(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2006-507403
(P2006-507403A)
(43)公表日　平成18年3月2日(2006.3.2)

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード（参考）
C08F	8/34	(2006.01)	C08F	8/34	2K002
G02F	1/355	(2006.01)	G02F	1/355	4J100

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 27 頁）

(21)出願番号　特願2005-510378 (P2005-510378)
(86)(22)出願日　平成15年11月19日 (2003.11.19)
(85)翻訳文提出日　平成17年7月19日 (2005.7.19)
(86)国際出願番号　PCT/US2003/037180
(87)国際公開番号　WO2004/048927
(87)国際公開日　平成16年6月10日 (2004.6.10)
(31)優先権主張番号　10/301,978
(32)優先日　平成14年11月22日 (2002.11.22)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　10/625,371
(32)優先日　平成15年7月23日 (2003.7.23)
(33)優先権主張国　米国 (US)

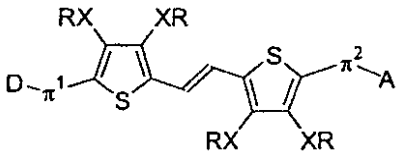
(71)出願人　505122988
ルーメラ・コーポレーション
アメリカ合衆国ワシントン州９８０１１－３００８，ボーセル，ノース・クリーク・パークウェイ　１９９１０
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100076691
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男
(74)代理人　100096013
弁理士　富田　博行

最終頁に続く

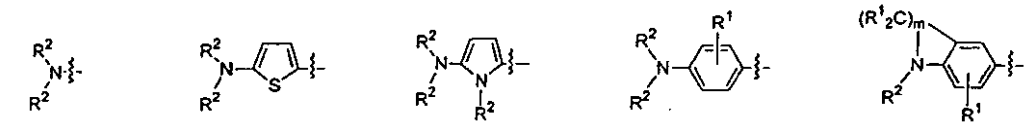
(54)【発明の名称】二次非線形光学クロモフォア、それを含有するポリマー及びそれかつくられた電気光学デバイス

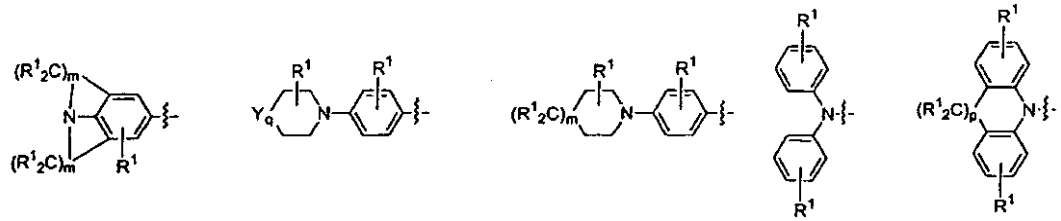
(57)【要約】
式Ｄ－π－Ａ（式中、πは、酸素原子がそのチオフェン環の３位及び４位に直接結合しているチオフェン環を含むπ架橋であり、Ｄは供与体であり、Ａは受容体である）を有する非線形光学クロモフォア、並びに、直線状ポリマー及びペンダント基としての前記クロモフォアを含む組成物。

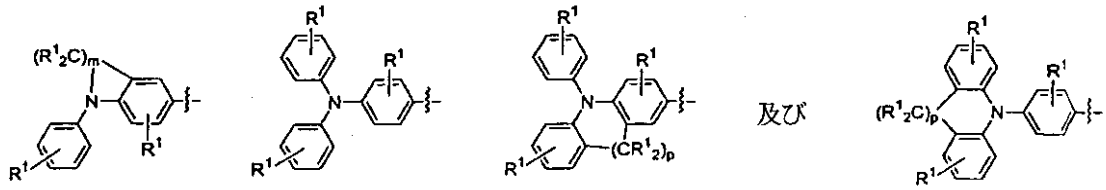
【特許請求の範囲】
【請求項１】
直線状ポリマーを含む組成物であって、該直線状ポリマーが、式Ｄ－π－Ａ（式中、πは、酸素原子がそのチオフェン環の３位及び４位に直接結合しているチオフェン環を含むπ架橋であり、Ｄは供与体であり、Ａは受容体である）を有するペンダントクロモフォアを含む前記組成物。
【請求項２】
酸素原子が独立して、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリール基により置換される、請求項１記載の組成物。
【請求項３】
直線状ポリマーを含む組成物であって、該直線状ポリマーが、次式：
【化１】



（式中、各々について独立して：π^1は、存在しないか又はπ架橋であり；π^2は、存在しないか又はπ架橋であり；Ｄは供与体であり；Ａは受容体であり；ＸはＯ又はＳであり；そしてＲは、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、又はヘテロアリール基である）を有するペンダントクロモフォアを含む前記組成物。
【請求項４】
供与体が
【化２】



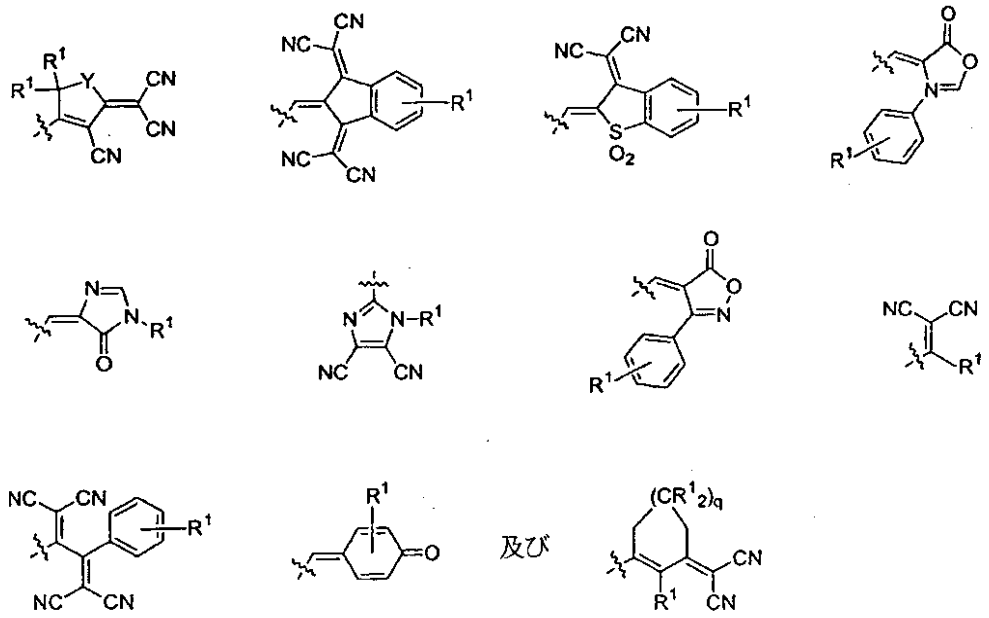




及び

からなる群から選択され、受容体が

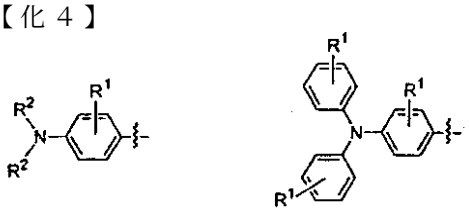
【化３】



（式中、各々について独立して：Ｒ[1]は、水素、α炭素又は直接、窒素、酸素若しくは硫黄原子に結合している場合を除いてハロゲン、あるいはアルキル、アリール、ヘテロアルキル、又はヘテロアリール基であり；Ｒ[2]は、水素、又は、アルキル、アリール、ヘテロアルキル若しくはヘテロアリール基であり；ＹはＯ、Ｓ又はＳｅであり；ｍは２、３又は４であり；ｐは０、１又は２であり；そしてｑは０又は１である）
からなる群から選択される、請求項３記載の組成物。

【請求項５】
供与体が

【化４】



（式中、各々について独立して：Ｒ[1]は、水素、α炭素又は直接、窒素、酸素若しくは硫黄原子に結合している場合を除いてハロゲン、あるいはアルキル、アリール、ヘテロアルキル、又はヘテロアリール基であり；Ｒ[2]は、水素、又は、アルキル、アリール、ヘテロアルキル若しくはヘテロアリール基である）
からなる群から選択される、請求項４記載の組成物。

【請求項６】
各Ｘが酸素であり、各Ｒ基がアルキル基である、請求項３記載の組成物。

【請求項７】
ポリマーが、ペンダント架橋可能な基を更に含む、請求項３記載の組成物。

【請求項８】
クロモフォアが、少なくとも１つの架橋可能な基を更に含む、請求項７記載の組成物。

【請求項９】
請求項１記載の組成物を含む、電気光学デバイス。

【請求項１０】
光学変調器、光学スイッチ及び光方向性結合器からなる群から選択される、請求項９記載の電気光学デバイス。

【請求項１１】

１）入力導波管；２）出力導波管；３）第一端部及び第二端部を有する第一の脚であって、該第一端部にて該入力導波管と結合し、該第二端部にて該出力導波管と結合する前記第一の脚；及び４）第一端部及び第二端部を有する第二の脚であって、該第一端部にて該入力導波管と結合し、該第二端部にて該出力導波管と結合する前記第二の脚を含む、請求項９記載の電気光学デバイス。

【請求項１２】

１）入力；２）出力；３）該入力及び出力の間に伸張する第一の導波管；及び４）該第一の導波管に対して整列され、該第一の導波管にエバネセント結合するために配置された、第二の導波管を含む、請求項９記載の電気光学デバイス。

【請求項１３】

請求項９記載の電気光学デバイスを含む光学ルータ。

【請求項１４】

請求項９記載の電気光学デバイスを少なくとも１つ含む通信系。

【請求項１５】

請求項１記載の組成物を通して光を伝達することを含む、データ伝達方法。

【請求項１６】

請求項１記載の組成物を通して又は媒介として光を伝達することを含む、電気通信方法。

【請求項１７】

請求項１記載の組成物を通して又は媒介として光を指向させることを含む、光伝達方法。

【請求項１８】

請求項１記載の組成物を通して又は媒介として光を伝達することを含む、光学系を通して光をルーティングする方法。

【請求項１９】

請求項１記載の組成物を含む、フェーズドアレイレーダー系。

【請求項２０】

式Ｄ－π－Ａ（式中、πは、酸素原子がそのチオフェン環の３位及び４位に直接結合しているチオフェン環を含むπ架橋であり、Ｄは供与体であり、Ａは受容体である）を有する非線形光学クロモフォア。

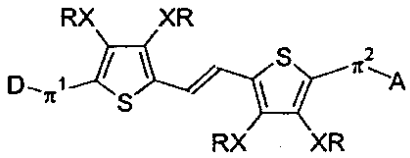
【請求項２１】

酸素原子が、独立して、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールにより置換される、請求項２０記載のクロモフォア。

【請求項２２】

式：

【化５】

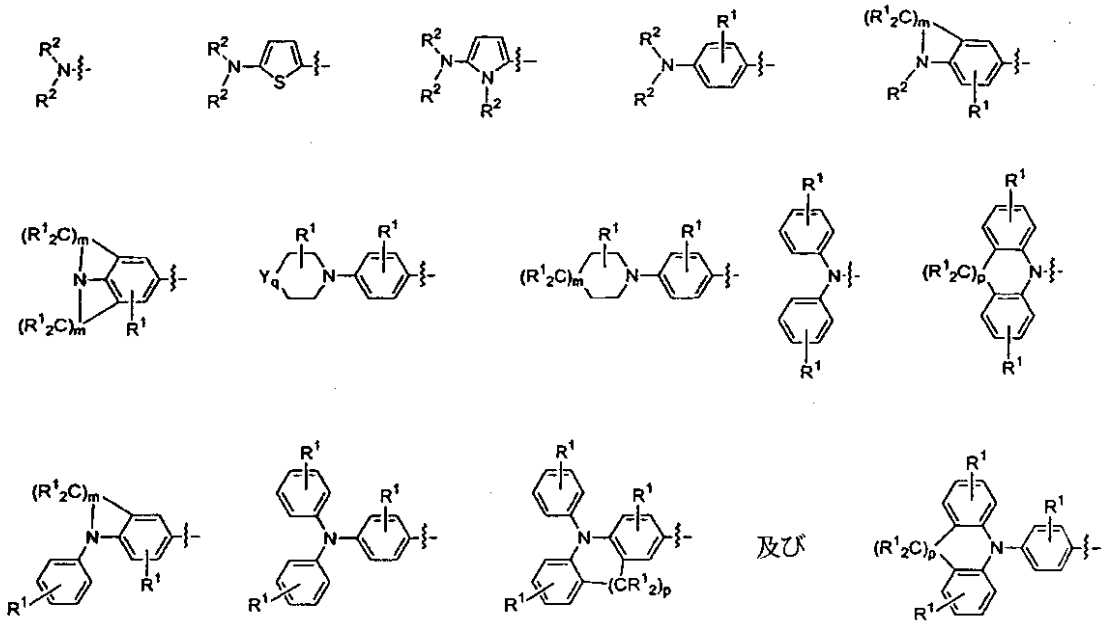


（式中、各々について独立して：π^1は、存在しないか又はπ架橋であり；π^2は、存在しないか又はπ架橋であり；Ｄは供与体であり；Ａは受容体であり；ＸはＯ又はＳであり；そしてＲは、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、又はヘテロアリール基である）
を有する非線形光学クロモフォア。

【請求項２３】

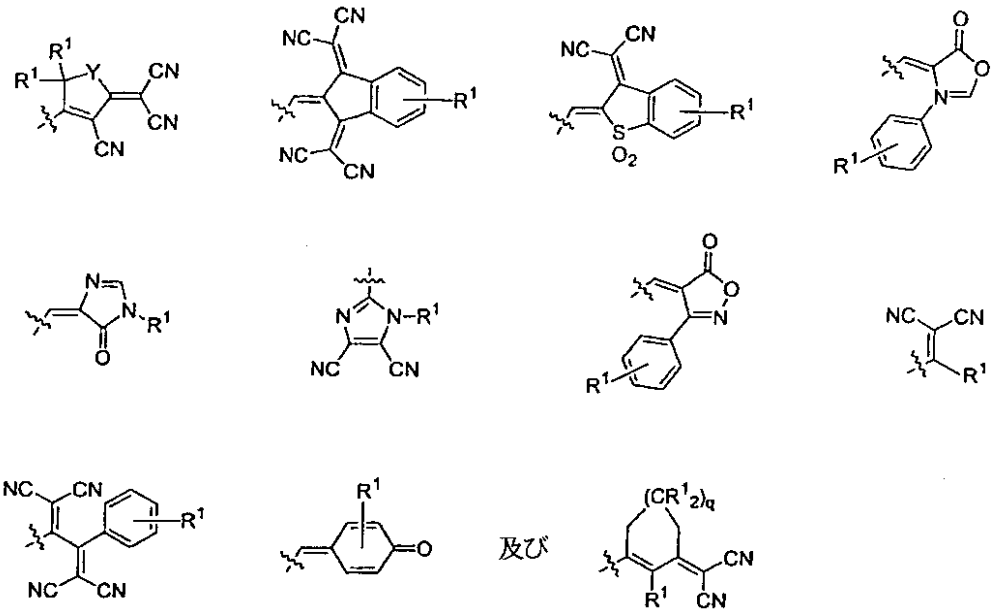
供与体が

【化６】



からなる群から選択され、受容体が

【化７】

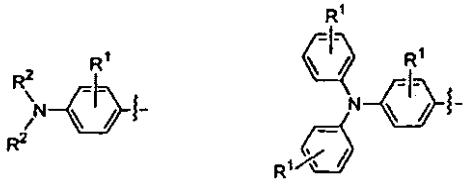


（式中、各々について独立して：Ｒ[1]は、水素、α炭素又は直接、窒素、酸素若しくは硫黄原子に結合している場合を除いてハロゲン、あるいはアルキル、アリール、ヘテロアルキル、又はヘテロアリール基であり；Ｒ[2]は、水素、又は、アルキル、アリール、ヘテロアルキル若しくはヘテロアリール基であり；ＹはＯ、Ｓ又はＳｅであり；ｍは２、３又は４であり；ｐは０、１又は２であり；そしてｑは０又は１である）
からなる群から選択される、請求項２０、２１又は２２に記載のクロモフォア。

【請求項２４】

供与体が

【化８】



（式中、各々について独立して：R^1は、水素、α炭素又は直接、窒素、酸素若しくは硫黄原子に結合している場合を除いてハロゲン、あるいはアルキル、アリール、ヘテロアルキル、又はヘテロアリール基であり；R^2は、水素、又は、アルキル、アリール、ヘテロアルキル若しくはヘテロアリール基である）
からなる群から選択される、請求項２３記載のクロモフォア。
【請求項２５】
各Ｘが酸素であり、各Ｒ基がアルキル基である、請求項２２記載の組成物。
【請求項２６】
ポリマーマトリックス及び請求項２０、２１又は２２に記載のクロモフォアを含む、二次非線形光学組成物。
【請求項２７】
クロモフォアが、ポリマーマトリックス中に共有結合により組み込まれている、請求項２６記載の組成物。
【請求項２８】
ポリマーマトリックスが架橋されている、請求項２６記載の組成物。
【請求項２９】
ポリマーマトリックスが架橋されている、請求項２７記載の組成物。
【請求項３０】
請求項２６記載の二次非線形光学組成物を含む、電気光学デバイス。
【請求項３１】
光学変調器、光学スイッチ及び光方向性結合器からなる群から選択される、請求項３０記載の電気光学デバイス。
【請求項３２】
１）入力導波管；２）出力導波管；３）第一端部及び第二端部を有する第一の脚であって、該第一端部にて該入力導波管と結合し、該第二端部にて該出力導波管と結合する前記第一の脚；及び４）第一端部及び第二端部を有する第二の脚であって、該第一端部にて該入力導波管と結合し、該第二端部にて該出力導波管と結合する前記第二の脚を含む、請求項３０記載の電気光学デバイス。
【請求項３３】
１）入力；２）出力；３）該入力及び出力の間に伸張する第一の導波管；及び４）該第一の導波管に対して整列され、該第一の導波管にエバネセント結合するために配置された、第二の導波管を含む、請求項３０記載の電気光学デバイス。
【請求項３４】
請求項３０記載の電気光学デバイスを含む光学ルータ。
【請求項３５】
請求項３０記載の電気光学デバイスを少なくとも１つ含む通信系。
【請求項３６】
請求項２６記載の組成物を通して光を伝達することを含む、データ伝達方法。
【請求項３７】
請求項２６記載の組成物を通して又は媒介として光を伝達することを含む、電気通信方法。
【請求項３８】
請求項２６記載の組成物を通して又は媒介として光を指向させることを含む、光伝達方

法。
【請求項３９】
請求項２６記載の組成物を通して又は媒介として光を伝達することを含む、光学系を通して光をルーティングする方法。
【請求項４０】
請求項２６記載の組成物を含む、フェーズドアレイレーダー系。
【発明の詳細な説明】
【発明の開示】
【０００１】
本出願中に引用されるすべての特許、特許出願及び公報は、それぞれ個々の特許、特許出願又は公報を参照により具体的かつ個別に援用した場合と同程度に、参照により本明細書中に援用する。
【０００２】
発明の背景
本発明は、一般に、二次非線形光学（ＮＬＯ）用途のための有機クロモフォア、そのようなクロモフォアを含む組成物、及びそのようなクロモフォアと組成物を含んだ用途に関する。
【０００３】
例えば、ポリマーマトリックス開発、導波管製作や光学デバイス製作といったＮＬＯクロモフォアの開発及び使用は、充分に文書に記されている。ＮＬＯクロモフォア（「プッシュプル」クロモフォアとしても知られる）は、一般式Ｄ－π－Ａ（式中、Ｄは供与体であり、πはπ架橋であり、Ａは受容体である）で示される三つの基本的な基礎単位を含む。当技術分野において、「π架橋」は、「π共役架橋」、「π電子架橋」、「共役π電子架橋」などと呼ばれることもある。そのような架橋の例は、例えば、米国特許第５，６７０，０９１号、５，６７９，７６３号、６，０６７，１８６号及び６，０９０，３３２号に記載されている。「π架橋」は、電荷をクロモフォア中で供与体から受容体へと移動させる。例示的な受容体を図１に示す。図中では、各々について独立して、R^1 は、水素、α炭素又は直接、窒素、酸素若しくは硫黄原子に結合している場合を除いてハロゲン、あるいはアルキル、アリール、ヘテロアルキル、又はヘテロアリール基であり；ＹはＯ、Ｓ又はＳｅであり；そしてｑは０又は１である。例示的な供与体を図２に示す。図中では、各々について独立して、R^1 は、水素、α炭素又は直接、窒素、酸素若しくは硫黄原子に結合している場合を除いてハロゲン、あるいはアルキル、アリール、ヘテロアルキル、又はヘテロアリール基であり；ＹはＯ、Ｓ又はＳｅであり；ｍは２、３又は４であり；ｐは０、１又は２であり；そしてｑは０又は１である。本発明においては、ヘテロアルキル基には、限定されないが、官能基、ハロゲン置換アルキル基、過ハロゲン化アルキル基、及びデンドロンが含まれる。官能基が意味するものは、一般に有機化学の技術分野において理解されている。例えば、Appendix B in Jerry March, "Advanced Organic Chemistry" 4th Edition, John Wiley and Sons, New York, pp 1269-1300を参照されたい。「デンドロン」は、規則的に繰返すサブユニットを有する置換基である。デンドロンは、更に、一又はそれより多いヘテロアリール基から構成されてもよい。「デンドリマー」は、一又はそれより多いデンドロンにより囲まれた「コア」を含有する巨大分子構造である。当技術分野においては、デンドロン及びデンドリマーという用語を互換性があるように使用されることが多い。デンドロン及びデンドリマーは、Bosman et al., Chem. Rev. 1999, 99, 1665及び米国特許第５，０４１，５１６号に例証され検討されている。
【０００４】
特定のＤ－π－Ａ配列は、分子の能力に影響を及ぼして、大きな二次ＮＬＯ効果を達成させる。したがって、この能力の指標である一次の分子超分極率（first molecular electronic hyperpolarizability）（β。μβで与えられることもある。μはクロモフォアの双極子モーメントである。）を、Ｄ、π又はＡのいずれか１つの電気的特性を変化させることにより、調整して、最適化することができる。Gorman and Marder Proc. Natl. Acad

. Sci, USA 1993, 90, 11297を参照されたい。分子ＮＬＯ効果はまた、電界を施用して分子を一方向に整列させることにより、物質中のバルクＥＯ活性へと変換することができる。

【０００５】

発明の要旨

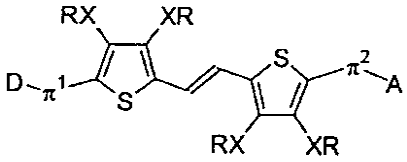
一の側面においては、非線形光学クロモフォアは、式Ｄ－π－Ａ（式中、πは、酸素原子がそのチオフェン環の３位及び４位に直接結合しているチオフェン環を含むπ架橋であり、Ｄは供与体であり、Ａは受容体である）を有する。チオフェン環の３位及び４位に直接結合している酸素は更に、独立して、１～約２０個の炭素を含むアルキル基、１～約２０個の炭素を含むヘテロアルキル基、１～約２０個の炭素を含むアリール基又は１～約２０個の炭素を含むヘテロアリール基により置換されてもよい。

【０００６】

第二の側面においては、非線形光学クロモフォアは、式：

【０００７】

【化１】



（式中、各々について独立して：π^1は、存在しないか又はπ架橋であり；π^2は、存在しないか又はπ架橋であり；Ｄは供与体であり；Ａは受容体であり；ＸはＯ又はＳであり；そしてＲは、１～約２０個の炭素を含むアルキル基、１～約２０個の炭素を含むヘテロアルキル基、１～約２０個の炭素を含むアリール基、又はヘテロアリール基である）

を有する。

【０００８】

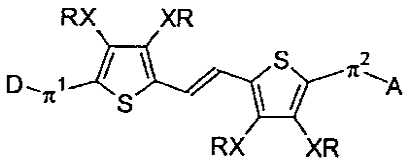
これらのクロモフォアは、ポリマーマトリックスと組み合わせて、光学変調器、光学スイッチ及び光方向性結合器などの電気光学デバイスを含む、種々の用途において有用な二次非線形光学組成物を形成してもよい。例えば、このクロモフォア及びポリマーマトリックスは、架橋可能な官能基を含有してもよく、組み合わせて、クロモフォアがゲストでありポリマーマトリックスがホストであるゲスト－ホスト複合材料を形成してもよい。次いで、電界をこの複合材料に施用して、電気光学活性を誘導し、その後又はその間に複合材料を架橋させて、共役結合によりクロモフォアをポリマーマトリックスに結合させる。

【０００９】

別の態様においては、非線形ポリマーは、式Ｄ－π－Ａ（これまでに説明したように、式中、πは、酸素原子がそのチオフェン環の３位及び４位に直接結合しているチオフェン環を含むπ架橋であり、Ｄは供与体であり、Ａは受容体である）を有するペンダントクロモフォアを含む。好ましくは、ペンダントクロモフォアは、式：

【００１０】

【化２】



（式中、置換基はこれまでに説明したとおりである）を有する。このポリマーは、更にペンダントの架橋可能な基を含んでもよく、クロモフォアは、更に少なくとも１つの架橋可能な基を含んでもよい。

【００１１】

本発明の他の特徴及び利点は、以下の本発明の好ましい態様の説明及び特許請求の範囲

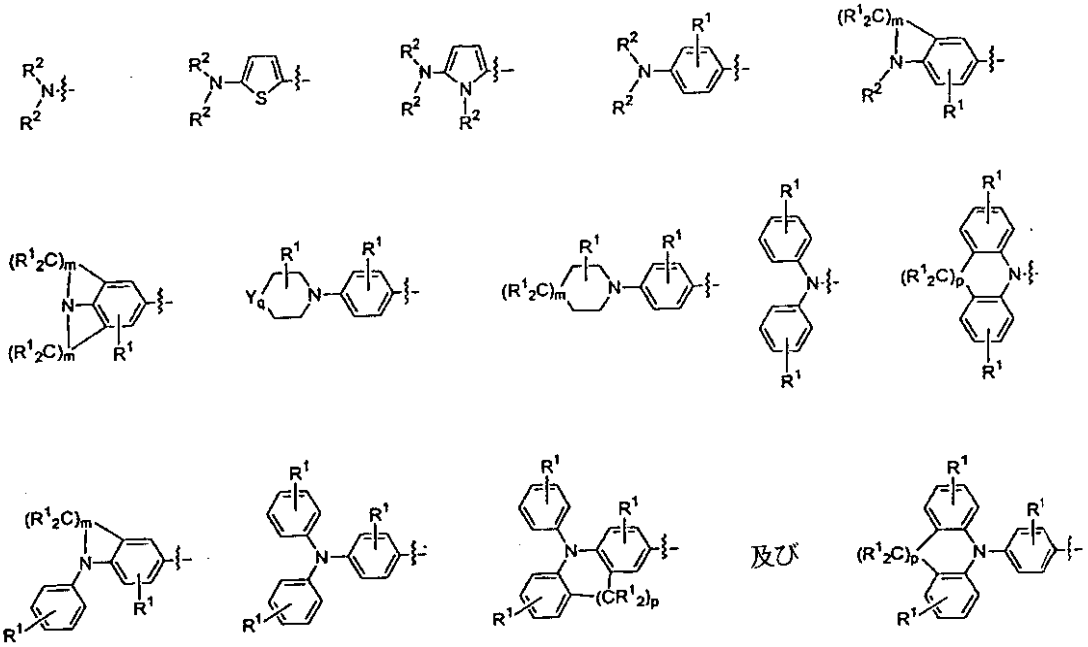
から明らかとなるだろう。

具体的な説明

かかる二次非線形光学クロモフォアは、本発明の要旨において説明した化学構造及び式を有する。使用することができる供与体（Ｄ）の例には、

【００１２】

【化３】

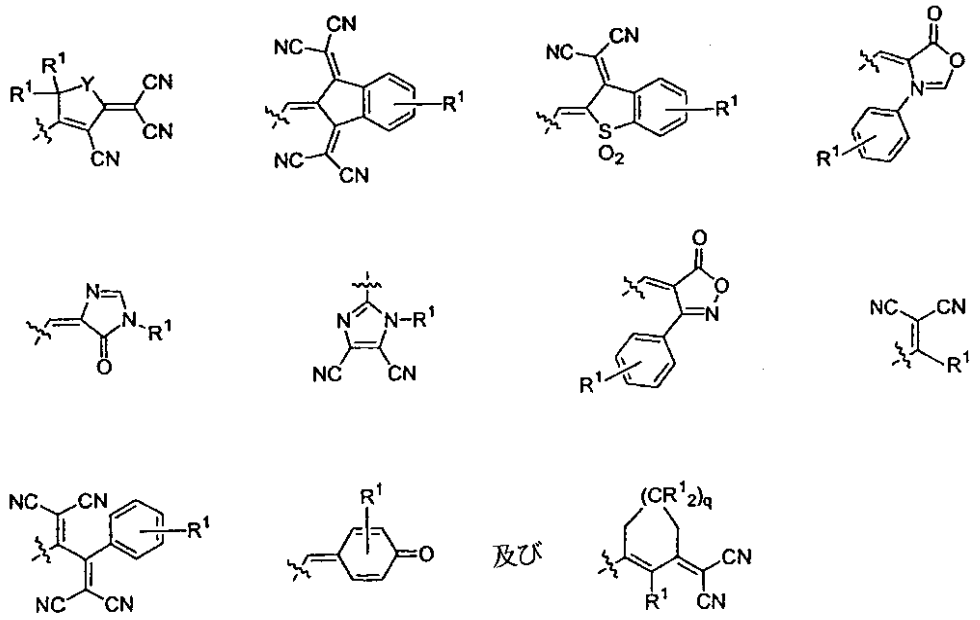


及び

からなる群から選択される構造が含まれる。使用することができる受容体（Ａ）の例には、

【００１３】

【化４】

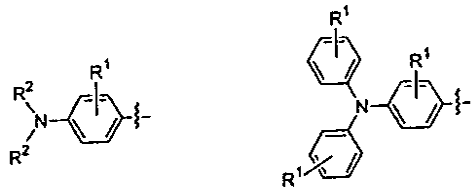


及び

（式中、各々について独立して：R^1は、水素、α炭素又は直接、窒素、酸素若しくは硫黄原子に結合している場合を除いてハロゲン、あるいはアルキル、アリール、ヘテロアルキル、又はヘテロアリール基であり；R^2は、水素、又は、アルキル、アリール、ヘテロアルキル若しくはヘテロアリール基であり；ＹはＯ、Ｓ又はＳｅであり；ｍは２、３又は４であり；ｐは０、１又は２であり；そしてｑは０又は１である）

からなる群から選択される構造が含まれる。好ましくは、供与体は、

【００１４】
【化５】



（式中、各々について独立して：R^1は、水素、α炭素又は直接、窒素、酸素若しくは硫黄原子に結合している場合を除いてハロゲン、あるいはアルキル、アリール、ヘテロアルキル、又はヘテロアリール基であり；そしてR^2は、水素、又は、アルキル、アリール、ヘテロアルキル若しくはヘテロアリール基である）
からなる群から選択される。
【００１５】
かかるクロモフォアは、ポリマーマトリックスと組み合わせて、種々の電気光学用途に有用な組成物を形成してもよい。そのような組成物は、米国特許第５，７７６，３７４号；５，７１４，３０４号；５，２２３，３５６号；５，４３３，８９５号；６，２９４，５７３号；６，１２６，８６７号；５，８１１，５０７号；５，６３５，５７６号；５，５２０９６８号，５，３５９，００８号；５，２６６，３６５号；５，２０７，９５２号；及び５，２２８，９７７号、並びに、Chem. Mater. 2000, 12, 1187；J. Am Chem. Soc. 2001, 123, 986；Macromolecules 1992, 25, 4032；Chem. Mater. 1999, 11, 2218；及びChem. Mater. 1998, 10, 146に記載されたものを含む数多くの既知の手法にしたがって調製することができる。一の態様においては、クロモフォアは、架橋ポリマーマトリックスホスト中のゲストである。別の態様においては、クロモフォアは、架橋ポリマーマトリックス中に共有結合に組み込まれ、クロモフォアは、初めは、架橋可能なポリマーマトリックスホスト中のゲストである。更に別の態様においては、クロモフォアは、ペンダント基として直線状ポリマーに共有結合により結合する。
【００１６】
別の態様は、１）ポリマーホスト中にゲストクロモフォアを提供し、この際、該ゲストクロモフォア及びポリマーホストは、フッ素化された架橋可能な基を含有し；２）この複合材に電界を適用して、電気光学活性を誘導し；そして３）この複合材を架橋させ、これにより、クロモフォアゲストを共有結合によりポリマー中に組み込んで、架橋非線形光学材料を提供することを含む方法である。この方法は、１）クロモフォアゲスト及びポリマーホストが、どちらもフッ素化された架橋可能な基を有することにより、適合性があること；２）架橋性の基はフッ素化されていることから、製造される非線形光学材料は１５５０ｎｍにて低い損失を有する；３）クロモフォアホストは、ポーリング場が適用される前に共有結合によりポリマーホスト中に組み込まれていないことから、ポーリング場に関して整列するためのより大きい自由度を有する；及び４）ポリマーの分子量及び組成が性格に知られており、これにより膜厚、T_g、及び溶解性などの臨界的パラメータの制御が可能となる、などの慣用的な方法を超える利点を有する。
【００１７】
非線形光学組成物を使用して、光学デバイス、光学スイッチ、変調器、導波管、又は当技術分野において既知の方法を用いて通信系において使用することができる他の電気光学デバイスを製作することができる。例えば、光学通信系において、これまでに説明した組成物を含む製作されたデバイスを、光学通信系用のルータ、光学通信系用の導波管、又は、光学スイッチング若しくはコンピュータ計算用途に組み込んでもよい。ポリマーは一般的には現在使用されている材料よりも要求が厳しくないので、これまでに説明した組成物を含むデバイスはより高度に集積させることができる。これまでに説明した非線形光学組成物から全体又は一部を製作することができる光学通信系の構成要素の具体的な例としては、限定するものではないが、直線導波管、ベンド、シングルモード分配器、結合器（方

向性結合器、ＭＭＩ結合器、スター結合器を含む）、ルータ、フィルター（波長フィルターを含む）、スイッチ、変調器（光学及び電気光学変調器、例えば、複屈折変調器、マッハツェンダー干渉計、及び方向性・エバネセント（evanescent）結合器）、アレイ（長高密度導波管アレイを含む）、光学相互配線、光チップ、シングルモードＤＷＤＭコンポーネント、及び回折格子が挙げられる。

【００１８】

これまでに説明した非線形光学組成物によりつくられた導波管は、電気通信、データ通信、信号処理、情報処理、及びレーダー系デバイスにおいて使用することができ、したがって、少なくとも部分的に情報の光学的伝達に依拠している通信方法において使用することができる。これまでに説明した非線形光学組成物を組み込むことができる具体的な用途としては、次のものが挙げられる：

（１）干渉光学変調器又はスイッチである電気光学デバイス。このデバイスは、１）入力導波管；２）出力導波管；３）第一の端部と第二の端部を有する第一の脚（この第一の脚は、第一の端部にて入力導波管に連結し、第二の端部にて出力導波管に連結する）；及び４）第一の端部と第二の端部を有する第二の脚（この第二の脚は、第一の端部にて入力導波管と連結し、第二の端部にて出力導波管と連結する）を含み、少なくとも１つの導波管は、これまでに説明した非線形光学組成物を含む。

【００１９】

（２）光学変調器又はスイッチ。これらは、１）入力；２）出力；３）入力と出力の間に伸びる第一の導波管；及び４）第一の導波管に対して整列し、第一の導波管に対するエバネセント結合のために配置された、第二の導波管を含み；少なくとも１つの導波管は、これまでに説明した非線形光学組成物を含む。

【００２０】

（３）これまでに説明した非線形光学組成物を含む少なくとも１つの光学変調器、光学スイッチ、又は光方向性結合器を含む光学ルータ。

追加の用途としては、これまでに説明した非線形光学組成物を含む少なくとも１つの電気光学デバイス通信系、これまでに説明した非線形光学組成物を通して光を伝達することを含むデータ伝達の方法、これまでに説明した非線形光学組成物を通して光を伝達することを含む電気通信方法、これまでに説明した非線形光学組成物を通して又は介して、光を指向させることを含む光伝達方法、及び、これまでに説明した非線形光学組成物を通して又は介して光を伝達することを含む、光学系を通して光をルーティングする方法が挙げられる。

【００２１】

また、本明細書中に説明した非線形光学組成物は、物質を通過する光波の相を制御するデバイス又は方法に適用してもよい。ある用途においては、光波が伝わる導波管のセットにわたって電界を施用する。電界を制御することにより、光波の相対的な位相を制御することが可能となる。そのようなアプローチは、代わりの導波管を通過する光波のフェイズドアレイレーダー又は位相整合などの当業者に既知の用途において特に有用である。例えば、米国特許第５，３５３，０３３号；５，０５１，７５４号；４，２５８，３８６号；及び４，０２８，７０２号を参照されたい。このように、別の態様は、上述の非線形光学組成物の態様を含むフェイズドアレイレーダーである。

【００２２】

以下の実施例は例証であり、限定として意図するものではない。

実施例

実施例１

図３をみると、Syn. Comm. 1996, 26, 2213のように調製した化合物１（１８７．８ｇ，０．８２４ｍｏｌ）、乾燥ＤＭＦ（１２７．４ｍＬ，１．６４７ｍｏｌ）及び乾燥ジクロロメタン（２０００ｍＬ）を三口フラスコ中で混合し、０℃に冷やした。$POCl_3$（２０１．６ｇ，１．３１８ｍｏｌ）を添加した。混合物を加熱して３時間還流させた。次いで、１Ｍ ＮａＯＡｃ溶液中に注いだ。これをCH_2Cl_2で抽出し、水で洗浄して、

$MgSO_4$で乾燥させた。溶媒を除去した後、酢酸エチル／ヘキサン（１：２．５）を用いてフラッシュカラムにより精製して、２００ｇ（９５％）の化合物２を与えた。

【００２３】

亜鉛（６１．５ｇ，０．９４１ｍｏｌ）及び乾燥ＴＨＦ（９５０ｍＬ）を三口フラスコ中に入れ、０℃に冷やした。$TiCl_4$（５１．５ｍＬ，０．４６９ｍｏｌ）をゆっくり添加した。次いで、混合物を加熱して、３０分還流させた。次いで、０℃に冷やした。ＴＨＦ（２００ｍＬ）中の化合物２（６０ｇ，０．２３４ｍｏｌ）及びピリジン（４９．５ｍＬ，０．６０５ｍｏｌ）の溶液をゆっくり添加した。この混合物を加熱して２時間還流させた。室温まで冷却した後、氷とCH_2Cl_2を添加した。得られる混合物をゼ、オライトを通してろ過し、ＨＣｌ溶液、水で洗浄して、$MgSO_4$で乾燥させた。溶媒を除去した後、粗製固体をメタノールからの再結晶により精製して、４２．４ｇ（７５％）の化合物３を与えた。

【００２４】

化合物３（７５ｇ，０．１５６ｍｏｌ）及びエーテル（１４００ｍＬ）をフラスコ中に入れて、０℃に冷やした。ＢｕＬｉ（２．５Ｍ）（１５６ｍＬ，０．３９ｍｏｌ）をゆっくり添加し、１５分間攪拌した。次いで、ＤＭＦ（５７ｍＬ，０．７３３ｍｏｌ）を添加し、その後に混合物を室温まで暖めて、攪拌した。NH_4Cl溶液を添加し、溶媒を減圧下で部分的に除去した。次いで、CH_2Cl_2で抽出し、水で洗浄して、$MgSO_4$で乾燥させた。溶媒を除去した後、粗生成物をメタノールからの再結晶により精製して、７６ｇ（９１％）の化合物４を与えた。

【００２５】

化合物５（２．７４ｇ，５．４４ｍｍｏｌ）及びＴＨＦ（２００ｍＬ）を混合して攪拌した。４０℃にてＢｕＬｉ（２．５Ｍ）（２．４ｍＬ，５．９８ｍｍｏｌ）を添加してから、室温で３０分間攪拌した。得られた溶液を、１００ｍＬのＴＨＦ中の化合物４（２．６５ｇ，４．９４ｍｍｏｌ）の溶液に攪拌しながらゆっくりと添加した。この溶液を室温で８時間攪拌し、その後、溶媒を減圧下で除去した。残った粗製物質を、ヘキサン／CH_2Cl／酢酸エチル混合物を用いてカラムクロマトグラフィーにより精製して、２．６５ｇ（７６％）の化合物６（更に反応した生成物である不純物がわずかに含まれていてもよい）を与えた。

【００２６】

化合物６（２．６５ｇ，３．９ｍｍｏｌ）、化合物７（１．５５ｇ，７．８ｍｍｏｌ）、$CHCl_3$（２ｍＬ）、及びピペリジン（２滴）を混合して、３時間還流させた。バルクの色が暗青色／暗緑色に変わるまで、反応を薄層クロマトグラフィーによりモニターした。生成物を、CH_2Cl_2／酢酸エチル／ヘキサン混合物を用いてフラッシュカラム及び標準カラムのクロマトグラフィーにより精製して、１．５ｇ（４５％）の化合物８を与えた。

【００２７】

クロモフォア化合物８を含む電気光学ポリマー薄膜を次のように調製した：１）ジブロモメタン中、化合物８及びＡｌｄｒｉｃｈからのポリ［ビフェニルＡカーボネート－コ－４，４’－（３，３，５－トリメチルシクロヘキシリデン）－ジフェノールカーボネート］（ポリカーボネートに関して化合物８を２７重量％配合）の溶液（ジブロモメタンに関して化合物８及びポリカーボネートを６．６７重量％配合）を得て；２）この溶液を２”径インジウム・スズ酸化物（ＩＴＯ）基板上に５００ｒｐｍで５分間、１５００ｒｐｍで３０秒間スピン堆積し；３）このポリマー薄膜上に金電極をスパッタリングし；そして、４）シリコンオイル中１００～１５０Ｖ／μｍのポーリング電圧を用いて１２４℃で５～１０分間ポーリングした。

【００２８】

実施例２

図４～６をみると、化合物９（８２ｇ，０．１０７ｍｏｌ）及びＴＨＦ（２５００ｍＬ）を混合して攪拌した。４０℃にて、ＢｕＬｉ（２．５Ｍ）（４７．４ｍＬ，０．１１８

ｍｏｌ）を添加してから、室温で３０分間攪拌した。得られた溶液を、１５００ｍＬのＴＨＦ中に溶解した化合物４（５０ｇ，０．０９３ｍｏｌ）の溶液中にゆっくりと添加した。次いで、得られた溶液を室温で８時間攪拌した。溶媒を減圧下で除去した。残った粗製物質を、ヘキサン／CH_2Cl_2／酢酸エチル混合物を用いてカラムクロマトグラフィーにより精製して、６１．３ｇ（７０％）の化合物１０を与えた。

【００２９】

化合物１０（６１ｇ，０．０６５ｍｏｌ）、化合物７（２６ｇ，０．１２９ｍｏｌ）、$CHCl_3$（２０ｍＬ）、及びピペリジン（１０滴）を混合して、３時間還流させた。バルクの色が暗青色／暗緑色に変わるまで、反応を薄層クロマトグラフィーによりモニターした。生成物を、CH_2Cl_2／酢酸エチル／ヘキサン混合物を用いてフラッシュカラム及び標準カラムのクロマトグラフィーにより精製して、３６ｇ（４９％）の化合物１１を与えた。

【００３０】

化合物１１を７５０ｍＬのＴＨＦ中に溶解させた。ＨＣｌ溶液（１Ｎ，２５０ｍＬ）を添加して、得られた溶液を８時間攪拌した。反応を薄層クロマトグラフィーにより確認した後、$NaHCO_3$溶液を添加した。次いで、得られた溶液をCH_2Cl_2により抽出し、水で洗浄して、$MgSO_4$で乾燥させた。溶媒を減圧下で除去した後、残った物質を、CH_2Cl_2／酢酸エチル混合物を用いてフラッシュカラムクロマトグラフィーにより精製して、１７．８ｇ（６３％）の化合物１２を与えた。

【００３１】

米国特許第５，１９８，５１３号のように、又は化合物１５（図７）のリチウム塩をカルボニル化した後塩化チオニル（２３．５ｇ，０．０９９ｍｏｌ）と反応させることにより調製することができる、化合物１３を、５０ｍＬのCH_2Cl_2中に溶解させて、０℃まで冷やした。化合物１２（１７．８ｇ，０．０１９９ｍｏｌ）及びピリジン（９．６ｍＬ，０．１１９ｍｏｌ）を２００ｍＬのCH_2Cl_2中に溶解し、化合物１３の溶液にゆっくりと添加した。得られた溶液を室温で８時間攪拌した。次いで、混合物をCH_2Cl_2で抽出し、水で洗浄して、$MgSO_4$で乾燥させた。溶媒を減圧下で除去した後、残った物質を、CH_2Cl_2／酢酸エチル混合物を用いてフラッシュカラムクロマトグラフィーにより精製して、２１ｇ（８３％）の化合物１４を与えた。

【００３２】

図７をみると、温度計、マグネチックスターラーバー、及び付加漏斗を備えた三口フラスコに、Macromolecules 1996, 29(3), 852-860のように調製することができる２５．３ｇ（０．１ｍｏｌ）の化合物１５を充填した。このフラスコを窒素でパージした後、２００ｍＬの乾燥エーテルを導入し、次いで、ドライアイス－アセトン浴中で冷却した。ペンタン中の１．７Ｍ ｔ－ＢｕＬｉを７６ｍＬ、－６５℃より低い温度で付加漏斗からフラスコ中に滴下した。この添加を完了した後、反応を上述の浴中で１時間保持した。次いで、１９．４ｇの２，３，４，５，６－ペンタフルオロスチレンを添加して１時間反応させ、その後冷却浴を取り外して、温度を０℃に到達させた。この時点で、希ＨＣｌ水溶液をフラスコ中に注いで、水層が酸性になるまで反応を停止させた。有機層を分離し、$MgSO_4$で乾燥させ、蒸発して、ヘキサンを用いてシリカゲルカラムにより精製して、化合物１６を白色固体として与えた（１０．０８ｇ，２９％）。

【００３３】

凝縮器を備えた２５ｍＬフラスコ中で、化合物１６（１．７４１１ｇ，５．０ｍｍｏｌ）、ＴＨＦ（５ｍＬ）、及び２，２’－アゾイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）の混合物を窒素雰囲気下に、７６℃で５時間、６０℃で一晩保持した。反応物を冷やして、ヘキサンを添加することにより沈殿させろ過した後にポリマーを回収して、１．２ｇのポリマー１７を白色粉末として与えた。

【００３４】

次の化合物（化合物１８～３７）の合成を以下に図８～１２を参照しながら説明する。

化合物１９：化合物１８（米国特許第５，３９６，５５６号におけるＮ－（６－ヒドロ

キシヘキシル）－Ｎ－メチルアニリンの調製と同様なやり方で調製した）（１１１ｇ，０．５ｍｏｌ）及び無水酢酸（７６．５ｇ，０．７５ｍｏｌ）を混合して、６５℃まで２０分間加熱した。反応混合物を水中に注ぎ、CH_2Cl_2で抽出した。粗製油状物をヘキサン／酢酸エチル（３：１）を用いてフラッシュカラムにより精製した。生成物１１０ｇを８４％の収率で得た。

【００３５】

化合物２０：ＤＭＦ（４５．５ｇ，０．６２４ｍｏｌ）を三口フラスコに入れた。０℃にて、$POCl_3$（７６．３ｇ，０．４９９ｍｏｌ）を滴下した。次いで、化合物１９（１０９．５ｇ，０．４１６ｍｏｌ）を添加した。これを室温で３０分間攪拌し、１００℃で３時間加熱した。次いで、反応混合物を水中に注いで、$NaHCO_3$を用いて中和させた。CH_2Cl_2で抽出した後、混合物を、ヘキサン／酢酸エチル（５：２）を用いてフラッシュカラムにより精製した。生成物９６．２ｇを８０％の収率で得た。

【００３６】

化合物２１：化合物２０（９６ｇ，０．３３ｍｏｌ）及び６００ｍＬエタノールを混合した。K_2CO_3（５０ｇ，０．３６ｍｏｌ）を攪拌しながら添加した。この混合物を室温で４時間攪拌した。CH_2Cl_2を添加し、$MgSO_4$で乾燥させた。溶媒をろ過し除去した後、酢酸エチル／CH_2Cl_2（３：２）を用いてフラッシュカラムにより精製した。生成物５４．３ｇを６６％の収率で得た。

【００３７】

化合物２２：化合物２１（５４ｇ，０．２１７ｍｏｌ）、ＴＢＤＭＳ－Ｃｌ（４２．４ｇ，０．２８２ｍｏｌ）、イミダゾール（３８．３ｇ，０．５６３ｍｏｌ）、及び１４０ｍＬのＤＭＦを混合して、５０℃で１０時間加熱した。この混合物を水中に注ぎ、CH_2Cl_2で抽出した。次いで、ヘキサン／酢酸エチル（３：１）を用いて精製した。生成物６８．２ｇを８７％の収率で得た。

【００３８】

化合物２３：化合物２２（６８ｇ，０．１８７ｍｏｌ）を２００ｍＬのメタノール中に溶解した。$NaBH_4$を７％ＮａＯＨ溶液（４ｍＬ）と混合し、３０ｍＬの水で希釈してから、０℃にて上述の溶液中に滴下した。室温で３時間攪拌した後、これを水中に注いでCH_2Cl_2で抽出した。次いで、ヘキサン／酢酸エチル（２：１）を用いてフラッシュカラムにより精製した。生成物５８ｇを８４％の収率で得た。

【００３９】

化合物２４：化合物２３（５７．５ｇ，０．１５７ｍｏｌ）、$PPh_3.HBr$（４８．６ｇ，０．１４２ｍｏｌ）、及び４００ｍＬの$CHCl_3$を混合して、ディーン・スターク装置を用いて３時間還流させた。次いで、溶媒の殆どを除去することにより、この混合物を凝縮させて、ジエチルエーテルを用いて沈殿させた。生成物８２ｇを８４％の収率で得た。

【００４０】

化合物２６：化合物２４（７１ｇ，０．１０３ｍｏｌ）を２０００ｍＬのＴＨＦ中に溶解させた。４０℃にて、ＢｕＬｉ（４５ｍＬ，０．１１３ｍｏｌ）を滴下した。これを室温で３０分間攪拌した。上述の溶液を、１４００ｍＬのＴＨＦ中、化合物４（４８ｇ，０．０９ｍｏｌ）の溶液中に滴下した。この反応混合物を１０時間攪拌した。溶媒を除去した後、CH_2Cl_2／ヘキサン／酢酸エチル（４：４：０．２）を用いてフラッシュカラムにより精製した。生成物５８．１ｇを７５％の収率で得た。

【００４１】

化合物２７：以下に説明するように、又はLiu, S; Haller, M. A.; Ma, H.; Dalton, L.R.;Jang, S.-H.; Jen, A. K. Y. Adv. Mater. 2003, 15(7-8), 603-607に記載の方法により調製することができる。

【００４２】

化合物２８：化合物２６（３０ｇ，３４．５ｍｍｏｌ）、化合物２７（１０ｇ，４１．５ｍｍｏｌ）、ピペリジン（触媒量）、及び１５ｍＬの$CHCl_3$を混合し、加熱して５

時間還流させた。反応混合物を、ヘキサン／酢酸エチル／CH_2Cl_2（４：１．２：４）を用いてフラッシュカラムにより精製した。生成物１５．６ｇを４５％の収率で得た。

【００４３】

化合物２９：化合物２８（７．１３ｇ，６．５２ｍｍｏｌ）及びピリジン（１．３２ｍＬ，１６．３ｍｍｏｌ）を８０ｍＬのCH_2Cl_2中に溶解させた。１０ｍＬCH_2Cl_2中の化合物１３（３．１ｇ，１３．０４ｍｍｏｌ）を０℃にて滴下した。この混合物を室温で１２時間攪拌してから、水中に注いだ。これをCH_2Cl_2により抽出し、ヘキサン／CH_2Cl_2／酢酸エチル（４：４：０．４）を用いてフラッシュカラムにより精製した。生成物７．７ｇを９１％の収率で得た。

【００４４】

化合物３０：化合物２８（７．６ｇ，５．８７５ｍｍｏｌ）を１５０ｍＬのＴＨＦ中に溶解させた。ＨＣｌ溶液（１Ｎ，５０ｍＬ）を添加した。これを室温で１２時間攪拌してから、$NaHCO_3$溶液で中和させた。CH_2Cl_2により抽出した後、ヘキサン／酢酸エチル／CH_2Cl_2／酢酸エチル（１：２：１）を用いてフラッシュカラムにより精製した。生成物５．７ｇを８２％の収率で得た。

【００４５】

化合物３１：化合物３０（１ｇ，０．８４８ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ（０．０２１ｇ，０．０１７ｍｍｏｌ）、及びトリエチルアミン（０．２４ｍＬ，１．７ｍｍｏｌ）を３０ｍＬのCH_2Cl_2中に溶解させた。無水フタル酸（０．１５７ｇ，１．０６ｍｍｏｌ）を添加し、室温で１２時間攪拌した。次いで、１Ｎ ＨＣｌ溶液で洗浄し、CH_2Cl_2により抽出して、$NaHCO_3$及び水により洗浄した。この混合物をCH_2Cl_2／アセトン（２．５：１）を用いてフラッシュカラムにより精製した。生成物０．８２ｇを７３％の収率で得た。

【００４６】

化合物３２は、以下に説明するように調製した。合成は、Luo, J.; Liu, S.; Haller, M.; Liu, L.; Ma, H.; Jen, A. K. Y. Adv. Mater. 2002, 14(23), 1763-1768に基づいている。

【００４７】

化合物３３：化合物２８（４．２ｇ，３．８４ｍｍｏｌ）、化合物３２（２．６３ｇ，４．９９ｍｍｏｌ）、及びＤＰＴＳ（０．３ｇ，１．０１ｍｍｏｌ）を３０ｍＬのCH_2Cl_2中に溶解させた。ＤＣＣ（１．２３ｇ，５．９５ｍｍｏｌ）を添加し、室温で１２時間攪拌した。ろ過して溶媒を除去した後、混合物をヘキサン／CH_2Cl_2／酢酸エチル（４：４：０．４）を用いてフラッシュカラムにより精製した。生成物５．８８ｇを９５．６％の収率で得た。

【００４８】

化合物３４：化合物３３（５．８５ｇ，３．６５ｍｍｏｌ）を１００ｍＬのＴＨＦ中に溶解させた。ＨＣｌ溶液（１Ｎ，３０ｍＬ）を添加し、室温で１２時間攪拌した。次いで、混合物をCH_2Cl_2により抽出し、$NaHCO_3$溶液で洗浄した。これをCH_2Cl_2／酢酸エチル（１２：１）を用いてフラッシュカラムにより精製した。生成物４．７７ｇを８８％の収率で得た。

【００４９】

化合物３５：化合物３４（３．５ｇ，２．３５ｍｍｏｌ）、ＤＭＡＰ（０．０５７ｇ，０．４７ｍｍｏｌ）、及びトリエチルアミン（０．６６ｍＬ，４．７１ｍｍｏｌ）を７０ｍＬのCH_2Cl_2中に溶解させた。無水フタル酸（０．４４ｇ，２．９４ｍｍｏｌ）を添加し、室温で１２時間攪拌した。次いで、これを１Ｎ ＨＣｌ溶液により洗浄し、CH_2Cl_2により抽出して、$NaHCO_3$溶液及び水で洗浄した。混合物をCH_2Cl_2／アセトン（２．５：１）を用いてフラッシュカラムにより精製した。生成物２．３ｇを６０％の収率で得た。

【００５０】

化合物３６：（Luo, J.; Liu, S.; Haller, M.; Liu, L.; Ma, H.; Jen, A. K. Y. Adv

. Mater. 2002, 14(23), 1763-1768に記載されるのと同様のやり方で調製した）真空乾燥したポリ（４－ビニルフェノール）（０．９４３６ｇ）、ＤＰＴＳ（０．２３１ｇ，０．７８６ｍｍｏｌ）、及び化合物３１（１．０４４ｇ）をＴＨＦ（３０ｍｌ）及びCH_2Cl_2（１０ｍｌ）中に溶解させた。ＤＣＣ（０．４０４ｇ，１．９６５ｍｍｏｌ）を添加した後、溶液を室温で４０時間攪拌した。化合物１３（４．０５ｇ，１７．１２ｍｍｏｌ）及び$N(i-Pr)_2Et$（１．８０６ｇ，１４ｍｍｏｌ）を添加した。更に２４時間後、反応混合物をメタノール中で沈殿させるため約１０ｍｌまで蒸発させた。濾過により集めた固体を再び沈殿させるためCH_2Cl_2中に溶解させた。この沈殿を８回繰り返した。回収したポリマーを真空下で乾燥させて、２．４３ｇのポリマー３６を暗青色粉末として与えた。

【００５１】

ポリマー３７：（Luo, J.; Liu, S.; Haller, M.; Liu, L.; Ma, H.; Jen, A. K. Y. Adv. Mater. 2002, 14(23), 1763-1768に記載されるのと同様のやり方で調製した）化合物３５（１．０２８７ｇ）、真空乾燥したポリ（４－ビニルフェノール）（０．７５５５ｇ）、及びＤＰＴＳ（０．１８５１ｇ，０．６２８８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ（３０ｍｌ）中に溶解させた。ＤＣＣ（０．４０４ｇ，１．９６５ｍｍｏｌ）及びCH_2Cl_2（１０ｍｌ）を添加した後、溶液を室温で４７時間乾燥させた。化合物１３（３．７１ｇ，１５．７ｍｍｏｌ）及び$N(i-Pr)_2Et$（１．８ｇ，１４ｍｍｏｌ）を添加した。更に２日後、反応混合物を、メタノール中での沈殿のため約１０ｍｌまで蒸発させた。濾過により集めた固体を再び沈殿させるためCH_2Cl_2中に溶解させた。この沈殿を８回繰り返した。回収したポリマーを真空下で乾燥させて、２．０４ｇの黒青色粉末を与えた。

【００５２】

化合物２７中間体：２００ｍＬのジクロロメタン中のジイソプロピルエチルアミン（１８．４８ｇ，１４３ｍｍｏｌ）に、０℃にて３－アセチル－１－プロパノール（１３．２８ｇ，１３０ｍｍｏｌ）を添加した。溶液を０．５時間攪拌した後、温度を０℃に維持しながら、クロロメチルメチルエーテル（１３．０８ｇ，１６２．５ｍｍｏｌ）を添加した。得られた溶液を更に１時間攪拌し、室温にして、一晩攪拌した。有機溶媒を回転蒸発により濃縮した。粗生成物を、溶出剤としてジクロロメタンを用いてフラッシュクロマトグラフィーにより精製して、５－メトキシメトキシ－２－ペンタノン（１４．３ｇ，収率７５）をうすい油状物として与えた。

【００５３】

ＴＨＦ中エチルビニルエーテル（１９．４７ｇ，２７０ｍｍｏｌ）の溶液に、１０６ｍＬのｔｅｒｔ－ブチルリチウム（１．７Ｍ，１８０ｍｍｏｌ）を－７８℃にて滴下した。この溶液を氷浴により０℃まで温めて、更に１時間攪拌してから、－７８℃まで再び冷却した。このリチウム化されたエノールエーテルに、１０ｍＬのＴＨＦ中、５－メトキシメトキシ－２－ペンタノン（１３．１６ｇ，９０ｍｍｏｌ）の溶液を滴下した。得られた混合物を－７８℃にて１時間、０℃にて３０分間攪拌してから、ゆっくりと室温まで温めた。反応混合物を、７０ｍＬの飽和NH_4Cl水溶液を用いて停止させた。有機層を分離して、水層を３×１００ｍＬのジエチルエーテルを用いて抽出した。組み合わせた有機層を、Na_2SO_4を用いて乾燥させ、回転蒸発により濃縮して、２－エトキシ－３－ヒドロキシ－６－メトキシメトキシ－３－メチル－１－ヘキセンを計量可能な収率（１９．４ｇ）で与えた。粗生成物は、更に精製することなく後続の反応において使用した。

【００５４】

５０ｍＬのメタノール中、２－エトキシ－３－ヒドロキシ－６－メトキシメトキシ－３－メチル－１－ヘキセン（８．９９ｇ，４１．２ｍｍｏｌ）の溶液に、室温で１Ｍ ＨＣｌ（１００ｍＬ，１００ｍｍｏｌ）を滴下した。発熱反応を水浴により冷やして、ＴＬＣによりモニターした。２時間攪拌した後、得られた混合物を$NaHCO_3$により中和させ、回転蒸発により濃縮して、３×１２０ｍＬのジクロロメタンを用いて抽出した。組み合わせた有機層を、Na_2SO_4を用いて乾燥させ、濃縮した。粗生成物を、溶出剤としてヘキサン／酢酸エチル（２／１－１／１）を用いてフラッシュクロマトグラフィーにより

精製して、４．６ｇの３－メチル－３－ヒドロキシ－６－メトキシメトキシ－２－ヘキサノン（収率５９）を与えた。

【００５５】

１００ｍＬの無水（absolute）エタノール中、反応の事前に一晩$MgSO_4$により乾燥させた３－メチル－３－ヒドロキシ－６－メトキシメトキシ－２－ヘキサノン３（６．６ｇ，３５ｍｍｏｌ）及びマロノニトリル（５．５５ｇ，８４ｍｍｏｌ）の溶液に、メタノール洗浄したリチウム（７．６ｍｇ，１．１ｍｍｏｌ）を添加した。この溶液を、４Åのモレキュラーシーブを充填したソックスレー装置において一晩還流させた。最後に、１ｍＬの水を添加して反応を停止させた。有機溶媒を除去し、残渣を、溶出剤としてヘキサン／酢酸エチル（３／１－１／１）を用いてフラッシュクロマトグラフィーにより精製して、４．６ｇの２－ジシアノメチレン－３－シアノ－４，５－ジメチル－５－（３’－メトキシメトキシプロピル）－２，５－ジヒドロフラン（３．７ｇ，収率３７）を与えた。

【００５６】

化合物２７：５０ｍＬのＴＨＦ中、２－ジシアノメチレン－３－シアノ－４，５－ジメチル－５－（３’－メトキシメトキシプロピル）－２，５－ジヒドロフラン４（２．５ｇ，８．７ｍｍｏｌ）の溶液に、室温にて５８ｍＬの６Ｍ ＨＣｌ（３４８ｍｍｏｌ）を滴下した。次いで、この溶液を６５℃まで４時間加熱してから、氷浴上で、８７ｍＬの水中７２ｇのK_2CO_3の溶液中にゆっくりと注いだ。有機層を回転蒸発により除去して、残った溶液を３×１５０ｍＬのジエチルエーテルを用いて抽出した。組み合わせた有機層を、Na_2SO_4を用いて乾燥させ、濃縮した。残渣を、勾配溶出剤（ヘキサン／酢酸エチル（１／１）、次いで純粋な酢酸エチル）によるフラッシュクロマトグラフィーを用いて精製して化合物２７（１．５ｇ）を与えた。

【００５７】

化合物３２中間体：－７８℃の乾燥ジエチルエーテル（６０ｍＬ）中、４－（トリフルオロビニルオキシ）－ブロモベンゼン（９．２５ｇ，３６．６ｍｍｏｌ）溶液に、ｔ－ＢｕＬｉ（２３．７ｍＬ，ペンタン中１．７Ｍ）を滴下した。１時間後に、ＤＭＦ（４．３ｍＬ，１．５当量）を滴下した。反応混合物を－７８℃で１時間攪拌した。次いで、反応混合物を室温まで約４５分間温めて、水（１０ｍＬ）を添加することにより停止させた。エーテルを含んだ層を回収し、水層をジエチルエーテルで抽出した。組み合わせた有機層を、水で２回洗浄し（５０ｍＬ×２）、硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。濾過して溶媒を蒸発させた後、生成物を真空下で一晩乾燥させて、４－（トリフルオロビニルオキシ）ベンズアルデヒドを黄色油状物として与えた。これは更に精製することなく次の工程において使用することができる。^{1}Ｈ ＮＭＲ（$CDCl_3$）：δ１０．１８（ｓ，１Ｈ），７．８５（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，２Ｈ），７．１７（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，２Ｈ）。

【００５８】

室温のベンゼン／エタノール（７５／７５ｍＬ）中、４－（トリフルオロビニルオキシ）ベンズアルデヒド（約３５ｍｍｏｌ）の溶液に、水素化ホウ素ナトリウム（１．８ｇ，１．３当量）を添加した。得られた混合物を室温で３時間攪拌した。減圧下で、溶媒をすべて蒸発させた。残渣をCH_2Cl_2により１時間抽出して、硫酸ナトリウムにより乾燥させた。生成物を、溶出剤としてCH_2Cl_2を用いたクロマトグラフィーにより精製して、４－（トリフルオロビニルオキシ）ベンジルアルコールを無色油状物として与えた（５．０ｇ，収率６８％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（$CDCl_3$）：δ７．３６（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，２Ｈ），７．０９（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，２Ｈ），４．６７（ｓ，２Ｈ），２．０３（ｓ，１Ｈ）。

【００５９】

新しく蒸留した２，２，２－トリクロロエタノール（２５ｍＬ）に、３，５－ジヒドロキシ安息香酸（４．５０ｇ，２９．２ｍｍｏｌ）、その後、濃硫酸（１．０ｍＬ）を添加し、混合物を激しく攪拌して、９０℃で４８時間窒素下で加熱した。反応混合物を冷却し、減圧下で乾燥状態まで蒸発した。粗生成物を、CH_2Cl_2から１：１０のジエチルエーテル／CH_2Cl_2まで徐々に増加させて溶出するフラッシュクロマトグラフィーによ

り精製して、（２，２，２－トリクロロエチル）３，５－ジヒドロキシベンゾエートを粘性の油状物として与えた（５．１２ｇ，収率６１．４％）。

【００６０】

新しく蒸留したＴＨＦ（４０ｍＬ）中、化合物（２，２，２－トリクロロエチル）３，５－ジヒドロキシベンゾエート（２．０４ｇ，７．１４ｍｍｏｌ）、４－（トリフルオロビニルオキシ）ベンジルアルコール（３．２ｇ，１５．６ｍｍｏｌ）、及びトリフェニルホスフィン（６．０ｇ，２２．９ｍｍｏｌ）の溶液に、ジエチルアゾカルボキシレート（３．６ｍＬ，２２．７ｍｍｏｌ）を滴下した。反応混合物を室温で一晩攪拌してから、溶媒をすべて減圧下で蒸発させた。粗生成物を、溶出剤としてCH_2Cl_2／ヘキサン（１：３，ｖ／ｖ）を用いるカラムクロマトグラフィーにより精製して、（２，２，２－トリクロロエチル）３，５－ジ（（４－トリフルオロビニルオキシ）ベンジルオキシ）ベンゾエートを無色の油状物として与えた（３．３９ｇ，収率７２％）。

【００６１】

化合物３２：ＴＨＦ／酢酸（１０ｍＬ／１０ｍＬ）の混合物中、（２，２，２－トリクロロエチル）３，５－ジ（（４－トリフルオロビニルオキシ）ベンジルオキシ）ベンゾエート（３．３８ｇ，５．１４ｍｍｏｌ）の溶液に、２．３ｇの亜鉛末を添加した。反応混合物窒素下で３時間激しく攪拌して、濾過した。溶媒の大部分を蒸発し、濾液の残渣をジエチルエーテル中に再溶解させた。この溶液を水で洗浄し（１００ｍＬ×３）、硫酸ナトリウムで乾燥させた。粗生成物を、溶出剤としてCH_2Cl_2／アセトン（２：１，ｖ／ｖ）を用いるカラムクロマトグラフィーにより精製して、３２を白色固体として与えた（２．６０ｇ，収率９６％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（$CDCl_3$）：δ７．３６（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，４Ｈ），７．２６（ｄ，Ｊ＝２．６Ｈｚ，２Ｈ），７．０４（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，４Ｈ），６．７２（ｔ，Ｊ＝２．６Ｈｚ，１Ｈ），４．９７（ｓ，４Ｈ）。

【００６２】

ポリマー１７中に化合物１４を含む架橋された電気光学ポリマー薄膜を次のように調製した：１）シクロペンタノン中、化合物１４及びポリマー１７（ポリマー１７に関して化合物１４を１５重量％配合）の溶液（シクロペンタノンに関して、化合物１４及びポリマー１７（固体全体）を３０重量％配合）を調製し；２）この溶液を２”ＩＴＯ基板上に５００ｒｐｍで５秒間、１３００ｒｐｍで３０秒間スピン堆積し；３）この系を１８０℃にて、４．５ｋＶで１０分間、５．５ｋＶで５分間、６．５ｋＶで５分間、そして７．５ｋＶで５分間コロナポーリングし；４）架橋された薄膜を７．５ｋＶ場で室温まで冷却させた。

【００６３】

ポリマー３６から形成された架橋電気光学ポリマー薄膜を、シクロペンタノン中、ポリマー３６の２５％（重量基準）溶液をＩＴＯ被覆ガラススライド上にスピンコーティングすることにより調製した。この溶液を０．２μｍナイロンフィルターを通して濾過し、５００ｒｐｍで６秒間、１０００ｒｐｍで３０秒間スピンコートして、５０℃にて一晩真空下でソフトベークして、３．２μｍの薄膜を与えた。この薄膜を、ニードルを用いて２０ｋＶにてコロナポーリングし、架橋させるために２２０℃で５分間加熱した。薄膜を、適用した場のもとで室温まで冷やして、１．３１μｍにてr_{33}が３６ｐｍ／Ｖである電気光学薄膜を与えた。

【００６４】

他の態様は特許請求の範囲内にある。

【図面の簡単な説明】

【００６５】

【図１】図１は、ある態様において使用することができる例示的な受容体を示す。

【図２】図２は、ある態様において使用することができる例示的な供与体を示す。

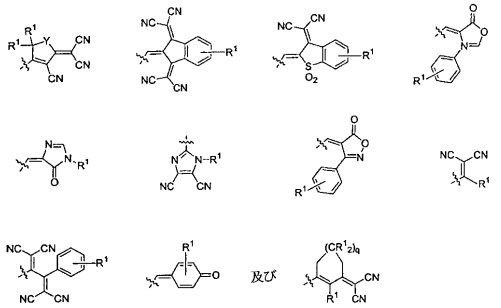
【図３】図３は、種々の非線形光学クロモフォアの合成の概略である。

【図４】図４は、種々の非線形光学クロモフォアの合成の概略である。

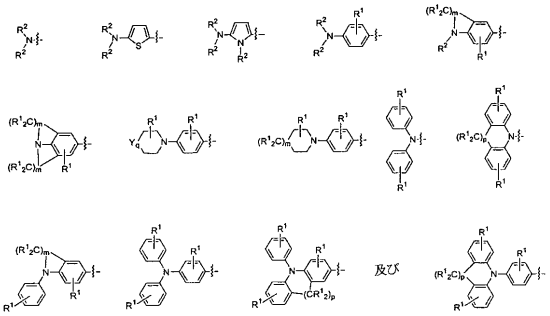
【図５】図５は、種々の非線形光学クロモフォアの合成の概略である。

【図６】図６は、種々の非線形光学クロモフォアの合成の概略である。
【図７】図７は、ある態様において使用される架橋可能なポリマーの合成を概説する図である。
【図８】図８は、非線形光学クロモフォアの合成を概説する図である。
【図９】図９は、非線形光学クロモフォアの合成を概説する図である。
【図１０】図１０は、非線形光学クロモフォアの合成を概説する図である。
【図１１】図１１は、二つの架橋可能な基を示す。
【図１２】図１２は、ペンダントの非線形光学クロモフォアを有する二つの側鎖ポリマーの合成を概説する図である。

【図１】

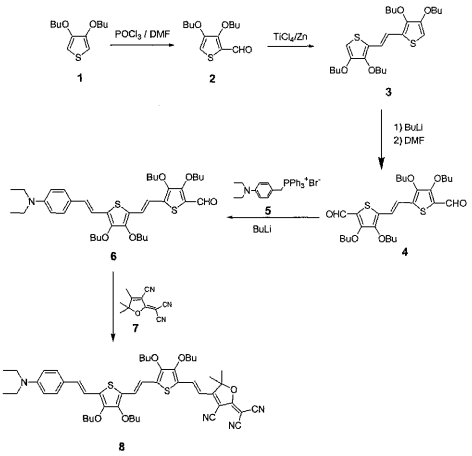


【図２】



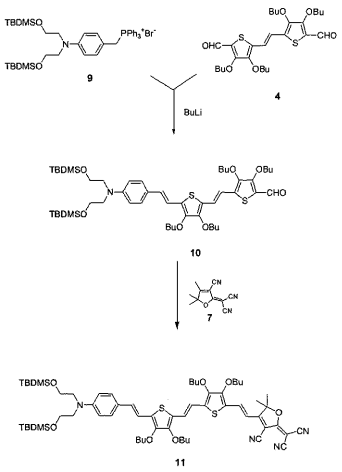
【図３】

Fig. 3



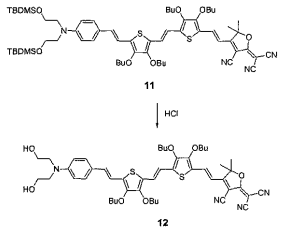
【図４】

Fig. 4



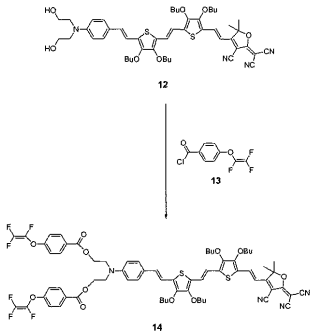
【図５】

Fig. 5

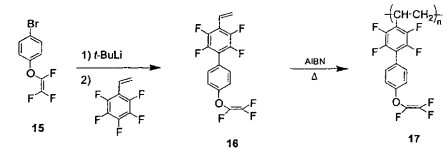


【図６】

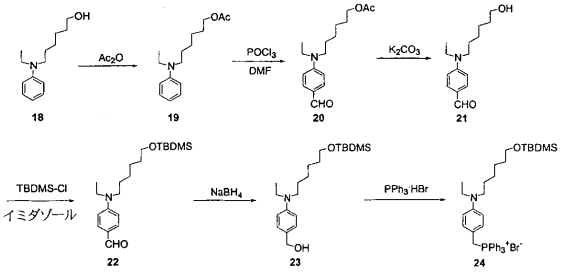
Fig. 6



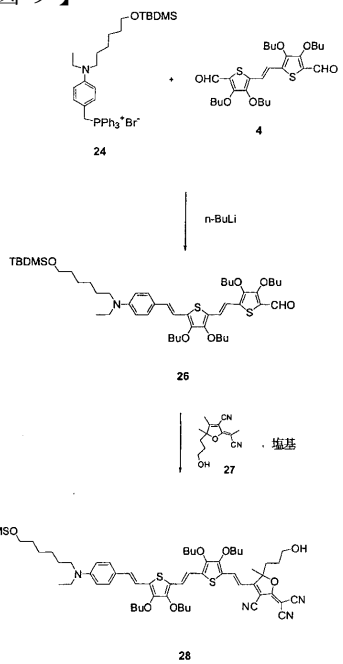
【図７】



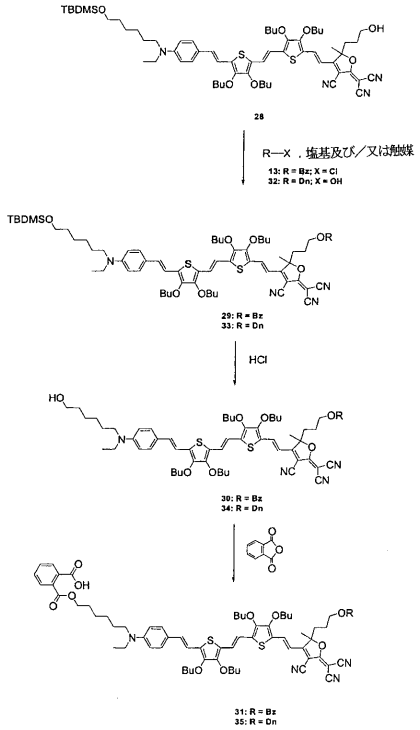
【図８】



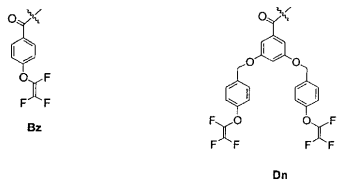
【図９】



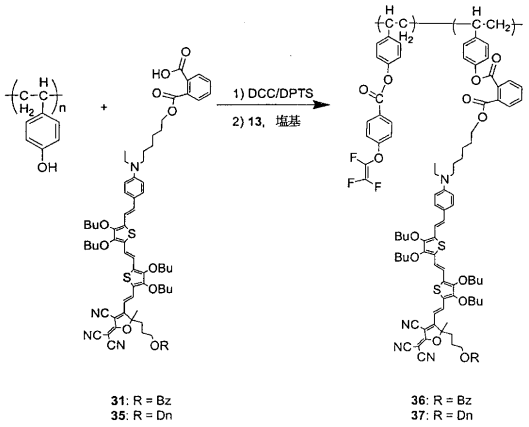
【図１０】


TBDMSO
BuO
OBu
OH
NC
CN
28
R—X，塩基及び／又は触媒
13: R = Bz; X = Cl
32: R = Dn; X = OH
OR
29: R = Bz
33: R = Dn
HCl
HO
30: R = Bz
34: R = Dn
OH
31: R = Bz
35: R = Dn

【図１１】


Bz
Dn

【図１２】


1) DCC/DPTS
2) 13，塩基
31: R = Bz
35: R = Dn
36: R = Bz
37: R = Dn

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/37180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G02F1/361 C07D409/06

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)
IPC 7 G02F C07D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/160282 A1 (TODOROVA GALINA K ET AL) 31 October 2002 (2002-10-31) Table 1, entry 3 paragraph [0033] - paragraph [0036] paragraph [0046] - paragraph [0051] -----	1,2, 9-21,23, 24,26-40
A	US 6 393 190 B1 (HE MINGQIAN ET AL) 21 May 2002 (2002-05-21) claims 1,11,14 -----	1,20
A	DE 197 09 185 A (BASF AG) 30 October 1997 (1997-10-30) claim 1 -----	1,20
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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 document 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	Date of mailing of the international search report
15 October 2004	10. 05. 2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Puetz, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
P[redacted]/US 03/37180

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YUXIA Z ET AL: "Synthesis and characterization of a novel nonlinear optical polyurethane polymer" EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 37, no. 3, March 2001 (2001-03), pages 445-449, XP004227825 ISSN: 0014-3057 the whole document	1,20
A	US 2002/161165 A1 (LEUNG DORIS S ET AL) 31 October 2002 (2002-10-31) the whole document	2,20,22
A	US 5 718 845 A (JEN KWAN-YUE ALEX ET AL) 17 February 1998 (1998-02-17) example 48	1,20,22

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 03/37180

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

see annex

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1,2,9-21,23(in part),24(in part),26-40(all in part)

Composition comprising a linear polymer comprising pendant chromophores having the formula D-pi-A, wherein pi is a pi-bridge including a thiophene ring having oxygen atoms directly bonded to the 3 and 4 of the thiophene ring, chromophores, NLO compositions comprising a polymer matrix and a chromophore, methods using said compositions or NLO compositions as well as an optical router, a communication system and a phased array radar system comprising said compositions or NLO compositions.

---

2. claims: 3-8,22,23(in part),24(in part),25,26-40(all in part)

Composition comprising a linear polymer comprising pendant chromophores having the formula as indicated in claim 3, chromophores, NLO compositions comprising a polymer matrix and a chromophore, methods using said NLO compositions as well as an optical router, a communication system and a phased array radar system comprising said NLO compositions.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
P[redacted]/US 03/37180

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002160282 A1	31-10-2002	US 2003107027 A1	12-06-2003
		US 2003201713 A1	30-10-2003
		US 2003183812 A1	02-10-2003
		US 2003205701 A1	06-11-2003
		US 2004132960 A1	08-07-2004
		US 2004192942 A1	30-09-2004
		US 2004192940 A1	30-09-2004
		AU 8652701 A	25-02-2002
		CA 2419820 A1	21-02-2002
		CN 1466583 A	07-01-2004
		EP 1313729 A2	28-05-2003
		JP 2004506630 T	04-03-2004
		WO 0214305 A2	21-02-2002
US 6393190 B1	21-05-2002	US 6584266 B1	24-06-2003
		AU 6318701 A	02-01-2002
		CA 2411963 A1	27-12-2001
		CN 1425018 A	18-06-2003
		EP 1290000 A1	12-03-2003
		JP 2004501159 T	15-01-2004
		WO 0198310 A1	27-12-2001
DE 19709185 A	30-10-1997	DE 19709185 A1	30-10-1997
		JP 10048678 A	20-02-1998
US 2002161165 A1	31-10-2002	WO 02100974 A2	19-12-2002
US 5718845 A	17-02-1998	US 5395556 A	07-03-1995
		CA 2057402 A1	13-06-1992
		EP 0493716 A1	08-07-1992
		JP 6157511 A	03-06-1994
		US 5688906 A	18-11-1997

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100123548
弁理士 平山 晃二
(72)発明者 ハング，デュン
アメリカ合衆国ワシントン州９８０１２，ボーセル，トゥエンティーナインス・アベニュー・サウスイースト １８１０３
(72)発明者 チェン，バオクァン
アメリカ合衆国ワシントン州９８０１１，ボーセル，ホール・ロード １７７２５，アパートメント ２０２

Ｆターム(参考) 2K002 AB04 CA06
4J100 AB07P BA02H BA03P BA15H BA31H BA40H BB07H BC43H BC83H CA01
CA31 HA11 HC04 HC72 JA32