



(21)申請案號：108130877

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08G61/12 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2018/08/28 日本

2018-158944

(71)申請人：日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

國立大學法人大阪大學 (日本) OSAKA UNIVERSITY (JP)

日本

(72)發明人：足達健二 ADACHI, KENJI (JP) ; 生越專介 OGOSHI, SENSUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 83 頁

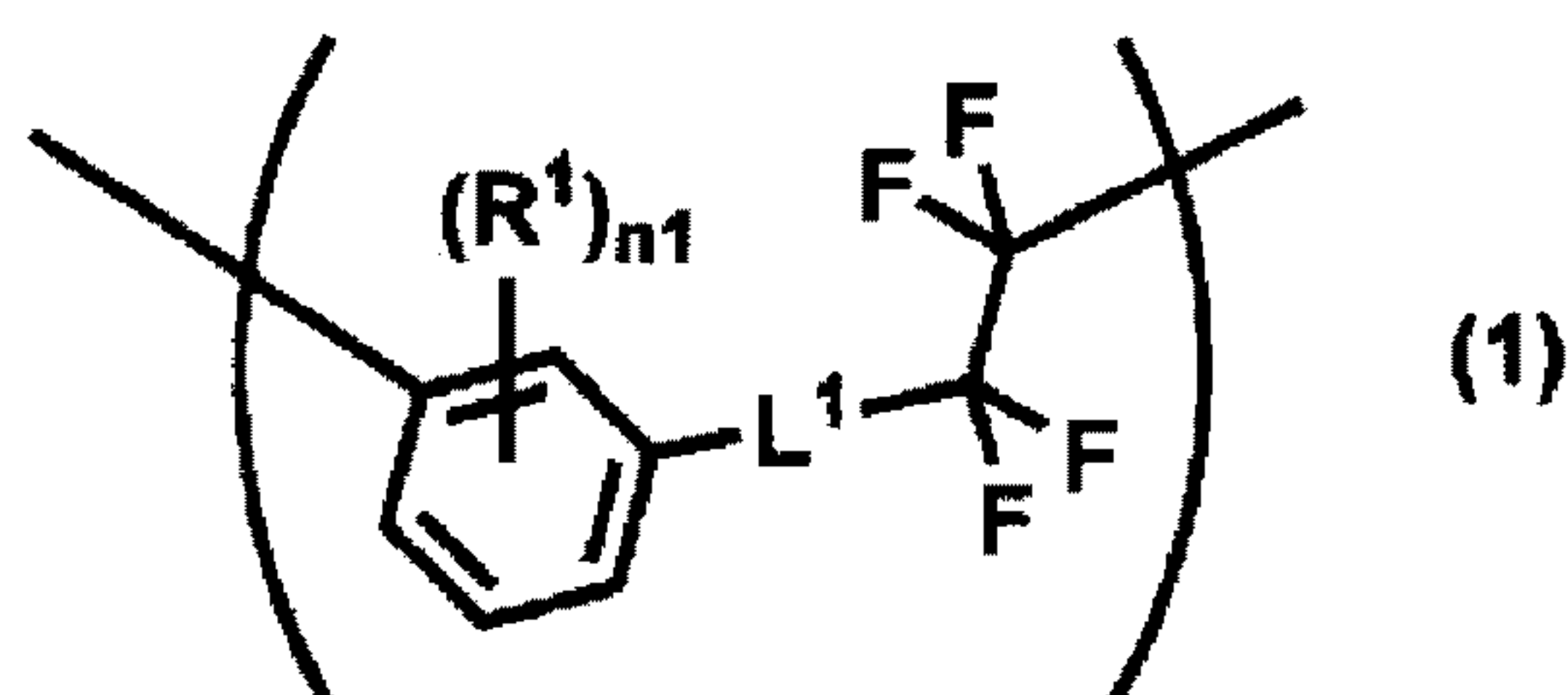
(54)名稱

含氟芳香族聚合物及其製造方法

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種含氟芳香族聚合物、及其製造方法等。

前述課題係可藉由具有下述式(1)：



(式中， R^1 在每出現中獨立為鹵原子、 $NR^{11}R^{12}$ (R^{11} 及 R^{12} 各自獨立為氫原子或有機基)，或有機基， n_1 為 0~4 之範圍內之整數，能夠存在於鄰位之 2 個 R^1 亦可與鄰接之苯環的 2 個碳原子一起形成環，該環亦可具有作為取代基之有機基， L^1 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{11}-O-$ 、 $-O-L^{12}-O-$ 、 $-L^{13}-S-$ 或 $-S-L^{14}-S-$ ($L^{11} \sim L^{14}$ 各自獨立為亦可具有 1 個以上取代基之伸烷基))。

所示單體單位之聚合物等而獲得解決。



202020007

【發明摘要】

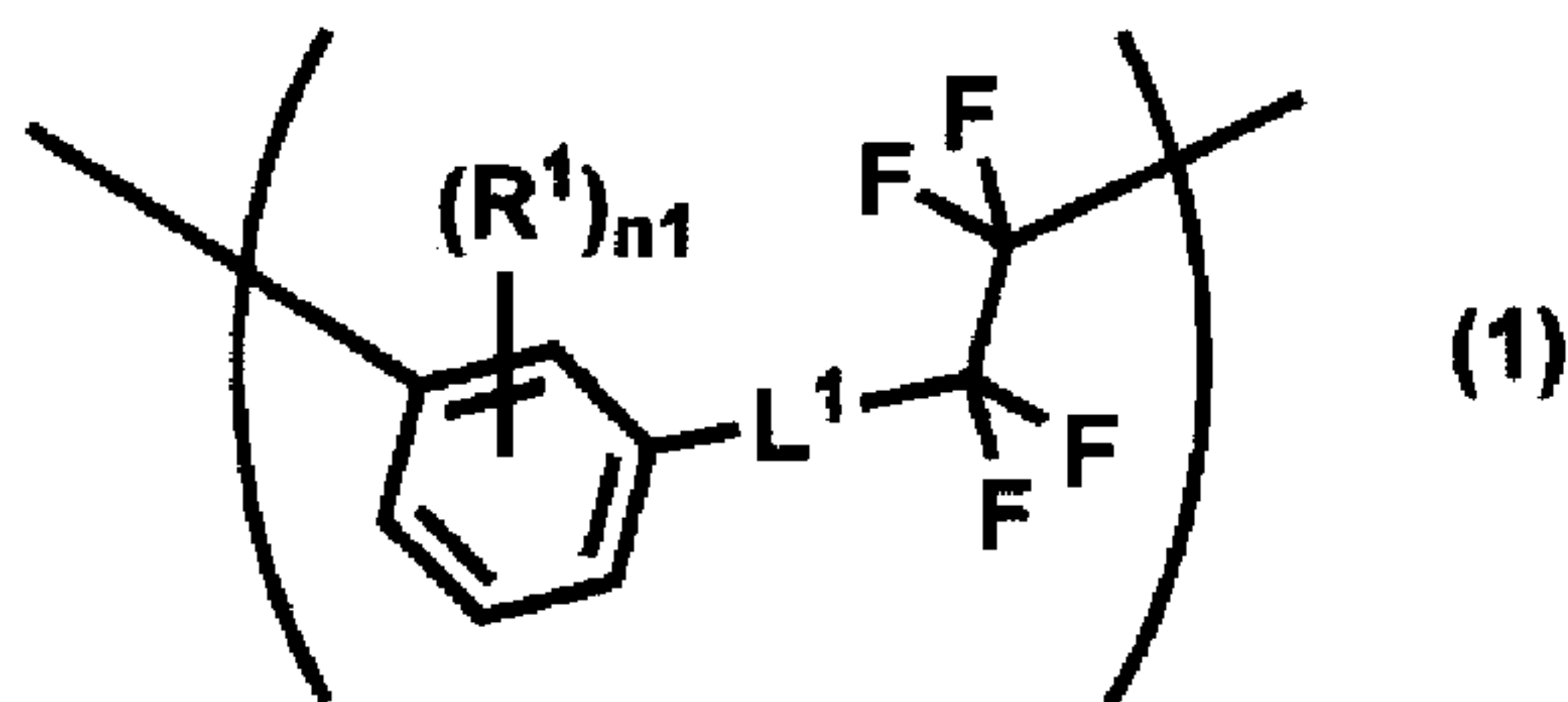
【中文發明名稱】

含氟芳香族聚合物及其製造方法

【中文】

本發明之課題在於提供一種含氟芳香族聚合物、及其製造方法等。

前述課題係可藉由具有下述式(1)：



(式中， R^1 在每出現中獨立為鹵原子、 $NR^{11}R^{12}$ (R^{11} 及 R^{12} 各自獨立為氫原子或有機基)，或有機基， $n1$ 為0~4之範圍內之整數，能夠存在於鄰位之2個 R^1 亦可與鄰接之苯環的2個碳原子一起形成環，該環亦可具有作為取代基之有機基， L^1 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{11}-O-$ 、 $-O-L^{12}-O-$ 、 $-L^{13}-S-$ 或 $-S-L^{14}-S-$ ($L^{11} \sim L^{14}$ 各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基))。

所示單體單位之聚合物等而獲得解決。

【 指 定 代 表 圖 】 無
【 代 表 圖 之 符 號 簡 單 說 明 】 無

【 特 徵 化 學 式 】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含氟芳香族聚合物及其製造方法

【技術領域】

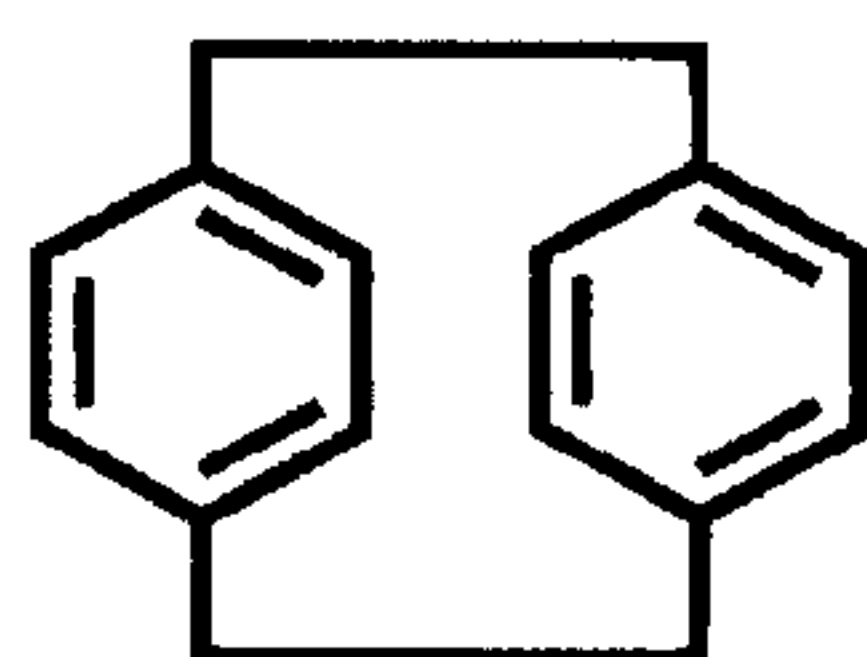
【0001】本揭示係關於新穎含氟芳香族聚合物、及其製造方法等。

【先前技術】

【0002】聚伸對二甲苯(polyparaxylylene)在電絕緣性、耐藥品性、耐熱性、耐寒性、及氣體阻障性等上極為優異，故使用於各種塗層(coating)(例：醫療機器用塗層、電子塗層、LED塗層、自動車零件用塗層、防衛或航太產業機器用塗層)。

聚伸對二甲苯係藉由真空蒸鍍來製造。具體而言，使下述式：

[化1]



所示之固體二聚物(稱為「二伸對二甲苯」或「[2,2]對環芳([2,2]paracyclophane)»)在真空環境下進行加熱而取得氣體二聚物，藉由讓使該氣體二聚物熱分解而產生之自由基附著在被附著物表面並進行聚合，而可取得聚對二

甲苯(例如，專利文獻1及非專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【 0003 】

[專利文獻1]日本特開平9-59406號公報

[非專利文獻]

【 0004 】

[非專利文獻1]Hicks, Craig; Duffy, Brendan; Hargaden, Grainne c., Organic chemistry Frontiers (2014), 1(6), 716-725

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【 0005 】藉由真空蒸鍍來製造聚伸對二甲苯之方法中，由於變得必須要有大型之真空蒸鍍裝置，故有設備投資及運轉成本變大的問題。又，該製造方法仍尚有受到原料之限制，而僅能合成出對位體的問題。

本揭示之目的在於提供一種新穎含氟芳香族聚合物、及其製造方法等。

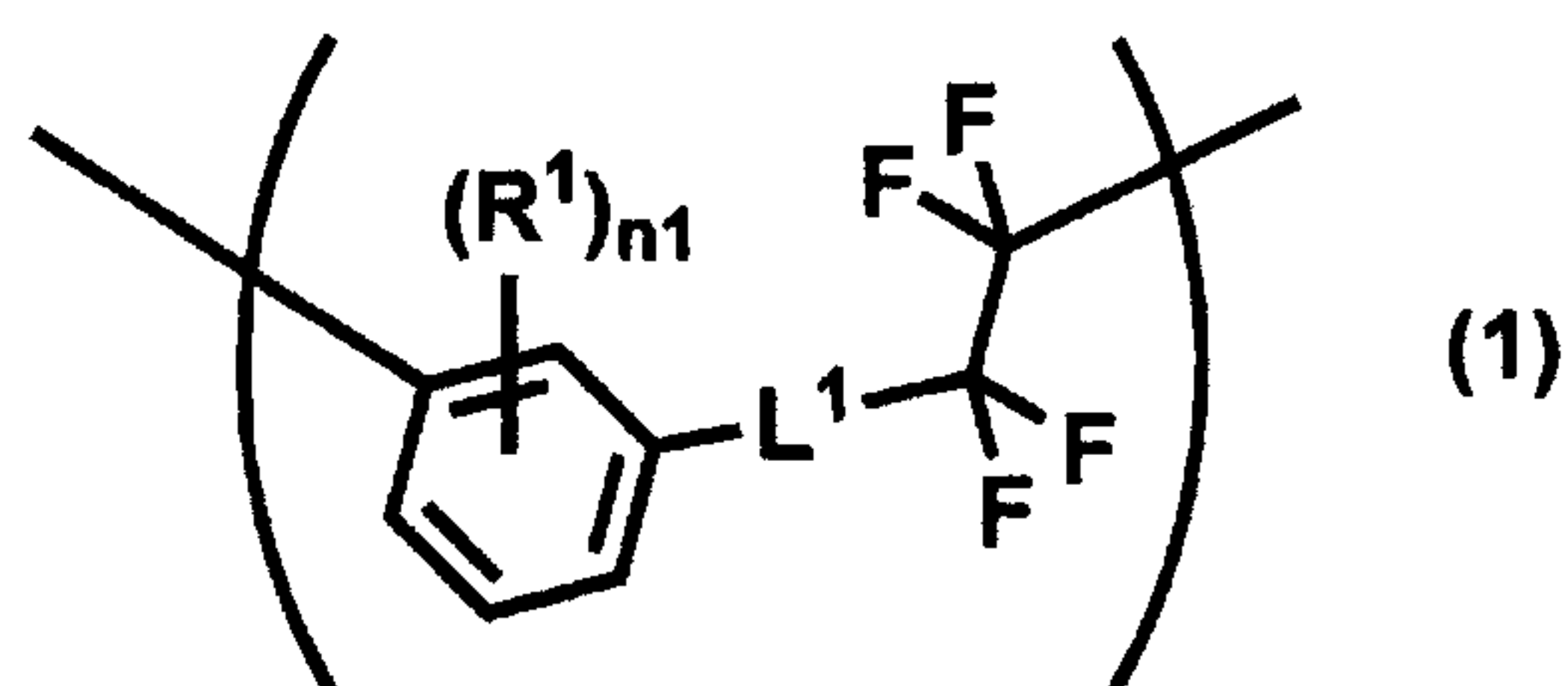
[用以解決課題之手段]

【 0006 】本揭示包含以下之態樣。

項1.

一種具有下述式(1)所示單體單位之聚合物

[化2]



[式中，

R^1 在每出現中獨立為鹵原子、 $NR^{11}R^{12}$ (R^{11} 及 R^{12} 各自獨立為氫原子或有機基)，或有機基，

$n1$ 為0~4之範圍內之整數，

能夠存在於鄰位之2個 R^1 亦可與鄰接之苯環的2個碳原子一起形成環，該環亦可具有作為取代基之有機基，

L^1 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{11}-O-$ 、 $-O-L^{12}-O-$ 、 $-L^{13}-S-$ 或 $-S-L^{14}-S-$ ($L^{11} \sim L^{14}$ 各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基)]。

項2.

如項1之聚合物，其中， L^1 為單鍵、氧原子、 $-L^{11}-O-$ 或 $-O-L^{12}-O-$ 。

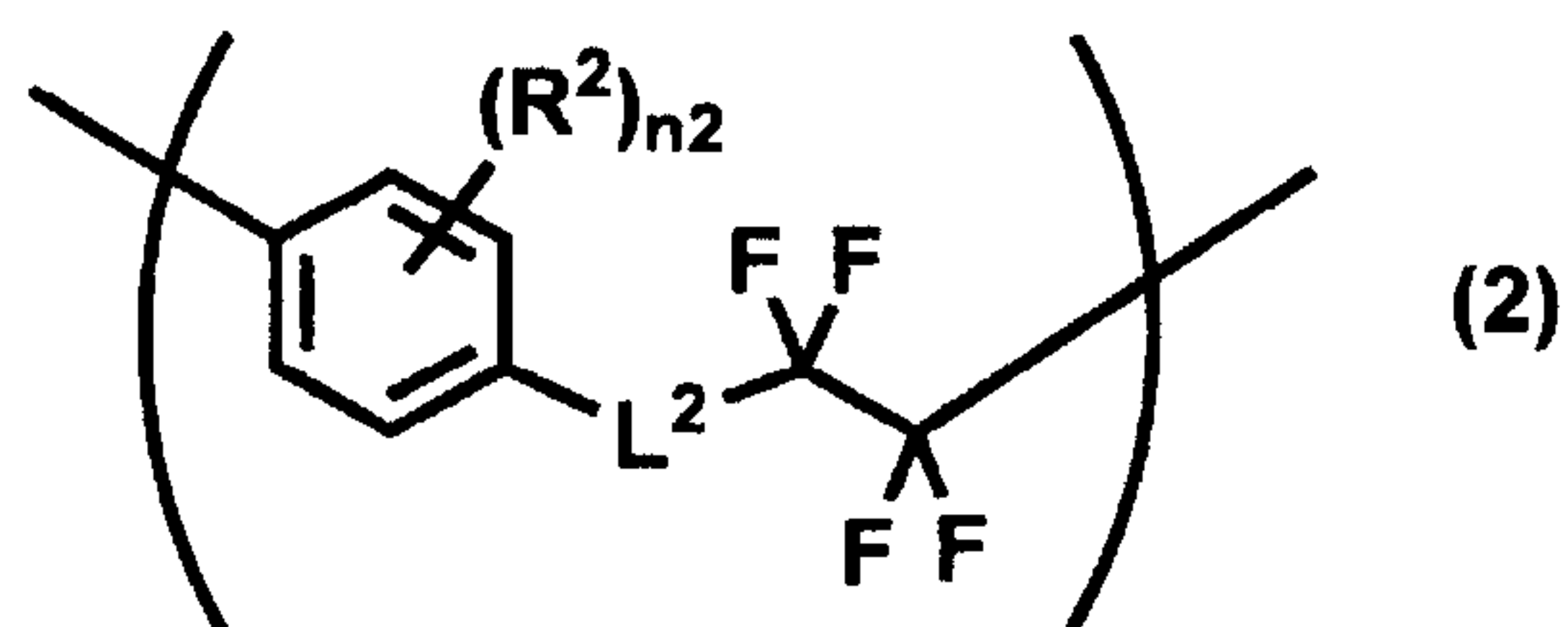
項3.

如項1或2之聚合物，其中 $n1$ 為0、1或2。

項4.

如項1~3中任一項之聚合物，其係進而具有下述式(2)所示單體單位。

[化3]



[式中，

R^2 在每出現中獨立為鹵原子、 $NR^{21}R^{22}$ (R^{21} 及 R^{22} 各自獨立為氫原子或有機基)，或有機基，

$n2$ 為0~4之範圍內之整數，

能夠存在於鄰位之2個 R^2 亦可與鄰接之苯環的2個碳原子一起形成環，該環亦可具有作為取代基之有機基，

L^2 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{21}-O-$ 、 $-O-L^{22}-O-$ 、 $-L^{23}-S-$ 或 $-S-L^{24}-S-$ ($L^{21} \sim L^{24}$ 各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基)]。

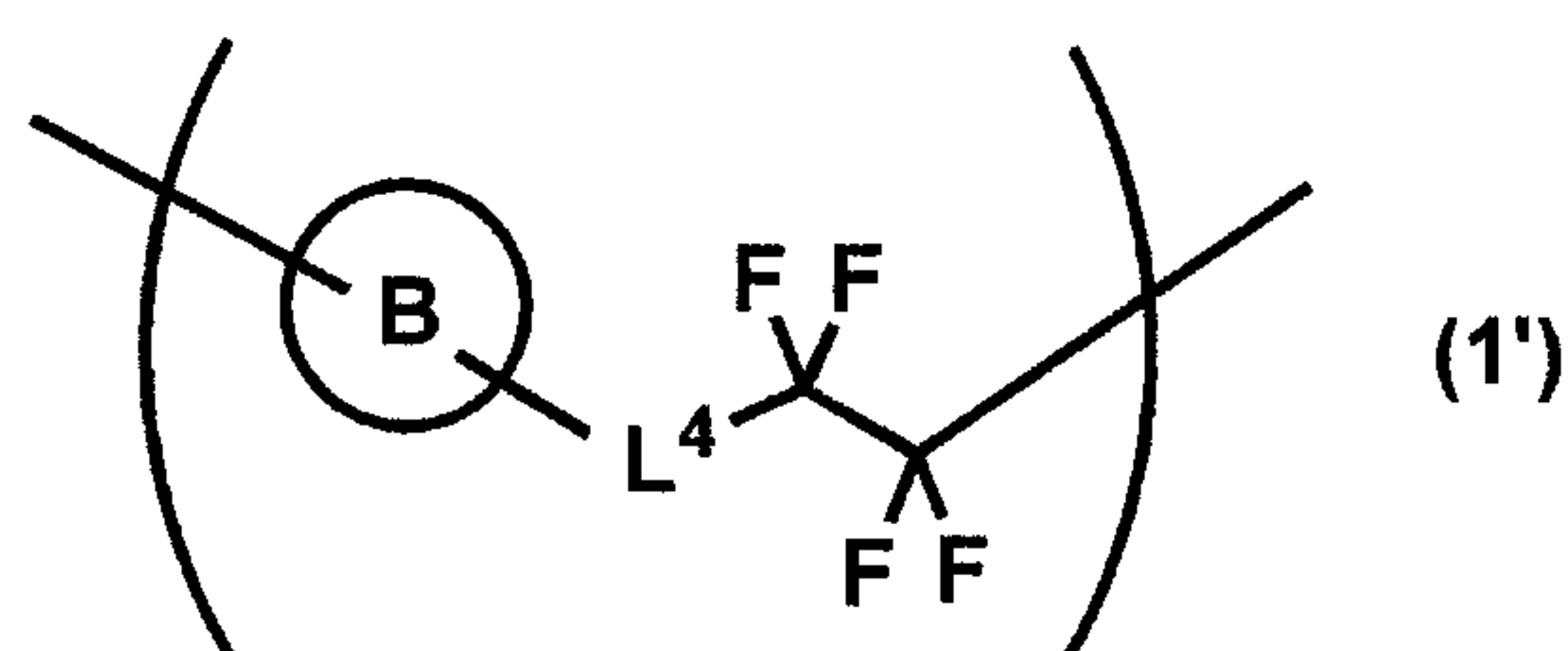
項5.

如項4之聚合物，其中， L^2 為單鍵、氧原子、 $-L^{21}-O-$ 或 $-O-L^{22}-O-$ 。

項6.

一種聚合物，其係具有下述式(1')所示單體單位，

[化4]



[式中，

B為亦可具有1個以上取代基之雜伸芳基，

L^4 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{41}-O-$ 、 $-O-L^{42}-O-$ 、 $-L^{43}-S-$ 或 $-S-L^{44}-S-$ ($L^{41}\sim L^{44}$ 各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基)]。

項 7.

如項 6之聚合物，其中，B為亦可具有1個以上取代基之呋喃-二基、噁唑-二基、異噁唑-二基、噁二唑-二基、噻吩-二基、噻唑-二基、異噻唑-二基、噻二唑-二基、吡咯-二基、吡唑-二基、咪唑-二基、三唑-二基、吡啶-二基、噻嗪-二基、嘧啶-二基、吡嗪-二基、三嗪-二基、或四嗪-二基。

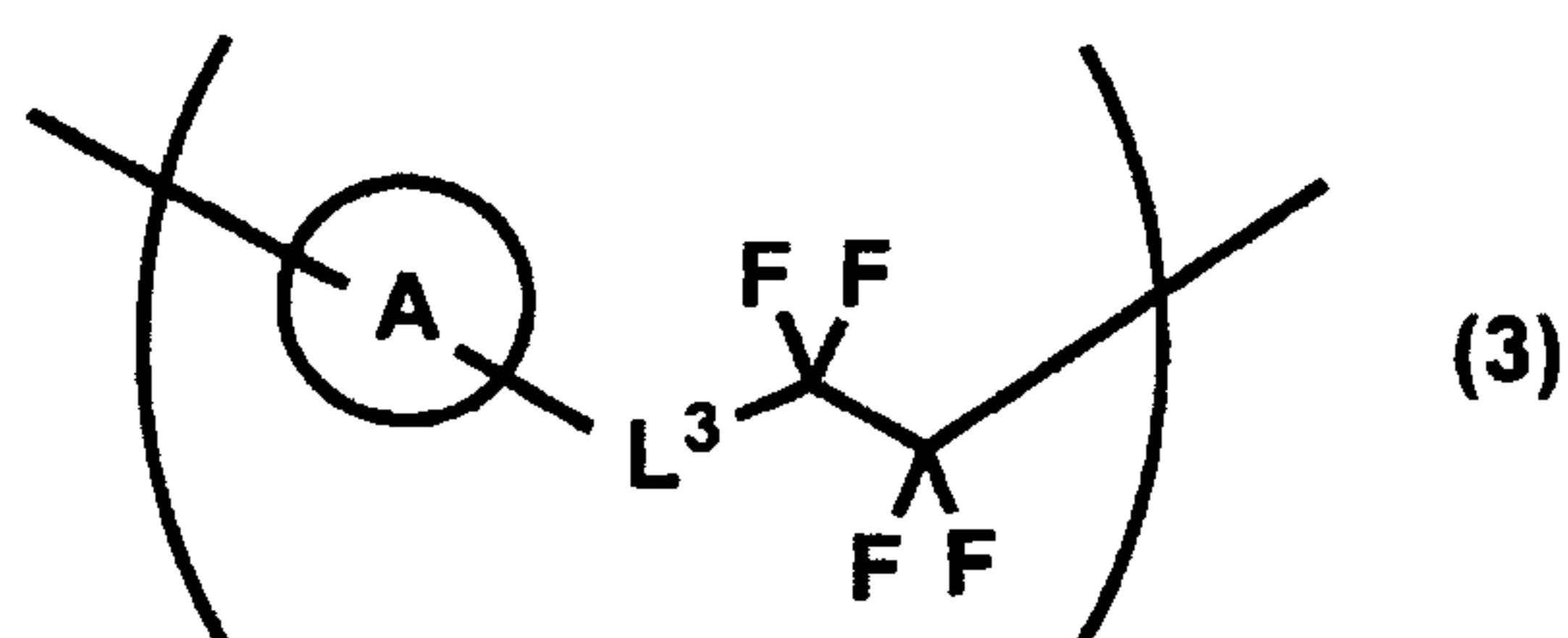
項 8.

如項 6或 7之聚合物，其中， L^4 為單鍵、氧原子、 $-L^{41}-O-$ 或 $-O-L^{42}-O-$ 。

項 9.

一種製造具有下述式(3)所示單體單位之聚合物之方法，

[化5]



[式中，

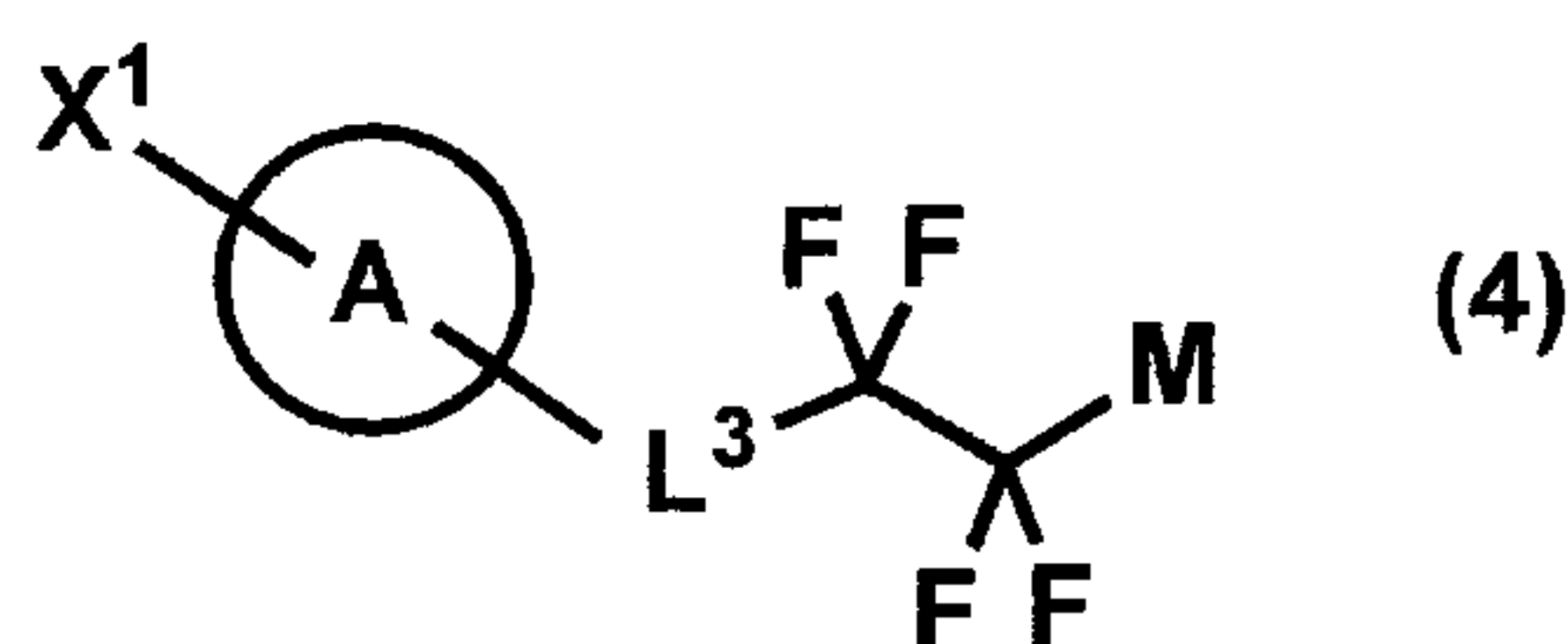
A為亦可具有1個以上取代基之伸芳基或亦可具有1個

以上取代基之雜仲芳基，

L^3 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{31}-O-$ 、 $-O-L^{32}-O-$ 、 $-L^{33}-S-$ 或 $-S-L^{34}-S-$ ($L^{31}\sim L^{34}$ 各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基)]。

其特徵為包含將下述式(4)所示化合物，以及包含選自具有吡啶環之化合物及磷所成群之配位子之單體聚合之步驟，

[化6]



(式中， X^1 為選自氯原子、溴原子及碘原子所成群之鹵原子， M 為選自銅、鋅、鎳、鐵、鈷及錫所成群之金屬， A 及 L^3 與前述相同意義)。

項10.

如項9之方法，其中， A 為亦可具有1個以上取代基之伸苯基、呋喃-二基、噁唑-二基、異噁唑-二基、噁二唑-二基、噻吩-二基、噻唑-二基、異噻唑-二基、噻二唑-二基、吡咯-二基、吡唑-二基、咪唑-二基、三唑-二基、吡啶-二基、噻嗪-二基、嘧啶-二基、吡嗪-二基、三嗪-二基、或四嗪-二基。

項11.

如項9或10之方法，其中， L^3 為單鍵、氧原子、 $-L^{31}-O-$ 或 $-O-L^{32}-O-$ 。

項 12.

如項 9~11 中任一項之方法，其中，前述聚合在溶劑之存在下進行。

項 13.

如項 9~12 中任一項之方法，其中，前述聚合在 50~150 °C 之範圍內進行。

項 14.

一種薄膜，其係含有如項 1~8 中任一項之聚合物。

[發明之效果]

【0007】根據本揭示，提供一種新穎含氟芳香族聚合物、及其製造方法等。更具體而言，根據本揭示，提供一種以往之真空蒸鍍法所無法製造之具有式(1)所示單體單位之聚合物、及其製造方法等。

【實施方式】

【0008】本揭示之前述概要並非係意指記述本揭示之個別所揭示之實施形態或全部之實裝者。

本揭示之後續說明係更具體地例示實例之實施形態。

本揭示之數個場所係通過例示來提供引導，及該例示係在各種組合中使用。

在個別之情況中，例示之群組係為非排他性，及能機能作為代表性群組。

本說明書中引用之全部刊行物、專利及專利申請案皆

係直接藉由引用而導入組合至本說明書中。

【 0009 】

用語

本說明書中之記號及略稱在並未特別界定時，沿著本說明書之文脈，而可理解成本揭示所屬技術領域中通常使用之意義。

本說明書中，語句「含有」係意指使用作為包括：語句「由實質上…所構成」、及語句「由…所構成」。

在並未特別界定時，本說明書中記載之步驟、處理，或操作皆係能在室溫下實施。

本說明書中，室溫係可意指 10~40℃ 之範圍內之溫度。

本說明書中，標記「 C_{n-m} 」(在此， n 、及 m 個別為數字)係如同業界人士者通常之理解，表示碳數為 n 以上，且 m 以下。

【 0010 】 本說明書中，在並未特別記界定時，作為「鹵原子」，可舉出例如，氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。

【 0011 】 本說明書中，「有機基」係意指從有機化合物去除 1 個氫原子所形成之基。

作為該「有機基」，可舉出例如，

可具有 1 個以上取代基之烷基、

可具有 1 個以上取代基之烯基、

可具有 1 個以上取代基之炔基、

可具有1個以上取代基之環烷基、
 可具有1個以上取代基之環烯基、
 可具有1個以上取代基之環烷二烯基(cycloalkanedieryl)、
 可具有1個以上取代基之芳基、
 可具有1個以上取代基之芳烷基、
 可具有1個以上取代基之非芳香族雜環基
 可具有1個以上取代基之雜芳基、
 氰基、
 醛基、
 RO-、
 RS-、
 RCO-、
 RSO₂-、
 ROCO-、及
 ROSO₂-

(該等之式中，R係獨立為

可具有1個以上取代基之烷基、
 可具有1個以上取代基之烯基、
 可具有1個以上取代基之炔基、
 可具有1個以上取代基之環烷基、
 可具有1個以上取代基之環烯基、
 可具有1個以上取代基之環烷二烯基、
 可具有1個以上取代基之芳基、
 可具有1個以上取代基之芳烷基、

可具有1個以上取代基之非芳香族雜環基、或可具有1個以上取代基之雜芳基)。

【0012】作為「取代基」，可舉出例如，鹵原子、氰基、胺基、烷氧基、及烷硫基。尚且，2個以上之取代基可互為相同，亦可互為相異。

【0013】本說明書中，在並未特別界定时，作為「烷基」，可舉出例如，甲基、乙基、丙基(n-丙基、異丙基)、丁基(n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基)、戊基(例：n-戊基、異戊基、新戊基)、及己基等之直鏈或分枝鏈狀之碳數1~10之烷基。

【0014】本說明書中，在並未特別界定时，作為「烷氧基」，可舉出例如，甲氧基、乙氧基、丙氧基(n-丙氧基、異丙氧基)、丁氧基(n-丁氧基、異丁氧基、sec-丁氧基、tert-丁氧基)、戊氧基、及己氧基等之直鏈狀或分枝鏈狀之碳數1~10之烷氧基。

【0015】本說明書中，在並未特別界定时，作為「烷硫基」，可舉出例如，甲硫基、乙硫基、丙硫基(n-丙硫基、異丙硫基)、丁硫基(n-丁硫基、異丁硫基、sec-丁硫基、tert-丁硫基)、戊硫基、及己硫基等之直鏈狀或分枝鏈狀之碳數1~10之烷硫基。

【0016】本說明書中，在並未特別界定时，作為「烯基」，可舉出例如，乙烯基、1-丙烯-1-基、2-丙烯-1-基、異丙烯基、2-丁烯-1-基、4-戊烯-1-基、及5-己烯-1-基等之直鏈狀或分枝鏈狀之碳數2~10之烯基。

【0017】本說明書中，在並未特別界定時，作為「炔基」，可舉出例如，乙炔基、1-丙炔-1-基、2-丙炔-1-基、4-戊炔-1-基、及5-己炔-1-基等之直鏈狀或分枝鏈狀之碳數2~10之炔基。

【0018】本說明書中，在並未特別界定時，作為「環烷基」，可舉出例如，環丙基、環丁基、環戊基、環己基、及環庚基等之碳數3~10之環烷基。

【0019】本說明書中，在並未特別界定時，作為「環烯基」，可舉出例如，環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環己烯基、及環庚烯基等之碳數3~10之環烯基。

【0020】本說明書中，在並未特別界定時，作為「環烷二烯基」，可舉出例如，環丁二烯基、環戊二烯基、環己二烯基、環庚二烯基、環辛二烯基、環壬二烯基、及環癸二烯基等之、碳數4~10之環烷二烯基。

【0021】本說明書中，在並未特別界定時，「芳基」可為單環性、雙環性、三環性，或四環性。

本說明書中，在並未特別界定時，「芳基」可為碳數6~18之芳基。

本說明書中，在並未特別界定時、作為「芳基」，可舉出例如，苯基、1-萘基、2-萘基、2-聯苯基、3-聯苯基、4-聯苯基、及2-蒎基。

【0022】本說明書中，「伸芳基」係意指從前述「芳基」去除1個氫原子所形成之基。

本說明書中，在並未特別界定時，作為「伸芳基」，

可舉出例如，1,2-伸苯基、1,3-伸苯基、1,4-伸苯基、4,4'-伸聯苯基、1,2-伸萘基、1,3-伸萘基、及1,4-伸萘基。

【0023】本說明書中，在並未特別界定时，作為「芳烷基」，可舉出例如，苄基、苯乙基、二苯基甲基、1-萘基甲基、2-萘基甲基、2,2-二苯基乙基、3-苯基丙基、4-苯基丁基、5-苯基戊基、2-聯苯基甲基、3-聯苯基甲基、及4-聯苯基甲基。

【0024】本說明書中，「非芳香族雜環基」係意指從非芳香族雜環去除1個氫原子所形成之基。

本說明書中，在並未特別界定时，「非芳香族雜環基」可為單環性、雙環性、三環性，或四環性。

本說明書中，在並未特別界定时，「非芳香族雜環基」可為飽和或不飽和。

本說明書中，在並未特別界定时，「非芳香族雜環基」可為例如，5~18員之非芳香族雜環基。

本說明書中，在並未特別界定时，「非芳香族雜環基」，可為例如，除了碳原子之外，尚含有選自氧原子、硫原子、及氮原子之1~4個雜原子作為環構成原子之非芳香族雜環基。

本說明書中，在並未特別界定时，作為「非芳香族雜環基」，可舉出例如，四氫呋喃基、噁唑啉基、咪唑啉基(例：1-咪唑啉基、2-咪唑啉基、4-咪唑啉基)、吡丙啉基(例：1-吡丙啉基、2-吡丙啉基)、吡咯啉基(例：1-吡咯啉基、2-吡咯啉基、3-吡咯啉基)、哌啉基(例：1-哌啉基、

2-哌啶基、3-哌啶基)、氮雜環庚烷基(azepanyl)(例：1-氮雜環庚烷基、2-氮雜環庚烷基、3-氮雜環庚烷基、4-氮雜環庚烷基)、氮雜環辛烷基(azocanyl)(例：1-氮雜環辛烷基、2-氮雜環辛烷基、3-氮雜環辛烷基、4-氮雜環辛烷基)、哌嗪基(例：1,4-哌嗪-1-基、1,4-哌嗪-2-基)、二氮呋基(例：1,4-二氮呋-1-基、1,4-二氮呋-2-基、1,4-二氮呋-5-基、1,4-二氮呋-6-基)、二氮雜環辛烷基(例：1,4-二氮雜環辛烷-1-基、1,4-二氮雜環辛烷-2-基、1,4-二氮雜環辛烷-5-基、1,4-二氮雜環辛烷-6-基、1,5-二氮雜環辛烷-1-基、1,5-二氮雜環辛烷-2-基、1,5-二氮雜環辛烷-3-基)、四氫吡喃基(例：四氫呋喃-4-基)、嗎啉基(例：4-嗎啉基)、硫嗎啉基(例：4-硫嗎啉基)、2-噁唑啶基、二氫呋喃基、二氫哌喃基、及二氫喹啉基等。

【0025】本說明書中，在並未特別界定时，「雜芳基」可為單環性、雙環性、三環性，或四環性。

本說明書中，在並未特別界定时，「雜芳基」可為例如，5~18員之雜芳基。

本說明書中，在並未特別界定时，「雜芳基」可為例如，除了碳原子以外，尚含有選自氧原子、硫原子、及氮原子之1~4個雜原子作為環構成原子之雜芳基。

本說明書中，在並未特別界定时，「雜芳基」包含「單環性雜芳基」、及「芳香族縮合雜環基」。

本說明書中，在並未特別界定时，作為「單環性雜芳基」，可舉出例如，吡咯基(例：1-吡咯基、2-吡咯基、3-

吡咯基)、呋喃基(例：2-呋喃基、3-呋喃基)、噻吩基(例：2-噻吩基、3-噻吩基)、吡唑基(例：1-吡唑基、3-吡唑基、4-吡唑基)、咪唑基(例：1-咪唑基、2-咪唑基、4-咪唑基)、異噁唑基(例：3-異噁唑基、4-異噁唑基、5-異噁唑基)、噁唑基(例：2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基)、異噻唑基(例：3-異噻唑基、4-異噻唑基、5-異噻唑基)、噻唑基(例：2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基)、三唑基(例：1,2,3-三唑-3-基、1,2,4-三唑-4-基)、噁二唑基(例：1,2,4-噁二唑-3-基、1,2,4-噁二唑-5-基)、噻二唑基(例：1,2,4-噻二唑-3-基、1,2,4-噻二唑-5-基)、四唑基、吡啶基(例：2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基)、嗒嗒基(例：3-嗒嗒基、4-嗒嗒基)、嘧啶基(例：2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基)、及吡嗒基等。

本說明書中，在並未特別界定时，作為「芳香族縮合雜環基」，可舉出例如，異吡啶基(例、1-異吡啶基、2-異吡啶基、3-異吡啶基、4-異吡啶基、5-異吡啶基、6-異吡啶基、7-異吡啶基)、吡啶基(例、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-吡啶基、6-吡啶基、7-吡啶基)、苯並[b]呋喃基(例、2-苯並[b]呋喃基、3-苯並[b]呋喃基、4-苯並[b]呋喃基、5-苯並[b]呋喃基、6-苯並[b]呋喃基、7-苯並[b]呋喃基)、苯並[c]呋喃基(例、1-苯並[c]呋喃基、4-苯並[c]呋喃基、5-苯並[c]呋喃基)、苯並[b]噻吩基、(例、2-苯並[b]噻吩基、3-苯並[b]噻吩基、4-苯並[b]噻吩基、5-苯並[b]噻吩基、6-苯並[b]噻吩基、7-苯並[b]噻吩

基)、苯並[c]噻吩基(例、1-苯並[c]噻吩基、4-苯並[c]噻吩基、5-苯並[c]噻吩基)、吲唑基(例、1-吲唑基、2-吲唑基、3-吲唑基、4-吲唑基、5-吲唑基、6-吲唑基、7-吲唑基)、苯並咪唑基(例、1-苯並咪唑基、2-苯並咪唑基、4-苯並咪唑基、5-苯並咪唑基)、1,2-苯並異噁唑基(例、1,2-苯並異噁唑-3-基、1,2-苯並異噁唑-4-基、1,2-苯並異噁唑-5-基、1,2-苯並異噁唑-6-基、1,2-苯並異噁唑-7-基)、苯並噁唑基(例、2-苯並噁唑基、4-苯並噁唑基、5-苯並噁唑基、6-苯並噁唑基、7-苯並噁唑基)、1,2-苯並異噻唑基(例、1,2-苯並異噻唑-3-基、1,2-苯並異噻唑-4-基、1,2-苯並異噻唑-5-基、1,2-苯並異噻唑-6-基、1,2-苯並異噻唑-7-基)、苯並噻唑基(例、2-苯並噻唑基、4-苯並噻唑基、5-苯並噻唑基、6-苯並噻唑基、7-苯並噻唑基)、異喹啉基(例、1-異喹啉基、3-異喹啉基、4-異喹啉基、5-異喹啉基)、喹啉基(例、2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、8-喹啉基)、噌啉基(例、3-噌啉基、4-噌啉基、5-噌啉基、6-噌啉基、7-噌啉基、8-噌啉基)、酞嗪基(例、1-酞嗪基、4-酞嗪基、5-酞嗪基、6-酞嗪基、7-酞嗪基、8-酞嗪基)、喹唑啉基(例、2-喹唑啉基、4-喹唑啉基、5-喹唑啉基、6-喹唑啉基、7-喹唑啉基、8-喹唑啉基)、喹喔啉基(例、2-喹喔啉基、3-喹喔啉基、5-喹喔啉基、6-喹喔啉基、7-喹喔啉基、8-喹喔啉基)、吡唑並[1,5-a]吡啶基(例、吡唑並[1,5-a]吡啶-2-基、吡唑並[1,5-a]吡啶-3-基、吡唑並[1,5-a]吡啶-4-基、吡唑並[1,5-a]吡啶-5-基、吡唑

並 [1,5-a] 吡啶 -6-基、吡啶並 [1,5-a] 吡啶 -7-基)、咪唑並 [1,2-a] 吡啶基(例、咪唑並 [1,2-a] 吡啶 -2-基、咪唑並 [1,2-a] 吡啶 -3-基、咪唑並 [1,2-a] 吡啶 -5-基、咪唑並 [1,2-a] 吡啶 -6-基、咪唑並 [1,2-a] 吡啶 -7-基、及咪唑並 [1,2-a] 吡啶 -8-基)等。

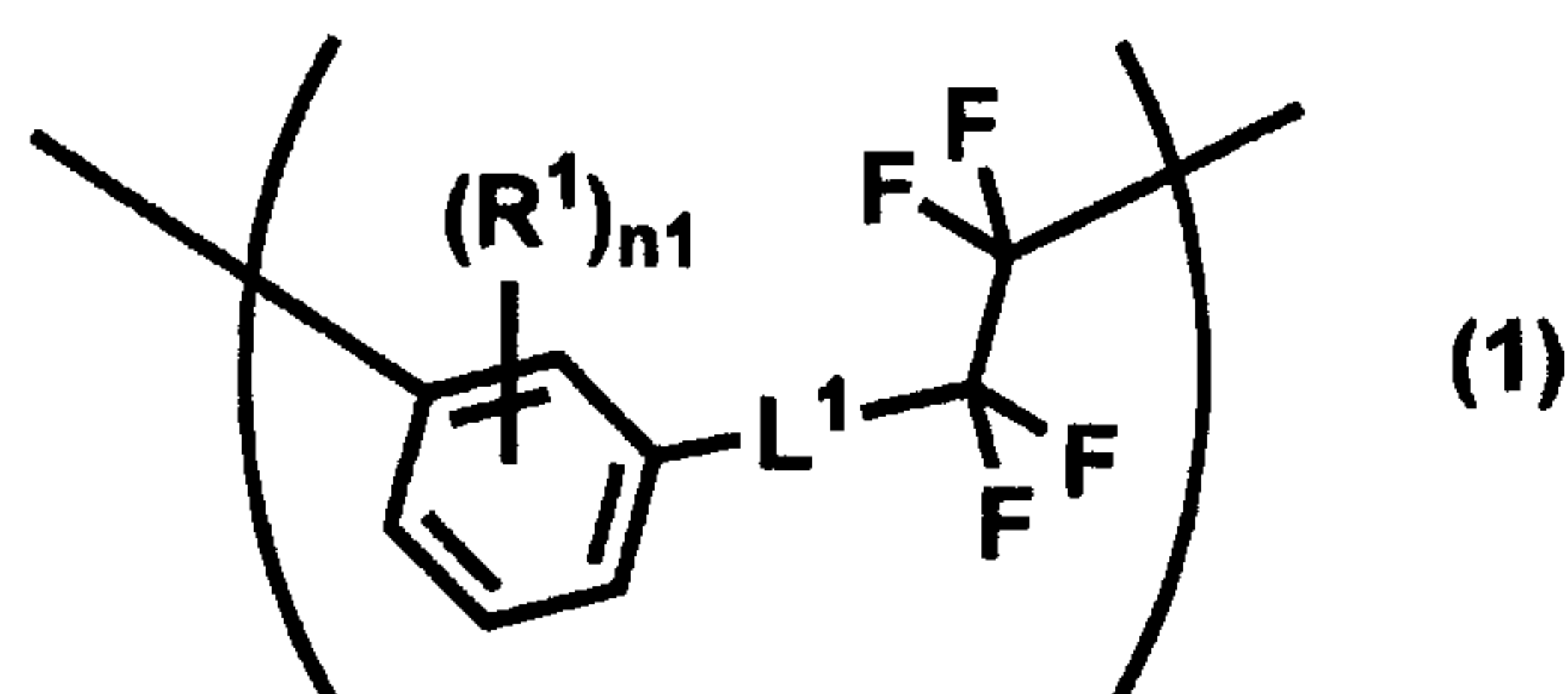
【0026】本說明書中，「雜伸芳基」係意指從前述「雜芳基」去除1個氫原子所形成之基。

本說明書中，在並未特別界定時，作為「雜伸芳基」，可舉出例如，呋喃-二基(例：呋喃-2,5-二基)、噁唑-二基(例：噁唑-2,5-二基)、異噁唑-二基(例：異噁唑-3,5-二基)、噁二唑(例：呋咕-3,4-二基)、噻吩-二基(例：噻吩-2,5-二基)、噻唑-二基(例：噻唑-2,5-二基)、異噻唑-二基(例：異噻唑-3,5-二基)、噻二唑-二基(例：1,2,5-噻二唑-3,4-二基)、吡咯-二基(例：吡咯-2,5-二基)、吡啶-二基(例：吡啶-3,5-二基)、咪唑-二基(例：咪唑-2,5-二基)、三唑-二基(例：1,2,3-三唑-4,5-二基)、吡啶-二基(例：吡啶-1,4-二基、吡啶-2,3-二基、吡啶-2,4-二基、吡啶-2,5-二基、吡啶-2,6-二基)、噻嗪-二基(例：噻嗪-4,5-二基)、嘧啶-二基(例：嘧啶-2,5-二基)、吡嗪-二基(例：吡嗪-2,6-二基)、三嗪-二基(例：1,3,5-三嗪-2,6-二基)、四嗪-二基(例：1,2,4,5-四嗪-3,6-二基)、吡啶-二基、苯並咪唑-二基、苯並呋喃-二基、苯並噻吩-二基、喹啉-二基、異喹啉-二基、喹唑啉-二基、及酞嗪-二基等。

【0027】具有式(1)所示單體單位之聚合物

本揭示之一實施態樣之聚合物為具有下述式(1)：

[化7]



[式中，

R^1 在每出現中獨立為鹵原子、 $NR^{11}R^{12}$ (R^{11} 及 R^{12} 各自獨立為氫原子或有機基)，或有機基，

n_1 為0~4之範圍內之整數，

能夠存在於鄰位之2個 R^1 亦可與鄰接之苯環的2個碳原子一起形成環，該環亦可具有作為取代基之有機基，

L^1 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{11}-O-$ 、 $-O-L^{12}-O-$ 、 $-L^{13}-S-$ 或 $-S-L^{14}-S-$ ($L^{11} \sim L^{14}$ 各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基)]。

所示單體單位之聚合物。尚且， $-L^{11}-O-$ 及 $-L^{13}-S-$ 分別係以左端鍵結於苯環，右端鍵結於 CF_2 基為佳。

【0028】 R^1 係以可具有鹵原子、1個或2個烷基作為取代基之胺基，或可具有1個以上之鹵原子作為作為取代基之烷基為佳。該烷基中之鹵原子之取代數係因應烷基之氫原子數而適宜選擇，例如，0~9之範圍內之整數。具有該鹵原子作為取代基之烷基(即，鹵烷基)也可為例如，烷基之氫原子全部被氟原子取代之烷基(即，全氟烷基)。

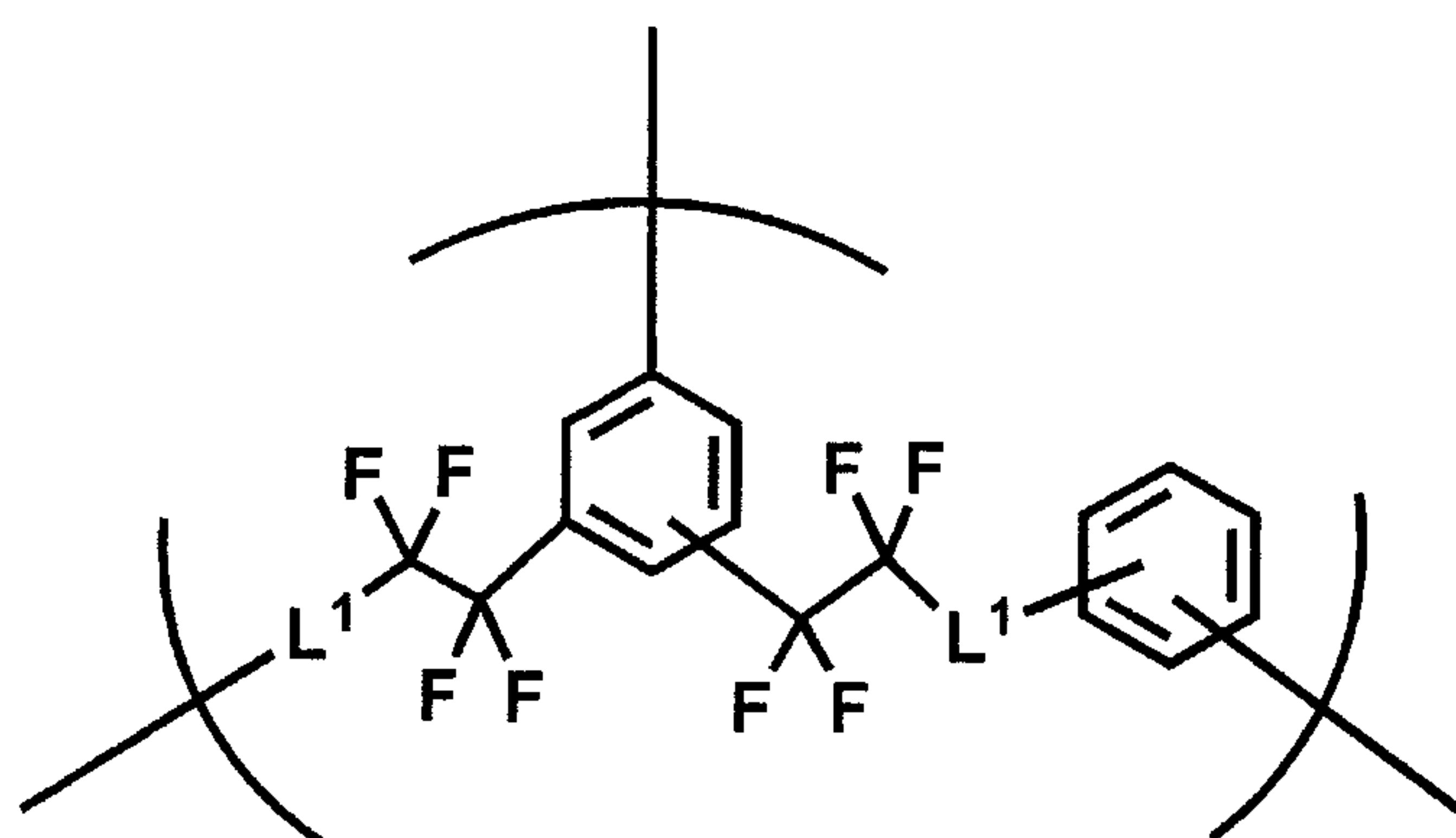
R^1 更佳為鹵原子、胺基、 C_{1-10} 烷基、單 C_{1-10} 烷基胺

基、二 C_{1-10} 烷基胺基，或鹵 C_{1-10} 烷基，特佳為氟原子、氯原子、胺基、 C_{1-6} 烷基、單 C_{1-6} 烷基胺基、二 C_{1-6} 烷基胺基、或鹵 C_{1-6} 烷基。

尚且， R^1 為烷基等之情況，該具有式 (1) 所示單體單位之聚合物由於溶劑溶解性優異，故可使用作為含有該聚合物及溶劑之塗布用組成物或浸漬用組成物。

【0029】 R^1 為鹵原子之情況， R^1 可與後述之式 (4) 所示之化合物進行反應，進而連結式 (1) 所示之單位等。即，該聚合物可為例如，具有下述式：

[化8]



(式中， L^1 與前述相同意義)。

所示單位之三次元聚合物。

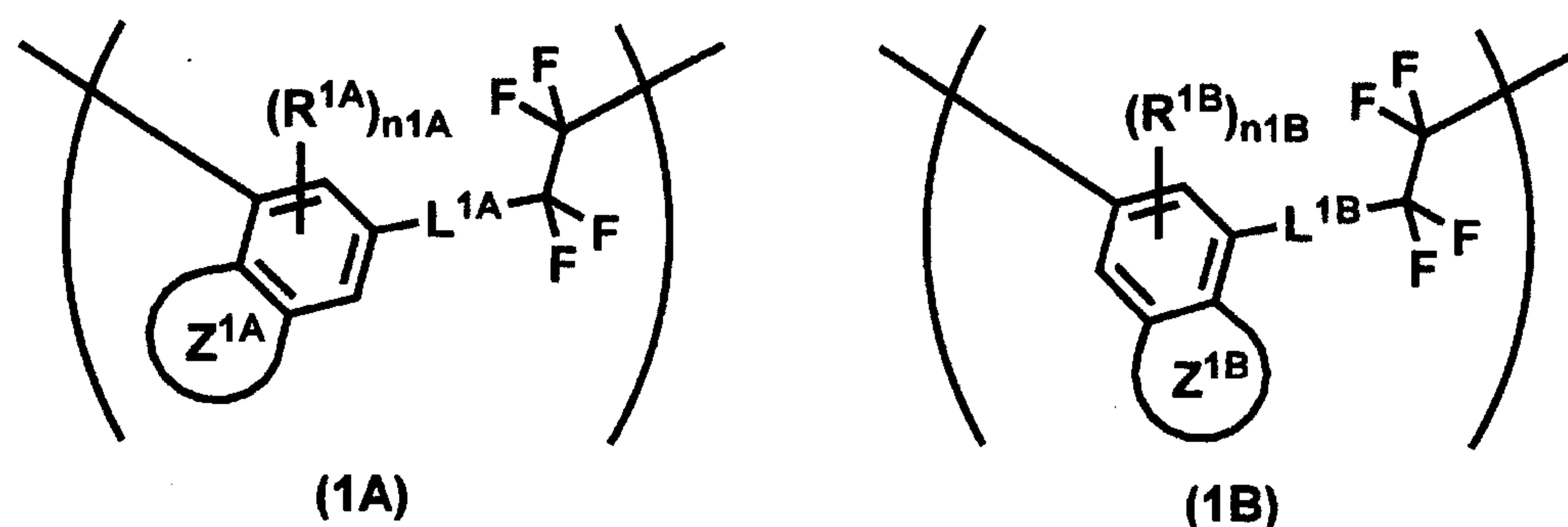
【0030】 n_1 係以 0、1 或 2 為佳，更佳為 0 或 1，特佳為 0。

【0031】 $L^{11} \sim L^{14}$ 係分別以 C_{1-6} 伸烷基為佳，以 C_{1-4} 伸烷基為較佳。

【0032】 L^1 係以單鍵、氧原子、 $-L^{11}-O-$ 或 $-O-L^{12}-O-$ 為佳。

【0033】存在於鄰位之2個 R^1 在與鄰接之苯環之2個碳原子一同形成環之情況，式(1)所示單體單位則為例如，下述式(1A)或(1B)：

[化9]



[式中，

Z^{1A} 及 Z^{1B} 係分別與鄰接之苯環一起形成縮合環，該縮合環之取代基之 R^{1A} 及 R^{1B} 係在分別在每出現中獨立為鹵原子、 $NR^{11A}R^{12A}$ (R^{11A} 及 R^{12A} 各自獨立為氫原子或有機基)，或有機基，

$n1A$ 及 $n1B$ 係各自為0~4之範圍內之整數，

L^{1A} 及 L^{1B} 係各自為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{11A}-O-$ 、 $-O-L^{12A}-O-$ 、 $-L^{13A}-S-$ 或 $-S-L^{14A}-S-$ ($L^{11A} \sim L^{14A}$ 各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基)]。

所示單位。

【0034】式(1A)中，由 Z^{1A} 及鄰接於此之苯環所構成之縮合環之具體例包含芳香族縮合環，及作為其例，可舉出如萘、吡啶、苯並咪唑、苯並呋喃、苯並噻吩、喹啉、異喹啉、喹唑啉、酞嗪、苯並三唑。

【0035】 R^{1A} 係以鹵原子、胺基、烷基、單烷基胺

基、二烷基胺基，或鹵烷基為佳，更佳為鹵原子、胺基、 C_{1-10} 烷基、單 C_{1-10} 烷基胺基、二 C_{1-10} 烷基胺基，或鹵 C_{1-10} 烷基，特佳為氟原子、氯原子、胺基、 C_{1-6} 烷基、單 C_{1-6} 烷基胺基、二 C_{1-6} 烷基胺基，或鹵 C_{1-6} 烷基。

【0036】 $n1A$ 係以0、1或2為佳，更佳為0或1，特佳為0。

【0037】 $L^{11A} \sim L^{14A}$ 分別係以 C_{1-6} 伸烷基為佳，以 C_{1-4} 伸烷基為較佳。

【0038】 L^{1A} 係以單鍵、氧原子、 $-L^{11A}-O-$ 或 $-O-L^{12A}-O-$ 為佳。

【0039】式(1B)中之 Z^{1B} 、 $n1B$ 、及 L^{1B} 係例如與式(1A)中之 Z^{1A} 、 $n1A$ 、及 L^{1A} 相同，較佳態樣也為相同。

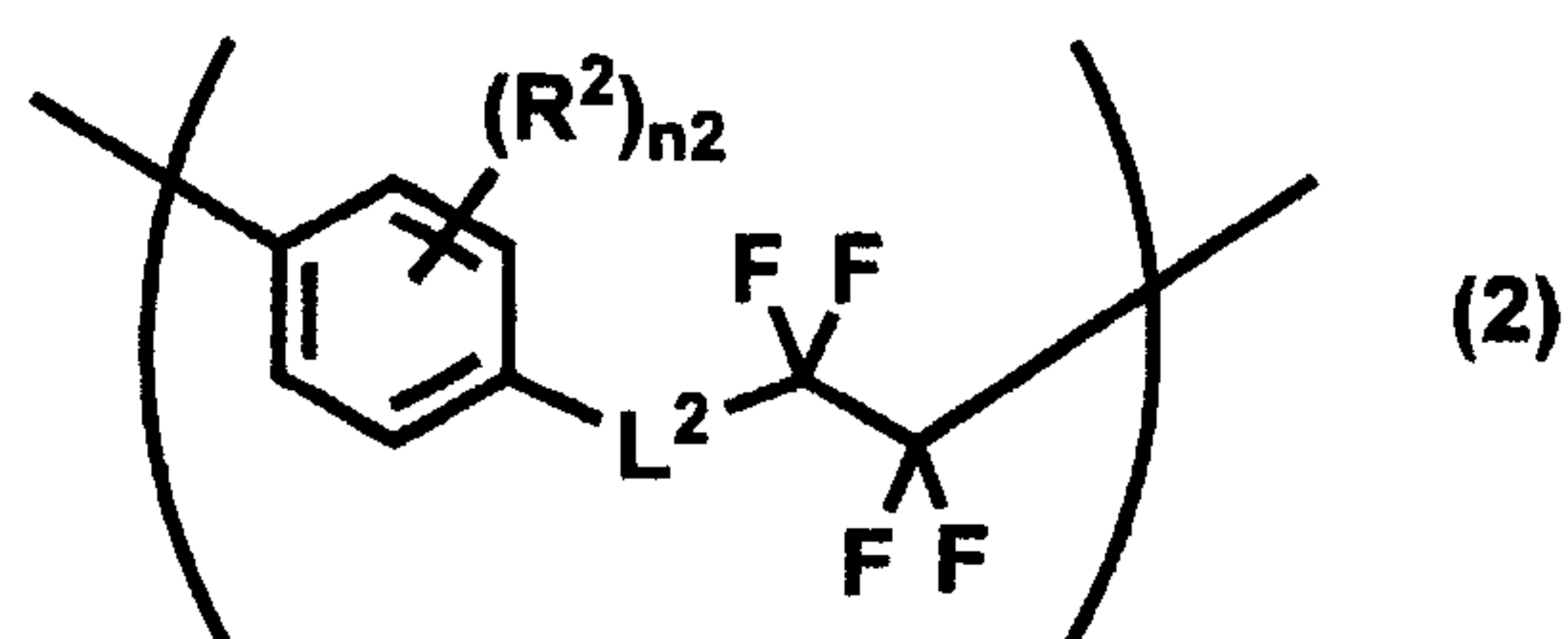
【0040】具有式(1)所示單體單位之聚合物中，式(1)所示單體單位之數並非係受到特別限定者，例如為5~500000，較佳為10~100000，更佳為15~50000之範圍內。尚且，各單體單位之構造係可互為相同，亦可互為相異。

【0041】具有式(1)所示單體單位之聚合物可為均聚物或共聚物。

該共聚物可為具有2種類以上式(1)所示單體單位之共聚物，也可為例如，具有式(1)中 $n1$ 為0之單體單位，與式(1)中 $n1$ 為1之單體單位之共聚物。

【0042】具有式(1)所示單體單位之聚合物亦可更具有下述式(2)：

[化10]



[式中，

R^2 在每出現中獨立為鹵原子、 $NR^{21}R^{22}$ (R^{21} 及 R^{22} 各自獨立為氫原子或有機基)，或有機基，

n_2 為0~4之範圍內之整數，

能夠存在於鄰位之2個 R^2 亦可與鄰接之苯環的2個碳原子一起形成環，該環亦可具有作為取代基之有機基，

L^2 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{21}-O-$ 、 $-O-L^{22}-O-$ 、 $-L^{23}-S-$ 或 $-S-L^{24}-S-$ ($L^{21} \sim L^{24}$ 各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基)]。

所示單體單位。尚且， $-L^{21}-O-$ 及 $-L^{23}-S-$ 係分別以左端鍵結於苯環，且右端鍵結於 CF_2 基為佳。

【0043】 R^2 係以鹵原子、胺基、烷基、單烷基胺基、二烷基胺基，或鹵烷基為佳，更佳為鹵原子、胺基、 C_{1-10} 烷基、單 C_{1-10} 烷基胺基、二 C_{1-10} 烷基胺基、或鹵 C_{1-10} 烷基，特佳為氟原子、氯原子、胺基、 C_{1-6} 烷基、單 C_{1-6} 烷基胺基、二 C_{1-6} 烷基胺基、或鹵 C_{1-6} 烷基。

【0044】 n_2 係以0、1或2為佳，更佳為0或1，特佳為0。

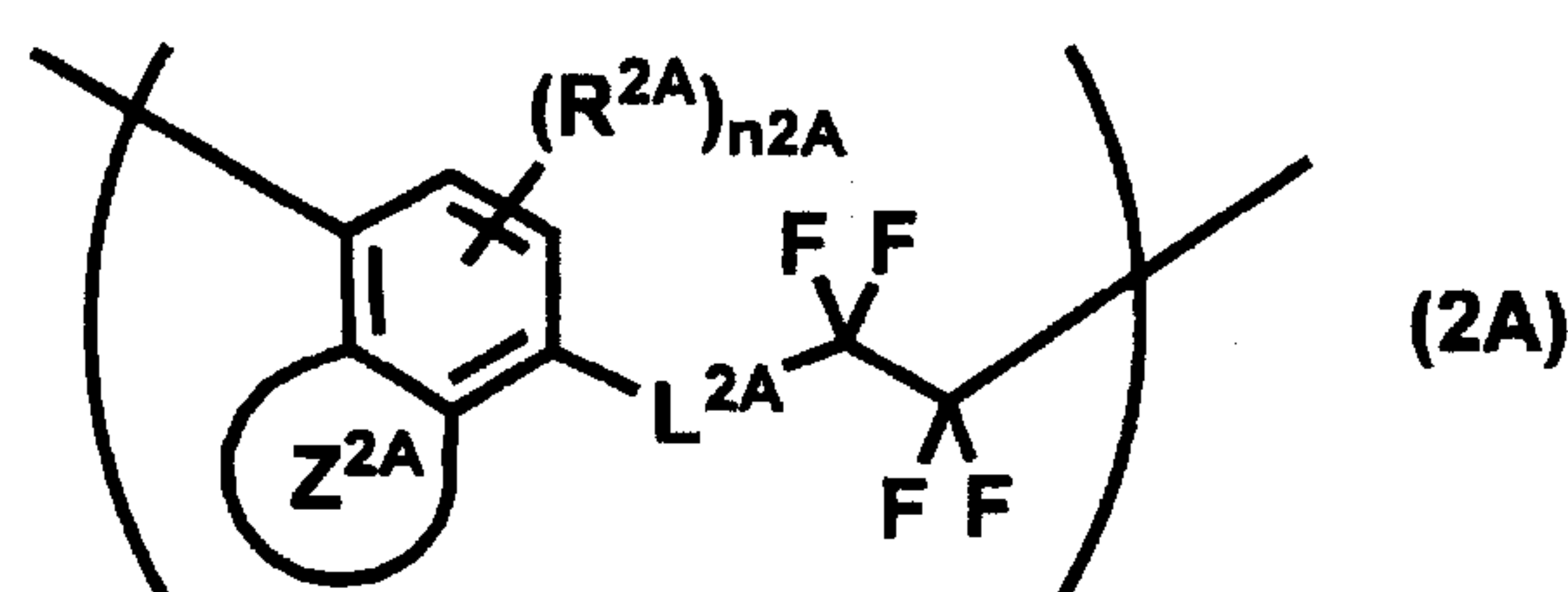
【0045】 $L^{21} \sim L^{24}$ 係分別以 C_{1-6} 伸烷基為佳，以 C_{1-4} 伸

烷基為較佳。

【0046】 L^2 係以單鍵、氧原子、 $-L^{21}-O-$ 或 $-O-L^{22}-O-$ 為佳。

【0047】存在於鄰位之2個 R^2 在與鄰接之苯環之2個碳原子一起形成環之情況，式(2)所示單位則為例如，下述式(2A)：

[化11]



[式中，

Z^{2A} 係與鄰接之苯環一起形成縮合環，該縮合環之取代基之 R^{2A} 在每出現中獨立為鹵原子、 $NR^{21A}R^{22A}$ (R^{21A} 及 R^{22A} 各自獨立為氫原子或有機基)，或有機基，

$n2A$ 為0~4之範圍內之整數，

L^{2A} 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{21A}-O-$ 、 $-O-L^{22A}-O-$ 、 $-L^{23A}-S-$ 或 $-S-L^{24A}-S-$ ($L^{21A} \sim L^{24A}$ 各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基)]。

所示單位。

【0048】由 Z^{2A} 及鄰接於此之苯環所構成之縮合環之具體例包含芳香族縮合環，及作為其例，可舉出如蔡、吡啶、苯並咪唑、苯並呋喃、苯並噻吩、喹啉、異喹啉、喹啉、酞嗪、苯並三唑。

【0049】 R^{2A} 係以鹵原子、胺基、烷基、單烷基胺

基、二烷基胺基、或鹵烷基為佳，更佳為鹵原子、胺基、 C_{1-10} 烷基、單 C_{1-10} 烷基胺基、二 C_{1-10} 烷基胺基、或鹵 C_{1-10} 烷基，特佳為氟原子、氯原子、胺基、 C_{1-6} 烷基、單 C_{1-6} 烷基胺基、二 C_{1-6} 烷基胺基、或鹵 C_{1-6} 烷基。

【0050】 $n2A$ 係以0、1、或2為佳，更佳為0或1，特佳為0。

【0051】 $L^{21A} \sim L^{24A}$ 係分別以 C_{1-6} 伸烷基為佳，以 C_{1-4} 伸烷基為較佳。

【0052】 L^{2A} 係以單鍵、氧原子、 $-L^{21A}-O-$ 或 $-O-L^{22A}-O-$ 為佳。

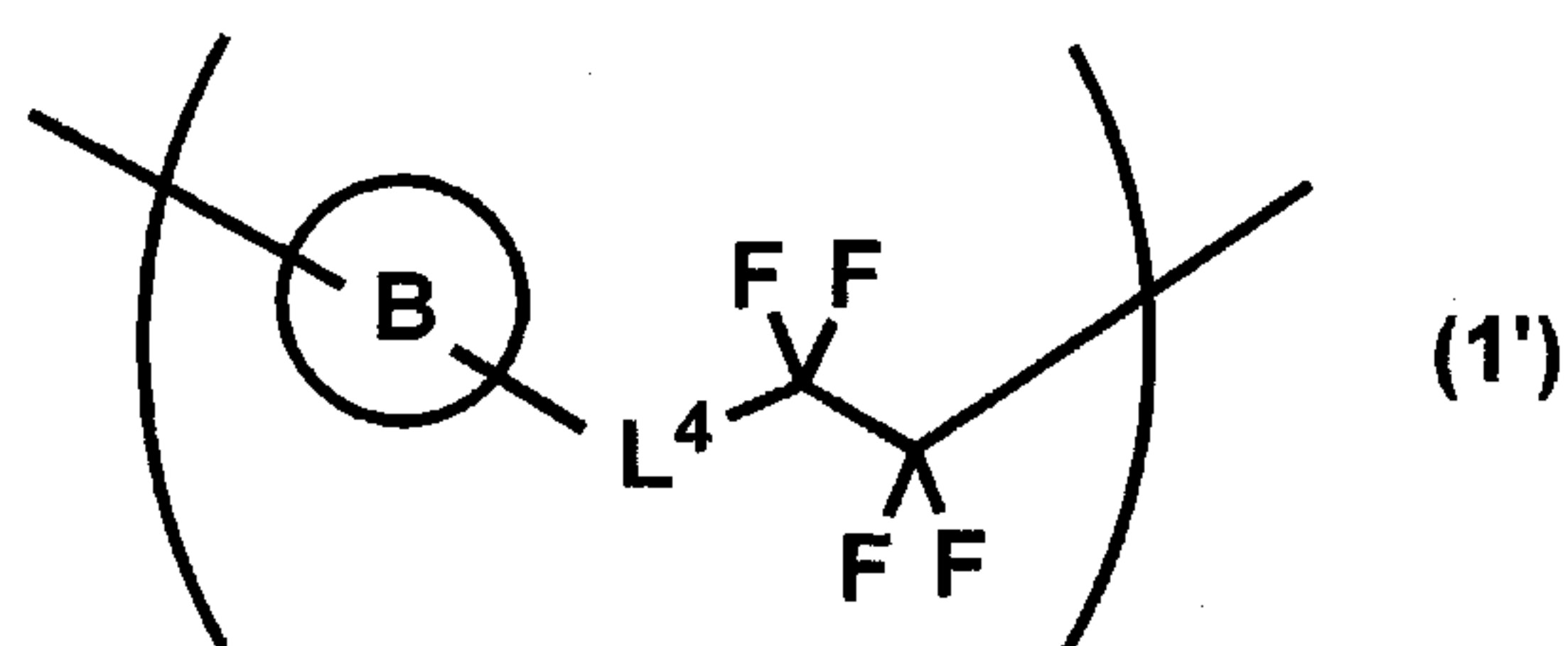
【0053】具有式(1)所示單體單位之聚合物中，式(2)所示單體單位之數並非係受到特別限定者，例如，5~500000，較佳為10~100000，更佳為15~50000之範圍內。尚且，各單體單位之構造係可互為相同，亦可互為相異。

【0054】式(1)所示單體單位與式(2)所示單體單位之莫耳比並非係受到特別限定者，例如10：90~90：10，較佳為20：80~80：20，更佳為30：70~70：30之範圍內。

【0055】具有式(1')所示單體單位之聚合物

本揭示之其他實施態樣之聚合物為具有下述式(1')：

[化12]



[式中，

B為亦可具有1個以上取代基之雜伸芳基，

L^4 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{41}-O-$ 、 $-O-L^{42}-O-$ 、 $-L^{43}-S-$ 或 $-S-L^{44}-S-$ ($L^{41} \sim L^{44}$ 各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基)]。

所示單體單位之聚合物。尚且， $-L^{41}-O-$ 及 $-L^{43}-S-$ 係分別以左端鍵結於B，且右端鍵結於 CF_2 基為佳。

【0056】B係以可具有1個以上取代基之5員~10員之雜伸芳基為佳，較佳為可具有1個以上取代基之，呋喃-二基、噁唑-二基、異噁唑-二基、噁二唑-二基、噻吩-二基、噻唑-二基、異噻唑-二基、噻二唑-二基、吡咯-二基、吡唑-二基、咪唑-二基、三唑-二基、吡啶-二基、噻嗪-二基、嘧啶-二基、吡嗪-二基、三嗪-二基、或四嗪-二基。

該取代基較佳係具有鹵原子、1個或2個有機基作為取代基之胺基，或有機基，更佳係鹵原子、胺基、烷基、單烷基、或鹵烷基，較更佳係鹵原子、胺基、 C_{1-6} 烷基、單 C_{1-6} 烷基胺基、二 C_{1-6} 烷基胺基、或鹵 C_{1-6} 烷基，特佳係氟原子、氯原子、胺基、 C_{1-4} 烷基、單 C_{1-4} 烷基胺基、二 C_{1-4}

烷基胺基、或全氟C₁₋₂烷基。尚且，取代基為鹵原子之情況，該取代基係可與後述之式(4)所示之化合物進行反應，進而連結式(1')所示單位等。

【0057】L⁴¹~L⁴⁴係分別以C₁₋₆伸烷基為佳，以C₁₋₄伸烷基為較佳。

【0058】L⁴係以單鍵、氧原子、-L⁴¹-O-或-O-L⁴²-O-為佳。

【0059】具有式(1')所示單體單位之聚合物可為均聚物或共聚物。

該共聚物可為具有2種類以上式(1')所示單體單位之共聚物，也可為例如，具有式(1')中B為不具有取代基之雜伸芳基之單體單位，與式(1')中B為具有1個以上取代基之雜伸芳基之單體單位的共聚物。

【0060】具有式(1')所示單體單位之聚合物亦可更具有選自由式(1)所示單體單位及式(2)所示單體單位所成群之至少一種。

【0061】具有式(1)或(1')所示單體單位之聚合物之形態可為例如，線狀或分枝狀(例：星型、梳型)。

具有式(1)或(1')所示單體單位之共聚物(例：具有式(1)所示單體單位及式(2)所示單體單位之共聚物)之形態可為例如，無規共聚物、交互共聚物、嵌段共聚物，或接枝共聚物。

【0062】以往之聚伸對二甲苯在示差掃描熱量測量(DSC)中，在300~350℃之範圍內具有波峰，相對於此，具

有式(1)或(1)'所示單體單位之聚合物較佳係在DSC中，在橫跨300~350℃之範圍不具有波峰。藉由此種低結晶性，而可取得良好之加工性。

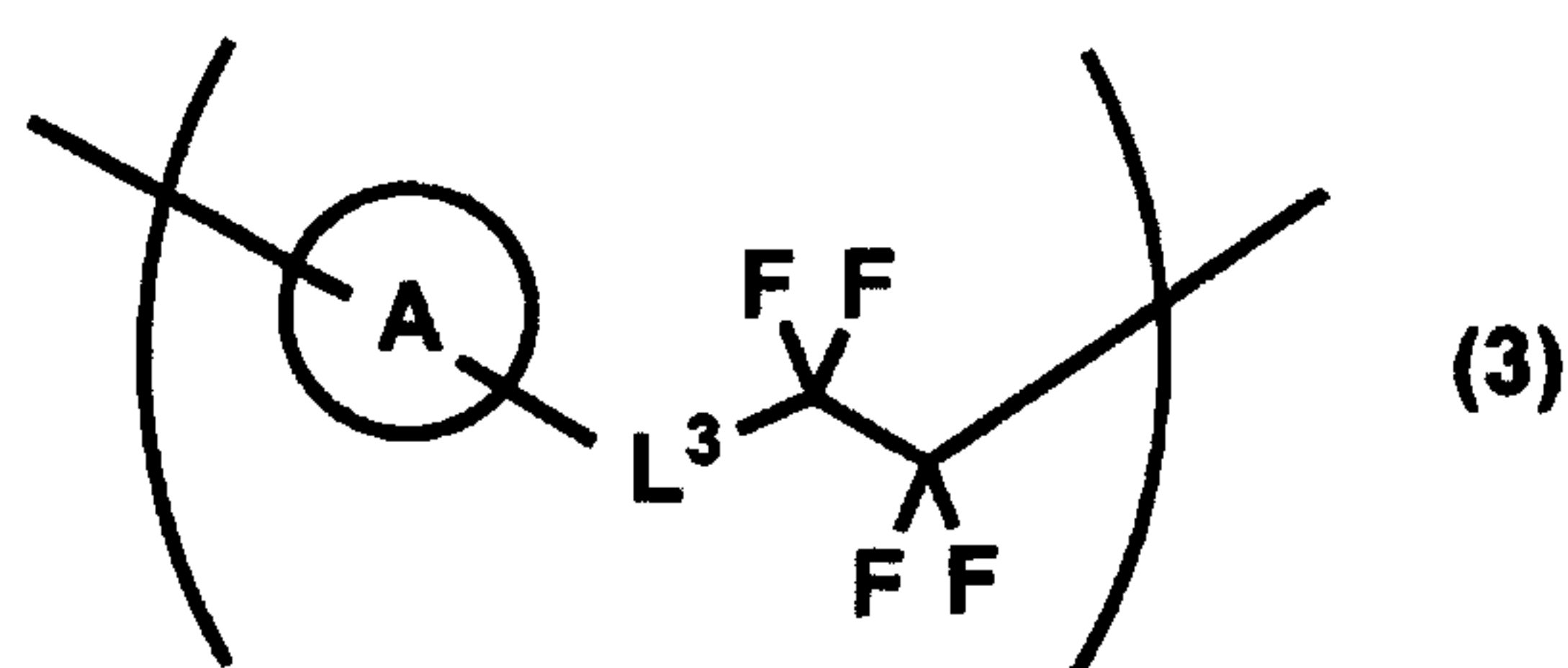
【0063】具有式(1)或(1)'所示單體單位之聚合物例如，在以升溫速度10℃／分之熱質量測量中，顯示5%質量減少之溫度可為在510~530℃之範圍內。

【0064】具有式(1)或(1)'所示單體單位之聚合物之玻璃轉移溫度(T_g)並無特別限制，可為例如500~550℃之範圍內。

【0065】具有式(3)所示單體單位之聚合物之製造方法

本揭示之一實施態樣之聚合物之製造方法為製造具有下述式(3)：

[化13]



[式中，

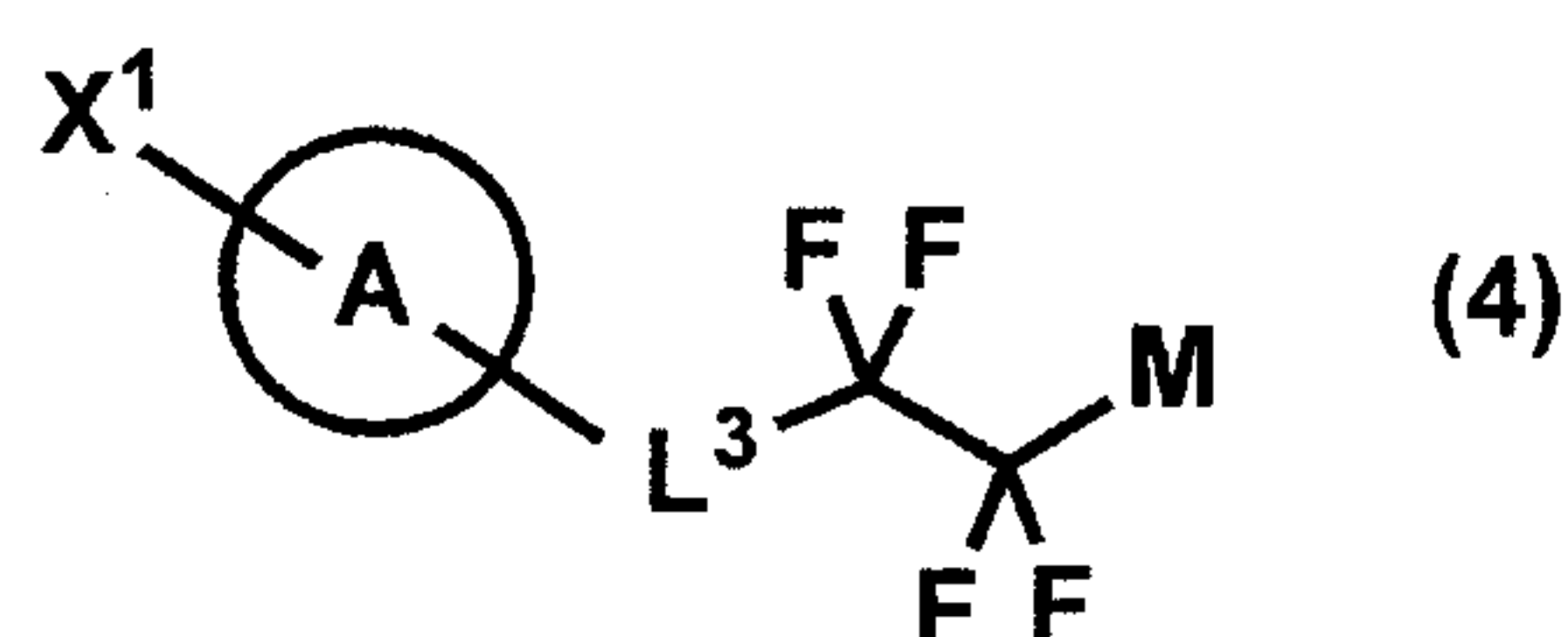
A為亦可具有1個以上取代基之伸芳基或亦可具有1個以上取代基之雜伸芳基，

L³為單鍵、氧原子、硫原子、-L³¹-O-、-O-L³²-O-、-L³³-S-或-S-L³⁴-S-(L³¹~L³⁴各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基)]。

所示單體單位之聚合物之方法。尚且， $-L^{31}-O-$ 及 $-L^{33}-S-$ 係分別以左端鍵結於A，且右端鍵結於 CF_2 基為佳。

【0066】該方法包含使下述式(4)：

[化14]



(式中， X^1 為選自氯原子、溴原子及碘原子所成群之鹵原子，M為選自銅、鋅、鎳、鐵、鈷及錫所成群之金屬，A及 L^3 與前述相同意義)。

所示之化合物，以及，包含選自由具有吡啶環之化合物及膦所成群之配位子之單體聚合之步驟。

【0067】式(3)及(4)中，A係以可具有1個以上取代基之 C_{6-10} 伸芳基、或可具有1個以上取代基之5~10員之雜伸芳基為佳。

A較佳為可具有1個以上取代基之，伸苯基、呋喃-二基、噁唑-二基、異噁唑-二基、噁二唑-二基、噻吩-二基、噻唑-二基、異噻唑-二基、噻二唑-二基、吡咯-二基、吡唑-二基、咪唑-二基、三唑-二基、吡啶-二基、噻嗪-二基、嘧啶-二基、吡嗪-二基、三嗪-二基、或四嗪-二基。

A也係以可具有1個以上取代基之伸苯基為佳，亦以可具有1個以上取代基之1,3-伸苯基、或可具有1個以上取代基之1,4-伸苯基為佳。

該取代基較佳為鹵原子、胺基、烷基、單烷基胺基、二烷基胺基、或鹵烷基，更佳為鹵原子、胺基、 C_{1-6} 烷基、單 C_{1-6} 烷基胺基、二 C_{1-6} 烷基胺基、或鹵 C_{1-6} 烷基，特佳為氟原子、氯原子、胺基、 C_{1-4} 烷基、單 C_{1-4} 烷基胺基、二 C_{1-4} 烷基胺基、或全氟 C_{1-2} 烷基。

【0068】 $L^{31} \sim L^{34}$ 係分別以 C_{1-6} 伸烷基為佳，以 C_{1-4} 伸烷基為較佳。

【0069】式(3)及(4)中， L^3 係以單鍵、氧原子、 $-L^{31}-O-$ 或 $-O-L^{32}-O-$ 為佳。

【0070】式(4)中， M 通常係與前述配位子形成配位鍵。 M 較佳為銅，更佳為銅(I)。

【0071】作為配位子之前述「具有吡啶環之化合物」，可舉出例如，啡啉(例、1,10-啡啉)、2,2'-聯吡啶基、吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶(例、2,6-二甲基吡啶)。

【0072】作為配位子之前述「膦」，以三烷基膦或三芳基膦為佳。作為三烷基膦，具體地可舉出如三環己基膦、三異丙基膦、三 t -丁基膦、三叔己基二甲基膦、三金剛烷基膦、三環戊基膦、二 t -丁基甲基膦、三雙環[2,2,2]辛基膦、三降莖基膦等之三(C_{3-20} 烷基)膦。

作為三芳基膦，具體地可舉出如三苯基膦、三萊基膦、三(o -甲苯基)膦等之三(單環性芳基)膦。該等之中亦以三苯基膦、三環己基膦、三 t -丁基膦為佳。

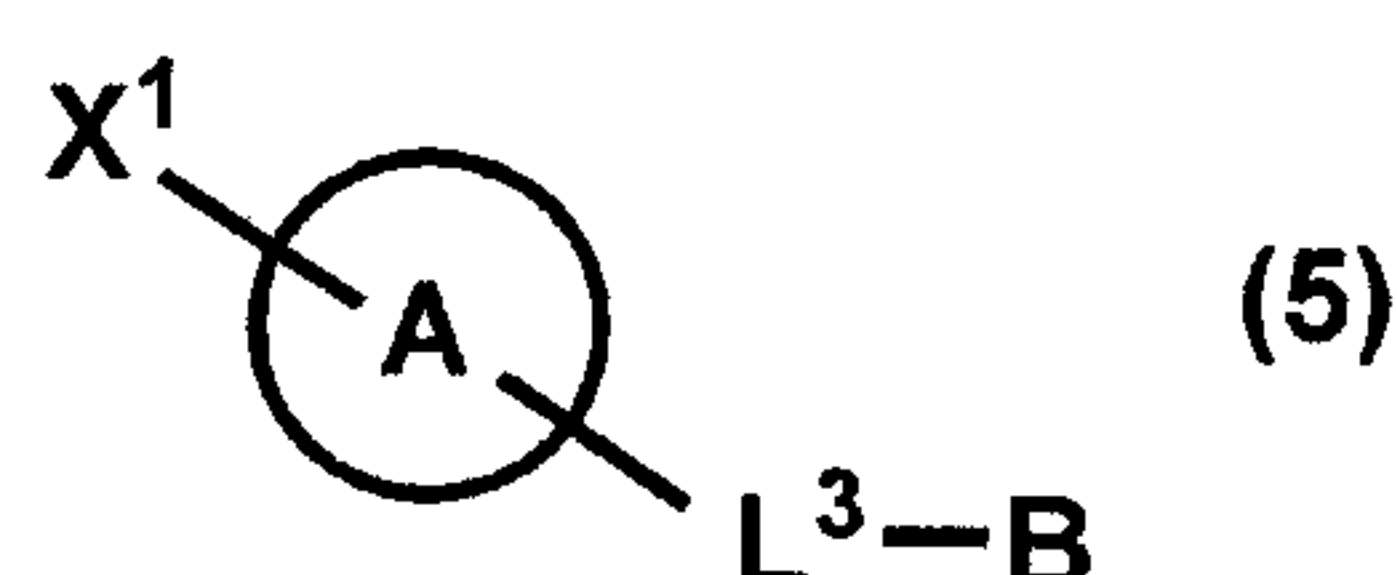
【0073】前述配位子係以雙牙配位子為佳。

作為其較佳例，可舉出如 1,10-啡啉。

【0074】配位於前述單體之配位子之配位數會根據金屬 M 之氧化數、及配位子之配位原子數等不同，較佳為 1~3 個。

【0075】前述單體係藉由既知方法，例如，包含具有下述式 (5)：

[化15]



(X^1 、 A 、及 L^3 與前述相同意義)。

所示部分之硼酸 (Boronic acid) 或其酯或彼等之鹽的有機硼化合物，與

金屬 M 之氫氧化物、鹵化物、烷氧化物、芳基氧化物、硫代烷氧化物、或硫代芳基氧化物的金屬化合物，

選自由具有吡啶環之化合物、及磷所成群之配位子，以及

四氟乙烯

反應之步驟之方法而可得。

該方法亦可為例如 WO2015/050236 號記載之方法。

【0076】前述單體係可藉由慣用之方法進行分離或純化，也可不分離或純化而使用於聚合。

【0077】前述單體之聚合較佳係溶劑存在下進行。

作為前述溶劑，可舉出如烴 (例：己烷等之脂肪族

烴、甲苯、二甲苯等之芳香族烴)、醚(例：二乙基醚等之鏈狀醚、四氫呋喃、二噁烷等之環狀醚)、酮(例：丙酮等之鏈狀酮、環己酮等之環狀酮)，但並非係受限於該等者，且亦可混合2種以上使用。前述溶劑較佳為醚溶劑，更佳為環狀醚溶劑。

【0078】前述單體之聚合係例如可藉由加熱來進行。前述單體之聚合溫度只要係聚合會進行，即並非係受到特別限定者，例如，20~200℃，較佳為50~150℃之範圍內。

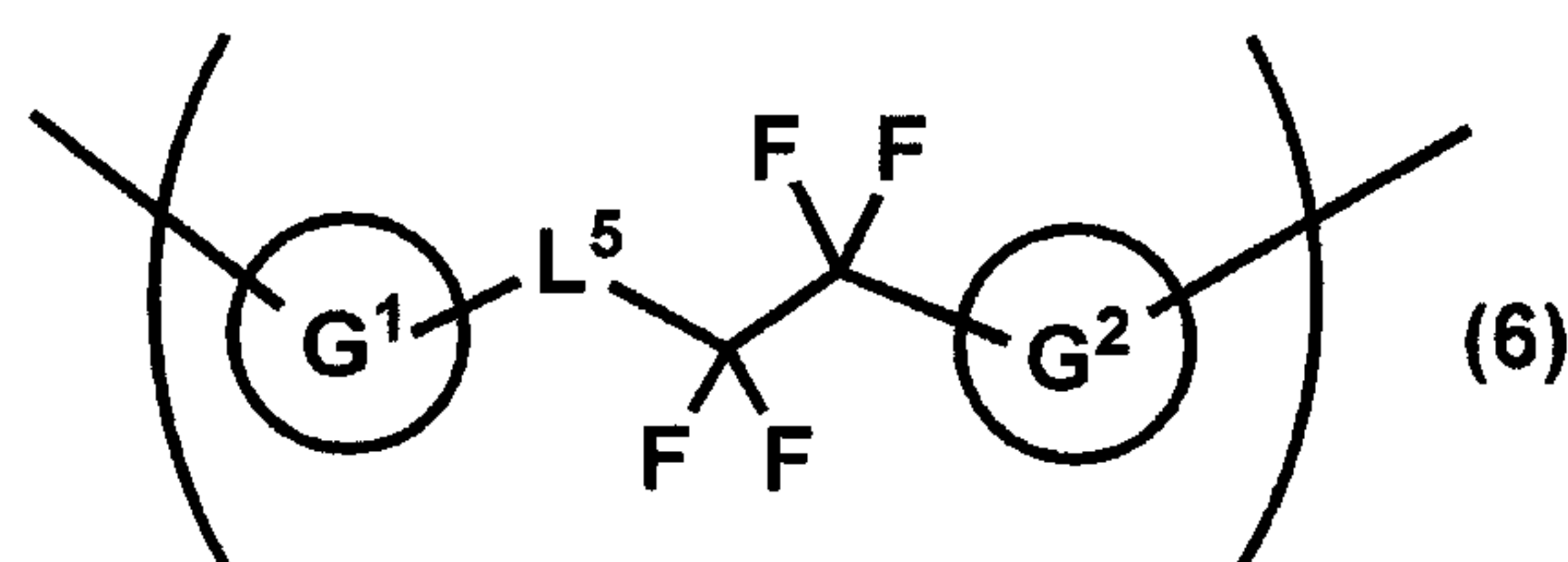
【0079】前述單體之聚合時間並非係受到特別限定，例如，0.5~60小時，較佳為2~24小時之範圍內。

【0080】使前述單體聚合而得之聚合物係亦可藉由慣用方法進行洗淨乾燥或純化。作為洗淨溶劑，並無特別限定，可舉出、例如，水、濃硝酸、烴(例：己烷)、醇(例：甲醇、乙醇)、酮(例：丙酮、甲基乙基酮)、該等2種以上之組合等。一實施態樣中，作為洗淨溶劑，以至少使用濃硝酸為佳。

【0081】具有式(6)所示單體單位之聚合物

本揭示之另一實施態樣之聚合物為具有下述式(6)：

[化16]



[式中，

G^1 及 G^2 係各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸芳基、或可具有1個以上取代基之雜伸芳基，

L^5 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{51}-O-$ 、 $-O-L^{52}-O-$ 、 $-L^{53}-S-$ 或 $-S-L^{54}-S-$ ($L^{51}\sim L^{54}$ 各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基)]。

所示單體單位之聚合物。尚且， $-L^{51}-O-$ 及 $-L^{53}-S-$ 係分別以左端鍵結於 G^1 ，右端鍵結於 CF_2 基為佳。

【0082】式(6)中， G^1 及 G^2 係分別以可具有1個以上取代基之 C_{6-10} 伸芳基、或可具有1個以上取代基之5~10員之雜伸芳基為佳。

G^1 及 G^2 係分別較佳為可具有1個以上取代基之、伸苯基、呋喃-二基、噁唑-二基、異噁唑-二基、噁二唑-二基、噻吩-二基、噻唑-二基、異噻唑-二基、噻二唑-二基、吡咯-二基、吡唑-二基、咪唑-二基、三唑-二基、吡啶-二基、噻嗪-二基、嘧啶-二基、吡嗪-二基、三嗪-二基、或四嗪-二基。

G^1 及 G^2 係分別也以可具有1個以上取代基之伸苯基為佳，亦以可具有1個以上取代基之1,3-伸苯基、或可具有1個以上取代基之1,4-伸苯基為佳。

該取代基較佳為鹵原子、胺基、烷基、單烷基胺基、二烷基胺基、或鹵烷基，更佳為鹵原子、胺基、 C_{1-6} 烷基、單 C_{1-6} 烷基胺基、二 C_{1-6} 烷基胺基、或鹵 C_{1-6} 烷基，特佳為氟原子、氯原子、胺基、 C_{1-4} 烷基、單 C_{1-4} 烷基胺基、二 C_{1-4} 烷基胺基、或全氟 C_{1-2} 烷基。取代基為鹵原子

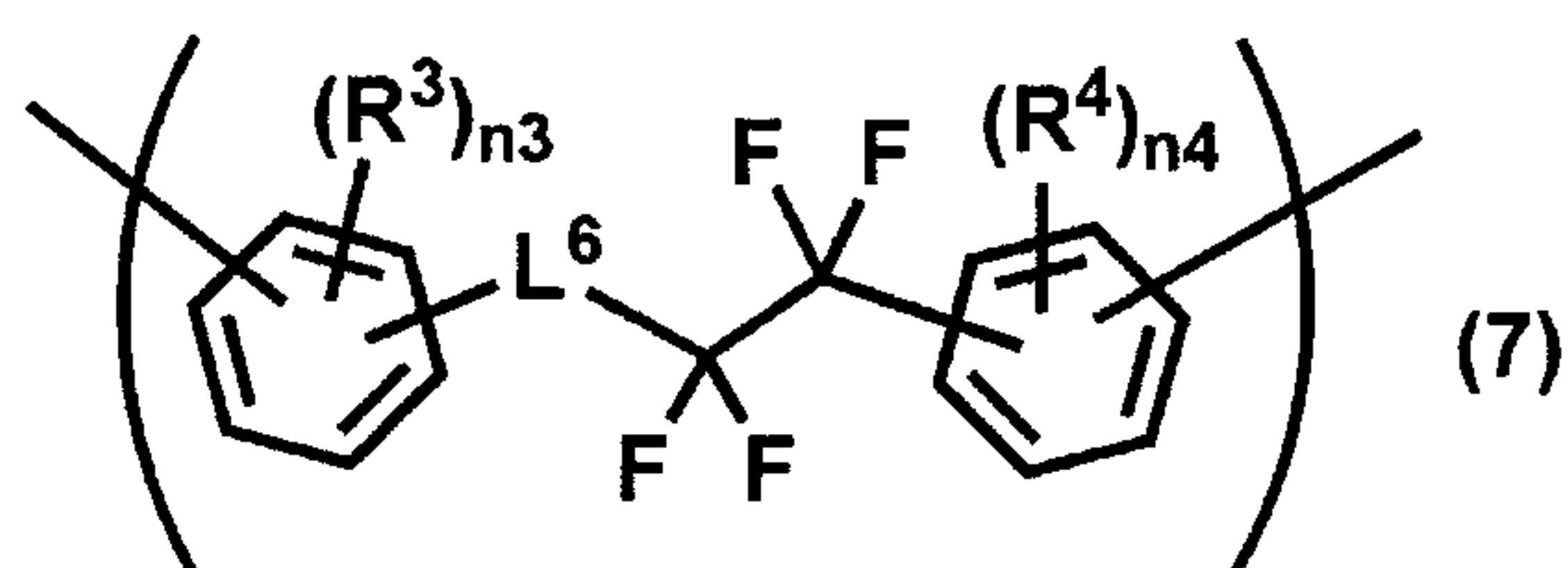
時，可隔著該取代基而更加連結式(6)所示單位等。

【0083】 $L^{51} \sim L^{54}$ 分別係以 C_{1-6} 伸烷基為佳，以 C_{1-4} 伸烷基為較佳。

【0084】 L^5 係以單鍵、氧原子、 $-L^{51}-O-$ 或 $-O-L^{52}-O-$ 為佳。

【0085】式(6)所示單體單位較佳為下述式(7)：

[化17]



[式中，

R^3 及 R^4 各自在每出現中獨立為鹵原子、 $NR^{31}R^{32}$ (R^{31} 及 R^{32} 各自獨立為氫原子或有機基)，或有機基，

$n3$ 及 $n4$ 係各自獨立為0~4之範圍內之整數，

能夠存在於鄰位之2個 R^3 或 R^4 亦可與鄰接之苯環的2個碳原子一起形成環，該環亦可具有作為取代基之有機基，

L^6 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{61}-O-$ 、 $-O-L^{62}-O-$ 、 $-L^{63}-S-$ 或 $-S-L^{64}-S-$ ($L^{61} \sim L^{64}$ 各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基))。

所示單體單位。

【0086】 R^3 及 R^4 分別較佳為鹵原子、胺基、烷基、單烷基胺基、二烷基胺基、或鹵烷基，更佳為鹵原子、胺基、 C_{1-10} 烷基、單 C_{1-10} 烷基胺基、二 C_{1-10} 烷基胺基、或鹵

C₁₋₁₀烷基，特佳為氟原子、氯原子、胺基、C₁₋₆烷基、單C₁₋₆烷基胺基、二C₁₋₆烷基胺基、或鹵C₁₋₆烷基。

【0087】n₃及n₄係分別以0、1、或2為佳，更佳為0或1，特佳為0。

【0088】L⁶¹~L⁶⁴係分別以C₁₋₆伸烷基為佳，以C₁₋₄伸烷基為較佳。

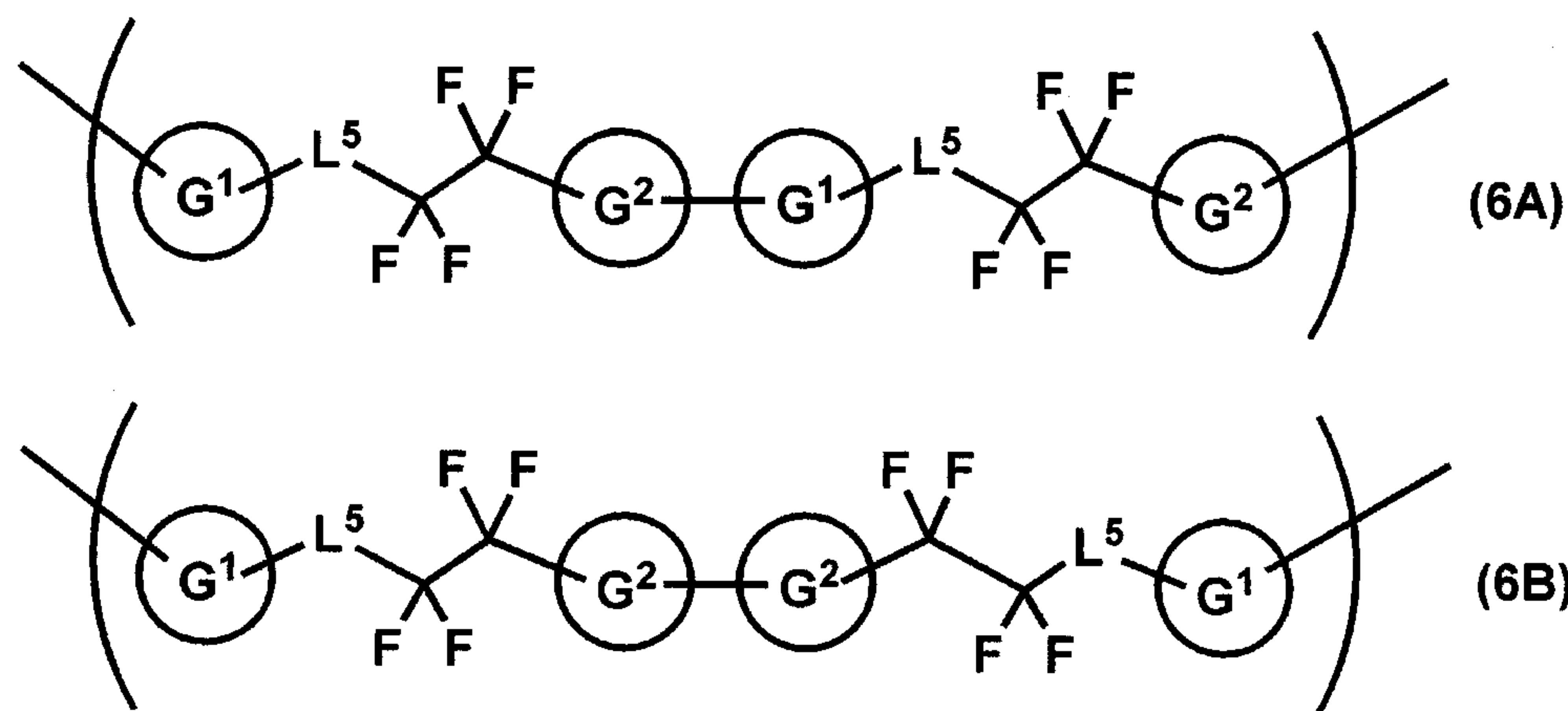
【0089】L⁶係以單鍵、氧原子、-L⁶¹-O-或-O-L⁶²-O-為佳。

【0090】存在於鄰位之2個R³或R⁴在與鄰接之苯環之2個碳原子一起形成環之情況，該環之具體例係包含芳香族縮合環，作為其例，可舉出如萘、吡啶、苯並咪唑、苯並呋喃、苯並噻吩、喹啉、異喹啉、喹唑啉、酞嗪、苯並三唑。

該環係可具有1個以上取代基。該取代基係較佳為鹵原子、胺基、烷基、單烷基胺基、二烷基胺基、或鹵烷基，更佳為鹵原子、胺基、C₁₋₆烷基、單C₁₋₆烷基胺基、二C₁₋₆烷基胺基、或鹵C₁₋₆烷基，特佳為氟原子、氯原子、胺基、C₁₋₄烷基、單C₁₋₄烷基胺基、二C₁₋₄烷基胺基、或全氟C₁₋₂烷基。

【0091】式(6)所示單體單位之2個以上之重複中，1個單位之右端係亦可鍵結於其他單位之左端及右端之任一端。即，具有式(6)所示單體單位之聚合物可具有下述式(6A)或(6B)：

[化18]



(式中， G^1 、 G^2 、及 L^5 與前述相同意義)。

所示單位，亦可具有式(6A)所示單位及式(6B)所示單位之兩方。

【0092】具有式(6)所示單體單位之聚合物可為均聚物或共聚物。

該共聚物也可為具有2種類以上式(6)所示單體單位之共聚物。

【0093】具有式(6)所示單體單位之聚合物之形態可為例如，線狀或分枝狀(例：星型、梳型)。

具有式(6)所示單體單位之共聚物之形態可為例如，無規共聚物、交互共聚物、嵌段共聚物、或接枝共聚物。

【0094】具有式(6)所示單體單位之聚合物較佳係在DSC中，在橫跨300~350℃之範圍內不具有波峰。藉由此種低結晶性，而可取得良好加工性。

【0095】具有式(6)所示單體單位之聚合物在例如升溫速度10℃／分之熱質量測量中顯示5%質量減少之溫度

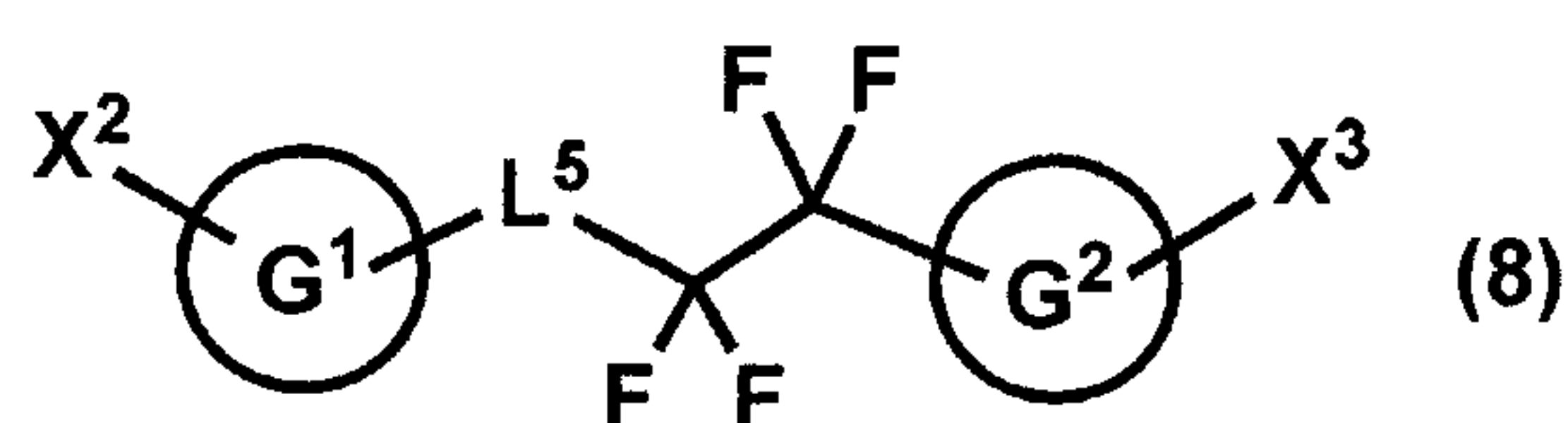
可為 510~ 530℃ 之範圍內。

【0096】具有式(6)所示單體單位之聚合物之玻璃轉移溫度(T_g)並無特別限制，可為例如 500~550℃ 之範圍內。

【0097】具有式(6)所示單體單位之聚合物之製造方法

本揭示之一實施態樣之聚合物之製造方法為包括：使下述式(8)：

[化19]



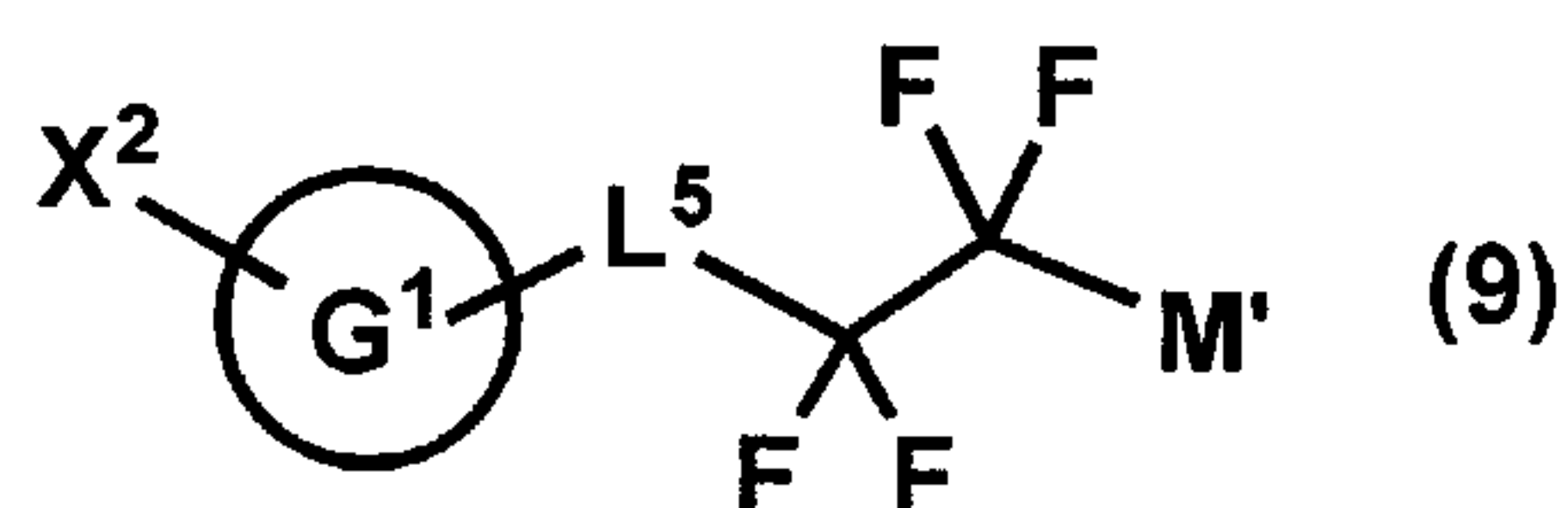
(式中，X²及X³係各自獨立為鹵原子，G¹、G²、及L⁵與前述相同意義)。

所示單體進行耦合聚合之步驟的方法。

【0098】式(8)中，X²及X³係分別較佳為氟原子、氯原子、或溴原子。

【0099】式(8)所示單體係例如可藉由包含：使下述式(9)：

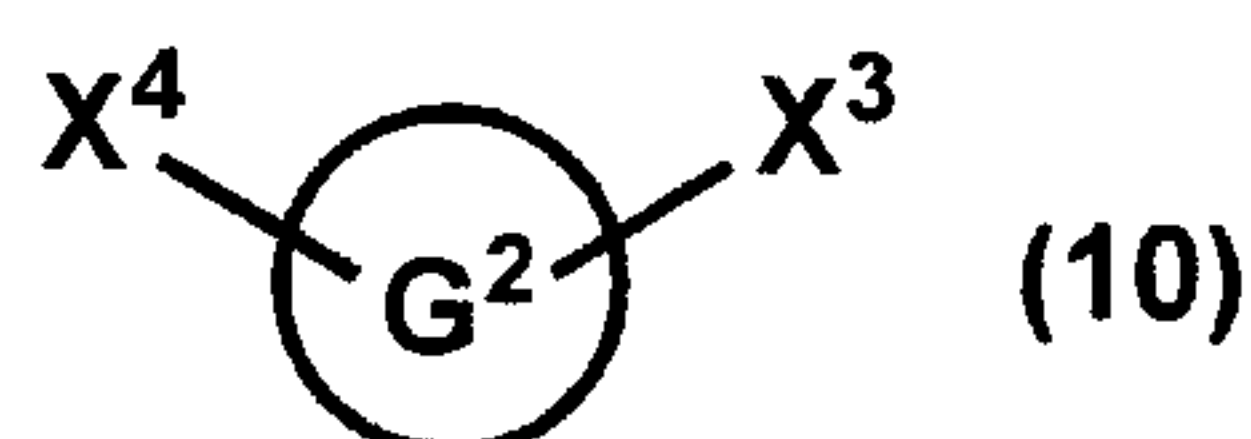
[化20]



(式中，M'為選自銅、鋅、鎳、鐵、鈷及錫所成群之金屬，G¹、L⁵、及X²與前述相同意義)。

所示化合物，與下述式(10)：

[化21]



(式中， X^4 為鹵原子， G^2 及 X^3 與前述相同意義)。

所示化合物反應之步驟的方法而製造。

【0100】式(9)中， M' 能與式(4)之 M 為相同金屬，較佳之金屬亦為相同。 M' 通常係與 M 同樣地與配位子形成配位鍵。

【0101】式(10)中， X^4 係以氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子為佳。作為 X^3 及 X^4 之組合，以溴原子及碘原子之組合為佳。

【0102】式(9)所示化合物之量之下限在相對於式(10)所示化合物1莫耳，可為例如0.5莫耳、0.8莫耳、或1莫耳。

式(9)所示化合物之量之上限在相對於式(10)所示化合物1莫耳，可為例如5莫耳、3莫耳、2莫耳、或1.5莫耳。

式(9)所示化合物之量在相對於式(10)所示化合物1莫耳，可為例如0.5~1.5莫耳之範圍內。

【0103】前述反應較佳係在溶劑之存在下進行。

作為前述溶劑，可舉出如烴(例：己烷等之脂肪族烴、甲苯、二甲苯等之芳香族烴)、醚(例：二乙基醚等之鏈狀醚、四氫呋喃、二噁烷等之環狀醚)、酮(例：丙酮等

之鏈狀酮、環己酮等之環狀酮)，但並非係受限於該等者，亦可混合2種以上使用。前述溶劑較佳為醚溶劑，更佳為環狀醚溶劑。

【0104】前述反應係例如可藉由加熱使其進行。前述反應只要係反應會進行即並非係受到特別限定者，例如，20~200℃，較佳在50~150℃之範圍內。

【0105】前述反應時間並非係受到特別限定者，例如，0.5~60小時，較佳為2~24小時之範圍內。

【0106】耦合聚合係以在遷移金屬觸媒之存在下進行為佳，以在選自由鎳觸媒、鈀觸媒、及鈷觸媒所成群之至少一種之存在下進行為佳。

【0107】作為鎳觸媒，可舉出例如，0價鎳錯合物；由II價鎳錯合物在反應中所產生之0價鎳錯合物；或該等與選自由酮、二酮、膦、二胺、聯吡啶、環烷二烯(cycloalkadiene)、及啡啉所成群之至少1種化合物(配位子)進行混合而得之錯合物。

【0108】作為前述酮，並無特別限制，可舉出例如，二亞苄基丙酮等。

【0109】作為前述二酮，並無特別限制，可舉出例如，乙醯基丙酮、1-苯基-1,3-丁二酮、1,3-二苯基丙二酮、六氟乙醯基丙酮等之 β 二酮等。

【0110】作為前述膦，並無特別限制，可舉出例如，使包含式(4)所示化合物之單體聚合之步驟中所例示之膦等。

【0111】作為前述二胺，並無特別限制，可舉出如四甲基乙二胺、1,2-二苯基乙二胺等。

【0112】作為前述聯吡啶，並無特別限制，可舉出例如，2,2'-聯吡啶基、4,4'-二甲基-2,2'-聯吡啶基、5,5'-二甲基-2,2'-聯吡啶基、6,6'-二甲基-2,2'-聯吡啶基、4,4'-二-tert-丁基-2,2'-聯吡啶、4,4'-二甲氧基-2,2'-聯吡啶基、2,2'-聯喹啉、及 α,α',α'' -三吡啶基等。

【0113】作為前述環烷二烯，並無特別限制，可舉出例如，環戊二烯、環辛二烯、環癸二烯等。

【0114】作為前述啡啉，並無特別限制，可舉出例如，1,10-啡啉、2-甲基-1,10-啡啉、3-甲基-1,10-啡啉、5-甲基-1,10-啡啉、2,9-二甲基-1,10-啡啉、2,9-二苯基-1,10-啡啉、4,7-二甲基-1,10-啡啉、5,6-二甲基-1,10-啡啉、4,7-二苯基-1,10-啡啉、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉、及3,4,7,8-四甲基-1,10-啡啉等。

【0115】作為0價鎳錯合物，並無特別限定，可舉出例如， $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{cdd})_2$ (cdd為環癸-1,5-二烯)、 $\text{Ni}(\text{cdt})_2$ (cdt為環癸-1,5,9-三烯)、 $\text{Ni}(\text{vch})_2$ (vch為4-乙烯基環己烯)、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ 等。

【0116】作為II價鎳錯合物，可舉出例如，氯化鎳、溴化鎳、乙酸鎳、雙(乙醯基丙酮酸)鎳(II)，或在該等上配位有三苯基膦等膦配位子之錯合物等。該等II價鎳錯合物係例如藉由反應中共存之還原種(膦、鋅、有機金屬試

藥等)受到還原而生成0價鎳錯合物。

【0117】藉由還原而從前述之0價鎳錯合物或II價鎳錯合物所生成之0價鎳錯合物也能在反應中與因應必要所添加之配位子進行作用，而轉換成會參與反應之0價鎳錯合物。尚且，反應中，該等配位子會有幾個在0價鎳錯合物上配位並非必然明確。

【0118】作為鈀觸媒，可舉出例如，0價鈀錯合物；從I價、或II價鈀錯合物在反應中所產生之0價鈀錯合物；或該等與選自由酮、二酮、膦、二胺、聯吡啶、環烷二烯、及啡啉所成群之至少1種化合物(配位子)混合而得之錯合物。尚且，關於前述酮、二酮、膦、二胺、聯吡啶、環烷二烯、及啡啉，可舉出如與關於鎳觸媒所例示者為相同者。

【0119】作為0價鈀錯合物，並無特別限定，可舉出例如，

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (dba為二亞苺基丙酮)、
 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{-CHCl}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、
 $\text{Pd}(\text{cod})_2$ (cod為環辛-1,5-二烯)、
 $\text{Pd}(\text{dppe})_2$ (dppe為1,2-雙(二苯基膦基)乙烷)、
 $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$ (Cy為環己基)、
 $\text{Pd}(\text{t-Bu})_2$ (t-Bu為t-丁基)、
 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (Ph為苯基)、及
 參{參[3,5-雙(三氟甲基)苯基]膦}鈀(0)等。

【0120】作為I價鈀錯合物，可舉出如二- μ -氯雙(三-

tert-丁基膦)二鈹(I)、二- μ -溴雙(三-tert-丁基膦)二鈹(I)、二- μ -碘雙(三-tert-丁基膦)二鈹(I)、二- μ -氯雙{三(1-金剛烷基)膦}二鈹(I)、二- μ -溴雙{三(1-金剛烷基)膦}二鈹(I)、及二- μ -碘雙{三(1-金剛烷基)膦}二鈹(I)等。

【0121】作為II價鈹錯合物，可舉出例如，氯化鈹、溴化鈹、乙酸鈹、雙(乙醯基丙酮酸)鈹(II)、二氯(η^4 -1,5-環辛二烯)鈹(II)、二溴(η^4 -1,5-環辛二烯)鈹(II)、雙(乙腈)二氯鈹(II)、雙(苄腈)二氯鈹(II)、及二- μ -氯雙{(η -烯丙基)鈹}(II)；以及，在該等上配位三苯基膦等膦配位子之錯合物等。

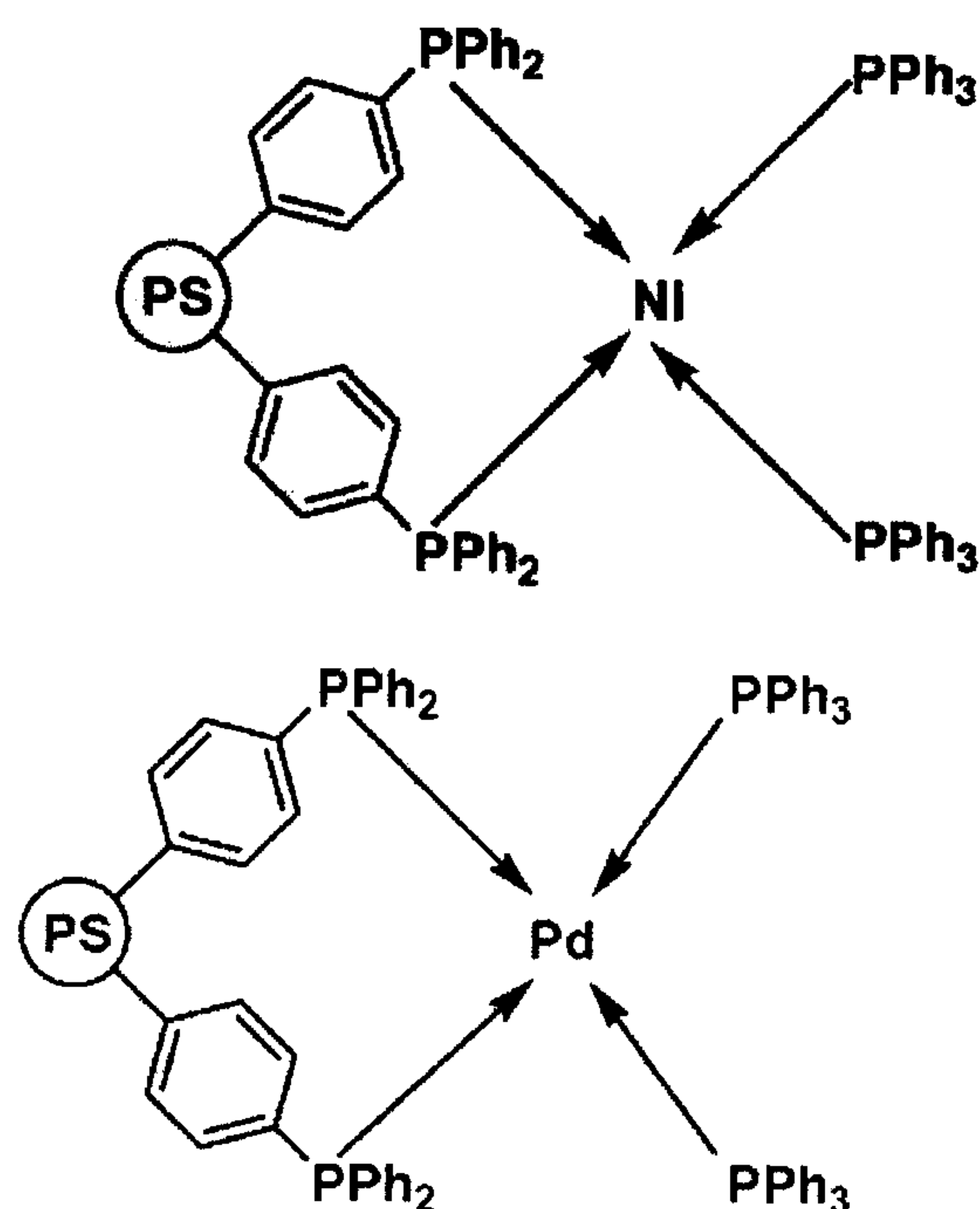
【0122】前述鎳錯合物、及前述鈹錯合物等諸多係藉由使用如前述之配位子，形成與反應基質之均勻溶液，而使用於反應中，除此之外也能使用作為使其分散或載持於聚苯乙烯、聚乙烯等之聚合物中而成之不均勻系觸媒。此種不均勻系觸媒具有在回收觸媒等之製程上之優點。作為具體之觸媒構造，可舉出例如，如以下化學式所示般，利用對已交聯之聚苯乙烯(PS)鏈導入膦之聚合物膦等來固定金屬原子者等。又，除此之外，也能利用以下：

- 1) Kanbara等，Macromolecules，2000年，33卷，657頁
- 2) Yamamoto等，J. Polym. Sci.，2002年，40卷，2637頁
- 3) 日本特開平06-32763號公報
- 4) 日本特開2005-281454號公報
- 5) 日本特開2009-527352號公報

所示文獻記載之聚合物膦。

【 0123 】

[化22]



(式中，PS表示聚苯乙烯，Ph表示苯基)。

【 0124 】作為鈷觸媒，可舉出例如， $(\text{C}_1)\text{Co}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{PPh}_3)_2$ (C_5H_5 為環戊二烯基)、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{cod})_2$ 、參(乙醯基丙酮酸)鈷(III)、氯化鈷(II)，或在該等上配位三苯基膦等膦配位子之錯合物等。

【 0125 】配位子／觸媒之莫耳比可為例如，0.5~10、1~10、1~8、1~6、1~4或1~2之範圍內。

【 0126 】觸媒係可單使用1種，或亦可組合2種以上使用。一實施態樣中，觸媒係以鎳觸媒為佳。

【 0127 】觸媒之量之上限在相對於前述單體1莫耳，較佳可為1.2莫耳、更佳可為1.1莫耳，及較更佳可為1莫耳。

觸媒之量之下限在相對於前述單體 1 莫耳，較佳可為 0.01 莫耳，更佳可為 0.005 莫耳，及較更佳可為 0.001 莫耳。

觸媒之量在相對於前述單體 1 莫耳，較佳可為 0.001~1.2 莫耳之範圍內，更佳可為 0.005~1.1 莫耳之範圍內，及較更佳可為 0.01~1 莫耳之範圍內。

【0128】耦合聚合係以在溶劑之存在下進行為佳。

該溶劑之例係包括

苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴；

環戊基甲基醚、四氫呋喃、雙(2-甲氧基乙基)醚、1,2-雙(2-甲氧基乙氧基)乙烷等之醚；

乙腈、丙腈等之腈；

丙酮、乙基甲基酮、異丁基甲基酮等之酮；

二甲亞碲等之二烷基亞碲；以及

N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、及六烷基磷酸三醯胺[例：六甲基磷酸醯胺]等之醯胺。

該溶劑係可單獨是使用 1 種，或亦可組合 2 種以上使用。

【0129】耦合聚合之溫度及時間只要係耦合會進行，即無特別限制。

該溫度可為例如，10~150℃之範圍內，較佳可為 15~100℃之範圍內。

該時間係可為例如，0.5~30 小時之範圍內，較佳可為 1~24 時間之範圍內。

【0130】具有式(1)、(1)'、(3)、或(6)所示單位之聚合物係能在例如高溫(例：450℃以下)下使用。又，該聚合物由於耐紫外線性亦優，故也能在過苛條件下長時間使用。並且，該聚合物之摩擦係數與介電率為低，故間隙浸透力亦為優異。

【0131】具有式(1)、(1)'、(3)、或(6)所示單位之聚合物之用途之具體例係包括如塗層。作為塗層之例，可舉出如醫療機器用塗層(例：支架、心臟支援裝置、電氣外科用工具、人工耳蝸、眼內植入物、心軸、成形模、導管、彈性體密封件、針、硬膜外探針、醫療用電子機器)、電子塗層(例：印刷電路基板、組件、感測器、MEMS(微小電氣機械系統)、電容器、晶圓、鐵氧體磁心、顯示器、金屬零件)、LED塗層(例：顯示器、電光揭示板、交通標識類、航空機用標識、航空機用燈、交通信號機、計分板、船舶用燈、民生用冷藏庫、車輛用燈、屋外照明)、汽車零件用塗層(例：感測器、胎壓監測系統、燃料電池科技、墊片、密封件)、防衛或航太產業機器用塗層(例：MEMS、感測器、電路卡組裝、電動機零件、電源、背板、彈性體零件)。

又，具有式(1)、(1)'、(3)、或(6)所示單位之聚合物也可使用作為例如，密封材、振動膜、或絕緣膜(例：半導體層間絕緣膜)。

【0132】

薄膜

本揭示之一實施態樣之薄膜為含有具有式(1)、(1)'、(3)、或(6)所示單位之聚合物。

該薄膜中，具有式(1)、(1)'、(3)、或(6)所示單位之聚合物之含有率並非係受到特別限定者，例如為70質量%以上，較佳為80質量%以上，更佳為90質量%以上之範圍內。

【0133】該薄膜除了具有式(1)、(1)'、(3)、或(6)所示單位之聚合物，尚可含有添加劑。作為添加劑，可舉出例如，著色劑、塑化劑、防氧化劑、紫外線吸收劑、填料、難燃劑、防帶電劑、抗菌劑，及該等2種以上之組合。

【0134】該薄膜之厚度係對在排除隨意性而選擇之薄膜上之10點進行測量之各厚度之算術平均值。

該薄膜之厚度之下限可為例如，0.2 μm 、2 μm 、或10 μm 。

該薄膜之厚度之上限可為例如，200 μm 、150 μm 、或100 μm 。

該薄膜之厚度可為例如，0.2~200 μm 、2~150 μm 、或10~100 μm 之範圍內。

【0135】該薄膜具有式(1)、(1)'、(3)、或(6)所示單位之聚合物之物性，並且例如，透明性亦為優異。

【0136】該薄膜之製造方法包括：例如，對具有式(1)、(1)'、(3)、或(6)所示單體單位之聚合物施加規定壓力之步驟。

[實施例]

【0137】以下，藉由實施例更加詳細說明本揭示之一實施態樣，但本揭示並非係受限於此者。

【0138】實施例中記號係使用於表示以下意義。

^tBu：tert-丁基

Ph：伸苯基

phen：啡啉

TFE：四氟乙烯

bpy：聯吡啶

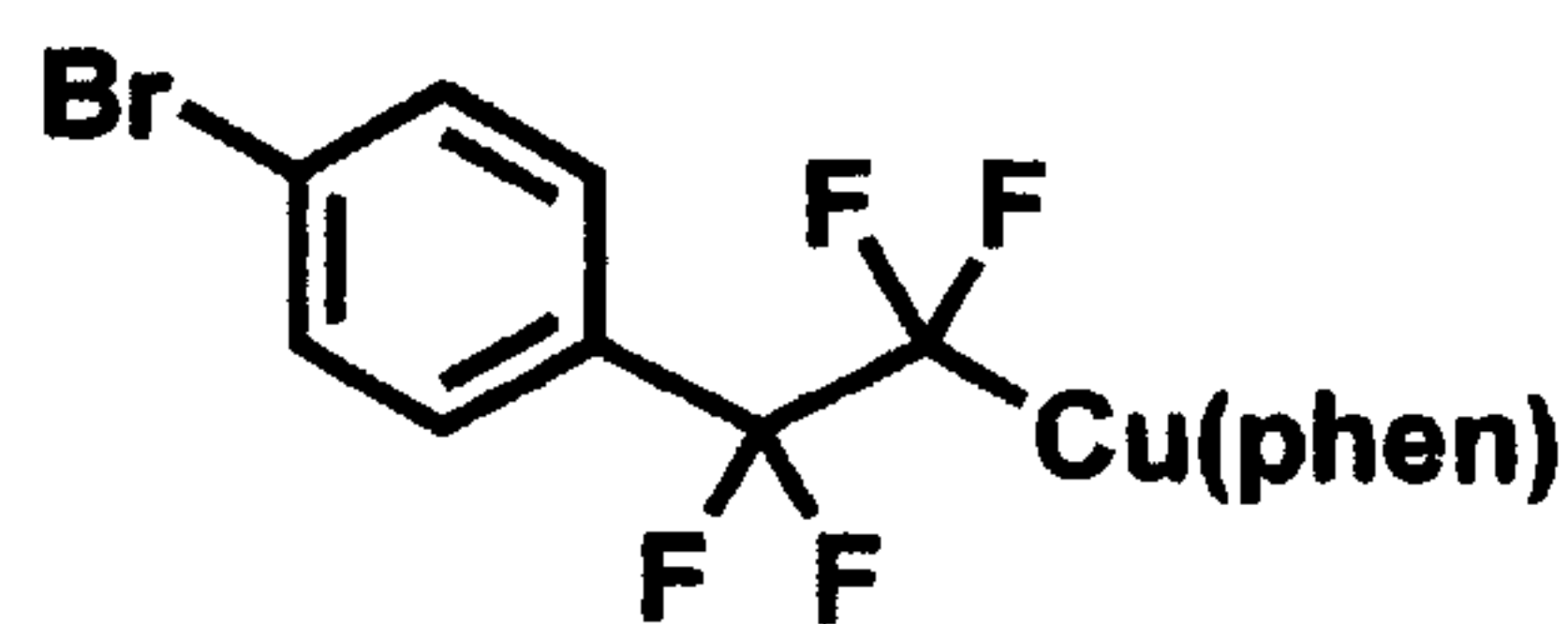
COD：1,5-環辛二烯

【0139】

[實施例 1-1] p-PhCF₂CF₂均聚物之合成

1. p-BrPhCF₂CF₂Cu(phen)之合成

[化23]



手套箱中，藉由將 5,5-二甲基-2-(4-溴苯基)-1,3,2-二氧雜硼環己烷 (592 mg，2.2 mmol)、CuO^tBu (267 mg，2.0 mmol)、及 1,10-啡啉 (phen：360 mg，2.0 mmol) 混合於 20 mL 之 THF 溶劑中，在室溫攪拌 30 分鐘而調製出 p-BrPhCu(phen)。將溶液轉移至耐壓容器並將 TFE 加壓至 3.5 atm，以 40 °C 進行加熱 15 小時。使未反應之 TFE 脫氣後，藉由進

行濃縮，己烷洗淨而取得褐色固體之錯合物化合物：

p-BrPhCF₂CF₂Cu(phen)(880.47 mg)。

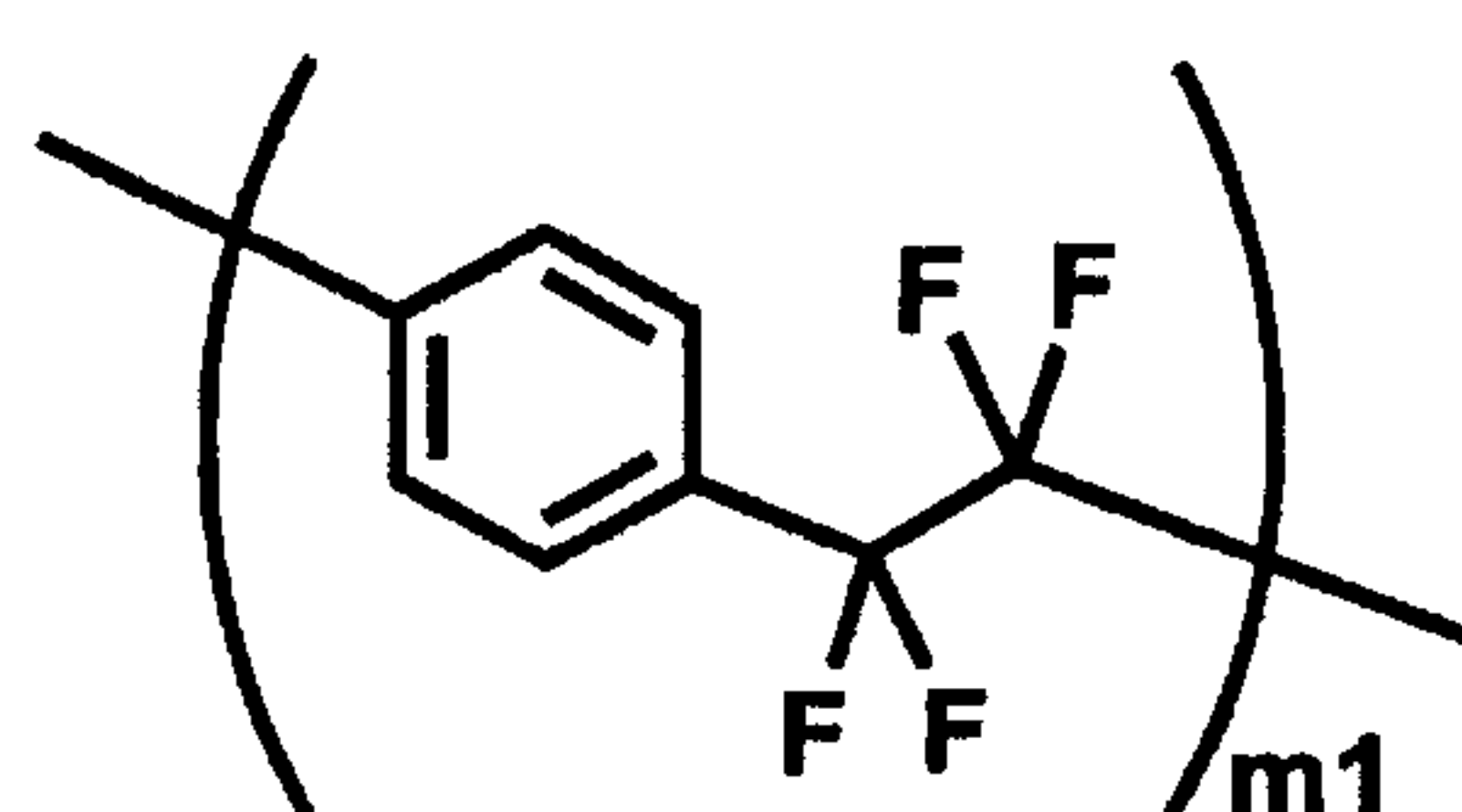
¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, rt, δ/ppm) : 6.71 (br, Ar), 6.95 (br, Ar), 7.24 (br, phen), 7.36 (br, phen), 7.91 (br, phen), 8.68 (br, phen).

¹⁹F NMR (400 MHz, C₆D₆, rt, δ/ppm) : -107.9 (br, 2F), -106.5 (br, 2F)

【 0140 】

2. p-PhCF₂CF₂均聚物之合成

[化24]



(式中，m1為2以上之整數)。

手套箱中，藉由將 p-BrPhCF₂CF₂Cu(phen)(15 mg，0.03 mmol)之 THF溶液(0.3 mL)添加至50 mL高壓釜，在100℃下加熱攪拌24小時。藉由依甲醇、丙酮、及水之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物：p-PhCF₂CF₂均聚物(2.9 mg)。

T_g : 519℃

IR波峰 : 1202 cm⁻¹, 1146 cm⁻¹, 637 cm⁻¹

固體 ¹H NMR (700 MHz, neat, rt, δ/ppm) : 0.071 (br), 0.80 (br), 1.20 (br), 6.75 (br)

固體 ^{19}F NMR (700 MHz, neat, rt, δ / ppm): -122.56 (br)

使用示差掃描熱量計(精工電子有限公司製，製品名 EXstar6000)，在 100~430°C 之溫度範圍，以升溫速度 10°C / 分進行測量時，在 310~330°C 附近觀察到波峰。由此可得知 p-PhCF₂CF₂均聚物在 310~330°C 附近具有融點或產生相轉移。

使用熱重量測量(日立高科技科學公司製，製品名 STA7200RV)，在 100°C 至 700°C 之溫度範圍，以升溫速度 10°C / 分進行測量時，在 520°C 附近確認到 5% 重量減少。

【 0141 】

[實施例 1-2] p-PhCF₂CF₂均聚物之合成

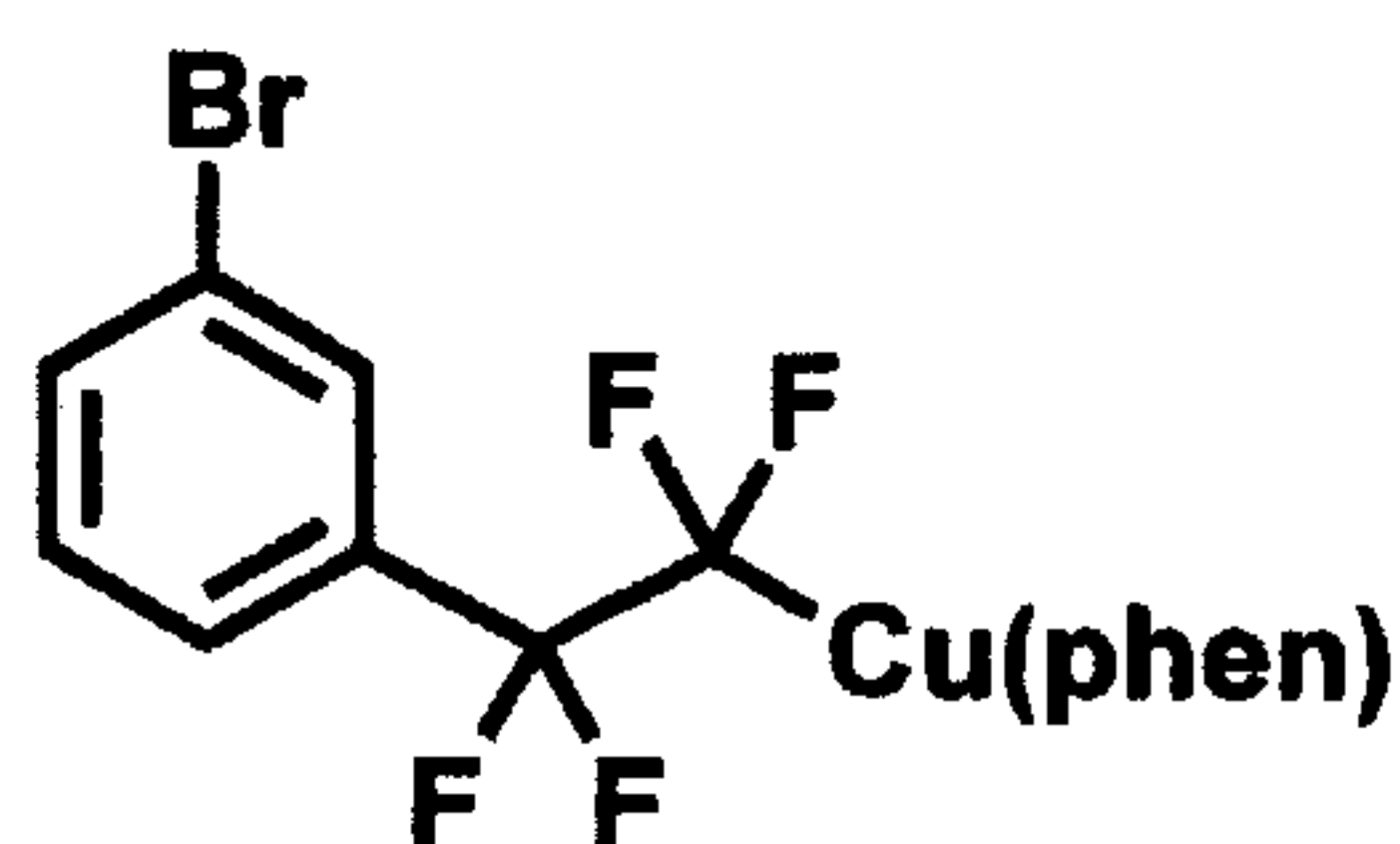
在實施例 1-1 之 2. 中，除了依甲醇、丙酮、濃硝酸、及丙酮之順序洗淨生成物以外，其他係與實施例 1-1 同樣地操作而取得 p-PhCF₂CF₂均聚物。

【 0142 】

[實施例 2-1] m-PhCF₂CF₂均聚物之合成

1. m-BrPhCF₂CF₂Cu(phen)之合成

[化25]



手套箱中，藉由將 5,5-二甲基-2-(3-溴苯基)-1,3,2-二氧雜硼環己烷 (592 mg, 2.2 mmol)、CuO^tBu (267 mg, 2.0 mmol)、

及 1,10-啡啉 (phen : 360mg , 2.0 mmol) 混合於 20 mL 之 THF 溶劑中，在室溫攪拌 30 分鐘而調製出 m-BrPhCu(phen)。將溶液轉移至耐壓容器並將 TFE 加壓至 3.5 atm，以 40℃ 進行加熱 15 小時。使未反應之 TFE 脫氣後，藉由進行濃縮，己烷洗淨而取得褐色固體之錯合物化合物：m-BrPhCF₂CF₂Cu(phen)(750.40 mg)。

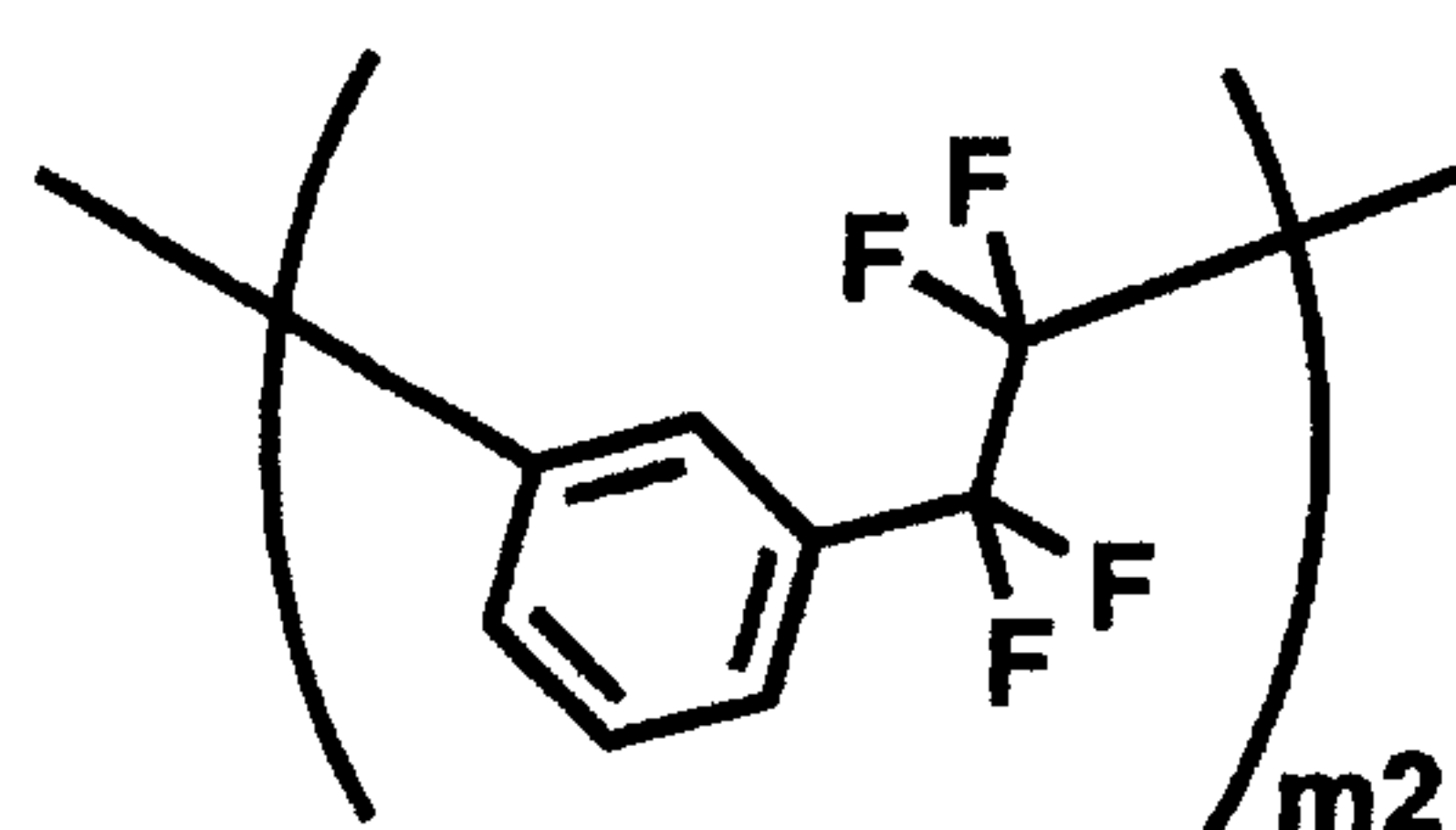
¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, rt, δ / ppm) : 6.77 (br, phen), 6.87 (t, Ar), 6.96 (br, Ar), 7.00 (br, phen), 7.29 (br, phen), 8.04 (d, Ar), 8.50 (br, Ar), 8.70 (br, phen).

¹⁹F NMR (400 MHz, C₆D₆, rt, δ / ppm) : -108.9 (br, 2F), -108.7 (br, 2F)

【0143】

2. m-PhCF₂CF₂均聚物之合成

[化26]



(式中，m2為2以上之整數)。

手套箱中，藉由將 m-BrPhCF₂CF₂Cu(phen)(15 mg , 0.03 mmol) 之 THF 溶液 (0.3 mL) 添加至 50 mL 高壓釜，在 100℃ 下加熱攪拌 24 小時。藉由依甲醇、丙酮、及水之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物：m-PhCF₂CF₂均聚物 (18.7 mg)。

T_g : 518°C

IR波峰 : 1210cm^{-1} , 1150cm^{-1} , 640cm^{-1}

使用示差掃描熱量計(精工電子有限公司製，製品名EXstar6000)，在100~430°C之溫度範圍，以升溫速度10°C／分進行測量時，並未在310~330°C附近觀察到波峰。由此可知m-PhCF₂CF₂均聚物不具有融點。因此，m-PhCF₂CF₂均聚物具有良好之加工性。

使用熱重量測量(日立高科技科學公司製，製品名STA7200RV)，在100°C至700°C之溫度範圍以升溫速度10°C／分進行測量時，在520°C附近確認到5%重量減少。

【0144】

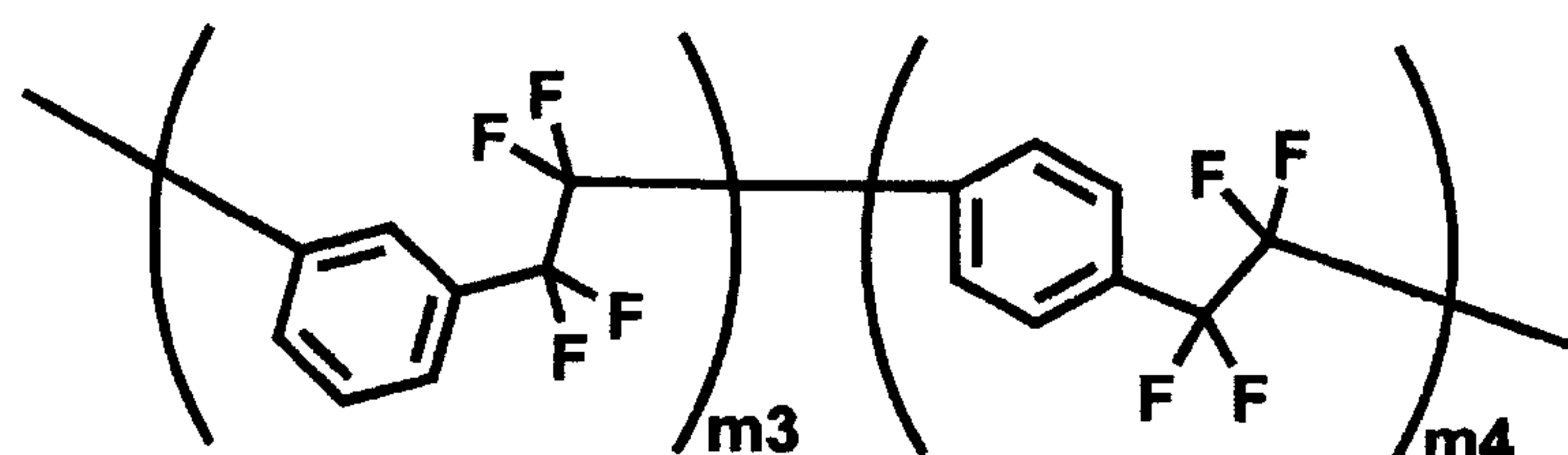
[實施例2-2]m-PhCF₂CF₂均聚物之合成

在實施例2-1之2.中，除了依甲醇、丙酮、濃硝酸、及丙酮之順序洗淨生成物以外，其他係與實施例2-1同樣地操作而取得m-PhCF₂CF₂均聚物。

【0145】

[實施例3]m-PhCF₂CF₂／p-PhCF₂CF₂共聚物之合成

[化27]



(式中， m_3 及 m_4 為相同或相異之1以上之整數)。

手套箱中，藉由將m-BrPhCF₂CF₂Cu(phen)(7.5 mg，

0.015 mmol)及 $p\text{-BrPhCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ (7.5 mg, 0.015 mmol) 之 THF 溶液 (0.3 mL) 添加至 50 mL 高壓釜，在 100°C 下加熱攪拌 24 小時。以甲醇、丙酮、水洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物： $m\text{-PhCF}_2\text{CF}_2 / p\text{-PhCF}_2\text{CF}_2$ 共聚物 (3.47 mg)。

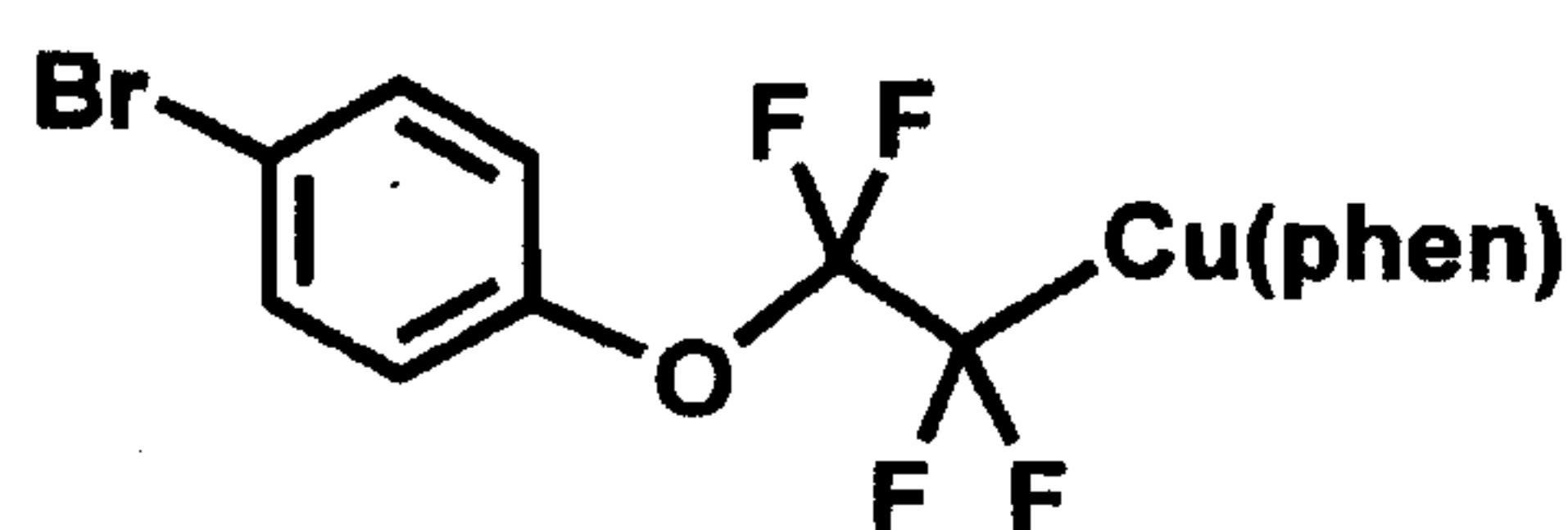
IR 波峰： 1209 cm^{-1} ， 1151 cm^{-1} ， 641 cm^{-1}

【0146】

[實施例 4-1] $p\text{-PhOCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物之合成

1. $p\text{-BrPhOCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ 之合成

[化28]



手套箱中，藉由將 4-溴酚 (103.8 mg, 0.60 mmol)、 CuMes (91 mg, 0.50 mmol)、及 1,10-啡啉 (phen: 108 mg, 0.60 mmol) 混合於 10 mL 之 THF 溶劑中，在室溫攪拌 30 分鐘而調製出 $p\text{-BrPhOCu}(\text{phen})$ 。將溶液轉移至耐壓容器並將 TFE 加壓至 3.5 atm，以 40°C 進行加熱 15 小時。使未反應之 TFE 脫氣後，添加 THF 並藉由過濾去除不溶性之固體，將濾液濃縮後，藉由己烷洗淨而取得褐色固體之錯合物化合物： $p\text{-BrPhOCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ (125.19 mg)。

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ / ppm): 6.70 (2H), 6.95 (4H), 7.24 (4H), 8.57 (2H)

^{19}F NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ / ppm): -88.7 (br, 2F),

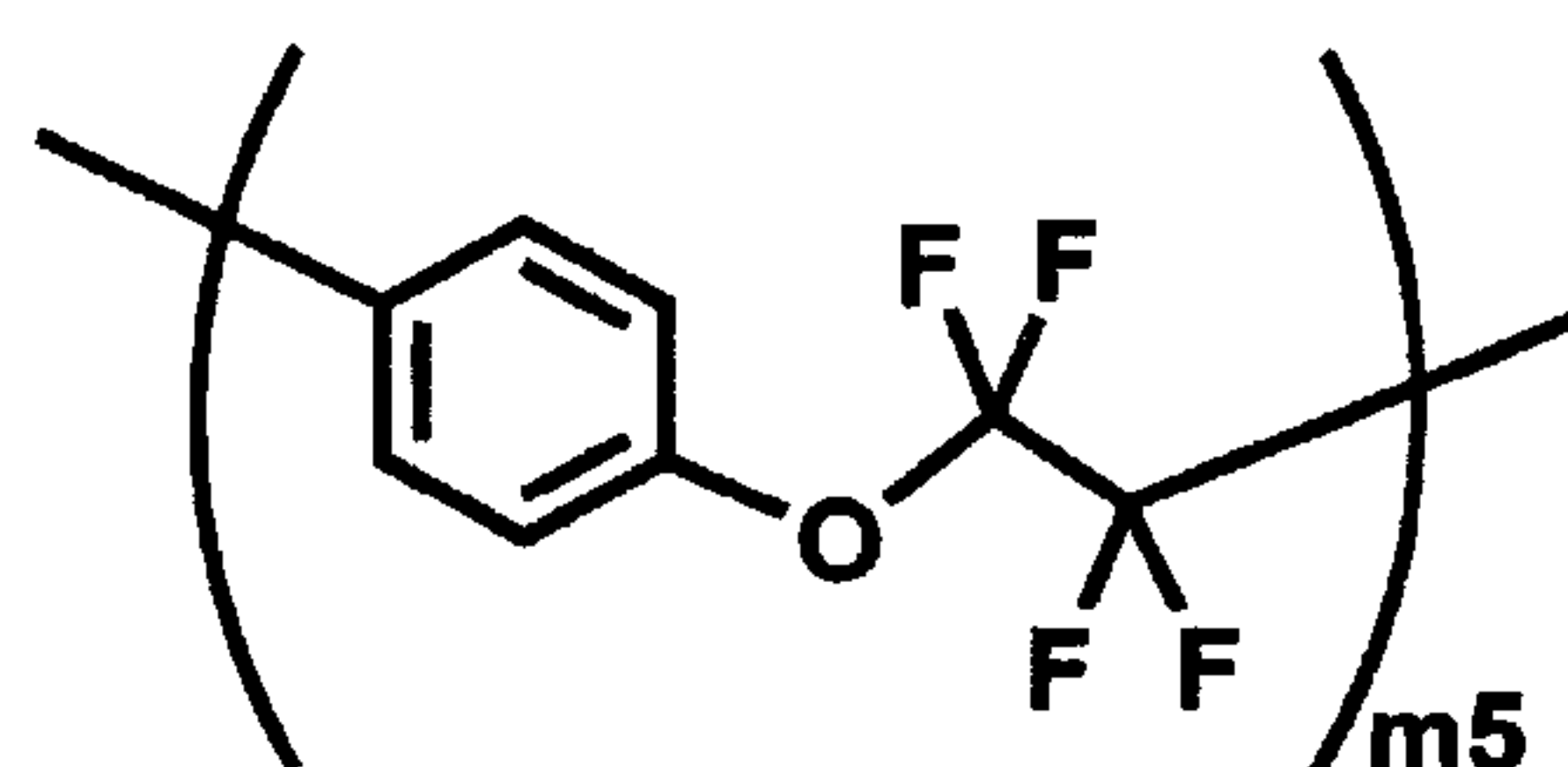
-111.4 (br, 2F)

^{13}C NMR (400 MHz, THF, rt, δ / ppm) : 115.07, 121.79 (Ar), 123.43, 124.93, 127.24, 129.9(Ar), 135.73, 141.95, 148.08, 149.06.

【 0147 】

2. p-PhOCF₂CF₂均聚物之合成

[化29]



(式中， m_5 為2以上之整數)。

手套箱中，藉由將p-BrPhOCF₂CF₂Cu(phen)(15.47 mg，0.03 mmol)之THF溶液(0.3 mL)添加至50 mL高壓釜，在100℃下加熱攪拌24小時。藉由依甲醇、丙酮、及水之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物：p-PhOCF₂CF₂均聚物(3.27 mg)。

IR波峰：1205cm⁻¹，1146 cm⁻¹，639 cm⁻¹

使用示差掃描熱量計(精工電子有限公司製，製品名EXstar6000)，在100~430℃之溫度範圍，以升溫速度10℃／分進行測量時，在310~330℃附近觀察到波峰。此即係教示p-PhOCF₂CF₂均聚物在附近310~330℃具有融點或產生相轉移。使用熱重量測量(日立高科技科學公司製，製品名STA7200RV)，在100℃至700℃之溫度範圍以升溫速度10℃／分進行測量時，在520℃附近確認到5%重量減少。

【 0148 】

[實施例 4-2] p-PhOCF₂CF₂均聚物之合成

在實施例 4-1 之 1. 中，除了將 TFE 加壓至 3.5 atm 後，以 40℃ 加熱 24 小時，使未反應之 TFE 脫氣後，進行濃縮且進行醚洗淨，以及在實施例 4-1 之 2. 中，除了依甲醇、丙酮、濃硝酸、及丙酮之順序洗淨生成物以外，其他係與實施例 4-1 同樣地操作而取得 p-PhOCF₂CF₂均聚物。

【 0149 】

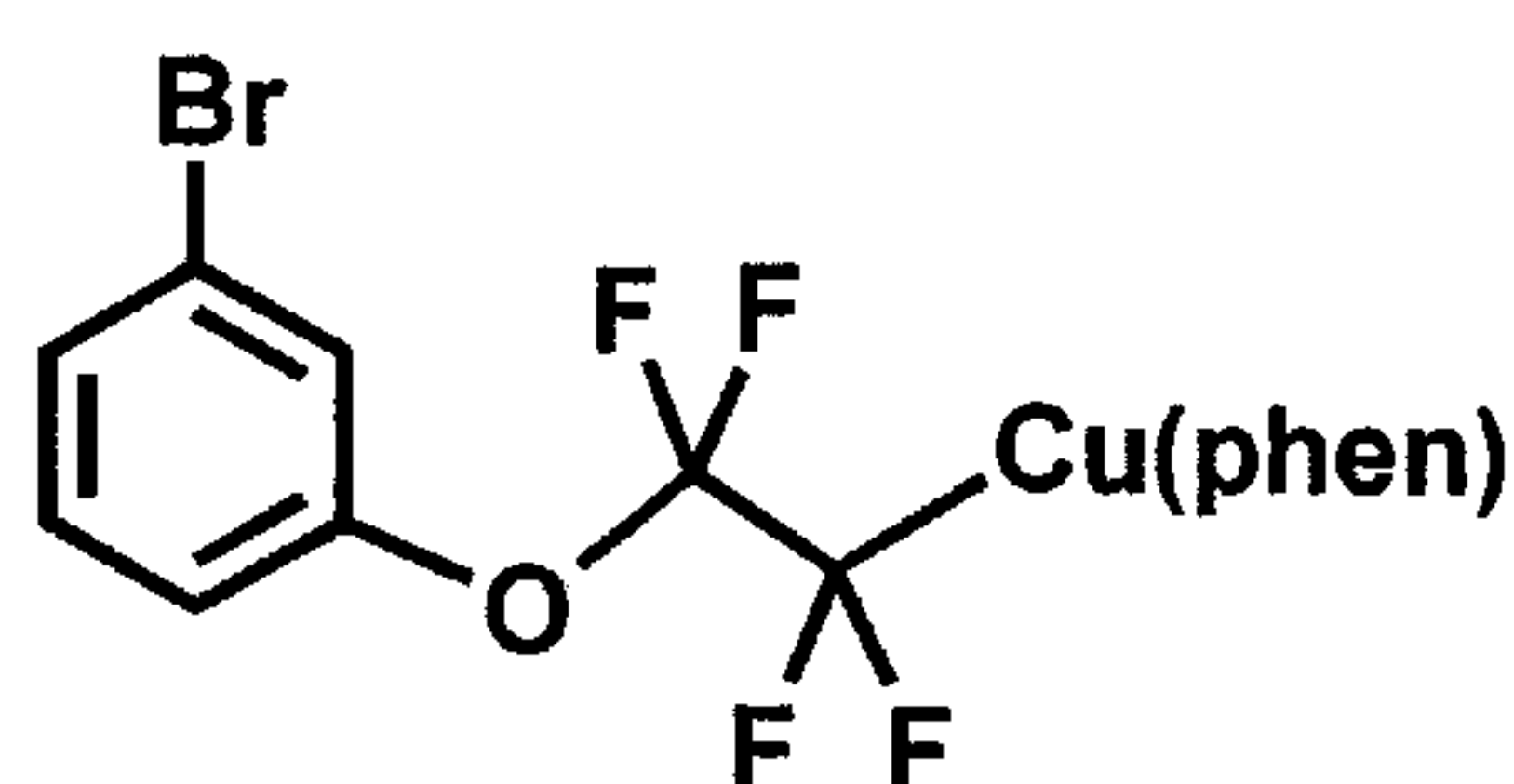
[實施例 5] 薄膜之製造

對於實施例 2 取得之 m-PhCF₂CF₂均聚物之粉末，藉由研鉢施加壓力而取得透明薄膜。

【 0150 】

[實施例 6] m-PhOCF₂CF₂均聚物之合成1. m-BrPhOCF₂CF₂Cu(phen)之合成

[化30]



手套箱中，藉由將 3-溴酚 (103.8 mg, 0.60 mmol)、CuMes (91 mg, 0.50 mmol)、及 1,10-啡啉 (phen: 108 mg, 0.60 mmol) 混合於 10 mL 之 THF 溶劑中，在室溫攪拌 30 分鐘而調製出 m-BrPhOCu(phen)。將溶液轉移至耐壓容器並將 TFE 加壓至 3.5 atm，以 40℃ 加熱 24 小時。使未反應之 TFE

脫氣後，藉由濃縮並進行醚洗淨而取得褐色固體之錯合物
化合物： $m\text{-BrPhOCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ (168.95 mg)。

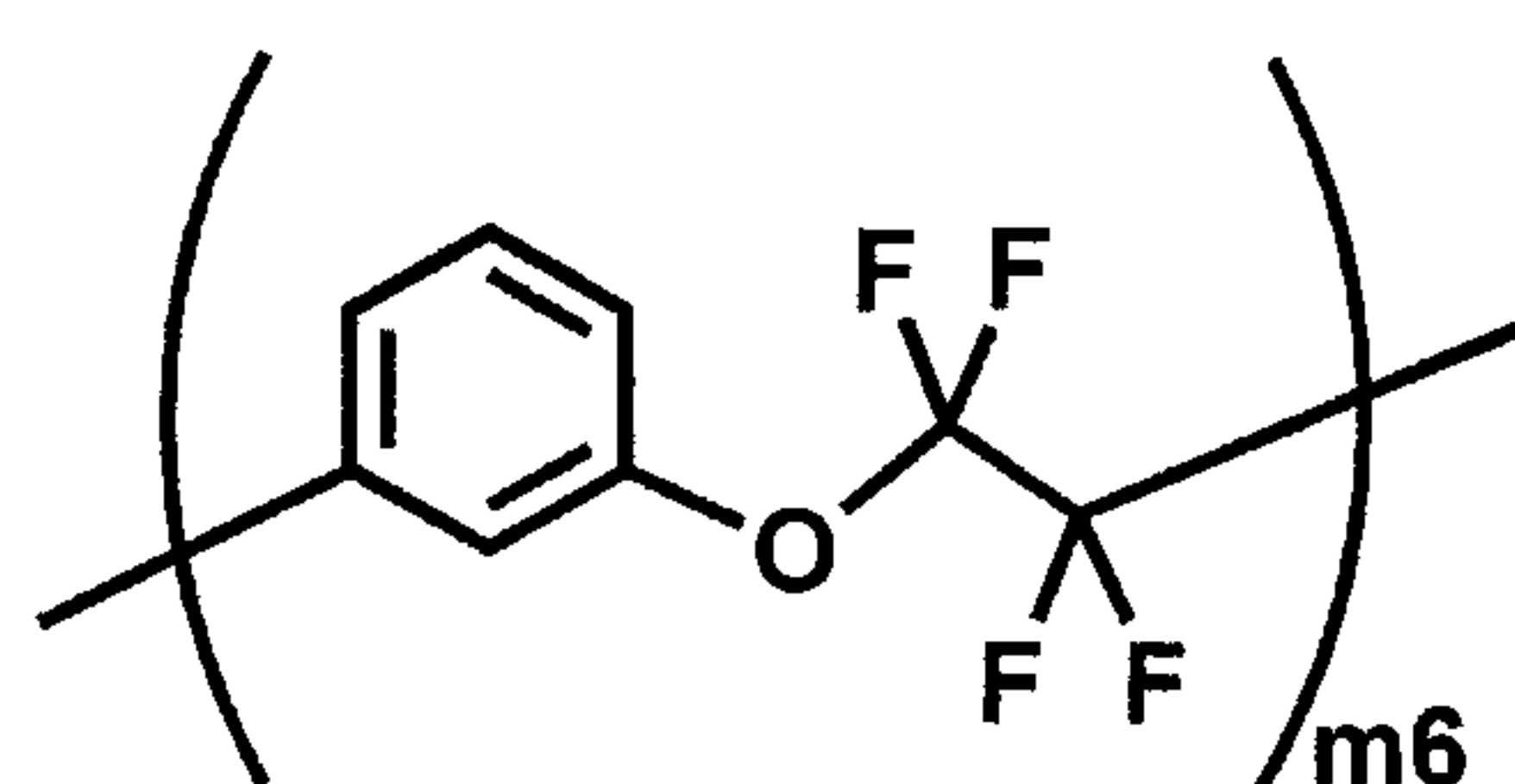
^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ/ppm): 6.54 (br, Ar), 6.80 (br, Ar), 7.06 (br, phen), 7.37 (br, phen), 7.79 (br, phen), 8.48 (br, phen).

^{19}F NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ/ppm): -88.7 (br, 2F), -111.3 (br, 2F) (ionic: -90.0 (br, 2F), -116.7 (br, 2F))

【0151】

2. $m\text{-PhOCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物之合成

[化31]



(式中， m_6 為2以上之整數)。

手套箱中，藉由將 $m\text{-BrPhOCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ (15.47 mg, 0.03 mmol) 之 THF 溶液 (0.3 mL) 添加至 50 mL 高壓釜，在 100°C 下加熱攪拌 24 小時。藉由依甲醇、丙酮、濃硝酸、及丙酮之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物： $m\text{-PhOCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物 (5.39 mg)。

IR 波峰： 1211cm^{-1} ， 1153cm^{-1} ， 643cm^{-1}

使用示差掃描熱量計 (精工電子有限公司製，製品名 EXstar6000)，在 $100\sim 430^\circ\text{C}$ 之溫度範圍，以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 進行測量時，在 $310\sim 330^\circ\text{C}$ 附近觀察到波峰。此即係

教示 $m\text{-PhOCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物在附近 $310\sim 330^\circ\text{C}$ 具有融點或產生相轉移。

使用熱重量測量(日立高科技科學公司製，製品名 STA7200RV)，在 100°C 至 700°C 之溫度範圍以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 進行測量時，在 520°C 附近確認到 5% 重量減少。

【0152】

[實施例 7] 薄膜之製造

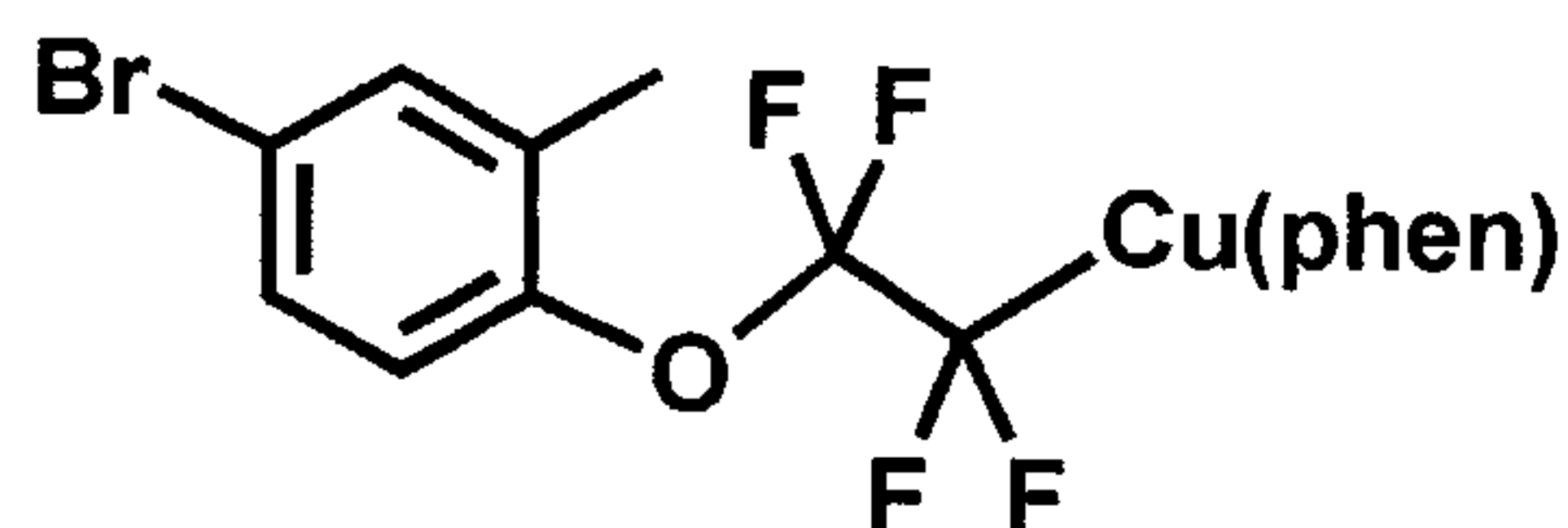
對實施例 6 取得之 $m\text{-PhOCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物之粉末，藉由研鉢施加壓力而取得透明薄膜。

【0153】

[實施例 8] $p(2\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物之合成

1. $4\text{-Br}, 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ 之合成

[化32]



手套箱中，藉由將 4-溴-2-甲基酚 (112.00 mg，0.60 mmol)、 CuMes (91 mg，0.50 mmol)、及 1,10-啡啉 (phen：108 mg，0.60 mmol) 混合於 10 mL 之 THF 溶劑中，在室溫攪拌 30 分鐘而調製出 $4\text{-Br}, 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCu}(\text{phen})$ 。將溶液轉移至耐壓容器並將 TFE 加壓至 3.5 atm，以 40°C 加熱 24 小時。使未反應之 TFE 脫氣後，藉由濃縮並進行醚洗淨而取得褐色固體之錯合物化合物： $4\text{-Br}, 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ (208.0 mg)。

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ / ppm) : 6.69-7.35 (br, Ar), 8.56 (br, Ar).

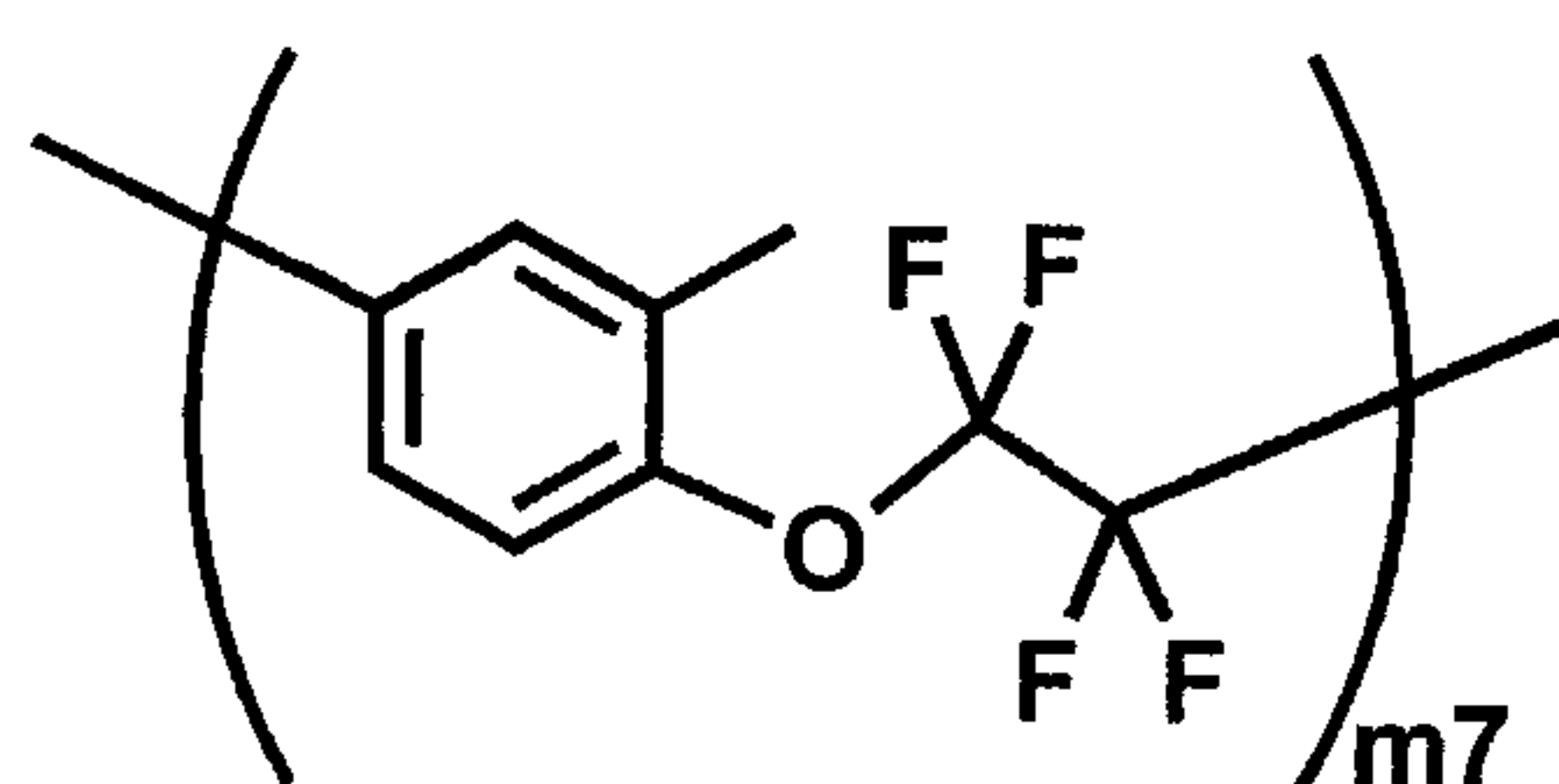
^{19}F NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ / ppm) : -88.6 (br, 2F), -111.7 (br, 2F)

^{13}C NMR (400 MHz, THF, rt, δ / ppm) : 15.71 (Me), 116.99, 123.71, 125.30, 126.82, 128.92, 129.16, 133.10, 134.09, 137.55, 143.82, 149.19, 149.88

【 0154 】

2. $p(2\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物之合成

[化33]



(式中， $m7$ 為2以上之整數)。

手套箱中，藉由將 4-Br,2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ (15.89 mg, 0.03 mmol)之 THF溶液(0.3 mL)添加至 50 mL 高壓釜，在 100°C 下加熱攪拌 24 小時。藉由依甲醇、丙酮、濃硝酸、及丙酮之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物： $p(2\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物(5.08 mg)。

IR波峰： 1210cm^{-1} ， 1150cm^{-1} ， 636cm^{-1}

使用示差掃描熱量計(精工電子有限公司製，製品名 EXstar6000)，在 $100\sim 430^\circ\text{C}$ 之溫度範圍，以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 進行測量時，在 $310\sim 330^\circ\text{C}$ 附近觀察到波峰。此即係

教示 $p(2\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物在附近 $310\sim 330^\circ\text{C}$ 具有融點或產生相轉移。

使用熱重量測量(日立高科技科學公司製，製品名 STA7200RV)，在 100°C 至 700°C 之溫度範圍以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 進行測量時，在 520°C 附近確認到 5% 重量減少。

【0155】

[實施例 9] 薄膜之製造

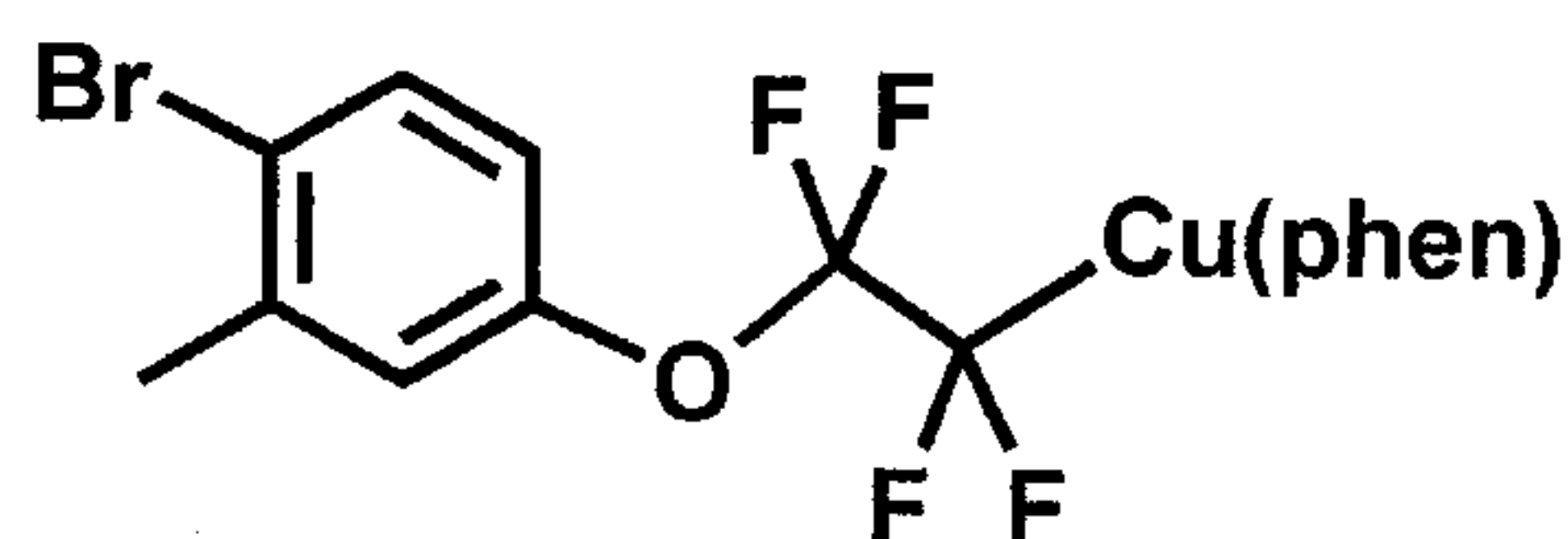
對於實施例 8 取得之 $p(2\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物之粉末，藉由研鉢施加壓力而取得透明薄膜。

【0156】

[實施例 10] $p(3\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物之合成

1. $4\text{-Br}, 3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ 之合成

[化34]



手套箱中，藉由將 4-溴-3-甲基酚 (112.00, 0.60 mmol)、 CuMes (91 mg, 0.50 mmol)、及 1,10-啡啉 (phen: 108 mg, 0.60 mmol) 混合於 10 mL 之 THF 溶劑中，在室溫攪拌 30 分鐘而調製出 $4\text{-Br}, 3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCu}(\text{phen})$ 。將溶液轉移至耐壓容器並將 TFE 加壓至 3.5 atm，以 40°C 加熱 24 小時。使未反應之 TFE 脫氣後，藉由濃縮並進行醚洗淨而取得褐色固體之錯合物化合物： $4\text{-Br}, 3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ (232.6 mg)。

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ/ppm): ^1H NMR (400

MHz, C_6D_6 , rt, δ / ppm) : 6.69-7.43 (br, Ar), 8.56 (br, Ar).

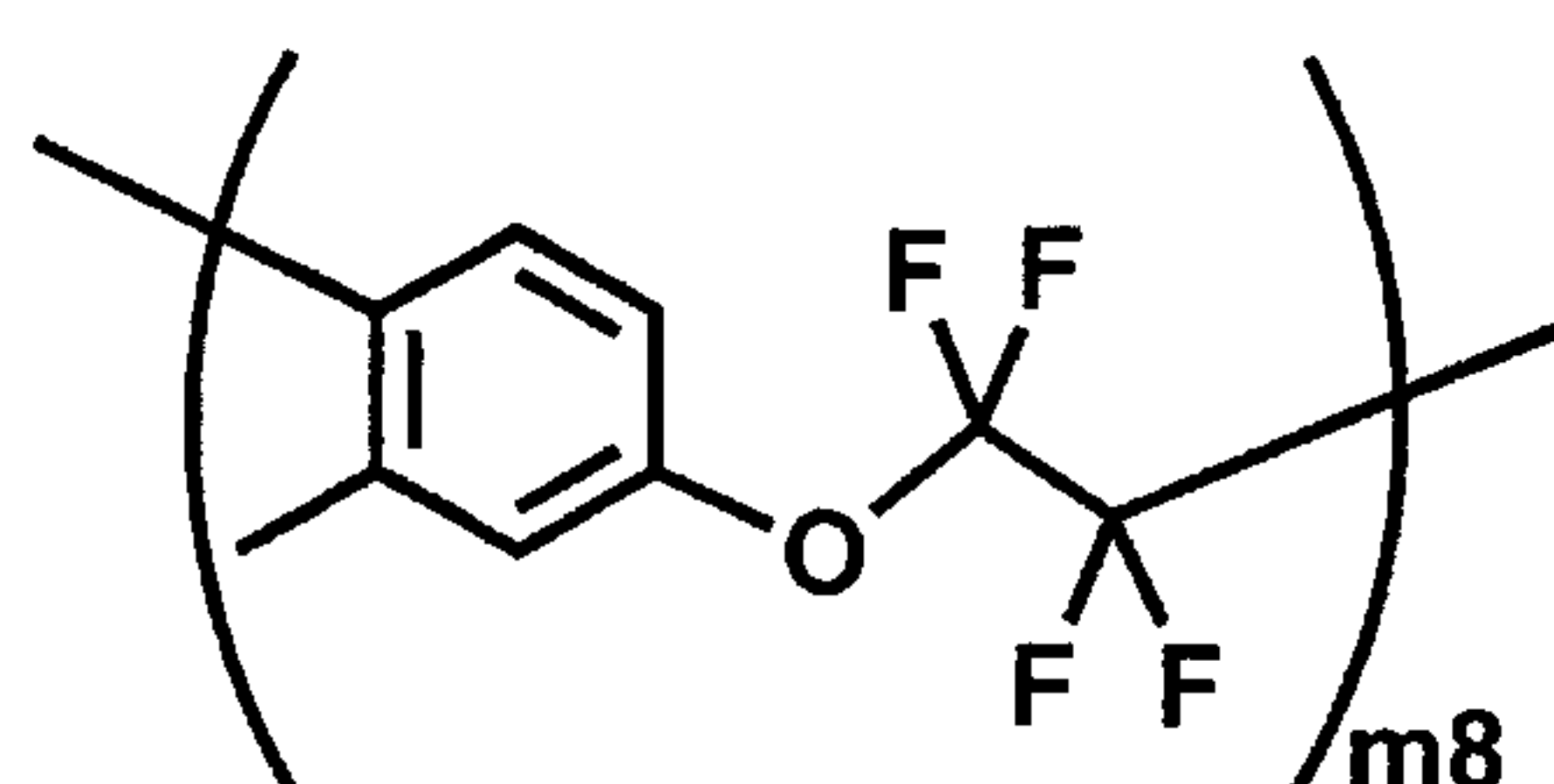
^{19}F NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ / ppm) : -87.8 (br, 2F), -110.9 (br, 2F)

^{13}C NMR (400 MHz, THF, rt, δ / ppm) : 21.66, 119.21, 121.12, 124.26, 126.79, 129.11, 132.16, 137.56, 138.15, 143.81, 149.97, 150.96

【 0157 】

2. p(3-CH₃)C₆H₄OCF₂CF₂均聚物之合成

[化35]



(式中，m8為2以上之整數)。

手套箱中，藉由將 4-Br,3-CH₃C₆H₄OCF₂CF₂Cu(phen) (15.89 mg, 0.03 mmol)之 THF溶液 (0.3 mL)添加至 50 mL 高壓釜，在 100℃ 下加熱攪拌 24 小時。藉由依甲醇、丙酮、濃硝酸、及丙酮之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物：p(3-CH₃)C₆H₄OCF₂CF₂均聚物 (3.50 mg)。

IR波峰：1210cm⁻¹，1150 cm⁻¹，637 cm⁻¹

使用示差掃描熱量計(精工電子有限公司製，製品名 EXstar6000)，在 100~430℃ 之溫度範圍，以升溫速度 10℃ / 分進行測量時，在 310~330℃ 附近觀察到波峰。此即係

教示 $p(3\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物在附近 $310\sim 330^\circ\text{C}$ 具有融點或產生相轉移。

使用熱重量測量(日立高科技科學公司製，製品名 STA7200RV)，在 100°C 至 700°C 之溫度範圍以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 進行測量時，在 520°C 附近確認到 5% 重量減少。

【0158】

[實施例 11] 薄膜之製造

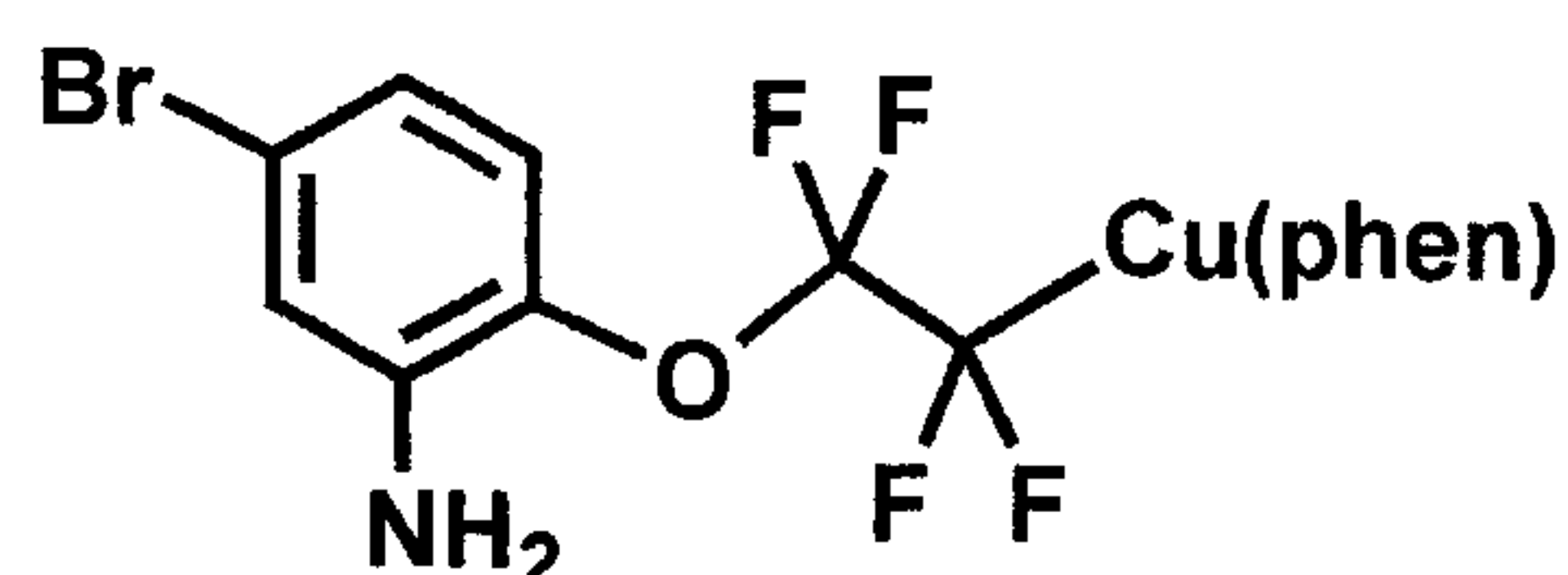
對於實施例 10 取得之 $p(3\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物之粉末，藉由研鉢施加壓力而取得透明薄膜。

【0159】

[實施例 12] $p(2\text{-NH}_2)\text{PhOCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物之合成

1. 4-Br, 2-NH₂PhOCF₂CF₂Cu(phen) 之合成

[化36]



手套箱中，藉由將 4-溴, 2-胺基酚 (56 mg, 0.30 mmol)、CuMes (55 mg, 0.30 mmol)、及 1,10-啡啉 (phen: 54 mg, 0.3 mmol) 混合於 10 mL 之 THF 溶劑中，在室溫攪拌 30 分鐘而調製出 4-Br, 2-NH₂PhOCu(phen)。將溶液轉移至耐壓容器並將 TFE 加壓至 3.5 atm，以 40°C 加熱 24 小時。使未反應之 TFE 脫氣後，藉由濃縮並進行醚洗淨而取得褐色固體之錯合物化合物：4-Br, 2-NH₂PhOCF₂CF₂Cu(phen) (109.8 mg)。

¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, rt, δ/ppm): 4.70, 6.37,

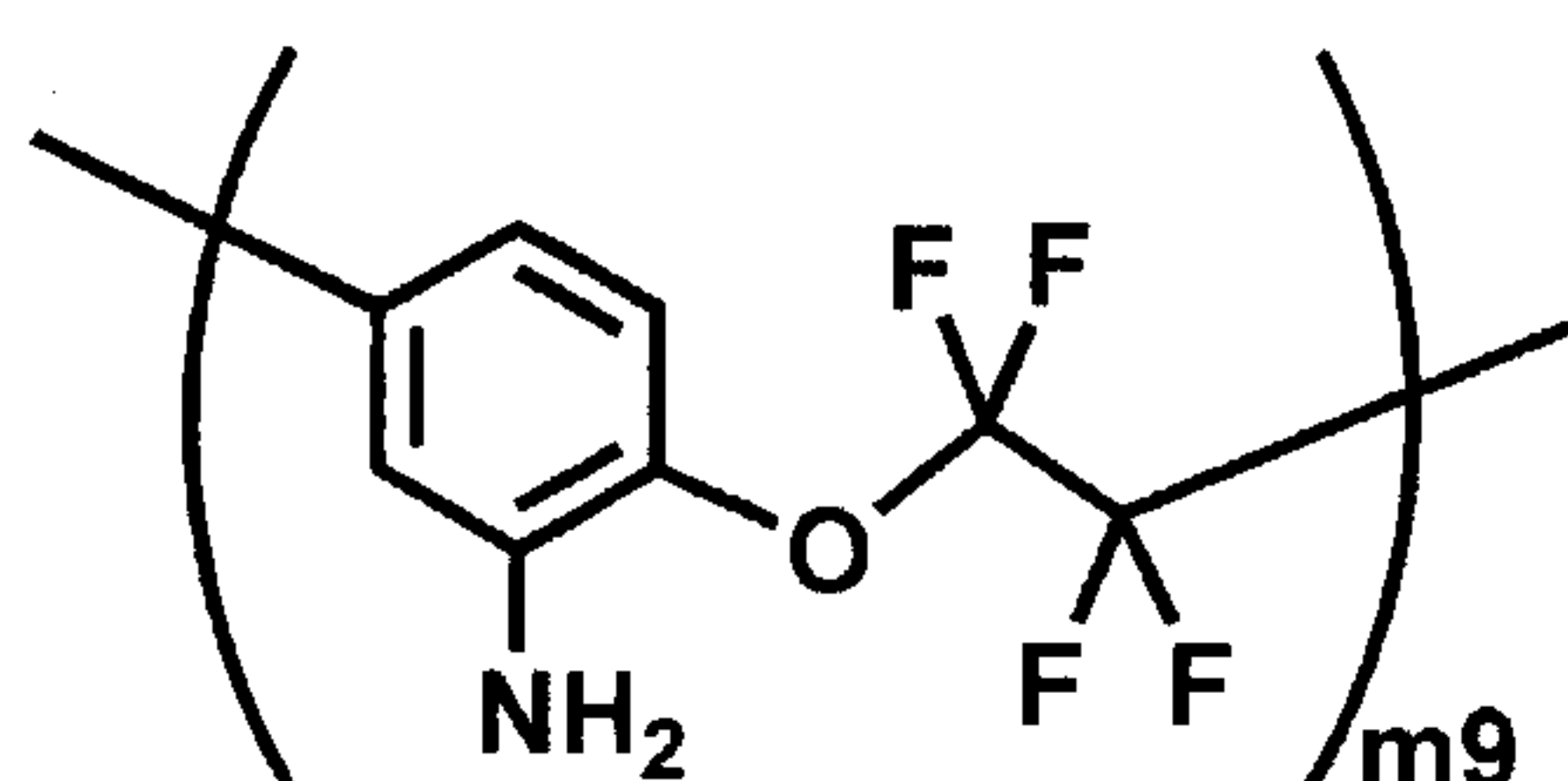
6.59, 6.91, 7.95, 8.14, 8.68, 9.01

^{19}F NMR (400 MHz, THF- d_8 , rt, δ / ppm) : -92.0 (br, 2F), -141.4 (br, 2F)

【 0160 】

2. p(2-NH₂)PhOCF₂CF₂均聚物之合成

[化37]



(式中， m_9 為2以上之整數)。

手套箱中，藉由將 4-Br,2-NH₂PhOCF₂CF₂Cu(phen) (15.9 mg, 0.03 mmol)之 THF溶液 (0.3 mL)添加至 50 mL 高壓釜，在 100℃ 下加熱攪拌 24 小時。藉由依甲醇、丙酮、濃硝酸、及丙酮之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物：p(2-NH₂)PhOCF₂CF₂均聚物 (13.2 mg)。

IR波峰：1205 cm^{-1} ，1151 cm^{-1} ，640 cm^{-1}

使用示差掃描熱量計(精工電子有限公司製，製品名 EXstar6000)，在 100~430℃ 之溫度範圍，以升溫速度 10℃ / 分進行測量時，在 310~330℃ 附近觀察到波峰。此即係教示 p(2-NH₂)PhOCF₂CF₂均聚物在附近 310~330℃ 具有融點或產生相轉移。

使用熱重量測量(日立高科技科學公司製，製品名 STA7200RV)，在 100℃ 至 700℃ 之溫度範圍以升溫速度 10

℃／分進行測量時，在520℃附近確認到5%重量減少。

【0161】

[實施例13]薄膜之製造

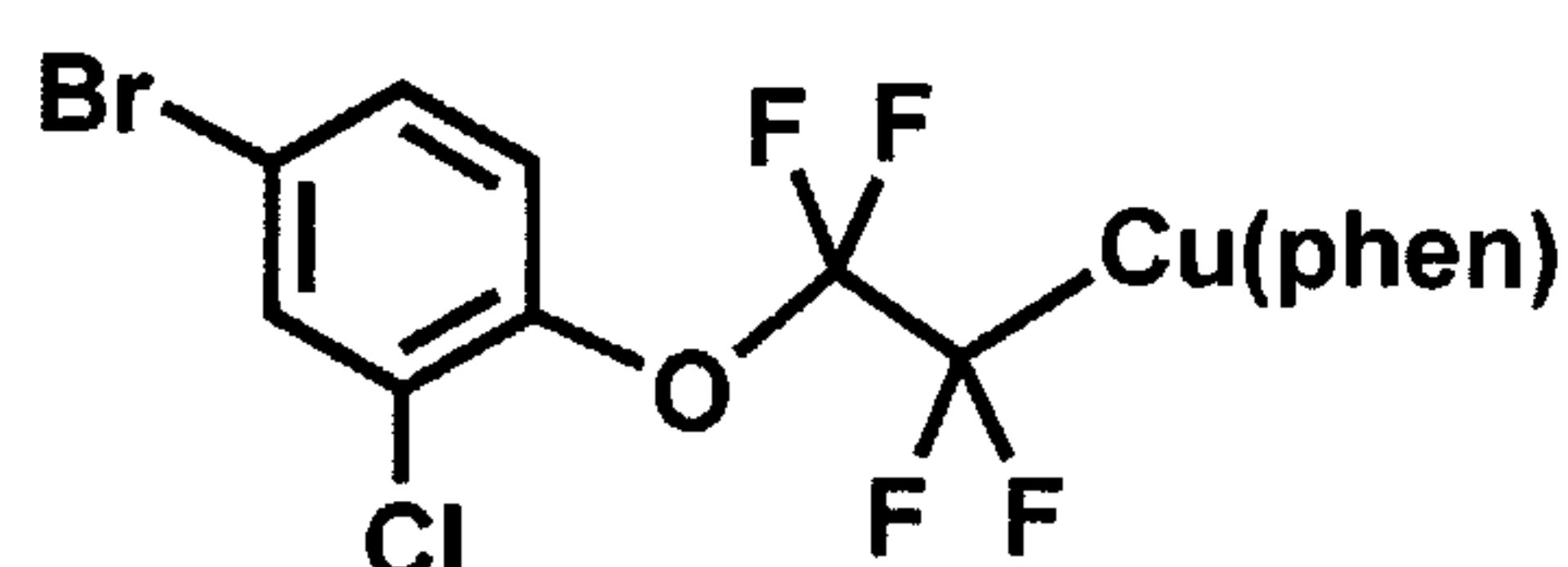
對於實施例12取得之p(2-NH₂)PhOCF₂CF₂均聚物之粉末，藉由研鉢施加壓力而取得透明薄膜。

【0162】

[實施例14]p(2-Cl)PhOCF₂CF₂均聚物之合成

1. 4-Br,2-ClPhOCF₂CF₂Cu(phen)之合成

[化38]



手套箱中，藉由將4-溴酚(103.8 mg，0.60 mmol)、CuMes(91 mg，0.50 mmol)、及1,10-啡啉(phen：108 mg，0.60 mmol)混合於10 mL之THF溶劑中，在室溫攪拌30分鐘而調製出4-Br,2-ClPhOCu(phen)。將溶液轉移至耐壓容器並將TFE加壓至3.5 atm，以40℃加熱24小時。使未反應之TFE脫氣後，藉由濃縮並進行醚洗淨而取得褐色固體之錯合物化合物：4-Br,2-ClPhOCF₂CF₂Cu(phen)(298.2 mg)。

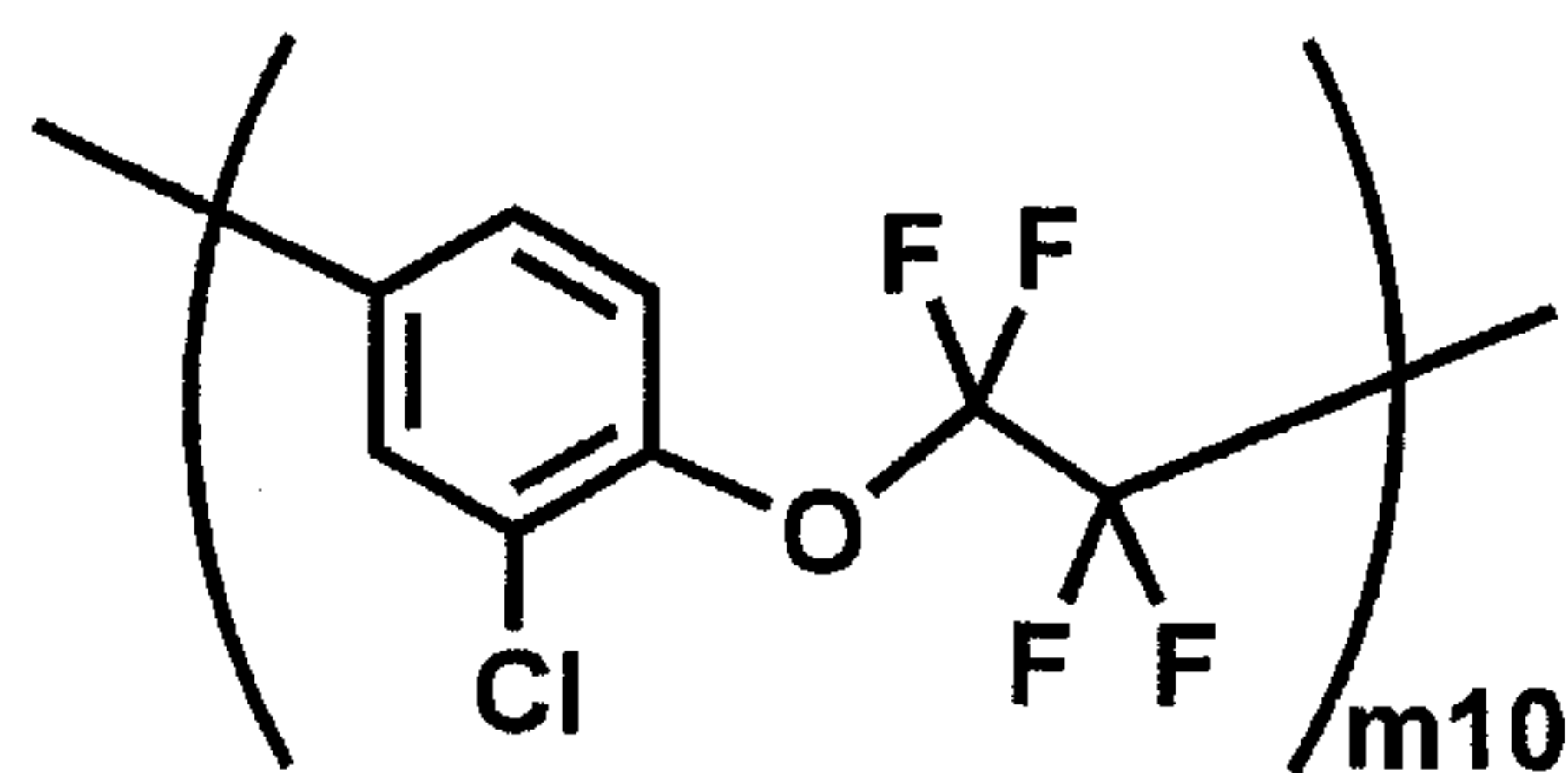
¹H NMR (400 MHz, THF-d₈, rt, δ／ppm)：7.26, 7.45, 7.62, 7.95, 8.14, 8.68, 9.04

¹⁹F NMR (400 MHz, THF-d₈, rt, δ／ppm)：-92.8 (br, 2F), -114.9 (br, 2F)

【0163】

2. p(2-Cl)PhOCF₂CF₂均聚物之合成

[化39]



(式中，m10為2以上之整數)。

手套箱中，藉由將4-Br,2-ClPhOCF₂CF₂Cu(phen)(16.5 mg，0.03 mmol)之THF溶液(0.3 mL)添加至50 mL高壓釜，在100℃下加熱攪拌24小時。藉由依甲醇、丙酮、濃硝酸、及丙酮之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物：p(2-Cl)PhOCF₂CF₂均聚物(8.7 mg)。

IR波峰：1207cm⁻¹，1151 cm⁻¹，640 cm⁻¹

使用示差掃描熱量計(精工電子有限公司製，製品名EXstar6000)，在100~430℃之溫度範圍，以升溫速度10℃／分進行測量時，在310~330℃附近觀察到波峰。此即係教示p(2-Cl)PhOCF₂CF₂均聚物在附近310~330℃具有融點或產生相轉移。

使用熱重量測量(日立高科技科學公司製，製品名STA7200RV)，在100℃至700℃之溫度範圍以升溫速度10℃／分進行測量時，在520℃附近確認到5%重量減少。

【0164】

[實施例15]薄膜之製造

對於實施例14取得之p(2-Cl)PhOCF₂CF₂均聚物之粉

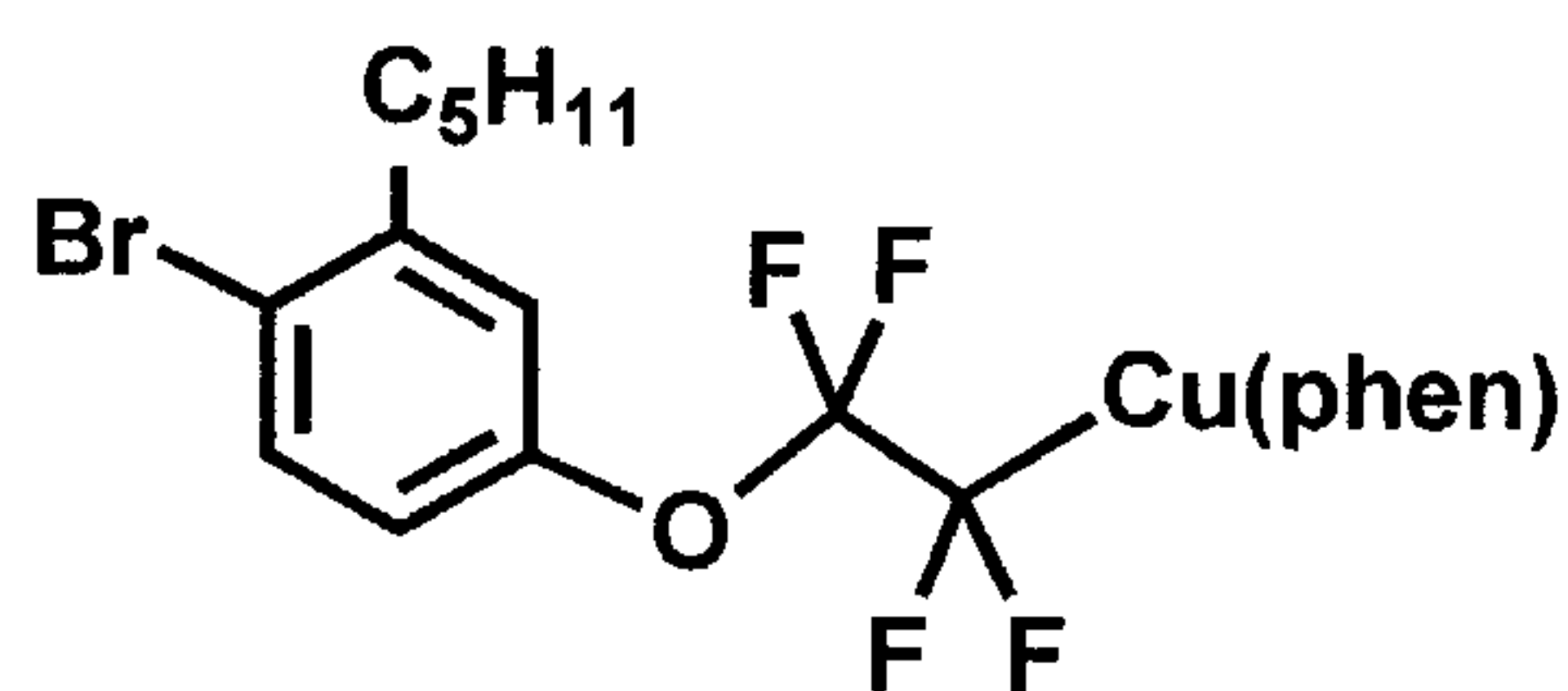
末，藉由研鉢施加壓力而取得透明薄膜。

【 0165 】

[實施例 16] p-(3-C₅H₁₁)PhOCF₂CF₂均聚物之合成

1. 4-Br,3-C₅H₁₁PhOCF₂CF₂Cu(phen)之合成

[化40]



手套箱中，藉由將 4-Br,3-C₅H₁₁PhOH(243 mg，1.0 mmol)、CuMes(182 mg，1.0 mmol)、及 1,10-啡啉(phen：180 mg，1.0 mmol)混合於 10 mL 之 THF 溶劑中，在室溫攪拌 30 分鐘而調製出 4-Br,3-C₅H₁₁PhOCu(phen)。將溶液轉移至耐壓容器並將 TFE 加壓至 3.5 atm，以 40℃ 加熱 24 小時。使未反應之 TFE 脫氣後，藉由濃縮並進行醚洗淨而取得褐色固體之錯合物化合物：4-Br,3-C₅H₁₁PhOCF₂CF₂Cu(phen)(310.05 mg)。

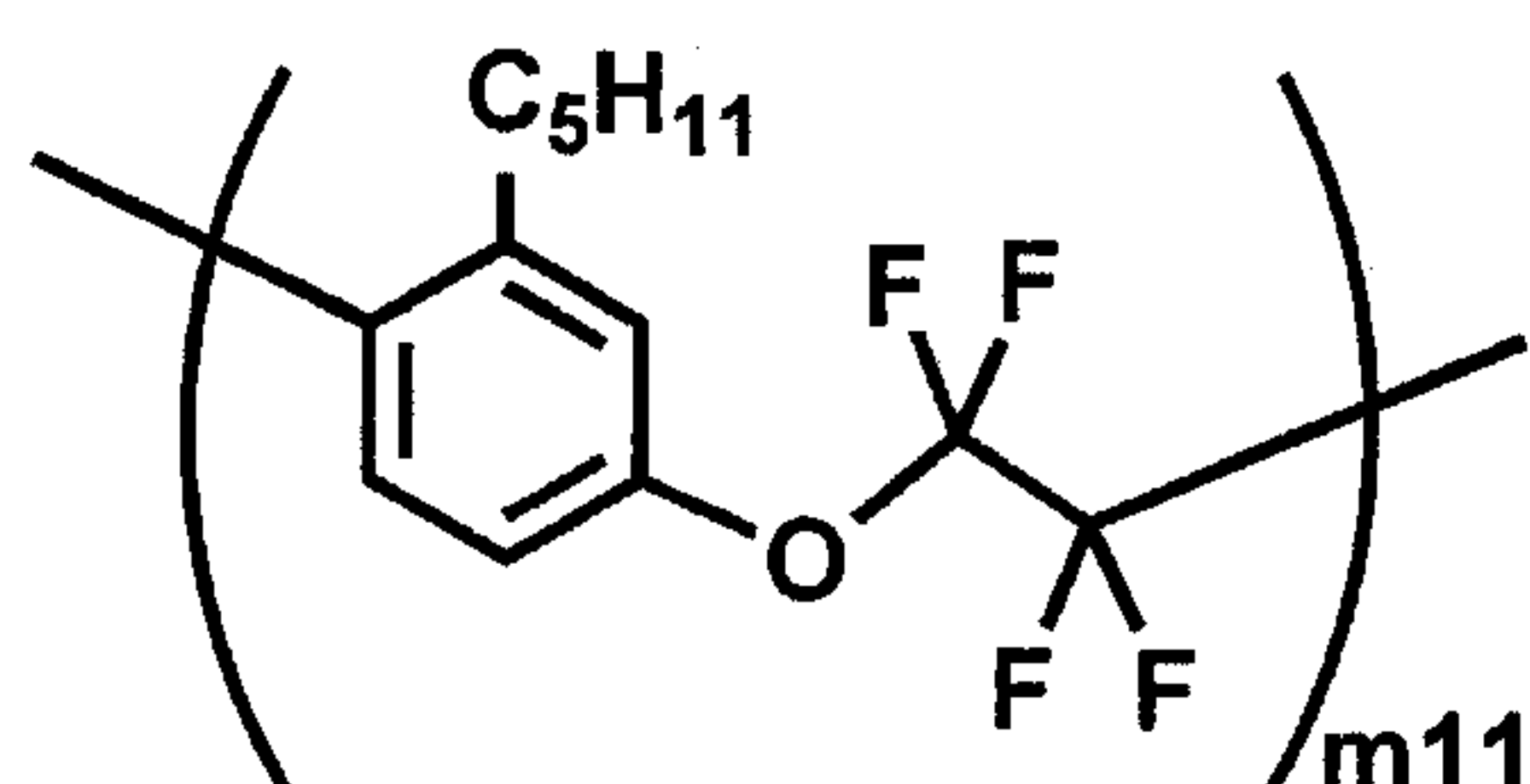
¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, rt, δ / ppm)：6.71 (br, Ar), 8.86 (br, Ar), 7.24 (br, phen), 7.36 (br, phen), 7.91 (br, phen), 8.68 (br, phen).

¹⁹F NMR (400 MHz, C₆D₆, rt, δ / ppm)：-95.6 (br, 2F), -110.8 (br, 2F)

【 0166 】

2. p-(3-C₅H₁₁)PhOCF₂CF₂均聚物之合成

[化41]



(式中， m_{11} 為2以上之整數)。

手套箱中，將4-Br,3-C₅H₁₁PhOCF₂CF₂Cu(phen)(17.6 mg，0.03 mmol)之THF溶液(0.3 mL)添加至50 mL高壓釜，在100℃下加熱攪拌24小時。藉由依甲醇、丙酮、濃硝酸、及丙酮之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物：p-(3-C₅H₁₁)PhOCF₂CF₂均聚物(2.05 mg)。

IR波峰：1210cm⁻¹，1150 cm⁻¹，636 cm⁻¹

使用示差掃描熱量計(精工電子有限公司製，製品名EXstar6000)，在100~430℃之溫度範圍，以升溫速度10℃／分進行測量時，在310~330℃附近觀察到波峰。此即係教示p-(3-C₅H₁₁)PhOCF₂CF₂均聚物在附近310~330℃具有融點或產生相轉移。

使用熱重量測量(日立高科技科學公司製，製品名STA7200RV)，在100℃至700℃之溫度範圍以升溫速度10℃／分進行測量時，在520℃附近確認到5%重量減少。

【0167】

[實施例17]薄膜之製造

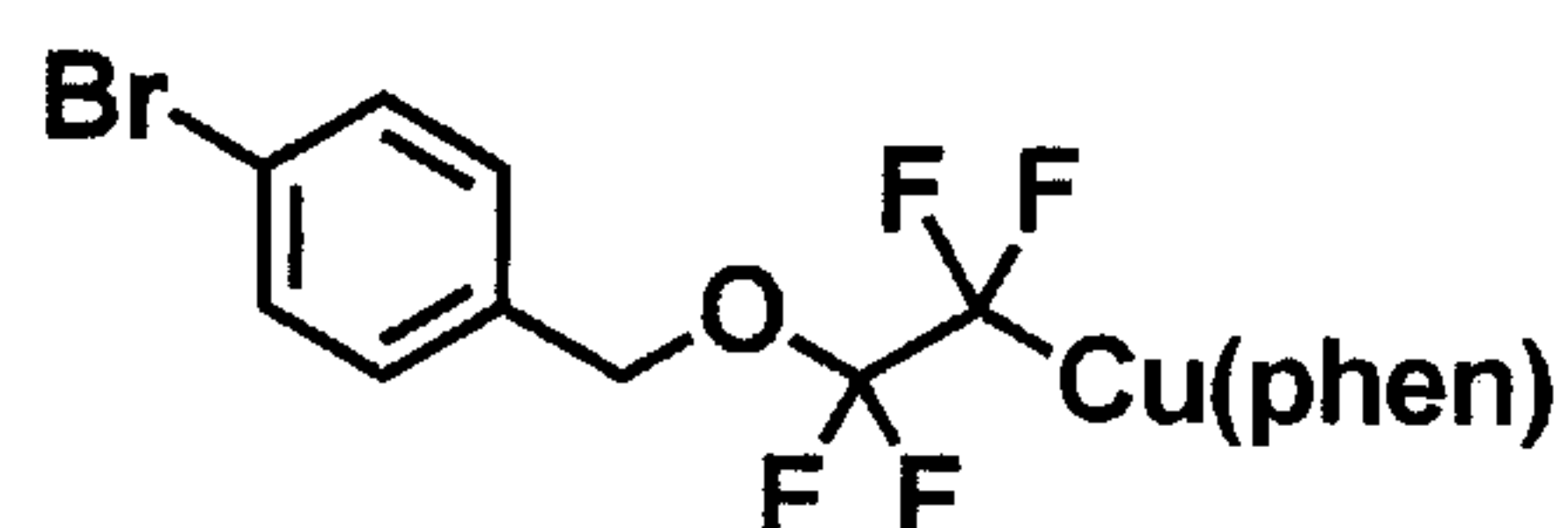
對於實施例16取得之p-(3-C₅H₁₁)PhOCF₂CF₂均聚物之粉末，藉由研鉢施加壓力而取得透明薄膜。

【 0168 】

[實施例 18] p-PhCH₂OCF₂CF₂均聚物之合成

1. p-BrPhCH₂OCF₂CF₂Cu(phen)之合成

[化42]



藉由將 4-溴苄基醇 (111.6 mg, 0.60 mmol)、CuMes (91 mg, 0.50 mmol)、及 1,10-啡啉 (phen: 108 mg, 0.60 mmol) 混合於 10 mL 之 THF 溶劑中，在室溫攪拌 30 分鐘而調製出 p-BrPhCH₂OCu(phen)。將溶液轉移至耐壓容器並將 TFE 加壓至 3.5 atm，以 40°C 進行加熱 24 小時。使未反應之 TFE 脫氣後，藉由濃縮並進行醚洗淨而取得褐色固體之錯合物化合物：p-BrPhCH₂OCF₂CF₂Cu(phen) (182.14 mg)。

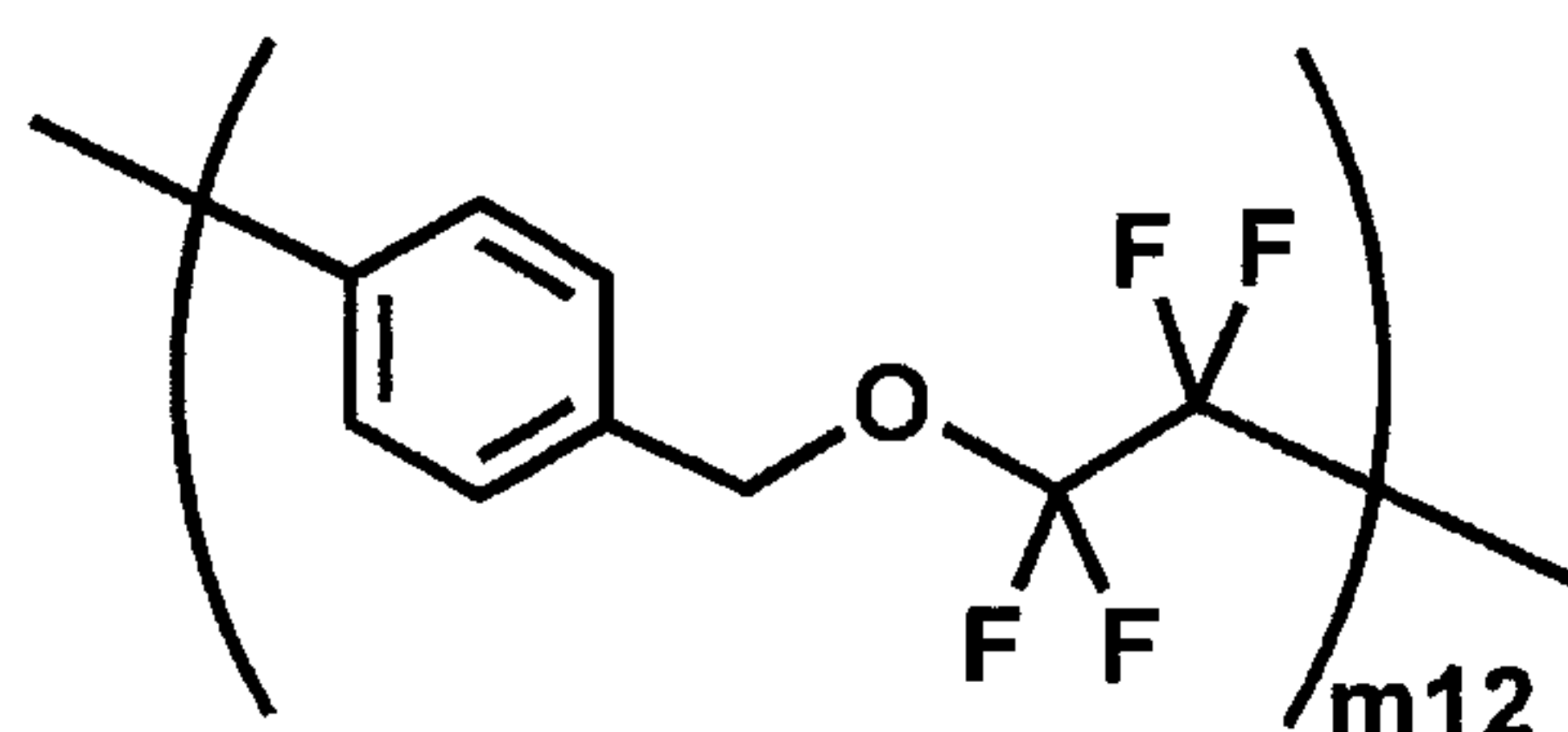
¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, rt, δ/ppm): 4.97 (s, CH₂), 6.71 (br, Ar), 7.00 (br, Ar), 7.13 (br, phen), 7.28 (br, phen), 7.46 (br, phen), 8.52 (br, phen).

¹⁹F NMR (400 MHz, C₆D₆, rt, δ/ppm): -109.7 (br, 2F), -92.7 (br, 2F)

【 0169 】

2. p-PhCH₂OCF₂CF₂均聚物之合成

[化43]



(式中， m_{12} 為2以上之整數)。

手套箱中，藉由將 $p\text{-BrPhCH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ (15.8 mg, 0.03 mmol) 之 THF 溶液 (0.3 mL) 添加至 50 mL 高壓釜，在 100°C 下加熱攪拌 24 小時。藉由依甲醇、丙酮、及水之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物： $p\text{-PhCH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物 (5.00 mg)。

FT-IR (ATR) : ν_{CF} (cm^{-1}) : 1202, 1147. ν_{CH} (cm^{-1}) : 637.

【0170】

[實施例 19] 薄膜之製造

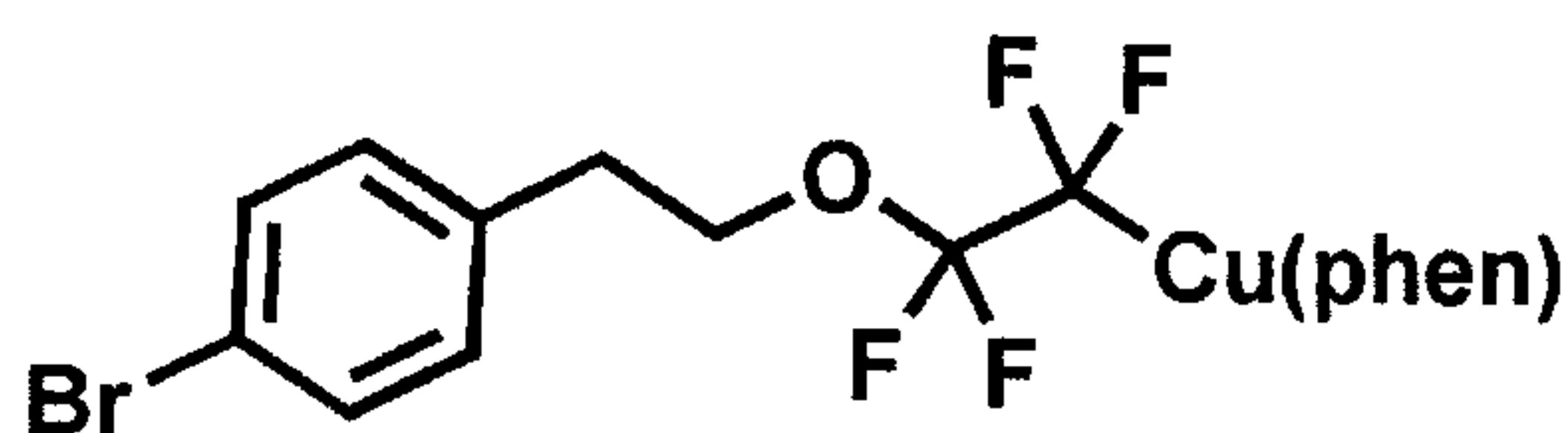
對於實施例 18 取得之 $p\text{-PhCH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物之粉末，藉由研鉢施加壓力而取得透明薄膜。

【0171】

[實施例 20]

2-(4-BrPh) $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ 之合成

[化44]



手套箱中，藉由將 2-(4-溴苯基)乙醇 (6.0 mg, 0.03 mmol)、CuMes (5.5 mg, 0.03 mmol)、及 1,10-菲啉 (phen: 5.4 mg, 0.03 mmol) 混合於 10 mL 之 THF 溶劑中，在室溫攪拌 30 分鐘而調製出 2-(4-BrPh)CH₂CH₂OCu(phen)。藉由將溶液轉移至耐壓容器並將 TFE 加壓至 3.5 atm，以 40℃ 加熱 24 小時而取得褐色固體之錯合物化合物：2-(4-BrPh)CH₂CH₂OCF₂CF₂Cu(phen) (crude, ¹⁹F NMR yield 61%)。

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, rt, δ / ppm): 2.16 (4H), 6.72 (2H), 6.74 (2H), 6.80 (2H), 7.00 (4H), 7.07 (2H), 7.40 (2H).

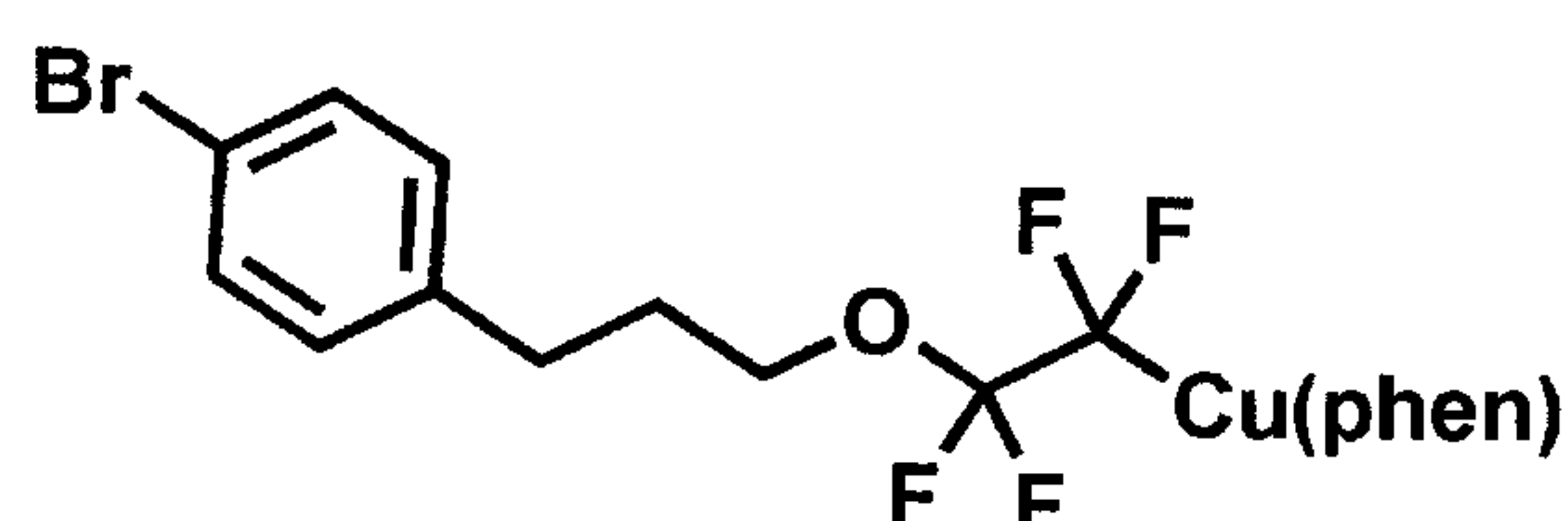
¹⁹F NMR (400 MHz, C₆D₆, rt, δ / ppm): -93.4 (br, 2F), -110.0 (br, 2F)

【 0172 】

[實施例 21] pPhC₃H₆OCF₂CF₂ 均聚物之合成

1. 2-(4-BrPh)C₃H₆OCF₂CF₂Cu(phen) 之合成

[化45]



手套箱中，藉由將 4-溴酚 (103.8 mg, 0.60 mmol)、CuMes (91 mg, 0.50 mmol)、及 1,10-菲啉 (phen: 108 mg, 0.60 mmol) 混合於 10 mL 之 THF 溶劑中，在室溫攪拌 30 分鐘而調製出 2-(4-BrPh)C₃H₆OCu(phen)。將溶液轉移至耐壓容器並將 TFE 加壓至 3.5 atm，以 40℃ 加熱 24 小時。使未反應之 TFE 脫氣後，藉由濃縮並進行醚洗淨而取得褐色固體之

錯合物化合物：2-(4-BrPh)C₃H₆OCF₂CF₂Cu(phen)(125.19 mg)。

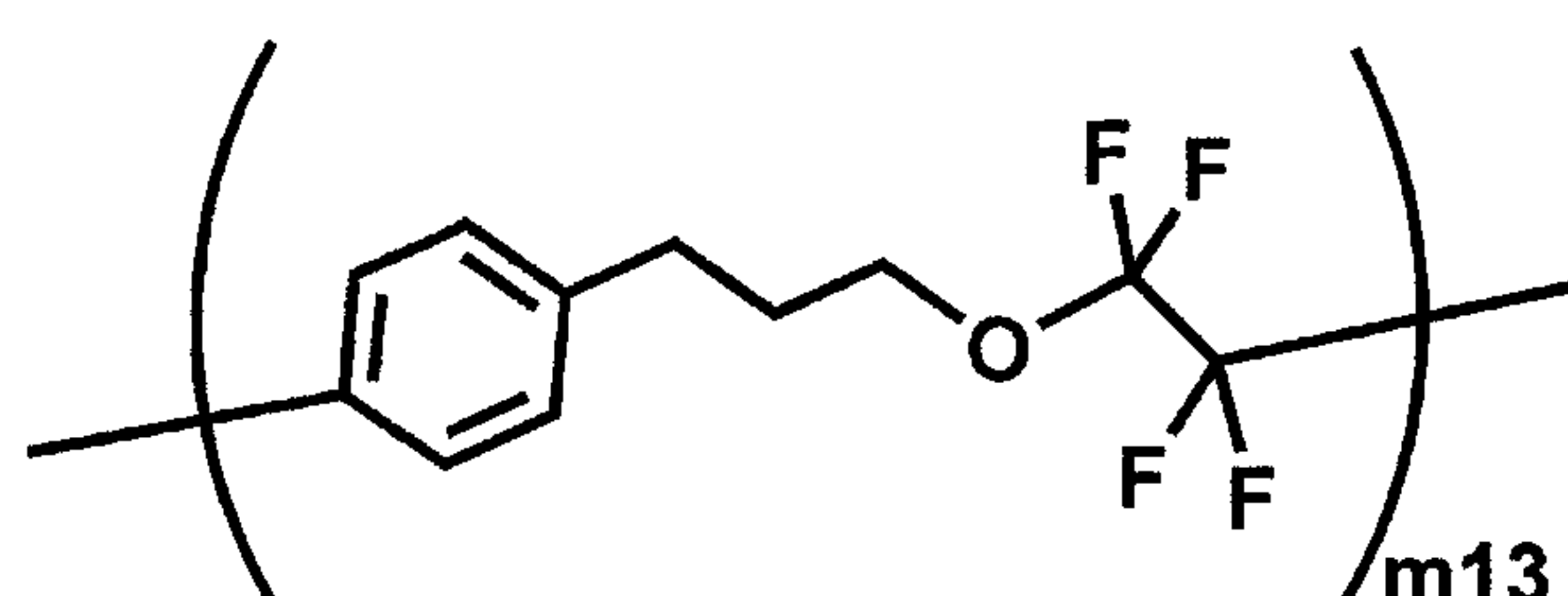
¹H NMR (400 MHz, THF, rt, δ / ppm) : 1.88 (2H), 2.65 (2H), 3.88 (2H), 7.06 (2H), 7.29(2H), 7.91 (2H), 8.70 (2H), 8.62 (2H), 9.03 (2H).

¹⁹F NMR (400 MHz, THF, rt, δ / ppm) : -95.2 (br, 2F), -111.7 (br, 2F)

【0173】

2. pPhC₃H₆OCF₂CF₂均聚物之合成

[化46]



(式中，m13為2以上之整數)。

手套箱中，藉由將2-(4-BrPh)C₃H₆OCF₂CF₂Cu(phen) (16.7 mg，0.03 mmol)之THF溶液(0.3 mL)添加至50 mL高壓釜，在100℃下加熱攪拌24小時。藉由依甲醇、丙酮、濃硝酸、及丙酮之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物：pPhC₃H₆OCF₂CF₂均聚物(6.81 mg)。

IR波峰：1198cm⁻¹，1144 cm⁻¹，636 cm⁻¹

使用示差掃描熱量計(精工電子有限公司製，製品名EXstar6000)，在100~430℃之溫度範圍，以升溫速度10℃／分進行測量時，在310~330℃附近觀察到波峰。此即係

教示 $p\text{PhC}_3\text{H}_6\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物在附近 $310\sim 330^\circ\text{C}$ 具有融點或產生相轉移。

使用熱重量測量(日立高科技科學公司製，製品名 STA7200RV)，在 100°C 至 700°C 之溫度範圍以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 進行測量時，在 520°C 附近確認到 5% 重量減少。

【0174】

[實施例 22] 薄膜之製造

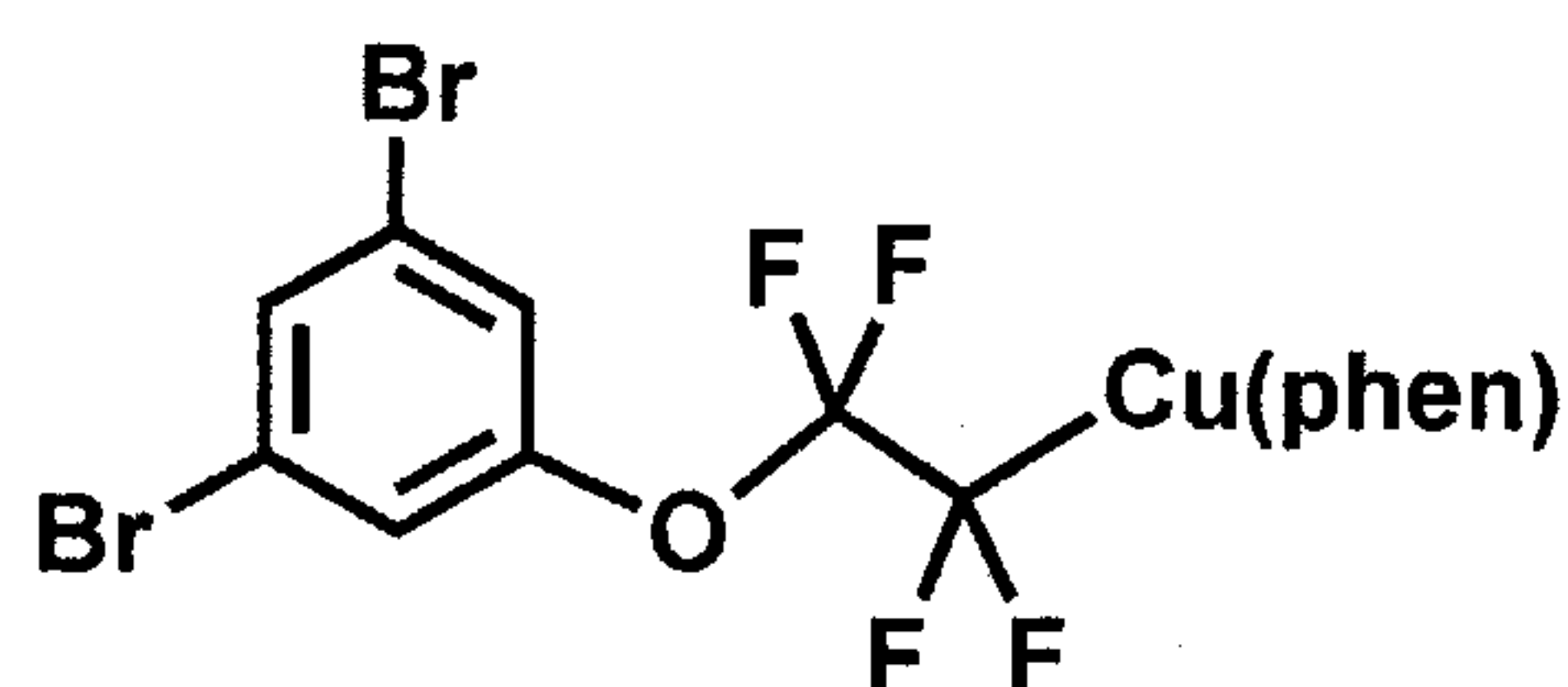
對於實施例 21 取得之 $p\text{PhC}_3\text{H}_6\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物之粉末，藉由研鉢施加壓力而取得透明薄膜。

【0175】

[實施例 23] $m(3\text{-Br})\text{PhOCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物之合成

1. $\text{Br}_2\text{PhOCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ 之合成

[化47]



手套箱中，藉由將 3,5-二溴酚 (150.0 mg，0.60 mmol)、 CuMes (91 mg，0.50 mmol)、及 1,10-啡啉 (phen：108 mg，0.60 mmol) 混合於 10 mL 之 THF 溶劑中，在室溫攪拌 30 分鐘而調製出 $\text{Br}_2\text{PhOCu}(\text{phen})$ 。將溶液轉移至耐壓容器並將 TFE 加壓至 3.5 atm，以 40°C 加熱 24 小時。使未反應之 TFE 脫氣後，藉由濃縮並進行醚洗淨而取得褐色固體之錯合物化合物： $\text{Br}_2\text{PhOCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ (221.22 mg)。

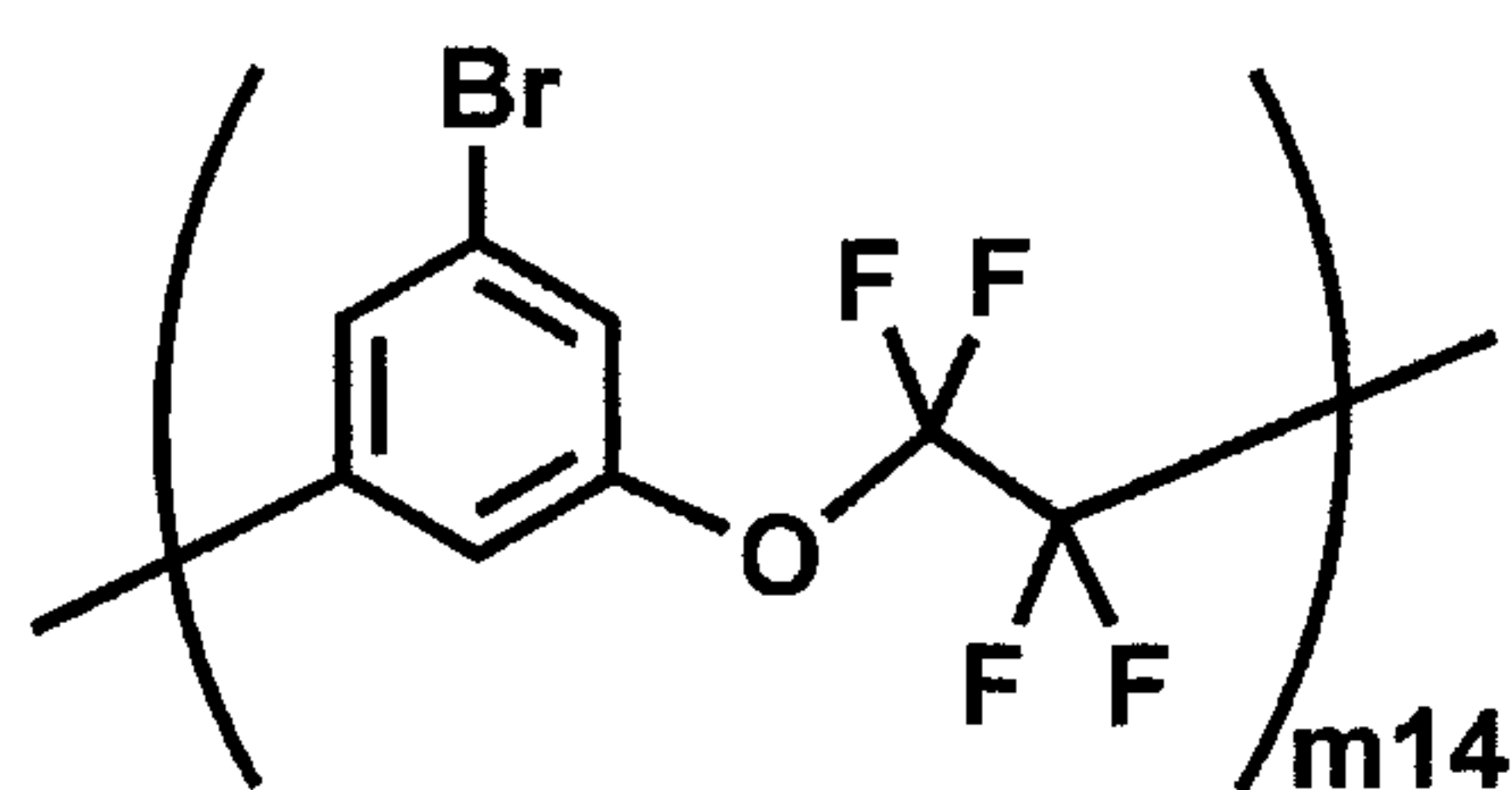
^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ / ppm) : 6.71 (br, Ar), 6.95 (br, Ar), 7.24 (br, phen), 7.36 (br, phen), 7.91 (br, phen), 8.68 (br, phen).

^{19}F NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ / ppm) : -89.5 (br, 2F), -116.3 (br, 2F)

【 0176 】

2. 具有 $m(3\text{-Br})\text{PhOCF}_2\text{CF}_2$ 單位之聚合物之合成

[化48]



(式中， $m14$ 為2以上之整數)。

手套箱中，藉由將 $p\text{-BrPhOCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ (17.8 mg, 0.03 mmol) 之 THF 溶液 (0.3 mL) 添加至 50 mL 高壓釜，在 100°C 下加熱攪拌 24 小時。藉由依甲醇、丙酮、濃硝酸、及丙酮之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物： $m(3\text{-Br})\text{PhOCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物 (2.47 mg)。

IR 波峰： 1210cm^{-1} ， 1150cm^{-1} ， 636cm^{-1}

使用示差掃描熱量計 (精工電子有限公司製，製品名 EXstar6000)，在 $100\sim 430^\circ\text{C}$ 之溫度範圍，以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 進行測量時，在 $310\sim 330^\circ\text{C}$ 附近觀察到波峰。此即係教示 $m(3\text{-Br})\text{PhOCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物在附近 $310\sim 330^\circ\text{C}$ 具有融點或產生相轉移。

使用熱重量測量(日立高科技科學公司製，製品名 STA7200RV)，在 100℃ 至 700℃ 之溫度範圍以升溫速度 10℃／分進行測量時，在 520℃ 附近確認到 5% 重量減少。

【 0177 】

[實施例 24] 薄膜之製造

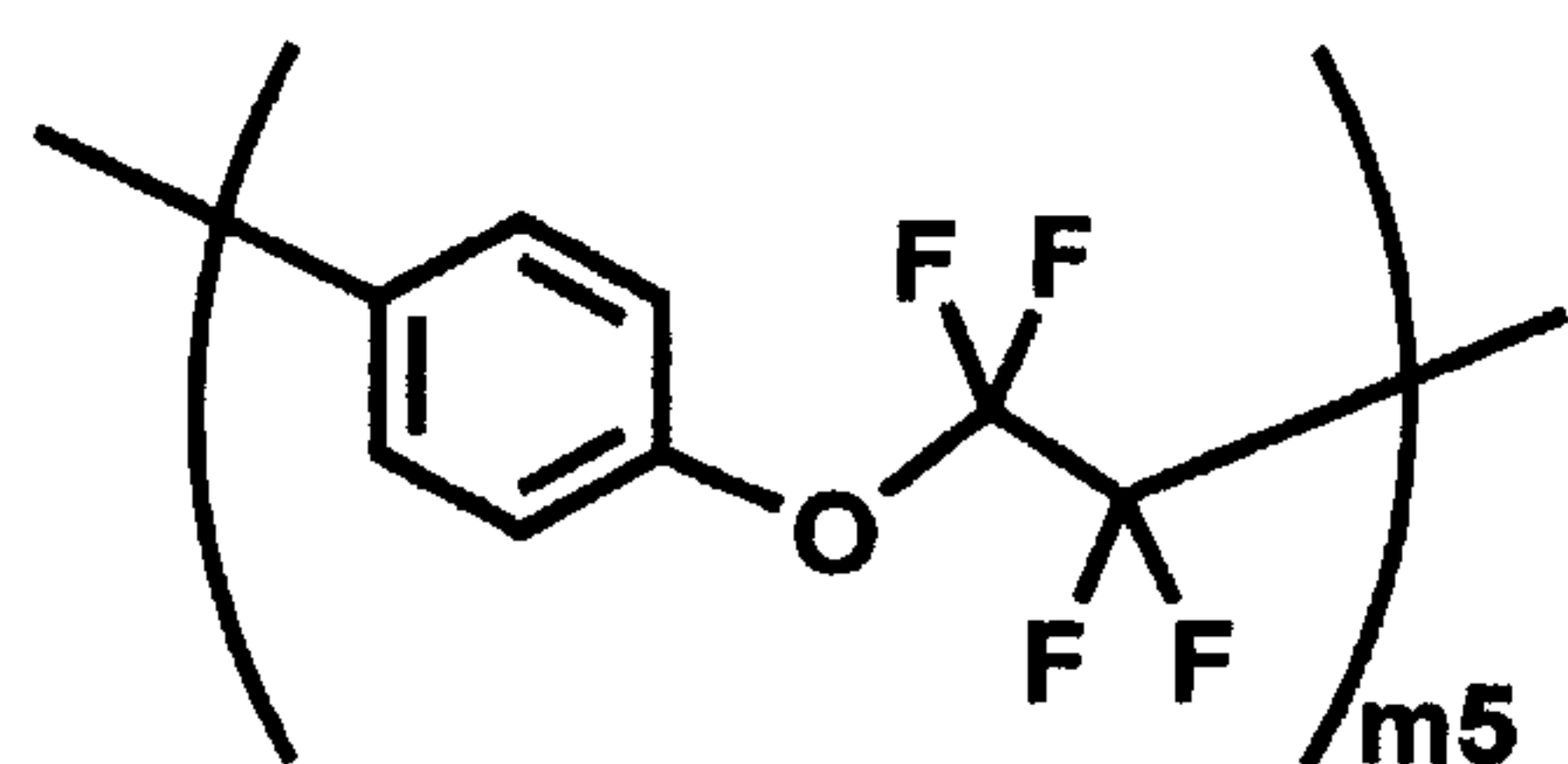
對於實施例 23 取得之具有 $m(3\text{-Br})\text{PhOCF}_2\text{CF}_2$ 單位之聚合物之粉末，藉由研鉢施加壓力而取得透明薄膜。

【 0178 】

[實施例 25]

p- $\text{PhOCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物之合成

[化49]



(式中， $m5$ 係與前述相同意義)。

手套箱中，藉由將 4-BrPhOK (21.1 mg，0.10 mmol)、CuBr (14.3 mg，0.10 mmol)、及 1,10-啡啉 (phen：18.0 mg，0.10 mmol) 混合於 100 μL 之 DMF 溶劑中，在室溫攪拌 30 分鐘而調製出 4-BrPhOCu(phen)。將溶液轉移至耐壓容器並將 TFE 加壓至 2.0 atm，以 100℃ 進行加熱 24 小時。使未反應之 TFE 脫氣後，藉由依甲醇、丙酮、濃硝酸、及丙酮之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物：p- $\text{PhOCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物 (19.2 mg)。

IR波峰： 1205 cm^{-1} ， 1146 cm^{-1} ， 639 cm^{-1}

使用示差掃描熱量計(精工電子有限公司製，製品名EXstar6000)，在 $100\sim 430^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍，以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 進行測量時，在 $310\sim 330^{\circ}\text{C}$ 附近觀察到波峰。此即係教示p-PhOCF₂CF₂均聚物在附近 $310\sim 330^{\circ}\text{C}$ 具有融點或產生相轉移。

使用熱重量測量(日立高科技科學公司製，製品名STA7200RV)，在 100°C 至 700°C 之溫度範圍以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 進行測量時，在 520°C 附近確認到5%重量減少。

【0179】

[實施例26]薄膜之製造

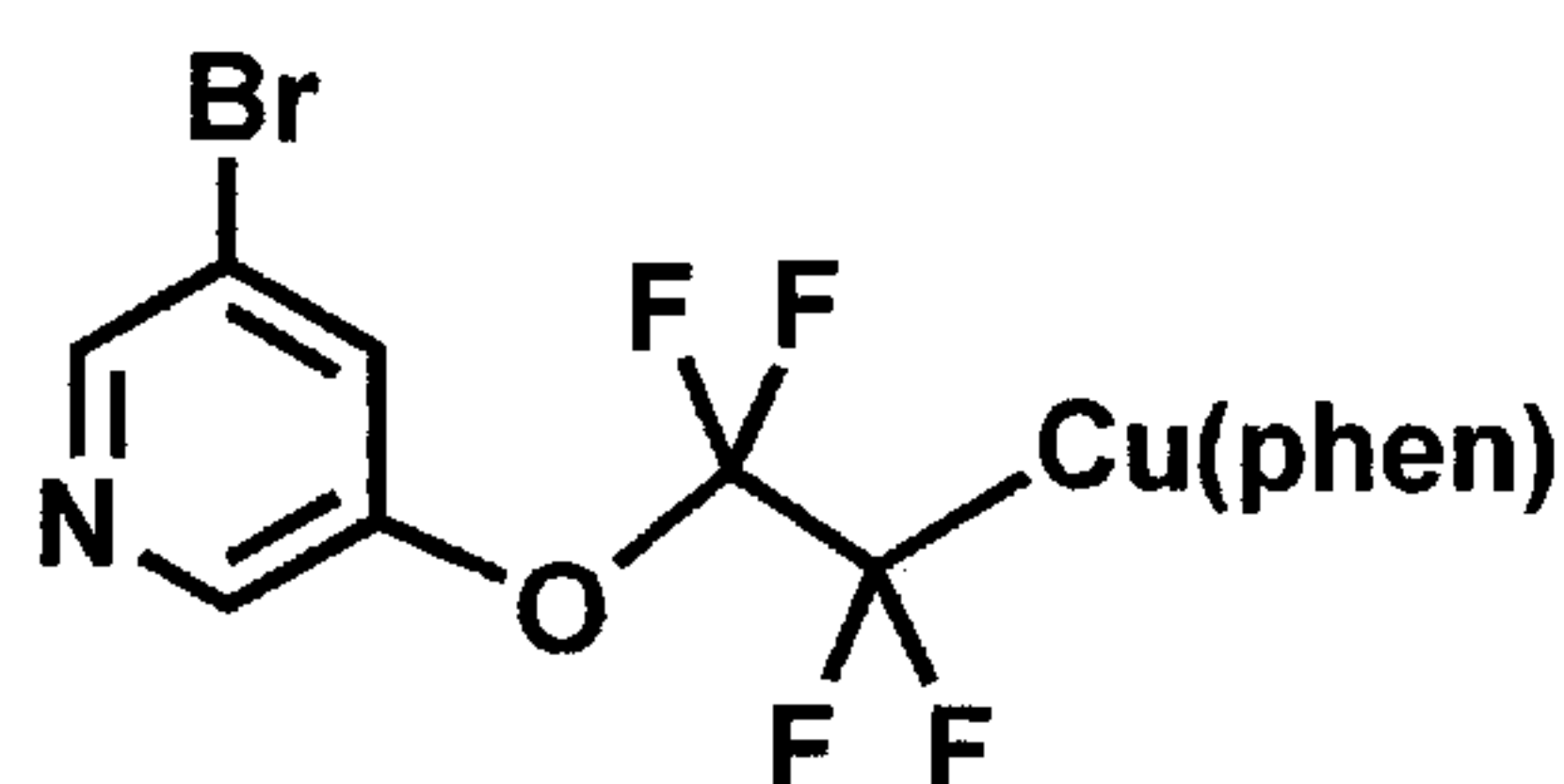
對於實施例25取得之p-PhOCF₂CF₂均聚物之粉末，藉由研鉢施加壓力而取得透明薄膜。

【0180】

[實施例27]5-(3-Brpiridyl)OCF₂CF₂Cu(phen)均聚物之合成

1. 5-(3-Brpiridyl)OCF₂CF₂Cu(phen)之合成

[化50]



手套箱中，藉由將3-溴,5-羥基吡啶(174 mg，1.0 mmol)、CuMes(182 mg，1.0 mmol)、及1,10-啡啉(phen：180 mg，1.0 mmol)混合於10 mL之THF溶劑中，在室溫攪拌30分鐘而調製出5-(3-Brpiridyl)OCu(phen)。將溶液轉移至耐壓容器

並將 TFE 加壓至 3.5 atm，以 40℃ 加熱 24 小時。使未反應之 TFE 脫氣後，藉由濃縮並進行醚洗淨而取得褐色固體之錯合物化合物：3-Br,5-(3-Brpyridyl)OCF₂CF₂Cu(phen) (180.39 mg)。

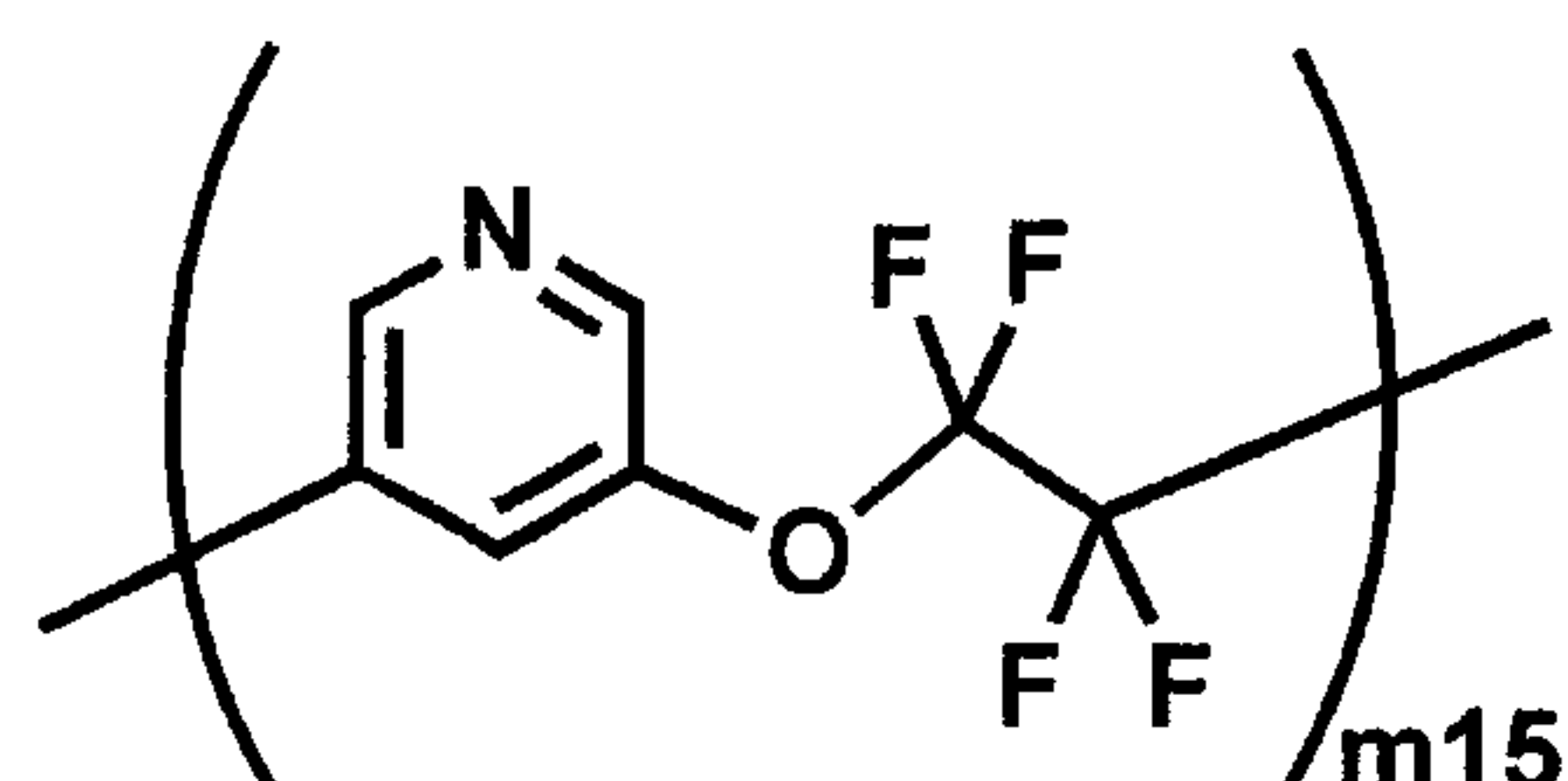
¹H NMR (400 MHz, THF, rt, δ / ppm) : 7.80 (1H), 7.97 (2H), 8.12 (2H), 8.41 (1H), 8.60(1H), 8.67(2H), 9.08(2H).

¹⁹F NMR (400 MHz, THF, rt, δ / ppm) : neutral form - 92.57 (br, 2F), -119.73 (br, 2F) ionic form -89.74 (br, 2F), -115.91 (br, 2F)

【 0181 】

2. 5-(3-Brpyridyl)OCF₂CF₂Cu(phen)均聚物之合成

[化51]



(式中，m15為2以上之整數)。

手套箱中，藉由將 5-(3-Brpyridyl)OCF₂CF₂Cu(phen) (15.5 mg，0.03 mmol)之 THF 溶液(0.3 mL)添加至 50 mL 高壓釜，在 100℃ 下加熱攪拌 24 小時。藉由依甲醇、丙酮、濃硝酸、及丙酮之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物：p-PhOCF₂CF₂均聚物(3.16 mg)。

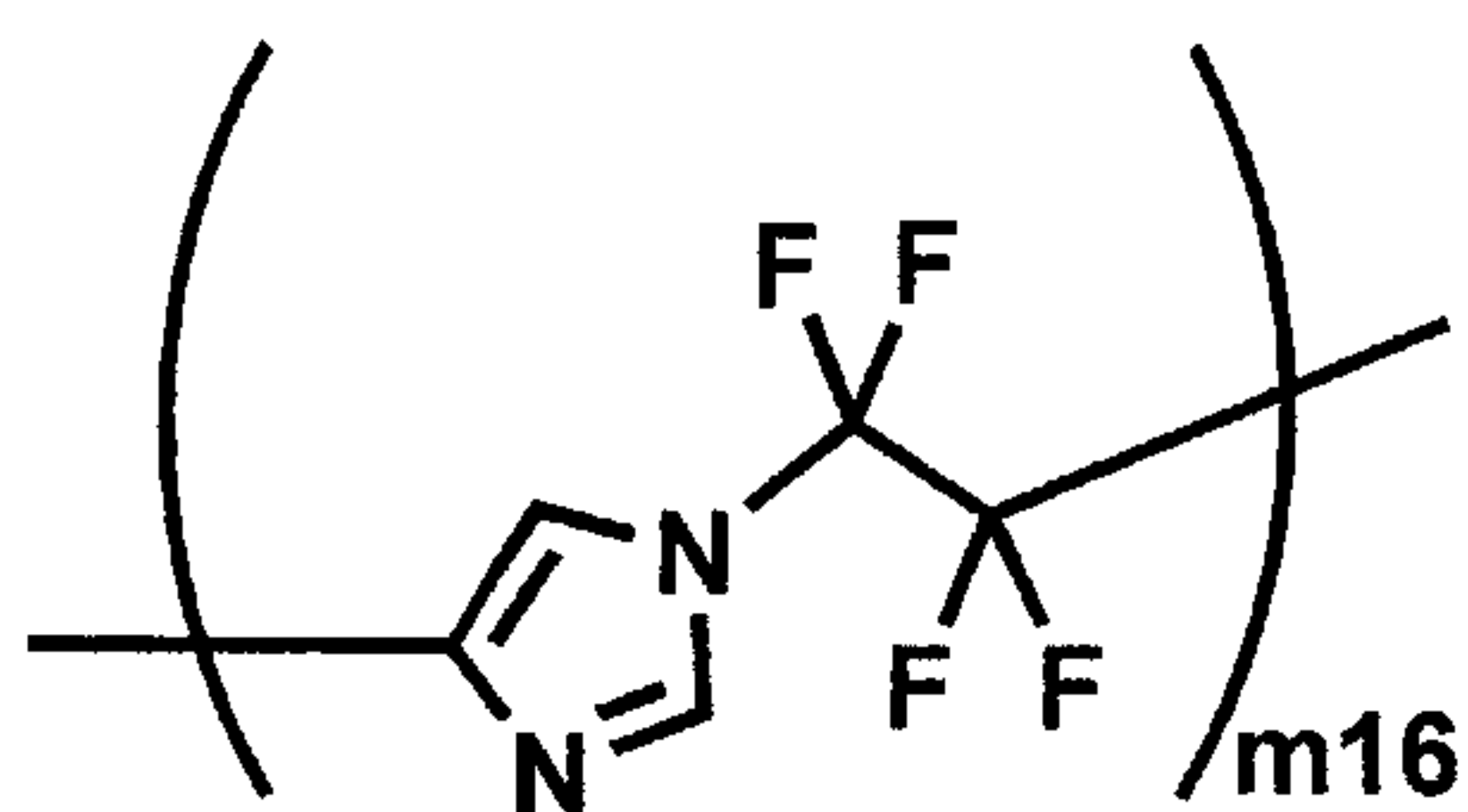
IR 波峰：1209cm⁻¹，1151 cm⁻¹，642 cm⁻¹

【 0182 】

[實施例 28]

咪唑基 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ 均聚物之合成

[化52]

(式中， m_{16} 為 2 以上之整數)。

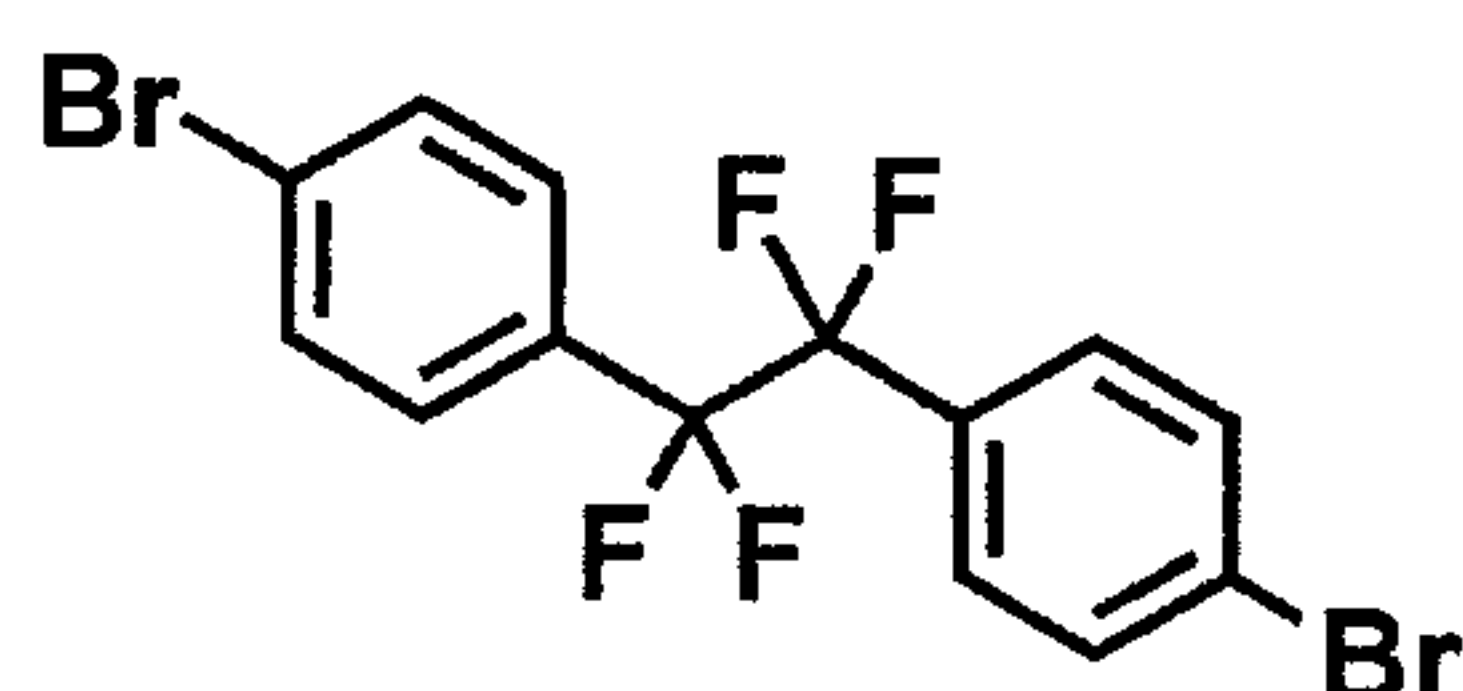
手套箱中，藉由將 4-溴咪唑 (44.0 mg，0.30 mmol)、 CuMes (55 mg，0.30 mmol)、及 1,10-啡啉 (phen：100 mg，0.30 mmol) 混合於 5 mL 之 DMF 溶劑中，在室溫攪拌 30 分鐘而調製出咪唑基 $\text{Cu}(\text{phen})$ 。將溶液轉移至耐壓容器並將 TFE 加壓至 3.5 atm，以 80°C 進行加熱 24 小時。使未反應之 TFE 脫氣後，進行濃縮，再次使其溶解於 DMF 並進行過濾。藉由再以甲醇、丙酮洗淨並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物：咪唑基 CF_2CF_2 均聚物 (75.7 mg)。

IR 波峰： 1209cm^{-1} ， 1153cm^{-1} ， 642cm^{-1}

【0183】

[實施例 29] $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_4$ 均聚物之合成1. $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ 之合成

[化53]



手套箱中，藉由將 $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ (249 mg, 0.50 mmol)、1-溴-4-碘苯 (141 mg, 0.50 mmol) 混合於 10 mL 之 THF 溶液之 THF 溶劑中，在 60°C 下進行攪拌 3 小時。反應結束後，進行濃縮並以再結晶進行純化而取得白色固體： $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (225 mg)。

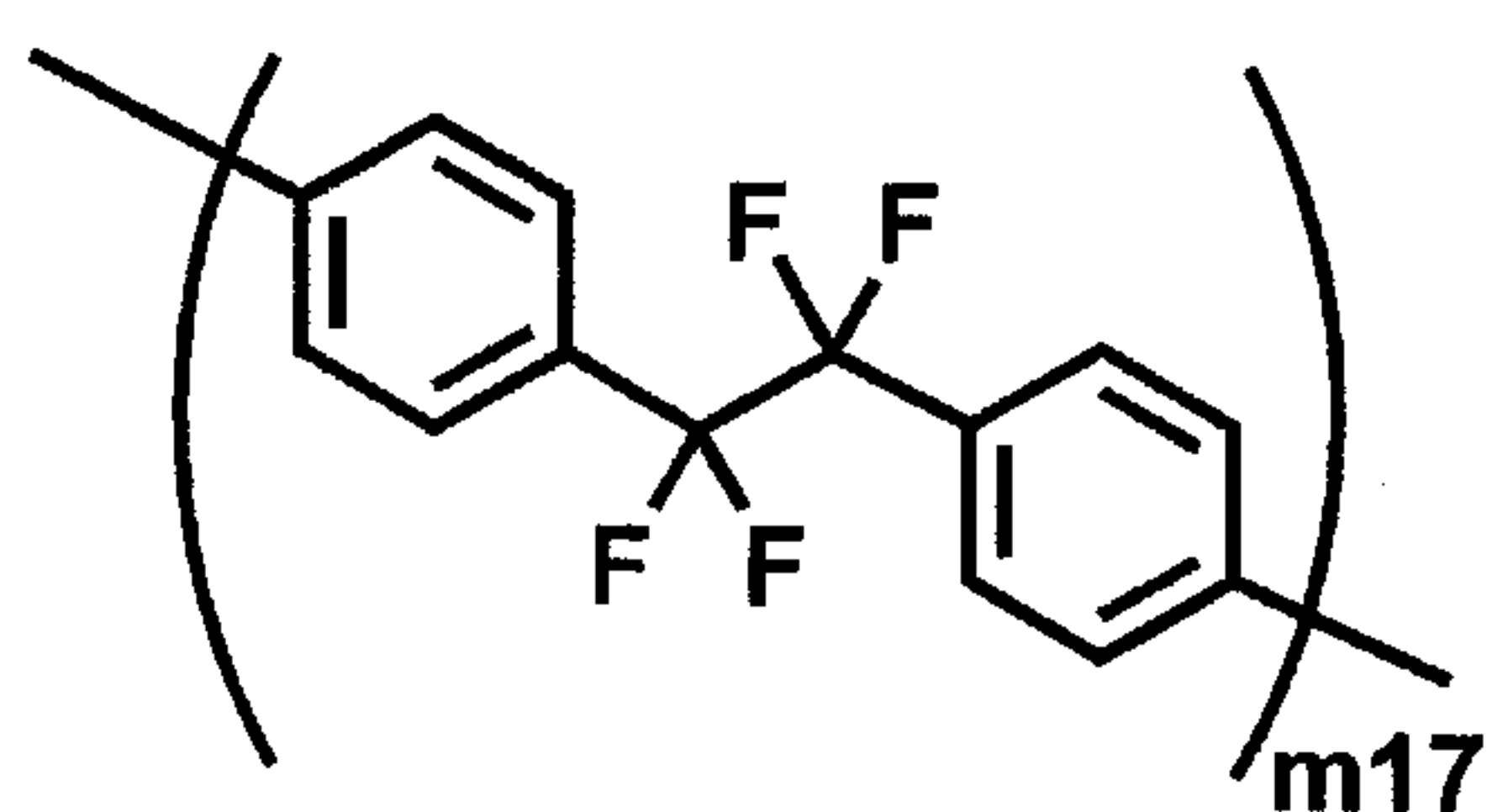
^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ/ppm): 7.58 (d, 4H), 7.33 (d, 4H)

^{19}F NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ/ppm): -114.5 (s, 4F)

【0184】

2. $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_4$ 均聚物之合成

[化54]



(式中， $m17$ 為 2 以上之整數)。

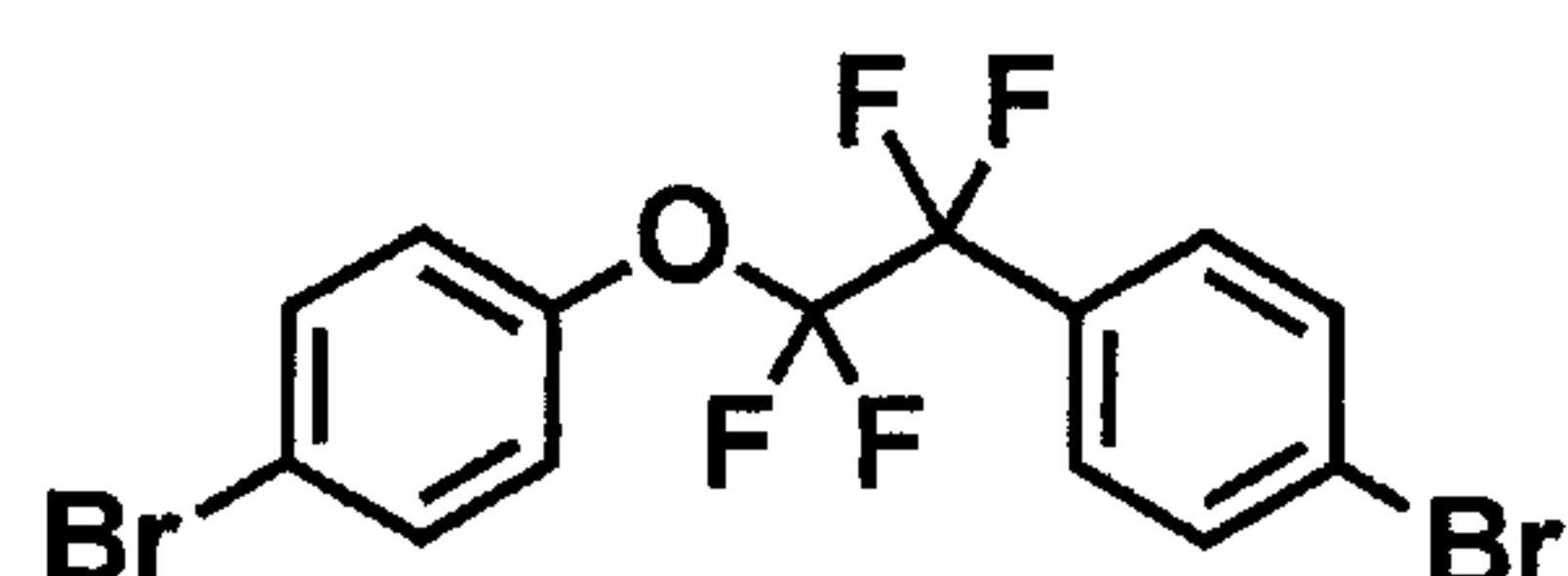
手套箱中，藉由將 $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (12.3 mg, 0.03 mmol)、 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (9.9 mg, 0.036 mmol)、bpy (5.64 mg, 0.036 mmol) 及 COD (3.7 μL , 0.03 mmol) 之 DMF 溶液 (0.03 mL) 添加至 50 mL 高壓釜，在 60°C 下加熱攪拌 16 小時。藉由依甲醇、丙酮、及水之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物： $p\text{-PhCF}_2\text{CF}_2$ 均聚物 (4.99 mg)。

【0185】

[實施例 30]具有 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_4$ 單位之聚合物之合成

1. $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ 之合成

[化55]



手套箱中，藉由將 $p\text{-BrPhOCF}_2\text{CF}_2\text{Cu}(\text{phen})$ (258 mg, 0.50 mmol)、1-溴-4-碘苯 (141 mg, 0.50 mmol) 混合於 10 mL 之 THF 溶劑中，在 60°C 進行攪拌 3 小時。反應結束後，進行濃縮並以矽膠管柱層析進行純化而取得油狀透明液體： $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (172.48 mg)。

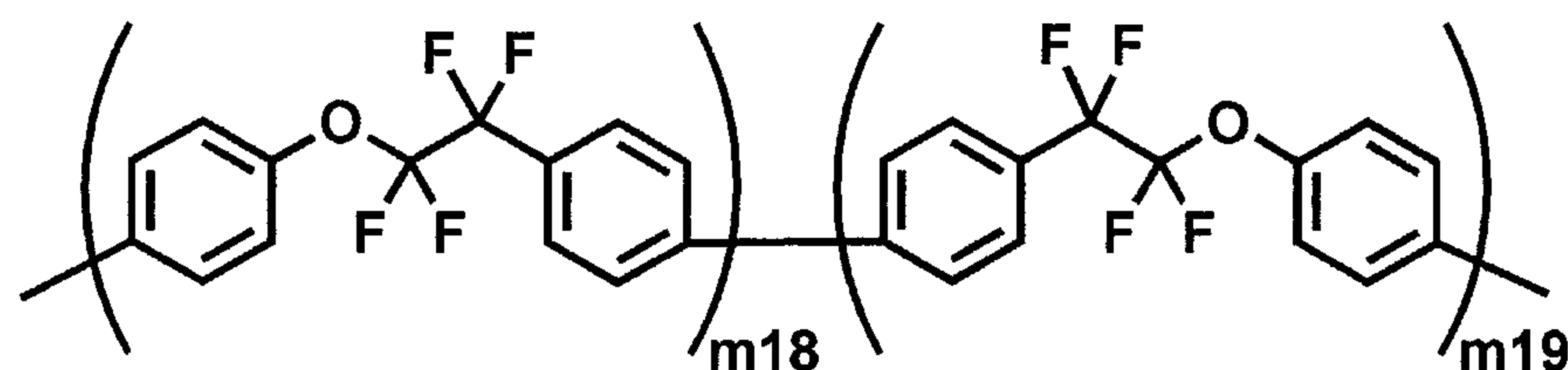
^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ / ppm) : 7.64 (d, 2H), 7.53 (d, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.22 (d, 2H).

^{19}F NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ / ppm) : -117.3 (t, 2F), -90.5 (t, 2F)

【0186】

2. $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_4$ 均聚物之合成

[化56]



(式中， $m18$ 及 $m19$ 為相同或相異之1以上之整數)。

手套箱中，藉由將 $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (12.8 mg, 0.03 mmol)、 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (9.9 mg, 0.036 mmol)、bpy (5.64 mg,

0.036 mmol)及 COD (3.7 μ L, 0.03 mmol)之 DMF 溶液 (0.03 mL)添加至 50 mL 高壓釜，在 60 $^{\circ}$ C 下攪拌 16 小時。藉由依甲醇、丙酮、及水之順序洗淨生成物並進行真空乾燥而取得白色固體之聚合物：p-PhOCF₂CF₂均聚物 (5.74 mg)。

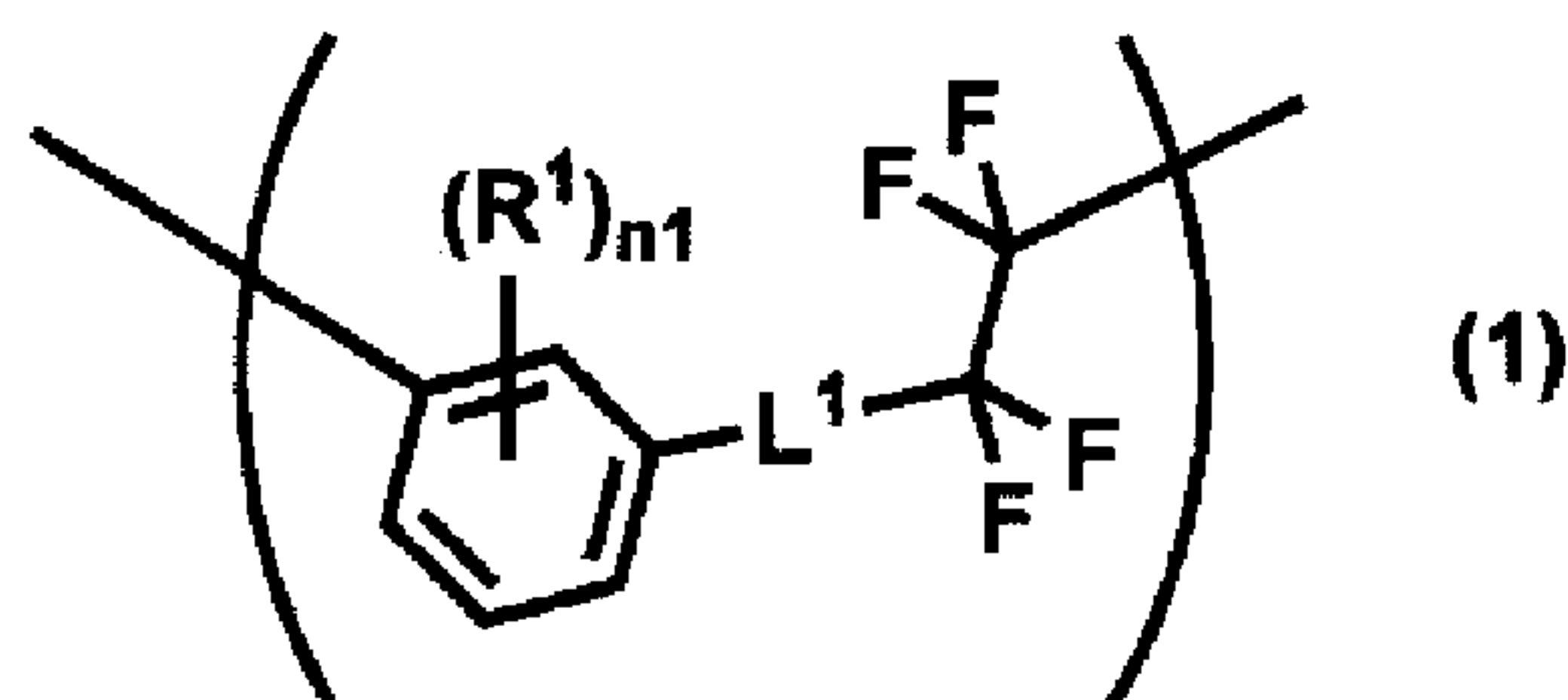
FT-IR (ATR)： ν_{CF} (cm⁻¹)：1207, 1151. ν_{CH} (cm⁻¹)：638.

使用熱重量測量(日立高科技科學公司製，製品名 STA7200RV)，在 100 $^{\circ}$ C 至 700 $^{\circ}$ C 之溫度範圍以升溫速度 10 $^{\circ}$ C / 分進行測量時，在 520 $^{\circ}$ C 附近確認到 5% 重量減少。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種具有下述式(1)所示單體單位之聚合物，



[式中，

R^1 在每出現中獨立為鹵原子、 $NR^{11}R^{12}$ (R^{11} 及 R^{12} 各自獨立為氫原子或有機基)，或有機基，

n_1 為0~4之範圍內之整數，

能夠存在於鄰位之2個 R^1 亦可與鄰接之苯環的2個碳原子一起形成環，該環亦可具有作為取代基之有機基，

L^1 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{11}-O-$ 、 $-O-L^{12}-O-$ 、 $-L^{13}-S-$ 或 $-S-L^{14}-S-$ ($L^{11} \sim L^{14}$ 各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基)]。

【第2項】

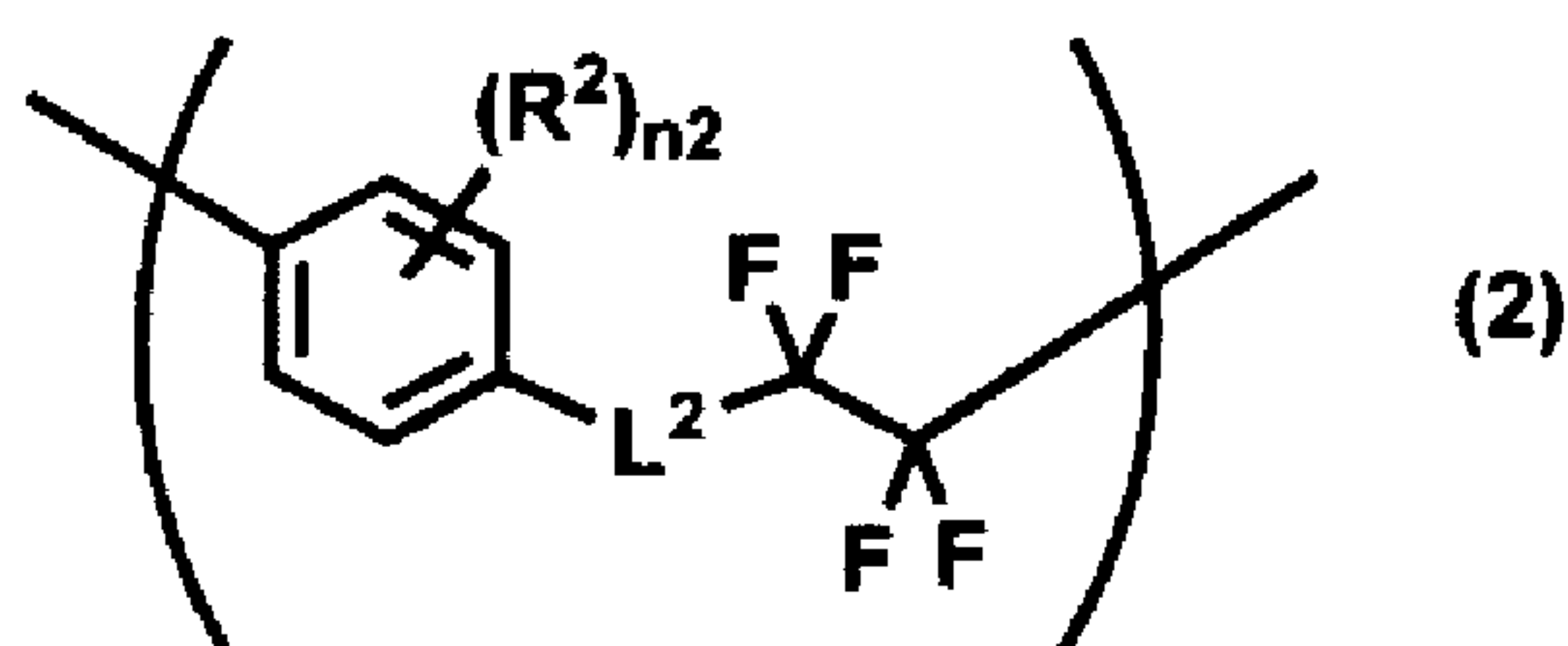
如請求項1之聚合物，其中， L^1 為單鍵、氧原子、 $-L^{11}-O-$ 或 $-O-L^{12}-O-$ 。

【第3項】

如請求項1或2之聚合物，其中， n_1 為0、1或2。

【第4項】

如請求項1~3中任一項之聚合物，其係進而具有下述式(2)所示單體單位，



[式中，

R^2 在每出現中獨立為鹵原子、 $NR^{21}R^{22}$ (R^{21} 及 R^{22} 各自獨立為氫原子或有機基)，或有機基，

n_2 為0~4之範圍內之整數，

能夠存在於鄰位之2個 R^2 亦可與鄰接之苯環的2個碳原子一起形成環，該環亦可具有作為取代基之有機基，

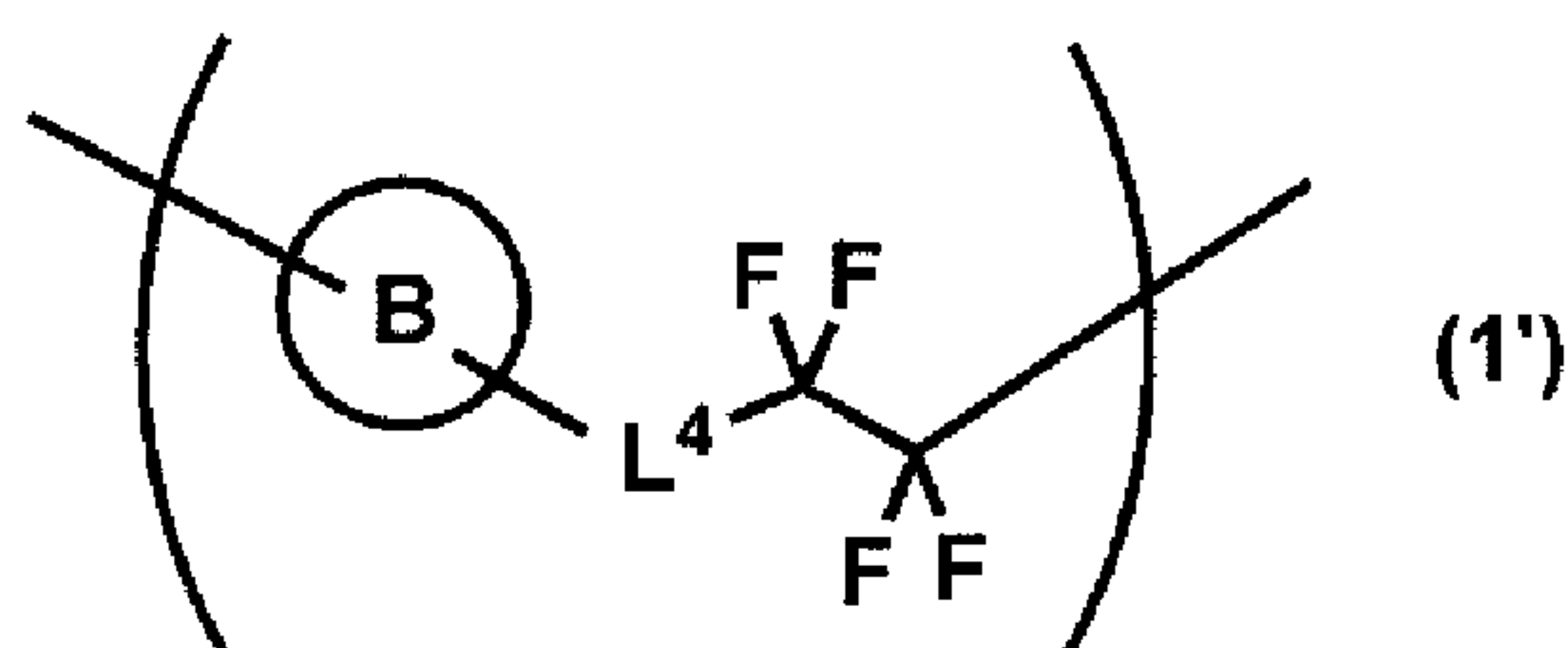
L^2 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{21}-O-$ 、 $-O-L^{22}-O-$ 、 $-L^{23}-S-$ 或 $-S-L^{24}-S-$ ($L^{21} \sim L^{24}$ 各自獨立為亦可具有1個以上取代基之伸烷基)]。

【第5項】

如請求項4之聚合物，其中， L^2 為單鍵、氧原子、 $-L^{21}-O-$ 或 $-O-L^{22}-O-$ 。

【第6項】

一種聚合物，其係具有下述式(1')所示單體單位，



[式中，

B為亦可具有1個以上取代基之雜伸芳基，

L^4 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{41}-O-$ 、 $-O-L^{42}-O-$ 、 $-L^{43}-S-$

或 $-S-L^{44}-S-(L^{41}\sim L^{44}$ 各自獨立為亦可具有 1 個以上取代基之伸烷基)]。

【第 7 項】

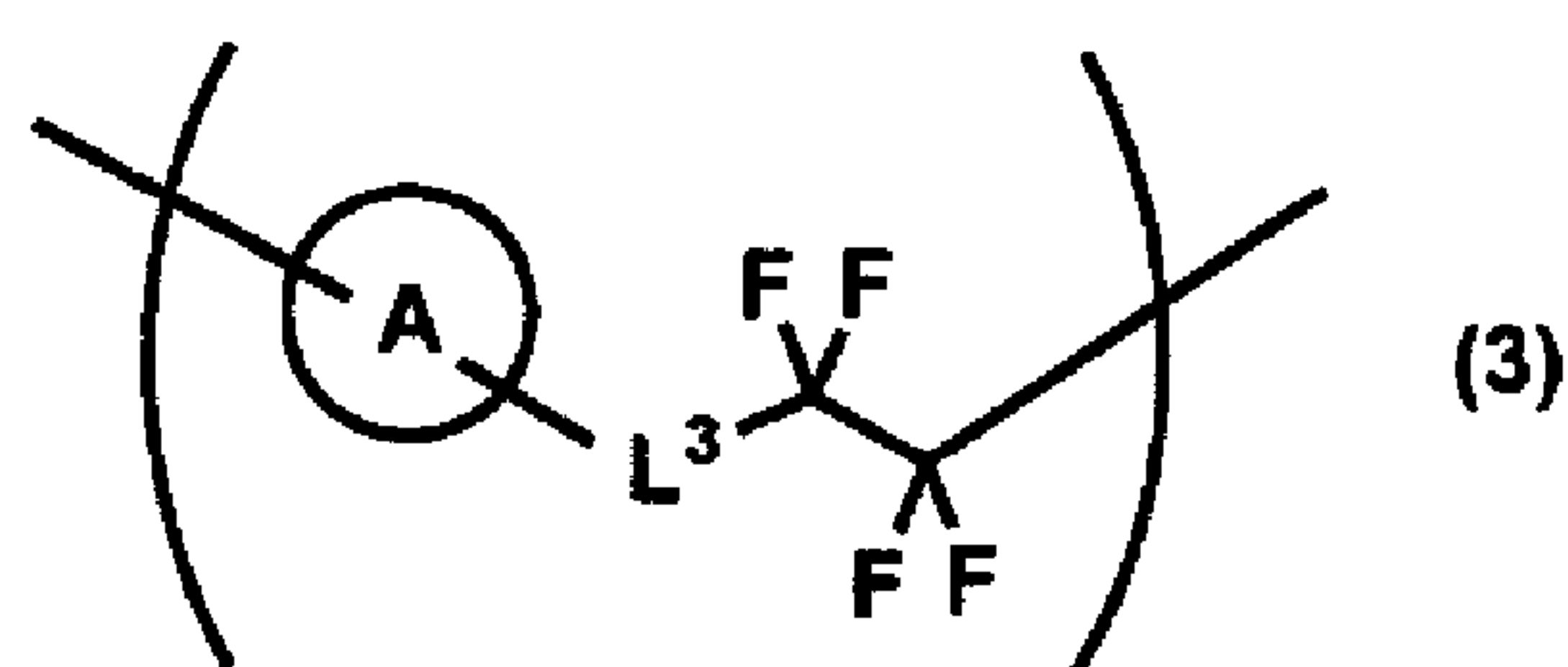
如請求項 6 之聚合物，其中，B 為亦可具有 1 個以上取代基之呋喃-二基、噁唑-二基、異噁唑-二基、噁二唑-二基、噻吩-二基、噻唑-二基、異噻唑-二基、噻二唑-二基、吡咯-二基、吡唑-二基、咪唑-二基、三唑-二基、吡啶-二基、噻嗪-二基、嘧啶-二基、吡嗪-二基、三嗪-二基或四嗪-二基。

【第 8 項】

如請求項 6 或 7 之聚合物，其中， L^4 為單鍵、氧原子、 $-L^{41}-O-$ 或 $-O-L^{42}-O-$ 。

【第 9 項】

一種製造具有下述式 (3) 所示單體單位之聚合物之方法，



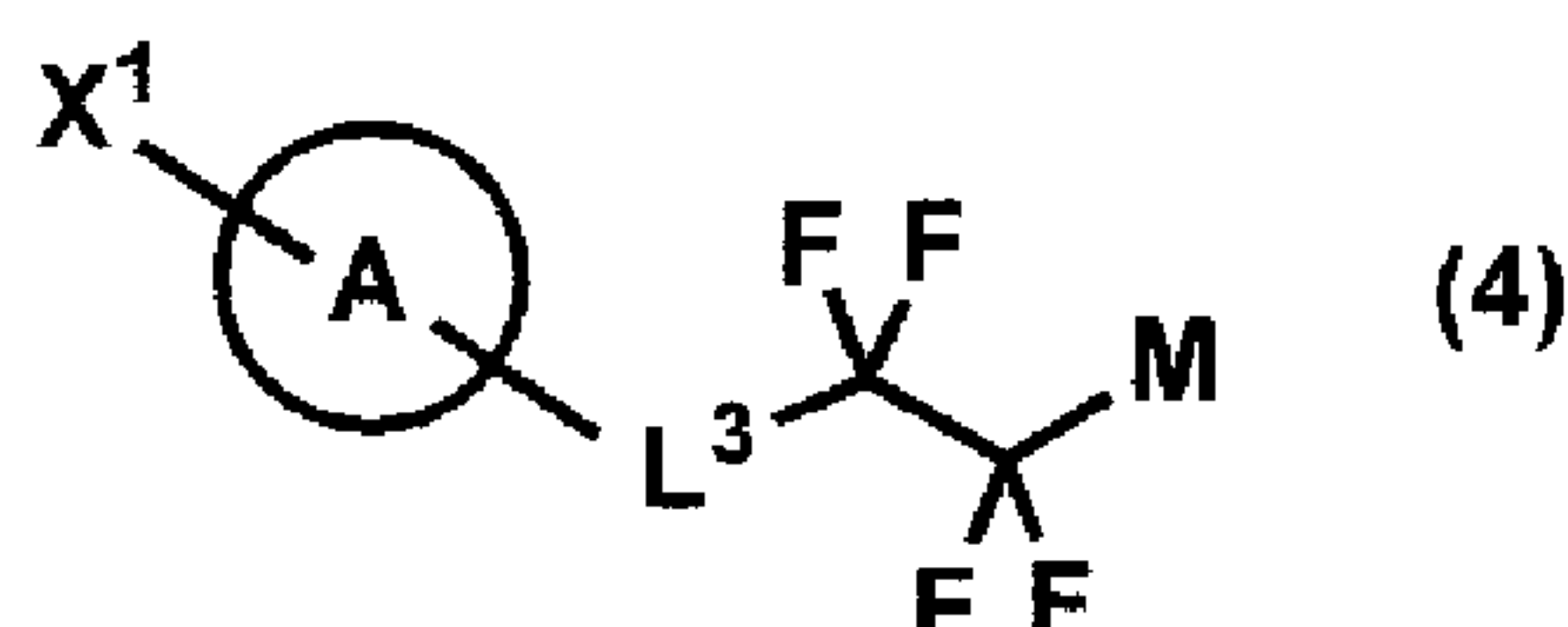
[式中，

A 為亦可具有 1 個以上取代基之伸芳基或亦可具有 1 個以上取代基之雜伸芳基，

L^3 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-L^{31}-O-$ 、 $-O-L^{32}-O-$ 、 $-L^{33}-S-$ 或 $-S-L^{34}-S-(L^{31}\sim L^{34}$ 各自獨立為亦可具有 1 個以上取代基之

伸烷基)]，

其特徵為包含將下述式(4)所示化合物，以及包含選自具有吡啶環之化合物及膦所成群之配位子之單體聚合之步驟，



(式中， X^1 為選自氯原子、溴原子及碘原子所成群之鹵原子， M 為選自銅、鋅、鎳、鐵、鈷及錫所成群之金屬， A 及 L^3 與前述相同意義)。

【第10項】

如請求項9之方法，其中， A 為亦可具有1個以上取代基之伸苯基、呋喃-二基、噁唑-二基、異噁唑-二基、噁二唑-二基、噻吩-二基、噻唑-二基、異噻唑-二基、噻二唑-二基、吡咯-二基、吡唑-二基、咪唑-二基、三唑-二基、吡啶-二基、噻嗪-二基、嘧啶-二基、吡嗪-二基、三嗪-二基或四嗪-二基。

【第11項】

如請求項9或10之方法，其中， L^3 為單鍵、氧原子、 $-L^{31}-O-$ 或 $-O-L^{32}-O-$ 。

【第12項】

如請求項9~11中任一項之方法，其中，前述聚合在溶媒之存在下進行。

【第13項】

如請求項9~12中任一項之方法，其中，前述聚合在50~150℃之範圍內進行。

【第14項】

一種薄膜，其係含有如請求項1~8中任一項之聚合物。