

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-23168

(P2005-23168A)

(43) 公開日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 61/12
// C07D 333/16
C07D 333/24

F I

C08G 61/12
 C07D 333/16
 C07D 333/24

テーマコード (参考)

4C023
 4J032

審査請求 有 請求項の数 16 O L (全 43 頁)

(21) 出願番号

特願2003-188776 (P2003-188776)

(22) 出願日

平成15年6月30日 (2003. 6. 30)

(71) 出願人

503360115

独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(74) 代理人

100112726

弁理士 黒田 薫

(74) 代理人

100092783

弁理士 小林 浩

(72) 発明者

高橋 保

北海道札幌市中央区南13条西21丁目1
 - 3 - 404

(72) 発明者

蔡 福裕

台湾台北市106羅斯福路四段一號 国立
 台湾大学理学院

Fターム(参考) 4C023 BA07 EA11

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェニレンチオフェンポリマー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発光波長を調節することができる有機化合物を、高収率かつ簡便に得ること。

【解決手段】 遷移金属化合物及び還元剤の存在下、フェニレンチオフェンモノマー(2)を重合させて、フェニレンチオフェンポリマー(1a)を得ることにより上記課題を解決する。

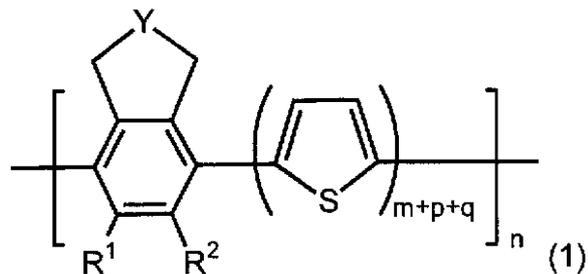
【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で示されるフェニレンチオフェンポリマー。

【化 1】



10

[式中、Yは、 $-CH_2-$ ； $-C(P^1)(P^2)-$ ； $-CH_2CH_2-$ ； $-O-$ ； $-Si(P^3)(P^4)-$ ； $-NP^5-$ ；又は $-S-$ (式中、 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 及び P^5 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基である。)であり、

20

R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であり、ただし、 R^1 及び R^2 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 $-N(B)-$ で示される基(式中、Bは水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。)で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、

30

mは、0～20の整数であり、

p及びqは、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、1～20の整数であり、

nは、2～200の整数である。]

【請求項 2】

Yが $-C(P^1)(P^2)-$ である場合に、 P^1 及び P^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；又は、置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基であり、

40

R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；又はホルミル基である、請求項1に記載のフェニレンチオフェンポリマー。

【請求項 3】

P^1 及び P^2 は、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシメチル基であり、

R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基； $C_6 \sim C_{10}$ アリール基； $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル基；又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル- $C_6 \sim C_{10}$ アリール基である、

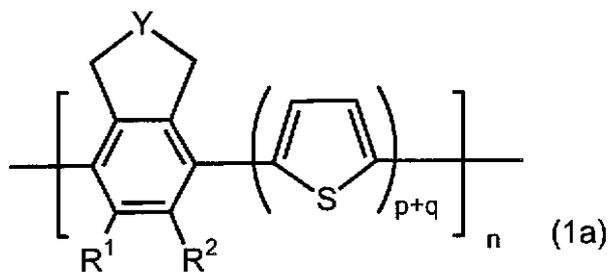
請求項2に記載のフェニレンチオフェンポリマー。

50

【請求項 4】

下記式 (1a) で示されるフェニレンチオフェンポリマーの製造方法であって、

【化 2】



10

[式中、Yは、 $-CH_2-$ ； $-C(P^1)(P^2)-$ ； $-CH_2CH_2-$ ； $-O-$ ； $-Si(P^3)(P^4)-$ ； $-NP^5-$ ；又は $-S-$ (式中、 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 及び P^5 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基である。)であり、

20

R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であり、

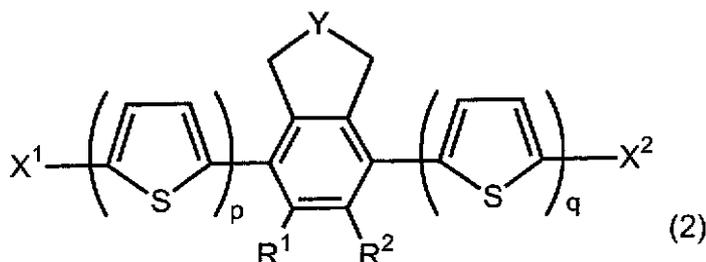
30

ただし、 R^1 及び R^2 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 $-N(B)-$ で示される基(式中、Bは水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。)で

中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、
p及びqは、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、1～20の整数であり、
nは、2～200の整数である。]

遷移金属化合物及び還元剤の存在下、下記式(2)で示されるフェニレンチオフェンモノマーを

【化 3】



40

[式中、Y、 R^1 、 R^2 、p及びqは、上記の意味を有する。

X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子、水素原子、シリル基又はスタニル基を示す。]

重合させることを特徴とする、フェニレンチオフェンポリマーの製造方法。

【請求項 5】

前記遷移金属化合物が、ニッケル錯体又はパラジウム錯体である、請求項 4 に記載のフェ

50

ニレンチオフェンポリマーの製造方法。

【請求項 6】

前記還元剤が、亜鉛である、請求項 4 又は 5 に記載のフェニレンチオフェンポリマーの製造方法。

【請求項 7】

Y が $-C(P^1)(P^2)-$ である場合に、 P^1 及び P^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；又は、置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基であり、
 R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；又はホルミル基である、

10

請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載のフェニレンチオフェンポリマーの製造方法。

【請求項 8】

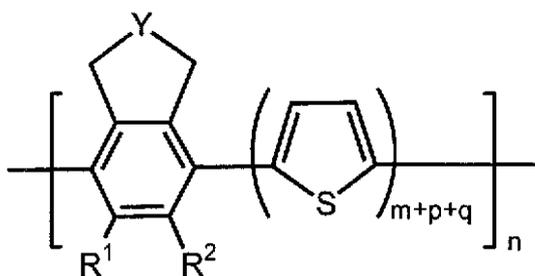
X^1 及び X^2 は、ハロゲン原子である、請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載のフェニレンチオフェンポリマーの製造方法。

【請求項 9】

下記式 (1b) で示されるフェニレンチオフェンポリマーの製造方法であって、

【化 4】

20



(1b)

[式中、Y は、 $-CH_2-$ ； $-C(P^1)(P^2)-$ ； $-CH_2CH_2-$ ； $-O-$ ； $-Si(P^3)(P^4)-$ ； $-NP^5-$ ；又は $-S-$ (式中、 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 及び P^5 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基である。) であり、
 R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であり、
 ただし、 R^1 及び R^2 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 $-N(B)-$ で示される基 (式中、B は水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。) で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、
 m は、 $0 \sim 20$ の整数であり、

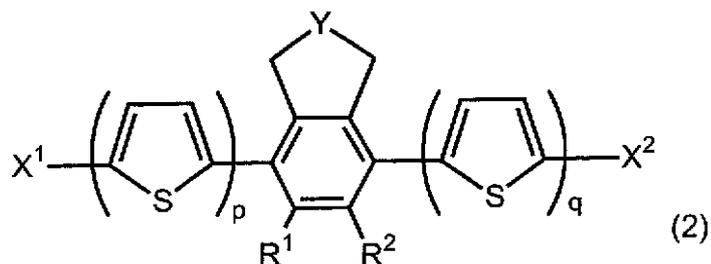
30

40

50

p 及び q は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、1 ~ 20 の整数であり、n は、2 ~ 200 の整数である。]

遷移金属化合物の存在下、下記式 (2) で示されるフェニレンチオフエンモノマーと、
【化 5】



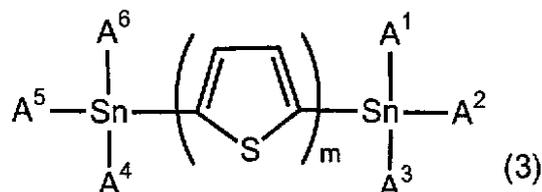
10

[式中、Y、R¹、R²、p 及び q は、上記の意味を有する。

X¹ 及び X² は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子、水素原子、シリル基又はスタニル基を示す。]

下記式 (3) で示されるジスタニルチオフエン誘導体とを

【化 6】



20

[式中、m は、上記の意味を有する。

A¹、A²、A³、A⁴、A⁵ 及び A⁶ は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい C₁ ~ C₂₀ 炭化水素基；置換基を有していてもよい C₁ ~ C₂₀ アルコキシ基；置換基を有していてもよい C₆ ~ C₂₀ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；又は水酸基を示す。]

反応させることを特徴とする、フェニレンチオフエンポリマーの製造方法。

30

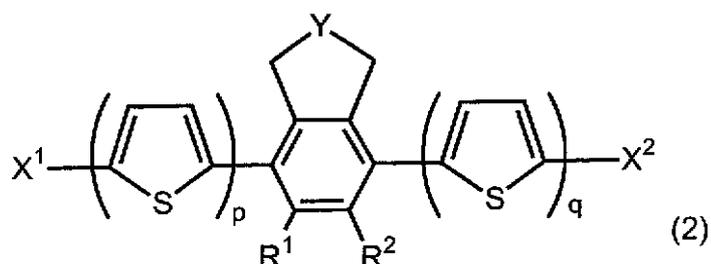
【請求項 10】

前記遷移金属化合物が、ニッケル錯体又はパラジウム錯体である、請求項 9 に記載のフェニレンチオフエンポリマーの製造方法。

【請求項 11】

下記式 (2) で示されるフェニレンチオフエンモノマー。

【化 7】



40

[式中、Y は、-CH₂-；-C(P¹)(P²)-；-CH₂CH₂-；-O-；-Si(P³)(P⁴)-；-NP⁵-；又は-S- (式中、P¹、P²、P³、P⁴ 及び P⁵ は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい C₁ ~ C₂₀ 炭化水素基；置換基を有していてもよい C₁ ~ C₂₀ アルコキシ基；置換基を有していてもよい C₆ ~ C₂₀ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシ

50

リル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリアル
 オキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基
 を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシカルボニル基である。)であり、
 R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有
 していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水
 素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい
 $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有してい
 てもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキ
 ルアリアルオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；
 又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシカルボニル基であり、
 ただし、 R^1 及び R^2 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成しても
 よく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 -
 $N(B)-$ で示される基(式中、 B は水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。)で
 中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、
 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子、水素原
 子、シリル基又はスタニル基を示し、
 p 及び q は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $1 \sim 20$ の整数である。]

10

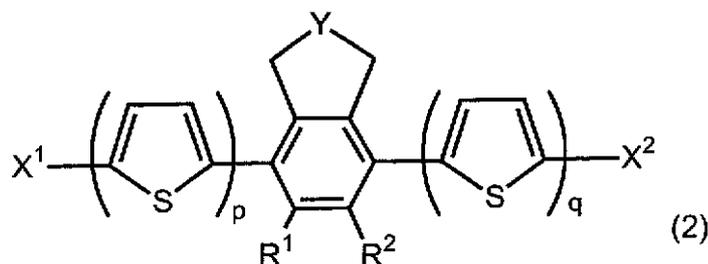
【請求項12】

X^1 及び X^2 は、臭素である、請求項11に記載のフェニレンチオフエンモノマー。

【請求項13】

下記式(2)で示されるフェニレンチオフエンモノマーの製造方法であって、

【化8】



30

[式中、 Y は、 $-CH_2-$ ； $-C(P^1)(P^2)-$ ； $-CH_2CH_2-$ ； $-O-$ ； $-Si(P^3)(P^4)-$ ； $-NP^5-$ ；又は $-S-$ (式中、 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 及び P^5
 P^5 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していても
 よく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換
 基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$
 $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシ
 リル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリアル
 オキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基
 を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシカルボニル基である。)であり、
 R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有
 していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水
 素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい
 $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有してい
 てもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキ
 ルアリアルオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；
 又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシカルボニル基であり、
 ただし、 R^1 及び R^2 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成しても
 よく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 -
 $N(B)-$ で示される基(式中、 B は水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。)で
 中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、

40

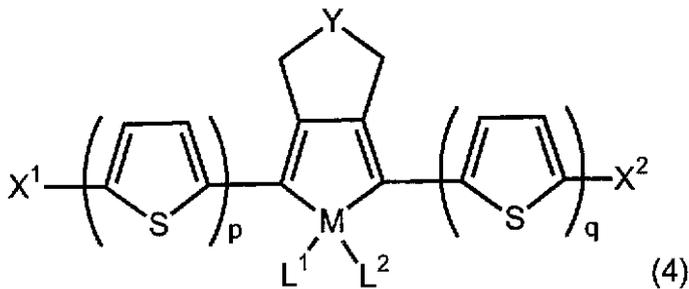
50

X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子、水素原子、シリル基又はスタニル基を示し、

p 及び q は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、1 ~ 20 の整数である。]

遷移金属化合物存在下、下記式(4)で示される有機金属化合物と、

【化9】



10

[式中、 Y 、 p 、 q 、 X^1 及び X^2 は、上記の意味を有する。

M は、遷移金属を示し、 L^1 及び L^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、アニオン性配位子を示す。但し、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよい。]

下記式(5)で示されるアルキンとを

【化10】



20

[式中、 R^1 及び R^2 は、上記の意味を有する。]

反応させることを特徴とするフェニレンチオフェンモノマーの製造方法。

【請求項14】

M が周期表第4族から第6族の遷移金属である、請求項13に記載のフェニレンチオフェンモノマーの製造方法。

【請求項15】

M がジルコニウムである、請求項13又は14に記載のフェニレンチオフェンモノマーの製造方法。

30

【請求項16】

前記アニオン性配位子が、非局在化環状⁵-配位系配位子であって、置換されていてもよいシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はアズレニル基である、請求項13~15のいずれかに記載のフェニレンチオフェンモノマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フェニレンチオフェンポリマー及びその製造方法に関し、より詳しくはチオフェン部分の数を調節することができるフェニレンチオフェンポリマー及びその製造方法に関する。

40

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来から、バックライトなどのパネル型光源として無機材料を用いた発光素子が使用されていた。最近になり、このような発光素子として、有機材料を用いた有機電界発光素子が開発されてきている。

【0003】

従って、発光波長を調節することができる有機化合物を、高収率かつ簡便に得ることが所望された。

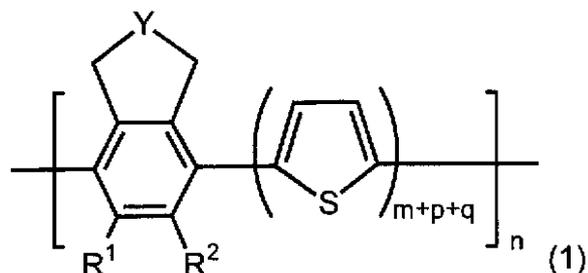
【0004】

50

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の第1態様では、下記式(1)で示されるフェニレンチオフェンポリマーが提供される。

【化11】



10

[式中、Yは、 $-CH_2-$ ； $-C(P^1)(P^2)-$ ； $-CH_2CH_2-$ ； $-O-$ ； $-Si(P^3)(P^4)-$ ； $-NP^5-$ ；又は $-S-$ (式中、 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 及び P^5 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基である。)であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であり、ただし、 R^1 及び R^2 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 $-N(B)-$ で示される基(式中、Bは水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。)で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、mは、 $0 \sim 20$ の整数であり、p及びqは、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $1 \sim 20$ の整数であり、nは、 $2 \sim 200$ の整数である。]

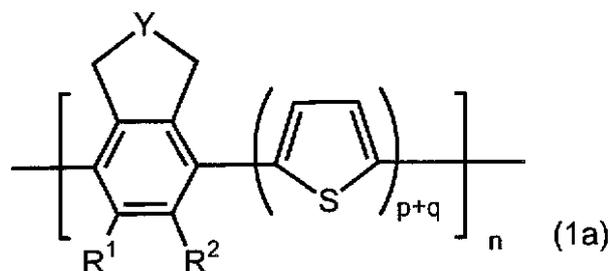
20

30

【0005】

また、本発明の第2態様では、第1態様で提供されるフェニレンチオフェンポリマーの製造方法の1態様が提供される。すなわち、本発明の第2態様では、下記式(1a)で示されるフェニレンチオフェンポリマーの製造方法であって、

【化12】



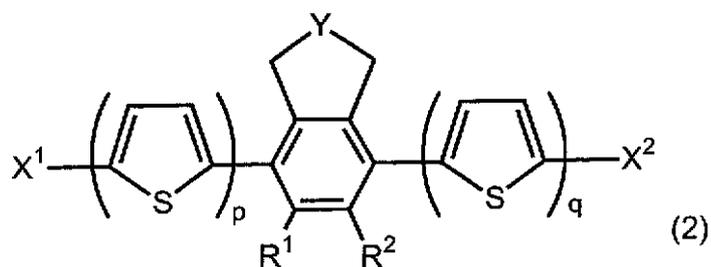
40

[式中、Yは、 $-CH_2-$ ； $-C(P^1)(P^2)-$ ； $-CH_2CH_2-$ ； $-O-$ ； $-Si(P^3)(P^4)-$ ； $-NP^5-$ ；又は $-S-$ (式中、 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 及び P^5 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していても

50

よく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基である。)であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であり、ただし、 R^1 及び R^2 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 $-N(B)-$ で示される基(式中、 B は水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。)で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、 p 及び q は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $1 \sim 20$ の整数であり、 n は、 $2 \sim 200$ の整数である。]遷移金属化合物及び還元剤の存在下、下記式(2)で示されるフェニレンチオフエンモノマーを

【化13】

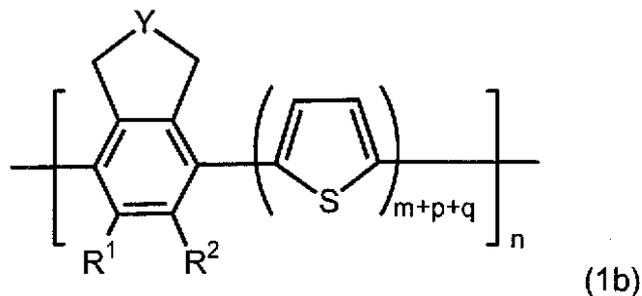


[式中、 Y 、 R^1 、 R^2 、 p 及び q は、上記の意味を有する。 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子、水素原子、シリル基又はスタニル基を示す。]重合させることを特徴とする、フェニレンチオフエンポリマーの製造方法が提供される。

【0006】

また、本発明の第3態様では、第1態様で提供されるフェニレンチオフエンポリマーの製造方法の1態様が提供される。すなわち、本発明の第3態様では、下記式(1b)で示されるフェニレンチオフエンポリマーの製造方法であって、

【化14】



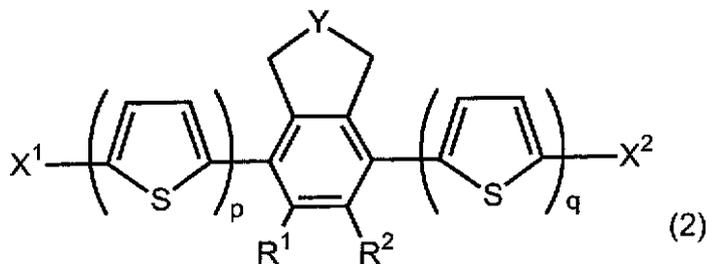
[式中、 Y は、 $-CH_2-$ ； $-C(P^1)(P^2)-$ ； $-CH_2CH_2-$ ； $-O-$ ； $-Si(P^3)(P^4)-$ ； $-NP^5-$ ；又は $-S-$ (式中、 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 及び P^5 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換

基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基である。)であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であり、ただし、 R^1 及び R^2 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 $-N(B)-$ で示される基(式中、 B は水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。)で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、 m は、 $0 \sim 20$ の整数であり、 p 及び q は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $1 \sim 20$ の整数であり、 n は、 $2 \sim 200$ の整数である。]遷移金属化合物の存在下、下記式(2)で示されるフェニレンチオフェンモノマーと、

10

【化15】

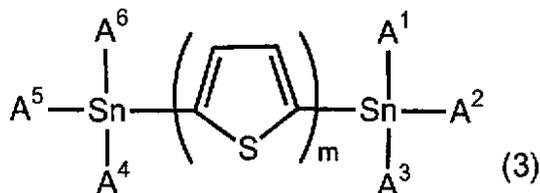
20



[式中、 Y 、 R^1 、 R^2 、 p 及び q は、上記の意味を有する。 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子、水素原子、シリル基又はスタニル基を示す。]下記式(3)で示されるジスタニルチオフェン誘導体とを

30

【化16】



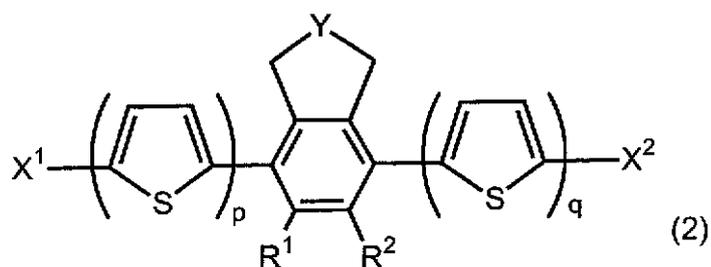
[式中、 m は、上記の意味を有する。 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 及び A^6 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；又は水酸基を示す。]反応させることを特徴とする、フェニレンチオフェンポリマーの製造方法が提供される。

40

【0007】

また、本発明の第4態様では、本発明の第2態様および第3態様において出発原料として用いられた下記式(2)で示されるフェニレンチオフェンモノマーが提供される。

【化17】

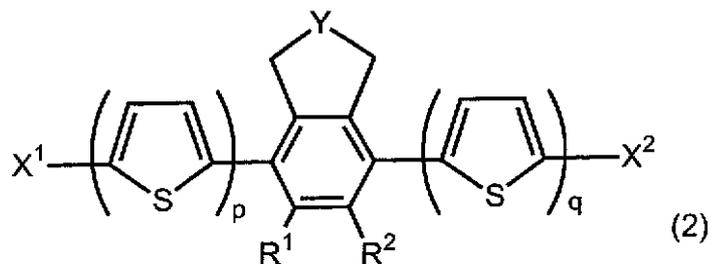


[式中、Yは、 $-CH_2-$ ； $-C(P^1)(P^2)-$ ； $-CH_2CH_2-$ ； $-O-$ ； $-Si(P^3)(P^4)-$ ； $-NP^5-$ ；又は $-S-$ （式中、 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 及び P^5 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基である。）であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であり、ただし、 R^1 及び R^2 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 $-N(B)-$ で示される基（式中、Bは水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。）で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子、水素原子、シリル基又はスタニル基を示し、p及びqは、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、1～20の整数である。]

【0008】

また、本発明の第5態様では、本発明の第4態様で提供されるフェニレンチオフエンモノマーの製造方法の1態様が提供される。すなわち、本発明の第5態様では、下記式(2)で示されるフェニレンチオフエンモノマーの製造方法であって、

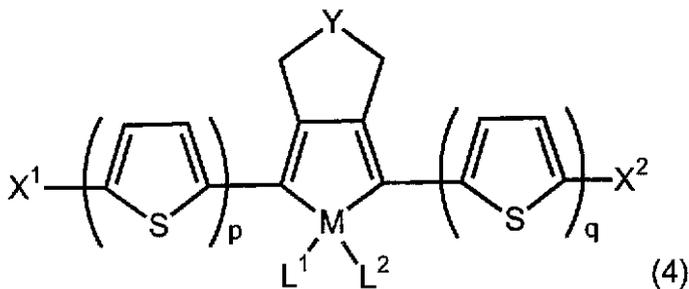
【化18】



[式中、Yは、 $-CH_2-$ ； $-C(P^1)(P^2)-$ ； $-CH_2CH_2-$ ； $-O-$ ； $-Si(P^3)(P^4)-$ ； $-NP^5-$ ；又は $-S-$ （式中、 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 及び P^5 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール

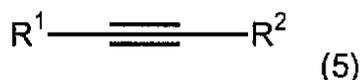
オキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基である。)であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であり、ただし、 R^1 及び R^2 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 $-N(B)-$ で示される基(式中、 B は水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。)で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子、水素原子、シリル基又はスタニル基を示し、 p 及び q は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $1 \sim 20$ の整数である。]遷移金属化合物存在下、下記式(4)で示される有機金属化合物と、

【化19】



[式中、 Y 、 p 、 q 、 X^1 及び X^2 は、上記の意味を有する。 M は、遷移金属を示し、 L^1 及び L^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、アニオン性配位子を示す。但し、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよい。]下記式(5)で示されるアルキンとを

【化20】



[式中、 R^1 及び R^2 は、上記の意味を有する。]反応させることを特徴とするフェニレンチオフェンモノマーの製造方法が提供される。

【0009】

本発明の第1態様、第2態様、第3態様、第4態様および第5態様において、 Y が $-C(P^1)(P^2)-$ である場合に、 P^1 及び P^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；又は、置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシメチル基であることが更に好ましい。

【0010】

本発明の第1態様、第2態様、第3態様、第4態様および第5態様において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；又はホルミル基であることが好ましく、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 C

$C_1 \sim C_6$ アルキル基； $C_6 \sim C_{10}$ アリール基； $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル基；又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル - $C_6 \sim C_{10}$ アリール基であることが更に好ましい。

【0011】

また、本発明の第2態様及び第3態様において、前記遷移金属化合物が、ニッケル錯体又はパラジウム錯体であることが好ましく、また、前記還元剤が亜鉛であることが好ましい。

【0012】

また、本発明の第2態様、第3態様、第4態様および第5態様において、 X^1 及び X^2 は、ハロゲン原子であることが好ましい。

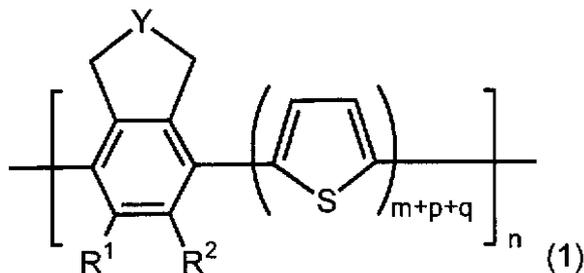
10

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の第1態様では、下記式(1)で示されるフェニレンチオフェンポリマーが提供される

【化21】



20

[式中、Y、 R^1 、 R^2 、p、q、n及びmは、上記の意味を有する。]

【0014】

上記式中、Yは、 $-CH_2-$ ； $-C(P^1)(P^2)-$ ； $-CH_2CH_2-$ ； $-O-$ ； $-Si(P^3)(P^4)-$ ； $-NP^5-$ ；又は $-S-$ (式中、 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 及び P^5 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基である。)である。

30

【0015】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」の炭化水素基は、飽和若しくは不飽和の非環式であってもよいし、飽和若しくは不飽和の環式であってもよい。 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基が非環式の場合には、線状でもよいし、枝分かれでもよい。「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」には、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_6 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルケニル基、($C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル) $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基などが含まれる。

40

【0016】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。

【0017】

50

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基であることが更に好ましい。アルケニル基の例としては、制限するわけではないが、ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、2-メチル-1-プロペニル、2-メチルアリル、2-ブテニル等を挙げることができる。

【0018】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基であることが更に好ましい。アルキニル基の例としては、制限するわけではないが、エチニル、2-プロピニル、2-ブチニル等を挙げることができる。

【0019】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルジエニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ アルキルジエニル基であることが好ましく、 $C_4 \sim C_6$ アルキルジエニル基であることが更に好ましい。アルキルジエニル基の例としては、制限するわけではないが、1,3-ブタジエニル等を挙げることができる。

【0020】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基であることが好ましい。アリール基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、インデニル、ビフェニル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

【0021】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{20}$ アルキルアリール基」は、 $C_6 \sim C_{12}$ アルキルアリール基であることが好ましい。アルキルアリール基の例としては、制限するわけではないが、*o*-トリル、*m*-トリル、*p*-トリル、2,3-キシリル、2,4-キシリル、2,5-キシリル、*o*-クメニル、*m*-クメニル、*p*-クメニル、メシチル等を挙げることができる。

【0022】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールアルキル基」は、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールアルキル基であることが好ましい。アリールアルキル基の例としては、制限するわけではないが、ベンジル、フェネチル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、1-ナフチルメチル、2-ナフチルメチル、2,2-ジフェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル等を挙げることができる。

【0023】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルキル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルキル基であることが好ましい。シクロアルキル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等を挙げることができる。

【0024】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルケニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルケニル基であることが好ましい。シクロアルケニル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロペニル、シクロブテニル、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル、3-シクロヘキセン-1-イル等を挙げることができる。

【0025】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基であることが更に好ましい。アルコキシ基の例としては、制限するわけではないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ等がある。

【0026】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基であることが好ましい。アリールオキシ基の例としては、制限するわけではないが、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ビフェニルオキシ等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0027】

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリアルオキシ基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリアルオキシ基であることが好ましい。アルキルアリアルオキシ基の例としては、制限するわけではないが、メチルフェニルオキシ、エチルフェニルオキシ、プロピルフェニルオキシ、ブチルフェニルオキシ、ジメチルフェニルオキシ、ジエチルフェニルオキシ、ジプロピルフェニルオキシ、ジブチルフェニルオキシ、メチルエチルフェニルオキシ、メチルプロピルフェニルオキシ、エチルプロピルフェニルオキシ等を挙げることができる。

【0028】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例としては、制限するわけではないが、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-メトキシエトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル等を挙げることができる。

10

【0029】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシカルボニル基」は、 $C_6 \sim C_{12}$ アリアルオキシカルボニル基であることが好ましい。アリアルオキシカルボニル基の例としては、制限するわけではないが、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル、フェニルフェノキシカルボニル等を挙げることができる。

【0030】

P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 及び P^5 で示される「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」、「 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリアルオキシ基」、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基」、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシカルボニル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、インデニル、トリル、キシリル、ベンジル等）、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、 $C_6 \sim C_{10}$ アリアルオキシ基（例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ビフェニルオキシ等）、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル等）、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）又はシリル基などを挙げることができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に1個以上導入されていてもよく、好ましくは1個～4個導入されていてもよい。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なってもよい。

20

30

また、 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 及び P^5 で示される「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」は、酸素原子又は硫黄原子で中断されていてもよい。

【0031】

本明細書において、「置換基を有していてもよいアミノ基」の例としては、制限するわけではないが、アミノ、ジメチルアミノ、メチルアミノ、メチルフェニルアミノ、フェニルアミノ等がある。

【0032】

本明細書において、「置換基を有していてもよいシリル基」の例としては、制限するわけではないが、ジメチルシリル、ジエチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、トリフェノキシシリル、ジメチルメトキシシリル、ジメチルフェノキシシリル、メチルメトキシフェニル等がある。

40

【0033】

本発明において、 Y は、 $-CH_2-$ 又は $-C(P^1)(P^2)-$ であることが好ましく、 $-C(P^1)(P^2)-$ であることがより好ましい。この場合、 P^1 及び P^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシ基；又は、置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素

50

基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基； $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基；又は、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基であることがさらに好ましく、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル又はブトキシメチルであることがより好ましい。

【0034】

上記式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよく、酸素原子もしくは硫黄原子で中断されていてもよい $C_1 \sim C_2$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；ホルミル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基である。

R^1 及び R^2 で示される「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」、「 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基」、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基」、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、インデニル、トリル、キシリル、ベンジル等）、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基（例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等）、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル等）、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）又はシリル基などを挙げることができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に1個以上導入されていてもよく、好ましくは1個～4個導入されていてもよい。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なってもよい。

【0035】

本発明において、 R^1 及び R^2 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよい。これらの置換基が形成する環は、4員環～16員環であることが好ましく、4員環～12員環であることが更に好ましい。この環は、ベンゼン環等の芳香族環であってもよいし、脂肪族環であってもよい。また、これらの置換基が形成する環に、更に単数又は複数の環が形成されていてもよい。

【0036】

前記飽和環または不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子または式 $N(B)$ で示される基（式中、 B は水素原子または $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。）で中断されていてもよい。即ち、前記飽和環または不飽和環はヘテロ環であってもよい。かつ、置換基を有していてもよい。不飽和環は、ベンゼン環等の芳香族環であってもよい。

【0037】

B は、水素原子または $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基であることが好ましく、水素原子または $C_1 \sim C_7$ 炭化水素基であることが更に好ましく、 B は水素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、フェニル基またはベンジル基であることが更になお好ましい。

【0038】

この飽和環又は不飽和環は、置換基を有していてもよく、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル等）、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基（例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等）、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）又はシリル基などの置換基が導入されていてもよい。

【0039】

本発明において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；又はホルミル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基； $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基； $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシカルボニル基；又はホルミル基であることが更に好ましく、メチル、エチル、プロピル、フェニル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メトキシカルボニルフェニル、又はエトキシカルボニルオキシフェニルであることがより好ましい。

【0040】

本発明において、 m は $0 \sim 20$ の整数であり、 $0 \sim 10$ の整数であることが好ましく、 $0 \sim 5$ であることがより好ましい。

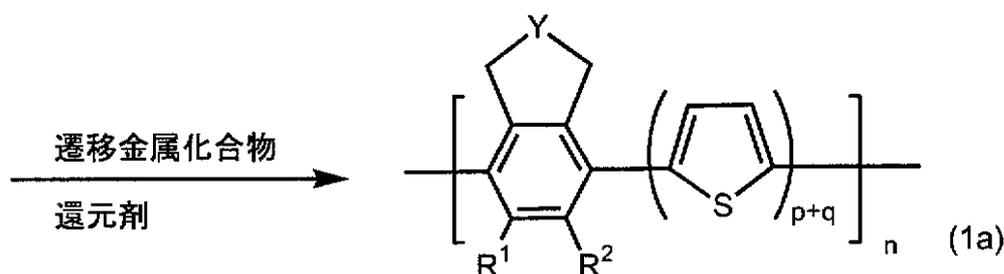
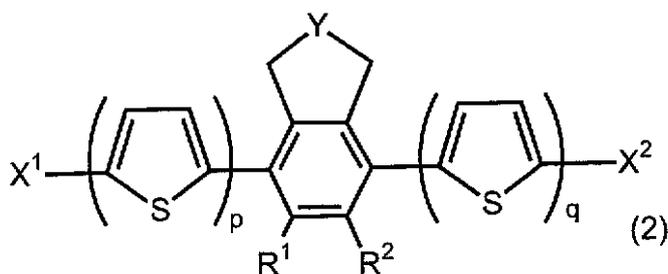
また、本発明において、 p 及び q は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、 $1 \sim 20$ の整数であり、 $1 \sim 10$ の整数であることが好ましく、 $1 \sim 5$ の整数であることがより好ましい。

また、本発明において、 n は、 $2 \sim 200$ の整数であり、 $2 \sim 150$ の整数であることが好ましく、 $2 \sim 100$ であることがより好ましい。

【0041】

本発明の第2態様では、第1態様で提供されるフェニレンチオフェンポリマーの製造方法の1態様が提供され、すなわち、遷移金属化合物及び還元剤の存在下、下記式(2)で示されるフェニレンチオフェンモノマーを重合させることを特徴とする、下記式(1a)で示されるフェニレンチオフェンポリマーの製造方法が提供される。

【化22】



[式中、 Y 、 R^1 、 R^2 、 p 、 q 及び n は、上記と同義を示す。]

【0042】

本発明の第2態様では、下記式(2)で示されるフェニレンチオフェンモノマーが用いられる。

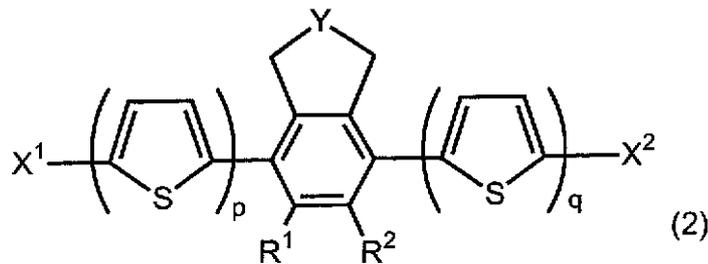
【化23】

10

20

30

40



[式中、Y、R¹、R²、p及びqは、上記の意味を有する。]

【0043】

上記式(2)中のY、R¹、R²、p及びqは、本発明の第1態様で、上記式(1)中のY、R¹、R²、p及びqについて説明したのと同様である。

【0044】

上記式(2)中、X¹及びX²は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子、水素原子、シリル基又はスタニル基を示し、ハロゲン原子であることが好ましく、臭素であることがより好ましい。

【0045】

本発明の第2態様にかかるフェニレンチオフェンポリマーの製造方法は、遷移金属化合物及び還元剤の存在下で行われる。

【0046】

本発明の第2態様において、遷移金属化合物は、遷移金属の塩でもよいし、遷移金属の錯体でもよいが、遷移金属の錯体が好ましく、ニッケル錯体又はパラジウム錯体であることが好ましい。

【0047】

金属塩の場合には、ニッケル、パラジウム、銅、ルテニウム又はロジウムと、塩酸、硫酸等の無機酸又はカルボン酸のような有機酸の塩であってもよい。たとえば、ハロゲン化ニッケル(II)、ハロゲン化パラジウム(II)、ハロゲン化銅(I)、ハロゲン化ルテニウム(III)、ハロゲン化ロジウム(III)のような金属塩であってもよい。

【0048】

遷移金属化合物が金属錯体の場合には、4配位又は6配位であることが好ましい。配位子としては、ホスフィン、ホスファイト、アミン、ニトリル、又は、ハロゲン原子等が好ましい。配位子は、1座(unidentate)であってもよいし、2座(bidentate)、3座(tridentate)、又は、4座(tetradentate)であってもよい。

【0049】

ホスフィンは、ジフェニルホスフィンのようなジアリールホスフィン、トリフェニルホスフィンのようなトリアリールホスフィン、トリエチルホスフィンのようなトリアルキルホスフィン、アルキルジアリールホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンのような、-ビス(ジアリールホスフィノ)アルカン、P, P, P', P', P'', P''-ヘキサフェニル-トリスエチレンテトラホスフィンのようなP, P, P', P', P'', P''-六置換-トリスアルキレンテトラホスフィン等であってもよい。ホスファイトは、ホスフィンと同様である。

【0050】

アミンは、配位子としては、ピリジン、ピピリジン、キノリン等の芳香族アミンであってもよいし、エチレンジアミンのようなアルキレンジアミン、N, N, N', N'-テトラアルキルエチレンジアミンのようなN, N, N', N'-四置換アルキレンジアミン、トリスエチレンジアミンのようなトリスアルキレンジアミン等の脂肪族アミンであってもよい。

【0051】

ニッケル錯体又はパラジウム錯体は、4配位であることが好ましい。ニッケル錯体は、た

10

20

30

40

50

例えば、 $NiX_2P^1P^2$ (式中、Xは、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を示し、 P^1 及び P^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ホスフィン、ホスファイト又はアミンを示し、好ましくは、ホスフィン又はアミンを示し、更に好ましくはホスフィンを示す。ただし、 P^1 及び P^2 は、互いに架橋していてもよい。)であってよい。ホスフィン、ホスファイト又はアミンについては、上述の通りである。

【0052】

ニッケル錯体としては、たとえば、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロニッケル、ビス(トリフェニルホスフィン)ジプロモニッケル、ジクロロ(2,2'-ビピリジン)ニッケルが挙げられる。 $NiX_2P^1P^2$ で示されるニッケル錯体は、 NiX_2 で示されるニッケル塩と比べて、有機溶媒中での溶解度が向上するので、用途によっては、好ましい。たとえば、 NiX_2 で示されるニッケル塩を反応系が含まれている溶媒に添加し、所望により、更にホスフィンを溶媒に添加して *in situ*で、ニッケルホスフィン錯体を形成してもよい。

10

【0053】

ニッケルホスフィン錯体の存在下でカップリング反応を行うことは、たとえば、T. Takahashi et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 121, No. 48, 1999, 11095に記載されており、これと同一又は類似の反応によりカップリング反応を進行させることができる。

【0054】

パラジウム錯体は、 $Pd(Q^1)(Q^2)(Q^3)(Q^4)$ (式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 及び Q^4 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ホスフィン、ホスファイト、アミン、ハロゲン原子を含む置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子を含む置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ アリールカルボニルオキシ基、ニトリル、又は、ハロゲン原子を示し、好ましくは、ホスフィン、アミン、ハロゲン原子を含む置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_2$ アルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子を含む置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_2$ アリールカルボニルオキシ基、又は、ハロゲン原子を示し、ただし、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 及び Q^4 の任意の2つ、3つ及び4つが、互いに架橋していてもよい。)であってよい。ホスフィン、ホスファイト又はアミンについては、上述の通りである。パラジウム錯体としては、たとえば、 $Pd(O-C(=O)R)_4$ (式中、Rはアルキル基又はアリール基であり、互いに架橋していてもよい。)、 $[PdX_4]^{2-}$ (Xはハロゲン原子である。)、テトラキス(トリアリールホスフィン)、 $PdCl_2(2,2'-ビピリジン)$ 等が挙げられる。

20

30

【0055】

本発明の第2態様において、遷移金属化合物の量は、フェニレンチオフェンモノマー(2)1モルに対して、0.0001モル~20モルであり、好ましくは0.001モル~1モルであり、更に好ましくは0.01モル~0.1モルである。

【0056】

本発明の第2態様において、還元剤としては、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、スズ、リチウム、ナトリウム等を好ましく挙げることができ、亜鉛を特に好ましく挙げるができる。

40

【0057】

本発明の第2態様において、還元剤の量は、フェニレンチオフェンモノマー(2)1モルに対して、0.1モル~20モルであり、好ましくは0.5モル~8モルであり、更に好ましくは、1.5モル~4.0モルである。

【0058】

本発明の第2態様において、反応は、好ましくは-100~300の温度範囲で行われ、特に好ましくは-80~100の温度範囲、更に好ましくは-50~100の温度範囲で行われる。圧力は、例えば、0.1バール~2500バールの範囲内で、好ましくは0.5バール~10バールの範囲内である。

【0059】

50

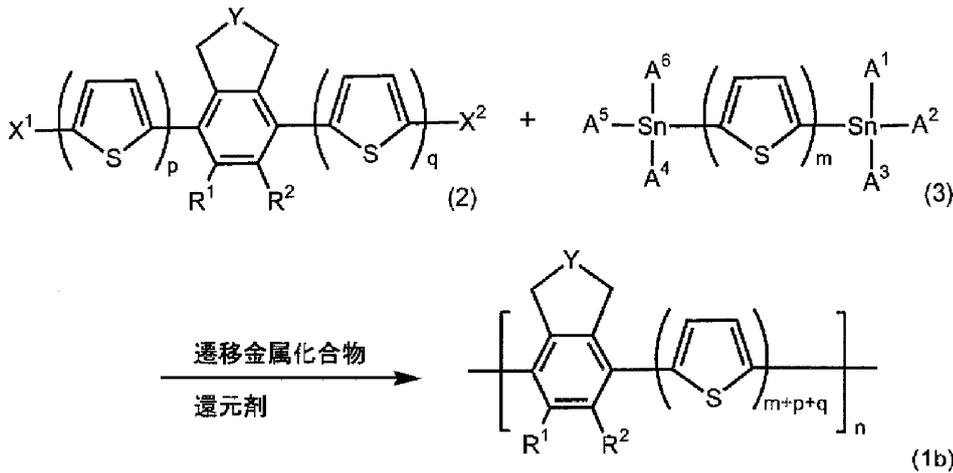
本発明の第2態様において、溶媒としては、上記式(2)で示されるフェニレンチオフェンモノマーを溶解することができる溶媒が好ましい。溶媒は、脂肪族又は芳香族の有機溶媒が用いられる。エーテル系溶媒、例えばテトラヒドロフラン又はジエチルエーテル；塩化メチレンのようなハロゲン化炭化水素；o-ジクロロベンゼンのようなハロゲン化芳香族炭化水素；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が用いられる。

【0060】

本発明の第3態様では、第1態様で提供されるフェニレンチオフェンポリマーの製造方法の1態様が提供され、すなわち、遷移金属化合物の存在下、下記式(2)で示されるフェニレンチオフェンモノマーと下記式(3)で示されるジスタニルチオフェン誘導体とを反応させることを特徴とする、下記式(1b)で示されるフェニレンチオフェンポリマーの製造方法が提供される。

10

【化24】



20

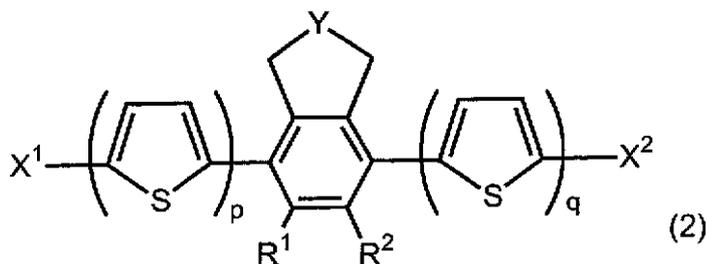
[式中、Y、R¹、R²、p、q、n、m、X¹及びX²は、上記と同義を示す。]

【0061】

本発明の第3態様では、本発明の第2態様と同様、下記式(2)で示されるフェニレンチオフェンモノマーが用いられる。

30

【化25】



[式中、Y、R¹、R²、p、q、X¹及びX²は、上記の意味を有する。]

40

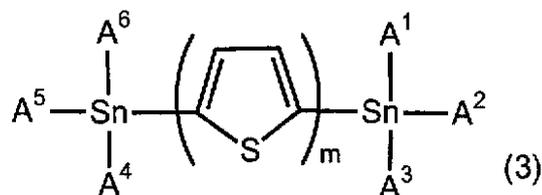
【0062】

上記式(2)中のY、R¹、R²、p及びqは、本発明の第1態様で、上記式(1)中のY、R¹、R²、p及びqについて説明したのと同様である。また、X¹及びX²は、本発明の第2態様で、上記式(2)中のX¹及びX²について説明したのと同様である。

【0063】

本発明の第3態様では、下記式(3)で示されるジスタニルチオフェン誘導体を用いられる。

【化26】



[式中、m は上記の意味を有する。]

【 0 0 6 4 】

上記式 (3) 中の m は、本発明の第 1 態様で、上記式 (1) 中の m について説明したのと同様である。

10

【 0 0 6 5 】

上記式 (3) 中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 及び A^6 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；又は水酸基を示し、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基であることが好ましく、メチル、エチル、プロピル、ブチルであることがより好ましい。

A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 及び A^6 で示される「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、インデニル、トリル、キシリル、ベンジル等）、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基（例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等）、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル等）、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）又はシリル基などを挙げることができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に 1 個以上導入されていてもよく、好ましくは 1 個～4 個導入されていてもよい。置換基数が 2 個以上である場合、各置換基は同一であっても異なってもよい。

20

【 0 0 6 6 】

本発明の第 3 態様において、上記式 (3) で示されるジスタニルチオフェン誘導体の量は、フェニレンチオフェンモノマー (2) 1 モルに対して、0.1 モル～20 モルであり、好ましくは 0.5 モル～8 モルであり、更に好ましくは、1.0 モル～4.0 モルである。

30

【 0 0 6 7 】

本発明の第 3 態様にかかるフェニレンチオフェンポリマーの製造方法は、遷移金属化合物及び還元剤の存在下で行われる。本発明の第 3 態様において使用される遷移金属化合物及び還元剤の説明は、本発明の第 2 態様においてしたのと同様である。

【 0 0 6 8 】

本発明の第 3 態様において、遷移金属化合物の量は、フェニレンチオフェンモノマー (2) 1 モルに対して、0.0001 モル～20 モルであり、好ましくは 0.001 モル～1 モルであり、更に好ましくは 0.01 モル～0.1 モルである。

40

【 0 0 6 9 】

本発明の第 3 態様において、還元剤の量は、フェニレンチオフェンモノマー (2) 1 モルに対して、0.1 モル～20 モルであり、好ましくは 0.5 モル～8 モルであり、更に好ましくは、1.5 モル～4.0 モルである。

【 0 0 7 0 】

本発明の第 3 態様において、反応は、好ましくは $-100 \sim 300$ の温度範囲で行われ、特に好ましくは $-80 \sim 100$ の温度範囲、更に好ましくは $-50 \sim 100$ の温度範囲で行われる。圧力は、例えば、0.1 パール～2500 パールの範囲内で、好

50

ましくは 0.5 パール ~ 10 パールの範囲内である。

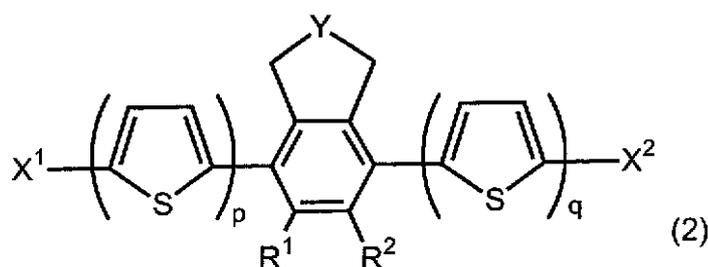
【0071】

本発明の第3態様において、溶媒としては、上記式(2)で示されるフェニレンチオフェンモノマーを溶解することができる溶媒が好ましい。溶媒は、脂肪族又は芳香族の有機溶媒が用いられる。エーテル系溶媒、例えばテトラヒドロフラン又はジエチルエーテル；塩化メチレンのようなハロゲン化炭化水素；o-ジクロロベンゼンのようなハロゲン化芳香族炭化水素；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が用いられる。

【0072】

本発明の第4態様では、本発明の第2態様および第3態様において出発原料として用いられた下記式(2)で示されるフェニレンチオフェンモノマーが提供される。

【化27】



20

[式中、Y、R¹、R²、p、q、X¹及びX²は、上記の意味を有する。]

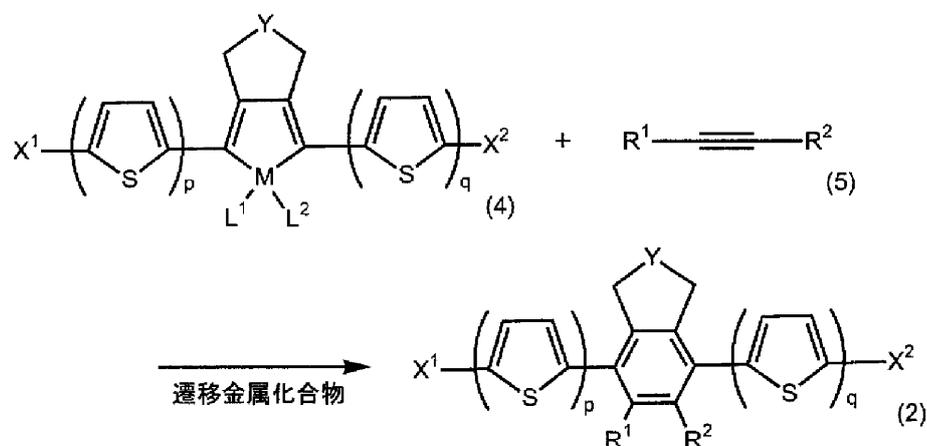
【0073】

上記式(2)中のY、R¹、R²、p及びqは、本発明の第1態様で、上記式(1)中のY、R¹、R²、p及びqについて説明したのと同様である。また、X¹及びX²は、本発明の第2態様で、上記式(2)中のX¹及びX²について説明したのと同様である。

【0074】

また、本発明の第5態様では、本発明の第4態様で提供されるフェニレンチオフェンモノマーの製造方法の1態様が提供される。すなわち、遷移金属化合物存在下、下記式(4)で示される有機金属化合物と、下記式(5)で示されるアルキンとを反応させることを特徴とする、下記式(2)で示されるフェニレンチオフェンモノマーの製造方法が提供される。

【化28】



40

[式中、Y、R¹、R²、p、q、X¹及びX²は上記の意味を有する。]

【0075】

上記式(4)中のMは、遷移金属を示す。Mとしては、周期表第4族~第6族の遷移金属であることが好ましく、周期表第4族の金属、即ち、チタン、ジルコニウム及びハフニウムであることが更に好ましく、ジルコニウムであることが特に好ましい。

50

【0076】

上記式(4)中の L^1 及び L^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、アニオン性配位子を示す。ただし、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよい。前記アニオン性配位子は、非局在化環状⁵-配位系配位子、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基又はジアルキルアミド基であることが好ましく、非局在化環状⁵-配位系配位子であることが更に好ましい。非局在化環状⁵-配位系配位子としては、置換されていてもよいシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はアズレニル基を挙げることができ、無置換のシクロペンタジエニル基、及び置換されたシクロペンタジエニル基であることが好ましい。

【0077】

この置換シクロペンタジエニル基は、例えば、メチルシクロペンタジエニル、エチルシクロペンタジエニル、イソプロピルシクロペンタジエニル、*n*-ブチルシクロペンタジエニル、*t*-ブチルシクロペンタジエニル、ジメチルシクロペンタジエニル、ジエチルシクロペンタジエニル、ジイソプロピルシクロペンタジエニル、ジ-*t*-ブチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、インデニル基、2-メチルインデニル基、2-メチル-4-フェニルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、ベンゾインデニル基、フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、テトラヒドロフルオレニル基、オクタヒドロフルオレニル基及びアズレニル基である。

【0078】

非局在化環状⁵-配位系配位子は、非局在化環状系の1個以上の原子がヘテロ原子に置換されていてもよい。水素の他に、周期表第14族の元素及び/又は周期表第15、16及び17族の元素のような1個以上のヘテロ原子を含むことができる。

【0079】

非局在化環状⁵-配位系配位子、例えば、シクロペンタジエニル基は、中心金属と、環状であってもよい、一つの又は複数の架橋配位子により架橋されていてもよい。架橋配位子としては、例えば、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH(C_4H_9)$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2Si$ 、 $(CH_3)_2Si$ 、 $(CH_3)_2Ge$ 、 $(CH_3)_2Sn$ 、 $(C_6H_5)_2Si$ 、 $(C_6H_5)(CH_3)Si$ 、 $(C_6H_5)_2Ge$ 、 $(C_6H_5)_2Sn$ 、 $(CH_2)_4Si$ 、 $CH_2Si(CH_3)_2$ 、*o*- C_6H_4 又は2、2'- $(C_6H_4)_2$ が挙げられる。

【0080】

上記式(5)で示されるアルキンの量は、上記式(4)で示される有機金属化合物1モルに対し、0.1モル~100モルであり、好ましくは1モル~6モルであり、更に好ましくは2モル~4モルである。

【0081】

本発明の第5態様において用いられる遷移金属化合物は、金属塩でもよいし、金属錯体でもよい。金属塩の場合には、例えば、ニッケル、パラジウム、銅、ルテニウム又はロジウムと、塩酸、硫酸等の無機酸又はカルボン酸のような有機酸の塩であってもよい。例えば、ハロゲン化ニッケル(II)、ハロゲン化パラジウム(II)、ハロゲン化銅(I)、ハロゲン化ルテニウム(III)、ハロゲン化ロジウム(III)のような金属塩であってもよく、特に、ハロゲン化ニッケル(II)等が好ましく、用いられる。

【0082】

遷移金属化合物が金属錯体の場合には、4配位又は6配位であることが好ましい。配位子としては、ホスフィン、ホスファイト、アミン、ニトリル、又は、ハロゲン原子等が好ましい。配位子は、1座(unidentate)であってもよいし、2座(bidentate)、3座(terdentate)、又は、4座(tetradentate)であってもよい。

【0083】

ホスフィン、ジフェニルホスフィンのようなジアリールホスフィン、トリフェニルホスフィンのようなトリアリールホスフィン、トリエチルホスフィンのようなトリアルキルホ

10

20

30

40

50

スフィン、アルキルジアリールホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、1, 2 - ビス (ジフェニルホスフィノ) エタンのような, - ビス (ジアリールホスフィノ) アルカン、P, P, P', P', P'', P'' - ヘキサフェニル - トリスエチレンテトラホスフィンのような P, P, P', P', P'', P'' - 六置換 - トリスアルキレンテトラホスフィン等であってもよい。ホスファイトは、ホスフィンと同様である。

【0084】

アミンは、配位子としては、ピリジン、ピピリジン、キノリン等の芳香族アミンであってもよいし、エチレンジアミンのようなアルキレンジアミン、N, N, N', N' - テトラアルキルエチレンジアミンのような N, N, N', N' - 四置換アルキレンジアミン、トリスエチレンジアミンのようなトリスアルキレンジアミン等の脂肪族アミンであってもよい。

10

【0085】

本発明の第5態様において、遷移金属化合物はニッケル錯体であることが好ましい。ニッケル錯体については、本発明の第2態様において説明したのと同様である。

【0086】

上本発明の第5態様において用いられる遷移金属化合物の量は、上記式(4)で示される有機金属化合物1モルに対して、0.1モル~20モルであり、好ましくは0.5モル~3モルであり、更に好ましくは、0.5モル~1.5モルである。

【0087】

本発明の第5態様において、たとえば、上記式(4)で示される有機金属化合物の溶液に、アルキン(5)と遷移金属化合物を添加し、攪拌して、上記式(2)で示されるフェニレンチオフェンモノマーを得る。

20

【0088】

本発明の第5態様において、得られた上記式(2)で示されるフェニレンチオフェンモノマーは、N - プロモスクシンイミド(NBS)等のハロゲン化剤によってハロゲン化してもよい。

【0089】

本発明の第5態様において、反応は、好ましくは - 100 ~ 300 の温度範囲で行われ、特に好ましくは - 80 ~ 200 の温度範囲、更に好ましくは - 80 ~ 60 の温度範囲で行われる。圧力は、例えば、0.1バール~2500バールの範囲内で、好ましくは0.5バール~10バールの範囲内である。

30

【0090】

本発明の第5態様において、溶媒としては、上記式(4)で示される化合物を溶解することができる溶媒が好ましい。溶媒は、脂肪族又は芳香族の有機溶媒が用いられる。エーテル系溶媒、例えばテトラヒドロフラン又はジエチルエーテル；塩化メチレンのようなハロゲン化炭化水素；o - ジクロロベンゼンのようなハロゲン化芳香族炭化水素；N, N - ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が用いられる。

【0091】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。ただし、本発明は、下記の実施例に制限されるものではない。

40

【0092】

すべての反応は、特に言及しない限り、乾燥した窒素雰囲気下のもとで行われた。溶媒として用いたテトラヒドロフラン(THF)は窒素気流下、ナトリウム金属、ベンゾフェノンで蒸留して無水とした。試薬は市販品を購入し、そのまま用いた。

【0093】

¹H及び¹³C NMRスペクトルは、室温のCDCl₃又はC₆D₆(1% TMS含有)溶液を用いて、JEOL NMRスペクトロメーター上で測定した。ガスクロマトグラフ分析は、シリカガラスキャピラリカラムSHIMADZU CBP1 - M25 - O2

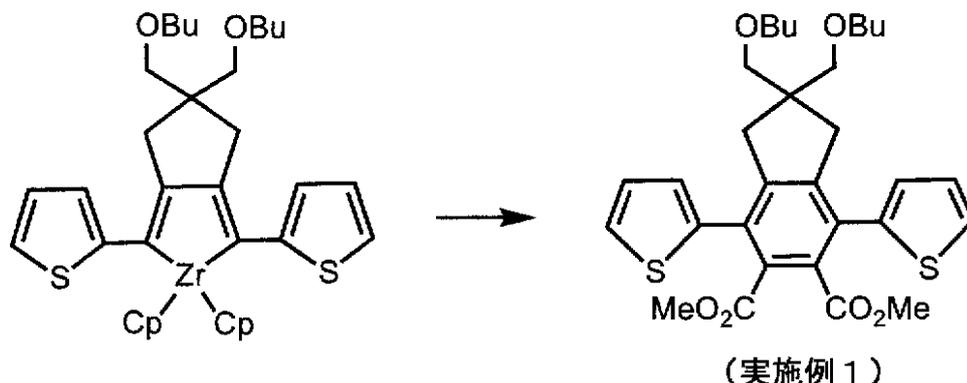
50

5 及び SHIMADZU C-R6A-Chromatopac integrator を備えた SHIMADZU GC-14A ガスクロマトグラフで測定した。

【0094】

実施例 1

【化29】



10

20

30

40

50

【0095】

ジルコナシクロペンタジエン (2 mmol) の THF (10 mL) 溶液に、ジメチルアセチレンジカルボキシレート (4 mmol) および CuCl (4 mmol) を室温にて添加し、混合物を 12 時間攪拌した。得られた反応混合物に 3 N HCl を添加して反応を終了させ、ジエチルエーテルで抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、エボレーターにより溶媒を除去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、淡黄色固体の表題化合物を 57% の収率で得た。

【0096】

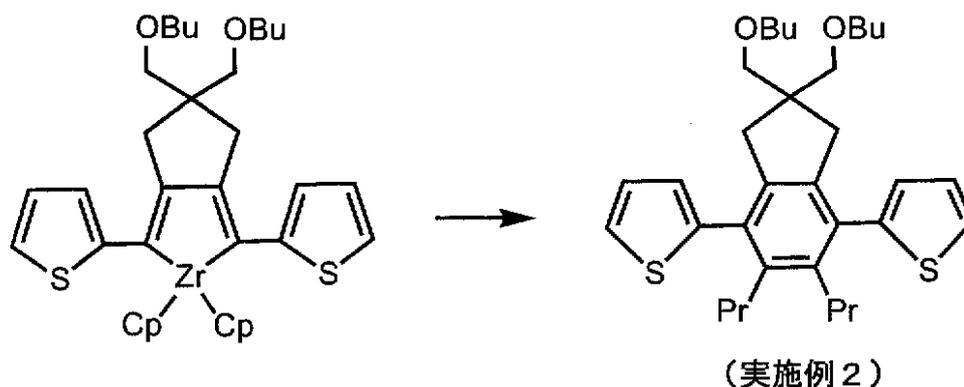
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ,

Me_4Si) δ 0.88 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 1.27-1.34 (m, 4H), 1.44-1.51 (m, 4H), 2.88 (s, 4H), 3.30 (s, 4H), 3.36 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 3.60 (s, 6H), 6.96-6.98 (m, 2H), 7.04-7.07 (m, 2H), 7.36-7.38 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.86 (2C), 19.28 (2C), 31.56 (2C), 39.15 (2C), 47.87, 52.34 (2C), 71.12 (2C), 73.43 (2C), 126.26 (2C), 126.87 (2C), 127.40 (2C), 129.85 (2C), 132.11 (2C), 138.24 (2C), 145.57 (2C), 168.35 (2C);

【0097】

実施例 2

【化30】



【 0 0 9 8 】

ジルコナシクロペンタジエン (2 m m o l) のトルエン (1 5 m L) 溶液に、 3 - ヘキシ
ン (6 m m o l) および $NiCl_2$ (DPPE) (2 m m o l) を室温にて加え、混合
物を 1 1 0 にて 1 2 時間攪拌した。得られた反応混合物に 3 N H C l を添加して反
応を終了させ、ジエチルエーテルで抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、エ
バポレーターにより溶媒を除去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフ
ィーにより精製を行い、淡黄色油の表題化合物を 6 6 % の収率で得た。

【 0 0 9 9 】

¹H

NMR (CDCl₃, Me₄Si) δ 0.83 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 0.87 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H), 1.20-1.33 (m,
4H), 1.42-1.51 (m, 8H), 2.47-2.52 (m, 4H), 2.69 (s, 4H), 3.27 (s, 4H), 3.34 (t, *J* = 6.6
Hz, 4H), 6.87 (d, *J* = 3.3 Hz, 2H), 7.05-7.08 (m, 2H), 7.33 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H); ¹³C
NMR (CDCl₃, Me₄Si) δ 13.91 (2C), 14.81 (2C), 19.29 (2C), 25.52 (2C), 31.63 (2C),
32.84 (2C), 39.38 (2C), 47.11, 71.04 (2C), 73.83 (2C), 124.92 (2C), 126.34 (2C),
126.71 (2C), 131.63 (2C), 139.36 (2C), 140.73 (2C), 141.33 (2C);

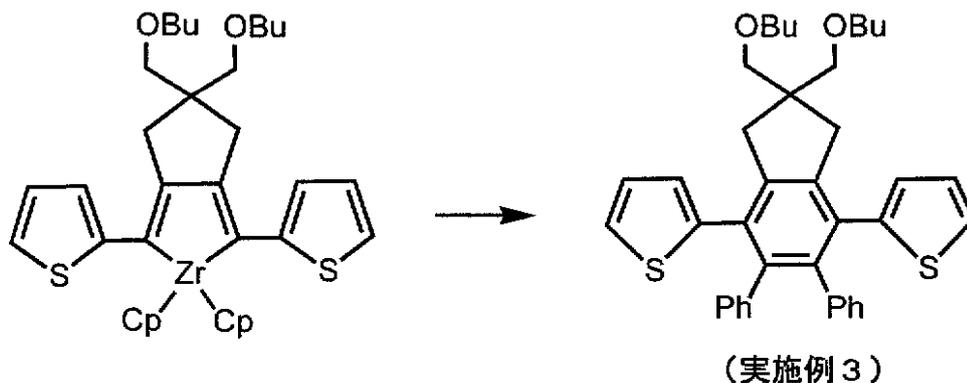
10

20

【 0 1 0 0 】

実施例 3

【 化 3 1 】



30

【 0 1 0 1 】

実施例 2 と同様の手順で行った。但し、 3 - ヘキシンの代わりにジフェニルアセチレンを
用いた。淡黄色固体の表題化合物を 5 5 % の収率で得た。

【 0 1 0 2 】

¹H NMR (CDCl₃, Me₄Si) δ 0.90 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H), 1.30-
1.37 (m, 4H), 1.47-1.54 (m, 4H), 2.94 (s, 4H), 3.41 (s, 4H), 3.42 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H),
6.67-6.69 (m, 2H), 6.80-6.92 (m, 12H), 7.11-7.13 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, Me₄Si)
δ 13.94 (2C), 19.33 (2C), 31.68 (2C), 39.79 (2C), 47.45, 71.13 (2C), 73.90 (2C),
125.35 (2C), 125.58 (2C), 126.13 (2C), 126.66 (4C), 127.51 (2C), 131.04 (2C), 131.09
(4C), 140.19 (2C), 140.53 (2C), 140.96 (2C), 142.08 (2C);

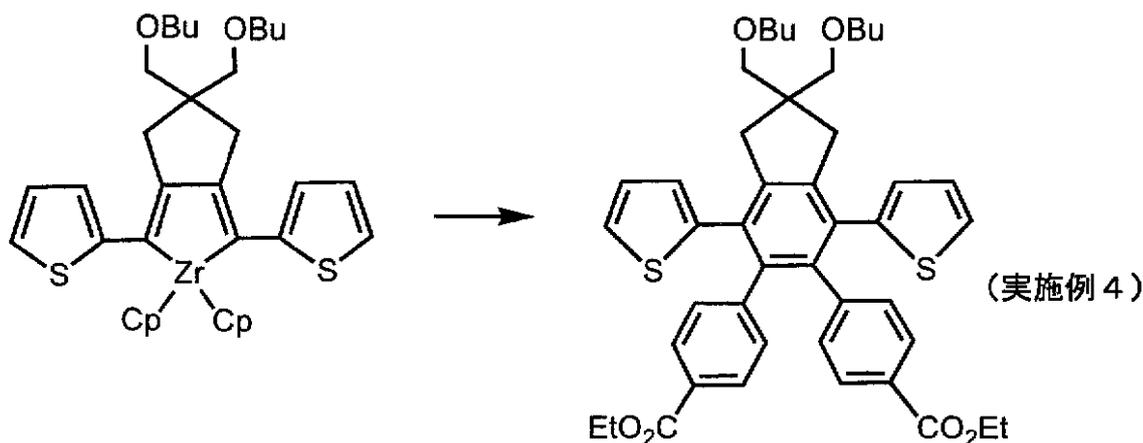
40

【 0 1 0 3 】

50

実施例 4

【化 3 2】



10

【 0 1 0 4】

ジルコナシクロペンタジエン (2 mmol) の THF (15 mL) 溶液に、ジ(p-エトキシカルボニルフェニル)アセチレン (6 mmol) および $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (2 mmol) を室温にて加え、混合物を 50 にて 12 時間攪拌した。得られた反応混合物に 3 N HCl を添加して反応を終了させ、ジエチルエーテルおよびヘキサン (1/1) 混合溶液で抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターにより溶媒を除去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、淡黄色固体の表題化合物を 81% の収率で得た。

20

【 0 1 0 5】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.90 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 1.30-1.37 (m, 10H),

1.49-1.54 (m, 4H), 2.93 (s, 4H), 3.39-3.43 (m, 8H), 4.26 (q, $J = 6.9$ Hz, 4H), 6.64-6.66

(m, 2H), 6.80-6.82 (m, 2H), 6.93 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.12-7.14 (m, 2H), 7.61 (d, $J = 8.1$

Hz, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.93 (2C), 14.22 (2C), 19.33 (2C), 31.67 (2C),

30

39.68 (2C), 47.55, 60.76 (2C), 71.16 (2C), 73.88 (2C), 125.68 (2C), 126.38 (2C),

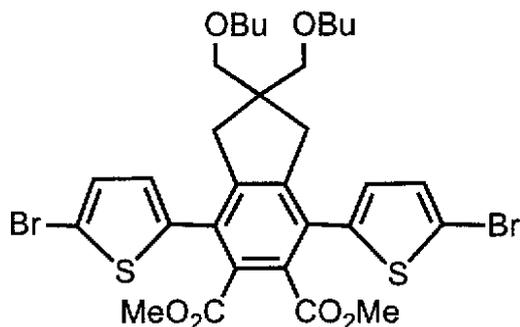
127.71 (2C), 127.83 (2C), 128.21 (4C), 130.95 (2C), 131.00 (4C), 139.32 (2C), 140.10

(2C), 142.96 (2C), 144.93 (2C), 166.52 (2C);

【 0 1 0 6】

実施例 5

【化 3 3】



40

【 0 1 0 7】

50

シュレンク管に、実施例 1 で得られた 1, 4 - ビス - 2 - チエニルベンゼン (1 m m o l)、N - プロモスクシンイミド (2 . 4 m m o l) 及び乾燥させた N , N - ジメチルホルムアミド (D M F) (1 0 m L) を充填した。反応混合物を室温で 1 2 時間攪拌した。得られた溶液を水中に注いだ。水性層をジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を除去し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、表題化合物を得た。淡黄色固体、単離収率 9 4 %。

【 0 1 0 8 】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.89 (t, $J =$

7.5 Hz, 6H), 1.27-1.35 (m, 4H), 1.47-1.51 (m, 4H), 2.87 (s, 4H), 3.29 (s, 4H), 3.37 (t, J

= 6.3 Hz, 4H), 3.66 (s, 6H), 6.71-6.72 (m, 2H), 7.00-7.01 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ,

Me_4Si) δ 13.88 (2C), 19.31 (2C), 31.55 (2C), 39.09 (2C), 47.97, 52.56 (2C), 71.17

(2C), 73.41 (2C), 113.03 (2C), 127.84 (2C), 129.24 (2C), 129.80 (2C), 132.07 (2C),

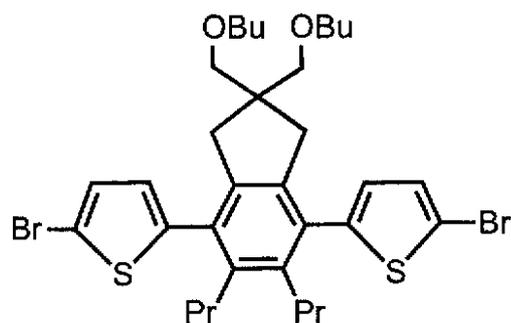
139.65 (2C), 145.90 (2C), 167.91 (2C);

10

【 0 1 0 9 】

実施例 6

【 化 3 4 】



20

30

【 0 1 1 0 】

実施例 5 と同様の手順で行った。ただし、実施例 1 で得られた 1, 4 - ビス - 2 - チエニルベンゼンの代わりに、実施例 2 で得られた 1, 4 - ビス - 2 - チエニルベンゼンを用いた。淡黄色固体、単離収率 8 8 %。

【 0 1 1 1 】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.87 (t, $J =$

7.5 Hz, 6H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.24-1.34 (m, 4H), 1.41-1.50 (m, 8H), 2.46-2.52

(m, 4H), 2.63 (s, 4H), 3.27 (s, 4H), 3.35 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 6.62 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H),

7.02 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.91 (2C), 14.81 (2C), 19.31

(2C), 25.59 (2C), 31.61 (2C), 32.73 (2C), 39.27 (2C), 47.19, 71.08 (2C), 73.76 (2C),

111.20 (2C), 126.80 (2C), 129.66 (2C), 131.09 (2C), 139.50 (2C), 140.99 (2C), 142.93

(2C);

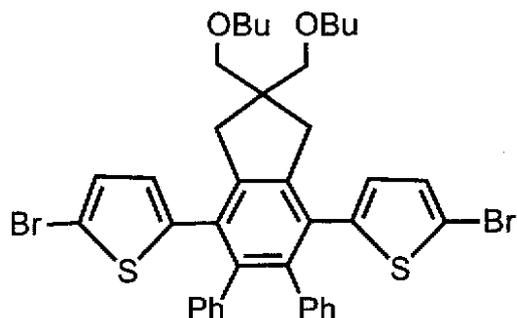
40

【 0 1 1 2 】

実施例 7

50

【化 3 5】



10

【 0 1 1 3】

実施例 5 と同様の手順で行った。ただし、実施例 1 で得られた 1, 4 - ビス - 2 - チエニルベンゼンの代わりに、実施例 3 で得られたで得られた 1, 4 - ビス - 2 - チエニルベンゼンを用いた。淡黄色固体、単離収率 78%。

【 0 1 1 4】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.91 (t, $J =$

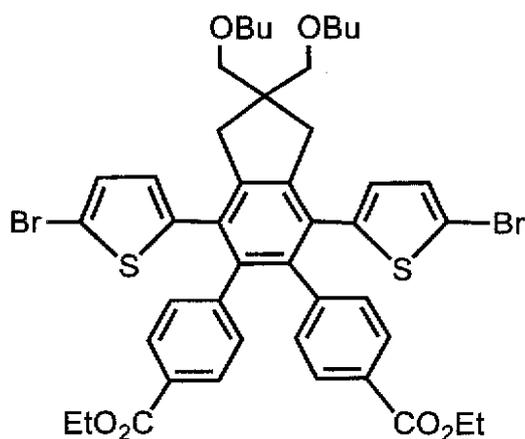
7.2 Hz, 6H), 1.31-1.38 (m, 4H), 1.48-1.57 (m, 4H), 2.93 (s, 4H), 3.40 (s, 4H), 3.42 (t, $J =$ 6.3 Hz, 4H), 6.38-6.39 (m, 2H), 6.73-6.75 (m, 2H), 6.83-6.85 (m, 4H), 6.92-6.93 (m, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.95 (2C), 19.36 (2C), 31.67 (2C), 39.71 (2C), 47.58, 71.17 (2C), 73.85 (2C), 111.80 (2C), 125.93 (2C), 126.94 (4C), 127.94 (2C), 129.14 (2C), 130.50 (2C), 130.89 (4C), 139.59 (2C), 140.63 (2C), 142.26 (2C), 142.51 (2C);

20

【 0 1 1 5】

実施例 8

【化 3 6】



40

【 0 1 1 6】

実施例 5 と同様の手順で行った。ただし、実施例 1 で得られた 1, 4 - ビス - 2 - チエニルベンゼンの代わりに、実施例 4 で得られたで得られた 1, 4 - ビス - 2 - チエニルベンゼンを用いた。淡黄色固体、単離収率 91%。

【 0 1 1 7】

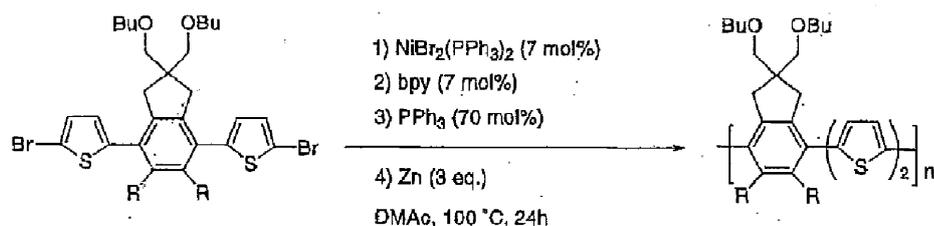
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.31-1.38 (m, 10H), 1.48-1.54 (m, 4H), 2.93 (s, 4H), 3.39-3.44 (m, 8H), 4.28 (q, $J = 6.9$ Hz, 4H), 6.36 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 6.75 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.64 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.93 (2C), 14.21 (2C), 19.34 (2C), 31.66 (2C), 39.60 (2C), 47.67, 60.86 (2C), 71.19 (2C), 73.83 (2C), 112.2 (2C), 128.16 (4C), 128.43 (2C), 129.40 (2C), 130.36 (2C), 130.82 (4C), 139.41 (2C), 141.61 (2C), 143.16 (2C), 144.27 (2C), 166.41 (2C);

10

【 0 1 1 8 】

< 合成例 1 >

【 化 3 7 】



20

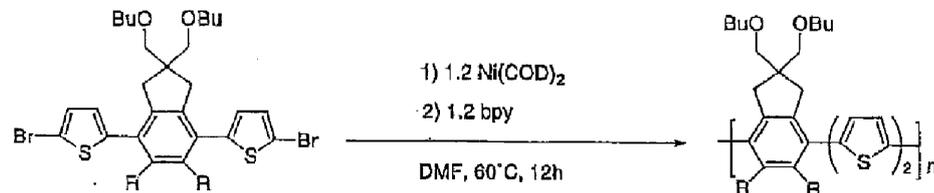
上記スキームにしたがって、実施例 5 ~ 8 で得られた各モノマーをそれぞれ重合させた。すなわち、20 mL のシュレンク管に、 $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.035 mmol)、ピピリジン (0.035 mmol)、 PPh_3 (0.35 mmol)、亜鉛 (1.5 mmol)、モノマー (0.5 mmol) 及び N,N -ジメチルアセトアミド (DMAc) を充填した。反応混合物は、100 で 24 時間攪拌し、メタノール及び 3 N HCl (1 : 1) 混合溶液中に注ぎ、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過によって収集し、ジエチルエーテルおよびメタノールで順に洗浄した。次いで、90 の減圧下で 12 時間乾燥させた。

30

【 0 1 1 9 】

< 合成例 2 >

【 化 3 8 】



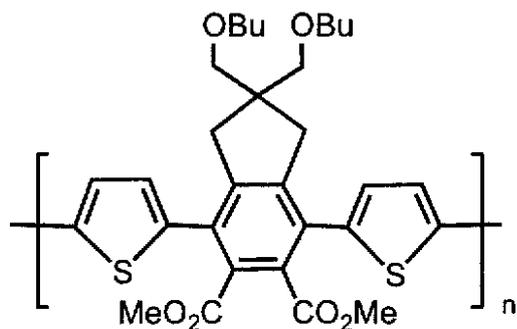
上記スキームにしたがって、実施例 5 ~ 8 で得られた各モノマーをそれぞれ重合させた。すなわち、20 mL のシュレンク管に、 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0.48 mmol)、ピピリジン (0.48 mmol)、モノマー (0.4 mmol) 及び DMF 10 mL を充填した。反応混合物は、60 で 12 時間攪拌し、メタノール及び 3 N HCl (1 : 1) 混合溶液中に注ぎ、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過によって収集し、ジエチルエーテルおよびメタノールで順に洗浄した。次いで、90 の減圧下で 12 時間乾燥させた。

40

【 0 1 2 0 】

実施例 9

【 化 3 9 】



10

モノマーとして、実施例 5 で得られたモノマーを用いた。橙黄色固体。合成例 1 : 単離収率 84%、合成例 2 : 単離収率 95%。

【0121】

¹H

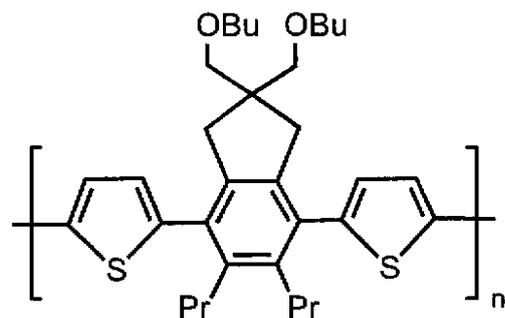
NMR (CDCl₃, Me₄Si) δ 0.90 (br, t, J = 7.2 Hz, 6H), 1.30-1.38 (br, m, 4H), 1.47-1.54 (br, m, 4H), 2.97 (br, 4H), 3.32-3.42 (br, m, 8H), 3.71 (br, 6H), 6.89-6.90 (br, m, 2H), 7.15-7.16 (br, m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, Me₄Si) δ 13.90 (2C), 19.32 (2C), 31.57 (2C), 39.27 (2C), 48.00, 52.61 (2C), 71.17 (2C), 73.46 (2C), 123.61 (2C), 128.37 (2C), 129.43 (2C), 132.07 (2C), 137.28 (2C), 138.10 (2C), 145.67 (2C), 168.28 (2C);

20

【0122】

実施例 10

【化40】



30

【0123】

モノマーとして、実施例 6 で得られたモノマーを用いた。黄色固体。合成例 1 : 単離収率 82%、合成例 2 : 単離収率 89%。

【0124】

40

. $^1\text{H NMR}$

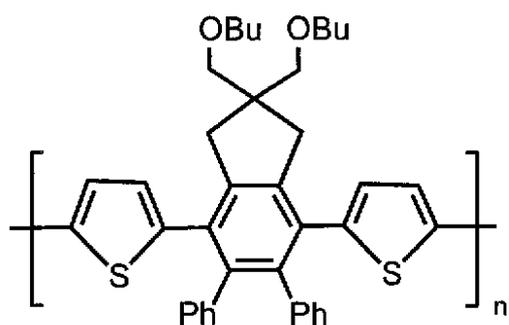
(CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.88 (br, m, 12H), 1.31-1.33 (br, m, 4H), 1.50 (br, m, 8H), 2.63 (br, 4H), 2.73 (br, 4H), 3.32 (br, 4H), 3.38 (br, 4H), 6.81 (br, 2H), 7.17 (br, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.96 (2C), 14.92 (2C), 19.36 (2C), 25.66 (2C), 31.67 (2C), 32.87 (2C), 39.44 (2C), 47.26, 71.10 (2C), 73.84 (2C), 123.10 (2C), 127.24 (2C), 131.40 (2C), 137.26 (2C), 139.46 (2C), 140.16 (2C), 140.93 (2C);

10

【 0 1 2 5 】

実施例 1 1

【 化 4 1 】



20

【 0 1 2 6 】

モノマーとして、実施例 7 で得られたモノマーを用いた。黄色固体。合成例 1 : 単離収率 84%、合成例 2 : 単離収率 91%。

【 0 1 2 7 】

 $^1\text{H NMR}$

(CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.89 (br, t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.31-1.38 (br, m, 4H), 1.48-1.57 (br, m, 4H), 2.97 (br, 4H), 3.40-3.44 (br, m, 8H), 6.42-6.43 (br, m, 2H), 6.72-6.73 (br, m, 2H), 6.81-6.94 (br, m, 10H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.98 (2C), 19.37 (2C), 31.69 (2C), 39.88 (2C), 47.55, 71.15 (2C), 73.89 (2C), 122.57 (2C), 125.74 (2C), 126.66 (2C), 126.87 (4C), 128.47 (2C), 131.03 (4C), 137.32 (2C), 139.60 (2C), 140.04 (2C), 140.51 (2C), 142.11 (2C);

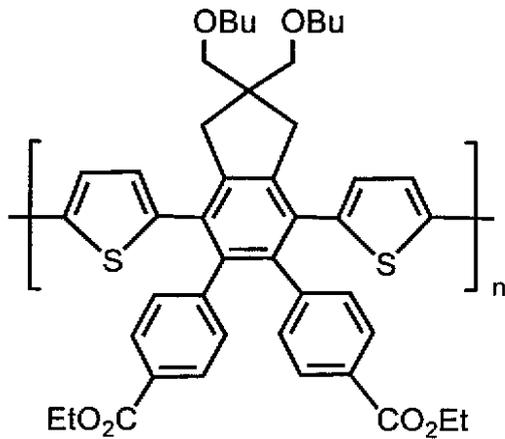
30

40

【 0 1 2 8 】

実施例 1 2

【 化 4 2 】



10

【 0 1 2 9 】

モノマーとして、実施例 8 で得られたモノマーを用いた。黄色固体。合成例 1 : 単離収率 85 %。

【 0 1 3 0 】

 $^1\text{H NMR (CDCl}_3, \text{Me}_4\text{Si)} \delta 0.89$

(br, t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 1.31-1.37 (br, m, 10H), 1.49-1.54 (br, m, 4H), 2.97 (br, 4H), 3.39-3.43 (br, m, 8H), 4.27 (br, q, $J = 6.9$ Hz, 4H), 6.38-6.39 (br, m, 2H), 6.71-6.72 (br, m, 2H), 6.93-6.97 (br, m, 4H), 7.63-7.65 (br, m, 4H); $^{13}\text{C NMR (CDCl}_3, \text{Me}_4\text{Si)} \delta$ 13.93 (2C), 14.20 (2C), 19.34 (2C), 31.65 (2C), 39.72 (2C), 47.66, 60.76 (2C), 71.14 (2C), 73.86 (2C), 122.96 (2C), 127.94 (2C), 128.40 (4C), 128.72 (2C), 130.50 (2C), 130.92 (4C), 137.39 (2C), 138.80 (2C), 139.30 (2C), 143.05 (2C), 144.74 (2C), 166.50 (2C);

20

30

【 0 1 3 1 】

実施例 9 ~ 12 について、合成例 1 にしたがって得られたポリマーの分子量、収率等を表 1 に示す。

【 0 1 3 2 】

【 表 1 】

	R	Mn	Mw	Mw/Mn	n	yield (%)
実施例 9	CO ₂ Me	8150	14100	1.7	15	84
実施例 10	Pr	5080	7430	1.5	10	82
実施例 11	Ph	4760	7330	1.5	8	84
実施例 12	4-C ₆ H ₄ -CO ₂ Et	6560	10200	1.6	9	85

40

【 0 1 3 3 】

実施例 9 ~ 11 について、合成例 2 にしたがって得られたポリマーの分子量、収率等を表 2 に示す。

50

【 0 1 3 4 】

【 表 2 】

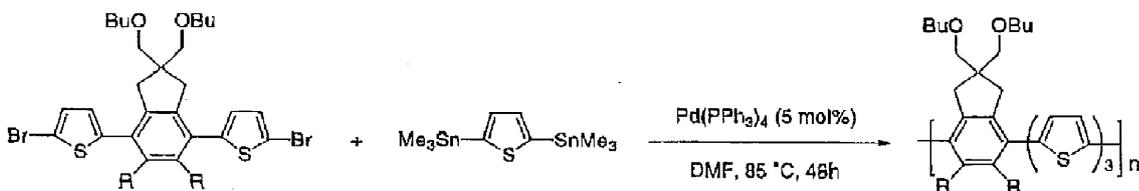
	R	Mn	Mw	Mw/Mn	n	yield (%)
実施例 9	CO ₂ Me	25800	102000	4.0	45	95
実施例 10	Pr	7010	12100	1.7	13	89
実施例 11	Ph	10500	37000	3.5	17	91

10

【 0 1 3 5 】

< 合成例 3 >

【 化 4 3 】



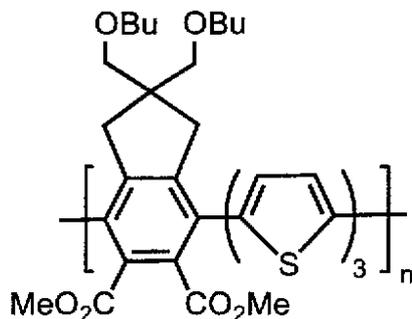
20

上記スキームにしたがって、実施例 5 ~ 8 で得られた各モノマーをそれぞれ重合させた。すなわち、20 mL のシュレンク管に、モノマー (0.4 mmol)、ビス - トリメチルスズ (0.4 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.02 mmol) 及び DMF 10 mL を充填した。反応混合物は 85 °C で 48 時間攪拌し、メタノール及び 3 N HCl (1 : 1) 混合溶液中に注ぎ、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過によって収集し、ジエチルエーテルおよびメタノールで順に洗浄した。次いで、90 °C の減圧下で 12 時間乾燥させた。

【 0 1 3 6 】

実施例 13

【 化 4 4 】



40

モノマーとして、実施例 5 で得られたモノマーを用いた。単離収率 89 %。

【 0 1 3 7 】

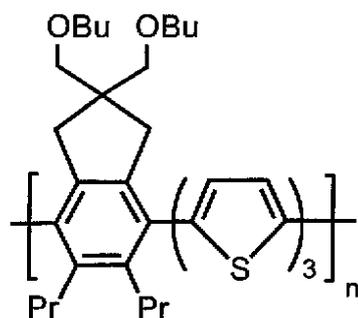
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.90 (br, t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.30-1.38 (br, m, 4H), 1.47-1.54 (br, m, 4H), 2.97 (br, s, 4H), 3.34 (br, s, 4H), 3.38-3.42 (br, m, 4H), 3.69 (br, s, 6H), 6.91 (br, 2H), 7.11-7.14 (br, m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.93 (2C), 19.35 (2C), 31.61 (2C), 39.29 (2C), 48.05, 52.59 (2C), 71.21 (2C), 73.50 (2C), 123.56 (2C), 124.46 (2C), 128.48 (2C), 129.42 (2C), 132.11 (2C), 136.02 (2C), 137.31 (2C), 138.14 (2C), 145.68 (2C), 168.28 (2C);

10

【 0 1 3 8 】

実施例 1 4

【 化 4 5 】



20

モノマーとして、実施例 6 で得られたモノマーを用いた。単離収率 8 7 %。

【 0 1 3 9 】

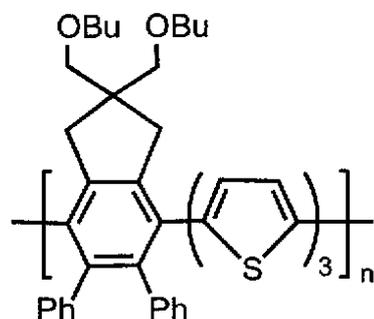
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.86-0.91 (br, m, 12H), 1.29-1.36 (br, m, 4H), 1.48-1.52 (br, m, 8H), 2.59 (br, 4H), 2.73 (br, 4H), 3.33 (br, 4H), 3.36-3.40 (br, 4H), 6.81 (br, 2H), 7.11 (br, 2H), 7.18 (br, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.95 (2C), 14.88 (2C), 19.34 (2C), 25.63 (2C), 31.65 (2C), 32.88 (2C), 39.43 (2C), 47.25, 71.11 (2C), 73.83 (2C), 123.39 (2C), 123.95 (2C), 127.37 (2C), 131.32 (2C), 136.12 (2C), 136.88 (2C), 139.49 (2C), 140.55 (2C), 140.88 (2C);

30

【 0 1 4 0 】

実施例 1 5

【 化 4 6 】



40

モノマーとして、実施例 7 で得られたモノマーを用いた。単離収率 8 2 %。

50

【 0 1 4 1 】

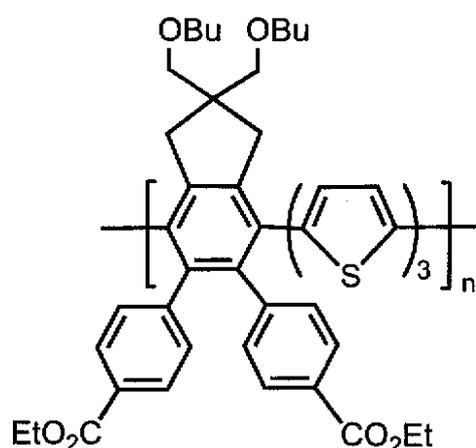
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.91 (br, t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.32-1.39 (br, m, 4H), 1.51-1.54 (br, m, 4H), 3.01 (br, s, 4H), 3.43 (br, m, 8H), 6.51 (br, 2H), 6.85-6.93 (br, m, 14H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.99 (2C), 19.39 (2C), 31.71 (2C), 39.86 (2C), 47.61, 71.20 (2C), 73.90 (2C), 122.86 (2C), 123.68 (2C), 125.83 (2C), 126.90 (4C), 128.63 (2C), 130.70 (2C), 131.05 (4C), 135.94 (2C), 137.05 (2C), 139.97 (2C), 140.11 (2C), 140.58 (2C), 142.13 (2C);

10

【 0 1 4 2 】

実施例 1 6

【 化 4 7 】



20

モノマーとして、実施例 8 で得られたモノマーを用いた。単離収率 94%。

【 0 1 4 3 】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.91 (br, t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 1.30-1.39 (br, m, 10H), 1.51-1.56 (br, m, 4H), 3.00 (br, s, 4H), 3.42-3.45 (br, m, 8H), 4.27 (br, q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 6.48 (br, 2H), 6.83 (br, 2H), 6.89 (br, 2H), 6.96 (br, d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.64 (br, d, $J = 8.1$ Hz, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.97 (2C), 14.22 (2C), 19.36 (2C), 31.67 (2C), 39.73 (2C), 47.67, 60.81 (2C), 71.19 (2C), 73.84 (2C), 123.07 (2C), 123.91 (2C), 128.00 (2C), 128.41 (4C), 128.86 (2C), 130.55 (2C), 130.93 (4C), 135.82 (2C), 137.32 (2C), 139.13 (2C), 139.36 (2C), 143.01 (2C), 144.64 (2C), 166.47 (2C);

30

40

【 0 1 4 4 】

実施例 1 3 ~ 1 6 について、合成例 3 にしたがって得られたポリマーの分子量、収率等を表 3 に示す。

【 0 1 4 5 】

【 表 3 】

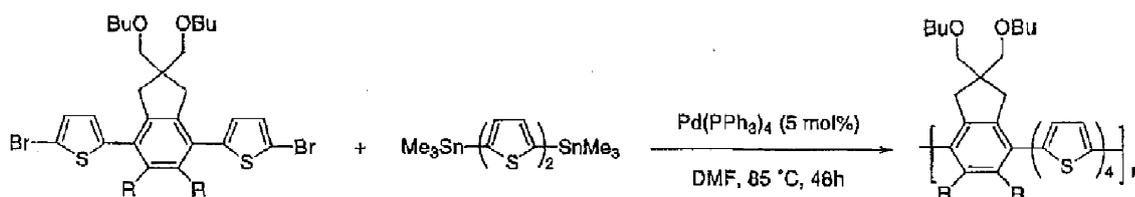
	R	Mn	Mw	Mw/Mn	n	yield (%)
実施例 1 3	CO ₂ Me	45400	130000	2.9	70	89
実施例 1 4	Pr	15300	47500	3.1	25	87
実施例 1 5	Ph	36800	93000	2.5	64	82
実施例 1 6	4-C ₆ H ₄ -CO ₂ Et	26800	93700	3.5	32	94

10

【 0 1 4 6 】

< 合成例 4 >

【 化 4 8 】



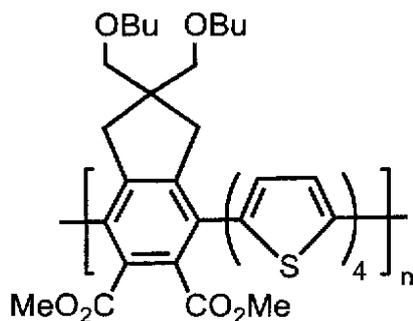
20

上記スキームにしたがって、実施例 5 ~ 8 で得られた各モノマーをそれぞれ重合させた。

【 0 1 4 7 】

実施例 1 7

【 化 4 9 】



30

モノマーとして、実施例 5 で得られたモノマーを用いた。単離収率 92%。

【 0 1 4 8 】

¹H NMR (CDCl₃, Me₄Si) δ 0.90 (br, t, J = 7.2 Hz, 6H),

1.30-1.37 (br, m, 4H), 1.48-1.55 (br, m, 4H), 2.97 (br, s, 4H), 3.34 (br, s, 4H), 3.38-3.42

(br, m, 4H), 3.69 (br, s, 6H), 6.90 (br, 2H), 7.11 (br, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, Me₄Si) δ

13.94 (2C), 19.36 (2C), 31.61 (2C), 39.27 (2C), 48.04, 52.61 (2C), 71.20 (2C), 73.46

(2C), 123.57 (2C), 124.36 (2C), 124.53 (2C), 128.49 (2C), 129.41 (2C), 132.10 (2C),

135.96 (2C), 136.03 (2C), 137.34 (2C), 138.10 (2C), 145.68 (2C), 168.29 (2C);

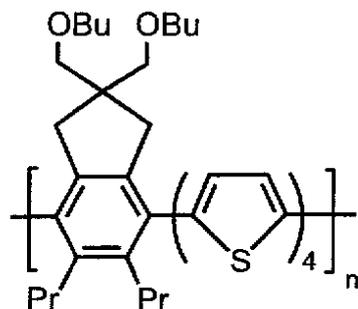
40

【 0 1 4 9 】

実施例 1 8

50

【化50】



10

モノマーとして、実施例6で得られたモノマーを用いた。単離収率90%。

【0150】

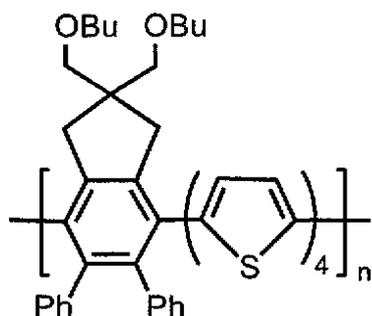
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.86-0.91 (br, m, 12H), 1.28-1.35 (br, m, 4H), 1.47-1.52 (br, m, 8H), 2.58 (br, 4H), 2.72 (br, 4H), 3.32 (br, 4H), 3.36-3.40 (br, 4H), 6.80 (br, 2H), 7.11 (br, 4H), 7.17 (br, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.97 (2C), 14.90 (2C), 19.34 (2C), 25.64 (2C), 31.64 (2C), 32.85 (2C), 39.40 (2C), 47.23, 71.10 (2C), 73.79 (2C), 123.52 (2C), 124.04 (2C), 124.19 (2C), 127.42 (2C), 131.30 (2C), 135.70 (2C), 136.41 (2C), 136.73 (2C), 139.48 (2C), 140.69 (2C), 140.88 (2C);

20

【0151】

実施例19

【化51】



30

モノマーとして、実施例7で得られたモノマーを用いた。単離収率96%。

【0152】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.91 (br, t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.32-1.40 (br, m, 4H), 1.51-1.54 (br, m, 4H), 3.01 (br, s, 4H), 3.43 (br, m, 8H), 6.52 (br, 2H), 6.88-6.94 (br, m, 14H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.99 (2C), 19.39 (2C), 31.71 (2C), 39.87 (2C), 47.64, 71.20 (2C), 73.92 (2C), 123.01 (2C), 123.83 (2C), 124.03 (2C), 125.85 (2C), 126.93 (4C), 128.70 (2C), 130.70 (2C), 131.05 (4C), 135.54 (2C), 136.32 (2C), 136.93 (2C), 139.94 (2C), 140.33 (2C), 140.59 (2C), 142.18 (2C);

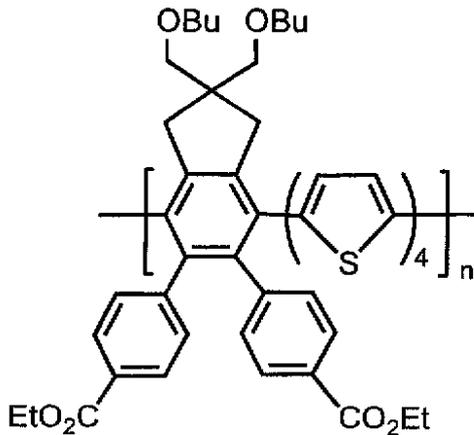
40

50

【 0 1 5 3 】

実施例 2 0

【 化 5 2 】



10

モノマーとして、実施例 8 で得られたモノマーを用いた。単離収率 9 6 %。

【 0 1 5 4 】

 $^1\text{H NMR (CDCl}_3, \text{Me}_4\text{Si)} \delta 0.91 (\text{br, t}, J = 7.5 \text{ Hz}, 6\text{H}),$
 $1.30\text{-}1.39 (\text{br, m}, 10\text{H}), 1.52\text{-}1.56 (\text{br, m}, 4\text{H}), 3.01 (\text{br, s}, 4\text{H}), 3.43\text{-}3.46 (\text{br, m}, 8\text{H}),$
 $4.27 (\text{br, q}, J = 7.2 \text{ Hz}, 4\text{H}), 6.49 (\text{br}, 2\text{H}), 6.87 (\text{br}, 2\text{H}), 6.96\text{-}6.99 (\text{br, m}, 8\text{H}), 7.65 (\text{br},$
 $\text{d}, J = 7.8 \text{ Hz}, 4\text{H}); ^{13}\text{C NMR (CDCl}_3, \text{Me}_4\text{Si)} \delta 13.96 (2\text{C}), 14.22 (2\text{C}), 19.37 (2\text{C}),$
 $31.68 (2\text{C}), 39.74 (2\text{C}), 47.70, 60.81 (2\text{C}), 71.20 (2\text{C}), 73.86 (2\text{C}), 123.16 (2\text{C}), 124.05$
 $(2\text{C}), 124.10 (2\text{C}), 128.04 (2\text{C}), 128.43 (4\text{C}), 128.87 (2\text{C}), 130.55 (2\text{C}), 130.93 (4\text{C}),$
 $135.67 (2\text{C}), 136.06 (2\text{C}), 137.21 (2\text{C}), 139.28 (2\text{C}), 139.37 (2\text{C}), 143.05 (2\text{C}), 144.62$
 $(2\text{C}), 166.46 (2\text{C});$

30

【 0 1 5 5 】

実施例 1 7 ~ 2 0 について、合成例 4 にしたがって得られたポリマーの分子量、収率等を表 4 に示す。

【 0 1 5 6 】

【 表 4 】

	R	Mn	Mw	Mw/Mn	n	yield (%)
実施例 1 7	CO ₂ Me	9400	22300	2.4	13	92
実施例 1 8	Pr	9780	19100	1.9	14	90
実施例 1 9	Ph	26400	91900	3.5	34	98
実施例 2 0	4-C ₆ H ₄ -CO ₂ Et	44900	101000	2.3	49	96

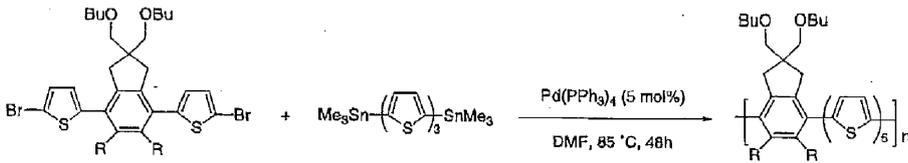
40

【 0 1 5 7 】

< 合成例 5 >

50

【化 5 3】

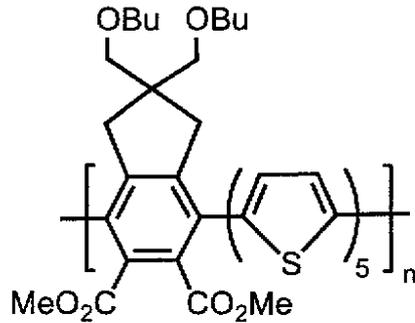


上記スキームにしたがって、実施例 5 ~ 8 で得られた各モノマーをそれぞれ重合させた。

【 0 1 5 8】

実施例 2 1

【化 5 4】



10

20

モノマーとして、実施例 5 で得られたモノマーを用いた。単離収率 9 2 %。

【 0 1 5 9】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.90 (br, t, $J = 7.2$ Hz, 6H),
 1.32-1.37 (br, m, 4H), 1.49-1.54 (br, m, 4H), 2.97 (br, 4H), 3.34 (br, 4H), 3.40 (br, q, $J = 6.3$ Hz), 3.69 (br, s, 6H), 6.90 (br, 2H), 7.11-7.14 (br, m, 8H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.94 (2C), 19.37 (2C), 31.62 (2C), 39.30 (2C), 48.06, 52.60 (2C), 71.22 (2C), 73.51 (2C), 123.59 (2C), 124.39 (2C), 124.44 (2C), 124.55 (2C), 128.51 (2C), 129.43 (2C), 132.17 (2C), 136.02 (4C), 137.39 (2C), 138.10 (2C), 145.70 (2C), 168.28 (2C);

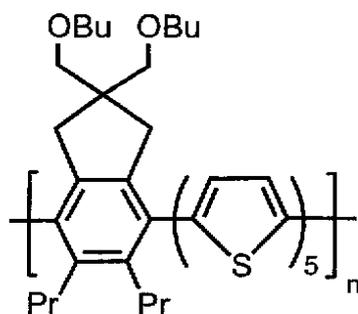
30

40

【 0 1 6 0】

実施例 2 2

【化 5 5】



モノマーとして、実施例 6 で得られたモノマーを用いた。単離収率 9 3 %。

【 0 1 6 1】

50

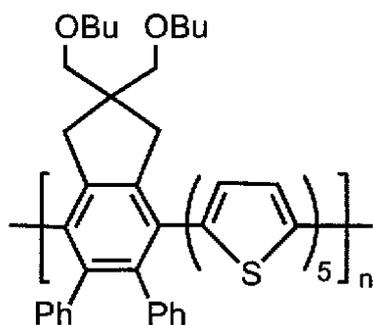
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.86-0.90 (br, m, 12H), 1.28-1.35 (br, m, 4H), 1.45-1.51 (br, m, 8H), 2.58 (br, 4H), 2.71 (br, 4H), 3.31 (br, 4H), 3.35-3.39 (br, 4H), 6.80 (br, 2H), 7.11 (br, 6H), 7.18 (br, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 13.96 (2C), 14.89 (2C), 19.34 (2C), 25.63 (2C), 31.64 (2C), 32.88 (2C), 39.40 (2C), 47.23, 71.10 (2C), 73.79 (2C), 123.57 (2C), 124.06 (2C), 124.27 (2C), 124.39 (2C), 127.43 (2C), 131.28 (2C), 135.52 (2C), 136.00 (2C), 136.56 (2C), 136.69 (2C), 139.48 (2C), 140.73 (2C), 140.88 (2C);

10

【 0 1 6 2 】

実施例 2 3

【 化 5 6 】



20

モノマーとして、実施例 7 で得られたモノマーを用いた。単離収率 95%。

【 0 1 6 3 】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.91 (br, t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.32-1.40 (br, m, 4H), 1.52-1.57 (br, m, 4H), 3.02 (br, s, 4H), 3.44 (br, m, 8H), 6.53 (br, 2H), 6.89-6.94 (br, m, 14H), 7.00-7.02 (br, m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 14.02 (2C), 19.45 (2C), 31.73 (2C), 39.89 (2C), 47.64, 71.22 (2C), 73.91 (2C), 123.09 (2C), 123.89 (2C), 124.19 (4C), 125.89 (2C), 126.96 (4C), 128.74 (2C), 130.71 (2C), 131.06 (4C), 135.38 (2C), 135.93 (2C), 136.51 (2C), 136.91 (2C), 139.95 (2C), 140.39 (2C), 140.61 (2C), 142.19 (2C);

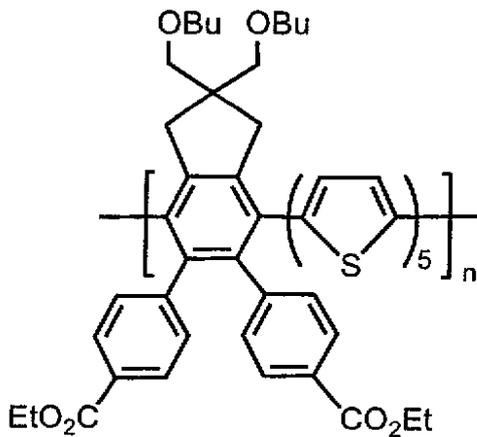
30

【 0 1 6 4 】

実施例 2 4

【 化 5 7 】

40



10

モノマーとして、実施例 8 で得られたモノマーを用いた。単離収率 94%。

【0165】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.91 (br, t, $J = 7.5$ Hz, 6H),
 1.30-1.40 (br, m, 10H), 1.52-1.59 (br, m, 4H), 3.02 (br, s, 4H), 3.43-3.46 (br, m, 8H),
 4.27 (br, q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 6.50 (br, d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 6.88 (br, d, $J = 3.6$ Hz, 2H),
 6.95-7.07 (br, m, 10H), 7.65 (br, d, $J = 8.4$ Hz, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) δ 14.00
 (2C), 14.23 (2C), 19.37 (2C), 31.67 (2C), 39.72 (2C), 47.65, 60.86 (2C), 71.19 (2C),
 73.79 (2C), 123.20 (2C), 124.08 (2C), 124.21 (2C), 124.24 (2C), 127.99 (2C), 128.44
 (4C), 128.91 (2C), 130.55 (2C), 130.93 (4C), 135.55 (2C), 135.87 (2C), 136.13 (2C),
 137.24 (2C), 139.27 (2C), 139.36 (2C), 143.03 (2C), 144.62 (2C), 166.50 (2C);

20

30

【0166】

実施例 21 ~ 24 について、合成例 5 にしたがって得られたポリマーの分子量、収率等を表 5 に示す。

【0167】

【表 5】

	R	Mn	Mw	Mw/Mn	n	yield (%)
実施例 21	CO_2Me	34200	147000	4.3	42	92
実施例 22	Pr	11800	50000	4.2	15	93
実施例 23	Ph	25400	108000	4.2	30	95
実施例 24	4- C_6H_4 - CO_2Et	16900	43200	2.5	17	94

40

【0168】

【発明の効果】

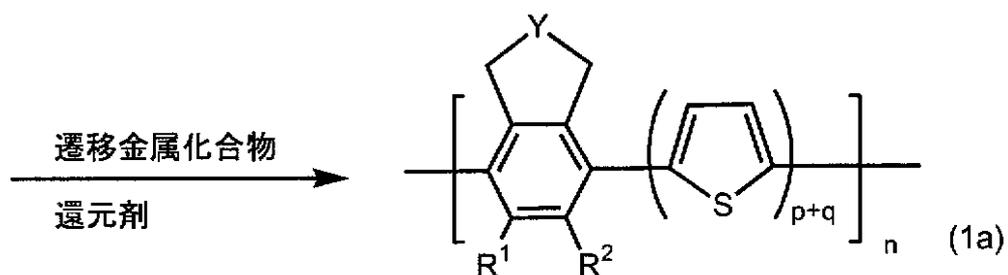
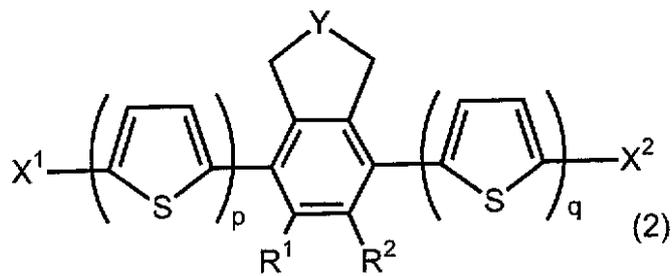
本発明により、有機導電材料としても有用であり、また、有機電界発光素子として有用な有機化合物を、高収率かつ簡便に得ることができる。

50

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J032 BA03 BB06 BC03 CA12 CB04 CD01 CD02 CD08 CE03 CG02
CG03

【要約の続き】



[式中、Y、R¹及びR²は、それぞれ、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基等を示す。X¹及びX²は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子等を示す。p、q及びnは整数を示す。]

【選択図】 なし