そのような芳香環（炭素環式または複素環式）が、芳香族または非芳香族、ならびに炭素環式または複素環式であり得る少なくとも１つの別の環と共通の結合を有する多環式環系を意味する。これらの多環式環系は、高度にπ共役であることができ、多環式芳香族炭化水素、たとえば下記の式：

【化４】



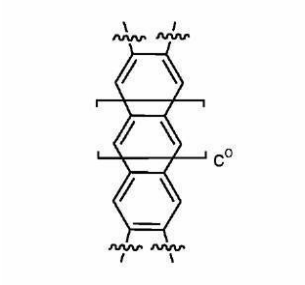
［式中、ａ°は、０～３の範囲内の整数であり得る］を有するリレン類（または１個以上のヘテロ原子を含有するそれらの類似体）；下記の式：

【化５】



［式中、ｂ°は、０～３の範囲内の整数であり得る］を有するコロネン類（または１個以上のヘテロ原子を含有するそれらの類似体）；および下記の式：

【化６】



［式中、ｃ°は、０～４の範囲内の整数であり得る］を有する直鎖アセン類（または１個以上のヘテロ原子を含有するそれらの類似体）を含むことができる。縮合環部分は、本明細書に記載されているように任意に置換されることができる。

【００３８】

本明細書において使用されている「シクロアルキル」は、非芳香族炭素環式基を意味し、環化アルキル、アルケニルおよびアルキニル基を含む。種々の実施形態において、シクロアルキル基は、３～２４個の炭素原子、例えば、３～２０個の炭素原子を有することができる（例えば、C_{3-14}シクロアルキル基）。シクロアルキル基は、単環式（例えば、シクロヘキシル）または多環式（例えば、縮合、架橋および／またはスピロ環系を含有）であることができ、それにおいて、炭素原子は、環系の中または外に位置する。シクロアルキル基の任意の好適な環位置は、所定化学構造に共有結合することができる。シクロアルキル基の例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、シクロヘプタトリエニル、ノルボルニル、ノルピニル、ノルカリル、アダマンチル、およびスピロ［４．５］デカニル基、ならびにそれらの同族体、異性体等を含む。いくつかの実施形態において、シクロアルキル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。

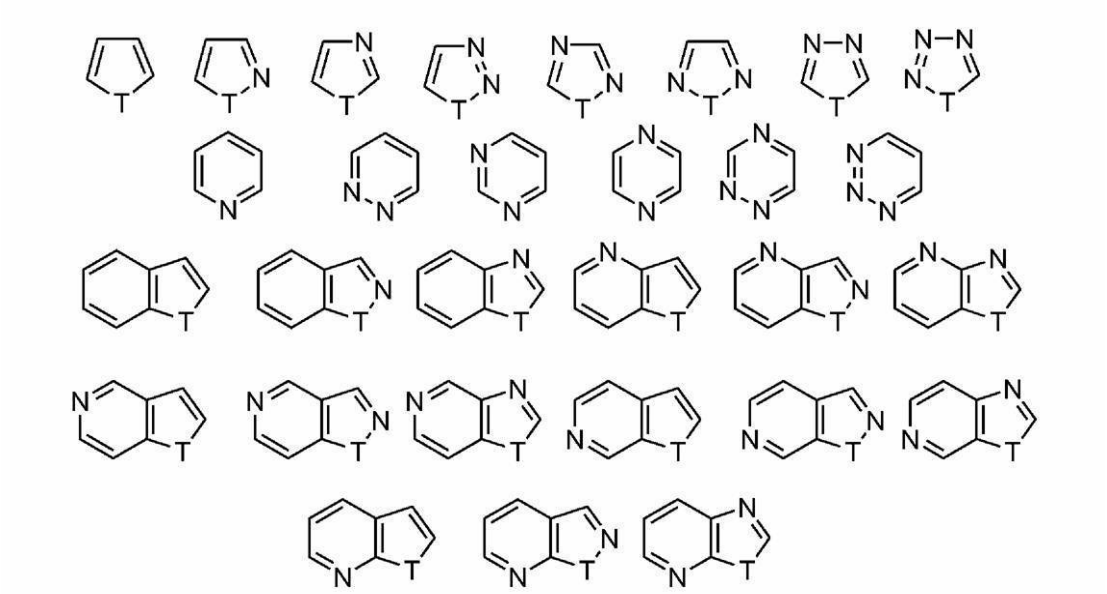
【００３９】
本明細書において使用されている「ヘテロ原子」は、炭素または水素以外の任意の元素の原子を意味し、例えば、窒素、酸素、珪素、硫黄、燐およびセレンを含む。
【００４０】
本明細書において使用されている「シクロヘテロアルキル」は、Ｏ、Ｓ、Ｓｅ、Ｎ、ＰおよびＳｉ（例えば、Ｏ、ＳおよびＮ）から選択される少なくとも１個の環ヘテロ原子を含有し、１個以上の二重または三重結合を任意に含有する非芳香族シクロアルキル基を意味する。シクロヘテロアルキル基は、３～２４個の環原子、例えば３～２０個の環原子を有することができる（例えば、３～１４員シクロヘテロアルキル基）。シクロヘテロアルキル環における１個以上のＮ、Ｐ、ＳまたはＳｅ原子（例えば、ＮまたはＳ）は、酸化されていてもよい（例えば、モルホリンＮ－オキシド、チオモルホリンＳ－オキシド、チオモルホリンＳ，Ｓ－ジオキシド）。いくつかの実施形態において、シクロヘテロアルキル基の窒素または燐原子は、置換基、例えば、水素原子、アルキル基、または本明細書に記載されている他の置換基を担持することができる。シクロヘテロアルキル基は、１個以上のオキソ基、例えば、オキソピペリジル、オキソオキサゾリジル、ジオキソ－（１Ｈ，３Ｈ）－ピリミジル、オキソ－２（１Ｈ）－ピリジル等も含有することができる。シクロヘテロアルキル基の例は、特に、モルホリニル、チオモルホリニル、ピラニル、イミダゾリジニル、イミダゾリニル、オキサゾリジニル、ピラゾリジニル、ピラゾリニル、ピロリジニル、ピロリニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチオフェニル、ピペリジニル、ピペラジニル等を含む。いくつかの実施形態において、シクロヘテロアルキル基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。
【００４１】
本明細書において使用されている「アリール」は、芳香族単環式炭化水素環系、または芳香族多環式環系を意味し、該多環式環系において、２個以上の芳香族炭化水素環が縮合している（即ち、共通の結合を有する）か、または少なくとも１個の芳香族単環式炭化水素環が１個以上のシクロアルキルおよび／またはシクロヘテロアルキル環に縮合している。アリール基は、その環系中に６～２４個の炭素原子を有することができ（例えば、C_{6-20}アリール基）、それは多縮合環を含みうる。いくつかの実施形態において、多環式アリール基は、８～２４個の炭素原子を有することができる。アリール基の任意の好適な環位置を、所定化学構造に共有結合させることができる。芳香族炭素環のみを有するアリール基の例は、フェニル、１－ナフチル（二環式）、２－ナフチル（二環式）、アントラセニル（三環式）、フェナントレニル（三環式）、ペンタセニル（五環式）等を含む。少なくとも１個の芳香族炭素環が１個以上のシクロアルキルおよび／またはシクロヘテロアルキル環に縮合している多環式環系の例は、特に、下記のベンゾ誘導体を含む：シクロペンタン（即ち、インダニル基、これは５，６－二環式シクロアルキル／芳香族環系である）、シクロヘキサン（即ち、テトラヒドロナフチル基、これは６，６－二環式シクロアルキル／芳香族環系である）、イミダゾリン（即ち、ベンズイミダゾリニル基、これは５，６－二環式シクロヘテロアルキル／芳香族環系である）、およびピラン（即ち、クロメニル基、これは６，６－二環式シクロヘテロアルキル／芳香族環系である）。アリール基の他の例は、ベンゾジオキサニル、ベンゾジオキソリル、クロマニル、インドリニル基等を含む。いくつかの実施形態において、アリール基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。いくつかの実施形態において、アリール基は、１個以上のハロゲン置換基を有することができ、「ハロアリール」基と称することができる。ペルハロアリール基、即ち、全ての水素原子がハロゲン原子で置き換えられているアリール基（例えば、$-C_6F_5$）は、「ハロアリール」の定義に含まれる。特定の実施形態において、アリール基は、他のアリール基で置換され、ビアリール基と称することができる。ビアリール基中の各アリール基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。
【００４２】
本明細書において使用されている「アリールアルキル」は、－アルキル－アリール基を意味し、ここで、アリールアルキル基は、アルキル基を介して所定化学構造に共有結合し

ている。アリールアルキル基は、－Ｙ－Ｃ$_{6-14}$アリール基の定義に含まれ、ここで、Ｙは本明細書に定義されている通りである。アリールアルキル基の例は、ベンジル基（－ＣＨ$_2$－Ｃ$_6$Ｈ$_5$）である。アリールアルキル基は、任意に置換されることができ、即ち、アリール基および／またはアルキル基が、本明細書に記載されているように置換されることができる。

【００４３】

本明細書において使用されている「ヘテロアリール」は、酸素（Ｏ）、窒素（Ｎ）、硫黄（Ｓ）、珪素（Ｓｉ）およびセレン（Ｓｅ）から選択される少なくとも１個の環ヘテロ原子を含有する芳香族単環式環系、または、環系に存在する少なくとも１個の環が芳香族であり、少なくとも１個の環ヘテロ原子を含有する多環式環系を意味する。多環式ヘテロアリール基は、縮合した２個以上のヘテロアリール環を有する基、ならびに１個以上の芳香族炭素環、非芳香族炭素環および／または非芳香族シクロヘテロアルキル環に縮合した、少なくとも１個の単環式ヘテロアリール環を有する基を含む。ヘテロアリール基は、全体として、例えば、５～２４個の環原子を有することができ、１～５個の環ヘテロ原子を有することができる（即ち、５～２０員ヘテロアリール基）。ヘテロアリール基は、ヘテロ原子または炭素原子において所定化学構造に結合させて、安定構造を生じることができる。一般に、ヘテロアリール環は、Ｏ－Ｏ、Ｓ－ＳまたはＳ－Ｏ結合を含有しない。しかし、ヘテロアリール基中の１個以上のＮまたはＳ原子は酸化され得る（例えば、ピリジンＮ－オキシド、チオフェンＳ－オキシド、チオフェンＳ，Ｓ－ジオキシド）。ヘテロアリール基の例は、例えば、下記に示す５－または６－員単環式および５－６二環式環系を含む：

【化７】



［式中、Ｔは、Ｏ、Ｓ、ＮＨ、Ｎ－アルキル、Ｎ－アリール、Ｎ－（アリールアルキル（例えば、Ｎ－ベンジル）、ＳｉＨ$_2$、ＳｉＨ（アルキル）、Ｓｉ（アルキル）$_2$、ＳｉＨ（アリールアルキル）、Ｓｉ（アリールアルキル）$_2$、またはＳｉ（アルキル）（アリールアルキル）である］。そのようなヘテロアリール環は、下記を含む：ピロリル、フリル、チエニル、ピリジル、ピリミジル、ピリダジニル、ピラジニル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピラゾリル、イミダゾリル、イソチアゾリル、チアゾリル、チアジアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、インドリル、イソインドリル、ベンゾフリル、ベンゾチエニル、キノリル、２－メチルキノリル、イソキノリル、キノキサリル、キナゾリル、ベンゾトリアゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンズイソチアゾリル、ベンズイソオキサゾリル、ベンゾオキサジアゾリル、ベンゾオキサゾリル、シンノリニル、１Ｈ－インダゾリル、２Ｈ－インダゾリル、インドリジニル、イソベ

ンゾフリル、ナフチリジニル、フタラジニル、プテリジニル、プリニル、オキサゾロピリジニル、チアゾロピリジニル、イミダゾピリジニル、フロピリジニル、チエノピリジニル、ピリドピリミジニル、ピリドピラジニル、ピリドピリダジニル、チエノチアゾリル、チエノキサゾリル、チエノイミダゾリル基等。ヘテロアリール基の他の例は、４，５，６，７－テトラヒドロインドリル、テトラヒドロキノリニル、ベンゾチエノピリジニル、ベンゾフロピリジニル基等を含む。いくつかの実施形態において、ヘテロアリール基は、本明細書に記載されているように置換されることができる。

【００４４】

本教示の化合物は、２個の他の部分と共有結合を形成することができる結合基として本明細書において定義される「二価基」を含むことができる。例えば、本教示の化合物は、下記を含むことができる：二価C_{1-20}アルキル基（例えば、メチレン基）、二価C_{2-20}アルケニル基（例えば、ビニリル基）、二価C_{2-20}アルキニル基（例えば、エチニリル基）、二価C_{6-14}アリール基（例えば、フェニリル基）；二価３～１４員シクロヘテロアルキル基（例えば、ピロリジリル）、および／または二価５～１４員ヘテロアリール基（例えば、チエニリル基）。一般に、化学基（例えば、－Ａｒ－）は、基の前と後ろに２つの結合を含有することによって二価であると理解される。

【００４５】

全ての一般的種類の置換基を反映する数百の最も一般的置換基の、電子供与または電子求引特性は、決定され、定量化され、公表されている。電子供与および電子求引特性の最も一般的な定量化は、ハメットσ値による。水素は、ゼロのハメットσ値を有し、他の置換基は、それらの電子求引または電子供与特性に直接関係して正または負に増加するハメットσ値を有する。負のハメットσ値を有する置換基は、電子供与すると考えられ、正のハメットσ値を有する置換基は、電子求引すると考えられる。Ｌａｎｇｅ’ｓ Ｈａｎｄｂｏｏｋ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ、第１２版、ＭｃＧｒａｗ Ｈｉｌｌ，１９７９，Ｔａｂｌｅ ３－１２，ｐｐ．３－１３４～３－１３８参照（それは、多くの一般的に遭遇する置換基のハメットσ値を列挙しており、参照により本明細書に組み入れられる）。

【００４６】

「電子受容基」という用語は、本明細書において、「電子受容体」および「電子求引基」と同義語として使用できるものと理解すべきである。特に、「電子求引基」（「ＥＷＧ」）または「電子受容基」または「電子受容体」は、水素原子が分子中の同じ位置を占めている場合に、水素原子より強く電子をそれ自身に引き付ける官能基を意味する。電子求引基の例は、下記を含むが、それらに限定されない：ハロゲンまたはハロ（例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）、$-NO_2$、－ＣＮ、－ＮＣ、$-S(R^0)_2^+$、$-N(R^0)_3^+$、$-SO_3H$、$-SO_2R^0$、$-SO_3R^0$、$-SO_2NHR^0$、$-SO_2N(R^0)_2$、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＲ^0、－ＣＯＯＲ^0、－ＣＯＮＨＲ^0、$-CON(R^0)_2$、C_{1-40}ハロアルキル基、C_{6-14}アリール基、および５～１４員電子不足ヘテロアリール基［ここで、Ｒ^{0}は、C_{1-20}アルキル基、C_{2-20}アルケニル基、C_{2-20}アルキニル基、C_{1-20}ハロアルキル基、C_{1-20}アルコキシ基、C_{6-14}アリール基、C_{3-14}シクロアルキル基、３～１４員シクロヘテロアルキル基、および５～１４員ヘテロアリール基であり、これらは、それぞれ、任意に、本明細書に記載されているように置換されることができる］。例えば、C_{1-20}アルキル基、C_{2-20}アルケニル基、C_{2-20}アルキニル基、C_{1-20}ハロアルキル基、C_{1-20}アルコキシ基、C_{6-14}アリール基、C_{3-14}シクロアルキル基、３～１４員シクロヘテロアルキル基、および５～１４員ヘテロアリール基は、１～５個の小電子求引基、例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、$-NO_2$、－ＣＮ、－ＮＣ、$-S(R^0)_2^+$、$-N(R^0)_3^+$、$-SO_3H$、$-SO_2R^0$、$-SO_3R^0$、$-SO_2NHR^0$、$-SO_2N(R^0)_2$、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＲ^0、－ＣＯＯＲ^0、－ＣＯＮＨＲ^0、および$-CON(R^0)_2$で任意に置換されることができる。

【００４７】

「電子供与基」という用語は、本明細書において、「電子供与体」と同義語として使用

できるものと理解すべきである。特に、「電子供与基」または「電子供与体」は、水素原子が分子中の同じ位置を占めている場合に、水素原子より強く電子を隣接原子に供与する官能基を意味する。電子供与基の例は、下記を含む：－ＯＨ、－ＯＲ^{0}、－ＮＨ$_{2}$、－ＮＨＲ^{0}、－Ｎ（Ｒ^{0}）$_{2}$、および５～１４員電子豊富ヘテロアリール基［ここで、Ｒ^{0}は、Ｃ$_{1-20}$アルキル基、Ｃ$_{2-20}$アルケニル基、Ｃ$_{2-20}$アルキニル基、Ｃ$_{6-14}$アリール基、またはＣ$_{3-14}$シクロアルキル基である］。

【００４８】

種々の非置換ヘテロアリール基は、電子豊富（またはπ過剰）または電子不足（またはπ欠乏）として記述することができる。そのような分類は、ベンゼン中の炭素原子と比較した、各環原子上の平均電子密度に基づく。電子豊富系の例は、１個のヘテロ原子を有する５員ヘテロアリール基、例えば、フラン、ピロールおよびチオフェン、ならびにそれらのベンゾ縮合対応物、例えば、ベンゾフラン、ベンゾピロールおよびベンゾチオフェンを含む。電子不足系の例は、１個以上のヘテロ原子を有する６員ヘテロアリール基、例えば、ピリジン、ピラジン、ピリダジンおよびピリミジン、ならびにそれらのベンゾ縮合対応物、例えば、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、シンノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、フェナントリジン、アクリジンおよびプリンを含む。混合ヘテロ芳香環は、環中の１個以上のヘテロ原子の種類、数および位置に依存してどちらかの種類に属しうる。Ｋａｔｒｉｔｚｋｙ，Ａ．ＲおよびＬａｇｏｗｓｋｉ，Ｊ．Ｍ．，Ｈｅｔｅｒｏｃｙｃｌｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ（Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ＆ Ｓｏｎｓ，Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ，１９６０）参照。

【００４９】

本明細書の様々な箇所で、置換基が群または範囲で開示されている。その記載は、そのような群および範囲の、あらゆる個々の部分的組合せを含むことを明確に意図している。例えば、「Ｃ$_{1-6}$アルキル」という用語は、Ｃ$_{1}$、Ｃ$_{2}$、Ｃ$_{3}$、Ｃ$_{4}$、Ｃ$_{5}$、Ｃ$_{6}$、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{5}$、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{4}$、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{3}$、Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{2}$、Ｃ$_{2}$－Ｃ$_{6}$、Ｃ$_{2}$－Ｃ$_{5}$、Ｃ$_{2}$－Ｃ$_{4}$、Ｃ$_{2}$－Ｃ$_{3}$、Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$、Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{5}$、Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{4}$、Ｃ$_{4}$－Ｃ$_{6}$、Ｃ$_{4}$－Ｃ$_{5}$およびＣ$_{5}$－Ｃ$_{6}$アルキルを個々に開示することを明確に意図している。他の例として、０～４０の範囲の整数は、０、１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９、２０、２１、２２、２３、２４、２５、２６、２７、２８、２９、３０、３１、３２、３３、３４、３５、３６、３７、３８、３９および４０を個々に開示することを明確に意図し、１～２０の範囲の整数は、１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９および２０を個々に開示することを明確に意図している。他の例は、「１～５個の置換基で任意に置換された」という語句を含み、これは、０、１、２、３、４、５、０～５、０～４、０～３、０～２、０～１、１～５、１～４、１～３、１～２、２～５、２～４、２～３、３～５、３～４、および４～５個の置換基を含むことができる化学基を個々に開示することを明確に意図している。

【００５０】

本明細書に記載されている化合物は、不斉原子（キラル中心とも称される）を含有することができ、いくつかの化合物は、２個以上の不斉原子または中心を含有することができ、従って、これは、光学異性体（鏡像異性体）および幾何異性体（ジアステレオ異性体）を生じうる。本教示は、そのような光学異性体および幾何異性体を含み、それらのそれぞれの分解鏡像異性体的またはジアステレオ異性体的純粋異性体（例えば、（＋）または（－）立体異性体）およびそれらのラセミ混合物、ならびに鏡像異性体およびジアステレオ異性体の他の混合物を含む。いくつかの実施形態において、光学異性体は、当業者に既知の標準方法（例えば、キラル分離、ジアステレオマー塩形成、速度論的分割および不斉合成を含む）によって、鏡像異性体的に豊富化された形態または純粋な形態で得ることができる。本教示は、アルケニル部分を含有する化合物（例えば、アルケン、アゾ、およびイミン）のシス－およびトランス－異性体も包含する。本教示の化合物は、純粋形態の全ての可能な位置異性体、およびそれらの混合物を包含することも理解すべきである。いくつ

かの実施形態において、本化合物の製造は、当業者に既知の標準分離法を使用して、例えば、１つ以上のカラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、疑似移動床クロマトグラフィーおよび高性能液体クロマトグラフィーを使用することによって、そのような異性体を分離することを含みうる。しかし、位置異性体の混合物は、本明細書に記載されている本教示の、かつ／または当業者に既知の、個々の位置異性体の使用と同様に使用することができる。

【００５１】

１つの位置異性体の記述は、特に記載のない限り、任意の他の位置異性体および任意の位置異性体混合物を含むことが明確に意図される。

【００５２】

本明細書において使用されている「脱離基」（「ＬＧ」）は、例えば置換または脱離反応の結果として、安定化学種として置き換えることができる荷電または非荷電原子（または原子団）を意味する。脱離基の例は、下記を含むが、それらに限定されない：ハロゲン（例えば、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）、アジド（N_3）、チオシアネート（ＳＣＮ）、ニトロ（NO_2）、シアネート（ＣＮ）、水（H_2O）、アンモニア（NH_3）、およびスルホネート基（例えば、OSO_2－Ｒ、ここでＲはC_{1-10}アルキル基またはC_{6-14}アリール基であることができ、それぞれ、C_{1-10}アルキル基および電子求引基から独立に選択される１～４個の基で任意に置換されている）、例えば、トシレート（トルエンスルホネート、ＯＴｓ）、メシレート（メタンスルホネート、ＯＭｓ）、ブロシレート（ｐ－ブロモベンゼンスルホネート、ＯＢｓ）、ノシレート（４－ニトロベンゼンスルホネート、ＯＮｓ）、およびトリフレート（トリフルオロメタンスルホネート、ＯＴｆ）。

【００５３】

明細書を通して、構造は、化学名と共に示される場合もあり、そうでない場合もある。命名法に関して何らかの疑問が生じた場合、構造が優先される。

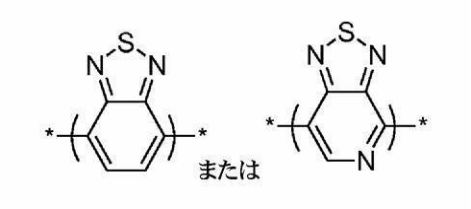
【００５４】

本教示は、有機半導体材料として使用することができるポリマー化合物に関する。本化合物は、種々の一般的溶媒への良好な溶解性、および空気中での良好な安定性を有しうる。光起電力または太陽電池、発光ダイオードおよび発光トランジスターを含むがそれらに限定されない光学または光電子デバイスに組み込まれた場合、本化合物は、種々の望ましい性能特性を付与することができる。例えば、本化合物を太陽電池（たとえば、バルクヘテロ接合デバイス）の光活性層に使用した場合、太陽電池は極めて高い電力変換効率（たとえば、約３．０％以上）を示すことができる。

【００５５】

本教示は、１個以上の電子吸引性基で置換され、それによって強い受容体部分が提供される電子不足多環式ヘテロアリール基を含む少なくとも１つの反復単位に基づくポリマー化合物を提供する。例えば、電子不足多環式ヘテロアリール基は、１個以上の窒素原子を含む二環式ヘテロアリール基であることができる。いくつかの実施形態において、電子不足多環式ヘテロアリール基は、１個以上の窒素原子を含むベンゾ縮合二環式ヘテロアリール基であることができる。他の実施形態において、電子不足多環式ヘテロアリール基は、２個以上の窒素原子を含むピリド縮合二環式ヘテロアリール基となることができる。電子吸引性基の例は、Ｆ、Ｃｌ、ＣＮ、アシル基、およびハロアルキル基を含む。例示すれば、本ポリマーの種々の実施形態は、電子吸引性基、たとえばＦ、Ｃｌ、ＣＮ、アシル基、ハロアルキル基、またはそれらの組み合わせで一置換または二置換されることができるベンゾ［ｃ］［１，２，５］チアジアゾール（２，１，３－ベンゾチアジアゾール）またはチアジアゾロ［３，４－ｃ］ピリジン、即ち

【化８】

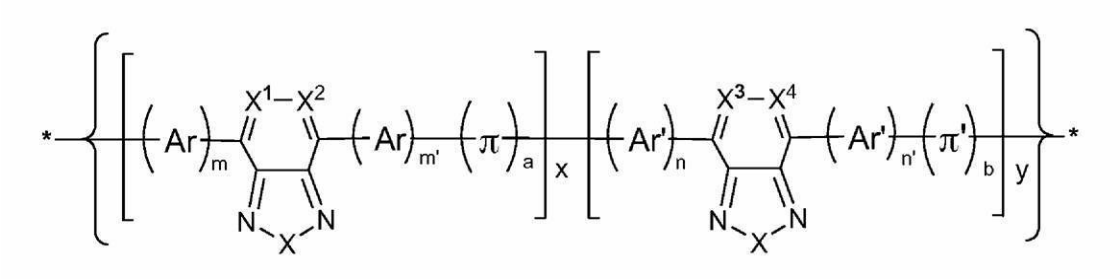


を含む少なくとも１つの反復単位に基づくことができる。

【００５６】

従って、種々の実施形態において、本ポリマー化合物は、一般に、下記の式によって表すことができる：

【化９】

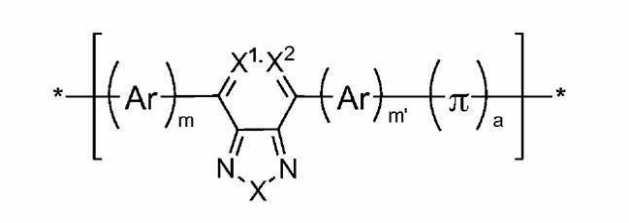


［式中：
ＡｒおよびＡｒ’は、同一または異なる、任意に置換された５～８員ヘテロアリール基であり；
πおよびπ’は、同一または異なる、任意に置換された１１～２４員多環式アリールまたはヘテロアリール基であり；
X^1は、CR^1であり；
X^2は、NまたはCR^2であり；
X^3は、NまたはCR^3であり；
X^4は、NまたはCR^4であり；
R^1、R^2、R^3、およびR^4は独立に、H、F、Cl、－C（O）R^5、CN、R^5、OR^5、およびSR^5から選択され、ここでR^5は、各存在において、独立に、C_{1-20}アルキル基およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択され、但し、R^1およびR^2の少なくとも１つは、F、Cl、－C（O）R^5、－CF_2R^5、およびCNから選択され；
Xは、O、S、またはNR^6であり、ここでR^6は、HおよびC_{1-20}アルキル基から選択され；
ａおよびｂは、０または１であり；
ｍ、ｍ’、ｎ、およびｎ’は、０、１、または２であり；
ｘおよびｙは、モル分率を表す実数であり、ここで０．０５≦ｘ≦０．９５、０．０５≦ｙ≦０．９５であり、ｘおよびｙの合計は約１である］。

【００５７】

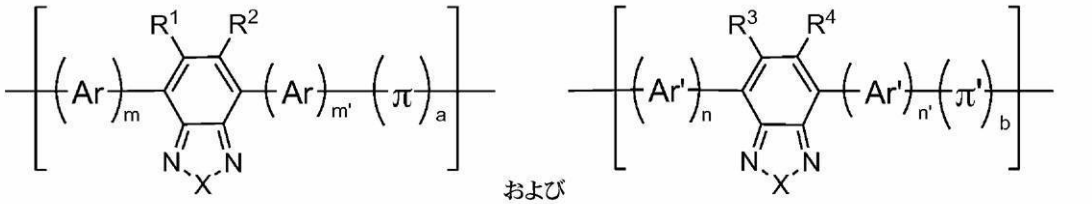
本ポリマー化合物は、一般に約３，０００～約３００，０００の範囲内の分子量を有することができる。いくつかの実施形態において、本化合物は、下記の式によって表すことができ：

【化１０】



即ち、ＡｒがＡｒ’と同一である場合、πはπ’と同一であり；Ｘ[1]はＸ[3]と同一であり；Ｘ[2]はＸ[4]と同一であり；ｍはｎと同一であり；ｍ’はｎ’と同一であり；ａはｂと同一である。他の実施形態において、第一単位および第二単位

【化１１】

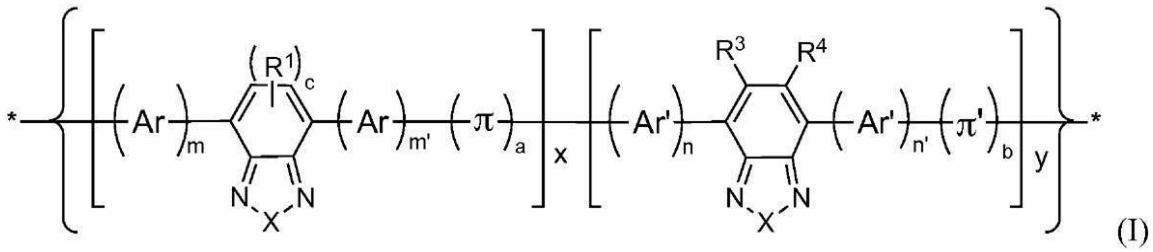


は、１つ以上の点で互いに異なる。例えば、環式部分の種類、環式部分の数、および／または環式部分の少なくとも１つの置換が異なることができる。異なる第一単位および第二単位を含む本化合物の実施形態は、ランダムにまたは交互に繰り返す２つの単位を有することができる。本ポリマーのほとんどの実施形態において、第一単位および第二単位は、独立に、Ａｒ／Ａｒ’およびπ／π’の少なくとも１つを含むことができ、即ち、ｍ、ｍ’、およびａの少なくとも１つが１であり、ｎ、ｎ’、およびｂの少なくとも１つが１である。特定の実施形態において、第一単位および第二単位の少なくとも１つは、任意に置換された多環式アリールまたはヘテロアリール基（π／π’）を含む。

【００５８】

いくつかの実施形態において、本化合物は式（Ｉ）で表すことができる：

【化１２】



(I)

［式中：

ＡｒおよびＡｒ’は、同一または異なる、任意に置換された５～８員ヘテロアリール基であり；

πおよびπ’は、同一または異なる、任意に置換された１１～２４員多環式アリールまたはヘテロアリール基であり；

Ｒ[1]は、Ｆ、Ｃｌ、－Ｃ（Ｏ）Ｒ[5]、－ＣＦ[2]Ｒ[5]、およびＣＮから選択され；

Ｒ[3]およびＲ[4]は、独立に、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、－Ｃ（Ｏ）Ｒ[5]、ＣＮ、Ｒ[5]、ＯＲ[5]、およびＳＲ[5]から選択され、ここでＲ[5]は、各存在において、独立に、Ｃ[1－20]アルキル基およびＣ[1－20]ハロアルキル基から選択され；

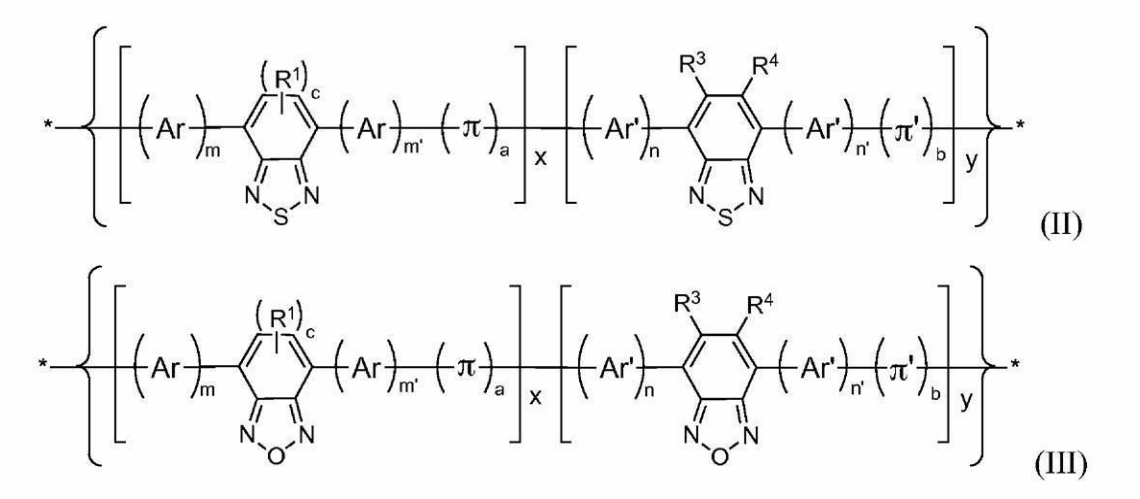
Ｘは、Ｏ、Ｓ、またはＮＲ[6]であり、ここでＲ[6]は、ＨおよびＣ[1－20]アルキル基から

選択され；
ａおよびｂは、独立に、０または１であり；
ｃは、１または２であり；
ｍおよびｍ’は、０、１、または２であり；
ｎおよびｎ’は、０、１、または２であり、但し、ｍおよびｍ’が１、および／またはｎおよびｎ’が１、および／またはａおよびｂの少なくとも１つが１であり；
ｘおよびｙは、モル分率を表す実数であり、ここで０．０５≦ｘ≦０．９５、０．０５≦ｙ≦０．９５であり、ｘおよびｙの合計は約１である］。

【００５９】

特定の実施形態において、Ｘは、ＳまたはＯであることができる。従って、これらの実施形態は、式（ＩＩ）または（ＩＩＩ）で表すことができる：

【化１３】

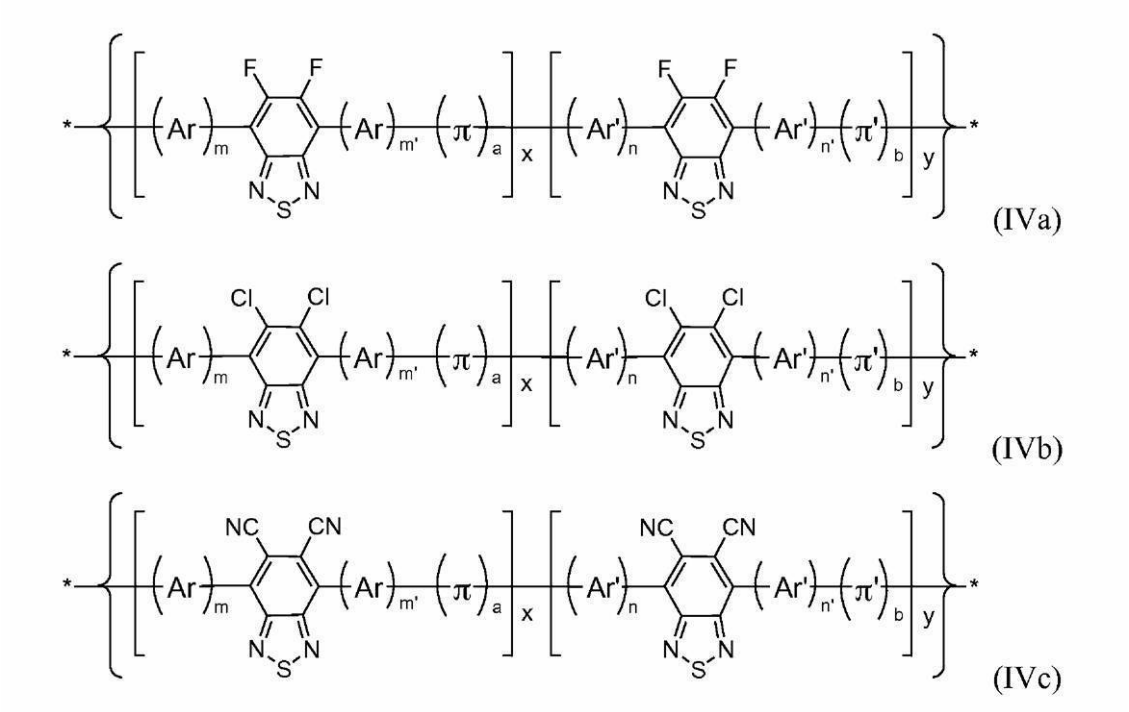


［式中、Ａｒ、Ａｒ’、π、π’、Ｒ^{1}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、ｍ、ｍ’、ｎ、ｎ’、ａ、ｂ、ｃ、ｘ、およびｙは本明細書に定義されている通りである］。

【００６０】

特定の実施形態において、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、およびＲ^{4}は同一であってよく、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、およびＲ^{4}のそれぞれは、Ｆ、Ｃｌ、ＣＮ、－Ｃ（Ｏ）－Ｃ$_{1-10}$アルキル基、－ＣＦ$_{2}$－Ｃ$_{1-10}$アルキル基、および－ＣＦ$_{2}$－Ｃ$_{1-10}$ハロアルキル基から選択される電子吸引性基であることができる。例えば、本化合物の特定の実施形態は、式（ＩＶａ）、（ＩＶｂ）、または（ＩＶｃ）で表すことができる：

【化１４】

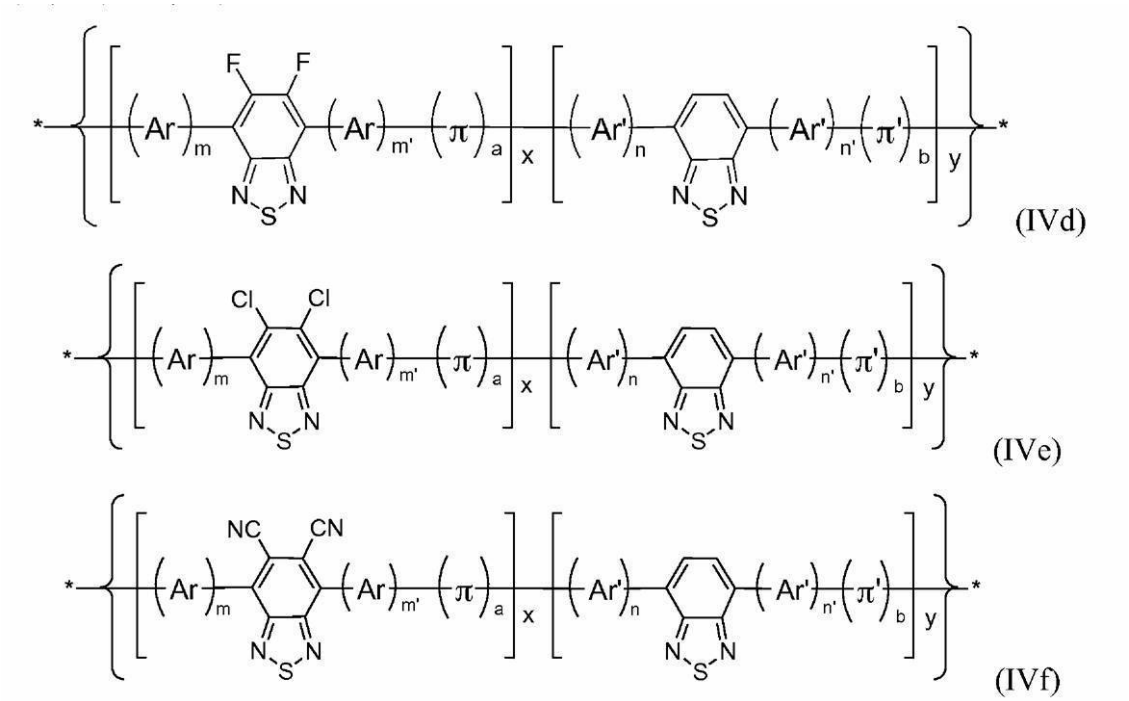


［式中、Ａｒ、Ａｒ’、π、π’、ｍ、ｍ’、ｎ、ｎ’、ａ、ｂ、ｘ、およびｙは本明細書に定義されている通りである］。

【００６１】

いくつかの実施形態において、R^1およびR^2は同一であってよく、R^3およびR^4は同一であってよいが、R^1／R^2はR^3／R^4とは異なる。例えば、R^1およびR^2のそれぞれは、Ｆ、Ｃｌ、ＣＮ、－Ｃ（Ｏ）－C_{1-10}アルキル基、－CF_2－C_{1-10}アルキル基、および－CF_2－C_{1-10}ハロアルキル基から選択される電子吸引性基であることができ；R^3およびR^4はＨであることができる。または、R^1／R^2およびR^3／R^4は、異なる電子吸引性基であることができる。従って、例えば、本化合物の特定の実施形態は、式（ＩＶｄ）、（ＩＶｅ）、または（ＩＶｆ）で表すことができる：

【化１５】

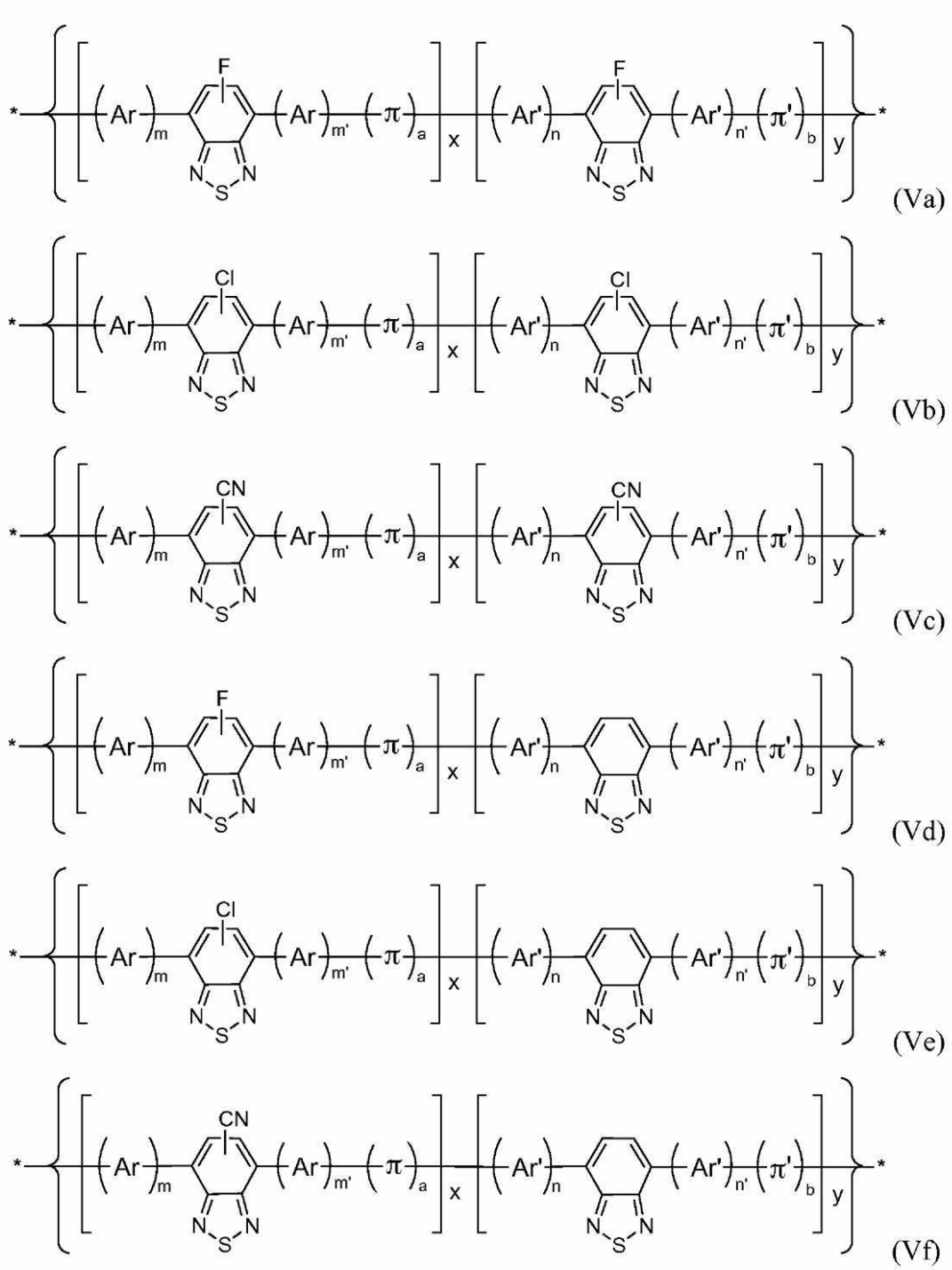


［式中、Ａｒ、Ａｒ’、π、π’、ｍ、ｍ’、ｎ、ｎ’、ａ、ｂ、ｘおよびｙは本明細書に定義されている通りである］。

【００６２】

いくつかの実施形態において、電子不足二環式ヘテロアリール基は、一置換されることができる。例えば、本化合物の特定の実施形態は、式（Ｖａ）、（Ｖｂ）、（Ｖｃ）、（Ｖｄ）、（Ｖｅ）、または（Ｖｆ）で表すことができる：

【化１６】

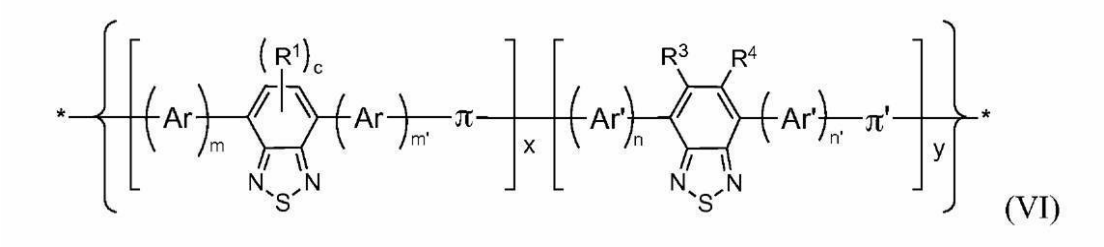


［式中、Ａｒ、Ａｒ’、π、π’、ｍ、ｍ’、ｎ、ｎ’、ａ、ｂ、ｘ、およびｙは本明細書に定義されている通りである］。

【００６３】

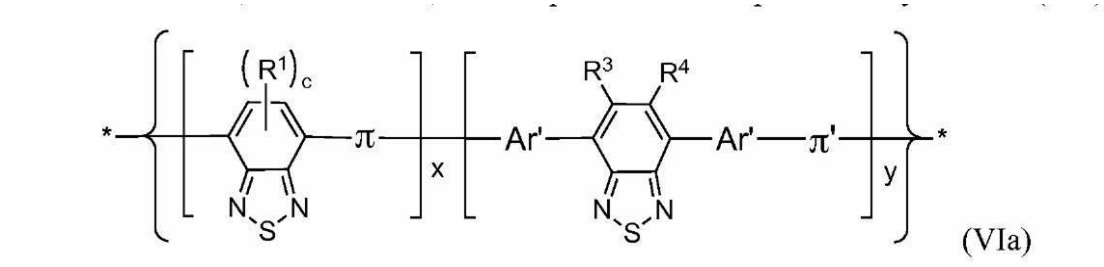
いくつかの実施形態において、第一単位および第二単位の両方は、多環式基を含むことができる。従って、本化合物の特定の実施形態は、式（ＶＩ）で表すことができる：

【化１７】



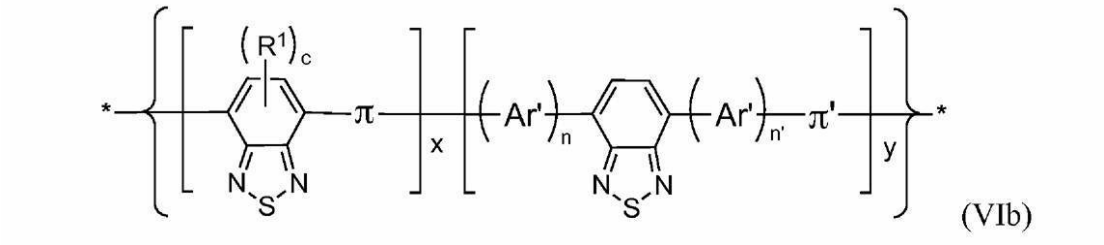
［式中、Ａｒ、Ａｒ’、π、π’、Ｒ[1]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、ｃ、ｍ、ｍ’、ｎ、ｎ’、ｘ、およびｙは本明細書に定義されている通りであり、但し、第一単位および第二単位は、１つ以上の点で異なる］。例えば、Ａｒは第一単位中に存在しないことができ、その場合、化合物は式（ＶＩａ）で表すことができる：

【化１８】



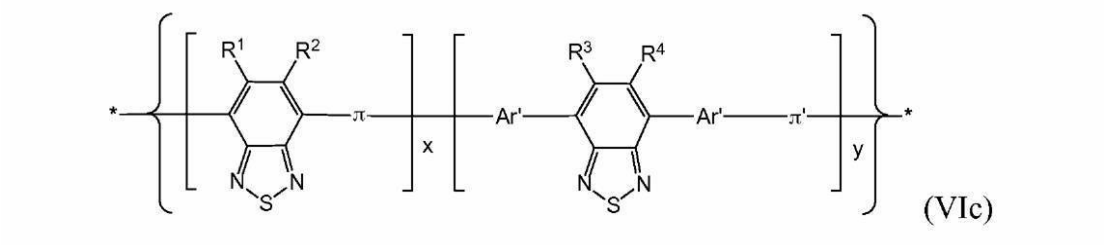
［式中、Ａｒ’、π、π’、Ｒ[1]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、ｃ、ｘ、およびｙは本明細書に定義されている通りである］。特定の実施形態において、２，１，３－ベンゾチアジアゾール単位の置換は異なり得る。例えば、本教示の特定の化合物は、式（ＶＩｂ）で表すことができる：

【化１９】



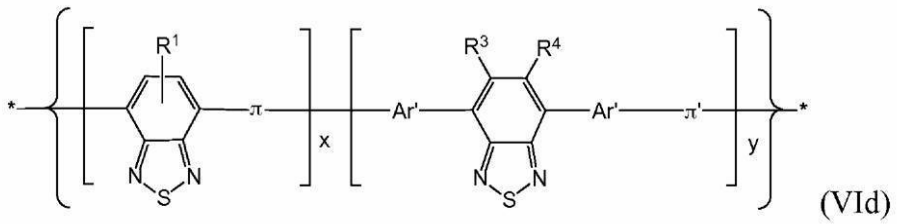
［式中、Ａｒ’、π、π’、Ｒ[1]、ｃ、ｎ、ｎ’、ｘ、およびｙは本明細書に定義されている通りである］。式（ＶＩ）、（ＶＩａ）、および（ＶＩｂ）のいずれか１つで表される実施形態において、πおよびπ’は、同一または異なることができ、Ｒ[1]は、ＦまたはＣｌであることができる。従って、特定の実施形態は、式（ＶＩｃ）で表すことができる：

【化２０】



［式中、R^1およびR^2は、FおよびClから選択され、Ar’、π、π’、R^3、R^4、x、およびyは本明細書に定義されている通りである］。いくつかの実施形態において、第一および第二単位は、多環式部分（πおよびπ’）のみが異なることができる。例えば、そのような実施形態の特定の化合物は、式（VId）で表すことができる：

【化２１】

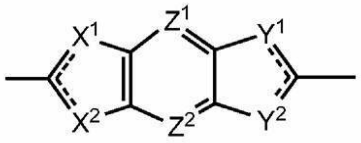


［式中、R^1は、FおよびClから選択することができ；πおよびπ’は、任意に置換された異なる１１～２４員多環式ヘテロアリール基であり；およびAr’、R^3、R^4、x、およびyは本明細書に定義されている通りである］。

【００６４】

種々の実施形態において、πおよびπ’は、下記の式を有する任意に置換された１１～２４員多環式ヘテロアリール基である：

【化２２】



［式中：
X^1およびX^2は、独立に、S、O、NR^7、CH＝CH、およびCR^8から選択され、但し、X^1およびX^2の一方は、S、O、CH＝CH、およびNR^7から選択され、X^1およびX^2の他方はCR^8であり；
Y^1およびY^2は、独立に、S、O、NR^7、CH＝CH、およびCR^8から選択され、但しY^1およびY^2の一方は、S、O、CH＝CH、およびNR^7から選択され、Y^1およびY^2の他方はCR^8であり；
Z^1およびZ^2は、独立に、CR^9、$SiR^{10}R^{11}$、NR^{12}、および共有結合から選択され、但し、Z^1およびZ^2の少なくとも１つは、CR^9、$SiR^{10}R^{11}$、またはNR^{12}であり；
R^7は、各存在において、独立に、HおよびC_{1-20}アルキル基から選択され；
R^8およびR^9は、独立に、H、R^{12}、OR^{12}、SR^{12}、または－Het－R^{12}であり、ここで－Het－は、二価の５～８員アリールまたはヘテロアリール基であり；
R^{10}およびR^{11}は、独立に、C_{1-20}アルキル基、C_{1-20}アルケニル基、およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択され；
R^{12}は、各存在において、独立に、C_{1-20}アルキル基、C_{1-20}アルケニル基、およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択される］。

【００６５】

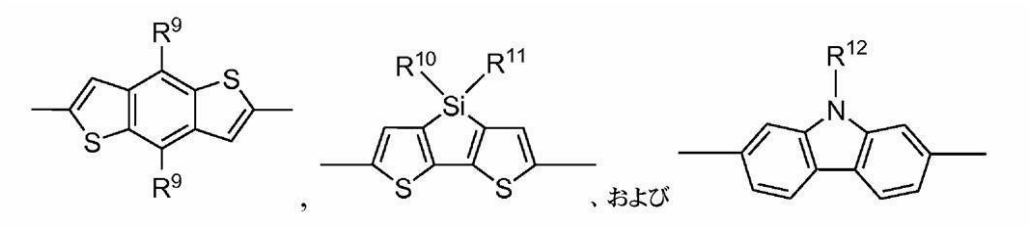
特定の実施形態において、πおよびπ’は、独立に、ベンゾジチオフェニル基、シリレン－ビチオフェニル基、カルバゾリル基、およびジベンゾシロール基から選択される多環式ヘテロアリール基であることができ、そのそれぞれは、本明細書に記載されているように任意に置換されることができる。例えば、ベンゾジチオフェニル基、シリレン－ビチオフェニル基、カルバゾリル基、およびジベンゾシロール基は、１、２、３、または４個の可溶化基で置換されることができる。各可溶化基は、６～２０個の炭素原子を有する直鎖

または分岐鎖の脂肪族基（たとえば、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、またはアルキルチオ基）であってよい。特定の実施形態において、各可溶化基は、分岐鎖C_{6-20}アルキル基または分岐鎖C_{6-20}アルコキシ基であることができる。

【００６６】

従って、特定の実施形態において、πおよびπ’は、独立に、以下から選択することができる：

【化２３】

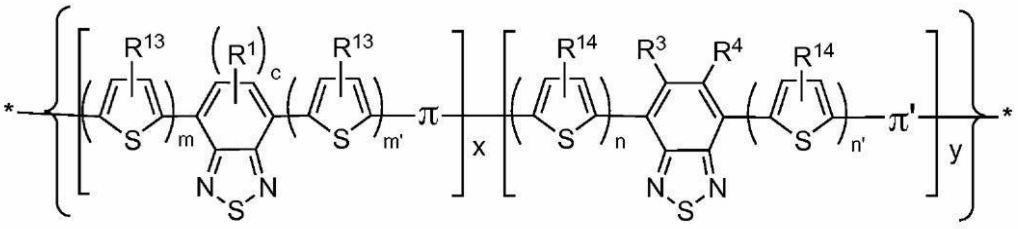


［式中、R^9は、C_{6-20}アルキル基、－Ｏ－C_{6-20}アルキル基、－Ｏ－C_{6-20}アルケニル基、－Ｏ－C_{6-20}ハロアルキル基、－Ｓ－C_{6-20}アルキル基、－Ｓ－C_{6-20}アルケニル基、－Ｓ－C_{6-20}ハロアルキル基、－チエニル－C_{6-20}アルキル基、－チエニル－C_{6-20}アルケニル基、および－チエニル－C_{6-20}ハロアルキル基から選択することができ；R^{10}、R^{11}、およびR^{12}のそれぞれは、独立に、C_{6-20}アルキル基、C_{6-20}アルケニル基、およびC_{6-20}ハロアルキル基から選択することができる］。

【００６７】

種々の実施形態において、ＡｒおよびＡｒ’は、同一または異なる、任意に置換されたフェニルまたはチエニル基であることができる。例えば、本教示による特定の化合物は、式（ＶＩＩ）で表すことができる：

【化２４】



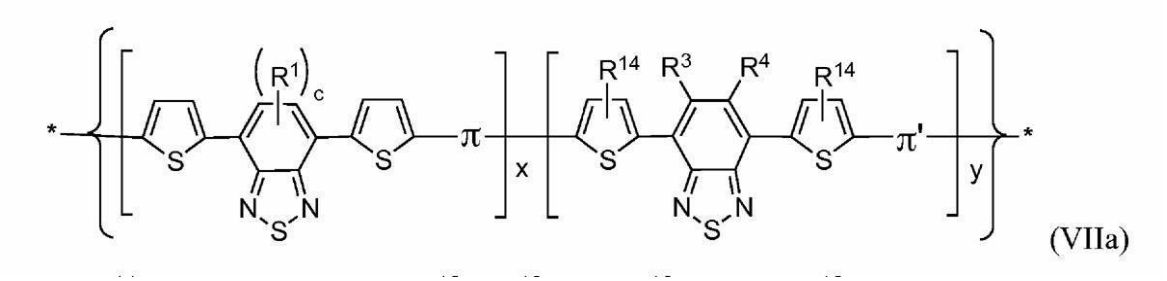
(VII)

［式中：
R^{13}およびR^{14}は、独立に、Ｈ、R^{15}、OR^{15}、およびSR^{15}から選択され、ここでR^{15}は、各存在において、独立に、C_{1-20}アルキル基、C_{1-20}アルケニル基、およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択され；
π、π’、R^1、R^3、R^4、ｃ、ｍ、ｍ’、ｎ、ｎ’、ｘ、およびｙは本明細書に定義されている通りである］。

【００６８】

式（ＶＩＩ）で表される実施形態において、R^{13}およびR^{14}は異なっていてよい。特に、R^{13}およびR^{14}の一方はＨであることができ、R^{13}およびR^{14}の他方は、C_{1-20}アルキル基、C_{1-20}アルコキシ基、およびC_{1-20}アルキルチオ基から選択することができる。従って、そのような実施形態による特定の化合物は、式（ＶＩＩａ）で表すことができる：

【化２５】

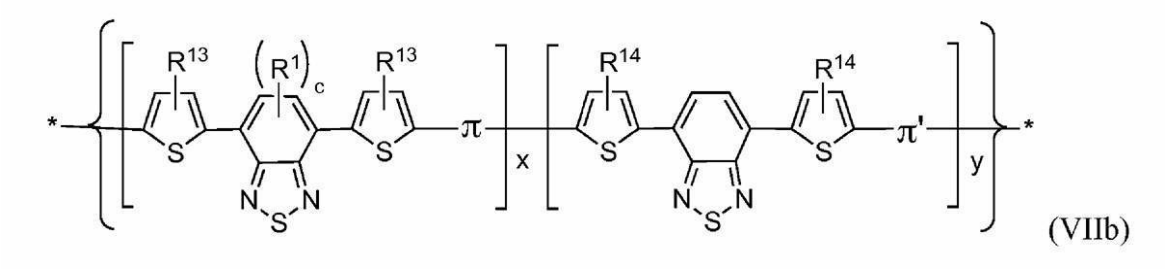


［式中、Ｒ１４は、Ｒ１５、ＯＲ１５、およびＳＲ１５から選択することができ、ここでＲ１５は、Ｃ１－２０アルキル基であり；π、π’、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４、Ｒ５、ｘ、およびｙは本明細書に定義されている通りである］。いくつかの実施形態において、Ｒ１は、ＦおよびＣｌから選択することができる。特定の実施形態において、Ｒ３およびＲ４はＲ１と同じであってよい。別の実施形態において、Ｒ３およびＲ４はＨであることができる。

【００６９】

いくつかの実施形態において、ＡｒおよびＡｒ’の両方は、同一に置換されたチエニル基であることができ、第一単位および第二単位は、Ｒ１およびＲ３およびＲ４の違いに基づいて互いに異なることができる。従って、本教示の特定の化合物は式（ＶＩＩｂ）で表すことができる：

【化２６】



［式中：

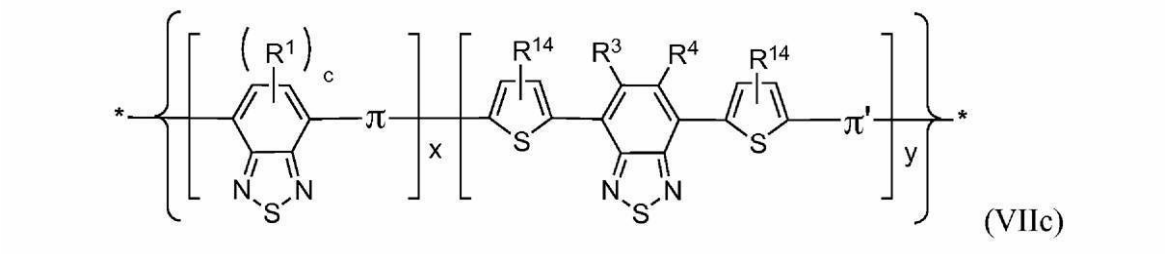
Ｒ１３およびＲ１４は同じであることができ、Ｒ１５、ＯＲ１５、およびＳＲ１５から選択することができ、ここでＲ１５はＣ１－２０アルキル基であり；

π、π’、Ｒ１、ｃ、ｘ、およびｙは本明細書に定義されている通りである］。

【００７０】

いくつかの実施形態において、第一単位および第二単位の一方のみが、任意に置換されたチエニル基を含む。例えば、特定の化合物は式（ＶＩＩｃ）で表すことができる：

【化２７】



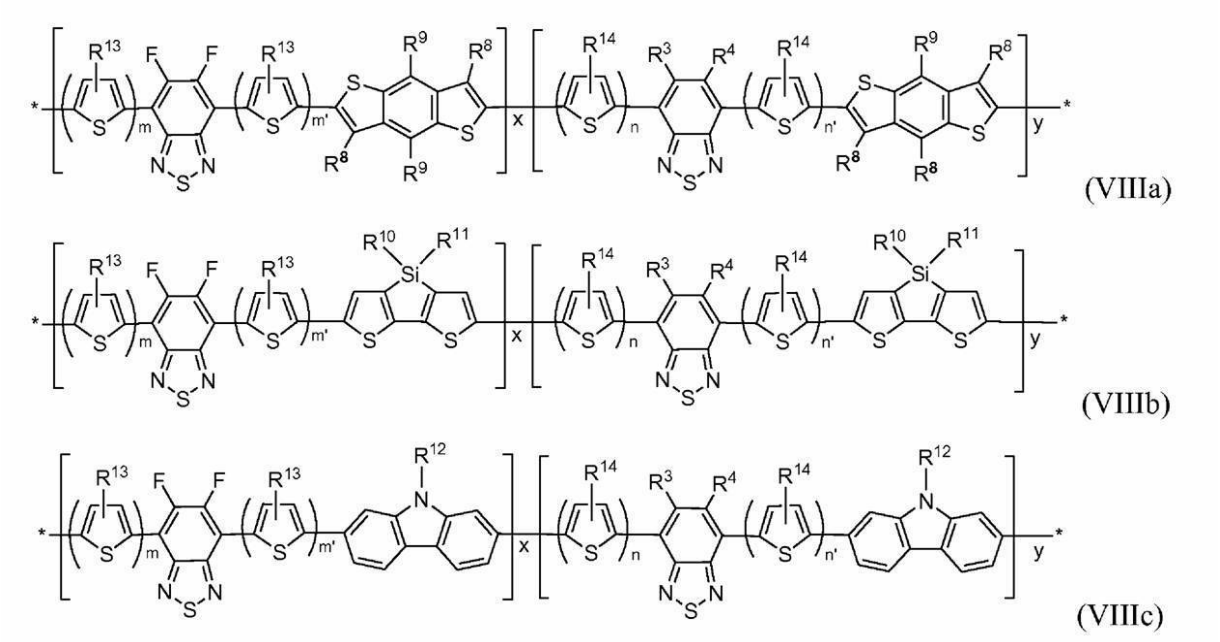
［式中、Ｒ１４は、Ｒ１５、ＯＲ１５、およびＳＲ１５から選択することができ、ここでＲ１５はＣ１－２０アルキル基であり；π、π’、Ｒ１、Ｒ３、Ｒ４、ｃ、ｘ、およびｙ

は本明細書に定義されている通りである］。いくつかの実施形態において、R^3およびR^4はR^1と同じであり得る。他の実施形態において、R^3およびR^4はＨであることができる。

【００７１】

いくつかの実施形態において、πおよびπ’は、１つ以上の可溶化基で置換された本明細書に記載されているような多環式部分であることができる。例示すれば、本教示による特定の化合物は、式（ＶＩＩＩａ）、（ＶＩＩＩｂ）、または（ＶＩＩＩｃ）で表すことができる：

【化２８】

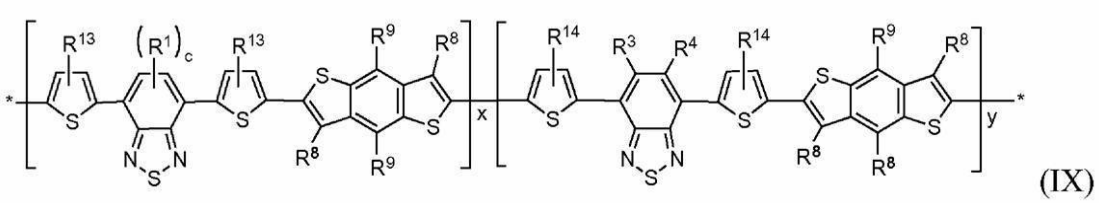


［式中：
R^8およびR^9は、独立に、Ｈ、R^{15}、OR^{15}、SR^{15}、または－Ｈｅｔ－R^{15}であり、ここで－Ｈｅｔ－は、二価の５～８員アリールまたはヘテロアリール基であり、但し、R^8およびR^9の少なくとも１つはＨではなく；
R^{10}およびR^{11}は、独立に、C_{1-20}アルキル基、C_{1-20}アルケニル基、およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択され；
R^{12}は、各存在において、独立に、C_{1-20}アルキル基、C_{1-20}アルケニル基、およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択され；
R^{13}およびR^{14}は、独立に、Ｈ、R^{15}、OR^{15}、およびSR^{15}から選択され；
R^{15}は、各存在において、独立に、C_{1-20}アルキル基、C_{1-20}アルケニル基、およびC_{1-20}ハロアルキル基から選択され；
R^3、R^4、ｍ、ｍ’、ｎ、ｎ’、ｘ、およびｙは本明細書に定義されている通りである］。

【００７２】

例えば、式ＶＩＩＩａにおいて、R^8およびR^9の一方は分岐鎖C_{6-20}アルコキシ基であることができ、R^8およびR^9の他方はＨであることができる。式ＶＩＩＩｂにおいて、R^{10}およびR^{11}は、独立に、分岐鎖C_{6-20}アルキル基であることができ、式ＶＩＩＩｃにおいて、R^{12}は分岐鎖C_{6-20}アルキル基であることができる。第一単位および第二単位は、以下の点の１つで異なることができる。いくつかの実施形態において、任意に置換されたチエニル基は第一単位にのみ存在することができ、第二単位には存在しない（即ち、ｍおよびｍ’は０であり、ｎおよびｎ’は１である）。いくつかの実施形態において、両方の単位が、式（ＩＸ）で表されるように任意に置換されたチエニル基を含むことができる：

【化２９】



(IX)

［式中、Ｒ１、Ｒ３、Ｒ４、Ｒ８、Ｒ９、Ｒ１３、Ｒ１４、ｃ、ｘ、およびｙは本明細書に定義されている通りである］。これらの実施形態において、ＡｒおよびＡｒ’の両方は、同一に置換されたチエニル基（即ち、Ｒ１３およびＲ１４が同じである）であることができるが、Ｒ３およびＲ４はＨであることができる。いくつかの実施形態において、Ｒ３およびＲ４はＲ１と同一であることができる（たとえば、ＦまたはＣｌ）。これらの実施形態において、ＡｒおよびＡｒ’は、異なって置換されたチエニル基であることができる（たとえば、Ｒ１４はＣ６－２０アルキル基であることができ、Ｒ１３はＨであることができる）。

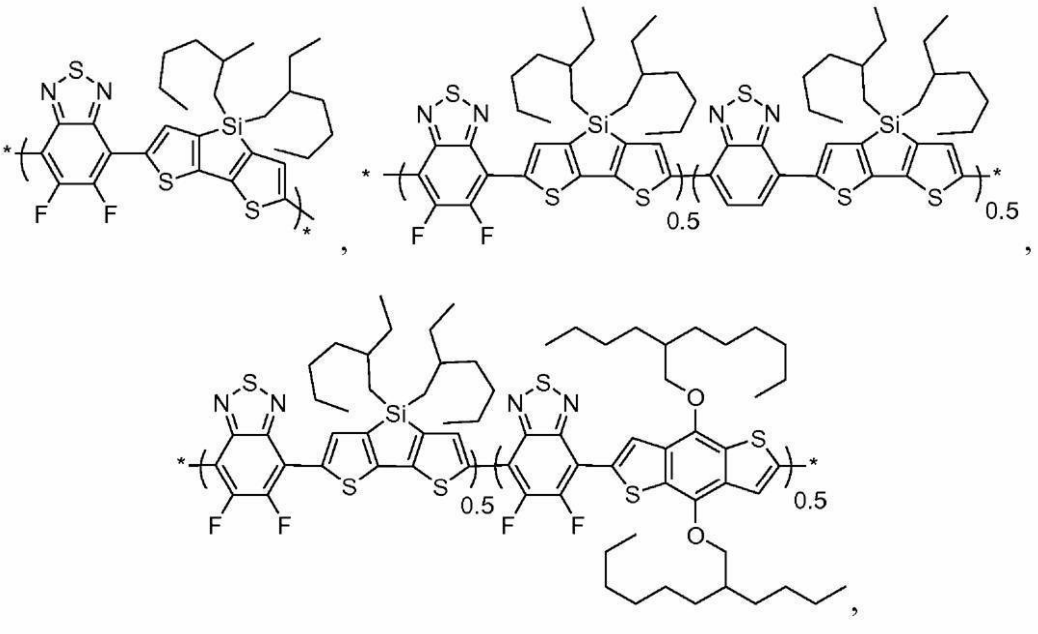
【００７３】

本明細書に提供されるいずれの式においても、第一単位および第二単位は異なることができ、２つの単位はランダムな方法で繰り返すことができる。２つの単位のモル分率は、約０．０５～約０．９５の間、例えば約０．１～約０．９の間、約０．２～約０．８の間、約０．３～約０．７の間、または約０．４～約０．６の間であることができる。特定の実施形態において、本ポリマーは、第二単位と同じモル分率の第一単位を含むことができる（即ち、ｘ＝ｙ＝０．５）。

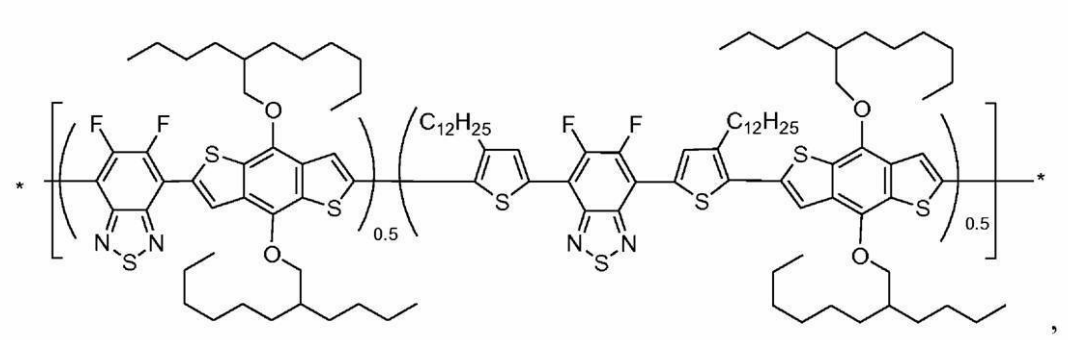
【００７４】

本教示による代表的なポリマーは以下のものを含む：

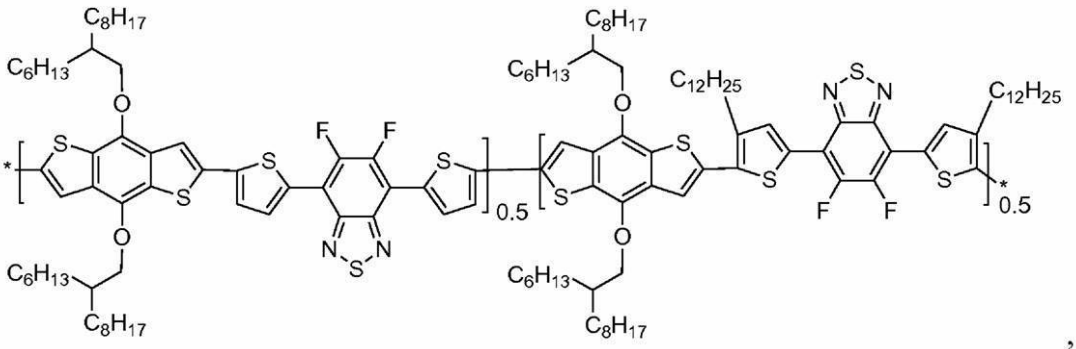
【化３０】



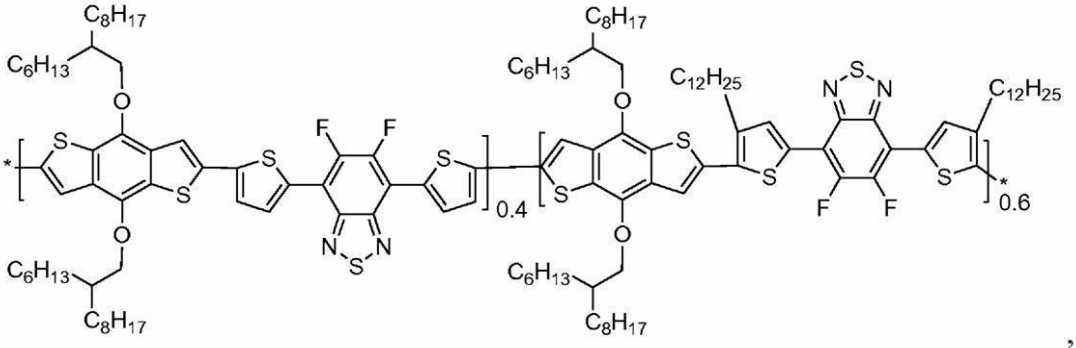
【化３１】



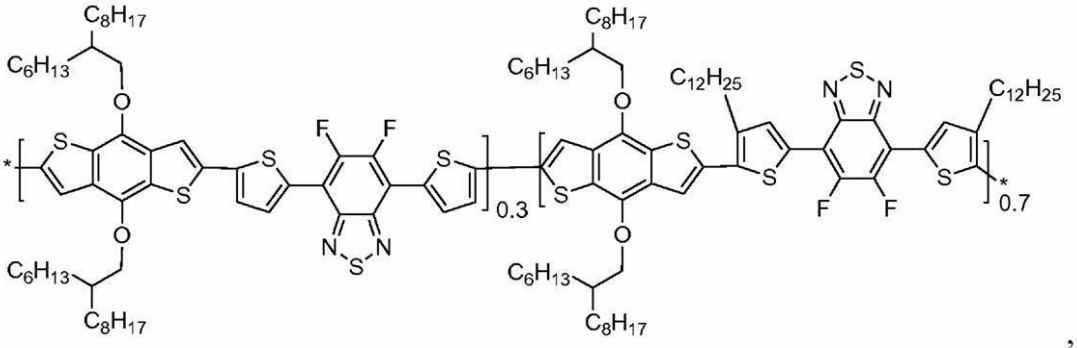
,



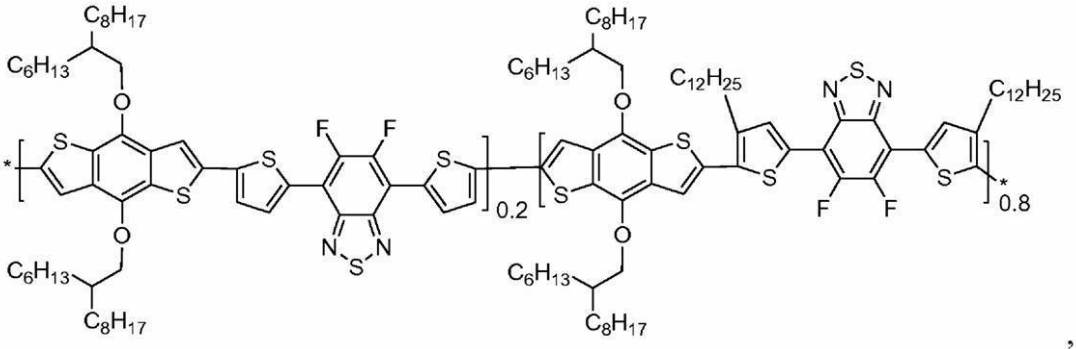
,



,

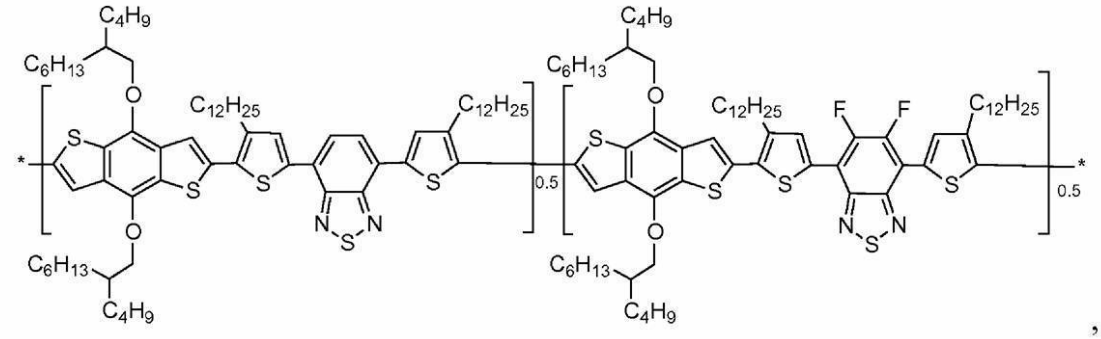


,

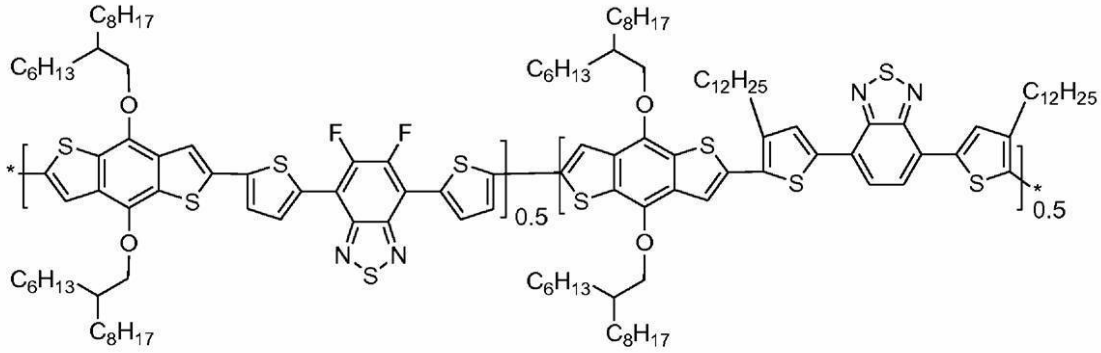


,

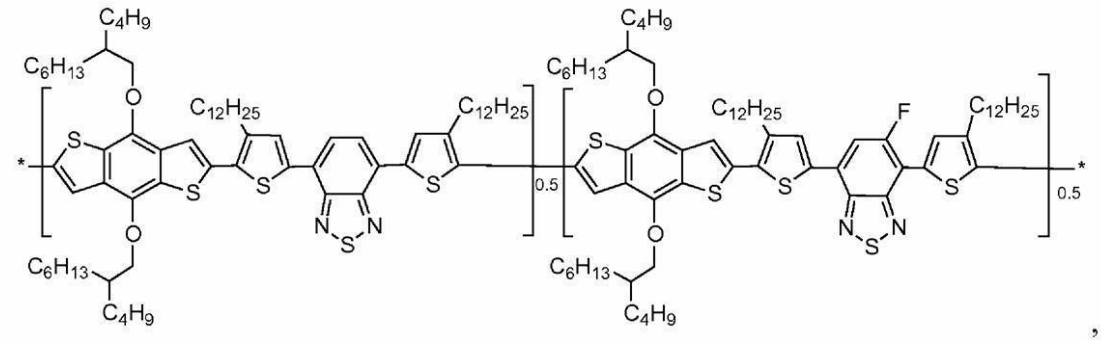
【化３２】



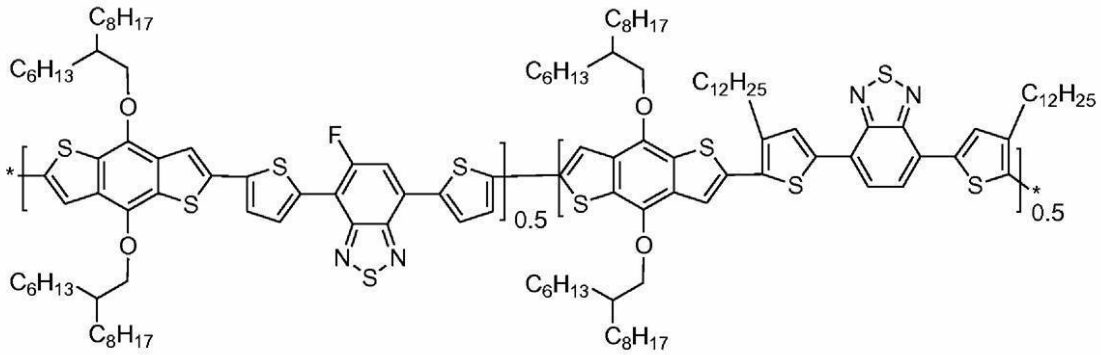
,



,

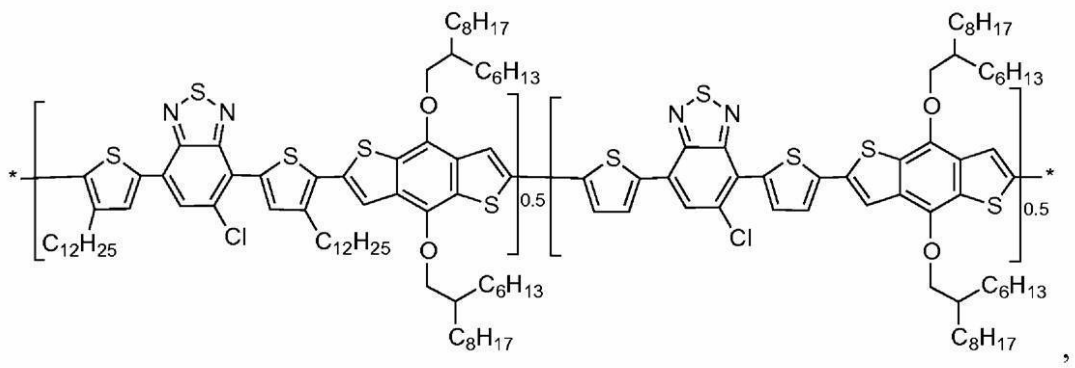


,

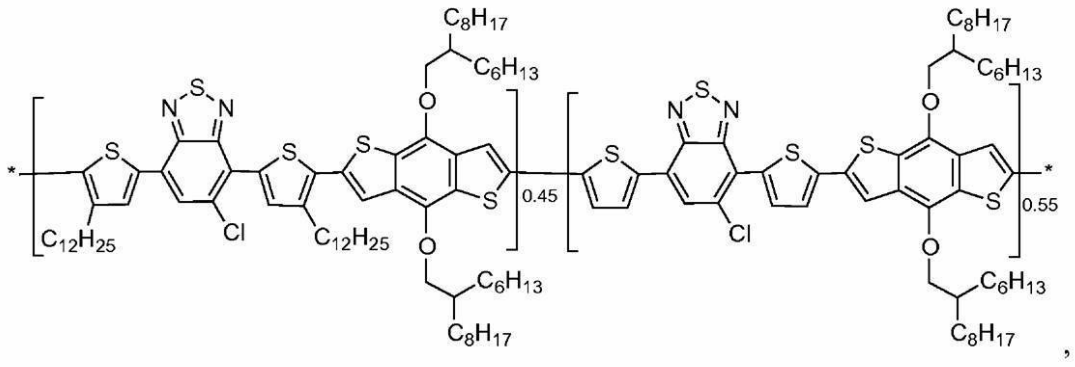


,

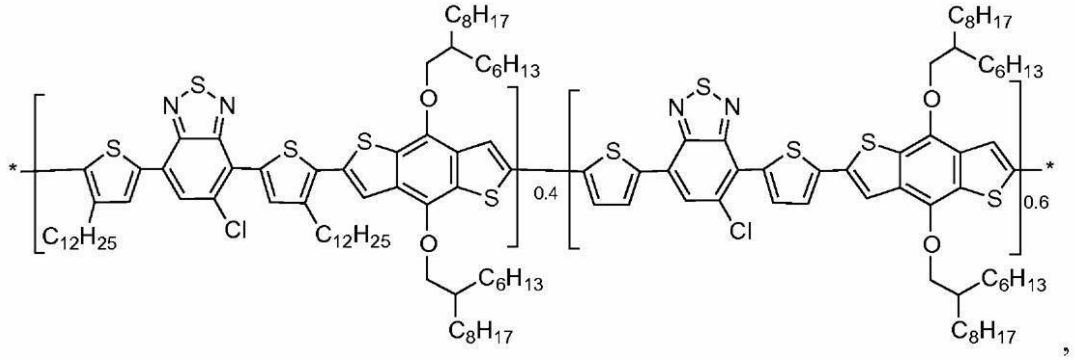
【化３３】



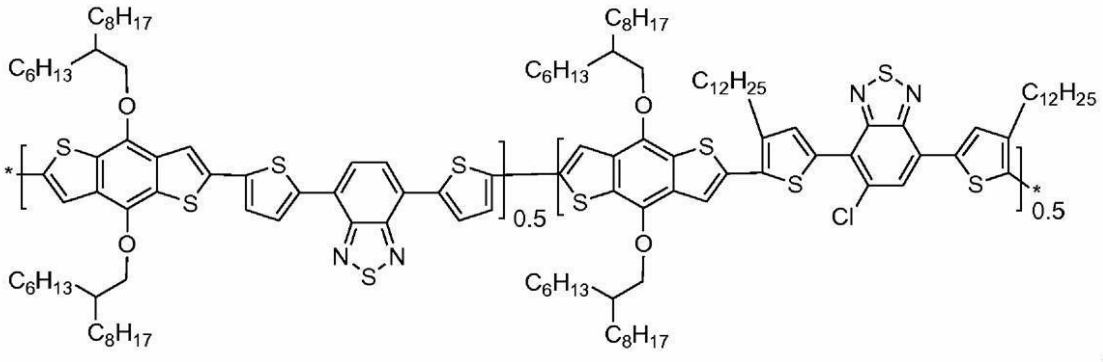
,



,

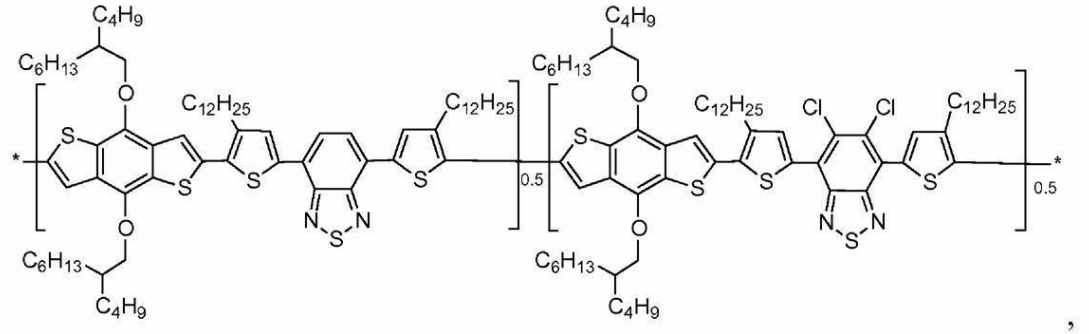


,

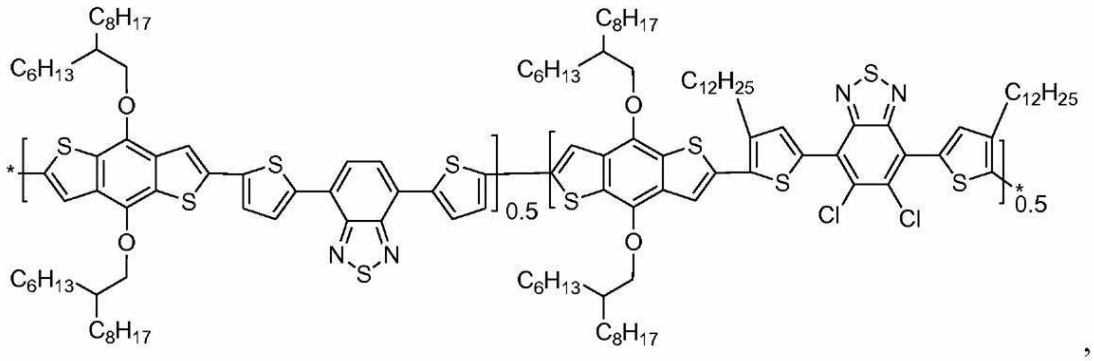


,

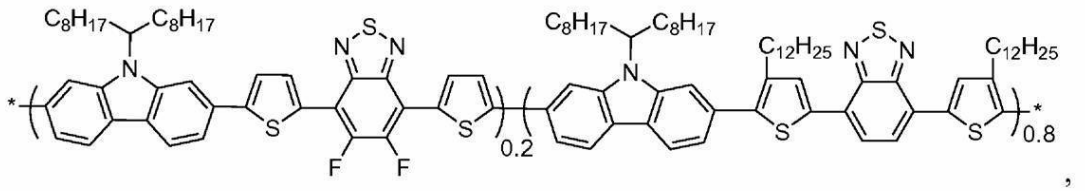
【化３４】



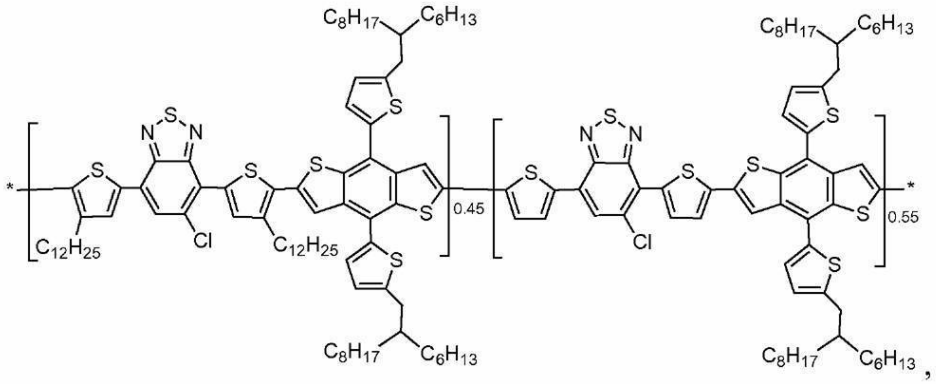
,



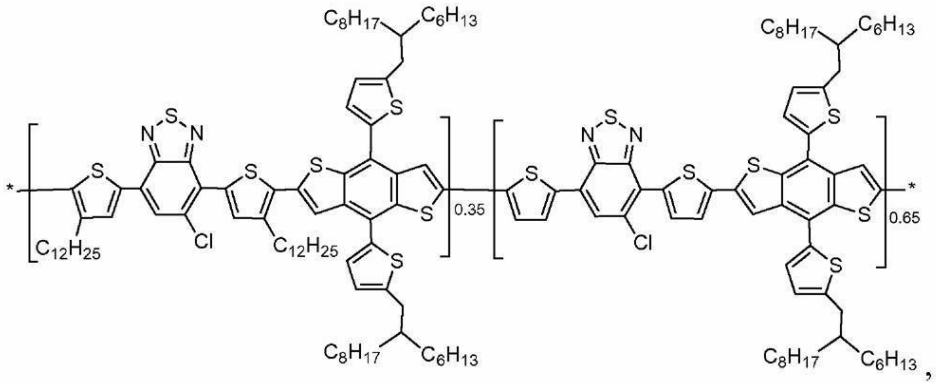
,



,

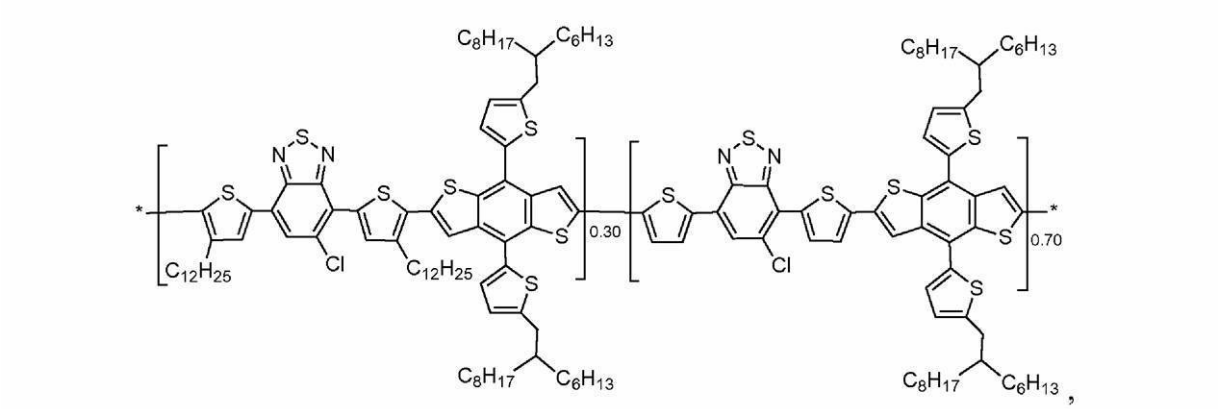


,

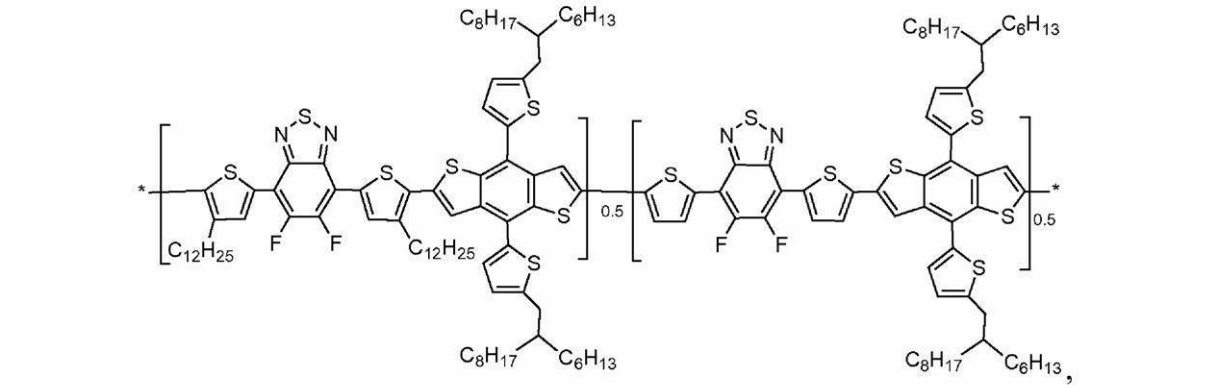


,

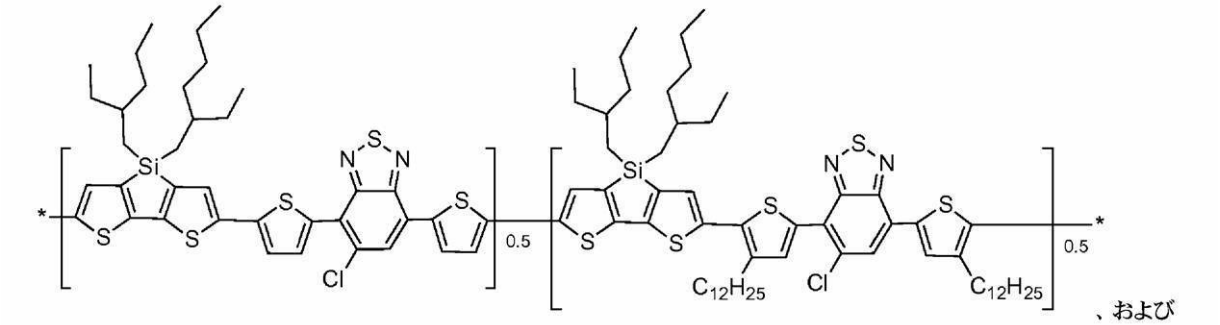
【化３５】



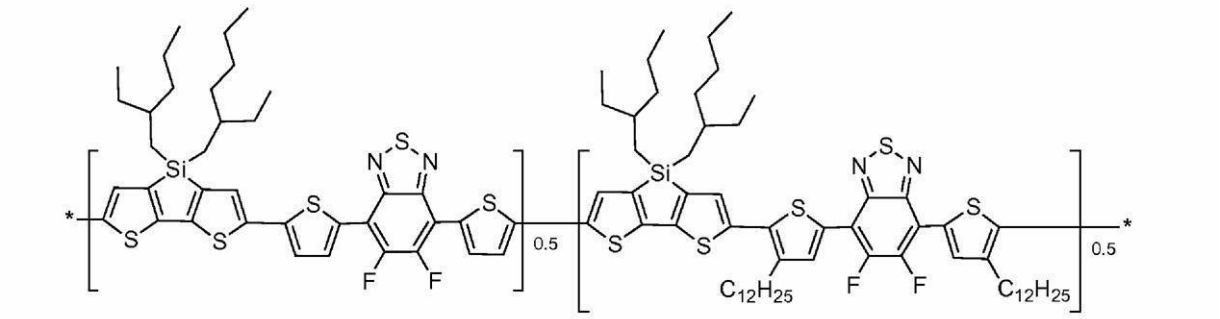
,



,



、および



【００７５】

本教示の化合物、および本化合物をもたらすモノマーは、実施例に記載されている方法に類似した方法で調製することができる。特に、Ｓｔｉｌｌｅカップリングまたは Ｓｕｚｕｋｉカップリング反応を使用して、本教示によるコポリマー化合物を、高分子量および高い収率（≧７５％）および純度（^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトル、元素分析、および／またはＧＰＣ測定によって確認）で調製することができる。

【００７６】

または、本化合物は、市販の出発物質、文献において既知の化合物から、または他の容易に調製される中間体を経て、標準合成法および当業者に既知の手順を使用して調製することができる。有機分子調製ならびに官能基変換および操作のための標準合成法および手法は、関連科学文献または当分野の標準的教科書から容易に得ることができる。典型的なまたは好ましい作業条件（即ち、反応温度、時間、反応物のモル比、溶媒、圧力等）が与えられれば、特に記載のない限り、他の作業条件も使用しうることが理解される。最適反応条件は、使用される特定の反応物または溶媒によって変化しうるが、そのような条件は、当業者によって、日常的な最適化手順によって決定しうる。有機合成分野の当業者は、示されている合成工程の種類および順序を、本明細書に記載されている化合物の形成を最適化するために変化させうることを理解する。

【００７７】

本明細書に記載されている方法は、当分野において既知の任意の好適な方法によって監視できる。例えば、生成物形成を、下記によって監視することができる：分光学的手段、例えば、核磁気共鳴分光法（ＮＭＲ、例えば、^{1}Ｈまたは^{13}Ｃ）、赤外分光法（ＩＲ）、光吸収／発光分光法（例えば、紫外可視）、質量分析（ＭＳ）、またはクロマトグラフィー、例えば、高圧液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）、ゲル透過クロマトグラフィー（ＧＰＣ）、または薄層クロマトグラフィー（ＴＬＣ）によって監視できる。

【００７８】

本明細書に記載されている反応またはプロセスは、有機合成分野の当業者によって容易に選択することができる好適な溶媒中で行なうことができる。好適な溶媒は、典型的には、反応が行なわれる温度、即ち、溶媒の凝固点温度～溶媒の沸騰温度の範囲でありうる温度において、反応物、中間体および／または生成物と実質的に非反応性である。所定の反応を、１つの溶媒中、または１つ以上の溶媒の混合物中で行なうことができる。特定の反応工程に依存して、特定の反応工程に好適な溶媒を選択することができる。

【００７９】

本明細書に開示されている特定の実施形態は、周囲条件において安定であることができ（「周囲安定性」）、一般的溶媒に溶解性であることができる。本明細書において使用されているように、化合物を半導体材料として組み込んでいるトランジスターが、該化合物を周囲条件、例えば、空気、周囲温度および湿度に、所定時間にわたって曝露した際に、ほぼその初期測定値を維持する担体移動度を示す場合に、該化合物は電気的に「周囲安定性」または「周囲条件において安定性」であると考えることができる。例えば、本教示による化合物は、該化合物を組み込んでいるトランジスターが空気、湿度および温度を含む周囲条件への３日、５日または１０日間の曝露後に初期値から２０％を超えてまたは１０％を超えて変化しない担体移動を示す場合に、周囲安定性として記述することができる。さらに、空気、湿度および温度を含む周囲条件への３日、５日または１０日間の曝露後に、対応するフィルムの光吸収がその初期値から２０％を超えて変化しない（好ましくは１０％を超えて変化しない）場合に、化合物は周囲安定性であると考えることができる。

【００８０】

本明細書に使用されているように、化合物は、少なくとも０．１ｍｇの化合物が１ｍＬの溶媒に溶解しうる場合に、溶媒に溶解性であると考えることができる。一般的な有機溶媒の例は、下記を含む：石油エーテル；アセトニトリル；芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、およびメシチレン；ケトン、例えば、アセトン、およびメチルエチルケトン；エーテル、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ビス（２－メトキシエチル）エーテル、ジエチルエーテル、ジ－イソプロピルエーテル、およびｔ－ブチルメチルエーテル；アルコール、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、およびイソプロピルアルコール；脂肪族炭化水素、例えば、ヘキサン；エステル、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸イソプロピル、および酢酸ブチル；アミド、例えば、ジメチルホルムアミド、およびジメチルアセトアミド；スルホキシド、例えば、ジメチルスルホキシド；ハロゲン化脂肪族および芳香族炭化水素、例えば、ジク

ロロメタン、クロロホルム、塩化エチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、およびトリクロロベンゼン；ならびに、環式溶媒、例えば、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、および２－メチルピロリドン。

【００８１】

本化合物は、蒸着のようなより高いコストの他のプロセスに加えて、溶解処理法を使用して、種々の製品に調製することができる。種々の溶解処理法が、有機電子工学と共に使用されている。一般的な溶解処理法は、例えば、スピンコーティング、ドロップキャスティング、ゾーンキャスティング、ディップコーティング、ブレードコーティング、または吹付けを含む。溶解処理法の他の例は、印刷である。本明細書において使用される「印刷」は、非接触法、例えば、インクジェット印刷、マイクロディスペンシング等、および接触法、例えば、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、リトグラフ印刷、パッド印刷、マイクロコンタクト印刷等を含む。

【００８２】

本教示の化合物を、単独で、または他の化合物と組み合わして使用して、半導体材料（例えば、組成物および複合物）を調製することができ、次に、それを使用して、種々の製品、構造物およびデバイスを製造することができる。いくつかの実施形態において、１つ以上の本教示の化合物を組み込んでいる半導体材料は、ｐ型半導体活性、両極性活性、吸光および／または発光を示すことができる。

【００８３】

従って、本教示は、半導体材料を調製する方法もさらに提供する。該方法は、液体媒質、例えば、溶媒または溶媒混合物に溶解または分散した本明細書に開示されている１つ以上の化合物を含む組成物（例えば、溶液または分散液）を調製すること、該組成物を基板に付着させて、半導体材料先駆物質を与えること、該半導体先駆物質を処理（例えば、加熱）して、本明細書に開示されている化合物を含む半導体材料（例えば、光活性層）を与えることを含むことができる：。種々の実施形態において、液体媒質は、有機溶媒、無機溶媒、例えば水、またはそれらの組合せであることができる。いくつかの実施形態において、組成物は、下記から独立に選択される１つ以上の添加剤をさらに含むことができる：粘度調整剤、界面活性剤、分散剤、結合剤、相溶化剤、硬化剤、開始剤、保湿剤、消泡剤、湿潤剤、ｐＨ調節剤、殺生物剤および静菌剤。例えば、界面活性剤および／またはポリマー（例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ－アルファ－メチルスチレン、ポリイソブテン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート等）を、分散剤、結合剤、相溶化剤および／または消泡剤として含むことができる。いくつかの実施形態において、付着工程は、印刷によって行なうことができ、印刷はインクジェット印刷および種々の接触印刷法（例えば、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、パッド印刷、リトグラフ印刷、フレキソ印刷、およびマイクロコンタクト印刷）を含む。他の実施形態において、付着工程は、スピンコーティング、ドロップキャスティング、ゾーンキャスティング、ディップコーティング、ブレードコーティングまたは吹付けによって行なうことができる。

【００８４】

本明細書に開示されている化合物を使用した種々の製品（光学デバイス、光電子デバイスおよび電子デバイス、例えば、薄膜半導体、光起電性デバイス、光検出器、有機発光デバイス、例えば有機発光トランジスター（ＯＬＥＴ）を含む）、およびそれらの作製法は、本教示の範囲に含まれる。本化合物は、これらのデバイスの製造および／または使用において処理および作業上の利益を与えることができる。

【００８５】

例えば、本明細書に記載されている種々のデバイスのような製品は、第一電極、第二電極、および該第一電極と該第二電極の間に配置されている光活性成分を含む光学または光電子デバイスであることができ、該デバイスにおいて、該光活性成分が本教示の化合物を含んでいる。

【００８６】

種々の実施形態において光学または光電子デバイスは、太陽電池、特に、バルクヘテロ

接合太陽電池として構成することができる。本教示の化合物は、広域光吸収および／または同調レドックス特性およびバルク担体移動度を示すことができ、該化合物をそのような用途に望ましいものにしている。種々の実施形態において、本教示によるバルクヘテロ接合太陽電池は、供与体材料としての本教示の化合物および光活性層としての受容体材料を含むブレンド材料（例えば、ブレンドフィルム）を組み込むことができる。大部分の最新技術デバイスにおいて、ブレンドフィルムの厚さは、約１００ｎｍ以下に制限されることが多い（良好なデバイス性能を得るため）が、本発明者らは、広い厚さ範囲で本明細書に記載のコポリマーから調製したフィルム、特に、約１００ｎｍ以下の厚さを有する薄いフィルム、ならびに約２００ｎｍ以上の厚さを有するフィルムを使用して、同等の性能を観測した。

【００８７】

典型的な受容体材料は、フラーレン基材化合物を含む。本教示において有用なフラーレンは、広範囲の大きさ（１分子当たりの炭素原子の数）を有することができる。本明細書において使用されるフラーレンという用語は、純粋炭素の種々の籠状分子を含み、バックミニスターフラーレン（C_{60}）（「バッキーボール」）および関連する「球状」フラーレンならびにカーボンナノチューブを含む。フラーレンは、例えばＣ２０～Ｃ１０００の、当分野において既知のフラーレンから選択することができる。特定の実施形態において、フラーレンは、Ｃ６０～Ｃ９６から選択できる。特定の実施形態において、フラーレンは、Ｃ６０またはＣ７０、例えばＣ６０－［６，６］－フェニル－C_{61}－酪酸メチルエステル（Ｃ６０－ＰＣＢＭ）またはＣ７０－ＰＣＢＭであることができる。いくつかの実施形態において、化学的に修飾されたフラーレンを使用することができ、但し、該修飾フラーレンは受容体型および電子移動特性を保持しているものとする。他の受容体材料をフラーレンの代わりに使用することができ、但し、それらが、必要とされる受容体型および電子移動特性を有しているものとする。例えば、受容体材料は、種々の有機小分子、ポリマー、カーボンナノチューブ、または無機粒子（量子ドット、量子ロッド、量子トリポッド、TiO_2、ＺｎＯ等）であることができる。

【００８８】

本教示による光活性成分は、１つ以上の本発明化合物と受容体化合物、例えばフラーレン（例えば、ＰＣＢＭ）との混合物を含有する溶液または分散液から付着させたブレンドフィルムとして調製することができる。本ポリマー／受容体化合物の比率は、約１０：１～約１：１０（重量比）；例えば、約５：１～約１：５（重量比）、約３：１～約１：３（重量比）、または約２：１～約１：２（重量比）であることができる。光活性層は、ポリマー結合剤も含有することができ、このポリマー結合剤は約５～約９５ｗｔ％で存在することができる。ポリマー結合剤は、例えば、ポリスチレン（ＰＳ）、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）およびポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）から選択される半結晶質ポリマーであることができる。

【００８９】

図１は、１つ以上の本教示の化合物を供与体および／または受容体材料として組み込むことができるバルクヘテロ接合有機太陽電池の代表的構造を示している。示されているように、代表的太陽電池は、基板２０、アノード２２、カソード２６、および該アノードと該カソードの間に光活性層２４を一般に含み、該光活性層は、１つ以上の本教示の化合物を電子供与体（ｐチャンネル）および／または電子受容体（ｎチャンネル）材料として組み込むことができる。いくつかの実施形態において、任意の平滑層が、アノードと光活性層の間に存在することができる。

【００９０】

基板は、例えば、ガラスまたは可撓性基板（例えば、プラスチック）であることができる。電極は、金属または透明導電酸化物、例えば、インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）、ガリウムインジウムスズ酸化物（ＧＩＴＯ）、および亜鉛インジウムスズ酸化物（ＺＩＴＯ）から構成され得る。例えば、カソードは、アルミニウムまたはカルシウムから構成され得、アノードはＩＴＯから構成され得る。

【００９１】
種々の実施形態において、任意の平滑層が、アノードと光活性層の間に存在することができる。例えば、平滑層は、３，４－ポリエチレンジオキシチオフェン（ＰＥＤＯＴ）、または３，４－ポリエチレンジオキシチオフェン：ポリスチレン－スルホネート（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）のフィルムを含むことができる。
【００９２】
特定の実施形態において、本教示による太陽電池は、透明ガラス基板を含むことができ、該基板の上に、インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）から製作された電極層（アノード）が適用される。この電極層は比較的粗い表面を有することができ、ドーピングによって導電性にされたポリマー、典型的にはＰＥＤＯＴ：ＰＳＳから製作された平滑層を該電極層の上部に適用して、その表面形態を向上させることができる。デバイスの機械的、化学的、および／または電子的特性を向上させるために、他の類似の中間層が、アノードと光活性層との間に任意に存在することができる。光活性層は、一般に、前記の２つの成分から製作され、例えば約１００ｎｍ～数μｍの層厚さを有することができる。対向電極（カソード）を適用する前に、電気絶縁遷移層を光活性層に適用することができる。この遷移層は、アルカリハロゲン化物、例えばＬｉＦから製作することができ、真空蒸着させることができる。この場合も、アノードと同様に、デバイスの機械的、化学的、および／または電子的特性を向上させるために、他の類似の中間層が、光活性層とカソードとの間に任意に存在することができる。
【００９３】
本教示の他の態様は、１つ以上の本教示の半導体材料を組み込んだ有機発光トランジスターまたは有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）を製造する方法に関する。例えば、ＯＬＥＤにおいて、１つ以上の本教示の化合物を、電子輸送および／または電子放射および／または正孔輸送材料として使用することができる。ＯＬＥＤは、基板、透明アノード（例えば、ＩＴＯ）、カソード（例えば、金属）および１つ以上の有機層を一般に含むことができ、該有機層は、１つ以上の本教示の化合物を正孔輸送（ｐチャンネル）ならびに／または電子放射および／もしくは電子輸送（ｎチャンネル）材料として組み込むことができる。本化合物が、正孔輸送、電子輸送および電子放射特性の１つまたは２つだけを有する実施形態において、本化合物を、残る必要特性を有する１つ以上の他の有機化合物とブレンドすることができる。
【００９４】
他の実施形態において、製品は、電子または光電子デバイス（例えば、有機発光トランジスター）であることができ、該デバイスは、第一電極、第二電極、および該第一電極と該第二電極に接触する半導体成分を含み、該半導体成分は本教示の化合物を含む。これらのデバイスは、本教示の半導体成分（または半導体材料）および基板成分および／または誘電体成分を有する複合物を含むことができる。基板成分は、下記から選択することができる：ドープシリコン、インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）、ＩＴＯ被覆ガラス、ＩＴＯ被覆ポリイミドまたは他のプラスチック、単独かまたはポリマーもしくは他の基板に被覆されたアルミニウムまたは他の金属、ドープポリチオフェン等。誘電体成分は、下記から調製することができる：無機誘電体材料、例えば、種々の酸化物（例えば、SiO_2、Al_2O_3、HfO_2）、有機誘電体材料、例えば、種々のポリマー材料（例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリハロエチレン、ポリアクリレート）、および自己組織化超格子／自己組織化ナノ誘電体（ＳＡＳ／ＳＡＮＤ）材料（例えば、Ｙｏｏｎ、Ｍ－Ｈ．ら、ＰＮＡＳ，１０２（１３）：４６７８－４６８２（２００５）に記載；その全開示は参照により本明細書に組み入れられる）、ならびにハイブリッド有機／無機誘電体材料（例えば、米国特許出願第１１／６４２，５０４号に記載されており、その全開示は参照により本明細書に組み入れられる）。いくつかの実施形態において、誘電体成分は、米国特許出願第１１／３１５，０７６号、第６０／８１６，９５２号および第６０／８６１，３０８号（それぞれの全開示は参照により本明細書に組み入れられる）に記載されている架橋ポリマーブレンドを含むことができる。複合物は、１つ以上の電気接点も

含むことができる。ソース、ドレインおよびゲート電極に好適な材料は、下記を含む：金属（例えば、Ａｕ、Ａｌ、Ｎｉ、Ｃｕ）、透明導電性酸化物（例えば、ＩＴＯ、ＩＺＯ、ＺＩＴＯ、ＧＺＯ、ＧＩＯ、ＧＩＴＯ）、および導電性ポリマー（例えば、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）ポリ（スチレンスルホネート）（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）、ポリアニリン（ＰＡＮＩ）、ポリピロール（ＰＰｙ））。１つ以上の本明細書に記載の複合物を、種々の有機電子、光学および光電子デバイス、例えば、先に記載した有機光起電装置（ＯＰＶ）および有機発光トランジスター（ＯＬＥＴ）に組み入れることができる。

【００９５】

以下の実施例は、さらに例示するために、および本教示の理解を容易にするために、示されるものであり、本発明を決して限定するものではない。

【００９６】

全ての試薬は、特に記載がなければ、市販源から購入し、さらに精製せずに使用した。特に、誘電体および半導体配合物に使用されるジオキサン、ジクロロベンゼン（ＤＣＢ）、クロロホルム（$CHCl_3$）および他の塩素化炭化水素（ＣＨＣ）は、Ｓｉｇｍａ Ａｌｄｒｉｃｈから購入し、使用前に蒸留した。無水テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）は、Ｎａ／ベンゾフェノンから蒸留した。特に記載のない限り、従来のシュレンク法を使用し、反応はN_2下で行なわれた。４，７－ビス（４－ドデシル－２－チエニル）－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（Ｙｕｅ ｅｔ ａｌ．，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，４２：６５１０－６５１８（２００９））および４，７－ビス（５－ブロモ－２－チエニル）－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（Ｍｏｕｌｅ ｅｔ ａｌ．，Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ，２０：４０４５－４０５０（２００８））は、文献の手順に従って調製した。

【００９７】

特性決定データは、場合によって、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、および／または元素分析によって与えられる。ＮＭＲスペクトルは、Ｉｎｏｖａ ５００ ＮＭＲスペクトロメーター（^{1}Ｈ、５００ＭＨｚ）で記録した。元素分析は、Ｍｉｄｗｅｓｔ Ｍｉｃｒｏｌａｂ，ＬＬＣによって行なった。ポリマー分子量は、ポリスチレン標準に対して、室温でＴＨＦ中においてＷａｔｅｒｓ ＧＰＣシステム（Ｗａｔｅｒｓ Ｐｕｍｐ ５１０）で測定した。

【実施例】

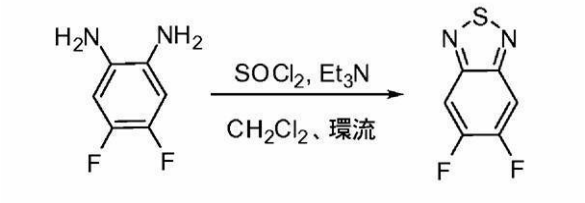
【００９８】

実施例１－モノマーの合成

実施例１Ａ：４，７－ジブロモ－５，６－ジフルオロベンゾ［１，２，５］チアジアゾールの調製

段階１：５，６－ジフルオロベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

【化３６】



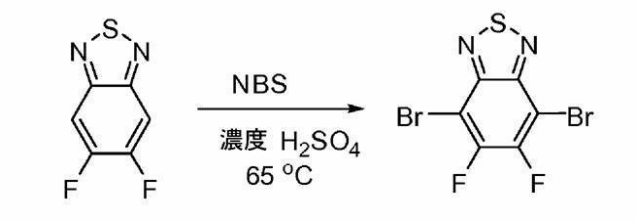
ジクロロメタン（８０ｍＬ）中の４，５－ジフルオロベンゼン－１，２－ジアミン（２．０ｇ、０．０１４ｍｏｌ）およびトリエチルアミン（７．８ｍＬ、０．０５６ｍｏｌ）の溶液に、$SOCl_2$（４．０４ｍＬ、０．０５５ｍｏｌ）を室温で滴下した。得られた反応混合物を一晩にわたって加熱還流した。次に、反応混合物を室温に冷却し、水で注意深くクエンチした。得られた混合物をジクロロメタンで抽出し、Na_2SO_4で乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮して、白色固形物を粗化合物として得た。粗生成物を、フラッシュカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン）によって精製して、５

，６－ジフルオロベンゾ［１，２，５］チアジアゾールを白色結晶固形物（１．４ｇ、５８％収率）として得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$　５００ＭＨｚ）：δ：７．７６（ｔ，２Ｈ，Ｊ＝８．５Ｈｚ）．^{13}Ｃ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$、５００ＭＨｚ）：δ　１５４．９４、１５４．７８、１５２．８６、１５２．７０、１５０．８９、１５０．８５、１５０．８１、１０６．２６、１０６．２１、１０６．１４、１０６．０９．（Ｃ$_{6}$Ｈ$_{2}$Ｆ$_{2}$Ｎ$_{2}$Ｓ）の分析計算値：Ｃ、４１．８６；Ｈ、１．１７；Ｎ、１６．２７。実測値：Ｃ、４１．４１；Ｈ、１．２２；Ｈ、１５．８７。ｍ．ｐ：６４～６５℃。

【００９９】

段階２：４，７－ジブロモ－５，６－ジフルオロベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

【化３７】



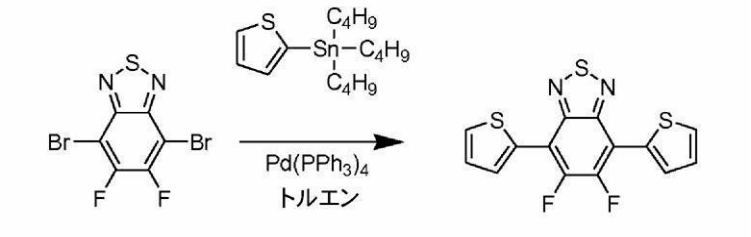
濃Ｈ$_{2}$ＳＯ$_{4}$（３０ｍＬ）中の５，６－ジフルオロベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（５００ｍｇ、２．９ｍｍｏｌ）の溶液に、ＮＢＳ（２．０７ｇ、１１．６２ｍｍｏｌ）を、数回に分けて室温で添加した。得られた溶液を５５℃に２時間加熱した。次に反応混合物を室温に冷却し、次に氷水混合物に添加し、濾過して、白色固形物を粗生成物として得た。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、クロロホルム）によって精製して、４，７－ジブロモ－５，６－ジフルオロベンゾ［１，２，５］チアジアゾールを白色固形物（０．３５ｇ、３６％収率）として得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$　５００ＭＨｚ）：ピークは観察されなかった。^{13}Ｃ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$、５００ＭＨｚ）：δ　１５２．９５、１５２．７８、１５０．８７、１５０．６９、１４８．８８、１４８．８６、９９．４９、９９．４３、９９．３７、９９．３０、９９．２０（Ｃ$_{6}$Ｂｒ$_{2}$Ｆ$_{2}$Ｎ$_{2}$Ｓ）の分析計算値：Ｃ、２１．８４；Ｈ、０．００；Ｎ、８．４９；Ｂｒ、４８．４３。実測値：Ｃ、２２．０１；Ｈ、０．２０；Ｎ、８．２６；Ｂｒ、４８．６９。ｍ．ｐ：１４８～１４９℃。

【０１００】

実施例１Ｂ：４，７－ビス－（５－ブロモ－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾールの調製

段階１：５，６－ジフルオロ－４，７－ジ－チオフェン－２－イル－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

【化３８】



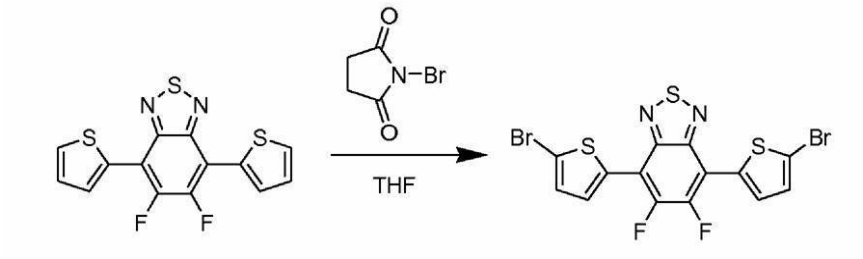
４，７－ジブロモ－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（０．２９ｇ、１ｍｍｏｌ）、トリブチル－チオフェン－２－イル－スタンナン（０．８６ｇ、２．３ｍｍｏｌ）、およびＰｄ（ＰＰｈ$_{3}$）$_{4}$（２０ｍｇ）を、５０ｍＬのシュレンクフラスコ中で混合した。系の減圧およびアルゴンの再充填を３サイクル行い、次に２０ｍＬの無水トルエンを添加した。混合物を１０５℃で４日間加熱した。反応物を冷却した後、溶媒を回転蒸発によって除去した。トルエン／ヘキサン（ｖ／ｖ、１／２）を溶離剤とし

て使用するシリカゲルカラム、およびヘキサン／イソプロポアノール（ｉｓｏ－ｐｒｏｐｏａｎｏｌ）混合物からの再結晶によって、生成物をさらに精製した。真空乾燥後、最終生成物（０．２７６ｇ、９３．０％収率）を赤色針状結晶として得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$、５００ＭＨｚ）：δ　８．３３（ｄ×ｄ、２Ｈ、Ｊ＝４．０Ｈｚ×１．０Ｈｚ）、δ　７．６６（ｄ×ｄ、２Ｈ、Ｊ＝５．５Ｈｚ×１．０Ｈｚ）、δ　７．３０（ｄ×ｄ、２Ｈ、Ｊ＝５．５Ｈｚ×４．０Ｈｚ）

【０１０１】

段階２：４，７－ビス－（５－ブロモ－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

【化３９】



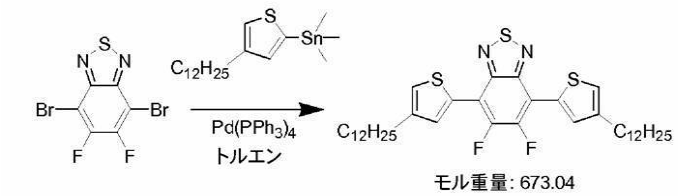
１００ｍＬのシュレンクフラスコに、５，６－ジフルオロ－４，７－ジ－チオフェン－２－イル－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（０．２７６ｇ、０．８２０ｍｍｏｌ）を添加した。系をアルゴンで５分間フラッシングした後、２５ｍＬの無水ＴＨＦを添加した。ＮＢＳ（０．２９２ｇ、１．６４１ｍｍｏｌ）を光の非存在下で数回に分けて添加し、得られた混合物を室温で一晩にわたって撹拌した。ジクロロメタン（１００ｍＬ）を添加し、有機層をブラインで３回洗浄した後、無水Ｎａ$_{2}$ＳＯ$_{4}$で乾燥させた。溶媒を除去しトルエン／イソプロパノール混合物から再結晶した後に、生成物（０．１５ｇ、３６．５％収率）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$、５００ＭＨｚ）：δ　８．０６（ｄ、２Ｈ、Ｊ＝４．０Ｈｚ）、δ　７．２５（ｄ、２Ｈ、Ｊ＝４．０Ｈｚ）。

【０１０２】

実施例１Ｃ：４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾールの調製

段階１：４，７－ビス－（４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

【化４０】



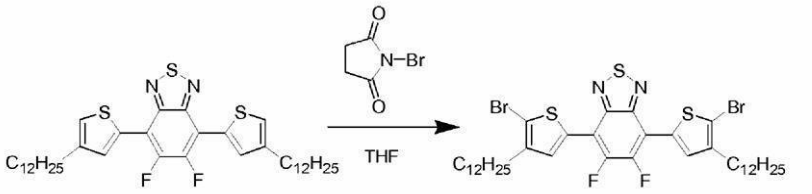
４，７－ジブロモ－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（０．３３ｇ、１ｍｍｏｌ）、（４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－トリメチル－スタンナン（１．０４ｇ、２．５ｍｍｏｌ）、およびＰｄ（ＰＰｈ$_{3}$）$_{4}$（２０ｍｇ）を５０ｍＬのシュレンクフラスコ中で混合した。系の減圧およびアルゴンの再充填を３サイクル行った後、２０ｍＬの無水トルエンを添加した。混合物を１０５℃で３日間加熱した。反応物を冷却した後、溶媒を回転蒸発によって除去した。トルエン／ヘキサン（ｖ／ｖ、１／４）を溶離剤として使用するシリカゲルカラム、およびヘキサン／イソプロポアノール（ｉｓｏ－ｐｒｏｐｏａｎｏｌ）混合物からの再結晶によって、生成物をさらに精製した。真空乾燥の後、最終生成物（０．６０ｇ、８９．５％収率）を赤色針状結晶として得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$、５００ＭＨｚ）：δ　８．１５（ｄ、２Ｈ、Ｊ＝１．０Ｈｚ

）、δ　７．２３（ｄ、２Ｈ、Ｊ＝１．０Ｈｚ）、δ　２．７４（ｔ、４Ｈ、Ｊ＝７．５Ｈｚ）、δ　１．７３（ｍ、４Ｈ）、δ　１．２９（ｍ、１８Ｈ）、δ　０．９０（ｔ、６Ｈ、７．０Ｈｚ）．^{13}Ｃ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、５００ＭＨｚ）：δ　１５０．８、１４８．９、１４３．７、１３２．３、１３１．２、１２４．０、１１１．７、３１．９７、３０．６０、３０．５２、２９．７４、２９．７２、２９．７０、２９．６７、２９．５３、２９．４２、２９．３９、２２．７５、１４．１９。

【０１０３】

段階２：４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

【化４１】



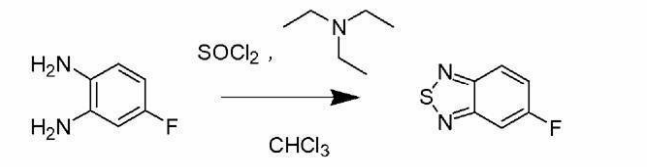
１００ｍＬのシュレンクフラスコに、５，６－ジフルオロ－４，７－ジ－チオフェン－２－イル－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（０．３６１ｇ、０．５３６ｍｍｏｌ）を添加した。系にアルゴンを５分間フラッシングした後、３０ｍＬの無水ＴＨＦを添加した。ＮＢＳ（０．１９６ｇ、１．１８ｍｍｏｌ）を光の非存在下で数回に分けて添加し、得られた混合物を室温で一晩にわたって撹拌した。ジクロロメタンス（ｄｉｃｈｌｏｒｏｍｅｔｈａｎｃｅ）（１００ｍＬ）を添加し、有機層をブラインで３回洗浄した後、無水Na_2SO_4で乾燥させた。ヘキサンを溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって、生成物（０．１５ｇ、３６．５％収率）をさらに精製し、溶媒を除去しトルエン／イソプロパノール混合物から再結晶した後、最終生成物（０．３０ｇ、６７．４％収率）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、５００　ＭＨｚ）：δ　７．９９（ｓ、２Ｈ）、δ　２．６９（ｔ、４Ｈ、Ｊ＝７．５Ｈｚ）、δ　１．６９（ｍ、４Ｈ）、δ　１．２８（ｍ、１８Ｈ）、δ　０．９０（ｔ、６Ｈ、７．０Ｈｚ）。

【０１０４】

実施例１Ｄ：４，７－ジブロモ－５－フルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾールの調製

段階１：５－フルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

【化４２】



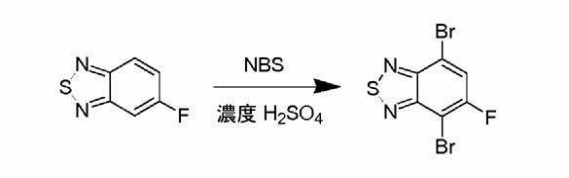
４－フルオロ－ベンゼン－１，２－ジアミン（２．５ｇ、１９．８ｍｍｏｌ）を５０ｍＬのシュレンクフラスコ中に添加した。系にアルゴンをフラッシングした後、２００ｍＬのクロロホルムを添加し、次にトリエチルアミン（１１．０５ｍＬ、７９．３ｍｍｏｌ）を添加した。室温で１０分間撹拌した後、透明溶液が観察された。塩化チオニル（５．１８ｇ、４３．６ｍｍｏｌ）を滴下した。混合物を５時間にわたって加熱還流した後、室温に冷却した。有機層をブライン（１００ｍＬ）で洗浄し、さらに無水$MgSO_4$で乾燥させた。溶媒を除去した後、ヘキサン／ジクロロメタン（ｖ／ｖ、１／２）を溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって生成物を精製した。溶媒を除去し、真空乾燥した後、無色油状物質（１．３５ｇ、４４．３％収率）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、５０

０ ＭＨｚ）：δ ７．９３（ｄ×ｄ、１Ｈ、Ｊ＝９．０Ｈｚ×５．０Ｈｚ）、δ ７．５６（ｄ×ｄ、１Ｈ、Ｊ＝９Ｈｚ×２．５Ｈｚ）、δ ７．３８（ｍ、１Ｈ）。

【０１０５】

段階２：４，７－ジブロモ－５－フルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

【化４３】



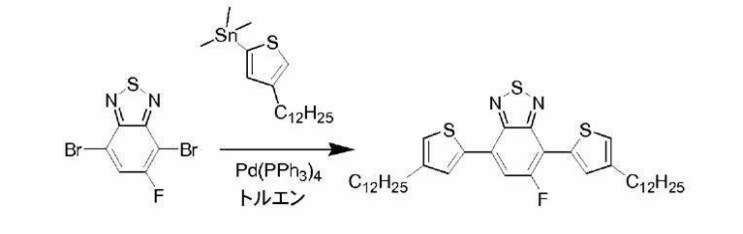
５－フルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（１．３５ｇ、８．７５ｍｍｏｌ）を５０ｍＬのシュレンクフラスコ中に添加した。系にアルゴンをフラッシングした後、６０ｍＬの濃$Ｈ_2ＳＯ_4$を添加すると、透明溶液が観察された。ＮＢＳ（６．２３ｇ、３５．０ｍｍｏｌ）を光の非存在下で数回に分けて添加した。混合物を６５℃まで２時間加熱した。混合物を砕いた氷に注ぐことによって、反応を停止させた。生成物を酢酸エチルで抽出し、飽和$ＮａＨＳＯ_3$で洗浄し、次にヘキサン／ジクロルメタン（ｄｉｃｈｌｏｒｍｅｔｈａｎｅ）（ｖ／ｖ、２／３）を溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって精製した。ヘキサン／イソプロパノール混合物から再結晶して、０．８２ｇの白色針状結晶を最終生成物（２９．７％収率）として得た。$^{13}Ｃ$ ＮＭＲ（$ＣＤＣｌ_3$、５００ＭＨｚ）：δ １６１．１６、１５９．１３、１５２．８０、１５０．３４、１２３．８０、１１４．０７、９８．３３。

【０１０６】

実施例１Ｅ：４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５－フルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾールの調製

段階１：４，７－ビス－（４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５－フルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

【化４４】

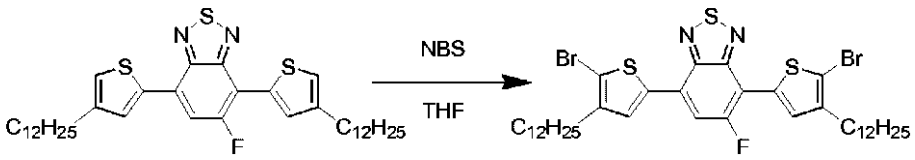


４，７－ジブロモ－５－フルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（０．８２ｇ、２．６３ｍｍｏｌ）、（４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－トリメチル－スタンナン（２．７２ｇ、６．５７ｍｍｏｌ）、および$Ｐｄ（ＰＰｈ_3）_4$（５０ｍｇ）を、１００ｍＬのシュレンクフラスコ中で混合した。系の減圧およびアルゴンの再充填を３サイクル行った後、５０ｍＬの無水トルエンを添加した。混合物を１０５℃で３日間加熱した。反応物を冷却した後、溶媒を回転蒸発によって除去した。ジクロロメタン／ヘキサン（ｖ／ｖ、１／４）を溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって、生成物をさらに精製した。溶媒を除去し、真空乾燥した後、最終生成物（０．８１ｇ、４７．０％収率）を赤色粉末として得た。$^{1}Ｈ$ ＮＭＲ（$ＣＤＣｌ_3$、５００ＭＨｚ）：δ ８．０３（ｄ、１Ｈ、Ｊ＝１．０Ｈｚ）、δ ７．９２（ｄ、１Ｈ、Ｊ＝１．０Ｈｚ）、δ ７．６７（ｄ、１Ｈ、Ｊ＝１５．０Ｈｚ）、δ ７．０８（ｄ、１Ｈ、Ｊ＝１．０Ｈｚ）、δ７．０２（ｄ、１Ｈ、Ｊ＝１．０Ｈｚ）、δ ２．６３（ｍ、４Ｈ）、δ １．６３（ｍ、４Ｈ）、δ １．２６（ｍ、１８Ｈ）、δ ０．８１（ｔ、６Ｈ、７．０Ｈｚ）。

【０１０７】

段階２：４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５－フルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

【化４５】

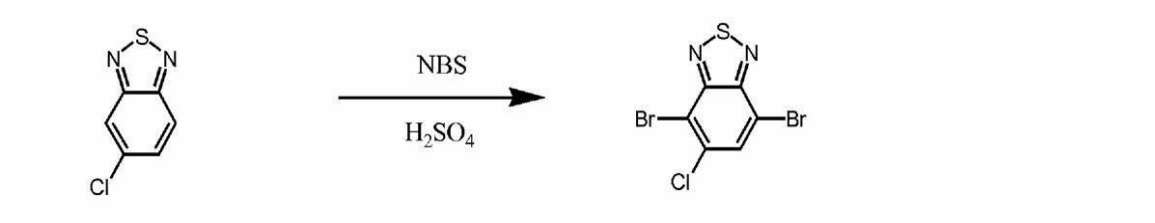


１００ｍＬのシュレンクフラスコに、４，７－ビス－（４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５－フルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（０．８１ｇ、０．５３６ｍｍｏｌ）を添加した。系にアルゴンを５分間フラッシングした後、４０ｍＬの無水ＴＨＦを添加した。ＮＢＳ（０．４５１ｇ、２．５３ｍｍｏｌ）を光の非存在下で数回に分けて添加し、得られた混合物を室温で一晩にわたって撹拌した。溶媒を除去した後、ヘキサンを溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって、生成物をさらに精製した。溶媒を除去し、ジクロロメタン／エタノール混合物から再結晶した後に、最終生成物（０．８７ｇ、８７．０％収率）を赤色針状物質として得た。^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$、５００ＭＨｚ）：δ ７．９９（ｓ、１Ｈ）、δ ７．７９（ｓ、１Ｈ）、δ ７．６９（ｄ、１Ｈ、Ｊ＝１２．５ Ｈｚ）、δ ２．６７（ｍ、４Ｈ）、δ １．６９（ｍ、４Ｈ）、δ １．２８（ｍ、１８Ｈ）、δ ０．９０（ｍ、６Ｈ）。

【０１０８】

実施例１Ｆ：４，７－ジブロモ－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾールの調製

【化４６】



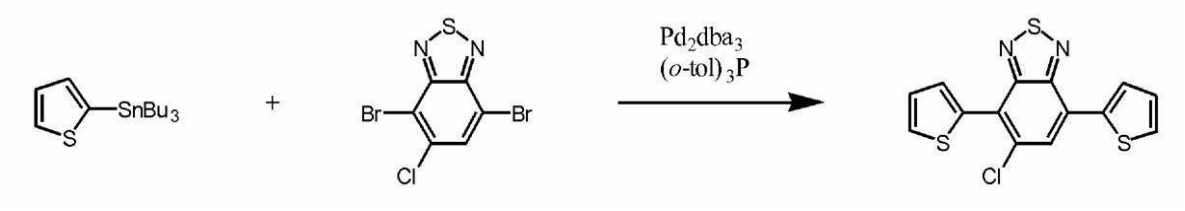
５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（０．５０ｇ、２．９３ｍｍｏｌ）を濃硫酸（１５ｍＬ）に溶解させた。Ｎ－ブロモスクシンイミド（１．５６ｇ、８．７９ｍｍｏｌ）を添加した。反応混合物を室温で１８時間撹拌し、次に５０℃まで１時間加熱した。反応物を室温に冷却し、氷水（１００ｍＬ）に注いだ。混合物をクロロホルムで抽出し、有機層を分離し、ＭｇＳＯ$_{4}$で乾燥させた。溶媒を除去し、残渣をクロマトグラフィー（クロロホルム）によって精製して、４，７－ジブロモ－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（６５８ｍｇ、６８％）を得た。^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$、５００ＭＨｚ）δ： ７．９５（ｓ、１Ｈ）。

【０１０９】

実施例１Ｇ：４，７－ビス（５－ブロモ－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾールの調製

段階１：４，７－ビス（２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール

【化４７】

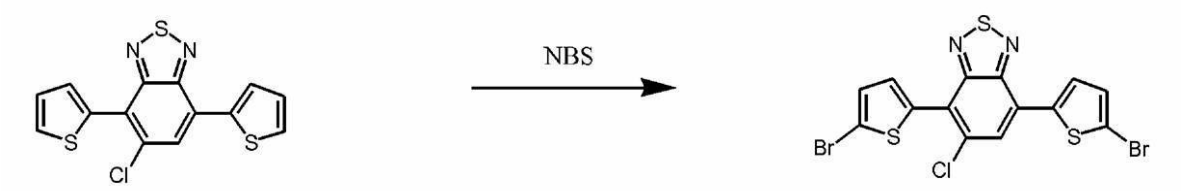


４，７－ジブロモ－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（３００ｍｇ、０．１９３ｍｍｏｌ）、２－（トリブチルスタンニル）チオフェン（８５２ｍｇ、２．２８ｍｍｏｌ）、Pd_2dba_3（１０．５ｍｇ、０．０１１４ｍｍｏｌ）、およびＰ（ｏ－ｔｏｌ）$_3$（２７．８ｍｇ、０．０９１３ｍｍｏｌ）をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を３回行った。乾燥トルエン（３０ｍＬ）を添加し、反応物を１３０℃に１８時間加熱した。反応物を室温に冷却し、溶媒を除去した。残渣をクロマトグラフィー（１／５、CH_2Cl_2／ヘキサン）によって精製して、４，７－ビス（２－チエニル）－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（１０７ｍｇ、３５％）を得た。^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、５００ＭＨｚ） δ： ８．１４（ｄｄ、Ｊ＝３．７、１．１Ｈｚ、１Ｈ）、７．９８（ｓ、１Ｈ）、７．７７（ｄｄ、Ｊ＝３．７、１．１Ｈｚ、１Ｈ）、７．６１（ｄｄ、Ｊ＝５．１、１．２Ｈｚ、１Ｈ）、７．５２（ｄｄ、Ｊ＝５．１、１．１Ｈｚ、１Ｈ）、７．２５（ｍ、２Ｈ）。

【０１１０】

段階２：４，７－ビス（５－ブロモ－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール

【化４８】



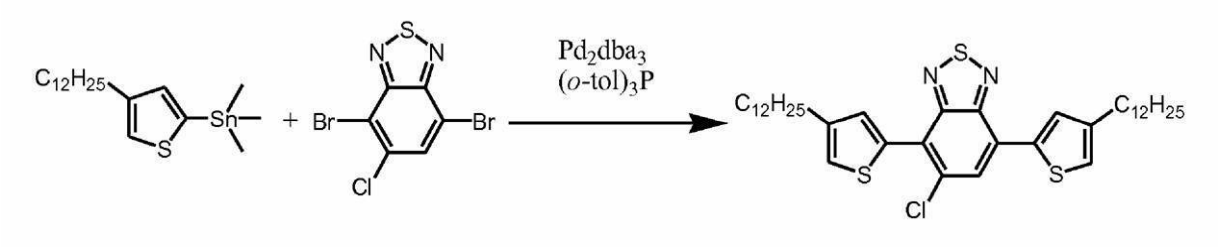
４，７－ビス（２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（１０４ｍｇ、０．３１１ｍｍｏｌ）をクロロホルム（５０ｍＬ）に溶解させた。酢酸（２０ｍＬ）およびＮ－ブロモスクシンイミド（１１０．６ｍｇ、０．６２１ｍｍｏｌ）を添加した。反応混合物を室温で一晩にわたって撹拌した。溶媒を除去し、残渣を水で洗浄し、次に乾燥させた。粗生成物をクロロホルムに溶解させ、ショートシリカゲルカラムに通した。溶媒を除去し、残渣をクロロホルム／エタノールから結晶化させて、４，７－ビス（５－ブロモ－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（１１０ｍｇ、７２％）を得た。^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、５００ＭＨｚ） δ： ７．８８（ｓ、１Ｈ）、７．８２（ｄ、Ｊ＝４．０Ｈｚ、１Ｈ）、７．６４（ｄ、Ｊ＝４．０Ｈｚ、１Ｈ）、７．２０（ｄ、Ｊ＝４．０Ｈｚ、１Ｈ）、７．１８（ｄ、Ｊ＝４．０Ｈｚ、１Ｈ）。

【０１１１】

実施例１Ｈ：４，７－ビス（５－ブロモ－４－ドデシル－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾールの調製

段階１：４，７－ビス（４－ドデシル－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール

【化４９】

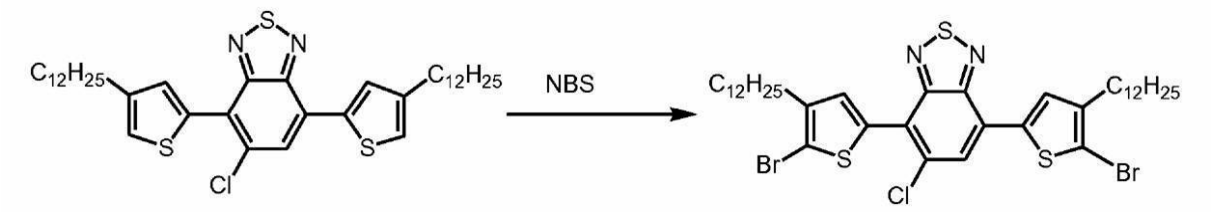


４，７－ジブロモ－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（３００ｍｇ、０．１９３ｍｍｏｌ）、２－（トリメチルスタンニル）－４－ドデシル－チオフェン（１．１４ｇ、２．７４ｍｍｏｌ）、Pd_2dba_3（１２．５ｍｇ、０．０１３７ｍｍｏｌ）、およびＰ（ｏ－ｔｏｌ）$_3$（３３．３７ｍｇ、０．１１０ｍｍｏｌ）をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を３回行った。乾燥トルエン（３０ｍＬ）を添加し、反応物を１３０℃に１８時間加熱した。反応物を室温に冷却し、溶媒を除去した。残渣をクロマトグラフィー（１／１０、CH_2Cl_2／ヘキサン）によって精製して、４，７－ビス（４－ドデシル－２－チエニル）－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（１０７ｍｇ、１７％）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（$CDCl_3$、５００ＭＨｚ）　δ：７．９８（ｄ、Ｊ＝１．２Ｈｚ、１Ｈ）、７．９３（ｓ、１Ｈ）、７．６０（ｄ、Ｊ＝１．３Ｈｚ、１Ｈ）、７．１８（ｓ、１Ｈ）、７．１０（ｓ、１Ｈ）、２．７０（ｑ、Ｊ＝７．９、４Ｈ）、１．７０（ｍ、４Ｈ）、１．３４（ｍ、３６Ｈ）、０．８８（ｔ、Ｊ＝７．９、６Ｈ）。

【０１１２】

段階２：４，７－ビス（５－ブロモ－４－ドデシル－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール

【化５０】



４，７－ビス（４－ドデシル－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（１０５．５ｍｇ、０．１５７ｍｍｏｌ）をクロロホルム（５０ｍＬ）に溶解させた。酢酸（５０ｍＬ）およびＮ－ブロモスクシンイミド（５５．９ｍｇ、０．３１４ｍｍｏｌ）を添加した。反応混合物を室温で一晩にわたって撹拌した。水（１００ｍＬ）を添加し、混合物をクロロホルムで抽出した。有機層を分離し、１０％ＮａＯＨ水溶液で洗浄し、次に水で洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させた。溶媒を真空下で除去し、残渣を、１：２０ジクロロメタン／ヘキサンを溶離剤として使用するクロマトグラフィーによって精製して、４，７－ビス（５－ブロモ－４－ドデシル－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（１０２ｍｇ、７８％）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（$CDCl_3$、５００ＭＨｚ）　δ：７．８５（ｓ、１Ｈ）、７．７６（ｓ、１Ｈ）、７．２６（ｓ、１Ｈ）、２．６５（ｑ、Ｊ＝７．９、４Ｈ）、１．６６（ｍ、４Ｈ）、１．３４（ｍ、３６Ｈ）、０．８７（ｔ、Ｊ＝７．９、６Ｈ）。

【０１１３】

実施例１Ｉ：４，７－ジブロモ－５，６－ジクロロベンゾ［１，２，５］チアジアゾールの調製

段階１：５，６－ジクロロベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

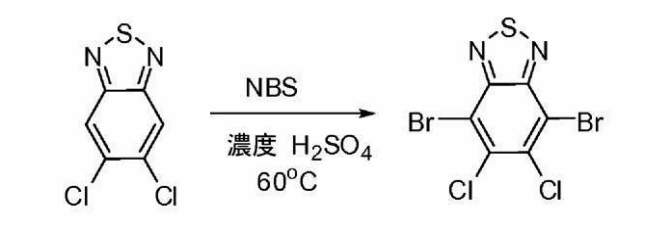
【化５１】

ジクロロメタン（１２０ｍＬ）中の４，５－ジクロロベンゼン－１，２－ジアミン（３．０ｇ、０．０１７ｍｏｌ）およびトリエチルアミン（９．４５ｍＬ、０．０６８ｍｏｌ）の溶液に、ＳＯＣｌ$_2$（４．９２ｍＬ、０．０６８ｍｏｌ）を室温で滴下した。得られた反応混合物を、２０時間にわたって加熱還流した。次に反応混合物を室温に冷却し、注意深く水でクエンチした。得られた混合物をジクロロメタンで抽出し、Ｎａ$_2$ＳＯ$_4$で乾燥させ、ロータリーエバポレーター上で濃縮して、暗色固形物を粗化合物として得た。粗化合物をフラッシュカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ＣＨＣｌ$_3$）によって精製して、５，６－ジクロロベンゾ［１，２，５］チアジアゾールをオフホワイト結晶固形物（２．３５ｇ、６８％収率）として得た。^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$ ５００ＭＨｚ）：δ：８．１９（ｔ、２Ｈ、Ｊ＝８．５Ｈｚ）．^{13}Ｃ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、５００ＭＨｚ）：δ１５３．０７、１３５．２８、１２１．５１．（Ｃ$_6$Ｈ$_2$Ｃｌ$_2$Ｎ$_2$Ｓ）の分析計算値：Ｃ、３５．１４；Ｈ、０．９８；Ｎ、１３．６６。実測値：Ｃ、３５．０８；Ｈ、１．０１；Ｈ、１３．５６．ｍ．ｐ：１０８～１１０℃。

【０１１４】

段階２：４，７－ジブロモ－５，６－ジクロロベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

【化５２】



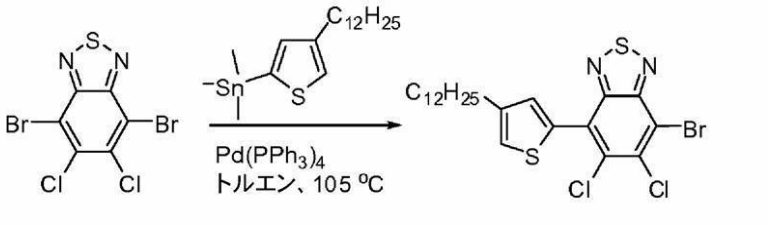
濃Ｈ$_2$ＳＯ$_4$（６０ｍＬ）中の５，６－ジクロロベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（１．０ｇ、４．８８ｍｍｏｌ）の溶液に、ＮＢＳ（３．４７ｇ、１９．５ｍｍｏｌ）を室温で数回に分けて添加した。得られた溶液を６０℃に７時間加熱した。次に反応混合物を室温に冷却し、次に氷水混合物に添加し、濾過して、白色固形物を粗生成物として得た。粗生成物を、フラッシュカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、クロロホルム）によって精製して、４，７－ジブロモ－５，６－クロロベンゾ［１，２，５］チアジアゾールを白色固形物（０．９５ｇ、５４％収率）として得た。^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$ ５００ ＭＨｚ）：ピークは観察されなかった。^{13}Ｃ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、５００ＭＨｚ）：δ １５１．２９、１３６．３９、１１４．９４．（Ｃ$_6$Ｂｒ$_2$Ｃｌ$_2$Ｎ$_2$Ｓ）の分析計算値：Ｃ、１９．８６；Ｈ、０．００；Ｎ、７．７２。実測値：Ｃ、２０．３３；Ｈ、０．２０；Ｎ、７．６７。ｍ．ｐ：１９０～１９１℃。

【０１１５】

実施例１Ｊ：４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジクロロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾールの調製

段階１：４－（４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジクロロ－７－ブロモ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

【化５３】

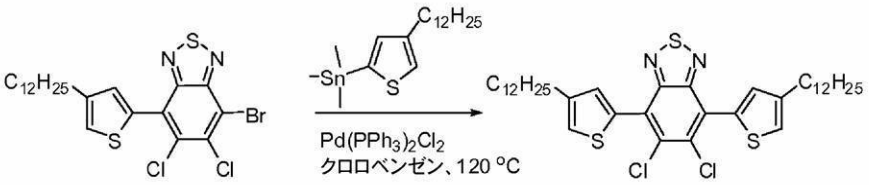


４，７－ジブロモ－５，６－ジクロロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（０．８６ｇ、２．３７ｍｍｏｌ）、（４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－トリメチル－スタンナン（２．２６ｇ、５．４５ｍｍｏｌ）、およびＰｄ（ＰＰｈ$_3$）$_4$（５４．８ｍｇ）を１００ｍＬのシュレンクフラスコに入れた。系に対して３回の急速減圧－窒素サイクルを行い、４０ｍＬの無水トルエンを添加した。混合物を１０５℃で２日間加熱した。２日後、さらに１．２ｇの（４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－トリメチル－スタンナンおよびさらに５０ｍｇのＰｄ（ＰＰｈ$_3$）$_4$を添加し、反応混合物を１０５℃でさらに２日間撹拌した。反応物を冷却した後、溶媒を回転蒸発によって除去した。クロロホルム／ヘキサン（ｖ／ｖ、１／１）を溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって、生成物を精製した。真空乾燥後、黄色固形物として最終生成物（５３０ｍｇ、収率４２％）を得た。さらなる精製および特性決定を行うことなく、この化合物を次のステップで直接使用した。^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、５００ ＭＨｚ）：δ ７．４７（ｄ、１Ｈ、Ｊ＝１．０Ｈｚ）、７．２２（ｄ、１Ｈ、Ｊ＝１．０Ｈｚ）、２．７１（ｔ、２Ｈ、Ｊ＝８．０Ｈｚ）、１．７０（ｍ、２Ｈ）、１．２６（ｍ、１８Ｈ）、０．８９（ｔ、３Ｈ、７．０Ｈｚ）。

【０１１６】

段階２：４，７－ビス－（４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジクロロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

【化５４】



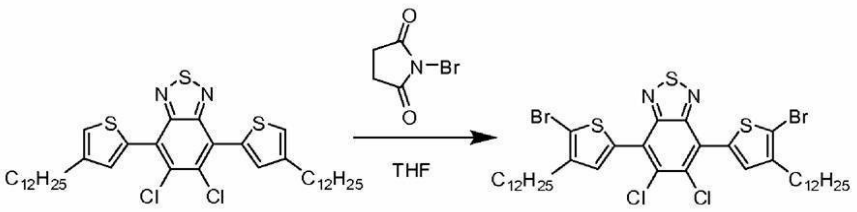
４－（４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジクロロ－７－ブロモ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（０．５３０ｇ、０．９９ｍｍｏｌ）、（４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－トリメチル－スタンナン（０．５７７ｇ、１．３９ｍｍｏｌ）、およびＰｄ（ＰＰｈ$_3$）$_2$Ｃｌ$_2$（３４．８ｍｇ）を１００ｍＬのシュレンクフラスコに入れた。系に対して、３回の急速減圧－窒素サイクルを行い、４０ｍＬの無水クロロベンゼンを添加した。混合物を１２０℃で１７時間加熱した。反応物を冷却した後、溶媒を回転蒸発によって除去した。クロロホルム／ヘキサン（ｖ／ｖ、１／１）を溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって、生成物を精製した。真空乾燥後、オレンジ色固形物として最終生成物（６５０ｍｇ、９２．８％収率）を得た。^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、５００ＭＨｚ）：δ ７．４９（ｄ、２Ｈ、Ｊ＝１．０Ｈｚ）、７．２２（ｄ、２Ｈ、Ｊ＝１．０Ｈｚ）、２．７２（ｔ、４Ｈ、Ｊ＝８．０Ｈｚ）、１．７１（ｍ、４Ｈ）、１．２７（ｍ、３６Ｈ）、０．８９（ｔ、６Ｈ、７．０Ｈｚ）．^{13}Ｃ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、５００ＭＨｚ）：δ １５２．７１、１４３．１２、１３４．３２、１３４．２３、１３２．６４、１２６．４２、１２３．０９、３１．９７、３０．５３、３０．４６、２９．７４、２９．７２、２９．７０、２９．６７、２９．５４、２９．４２、２２．７５

、１４．１９．（$C_{38}H_{54}Cl_2N_2S_3$）の分析計算値：Ｃ、６４．６５；Ｈ、７．７１；Ｎ、３．９７。実測値：Ｃ、６４．７２；Ｈ、７．６５；Ｎ、３．９８。ｍ．ｐ：７９～８０℃。

【０１１７】

段階３：４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジクロロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール

【化５５】



窒素下で無水ＴＨＦ（２０ｍＬ）中の４，７－ビス－（４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジクロロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（２００ｍｇ、０．２８３ｍｍｏｌ）の溶液にＮＢＳ（１１１ｍｇ、０．６２３ｍｍｏｌ）を一度に添加し、得られた混合物を室温で一晩にわたって撹拌した。次に、１００ｍＬのジクロロメタンス（ｄｉｃｈｌｏｒｏｍｅｔｈａｎｃｅ）を添加し、有機層をブラインで３回洗浄し、無水Na_2SO_4で乾燥させ、ロータリーエバポレーター上で濃縮して、赤色油状物質を粗生成物として得た。ジクロロメタン／ヘキサン（ｖ／ｖ、１／１００）を溶離剤として使用するシリカゲルカラムによって粗生成物を精製して、４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジクロロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾールをオレンジ色固形物（７０ｍｇ、２８．６％収率）として得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（$CDCl_3$、５００　ＭＨｚ）：δ　７．４７（ｓ、２Ｈ）、２．６７（ｔ、４Ｈ、Ｊ＝７．５Ｈｚ）、１．６７（ｍ、４Ｈ）、１．２７（ｍ、３６Ｈ）、０．８９（ｔ、６Ｈ、７．０Ｈｚ）．^{13}Ｃ　ＮＭＲ（$CDCl_3$、５００ＭＨｚ）：δ　１５２．２６、１４１．９９、１３４．１０、１３４．０２、１３２．７５、１２５．５０、１１３．１７、３１．９７、３１．６４、２９．７３、２９．７０、２９．６４、２９．６１、２９．４７、２９．４１、２９．２８、２９．１０、２２．７１、１４．１８．ｍ．ｐ．：６０～６１℃．

【０１１８】

実施例１Ｋ：５－シアノ－２，１，３－ベンゾチアジアゾールの調製

段階１：５－ブロモ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール

【化５６】

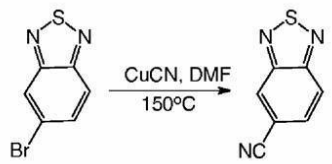
ジクロロメタン（１６０ｍＬ）中の４－ブロモベンゼン－１，２－ジアミン（５．２３６ｇ、２８．０ｍｍｏｌ）およびヒューニッヒ塩基（１９．５ｍＬ、１１２ｍｍｏｌ）の溶液に、$SOCl_2$（４．０８ｍＬ、５６ｍｍｏｌ）を室温で滴下した。得られた反応混合物を一晩にわたって加熱還流した。次に反応混合物を室温に冷却し、ｐＨ＝２になるまで１０％ＨＣｌでクエンチした。得られた混合物をジクロロメタン（２００ｍＬ×４）で抽出し、Na_2SO_4で乾燥させ、濃縮した。粗化合物をフラッシュカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、クロロホルム）によって精製して、５－ブロモベンゾ［１，２，５］チアジアゾールを褐色固形物として得、これを次のステップで直接使用した。^{1}Ｈ　Ｎ

ＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$　５００ＭＨｚ）：δ：８．２１（ｄ、１Ｈ、Ｊ＝１．５Ｈｚ）、７．８７（ｄ、１Ｈ、Ｊ＝８．５Ｈｚ）、７．６９（ｄｄ、１Ｈ、Ｊ＝８．５、１．５Ｈｚ）。

【０１１９】

段階２：５－シアノ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール

【化５７】



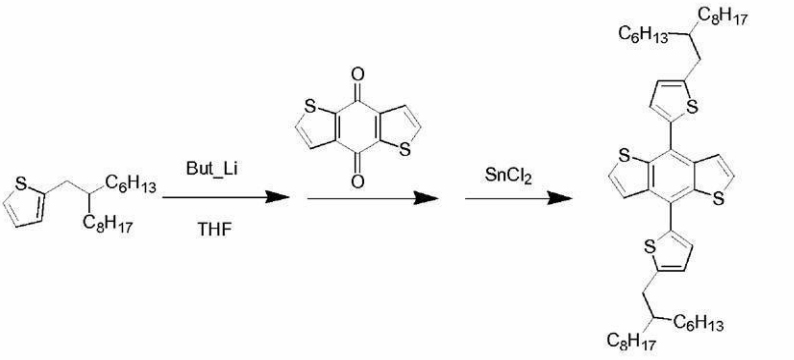
段階１で得た５－ブロモベンゾ［１，２，５］チアジアゾールを窒素下で無水ＤＭＦ（１６０ｍＬ）に溶解させた。次に、ＣｕＣＮ（７．２７ｇ、８１ｍｍｏｌ）を添加し、混合物を１５０℃に一晩にわたって加熱した。冷却後、濃ＨＣｌ（７ｍＬ）および水（４０ｍＬ）中のＦｅＣｌ$_3$（１９．７ｇ）の溶液を滴下し、混合物を７０℃で３０分間撹拌した。ＤＣＭ（２００ｍｌ×２）で抽出後、１つにまとめた有機相をＨＣｌ（６Ｍ、１００ｍＬ×３）、水（１００ｍＬ）、およびブライン（１００ｍＬ）で抽出し、ＭｇＳＯ$_4$で乾燥させた。濃縮して褐色固形物が得られ、これを、ＤＣＭを溶離剤として使用するカラムクロマトグラフィーによって精製した。最後に、白色固形物が得られた（２．９５ｇ、２段階で６５％収率）。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$　５００　ＭＨｚ）：δ：８．４８（ｄ、１Ｈ、Ｊ＝１．５Ｈｚ）、８．１６（ｄ、１Ｈ、Ｊ＝９．０Ｈｚ）、７．７５（ｄｄ、１Ｈ、Ｊ＝９．０、１．５Ｈｚ）。

【０１２０】

実施例１Ｌ：４，８－ビス－［５－（２－ヘキシル－デシル）－チオフェン－２－イル］－２，６－ビス－トリメチルスタンナニル－１，５－ジチア－ｓ－インダセンの調製

段階１：４，８－ビス－［５－（２－ヘキシル－デシル）－チオフェン－２－イル］－１，５－ジチア－ｓ－インダセン

【化５８】



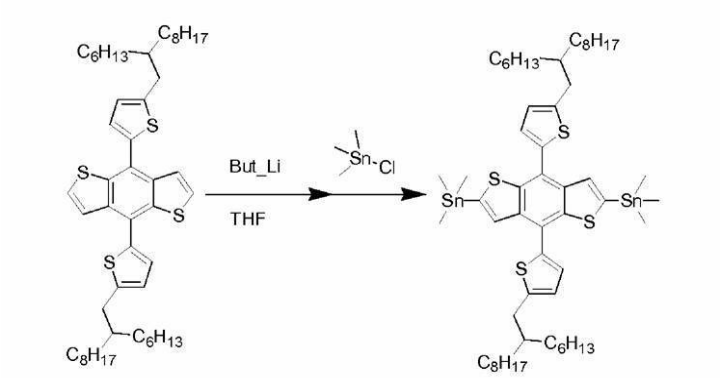
２－（２－ヘキシル－デシル）－チオフェン（７．１２ｇ、０．０１３ｍｏｌ）を５００ｍＬのフラスコに添加した。系の減圧およびアルゴンの再充填を３回行った後、２５０ｍＬの無水ＴＨＦを添加した。系を０℃に３０分間冷却した後、ｎ－ブチルリチウム（ヘキサン中２．５Ｍ、０．０２２ｍｏｌ、８．８ｍＬ）を滴下した。得られた混合物を室温で１．５時間撹拌した後、アルゴン気流中で１，５－ジチア－ｓ－インダセン－４，８－ジオン（２．２ｇ、０．０１ｍｏｌ）を添加した。混合物を６０℃で２時間加熱した後、室温に冷却した。１５０ｍＬの３０％ＨＣｌ中のＳｎＣｌ$_2$（９．５ｇ）の溶液を反応系にゆっくり添加した。混合物を６０℃でさらに３時間加熱した後、室温に冷却した。ヘキサン（５００ｍＬ）を添加し、白色固形物が観察されなくなるまで混合物を飽和Ｎａ$_2$Ｃ

O_3溶液で洗浄し、次に$MgSO_4$で乾燥させた。溶媒を除去した後、ヘキサンを溶離剤として使用するクロマトグラフィーで精製することによって、最終生成物（５．０ｇ、６２．２％収率）を得た。^1H ＮＭＲ（$CDCl_3$、５００ＭＨｚ）：δ ７．６７（ｄ、２Ｈ、Ｊ＝５．５Ｈｚ）、δ ７．４８（ｄ、２Ｈ、Ｊ＝５．５Ｈｚ）、δ ７．３２（ｄ、２Ｈ、Ｊ＝３．５Ｈｚ）、δ ６．９１（ｄ、２Ｈ、Ｊ＝３．５Ｈｚ）、δ ２．８８（ｄ、４Ｈ、Ｊ＝６．５Ｈｚ）、δ １．７６（ｓ、２Ｈ）、δ １．３８～１．３２（ｍ、４８Ｈ）、δ ０．９１（ｍ、１２Ｈ）。

【０１２１】

段階２：４，８－ビス－［５－（２－ヘキシル－デシル）－チオフェン－２－イル］－２，６－ビス－トリメチルスタンナニル－１，５－ジチア－ｓ－インダセン

【化５９】



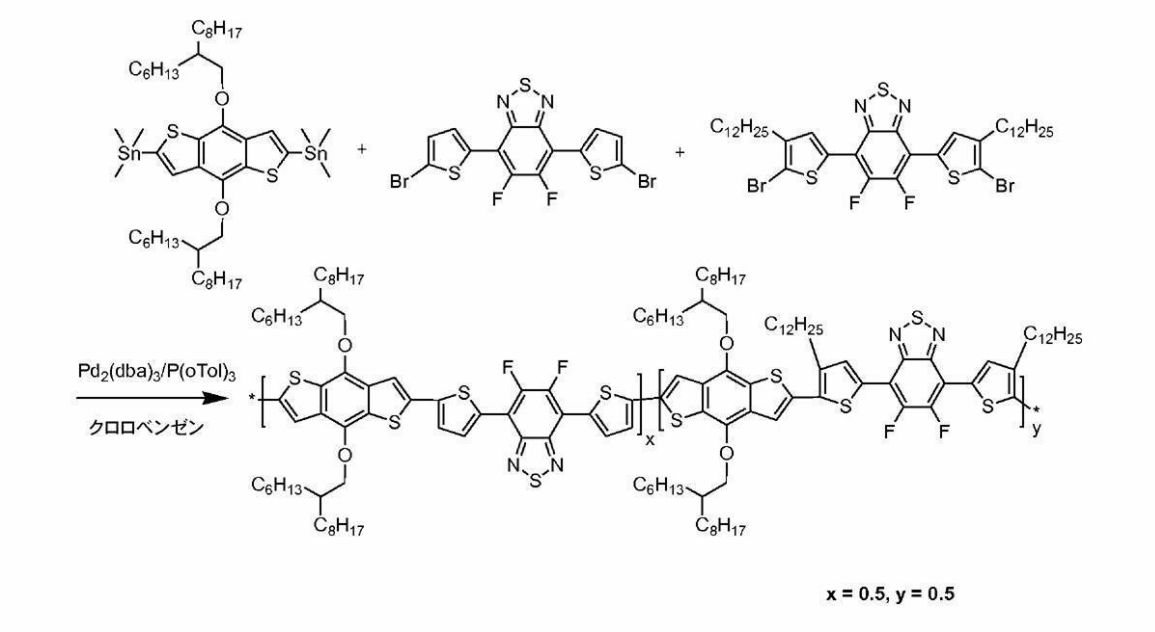
４，８－ビス－［５－（２－ヘキシル－デシル）－チオフェン－２－イル］－１，５－ジチア－ｓ－インダセン（２．０６ｇ、２．５６ｍｍｏｌ）を２００ｍＬのフラスコに添加した。系の減圧およびアルゴンの再充填を３回行った後、８０ｍＬの無水ＴＨＦを注入した。混合物を－７８℃に冷却した後、ｎ－ブチルリチウム（ヘキサン中２．５Ｍ、２．３ｍＬ、５．６ｍｍｏｌ）を添加した。混合物を－７８℃で３０分間撹拌し、次に室温でさらに１時間攪拌した。系を再び－７８℃に冷却し、塩化トリメチルスズ（０．５ｇ、２．５ｍｍｏｌ）を数回に分けて加えた。室温で一晩にわたって撹拌を続けた。ヘキサン（２００ｍＬ）を添加し、有機層を１５０ｍＬの水で洗浄した。水層を１００ｍＬのヘキサンで２回抽出した。１つにまとめた有機層を無水Na_2SO_4で乾燥させた。真空下で溶媒を除去し、一晩真空乾燥した後に、黄色液体（２．２ｇ、７６．０％収率）を最終生成物として得た。^1H ＮＭＲ（$CDCl_3$、５００ＭＨｚ）：δ ７．５７（ｓ、２Ｈ）、δ ７．２１（ｄ、２Ｈ、Ｊ＝３．０Ｈｚ）、δ ６．７８（ｄ、２Ｈ、Ｊ＝３．５Ｈｚ）、δ ２．７６（ｄ、４Ｈ、Ｊ＝６．５Ｈｚ）、δ １．６２（ｓ、２Ｈ）、δ １．２６～１．１９（ｍ、４８Ｈ）、δ ０．７６（ｍ、１２Ｈ）、δ ０．２９（ｍ、１８Ｈ）。

【０１２２】

実施例２－ポリマー合成

実施例２Ａ：ポリマー１Ａの調製

【化６０】

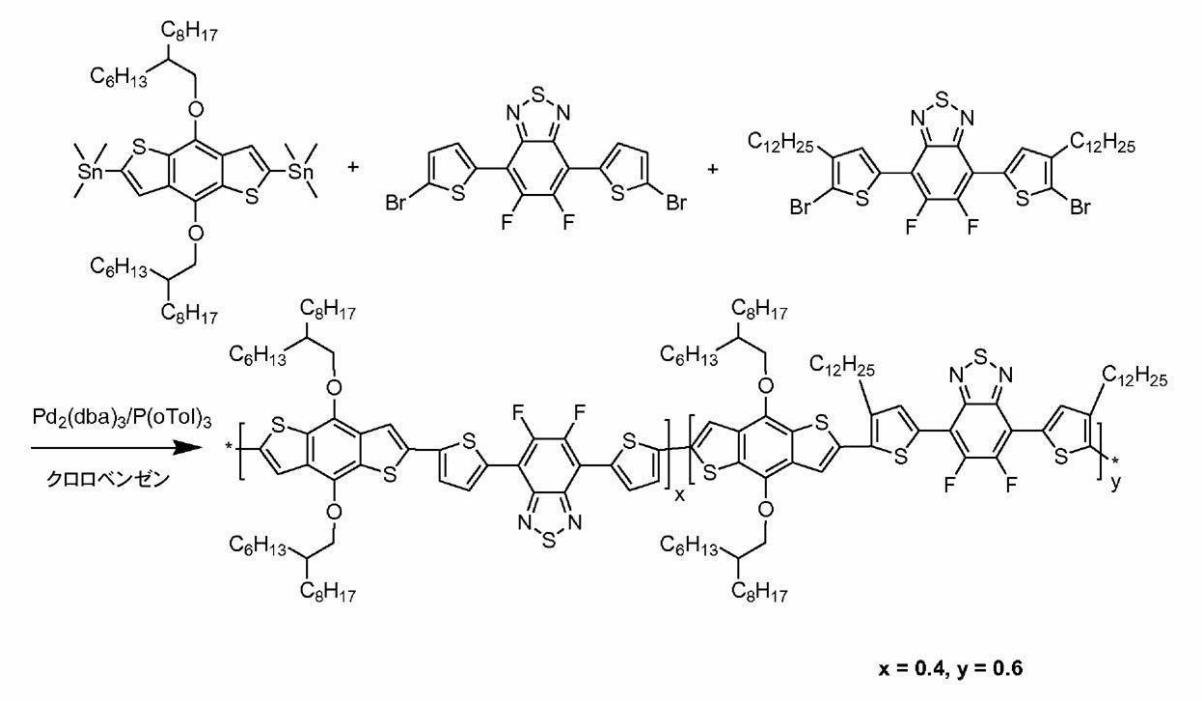


４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（２０．７７ｍｇ、０．０２５ｍｍｏｌ）、４，７－ビス－（５－ブロモ－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（１２．３５ｍｇ、０．０２５ｍｍｏｌ）、４，８－ビス－（２－ヘキシル－デシルオキシ）－２，６－ビス－トリメチルスタンナニル－ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（５２．３ｍｇ、０．０５５ｍｍｏｌ）、$Pd_2(dba)_3$（１．８３ｍｇ、２．０μｍｏｌ）、および$P(o-Tol)_3$（２．４３ｍｇ、８．０μｍｏｌ）を５０ｍＬのフラスコ中で混合した。系にアルゴンをパージした後、１０ｍＬの無水クロロベンゼンを添加した。反応混合物を１３０℃で１８時間加熱した。室温に冷却した後、ポリマーをメタノールから沈殿させ、メタノール、酢酸エチル、およびジクロロメタンを用いるソックスレー抽出を使用してさらに精製した。生成物をクロロホルムで抽出し、溶媒を除去し真空乾燥した後に秤量すると１６．０ｍｇ（２７．５％収率）であった。

【０１２３】

実施例２Ｂ：ポリマー１Ｂの調製

【化６１】

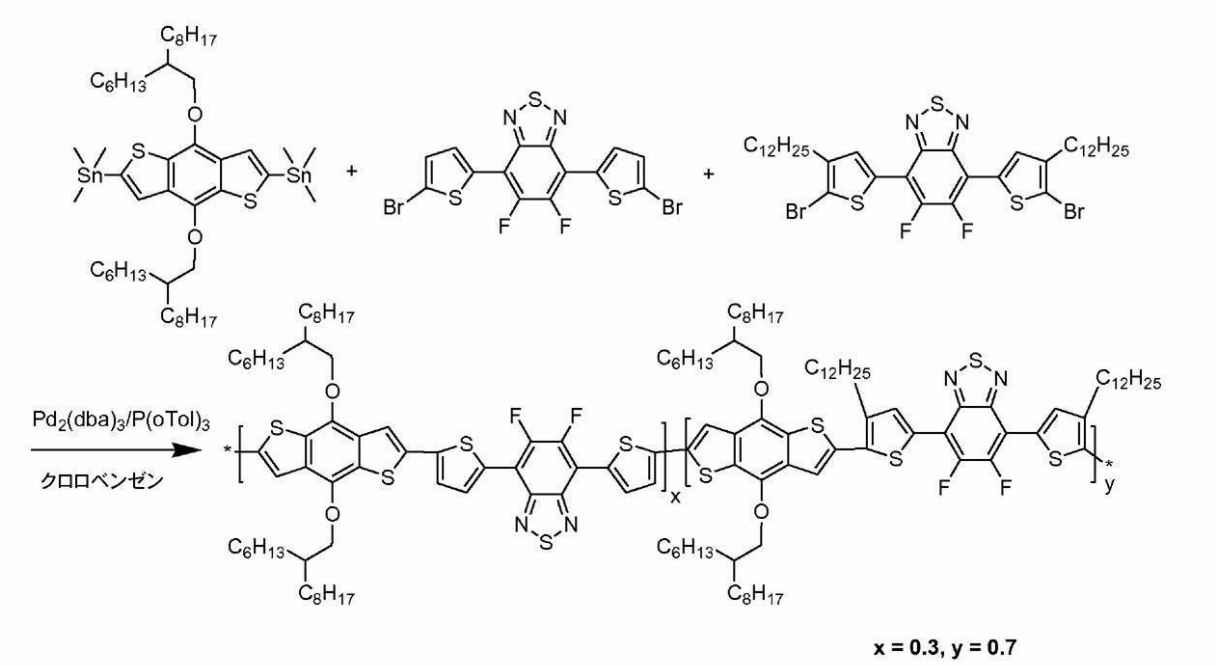


４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（２４．９２ｍｇ、０．０３ｍｍｏｌ）、４，７－ビス－（５－ブロモ－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（９．８８ｍｇ、０．０２ｍｍｏｌ）、４，８－ビス－（２－ヘキシル－デシル）－２，６－ビス－トリメチルスタンナニル－ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（５２．３ｍｇ、０．０５５ｍｍｏｌ）、Pd_2（ｄｂａ）$_3$（１．８３ｍｇ、２．０μｍｏｌ）、およびＰ（ｏ－Ｔｏｌ）$_3$（２．４３ｍｇ、８．０μｍｏｌ）を５０ｍＬのフラスコ中で混合した。系にアルゴンをパージした後、１０ｍＬの無水クロロベンゼンを添加した。反応混合物を１３１℃で１８時間加熱した。室温に冷却した後、ポリマーを１５０ｍｌのメタノールから沈殿させ、メタノール、アセトン、ヘキサン、酢酸エチル、およびジクロロメタンを用いるソックスレー抽出によってさらに精製した。生成物をクロロホルムで抽出し、溶媒を除去し真空乾燥した後に秤量すると３８．０ｍｇ（６４．０％収率）であった。

【０１２４】

実施例２Ｃ：ポリマー１Ｃの調製

【化６２】

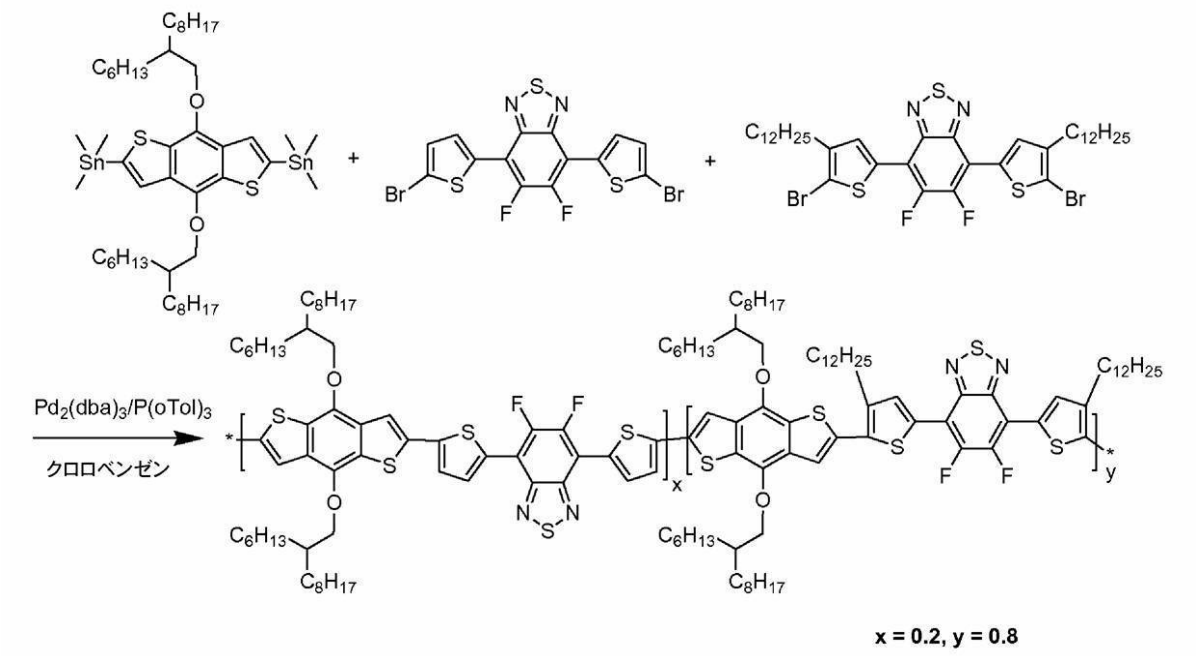


４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（２９．０８ｍｇ、０．０３５ｍｍｏｌ）、４，７－ビス－（５－ブロモ－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（７．４１３ｍｇ、０．０１５ｍｍｏｌ）、４，８－ビス－（２－ヘキシル－デシルオキシ）－２，６－ビス－トリメチルスタンナニル－ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（５２．３ｍｇ、０．０５５ｍｍｏｌ）、Pd_2（ｄｂａ）$_3$（１．８３ｍｇ、２．０μｍｏｌ）、およびＰ（ｏ－Ｔｏｌ）$_3$（２．４３ｍｇ、８．０μｍｏｌ）を５０ｍＬのフラスコ中で混合した。系にアルゴンをパージした後、１０ｍＬの無水クロロベンゼンを添加した。反応混合物を１３５℃で１８時間加熱した。室温に冷却した後、ポリマーをメタノールから沈殿させ、メタノール、酢酸エチル、ジクロロメタンを用いるソックスレー抽出を使用してさらに精製した。生成物をクロロホルムで抽出し、溶媒を除去し真空乾燥した後に秤量すると４８．０ｍｇ（７７．５％収率）であった。

【０１２５】

実施例２Ｄ：ポリマー１Ｄの調製

【化６３】

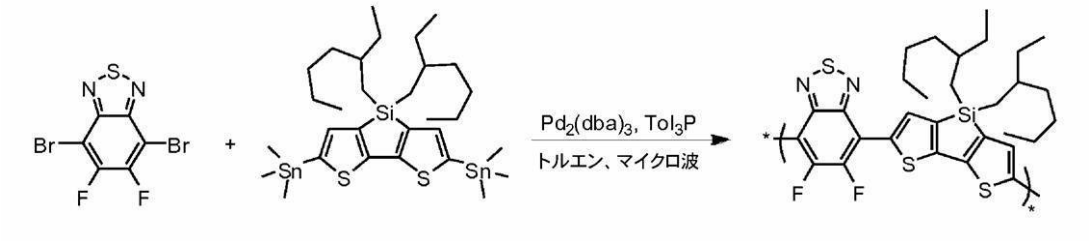


４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（３３．２３ｍｇ、０．０４ｍｍｏｌ）、４，７－ビス－（５－ブロモ－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（４．９４ｍｇ、０．０１ｍｍｏｌ）、４，８－ビス－（２－ヘキシル－デシルオキシ）－２，６－ビス－トリメチルスタンナニル－ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（５２．３ｍｇ、０．０５５ｍｍｏｌ）、$Pd_2(dba)_3$（１．８３ｍｇ、２．０μｍｏｌ）、およびＰ（ｏ－Ｔｏｌ）$_3$（２．４３ｍｇ、８．０μｍｏｌ）を５０ｍＬのフラスコ中で混合した。系にアルゴンをパージした後、１０ｍＬの無水クロロベンゼンを添加した。反応混合物を１３５℃で１８時間加熱した。室温に冷却した後、ポリマーをメタノールから沈殿させ、メタノール、アセトン、ヘキサン、酢酸エチル、およびジクロロメタンを用いるソックスレー抽出を使用してさらに精製した。生成物をクロロホルムで抽出し、溶媒を除去し真空乾燥した後に秤量すると３６．０ｍｇ（６０％収率）であった。

【０１２６】

実施例２Ｅ：ポリマー２の調製

【化６４】



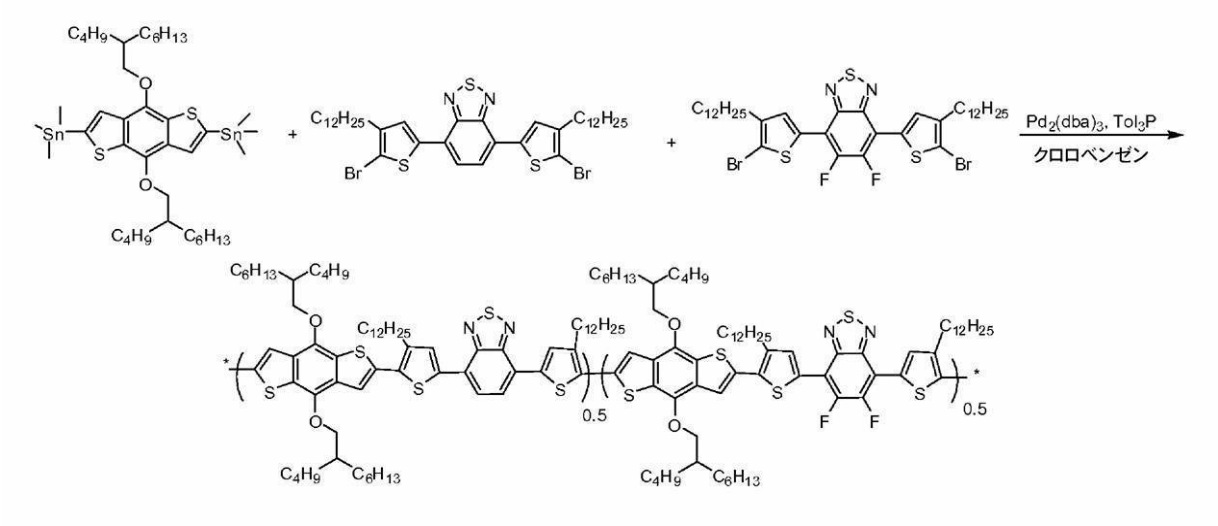
１０ｍＬのマイクロ波管で、３，３’－（ビス（２－エチルヘキシル））シリレン－５，５’－ビス（トリメチルスタンニル）－２，２’－ビチオフェン（６４．４ｍｇ、８８．４μｍｏｌ）、４，７－ジブロモ－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（２９．１ｍｇ、８８．２μｍｏｌ）、$Pd_2(dba)_3$（４．０ｍｇ、５ｍｏｌ％）、およびトリ（ｏ－トリル）ホスフィン（５．４ｍｇ、２０ｍｏｌ％）を、無水トルエン（２ｍＬ）中でアルゴン下にて混合した。次に、ＣＥＭ　Ｄｉｓｃｏｖｅｒ　Ｍ

ｉｃｒｏｗａｖｅ反応器によって、管を１８０℃に３０分間加熱し、この温度を２７０分間維持した。冷却後、これをＭｅＯＨ（５０ｍＬ）に注ぎ、濾過し、ＭｅＯＨ、ヘキサン、クロロホルム、およびクロロベンゼンを連続して用いてソックスレー抽出した。クロロホルム抽出物をＭｅＯＨ（５０ｍＬ）に注ぎ、固形物を収集して、栗色固形物（１８ｍｇ、収率３５％）を得、一方クロロベンゼン抽出物をＭｅＯＨ（５０ｍＬ）に注いで、別の栗色固形物（７ｍｇ、１４％収率）を得た。

【０１２７】

実施例２Ｆ：ポリマー３の調製

【化６５】

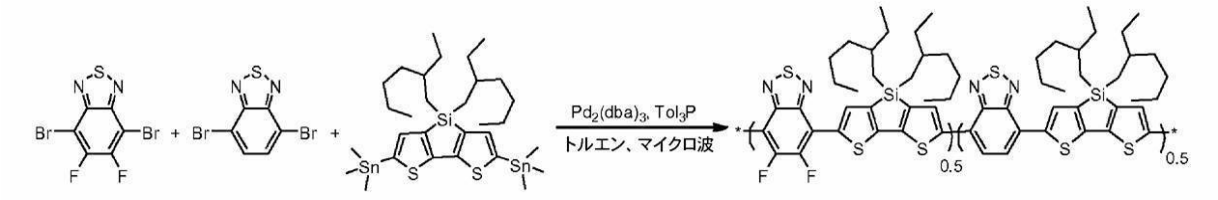


無水クロロベンゼン（１０ｍＬ）中の、試薬の４，８－ビス－（２－ブチルオクチルオキシ）－２，６－ビス－トリメチルスタンナニル－ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（７０ｍｇ、０．０８ｍｍｏｌ）、４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（３３．８７ｍｇ、０．０４ｍｍｏｌ）、４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（３１．４５ｍｇ、０．０４ｍｍｏｌ）、$Pd_2(dba)_3$（２．９ｍｇ、０．００３２ｍｍｏｌ）、およびＰ（ｏ－トリル）$_3$（３．８５ｍｇ、０．０１２７ｍｍｏｌ）を、窒素下にて封止したフラスコ中で１３５℃で１６時間加熱した。室温に冷却した後、暗紫色の粘稠反応混合物をメタノール（１００ｍＬ）に注いだ。最終的に沈殿したポリマーを真空濾過によって収集し、真空オーブン中で乾燥させて、ポリマーを黒色固形物（８３．３ｍｇ、８７％収率）として得た。

【０１２８】

実施例２Ｇ：ポリマー４の調製

【化６６】



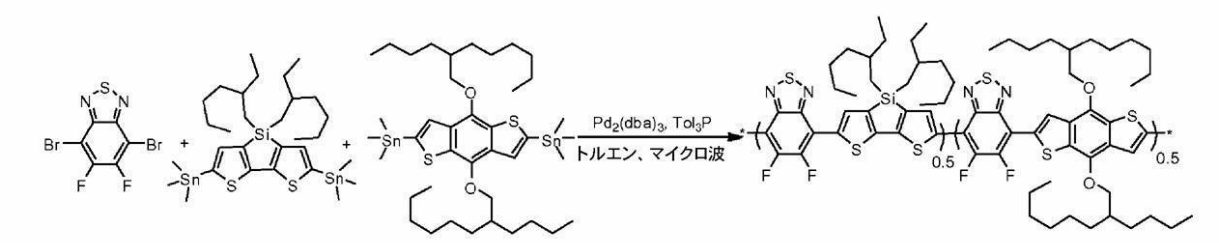
１０ｍＬのマイクロ波管で、３，３’－（ビス（２－エチルヘキシル））シリレン－５，５’－ビス（トリメチルスタンニル）－２，２’－ビチオフェン（７２．２ｍｇ、９９．１μｍｏｌ）、４，７－ジブロモ－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（１６．３ｍｇ、４９．５μｍｏｌ）、４，７－ジブロモ－ベンゾ［１，２，５

］チアジアゾール（１４．６ｍｇ、４９．５μｍｏｌ）、$Pd_2(dba)_3$（４．０ｍｇ、５ｍｏｌ％）、およびトリ（ｏ－トリル）ホスフィン（５．４ｍｇ、２０ｍｏｌ％）を無水トルエン（２ｍＬ）中でアルゴン下にて混合した。次に、ＣＥＭ Ｄｉｓｃｏｖｅｒ Ｍｉｃｒｏｗａｖｅ反応器によって、管を１４０℃で２分間、１６０℃で２分間、次に１８０℃で１２０分間維持した。冷却後、これをＭｅＯＨ（３０ｍＬ）に注ぎ、濾過した。真空乾燥後、黒色固形物を収集した（４７．３ｍｇ、８４％収率）。

【０１２９】

実施例２Ｈ：ポリマー５の調製

【化６７】

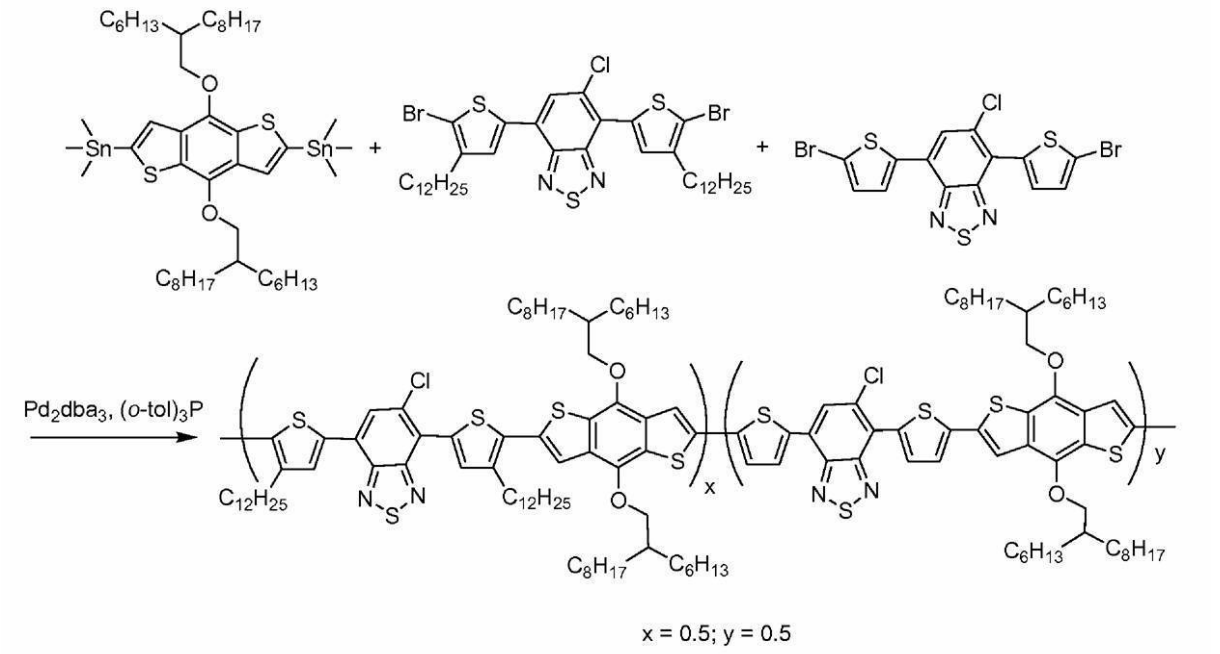


１０ｍＬのマイクロ波管で、３，３’－（ビス（２－エチルヘキシル））シリレン－５，５’－ビス（トリメチルスタンニル）－２，２’－ビチオフェン（３６．８ｍｇ、５０．５μｍｏｌ）、４，７－ジブロモ－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（３３．３ｍｇ、１０１μｍｏｌ）、４，８－ビス（２－ブチルオクチルオキシ）－２，６－ビス（トリメチルスタンニル）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（４４．７ｍｇ、５０．５μｍｏｌ）、$Pd_2(dba)_3$（４．６ｍｇ、５ｍｏｌ％）、およびトリ（ｏ－トリル）ホスフィン（６．１ｍｇ、２０ｍｏｌ％）を無水トルエン（２．５ｍＬ）中でアルゴン下にて混合した。次に、ＣＥＭ Ｄｉｓｃｏｖｅｒ Ｍｉｃｒｏｗａｖｅ反応器によって、管を１４０℃で２分間、１６０℃で２分間、次に１８０℃で１２０分間維持した。冷却後、これをＭｅＯＨ（３０ｍＬ）に注ぎ、濾過した。真空乾燥後、栗色固形物を収集した（６２．４ｍｇ、９４％収率）。

【０１３０】

実施例２Ｉ：ポリマー６Ａの調製

【化６８】

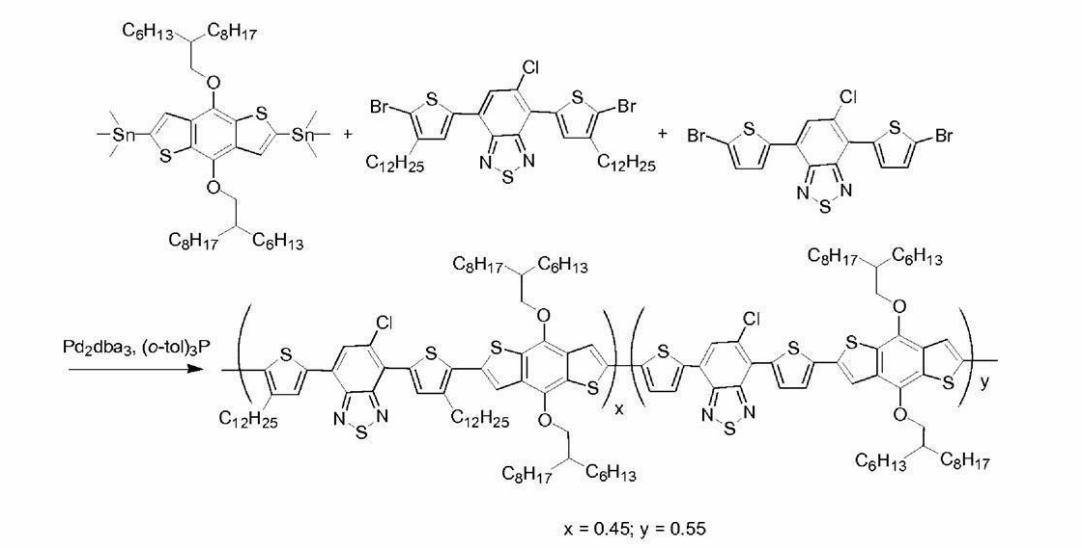


４，８－ビス［（２－ヘキシルデシル）オキシ］－２，６－ビス（１，１，１－トリメチル－スタンナニル）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（１１０ｍｇ、０．１１０ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（２７．１８ｍｇ、０．０５５２ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－４－ドデシル－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（４３．９３ｍｇ、０．０５３ｍｍｏｌ）、Pd_2dba_3（４．０４ｍｇ、０．００４４１ｍｍｏｌ）、および$P(o-tol)_3$（１０．７５ｍｇ、０．０３５３ｍｍｏｌ）をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を３回行った。乾燥クロロベンゼン（１０ｍＬ）を注入し、反応物を１３０℃に１８時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール（１００ｍＬ）に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで３時間、酢酸エチルで３時間、次に、ジクロロメタンで１８時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、真空乾燥して、ポリマー（９４ｍｇ、７２％収率）を得た。

【０１３１】

実施例２Ｊ：ポリマー６Ｂの調製

【化６９】

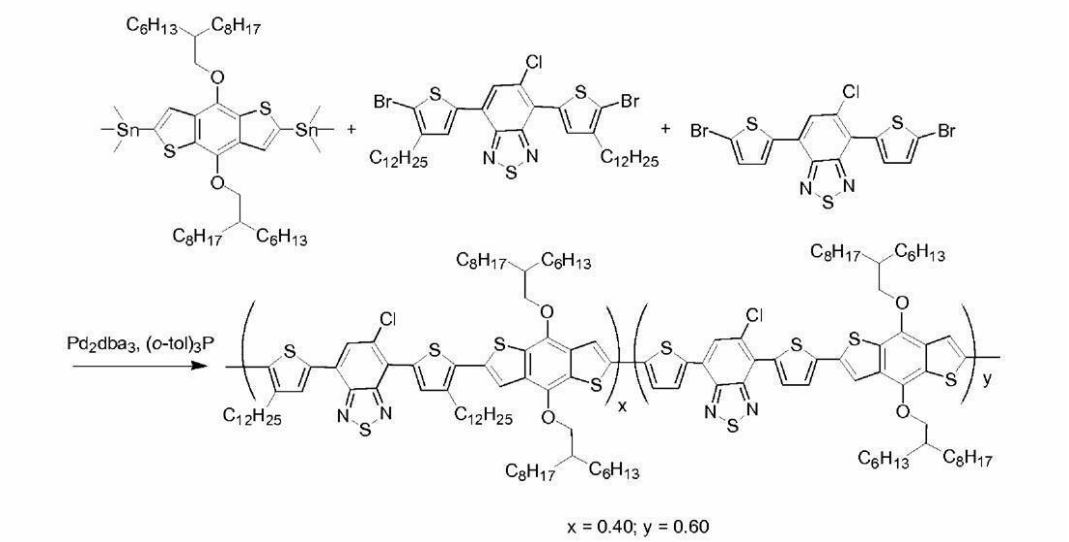


４，８－ビス［（２－ヘキシルデシル）オキシ］－２，６－ビス（１，１，１－トリメチル－スタンナニル）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（１０４．６６ｍｇ、０．１０５ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（２７．１０ｍｇ、０．０５５ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－４－ドデシル－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（３７．３２ｍｇ、０．０４５ｍｍｏｌ）、Pd_2dba_3（３．６６ｍｇ、０．００４２ｍｍｏｌ）、および$P(o-tol)_3$（９．７６ｍｇ、０．０３３６ｍｍｏｌ）をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を３回行った。乾燥クロロベンゼン（２０ｍＬ）を注入し、反応物を１３０℃に１８時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール（１００ｍＬ）に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで３時間、酢酸エチルで３時間、次に、ジクロロメタンで１８時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、次に真空乾燥して、ポリマー（１０２ｍｇ、８６．４％収率）を得た。

【０１３２】

実施例２Ｋ：ポリマー６Ｃの調製

【化７０】

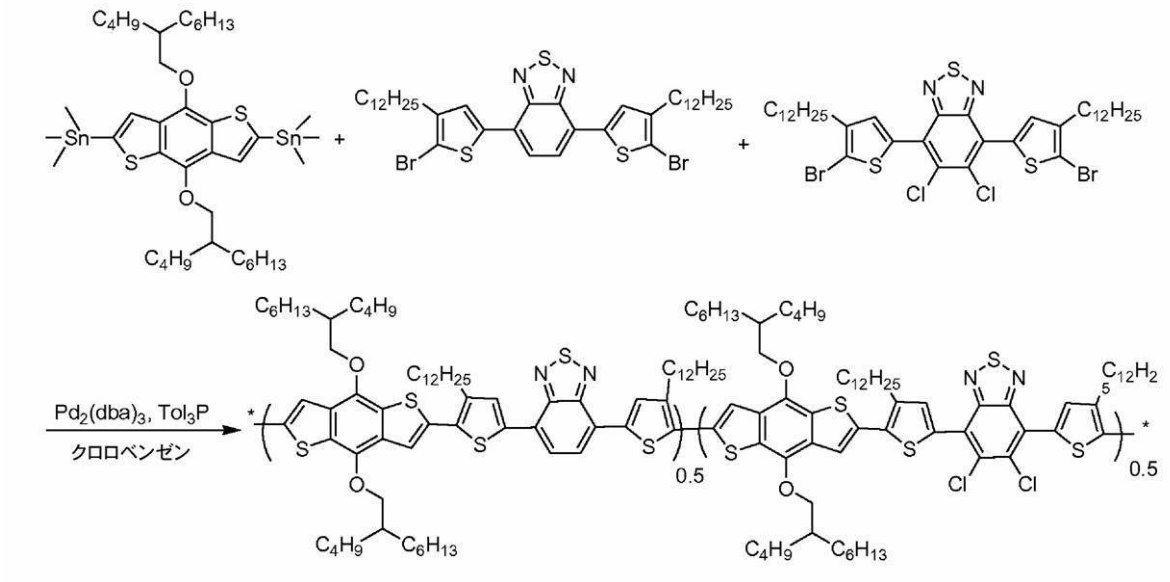


４，８－ビス［（２－ヘキシルデシル）オキシ］－２，６－ビス（１，１，１－トリメチル－スタンナニル）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（１０４．６６ｍｇ、０．１０５ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（２９．５６ｍｇ、０．０６ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－４－ドデシル－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（３３．１７ｍｇ、０．０４ｍｍｏｌ）、Pd_2dba_3（３．６６ｍｇ、０．００４２ｍｍｏｌ）、および$P(o-tol)_3$（９．７６ｍｇ、０．０３３６ｍｍｏｌ）をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を３回行った。乾燥クロロベンゼン（２０ｍＬ）を注入し、反応を１３０℃に１８時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール（１００ｍＬ）に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで３時間、酢酸エチルで３時間、次に、ジクロロメタンで１８時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロベンゼンに抽出した。クロロベンゼン溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、次に真空乾燥して、ポリマー（８１．７ｍｇ、７６．３％収率）を得た。

【０１３３】

実施例２Ｌ：ポリマー７の調製

【化７１】

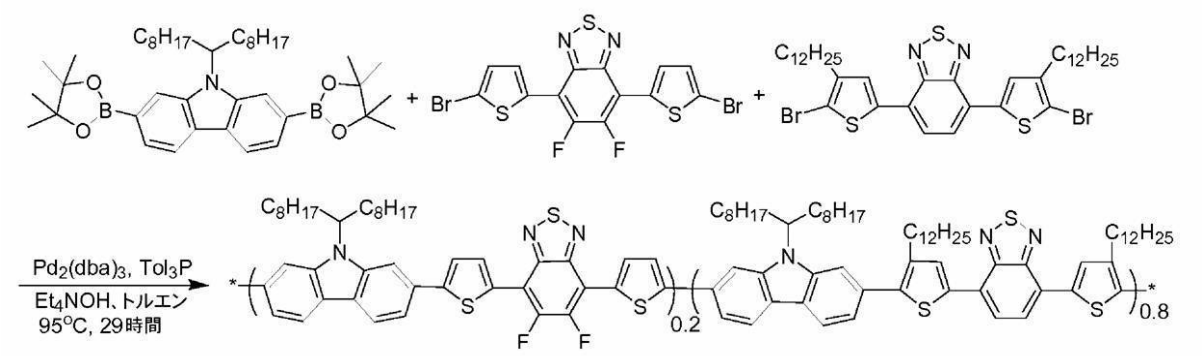


無水クロロベンゼン（１０ｍＬ）中の、試薬の４，８－ビス－（２－ブチルオクチルオキシ）－２，６－ビス－トリメチルスタンナニル－ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（６０．０ｍｇ、０．０６８ｍｍｏｌ）、４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５，６－ジクロロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（２９．３ｍｇ、０．０３４ｍｍｏｌ）、４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（２６．９ｍｇ、０．０３４ｍｍｏｌ）、$Pd_2(dba)_3$（２．５ｍｇ、０．００２７ｍｍｏｌ）、および$P(o-トリル)_3$（３．３ｍｇ、０．０１１ｍｍｏｌ）を、窒素下にて封止したフラスコ中で１３５℃で１６時間加熱した。室温に冷却後、暗紫色の粘稠反応混合物をメタノール（１００ｍＬ）に注いだ。最終的に沈殿したポリマーを真空濾過によって収集し、真空オーブン中で乾燥させて、ポリマーを黒色固形物（７８ｍｇ、９３．８％収率）として得た。

【０１３４】

実施例２Ｍ：ポリマー８の調製

【化７２】

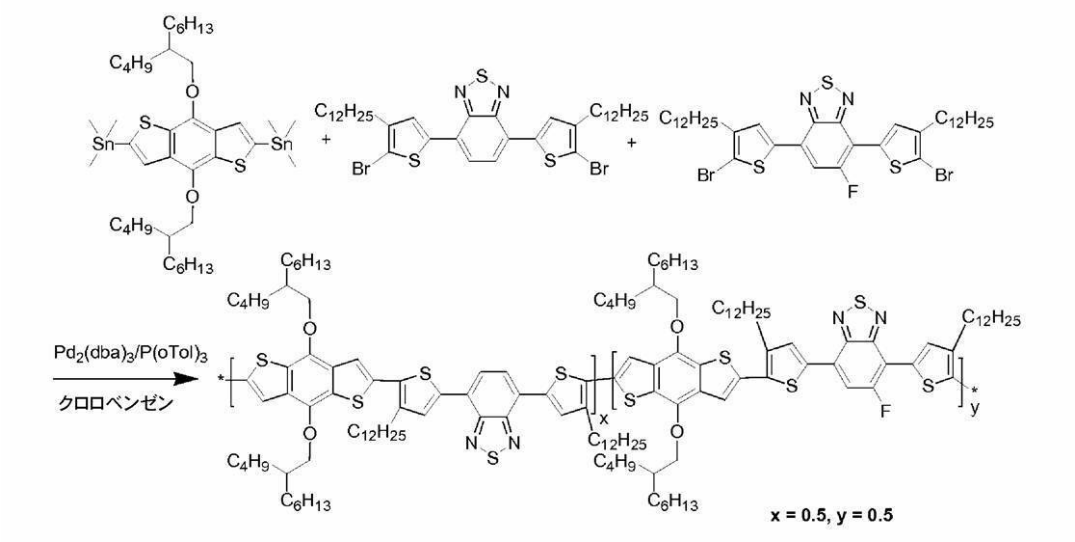


丸底フラスコで、９－（１－オクチル－ノニル）－２，７－ビス－（４，４，５，５－テトラメチル－［１，３，２］ジオキサボロラン－２－イル）－９Ｈ－カルバゾール（６５．８ｍｇ、０．１ｍｍｏｌ）、４，７－ビス－（５－ブロモ－チオフェン－２－イル）－５，６－ジフルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（９．９ｍｇ、０．０２ｍｍｏｌ）、４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（６３．６ｍｇ、０．０８ｍｍｏｌ）、水酸化テトラエチルアンモニウム溶液（H_2O中２０％）（０．６ｍＬ）、$Pd_2(dba)_3$（４．６ｍｇ、５ｍｏｌ％）、およびトリ（ｏ－トリル）ホスフィン（６．１ｍｇ、２０ｍｏｌ％）を無水トルエン（４ｍＬ）中でアルゴン下にて混合した。次に、混合物を９５℃で２９時間撹拌した。冷却後、これをＭｅＯＨ（３０ｍＬ）に注ぎ、濾過した。真空乾燥後、赤褐色固形物を収集した（９８ｍｇ、定量的収率）。

【０１３５】

実施例２Ｎ：ポリマー９の調製

【化７３】

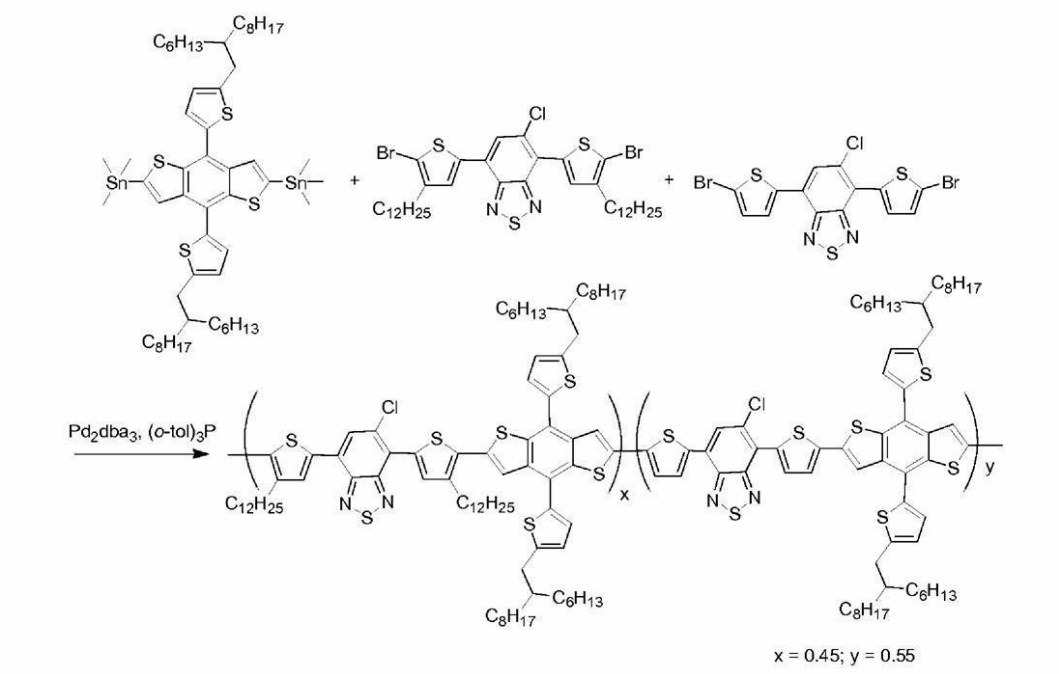


４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－５－フルオロ－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（２０．３２ｍｇ、０．０２５ｍｍｏｌ）、４，７－ビス－（５－ブロモ－４－ドデシル－チオフェン－２－イル）－ベンゾ［１，２，５］チアジアゾール（１９．８７ｍｇ、０．０２５ｍｍｏｌ）、４，８－ビス－（２－ブチル－オクチル）－２，６－ビス－トリメチルスタンナニル－ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（４４．２３ｍｇ、０．０５０ｍｍｏｌ）、$Pd_2(dba)_3$（１．８３ｍｇ、２．０μｍｏｌ）、および$P(o-Tol)_3$（２．４３ｍｇ、８．０μｍｏｌ）を５０ｍＬのフラスコ中で混合した。系にアルゴンをパージした後、１０ｍＬの無水クロロベンゼンを添加した。反応混合物を１３２℃で２２時間加熱した。室温に冷却した後、ポリマーをメタノールから沈殿させ、メタノール、酢酸エチル、ヘキサン、およびジクロロメタンを用いるソックスレー抽出によってさらに精製した。生成物をジクロロメタンで抽出し、溶媒を除去して真空乾燥した後、秤量すると４３ｍｇ（７１．６％収率）であった。

【０１３６】

実施例２Ｏ：ポリマー１０Ａの調製

【化７４】

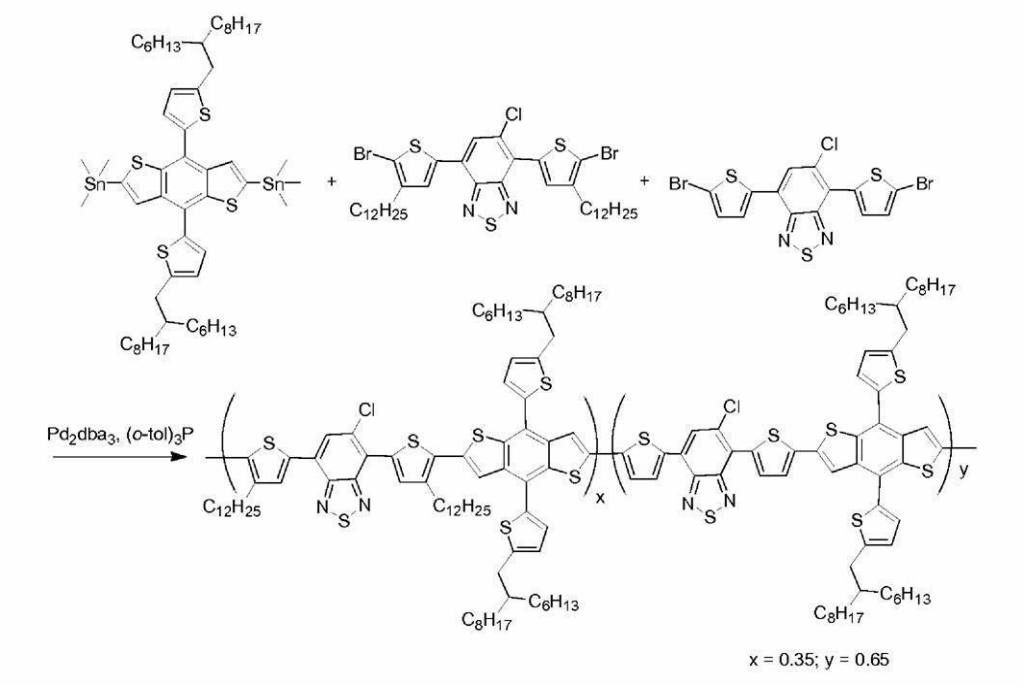


４，８－ビス［（２－ヘキシルデシル）オキシ］－２，６－ビス（１，１，１－トリメチル－スタンナニル）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（１０４．６６ｍｇ、０．１０５ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（２７．１０ｍｇ、０．０５５ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－４－ドデシル－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（３７．３２ｍｇ、０．０４５ｍｍｏｌ）、Pd_2dba_3（３．６６ｍｇ、０．００４２ｍｍｏｌ）、および$P(o-tol)_3$（９．７６ｍｇ、０．０３３６ｍｍｏｌ）をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を３回行った。乾燥クロロベンゼン（２０ｍＬ）を注入し、反応物を１３０℃に１８時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール（１００ｍＬ）に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで３時間、酢酸エチルで３時間、次に、ジクロロメタンで１８時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、次に真空乾燥して、ポリマー（１０２ｍｇ、８６．４％収率）を得た。

【０１３７】

実施例２Ｐ：ポリマー１０Ｂの調製

【化７５】

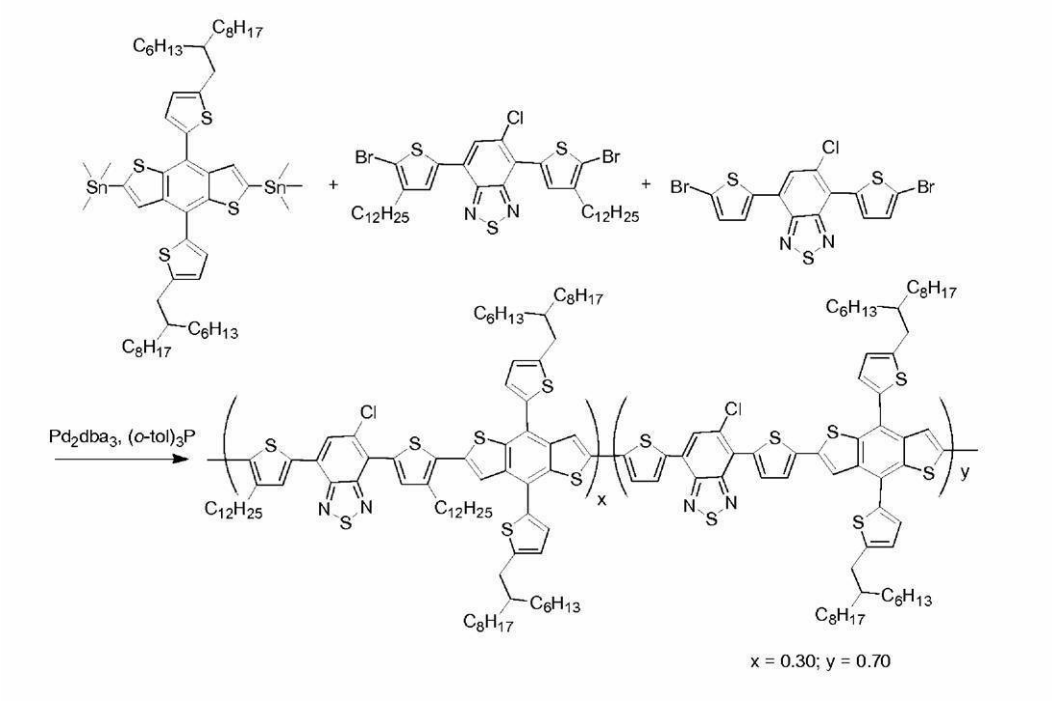


４，８－ビス［（２－ヘキシルデシル）オキシ］－２，６－ビス（１，１，１－トリメチル－スタンナニル）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（１０４．６６ｍｇ、０．１０５ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（２７．１０ｍｇ、０．０５５ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－４－ドデシル－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（３７．３２ｍｇ、０．０４５ｍｍｏｌ）、Pd_2dba_3（３．６６ｍｇ、０．００４２ｍｍｏｌ）、および$P(o-tol)_3$（９．７６ｍｇ、０．０３３６ｍｍｏｌ）をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を３回行った。乾燥クロロベンゼン（２０ｍＬ）を注入し、反応物を１３０℃に１８時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール（１００ｍＬ）に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで３時間、酢酸エチルで３時間、次にジクロロメタンで１８時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、次に真空乾燥して、ポリマー（１０２ｍｇ、８６．４％収率）を得た。

【０１３８】

実施例２Ｑ：ポリマー１０Ｃの調製

【化７６】

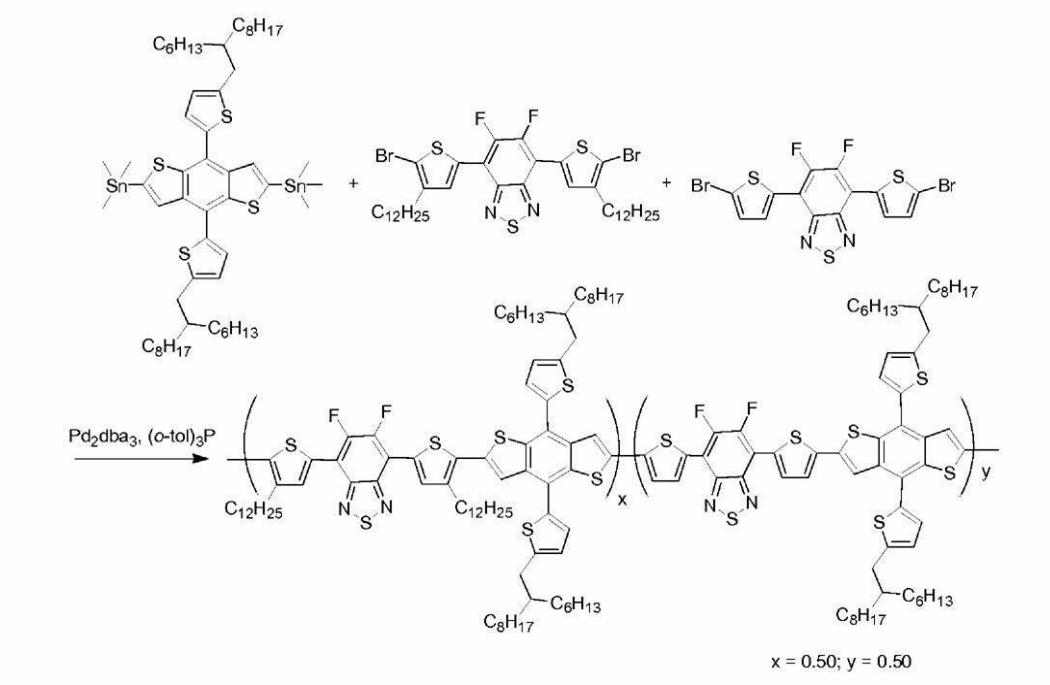


４，８－ビス［（２－ヘキシルデシル）オキシ］－２，６－ビス（１，１，１－トリメチル－スタンナニル）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（１０４．６６ｍｇ、０．１０５ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（３４．４９ｍｇ、０．０７ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－４－ドデシル－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（２４．８８ｍｇ、０．０３ｍｍｏｌ）、Pd_2dba_3（３．６６ｍｇ、０．００４２ｍｍｏｌ）、および$P(o-tol)_3$（４．８６ｍｇ、０．０３３６ｍｍｏｌ）をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を３回行った。乾燥クロロベンゼン（２０ｍＬ）を注入し、反応物を１３０℃に１８時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール（１００ｍＬ）に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで３時間、酢酸エチルで３時間、次にジクロロメタンで１８時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、次に真空乾燥して、ポリマー（７０．０ｍｇ、６１．３％収率）を得た。

【０１３９】

実施例２Ｒ：ポリマー１１の調製

【化７７】

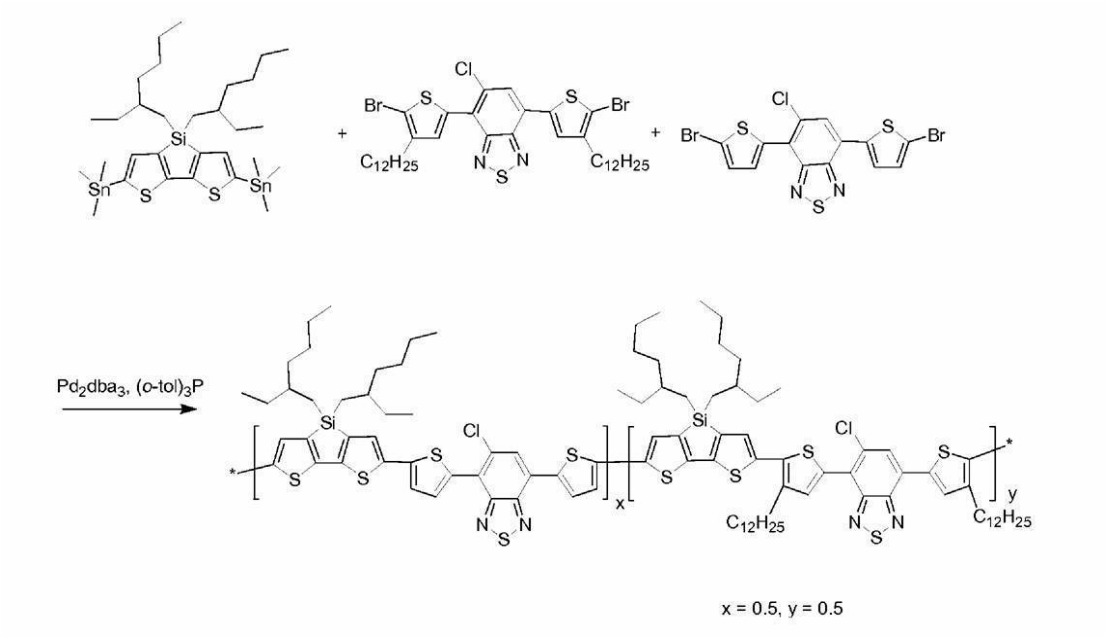


４，８－ビス［（２－ヘキシルデシル）オキシ］－２，６－ビス（１，１，１－トリメチル－スタンナニル）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（１０４．６６ｍｇ、０．１０５ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－２－チエニル）－５，６－ジフルオロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（２４．７１ｍｇ、０．０５０ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－４－ドデシル－２－チエニル）－５，６－ジフルオロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（４１．５４ｍｇ、０．０５０ｍｍｏｌ）、Pd_2dba_3（３．６６ｍｇ、０．００４２ｍｍｏｌ）、および$P(o-tol)_3$（９．７６ｍｇ、０．０３３６ｍｍｏｌ）をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を３回行った。乾燥クロロベンゼン（２０ｍＬ）を注入し、反応物を１３０℃に１８時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール（１００ｍＬ）に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで３時間、酢酸エチルで３時間、次にジクロロメタンで１８時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、次に真空乾燥して、ポリマー（５２ｍｇ、３９．５％収率）を得た。

【０１４０】

実施例２Ｓ：ポリマー１２の調製

【化７８】

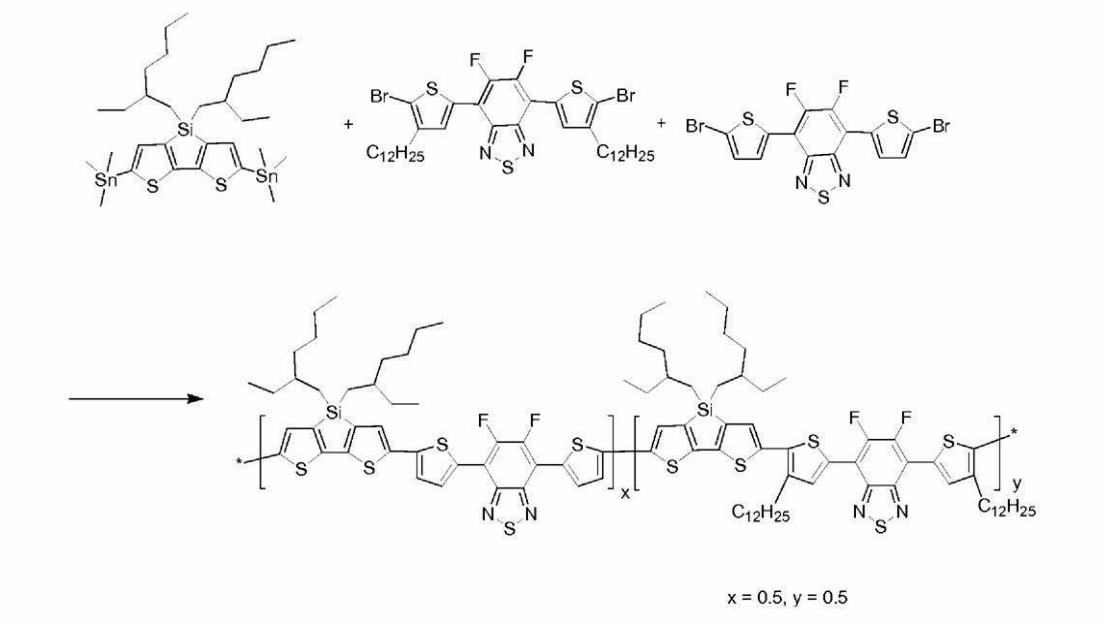


７，７－ビス－（２－エチル－ヘキシル）－２，５－ビス－トリメチルスタンナニル－７Ｈ－３，４－ジチア－７－シラーシクロペンタ［ａ］ペンタレン（８３．６ｍｇ、０．１１２ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（２９．００ｍｇ、０．０５９ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－４－ドデシル－２－チエニル）－５－クロロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（３９．９３ｍｇ、０．０４８ｍｍｏｌ）、Pd_2dba_3（３．９２ｍｇ）、および$P(o-tol)_3$（５．２０ｍｇ）をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を３回行った。乾燥クロロベンゼン（２０ｍＬ）を注入し、反応物を１３０℃に１８時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール（１００ｍＬ）に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで３時間、酢酸エチルで３時間、次にジクロロメタンで１８時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、次に真空乾燥して、ポリマー（７５ｍｇ、７２．８％）を得た。

【０１４１】

実施例２Ｔ：ポリマー１３の調製

【化７９】



７，７－ビス－（２－エチル－ヘキシル）－２，５－ビス－トリメチルスタンナニル－７Ｈ－３，４－ジチア－７－シラーシクロペンタ［ａ］ペンタレン（５９．５５ｍｇ、０．０８ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（５－ブロモ－２－チエニル）－５，６－ジフルオロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（１９．８ｍｇ、０．０４ｍｍｏｌ）、）、４，７－ビス（５－ブロモ－４－ドデシル－２－チエニル）－５，６－ジフルオロ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（３３．２ｍｇ、０．０４ｍｍｏｌ）、Pd_2dba_3（２．９３ｍｇ）、および$P(o-tol)_3$（３．８９ｍｇ）をシュレンクフラスコに入れた。フラスコの脱気およびアルゴンの再充填を３回行った。乾燥クロロベンゼン（１６ｍＬ）を注入し、反応物を１３０℃に１８時間加熱した。反応物を室温に冷却し、フラスコの内容物をメタノール（１００ｍＬ）に注いだ。沈殿物を濾過によって収集し、固形物を、メタノールで３時間、酢酸エチルで３時間、次にジクロロメタンで１８時間抽出した。最後に、ポリマーをクロロホルムに抽出した。クロロホルム溶液をメタノールに注ぎ、沈殿物を再び濾過によって収集し、真空乾燥して、ポリマー（３８ｍｇ、５１．６％）を得た。

【０１４２】

実施例３－デバイス製造および特性決定

本教示による共役ポリマーを組み込んでいる光起電性デバイスを製造し、特性決定した。デバイス製造の前に、パターン化ＩＴＯ被覆ガラス基板を、洗浄剤、脱イオン水、アセトンおよびイソプロピルアルコール中での順次超音波処理に続き、４０分間のＵＶ－オゾン処理によって清浄にした。約４０ｎｍの厚さのＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ層を、水溶液（ＨＣ Ｓｔａｒｋ，Ｂａｙｔｒｏｎ　ＡＩ　４０８３）から、ＩＴＯ被覆ガラス基板にスピンコーティングし、次に、空気中において１５０℃で３０分間焼き付けした。Ｃ６０－ＰＣＢＭ（Ｎａｎｏ－Ｃから購入）および本教示によるポリマーとの両方を含む溶液を、種々の溶媒および種々のポリマー：フラーレン比率で調製した。ポリマー／ＰＣＢＭ溶液を、ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ層の上部にスピンコーティングした。種々の層厚さを試験した。デバイス製造を完了するために、弗化リチウム（ＬｉＦ）の薄層（約０．６ｎｍ）およびアルミニウム（約１００ｎｍ）の薄層を、約10^{-6}トルの真空下で、連続的に熱蒸着させた。デバイスの活性面積は約０．０９３cm^2であった。次に、デバイスを、グローブボックス中で、ＥＰＯ－ＴＥＫ　ＯＧ１１２－６　ＵＶ硬化性エポキシ（Ｅｐｏｘｙ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ）を使用してカバーガラスでカプセル化した。

【０１４３】

サンプルデバイスの光起電力特性を、空気中で試験した。電流－電圧（（Ｊ－Ｖ）曲線

は、Ｋｅｉｔｈｌｅｙ　２４００ソース－メジャーユニットを使用して得た。光電流は、エアマス１．５グローバルフィルターを有するキセノンランプに基づくソーラーシミュレーター（Ｎｅｗｐｏｒｔ　９１１６０Ａ　３００Ｗ　Ｃｌａｓｓ－Ａ　Ｓｏｌａｒ　Ｓｉｍｕｌａｔｏｒ、２インチ×２インチ　均一ビーム）を使用して、シミュレートＡＭ１．５Ｇ照射（１００ｍＷｃｍ$^{-2}$）下で測定した。光強度は、カラーフィルターを有するＮＲＥＬ校正シリコンフォトダイオードを使用して設定した。外部量子効率は、Ｎｅｗｐｏｒｔ　ＱＥセットアップを使用して測定した。モノクロメーター（Ｎｅｗｐｏｒｔ，Ｃｏｒｎｅｒｓｔｏｎｅ　２６０）を通過するキセノンランプ（３００Ｗ）からの入射光は、セルの活性領域に焦点を合わせた。出力電流は、電流前置増幅器（Ｎｅｗｐｏｒｔ，７０７１０ＱＥ）およびロックイン増幅器（Ｎｅｗｐｏｒｔ，７０１０５　Ｄｕａｌ　ｃｈａｎｎｅｌ　Ｍｅｒｌｉｎ）を使用して測定した。校正シリコンダイオード（Ｎｅｗｐｏｒｔ　７０３５６）を、基準として使用した。

【０１４４】

結果を以下の表１に報告する。

【０１４５】

【表１】

表1:代表的なポリマーを用いて製造した太陽電池の性能データ

材料	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	Eff. [%]
ポリマー1B	0.85	10.4	68.2	6.00
ポリマー2	0.81	6.1	46.1	2.3
ポリマー4	0.68	8	47.7	2.6
ポリマー6A	0.82	12.03	66.0	6.51
ポリマー12	0.60	3.4	33.0	0.7
ポリマー13	0.62	9.1	64.7	3.6

【０１４６】

本教示は、その趣旨または本質的特性から逸脱せずに、他の特定形態の実施形態を包含する。従って、前記の実施形態は、あらゆる局面において、本明細書に記載されている本教示を限定するものではなく、例示するものとみなすべきである。従って、本発明の範囲は、前記の説明によるのではなく付随の特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と同等の意味および範囲に含まれる全ての変更は、本発明の範囲に含まれるものとする。

【図１】

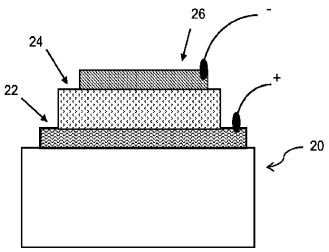


Figure 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2011/057410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/00
ADD.

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)
H01L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/083161 A1 (KONARKA TECHNOLOGIES INC [US]; GAUDIANA RUSSELL [US]) 22 July 2010 (2010-07-22) page 1, lines 7-9 page 11, lines 10-28 page 12, line 15 - page 14, line 11 page 16, line 1 - line 17 -----	1-5,7, 40-48,53
X	WO 2010/026972 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]; SUMATION CO LTD [JP]; MORIWAKI SHOTA [JP];) 11 March 2010 (2010-03-11) abstract -/--	1,8,40, 41,49-53

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
30 January 2012	07/02/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Beierlein, Udo

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2011/057410

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	-& EP 2 327 734 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]; SUMATION CO LTD [JP]) 1 June 2011 (2011-06-01) paragraph [0086] paragraph [0005] paragraph [0055] paragraph [0162] paragraph [0170] paragraph [0166] paragraph [0220]	1,8,40, 41,49-53
X	PING DING ET AL: "A High-Mobility Low-Bandgap Copolymer for Efficient Solar Cells", MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 211, no. 24, 21 October 2010 (2010-10-21), pages 2555-2561, XP55013396, ISSN: 1022-1352, DOI: 10.1002/macp.201000473 page 2556; compounds PBDT-DODTBT page 2557, column 1, lines 24-25 page 2559, lines 5-13	1,11,12, 15,23, 24,32, 41, 43-46,53
X	MARTIN HELGESEN ET AL: "Substituted 2,1,3-Benzothiadiazole- And Thiophene-Based Polymers for Solar Cells - Introducing a New Thermocleavable Precursor", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 21, no. 19, 13 October 2009 (2009-10-13), pages 4669-4675, XP55013379, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm901937d page 4673, column 1, lines 1-2; compound 13	1,14,41, 43,53

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2011/057410

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010083161 A1	22-07-2010	NONE	
WO 2010026972 A1	11-03-2010	CN 102131842 A	20-07-2011
		EP 2327734 A1	01-06-2011
		JP 2010084131 A	15-04-2010
		KR 20110057199 A	31-05-2011
		TW 201016746 A	01-05-2010
		US 2011156018 A1	30-06-2011
		WO 2010026972 A1	11-03-2010
EP 2327734 A1	01-06-2011	CN 102131842 A	20-07-2011
		EP 2327734 A1	01-06-2011
		JP 2010084131 A	15-04-2010
		KR 20110057199 A	31-05-2011
		TW 201016746 A	01-05-2010
		US 2011156018 A1	30-06-2011
		WO 2010026972 A1	11-03-2010

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72)発明者 ジュー, ジェングオ
アメリカ合衆国 マサチューセッツ ０１８２４, チェルムズフォード, ミーハン ドライブ ８
(72)発明者 パン, ホアロン
アメリカ合衆国 イリノイ ６００７７, スコーキー, キャロル ストリート ４８５５, ユニット エフ
(72)発明者 ドレース, マルティン
アメリカ合衆国 イリノイ ６００２５, グレンビュー, アーバー レーン ６２２
(72)発明者 ウスタ, ハカン
アメリカ合衆国 イリノイ ６０２０２, エバンストン, ヒンマン アベニュー ５３１, アパートメント エー－１
(72)発明者 ルー, シャオフェン
アメリカ合衆国 イリノイ ６００７７, スコーキー, オークトン ストリート ５２３４, ナンバー２エー
(72)発明者 ファチェッティ, アントニオ
アメリカ合衆国 イリノイ ６０６４０, シカゴ, エヌ. グレンウッド アベニュー ５４１２

Ｆターム(参考) 3K107 AA01 CC21 CC45 DD53 DD60
4J032 BA04 BA05 BA17 BA20 BB05 BC03 CG01
5F151 AA11 FA02 FA04 GA03 GA05

专利名称(译)	共轭聚合物及其在光电器件中的应用		
公开(公告)号	JP2014501032A	公开(公告)日	2014-01-16
申请号	JP2013535136	申请日	2011-10-22
[标]申请(专利权)人(译)	天光材料科技股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	Poriera公司		
[标]发明人	ジュージェングオ パンホアロン ドレースマルティン ウスタハカン ルーシャオフェン ファチェッティアントニオ		
发明人	ジュー, ジェングオ パン, ホアロン ドレース, マルティン ウスタ, ハカン ルー, シャオフェン ファチェッティ, アントニオ		
IPC分类号	H01L51/30 C08G61/12 H01L51/05 H01L51/42 H01L51/50		
CPC分类号	C08G61/123 C08G2261/124 C08G2261/1412 C08G2261/1424 C08G2261/146 C08G2261/3223 C08G2261/3243 C08G2261/3246 C08G2261/344 C08G2261/364 C08G2261/414 C08G2261/512 C08G2261/794 C08G2261/91 C08G2261/92 C08G2261/95 H01L51/0036 H01L51/0043 H01L51/0094 H01L51/4253 H01L51/5012 H01L51/5048 Y02E10/549 C08G75/06 H01L51/0035		
FI分类号	H01L29/28.250.G C08G61/12 H01L29/28.100.A H01L31/04.D H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD60 4J032/BA04 4J032/BA05 4J032/BA17 4J032/BA20 4J032/BB05 4J032/BC03 4J032/CG01 5F151/AA11 5F151/FA02 5F151/FA04 5F151/GA03 5F151/GA05		
代理人(译)	夏木森下 饭田TakashiSatoshi 石川大介 山本健作		
优先权	61/405870 2010-10-22 US		
其他公开文献	JP5698371B2 JP2014501032A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了某些聚合化合物及其在有机和混合光学，光电和/或电子器件如光伏电池，发光二极管，发光晶体管和场效应晶体管中作为有机半导体的用途。所公开的化合物可以提供改善的器件性能，例如，当用于光伏电池或晶体管时，通过功率转换效率，填充因子，开路电压，场效应迁移率，开/关电流比和/或空气稳定性来测量。所公开的化合物可以在普通溶剂中具有良好的溶解性，从而能够通过溶液方

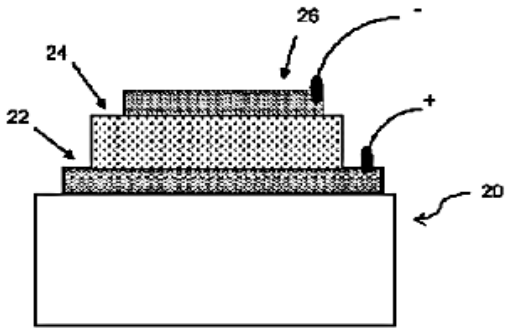


Figure 1