

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3314177号
(P3314177)

(45)発行日 平成14年8月12日(2002.8.12)

(24)登録日 平成14年6月7日(2002.6.7)

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02
61/12		61/12
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00
101/00		101/00
C 0 9 K 11/06	680	C 0 9 K 11/06 680
請求項の数 10 (全 18数) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願2001 - 269354(P2001 - 269354)

(22)出願日 平成13年9月5日(2001.9.5)

(65)公開番号 特開2002 - 161130(P2002 - 161130A)

(43)公開日 平成14年6月4日(2002.6.4)

審査請求日 平成13年9月5日(2001.9.5)

(31)優先権主張番号 52400/2000

(32)優先日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(73)特許権者 399101854
コリア インスティテュート オブ サイ
エンス アンド テクノロジー
大韓民国,ソウル 136 - 130,スンブク - ク
,ハウォルコック - ドン 39 - 1

(73)特許権者 595137310
ハンファ ケミカル コーポレーション
大韓民国 ソウルシ チュンク チャンギ
ヨドン1

(72)発明者 趙 顯南
大韓民国ソウル特別市永登浦区新吉洞2 - 3
8

(74)代理人 100078662
弁理士 津国 肇 (外 1 名)

審査官 森川 聡

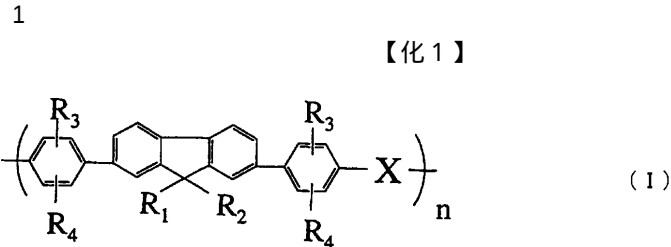
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フルオレン系重合体およびそれを使用したエレクトロルミネセンス素子

(57)【特許請求の範囲】

【化 1】

【請求項 1】 化学式 I :



(式中、
R₁、R₂、R₃およびR₄は、互いに同一でも異なっているが、水素原子；非置換または置換の炭素数 1 ~ 2 のアルキル基もしくはアルコキシ基（ここで、アルキル基もしくはアルコキシ基には、脂環式アルキル基もしくはアルコキシ基を包含する）；炭素数 6 ~ 1 8 のアリール基もしくはアリールオキシ基；炭素数 7 ~ 1 0 のアラルキル基；またはシアノ基；あるいはアルキル基およ

びノもしくはアリール基で置換されたシリル、ゲルミルまたはスタンニルを意味し；Xは、単結合であるか；またはジアセチレンジイル基、ジエチレンアリーレン基もしくはジビニレンアリーレン基を意味し；nは、1 以上の整数を意味する）の構造を有するフルオレン系重合体。
【請求項 2】 前記nが、2 ~ 1 , 0 0 0 の整数である、請求項 1 記載のフルオレン系重合体。

3

4

【請求項 3】 前記 R_1 および R_2 が、互いに同一でも異なっているもよい、水素原子、炭素数 1 ~ 22 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換アルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、フェノキシ基、ベンジル基、シアノ基、合計 3 個の*
単結合、 $\equiv$ 、 $\equiv$ 、 $\equiv$ 、

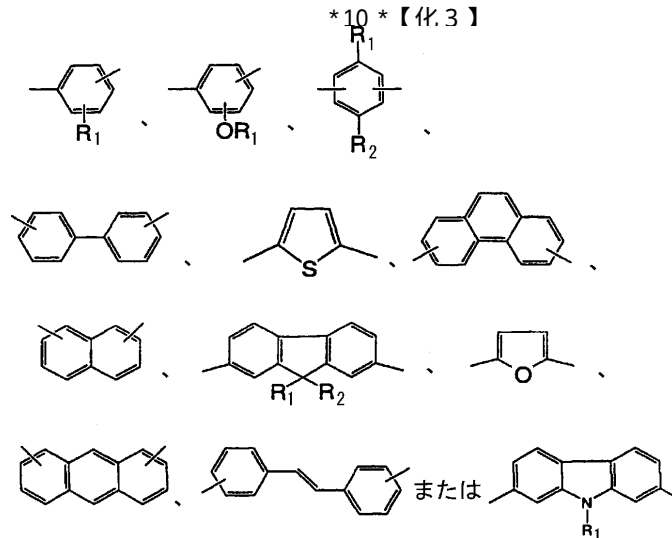
*アルキル基もしくはアリール基で置換されたシリル基、トリアルキルゲルミル基およびトリアルキルスタンニル基からなる群より選択される 1 個の基である、請求項 1 記載のフルオレン系重合体。

【請求項 4】 前記 X が、下記：

【化 2】
 $\equiv$ —Ar— $\equiv$ および



(式中、Ar は、下記：



(式中、 R_1 および R_2 は、前述のとおりである) で示される芳香族の 2 個の基である) からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 記載のフルオレン系重合体。

【請求項 5】 前記重合体を形成する反復単位が、相互に同一である単独重合体であるか、または、相互に相連する共重合体であることを特徴とする、請求項 1 記載のフルオレン系重合体。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のフルオレン系重合体を発光層として含有するエレクトロルミネセンス素子。

【請求項 7】 陽極 / 発光層 / 陰極、または陽極 / 正孔伝達層 / 発光層 / 陰極により構成されることを特徴とする、請求項 6 記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項 8】 前記発光層が、前記化学式 1 のフルオレン系重合体を、熱、光、もしくは熱および光により架橋させて得られることを特徴とする、請求項 6 または 7 記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項 9】 前記発光層が、前記化学式 1 のフルオレン系重合体と、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアミン、ポリカプロラクトン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ABS、ポリス

ルホン、ポリフッ化ビニル、ナイロン樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリウレタン、アルキド樹脂、尿素樹脂、フラン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、シリコンおよびエポキシ樹脂からなる群より選択される、熱可塑性または熱硬化性の高分子とを混合して形成される、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項 10】 前記高分子と前記化学式 1 のフルオレン系重合体との重量比が、0.1 ~ 99.9 : 1 である、請求項 9 記載のエレクトロルミネセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

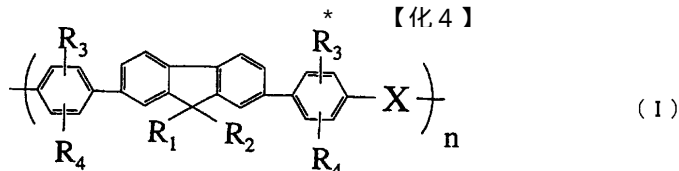
【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なフルオレン系重合体に関し、またそれを利用したエレクトロルミネセンス (以下、EL という) 素子に関する。さらに詳しくは、有機光電子材料、特に、エレクトロルミネセンス材料として使用し得る新規なフルオレン系重合体、およびそれを発光層として含む EL 素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 高分子 EL 材料としては、ポリフェニルビニレン (以下、PPV という)、ポリチオフェン (以下、PTh という) ならびにポリフェニレン系高分子 (Synth. Met., 501(1-3), p491 (1992) および Adv. Mater., 4, p36(1992)) が知られている。これらの EL 材料は、有機溶媒に溶解しないという短所があった。また、前記各高分子 EL 材料に適当な置換基を導入

することにより、加工性を向上させ、青色、緑色および赤色の多様な光を発光する P P V または P T h 誘導体 (Synth. Met., 62, p35 (1994)、Adv. Mater., 4, p36 (1992)、および Macromolecules, 28, p7525 (1995)) も知られているが、製造工程が複雑であり、かつ安定性が不十分であった。なお、青色光を発光するフルオレン系高分子も報告されているが (Jpn. J. Appl. Phys., 30, pL1941 (1991))、このものは、多様な共役二重結合を有する高分子を製造することができない製造方法によって製造されている。そこで、本発明者らは、これらのような問題点を解決して、共役二重結合を有する E L 素子用のフルオレン系交代共重合体をすでに出願している (大韓民国特許出願第176336号および米国特許第5,807,974号明細書)。

【0003】一方、アセチレン構造を含有する高分子化合物も発表されており (Makromol.Chem., 191, p857 (1990); Macromolecules, 27, p562 (1994); J. Chem. Soc., Chem. Commun., p1433 (1995) および Macromolecules, 29, p5157 (1996))、これらは主に非線形光学材料、光伝導性および光発光 (ホトルミネセンス、以下、P L という) への応用研究が報告されている (Science, 279, p835 (1998))。本発明者らも、アセチレン構造を含有する新規な高分子化合物を L E D へ応用する方法を開示している (米国特許第5,876,864号明細書)。



【0009】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子；非置換または置換の炭素数 1 ~ 22 のアルキル基もしくはアルコキシ基 (ここで、アルキル基もしくはアルコキシ基には、脂環式アルキル基もしくはアルコキシ基を包含する)；炭素数 6 ~ 18 のアリール基もしくはアリールオキシ基；炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基；またはシアノ基；あるいはアルキル基および/もしくはアリール基で置換されたシリル、ゲルミルまたはスタンニルを意味し；X は、単結合であるか；またはジアセチレンジイル基、ジエチレンアリーレン基もしくはジビニレンアリーレン基を意味し；n は、1 以上の定数を意味する) の構造の反復単位を有することを特徴とする。

【0010】さらに、本発明の E L 素子は、上記のフルオレン系重合体を発光材料として使用することを特徴とする。

【0011】本発明のフルオレン系重合体を構成する、化学式 I で示される反復単位中のフルオレン環に結合する R_1 および R_2 は、互いに同一でも異なってもよい前述の範囲の基であり、好ましくは、水素原子、炭素数

*【0004】さらに、ジアセチレン構造を有する重合体も発表されている (Prog. Polym. Sci., 20, p943 (1995)、CHEMTECH, October, p32 (1993) および Macromolecules, 29, p2885 (1996))。しかしながら、これらは、上述のアセチレン系高分子に比べて熱および光に敏感なために、架橋反応が起こりやすい。これらは、主に非線形光学材料、耐熱性高分子、偏光 P L 高分子、電気および光学活性高分子としての応用が可能である。しかしながら、ジアセチレン構造を有する重合体が、E L 材料として応用された例は未だない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の課題は、製造方法が簡単で、重合体の構造が明確であり、かつ有機溶媒に可溶な、多様な種類の高分子 E L 材料、およびそれを用いる E L 素子を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために研究を重ねた結果、2 個のフェニレン環に挟まれたフルオレン環を有する、特定構造の反復単位を含む新規な重合体が、上記の目的に適合することを見出して、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明のフルオレン系重合体は、化学式 I :

【0008】

【化 4】

1 ~ 22 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換アルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、フェノキシ基、ベンジル基またはシアノ基であり；あるいは合計 3 個のアルキル基および/もしくはアリール基で置換されたシリル基、トリアルキルゲルミル基またはトリアルキルスタンニル基のような、ケイ素、ゲルマニウムまたはスズのアルキルもしくはアリール誘導体である。

【0012】このような好ましい R_1 および R_2 としては、水素原子 (ただし、 R_1 と R_2 が同時に水素原子ではない)；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、2 - エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコシルなどの、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、シアノエチルなどの、(ポリ)エーテル鎖もしくはシアノ基で置換されたアルキル基；シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルのようなシクロアルキル

7

8

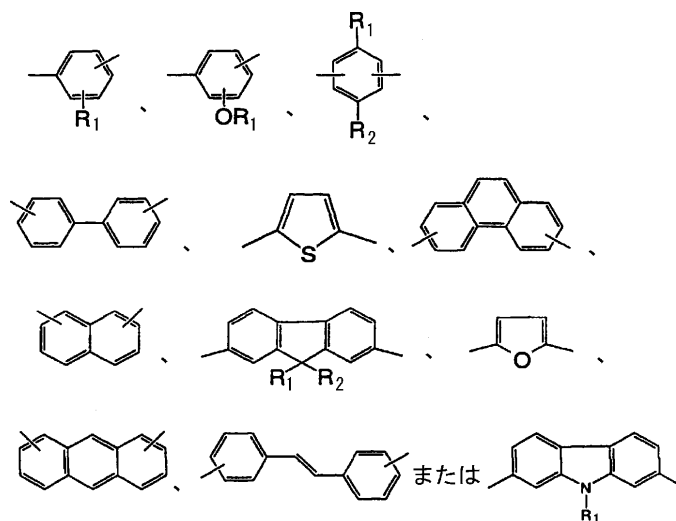
基；メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシなどの、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基；フェニル、トリル、ナフチル、アントリルなどのアリール基；フェノキシ基；ベンジル基；およびシアノ基が例示される。さらに、トリメチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどの、合計 3 個の互いに同一でも異なってもよいアルキル基またはアリール基で置換されたシリル基；トリエチルゲルミルなどのトリア*

単結合、 $\equiv$ 、 $\equiv$ 、 $\equiv$ 、



【0016】(式中、Ar は、下記：

【0017】



【化 6】

【0018】(式中、 R_1 および R_2 は、前述のとおりである) で示される芳香族の 2 価の基である) からなる群より選ばれる 2 価の基である。

【0019】上記式中、単結合とは、該結合の両側の基または原子が、直接に一重結合で(すなわち、二重結合や三重結合でなく)連結することを意味する。

【0020】また、Ar としては、オルソ、メタまたはパラフェニレン基；ジフェニレン、テルフェニレン、ナフタレンジイル、フルオレンジイル、アントラセンジイル、フェナントレンジイルおよびこれらから誘導された基のような、2 個以上のベンゼン環を有する 2 価の芳香族炭化水素基；ピリジンジイル、フランジイル、チオフェンジイル、ピロールジイル、ジベンゾフランジイル、ジベンゾチオフェンジイル、ジベンゾオキサジアゾールジイル、ジフェニルチアジアゾールジイル、カルバゾールジイルおよびこれらの誘導体のような、環にヘテロ原子を有する 2 価の芳香族基；ならびにジフェニルメタンジイル基やジフェニルシランジイル基、および多様な異性体のビスフェノキシアルカンジイルまたはビスフェノキシアルコキシジイル基が例示される。また、これらの Ar に結合する R_1 及び R_2 は、前述の化学式 I で定義したとおりである。

【0021】

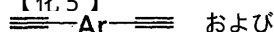
*ルキルゲルミル基；およびトリブチルスタンニルなどのトリアルキルスタンニル基が例示される。

【0013】X は、単結合であるか；ジアセチレンジイル基、ジエチレンアリーレン基またはジビニレンアリーレン基のような 2 価の基を意味する。

【0014】特に好ましい X は、

【0015】

【化 5】



【発明の実施の形態】本発明に用いる重合体の重合度およびその製造方法は、特に限定はされず、たとえば、重合体の重合度は、有機溶媒に可溶性であって、スピンコーティングまたは流延法により薄膜を形成し得る程度である重合度、すなわち 2 ~ 2,000 が好ましく、3 ~ 1,000 が特に好ましい。

【0022】前記化学式 I の反復単位を有する重合体のうち、2 個の三重結合を有する重合体は、塩化銅の存在下でアセチレン化合物に酸素を吹き込むという、公知の方法により製造することができる (Prog. Polym. Sci., 20, p943 (1995), Macromolecules, 29, p2885 (1996))。より具体的には、アセチレン化合物による重合体の製造は、1 価または 2 価の銅化合物として CuCl または $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ を使用し、塩基として、ピリジンまたはテトラメチルエチレンジアミンのようなアミン化合物を加え、o-ジクロロベンゼン、クロロベンゼンまたはピリジンのような溶媒の存在下で、アセチレン化合物に酸素を吹き込みながら反応させる。

【0023】本発明のフルオレン系重合体の単量体として用いられるアセチレン化合物の製造工程、重合工程およびそれらの構造式の具体的な例を、後述の反応式 1 ~ 6 に示す。すなわち、反応式 1 ~ 3 には、単量体の製造工程の例を、反応式 4 には、たとえば、2,7-ビス

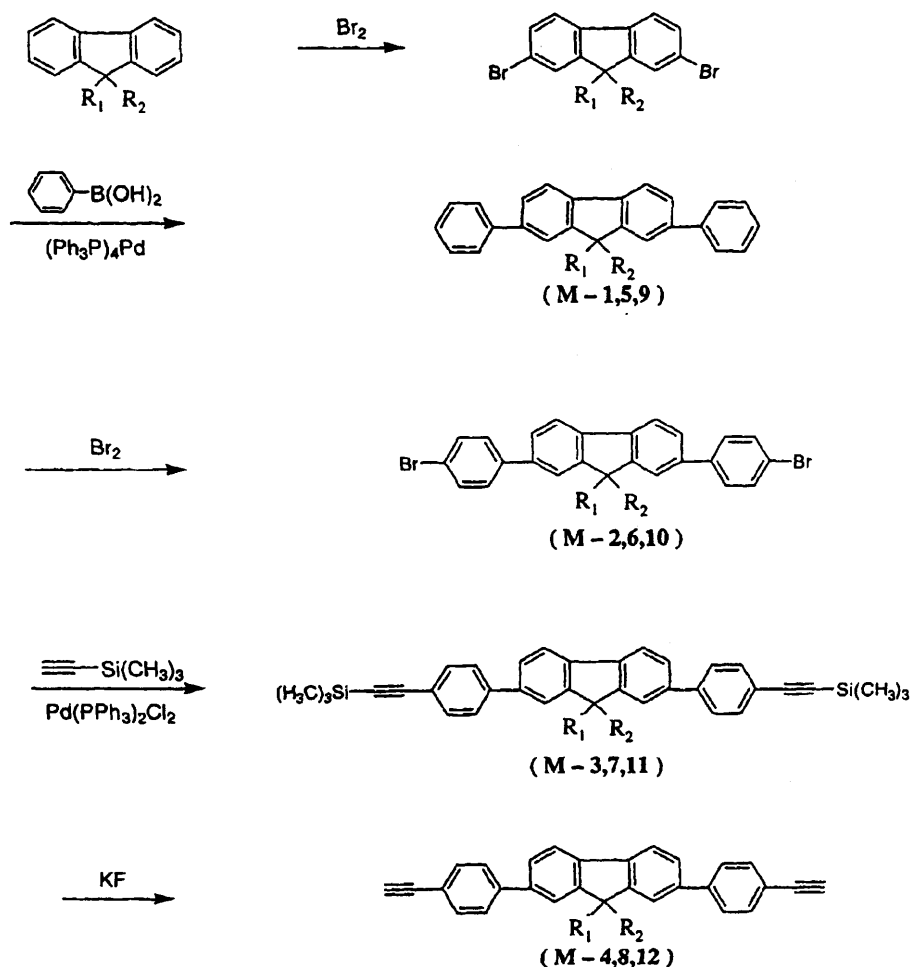
(4-エチニルフェニル)-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-4)、2,7-ビス(4-エチニルフェニル)-9-n-ヘキシル-9-(シアノエチル)フルオレン(M-19)および2,7-ジエチニル-9-n-ヘキシル-9-(2-シアノエチル)フルオレンのような単量体を、単独重合させる製造工程の例、反応式5には、相異なる上記の単量体どうしの共重合工程の例、反応式6には、上記の単量体と他の単量体との共重*

反応式 1

*合工程の例を、それぞれ示す。ここで、本発明の重合体の反復単位を与える単量体の1種以上と、反応式6に示される各種の反復単位を与える単量体またはそれらの誘導体の1種以上との共重合、またはそれ以上の単量体との相互重合による共重合体もまた、本発明に包含される。

【0024】

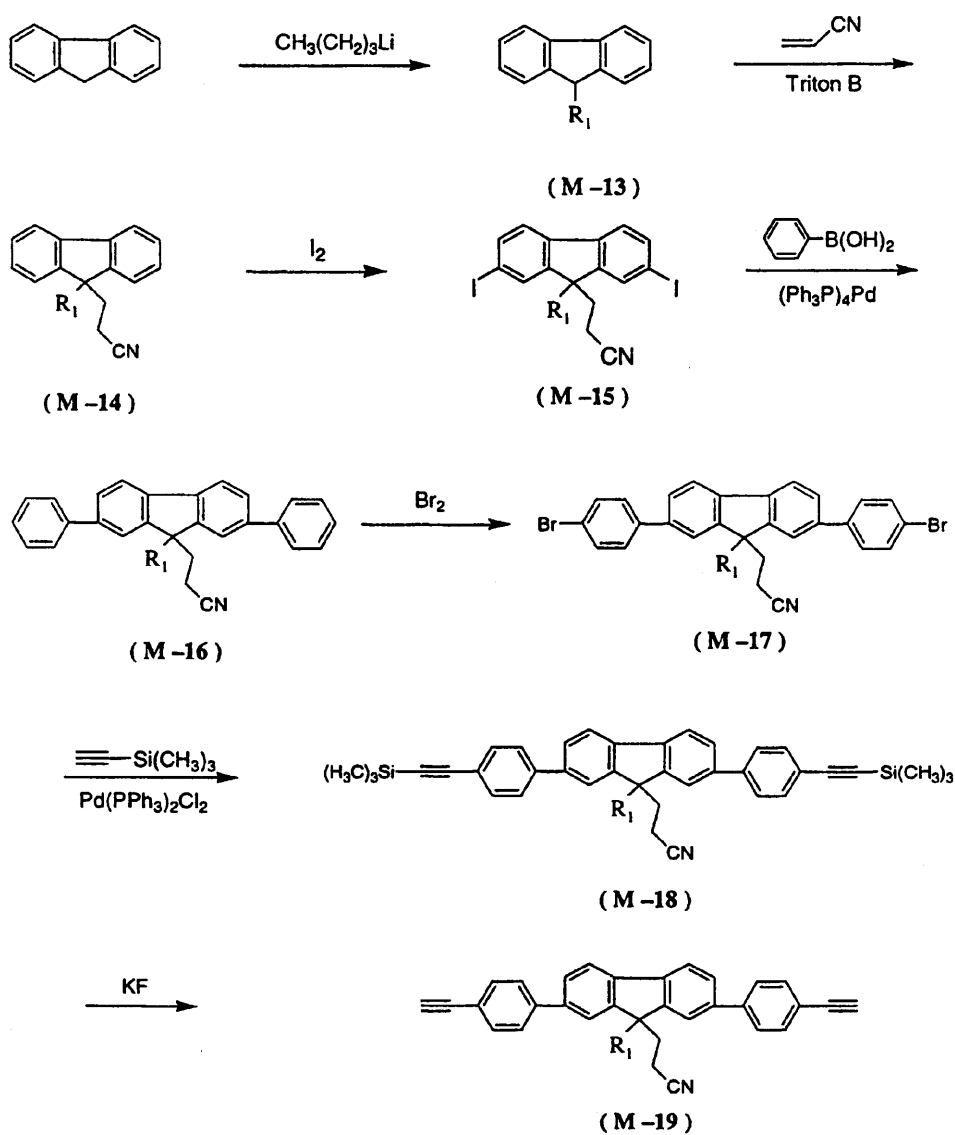
【化7】



【0025】

【化8】

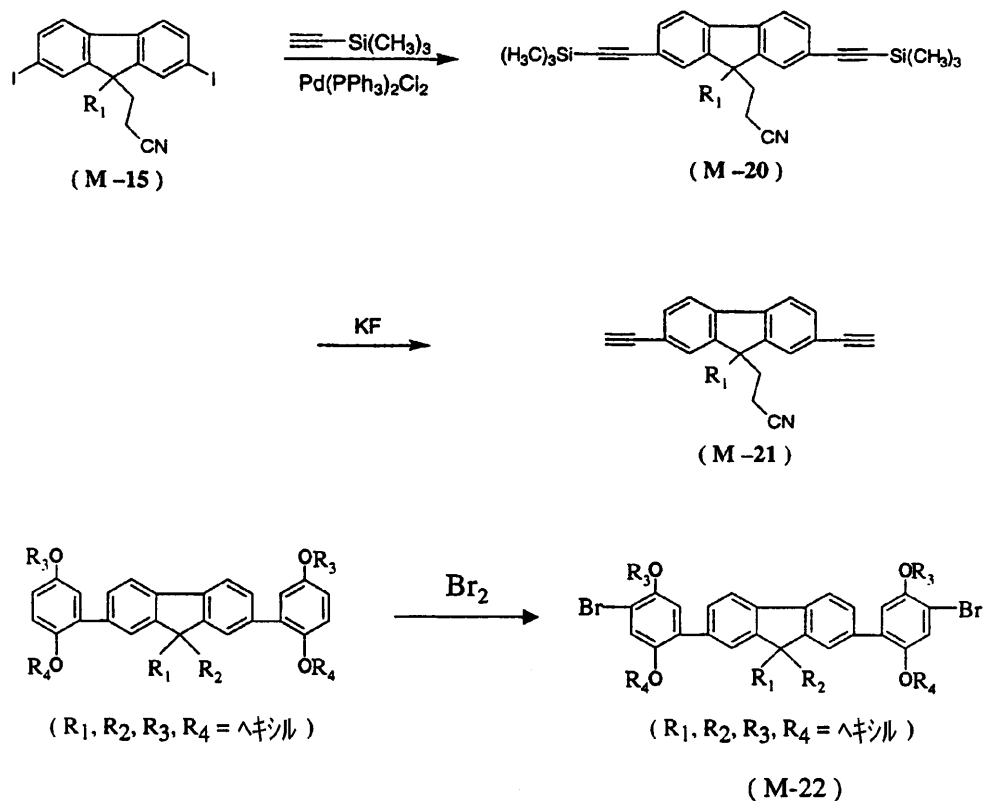
反応式 2



【 0 0 2 6 】

【 化 9 】

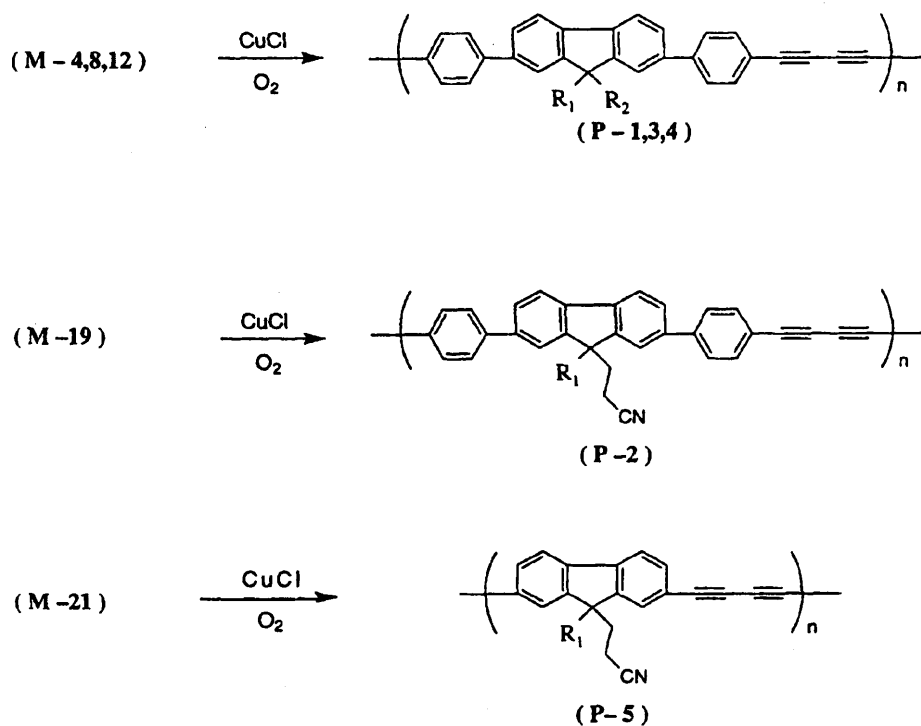
反応式 3



【0027】

反応式 4

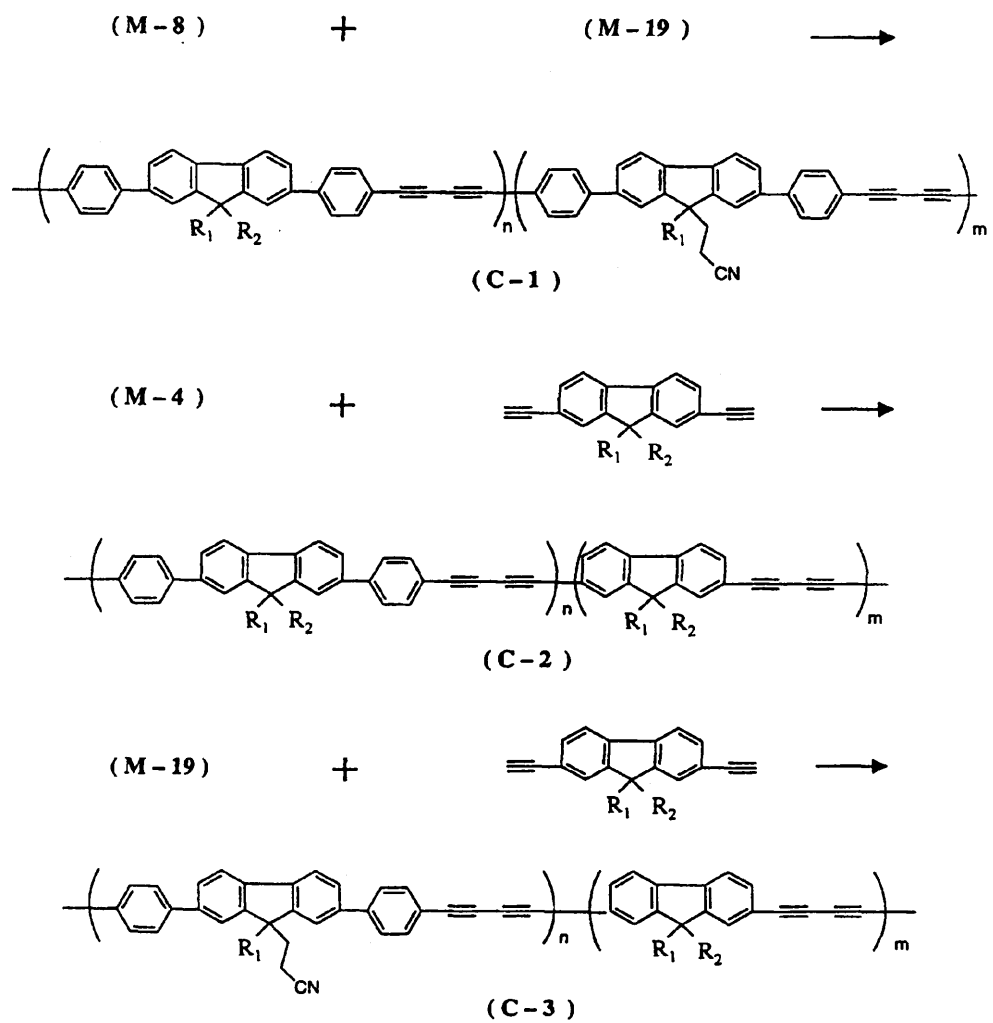
* * 【化10】



【0028】

【化11】

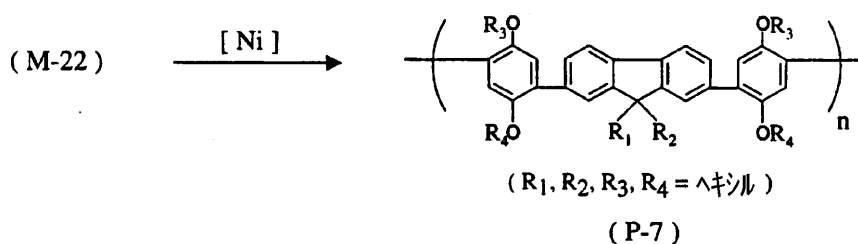
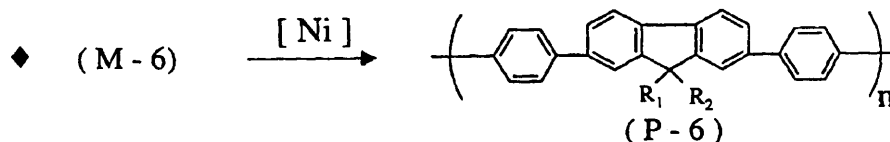
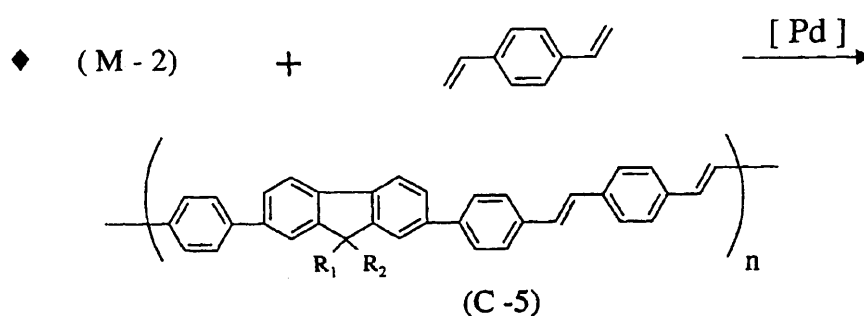
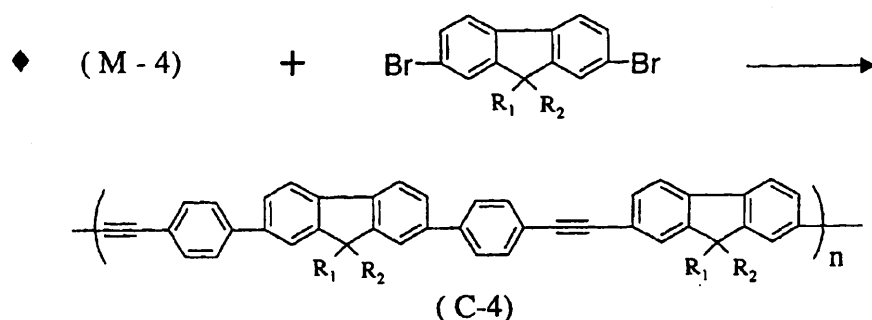
反応式 5



【 0 0 2 9 】

【 化 1 2 】

反応式 6



【0030】前記反応式 1～6 において、R₁、R₂ および n は、前記化学式 1 の定義と同様であり、m は、1 以上の整数である。また、前記反応式 1～6 において、R₁ および R₂ の代表例として、後述する実施例で詳述するように、n - ヘキシル基、n - ドデシル基、n - ヘキサデシル基またはシアノエチル基を示す。

【0031】前記化学式 1 の単結合、二重結合または三重結合を有する重合体の製造方法としては、反応式 6 に具体的に示すように、公知の方法として知られたパラジウム触媒による、アセチレン化合物とハロゲン化合物との反応により、重合体を製造することができる。パラジウム触媒としては、Pd(PPh₃)₄ または Pd(PPh₃)₃ などを使用し、塩基としてトリエチルアミン、トリイソプロピルアミンまたはピペリジンのようなアミン化合物、および少量の CuI を添加して、トルエン、テトラヒドロフラン (THF) またはジメチルホルムアミド (DMF) のような溶媒の存在下で反応させる。本発明においては、ジアルキニレン化合物として、たとえばビス(エチニルフェニル)フルオレンおよびその誘導体を、ハロゲン化合物として、2 個以上、代表的には 2 個のハロゲン、すなわち、塩素、臭素またはヨウ素で置換された化合物を使用することができる。また、重合後、化学式 1 を構成し得るすべてのジエチニルフルオレン化合物および芳香族化合物の組合せをも包含す

10

る。また、二重結合を有する高分子は、ジハロゲン化合物とジビニル化合物とのヘック（Heck）重合法によって容易に製造される。また、ジハロゲン化合物にニッケル触媒を添加して、単結合を有する高分子を得ることもできる。

【0032】本発明に使用可能な単量体は、特に限定する必要はない。たとえば、重合を行って得た重合体が化学式Ⅰを満足させるものであれば、いかなる単量体であっても構わない。後述の実施例に言及されてなくても、一般に合成しやすく、既知の化合物、またはその類似化合物および購入可能な単量体は、公知の方法または類似する方法により合成または購入して、重合体の製造に利用することができる。

【0033】本発明に係るフルオレン系高分子を発光材料として直接使用してもよい。また、前記フルオレン系高分子を直接加熱したり、紫外線もしくは電子線のように光を照射させることによって、該高分子を架橋させて使用することも可能である。

【0034】一般に、EL素子の構成においては、発光層である本発明のフルオレン系重合体を含む典型的な素子構成だけではなく、既知の正孔伝達層、または、電子伝達層の材料（特開平第2-135361号、同3-152184号および同6-207170号公報）を共に使用して構成することも可能であり、そのような共用しうる材料について、特に限定する必要はない。すなわち、本発明のEL素子としては、陽極／発光層／陰極のような構成の素子だけでなく、陽極／正孔伝達層／発光層／陰極のような構成、または陽極／正孔伝達層／発光層／電子伝達層／陰極のような構成の素子も包含される。ここで、前記陽極としては、たとえば、ガラス、石英および透明プラスチックなどの透明な支持基板に、電極物質としてITO、金、銅、酸化スズ、酸化亜鉛などの金属もしくは金属酸化物、またはポリピロール、ポリアニリン、PThのような有機半導体化合物を、通常10nm～1μmの厚さに被覆した複合体を使用することが可能である。また、前記陰極としては、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、インジウム、銀、金、銅のような金属物質、ならびにそれらの合金物質を使用することができる。

【0035】さらに、前記正孔伝達層としては、ポリビニルカルバゾール、2,5-ビス（4'-ジエチルアミノフェニル）-1,3,4-オキサジアゾールおよびN,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（TPD）などを、前記電子伝達層としては、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、2-（4'-tert-ブチルフェニル）-5-（4"-ビフェニル）-1,3,4-オキサジアゾールおよび2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノンのような公知の化合物を、真空蒸着法、スピンコーティング、流延またはLB法など

の既知の薄膜形成方法により塗布して、使用することができる。

【0036】一方、本発明の発光性重合体を、前記の正孔伝達層、電子伝達層、または本発明の別の重合体、可溶性のPPVおよびPTh誘導体のような既存の発光性重合体と混合して使用することも可能である。たとえば、ポリビニルカルバゾール、ポリ（1,4-ヘキシルオキシ-2,5-フェニレンビニレン）およびポリ（3-ヘキシルチオフェン）などと、本発明に係るジアセチレンジイル基を有するフルオレン系重合体とを、クロロホルムのような有機溶媒に溶解した後、スピンコーティングまたは流延法により塗布して使用することができる。このときの濃度は、本発明に係る発光性高分子を、たとえばポリビニルカルバゾールに対して0.001～99%、好ましくは0.1～50%となるように調節し、さらに、薄膜を、厚さが5nm～5μm、好ましくは50nm～1μmとなるように形成して使用することができるが、これらの範囲に限定されるものではない。

【0037】前記正孔伝達層および電子伝達層以外についても、一般の有機溶媒に溶解して薄膜を形成し得る高分子を、上述の濃度および厚さの範囲で混合して使用することが可能である。本発明のフルオレン系重合体と混合して使用可能な高分子材料としては、たとえば、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアミン、ポリカプロラクトン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ABS、ポリスルホン、ポリフッ化ビニル、ナイロン樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリウレタン、アルキド樹脂、尿素樹脂、フラン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、シリコンおよびエポキシ樹脂のような、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂などが包含される。

【0038】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明する。本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。

【0039】単量体の合成

実施例1

2,7-ジフェニル-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン（M-1）の合成

攪拌機、温度計および還流コンデンサーを備えた1リットル4口フラスコ中で、窒素雰囲気下に2,7-ジプロモ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン100g（0.2mol）、ベンゼンボロン酸〔C₆H₅B（OH）₂〕56.93g（0.467mol）およびテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム2.35g（2.03mmol）を、トルエン500mlに溶解した後、

さらに 2M 炭酸ナトリウム水溶液 250ml を添加しながら、反応温度を徐々に上げて、48 時間還流した。

【0040】反応が終了すると、室温に冷却し、トルエンで 3 回抽出し、合わせた有機相を数回水洗し、ついで無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下に溶媒を揮発させて、暗褐色の固体を得た。

【0041】ついで、前記固体を、ヘキサン/塩化メチレン(9:1)の混合溶媒を溶離剤とし、シリカゲルカラムによるカラムクロマトグラフィーで精製し、再び溶媒を揮発させて、クリーム色の粘性油状物を得た。ついで、前記油状物を、ヘキサンにより 2 回再結晶させて、純クリーム色結晶を得た。30 の真空オーブンで十分に乾燥した後、重量を測定した。

収量: 8.2g (収率 82.9%) ; 融点: 65 ~ 66 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.71 - 1.06(m, 22H, C_2H_5 , CH_3), 2.03 - 2.17(m, 4H, CCH_2), 7.34 - 7.78(m, 16H, 芳香族)

【0042】実施例 2

2, 7 - ジフェニル - (4 - ブロモフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン (M - 2) の合成
 攪拌機、温度計および還流コンデンサーを備えた 1 リットル 3 口フラスコ中で、2, 7 - ジフェニル - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン 50g (0.1 mol) を、塩化メチレン 400ml に溶解した後、氷水により -5 に冷却し、さらに、塩化メチレン 100ml で希釈した臭素 33.56g (0.21 mol) をゆっくり滴下した。

【0043】滴下が終了すると、温度を 25 にして 24 時間反応させ、反応後、反応液の赤色が消失するまで 20% 水酸化カリウム水溶液をゆっくり添加し、ついで有機層を分液により回収して、数回水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過を行った。ついで、溶媒を揮発させて、粘性液体を得た。該液体をヘキサンに溶解した後、-40 に冷却して固体を得た。

【0044】ついで、ヘキサンにより 2 回再結晶させて、純白色の結晶を得、濾過によって回収した後、30 のオーブンで十分に乾燥した後、重量を測定した。

収量 5.5g (収率 83.66%) ; 融点: 121 ~ 123 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.71 - 1.06(m, 22H, CH_2 , CH_3), 1.99 - 2.06(m, 4H, CCH_2), 7.45 - 7.78(m, 16H, 芳香族)。

【0045】実施例 3

2, 7 - ビス [4 - ((トリメチルシリル) エチニル) フェニル] - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン (M - 3) の合成

攪拌機、温度計および還流コンデンサーを備えた 1 リットル 3 口フラスコ中で、窒素雰囲気下で 2, 7 - ビス (4 - ブロモフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン 20g (0.031 mol)、ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウムジクロリド [$(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$] 1.08g (5 mmol) およびヨウ化銅 (CuI) 50

0.295g (5 mmol) を、ジイソプロピルアミン 200ml に溶解した後、常温でトリメチルシリルアセチレン 7g (0.071 mol) をゆっくり滴下した。

【0046】滴下が終了すると、反応温度を 70 ~ 80 に上げて 3 時間還流し、反応が終了すると、室温に冷却して、沈殿した塩を濾過してエチルエーテルにより 2 回洗浄した。溶媒を減圧により除去した後、エチルエーテルで 3 回抽出し、合わせた有機相を数回水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧により溶媒を揮発させて、暗褐色の粘性油状物を得た。

【0047】ついで、前記油状物を、ヘキサン/塩化メチレン(10:1)の混合溶媒を溶離剤とし、シリカゲルカラムを用いるカラムクロマトグラフィーによって精製し、再び溶媒を揮発させて、クリーム色の粘性油状物を得た。ついで、前記油状物をヘキサンとエタノールにより 2 回再結晶させて、純クリーム色の結晶を得た。30 の真空オーブンで十分に乾燥した後、重量を測定した結果、融点 118 ~ 129 の表題化合物を、収量 16.25g (収率 81%) で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.29 (s, 18H, SiCH_3), 0.72 - 1.06(m, 22H, CH_2 , CH_3), 2.00 - 2.04(m, 4H, CCH_2), 7.49 - 7.71(m, 14H, 芳香族)。

【0048】実施例 4

2, 7 - ビス (4 - エチニルフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン (M - 4) の合成

攪拌機と温度計を備えた 250ml フラスコに、2, 7 - ビス [4 - ((トリメチルシリル) エチニル) フェニル] - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン 4g (5.8 mmol) および 20 重量% フッ化カリウム 6ml を、メタノール 100ml に溶解した後、常温で 6 時間反応させた。

【0049】反応が終了すると、前記反応液にメタノール 50ml をさらに添加して、減圧下に溶媒を揮発させた後、エチルエーテルで 3 回抽出し、数回水洗して、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ついで、前記溶媒を減圧下に揮発させ、ヘキサン/塩化メチレン(4:1)の混合溶媒でシリカゲルカラムにより精製し、溶媒を揮発させ、ヘキサンにより再結晶させて、淡クリーム色の表題化合物を、収量 2.82g (収率 90%) で得た。融点は、101 ~ 102 であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.78 - 1.42(m, 22H, CH_2 , C_2H_5), 2.02 - 2.1(m, 4H, CCH_2), 3.19 (s, 2H, CH), 7.42 - 7.78(m, 14H, 芳香族)。

【0050】実施例 5

2, 7 - ジフェニル - 9, 9 - ジ - n - ドデシルフルオレン (M - 5) の合成 2, 7 - ジブromo - 9, 9 - ジ - n - ドデシルフルオレン 60g (0.09 mol) を使用して、実施例 1 と同様の方法により実験を行った結果、純クリーム色の表題化合物 55.66g (収率 93.6%) を得た。融点は、44 ~ 45 であった。

^1H - NMR (CDCl_3) δ : 0.78 - 1.25(m, 46H, CH_2 , C_6H_5), 2.06 - 2.1(m, 4H, CCH_2), 7.41 - 7.78(m, 16H, 芳香族)。

【0051】実施例6

2, 7 - ビス(4 - プロモフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ドデシルフルオレン(M - 6)の合成

2, 7 - ジフェニル - 9, 9 - ジ - n - ドデシルフルオレン 20g (0.03 mol) を使用して、実施例2と同様の方法により実験を行い、ヘキサンとエタノールとの混合溶液(1:1)により再結晶させて、純クリーム色の表題化合物 20.35g (収率 81.9%) を得た。融点は、83 ~ 84 であった。 ^1H - NMR (CDCl_3) δ : 0.68 - 1.19(m, 40H, CH_2 , 6H, CH_3), 1.98 - 2.06(m, 4H, CCH_2), 7.51 - 7.79(m, 16H, 芳香族)。

【0052】実施例7

2, 7 - ビス[4 - ((トリメチルシリル)エチニル)フェニル] - 9, 9 - ジ - n - ドデシルフルオレン(M - 7)の合成

2, 7 - ビス(4 - プロモフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ドデシルフルオレン 10g (0.012 mol) を使用して、実施例3と同様の方法により実験を行い、少量のヘキサンと多量のエタノールにより再結晶させて、純クリーム色の表題化合物 8.5g (収率 81.5%) を得た。融点は、75 ~ 86 であった。

^1H - NMR (CDCl_3) δ : 0.25(s, 18H, SiCH_3), 0.6 - 1.31(m, 40H, CH_2 , 6H, CH_3), 1.94 - 2.12(m, 4H, CCH_2), 7.50 - 7.78 (m, 14H, 芳香族)。

【0053】実施例8

2, 7 - ビス(4 - エチニルフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ドデシルフルオレン(M - 8)の合成

2, 7 - ビス[4 - ((トリメチルシリル)エチニル)フェニル] - 9, 9 - ジ - n - ドデシルフルオレン 5g (5.9 mmol) を使用して、実施例4と同様の方法により実験を行い、少量のヘキサンと多量のエタノールにより再結晶させて、淡黄色の表題化合物 4.14g (収率 96%) を得た。融点は、42 ~ 43 であった。

^1H - NMR (CDCl_3) δ : 0.71 - 1.22 (m, 40H, CH_2 , 6H, CH_3), 2.02 - 2.18(m, 4H, CCH_2), 3.18(s, 2H, C-H), 7.59 - 7.84(m, 14H, 芳香族)。

【0054】実施例9

2, 7 - ジフェニル - 9, 9 - ジ - n - ヘキサデシルフルオレン(M - 9)の合成

2, 7 - ジプロモ - 9, 9 - ジ - n - ヘキサデシルフルオレン 25g (0.03 mol) を使用して、実施例1と同様の方法により実験を行った結果、純クリーム色の表題化合物 21.67g (収率 87.8%) を得た。融点は、65 ~ 66 であった。

^1H - NMR (CDCl_3) δ : 0.78 - 1.25(m, 56H, CH_2 , 6H, CH_3), 1.99 - 2.08(m, 4H, CCH_2), 7.26 - 7.80(m, 16H, 芳香族)。

【0055】実施例10

2, 7 - ビス(4 - プロモフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ヘキサデシルフルオレン(M - 10)の合成

2, 7 - ジフェニル - 9, 9 - ジ - n - ヘキサデシルフルオレン 15g (0.019 mol) を使用して、実施例2と同様の方法により実験を行い、ヘキサンとエタノールの混合溶液(1:1)により再結晶させて、純クリーム色の表題化合物 15.36g (収率 84.4%) を得た。融点は、85 ~ 86 であった。

^1H - NMR (CDCl_3) δ : 0.68 - 1.23(m, 56H, CH_2 , 6H, CH_3), 1.98 - 2.04(m, 4H, CCH_2), 7.51 - 7.79(m, 16H, 芳香族)。

【0056】実施例11

2, 7 - ビス[4 - ((トリメチルシリル)エチニル)フェニル] - 9, 9 - ジ - n - ヘキサデシルフルオレン(M - 11)の合成

2, 7 - ビス(4 - プロモフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ヘキサデシルフルオレン 10g (0.012 mol) を使用して、実施例3と同様の方法により実験を行い、少量のヘキサンと多量のエタノールにより再結晶させて、純クリーム色の表題化合物 8.5g (収率 81.5%) を得た。融点は、75 ~ 75 であった。

^1H - NMR (CDCl_3) δ : 0.25(s, 18H, SiCH_3), 0.6 - 1.31(m, 56H, CH_2 , 6H, CH_3), 1.94 - 2.12 (m, 4H, CCH_2), 7.51 - 7.78 (m, 14H, 芳香族)。

【0057】実施例12

2, 7 - ビス(4 - エチニルフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ヘキサデシルフルオレン(M - 12)の合成

2, 7 - ビス[4 - ((トリメチルシリル)エチニル)フェニル] - 9, 9 - ジ - n - ヘキサデシルフルオレン 5g (5.2 mmol) を使用して、実施例4と同様の方法により実験を行った後、少量のヘキサンと多量のエタノールにより再結晶させて、淡黄色の表題化合物 3.9g (収率 91.5%) を得た。融点は、60 ~ 61 であった。

^1H - NMR (CDCl_3) δ : 0.60 - 1.31 (m, 40H, CH_2 , 6H, CH_3), 1.98 - 2.08(m, 4H, CCH_2), 3.12(s, 2H, C-H), 7.39 - 7.80(m, 14H, 芳香族)。

【0058】実施例13

9 - n - ヘキシルフルオレン(M - 13)の合成

攪拌機と温度計を備えた2リットル3口フラスコ中で、フルオレン 100g (0.6 mol) を窒素雰囲気下にテトラヒドロフラン1リットルに溶解した後、前記フラスコを - 78 に十分に冷却した。冷却した前記フラスコに、ヘキサンで希釈した 2.5 mol 濃度の n - ブチルリチウム 264ml (1.32 mol) を、注射器を用いてゆっくり滴下し、滴下が終了すると、冷却された状態を 30 分ほど維持した後、前記フラスコの温度を常温に上昇させて1時間ほど攪拌した後、再び - 78 に冷却した。

【0059】について、冷却した前記フラスコに、臭化ヘキシル 88.44 ml (1.26 mol) を注射器を用いて滴下し、滴下が終了すると、冷却した状態を 30 分ほどさらに維持した後、フラスコの温度を常温に上昇させて 24 時間撹拌した。

【0060】反応が終了した後、冷却した少量の蒸留水を添加して 2 ~ 3 分撹拌し、層分離が発生すると、有機層をエチルエーテルで 3 回抽出した後、数回水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧により溶媒を揮発させた。残留物をカラムクロマトグラフィーによって 10 精製して、淡黄色の粘性油状物 13.2 g (収率 88%) を得た。

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 0.6 - 1.41(m, 8H, CH_2 , 3H, CH_3), 2.08 - 2.12(m, 4H, CCH_2), 4.07 - 4.18(t, 1H, CH), 7.39 - 7.92(m, 8H, 芳香族)。

【0061】実施例 1.4

9-n-ヘキシル-9-(2-シアノエチル)フルオレン(M-14)の合成撹拌機および温度計を備えた 1 リットル 3 口フラスコ中で、窒素雰囲気下に 9-n-ヘキシルフルオレン 10.0 g (0.4 mol) を 1, 4-ジオキサ 20 400 ml に溶解した後、注射器を用いて 40 重量% ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド 3.05 g (8 mmol) をゆっくり滴下し、水湯煎を行って、1, 4-ジオキサン 20 ml で希釈したアクリルニトリル 27.591 g (0.52 mol) をゆっくり滴下した。この際、反応熱が発生するので、30 ~ 40 を維持しながら滴下を行った。

【0062】滴下が終了すると、常温で 12 時間撹拌し、その後、エチルエーテルで 3 回抽出し、合わせた有機相を数回水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した 30 後、カラムクロマトグラフィーによって精製することにより、淡黄色の粘性油状物として表題化合物 11.0 g (収率 90.8%) を得た。

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 0.57 - 1.20(m, 8H, CH_2 , CH_3), 1.42 - 1.58(t, 2H, CCH_2), 1.19 - 2.03(t, 2H, CCH_2), 2.35 - 2.44(t, 2H, CH_2CN), 7.32 - 7.73(m, 8H, 芳香族)。

【0063】実施例 1.5

2, 7-ジヨード-9-n-ヘキシル-9-(2-シアノエチル)フルオレン(M-15)の合成 40 撹拌機、温度計および還流コンデンサーを備えた 1 リットル 3 口フラスコに、窒素雰囲気下での 9-n-ヘキシル-9-(2-シアノエチル)フルオレン 10.0 g (0.33 mol)、ヨウ素 92.03 g (0.36 mol) およびペルオキシ二硫酸アンモニウム 91.28 g (0.4 mol) を、酢酸 600 ml、硫酸水 30 ml および水 120 ml に溶かし、温度を 80 に維持しながら 12 時間撹拌した。

【0064】について、20%水酸化カリウム水溶液を少量添加し、このときに生成した塩を除去した後、エチル 50

エーテルで 3 回抽出し、数回水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、真空により溶媒を揮発させ、酢酸エチルとヘキサンとの混合溶液(1:2)によりシリカゲルカラムを通し、ついで溶液を減圧により揮発させた後、少量の酢酸エチルと多量のヘキサンにより再結晶させて、淡黄色の結晶を得た。これを濾過によって回収し、30 の真空オープンで十分に乾燥して、重量 14.0 g (収率 76.66%) を得た。融点は、118 ~ 120 であった。

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 0.65 - 1.11(m, 8H, CH_2 , 3H, CH_3), 1.55 - 1.66(t, 2H, CCH_2), 1.97 - 2.05(t, 2H, CCH_2), 2.39 - 2.47(t, 2H, CH_2CN), 7.52 - 7.80(m, 6H, 芳香族)。

【0065】実施例 1.6

2, 7-ジフェニル-9-n-ヘキシル-9-(2-シアノエチル)フルオレン(M-16)の合成

2, 7-ジヨード-9-n-ヘキシル-9-(2-シアノエチル)フルオレン 5.0 g (0.09 mol) を使用して、実施例 1 と同様の方法により実験を行った結果、表 題化合物 3.2 g (収率 78%) を、純クリーム色の固体として得た。融点は、145 ~ 147 であった。

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 0.74 - 1.15(m, 8H, CH_2 , 3H, CH_3), 1.54 - 1.64(t, 2H, CCH_2), 2.03 - 2.11(t, 2H, CCH_2), 2.44 - 2.53(t, 2H, CH_2CN), 7.34 - 7.81(m, 16H, 芳香族)。

【0066】実施例 1.7

2, 7-ビス(4-プロモフェニル)-9-n-ヘキシル-9-(2-シアノエチル)フルオレン(M-17)の合成

2, 7-ジフェニル-9-n-ヘキシル-9-(エチル-2-シアノ)フルオレン 2.0 g (0.043 mol) を使用して、実施例 2 と同様の方法により実験を行った結果、白色固体 19.39 g (収率 72%) を得た。融点は、172 ~ 174 であった。

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 0.63 - 1.02(m, 8H, CH_2 , 3H, CH_3), 1.51 - 1.61(t, 2H, CCH_2), 1.97 - 2.06(t, 2H, CCH_2), 2.36 - 2.44(t, 2H, CH_2CN), 7.44 - 7.73(m, 14H, 芳香族)。

【0067】実施例 1.8

2, 7-ビス[4-(トリメチルシリル)エチニル]フェニル]-9-n-ヘキシル-9-(2-シアノエチル)フルオレン(M-18)の合成

2, 7-ビス(4-プロモフェニル)-9-n-ヘキシル-9-(2-シアノエチル)フルオレン 19 g (0.03 mol) を使用して、実施例 3 と同様の方法により実験を行った結果、白色固体 14.9 g (収率 74%) を得た。融点は、171 ~ 172 であった。

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 0.31(s, 2H, SiCH_3), 0.74 - 1.08(m, 8H, CH_2 , 3H, CH_3), 1.58 - 1.64(t, 2H, CCH_2), 2.08 - 2.15(t, 2H, CCH_2), 2.48 - 2.56(t, 2H, CH

₂CN)、7.42 - 7.83(m、14H、芳香族)。

【0068】実施例 1 9

2, 7 - ビス(4 - エチルフェニル) - 9 - n - ヘキシル - 9 - (2 - シアノエチル)フルオレン(M - 19)の合成

2, 7 - ビス〔4 - ((トリメチルシリル)エチニル)フェニル〕 - 9 - n - ヘキシル - 9 - (2 - シアノエチル)フルオレン 10g(5.2mmol)を使用して、実施例 4 と同様の方法により実験を行った後、少量のヘキサンと多量のエタノールにより再結晶させて、表題化合物 6.5g(収率 83.9%)を、淡黄色固体として得た。融点は、151 ~ 152 であった。

¹H - NMR (CDCl₃) δ: 0.71 - 1.11(m、8H、CH₂、3H、CH₃)、1.58 - 1.64(t、2H、CCH₂)、2.09 - 2.12(t、2H、CCH₂)、2.49 - 2.58(t、2H、CH₂CN)、3.18(s、2H、CH)、7.41 - 7.85(m、14H、芳香族)。

【0069】実施例 2 0

2, 7 - ビス〔(トリメチルシリル)エチニル〕 - 9 - n - ヘキシル - 9 - (2 - シアノエチル)フルオレン(M - 20)の合成

2, 7 - ジヨード - 9 - n - ヘキシル - 9 - (2 - シアノエチル)フルオレン 8g(0.018mol)を使用して、実施例 3 と同様の方法により実験を行った結果、標題化合物 8g(収率 89.6%)を淡緑色固体として得た。融点は、69 ~ 70 であった。

¹H - NMR (CDCl₃) δ: 0.26(s、2H、SiCH₃)、0.40 - 1.01(m、8H、CH₂、3H、CH₃)、1.40 - 1.55(t、2H、CCH₂)、1.92 - 2.0(t、2H、CCH₂)、2.33 - 2.40(t、2H、CH₂CN)、7.41 - 7.62(m、6H、芳香族)。

【0070】実施例 2 1

2, 7 - ジエチル - 9 - n - ヘキシル - 9 - (2 - シアノエチル)フルオレン(M - 21)の合成

2, 7 - ビス〔(トリメチルシリル)エチニル〕 - 9 - n - ヘキシル - 9 - (2 - シアノエチル)フルオレン 5g(0.01mol)を使用して、実施例 4 と同様の方法により実験を行った後、少量のヘキサンと多量のエタノールにより再結晶させて、表題化合物 3g(収率 84.7%)を淡黄色固体として得た。融点は、90 ~ 91 であった。

¹H - NMR (CDCl₃) δ: 0.56 - 1.15(m、8H、CH₂、3H、CH₃)、1.47 - 1.56(t、2H、CCH₂)、1.92 - 2.0(t、2H、CCH₂)、2.33 - 2.41(t、2H、CH₂CN)、3.17(s、2H、CH)、7.46 - 7.66(m、6H、芳香族)。

【0071】実施例 2 2

2, 7 - ビス(4 - ブロモ - 2, 5 - ジ - ヘキシルオキシベンゼン) - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン(M - 22)の合成

攪拌機、温度計および還流コンデンサーを備えた 1 リットル 3 口フラスコ中で、2, 7 - ビス(2, 5 - ジヘキシルオキシベンゼン) - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフル

オレン 4g(4.5mmol)を塩化メチレン 50ml に溶解した後、氷水を使用して - 5 に冷却し、さらに、塩化メチレン 10ml で希釈した臭素 1.52g(9.8mmol)をゆっくり滴下した。滴下が終了すると、温度を 25 にして 24 時間反応させた。

【0072】反応後、反応液の赤色が消失するまで、20%水酸化カリウム水溶液をゆっくり添加して、有機層を分液によって回収した後、数回水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。ついで、濾過を行った後、溶媒を揮発させて、粘性のある液体が得られた。該液体をヘキサンに溶解した後、-40 に冷却して固体を得た。

【0073】ついで、前記固体をヘキサンにより 2 回再結晶させて、クリーム色の結晶を得た。濾過を行い、30 の真空オーブンで充分に乾燥して重量を測定した結果、収量は 3.9g(収率 82%)であった。融点は、82 ~ 83 であった。

¹H - NMR (CDCl₃) δ: 0.70 - 1.98(m、48H、CH₂、C H₃、CCH₂)、3.84 - 4.06(m、8H、OCH₂)、7.18 - 7.62(m、10H、芳香族)。

20 【0074】重合体の合成

実施例 2 3

2, 7 - ビス(4 - エチルフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレンの重合(P - 1)

攪拌機を備えた 50ml フラスコに、2, 7 - ビス(4 - エチルフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン 1.0g(1.8mmol)、塩化銅(CuCl) 0.37g(3.7mmol)、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン 0.65g(5.6mmol)およびクロロベンゼン 15ml を、窒素雰囲気下で仕込み、常温で酸素を吹き込みながら反応させた。粘性のある反応液を、2.0N 塩酸 10ml を含むメタノール溶液 1 リットルにゆっくり滴下して、重合体を析出させた。析出した固体を濾過によって回収し、重合体 0.90g を得た。

¹H - NMR (CDCl₃) δ: 0.7456 - 1.4315(br、m、CH₂、C H₃)、2.01 - 2.17(br、s、CCH₂)、7.42 - 7.778(br、m、芳香族)。

【0075】実施例 2 4

2, 7 - ビス(4 - エチルフェニル) - 9 - n - ヘキシル - 9 - (2 - シアノエチル)フルオレンの重合(P - 2)

攪拌機を備えた 50ml フラスコに、2, 7 - ビス(4 - エチルフェニル) - 9 - n - ヘキシル - 9 - (2 - シアノエチル)フルオレン 1.0g(1.9mmol)を窒素雰囲気下で仕込み、前記実施例 2 3 と同様の方法により重合させて、重合体 0.93g を得た。

¹H - NMR (CDCl₃) δ: 0.73 - 1.2(br、m、CH₂、C H₃)、1.54 - 1.63(br、s、CCH₂)、2.02 - 2.19(br、s、CCH₂)、2.46 - 2.57(br、s、CH₂CN)、7.41 - 7.85(br、m、芳香族)。

【0076】実施例 2 5

2, 7 - ビス(4 - エチルフェニル) - 9, 9 - ジ -

29

n - ドデシルフルオレンの重合 (P - 3)

攪拌機を備えた 50 ml フラスコに、2, 7 - ビス (4 - エチニルフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ドデシルフルオレン 1.0 g (1.4 mmol) を窒素雰囲気下で仕込み、前記実施例 2 3 と同様の方法により重合させて、重合体 0.91 g を得た。

^1H - NMR (CDCl_3) δ : 0.73 - 1.25 (br, m, CH_2 , CH_3), 2.05 - 2.19 (br, s, CCH_2), 7.53 - 7.89 (br, m, 芳香族)。

【0077】実施例 2.6

2, 7 - ビス (4 - エチニルフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ヘキサデシルフルオレンの重合 (P - 4)

攪拌機を備えた 50 ml フラスコに、2, 7 - ビス (4 - エチニルフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ヘキサデシルフルオレン 1.0 g (1.4 mmol) を窒素雰囲気下で仕込み、前記実施例 2 3 と同様の方法により重合させて、重合体 0.92 g を得た。

^1H - NMR (CDCl_3) δ : 0.64 - 1.29 (br, m, CH_2 , CH_3), 1.97 - 2.06 (br, s, CCH_2), 7.37 - 7.79 (br, m, 芳香族)。

【0078】実施例 2.7

2, 7 - ビス (4 - エチニルフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ドデシルフルオレ

ンと 2, 7 - ビス (4 - エチニルフェニル) - 9 - n - ヘキシル - 9 - (2 - シアノエチル) フルオレンとの共重合 (C - 1)

攪拌機を備えた 50 ml フラスコに、2, 7 - ビス (4 - エチニルフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ドデシルフルオレン 0.5 g (0.71 mmol) と、2, 7 - ビス (4 - エチニルフェニル) - 9 - n - ヘキシル - 9 - (エチル - 2 - シアノ) フルオレン 0.35 g (0.71 mmol) とを、窒素雰囲気下で仕込み、前記実施例 2 3 と同様の方法により共重合させて、重合体 0.78 g を得た。

^1H - NMR (CDCl_3) δ : 0.54 - 1.29 (br, m, CH_3 および CH_2), 1.46 - 1.79 (br, s, CCH_2), 1.91 - 2.25 (br, t, CCH_2), 2.47 - 2.69 (br, s, CH_2CN), 7.45 - 7.88 (br, m, 芳香族)。

【0079】実施例 2.8

2, 7 - ビス (4 - エチニルフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレンと 2, 7 - ジエチニル - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレンとの共重合 (C - 2)

攪拌機を備えた 50 ml フラスコに、2, 7 - ビス (4 - エチニルフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン 0.44 g (0.82 mmol) と、2, 7 - ジエチニル - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン 0.3 g (0.78 mmol) とを、窒素雰囲気下で仕込み、前記実施例 2 3 と同様の方法により共重合させ、析出した固体を濾過して、クロロホルムに溶解した後、メタノールで再沈殿させて、精製した固体を得た。ついで、前記固体をメタノールで洗浄し、40 の真空オーブンで充分に

30

乾燥して、黄色固体 0.66 g を得た。

^1H - NMR (CDCl_3) δ : 0.5 - 1.3 (br, m, CH_3 および CH_2), 1.8 - 2.2 (br, t, CCH_2), 7.3 - 7.8 (br, m, 芳香族)。

【0080】実施例 2.9

2, 7 - ビス (4 - エチニルフェニル) - 9 - n - ヘキシル - 9 - (2 - シアノエチル) フルオレンと 2, 7 - ジエチニル - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレンとの共重合 (C - 3)

10 攪拌機を備えた 50 ml フラスコに、2, 7 - ビス (4 - エチニルフェニル) - 9 - n - ヘキシル - 9 - (2 - シアノエチル) フルオレン 0.41 g (0.82 mmol) と、2, 7 - ジエチニル - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン 0.3 g (0.78 mmol) とを、窒素雰囲気下で仕込み、前記実施例 2 3 と同様の方法により共重合させ、析出した固体を濾過によって回収し、クロロホルムに溶解した後、メタノールで再沈殿させて、精製した固体を得た。ついで、前記固体をメタノールで洗浄し、40 の真空オーブンで充分に乾燥して、黄色固体 0.65 g を得た。

^1H - NMR (CDCl_3) δ : 0.5 - 1.28 (br, m, CH_3 および CH_2), 1.4 - 1.7 (br, s, CCH_2), 1.8 - 2.2 (br, t, CCH_2), 2.4 - 2.6 (br, s, CH_2CN), 7.4 - 7.8 (br, m, 芳香族)。

【0081】実施例 3.0

2, 7 - ジエチニル - 9 - n - ヘキシル - 9 - (2 - シアノエチル) フルオレンの重合 (P - 5)

攪拌機を備えた 50 ml フラスコに、2, 7 - ジエチニル - 9 - n - ヘキシル - 9 - (2 - シアノエチル) フルオレン 0.5 g (1.4 mmol) を、窒素雰囲気下で仕込み、前記実施例 2 3 と同様の方法により重合させ、析出した固体を濾別して、クロロホルムに溶解した後、メタノールで再沈殿させて、精製した固体を得た。ついで、前記固体をメタノールで洗浄し、40 の真空オーブンで充分に乾燥して、黄色固体 0.42 g を得た。

^1H - NMR (CDCl_3) δ : 0.5 - 1.2 (br, m, CH_3 および CH_2), 1.39 - 1.68 (br, s, CCH_2), 1.8 - 2.15 (br, s, CH_2), 2.24 - 2.57 (br, s, CH_2CN), 7.4 - 7.82 (br, m, 芳香族)。

【0082】実施例 3.1

2, 7 - ビス (4 - エチニルフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレンと 2, 7 - ジプロモ - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレンとの共重合 (C - 4)

攪拌機と温度計を備えた 250 ml フラスコに、2, 7 - ビス (4 - エチニルフェニル) - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン 0.4 g (0.75 mmol) と、2, 7 - ジプロモ - 9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン 0.37 g (0.75 mmol) とを仕込み、トルエン 50 ml に溶解した後、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 35 mg (0.03 mmol)、プロモベンゼン 24 mg

(0.15 mmol)、ヨウ化銅 5.7 mg (0.03 mmol) およびジイソプロピルアミン 50 ml を加えて、還流冷却器を設置して温度を徐々に 70 に上昇させ、12 時間反応させた。

【0083】反応が終了した後、得られた粘性のある反応液を、2.0N 塩酸 10 ml を含むメタノール溶液 1 リットルにゆっくり滴下して、重合体を析出させた。析出した重合体を濾過によって回収し、クロロホルムに溶解した後、メタノールで再沈殿させて、精製した固体を得た。ついで、この固体をメタノールで洗浄し、40 の真空オープンで十分に乾燥して、黄色固体 0.65 g を得た。

【0084】実施例 3 2

2,7-ビス(4-ブロモフェニル)-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレンと p-ジビニルベンゼンとの共重合(C-5)

2,7-ビス(4-ブロモフェニル)-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン 1 g (1.5 mmol) と、p-ジビニルベンゼン 0.21 g (1.6 mmol) とを、DMF 30 ml に溶解した後、酢酸パラジウム(II) 13.5 mg およびトリ-o-トリルホスフィン 18.3 mmol を加えて、100 で 24 時間還流させた。

【0085】反応が終了した後、得られた粘性のある反応液を、2.0N 塩酸 10 ml 含むメタノール溶液 1 リットルにゆっくり滴下して重合体を析出させた。析出した重合体を濾過によって回収し、クロロホルムに溶解した後、メタノールで再沈殿させて、精製した固体を得た。ついで、この固体をメタノールで洗浄し、40 の真空オープンで十分に乾燥して、黄色重合体 0.78 g を得た。

【0086】実施例 3 3

2,7-ビス(4-ブロモフェニル)-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレンの重合(P-6)

攪拌機と温度計を備えた 50 ml フラスコに、2,7-ビス(4-ブロモフェニル)-9,9-ジ-n-ドデシルフルオレン 1.0 g (1.23 mmol)、塩化ニッケル(II) 15 mg (0.123 mmol)、トリフェニルホスフィン 0.26 g (0.98 mmol)、亜鉛(Zn) 0.24 g (0.123 mmol) および 2,2'-ビピリジル 0.26 g (0.123 mmol) を仕込み、20~30 分ほど窒素パージ状態を維持した後、1-メチル-2-ピロリドン(NMP) 10 ml を、注射器を用いて注入し、温度を 85~90 に上昇させて、48 時間反応させた。

【0087】反応が終了した後、濃褐色の粘性のある反応液が生成した。該反応液を、2.0N 塩酸 10 ml を含むメタノール溶液 1 リットルにゆっくり滴下して、重合体を析出させた。析出した重合体を濾過によって回収し、クロロホルムに溶解した後、メタノールで再沈殿させて、精製した固体を得た。ついで、この固体をメタノールで洗浄し、40 の真空オープンで十分に乾燥し

て、黄色固体 0.75 g を得た。

【0088】実施例 3 4

構造分析、紫外線、ホトルミネセンスおよびエレクトロルミネセンス特性図 1 および図 2 に、実施例 19 の単量体(M-19)および実施例 29 の共重合体(C-3)の、水素核磁気共鳴スペクトル、図 3 に、実施例 19 の単量体(M-19)の紫外線-可視光線(以下、UV-Vis という)およびホトルミネセンス(以下、PL という)スペクトルを、それぞれ示す。

【0089】高分子薄膜の形成は、実施例 29 の共重合体(C-3) 0.1 g をクロロホルム 5 ml に溶解して溶液とし、0.2 μm のフィルターを用いて精製した後、薄膜厚さが 100 nm 程度になるようにスピン速度を制御しながら(通常は 900~1200 rpm)、ガラス基板にスピンコーティングを行った。ついで、コーティングされた試料を常温乾燥した後、UV スペクトル値を求め、UV ピークの最大値の波長を用いて、PL スペクトルを求めた。このようにして得られた結果を、図 4 に示す。

【0090】最も一般に使用されている、ITO/発光層/電極の基本構造による EL 素子を作製して、該素子の EL 特性を調査した。ここで、前記発光層は、前記実施例により製造された共重合体をそのまま使用するか、またはそれを前述の高分子、たとえばポリビニルカルバゾール、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンおよびエポキシ樹脂などを、本発明に係る重合体とクロロホルム溶媒中で混合したものを使用できることを確認した。電極としては、アルミニウムを用いた。

【0091】EL 素子の作製は、次のようにして行った。すなわち、上述の UV-Vis および PL スペクトル測定用試料の作製と同様に、ITO ガラス基板上に、本発明のフルオレン系重合体を含む溶液を、重合体層の厚さが 100 nm になるようにスピンコーティングした発光層の上面に、アルミニウムを真空蒸着することによって、EL 素子を構成した。

【0092】代表として、共重合体(C-3)の単独、および該共重合体をポリビニルカルバゾールと混合したものをを用いた EL 素子の EL スペクトルを、それぞれ図 5 および図 6 に示す。

【0093】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明に係る重合体は、発光層の発光材料として使用することができる。すなわち、本発明の重合体は、陽極/発光層/陰極、または、必要なときに追加的に伝達層および/または反射層が包含されるように構成された EL 素子に使用することが可能である。また、本発明の重合体は、多様な高分子と容易に混合することができるため、発光効率の増加を期待することができる。また、発光体以外の情報材料としても、応用が期待される。

【0094】本発明の重合体は、その光学活性および電

氣的活性を有し、P L 特性、非線形光学特性、光および電気電導性を有している。そのような特性を生かして、E L 素子である L E D などへの応用をはじめとして、光スイッチ、モジュール、ウェーブガイド、トランジスタ、レーザ、光吸収体および高分子分離膜にも応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 19 の単量体 M - 19 の、 ^1H - NMR スペクトルである。

【図 2】実施例 29 の共重合体 C - 3 の、 ^1H - NMR *10

*スペクトルである。

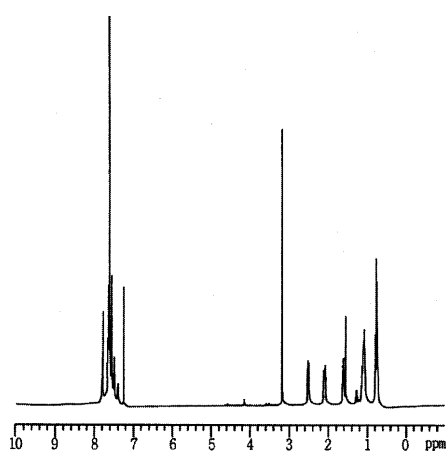
【図 3】実施例 19 の単量体 M - 19 の、U V - V i s および P L スペクトルである。

【図 4】実施例 29 の共重合体 C - 3 (フィルム) の、U V - V i s および P L スペクトルである。

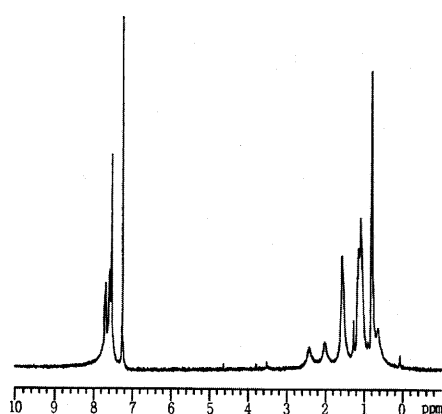
【図 5】実施例 29 の共重合体 C - 3 の、E L スペクトルである。

【図 6】ポリビニルカルバゾールと混合された実施例 29 の共重合体 C - 3 (ポリビニルカルバゾール : C - 3 = 8 : 2) の、E L スペクトルである。

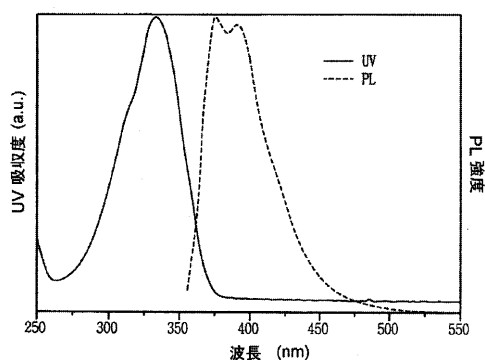
【図 1】



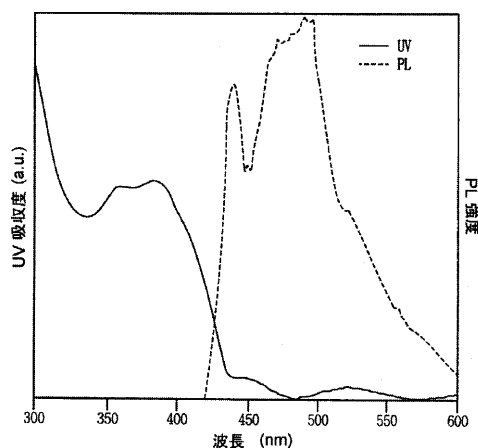
【図 2】



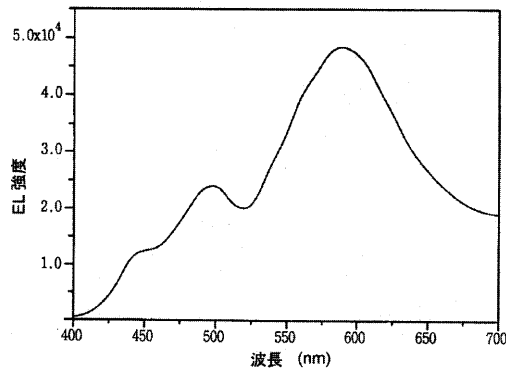
【図 3】



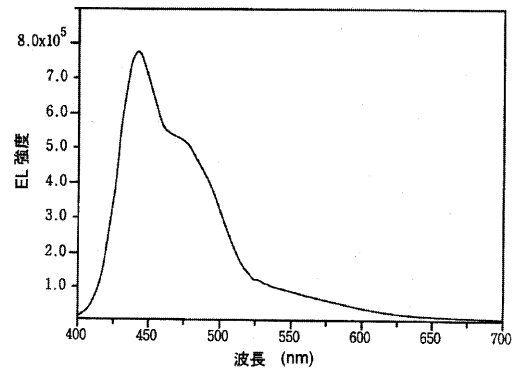
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

B

- (72)発明者 金 永▲ちゅる▼
大韓民国ソウル特別市松坡区蠶室洞320
宇星アパート108 - 606
- (72)発明者 洪 宰▲みん▼
大韓民国ソウル特別市城北区安岩洞 5 街
159 - 4
- (72)発明者 金 鍾福
大韓民国ソウル特別市瑞草区瑞草 1 - 洞
1604 - 37 太陽ビル B - 08
- (72)発明者 文 斗敬
大韓民国大田廣域市儒城区新星洞152 -
1 デュレアパート108 - 1007
- (72)発明者 朴 英世
大韓民国大田廣域市西区三川洞994 ボ
ラアパート203 - 1003

- (72)発明者 南 浩成
大韓民国大田廣域市儒城区新星洞152 -
1 デュレアパート108 - 501

- (56)参考文献 国際公開00 / 22026 (W O , A 1)
国際公開99 / 54943 (W O , A 1)
米国特許5777070 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

C08G 61/02
C08G 61/10
C08G 61/12
C A (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	基于苐的聚合物和使用其的电致发光元件		
公开(公告)号	JP3314177B2	公开(公告)日	2002-08-12
申请号	JP2001269354	申请日	2001-09-05
[标]申请(专利权)人(译)	韩国科学技术研究院 韩华石油化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	韩国科学技术研究院 韩华石油化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	科学技术研究所韩国 韩华石油化学株式会社		
[标]发明人	趙顯南 金永ちゆる 洪宰みん 金鍾福 文斗敬 朴英世 南浩成		
发明人	趙顯南 金永▲ちゆる▼ 洪宰▲みん▼ 金鍾福 文斗敬 朴英世 南浩成		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/02 C08G61/12 C08L65/00 C08L101/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/10 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0043 C08G61/02 C08L65/00 C09K11/06 H01L51/0035 H01L51/0038 H01L51/0039 Y10S428/917		
FI分类号	C08G61/02 C08G61/12 C08L65/00 C08L101/00 C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB18 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC24 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD61 3K107/FF14 3K107/FF18 3K107/GG28 4J002/BC03X 4J002/BG06X 4J002/BJ00X 4J002/BM00W 4J002/CD00X 4J002/CE00W 4J002/GP00 4J002/GT00 4J032/CA43 4J032/CB01 4J032/CD02 4J032/CG03		
审查员(译)	森川智		
优先权	1020000052400 2000-09-05 KR		
其他公开文献	JP2002161130A		
外部链接	Espacenet		
摘要(译)			

要解决的问题：提供易于生产并且可溶于有机溶剂的聚合物电致发光（EL）材料，并且还提供使用其的EL元件。溶液：基于芴的聚合物具有由式I表示的结构的重单元：[其中，R₁，R₂，R₃和R₄各自表示H，未取代或取代的1-22烷基或烷氧基，6-18芳基或芳氧基，7-10芳烷基或氰基或被烷基和/或芳基取代的甲硅烷基或甲锗烷基或甲酰基；X表示单键，丁二炔基，二亚乙基亚芳基或亚二亚萘基。该EL元件含有通过芴基聚合物的交联获得的发光层。

