



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월05일
 (11) 등록번호 10-0763818
 (24) 등록일자 2007년09월28일

(51) Int. Cl.

C07C 15/00(2006.01)

(21) 출원번호 10-2001-7015900
 (22) 출원일자 2001년12월10일
 심사청구일자 2006년04월10일
 번역문제출일자 2001년12월10일
 (65) 공개번호 10-2002-0023953
 공개일자 2002년03월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2001/011793
 국제출원일자 2001년04월10일
 (87) 국제공개번호 WO 2001/78162
 국제공개일자 2001년10월18일

(30) 우선권주장
 60/195,902 2000년04월10일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP0130056A1

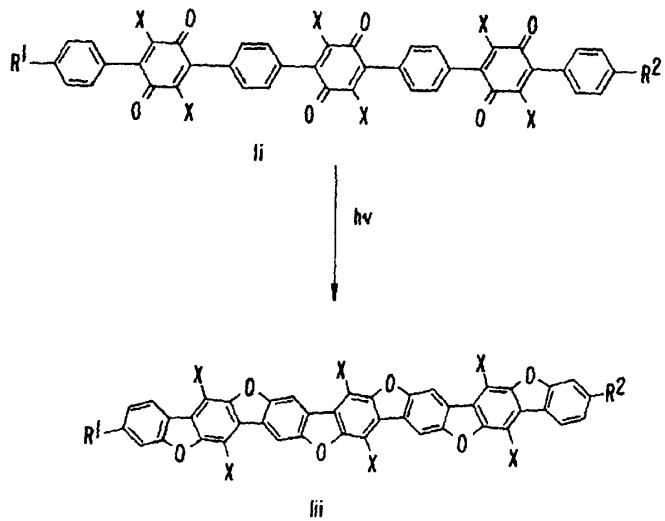
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 신건일

(54) 퀴논의 아릴화에 의해 제조되는 올리고머 및 폴리머 OLED 물질

(57) 요약

하기 화학식을 가지는 OLED 물질이 제공된다.



(상기식에서, 아래첨자 n은 정수 5 내지 15이고; 아래첨자 i는 정수 1 내지 n이고, R^1 로부터의 아래의 위치를 지시하고; 각 Ar^i 는 치환되거나 비치환된 아릴기이고; R^1 및 R^2 는 R^1 및 R^2 가 수소인 대응하는 화합물의 용해성에 비하여 비극성 유기 용매에서의 파라-페닐렌 화합물의 용해성을 증가시키는 각 치환기이고; 단, Ar^i 기는 1,4-파라페닐렌 방식으로 함께 연결되어 있다).

(81) 지정국

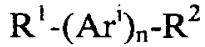
국내특허 : 일본, 대한민국

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이
프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스,
영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크,
모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 터키

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식을 가지는 올리고머 파라-페닐렌 화합물:

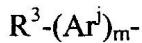


(상기식에서, 아래첨자 n 은 정수 5 내지 15이고;

윗첨자 i 는 정수 1 내지 n 이고, R^1 로부터의 아래의 위치를 지시하고;

각 Ar^i 는 치환되거나 비치환된 아릴기이고;

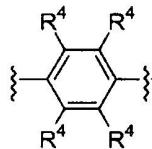
R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 하기 화학식을 가지는 치환기이며;



(상기식에서, 아래첨자 m 은 정수 1 내지 5이고;

각 Ar^j 는 다음으로 구성되는 군으로부터 선택된다:

a) 하기 화학식을 가지는 1,4-페닐렌기:



(상기식에서, 각 R^4 는 H, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 및 할로젠으로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되는 구성원이고, 단, 4개의 R^4 치환기 중 2개 이상은 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 및 치환되거나 비치환된 ($G-C_{12}$)알콕시로부터 독립적으로 선택된다), 및

b) 1,4-나프탈렌, 1,4-안트릴렌, 9,10-안트릴렌, 5,6,7,8-테트라히드로나프트-1,4-일렌, 9,9',10,10'-테트라(C_1-C_{12})알킬-9,10-디히드로안트르-1,4-일렌, 9,9',10,10'-테트라아릴-9,10-디히드로안트르-1,4-일렌, 9,9',10,10'-테트라(C_1-C_{12})알킬-9,10-디히드로안트르-2,6-일렌, 및 9,9',10,10'-테트라아릴-9,10-디히드로안트르-1,4-일렌으로 구성되는 군으로부터 선택되는 아릴 2가 라디칼; 그리고

R^3 은 H, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 및 할로젠으로 구성되는 군으로부터 선택된다)

단, Ar^i 기는 1,4-파라페닐렌 방식으로 함께 연결되어 있다).

청구항 2

제 1 항에 있어서, n 은 정수 5 내지 9인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 Ar^i 기는 비치환된 페닐렌 및 1 내지 4의 플루오로 치환기를 가지는 페닐렌으로부터 독

립적으로 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 아래첨자 n은 7이고, Ar³ 및 Ar⁵는 치환되거나 비치환된 2,6-나프틸렌인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 아래첨자 n은 7이고, Ar⁴는 잔여 Arⁱ기 외에 두개의 치환되거나 비치환된 페닐고리 치환기를 가지는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, m은 정수 1 내지 3인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7

발광 폴리머의 형성 방법으로서, 상기 방법은 아크릴레이트 에스테르기가 부착된 제 1항의 올리고머 파라-페닐 렌 화합물을 충분한 자외선에 노출시켜 에스테르 및 에테르 결합을 통해서 서로 공유 결합된 복수의 상기 올리고머 파라-페닐렌 화합물을 포함하는 발광 폴리머를 형성하는 것으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

명세서

배경기술

<1>

유기 발광 디바이스(OLED)는 몇몇 박층의 유기 물질로 구성된다. 이들 층은 디바이스를 교차하여 전압을 인가함으로써 전기발광으로 될 수 있고, 충분한 밝기, 색상 범위 및 작동 수명을 가진 이들 층은 LCD계 완전 색상 플랫-판넬 디스플레이에 대한 실용적인 대안일 수 있다. 다른 투명한 유기 박막으로 수직적으로 쌓아올린 기하구조에서 적색(R), 녹색(G) 및 청색(B)을 방출하는 유기 물질을 배치함으로써, 간단히 제조될 수 있고, 비용 효율적인 디스플레이 판넬을 제공하는 새로운 OLED 디스플레이 팩셀이 달성된다.

<2>

일반적으로, 이들 OLED 디바이스는 광학 방사로 귀결되는 공통 메카니즘에 좌우된다. 통상, 이 메카니즘은 간접 전하의 복사 재조합에 기초한다. 특히, OLED는 디바이스의 양극과 음극을 분리하는 2 이상의 유기층을 함유할 수 있다. 이들 중 한 층의 물질은 특히 홀, 즉 "홀 수송층"(HTL)을 수송하는 물질의 능력에 기초하여 선택되고, 다른 층의 물질은 특히 전자, 즉 "전자 수송층"(ETL)을 수송하는 그것의 능력에 따라서 선택된다. 양극에 인가

된 전압이 음극에 인가된 전압보다 높을 경우 이러한 구조를 가진 디바이는 진보한 바이어스를 가진 다이오드로서 생각될 수 있다. 이를 바이어스 조건하에서, 음극은 홀(양으로 하전된 캐리어)을 흘 수 송충에 주입하는 반면, 양극은 전자를 전자 수송충에 주입한다. 따라서, 양극에 인접한 발광 매체의 부분은 홀 주입 및 수송 존을 형성하는 반면, 음극에 인접한 발광 매체의 부분은 전자 주입 및 수송 존을 형성한다. 주입된 홀 및 전자는 반대로 하전된 전극을 향하여 각기 이동한다. 전극 및 홀이 동일한 분자에 위치할 경우, Frenkel 액시톤이 형성된다. 이원이 일어나는, 이 단기 상태의 재조합은 어떤 조건하에, 바람직하게는 광방출 메카니즘에 의하여 그것의 전도 전위로부터 가전자대로 낙하하는 전자로서 구현될 수 있다. 통상의 박층 유기 디바이스의 작동 메카니즘에 관한 이 견해에 따라, 전기발광층은 각 전극으로부터 이동하기 쉬운 전하 캐리어(전자 및 홀)를 수용하는 발광 존을 포함한다.

<3> OLED의 전자 수송층으로서 작용하는 물질은 종종 OLED 내에 포함되어 전기발광 방출을 생성하는 동일한 물질이다. 전자 수송층이 방출층으로서 작용하는 이러한 디바이스는 단일 헤테로구조를 가지는 것으로서 일컬어진다. 또한, 전기발광 물질은 2중 헤테로구조로 일컬어지는 홀 수송층 및 전자 수송층 사이의 분리된 방출층에 존재할 수 있다.

<4> 전자 수송층에서 주성분으로서 존재하고, 방출 물질뿐만 아니라 전자 수송 물질로서 기능하는 방출 물질외에도, 방출 물질은 전자 수송층에서 도판트로서 비교적 낮은 농도로 그 자체로 존재할 수 있다. 도판트가 존재할 때마다, 전자 수송층내의 주물질은 호스트 물질로서 일컬어 질 수 있다. 호스트 및 도판트로서 존재하는 물질은 호스트로부터 도판트 물질로의 높은 에너지 전달 준위를 가지도록 선택된다. 게다가, 이를 물질은 OLED에 대한 허용가능한 전기적 특성을 생성할 수 있어야 한다. 더욱이, 바람직하게는 이러한 호스트 및 도판트 물질은 편리한 제조 기술을 사용함으로써, 특히 진공-증착 기술을 사용함으로써 OLED내에 용이하게 포함시킬 수 있는 출발 물질을 사용하여 OLED내에 포함시킬 수 있다.

<5> 주요 3 색상인 적색, 녹색 및 청색 중 하나에 대응하는, 비교적 좁은 띠 중앙 근처에서 선택된 스펙트럼 영역에서 전기발광 방출을 제공하는 물질을 사용하여 이들이 OLED 또는 쌓아올린 OLED에서 색상층으로서 사용될 수 있도록 OLED를 제조하는 것이 바람직하다. 또한, 치환기를 선택적으로 변경함으로써 또는 전하 전달 전이로부터 방출을 생성하는 기본 화합물의 구조를 변형함으로써 방출이 변화될 수 있는 종류의 화합물로부터 상기 화합물이 생길 수 있다. 또한 더 나아가, 상기 화합물은 증기-상 또는 진공 증착 기술을 사용하여 박층으로서 용이하게 증착될 수 있어서 상기 화합물이 예컨대, 증기-증착 유기 물질로부터 전부 제조되는 OLED내에 용이하게 포함될 수 있다. 또한 새로운 OLED 물질에 대한 다른 고찰은 환경 안정성, 순환 수명 및 각각의 제조에 대한 고찰을 필요로 한다. 환경 안정성 및 장기의 순환 수명을 확보하기 위해서는, 유기 인은 가능한 원하지 않는 화학적 및 전기화학적 반응에 대하여 불활성이어야 한다.

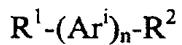
<6> 안정성에 관하여 가능한 구조는 선형으로 연결된 벤젠고리의 연속으로 구성되는 폴리머인 폴리파라페닐렌(PPP)일 수 있다. PPP는 탁월한 안정성 및 발광 특성을 가지지만, 유기 용매에서 용해가능하지 않고 휘발성도 아니다. 결과적으로, PPP는 기판 표면에 박막으로서 증착되어 유용한 디스플레이 디바이스를 제조하는 것을 허용하지는 못한다.

<7> 당업계에서 요구되는 것은 적합한 용해성 및 또는 증착 특성을 가지고, 더 나아가 바람직한 발광 특성을 가지는 새로운 폴리파라페닐렌 물질이다. 놀랍게도, 본 발명은 그러한 화합물을 제공한다.

발명의 상세한 설명

<8> 발명의 개요

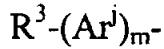
<9> 하나의 양태에서, 본 발명은 하기 화학식을 가지는 올리고머 파라-페닐렌 화합물을 제공한다:



<10>

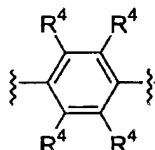
<11> 상기식에서, 아래첨자 n은 정수 5 내지 15이고; 윗첨자 i는 정수 1 내지 n이고, \mathbf{R}^1 로부터의 아래의 위치를 지시하고; 각 Ar는 치환되거나 비치환된 아릴기이고; \mathbf{R}^1 및 \mathbf{R}^2 는 \mathbf{R}^1 및 \mathbf{R}^2 가 수소인 대응하는 화합물의 용해성에 비하여 비극성 유기 용매에서의 파라-페닐렌 화합물의 용해성을 증가시키는 각 치환기이고; 단, \mathbf{Ar}^i 기는 1,4-파라페닐렌 방식으로 함께 연결되어 있다.

<12> 바람직하게는, 치환기 R^1 및 R^2 는 각기 독립적으로 하기 화학식을 가진다.



<13> 상기식에서, 아래첨자 m 은 정수 1 내지 5이고; 윗첨자 j 는 정수 1 내지 m 이고, R^3 으로부터 떨어진 각 Ar^i 의 위치를 지시한다. 각 Ar^i 는 다음으로부터 선택된다:

<14> a) 하기 화학식을 가지는 1,4-페닐렌기,



<15>

(상기식에서, 각 R^4 는 H, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 및 할로겐으로부터 독립적으로 선택된다), 및

<16>

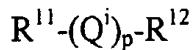
b) 1,4-나프탈렌, 1,4-안트릴렌, 9,10-안트릴렌, 5,6,7,8-테트라히드로나프트-1,4-일렌, 9,9',10,10'-테트라(C_1-C_{12})알킬-9,10-디히드로안트르-1,4-일렌, 9,9',10,10'-테트라아릴-9,10-디히드로안트르-1,4-일렌, 9,9',10,10'-테트라(C_1-C_{12})알킬-9,10-디히드로안트르-2,6-일렌, 및 9,9',10,10'-테트라아릴-9,10-디히드로안트르-1,4-일렌로부터 선택되는 아릴 2가 라디칼;) 그리고

<17>

R^3 은 H, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 및 할로겐으로부터 독립적으로 선택된다.

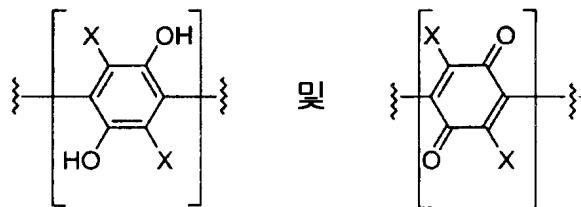
<18>

다른 양태에서, 본 발명은 하기 화학식의 폴리머를 제공한다:



<19>

(상기식에서, 각 R^{11} 및 R^{12} 는 H, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 및 할로겐으로부터 독립적으로 선택되고; 아래첨자 p 는 정수 5 내지 200이고; 윗첨자 i 는 정수 1 내지 p 이고, 각 Q^i 의 R^1 로부터 아래의 위치를 지시하고; 각 Q^i 는 하기 화학식으로부터 선택되는 벤조퀴논 또는 히드로퀴논 소단위이다):



<20>

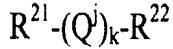
(상기식에서, 각 X는 H, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 및 할로겐으로부터 독립적으로 선택된다).

<21>

일군의 구체예에서, 히드로퀴논 및 벤조퀴논 소단위는 약 50:50 비율로 존재한다. 다른 군의 구체예에서, 히드

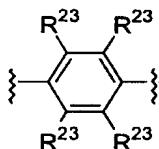
로퀴논 및 벤조퀴논 소단위가 폴리머에서 교대하여, 두 히드로퀴논 소단위가 인접하지 않고 두 벤조퀴논 소단위가 인접하지 않도록 되어 있다. 또 다른 구체예의 군에서, 두 인접한 히드로퀴논 소단위는 하나의 벤조퀴논 소단위와 교대한다. 다른 구체예의 군에서, 두 인접한 벤조퀴논 소단위는 하나의 히드로퀴논 소단위와 교대한다.

<26> 또 다른 양태에서, 본 발명은 하기 화학식을 가지는 블럭 코폴리머를 제공한다:



<27> 상기식에서, 각 R^{21} 및 R^{22} 는 H, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 및 할로겐으로부터 독립적으로 선택되고; 아래첨자 k는 정수 2 내지 20이고; 윗첨자 j는 정수 1 내지 k이고, 각 Q의 R^{21} 로부터 아래의 위치를 지시하고; 각 Q^j 는 파라-페닐렌 블럭 소단위(예컨대, $-(Ar^i)_n-$) 또는 용해성-증가 소단위(예컨대, $-(Ar^j)_m-$)이고, 여기서, 아래첨자 n은 정수 1 내지 15이고; 윗첨자 i는 정수 1 내지 n이고; 아래첨자 m은 정수 1 내지 5이고; 윗첨자 j는 정수 1 내지 m이고; 각 Ar^i 는 인접 Ar^i 기들에 대하여 공면 배향을 유지하는 방식으로 연결되어 있는 치환되거나 비치환된 아릴기이고; 각 Ar^j 는 다음으로부터 선택된다:

<28> a) 하기 화학식을 가지는 1,4-페닐렌기:



<29>

(상기식에서, 각 R^{23} 은 H, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 및 할로겐으로부터 독립적으로 선택되고, 단, 4개의 R^{23} 치환기 중 2개 이상은 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 및 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시로부터 독립적으로 선택된다), 및

<30>

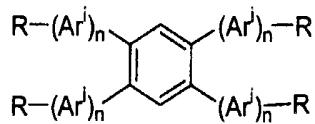
b) 1,4-나프탈렌, 1,4-안트릴렌, 9,10-안트릴렌, 5,6,7,8-테트라히드로나프트-1,4-일렌, 9,9',10,10'-테트라(C_1-C_{12})알킬-9,10-디히드로안트르-1,4-일렌, 9,9',10,10'-테트라(C_1-C_{12})알킬-9,10-디히드로안트르-2,6-일렌, 및 9,9',10,10'-테트라아릴-9,10-디히드로안트르-1,4-일렌으로부터 선택되는 아릴 2가 라디칼).

<31>

바람직한 일군의 구체예에서, Q^1 , Q^3 및 Q^5 는 블럭 파라-페닐렌 소단위이고, Q^2 , Q^4 및 Q^6 은 용해성 증가 소단위이다. 바람직한 다른 구체예에서, Q^1 , Q^3 , Q^5 및 Q^7 는 용해성 증가 소단위이고, Q^2 , Q^4 및 Q^6 은 블럭 파라-페닐렌 소단위이다.

<32>

또 다른 양태에서, 본 발명은 하기 화학식을 가지는 분지 폴리머 방향족 화합물을 제공한다:



<33>

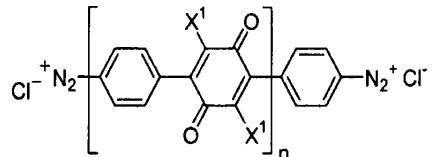
(상기식에서, 각 R은 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시, 페닐 및 할로겐으로부터 독립적으로 선택되고; 아래첨자 n은 정수 3 내지 8이고; 윗첨자 i는 정수 1 내지 n이고, 중심의 4치환된 페닐 고리로부터 떨어진 각 Ar^j 의 위치를 지시하고; 각 Ar^j 는 어떤 다른 위치에서의 각 Ar^j 와 동일하거나 다를

수 있는 치환되거나 비치환된 아릴기이고; 단, Arⁱ기는 1,4-페닐렌 방식으로 함께 연결되어 있다.

<37> 또 다른 양태에서, 본 발명은 다음을 포함하는, 고체 지지체상의 폴리oled의 제조 방법을 제공한다:

<38> (a) 고체 지지체 결합된 아릴 퀴논 유도체를 형성하기에 충분한 조건하에서 3,6-디클로로퀴논과 고체 지지체 결합된 아릴 디아조늄염을 접촉시키는 단계; 및

<39> (b) 고체 지지체 결합된 아릴 퀴논 유도체를 중간체 폴리 OLED 물질을 형성하기에 충분한 조건하에서 하기 화학식을 가지는 디아조늄 화합물과 접촉시키는 단계;

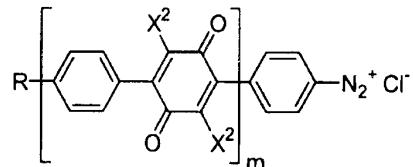


<40>

<41> (상기식에서, 각 X¹은 블록킹기이고, 아래첨자 n은 정수 0 내지 4이다);

<42> (c) 단계 (a)와 (b)를 2 내지 70회 반복하는 단계; 및

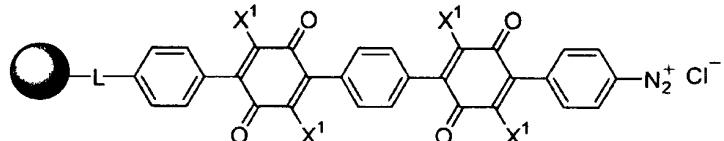
<43> (d) 하기 화학식을 가지는 말단 디아조늄 화합물과 단계 (c)의 생성물을 접촉시키는 단계.



<44>

<45> (상기식에서, 각 X²는 블록킹기이고, R은 H, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알킬, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알콕시, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C₁-C₁₂)알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 및 할로겐으로부터 선택되고; m은 정수 0 내지 4이다).

<46> 일군의 구체예에서, 하기 화학식을 가지는 중간체 폴리 OLED 물질이 제조된다:



<47>

<48> 상기식에서, L은 결합기이고; 음영을 넣은 구는 고체 지지체이고; X¹은 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알킬, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알콕시, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C₁-C₁₂)알킬아미노로부터 선택되는 구성원이다. 바람직하게는 고체 지지체는 유리, 산화주석, 산화인듐, 및 그것의 혼합물로부터 선택된다.

<49> 또 다른 양태에서, 본 발명은 상기 방법에 의해 형성된 고체 지지체 결합된 폴리 OLED 물질을 제공한다.

- <50> 다른 양태에서, 본 발명은 하기 화학식을 가지는 폴리푸라노 사다리형 올리고머를 제공한다:
-
- <51>
- <52> 상기식에서, 아래첨자 z는 정수 2 내지 7이고; 각 R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} 은 H, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시 및 할로겐으로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, R^{32} 및 R^{35} 은 각각 H이다. 더욱 바람직하게는, z는 정수 2 내지 4이고; R^{32} 및 R^{35} 은 각각 H이다. 또한, 적합한 전구체의 광반응에 의한 폴리푸라노 사다리형 올리고머의 제조 방법이 제공된다.
- <53> 다른 양태에서, 본 발명은 발광 폴리머 형성 방법을 제공하는데, 상기 방법은 아크릴레이트 에스테르가 부착된 충분한 자외선에 청구범위 제 1항의 올리고머 파라-페닐렌 화합물을 노출시켜 에스테르 및 에테르 결합을 통해서 서로 공유 결합된 복수의 올리고머 파라-페닐렌 화합물을 포함하는 발광 폴리머를 형성하는 것으로 이루어진다.
- <54> 다른 양태에서, 본 발명은 발광 폴리머의 형성 방법을 제공하는데, 상기 방법은 아크릴레이트 에스테르기가 부착된 폴리푸라노 사다리형 올리고머를 충분한 자외선에 노출시켜 에스테르 및 에테르 결합을 통해서 서로 공유 결합된 복수의 상기 폴리푸라노 사다리형 올리고머를 포함하는 발광 폴리머를 형성하는 것으로 이루어진다
- <55> 약어 및 정의
- <56> 달리 언급되지 않는 한, 그 자체로 또는 다른 치환기의 부분으로 용어 알킬은 완전 포화, 단일 또는 다불포화일 수 있는 직쇄 또는 분쇄, 또는 고리 탄화수소 라디칼, 또는 그것의 조합을 의미하고, 표시된 탄소 원자의 수를 가지는 2가 및 다가 라디칼을 포함할 수 있다(즉, C_1-C_8 은 1 내지 8 개의 탄소를 의미한다). 포화된 탄화수소 라디칼의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, 이소부틸, sec-부틸, 시클로헥실, (시크로헥실)에틸, 시클로프로필메틸, 예를 들어, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸 등의 동족체 및 이성질체와 같은 기를 포함한다. 불포화 알킬기는 하나 이상의 이중 결합 또는 삼중 결합을 가지는 것이다. 불포화 알킬기의 예는 비닐, 2-프로페닐, 크로틸, 2-이소펜텐일, 2-(부타디엔일), 2,4-펜타디엔일, 3-(1,4-펜타디엔일), 에틴일, 1- 및 3- 프로핀일, 3-부틴일, 및 고급 동족체 및 이성질체를 포함한다. 달리 언급되지 않은 한, 용어 "알킬"은 "헤테로알킬", "시클로알킬" 및 "알킬렌"으로 하기에 더욱 상세하게 정의된 알킬의 유도체를 포함하는 것을 의미한다. 그 자체로 또는 다른 치환기의 부분으로의 용어 "알킬렌"은 알칸으로부터 유래된 2가 라디칼을 의미하고, $CH_2CH_2CH_2CH_2$ 로 예증된다. 전형적으로, 알킬기는 본 발명 바람직한 8 이하의 탄소 원자를 가지는 기로서 1 내지 24 탄소 원자를 가질 것이다.
- <57> 용어 "알콕시", "알킬아미노" 및 "알킬티오"(또는 티오알콕시)는 종래의 의미로 사용되고, 각각 산소 원자, 아미노기, 또는 황 원자에 의해서 분자의 잔여기에 부착된 알킬기를 의미한다. 유사하게, 용어 디알킬아미노(또는 디아릴아미노)는 동일하거나 서로 다를 수 있는 2 개의 부착된 알킬기(또는 아릴기)를 가지는 아미노기를 말한다.
- <58> 그 자체로 또는 다른 용어와 조합하여 사용되는 용어 "헤테로알킬"은 달리 언급되지 않는 한, 언급된 수의 탄소 원자 및 O, N, Si 및 S로 구성되는 기로부터 선택된 1 내지 3 개의 헤테로원자로 구성되는 안정한 직쇄 또는 분쇄, 또는 고리 탄화수소 라디칼, 또는 그것의 조합을 의미하고, 여기에서 질소 및 황원자는 선택적으로 산화될 수 있고, 질소 헤테로원자는 선택적으로 4가화될 수 있다. 헤테로원자 O, N 및 S는 헤테로알킬기의 어떤 내부 위치에 놓일 수 있다. 헤테로원자 Si는 알킬기가 분자의 잔여기에 부착된 위치를 포함하는 헤테로알킬기의 어떤 위치에 놓일 수 있다. 예는 $CH_2-CH_2-O-CH_3$, $CH_2-CH_2-NH-CH_3$, $-CH_2-CH_2-N(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-S-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-S(O)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-S(O)-CH_3$, $-CH=CH-O-CH_3$, $Si(CH_3)_3$, $-CH_2-CH=N-OCH_3$, 및 $-CH_2=CH-N(CH_3)-CH_3$ 를 포함한다. 2 이하의 헤테로원자는 예를 들어, $CH_2-NH-OCH_3$ 및 $CH_2-O-Si(CH_3)_3$ 와 같이 연속적일 수 있다.
- <59> 달리 언급되지 않는 한, 용어 "시클로알킬" 및 "헤테로시클로알킬"은 그 자체로 또는 다른 용어와 조합하여, 각

각 "알킬" 및 "헤테로알킬"의 고리 벼전을 나타낸다. 추가적으로, 헤테로시클로알킬의 경우에, 헤테로원자는 헤테로고리가 분자의 잔여기에 부착된 위치를 차지할 수 있다. 시클로알킬의 예는 시클로펜틸, 시클로헥실, 1-시클로헥센일, 3-시클로헥센일, 시클로헵틸 등을 포함한다. 헤테로시클로알킬의 예는 1-(1,2,5,6-테트라하드로페리딜), 1-피페리디닐, 2-피페리디닐, 3-피페리디닐, 4-모르포린일, 3-모르포린일, 테트라하드로푸란-2-일, 테트라하드로푸란-3-일, 테트라하드로티엔-2-일, 테트라하드로티엔-3-일, 1-피페라지닐, 2-피페라지닐 등을 포함한다.

<60> 그 자체로 또는 다른 치환기의 부분으로의 용어 "할로" 또는 "할로겐"은 달리 언급되지 않는 한, 플루오르, 염소, 브롬, 또는 요오드 원자를 의미한다.

<61> 단독으로 또는 다른 용어(예를 들어, 아릴옥시, 아릴티옥시, 아릴알킬)와 조합하여 사용된 용어 "아릴"은 달리 언급되지 않는 한, 함께 융합되거나 공유결합으로 연결된 단일 링 또는 다수의 링(3 링 이하)일 수 있는 원자 치환기를 의미한다. 링은 각각 N, O, 및 S에서 선택된 0 내지 4 헤테로원자를 포함할 수 있고, 질소 및 황원자는 선택적으로 산화되고, 질소 원자는 선택적으로 4가화될 수 있다. 헤�테로원자를 포함하는 아릴기는 헤테로원자를 통하여 분자의 잔여기에 부착될 수 있는 "헤테로아릴"로 말할 수 있다. 아릴기의 제한되지 않은 예는 페닐, 1-나프틸, 2-나프닐, 4-비페닐, 피라지닐, 2-피리딜, 3-피리딜, 4-피리딜, 2-피리미딜, 4-피리미딜, 1-이소퀸올일, 5-이소퀸올일, 5-퀴노사린일 및 5-퀴놀일을 포함한다. 상기 언급된 아릴 링 시스템의 각각의 치환기는 하기에 개시된 허용가능한 치환기로부터 선택된다. 용어 "아릴알킬"은 아릴기가 알킬기(예를 들어, 벤질, 페넴틸, 페리딜메틸 등) 또는 헤테로알킬기(예를 들어, 페녹시메틸, 2-피리딜옥시메틸, 3-(1-나프틸옥시)프로필 등)에 부착된 그러한 라디칼을 포함하는 것을 의미한다. 상기 언급된 아릴기가 OLED 물질의 "내부" 위치를 차지하는 경우에, 당업자는 열거된 연결은 적당한 "파라 페닐렌" 위치를 차지할 것이라는 것을 이해할 것이다. 예를 들어, 2-피리딜의 상세한 설명은 또한 2- 및 5- 위치에 의해서 다른 아릴 링에 부착된 페리딜 링을 포함할 것이다.

<62> 각각의 상기 용어(예를 들어, "알킬", "헤테로알킬" 및 "아릴")는 지시된 라디칼의 치환 및 비치환 형태 모두를 포함하는 것을 의미한다. 각각의 형태의 라디칼의 바람직한 치환기는 하기에 제시된다.

<63> 알킬 및 헤테로알킬 라디칼의 치환기(종종 알킬렌, 알켄일, 헤테로알킬렌, 헤테로알켄일, 알킨일, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 시클로알켄일, 및 헤테로사이클로알켄일)는 0 내지 (2N+1)의 범위내의 수로 OR', =O, =NR', =N-OR', NR'R'', -SR', 할로겐, SiR'R'R'''', -OC(O)R', -C(O)R', -CO₂R', CONR'R'', -OC(O)NR'R'', NR''C(O)R', NR'-C(O)NR'R'''', -NR''C(O)₂R', -NH-C(NH₂)-NH, -NR'C(NH₂)=NH, -NH-C(NH₂)-NR', -S(O)R', S(O₂)R', -S(O)₂NR'R'', -CN 및 -NO₂로부터 선택된 다양한 기일 수 있고, N은 이러한 라디칼의 총 탄소원자 수이다. 당업자는 최대 목적, N은 2 이상인 2N+1은 퍼플루오로에틸 등과 같은 폴리할로알킬기의 것을 포함하는 것을 의미한다는 이해할 것이다. 각각 R', R'' 및 R'''기는 독립적으로 수소, 비치환(C₁-C₈)알킬 및 헤테로알킬, 비치환 아릴, 1-3 할로겐, 비치환 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 아릴-(C₁-C₄) 알킬기로 치환된 아릴을 의미한다. R' 및 R'' 가 같은 질소 원자에 부착된 경우에, 질소 원자와 조합되어 5-, 6-, 또는 7 원의 링을 형성할 수 있다. 예를 들어, -NR'R''는 1-피롤이디닐 및 4-모르폴린일을 포함하는 것을 의미한다. 상기 논의된 치환기로부터 당업자는 용어 "알킬"은 광범위한 의미로 할로알킬(예를 들어, CF₃ 및 CH₂CF₃) 및 아실(예를 들어, C(O)CH₃, -C(O)CF₃, -C(O)CH₂OCH₃ 등)과 같은 기를 포함하는 것을 의미한다. 바람직하게, 알킬기는 달리 언급되지 않는 한, 0-3 치환기, 더욱 바람직하게 0,1, 또는 2 치환기를 가질 것이다.

<64> 유사하게, 아릴 및 헤테로아릴기의 치환기는 다양화되고, 방향족 고리 시스템에서 0 내지 개방원자가의 총수의 범위내의 -할로겐, OR', -OC(O)R', -NR'R'', -SR', -R', -CN, -NO₂, -CO₂R', -CONR'R'', -C(O)R', -OC(O)NR'R'', -NR''C(O)R', -NR''C(O)₂R', -NR'C(O)NR''R'''', -NH-C(NH₂)=NH, -NR'C(NH₂)=NH, -NH-C(NH₂)=NR', -S(O)R', -S(O)₂R', -S(O)₂NR'R'', -N₃, -CH(Ph)₂, 퍼플루오르(C₁-C₄)알콕시, 퍼플루오르(C₁-C₄)알킬로부터 선택되고; R', R'' 및 R'''는 독립적으로 수소, (C₁-C₈)알킬 및 헤�테로알킬, 비치환 아릴 및 헤테로아릴, (비치환 아릴)-(G-C₄)알킬, 및 (비치환 아릴)옥시-(G-C₄)알킬로부터 선택된다.

<65> 본원에 사용될 때, 용어 "헤테로 원자"는 산소(O), 질소(N), 황(S) 및 실리콘(Si)를 포함하는 것을 의미한다.

<66> 폴리페닐렌 올리고머, p-헥사페닐(PHP)은 용해성이 나쁘지만, 안정하고 고효율의 전기발광장치를 제조하도록 기질 표면상에서 진공 승화될 수 있다. 폴리페닐렌 올리고머에 치환기를 선택적으로 도입함으로써, 새로운 OEL 물

짙은 발산 스펙트럼을 변경하고 일반적인 용매에서 용해를 허용하도록 제조될 수 있다.

<67> 본 발명은 OEL 물질의 제조를 위한 화합물, 조성물 및 방법을 제공한다. 일반적으로, 물질은 아릴 디아조늄염과 퀴논의 결합의 확장을 사용하여 제조될 수 있다(예를 들어, Koch, U.S. 특허번호 4,288,147 참조). 그러므로, Koch에 의해 제조된 1타 비축합 다고리형 퀴논은 다양한 치환 올리고머 파라페닐렌 화합물에 종래의 합성 경로를 제공할 수 있다. 도 1은 알콕시-치환 햅타페닐렌 화합물의 제조에 관한 일반적인 방법을 제공한다. 이 개요에서, 알콕시기는 동일하거나 서로 다를 수 있다. 추가적으로, 벤조퀴논상의(2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논) 염소 치환기는 일련의 아릴화 반응을 적당한 1,4-파라페닐렌 치환 양상으로 유도하는 데 관여하고, 후기 합성 단계에서 더욱 조작되거나 환원될 수 있다.

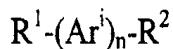
<68> 본 발명의 조성물은 아릴기의 "분지" 폴리머, 블럭 코폴리머, 폴리푸라노 사다리형 올리고머뿐만 아니라 가교결합 올리고머 파라페닐렌 화합물을 포함한다.

<69> (구체예의 상세한 설명)

<70> 올리고머 파라페닐렌 화합물

<71> 한 양태에서, 본 발명은 하기의 화학식을 가지는 올리고머 파라-페닐렌 화합물을 제공한다.

화학식 1



<73> 여기에서, 아래첨자 n은 5 내지 15의 정수이고; 윗첨자 i는 1 내지 n의 정수이고, R^1 으로부터의 아래의 위치를 나타내며; 각 Ar^i 는 치환되거나 비치환된 아릴기이며; R^1 및 R^2 각각은 Ar^i 가 1,4-파라페닐렌 방식으로 서로 연결된다는 가정하에; R^1 및 R^2 가 수소인 경우에 상응하는 화합물의 용해성에 비하여 비극성 유기 용매에서 파라-페닐렌의 용해성을 증가시키는 치환기이다. 그러므로, 상기 화학식은 예를 들어, $R^1-Ar^1-Ar^2-Ar^3-Ar^4-Ar^5-Ar^6-R^2$; $R^1-Ar^1-Ar^2-Ar^3-Ar^4-Ar^5-Ar^6-Ar^7-Ar^8-Ar^9-R_2$; $R^1-Ar^1-Ar^2-Ar^3-Ar^4-Ar^5-Ar^6-Ar^7-Ar^8-Ar^9-Ar^{10}-Ar^{11}-R_2$ 로 나타난 화합물을 포함하는 것을 의미하고, 여기에서 각 Ar 기는 동일하거나 서로 다를 수 있지만, 공면 배향이 유지된다.

<74> 따라서, 본 발명에서 문구 "1,4-파라페닐렌 방식으로 함께 연결되어 있는"은 공면 방향이 링간의 가교결합 및 전자 비국지화를 허용하도록 유지되는 아릴(또는 아릴렌기)간의 연결을 말한다. 예를 들어, 페닐(또는 페닐렌)은 인접 Ar^i 기가 페닐 또는 페닐렌 링상의 1- 및 4- 위치(서로에 대하여)에서 부착된 1,4 방식으로 연결된다. 유사하게, 융합된 다고리 링 시스템(예를 들어, 나프틸렌)의 경우, 인접한 Ar^i 기는 1- 및 4- 위치가 아닌 2- 및 6- 위치에서 부착된다. 본 방식에서, 전자 흐름은 인접한 링과 공면 배향을 벗어난 나프틸렌 링의 트위스트로 방해받지 않는다.

<75> 바람직한 구체예의 한 기에서, Ar^i 기는 독립적으로 비치환 페닐렌 및 1 내지 4 플루오르 치환기를 가지는 페닐렌으로부터 선택된다. 바람직한 구체예의 다른 기에서, Ar^i 기는 독립적으로 비치환 페닐렌, 1 내지 4 플루오르 치환을 가지는 페닐렌; 및 어떤 융합된 다환 아릴기가 화합물에서 인접한 Ar^i 기에 대하여 공면 배향을 유지되는 방식으로 연결된다는 것을 전제로 치환되거나 비치환된 융합 다환 아릴로부터 선택된다. 더욱 바람직하게, 융합된 다환 아릴기는 융합된 다환 링의 치환은 Ar^i 기의 공면 배향을 방해하지 않는다는 것을 전제로 치환되거나 비치환된 2,6-나프틸렌, 2,7-페난트릴, 2,6-안트릴렌, 및 2,6-카르바조일리덴으로부터 선택된다.

<76> 바람직한 구체예의 한 기에서, 아래첨자 n은 5 내지 9의 정수이다. 더욱 바람직한 것은 아래첨자 n이 7이고 Ar^3 및 Ar^5 가 치환되거나 비치환된 2,6-나프틸렌인 구체예이다.

<77> 바람직하게 치환 R^1 및 R^2 는 R^1 및 R^2 가 각각 수소인 올리고머의 용해성에 비하여 톨루엔 또는 크실렌과 같은 비극성 유기 용매에서 올리고머의 용해성을 증가시키기 위해서 선택된다. 따라서, 바람직한 구체예는 R^1 및 R^2 각각이 독립적으로 화학식:

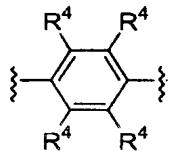
$R^3-(Ar^j)_m-$

<78>

을 가지는 것이고, 여기에서, 아래첨자 m 은 1 내지 5 의 정수이고, 윗첨자 j 는 1 내지 m 의 정수이고, 각 Ar^j 에 대하여 R^3 로부터 아래의 위치(또는 떨어진)를 나타내고, 각 Ar^i 는 하기의 화학식을 가지는 1,4-페닐렌기:

<80>

a) 화학식



<81>

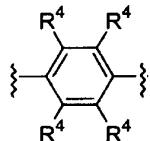
여기에서 각 R^4 는 4 개의 R^4 치환기의 적어도 2 개는 독립적으로 치환되거나 비치환된(C_1-C_{12})알킬 및 치환되거나 비치환된(C_1-C_{12})알콕시로부터 선택된다는 것을 전제로, 독립적으로 H, 치환되거나 비치환된(C_1-C_{12})알킬, 치환 또는 비치환(C_1-C_{12})알콕시, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 및 할로겐으로부터 선택되고,

<83>

b) 아릴 2라디칼은 1,4-나프틸렌, 1,4-안트릴렌, 9,10-안트릴렌, 5,6,7,8-테트라히드로나프트-1,4-일렌, 9,9'10,10'-테트라(C_1-C_{12}) 알킬 - 9,10-디히드로안트르-1,4-일렌, 9,9'10,10'-테트라아릴-9,10-디히드로안트르-1,4-일렌, 9,9'10,10'-테트라(C_1-C_{12})알킬-9,10-디히드로안트르-2,6-일렌, 및 9,9'10,10' 테트라아릴-9,10-디히드로안트르-1,4-일렌으로부터 선택되고, R^3 는 H, 치환되거나 비치환된(C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된(C_1-C_{12})알콕시, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된(C_1-C_{12})알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 및 할로겐으로부터 선택된다.

<84>

이 구체예의 경우에, R^3 기 및 Ar^j 기는 화합물의 올리고머(Ar^j)_n 부분으로 얻은 선형 막대 모양 대칭을 방해하도록 선택된다. 따라서, 분자 부분의 아릴기의 경우, 치환이 선택되고, 부착 부위는 공면 배향을 벗어나는 트위스트로써 전 올리고머의 용해성을 증가시키는 Ar^j 기를 초래하도록 선택된다. 바람직한 구체예에서, 각 Ar^j 는 화학식;



<85>

을 가지는 1,4-페닐렌 기이고, 여기에서 각 R^4 는 4 개의 R^4 치환기의 적어도 2 개는 독립적으로 치환되거나 비치환된(C_1-C_{12})알킬 및 치환되거나 비치환된(C_1-C_{12})알콕시로부터 선택된다는 것을 전제로, 독립적으로 H, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬티오, 치환되거나 비치환된(C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 및 할로겐으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, R^4 치환의 적어도 2 개는 치환되거나 비치환된 ($G-C_{12}$)알콕시이다.

<87>

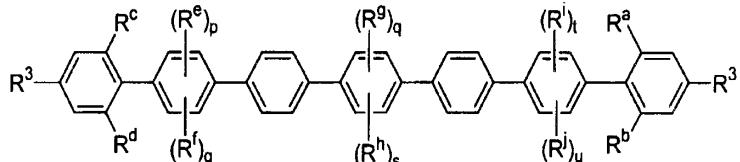
다른 바람직한 구체예에서, m 은 1 내지 3 개의 정수이고, 각 Ar^j 는 1,4-나프틸렌, 1,4-안트릴렌, 5,6,7,8-테트라히드로나프트-1,4-일렌, 9,9'10,10'-테트라(C_1-C_{12})알킬-9,10-디히드로안트르-1,4-일렌, 9,9'10,10'-테트라아릴-9,10-디히드로안트르-1,4-일렌, 9,9,10,10'-테트라(C_1-C_{12})알킬-9,10-디히드로안트르-

2,6-일렌, 및 9,9'10,10'-테트라아릴-9,10-디히드로안트르-1,4-일렌으로부터 선택된 치환되거나 비치환된 링 시스템이다. 더욱 바람직하게, m은 1 또는 2이고, 각 Ar^j는 치환되거나 비치환된 1,4-나프틸렌, 1,4-안트릴렌 및 9,10-안트릴렌으로부터 선택된다.

<88> 더욱 다른 구체예에서, R³는 치환되거나 비치환된(C₁-C₁₂)알킬, 치환되거나 비치환된(C₁-C₁₂)알콕시, 치환되거나 비치환된(C₁-C₁₂)알킬아미노, 치환되거나 비치환된 2가(C₁-C₁₂)알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노, 및 치환되거나 비치환된 디아릴아미노로부터 선택된다.

<89> 특히 바람직한 구체예의 다른 기에서, 올리고머 파라페닐렌 화합물은:

화학식 2



<90>

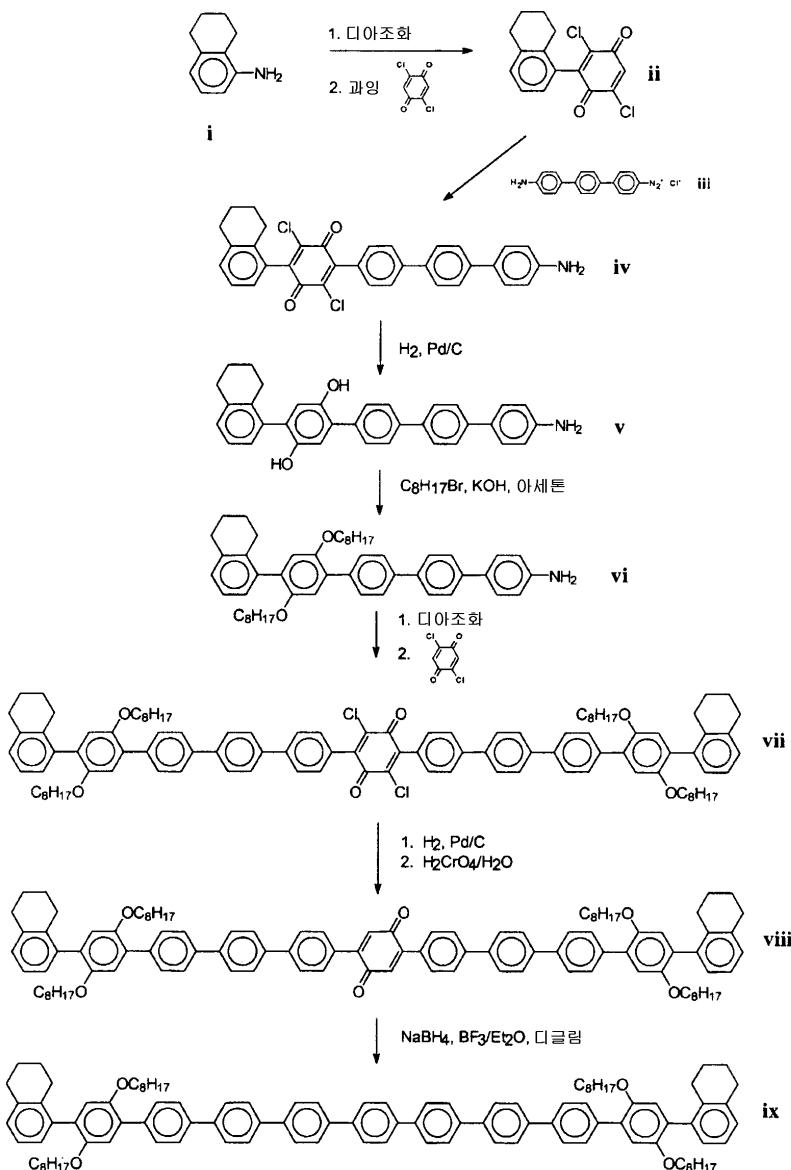
<91> 을 가지고, 여기에서, 각 R^a, R^b, R^c 및 R^d는 독립적으로 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알킬 및 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알콕시로부터 선택되고; 아래첨자 p, q, r, s, t 및 u는 각각 독립적으로 0 대지 2의 정수이고; 각 R^c, R^f, R^g, R^h, Rⁱ 및 R^j는 독립적으로 할로젠, 바람직하게 플루오르이다. 더욱 더 바람직한 것은 각 R^a, R^b, R^c 및 R^d가 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알콕시, 더욱 바람직하게는 메틸 또는 에톡시이고; 아래첨자 p,q,r,s,t 및 u는 각 1이고; 각 R^c, R^f, R^g, R^h, Rⁱ 및 R^j는 할로겐, 바람직하게 플로오르이다.

<92>

반응식 1은 본 발명의 양태의 화합물을 제조하는데 유용한 방법을 예시한다.

<93>

반응식 1



<94>

<95>

반응식 1의 합성은 5,6,7,8-테트라하이드로-1-나프틸아민 i (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin, USA)로 시작된다. 화합물 i는 화합물에 따라서 그것에 상응하는 디아조늄염으로 전환될 수 있다. 과량의 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논으로의 디아조늄염의 연속적인 처리는 ii를 생산한다. 4,4'-디아미노-p-4차페닐의 디아조화로 생산된 iii과 ii의 반응은 (Lancaster Synthesis, Inc) 디히드록시 화합물 v로 환원될 수 있고, vi를 제공하기 위해서 예를 들어, KOH 및 아세톤에서 옥틸 브로마이드로 알킬화될 수 있는 부가물 iv를 제공한다. vi의 디아조화 및 0.5 등가의 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논과의 반응은 비스-부가물, vii을 제공한다. vii의 염소기는 탄소 촉매상의 팔라디움에 결친 수소화로 제거될 수 있고, 결과적인 히드로퀴논은 산화되어서 크롬산을 사용하여 퀴논 viii로 산화될 수 있다. viii의 ix로의 환원은 바람직하게는 붕소 트리플루오라이드 에테레이트 및 디길름의 용매에서 나트륨 붕산수소화물을 사용하여 이루어진다.

<96>

본 발명(및 관련 유도체)의 파라-페닐렌 올리고머를 생산하기 위해서 아릴 디아조늄 결합을 이용하는 추가적인 방법은 도 1-11에 제공된다. 당업자는 본원에 개시된 방법을 이해할 것이고, 하기에 상세히 개시된 것은 단지 사용된 출발물질의 작은 변경으로 청구된 화합물의 많은 치환 및 비치환 버전의 제조에 이용될 수 있다.

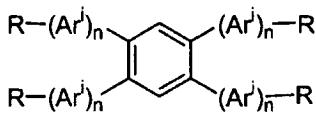
<97>

분자 파라-페닐렌 화합물

<98>

다른 양태에서, 본 발명은

화학식 3



<100> 을 가지는 분자 폴리머 방향족 화합물을 제공하고, 여기에서 각 R은 독립적으로 치환되거나 비치환된(C₁-C₁₂)알킬, 치환되거나 비치환된(C₁-C₁₂)알콕시, 페닐 및 할로겐으로부터 선택되고; 아래첨자 n은 3 내지 8의 정수이고; 각 Arⁱ는 치환되거나 비치환된 아릴기이고 여기에서 윗첨자 i는 아릴기의 위치가 내부 테트라치환 페닐 링으로부터 벗어난 것을 나타내는 정수이다. 본 발명의 양태에서, 각 Arⁱ는 Arⁱ기가 1,4-파라페닐렌 방식으로 서로 연결된다는 가정하에 어떤 다른 위치에서 Arⁱ와 동일하거나 다를 수 있다.

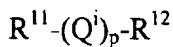
<101> 바람직한 구체예에서, 아래첨자 n은 3 또는 4이고, 더욱 바람직하게는 3이다. 추가적으로 각 Ar¹ 및 Ar³는 1,4-페닐렌이고 각 Ar²는 치환되거나 비치환된 1,4-페닐렌, 바람직하게는 1 내지 4 플루오르 치환기로 치환된 페닐렌이다.

<102> 본 발명의 분자 올리고머를 제조하는 방법은 도 6에 도시되고, 하기에 더욱 상세하게 개시된다.

<103> 히드로퀴논/벤조퀴논 올리고머

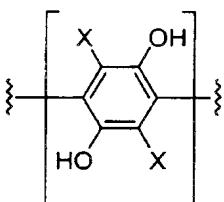
<104> 다른 양태에서 본 발명은

화학식 4



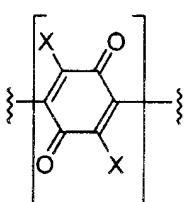
<106> 을 가지는 화합물을 제공하고, 여기에서 각 R¹¹ 및 R¹²는 독립적으로 H, 치환되거나 비치환된(C₁-C₁₂)알킬, 치환되거나 비치환된(C₁-C₁₂)알콕시, 치환되거나 비치환된(C₁-C₁₂)알킬아미노, 치환되거나 비치환된(C₁-C₁₂)알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C₁-C₁₂)알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 및 할로겐으로부터 선택되고; 아래첨자 p는 5 내지 200의 정수이고; 윗첨자 i는 1 내지 p의 정수이고 각 Q의 R¹으로부터의 아랫쪽으로의 위치를 나타내고; 각 Q는

화학식 4a



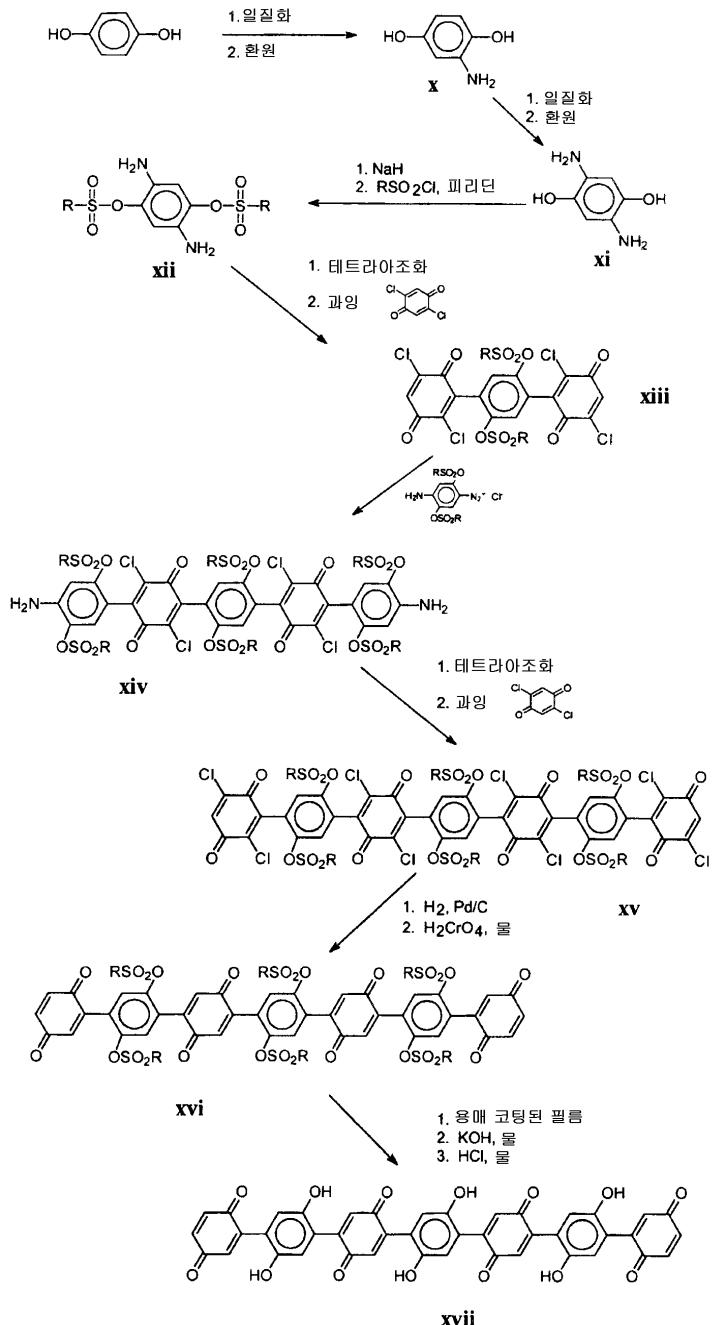
<108> 및

화학식 4b



- <110>로부터 선택된 벤조퀴논 또는 히드로퀴논 소단위이고, 여기에서 각 X는 독립적으로 H, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 및 할로젠으로부터 선택된다.
- <111> 다른 구체예의 한 기에서, 히드로퀴논 및 벤조퀴논 소단위는 약 50:50 비율로 존재한다. 구체예의 다른 기에서, 히드로퀴논 및 벤조퀴논 소단위는 폴리머상에서 교대로 위치하여 2 개의 히드로퀴논 소단위가 인접하지 않고, 2 개의 벤조퀴논 소단위가 인접하지 않는다. 구체예의 또 다른 기에서, 2 개의 인접한 히드로퀴논 소단위는 1 개의 벤조퀴논 소단위와 교대로 위치한다. 구체예의 또 다른 기에서, 2 개의 인접한 벤조퀴논 소단위는 1 개의 히드로퀴논 소단위와 교대로 위치한다.
- <112> 흥미롭게도, 히드로퀴논 소단위에 대한 벤조퀴논의 공식적인 비율은 최종 산물 올리고머에서 유지될 것이지만 (폴리머 집합의 전체적인 산화 상태가 유지될 것이다), 각 벤조퀴논 및 히드로퀴논 소단위의 폴리머 골격을 따른 정확한 배향은 다를 것이라는 것이 추정된다. 이것은 유연한 전자 및 양자 상호교환 및 인접한 폴리머 소단위간의 수소 브리지 결합에 기인한다. 교대하는 소단위 또는 소단위의 기를 가지는 초기 물질을 제조함으로써 최초 미시적으로 동질의 물질이 생산된다. 유연한 전하 담체는 폴리머 골격을 따라서 전달되어, 양극 형성에 기여하는 중성 교차 결합은 미시적 화학 구조를 변경시킬 것이다.
- <113> 본 발명의 히드로퀴논 및 벤조퀴논 올리고머는 흥미롭고 유용한 물질이다. 인접한 벤조퀴논 및 히드로퀴논 소단위간의 2 개의 전자 산화 상태 가변성은 양극성 전자 담체 형성에 기여하여 물질을 전자 및 전 전달 물질로 유용하게 만든다.
- <114> 반응식 2는 히드로퀴논/벤조퀴논 물질을 합성하는 방법을 예시한다.
- <115> 개요에서, 히드로퀴논은 표준 과정에 따라서 모노니트릴화 되고 아닐린 x로 환원된다. 아닐린 x는 x_i 를 제공하도록 일질화에 다시 놓이고 환원된다. 비스-술포닐화(알킬 또는 아릴 술포닐 클로라이드로)는 x_{ii} 를 생산하도록 피리딘하에서 수산화 나트륨 및 적당한 술포닐 클로라이드를 사용하여 이루어질 수 있다. 각 아닐린 아미노기의 디아조화 및 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논으로 결과적인 테트라조늄의 처리는 x_{iii} 를 제공한다. x_{iii} 의 2 개의 등가(또는 동량)의 모노-디아조늄염으로 x_{iii} 의 환원은 x_{iv} 를 생산한다. 디아민, x_{iv} 는 확립된 디아조화의 방법에 따라서 테트라조늄염(비스-디아조늄염)으로 전환될 수 있고, 그 다음 xv를 제공하도록 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논과 반응한다. xv의 수소화는 염소 치환기를 제거하고, 중간체 히드로퀴논의 벤조퀴논으로의 연속적인 산화는 x_{vi} 를 초래한다. 올리고머 x_{vi} 는 수화될 수 있고(예를 들어, 수산화칼륨 및 물), 표적 히드로퀴논/벤조퀴논 화합물 x_{vii} 를 생산하도록 산화(HCl 및 물)될 수 있다.

<116>

반응식 2

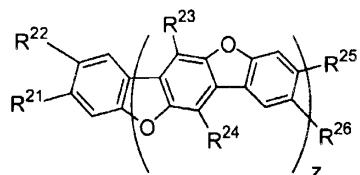
<117>

<118>

폴리푸라노 사다리형 올리고머

<119>

또 다른 양태에서, 본 발명은 화학식 5를 갖는 폴리푸라노 사다리형 올리고머를 제공한다.

화학식 5

<120>

<121> 여기에서 아래첨자 z는 2 내지 7사이의 정수이다, 그리고 각 R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} 는 H, 치환되거나 비치

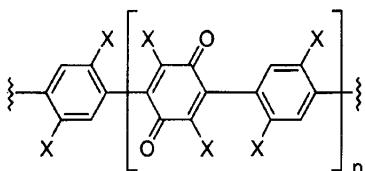
환된 (C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시 그리고 할로겐으로부터 독립적으로 선택된다.

<122> 바람직한 구체예에서, R^{22} 와 R^{25} 는 각각 H이다. 더욱 바람직하게는, 아래첨자 z는 2 내지 4사이의 정수이며, R^{22} 와 R^{25} 는 각각 H이다. 일반적으로, 이들 올리고머들은 위에서 기술된 어떤 중간체들의 광고리화에 의해 제조될 수 있다.

<123> 폴리푸라노 사다리형 화합물의 제조는 도 7과 8에 보여진다.

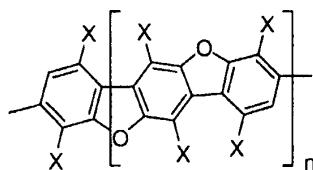
<124> 폴리푸라노 사다리형 화합물은 감광저항 응용물의 분야에서 특히 유용하다. 폴리푸라노 사다리형 화합물과 연관 있는 유기 용매내의 전구 물질의 뛰어난 용해성이 있다. 예를들면, 화학식 5a의 구조 단위를 함유하는 올리고머 또는 폴리머 물질은

화학식 5a



<125> 유기 발광 다이오드 구조에 용매 주조가능한 광패턴형성성 전구체로서 이용될수 있다. 여기에서, X는 예를들면 알킬 또는 알콕시기와 같은 블럭킹기를 나타낸다. 그 주조 가능한 물질은 패턴형성된 포토마스크를 통해 UV빛에 노출될 수 있으며, 광노출 범위에서 화학식 5b를 갖는 구조 단위를 함유하는 폴리머 물질로 전환된다.

화학식 5b

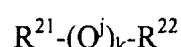


<126> 이들 구조 단위는 그 생성물 폴리머를 그 전구체 보다 유기 용매내에서 덜 용해가능하게 한다. 결과적으로, 과잉 또는 미반응 전구체는 가공 또는 유기 발광 다이오드 구조에 유용한 폴리머 생성물의 패턴 형성된 필름을 드러내기 위해 용매 용해에 의해 주조면으로부터 제거될 수 있다. 따라서, 본 발명은 그러한 방법을 제공한다.

<127> 블럭 코폴리머

<128> 또 다른 양태에서, 발명은 화학식 6을 갖는 블럭 코폴리머를 제공한다.

화학식 6



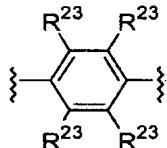
<129> 여기에서 각각의 R^{21} 과, R^{22} 는 독립적으로 H, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알콕시, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C_1-C_{12})알킬 아미노, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})아릴 아미노, 치환되거나 비치환된 (C_1-C_{12})디아릴아미노 그리고 할로겐으로부터 선택된다. 아래첨자 k는 2 내지 20사이의 정수이며;윗첨자 j는 1 내지 k사이의 정수이며 각 Q의 R^{21} 로 부터의 아래의 위치를 나타낸다;각 Q^j 는 파라-페닐렌 블럭 소단위이거나 용해성 강화 소단위이며, 상기 소단위는 하기 화학식으로 부터 선택된다:



<130>

<134> 여기에서 아래첨자 n은 5 내지 15사이의 정수이며; 아래첨자 m은 1 내지 5의 정수이며; 각각의 Arⁱ는 인접한 Arⁱ 기와 연관된 공면 배향을 유지하는 방식으로 연결된 치환되거나 비치환된 아릴기이며; 각각의 Ar^j는 다음으로 구성되는 기로 부터 선택된다.

<135> a) 다음의 화학식을 갖는 1,4-페닐렌기:



<136>

<137> 여기에서 각각의 R²³은 독립적으로 H, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알킬, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알콕시, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알킬티오, 치환되거나 비치환된 디(C₁-C₁₂)알킬아미노, 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)아릴아미노, 치환되거나 비치환된 디아릴아미노 그리고 할로겐으로 구성되는 군으로 부터 선택되며, 그 경우 적어도 4개의 R²³ 치환체중 두개는 독립적으로 치환되거나 비치환된 (C₁-C₁₂)알킬과 치환되거나 비치환된 (G-C₁₂)알콕시로 부터 선택되며,

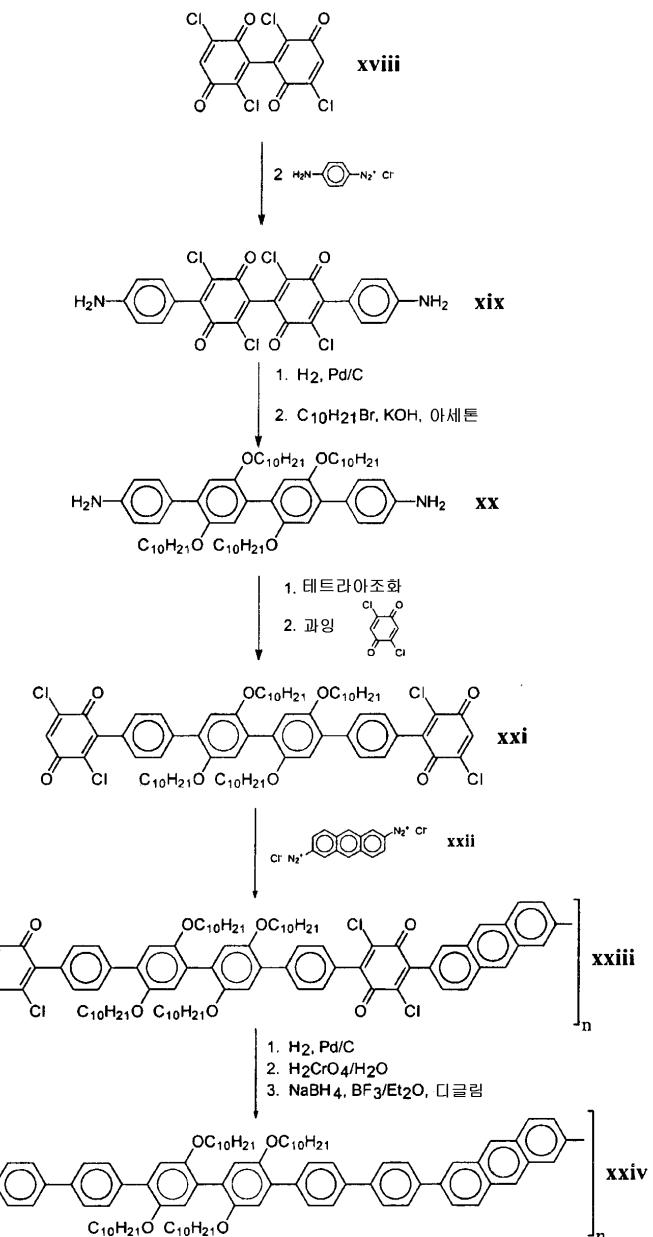
<138> b) 1,4-나프탈렌, 1,4-안트릴렌, 9,10-안트릴렌, 5,6,7,8-테트라하이드로나프스-1,4-일렌, 9,9',10,10'-테트라(C₁-C₁₂)알킬-9,10-디히드로안트리-1,4-일렌, 9,9', 10,10'-테트라아릴-9,10-디히드로안트리-1,4-일렌, 9,9',10,10'-테트라(C₁-C₁₂)알킬-9,10-디히드로안트리-2,6-일렌, 9,9',10,10'-테트라아릴-9,10-디히드로안트리-1,4-일렌으로 부터 구성되는 군으로 부터 선택되는 아릴 이가라디칼.

<139> 바람직한 구체예의 한 기에서, Q¹, Q³, 그리고 Q⁵는 블럭 파라페닐렌 소단위이며 Q², Q⁴, 그리고 Q⁶는 용해성 강화 소단위이다. 또 다른 바람직한 구체예의 기에서, Q¹, Q³, Q⁵, 그리고 Q⁷은 용해성 강화 소단위이며 Q², Q⁴ 그리고 Q⁶은 블럭 파라-페닐렌 소단위이다.

<140> 반응식 3은 본 발명의 블럭 코폴리머를 제조하는 한가지 방법을 보여준다.

<141>

반응식 3



<142>

<143>

반응식 3에 보이는 합성을 화합물 xviii(Koch, 미국 특허 제 4,288,147 호 참조)로부터 시작한다. 두개의 등가 염화 4-아미노페닐디아조늄과 xviii의 반응으로 xix를 제공하는데, 그것은 환원(탄소 촉매상의 팔라듐과 수소)될 수 있고 브로모데칸과 알킬화하여 xx를 생성한다. 이 화합물은 종래의 기술을 이용하여 대응하는 테트라조늄 염으로 전환될 수 있으며 과잉 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논과 반응시켜 xxi를 생성한다. 2,6-비스(디아조늄)안트라센 xxii와 xxi를 반응시켜 블럭 코폴리머 중간체 xxiii를 생성한다. 화합물 xxii는 안트라퀴논의 이황화로 시작하여 제조될 수 있는데, 그것은 디아미노안트라퀴논으로 전환된 후, 디아미노안트라센으로 환원되고 2,6-디아미노안트라센의 테트라아조화가 뒤따른다.(Lubs, Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments, Kreiger Publishing, p.353; Houben-Weyl, VII-1, p.244; 그리고 Bapat 등, Tetrahedron Lett. 1(5):15(1960)참조). xxiii의 목적 코폴리머 xxiv로의 전환은 반응식 3에 보이는 것과 같은 일련의 환원/산화/환원단계를 거쳐 달성 할 수 있다.

실시예

올리고머 및 분자 폴리 페닐렌 화합물의 제조방법

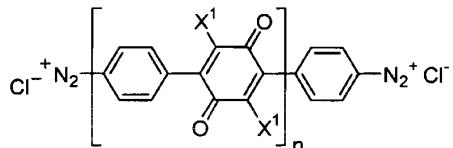
- <154> 본 발명의 선형 올리고머는 다양한 방법으로 제조될 수 있다.
- <155> 도 1은 주제 화합물의 제조를 위한 한 개요를 보여준다. 이 도면에서, 아릴 디아조늄염(xxv)이 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin, USA)과 결합하여 아릴 치환 벤조퀴논(xxvi)을 생성한다. 두 번째로 아릴 디아조늄 염(xxvii)과 xxvi의 처리로 화합물 xxviii를 제조한다. 합성 OEL 물질을 얻기 위해, 두개의 등가 xxviii가 대응하는 디아조늄 염으로 산화하고 또 다른 등가 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논과 결합하여 xxix를 제공한다. 가수소분해하여 클로로 치환체를 제거하고 퀴논(크롬산)으로 산화될 수 있는 히드로퀴논 종류를 제공하여 나트륨 보로히드리드와 보론 트리플루오리드 에테레이트로 목적 화합물xxx로 환원된다. 이 개요에서, 두개의 OR로 보여지는 O-알킬기는 xxviii에서 xxix로의 전환에 이용되는 디아조늄 염에 의존하여 같거나 다를 수 있다. 다양한 시작 아릴 디아조늄 염이 문헌에 있다(Zollinger, DIAZO CHEMISTRY, VOL 1, AROMATIC AND HETEROAROMATIC COMPOUNDS, Wiley(1994) 참조).
- <156> 다른 치환체가 퀴논의 아릴화에 의해 도입될 수 있다. 예들들면, 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논의 복분해 반응으로 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논 xxxi를 얻는데, 여기에서 플로오로 치환체들은 가수소분해의 저항물질이다(도 2 참조). 도 1의 개요를 따라 진행하면서, 다만, 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논대신 2,5-디플루오로-1,4-벤조퀴논을 치환하여 화학식 xxxii의 화합물을 제공한다.
- <157> 일반적으로, 도 1과 2는 홀수개의 페닐 고리를 갖는 올리고머 파라-페닐렌 화합물을 제공한다. 선택적인 접근(도 3과 4에 보여진)으로 짹수 아릴 고리 올리고머로 이른다.
- <158> 도 3에서, 디퀴논 2,5,2',5'-테트라클로로비벤조퀴논(xxxiii, Koch, 미국 특허 제 4,288,147호 참조)을 2개의 등가 디아조늄염 xxvii으로 처리하여 xxxiv를 얻는다. 비스 디아조늄염 xxxiv을 형성하고 그 염을 적당하게 블럭된 벤조퀴논(xxxv)과의 반응시켜 화학식 xxxvi의 화합물을 얻는데, 그것을 가수소분해하고 강한 환원으로 목적 화합물 xxxvii를 제공한다.
- <159> 도 4는 짹수개의 페닐렌기를 갖는 올리고머의 제조를 위한 또 다른 접근방법을 보여준다. 이 개요에서, 시작물질로서의 이용을 위해 벤지텐 디아민이 비스 디아조늄염 xxxviii으로 전환된다. 디아조늄 염은 두개의 등가 xxvi과 반응하여 중간체 xxxix를 생성한다. 다시, 가수소분해하고 xxxix를 강한 환원으로 목적 화합물 xl을 제공한다.
- <160> 또 다른 구체예에서, 올리고머 파라-페닐렌 화합물은 각 말단에 디아릴아미노기를 갖는다. 그러한 화합물의 제조를 위한 한 가지 경로가 도 5에 보여졌다. 여기에서, 트리페닐아민(Aldrich Chemical Co.)이 모노-니트로 생성물 xli를 생성하기에 충분한 조건하에서 질화된다. 남아있는 2개의 파라 위치의 것을 프리델-크레프트 알킬화하여 xlili를 제공한다. 그것은 대응하는 아민으로 환원될 수 있고 디아조화하여 xlili를 제공한다. xlili를 과잉 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논과 반응시켜 xliv를 얻는다. 두개의 등량의 xliv를 비스 디아조늄 염 xlvi에 커플링하여 중간체 xlvi를 제공한다. xlvi를 가수소분해하고 환원시켜 화학식 xlvii의 화합물로 이른다.
- <161> 또 다른 구체예의 군에서, 발명은 분지 폴리머 방향족 화합물을 제공한다. 그러한 분지 올리고머는 만일 1,4-벤조퀴논이 2-와 5-위치 블럭(도 6 참조)을 갖지 않는다면 제조될 것이다. 도 6에 보여진대로, 1,4-벤조퀴논은 적당한 4개의 등가 디아조늄염(예를들면 xlviii)으로 처리할 수 있고, 화합물 xlxi를 제조한다. 위의 다양한 종류들에 기술된 것처럼 xlxi의 가수소분해와 환원으로 화학식 1의 분지 폴리머 방향족 화합물을 제공한다.
- <162> 또 다른 구체예의 군에서, 발명은 폴리푸라노 사다리형 올리고머를 제공한다. 이를 올리고머들은 위의 방법에 기술된 중간체를 이용하여 제조될 수 있다. 따라서, li와 같은 화합물의 광주기화로 화학식 lii를 갖는 폴리푸라노 사다리형 올리고머를 제공한다(도 7 참조). 전구체(예를들면, li)의 제조에 이용된 벤조퀴논과 디아조늄 염의 치환으로 다르게 치환된 다양한 화합물로 이를 수 있다. 예를들면, 폴리(파라-페닐렌 2,5-헵틸옥시-p-벤조퀴노닐렌, liii)은 테트라아조화된 1,4-페닐렌디아민을 갖는 2,5-헵틸옥시벤조퀴논으로부터 제조될 수 있다. liii의 환원으로 연관된 히드로퀴논 폴리머 liv를 제공하거나, UV빛에 노출될 수 있고 폴리푸라노 사다리형 lv를 제공한다.
- <163> 고체 표면상의 OEL 물질의 제조
- <164> 위에서 기술된 올리고머 파라-페닐렌 화합물을 제조하는 방법에 추가하여, 본 발명은 고체 지지체상의 그러한 물질의 제조를 더 포함한다. 이러한 방법들은 지지체로부터 결국은 쪼개질 그러한 올리고머의 제조에 유용하며, 또한 그들의 이용지점에 부착되어 있는 올리고머의 제조에 유용하다.
- <165> 도 9는 고체 지지체상의 올리고머 또는 폴리머 파라-페닐레 화합물의 제조를 위한 일반적인 개요를 제공한다.

이 도면에서, 고체 지지체(예를들면, 유리 또는 산화인듐-주석 표면, Ivi)는 아릴알킬 실란(예를들면, United Chemical Technologies, Bristol, Pennsylvania의 트리에톡시 4-(4-아미노페닐)부틸실란, Iviii)으로 처리하여 부착된 아릴 아민기(Iviii)의 층을 갖는 표면을 형성한다. 아릴아민의 디아조화와 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논과의 반응으로 Iix에 보이는 것과 같은 표면을 제공한다. 그후 유도된 표면 Iix와 디아조늄 종(예를들면 Ix)으로 처리하여 표면 Ixii를 제공한다. 디아조화를 두번 반복하고, 그후 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논과 반응으로 표면 Ixiii를 제공한다. 표면 Ixiii를 수성 에탄올내의 염화 벤젠 디아조늄으로 처리하여 표면 Ixiv를 제공하는데 이것은 (예를들면 요오드화 메틸과)환원되고 알킬화되어 표면 Ixiv를 제공한다. 당업자들은 그 표면 또는 지지체-결합 화학이 변형되어 위의 도 1-8의 반응을 이용하여 결합 올리고며 또는 폴리머 파라-페닐렌 화합물을 갖는 다양한 표면을 제조하는 것을 이해할 것이다.

<166> 따라서, 또 다른 양태에서 본 발명은 고체 지지체에서 폴리머 OLED 물질을 제조하는 방법을 제공한다. 그 방법은 다음과 같은 단계를 포함한다:

<167> (a)고체 지지체-결합 아릴 퀴논 유도체를 형성하기에 충분한 조건하에서 3,6-디클로로퀴논과 고체 지지체-결합 아릴 디아조늄 염을 접촉시키는 단계;그리고

<168> (b)상기 고체 지지체-결합 아릴 퀴논 유도체을 하기 화학식을 갖는 디아조늄 화합물과의 접촉시키는 단계:

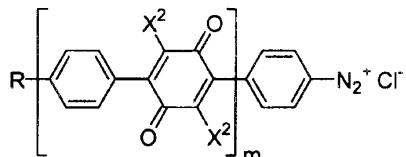


<169>

<170> 여기에서 각각의 X¹은 블럭킹기이며 아래첨자 n은 0 내지 4사이의 정수이며; 중간체 폴리 OLED 물질을 형성하기에 충분한 조건하에 있으며;

<171> (c)단계(a)와 (b)를 2 내지 70회 반복하는 단계;그리고

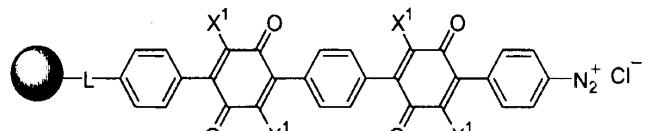
<172> (d)단계(c)의 생성물을 다음의 화학식을 갖는 종결 디아조늄 화합물과 접촉하여 폴리머 OLED물질을 종결시키는 단계:



<173>

<174> 여기에서 각각의 X²는 블럭킹기이며, R은 H, 치환되거나 비치환된 알킬, 치환되거나 비치환된 알콕시, 치환되거나 비치환된 알킬아미노, 치환되거나 비치환된 알킬티오, 치환되거나 비치환된 디알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노 그리고 치환되거나 비치환된 디아릴아미노;그리고 m은 0 내지 3사이의 정수이다.

<175> 구체예의 한 기에서, 중간체 폴리 OLED 물질은 하기 화학식을 가지면서 생성된다:



<176>

<177> 여기에서, L은 결합기이며; 음영을 넣은 구는 고체 지지체이며; 그리고 X¹은 할로젠, 치환되거나 비치환된 알킬, 치환되거나 비치환된 알콕시, 치환되거나 비치환된 알킬아미노, 치환되거나 비치환된 알킬티오, 그리고 치환되거나 비치환된 디알킬아미노로 이루어지는 군으로 부터 선택된다. 바람직하게는 고체지지체는 유리, 산화주석, 산화인듐, 그리고 그들의 혼합물로 부터 선택된다.

<178> 또 다른 양태에서, 본 발명은 위의 방법에 의해 형성된 고체 지지체-결합 폴리 OLED 물질을 제공한다.

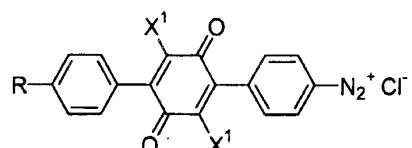
<179> 발명의 이 양태에서 이용되는 고체 지지체는 액체-결정 디스플레이 기술분야에서 이용되고 알려진 다양한 지지

체중 하나일 수 있다. 바람직한 지지체는 유리 지지체, 산화주석 지지체, 산화인듐 지지체, 그리고 산화주석/산화인듐 혼합물 지지체를 포함한다.

<180> 유사하게는, 단계(a)의 고체 지지체-결합 아릴 디아조늄 염은 고체 지지체에 공유결합하는 다양한 아릴 디아조늄 염을 포함할 수 있다. 전형적으로, 공유 결합은 아릴 디아조늄 염이 자유롭게 디아조늄 염에 노출된 분자들이나 반응성 성분과 상호 작용을 하기에 적당한 공간을 제공하는 결합기를 통해서 된다. 그 결합기는 전형적으로 6-50원자 길이이며, 지지체에 부착하기전에 표면 부착 부분과 긴 사슬 부분을 가질 것이다. 표면 부착 부분은 고체지지체에 직접적으로 부착된 결합기 또는 간접 띄우게이다. 이 부분은 고체 지지체에 예를들어 (폴리)트리플루오로클로로에틸렌 표면을 갖는 지지체를 이용하는 탄소-탄소 결합 또는 바람직하게는 실록산 결합(예를들어 고체 지지체로서 유리, 산화규소, 산화주석 또는 산화인듐을 이용하는)에 의해 부착된다. 지지체의 표면을 갖는 실록산 결합은 트리클로로실일 또는 트리알콕시실일기를 갖는 표면 부착 부분의 반응을 통해 한 구체예에서 형성된다. 결합기의 말단에는 아릴 디아조늄 염 화합물에 부착하기 위한 부위가 있다. 예를들면, 긴 사슬 부에 부착하기에 적합한 기는 아민, 히드록실, 티올, 그리고 카르복실을 포함할 것이다. 당업자는 쪼개질수 있는 결합이 그들 구체예에 바람직하며, 거기에서 폴리 OLED 물질이 지지체로 부터 결국은 제거될 것이라는 것을 이해할 것이다. 폴리 OLED물질이 지지체에 부착되어 남아있는 구체예에서, 많은 안정한 결합이 바람직하다. 예를들면, 도 9는 아릴 아민의 안정한 탄소-탄소 결합을 통해 아릴 아민에 공유결합한 결합기에 의해 고체 지지체에의 부착을 보여준다.

<181> 고체 지지체 결합 아릴 디아조늄염은 치환된 벤조퀴논(예를들면, 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논 또는 또 다른 적당한 블럭 벤조퀴논)과 고체 지지체-결합 아릴 퀴논 유도체를 형성하기에 충분한 조건하에서 접촉된다. 아릴 퀴논 유도체는 디아조늄 부분을 갖는 탄소 원자와 치환된 벤조퀴논의 탄소원자(카르복실기의 α 위치)사이의 공유결합 형성의 결과 형성된 종류이다. 다양한 조건이 원하는 지지체-결합 아릴 퀴논 유도체 형성에 적용될 수 있다. 예를들면, 치환된 벤조퀴논은 약 0°C 내지 실온에서, 바람직하게는 0°C 내지 10°C에서, 수성/유기 용매 혼합물(예를들면 에탄올/물)의 존재하에서 고체 지지체 결합 아릴 디아조늄염과 접촉될 수 있다. 발명의 이 양태에서, 치환된 벤조퀴논은 바람직하게는 2,5-탈치환된 1,4-벤조퀴논, 더욱 바람직하게는 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논, 2,5-디메틸-1,4-벤조퀴논, 2,5-디페닐-1,4-벤조퀴논, 2,5-디메톡시-1,4-벤조퀴논, 또는 4,8-디클로로-1,5-나프노퀴논은 물론 선택적인 알콕시, 할로겐 또는 2-와 5-의 위치에 알킬 블럭킹기를 갖는 연관된 벤조퀴논이다.

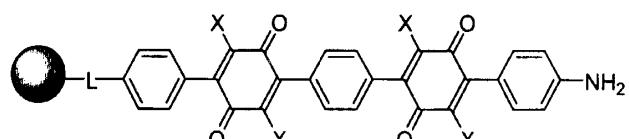
<182> 단계(a)에서 생성된 아릴 퀴논 유도체는 벤조퀴논 부분이 최초의 폴리 OLED물질(도 9의 1ix, 실시예 참조)의 말단에 부착되어 있다. 폴리 OLED 물질의 동화작용은 벤조퀴논 부분과 디아조늄 화합물의 반응에 의해 이루어지고 열린 탄소 원자에 공유결합을 형성한다(도 9의 1ix 실시예 참조). 위의 도면에서 제공된 디아조늄 염과 여기에 더 언급된 것중의 하나는 발명의 이 양태에서 필수적으로 이용된다. 바람직하게는, 디아조늄 화합물은 하기 화학식을 갖는다:



<184> 여기에서, R은 아미노, 히드록시, 할로겐, 치환되거나 비치환된 알킬, 치환되거나 비치환된 알콕시, 치환되거나 비치환된 알킬아미노, 치환되거나 비치환된 알킬티오, 치환되거나 비치환된 디알킬아미노, 치환되거나 비치환된 아릴아미노 또는 치환되거나 비치환된 디아릴아미노를 나타낸다. X¹은 예를들면 할로겐, 치환되거나 비치환된 알킬, 치환되거나 비치환된 알콕시, 치환되거나 비치환된 디알킬아미노, 치환되거나 비치환된 페닐등과 같은 블럭킹기이다.

<185> 중간체 폴리 OLED 물질을 형성하기 위해 이용되는 조건은 반드시 위의 단계(a)에 기술된 조건(용매, 온도)이다. 바람직하게는, 반응은 0°C 내지 약 실온의 온도에서 수성 에탄올 내에서 수행된다.

<186> 특히 바람직한 구체예의 한 기에서, 중간체 폴리 OLED 물질은 하기 화학식을 갖는다:



<188> 여기에서, L은 결합기이며; 음영을 넣은 구는 고체지지체이며; 그리고 X는 할로겐, 치환되거나 비치환된 알킬, 치환되거나 비치환된 알콕시, 치환되거나 비치환된 알킬아미노, 치환되거나 비치환된 알킬티오 또는 치환되거나 비치환된 디알킬아미노로부터 선택된다.

<189> **축합된 폴리 파라-페닐렌 화합물의 추가적인 이용**

<190> 여기에 기술된 퀴논의 아릴화는 교차결합된 발광 폴리머의 제조에서 또한 유용성을 발견할 수 있는 반응성 모노머 제조에 이용된다. 예를들면, 반응성 모노머는 광레지스트를 적-녹-청(RGB) 순색 발광 픽셀의 패턴형성을 하는 것처럼 패턴형될 수 있다. 그러한 과정의 예가 도 10(폴리 파라-페닐렌 화합물)과 11(폴리푸라노 사다리형 화합물)에 보여진다.

<191> 도 10에서, 2,5-디히드록시페닐렌-1,4-디아민을 5-클로로-1-펜타놀의 THP-보호 형태와 알킬화하여 Ixv를 제공한다. 디아민을 비스-디아조늄염으로 산화하고 과잉 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논과 처리하여 Ixvi를 제공한다. 남아있는 벤조퀴논 중심에서의 디아조늄 염Ixvii과 반응으로 Ixviii를 제공한다. 가수소분해와 온화한 조건에서의 환원으로 Ixix를 제공한다. 앞 단계에서 생성된 히드로퀴논 히드록시기의 알킬화로 Ixx로 이른다. THP보호기를 제거하고 결과 히드록실기를 예를들면 염화아크릴로일과 아실화하여 디아크릴레이트 유도체 Ixxi를 제공한다. 아실레이트를 UV빛에 노출시켜 교차결합된 생성물 Ixxii를 제공한다.

<192> 유사한 일련의 반응(보호기, 디아조화 그리고 환원 화학)을 이용하여 교차결합된 폴리푸라노 사다리형 조성물이 제조될 수 있다(도 11참조). THF 에테르로서 8-클로로-1-옥탄올의 히드록시기를 보호하여 Ixxiii를 얻을 수 있는데, 그것은 4-아미노페놀(Aldrich Chemical Co.)를 알킬화하여 Ixxiv를 생성하는데 이용될 수 있다. 아민을 디아조늄염으로 산화하고 그 생성물을 2,5-디클로로-1,4-벤조퀴논으로 처리하여 Ixxv를 제공한다. 남아있는 벤조퀴논 중심에서 비스디아조늄파의 반응으로 비스 부가물 Ixxvi를 제공한다. 비-축합된 올리고머를 UV빛에 노출시키고 (클로로 치환물을 제거하기 위해) 그 생성물을 수소첨가반응시켜 Ixxvii를 제공한다. THF기를 (수성 염산을 이용하여)제거하고 히드록실기를 염화아크릴로일과 아실화하여 두배로 활성된 모노머 Ixxix를 제공한다. Ixxix를 UV빛에 노출시켜 교차결합된 조성물 Ixxx를 얻는다.

<193> 이 명세서에 인용된 모든 공보와 특허출원은 각각의 별개의 공보 또는 특허출원이 특별하게 그리고 별개로 참고문헌으로 포함되도록 지시되는 것처럼 본원의 참고문헌에 포함된다. 비록 앞서의 발명이 확실한 이해를 위해 인용과 예시의 방식으로 상세하게 기술되었지만, 본 발명의 관점에서 부가된 청구항의 정신과 범주에서 벗어남없이 변화와 변형이 거기에 가능할 수 있을 것임은 당업자들에게 자명하다.

도면의 간단한 설명

<144> 도 1은 올리고머 파라-페닐렌 화합물을 제조하는 하나의 반응식을 도시한다.

<145> 도 2는 플루오로- 및 알콕시-치환된 파라-페닐렌 올리고머를 제조하는 하나의 반응식을 도시한다.

<146> 도 3 및 4는 짹수의 페틸렌기를 가지는 파라-페닐렌 화합물을 제조하는 반응식을 도시한다.

<147> 도 5는 말단에서 두개의 디아릴아미노기를 가지는 파라-페닐렌 올리고머 화합물을 제조하는 반응식을 도시한다.

<148> 도 6은 "분지" 파라-페닐렌 조성물을 제조하는 하나의 반응식을 도시한다.

<149> 도 7 및 도 8은 폴리푸라노 사다리형 올리고머로 유도되는 폴리퀴논의 광고리화에 대한 반응식을 도시한다.

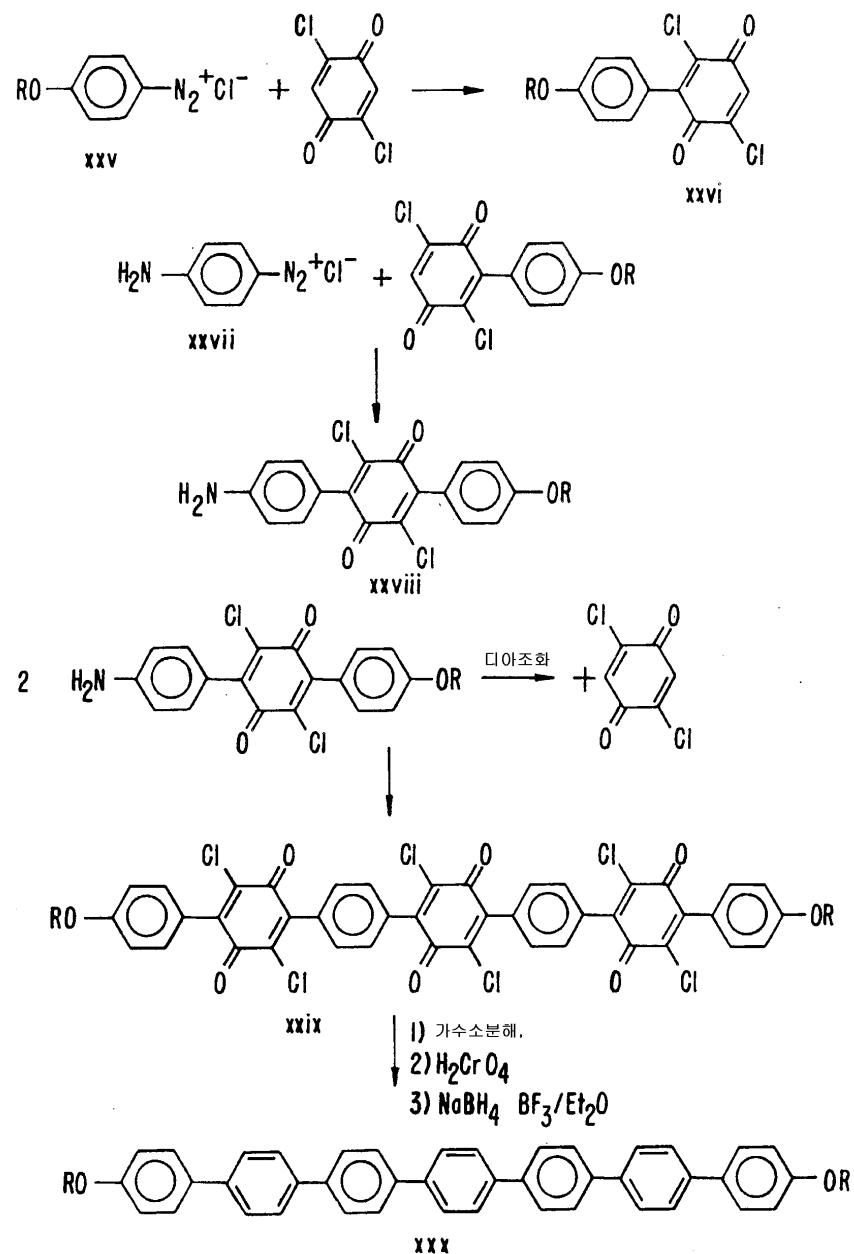
<150> 도 1은 올리고머 파라-페닐렌 화합물을 제조하는 하나의 반응식을 도시한다.

<151> 도 9는 고체 지지체상의 파라-페닐렌 화합물의 제조를 위한 반응식을 도시한다.

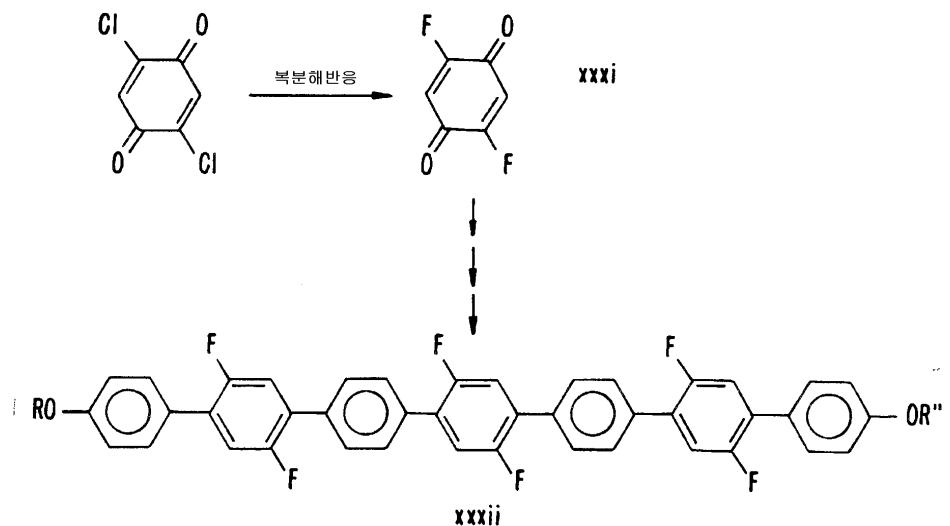
<152> 도 10 및 도 11은 중합된 발광 폴리머의 제조를 도시한다.

도면

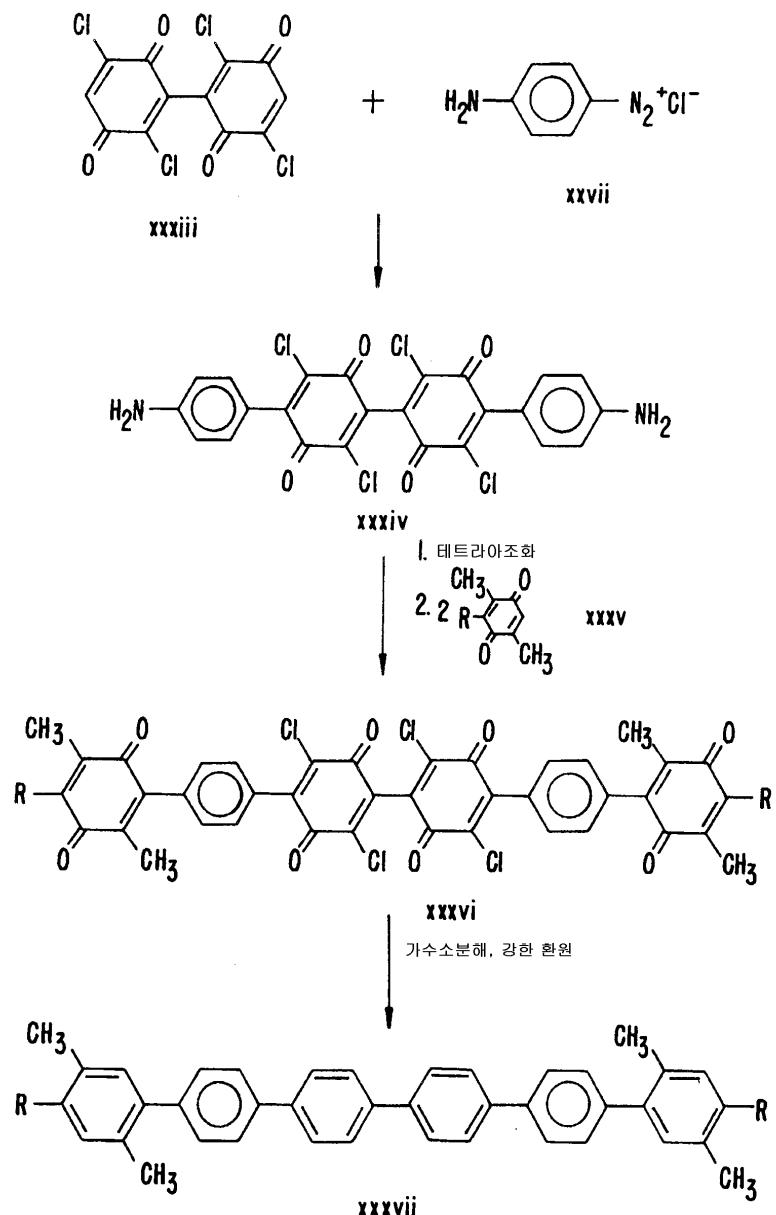
도면1



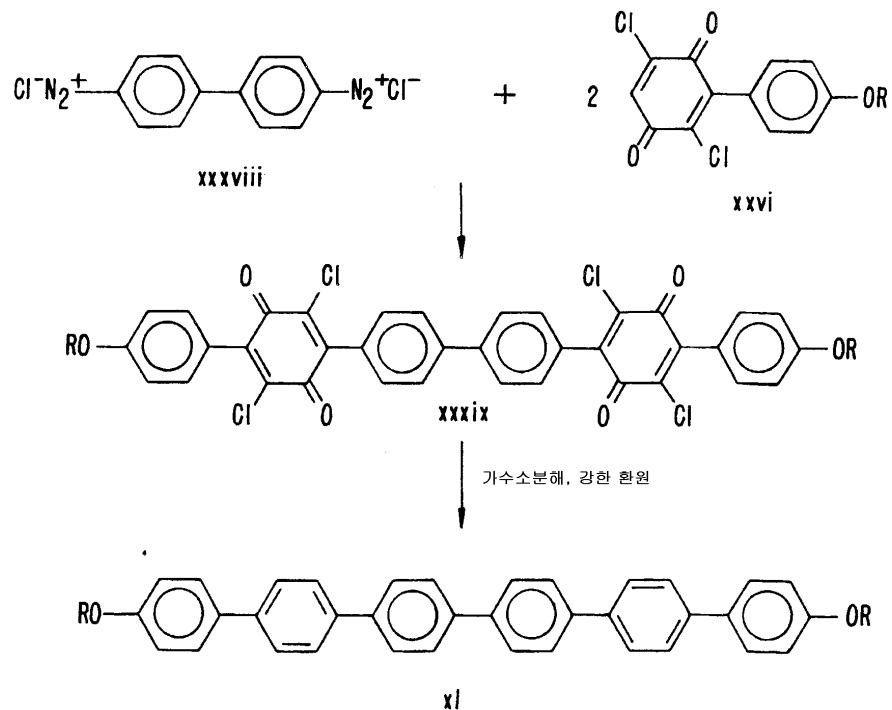
도면2



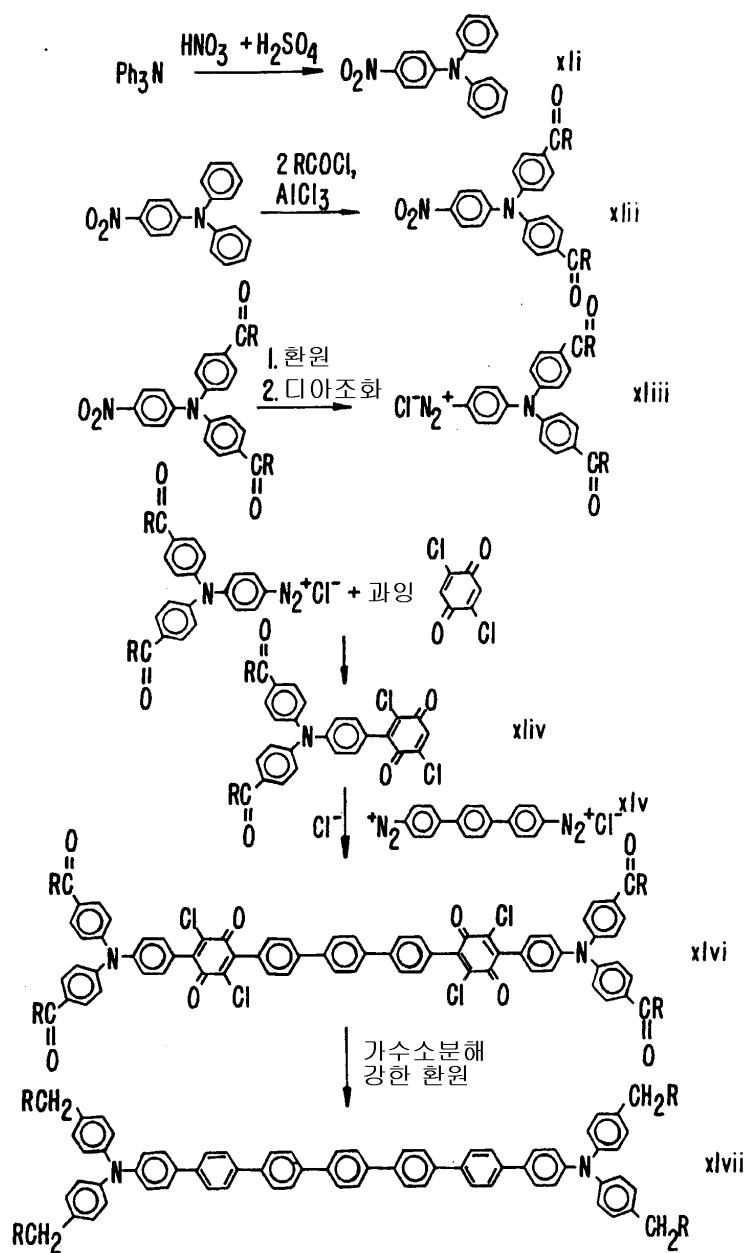
도면3



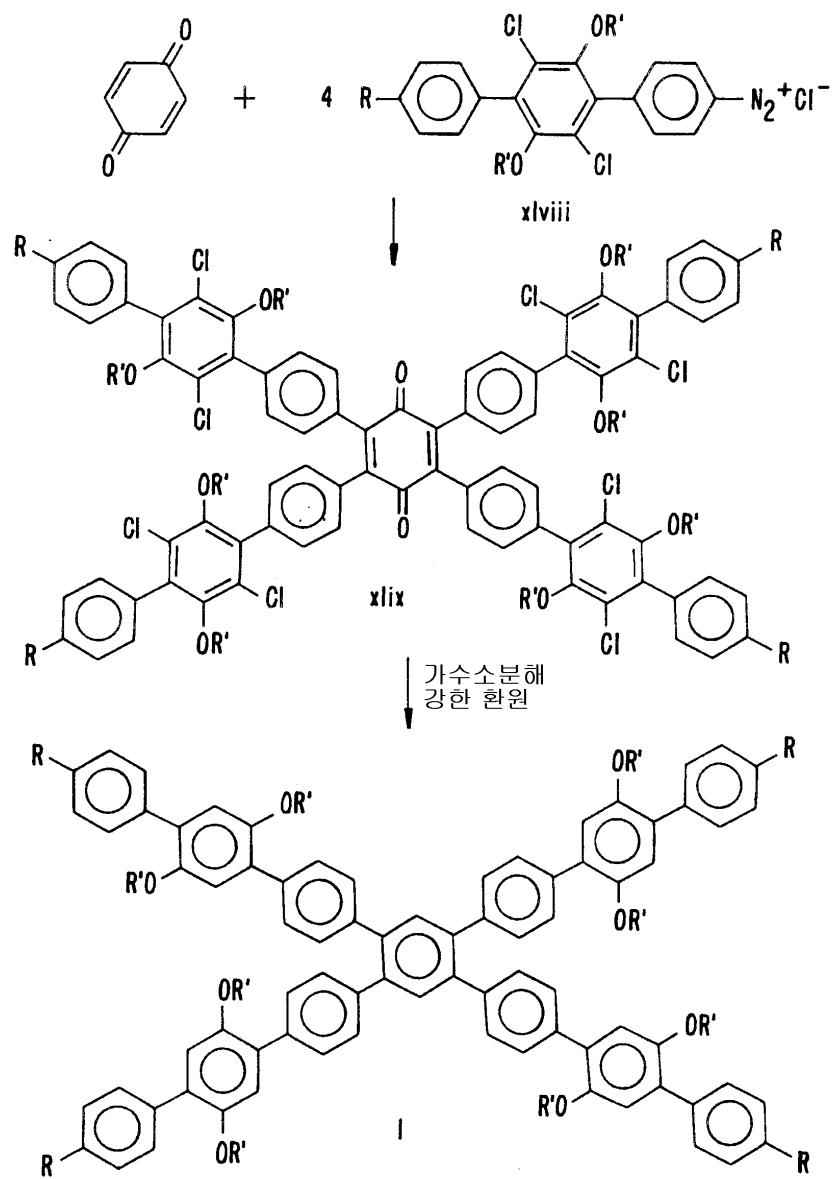
도면4



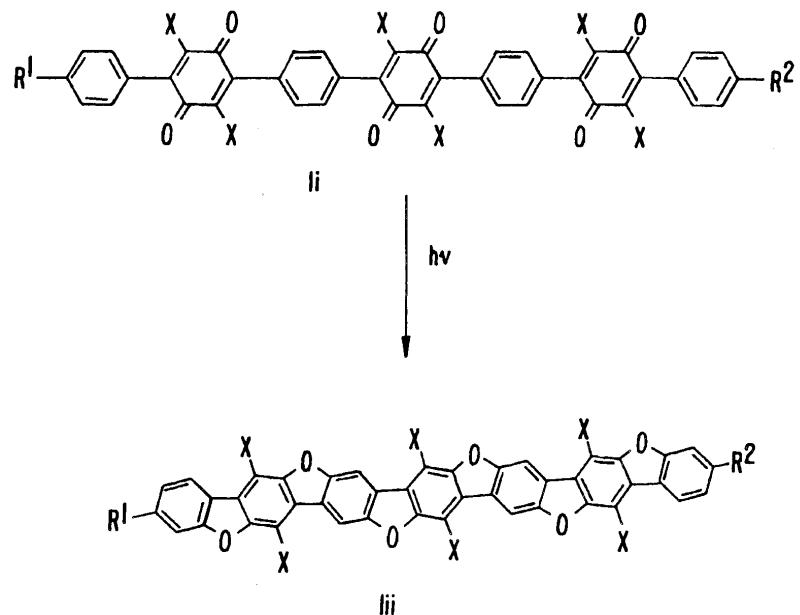
도면5



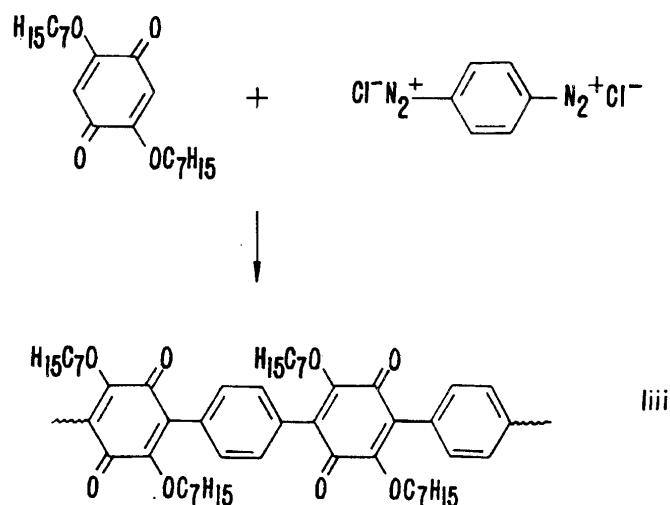
도면6



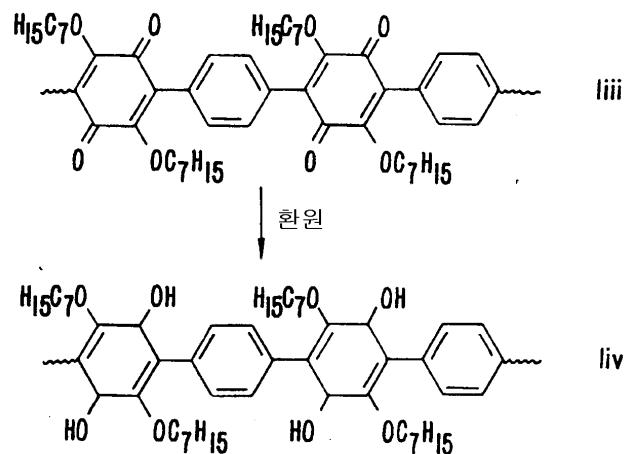
도면7



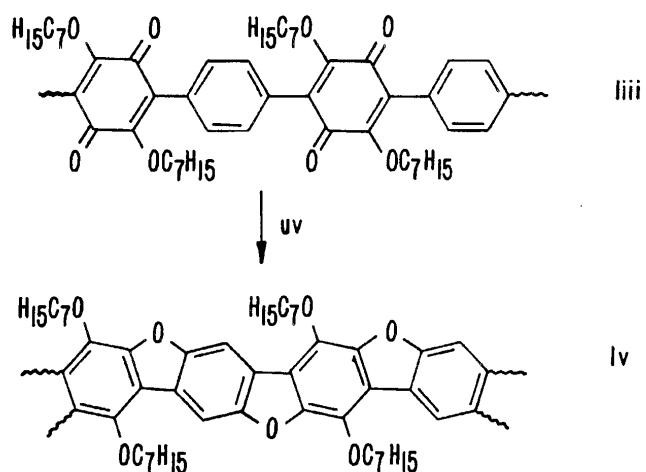
도면8a



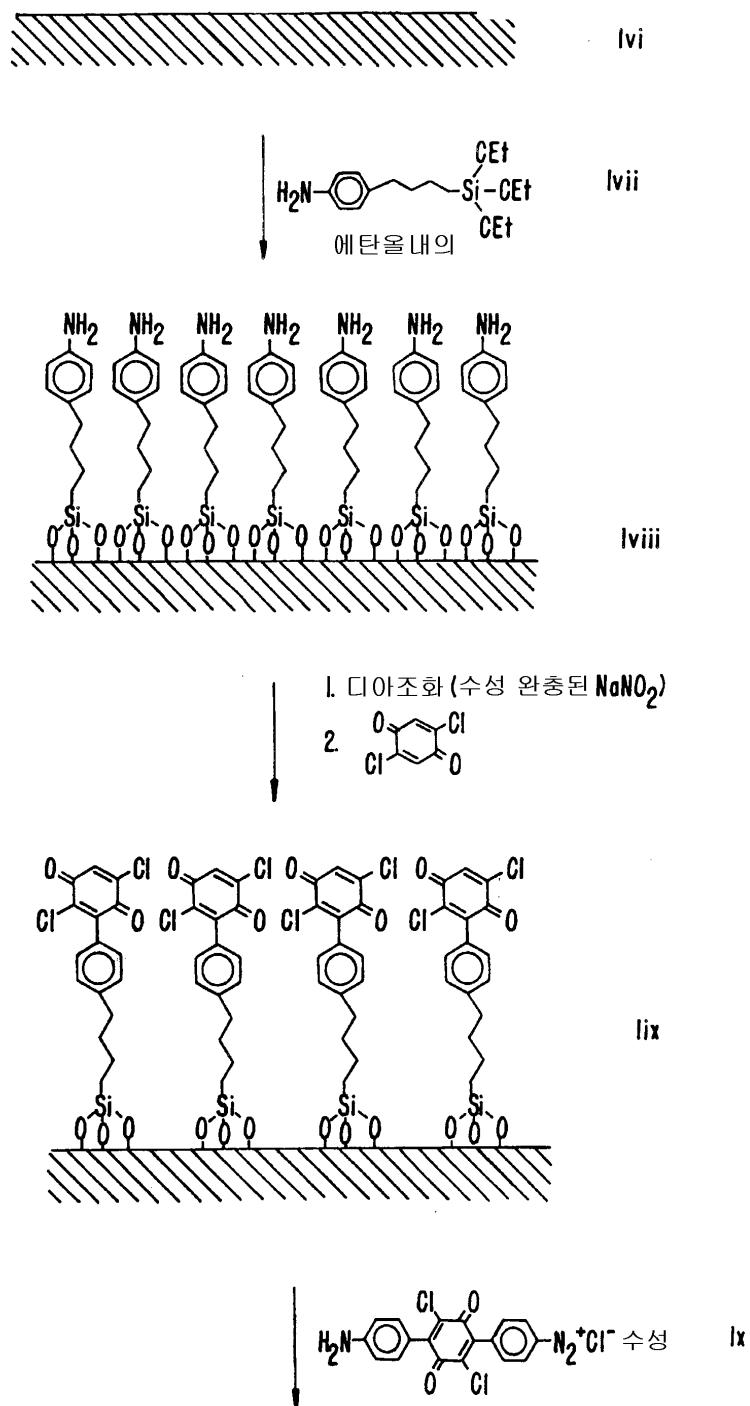
도면8b



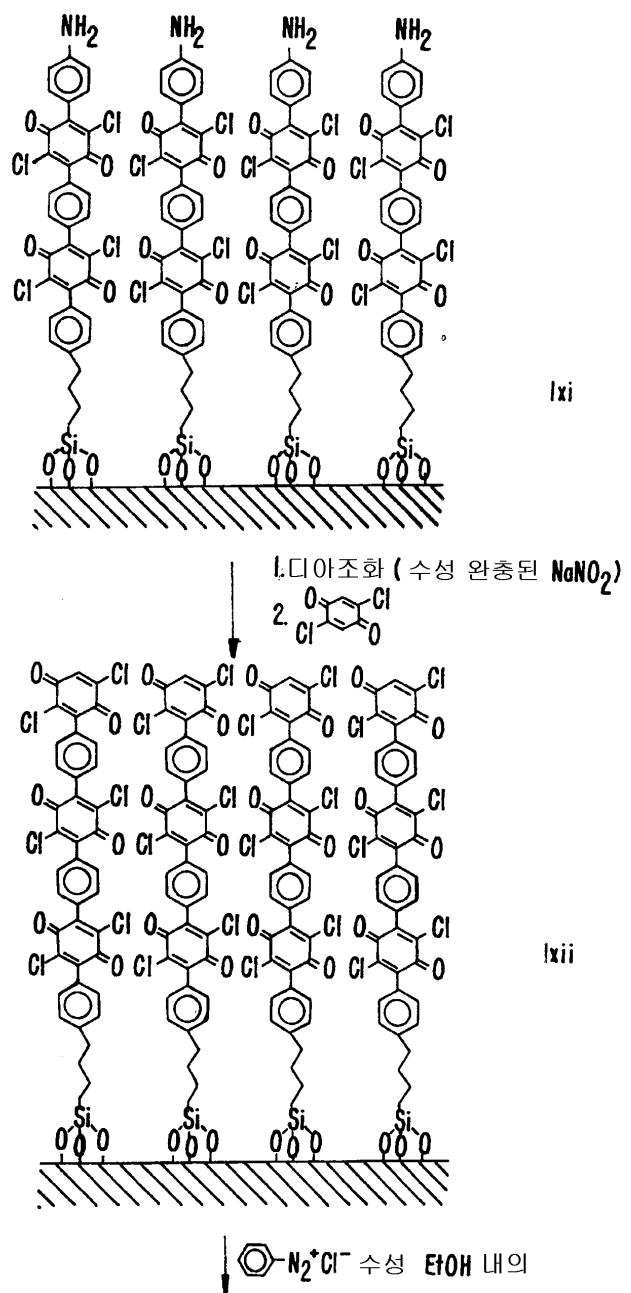
도면8c



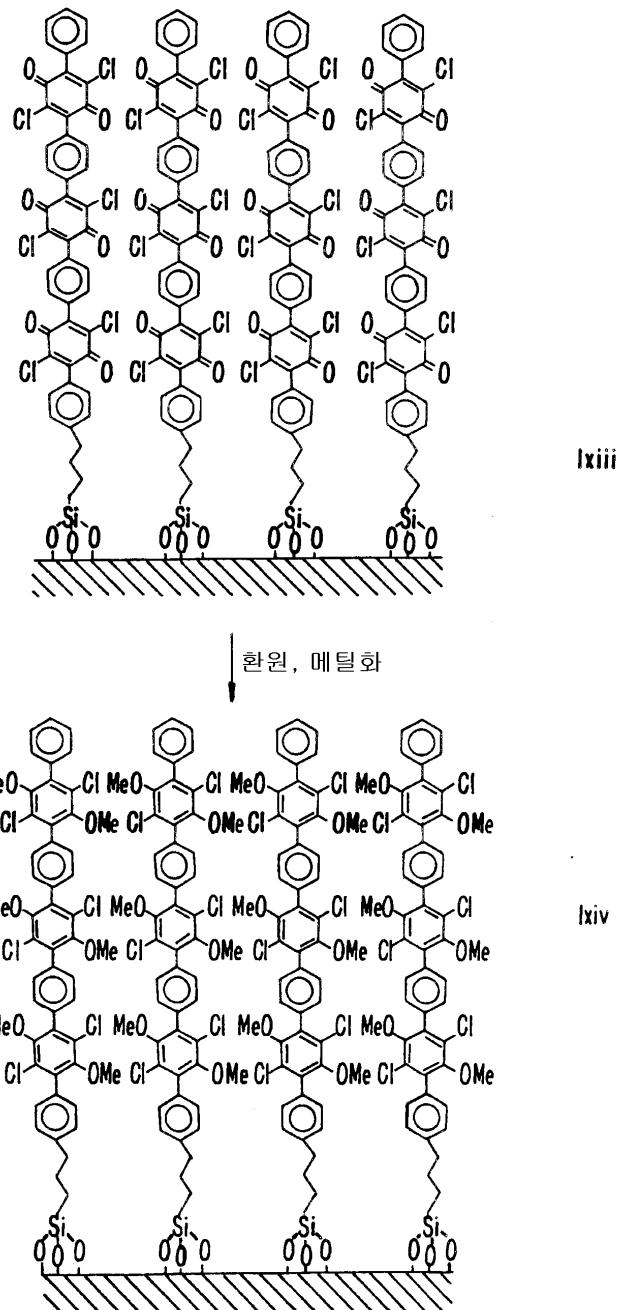
도면9a



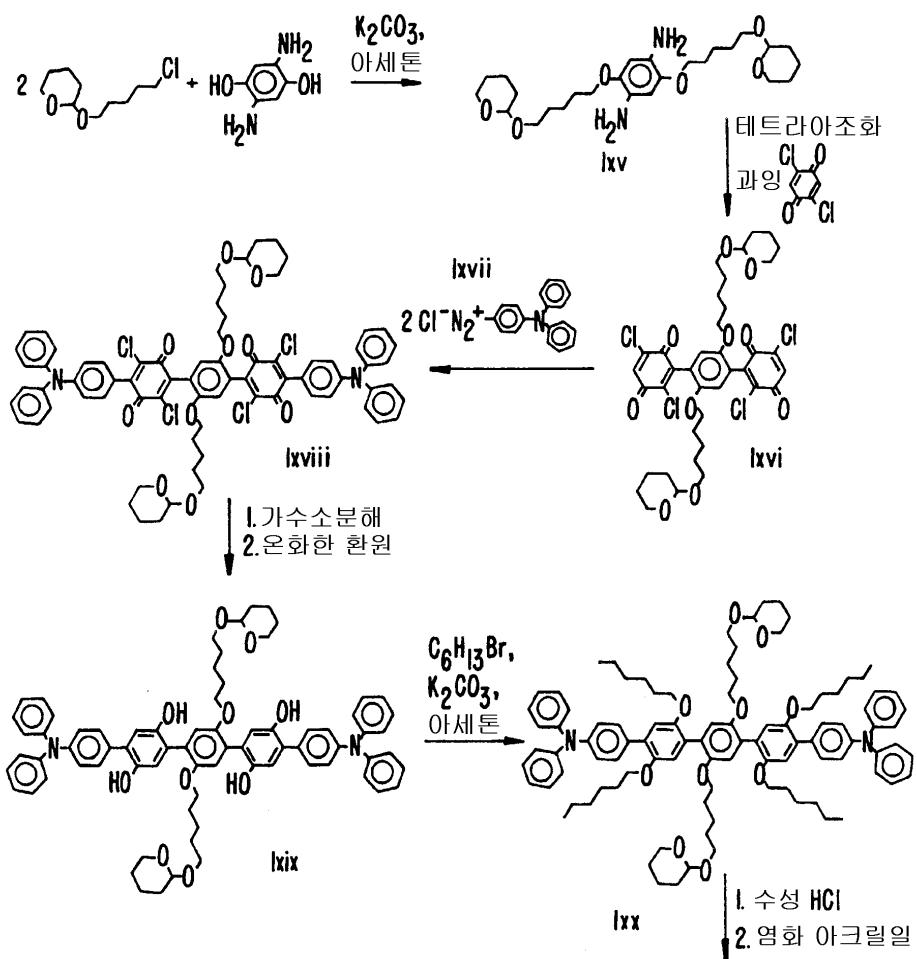
도면9b



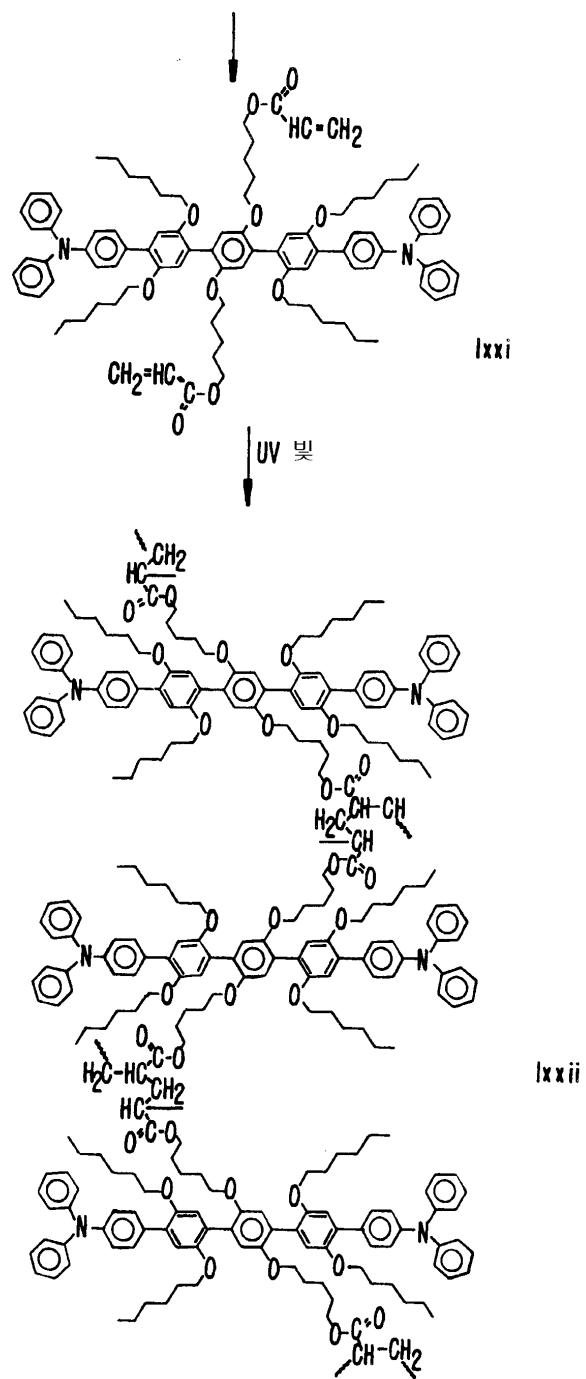
도면9c



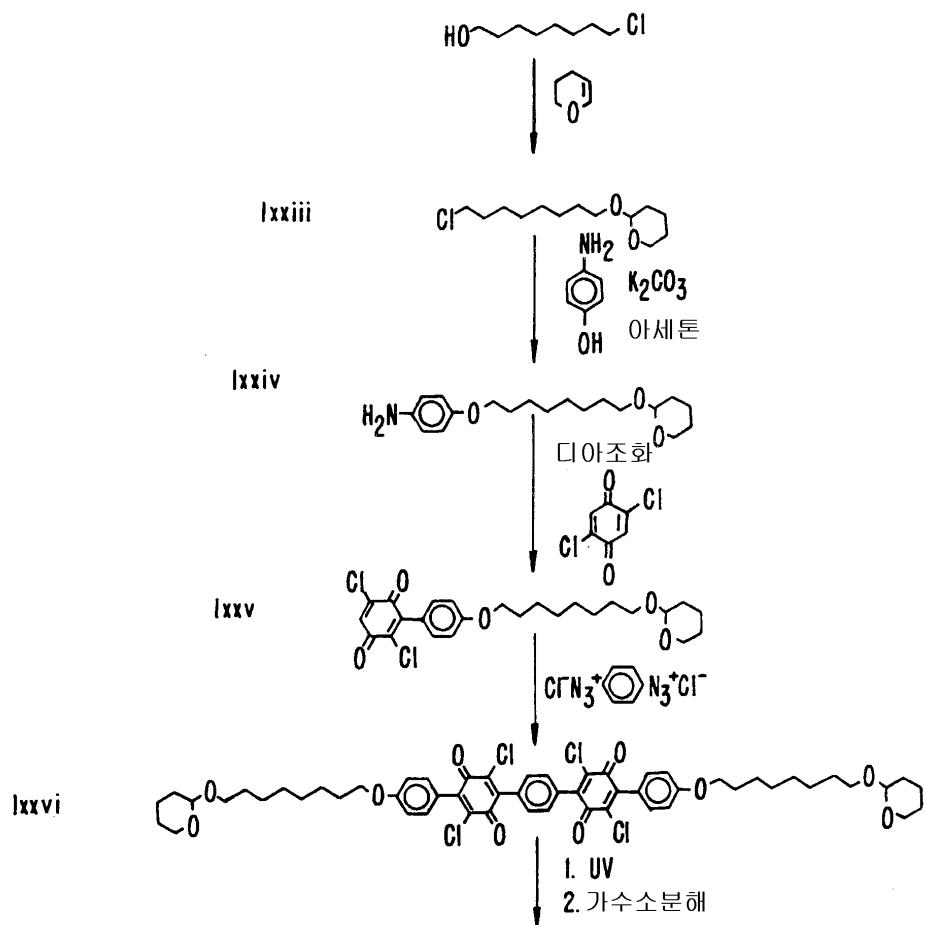
도면 10a



도면10b



도면11a



도면11b

