

(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2005-75984

(P2005-75984A)

(43) 公開日 平成17年3月24日(2005.3.24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08G 61/12

H05B 33/14

F I

C08G 61/12

H05B 33/14

テーマコード (参考)

3K007

4J032

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2003-310440 (P2003-310440)

(22) 出願日 平成15年9月2日(2003.9.2)

特許法第30条第1項適用申請有り

(71) 出願人 504132272

国立大学法人京都大学

京都府京都市左京区吉田本町36番地1

(72) 発明者 大江 浩一

京都府京都市西京区京都大学桂 京都大学

大学院工学研究科内

(72) 発明者 三木 康嗣

京都府京都市西京区京都大学桂 京都大学

大学院工学研究科内

(72) 発明者 和志武 洋祐

京都府京都市西京区京都大学桂 京都大学

大学院工学研究科内

(72) 発明者 植村 榮

京都府京都市西京区京都大学桂 京都大学

大学院工学研究科内

最終頁に続く

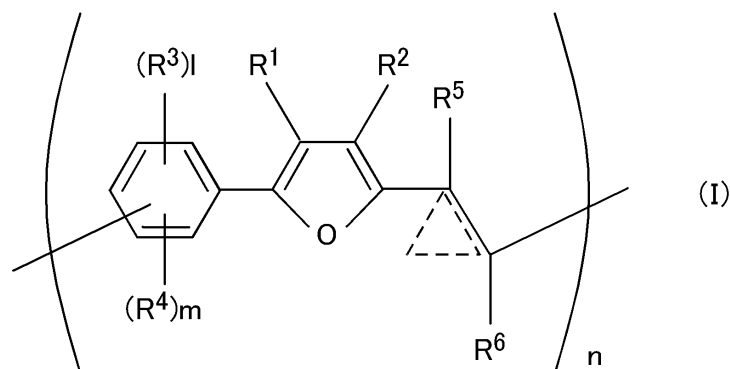
(54) 【発明の名称】 フラン環含有高分子化合物、その製造方法及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 共役エンインカルボニル化合物と遷移金属錯体とから発生する非安定型の2-フリルカルベン錯体のカルベン部分を重合反応の反応点として利用し、有機発光素子材料や有機トランジスタ材料などとしての利用が期待される高分子化合物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(I)で表されてなることを特徴とするフラン環含有高分子化合物である。

【化1】



10

【選択図】 なし

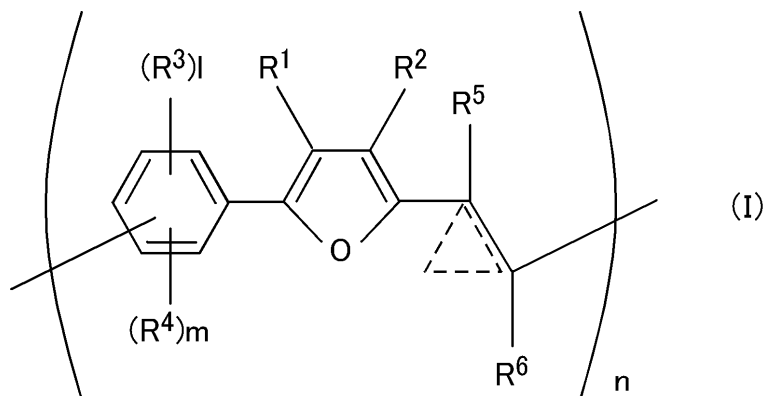
20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式 (I) で表されてなることを特徴とするフラン環含有高分子化合物。

## 【化 1】



10

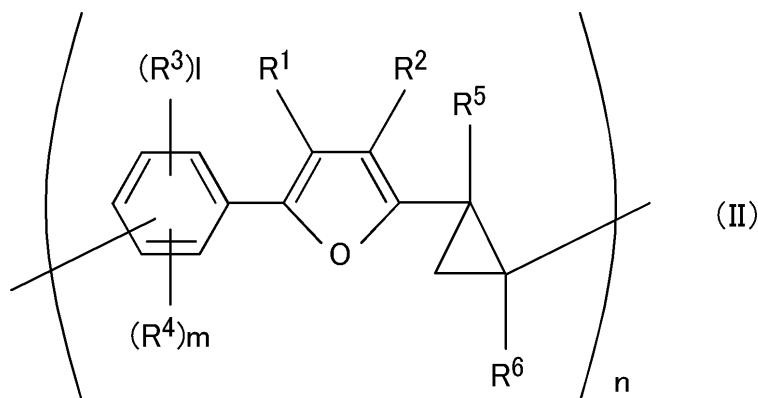
[ 式中、点線で表される部分はシクロプロパン環又は二重結合を示す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は同一又は異なって水素原子、C<sub>1-20</sub>アルキル基、-(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-OR<sup>11</sup>(R<sup>11</sup>はC<sub>1-6</sub>アルキル基を示しqは1~8の整数を示す)のいずれかを示す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が一緒になって炭素数3以上のアルキレンを形成してもよい。R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は同一又は異なってC<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>1-6</sub>アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子のいずれかを示す。R<sup>5</sup>は水素原子、-COR<sup>12</sup>(R<sup>12</sup>はC<sub>1-6</sub>アルキル基を示す)、-COOR<sup>13</sup>(R<sup>13</sup>はC<sub>1-6</sub>アルキル基を示す)のいずれかを示す。R<sup>6</sup>は水素原子、C<sub>1-6</sub>アルキル基、置換されていてもよいアリール基のいずれかを示す。lとmは同一又は異なって0~4の整数であり、かつ、l+mは0~4の整数である。nは2以上の整数である。]

20

## 【請求項 2】

下記一般式 (II) で表されてなることを特徴とする請求項 1 記載のフラン環含有高分子化合物。

## 【化 2】



30

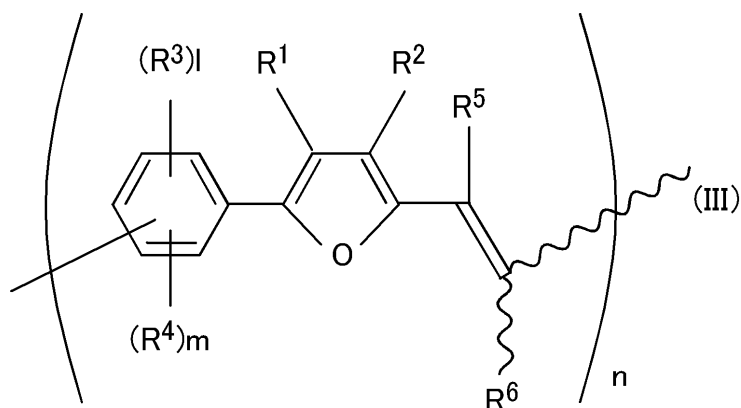
40

[ 式中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, l, m, n は前出の通りである。]

## 【請求項 3】

下記一般式 (III) で表されてなることを特徴とする請求項 1 記載のフラン環含有高分子化合物。

## 【化 3】



10

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は前出の通りである。]

## 【請求項 4】

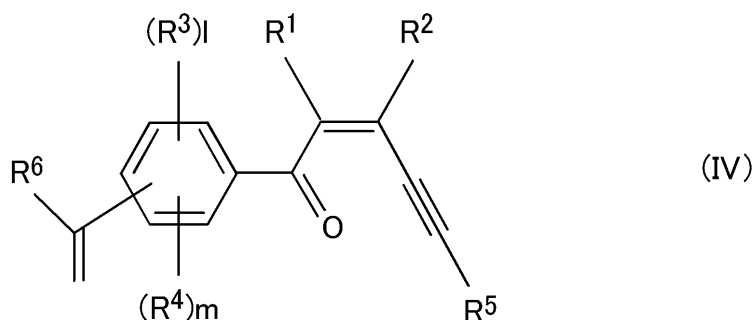
数平均分子量が 5 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のフラン環含有高分子化合物。

## 【請求項 5】

下記一般式 (IV) で表される共役エンインカルボニル化合物を用い、触媒量の遷移金属錯体の存在下、重付加反応を行うことを特徴とする請求項 2 記載のフラン環含有高分子化合物の製造方法。

20

## 【化 4】



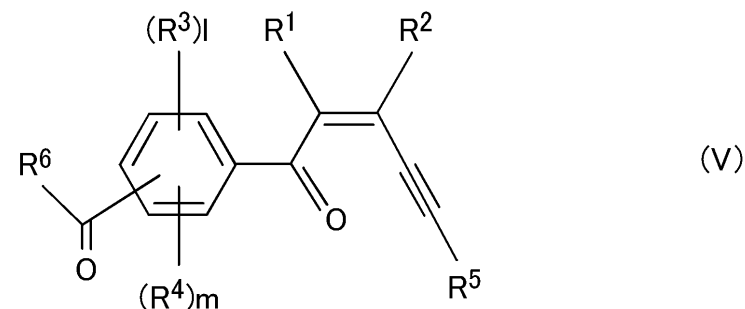
30

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $l$ 、 $m$ は前出の通りである。]

## 【請求項 6】

下記一般式 (V) で表される共役エンインカルボニル化合物を用い、ホスフィンと触媒量の遷移金属錯体の存在下、重縮合反応を行うことを特徴とする請求項 3 記載のフラン環含有高分子化合物の製造方法。

## 【化 5】



40

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $l$ 、 $m$ は前出の通りである。]

50

## 【請求項 7】

遷移金属錯体がロジウム錯体であることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 記載のフラン環含有高分子化合物の有機発光素子材料又は有機トランジスタ材料としての使用方法。

10

20

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、有機発光素子材料や有機トランジスタ材料などとしての利用が期待されるフラン環含有高分子化合物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

高度情報化社会の今日、情報記憶、表示、記録、通信などの分野で光関連技術の重要性が高まっている中、有機発光素子材料や有機トランジスタ材料などの研究開発が盛んに行われている。

## 【0003】

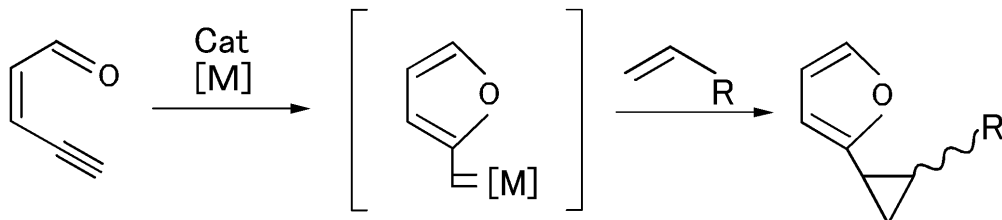
ところで、本発明者らは、これまでに、触媒量の遷移金属錯体の存在下、共役エンイン

50

カルボニル化合物が様々なアルケンと反応し、シクロプロパン化合物に変換されることを見出している（非特許文献 1 参照）。この反応は、下記の反応式で表されるように、中間体として反応系内で発生する非安定型の 2 - フリルカルベン錯体を経由していると考えられる。

【 0 0 0 4 】

【 化 6 】



10

(M=Mn, Cr, Mo, W, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt)

【 0 0 0 5 】

カルベン錯体におけるカルベン部分は反応性に富む。従って、このカルベン部分を重合反応の反応点として利用することによる高分子化合物の合成計画を立てることができる。しかしながら、このような戦略に基づいた、有機発光素子材料や有機トランジスタ材料などとしての利用が期待される高分子化合物の合成についての報告は、本発明者らを含めて未だ存在しない。

20

【非特許文献 1】 Miki, K. ; Nishino, F. ; Ohe, K. ; Uemura, S. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 5260. " Novel Approach for Catalytic Cyclopropanation of Alkenes via (2-Furyl) carbene Complexes from 1-Benzoyl-cis-1-buten-3-yne "

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

そこで本発明は、共役エンインカルボニル化合物と遷移金属錯体とから発生する非安定型の 2 - フリルカルベン錯体のカルベン部分を重合反応の反応点として利用し、有機発光素子材料や有機トランジスタ材料などとしての利用が期待される高分子化合物を提供することを目的とする。

30

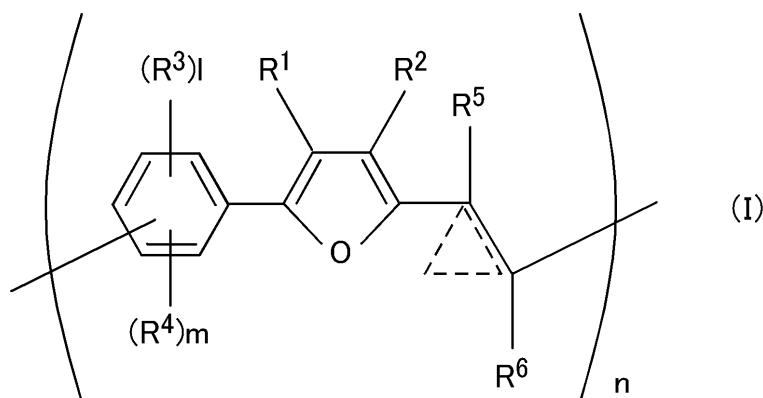
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

上記の点に鑑みてなされた本発明のフラン環含有高分子化合物は、請求項 1 記載の通り、下記一般式 ( I ) で表されてなることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

【 化 7 】



40

50

## 【 0 0 0 9 】

[ 式中、点線で表される部分はシクロプロパン環又は二重結合を示す。  $R^1$  と  $R^2$  は同一又は異なって水素原子、 $C_{1-20}$  アルキル基、 $-(CH_2OCH_2)_q-OR^{11}$  ( $R^{11}$  は  $C_{1-6}$  アルキル基を示し  $q$  は 1 ~ 8 の整数を示す) のいずれかを示す。  $R^1$  と  $R^2$  が一緒になって炭素数 3 以上のアルキレンを形成してもよい。  $R^3$  と  $R^4$  は同一又は異なって  $C_{1-6}$  アルキル基、 $C_{1-6}$  アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子のいずれかを示す。  $R^5$  は水素原子、 $-COR^{12}$  ( $R^{12}$  は  $C_{1-6}$  アルキル基を示す)、 $-COOR^{13}$  ( $R^{13}$  は  $C_{1-6}$  アルキル基を示す) のいずれかを示す。  $R^6$  は水素原子、 $C_{1-6}$  アルキル基、置換されていてもよいアリール基のいずれかを示す。  $l$  と  $m$  は同一又は異なって 0 ~ 4 の整数であり、かつ、 $l + m$  は 0 ~ 4 の整数である。  $n$  は 2 以上の整数である。 ]

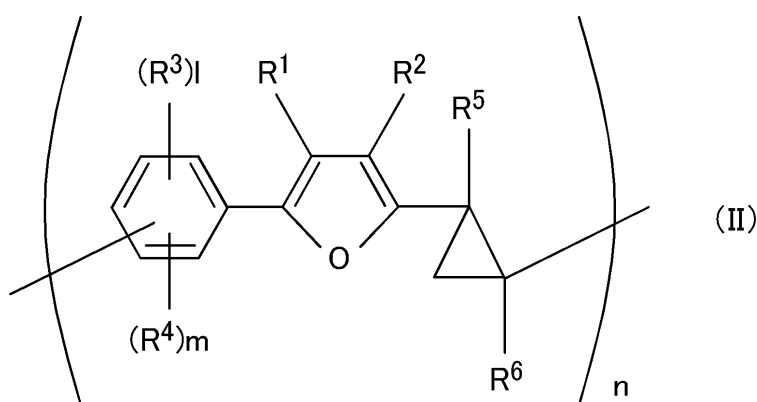
10

## 【 0 0 1 0 】

また、請求項 2 記載のフラン環含有高分子化合物は、請求項 1 記載のフラン環含有高分子化合物において、下記一般式 (II) で表されてなることを特徴とする。

## 【 0 0 1 1 】

## 【 化 8 】



20

## 【 0 0 1 2 】

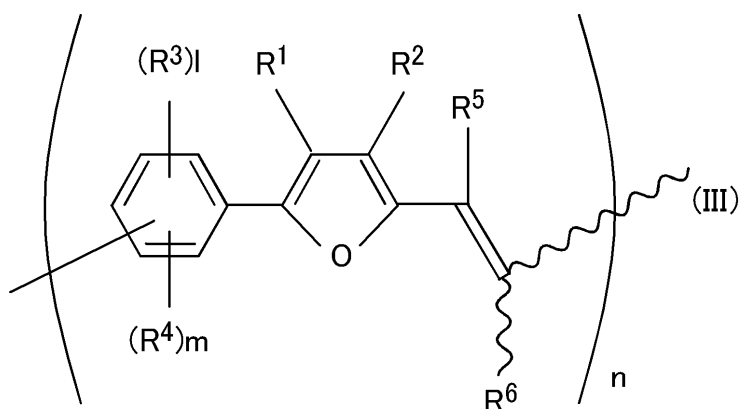
[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  は前出の通りである。 ]

## 【 0 0 1 3 】

また、請求項 3 記載のフラン環含有高分子化合物は、請求項 1 記載のフラン環含有高分子化合物において、下記一般式 (III) で表されてなることを特徴とする。

## 【 0 0 1 4 】

## 【 化 9 】



40

## 【 0 0 1 5 】

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  は前出の通りである。 ]

## 【 0 0 1 6 】

また、請求項 4 記載のフラン環含有高分子化合物は、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載

50

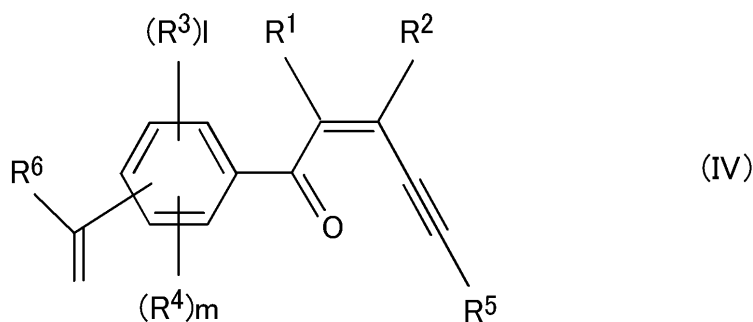
のフラン環含有高分子化合物において、数平均分子量が 5 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 であることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

また、本発明の請求項 2 記載のフラン環含有高分子化合物の製造方法は、請求項 5 記載の通り、下記一般式 ( I V ) で表される共役エンインカルボニル化合物を用い、触媒量の遷移金属錯体の存在下、重付加反応を行うことを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

【 化 1 0 】



10

20

【 0 0 1 9 】

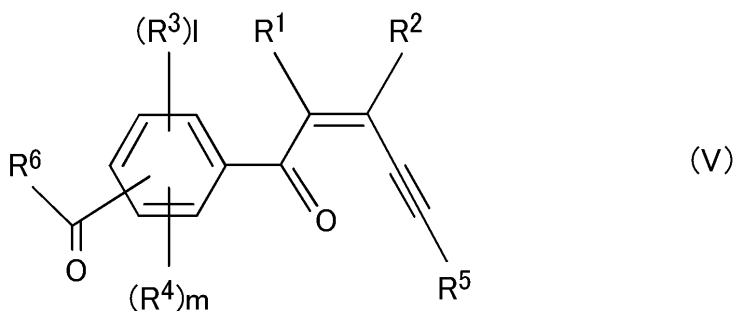
[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $l$ 、 $m$  は前出の通りである。 ]

【 0 0 2 0 】

また、本発明の請求項 3 記載のフラン環含有高分子化合物の製造方法は、請求項 6 記載の通り、下記一般式 ( V ) で表される共役エンインカルボニル化合物を用い、ホスフィンと触媒量の遷移金属錯体の存在下、重縮合反応を行うことを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

【 化 1 1 】



30

【 0 0 2 2 】

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $l$ 、 $m$  は前出の通りである。 ]

【 0 0 2 3 】

また、請求項 7 記載の製造方法は、請求項 5 又は 6 記載の製造方法において、遷移金属錯体がロジウム錯体であることを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

また、本発明は、請求項 8 記載の通り、請求項 1 記載のフラン環含有高分子化合物の有機発光素子材料又は有機トランジスタ材料としての使用方法である。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 5 】

本発明のフラン環含有高分子化合物は、フラン環が分子中に規則的に導入された化合物であり、分子量分散が正規分布を示し、薄膜材料としての加工性や耐熱性に優れた有機発光素子材料や有機トランジスタ材料などとしての利用が期待されるものである。このフラ

50

ン環含有高分子化合物は、数多くの誘導体を、対応する反応性モノマーの触媒的重合反応により簡便かつ安価に製造することができる。

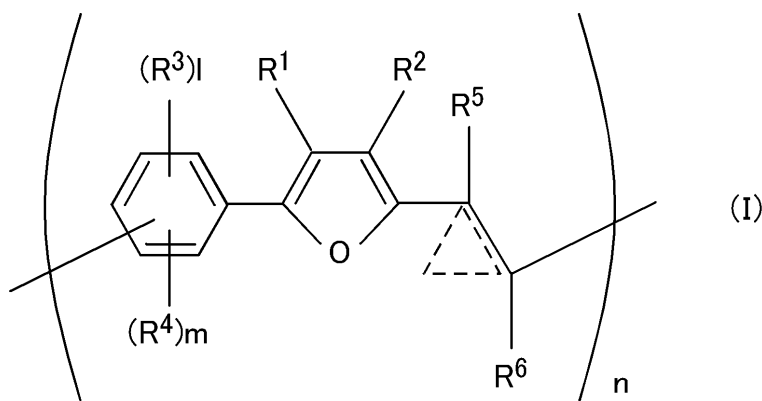
【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明のフラン環含有高分子化合物は、下記一般式(I)で表されてなることを特徴とするものである。

【0027】

【化12】



10

20

【0028】

[式中、点線で表される部分はシクロプロパン環又は二重結合を示す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は同一又は異なって水素原子、C<sub>1-20</sub>アルキル基、-(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-OR<sup>11</sup>(R<sup>11</sup>はC<sub>1-6</sub>アルキル基を示しqは1~8の整数を示す)のいずれかを示す。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が一緒になって炭素数3以上のアルキレンを形成してもよい。R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は同一又は異なってC<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>1-6</sub>アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子のいずれかを示す。R<sup>5</sup>は水素原子、-COR<sup>12</sup>(R<sup>12</sup>はC<sub>1-6</sub>アルキル基を示す)、-COOR<sup>13</sup>(R<sup>13</sup>はC<sub>1-6</sub>アルキル基を示す)のいずれかを示す。R<sup>6</sup>は水素原子、C<sub>1-6</sub>アルキル基、置換されていてもよいアリール基のいずれかを示す。lとmは同一又は異なって0~4の整数であり、かつ、l+mは0~4の整数である。nは2以上の整数である。]

30

【0029】

ここで、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>におけるC<sub>1-20</sub>アルキル基としては、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、デシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基などが挙げられる。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が一緒になって形成する炭素数3以上のアルキレンとしては、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレンなどが挙げられる。R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>におけるC<sub>1-6</sub>アルキル基としては、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基などが挙げられる。R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>におけるC<sub>1-6</sub>アルコキシ基としては、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよく、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などが挙げられる。R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>におけるハロゲン原子としては、フッ素原子や塩素原子や臭素原子やヨウ素原子が挙げられる。R<sup>6</sup>における置換されていてもよいアリール基の置換基としては、C<sub>1-6</sub>アルキル基(前出の通り)、C<sub>1-6</sub>アルコキシ基(前出の通り)、水酸基、ハロゲン原子(前出の通り)などが挙げられる。

40

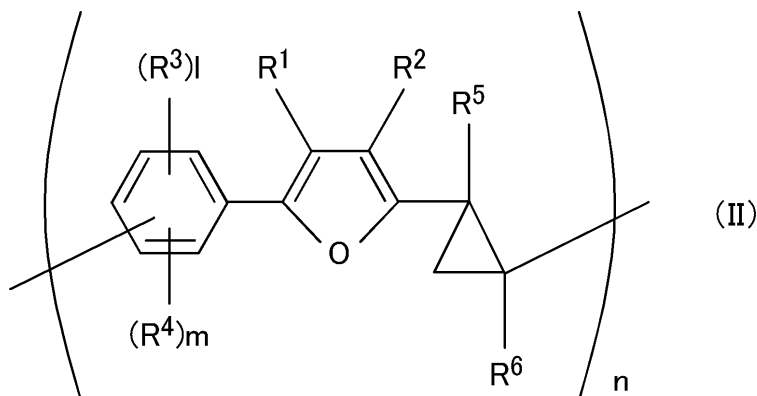
【0030】

50

一般式 (I) で表されるフラン環含有高分子化合物のうち、代表的な化合物としては、下記一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

【 化 1 3 】



10

【 0 0 3 2 】

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  は前出の通りである。 ]

【 0 0 3 3 】

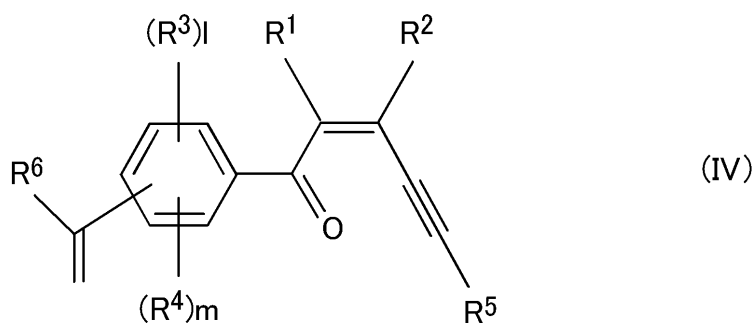
一般式 (II) で表されるフラン環含有高分子化合物は、下記一般式 (IV) で表される共役エンインカルボニル化合物を原料モノマーとして用い、触媒量の遷移金属錯体の存在下、重付加反応を行うことで合成することができる (必要であれば官能基を自体公知の保護基で保護したりするなどして行う)。この方法は、本発明者らが上記の非特許文献 1 において報告した、非安定型の 2 - フリルカルベン錯体を経由するシクロプロパン環形成反応を利用したものである。なお、下記一般式 (V) で表される共役エンインカルボニル化合物は、例えば、次の文献、Miki, K. ; Yokoi, T. ; Nishino, F. ; Ohe, K. ; Uemura, S. J. Organomet. Chem. 2002, 645, 228. " Synthesis of 2-pyranylidene or (2-furyl)carbene-chromium complexes from conjugated enyne carbonyl compounds with  $Cr(CO)_5(THF)$  " に記載の方法に基づいて、必要であれば自体公知の反応を追加して合成することができる。触媒量としては、例えば、0.1 mol % ~ 5 mol % が挙げられる。

20

30

【 0 0 3 4 】

【 化 1 4 】



40

【 0 0 3 5 】

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $l$ 、 $m$  は前出の通りである。 ]

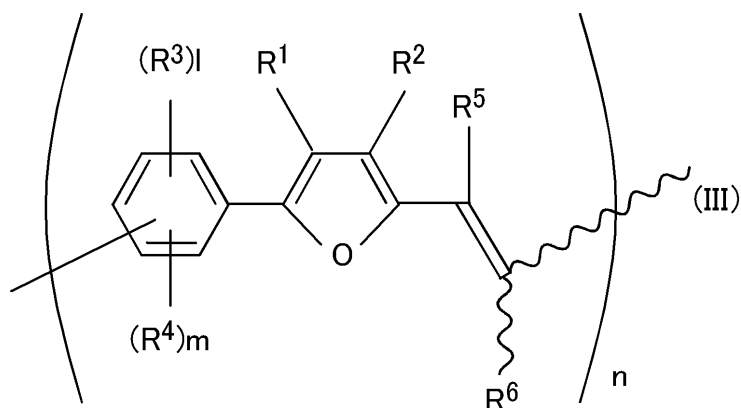
【 0 0 3 6 】

また、一般式 (I) で表されるフラン環含有高分子化合物のうち、下記一般式 (III) で表される化合物も、代表的な化合物として挙げられる。

【 0 0 3 7 】

50

## 【化 1 5】



10

## 【 0 0 3 8】

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  は前出の通りである。 ]

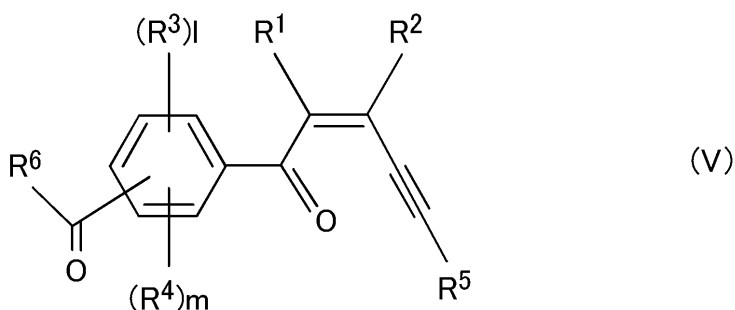
## 【 0 0 3 9】

一般式 ( I I I ) で表されるフラン環含有高分子化合物は、下記一般式 ( V ) で表される共役エンインカルボニル化合物を原料モノマーとして用い、化学当量以上のホスフィンと触媒量の遷移金属錯体の存在下、重縮合反応を行うことで合成することができる ( 必要であれば官能基を自体公知の保護基で保護したりするなどして行う )。なお、下記一般式 ( V ) で表される共役エンインカルボニル化合物も、例えば、上記の文献、Miki, K. ; Yokoi, T. ; Nishino, F. ; Ohe, K. ; Uemura, S. J. Organomet. Chem. 2002, 645, 228. に記載の方法に基づいて、必要であれば自体公知の反応を追加して合成することができる。触媒量としては、例えば、0.1 mol % ~ 5 mol % が挙げられる。

20

## 【 0 0 4 0】

## 【化 1 6】



30

## 【 0 0 4 1】

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $l$ 、 $m$  は前出の通りである。 ]

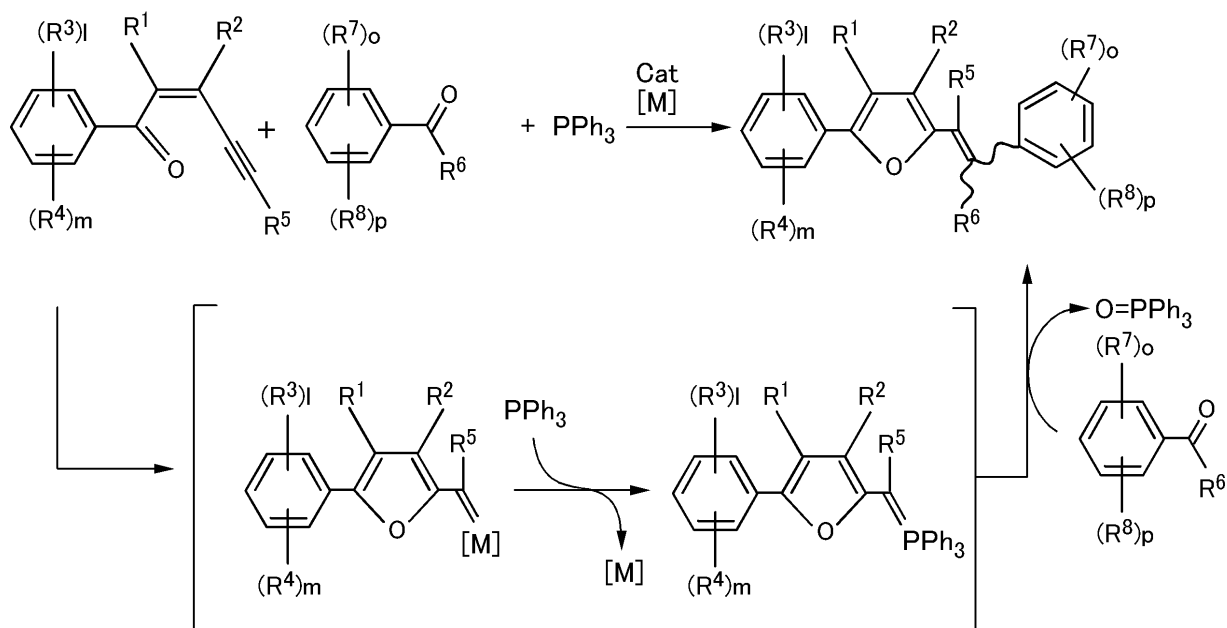
## 【 0 0 4 2】

この方法は、非安定型の 2 - フリルカルベン錯体を經由したシクロプロパン環形成反応の代わりに、炭素 - 炭素二重結合を導入することができる Wittig 型縮合反応を利用したものであり、高分子化合物中における  $\pi$  電子共役系の伸張を図ることができる。本発明者らは、この方法の利用可能性を下記のモデル反応により確認済みである。

40

## 【 0 0 4 3】

## 【化 17】



10

## 【0044】

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $l$ 、 $m$ は前出の通りである。 $R^7$ と $R^8$ は同一又は異なって $C_{1-6}$ アルキル基（前出の通り）、 $C_{1-6}$ アルコキシ基（前出の通り）、水酸基、ハロゲン原子（前出の通り）のいずれかを示す。 $o$ と $p$ は同一又は異なって0～5の整数であり、かつ、 $o + p$ は0～5の整数である。]

20

## 【実施例】

## 【0045】

以下、実施例と比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の記載に何ら限定して解釈されるものではない。

## 【0046】

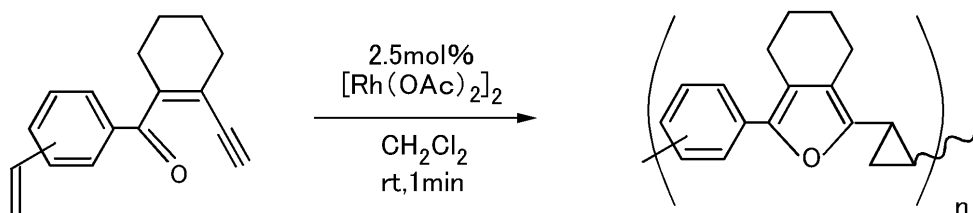
実施例1：フリルシクロプロピル高分子化合物の合成とその特性

以下のスキームにて3種類のフリルシクロプロピル高分子化合物3を合成した。反応条件の詳細は次の通りである。窒素雰囲気において、2 mLのジクロロメタン中で、原料モノマー1（0.20 mmol：上記の文献、Miki, K. ; Yokoi, T. ; Nishino, F. ; Ohe, K. ; Uemura, S. J. Organomet. Chem. 2002, 645, 228.に記載の方法に基づいて合成）とロジウム錯体（ $[Rh(OAc)_2]_2$ ）（0.0050 mmol）を室温で1分間攪拌し、原料モノマーを重付加反応させ、溶出液としてクロロホルムを用いたゲル浸透クロマトグラフィー（GPCカラム：日本分析工業社製の商品名J A I G E L - 1 H & 2 H / ゲル：ポリスチレン系ポリマー）にて精製した。

30

## 【0047】

## 【化 1 8】



1b (o-vinyl)  
1c (m-vinyl)  
1d (p-vinyl)

3b  
3c  
3d

10

## 【0048】

フリルシクロプロピル高分子化合物 3b ~ 3d の各々における、収率，数平均分子量 ( $M_n$ )，重量平均分子量 ( $M_w$ )， $M_w / M_n$ ，紫外吸収極大波長 ( $UV \lambda_{max}$ ) を表 1 に示す。なお、収率は GPC による精製量から決定した。 $M_n$  と  $M_w$  はポリスチレン標準品を用いた GPC により決定した。 $UV \lambda_{max}$  は、室温におけるクロロホルム溶液 (濃度:  $2.0 \times 10^{-5} M$ ) の吸収スペクトルから決定した。

## 【0049】

20

【表 1】

| 原料 | 生成物 | 収率  | 性状   | $M_n$ | $M_w$ | $M_w / M_n$ | $UV \lambda_{max}$ |
|----|-----|-----|------|-------|-------|-------------|--------------------|
| 1a | 3a  | 93% | 無色液体 | —     | —     | —           | 316nm              |
| 1b | 3b  | 85% | 黄色粉末 | 6400  | 6800  | 1.1         | 317nm              |
| 1c | 3c  | 78% | 黄色粉末 | 6300  | 6800  | 1.1         | 323nm              |
| 1d | 3d  | 92% | 黄色粉末 | 6900  | 7600  | 1.1         | 327nm              |

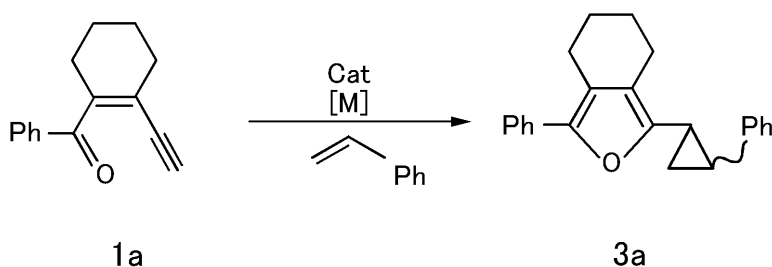
30

## 【0050】

また、表 1 には、上記の文献、Miki, K.; Nishino, F.; Ohe, K.; Uemura, S. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 5260. に記載の、以下のスキームにて合成したフリルシクロプロピル化合物 3a の  $UV \lambda_{max}$  をあわせて記載した。

## 【0051】

## 【化 1 9】



40

## 【0052】

表 1 から明らかなように、フリルシクロプロピル高分子化合物 3b ~ 3d の  $M_n$  は 6300 ~ 6900 であり、重合度 ( $n$ ) 27 ~ 29 に相当するものであった。 $UV \lambda_{max}$  はいずれも 320 nm 付近にあり、フリルシクロプロピル化合物 3a のそれとあまり大差は

50

なかった。

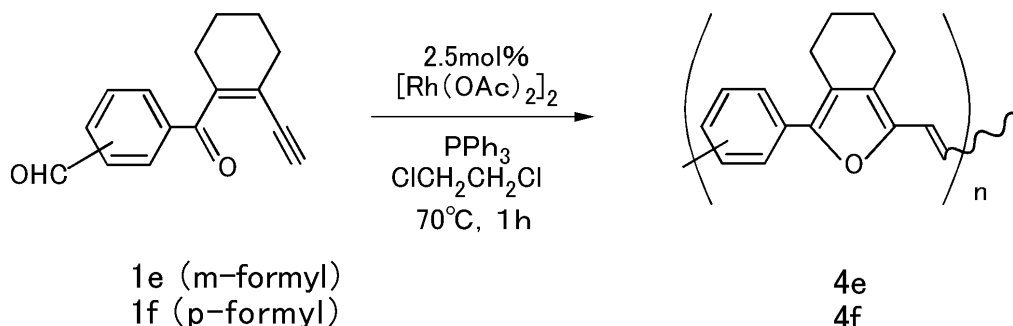
【 0 0 5 3 】

実施例 2：フルフリリデン高分子化合物の合成とその特性

以下のスキームにて 2 種類のフリルシクロプロピル高分子化合物 4 を合成した。反応条件の詳細は次の通りである。窒素雰囲気において、2 mL の 1, 2 - ジクロロエタン中で、原料モノマー 1 ( 0 . 2 0 mmol : 上記の文献、Miki, K. ; Yokoi, T. ; Nishino, F. ; Ohe, K. ; Uemura, S. J. Organomet. Chem. 2002, 645, 228. に記載の方法に基づいて合成 ) とトリフェニルホスフィン ( 0 . 4 8 mmol ) とロジウム錯体 (  $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$  ) ( 0 . 0 0 5 0 mmol ) を 7 0 °C で 1 時間攪拌し、原料モノマーを重縮合反応させ、溶出液としてクロロホルムを用いたゲル浸透クロマトグラフィー ( GPC カラム : 日本分析工業社 10 製の商品名 J A I G E L - 1 H & 2 H / ゲル : ポリスチレン系ポリマー ) にて精製した。

【 0 0 5 4 】

【 化 2 0 】



20

【 0 0 5 5 】

フルフリリデン高分子化合物 4 e と 4 f の各々における、実施例 1 と同様の方法にて決定した、収率、 $M_n$ 、 $M_w$ 、 $M_w / M_n$ 、 $UV \lambda_{\max}$ とともに、室温におけるクロロホルム溶液 ( 濃度 :  $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  ) の発光スペクトルから決定した蛍光極大波長 (  $PL \lambda_{\max}$  : 励起波長は 4 e については 3 8 0 nm で 4 f については 4 4 0 nm ) を表 2 に示す。

【 0 0 5 6 】

【 表 2 】

| 原料 | 生成物 | 収率  | 性状   | $M_n$ | $M_w$ | $M_w / M_n$ | $UV \lambda_{\max}$ | $PL \lambda_{\max}$ |
|----|-----|-----|------|-------|-------|-------------|---------------------|---------------------|
| 1a | 4a  | 77% | 黄色液体 | —     | —     | —           | 372nm               | 443nm               |
| 1e | 4e  | 51% | 黄色粉末 | 6000  | 6500  | 1.1         | 380nm               | 460nm               |
| 1f | 4f  | 58% | 赤色粉末 | 6200  | 6900  | 1.1         | 457nm               | 559nm               |

30

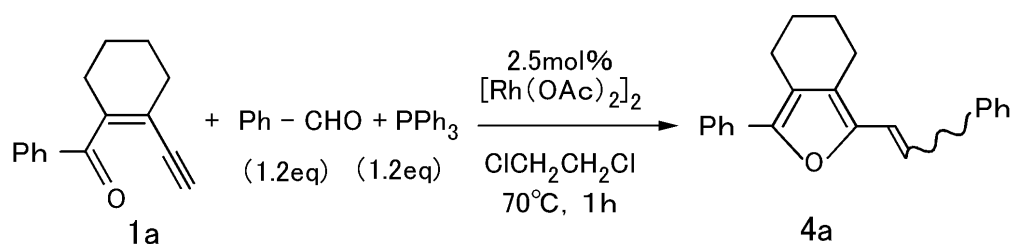
【 0 0 5 7 】

また、表 2 には、以下のスキームにて合成したフルフリリデン化合物 4 a の収率、 $UV \lambda_{\max}$ 、 $PL \lambda_{\max}$  ( 励起波長は 3 8 0 nm ) をあわせて記載した。

40

【 0 0 5 8 】

## 【化 2 1】



10

## 【0059】

表2から明らかなように、フルフリリデン高分子化合物4eと4fの $M_n$ は6000と6200であり、重合度(n)27と28に相当するものであった。フルフリリデン高分子化合物4fのUV $\lambda_{max}$ は457nmにあり、フルフリリデン化合物4aのそれに対して85nm長波長側にシフトしていた。この特性は、 $\pi$ 電子共役系の伸張が効果的に図られたことに起因するものと考えられた。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0060】

本発明は、共役エンインカルボニル化合物と遷移金属錯体とから発生する非安定型の2-フリルカルベン錯体のカルベン部分を重合反応の反応点として利用し、有機発光素子材料や有機トランジスタ材料などとしての利用が期待される高分子化合物を提供することができる点において産業上の利用可能性を有する。

20

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB14 AB18 DB03  
4J032 BB01 BC03 CD02 CD07 CE03 CG01 CG03

|                |                                                                                                                                                                                            |         |            |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 含呋喃环的聚合物，其制备方法和用途                                                                                                                                                                          |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP2005075984A</a>                                                                                                                                                              | 公开(公告)日 | 2005-03-24 |
| 申请号            | JP2003310440                                                                                                                                                                               | 申请日     | 2003-09-02 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 国立大学法人京都大学                                                                                                                                                                                 |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 国立大学法人京都大学                                                                                                                                                                                 |         |            |
| [标]发明人         | 大江浩一<br>三木康嗣<br>和志武洋祐<br>植村榮                                                                                                                                                               |         |            |
| 发明人            | 大江 浩一<br>三木 康嗣<br>和志武 洋祐<br>植村 榮                                                                                                                                                           |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C08G61/12 H05B33/14                                                                                                                                                              |         |            |
| FI分类号          | C08G61/12 H05B33/14.B C08G67/00                                                                                                                                                            |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K007/AB14 3K007/AB18 3K007/DB03 4J032/BB01 4J032/BC03 4J032/CD02 4J032/CD07 4J032/CE03 4J032/CG01 4J032/CG03 3K107/AA01 3K107/CC01 3K107/DD60 3K107/FF18 4J005/AA06 4J005/BB01 4J005/BB02 |         |            |
| 其他公开文献         | JP3834650B2                                                                                                                                                                                |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                  |         |            |

# 摘要(译)

要解决的问题：利用由共轭烯羰基化合物和过渡金属络合物产生的不稳定2-呋喃卡宾配合物的卡宾部分作为聚合反应的反应点，并将其用作有机发光器件材料或有机晶体管材料提供预期的聚合物。含呋喃环的高分子化合物由下述通式(I)表示。 嵌入图片 【选择图】无

## 【化1】

