

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年2月7日 (07.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/016090 A1(51) 国際特許分類:
C08G 61/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/065107

(22) 国際出願日: 2007年7月26日 (26.07.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-207728 2006年7月31日 (31.07.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野口公信 (NOGUCHI, Takanobu) [JP/JP]; 〒3050065 茨城県つくば市南中妻370-49 Ibaraki (JP). 鈴木智之 (SUZUKI, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒2020022 東京都西東京市柳沢5-12-10-305 Tokyo (JP). 安立誠 (ANRYU, Makoto) [JP/JP]; 〒3050821 茨城県つくば市春日2-40-1-201 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 榎本雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMER COMPOUND

(54) 発明の名称: 高分子化合物の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a polymer compound containing a repeating unit represented by the formula (3a) below and/or a repeating unit represented by the formula (3b) below, which comprises a step for reacting one or more compounds represented by the formula (1) below and one or more compounds represented by the formula (2) below in the presence of a palladium catalyst and a base. $X^1-C(A^1)=C(A^2)-X^2$ (1) $Y^1-Ar_1-Y^2$ (2) $-C(A^1)=C(A^2)-Ar_1-$ (3a) $-C(A^2)=C(A^1)-Ar_1-$ (3b) (In the formulae, A^1 and A^2 represent a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group or the like; X^1 and X^2 represent a boric acid residue or a boric acid ester residue; Ar_1 represents an arylene group, a divalent heterocyclic group or a divalent aromatic amine group; and Y^1 and Y^2 represent a halogen atom or the like.)(57) 要約: 下記式(1)で表される1種類以上の化合物と、下記式(2)で表される1種類以上の化合物とをパラジウム触媒及び塩基の存在下で反応させる工程を有する、下記式(3a)で表される繰り返し単位及び/又は下記式(3b)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。
 $X^1-C(A^1)=C(A^2)-X^2$ (1) $Y^1-Ar_1-Y^2$ (2) $-C(A^1)=C(A^2)-Ar_1-$ (3a) $-C(A^2)=C(A^1)-Ar_1-$ (3b) [式中、 A^1 及び A^2 は、水素原子、アルキル基、アリール基等を表す。 X^1 及び X^2 は、ホウ酸残基又はホウ酸エステル残基を表す。 Ar_1 は、アリーレン基、2価の複素環基又は2価の芳香族アミン基を表す。 Y^1 及び Y^2 は、ハロゲン原子等を表す。]

WO 2008/016090 A1

明細書

高分子化合物の製造方法

5 技術分野

本発明は、高分子化合物の製造方法に関する。

背景技術

高分子量の発光材料は、発光素子の発光層に用いる材料等として有用であることから、種々検討されている。その中でも、ポリ（フェニレンビニレン）に代表されるポリ（
10 アリーレンビニレン）系高分子化合物は、有機エレクトロルミネッセンス用材料、導電性材料、トランジスタ材料、太陽電池材料等として、早くから開発が進められている。

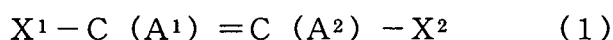
ポリ（アリーレンビニレン）系高分子化合物の製造方法としては、例えば、〔1〕アルデヒド基を有する化合物とホスホニウム塩に由来する基を有する化合物とのWittig反応による重合（J.Am.Chem.Soc., Vol.82, 4669-4671 (1960)）、〔2〕ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とのHeck反応による重合（Makromol.Chem.
15 189, 119-127 (1988)）、〔3〕エチレンとハロゲン原子を有する化合物とのHeck反応による重合（Makromol.Chem. 192, 967-979 (1991)）、〔4〕ハロゲン化メチル基を有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合（J.Poly.Sci.A-1, Vol.4, 1337-1349 (1966)）、〔5〕アルデヒド基を有する化合物のMcMurry反応による重合（Makromol.
20 Chem. Rapid Commun. 11, 375-379 (1990)）等の方法が提案されている。

発明の開示

本発明は、ポリ（アリーレンビニレン）系高分子化合物等の新規製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、鋭意検討の結果、本発明を成すに至った。即ち、本発明は、

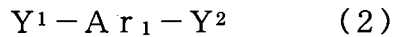
25 下記式（1）：



〔式中、A¹及びA²は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基又は1価の芳香族アミン基を表す。X¹及びX²は、それぞれ独立に、ホウ酸残

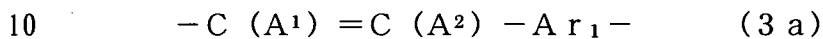
基又はホウ酸エステル残基を表す。]

で表される1種類以上の化合物と、下記式(2)：



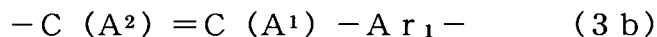
〔式中、 Ar_1 は、置換基を有していてもよいアリーレン基、置換基を有していてもよい2価の複素環基又は置換基を有していてもよい2価の芳香族アミン基を表す。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基又はアリールアルキルスルホネート基を表す。〕

で表される1種類以上の化合物とを、パラジウム触媒及び塩基の存在下で反応させる工程を有する、下記式(3a)：



〔式中、 Ar_1 、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、前記と同じ意味を有する。〕

で表される繰り返し単位及び／又は下記式(3b)：



〔式中、 Ar_1 、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、前記と同じ意味を有する。〕

で表される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法、を提供する。

発明を実施するための形態

以下、本発明の製造方法を詳細に説明する。なお、本明細書において、構造中にビニレン部位が存在する場合、該部位は、シス、トランスのいずれの構造であってもよい。

本発明の製造方法は、前記式(1)で表される1種類以上の化合物と、前記式(2)で表される1種類以上の化合物とを、パラジウム触媒及び塩基の存在下、溶媒中で反応(即ち、重合反応)させる工程を有する、前記式(3a)で表される繰り返し単位及び／又は前記式(3b)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法である。前記式(1)で表される化合物及び前記式(2)で表される化合物は、それぞれ、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

本発明の製造方法において、前記式(1)で表される1種類以上の化合物の合計1モルに対する、前記式(2)で表される1種類以上の化合物の合計は、通常、0.7～1.3モルであるが、好ましくは0.9～1.1モルであり、より好ましくは、0.95

～1.05モルである。

・式(1)で表される化合物

前記式(1)において、A¹、A²は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基又は1価の芳香族アミン基を表すが、単量体の合成の容易さの観点から、水素原子、アルキル基、アリール基が好ましく、アルキル基、アリール基がより好ましい。

前記A¹及びA²は、少なくとも一方がアルキル基又はアリール基であることが好ましく、前記A¹及びA²の一方がアルキル基又はアリール基であり、他方が水素原子であることがより好ましい。前記A¹及びA²の少なくとも一方がアルキル基である場合には、得られる高分子化合物の有機溶媒に対する溶解性が優れ、またアリール基である場合には、得られる高分子化合物の溶解性や耐熱性が優れたものとなる。

前記アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基等が挙げられ、高分子化合物の溶解性の観点から、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基が好ましい。

前記アリール基は、炭素数は通常6～60程度である。アリール基の具体例としては、フェニル基、置換基を有するフェニル基、1-ナフチル基、置換基を有する1-ナフチル基、2-ナフチル基、置換基を有する2-ナフチル基等が挙げられ、フェニル基、置換基を有するフェニル基が好ましい。前記置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、アシル基、アシルオキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基等が挙げられるが、単量体の合成の容易さの観点から、フェニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル基（「C₁～C₁₂アルコキシ」は、アルコキシ部分の炭素数が1～12であることを示し、以下同様である。）、C₁～C₁₂アルキルフェニル基（

「 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル」は、アルキル部分の炭素数が1～12であることを示し、以下同様である。）、置換カルボキシル基が好ましい。前記置換基が複数存在する場合は、それらは同一であってもよいし、異なってもよい。

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基は、フェニル環上に置換基として炭素数1～12のアルキル基が導入されたフェニル基である。フェニル環上の置換基の数は、好ましくは1～5、より好ましくは1～3、特に好ましくは1である。

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基における $C_1 \sim C_{12}$ アルキル部分（基）は、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよく、更に、置換基を有していてもよい。該 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル部分（基）としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基等が挙げられるが、高分子化合物の溶媒への溶解性の観点からは、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましく、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基がより好ましい。

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基は、フェニル環上に置換基として炭素数1～12のアルコキシ基が導入されたフェニル基である。フェニル環上の置換基の数は、好ましくは1～5、より好ましくは1～3、特に好ましくは1である。

該 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ部分（基）としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基等が挙げられ、該アルコキシ基は更に置換基を有していてもよく、置換基を有するアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシルオキシ基、パーフルオロオクチルオキシ基、メトキシメチ

ルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基等が挙げられる。該C₁～C₁₂アルコキシ部分（基）は、高分子化合物の溶媒への溶解性の観点からは、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基が好ましい。

前記置換基であるアシル基としては、炭素数が、通常、2～30程度、好ましくは炭素数2～15程度のものであり、具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、トリフルオロアセチル基等が挙げられる。

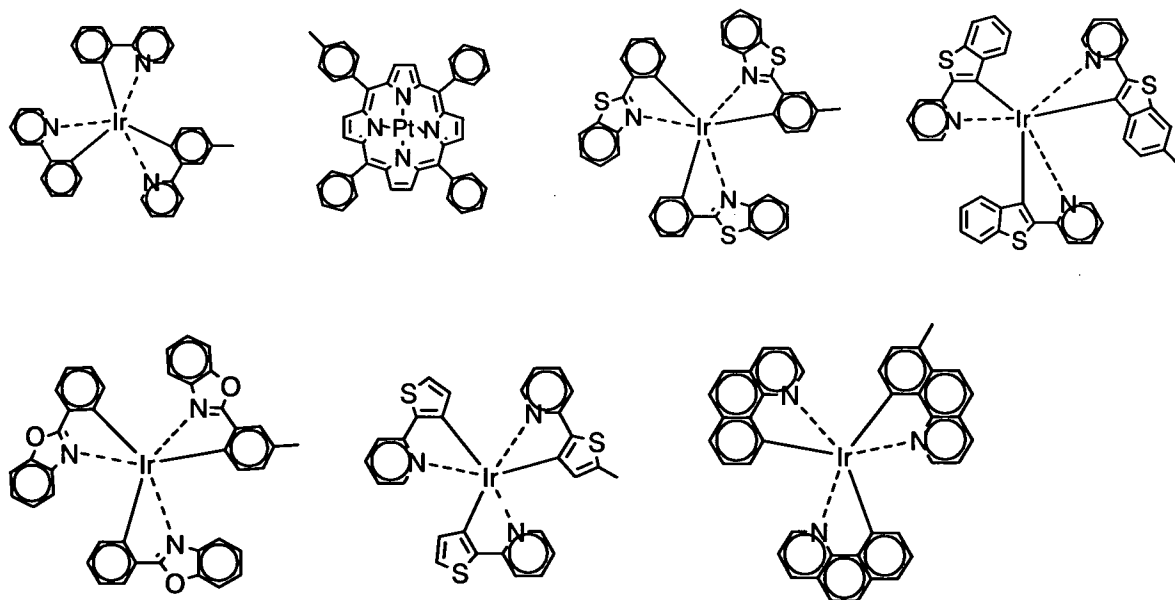
前記置換基であるアシルオキシ基としては、炭素数が、通常、2～30程度、好ましくは炭素数2～15程度のものであり、具体例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基等が挙げられる。

前記置換基である置換カルボキシル基としては、炭素数が、通常、2～30程度、好ましくは炭素数2～15程度のものであり、具体例としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基が挙げられ、合成の容易さからは、アルキル基で置換されたカルボキシル基が好ましく、より具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、i-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3, 7-ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等が挙げられる。

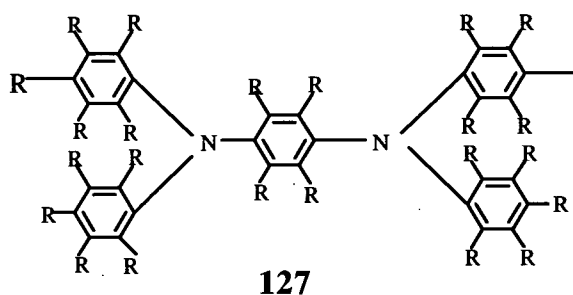
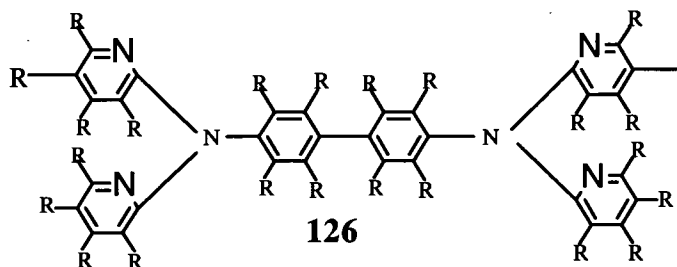
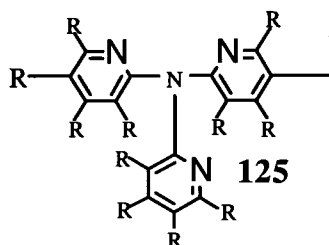
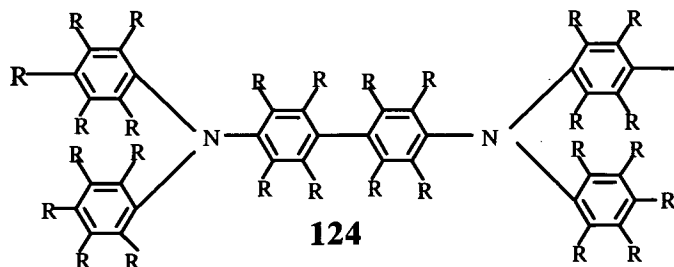
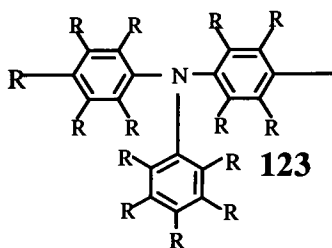
前記1価の複素環基は、複素環式化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団を意味する。1価の複素環基の炭素数は、通常4～60程度である。なお、炭素数には置換基の炭素数は含まない。複素環式化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を

構成する原子が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素等のヘテロ原子を環内に含むものをいう。1価の複素環基としては、1価の芳香族複素環基が好ましい。1価の複素環基の具体例としては、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基等が挙げられ、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

1価の複素環基には、三重項発光錯体から誘導される基等の1価の錯体残基も含まれる。1価の錯体残基とは、金属錯体から水素原子1個を除いた残りの原子団を意味する。1価の錯体残基の具体例としては、以下に示される1価の金属錯体残基等が挙げられる。



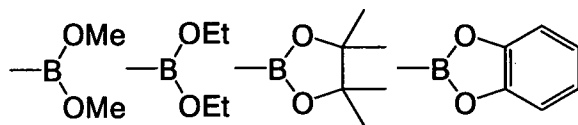
前記1価の芳香族アミン基とは、芳香族アミンから水素原子1個を除いた残りの原子団を意味する。1価の芳香族アミン基の炭素数は通常4～60程度である。なお、炭素数には置換基の炭素数は含まない。1価の芳香族アミン基の具体例としては、下式123～127で表される基等が挙げられる。



これらの1価の芳香族アミン基の例示（上式123～127）におけるRは、後述のアリーレン基の例示（下式1～38、A～K）において、Rとして具体的に説明し例示するものと同様である。複数存在するRは、同一であっても異なってもよい。

上記式（1）中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、ホウ酸残基（ $-B(OH)_2$ ）又はホウ酸エステル残基を表す。

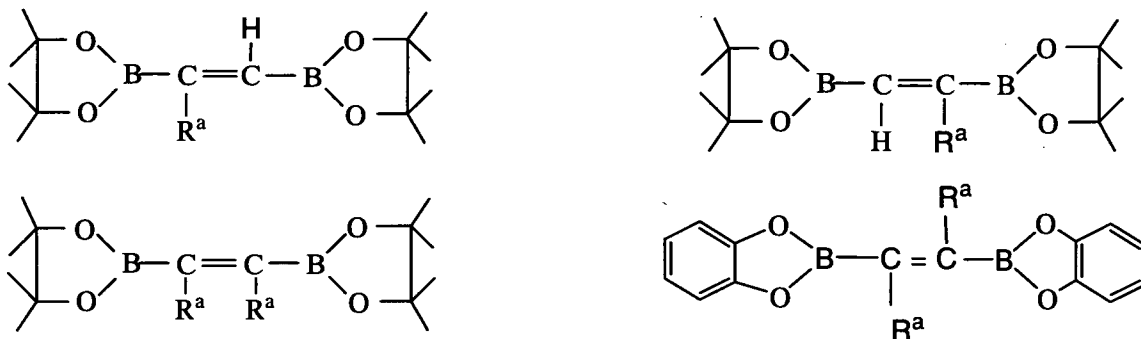
ホウ酸エステル残基としては、下記式：



（式中、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表す。）

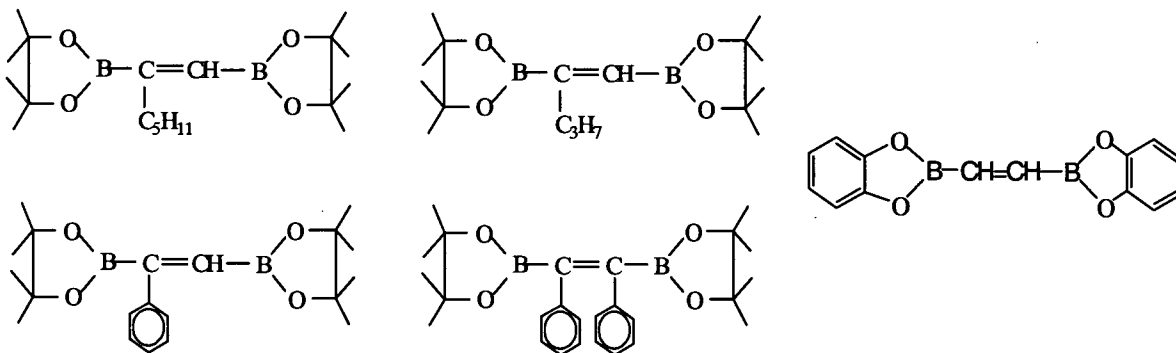
で表される基等が例示される。

前記式（1）で表される化合物の具体例としては、下記式：



(式中、 R^a は独立に、アルキル基又はアリール基を表す。)

で表されるもの等が挙げられ、より具体的には、



5 で表されるもの等が挙げられる。

前記式中、 R^a で表されるアルキル基、アリール基は、前記 A^1 及び A^2 で表されるアルキル基、アリール基として説明し例示したものと同一である。

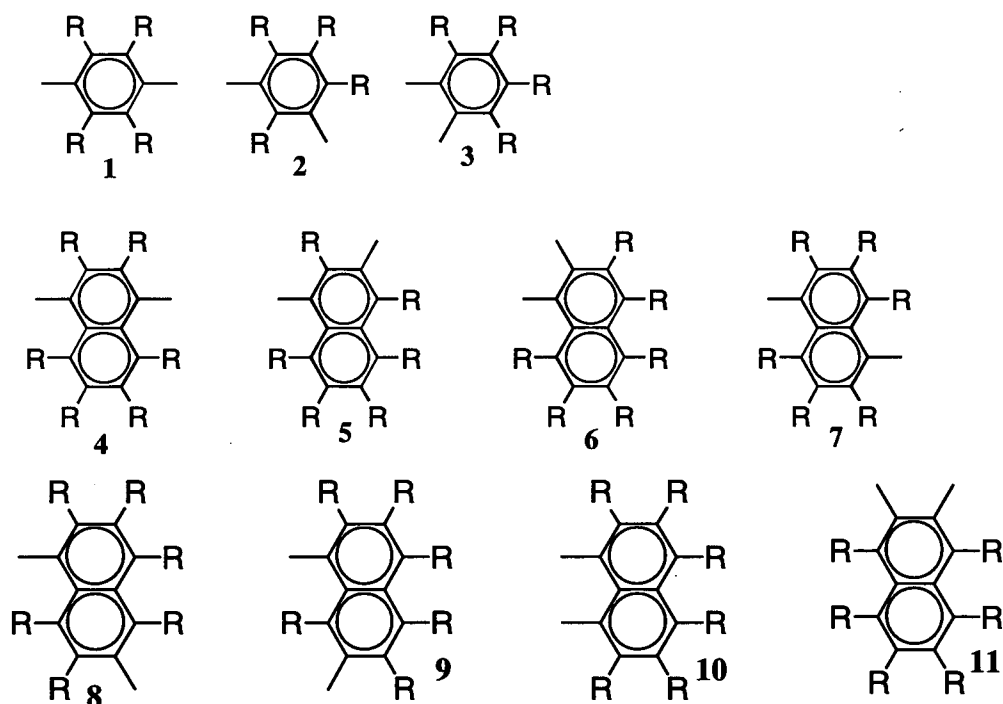
・式(2)で表される化合物

10 前記式(2)において、 Ar_1 は、置換基を有していてもよいアリーレン基、置換基を有していてもよい2価の複素環基、又は置換基を有していてもよい2価の芳香族アミン基を表す。

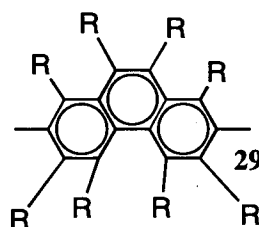
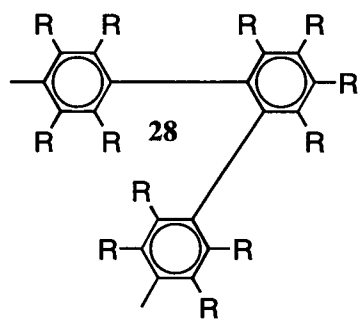
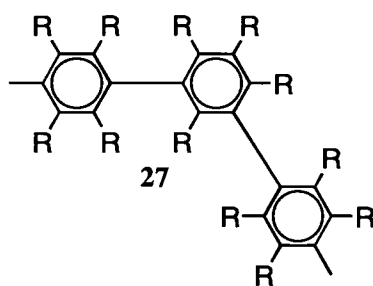
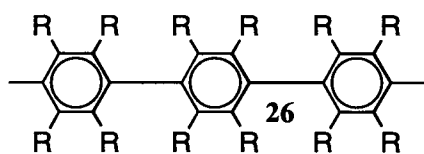
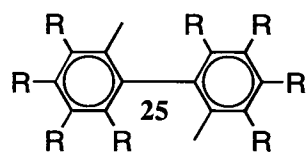
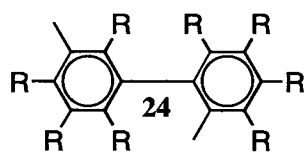
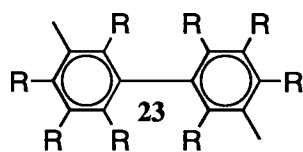
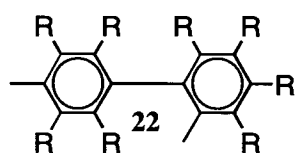
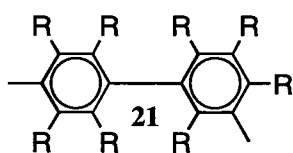
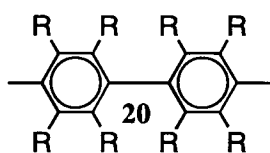
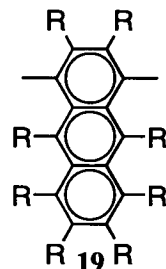
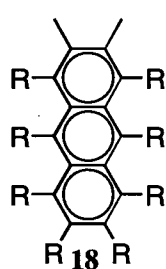
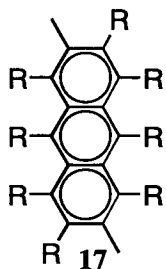
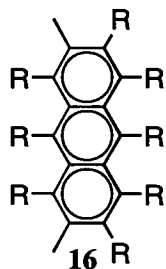
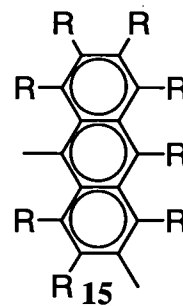
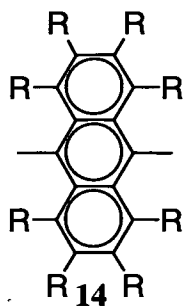
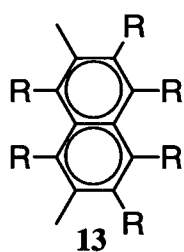
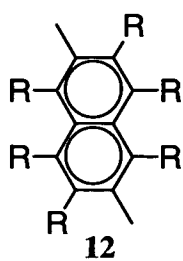
15 Ar_1 は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、アシル基、アシルオキシ基、置換カルボキシル基、シアノ基等の置換基を有していてもよい。 Ar_1 が複数の置換基を有する場合には、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なってもよい。これらの置換基は、後述のアリーレン基の例示(下記式1~38、A~K)において、 R として具体的に説明し例示するものと同様である。

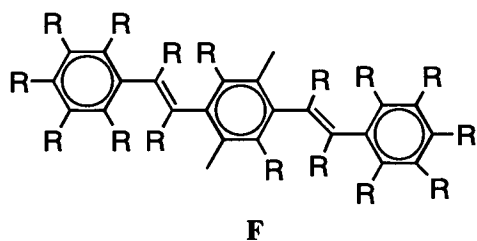
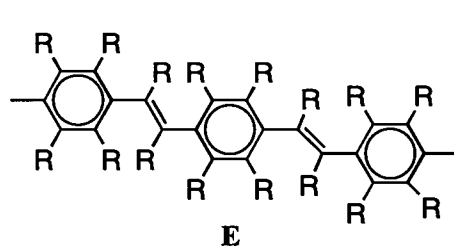
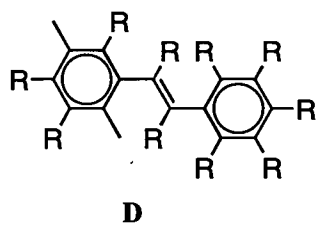
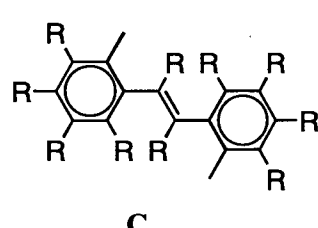
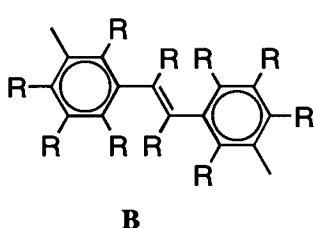
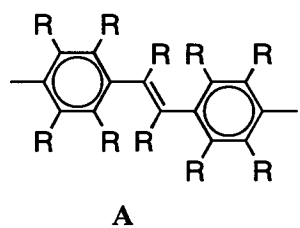
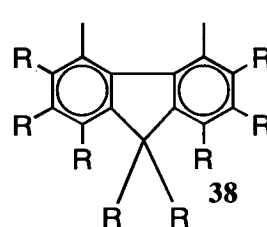
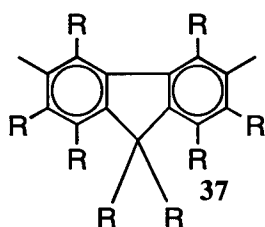
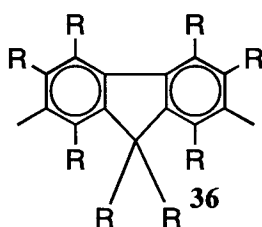
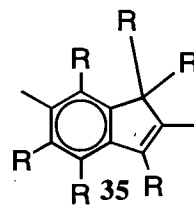
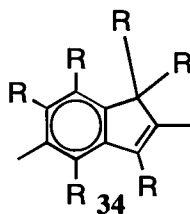
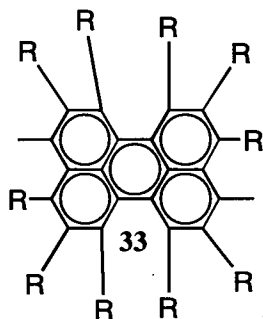
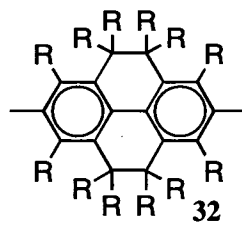
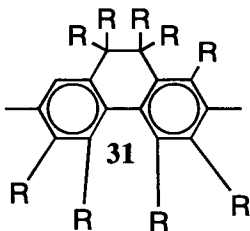
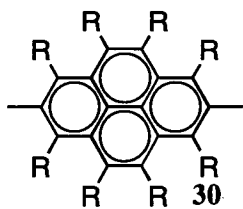
前記式(2)において、アリーレン基とは、芳香族炭化水素から水素原子2個を除いた残りの原子団を意味する。アリーレン基の炭素数は、通常、6～60程度である。なお、炭素数には置換基の炭素数は含まない。また、芳香族炭化水素には、縮合環を有するもの、及び独立したベンゼン環又は縮合環2個以上が直接又はビニレン基等の基を介して結合したものも含まれる。

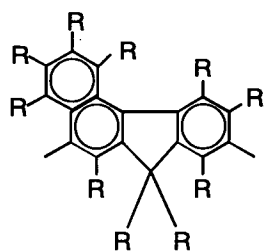
前記アリーレン基としては、フェニレン基(下式1～3)、ナフタレンジイル基(下式4～13)、アントラセニレン基(下式14～19)、ビフェニレン基(下式20～25)、トリフェニレン基(下式26～28)、縮合環化合物基(下式29～38)、スチルベン-ジイル基(下式A～D)、ジスチルベン-ジイル基(下式E、F)、ベンゾフルオレン-ジイル基(下式G、H、I、K)等が例示される。これらの中でも、単量体の合成の容易さからは、フェニレン基、ナフタレンジイル基、ビフェニレン基、フルオレン-ジイル基(下式36～38)、スチルベン-ジイル基(下式A～D)、ジスチルベン-ジイル基(下式E、F)、ベンゾフルオレン-ジイル基(下式G、H、I、K)が好ましい。



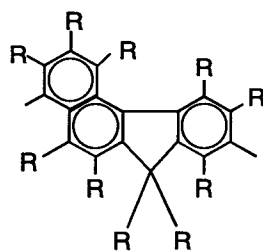
10



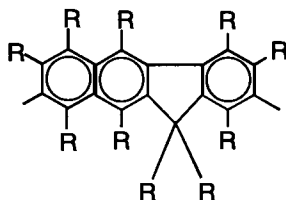




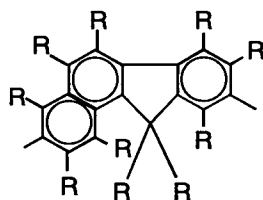
G



H



I



K

- アリーレン基の例示（上式 1～38、A～K）において、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、アシル基、アシルオキシ基、置換カルボキシル基又はシアノ基を表す。これらのアリーレン基の例示において、1個の構造式中に複数のRを有しているが、それらは同一であってよいし、異なってもよい。次に、Rで表される基について説明する。複数存在するRは、同一であっても異なってもよい。また、2個のRが互いに結合して環を形成していてもよい

前記アルキル基、アリール基は、前記A¹、A²の項で、説明し例示したものと同一である。

- 前記アルコキシ基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度である。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基等が挙げられ、ペンチルオキシ基

、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

前記アルキルチオ基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度である。アルキルチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、
5 プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基等が挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチル
10 オクチルチオ基が好ましい。

前記アルキルシリル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～60程度である。アルキルシリル基の具体例としては、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、i-プロピルシリル基、ブチルシリル基、i-ブチルシリル基、t-ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、シクロヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ラウリルシリル基、
15 トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基等が挙げられ、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-
20 ジメチルオクチルジメチルシリル基が好ましい。

前記アルキルアミノ基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジアルキルアミノ基でもよく、炭素数は通常1～40程度である。アルキ

ルアミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、*i*-プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、*i*-ブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基等が挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

前記アリールオキシ基は、炭素数は通常6~60程度である。アリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。

前記アリールアルキル基は、炭素数は通常7~60程度である。アリールアルキル基の具体例としては、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基等が挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

前記アリールアルコキシ基は、炭素数は通常7~60程度である。アリールアルコキシ基の具体例としては、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基等が挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

前記アリールアルケニル基は、炭素数は通常8~60程度である。アリールアルケニル基の具体例としては、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基（「 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル」は、アルケニル部分の炭素数が2~12であることを示し、以下同様である。）、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル-

C₂~C₁₂アルケニル基、1-ナフチル-C₂~C₁₂アルケニル基、2-ナフチル-C₂~C₁₂アルケニル基等が挙げられ、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₂~C₁₂アルケニル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₂~C₁₂アルケニル基が好ましい。

前記アリールアルキニル基としては、炭素数は通常8~60程度である。アリールアルキニル基の具体例としては、フェニル-C₂~C₁₂アルキニル基（「C₂~C₁₂アルキニル」は、アルキニル部分の炭素数が2~12であることを示し、以下同様である。）
、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₂~C₁₂アルキニル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₂~C₁₂アルキニル基、1-ナフチル-C₂~C₁₂アルキニル基、2-ナフチル-C₂~C₁₂アルキニル基等が挙げられ、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₂~C₁₂アルキニル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₂~C₁₂アルキニル基が好ましい。

前記アリールアミノ基は、炭素数は通常6~60程度である。アリールアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニルアミノ基、ジ（C₁~C₁₂アルコキシフェニル）アミノ基、ジ（C₁~C₁₂アルキルフェニル）アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基等が挙げられ、C₁~C₁₂アルキルフェニルアミノ基、ジ（C₁~C₁₂アルキルフェニル）アミノ基が好ましい。

前記アシル基は、炭素数が、通常、2~30程度、好ましくは炭素数2~15程度のものであり、その具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基等が挙げられる。

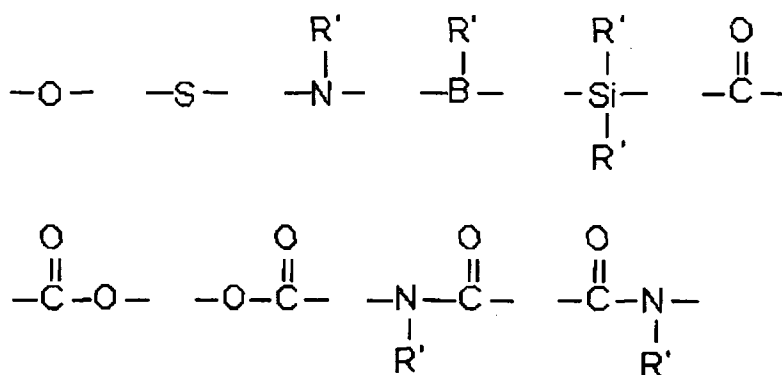
前記アシルオキシ基は、炭素数が、通常、2~30程度、好ましくは炭素数2~15程度のものであり、その具体例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

前記置換カルボキシル基は、炭素数が、通常、2~30程度、好ましくは炭素数2~15程度のものであり、その具体例としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基が挙げられ、より具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、i-プロポ

キシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、i-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3, 7-ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基等が挙げられる。なお、該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基は置換基を有していてもよい。置換カルボキシル基の炭素数には該置換基の炭素数は含まれない。

1価の複素環基は、前記A¹、A²の項で、説明し例示したものと同一である。

上記置換基がアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子又はヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。このヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が例示される。ヘテロ原子又はヘテロ原子を含む基としては、例えば、以下のものが挙げられる。

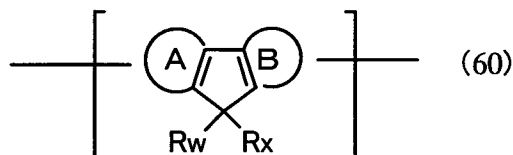


上記ヘテロ原子又はヘテロ原子を含む基の例示において、R' は、独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、又は炭素数4～60の1価の複素環基である。R' が複数存在する場合には、それらは同一であっても異なってもよい。

R' で表されるアルキル基、アリール基、1価の複素環基は、上記アリーレン基の例

示（上式 1～38、A～K）において、Rで表される置換基として説明し例示したものと
 5 同じである。

得られる高分子化合物の有機溶媒に対する溶解性の観点からは、置換基を有してい
 もよいアリーレン基のうち、下記式（60）：



で表されるものが特に好ましい。

上記式（60）において、A環及びB環は、それぞれ独立に、置換基を有していても
 よい芳香族炭化水素環を表す。2つの結合手はそれぞれA環及び／又はB環上に存在し
 、Rw及びRxは、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチ
 10 オ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリー
 ルアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基
 、アリールアミノ基、1価の複素環基、アシル基、置換カルボキシ基又はシアノ基を
 表し、RwとRxは互いに結合して環を形成していてもよい。

前記式（2）で表される化合物の合成の容易さの観点からは、2つの結合手の一方が
 15 A環上に存在し、他方がB環上に存在するものが好ましい。

前記式（60）中、Rw、Rxで表される基は、それぞれ独立に水素原子、アルキル
 基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリー
 ル基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケ
 ニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、アシル基、置換
 20 カルボキシ基又はシアノ基を表し、RwとRxとは互いに結合して環を形成していても
 よい。

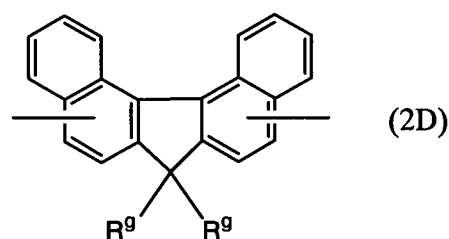
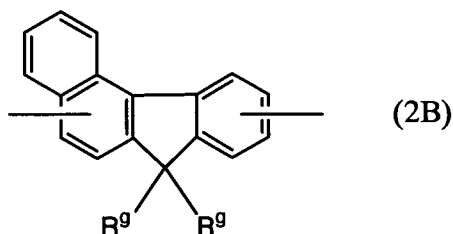
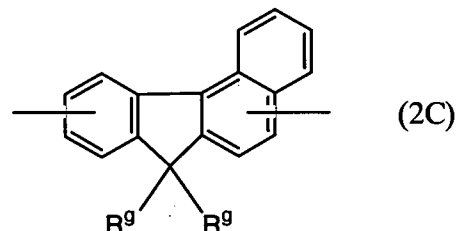
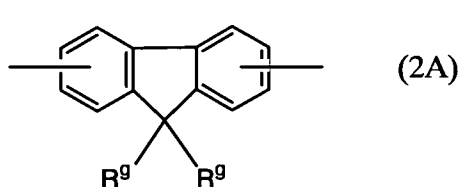
ここで、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキル
 アミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ
 基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環
 25 基、アシル基、置換カルボキシ基は、上記アリーレン基の例示（上式 1～38、A～
 K）において、Rで表される置換基として説明し例示したものと同一である。

単量体の合成の容易さの観点からは、前記式(60)中の R_w と R_x とが同じ基であることが好ましい。

さらに、高分子化合物の耐熱性の観点からは、式中、A環及びB環の少なくとも1つが、複数個のベンゼン環が縮合した芳香族炭化水素環であるものが好ましい。

- 5 芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環単独又は複数個のベンゼン環が縮合したものが好ましく、その具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、フェナントレン環等の芳香族炭化水素環が挙げられ、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環である。
- 10 A環とB環との組み合わせとして、好ましくはベンゼン環とベンゼン環、ベンゼン環とナフタレン環、ベンゼン環とアントラセン環、ベンゼン環とフェナントレン環、ナフタレン環とアントラセン環、ナフタレン環とフェナントレン環、アントラセン環とフェナントレン環等の組み合わせが挙げられ、前記式(2)で表される化合物の合成の容易さ、得られる高分子化合物の有機溶媒に対する溶解性の観点から、ベンゼン環とベンゼン環、ベンゼン環とナフタレン環の組み合わせがより好ましい。

前記式(60)で表される置換基を有していてもよいアリーレン基の中でも、前記式(2)で表される化合物の合成の容易さの観点から、下記式(2A)～(2D)：



- [式中、 R_g は、独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。複数存在する R_g は、同一であっても異なってもよい。2つ存在する R_g は、互いに結合して環を形成していてもよい。]
- 20

のいずれかで表されるものが特に好ましい。

前記式(2A)～(2D)中、R^gで表されるアルキル基、アリール基は、前記A¹、A²の項で、説明し例示したものと同一である。高分子化合物の有機溶媒に対する溶解性の観点からは、アルキル基等のアルキル鎖を含む基が好ましい。

- 5 前記置換基を有していてもよいアリーレン基としては、前記式(60)、前記式(2A)～(2D)で表されるもの等を含め、フェニレン基(上式1～3)、ナフタレンジイル基(上式4～13)、ピフェニレン基(上式20～25)、フルオレンジイル基(上式36～38)、スチルベンジイル(上式A～D)、ジスチルベンジイル(上式E、F)、ベンゾフルオレンジイル(上式G、H、I、K)等が、前記式(2)で
- 10 表される化合物の合成の容易さの観点から好ましい。

- 前記式(2)において、2価の複素環基は、複素環式化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団を意味する。2価の複素環基は、炭素数は通常4～60程度である。なお、炭素数には置換基の炭素数は含まない。複素環式化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する原子が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホ
- 15 ウ素等のヘテロ原子を環内に含むものをいう。2価の複素環基としては、2価の芳香族複素環基(即ち、芳香族性を有する2価の複素環基)が好ましい。2価の複素環基としては、例えば、以下のものが挙げられる。

a) ヘテロ原子として窒素原子を含む基

- ピリジンジイル基(下式39～44)、ジアザフェニレン基(下式45～48)、
- 20 キノリンジイル基(下式49～63)、キノキサリンジイル基(下式64～68)、アクリジンジイル基(下式69～72)、ビピリジルジイル基(下式73～75)、フェナントロリンジイル基(下式76～78)等。

- b) ヘテロ原子として、けい素、窒素、酸素、硫黄、セレン等の原子を含むフルオレン構造(即ち、フルオレン環中の5員環を構成する炭素原子の1個が、けい素、窒素、
- 25 酸素、硫黄、セレン等の原子又はこれらの原子を含む基で置換されてなる構造)を有する基(下式79～93)。

c) ヘテロ原子として、けい素、窒素、酸素、硫黄、セレン等の原子を含む5員環複素環基(下式94～98)。

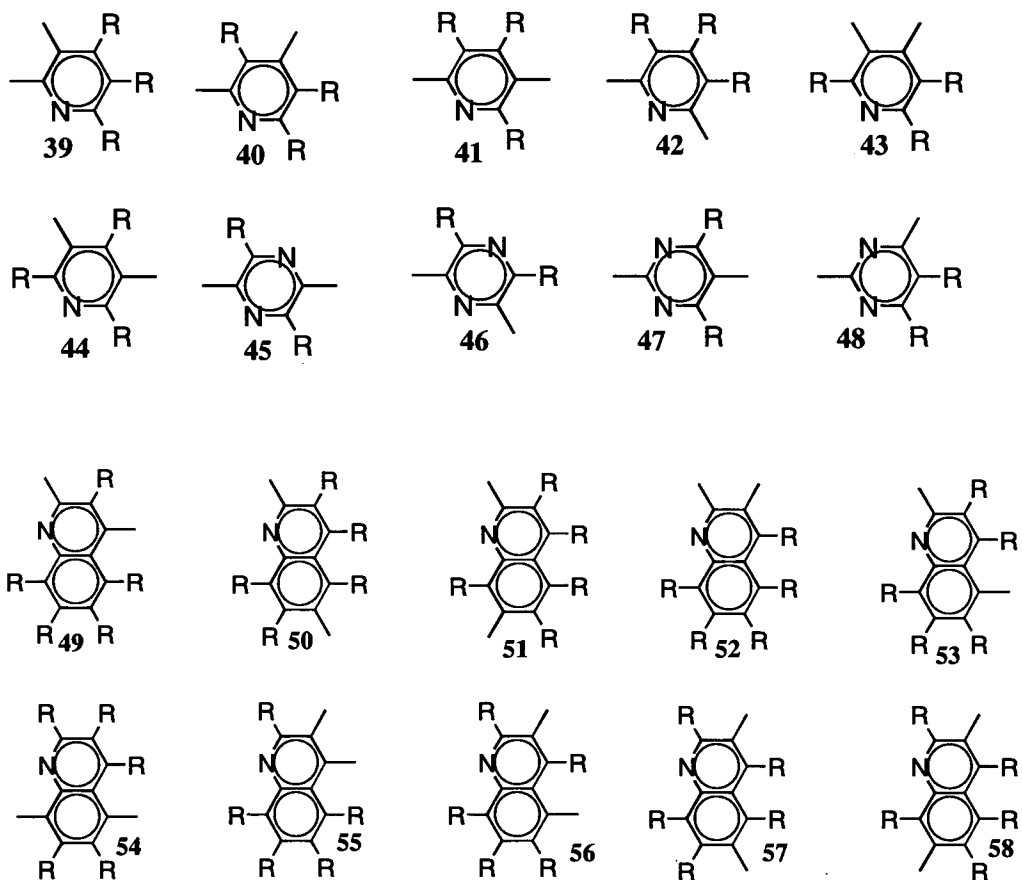
d) ヘテロ原子として、けい素、窒素、酸素、硫黄、セレン等の原子を含む 5 員環縮合複素環基 (下式 99~108)。

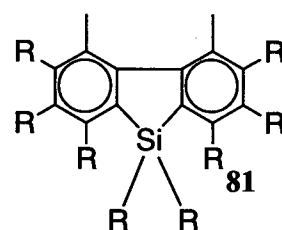
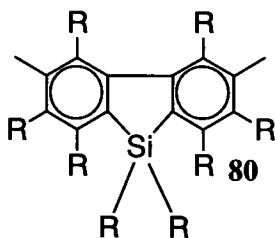
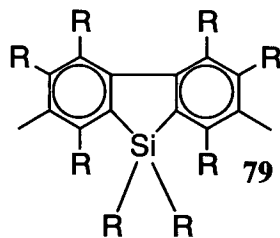
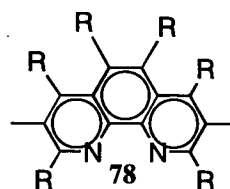
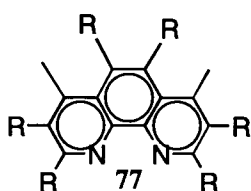
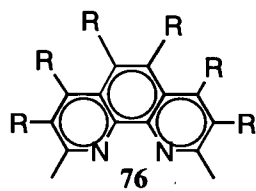
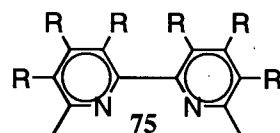
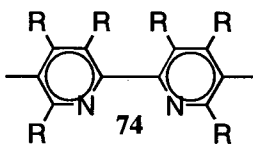
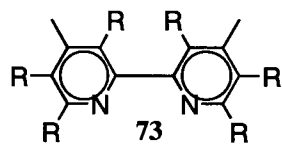
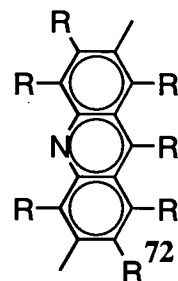
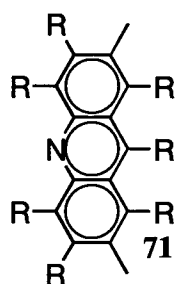
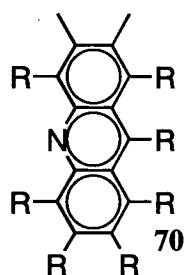
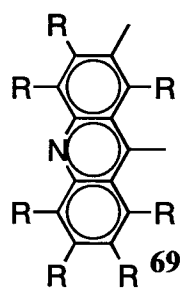
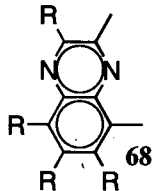
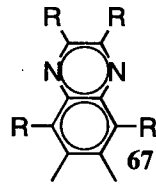
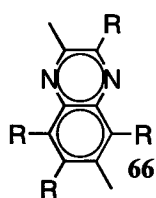
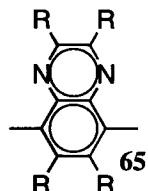
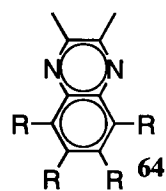
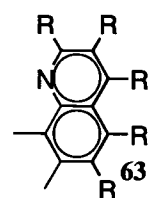
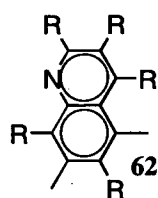
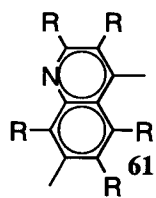
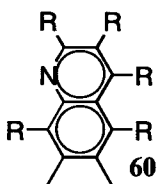
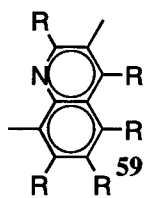
e) ヘテロ原子として硫黄等を含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位で結合し 2 量体やオリゴマーになっている基 (下式 109~110)。

5 f) ヘテロ原子として、けい素、窒素、酸素、硫黄、セレン等の原子を含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基 (下式 111~117)。

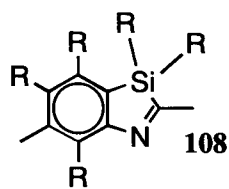
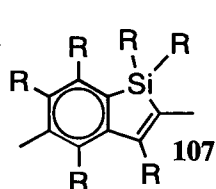
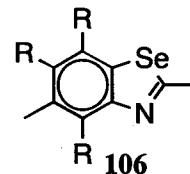
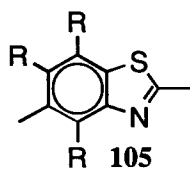
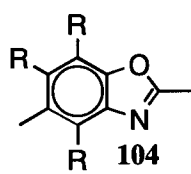
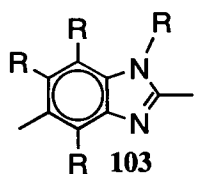
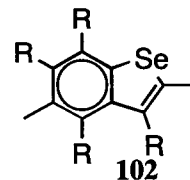
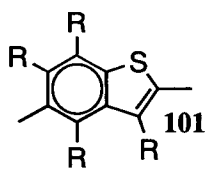
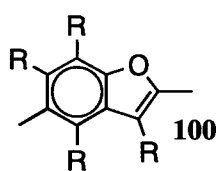
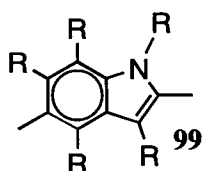
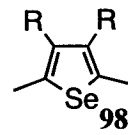
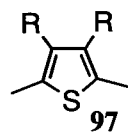
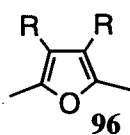
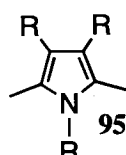
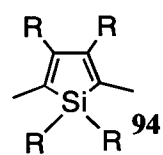
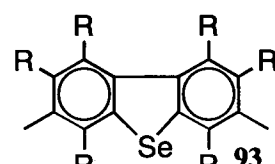
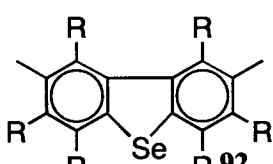
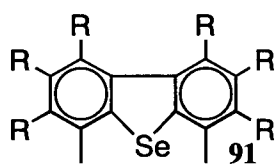
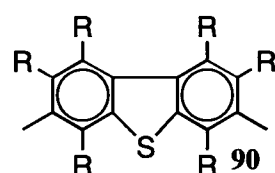
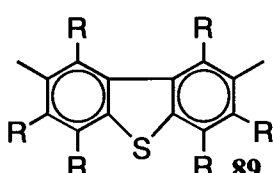
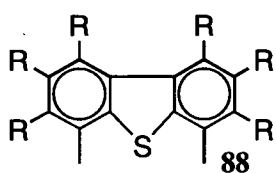
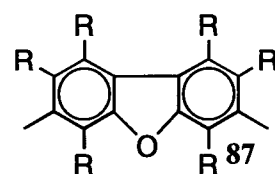
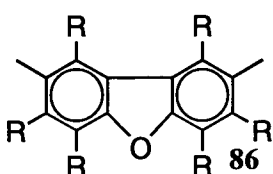
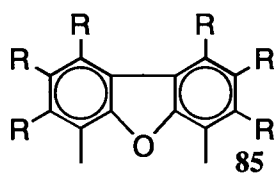
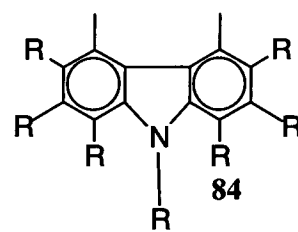
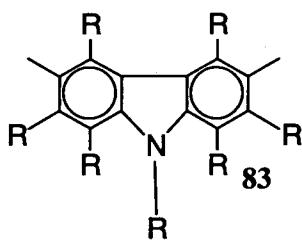
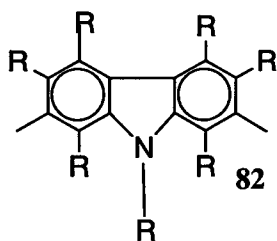
g) ヘテロ原子として、窒素、硫黄等の原子を含む複素環基でそのベンゼン環のパラ位でチエニル基に結合している基 (下式 150)。

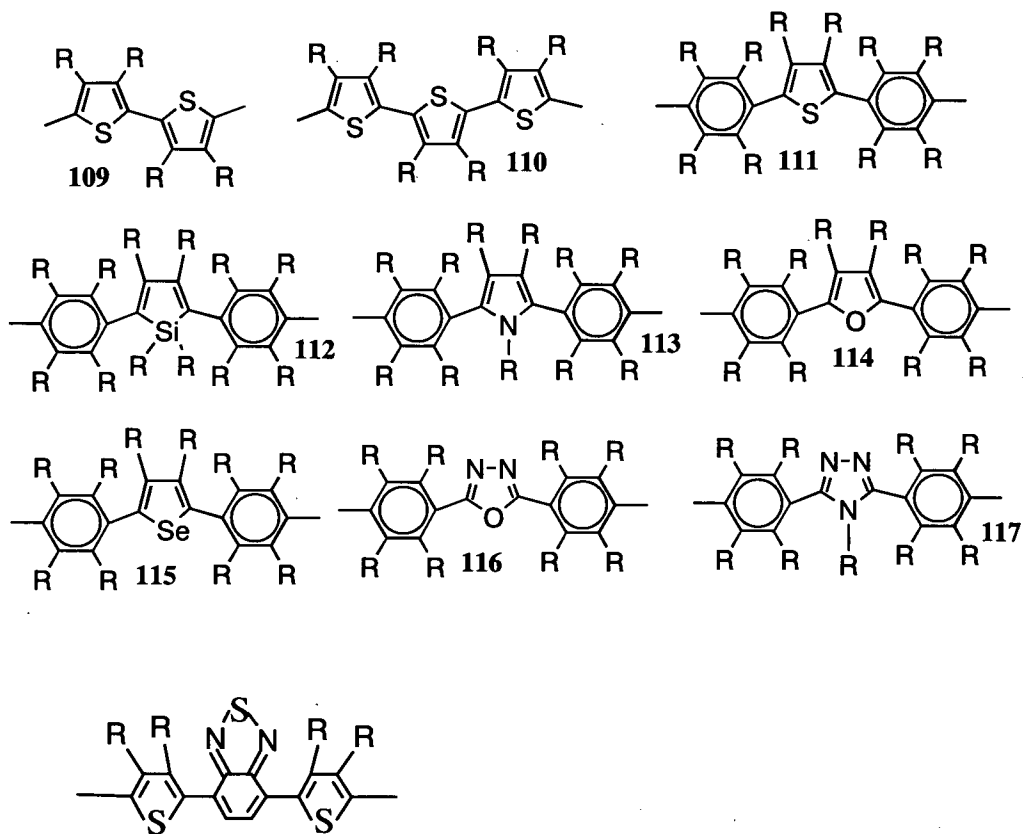
10





22

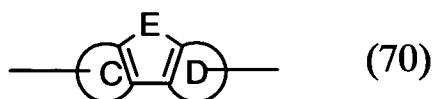




150

2 価の複素環基の例示（上式 3 9～1 1 7、1 5 0）において、R はそれぞれ独立に
 5 、前記アリーレン基の項において（上式 1～3 8、A～K 中の R として）説明し例示した
 ものと同じである。複数存在する R は、同一であっても異なってもよい。

2 価の複素環基としては、前記式（2）で表される化合物の合成の容易さ、得られる
 高分子化合物の有機溶媒に対する溶解性の観点から、下記式（7 0）：



10 【式中、C 環及び D 環は、それぞれ独立に芳香環を表す。C 環及び D 環は、アルキル基
 、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリーレン基
 、アリーロキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニ
 ル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1 価の複素環基、アシル基、アシル
 オキシ基、置換カルボキシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有してい
 15 てもよい。さらに、置換基が複数ある場合、それらは同一であっても異なってもよい。
 い。E は、O 又は S である。】

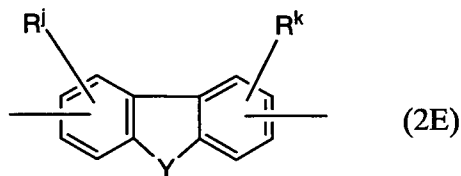
で表されるものが好ましい。

C環、D環で表される芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、フェナントレン環等の芳香族炭化水素環；
 5 ピリジン環、ビピリジン環、フェナントロリン環、キノリン環、イソキノリン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環等の複素芳香環が挙げられるが、前記式(2)で表される化合物の合成の容易さの観点からは、ベンゼン環であることが好ましい。

前記式(70)中、C環及びD環が有していてもよい置換基は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリー
 10 リールオキシ基、アリーールアルキル基、アリーールアルコキシ基、アリーールアルケニル基、アリーールアルキニル基、アリーールアミノ基、1価の複素環基、アシル基、アシルオキシ基、置換カルボキシル基又はシアノ基である。

ここで、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリーールオキシ基、アリーールアルキル基、アリーールアルコキシ
 15 基、アリーールアルケニル基、アリーールアルキニル基、アリーールアミノ基、1価の複素環基、アシル基、アシルオキシ基、置換カルボキシル基は、上記アリーレン基の例示(上式1~38、A~K)において、Rで表される置換基として説明し例示したものと
 同である。

前記式(70)で表される置換基を有していてもよい2価の複素環基は、前記式(2)で表される化合物の合成の容易さの観点から、下記式(2E)：



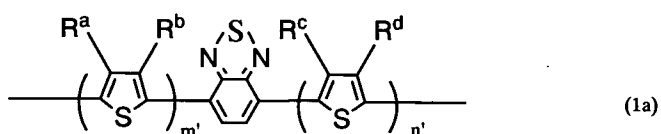
〔式中、Yは、O又はSを表す。R^j及びR^kは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基を表す。〕

で表されるものが特に好ましい。

前記式(2E)中、R^j及びR^kは、前記式(2)で表される化合物の合成の容易さから、同一のもの(即ち、両方とも、水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリ
 25 ル基)であることが好ましく、アルコキシ基であることが好ましい。R^j及びR^kで表さ

れるアルキル基、アリール基は、前記A¹、A²の項で、説明し例示したものと同じである。また、R^j及びR^kで表されるアルコキシ基としては、得られる高分子化合物の有機溶媒に対する溶解性の観点から、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基が好ましく、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基がさらに好ましい。

また、前記Ar₁で表される置換基を有していてもよい2価の複素環基は、得られる高分子化合物の発光波長の観点（深赤色性が良好な赤色領域の発光）から、下記式（1a）：

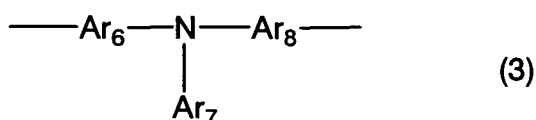


〔式中、R^a、R^b、R^c及びR^dは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。m'及びn'は、それぞれ独立に、1又は2である〕

で表されるものであることが好ましい。

前記式（1a）中、R^a、R^b、R^c及びR^dで表されるアルキル基、アリール基は、前記A¹、A²の項で、説明し例示したものと同じである。上記式（1a）中、R^a、R^b、R^c及びR^dのうち1つ以上がアルキル基であることが、得られる高分子化合物の有機溶媒に対する溶解性の観点から好ましい。

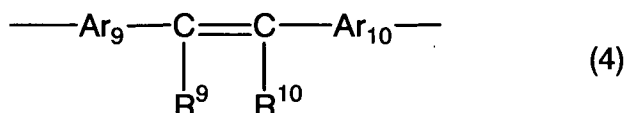
前記式（2）において、2価の芳香族アミン基は、芳香族アミンから水素原子2個を除いた残りの原子団を意味する。2価の芳香族アミン基は、炭素数は通常4～60程度である。なお、炭素数には置換基の炭素数は含まない。2価の芳香族アミン基としては、例えば、下記式（3）で表される基が挙げられる。



〔式中、Ar₆及びAr₈はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリーレン基、

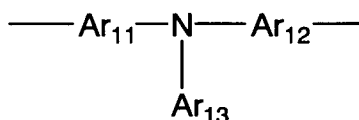
下記式（４）で表される基又は下記式（５）で表される基を表し、 Ar_7 は、置換基を有していてもよいアリール基、下記式（６）で表される基又は下記式（７）で表される基を表し、 Ar_6 と Ar_7 の間、 Ar_6 と Ar_8 の間、又は Ar_7 と Ar_8 の間に環を形成していてもよい。

5



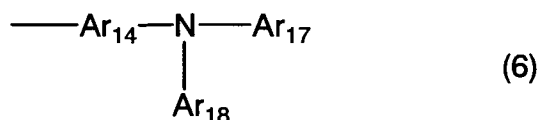
（式中、 Ar_9 及び Ar_{10} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、１価の複素環基又はシアノ基を表す。）

10



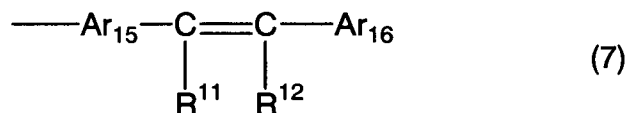
（式中、 Ar_{11} 及び Ar_{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、 Ar_{13} は、置換基を有していてもよいアリール基を表し、 Ar_{11} と Ar_{13} の間、 Ar_{11} と Ar_{12} の間、又は Ar_{12} と Ar_{13} の間に環を形成していてもよい。）

15



（式中、 Ar_{14} は、置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、 Ar_{17} 及び Ar_{18} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基を表し、 Ar_{14} と Ar_{17} の間、 Ar_{14} と Ar_{18} の間、又は Ar_{17} と Ar_{18} の間に環を形成していてもよい。）

20



（式中、 Ar_{15} は、置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、 Ar_{16} は、置換基を有していてもよいアリール基を表し、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、１価の複素環基又はシアノ基を表す。）

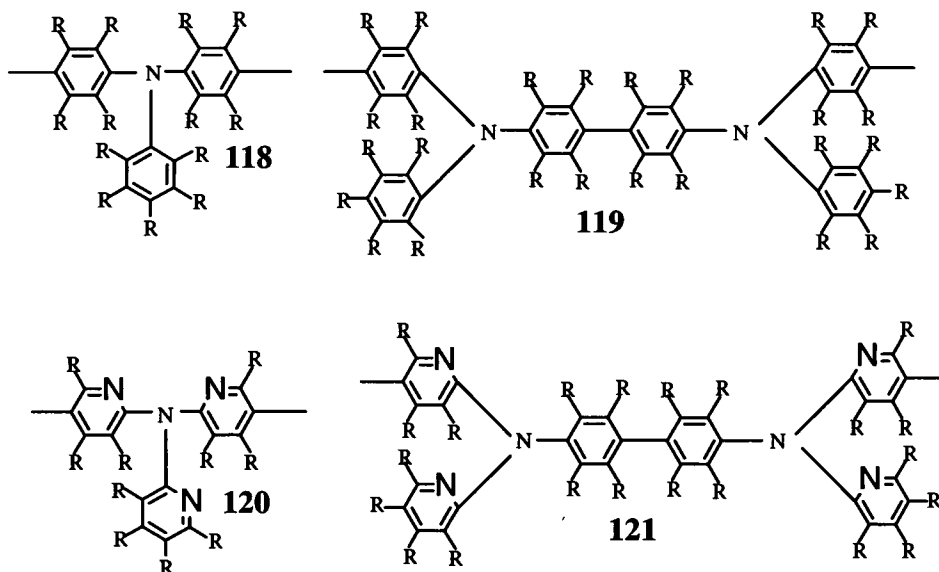
上記式(3)～(7)において、 Ar_6 、 $Ar_8 \sim Ar_{12}$ 、 Ar_{14} 及び Ar_{15} で表される置換基を有していてもよいアリーレン基は、前記式(2)の項において、 Ar_1 として説明し例示したものの中のアリーレン基と同じである。前記式(2)の合成の容易さからは、フェニレン基であることが好ましい。

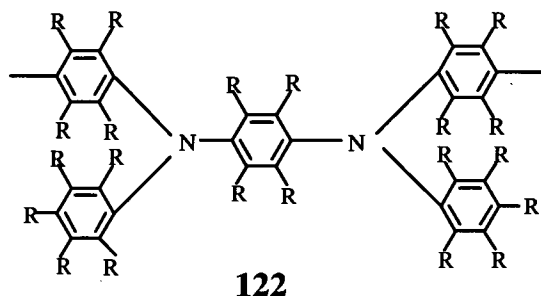
- 5 上記式(3)～(7)において、 Ar_7 、 Ar_{13} 及び $Ar_{16} \sim Ar_{18}$ で表される置換基を有していてもよいアリール基は、前記アリーレン基の項において(上記式1～38、A～Kの)Rとして説明し例示したものの中のアリール基と同じである。

- 10 上記式(3)～(7)において、 $R^9 \sim R^{12}$ で表されるアルキル基、アリール基、1価の複素環基は、前記アリーレン基の項において(上記式1～38、A～Kの)Rとして説明し例示したものの中のアルキル基、アリール基、1価の複素環基と同じである。

- 15 上記式(3)～(7)において、 $Ar_6 \sim Ar_{18}$ は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、アシル基、アシルオキシ基、置換カルボキシル基、シアノ基等の置換基を有していてもよい。これらの基は、前記アリーレン基の項において(上記式1～38、A～Kの)Rとして説明し例示したものと同じである。

2価の芳香族アミン基の具体例としては、以下の基が挙げられる。





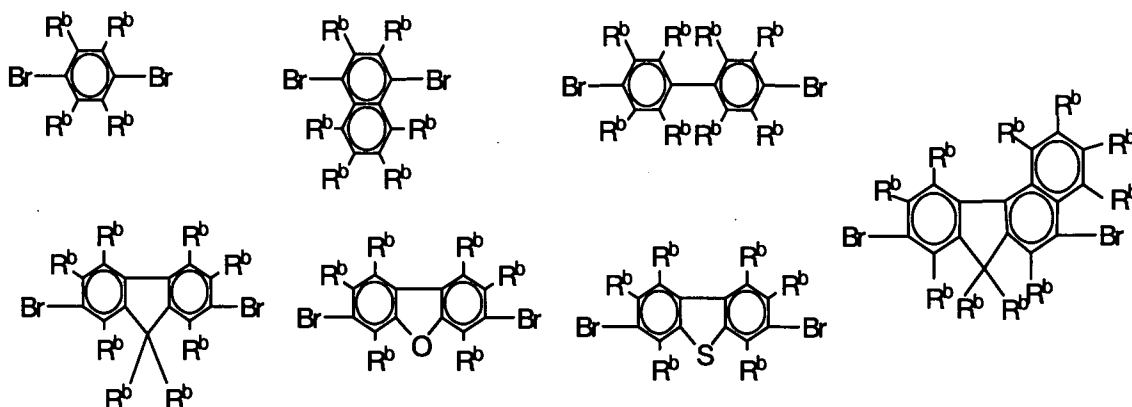
2 価の芳香族アミン基の例示（上式 1 1 8 ～ 1 2 2）において、R は、前記アリーレン基の項において（上式 1 ～ 3 8、A ～ K の R として）説明し例示したものと同一である。複数存在する R は、同一であっても異なってもよい。

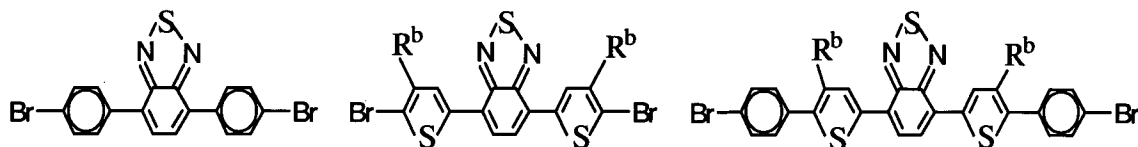
前記式（2）において、Y¹ 及び Y² はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基又はアリールアルキルスルホネート基を表すが、前記式（2）の合成の容易さの観点からは、ハロゲン原子が好ましい。

10 ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。高分子化合物の合成の容易さからは、臭素原子、ヨウ素原子であることが好ましく、臭素原子であることがさらに好ましい。

アルキルスルホネート基としては、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基等が例示される。アリールスルホネート基としては、15 ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基等が例示される。アリールスルホネート基としては、ベンジルスルホネート基等が例示される。

前記式（2）で表される化合物の具体例としては、下記式：





(式中、 R^b はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、アシル基、アシルオキシ基、置換カルボキシル基又はシアノ基を表す。2個の R^b は互いに結合して環を形成していてもよい。)で表されるもの等が挙げられる。

前記式中、 R^b で表される、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、アシル基、アシルオキシ基、置換カルボキシル基は、上記アリーレン基の例示(上式1~38、A~K)において、 R で表される置換基として説明し例示したものと同一である。複数存在する R^b は、同一であっても異なってもよい。

・パラジウム触媒

本発明の製造方法で用いるパラジウム触媒としては、例えば、Pd(0)触媒、Pd(II)触媒等を含めて、パラジウム[テトラキス(トリフェニルホスフィン)]、パラジウムアセテート類、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)等が挙げられるが、反応(重合)操作の容易さ、反応(重合)速度の観点からは、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)が好ましい。

パラジウム触媒の添加量は、特に限定されず、触媒としての有効量であればよいが、前記式(1)で表される化合物1モルに対して、通常、0.0001モル~0.5モル、好ましくは0.0003モル~0.1モルである。

・塩基

本発明の製造方法で用いる塩基は、無機塩基、有機塩基、無機塩等である。無機塩基としては、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化バリウム等が挙げられる。有機塩基としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。無機塩としては、例えば、フッ化セシウム等が挙げられる。

- 5 塩基の添加量は、前記式（１）で表される化合物１モルに対して、通常、０．５モル～１００モル、好ましくは０．９モル～２０モル、より好ましくは０．９モル～１０モル、さらに好ましくは１モル～１０モル、特に好ましくは１モル～５モルである。

・その他の成分

- 10 前記パラジウム触媒としてパラジウムアセテート類を用いる場合は、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ（*o*-トリル）ホスフィン、トリ（*o*-メトキシフェニル）ホスフィン等のリン化合物を配位子として添加することができる。この場合、配位子の添加量は、パラジウム触媒１モルに対して、通常、０．５モル～１００モルであり、好ましくは０．９モル～２０モル、さらに好ましくは１モル～１０モルである。

- 15 本発明の製造方法において、前記反応は、通常、溶媒中で行われる。溶媒としては、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等が例示される。ポリ（アリーレンビニレン）系高分子化合物の溶解性の観点からは、トルエン、テトラヒドロフランが好ましい。また、塩基は、水溶液として加え、２相系で反応させてもよい。塩基として無機塩を用いる場合は、無機塩の溶解性の観点から、通常、水溶液として加え、２相系で反応させる。なお、塩基を水溶液として加え、２相系
- 20 で反応させる場合は、必要に応じて、第４級アンモニウム塩等の相間移動触媒を加えてもよい。

・反応条件

- 25 前記反応を行う温度は、前記溶媒にもよるが、通常、５０～１６０℃程度であり、高分子化合物の高分子量化の観点から、６０～１２０℃が好ましい。また、溶媒の沸点近くまで昇温し、還流させてもよい。

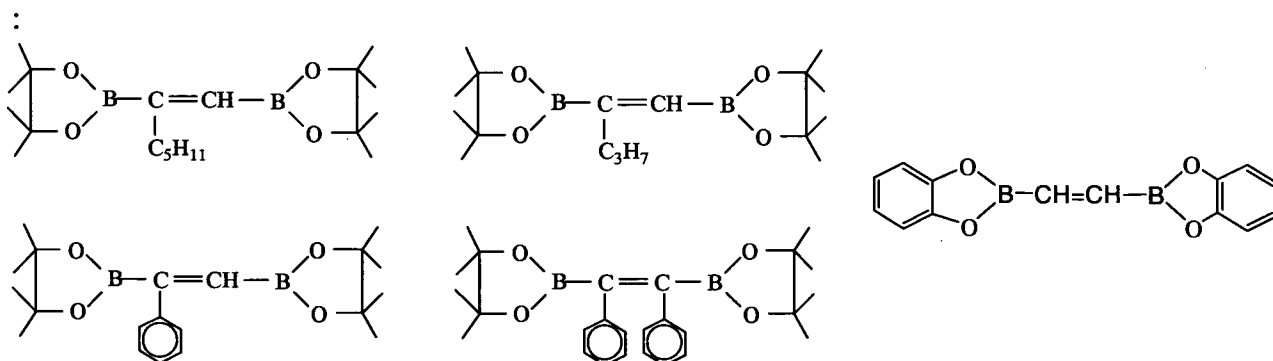
前記反応を行う時間（反応時間）は、目的の重合度に達したときを終点としてもよいが、通常、０．１時間～２００時間程度であり、０．５時間～３０時間程度が効率的で好ましく、１時間～３０時間程度がより好ましい。

前記反応は、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性雰囲気下、Pd(0)触媒が失活しない反応系で行う。例えば、アルゴンガスや窒素ガス等で、十分脱気された系で行う。

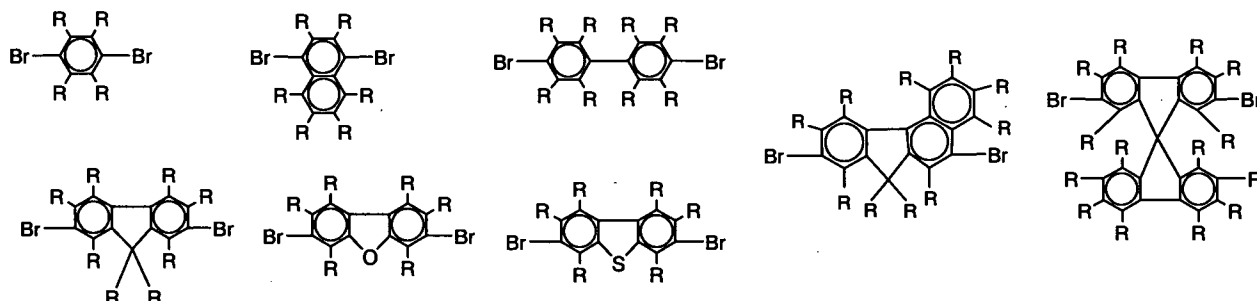
具体的には、重合容器(反応系)内を窒素ガスで十分置換し、脱気した後、この重合容器に、前記式(1)で表される化合物、前記式(2)で表される化合物、ジクロロビス

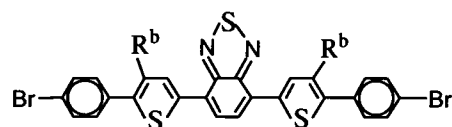
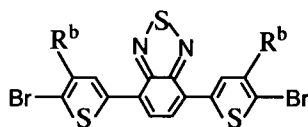
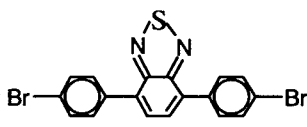
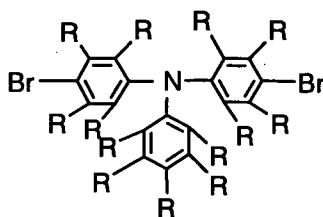
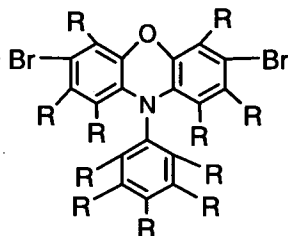
- 5 (トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)等のパラジウム触媒(なお、後で塩基を水溶液として加え、2相系で反応させる場合は、必要に応じて、この段階で第4級アンモニウム塩等の相間移動触媒を加えてもよい。)を仕込み、さらに、重合容器を窒素ガスで十分置換し、脱気した後、あらかじめ窒素ガスでバブリングすることにより脱気した溶媒、例えば、トルエンを加えた後、この溶液に、あらかじめ窒素ガスでバブリング
- 10 することにより脱気した塩基、例えば、炭酸ナトリウム水溶液を滴下した後、加熱、昇温し、例えば、還流温度で8時間、不活性雰囲気を保持しながら重合する。

本発明の製造方法の具体例としては、前記式(1)で表される化合物として、下記式



- 15 で表される1種類以上の化合物を選択し、前記式(2)で表される化合物として、下記式:



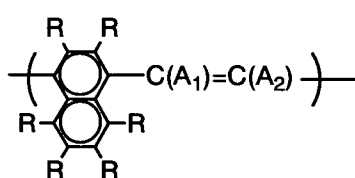
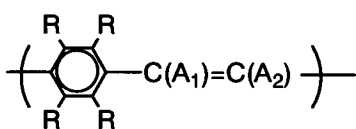


で表される 1 種類以上の化合物を選択し、これらを、パラジウム触媒、例えば、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）触媒の存在下、炭酸ナトリウム等の塩基を 10～20 重量％水溶液として、前記式（1）で表される化合物 1 モルに対して 1～20 モル（典型的には、1～10 モル）加えたトルエン／水の 2 相系（必要に応じて相間移動触媒を加える）で、還流温度で、1～30 時間、不活性雰囲気下で反応させる方法が挙げられる。

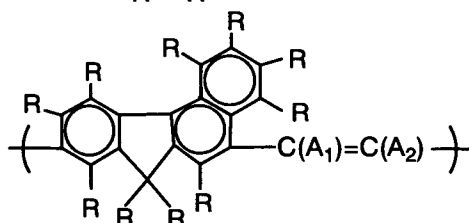
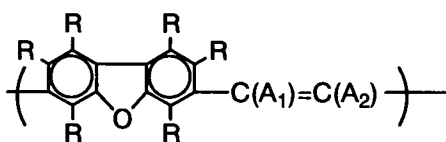
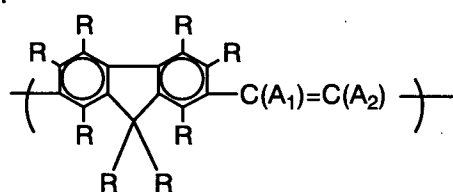
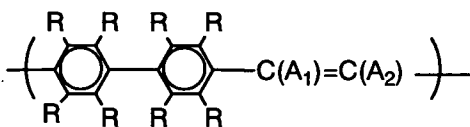
10

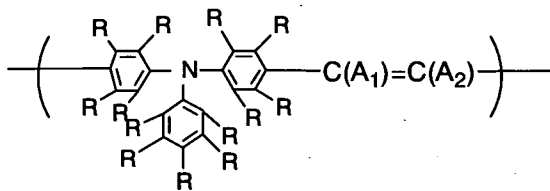
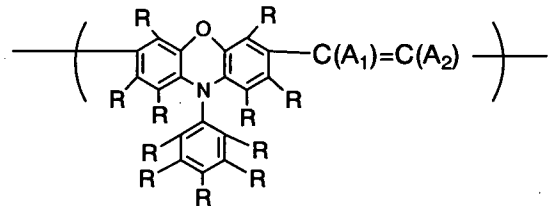
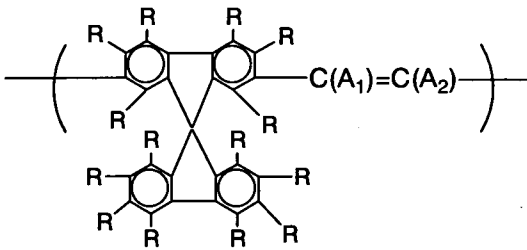
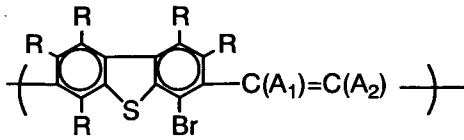
・式（3 a）、式（3 b）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物

本発明の製造方法により得られる、前記式（3 a）で表される繰り返し単位及び／又は前記式（3 b）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物としては、下記式：

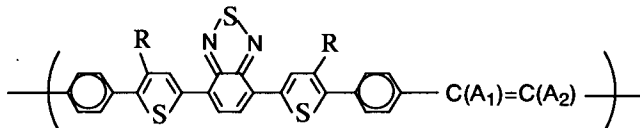
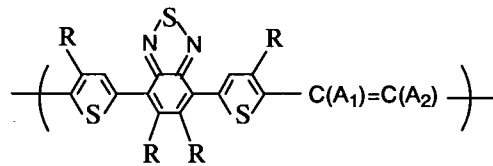
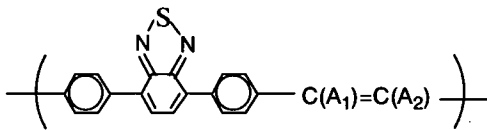


15





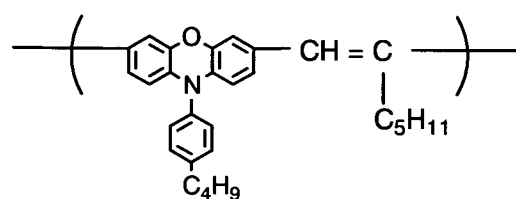
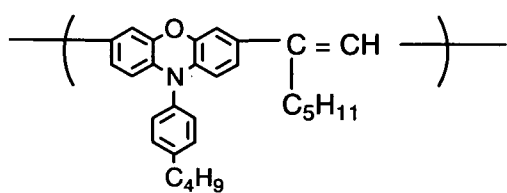
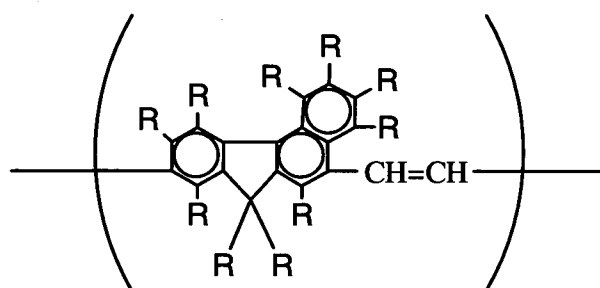
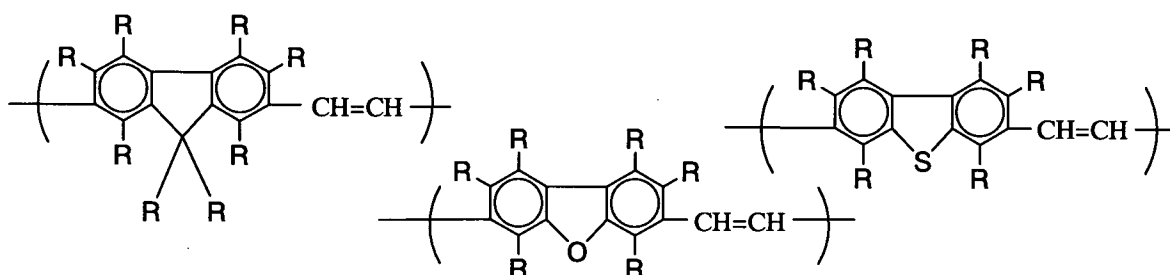
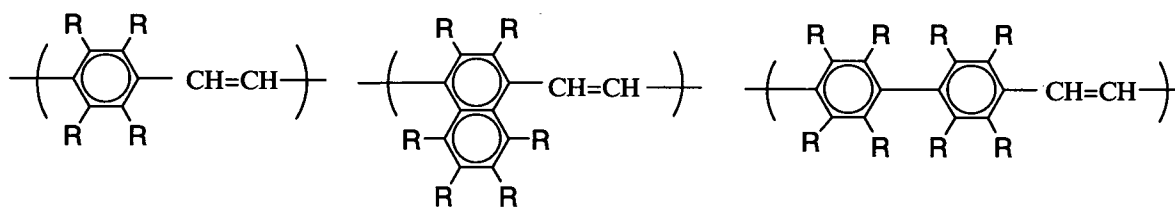
5



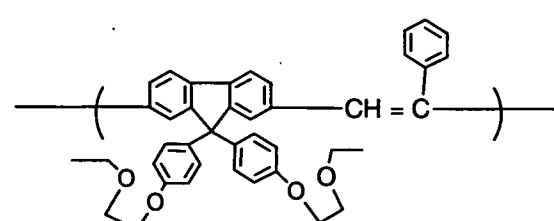
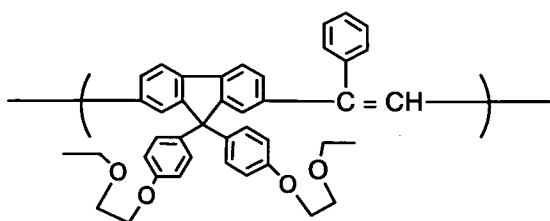
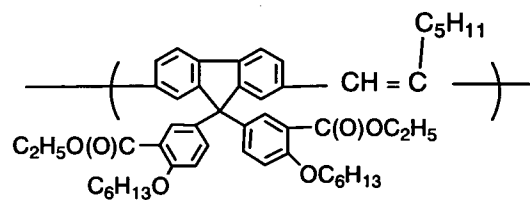
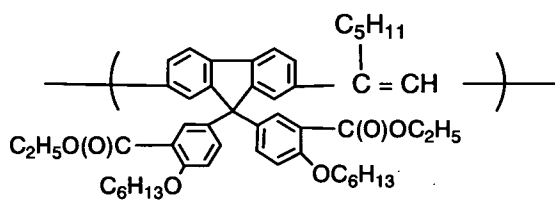
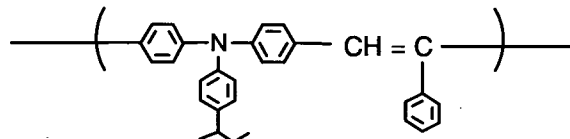
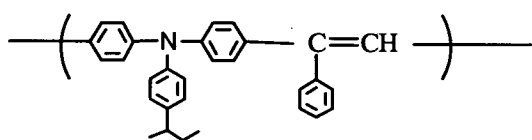
10 で表される繰り返し単位を少なくとも1種類含む高分子化合物が挙げられる。

ここで、Rは、前記アリーレン基の項において（上式1～38、A～KのRとして）説明し例示したものと同一である。また、A₁、A₂は、前記式（1）のA¹、A²として説明し例示したものと同一である。複数存在するRは、同一であっても異なってもよい。

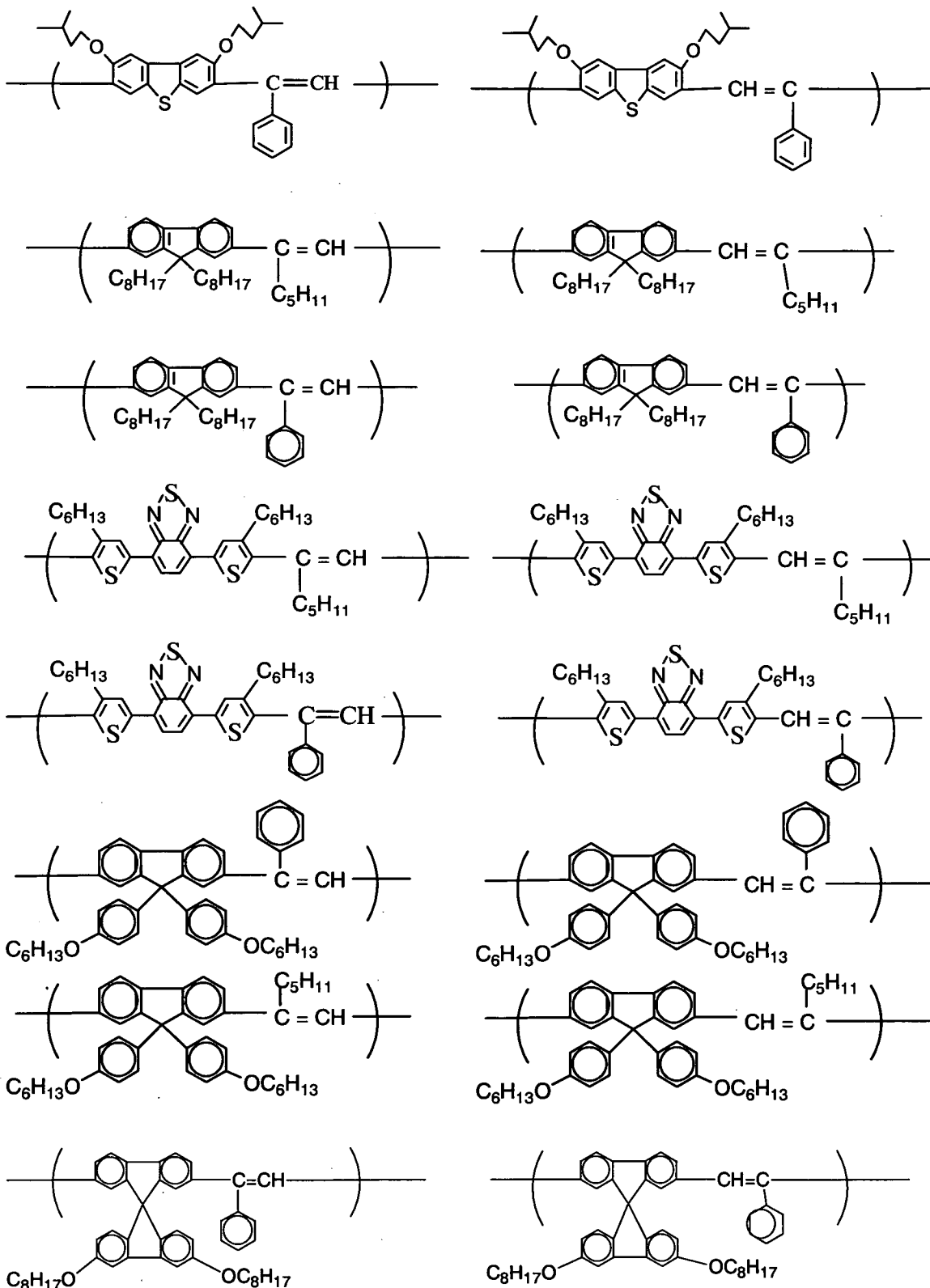
15 本発明の製造方法により得られる高分子化合物のより具体的な例としては、下記式：



5



10



で表される繰り返し単位を有する高分子化合物が挙げられる。

上記例示において、Rは、前記アリーレン基の項において（上記式1～38、A～KのRとして）説明し例示したものと同一である。複数存在するRは、同一であっても異

なっているもよい。

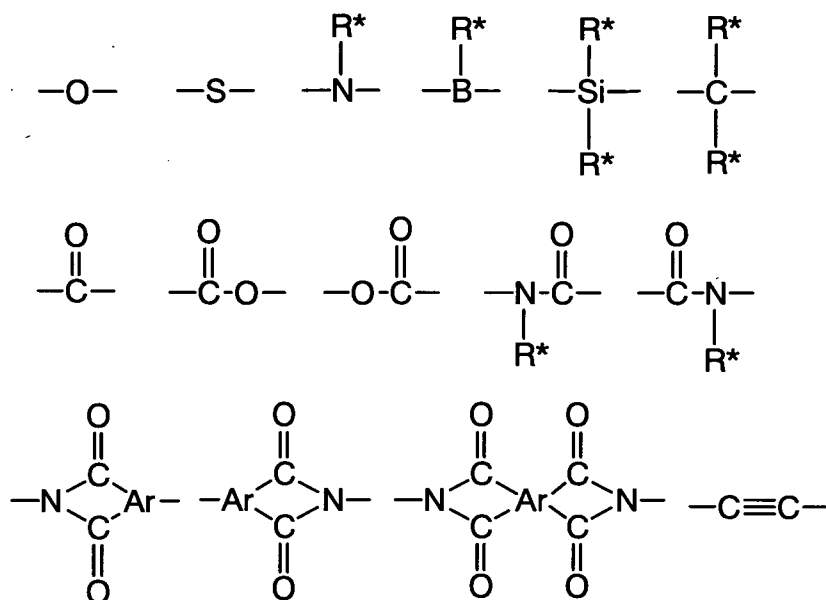
・高分子化合物の特徴

本発明の製造方法より得られる高分子化合物は、ポリスチレン換算の数平均分子量が、典型的には $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ であり、より典型的には $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ である。

本発明の製造方法より得られる高分子化合物は、分子鎖末端に位置する基（即ち、末端基）に重合に関与する基（通常、重合活性基と呼ばれる）が残っていると、該高分子化合物を発光素子に用いたときの発光特性、寿命が低下する可能性があるため、重合に関与しない安定な基で保護されていてもよい。この末端基としては、分子鎖主鎖の実質的な共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましい。また、例えば、ビニレン基を介してアリール基又は複素環基と結合している構造であってもよい。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

本発明の製造方法より得られる高分子化合物は、通常、分子鎖主鎖が実質的に共役系である。本明細書において、「実質的に共役系である」とは、分子鎖主鎖を構成する全繰り返し単位に対して、通常、50～100モル%、好ましくは80～100モル%、より好ましくは90～100モル%の繰り返し単位が、分子鎖主鎖の共役系を構成することを意味する。

また、繰り返し単位が、非共役部分で連結されていてもよいし、繰り返し単位に非共役部分が含まれていてもよい。前記非共役部分を含む結合構造としては、以下に示すものの、以下に示すもののうち2個以上を組み合わせたもの等が例示される。



これらの非共役部分を含む結合構造の例示において、 R^* は、前記 R' と同様の基を表す。また、 Ar は炭素数6～60個の炭化水素基を表す。 Ar で表される炭化水素基は、具体的には、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン等の水素原子が結合手になった基である。

本発明の製造方法より得られる高分子化合物は、交互共重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体又はグラフト共重合体のいずれであってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えば、ブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。

蛍光強度の高い高分子化合物を得る観点からは、完全なランダム共重合体より、ブロック性を帯びたランダム共重合体、ブロック共重合体又はグラフト共重合体が好ましい。本発明の高分子化合物は、主鎖に枝分かれがあり、末端部が3個以上ある場合、 dendrimer等も含む。

本発明の製造方法より得られる高分子化合物は、必要に応じて、溶媒に一部若しくは全部を溶解、又は分散させることができる。高分子化合物に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、 n -ブチルベンゼン等が例示される。高分子化合物の構造及び分子量にもよるが、通常、これらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

・ 高分子化合物の用途

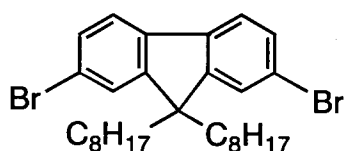
本発明の製造方法により得られる高分子化合物は、例えば、有機エレクトロルミネッセンスの発光材料、光学材料、薄膜、有機半導体（有機トランジスタ等）、太陽電池等の材料として有用である。

5

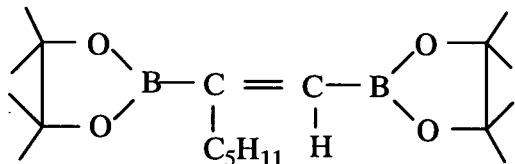
以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例で求めた化合物の分子量は、テトラヒドロフランを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求めたポリスチレン換算の数平均分子量及び重量平均分子量である。

10 <実施例 1>（高分子化合物 1 の合成）

下記式：



で表される単量体（1） 0.553 g と、下記式：



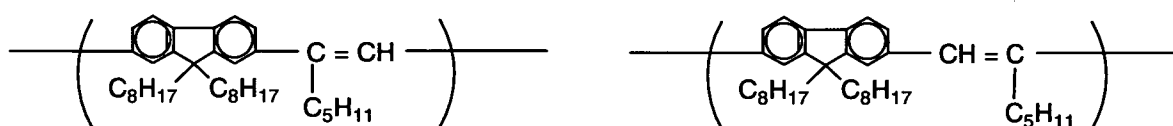
15 で表される単量体（100） {[1-cis-1,2-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)heptene]和光純薬工業（株）製} 0.342 g と、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（商品名：aliquat336、Aldrich製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884g/ml, 25°C、trademark of Henkel Corporation） 0.37 g と、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II） 2 mg とを反応容器に仕込み、反応
20 容器内をアルゴンガスで十分置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスをバブリングして脱気したトルエン 20 ml を加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気した 16.7 重量%炭酸ナトリウム水溶液 10 ml を数分間で滴下した後、昇温し、10 時間還流した。なお、反応はアルゴンガス雰囲気下で行った。

反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、この反応溶液にトルエン 30 g を
25 加えた。この反応溶液を静置した後、分液したトルエン溶液を回収した。次いで、得ら

れたトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した後、該トルエン溶液を、アルミナカラムに通し、精製した。次に、得られたトルエン溶液を減圧濃縮した後、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。この沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体（以下、この重合体を「高分子化合物 1」という）0.17 gを得た。

5 高分子化合物 1 のポリスチレン換算の重量平均分子量は 7.0×10^3 であり、ポリスチレン換算の数平均分子量は 4.2×10^3 であった。

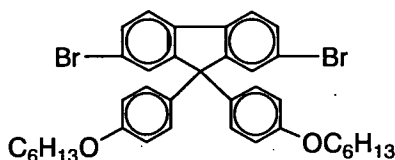
仕込みから推定される高分子化合物 1 に含まれる繰り返し単位の構造は、下記のとおりである。



10

<実施例 2>（高分子化合物 2 の合成）

下記式：



15 で表される単量体（2）0.676 g と、前記単量体（100）0.356 g と、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（商品名：aliquat336、Aldrich製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884g/ml, 25°C、trademark of Henkel Corporation）0.16 g と、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）1.1 mg とを反応容器に仕込み、反応容器内をアルゴンガスで十分置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスをバブリングして脱気したトルエン 15 ml を加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスをバブリングして脱気した 16.7 重量%炭酸ナトリウム水溶液 5 ml を数分間で滴下した後、昇温し、11 時間還流した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気下で行った。

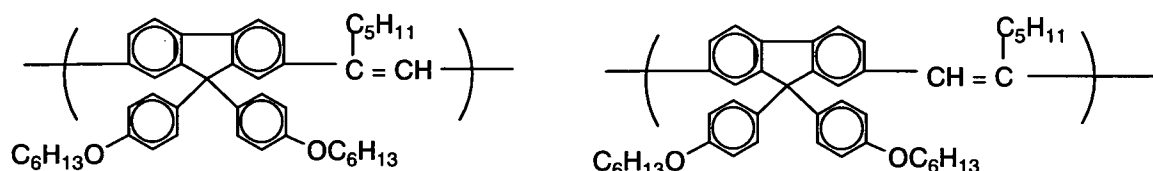
20

反応終了後、この反応溶液を室温付近まで冷却した後、この反応溶液にトルエン 40 g を加えた。得られた反応溶液を静置し、分液したトルエン溶液を回収した。次いで、

25

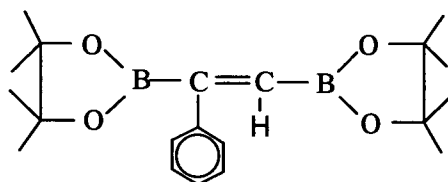
得られたトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した後、該トルエン溶液を、アルミナカラムに通して精製した。次に、得られたトルエン溶液を減圧濃縮した後、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。この沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体（以下、この重合体を「高分子化合物 2」という）0.3 gを得た。高分子化合物 2 のポリスチレン換算の重量平均分子量は 8.0×10^3 であり、ポリスチレン換算の数平均分子量は 4.9×10^3 であった。

仕込みから推定される高分子化合物 2 に含まれる繰り返し単位の構造は、下記のとおりである。



<実施例 3>（高分子化合物 3 の合成）

下記式：



で表される単量体（200） { [cis-1,2-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-

yl)styrene] Aldrich製} 0.356 g と、前記単量体（2）0.676 g と、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（商品名：aliquat336、Aldrich製、

$\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884g/ml, 25°C、trademark of Henkel

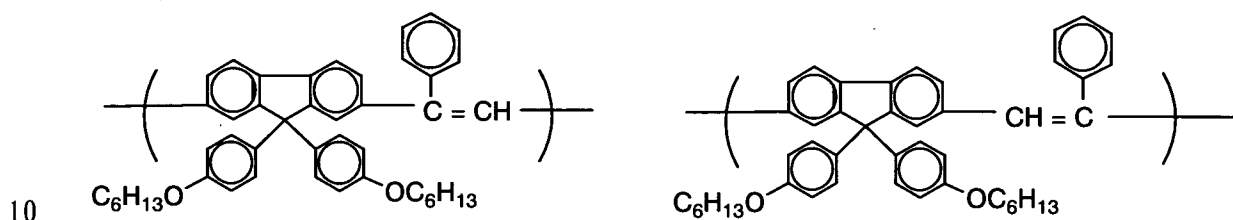
Corporation）0.13 g と、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）1.3 mg とを反応容器に仕込み、反応容器内をアルゴンガスで十分置換した。こ

の反応容器に、予めアルゴンガスをバブリングして脱気したトルエン 15 ml を加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気した 16.7 重量%炭酸ナトリウム水溶液 5 ml を数分間で滴下した後、昇温し、11 時間還流した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気下で行った。

反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、この反応溶液にトルエン 40 g を

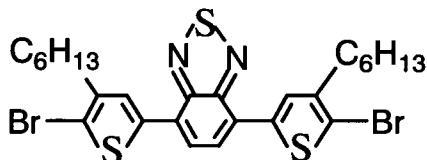
加えた。得られた反応溶液を静置し、分液したトルエン溶液を回収した。次いで、得られたトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した後、該トルエン溶液を、アルミナカラムに通して精製した。次に、得られたトルエン溶液を減圧濃縮した後、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。この沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体（以下、この重合体を「高分子化合物 3」という）0.34 gを得た。高分子化合物 3 のポリスチレン換算の重量平均分子量は 7.5×10^3 であり、ポリスチレン換算の数平均分子量は 4.6×10^3 であった。

仕込みから推定される高分子化合物 3 に含まれる繰り返し単位の構造は、下記のとおりである。



<実施例 4>（高分子化合物 4 の合成）

下記式：

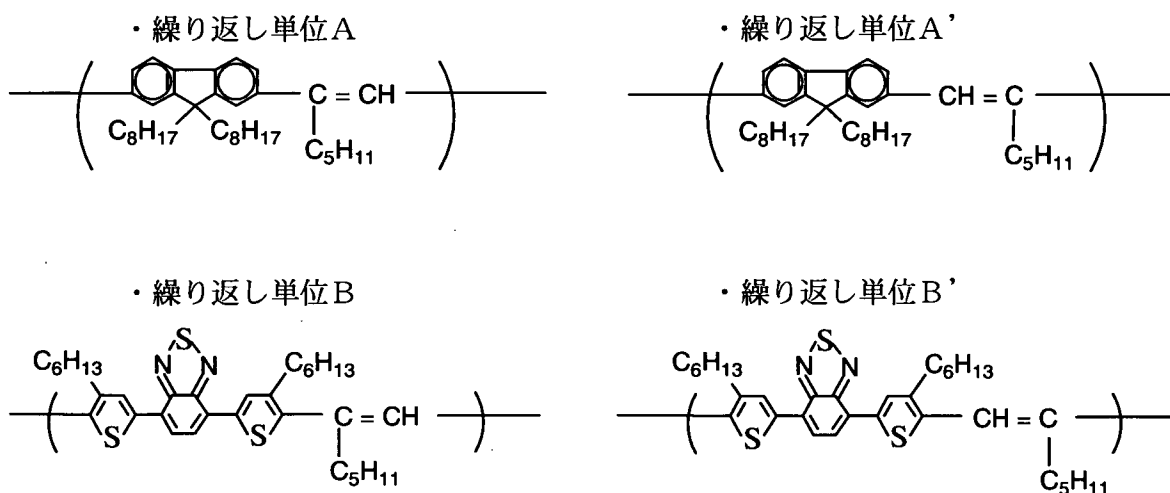


15 で表される単量体（3）0.127 gと、前記単量体（1）0.441 gと、前記単量体（100）0.352 gと、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（商品名：aliquat336、Aldrich製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884g/ml, 25℃、trademark of Henkel Corporation）0.13 gと、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）1.6 mgとを反応容器に仕込み、反応容器内をアルゴンガスで十分置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気したトルエン 15 mlを加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気した16.7重量%炭酸ナトリウム水溶液 5 mlを数分間で滴下した後、昇温し、11時間還流した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気下で行った。

20

反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、この反応溶液にトルエン 40 g を加えた。この反応溶液を静置し、分液したトルエン溶液を回収した。次いで、得られたトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した後、該トルエン溶液を、アルミナカラムに通して精製した。次に、このトルエン溶液を減圧濃縮した後、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。この沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体（この重合体を「高分子化合物 4」という）0.3 g を得た。高分子化合物 4 のポリスチレン換算の重量平均分子量は 1.1×10^4 であり、ポリスチレン換算の数平均分子量は 6.0×10^3 であった。

仕込みから推定される高分子化合物 4 に含まれる繰り返し単位の構造は、下記のとおりであり、仕込みから推定されるモル比は、（繰り返し単位 A + 繰り返し単位 A'）：（繰り返し単位 B + 繰り返し単位 B'） = 4 : 1 である。



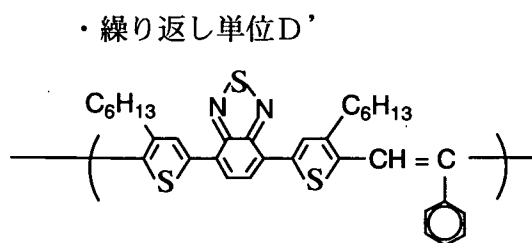
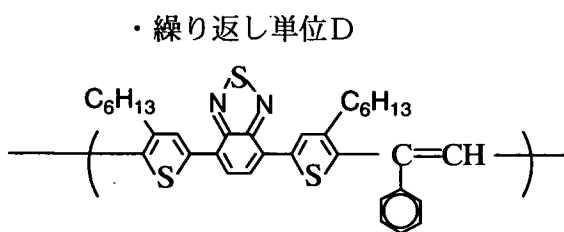
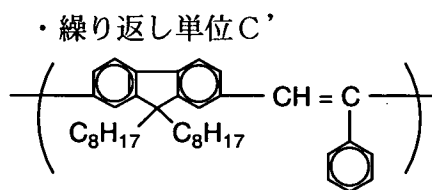
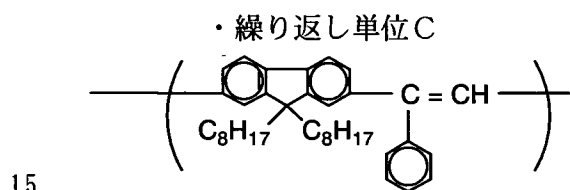
<実施例 5>（高分子化合物 5 の合成）

前記単量体（1）0.440 g と、前記単量体（3）0.126 g と、前記単量体（20 200）0.357 g と、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（商品名：aliquat336、Aldrich 製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884g/ml, 25°C、trademark of Henkel Corporation）0.13 g とジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）1.6 mg とを反応容器に仕込み、反応容器内をアルゴンガスで十分置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気したトルエン 15 ml を加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして

脱気した 16.7 重量%炭酸ナトリウム水溶液 5 ml を数分間で滴下した後、昇温し、11 時間還流した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気下で行った。

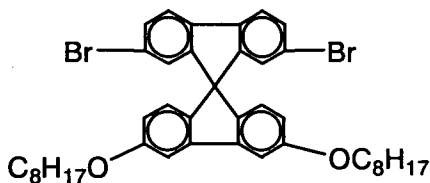
反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、この反応溶液にトルエン 40 g を加えた。次に、この反応溶液を静置し、分液したトルエン溶液を回収した。次いで、得られたトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した後、該トルエン溶液を、アルミナカラムに通して精製した。次に、得られたトルエン溶液を減圧濃縮した後、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。得られた沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体（以下、この重合体を「高分子化合物 5」という）0.3 g を得た。高分子化合物 5 のポリスチレン換算の重量平均分子量は 8.7×10^3 であり、
 10 ポリスチレン換算の数平均分子量は 4.8×10^3 であった。

仕込みから推定される高分子化合物 5 に含まれる繰り返し単位の構造は、下記のとおりであり、仕込みから推定されるモル比は、（繰り返し単位 C + 繰り返し単位 C'）：（繰り返し単位 D + 繰り返し単位 D'） = 4 : 1 である。



20 <実施例 6>（高分子化合物 6 の合成）

前記単量体（1）0.439 g と、下記式：



で表される単量体 (5) 0.144 g と、前記単量体 (200) 0.356 g と、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド (商品名: aliquat336、Aldrich 製、

$\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$, density 0.884g/ml, 25°C, trademark of Henkel

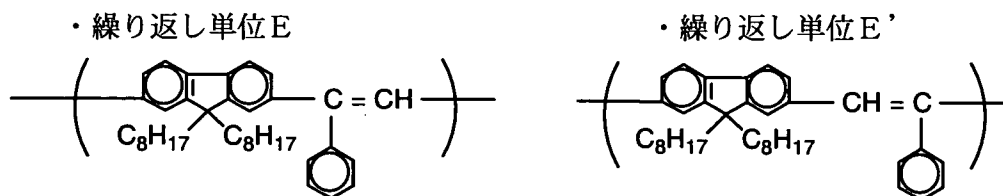
- 5 Corporation) 0.19 g とジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) 2.0 mg とを反応容器に仕込み、反応容器内をアルゴンガスで十分置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気したトルエン 15 ml を加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気した 16.7 重量% 炭酸ナトリウム水溶液 5 ml を数分間で滴下した後、昇温し、12 時間還流した。なお、反
- 10 応は、アルゴンガス雰囲気下で行った。

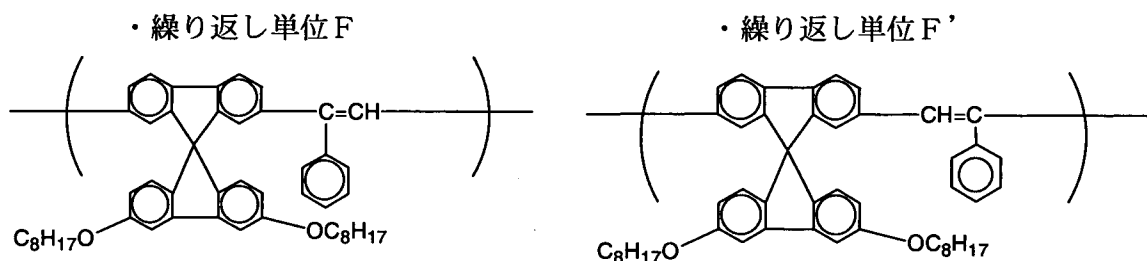
反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、この反応溶液にトルエン 15 ml を加えた。次に、この反応溶液を静置し、分液したトルエン溶液を回収した。次いで、得られたトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した後、該トルエン溶液を、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。得られた沈殿を減圧乾燥した後、ト

15 ルエンに溶解した。次に、得られたトルエン溶液をアルミナカラムに通して精製した。次に、得られたトルエン溶液を減圧濃縮した後、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。得られた沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体 (以下、この重合体を「高分子化合物 6」という) 0.32 g を得た。高分子化合物 6 のポリスチレン換算の重量平均分子量は 5.5×10^3 であり、ポリスチレン換算の

20 数平均分子量は 3.8×10^3 であった。

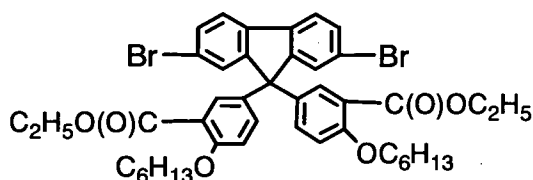
仕込みから推定される高分子化合物 6 に含まれる繰り返し単位の構造は、下記のとおりであり、仕込みから推定されるモル比は、(繰り返し単位 E + 繰り返し単位 E') : (繰り返し単位 F + 繰り返し単位 F') = 4 : 1 である。





<実施例 7> (高分子化合物 7 の合成)

5 下記式：



で表される単量体 (6) 0.826 g と、前記単量体 (100) 0.355 g と、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド (商品名：aliquat336、Aldrich 製、

$\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884g/ml, 25°C、trademark of Henkel

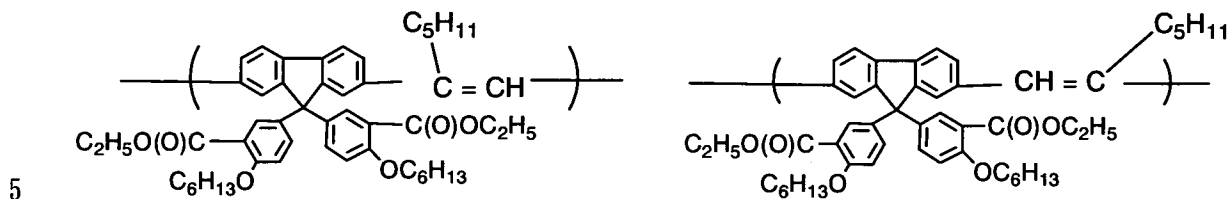
- 10 Corporation) 0.16 g とジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) 1.6 mg とを反応容器に仕込み、反応容器内をアルゴンガスで十分置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気したトルエン 15 ml を加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気した 16.7 重量% 炭酸ナトリウム水溶液 5 ml を数分間で滴下した後、昇温し、12 時間還流した。なお、反
- 15 応は、アルゴンガス雰囲気下で行った。

反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、この反応溶液にトルエン 30 を加えた。次に、この反応溶液を静置し、分液したトルエン溶液を回収した。次いで、得られたトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した後、該トルエン溶液を、アルミナカラムに通して精製した。次に、得られたトルエン溶液を、メタノール中に注ぎ込み、再沈し

20 、生成した沈殿を回収した。得られた沈殿を減圧乾燥した後、トルエンに溶解した。得られたトルエン溶液を、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。得られた沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体 (以下、この重合体を「高分子化合物 7」という) 0.21 g を得た。高分子化合物 7 のポリスチレン換算の

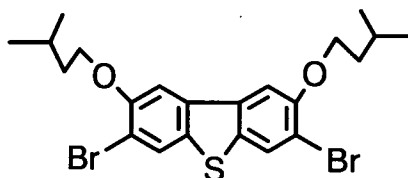
重量平均分子量は 7.3×10^3 であり、ポリスチレン換算の数平均分子量は 6.0×10^3 であった。

仕込みから推定される高分子化合物 7 に含まれる繰り返し単位の構造は、下記のとおりである。

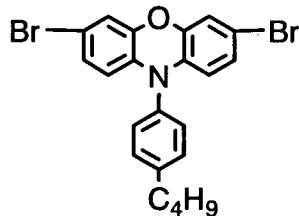


<実施例 8> (高分子化合物 8 の合成)

下記式：



10 で表される単量体 (7) 0.514 g と、下記式：



で表される単量体 (8) 0.118 g と前記単量体 (200) 0.445 g と、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド (商品名：aliquat336、Aldrich製、

$\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$, density 0.884g/ml, 25°C, trademark of Henkel

15 Corporation) 0.23 g とジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) 2.7 mg とを反応容器に仕込み、反応容器内をアルゴンガスで十分置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気したトルエン 20 ml を加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気した 16.7 重量%炭酸ナトリウム水溶液 8 ml を滴下した後、昇温し、12 時間還流した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気下で行った。

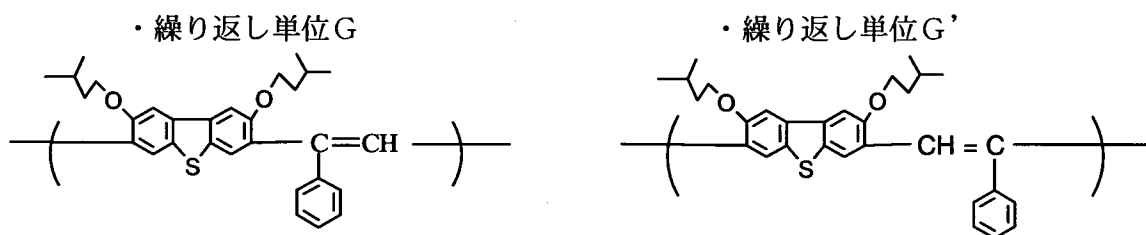
20

反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、この反応溶液にトルエン 15 ml

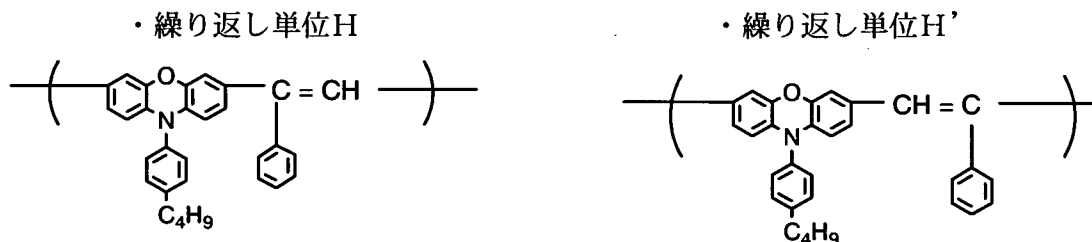
を加えた。次に、この反応溶液を静置し、分液したトルエン溶液を回収した。次いで、得られたトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した後、該トルエン溶液を、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。得られた沈殿を減圧乾燥した後、トルエンに溶解した。次に、得られたトルエン溶液をアルミナカラムに通して精製した。

- 5 次に、得られたトルエン溶液を減圧濃縮した後、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。得られた沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体（以下、この重合体を「高分子化合物 8」という）0.14 g を得た。高分子化合物 8 のポリスチレン換算の重量平均分子量は 6.1×10^3 であり、ポリスチレン換算の数平均分子量は 4.0×10^3 であった。

- 10 仕込みから推定される高分子化合物 8 に含まれる繰り返し単位の構造は、下記のとおりであり、仕込みから推定されるモル比は、（繰り返し単位 G + 繰り返し単位 G'）：（繰り返し単位 H + 繰り返し単位 H'） = 4 : 1 である。

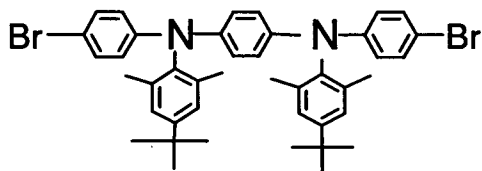


15



<実施例 9>（高分子化合物 9 の合成）

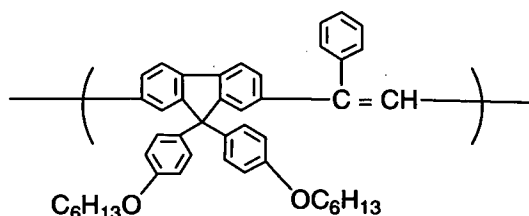
- 20 下記式：



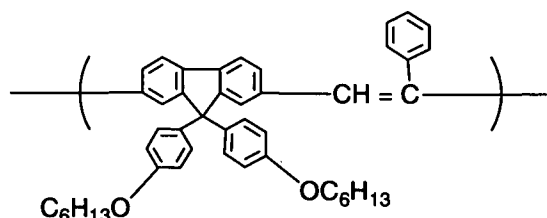
で表される単量体（9）0.295 g と、前記単量体（2）0.950 g と前記単量体

- (3) 0.125 g と前記単量体 (200) 0.712 g と、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド (商品名: aliquat336、Aldrich 製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$, density 0.884g/ml, 25°C, trademark of Henkel Corporation) 0.30 g とジクロロピス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) 3.6 mg とを反応容器に仕込み、反応容器内をアルゴンガスで十分置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気したトルエン 30 ml を加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気した 16.7 重量% 炭酸ナトリウム水溶液 10 ml を滴下した後、昇温し、10 時間還流した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気下で行った。
- 10 反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、この反応溶液にトルエン 30 ml を加えた。次に、この反応溶液を静置し、分液したトルエン溶液を回収した。次いで、得られたトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した後、該トルエン溶液を、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。得られた沈殿を減圧乾燥した後、トルエンに溶解した。次に、得られたトルエン溶液をアルミナカラムに通して精製した。
- 15 次に、得られたトルエン溶液を減圧濃縮した後、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。得られた沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体 (以下、この重合体を「高分子化合物 9」という) 0.57 g を得た。高分子化合物 9 のポリスチレン換算の重量平均分子量は 7.5×10^3 であり、ポリスチレン換算の数平均分子量は 4.6×10^3 であった。
- 20 仕込みから推定される高分子化合物 9 に含まれる繰返し単位の構造は、下記のとおりであり、仕込みから推定されるモル比は、(繰返し単位 I + 繰返し単位 I') : (繰返し単位 J + 繰返し単位 J') : (繰返し単位 K + 繰返し単位 K') = 7 : 2 : 1 である。

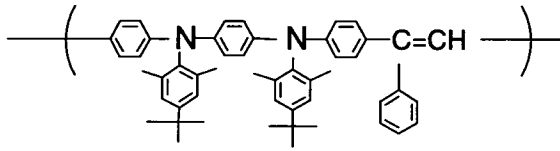
・繰返し単位 I



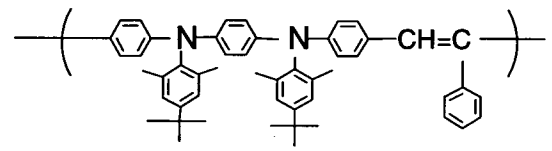
・繰返し単位 I'



・繰返し単位 J

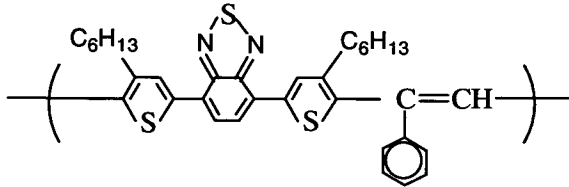


・繰返し単位 J'

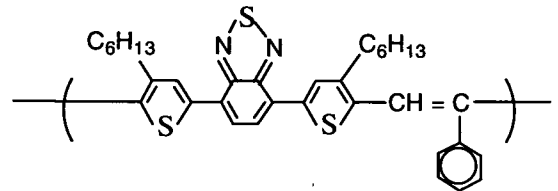


5

・繰返し単位 K



・繰返し単位 K'



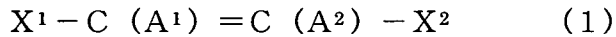
産業上の利用可能性

本発明の製造方法により、ポリ（アリーレンビニレン）系高分子化合物、ビニレン

10 基に置換基を有する高分子化合物等の高分子化合物を容易に製造することができる。こ
うして得られる高分子化合物は、電子材料、特に、高分子発光素子、セグメント表示装
置、ドットマトリックス表示装置、液晶表示装置のバックライト、有機トランジスタ、
太陽電池等に有用である。

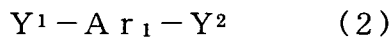
請求の範囲

1. 下記式(1)で表される1種類以上の化合物と、



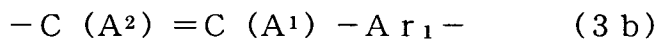
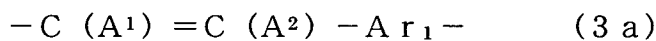
- 5 [式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基又は1価の芳香族アミン基を表す。 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、ホウ酸残基又はホウ酸エステル残基を表す。]

下記式(2)で表される1種類以上の化合物とを、



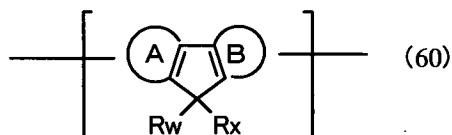
- 10 [式中、 Ar_1 は、置換基を有していてもよいアリーレン基、置換基を有していてもよい2価の複素環基又は置換基を有していてもよい2価の芳香族アミン基を表す。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基又はアリールアルキルスルホネート基を表す。]

パラジウム触媒及び塩基の存在下で反応させる工程を有する、下記式(3a)で表される繰り返し単位及び／又は下記式(3b)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。



[式中、 Ar_1 、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、前記と同じ意味を有する。]

- 20 2. 前記 Y^1 及び Y^2 がハロゲン原子である請求項1に記載の製造方法。
3. 前記 Ar_1 で表される置換基を有していてもよいアリーレン基が、下記式(60)で表されるものである請求項1又は2に記載の製造方法。

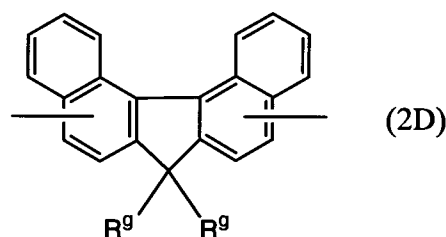
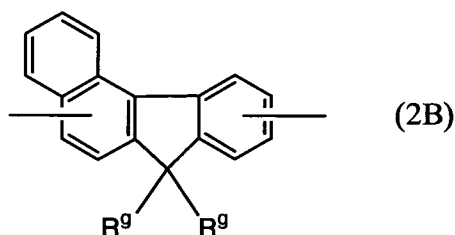
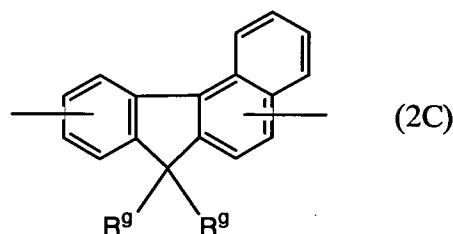
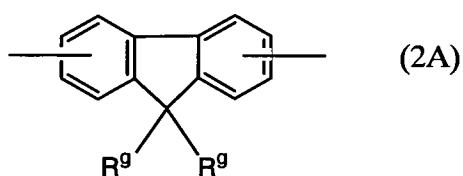


- 25 [式中、A環及びB環は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。2つの結合手は、それぞれA環又はB環上に存在し、 R_w 及び R_x は、それ

それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、アシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基を表し、 R_w と R_x は互

いに結合して環を形成していてもよい。]

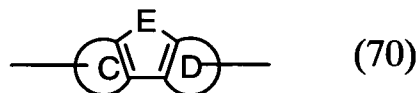
4. 前記式(60)で表される置換基を有していてもよいアリーレン基が、下記式(2A)～(2D)のいずれかで表されるものである請求項3に記載の製造方法。



[式中、 R_g は、独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。複数存在する

R_g は、同一であっても異なってもよい。2つ存在する R_g は、互いに結合して環を形成していてもよい。]

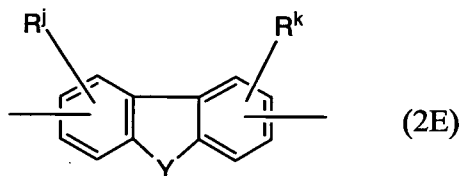
5. 前記 Ar_1 で表される置換基を有していてもよい2価の複素環基が、下記式(70)で表されるものである請求項1又は2に記載の製造方法。



[式中、C環及びD環は、それぞれ独立に芳香環を表す。C環及びD環は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、アシル基、アシルオキシ基、置換カルボキシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい。さらに、置換基が複数ある場合、それらは同一であっても異なってもよい。]

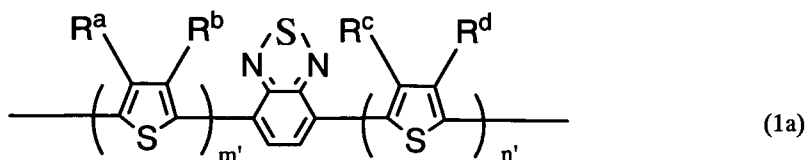
い。Eは、O又はSである。]

6. 前記式(70)で表される置換基を有していてもよい2価の複素環基が、下記式(2E)で表されるものである請求項5に記載の製造方法。



5 [式中、Yは、O又はSを表す。R^j及びR^kは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基を表す。]

7. 前記A₁で表される置換基を有していてもよい2価の複素環基が、下記式(1a)で表されるものである請求項1又は2に記載の製造方法。



10 [式中、R^a、R^b、R^c及びR^dは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。m'及びn'は、それぞれ独立に、1又は2である]

8. 前記A¹及びA²の少なくとも一方がアルキル基又はアリール基である請求項1～7のいずれか一項に記載の製造方法。

9. 前記A¹及びA²の一方がアルキル基又はアリール基であり、他方が水素原子である請求項8に記載の製造方法。

10. 前記パラジウム触媒が、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)である請求項1～9のいずれか一項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/065107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/00(2006.01) i, C09K11/06(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G61/00, C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-527443 A (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization), 27 August, 2002 (27.08.02), Claims; Par. No. [0066] & WO 2000/021966 A1 & US 6713566 B1	1-10
Y	JP 2001-515909 A (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization), 25 September, 2001 (25.09.01), Claims; Par. No. [0071] & WO 1999/012940 A1 & US 6448433 B1 & US 6603004 B2	1-10
Y	JP 2004-168999 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 June, 2004 (17.06.04), Claim 6; Par. Nos. [0094], [0104], [0107] & WO 2004/039859 A1 & EP 1571170 A1	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 October, 2007 (23.10.07)

Date of mailing of the international search report

13 November, 2007 (13.11.07)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/065107

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-247861 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 September, 2001 (14.09.01), Claims; Par. Nos. [0021], [0028] & WO 2002/102925 A1 & US 2004/0234810 A1	1-10
Y	JP 2005-506418 A (Cambridge Display Technology Ltd.), 03 March, 2005 (03.03.05), Claims; Par. No. [0060] & WO 2003/035713 A1 & US 2005/0037230 A1	10
A	Takakazu Yamamoto, et. al, Polymer Bulletin, 2004, Vol. 52, p.315-9	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08G61/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08G61/00, C09K11/06			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 年			
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CA (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-527443 A（コモンウェルス サイエントフィック アンド インダストリアル リサーチ オーガナイゼーション） 2002.08.27, 特許請求の範囲、【0066】 & WO 2000/021966 A1 & US 6713566 B1		1-10
Y	JP 2001-515909 A（コモンウェルス サイエントフィック アンド インダストリアル リサーチ オーガナイゼーション） 2001.09.25, 特許請求の範囲、【0071】 & WO 1999/012940 A1 & US 6448433 B1 & US 6603004 B2		1-10
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 3 . 1 0 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 1 3 . 1 1 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 阪野 誠司 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 9 2 8 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-168999 A (住友化学工業株式会社) 2004. 06. 17, 請求項 6、 【0094】、【0104】、【0107】 & WO 2004/039859 A1 & EP 1571170 A1	1-10
Y	JP 2001-247861 A (住友化学工業株式会社) 2001. 09. 14, 特許請求 の範囲、【0021】、【0028】 & WO 2002/102925 A1 & US 2004/0234810 A1	1-10
Y	JP 2005-506418 A (ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リ ミテッド) 2005. 03. 03, 特許請求の範囲、【0060】 & WO 2003/035713 A1 & US 2005/0037230 A1	10
A	Takakazu Yamamoto, et. al, Polymer Bulletin, 2004, Vol. 52, p. 315-9	1-10