

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5541859号
(P5541859)

(45) 発行日 平成26年7月9日 (2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月16日 (2014.5.16)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 61/12 (2006.01)

C O 8 G 61/12

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 9 O

C O 7 D 235/02 (2006.01)

C O 7 D 235/02 C S P B

C O 7 D 263/54 (2006.01)

C O 7 D 263/54

C O 7 D 241/42 (2006.01)

C O 7 D 241/42

請求項の数 7 (全 156 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-501273 (P2008-501273)
 (86) (22) 出願日 平成18年3月8日 (2006.3.8)
 (65) 公表番号 特表2008-538221 (P2008-538221A)
 (43) 公表日 平成20年10月16日 (2008.10.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/060538
 (87) 国際公開番号 W02006/097419
 (87) 国際公開日 平成18年9月21日 (2006.9.21)
 審査請求日 平成21年3月6日 (2009.3.6)
 (31) 優先権主張番号 05101936.2
 (32) 優先日 平成17年3月14日 (2005.3.14)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 05103648.1
 (32) 優先日 平成17年5月2日 (2005.5.2)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国、4057 バーゼル、クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎
 (74) 代理人 100116919
 弁理士 齋藤 房幸
 (72) 発明者 シェーフアー, トーマス
 スイス国、ツェーハー 4410 リース
 タル、ヴァイトヴェーク 15デー
 最終頁に続く

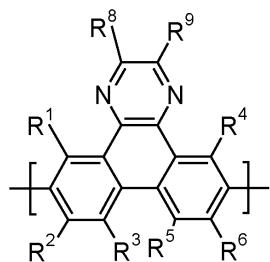
(54) 【発明の名称】 新規ポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

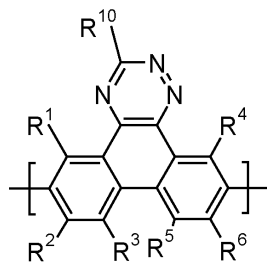
【請求項 1】

式、

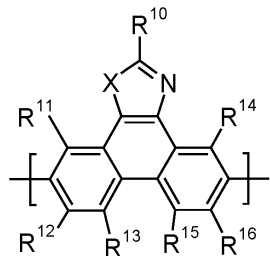
【化 2】



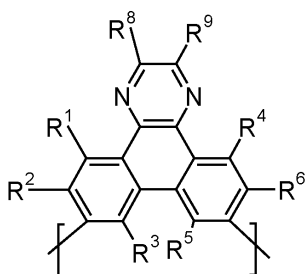
(X),



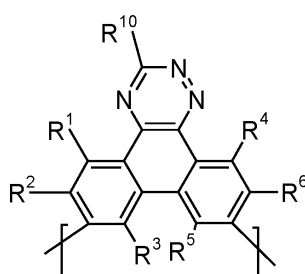
(XI) および/または



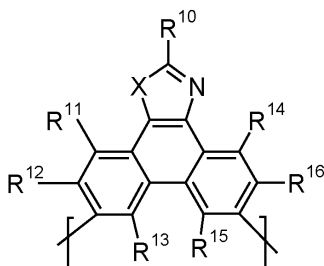
(XII),



(XVI),



(XVII) および/または



(XVIII)

の繰り返しユニットを含み、

式中、 R^1 および R^4 は、互いに独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、CN、または $-CO-R^{2,8}$ であり、

R^2 、 R^3 、 R^5 、および R^6 は、互いに独立に、H、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、Gで置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、CN、または $-CO-R^{2,8}$ であり、

R^8 および R^9 は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール

10

20

30

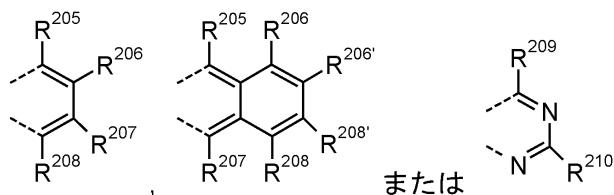
40

50

、Gで置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、または、

R^8 および R^9 は、一緒に、基、

【化3】



10

を形成し、

式中、 $R^{206'}$ 、 $R^{208'}$ 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 、および R^{210} は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、Gで置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、

20

R^{10} は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、Gで置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、または $-CO-R^{28}$ であり、

R^{11} および R^{14} は、互いに独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、

30

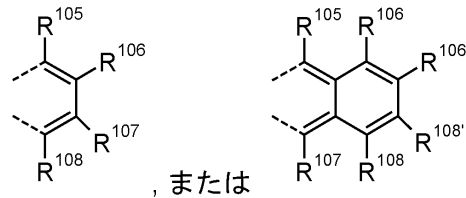
R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、および R^{16} は、互いに独立に、H、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、Gで置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、

40

Xは、O、S、または NR^{17} であり、式中、 R^{17} は、H； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、または $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリールもしくは $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

または、互いに隣接する2個の置換基 R^1 および R^2 、 R^4 および R^6 、 R^{11} および R^{12} 、ならびに/または R^{14} および R^{16} 、 R^2 および R^3 、 R^5 および R^6 、 R^1 および R^{13} 、ならびに/または R^{15} および R^{16} は、一緒に基、

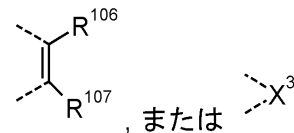
【化 4】



を形成し、または互いに隣接する 2 個の置換基 R^{105} および R^{106} 、ならびに / または R^{107} および R^{108} は、一緒に基、

10

【化 5】



を形成し、

式中、 X^3 は、O、S、 $C(R^{119})(R^{120})$ 、または NR^{17} であり、式中、 R^{17} は、上記で定義した通りであり、 R^{105} 、 R^{106} 、 R^{107} 、 R^{108} 、 $R^{106'}$ 、および $R^{108'}$ は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

20

R^{119} および R^{120} は、一緒に式 $=CR^{121}R^{122}$ の基を形成し、

式中、 R^{121} および R^{122} は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、または $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、または G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、または、

R^{119} および R^{120} は、一緒に 5 もしくは 6 員環を形成し、これは、場合により、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、または $-C(=O)-R^{127}$ で置換することができ、

30

R^{127} は、H； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

D は、 $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{25}-$ ； $-SiR^{30}R^{31}-$ ； $-POR^{32}-$ ； $-CR^{23}=CR^{24}-$ ；または $-C-C-$ であり、

40

E は、 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{26}$ ； $-COR^{28}$ ； $-COOR^{27}$ ； $-CONR^{25}R^{26}$ ； $-CN$ ；またはハロゲンであり、G は、E、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

式中、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} は、互いに独立に、H； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、または、

50

R^{25} および R^{26} は、一緒に 5 または 6 員環を形成し、

R^{27} および R^{28} は、互いに独立に、H ; $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキル ; または - O - で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{29} は、H ; $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキル ; または - O - で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{30} および R^{31} は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリールであり、

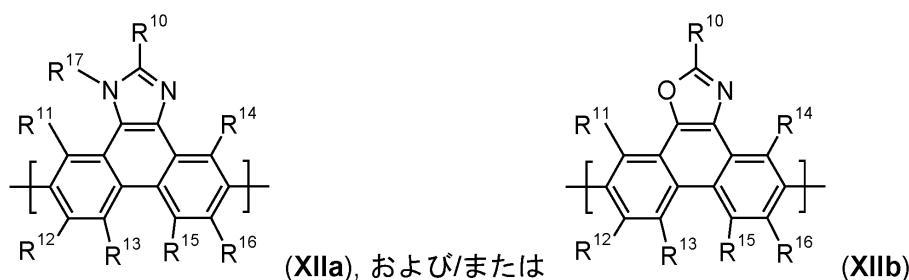
R^{32} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリールである、ポリマー。

10

【請求項 2】

式、

【化 1 1】



20

の繰り返しユニットを含み、

R^{10} は、H、Gで置換されていてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール、Gで置換されていてもよい $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または基 - X^2 - R^{18} であり、式中、 X^2 は、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ ヘテロアリールなどのスペーサーであり、これは、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで1回以上置換することができ、 R^{18} は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または - $NR^{25}R^{26}$ - であり、

30

R^{11} および R^{14} は、水素であり、

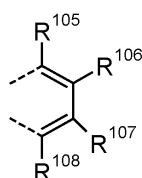
R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、および R^{16} は、水素であり、

R^{17} は、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキル ; または - O - で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、または、

40

互いに隣接する2個の置換基 R^{12} および R^{13} 、ならびに/または R^{15} および R^{16} は、一緒に基、

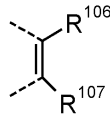
【化 1 2】



を形成し、または、互いに隣接する2個の置換基 R^{15} および R^{13} は、一緒に基、

50

【化 1 3】



を形成し、式中、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶、R¹⁰⁷、およびR¹⁰⁸は、互いに独立に、H、またはC₁～C₈アルキルであり、

Dは、-S-；-O-；または-NR²⁵-であり、

Eは、-OR²⁹；-SR²⁹；-NR²⁵R²⁶；-CN；またはFであり、Gは、
E、C₁～C₁₈アルキル、Dで中断されたC₁～C₁₈アルキル、C₁～C₁₈ペルフルオロアルキル、C₁～C₁₈アルコキシ、またはEで置換されおよび/またはDで中断されたC₁～C₁₈アルコキシであり、式中、

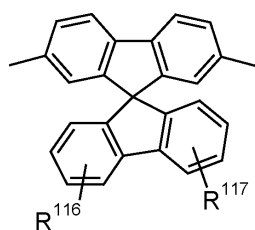
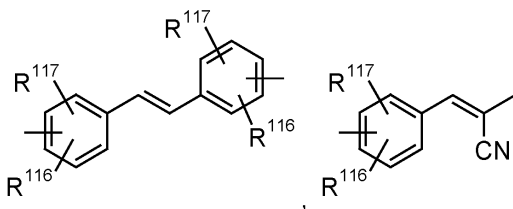
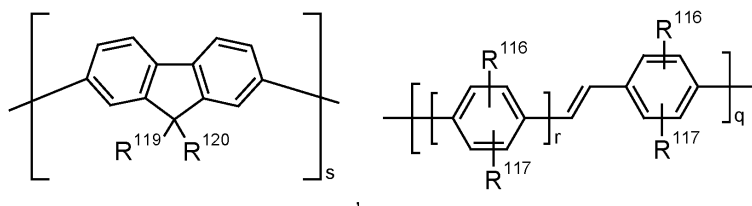
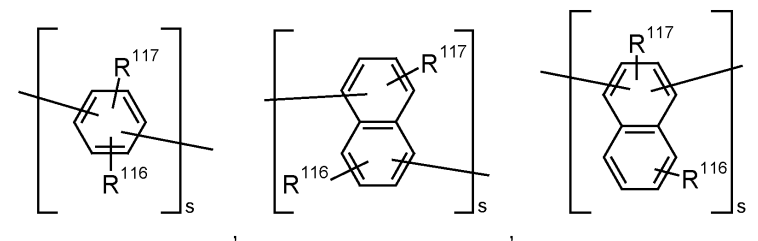
R²⁵およびR²⁶は、互いに独立に、H；C₆～C₁₈アリール；C₁～C₈アルキルまたはC₁～C₈アルコキシで置換されたC₆～C₁₈アリール；C₁～C₈アルキル；または-O-で中断されたC₁～C₈アルキルであり、または、

R²⁵およびR²⁶は、一緒に5または6員環を形成し、

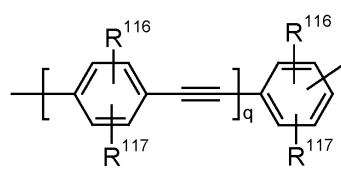
R²⁹は、C₆～C₁₈アリール；C₁～C₁₈アルキルまたはC₁～C₁₈アルコキシで置換されたC₆～C₁₈アリール；C₁～C₁₈アルキル；または-O-で中断されたC₁～C₁₈アルキルである、請求項1に記載のポリマー。

【請求項 3】

【化 1 5】



(Vm), または



(Vn)

30

40

50

(式中、 r は、 $1 \sim 10$ の整数であり、

q は、 $1 \sim 10$ の整数であり、

s は、 $1 \sim 10$ の整数であり、

R^{116} および R^{117} は、互いに独立に、H、ハロゲン、 $-CN$ 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、Gで置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、 $-C(=O)-R^{127}$ 、 $-C(=O)R^{127}$ 、または $-C(=O)NR^{127}R^{126}$ であり、

10

R^{119} および R^{120} は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、Gで置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または $C_7 \sim C_{25}$ アラルキルであり、または、

R^{119} および R^{120} は、一緒に式 $=CR^{121}R^{122}$ の基を形成し、式中、

R^{121} および R^{122} は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、またはGで置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、または、

20

R^{119} および R^{120} は、一緒に5または6員環を形成し、これは、場合により、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、Gで置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、または $-C(=O)-R^{127}$ で置換することができ、

R^{126} および R^{127} は、互いに独立に、H； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

30

Dは、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ 、 $-SiR^{70}R^{71}-$ 、 $-POR^{72}-$ 、 $-CR^{63}=CR^{64}-$ 、または $-C-C-$ であり、

Eは、 $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{66}$ 、 $-CN$ 、またはハロゲンであり、

Gは、E、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ベルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、および R^{66} は、互いに独立に、H； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、または、

40

R^{65} および R^{66} は、一緒に5または6員環を形成し、

R^{67} および R^{68} は、互いに独立に、H； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

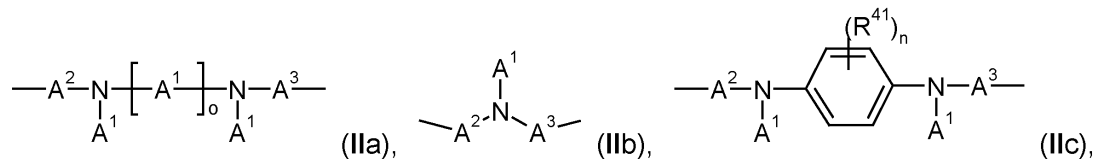
R^{69} は、H； $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル；または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

50

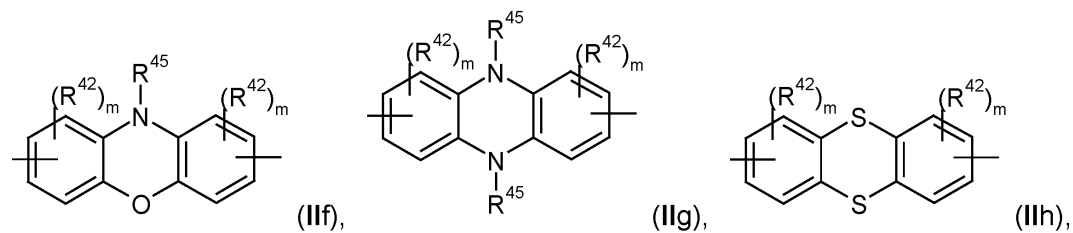
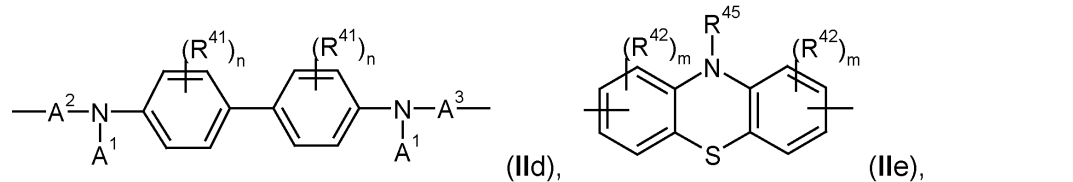
R^{70} および R^{71} は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリールであり、

R^{72} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリールである) ;

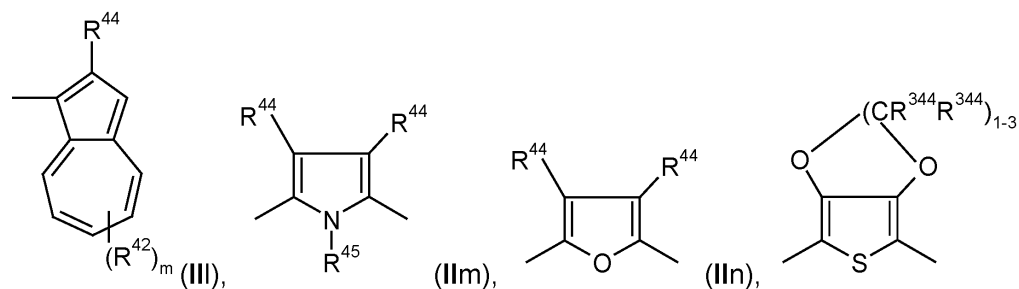
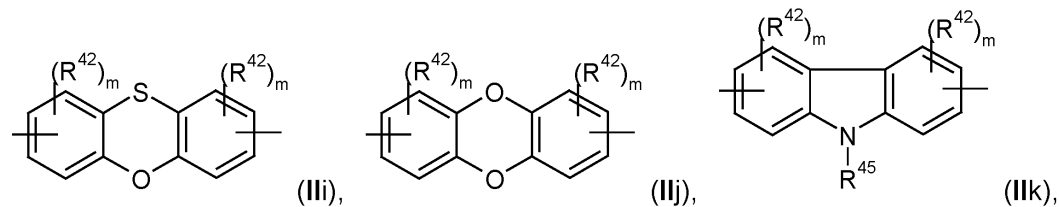
【化17】



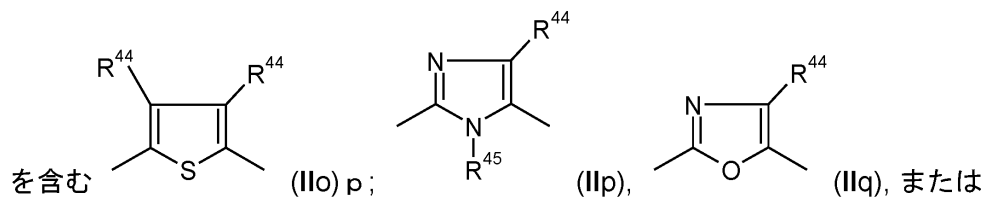
10



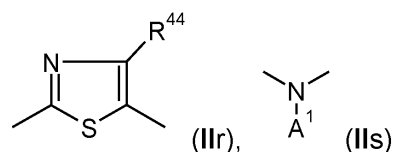
20



30



を含む



40

(式中、 R^{41} は、各出現で同じであるかまたは異なることができ、 C_1 、F、CN、 $N(R^{45})_2$ 、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{18}$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ基であり、互いに隣接しない1個以上の炭素原子は、 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、または $-O-C(=O)-O-$ で置換することができ、および/または1個以上の水素原子は、F、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール基、または $C_6 \sim C_2$

50

$R^{4 1}$ アルコキシ基で置換することができ、1個以上の炭素原子は、O、S、またはNで置換することができ、および/または1個以上の非芳香族基 $R^{4 1}$ で置換することができ、または、

2個以上の基 $R^{4 1}$ は、環系を形成し、

$R^{4 2}$ は、各出現で同じであるかまたは異なることができ、 CN 、 $C_1 \sim C_{2 5}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{1 8}$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{2 5}$ アルコキシ基であり、互いに隣接しない1個以上の炭素原子は、 $-NR^{4 5}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、または $-O-C(=O)-O-$ で置換することができ、および/または1個以上の水素原子は、F、 $C_6 \sim C_{2 4}$ アリール基、または $C_6 \sim C_{2 4}$ アリールオキシ基で置換することができ、1個以上の炭素原子は、O、S、またはNで置換することができ、および/または1個以上の非芳香族基 $R^{4 1}$ で置換することができ、または、

10

2個以上の基 $R^{4 1}$ は、環系を形成し、

$R^{3 4 4}$ は、各出現で同じであるかまたは異なることができ、水素原子、 $C_1 \sim C_{2 5}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{1 8}$ シクロアルキル基、または $C_1 \sim C_{2 5}$ アルコキシ基であり、

$R^{4 4}$ は、各出現で同じであるかまたは異なることができ、水素原子、 $C_1 \sim C_{2 5}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{1 8}$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{2 5}$ アルコキシ基であり、互いに隣接しない1個以上の炭素原子は、 $-NR^{4 5}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、または $-O-C(=O)-O-$ で置換することができ、および/または1個以上の水素原子は、F、 $C_6 \sim C_{2 4}$ アリール基、または $C_6 \sim C_{2 4}$ アリールオキシ基で置換することができ、1個以上の炭素原子は、O、S、またはNで置換することができ、および/または1個以上の非芳香族基 $R^{4 1}$ 、またはCNで置換することができ、または、

20

互いに隣接する2個以上の基 $R^{4 4}$ は、環を形成し、

$R^{4 5}$ は、H、 $C_1 \sim C_{2 5}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{1 8}$ シクロアルキル基であり、互いに隣接しない1個以上の炭素原子は、 $-NR^{4 5'}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、または $-O-C(=O)-O-$ で置換することができ、および/または1個以上の水素原子は、F、 $C_6 \sim C_{2 4}$ アリール基、または $C_6 \sim C_{2 4}$ アリールオキシ基で置換することができ、1個以上の炭素原子は、O、S、またはNで置換することができ、および/または1個以上の非芳香族基 $R^{4 1}$ で置換することができ、

$R^{4 5'}$ は、H、 $C_1 \sim C_{2 5}$ アルキル基、または $C_4 \sim C_{1 8}$ シクロアルキル基であり、

30

mは、各出現で同じであるかまたは異なることができ、0、1、2、または3であり、

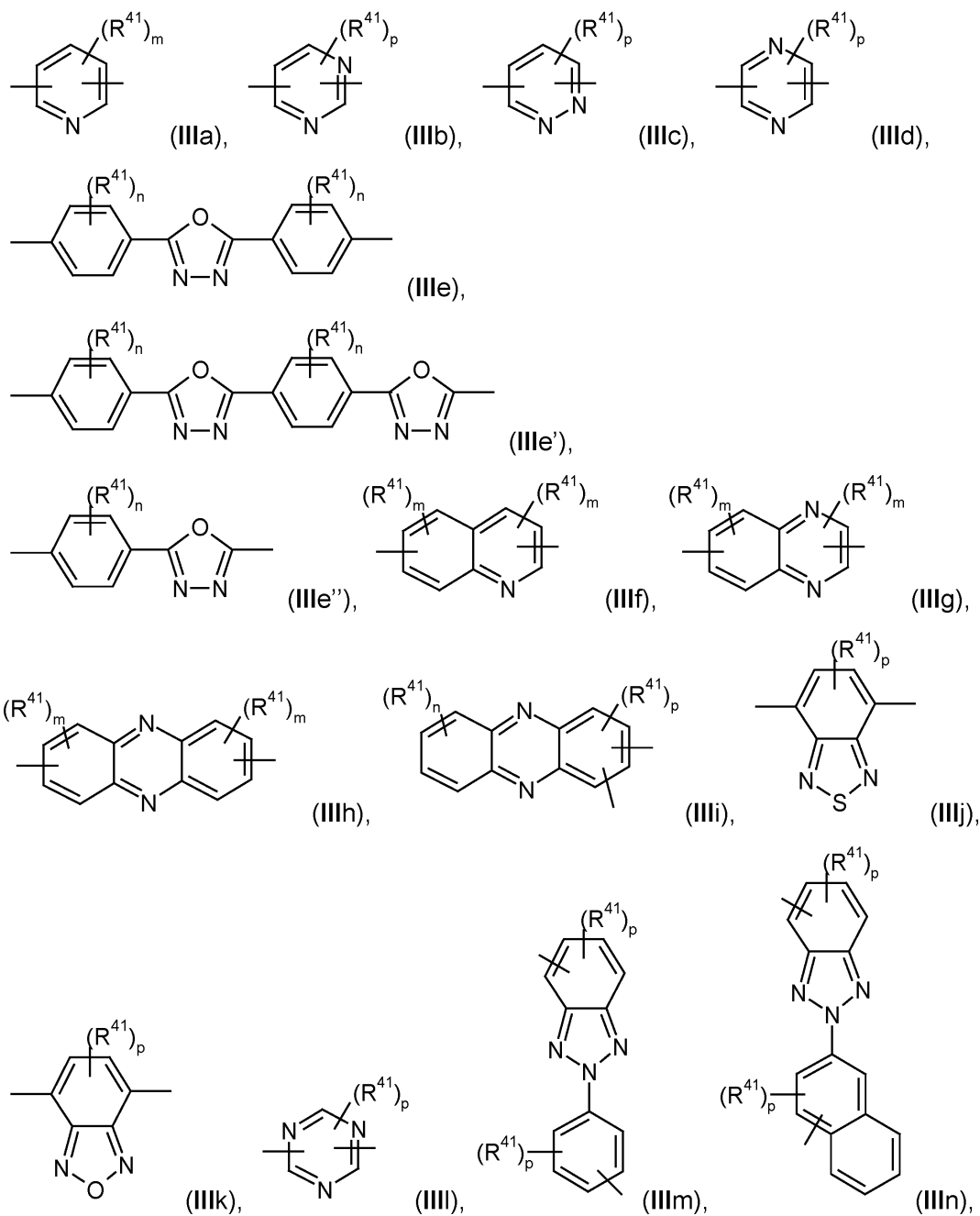
nは、各出現で同じであるかまたは異なることができ、0、1、2、または3であり、

oは、1、2、または3であり、

A^1 は、 $C_6 \sim C_{2 4}$ アリール基、 $C_2 \sim C_{3 0}$ ヘテロアリール基であり、これは1個以上の非芳香族基 $R^{4 1}$ 、または NO_2 で置換することができ、

A^2 および A^3 は、互いに独立に、場合により、置換されていてもよい $C_6 \sim C_{3 0}$ アリーレン基または $C_2 \sim C_{2 4}$ ヘテロアリーレン基である)；

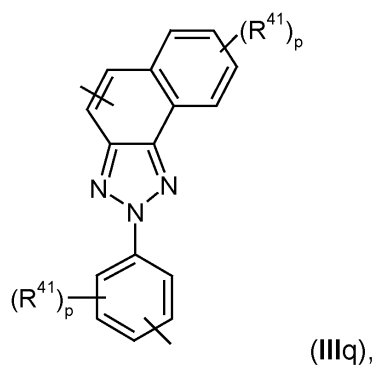
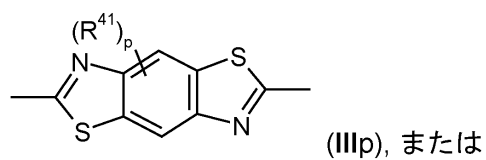
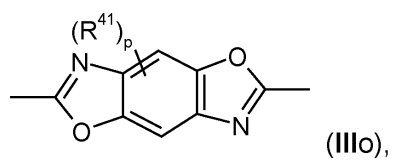
【化 19】



10

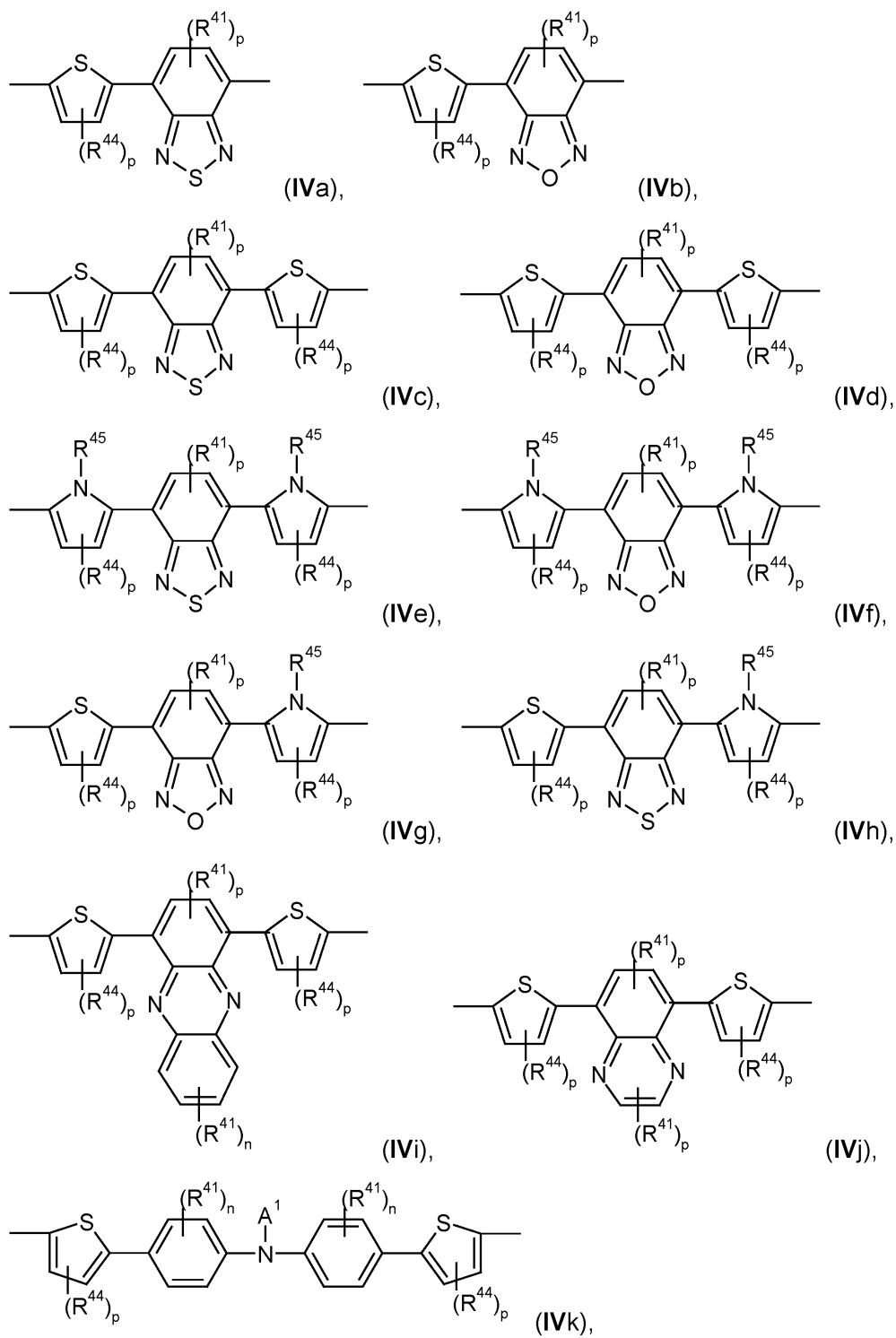
20

30



(式中、 R^{41} および m および n は、上記で定義したとおりであり、
 p は、0、1、または2である)；

【化 20】

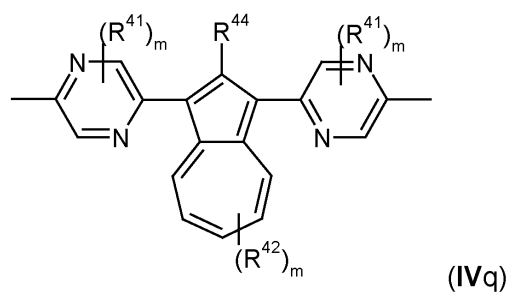
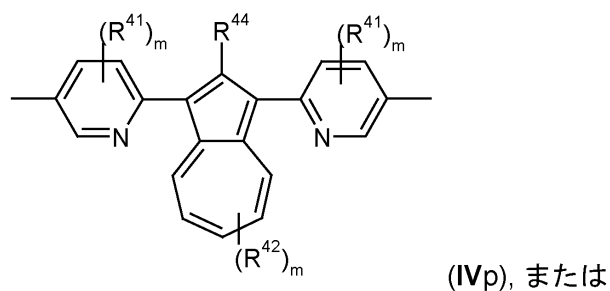
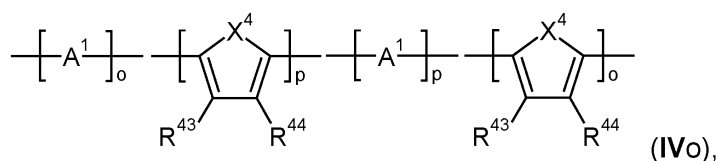
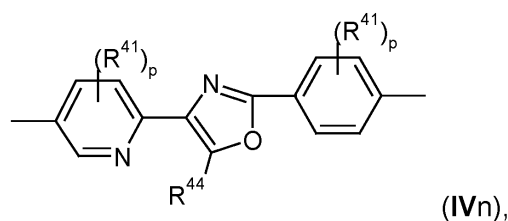
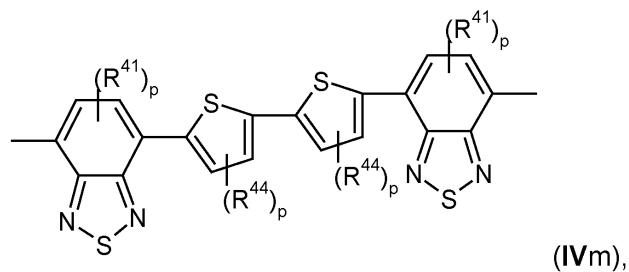
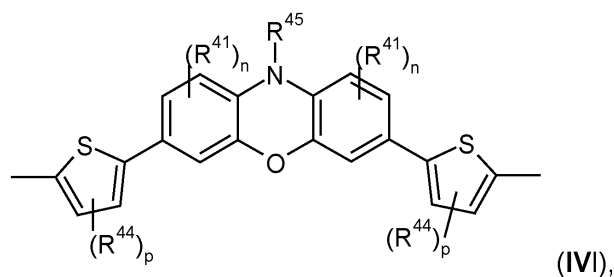


10

20

30

40



(式中、 X^4 は、O、S、または NR^{45} であり、
 R^{43} は、水素原子、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{18}$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ基であり、互いに隣接しない1個以上の炭素原子は、 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、または $-O-C(=O)-O-$ で置換することができ、および/または1個以上の水素原子は、F、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール基、または $C_6 \sim C_{24}$ アリールオキシ基で置換することができ、1個以上の炭素原子は、O、S、またはNで置換することができ、および/または1個以上の非芳香族基 R^{41} またはCNで置換することができ、または、互いに隣接する2個以上の基 R^{43} および/または R^{44} は

10

20

30

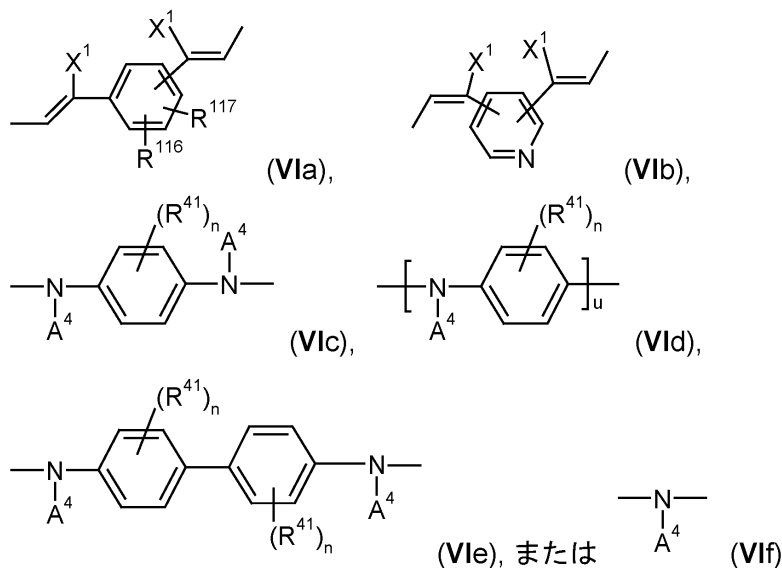
40

50

、環を形成し、 A^1 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 m 、 n 、 o および p は、上記で定義したとおりである)；

からなる群から選択される1個以上(少なくとも1個)の繰り返しユニット Ar^3 ；および/または、

【化21】



10

20

(式中、 X^1 は、水素原子、またはシアノ基であり、 u は1、2、3、または4であり；

R^{116} 、 R^{117} 、 R^{41} および n は、上記で定義したとおりであり；

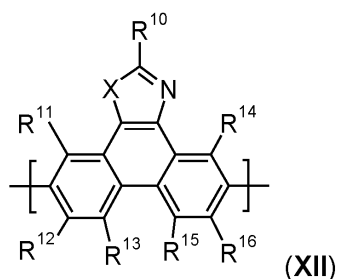
A^4 は、1個以上の非芳香族基 R^{41} で置換されていてもよい、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール基、 $C_2 \sim C_{30}$ ヘテロアリール基である)

からなる群から選択される、1個以上(少なくとも1個)の繰り返しユニット-T-を含む、請求項1又は2に記載のポリマー。

【請求項4】

前記ポリマーが、式(XII)、

【化22】

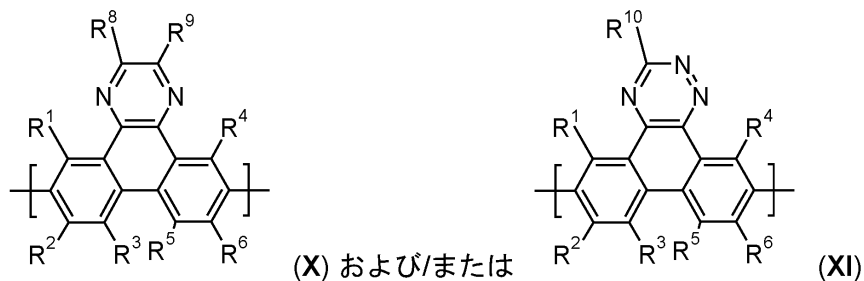


30

40

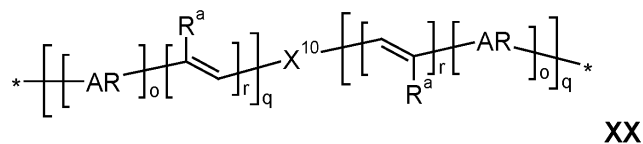
の少なくとも1個の繰り返しユニット、ならびに式(X)および/または(XI)、

【化23】



50

の少なくとも 1 個の繰り返しユニットを含むコポリマーであって、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、請求項 1 で定義されたとおりである、コポリマーまたは、式、
【化 2 4】



10

の繰り返しユニットを含むポリマーであり、

式中、 X^{10} は、式 X 、 $X \text{ I}$ および $X \text{ I I}$ の繰り返しユニットであり、

q は、0、1、または 2 の整数であり、 o は、0、1、または 2 であり、 r は、0、または 1 であり、

AR は、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$ アリール、 G で置換された $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$ アリール、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリール、または G で置換された $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアリールであり、

R^a は、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 E で置換されおよび / または D で中断された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルコキシ、 E で置換されおよび / または D で中断された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルコキシであり、 E 、 D 、および G は請求項 1 で定義したとおりである、請求項 1 に記載のポリマー。

20

【請求項 5】

請求項 1 記載のポリマーを含む電子デバイスまたはそのための部品。

【請求項 6】

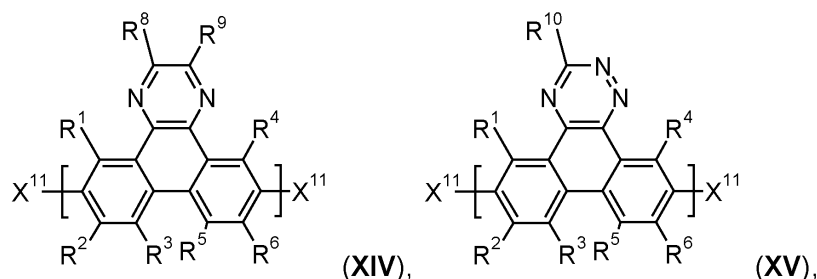
請求項 1 記載のポリマーを 1 種以上含む、PLED、有機集積回路 (O-IC)、有機電界効果トランジスタ (O-FET)、有機薄膜トランジスタ (OTFT)、有機太陽電池 (O-SC)、熱電子デバイス、または有機レーザーダイオード。

【請求項 7】

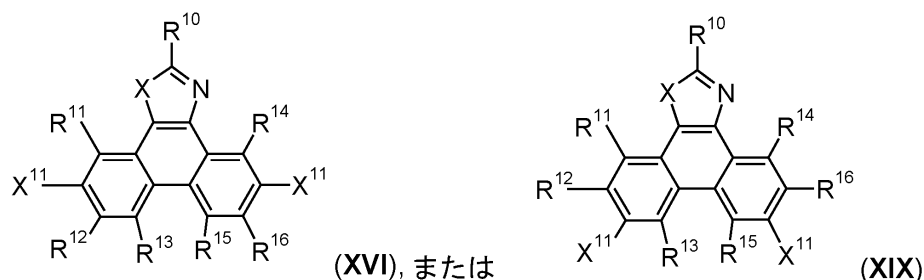
式、

30

【化 107】



40



の化合物であって、

式中、 R^1 および R^4 は、互いに独立に、水素、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 E

50

で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、

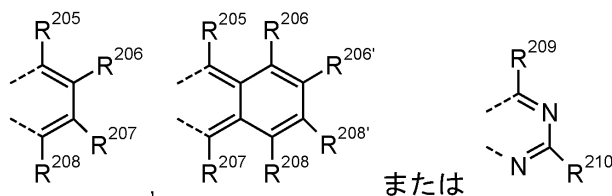
R^2 、 R^3 、 R^5 、および R^6 は、互いに独立に、H、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、

10

R^8 および R^9 は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、または、

R^8 および R^9 は、一緒に、基、
【化 3】

20



を形成し、

式中、 $R^{206'}$ 、 $R^{208'}$ 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 、および R^{210} は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、

30

R^{10} は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、または $-CO-R^{28}$ であり、

40

R^{11} および R^{14} は、互いに独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、および R^{16} は、互いに独立に、H、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim$

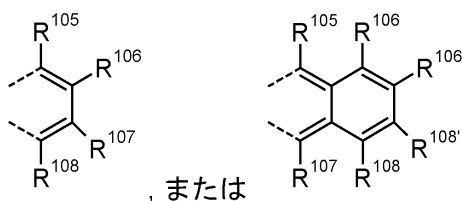
50

C_{1-8} ペルフルオロアルキル、 C_{6-24} アリール、Gで置換された C_{6-24} アリール、 C_{2-20} ヘテロアリール、Gで置換された C_{2-20} ヘテロアリール、 C_{2-18} アルケニル、 C_{2-18} アルキニル、 C_{1-18} アルコキシ、Eで置換されおおよび/またはDで中断された C_{1-18} アルコキシ、 C_{7-25} アラルキル、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、

Xは、O、S、または NR^{17} であり、式中、 R^{17} は、H； C_{6-18} アリール； C_{2-20} ヘテロアリール； C_{1-18} アルキル、 C_{1-18} ペルフルオロアルキル、または C_{1-18} アルコキシで置換された C_{6-18} アリールもしくは C_{2-20} ヘテロアリール； C_{1-18} アルキル；または $-O-$ で中断された C_{1-18} アルキルであり、

または、互いに隣接する2個の置換基 R^{11} および R^{12} 、ならびに/または R^{14} および R^{16} 、 R^2 および R^3 、 R^5 および R^6 、 R^{12} および R^{13} 、ならびに/または R^{15} および R^{16} は、一緒に基、

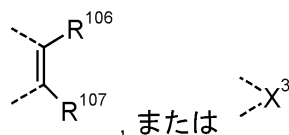
【化4】



, または

を形成し、または互いに隣接する2個の置換基 R^{15} および R^{13} 、ならびに/または R^5 および R^3 は、一緒に基、

【化5】



を形成し、

式中、 X^3 は、O、S、 $C(R^{119})(R^{120})$ 、または NR^{17} であり、式中、 R^{17} は、上記で定義した通りであり、 R^{105} 、 R^{106} 、 R^{107} 、 R^{108} 、 $R^{106'}$ 、および $R^{108'}$ は、互いに独立に、H、 C_{1-18} アルキル、Eで置換されおおよび/またはDで中断された C_{1-18} アルキル、 C_{1-18} アルコキシ、またはEで置換されおおよび/またはDで中断された C_{1-18} アルコキシであり、

R^{119} および R^{120} は、一緒に式 $=CR^{121}R^{122}$ の基を形成し、

式中、 R^{121} および R^{122} は、互いに独立に、H、 C_{1-18} アルキル、Eで置換されおおよび/またはDで中断された C_{1-18} アルキル、 C_{6-24} アリール、Gで置換された C_{6-24} アリール、または C_{2-20} ヘテロアリール、またはGで置換された C_{2-20} ヘテロアリールであり、または、

R^{119} および R^{120} は、一緒に5もしくは6員環を形成し、これは、場合により、 C_{1-18} アルキル、Eで置換されおおよび/またはDで中断された C_{1-18} アルキル、 C_{6-24} アリール、Gで置換された C_{6-24} アリール、 C_{2-20} ヘテロアリール、Gで置換された C_{2-20} ヘテロアリール、 C_{2-18} アルケニル、 C_{2-18} アルキニル、 C_{1-18} アルコキシ、Eで置換されおおよび/またはDで中断された C_{1-18} アルコキシ、 C_{7-25} アラルキル、または $-C(=O)-R^{127}$ で置換することができ、

R^{127} は、H； C_{6-18} アリール； C_{1-18} アルキルまたは C_{1-18} アルコキシで置換された C_{6-18} アリール； C_{1-18} アルキル；または $-O-$ で中

10

20

30

40

50

断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

D は、 $-CO-$; $-COO-$; $-S-$; $-SO-$; $-SO_2-$; $-O-$; $-NR^{25}-$; $-SiR^{30}R^{31}-$; $-POR^{32}-$; $-CR^{23}=CR^{24}-$; または $-C-C-$ であり、

E は、 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25}R^{26}$; $-COR^{28}$; $-COOR^{27}$; $-CONR^{25}R^{26}$; $-CN$; またはハロゲンであり、G は、E、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

式中、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} は、互いに独立に、H ; $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキル ; または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、または、

R^{25} および R^{26} は、一緒に 5 または 6 員環を形成し、

R^{27} および R^{28} は、互いに独立に、H ; $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキル ; または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

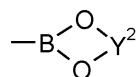
R^{29} は、H ; $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール ; $C_1 \sim C_{18}$ アルキル ; または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{30} および R^{31} は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリールであり、

R^{32} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリールであり、

X^{11} は、各出現で独立に、ハロゲン原子、または $-OS(O)_2CF_3$ 、 $-OS(O)_2-$ アリール、 $-OS(O)_2CH_3$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^1)_2$ 、

【化 27】



$-BF_4Na$ 、または $-BF_4K$ であり、式中、 Y^1 は、各出現で独立に、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であり、 Y^2 は、各出現で独立に、 $-CY^3Y^4$ 、 $-CY^5Y^6$ 、または $-CY^7Y^8$ 、 $-CY^9Y^{10}$ 、 $-CY^{11}Y^{12}$ 、などの $C_2 \sim C_{10}$ アルキレン基であり、式中、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{10} 、 Y^{11} 、および Y^{12} は、互いに独立に、水素、または $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である、

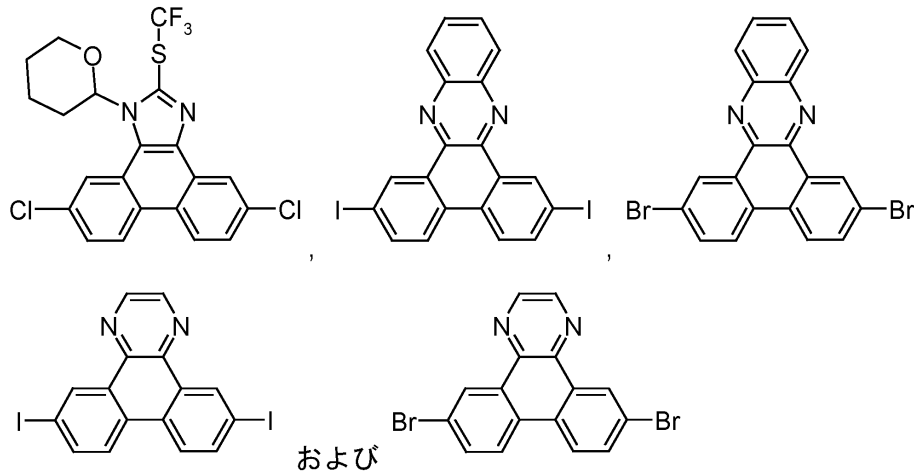
ただし、

10

20

30

【化 2 8】



10

を除外する条件である、化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、式（I）の繰り返しユニットを含む新規ポリマーおよび電子装置におけるその用途に関する。本発明によるポリマーは、有機溶媒中への優れた溶解性と優れたフィルム形成特性を有する。更に、本発明によるポリマーがポリマー発光ダイオード（PLED）に使用される場合、高い電荷キャリア移動性と高い発色温度安定性を観察することができる。

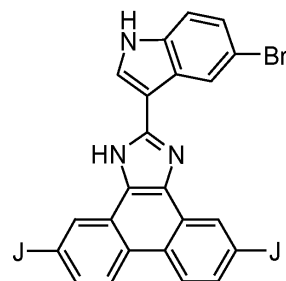
【0002】

日本国特許第05273618号は、抗炎症剤として用いられるフェナントロイミダゾール化合物を開示する。国際公開公報第04016086号は、2, 4, 5 - 三置換イミダゾールの調製および抗バクテリア剤および/または抗細菌剤としてのその使用に関する。中でも、国際公開公報第04016086号には以下の化合物が明確に記載される。

30

【0003】

【化 2 9】



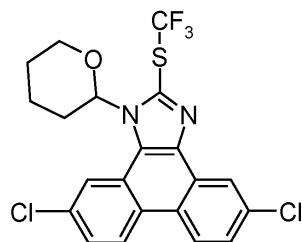
40

【0004】

米国特許第4, 215, 135号は、抗炎症剤として有用な2 - 置換 - 1H - フェナントロ[9, 10 - d] - イミダゾールに関する。中でも、米国特許第4, 215, 135号には以下の化合物が明確に記載される。

【0005】

【化 30】



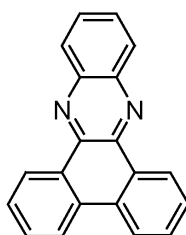
【0006】

10

米国特許第3635544号は、光吸収化合物としての以下の化合物を含む光互変性ポリマーマトリックスに関する。

【0007】

【化 31】



20

【0008】

日本国特許第09188874号、日本国特許第09013025号、日本国特許第07026255号、日本国特許第06207169号、米国特許第2004076853号、国際公開公報第2004043937号、米国特許第6713781号、国際公開公報第2004006352号、国際公開公報第2003058667号、および国際公開公報第2004006355号は、フェナントレン縮合またはフェナントロリン縮合フェナジンおよびELデバイスにおけるその用途を開示する。

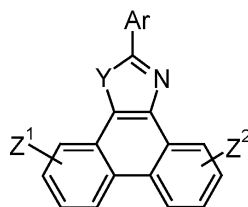
【0009】

米国特許第2004209117号は、以下の式、

30

【0010】

【化 32】



【0011】

のアゾール化合物を含むELデバイスに関し、式中、Yは、O、S、および-N(R)-からなる群から選択される原子または基であり、Rは、炭素数1～約30のヒドロカルビル基であり、Z¹およびZ²は、各々、水素、1～約25炭素原子のアルキル基、6～約30炭素原子のアリール基、1～約25炭素原子のアルコキシ基、ハロゲン、およびシアノ基からなる群から選択される置換基であり、Arは、芳香族成分である。日本国特許第2004161892号、日本国特許第2002050473号、および日本国特許第2001023777号は、フェナントロイミダゾールおよびそのELデバイスにおける用途を開示する。

40

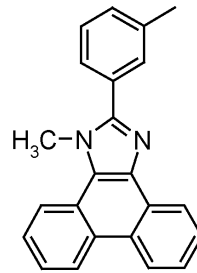
【0012】

国際公開公報第04/030029号は、以下の基、

【0013】

50

【化 3 3】



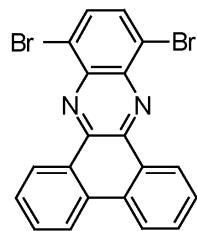
【0014】

10

を含有するポリマーを含む光起電 E L 電池に関する。国際公開公報第 03 / 020790 号は、スピロビフルオレンユニットを含む共役ポリマーに関する。ポリマーは、以下の化合物、

【0015】

【化 3 4】



20

【0016】

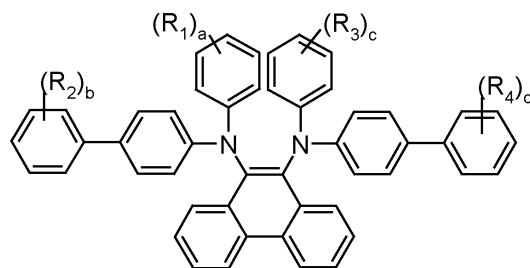
から誘導される繰り返しユニットを含むことができる。

【0017】

欧州特許第 0757035A1 号は、以下の一般式、

【0018】

【化 3 5】



30

【0019】

で表されるフェナントリレンジアミン誘導体に関し、これらは、電荷輸送能力、結合樹脂との相溶性、および安定性に優れ、よって高感度で耐久性に優れた感光性材料を提供する。

40

【0020】

米国特許第 2001008711 号は、一对の電極間に形成された発光層を含んで、発光層または複数の有機化合物の薄い層を含む有機発光デバイスに関し、少なくとも 1 層は、以下の式 $N R_{11} R_{12} R_{13}$ で表される少なくとも 1 種の化合物を含み、式中、 R_{11} 、 R_{12} 、および R_{13} は、各々 3 個以上の環が環状に縮合した環状縮合多環式炭化水素構造を有する基、および新規な環状縮合多環式炭化水素化合物を表す。

【0021】

米国特許第 2004 / 0028944 号は、一般式 $N (A r_1) (A r_2) (A r_3)$ で表されるトリアリールアミン誘導体を含む有機エレクトロルミネセンスデバイスに関し、式中、 $A r_1 \sim A r_3$ は、置換または非置換アリール基であり、 $A r_1 \sim A r_3$ の少な

50

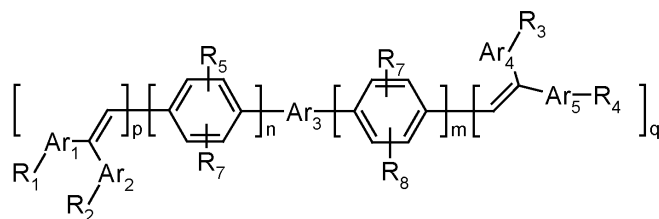
くとも 1 個は、9 - フェナントリル基である。

【 0 0 2 2 】

欧州特許第 1 4 4 0 9 5 9 A 1 号は、式、

【 0 0 2 3 】

【 化 3 6 】



10

【 0 0 2 4 】

の新規な溶解性化合物、および電界発光デバイスにおけるその用途に関し、式中、 Ar_3 は、置換もしくは非置換アントラセンジイル基、または置換もしくは非置換フルオレンジイル基を表す。

【 0 0 2 5 】

国際公開公報第 0 3 / 0 6 4 3 7 3 号は、トリアリールアミン誘導体および有機エレクトロルミネセンスおよび電子写真デバイスにおけるホール輸送材料としてのその用途に関する。

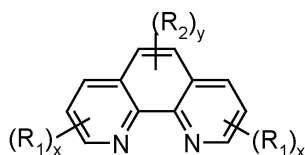
20

【 0 0 2 6 】

国際公開公報第 0 4 / 0 0 5 2 8 8 号は、式、

【 0 0 2 7 】

【 化 3 7 】



【 0 0 2 8 】

を有するフェナントロリン誘導体を含む電荷輸送組成物に関し、式中、 R_1 および R_2 は、各出現で同じであるかまたは異なり、H、F、Cl、Br、アルキル、ヘテロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、 $C_nH_aF_b$ 、 $OC_nH_aF_b$ 、 $C_6H_cF_d$ 、および $OC_6H_cF_d$ から選択され、F、 $C_nH_aF_b$ 、 $OC_nH_aF_b$ 、 $C_gH_cF_d$ 、および $OC_6H_cF_d$ から選択される少なくとも 1 種の置換基が芳香族基上に存在する場合、a、b、c、および d は、0、または $a + b = 2n + 1$ であり、 $c + d = 5$ であるような整数であり、n は整数であり、x は 0 または 1 ~ 3 の整数であり、y は 0、1、または 2 である。

30

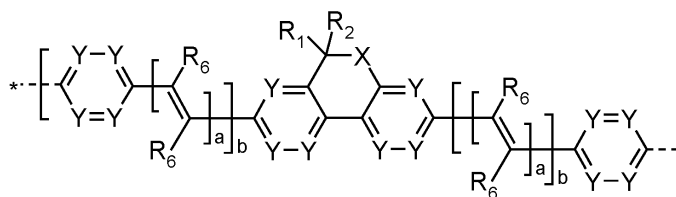
【 0 0 2 9 】

国際公開公報第 0 5 / 0 1 4 6 8 9 号は、式、

40

【 0 0 3 0 】

【 化 3 8 】



【 0 0 3 1 】

のジヒドロフェナントレンユニットを含有する共役ポリマーおよびポリマー有機発光ダイ

50

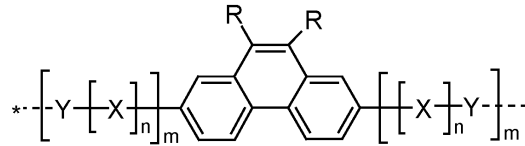
オードにおける用途に関する。

【 0 0 3 2 】

本発明よりも早い優先権日付を有するが本発明の優先権日付の後に公開された国際公開公報第 0 5 / 1 0 4 2 6 4 号は、式、

【 0 0 3 3 】

【 化 3 9 】



10

【 0 0 3 4 】

の構造ユニットを含むポリマーに関し、中でも両方の R 基は、一緒に単環式または多環式、脂肪族環系を形成することができる。

【 0 0 3 5 】

その性能を既存技術と比較すると、有機 E L ディスプレーの導入の際に多くの課題が存在する。特定のガイドライン（すなわち N T S C）に必要とされる正確な色座標を得ることは問題であった。E L デバイスの動作寿命は、カソードレイ管用の既存の無機技術および液晶ディスプレイ（L C D）と比べると、まだ低い。更に、純粋な青色と長い寿命を有する材料の製造は、この産業の最大の課題である。

20

【 0 0 3 6 】

したがって、本発明の目的は、電気光学デバイスに組み込まれるとき、色の純度、デバイス効率および／または動作寿命に顕著な利点を示す新規な材料を提供することである。

【 0 0 3 7 】

該目的は、式 I の繰り返しユニットを含む本発明のポリマーによって解決される。本発明のポリマーを含む有機発光デバイス（O L E D）は、色の純度、デバイス効率および／または動作寿命に顕著な利点を示す。更に、ポリマーは、良好な溶解特性および比較的高いガラス転移点を有し、そのコーティングおよび薄膜への製造を容易にし、熱的および機械的に安定であり、比較的欠陥が少ない。ポリマーが架橋することのできる末端基を含有するならば、フィルムまたはコーティングが形成された後、それらの基の架橋は、その耐溶媒性を高め、これは、1 種以上の溶媒系材料層がその上に堆積される用途において有益である。

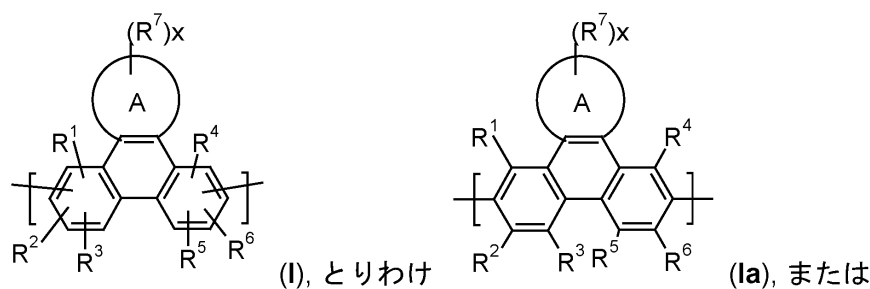
30

【 0 0 3 8 】

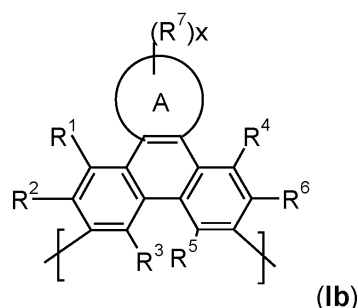
したがって、本発明は、式、

【 0 0 3 9 】

【化 4 0】



10



【 0 0 4 0】

の繰り返しユニットを含むポリマーに関し、式中、Aは、窒素、酸素、および硫黄から選
 択される少なくとも1個のヘテロ原子、特に1個の窒素原子、ならびに窒素、置換窒素、
 酸素、および硫黄から選択される少なくとも1個の更に他のヘテロ原子を含有する5、6
 、または7員のヘテロ芳香族環であり、

20

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 は、互いに独立に水素、ハロゲン、または
 有機置換基であり、または

互いに隣接する R^1 および R^2 、 R^4 および R^6 、 R^2 および R^3 、 R^5 および R^3 、
 ならびに/または R^5 および R^6 は、一緒に、任意選択的に置換されていてもよい、芳香
 族環またはヘテロ芳香族環または環系を形成し、

R^7 は、有機置換基であり、同じ分子中の2個以上の置換基 R^7 は、異なる意味を有す
 ることができ、または一緒に芳香族またはヘテロ芳香族環または環系を形成することが
 でき、

30

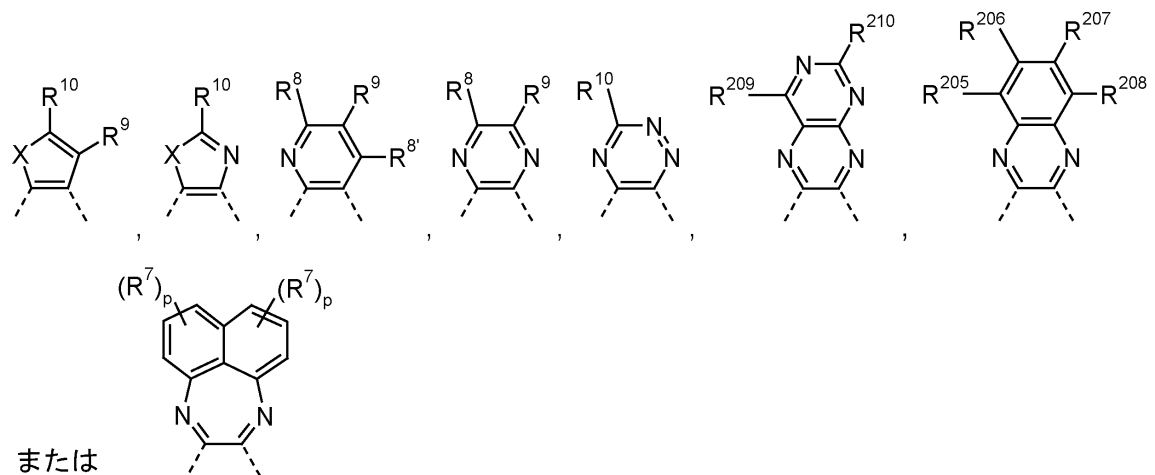
そしてxは、0または1～5の整数である。

【 0 0 4 1】

Aは、窒素、酸素、および硫黄から選択される1個のヘテロ原子を含有する5、6、ま
 たは7員のヘテロ芳香族環であり、これは、置換することができ、および/または縮合芳
 香族またはヘテロ芳香族環系の部分とすることができる。Aの非制限的な例は、

【 0 0 4 2】

【化 4 1】



10

【 0 0 4 3 】

であり、式中、 R^7 は、 R^8 の意味を有し、 $R^{8'}$ は、 R^8 の意味を有し、 X は、 O 、 S 、 N - R^{17} であり、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 、 R^{210} 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、および R^{17} は、以下に定義するとおりであり、 p は、 0 、 1 、 2 、または 3 であり、点線 - - - は、ベンゼン環への結合を示す。

20

【 0 0 4 4 】

好ましくは、 A は、 1 個の窒素、ならびに窒素、酸素、および硫黄から選択される少なくとも更に他のヘテロ原子を含有する上記 5 、 6 、または 7 員のヘテロ芳香族環である。ヘテロ原子が窒素である場合、それは、 $=N$ - または $-NR$ -、特に $-NR^{10}$ - とすることができ、式中、 R は、有機置換基であり、 R^{10} は、以下に定義するとおりである。

【 0 0 4 5 】

本発明のポリマーは、 100 以上、特に 150 以上のガラス転移温度を有するべきである。

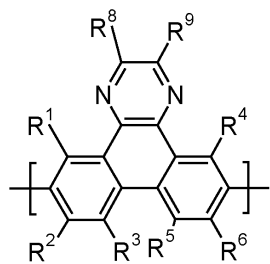
【 0 0 4 6 】

好ましくは、本発明のポリマーは、式、

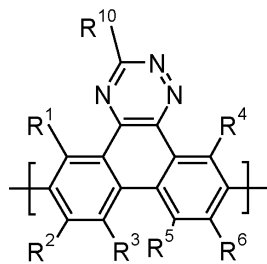
30

【 0 0 4 7 】

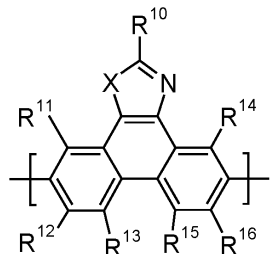
【化 4 2】



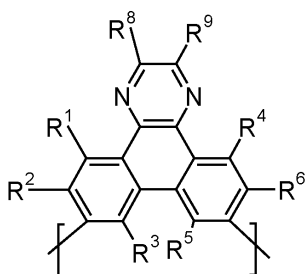
(X),



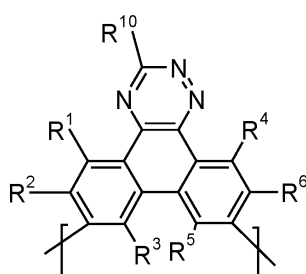
(XI) および/または



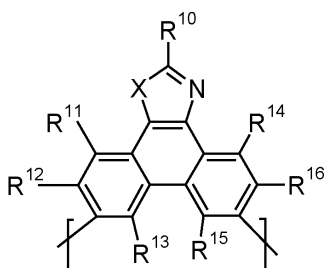
(XII),



(XVI),



(XVII) および/または



(XVIII)

【0048】

の繰り返しユニットを含み、式中、 R^1 および R^4 は、互いに独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび/または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、E で置換されおよび/または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、CN、または $-CO-R^{2-8}$ であり、

R^2 、 R^3 、 R^5 、および R^6 は、互いに独立に、H、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび/または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、E で置換されおよび/または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、CN、または $-CO-R^{2-8}$ であり、

R^8 および R^9 は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび/または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、E で置換されおよび/または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、CN、または $-CO-R^{2-8}$ であり、

10

20

30

40

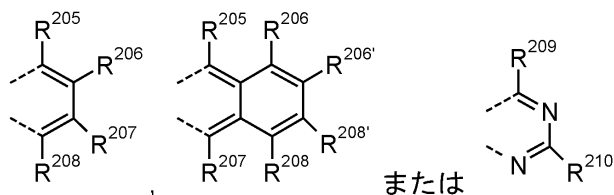
50

アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、または、

R^8 および R^9 は、一緒に、基、

【0049】

【化43】



10

【0050】

を形成し、

式中、 $R^{206'}$ 、 $R^{208'}$ 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 、および R^{210} は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、Gで置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、

20

R^{10} は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、Gで置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、または $-CO-R^{28}$ であり、

R^{11} および R^{14} は、互いに独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、

30

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、および R^{16} は、互いに独立に、H、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gで置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、Gで置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、CN、または $-CO-R^{28}$ であり、

40

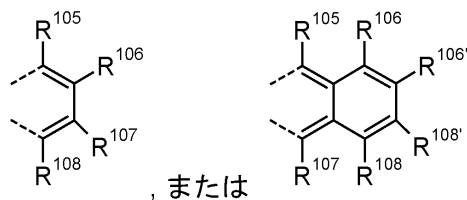
Xは、O、S、または NR^{17} であり、式中、 R^{17} はH、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、または $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリールまたは $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

または、互いに隣接する2個の置換基 R^2 および R^3 、 R^5 および R^6 、 R^{12} および R^{13} 、ならびに/または R^{15} および R^{16} 、 R^1 および R^2 、 R^4 および R^6 、 R^1 および R^{12} 、ならびに/または R^{14} および R^{16} は、一緒に基、

【0051】

50

【化 4 4】

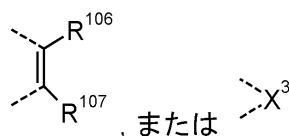


【 0 0 5 2】

を形成し、または互いに隣接する 2 個の置換基 R^{105} および R^{106} 、ならびに / または R^{107} および R^{108} は、一緒に基、

【 0 0 5 3】

【化 4 5】



【 0 0 5 4】

を形成し、式中、 X^3 は、O、S、 $C(R^{119})(R^{120})$ 、または NR^{17} であり、式中、 R^{17} は、上記で定義したとおりであり、 R^{105} 、 R^{106} 、 R^{107} 、 R^{108} 、 $R^{106'}$ 、および $R^{108'}$ は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、 R^{119} および R^{120} は、一緒に式 $= CR^{121}R^{122}$ を形成し、式中、

R^{121} および R^{122} は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、または $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、または G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、または、

R^{119} および R^{120} は、一緒に 5 または 6 員環を形成し、これは任意選択的に $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、または $-C(=O)-R^{127}$ で置換することができ、

R^{127} は、H、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

D は、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{25}-$ 、 $-SiR^{30}R^{31}-$ 、 $-POR^{32}-$ 、 $-CR^{23}=CR^{24}-$ 、または $-C-C-$ であり、

E は、 $-OR^{29}$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-COR^{28}$ 、 $-COOR^{27}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、 $-CN$ 、またはハロゲンであり、G は、E、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、式中、

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、および R^{26} は、互いに独立に、H、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、または、

10

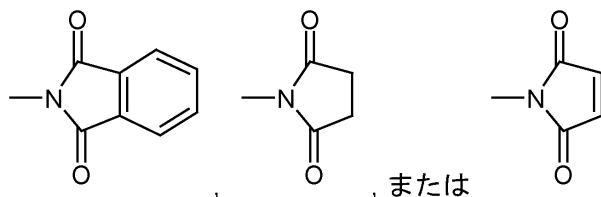
20

30

40

50

R^{25} および R^{26} は、一緒に 5 または 6 員環、特に、
 【0055】
 【化46】



10

【0056】

を形成し、

R^{27} および R^{28} は、互いに独立に、H、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または -O- で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{29} は、H、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または -O- で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{30} および R^{31} は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリールであり、

20

R^{32} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリールである。

【0057】

式XVI、XVII、およびXVIIIの繰り返しユニットは、燐光化合物のためのホストマトリックス材料として適している。式X、XI、およびXIIの繰り返しユニットは、ELデバイスのための共役ポリマーとして適している。

【0058】

式X、XI、およびXIIの繰り返しユニットが好ましい。

【0059】

式XおよびXI(XVIおよびXVII)の繰り返しユニットは、更に好ましく、式中、 R^1 および R^4 は、水素であり、

30

R^2 、 R^3 、 R^5 、および R^6 は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、または基 - $X^2 - R^{18}$ であり、

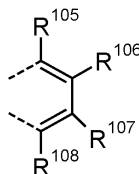
R^8 および R^9 は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または基 - $X^2 - R^{18}$ であり、式中、 X^2 は、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ ヘテロアリール、特にフェニル、またはナフチルなどのスペーサーであり、これは、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおおよそ/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで1回以上、特に1~2回置換することができ、 R^{18} はH、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または - $NR^{25}R^{26}$ - であり、または、

40

互いに隣接する2個の置換基 R^2 および R^3 、ならびに/または R^5 および R^6 は、一緒に、基、

【0060】

【化 4 7】



【0061】

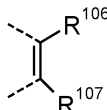
を形成し、または、

互いに隣接する2個の置換基 R⁵ および R³ は、一緒に、基、

【0062】

10

【化 4 8】



【0063】

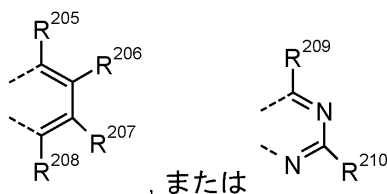
を形成し、式中、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶、R¹⁰⁷、および R¹⁰⁸ は、互いに独立に、H、または C₁ ~ C₁₈ アルキルであり、または、

R⁸ および R⁹ は、一緒に、基、

【0064】

20

【化 4 9】



【0065】

を形成し、式中、R²⁰⁵、R²⁰⁶、R²⁰⁷、R²⁰⁸、R²⁰⁹、および R²¹⁰ は、互いに独立に、H、C₁ ~ C₁₈ アルキル、E で置換されおよび / または D で中断された C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₁ ~ C₁₈ アルコキシ、または E で置換されおよび / または D で中断された C₁ ~ C₁₈ アルコキシ、C₁ ~ C₁₈ ペルフルオロアルキルであり、

30

R¹⁰ は、H、G で置換されていてもよい C₆ ~ C₁₈ アリール、G で置換されていてもよい C₂ ~ C₁₈ ヘテロアリール、C₁ ~ C₁₈ アルキル、D で中断された C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₁ ~ C₁₈ ペルフルオロアルキル、C₁ ~ C₁₈ アルコキシ、E で置換されおよび / または D で中断された C₁ ~ C₁₈ アルコキシ、または基 - X² - R¹⁸ であり、式中、X² は、C₆ ~ C₁₂ アリール、C₆ ~ C₁₂ ヘテロアリール、特にフェニル、またはナフチルなどのスペーサーであり、これは C₁ ~ C₁₈ アルキル、D で中断された C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₁ ~ C₁₈ ペルフルオロアルキル、C₁ ~ C₁₈ アルコキシ、または E で置換されおよび / または D で中断された C₁ ~ C₁₈ アルコキシで1回以上、特に1 ~ 2回置換することができ、R¹⁸ は、H、C₁ ~ C₁₈ アルキル、D で中断された C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₁ ~ C₁₈ ペルフルオロアルキル、C₁ ~ C₁₈ アルコキシ、D で中断された C₁ ~ C₁₈ アルコキシ、または - NR²⁵R²⁶ であり、

40

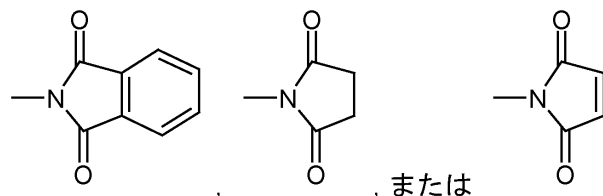
D は、- CO -、- COO -、- S -、- SO -、- SO₂ -、- O -、- NR²⁵ -、- CR²³ = CR²⁴ -、または - C - C - であり、式中、

R²³、R²⁴、R²⁵、および R²⁶ は、互いに独立に、H、C₆ ~ C₁₈ アリール、C₁ ~ C₈ アルキルまたは C₁ ~ C₈ アルコキシで置換された C₆ ~ C₁₈ アリール、C₁ ~ C₈ アルキル、または - O - で中断された C₁ ~ C₈ アルキルであり、または、R²⁵ および R²⁶ は、一緒に 5 または 6 員環、特に、

【0066】

50

【化50】



【0067】

を形成する。

10

【0068】

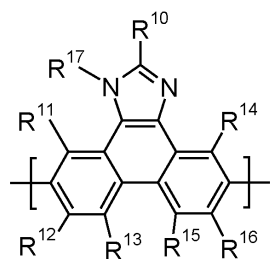
式Xの繰り返しユニットは、式X Iの繰り返しユニットよりも好ましい。

【0069】

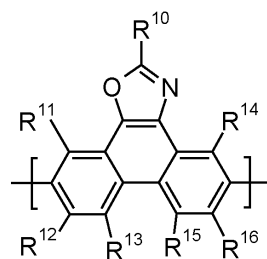
式X I IとX V I I Iの繰り返しユニットの中で、式、

【0070】

【化51】

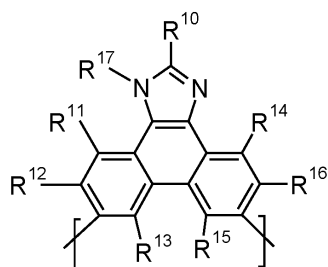


(XII'), および/または

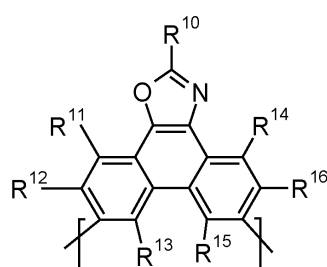


(XII'');

20



(XVIII'), および/または



(XVIII'')

30

【0071】

の繰り返しユニットが好ましく、

式中、 R^{10} は、H、Gで置換されていてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール、Gで置換されていてもよい $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または基- X^2 - R^{18} であり、式中、 X^2 は、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ ヘテロアリール、特にフェニル、またはナフチルなどのスペーサーであり、これは、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで1回以上、特に1~2回置換することができ、 R^{18} は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または $-NR^{25}R^{26}$ であり、

40

R^{11} および R^{14} は、水素であり、

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、および R^{16} は、水素であり、

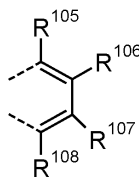
R^{17} は、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、または $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、または、

50

互いに隣接する2個の置換基 R^{11} および R^{12} 、ならびに / または R^{14} および R^{16} 、 R^{12} および R^{13} 、ならびに / または R^{15} および R^{16} は、一緒に基、

【0072】

【化52】

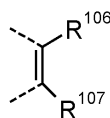


【0073】

を形成し、または、互いに隣接する2個の置換基 R^{15} および R^{13} は、一緒に基、

【0074】

【化53】



【0075】

を形成し、式中、 R^{105} 、 R^{106} 、 R^{107} 、および R^{108} は、互いに独立に、H、または $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、

Dは、-S-、-O-、または $-NR^{25}-$ であり、

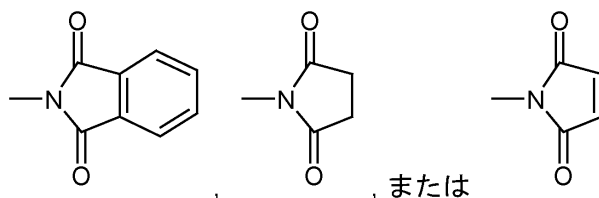
Eは、 $-OR^{29}$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CN$ 、または F であり、Gは、E、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または Eで置換されおよび / または Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、式中、

R^{25} および R^{26} は、互いに独立に、H、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_8$ アルキルまたは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、または -O- で中断された $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、または、

R^{25} および R^{26} は、一緒に 5 または 6 員環、特に、

【0076】

【化54】



【0077】

を形成し、

R^{29} は、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または -O- で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである。

【0078】

式X、XI、およびXII (XVI、XVII、およびXVIII) の繰り返しユニットは、好ましく、式中、 R^{10} および R^8 ならびに / または R^9 は、水素原子とは異なり、特に、Gで置換されていてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール、Gで置換されていてもよい $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断することのできる $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または Eで置換されおよび / または Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシから選択された溶解性

10

20

30

40

50

置換基である。

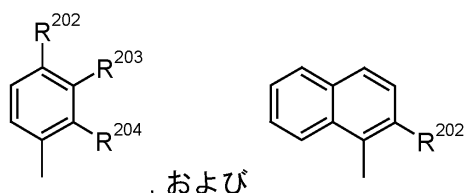
【0079】

アリールおよびヘテロアリール基は、置換されたまたは置換されないアリール、またはフェニル、ビフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピリジル、ビピリジル、インジル、およびキノリニルからなる群から選択されるヘテロアリール部であるのが好ましい。用語「置換された」は、アリール部が同じであるかまたは異なることのできる1個以上の基、詳細には1～3個の基で置換することができることを意味する。置換基は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断することのできる $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシから選択されるのが好ましい。アリールとヘテロアリールの中で最も好ましいのは、

10

【0080】

【化55】



【0081】

20

であり、式中、 $R^{202'}$ は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、特に $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

基 R^{202} 、 R^{203} 、および R^{204} の1つは $R^{202'}$ であり、他の基は、Hまたは $R^{202'}$ である。

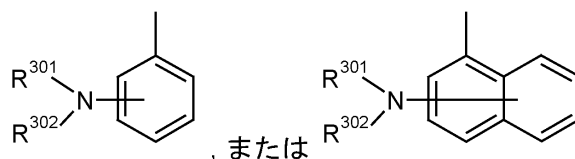
【0082】

本発明の好ましい実施態様において、 R^{10} は、基、

【0083】

【化56】

30



【0084】

であり、式中、 R^{301} および R^{302} は、互いに独立に、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-ビフェニル、フェナントリル、ターフェニル、ピレニル、2-または9-フルオレニルまたはアントラセニルなどの $C_6 \sim C_{24}$ アリール、好ましくはフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-ビフェニルなどの $C_6 \sim C_{12}$ アリール、であり、これは、例えば、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されていなくても、置換されていてもよい。

40

【0085】

本発明の他の好ましい実施態様において、 R^{10} は、フェニル、ビフェニル、ペンタレニル、インデニル、アズレニル、ナフチル、ビフェニレニル、a s -インダセニル、s -インダセニル、アセナフチレニル、フルオレニル、フェナントリル、アントラセニル、フルオランテニル、アセフェナントリレニル、アセアントレニル、トリフェニレニル、ピレニル、クリセニル、ナフタセニル、ピセニル、ペリレニル、ペンタセニル、ペンタフェニル、ヘキサセニル、またはヘキサフェニルなどの $C_6 \sim C_{30}$ アリール基であり、これは、任意選択的に1個、2個、または3個の、好ましくは $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基またはC

50

$C_1 \sim C_8$ アルコキシ基で置換することができる。

【0086】

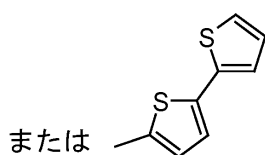
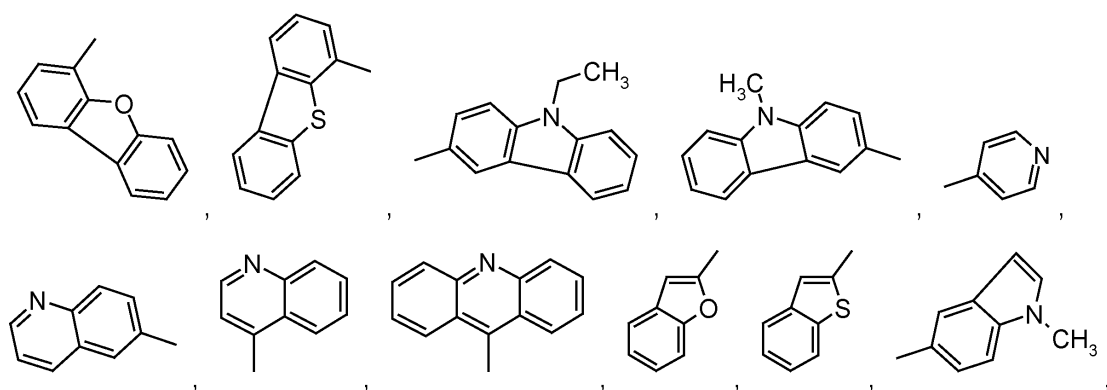
本発明の他の好ましい実施態様において、 R^{10} は、チエニル、ベンゾ[*b*]チエニル、ジベンゾ[*b*, *d*]チエニル、チアントレニル、フリル、フルフリル、2H-ピラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、フェノキシチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ビピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラニジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、カルボリニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾキサゾリル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソキサゾリル、フラザニル、2-フェニル-1,2,4-オキサジアジニル、2,4-ジフェニル-1,2,4-トリアジニル、またはフェノキサジニルなどの $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール基であり、これは、任意選択的に1個、2個、または3個の、好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル基または $C_1 \sim C_8$ アルコキシ基で置換することができる。

【0087】

R^{10} がヘテロアリール基から誘導される場合、それは式、

【0088】

【化57】



【0089】

の基であるのが好ましい。

【0090】

式XおよびXI(XVIおよびXVII)の繰り返しユニットの場合、 R^8 および/または R^9 は、水素原子と異なり、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシから選択されるのが好ましい。式XII(XVII)の繰り返しユニットの場合、溶解性基は、置換されたアリールもしくはヘテロアリール部であるのが好ましい。

【0091】

式XIIの繰り返しユニットは、ポリマーのホール注入またはホール輸送特性を増加する繰り返しユニットと組み合わせて用いるのが好ましい。式XおよびXIの繰り返しユニットは、ポリマーの電子注入または電子輸送特性を高める繰り返しユニットと組み合わせて用いるのが好ましい。

【0092】

10

20

30

40

50

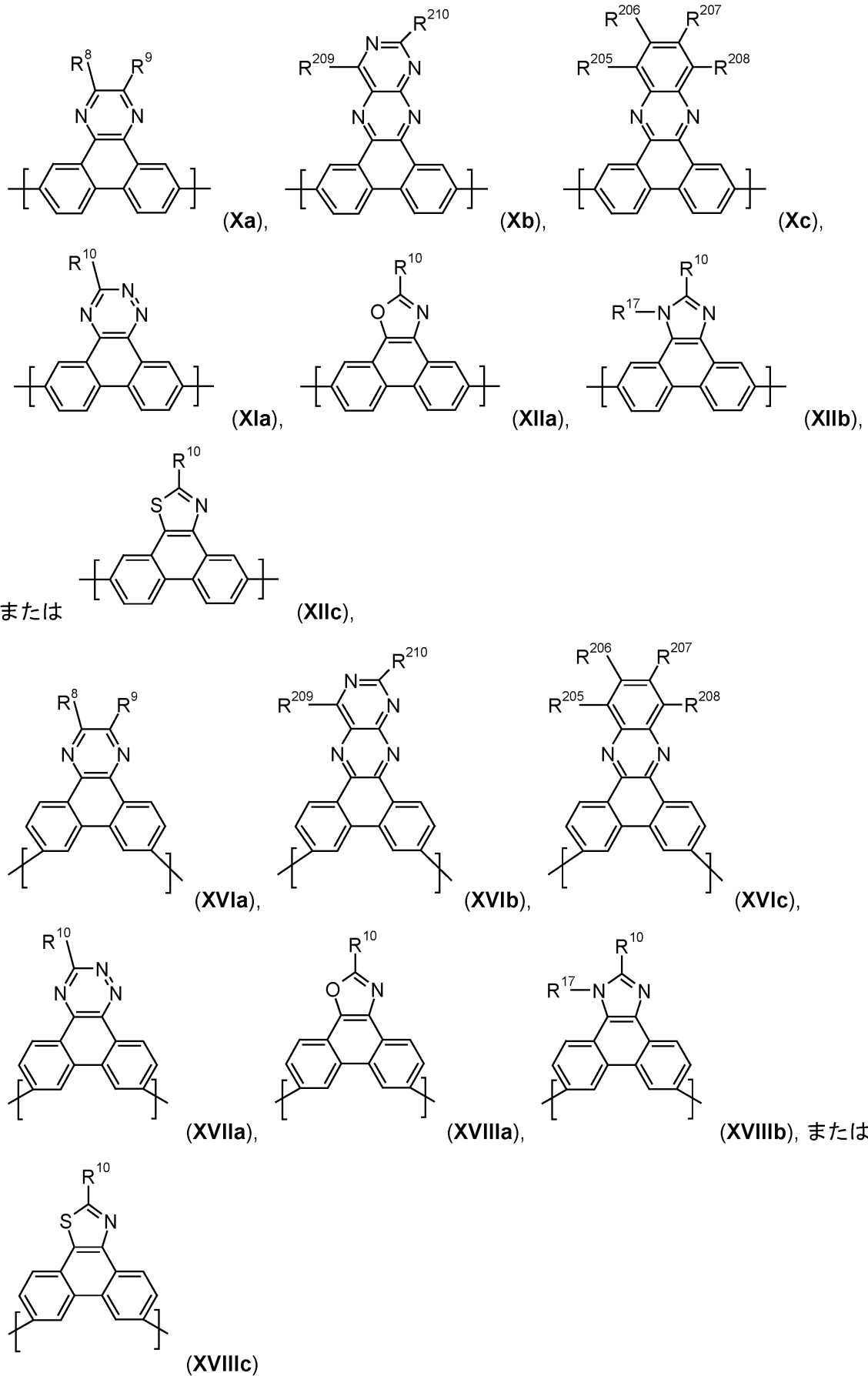
R^{17} は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソ-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、ヘキシル、オクチル、または2-エチル-ヘキシルなどの $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであるのが好ましい。

【0093】

式X、XI、およびXII、XVI、XVII、およびXVIIIの中でも、式、

【0094】

【化 5 8】



【 0 0 9 5 】

の化合物が最も好ましく、式中、 R^8 および R^9 は、互いに独立に、 H 、 $C_1 \sim C_{18}$ ア

10

20

30

40

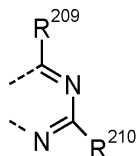
50

ルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または $-X^2-R^{18}$ であり、または、

R^8 および R^9 は、一緒に、基、

【0096】

【化59】



10

【0097】

を形成し、式中、 R^{209} および R^{210} は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキルであり、

R^{10} は、H、Gで置換されていてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール、Gで置換されていてもよい $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または $-X^2-R^{18}$ であり、式中、 X^2 は、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、または $C_6 \sim C_{12}$ ヘテロアリール、特にフェニルまたはナフチルなどのスペーサーであり、これは、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで1回以上、特に1~2回置換することができ、

20

R^{17} は、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、または $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{18} は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

30

R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 、および R^{210} は、互いに独立に、H、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシである。

【0098】

本明細書に用いられる用語「本発明のポリマー」は、式Iの繰り返しユニット、詳細には式X、XIおよび/またはXII(XVI、XVII、およびXVIII)、特に詳細には式Xa、XIa、XIIaおよび/またはXIIbの繰り返しユニットを有するポリマーを指す。

【0099】

本発明は、式X、XIおよび/またはXIIの繰り返しユニットを基に更に詳細に示されるが、それに制限されるものではない。

40

【0100】

第1の態様において、本発明は、式Iの繰り返しユニット、詳細には式X、XIおよび/またはXIIの繰り返しユニット、特に詳細には式Xa、XIa、XIIaおよび/またはXIIbの繰り返しユニットを含むポリマーに関する。

【0101】

式Iのポリマーは、式Iの繰り返しユニット(再現するユニット)に加えて1個以上の繰り返しユニット Ar^3 および/またはTを含有することができる。 Ar^3 は以下の基から選択される。

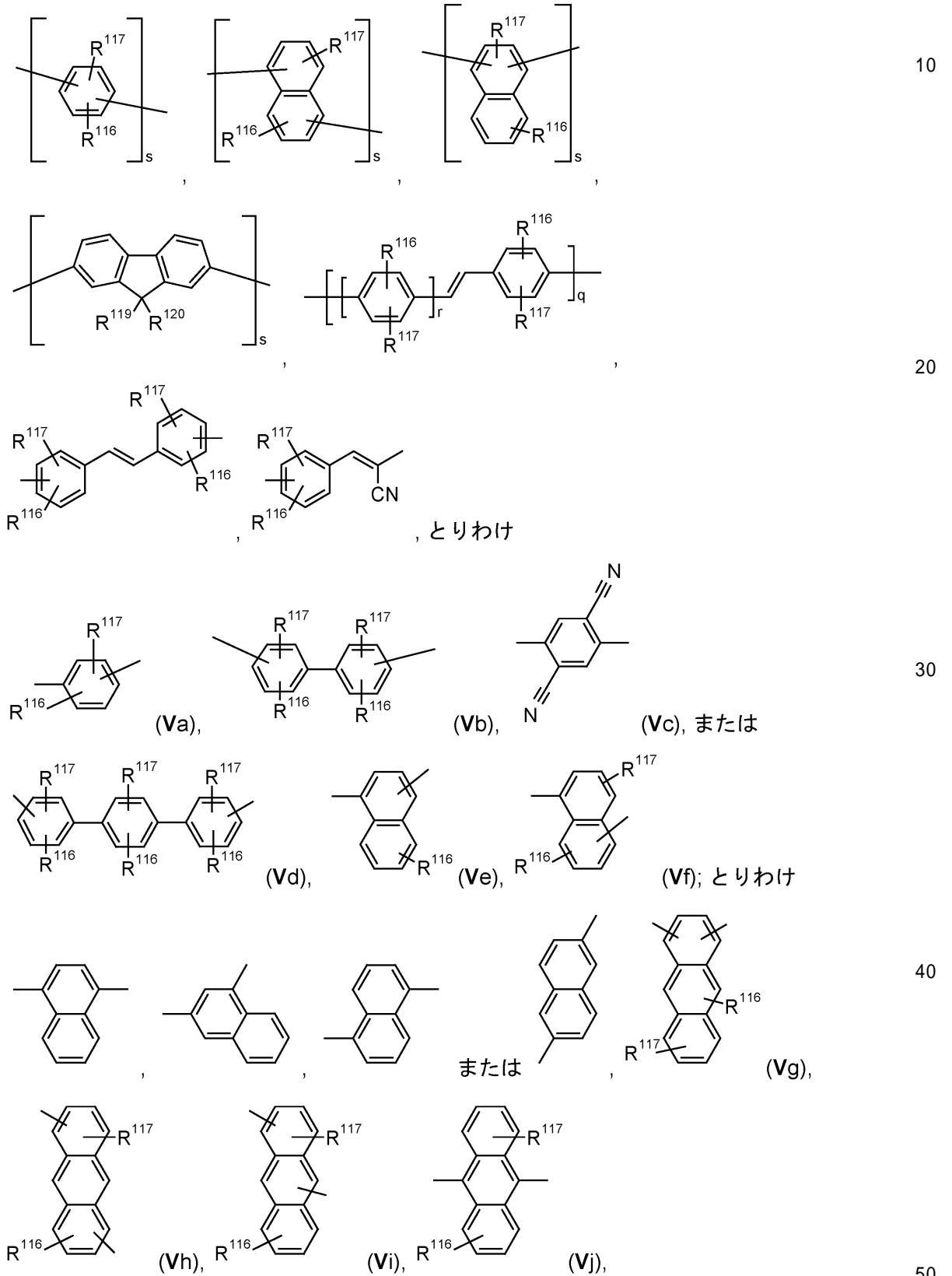
50

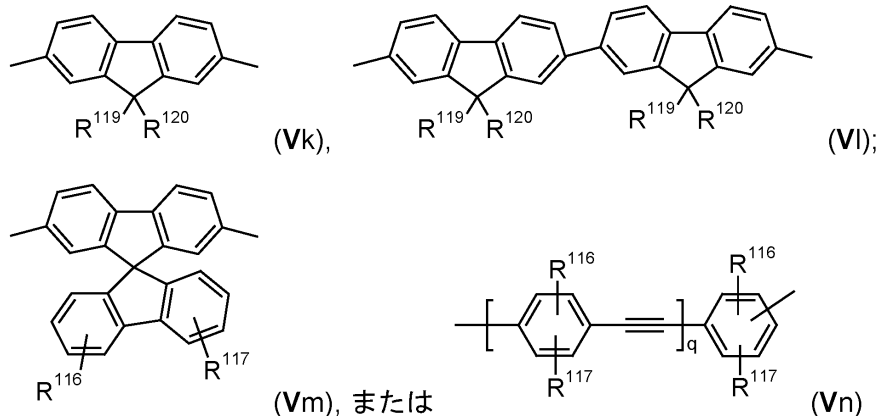
【 0 1 0 2 】

ポリマーのホール注入またはホール輸送特性を向上させる基ⅠⅠユニット、
 ポリマーの電子注入または電子輸送特性を向上させる基ⅠⅠⅠユニット、
 基ⅠⅠとⅠⅠⅠのユニットの組み合わせである基ⅠⅤ、
 基Ⅴ、

【 0 1 0 3 】

【 化 6 0 】





10

【0104】

式中、 r は、1 ~ 10 の整数、特に 1、2、または 3 であり、

q は、1 ~ 10 の整数、特に 1、2、または 3 であり、

s は、1 ~ 10 の整数、特に 1、2、または 3 であり、

R^{116} および R^{117} は、互いに独立に、H、ハロゲン、 $-CN$ 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、E で置換されおおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、 $-C(=O)-R^{127}$ 、 $-C(=O)R^{127}$ 、または $-C(=O)NR^{127}R^{126}$ であり、

20

R^{119} および R^{120} は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、E で置換され、おおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または $C_7 \sim C_{25}$ アラルキルであり、または、

30

R^{119} および R^{120} は、一緒に式 $=CR^{121}R^{122}$ の基を形成し、式中、

R^{121} および R^{122} は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、または $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、または G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、または、

R^{119} および R^{120} は、一緒に 5 または 6 員環を形成し、これは、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{24}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、E で置換されおおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または $C_7 \sim C_{25}$ アラルキル、または $-C(=O)-R^{127}$ で任意選択的に置換することができ、

40

R^{126} および R^{127} は、互いに独立に、H、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または $-O-$ で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

D は、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ 、 $-SiR^{70}R^{71}-$ 、 $-POR^{72}-$ 、 $-CR^{63}=CR^{64}-$ 、または $-C-C-$ であり、

E は、 $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{66}$ 、 $-CN$ 、またはハロゲンであり、

50

Gは、E、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり

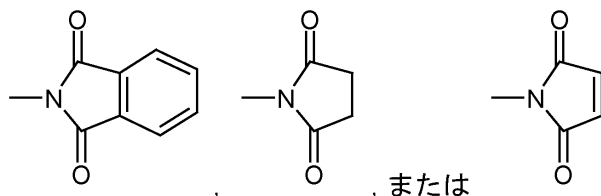
【0105】

R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、および R^{66} は、互いに独立に、H、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または-O-で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、または、

R^{65} および R^{66} は、一緒に5または6員環、特に、

【0106】

【化61】



【0107】

を形成し、

R^{67} および R^{68} は、互いに独立に、H、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または-O-で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{69} は、H、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または-O-で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{70} および R^{71} は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリールであり、

R^{72} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリールである。

【0108】

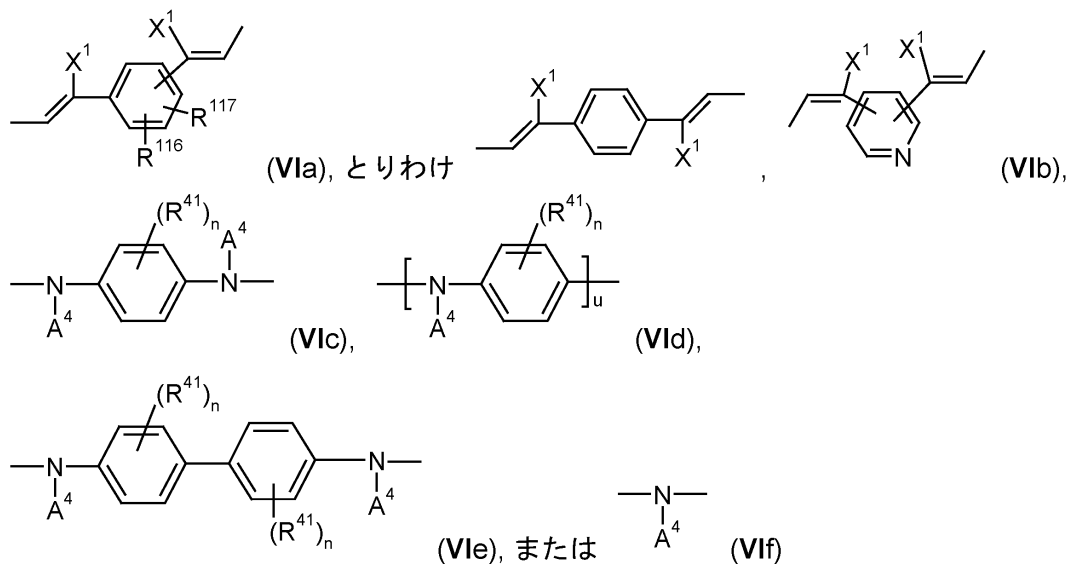
基Vの上記ユニットの中で、式Veのユニット、特にVa、Vk、Vmは、更に好ましい。

【0109】

繰り返しユニットTは、以下の基VI、

【0110】

【化62】



10

20

30

40

50

【0111】

から選択され、式中、

X^{11} は、水素原子またはシアノ基であり、

R^{116} および R^{117} は、上記定義したとおりであり、

R^{41} は、各出現で同じであるかまたは異なることができ、 C_1 、F、CN、 $N(R^{45})_2$ 、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{18}$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ基であり、互いに隣接しない1個以上の炭素原子は、 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、または $-O-C(=O)-O-$ で置換することができ、および/または1個以上の水素原子は、F、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール基、または $C_6 \sim C_{24}$ アルコキシ基で置換することができ、1個以上の炭素原子は、O、S、またはNで置換することができ、および/または1個以上の非芳香族基 R^{41} で置換することができ、または2個以上の基 R^{41} は環系を形成し、

R^{45} は、H、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{18}$ シクロアルキル基であり、互いに隣接しない1個以上の炭素原子は、 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、または $-O-C(=O)-O-$ で置換することができ、および/または1個以上の水素原子は、F、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール基、または $C_6 \sim C_{24}$ アルコキシ基で置換することができ、1個以上の炭素原子は、O、S、またはNで置換することができ、および/または1個以上の非芳香族基 R^{41} で置換することができ、

$R^{45'}$ は、H、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基、または $C_4 \sim C_{18}$ シクロアルキル基であり、

n は、各出現で同じであるかまたは異なることができ、0、1、2、または3、特に0、1、または2、更に特に0または1であり、u は1、2、3、または4であり、

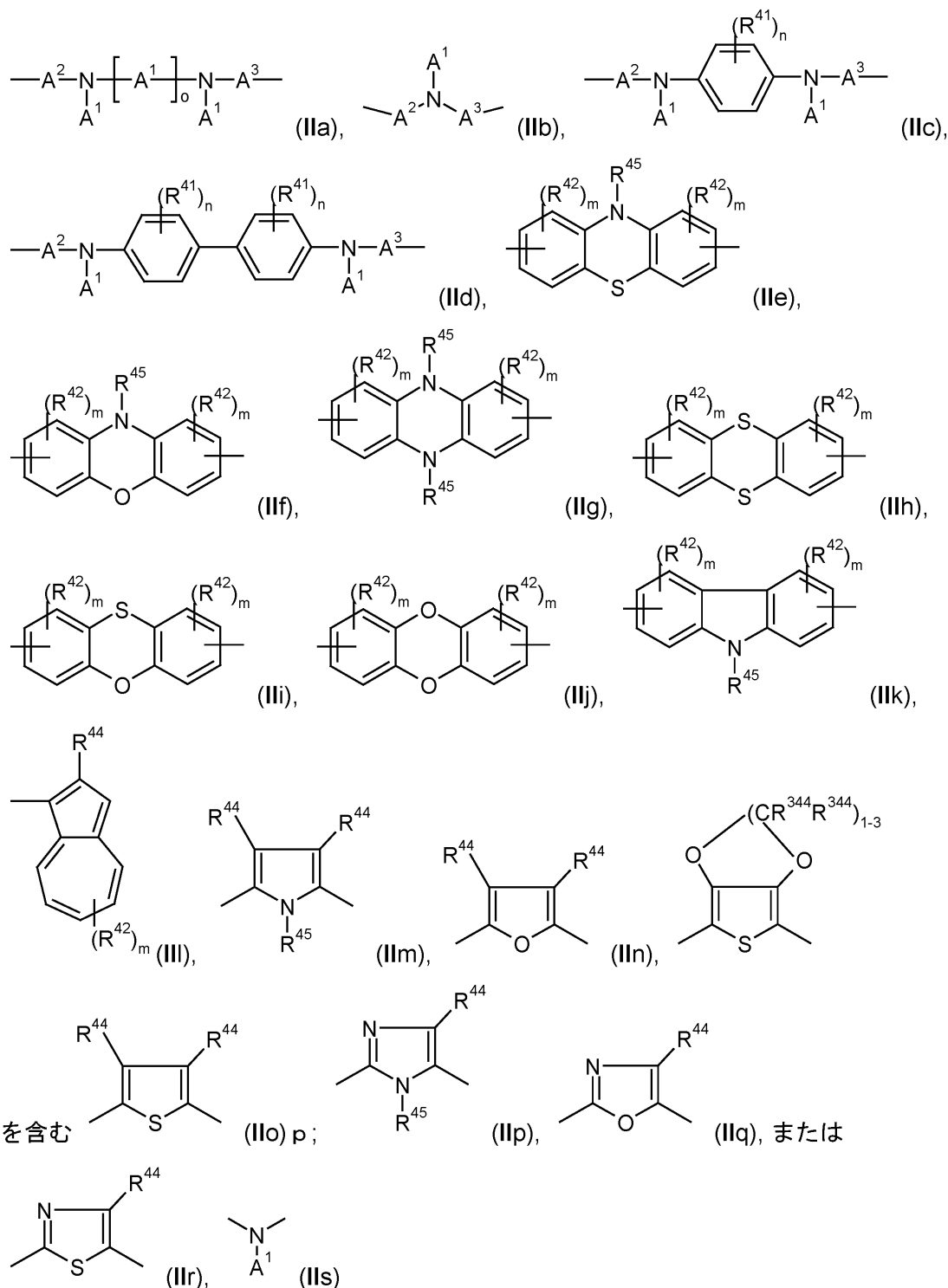
A^4 は、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール基、 $C_2 \sim C_{30}$ ヘテロアリール基、特にフェニル、ナフチル、アントリル、ピフェニル、2-フルオレニル、フェナントリル、またはペリレニルであり、これは1個以上の非芳香族基 R^{41} で置換することができる。

【0112】

ポリマーのホール注入またはホール輸送特性を高める基 II の好ましいユニットは、

【0113】

【化 6 3】



10

20

30

40

【0114】

であり、式中、

R^{41} は、各出現で同じであるかまたは異なることができ、 C_1 、 F 、 CN 、 $\text{N}(\text{R}^{45})_2$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ アルキル基、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ アルコキシ基であり、互いに隣接しない1個以上の炭素原子は、 $-\text{NR}^{45}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、または $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ で置換することができ、および/または1個以上の水素原子は、 F 、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$ アリール基、または $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$ アルコキシ基で置換することができ、1個以上の炭素原子は、 O 、 S 、または N で置換することができ、および/または1個以上の非芳香族基 R^{41} で置換することができ、または2個以上の基 R^{41} は環系を形成し、

50

$R^{4\ 2}$ は、各出現で同じであるかまたは異なることができ、 CN 、 $C_1 \sim C_{2\ 5}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{1\ 8}$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{2\ 5}$ アルコキシ基であり、互いに隣接しない1個以上の炭素原子は、 $-NR^{4\ 5}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、または $-O-C(=O)-O-$ で置換することができ、および/または1個以上の水素原子は、 F 、 $C_6 \sim C_{2\ 4}$ アリール基、または $C_6 \sim C_{2\ 4}$ アリールオキシ基で置換することができ、1個以上の炭素原子は、 O 、 S 、または N で置換することができ、および/または1個以上の非芳香族基 $R^{4\ 1}$ で置換することができ、または2個以上の基 $R^{4\ 1}$ は環系を形成し、

$R^{3\ 4\ 4}$ は、各出現で同じであるかまたは異なることができ、水素原子、 $C_1 \sim C_{2\ 5}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{1\ 8}$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{2\ 5}$ アルコキシ基であり、

10

$R^{4\ 4}$ は、各出現で同じであるかまたは異なることができ、水素原子、 $C_1 \sim C_{2\ 5}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{1\ 8}$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{2\ 5}$ アルコキシ基であり、互いに隣接しない1個以上の炭素原子は、 $-NR^{4\ 5}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、または $-O-C(=O)-O-$ で置換することができ、および/または1個以上の水素原子は、 F 、 $C_6 \sim C_{2\ 4}$ アリール基、または $C_6 \sim C_{2\ 4}$ アリールオキシ基で置換することができ、1個以上の炭素原子は、 O 、 S 、または N で置換することができ、および/または1個以上の非芳香族基 $R^{4\ 1}$ 、または CN で置換することができ、または、

互いに隣接する2個以上の基 $R^{4\ 4}$ は、環を形成し、

$R^{4\ 5}$ は、 H 、 $C_1 \sim C_{2\ 5}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{1\ 8}$ シクロアルキル基であり、互いに隣接しない1個以上の炭素原子は、 $-NR^{4\ 5}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、または $-O-C(=O)-O-$ で置換することができ、および/または1個以上の水素原子は、 F 、 $C_6 \sim C_{2\ 4}$ アリール基、または $C_6 \sim C_{2\ 4}$ アリールオキシ基で置換することができ、1個以上の炭素原子は、 O 、 S 、または N で置換することができ、および/または1個以上の非芳香族基 $R^{4\ 1}$ で置換することができ、

20

m は、各出現で同じであるかまたは異なることができ、0、1、2、または3、特に0、1、または2、更に特に0または1であり、

n は、各出現で同じであるかまたは異なることができ、0、1、2、または3、特に0、1、または2、更に特に0または1であり、

o は、1、2、または3、特に1または2であり、

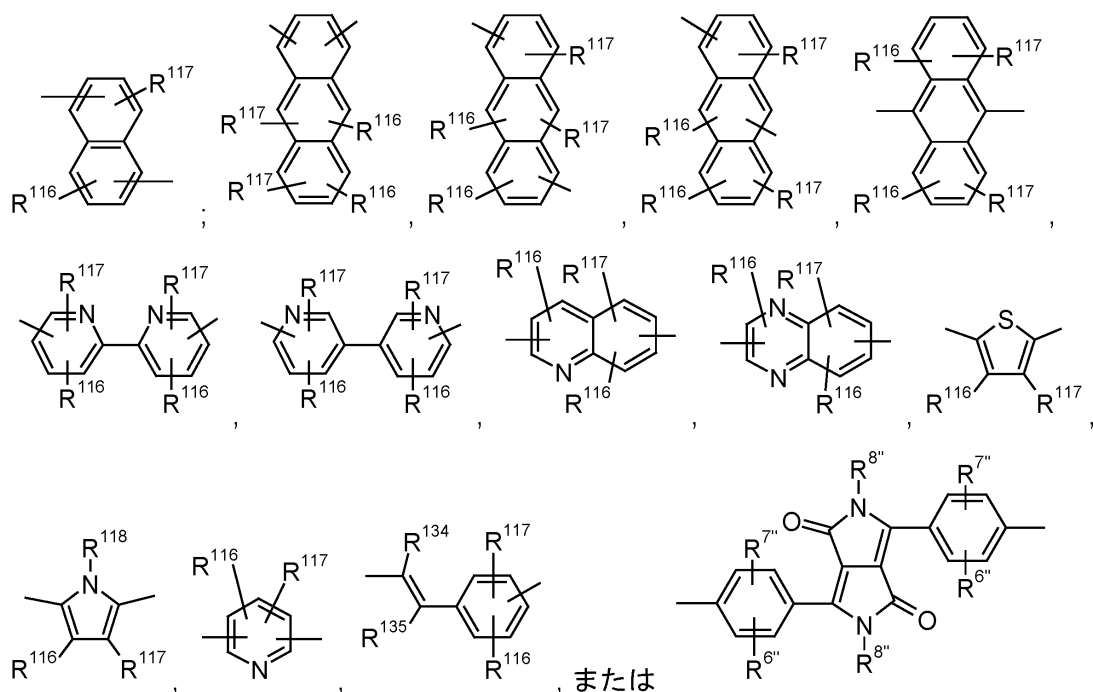
A^1 は、 $C_6 \sim C_{2\ 4}$ アリール基、 $C_2 \sim C_{3\ 0}$ ヘテロアリール基であり、これは1個以上の非芳香族基 $R^{4\ 1}$ 、または NO_2 、特にフェニル、ナフチル、アントリル、ピフェニリル、2-フルオレニル、フェナントリル、またはペリレニルで置換することができ、

30

A^2 および A^3 は、互いに独立に、 $C_6 \sim C_{3\ 0}$ アリーレン基または $C_2 \sim C_{2\ 4}$ ヘテロアリーレン基であり、これは、特に、

【0 1 1 5】

10



20

30

で任意選択的に置換することができ、式中、 R^{116} 、 R^{117} 、 R^{119} 、 R^{120} は、上記で定義したとおりであり、

R¹¹⁸ および R⁸ は、H、C₁ ~ C₁₈ アルキル、E で置換されおよび / または D 中断された C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₆ ~ C₂₄ アリール、C₇ ~ C₂₅ アラルキルで、これは、任意選択的に G で置換され、

R^{1 3 4} および R^{1 3 5} は、互いに独立に、H、C₁ ~ C_{1 8} アルキル、E で置換され
 および / または D で中断された C₁ ~ C_{1 8} アルキル、C₆ ~ C_{2 4} アリール、E で置換
 された C₆ ~ C_{2 4} アリール、または C₂ ~ C_{2 0} ヘテロアリール、E で置換された C₂
 ~ C_{2 0} ヘテロアリールであり、D、E、および G は、上記で定義したとおりである。基
 I I の上記ユニットの中で、式 I I a、I I b、および I I k は、更に好ましい。

40

A¹ は、C₁ ~ C₄ アルキルで置換されたフェニル基、特に、

【化 6 5】

CC(C)(C)c1ccc(C)cc1

【0119】

またはアントリル基、特にアントリル - 2 - イル基であるのが好ましい。

【0120】

R^{116} および R^{117} は、互いに独立に、H、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、t - ブチル、2 - メチルブチル、n - ペンチル、イソペンチル、n - ヘキシル、2 - エチルヘキシル、または n - ヘプチルなどの $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、 $-CH_2OCH_3$ 、 $-CH_2OCH_2CH_3$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ 、または $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$ など、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、メトキシ、エトキシ、n - プロボキシ、イソ - プロボキシ、n - ブトキシ、イソブトキシ、sec - ブトキシ、t - ブトキシ、2 - メチルブトキシ、n - ペンチロキシ、イソペンチロキシ、n - ヘキシロキシ、2 - エチルヘキシロキシ、または n - ヘプチロキシなどの $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、フェニル、ナフチル、またはビフェニリルなどの $C_6 \sim C_{14}$ アリール、シクロヘキシルなどの $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $-C_6H_4OCH_3$ 、 $-C_6H_4OCH_2CH_3$ 、 $-C_6H_3(OCH_3)_2$ 、または $-C_6H_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $-C_6H_4CH_3$ 、 $-C_6H_3(CH_3)_2$ 、 $-C_6H_2(CH_3)_3$ 、 $-C_6H_4OtBu$ 、または $-C_6H_4tBu$ など、Gで置換された $C_6 \sim C_{14}$ アリールであるのが好ましい。

10

【0121】

R^{118} は、H、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、t - ブチル、2 - メチルブチル、n - ペンチル、イソペンチル、n - ヘキシル、2 - エチルヘキシル、n - ヘプチルなどの $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、またはフェニル、ナフチル、またはビフェニリルなどの $C_6 \sim C_{14}$ アリールであるのが好ましい。

20

【0122】

R^{119} および R^{120} は、好ましくは、互いに独立に、H、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、ヘキシル、オクチル、または 2 - エチルヘキシルなどの $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、または、 $-CH_2(OCH_2CH_2)_wOCH_3$ など、Eで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり、 $w = 1, 2, 3$ 、または 4 であり、フェニル、ナフチル、またはビフェニリルなどの $C_6 \sim C_{14}$ アリール、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシで 1 回または 3 回置換された $C_6 \sim C_{14}$ アリールであり、これは、 $-C_6H_4OCH_3$ 、 $-C_6H_4OCH_2CH_3$ 、 $-C_6H_3(OCH_3)_2$ 、 $-C_6H_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $-C_6H_4CH_3$ 、 $-C_6H_3(CH_3)_2$ 、 $-C_6H_2(CH_3)_3$ 、または $-C_6H_4tBu$ など、任意選択的に - O - で中断することができ、または R^{119} および R^{120} は、一緒に 4 ~ 8 員環、特にシクロヘキシル、またはシクロペンチルなどの 5 または 6 員環を形成し、これは、 $C_1 \sim C_8$ アルキルで任意選択的に置換することができる。

30

【0123】

R_{134} および R_{135} は、互いに独立に、H、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、または sec - ブチルなどの $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、またはフェニル、ナフチル、またはビフェニリルなどの $C_6 \sim C_{14}$ アリールであるのが好ましい。

40

【0124】

D は、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ であるのが好ましく、 R^{65} は、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、または sec - ブチルなどの $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり、またはフェニル、ナフチル、またはビフェニリルなどの $C_6 \sim C_{14}$ アリールである。

【0125】

E は、 $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{65}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{65}$ 、または CN であるのが好ましく、式中、 R^{65} 、 R^{67} 、 R^{68} 、および R^{69} は、互いに独立に、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n -

50

ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、ヘキシル、オクチル、または2-エチルヘキシルなどの $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、または、フェニル、ナフチル、またはビフェニリルなどの $C_6 \sim C_{14}$ アリールである。

【0126】

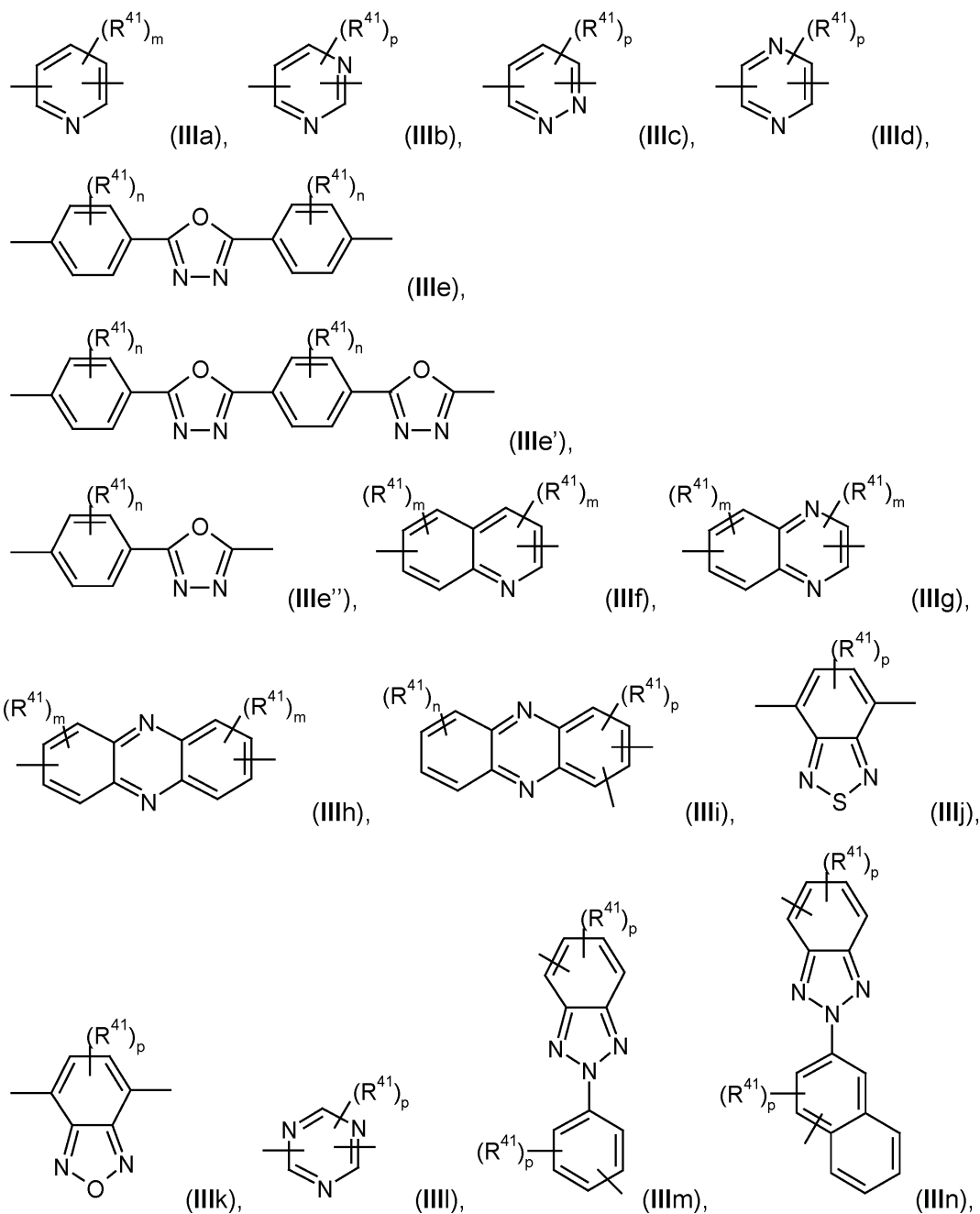
Gは、Eと同じ選択肢、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、特に、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、ヘキシル、オクチル、または2-エチルヘキシルなどの $C_1 \sim C_{12}$ アルキルである。

【0127】

ポリマーの電子注入または電子輸送特性を高める基IIIの好ましいユニットは、

【0128】

【化66】

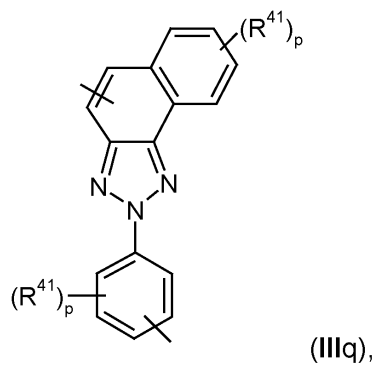
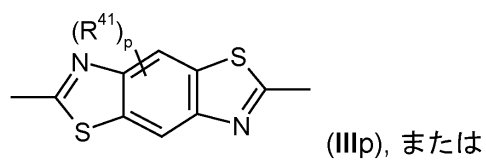
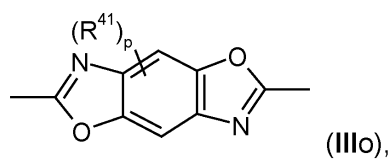


10

20

30

40



10

【 0 1 2 9 】

であり、式中、 R^{41} ならびに m および n は、上記で定義したとおりであり、 p は、0、1、または2、特に0または1である。基 III の上記ユニット中、式 III e、III j、および III k は、更に好ましい。

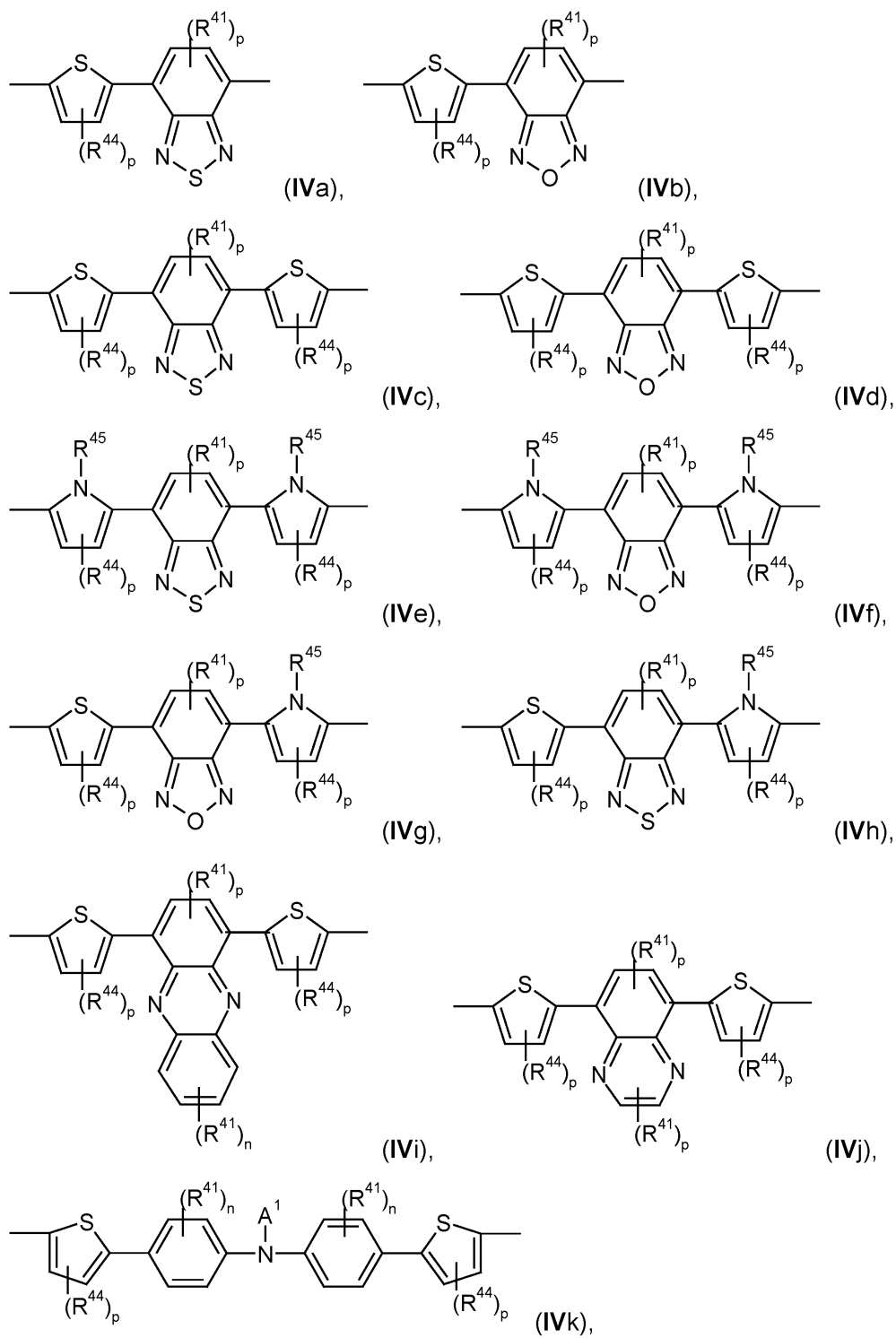
【 0 1 3 0 】

20

式 II と III のユニットの組み合わせである基 V の好ましいユニットは、

【 0 1 3 1 】

【化 6 7】

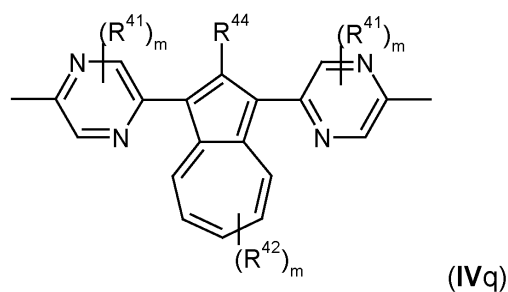
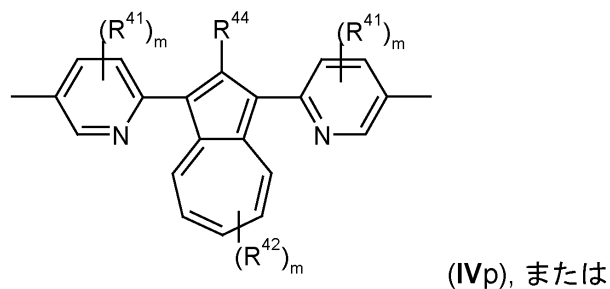
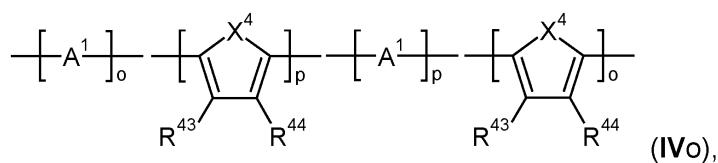
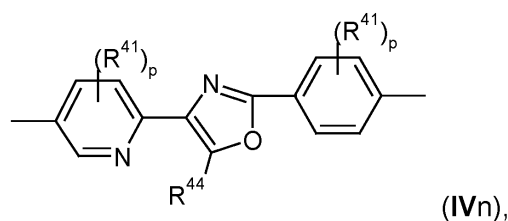
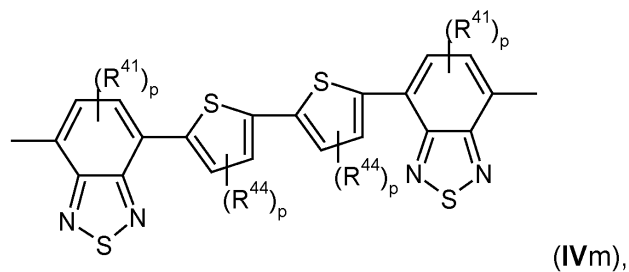
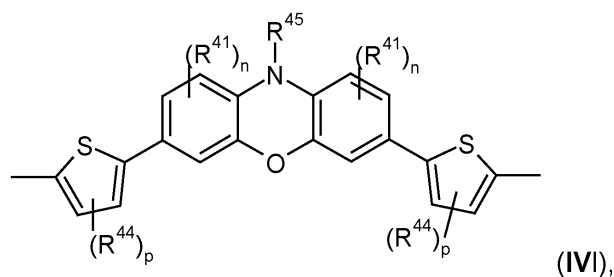


10

20

30

40



【 0 1 3 2 】

であり、式中、

X^4 は、O、S、または NR^{45} であり、

R^{43} は、水素原子、 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{18}$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ基であり、互いに隣接しない1個以上の炭素原子は、 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、または $-O-C(=O)-O-$ で置換することができ、および/または1個以上の水素原子は、F、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール基、または $C_6 \sim C_{24}$ アルコキシ基で置換することができ、1個以上の炭素原子は、O、S、またはNで置換することができ、および/または1個以上の非芳香族基 R^{41} またはCNで置換す

10

20

30

40

50

ることができ、または、

互いに隣接する 2 個以上の基 $R^{4\ 3}$ および / または $R^{4\ 4}$ は、環を形成し、

o は、1、2、または 3、特に 1 または 2 であり、 u は、1、2、3、または 4 であり

、

A^1 、 $R^{4\ 1}$ 、 $R^{4\ 2}$ 、 $R^{4\ 5}$ 、 m 、 n 、および p は、上記で定義したとおりである。

【0133】

式 $II \sim V$ の繰り返しユニットの存在は以下の利点をもたらすことができる。

【0134】

基 II の構造、例えば、式 $IIa \sim IIr$ の繰り返しユニットが存在するならば、ポリマーのホール注入および / またはホール輸送特性の向上を観察することができる。PLED に用いられる場合、PLED は、所与の電圧でより高い電流密度とエレクトロルミネセンスを示す。この特性は、電力消費を低減することができるとき、例えば、携帯電話および PDA などの携帯用途に非常に重要である。

10

【0135】

基 III の構造、例えば、式 $IIIa \sim IIIk$ の繰り返しユニットが存在するならば、ポリマーの電子注入または電子輸送特性の向上を観察することができる。基 IV の構造、例えば、式 $IVa \sim IVp$ の繰り返しユニットの存在は、電子バンドギャップの変化を可能にし、したがって、色特性の変化を可能にする。

【0136】

基 II 、 III 、 IV 、および V のユニットが誘導されるモノマーの調製は、例えば、国際公開公報第 03 / 020790 号に記載される。

20

【0137】

一実施態様において、本発明によるポリマーは、1 種以上の式 I の繰り返しユニットのみから成る。好ましい実施態様において、本発明によるポリマーは、正確に 1 種の式 I の繰り返しユニットから成る (ホモポリマー)。

【0138】

本発明によれば、用語「ポリマー」は、ポリマーならびにオリゴマーを含み、ポリマーは、相対分子質量の高い分子であり、その構造は、本質的に低い相対分子質量の分子から実際にまたは概念的に誘導されたユニットの繰り返しを含み、オリゴマーは、中間分子質量の分子であり、その構造は、本質的に低い相対分子質量の分子から実際にまたは概念的に誘導された小さな複数のユニットを含む。分子は、それが 1 個または小数のユニットを除去した際に特性が大きく変化しないならば、高い相対分子質量を有するものと考えられる。分子は、それが 1 個または小数のユニットを除去した際に特性が大きく変化するならば、中間の分子質量を有するものと考えられる。

30

【0139】

本発明によれば、ホモポリマーは、1 種類の (実際の、潜在的な、仮想的な) モノマーから誘導されたポリマーである。多くのポリマーは、補完モノマーの相互反応によって作られる。これらのモノマーは、「潜在的なモノマー」を与える反応として容易に可視化することができ、そのホモポリメリゼーションは、実際の生成品を与え、それは、ホモポリマーと考えることができる。いくつかのポリマーは、他のポリマーの化学的修飾によって得られ、得られるポリマーを構成するマクロ分子の構造は、仮想的モノマーのホモポリメリゼーションによって形成されたと考えることができる。

40

【0140】

したがって、コポリマーは、例えば、二元ポリマー、三元ポリマー、四元ポリマーなど 1 種類以上のモノマーから誘導されたポリマーである。

【0141】

本発明のオリゴマーは、 $< 2,000$ ダルトンの重量平均分子量を有する。本発明のポリマーは、 $2,000$ ダルトン以上、特に $2,000 \sim 2,000,000$ ダルトンの重量平均分子量を有することが好ましく、 $10,000 \sim 1,000,000$ ダルトンが更に好ましく、 $20,000 \sim 750,000$ ダルトンの重量平均分子量を有するのが最も

50

好ましい。分子量は、ポリスチレン標準を用いるゲル浸透クロマトグラフィに従って求められる。

【 0 1 4 2 】

本発明の一態様において、式 I の繰り返しユニット以外に、同時に、基 I I ~ V I から選択される少なくとも 1 種の追加の繰り返しユニット Ar^3 または T を有するのが好ましい。上記態様において、本発明によるポリマーは、式 I の繰り返しユニット 1 ~ 99 モル %、および好ましくは基 I I ~ V I の繰り返しユニット 5 ~ 95 モル %、更に好ましくは基 I I ~ V I の繰り返しユニット 10 ~ 90 モル %、最も好ましくは基 I I ~ V I の繰り返しユニット 25 ~ 75 モル % とを含む。本発明の上記態様において、式 I の繰り返しユニット以外に、同時に、少なくとも 2 種の異なる基 I I ~ V I から選択される少なくとも 2 種の追加の繰り返しユニット Ar^3 または T を有するポリマーが好ましい。基 I I I および V I、I V および V I、または I I および I I I および V I の繰り返しユニットが同時に存在するのが最も好ましい。

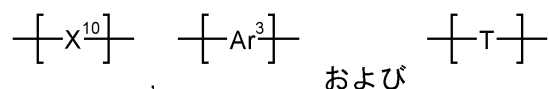
10

【 0 1 4 3 】

したがって、本発明の好ましい一実施態様において、本発明は、式、

【 0 1 4 4 】

【 化 6 8 】



20

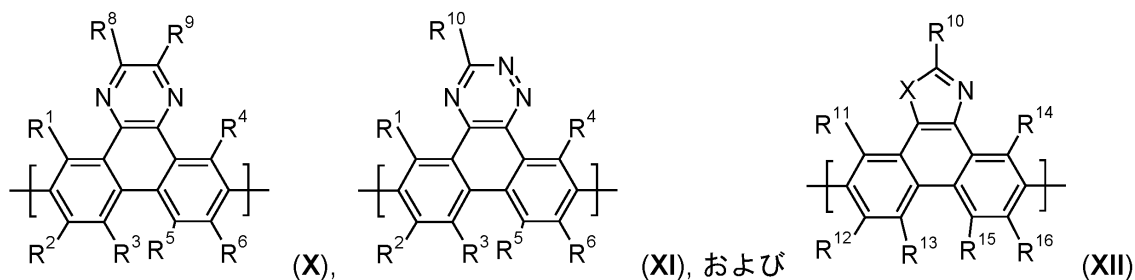
【 0 1 4 5 】

の繰り返しユニットを含むポリマーに関し、式中、

X^{10} は、式 I の繰り返しユニット、特に、

【 0 1 4 6 】

【 化 6 9 】



30

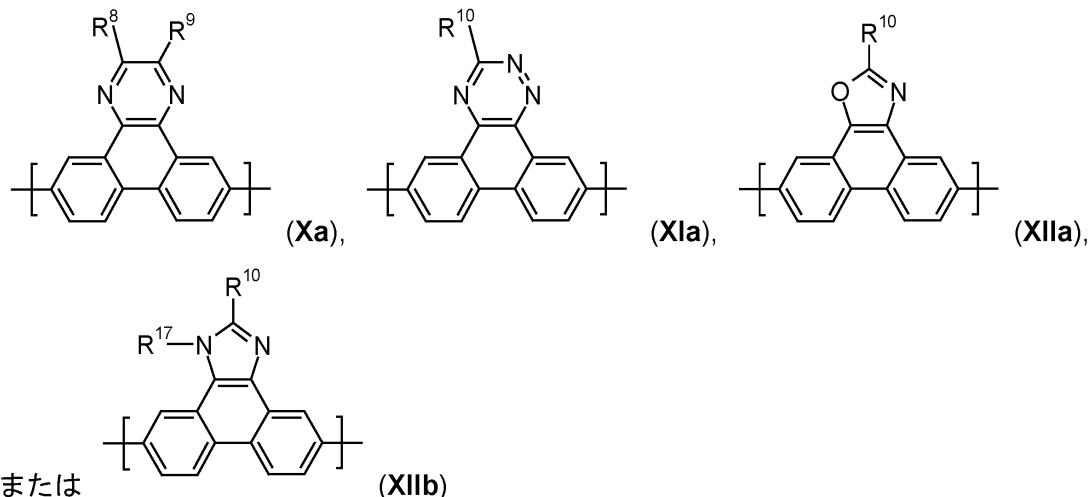
【 0 1 4 7 】

であり、式中、

X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、および R^{16} は、上記で定義したとおりであり、非常に特に、

【 0 1 4 8 】

【化 7 0】



10

【 0 1 4 9】

であり、式中、

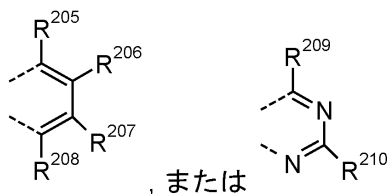
R^8 および R^9 は、互いに独立に、 H 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または基 - X^2 - R^{18} であり、

20

R^8 および R^9 は、一緒に基、

【 0 1 5 0】

【化 7 1】



【 0 1 5 1】

を形成し、式中、

R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 、および R^{210} は、互いに独立に、 H 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキルであり、

R^{10} は、 H 、 G で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 G で置換されていてもよい $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または基 - X^2 - R^{18} であり、式中、 X^2 は、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ ヘテロアリール、特にフェニル、またはナフチルなどのスペーサーであり、これは $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで 1 回以上、特に 1 ~ 2 回置換することができ、

30

40

R^{17} は、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、または $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または - O - で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{18} は、 H 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシである。

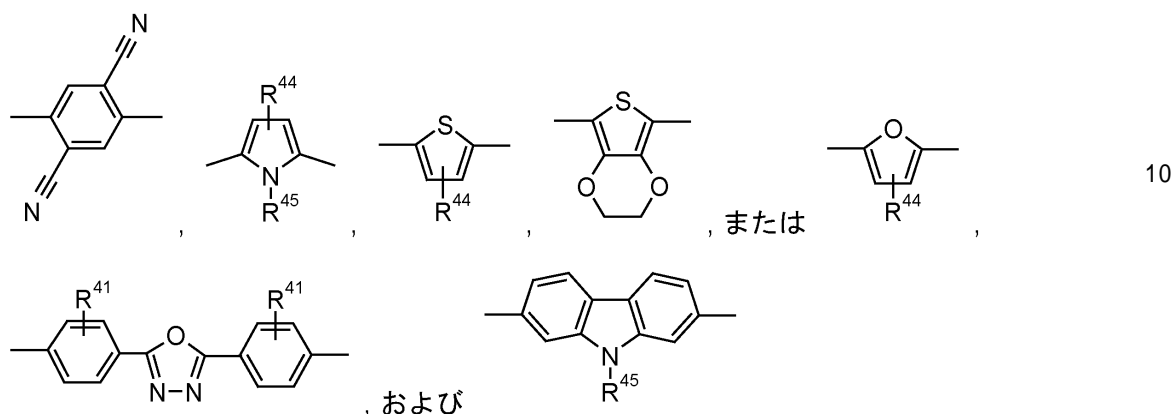
50

【 0 1 5 2 】

上記実施態様において、Tは、式V I aまたはV I bの繰り返しユニットであるのが好ましく、Ar³は、式、

【 0 1 5 3 】

【化72】



【 0 1 5 4 】

の繰り返しユニットから選択されるのが好ましく、式中、

R⁴⁴およびR⁴¹は、水素、C₁～C₁₈アルキル、またはC₁～C₁₈アルコキシであり、

R⁴⁵は、H、C₁～C₁₈アルキル、またはEで置換されおよび/またはDで中断されたC₁～C₁₈アルキル、特に-O-で中断されたC₁～C₁₈アルキルであり、DおよびEは上記で定義したとおりである。

【 0 1 5 5 】

本発明の上記実施態様において、式、

【 0 1 5 6 】

【化73】

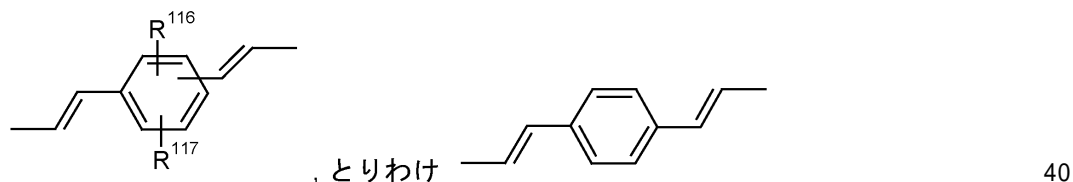


【 0 1 5 7 】

の繰り返しユニット、式、

【 0 1 5 8 】

【化74】

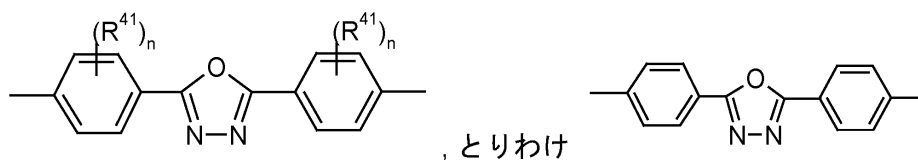


【 0 1 5 9 】

の繰り返しユニット、および式、

【 0 1 6 0 】

【化75】



10

20

30

40

50

【0161】

の繰り返しユニットを含むターポリマーが最も好ましく、式中、

X^{10} は、式 I の繰り返しユニット、特に X、X I、および X I I、更に特別に X a、X I a、X I I a、および X I I b の繰り返しユニットである。

【0162】

R^{116} および R^{117} は、上記で定義したとおりであり、好ましくは、H、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、または $C_6 \sim C_{14}$ アリールであり、更に好ましくは、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、または $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

R^{41} は、Cl、F、CN、 $N(R^{45})_2$ 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、または $C_6 \sim C_{14}$ アリールであり、

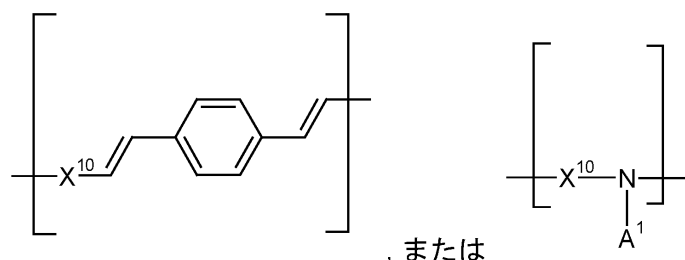
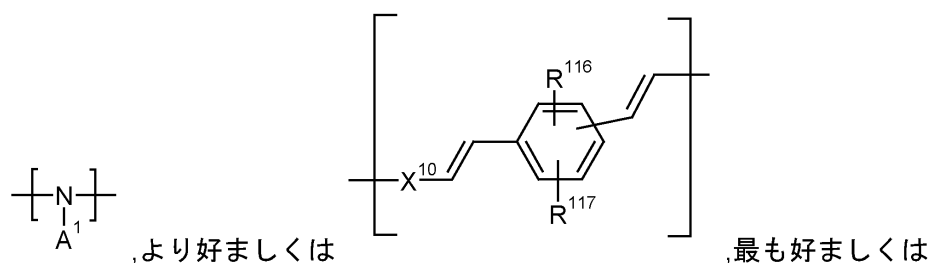
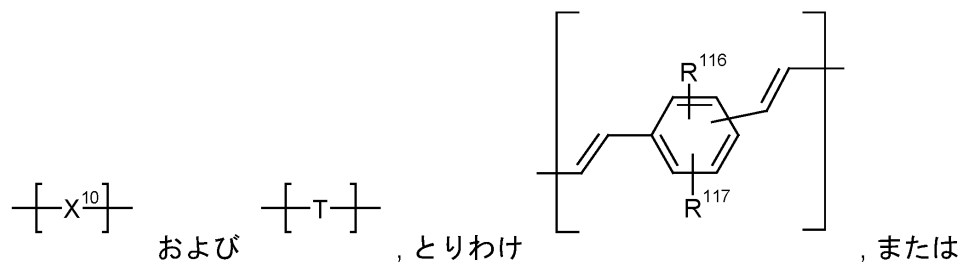
n は、0、1、または2である。

【0163】

他の好ましい実施態様において、本発明は、式、

【0164】

【化76】



【0165】

の繰り返しユニットを含むポリマーに関し、式中、

X^{10} は、式 I の繰り返しユニット、特に X、X I、および X I I、更に特別に X a、X I a、X I I a、および X I I b の繰り返しユニットである。

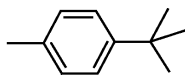
【0166】

R^{116} および R^{117} は、上記で定義したとおりであり、特に、H、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、または $C_6 \sim C_{14}$ アリールであり、

A^1 は、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール基、1個以上の非芳香族基 R^{41} で置換されていてもよい $C_2 \sim C_{30}$ ヘテロアリール基、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル基、特に、

【 0 1 6 7 】

【 化 7 7 】



【 0 1 6 8 】

またはアントリル基、特にアントリ - 2 - イル基である。

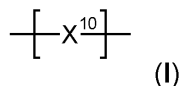
【 0 1 6 9 】

他の好ましい実施態様において、ポリマーは、式、

【 0 1 7 0 】

10

【 化 7 8 】

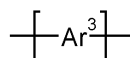


【 0 1 7 1 】

の繰り返しユニット (I)、および

【 0 1 7 2 】

【 化 7 9 】



20

【 0 1 7 3 】

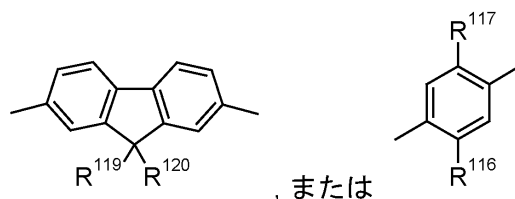
の繰り返しユニットを含み、式中、

X^{10} は、式 I の繰り返しユニット、特に X、X I、および X I I (X V I、X V I I、および X V I I I)、更に特別に X a、X I a、X I I a、および X I I b (X V I a、X V I I a、X V I I I a、および X V I I I b) の繰り返しユニットであり、

- Ar^3 - は、式、

【 0 1 7 4 】

【 化 8 0 】



30

【 0 1 7 5 】

の基であり、式中、

R^{116} および R^{117} は、互いに独立に、H、任意選択的にOで中断することのできる $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または任意選択的にOで中断することのできる $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

R^{119} および R^{120} は、互いに独立に、H、任意選択的にOで中断することのできる $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

40

R^{119} および R^{120} は、一緒に式 $=CR^{100}R^{101}$ を形成し、式中、

R^{100} および R^{101} は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、または

、

R^{119} および R^{120} は、一緒に5または6員環を形成し、これは任意選択的に $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換することができる。

【 0 1 7 6 】

本発明は、以下の特に好ましい実施態様を基に更に詳細に示されるが、それに制限されるものではない。

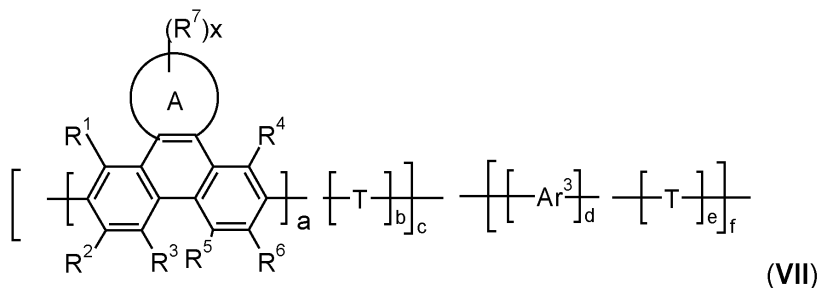
【 0 1 7 7 】

50

上記実施態様において、ポリマーは、式、

【 0 1 7 8 】

【 化 8 1 】



10

【 0 1 7 9 】

のポリマーであり、式中、

A、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびxは、上記で定義したとおりであり、TおよびAr³は、上記で定義されたとおりであり、

aは、1であり、

bは、0、または1であり、

cは、0.005～1であり、

dは、0、または1であり、

eは、0、または1であり、dが0である場合にeは1ではなく、

fは、0.995～1であり、cとfの和は1である。

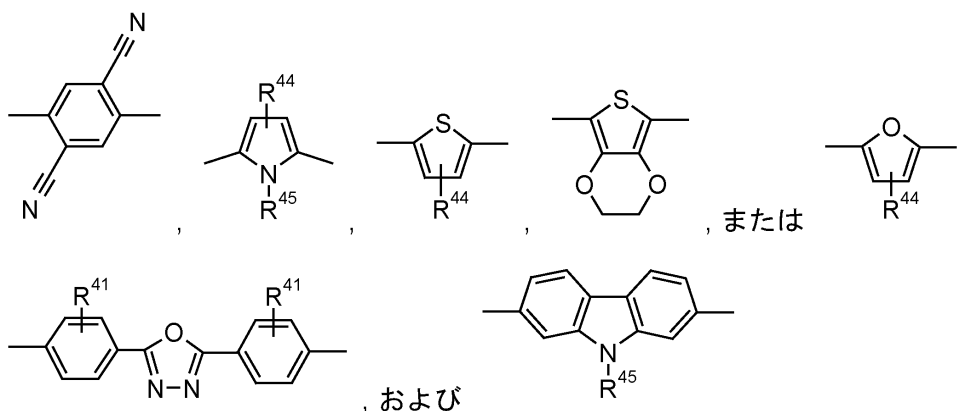
20

【 0 1 8 0 】

Tは、式V I a、V I b、またはV I fの繰り返しユニットであるのが好ましく、Ar³は、式、

【 0 1 8 1 】

【 化 8 2 】



30

【 0 1 8 2 】

の繰り返しユニットから選択されるのが好ましく、式中、

R⁴⁴およびR⁴¹はハロゲン、C₁～C₁₈アルキル、またはC₁～C₁₈アルコキシであり、

R⁴⁵は、H、C₁～C₁₈アルキル、またはEで置換されおよび/またはDで中断されたC₁～C₁₈アルキル、特に、-O-で中断されたC₁～C₁₈アルキルであり、DおよびEは、上記で定義したとおりである。

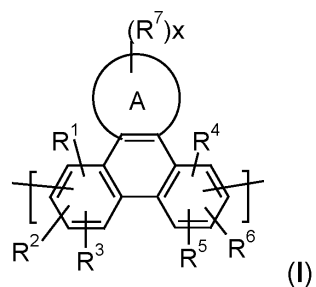
【 0 1 8 3 】

a = 1、b = 0、c = 1、d = 0、e = 0、f = 0である式V I Iのホモポリマーは、例えば、ニッケル結合反応、特に、

【 0 1 8 4 】

40

【化 8 3】



【0185】

10

の Y a m a m o t o 反応によって得られ、式中、

A、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、および x は、上記で定義したとおりである。

【0186】

前記態様において、式 X、X I、または X I I の繰り返しユニットからなるホモポリマーが好ましく、式 X a、X I a、X I I a、および X I I b の繰り返しユニットからなるホモポリマーが最も好ましい。

【0187】

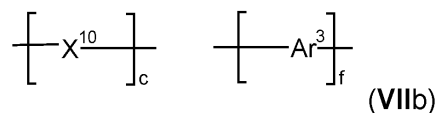
式 I と - A r³ - (a = 1、c = 0.995 ~ 0.005、b = 0、d = 1、e = 0、f = 0.005 ~ 0.995) の繰り返しユニットを包含する式 X I I のコポリマーは、

20

ニッケル結合反応によって得ることができ、

【0188】

【化 8 4】



【0189】

式中、X¹⁰、c、f、および A r³ は、上記で定義したとおりである。

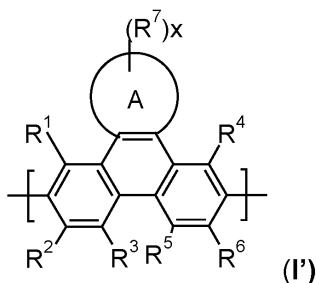
【0190】

30

特に好ましい実施態様において、本発明は、式、

【0191】

【化 8 5】



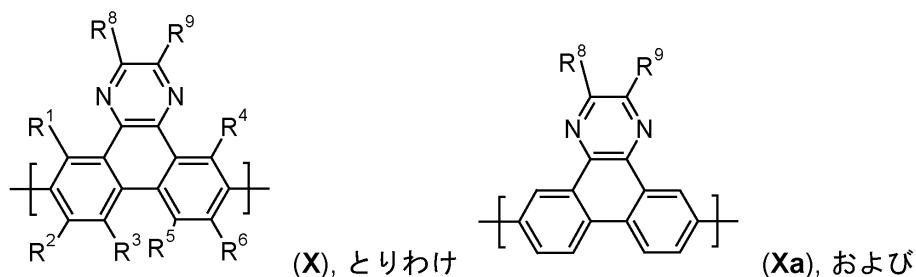
40

【0192】

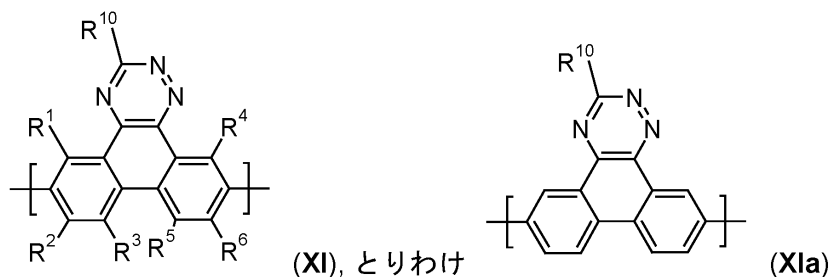
の少なくとも 2 種の異なる繰り返しユニットを含有するコポリマーに関する。前記実施態様において、A が 5 員ヘテロ芳香族環である少なくとも 1 種の式 I ' の繰り返しユニットおよび A が 6 員ヘテロ芳香族環である少なくとも 1 種の式 I ' の繰り返しユニットを含むコポリマーが更に好ましい。6 員ヘテロ芳香族環を含む繰り返しユニットの適切な例は、式、

【0193】

【化 8 6】



10



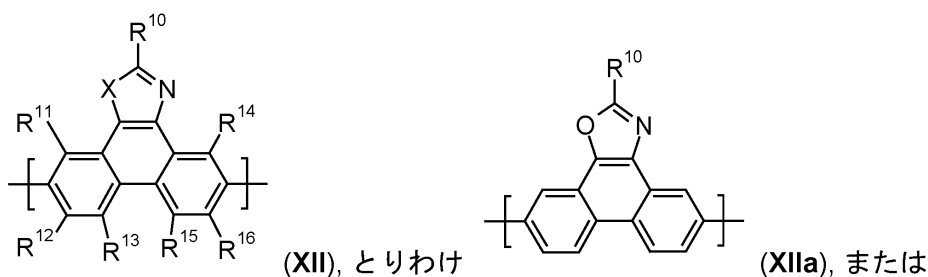
【 0 1 9 4】

の化合物であり、5員ヘテロ芳香族環を含む繰り返しユニットの適切な例は、式、

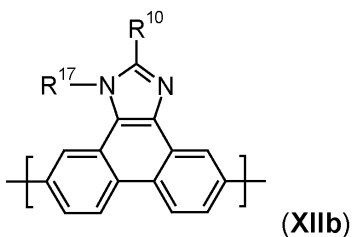
【 0 1 9 5】

20

【化 8 7】



30



【 0 1 9 6】

の化合物であり、式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、および R^{17} は、上記で定義したとおりである。本発明の前記態様において、式XaおよびXIIaならびに/またはXIIa(XaおよびXIIa、XaおよびXIIa、XaおよびXa、XIIaおよびXIIb)、またはXIaおよびXIIa、ならびに/またはXIIa(XIaおよびXIIa、XIaおよびXIIa、XIaおよびXa、XIIaおよびXIIb)の繰り返しユニットを含むコポリマーが最も好ましい。

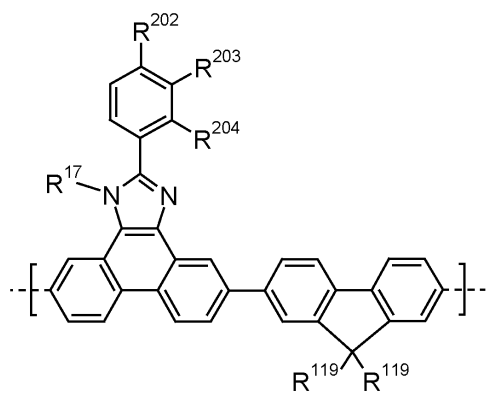
40

【 0 1 9 7】

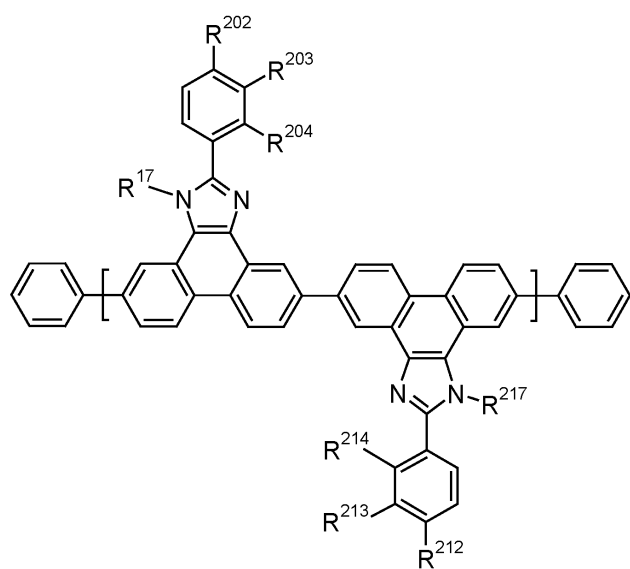
以下のポリマー、

【 0 1 9 8】

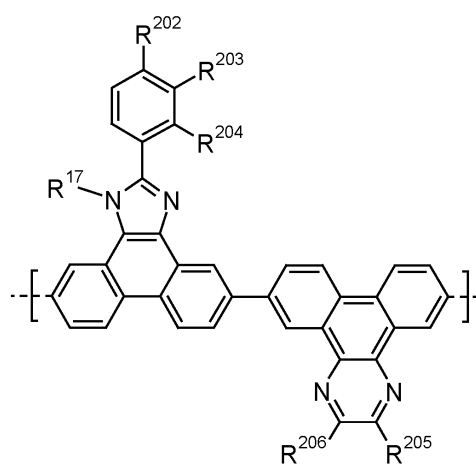
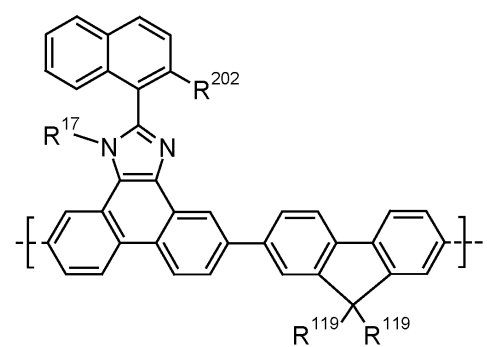
【化 8 8】



10

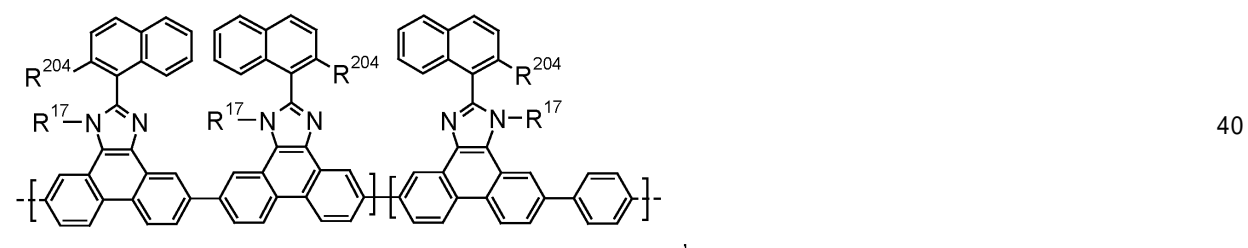
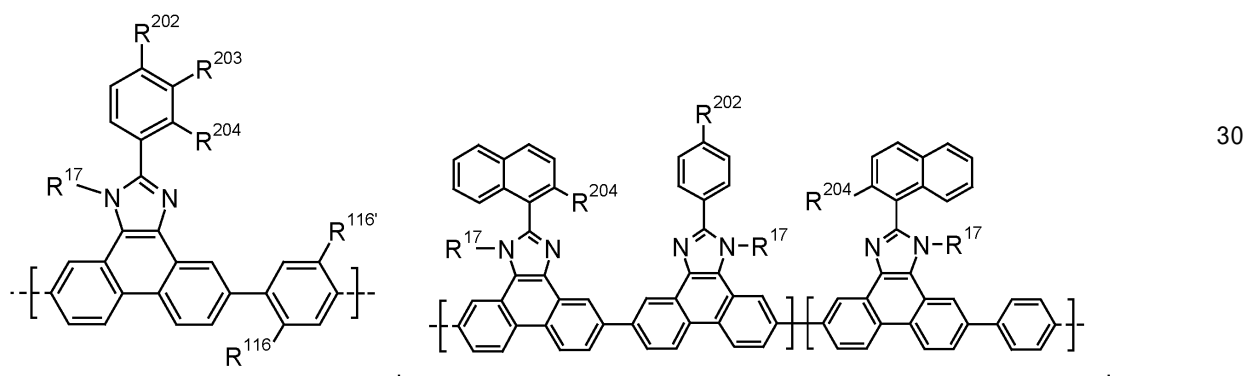
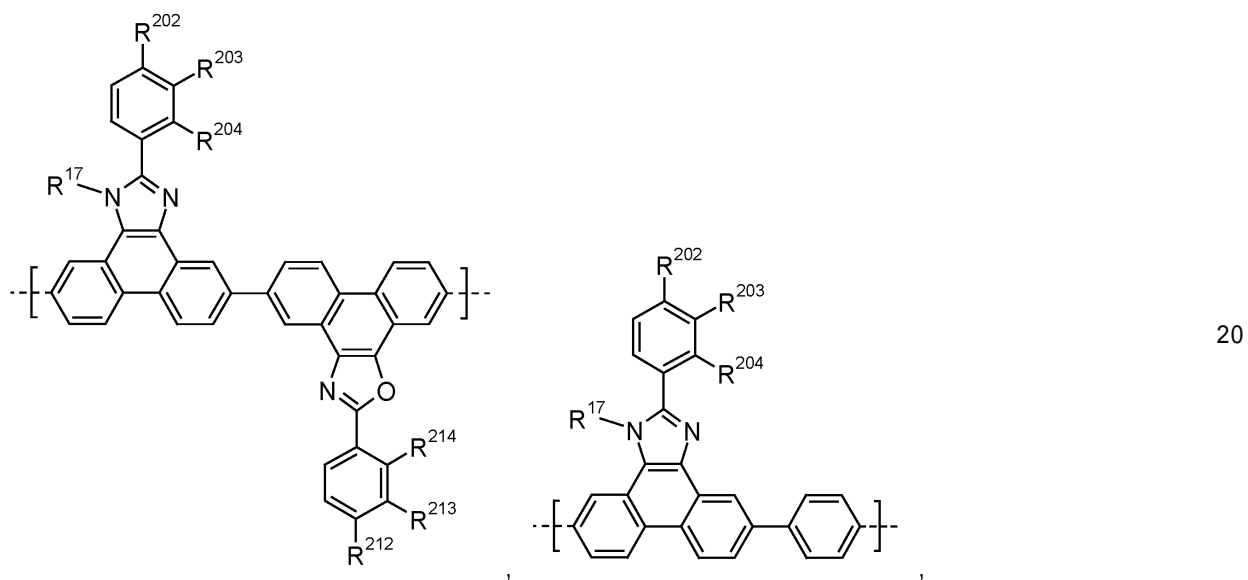
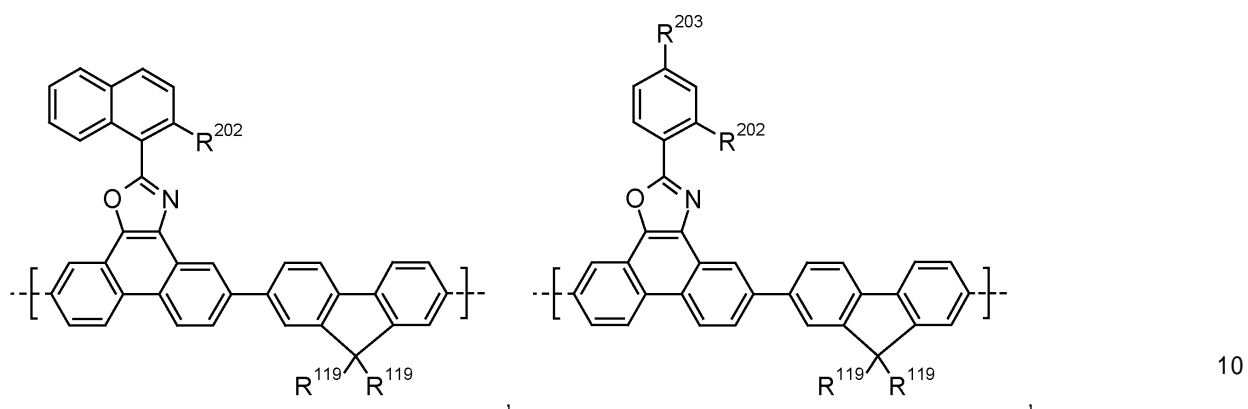


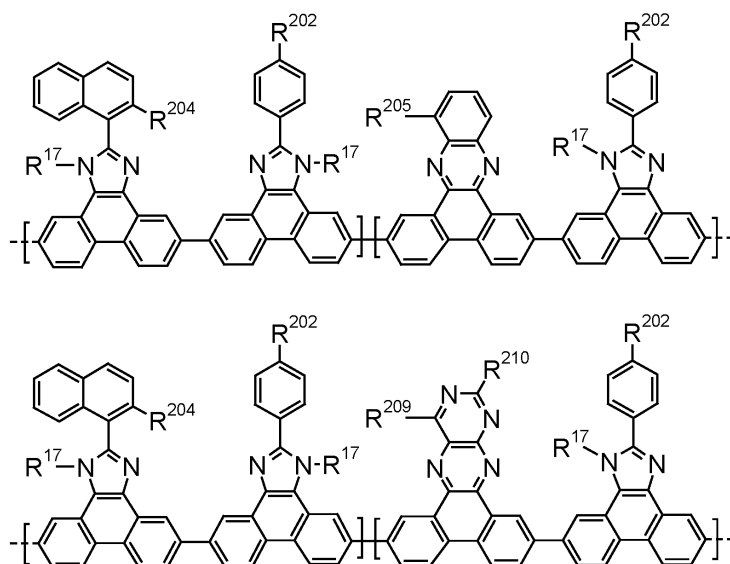
20



30

40





10

【0199】

は、特に好ましく、式中、

R^{17} および R^{217} は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、特に、例えば、 n -ブチル、 n -ヘキシル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、および2-ヘキサデシルなどの $C_4 \sim C_{12}$ アルキルであり、

20

R^{202} 、 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{212} 、 R^{213} 、および R^{214} は、互いに独立に、 H 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、特に、例えば、 n -ブトキシ、 n -ヘキシロキシ、 n -オクチロキシ、2-エチルヘキシロキシ、および2-ヘキサデシロキシなどの $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

R^{209} および R^{210} は、互いに独立に、 H 、または $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

R^{205} および R^{206} は、互いに独立に、 H 、または $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、特に $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、

R^{116} は、 H または $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

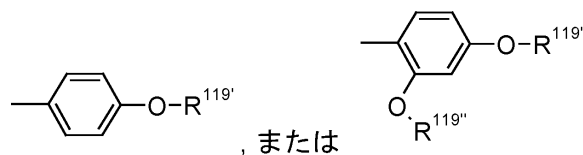
30

$R^{116'}$ は R^{116} であり、

R^{119} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、特に、例えば、 n -ブチル、 n -ヘキシル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、または

【0200】

【化89】



, または

40

【0201】

などの $C_4 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、特に、 $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、式中、

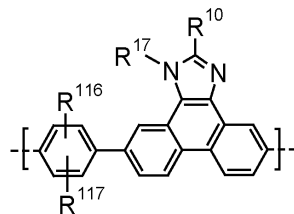
$R^{119'}$ および $R^{119''}$ は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル（示したすべてのポリマーは概念的な構造である）である。

【0202】

更に他の好ましい実施態様において、本発明は、式、

【0203】

【化 9 0】



【 0 2 0 4】

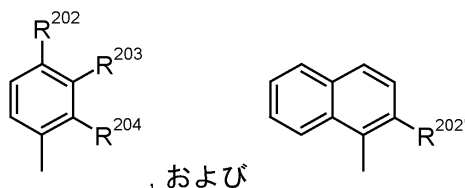
のポリマーに関し、式中、

10

R^{10} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシから選択される1～3個の基で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{12}$ アリール、特に、

【 0 2 0 5】

【化 9 1】



20

【 0 2 0 6】

であり、式中、

$R^{202'}$ は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、特に $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

R^{202} 、 R^{203} 、および R^{204} の1つは $R^{202'}$ であり、他の基は、Hまたは $R^{202'}$ であり、

R^{116} および R^{117} は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、特に $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

30

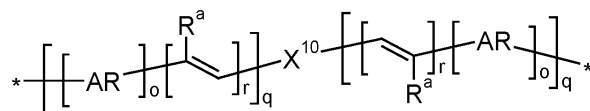
R^{17} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または $C_6 \sim C_{12}$ アリールであり、これは、任意選択的に1～3個の $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ基で置換することができる。

【 0 2 0 7】

更に他の好ましい実施態様において、本発明は、式、

【 0 2 0 8】

【化 9 2】



XX

40

【 0 2 0 9】

の繰返しユニットを含むポリマーに関し、式中、

X^{10} は、式Iの繰返しユニット、特にX、XI、およびXII (XVI、XVII、およびXVIII)、更に特に、Xa、XIa、XIIa、およびXIIb (XVIa、XVIIa、XVIIIa、およびXVIIIb) の繰返しユニットであり、

qは、0、1、または2の整数であり、oは、0、1、または2であり、rは、0、ま

50

たは 1 であり、

A R は、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、G で置換された $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、または G で置換された $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、

R^a は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、E で置換されおよび / または D で中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、E、D、および G は、上記で定義したとおりである。

【0210】

A R は、各出現で同じみであるかまたは異なる。A R は、チオフエン、2, 7 - N - アルキルカルバゾール、2, 7 - N - アリールカルバゾール、3, 6 - N - アルキルカルバゾール、3, 6 - N - アリールカルバゾール、ベンゼン、ピリジン、フルオレン、スピロビフルオレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、キノリン、またはナフタレンから誘導することができ、これは、0 ~ 2 個の置換基 R^a で置換することができる。

【0211】

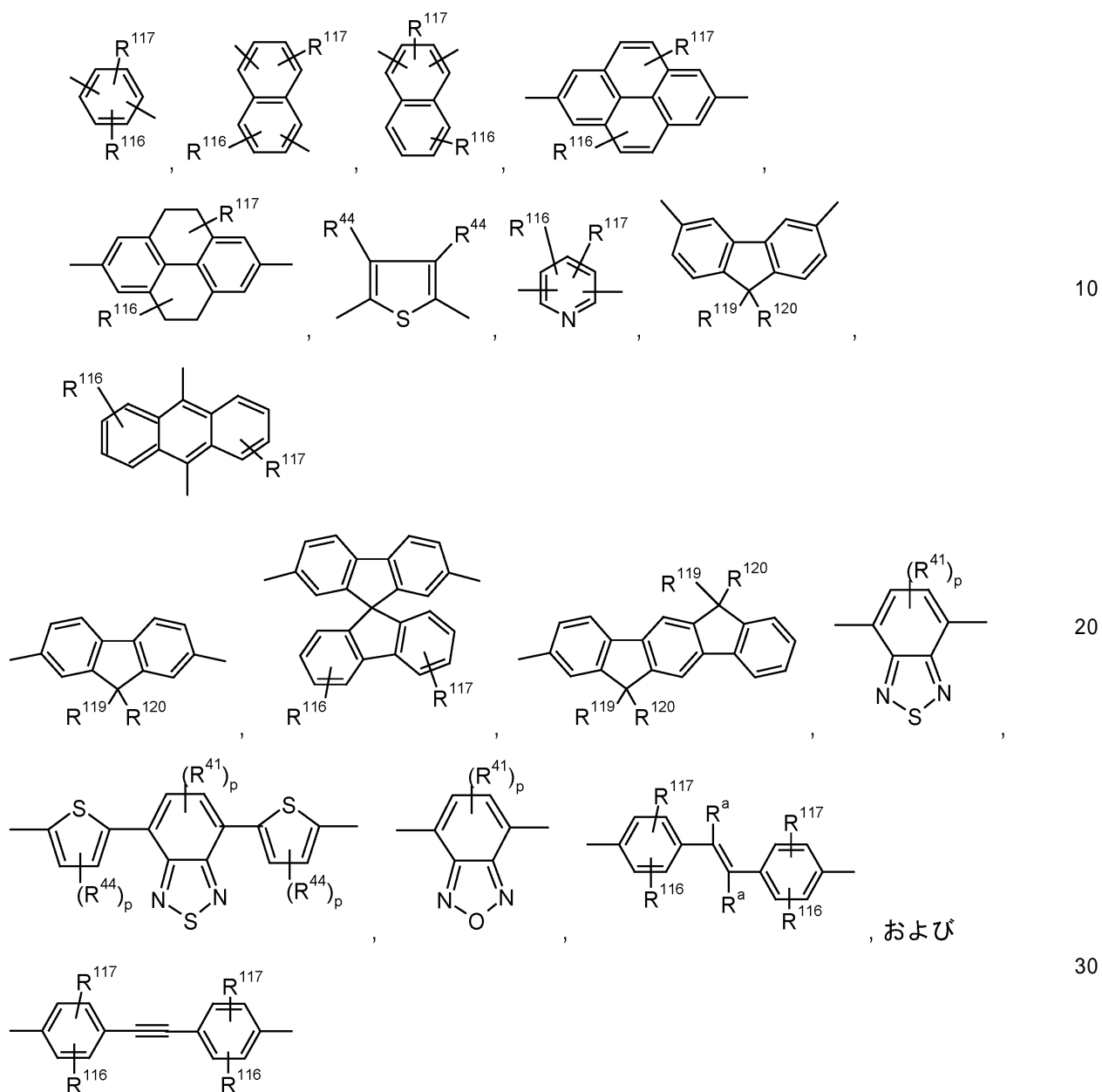
追加の繰り返しユニットの例は、ポリマーのホール注入またはホール輸送特性を高める基 I I のユニットである。追加の繰り返しユニットの例は、特に、オルト -、メタ -、またはパラ - フェニレン、1, 4 - ナフチレン、9, 10 - アントラセニレン、2, 7 - フェナントレニレン、1, 6 -、2, 7 -、4, 9 - ピレン、2, 7 - テトラヒドロピレン、オキサジアゾリレン、2, 5 - チオフエニレン、2, 5 - ピロリレン、2, 5 - フラニレン、2, 5 - ピリジレン、2, 5 - ピリミジニレン、5, 8 - キノリニレン、フルオレン、スピロ - 9, 9' - ビフルオレン、インデノフルオレン、ヘテロインデノフルオレン、2, 7 - N - アルキルカルバゾール、2, 7 - N - アリールカルバゾール、3, 6 - N - アルキルカルバゾール、および 3, 6 - N - アリールカルバゾールから選択される。追加の繰り返しユニットの好ましい例は、

【0212】

10

20

【化 9 3】



【 0 2 1 3 】

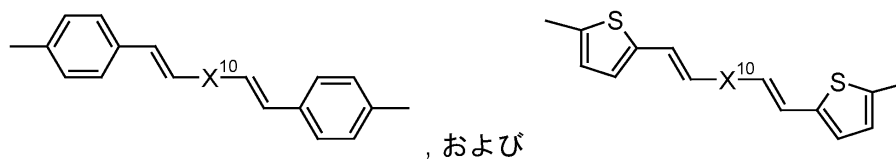
である。

【 0 2 1 4 】

式 X X の繰り返しユニットの例は、

【 0 2 1 5 】

【化 9 4】



【 0 2 1 6 】

であり、式中、

X^{10} は、式 I の繰り返しユニット、特に X、XI、および XII (XVI、XVII、および XVIII)、更に特に、Xa、XIa、XIIa、および XIIb (XVIa、XVIIa、XVIIIa、および XVIIIb) の繰り返しユニットである。

40

50

【0217】

本発明のポリマーは、高いフォトルミネセンスおよび/またはエレクトロルミネセンスを示すことができる。

【0218】

ニッケル結合反応を用いて、ジハロ官能基反応物だけが関与する重合工程を行うことができる。それらの反応の1つは、J. Pol. Sci., Part A, Polymer Chemistry Edition 28 (1990) 367においてColonら、およびJ. Org. Chem. 51 (1986) 2627においてColonらによって述べられた。反応は、典型的に極性非プロトン性溶媒（例えば、ジメチルアセトアミド）中で触媒量のニッケル塩と大量のトリフェニルホスフィンと過剰量の亜鉛粉で行った。この工程の変形例は、Bull. Chem. Soc. Jpn, 63 (1990) 80においてIoydらによって述べられ、促進剤として有機溶解性ヨウ化物が用いられた。

10

【0219】

他のニッケル結合反応は、Progress in Polymer Science 17 (1992) 1153においてYamamotoによって開示され、ジハロ芳香族化合物の混合物が不活性溶媒中で過剰量のニッケル(1,5-シクロオクタジエン)錯体で処理された。2種以上の芳香族ジハライドの反応混合物に用いられるとき、すべてのニッケル結合反応は、本質的に不規則コポリマーを生成する。それらの重合反応は、重合反応混合物に少量の水を加え、末端のハロゲン基を水素基で置換することによって停止することができる。または、末端アリール基を形成する単官能性ハロゲン化アリールをそれらの反応の連鎖停止として用いることができる。

20

【0220】

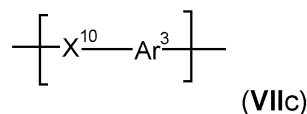
ニッケル結合重合は、ホモポリマーまたは式Iと他のコモノマーから誘導されたユニットを含む不規則コポリマーを生成する。

【0221】

$a = 1$ 、 $c = 1$ 、 $b = 0$ 、 $d = 1$ 、 $e = 0$ 、 $f = 1$ である式VIIのホモポリマーは、例えば、Suzuki反応、

【0222】

【化95】



30

【0223】

によって得ることができ、式中、

X^{10} および Ar^3 は、上記で定義したとおりである。

【0224】

通常「Suzuki反応」と呼ばれる、芳香族ボロナートとハロゲン化物、特にブロミドの縮合反応は、Chemical Reviews, Vol. 95, pp 457~2483 (1995)においてN. MiyauraおよびA. Suzukiによって報告されたように、様々な有機官能基の存在に許容性がある。この反応は、高分子量のポリマーおよびコポリマーの調製に用いることができる。好ましい触媒は、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジ-アルコキシビフェニル/酢酸パラジウム(II)である。特に好ましい触媒は、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジ-メトキシビフェニル(sPhos)/酢酸パラジウム(II)である。

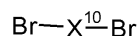
40

【0225】

ジブロミドまたはジクロリド、特に式、

【0226】

【化 9 6】

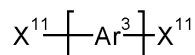


【 0 2 2 7】

に相当するジブロミドなどのジハロゲン化物を、Pd およびホスフィンリガンド、特にトリフェニルホスフィンの触媒作用の下で、等量のジボロン酸または、式、

【 0 2 2 8】

【化 9 7】



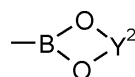
10

【 0 2 2 9】

に相当するジボロン酸塩と反応させて、式 V I I c に相当するポリマーを調製し、式中、
 X^{11} は、独立に各出現で $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{B}(\text{OY}^1)_2$ 、または、

【 0 2 3 0】

【化 9 8】



【 0 2 3 1】

20

であり、式中、

Y^1 は、独立に各出現で、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基であり、 Y^2 は、独立に各出現で、
 $-\text{CY}^3\text{Y}^4 - \text{CY}^5\text{Y}^6 -$ 、または $-\text{CY}^7\text{Y}^8 - \text{CY}^9\text{Y}^{10} - \text{Y}^{11}\text{Y}^{12} -$ などの
 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルキレン基であり、式中、

Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{10} 、 Y^{11} 、および Y^{12} は、互いに独立に、水素、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基、特に $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、または $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ である。反応は、典型的にトルエンなどの芳香族炭化水素溶媒中で約 70 ~ 180 °で行った。ジメチルホルムアミドおよびテトラヒドロフランなどの他の溶媒も単独で、または芳香族炭化水素と混合して用いることができる。水性塩基、好ましくは炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、 K_3PO_4 、または重炭酸塩は、HBr のスカベンジャーとして用いられる。反応物の反応性に応じて、重合反応は、2 ~ 100 時間かかり得る。例えば、水酸化テトラアルキルアンモニウムなどの有機塩基、および、例えば、TBAB などの移相触媒は、ホウ素の活性を促進することができる（例えば、Leadbeater & Macromolecules, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 42 (2003) 1407 およびその中に記載された文献を参照されたい）。反応条件の他の変形は、J. Org. Chem. 59 (1994) 5034 ~ 5037 における T. I. Wallow および B. M. Novak; および Macromol. Rapid Commun. 17 (1996) 239 ~ 252 中の M. Remmers、M. Schulze、および G. Wegner によって与えられる。

30

【 0 2 3 2】

40

所望されれば、末端アリアル基の形成をもたらす単一官能基アリアルハロゲン化物またはアリアルボロナートをそれらの反応の連鎖停止剤として用いることができる。

【 0 2 3 3】

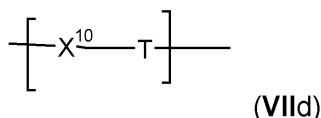
Suzuki 反応のモノマー供給の順序と組成物を制御することによって、得られるコポリマーのモノマーユニットの順序を制御することが可能である。

【 0 2 3 4】

$a = 1$ 、 $c = 1$ 、 $b = 1$ 、 $d = 0$ 、 $e = 0$ 、 $f = 0$ である式 V I I のホモポリマーは、例えば、Heck 反応、

【 0 2 3 5】

【化 9 9】



【0236】

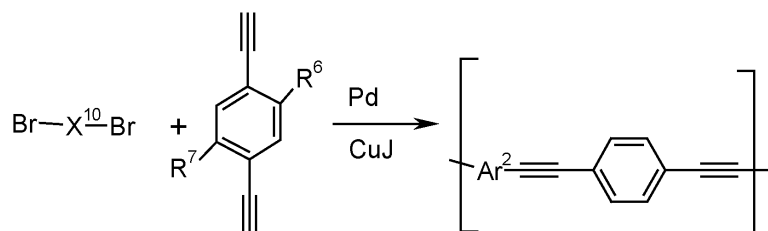
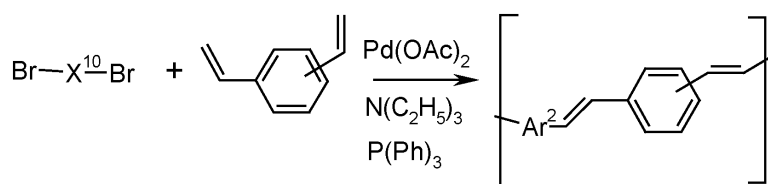
によって得ることができ、式中、 X^{10} および T は、上記で定義したとおりである。

【0237】

ポリフェニレンエチニレン誘導体およびポリフェニレンエチニレン誘導体は、H e c k 反応 (R . F . H e c k , P a l l a d i u m R e a g e n t s i n O r g a n i c S y n t h e s i s , A c a d e m i c P r e s s , N e w Y o r k 1 9 8 5 , p p . 1 7 9 、 L . S . H e g e d u s , O r g a n o m e t a l i c s i n S y n t h e s i s , E d . M . S c h l o s s e r , W i l e y , C h i c h e s t e r , U K 1 9 9 4 , p p . 3 8 3 、 Z . B a o , Y . C h e n , R . C a i , L . Y u , M a c r o m o l e c u l e s 2 6 (1 9 9 3) p p . 5 2 8 1 、 W . - K . C h a n , L . Y u , M a c r o m o l e c u l e s 2 8 (1 9 9 5) p p . 6 4 1 0 、 A . H i l b e r e r , H . - J . B r o u w e r , B . - J . v a n d e r S c h e e r , J . W i l d e m a n , G . H a d z i i o a n n o u , M a c r o m o l e c u l e s 1 9 9 5 , 2 8 , 4 5 2 5) 、 および S o n o g a s c h i r a 反 応 (D m i t r i G e l m a n a n d S t e p h e n L . B u c h w a l d , A n g e w . C h e m . I n t . E d . 4 2 (2 0 0 3) 5 9 9 3 ~ 5 9 9 6 、 R i k R . T y k w i n s k i , A n g e w . C h e m . 1 1 5 (2 0 0 3) 1 6 0 4 ~ 1 6 0 6 、 J a s o n M . N o l a n a n d D a n i e l L . C o m i n s , J . O r g . C h e m . 6 8 (2 0 0 3) 3 7 3 6 ~ 3 7 3 8 、 J i a n g C h e n g e t a l . , J . O r g . C h e m . 6 9 (2 0 0 4) 5 4 2 8 ~ 5 4 3 2 、 Z o l t a ' n N o v a ' k e t a l . , T e t r a h e d r o n 5 9 (2 0 0 3) 7 5 0 9 ~ 7 5 1 3) に よ る ジビニルまたはジエチニル化合物のジハロゲン化物との重合によって得ることができる。

【0238】

【化 1 0 0】

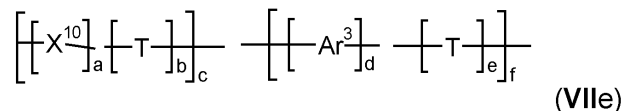


【0239】

a が 1 であり、 b が 1 であり、 c が 0 . 0 0 5 ~ 0 . 9 9 5 であり、 d が 1 であり、 e が 1 であり、 f が 0 . 9 9 5 ~ 0 . 0 0 5 である式 V I I の (不規則) コポリマーも、H e c k 反 応、

【0240】

【化 1 0 1】



【 0 2 4 1】

によって得ることができ、式中、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 X^{10} 、 Ar^3 、および T は、上記で定義したとおりである。

【 0 2 4 2】

式(Ⅰ)の基を含むポリマーは、任意の適切な工程によって調製することができるが、上記工程によって調製するのが好ましい。

10

【 0 2 4 3】

本発明のポリマーは、任意選択的に末端部分 E^1 を含み、式中、 E^1 は、任意選択的に鎖延長、または架橋を行うことの可能な反応基、またはトリ($C_1 \sim C_{18}$)アルキルシロキシ基で置換されていてもよいアリール部である。本明細書に用いられる、鎖延長、または架橋を行うことの可能な反応基は、ポリマー調製の結合を形成するために他の同じ基、または他の基と反応することのできる任意の基を指す。それらの反応基は、ヒドロキシ、グリシジルエーテル、アクリラートエステル、メタクリレートエステル、エテニル、エチニル、マレイミド、ナフトイミド、トリフルオロビニルエーテル部、または E^1 の芳香族環に縮合したシクロブテン部であるのが好ましい。

20

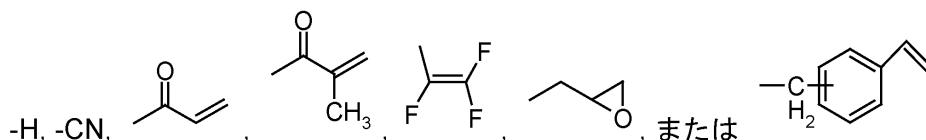
【 0 2 4 4】

E^1 が上記定義の反応基である本発明のポリマーは、架橋して、100 以上、更に好ましくは150 以上で耐溶媒性と耐熱性のあるフィルムを形成することができる。それらの架橋は、350 以下で行われるのが好ましく、更に好ましくは300 以下、最も好ましくは250 以下で行われる。本発明の架橋可能なポリマーは、100 以上で安定であり、更に好ましくは150 以上で安定である。本明細書に用いられる「安定」は、それらのポリマーが、上記温度以下で架橋または重合反応を行わないことを意味する。架橋可能な材料が所望されれば、 E^1 は、ビニルフェニル、エチニルフェニル、または4-(または3-)ベンゾシクロブテニルラジカルであるのが好ましい。他の実施態様において、 E^1 は、式- C_6H_4-O-Y のフェノール誘導体の群から選択され、式中、 Y は、

30

【 0 2 4 5】

【化 1 0 2】



【 0 2 4 6】

である。所望されれば、架橋可能な基は、ポリマー鎖の他の部分に存在することができる。例えば、コポリマー T の置換基の1つを架橋可能な基 E^1 とすることができる。

40

【 0 2 4 7】

末端キャッピング剤 E^1-X^{12} (E^1 は上記で定義したとおりであり、 X^{12} は Cl または Br のいずれかである)は、得られるポリマーが実質上反応性基 E^1 でキャップされる条件下で本発明のポリマー中に組み込まれる。この目的のために有用な反応は、上記のニッケル結合、Hec k反応、およびSuzuki反応である。平均の重合程度は、末端キャッピング剤に対するモノマーのモル比によって制御される。

【 0 2 4 8】

本発明によるポリマーは、例えば、D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, Praktikum der makromolekularen Sto

50

ffe, 1st Edn, Wiley VCH, Weinheim 1999, p. 68 ~ 79、または、R. J. Young, P. A. Lovell, Introduction to Polymers, Chapman & Hall, London 1991に記載されたように、当業者にとって既知の方法によって作業することができる。例えば、反応混合物は、濾過し、水性酸で希釈し、抽出することができ、乾燥および溶媒の除去の後に得られる粗生成物は、沈殿剤の添加によって適切な溶媒から沈殿させることによって更に精製することができる。残留パラジウムは活性炭、クロマトグラフィなどを用いて除去することができる。有利なことに、残留パラジウムは、ポリマーを含有する粗有機溶媒層を室温～有機溶媒の沸点の温度でL-システインの水性溶液で洗浄することによって、特に、ポリマーを含有するトルエン層を85 ~ 90 でL-システインの水性溶液で78 ~ 82 で洗浄し、任意選択的にL-システインとチオ硫酸ナトリウムの溶液で洗浄することによって、< 3 ppmまで低減することができる(Mahavir Prashad, Yugang Liu, Oljan Repicocoe, Adv. Synth. Catal. 2003, 345, 533 ~ 536, Christine E. Garrett, Kapa Prasad, Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 889 ~ 900)。更に、米国特許第6,956,095号に記載されたように、Pdは、ポリマーを水性NaCN溶液で洗浄することによって除去することができる。続いて、ポリマーを更に官能化するために、ポリマー類似反応を行うことができる。したがって、例えば、末端ハロゲン原子は、例えばLiAlH₄での還元によって還元的に除去することができる(例えば、J. March, Advanced Organic Chemistry, 3rd Edn, McGraw-Hill, p. 510を参照されたい)。

10

20

【0249】

本発明の他の態様は、式Iのユニットを含む少なくとも1つのポリマーを1~99%含むポリマーブレンドに関する。ブレンドの1~99%の残りは、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリ(メチルメタクリレート)、およびポリ(エチレンオキシド)などの連鎖成長ポリマー、フェノキシ樹脂、ポリカーボナート、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、およびポリイミドなどの段階成長ポリマー、ならびに架橋エポキシ樹脂、架橋フェノール樹脂、架橋アクリレート樹脂、および架橋ウレタン樹脂などの架橋ポリマーの中から選択される1種以上のポリマー材料から構成される。これらのポリマーの例は、Preparative Methods of Polymer Chemistry, W. R. Sorenson and T. W. Campbell, Second Edition, Interscience Publishers (1968)に見出すことができる。また、ブレンドに用いることのできるのは、ポリ(フェニレンビニレン)、置換ポリ(フェニレンビニレン)、置換ポリフェニレン、およびポリチオフエンなどの共役ポリマーである。これらの共役ポリマーの例は、Greenham and Friend in Solid State Physics, Vol. 49, pp. 1~149 (1995)によって与えられる。

30

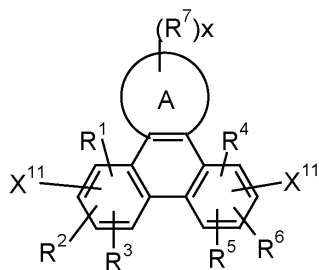
【0250】

本発明の更に他の実施態様は、式、

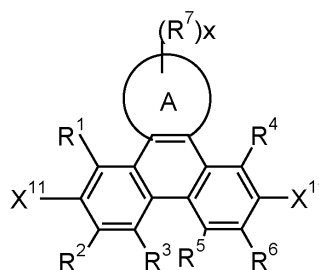
【0251】

40

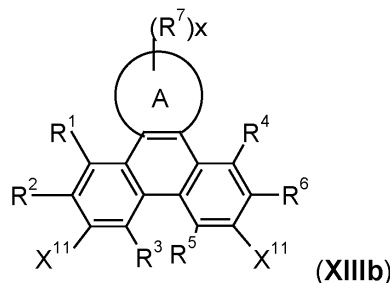
【化 1 0 3】



(XIII), とりわけ



(XIIIa), または



(XIIIb)

【 0 2 5 2】

のモノマーによって表され、式中、

A は、窒素、酸素、および硫黄、特に 1 個の窒素原子、ならびに窒素、置換された窒素、酸素、および硫黄から選択される少なくとも 1 個の更に他のヘテロ原子から選択される 1 個のヘテロ原子を含む 5、6、または 7 員ヘテロ芳香族環であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 は、互いに独立に、水素、ハロゲン、または有機置換基であり、または、

互いに隣接する 2 個の置換基 R^1 および R^2 、 R^4 および R^6 、 R^2 および R^3 、 R^5 および R^3 、ならびに / または R^5 および R^6 は、一緒に芳香族またはヘテロ芳香族環、または環系を形成し、これは任意選択的に置換することができ、

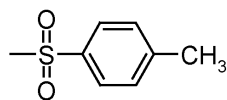
R^7 は、有機置換基であり、同じ分子中の 2 個以上の置換基 R^7 は異なる意味を有することができ、または一緒に芳香族、またはヘテロ芳香族環、または環系を形成することができ、

x は、0 または 1 ~ 5 の整数であり、

X^{11} は、各出現で独立に、ハロゲン原子、または $-OS(O)_2CF_3$ 、 $-OS(O)_2$ -アリール、特に、

【 0 2 5 3】

【化 1 0 4】

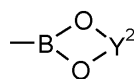


【 0 2 5 4】

$-OS(O)_2CH_3$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^1)_2$ 、

【 0 2 5 5】

【化 1 0 5】



【 0 2 5 6】

$-BF_4Na$ 、または $-BF_4K$ であり、式中、 Y^1 は、各出現で独立に、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であり、 Y^2 は、各出現で独立に、 $-CY^3Y^4$ 、 $-CY^5Y^6$ 、または $-CY^7Y^8$ 、 $-CY^9Y^{10}$ 、 $-CY^{11}Y^{12}$ 、などの $C_2 \sim C_{10}$ アルキレン基であり、式中

10

20

30

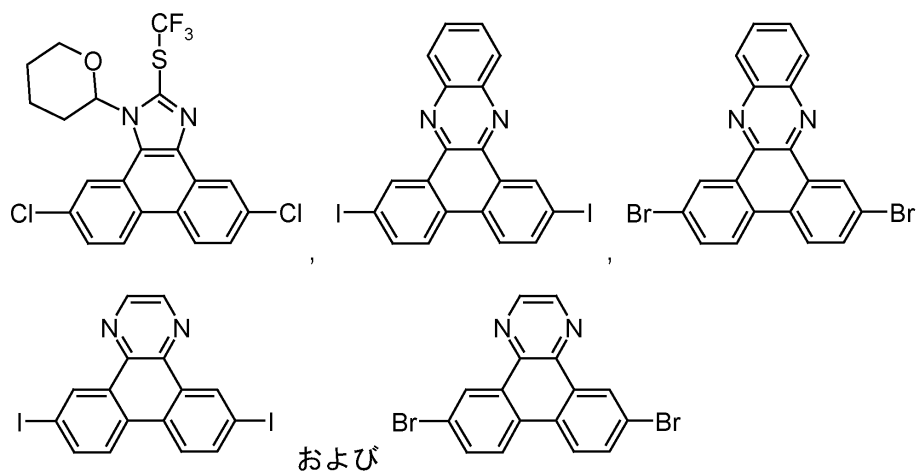
40

50

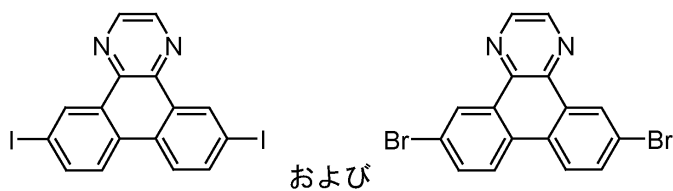
、
 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^8 、 Y^{10} 、 Y^{11} 、および Y^{12} は、互いに独立に、水素、または $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、特に $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ であり、式中、ヘテロ原子としての窒素原子は、 $=N-$ または $-NR^{10}$ 基を含み、式中、 R^{10} は、請求項2で定義されるとおりである、ただし、

【0257】

【化106】



10



20

【0258】

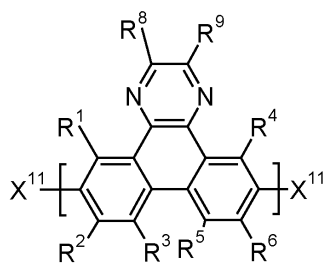
を除外する条件である。

【0259】

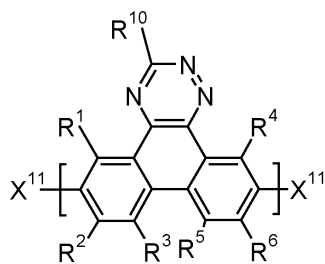
式、

【0260】

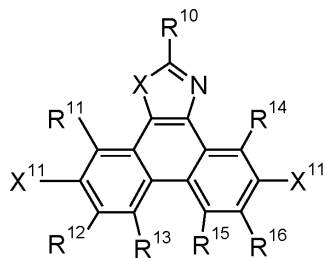
【化 1 0 7】



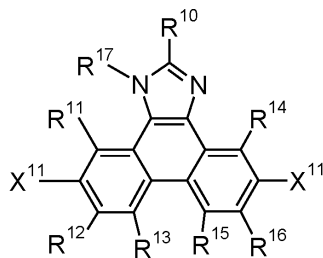
(XIV),



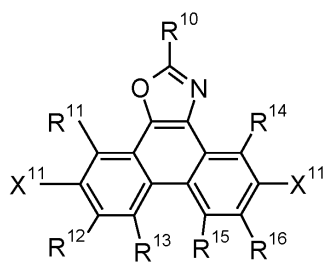
(XV) および/または



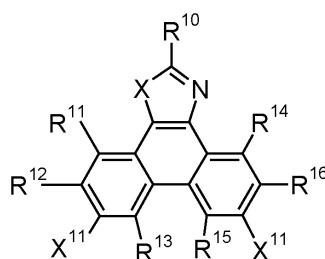
(XVI), とりわけ



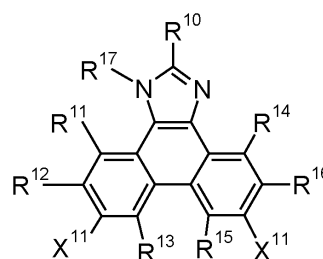
(XVIa), および/または



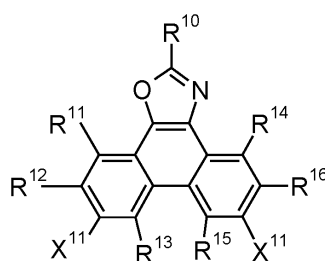
(XVIb),



(XIX), とりわけ



(XXa), および/または



(XXb),

【 0 2 6 1】

のモノマーが好ましく、

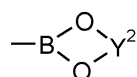
式中、 X^{11} は、各出現で独立に、ハロゲン、特に Br、または I、特に Br または

【 0 2 6 2】

- OS(O)₂CH₃、- B(OH)₂、- B(OY¹)₂、または、

【 0 2 6 3】

【化 1 0 8】



【 0 2 6 4】

10

20

30

40

50

であり、式中、 Y^1 は、各出現で独立に、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であり、 Y^2 は各出現で独立に、 $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ または $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ などの $C_2 \sim C_{10}$ アルキレン基であり、式中、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{10} 、 Y^{11} 、および Y^{12} は、互いに独立に、水素、または $C_1 \sim C_1$ アルキル基、特に $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ である。

【0265】

少なくとも1個の置換基 R^8 、ならびに/または R^9 および R^{10} が水素原子と異なり、特に溶解性置換基が、特にGで置換されていてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール、特にGで置換されていてもよい $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであるモノマーが好ましい。

【0266】

R^{17} は、水素原子とは異なり、更に特に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであるのが好ましい。

【0267】

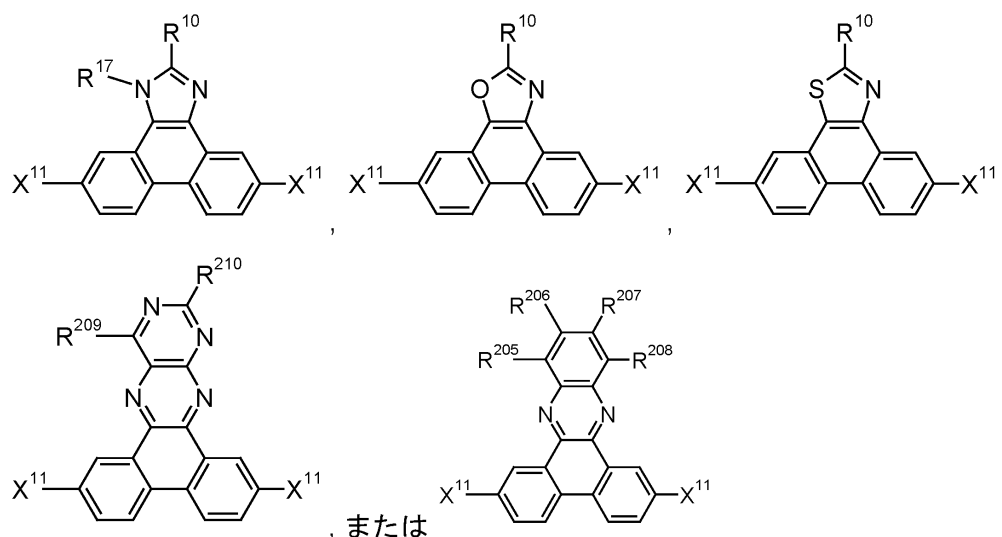
詳細には R^8 および/または R^9 および R^{10} は、溶解性置換基であり、詳細にはGで置換されていてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール、Gで置換されていてもよい $C_2 \sim C_{18}$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEで置換されおよび/またはDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシから選択される。

【0268】

以下のモノマーは、特に好ましく、

【0269】

【化109】

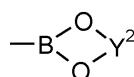


【0270】

式中、 X^{11} は、各出現で独立に、Br、I、 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OY^1)_2$ 、または、

【0271】

【化110】



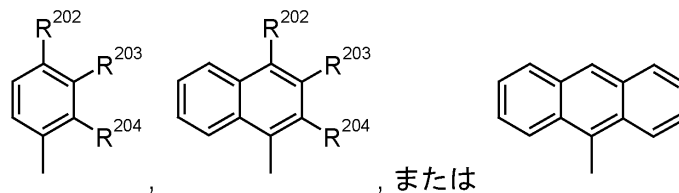
【0272】

であり、式中 Y^1 および Y^2 は、上記で定義されたとおりであり、

R^{10} は、式、

【0273】

【化111】



10

【0274】

の基であり、式中、

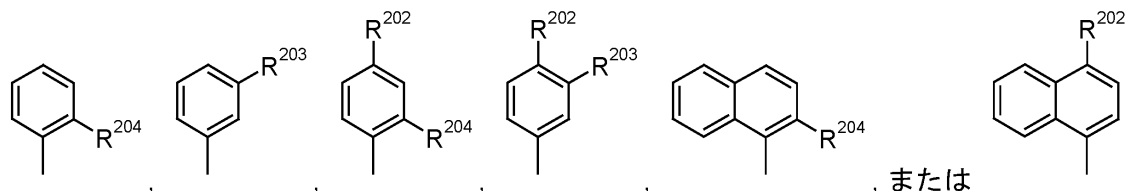
R^{202} 、 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 、および R^{210} は、互いに独立に、H、または $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

R^{17} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、または $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されたフェニル、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{10} は、式、

【0275】

【化112】



20

【0276】

の基であるのが好ましく、式中、 R^{202} 、 R^{203} 、および R^{204} は、互いに独立に、 $C_4 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

R^{209} および R^{210} は、 $C_4 \sim C_{18}$ アルコキシであるのが好ましい。 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、および R^{208} の少なくとも1つは、 $C_4 \sim C_{18}$ アルコキシであるのが好ましい。それらのモノマーから誘導されたポリマーは、特に好ましい。

30

【0277】

ハロゲンはフッ素、塩素、臭素、およびヨウ素である。

【0278】

$C_1 \sim C_{25}$ アルキルは、可能であるならば、典型的に直鎖または分岐鎖である。例は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、1,1,3,3-テトラメチルペンチル、*n*-ヘキシル、1-メチルヘキシル、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル、*n*-ヘプチル、イソヘプチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、*n*-オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチルおよび2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、テトラコシル、またはペンタコシルである。 $C_1 \sim C_8$ アルキルは、典型的に、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチルおよび2-エチルヘキシルである。 $C_1 \sim C_4$ アルキルは、典型的に、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチルである。

40

【0279】

50

$C_1 \sim C_{25}$ アルコキシ基は、直鎖または分岐アルコキシ基であり、例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、アミロキシ、イソアミロキシまたは*tert*-アミロキシ、ヘプチロキシ、オクチロキシ、イソオクチロキシ、ノニロキシ、デシロキシ、ウンデシロキシ、ドデシロキシ、テトラデシロキシ、ペンタデシロキシ、ヘキサデシロキシ、ヘプタデシロキシ、およびオクタデシロキシである。 $C_1 \sim C_8$ アルコキシの例は、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペンチロキシ、2-ペンチロキシ、3-ペンチロキシ、2,2-ジメチルプロポキシ、*n*-ヘキシロキシ、*n*-ヘプチロキシ、*n*-オクチロキシ、1,1,3,3-テトラメチルブトキシ、および2-エチルヘキシロキシ、好ましくは、典型的にメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどの $C_1 \sim C_4$ アルコキシである。用語「アルキルチオ基」は、いずれの連結の酸素原子も硫黄原子で置換されていることを除き、アルコキシ基と同じ基を意味する。

【0280】

$C_2 \sim C_{25}$ アルケニル基は、例えば、ビニル、アリル、メタリル、イソプロペニル、2-ブテニル、3-ブテニル、イソブテニル、*n*-ペンタ-2,4-ジエニル、3-メチル-ブテ-2-エニル、*n*-オクテ-2-ニル、*n*-ドデセ-2-ニル、イソドデセニル、*n*-ドデセ-2-ニル、または*n*-オクタデセ-4-ニルなどの直鎖または分岐鎖のアルケニル基である。

【0281】

$C_2 \sim C_{24}$ アルキニル基は、直鎖または分岐鎖の好ましくは $C_2 \sim 8$ アルキニル基であり、例えば、エチニル、1-プロピン-3-イル、1-ブチン-4-イル、1-ペンチン-5-イル、2-メチル-3-ブチン-2-イル、1,4-ペンタジイン-3-イル、1,3-ペンタジイン-5-イル、1-ヘキシン-6-イル、シス-3-メチル-2-ペンテン-4-イン-1-イル、トランス-3-メチル-2-ペンテ-4-イン-1-イル、1,3-ヘキサジイン-5-イル、1-オクチン-8-イル、1-ノニン-9-イル、1-デシン-10-イル、または1-テトラコシン-24-イルなどの、置換されず、または置換されていてもよいアルキニル基である。

【0282】

$C_1 \sim C_{18}$ ペルフルオロアルキル、特に $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキルは、例えば、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 、 $-C(CF_3)_3$ などの分岐または非分岐のラジカルである。

【0283】

用語「ハロアルキル、ハロアルケニル、およびハロアルキニル」は、上述のアルキル基、アルケニル基、およびアルキニル基をトリフルオロメチルなどのハロゲンで部分的にまたは全体的に置換して与えられる基を意味する。「アルデヒド基、ケトン基、エステル基、カルバモイル基、およびアミノ基」は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基、またはヘテロ環基によって置換されたものを含み、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基、またはヘテロ環基は、置換されていなくても、置換されていてもよい。用語「シリル基」は、トリメチルシリル基など、式 $-SiR^{62}R^{63}R^{64}$ の基を意味し、 R^{62} 、 R^{63} 、および R^{64} は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基、特に $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール基、または $C_7 \sim C_{12}$ アラールキル基を意味する。用語「シロキサニル基」は、トリメチルシロキサニル基など、式 $-O-SiR^{62}R^{63}R^{64}$ の基を意味し、 R^{62} 、 R^{63} 、および R^{64} は、上記で定義したとおりである。

【0284】

用語「シクロアルキル基」は、典型的に、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロドデシル、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、またはシクロオク

10

20

30

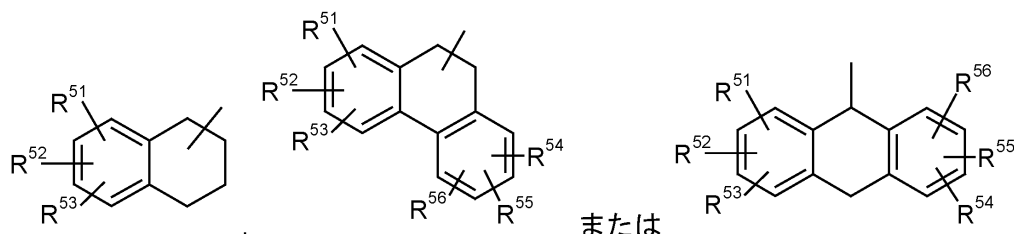
40

50

チルなどの $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルであり、これらは、置換されていなくても、置換されていてもよい。用語「シクロアルケニル基」は、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキセニルなど、1個以上の二重結合を含む不飽和脂肪族環式炭化水素基であり、これらは、置換されていなくても、置換されていてもよい。シクロアルキル基、特にシクロヘキシル基は、フェニルによって1回または2回縮合することができ、これは、1～3回 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、およびシアノで置換することができる。それらの縮合シクロヘキシル基の例は、

【0285】

【化113】



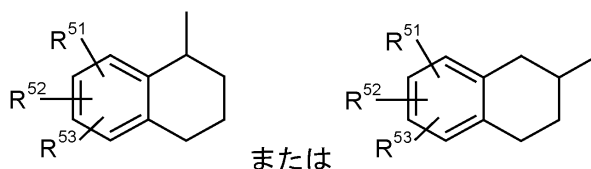
10

【0286】

特に、

【0287】

【化114】



20

【0288】

であり、式中、

R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、および R^{56} は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲン、およびシアノ、特に水素である。

【0289】

アリールは、通常 $C_6 \sim C_{30}$ アリール、好ましくは任意選択的に置換されていてもよい $C_6 \sim C_{24}$ アリールであり、例えば、フェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、ナフチル、特に1-ナフチル、または2-ナフチル、ピフェニリル、ターフェニリル、ビレニル、2-または9-フルオレニル、フェナントリル、アントリル、テトラシル、ペンタシル、ヘキサシル、またはクアダフェニリル (quaderphenyl) であり、これらは、置換されていなくても、置換されていてもよい。

30

【0290】

用語「アラルキル基」は、典型的に、ベンジル、2-ベンジル-2-プロピル、 α -フェニル-エチル、 α -ジメチルベンジル、 α -フェニル-ブチル、 α -ジメチル- α -フェニル-ブチル、 α -フェニル-ドデシル、 α -フェニル-オクタデシル、 α -フェニル-エイコシル、または α -フェニル-ドコシルなどの $C_7 \sim C_{24}$ アラルキル基、好ましくは、ベンジル、2-ベンジル-2-プロピル、 α -フェニル-エチル、 α -ジメチルベンジル、 α -フェニル-ブチル、 α -ジメチル- α -フェニル-ブチル、 α -フェニル-ドデシル、または α -フェニル-オクタデシルなどの $C_7 \sim C_{18}$ アラルキル、特に好ましくは、ベンジル、2-ベンジル-2-プロピル、 α -フェニル-エチル、 α -ジメチルベンジル、 α -フェニル-ブチル、または α -ジメチル- α -フェニル-ブチルなどの $C_7 \sim C_{12}$ アラルキルであり、脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基の両方とも置換されていなくても、置換されていてもよい。

40

【0291】

用語「アリールエーテル基」は、典型的に、例えば、フェノキシまたは4-メトキシフ

50

エニルなどの $C_6 \sim C_{24}$ アリーロキシ基、すなわち $O-C_6 \sim C_{24}$ アリールである。用語「アリールチオエーテル基」は、典型的に、例えば、フェニルチオまたは 4 - メトキシフェニルチオなどの $C_6 \sim C_{24}$ アリールチオ基、すなわち $S-C_6 \sim C_{24}$ アリールである。用語「カルバモイ基」は、典型的に、例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、*n* - ブチルカルバモイル、*tert* - ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイロキシ、モルフォリノカルバモイル、またはピロリジノカルバモイルなどの、置換されていても、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{18}$ カルバモイルラジカルである。

【0292】

アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルアリールアミノ基、アリールアミノ基、およびジアリール基における用語「アリール」および「アルキル」は、典型的に、それぞれ $C_1 \sim C_{25}$ アルキルおよび $C_6 \sim C_{24}$ アリールである。

10

【0293】

アルキルアリールは、アルキル置換アリールラジカル、特に $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリールを指す。例は、3 - メチルまたは 4 - メチルフェニルなどのトリル、または 3 , 4 - ジメチルフェニルまたは 3 , 5 - ジメチルフェニルなどのキシリルである。

【0294】

ヘテロアリールは、典型的に、チエニル、ベンゾ[*b*]チエニル、ジベンゾ[*b*, *d*]チエニル、チアントレニル、フリル、フルフリル、2H - ピラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、フェノキシチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラニジル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、カルボリニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾキサゾリル、フェナントリジニル、アクリジニル、ピリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソキサゾリル、フラザニル、またはフェノキサジニルなどの $C_2 \sim C_{26}$ ヘテロアリール、すなわち、可能なヘテロ原子が窒素、酸素または硫黄である 5 ~ 7 環原子の環または縮合環系であり、および、典型的に、少なくとも 6 個の共役電子を有する 5 ~ 30 原子の不飽和ヘテロ環基であり、これらは、置換されていなくても、置換されていてもよい。

20

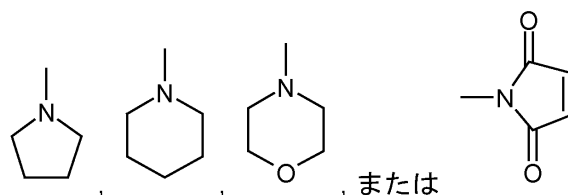
【0295】

例えば、それぞれ R^{16} および R^{17} 、または R^{65} および R^{66} で形成される 5 または 6 員環の例は、窒素、酸素、および硫黄から選択される 1 個の追加のヘテロ原子を有することのできる 3 ~ 5 炭素原子のヘテロシクロアルカンまたはヘテロシクロアルケン、例えば、

30

【0296】

【化115】



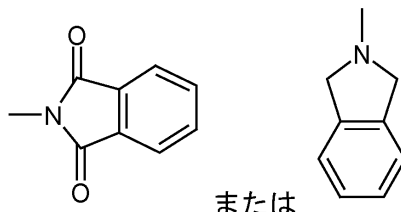
40

【0297】

であり、これは、二環式、例えば、

【0298】

【化 1 1 6】



【0299】

の一部とすることができる。

10

【0300】

上述の基として可能な置換基は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、ヒドロキシル基、メルカプト基、 $C_1 \sim C_8$ アルコシキ、 $C_1 \sim C_8$ アルキルチオ、ハロゲン、ハロ- $C_1 \sim C_8$ アルキル、シアノ基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、またはシリル基である。

【0301】

例えば、 R^7 などの置換基が基の中で1回以上出現するならば、それは各出現で異なることができる。

【0302】

表現「Gで置換された」は、1個、またはそれ以上、特に1~3個の置換基Gが存在し得ることを意味する。

20

【0303】

上述のように、前述の基は、Eで置換しおよび/または、所望されれば、Dで中断することができる。中断は、無論、互いに単結合で接続されている少なくとも2個の炭素原子を含有する基の場合に可能であり、 $C_6 \sim C_{18}$ アリールは中断されず、中断されたアリール基またはアルキルアリールはアルキル部にユニットDを含む。1個以上のEで置換されおよび/または1個以上のユニットDで中断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルは、例えば、 $(CH_2CH_2O)_{1 \sim 9} - R^x$ (R^x はHまたは $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、または $C_2 \sim C_{10}$ アルカノイル (例えば、 $CO - CH(C_2H_5)C_4H_9$ である)、 $CH_2 - CH(OR^y)$ - $CH_2 - O - R^y$ (R^y は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、フェニル、 $C_7 \sim C_{15}$ フェニルアルキルであり、そして R^y は、 R^y と同じ定義、またはHである)、 $C_1 \sim C_8$ アルキレン - $COO - R^z$ 、例えば、 CH_2COOR^z 、 $CH(CH_3)COOR^z$ 、 $C(CH_3)_2COOR^z$ (R^z はH、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $(CH_2CH_2O)_{1 \sim 9} R^x$ であり、 R^x は上に示す定義のとおりである)、 $CH_2CH_2 - O - CO - CH = CH_2$ 、 $CH_2CH(OH)CH_2 - O - CO - C(CH_3) = CH_2$ である。

30

【0304】

好ましいアリーレンラジカルは、1,4-フェニレン、2,5-トリレン、1,4-ナフチレン、1,9-アントラシレン、2,7-フェナントリレン、および2,7-ジヒドロフェナントリレンである。

40

【0305】

好ましいヘテロアリーレンラジカルは、2,5-ピラジニレン、3,6-ピリダジニレン、2,5-ピリジニレン、2,5-ピリミジニレン、1,3,4-チアジアゾール-2,5-イレン、1,3-チアゾール-2,4-イレン、1,3-チアゾール-2,5-イレン、2,4-チオフェニレン、2,5-チオフェニレン、1,3-オキサゾール-2,4-イレン、1,3-オキサゾール-2,5-イレン、1,3,4-オキサジアゾール-2,5-イレン、2,5-インデニレン、および2,6-インデニレンである。

【0306】

本発明の他の態様は、本発明のポリマーから形成されたフィルムである。それらのフィルムは、ポリマー発光ダイオード(PLED)に用いることができる。好ましくは、それ

50

らのフィルムは、発光層として用いられる。また、これらのフィルムは、電子装置の保護コーティングとしておよび蛍光コーティングとして用いられる。コーティングまたはフィルムの厚さは、最終用途に依存する。一般に、それらの厚さは、0.01~200ミクロンとすることができる。コーティングが蛍光コーティングとして用いられる実施態様において、コーティングまたはフィルムの厚さは、10~200ミクロンである。コーティングが電子機器保護コーティングとして用いられる実施態様において、コーティングの厚さは、5~20ミクロンである。コーティングがポリマー発光ダイオードとして用いられる実施態様において、形成された層の厚さは、0.01~0.5ミクロンである。本発明のポリマーは、ピンホールおよび欠陥のない良好なフィルムを形成する。それらのフィルムは、スピンコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティングおよびローラーコーティングを含む当技術分野において周知の手段によって調製することができる。それらのコーティングを、組成物を基板に塗工し、塗工した組成物をフィルムが形成される条件に暴露するステップを含む工程によって調製する。フィルムを形成する条件は、塗工技術に依存する。溶液はポリマー0.1~10重量%を含むのが好ましい。この組成物は、所望の方法によって適切な基板に塗工され、溶媒が揮発される。残りの溶媒は、真空乾燥および/または熱乾燥によって除去することができる。フィルムは、厚さが実質上均一であり実質上ピンホールのないことが好ましい。他の実施態様において、ポリマーは、部分的に硬化することができる。これは、Bステージ化として公知である。

10

【0307】

したがって、本発明の更に他の実施態様は、基板および本発明によるポリマーを含む電子機器デバイスまたは部分に関する。

20

【0308】

それらのデバイスにおいて、本発明によるポリマーは、電界発光材料として用いられる。本発明の目的のために用語「電界発光材料」は、電界発光デバイス中の活性層として、またはその中に用いることのできる材料を意味する。用語「活性層」は、電場を加えると層が発光する(発光層)ことができ、および/または正および/または負の電荷の注入および/または輸送を向上する層(電荷注入または電荷輸送層)を意味する。したがって、本発明は、本発明のポリマーを電界発光材料として使用することにも関する。更に、本発明は、本発明のポリマーを含む電界発光に関する。例えば、電界発光デバイスは、制御ランプ、英数字ディスプレイ、標識、および光電子カプラーなどの自己発光ディスプレイ要素として用いられる。

30

【0309】

本発明によるデバイスは、国際公開公報第99/48160号の開示に従って調製することができる。その内容は、参照として組み入れられる。本発明によるポリマーは、発光ポリマー全体として、またはホールおよび/または電子輸送ポリマーを更に含むブレンド中の成分として、デバイス中に存在することができる。替わりに、デバイスは本発明のポリマー層、ホール輸送ポリマーおよび/または電子輸送ポリマーの個別の層を含むことができる。

【0310】

一実施態様において、電子機器デバイスは、電界発光デバイスを含み、これは、

40

(a) 正の電荷キャリアを注入するための電荷注入層、

(b) 負の電荷キャリアを注入するための電荷注入層、および

(c) 層(a)と(b)の間に配置された本発明によるポリマーを含む発光層とを含む。

【0311】

層(a)は、発光層(c)とアノード電極層の間に配置された正電荷キャリア輸送層、またはアノード電極層とすることができる。層(b)は、発光層(c)とカソード電極層の間に配置された負電荷キャリア輸送層、またはカソード電極層とすることができる。任意選択的に、有機電荷輸送層は、発光層(c)と電荷キャリア注入層(a)および(b)の1つの間に配置することができる。

50

【0312】

ELデバイスは、400nm～780nm、好ましくは青色用の430nm～470nm、好ましくは緑色用の520nm～560nm、好ましくは赤色用の600nm～650nmの可視電磁スペクトル光を発する。特定の繰り返しユニットをポリマー主鎖に組み込むことによって発光は、近赤外（NR、>780nm）まで移動することができる。

【0313】

発光層は、1種以上の本発明によるポリマー、および任意選択的に更に異なるポリマーを含む材料のブレンドまたは混合物から形成することができることが理解されるであろう。更に他の異なるポリマーは、いわゆるホール輸送ポリマー（すなわち、発光層へのホール輸送効率を高めるため）または電子輸送ポリマー（すなわち、発光層への電子輸送効率を高めるため）とすることができる。好ましくは、ブレンドまたは混合物は、本発明によるポリマーを少なくとも0.1重量%、好ましくは0.2～50重量%、更に好ましくは0.5～30重量%含むであろう。

【0314】

有機ELデバイスは、正のバイアスをデバイスに加えるとき、ホールがアノードから有機フィルムに注入され、電子がカソードから有機フィルムに注入されるように、典型的に、アノードとカソードの間に挟まれた有機フィルムから成る。ホールと電子の組み合わせは、励起子を発生することができ、フォトンを解放することによって発光しながら接地状態へ減衰することができる。実際には、アノードは、その伝導性と透明性のために、通常スズとインジウムの酸化物の混合物である。混合酸化物（ITO）は、ガラスまたはプラスチックなどの透明基板上に堆積されるので、有機フィルムによって発せられる光を観察することができる。有機フィルムは、各々個別の機能に設計したいくつかの個々の層の複合体とすることができる。ホールは、アノードから注入されるので、アノードに隣接する層は、ホール輸送の機能を有する必要がある。同様に、カソードに隣接する層は、電子輸送の機能を有する必要がある。多くの場合、ホール（電子）輸送層は、発光層としても機能する。いくつかの場合において、1つの層がホールと電子の輸送および発光の組み合わせ機能を行うことができる。個別の有機フィルム層は、本質的にすべてポリマー系であるか、またはポリマーフィルムおよび熱蒸発によって堆積された小分子フィルムの組み合わせとすることができる。有機フィルムの総厚さは、1000ナノメートル（nm）未満であるのが好ましい。総厚さは、500nm未満であるのが更に好ましい。総厚さは、300nm未満であるのが最も好ましい。活性（発光）層は、400ナノメートル（nm）未満であるのが好ましい。厚さは、40～160nmであるのが更に好ましい。

【0315】

基板およびアノードとして働くITO-ガラスは、洗剤、有機溶媒およびUV-オゾン処理による通常の洗浄の後、コーティング用に用いることができる。ホール注入を促進するために、最初に伝導性物質の薄い層でコーティングすることもできる。それらの物質は、フタロシアン銅、ポリアニリン（PANI）およびポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）を含み、最後の2つは、例えば、FeCl₃またはNa₂S₂O₆でドーピングされた、（ドーピングされた）伝導性形態を含む。それらは、水への溶解性を確実にするために、対イオンとしてポリ（スチレンスルホン酸）（PSS）を含有する。この層の厚さは、200nm以下であるのが好ましく、厚さは100nm以下であるのが更に好ましい。

【0316】

ホール輸送層が用いられる場合、米国特許第5,728,801号に記載されたポリマー系アリアルアミンを用いることができる。ポリビニルカルバゾールなど、他の公知のホール伝導性ポリマーを用いることもできる。次に塗工されるコポリマーフィルムの溶液による腐食に対するこの層の抵抗性は、多層デバイスの製作の成否にとって明らかに重要である。この層の厚さは、500nm以下であり、好ましくは300nm以下、最も好ましくは150nm以下である。

【0317】

電子輸送層が用いられる場合、それは、低分子量材料の熱蒸発によって、または下地フィルムに大きな損傷を与えない溶液を含むポリマーの溶液コーティングによって塗工することができる。

【0318】

低分子量材料の例は、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体 (Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2718~2720にBurrowsらによって記載された)、10-ヒドロキシベンゾキノリンの金属錯体 (Chem. Lett. (1993) 906~906にHamadaらによって記載された)、1,3,4-オキサジアゾール (Optoelectronics - Device and Technologies 7 (1992) 83~93にHamadaらによって記載された)、1,3,4-トリアゾール (Chem. Lett. (1996) 47~48にKidoらによって記載された)、およびペリレンのジカルボキシイミド (Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 734~736にYoshidaらによって記載された)を含む。

10

【0319】

ポリマー系電子輸送材料の例は、1,3,4-オキサジアゾール含有ポリマー (J. Chem. Soc. (1995) 2211~2212にLiらによって記載され、J. Appl. Phys. 77 (1995) 4807~4809にYangおよびPeiによって記載された)、1,3,4-トリアゾール含有ポリマー (Science 267 (1995) 1969~1972にStrukeljらによって記載された)、キノキサリン含有ポリマー (Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L250~L253にYamamotoらによって記載され、Synth. Met. 76 (1996) 105~108にO'Brienらによって記載された)、およびシアノ-PPV (Thin Solid Films 273 (1996) 39~47にWeaverらによって記載された)である。この層の厚さは、500nm以下とすることができ、好ましくは300nm以下、最も好ましくは150nmである。

20

【0320】

カソード材料は、熱蒸発またはスパッタのいずれでも堆積することができる。カソードの厚さは、1nm~10,000nmとすることができ、好ましくは5nm~500nmである。

【0321】

本発明によって作られたOLEDは、デバイスの発光層に分散された燐光ドーパントを含み得、100%に近い内部量子効率を達成することが可能である。本明細書に用いられる用語「燐光」は、有機または金属-有機分子の三重項励起状態からの発光を指す。燐光ドーパントを用いる高効率の有機発光デバイスは、いくつかの異なる伝導性ホスト材料を用いて示された (M. A. Baldoら、Nature, Vol. 395, 151 (1998)、C. Adachiら、Appl. Phys. Lett., Vol. 77, 904 (2000))。

30

【0322】

好ましい実施態様において、電界発光デバイスは、アノード材料とカソード材料の間に配置された少なくとも1層のホール輸送ポリマーフィルムおよび本発明のポリマーを含む発光ポリマーフィルムを含み、デバイスが順方向にバイアスされるとき、印加された電圧の下で、アノード材料からホール輸送ポリマーフィルム中にホールが注入され、カソード材料から発光ポリマーフィルム中に電子が注入され、発光層から光が発する。

40

【0323】

他の好ましい実施態様において、ホール輸送ポリマーの層は、アノードに最も近い層が低い励起電位を有し、隣接層が漸進的により高い励起電位を有するように配置される。これらの方法によって、単位電圧あたり比較的高い光出力を有する電界発光デバイスを調製することができる。

【0324】

本明細書に用いられる用語「ホール輸送ポリマーフィルム」は、電場が加えられる2個の電極間に配置されて、ホールがアノードから注入されるとき発光層へ十分なホールの輸

50

送が可能なポリマーフィルムの層を指す。ホール輸送ポリマーは、典型的にトリアリールアミン部から構成される。本明細書に用いられる用語「発光ポリマーフィルム」は、その励起状態が、好ましくは可視範囲の波長に一致するフォトンを発することによって接地状態へ緩和することのできるポリマーフィルムの層を指す。本明細書に用いられる用語「アノード材料」は、4.5電子ボルト(eV)~5.5eVの仕事関数を有する半透明または透明な伝導性フィルムを指す。例は、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、鉄、亜鉛、スズ、クロム、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、鉛、マンガン、タングステンなど、マグネシウム/銅、マグネシウム/銀、マグネシウム/アルミニウム、アルミニウム/インジウムなどの金属合金、Si、Ge、GaAsなどの半導体、インジウム-スズ酸化物(ITO)、ZnOなどの金属酸化物、CuIなどの金属化合物、更に、ポリ

アセチレン、ポリアニリン、ポリチオフエン、ポリピロール、ポリパラフェニレンなどの導電性ポリマーである。インジウムとスズの酸化物および混合酸化物、および金が好ましい。ITO、特に基板として、ガラス上またはポリエステルなどのプラスチック材料、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)上のITOが最も好ましい。

【0325】

本明細書に用いられる用語「カソード材料」は、2.0電子ボルト(eV)~4.5eVの仕事関数を有する伝導性フィルムを指す。例は、アルカリ金属、土類アルカリ金属、13族元素、銀、および銅、ならびにナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、フッ化リチウム(LiF)、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-銅合金、マグネシウム-アルミニウム合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム、アルミニウム-アルミニウム酸化物合金、アルミニウム-リチウム合金、インジウム、カルシウムなどの合金または混合物、およびポリピロール、ポリチオフエン、ポリアニリン、ポリアセチレンなど、欧州特許第499,011号に例示された材料である。リチウム、カルシウム、マグネシウム、インジウム、銀、アルミニウム、または上記のブレンドおよび合金を用いるのが好ましい。電極用材料として金属または金属合金を用いる場合、電極は、真空堆積法によって形成することもできる。電極形成材料として金属または金属合金を用いる場合、電極は、更に化学的めっき法によって形成することができる(例えばHandbook of Electrochemistry, pp383~387, Maruzen, 1985を参照されたい)。導電性ポリマーを用いる場合、電極は、事前に導電性コーティングを設けた基板上に、アノード酸化重合法によってそれをフィルムに形成することによって作ることができる。

【0326】

上記薄いフィルムを形成する方法として、例えば、真空堆積法、スピンコーティング法、キャスト法、ラングミュアブロッジェット(「LB」)法、インクジェット印刷法などがある。これらの方法の中で、真空堆積法、スピンコーティング法、インクジェット印刷法、およびキャスト法が作業の容易さとコストの点で特に好ましい。

【0327】

スピンコーティング法、キャスト法、およびインクジェット印刷法を用いて層を形成する場合、コーティングは、組成物を適切な有機溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、N,N'-ジメチルホルムアミド、アセトン、アセトニトリル、アニソール、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシド、およびその混合物に0.0001~90重量%の濃度に溶解して調製した溶液を用いて行うことができる。

【0328】

本発明の有機ELデバイスは、壁掛けテレビジョンのフラットパネルディスプレイ、壁紙などのフラット発光デバイス、コピー機またはプリンタ用光源、液晶ディスプレイまたは計数機用光源、表示看板および信号燈の将来の置き換え技術として、および白熱灯や蛍光灯の置き換えとして考えられる。本発明のポリマーおよび組成物は、有機ELデバイス、光起電デバイス、電子写真受光器、光電子変換器、太陽電池、像センサーなどの分野に用いることができる。

【0329】

したがって、本発明は、PLED、有機集積回路(O-IC)、有機電界効果トランジスタ(OFEET)、有機薄膜トランジスタ(OTFT)、有機太陽電池(O-SC)、熱電子デバイス、または本発明によるポリマーの1種以上を含む有機レーザーダイオードにも関する。

【0330】

以下の実施例は、説明目的のためにのみ含まれ、請求の範囲を制限するものではない。特記しない限り、すべての部およびパーセントは、重量基準である。重量平均分子量(M_w)および多分散性($M_w/M_n = PD$)は、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)[装置、Viscotek(Houston, TX, USA)製GPCmax+TDA302]で測定され、応答形態の屈折率(RI)、低角度光散乱(LALS)、直角光散乱(RALS)、および示差粘度(DP)測定を行う。クロマトグラフ条件、カラム、約 $1 \times 10^3 \sim 2.5 \times 10^6$ Daの範囲の分子量を包含する、Polymer Laboratories(Church Stretton, UK)製のPL_{gel}混合C(300×7.5 mm、 $5 \mu m$ 粒子)、移動相、トリフルオロ酢酸ナトリウム5g/lを含むテトラヒドロフラン、移動相流量、0.5または0.7ml/分のいずれか、溶質濃度、約1~2mg/ml、注入容積、 $100 \mu l$ 、検出、RI、LALS、RALS、DPである。分子量較正手順、相対較正は、Polymer Laboratories(Church Stretton, UK)から得た $1'930'000$ Da~ $5'050$ Daの分子量範囲に及ぶ10個のポリスチレン較正標準セット、すなわち、PS $1'930'000$ 、PS $1'460'000$ 、PS $1'075'000$ 、PS $560'000$ 、PS $330'000$ 、PS $96'000$ 、PS $52'000$ 、PS $30'300$ 、PS $10'100$ 、PS $5'050$ Daである。絶対較正は、LALS、RALS、およびDPの応答に基づいて行った。多くの研究において経験したように、この組み合わせは、分子量データの最適計算を提供する。通常、PS $96'000$ は分子量較正標準として用いられるが、一般に、測定される分子量範囲にある1つおきのPS標準をこの目的のために選択することができる。

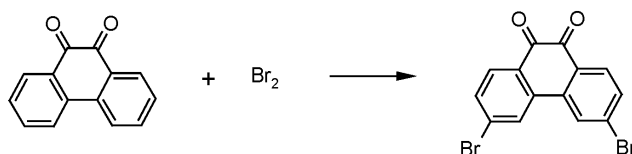
【0331】

以下の実施例に与えられるすべてのポリマー構造は、説明した重合手順によって得られるポリマー生成物の理想的表現である。2個以上の成分が互いに共重合される場合、ポリマー中の順序は、重合条件に応じて交互または不規則のいずれかである。

【0332】

実施例1

【化117】



【0333】

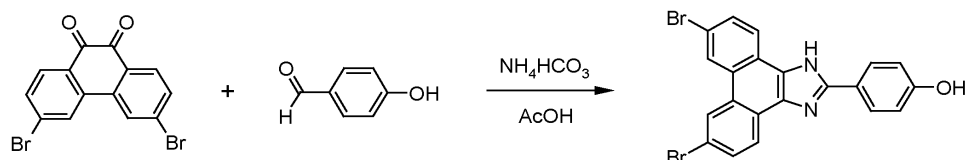
(a) Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi 1957, 15, 84~87に従って9,10-フェナントレンキノンを調製した。

【0334】

ニトロベンゼン230ml中、9,10-フェナントレンキノ42.2g(0.203モル)に、塩化アルミニウム約300mgを加えた。反応混合物を窒素下で攪拌し105に加熱した。ニトロベンゼン40ml中、臭素84.2g(0.527モル)を40分間かけて加えた。3時間後、反応混合物を25に冷却して生成物を濾過した。生成物は、キシレンから再結晶化によって更に精製することができた(収量46.9g(63%))。

【0335】

【化 1 1 8】



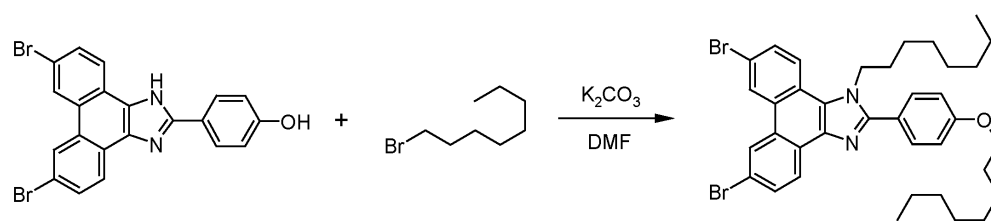
【 0 3 3 6】

(b) 酢酸 250 ml (>99%) 中、3,6-ジブロモフェナントレン-9,10-キノン 10 g (27.3 ミリモル) に、4-ヒドロキシベンズアルデヒド 5.00 g (41.0 ミリモル) と重炭酸アンモニウム 10.8 g (0.136 モル) を窒素下で加えた。反応混合物を還流しながら 4 時間加熱した。反応混合物を 25℃ に冷却して生成物を濾過した。生成物を THF (テトラヒドロフラン) に溶解し、Hyflo (登録商標) で濾過した。(CAS 91053-39-3; Fluka 56678)。溶媒を真空下で除去した。生成物を酢酸 100 ml (>99%) 中で還流させながら加熱した。生成物を 25℃ に冷却した後濾過した。この手順を 1 回繰り返し、生成物をエタノールで洗浄した (収量: 8.60 g (67%))。

【 0 3 3 7】

実施例 2

【化 1 1 9】



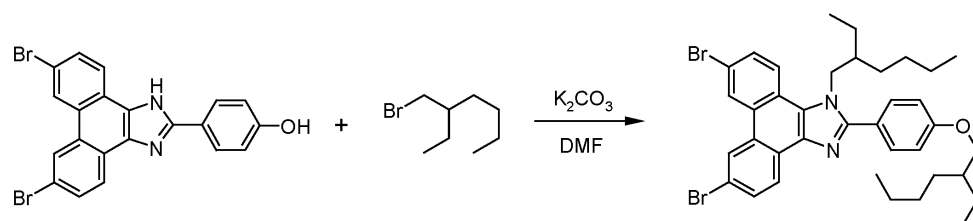
【 0 3 3 8】

実施例 1 b からの生成物 6.00 g (12.8 ミリモル) を、水を含まない DMF (ジメチルホルムアミド) 70 ml に窒素下で溶解した。1-ブロモオクタン 7.43 g (38.5 ミリモル) と炭酸カリウム 7.97 g (57.7 ミリモル) を加えた。反応混合物を 120℃ で 30 時間加熱した。反応混合物を 25℃ に冷却し、無機塩を濾過した。溶媒を真空下で除去した。生成物をシリカゲル上で最初にヘキサンで溶出し、次いで THF で溶出することによって濾過した。粗生成物をカラムクロマトグラフィ (SiO₂、ジクロロメタン) によって更に精製し、次いでジエチルエーテルから再結晶化して表題の化合物を得た。(収量: 3.34 g (38%))。融点: 135.5 ~ 137℃。

【 0 3 3 9】

実施例 3

【化 1 2 0】



【 0 3 4 0】

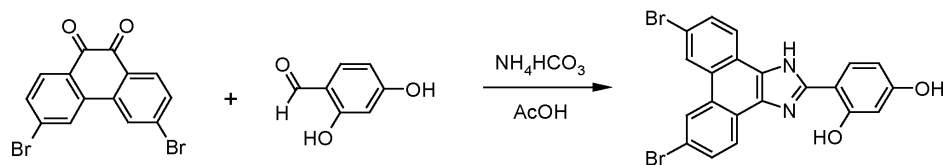
実施例 1 b からの生成物 1.00 g (2.14 ミリモル) を、水を含まない DMF (ジメチルホルムアミド) 20 ml に窒素下で溶解した。1-ブロモ-2-エチルヘキサン 1.24 g (6.41 ミリモル) と炭酸カリウム 1.03 g (7.48 ミリモル) を加えた。反応混合物を 120℃ で 17 時間加熱し、次いでジクロロメタンで希釈し、水で洗浄した

。溶媒を真空下で除去した。生成物をシリカゲル上で最初にヘキサンで溶出し、次いでジクロロメタンで溶出することによって濾過した。粗生成物をカラムクロマトグラフィ（ SiO_2 、トルエン）によって更に精製し、表題の化合物を得た。（収量：420mg（28%））。

【0341】

実施例 4

【化121】



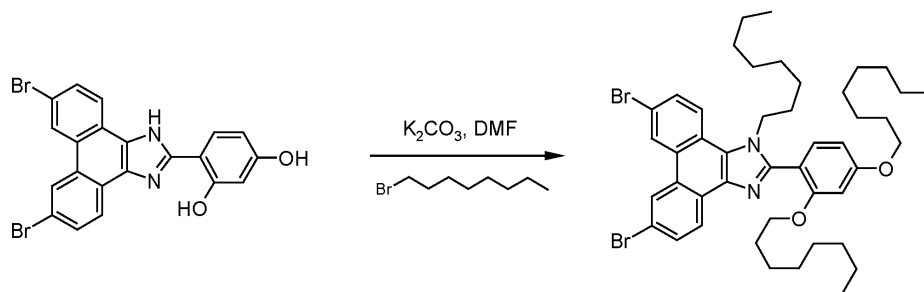
10

【0342】

（a）酢酸100ml（>99%）中、3,6-ジブロモフェナントレン-9,10-キノン8.04g（20.0ミリモル）に、2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド3.59g（26.0ミリモル）および重炭酸アンモニウム7.91g（0.100モル）を窒素下で加えた。反応混合物を還流しながら最初に4時間加熱し、次いで25℃に冷却し、次いで水を加えた。生成物を濾過し、精製しないで次のステップに用いた。

【0343】

【化122】



20

【0344】

（b）実施例4aからの生成物4.84g（10.0ミリモル）を、水を含まないDMF（ジメチルホルムアミド）50mlに窒素下で溶解した。1-ブロモオクタン6.37g（33.0ミリモル）と炭酸カリウム6.22g（45.0ミリモル）を加えた。反応混合物を140℃で18時間加熱し、ジエチルエーテルで希釈し、水で洗浄した。溶媒を真空下で除去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィ（ SiO_2 、トルエン）によって更に精製し、次いで他のカラムクロマトグラフィ（ SiO_2 、トルエン）を行う。得られた固体をn-ヘプタンから再結晶化し、表題の化合物を得た（収量：1.2g（15%））。融点：99.5～101℃。

30

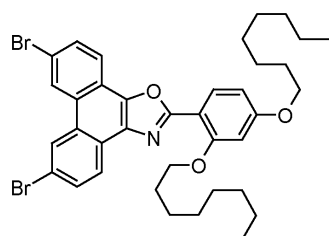
【0345】

以下の生成物が少量形成された。

40

【0346】

【化123】



50

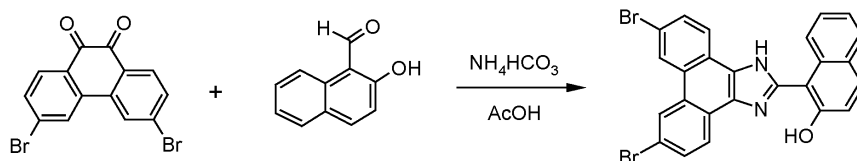
【 0 3 4 7 】

融点：87～88.5。

【 0 3 4 8 】

実施例 5

【 化 1 2 4 】



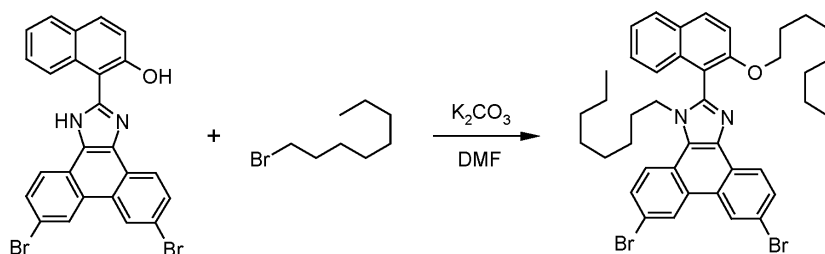
10

【 0 3 4 9 】

(a) 酢酸 120 ml (>99%) 中、3,6-ジブロモフェナントレン-9,10-キノン 5.00 g (13.7 ミリモル) に、2-ヒドロキシ-ナフタレン-1-カルブアルデヒド 3.53 g (20.5 ミリモル) と重炭酸アンモニウム 5.40 g (68.3 ミリモル) を窒素下で加えた。反応混合物を還流しながら 5 時間加熱した。反応混合物を 25℃ に冷却した。生成物を濾過し、酢酸およびエタノール/水 1:5 で洗浄した。生成物は精製しないで次のステップに用いた。

【 0 3 5 0 】

【 化 1 2 5 】



20

【 0 3 5 1 】

(b) 実施例 5 a からの生成物 4.50 g (8.68 ミリモル) を、DMF 100 ml に窒素下で溶解した。1-ブロモオクタン 5.03 g (26.1 ミリモル) と炭酸カリウム 4.80 g (34.7 ミリモル) を加えた。反応混合物を 120℃ 26 時間加熱し、ジクロロメタンで希釈し、水で洗浄した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を真空下で除去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィ (SiO₂、ジクロロメタン) によって精製し、n-ヘプタンから 2 回再結晶化した (収量：1.29 g (20%))。NMR 分析によれば 2 種のアトロプ異性体が形成された。融点：95.5～97.5。

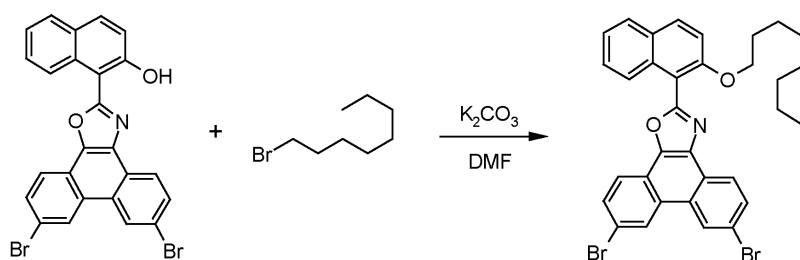
30

【 0 3 5 2 】

ステップ (5 a) で得られたオキサゾールのアルキル化によって、副生成物として以下の生成物も形成させた。

【 0 3 5 3 】

【 化 1 2 6 】



40

【 0 3 5 4 】

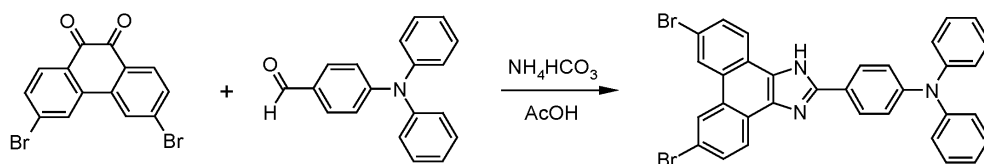
融点：125～126.5。

50

【 0 3 5 5 】

実施例 6

【 化 1 2 7 】



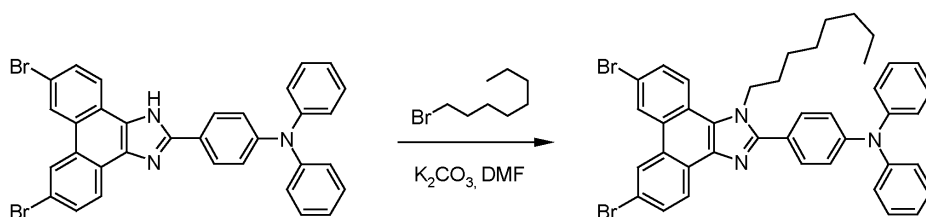
【 0 3 5 6 】

酢酸 180 ml (> 99%) 中、3,6-ジブロモフェナントレン-9,10-キノン 5.00 g (12.4 ミリモル) に、4-ジフェニルアミノ-ベンズアルデヒド 4.42 g (16.2 ミリモル) と重炭酸アンモニウム 4.92 g (62.2 ミリモル) を窒素下で加えた。反応混合物を還流しながら 3 時間加熱し、25℃ に冷却した。生成物を濾過し、酢酸およびエタノール / 水 1 : 5 で洗浄した。生成物は精製しないで次のステップに用いた。

10

【 0 3 5 7 】

【 化 1 2 8 】



20

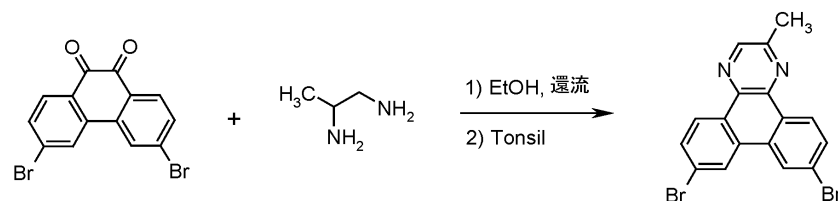
【 0 3 5 8 】

(b) 実施例 6 a の生成物を実施例 5 b に述べたようにして 1-ブロモオクタンと反応させ、表題の化合物を黄色粉として得た (収量 : 70%) 。融点 : 175 ~ 176℃。

【 0 3 5 9 】

実施例 7

【 化 1 2 9 】



30

【 0 3 6 0 】

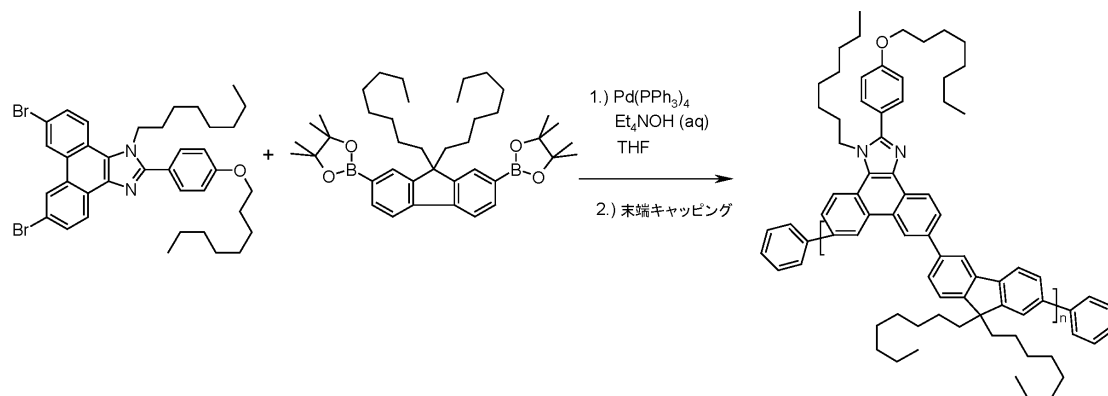
エタノール 50 ml (99%) 中、3,6-ジブロモフェナントレン-9,10-キノン 4.11 g (11.2 ミリモル) の懸濁物に、1,2-ジアミノプロパン 1.00 g (13.5 ミリモル) を加えた。反応混合物を還流しながら 6 時間加熱し、25℃ に冷却した。生成物を濾過し、クロロホルムに溶解し、続いてトンシル (モンモリロナイト、Sued-Chemie、pH 7) 5 g を加えた。反応混合物を 2 時間還流した。トンシルを濾過し、溶媒を真空下で除去した。生成物を還流しながらエチルメチルケトン (MEK) 中で加熱し、25℃ に冷却した後濾過した。生成物を THF 500 ml とジクロロメタン 1 l に溶解し、シリカゲル上で濾過した (収量 : 2.11 g (47%)) 。白色粉として表題の化合物が得られた。融点 : 280 ~ 305℃。

40

【 0 3 6 1 】

実施例 8

【化 1 3 0】



10

【 0 3 6 2】

実施例 2 のジプロミド生成物 1.0455 g (1.51 ミリモル) と 2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジオクチフルオレン 1.0000 g (1.56 ミリモル) を THF 20 ml に溶解した。この溶液をアルゴンで脱気した。Pd(PPh₃)₄ 180 mg を加え、反応混合物をアルゴンで脱気した。Et₄NOH の脱気した溶液 6 ml (水中 20%) を加えた。脱気の後、反応混合物を 44 時間還流した。脱気したプロモベンゼン 370 mg (2.33 ミリモル) を加え、反応混合物を還流下で 2 時間加熱した。フェニルボロン酸 470 mg (3.89 ミリモル) を加え、反応混合物を 2 時間攪拌した。反応混合物をトルエン 40 ml で希釈し、次いでメタノール 300 ml に注いだ。GPC (ポリスチレン標準)、M_w = 20187 g/mol、多分散性 (PD) = 2.24。

20

【 0 3 6 3】

粗ポリマーをトルエン 100 ml に溶解し、水 250 ml 中、L-システイン溶液 25 g を加えた。この混合物を還流下で 2 時間加熱した。混合物を 25℃ に冷却し、2 つの相に分離した。有機相を L-システイン 15 g と水 250 ml 中の Na₂SO₄ 10 g で再び還流させた。有機相を分離し、水相を水で 2 回洗浄した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、シリカゲル上トルエンで濾過した。溶媒は 50 ml が残るまで除去した。溶液をメタノール 200 ml 中に注いだ。ポリマーを濾過した。GPC (ポリスチレン標準)、M_w = 21372、PD = 2.07。

30

【 0 3 6 4】

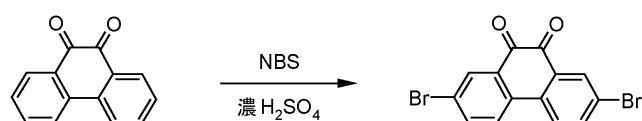
実施例 8 の生成物 1.0 重量% をトルエンに溶解した。この溶液を孔幅 0.2 μm のテフロンフィルターで濾過し、石英基板上に 250 rpm でスピンコーティングした。フィルムの特性を UV-VIS およびフォトルミネセント測定 (Perkin Elmer LS50B) で測定し、固体フィルムの吸収スペクトルにおいて 358 nm の m_{ax}、およびフォトルミネセントスペクトルにおいて 439 nm (励起波長 368 nm) の最大発光を示す。フィルムの相対薄膜量子効率、約 40 ± 5% であった。

【 0 3 6 5】

実施例 9

40

【化 1 3 1】



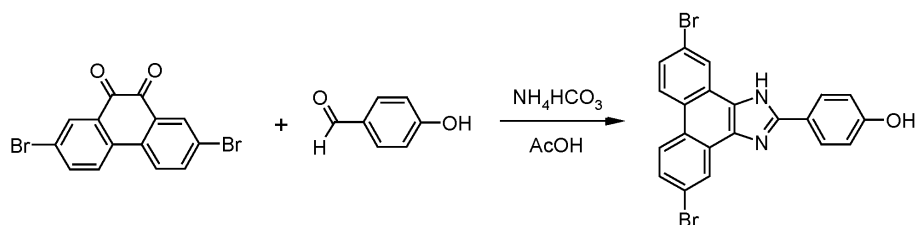
【 0 3 6 6】

(a) 国際公開公報第 2005/014689 号の実施例 A1.2.2 に従って、9,10-フェナントレンキノンから 2,7-ジプロモフェナントレン-9,10-キノンを合成した。

【 0 3 6 7】

50

【化 1 3 2】



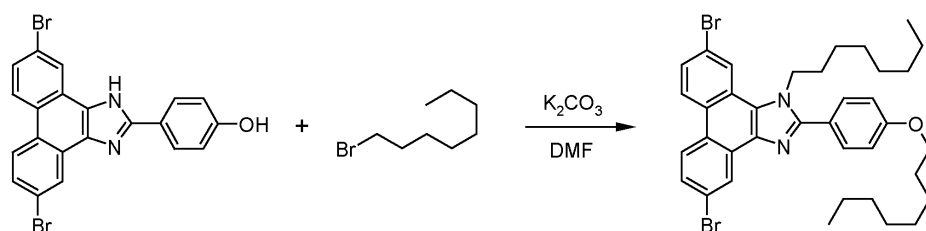
【 0 3 6 8】

(b) 酢酸 100 ml 中、2,7-ジブロモフェナントレンキノン 2.00 g (5.46 ミリモル) の懸濁物に、4-ヒドロキシベンズアルデヒド 1.00 g (8.20 ミリモル) と重炭酸アンモニウム 2.16 g (27.3 ミリモル) を加えた。反応混合物を還流下で 7 時間加熱した。粗生成物を濾過し、更に酢酸とエタノールで洗浄し、表題の化合物を得た (収量: 2.55 g (99.7%))。

10

【 0 3 6 9】

【化 1 3 3】



20

【 0 3 7 0】

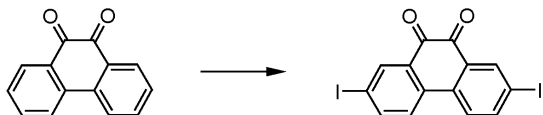
(c) 乾燥 DMF 25 ml 中、実施例 9 b の生成物 1.60 g (3.42 ミリモル) に、窒素下で炭酸カリウム 2.13 g (15.4 ミリモル) と 1-ブロモ-オクタン 2.64 g (13.7 ミリモル) を加えた。反応混合物を 120 °C で 29 時間攪拌した。ジメチルエーテルと水を加えた。有機相を分離し、水で洗浄した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を真空下で除去した。生成物をヘプタンから再結晶化し、HPLC 純度 > 99% の表題の化合物を得た。融点: 97 ~ 98 °C。

30

【 0 3 7 1】

実施例 10

【化 1 3 4】



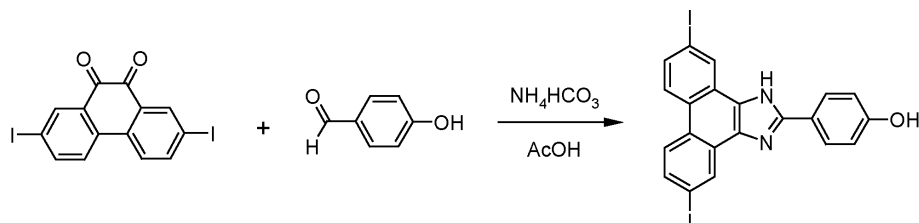
【 0 3 7 2】

(a) 2,7-ジヨードフェナントレン-9,10-キノン (Bull. Chem. Soc. Jpn. 1999, 72, 115) に従って 9,10-フェナントレンキノンから合成した。より高い収量のためには過剰の KMnO_4 、 H_2SO_4 、 Ac_2O 、 AcOH が必要である。また、2,7-ジヨードフェナントレン-9,10-キノンを、Tetrahedron Letters 2004, 45, 2801 (支援情報)、または Tetrahedron 2004, 60, 9113 に従って調製した。

40

【 0 3 7 3】

【化 1 3 5】



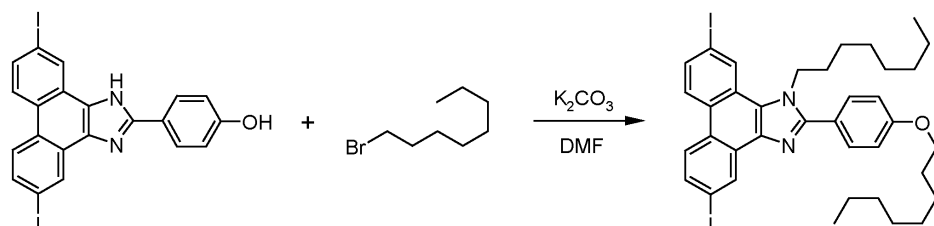
【 0 3 7 4】

(b) 酢酸 100 ml 中、2,7-ジヨードフェナントレン-9,10-キノン 2.00 g (4.35 ミリモル) の懸濁物に、4-ヒドロキシベンズアルデヒド 800 mg (6.52 ミリモル) と重炭酸アンモニウム 1.72 g (21.7 ミリモル) を加えた。反応混合物を還流下で 7 時間加熱した。粗生成物を濾過し、酢酸とエタノールで洗浄し、表題の化合物を得た (収量: 2.34 g (95.5%))。

10

【 0 3 7 5】

【化 1 3 6】



20

【 0 3 7 6】

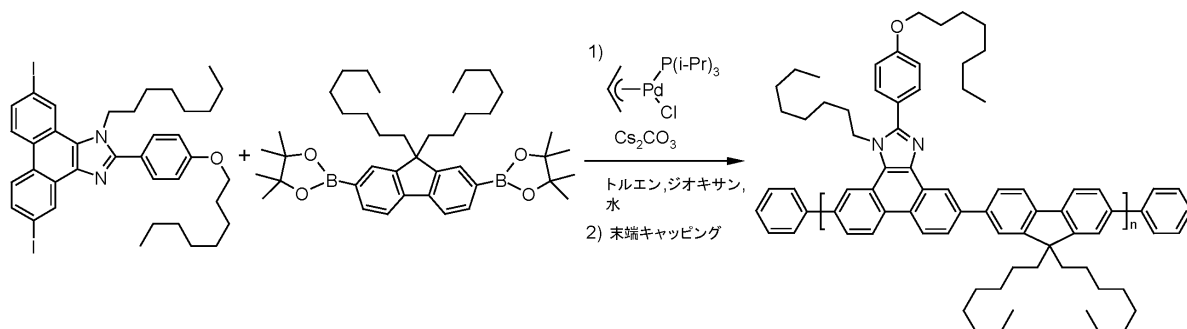
(c) 乾燥 DMF 25 ml 中、実施例 10b の生成物 2.00 g (3.56 ミリモル) に、炭酸カリウム 1.97 g (14.2 ミリモル) と 1-ブromoオクタン 2.40 g (12.5 ミリモル) を加えた。反応混合物を窒素下 120℃ で 22 時間攪拌した。ジクロロメタンを加え、混合物をシリカゲル上で濾過した。シリカゲルを追加のジクロロメタンで洗浄した。ジクロロメタンを真空下で除去し、沈殿した生成物を濾過した。生成物をシクロヘキサンから 2 回再結晶し、表題の化合物を得た (収量: 1.18 g (42%))。融点: 121 ~ 122.5℃。

30

【 0 3 7 7】

実施例 11

【化 1 3 7】



40

【 0 3 7 8】

実施例 10c のジヨード化物 1.1500 g (1.46 ミリモル) および 2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン 0.9395 g (1.46 ミリモル) を、ジオキサン 15 ml とトルエン 5 ml に溶解した。この溶液をアルゴンで脱気した。アリル(トリイソ-プロピルホスフィン)パラジウムクロリド 50 mg を加え、反応混合物を再びアルゴンで脱気した。水 5 ml 中、炭酸セシウム 2.38 g (7.31 ミリモル) を脱気し、反応混合物に加えた。

50

脱気の後、反応混合物を還流下で18時間加熱した。脱気したブロモベンゼン340mg(2.19ミリモル)を加え、反応混合物を2時間還流した。ルエン5ml中、4,4,5,5-テトラメチル-2-フェニル-1,3,2-ジオキサボロラン(3.66ミリモル)の脱気した溶液750mgを加え、反応混合物を2時間攪拌した。反応混合物をメタノール300mlに注いだ。GPC(ポリスチレン標準)、 $M_w = 24486 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 3.10$ 。

【0379】

ポリマーをトルエン100mlに溶解し、水250ml中、L-システイン25gの溶液を加えた。この混合物を還流下で3時間加熱した。有機相を分離して水で2回洗浄した。L-システイン15gの溶液および水250ml中のチオ硫酸溶液10gを有機相に加えた。この混合物を還流下で2時間加熱した。有機相を分離して水で2回洗浄した。有機相を溶出剤としてトルエンでシリカゲルと硫酸マグネシウム上で濾過した。溶媒を真空下で50ml残るまで除去した。この溶液をメタノール200mlに注いだ。ポリマーを濾過した。GPC(ポリスチレン標準)： $M_w = 27547 \text{ g/mol}$ 、多分散性(PD) = 2.84。

【0380】

実施例11の生成物1.0重量%をトルエンに溶解した。この溶液を孔幅0.2 μm のテフロンフィルターで濾過し、石英基板上に150rpmでスピンコーティングした。フィルムの特性をUV-VISおよびフォトルミネセント測定(Perkin Elmer LS50B)で測定し、固体フィルムの吸収スペクトルにおいて383nmの m_{ax} 、およびフォトルミネセントスペクトルにおいて430nmの最大発光および460nm(励起波長368nm)で明確な肩を示した。

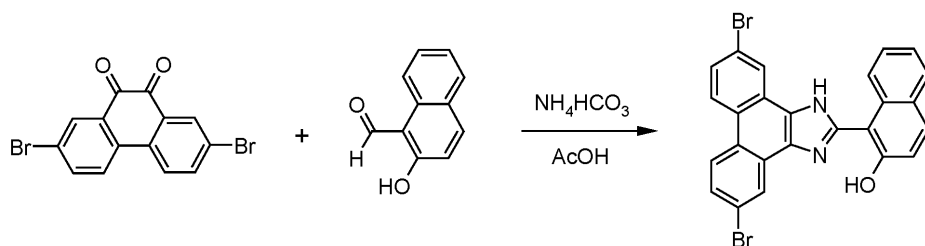
【0381】

ポリフルオレンホモポリマー標準に対してフィルムの固体量子収量30%が得られた。

【0382】

実施例12

【化138】

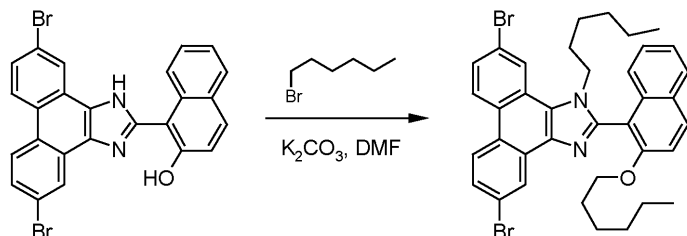


【0383】

(a) 酢酸50ml中、2,7-ジブロモフェナントレン-9,10-キノン4.02g(10.0ミリモル)の懸濁物に、2-ヒドロキシ-ナフタレン-1-カルブアルデヒド2.24g(13.0ミリモル)と重炭酸アンモニウム3.95g(50.0ミリモル)を加えた。反応混合物を還流下で3時間加熱した。2-ヒドロキシ-ナフタレン-1-カルブアルデヒド220mgと重炭酸アンモニウム100mgを加えた。反応混合物を還流下で更に2時間加熱した。生成物を濾過し、酢酸とエタノールで洗浄した。生成物をエチルメチルケトン(MEK)でソックスレー抽出した。オキサゾール副生成物の大部分をこのようにして除去し、表題の化合物を得た(収量:4.81g(93%))。融点:分解を伴って311~314。

【0384】

【化 1 3 9】



【 0 3 8 5】

(b) 乾燥DMF 40ml中、実施例12aからの生成物3.89g(7.50ミリモル)に、炭酸カリウム3.11g(22.5ミリモル)と1-ブロモヘキサン3.62g(18.8ミリモル)を加えた。反応混合物を130℃で8時間攪拌した。ジエチルエーテルと水を加えた。有機相を分離して水で洗浄した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を真空中で除去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィ(SiO₂、トルエン)によって精製し、更にシクロヘキサンから再結晶化して表題の化合物を得た。(収量: 700mg(14%))。NMR分析によれば2種のアトロプ異性体が形成されている。融点: 122~123℃。

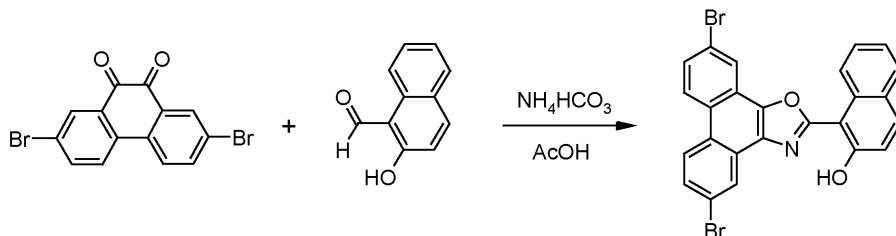
10

【 0 3 8 6】

実施例13

【化 1 4 0】

20



【 0 3 8 7】

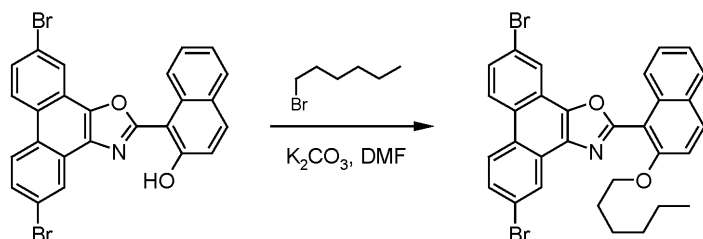
(a) 酢酸100ml中、2,7-ジブロモフェナントレン-9,10-キノン4.02g(10.0ミリモル)の懸濁物に、2-ヒドロキシ-ナフタレン-1-カルブアルデヒド2.24g(13.0ミリモル)と重炭酸アンモニウム470mg(6.00ミリモル)を加えた。反応混合物を還流した。3時間後、2-ヒドロキシ-ナフタレン-1-カルブアルデヒド220mgと重炭酸アンモニウム160mgを加えた。2時間後、2-ヒドロキシ-ナフタレン-1-カルブアルデヒド220mgと重炭酸アンモニウム160mgを加えた。反応混合物を更に2時間還流した。生成物を濾過し、酢酸とエタノールで洗浄した。生成物をエチル-メチル-ケトン(MEK)100mlで煮詰めた。イミダゾール副生成物の大部分をこのようにして除去し、表題の化合物を得た(収量: 3.71g(72%))。

30

【 0 3 8 8】

【化 1 4 1】

40



【 0 3 8 9】

(b) 乾燥DMF 30ml中、実施例13aからの生成物3.11g(6.00ミリモル)に、炭酸カリウム1.66g(12.0ミリモル)と1-ブロモヘキサン1.74g(

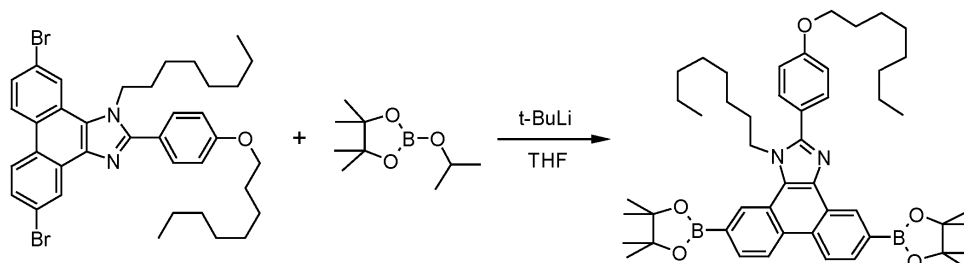
50

9.00ミリモル)を加えた。反応混合物を130℃で8時間攪拌した。ジエチルエーテルと水を加えた。有機相を分離して水で洗浄した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を真空下で除去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィ(SiO_2 、トルエン/シクロヘキサン2:1)によって精製し、次いでシクロヘキサンから再結晶化して表題の化合物を得た。(収量:1.23g(33%))。

【0390】

実施例14

【化142】



10

【0391】

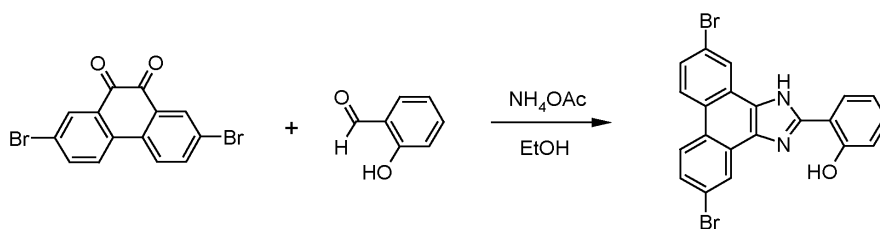
乾燥テトラヒドロフラン(THF)90ml中、実施例9cの生成物2.08g(3.00ミリモル)の溶液をアルゴン下で-78℃に冷却した。ペンタン中tert-ブチル-リチウム1.5M溶液10ml(15ミリモル)を加えた。反応混合物を-78℃で1時間攪拌した。この反応混合物に2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン1.67g(9.00ミリモル)をできるだけ迅速に加えた。反応混合物を-78℃で30分間攪拌し、25℃に暖め、1時間攪拌を続けた。反応混合物をジエチルエーテルで希釈し、水で洗浄した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を真空下で除去した。生成物をシクロヘキサンから再結晶化して表題の化合物を得た。(収量:1.40g(59%))。融点:179~181℃。

20

【0392】

実施例15

【化143】



30

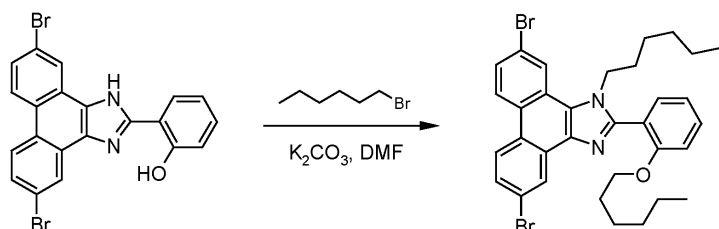
【0393】

(a) エタノール(>98%)165ml中、2,7-ジブロモフェナントレン-9,10-キノン4.03g(11.0ミリモル)に、2-ヒドロキシベンズアルデヒド2.35g(19.3ミリモル)と酢酸アンモニウム8.48g(0.11モル)を窒素下で加えた。反応混合物を還流下で5時間加熱した。反応混合物を25℃に冷却し、生成物を濾過し、エタノールで洗浄した(収量5.90g)。

40

【0394】

【化 1 4 4】



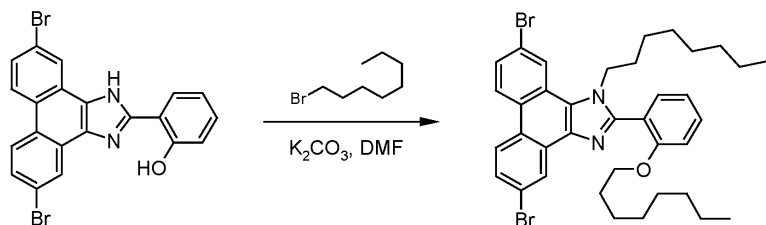
【 0 3 9 5】

(b) 乾燥DMF 25ml中、実施例15aからの生成物4.68g(10.0ミリモル)に、1-ブロモヘキサン4.31g(25.0ミリモル)と炭酸カリウム4.15g(30.0ミリモル)を窒素下で加えた。反応混合物を130℃で攪拌した。3時間後、炭酸カリウム2.07g(15.0ミリモル)と1-ブロモヘキサン1.82g(15.0ミリモル)を加えた。5時間後、反応混合物を水中に注ぎ、水相をジエチルエーテルで抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を真空下で除去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィ(SiO₂、トルエン)によって精製し、油状の生成物が得られ、これはゆっくり結晶化した(収量: 5.1g(80%))。

10

【 0 3 9 6】

【化 1 4 5】



20

【 0 3 9 7】

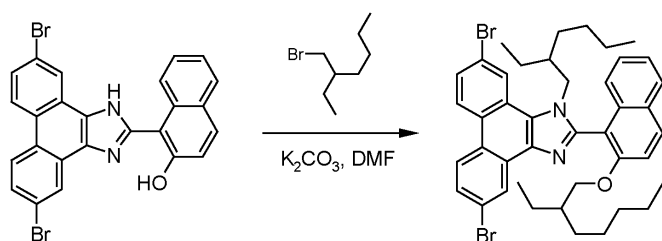
(c) 表題の化合物を上記サンプルから調製した。融点: 86~88℃。

【 0 3 9 8】

実施例 16

30

【化 1 4 6】



【 0 3 9 9】

(a) 乾燥DMF 50ml中、実施例12aからの生成物5.18g(10.00ミリモル)に、1-ブロモ-2-エチルヘキサン5.79g(30.0ミリモル)と炭酸カリウム4.84g(35.0ミリモル)を窒素下で加えた。反応混合物を130℃で攪拌した。更に、炭酸カリウム2.07g(15.0ミリモル)と1-ブロモ-2-エチルヘキサン1.93g(10.0ミリモル)をそれぞれ4回加えた。7時間後、反応混合物を水中に注ぎ、水相をジエチルエーテルで抽出した。粗生成物を更にカラムクロマトグラフィ(SiO₂、トルエン)によって精製し、黄色の粘性のある油として表題の化合物が得られ、これを静置によって固化させた(収量: 5.98g(79%))。融点: 60.5~66.5℃。

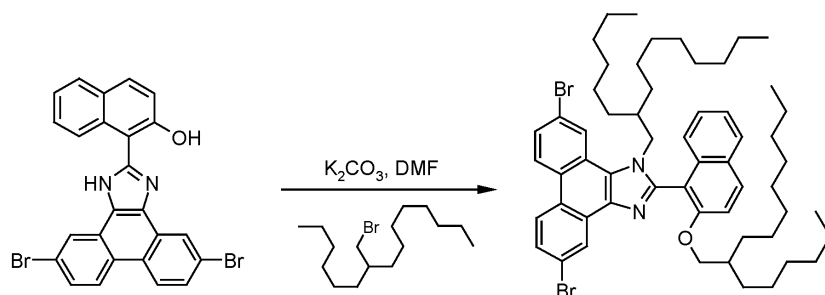
40

【 0 4 0 0】

実施例 17

50

【化 1 4 7】



【0 4 0 1】

10

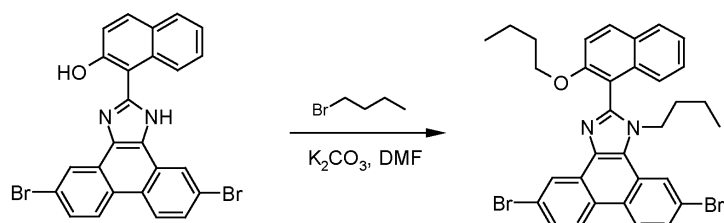
実施例 1 2 a からの生成物 1 0 . 4 g (2 0 . 1 ミリモル) に、1 - ブロモ - 2 - エチルヘキサン 2 1 . 4 g (7 0 . 1 ミリモル)、炭酸カリウム 1 1 . 1 g (8 0 ミリモル)、および乾燥 DMF 1 0 0 ml を窒素下で加えた。反応混合物を 1 2 0 で攪拌した。2 2 時間後、混合物を室温まで冷却し、CH₂CH₂ 1 5 0 ml で希釈し、次いで濾過し、水 2 0 0 ml で 3 回抽出した。有機相を Na₂SO₄ 上で乾燥し、濾過し、真空下で濃縮して明るい茶色の粘性のある油 2 8 g を得た。粗生成物を更にかラムクロマトグラフィ (SiO₂、シクロヘキサン / 酢酸エチル 2 0 : 1)、次いで、他のラムクロマトグラフィによって精製した (シクロヘキサン / 酢酸エチル 4 0 : 1)。表題の化合物 1 7 . 2 g が、黄色の粘性のある油として得られ、HPLC 純度は > 9 9 % である (収量 : 8 9 %)。

【0 4 0 2】

20

実施例 1 8

【化 1 4 8】



【0 4 0 3】

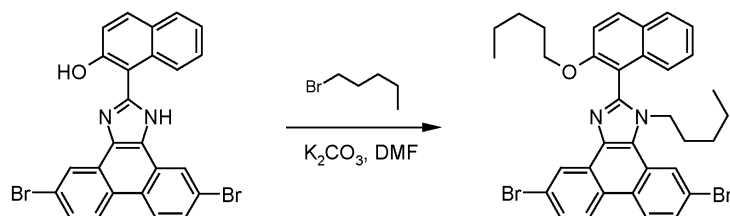
30

生成物を実施例 1 5 b に従って調製し、エーテル中で煮詰め、DMF から再結晶化した (収量 : 3 4 %)。融点 : 8 6 ~ 8 7 。

【0 4 0 4】

実施例 1 9

【化 1 4 9】



40

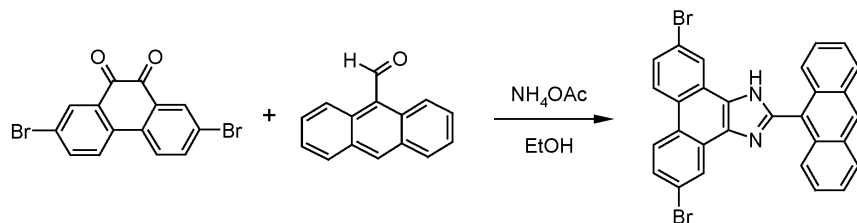
【0 4 0 5】

生成物を実施例 1 5 b に従って調製し、エーテル中で煮詰め、エタノールで洗浄した (収量 : 8 7 %)。融点 : 1 3 2 . 5 ~ 1 3 4 . 5 。

【0 4 0 6】

実施例 2 0

【化 1 5 0】



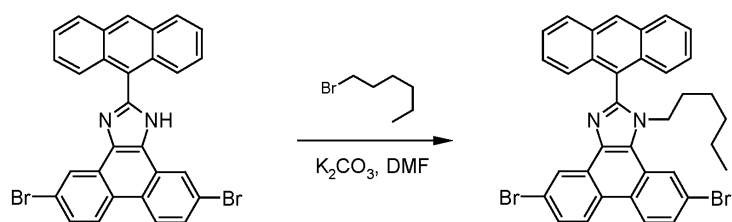
【 0 4 0 7】

生成物を実施例 1 5 a に従って 9 - アントラセンカルブアルデヒドで調製した（収量： 9 5 % ）。

【 0 4 0 8】

実施例 2 1

【化 1 5 1】



20

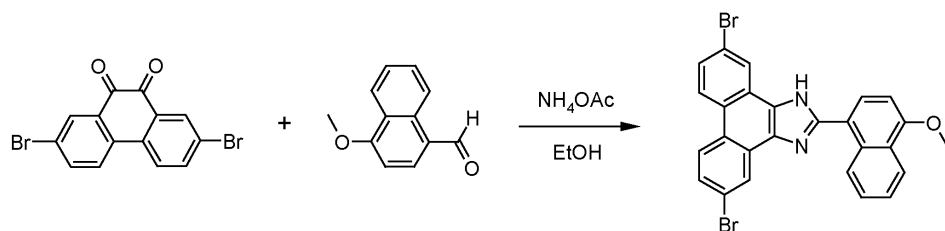
【 0 4 0 9】

生成物を実施例 1 5 b に従って調製し、D M F 中で煮詰めた（収量： 6 6 % ）。融点： 2 0 9 . 5 ~ 2 1 1 。

【 0 4 1 0】

実施例 2 2

【化 1 5 2】



30

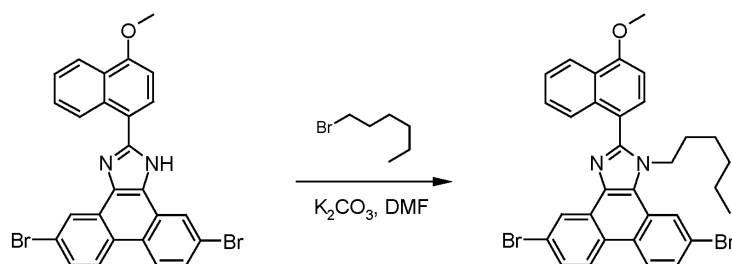
【 0 4 1 1】

生成物を実施例 1 5 a に従って 4 - メトキシ - 1 - ナフトアルデヒドで調製した（収量： 8 4 % ）。

【 0 4 1 2】

実施例 2 3

【化 1 5 3】



40

【 0 4 1 3】

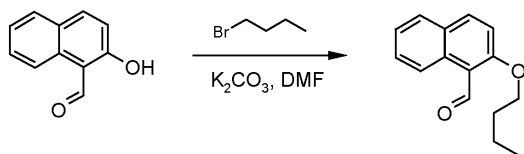
生成物を実施例 1 5 b に従って調製し、n - ヘキサンから再結晶化させた（収量： 6 9 50

%)。融点：162～164。

【0414】

実施例24

【化154】



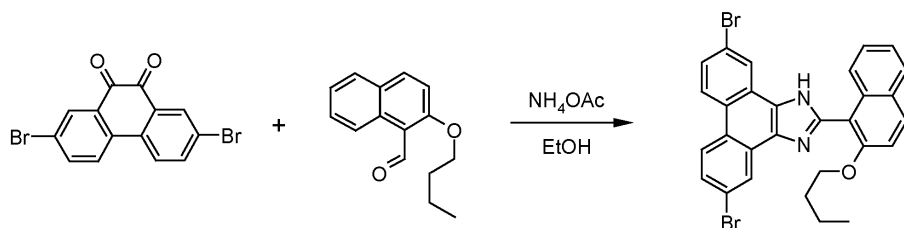
【0415】

10

(a) 乾燥DMF 30ml中、2-ヒドロキシ-ナフタレン-1-カルブアルデヒド5.00g(29.0ミリモル)に、1-ブロモブタン5.97g(43.6ミリモル)と炭酸カリウム12.8g(87.1ミリモル)を窒素下で加えた。反応混合物を130℃で攪拌した。7時間後、固体を濾過した。濾過物をジクロロメタンで希釈し、有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を真空下で除去し、生成物をメタノールから再結晶して表題の化合物を得た(収量：66%)。

【0416】

【化155】



20

【0417】

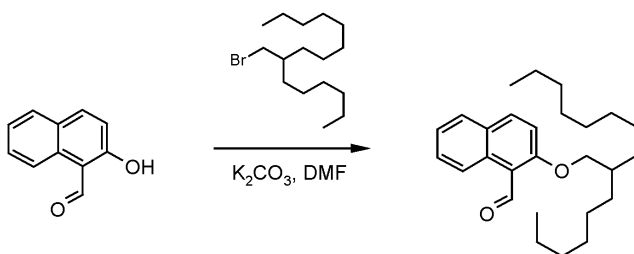
(b) 生成物を実施例15aに従って実施例24aのアルデヒド生成物で調製した(収量：82%)。融点：268.5～270。

【0418】

実施例25

【化156】

30



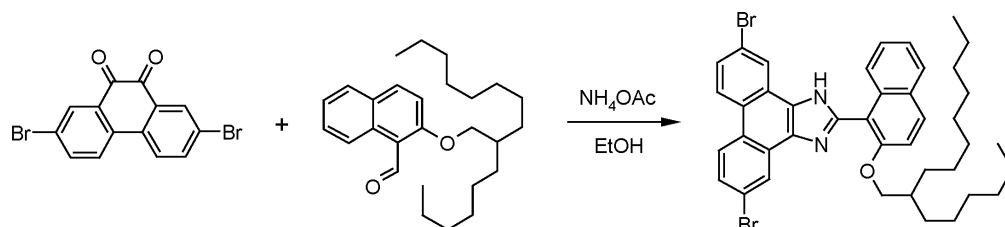
【0419】

40

(a) 乾燥DMF 40ml中、2-ヒドロキシ-ナフタレン-1-カルブアルデヒド10.00g(58.0ミリモル)に、1-ブロモ-2-ヘキシルデカン21.3g(69.7ミリモル)および炭酸カリウム20.1g(145ミリモル)を窒素下で加えた。反応混合物を130℃で攪拌した。1時間後、固体を濾過した。濾過物をジクロロメタンで希釈し、有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を真空下で除去した。生成物をシリカゲル上でトルエン/シクロヘキサン1：1で濾過した(収量：96%)。

【0420】

【化 1 5 7】



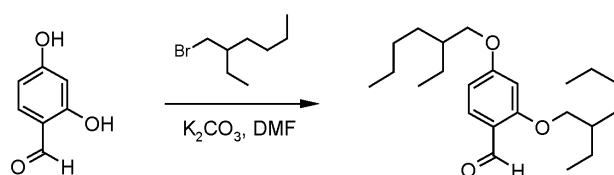
【 0 4 2 1】

(b) 生成物を実施例 1 5 a に従って実施例 2 5 a のアルデヒド生成物で調製した (収量 : 6 8 %) 。

【 0 4 2 2】

実施例 2 6

【化 1 5 8】



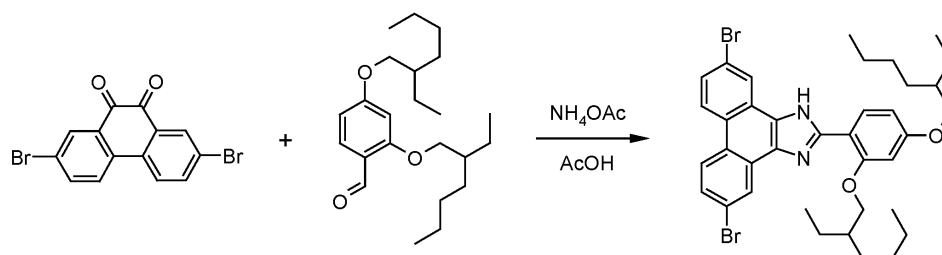
20

【 0 4 2 3】

(a) 生成物を実施例 2 5 a に従って 2 , 4 - ジヒドロキシベンズアルデヒドで調製した (収量 : 8 0 %) 。

【 0 4 2 4】

【化 1 5 9】



30

【 0 4 2 5】

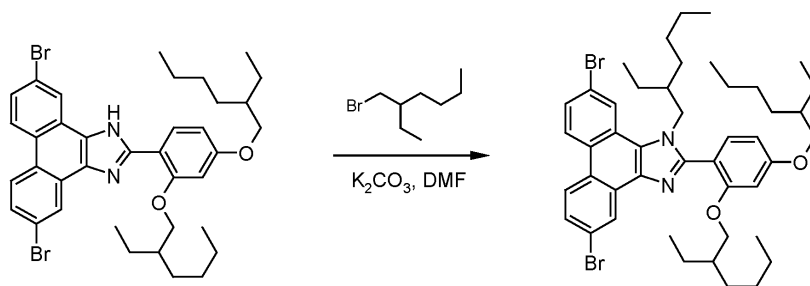
(b) 酢酸 6 0 ml 中、2 , 7 - ジブロモフェナントレン - 9 , 1 0 - キノン 2 . 0 0 g (5 . 4 6 ミリモル) に、実施例 2 6 a からの生成物 2 . 9 7 g (8 . 2 0 ミリモル) を窒素下で加えた。この混合物に、酢酸アンモニウム 2 . 1 1 g (2 7 . 3 ミリモル) を加えた。反応混合物を 1 3 0 で攪拌した。1 . 5 時間後、反応混合物を 2 0 に冷却し、生成物はゆっくり結晶化を始めた。生成物を濾過し、酢酸で洗浄し、n - ヘキサンからの再結晶化を 3 回行う (収量 : 1 . 9 6 g (5 1 %)) 。

40

【 0 4 2 6】

実施例 2 7

【化 1 6 0】



【 0 4 2 7】

10

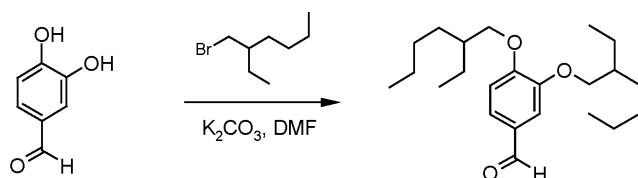
DMF 20 ml 中、実施例 26 b からの生成物 2.10 g (2.96 ミリモル) に、1 - ブロモ - 2 - エチルヘキサン 2.86 g (14.8 ミリモル) および炭酸カリウム 2.46 g (17.8 ミリモル) を窒素下で加えた。反応混合物を 130 で攪拌した。5 日後、固体を濾過した。濾過物をジクロロメタンで希釈し、有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を真空下で除去した。シリカゲル上のトルエンによる濾過は油の形の生成物を与えた (収量: 2.36 g (97%))。

【 0 4 2 8】

実施例 28

【化 1 6 1】

20



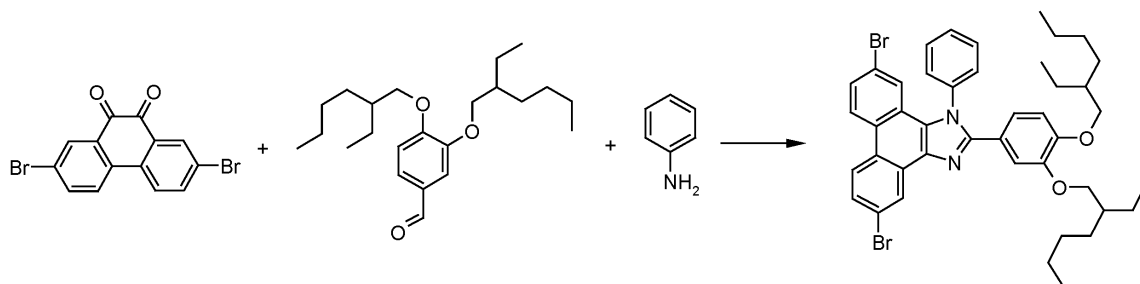
【 0 4 2 9】

生成物を実施例 25 a に従って 3,4 - ジヒドロキシベンズアルデヒドで調製した (収量: 100%)。

【 0 4 3 0】

【化 1 6 2】

30



【 0 4 3 1】

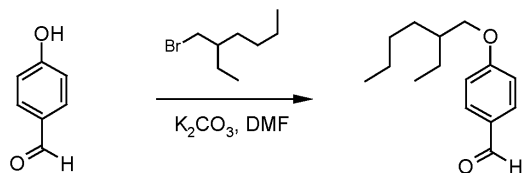
40

(b) 酢酸 (>98%) 80 ml 中、2,7 - ジブロモフェナントレン - 9,10 - キノン 5.00 g (13.7 ミリモル) に、実施例 28 a の生成物 5.45 g (15.0 ミリモル)、アニリン 2.54 g (27.3 ミリモル)、および酢酸アンモニウム 5.26 g (68.3 ミリモル) を窒素下で加えた。反応混合物を還流下で 3 時間加熱し、25 に冷却した。生成物を濾過し、水、水性炭酸水素ナトリウム溶液、および水で洗浄し、イソプロパノールから数回再結晶した (収量: 54%)。融点: 117 ~ 118。

【 0 4 3 2】

実施例 29

【化 1 6 3】



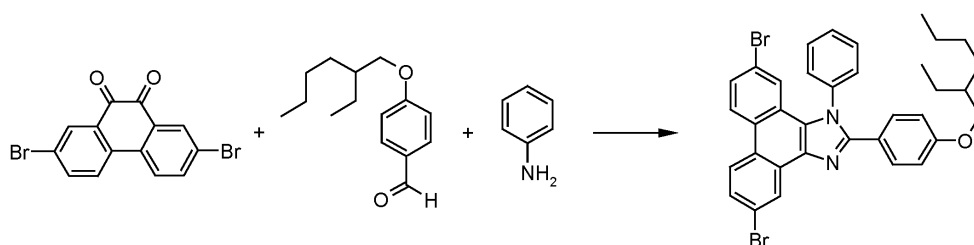
【 0 4 3 3】

(a) 生成物を実施例 2 5 a に従って 4 - ジヒドロキシベンズアルデヒドから出発して調製した (収量 : 9 6 %)。

10

【 0 4 3 4】

【化 1 6 4】



【 0 4 3 5】

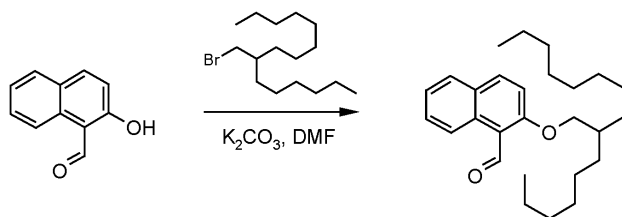
20

(b) 生成物を実施例 2 8 b に従って、実施例 2 9 a のアルデヒド生成物で調製し、白色の固体を得た (収量 : 6 9 %)。融点 : 1 6 1 . 5 ~ 1 6 2 . 5 。

【 0 4 3 6】

実施例 3 0

【化 1 6 5】



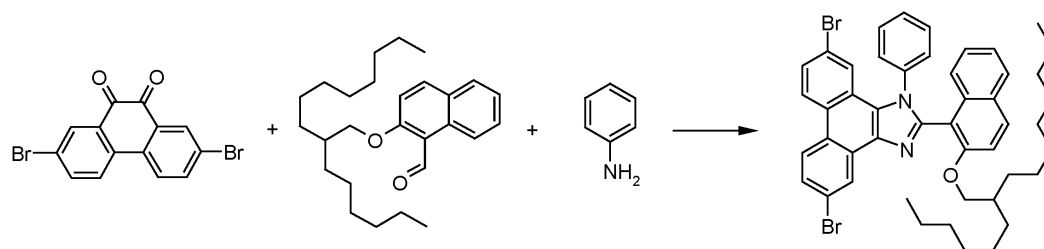
30

【 0 4 3 7】

(a) 生成物を実施例 2 5 a に従って調製した (収量 : 9 6 %)。

【 0 4 3 8】

【化 1 6 6】



40

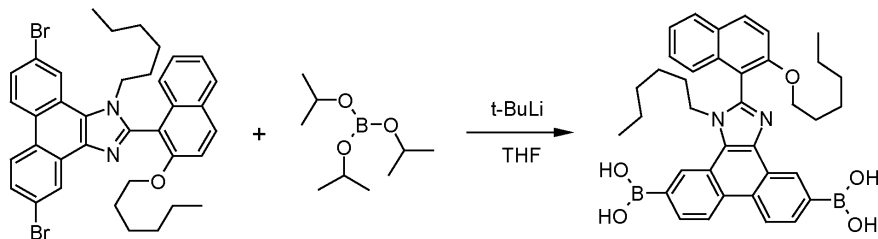
【 0 4 3 9】

(b) 生成物を実施例 2 8 b に従って、実施例 2 5 a のアルデヒド生成物で調製し、樹脂としての化合物を得た (収量 : 2 7 %)。

【 0 4 4 0】

実施例 3 1

【化 1 6 7】

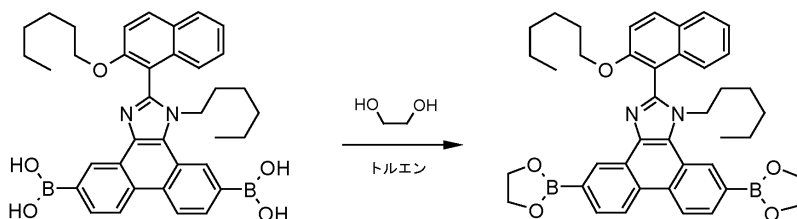


【 0 4 4 1】

(a) テトラヒドロフラン (THF) 150 ml 中、実施例 12 b からの生成物 2.06 g (3.00 ミリモル) に、tert - ブチルリチウム 10 ml (15 ミリモル) を - 78 でアルゴン下で加えた。2 時間後、ホウ酸トリイソプロピル 1.69 g (9.00 ミリモル) を加えた。反応混合物を - 78 で 2 時間攪拌し、25 に暖め、2 時間攪拌を続けた。溶媒を真空下で除去した。生成物を THF 40 ml に溶解し、水性 HCl 20 ml を 0 で加えた。溶媒を真空下で除去した。生成物は精製することなく次のステップで用いた。

【 0 4 4 2】

【化 1 6 8】



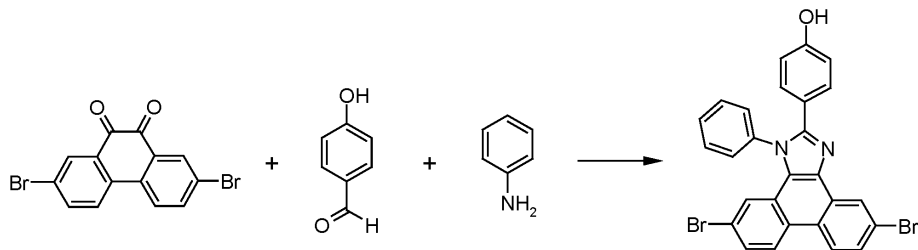
【 0 4 4 3】

(b) トルエン 140 ml 中、実施例 31 a の生成物 4.30 g (6.98 ミリモル) に、エチレングリコール 520 mg (8.37 ミリモル) を加えた。反応混合物を還流下で数時間加熱し、共沸によって水を除去した。トルエンを真空下で除去し、生成物をジエチルエーテル 4 ml、n - ヘキサン 4 ml、およびトルエン 2 ml で洗浄し、表題の化合物を得た (収量: 1.73 g (37%))。融点: > 200 (生成物は 200 で分解した)。

【 0 4 4 4】

実施例 32

【化 1 6 9】



【 0 4 4 5】

(a) 酢酸 (> 98%) 100 ml 中、2,7 - ジブロモフェナントレン - 9,10 - キノン 3.66 g (10.0 ミリモル) に、4 - ヒドロキシベンズアルデヒド 1.34 g (11.0 ミリモル)、アニリン 1.03 g (11.0 ミリモル)、および酢酸アンモニウム 3.08 g (40.0 ミリモル) を窒素下で加えた。反応混合物を還流下で 4 時間加熱した。反応混合物を 25 に冷却し、生成物を濾過した。生成物を、水、水性炭酸水素ナトリウム溶液および水で洗浄し、メチルエチルケトン (MEK) から再結晶した (収量: 3.70 g (67%))。

【 0 4 4 6】

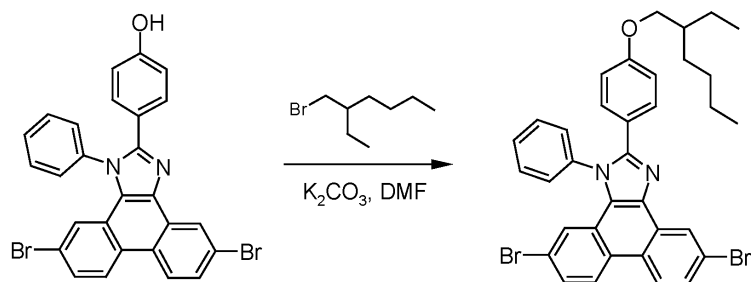
10

20

30

40

【化 1 7 0】



【 0 4 4 7】

10

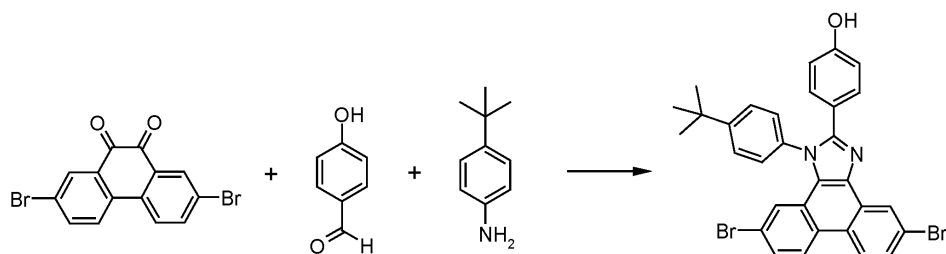
(b) DMF 12 モル中、実施例 3 2 a の生成物 3.20 g (6.00 ミリモル) に、1 - ブロモ - 2 - エチルヘキサン 2.32 g (12.0 ミリモル) と炭酸カリウム 2.49 g (18.0 ミリモル) を窒素下で加えた。反応混合物を 130 で 4 時間攪拌した。反応混合物を水に注ぎ、水相をジクロロメタンで抽出した。生成物をジブチルエーテルから数回再結晶化した (収量: 2.90 g (74%))。融点: 161.5 ~ 162.5。

【 0 4 4 8】

実施例 3 3

【化 1 7 1】

20



【 0 4 4 9】

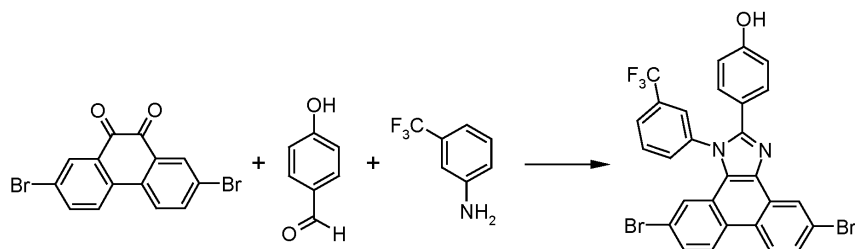
生成物を実施例 3 2 a に従って調製した (収量: 83%)。

【 0 4 5 0】

30

実施例 3 4

【化 1 7 2】



【 0 4 5 1】

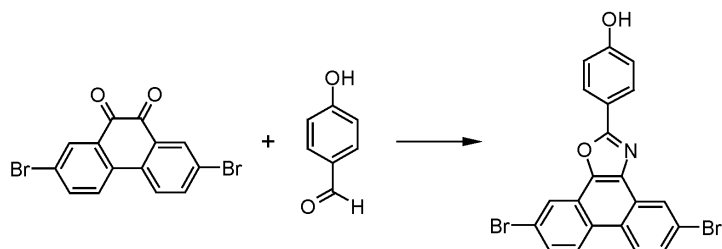
40

生成物を実施例 3 2 a に従って調製した (収量: 77%)。

【 0 4 5 2】

実施例 3 5

【化 1 7 3】



【 0 4 5 3】

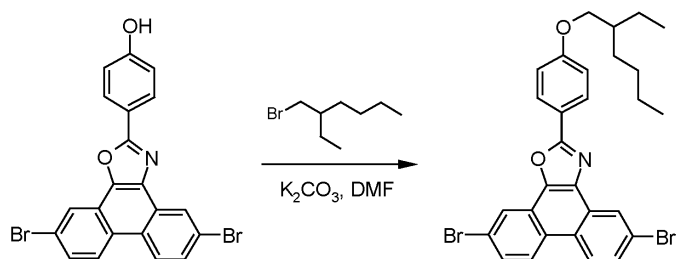
10

(a) 酢酸 (>98%) 100 ml 中、2,7-ジブロモフェナントレン-9,10-キノン 3.66 g (10.0 ミリモル) に、4-ヒドロキシベンズアルデヒド 1.34 g (11.0 ミリモル)、2-エチルヘキシルアミン 1.42 g (11.0 ミリモル)、および酢酸アンモニウム 3.08 g (0.10 ミリモル) を窒素下で加えた。反応混合物を還流下で反応が完了するまで加熱し、25 に冷却した。生成物を濾過し、酢酸、水性炭酸水素ナトリウム溶液と水で洗浄し、メチルエチルケトン 50 ml 中で煮詰めた (収量: 2.50 g (43%))。

【 0 4 5 4】

【化 1 7 4】

20



【 0 4 5 5】

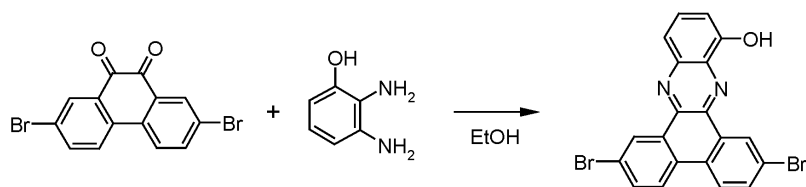
(b) 生成物を実施例 32b に従って調製し、ジ-n-ブチルエーテルから再結晶化した (収量: 1.5 g (51%))。

30

【 0 4 5 6】

実施例 36

【化 1 7 5】



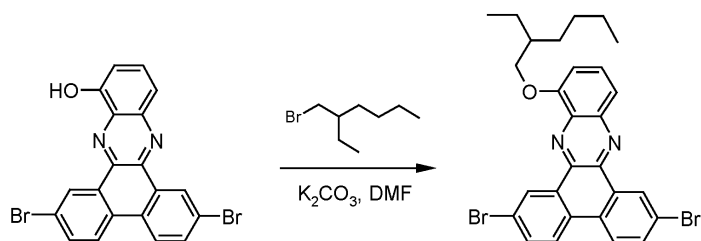
【 0 4 5 7】

40

(a) エタノール 200 ml 中、2,7-ジブロモフェナントレン-9,10-キノン 5 g (13.7 ミリモル) に、2,3-ジアミノフェノール 2.04 g (16.4 ミリモル) を加えた。反応混合物を 2 時間還流した。反応混合物を 25 に冷却した。生成物を濾過し、エタノールで洗浄し、精製することなく次のステップに用いた。

【 0 4 5 8】

【化 1 7 6】



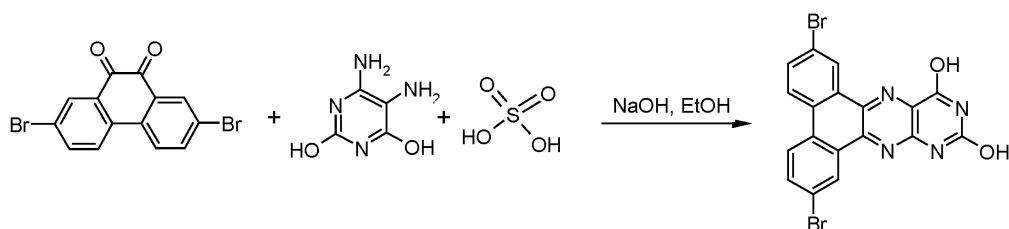
【 0 4 5 9】

(b) 生成物を実施例 3 2 b に従って調製し、DMF から再結晶化した (収量: 27% 10)
)。融点: 171.5 ~ 172.5。

【 0 4 6 0】

実施例 3 7

【化 1 7 7】



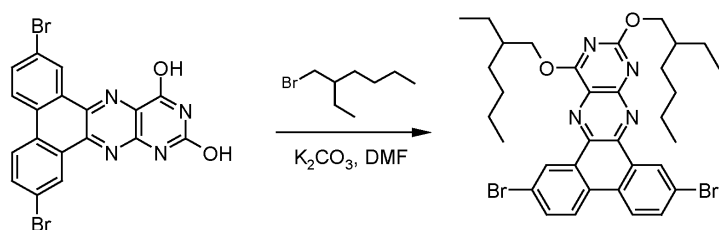
20

【 0 4 6 1】

(a) エタノール 250 ml 中、2,7-ジブロモフェナントレン-9,10-キノン 5 g (13.7 ミリモル) に、5,6-ジアミノ-2,4-ジヒドロキシピリミジン硫酸塩 3.94 g (16.4 ミリモル) および NaOH 1.09 g (27.3 ミリモル) を加えた。反応混合物を還流下で 5 時間還流し、25 に冷却した。生成物を濾過し、エタノールと水で洗浄し、精製することなく次のステップに用いた。

【 0 4 6 2】

【化 1 7 8】



30

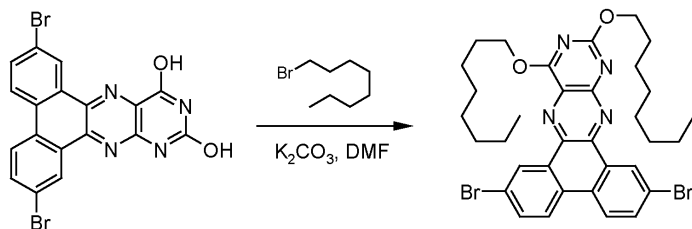
【 0 4 6 3】

(b) 生成物を実施例 3 2 b に従って調製した。生成物を DMF から再結晶化し、カラムクロマトグラフィ (SiO₂、トルエン/シクロヘキサン 2:1) によって更に精製し、表題の化合物を得た (収量: 1.13 g (13%))。融点: 157.5 ~ 159.5 40
 。

【 0 4 6 4】

実施例 3 8

【化 1 7 9】



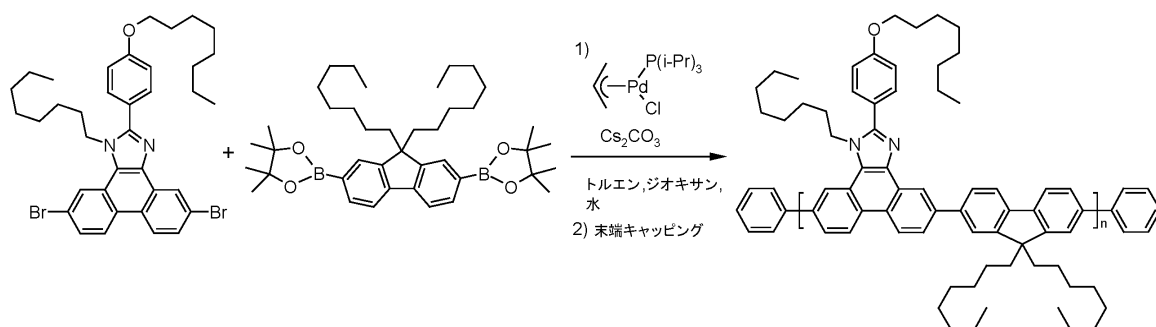
【 0 4 6 5】

生成物を実施例 3 7 b に従って調製し、ジエチルエーテルと D M F から再結晶化した (10
収量：40%)。融点：173.5 ~ 174.5。

【 0 4 6 6】

実施例 3 9

【化 1 8 0】



【 0 4 6 7】

実施例 9 c のジプロミド生成物 1.0778 g (1.56 ミリモル) および 2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン 1.0000 g (1.56 ミリモル) を、ジオキサン 15 ml とトルエン 5 ml に溶解した。この溶液をアルゴンで脱気した。アリル(トリイソ-プロピルホスフィン)パラジウムクロリド 50 mg を加え、反応混合物をアルゴンで脱気した。水 5 ml 中の炭酸セシウム 2.5352 g (7.78 ミリモル) を脱気し、反応混合物に加えた。脱気の後、反応混合物を還流下で総計 18 時間加熱した。2 時間の反応後、脱気ジオキサン 3 ml と脱気トルエン 3 ml を加えた。更に 30 分間の反応後、脱気トルエン 6 ml を加えた。更に 4 時間の反応後、トルエン 8 ml を加えた。脱気プロモベンゼン 370 mg (2.33 ミリモル) を加え、反応混合物を還流下で 2 時間加熱した。トルエン 5 ml 中、4,4,5,5-テトラメチル-2-フェニル-1,3,2-ジオキサボロラン 789 mg (3.89 ミリモル) の脱気溶液を加え、反応混合物を 2 時間攪拌した。反応混合物をメタノール 300 ml 中に注いだ。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 201828$ g / モル、 $PD = 4.96$ 。

【 0 4 6 8】

このポリマーを実施例 1 1 に述べたようにして精製した。精製の後、ポリマーは、以下の GPC データ (ポリスチレン標準) を示す ($M_w = 135084$ g / モル、 $PD = 3.24$)。

【 0 4 6 9】

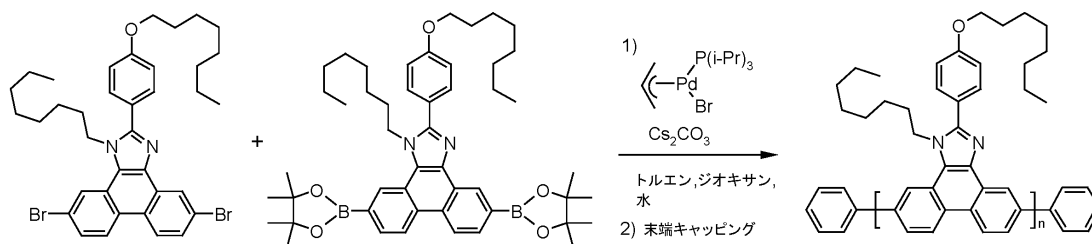
実施例 3 9 の生成物 0.8 重量 % をトルエンに溶解した。この溶液を孔幅 0.2 μ m のテフロンフィルターで濾過し、石英基板上に 150 rpm でスピンコーティングした。フィルムの特性を UV-VIS およびフォトルミネセント測定 (Perkin Elmer LS50B) で測定し、固体フィルムの吸収スペクトルにおいて 392 nm の m_{ax} 、およびフォトルミネセントスペクトルにおいて 434 nm (励起波長 368 nm) の最大発光を示す。フィルムはポリフルオレンホモポリマー標準に対して固体量子収率 75 % が得られ

た。

【0470】

実施例40

【化181】



10

【0471】

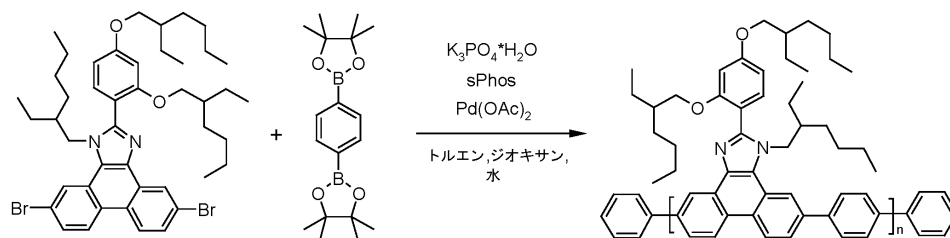
実施例9cのジプロミド生成物1.0564g(1.53ミリモル)および実施例14のジプロミド生成物1.2000g(1.53ミリモル)を、ジオキサン15mlおよびトルエン5mlに溶解した。この溶液をアルゴンで脱気した。アリル(トリイソプロピルホスフィン)パラジウムブロミド(CAS244159-80-6)61mgを加え、反応混合物をアルゴンで脱気した。水5ml中の炭酸セシウム2.4849g(7.63ミリモル)を脱気し、反応混合物に加えた。脱気の後、反応混合物を還流下で総計18時間加熱した。40分間の反応後、脱気トルエン2mlを加えた。反応の間、脱気トルエン2mlを更に6回加えた。脱気ブロモベンゼン360mg(2.29ミリモル)を加え、反応混合物を還流下で2時間加熱した。トルエン5ml中、4,4,5,5-テトラメチル-2-フェニル-1,3,2-ジオキサボロラン780mg(3.81ミリモル)の脱気溶液を加え、反応混合物を2時間攪拌した。反応混合物をメタノール300ml中に注いだ。GPC(ポリスチレン標準) $M_w = 6120$ g/mol、 $PD = 1.77$ 。

20

【0472】

実施例41

【化182】



30

【0473】

1,4-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼン0.9290g(2.8148ミリモル)および実施例27のジプロミド生成物2.3104g(2.8148ミリモル)の混合物を、トルエン15mlおよびジオキサン15mlに溶解した。この溶液を脱気し、アルゴンで3回再装填した。2-ジシクロヘキシルホスフィノー2',6'-ジメトキシビフェニル(sPhos)69.3mg(0.169ミリモル)を加えた。反応混合物をアルゴンで脱気した。酢酸パラジウム(II)63mg(0.028ミリモル)を加え、反応混合物をアルゴンで脱気した。水4.5ml中、硫酸カリウム三塩基-水和物3.41g(14.1ミリモル)を脱気し、反応混合物に加えた。脱気の後、反応混合物を還流下で20時間加熱した。脱気ブロモベンゼン663mg(4.22ミリモル)を加え、反応混合物を還流下で2時間加熱した。トルエン3ml中、4,4,5,5-テトラメチル-2-フェニル-[1,3,2]ジオキサボロラン1.44g(7.037ミリモル)の脱気溶液を加えた。反応混合物を還流下で2時間加熱し、25℃に冷却し、1%水性NaCN溶液100mlで処理した。この混合物を室温で8時間攪拌し、トルエンで抽出した。溶媒を真空下で30ml残るまで除去した。得られた溶液をメタノール100ml中に注いだ。ポリマーを濾過し、トルエン30mlに溶解し、1%

40

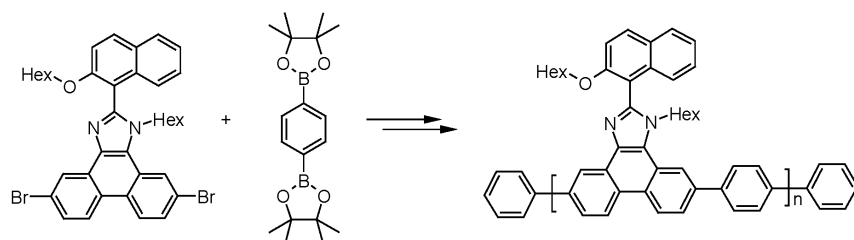
50

水性NaCN溶液100mlで処理した。この混合物を再び室温で8時間攪拌し、トルエンで抽出した。溶媒を真空下で30ml残るまで除去した。得られた溶液をメタノール100mlに注いだ。ポリマーを濾過し、THF40mlに溶解した。溶液をメタノール100mlに注ぎ、ポリマーを濾過した。THFからの沈殿を再度繰り返す（収率：1.38g（67%））。GPC（ポリスチレン標準） $M_w = 32859 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 1.93$ ）。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例39に述べたようにして行った。450nmで最大発光。

【0474】

実施例42

【化183】



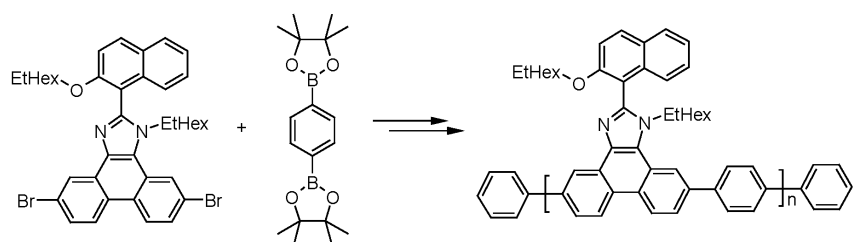
【0475】

上記ポリマーを、実施例41に従って、実施例12bのジプロミド生成物および1,4-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼンで調製した。GPC（ポリスチレン標準） $M_w = 66775 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 2.85$ 、Hex = n-ヘキシル。

【0476】

実施例43

【化184】



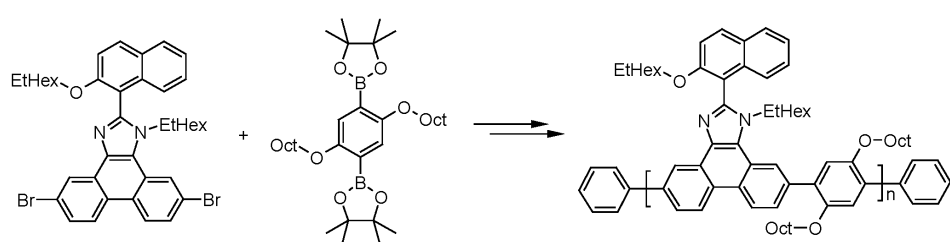
【0477】

上記ポリマーを、実施例41に従って、実施例16のジプロミド生成物および1,4-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼンで調製した。GPC（ポリスチレン標準） $M_w = 110216 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 3.36$ 、EtHex = 2-エチルヘキシル。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例39に記載したようにして行った。440nmで最大発光。

【0478】

実施例44

【化185】



【0479】

10

20

30

40

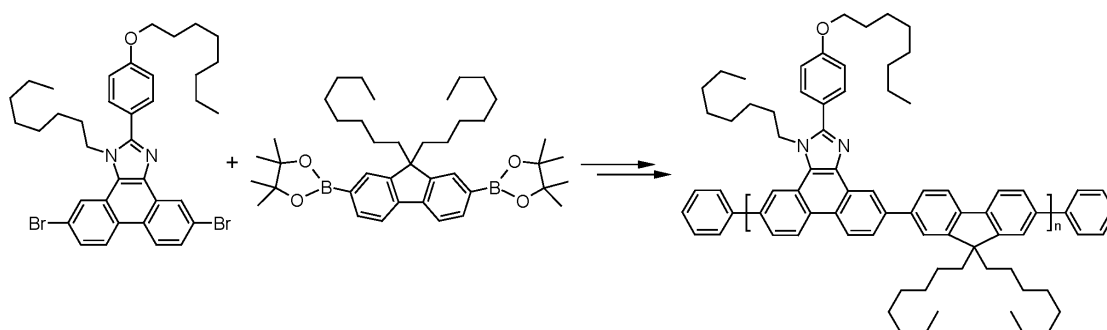
50

上記ポリマーを、実施例 4 1 に従って、実施例 1 6 のジプロミド生成物および 1, 4 -
 ビス[4, 4, 5, 5 - テトラメチル - (1, 3, 2) ジオキサボロラン - 2 - イル] -
 2, 5 - ジオクチルオキシフェニレン (CAS 457931 - 26 - 9) で調製した。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 9500 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 1.20$ 、 $EtHex = 2$ -
 エチルヘキシル。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に記載したよう
 に行なった。428 nm で最大発光。

【0480】

実施例 4 5

【化186】



10

【0481】

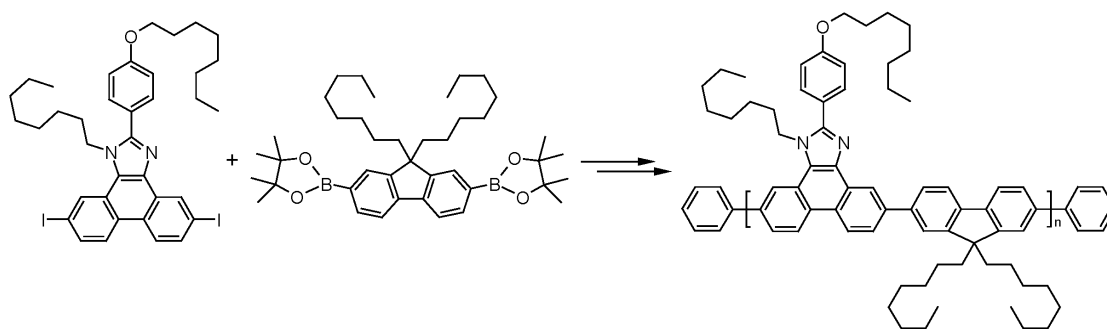
上記ポリマーを、実施例 4 1 に従って、実施例 9 c のジプロミド生成物および 2, 7 -
 ビス(4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9,
 9 - ジオクチルフルオレンで調製した。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 162145 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 3.87$ 、 $Oct = n$ - オクチル。ポリマー生成物のフォトルミネ
 セント測定を実施例 3 9 に記載したように行なった。433 nm で最大発光。

20

【0482】

実施例 4 6

【化187】



30

【0483】

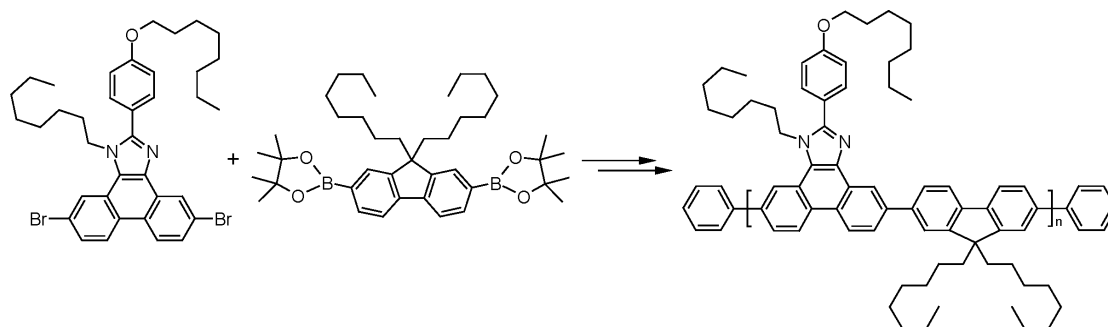
上記ポリマーを、実施例 8 5 に従って、実施例 1 0 c のジプロミド生成物および 2, 7 -
 ビス(4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) -
 9, 9 - ジオクチルフルオレンで調製した。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 39438 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 2.23$ 、 $Oct = n$ - オクチル。

40

【0484】

実施例 4 7

【化 1 8 8】



10

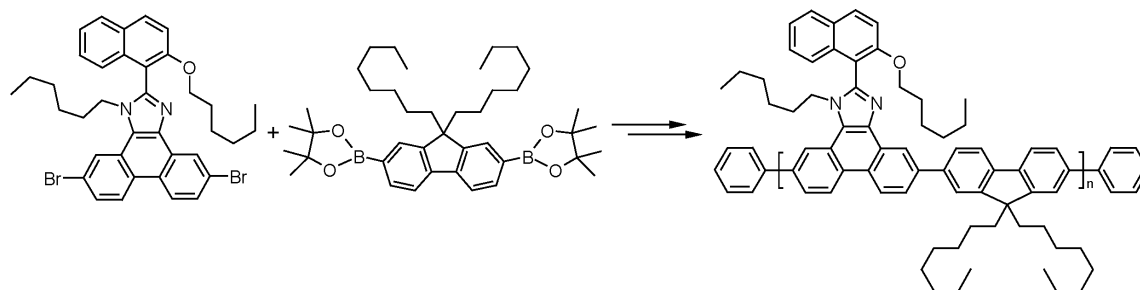
【 0 4 8 5】

上記ポリマーを、実施例 4 1 に従って、実施例 9 c のジプロミド生成物および 2, 7 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9, 9 - ジオクチルフルオレンで調製した。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 162145 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 3.87$ 、 $Oct = n$ - オクチル。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に記載したようにして行った。433 nm で最大発光。

【 0 4 8 6】

実施例 4 8

【化 1 8 9】



20

【 0 4 8 7】

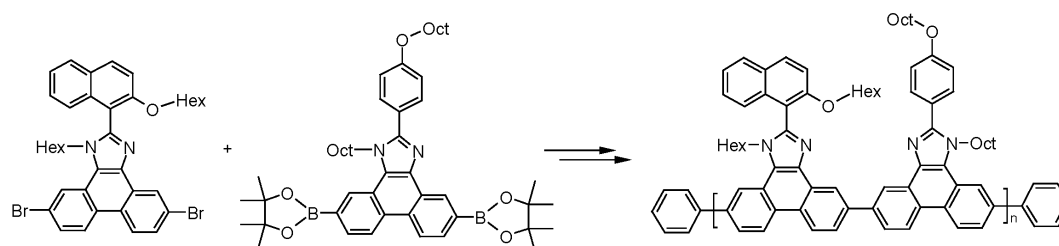
上記ポリマーを、実施例 8 5 に従って、実施例 1 2 b のジプロミド生成物および 2, 7 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9, 9 - ジオクチルフルオレンで調製した。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 153310 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 2.59$ 、 $Oct = n$ - オクチル。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に記載したようにして行った。431 nm で最大発光。

30

【 0 4 8 8】

実施例 4 9

【化 1 9 0】



40

【 0 4 8 9】

上記ポリマーを、実施例 4 1 に従って、実施例 1 2 b のジプロミド生成物および実施例 1 4 のジプロモ生成物で調製した。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 196000 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 4.70$ 、 $Oct = n$ - オクチル、 $Hex = n$ - ヘキシル。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に記載したようにして行った。465 nm で最大発

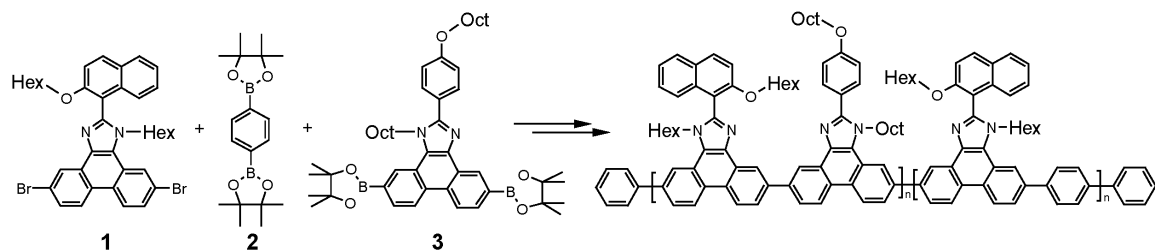
50

光。

【 0 4 9 0 】

実施例 5 0

【 化 1 9 1 】



【 0 4 9 1 】

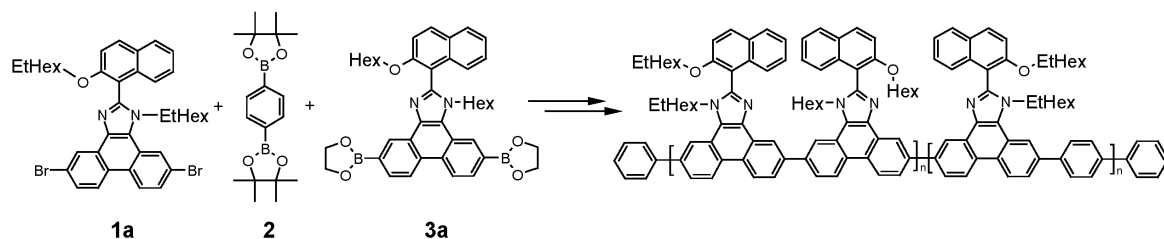
上記ポリマーを、実施例 4 1 に従って、実施例 1 2 b のジプロミド生成物 (1)、1, 4 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼン (2)、および実施例 1 4 のジボロナート生成物 (3) で調製した。モノマー 1 / 2 / 3 を 2 : 1 : 1 の比率で用いた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 741100$ g / モル、PD = 7.0、Oct = n - オクチル、Hex = n - ヘキシル。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に記載したようにして行った。458 nm で最大発光。

20

【 0 4 9 2 】

実施例 5 1

【 化 1 9 2 】



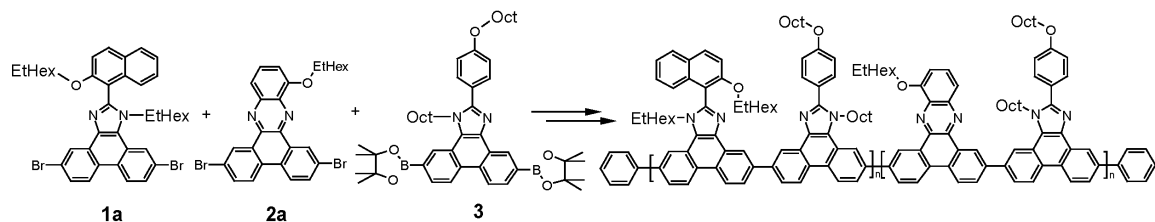
【 0 4 9 3 】

上記ポリマーを、実施例 4 1 に従って、実施例 1 6 のジプロミド生成物 (1 a)、1, 4 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼン (2)、および実施例 3 1 b のジボロナート生成物 (3) で調製した。モノマー 1 a / 2 / 3 を 2 : 1 : 1 の比率で用いた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 53180$ g / モル、PD = 2.38、EtHex = 2 - エチルヘキシル。

【 0 4 9 4 】

実施例 5 2

【 化 1 9 3 】



【 0 4 9 5 】

上記ポリマーを、実施例 4 1 に従って、実施例 1 6 のジプロミド生成物 (1 a)、実施例 3 6 b のジプロミド生成物 (2 a)、および実施例 1 4 のジボロナート生成物 (3) で調製した。モノマー 1 a / 2 a / 3 を 1 : 1 : 2 の比率で用いた。GPC (ポリスチレン

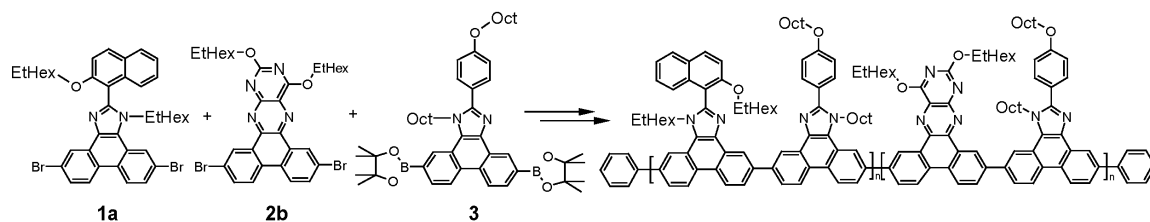
50

標準) $M_w = 48558 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 2.00$ 、 $EtHex = 2$ -エチルヘキシル、 $Oct = n$ -オクチル。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例39に記載したようにして行った。525 nmで最大発光。

【0496】

実施例53

【化194】



10

【0497】

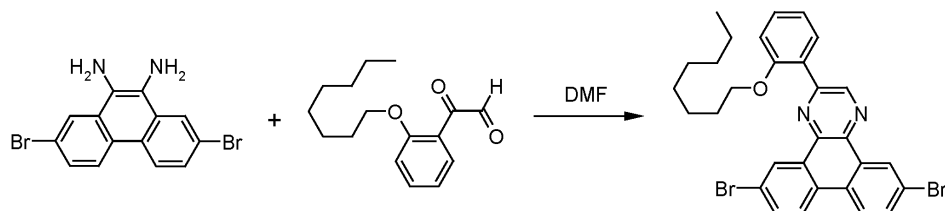
上記ポリマーを、実施例41に従って、実施例16のジプロミド生成物(1a)、実施例37bのジプロミド生成物(2b)、および実施例14のジボロナート生成物(3)で調製した。モノマー1a/2b/3を1:1:2の比率で用いた。GPC(ポリスチレン標準) $M_w = 332100 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 6.10$ 、GPC(絶対校正) $M_w = 255100$ 、 $PD = 2.70$ 、 $EtHex = 2$ -エチルヘキシル、 $Oct = n$ -オクチル。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例39に記載したようにして行った。547 nmで最大発光。

20

【0498】

実施例54

【化195】



30

【0499】

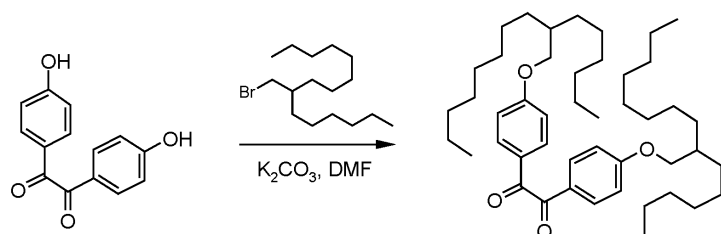
ジメチルホルムアミド50ml中、2,7-ジプロモ-フェナントレン-9,10-ジアミン3.00g(8.2ミリモル)に、2-オクチルオキシフェニルグリオキサル2.90g(11.1ミリモル)を加えた。反応混合物を120℃で14時間加熱し、次いで25℃に冷却した。EtOAc(250ml)および水(200ml)を加え、相を分離し、有機相を水と塩水で洗浄(3×250ml)し、 Na_2SO_4 上で乾燥し、シリカゲルの詰め物で濾過し、減圧下で蒸発させた。シリカゲル上のカラムクロマトグラフィ(ヘキサン/EtOAc 20/1)、続いて結晶化(EtOAc)によって黄色固体の形の生成物を得た(収量、19%)。融点、113.5~116℃。

40

【0500】

実施例55

【化196】



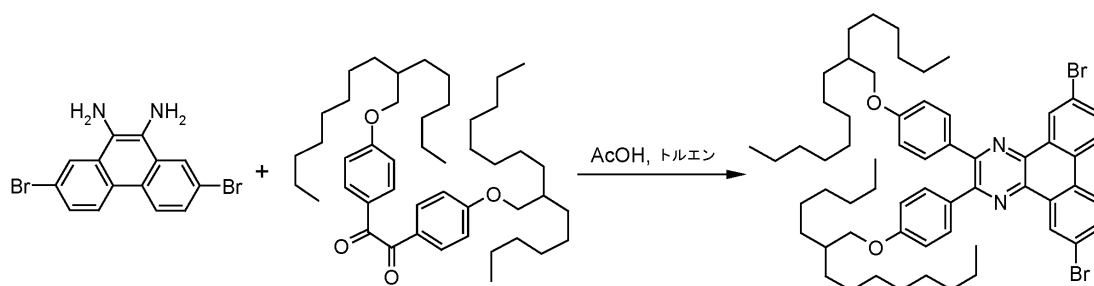
50

【 0 5 0 1 】

(a) ジメチルホルムアミド (3 0 ml) 中、 4 , 4 ' - ジヒドロキシベンジル 3 . 0 0 g (1 2 . 4 ミリモル) と炭酸カリウム 8 . 5 6 g (6 1 . 9 ミリモル) に、 1 - ブロモ - 2 - ヘキシルデカン 1 1 . 3 4 g (3 7 . 2 ミリモル) を加えた。反応混合物を 1 2 0 ° C で 2 2 時間加熱し、次いで H_2O 中に注ぎ、 CH_2Cl_2 で抽出した。シリカゲル上のカラムクロマトグラフィ (ヘキサン / EtOAc 2 0 , 1) によって黄色液体の形の生成物を得た (収量、 1 0 0 %) 。

【 0 5 0 2 】

【 化 1 9 7 】



10

【 0 5 0 3 】

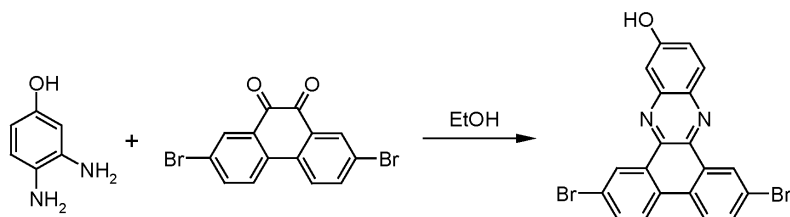
(b) AcOH 5 0 ml およびトルエン 2 5 ml 中、 2 , 7 - ジブromo - フェナントレン - 9 , 1 0 - ジアミン 1 . 8 5 g (5 . 0 5 ミリモル) に、 4 , 4 ' - ビス - (2 - ヘキシルデシロキシ) ベンジル 4 . 1 9 g (6 . 0 6 ミリモル) を加えた。反応混合物を還流下で 1 8 時間加熱し、溶媒を減圧下で蒸発させた。シリカゲル上のカラムクロマトグラフィ (ヘキサン / EtOAc 3 0 , 1) 、続いて粉碎 (EtOH) によって黄色固体の形の生成物を得た (収量、 7 5 %) 。融点、 6 6 ~ 6 7 ° C 。

20

【 0 5 0 4 】

実施例 5 6

【 化 1 9 8 】



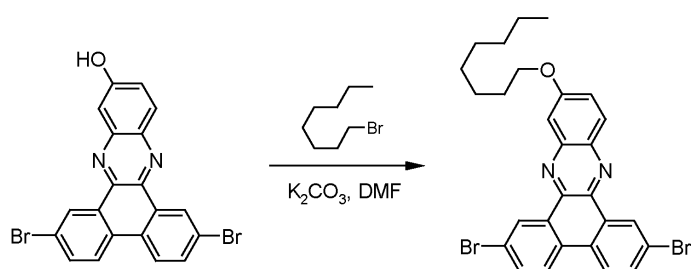
30

【 0 5 0 5 】

(a) EtOH (2 5 0 ml) 中、 2 , 7 - ジブromoフェナントレン - 9 , 1 0 - キノン 1 0 . 9 8 g (3 0 . 0 ミリモル) の懸濁物に、 3 , 4 - ジアミノフェノール 4 . 4 7 g (3 6 . 0 ミリモル) を加えた。反応混合物を還流下で 3 時間攪拌し、水 (1 0 0 ml) を加え、反応混合物を室温に冷却し、濾過し、EtOH で洗浄してオリーブ緑色の固体として生成物を得た (収量、 8 7 %) 。

【 0 5 0 6 】

【 化 1 9 9 】



40

【 0 5 0 7 】

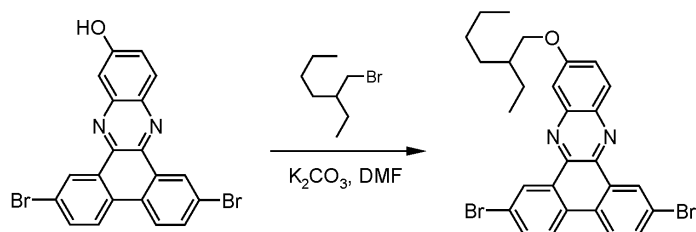
50

(b) 実施例 5 6 a の生成物 0.23 g (0.50 ミリモル) に、1 - ブロモオクタン 0.14 g (0.75 ミリモル)、炭酸カリウム 0.21 g (1.50 ミリモル)、およびジメチルホルムアミド 5 ml を加えた。反応混合物を窒素下で 120 で攪拌した。2 時間後、EtOH (20 ml) と水 (20 ml) を加え、混合物を室温まで冷却し、濾過して褐色固体として生成物を得た (収量、88%)。融点、150 ~ 152。

【0508】

実施例 5 7

【化 200】



10

【0509】

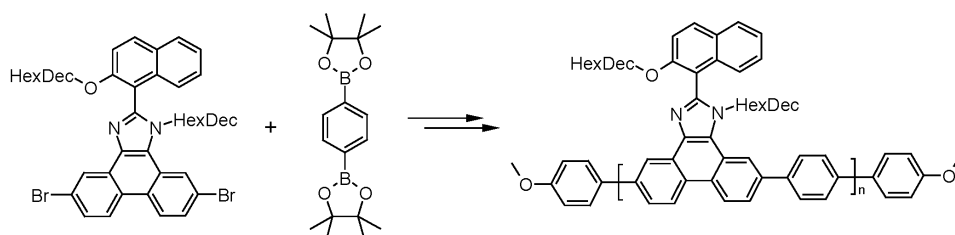
実施例 5 6 a の生成物 6.81 g (15 ミリモル) に、1 - ブロモ - 2 - エチルヘキサン 4.35 g (22.5 ミリモル)、炭酸カリウム 6.22 g (45 ミリモル)、およびジメチルホルムアミド 100 ml を加えた。反応混合物を窒素下 120 で攪拌した。3.5 時間後、水 (150 ml) を加え、混合物を室温まで冷却して濾過した。粗生成物をジメチルホルムアミドとヘキサン/トルエンから再結晶によって精製し、黄褐色固体を得た (収量、55%)。融点、146.5 ~ 148。

20

【0510】

実施例 5 8

【化 201】



30

【0511】

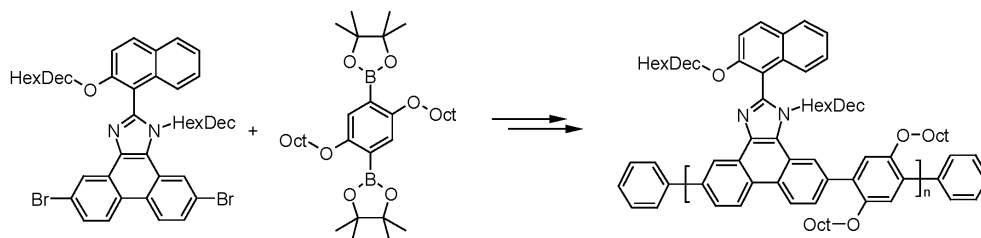
上記ポリマーを、実施例 4 1 に従って、実施例 1 7 のジプロミド生成物および 1,4 - ビス (4,4,5,5 - テトラメチル - 1,3,2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼンで調製した。1,4 - ビス - (4,4,5,5 - テトラメチル - 1,3,2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼン、2 - (4 - メトキシフェニル) - 4,4,5,5 - テトラメチル - 1,3,2 - ジオキサボロラン、および 4 - メトキシフェニル - プロミドを末端キャッピング剤として用いた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 250200$ g/mol、PD = 4.3。GPC (絶対校正) $M_w = 165300$ g/mol、PD = 2.9。HexDec = 2 - ヘキシルデシル。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に述べたようにして行った。439 nm で最大発光。

40

【0512】

実施例 5 9

【化 2 0 2】



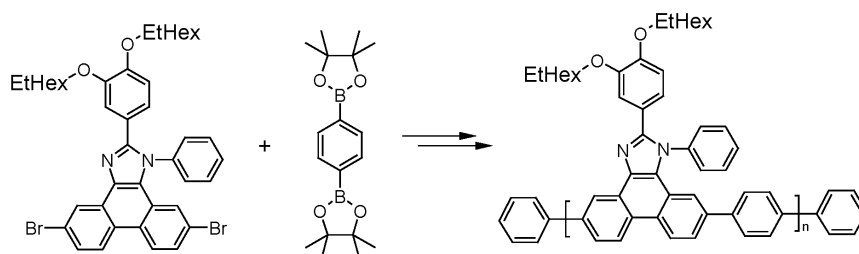
【 0 5 1 3】

上記ポリマーを、実施例 4 1 に従って、実施例 1 7 のジブロミド生成物および 1, 4 -
 ビス[4, 4, 5, 5 - テトラメチル - (1, 3, 2) ジオキサボロラン - 2 - イル] -
 2, 5 - ジオクチルオキシフェニレン (CAS 457931-26-9) で調製した。G
 PC (ポリスチレン標準) $M_w = 100000 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 2.1$ 。GPC (絶対較
 正) $M_w = 42700 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 1.7$ 。HexDec = 2 - ヘキシルデシル。 $M_w = 165300 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 2.9$ 。HexDec = 2 - ヘキシルデシル。ポリマ
 ー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に述べたようにして行った。423nmで
 最大発光。

【 0 5 1 4】

実施例 6 0

【化 2 0 3】



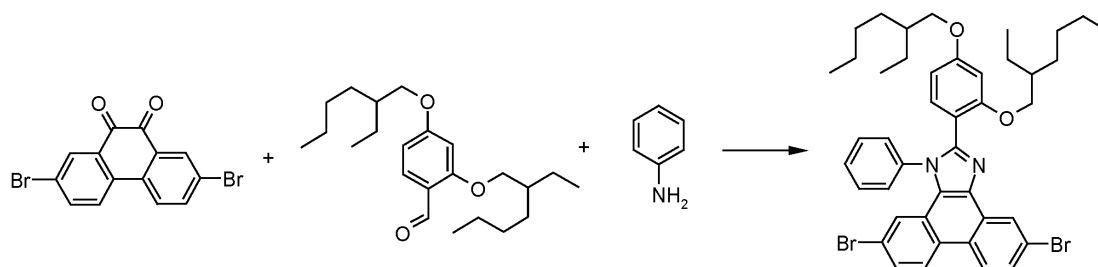
【 0 5 1 5】

上記ポリマーを、実施例 4 1 に従って、実施例 2 8 のジブロミド生成物および 1, 4 -
 ビス(4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル)ベン
 ゼンで調製した。GPC (絶対較正) $M_w = 1061000 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 1.9$ 。E
 tHex = 2 - エチルヘキシル。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9
 に述べたようにして行った。471nmで最大発光。

【 0 5 1 6】

実施例 6 1

【化 2 0 4】



【 0 5 1 7】

上記ポリマーを、実施例 2 8 b に従って調製した。(収量、34%)

【 0 5 1 8】

実施例 6 2

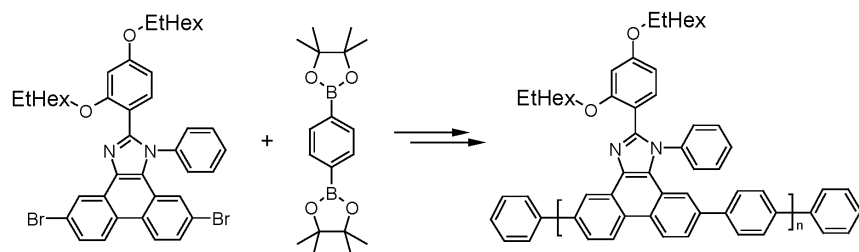
10

20

30

40

【化 2 0 5】



【 0 5 1 9】

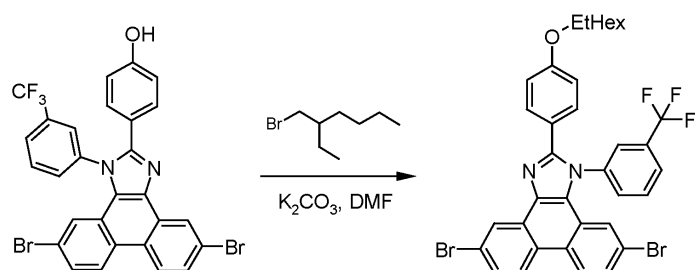
10

上記ポリマーを、実施例 4 1 に従って、実施例 6 1 のジブロミド生成物および 1, 4 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼンで調製した。GPC (絶対校正) $M_w = 560000 \text{ g / モル}$ 、 $PD = 2.4$ 。EtHex = 2 - エチルヘキシル。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に述べたようにして行った。459 nm で最大発光。

【 0 5 2 0】

実施例 6 3

【化 2 0 6】



20

【 0 5 2 1】

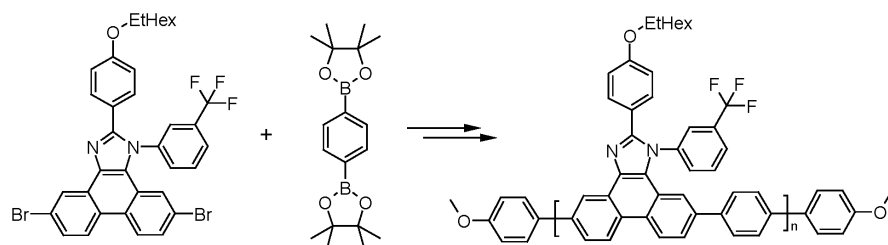
上記生成物は、実施例 3 2 b に従って調製した (収量、45%)。融点、144 ~ 145。EtHex = 2 - エチルヘキシル。

【 0 5 2 2】

30

実施例 6 4

【化 2 0 7】



【 0 5 2 3】

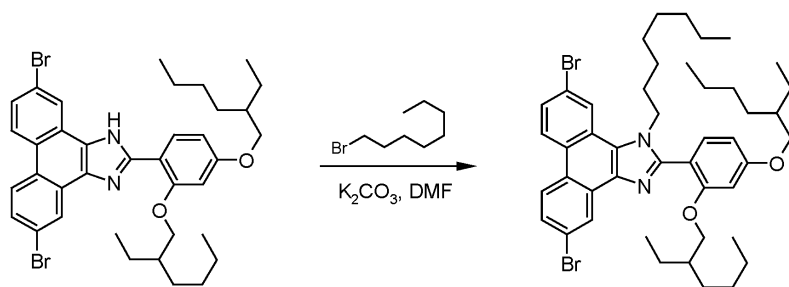
40

上記ポリマーを、実施例 4 1 に従って、実施例 6 3 のジブロミド生成物および 1, 4 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼンで調製した。2 - (4 - メトキシ - フェニル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロランと 4 - メトキシフェニル - ブロミドを末端キャッピング剤として用いた。GPC (絶対校正) $M_w = 1794000 \text{ g / モル}$ 、 $PD = 2.5$ 。EtHex = 2 - エチルヘキシル。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に述べたようにして行った。472 nm で最大発光。

【 0 5 2 4】

実施例 6 5

【化 2 0 8】



【 0 5 2 5】

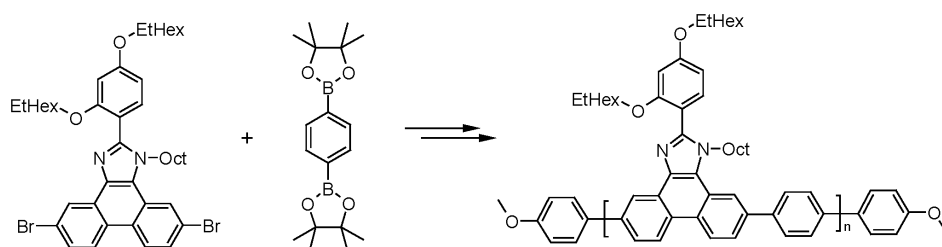
10

上記生成物を、実施例 27 に従って調製し、油としての生成物を得た（収量、26%）。

【 0 5 2 6】

実施例 66

【化 2 0 9】



20

【 0 5 2 7】

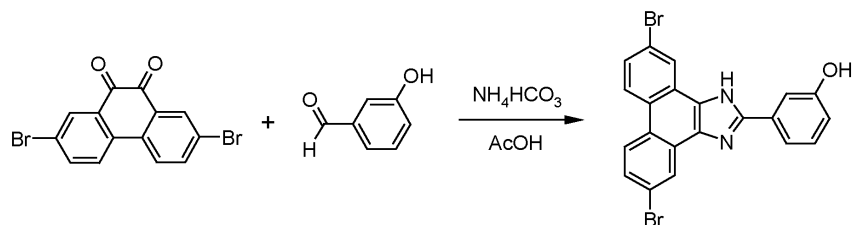
上記ポリマーを、実施例 41 に従って、実施例 65 のジプロミド生成物および 1,4-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼンで調製した。2-(4-メトキシフェニル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランおよび 4-メトキシフェニル-プロミドを末端キャッピング剤として用いた。GPC（絶対校正） $M_w = 604000 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 2.10$ 。EtHex = 2-エチルヘキシル。ポリマー生成物のフォトルミネッセント測定を実施例 39 に述べたようにして行った。435 nm で最大発光。

30

【 0 5 2 8】

実施例 67

【化 2 1 0】



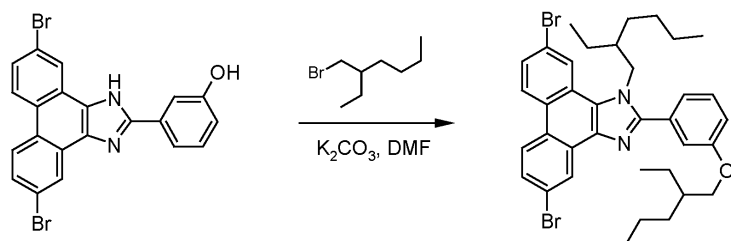
40

【 0 5 2 9】

(a) 生成物を実施例 9b に従って調製した（収量、100%）。

【 0 5 3 0】

【化 2 1 1】



【 0 5 3 1】

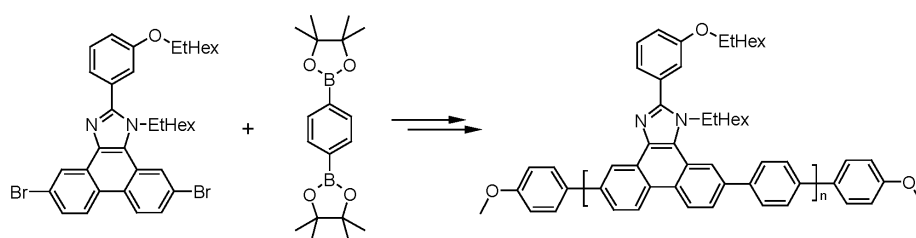
(b) 生成物を実施例 9 c に従って調製し、油としての生成物を得た (収量、84%)

10

【 0 5 3 2】

実施例 6 8

【化 2 1 2】



20

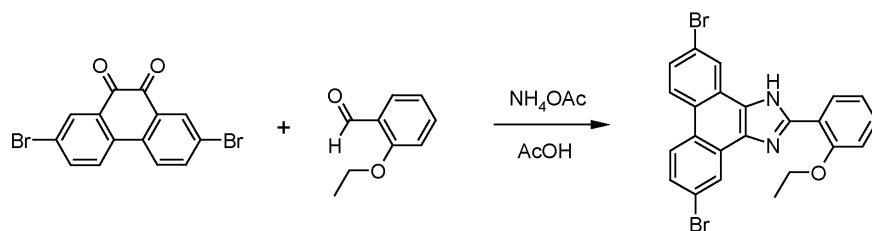
【 0 5 3 3】

上記ポリマーを、実施例 4 1 に従って、実施例 6 7 のジプロミド生成物および 1,4-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼンで調製した。2-(4-メトキシフェニル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランおよび 4-メトキシフェニル-プロミドを末端キャッピング剤として用いた。GPC (絶対校正) $M_w = 1108000 \text{ g/mol}$ 、 $PD = 2.1$ 。EtHex = 2-エチルヘキシル。ポリマー生成物のフォトルミネッセント測定を実施例 3 9 に述べたようにして行った。460 nm で最大発光。

【 0 5 3 4】

実施例 6 9

【化 2 1 3】



【 0 5 3 5】

酢酸 150 ml 中、2,7-ジブロモフェナントレン-9,10-キノン 21.9 g (55.0 ミリモル) の懸濁物に、2-エトキシベンズアルデヒド 12.8 g (82.5 ミリモル) および酢酸アンモニウム 43.7 g (0.55 ミリモル) を窒素雰囲気下で加えた。赤色懸濁物を還流しながら 22 時間加熱した。得られたベージュ色の懸濁物を濾過し、固体を酢酸で洗浄し、ベージュ色の固体として粗生成物を得た。湿った生成物を酢酸 150 ml で還流しながら 30 分間煮詰めた。懸濁物を室温まで冷却し、濾過し、酢酸 100 ml で再び煮詰めた。懸濁物を濾過し、得られた固体を酢酸とエタノールで洗浄し、次いで、真空下 60 °C で乾燥させた。表題の化合物 27.0 g がベージュ色の固体として得られた (収量、96%)。

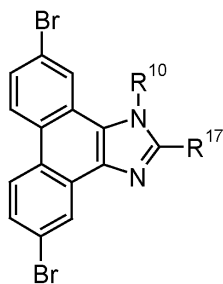
【 0 5 3 6】

50

以下の表に示される化合物を上記実施例と同様に調製した。

【 0 5 3 7 】

【表 1】



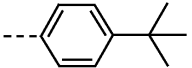
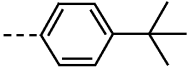
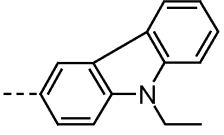
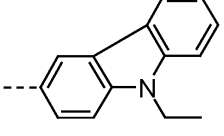
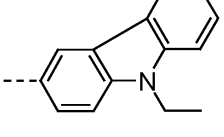
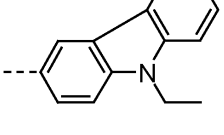
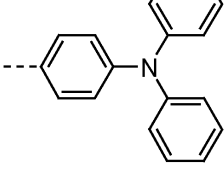
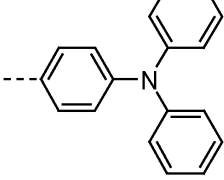
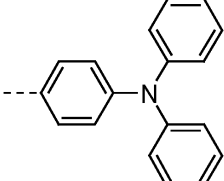
実施例	R ¹⁰	R ¹⁷	収率 [%]	融点 [°C]
70		2-エチルヘキシル	80	105-108
71		2-ヘキシルデシル	55	淡黄色の粘性 油状物
72		2-ヘキシルデシル	89	淡黄色の粘性 油状物
73		1-オクチル	67	100-103
74		H	定量的	黄色の固体 >300
75		H	84	白色の固体 270-273

10

20

30

40

76		H	定量的	白色の固体 >300
77		1-オクチル	47	淡黄色の固体 114.5-116
78		H	99	淡灰色の固体 >300
79		1-オクチル	20	白色の固体 165-168
80		2-エチルヘキシル	82	黄色の粘性油 状物
81		2-ヘキシルデシル	56	黄色のわずかに 粘性のある固体
82		H	定量的	淡ベージュ色の 固体 >300
83		2-エチルヘキシル	78	淡ベージュ色の 固体 70-73
84		2-ヘキシルデシル	57	放置すると即座 に固まる淡黄色 の粘性油状物

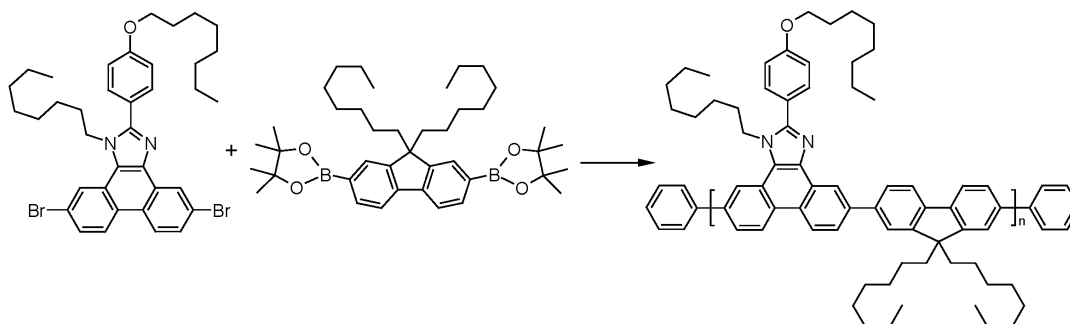
10

20

30

40

【化 2 1 4】



10

【 0 5 3 9】

(a) 実施例 9 c のジプロミド生成物 1.0590 g (1.53 ミリモル) および 2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン 1.0000 g (1.56 ミリモル) を、乾燥シュレンク管中のアルゴン雰囲気下で、ジオキサン 15 ml およびトルエン 5 ml 中に入れた。溶液をアルゴンで脱気した。トリ(o-トリル)ホスフィン 28.5 mg (0.094 ミリモル) を加え、反応混合物を脱気した。酢酸パラジウム(II) 3.5 mg (0.016 ミリモル) を加え、反応混合物を脱気した。リン酸カリウム三塩基水和物 1.89 g (7.80 ミリモル、5.0 当量) および水 3 ml の溶液を脱気し、反応混合物に加えた。得られた懸濁物を 90 の油浴温度で加熱した。2 時間後、反応混合物の粘度の上昇および青色蛍光の外観を観察した。粘度を下げるために、追加の脱気トルエンを加えた。20 時間後、油浴温度を 100 まで高めた。脱気プロモベンゼン 367 mg (2.34 ミリモル) を加え、反応混合物を 2 時間加熱した。トルエン 3 ml 中、4,4,5,5-テトラメチル-2-フェニル-1,3,2-ジオキサボロラン 796 mg (3.89 ミリモル) の脱気溶液を加えた。反応混合物を 2 時間加熱し、室温まで冷却し、トルエン 65 ml で希釈した。1% 水性 NaCN 溶液 32 ml を加え、混合物を室温で 3 時間攪拌した。有機相を水 100 ml で 3 回洗浄し、集めた水相をトルエン 100 ml で 2 回洗浄した。結合した有機相が 65 ml 残るまで真空下で濃縮した。得られた溶液をメタノール 160 ml 中に注いだ。ポリマーを濾過し、THF 190 ml に溶解した。溶液をメタノール 380 ml 中に注ぎ、ポリマーを濾過し、黄色固体 1.33 g を得た。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 223765$ g/mol、 $PD = 2.37$ 。

20

30

【 0 5 4 0】

実施例 8 6

共重合反応を、油浴温度が 90 の替わりに 110 であることを除いて、実施例 8 5 に従って行った。黄色固体 1.42 g が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 136477$ 、 $PD = 2.71$ 。

【 0 5 4 1】

実施例 8 7

共重合反応を、トリ(o-トリル)ホスフィン/酢酸パラジウム(II)の替わりにアリル(トリイソプロピルホスフィン)パラジウムブロミド(CAS 244159-80-6) 0.01 当量を用い、リン酸カリウム三塩基水和物の替わりに炭酸カリウム 5.0 当量を用い、油浴温度が 90 の替わりに 120 であることを除いて、実施例 8 5 に従って行った。黄色固体 1.54 g が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 159393$ g/mol、 $PD = 2.43$ 。

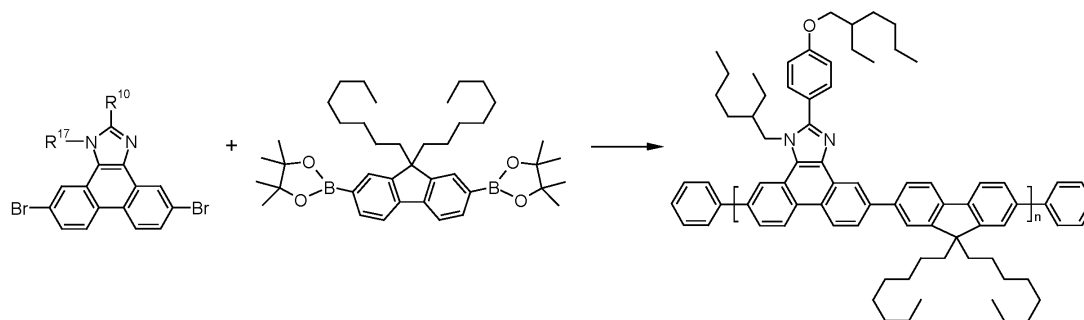
40

【 0 5 4 2】

以下の表に示されるポリマーを上記実施例と同様に調製した。

【 0 5 4 3】

【表 2】



実施例	R^{10}	R^{17}	M_w [g/mol, GPC]	PD
88		2-エチルヘキシル	171 224	3.81
89		1-オクチル	184 764	3.75
90		1-ヘキシル	138 987	3.03
91		2-エチルヘキシル	74 866	2.94
92		1-オクチル	151 200	2.46

【 0 5 4 4 】

ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に述べたようにして行った。最大発光は、9 0 が 4 2 8 nm、9 1 が 4 2 4 nm、9 2 が 4 3 0 nmである。

【 0 5 4 5 】

実施例 9 3

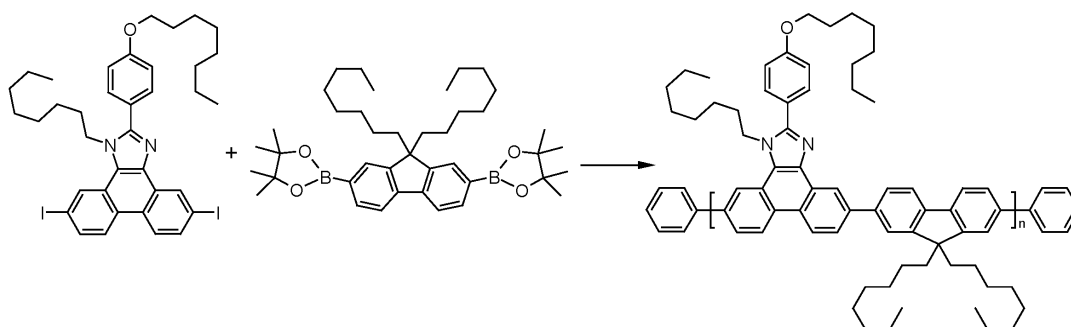
10

20

30

40

【化 2 1 5】



10

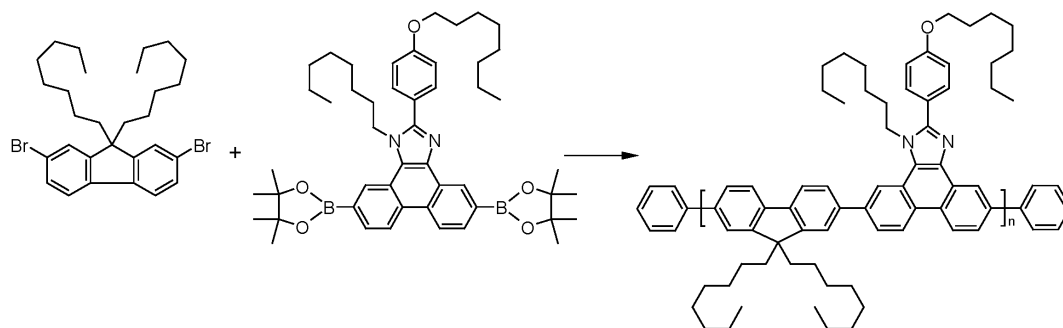
【 0 5 4 6】

共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 1 1 のジプロミド生成物 1 . 0 当量および 2 , 7 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 , 9 - ジオクチルフルオレン 1 . 0 当量で行った。黄色固体が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 83917 \text{ g / モル}$ 、 $PD = 2.78$ 。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に述べたようにして行った。433 nm で最大発光。

【 0 5 4 7】

実施例 9 4

【化 2 1 6】



20

【 0 5 4 8】

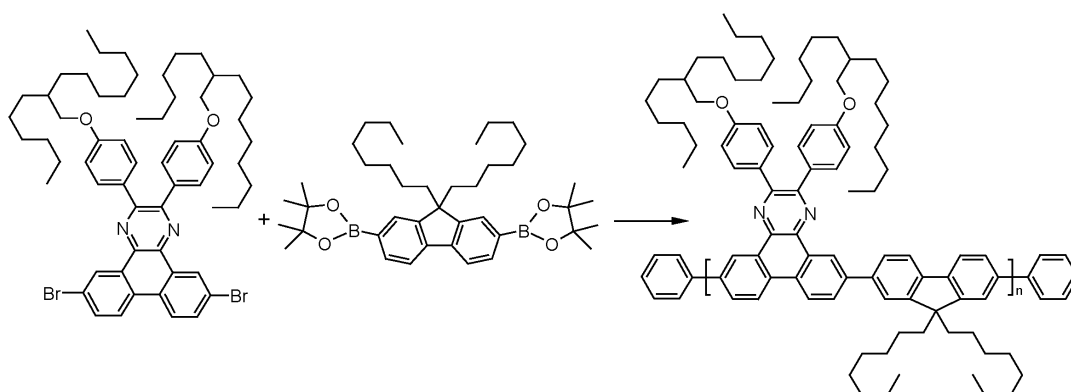
共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、9 , 9 - ジオクチル - 2 , 7 - ジプロモフルオレン 1 . 0 当量および実施例 1 4 のジボロナート生成物 1 . 0 当量で行った。黄色固体が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 62674 \text{ g / モル}$ 、 $PD = 2.99$ 。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に述べたようにして行った。434 nm で最大発光。

30

【 0 5 4 9】

実施例 9 5

【化 2 1 7】



40

【 0 5 5 0】

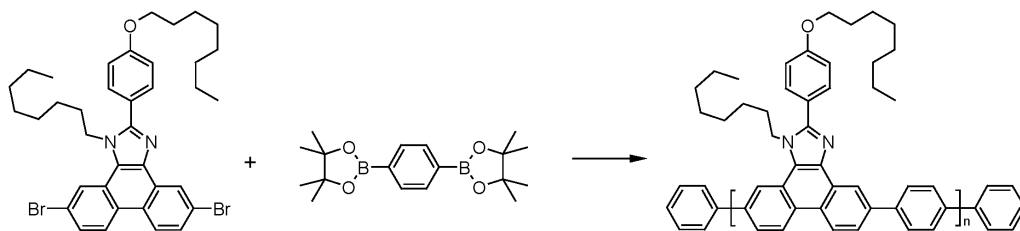
50

共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 5 5 b のジプロミド生成物 1 . 0 当量および 2 , 7 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 , 9 - ジオクチルフルオレン 1 . 0 当量で行った。黄色固体が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 20174 \text{ g / モル}$ 、 $PD = 2.80$ 。

【 0 5 5 1 】

実施例 9 6

【 化 2 1 8 】



10

【 0 5 5 2 】

共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 9 c のジプロミド生成物 1 . 0 当量および 1 , 4 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼン 1 . 0 当量で行った。黄色固体が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 51760 \text{ g / モル}$ 、 $PD = 2.15$ 。

20

【 0 5 5 3 】

実施例 9 7

共重合反応を、リン酸カリウム三塩基一水和物の代わりに炭酸カリウム 5 . 0 当量を用い、油浴温度 9 0 の代わりに 1 2 0 を用いることを除いて、実施例 9 6 の手順に従って行った。黄色固体が得られた。 $M_w = 50982$ 、 $PD = 2.14$ 。

【 0 5 5 4 】

実施例 9 8

共重合反応を、トリ (o - トリル) ホスフィン / 酢酸パラジウム (I I) の代わりにアリル (トリイソプロピルホスフィン) パラジウムブロミド (C A S 2 4 4 1 5 9 - 8 0 - 6) 0 . 0 1 当量を用い、リン酸カリウム三塩基一水和物の代わりに炭酸セシウム 5 . 0 当量を用い、油浴温度 9 0 の代わりに 1 2 0 を用いることを除いて、実施例 9 6 の手順に従って行った。黄色固体が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 14535$ 、 $PD = 1.28$ 。

30

【 0 5 5 5 】

実施例 9 8

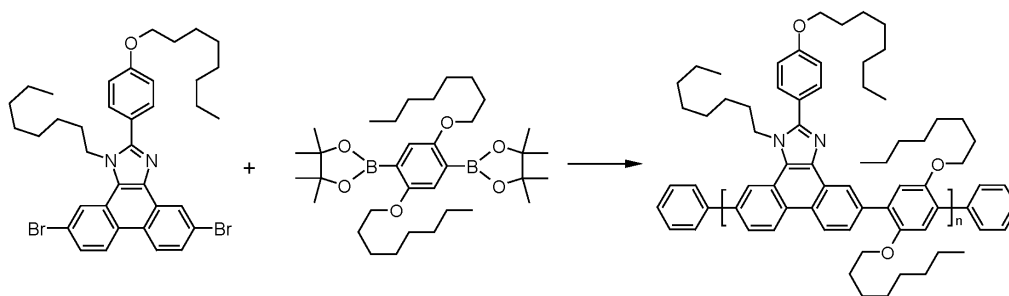
共重合反応を、トリ (o - トリル) ホスフィン / 酢酸パラジウム (I I) の代わりに 2 - (ジメチルアミノ) - 2 - ビフェニル - 塩化パラジウム (I I) ジノルボミルホスフィン - 錯体 (C A S 3 5 9 8 0 3 - 5 3 - 5) 0 . 0 1 当量を用い、リン酸カリウム三塩基一水和物の代わりに炭酸セシウム 5 . 0 当量を用い、ジオキサンおよび水 3 ml の代わりにトルエン 1 5 ml と A l i q u a t (登録商標) 3 3 6 0 . 2 7 g を用い、油浴温度 9 0 の代わりに 1 2 0 を用いることを除いて、実施例 9 6 の手順に従って行った。黄色固体が得られた。 $M_w = 48804$ 、 $PD = 1.86$ 。

40

【 0 5 5 6 】

実施例 1 0 0

【化 2 1 9】



10

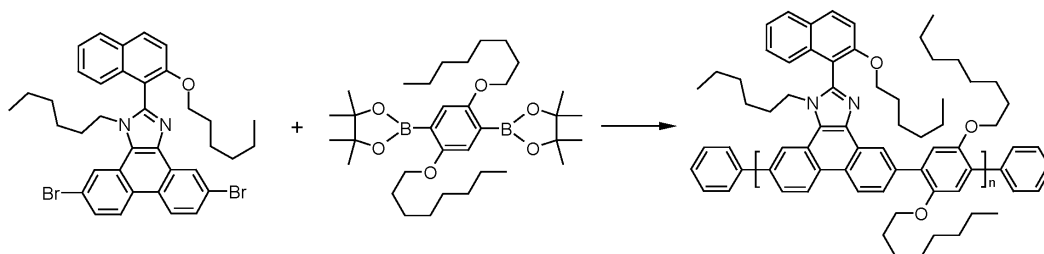
【 0 5 5 7】

共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 9 c のジプロミド生成物 1 . 0 当量および 1 , 4 - ビス [4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - (1 , 3 , 2) - ジオキサボロラン - 2 - イル] - 2 , 5 - ジオクチルオキシフェニレン (C A S 4 5 7 9 3 1 - 2 6 - 9) 1 . 0 当量で行った。黄色固体が得られた。G P C (ポリスチレン標準) $M_w = 84017$ 、 $PD = 4.58$ 。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に述べたようにして行った。435 nm で最大発光。

【 0 5 5 8】

実施例 1 0 1

【化 2 2 0】



20

【 0 5 5 9】

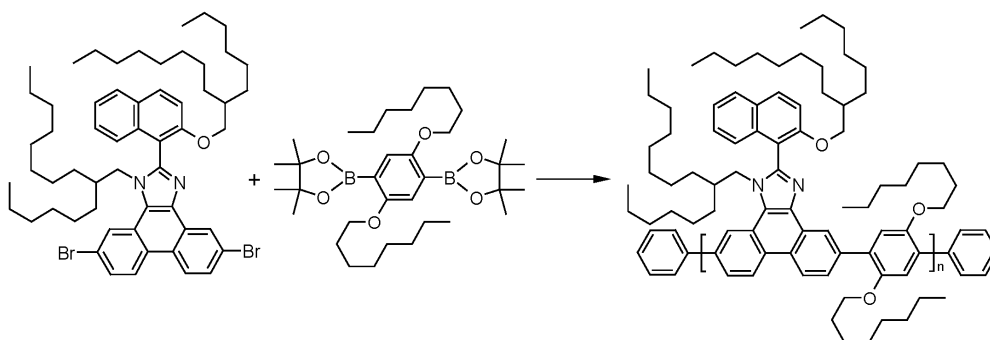
共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 1 2 b のジプロミド生成物 1 . 0 当量および 1 , 4 - ビス [4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - (1 , 3 , 2) - ジオキサボロラン - 2 - イル] - 2 , 5 - ジオクチルオキシフェニレン (C A S 4 5 7 9 3 1 - 2 6 - 9) 1 . 0 当量で行った。黄色固体が得られた。G P C (ポリスチレン標準) $M_w = 46509$ 、 $PD = 2.82$ 。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に述べたようにして行った。430 nm で最大発光。

30

【 0 5 6 0】

実施例 1 0 2

【化 2 2 1】



40

【 0 5 6 1】

共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 7 1 のジプロミド生成物 1 . 0 当量

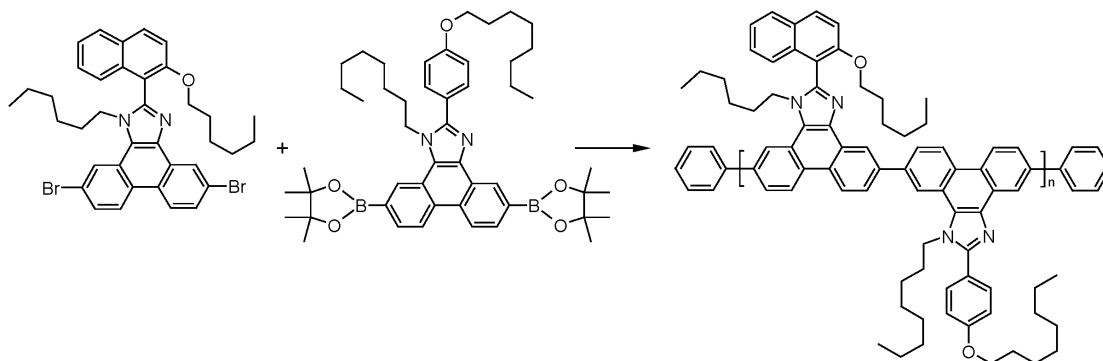
50

および 1, 4 - ビス [4, 4, 5, 5 - テトラメチル - (1, 3, 2) - ジオキサボロラン - 2 - イル] - 2, 5 - ジオクチルオキシフェニレン (C A S 4 5 7 9 3 1 - 2 6 - 9) 1.0 当量で行った。黄色固体が得られた。G P C (ポリスチレン標準) $M_w = 90075$ 、 $P D = 5.85$ 。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 39 に述べたようにして行った。427 nm で最大発光。

【 0 5 6 2 】

実施例 103

【 化 2 2 2 】



10

【 0 5 6 3 】

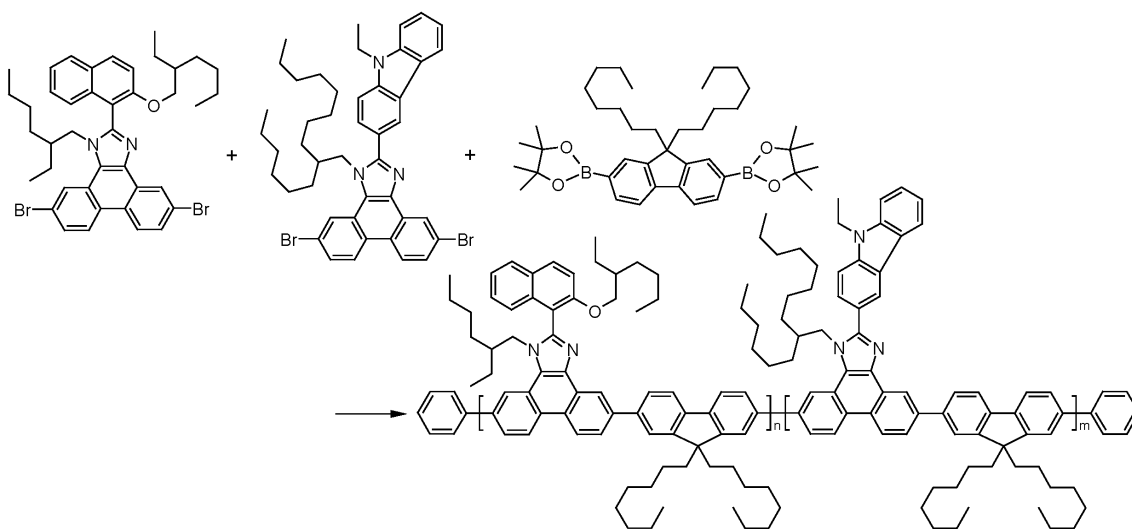
共重合反応を、実施例 85 の手順に従って、実施例 12b のジプロミド生成物 1.0 当量および実施例 14 のジボロナート生成物 1.0 当量で行った。黄色固体が得られた。G P C (ポリスチレン標準) $M_w = 21356$ 、 $P D = 3.66$ 。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 39 に述べたようにして行った。469 nm で最大発光。

20

【 0 5 6 4 】

実施例 104

【 化 2 2 3 】



30

40

【 0 5 6 5 】

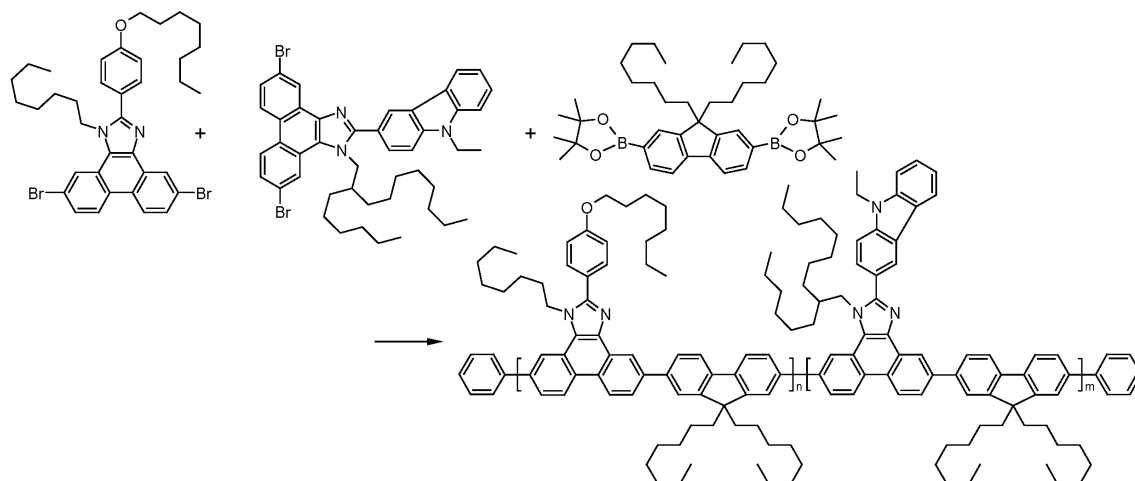
共重合反応を、実施例 85 の手順に従って、実施例 16 のジプロミド生成物 0.65 当量、実施例 81 のジプロミド生成物 0.35 当量、および 2, 7 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9, 9 - ジオクチルフルオレン 1.0 当量で行った。黄色固体が得られた。G P C (ポリスチレン標準) $M_w = 84101$ 、 $P D = 3.38$ 。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 39 に述べたようにして行った。446 nm で最大発光。

【 0 5 6 6 】

実施例 105

50

【化 2 2 4】



10

【 0 5 6 7】

共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 9 c のジプロミド生成物 0.6 当量、実施例 8 1 のジプロミド生成物 0.4 当量、および 2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン 1.0 当量で行った。黄色固体が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 49177$ 、 $PD = 3.10$ 。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に述べたようにして行った。430 nm で最大発光。

20

【 0 5 6 8】

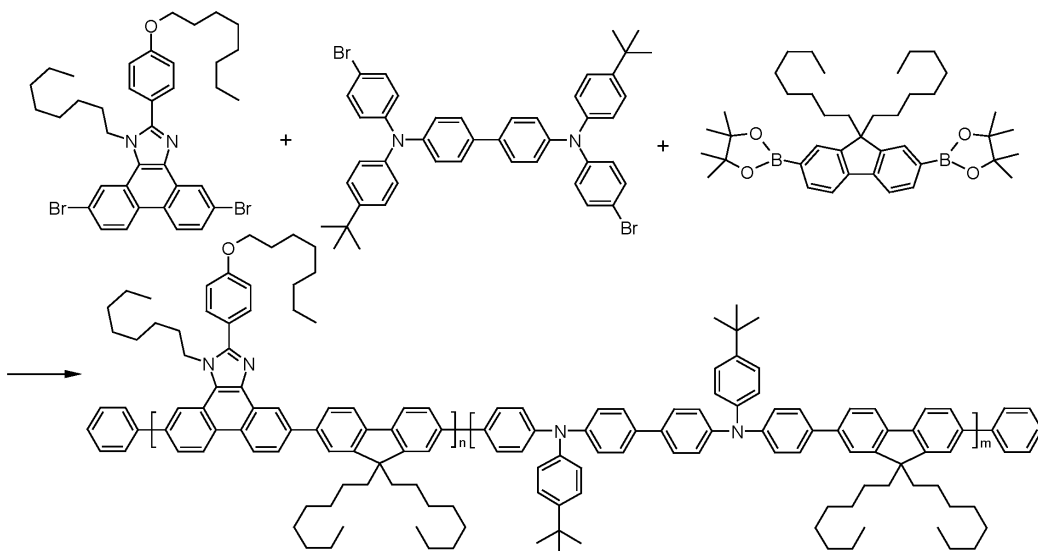
実施例 1 0 6

共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 9 c のジプロミド生成物 0.8 当量、実施例 8 1 のジプロミド生成物 0.2 当量、および 2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン 1.0 当量で行った。黄色固体が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 77760$ 、 $PD = 3.41$ 。

【 0 5 6 9】

実施例 1 0 7

【化 2 2 5】



40

【 0 5 7 0】

共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 9 c のジプロミド生成物 0.8 当量、N,N'-ビス(4-プロモフェニル)-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル

50

）ベンジジン（CAS 463944-36-7、国際公開公報第02/077060に従って調製）0.2当量、および2,7-ビス（4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル）-9,9-ジオクチルフルオレン1.0当量で行った。黄色固体が得られた。GPC（ポリスチレン標準） $M_w = 154946$ 、 $PD = 3.25$ 。

【0571】

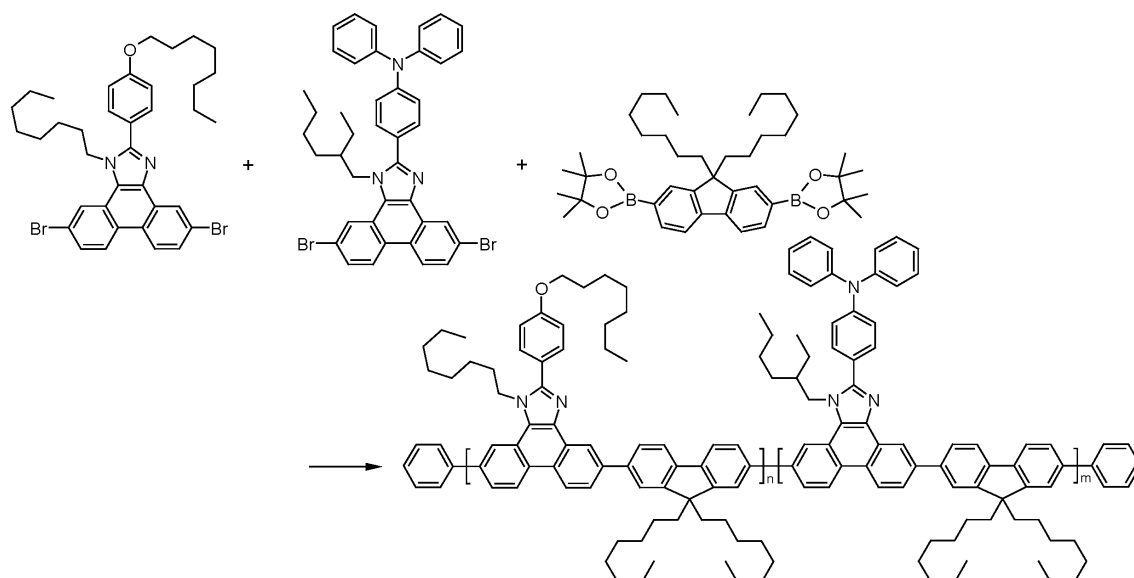
実施例108

共重合反応を、実施例85の手順に従って、実施例9cのジプロミド生成物0.6当量、N,N'-ビス（4-プロモフェニル）-N,N'-ビス（4-tert-ブチルフェニル）ベンジジン0.4当量、および2,7-ビス（4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル）-9,9-ジオクチルフルオレン1.0当量で行った。黄色固体が得られた。GPC（ポリスチレン標準） $M_w = 137557$ 、 $PD = 3.64$ 。

【0572】

実施例109

【化226】



【0573】

共重合反応を、実施例85の手順に従って、実施例9cのジプロミド生成物0.8当量、実施例83のジプロミド生成物0.2当量、および2,7-ビス（4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル）-9,9-ジオクチルフルオレン1.0当量で行った。黄色固体が得られた。GPC（ポリスチレン標準） $M_w = 143595$ 、 $PD = 3.42$ 。

【0574】

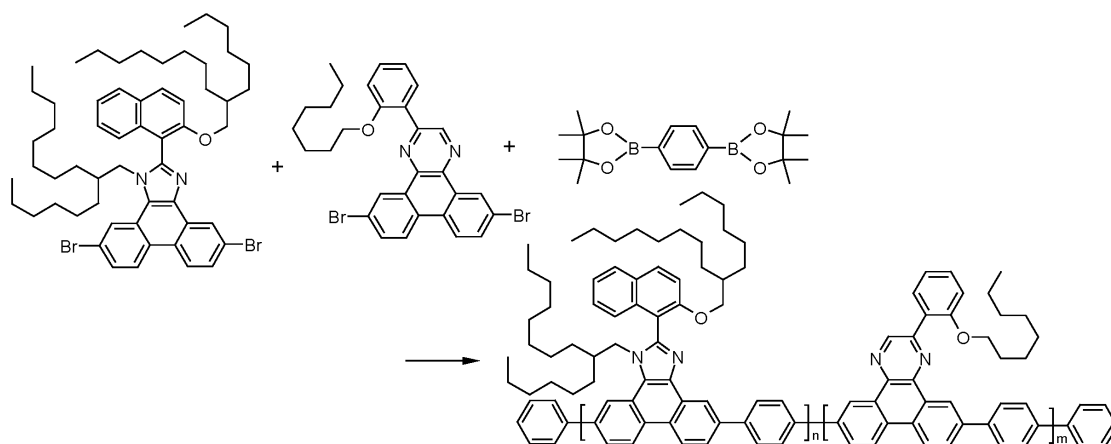
実施例110

共重合反応を、実施例85の手順に従って、実施例9cのジプロミド生成物0.6当量、実施例83のジプロミド生成物0.4当量、および2,7-ビス（4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル）-9,9-ジオクチルフルオレン1.0当量で行った。黄色固体が得られた。GPC（ポリスチレン標準） $M_w = 87924$ 、 $PD = 3.23$ 。

【0575】

実施例111

【化 2 2 7】



10

【 0 5 7 6】

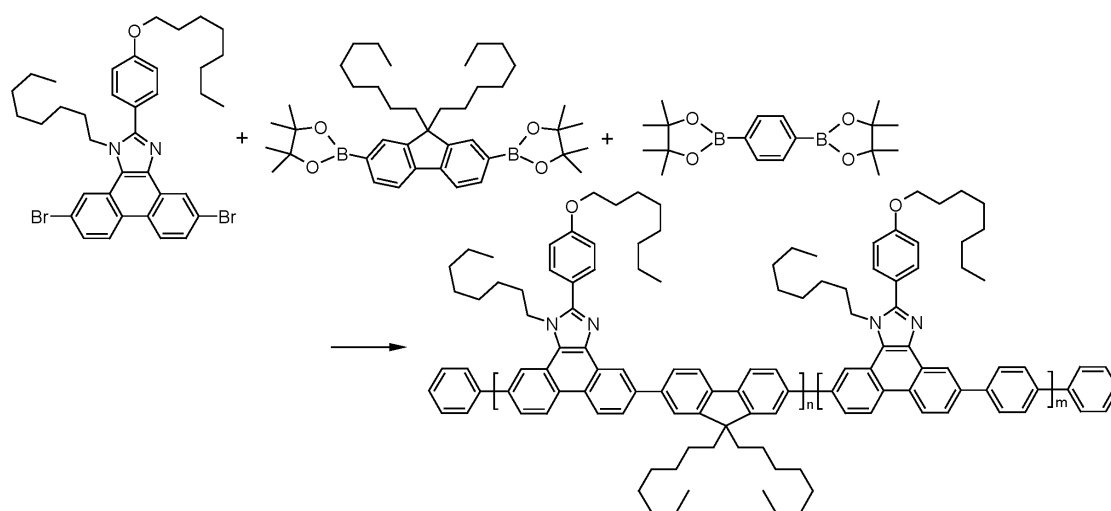
共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 1 7 のジプロミド生成物 0 . 6 5 当量、実施例 5 4 のジプロミド生成物 0 . 3 5 当量、および 1 , 4 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼン 1 . 0 当量で行った。黄色固体が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 45868$ 、 $PD = 4.72$ 。

【 0 5 7 7】

実施例 1 1 2

20

【化 2 2 8】



30

【 0 5 7 8】

共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 9 c のジプロミド生成物 1 . 0 当量、2 , 7 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 , 9 - ジオクチルフルオレン 0 . 7 5 当量、および 1 , 4 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼン 0 . 2 5 当量で行った。黄色固体が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 49635$ 、 $PD = 5.08$ 。

40

【 0 5 7 9】

実施例 1 1 3

共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 9 c のジプロミド生成物 1 . 0 当量、2 , 7 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 , 9 - ジオクチルフルオレン 0 . 5 当量、および 1 , 4 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼン 0 . 5 当量で行った。黄色固体が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 132849$ 、 $PD = 1$

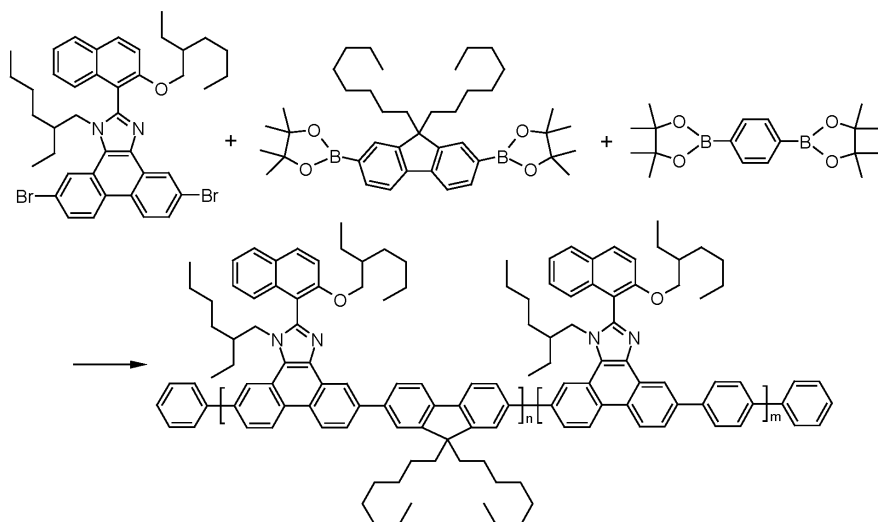
50

3 . 5 .

【 0 5 8 0 】

実施例 1 1 4

【 化 2 2 9 】



10

【 0 5 8 1 】

共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 1 6 のジプロミド生成物 1 . 0 当量、2 , 7 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 , 9 - ジオクチルフルオレン 0 . 2 5 当量、および 1 , 4 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼン 0 . 7 5 当量で行った。黄色固体が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 135369$ 、 $PD = 8.3$ 。ポリマー生成物のフォトルミネセント測定を実施例 3 9 に述べたようにして行った。448 nm で最大発光。

20

【 0 5 8 2 】

実施例 1 1 5

共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 1 6 のジプロミド生成物 1 . 0 当量、2 , 7 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 , 9 - ジオクチルフルオレン 0 . 2 当量、および 1 , 4 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼン 0 . 8 当量で行った。黄色固体が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 145597$ 、 $PD = 8.0$ 。

30

【 0 5 8 3 】

実施例 1 1 6

共重合反応を、実施例 8 5 の手順に従って、実施例 1 6 のジプロミド生成物 1 . 0 当量、2 , 7 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 , 9 - ジオクチルフルオレン 0 . 4 当量、および 1 , 4 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼン 0 . 6 当量で行った。黄色固体が得られた。GPC (ポリスチレン標準) $M_w = 51272$ 、 $PD = 5.3$ 。

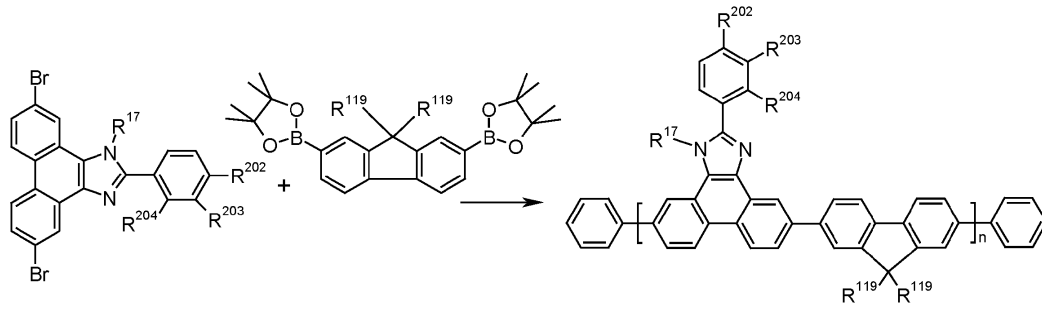
40

【 0 5 8 4 】

以下のポリマーを実施例 8、11、39、40、41、または 85 と同様にして調製した。 X^{11} が Br である化合物を用いた替わりに、以下のポリマー化合物の調製には X^{11} が I である化合物も用いることができた。

【 0 5 8 5 】

【表 3】



ポリマー 番号	R ¹⁷	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ¹¹⁹
1-1	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H	n-オクチル
1-2	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H	n-ヘキシル
1-3	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H	2-エチルヘキシル
1-4	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル	n-オクチル
1-5	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル	n-ヘキシル
1-6	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル	2-エチルヘキシル
1-7	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル	n-オクチル
1-8	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル	n-ヘキシル
1-9	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル	2-エチルヘキシル
1-10	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル	n-オクチル
1-11	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル	n-ヘキシル
1-12	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル	2-エチルヘキシル
1-13	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H	n-オクチル
1-14	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H	n-ヘキシル
1-15	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H	2-エチルヘキシル
1-16	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	n-オクチル
1-17	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	n-ヘキシル
1-18	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	2-エチルヘキシル
1-19	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル	n-オクチル
1-20	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル	n-ヘキシル
1-21	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル	2-エチルヘキシル
1-22	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	n-オクチル
1-23	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	n-ヘキシル

10

20

30

40

1-24	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	2-エチルヘキシル
1-25	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H	n-オクチル
1-26	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H	n-ヘキシル
1-27	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H	2-エチルヘキシル
1-28	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル	n-オクチル
1-29	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル	n-ヘキシル
1-30	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル	2-エチルヘキシル
1-31	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル	n-オクチル
1-32	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル	n-ヘキシル
1-33	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル	2-エチルヘキシル
1-34	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル	n-オクチル
1-35	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル	n-ヘキシル
1-36	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル	2-エチルヘキシル
1-37	2-エチルヘキシル	-O-2- エチルヘキシル	H	H	n-オクチル
1-38	2-エチルヘキシル	-O-2- エチルヘキシル	H	H	n-ヘキシル
1-39	2-エチルヘキシル	-O-2- エチルヘキシル	H	H	2-エチルヘキシル
1-40	2-エチルヘキシル	-O-2- エチルヘキシル	H	2-エチルヘキシル	n-オクチル
1-41	2-エチルヘキシル	-O-2- エチルヘキシル	H	2-エチルヘキシル	n-ヘキシル
1-42	2-エチルヘキシル	-O-2- エチルヘキシル	H	2-エチルヘキシル	2-エチルヘキシル
1-43	2-エチルヘキシル	H	H	2-エチルヘキシル	n-オクチル
1-44	2-エチルヘキシル	H	H	2-エチルヘキシル	n-ヘキシル
1-45	2-エチルヘキシル	H	H	2-エチルヘキシル	2-エチルヘキシル
1-46	2-エチルヘキシル	H	-O-2- エチルヘキシル	2-エチルヘキシル	n-オクチル
1-47	2-エチルヘキシル	H	-O-2- エチルヘキシル	2-エチルヘキシル	n-ヘキシル

10

20

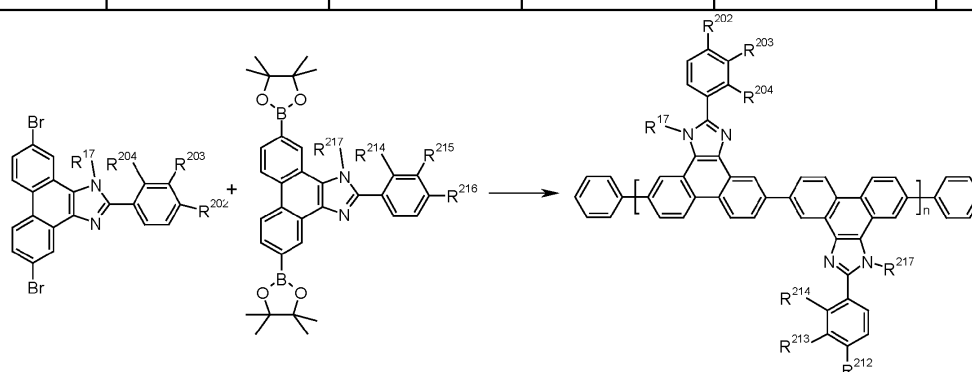
30

40

1-48	2-エチルヘキシル	H	-O-2- エチルヘキシル	2-エチルヘキシル	2-エチルヘキシル
2-1	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	4-C ₆ H ₅ OMe
2-2	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	4-C ₆ H ₅ OEt
2-3	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	4-C ₆ H ₅ OBu
2-4	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	4-C ₆ H ₅ OMe
2-5	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	4-C ₆ H ₅ OEt
2-6	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	4-C ₆ H ₅ OBu
2-7	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	4-C ₆ H ₅ OMe
2-8	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	4-C ₆ H ₅ OEt
2-9	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	4-C ₆ H ₅ OBu
2-10	n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル	4-C ₆ H ₅ OMe
2-11	n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル	4-C ₆ H ₅ OEt
2-12	n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル	4-C ₆ H ₅ OBu

10

20



【 0 5 8 6 】

ポリマー鎖中の5員ヘテロ芳香族環の配列は、不規則である。

【 0 5 8 7 】

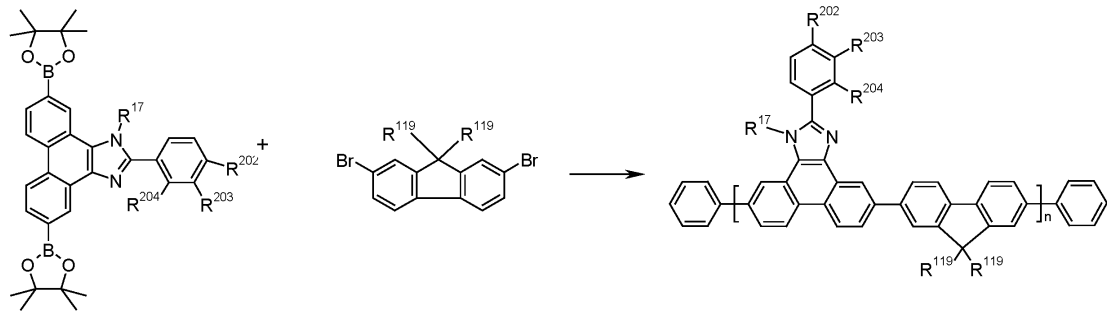
30

【表 4】

ポリマー 番号	R ¹⁷	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ²¹⁷	R ²¹²	R ²¹³	R ²¹⁴
3-1	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	H	n-ヘキシル	O-R ²¹⁷	H	H
3-2	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	H	n-ブチル	O-R ²¹⁷	H	H
3-3	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	H	n-オクチル	O-R ²¹⁷	H	H
3-4	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	H	n-ヘキシル	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-5	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	H	n-ブチル	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-6	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	H	n-オクチル	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-7	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	H	n-ヘキシル	H	H	O-R ²¹⁷
3-8	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	H	n-ブチル	H	H	O-R ²¹⁷
3-9	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	H	n-オクチル	H	H	O-R ²¹⁷
3-10	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	n-ヘキシル	O-R ²¹⁷	H	H
3-11	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	n-ブチル	O-R ²¹⁷	H	H
3-12	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	n-オクチル	O-R ²¹⁷	H	H
3-13	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	n-ヘキシル	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-14	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	n-ブチル	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-15	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	n-オクチル	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-16	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	n-ヘキシル	H	H	O-R ²¹⁷
3-17	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	n-ブチル	H	H	O-R ²¹⁷
3-18	n-オクチル	O-R ¹⁷	H	O-R ¹⁷	n-オクチル	H	H	O-R ²¹⁷
3-19	n-オクチル	H	H	O-R ¹⁷	n-ヘキシル	O-R ²¹⁷	H	H
3-20	n-オクチル	H	H	O-R ¹⁷	n-ブチル	O-R ²¹⁷	H	H
3-21	n-オクチル	H	H	O-R ¹⁷	n-オクチル	O-R ²¹⁷	H	H
3-22	n-オクチル	H	H	O-R ¹⁷	n-ヘキシル	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-23	n-オクチル	H	H	O-R ¹⁷	n-ブチル	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-24	n-オクチル	H	H	O-R ¹⁷	n-オクチル	O-R ²¹⁷	H	O-R ²¹⁷
3-25	n-オクチル	H	H	O-R ¹⁷	n-ヘキシル	H	H	O-R ²¹⁷
3-26	n-オクチル	H	H	O-R ¹⁷	n-ブチル	H	H	O-R ²¹⁷
3-27	n-オクチル	H	H	O-R ¹⁷	n-オクチル	H	H	O-R ²¹⁷
3-28	n-オクチル	H	O-R ¹⁷	O-R ¹⁷	n-ヘキシル	O-R ²¹⁷	H	H

【 0 5 8 8 】

【表 5】



ポリマー 番号	R ¹⁷	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ¹¹⁹
4-1	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H	n-オクチル
4-2	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H	n-ヘキシル
4-3	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H	2-エチルヘキシル
4-4	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル	n-オクチル
4-5	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル	n-ヘキシル
4-6	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル	2-エチルヘキシル
4-7	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル	n-オクチル
4-8	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル	n-ヘキシル
4-9	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル	2-エチルヘキシル
4-10	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル	n-オクチル
4-11	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル	n-ヘキシル
4-12	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル	2-エチルヘキシル
4-13	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H	n-オクチル
4-14	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H	n-ヘキシル
4-15	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H	2-エチルヘキシル
4-16	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	n-オクチル
4-17	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	n-ヘキシル
4-18	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	2-エチルヘキシル
4-19	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル	n-オクチル
4-20	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル	n-ヘキシル
4-21	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル	2-エチルヘキシル
4-22	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	n-オクチル

10

20

30

40

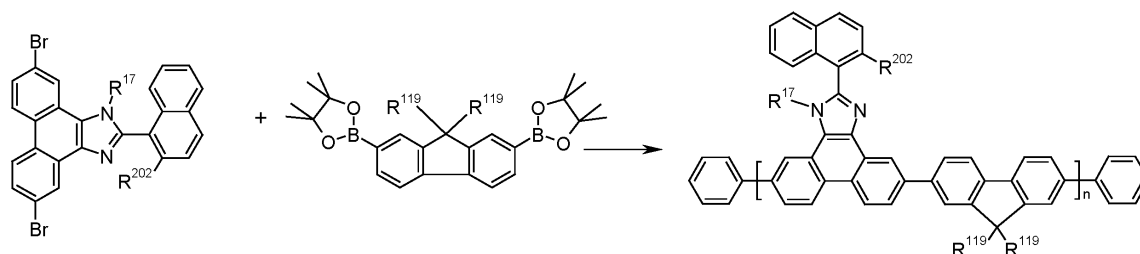
4-23	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	n-ヘキシル
4-24	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	2-エチルヘキシル
4-25	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H	n-オクチル
4-26	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H	n-ヘキシル
4-27	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H	2-エチルヘキシル
4-28	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル	n-オクチル
4-29	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル	n-ヘキシル
4-30	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル	2-エチルヘキシル
4-31	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル	n-オクチル
4-32	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル	n-ヘキシル
4-33	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル	2-エチルヘキシル
4-34	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル	n-オクチル
4-35	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル	n-ヘキシル
4-36	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル	2-エチルヘキシル

10

20

【 0 5 8 9 】

【 表 6 】



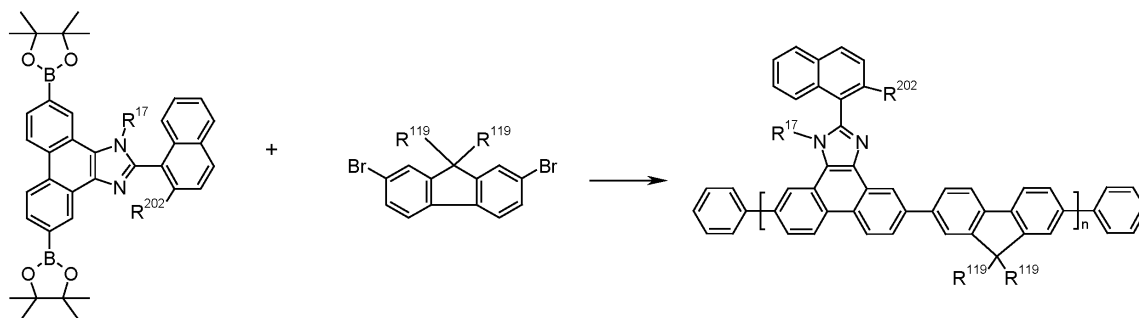
30

ポリマー番号	R ¹⁷	R ²⁰²	R ¹¹⁹
5-1	n-オクチル	-O-n-オクチル	n-オクチル
5-2	n-オクチル	-O-n-オクチル	n-ヘキシル
5-3	n-オクチル	-O-n-オクチル	2-エチルヘキシル
5-4	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	n-オクチル
5-5	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	n-ヘキシル
5-6	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	2-エチルヘキシル
5-7	n-ブチル	-O-n-ブチル	n-オクチル
5-8	n-ブチル	-O-n-ブチル	n-ヘキシル
5-9	n-ブチル	-O-n-ブチル	2-エチルヘキシル

40

【 0 5 9 0 】

【表 7】



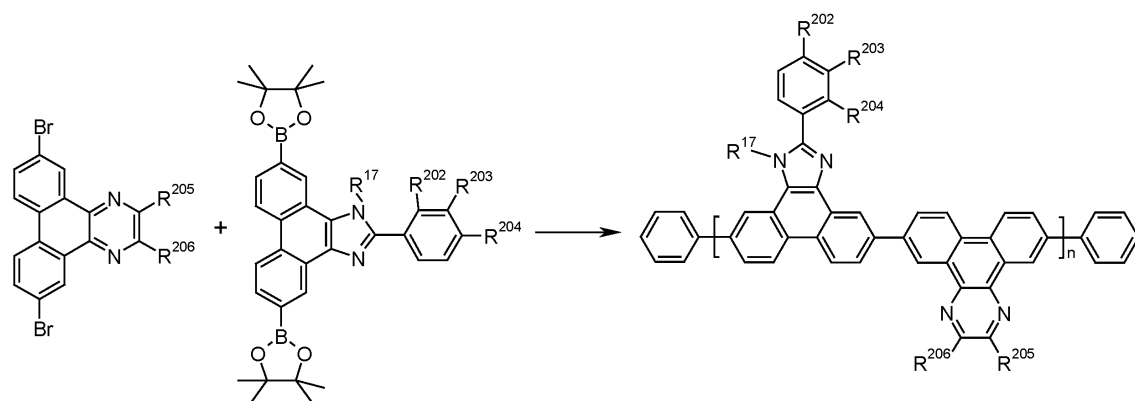
10

ポリマー番号	R^{17}	R^{202}	R^{119}
6-1	n-オクチル	-O-n-オクチル	n-オクチル
6-2	n-オクチル	-O-n-オクチル	n-ヘキシル
6-3	n-オクチル	-O-n-オクチル	2-エチルヘキシル
6-4	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	n-オクチル
6-5	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	n-ヘキシル
6-6	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	2-エチルヘキシル
6-7	n-ブチル	-O-n-ブチル	n-オクチル
6-8	n-ブチル	-O-n-ブチル	n-ヘキシル
6-9	n-ブチル	-O-n-ブチル	2-エチルヘキシル

20

【 0 5 9 1 】

【表 8】



10

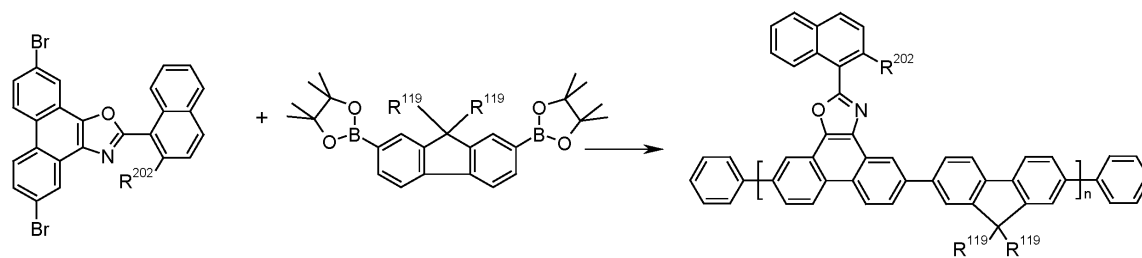
ポリマー番号	R^{17}	R^{202}	R^{203}	R^{204}	R^{205}	R^{206}
7-1	n-オクチル	O- R^{17}	H	H	H	H
7-2	n-オクチル	O- R^{17}	H	H	t-ブチル	t-ブチル
7-3	n-オクチル	O- R^{17}	H	O- R^{17}	H	H
7-4	n-オクチル	O- R^{17}	H	O- R^{17}	t-ブチル	t-ブチル
7-5	n-オクチル	H	H	O- R^{17}	H	H
7-6	n-オクチル	H	H	O- R^{17}	t-ブチル	t-ブチル
7-7	n-オクチル	H	O- R^{17}	O- R^{17}	H	H
7-8	n-オクチル	H	O- R^{17}	O- R^{17}	t-ブチル	t-ブチル
7-9	n-ヘキシル	O- R^{17}	H	H	H	H
7-10	n-ヘキシル	O- R^{17}	H	H	t-ブチル	t-ブチル
7-11	n-ヘキシル	O- R^{17}	H	O- R^{17}	H	H
7-12	n-ヘキシル	O- R^{17}	H	O- R^{17}	t-ブチル	t-ブチル
7-13	n-ヘキシル	H	H	O- R^{17}	H	H
7-14	n-ヘキシル	H	H	O- R^{17}	t-ブチル	t-ブチル
7-15	n-ヘキシル	H	O- R^{17}	O- R^{17}	H	H
7-16	n-ヘキシル	H	O- R^{17}	O- R^{17}	t-ブチル	t-ブチル
7-17	n-ブチル	O- R^{17}	H	H	H	H
7-18	n-ブチル	O- R^{17}	H	H	t-ブチル	t-ブチル
7-19	n-ブチル	O- R^{17}	H	O- R^{17}	H	H
7-20	n-ブチル	O- R^{17}	H	O- R^{17}	t-ブチル	t-ブチル
7-21	n-ブチル	H	H	O- R^{17}	H	H
7-22	n-ブチル	H	H	O- R^{17}	t-ブチル	t-ブチル
7-23	n-ブチル	H	O- R^{17}	O- R^{17}	H	H
7-24	n-ブチル	H	O- R^{17}	O- R^{17}	t-ブチル	t-ブチル

20

30

40

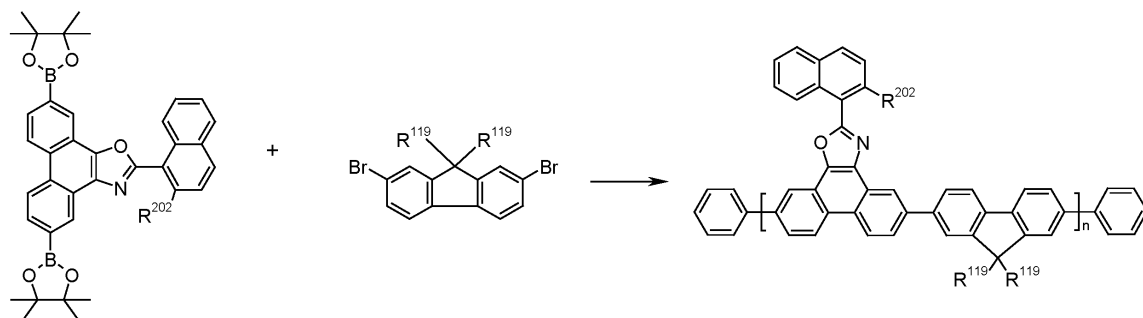
【表 9】



ポリマー番号	R ²⁰²	R ¹¹⁹
8-1	-O-n-オクチル	n-オクチル
8-2	-O-n-オクチル	n-ヘキシル
8-3	-O-n-オクチル	2-エチルヘキシル
8-4	-O-n-ヘキシル	n-オクチル
8-5	-O-n-ヘキシル	n-ヘキシル
8-6	-O-n-ヘキシル	2-エチルヘキシル
8-7	-O-n-ブチル	n-オクチル
8-8	-O-n-ブチル	n-ヘキシル
8-9	-O-n-ブチル	2-エチルヘキシル

【 0 5 9 3 】

【表 10】



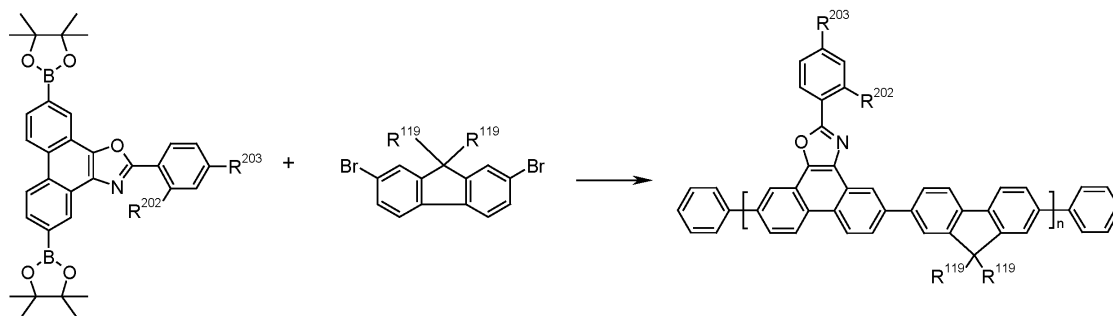
10

ポリマー番号	R ²⁰²	R ¹¹⁹
9-1	-O-n-オクチル	n-オクチル
9-2	-O-n-オクチル	n-ヘキシル
9-3	-O-n-オクチル	2-エチルヘキシル
9-4	-O-n-ヘキシル	n-オクチル
9-5	-O-n-ヘキシル	n-ヘキシル
9-6	-O-n-ヘキシル	2-エチルヘキシル
9-7	-O-n-ブチル	n-オクチル
9-8	-O-n-ブチル	n-ヘキシル
9-9	-O-n-ブチル	2-エチルヘキシル

20

【 0 5 9 4 】

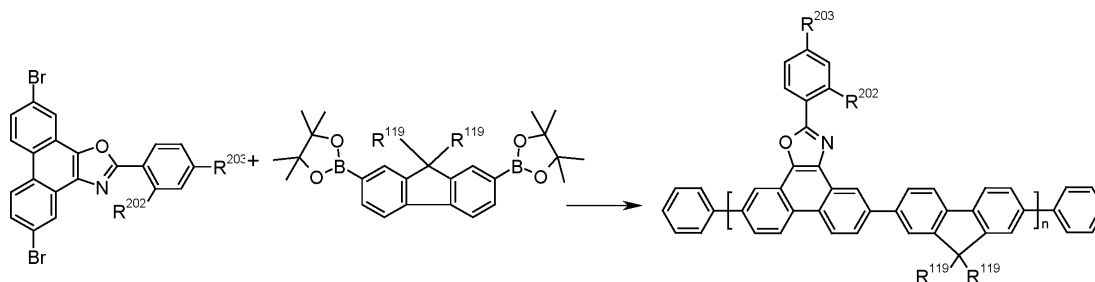
【表 1 1】



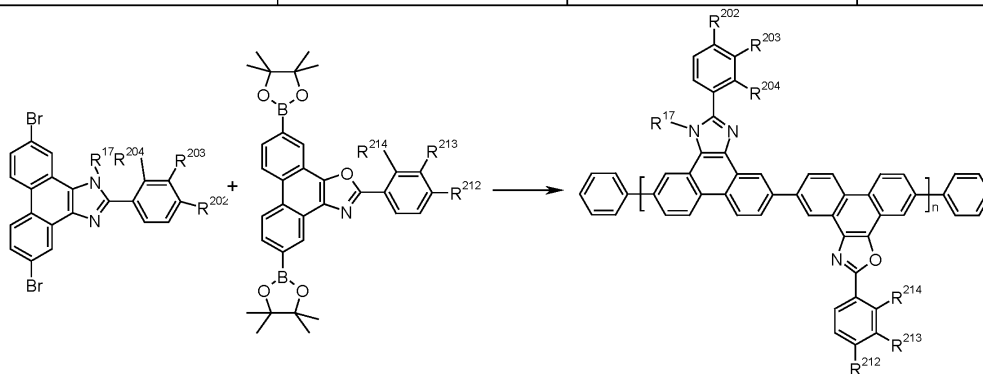
ポリマー番号	R ²⁰²	R ²⁰³	R ¹¹⁹
10-1	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル	n-オクチル
10-2	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル	n-ヘキシル
10-3	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル	2-エチルヘキシル
10-4	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	n-オクチル
10-5	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	n-ヘキシル
10-6	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	2-エチルヘキシル
10-7	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル	n-オクチル
10-8	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル	n-ヘキシル
10-9	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル	2-エチルヘキシル
10-10	-O-n-オクチル	H	n-オクチル
10-11	-O-n-オクチル	H	n-ヘキシル
10-12	-O-n-オクチル	H	2-エチルヘキシル
10-13	-O-n-ヘキシル	H	n-オクチル
10-14	-O-n-ヘキシル	H	n-ヘキシル
10-15	-O-n-ヘキシル	H	2-エチルヘキシル
10-16	-O-n-ブチル	H	n-オクチル
10-17	-O-n-ブチル	H	n-ヘキシル
10-18	-O-n-ブチル	H	2-エチルヘキシル

【 0 5 9 5 】

【表 12】



ポリマー番号	R ²⁰²	R ²⁰³	R ¹¹⁹
11-1	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル	n-オクチル
11-2	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル	n-ヘキシル
11-3	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル	2-エチルヘキシル
11-4	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	n-オクチル
11-5	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	n-ヘキシル
11-6	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	2-エチルヘキシル
11-7	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル	n-オクチル
11-8	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル	n-ヘキシル
11-9	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル	2-エチルヘキシル
11-10	-O-n-オクチル	H	n-オクチル
11-11	-O-n-オクチル	H	n-ヘキシル
11-12	-O-n-オクチル	H	2-エチルヘキシル
11-13	-O-n-ヘキシル	H	n-オクチル
11-14	-O-n-ヘキシル	H	n-ヘキシル
11-15	-O-n-ヘキシル	H	2-エチルヘキシル
11-16	-O-n-ブチル	H	n-オクチル
11-17	-O-n-ブチル	H	n-ヘキシル
11-18	-O-n-ブチル	H	2-エチルヘキシル



【0596】

ポリマー鎖中の5員ヘテロ芳香族環の配列は、不規則である。

【0597】

【表 1 3】

ポリマ —番号	R ¹⁷	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ²¹²	R ²¹³	R ²¹⁴
12-1	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル
12-2	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-ヘキシル	H	O-n-ヘキシル
12-3	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-ブチル	H	O-n-ブチル
12-4	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル
12-5	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	H	O-n- ヘキシル	O-n-ヘキシル
12-6	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	H	O-n-ブ チル	O-n-ブチル
12-7	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	H	H	O-n-オクチル
12-8	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	H	H	O-n-ヘキシル
12-9	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	H	H	O-n-ブチル
12-10	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル
12-11	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	O-n-ヘキシル	H	O-n-ヘキシル
12-12	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	O-n-ブチル	H	O-n-ブチル
12-13	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル
12-14	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	H	O-n- ヘキシル	O-n-ヘキシル
12-15	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	H	O-n- ブチル	O-n-ブチル
12-16	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	H	H	O-n-オクチル
12-17	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	H	H	O-n-ヘキシル
12-18	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	H	H	O-n-ブチル
12-19	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル
12-20	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	O-n-ヘキシル	H	O-n-ヘキシル
12-21	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	O-n-ブチル	H	O-n-ブチル
12-22	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル

10

20

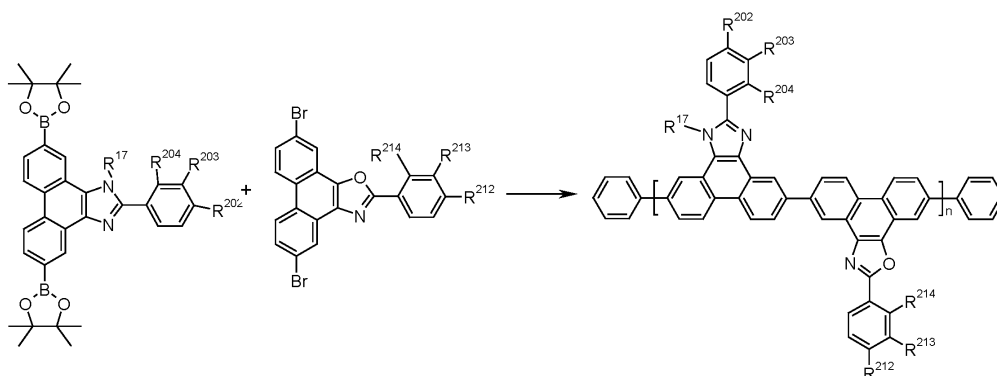
30

40

12-23	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	H	O-n- ヘキシル	O-n-ヘキシル
12-24	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	H	O-n- ブチル	O-n-ブチル
12-25	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	H	H	O-n-オクチル
12-26	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	H	H	O-n-ヘキシル
12-27	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	H	H	O-n-ブチル
12-28	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル
12-29	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	O-n-ヘキシル	H	O-n-ヘキシル
12-30	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	O-n-ブチル	H	O-n-ブチル
12-31	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル
12-32	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	H	O-n- ヘキシル	O-n-ヘキシル
12-33	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	H	O-n- ブチル	O-n-ブチル
12-34	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	H	H	O-n-オクチル
12-35	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	H	H	O-n-ヘキシル
12-36	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	H	H	O-n-ブチル

10

20



30

【 0 5 9 8 】

ポリマー鎖中の5員ヘテロ芳香族環の配列は、不規則である。

【 0 5 9 9 】

40

【表 1 4】

ポリマ 一番号	R ¹⁷	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ²¹²	R ²¹³	R ²¹⁴
13-1	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル	H	n-オクチル
13-2	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-ヘキシル	H	n-ヘキシル
13-3	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-ブチル	H	n-ブチル
13-4	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	H	O-n- オクチル	n-オクチル
13-5	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	H	O-n- ヘキシル	n-ヘキシル
13-6	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	H	O-n- ブチル	n-ブチル
13-7	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	H	H	n-オクチル
13-8	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	H	H	n-ヘキシル
13-9	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル	H	H	n-ブチル
13-10	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル	H	n-オクチル
13-11	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	O-n-ヘキシル	H	n-ヘキシル
13-12	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	O-n-ブチル	H	n-ブチル
13-13	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	H	O-n- オクチル	n-オクチル
13-14	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	H	O-n- ヘキシル	n-ヘキシル
13-15	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	H	O-n- ブチル	n-ブチル
13-16	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	H	H	n-オクチル
13-17	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	H	H	n-ヘキシル
13-18	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	H	H	n-ブチル
13-19	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	O-n-オクチル	H	n-オクチル
13-20	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	O-n-ヘキシル	H	n-ヘキシル
13-21	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	O-n-ブチル	H	n-ブチル
13-22	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	H	O-n- オクチル	n-オクチル

10

20

30

40

13-23	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	H	O-n- ヘキシル	n-ヘキシル
13-24	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	H	O-n- ブチル	n-ブチル
13-25	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	H	H	n-オクチル
13-26	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	H	H	n-ヘキシル
13-27	n-オクチル	H	O-n- オクチル	O-n-オクチル	H	H	n-ブチル
13-28	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	O-n-オクチル	H	n-オクチル
13-29	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	O-n-ヘキシル	H	n-ヘキシル
13-30	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	O-n-ブチル	H	n-ブチル
13-31	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	H	O-n- オクチル	n-オクチル
13-32	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	H	O-n- ヘキシル	n-ヘキシル
13-33	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	H	O-n- ブチル	n-ブチル
13-34	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	H	H	n-オクチル
13-35	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	H	H	n-ヘキシル
13-36	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H	H	H	n-ブチル

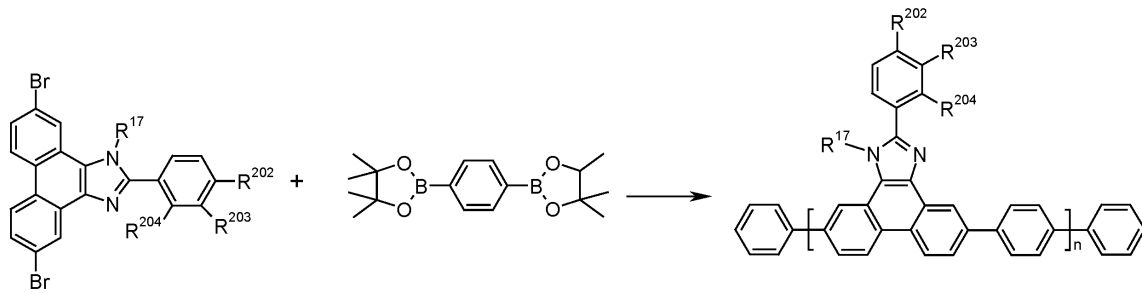
10

20

【 0 6 0 0 】

30

【表 15】



ポリマー 番号	R ¹⁷	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴
14-1	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H
14-2	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H
14-3	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H
14-4	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル
14-5	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル
14-6	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル
14-7	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル
14-8	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル
14-9	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル
14-10	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル
14-11	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル
14-12	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル
14-13	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H
14-14	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H
14-15	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H
14-16	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル
14-17	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル
14-18	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル
14-19	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル
14-20	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル
14-21	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル
14-22	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル
14-23	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル
14-24	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル

10

20

30

40

14-25	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H
14-26	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H
14-27	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H
14-28	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル
14-29	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル
14-30	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル
14-31	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル
14-32	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル
14-33	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル
14-34	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル
14-35	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル
14-36	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル
14-37	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	H
14-38	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	H
14-39	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	H
14-40	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
14-41	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
14-42	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
14-43	2-エチルヘキシル	H	H	-O-2-エチルヘキシル
14-44	2-エチルヘキシル	H	H	-O-2-エチルヘキシル
14-45	2-エチルヘキシル	H	H	-O-2-エチルヘキシル
14-46	2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
14-47	2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
14-48	2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
14-49	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H
14-50	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H
14-51	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H
14-52	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル
14-53	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル
14-54	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル
14-55	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル
14-56	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル

10

20

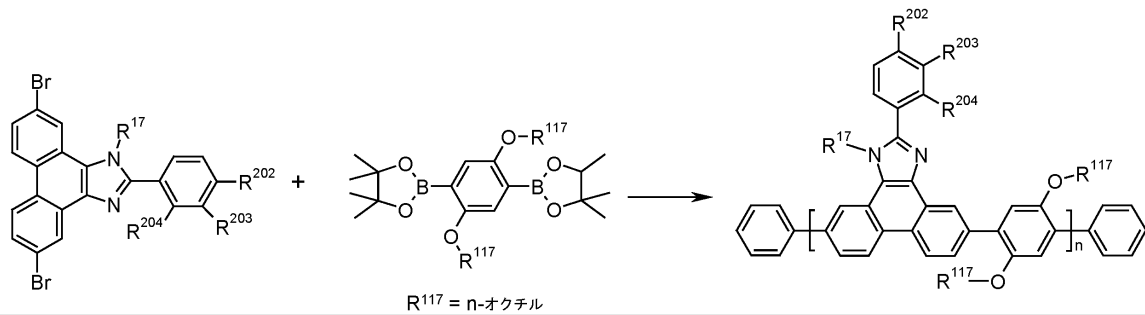
30

40

14-57	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル
14-58	n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル
14-59	n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル
14-60	n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル
14-61	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	H
14-62	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	H
14-63	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	H
14-64	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
14-65	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
14-66	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
14-67	Ph	H	H	-O-2-エチルヘキシル
14-68	Ph	H	H	-O-2-エチルヘキシル
14-69	Ph	H	H	-O-2-エチルヘキシル
14-70	Ph	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
14-71	Ph	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
14-72	Ph	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
14-73	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	H
14-73	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	H
14-75	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	H
14-76	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
14-77	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
14-78	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
14-79	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-O-2-エチルヘキシル
14-80	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-O-2-エチルヘキシル
14-81	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-O-2-エチルヘキシル
14-82	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
14-83	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
14-84	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル

【 0 6 0 1 】

【表 16】



ポリマー 番号	R^{17}	R^{202}	R^{203}	R^{204}
15-1	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H
15-2	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H
15-3	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H
15-4	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル
15-5	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル
15-6	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル
15-7	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル
15-8	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル
15-9	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル
15-10	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル
15-11	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル
15-12	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル
15-13	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H
15-14	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H
15-15	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H
15-16	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル
15-17	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル
15-18	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル
15-19	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル
15-20	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル
15-21	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル
15-22	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル
15-23	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル
15-24	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル

10

20

30

40

15-25	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H
15-26	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H
15-27	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H
15-28	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル
15-29	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル
15-30	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル
15-31	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル
15-32	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル
15-33	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル
15-34	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル
15-35	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル
15-36	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル
15-37	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	H
15-38	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	H
15-39	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	H
15-40	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
15-41	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
15-42	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
15-43	2-エチルヘキシル	H	H	-O-2-エチルヘキシル
15-44	2-エチルヘキシル	H	H	-O-2-エチルヘキシル
15-45	2-エチルヘキシル	H	H	-O-2-エチルヘキシル
15-46	2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
15-47	2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
15-48	2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
15-49	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H
15-50	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H
15-51	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H
15-52	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル
15-53	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル
15-54	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル
15-55	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル
15-56	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル

10

20

30

40

15-57	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル
15-58	n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル
15-59	n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル
15-60	n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル
15-61	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	H
15-62	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	H
15-63	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	H
15-64	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
15-65	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
15-66	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
15-67	Ph	H	H	-O-2-エチルヘキシル
15-68	Ph	H	H	-O-2-エチルヘキシル
15-69	Ph	H	H	-O-2-エチルヘキシル
15-70	Ph	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
15-71	Ph	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
15-72	Ph	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
15-73	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	H
15-73	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	H
15-75	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	H
15-76	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
15-77	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
15-78	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
15-79	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-O-2-エチルヘキシル
15-80	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-O-2-エチルヘキシル
15-81	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-O-2-エチルヘキシル
15-82	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
15-83	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
15-84	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル

10

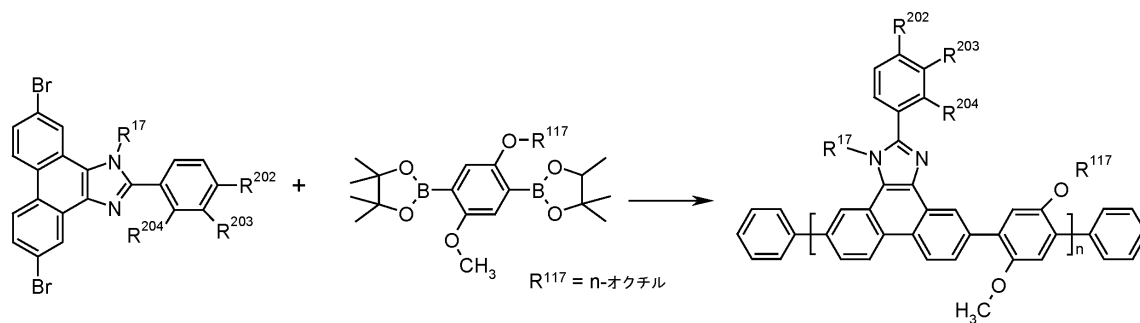
20

30

40

【 0 6 0 2 】

【表 17】



ポリマー 番号	R^{17}	R^{202}	R^{203}	R^{204}
16-1	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H
16-2	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H
16-3	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	H
16-4	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル
16-5	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル
16-6	n-オクチル	-O-n-オクチル	H	-O-n-オクチル
16-7	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル
16-8	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル
16-9	n-オクチル	H	H	-O-n-オクチル
16-10	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル
16-11	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル
16-12	n-オクチル	H	-O-n-オクチル	-O-n-オクチル
16-13	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H
16-14	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H
16-15	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	H
16-16	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル
16-17	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル
16-18	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル
16-19	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル
16-20	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル
16-21	n-ヘキシル	H	H	-O-n-ヘキシル
16-22	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル
16-23	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル

10

20

30

40

16-24	n-ヘキシル	H	-O-n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル
16-25	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H
16-26	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H
16-27	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	H
16-28	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル
16-29	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル
16-30	n-ブチル	-O-n-ブチル	H	-O-n-ブチル
16-31	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル
16-32	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル
16-33	n-ブチル	H	H	-O-n-ブチル
16-34	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル
16-35	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル
16-36	n-ブチル	H	-O-n-ブチル	-O-n-ブチル
16-37	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	H
16-38	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	H
16-39	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	H
16-40	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
16-41	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
16-42	2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
16-43	2-エチルヘキシル	H	H	-O-2-エチルヘキシル
16-44	2-エチルヘキシル	H	H	-O-2-エチルヘキシル
16-45	2-エチルヘキシル	H	H	-O-2-エチルヘキシル
16-46	2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
16-47	2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
16-48	2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
16-49	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H
16-50	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H
16-51	n-オクチル	O-n-オクチル	H	H
16-52	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル
16-53	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル
16-54	n-オクチル	O-n-オクチル	H	O-n-オクチル
16-55	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル

10

20

30

40

16-56	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル
16-57	n-オクチル	H	H	O-n-オクチル
16-58	n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル
16-59	n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル
16-60	n-オクチル	H	O-n-オクチル	O-n-オクチル
16-61	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	H
16-62	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	H
16-63	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	H
16-64	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
16-65	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
16-66	Ph	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
16-67	Ph	H	H	-O-2-エチルヘキシル
16-68	Ph	H	H	-O-2-エチルヘキシル
16-69	Ph	H	H	-O-2-エチルヘキシル
16-70	Ph	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
16-71	Ph	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
16-72	Ph	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
16-73	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	H
16-73	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	H
16-75	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	H
16-76	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
16-77	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
16-78	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル	H	-O-2-エチルヘキシル
16-79	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-O-2-エチルヘキシル
16-80	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-O-2-エチルヘキシル
16-81	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	H	-O-2-エチルヘキシル
16-82	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
16-83	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
16-84	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	H	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル

10

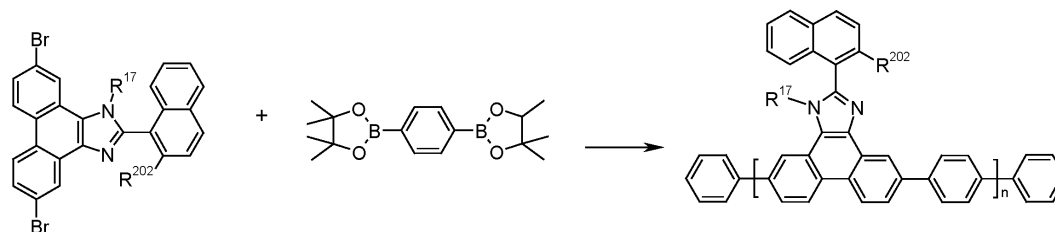
20

30

40

【 0 6 0 3 】

【表 18】



ポリマー番号	R ¹⁷	R ²⁰²
16-1	n-オクチル	-O-n-オクチル
16-2	n-ヘキシル	-O-n-ヘキシル
16-3	n-ブチル	-O-n-ブチル
16-4	-O-2-エチルヘキシル	-O-2-エチルヘキシル
16-5	Ph	-O-2-エチルヘキシル
16-6	Ph	-O-n-オクチル
16-7	Ph	-O-n-ヘキシル
16-8	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-2-エチルヘキシル
16-9	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-n-オクチル
16-10	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CF ₃	-O-n-ヘキシル

【0604】

(用途実施例1)

単一の有機層を有する有機蛍光デバイスを以下のようにして調製した。ガラス基板上に厚さ100nmのITOフィルムがスパッタによって形成され、続いてパターン形成させた。酸素プラズマ処理されたITOフィルム上に、PEDOT、PSS (Baytron P) を用いて、厚さ80nmのホール注入層を、スピコーティング、続いて200℃での加熱(5分間)によって形成させた。厚さ80nmを得るために、トルエン1ml中ホール輸送材料としてジアミン誘導体(TPD) 4mgおよび実施例39の化合物6mgを含有する溶液をスピコーティング(1500rpm、10秒)によって塗工した。次いで、このようにして処理された基板を真空堆積チャンバーに設置し、5nmのバリウム、続いて100nmのアルミニウムの堆積によって2層の電極構造を有するカソードを形成させた。デバイスが電流密度10mA/cm²(4Vで)で駆動するとき、得られた発光は、効率0.6cd/Aで深い青色(CIE0.19、0.14)を示す。

【0605】

(用途実施例2)

デバイスを、実施例68の化合物を用いることを除いて、実施例1に述べたようにして作製する。得られた効率はデバイスを10mA/cm²で駆動するとき、0.2cd/Aである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 D 475/12	(2006.01)	C 0 7 D 475/12	
C 0 7 D 403/04	(2006.01)	C 0 7 D 403/04	
H 0 1 L 51/05	(2006.01)	H 0 1 L 29/28	1 0 0 A
H 0 1 L 27/28	(2006.01)	H 0 1 L 29/28	5 0 0
H 0 1 L 51/30	(2006.01)	H 0 1 L 29/28	2 5 0 G
H 0 1 L 29/786	(2006.01)	H 0 1 L 29/78	6 1 8 B

- (72)発明者 シュミットハルター、ベアト
 スイス国、ツェーハー - 4 4 1 6 ブーベンドルフ、ダーリエンシュトラーク 2 5
- (72)発明者 ムーレル、ペーター
 スイス国、ツェーハー - 4 1 0 4 オーバーヴィル、ホーヘシュトラーク 1 6 6
- (72)発明者 バルドン、クリスティーナ
 ドイツ国、7 9 7 6 1 ヴァルツフト、カルヴァリエンベルクシュトラーク 5
- (72)発明者 ヒンターマン、トビアス
 スイス国、ツェーハー - 4 1 0 6 テルヴィル、レームグルベンヴェーク 1 2

審査官 井津 健太郎

- (56)参考文献 国際公開第2 0 0 4 / 0 9 9 2 8 5 (WO , A 1)
 国際公開第2 0 0 5 / 0 1 4 6 8 9 (WO , A 1)
 国際公開第0 3 / 0 5 7 6 7 9 (WO , A 1)
 特開平0 8 - 1 2 7 5 5 9 (JP , A)
 米国特許出願公開第2 0 0 4 / 0 2 0 9 1 1 7 (US , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
 C 0 8 G 6 1 / 0 0 - 6 1 / 1 2
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)