

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4274797号
(P4274797)

(45) 発行日 平成21年6月10日(2009.6.10)

(24) 登録日 平成21年3月13日(2009.3.13)

(51) Int.Cl.

C08G 65/00 (2006.01)

F 1

C08G 65/00

請求項の数 1 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2002-571559 (P2002-571559)
 (86) (22) 出願日 平成14年3月12日 (2002.3.12)
 (65) 公表番号 特表2005-503449 (P2005-503449A)
 (43) 公表日 平成17年2月3日 (2005.2.3)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/007420
 (87) 國際公開番号 WO2002/072654
 (87) 國際公開日 平成14年9月19日 (2002.9.19)
 審査請求日 平成17年3月14日 (2005.3.14)
 (31) 優先権主張番号 60/275,443
 (32) 優先日 平成13年3月13日 (2001.3.13)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 60/275,762
 (32) 優先日 平成13年3月14日 (2001.3.14)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 502071023
 ジ・オハイオ・ステート・ユニバーシティ
 アメリカ合衆国オハイオ州 43210-1
 063, コロンバス, ケニー・ロード 1
 960
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠式
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

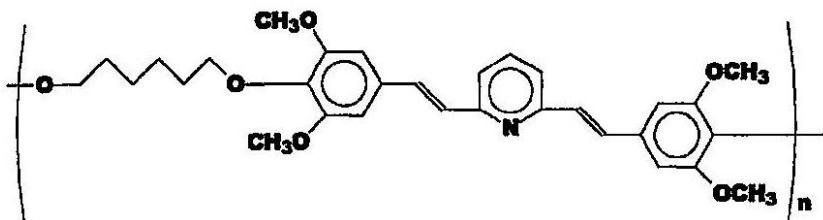
(54) 【発明の名称】ポリマーおよびオリゴマー、それらの合成、ならびにこれらを組み込んだ電子デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般構造：

【化 1】



10

のポリマーを含む物質組成物。式中、nは1よりも大きい整数である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本出願は米国仮出願番号60/275,762(2001年3月14日出願)および米国仮出願番号60/275,443(2001年3月13日出願)の優先権を主張する。

技術分野

本発明はポリマーおよびオリゴマー、それらの合成方法、ならびにこれらを含む電子デバイスに関する。

【0002】

20

発明の背景

本発明は電子デバイスを製造するのに有用なポリマー物質組成物に向けられている。本発明の目的は広範囲の電子デバイスにおいて作用できる安定な物質組成物を製造することにある。

【0003】

上述に加えて、本発明の新規な特徴および利点は、下記の記載を読むことによりあるいは本発明の実施から当業者に明らかになるであろう。

発明の概要

本発明は、ポリマー、オリゴマーおよびそれらの構成モノマー単位を含む物質組成物を含む。本発明は、さらにこれらの物質組成の製造法およびそれから製造されるデバイスも含む。

10

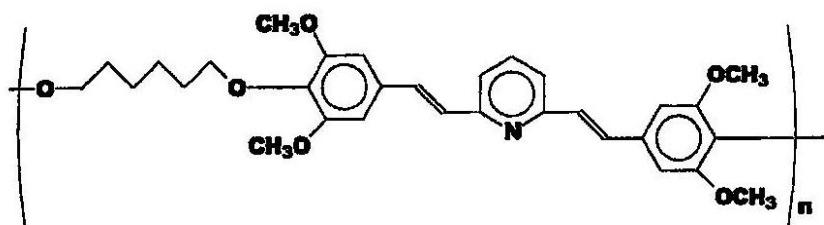
【0004】

ポリマー1

本発明は、一般構造：

【0005】

【化1】



20

【0006】

のポリマーを含む物質組成物を含む。式中、nは1よりも大きい整数である。

【0007】

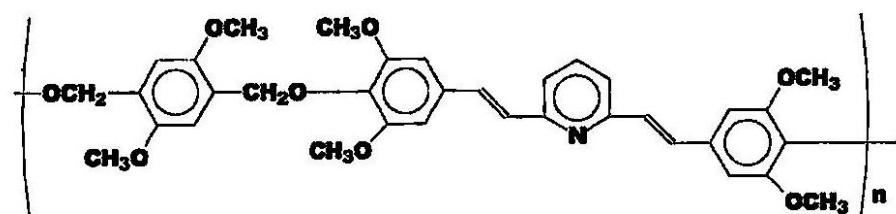
ポリマー2

本発明は、一般構造：

【0008】

【化2】

30



【0009】

のポリマーを含む物質組成物を含む。式中、nは1よりも大きい整数である。

【0010】

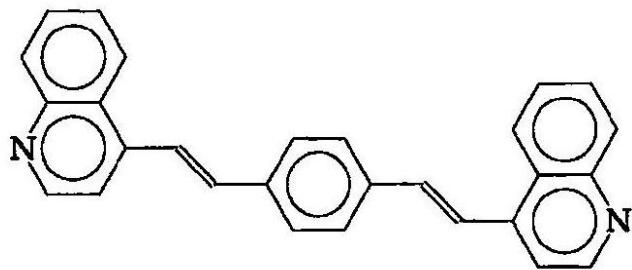
オリゴマー1、2、3および4

40

本発明は、一般構造式：

【0011】

【化3】



R3/R2 C A R1 B D R4/R5

10

【0012】

のオリゴマーを含む物質組成物を含む。式中、R1の置換基(複数)は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R2の置換基は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R3の置換基(複数)は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R4の置換基(複数)は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R5の置換基(複数)は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；結合AおよびBは、独立して、互いからオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；結合Cは点線により示したように各キノイル窒素に関してオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；結合Dは点線により示したように各キノイル窒素に関してオルト、メタまたはパラのいずれかであることができる。

20

【0013】

R1、R2、R3、R4およびR5の置換基は好ましくはメトキシ基であり、R1、R2、R3、R4およびR5の置換基のうちの少なくとも2つは最も好ましくはメトキシ基である。

【0014】

ビニル結合AおよびBは互いにに対してパラ位に結合するのが好ましい。

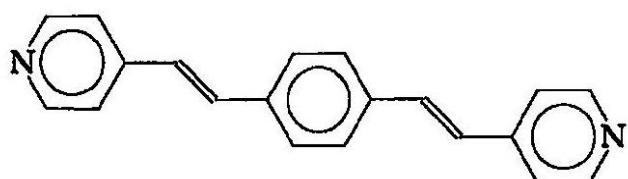
オリゴマー5、6、7および8

一般構造式：

30

【0015】

【化4】



R2 C A R1 B D R3

40

【0016】

のオリゴマーを含む物質組成物。式中、R1の置換基(複数)は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R2の置換基(複数)は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R3の置換基(複数)は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；結合AおよびBは、独立して、互いにに対してオルト、メタまたはパラのいずれかででき；結合Cは点線により示したように各ピリジル窒素に関してオルトまたはパラのいずれかででき；結合Dは点線により示したように各ピリジル窒素に関してオルトまたはパラのいずれかででき。

50

【0017】

R1、R2およびR3の置換基は好ましくはメトキシ基であり、R1、R2およびR3の置換基のうちの少なくとも2つは最も好ましくはメトキシ基である。

ビニル結合AおよびBは互いにに対してパラ位に結合するのが好ましい。

【0018】

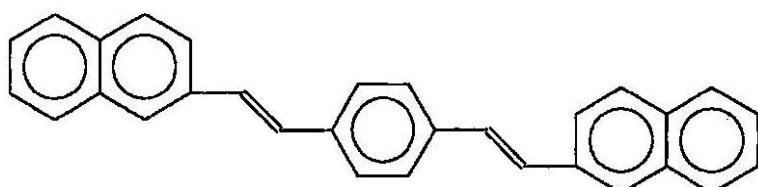
オリゴマー9および10

本発明は、一般構造：

【0019】

【化5】

10



R3/R2 C A R1 B D R4/R5

20

【0020】

のオリゴマーを含む物質組成物も含む。式中、R1の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R2の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R3の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R4の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R5の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；結合AおよびBは、独立して、互いからオルト、メタまたはパラのいずれかであることができる。

30

【0021】

結合CおよびDは、それぞれ環R2/R3およびR4/R5上の任意の位置に結合できるが、それらは上に示したように結合するのが好ましい。

R1の置換基は好ましくはメトキシ基であり、R1の置換基のうち少なくとも2つはメトキシ基である。

【0022】

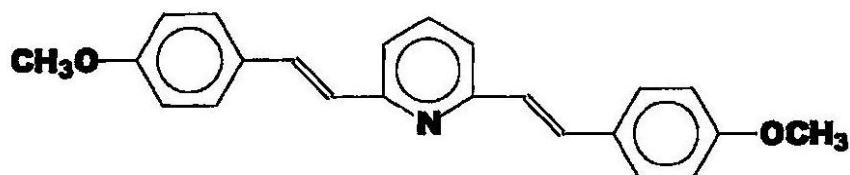
オリゴマー11、12および13

本発明は、一般構造：

【0023】

【化6】

40



R2 C A R1 B D R3

【0024】

のオリゴマーを含む物質組成物も含む。式中、R1の置換基（複数）は、独立して、水素

50

、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R₂の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R₃の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；結合AおよびBは、独立して、ピリジル窒素からオルト、メタまたはパラのいずれかであることができる。

【0025】

R₁、R₂およびR₃の置換基は好ましくはメトキシ基であり、最も好ましくはR₁、R₂およびR₃の置換基のうちの少なくとも2つはメトキシ基である。R₂およびR₃の置換基のうちの3つは好ましくはメトキシ基であることもできる。

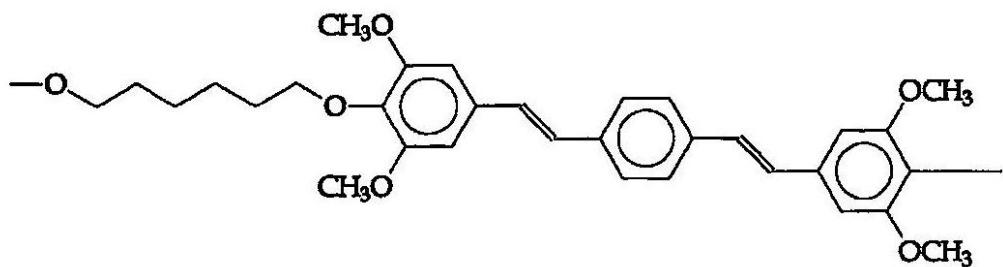
【0026】

ポリマー-6、7、8および9

一般構造：

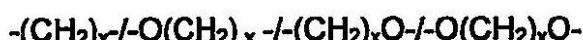
【0027】

【化7】



10

20



【0028】

のポリマーを含む物質組成物である。式中、R₁の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R₂の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R₃の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；結合AおよびBは互いに關してオルトまたはパラのいずれかであることができ；結合CおよびDは互いに關してオルトまたはパラのいずれかであることができ；結合EおよびFは互いに關してオルトまたはパラのいずれかであることができ；Yは、-(CH₂)_x-、-(CH₂)_xO-、-O(CH₂)_x- および-O(CH₂)_xO-（式中、xは1～15の整数である。

）からなる群から選択される成分であることができ；そしてnは1よりも大きい整数である。

【0029】

R₁、R₂およびR₃の置換基は好ましくはメトキシ基であり、最も好ましくはR₁、R₂およびR₃の置換基のうちの少なくとも2つはメトキシ基である。

本発明は上述したオリゴマーから誘導された多くのブロックコポリマー物質組成物を含む。

【0030】

ブロックコポリマー-1、2、3および4（Yのみ）

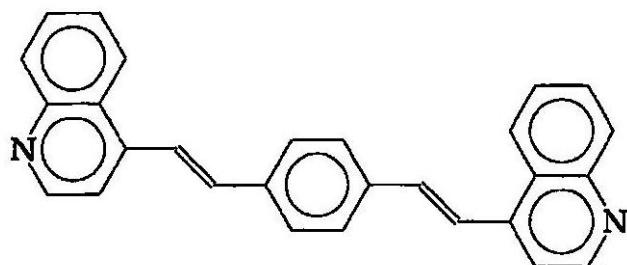
本発明は、さらに一般構造：

【0031】

【化8】

30

40



R3/R2 C

A R1 B

D R4/R5

10

- $(CH_2)_x$ - $(CH_2)_xO$ - $O(CH_2)_x$ - $O(CH_2)_xO$ -

【0032】

のブロックコポリマーを含む物質組成物も含む。式中、R 1 の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R 2 の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R 3 の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R 4 の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R 5 の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；結合 A および B は、独立して、互いからオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；結合 C は各キノイル窒素に関してオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；そして結合 D は各キノイル窒素に関してオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；Y は環 R 2 および R 3 上の任意の位置で結合される成分であることができ、そして、Y は、 $(CH_2)_x$ -、 $(CH_2)_xO$ -、 $O(CH_2)_x$ - および $O(CH_2)_xO$ -（式中、x は 1 ~ 15 の整数である。）からなる群から選択されることができ；そして n は 1 よりも大きい整数である。

20

【0033】

これらのブロックコポリマーは、上述したように、それらが誘導されるオリゴマーを有するような形状および置換基を有することができる。

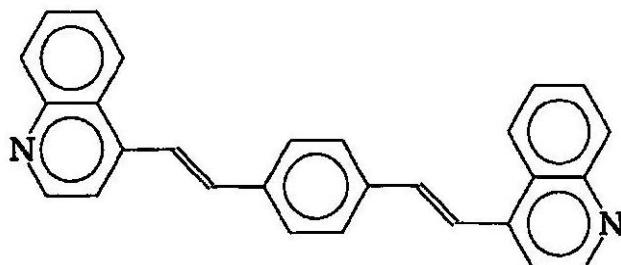
30

オリゴマー 1、2、3 および 4 のブロックコポリマー (Y, R および Z)

本発明は、さらに一般構造：

【0034】

【化9】



R6 Z

R3/R2 C

A R1 B

D R4/R5

40

【0035】

のブロックコポリマーを含む物質組成物も含む。式中、R 1 の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R 2 の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R 3 の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコ

50

キシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R 4 の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R 5 の置換基は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R 6 の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；結合 A および B は、独立して、互いからオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；結合 C は各キノイル窒素に関してオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；そして結合 D は各キノイル窒素に関してオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；Y は環 R 6 上の任意の位置で結合される成分であることができ、そして、 $-(CH_2)_x-$ 、 $-(CH_2)_xO-$ 、 $-O(CH_2)_x-$ および $-O(CH_2)_xO-$ （式中、x は 1 ~ 15 の整数である。）からなる群から選択されることができ；Z は環 R 2、R 3 および R 6 上の任意の 2 点で橋かけする成分であることができ、そして、 $-(CH_2)_x-$ 、 $-(CH_2)_xO-$ 、 $-O(CH_2)_x-$ および $-O(CH_2)_xO-$ （式中、x は 1 ~ 15 の整数である。）からなる群から選択されることができ；そして n は 1 よりも大きい整数である。

【0036】

これらのブロックコポリマーは、上述したように、それらが誘導されるオリゴマーを有するような形状および置換基を有することができる。

オリゴマー 5、6、7 および 8 のブロックコポリマー (Y のみ)

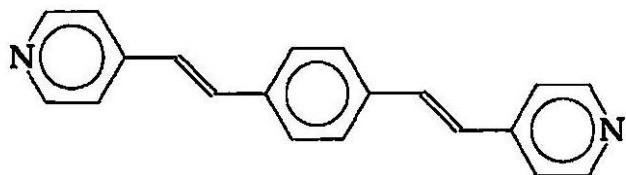
本発明は、さらに一般構造：

【0037】

【化10】

10

20



R2 C A R1 B D R3

【0038】

30

のブロックコポリマーを含む物質組成物も含む。式中、R 1 の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R 2 の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R 3 の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；結合 A および B は、独立して、互いからオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；結合 C は各ピリジル窒素に関してオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；そして結合 D は各ピリジル窒素に関してオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；Y は環 R 2 上の任意の位置で結合される成分であることができ、そして、Y は、 $-(CH_2)_x-$ 、 $-(CH_2)_xO-$ 、 $-O(CH_2)_x-$ および $-O(CH_2)_xO-$ （式中、x は 1 ~ 15 の整数である。）からなる群から選択される成分であることができ；そして n は 1 よりも大きい整数である。

【0039】

これらのブロックコポリマーは、上述したように、それらが誘導されるオリゴマーを有するような形状および置換基を有することができる。

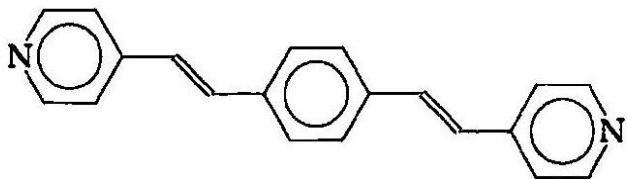
オリゴマー 5、6、7 および 8 のブロックコポリマー (Y, R および Z)

本発明は、さらに一般構造：

【0040】

【化11】

40



R4 Z

R2 C

A R1 B

D R3

【0041】

のブロックコポリマーを含む物質組成物も含む。式中、R1の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R2の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R3の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R4の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；結合AおよびBは、独立して、互いからオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；結合Cは各ピリジル窒素に関してオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；結合Dは各ピリジル窒素に関してオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；Yは環R4上の任意の位置で結合される成分であることができ、そして、 $-(CH_2)_x-$ 、 $-(C_6H_5)_xO-$ 、 $-O(CH_2)_x-$ および $-O(CH_2)_xO-$ （式中、xは1～15の整数である。）からなる群から選択されることができ；Zは環R2およびR4上の任意の2点で結合される橋かけする成分であることができ、そして、 $-(CH_2)_x-$ 、 $-(CH_2)_xO-$ 、 $-O(CH_2)_x-$ および $-O(CH_2)_xO-$ （式中、xは1～15の整数である。）からなる群から選択されることができ；そしてnは1よりも大きい整数である。

10

【0042】

これらのブロックコポリマーは、上述したように、それらが誘導されるオリゴマーを有するような形状および置換基を有することができる。

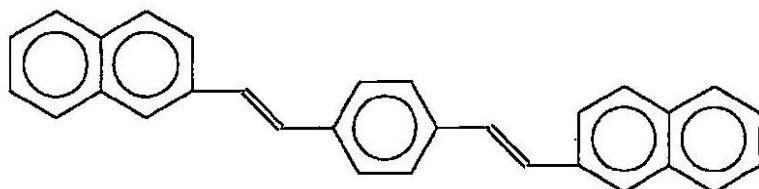
オリゴマー9および10のブロックコポリマー（Yのみ）

本発明は、さらに一般構造：

【0043】

20

【化12】



R3/R2 C A R1 B D R4/R5

30

【0044】

のブロックコポリマーを含む物質組成物も含む。式中、R1の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R2の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R3の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R4の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R5の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；結合AおよびBは、互いからオルト、メタまたはパラのいずれかで

40

あることができ；Yは環R2またはR3上の任意の位置で結合される成分であることができ、そして、Yは、 $-(CH_2)_x-$ 、 $-(CH_2)_xO-$ 、 $-O(CH_2)_x-$ および $-O(CH_2)_xO-$ （式中、xは1～15の整数である。）からなる群から選択される成分であることができ；そしてnは1よりも大きい整数である。

【0045】

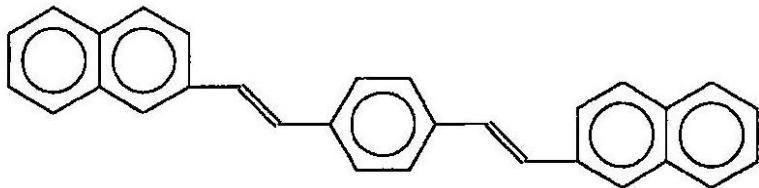
これらのブロックコポリマーは、上述したように、それらが誘導されるオリゴマーを有するような形状および置換基を有することができる。

オリゴマー9および10のブロックコポリマー（Y, RおよびZのみ）

本発明は、さらに一般構造：

【0046】

【化13】



R6

R3/R2 C

A R1 B

D R4/R5

10

20

【0047】

のブロックコポリマーを含む物質組成物も含む。式中、R1の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R2の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R3の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R4の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R5の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；R6の置換基（複数）は、独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、およびアリール基からなる群から選択され；結合AおよびBは、互いからオルト、メタまたはパラのいずれかであることができ；Yは環R6上の任意の位置で結合される成分であることができ、そして、 $-(CH_2)_x-$ 、 $-(CH_2)_xO-$ 、 $-O(CH_2)_x-$ および $-O(CH_2)_xO-$ （式中、xは1～15の整数である。）からなる群から選択されることができ；Zは環R2またはR3およびR6上の任意の2点で橋かけする成分であることができ、そして、 $-(CH_2)_x-$ 、 $-(CH_2)_xO-$ 、 $-O(CH_2)_x-$ および $-O(CH_2)_xO-$ （式中、xは1～15の整数である。）からなる群から選択されることができ；そしてnは1よりも大きい整数である。

30

【0048】

これらのブロックコポリマーは、上述したように、それらが誘導されるオリゴマーを有するような形状および置換基を有することができる。

40

本発明の物質組成物は、たとえば、公知の製造手順に従って製造できるような広範囲の電子デバイスを製作するのに使用できる。これらのデバイスには、一色および多色デバイス、色可変デバイス、赤外発光デバイスを含むポリマー発光デバイス；2色および多色SCALEデバイスを含むいわゆるSCALEデバイス等がある。本発明の物質組成を使用できるその他のデバイスには光電流デバイスおよびポリマー系トランジスター等がある。これらのデバイスの例は、米国特許第6,004,681号；第5,955,834；第5,858,561号；第5,663,573号各明細書およびいくつかの継続特許出願番号09/041,337；08/902,145；08/901,88および60/187,278号に開示されており、これらの特許明細書を本明細書に参照として含める。

【0049】

50

本発明の物質組成は、それらが層化したポリマーデバイスに使用することができるような2極性であることができ、そして公知の配置にしたがう、電子もしくは孔透過性物質および／または発光層の一部を形成できる。本物質組成は上述したデバイスのブレンドの成分としても使用できる。

【0050】

好適な実施態様の詳細な既述

本発明の上述の概要にしたがって、下記は本発明の例証的実施例を表し、ベストモードを含む。本明細書で記載した好適な実施態様は、網羅的であることまたは開示した精密な変動に本発明を制限することを意図していない。それらは、本発明の物質組成物および方法、ならびに当該物質組成物の用途を説明するために選択しつつ記載し、その結果、当業者は本発明を実施できる。

10

【0051】

下記はポリマー1および2（実施例1および2にそれぞれ記載）を製造できるモノマーの製造法を記載する。

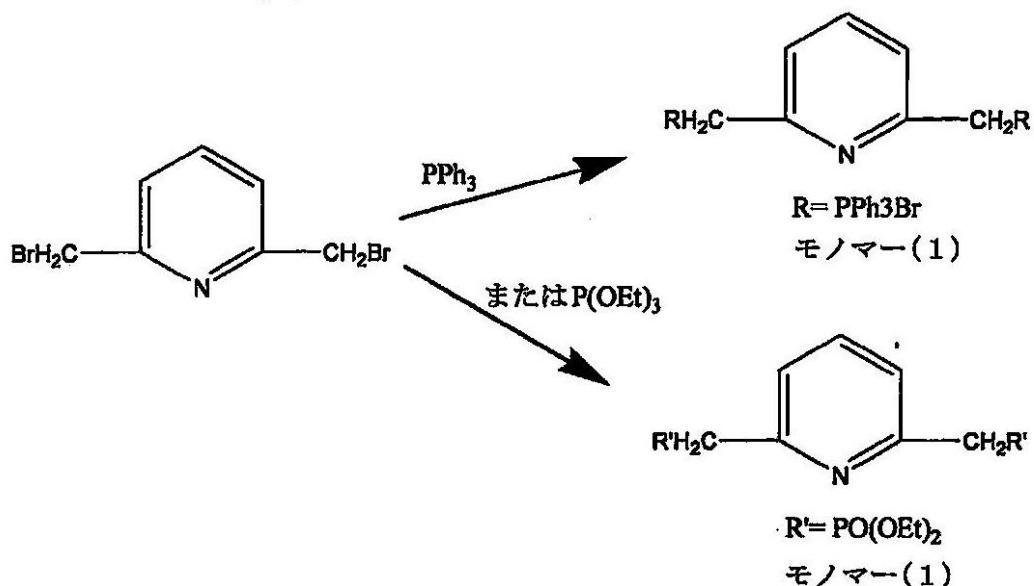
モノマー合成

下記はポリマー1およびポリマー2のモノマー合成スキームである。

【0052】

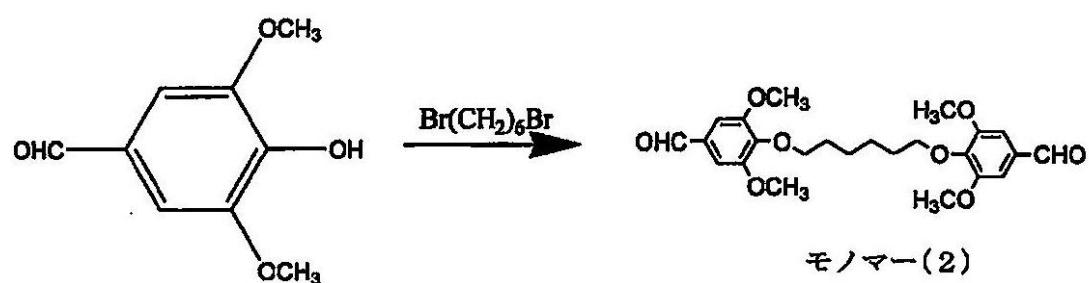
【化14】

ポリマー1のモノマー(1):



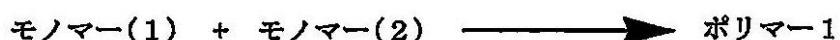
(類似の合成方法をMacromolecule, 26, 1188-1190, 1993に見出すことができる)

ポリマー1のモノマー(2):



(類似の合成方法をMacromolecule, 26, 1188-1190, 1993に見出すことができる)

30



【0053】

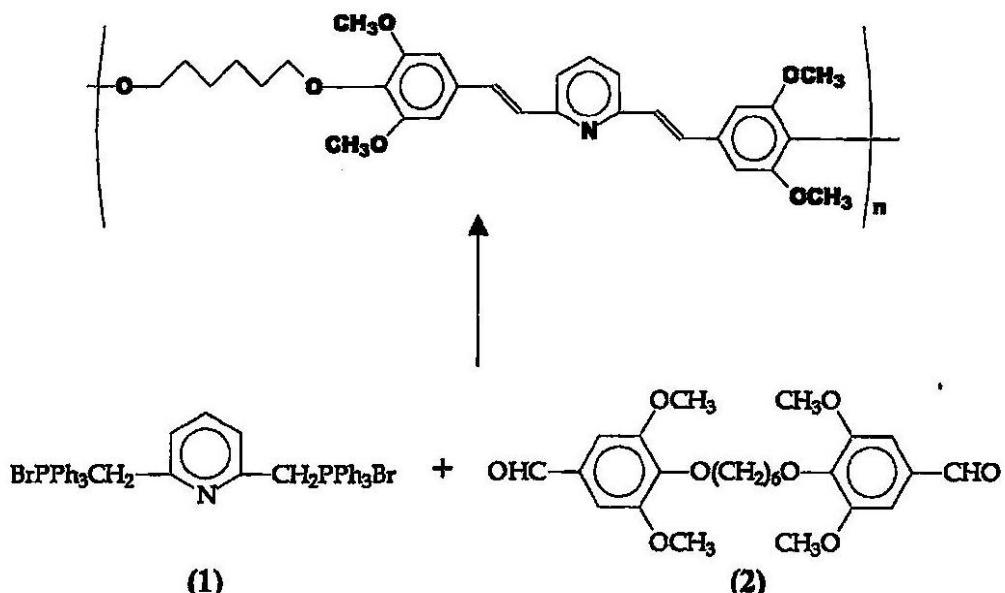
実施例1 - ポリマー1 : 150mg

本実施例は、本発明の一実施態様にしたがうポリマーを製造できる合成スキームを示す。

【0054】

【化15】

40



〔 0 0 5 5 〕

150mL THF 中の 502mg (1.12ミリモル) のジアルデヒド(2)および 890mg (1.12ミリモル) の 2,6-ピリジリレンビス(トリフェニルホスホニウムプロミド) (1) の攪拌下の溶液に 10mL の *KotBu* 溶液 (THF 中 2M) (過剰) を滴加した。得られた混合物を添加後 2 時間還流した。THF を除き、固体の生成物を CHCl_3 中に溶解し、次いで、MeOH より沈殿を生じさせた。得られた沈殿を吸引濾過により集めた。メタノールを用いるソックスレー抽出により 12 時間さらに精製し、淡黄色固体としてポリマー 1 を得た。固体生成物を真空オープン中 50 度 2 日間乾燥した (92% 収率)。下記の NMR データを得た: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.4 (m, 4 H), 1.6 (t, 4 H), 3.7 (s, 12 H), 3.9 (t, 4 H), 6.7 (s, 4 H), 7.0 (t, 1 H), 7.1 (d, 4 H), 7.5 (d, 2 H)。

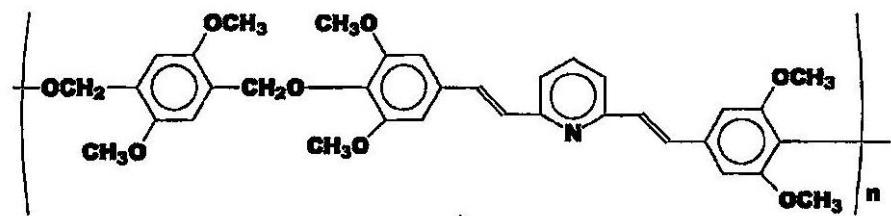
【 0 0 5 6 】

実施例 2 - ポリマー 2 : 360mg

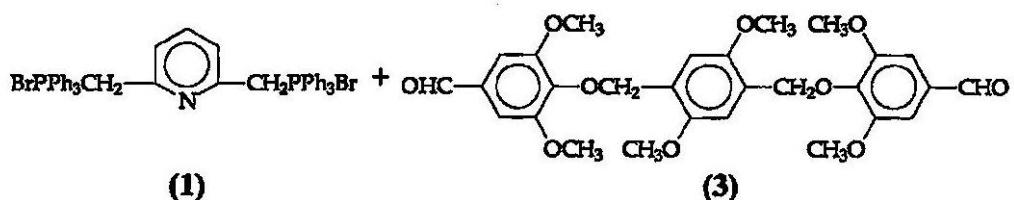
本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうポリマーが製造できる合成スキームを示す。

【 0 0 5 7 】

【化 1 6】



10



〔 0 0 5 8 〕

150mL THF 中の 1.2g (2.28 ミリモル) のジアルデヒド(3)および 1.8g (2.28 ミリモル) の 2,6-ピリジリレンビス(トリフェニルホスホニウムプロミド) (1) の攪拌下の溶液に 10mL の *KotBu* 溶液(THF 中 2M) (過剰) を滴加した。得られた混合物を添加後 2 時間還流した。THF を除き、固体の生成物を CHCl_3 中に溶解し、次いで、MeOH より沈殿を生じさせた。得られた沈殿を吸引濾過により集めた。メタノールを用いるソックスレー抽出により 12 時間さらに精製し、淡黄色固体としてポリマー 2 を得た。固体生成物を真空オープン中 50 で 2 日間乾燥した(90% 収率)。下記の NMR データを得た: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.7 (d, 18 H), 5.0 (s, 4 H), 6.7 (s, 4 H), 6.8, (s, 2 H), 7.0 (t, 1 H), 7.1 (d, 4 H), 7.5 (d, 2 H)。

20

〔 0 0 5 9 〕

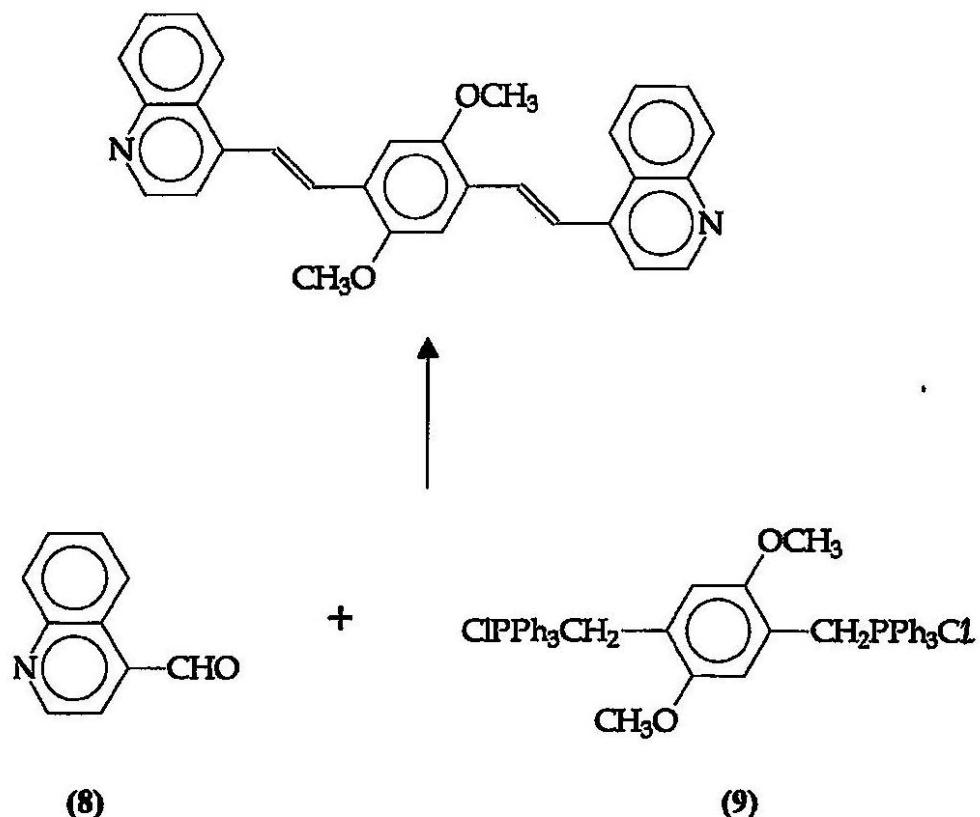
実施例 3 - オリゴマー 1: 116 mg

30

本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうオリゴマーが製造できる合成スキームを示す。

【 0 0 6 0 】

【化 1 7】



〔 0 0 6 1 〕

50mlエタノール中の0.91 g (5.80 ミリモル)の4-キノリンカルボキシアルデヒド (8)および2.0 g (2.63ミリモル)の[2,5-ジメトキシ-1,4-キシリレン]-ビス(トリフェニルホスホニウムクロリド) (9)の攪拌下の溶液に、10ml EtONa溶液(エタノール中2M) (過剰)を滴加した。得られた混合物を添加後2時間攪拌した。エタノールを除き、固体生成物をヘキサンおよび水で洗った。酢酸エチルで生成物を溶解させ、次いで、フラッシュカラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン:酢酸エチル=1:1)により橙色固体として目的生成物を得た。次いで、この固体生成物をヘキサンおよび酢酸エチルから再結晶をし、橙色結晶を得た(収率=55%)。下記のNMRデータを得た: ¹H-NMR (CDCl₃): 4.0 (s, 6 H), 7.2 (d, 4 H), 7.7 (m, 6 H), 7.9 (d, 2 H), 8.1 (d, 2 H), 8.2 (d, 2 H), 8.9 (d, 2 H)。

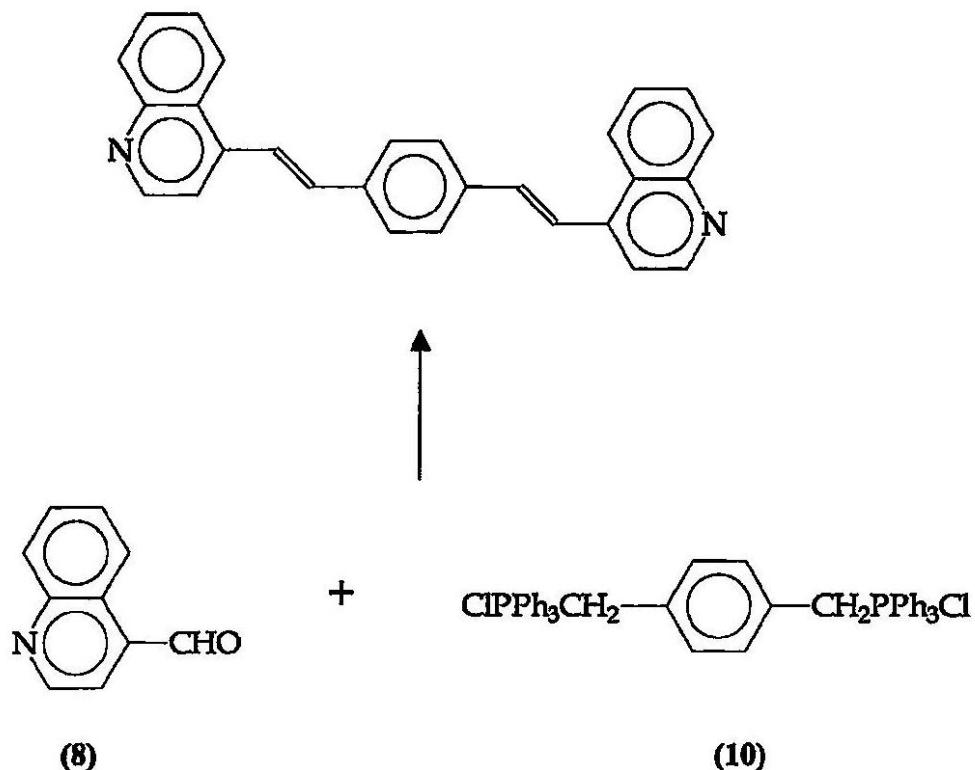
【 0 0 6 2 】

実施例 4 - オリゴマ - 2 : 60 mg

本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうオリゴマーが製造できる合成スキームを示す

[0 0 6 3]

【化 1 8】



〔 0 0 6 4 〕

500mLエタノール中の0.32 g (2.04 ミリモル)の4-キノリンカルボキシアルデヒド (8) および0.85 g (1.21ミリモル)の1,4-キシリレン-ビス (トリフェニルホスホニウムクロリド) (10) の攪拌下の溶液に、10mL EtONa溶液(エタノール中2M) (過剰)を滴加した。得られた混合物を添加後2時間攪拌した。エタノールを除き、固体生成物をヘキサンおよび水で洗った。酢酸エチルで生成物を溶解させ、次いで、フラッシュカラムクロマトグラフィー (SiO₂、ヘキサン:酢酸エチル=1:1)により黄色固体として目的生成物を得た。次いで、この固体生成物をヘキサンおよび酢酸エチルから再結晶をし、淡黄色結晶を得た(収率=59%)。下記のNMRデータを得た: ¹H-NMR (CDCl₃): 7.2 (d, 2 H), 7.4 (d, 2 H), 7.7 (m, 8 H), 7.9 (d, 2 H), 8.1 (d, 2 H), 8.2 (d, 2 H), 8.9 (d, 2 H)。

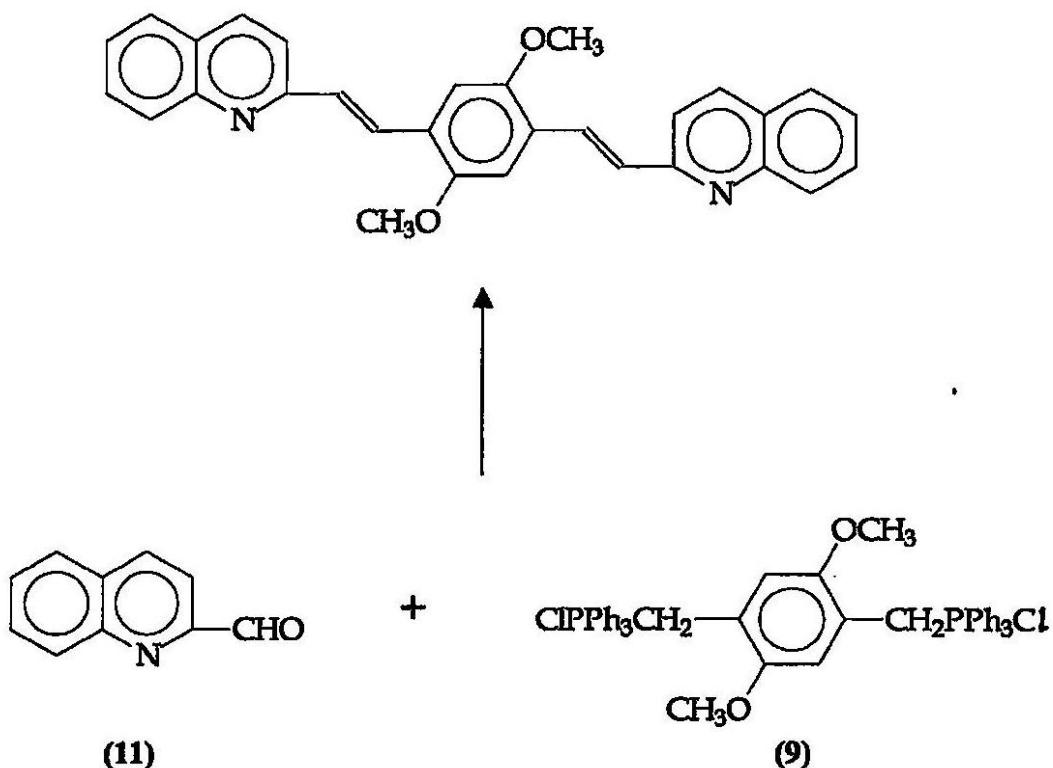
【 0 0 6 5 】

実施例 5 - オリゴマー 3 :30mg

本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうオリゴマーが製造できる合成スキームを示す。

【 0 0 6 6 】

【化 1 9 】



【0067】

150mlエタノール中の1.0g (6.37ミリモル)の2-キノリンカルボキシアルデヒド (11)および2.2 g (2.90ミリモル)の[2,5-ジメトキシ-1,4-キシリレン]-ビス(トリフェニルホスホニウムクロリド) (9)の攪拌下の溶液に、10ml EtONa溶液(エタノール中2M) (過剰)を滴加した。得られた混合物を添加後2時間攪拌した。エタノールを除き、固体生成物をヘキサンおよび水で洗った。クロロホルムで生成物を溶解させ、次いで、フラッシュカラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン:酢酸エチル=1:1)により橙黄色固体として目的生成物を得た。次いで、この固体生成物をヘキサンおよび酢酸エチルから再結晶をし、橙黄色結晶を得た(収率=49%)。下記のNMRデータを得た: ¹H-NMR (CDCl₃): 4.0 (s, 6 H), 7.3 (d, 4 H), 7.5 (m, 4 H), 8.0 (m, 6 H), 8.1 (m, 4 H)。

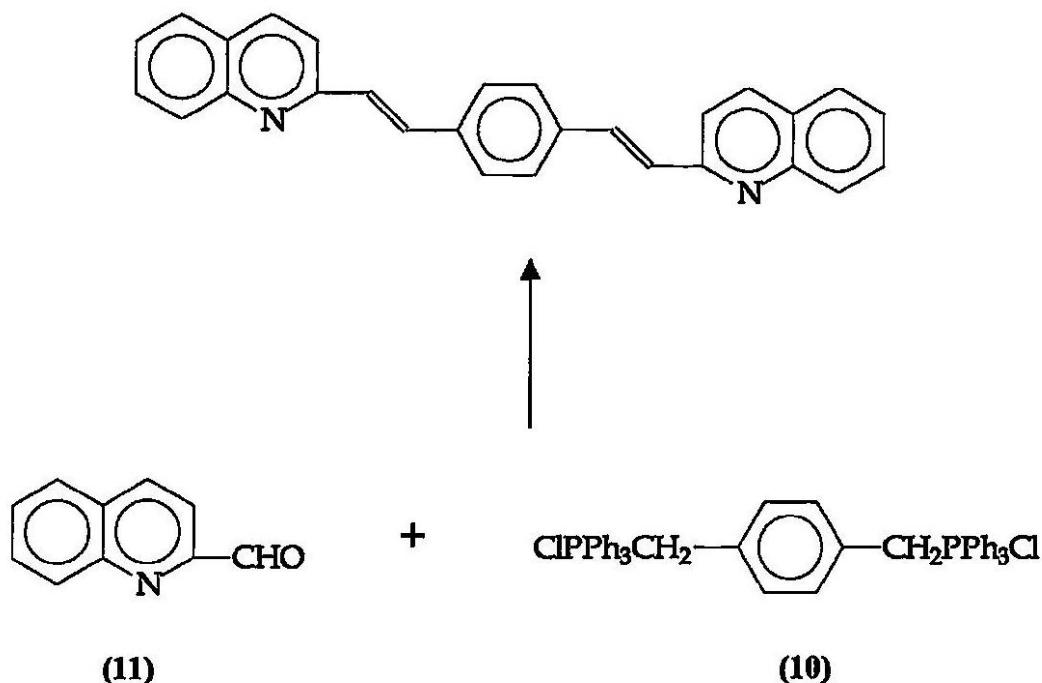
【0068】

実施例6 - オリゴマー4:100mg

本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうオリゴマーが製造できる合成スキームを示す。

【0069】

【化20】



【0070】

100ml エタノール中の3.2g (20.38 ミリモル)の2-キノリンカルボキシアルデヒド (11) および8.5 g (12.14ミリモル)の1,4-キシリレン-ビス (トリフェニルホスホニウムクロリド) (10) の攪拌下の溶液に、30ml EtONa溶液(エタノール中2M) (過剰)を滴加した。得られた混合物を添加後2時間攪拌した。エタノールを除き、固体生成物をヘキサンおよび水で洗った。クロロホルムで生成物を溶解させ、次いで、フラッシュカラムクロマトグラフィー (SiO₂、ヘキサン:酢酸エチル=1:1)により淡黄色固体として目的生成物を得た。次いで、この固体生成物をヘキサンおよび酢酸エチルから再結晶をし、淡黄色結晶を得た(収率=48%)。下記のNMRデータを得た: ¹H-NMR (CDCl₃): 7.1 (d, 2 H), 7.3 (d, 2 H), 7.4 (m, 4 H), 7.7 (m, 8 H), 8.0 (m, 4 H)。

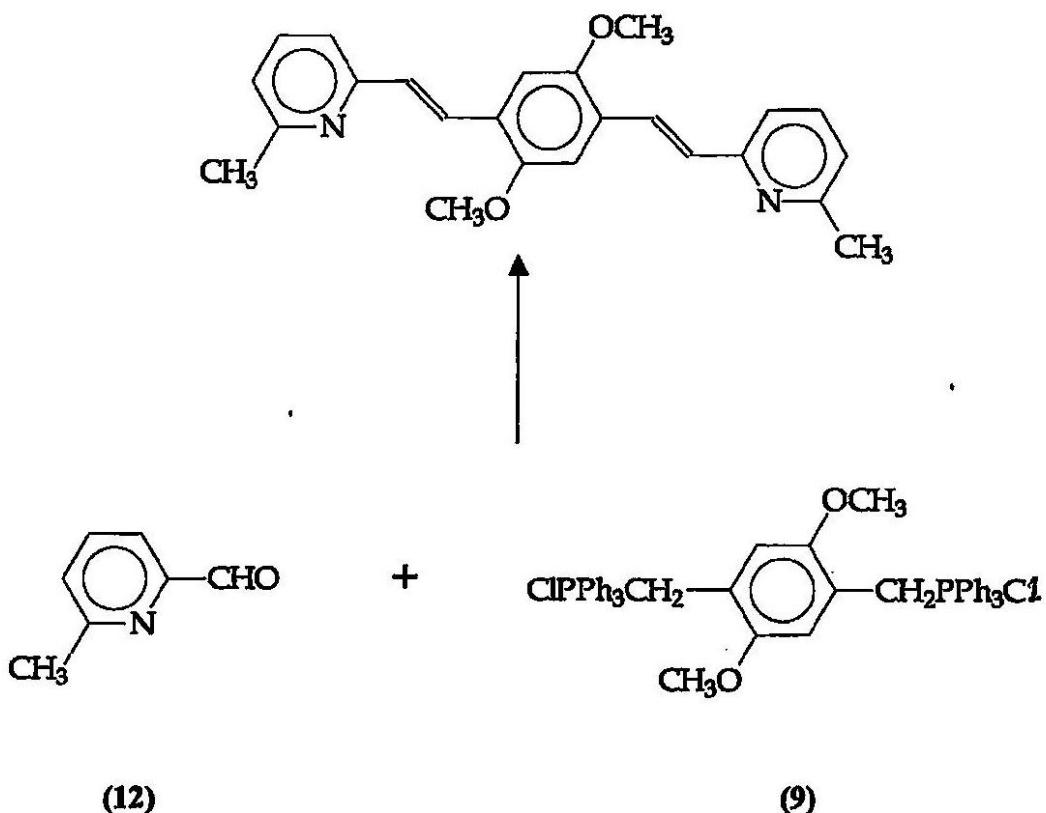
【0071】

実施例7 - オリゴマー 5:10mg

本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうオリゴマーが製造できる合成スキームを示す。

【0072】

【化21】



【0073】

50mlエタノール中の0.16g (1.32ミリモル)の6-メチル-2-ピリジンカルボキシアルデヒド(12)および0.5g (0.66ミリモル)の[2,5-ジメトキシ-1,4-キシリレン]-ビス(トリフェニルホスホニウムクロリド)(9)の攪拌下の溶液に、10ml EtONa溶液(エタノール中2M) (過剰)を滴加した。得られた混合物を添加後一夜攪拌した。エタノールを除き、固体生成物をヘキサンおよび水で洗った。酢酸エチルで生成物を溶解させ、次いで、フラッシュカラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン:酢酸エチル=1:1)により緑色固体として目的生成物を得た。次いで、この固体生成物をヘキサンおよび酢酸エチルから再結晶をし、緑色結晶を得た(収率=57%)。下記のNMRデータを得た: ¹H-NMR (CDCl₃): 2.5 (s, 6 H), 3.8 (s, 6 H), 6.9 (d, 2 H), 7.1 (d, 4 H), 7.4 (t, 2 H), 7.5 (s, 2 H), 7.7 (d, 2 H)。

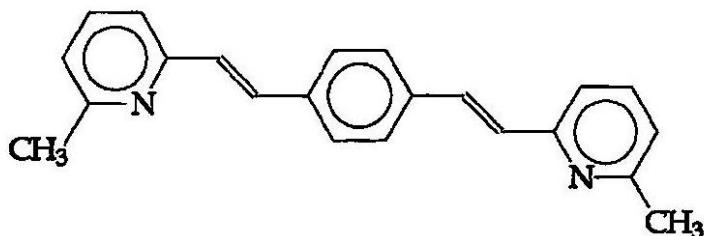
【0074】

実施例8 - オリゴマー6:20mg

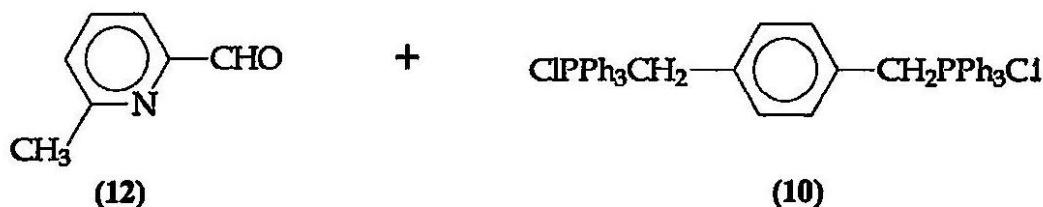
本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうオリゴマーが製造できる合成スキームを示す。

【0075】

【化22】



10



20

【0076】

50mlエタノール中の0.17g (1.40ミリモル)の6-メチル-2-ピリジンカルボキシアルデヒド(12)および0.5g (0.71ミリモル)の1,4-キシリレン-ビス(トリフェニルホスホニウムクロリド)(10)の攪拌下の溶液に、10ml EtONa溶液(エタノール中2M) (過剰)を滴加した。得られた混合物を添加後一夜攪拌した。エタノールを除き、固体生成物をヘキサンおよび水で洗った。クロロホルムで生成物を溶解させ、次いで、フラッシュカラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン:酢酸エチル=1:1)により淡黄色固体として目的生成物を得た。次いで、この固体生成物をヘキサンおよび酢酸エチルから再結晶をし、淡黄色結晶を得た(収率=52%)。下記のNMRデータを得た: ¹H-NMR (CDCl₃): 2.5 (s, 6 H), 6.7 (d, 4 H), 7.1 (d, 4 H), 7.4 (t, 2 H), 7.5 (d, 2 H), 7.7 (d, 2 H)。

30

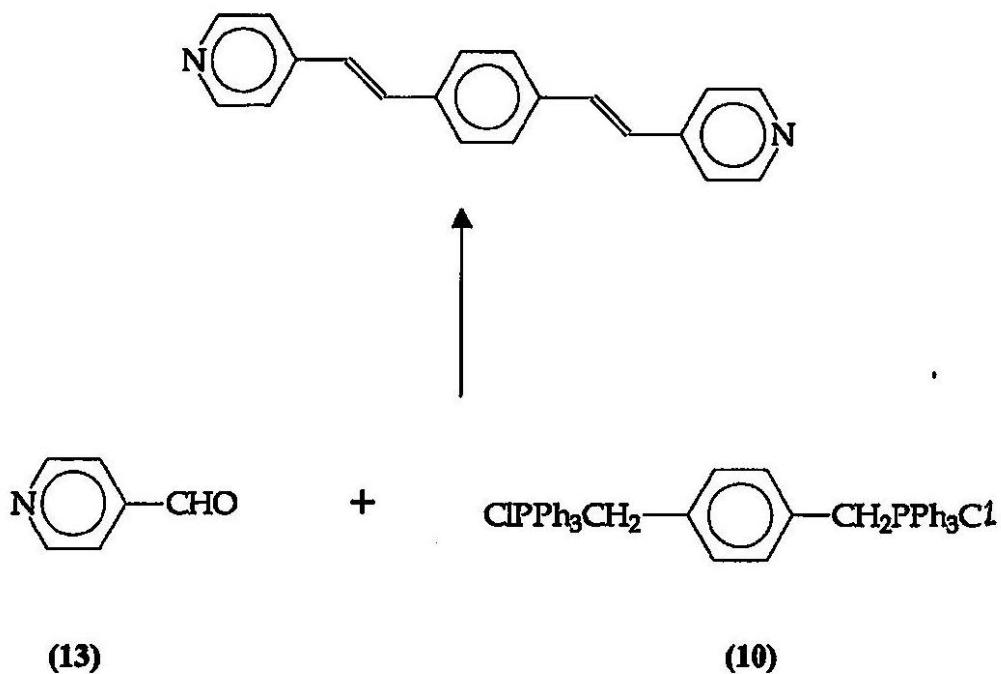
【0077】

実施例9 - オリゴマー7:40mg

本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうオリゴマーが製造できる合成スキームを示す。

【0078】

【化23】



【0079】

50ml エタノール中の0.38g (3.55ミリモル)の4-ピリジンカルボキシアルデヒド(13)および1.0g (1.43ミリモル)の1,4-キシリレン-ビス(トリフェニルホスホニウムクロリド)(10)の攪拌下の溶液に、10ml EtONa溶液(エタノール中2M) (過剰)を滴加した。得られた混合物を添加後3時間攪拌した。エタノールを除き、固体生成物をヘキサンおよび水で洗った。クロロホルムで生成物を溶解させ、次いで、フラッシュカラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン:酢酸エチル=1:1)により淡黄色固体として目的生成物を得た。次いで、この固体生成物をヘキサンおよび酢酸エチルから再結晶をし、淡黄色結晶を得た(収率=43%)。下記のNMRデータを得た: ¹H-NMR (CDCl₃): 7.0 (d, 4 H), 7.3 (d, 4 H), 7.5 (d, 4 H), 8.4 (d, 4 H)。

【0080】

実施例 10 - オリゴマー 8:30mg

本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうオリゴマーが製造できる合成スキームを示す。

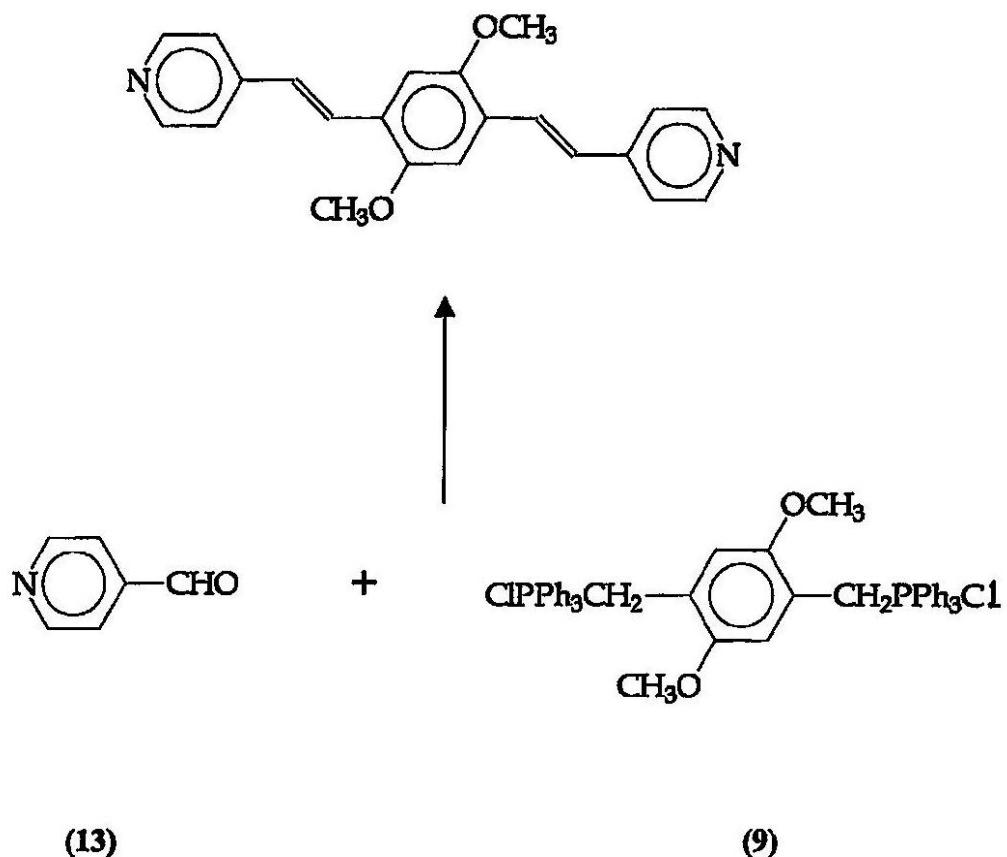
【0081】

【化24】

20

30

30



【 0 0 8 2 】

50mlエタノール中の0.38g (3.55ミリモル)の4-ピリジンカルボキシアルデヒド(13)および1.0g (1.32ミリモル)の[2,5-ジメトキシ-1,4-キシリレン]-ビス(トリフェニルホスホニウムクロリド) (9)の攪拌下の溶液に、10ml EtONa溶液(エタノール中2M) (過剰)を滴加した。得られた混合物を添加後3時間攪拌した。エタノールを除き、固体生成物をヘキサンおよび水で洗った。クロロホルムで生成物を溶解させ、次いで、フラッシュカラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン:酢酸エチル=1:1)により橙色固体として目的生成物を得た。次いで、この固体生成物をヘキサンおよび酢酸エチルから再結晶をし、橙色結晶を得た(収率=46%)。下記のNMRデータを得た: ¹H-NMR (CDCl₃): 3.8 (s, 6 H), 7.0 (d, 4 H), 7.3 (d, 4 H), 7.5 (s, 2 H), 8.5 (d, 4 H)。

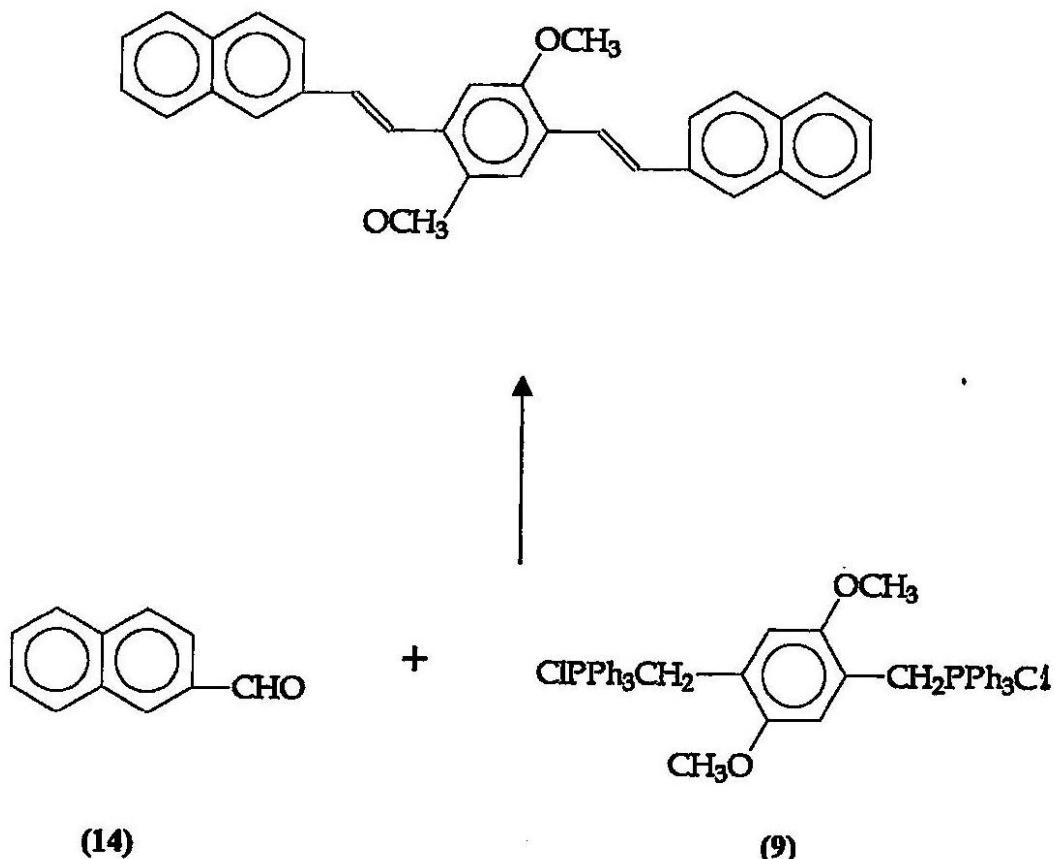
【 0 0 8 3 】

実施例 1 1 - オリゴマー 9 : 320mg

本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうオリゴマーが製造できる合成スキームを示す。

[0 0 84]

【化 2.5】



【0085】

50mlエタノール中の0.24g (0.15ミリモル)の2-ナフトアルデヒド(14)および0.5g (0.071ミリモル)の[2,5-ジメトキシ-1,4-キシリレン]-ビス(トリフェニルホスホニウムクロリド) (9)の攪拌下の溶液に、10ml EtONa溶液(エタノール中2M) (過剰)を滴加した。得られた混合物を添加後3時間攪拌した。エタノールを除き、固体生成物をヘキサンおよび水で洗った。クロロホルムで生成物を溶解させ、次いで、フラッシュカラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン:酢酸エチル=1:1)により緑色固体として目的生成物を得た。次いで、この固体生成物をヘキサンおよび酢酸エチルから再結晶をし、緑色結晶を得た(収率=59%)。下記のNMRデータを得た: ¹H-NMR (CDCl₃): 3.8 (s, 6 H), 6.7 (s, 2 H), 7.1 (d, 4 H), 7.3 (m, 4 H), 7.6 (m, 8 H)。

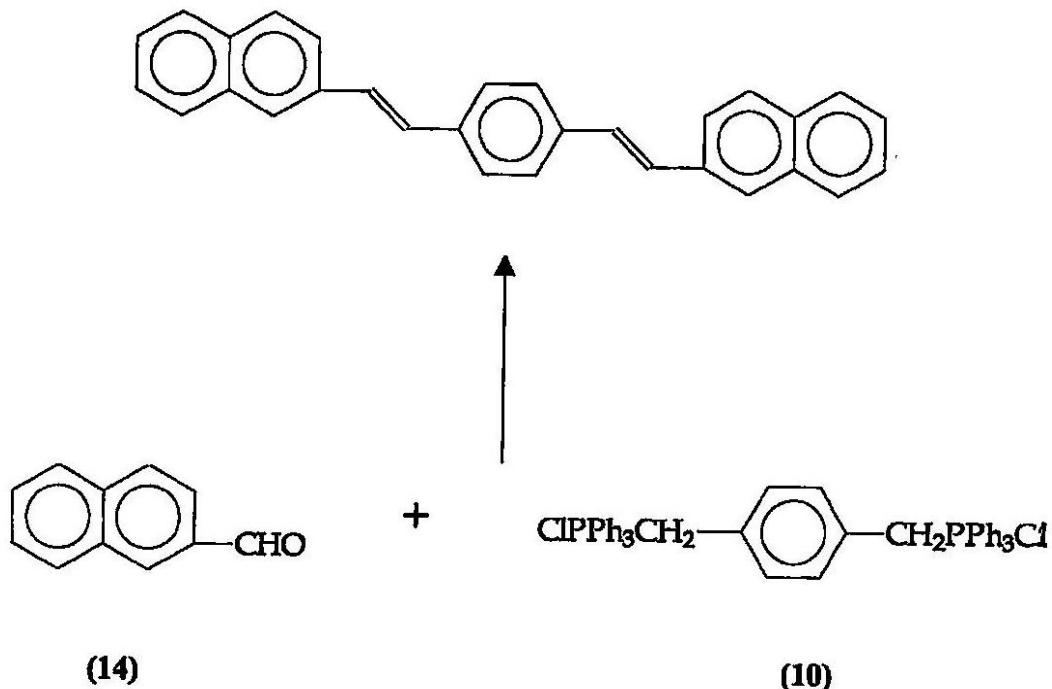
【0086】

実施例12 - オリゴマー10:400mg

本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうオリゴマーが製造できる合成スキームを示す。

【0087】

【化26】



【0088】

50mLエタノール中の0.24g (0.15ミリモル)の2-ナフトアルデヒド(14)および0.5g (0.071ミリモル)の1,4-キシリレン-ビス(トリフェニルホスホニウムクロリド) (10)の攪拌下の溶液に、10mL EtONa溶液(エタノール中2M) (過剰)を滴加した。得られた混合物を添加後3時間攪拌した。エタノールを除き、固体生成物をヘキサンおよび水で洗った。クロロホルムで生成物を溶解させ、次いで、フラッシュカラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン:クロロホルム=1:1)により淡黄色固体として目的生成物を得た(収率=50 %)。下記のNMRデータを得た: ¹H-NMR (CDCl₃): 3.8 (s, 6 H), 6.7 (s, 2 H), 7.1 (d, 4 H), 7.3 (m, 8 H), 7.6 (m, 8 H)。

【0089】

実施例13 - ポリマー6

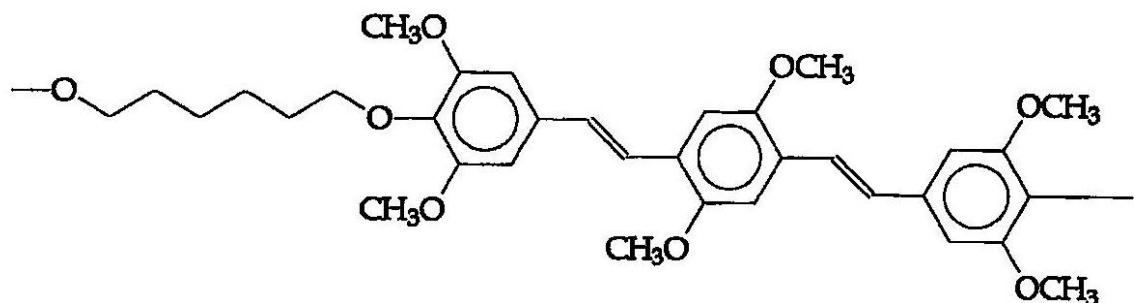
本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうポリマーが製造できる合成スキームを示す。

【0090】

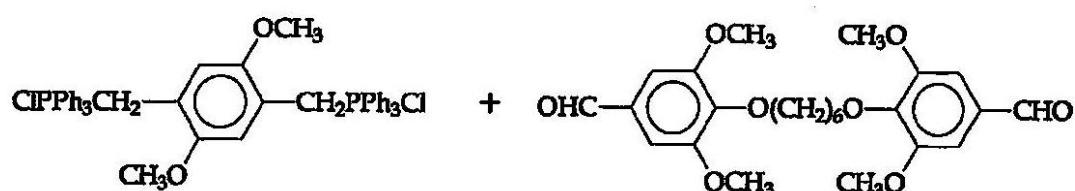
【化27】

20

30



10



20

(9)

(2)

【0091】

100ml $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (1:3)中の600mg (1.34ミリモル)のジアルデヒド(2)および1.02g (1.34ミリモル)の[2,5-ジメトキシ-1,4-キシリレン]-ビス(トリフェニルホスホニウムクロリド) (9)の攪拌下の溶液に、10ml EtONa 溶液(エタノール中2M) (過剰)を滴加した。得られた混合物を添加後一夜還流した。溶媒を除き、固体生成物を希塩酸で洗い、次いで、クロロホルムで溶解させ、次いでエタノールから沈殿を生じさせた。得られた沈殿物を吸引濾過により集めた。メタノールを用いるソックスレー抽出により24時間さらに精製し、緑色固体としてポリマー6を得た。固体生成物を真空オーブン中50℃で2日間乾燥した(88% 収率)。下記のNMRデータを得た: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.4 (m, 4 H), 1.6 (m, 4 H), 3.7 (s, 12 H), 3.9 (t, 4 H), 4.1 (s, 6 H), 6.7 (s, 4 H), 7.1 (d, 4 H), 7.5 (d, 2 H)。

30

【0092】

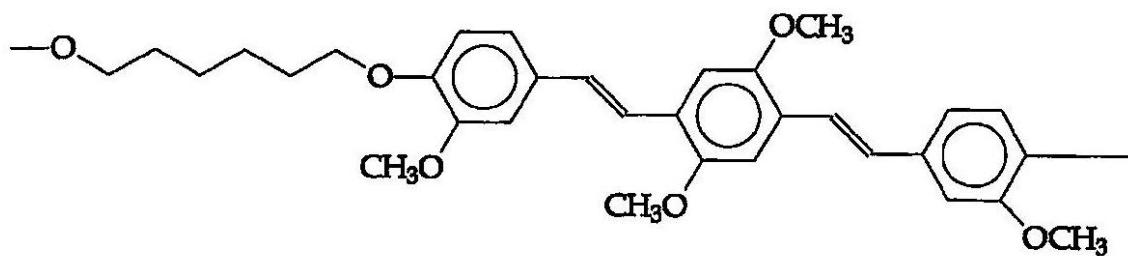
実施例14 - ポリマー7: 60mg

本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうポリマーが製造できる合成スキームを示す。

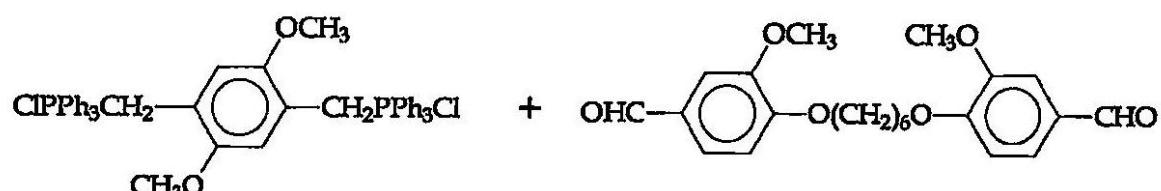
【0093】

【化28】

40



10



20

(9)

(15)

【0094】

100mL $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (1:3) 中の 1.0g (2.59ミリモル) のジアルデヒド (15) および 1.97g (2.59ミリモル) の [2,5-ジメトキシ-1,4-キシリレン]-ビス(トリフェニルホスホニウムクロリド) (9) の攪拌下の溶液に、10mL EtONa 溶液(エタノール中2M) (過剰) を滴加した。得られた混合物を添加後一夜還流した。溶媒を除き、固体生成物を希塩酸で洗い、次いで、クロロホルム中に溶解させ、次いでエタノールから沈殿を生じさせた。得られた沈殿物を吸引濾過により集めた。メタノールを用いるソックスレー抽出により 24 時間さらに精製し、緑色固体としてポリマー-7を得た。固体生成物を真空オーブン中 50 $^{\circ}\text{C}$ で 2 日間乾燥した (90% 収率)。下記のNMRデータを得た: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.4 (m, 4 H), 1.6 (m, 4 H), 3.7 (s, 6 H), 3.9 (t, 4 H), 4.1 (s, 6 H), 6.7 (s, 2 H), 7.1 (d, 4 H), 7.5 (m, 6 H)。

30

【0095】

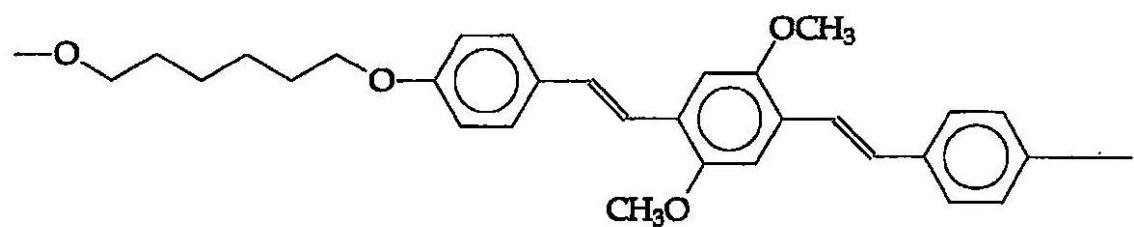
実施例 15 - ポリマー-8 : 70mg

本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうポリマーが製造できる合成スキームを示す。

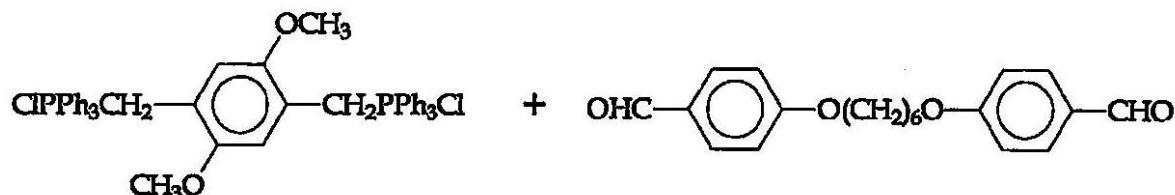
【0096】

【化29】

40



10



20

(9)

(16)

【0097】

100ml $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (1:3) 中の 1.0g (3.07ミリモル) のジアルデヒド (16) および 2.33g (3.07ミリモル) の [2,5-ジメトキシ-1,4-キシリレン]-ビス(トリフェニルホスホニウムクロリド) (9) の攪拌下の溶液に、10ml EtONa 溶液(エタノール中2M) (過剰) を滴加した。得られた混合物を添加後一夜還流した。溶媒を除き、固体生成物を希塩酸で洗い、次いで、クロロホルム中に溶解させ、次いでエタノールから沈殿を生じさせた。得られた沈殿物を吸引濾過により集めた。メタノールを用いるソックスレー抽出により 24 時間さらに精製し、緑色固体としてポリマー-8を得た。固体生成物を真空オーブン中 50 $^{\circ}\text{C}$ で 2 日間乾燥した (90% 収率)。下記のNMRデータを得た: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.4 (m, 4 H), 1.6 (m, 4 H), 3.7 (s, 6 H), 3.9 (t, 4 H), 4.1 (s, 6 H), 6.7 (s, 2 H), 7.1 (d, 4 H), 7.5 (m, 8 H)。

30

【0098】

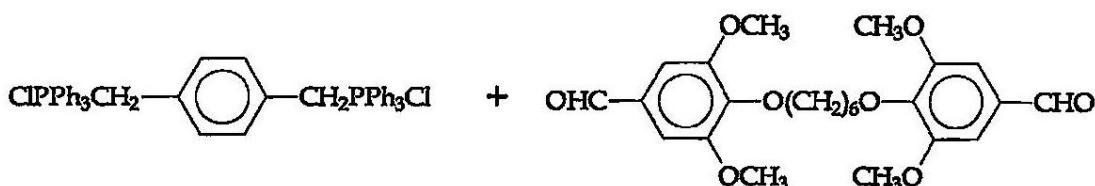
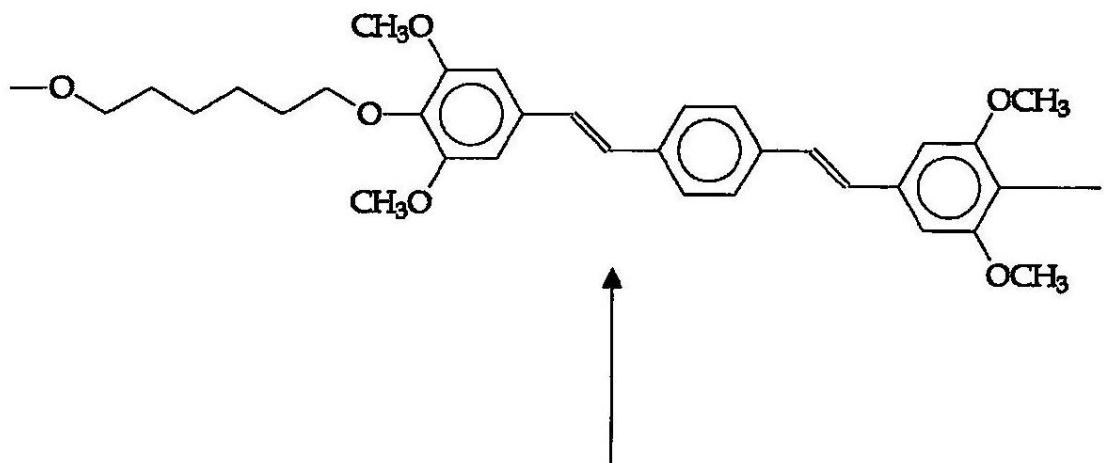
実施例 16 - ポリマー-9 : 110mg

本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうポリマーが製造できる合成スキームを示す。

【0099】

【化30】

40



(10)

(2)

【0100】

100mL $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (1:3) 中の 2.0mg (4.48ミリモル) のジアルデヒド (2) および 3.14g (4.48ミリモル) の 1,4-キシリレン-ビス(トリフェニルホスホニウムクロリド) (10) の攪拌下の溶液に、10mL EtONa 溶液(エタノール中2M) (過剰) を滴加した。得られた混合物を添加後一夜還流した。溶媒を除き、固体生成物を希塩酸で洗い、次いで、クロロホルム中に溶解させ、次いでエタノールから沈殿を生じさせた。得られた沈殿物を吸引濾過により集めた。メタノールを用いるソックスレー抽出により 24 時間さらに精製し、ほとんど淡黄色固体としてポリマー-9を得た。固体生成物を真空オーブン中 50 で 2 日間乾燥した (8.8% 収率)。下記のNMRデータを得た: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.4 (m, 4 H), 1.6 (m, 4 H), 3.7 (s, 12 H), 3.9 (t, 4 H), 6.7 (s, 4 H), 7.1 (d, 4 H), 7.5 (d, 4 H)。

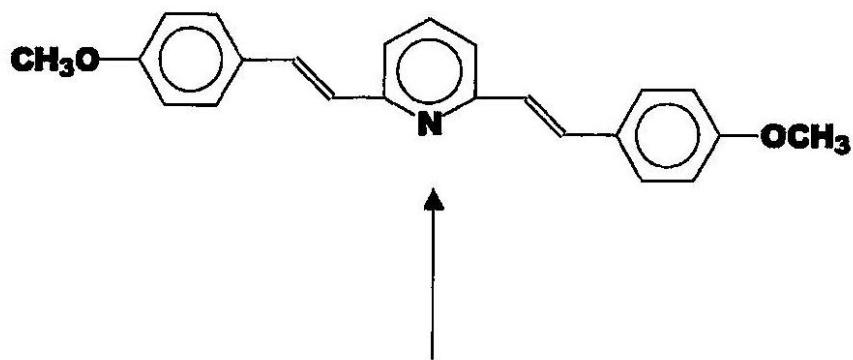
【0101】

実施例 17 - オリゴマー-11:300mg

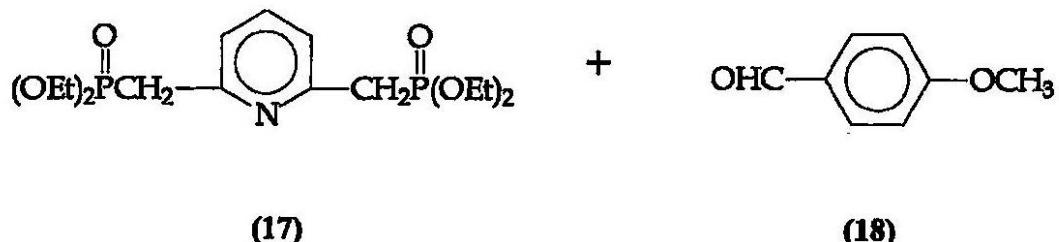
本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうオリゴマーが製造できる合成スキームを示す。

【0102】

【化31】



10



【 0 1 0 3 】

50mL THF中の1.2g (10ミリモル)のp-アニスアルデヒド(18)および1.32g (4.0ミリモル)のモノマー(17)の攪拌下の溶液に、10mL KOtBu 溶液(THF中2M) (過剰)を滴加した。得られた混合物を添加後1時間攪拌した。THFを除き、固体生成物をヘキサンおよび水で洗った。クロロホルムで生成物を溶解させ、次いで、フラッシュカラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン:酢酸エチル=1:1)により淡黄色固体として目的生成物を得た。次いで、この固体生成物をヘキサンおよび酢酸エチルから再結晶させ無色結晶を得た(収率=45 %)。下記のNMRデータを得た: ¹H-NMR (CDCl₃): 3.7 (s, 6 H), 6.8 (d, 4 H), 7.0 (d, 4 H), 7.1 (d, 4 H), 7.5 (m, 3 H)。

20

【 0 1 0 4 】

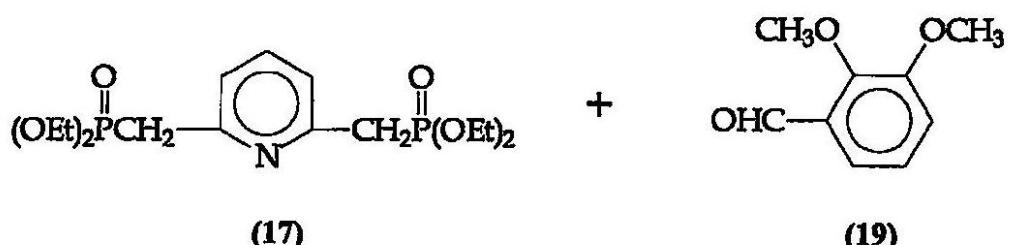
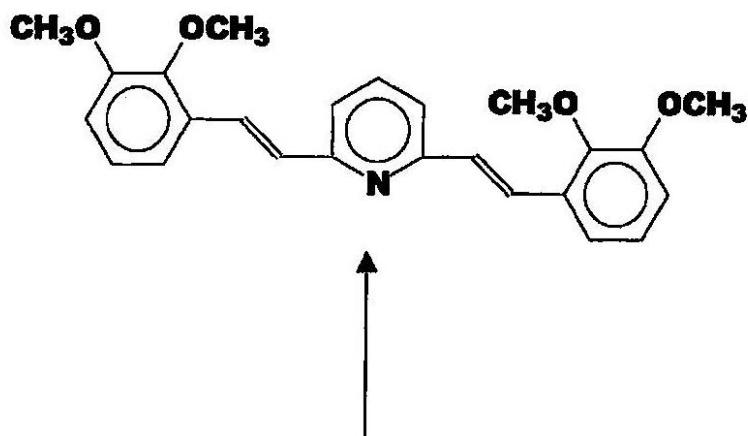
実施例 18 - オリゴマー 1 2 :100mg

30

本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうオリゴマーが製造できる合成スキームを示す。

【 0 1 0 5 】

【 化 3 2 】



【 0 1 0 6 】

50mL THF中の1.0g (9.64ミリモル)の2,3-ジメトキシベンズアルデヒド(19)および1.38g (4.19ミリモル)のモノマー(17)の攪拌下の溶液に、10mL KOtBu溶液(THF中2M) (過剰)を滴加した。得られた混合物を添加後1時間攪拌した。THFを除き、固体生成物をヘキサンおよび水で洗った。クロロホルムで生成物を溶解させ、次いで、フラッシュカラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン:酢酸エチル=1:1)により白色固体として目的生成物を得た。次いで、この固体生成物をヘキサンおよび酢酸エチルから再結晶させ無色結晶を得た(収率=56 %)。下記のNMRデータを得た: ¹H-NMR (CDCl₃): 3.8 (d, 12 H), 6.7 (d, 2 H), 6.9 (t, 2 H), 7.1 (d, 4 H), 7.2 (d, 4H), 7.5 (t, 1 H), 7.9 (d, 2 H)。

【 0 1 0 7 】

実施例 19 - オリゴマー 13 : 100mg

本実施例は本発明の別の実施態様にしたがうオリゴマーが製造できる合成スキームを示す。

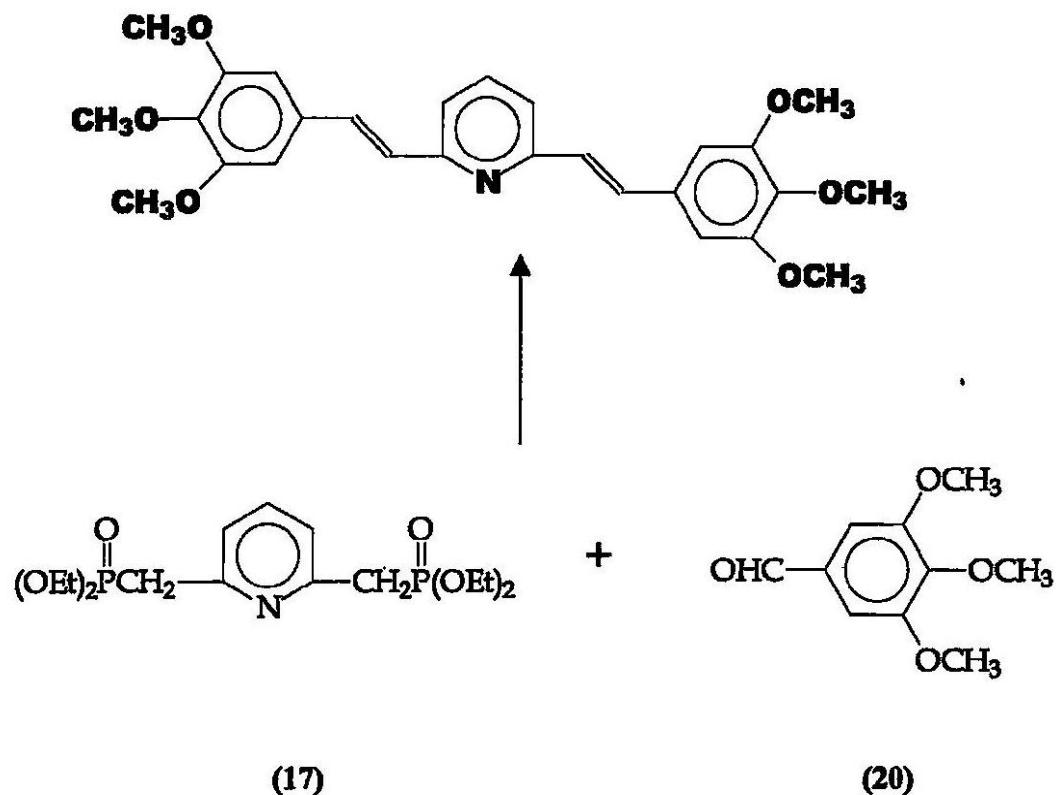
〔 0 1 0 8 〕

【化 3 3】

10

20

30



【0109】

50mI THF中の0.17g (0.87ミリモル)の2,3,4-トリメトキシベンズアルデヒド(20)および0.12g (0.35ミリモル)のモノマー(17)の攪拌下の溶液に、10mI KOtBu溶液(THF中2M) (過剰)を滴加した。得られた混合物を添加後1時間攪拌した。THFを除き、固体生成物をヘキサンおよび水で洗った。クロロホルムで生成物を溶解させ、次いで、フラッシュカラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン:酢酸エチル=1:1)により白色固体として目的生成物を得た。次いで、この固体生成物をヘキサンおよび酢酸エチルから再結晶させ淡黄色結晶を得た(収率=53 %)。下記のNMRデータを得た: ¹H-NMR (CDCl₃): 3.8 (d, 18 H), 6.7 (s, 4 H), 7.0 (d, 2 H), 7.2 (d, 2H), 7.5 (m, 3 H)。

【0110】

本発明の好適な実施態様を示し、記載したが、当業者は、記載した発明そして依然として特許請求した発明の範囲内に入る多くの変形および修正をなすことができることを了解するであろう。このように、上述した多くの要素は同じ結果を与えしかも特許請求した発明の精神の範囲内に入る異なる要素により変更または置換することができる。したがって、特許請求の範囲により記載された発明にのみ制限することが意図されている。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 10/084,866

(32)優先日 平成14年2月28日(2002.2.28)

(33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(72)発明者 エプスタイン, アーサー

アメリカ合衆国オハイオ州43209, ベクスレイ, サウス・マーカル 55

(72)発明者 ワン, ダイク

アメリカ合衆国サウス・カロライナ州29334, ダンカン, ウッズベリー・スコールズ・ドライブ 380

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開平05-320635 (JP, A)

Reppy, Mary A.; Cooper, Martin E.; Smithers, Juston L.; Gin, Douglas L., A novel fluorescent monomer for the selective detection of phenols and anilines, Journal of Organic Chemistry, 米国, American Chemical Society, 1999年, 64(11), p.4191-4195

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/00- 67/04

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)