

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4731942号
(P4731942)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 61/12	(2006.01)	CO8G	61/12
HO1L 51/05	(2006.01)	HO1L	29/28
HO1L 29/786	(2006.01)	HO1L	29/78 618B

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-38852 (P2005-38852)	(73) 特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成17年2月16日(2005.2.16)	(73) 特許権者	592218300 学校法人神奈川大学 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号
(65) 公開番号	特開2006-225461 (P2006-225461A)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(43) 公開日	平成18年8月31日(2006.8.31)	(72) 発明者	横澤 勉 神奈川県横浜市旭区東希望が丘64-7
審査請求日	平成20年2月8日(2008.2.8)	(72) 発明者	東村 秀之 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内

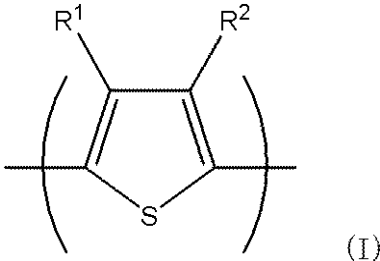
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリチオフェン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下式(I)で表される繰り返し単位を含み、数平均分子量が1,000以上であり、 M_w/M_n (M_w は数平均分子量を表し、 M_n は重量平均分子量を表す)が1.0~1.8の範囲であることを特徴とするポリチオフェン。



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、エーテル基を3~20有する置換基または水素原子であり、 R^1 および R^2 の1つ以上が、エーテル基を3~20有する置換基である。)

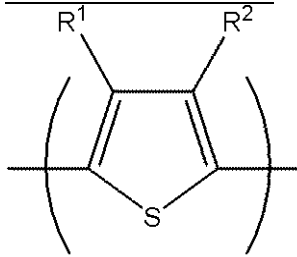
【請求項2】

R^1 が水素原子であり、 R^2 が $-O(CH_2CH_2O)_mCH_3$ 基(ただし、 m は2~10の整数)、 $-CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ 基(ただし、 n は2~10の整数)であることを特徴とする請求項1に記載のポリチオフェン。

【請求項3】

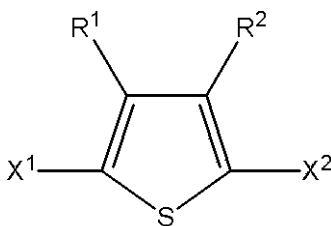
下式(II)で表されるチオフェン化合物を有機溶媒中で有機マグネシウム試薬と反応

させ、エチレンジホスフィン化合物/ニッケル触媒の共存下で重合させた後、有機溶媒を蒸発させるか、または貧溶媒を加えて沈殿させることを特徴とする、下式(I)で表される繰り返し単位を含み、数平均分子量が1,000以上であり、 M_w/M_n (M_w は数平均分子量を表し、 M_n は重量平均分子量を表す)が1.0~1.8の範囲であるポリチオフェンの製造方法。



(I)

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、エーテル基を3~20有する置換基または水素原子であり、 R^1 および R^2 の1つ以上が、エーテル基を3~20有する置換基である。)



(II)

(式中、 R^1 および R^2 は式(I)のそれらと同じ定義である。 X^1 および X^2 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリチオフェンに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリチオフェンは導電材料、光電変換材料、EL材料、非線形光学材料、FET材料などの先端機能材料に有用であることが広く知られており、これに水溶性、金属補足能、自己ドーピング等の機能を付与することを期待して、ヘテロ原子を有する置換基をもつポリチオフェンが検討されている(非特許文献1)。

【0003】

【非特許文献1】Chem. Rev. 92, 711 (1992)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

そして、ヘテロ原子を有する置換基をもつポリチオフェンであって、高度に自己集積化したり、精密なレイヤー構造を形成したりできるなどの特性を有するものが求められている。

本発明の目的は、ヘテロ原子を有する置換基をもつポリチオフェンであって、高度に自己集積化したり、精密なレイヤー構造を形成したりできるなどの特性を有するものを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

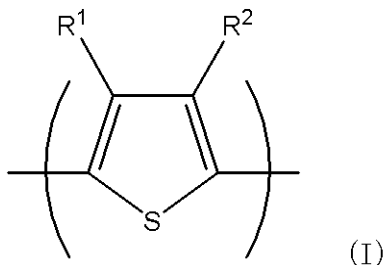
即ち本発明は、下式(I)で表される繰り返し単位を含み、数平均分子量が1,000以上であり、 M_w/M_n (M_w は数平均分子量を表し、 M_n は重量平均分子量を表す)が1.0~1.8の範囲であることを特徴とするポリチオフェンを提供するものである。

10

20

30

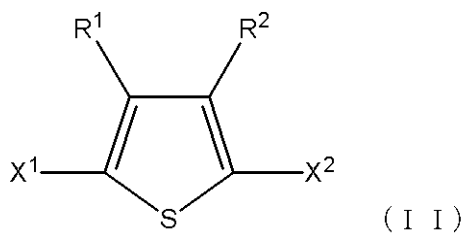
40



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、ヘテロ原子を含む官能基を少なくとも1つ有する置換基または水素原子であり、 R^1 および R^2 の1つ以上がヘテロ原子を含む官能基を少なくとも1つ有する置換基であるか、または、 R^1 および R^2 が一緒になってヘテロ原子を含む官能基を少なくとも1つ有する環を形成している。)

10

また、本発明は、下式(II)で表されるチオフェン化合物を有機溶媒中で有機マグネシウム試薬と反応させ、エチレンジホスフィン化合物/ニッケル触媒の共存下で重合させて得られることを特徴とする上記のポリチオフェンを提供するものである。



20

(式中、 R^1 および R^2 は式(I)のそれらと同じ定義である。 X^1 および X^2 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。)

【発明の効果】

【0006】

本発明のポリチオフェンは、高度に自己集積化したり、精密なレイヤー構造を形成したりできるなどの特性を有する。本発明のポリチオフェンは、ヘテロ原子を有する置換基の効果により水溶性、金属補足能、自己ドーピング化等の高機能化され、かつ分子量分布が狭いことから高度に自己集積化したり、精密なレイヤー構造を形成したりする特性が期待され、

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明のポリチオフェンは、上記一般式(I)で表される繰り返し単位を含むポリチオフェンで、数平均分子量(M_n)が1,000以上であり、重量平均分子量(M_w)とから求められる分子量分布(M_w/M_n)が1.0~1.8であるポリチオフェンであり、上記一般式(I)で表される繰り返し単位から実質的になるものが好ましい。

【0008】

式(I)において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、ヘテロ原子を含む官能基を少なくとも1つ有する置換基または水素原子であり、 R^1 および R^2 の1つ以上がヘテロ原子を含む官能基を少なくとも1つ有する置換基であるか、または、 R^1 および R^2 が一緒になってヘテロ原子を含む官能基を少なくとも1つ有する環を形成している。

40

【0009】

ここに、ヘテロ原子を含む官能基を少なくとも1つ有する置換基におけるヘテロ原子を含む官能基としては、ハロゲン原子、水酸基、エーテル基、メルカプト基、チオエーテル基、一~三級アミノ基、一~三級ホスフィノ基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ニトリル基、ニトロ基、スルホン酸基、リン酸基、ホウ酸基等が挙げられる。該官能基としてはエーテル基、チオエーテル基、三級アミノ基または三級ホスフィノ基が好ましく、エーテル基、三級アミノ基がより好ましく、エーテル基がさらに好ましい。置換基におけ

50

るヘテロ原子を含む官能基の数は1以上であればよいが、好ましくは1～100、より好ましくは1～20、さらに好ましくは1～5である。

上記一般式のR¹およびR²の置換基におけるヘテロ原子を含む官能基以外は炭素原子および水素原子からなる。該置換基における炭素原子の数に特に制限はないが、好ましくは1～200であり、より好ましくは1～40であり、さらに好ましくは1～20である。該置換基における水素原子の数に特に制限はないが、好ましくは3～400であり、より好ましくは3～80であり、さらに好ましくは3～41である。

【0010】

上記一般式(I)のヘテロ原子を含む官能基を少なくとも1つ有する置換基の具体例として、メトキシ基、ジメチルアミノ基、メチルメルカプト基、ジメチルホスフィノ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシロキシ基、オクチロキシ基、ドデシロキシ基、オクタデシロキシ基、アリロキシ基、フェノキシ基、メトキシメチル基、 $-O(CH_2CH_2O)_mCH_3$ 基(ただし、mは1～20の整数)、 $-CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ 基(ただし、nは1～20の整数)などが挙げられる。

10

【0011】

また、R¹およびR²が一緒になってヘテロ原子を含む官能基を少なくとも1つ有する環を形成している場合、R¹およびR²が一緒になった基としては $-CH_2OCH_2-$ 基、 $-OCH_2CH_2O-$ 基、 $-OCH(CH_3)CH_2O-$ 基、 $-OCH_2CH_2CH_2O-$ 基などがあげられる。

【0012】

上記一般式(I)のR¹およびR²として、好ましくは、炭素原子数1～20のアルコキシ基、 $-O(CH_2CH_2O)_mCH_3$ 基(ただし、mは1～10の整数)、 $-CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ 基(ただし、nは1～10の整数)、水素原子またはR¹およびR²が環を形成する場合として $-OCH_2CH_2O-$ 基である。

20

より好ましくは、R¹が水素原子であり、R²が炭素原子数1～20のアルコキシ基、 $-O(CH_2CH_2O)_mCH_3$ 基(ただし、mは1～10の整数)、 $-CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ 基(ただし、nは1～10の整数)である。さらに好ましくは、R¹が水素原子であり、R²が $-CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ 基(ただし、nは1～10の整数)である。

【0013】

上記一般式(I)で表される繰り返し単位としては、具体的には、3-メトキシ-2,5-チオフェニレン、3-ジメチルアミノ-2,5-チオフェニレン、3-メチルメルカプト-2,5-チオフェニレン、3-ジメチルホスフィノ-2,5-チオフェニレン、3-エトキシ-2,5-チオフェニレン、3-プロポキシ-2,5-チオフェニレン、3-ブトキシ-2,5-チオフェニレン、3-ヘキシロキシ-2,5-チオフェニレン、3-ドデシロキシ-2,5-チオフェニレン、3-オクタデシロキシ-2,5-チオフェニレン、3-アリロキシ-2,5-チオフェニレン、3-フェノキシ-2,5-チオフェニレン、3-メトキシメチル-2,5-チオフェニレン、3-(2-メトキシエトキシ)メチル-2,5-チオフェニレン、3-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)メチル-2,5-チオフェニレン、3-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)メチル-2,5-チオフェニレン、2,3-ジメトキシ-2,5-チオフェニレン、2,3-(エチレン-1,2-ジオキシ)-2,5-チオフェニレン、2,3-(プロピレン-1,2-ジオキシ)-2,5-チオフェニレン、2,3-(プロピレン-1,3-ジオキシ)-2,5-チオフェニレン等が挙げられる。

30

40

【0014】

本発明のポリチオフェンにおける数平均分子量(M_n)は通常1,000以上であり、好ましくは1,000～1,000,000であり、より好ましくは2,000～500,000であり、さらに好ましくは3,000～100,000である。

【0015】

本発明のポリチオフェンにおける重量平均分子量(M_w)とから求められる分子量分布(M_w/M_n)は1.0～1.8であり、好ましくは1.0～1.6であり、より好ましくは1.0～1.5であり、さらに好ましくは1.0～1.4である。

50

【0016】

本発明のポリチオフェンにおいて、上記一般式(II)で表されるチオフェン化合物を有機溶媒中で有機マグネシウム試薬と反応させ、エチレンジホスフィン化合物/ニッケル触媒の共存下で重合させて得られるものがより好ましい。

【0017】

上記一般式(II)における R^1 および R^2 は、上記一般式(I)における R^1 および R^2 と同じ定義であり、具体例および好ましい例も同じである。なお R^1 および R^2 が、水酸基やカルボニル基などの有機マグネシウム試薬と反応性する官能基を持つ場合には、保護基を結合させ、重合後に保護基を脱離(脱保護)させればよい。このような保護および脱保護は、例えば、"Protective Groups in Organic Synthesis," John Wiley and Sons, New York (1981) に記載されている方法を用いればよい。

10

【0018】

上記一般式(II)における X^1 および X^2 はそれぞれ独立にハロゲン原子である。該ハロゲン原子として、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。

【0019】

上記一般式(II)における X^1 と X^2 がそれぞれ、ヨウ素原子と臭素原子、臭素原子と塩素原子、ヨウ素原子とヨウ素原子、臭素原子と臭素原子が好ましく、ヨウ素原子と臭素原子、臭素原子と塩素原子がより好ましく、ヨウ素原子と臭素原子がさらに好ましい。

【0020】

本発明に用いられる有機溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘプタン、シクロヘキサン等の鎖状および環状の脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物類が挙げられる。反応溶媒としては、芳香族炭化水素系またはエーテル類が好ましい。これらの有機溶媒は、単独でも2種以上の混合物として使用してもよい。該有機溶媒はマグネシウム試薬と反応させる際に使用するものと重合の際に使用するものが、同じでも異なってもよい。

20

【0021】

前記の有機溶媒の使用量は、通常、上記一般式(II)で表されるチオフェン化合物1gに対して、0.01~10,000mLで使用するが、好ましくは0.1~1,000mLであり、より好ましくは1~100mLである。

30

【0022】

本発明における上記一般式(II)で表されるチオフェン化合物と有機マグネシウム試薬と反応とは、例えば、特開2004-115695号公報に記載されるグリニャールメタセシス反応と呼ばれる公知の反応である。

【0023】

本発明に用いられる有機マグネシウム試薬は、例えば、式 $R'MgX'$ (式中、 R' は、炭素数1~8のアルキル基、ビニル基またはフェニル基であり、 X' は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である)で表される化合物である。特に好ましい有機マグネシウム試薬としては、イソプロピルマグネシウムクロライドが挙げられる。

40

【0024】

前記の有機マグネシウム試薬の使用量は、通常、上記一般式(II)で表されるチオフェン化合物1モルに対して、0.5~10モルで使用するが、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。

【0025】

本発明のチオフェン化合物と有機マグネシウム試薬と反応温度は、通常、60~160であり、好ましくは40~120であり、より好ましくは20~80である。該反応の時間は、通常、1分間~100時間であり、好ましくは5分間~24時

50

間であり、より好ましくは10分間～6時間である。

【0026】

本発明におけるニッケル触媒による重合とは、例えば、特開2004 115695号公報に記載される公知の重縮合反応である。

【0027】

本発明に用いるニッケル触媒としては、本発明の効果を奏するものであれば限定されないが、分子量分布の観点から、エチレンジホスフィン化合物/ニッケル触媒が好ましい。

エチレンジホスフィン化合物として、1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジエチルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジ-n-プロピルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジイソプロピルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジ-t-ブチルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1-メチルエタン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,2-ジメチルエタン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,2-シクロヘキサンの挙げられる。ニッケル触媒としては、エチレンジホスフィン化合物と、ニッケル(0)またはニッケル(II)塩からなる錯体が用いられる。ニッケル(II)塩としては、フッ化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、炭酸ニッケル、リン酸ニッケル、酢酸ニッケル、メタンスルホン酸ニッケル、トリフルオロメタンスルホン酸ニッケル、トルエンスルホン酸ニッケル等が挙げられる。特に好ましいニッケル触媒は、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン・塩化ニッケル(II)である。

【0028】

前記のニッケル触媒の使用量は、通常、上記一般式(II)で表されるチオフェン化合物1モルに対して、0.0001～10モル%で使用するが、好ましくは0.001～5モル%で使用するであり、より好ましくは0.01～5モル%である。

【0029】

本発明の重合反応の温度は、通常、60～100であり、好ましくは50～60であり、より好ましくは40～40である。該反応の時間は、通常、10分間～1,000時間であり、好ましくは30分間～500時間であり、より好ましくは1～200時間である。

【0030】

前記の重合反応が終了後に、重合混合物を必要に応じ、塩酸水溶液や水で洗浄し、その後、有機溶媒を蒸発させるか、または貧溶媒を加えて沈殿させてポリチオフェンを単離することが好ましい。該貧溶媒としてはポリチオフェンが溶けない溶媒を用いればよく、例えば、ヘプタン、シクロヘキサン等の鎖状および環状の脂肪族炭化水素；メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール等のアルコール類；水が挙げられ、好ましくはメタノールである。該貧溶媒の使用量は、通常、反応溶媒10mLに対して、1～1,000mLであり、好ましくは5mL～100mLである。

【実施例】

【0031】

以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。

【0032】

実施例1

反応は三方コックを備えたナスフラスコを用いて窒素気流下で行なった。ヒートガンを用いてフラスコを加熱しながら減圧乾燥し、アルゴン置換した後に室温に戻した。これに2-プロモ-5-ヨード-3-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシメチル]チオフェン 0.426 g(1.01 mmol) および内部標準物質としてナフタレン 0.0400 g (0.312 mmol) を加えて、再度減圧乾燥とアルゴン置換をした。乾燥THF 5 ml を加えて0 に冷却した後、イソプロピルマグネシウムクロライドTHF溶液(2.0 mol/l) 0.50 ml(1.0 mmol、1.0 eq) 加えて、0

10

20

30

40

50

で 1 時間攪拌した。反応溶液を -20 に冷却した後、乾燥THF 5 ml で懸濁した1,2 - ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン・塩化ニッケル(II) 0.0117 g (0.0222 mmol、モノマーに対して 2.2 mol%) を-20 に冷却してから加えて、-20 で 118 時間攪拌した。反応終了後、5 M HClを加えてから、クロロホルムで抽出して、有機層を水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下溶媒を留去して、ヘキサンで洗浄することで黒赤色の固体ポリ(3-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)メチル-2,5-チオフェン)を得た (¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) : 7.25 (s, 1 H), 4.66 (s, 2 H), 3.74 (s, 4 H), 3.68 (t, 2 H), 3.56 (t, 2 H), 3.37 (s, 3 H))。本ポリマーのM_nは6520、M_w/M_nは1.23であった。

【0033】

10

比較例 1

1,2 - ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン・塩化ニッケル(II)を1,3 - ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン・塩化ニッケル(II)に替えた以外は、実施例1と同様にしてポリ(3-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)メチル-2,5-チオフェン)を得た。本ポリマーのM_nは7310、M_w/M_nは1.89であった。

【0034】

特開2004 - 115695号公報に記載されるように、アルキル基を置換基にもつチオフェン誘導体の重合では、1,3 - ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン・塩化ニッケル触媒が好適であり、分子量分布の狭いポリマーが得られていた。しかし、ヘテロ原子を有する置換基をもつポリチオフェン誘導体の重合では、比較例1が示すように1,3 - ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン・塩化ニッケル触媒で合成されたポリマーの分子量分布は広がった。実施例1のように1,2 - ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン・塩化ニッケル触媒を用いることにより分子量の狭いポリマーが得られた。

20

このように、本発明のヘテロ原子を有する置換基をもつポリチオフェンを製造するためには、分子量分布の狭いポリ(アルキルチオフェン)の製造に好適にもちいられる、プロピレンジホスフィン化合物/ニッケル触媒よりも、エチレンジホスフィン化合物/ニッケル触媒が好適である。

フロントページの続き

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開2004-115695(JP,A)
特開2003-261654(JP,A)
特開2003-176338(JP,A)
特開2006-219600(JP,A)
特開2003-264327(JP,A)
特開平09-151241(JP,A)
特表2008-527143(JP,A)
特表2007-501300(JP,A)
特開平04-282326(JP,A)
特開昭61-233014(JP,A)
特開平02-202514(JP,A)
特表2008-537559(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 61/00
H01L 51/05