

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6364967号
(P6364967)

(45) 発行日 平成30年8月1日(2018.8.1)

(24) 登録日 平成30年7月13日(2018.7.13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 495/22 (2006.01) C O 7 D 495/22
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 4 (全 10 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2014-112961 (P2014-112961) (22) 出願日 平成26年5月30日 (2014.5.30) (65) 公開番号 特開2015-227295 (P2015-227295A) (43) 公開日 平成27年12月17日 (2015.12.17) 審査請求日 平成29年4月18日 (2017.4.18)</p>	<p>(73) 特許権者 000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町4560番地 (72) 発明者 上田 さおり 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株 式会社 四日市事業所内 (72) 発明者 蜂谷 齊士 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株 式会社 四日市事業所内 (72) 発明者 渡辺 真人 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株 式会社 四日市事業所内 審査官 伊藤 幸司</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジチエノベンゾジチオフエンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(A)工程により得られた2-ブロモ-3-クロロチオフエンを用いて、少なくとも下記(B)及び(C)工程を経て、ジチエノベンゾジチオフエンを製造することを特徴とするジチエノベンゾジチオフエンの製造方法。

(A)工程；3-クロロチオフエンの2位を、臭素で置換し、2-ブロモ 3-クロロチオフエンを製造する工程。

(B)工程；パラジウム触媒の存在下、(A)工程により得られた2-ブロモ-3-クロロチオフエンから3-クロロチエニル-2-ジnkクロライドを得、該3-クロロチエニル-2-ジnkクロライドと1,4-ジプロモ-2,5-ジフルオロベンゼンにより1,4-ビス(3-クロロ-2-チエニル)-2,5-ジフルオロベンゼンを製造する工程。

(C)工程；硫化アルカリ金属塩の存在下、(B)工程により得られた1,4-ビス(3-クロロ-2-チエニル)-2,5-ジフルオロベンゼンの分子内環化によりジチエノベンゾジチオフエンを製造する工程。

【請求項2】

(B)工程における、3-クロロチエニル-2-ジnkクロライドが2-ブロモ-3-クロロチオフエンのグリニャール試薬から合成されるものであることを特徴とする請求項1に記載のジチエノベンゾジチオフエンの製造方法。

【請求項3】

(B)工程における、パラジウム触媒が、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジ

10

20

ウム及びノ又はビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウムであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のジチエノベンゾジチオフエンの製造方法。

【請求項4】

(C)工程における、硫化アルカリ金属塩が硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化リチウム、硫化ルビジウム又は各々の水和物からなる群より選択される1種以上の硫化アルカリ金属塩であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載のジチエノベンゾジチオフエンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジチエノベンゾジチオフエンの新規な製造方法に関するものであり、特に有機半導体材料として期待され、塗布で高キャリア移動度を与えるジチエノベンゾジチオフエン誘導体の原材料として有用であるジチエノベンゾジチオフエンの新規な製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機薄膜トランジスタに代表される有機半導体デバイスは、省エネルギー、低コスト及びフレキシブルといった無機半導体デバイスにはない特徴を有することから近年注目されている。この有機半導体デバイスは、有機半導体層、基板、絶縁層、電極等の数種類の材料から構成され、中でも電荷のキャリア移動を担う有機半導体層は該デバイスの中心的な役割を有している。そして、有機半導体デバイス性能は、この有機半導体層を構成する有機材料のキャリア移動度により左右されることから、高キャリア移動度を与える有機材料の出現が所望されている。

【0003】

有機半導体層を作製する方法としては、高温真空下、有機材料を気化させて実施する真空蒸着法、有機材料を適当な溶媒に溶解させその溶液を塗布する塗布法等の方法が一般的に知られている。このうち、塗布法においては、高温高真空条件を用いることなく印刷技術を用いても実施することができるため、デバイス作製の大幅な製造コストの削減を図ることができることから、経済的に好ましいプロセスとして期待される。しかしながら、塗布法は、溶液状態から溶媒が揮発し、有機半導体材料の薄膜が析出生成することから、元来の材料純度がその性能に大きく影響する製法となる。

【0004】

現在、高性能な有機半導体材料、それを用いた有機半導体デバイスとしては、ジチエノベンゾジチオフエン誘導体からなる半導体材料(例えば、特許文献1参照。)、ジヘキシルジチエノベンゾジチオフエンの真空蒸着法によるトランジスタ(例えば、特許文献2参照。)等が提案されている。また、それらの原材料となるジチエノベンゾジチオフエンに関する製造法が提案されている(例えば、特許文献3,4参照。)

【0005】

しかし、特許文献3及び特許文献4にて提案されたジチエノベンゾジチオフエンの製造法は、煩雑な合成ルートが必要であったり、または副反応発生による収率、収量低下が懸念されるなど、デメリットがある。このため、より効率的な合成ルートの確立が期待されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】WO2010/000670号公報

【特許文献2】特開2009/54810号公報

【特許文献3】特表2011/526588号公報

【特許文献4】特開2012/188400号公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、塗布で高キャリア移動度を与える有機材料として期待されるジチエノベンゾジチオフエン誘導体の原材料として有用なジチエノベンゾジチオフエンを、より高純度かつ効率的に合成できる新規な製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討の結果、ジチエノベンゾジチオフエンを効率よく製造する方法を見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0009】

すなわち、本発明は、2位のハロゲンが3位のハロゲンと同等又はより原子番号の大きいハロゲンである2,3-ジハロチオフエンを用いてジチエノベンゾジチオフエンを製造することを特徴とするジチエノベンゾジチオフエンの製造方法に関するものである。

【0010】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0011】

本発明は、2位のハロゲンが3位のハロゲンと同等又はより原子番号の大きいハロゲンである2,3-ジハロチオフエンを用いてジチエノベンゾジチオフエンを製造することを特徴とするジチエノベンゾジチオフエンの製造方法に関するものである。

20

【0012】

本発明において、2,3-ジハロチオフエンは下記(A)工程を経て製造することができる。

(A)工程；3-ハロチオフエンの2位を、3位と同等又はより原子番号の大きいハロゲンで置換し、2,3-ジハロチオフエンを製造する工程。

【0013】

また、本発明では、(A)工程により得られた2,3-ジハロチオフエンを用いて、少なくとも下記(B)及び(C)工程を経て、ジチエノベンゾジチオフエンを製造することができる。

(B)工程；パラジウム触媒の存在下、3-ハロチオフエン-2-亜鉛誘導体と1,2,4,5-テトラハロベンゼンにより1,4-ビス(3-ハロ-2-チエニル)-2,5-ジハロベンゼンを製造する工程。

30

(C)工程；硫化アルカリ金属塩の存在下、(B)工程により得られた1,4-ビス(3-ハロ-2-チエニル)-2,5-ジハロベンゼンの分子内環化によりジチエノベンゾジチオフエンを製造する工程。

【0014】

さらに、本発明では、2位のハロゲンが3位のハロゲンと同等又はより原子番号の大きいハロゲンである2,3-ジハロチオフエンを用いてジチエノベンゾジチオフエンを製造し、かつ、得られたジチエノベンゾジチオフエンを用いてジチエノベンゾジチオフエン誘導体を製造することができる。

40

【0015】

そして、本発明において、ジチエノベンゾジチオフエン誘導体を製造する場合、少なくとも下記(D)工程及び(E)工程を経ることができる。

(D)工程；ジチエノベンゾジチオフエンと塩化アシル化合物とのフリーデルクラフツァシル化反応により、ジチエノベンゾジチオフエンのジアシル体を製造する工程。

(E)工程；(D)工程により得られたジチエノベンゾジチオフエンのジアシル体を還元反応に供し、ジチエノベンゾジチオフエン誘導体を製造する工程。

【0016】

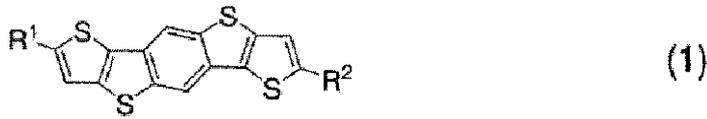
ここで、本発明の製造方法により得られるジチエノベンゾジチオフエンを用いて製造されるジチエノベンゾジチオフエン誘導体は、下記一般式(1)で示されるジチエノベンゾ

50

ジチオフェン誘導体である。

【0017】

【化1】



該ジチエノベンゾジチオフェン誘導体において、置換基 R^1 及び R^2 は同一又は異なつて、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルチオ基、炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、3 ~ 12 員環のシクロヘテロアルキル基、5 ~ 14 員環のヘテロアリール基または下記一般式 (2)

10

【0018】

【化2】



(式中、 R^3 は、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、3 ~ 12 員環のシクロヘテロアルキル基、または 5 ~ 14 員環のヘテロアリール基を示し、 Y は炭素数 1 ~ 6 の2価アルキル基、または炭素数 1 ~ 6 の2価ハロアルキル基を示す。) で表される基を示す。

20

【0019】

置換基 R^1 及び R^2 は、塗布で高キャリア移動度を得るのにより好適なため、好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、例えば、メチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘプチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、2 - エチルヘキシル基、2 - エチルオクチル基、2 - エチルデシル基等の鎖状アルキル基；ペンタデカフルオロオクチル基、オクタデカフルオロデシル基等の一部の水素がフッ素に置換されたハロゲン化アルキル基を挙げることができ、さらに好ましくは炭素数 4 ~ 18 のアルキル基であり、例えば、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基であり、特に好ましくは炭素数 8 ~ 16 のアルキル基であり、例えば、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基を挙げることができる。

30

【0020】

該ジチエノベンゾジチオフェン誘導体の具体的な例としては、ジメチルジチエノベンゾジチオフェン、ジエチルジチエノベンゾジチオフェン、ジ n - プロピルジチエノベンゾジチオフェン、ジイソプロピルジチエノベンゾジチオフェン、ジ n - ブチルジチエノベンゾジチオフェン、ジ *sec* - ブチルジチエノベンゾジチオフェン、ジ *tert* - ブチルジチエノベンゾジチオフェン、ジイソブチルジチエノベンゾジチオフェン、ジ n - ペンチルジチエノベンゾジチオフェン、ジイソペンチルジチエノベンゾジチオフェン、ジネオペンチルジチエノベンゾジチオフェン、ジ n - ヘキシルジチエノベンゾジチオフェン、ジ n - ヘプチルジチエノベンゾジチオフェン、ジ n - オクチルジチエノベンゾジチオフェン、ジ n - デシルジチエノベンゾジチオフェン、ジ n - ドデシルジチエノベンゾジチオフェン、ジ n - テトラデシルジチエノベンゾジチオフェン、ジエテニルジチエノベンゾジチオフェン、ジプロペニルジチエノベンゾジチオフェン、ジブテニルジチエノベンゾジチオフェン、ジペンテニルジチエノベンゾジチオフェン、ジヘキセニルジチエノベンゾジチオフェン、ジブタジエニルジチエノベンゾジチオフェン、ジペンタジエニルジチエノベンゾジチオフェン、ジヘキサジエニルジチエノベンゾジチオフェン、ジエチニルジチエノベンゾジチオ

40

50

フェン、ジプロピルジチエノベンゾジチオフエン、ジブチルジチエノベンゾジチオフエン、ジペンチルジチエノベンゾジチオフエン、ジメトキシジチエノベンゾジチオフエン、ジエトキシジチエノベンゾジチオフエン、ジ*n*-プロポキシジチエノベンゾジチオフエン、ジイソプロポキシジチエノベンゾジチオフエン、ジ*tert*-ブトキシジチエノベンゾジチオフエンなどを例示することができる。

【0021】

そして、塗布で高キャリア移動度を得るのにより好適なため、好ましくはジメチルジチエノベンゾジチオフエン、ジ*n*-ブチルジチエノベンゾジチオフエン、ジ*n*-ペンチルジチエノベンゾジチオフエン、ジ*n*-ヘキシルジチエノベンゾジチオフエン、ジ2-エチルヘキシルジチエノベンゾジチオフエン、ジ*n*-ノニルジチエノベンゾジチオフエン、ジ*n*-ヘプチルジチエノベンゾジチオフエン、ジ*n*-オクチルジチエノベンゾジチオフエン、ジ*n*-デシルジチエノベンゾジチオフエン、ジ*n*-ドデシルジチエノベンゾジチオフエン、ジ*n*-テトラデシルジチエノベンゾジチオフエンを挙げることができる。

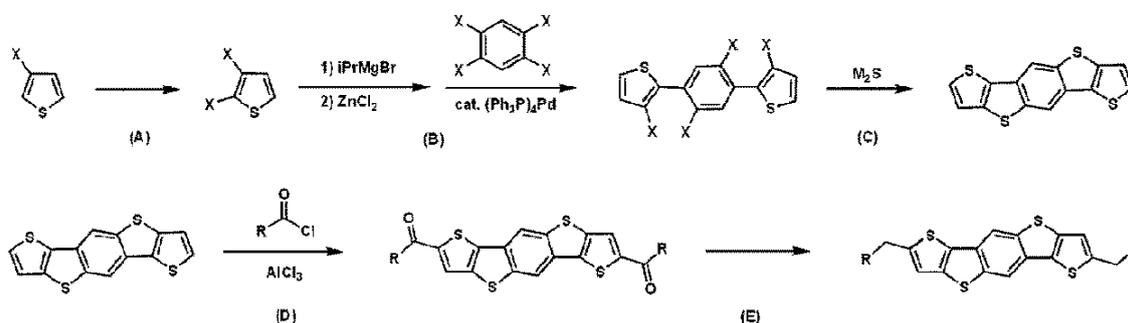
10

【0022】

本発明の具体的な製造スキーム((A)~(E)工程)を例示する。

【0023】

【化3】



20

本発明は、2位のハロゲンが3位のハロゲンと同等又はより原子番号の大きいハロゲンである2,3-ジハロチオフエンを用いてジチエノベンゾジチオフエンを製造するものである。

30

【0024】

本発明において、2,3-ジハロチオフエンは(A)工程を経て製造することができる。

【0025】

(A)工程は、3-ハロチオフエンの2位を、3位と同等またはより原子番号の大きいハロゲンで置換し、2,3-ジハロチオフエンを製造する工程である。

【0026】

すなわち、チオフエンの3位のハロゲンの反応性を2位の反応性より小さくすることにより、(B)工程において2位にハロベンゼンが結合したチオフエンの3位にさらに3-ハロチオフエン-2-亜鉛誘導体が反応することを抑制できる。

40

【0027】

(A)工程における3-ハロチオフエンとしては特に制限はなく、上記理由から3位はより反応性の小さいハロゲンであることが望ましいため、3-フルオロチオフエン又は3-クロロチオフエンが好ましい。

【0028】

2,3-ジハロチオフエンとしては例えば、2-ブロモ-3-クロロチオフエン、2-ブロモ-3-フルオロチオフエン、2-ヨード-3-クロロチオフエン、2-ヨード-3-フルオロチオフエン等が挙げられる。

【0029】

また、(B)工程は、パラジウム触媒の存在下、3-ハロチオフエン-2-亜鉛誘導体

50

と1, 2, 4, 5 - テトラハロベンゼンのクロスカップリングにより1, 4 - ビス(3 - ハロ - 2 - チェニル) - 2, 5 - ジハロベンゼンを製造する工程である。

【0030】

3 - ハロチオフェン - 2 - 亜鉛誘導体の合成方法として特に制限はないが、例えば、イソプロピルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムクロライド等の有機金属試薬を用い、2, 3 - ジハロチオフェンの2位のハロゲンマグネシウムハライドに交換して2, 3 - ジハロチオフェンのグリニャール試薬を調製後、塩化亜鉛と金属交換することで合成することができる。また、該有機金属試薬の代わりにマグネシウム金属を用い、2, 3 - ジハロチオフェンのグリニャール試薬を調製後、塩化亜鉛と金属交換することで合成することも可能である。本発明では、より効率的に亜鉛誘導体を得るため、3 - ハロチオフェン - 2 - 亜鉛誘導体を2, 3 - ジハロチオフェンのグリニャール試薬から合成することが好ましい。

10

【0031】

2, 3 - ジハロチオフェンのグリニャール試薬を調製する条件としては、例えば、テトラヒドロフラン(以後、THFと記す。)又はジエチルエーテル等の溶媒中、-80 ~ 70 の温度範囲内で実施することができる。

【0032】

本発明において、該グリニャール試薬の溶液に塩化亜鉛を反応させることで3 - ハロチオフェン - 2 - 亜鉛誘導体を調製することができるものであるが、このとき、塩化亜鉛はそのままの状態でもよいし、THFまたはジエチルエーテル溶液であってもかまわない。温度としては、-80 ~ 30 の範囲内で実施できる。

20

【0033】

パラジウム触媒の存在下、調製された3 - ハロチオフェン - 2 - 亜鉛誘導体と1, 2, 4, 5 - テトラハロベンゼンをクロスカップリングすることにより1, 4 - ビス(3 - ハロ - 2 - チェニル) - 2, 5 - ジハロベンゼンを合成することができる。その際のパラジウム触媒としては、例えば、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム等を挙げることができ、反応温度としては、20 ~ 80 の範囲内で実施することができる。

【0034】

また、1, 2, 4, 5 - テトラハロベンゼンのハロゲンとしては、それぞれ独立して、例えば、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等を挙げることができ、具体的には、例えば、1, 2, 4, 5 - テトラクロロベンゼン、1, 2, 4, 5 - テトラプロモベンゼン、1, 2, 4, 5 - テトラフルオロベンゼン、1, 2, 4, 5 - テトラヨードベンゼン、1, 4 - ジプロモ - 2, 5 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ジクロロ - 2, 5 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ジヨード - 2, 5 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ジプロモ - 2, 5 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ジヨード - 2, 5 - ジプロモベンゼン、1, 4 - ジヨード - 2, 5 - ジクロロベンゼン等を挙げることができ、その中でも1, 4位のハロゲンと2, 5位のハロゲンとの反応性が異なり、より容易に1, 4 - ビス(3 - ハロ - 2 - チェニル) - 2, 5 - ジハロベンゼンを製造することが可能となることから、1, 4 - ジクロロ - 2, 5 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ジクロロ - 2, 5 - ジヨードベンゼン、1, 4 - ジプロモ - 2, 5 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ジプロモ - 2, 5 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ジプロモ - 2, 5 - ジヨードベンゼン、1, 4 - ジフルオロ - 2, 5 - ジヨードベンゼンであることが好ましく、1, 4 - ジプロモ - 2, 5 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ジプロモ - 2, 5 - ジクロロベンゼンであることがさらに好ましい。

30

40

【0035】

(C)工程は、硫化アルカリ金属塩の存在下、1, 4 - ビス(3 - ハロ - 2 - チェニル) - 2, 5 - ジハロベンゼンの分子内環化によりジチエノベンゾジチオフェンを製造する工程である。

【0036】

該硫化アルカリ金属塩としては、例えば、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化リチウ

50

ム、硫化ルビジウム、及びこれらの各々の水和物等を挙げることができ、該分子内環化反応は、例えば、N - メチルピロリドン（以後、NMPと記す。）、N, N - ジメチルホルムアミド等の溶媒中、80 ~ 200 の温度範囲で行うことができる。

【0037】

1, 4 - ビス(3 - ハロ - 2 - チエニル) - 2, 5 - ジハロベンゼンのハロゲンとしては、それぞれ独立して、例えば、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等を挙げる事ができ、具体的には、例えば、1, 4 - ビス(3 - クロロ - 2 - チエニル) - 2, 5 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ビス(3 - フルオロ - 2 - チエニル) - 2, 5 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ビス(3 - クロロ - 2 - チエニル) - 2, 5 - ジブromoベンゼン、1, 4 - ビス(3 - クロロ - 2 - チエニル) - 2, 5 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ビス(3 - フルオロ - 2 - チエニル) - 2, 5 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ビス(3 - フルオロ - 2 - チエニル) - 2, 5 - ジブromoベンゼン等が挙げられ、その中でもチエニル基上のハロゲンとベンゼン環上のハロゲンとが異なることにより分子内環化がより効率的に進行することから、1, 4 - ビス(3 - クロロ - 2 - チエニル) - 2, 5 - ジブromoベンゼン、1, 4 - ビス(3 - クロロ - 2 - チエニル) - 2, 5 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ビス(3 - フルオロ - 2 - チエニル) - 2, 5 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ビス(3 - フルオロ - 2 - チエニル) - 2, 5 - ジブromoベンゼンであることが好ましい。

10

【0038】

(D)工程は、ジチエノベンゾジチオフエンと塩化アシル化合物とのフリーデルクラフツアシル化反応により、ジチエノベンゾジチオフエンのジアシル体を製造する工程である。

20

【0039】

該塩化アシル化合物としては、例えば、塩化メタノイル、塩化ブチリル、塩化バレロイル、塩化ヘキサノイル、塩化2 - エチルヘキサノイル、塩化ノニノイル、塩化ヘプタノイル、塩化オクタノイル、塩化デカノイル、塩化ドデカノイル、塩化テトラデカノイル等を挙げる事ができる。該フリーデルクラフツアシル化反応は、例えば、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、トルエン等の溶媒中、0 ~ 40 の温度範囲で行うことができる。

【0040】

また(E)工程は、ジチエノベンゾジチオフエンのジアシル体を還元反応に供し、ジチエノベンゾジチオフエン誘導体を製造する工程である。

30

【0041】

ジチエノベンゾジチオフエンのジアシル体の還元反応は、例えば、還元剤としてヒドラジンを用い、ジエチレングルコール、エチレングリコール又はトリエチレングリコール中、水酸化カリウム又は水酸化ナトリウム存在下、80 から250 の温度範囲で行うことができる。また、例えば、還元剤として水素化リチウムアルミニウム/塩化アルミニウムまたは水素化ホウ素ナトリウム/塩化アルミニウムを用い、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル又はTHFの溶媒中、-10 ~ 80 の温度範囲で行うこともできる。

【0042】

さらに、製造したジチエノベンゾジチオフエン誘導体は、カラムクロマトグラフィー等に供することにより精製することができ、その際の分離剤としては、例えば、シリカゲル、アルミナ、溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、クロロホルム等を挙げる事ができる。

40

【0043】

また、製造したジチエノベンゾジチオフエン誘導体は、さらに再結晶により精製してもよく、再結晶の回数を増やすことで純度を向上させることができる。再結晶に用いる溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等を挙げる事ができ、これらの任意の割合の混合物であってもよい。なお、純度を測定する際には液体クロマトグラフィーにより分析する

50

ことが可能である。

【発明の効果】

【0044】

本発明の製造方法は、塗布で高いキャリア移動度を与えると共に容易に効率よく有機半導体層を製膜することが可能となるジチエノベンゾジチオフェン誘導体の原材料として期待できるジチエノベンゾジチオフェンを高純度かつ効率的に製造できることから、その効果は極めて高いものである。

【実施例】

【0045】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0046】

生成物の同定には¹H-NMRスペクトル及びマススペクトルを用いた。なお、¹H-NMRスペクトルの測定は日本電子製の(商品名)JEOL GSX-270WB(270MHz)を用いた。マススペクトル(MS)は日本電子製の(商品名)JEOL JMS-700を用いて、試料を直接導入し、電子衝突(EI)法で測定した。また、生成物の純度測定には、液体クロマトグラフィー(LC)(東ソー製、LC-8020)を用いた。

【0047】

実施例1

(2-プロモ-3-クロロチオフェンの合成((A)工程))

窒素雰囲気下、300ml三口フラスコに3-クロロチオフェン(シグマ-アルドリッチ製)1.18g(0.010mol)、クロロホルム10mlおよび酢酸10mlを添加した。氷冷下N-プロモスクシンイミド(和光純薬工業製)1.96g(0.011mol)を滴下し、室温で18時間攪拌した。反応液に氷冷下水を加え、クロロホルムで抽出し、有機相を食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、2-プロモ-3-クロロチオフェンの無色液体1.84gを得た(収率93%)。

MS m/z: 196(M⁺, 100%)

(1,4-ビス(3-クロロ-2-チエニル)-2,5-ジフルオロベンゼンの合成((B)工程))

窒素雰囲気下、100mlシュレンク反応容器にイソプロピルマグネシウムブロマイド(東京化成工業製、0.80M)のTHF溶液5.0ml(4.0mmol)及びTHF10mlを添加した。この混合物を-75℃に冷却し、(A)工程で得た2-プロモ-3-クロロチオフェン790mg(4.0mmol)を滴下した。-75℃で30分間熟成後、塩化亜鉛(シグマ-アルドリッチ製、1.0M)のジエチルエーテル溶液4.0ml(4.0mmol)を滴下した。徐々に室温まで昇温した後、生成した白色スラリー液を減圧濃縮し、10mlの軽沸分を留去した。得られた白色スラリー液[3-クロロチエニル-2-ジニククロライド]に、1,4-ジプロモ-2,5-ジフルオロベンゼン(和光純薬工業製)490mg(1.8mmol)、触媒としてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(東京化成工業製)23.1mg(0.02mmol、1,4-ジプロモ-2,5-ジフルオロベンゼンに対し2.0mol%)及びTHF10mlを添加した。60℃で15時間反応を実施した後、容器を水冷し3N塩酸3mlを添加することで反応を停止させた。トルエンで抽出し、有機相を食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し(ヘキサン/ヘキサン/ジクロロメタン=10/1)、さらにヘキサン/トルエン=6/4から再結晶精製し、1,4-ビス(3-クロロ-2-チエニル)-2,5-ジフルオロベンゼンの薄黄色固体498mgを得た(収率80%)。

MS m/z: 346(M⁺, 100%)

特許文献4における実施例と比較し、収率が向上する傾向にあることが確認され、また、2,3-ジハロチオフェンの所要量が減少した。

10

20

30

40

50

【0048】

(ジチエノベンゾジチオフエンの合成((C)工程))

窒素雰囲気下、100mlシュレンク反応容器に(B)工程で得た1,4-ビス(3-クロロ-2-チエニル)-2,5-ジフルオロベンゼン159mg(0.458mmol)、NMP10ml、及び硫化ナトリウム・9水和物(和光純薬工業製)240mg(1.00mmol)を添加した。得られた混合物を170℃で6時間加熱し、得られた反応混合物を室温に冷却した。トルエンと水を添加後、分相し、有機相を2回水洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮後、得られた残渣をヘキサンで洗浄を2回実施し、ジチエノベンゾジチオフエンの淡黄色固体83mgを得た(収率60%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 60℃): δ = 8.28 (s, 2H), 7.51 (d, J = 5.2 Hz, 2H), 7.30 (d, J = 5.2 Hz, 2H)。

MS m/z: 302 (M⁺, 100%), 270 (M⁺ - S, 5), 151 (M⁺ / 2, 10)。

10

【0049】

(ジ n -ヘキサノイルジチエノベンゾジチオフエンの合成((D)工程))

100mlシュレンク反応容器に(C)工程で得たジチエノベンゾジチオフエン80.0mg(0.265mmol)及びジクロロメタン12mlを添加した。この混合物を氷冷し、塩化アルミニウム(和光純薬工業製)125mg(0.93mmol)及び塩化ヘキサノイル(和光純薬工業製)107mg(0.798mmol)を添加した。得られた混合物を室温で18時間攪拌後、氷冷し水を添加することで反応を停止させた。得られたスラリー混合物にトルエンを添加し分相した。黄色スラリー液の有機相を水洗浄後、減圧濃縮した。得られた残渣をヘキサン/トルエン=1/1及びメタノールで洗浄し、減圧乾燥した後、ジ n -ヘキサノイルジチエノベンゾジチオフエンの黄色固体83.1mgを得た(収率63%)。

MS m/z: 498 (M⁺, 100%), 442 (M⁺ - C₄H₉ + 1, 46), 427 (M⁺ - C₅H₁₁, 13)。

20

【0050】

(ジ n -ヘキシルジチエノベンゾジチオフエンの合成((E)工程))

そして、100mlシュレンク反応容器に(D)工程で得たジ n -ヘキサノイルジチエノベンゾジチオフエン75mg(0.151mmol)、水酸化カリウム174mg(3.09mmol)、ジエチレングリコール10ml、及びヒドラジン・1水和物(和光純薬工業製)320mg(6.40mmol)を添加し、120℃で1時間攪拌後、さらに220℃で30時間攪拌した。室温に冷却後、トルエン及び水を添加分相後、有機相の水洗浄を3回繰り返した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで溶出溶媒としてヘキサンを用いて精製し、さらにヘキサン(和光純薬工業製ピュアグレード)から再結晶精製を3回行った。なお、1回目及び2回目の再結晶の最終冷却温度は0℃とし、3回目は5℃とした。3回目の再結晶では粗生成物1mgに対し、ヘキサン0.6mlを使用し、ジ n -ヘキシルジチエノベンゾジチオフエンの白色固体30mgを得た(収率42%)。

30

【0051】

得られたジ n -ヘキシルジチエノベンゾジチオフエンの純度は液体クロマトグラフィーより99.5%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 21℃): δ = 8.17 (s, 2H), 7.00 (s, 2H), 2.97 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 1.78 (m, 4H), 1.28 (m, 12H), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 6H)。

MS m/z: 470 (M⁺, 100%)

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2012-206952(JP,A)
特表2010-504343(JP,A)
国際公開第2008/083070(WO,A1)
特表2008-533201(JP,A)
特開2012-188400(JP,A)
特表2012-500219(JP,A)
特表2005-511547(JP,A)
国際公開第2013/119895(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D

H01L

C07B

CAplus/REGISTRY/CASREACT(STN)