

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5575350号
(P5575350)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 43/21	(2006.01)	C07C 43/21
C07C 15/14	(2006.01)	C07C 15/14
C07C 43/205	(2006.01)	C07C 43/205
C07C 43/225	(2006.01)	C07C 43/225
C07C 50/30	(2006.01)	C07C 50/30

請求項の数 1 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-574917 (P2001-574917)
(86) (22) 出願日	平成13年4月10日 (2001.4.10)
(65) 公表番号	特表2003-530366 (P2003-530366A)
(43) 公表日	平成15年10月14日 (2003.10.14)
(86) 國際出願番号	PCT/US2001/011793
(87) 國際公開番号	W02001/078162
(87) 國際公開日	平成13年10月18日 (2001.10.18)
審査請求日	平成20年4月10日 (2008.4.10)
審判番号	不服2011-27801 (P2011-27801/J1)
審判請求日	平成23年12月26日 (2011.12.26)
(31) 優先権主張番号	60/195,902
(32) 優先日	平成12年4月10日 (2000.4.10)
(33) 優先権主張國	米国 (US)

(73) 特許権者	500575824 ハネウェル・インターナショナル・インコ ーポレーテッド アメリカ合衆国ニュージャージー州O 7 9 6 2 - 2 2 4 5, モーリ스타ウン, コロン ビア・ロード 1 0 1, ピー・オー・ボッ クス 2 2 4 5
(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(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】キノンのアリール化を介して製造されるオリゴマー性及びポリマー性OLED材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オリゴマー性パラフェニレン化合物であって、式：

$$R^1 - (Ar^i)_n - R^2$$

(式中

添字 n は、5 であり；

各々の Arⁱ 基は、フルオロ置換又は未置換フェニル基であって、少なくとも 1 つの Arⁱ 基がフルオロ置換され、該フルオロ置換されたフェニル基が全部で 1 ~ 4 のフルオロ置換基で置換されており；R¹ 及び R² は、各々独立に、式：

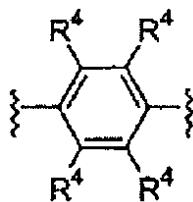
$$R^3 - (Ar^j)_m -$$

を有する置換基であり、ここで、

添字 m は、1 であり；

各々の Ar^j は、式：

【化 1】



(式中、 R^4 は H である。)

を有する 1, 4 - フェニレン基であり；そして

R^3 は、未置換 ($C_{1 \sim C_{12}}$) アルコキシである。

但し、Arⁱ 基は、1, 4 - パラフェニレン様式で一緒に連結している。)

10

を有する化合物。

【発明の詳細な説明】

【関連出願】

【0001】

この出願は、2000年4月10日に出願された米国仮出願第60/195,902号の利益を主張するものであり、その出願の開示内容は、参照により本明細書中に組み入れられるものとする。

【発明の背景】

【0002】

有機発光デバイス (OLED) は、有機材料の幾つかの薄層から構成される。これら層は、デバイスに電圧をかけることによって電子ルミネセンスを示すようにされることができ、十分な明るさと色の範囲を有し、そして作動寿命は、LCDをベースとするフルカラーフラットパネルディスプレーへの実用的に代替できる。赤 (R)、緑 (G)、及び青 (B) 発光有機材料を、他の透明有機薄膜を有する垂直に積まれた結合形態に配置することによって、簡単に組み立てられかつコスト効果のあるディスプレーパネルを提供する新たなOLEDディスプレーピクセルが達成される。

20

【0003】

一般に、これら OLED デバイスは、発光をもたらす共通のメカニズムに依拠している。典型的には、このメカニズムは、捕捉した電荷の発光性再組合せに基づいている。具体的には、OLED は、デバイスのアノードとカソードを分離する少なくとも 2 つの有機薄層を含有する。これら層の一方の材料は、ホールを輸送するその材料、つまり“ホール輸送層”(HTL) の能力に基づいて具体的に選ばれ、そして、他方の層の材料は、電子を輸送するその材料、つまり“電子輸送層”(ETL) の能力に基づいて具体的に選ばれる。そのような構成で、そのデバイスは、アノードにかけられる電位がカソードにかけられる電位よりも高いときに、フォワードバイアスを有するダイオードとして見られることができる。これらバイアス条件下で、アノードがホール (正電荷担体) をホール輸送層中に注入すると共に、カソードが電子を電子輸送層中に注入する。かくして、アノードに隣接するルミネセンス媒体の部分がホール注入及び輸送ゾーンを形成すると共に、カソードに隣接するルミネセンス媒体の部分が電子注入及び輸送ゾーンを形成する。注入されたホール及び電子は、各々、反対に荷電された電極の方に移動する。電子及びホールが同じ分子上に位置するときは、Frenkel 励起が形成される。この短時間生存状態の再組合せは、その伝導電位から原子価バンドに落ちる電子として可視化され得、一定の条件下では優先的に発光メカニズムを介して緩和が起こる。典型的な薄層有機デバイスの作動メカニズムのこの観点のもとでは、電子ルミネセンス層は、各々の電極から移動性電荷担体 (電子及びホール) を受け取るルミネセンスゾーンを含んでなる。

30

【0004】

OLED の電子輸送層として機能する材料は、電子ルミネセンス発光を製造するために OLED に組み込まれるのと同じ材料を有する場合が多い。電子輸送層が発光層として機能するそのようなデバイスは、一重ヘテロ構造を有すると言われる。また、電子ルミネセンス材料は、ホール輸送層と電子輸送層との間の、二重ヘテロ構造と言われる分離発光層内

40

50

に存在することができる。

電子輸送層内の主成分として存在しあつ電子輸送材料としても発光材料としても機能する発光材料に加えて、発光材料は、それ自体、比較的低濃度で、電子輸送層中のドーパントとして存在することができる。ドーパントが存在するときはいつでも、その電子輸送層中の主材料はホスト材料と言われる。ホスト及びドーパントとして存在する材料は、高いレベルのエネルギーをホストからドーパント材料に輸送させるように選択される。加えて、これら材料は、OLEDについて許容される電気特性をもたらすことができる必要がある。更には、そのようなホスト及びドーパント材料は、便利な組み立て技術を使用することにより、特に、真空堆積技術を用いることにより、OLEDに容易に組み込まれることができる出発材料を使用して、OLEDに容易に組み込まれることができるのが好ましい。10

。

【0005】

3原色である赤、緑及び青のうちの1色に対応する選択されたスペクトル範囲の近くに中心がある比較的狭いバンドで電子ルミネセンス発光を提供する材料を使用してOLEDが組み立てられ、その結果、それらがOLED又は積層OLED中の着色層として使用されるのが望ましい。更に、それら化合物は、置換基を選択的に変動させることにより又は電荷輸送遷移状態からの発光をもたらすベース化合物の構造を修飾することにより発光を変動させることができるクラスの化合物からのものであるべきである。更には、それら化合物は、気相又は真空堆積技術を用いて薄層として容易に堆積されることが可能、その結果、それら化合物は、例えば、真空堆積有機材料から完全に製造されるOLED内に容易に組み込まれ得るべきである。新規なOEL材料についての他の考慮には、環境的安定性、サイクル寿命及び組み立て容易性の考慮が含まれる。環境的安定性及び長いサイクル寿命を確保するためには、有機リンが、不要な化学反応及び電気化学反応にできるだけ不活性であるべきである。20

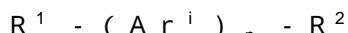
安定性に関して候補となる構造は、ポリパラフェニレン(PPP)、つまり線状に連結したベンゼン環の配列から構成されるポリマーであろう。PPPは、優れた安定性とルミネセンス特性を有するが、有機溶媒に溶解せず、揮発性でもない。その結果、PPPは、支持体表面上に薄膜として堆積されることが不可能なので、有用なディスプレーデバイスの製造が可能ではない。

当該技術分野で必要なものは、適する溶解性及び/又は堆積特性を有し、更に望まれるルミネセンス特性を有する新規なポリパラフェニレン材料である。驚いたことに、本発明は、そのような化合物を提供できる。30

【発明の要旨】

【0006】

1つの側面では、本発明は、オリゴマー性パラフェニレン化合物であって、式：



(式中、添字nは、5~15の整数であり；添字iは、1~nの整数であってR¹からの下流の位置を示し；各々のArⁱは、置換又は未置換アリール基であり；R¹及びR²は、各々、R¹及びR²が水素である対応する化合物の溶解性と比較して、非極性溶媒中のパラフェニレン化合物の溶解性を増加させる置換基である。但し、Arⁱ基は、1,4-パラフェニレン様式で一緒に連結している。)40

を有する化合物を提供する。

【0007】

好ましくは、置換基R¹及びR²は、各々独立して、式：

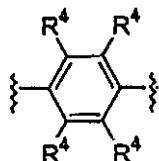


(式中、添字mは、1~5の整数であり；添字jは、1~mの整数であってR³から離れた各々のAr^jの位置を示す。)を有する。各々のAr^jは、

a) 式：

【0008】

【化10】



【0009】

(式中、各々のR⁴は、H、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキル、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルコキシ、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキルアミノ、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキルチオ、置換又は未置換ジ(C₁～C₁₂)アルキルアミノ、置換又は未置換アリールアミノ、置換又は未置換ジアリールアミノ、及びハロゲンからなる群から独立に選択されるメンバーであるが、但し、該4つのR⁴置換基のうち少なくとも2つは、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキル又は置換及び未置換(C₁～C₁₂)アルコキシから独立に選択される。)を有する1,4-フェニレン基；及び

【0010】

b) 1,4-ナフチレン、1,4-アントリレン、9,10-アントリレン、5,6,7,8-テトラハイドロ-1,4-ナフチレン、9,9',10,10'-テトラ(C₁～C₁₂)アルキル-9,10-ジヒドロ-1,4-アントリレン、9,9',10,10'-テトラアリール-9,10-ジヒドロ-1,4-アントリレン、9,9',10,10'-テトラ(C₁～C₁₂)アルキル-9,10-ジヒドロ-2,6-アントリレン、9,9',10,10'-テトラアリール-9,10-ジヒドロ-1,4-アントリレンからなる群から独立に選択されるアリール2価基；

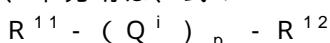
からなる群から選択され；そして

【0011】

R³は、H、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキル、置換又は未置換アルコキシ、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキルアミノ、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキルチオ、置換又は未置換ジ(C₁～C₁₂)アルキルアミノ、置換又は未置換アリールアミノ、置換又は未置換ジアリールアミノ、及びハロゲンからなる群から独立に選択される。

【0012】

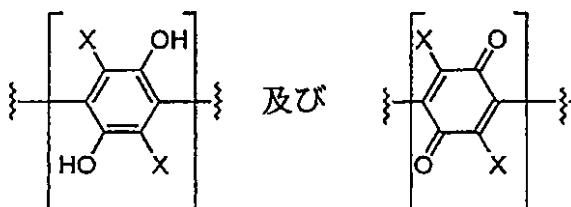
別の側面では、本発明は、式：



(式中、R¹¹及びR¹²は、H、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキル、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルコキシ、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキルアミノ、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキルチオ、置換又は未置換ジ(C₁～C₁₂)アルキルアミノ、置換又は未置換アリールアミノ、置換又は未置換ジアリールアミノ、及びハロゲンからなる群から独立に選択され；添字pは、5～200の整数であり；添字iは、1～pの整数であって各々のQのR¹からの下流の位置を示し；各々のQⁱは、式：

【0013】

【化11】



【0014】

(式中、各々のXは、H、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキル、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルコキシ、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキルアミノ、置換又は未置換

10

20

30

40

50

(C₁ ~ C₁₂) アルキルチオ、置換又は未置換ジ(C₁ ~ C₁₂) アルキルアミノ、置換又は未置換アリールアミノ、置換又は未置換ジアリールアミノ、及びハロゲンからなる群から独立に選択される。)

から選択されるベンゾキノン又はハイドロキノンサブユニットである。] のポリマーを提供する。

【0015】

1つのグループの態様では、このベンゾキノン又はハイドロキノンサブユニットは約50:50の比率で存在する。別のグループの態様では、このベンゾキノン又はハイドロキノンサブユニットは、そのポリマー中で交互に繰り返しており、2のハイドロキノンサブユニットが隣接することなく、2のベンゾキノンサブユニットが隣接することもない。別のグループの態様では、2の隣接するハイドロキノンサブユニットが1のベンゾキノンサブユニットと交互に繰り返している。別のグループの態様では、2の隣接するベンゾキノンサブユニットが1のハイドロキノンサブユニットと交互に繰り返している。

10

【0016】

別の側面では、本発明は、式：

$$R^{21} - (Q^j)_k - R^{22}$$

[式中、R²¹及びR²²は、H、置換又は未置換(C₁ ~ C₁₂)アルキル、置換又は未置換(C₁ ~ C₁₂)アルコキシ、置換又は未置換(C₁ ~ C₁₂)アルキルアミノ、置換又は未置換(C₁ ~ C₁₂)アルキルチオ、置換又は未置換ジ(C₁ ~ C₁₂)アルキルアミノ、置換又は未置換アリールアミノ、置換又は未置換ジアリールアミノ、及びハロゲンからなる群から独立に選択され；添字kは、2 ~ 20の整数であり；添字jは、1 ~ kの整数であって各々のQのR²¹からの下流の位置を示し；各々のQ^jは、パラフェニレンブロックサブユニット(例えば、-(Arⁱ)_n-)又は溶解性増進サブユニット(例えば、-(Arⁱ)_m-)であって、添字nは、5 ~ 15の整数であり；添字iは、1 ~ nの整数であり；添字mは、1 ~ 5の整数であり；添字jは、1 ~ mの整数であり；各々のArⁱ基は、隣接するArⁱ基に関して同一平面配向を維持するやり方で連結している置換又は未置換アリール基であり；各々のArⁱは、

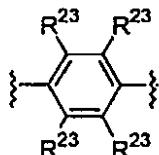
20

a) 式：

【0017】

【化12】

30



【0018】

(式中、各々のR²³は、H、置換又は未置換(C₁ ~ C₁₂)アルキル、置換又は未置換(C₁ ~ C₁₂)アルコキシ、置換又は未置換(C₁ ~ C₁₂)アルキルアミノ、置換又は未置換(C₁ ~ C₁₂)アルキルチオ、置換又は未置換ジ(C₁ ~ C₁₂)アルキルアミノ、置換又は未置換アリールアミノ、置換又は未置換ジアリールアミノ、及びハロゲンからなる群から独立に選択されるメンバーであるが、但し、該4つのR²³置換基のうち少なくとも2つは、置換又は未置換(C₁ ~ C₁₂)アルキル及び置換又は未置換(C₁ ~ C₁₂)アルコキシから独立に選択される。)

40

を有する1,4-フェニレン基；及び

【0019】

b) 1,4-ナフチレン、1,4-アントリレン、9,10-アントリレン、5,6,7,8-テトラハイドロ-1,4-ナフチレン、9,9',10,10'-テトラ(C₁ ~ C₁₂)アルキル-9,10-ジヒドロ-1,4-アントリレン、9,9',10,10'-テトラアリール-9,10-ジヒドロ-1,4-アントリレン、9,9',10,10'-テトラ(C₁ ~ C₁₂)アルキル-9,10-ジヒドロ-2,6-アントリレン、9

50

, 9' , 10 , 10' - テトラアリール - 9 , 10 - ジヒドロ - 1 , 4 - アントリレンからなる群から独立に選択されるアリール 2 倍基
からなる群から選択される。 }
から選択されるサブユニットである。]
を有するブロックコポリマーを提供する。

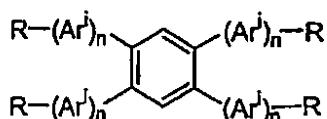
1つのグループの態様では、Q¹ 、 Q³ 及び Q⁵ がパラフェニレンブロックサブユニットであり、Q² 、 Q⁴ 及び Q⁶ が溶解性増進サブユニットである。別のグループの好ましい態様では、Q¹ 、 Q³ 、 Q⁵ 及び Q⁷ が溶解性増進サブユニットであり、Q² 、 Q⁴ 及び Q⁶ がパラフェニレンブロックサブユニットである。

別の側面では、本発明は、式：

10

【0020】

【化13】



【0021】

(式中、各々のRは、置換又は未置換(C₁ ~ C₁₂)アルキル、置換又は未置換(C₁ ~ C₁₂)アルコキシ、フェニル、及びハロゲンからなる群から選択され；添字nは、3 ~ 8の整数であり；添字jは、1 ~ nの整数であって中央のテトラ置換フェニル環から離れた各々のArの位置を示す整数であり；そして各々のAr^jは置換又は未置換アリール基であり、他の位置のAr^jと同じであっても異なっていてもよい。但し、Ar^j基は、1 , 4 - パラフェニレン様式で一緒に連結している。)

20

を有する分岐状ポリマー性芳香族化合物を提供する。

【0022】

別の側面では、本発明は、ポリマー性OLED材料を固体支持体上に調製する方法であつて：

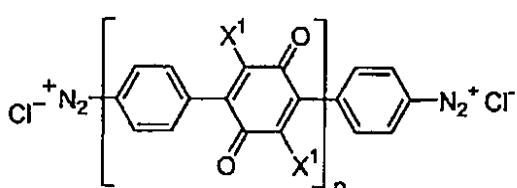
(a) 固体支持体に結合したアリールジアゾニウム塩を3 , 6 - ジクロロキノンと、固体支持体結合アリールキノン誘導体を形成するのに十分な条件下で接触させること；

(b) 前記固体支持体結合アリールキノン誘導体を、式：

30

【0023】

【化14】



【0024】

(式中、各々のX¹はブロッキング基であり、添字nは0 ~ 4の整数である。)
を有するジアゾニウム化合物と、中間体ポリOLED材料を形成するのに十分な条件下で接觸させること；

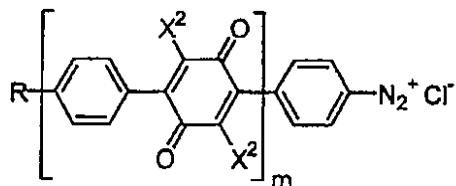
40

(c) 工程(a)及び(b)を2 ~ 70回繰り返すこと；及び

(d) 工程(c)の生成物を、式：

【0025】

【化15】



【0026】

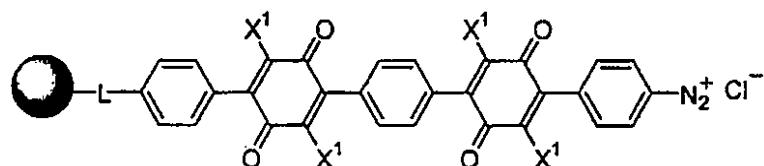
(式中、各々のX²は、ブロッキング基であり；Rは、H、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキル、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルコキシ、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキルアミノ、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキルチオ、置換又は未置換ジ(C₁～C₁₂)アルキルアミノ、置換又は未置換アリールアミノ、及び置換又は未置換ジアリールアミノからなる群から選択されるメンバーであり；そしてmは、0～4の整数である。)

を有する停止用ジアゾニウム化合物と接触させることを含んでなる方法を提供する。

1つのグループの態様では、式：

【0027】

【化16】



20

【0028】

(式中、Lは、連結基であり；黒色を付した球体は、固体支持体であり；そしてX¹は、ハロゲン、置換又は未置換アルキル、置換又は未置換アルコキシ、置換又は未置換アルキルアミノ、置換又は未置換アルキルチオ、及び置換又は未置換ジアルキルアミノからなる群から選択されるメンバーである。)

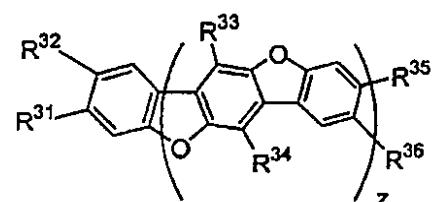
30

を有する中間体ポリOLED材料が製造される。好ましくは、この固体支持体は、ガラス、酸化スズ、酸化インジウム、及びそれらの混合物から選択される。

別の側面では、本発明は、式：

【0029】

【化17】



40

【0030】

(式中、添字zは、2～7の整数であり；R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶の各々は、H、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキル、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルコキシ、及びハロゲンから独立に選択される。)

を有するポリフラノ梯子状オリゴマーを提供する。好ましくは、R³²及びR³⁵は各々Hである。より好ましくは、zは2～4の整数であり；そしてR³²及びR³⁵が各々Hである。適切な前駆体の光反応によってこのポリフラノ梯子状オリゴマーを製造する方法も提供される。

50

【0031】

別の側面では、本発明は、発光性ポリマーを形成する方法であって、アクリル酸エステル基を取り付けた請求項1のオリゴマー性パラフェニレン化合物を十分な紫外光に曝して、エステル及びエーテル連結を介して互いに共有結合した複数のオリゴマー性パラフェニレン化合物を含んでなる発光性ポリマーを形成させることを含んでなる方法を提供する。

別の側面では、本発明は、発光性ポリマーを形成する方法であって、アクリル酸エステル基を取り付けたのポリフラノ梯子状オリゴマーを十分な紫外光に曝して、エステル及びエーテル連結を介して互いに共有結合した複数の前記ポリフラノ梯子状オリゴマーを含んでなる発光性ポリマーを形成させることを含んでなる方法を提供する。

【発明の詳しい説明】

10

【0032】

略号および定義

それ自体または他の置換基の一部としての”アルキル”という用語は、別途記載しない限り、直鎖もしくは分枝鎖または環式炭化水素基あるいはその組合せを意味し、これらは完全飽和、モノ-またはポリ-不飽和であってよく、二価および多価の基を含むことができ、表示した数の炭素原子をもつ（すなわちC₁ - C₈は1～8個の炭素を意味する）。飽和炭化水素基の例には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、シクロヘキシリ、（シクロヘキシリ）エチル、シクロプロピルメチル、たとえばn-ペンチル、n-ヘキシリ、n-ヘプチル、n-オクチルなどの同族体および異性体が含まれる。不飽和アルキル基は、1以上の二重結合または三重結合をもつものである。不飽和アルキル基の例には、ビニル、2-プロペニル、クロチル、2-イソペンチニル、2-(ブタジエニル)、2,4-ペントジエニル、3-(1,4-ペントジエニル)、エチニル、1-および3-プロピニル、3-ブチニル、ならびにより高級の同族体および異性体が含まれる。”アルキル”という用語は、別途記載しない限り、後記に詳述するアルキル誘導体、たとえば”ヘテロアルキル”、“シクロアルキル”および”アルキレン”をも含むものとする。それ自体または他の置換基の一部としての”アルキレン”という用語は、アルカンから誘導される二価の基、たとえばCH₂CH₂CH₂-を意味する。一般にアルキル基は1～24個の炭素原子をもち、8個以下の炭素原子をもつものが本発明においては好ましい。

20

【0033】

30

”アルコキシ”、“アルキルアミノ”および”アルキルチオ”（またはチオアルコキシ）という用語は、それらの一般的な意味で用いられ、それぞれ酸素原子、アミノ基または硫黄原子により分子の残部に結合したアルキル基を表す。同様に、ジアルキルアミノ（またはジアリールアミノ）という用語は、同一でも異なってもよい2個のアルキル基（またはアリール基）が結合したアミノ基を表す。

それ自体または他の用語と組み合わせた”ヘテロアルキル”という用語は、別途記載しない限り、直鎖もしくは分枝鎖または環式炭化水素基あるいはその組合せであって、表示した数の炭素原子、ならびにO、N、SiおよびSよりなる群から選択される1～3個の異種原子を含むものを意味し、これらにおいて窒素原子および硫黄原子は酸化されていてもよく、窒素異種原子は第四級化していてもよい。異種原子O、NおよびSはヘテロアルキル基の内部の位置にあってもよい。異種原子Siはヘテロアルキル基のいずれの位置にあってもよく、アルキル基が分子の残部に結合している位置もこれに含まれる。例には、-CH₂CH₂-O-CH₃、-CH₂CH₂-N-CH₃、-CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₃、-CH₂-S-CH₂-CH₃、-CH₂-CH₂-S(O)-CH₃、-CH₂-CH₂-S(O)₂-CH₃、-CH=CH-O-CH₃、-Si(CH₃)₃、-CH₂-CH=N-OCH₃、および-CH=CH-N(CH₃)-CH₃が含まれる。最高2個の異種原子が連続してもよい：たとえば-CH₂-NH-OCH₃および-CH₂-O-Si(CH₃)₃。

40

【0034】

それ自体または他の用語と組み合わせた”シクロアルキル”および”ヘテロシクロアル

50

キル”という用語は、別途記載しない限り、それぞれ”アルキル”および”ヘテロアルキル”的環式形態を表す。さらに、ヘテロシクロアルキルについて、異種原子はその複素環が分子の残部に結合している位置も占めることができる。シクロアルキルの例には、シクロプロピル、シクロヘキシル、1-シクロヘキセニル、3-シクロヘキセニル、シクロヘプチルなどが含まれる。ヘテロシクロアルキルの例には、1-(1,2,5,6-テトラヒドロピリジル)、1-ピペリジニル、2-ピペリジニル、3-ピペリジニル、4-モルホリニル、3-モルホリニル、テトラヒドロフラン-2-イル、テトラヒドロフラン-3-イル、テトラヒドロチエン-2-イル、テトラヒドロチエン-3-イル、1-ピペラジニル、2-ピペラジニルなどが含まれる。

【0035】

10

それ自体または他の置換基の一部としての”ハロ”または”ハロゲン”という用語は、別途記載しない限り、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素原子を意味する。

単独でまたは他の用語と組み合わせて用いる”アリール”という用語(たとえばアリールオキシ、アリールチオキシ、アリールアルキル)は、別途記載しない限り芳香族置換基を意味し、これらは単環であるか、または互いに縮合もしくは共有結合した多環(最高3環)であってよい。環はそれぞれO、NおよびSから選択される0~4個の異種原子を含むことができ、これらにおいて窒素原子および硫黄原子は酸化されていてもよく、窒素異種原子は第四級化していてもよい。異種原子を含むアリール基は”ヘテロアリール”と呼ばれ、異種原子により分子の残部に結合していてもよい。限定ではないが、アリール基の例には、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-ビフェニル、ピラジニル、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル、2-ピリミジル、4-ピリミジル、1-イソキノリル、5-イソキノリル、5-キノキサリニルおよび5-キノリルが含まれる。前記アリール環系それぞれについての置換基は、後記の許容できる置換基よりなる群から選択される。”アリールアルキル”という用語は、アリール基がアルキル基に結合したもの(たとえばベンジル、フェネチル、ピリジルメチルなど)、あるいはヘテロアルキル基に結合したもの(たとえばフェノキシメチル、2-ピリジルオキシメチル、3-(1-ナフチルオキシ)プロピルなど)を含むものとする。前記アリール基がOLED物質の”内部”位置を占める場合、前記結合が適切な”パラフェニレン”位置をも含むことは当業者に理解されるであろう。たとえば前記に引用した2-ピリジルには、2-および5-位置で他のアリール環に結合したピリジルも含まれる。

20

【0036】

30

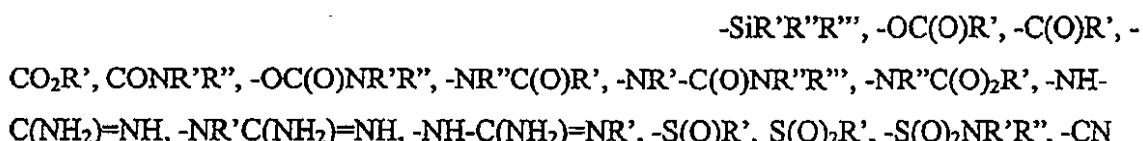
前記の各用語(たとえば”アルキル”、“ヘテロアルキル”および”アリール”)は、その基の置換形および非置換形の両方を含むものとする。各タイプの基に好ましい置換基を以下に示す：

アルキルおよびヘテロアルキル基(しばしばアルキレン、アルケニル、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、シクロアルケニル、およびヘテロシクロアルケニルと呼ばれる基を含める)に対する置換基は、-OR'、=O、=NR'、=N-OR'、-NR'R"、-SR'、-ハロゲン

【0037】

【化18】

40



【0038】

および-NO₂から選択される0~(2N+1)の数の多様な基であってよい；ここでNはその基の全炭素原子数である。Nが2以上である場合、上限2N+1はペルフルオロエチルなどのポリハロアルキル基を含むことは、当業者に理解されるであろう。基R'、R"およびR'"はそれぞれ独立して、水素、非置換(C₁-C₈)アルキルおよびヘテロ

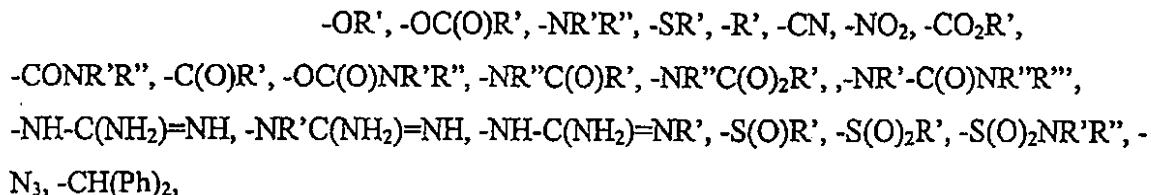
50

アルキル、非置換アリール、1～3個のハロゲンで置換されたアリール、非置換アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、またはアリール-(C₁-C₄)アルキル基を表す。R'およびR''が同一窒素原子に結合している場合、それらはその窒素原子と結合して5、6または7員環を形成してもよい。たとえば-NR'R''は1-ピロリジニルおよび4-モルホリニルを含むものとする。置換基についての以上の考察から、"アルキル"という用語は最も広義にはハロアルキル(たとえば-CF₃および-CH₂CF₃)およびアシリル(たとえば-C(O)CH₃、-C(O)CF₃、-C(O)CH₂OCH₃など)を含むことは当業者に理解されるであろう。好ましくは、別途明記しない限り、アルキル基は0～3個の置換基、より好ましくは0、1または2個の置換基をもつ。

同様に、アリールおよびヘテロアリール基についての置換基は多様であり、0から芳香環系の全開放原子価数までの数の-ハロゲン、

【0039】

【化19】



10

20

【0040】

ペルフルオロ(C₁-C₄)アルコキシおよびペルフルオロ(C₁-C₄)アルキルから選択される；これらにおいてR'、R''およびR'''は独立して、水素、(C₁-C₈)アルキルおよびヘテロアルキル、非置換アリールおよびヘテロアリール、(非置換アリール)-(C₁-C₄)アルキルならびに(非置換アリール)-(C₁-C₄)アルキルから選択される。

本明細書中で用いる"異種原子"という用語は、酸素(O)、窒素(N)、硫黄(S)およびケイ素(Si)を意味するものとする。

【0041】

全般

30

ポリフェニレンオリゴマー、p-ヘキサフェニル(PHP)の溶解度は低いが、支持体表面に真空昇華させて、安定で効率の高いエレクトロルミネセントデバイスを形成することができる。ポリフェニレンオリゴマーに選択的に置換基を導入することにより、発光スペクトルが変化し、一般的な溶剤に溶解しうる新規OEL材料を製造することができる。

本発明は、OEL材料の製造のための化合物、組成物および方法を提供する。一般にこれらの材料は、アリールジアゾニウム塩類とキノン類の結合の延長により構築できる(Koch, U.S.P 4,288,147参照)。したがってKochにより製造された直鎖状の非縮合多環式キノンは、多様な置換オリゴマー状パラフェニレン化合物への簡便な合成経路を提供することができる。図1は、アルコキシ置換ヘキサフェニレン化合物の製造のための一般法を示す。この経路において、アルコキシ基は同一でも異なってもよい。さらに、ベンゾキノン上の塩素置換基(2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン)は、その後の適切な1,4-パラフェニレン置換パターンへのアリール化反応を指令するのに役立ち、その後の合成段階でさらに操作または還元することができる。

40

本発明の他の組成物は、アリール基の"分枝鎖"ポリマー、ブロックコポリマー、ポリフラノラダー(poly furano ladder)オリゴマー、および架橋オリゴマーであるパラフェニレン化合物を含む。

【0042】

態様の説明

オリゴマー状パラフェニレン化合物

1 態様において、本発明は次式のパラフェニレン化合物を提供する：

50



式中、下付き字 n は 5 ~ 15 の整数であり；上付き字 i は 1 ~ n の整数であり、 R^1 から下流の位置を示し；各 Ar^i は置換または非置換アリール基であり； R^1 および R^2 はそれぞれ、非極性溶剤中におけるパラフェニレン化合物の溶解度を R^1 および R^2 が水素である対応する化合物の溶解度と対比して高める置換基であり；ただし Ar^i 基は互いに 1, 4 - パラフェニレン様式で結合している。したがって上記の式はたとえば $R^1 - Ar^1 - Ar^2 - Ar^3 - Ar^4 - Ar^5 - Ar^6 - Ar^7 - Ar^8 - Ar^9 - R^2$; $R^1 - Ar^1 - Ar^2 - Ar^3 - Ar^4 - Ar^5 - Ar^6 - Ar^7 - Ar^8 - Ar^9 - Ar^{10} - Ar^{11} - R^2$ を含むものとする。これらにおいて、 Ar 基は同一でも異なってもよいが、コプラナー配置は維持される。
10

【0043】

したがって本発明において”互いに 1, 4 - パラフェニレン様式で結合”とは、環の間での架橋および電子の非局在化が可能なコプラナー配向が維持されたアリール（またはアリーレン）基間の結合を表す。たとえば、隣接 Ar^i 基がフェニルまたはフェニレン環の 1 - および 4 - 位で結合している場合（互いに）、フェニル（またはフェニレン）は 1, 4 - 様式で結合している。同様に、縮合多環式環系（たとえばナフチレン）については、隣接 Ar^i 基は 1 - および 4 - 位ではなく 2 - および 6 - 位で結合する。この様式では、ナフチレン環が掠れてコプラナー配置からはずれることにより電子の流れが妨害されることはない。
20

好ましい一群の態様において、 Ar^i 基は独立して非置換フェニレンおよび 1 ~ 4 個のフルオロ置換基をもつフェニレンから選択される。他の好ましい一群の態様において、 Ar^i 基は独立して非置換フェニレン、1 ~ 4 個のフルオロ置換基をもつフェニレン；および置換または非置換縮合多環式アリールから選択され、たしかにその縮合多環式アリール基もその化合物において隣接 Ar^i 基に対してコプラナー配向を維持する様式で結合する。より好ましくは、縮合多環式アリール基は置換または非置換 2, 6 - ナフチレン、2, 7 - フェナントリレン、2, 6 - アントリレンおよび 2, 6 - カルバゾリリデンから選択され、ただし縮合多環式環上の置換基は Ar^i 基のコプラナー配置を妨害しない。

他の好ましい一群の態様において、下付き字 n は 5 ~ 9 の整数である。さらに好ましいのは、下付き字 n が 7 であり、 Ar^3 および Ar^5 が置換または非置換 2, 6 - ナフチレンである態様である。
30

【0044】

好ましくは、置換基 R^1 および R^2 は、非極性溶剤（たとえばトルエンまたはキシレン）中におけるオリゴマーの溶解度を R^1 および R^2 がそれぞれ水素であるオリゴマーの溶解度と対比して高めるように選択される。したがって好ましい態様は、 R^1 および R^2 がそれぞれ独立して次式をもつものである：

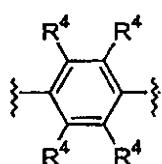


式中、下付き字 m は 5 ~ 15 の整数であり；上付き字 j は 1 ~ m の整数であり、各 Ar^j について R^3 から下流の（または R^3 からの）位置を示し；各 Ar^j は下記のものから選択される：
40

a) 次式の 1, 4 - フェニレン基：

【0045】

【化 20】



【0046】

式中、各 R^4 は独立して、H、置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルキル、置換または
50

非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルコキシ、置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルキルアミノ、置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルキルチオ、置換または非置換ジ ($C_1 - C_{12}$) アルキルアミノ、置換または非置換アリールアミノ、置換または非置換ジアリールアミノ、およびハロゲンから選択され、ただし 4 つの R^4 置換基のうち少なくとも 2 つは独立して、置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルキル、および置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルコキシから選択される；ならびに

【0047】

b) 下記のものから選択される二価アリール基：1, 4 - ナフチレン、1, 4 - アントリレン、9, 10 - アントリレン、5, 6, 7, 8 - テトラヒドロナフツ - 1, 4 - イレン、9, 9', 10, 10' - テトラ ($C_1 - C_{12}$) アルキル - 9, 10 - ジヒドロアントル - 1, 4 - イレン、9, 9', 10, 10' - テトラアリール - 9, 10 - ジヒドロアントル - 1, 4 - イレン、9, 9', 10, 10' - テトラ ($C_1 - C_{12}$) アルキル - 9, 10 - ジヒドロアントル - 2, 6 - イレン、および 9, 9', 10, 10' - テトラアリール - 9, 10 - ジヒドロアントル - 1, 4 - イレン；

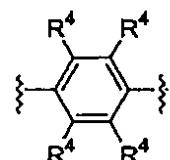
【0048】

R^3 は、H、置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルキル、置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルコキシ、置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルキルアミノ、置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルキルチオ、置換または非置換ジ ($C_1 - C_{12}$) アルキルアミノ、置換または非置換アリールアミノ、置換または非置換ジアリールアミノ、およびハロゲンから選択される。

これらの態様について、 R^3 基および Ar^i 基は、化合物のオリゴマー (Ar^i)_n 部分により達成され線状棒様の対称性を妨げるよう選択される。したがって、分子のこの部分のアリール基については、 Ar^i 基が揃れてコプラナー配置からはずれ、これによりオリゴマー全体の溶解度が高まるよう置換基が選択され、かつ結合部位が選択される。好みしい一群の態様において、 Ar^i は次式の 1, 4 - フェニレン基である：

【0049】

【化21】



【0050】

式中、各 R^4 は独立して、H、置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルキル、置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルコキシ、置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルキルアミノ、置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルキルチオ、置換または非置換ジ ($C_1 - C_{12}$) アルキルアミノ、置換または非置換アリールアミノ、置換または非置換ジアリールアミノ、およびハロゲンから選択され、ただし 4 つの R^4 置換基のうち少なくとも 2 つは独立して、置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルキル、および置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルコキシから選択される。より好みしくは、4 つの R^4 置換基のうち少なくとも 2 つは置換または非置換 ($C_1 - C_{12}$) アルコキシから選択される。

【0051】

他の好みしい態様において、m は 1 ~ 3 の整数であり、各 Ar^i は下記のものから選択される置換または非置換環系である：1, 4 - ナフチレン、1, 4 - アントリレン、9, 10 - アントリレン、5, 6, 7, 8 - テトラヒドロナフツ - 1, 4 - イレン、9, 9', 10, 10' - テトラ ($C_1 - C_{12}$) アルキル - 9, 10 - ジヒドロアントル - 1, 4 - イレン、9, 9', 10, 10' - テトラアリール - 9, 10 - ジヒドロアントル - 1, 4 - イレン、9, 9', 10, 10' - テトラ ($C_1 - C_{12}$) アルキル - 9, 10 - ジヒドロアントル - 2, 6 - イレン、および 9, 9', 10, 10' - テトラアリール - 9, 10 - ジヒドロアントル - 1, 4 - イレン。より好みしくは、m は 1 または 2 であり、

各 A_{r^j} は置換または非置換 1, 4 - ナフチレン、1, 4 - アントリレンおよび 9, 10 - アントリレンから選択される。

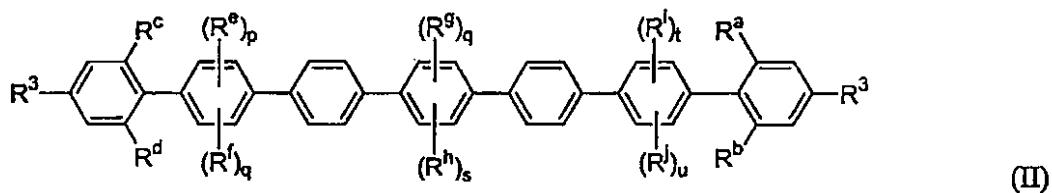
さらに他の好ましい態様において、R³ は置換または非置換 (C₁ - C₁₂) アルキル、置換または非置換 (C₁ - C₁₂) アルコキシ、置換または非置換 (C₁ - C₁₂) アルキルアミノ、置換または非置換ジ (C₁ - C₁₂) アルキルアミノ、置換または非置換アリールアミノ、置換または非置換ジアリールアミノ、およびハロゲンから選択される。

他の特に好ましい一群の態様において、オリゴマーパラフェニレン化合物は次式をもつ：

【0052】

【化22】

10



【0053】

式中、R^a、R^b、R^c および R^d はそれぞれ独立して、置換または非置換 (C₁ - C₁₂) アルキル、および置換または非置換 (C₁ - C₁₂) アルコキシから選択され；下付き字 p、q、r、s、t および u はそれぞれ独立して 1 ~ 2 の整数であり；R^e、R^f、R^g、R^h、Rⁱ および R^j はそれぞれ独立してハロゲン、好ましくはフッ素である。さらに好ましいのは、R^a、R^b、R^c および R^d がそれぞれ、置換または非置換 (C₁ - C₁₂) アルコキシ、より好ましくはメトキシまたはエトキシであり；下付き字 p、q、r、s、t および u がそれぞれ 1 であり；R^e、R^f、R^g、R^h、Rⁱ および R^j がそれぞれハロゲン、好ましくはフッ素である態様である。

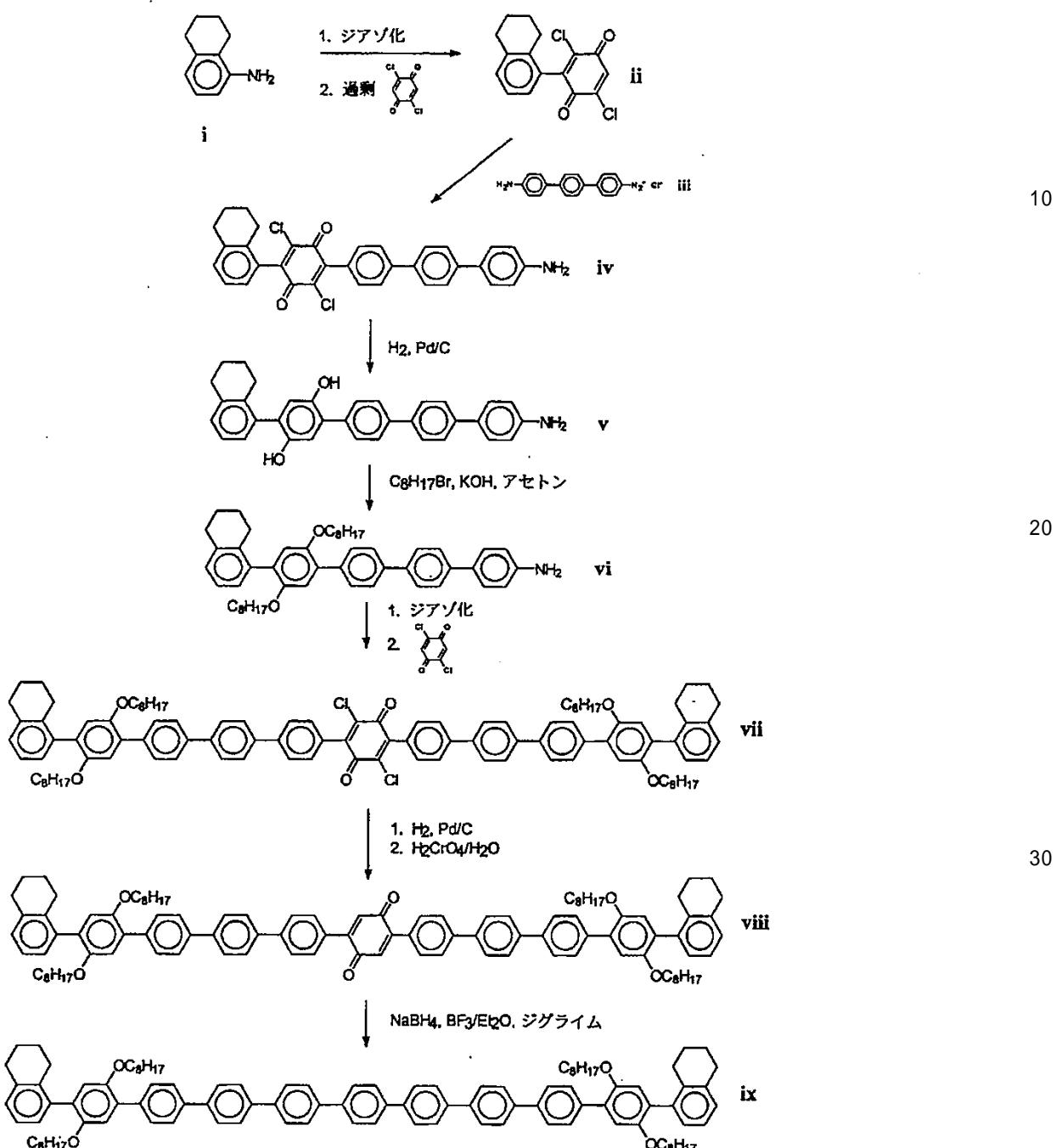
スキーム 1 は、本発明のこの態様の化合物の製造に有用な方法を示す。

【0054】

20

【化23】

スキーム1



【0055】

スキーム1の合成は、5,6,7,8 - テトラヒドロ - 1 - ナフチルアミン **i** から開始する (Aldrich Chemical Co., 米国ウィスコンシン州ミルウォーキー)。化合物 **i** は確立された方法で、対応するジアゾニウム塩に変換できる。次いでこのジアゾニウム塩を過剰の 2,5 - ジクロロ - 1,4 - ベンゾキノンで処理すると、**ii** が生成する。**ii** と **iii** (4,4' - ディアミノ - p - テルフェニル (Lancaster Synthesis 社から) のジアゾ化により製造) を反応させると、付加物 **iv** が得られる。これを還元してジヒドロキシ化合物にし、たとえば KOH およびアセトン中、臭化オクチルでアルキル化すると、**v** が得られる。**v** をジアゾ化し、0.5 当量の 2,5 - ジクロロ - 1,4 - ベンゾキノンで処理すると、ビス - 付加物 **vi** が得られる。**vi** のクロロ基をカーボン上パラジウム触媒で水素化分解し、得られたヒドロキノンをク

口ム酸で酸化して、キノン v_ii_i にすることができる。 v_ii_i から i_x への還元は、好ましくは三フッ化ホウ素エーテレートおよびジグライムの溶液中、水素化ホウ素ナトリウムを用いて達成される。

[0 0 5 6]

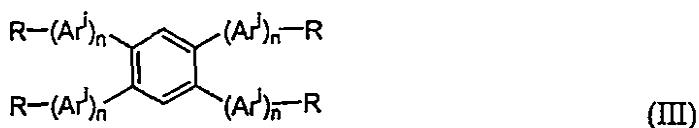
アリールジアゾニウムカップリング法を用いて本発明のパラフェニレンオリゴマー（および関連化合物）を製造する他の方法を図1～11に示す。当業者に自明のとおり、図面に開示し、以下に詳述する方法は、用いる出発物質をわずかに変化させることにより、多数の置換および非置換形の本発明化合物の製造に適用できる。

分枝鎖パラフェニレン化合物

他の様において、本発明は次式の分枝鎖芳香族ポリマー化合物を提供する：

【 0 0 5 7 】

【化 2 4】



[0 0 5 8]

式中、各 R はそれぞれ独立して、置換または非置換 (C₁ - C₁₂) アルキル、置換または非置換 (C₁ - C₁₂) アルコキシ、フェニルおよびハロゲンから選択され；下付き字 n は 3 ~ 8 の整数であり；各 A_{rⁱ} は置換または非置換アリール基であり、これらにおいて上付き字 i は中心のテトラ置換フェニル環からの各アリール基の位置を示す整数である。本発明のこの態様において、各 A_{rⁱ} は他の位置の A_{rⁱ} と同一でも異なってもよい。ただし A_{rⁱ} 基は互いに 1, 4 - フェニレン様式で結合している。

好ましい態様において、下付き字 n は 3 または 4、より好ましくは 3 である。さらに、各 A_r^1 および各 A_r^3 は 1, 4 - フェニレンであり、各 A_r^2 は置換または非置換 1, 4 - フェニレン、好ましくは 1 ~ 4 個のフッ素置換基で置換されたフェニレンである。

本発明の分枝鎖オリゴマーを製造するための一般法を図6に示し、以下に詳述する。

(0 0 5 9)

ヒドロキノン／ベンゾキノンオリゴマー

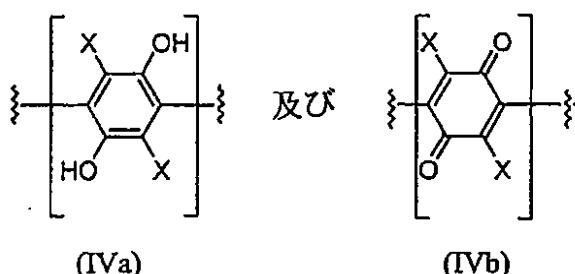
さらに他の態様において、本発明は次式の化合物を提供する：



式中、 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立して、H、置換または非置換($C_1 - C_{12}$)アルキル、置換または非置換($C_1 - C_{12}$)アルコキシ、置換または非置換($C_1 - C_{12}$)アルキルアミノ、置換または非置換($C_1 - C_{12}$)アルキルチオ、置換または非置換ジ($C_1 - C_{12}$)アルキルアミノ、置換または非置換アリールアミノ、置換または非置換ジアリールアミノ、およびハロゲンから選択され；下付き字 p は5～200の整数であり；上付き字 i は1～ p の整数であり、各 Q の R^1 から下流の位置を示し；各 Q^i は次式から選択されるベンゾキノンまたはヒドロキノンサブユニットである：

(0 0 6 0)

【化 2 5】



(0 0 6 1)

式中、各 X は独立して、H、置換または非置換 (C₁ - C₁₂) アルキル、置換または非置換 (C₁ - C₁₂) アルコキシ、置換または非置換 (C₁ - C₁₂) アルキルアミノ、置換または非置換 (C₁ - C₁₂) アルキルチオ、置換または非置換ジ (C₁ - C₁₂) アルキルアミノ、置換または非置換アリールアミノ、置換または非置換ジアリールアミノ、およびハロゲンから選択される。

一群の態様において、ヒドロキノンおよびベンゾキノンサブユニットは約 50 : 50 の比率で存在する。他の群の態様において、ヒドロキノンおよびベンゾキノンサブユニットはポリマー中に交互に存在し、したがって 2 つのヒドロキノンサブユニットが隣接することはなく、2 つのベンゾキノンサブユニットが隣接することもない。他の群の態様においては、2 つの隣接ヒドロキノンサブユニットと 1 つのベンゾキノンサブユニットが交互に存在する。さらに他の群の態様においては、2 つの隣接ベンゾキノンサブユニットと 1 つのヒドロキノンサブユニットが交互に存在する。
10

【0062】

興味深いことに、ベンゾキノンサブユニットとヒドロキノンサブユニットの式の比率は最終生成オリゴマーにおいて維持される（ポリマーアセンブリーの全体的酸化状態が維持される）が、ポリマー主鎖に沿ったベンゾキノンおよびヒドロキノンサブユニットそれぞれの厳密な配置は変動するらしい。これは電子およびプロトンが交換しやすいこと、および隣接ポリマーサブユニット間の水素架橋結合の可能性によるものである。サブユニットまたはサブユニット群が交互に存在する初期材料を形成することにより、初期には顕微鏡的に均質な材料が生成する。次いで、ポリマー主鎖に沿って電荷担体が移動しやすいうこと、およびビポラロン (bipolaron) 形成に関与する自然の結合交換により、顕微鏡的化学構造が変化するであろう。
20

【0063】

本発明のヒドロキノンおよびベンゾキノンオリゴマーは興味深い有用な材料である。隣接するベンゾキノンおよびヒドロキノンサブユニット間の 2 つの電子酸化状態の変異のためビポラロン電荷担体を形成しやすく、したがってこれらの材料は電子および正孔の輸送材料として有用である。

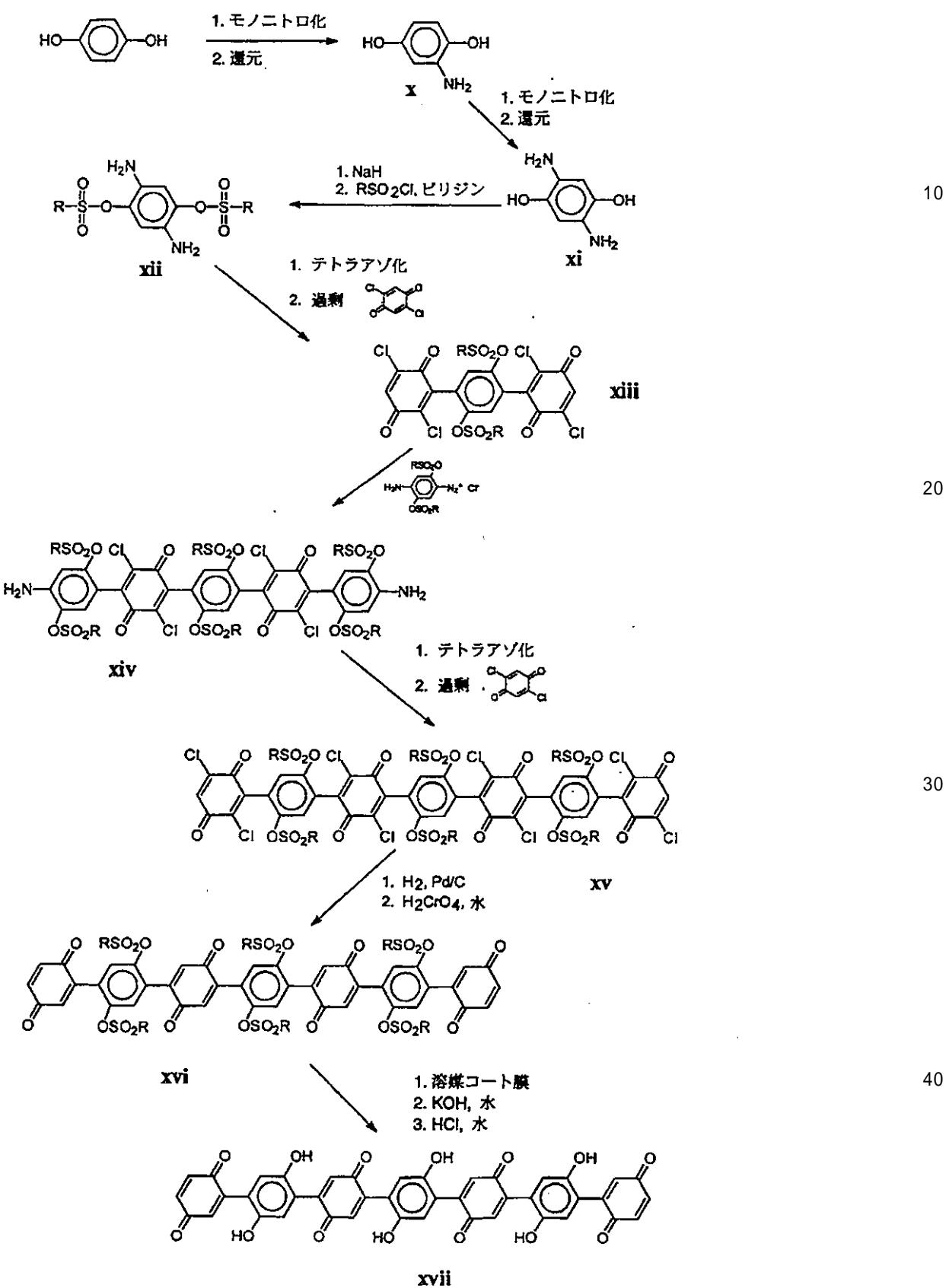
スキーム 2 は、ヒドロキノン / ベンゾキノン材料の合成方法を示す。

このスキームにおいては、標準法に従ってヒドロキノンをモノニトロ化し、還元してアニリン x にする。このアニリン x を再びモノニトロ化および還元すると、x i が得られる。水素化ナトリウムおよび適切な塩化スルホニルをピリジン中で用いてビス - スルホニル化することにより（塩化アルキルまたはアリールスルホニル）x i i が製造される。アニリンの各アミノ基をジアゾ化し、得られたテトラゾニウム塩を 2, 5 - ジクロロ - 1, 4 - ベンゾキノンで処理すると、x i i i が得られる。x i i i と x i i のモノ - ジアゾニウム塩 2 当量（または過剰）の反応により、x i v が製造される。このジアミン x i v を確立されたジアゾ化法に従ってテトラゾニウム塩（ビス - ジアゾニウム塩）に変換し、次いで 2, 5 - ジクロロ - 1, 4 - ベンゾキノンと反応させると、x v が得られる。x v を水素化分解してクロロ置換基を除去し、次いでこの中間体ヒドロキノンを酸化してベンゾキノンにすると、x v i が得られる。このオリゴマー x v i を加水分解し（たとえば水酸化カリウムおよび水）、酸性化（HCl および水）すると、目的のヒドロキノン / ベンゾキノン化合物 x v i i が製造される。
30
40

【0064】

【化26】

スキーム2

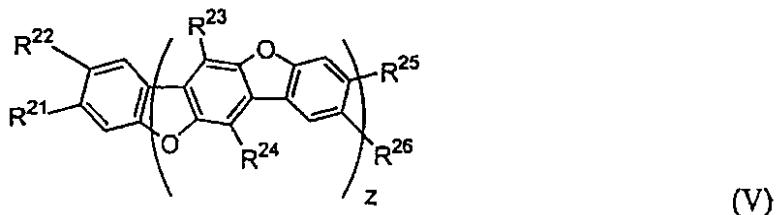


【0065】

別の側面では、本発明は、式：

【0066】

【化27】



10

【0067】

(式中、添字zは、2～7の整数であり；R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶の各々は、H、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルキル、置換又は未置換(C₁～C₁₂)アルコキシ、及びハロゲンから独立に選択される。)

を有するポリフラノ梯子状オリゴマーを提供する。

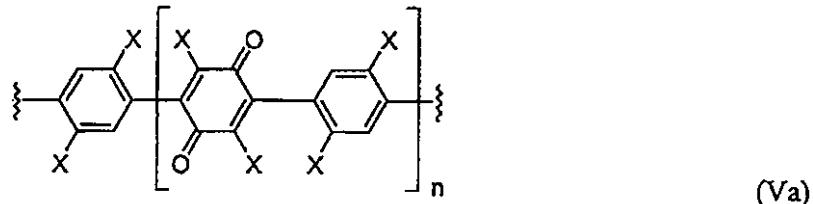
好ましい態様では、R²²及びR²⁵が各々Hである。より好ましくは、添字zは2～4の整数であり；R²²とR²⁵は各々Hである。一般に、これらオリゴマーは、上記の一定の中間体の光環化を介して調製されることができる。

ポリフラノ梯子状オリゴマーの調製は、図7及び8に示される。

これらポリフラノ梯子状化合物は、フォトレジスト用途の分野で特定の有用性を有する。それらの有用性の一部は、その前駆体材料の有機溶媒中で、そのポリフラノ梯子状化合物と比較して、より大きな溶解性にある。例えば、式：

【0068】

【化28】



20

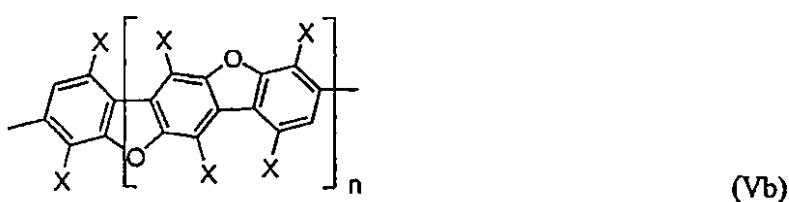
30

【0069】

[式中、Xはブロッキング基(例えば、アルキル又はアルコキシ基)を示す。]の構造単位を含有するオリゴマー又はポリマー性材料は、有機光発光ダイオード構造への溶媒キャスト可能で光パターン化可能な前駆体として使用され得る。この溶媒キャスト可能材料は、パターンが付されたフォトマスクを介してUV光に曝されると、光暴露領域で、式：

【0070】

【化29】



40

【0071】

を有する構造単位を含有するポリマー性材料に転化されることがある。これら構造単位は、その生成ポリマーを、その前駆体よりも有機溶媒中にあまり溶けないようにする。その結果、過剰な又は未反応の前駆体は、溶媒溶解を介してキャスト表面から除去されるの

50

で、有機発光ダイオード構造の製造に有用な生成ポリマーのパターンが付された膜を露にすることができる。従って、本発明は、そのような方法を提供する。

【0072】

ブロックコポリマー

別の側面では、本発明は、式：

$$R^{21} - (Q^j)_k - R^{22}$$

{武中、 R^{21} 及び R^{22} は、H、置換又は未置換($C_1 \sim C_{12}$)アルキル、置換又は未置換($C_1 \sim C_{12}$)アルコキシ、置換又は未置換($C_1 \sim C_{12}$)アルキルアミノ、置換又は未置換($C_1 \sim C_{12}$)アルキルチオ、置換又は未置換ジ($C_1 \sim C_{12}$)アルキルアミノ、置換又は未置換アリールアミノ、置換又は未置換ジアリールアミノ、及びハロゲンからなる群から独立に選択され；添字kは、2～20の整数であり；添字jは、1～kの整数であって各々のQ^jは、パラフェニレンブロックサブユニット又は溶解性増進サブユニットであって、式：

【0073】

【化30】

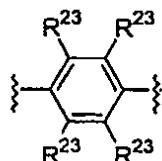
$$\cdots - (Ar^i)_n - \text{及び} - (Ar^j)_m -$$

{式中、添字nは、5～15の整数であり；添字mは、1～5の整数であり；各々のArⁱ基は、隣接するArⁱ基に関して同一平面配向を維持するやり方で連結している置換又は未置換アリール基であり；各々のAr^jは、

a) 式：

【0074】

【化31】



【0075】

(式中、各々のR²³は、H、置換又は未置換($C_1 \sim C_{12}$)アルキル、置換又は未置換($C_1 \sim C_{12}$)アルコキシ、置換又は未置換($C_1 \sim C_{12}$)アルキルアミノ、置換又は未置換($C_1 \sim C_{12}$)アルキルチオ、置換又は未置換ジ($C_1 \sim C_{12}$)アルキルアミノ、置換又は未置換アリールアミノ、置換又は未置換ジアリールアミノ、及びハロゲンからなる群から独立に選択されるメンバーであるが、但し、該4つのR²³置換基のうち少なくとも2つは、置換又は未置換($C_1 \sim C_{12}$)アルキル及び置換又は未置換($C_1 \sim C_{12}$)アルコキシから独立に選択される。)を有する1,4-フェニレン基；及び

b) 1,4-ナフチレン、1,4-アントリレン、9,10-アントリレン、5,6,7,8-テトラハイドロ-1,4-ナフチレン、9,9',10,10'-テトラ($C_1 \sim C_{12}$)アルキル-9,10-ジヒドロ-1,4-アントリレン、9,9',10,10'-テトラアリール-9,10-ジヒドロ-1,4-アントリレン、9,9',10,10'-テトラ($C_1 \sim C_{12}$)アルキル-9,10-ジヒドロ-2,6-アントリレン、9,9',10,10'-テトラアリール-9,10-ジヒドロ-1,4-アントリレンからなる群から独立に選択されるアリール2価基

からなる群から選択される。}

から選択されるサブユニットである。]

を有するブロックコポリマーを提供する。

【0076】

1つのグループの好ましい態様では、Q¹、Q³及びQ⁵がパラフェニレンブロックサブユニットであり、Q²、Q⁴及びQ⁶が溶解性増進サブユニットである。別のグループの好ましい態様では、Q¹、Q³、Q⁵及びQ⁷が溶解性増進サブユニットであり、Q²

10

20

40

50

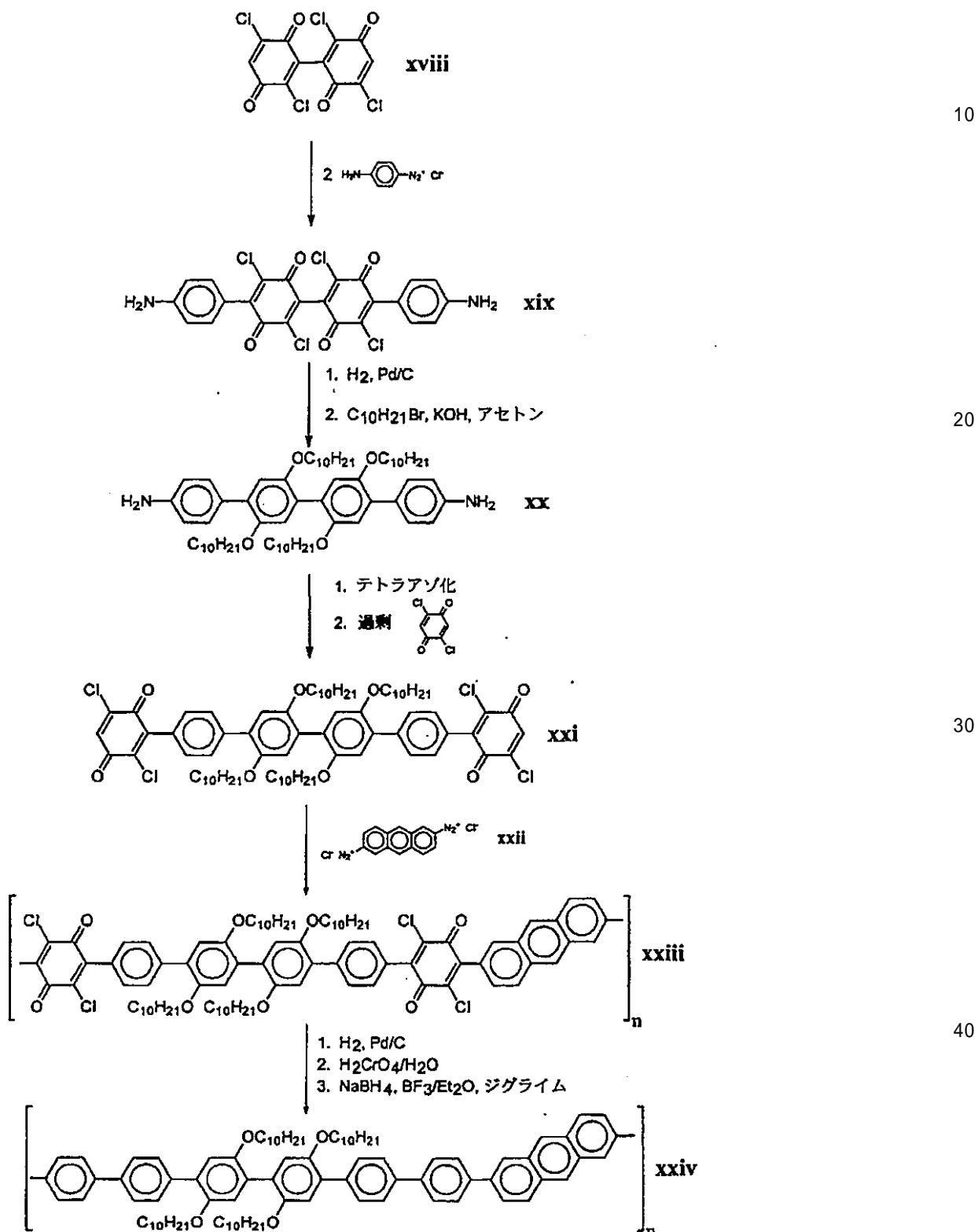
、Q⁴ 及び Q⁶ がパラフェニレンブロックサブユニットである。

スキーム 3 は、本発明のブロックコポリマーを製造する 1 つの方法を示すものである。

【0077】

【化32】

スキーム 3



【0078】

スキーム 3 に示す合成は、化合物 XVIII (Kochi, 米国特許第 4288147 号参照) から開始する。化合物 XVIII と 2 当量の 4 - アミノフェニルジアゾニウムクロ

リドとの反応は化合物 $\times i \times$ を提供し、これを還元（水素およびパラジウム担持炭素触媒）し、プロモデカンでアルキル化すると、化合物 $\times \times$ を得ることができる。この化合物を、従来技術を用いて対応するテトラゾニウム塩に転化し、過剰の2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンと反応させると、化合物 $\times \times i$ を得ることができる。化合物 $\times \times i$ と2,6-ビス（ジアゾニウム）アントラセン $\times \times i i$ との反応は、ブロック共重合体の中間体 $\times \times i i i$ を提供する。化合物 $\times \times i i$ はアントラキノンのジスルホン化から開始して得ることができ、これをジアミノアントラキノンに転化した後、ジアミノアントラセンに還元し、2,6-ジアミノアントラセンにテトラゾト化(tetrazotization) することができる（Lubs, Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments, Kreiger Publishing, p. 353; Houben-Weyl, VII-1, p 244; およびBapat, et al., Tetrahedron Lett. 1 (5): 15 (1960年) 参照）。化合物 $\times \times i i i$ の目的共重合体 $\times \times i v$ への転化は、スキーム3に示す一連の還元 / 酸化 / 還元段階により行うことができる。

【0079】

オリゴマー状および枝分かれしたパラ-フェニレン化合物の調製方法

本発明の線状オリゴマーは、さまざまな方法により調製することができる。

図1に、対象化合物を調製するためのスキームを例示する。この図において、アリールジアゾニウム塩 $(\times \times v)$ を2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン（Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin, 米国）と化合させ、アリール置換ベンゾキノン $(\times \times v i)$ を生成する。化合物 $\times \times v i$ を第2のアリールジアゾニウム塩 $(\times \times v i i)$ で処理すると、化合物 $\times \times v i i i$ が生じる。対称的OEL材料を得るために、2当量の化合物 $\times \times v i i i$ を、相当ジアゾニウム塩に酸化し、他の当量の2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンと化合させると、化合物 $\times \times i x$ を生じる。水素化分解によりクロロ置換基を除去し、ヒドロキノン種を生じさせ、続いてこれをキノン（クロム酸）に酸化し、ホウ水素化ナトリウムおよび三フッ化ホウ素エーテル化物を用いて目的化合物 $\times \times x$ に還元することができる。このスキームにおいて、2個のO-アルキル基（ORとして示す）は、化合物 $\times \times v i i i$ から化合物 $\times \times i x$ への転化に用いるジアゾニウム塩により、同一または異なっていることができる。さまざまな出発アリールジアゾニウム塩が、文献で知られている（Zollinger, DIAZO CHEMISTRY, VOL 1, AROMATIC AND HETEROAROMATIC COMPOUNDS, Wiley (1994年) 参照）。

【0080】

キノンのアリール化により、他の置換基を導入することができる。例えば、2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンの複分解は、フルオロ置換基が水素化分解に抵抗性を示すベンゾキノン $\times \times x i$ を提供する（図2参照）。図1に略述するスキームを続行するが、2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンを2,5-ジフルオロ-1,4-ベンゾキノンで置き換えると、式 $\times \times x i i$ の化合物が生じる。

【0081】

一般に、図1および2は、奇数個のフェニル環を有するパラ-フェニレン化合物オリゴマーを提供する。別のアプローチ（図3および4に示す）は、奇数個のアリール環のオリゴマーを生じる。

図3において、ジキノン2,5,2,5-テトラクロロビベンゾキノン（化合物 $\times \times i i i$ 、Koch, 米国特許第4288147号参照）を2当量のジアゾニウム塩 $\times \times v i i$ で処理すると、化合物 $\times \times x i v$ を生じることができる。化合物 $\times \times x i v$ のビスジアゾニウム塩を形成し、該塩を、適切に保護したベンゾキノン $(\times \times \times v)$ と反応させると、式 $\times \times x v i$ の化合物が生じる。これを、水素化分解し、強く還元すると、目的化合物 $\times \times x v i i$ が生じる。

【0082】

図4に、奇数個のフェニレン基を有するオリゴマーを調製するための別のアプローチを

10

20

30

40

50

例示する。このスキームにおいて、ベンジデンジアミンをビスジアゾニウム塩 $\times \times \times v i$ に転化して、出発物質として使用する。ジアゾニウム塩を2当量の化合物 $\times \times v i$ と反応させ、中間体 $\times \times \times i x$ を生成する。再度、中間体 $\times \times \times i x$ を水素化分解し、強く還元すると、目的化合物 $\times 1$ を生じる。

さらに他の態様において、パラ-フェニレン化合物オリゴマーは、各末端にジアリールアミノ基を有する。そのような化合物を調製するための1つの経路を、図5に例示する。ここでは、トリフェニルアミン(Aldrich Chemical Co.)を、モノニトロ生成物 $\times 1 i$ を生成するのに十分な条件下でニトロ化する。残留する2個のパラ位をフリーデル-クラフツアシル化すると化合物 $\times 1 i i$ を生じ、これを相当するアミンに還元し、ジアゾト化すると、化合物 $\times 1 i i i$ を生じることができる。化合物 $\times 1 i i i$ を過剰の2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンと反応させると、化合物 $\times 1 i v$ を生じる。2当量の化合物 $\times 1 i v$ をビスジアゾニウム塩 $\times 1 v$ にカップリングすると、中間体 $\times 1 v i$ が生じる。中間体 $\times 1 v i$ を水素化分解し、還元すると、式 $\times 1 v i i$ の化合物が得られる。
10

【0083】

態様の他の群において、本発明は、枝分かれした芳香族化合物ポリマーを提供する。そのような枝分かれしたオリゴマーは、1,4-ベンゾキノンの2位および5位が保護されていない場合に生成することができる(図6参照)。図6に例示するように、1,4-ベンゾキノンを4当量の適切なジアゾニウム塩(例えば、化合物 $\times 1 v i i i$)と処理すると、化合物 $\times 1 i x$ を生じることができます。さまざまな種について先に記載したように、化合物 $\times 1 i x$ を水素化分解し、還元すると、式1の枝分かれした芳香族化合物ポリマーが生じる。
20

態様のさらに他の群において、本発明は、ポリフラノはしご状オリゴマーを提供する。これらのオリゴマーは、上記方法に記載した中間体を用いて調製することができる。従つて、化合物 $1 i$ のような化合物を光環化すると、式 $1 i i$ を有するポリフラノはしご状オリゴマーが生じる(図7参照)。前駆体(例えば化合物 $1 i$)の調製に用いられるベンゾキノンおよびジアゾニウム塩を置換すると、多様に置換されたさまざまな化合物を得ることができます。例えば、ポリ(パラ-フェニレン2,5-ヘプチルオキシ-p-ベンゾキノニレン、 $1 i i i$)は、2,5-ヘプチルオキシベンゾキノンとテトラアゾト化(tetraazotized)1,4-フェニレンジアミンから生成することができる(図8参照)。化合物 $1 i i i$ を還元すると、関連するヒドロキノンポリマー $1 i v$ が生じ、または、UV光を照射すると、ポリフラノはしご状オリゴマー $1 v$ を生成することができます。
30

【0084】

固体表面でのOEL材料の調製

上記のパラ-フェニレン化合物オリゴマーの調製方法に加え、本発明はさらに、固体担体上でのそのような材料の調製方法を提供する。これらの方法は、最終的に担体から離れるようなオリゴマーの調製、および利用される部位が結合しているオリゴマーの調製に有用である。

図9は、パラ-フェニレン化合物のオリゴマーまたはポリマーの固体担体上での調製に関する一般的スキームを提供する。この図において、固体担体(例えば、ガラスまたは酸化インジウム-酸化スズ表面、 $1 v i$)をアリールアルキルシラン(例えば、トリエトキシ4-(4-アミノフェニル)ブチルシラン、 $1 v i i$ 、United Chemical Technologies, Bristol, Pennsylvaniaから入手)で処理して、アリールアミン基が結合する層を有する表面を形成する($1 v i i i$)。アリールアミンをジアゾト化し、2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンと反応させると、表面 $1 i x$ に示すような表面が生じる。次に、誘導された表面 $1 i x$ をジアゾニウム種(例えば $1 x$)で処理すると、表面 $1 x i$ が生じる。2回目のジアゾト化を行い、続いて2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンと反応させると、表面 $1 x i i$ が生じる。表面 $1 x i i$ を水性エタノール中のベンゼンジアゾニウムクロリドで処理すると、表面 $1 x i i i$ が生じ、これを還元し、アルキル化(例えば、ヨウ化メチルを用いて)すると、表面
40
50

$1 \times i \nu$ を生じることができる。当分野の技術者なら、上記図 1 ~ 8 に略述した反応を用いることにより、表面または担体 - 結合化学(support-bound chemistry) を修飾して、パラ - フェニレン化合物のオリゴマーまたはポリマーを結合して有するさまざまな表面を生じることができることを、理解するであろう。

【0085】

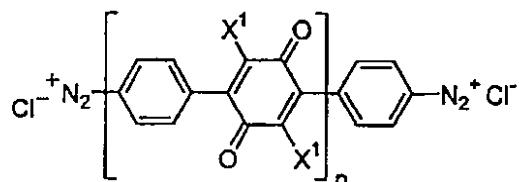
従って、さらに他の一面において、本発明は、固体担体上の OLEO ポリマー材料の調製方法を提供し、該方法は、

(a) 固体担体 - 結合アリールキノン誘導体を形成するのに十分な条件下での、固体担体 - 結合アリールジアゾニウム塩と 3, 6 - ジクロロキノンとの接触；および

(b) ポリOLEO 材料中間体を形成するのに十分な条件下での、該固体担体 - 結合アリールキノン誘導体と、以下の式を有するジアゾニウム化合物との接触：

【0086】

【化33】



【0087】

20

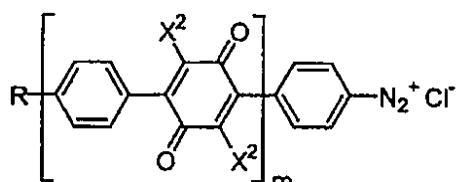
[式中、各 X^1 は保護基であり、下に書いてある n は 0 ~ 4 の整数である]；

(c) (a) および (b) 段階の 2 ~ 70 回の反復；および

(d) (c) 段階の生成物を、以下の式を有する、停止させるジアゾニウム化合物(terminating diazonium compound)と接触することによる、OLEO ポリマー材料の停止：

【0088】

【化34】



30

【0089】

[式中、各 X^2 は保護基であり、R は、H、置換もしくは未置換アルキル、置換もしくは未置換アルコキシ、置換もしくは未置換アルキルアミノ、置換もしくは未置換アルキルチオ、置換もしくは未置換ジアルキルアミノ、置換もしくは未置換アリールアミノおよび置換もしくは未置換ジアリールアミノからなる群より選択される員であり；そして、m は 0 ~ 3 の整数である]、

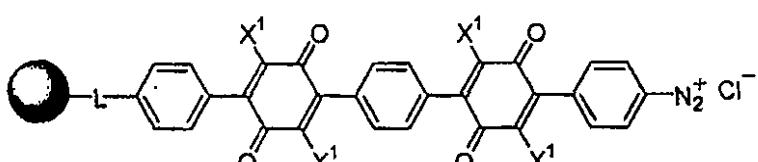
を含む。

態様の 1 群において、以下の式を有するポリOLEO 材料中間体を生成する：

40

【0090】

【化35】



【0091】

[式中、L は連結基であり；陰影を付けた球は固体担体であり；そして、X¹ は、ハロゲ

50

ン、置換もしくは未置換アルキル、置換もしくは未置換アルコキシ、置換もしくは未置換アルキルアミノ、置換もしくは未置換アルキルチオおよび置換もしくは未置換ジアルキルアミノからなる群より選択される員である]。好ましくは、固体担体は、ガラス、酸化スズ、酸化インジウム、およびその混合物から選択される。

【0092】

さらに他の一面において、本発明は、上記方法により形成される固体担体・結合ポリOLED材料を提供する。

本発明のこの一面に用いられる固体担体は、液晶ディスプレー技術分野で用いられ、周知である、さまざまな担体のいずれであってもよい。好ましい担体は、ガラス担体、酸化スズ担体、酸化インジウム担体および酸化スズ/酸化インジウム混合物担体などである。

同様に、(a)段階の固体担体・結合アリールジアゾニウム塩は、固体担体に共有結合しているさまざまなアリールジアゾニウム塩を包含することができる。代表的共有結合は、アリールジアゾニウム塩が、該ジアゾニウム塩に暴露される分子または反応性成分と適宜相互作用するように、適切な空間を提供する連結基による。代表的連結基は、長さが原子6~50個分であり、担体と結合する前の状態で、表面結合部位と、より長い鎖部位を有する。表面結合部位は、固体担体に直接結合する連結基またはスペーサーの部分である。この部位は、例えば、(ポリ)トリフルオロクロロエチレン表面を有する担体を用いて炭素-炭素結合により、または好ましくはシロキサン結合(例えば、ガラス、酸化ケイ素、酸化スズまたは酸化インジウムを固体担体として用いて)により、固体担体に結合することができる。一態様において、担体表面とのシロキサン結合は、トリクロロシリルまたはトリアルコキシリル基を支える表面結合部位の反応により形成される。連結基の遠位の末端は、アリールジアゾニウム塩成分への結合位置である。例えば、より長い鎖部位への結合に適した基は、アミン、ヒドロキシル、チオールおよびカルボキシルなどである。当分野の技術者なら、最終的にポリOLED材料を担体から取り外す態様には、離れる結合が好ましいことを、理解するであろう。ポリOLED材料を担体に結合したままにする態様の場合、より強い結合が好ましい。例えば、図9に、適切な炭素-炭素結合によりアリールアミンに共有結合する連結基による、アリールアミン(ジアゾニウム塩前駆体)の固体担体への結合を例示する。

【0093】

固体担体結合アリールジアゾニウム塩は、固体担体・結合アリールキノン誘導体を形成するのに十分な条件下で、置換ベンゾキノン(例えば、2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンまたは他の適切に保護されたベンゾキノン)と接触させる。アリールキノン誘導体は、ジアゾニウム部分を支える炭素原子と、置換ベンゾキノンの炭素原子(カルボニル基への1位において)との間に共有結合が形成することによる種である。さまざまな条件を用いて、所望の担体・結合アリールキノン誘導体を形成することができる。例えば、水性/有機溶媒混合物(例えば、エタノール/水)の存在下、約0℃から約室温の温度で、より好ましくは約0℃から約10℃で、置換ベンゾキノンを固体担体結合アリールジアゾニウム塩と接触させることができる。本発明のこの1面において、置換ベンゾキノンは、好ましくは2,5-二置換1,4-ベンゾキノン、より好ましくは2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン、2,5-ジメチル-1,4-ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-1,4-ベンゾキノン、2,5-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノン、または4,8-ジクロロ-1,5-ナフトキノン、ならびに、2-および5-位に代替としてアルコキシ、ハロゲンまたはアルキル保護基を有する関連ベンゾキノンである。(a)段階で生成するアリールキノン誘導体は、ベンゾキノン部分が発生期のポリOLED材料の遠位末端に結合しているものである(例えば、図9の化合物1i×参照)。ポリOLED材料は、ジアゾニウム化合物とベンゾキノン部分を反応させ、開いた炭素原子において共有的連結を形成することにより、さらに合成することができる(例えば、図9の化合物1×i参照)。実質的に、上記図に提供され、および本明細書中でさらに触れるあらゆるジアゾニウム塩を、本発明のこの1面に用いることができる。好ましくは、ジアゾニウム化合物は、以下の式を有するものである:

10

20

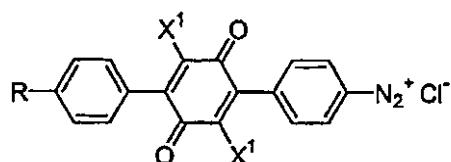
30

40

50

【0094】

【化36】



【0095】

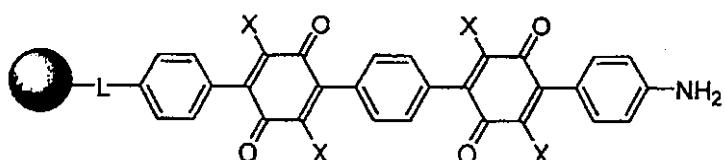
[式中、記号Rは、アミノ、ヒドロキシ、ハロゲン、置換もしくは未置換アルキル、置換もしくは未置換アルコキシ、置換もしくは未置換アルキルアミノ、置換もしくは未置換アルキルチオ、置換もしくは未置換ジアルキルアミノ、置換もしくは未置換アリールアミノ、または置換もしくは未置換ジアリールアミノを表す。上記基の保護された形も、本発明に有用である。文字X¹は、例えば、ハロゲン、置換もしくは未置換アルキル、置換もしくは未置換アルコキシ、置換もしくは未置換ジアルキルアミノ、置換もしくは未置換フェニルなどのような保護基を表す]。 10

実質的に、ポリOLED材料中間体を形成するために用いられる条件は、上記(a)段階に記載した条件(溶媒、温度)である。好ましくは、反応は、水性エタノール混合物中、0から約室温の温度で実施する。

特に好ましい態様の1群において、ポリOLED材料中間体は、以下の式を有する：

【0096】

【化37】



【0097】

30

[式中、Lは連結基であり；陰影を付けた球は固体担体であり；そして、Xは、ハロゲン、置換もしくは未置換アルキル、置換もしくは未置換アルコキシ、置換もしくは未置換アルキルアミノ、置換もしくは未置換アルキルチオ、および置換もしくは未置換ジアルキルアミノから選択される]。

【0098】

縮合ポリパラ-フェニレン化合物の追加的使用

本明細書中に記載したキノンのアリール化は、架橋した発光ポリマーの調製に用いてもよい反応性モノマーの調製に用いることができる。例えば、反応性モノマーをホトレジストのようにパターン化し、赤色-緑色-青色(RGB)フルカラー発光ピクセルのパターン化を可能にすることができる。そのような方法の例を、図10(ポリパラ-フェニレン化合物について)および図11(ポリフラノはしご状化合物について)に示す。 40

【0099】

まず図10について、2,5-ジヒドロキシフェニレン-1,4-ジアミンのフェノール性ヒドロキシル基を5-クロロ-1-ペンタノールのTHP保護形でアルキル化すると、化合物1xvが生じる。該ジアミンをビスジアゾニウム塩に酸化し、生成物を過剰の2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンで処理すると、化合物1xviが生じる。残留するベンゾキノン中心でのジアゾニウム塩1xviととの反応により、化合物1xviiが生じる。穏やかな条件下で水素化分解および還元を行うと、化合物1xiが生じる。次の段階でヒドロキノンヒドロキシ基をアルキル化すると、化合物1xxが得られる。THP保護基を除去し、得られたヒドロキシル基を、例えば塩化アクリロイルでアシリ化す

50

ると、ジアクリレート誘導体 $1 \times \times i$ を生じる。該アクリレートにUV照射を行うと、架橋した生成物 $1 \times \times i \ i$ が生じる。

【0100】

同様の一連の反応（保護基、ジアゾ化および還元化学）を用いて、架橋したポリフランノはしご状組成物を調製することができる（図11参照）。8-クロロ-1-オクタノールのヒドロキシ基を、そのTHPエーテル $1 \times \times i \ i$ が生じるように保護し、これを用いて4-アミノフェノール（Aldrich Chemical Co.）をアルキル化し、化合物 $1 \times \times i \ v$ を生成することができる。アミンをジアゾニウム塩に酸化し、生成物を2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンで処理すると、化合物 $1 \times \times v$ を生じる。残留するベンゾキノン中心でのビスジアゾニウム塩との反応により、ビス付加物 $1 \times \times v \ i$ が生じる。非縮合オリゴマーにUV照射を行い、生成物を水素化すると（クロロ置換基を除去するために）、化合物 $1 \times \times v \ i \ i$ が生じる。THP基を除去し（水性HClを用いて）、ヒドロキシリル基を塩化アクリロイルでアシル化すると、2倍に活性化されたモノマー- $1 \times \times i \times$ を生じる。モノマー- $1 \times \times i \times$ にUV照射を行うと、架橋した組成物 $1 \times \times \times$ を生じる。
10

【0101】

本明細書中で引用した出版物および特許はすべて、個々の各出版物または出願を具体的にそして個別に参考として援用するように示すように、本明細書中に参考として援用する。上記発明は、詳細の一部において、理解をしやすくするために図および例により記載しているが、本発明の教示を考慮に入れて、付随する請求項の精神および範囲から逸脱することなく、これにある種の変更および修正を行うことができるということが、当分野の技術者には容易に明らかになるであろう。
20

【図面の簡単な説明】

【図1】 オリゴマー性パラフェニレン化合物を調製するためのスキームを示す。

【図2】 フルオロ-及びアルコキシ-置換パラフェニレンオリゴマーを調製するためのスキームを示す。

【図3】 偶数のフェニレン基を有するパラフェニレン化合物を調製するためのスキームを示す。

【図4】 偶数のフェニレン基を有するパラフェニレン化合物を調製するためのスキームを示す。
30

【図5】 末端に2つのジアリールアミノ基を有するパラフェニレンオリゴマーを調製するためのスキームを示す。

【図6】 “分岐状”パラフェニレン組成物を調製するための1つの方法を示す。

【図7】 ポリフランノ梯子状オリゴマーを導くポリキノンの光環化のためのスキームを示す。

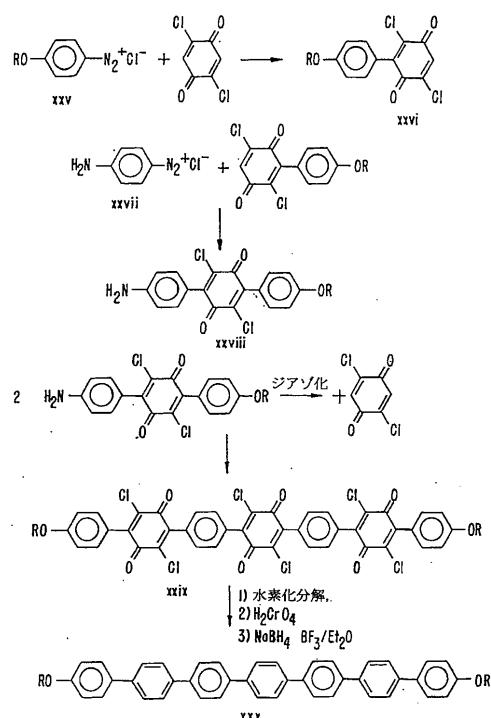
【図8】 ポリフランノ梯子状オリゴマーを導くポリキノンの光環化のためのスキームを示す。

【図9】 固体支持体上でパラフェニレン化合物を調製するためのスキームを示す。

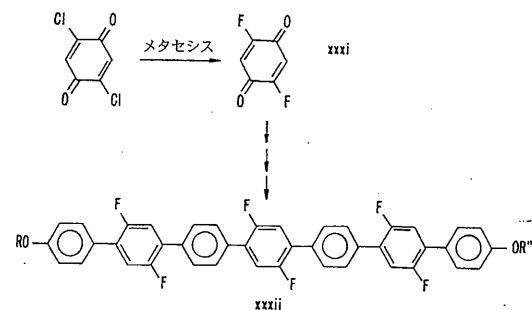
【図10】 重合された発光ポリマーの調製を示す。

【図11】 重合された発光ポリマーの調製を示す。
40

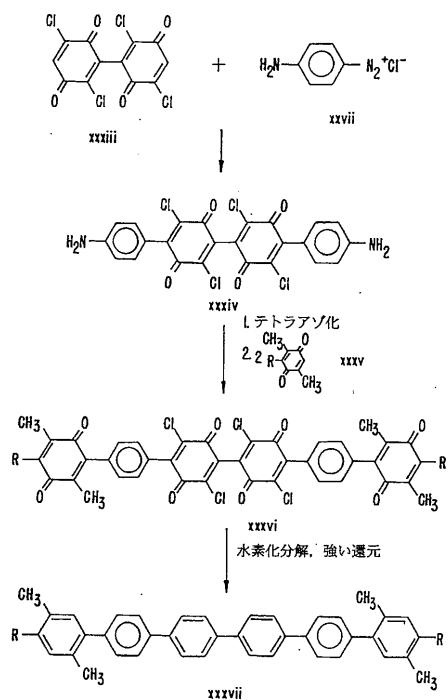
【図1】



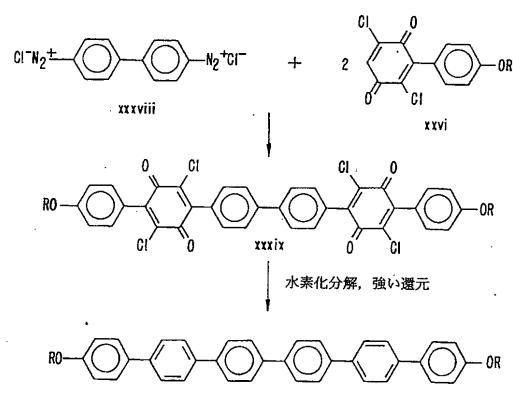
【図2】



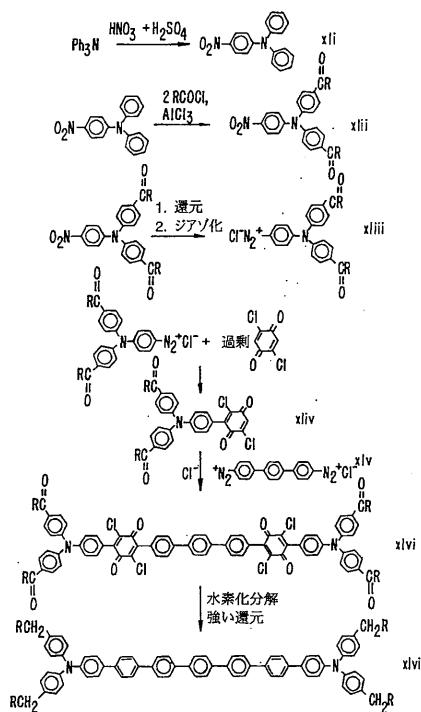
【図3】



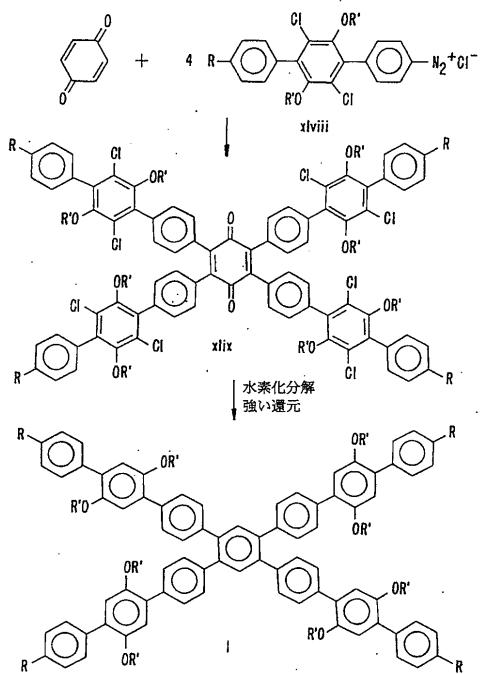
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

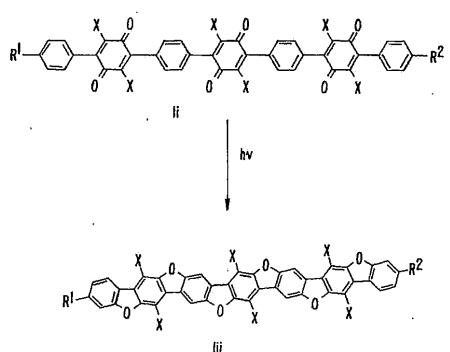


FIG. 7.

【図8B】

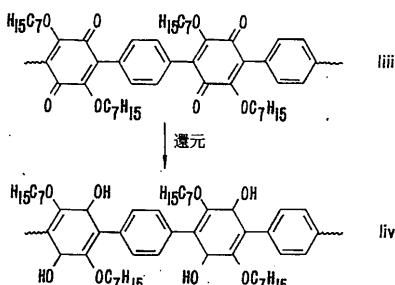


FIG. 8B.

【図8A】

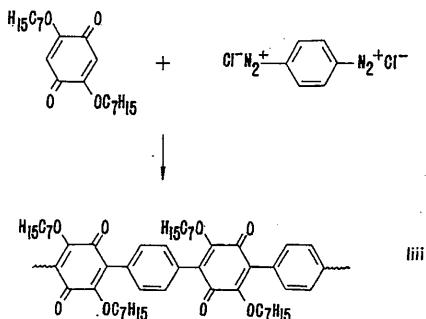


FIG. 8A.

【図 8 C】

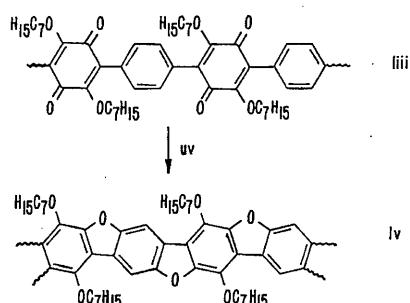


FIG. 8C.

【図 9 A】

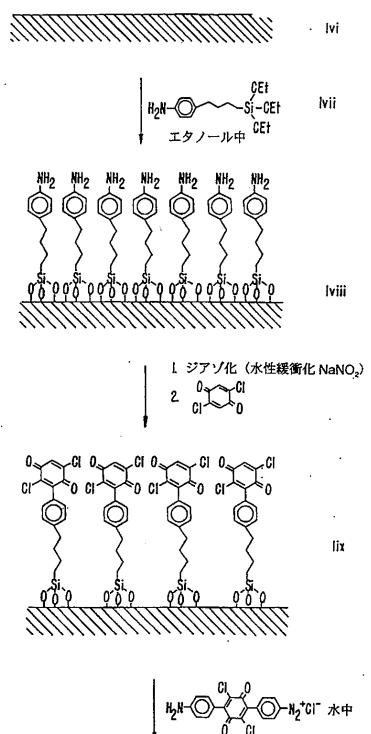


FIG. 9A.

【図 9 B】

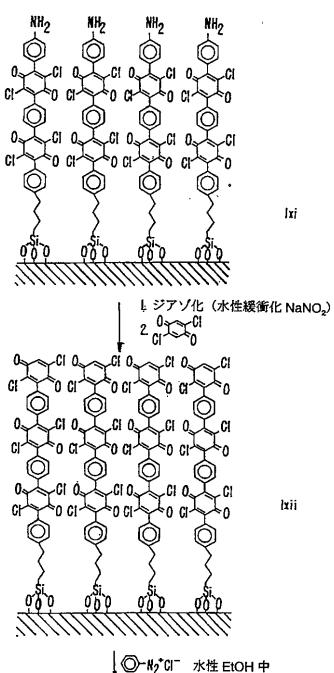


FIG. 9B.

【図 9 C】

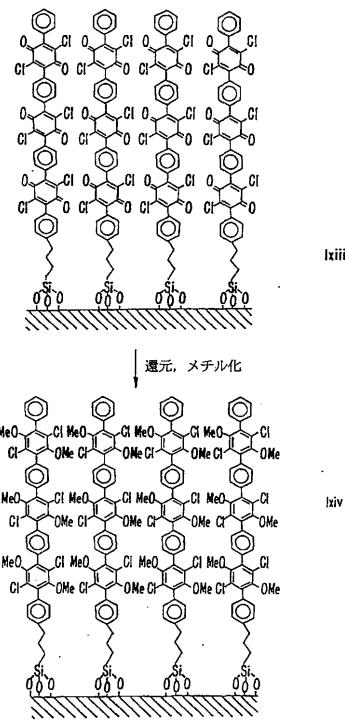
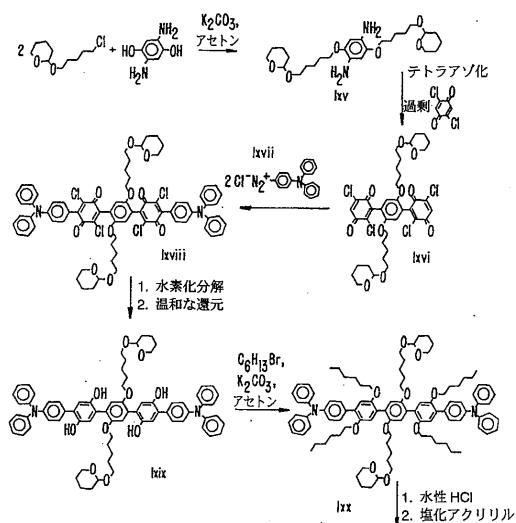


FIG. 9C.

【図 10 A】



【図 10 B】

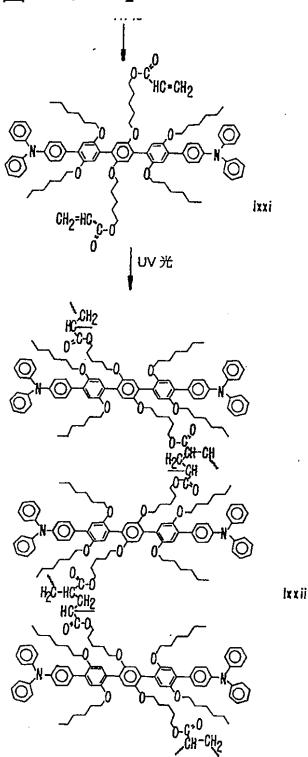
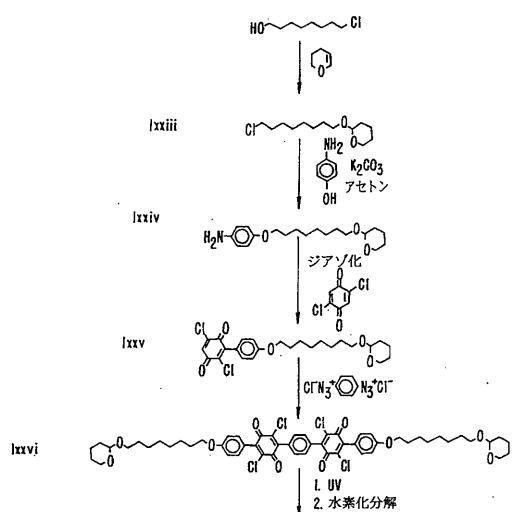


FIG. 10B.

【図 11 A】



【図 11 B】

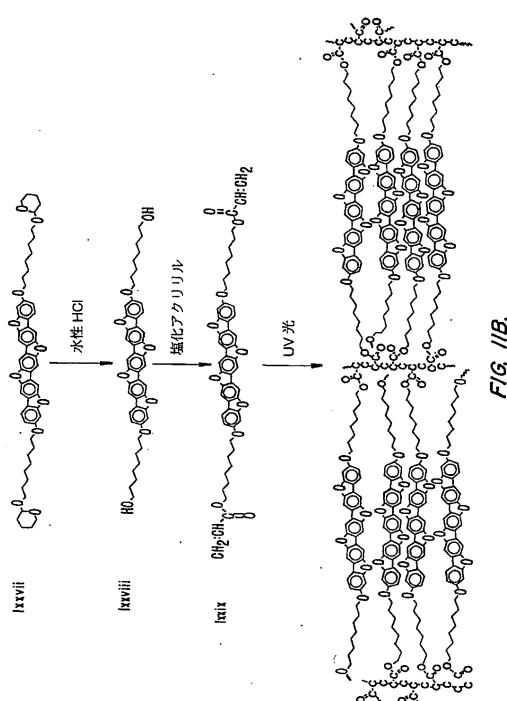


FIG. 11A.

FIG. 11B.

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 7 C 211/54	(2006.01) C 0 7 C 211/54
C 0 7 D 493/22	(2006.01) C 0 7 D 493/22
C 0 8 G 61/10	(2006.01) C 0 8 G 61/10
C 0 9 K 11/06	(2006.01) C 0 9 K 11/06 6 8 0
H 0 1 L 51/50	(2006.01) C 0 9 K 11/06 6 9 0
	H 0 5 B 33/14 B

(74)代理人 100098590

弁理士 中田 隆

(72)発明者 コッホ, ジョージ・シー

アメリカ合衆国アリゾナ州85308, グレンデイル, ノース・シックスティセカンド・アベニュー
- 21194

合議体

審判長 中田 とし子

審判官 氏原 康宏

審判官 齊藤 真由美

(56)参考文献 特開平7-325329(JP, A)

特開平11-204266(JP, A)

特開昭60-41626(JP, A)

英国特許出願公告第1100261(GB, A)

Synthesis, 1987年, p. 981-986

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 1/00-409/44

CAPLUS/STN

REGISTRY/STN