

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5443655号  
(P5443655)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成25年12月27日(2013.12.27)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8G 61/12 (2006.01)** CO8G 61/12  
**HO1L 51/42 (2006.01)** HO1L 31/04 D

請求項の数 10 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2013-513509 (P2013-513509)	(73) 特許権者	512016928
(86) (22) 出願日	平成22年6月7日(2010.6.7)		海洋王照明科技股▲ふん▼有限公司
(65) 公表番号	特表2013-531093 (P2013-531093A)		中華人民共和国, 518052 グワンドン, 広東省深▲せん▼市南山区南海大道海
(43) 公表日	平成25年8月1日(2013.8.1)		王大廈A座22層
(86) 国際出願番号	PCT/CN2010/073597	(74) 代理人	100095407
(87) 国際公開番号	W02011/153680		弁理士 木村 満
(87) 国際公開日	平成23年12月15日(2011.12.15)	(74) 代理人	100109449
審査請求日	平成24年12月6日(2012.12.6)		弁理士 毛受 隆典
		(74) 代理人	100132883
			弁理士 森川 泰司
		(74) 代理人	100123618
			弁理士 雨宮 康仁
		(74) 代理人	100148633
			弁理士 桜田 圭

最終頁に続く

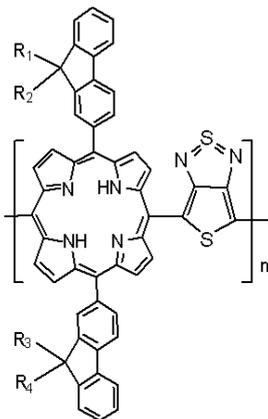
(54) 【発明の名称】 チエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体、該共重合体の製造方法及びその応用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の構造式(I)を有するチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体。

【化1】



(I)

10

(式中において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同一又は異なるC<sub>1</sub>~C<sub>32</sub>のアルキル基であり、nは1~100の整数である。)

【請求項2】

前記チエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体は、構造単位ごとに同一の

20

アルキル含有フルオレニル基を 2 個有する、

ことを特徴とする請求項 1 に記載のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体。

【請求項 3】

前記  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は同一の  $C_8 \sim C_{32}$  のアルキル基である、

ことを特徴とする請求項 1 に記載のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体。

【請求項 4】

前記  $n$  は 10 ~ 50 の整数である、

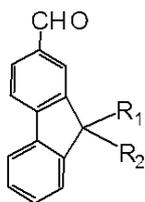
ことを特徴とする請求項 1 に記載のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体。

10

【請求項 5】

以下の構造式で表される化合物 A、B、C、D をそれぞれ提供する工程と、

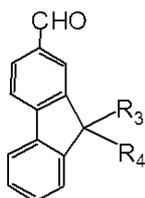
【化 2】



(A)

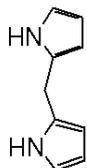
20

【化 3】



(B)

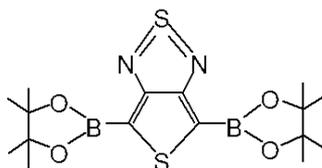
【化 4】



(C)

30

【化 5】



(D)

(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は同一又は異なる  $C_1 \sim C_{32}$  のアルキル基である。)

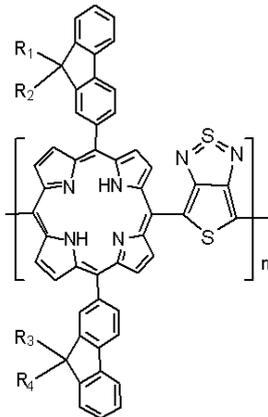
40

触媒、酸化剤及び有機溶媒を含む系において、化合物 A、B、C を酸化重縮合させ、5, 15 - ジ(9, 9 - ジアルキルフルオレン)ポルフィリンを生成する工程と、

触媒及び有機溶媒を含む系において、5, 15 - ジ(9, 9 - ジアルキルフルオレン)ポルフィリンを臭素で置換して、5, 15 - ジブromo - 10, 20 - ジ(9, 9 - ジアルキルフルオレン)ポルフィリンを生成する工程と、

触媒及び有機溶媒の存在下で、5, 15 - ジブromo - 10, 20 - ジ(9, 9 - ジアルキルフルオレン)ポルフィリンと化合物 D とを Suzuki カップリング反応させ、以下の構造式 (I) で表される共重合体を得る工程と、

## 【化 6】



(I)

10

(構造式(I)において、 $n$ は1～100の整数である。)

を含むチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体の製造方法。

## 【請求項 6】

前記酸化重縮合を行う工程は、無水・無酸素の条件下で、化合物 A、B、C を有機溶媒に溶解し、有機酸を触媒として加え、20～100 で1～24時間攪拌し、ジクロロジシアノベンゾキノン を酸化剤として加え、引き続き1～60分間攪拌し反応させ、トリエチルアミンを加えて反応を停止し、その後精製して生成物を得る工程を含む、

20

ことを特徴とする請求項 5 に記載のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体の製造方法。

## 【請求項 7】

前記 Suzuki カップリング反応を行う工程は、無酸素条件下で、化合物 D と、5,15-ジプロモ-10,20-ジ(9,9-ジアルキルフルオレン)ポルフィリンとをモル比1:1.5～1.5:1で有機溶媒に加え、真空吸引して酸素を除去して保護ガスを吹き込み、その後、触媒を添加し、50～120 まで加熱して12～80時間反応させ、冷却した後反応液をジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液に添加し、その後、混合液を60～80 まで加熱して12～14時間攪拌する工程を含む、

30

ことを特徴とする請求項 5 に記載のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体の製造方法。

## 【請求項 8】

前記  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は同一の  $C_8 \sim C_{32}$  のアルキル基であり、前記  $n$  は10～50の整数である、

ことを特徴とする請求項 5 に記載のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体の製造方法。

## 【請求項 9】

前記 Suzuki カップリング反応に用いられる触媒は、有機パラジウム又はモル配合比率が1:2～20である有機パラジウムと有機ホスフィン配位子との混合物であり、

前記 Suzuki カップリング反応に用いられる触媒のモル量は、化合物 D のモル量の0.05%～20%であり、

40

前記有機溶媒は弱極性又は極性の非プロトン性の有機溶媒あるいはその混合溶媒である、

ことを特徴とする請求項 5 に記載のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体の製造方法。

## 【請求項 10】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体の有機光電材料、太陽電池デバイス、有機電界効果トランジスタ、有機エレクトロルミネセンスデバイス、有機光記憶デバイス又は有機レーザーデバイスにおける応用。

## 【発明の詳細な説明】

50

**【技術分野】****【0001】**

本発明は有機材料技術の分野に属するものであり、具体的には、チエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体、該共重合体の製造方法及びその応用に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

現在の世界経済は、主に化石エネルギー、例えば、石炭、石油や天然ガス等を基礎として築かれている。しかしながら、これらの再生不能な化石エネルギーは、すべて枯渇してきている。21世紀に入ってから、世界的なエネルギー問題と、それに従う環境汚染や気候温暖化等の問題は、ますます顕著になっていて、次第に激しくなっている。

10

**【0003】**

太陽エネルギーは、一般的にエネルギー分布が広く、資源量が多く、汚染がなく清潔であり、安全であり、簡単に得られるといった顕著な利点を有するので、最有力な再生可能なエネルギーの一つだと考えられている。

**【0004】**

照射される太陽光のエネルギーを十分に利用するため、太陽光を吸収できる新規な材料が開発されている。中でも、無機半導体材料を用いた太陽電池、例えば、現在地上で用いられるシリコン電池は、比較的広く発展し、利用されている。しかしながら、その生産プロセスは、複雑であり、コストが高いため、その利用は制限されている。コストを低下させ、利用範囲を広げるために、新規な代替の有機光電材料が長らく求められている。

20

**【0005】**

近年、有機太陽電池などの光電デバイスに利用される有機光電材料は、多くの研究の中心になっている。有機太陽電池は、新規な太陽電池であり、太陽エネルギーを電気エネルギーに変換するものである。無機太陽電池が、無機半導体材料の材料源が限定され、価格が高く、毒性があり、製造プロセスが複雑であり、コストが高すぎるのに対し、有機太陽電池は、例えば、材料源が広範に及び、構造が多様であり、調整・制御ができ、コストが低く、安全であり、環境にやさしく、製造プロセスが簡単であり、製品が軽量であり、量産でき、かつ多様な製造ができるなどの無機太陽電池にはない利点を有するので、建築、照明や発電等の多様な分野に広く適用でき、有効な発展や応用の見通しが立っている。したがって、国内外における多くの研究機構や企業等から相当注目を浴びており、資金が豊富に投入されている。しかしながら、現在においても、有機太陽電池の光電変換効率は無機太陽電池よりもかなり低い。それ故、新規な有機光電材料の開発は、有機太陽電池及びその他の半導体デバイスの効率の向上において重要な意義を有する。

30

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

上記実情に鑑みて、スペクトル応答が広く、光電変換効率が高いチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体、及びチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体の製造方法を提供する。

40

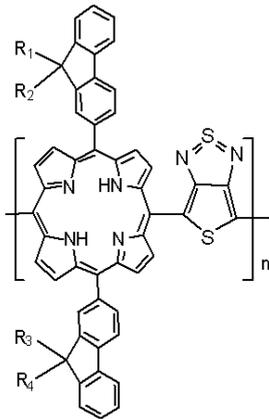
**【0007】**

本発明の実施例によれば、前記チエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体をの有機光電材料、太陽電池デバイス、有機電界効果トランジスタ、有機エレクトロルミネセンスデバイス、有機光記憶デバイス又は有機レーザーデバイスにおける応用も提供される。

**【課題を解決するための手段】****【0008】**

以下に示すような構造式を有するチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体。

## 【化 1】



(I)

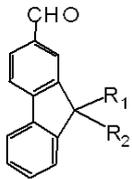
10

(式中において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は同一又は異なる  $C_1 \sim C_{32}$  のアルキル基であり、 $n$  は  $1 \sim 100$  の整数である。)

## 【0009】

以下の構造式で表される化合物 A、B、C、D をそれぞれ提供する工程と、

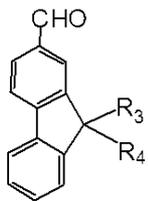
## 【化 2】



(A)

20

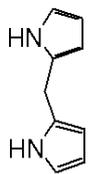
## 【化 3】



(B)

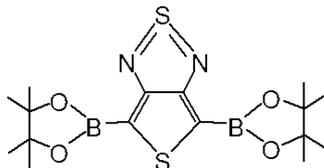
30

## 【化 4】



(C)

## 【化 5】



(D)

40

(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は同一又は異なる  $C_1 \sim C_{32}$  のアルキル基である。)

触媒、酸化剤及び有機溶媒を含む系において、化合物 A、B、C を酸化重縮合させ、5,15-ジ(9,9-ジアルキルフルオレン)ポルフィリンを生成する工程と、

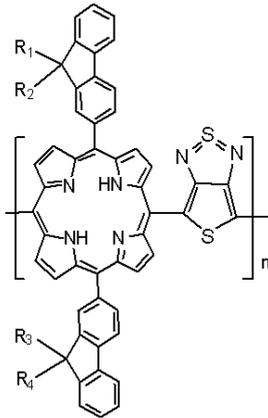
触媒及び有機溶媒を含む系において、5,15-ジ(9,9-ジアルキルフルオレン)ポルフィリンを臭素で置換し、5,15-ジブromo-10,20-ジ(9,9-ジアルキルフルオレン)ポルフィリンを生成する工程と、

触媒及び有機溶媒の存在下で、5,15-ジブromo-10,20-ジ(9,9-ジアル

50

キルフルオレン)ポルフィリンと化合物DとをSuzukiカップリング反応させ、以下の構造式(I)で表される共重合体を得る工程と、

【化6】



(I)

10

(構造式(I)において、nは1~100の整数である。)

を含むチエノチアゾール単位を含むポルフィリン共重合体の製造方法。

【0010】

及び、前記チエノチアゾール単位を含むポルフィリン共重合体の有機光電材料、太陽電池デバイス、有機電界効果トランジスタ、有機エレクトロルミネセンスデバイス、有機光記憶デバイス又は有機レーザーデバイスにおける応用。

20

【発明の効果】

【0011】

前記チエノチアゾール単位を含むポルフィリン共重合体に含有されるフルオレンは、光安定性と熱安定性に優れ、修飾し易い構造を有するので、例えば、アルキル基を導入すると、材料の溶解性が向上するなどの成膜加工に有利な性質を有する。また、この共重合体はエネルギーギャップが低いので、共重合体の骨格の電子雲の密度を増大させることができ、共重合体のバンドギャップを狭くすると、共重合体のスペクトル応答範囲が広がる。ポルフィリン構造によって、共重合体での電荷の移動は速くなり、エネルギー変換時の量子効率が高くなり、電子緩衝性と光電気磁性は良好になり、剛柔性に優れるようになり、熱安定性と環境安定性に優れるようになる。共重合体において、チエノ[3,4-c][1,2,5]チアゾールが優れた平面構造を有することも、バンドギャップの低下、光電変換効率の向上に有利である。

30

【0012】

前記チエノチアゾール単位を含むポルフィリン共重合体の製造方法は、合成経路が簡単なので、工程が少なく、製造コストが低い。

【0013】

該共重合体は、有機光電材料、太陽電池デバイス、有機電界効果トランジスタ、有機エレクトロルミネセンスデバイス、有機光記憶デバイス又は有機レーザーデバイスに適用できる。該重合体を適用すると、光電変換効率を向上できるだけでなく、太陽電池デバイスの重量を減らすことができ、量産に適している。

40

【0014】

以下、図面及び実施例に基づいて、本発明についてさらに説明する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の実施例のチエノチアゾール単位を含むポルフィリン共重合体の構造式を示すものである。

【図2】本発明の実施例のチエノチアゾール単位を含むポルフィリン共重合体の製造方法のフローチャートである。

【図3】本発明の実施例のチエノチアゾール単位を含むポルフィリン共重合体を用い

50

た太陽電池デバイスの構造の模式図である。

【図4】本発明の実施例のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体を用いた有機エレクトロルミネセンスデバイスの構造の模式図である。

【図5】本発明の実施例のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体を用いた有機電界効果トランジスタの構造の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

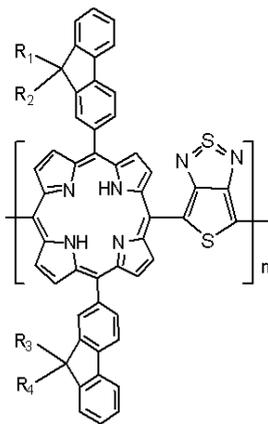
本発明の目的、提案する技術及び利点をさらに明らかにするために、以下、図面及び実施例に基づいて、本発明についてさらに詳細に説明する。ここで述べた具体的な実施例は本発明を理解するためのものであり、本発明を限定しようとするものではないと理解すべきである。

10

【0017】

図1を参照すると、本発明の実施例のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体の構造式が示されている。その構造は、以下の式(I)に示すものである。

【化7】



20

(I)

(式中において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は同一又は異なる $C_{1} \sim C_{32}$ のアルキル基であり、 $n$ は $1 \sim 100$ の整数である。)

【0018】

30

好ましい実施例において、チエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体は、構造単位ごとに同一のアルキル含有フルオレニル基を2個有している。つまり、例えば、 $R_1$ 、 $R_3$ は同一の $C_{1} \sim C_{32}$ のアルキル基であり、 $R_2$ 、 $R_4$ は同一の $C_{1} \sim C_{32}$ のアルキル基である。換言すれば、 $R_1$ 、 $R_4$ は同一 $C_{1} \sim C_{32}$ のアルキル基であり、 $R_2$ 、 $R_3$ は同一の $C_{1} \sim C_{32}$ のアルキル基である。このような比較的対称な構造は製造し易く、収率が高い。さらに、 $R_1$ 、 $R_2$ は同一の $C_{8} \sim C_{32}$ のアルキル基であり、及び/又は $R_3$ 、 $R_4$ は同一の $C_{8} \sim C_{32}$ のアルキル基である。この様にすると、共重合体に長鎖アルキル基が導入されて、材料の溶解性が向上し、共重合体の成膜加工性が向上する。さらに好ましくは、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は $C_{8} \sim C_{32}$ のアルキル基である。 $n$ は、 $10 \sim 50$ の整数であると好ましい。前記アルキル基は直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基又は環状アルキル基であってもよい。

40

【0019】

前記構造式(I)で表される共重合体は、フルオレン又はその誘導体、ポルフィリン構造及びチエノチアジアゾールを含む単位を含んでいる。その中で、フルオレン又はその誘導体は、光熱安定性と成膜性に優れ、さらにチエノチアジアゾールを含む単位が導入されると、共重合体での骨格の電子雲の密度が増大されて、バンドギャップが狭くなり、スペクトル吸収範囲が広がる。ポルフィリン構造によって、共重合体の電荷の移動は速くなり、エネルギー変換時の量子効率が高くなり、電子緩衝性と光電気磁性は良好になり、剛柔性に優れ、熱安定性と環境安定性に優れるものにすることができる。共重合体において、チエノ[3,4-c][1,2,5]チアジアゾールは、優れた平面構造を有する、1つの五

50

員環及び六員環骨格を含む受容体単位であり、分子内の電荷の移動性及び電気化学的還元性に優れるものである。チエノチアジアゾール単位内のS-N相互作用により、集合状態での重合体の構造は秩序化され、バンドギャップは有利に低下される。そのため、本実施例では、チエノチアジアゾール単位を受容体単位として光電材料に導入して、バンド幅と還元電位を調節している。光起電材料において、バンドギャップをさらに低下できる受容体単位であるチエノ[3,4-c][1,2,5]チアジアゾールを、電子供与するフルオレンポルフィリン単位に導入して形成された電子供与体-受容体構造単位を有する材料は、正孔移動率が高く、太陽光の吸収スペクトル範囲が広く、光電変換効率を向上させるものである。

【0020】

10

従って、前記チエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体は、スペクトル応答範囲が広く、その波長域はおおよそ280~780nmにあるので、可視光線の殆どの波長域をカバーでき、さらに熱安定性及び環境安定性に優れ、光電性に優れ、フルオレン単位、チエノチアジアゾール単位、及びポルフィリン単位の三者の相乗作用を利用して、光電変換効率を向上させるものである。本実施例の共重合体において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は $C_1 \sim C_{32}$ のアルキル基から選ばれるものであり、アルキル鎖の導入により材料の溶解性が向上するので、成膜加工に有利であり、その応用範囲は広い。

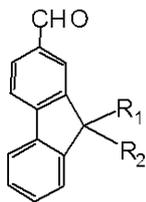
【0021】

図2を参照すると、前記チエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体の製造方法は、

20

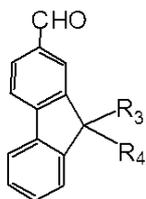
以下の構造式で表される化合物A、B、C、Dをそれぞれ提供する工程と(S01)、

【化8】



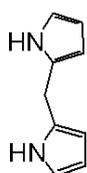
(A)

【化9】



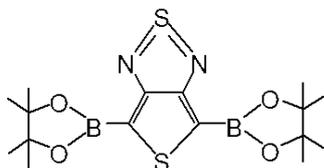
(B)

【化10】



(C)

【化11】



(D)

(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は同一又は異なる $C_1 \sim C_{32}$ のアルキル基である。)

触媒、酸化剤及び有機溶媒を含む系において、化合物A、B、Cを酸化重縮合させ、5

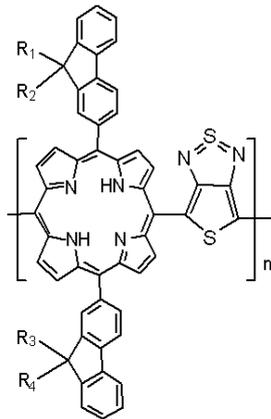
50

、15 - ジ(9,9 - ジアルキルフルオレン)ポルフィリンを生成する工程と(S02)

触媒及び有機溶媒を含む系において、5,15 - ジ(9,9 - ジアルキルフルオレン)ポルフィリンを臭素で置換し、5,15 - ジブromo - 10,20 - ジ(9,9 - ジアルキルフルオレン)ポルフィリンを生成する工程と(S03)、

触媒及び有機溶媒の存在下で、5,15 - ジブromo - 10,20 - ジ(9,9 - ジアルキルフルオレン)ポルフィリンと化合物DとをSuzukiカップリング反応させ、以下の構造式(I)で表される共重合体を得る工程と(S04)、

【化12】



10

(I)

20

(構造式(I)において、nは1~100の整数である)を含む。

【0022】

工程S01において、化合物A、B、C、Dは市場から直接購入するか、従来の製造方法により製造できる。その中で、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は前述の構造を有し、前述のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体に関する記述と基本的に同じなので、ここでは詳述しない。nは、10~50の整数であると好ましい。

【0023】

本実施例において、化合物A、B、C、Dはそれぞれ製造して得たものである。具体的には以下の通りである。

30

【0024】

1. 化合物A及びBの製造

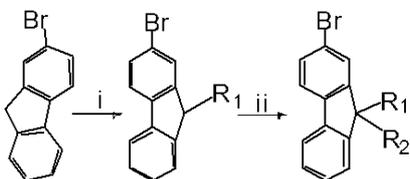
化合物Aを例にすると、その製造には以下の工程が含まれる。

【0025】

2 - ブロモフルオレンとプロモアルカンを触媒、有機溶媒下で置換反応させ、9,9 - ジアルキル - 2 - ブロモフルオレンを製造する第1の工程。触媒は、テトラブチルアンモニウムブロミド又はベンジルトリエチルアンモニウムクロライドなどであり、有機溶媒は、トルエン、ジメチルスルホキシド又はテトラヒドロフランなどである。ここで、プロモアルカンは、アルキル基がそれぞれR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>であるプロモアルカンである。以下に示すように、この反応工程は、工程iとiiとの二つに分けられ、2種類のプロモアルカン(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>が同一の場合は1種類)を用いて、それぞれ置換反応を行っている。その反応経路は以下の通りであった。

40

【化13】



【0026】

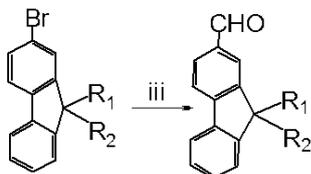
50

9,9-ジアルキル-2-ブロモフルオレンの詳細な製造工程は、文献 *Macromolecules*, 2002, 35, 3474 を参照されたい。

【0027】

アルキルリチウム、ジメチルホルムアミド及び有機溶媒を含む系において、プロモ基をヒドロホルミル化反応させる第2の工程。その反応経路は以下の通りであった。

【化14】



10

【0028】

ある具体的な実施例においては、アルキルリチウムは  $C_2 \sim C_4$  のアルキルリチウムであり、本実施例では *n*-ブチルリチウムを用いている。有機溶媒は、テトラヒドロフラン、四塩化炭素又はクロロホルムなどであってもよい。詳細な製造工程については、文献 *Macromolecules*, 2006, 39, 456 を参照されたい。

【0029】

化合物Bを製造する場合、各工程は化合物Aを製造する場合と基本的に同じであるが、2種類のプロモアルカンのアルキル基がそれぞれ  $R_3$ 、 $R_4$  に置換されていることが異なる。

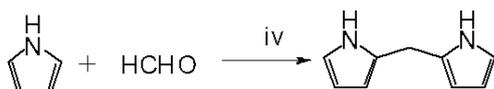
20

【0030】

## 2. 化合物Cの製造

ホルムアルデヒド、触媒及びピロールを含む系において縮合反応を行い、化合物Cを製造した。その反応式は以下に示す通りであった。

【化15】



【0031】

ここで、触媒は、トリフルオロ酢酸であっても、三フッ化ホウ素ジメチルオキシ錯体 ( $BF_3 \cdot (CH_3)_2O$ ) であってもよい。ピロールは有機溶媒でもあるし反応物でもある。ジピロールメタンである化合物Cの製造工程の詳細については、文献 *Tetrahedron*, 1994, 39, 11427 を参照されたい。

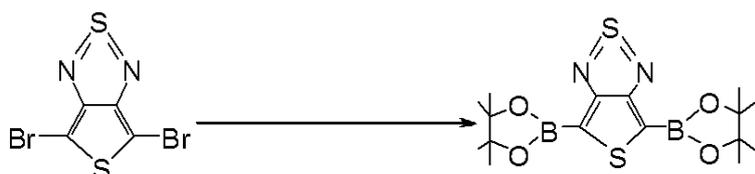
30

【0032】

## 3. 化合物Dの製造

*n*-ブチルリチウム、有機溶媒の存在下で以下のような置換反応を行った。

【化16】



40

【0033】

中でも、*n*-ブチルリチウムは他のアルキルリチウムに替えることができ、例えば、 $C_2 \sim C_4$  のアルキルリチウムに替えることができるが、それに限定されない。有機溶媒は、テトラヒドロフラン、四塩化炭素又はクロロホルムなどであってもよいが、好ましくはテトラヒドロフランである。

【0034】

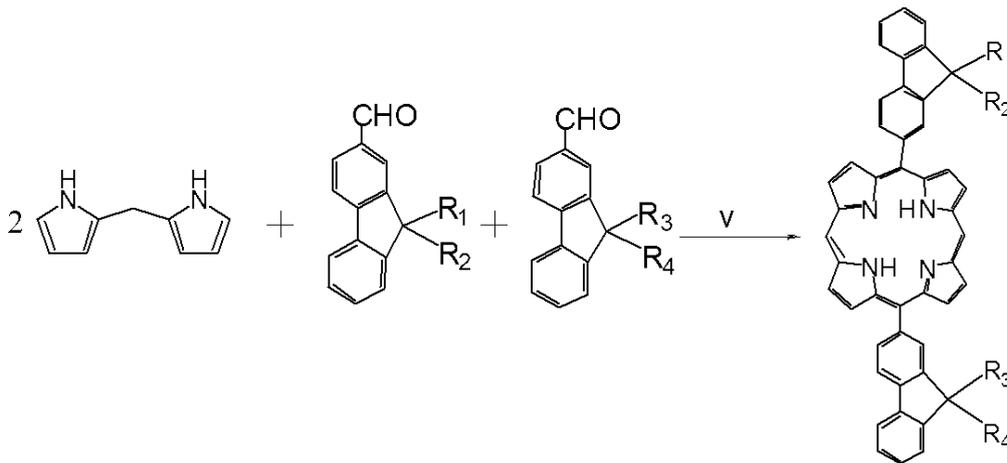
50

具体的な製造工程は以下に示した通りであった。反応器に 9, 10 - ジブロモチエノ[3, 4 - c][1, 2, 5]チアジアゾールを仕込み、有機溶媒を加えて、- 20 ないし - 78 で n - ブチルリチウムを注入し、攪拌しながら 1 ~ 12 時間反応させた後、- 20 ないし - 78 で 2 - イソプロポキシ - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロランを注入し、室温で一晩攪拌した（例えば 12 ~ 14 時間）。飽和塩化ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、クロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、吸引濾過した後、濾液を集めて溶媒を回転蒸発した。最後に、石油エーテル/エチルアセテート（15 / 1）を洗浄液として、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、生成物である化合物 D を得た。

【0035】

工程 S 0 2 において、触媒に、有機酸、例えばトリフルオロ酢酸又はプロピオ酸等を用いることができるが、それらに限定されない。酸化剤に、ジクロロジシアノベンゾキノン又はその類似物を用いることができるが、それに限定されない。有機溶媒に、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、四塩化炭素、クロロホルム又はアセトニトリル等を用いることができる。その反応式は以下に示した通りであった。

【化 17】



【0036】

具体的な製造工程は、無水・無酸素の条件下で、化合物 A、B、C（例えば、A / B / C のモル比が 1 / 1 / 2 となるように秤量する）をジクロロメタン等の有機溶媒に溶解させ、窒素を導入し、トリフルオロ酢酸を触媒として加えて、20 ~ 100 で 1 ~ 24 時間攪拌した後、2 モル当量（即ち化学量論比の 2 倍）のジクロロジシアノベンゾキノン（DDQ）を加え、1 ~ 60 分間攪拌し続けた。その後トリエチルアミンを加えて反応を終了させた。次に、以下のように精製した。つまり、溶媒を濃縮して濾過し、濾液を集めて溶媒をスピン乾燥し、ジクロロメタンでシリカゲルカラムを速やかに洗浄し、溶媒をスピン乾燥し、エチルエーテル/メタノールで再結晶化して生成物であるフルオレニルポルフィリン化合物を得た。収率は約 70 % 以上であった。

【0037】

本発明の実施例の無酸素条件は、窒素、二酸化炭素又は不活性ガス等で保護した雰囲気条件であってもよい。例えば 100 % の窒素、アルゴン、二酸化炭素等の環境であってもよい。無酸素条件を得る方法は様々な方法であってもよいが、油ポンプにより真空吸引し、窒素を導入することを 3 ~ 4 回繰り返す、そして窒素を導入し続けて反応系を窒素による保護下にするるとともに、反応系へ反応物を加える時、この保護ガス雰囲気を保持する方法が好ましい。

【0038】

工程 S 0 3 では、触媒及び有機溶媒を含む系において、工程 S 0 2 で生成したフルオレニルポルフィリン化合物を臭素で置換し、ジブロモ置換されたフルオレニルポルフィリン化合物を生成した。有機溶媒は、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムア

10

20

30

40

50

ミド (DMF)、四塩化炭素、ジクロロメタン又はアセトニトリル等であってもよいが、それらに限定されない。さらにN-ブロモスクシンイミド (NBS)、 $Br_2$ 、HBr又は $PBr_3$ 等を臭素源として加えるが、NBSが好ましい。

【0039】

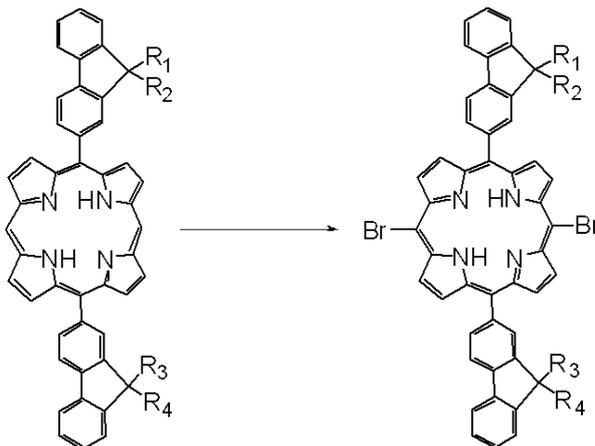
工程S03の具体的な製造工程は、以下の通りであった。無水・無酸素の条件下で、5,15-ジ(9,9-ジアルキルフルオレン)ポルフィリンを有機溶媒に溶解させ、ピリジンを適量加え、反応物を0℃まで下げ、適量のN-ブロモスクシンイミドを添加して攪拌した後、混合物を20~40℃に戻した。その後1~48時間攪拌し続け、アセトンを加えて反応を停止させ、溶媒を除去し、エチルエーテル/メタノールで再結晶化して生成物を得た。収率は約80%以上であった。本実施例の各工程の有機溶媒は、すべて弱極性又は極性の非プロトン性の有機溶媒あるいはその混合溶媒であってもよく、各工程で挙げられた具体的な有機溶媒に限定されない。

10

【0040】

工程S03の反応式は以下に示した通りであった。

【化18】



20

【0041】

工程S04において、触媒は、有機パラジウム触媒であってもよく、その使用量は、化合物Dのモル量の0.05~20%であった。有機パラジウム触媒は、例えば、 $Pd_2(dba)_3 / P(o-Tol)_3$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 又は $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ であってもよいが、それらに限定されない。また、触媒は、有機パラジウムと有機ホスフィン配位子との混合物であってもよく、両者はモル配合比率が1:2~20で混合される。有機溶媒は、弱極性又は極性の非プロトン性の有機溶媒あるいはその混合溶媒であり、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルスルホキシド (DMSO)、テトラヒドロフラン (THF)、トルエン、キシレン又はその類似化合物であってもよいが、それらに限定されず、好ましくはトルエンである。有機溶媒の使用量は、各反応物が溶解し、かつ十分に反応する量である。

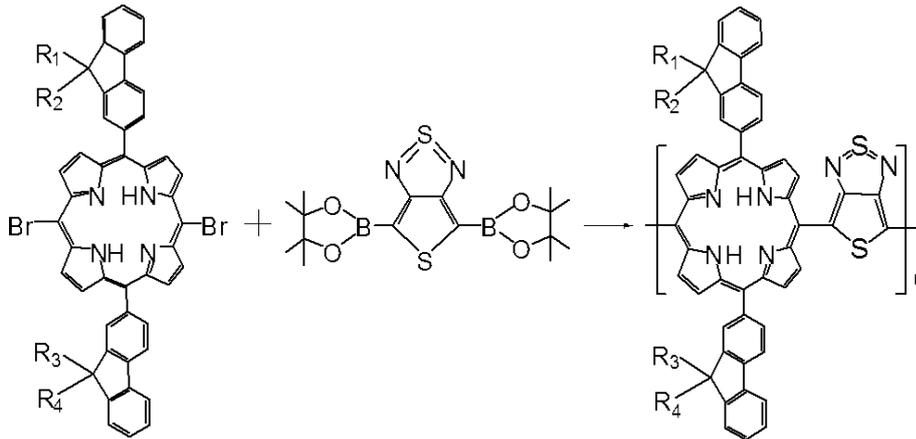
30

【0042】

工程S04の反応式は以下に示した通りであった。

40

## 【化 19】



10

## 【0043】

工程 S 0 4 の具体的な製造工程は、以下の通りであった。無酸素条件下で、化合物 D と、5, 15 - ジブromo - 10, 20 - ジ(9, 9 - ジアルキルフルオレン)ポルフィリンとをモル比 1 : 1.5 ~ 1.5 : 1 で有機溶媒に加え、真空吸引して酸素を除去して窒素を吹き込んだ。その後触媒を添加し、50 ~ 120 まで加熱して 12 ~ 80 時間反応させ、冷却した後、反応液をジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液に添加した。その後、混合液を 60 ~ 80 まで加熱して一晩攪拌した(約 12 ~ 14 時間)。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液に添加する前に、反応液をメタノールに滴下して沈降させ、吸引ろ過し、メタノールで洗浄し、乾燥し、トルエンで溶解した後ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液に添加した。一晩攪拌した後、以下のように精製した。つまり、最後の反応系の有機相をアルミナカラムに通してクロマトグラフィーを実施し、クロロベンゼンで洗浄し、有機溶媒を減圧除去して、メタノールで沈降させ、吸引ろ過し、得られた固体をアセトンでソックスレー抽出した。真空ポンプで一晩吸引して(例えば、12 ~ 14 時間)生成物を得た。得られた共重合体の重合度 n は、10 ~ 50 であると好ましい。実際の製造工程では、有機溶媒の選択、反応温度、反応時間、反応物の仕込み量、触媒の種類と使用量を制御することにより、所望の重合度を得ることができる。

20

30

## 【0044】

前記方法においては、化合物 A、B、C、D のモノマーの合成経路は、比較的簡単で且つ完成度が高いので、工程が減少され、製造コストが低下される。また、Suzuki カップリング反応は、非常に完成度の高い重合反応であり、収率が高く、条件が穏やかで、コントロールしやすい。アルキル基を導入すると、生成物の溶解性及び分子量を向上でき、スピコーティング可能な重合体を簡単に得ることができる。

## 【0045】

本実施例のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体は、有機光電材料として様々な光電又は半導体デバイスに利用できる。例えば、太陽電池デバイス、有機電界効果トランジスタ、有機エレクトロルミネセンスデバイス、有機光記憶デバイス又は有機レーザーデバイス等に有用である。ここで、有機光電材料とは、前記チエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体を用いた電子供与体材料又は光電変換材料等である。

40

## 【0046】

以下、太陽電池デバイス、有機電界効果トランジスタ、有機エレクトロルミネセンスデバイスを例として説明する。その他のもの、例えば、有機光記憶デバイス、有機非線形材料及び有機レーザーデバイスのすべては、下記と類似していて、本実施例のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体をその光記憶材料、レーザー材料又は半導体材料等とするものである。

## 【0047】

図 3 を参照すると、順に積層されているガラス基板 11 と、透明陽極 12 と、中間補助

50

層 1 3 と、活性層 1 4 と、陰極 1 5 とを備え、前記実施例のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体を用いた太陽電池デバイスが示されている。中間補助層 1 3 に、ポリエチレンジオキシチオフェン：ポリスチレン - スルホン酸複合材料 ( P E D O T : P S S と略する ) を用いている。活性層 1 4 は、電子供与体材料と電子受容体材料からなる。電子供与体材料に、前記チエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体を用いている。電子受容体材料は、[ 6 , 6 ] フェニル - C<sub>60</sub> - 酪酸メチルエステル ( P C B M と略する ) であってもよい。透明陽極 1 2 にインジウムスズ酸化物 ( I T O と略する ) を用いてもよい。シート抵抗が 1 0 ~ 2 0 / s q であるインジウムスズ酸化物を用いると好ましい。陰極 1 5 にアルミニウム電極を用いてもよい。その中で、ガラス基板 1 1 を下地とすることができ、製造の際には、先ず I T O 電極をガラス基板 1 1 に堆積して、そ

10

#### 【 0 0 4 8 】

同図に示すように、光の照射下で、光がガラス基板 1 1 と I T O 電極 1 2 を透過すると、光エネルギーが、活性層 1 4 内のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体に吸収されて励起子が生じる。さらに、該励起子が電子供与体 / 受容体材料の界面に移動すると、電子が P C B M のような電子受容体材料に移動して、電荷が分離し、自由なキャ

20

#### 【 0 0 4 9 】

図 4 を参照すると、順に積層して設けられているガラス基板 2 1 と、透明陽極 2 2 と、発光層 2 3 と、バッファ層 2 4 と、陰極 2 5 とを備え、前記実施例のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体を用いた有機エレクトロルミネセンスデバイスが示されている。透明陽極 2 2 にインジウムスズ酸化物 ( I T O と略する ) を用いてもよい。シート抵抗が 1 0 ~ 2 0 / s q であるインジウムスズ酸化物を用いると好ましい。発光層 2 3 は、前記実施例のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体からなるものである。バッファ層 2 4 に、L i F などを用いてもよいが、これに限定されない。陰極 2 5 は金属 A l 又は B a であってもよいが、これに限定されない。具体的な実施例においては、有機エレクトロルミネセンスデバイスの構造は、I T O / チエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体 / L i F / A l と表される。従来の方法を用いて、各層を形成してもよい。チエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体を、スピンコーティング技術で I T O に形成してもよい。

30

40

#### 【 0 0 5 0 】

図 5 を参照すると、順に積層して設けられているアンダーレイ 3 1 と、絶縁層 3 2 と、改質層 3 3 と、有機半導体層 3 4 と、有機半導体層 3 4 に設置されたソース電極 3 5 及びドレイン電極 3 6 とを備え、前記実施例のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体を用いた有機電界効果トランジスタが示されている。その中で、アンダーレイ 3 1 は、高ドーピングされたシリコンチップ ( S i ) であってもよいが、これに限定されない。絶縁層 3 2 は、マイクロ・ナノメートル ( 例えば 4 5 0 n m ) の厚さの S i O<sub>2</sub> であってもよいが、これに限定されない。有機半導体層 3 4 に、前述のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体を用いている。ソース電極 3 5 及びドレイン電極 3 6 に

50

金を用いてもよいが、これに限定されない。改質層 33 は、オクタデシルトリクロロシランであってもよいが、これに限定されない。アンダーレイ 31 と、絶縁層 32 と、改質層 33 と、ソース電極 35 及びドレイン電極 36 のすべてを、従来の方法で形成してもよい。有機半導体層 34 は、前記実施例のチエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体を、改質層 33 により改質された絶縁層 32 にスピンコーティングしてなるものであってもよい。

## 【0051】

(実施例)

以下、具体的な実施例を列举して、チエノチアジアゾール単位を含むポルフィリン共重合体、該共重合体の製造方法及びその性質について説明する。

10

## 【0052】

(実施例 1)

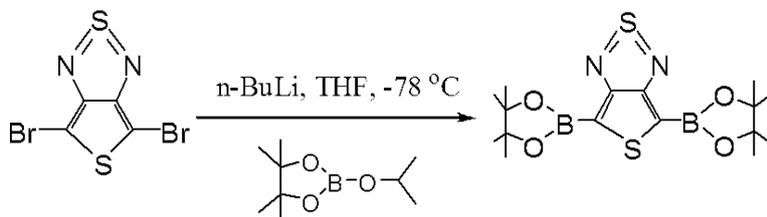
本実施例 1 では、以下のような構造を有する 10, 20 - ジ(9, 9 - ジオクチルフルオレン)ポルフィリン - チエノ[3, 4 - c][1, 2, 5]チアジアゾール共重合体が得られた。この重合体の構造は、第 4 の工程において反応式で示した生成物と同じである。前記重合体の製造工程は以下の通りであった。

## 【0053】

(1) 5, 7 - ジ(4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン)イルチエノ[3, 4 - c][1, 2, 5]チアジアゾールを製造した。その製造の反応式は以下に示した通りであった。

20

## 【化 20】



## 【0054】

具体的な工程は、窒素環境下で、三口フラスコに p-9, 10 - ジブプロチエノ[3, 4 - c][1, 2, 5]チアジアゾール(9.0 g、0.03 mol)を仕込み、テトラヒドロフラン溶媒を 200 ml 加え、インジェクターを用いて、-78 で n-ブチルリチウム(25.2 mL、2.5 M、0.06 mol)を徐々に注入し、引き続き 2 h 攪拌して反応させ、再びインジェクターを用いて、-78 で 2 - イソプロポキシ - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン(13 mL、0.06 mol)を注入し、室温で一晩攪拌した。飽和塩化ナトリウム水溶液(30 ml)を加えて反応を停止させ、クロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、吸引濾過した後、濾液を集めて溶媒を回転蒸発した。最後に、石油エーテル/エチルアセテート(15/1)を洗浄液として、粗生成物に対してシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、生成物を得た。収率は 92% であった。

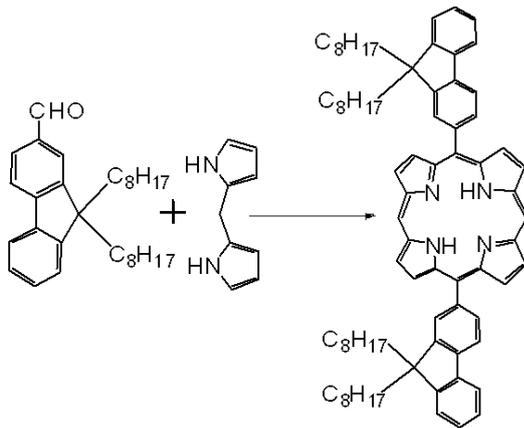
30

40

## 【0055】

(2) 10, 20 - ジ(9, 9 - ジオクチルフルオレン)ポルフィリンを製造した。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> は、すべてオクチルなので、該工程で用いた原料化合物 A と B は同一である。この様にすれば、収率を高め、生成物の純度を上げることができる。関連する反応式は以下に示した通りであった。

## 【化 2 1】



10

## 【 0 0 5 6】

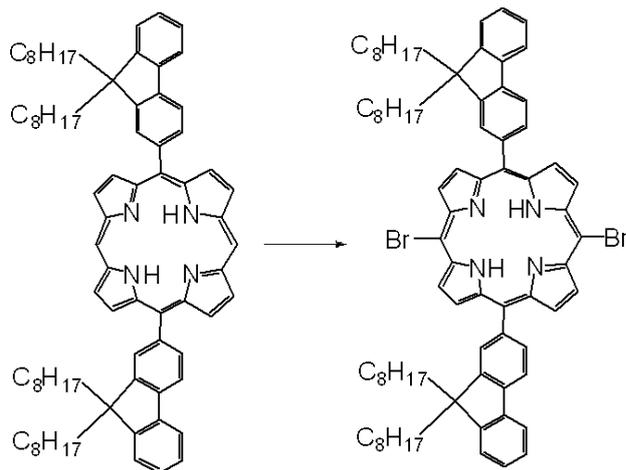
具体的な工程は、装置を無水・無酸素環境にし、中間体として 9,9 - ジオクチル - 2 - アルデヒドフルオレン (0.42 g、1 mmol) とジピロールメタン (0.15 g、1 mmol) を秤量してジクロロメタン 300 ml に溶解させ、窒素を 30 分導入して、インジェクターを用いてプロピオ酸を 1 ml 加え、20 で 24 時間攪拌した。その後ジクロロジシアノベンゾキノン (DDQ) (0.91 g、4 mmol) を加え、引き続き室温で 30 分攪拌した。その後トリエチルアミン 1 ml を加えて反応を停止し、溶媒を濃縮して濾過し、濾液を集めて溶媒をスピン乾燥して、シリカゲルカラムをジクロロメタンで速やかに洗浄して、溶媒をスピン乾燥し、エチルエーテル/メタノールで再結晶化して生成物を得た。収率は約 75% であった。

20

## 【 0 0 5 7】

(3) 5,15 - ジブromo - 10,20 - ジ(9,9 - ジオクチルフルオレン) ポルフィリンを製造した。この工程の反応式は以下に示した通りであった。

## 【化 2 2】



30

40

## 【 0 0 5 8】

具体的な工程は、装置を無水・無酸素環境にし、10,20 - ジ(9,9 - ジオクチルフルオレン) ポルフィリン (0.22 g、0.2 mmol) を秤量してクロロホルム 80 ml に溶解させ、ピリジン を 1 ml 加え、反応物を 0 まで下げ、N - ブロモスクシンイミド (0.07 g、0.4 mmol) を加え、72 時間攪拌した。その後、混合物を室温まで戻して、引き続き 4 時間攪拌し、アセトンを 5 ml 加えて反応を停止した。溶媒を除去し、エチルエーテル/メタノールで再結晶化して生成物を得た。収率は 86% であった。

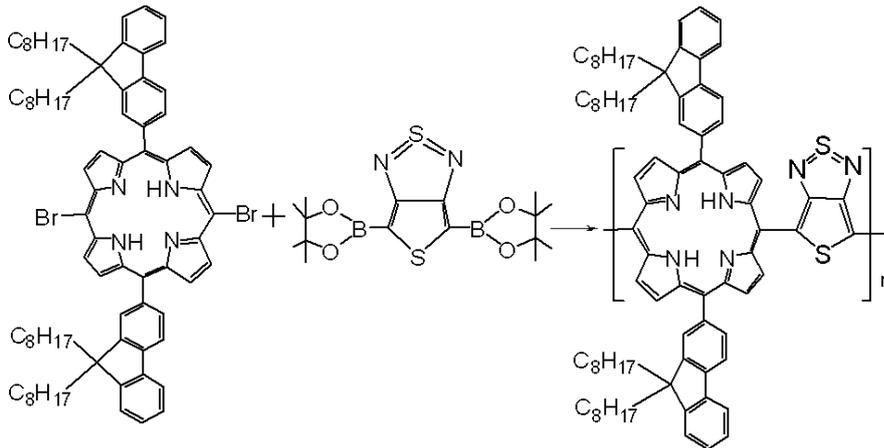
## 【 0 0 5 9】

(4) 10,20 - ジ(9,9 - ジオクチルフルオレン) ポルフィリン - チェノ[3,

50

4 - c][1, 2, 5]チアジアゾール共重合体を製造した。この工程の反応式は以下に示した通りであった。

【化23】



10

【0060】

具体的な工程は、窒素環境下で、5, 7 - ジ(4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン)イルチエノ[3, 4 - c][1, 2, 5]チアジアゾール(79 mg、0.2 mmol)、5, 15 - ジブプロモ - 10, 20 - ジ(9, 9 - ジオクチルフルオレン)ポルフィリン(250 mg、0.2 mmol)、及びトルエン溶媒40 mlを加え、真空吸引して酸素を除去して窒素を吹き込んだ。その後、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を5 mg 加え、100 °C まで加熱して56時間反応させた。室温まで冷却した後、混合液をメタノール200 mlに滴下して沈降させた。吸引ろ過し、メタノールで洗浄し、乾燥させた。その後トルエンで溶解して、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを含む水溶液に添加し、その後、混合液を80 °C まで加熱して一晩攪拌した。有機相をアルミナカラムに通してクロマトグラフィーを実施し、クロロベンゼンで洗浄した。有機溶媒を減圧除去し、メタノールで沈降させた。吸引ろ過して、ソックスレー抽出器を用いて、得られた固体をアセトンで3日抽出した。真空ポンプで一晩吸引して生成物を得た。収率は78%であった。分子量(Molecular weight)を測定した結果、(GPC, THF, RI): M<sub>n</sub> = 39600, M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> = 3.52; )であった。

20

30

【0061】

(実施例2)

本実施例2では、以下のような構造を有する10 - (9 - メチル - 9 - オクチルフルオレン) - 20 - (9 - デシル - 9 - ヘキサデシルフルオレン)ポルフィリン - チエノ[3, 4 - c][1, 2, 5]チアジアゾール共重合体を得られた。この重合体の構造は、第4の工程において反応式で示した生成物と同じである。前記重合体の製造工程は以下の通りであった。

【0062】

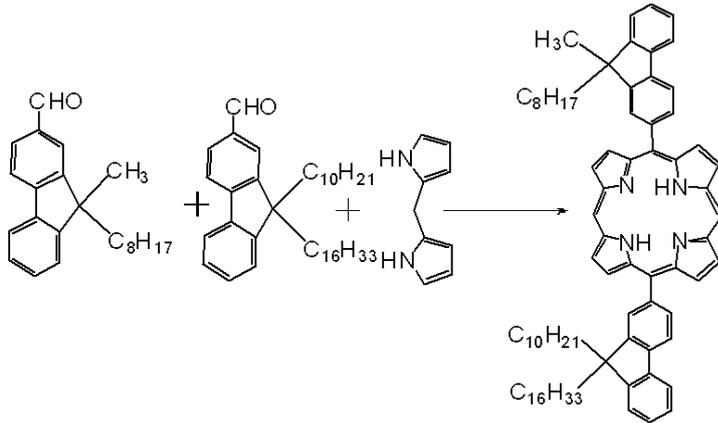
(1) 5, 7 - ジ(4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン)イルチエノ[3, 4 - c][1, 2, 5]チアジアゾールを製造した。その製造の詳細については実施例1を参照されたい。

40

【0063】

(2) 10 - (9 - メチル - 9 - オクチルフルオレン) - 20 - (9 - デシル - 9 - ヘキサデシルフルオレン)ポルフィリンを製造した。この工程の反応式は以下に示した通りであった。

## 【化 2 4】



10

## 【0064】

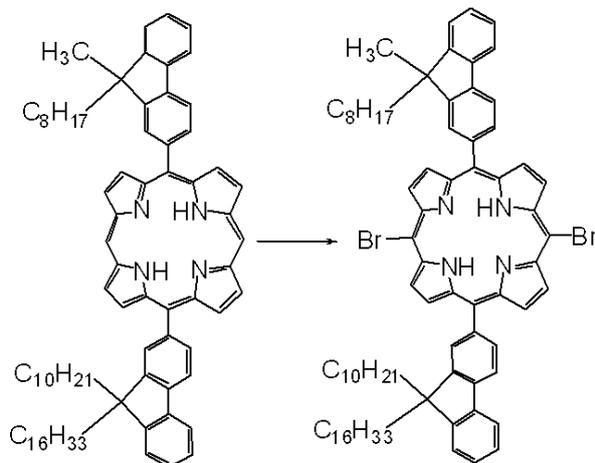
具体的な工程は、装置を無水・無酸素環境にし、中間体として9-メチル-9-オクチルフルオレン(0.32g、1mmol)、9-デシル-9-ヘキサデシルフルオレン(0.56g、1mmol)、ジピロールメタン(0.30g、2mmol)を秤量してジクロロメタン250mlに溶解させ、30分窒素を導入し、インジェクターを用いてトリフルオロ酢酸を2ml加え、100で1時間攪拌した。その後ジクロロジシアノベンゾキノン(DDQ)(1.82g、8mmol)を加え、引き続き室温で30分攪拌した。その後ピリジンを2ml加えて反応を停止し、溶媒を濃縮して濾過し、濾液を集めて溶媒をスピン乾燥して、ジクロロメタンを用いてシリカゲルカラムを速やかに洗浄して、溶媒をスピン乾燥し、エチルエーテル/メタノールで再結晶化して生成物を得た。収率は約71%であった。

20

## 【0065】

(3)5,15-ジブromo-10-(9-メチル-9-オクチルフルオレン)-20-(9-デシル-9-ヘキサデシルフルオレン)ポルフィリンを製造した。この工程の反応式は以下に示した通りであった。

## 【化 2 5】



30

40

## 【0066】

具体的な工程は、装置を無水・無酸素環境にし、10-(9-メチル-9-オクチルフルオレン)-20-(9-デシル-9-ヘキサデシルフルオレン)ポルフィリン(0.23g、0.2mmol)を秤量してクロロホルム80mlに溶解させ、ピリジン1ml加え、反応物を0まで下げ、N-ブロモスクシンイミド(0.07g、0.4mmol)を加え、0.5時間攪拌した。その後、混合物を120まで昇温し、引き続き1時間攪拌した後、アセトンを5ml加えて反応を停止させ、溶媒を除去し、エチルエーテル/

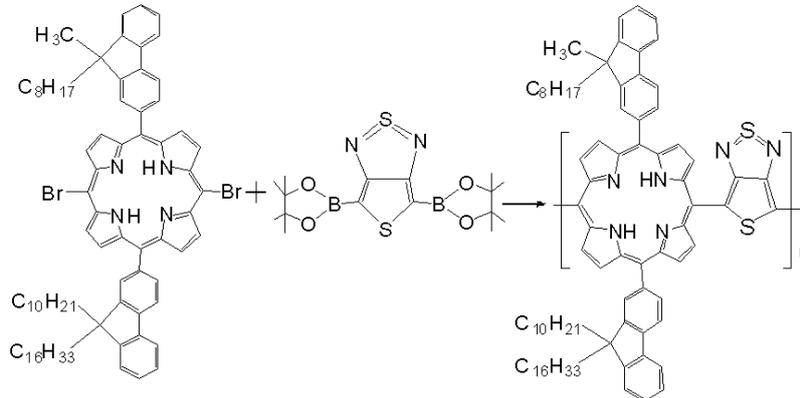
50

メタノールで再結晶化して生成物を得た。収率は 81% であった。

【0067】

(4) 10 - (9 - メチル - 9 - オクチルフルオレン) - 20 - (9 - デシル - 9 - ヘキサデシルフルオレン) ポルフィリン - チエノ[3, 4 - c][1, 2, 5]チアジアゾール共重合体を製造した。この工程の反応式は以下に示した通りであった。

【化26】



10

【0068】

具体的な工程は、窒素環境下で、5, 7 - ジ(4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン) イルチエノ[3, 4 - c][1, 2, 5]チアジアゾール (79 mg、0.2 mmol)、5, 15 - ジブプロモ - 10 - (9 - メチル - 9 - オクチルフルオレン) - 20 - (9 - デシル - 9 - ヘキサデシルフルオレン) ポルフィリン (260 mg、0.2 mmol)、及びトルエン溶媒 100 ml を加え、真空吸引して酸素を除去して窒素を吹き込んだ。その後、Pd(OAc)<sub>2</sub> (2.5 mg) / トリシクロヘキシルホスフィン (6.5 mg) 及び 20% (w/w) の Et<sub>3</sub>NOH 溶液 2 ml を加えた。120℃ まで加熱して 24 時間反応させた。室温まで冷却した後、混合液をメタノール 200 ml に滴下して沈降させた。吸引ろ過し、メタノールで洗浄し、乾燥させた。その後、トルエンに溶解して、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液に添加した。その後、混合液を 80℃ まで加熱して一晩攪拌した。有機相をアルミナカラムに通してクロマトグラフィーを実施し、クロロベンゼンで洗浄した。有機溶媒を減圧除去し、メタノールで沈降させた。吸引ろ過し、得られた固体をアセトンで 3 日ソックスレー抽出した。真空ポンプで一晩吸引して生成物を得た。収率は 76% であった。分子量 (Molecular weight) を測定した結果、(GPC, THF, RI) : M<sub>n</sub> = 42800, M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> = 4.33 ; ) であった。

20

30

【0069】

(実施例 3)

本実施例 3 では、以下のような構造を有する 10 - (9 - メチル - 9 - トリドデシルフルオレン) - 20 - (9, 9 - ジ(ヘキサデシルフルオレン)) ポルフィリン - チエノ[3, 4 - c][1, 2, 5]チアジアゾール共重合体を得られた。この重合体の構造は、第 4 の工程において反応式で示した生成物と同じである。前記重合体の製造工程は以下の通りであった。

40

【0070】

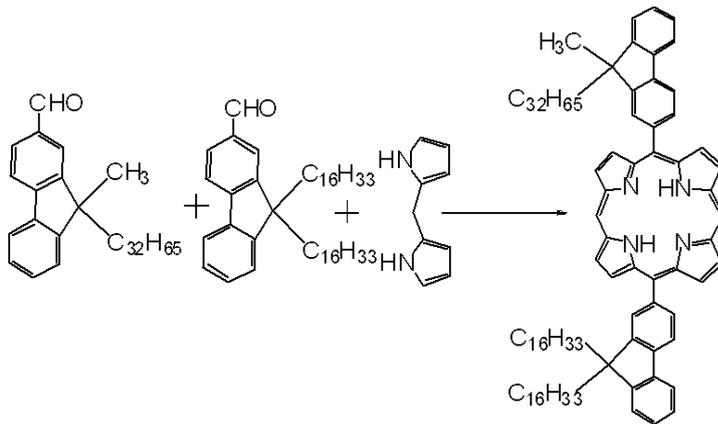
(1) 5, 7 - ジ(4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン) イルチエノ[3, 4 - c][1, 2, 5]チアジアゾールを製造した。その製造の詳細については実施例 1 を参照されたい。

【0071】

(2) 10 - (9 - メチル - 9 - トリドデシルフルオレン) - 20 - (9, 9 - ジ(ヘキサデシルフルオレン)) ポルフィリンを製造した。この工程の反応式は以下に示した通りであった。

50

## 【化27】



10

## 【0072】

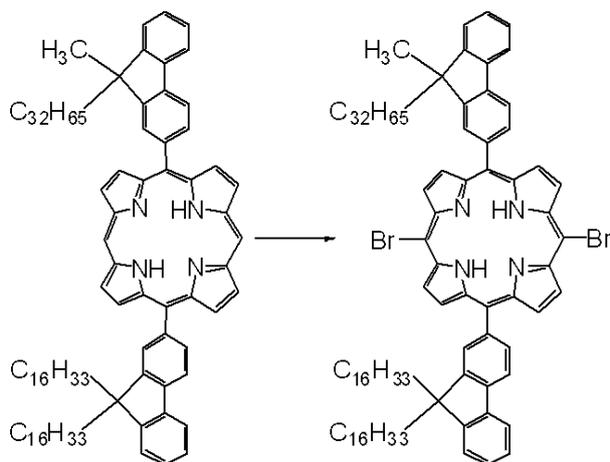
具体的な工程は、装置を無水・無酸素環境にし、中間体として9-メチル-9-トリドデシルフルオレン(0.66g、1mmol)、9,9-ジ(ヘキサデシルフルオレン)(0.64g、1mmol)、ジピロールメタン(0.30g、2mmol)を秤量してジクロロメタン300mlに溶解させ、窒素を30分導入して、トリフルオロ酢酸を2ml注ぎ込み、室温で3時間攪拌した。その後、ジクロロジシアノベンゾキノン(DDQ)(1.82g、8mmol)を加え、引き続き室温で30分攪拌した。その後、トリエチルアミンを2ml加えて反応を停止し、溶媒を濃縮して濾過し、濾液を集めて溶媒をスピン乾燥して、ジクロロメタンを用いてシリカゲルカラムを速やかに洗浄して、溶媒をスピン乾燥し、エチルエーテル/メタノールで再結晶化して生成物を得た。収率は約85%であった。

20

## 【0073】

(3)5,15-ジブromo-10-(9-メチル-9-トリドデシルフルオレン)-20-(9,9-ジ(ヘキサデシルフルオレン))ポルフィリンを製造した。この工程の反応式は以下に示した通りであった。

## 【化28】



30

40

## 【0074】

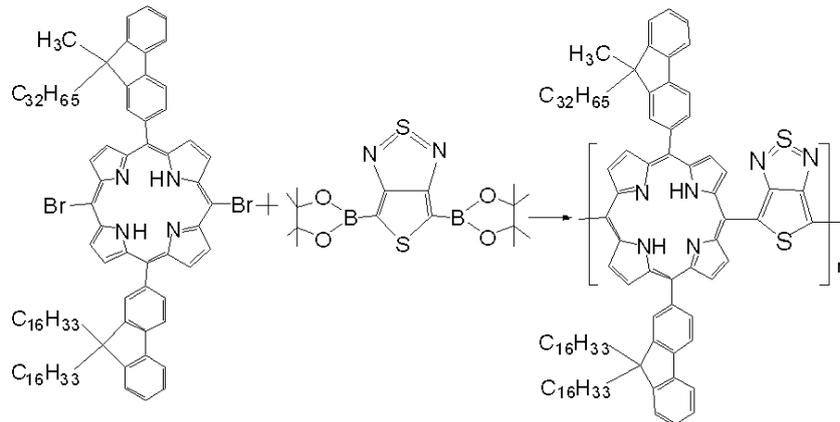
具体的な工程は、装置を無水・無酸素環境にし、10-(9-メチル-9-トリドデシルフルオレン)-20-(9,9-ジ(ヘキサデシルフルオレン))ポルフィリン(0.31g、0.2mmol)を秤量してクロロホルム100mlに溶解させ、ピリジンを1ml加え、反応物を0℃まで下げ、N-プロモスクシンイミド(0.07g、0.4mmol)を加え、0.5時間攪拌した。その後、混合物を30℃まで昇温し、引き続き48時間攪拌し、アセトンを5ml加えて反応を停止させた。溶媒を除去し、エチルエーテル/メタノールで再結晶化して生成物を得た。収率は82%であった。

50

## 【 0 0 7 5 】

( 4 ) 1 0 - ( 9 - メチル - 9 - トリドデシルフルオレン ) - 2 0 - ( 9 , 9 - ジ ( ヘキサデシルフルオレン ) ) ポルフィリン - チエノ [ 3 , 4 - c ] [ 1 , 2 , 5 ] チアジアゾール共重合体を製造した。この工程の反応式は以下に示した通りであった。

## 【 化 2 9 】



10

## 【 0 0 7 6 】

具体的な工程は、窒素環境下で、5, 7 - ジ ( 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン ) イルチエノ [ 3 , 4 - c ] [ 1 , 2 , 5 ] チアジアゾール ( 7 9 m g 、 0 . 2 m m o l ) 、 5 , 1 5 - ジブプロモ - 1 0 - ( 9 - メチル - 9 - トリドデシルフルオレン ) - 2 0 - ( 9 , 9 - ジ ( ヘキサデシルフルオレン ) ) ポルフィリン ( 3 4 3 m g 、 0 . 2 m m o l ) 、 及びトルエン溶媒 8 0 m l を加え、真空吸引して酸素を除去して窒素を吹き込んだ。その後、Pd ( P P h <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> を 8 m g 加え、5 0 まで加熱して 7 2 時間反応させた。室温まで冷却した後、混合液をメタノール 2 5 0 m l に滴下して沈降させた。吸引ろ過し、メタノールで洗浄し、乾燥させた。その後、トルエンに溶解して、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液に添加した。その後、混合液を 8 0 まで加熱して一晩攪拌した。有機相をアルミナカラムに通してクロマトグラフィーを実施し、クロロベンゼンで洗浄した。有機溶媒を減圧除去し、メタノールで沈降させた。吸引ろ過し、得られた固体をアセトンで 3 日ソックスレー抽出した。真空ポンプで一晩吸引して生成物を得た。収率は 7 6 % であった。分子量 ( M o l e c u l a r w e i g h t ) を測定した結果、( G P C , T H F , R . I ) : M n = 3 8 1 0 0 , M w / M n = 3 . 6 2 ; ) であった。

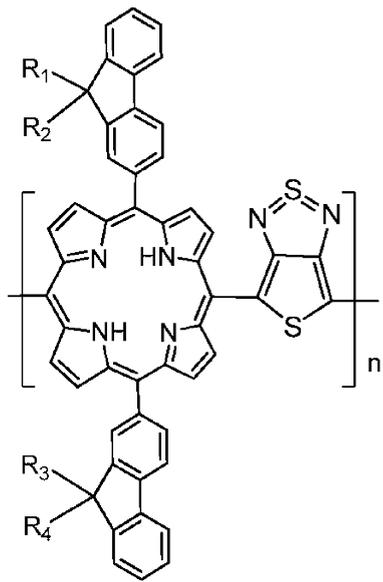
20

30

## 【 0 0 7 7 】

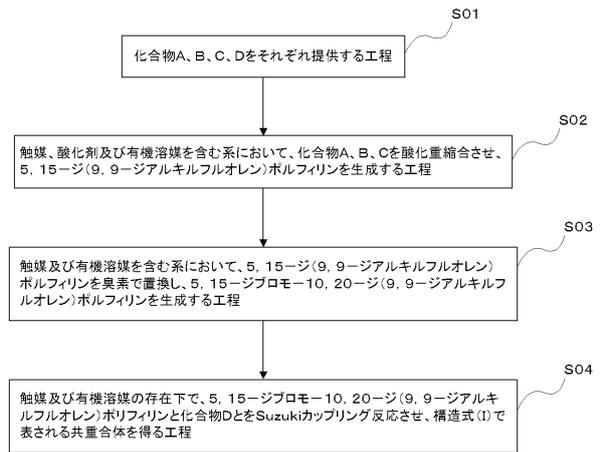
上述したのは本発明の好ましい実施例に過ぎず、本発明を限定するものではなく、本発明の精神と範囲内で行われるすべての修正、均等物への置換、改善なども本発明の保護範囲内に含まれるべきである。

【図1】

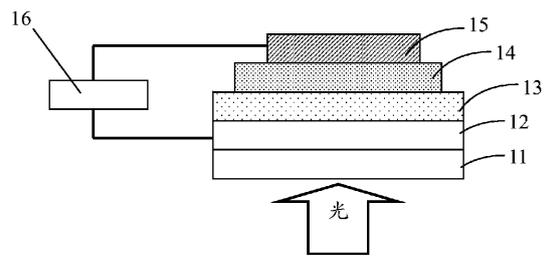


(I)

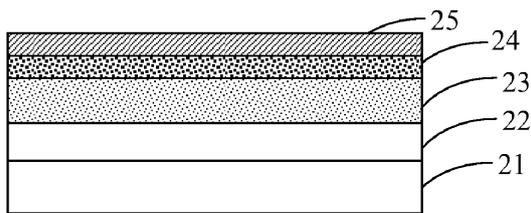
【図2】



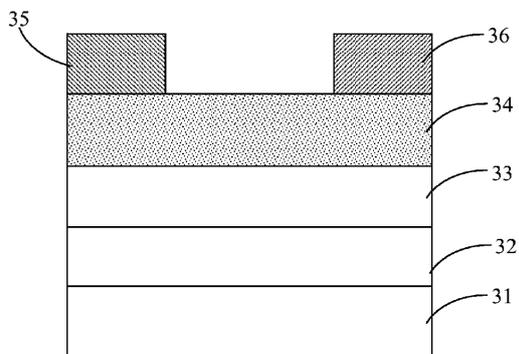
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100147924

弁理士 美恵 英樹

(72)発明者 ジョウ、ミンジエ

中華人民共和国 5 1 8 0 5 4 広東省深 せん 市南山区南海大道海王大廈 A 座 2 2 層

(72)発明者 ファン、ジエ

中華人民共和国 5 1 8 0 5 4 広東省深 せん 市南山区南海大道海王大廈 A 座 2 2 層

(72)発明者 リウ、イジン

中華人民共和国 5 1 8 0 5 4 広東省深 せん 市南山区南海大道海王大廈 A 座 2 2 層

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特表 2 0 1 3 - 5 1 8 1 5 1 ( J P , A )

特表 2 0 0 9 - 5 1 5 0 0 2 ( J P , A )

特開 2 0 0 3 - 2 2 3 7 4 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 G 6 1 / 1 2

H 0 1 L 5 1 / 4 2