

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4234434号  
(P4234434)

(45) 発行日 平成21年3月4日(2009.3.4)

(24) 登録日 平成20年12月19日(2008.12.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

H O 5 B 33/10 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 1 O

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/10

C O 7 C 43/21 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 7 D 33/16 (2006.01)

C O 7 C 43/21

請求項の数 13 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-566566 (P2002-566566)  
 (86) (22) 出願日 平成14年2月20日 (2002.2.20)  
 (65) 公表番号 特表2004-534865 (P2004-534865A)  
 (43) 公表日 平成16年11月18日 (2004.11.18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2002/000739  
 (87) 国際公開番号 W02002/067343  
 (87) 国際公開日 平成14年8月29日 (2002.8.29)  
 審査請求日 平成15年10月29日 (2003.10.29)  
 (31) 優先権主張番号 0104177.1  
 (32) 優先日 平成13年2月20日 (2001.2.20)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

前置審査

(73) 特許権者 502144729  
 アイシス イノベーション リミテッド  
 イギリス国 オックスフォード オーエック  
 クス2 フェスジー サマータウン イー  
 ワート プレース イーワート ハウス  
 (73) 特許権者 504301638  
 ザ ユニバーシティ オブ セント アン  
 ドリュース  
 イギリス国 ケイワイ16 9エージェイ  
 セント アンDRリュース ファイフ ノ  
 ースストリート カレッジゲート  
 (74) 代理人 230104019  
 弁護士 大野 聖二  
 (74) 代理人 100106840  
 弁理士 森田 耕司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アリアルーアリアルデンドリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、次の(化1)式を有する化合物を発光要素として組み込んだ発光装置。

(化1) 核 - [デンドライト(-Q)a]n

ここで、核は、亜鉛ポルフィリン、チオフェン、フルオレンの1又は2以上の部分から選択され、nは最小1の整数を表し、Qは分岐及び非分岐状アルコキシから選ばれる表面基であり、aは整数を表す。デンドライトは、nが2以上のとき、同じか異なり、ジフェニル-フェニル基又はターフェニル-フェニル基を含む共役樹枝分岐状構造を表す。核は、2以上の共役樹枝状分岐が付着している(ヘテロ)フェニル基のSP<sup>2</sup>混成環原子に結合している最初の単一結合において終結する。ここで、同原子はデンドライトの一部を構成し、核及び/又はデンドライトは冷光放射性である。

【請求項2】

前記発光要素が溶液プロセスによって積層される請求項1に記載の装置。

【請求項3】

発光要素のデンドライトの末端フェニル基が、表面基であり、Qの1又はそれ以上によって置換されている請求項1または2に記載の装置。

【請求項4】

発光要素のホモ-ルモ(HOMO-LUMO)エネルギーギャップが末端のフェニル基から核に向かって減少する請求項1ないし3のいずれかに記載の装置。

【請求項5】

10

20

発光要素の核が冷光放射性ではない請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の装置。

【請求項 6】

前記発光要素がコンバージャント型の成長によって形成されている請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の装置。

【請求項 7】

正孔又は電子輸送層を含む 1 又はそれ以上の他の材料の層共に前記発光要素の層を含む請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の装置。

【請求項 8】

発光ダイオード (LED) である請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の装置。

【請求項 9】

デンドリマーが他のデンドリマー及び / 又は高分子及び / 又は分子化合物と混合されている請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の装置。

【請求項 10】

請求項 1 に記載される化合物から形成される厚さ 20 nm から 200 nm まで、好ましくは 50 nm から 150 nm までの薄膜。

【請求項 11】

請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の装置を 1 又はそれ以上包含する画素を含むカラー表示装置。

【請求項 12】

本来的に実質的に白または中間色を発光する前記化合物の 1 又は 2 以上によって、実質的に白または中間色の背景色が提供される請求項 11 に記載のカラー表示装置。

【請求項 13】

請求項 1 又は 2 に記載の装置を使用した光ダイオード、太陽電池、電界効果トランジスタ (FET) 又は固体 3 極管を含む半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、デンドリマー (dendrimer) 及びこれを含む発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

発光材料は、3 種類に分類される。すなわち、低分子、高分子及び樹状分岐材料である。

樹状分岐材料は、低分子材料及び高分子材料に比較して次のようないくつかの優位点を持っている。a) 製造過程の性質を変えずに電子的性質を変えることができる。b) 樹状分岐構造が発色団のパイ - スタッキングを停止するのでより多様な発色団を使用できる。c) 発光ダイオードの効率がデンドリマーの世代、すなわち、デンドロン (dendron、デンドライトとも呼ばれる) 内の分岐点の数によってコントロールできること、d) 樹状分岐構造が他のデンドリマー、高分子及び低分子材料と混合することを可能とする。デンドリマーは、末端基と核の間に配列されるデンドロンまたは樹状分岐構造からなる (図 1 参照)。デンドライトとしても知られるデンドロンは、最低 1 つ、好ましくは 1 以上の分岐点を有している。分岐点は、最低 2 つの枝または環が付着する原子団または基である。分岐点及び分岐点間の連結の性質は変化し得る。分岐基は、一般的に、1 またはそれ以上の結合基 (例えば、アリール - アリール' - アリール、ここで、アリールは分岐基、アリール' は結合基) を経由して分岐基に結合されている。分岐基には合計で最低 3 つの付着物が存在するが、結合基には 2 つだけが必要とされる。

【0003】

デンドロン構造において観察される主要な相違点と共に発光デンドリマーの分類が数多く報告されている。最初に報告された発光デンドリマーは蛍光性の核とフェニルアセチレン系のデンドロンを有している。より最近では、蛍光性の核とスチルベン部を含むデンドロンから構成される優れたシステムのデンドリマーが報告されている。後者の構造を基礎

10

20

30

40

50

とする dendrimer は低分子材料及び高分子材料に比較して上述した優位点を有することが示されている。ピフェニル系 dendron を含む簡単な dendrimer についても記述されている。結局、発色発光団を含み、dendron が非共役分岐点を含む dendrimer は少しだけ報告されている。後者の材料は、そのうちの多くが非電導性基で構成されているという潜在的な欠点を有している。最も有望であろう dendrimer は共役 dendron を含むものである。これらは、下記の特許文献 1 ( W O 9 9 / 2 1 9 3 5 ) に記載されている。

【特許文献 1】W O 9 9 / 2 1 9 3 5

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

10

しかしながら、アリール - ビニル - アリール dendron は電子発光装置に最適とは言えない。例えば、ポリアリーレンビニレンに基づいた発光装置においては、ビニル基は性能低下要因として考えられてきた。類推によって、アリール - ビニル - アリール dendron においても、ビニル基は潜在的な性能低下要因といえるかもしれない。したがって、ビニル基は避けたほうがよいであろう。また、dendrimer における色及び電荷の伝達の制御も dendrimer 間の相互作用によって支配され、dendrimer の形及び世代を変えることによって変化される。アリール - アリール' - アリール dendron はアリール - ビニル - アリール dendron とは異なる形となる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

20

本発明によれば、樹枝分岐状構造が分岐及び選択的に結合される各アリール基が他の (ヘテロ)アリール基に直接的に付着している (ヘテロ)アリール基を含む。したがって、樹枝分岐構造は、アリール - アリールまたはアリール - (アリール')<sub>a</sub> - アリール (ここで、アリール' はアリールと異なり、a は 0 から 4 の整数である)。

【 0 0 0 6 】

したがって、少なくとも本発明の本来的に部分的に共役された dendrimer においては、核は最初の分岐基への単一結合、例えば、(ヘテロ)アリール分岐基の S P<sup>2</sup> 混合環原子への結合、dendron の一部を構成する環原子、典型的には、環原子は炭素であるが、において終結する。

【 0 0 0 7 】

30

本発明は、特に、発光要素として (化 4) 式を有する化合物を組み込んだ発光装置を提供する。

【 0 0 0 8 】

(化 4)            核 - [ dendrolyte ( - Q ) a ] n

この式において、核はイリジウム複合物であり、n は最小 1 の整数を表し、Q は陽子又は、t - ブチルを含む分岐及び非分岐状アルキル、分岐及び非分岐状アルコキシ、ヒドロキシ、アルキルシラン、カルボキシ、及びビニル、更なる反応性アルケン、硫黄含有又はシリコン含有基、スルフォニル基、ポリエチル基、t - ブチルを含む C<sub>1</sub> から C<sub>15</sub> までのアルキル基、アミノ基、モノ - 、ジ - 若しくはトリ C<sub>1</sub> から C<sub>15</sub> までのアルキルアミン基、C O O R 基 (ここで、R は水素又は C<sub>1</sub> から C<sub>15</sub> までのアルキル)、O R 基 (ここで、R は水素、アリール、又は C<sub>1</sub> から C<sub>15</sub> までのアルキル若しくはアルケニル)、O<sub>2</sub> S R 基 (ここで、R は C<sub>1</sub> から C<sub>15</sub> までのアルキル又はアルケニル)、- S R 基 (ここで、R はアリール、C<sub>1</sub> から C<sub>15</sub> までのアルキル若しくはアルケニル)、- S i R<sub>3</sub> 基 (ここで、R 基は同一又は異なり、水素又は C<sub>1</sub> から C<sub>15</sub> までのアルキル若しくはアルケニル)、又は S R' 基 (R' はアリール又は C<sub>1</sub> から C<sub>15</sub> までのアルキル若しくはアルケニル)、アリール、又はヘテロアリールから選ばれる表面基を表し、少なくとも 1 つの Q は表面基であり、a は整数を表す。dendrolyte は、n が 2 以上のとき同じか異なり、アリール基又はヘテロアリール基の S P<sup>2</sup> 混成環の原子間の結合によって互いに結合したアリール

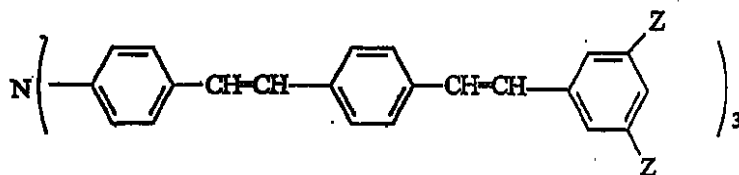
40

50

基及び／又はヘテロアリール基を含む共役樹枝分岐状構造を表す。核は、2以上の共役樹枝分岐が付着している（ヘテロ）アリール基の $SP^2$ 混成環の原子に結合している最初の単一結合において終結する。ここで、同原子はデンドライトの一部を構成し、核及び又はデンドライトは発光性である。ただし、同化合物は次のものではない。

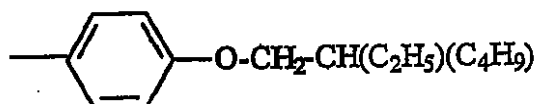
【0009】

【化5】



10

ここで、Zは次の化学式で表され基である。



他の観点では、本発明は、発光要素として(化6)式を有する化合物を組み込んだ発光装置を提供する。

20

【0010】

(化6) 核 - [デンドライト(-Q)a]n

この式において、核は、核はイリジウム複合物であり、nは最小1の整数を表し、Qは陽子又は、t-ブチルを含む分岐及び非分岐状アルキル、分岐及び非分岐状アルコキシ、ヒドロキシ、アルキルシラン、カルボキシ、及びビニル、更なる反応性アルケン、硫黄含有又はシリコン含有基、スルフォニル基、ポリエチル基、t-ブチルを含む $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキル基、アミノ基、モノ-、ジ-若しくはトリ $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキルアミン基、 $COOR$ 基（ここで、Rは水素又は $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキル）、 $OR$ 基（ここで、Rは水素、アリール、又は $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキル若しくはアルケニル）、 $O_2SR$ 基（ここで、Rは $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキル又はアルケニル）、 $-SR$ 基（ここで、Rはアリール、 $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキル若しくはアルケニル）、 $-SiR_3$ 基（ここで、R基は同一又は異なり、水素又は $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキル若しくはアルケニル）、又は $SR'$ 基（ $R'$ はアリール又は $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキル若しくはアルケニル）、アリール、又はヘテロアリールから選ばれる表面基を表し、少なくとも1つのQは表面基であり、aは整数を表す。デンドライトは、nが2以上のとき同じか異なり、アリール基又はヘテロアリール基の $SP^2$ 混成環の原子間の結合によって互いに結合したアリール基及び／又はヘテロアリール基を含む共役樹枝分岐状構造を表す。核は、2以上の共役樹枝分岐が付着している（ヘテロ）アリール基の $SP^2$ 混成環の原子に結合している最初の単一結合において終結する。ここで、同原子はデンドライトの一部を構成し、核及び／又はデンドライトは冷光放射性である。

30

40

【0011】

上記(化4)及び(化6)式で定義された核 - [デンドライト(-Q)a]n構造単位において、aは0又は分岐点に付着していないデンドライトの末端基の結合原子の数に等しい整数である。パラメータaは、世代の増加に伴い増加する。例えば、2つの末端フェニル環からなるデンドライトにおいてaは10である。より高い世代においては、4つの末端フェニル環からなるデンドライトにおいてaは20である。好ましい実施例においては、各末端基の少なくとも1つの結合原子が陽子でないQに付着している。

【0012】

50

このような意味において、共役デンドロン（デンドライト）は、これらは表面基は別として、変化する 2 又は 1 の結合から成り立つことを示している。しかしながら、これはシステムが十分に非局在化されていることを意味しない。システムの非局在化は付着物の広域化学に依存する。

【 0 0 1 3 】

デンドリマーは、少なくともアリール - アリール、又はより一般的には、アリール - (アリール')<sub>a</sub> - アリール基を含む。ここで、アリール' はヘテロアリールを含み、アリール' はアリールと同じか異なり、a は 0 から 4 の整数である。アリール（及びアリール'）の関連部としてはヘテロアリール及び溶融芳香環システムを含むことが理解され得る。

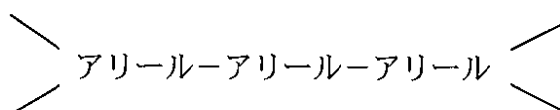
10

【 0 0 1 4 】

また、すべてのアリール基は、例えば、（化 7）式におけるように、必ずしも分岐基ではないことが理解され得る。

【 0 0 1 5 】

【化 7】



20

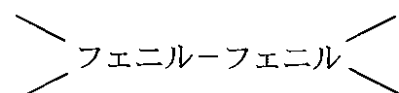
この式において、中心の基は結合基である。

【 0 0 1 6 】

1 つの実施例において、構造は（化 8）式ではない。

【 0 0 1 7 】

【化 8】

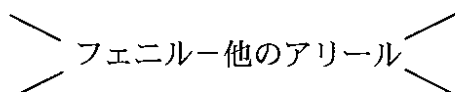


30

このように、フェニルが分岐基であるときはデンドロンの構造は次の（化 9）、（化 10）及び（化 11）式を含む。

【 0 0 1 8 】

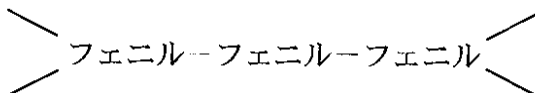
【化 9】



40

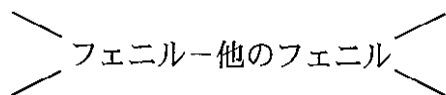
【 0 0 1 9 】

【化 10】



【 0 0 2 0 】

## 【化 1 1】



さらに、1つのデンドロンは分岐点又は異なる分岐点間の結合の1種以上を含む。例えば、単一のデンドロンはフェニル - フェニル分岐及びいわゆるフェニル - ピリジル分岐の混合物を含み得る。

## 【0021】

10

デンドリマーは1つ以上の冷光放射部分を有し、電氣的又は光学的励起から生じるエネルギーは発光のためにそれらの1つに伝達される。好ましい実施例において、デンドリマーは、少なくとも2つの本来的に少なくとも部分的に共役された冷光放射部分を取り込んでおり、前記冷光放射部分は互いに共役され、又はされず、デンドロンは前記冷光放射部分の少なくとも1つを含む。好ましくは、デンドリマーからより遠い冷光放射部分は、デンドリマーにより近いが、又は部分的若しくは全体的にデンドリマーの核内にある前記冷光放射部分に比べてより大きなホモ - ルモ (HOMO - LUMO) エネルギーギャップ有している。他の実施態様においては、表面基がデンドリマーの表面において、発色団のホモ - ルモ (HOMO - LUMO) エネルギーギャップを変え得るが、ホモ - ルモ (HOMO - LUMO) エネルギーギャップは実質的に同じである。いわゆる第2世代のデンドリ

20

## 【0022】

冷光放射部の相対的ホモ - ルモ (HOMO - LUMO) エネルギーギャップは、可視UV分光偏光計を用いる方法によって測定できる。核により近い冷光放射部におけるより低いホモ - ルモ (HOMO - LUMO) エネルギーギャップの目盛は、一般的には内部への電荷輸送の促進に便利であり、デンドリマー分子内の発光活動を増加させる。冷光放射部の1つは、核自体の内側に一部又は全部が存在するが、デンドロンにおける他の冷光放射部に比較してより小さい本来的なホモ - ルモ (HOMO - LUMO) エネルギーギャップを有している。置換的に、または付加的に、デンドロンはそれぞれ自身1つ以上の冷光放射部を有し、その冷光放射部においては、核により遠いものは、核により近いものより、好ましくはより大きな本来的ホモ - ルモ (HOMO - LUMO) エネルギーギャップを有する。この場合において、冷光放射性の核が一般的には好ましいが、核自体は冷光放射性である必要はない。

30

## 【0023】

デンドリマーの適切な表面基は、分岐及び非分岐状アルキル、特に、*t*-ブチル、分岐及び非分岐状アルコキシ、例えば、2-エチルヘキシロキシ若しくは*n*-ブチロキシ、ヒドロキシ、アルキルシラン、カルボキシ、カルバルコキシ及びビニルである。より包括的なリストとしては、更なる反応性アルケン、(メス)アクリレート、硫黄含有又はシリコン含有基、スルフォニル基、ポリエチル基、 $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキル(好ましくは、*t*-ブチル)基、アミノ基、モノ - 、ジ - 若しくはトリ $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキルアミノ基、 $COOR$ 基(ここで、*R*は水素又は $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキル)、 $OR$ 基(ここで、*R*は水素、アリール、又は $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキル若しくはアルケニル)、 $O_2SR$ 基(ここで、*R*は $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキル又はアルケニル)、 $-SiR_3$ 基(ここで、*R*基は同一又は異なり、水素、 $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキル又はアルケニル)、又は $SR'$ 基(*R'*はアリール若しくは $C_1$ から $C_{15}$ までのアルキル又はアルケニル)、アリール、又はヘテロアリールである)を包含する。典型的には、*t*-ブチル及びアルコキシ基が使用される。異なるデンドロイドにおいては、異なる表面基が存在する。

40

## 【0024】

デンドリマーは溶解製造可能であること、すなわち、表面基はデンドリマーが溶媒中で

50

溶解できるようなものであることが好ましい。1つの実施例において、表面基は、製造過程で、デンドリマーが光パターン形成可能である。例えば、架橋基は放射線照射又は化学反応によって架橋できるように存在する。置換的に、表面基は架橋可能な基を切り離すことが可能な保護基からなる。一般的に、表面基は、デンドリマーが溶解過程に適合する溶媒に溶解できるように選択される。

#### 【0025】

デンドロン内のアリール（及びアリール'）基は、典型的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、ピリジン、オキサジアゾール、トリアゾール、トリアジン、チオフエン及びこれらの適当で実質的な変形物である。これらの基は、典型的には、C<sub>1</sub>からC<sub>15</sub>までのアルキル又はアルコキシ基によって選択的に置換される。分岐点におけるアリール基は、好ましくは、環の位置が1, 3, 5で結合されたベンゼン環、ピリジル又はトリアジニル環である。デンドロンはそれ自体、蛍光発色団を含む。

10

#### 【0026】

核は、冷光放射又は非冷光放射部から構成される。後者の場合、デンドロンは蛍光基を含む。核が発光する場合、それらは有機及び/又は有機金属の発蛍光団及び/又は蛍光体からなる。典型的な核は、ベンゼン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、トルチオフエン、フルオレン、典型的には9, 9 - ジアルキル置換フルオレン、例えば、9, 9ジヘキシルフルオレン、ジビニルベンゼン、ジスチリルエチレン、ジビニルピリジン、ピリミジン、トリアジン、ジビニルチオフエン、オキサジアゾール、コロネン、又はランスアニド、イリジウム複合物若しくは金属燐光体のような蛍光染料、マーカー化合物若しくは金属冷光放射団である。これらの種々の還は、例えば、C<sub>1</sub>からC<sub>15</sub>のアルキル、アルコキシ基によって置換され得る。

20

#### 【0027】

発光団への電子吸引性基の付加によってデンドリマーの電子結合性を制御することが可能である。例えば、強い電子吸引性を有し、我々が関心を有しているスペクトル領域において選択的に透明であるシアノ基又はスルホン基がある。これら及び他の変形デンドリマーの詳細は、特許文献1（WO99/21935）に開示されている。

#### 【0028】

本発明のデンドリマーは特許文献1（WO99/21935）に記載されるそれらと同じ態様で用意することができる。好ましい実施例においては、デンドロンが最初に用意される。デンドロンはそして核を形成するために相互作用によって反応させる。例えば、デンドロンは、プロピリン核デンドリマーを形成するために、ピロルと共に濃縮されるアルデヒドと一緒に用意される。

30

#### 【0029】

デンドライマーは、従来の態様においては、電子発光（EL）装置として知られる発光ダイオードに組み込まれる。好ましい実施例において、デンドライマーは発光要素として働く。デンドロン及び表面基の適切な選択によって、デンドリマーは、トルエン、THF、水、及びメタノールのようなアルコール溶媒のような伝統的な溶媒に溶解可能である。最も単純な形においては、有機発光又は電子発光装置は、少なくとも一方が発光された光の透過性を有する2つの電極間にはさまれた発光層から形成される。このような装置は透明な基板層、透明な電極層、発光層及び背面電極からなる従来の配置を有し得る。この目的のために、標準の材料が使われ得る。すなわち、透明基板層は、PETのような他の透明材料も用いることが可能であるが、典型的にはガラスから作られる。

40

#### 【0030】

通常透明であるアノード電極は、酸化インジウム/酸化錫、酸化物錫/アンチモン、酸化亜鉛/アルミニウム、金、プラチナのような他の材料を用いることが可能であるが、好ましくはインジウム錫酸化物（ITO）から作られる。PANI（ポリアニリン）又はPEDOTのような導電性高分子も用いることが可能である。

#### 【0031】

カソード電極は、Al, Ca, Mg, Li, 若しくはMgAl又は選択的に共用される

50

LiF層のような低い仕事関数の金属又は合金から作られる。よく知られているように、正孔輸送材料及び/又は電子輸送材料を含む他の層も存在する。代替的構成においては、基板はシリコンのような不透明材料で、光が反対の電極より通過する。

#### 【0032】

本発明のデンドライマーはスピンコーティング、印刷、ディップコーティングのような公知の溶融プロセスによって積層させることができる。デンドリマーは単独の薄膜又は他の有機材料（デンドリマー、高分子及び/又は低分子化合物）との混合物として積層され得る。他の有機層、例えば、電荷輸送層は、気相蒸着又は第1層が不溶性の場合には溶媒からの溶融プロセスによってデンドリマー薄膜の表面に積層される。膜厚は、典型的には、10 nmから1000 nm、好ましくは、200 nm以下、より好ましくは120 nm以下である。

10

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0033】

本発明は添付の図面を参照した次の実施例によってさらに例示される。

#### 【実施例1】

#### 【0034】

G0 - Br (1)

#### 4 - (2' - エチルヘキシロキシ) フェニル臭化物

乾燥DMF (780 cm<sup>3</sup>) 中の4 - ブルモフェノール (49.0 g、283 mmol) の冷却溶液 (氷浴) に水酸化ナトリウム (油に60%分散、17.4 g、435 mmol) が加えられた。混合液はその温度で2時間攪拌され、氷浴は取り除かれた。乾燥ジメチルホルムアミド150 cm<sup>3</sup>中の2 - エチルヘキシルブロミド (54.4 cm<sup>3</sup>、306 mmol) 溶液が漏斗を通じて反応物に添加され、その反応物は、室温で一夜 (21時間) 攪拌された。結果の混合物は水 (400 cm<sup>3</sup>) 及びエーテル (500 cm<sup>3</sup>) によって薄められた。2つの相に分離した。水溶層はエーテル (3 × 300 cm<sup>3</sup>) と共に抽出され、有機部分及び抽出エーテルは無水MgSO<sub>4</sub>上に乾燥された。ろ過物は回収され、黄色油を除くため減圧下で蒸発された。シリカゲルのカラム・クロマトグラフィー (各回半分の量) により、軽油を溶離液として用いることにより、無色の油として1 (54.1 g、67%) が得られた。

20

$\text{max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$  284 (  $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  1251), 及び 291sh (1001);  $^1\text{H}$  (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.83-0.97 (6 H, m, Me), 1.30-1.57 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.68-1.79 (1 H, m, CH), 3.78-3.84 (2 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 6.74-6.80 (2 H, m, ArH), 及び 7.33-7.40 (2 H, m, ArH);  $^{13}\text{C}$  (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 11.1, 14.1, 23.0, 23.8, 29.1, 30.4, 39.3, 70.7, 112.4, 116.3, 132.1, 及び 158.5.

30

#### 【実施例2】

#### 【0035】

G0 - SnBu<sub>3</sub> (2)

#### 1 - (2' - エチルヘキシロキシ) - 4 - (トリ - n - ブチル) 錫ベンゼン

t - ブチルリチウム (1.7 M、21.7 cm<sup>3</sup>、36.6 mmol) がアルゴン雰囲気中において、54 cm<sup>3</sup>中のG0 - Br 1 (7.00 g、24.5 mmol) の冷却 (ドライアイス/アセトン浴) 溶液に10分以上かけてゆっくりと加えられた。混合物は、マイナス78 °Cで2時間攪拌され、トリ - n - ブチル塩化錫 (10 cm<sup>3</sup>、36.8 mmol) が、該混合物に5分以上で添加され、ドライアイス/アセトン浴から分離される前にマイナス78 °Cで1時間攪拌された。混合物は10%のNH<sub>4</sub>Cl水溶液 (20 cm<sup>3</sup>) 中にクエンチされる前に室温中でさらに3時間攪拌される。水溶層は分離され、ジクロロメタン (DCM、2 × 10 cm<sup>3</sup>) によって抽出された。DCM抽出部及びエーテル部はMgSO<sub>4</sub>によって乾燥され、ろ過された。溶媒は完全に分離された。蒸留により、過剰なトリ - n - ブチル塩化錫を除去することによって、薄黄色の油として、R2を12.0 g (99%) を得た。

40

$\text{max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$  277 (  $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  826), 及び 284sh (660);  $^1\text{H}$  (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>)

50



) 0.81-1.09 (15 H, m, Me), 1.21-1.81 (27 H, m, CH<sub>2</sub> & CH), 3.84 (2 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 6.91 (2 H, m, ArH), 及び 7.36 (2 H, m, ArH).

【実施例 3】

【0036】

G1 - CHO (3)

3, 5 - ジ [ 4' - ( 2" - エチルヘキシロキシ ) フェニル ] ベンズアルデヒド

方法 1

2 ( 8.50 g、17.2 mmol )、3, 5 - ジ - ブロモベンズアルデヒド ( 1.18 g、4.47 mmol )、CuI ( 790 mg、4.15 mmol )、テトラキス ( トリフェニルフォスフィン ) パラジウム ( 0 ) ( 790 mg、0.684 mmol ) 及び蒸留されたトリエチルアミンの 20 cm<sup>3</sup> の混合物が還流器によりアルゴン下で 14 時間加熱された。反応混合物は、冷却され、DCM を溶離液として用い、シリカゲルのプラグを通してろ過された。ろ液は回収され、茶黄色油になるまで溶媒は完全に分離された。

【0037】

残留物はエチルアセテート軽油 ( 0 : 1 から 1 : 10 ) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィー ( 各回、半分の量 ) により精製され、無色の油 ( 1.91 g、83% ) として 3 が得られた。

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  (neat) 1700 (C=O);  $\nu_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$  247 (  $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  22406 ), 274 ( 27554 ), 及び 339sh (1817);  $^1\text{H}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.88-1.01 (12 H, m, Me), 1.30-1.61 (16 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.84 (2 H, m, CH), 3.94 (4 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 7.04 (4 H, m, ArH), 7.62 (4 H, m, ArH), 7.99 (3 H, s, ArH), 及び 10.13 (1 H, s, CHO);  $^{13}\text{C}$  (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 11.1, 14.1, 23.1, 23.9, 29.1, 30.5, 39.4, 70.6, 115.0, 126.0, 128.2, 130.8, 131.9, 137.4, 142.3, 159.6, 及び 192.5; m/z [Cl(NH<sub>3</sub>)] 533 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 及び 515 (M<sup>+</sup>).

方法 2

4B ( 213 mg、0.851 mmol )、3, 5 - ジ - ブロモベンズアルデヒド ( 98 mg、0.370 mmol )、テトラキス ( トリフェニルフォスフィン ) パラジウム ( 0 ) ( 30 mg、0.026 mmol )、2 M の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液 ( 0.5 cm<sup>3</sup> )、EtOH ( 0.5 cm<sup>3</sup> ) 及びトルエン ( 1.1 cm<sup>3</sup> ) の混合物が脱ガスされ、還流器によりアルゴン下で 18 時間加熱された。混合物は冷却された。水 ( 4 cm<sup>3</sup> ) 及びエーテル ( 5 cm<sup>3</sup> ) が混合物に添加され、2 相に分離された。水溶液層はエーテル ( 3 × 5 cm<sup>3</sup> ) により抽出された。有機層及びエーテル抽出物は結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過された。溶媒は完全に分離された。残留物は軽油 ( 60 - 80 ) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィー ( 各回、半分の量 ) により精製され、無色の油 ( 172 mg、90% ) として 3 が得られた。

【実施例 4】

【0038】

G0 - B ( X )<sub>2</sub> ( 4 )

4 ( 2' - エチルヘキシロキシ ) フェニルボロン酸

t - ブチルリチウム ( 1.7 M、66.0 cm<sup>3</sup>、112 mmol ) がアルゴン雰囲気中において、無水 THF 300 cm<sup>3</sup> 中の G0 - Br1 ( 20.0 g、70.1 mmol ) の冷却 ( ドライアイス / アセトン浴 ) 溶液に加えられた。混合物は、マイナス 78 で 1 時間攪拌され、トリメチル硼酸塩 ( 57.2 cm<sup>3</sup>、421 mmol ) が、該冷却混合物にゆっくりと添加された。反応物は、ドライアイス / アセトン浴から分離される前にマイナス 78 で 2 時間攪拌された。混合物は 3 M の HCl 水溶液 ( 30 cm<sup>3</sup> ) 中にクエンチされる前に室温中でさらに 2.5 時間攪拌された。2 層に分離された。水溶液層はジクロロメタン ( DCM、3 × 30 cm<sup>3</sup> ) によって抽出された。有機層及び DCM 抽出物は結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、溶媒は完全に分離された。エチルアセテート - 軽油 ( 1 : 10 ) を用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、次に、溶離液としてエチルアセテート - DCM ( 0 : 1 から 1 : 3 まで )

によって、2つの大きな帯域が得られた。無色の油として極性の低い化合物4Aである。

$^1\text{H}$ (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.81-1.05 (6 H, m, Me), 1.22-1.62 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.68-1.88 (1 H, m, CH), 3.91 (2 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 6.98 (2 H, m, ArH), 及び 7.77 (2 H, m, ArH); 及び より極性化合物 三量体, 4B, 8.40 g 無色油として;  $^1\text{H}$ (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.85-1.07 (6 H, m, Me), 1.30-1.64 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.70-1.90 (1 H, m, CH), 3.95 (2 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 7.03 (2 H, m, ArH), 及び 8.18 (2 H, m, ArH).

注記) 4Aまたは4Bのどちらかの化合物が次世代のデンドライドを形成する反応として使用され得る。4A又は4Bのどちらかの2量体において、HNMRにおける陽子の数が割合として考慮されるべきである。

#### 【実施例5】

##### 【0039】

G1 - Br (5)

3, 5 - ジ [ 2 " - エチルヘキシロキシ ] フェニル

ボロン酸4B (7.90 g、31.6 mmol)、1, 3, 5 - トリブロモベンゼン (4.53 g、14.4 mmol)、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0) (1.16 g、1.00 mmol)、2 Mの $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液 (15  $\text{cm}^3$ )、EtOH (15  $\text{cm}^3$ ) 及びトルエン (43  $\text{cm}^3$ ) の混合物が脱ガスされ、還流器 (浴温 101) によりアルゴン下で22時間加熱された。混合物は冷却された。水 (20  $\text{cm}^3$ ) 及びエーテル (30  $\text{cm}^3$ ) が混合物に添加され、2相に分離された。水溶液層はエーテル (3 x 20  $\text{cm}^3$ ) により抽出された。有機層及びエーテル抽出物は結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過された。溶媒は完全に分離された。残留物は軽油 (60 - 80) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、無色の油として5が6.04 g (74%) 得られた。

$^1\text{H}$ (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.82-1.02 (12 H, m, Me), 1.26-1.60 (16 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.70-1.83 (2 H, m, 2 x CH), 3.90 (4 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 6.99 (4 H, m, ArH), 7.54 (4 H, m, ArH), 及び 7.62 (3 H, s, ArH); m/z [MALDI] 566 ( $\text{M}^+$ ). さらに、無色の油が分離された3重置換化合物;  $^1\text{H}$ (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.82-1.02 (18 H, m, Me), 1.25-1.63 (24 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.70-1.83 (3 H, m, CH), 3.90 (6 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 7.01 (6 H, m, ArH), 7.62 (6 H, m, ArH), 及び 7.65 (3 H, s, ArH); m/z [APCI $^+$ ] 692 ( $\text{MH}^+$ ).

#### 【実施例6】

##### 【0040】

G1 - BX<sub>2</sub> (6)

t - ブチルリチウム (1.7 M、3.0  $\text{cm}^3$ 、5.15 mmol) がアルゴン雰囲気中において、無水THF 18  $\text{cm}^3$ 中のアリ-ル臭化物 5 (1.82 g、3.22 mmol) の冷却 (ドライアイス / アセトン浴) 溶液に加えられた。混合反応物は、濃赤茶色に変色しつつ、マイナス78で1時間攪拌された。トリ - n - ブチル硼酸塩 (5.2  $\text{cm}^3$ 、19.3 mmol) が、該冷却混合物にゆっくりと添加された。混合物は、ドライアイス / アセトン浴から分離される前にマイナス78で1時間攪拌された。混合物は3 MのHCl水溶液 (7  $\text{cm}^3$ ) 中にクエンチされる前に室温中でさらに3.5時間攪拌された。2層に分離された。水溶液層はジクロロメタン (DCM、3 x 5  $\text{cm}^3$ ) によって抽出された。有機層及びDCM抽出物は結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、溶媒は完全に分離された。エチルアセテート - 軽油 (1 : 10) を用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、次に、溶離液としてエチルアセテート - DCM (1 : 4) によって、無色の油として6が1.63 g (96%) 得られた。6の構造は完全には判明されていないが、優れた成果物におけるより高い世代を構成しえる。

#### 【実施例7】

##### 【0041】

G2 - CHO (7)

3, 5 - ジ { 3 ' , 5 ' - ジ [ 4 " - ( 2 ' ' ' - エチルヘキシロキシ ) フェニル ] ベンズアルデヒド

10

20

30

40

50

G 1 - B X<sub>2</sub>6 ( 6 . 3 0 g、1 1 . 9 m m o l )、3 , 5 - ジブロモベンズアルデヒド ( 1 . 0 4 g、3 . 9 6 m m o l )、テトラキス ( トリフェニルフォスフィン ) パラジウム ( 0 ) ( 3 2 0 m g、0 . 2 7 7 m m o l )、2 M の N a<sub>2</sub>C O<sub>3</sub> 溶液 ( 1 1 c m<sup>3</sup> )、E t O H ( 1 1 c m<sup>3</sup> ) 及びトルエン ( 2 6 c m<sup>3</sup> ) の混合物が脱ガスされ、還流器 ( 浴温 9 5 ) によりアルゴン下で 1 7 時間加熱された。残留オレンジ色の混合物は冷却された。水 ( 2 0 c m<sup>3</sup> ) 及びエーテル ( 2 0 c m<sup>3</sup> ) が混合物に加えられた。2 相に分離された。水溶液層エーテル ( 3 × 3 0 c m<sup>3</sup> ) によって抽出された。有機層及びエーテル抽出物は乾燥されて無水マグネシウム硫酸塩となりろ過された。溶媒は完全に分離された。残留物はアセテート - 軽油 ( 0 : 1 から 1 : 4 0 まで ) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、無色の油として 7 が 4 . 0 0 g ( 9 4 % ) 得られた。

10

<sup>1</sup>H (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.83-1.05 (24 H, m, Me), 1.25-1.60 (32 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.65-1.89 (4 H, m, CH), 3.91 (8 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 7.03 (8 H, m, ArH), 7.65 (8 H, m, ArH), 7.79 (6 H, s, ArH), 8.22 (2 H, s, ArH), 8.25 (1 H, s, ArH), 及び 10.22 (1 H, s, CH O).

#### 【実施例 8】

##### 【0042】

G 2 B r ( 8 )

3 , 5 - ジ { 3 ' , 5 ' - ジ [ 4 " - ( 2 ' ' ' - エチルヘキシロキシ ) フェニル ] フェニル } フェニル臭化物

20

6 ( 3 1 3 m g、0 . 5 9 1 m m o l )、1 , 3 , 5 - トリブロモベンゼン ( 7 1 . 5 m g、0 . 2 2 7 m m o l )、テトラキス ( トリフェニルフォスフィン ) パラジウム ( 0 ) ( 1 8 . 3 m g、0 . 0 1 6 m m o l )、2 M の N a<sub>2</sub>C O<sub>3</sub> 溶液 ( 0 . 3 c m<sup>3</sup> )、E t O H ( 0 . 3 c m<sup>3</sup> ) 及びトルエン ( 0 . 7 c m<sup>3</sup> ) の混合物が脱ガスされ、還流器 ( 浴温 9 5 ) によりアルゴン下で 2 4 時間加熱された。残留オレンジ色の混合物は冷却され、エーテルを分離液としてシリカゲルのプラグを通過した。ろ過物は回収され、溶媒は完全に分離された。残留物は軽油を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、無色の油として 8 が 2 1 3 m g ( 8 3 % ) 得られた。

<sup>1</sup>H (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.83-1.05 (24 H, m, Me), 1.26-1.64 (32 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.68-1.89 (4 H, m, CH), 3.94 (8 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 7.05 (8 H, m, ArH), 7.61-7.94 (16 H, m, Ar H), 及び 8.04 (1 H, s, ArH).

30

#### 【実施例 9】

##### 【0043】

G 1 - D S B ( 9 )

1 , 4 - ビス { 3 ' , 5 ' - ジ [ 4 " - ( 2 ' ' ' - エチルヘキシロキシ ) フェニル ] スチリル } ベンゼン

無水性 T F T が、アルゴン雰囲気中室温下において G 1 - C H O 3 ( 3 0 2 m g、0 . 5 8 7 m m o l )、1 , 4 ビス ( メチレンジメチルホスホネート ) ベンゼン ( 9 1 m g、0 . 2 8 1 m m o l ) 及びカリウム t ブトキシド ( 7 9 m g、0 . 7 0 4 m m o l ) の混合物に加えられた。混合物は、1 9 時間攪拌された後、混合物は 0 . 5 c m<sup>3</sup> の水中にクエンチされた。混合物は無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、溶離液としてエチルアセテート - D C M を用いてシリカゲルのプラグを通過させた。ろ過物は収集され溶媒は除去された。残留混合物はエチルアセテート - 軽油 ( 1 : 1 0 ) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、異性体の混合物として G 1 - D S B が得られた。

40

##### 【0044】

G 1 - D S B、I<sub>2</sub> の触媒量及びトルエン ( 3 c m<sup>3</sup> ) の混合物を還流器において 4 時間加熱することによって、異性体化された。混合物は冷却され、水溶性ナトリウム重亜硫酸溶液 ( 1 0 %、1 × 5 c m<sup>3</sup> ) によって洗浄され、乾燥 ( M g S O<sub>4</sub> ) ・ろ過され、溶媒は完全に除去される。混合物は D C M - 石油 ( 1 : 4 ) を溶離液として用いシリカゲルのカ

50

ラム・クロマトグラフィーにより精製され、9 が 179 g (58%) 得られた。

$^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.85-1.05 (24 H, m, Me), 1.26-1.67 (32 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.69-1.90 (4 H, m, CH), 3.94 (8 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 7.05 (8 H, m, ArH), 7.28 (4 H, m, ArH), 7.55-7.72 (18 H, ArH & vinyl H); m/z [MALDI] 1099 (M+).

#### 【実施例 10】

##### 【0045】

G1 - Zn - ポルフィリン (10)

5, 10, 15, 20 - テトラ { 3', 5' - ジ [ 4'' - ( 2''' エチルヘキシロキシ ) フェニル ] フェニル } ポルフィネート亜鉛 (II)

G1 -  $\text{CHO}_3$  (420 mg, 0.816 mmol)、蒸留されたピロール (0.12  $\text{cm}^3$ 、1.73 mmol)、亜鉛アセテート 2 水化物 (730 mg, 3.33 mmol) 及びプロピオン酸 7  $\text{cm}^3$  の混合物が還流器で 5 時間加熱された。混合物は冷却され、DCM - 石油 (1:4) を溶離液としてシリカゲルのプラグを通過した。主要な群は回収され、溶媒は完全に分離された。残留物は DCM - 軽油 (1:4) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、青紫色の個体として 10 が 120 mg (6%) 得られた。

$^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.81-1.01 (48 H, m, Me), 1.20-1.62 (64 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.63-1.86 (8 H, m, CH), 3.90 (16 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 7.05 (16 H, m, ArH), 7.85 (16 H, m, ArH), 8.18 (4 H, s, ArH), 8.43 (8 H, m, ArH), 及び 9.20 (8 H, s, -ピロリック H); m/z [MALDI] 2311 (M+).

#### 【実施例 11】

##### 【0046】

G2 - Zn - プロフィリン (11)

5, 10, 15, 20 - テトラ ( 3', 5' - ジ { 3'', 5'' - ジ [ 4''' ( 2''' エチルヘキシロキシ ) フェニル ] フェニル } フェニル ) ポルフィネート亜鉛 (II)

G2 -  $\text{CHO}_7$  (583 mg, 0.542 mmol)、蒸留されたピロール (0.09  $\text{cm}^3$ 、1.30 mmol)、亜鉛アセテート 2 水化物 (500 mg, 2.28 mmol) 及びプロピオン酸 4.6  $\text{cm}^3$  の混合物が還流器で 18 時間加熱され、室温まで冷却された。混合物は、DCM - 軽油 (1:4) を分離液としてシリカゲルのプラグを通過した。主要な群は回収され、溶媒は完全に分離された。残留物は DCM - 軽油 (1:4) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、青紫色の個体として 11 が約 130 mg (約 5%) 得られた。

$\lambda_{\text{max}}$ /nm (薄膜) 270, 433, 554, 及び 592;  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.75-1.01 (96 H, m, Me), 1.18-1.59 (128 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.60-1.81 (16 H, m, CH), 3.83 (32 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 6.94 (32 H, m, ArH), 7.62 (32 H, m, ArH), 7.52 (8 H, s, ArH), 8.00 (16 H, m, ArH), 8.43 (4 H, s, ArH), 8.65 (8 H, m, ArH), 及び 9.26 (8 H, s, -ピロリック H).

#### 【実施例 12】

##### 【0047】

番号付き化合物が与えられている図 5 において、第 1 世代の dendrimer の合成の例が示されている。

9 - プロピルフルオレン (2)、9, 9 - ジプロピルフルオレン (3) 及び 2, 7 - ジプロモ - 9, 9 - ジプロピルフルオレン (4) が次の Kelly et al., Chem. Research (M) 1997, 2701 にしたがって得ることができる。

化合物 (5)

t - ブチルリチウム (ペンタン中 1.7 M、8.5  $\text{cm}^3$ 、0.015 mol) がアルゴン雰囲気中マイナス 78 において、無水 THF (100  $\text{cm}^3$ ) 中の 2, 7 - ジプロモ - 9, 9 - ジプロピルフルオレン (4) (2.50 g、6.00 mmol) 溶液に加えられた。溶液は、1 時間攪拌され、2 - イソプロポキシ - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロレン (4.0 g、0.022 mol) が添加された。溶液は室温まで温められ、3 時間攪拌され、水 (100  $\text{cm}^3$ ) 及びジエチルエーテル (100

$\text{cm}^3$ ) が加えられた。水溶層は分離され、ジエチルエーテル ( $100\text{ cm}^3$ ) により洗浄され、有機層が結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、カラム・クロマトグラフィー (シリカゲル、DCM:石油エーテル 40-60 が 1:4 で 1:2 に溶離) によって精製され、DCM から再結晶化 (メタノールが白い結晶固体を生成する) した薄黄色粉末に濃縮された。

収分量 1.7 g (56 %);  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 7.75 (m, 6 H), 2.0 (t, 4 H), 1.39 (s, 24 H), 0.62 (m, 10 H);  $m/z$  [APCI<sup>+</sup>] 503 ( $\text{M}^+$ ), 125, 124, 123, 122;  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$  3436, 2959, 1608, 1573, 1475, 1424, 1348, 1239, 1147, 1112, 964, 846, 701

化合物 (8) は、Beaupre et al., Macromol. Rapid Commun., 2000, 21, 1013 にしたがって得ることができる。

#### 【0048】

2, 7-ビス{3, 5-ジ[4-(2-エチルヘキシロキシ)フェニル]フェン-1-yl}-9, 9-ジヘキシルフルオレン(10)

トルエン ( $0.5\text{ cm}^3$ ) 及びエタノール ( $0.8\text{ cm}^3$ ) 中の G1-ボロン酸 (9) [実施例 6 の G1-BX<sub>2</sub>] ( $190\text{ mg}$ ,  $3.58 \times 10^{-4}\text{ mol}$ )、2, 7-ジブプロモ-9, 9-ジヘキシルフルオレン (7) ( $71\text{ mg}$ ,  $1.4 \times 10^{-4}\text{ mol}$ ) 及びテトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム (0) ( $13\text{ mg}$ ,  $1.1 \times 10^{-5}\text{ mol}$ )、及び水溶性ナトリウムカーボネート (2 M、 $0.2\text{ cm}^3$ ) がアルゴン雰囲気下 18 時間還流器により加熱された。水 ( $5\text{ cm}^3$ ) 及び DCM ( $15\text{ cm}^3$ ) が加えられた。有機層が分離され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、カラム・クロマトグラフィー (シリカゲル、DCM:石油エーテル 40-60、1:2) によって濃縮され、白いガラス状固体を生成した。

収分量 105 mg (58%); (実測値: C, 85.77; H, 9.39. 理論値 C, 85.66; H, 9.43);  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 7.62-7.90 (m, 20 H), 7.08 (d, 8 H), 3.80 (d, 8 H), 2.12 (t, 4 H), 1.80 (t, 4 H), 1.80 (5, 4 H), 0.72-1.65 (m, 78 H);  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$  3436, 2926, 1609, 1512. 1439, 1285, 1250, 1176, 1033, 822;  $m/z$  [MALDI] 1304 ( $\text{M}^+$ )

#### 【実施例 13】

#### 【0049】

2-4, 4"-ビス-[2-エチルヘキシロキシ]-1, 1', 3', 1"-ターフェニル-5'-yl]-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロレン(12)

t-ブチルリチウム (ペンタン中 1.7 M、 $5.35\text{ cm}^3$ 、 $9.11 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ) がアルゴン雰囲気中マイナス 78 において、無水 THF ( $50\text{ cm}^3$ ) 中の G1 臭化物 (11: 実施例 5 で準備されたものと同じ) 溶液にゆっくりと加えられた。溶液は、マイナス 78 で 1 時間攪拌され、2-イソプロポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロレン ( $4.0\text{ cm}^3$ 、 $2.2\text{ mmol}$ ) が加えられ、室温までゆっくりと暖められ、3 時間攪拌された。ジエチルエーテル ( $75\text{ cm}^3$ ) が加えられ、溶液は水 ( $2 \times 30\text{ cm}^3$ ) で洗浄された。水溶層が結合され、ジエチルエーテル ( $2 \times 30\text{ cm}^3$ ) により洗浄された。有機層が結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、カラム・クロマトグラフィー (シリカゲル、DCM:石油エーテル 60-80 が 1:1 で DCM に溶離) によって精製され、薄黄色の油に濃縮され、白いガラス状固体を生成した。

収分量 2.4 g (64 %);  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 7.98 (d, 2 H), 7.84 (m, 1 H), 7.63 (d, 4 H), 7.00 (d, 4 H), 3.91 (d, 4 H), 1.78 (m, 2 H), 1.30-1.60 (m, 28 H), 0.98 (t, 12 H)

#### 【0050】

2, 7-ビス{3, 5-ジ[4-(2-エチルヘキシロキシ)フェニル]フェン-1-yl}-フルオレン(14)

2, 7-ジブプロモフルオレン (13) (Kelly et al. loc. cit) ( $100\text{ mg}$ ,  $3.10 \times 10^{-4}\text{ mol}$ )、G1-プロラン (12) ( $0.47\text{ g}$ ,  $7.7$

10

20

30

40

50

$\times 10^{-4} \text{mol}$ )、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0)(15 mg,  $1.3 \times 10^{-5} \text{mol}$ )、水溶性ナトリウムカーボネート(2 M、 $0.5 \text{cm}^3$ )及びエタノール( $0.3 \text{cm}^3$ )がアルゴン雰囲気下24時間還流器により加熱された。DCM( $20 \text{cm}^3$ )及び希釈HCl(3 M、 $15 \text{cm}^3$ )が加えられ、有機層が分離され、水( $2 \times 10 \text{cm}^3$ )で洗浄され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、カラム・クロマトグラフィー(シリカゲル、石油エーテル40-60が4:1の石油エーテル40-60とDCMに溶離)によって薄茶色の油に濃縮され、白いガラス状固体(210 mg (60%))を生成した。

#### 【0051】

2, 7-ビス{3, 5-ジ[4-(2-エチルヘキシロキシ)フェニル]フェン-1-yl} 9, 9ジプロピルフルオレン(16)

G1-Br(11)(実施例5)(500 mg,  $8.85 \times 10^{-4} \text{mol}$ )、化合物5(150 mg,  $2.98 \times 10^{-4} \text{mol}$ )、トルエン( $2.5 \text{cm}^3$ )中テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0)(70 mg,  $8.1 \times 10^{-5} \text{mol}$ )、メタノール( $0.8 \text{cm}^3$ )、メタノール( $0.8 \text{cm}^3$ )及び水溶性ナトリウムカーボネート(2 M、 $2.5 \text{cm}^3$ )混合物がアルゴン雰囲気下24時間還流器により加熱された。DCM( $20 \text{cm}^3$ )及び希釈HCl(3 M、 $20 \text{cm}^3$ )が加えられ、水溶層が分離され、DCM( $20 \text{cm}^3$ )で洗浄され、有機層が結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、カラム・クロマトグラフィー(シリカゲル、DCM:石油エーテル40-60、1:4が1:2に溶離)によって黄色の油に濃縮され、白いガラス状固体を

収集量 0.27 g (74%); (実測値: C, 85.09; H, 9.46. 理論値 C, 85.66; H, 9.09);  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 7.62-7.90 (m, 20 H), 7.04 (d, 8 H), 3.92 (d, 8 H), 2.12 (t, 4 H), 1.80 (t, 4 H), 1.25-1.65 (m, 32 H), 0.95 (m, 24 H), 0.72 (m, 10 H);  $\text{max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$  2926, 1608, 1512, 1465, 1439, 1250, 1176, 1035

#### 【0052】

2, 7-ビス{3, 5-ジ[4-(ブチロキシ)フェニル]フェン-1-yl} 9, 9ジヘキシルフルオレン(17)

トルエン( $2.5 \text{cm}^3$ )、メタノール( $0.8 \text{cm}^3$ )及び水溶性ナトリウムカーボネート(2 M、 $0.8 \text{cm}^3$ )中のG1-臭化物(15)(350 g,  $7.68 \times 10^{-4} \text{mol}$ )、化合物8(150 mg,  $2.56 \times 10^{-4} \text{mol}$ )、中テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0)(50 mg,  $5.3 \times 10^{-5} \text{mol}$ )、がアルゴン雰囲気下20時間還流器により加熱された。DCM( $20 \text{cm}^3$ )及び希釈HCl(3 M、 $20 \text{cm}^3$ )が加えられ、水溶層が分離され、DCM( $10 \text{cm}^3$ )で洗浄され、有機層が結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、カラム・クロマトグラフィー(シリカゲル、DCM:石油エーテル60-80、1:6が1:4に溶離)によって黄色の油に濃縮され、白いガラス状固体を生成した。

収集量 149 mg (54%);  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 7.62-7.90 (m, 20 H), 7.04 (d, 8 H), 4.05 (t, 8 H), 2.05 (t, 4 H), 1.81 (s, 8 H), 1.51 (s, 8 H), 1.05 (m, 10 H), 0.72 (m, 10 H);  $\text{max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$  2928, 1609, 1512, 1473, 1440, 1284, 1250, 1177, 823.

#### 【0053】

図5

2, 7-ビス{3, 5-ジ[4-(ブトキシ)フェニル]フェン-1-yl} 9, 9ジプロピルフルオレン(18)

トルエン( $2.5 \text{cm}^3$ )、水溶性ナトリウムカーボネート(2 M、 $0.8 \text{cm}^3$ )及びエタノール( $4 \text{cm}^3$ )中の化合物(5)(150 mg,  $2.98 \times 10^{-4} \text{mol}$ )、化合物15(400 mg,  $8.80 \times 10^{-4} \text{mol}$ )、中テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0)(70 mg,  $8.1 \times 10^{-5} \text{mol}$ )、がアルゴン雰囲気下3時間還流器により加熱された。DCM( $10 \text{cm}^3$ )及び希釈HCl(3 M、 $5 \text{cm}^3$ )が加えられ、水溶層が分離され、DCM( $2 \times 5 \text{cm}^3$ )で洗浄され、有機層が結合され

、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、黄色の油に濃縮され、カラム・クロマトグラフィー（シリカゲル、DCM：石油エーテル40-60、1：2）によって、白いガラス状固体を生成した。

収分量 158 mg (53 %); (実測値: C, 85.45; H, 7.95. 理論値 C, 85.67; H, 7.90);  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 7.72 (m, 20 H), 7.05 (m, 7 H), 4.08 (t, 8 H), 2.50 (t, 4 H), 1.82 (5, 8 H), 1.54 (5, 8 H), 1.02 (t, 12 H), 0.72 (m, 10 H);  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$  3436, 2955, 1609, 1512, 1473, 1439, 1283, 1249, 1176, 822; m/z [MALDI] 994 ( $\text{M}^+$ ) (17) 及び (18) の準備のために使用された G 1 - 臭化物 (15) が次のように用意され、図 8 に示されている。

【0054】

10

図 8

#### G 0 - B r 4 - ブトキシフェニルブロミド, 3 2

無水性 DMSO (モリキュラーシーブ によって乾燥されている) ( $250\text{ cm}^3$ ) 中の KOH (48 g, 856 mmol) の懸濁液が完全に脱ガスされた。p - プロモフェノール (34.6 g, 200 mmol) 及び 1 - ブロモブタン ( $142\text{ cm}^3$ , 800 mmol) が混合物に加えられた。反応物は氷浴で冷却される前にアルゴン雰囲気下 2 時間室温で攪拌された。氷/水 ( $\sim 200\text{ cm}^3$ ) が混合物に加えられた。2 相に分離された。水溶性層は、石油 (40-60) ( $3 \times 100\text{ cm}^3$ ) によって抽出された。有機層と石油抽出物は結合され、塩水 ( $1 \times 150\text{ cm}^3$ ) で洗浄され、( $\text{MgSO}_4$ ) に乾燥された。溶媒は、薄黄色の油を分離させるために分離させた。軽油を用いたシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーによって、4 - ブトキシフェニル臭化物及び高真空によって分離された 1 - ブロモブタン少量が得られ、黄色い油として 3 2 が 44.1 g (96%) が分離された。

20

(実測値: C, 52.3; H, 5.8.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrO}$  理論値 C, 52.4; H, 5.7%);  $^1\text{H}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.99 (3 H, t, J 7.4 Hz, Me), 1.46-1.58 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.72-1.83 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.93 (2 H, t, J 6.5 Hz,  $\text{ArOCH}_2$ ), 6.79 (2 H, m, ArH), 及び 7.37 (2 H, m, ArH);  $^{13}\text{C}$  (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 13.8, 19.2, 31.2, 67.9, 112.5, 116.3, 132.1, 及び 158.2; m/z [EI] 228, 230 ( $\text{M}^+$ ).

【0055】

#### G 0 - B O R<sub>2</sub>

30

#### 1 - ブトキシ - 4 - (4', 4', 5', 5' - テトラメチル - 1', 3', 2' - ジオキサボロラン - 2' - yl) ベンゼン, 3 3

t - ブチルリチウム ( $1.5\text{ M}$ ,  $23.4\text{ cm}^3$ , 35.1 mmol) がアルゴン雰囲気中において、無水 THF  $90\text{ cm}^3$  中の冷却 (ドライアイアス/アセトン浴) 溶媒 3 2 ( $5.00\text{ g}$ , 21.9 mmol) に加えられた。混合物は、マイナス 78 で 1 時間攪拌され、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 ( $5.4\text{ cm}^3$ , 26.3 mmol) が該冷却混合物にゆっくりと添加された。混合物は、ドライアイス/アセトン浴から分離される前にマイナス 78 で 2 時間攪拌された。混合物は  $\text{H}_2\text{O}$  ( $40\text{ cm}^3$ ) 中にクエンチされる前に室温中でさらに 2 時間攪拌された。2 相に分離された。水溶層はエーテル ( $3 \times 30\text{ cm}^3$ ) によって抽出された。有機層及びエーテル抽出物は結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、溶媒は完全に分離された。これら原料混合物はエチルアセート - 軽油 (0 : 1 から 1 : 10) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、薄黄色の油として 3 3 が 4.09 g (68%) 得られた。

40

(実測値: C, 69.5; H, 9.1.  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{BO}_3$  理論値 C, 69.6; H, 9.1; N, 5.0%);  $^1\text{H}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.99 (3 H, t, J 7.4 Hz, Me), 1.35 (12 H, s, Me), 1.46-1.59 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.73-1.84 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (2 H, t, J 6.5 Hz,  $\text{ArOCH}_2$ ), 6.90 (2 H, m, ArH), 及び 7.76 (2 H, m, ArH);  $^{13}\text{C}$  (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 13.8, 19.2, 24.8, 31.2, 67.4, 83.5, 113.8, 136.5, 及び 161.7; m/z [EI] 276 ( $\text{M}^+$ ).

【0056】

50

G 1 - B r

3, 5 - ジ ( 4' - ブトキシフェニル ) フェニル臭化物、15 ( 図 5 も参照 )

臭素化合物 33 ( 3.80 g, 13.8 mmol )、1, 3, 5 - トリ臭化ベンゼン ( 1.97 g, 6.25 mmol )、テトラキス ( トリフェニルフォスフィン ) パラジウム ( 0 ) ( 400 mg, 0.346 mol )、2 M の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( 6 cm<sup>3</sup> ) 及び EtOH ( 6 cm<sup>3</sup> ) 及びトルエン ( 18 cm<sup>3</sup> ) がアルゴン雰囲気下 69 時間還流器により加熱された。混合物は冷却された。水 ( 5 cm<sup>3</sup> ) 及びエーテル ( 5 cm<sup>3</sup> ) が混合物に加えられた。2 相に分離された。水溶層は、エーテル ( 3 × 20 cm<sup>3</sup> ) で抽出された。有機層及びエーテル抽出物が結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥された。溶媒は完全に分離された。残部は、溶離液として軽 DCM : 軽油 60 - 80 ( 0 : 1 から 1 : 20 ) を用いたカラム・クロマトグラフィーによって精製され、白い固体として 15 を 1.71 g ( 60% ) が得られた。

( 実測値: C, 68.7; H, 6.5.  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{BrO}_2$  理論値 C, 68.9; H, 6.5%);  $^1\text{H}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.99-1.09 (6 H, m, Me), 1.50-1.63 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.79-1.90 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.03 (4 H, t, J 6.5 Hz,  $\text{ArOCH}_2$ ), 7.00 (4 H, m, ArH), 7.54 (4 H, m, ArH), 及び 7.63 (3 H, m, ArH);  $^{13}\text{C}$  (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 13.9, 19.3, 31.3, 67.8, 114.8, 123.2, 123.8, 127.8, 128.2, 132.0, 143.2, 及び 159.2; m/z [EI] 452, 454 ( $\text{M}^+$ ).

その他に、トリ置換製品 717 mg (22%) が白い固体として分離された。; ( 実測値: C, 82.3; H, 8.1.  $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_3$  requires C, 82.7; H, 8.1%);  $^1\text{H}$  (500 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 1.02 (9 H, t, J 7.4 Hz, Me), 1.50-1.60 (6 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.78-1.89 (6 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.04 (6 H, t, J 6.5 Hz,  $\text{ArOCH}_2$ ), 7.02 (6 H, m, ArH), 7.63 (6 H, m, ArH), 及び 7.67 (3 H, m, ArH);  $^{13}\text{C}$  (126 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 13.8, 19.2, 31.2, 67.7, 114.7, 123.6, 128.2, 133.5, 141.7, 及び 159.8; m/z [MALDI] 522, 523, 524 ( $\text{M}^+$ ).

【実施例 14】

【0057】

図 6 にしたがう。

2, 7 - ビス ( 3, 5 - ジ [ 3, 5 - ジ [ 4 - ( 2 - エチルヘキシロキシ ) フェニル ] フェニル - 1 - yl } フェニル - 1 - yl - 9 - 9 - ジヘキシルフルオレン ( 20 )

トルエン ( 3 cm<sup>3</sup> )、メタノール ( 2 cm<sup>3</sup> ) 及び水溶性ナトリウムカーボネート ( 2 M、2 cm<sup>3</sup> ) 中の G 2 臭化物 ( 19 [ 実施例 8 において準備された 8 と同じ ] ) ( 1.00 g,  $8.89 \times 10^{-4}$  mol )、化合物 8 ( 173 mg,  $2.96 \times 10^{-4}$  mol )、中テトラキス ( トリフェニルフォスフィン ) パラジウム ( 0 ) ( 70 mg,  $8.1 \times 10^{-5}$  mol ) の混合物がアルゴン雰囲気下 20 時間還流器により加熱された。DCM ( 20 cm<sup>3</sup> ) 及び希釈 HCl ( 3 M, 20 cm<sup>3</sup> ) が加えられ、水溶層が分離され、DCM ( 10 cm<sup>3</sup> ) で洗浄され、有機層が結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、カラム・クロマトグラフィー ( DCM : 石油エーテル 60 - 80、1 : 6 が 1 : 4 に溶離 ) によって精製され、白いガラス状固体を生成した。

( 実測値: C, 85.16; H, 9.40. 理論値 C, 85.66; H, 9.06);  $\text{max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$  3436, 2927, 1609, 1589, 1512, 1463, 1285, 1249, 1177, 826 m/z [MALDI] 2425 ( $\text{MH}^+$ )

【0058】

図 8

G 2 - B X<sub>2</sub>G 2 - B X<sub>2</sub> ( 21 ) が次のように用意された ( 図 8 参照 )。

t - ブチルリチウム ( 1.7 M、0.4 cm<sup>3</sup>、0.644 mmol ) がアルゴン雰囲気において、無水 THF 3 cm<sup>3</sup> 中の実施例 8 で用意されたアリール臭化物 G 2 - B r ( 454 mg, 0.403 mmol ) の冷却 ( ドライアイアス / アセトン浴 ) 溶媒に加えられた。混合物は、マイナス 78 で 1.5 時間攪拌された。トリブチル硼酸塩 ( 0.7 cm<sup>3</sup>、2.59 mmol ) が混合物に添加され、3 M の HCl 水溶液 ( 1 cm<sup>3</sup> ) 中にクエンチされる前に室温中でさらに 3 時間攪拌された。2 相に分離された。水溶層はエーテル ( 3 × 4 cm<sup>3</sup> ) によって抽出された。有機層及びエーテル抽出物は結合され、塩水 (



$1 \times 8 \text{ cm}^3$ ) で洗浄され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥された。溶媒は完全に分離された。エチルアセテート - 軽油 (0 : 1 から 1 : 10) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、薄黄色の油として 21 が 376 mg (~86%) 得られた。ここで、 $\text{Bx}_2$  は臭素系機能原子団を表し、 $\text{B(OBu)}_2$  は部分的に水素化されている。

$^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.83-1.02 (24 H, m, Me), 1.22-1.62 (32 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.65-1.83 (4 H, m, CH), 3.91 (8 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 7.02 (8 H, m, ArH), 7.64 (8 H, m, ArH), 7.72-7.83 (6 H, m, ArH), 及び 8.02-8.12 (3 H, m, ArH).

【0059】

図 6

2, 7-ビス(3, 5-ジ{3, 5-ジ[4-(2-エチルヘキシロキシ)フェニル]フェニル-1-yl}フェニル-1-yl)フルオレン(22)

G2-Bx<sub>2</sub>(21)(図8)(148 mg, 0.136 mol)、2, 7-ジ臭化フルオレン(13)(17 mg, 0.054 mol)、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0)(5 mg,  $4.3 \times 10^{-6}$  mol)、水溶性ナトリウムカーボネート(2 M、0.2  $\text{cm}^3$ )、エタノール(0.2  $\text{cm}^3$ ) 及びトルエン(0.5  $\text{cm}^3$ ) が脱ガスされ、アルゴン雰囲気下 20 時間還流器により加熱された。原料はカラム・クロマトグラフィー(シリカゲル、石油エーテル 40-60 が石油エーテル 40-60 : エチルアセテートが 10 : 1 に溶離)によって精製され、さらに、カラム・クロマトグラフィー(シリカゲル、石油エーテル 40-60 が石油エーテル 40-60 : エチルアセテートが 30 : 1 に溶離)によって精製された。

収分量 36.4 mg (30%)  $^1\text{H}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 7.74-8.02 (m, 24 H), 7.65 (d, 16 H), 7.03 (d, 16 H), 4.13 (s, 2 H), 3.92 (d, 16 H), 1.77 (m, 8H), 1.25-1.60 (m, 64), 0.85-1.00 (m, 48 H), m/z [MALDI] 2255 ( $\text{M}^+$ ). The G2-Bx<sub>2</sub> (21) が次のように用意された(図8参照)。

【実施例 15】

【0060】

図 7 にしたがう。

2-ブロモ-9, 9-ジヘキシフルオレン(24) 9, 9, 9', 9'-テトラヘキシル-2, 2'-ビフルオレニル(26) 及び 7, 7'-ジブロモ-9, 9, 9', 9'-テトラヘキシル-[2, 2']ビフルオレニル(27) が Lee et al, Thin Solid Films, 2000, 363 にしたがって得ることができ、一方、2-(9, 9-ジヘキシフルオレン-2-yl)-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 1, 3, 2-ジオキサボロラン(25) が Rager et al, Macromolecules, 1977, 30, 7686 にしたがって得ることができる。

【0061】

7, 7'-ビス-[4, 4"-ビス-(2-エチル-ヘキシロキシ)-[1, 1'; 3', 1']テルフェニル-5'-yl]-9, 9, 9', 9'-テトラヘキシル-[2, 2']-ビフルオレニル(28)

水溶性ナトリウムカーボネート(2 M、0.5  $\text{cm}^3$ )、エタノール(0.5  $\text{cm}^3$ ) 及びトルエン(2  $\text{cm}^3$ ) 中の化合物(27)(150 mg,  $1.82 \times 10^{-4}$  mol)、化合物 12 (図5)(79 mg,  $4.55 \times 10^{-4}$  mol) 及びテトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0)(16 mg,  $1.37 \times 10^{-5}$  mol) の混合物がアルゴン雰囲気下 24 時間還流器により加熱された。DCM(10  $\text{cm}^3$ ) 及び希釈 HCl(3 M, 5  $\text{cm}^3$ ) が加えられ、有機層が分離され、水(10  $\text{cm}^3$ ) で洗浄され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、カラム・クロマトグラフィー(シリカゲル、DCM:石油エーテル 40-60、4:1)によって茶色の油に濃縮され、白いガラス状固体を生成した。

収分量 124 mg (42%); (実測値: C, 84.78; H, 9.56; 理論値 C, 86.60; H, 9.49);  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 7.61-7.85 (m, 26 H) 7.04 (m, 8 H), 3.98 (d, 8 H), 2.10 (t, 4 H),

10

20

30

40

50

1.78 (m, 4 H), 0.72-1.60 (m, 78 H);  $\max(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$  2926, 1608, 1512, 1464, 1441, 1284, 1251, 1176, 1034, 815;  $m/z$  [MALDI] 1635 ( $M^+$ )

【 0 0 6 2 】

2 - ( 7 - ブロモ - 9 , 9 - ジヘキシルフルオレン - 2 - y l ) - チオフェン ( 2 9 )  
2 , 7 - ジブロモ - 9 , 9 - ジヘキシルフルオレン ( 7 ) ( 8 . 0 g , 1 6 m m o l )  
、 2 - トリブチルスタニルチオフェン ( 2 . 9 8 g , 8 . 0 m m o l ) 、 テトラキス ( トリフェニルフォスフィン ) パラジウム ( 0 ) ( 2 0 0 m g , 1 . 7 3  $\times 10^{-4}$  m o l ) 、  
水溶性ナトリウムカーボネート ( 2 M 、 2 c m <sup>3</sup> ) 、 トルエン ( 5 c m <sup>3</sup> ) 及びエタノール  
( 2 c m <sup>3</sup> ) 混合物がアルゴン雰囲気下 2 4 時間還流器により加熱された。トルエン及び  
エタノールが分離され、ヘキサン ( 1 0 c m <sup>3</sup> ) 及び水溶性 K I ( 2 % , 1 0 c m <sup>3</sup> ) が添  
加され、混合物は 1 時間強く攪拌された。ジエチルエーテル ( 1 0 c m <sup>3</sup> ) 及び希釈 H C  
l ( 3 M , 1 0 c m <sup>3</sup> ) が加えられ、水溶層が分離され、ジエチルエーテル ( 2  $\times$  1 0 c  
m <sup>3</sup> ) で洗浄された。有機層が結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され  
、カラム・クロマトグラフィー ( シリカゲル、ヘキサン ) によって精製された暗い深緑色  
の油に濃縮された。

収分量 2.23 g (56%);  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 7.08-7.75 (m, 9 H), 1.98 (m, 4 H), 1.10 (m, 12 H), 0.78 (t, 6 H), 0.65 (s, 4 H);  $\max(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$  3435, 2856, 1456, 1377, 1062, 812, 694;  $m/z$  [APCI<sup>+</sup>] 496 ( $M\text{H}^+$ ), 417

【 0 0 6 3 】

2 - ブロモ - 5 - ( 7 - ブロモ - 9 , 9 - ジヘキシルフルオレン - 2 - y l ) - チオフェ  
ン ( 3 0 )

N B S ( 0 . 7 3 g , 4 . 1 1  $\times 10^{-3}$  m o l , 新しく再結晶化した ) が、還流器で加  
熱されているクロロホルム ( 2 0 c m <sup>3</sup> ) 中の 2 - ( 7 - ブロモ - 9 , 9 - ジヘキシルフ  
ルオレン - 2 - y l ) チオフェン ( 2 9 ) ( 1 . 8 5 g , 3 . 7 4  $\times 10^{-3}$  m o l ) 及び  
氷酢酸 ( 2 0 c m <sup>3</sup> ) 溶媒にゆっくりと添加された。溶媒は、さらに 3 分間加熱され、室  
温まで冷却され、水溶性ナトリウムメタ重亜硫酸塩溶液 ( 1 0 c m <sup>3</sup> ) が添加された。有  
機層が分離され、水 ( 2  $\times$  1 0 c m <sup>3</sup> ) 及び水溶性ナトリウムカーボネートで洗浄され、  
無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、緑色の油に濃縮された。

収分量 2.08 g (97%)  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 7.42-7.72 (m, 6 H), 7.14 (d, 1 H), 7.08 (d, 1 H), 1.98 (m, 4 H), 1.10 (m, 12 H), 0.78 (t, 6 H), 0.68 (s, 4 H);  $\max(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$  2954, 1599, 1456, 1245, 1062, 1005, 880, 814, 791

【 0 0 6 4 】

2 - [ 4 , 4 " - ビス - ( 2 - エチル - ヘキシロキシ ) - [ 1 , 1 ' ; 3 ' , 1 " ] テルフェニ  
ル - 5 ' - y l ] - 5 - { 7 - [ 4 , 4 " - ビス - ( 2 - エチル - ヘキシロキシ ) - [ 1 ,  
1 ' ; 3 ' , 1 " ] テルフェニル - 5 ' - y l ] - 9 , 9 - ジヘキシル - フルオレン - 2 - y  
l } - チオフェン ( 3 1 )

化合物 3 0 ( 2 0 0 m g , 3 . 4 8  $\times 10^{-4}$  m o l ) 、 化合物 1 2 ( 図 5 ) ( 5 3 0 m  
g , 8 . 7 1  $\times 10^{-4}$  m o l ) 、 テトラキス ( トリフェニルフォスフィン ) パラジウム ( 0 )  
( 3 0 m g , 2 . 6  $\times 10^{-5}$  m o l ) 、 水溶性ナトリウムカーボネート ( 2 M 、 0 .  
5 c m <sup>3</sup> ) 、 メタノール ( 0 . 5 c m <sup>3</sup> ) 及びトルエン ( 2 c m <sup>3</sup> ) 混合物がアルゴン雰  
気下 4 日間還流器により加熱された。希釈 H C l ( 3 M , 1 0 c m <sup>3</sup> ) 及び D C M ( 1 0  
c m <sup>3</sup> ) が加えられ、有機層が分離され、水 ( 1 0 c m <sup>3</sup> ) で洗浄され、無水マグネシウム  
硫酸塩に乾燥され、ろ過され、色の油に濃縮され、カラム・クロマトグラフィー ( シリカ  
ゲル、D C M : ヘキサンが 1 : 4 ) によって精製され、緑のガラス状固体が得られた。

収分量 220 mg, (46 %); (実測値: C, 83.58; H, 9.52; S, 2.26 理論値 C, 84.05; H, 9.02; S, 2.31);  $^1\text{H}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 7.61-7.82 (m, 20 H), 7.45 (d, 1 H), 7.42 (d, 1 H), 7.04 (m, 8 H), 3.98 (d, 8 H), 2.10 (t, 4 H), 1.78 (m, 4 H), 0.72-1.60 (m, 78 H);  $\max(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$  2927, 1608, 1512, 1460, 1441, 1284, 1250, 1177, 1033, 825;  $m/z$  [MALDI] 1285 ( $M^+$ )

【 0 0 6 5 】

10

20

30

40

50

## 実施例 16

化合物	装置の構成	ピーク 効率 (cd/A)	PE 電圧	PE 輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	輝度及び電 圧の最大値 cd/m <sup>2</sup> / V	起動 電圧 (V)
10* 例 12	ITO/PEDOT (50 nm)/10 (60 nm)/Ca (20nm)/Al (100 nm)	0.09	33	24	24 / 33	20
10†	ITO/PEDOT (50 nm)/10 (80 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	0.2	34	35	35 / 21	21
17 例 13	ITO/PEDOT (50 nm)/17 (100 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	0.1	14	13	35 / 12	7.0
18 例 13	ITO/PEDOT (50 nm)/18 (100 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	0.3	9.0	15	55 at 12	7.0
20 Ex 14	ITO/PEDOT (50 nm)/20 (100 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	0.1	21	13	34 at 23	12.8
28 Ex 15	ITO/PEDOT (50 nm)/28 (100 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	0.1	9.0	65	130 at 12	5.0
28	ITO/PEDOT (50 nm)/PVK (30 nm)/28 (80 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	0.3	8.0	100	335 at 11	4.0
31 Ex 15	ITO/PEDOT (50 nm)/31 (100 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	0.3	9.0	135	460 at 12	5.0
31	ITO/PEDOT (50 nm)/PVK (30 nm)/31 (80 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	1.1	7.0	127	1905 at 10	3.8
28 & 31	ITO/PEDOT (50 nm)/PVK (30 nm)/28:31 (50:50 wt%) (80 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	0.94	8.4	265	3100 at 12	3.8

## 【 0 0 6 6 】

上記で試験された装置は次のように準備された。

1. ITO (12 × 12 mm 四方) を ITO (4 × 12 mm) ストリップに酸エッチングする
2. 10 分間の超音波アセトン洗浄
3. 10 分間の超音波プロパン - 2 - ol 洗浄
4. 基板の乾燥窒素ガス流中での乾燥
5. 基板の 100 W、5 分間の酸素プラズマ処理
6. PEDOT の 2500 回転数 / 1 分の水溶液からの回転
7. PEDOT 層の 85 5 分間の空気中での乾燥

8. スピンコーティングによるデンドリマー薄膜の積層

9. 真空蒸発機中への基板の設定

10.  $1 \times 10^{-6}$  mBar の真空中での速度  $0.1 \text{ nm/s}$  の  $20 \text{ nm}$  のカルシウムの蒸着

11.  $1 \times 10^{-6}$  mBar の真空中での速度  $0.1 \text{ nm/s}$  の  $100 \text{ nm}$  のアルミニウムの蒸着

【0067】

PVK 層の準備

1. アミレン確定  $\text{CHCl}_3$  中での  $6 \text{ mg/ml}$  に準備された PVK 溶液

2. 前述した  $4000$  回転数 / 1 分の薄膜回転

3.  $65^\circ\text{C}$ 、20 分間の窒素雰囲気中での薄膜の乾燥

4. 薄膜の自然冷却

5. トルエンからスピンコートされたデンドリマー表面層

各層からの EL 発光のおおよその CIE コーディネートは、31 の平滑層の場合、 $x$  が  $0.16$ 、 $y$  が  $0.2$  であり、28 の平滑層の場合、 $x$  が  $0.17$ 、 $y$  が  $0.09$  であり、31 と 28 の混合物の場合、 $x$  が  $0.16$  であり、 $y$  が  $0.11$  である。

デンドリマー 31 (フルオレン - チオフェン核) の平滑層を用いた装置は 28 (ビフルオレン核) の平滑層を用いた場合よりより効率がよく、色は濃い青色より青緑である。よって、28 及び 31 の混合物を用いた装置が濃い青色及び高い効率性を有するので、デンドリマーを混ぜるのが有利であり得る。正孔輸送層 (PVK) の使用は、効率を改善し、装置の電圧の転換を低くすることができる。

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明のデンドリマーは、光ダイオード、太陽電池、電界効果トランジスタ (FET) 又は固体電極のような他の半導体装置にも使うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図 1】デンドライマーの模式図を示す。

【図 2】より高い世代の樹枝状中間体の準備についての反応機構を示す。

【図 3】2 つの第 1 世代デンドライマーを示す。

【図 4】第 2 世代 Zn - ポルフィリン核デンドリマーを示す。

【図 5】異なるフルオレンを基礎とした核のデンドリマーと準備段階を示す。

【図 6】異なるフルオレンを基礎とした核のデンドリマーと準備段階を示す。

【図 7】異なるフルオレンを基礎とした核のデンドリマーと準備段階を示す。

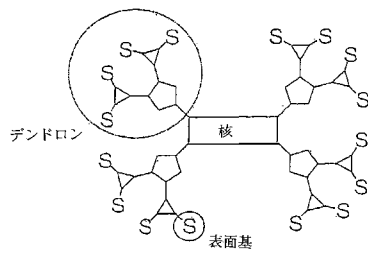
【図 8】異なるフルオレンを基礎とした核のデンドリマーと準備段階を示す。

10

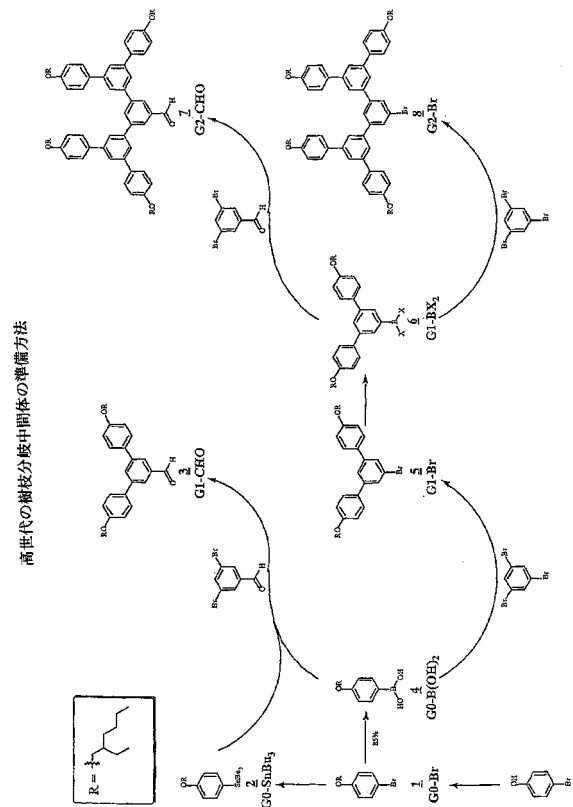
20

30

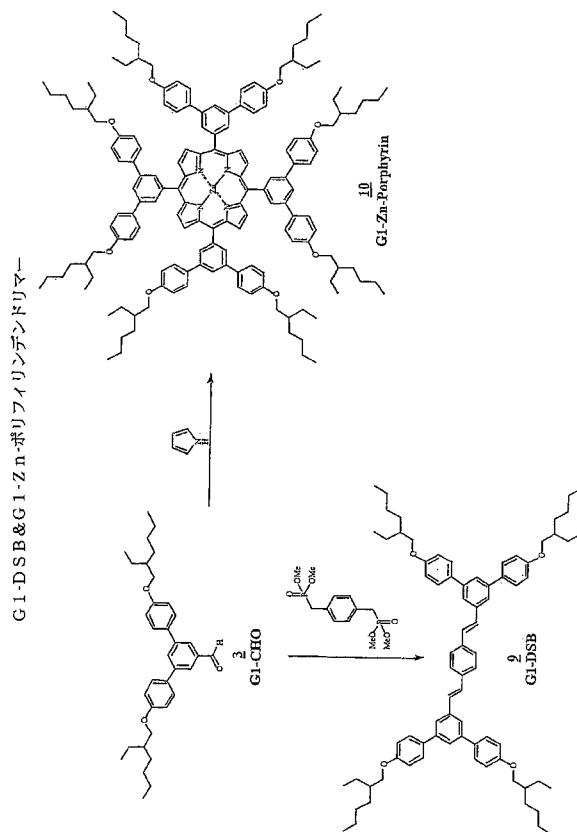
【 図 1 】



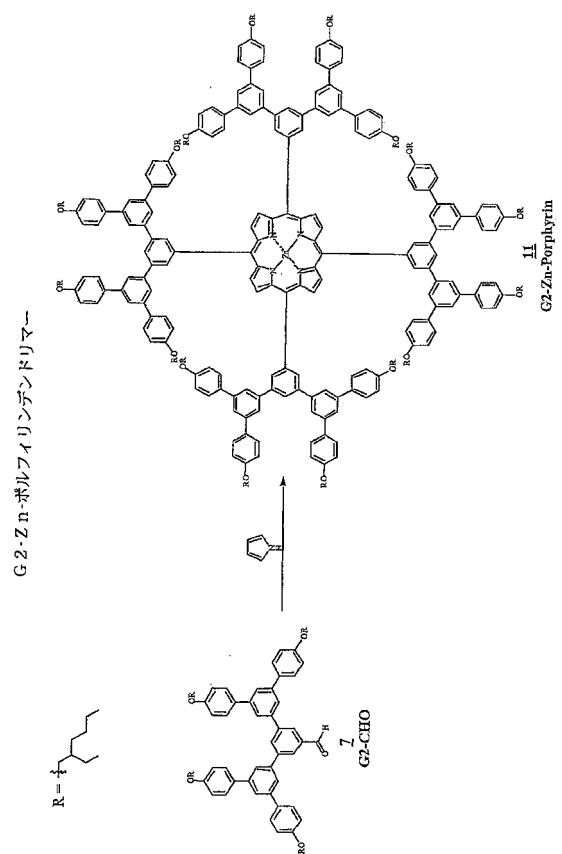
【圖 2】



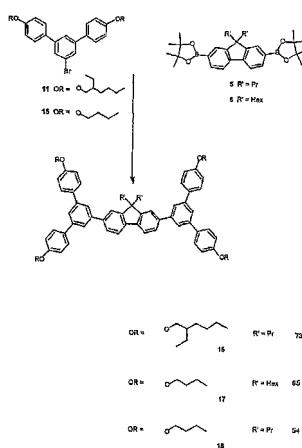
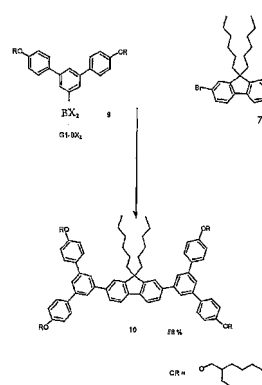
【圖 3】



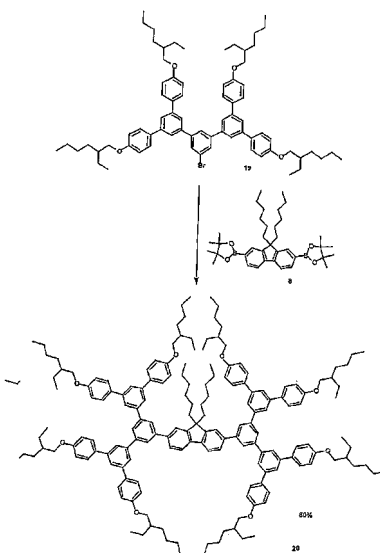
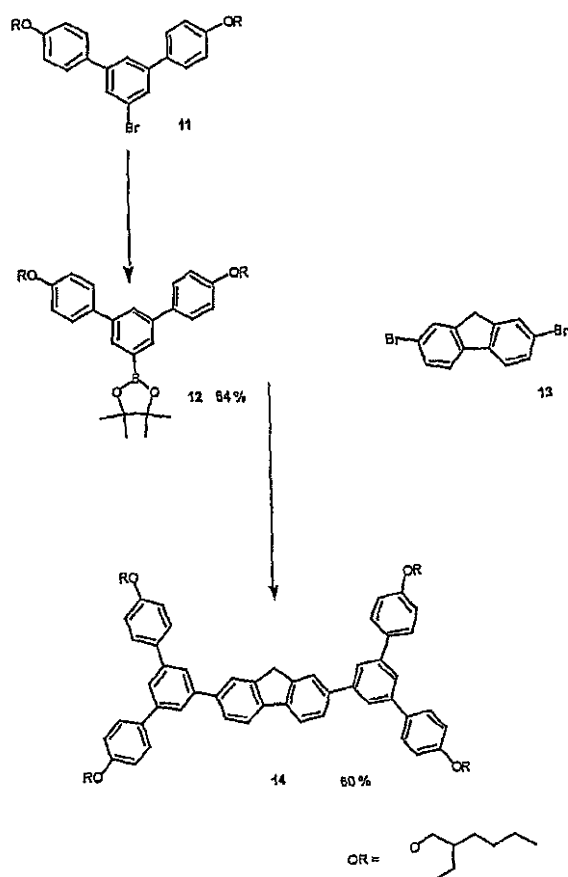
【 図 4 】



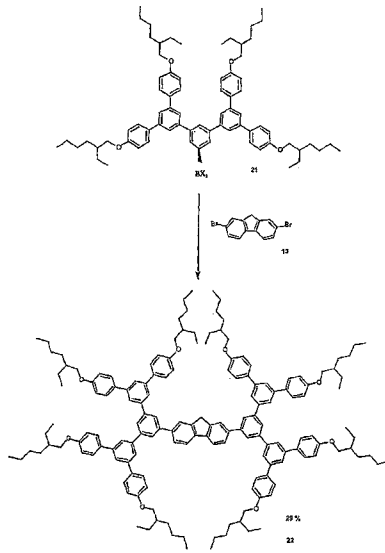
【 図 5 - 2 】



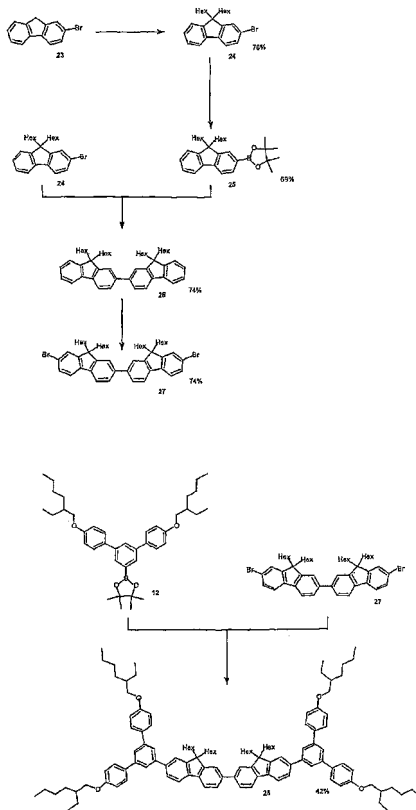
【 図 6 - 1 】



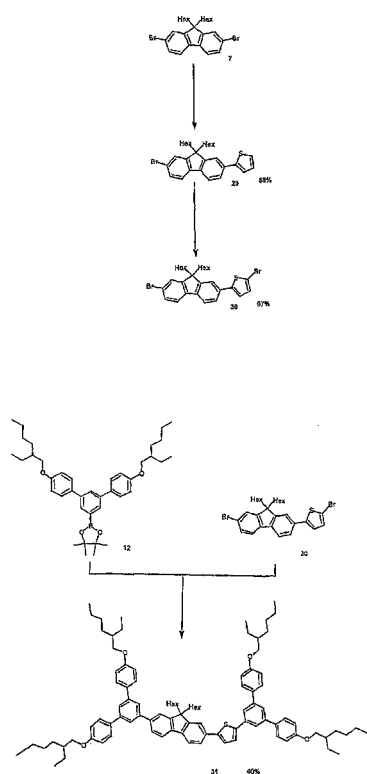
【図 6 - 2】



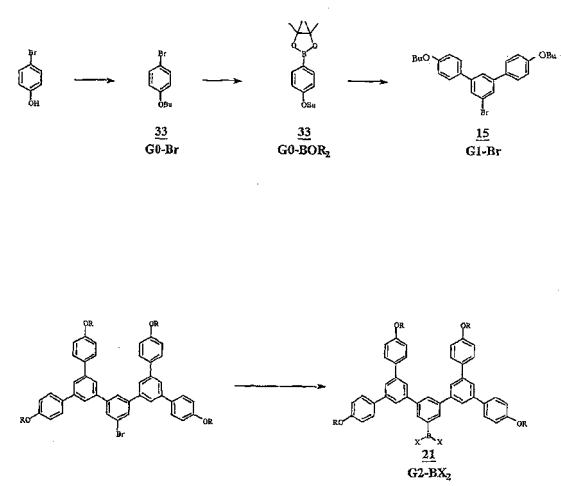
【図 7 - 1】



【図 7 - 2】



【図 8】



## フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
 C 0 7 D 487/22 (2006.01) C 0 7 D 333/16  
 C 0 7 F 3/06 (2006.01) C 0 7 D 487/22  
 C 0 7 F 3/06
- (74)代理人 100105991  
 弁理士 田中 玲子
- (74)代理人 100114465  
 弁理士 北野 健
- (74)代理人 100115679  
 弁理士 山田 勇毅
- (72)発明者 バーン, ポール, レスリー  
 イギリス国 オー エックス 1 3 キュー ワイ オックスフォード, サウス パークス ロ  
 ード, ザ ダイソン ペリンズ ラボラトリー
- (72)発明者 サミュエル, アイフォー, デイビッド, ウィリアム  
 イギリス国 エフ ワイ 1 6 9 エス エス ファイフ, ノース ハウ, スクール オブ フ  
 ィジックス アンド アストロノミー, ユニバーシティ オブ セント アンドリュース
- (72)発明者 ロー, シー - チュン  
 イギリス国 オー エックス 1 3 キュー ワイ オックスフォード, サウス パークス ロ  
 ード, ザ ダイソン ペリンズ ラボラトリー

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 3 1 2 5 8 8 ( J P , A )  
 国際公開第 0 1 / 0 2 3 3 4 4 ( W O , A 1 )  
 米国特許第 0 5 0 7 7 1 4 2 ( U S , A )  
 特開 2 0 0 0 - 1 8 6 0 6 6 ( J P , A )  
 J . Am . Chem . Soc . , 2 0 0 1 年 , Vol . 1 2 3 , 9 4 6 - 9 5 3  
 Tetrahedron Letters , 2 0 0 0 年 , Vol . 4 1 , 6 8 0 9 - 6 8 1 3  
 Macromol . Rapid Commun . , 1 9 9 6 年 , VOL . 1 7 , 6 2 3 - 6 3 1

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09K 11/06  
 H05B 33/14  
 CA(STN)  
 REGISTRY(STN)