

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-523611

(P2006-523611A)

(43) 公表日 平成18年10月19日(2006.10.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07D 271/10 (2006.01)	C07D 271/10	CSP 3K007
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06	655 4C056
C07D 413/14 (2006.01)	C09K 11/06	680 4C063
H05B 33/10 (2006.01)	C07D 413/14	
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 160 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-571456 (P2004-571456)
 (86) (22) 出願日 平成15年10月10日 (2003.10.10)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年11月29日 (2005.11.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/032047
 (87) 国際公開番号 W02004/096948
 (87) 国際公開日 平成16年11月11日 (2004.11.11)
 (31) 優先権主張番号 10/413, 653
 (32) 優先日 平成15年4月15日 (2003.4.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

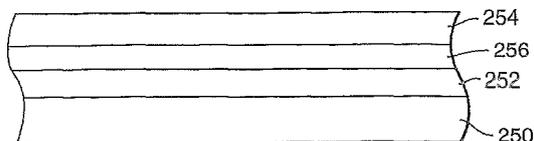
(71) 出願人 599056437
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
 1000, セント ポール, スリーエム
 センター
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稜
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄
 (74) 代理人 100122297
 弁理士 西下 正石

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電子デバイスのための電子輸送剤

(57) 【要約】

有機エレクトロルミネッセントデバイスのような有機電子デバイスにおける電子輸送剤として使用可能な化合物および組成物を提供する。その化合物は非ポリマー性であって、末端封止基と共役している芳香族コアを有している。その芳香族コアには、 $-C=N-$ 単位を含むペンダントヘテロアリール基を有する、フェニレン基アリーレンまたはナフタレン基アリーレンを含む。

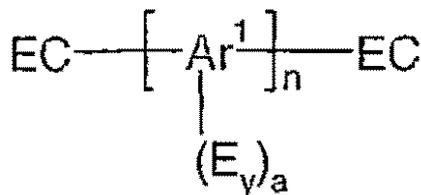


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族コアおよび前記芳香族コアと共役している 2 つの末端封止基を含む化合物であって、前記化合物が式 I :

【化 1】



I

10

(式中、

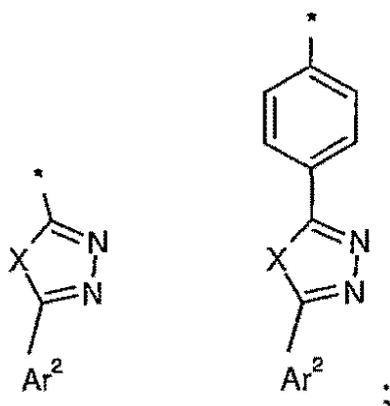
Ar¹ はそれぞれ独立して、フェニレン基アリーレンまたはナフタレン基アリーレンであって、それは、非置換であるか、またはアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキ、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、およびそれらの組合せから選択された 1 種または複数の基で置換されており；

20

a はそれぞれ独立して 1 または 2 であり；

E_y はそれぞれ独立して式 I I または式 I I I の構造であり；

【化 2】



II

III

30

X はそれぞれ独立して、O、S、またはNR¹であるが、ここでR¹はアルキル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロアルキル、またはそれらの組合せであり；

40

Ar² はそれぞれ独立して炭素環アリール基であって、それは、非置換であるか、または、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、アルキルオキサジアゾリル、アリーロキサジアゾリル、アルキルtriaゾリル、アリールtriaゾリル、ジアリールアミノ、アリールジアリールアミノ、およびそれらの組合せから選択された 1 種または複数の基で置換されており；

アスタリスク(-*)はそれぞれ、その化合物において他の基への結合の位置を示し；

n は整数の 1 または 2 であり；そして、

末端封止基(EC)はそれぞれ独立して、炭素環アリール、ヘテロアリール、または第三級アミノアリール基であって、それは、非置換であるか、または、アルキル、アルケニ

50

ル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、およびそれらの組合せから選択された1種または複数の基で置換されており、ここで前記末端封止基が、前記アリーレン芳香族コアと共役しており、そして1つ以下のECが式IIまたは式IIIの基である)

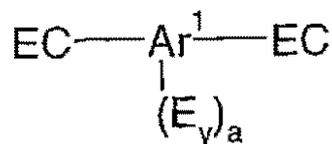
を有する、

化合物。

【請求項2】

前記化合物が式IV：

【化3】



10

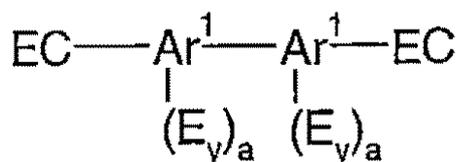
IV

の化合物である、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

前記化合物が式V：

【化4】



20

V

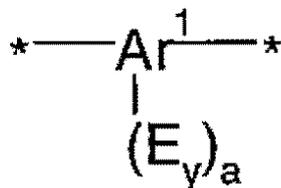
の化合物である、請求項1に記載の化合物。

【請求項4】

式Iにおけるそれぞれの

30

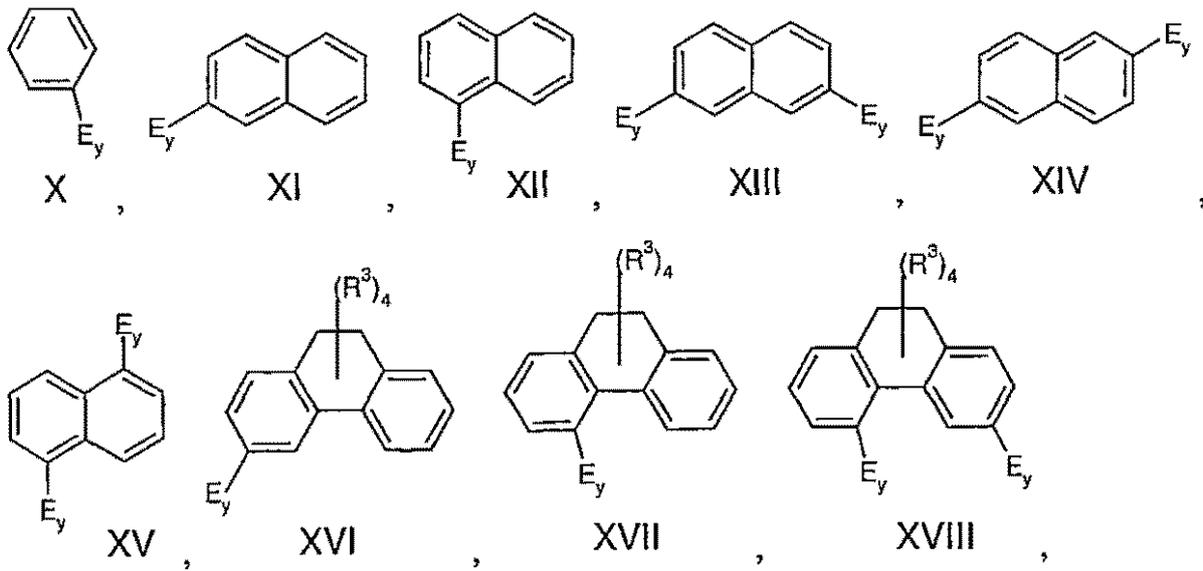
【化5】



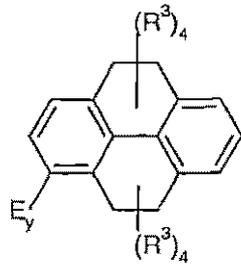
部分が、独立して下記の2価の基であり、

40

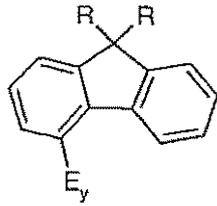
【化 6】



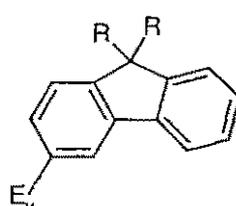
【化7】



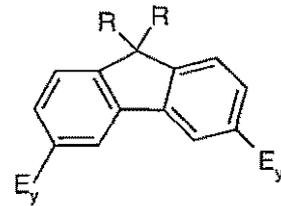
XIX



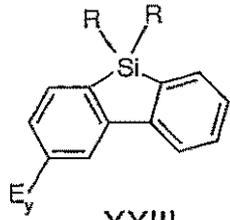
XX



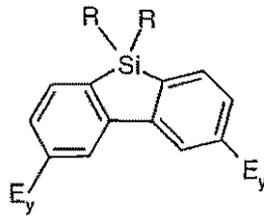
XXI



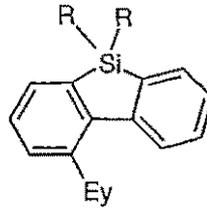
XXII



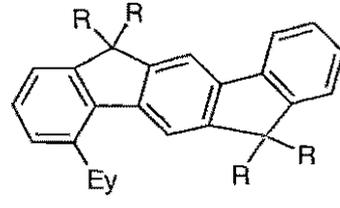
XXIII



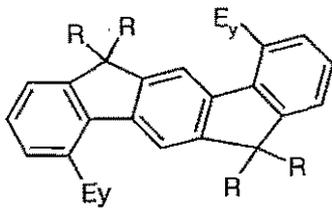
XXIV



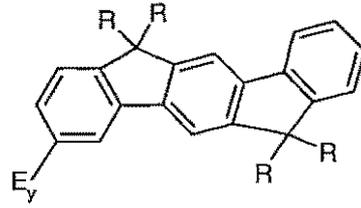
XXV



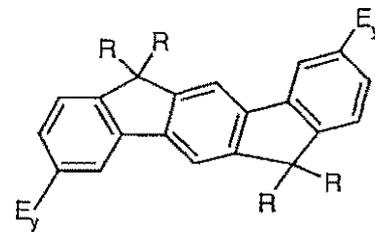
XXVI



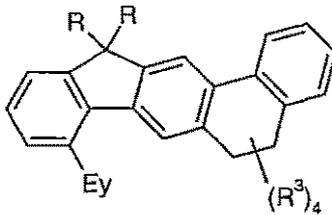
XXVIa



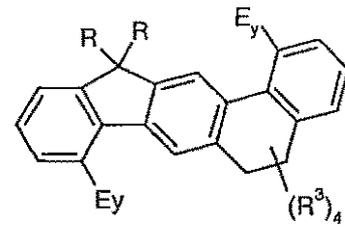
XXVII



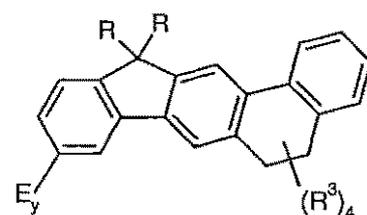
XXVIII



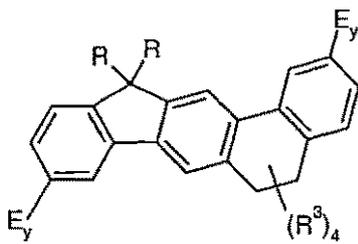
XXIX



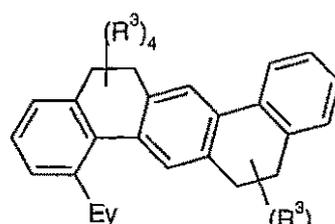
XXX



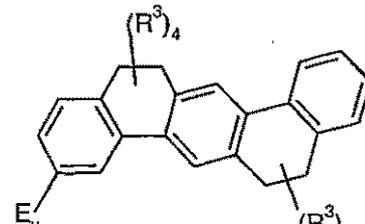
XXXI



XXXII



XXXIII



XXXIV

10

20

30

40

請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 6】

少なくとも 1 つの R または R³ が、フルオロ、フルオロアルキル、またはペルフルオロアルキル基を含む、請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 7】

A r² が、フェニル、ピフェニル、テルフェニル、アントリル、ナフチル、アセナフチル、フェナントリル、ジヒドロフェナントレニル、アントラセニル、フルオレニル、9 - シラフルオレニル、テトラヒドロピレニル、ペリレニル、スピロビスフルオレニル、フルオランテニル、ピレニル、ジヒドロピレニル、テトラヒドロピレニル、ルブレニル、クリセニル、5, 6, 12, 13 - テトラヒドロジベンゾ [a, h] アントラセニル、6, 12 - ジヒドロインデノ [1, 2 - b] フルオレニル、5, 12 - ジヒドロ - 6 H - インデノ [1, 2 - b] フェナントレニル、ジヒドロフェナントレニル、およびベンゾ [g, h, I] ペリレニル、から選択されるアリール基であり、それらは、非置換であるか、または、C₁ - 2₀ アルキル、C₂ - 2₀ アルケニル、C₁ - 2₀ アルコキシ、C₆ - 2₀ アリール、C₆ - 2₀ アリールオキシ、フルオロ、C₁ - 2₀ フルオロアルキル、C₁ - 2₀ ペルフルオロアルキル、C₁ - 2₀ ヘテロアルキル、C₃ - 2₀ ヘテロアリール、C₃ - 3₀ アルキルオキサジアゾリル、C₃ - 3₀ アリールオキサジアゾリル、C₃ - 2₀ アルキルトリアゾリル、C₃ - 3₀ アリールトリアゾリル、C₃ - 3₀ ジアリールアミノ、C₃ - 3₀ ジアリールアミノアリール、またはそれらの組合せの 1 種または複数で置換されている、請求項 1 に記載の化合物。

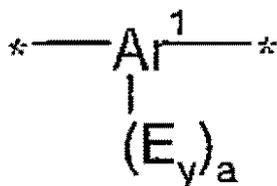
10

20

【請求項 8】

式 I 中の少なくとも 1 つの

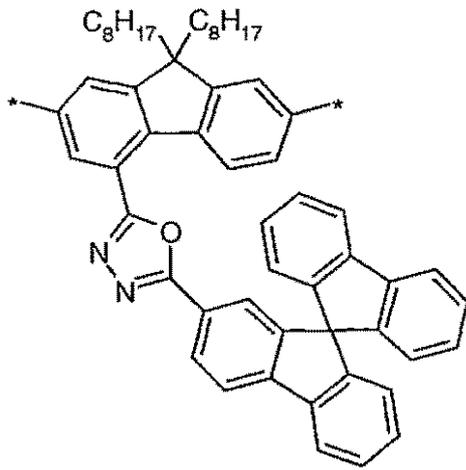
【化 1 1】



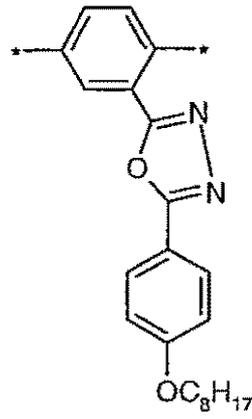
基が、次式のものから選択される、

30

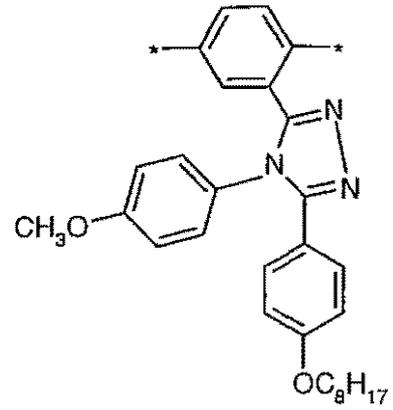
【化 1 2】



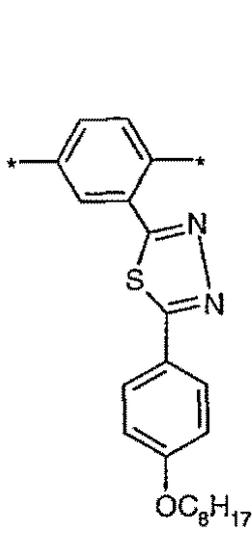
LXXI



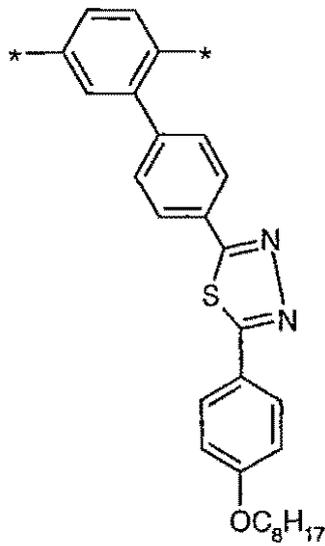
LXXII



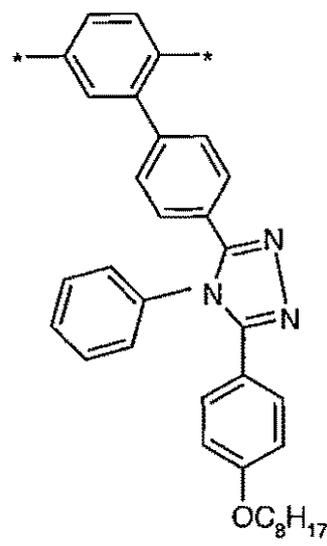
LXXIII



LXXIV



LXXV



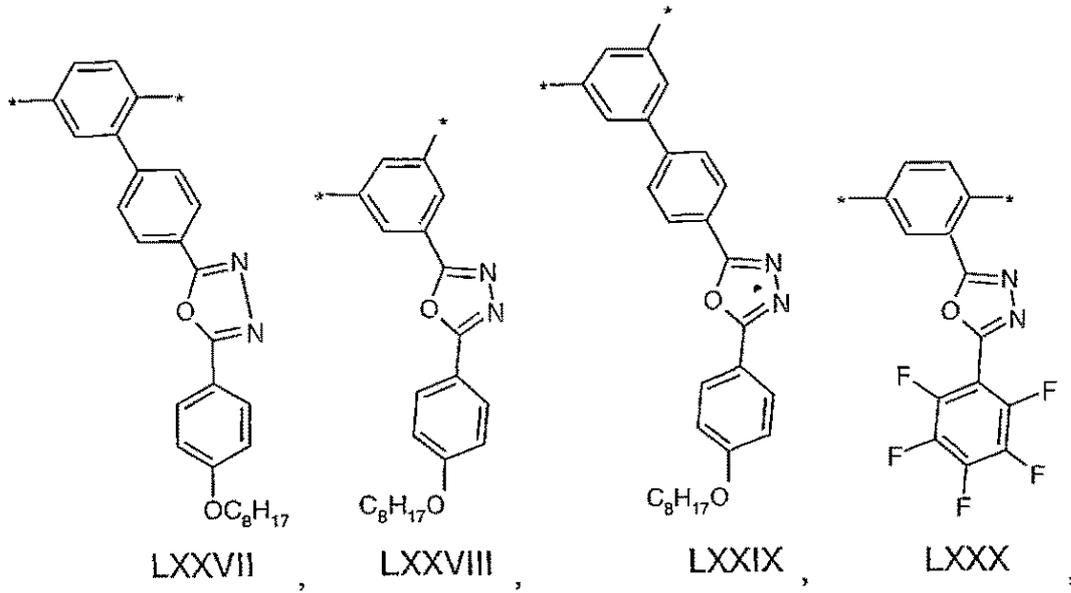
LXXVI

10

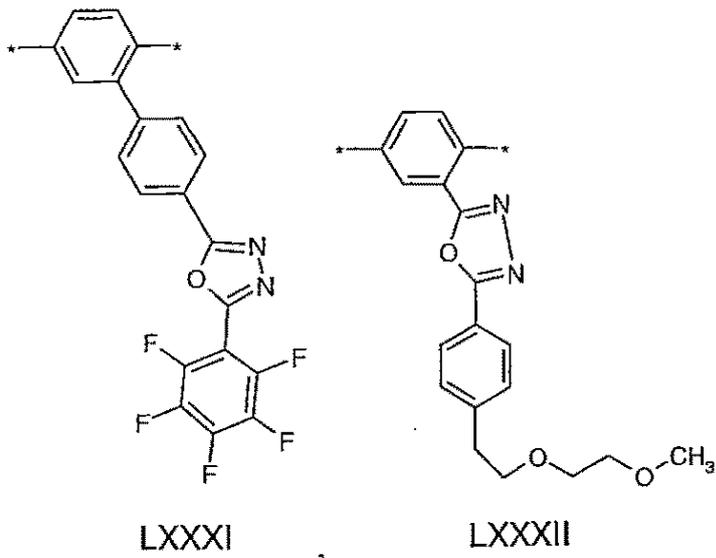
20

30

【化 1 3】

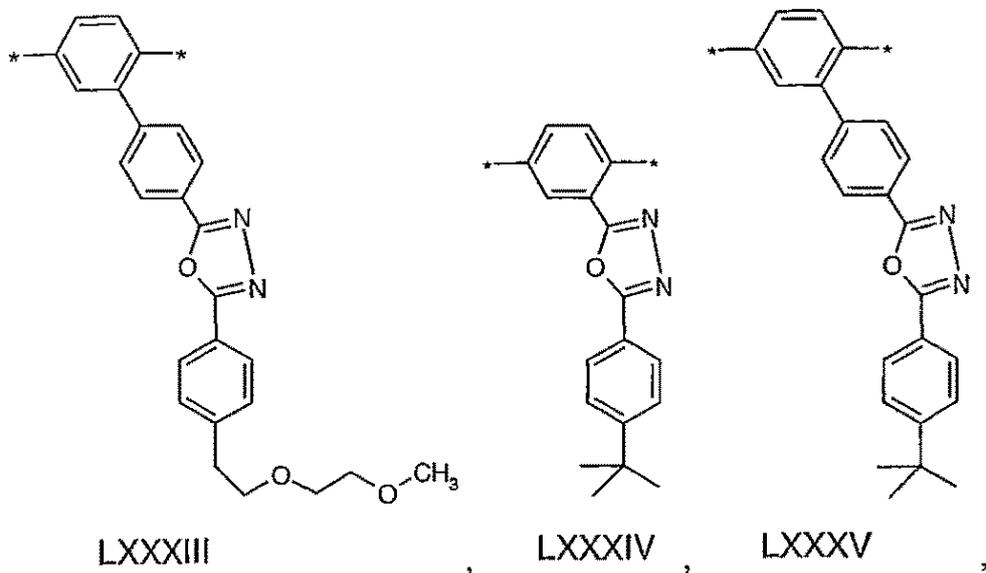


10



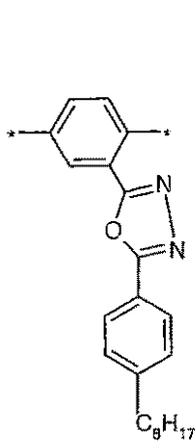
20

30

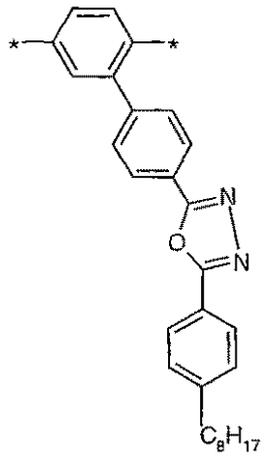


40

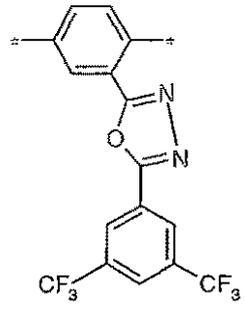
【化 1 4】



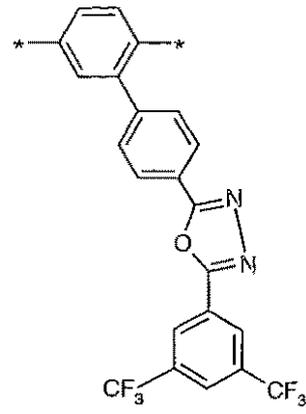
LXXXVI



LXXXVII

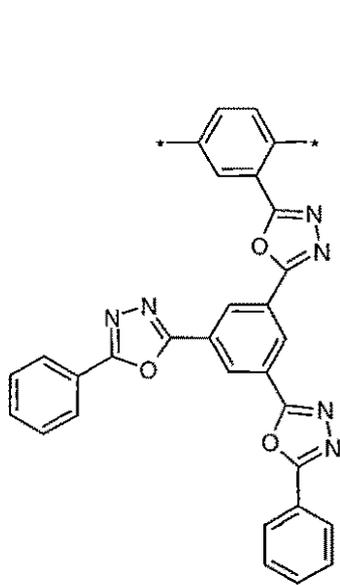


LXXXVIII

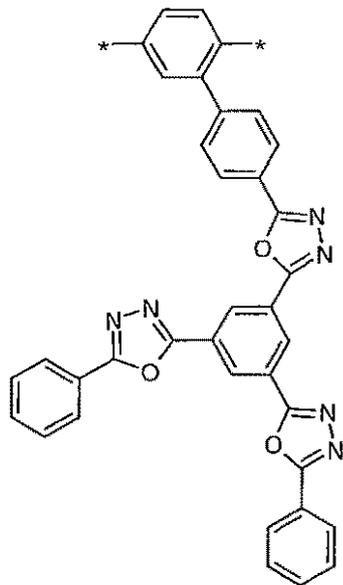


LXXXIX

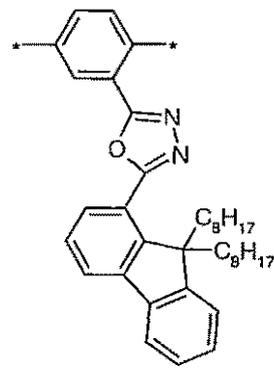
10



XC



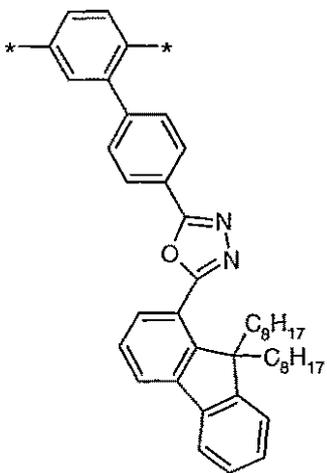
XCI



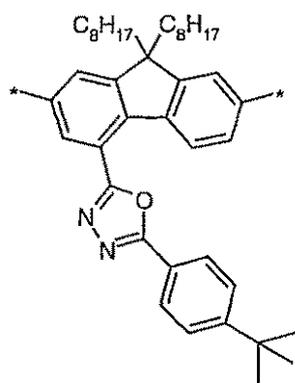
XCII

20

30



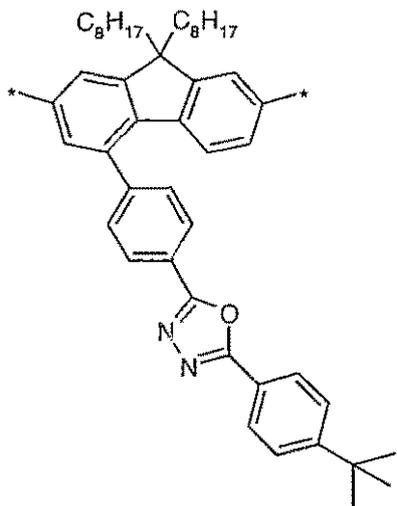
XCIII



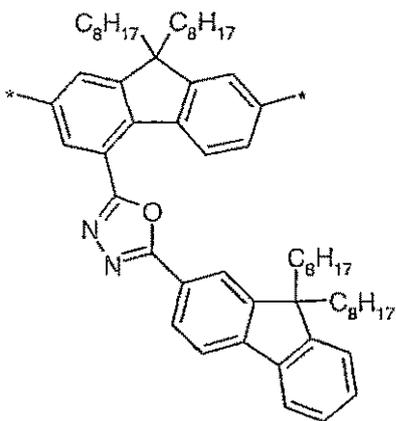
XCIV

40

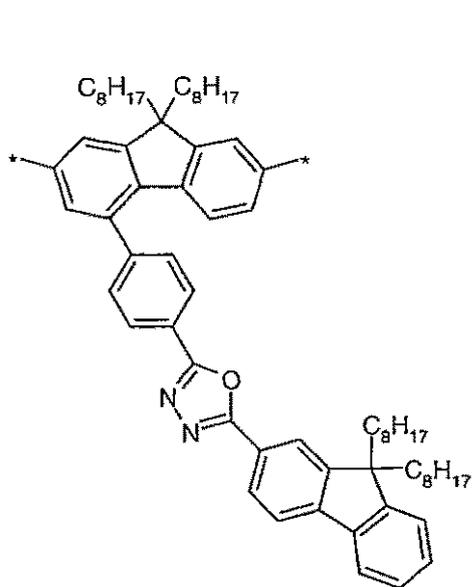
【化 15】



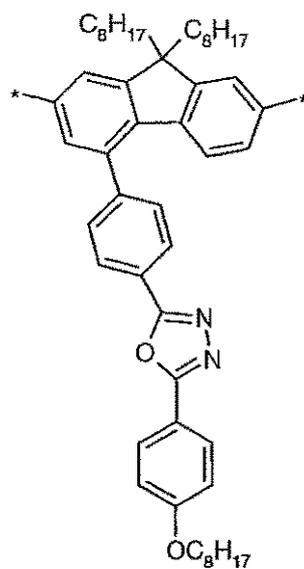
XCV



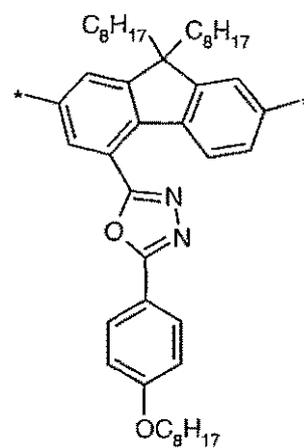
XCVI



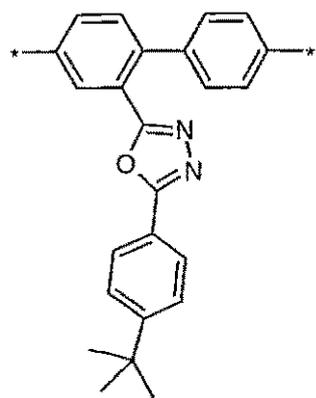
XCVII



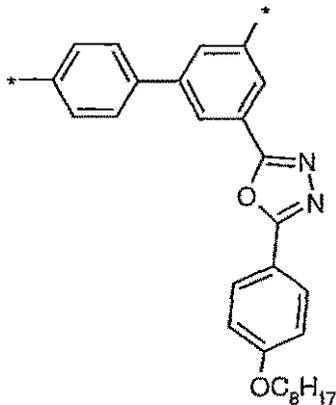
XCVIII



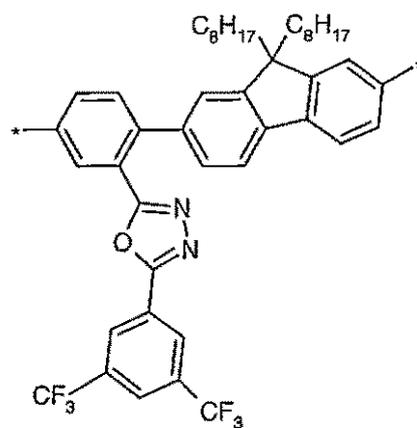
XCIX



C



CI



CII

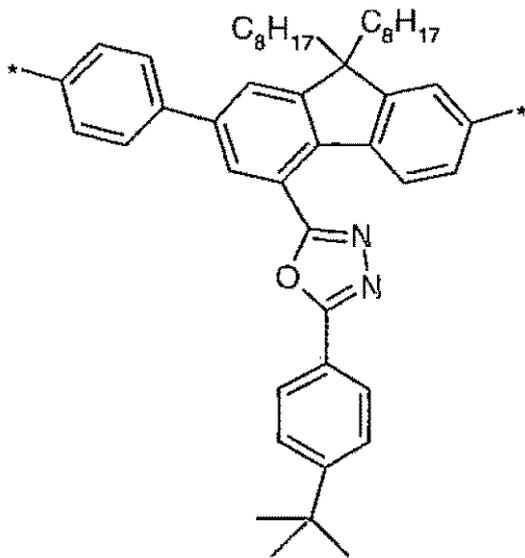
10

20

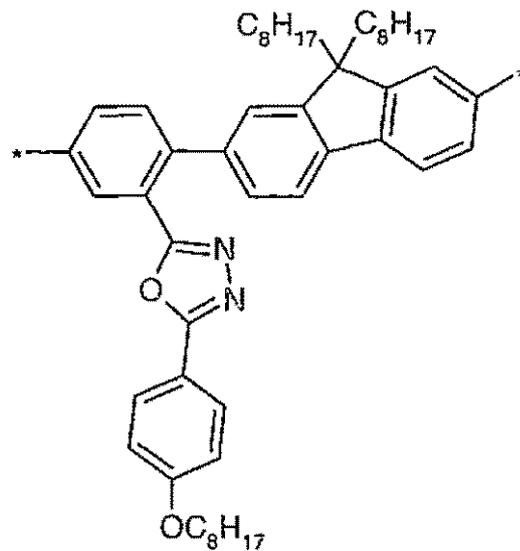
30

40

【化 1 6】

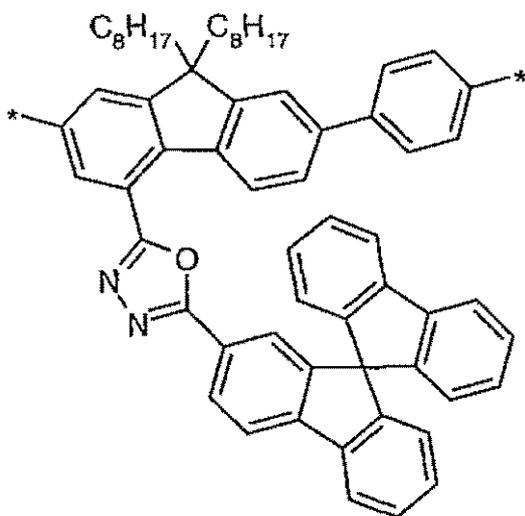


CIII



CIV

、または



CV

請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 9】

前記末端封止基の少なくとも 1 つが、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、アントリル、ナフチル、アセナフチル、フェナントリル、ジヒドロフェナントレニル、アントラセニル、フルオレニル、9-シラフルオレニル、テトラヒドロピレニル、ペリレニル、スピロビスフルオレニル、フルオランテニル、ピレニル、ジヒドロピレニル、テトラヒドロピレニル、ルブレニル、クリセニル、ベンゾ [g , h , i] ペリレニル、またはそれらの基を含む $C_6 - 40$ 炭素環アリールを含み、ここで前記末端封止基が、非置換であるか、または、 $C_1 - 20$ アルキル、 $C_2 - 20$ アルケニル、 $C_1 - 20$ アルコキシ、 $C_6 - 20$ アリール、 $C_6 - 20$ アリールオキシ、フルオロ、 $C_1 - 20$ フルオロアルキル、 $C_1 - 20$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 - 20$ ヘテロアルキル、 $C_3 - 20$ ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された 1 種または複数の基で置換されている、請求項 1 に記載の化合物。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

前記末端封止基の少なくとも1つが、フラニル、チオフェニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、イソチアゾリル、ピリジニル、ピリダジニル、ピラジニル、ピリミジニル、キノリニル、イソキノリニル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、カルバゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンズイミダゾリル、シンノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、フタラジニル、ベンゾチアジアゾリル、ベンゾトリアジニル、フェナジニル、フェナントリジニル、アクリジニル、インダゾリル、シロール、またはそれらのラジカルの基を含む、 C_{3-40} ヘテロアリアルまたはヘテロアリーレンを含み、

10

ここで前記末端封止基が、非置換であるか、または、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリアル、 C_{6-20} アリアルオキシ、フルオロ、 C_{1-20} フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリアル、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されている、
請求項1に記載の化合物。

【請求項 11】

前記末端封止基の少なくとも1つが、ジアリアルアニリン、アルキルカルバゾール、アリアルカルバゾール、テトラアリアルジアミン、スターバーストアミン、ペルアリアルトリアミン、デンドリックアミン、またはスピロアミンの基を含む、 C_{12-60} 第三級アミノ芳香族アリアルを含み、

20

ここで前記末端封止基が、非置換であるか、または、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリアル、 C_{6-20} アリアルオキシ、フルオロ、 C_{1-20} フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリアル、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されている、
請求項1に記載の化合物。

【請求項 12】

前記末端封止基の少なくとも1つが、 N, N, N', N' -テトラアリアルベンジジン、 N, N, N', N' -テトラアリアル-1,4-フェニレンジアミン、 N, N, N', N' -テトラアリアル-2,7-ジアミノフルオレン、 N, N' -ビス(3-メチルフェニル)- N, N' -ビス(フェニル)ベンジジン、 N, N' -ビス(1-ナフチル)- N, N' -ビス(フェニル)ベンジジン、1,4-ビス(カルバゾリル)ピフェニル、4,4',4''-トリス(N, N -ジアリアルアミノ)トリフェニルアミン、1,3,5-トリス(4-ジアリアルアミノフェニル)ベンゼン、4,4',4''-トリス(N, N -ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン、4,4',4''-トリス(N -3-メチルフェニル- N -フェニルアミノ)トリフェニルアミン、または1,3,5-トリス(4-ジフェニルアミノフェニル)ベンゼンの基を含む C_{12-60} 第三級アミノ芳香族アリアルを含み、

30

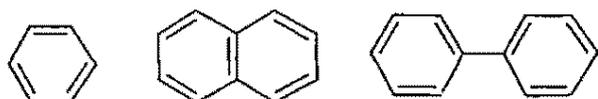
ここで前記末端封止基が、非置換であるか、または、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリアル、 C_{6-20} アリアルオキシ、フルオロ、 C_{1-20} フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリアル、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されている、
請求項1に記載の化合物。

40

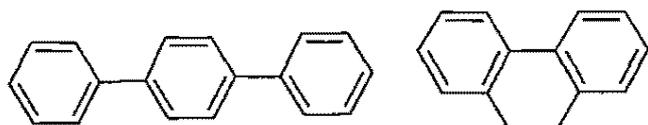
【請求項 13】

前記末端封止基の少なくとも1つが、次式の1価の基であり、

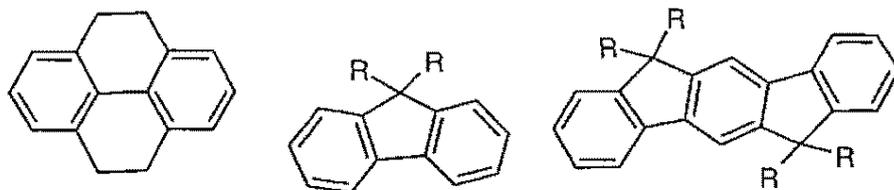
【化 17】



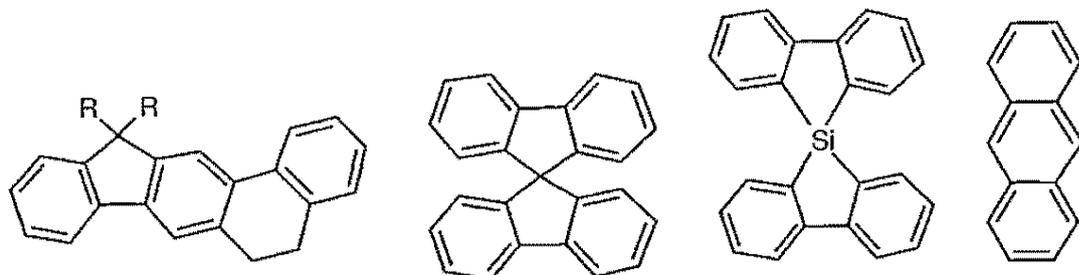
CVI , CVII , CVIII ,



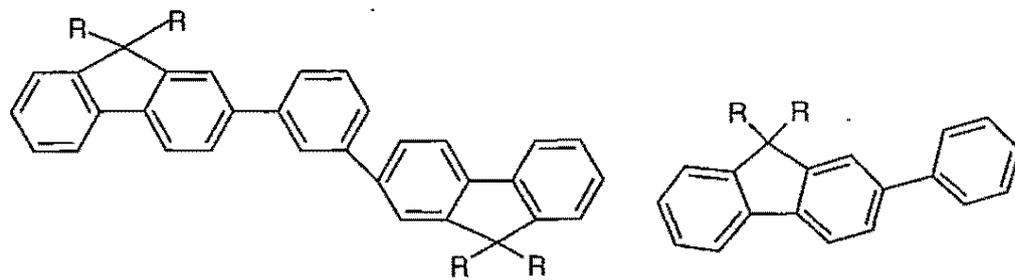
CIX , CX ,



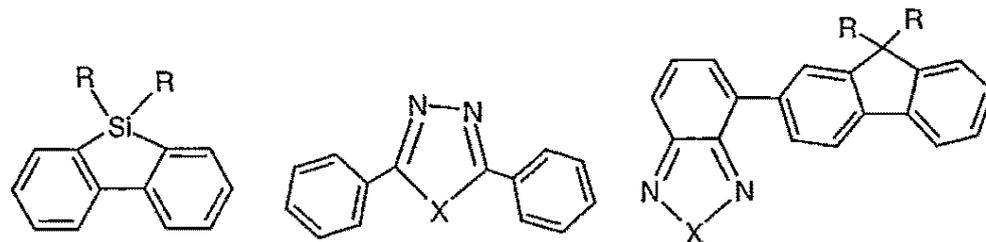
CXI , CXII , CXIII ,



CXIV , CXV , CXVI , CXVII ,



CXVIII , CXIX ,



CXX , CXXI , CXXII ,

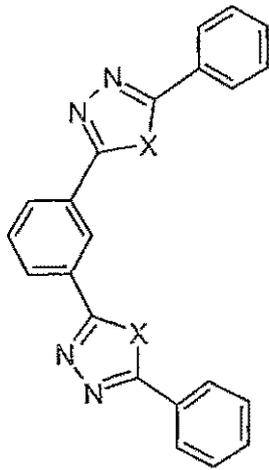
10

20

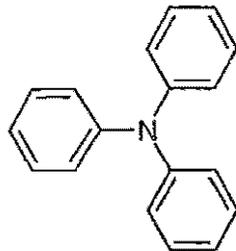
30

40

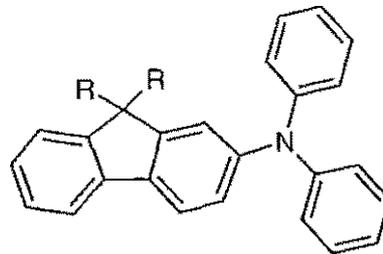
【化 1 8】



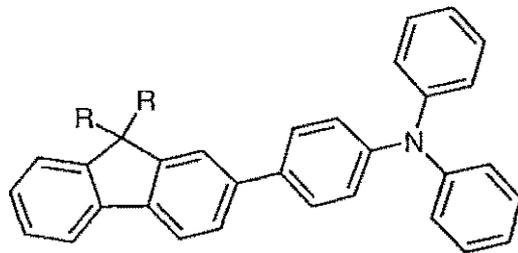
CXXIII



CXXIV

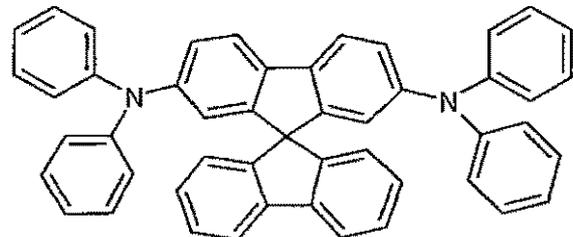


CXXV



CXXVI

、または



CXXVII

それは、非置換であるか、または、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、フルオロ、 C_{1-20} フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されており；

ここで、

R はそれぞれ独立して、 C_{1-30} アルキル、 C_{2-30} アルケニル、 C_{1-30} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、 C_{3-20} ヘテロアリール、 C_{1-30} ヘテロアルキル、およびそれらの組合せ、から選択され；そして

X はそれぞれ独立して、O、S、または NR^1 であり、ここで R^1 は、 C_{1-30} アルキル、 C_{6-20} アリール、 C_{3-30} ヘテロアリール、 C_{1-30} ヘテロアルキル、またはそれらの組合せである、

請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 1 4】

前記末端封止基が、式 CVI ~ CXXVII の基に共役している部分をさらに含み、前記部分が次式の 2 価の基から選択され、

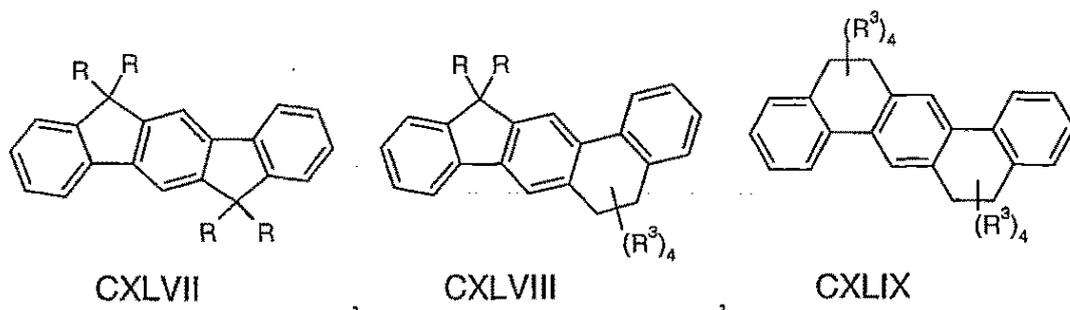
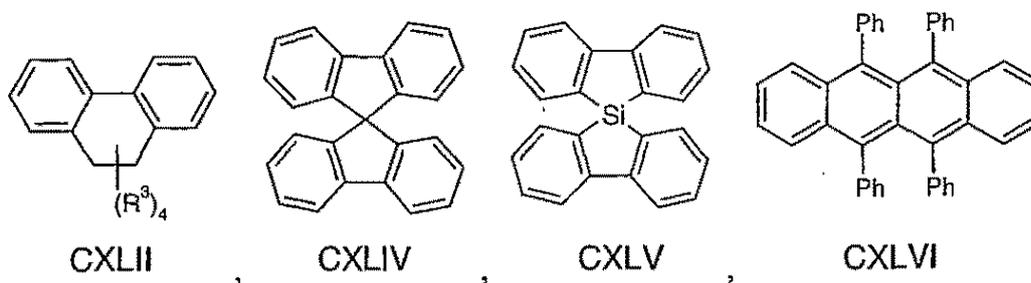
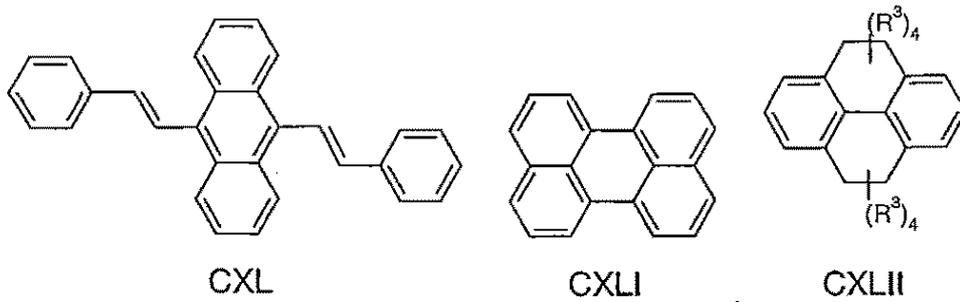
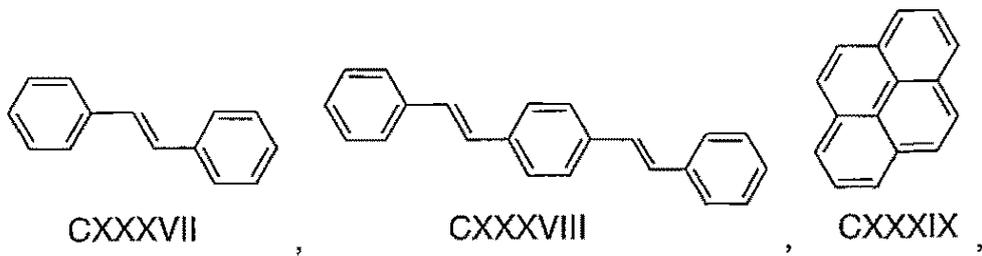
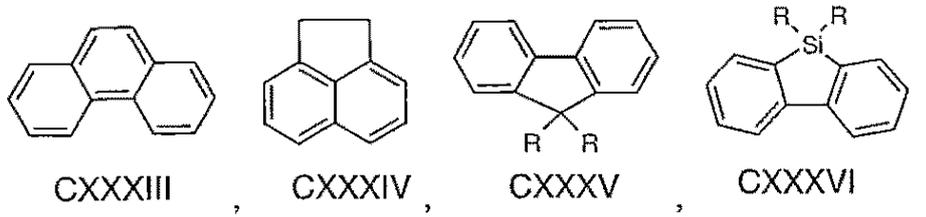
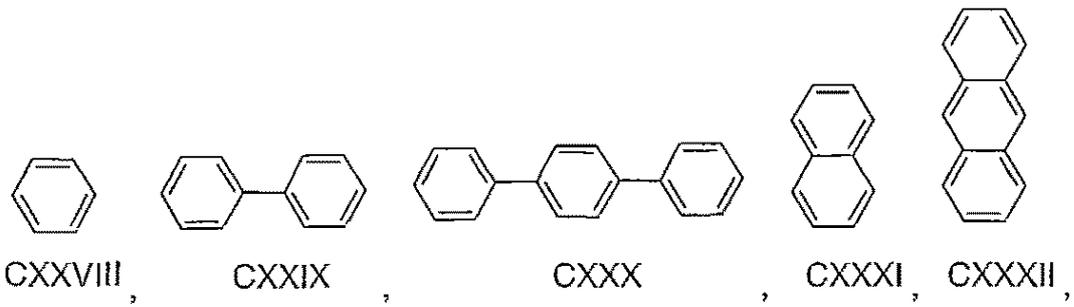
10

20

30

40

【化 19】



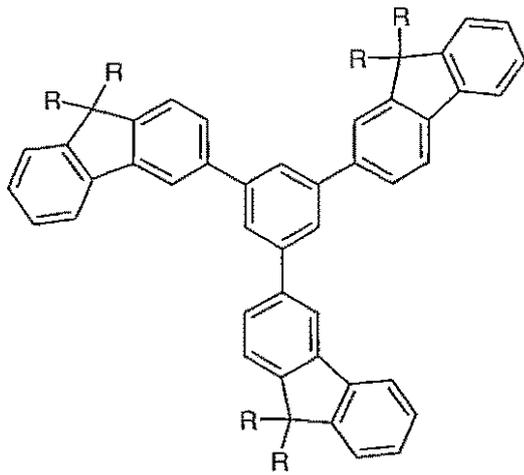
10

20

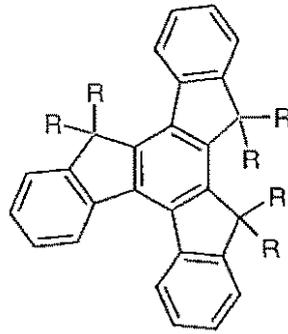
30

40

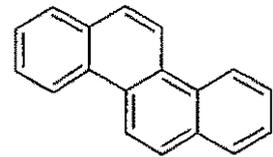
【化 2 0】



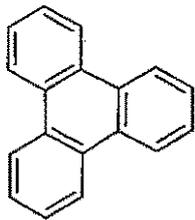
CL



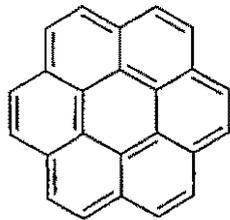
CLI



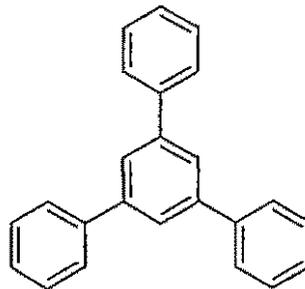
CLII



CLIII



CLIV



CLV

、または

それは、非置換であるか、または、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、フルオロ、 C_{1-20} フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されており；

ここで、

R はそれぞれ独立して、 C_{1-30} アルキル、 C_{2-30} アルケニル、 C_{1-30} アルコキシ、 C_{6-30} アリール、 C_{6-30} アリールオキシ、 C_{3-30} ヘテロアリール、 C_{1-30} ヘテロアルキル、およびそれらの組合せ、から選択され；そして

R^3 はそれぞれ独立して、水素、 C_{1-30} アルキル、 C_{2-30} アルケニル、 C_{1-30} アルコキシ、 C_{6-30} アリール、 C_{6-30} アリールオキシ、 C_{3-30} ヘテロアリール、 C_{1-30} ヘテロアルキル、およびそれらの組合せ、から選択される、

請求項 13 に記載の化合物。

【請求項 15】

前記末端封止基が、式 CVI ~ CXXVII の基に共役している部分をさらに含み、前記部分が次式の 2 価の基から選択され、

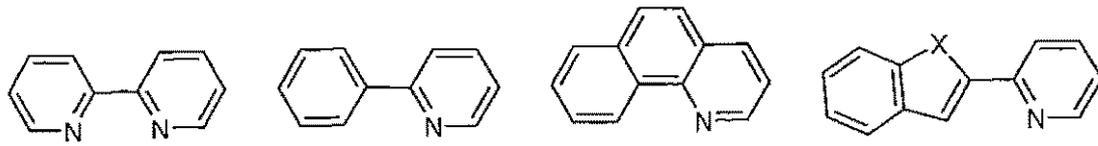
10

20

30

40

【化 2 1】

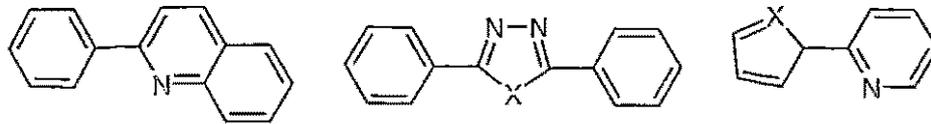


CLVI

CLVII

CLVIII

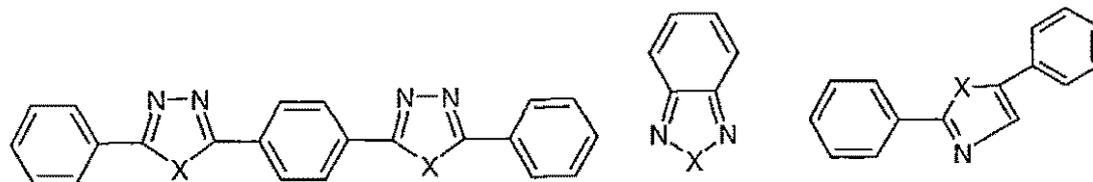
CLIX



CLX

CLXI

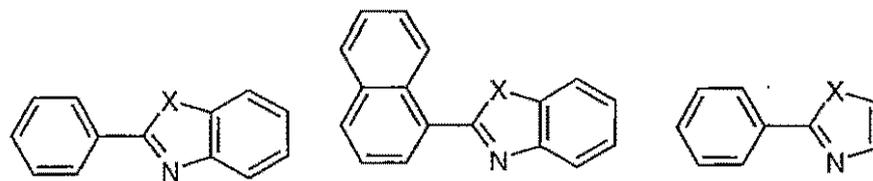
CLXII



CLXIII

CLXIV

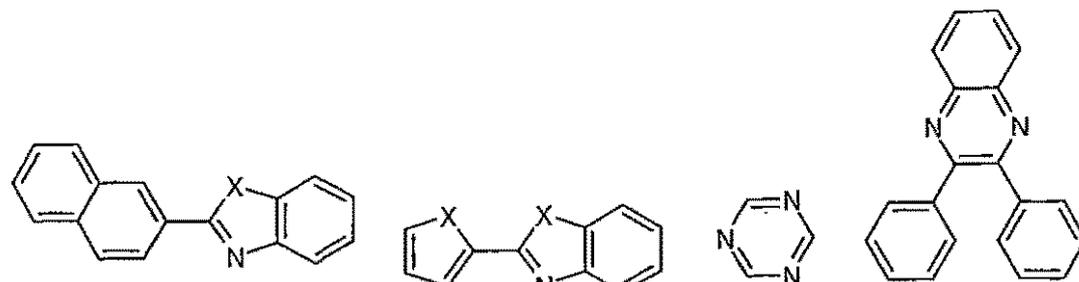
CLXV



CLXVI

CLXVII

CLXVIII

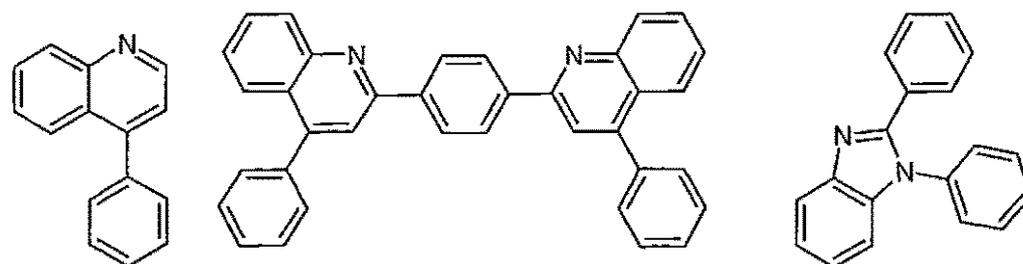


CLXIX

CLXX

CLXXI

CLXXII



CLXXIII,

CLXXIV

、または

CLXXV

それは、非置換であるか、または、 $C_1 - 20$ アルキル、 $C_2 - 20$ アルケニル、 $C_1 -$ 50

C_{2-6} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、フルオロ、 C_{1-20} フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されており；

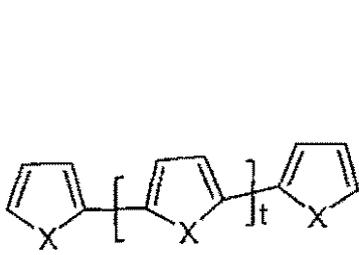
ここで、

Xはそれぞれ独立して、O、S、または NR^1 であり、ここで R^1 は、 C_{1-30} アルキル、 C_{6-20} アリール、 C_{3-30} ヘテロアリール、 C_{1-30} ヘテロアルキル、またはそれらの組合せである、請求項13に記載の化合物。

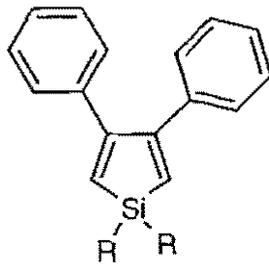
【請求項16】

前記末端封止基が、式CVI~CXXCIIの基に共役している部分をさらに含み、前記部分が次式の2価の基から選択され、

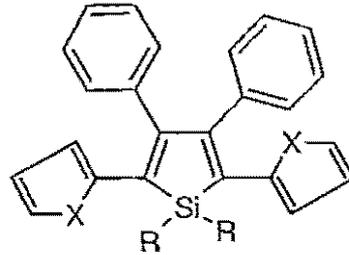
【化 2 2】



CLXXVI

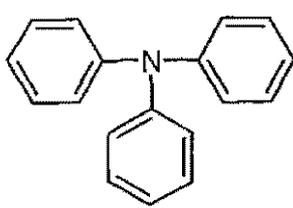


CLXXVII

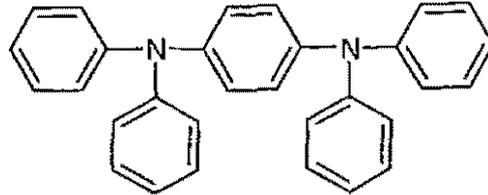


CLXXVIII

10

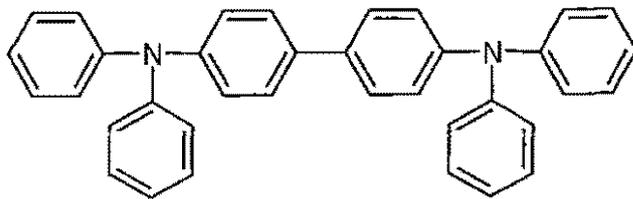


CLXXIX

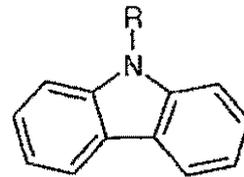


CLXXX

20

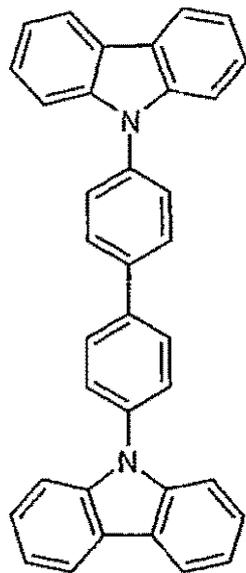


CLXXXI

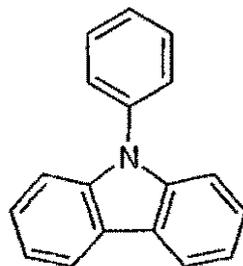


CLXXXII

30

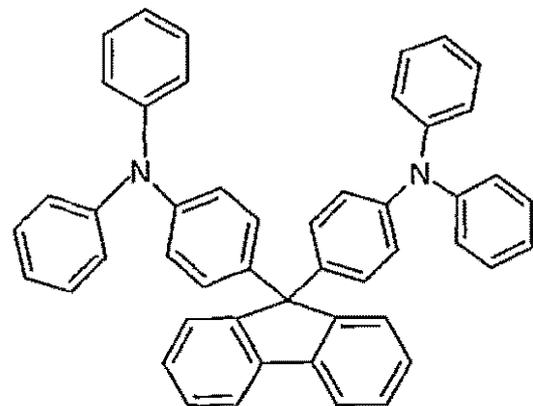


CLXXXIII



CLXXXIV

、または



CLXXXV

40

それは、非置換であるか、または、C₁ - 20 アルキル、C₂ - 20 アルケニル、C₁ - 20 アルコキシ、C₆ - 20 アリール、C₆ - 20 アリールオキシ、フルオロ、C₁ - 2

50

フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されており；

ここで、

Rはそれぞれ独立して、 C_{1-30} アルキル、 C_{2-30} アルケニル、 C_{1-30} アルコキシ、 C_{6-30} アリール、 C_{6-30} アリールオキシ、 C_{3-30} ヘテロアリール、 C_{1-30} ヘテロアルキル、およびそれらの組合せ、から選択され；

Xはそれぞれ独立して、O、S、または NR^1 であり、ここで R^1 は、 C_{1-30} アルキル、 C_{6-20} アリール、 C_{3-30} ヘテロアリール、 C_{1-30} ヘテロアルキル、またはそれらの組合せであり；そして

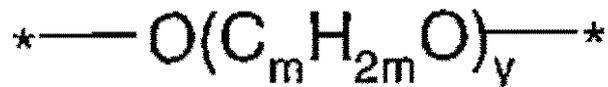
tはそれぞれ、0~4に等しい整数である、

請求項13に記載の化合物。

【請求項17】

前記化合物が、次式：

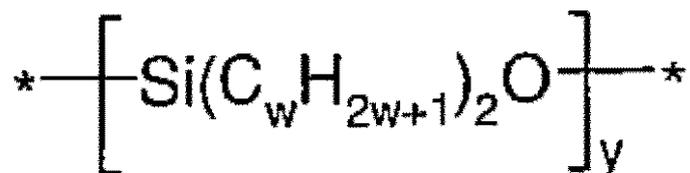
【化23】



の2価のポリ(オキシアルキレン)セグメント

または次式：

【化24】



(ここでmは1~6の整数、yは2~20の整数、そしてwは1~10の整数)、の2価のポリ(ジアルキルシロキサン)セグメントを含む少なくとも1つのソフトセグメントで置換されている、

請求項1に記載の化合物。

【請求項18】

前記化合物が、少なくとも1つのフルオロ、フルオロアルキル、またはペルフルオロアルキル基で置換されている、請求項1に記載の化合物。

【請求項19】

前記化合物が次式のものである、

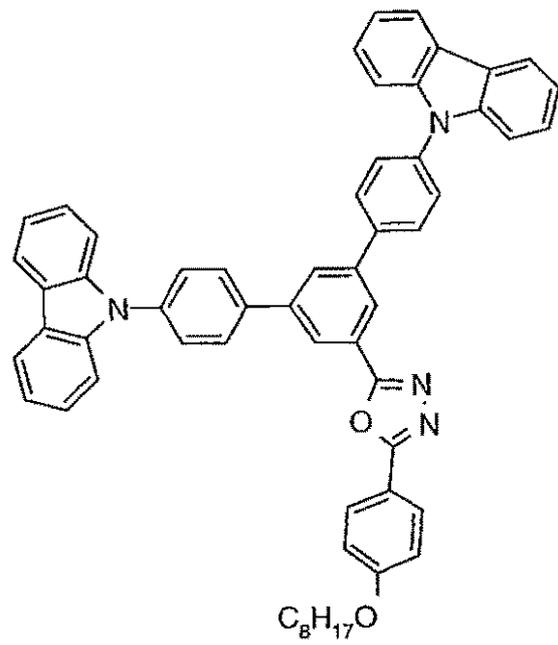
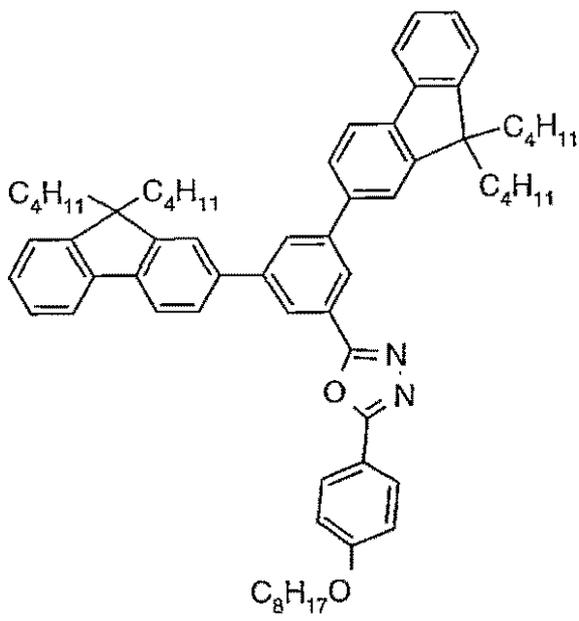
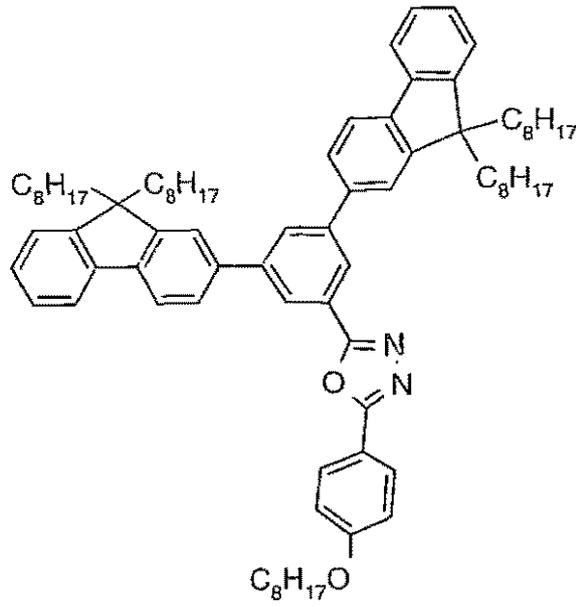
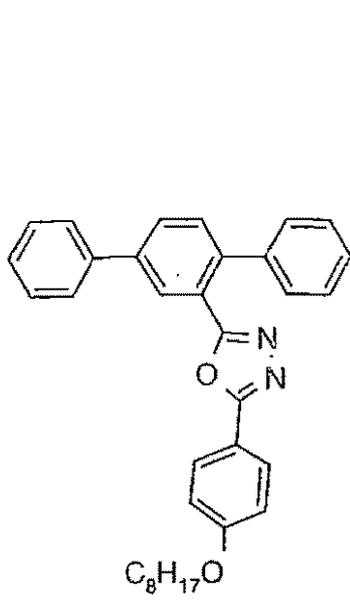
10

20

30

40

【化 2 5】



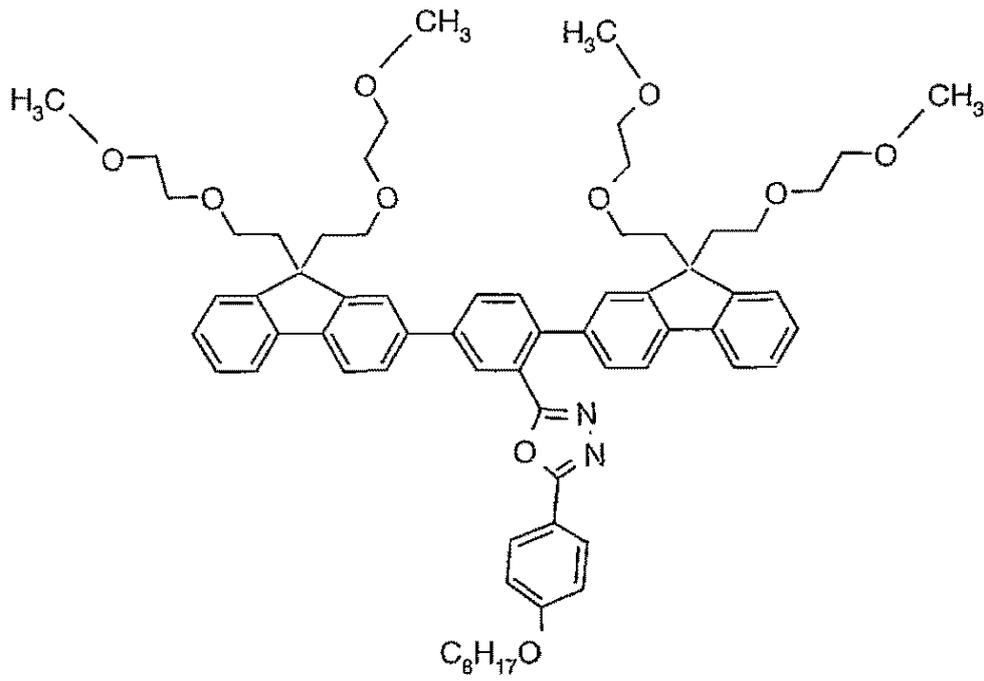
10

20

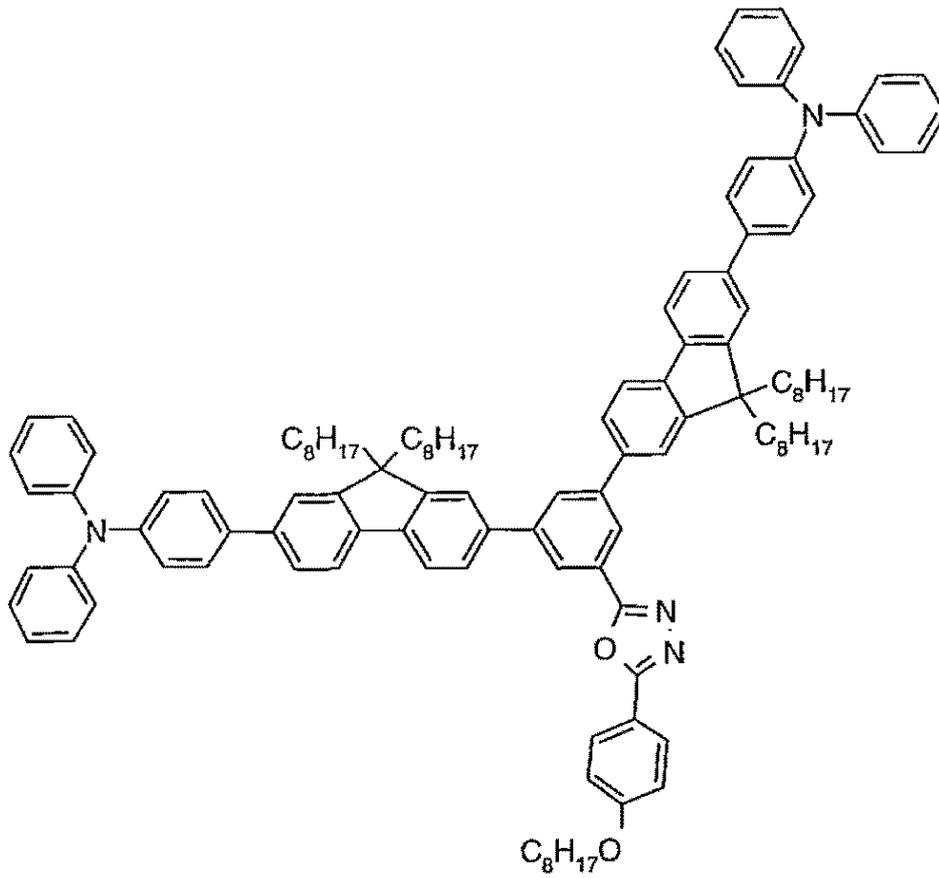
30

40

【化 2 6】

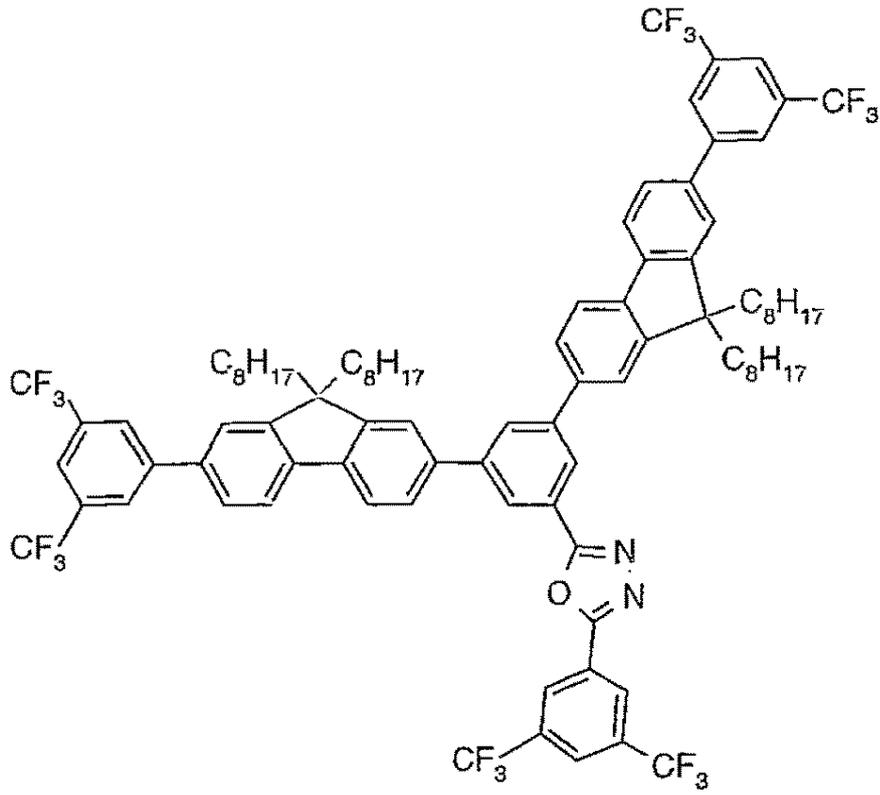


CCXIV

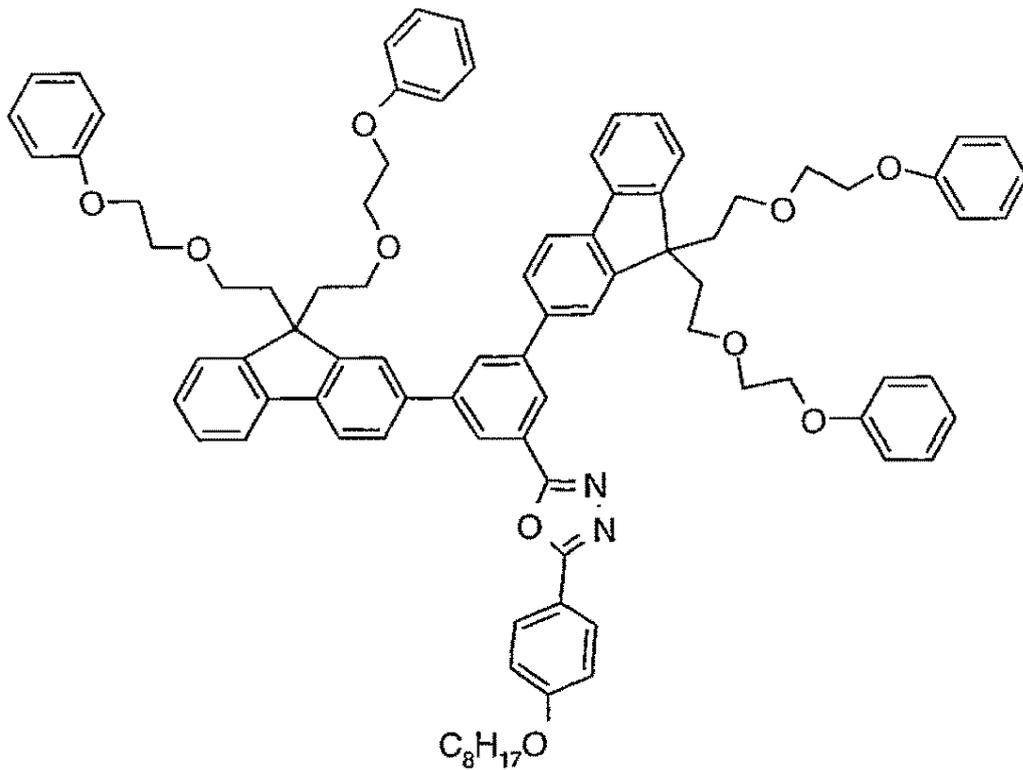


CCXV

【化 2 7】



CCXVI



CCXVII

または

請求項 1 に記載の化合物。

10

20

30

40

50

【請求項 20】

前記化合物が非晶質である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 21】

前記化合物が電子輸送物質である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 22】

前記化合物が、電子と正孔の両方を輸送する物質である、請求項 1 に記載の化合物。

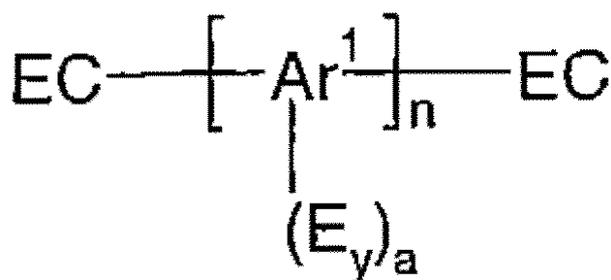
【請求項 23】

前記化合物が発光物質であって、また電子輸送物質でもある、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 24】

(a) 第一の芳香族コア、および第一の芳香族コアと共役する 2 つの第一の末端封止基を含む、第一の化合物であって、前記化合物が式 I :

【化 28】



I

10

20

30

(式中、

Ar^1 はそれぞれ独立して、フェニレン基アリーレンまたはナフタレン基アリーレンであって、それは、非置換であるか、またはアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキ、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、およびそれらの組合せから選択された 1 種または複数の基で置換されており；

a はそれぞれ独立して 1 または 2 であり；

E_y はそれぞれ独立して式 I I または式 I I I の構造であり；

物質、またはそれらの組合せから選択され、前記第二の化合物が、

前記第一の化合物の第一の芳香族コアを含む芳香族基であって、前記第二の化合物の芳香族基が、非置換であっても、前記第一の化合物の第一の芳香族コアの上に存在しているのと同じタイプの置換基で置換されていても、あるいは、前記第一の化合物の第一の芳香族コアの上に存在しない置換基で置換されていてもよい芳香族基；

前記第一の化合物の第一の末端封止基を含む第二の末端封止基であって、前記第二の末端封止基は、非置換であっても、第一の末端封止基の上に存在しているのと同じタイプの置換基で置換されていても、あるいは、第一の末端封止基の上には存在しない置換基で置換されていてもよい第二の末端封止基；

前記第一の化合物の第一の末端封止基の2価の基を含む、2価の基であって、前記第二の化合物の中の2価の基は、非置換であっても、第一の末端封止基の上に存在しているのと同じタイプの置換基で置換されていても、あるいは、第一の末端封止基の上には存在しない置換基で置換されていてもよい2価の基；または、それらの組合せ、

を有する、請求項24に記載の組成物。

10

【請求項28】

前記第二の化合物が、非ポリマー性であり、前記第二の化合物が、第二の芳香族コアと少なくとも1つの第二の末端封止基を含む、請求項27に記載の組成物。

【請求項29】

前記第二の化合物の第二の末端封止基が、前記第一の化合物の第一の末端封止基を含む、請求項28に記載の組成物。

20

【請求項30】

発光ポリマーをさらに含む、請求項28に記載の組成物。

【請求項31】

電場応答性ポリマーをさらに含む、請求項28に記載の組成物。

【請求項32】

不活性ポリマーをさらに含む、請求項28に記載の組成物。

【請求項33】

前記第二の化合物の第二の芳香族コアが、前記第一の化合物の第一の芳香族コアとは異なり、前記組成物が、第一の芳香族コアを含む第一のモノマーと、第二の芳香族コアを含む第二のモノマーとを含む、モノマー混合物をさらに含む、請求項29に記載の組成物。

30

【請求項34】

前記第二の化合物の第二の芳香族コアが、前記第一の化合物の第一の芳香族コアとは異なり、前記組成物が、第一の芳香族コアを含む第一のモノマーと、第二の芳香族コアを含む第二のモノマーとを含む、モノマー混合物の反応生成物であるポリマーをさらに含む、請求項29に記載の組成物。

【請求項35】

前記第二の化合物の第二の芳香族コアが、前記第一の化合物の第一の芳香族コアを含む、請求項28に記載の組成物。

【請求項36】

発光ポリマーをさらに含む、請求項35に記載の組成物。

40

【請求項37】

電場応答性ポリマーをさらに含む、請求項35に記載の組成物。

【請求項38】

不活性ポリマーをさらに含む、請求項35に記載の組成物。

【請求項39】

前記第二の化合物の第二の末端封止基が、前記第一の化合物の第一の末端封止基とは異なり、前記組成物が、第一の末端封止基または第一の末端封止基の2価の基を含む第一のモノマーと、第二の末端封止基または第二の末端封止基の2価の基を含む第二のモノマーとを含むモノマー混合物をさらに含む、請求項35に記載の組成物。

50

【請求項 40】

前記第二の化合物が、前記第一の化合物の第一の末端封止基とは異なる第二の末端封止基を有し、前記組成物が、第一の末端封止基または第一の末端封止基の2価の基を含む第一のモノマーと、第二の末端封止基または第二の末端封止基の2価の基を含む第二のモノマーとを含む、モノマー混合物の反応生成物であるポリマーをさらに含む、請求項35に記載の組成物。

【請求項 41】

前記第二の化合物が、第一の化合物の第一の芳香族コアを含む第一のモノマーを含むモノマー混合物の反応生成物を含むポリマーである、請求項24に記載の組成物。

【請求項 42】

前記第二の化合物が、第一の末端封止基または第一の末端封止基の基を含む第一のモノマーを含むモノマー混合物の反応生成物であるポリマーである、請求項24に記載の組成物。

10

【請求項 43】

前記組成物が非晶質である、請求項24に記載の組成物。

【請求項 44】

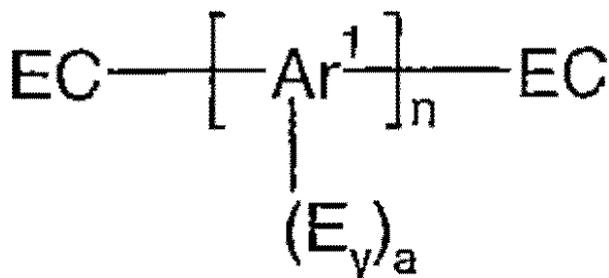
前記組成物が溶液加工可能である、請求項24に記載の組成物。

【請求項 45】

芳香族コアと、前記芳香族コアに共役している2つの末端封止基とを有する化合物を含み、前記化合物が式I：

20

【化 30】



I

30

(式中、

Ar^1 はそれぞれ独立して、フェニレン基アリーレンまたはナフタレン基アリーレンであって、それは、非置換であるか、またはアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキ、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、およびそれらの組合せから選択された1種または複数の基で置換されており；

40

a はそれぞれ独立して1または2であり；

E_y はそれぞれ独立して式I Iまたは式I I Iの構造であり；

コンバージョン層、またはそれらの組合せ、をさらに含む、請求項 4 7 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 4 9】

前記有機発光素子が、複数の層を有し、前記式 I の化合物が発光層の中に存在する、請求項 4 7 に記載の有機電子デバイス。

【請求項 5 0】

前記有機発光素子が、複数の層を有し、前記式 I の化合物が電荷輸送層の中に存在する、請求項 4 7 に記載の有機電子デバイス。

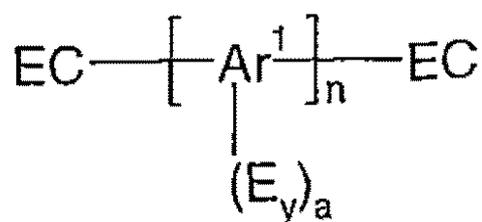
【請求項 5 1】

有機エレクトロルミネッセントデバイスを製造する方法であって：

10

(a) 芳香族コアおよび前記芳香族コアに共役している 2 つの末端封止基を有する化合物を含む転写層を含むドナーシートを作製する工程であって、前記化合物が式 I :

【化 3 2】



20

I

(式中、

Ar^1 はそれぞれ独立して、フェニレン基アリーレンまたはナフタレン基アリーレンであって、それは、非置換であるか、またはアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキ、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、およびそれらの組合せから選択された 1 種または複数の基で置換されており；

30

a はそれぞれ独立して 1 または 2 であり；

E_y はそれぞれ独立して式 I I または式 I I I の構造であり；

【背景技術】

【0002】

有機発光ダイオード（OLED）のような有機エレクトロルミネッセント（OEL）デバイスは、薄い形状であること、軽量であること、広い範囲の発光色を得ることが可能であること、駆動電圧が低いことなどの理由から、電子材料の分野で使用するのに望ましいものである。OLEDは、視覚媒体のバックライト、ピクセル化ディスプレイ、大規模発光型視覚媒体などの応用において、潜在的な用途を有している。

【0003】

そのようなデバイスに適した、エレクトロルミネッセント物質、電場応答性物質、および電荷輸送物質、およびそれらのデバイスを製造するための方法に関する研究開発が続けられている。場合によっては、物質を選択または開発することにより、単数または複数のそれらのデバイスの作製方法を容易とするようなことも可能である。

【0004】

ドナーシートからレセプター基板へ物質を像様に熱転写させることが、OELデバイスを形成させるための1つの方法として提案されている。有機エレクトロルミネッセントデバイスを形成させるために有機発光体を選択的に熱転写させることは、特に有用であることが知られている。

【0005】

分子状のオキサジアゾールおよびトリアゾール誘導体が、OLEDデバイスにおける電子輸送/正孔阻止物質として使用されてきた。一般的に使用されるオキサジアゾール誘導体の1つが、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)である。一般的に使用されるトリアゾール誘導体の1つが、3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)1,2,4-トリアゾール(TAZ)である。しかしながら、PBDまたはTAZを使用したOLEDデバイスでは多くの場合、その操作寿命が短い、それは、PBDまたはTAZの再結晶化、またはそれらによる凝集物の形成が起きて、そのため相分離および電荷キャリアのトラップの形成があり発光が阻止されるからである。

【0006】

ブレンドしたポリマー系でそれらの問題を解決しようとする取組みの中で、いくつかの研究グループが、PBDのような電子輸送構造をフレキシブルなポリマー鎖に結合させて、それにより非晶質物質を得ることを報告している。たとえば、オキサジアゾール側鎖を担持するポリメチルメタクリレートが報告されている。しかしながら、それらの物質をベースとしたデバイスの操作寿命が、PBDの凝集が原因で極めて短いことが見出された（たとえば、非特許文献1を参照されたい）。

【非特許文献1】ストルケリ(Sturkelj)ら、サイエンス(Science)、第267巻、p.1969(1995)

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、化合物、組成物、有機電子デバイス、および有機電子デバイスを作製するための方法に関する。より詳しくは、本発明は、-C=N-単位を含むペンダントしたヘテロアリアル基を有するアリーレン基を含む化合物および組成物に関する。それらの化合物は、有機エレクトロルミネッセントデバイスのような有機電子デバイスにおける電子輸送剤として使用することができる。

【0008】

本発明の1つの態様は、式Iで表される、芳香族コアと、その芳香族コアに共役結合している2つの末端封止基を有する化合物であり：

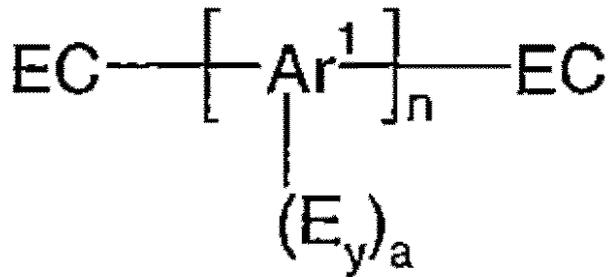
10

20

30

40

【化 1】



10

I

ここで、

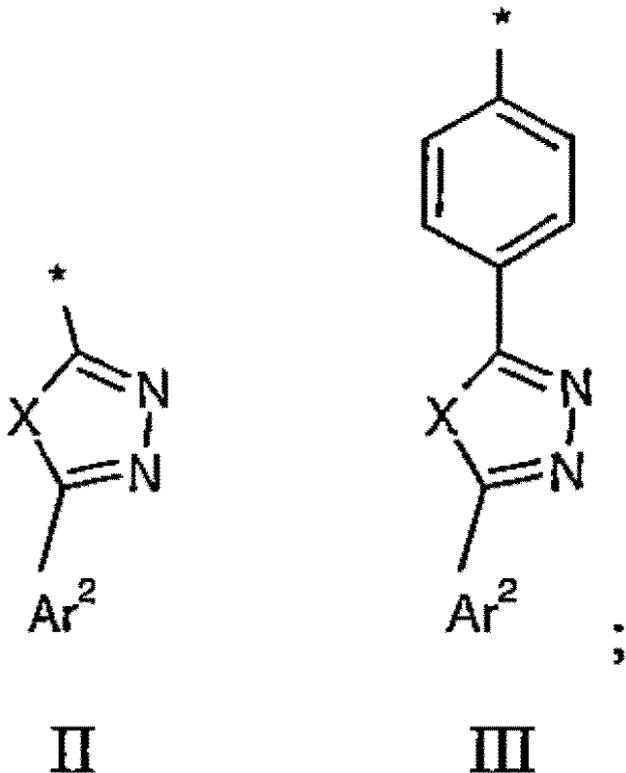
Ar¹ はそれぞれ独立して、フェニレン基アリーレンまたはナフタレン基アリーレンであって、それは、非置換であるか、またはアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキ、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、およびそれらの組合せから選択された 1 種または複数の基で置換されており；

20

a はそれぞれ独立して 1 または 2 であり；

E_y はそれぞれ独立して式 I I または式 I I I の構造であり；

【化 2】



30

40

50

Xはそれぞれ独立して、O、S、またはNR¹であるが、ここでR¹はアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、ヘテロアルキル、またはそれらの組合せであり；

Ar²はそれぞれ独立して炭素環アリーール基であって、それは、非置換であるか、または、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリーール、アリーールオキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリーール、アルキルオキサジアゾリル、アリーールオキサジアゾリル、アルキルトリアゾリル、アリーールトリアゾリル、ジアアリーールアミノ、アリーールジアアリーールアミノ、およびそれらの組合せから選択された1種または複数の基で置換されており；

アスタリスク(-*)はそれぞれ、その化合物において他の基への結合の位置を示し；

nは整数の1または2であり；そして、

末端封止基(EC)はそれぞれ独立して、炭素環アリーール、ヘテロアリーール、または第三級アミノアリーール基であって、それは、非置換であるか、または、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリーール、アリーールオキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリーール、およびそれらの組合せから選択された1種または複数の基で置換されており、ここで、ECの1つ以下が式IIまたは式IIIの基である。

【0009】

本発明のまた別な態様では、式Iで表される化合物と、電荷輸送物質、電荷阻止物質、発光物質、カラーコンバージョン物質、ポリマーバインダー、またはそれらの組合せである、少なくとも1種の他の化合物との組合せを含む組成物を提供する。

【0010】

本発明のさらに別な態様では、式Iで表される化合物を含む有機電子デバイスを提供する。いくつかの実施態様においては、その有機電子デバイスは有機エレクトロルミネッセントデバイスである。

【0011】

さらに、本発明は、有機エレクトロルミネッセントデバイスを製造するための方法を提供する。その方法には、(1)式Iで表される化合物を含む転写層を含むドナーシートを作製する工程、および(2)その転写層をレセプター基板の表面に転写させる工程、が含まれる。

【0012】

上述の本発明の概要は、本発明の開示されたすべての実施態様や、すべての実装例を記述しようとする意図しているものではない。図面と以下に続く詳細な説明により、それらの実施態様をより具体的に説明する。

【0013】

本発明は、以下の本発明の各種の実施態様の詳細な記述を、添付の図面と組み合わせて考えれば、より完全に理解することが可能であろう。

【0014】

本発明では、修正したり変更したりした各種の形態が可能であるが、その特質を例として図面に示し、詳細に説明する。しかしながらその意図は、本発明を記述された特定の実施態様に限定することではない、ということを理解されたい。それとは反対に、意図しているのは、本発明の精神と範囲に収まるすべての修正、等価物および変更を包含しようとするものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

定義

本明細書で使用するとき、用語の「a」、「an」および「the」は、「少なくとも1種(at least one)」と相互に置き換え可能に使用されていて、記述された要素の1つまたは複数の意味する。

【0016】

本明細書で使用するとき、化合物に関連して使用する場合の「活性な(active)

10

20

30

40

50

」という用語は、その化合物が正孔の輸送、電子の輸送、電子/正孔の再結合への関与、発光、またはそれらの組合せをすることが可能であるということの意味する。

【0017】

本明細書で使用するとき、「非晶質」という用語は、結晶性ではなく、溶媒から取り出したときにも結晶化しない化合物または組成物を意味する。

【0018】

本明細書で使用するとき、「アルキル」という用語には、非置換または置換の、直鎖状、分岐状、および環状アルキル基のいずれをも含む。そのアルキル基には典型的には、1 ~ 約30個の炭素原子を含む。いくつかの実施態様においては、そのアルキル基には1 ~ 約20個または1 ~ 約10個の炭素原子を含む。アルキル基の例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、*tert*-ブチル、イソプロピル、イソブチル、*n*-オクチル、*n*-ヘプチル、およびエチルヘキシル、などが挙げられるがこれらに限定される訳ではない。

10

【0019】

本明細書で使用するとき、「アルケニル」という用語は、1個または複数の脂肪族炭素-炭素二重結合を有する直鎖状、分岐状、または環状アルケンの1価の基を指し、非置換、置換の両方のアルケニル基を含む。そのアルケニル基には典型的には、2 ~ 約30個の炭素原子を含む。いくつかの実施態様においては、そのアルケニル基には、2 ~ 約20個または2 ~ 約10個の炭素原子を含む。アルケニル基の例としては、*n*-オクト-3-エニルおよび*n*-ヘプト-6-エニルなどが挙げられるがこれらに限定される訳ではない。そのアルケニル基は、炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合とを交互に有することもできる。たとえば、そのアルケニル基が、それぞれの炭素-炭素二重結合の間に炭素-炭素単結合を有するジエンまたはトリエンであってもよい。

20

【0020】

本明細書で使用するとき、「アルキレン」という用語は、直鎖状、分岐状、および環状のいずれをも含む2価の炭化水素基を含み、非置換および置換いずれのアルキレン基をも含む。そのアルキレン基は典型的には約30個までの炭素原子を含む。いくつかの実施態様においては、そのアルキレン基には、約20個までまたは約10個までの炭素原子を含む。本明細書で使用するとき、「アルキレン」の例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、およびイソプロピレン、などが挙げられるがこれらに限定される訳ではない。

30

【0021】

本明細書で使用するとき、「アルコキシ」という用語は、アルキル基に結合した酸素原子を有する基のことを指す。そのアルコキシ基には典型的には、1 ~ 約30個の炭素原子を含む。いくつかの実施態様においては、そのアルコキシ基には1 ~ 約20個または1 ~ 約10個の炭素原子を含む。例を挙げれば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、などである。アルコキシというのは、ヘテロアルキル基のサブセットである。アルコキシ基は、非置換であっても、置換されていてもよい。

【0022】

本明細書で使用するとき、「芳香族」という用語は、炭素環芳香族化合物または基、および複素芳香族化合物または基のいずれをも指す。炭素環芳香族化合物は、その芳香族環構造の中に炭素原子のみを含む化合物である。複素芳香族化合物は、その芳香族環構造の中で、環のなかにS、O、NおよびPから選択される少なくとも1個のヘテロ原子を含む化合物である。

40

【0023】

本明細書で使用するとき、「アリール」という用語は、1 ~ 10個の環、多重縮合環、またはそれらの組合せを有する1価の不飽和芳香族炭素環基を指す。すなわち、アリールは、炭素環芳香族化合物の1価の基である。いくつかの実施態様においては、そのアリール基は、10環まで、8環まで、6環まで、4環まで、3環まで、2環まで、または1個の芳香族環を有する。そのアリール基には、たとえば、約60個まで、約50個まで、約

50

40個まで、約30個まで、または約20個までの炭素原子を含むことができる。アリアル基の例としては、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、アントリル、ナフチル、アセナフチル、フェナントリル、ジヒドロフェナントレニル、アントラセニル、フルオレニル、9-シラフルオレニル、テトラヒドロピレニル、ペリレニル、スピロビスフルオレニル、フルオランテニル、ピレニル、ジヒドロピレニル、テトラヒドロピレニル、ルブレニル、クリセニル、5, 6, 12, 13-テトラヒドロジベンゾ [a , h] アントラセニル、6, 12-ジヒドロインデノ [1 , 2 - b] フルオレニル、5, 12-ジヒドロ-6H-インデノ [1 , 2 - b] フェナントレニル、ジヒドロフェナントレニル、およびベンゾ [g , h , I] ペリレニル、などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

【0024】

本明細書で使用する時、「アリーレン」という用語は、1~10個の環、多重縮合環、またはそれらの組合せを有する2価の不飽和芳香族炭素環基を指す。すなわち、アリーレンは、炭素環芳香族化合物の2価の基である。いくつかの実施態様においては、そのアリーレン基は、8環まで、6環まで、4環まで、3環まで、2環まで、または1個の芳香族環を有する。いくつかの例においては、アリーレン基には、60個までの炭素原子、50個までの炭素原子、40個までの炭素原子、30個までの炭素原子、または20個までの炭素原子を含む。アリーレン基の例としては、ベンゼン、ナフタレン、アセナフテン、フェナントレン、アントラセン、フルオレン、9-シラフルオレン、フルオランテン、ベンゾピレン、芳香族コレン、ジヒドロフェナントレン、テトラヒドロピレン、ペリレン、スピロビスフルオレン、ピレン、ルブレン、クリセンなどの2価の基が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。アリーレン基の具体例を挙げれば、ベンゼン-1, 3-ジイル、ベンゼン-1, 4-ジイル、ナフタレン-2, 7-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、ナフタレン-1, 4-ジイル、ナフタレン-1, 5-ジイル、アセナフテン-ジイル、フェナントレン-3, 8-ジイル、5, 6-ジヒドロフェナントレン-3, 8-ジイル、4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン-2, 7-ジイル、ピレン-2, 7-ジイル、フルオレン-2, 7-ジイル、9-シラフルオレン-2, 7-ジイル、アントラセン-9, 10-ジイル、ペリレン-3, 9-ジイル、ペリレン-3, 10-ジイル、スピロビスフルオレン-ジイル、5, 6, 12, 13-テトラヒドロジベンゾ [a , h] アントラセン-3, 10-ジイル、フルオランテン-ジイル、ルブレン-ジイル、クリセン-ジイル、ベンゾ [g , h , I] ペリレン-ジイルなどがある。

【0025】

本明細書で使用する時、「アリアルオキシ」という用語は、アリアル基に結合した酸素原子を有する基のことを指す。その例としてはフェノキシが挙げられるが、これに限定される訳ではない。

【0026】

以下の各式におけるアスタリスク (- *) は、化合物において他の基への結合の位置を示す。

【0027】

本明細書で使用する時、「炭素環」という用語は、炭素原子で形成された環のことを指す。その環構造の中には、ヘテロ原子は存在しない。

【0028】

本明細書で使用する時、「縮合多環アリーレン」という用語は、アリーレンのサブセットであって、3~約10個の縮合環を有する2価のアリーレン基を指す。いくつかの実施態様においては、その縮合多環アリーレンには、約8個までの縮合環、約6個までの縮合環、約4個までの縮合環、または3個の縮合環を含む。縮合多環アリーレン基の例としては、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、ピレン、ペリレン、ベンゾペリレン、ルブレン、クリセン、芳香族コレンなどの2価の基が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

【0029】

本明細書で使用する時、「共役の」という用語は、少なくとも2個の炭素-炭素二重

10

20

30

40

50

結合または三重結合を有して、炭素 - 炭素単結合と炭素 - 炭素二重結合または三重結合が交互に存在している不飽和化合物のことを指す。同様にして、「非共役の」という用語は、共役状態には無い不飽和化合物のことを指す。たとえば、非共役の芳香族基は、交互の炭素 - 炭素単結合と炭素 - 炭素二重結合または三重結合が交互に存在することを妨げる、2個またはそれ以上の炭素 - 炭素単結合を有することができる。

【0030】

本明細書で使用する時、「電場応答性な」という用語は、正孔を輸送する、電子を輸送する、または電子 / 正孔再結合に関与する化合物を指す。

【0031】

本明細書で使用する時、「電気化学的に安定な」という用語は、電気化学的な分解に対して安定であって、そのため、入り込むいかなる酸化および / または還元反応も、可逆性があるということの意味する。

【0032】

本明細書で使用する時、「フルオロアルキル」という用語は、少なくとも1個の水素原子をフッ素原子で置換したアルキル基のことを指す。

【0033】

本明細書で使用する時、「ヘテロアルキル」という用語には、直鎖状、分岐状、および環状アルキル基のいずれかであって、S、O、N、P、またはSiから独立して選択される1個または複数のヘテロ原子で、炭素原子を置き換えたものを含む。そのヘテロアルキル基には典型的には、1 ~ 約30個の炭素原子を含むが、10個までのヘテロ原子を含んでいてもよい。いくつかの実施態様においては、そのヘテロアルキル基には1 ~ 約20個または1 ~ 約10個の炭素原子を含む。アルコキシ基というのは、ヘテロアルキル基のサブセットである。ヘテロアルキル基の例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、3,6-ジオキサヘプチル、3-(トリメチルシリル)-プロピル、式 - $O(C_m H_{2m} O)_y$ - (ここで、mは1 ~ 6の整数であり、yは2 ~ 20の整数である)のセグメントを有するポリ(オキシアルキレン)基、および、式 - $[Si(C_w H_{2w+1})_2 O]_y$ - (ここでwは1 ~ 10の整数であり、yは2 ~ 20の整数である)のセグメントを有するポリ(ジアルキルシロキサン)基、などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。ヘテロアルキル基は、非置換であっても、置換されていてもよい。

【0034】

本明細書で使用する時、「ヘテロアリール」という用語は、環の中にS、O、NおよびPから独立して選択された1個または複数のヘテロ原子を含む、5員 ~ 7員の芳香族環の1個の基のことを指す。すなわち、ヘテロアリールとは、複素芳香族化合物の1個の基である。そのようなヘテロアリール環は、縮合されて1個または複数の環とすることもでき、また、他の複素環式環、ヘテロアリール環、アリール環、シクロアルケニル環、シクロアルキル環、およびそれらの組合せから選択される1 ~ 約10個の他の環を含んでいてもよい。いくつかの実施態様においては、そのヘテロアリール環は、8個までの他の環、6個までの他の環、4個までの他の環、3個までの他の環、2個までの他の環、または1個の他の環を有する。そのヘテロアリールには典型的には、約60個までの炭素原子を含む。いくつかの実施態様においては、ヘテロアリールには、約50個までの炭素原子、約40個までの炭素原子、約30個までの炭素原子、または約20個までの炭素原子を含む。ヘテロアリール基の例としては、フラニル、チオフェニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、イソチアゾリル、ピリジニル、ピリダジニル、ピラジニル、ピリミジニル、キノリニル、イソキノリニル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、カルバゾイル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンズイミダゾリル、シンノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、フタラジニル、ベンゾチアジアゾリル、ベンゾトリアジニル、フェナジニル、フェナントリジニル、アクリジニル、およびインダゾリル、シロール、などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

10

20

30

40

50

【0035】

本明細書で使用する時、「-C=N-単位を有するヘテロアリアル」というのは、ヘテロアリアルのサブセットであって、少なくとも1個の複素芳香族環の中に-C=N-単位を有するヘテロアリアルのことを指す。好適なものの例としては、オキサジアゾリル、N-置換-トリアゾリル、N-置換イミダゾリル、N-置換ピラゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、ピリジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、トリアジニル、テトラアゼニル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾチアジアゾリル、キノリニル、イソキノリニル、シンノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、フタラジニル、ベンゾトリアジニル、フェナジニル、フェナントリジニル、アクリジニル、などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

10

【0036】

本明細書で使用する時、「電子リッチなヘテロアリアル」というのは、ヘテロアリアルのサブセットであって、パイ結合系の中に、ヘテロ原子からの電子密度を供給することが可能なヘテロアリアルのことを指す。例としては、ジアリアルシラノリル、チオフエニル、ピチオフエニル、フラニル、N-アルキルカルバゾリル、N-アリアルカルバゾリル、N-アルキルピロリル、N-アリアルピロリル、などの1価の基が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

【0037】

本明細書で使用する時、「ヘテロアリーレン」という用語は、S、O、N、およびPから独立に選択された1個または複数のヘテロ原子を含む、5員~7員の芳香族環の芳香族2価の基を指す。すなわち、ヘテロアリーレンは、複素芳香族化合物の2価の基である。そのような複素芳香族環は、縮合されて1個または複数の環とすることもでき、また、他の複素環式環、ヘテロアリアル環、アリアル環、シクロアルケニル環、シクロアルキル環、およびそれらの組合せから選択される1~約10個の他の環を含んでいてもよい。いくつかの実施態様においては、その複素芳香族環は縮合されて、8個までの他の環、4個までの他の環、3個までの他の環、2個までの他の環、または1個の他の環となる。そのヘテロアリーレンには典型的には、約60個までの炭素原子を含む。いくつかの実施態様においては、ヘテロアリーレンには、約50個までの炭素原子、約40個までの炭素原子、約30個までの炭素原子、または約20個までの炭素原子を含む。ヘテロアリーレン基の例としては、フラン、チオフエン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、イソチアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピラジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、ベンゾフラン、ベンゾチオフエン、インドール、カルバゾール、ベンゾアキサゾール、ベンゾチゾール、ベンズイミジアゾール、シンノリン、キナゾリン、キノキサリン、フタラジン、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアジン、フェナジン、フェナントリジン、アクリジン、インダゾール、およびシローン、などの2価の基が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。ヘテロアリーレンの具体例としては、フラン-2,5-ジイル、チオフエン-2,4-ジイル、1,3,4-オキサジアゾール-2,5-ジイル、1,3,4-チアジアゾール-2,5-ジイル、1,3-チアゾール-2,4-ジイル、ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール-4,7-ジイル、1,3-チアゾール-2,5-ジイル、ピリジン-2,4-ジイル、ピリジン-2,3-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,4-ジイル、キノリン-2,3-ジイル、1,1-ジアルキル-1H-シロール-2,5-ジイル、などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

20

30

40

【0038】

本明細書で使用する時、「-C=N-単位を有するヘテロアリーレン」は、ヘテロアリーレンのサブセットであって、少なくとも1個の複素芳香族環の中に-C=N-単位を有するヘテロアリーレンを指す。-C=N-単位を有するヘテロアリーレンの例としては、オキサジアゾール、N-置換-トリアゾール、N-置換イミダゾール、N-置換ピラゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、ピリジン、ピリ

50

ダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、テトラゼン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアジアゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリン、キノキサリン、フタラジン、ベンゾトリアジン、フェナジン、フェンアントリジン、アクリジン、などの2価の基が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

【0039】

本明細書で使用する時、「電子リッチなヘテロアリーレン」というのは、ヘテロアリーレンのサブセットであって、パイ結合系の中に、ヘテロ原子からの電子密度を供給することが可能なヘテロアリーレンのことを指す。好適な例としては、ジアリールシラノール、チオフエン、ピチオフエン、フラン、N-アルキルカルバゾール、N-アリーールカルバゾール、N-アルキルピロール、N-アリーールピロール、などの2価の基が挙げられる。

10

【0040】

本明細書で使用する時、「不活性な」という用語は、化合物に関して使用する場合には、電場応答性がない、エレクトロルミネッセントでない、またはそれらを組み合わせた性質の化合物を意味する。

【0041】

本明細書で使用する時、「ナフタレン基アリーール」という用語は、アリーール基のサブセットであって、縮合ナフタレン環構造を有する1価の不飽和芳香族炭素環基を指す。非置換のナフタレン基アリーールは、2つの縮合芳香族環を有する。ナフタレン基アリーールの例としては、ナフタレン-2-イル、ナフタレン-1-イル、ナフタレン-7-イル、ナフタレン-6-イル、ナフタレン-4-イル、ナフタレン-5-イル、アセナフテニル、

20

【0042】

本明細書で使用する時、「ナフタレン基アリーレン」という用語は、アリーレン基のサブセットであって、縮合ナフタレン環構造を有する2価の不飽和芳香族炭素環基を指す。非置換のナフタレン基アリーレンは、2つの炭素環芳香族環を有する。ナフタレン基アリーレンの例としては、ナフタレン-2,7-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、ナフタレン-1,4-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、アセナフテン-ジイル、などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

【0043】

本明細書で使用する時、「ペルフルオロアルキ」という用語は、すべての水素原子をフッ素原子で置き換えたアルキル基を指す。ペルフルオロアルキルは、フルオロアルキルのサブセットである。

30

【0044】

本明細書で使用する時、「フェニレン基アリーール」という用語は、アリーールのサブセットであって、1個、2個または3個の共役フェニルまたはフェニレン環（たとえば、フェニル、ビフェニル、およびテルフェニル）を有する1価の不飽和芳香族炭素環基を指しているが、それらは場合によっては、アルキレンまたは2置換シリレン（ $-Si(R)_2-$ ）の2価の基によって縮合されているが、ここでRはそれぞれ独立して、 C_{1-30} アルキル、 C_{2-30} アルケニル、 C_{1-30} アルコキシ、 C_{6-20} アリーール、 C_{6-20} アリーールオキシ、 C_{1-30} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリーール、フルオロ、 C_{1-30} フルオロアルキル、 C_{1-30} ペルフルオロアルキル、およびそれらの組合せから選択される。非置換のフェニレン基アリーールは3個までの炭素環芳香族環を有する。好適なフェニレン基アリーールの例としては、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、5,6-ジヒドロフェナントレニル、4,5,9,10-テトラヒドロピレニル、フルオレニル、9-シラフルオレニル、スピロビスフルオレニル、6,12-ジヒドロインデノ[1,2-b]フルオレニル、5,12-ジヒドロ-6H-インデノ[1,2-b]フェナントレニル、5,6,12,13-テトラヒドロジベンゾ[a,h]アントラセニル、などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

40

【0045】

本明細書で使用する時、「フェニレン基アリーレン」という用語は、アリーレン基の

50

サブセットであって、1個、2個または3個の共役フェニレン環（たとえば、フェニレン、ピフェニレン、およびテルフェニレン）を有する2価の不飽和芳香族炭素環基を指しているが、それらは場合によっては、アルキレンまたは2置換シリレン（ $-Si(R)_2-$ ）の2価の基によって縮合されているが、ここでRはそれぞれ独立して、 C_{1-30} アルキル、 C_{2-30} アルケニル、 C_{1-30} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、 C_{1-30} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリール、フルオロ、 C_{1-30} フルオロアルキル、および C_{1-30} ペルフルオロアルキル、ならびにそれらの組合せ、である。非置換のフェニレン基アリーレンは3個までの炭素環芳香族環を有する。フェニレン基アリーレンの例としては、ベンゼン-1,3-ジイル、ベンゼン-1,4-ジイル、フェナントレン-3,8-ジイル、5,6-ジヒドロフェナントレン-3,8-ジイル、4,5,9,10-テトラヒドロピレン-2,7-ジイル、フルオレン-2,7-ジイル、9-シラフルオレン-2,7-ジイル、スピロビスフルオレン-2,7-ジイル、6,12-ジヒドロインデノ[1,2-b]フルオレン-2,8-ジイル、5,12-ジヒドロ-6H-インデノ[1,2-b]フェナントレン-3,10-ジイル、5,6,12,13-テトラヒドロジベンゾ[a,h]アントラセン-3,10-ジイル、などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

10

【0046】

本明細書で使用するとき、「小分子」という用語は、ポリマー性ではない（たとえば、繰り返し単位が存在したとしても、その繰り返し単位が3つを超えない）化合物を指す。

【0047】

本明細書で使用するとき、「溶液加工可能な（solution processible）」という用語は、溶液の中に溶解させることが可能な化合物または組成物を指す。いくつかの実施態様においては、溶液加工可能な化合物または組成物は、溶液から薄膜としてコーティングすることができる。別の実施態様においては、組成物の化合物の溶液を基板に塗布することができる。たとえば、その溶液を基板の上に印刷またはコーティングすることができる。

20

【0048】

本明細書で使用するとき、「置換基」という用語は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、などを指す。式Iにおける各種の基は、たとえば、 C_{1-30} アルキル、 C_{2-30} アルケニル、 C_{1-30} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、 C_{1-30} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリール、フルオロ、 C_{1-30} フルオロアルキル、および C_{1-30} ペルフルオロアルキル、から選択される1種または複数の基により置換することができる。

30

【0049】

本明細書で使用するとき、「第三級芳香族アミン」という用語は、1個または複数の第三級窒素中心を有し、それぞれの窒素中心が3つの芳香族炭素中心と結合されているようなタイプの分子化合物を指す。第三級芳香族アミンの例を挙げれば、ジアリールアニリン；アルキルカルバゾール；アリールカルバゾール；およびテトラアリールジアミン、たとえば、N,N,N',N'-テトラアリールベンジジン、N,N,N',N'-テトラアリール-1,4-フェニレンジアミン、N,N,N',N'-テトラアリール-2,7-ジアミノフルオレン誘導体、たとえば欧州特許出願公開第0953624A1号明細書および欧州特許出願公開第0879868A2号明細書に教示されているもの、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン（別名TPD）、N,N'-ビス(3-ナフタレン-2-イル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン（別名NPB）、1,4-ビス(カルバゾリル)ピフェニル（別名CBP）、およびその他のテトラアリールジアミン誘導体、たとえば、B.E.コーエン（B.E.Koene）ら、ケミストリー・オブ・マテリアルズ（Chem. Mater.）、第10巻、p.2235~2250（1998）、米国特許第5,792,557号明細書、米国特許第5,550,290号明細書、および欧州特許出願公開第0891121A

40

50

1号明細書に記載されているようなもの；ペルアリールトリアミン誘導体、たとえば米国特許第6,074,734号明細書および欧州特許出願公開第0827367A1号明細書に記載されているようなもの；スターバーストアミン誘導体、たとえば4,4',4''-トリス(N,N-ジアリールアミノ)トリフェニルアミンおよび1,3,5-トリス(4-ジアリールアミノフェニル)ベンゼン、4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(別名TDATA)、4,4',4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(別名mTDATA)；1,3,5-トリス(4-ジフェニルアミノフェニル)ベンゼン(TDAPB)；ならびにその他の dendritic およびスピロアミン誘導体、たとえば欧州特許出願公開第0650955A1号明細書、トキト(Tokitto)ら、ポリマー・プレプリント(アメリカン・ケミカル・ソサイエティ、ディビジョン・オブ・ポリマー・ケミストリー)(Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.))、第38巻(第1号)、p.388~389(1997)、タマケ(Tamake)ら、ケミカル・コミュニケーションズ(Chem. Commun.)、p.2175~2176(1996)、およびトキト(Tokitto)ら、アプライド・インスチ・フィジックス(Appl. Inst. Phys.)、第70巻(第15号)、p.1929~1931(1997)に教示されているようなもの、などがある。

10

【0050】

本明細書で使用するとき、「第三級芳香族アミノアリアル」という用語は、先に定義した第三級芳香族アミンの1価の芳香族環基を指す。

20

【0051】

本明細書で使用するとき、「第三級芳香族アミノアリーレン」という用語は、先に定義した第三級芳香族アミンの2価の不飽和芳香族炭素環基を指す。

【0052】

化合物

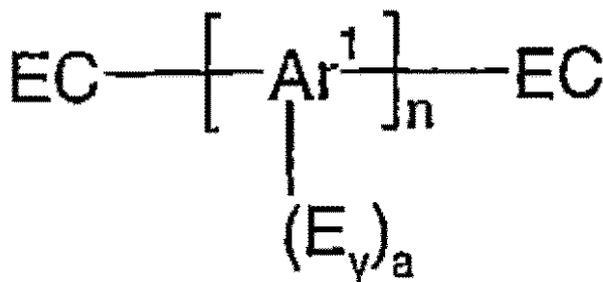
本発明の1つの態様では、芳香族コアと、その芳香族コアに共役結合している2つの末端封止基(EC)とを有する化合物を提供する。その芳香族コアには、-C=N-単位を含むペンダントヘテロアリール基を有する、フェニレン基アリーレンまたはナフタレン基アリーレンを含む。その化合物は有機電子デバイスに使用することができる。たとえば、それらの化合物は、有機エレクトロルミネッセントデバイスのような有機電子デバイスにおける電子輸送物質として使用することができる。

30

【0053】

その化合物は式Iで表される構造を有している：

【化3】



40

I

ここで、

Ar¹ はそれぞれ独立して、フェニレン基アリーレンまたはナフタレン基アリーレンで

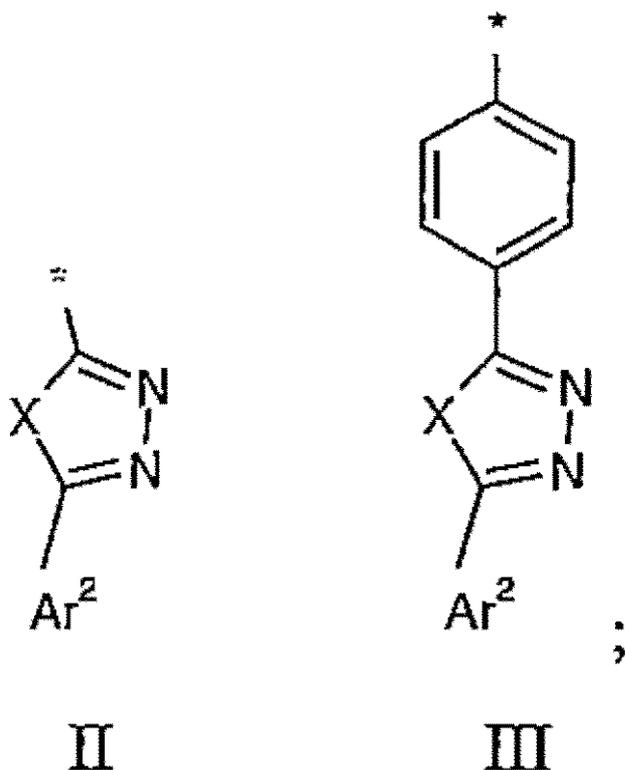
50

あって、それは、非置換であるか、またはアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキ、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、およびそれらの組合せから選択された1種または複数の基で置換されており；

a はそれぞれ独立して1または2であり；

E_y はそれぞれ独立して式 I I または式 I I I の構造であり；

【化4】



10

20

X はそれぞれ独立して、O、S、またはNR¹であるが、ここでR¹はアルキル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロアルキル、またはそれらの組合せであり；

30

Ar² はそれぞれ独立して炭素環アリール基であって、それは、非置換であるか、または、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、アルキルオキサジアゾリル、アリーロキサジアゾリル、アルキルトリアゾリル、アリールトリアゾリル、ジアリールアミノ、アリールジアリールアミノ、およびそれらの組合せから選択された1種または複数の基で置換されており；

アスタリスク(-*)はそれぞれ、その化合物において他の基への結合の位置を示し；

n は整数の1または2であり；そして、

末端封止基(EC)はそれぞれ独立して、炭素環アリール、ヘテロアリール、または第三級アミノアリール基であって、それは、非置換であるか、または、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、およびそれらの組合せから選択された1種または複数の基で置換されており、ここで、ECの1つ以下が式 I I または式 I I I の基である。

40

【0054】

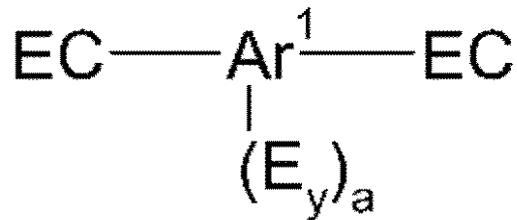
本明細書で使用するとき、「芳香族コア」という用語は、式 I の化合物で、末端封止基ではない部分を指す。芳香族コアとしては、炭素環アリーレン基、ヘテロアリーレン基、第三級芳香族アミノアリーレン基、およびそれらの組合せを挙げることができる。「芳香族コア」という用語は、なにか特定の合成方法や合成順序に関わるものではない。

50

【 0 0 5 5 】

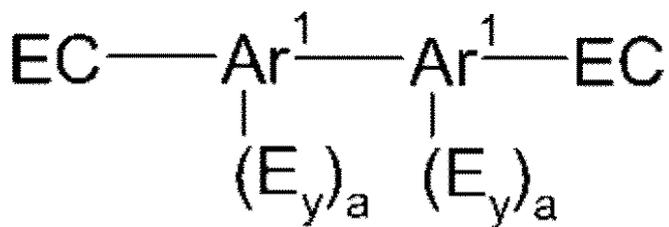
式 I の化合物は、式 I V または V の化合物であってもよい：

【 化 5 】



10

IV



20

V

30

その末端封止基 (E C) は同一であってもよいし、異なってもよい。

【 0 0 5 6 】

それらの化合物は、溶液加工が可能であって、有機電子デバイスにおいて使用するための薄膜を形成することができる。いくつかの実施態様においては、末端封止基と芳香族コアを選択することで、非晶質な化合物を得ることも可能である。

【 0 0 5 7 】

式 I の化合物は、有機電子デバイスにおける電子輸送剤として用いることができる。その芳香族コアには、- C = N - 単位 (すなわち、式 I における E_y) を有する、少なくとも 1 個のヘテロアリール基を含む。- C = N - 単位は、炭素 - 炭素二重結合に比較して電子不足となる傾向がある。いくつかの実施態様においては、この - C = N - 単位が、電子輸送性および電子注入性をその化合物に与えることができる。Ar¹ 基および末端封止基を選択することによって、その化合物にさらなる機能を付与することも可能である。たとえば、いくつかの実施態様においては、その化合物を、電子輸送剤、さらには正孔輸送分子として使用することが可能である。また別な実施態様においては、その化合物を、電子輸送分子、さらには発光性分子として使用することもできる。

40

【 0 0 5 8 】

置換基は、Ar¹ - (E_y)_a 基の上、末端封止基の上、またはそれらの組合せに、存在させることができる。それらの置換基は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキ、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択することができる。いくつかの実

50

施態様においては、それらの化合物は、 C_{1-30} アルキル、 C_{2-30} アルケニル、 C_{1-30} アルコキシ、 C_{6-30} アリール、 C_{6-30} アリールオキシ、フルオロ、 C_{1-30} フルオロアルキル、 C_{1-30} ペルフルオロアルキル、 C_{1-30} ヘテロアルキル、 C_{3-30} ヘテロアリール、およびそれらの組合せを用いて置換される。たとえば、それらの化合物は、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、フルオロ、 C_{1-20} フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリール、およびそれらの組合せを用いて置換することができる。

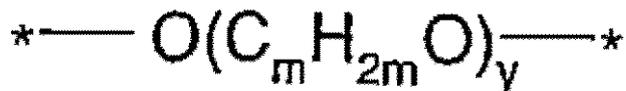
【0059】

置換基によって、たとえば、有機溶媒中へのその化合物の溶解性、組成物中の他の物質とのその化合物の混和性、溶液加工性、またはそれらの性質の組合せを、向上させることが可能である。それらの置換基は、溶解パラメーターを変更したり、イオン化ポテンシャルを変更したり、電子親和力を変更したり、望ましくない発光を起こす分子内および分子間相互作用を抑制したり、あるいは、それらを各種組み合わせで実行したりすることを可能とする。たとえば、置換基によって、化合物を薄膜に成形する際の化合物の凝集や相分離を抑制することもできる。

【0060】

本発明の化合物のいくつかの実施態様においては、その置換基に式VI：

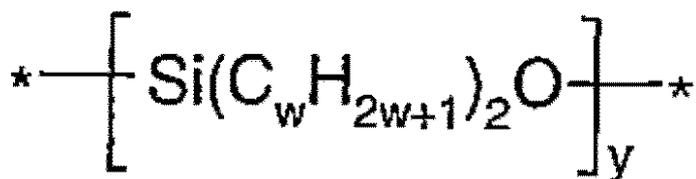
【化6】



VI

の2価のポリ(オキシアルキレン)ソフトセグメント
または式VII：

【化7】



VII

(ここでmは1~6の整数、yは2~20の整数、そしてwは1~10の整数である)
の2価のポリ(ジアルキルシロキサン)ソフトセグメントを含む。いくつかの実施態様においては、ポリ(オキシアルキレン)またはポリ(ジアルキルシロキサン)ソフトセグメントは、アルキル、アリール、またはヘテロアリール基に結合させることができる。その置換基は、たとえば、式VIIIIを有する：

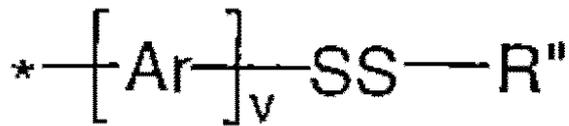
10

20

30

40

【化 8】



VIII

10

ここでSSは、ポリ（オキシアルキレン）またはポリ（ジアルキルシロキサン）ソフトセグメントであり、Arはアリーレン基、vは整数の0または1、そしてR''は、アリール、ヘテロアリール、またはアルキルである。いくつかの例においては、R''は立体的に束縛された基である。式VIIIで表される基は、望ましくないエキシマーまたはエキシプレックス発光をもたらす分子間または分子内配置が起きることを抑制することができる。

【0061】

他の実施態様においては、本発明の化合物は、フルオロ、C₁ - C₃₀フルオロアルキル、C₁ - C₃₀ペルフルオロアルキルから選択された1種または複数の基を用いて置換することができる。それらの置換基は、それらの化合物の溶解性および成膜性を改良することができ、それらの化合物のイオン化ポテンシャルや電子親和力を上げることができ、あるいはそれらを組合せて可能とする。イオン化ポテンシャルおよび電子親和力が高い化合物は、有機エレクトロルミネッセントデバイスに用いた場合、より容易に電子を注入し、正孔を阻止することができる。フルオロ、フルオロアルキル、またはペルフルオロアルキル置換基はさらに、化合物の蒸気圧を低下させ、より容易に蒸着できるようにする。

20

【0062】

いくつかの実施態様においては、光ルミネッセント失活剤として知られている、たとえばアリールカルボニルおよびニトロ基のような置換基は望ましくないが、その理由は、そのような基は、有機エレクトロルミネッセントデバイスのエレクトロルミネッセント効率を低下させる可能性があるからである。いくつかの実施態様においては、電気化学的脱離反応に関与することが知られている、たとえばアルキルアミンのような置換基は望ましくないが、その理由は、そのような基は、有機エレクトロルミネッセントデバイスの操作寿命を劣化させる可能性があるからである。いくつかの実施態様においては、電気化学的脱離反応に関与する滴定可能なプロトンを含む、たとえば第一級または第二級アミン、フェノール、アルコールなどの置換基は望ましくないが、その理由は、そのような基は、有機エレクトロルミネッセントデバイスの操作中に水素に還元される可能性があるからである。水素が生成すると、カソードの剥離を起し、有機エレクトロルミネッセントデバイスの究極的な破損につながる可能性がある。塩素、臭素、ヨウ素、ボロン酸、およびボロン酸エステル置換基は、いくつかの実施態様においては、電気化学的な不安定さの原因となりうる。そのような基は、本発明の化合物中に不純物として存在する場合には、約1000重量ppm未満の量で存在させなければならない。さらにパラフルオロフェニルのような基も望ましくないが、その理由は、そのような基は、不可逆的な電気化学的分解を受けやすいからである。しかしながら、他に望ましい特性が得られるのであれば、これらの基のいずれかを含んでいてもよい。

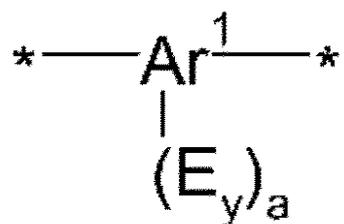
30

40

【0063】

本発明の化合物は、芳香族コアの中に1個または2個の式IXの基を含む。

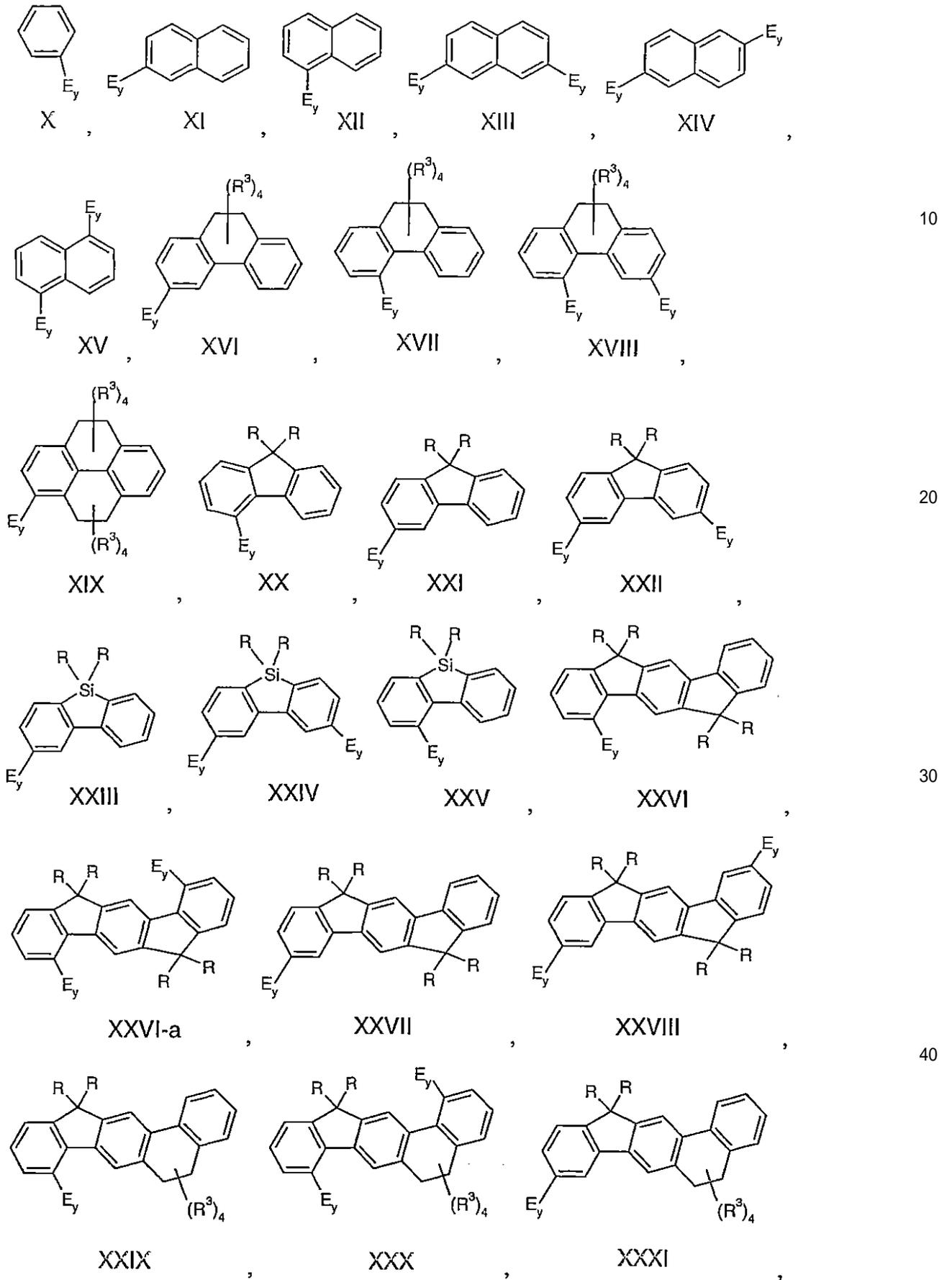
【化 9】



IX

式 IX の基は、それぞれ独立してフェニレン基アリーレンまたはナフタレン基アリーレンである。好適な式 IX の基としては、次式で表されるものの 2 価の基などが挙げられる（これらに限定される訳ではない）が、

【化 1 0】



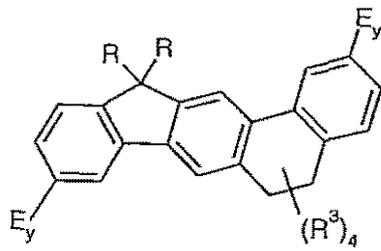
10

20

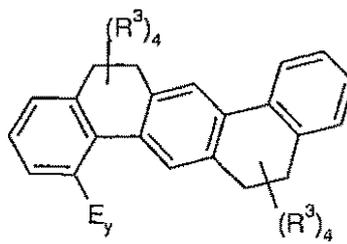
30

40

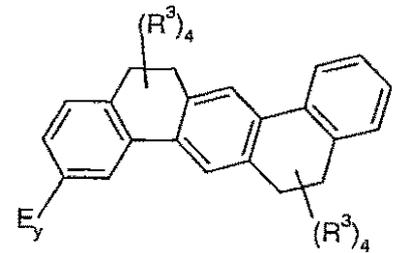
【化 1 1】



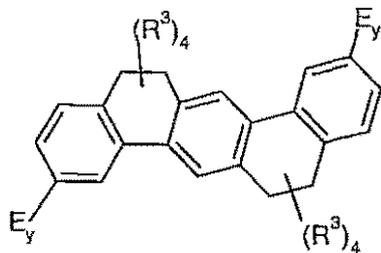
XXXII



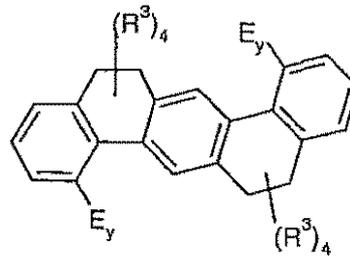
XXXIII



XXXIV



XXXV



XXXVI

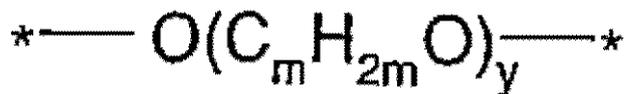
、または

それは、非置換であるか、または、 $C_1 - 20$ アルキル、 $C_2 - 20$ アルケニル、 $C_1 - 20$ アルコキシ、 $C_6 - 20$ アリール、 $C_6 - 20$ アリールオキシ、フルオロ、 $C_1 - 20$ フルオロアルキル、 $C_1 - 20$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 - 20$ ヘテロアルキル、 $C_3 - 20$ ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されている。Rはそれぞれ独立して、 $C_1 - 30$ アルキル、 $C_2 - 30$ アルケニル、 $C_1 - 30$ アルコキシ、 $C_6 - 30$ アリール、 $C_6 - 30$ アリールオキシ、 $C_3 - 30$ ヘテロアリール、 $C_1 - 30$ ヘテロアルキル、およびそれらの組合せ、である。R³はそれぞれ独立して、水素、 $C_1 - 30$ アルキル、 $C_2 - 30$ アルケニル、 $C_1 - 30$ アルコキシ、 $C_6 - 30$ アリール、 $C_6 - 30$ アリールオキシ、 $C_3 - 30$ ヘテロアリール、 $C_1 - 30$ ヘテロアルキル、およびそれらの組合せ、から選択される。

【0064】

芳香族コアの中のRまたはR³基のいずれであっても、式VI:

【化 1 2】



VI

の2価のポリ(オキシアルキレン)ソフトセグメント
または式VII:

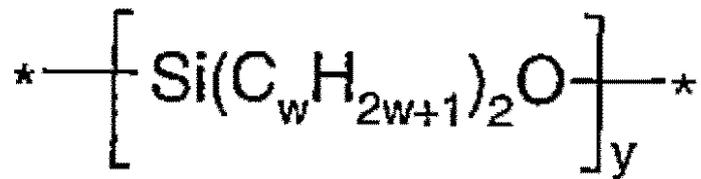
10

20

30

40

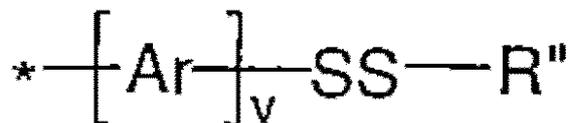
【化 1 3】



VII

(ここで m は 1 ~ 6 の整数、 y は 2 ~ 20 の整数、そして w は 1 ~ 10 の整数である) の 2 価のポリ(ジアルキルシロキサン)ソフトセグメントを含むことができる。いくつかの実施態様においては、ポリ(オキシアルキレン)またはポリ(ジアルキルシロキサン)ソフトセグメントは、アルキル、アリール、またはヘテロアリール基に結合させることができる。その置換基は、たとえば、式 VII I を有し：

【化 1 4】



VIII

ここで SS は、ポリ(オキシアルキレン)またはポリ(ジアルキルシロキサン)ソフトセグメントであり、 Ar はアリーレン基、 v は整数の 0 または 1、そして R'' は、アリール、ヘテロアリール、またはアルキルである。いくつかの例においては、 R'' は立体的に束縛された基である。式 VII I で表される基は、望ましくないエキシマーまたはエキシプレックス発光をもたらす分子間または分子内配置が起きることを抑制することができる。

【0065】

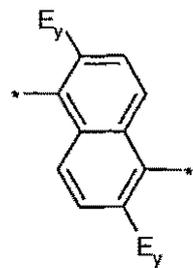
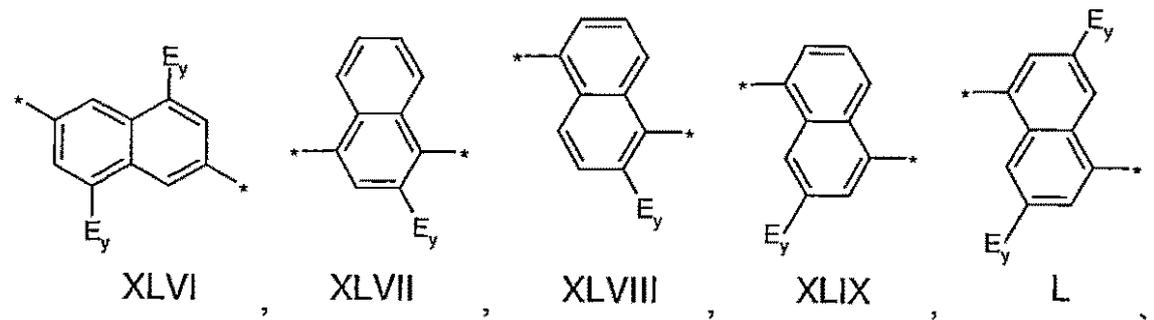
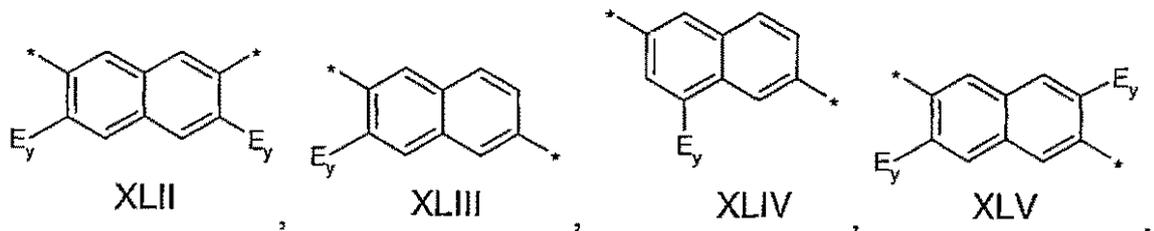
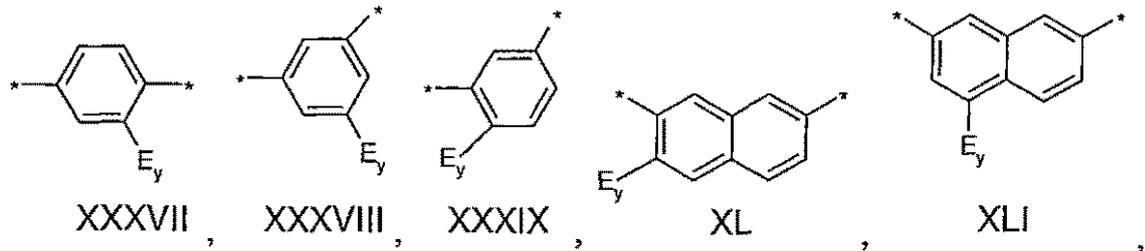
いくつかの化合物においては、少なくとも 1 つの式 IX の 2 価の基を次式のものから選択することができるが、

10

20

30

【化15】



それは、非置換であるか、または、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、フルオロ、 C_{1-20} フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されている。

【0066】

また別な化合物においては、少なくとも1つの式IXの2価の基を次式のものから選択

することができるが、

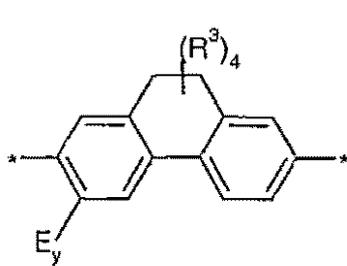
10

20

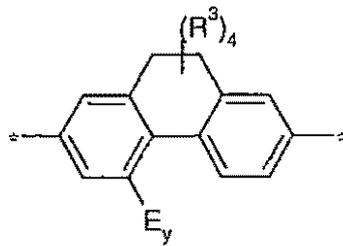
30

40

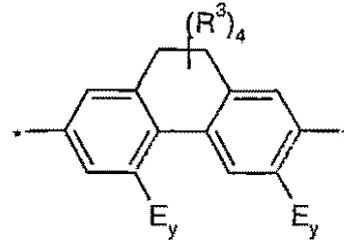
【化 1 6】



LII



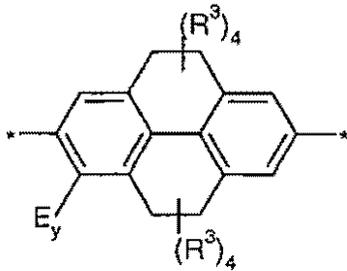
LIII



LIV

、および

10



LV

20

それは、非置換であるか、または、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、フルオロ、 C_{1-20} フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されている。 R^3 はそれぞれ独立して、水素、 C_{1-30} アルキル、 C_{2-30} アルケニル、 C_{1-30} アルコキシ、 C_{6-30} アリール、 C_{6-30} アリールオキシ、 C_{3-30} ヘテロアリール、 C_{1-30} ヘテロアルキル、およびそれらの組合せ、から選択される。

【0067】

30

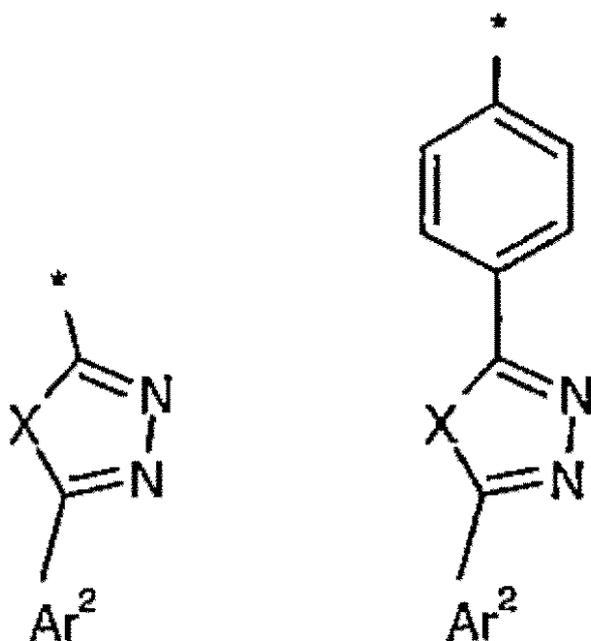
さらに別な化合物においては、少なくとも1つの式IXの2価の基を次式のものから選択するが、

C_{2-0} アルコキシ、 C_{6-2-0} アリール、 C_{6-2-0} アリールオキシ、フルオロ、 C_{1-2-0} フルオロアルキル、 C_{1-2-0} ペルフルオロアルキル、 C_{1-2-0} ヘテロアルキル、 C_{3-2-0} ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されている。R はそれぞれ独立して、 C_{1-3-0} アルキル、 C_{2-3-0} アルケニル、 C_{1-3-0} アルコキシ、 C_{6-3-0} アリール、 C_{6-3-0} アリールオキシ、 C_{3-3-0} ヘテロアリール、 C_{1-3-0} ヘテロアルキル、およびそれらの組合せ、から選択される。R³ はそれぞれ独立して、水素、 C_{1-3-0} アルキル、 C_{2-3-0} アルケニル、 C_{1-3-0} アルコキシ、 C_{6-3-0} アリール、 C_{6-3-0} アリールオキシ、 C_{3-3-0} ヘテロアリール、 C_{1-3-0} ヘテロアルキル、およびそれらの組合せ、から選択される。

【0068】

式 I における E_y はそれぞれ、式 II または式 III の 1 価の基であり：

【化18】



II

III

ここで、X はそれぞれ独立して、O、S、または NR¹ であるが、ここで R¹ はアルキル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロアルキル、またはそれらの組合せである。式 II および式 III における Ar² はそれぞれ独立して、炭素環アリール基である。この Ar² 基は典型的には C_{6-4-0} 炭素環アリール基である。Ar² 基は、Ar² に含まれる炭素環芳香族環を介して、E_y の残りの部分に結合されている。すなわち Ar² は、式 II および式 III における複素環式環と共役している。

【0069】

いくつかの実施態様においては、Ar² は、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、アントリル、ナフチル、アセナフチル、フェナントリル、ジヒドロフェナントレニル、アントラセニル、フルオレニル、9-シラフルオレニル、テトラヒドロピレニル、ペリレニル、スピロビスフルオレニル、フルオランテニル、ピレニル、ジヒドロピレニル、テトラヒドロピレニル、ルブレニル、クリセニル、5,6,12,13-テトラヒドロジベンゾ[a, h]アントラセニル、6,12-ジヒドロインデノ[1,2-b]フルオレニル、5,12-ジヒドロ-6H-インデノ[1,2-b]フェナントレニル、ジヒドロフェナントレニル、およびベンゾ[g, h, I]ペリレニル、から選択されるアリール基であり、それらは、非置換であるか、または、 C_{1-2-0} アルキル、 C_{2-2-0} アルケニル、 C_{1-2-0}

10

20

30

40

50

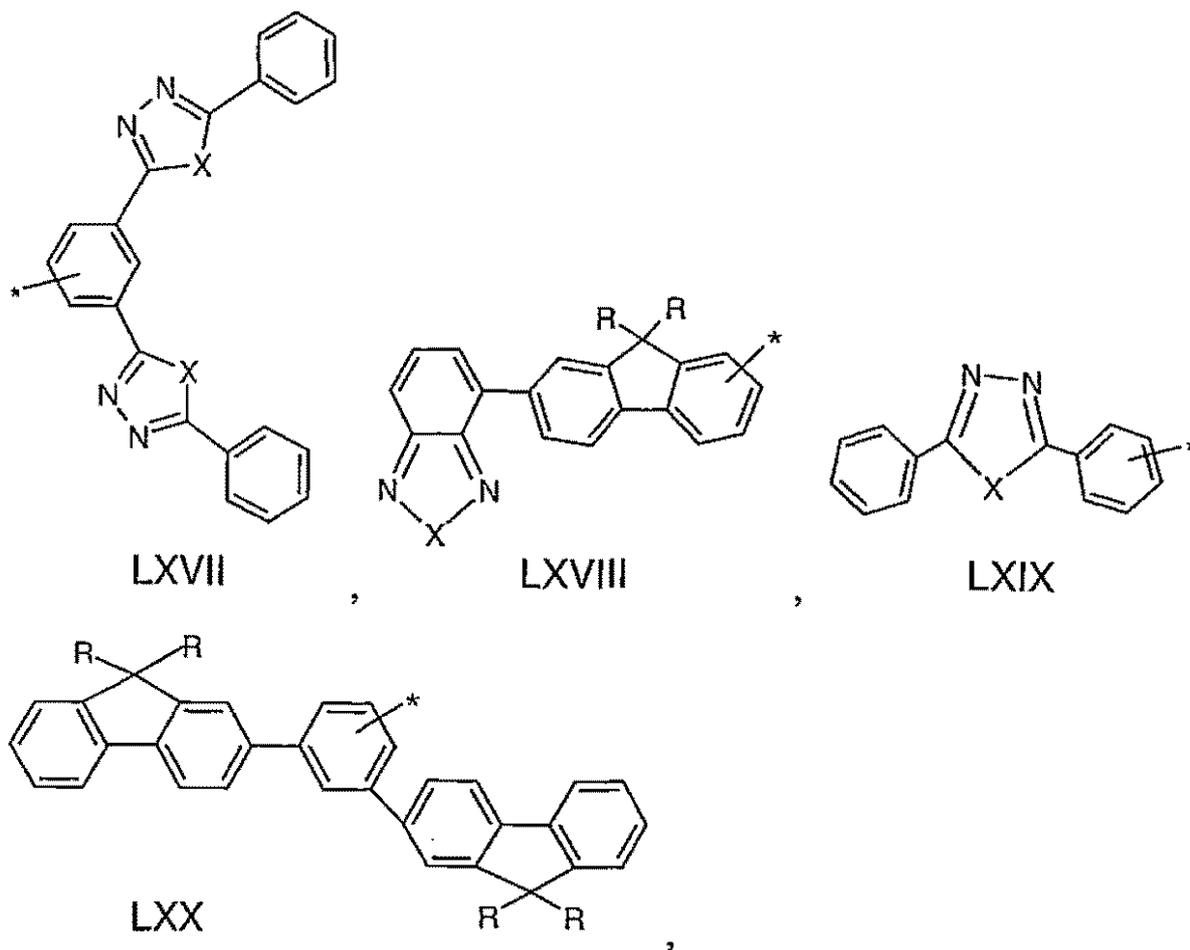
- 2₀ アルコキシ、C₆-2₀ アリール、C₆-2₀ アリールオキシ、フルオロ、C₁-2₀ フルオロアルキル、C₁-2₀ ペルフルオロアルキル、C₁-2₀ ヘテロアルキル、C₃-2₀ ヘテロアリール、C₃-3₀ アルキルオキサジアゾリル、C₃-3₀ アリールオキサジアゾリル、C₃-2₀ アルキルトリアゾリル、C₃-3₀ アリールトリアゾリル、C₃-3₀ ジアリールアミノ、C₃-3₀ ジアリールアミノアリール、およびそれらの組合せの1種または複数で置換されている。

【0070】

A r² のいくつかの実施態様は、C₁-2₀ アルキル、C₁-2₀ アルコキシ、C₆-2₀ アリール、C₆-2₀ アリールオキシ、C₁-2₀ フルオロアルキル、C₃-2₀ ヘテロアリール、C₃-3₀ アルキルオキサジアゾリル、C₃-3₀ アリールオキサジアゾリル、C₃-3₀ アルキルトリアゾリル、またはC₃-3₀ アリールトリアゾリルの1種または複数で置換されている。置換されたA r² 基の例としては、たとえば、

10

【化19】



20

30

などの1個の基が挙げられる。Xはそれぞれ独立して、O、S、またはNR¹であり、ここでR¹は、C₁-3₀ アルキル、C₆-2₀ アリール、C₃-3₀ ヘテロアリール、C₁-3₀ ヘテロアルキル、またはそれらの組合せである。Rはそれぞれ独立して、C₁-3₀ アルキル、C₂-3₀ アルケニル、C₁-3₀ アルコキシ、C₆-2₀ アリール、C₆-2₀ アリールオキシ、C₃-2₀ ヘテロアリール、C₁-3₀ ヘテロアルキル、およびそれらの組合せ、から選択される。

40

【0071】

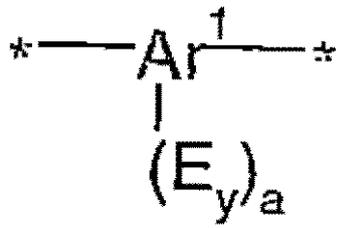
いくつかの実施態様においては、式IIまたは式IIIの複素環式環の中のXは、硫黄または酸素である。

【0072】

式Iにおける2個の基

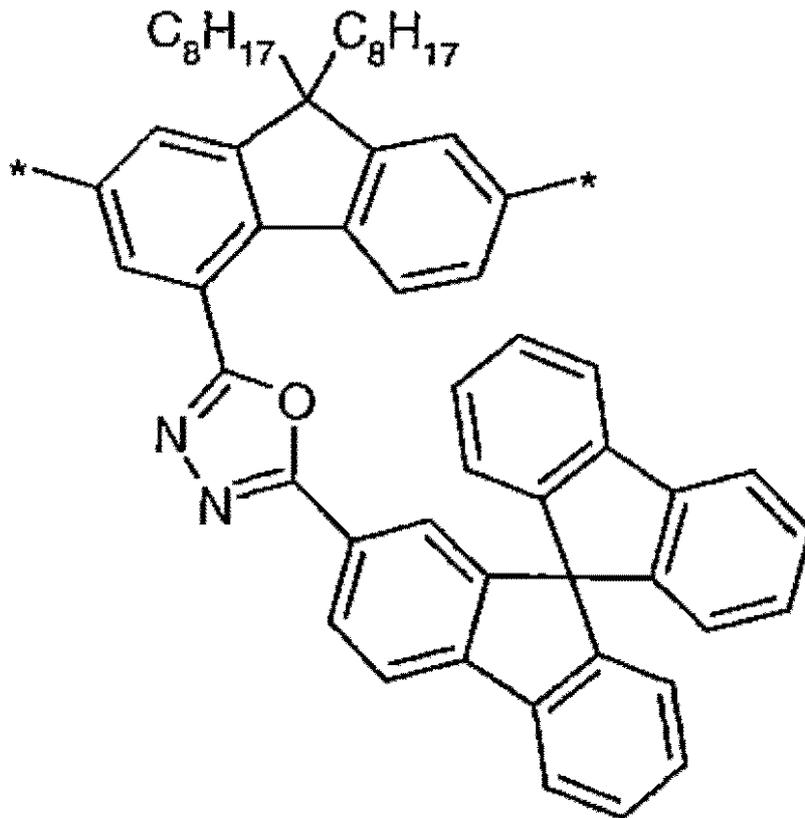
50

【化 2 0】



IX

10



20

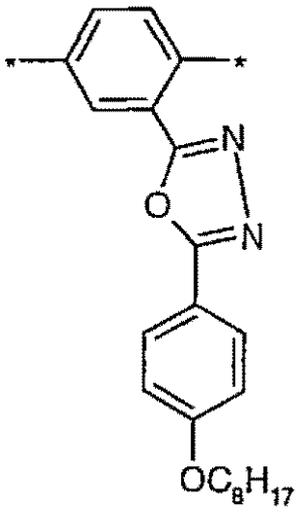
30

LXXI

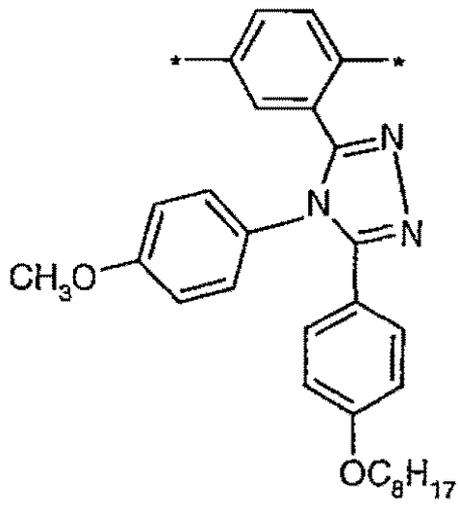
,

の具体例としては以下のものなどが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

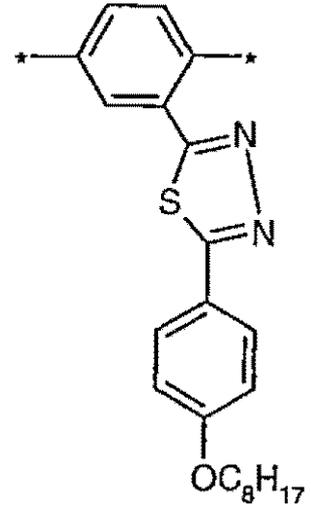
【化 2 1】



LXXII

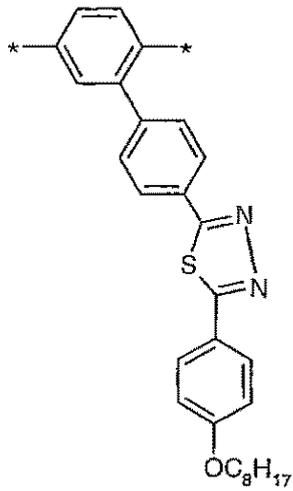


LXXIII

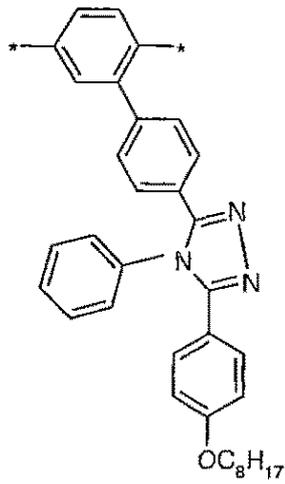


LXXIV

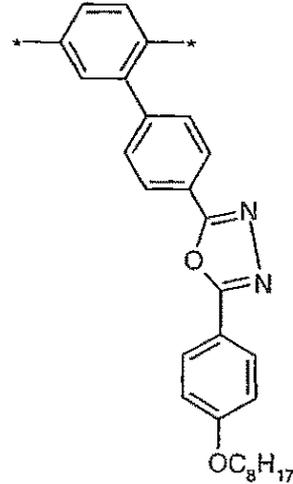
【化 2 2】



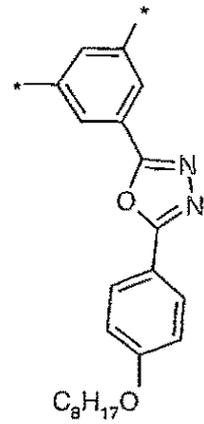
LXXV



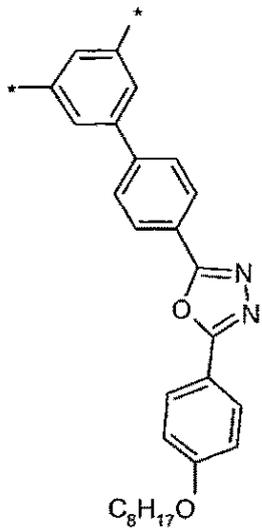
LXXVI



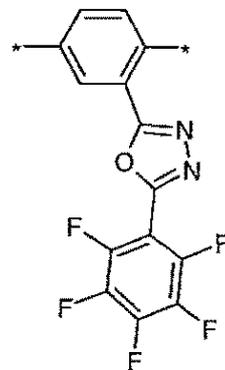
LXXVII



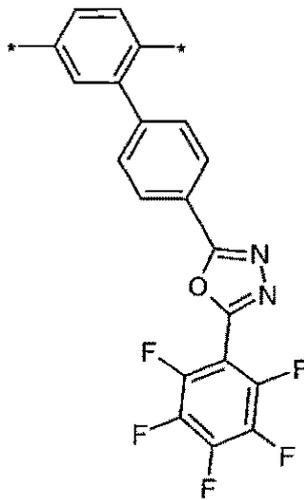
LXXVIII



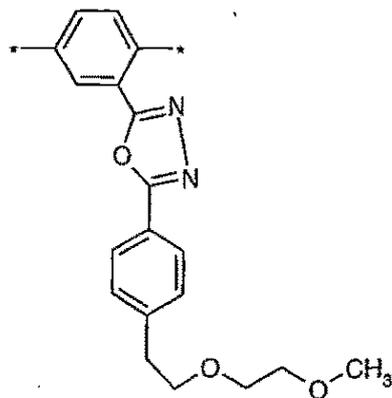
LXXIX



LXXX



LXXXI



LXXXII

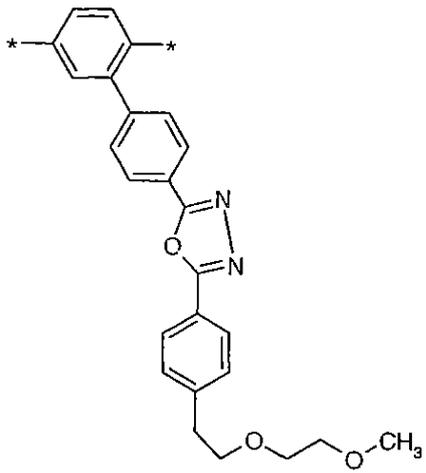
10

20

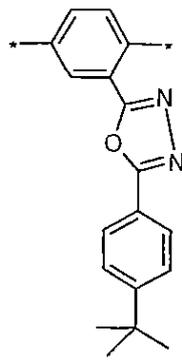
30

40

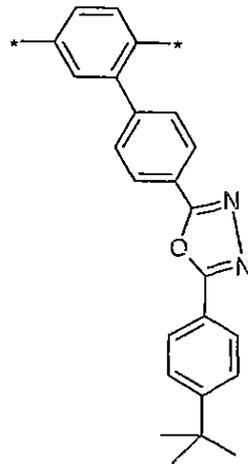
【化 2 3】



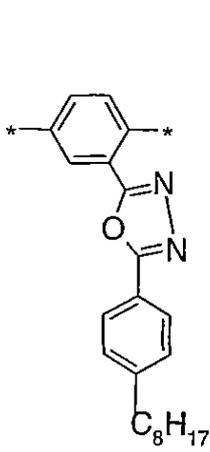
LXXXIII



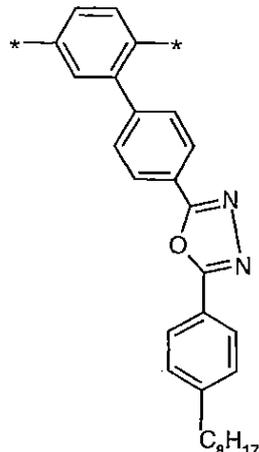
LXXXIV



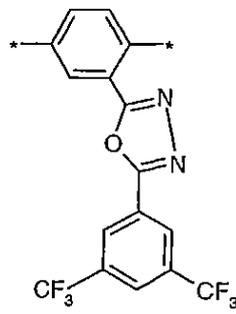
LXXXV



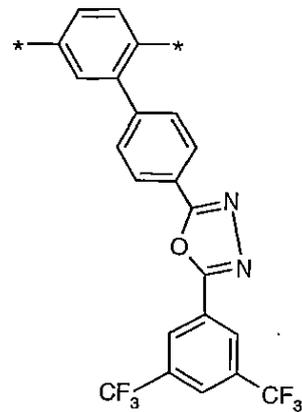
LXXXVI



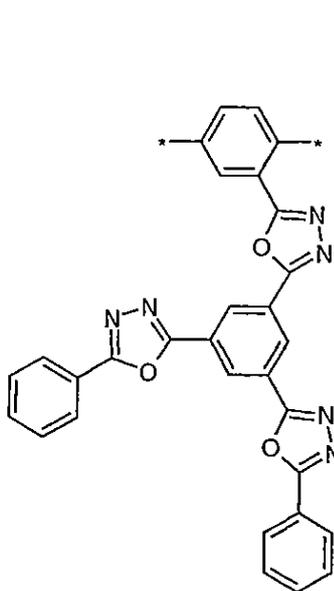
LXXXVII



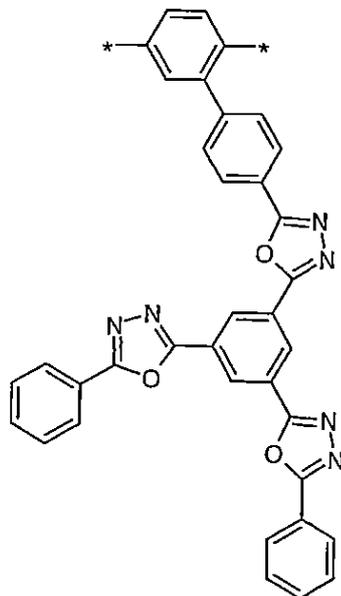
LXXXVIII



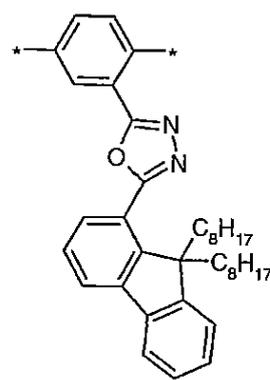
LXXXIX



XC



XCI



XCII

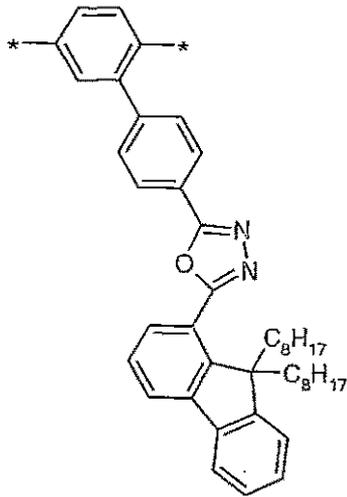
10

20

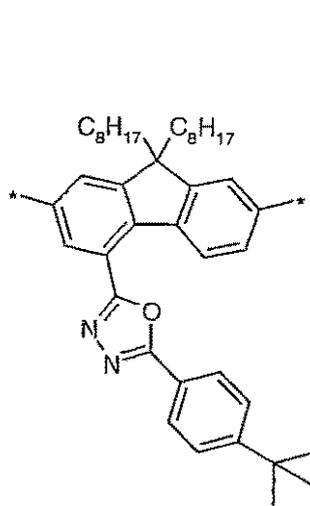
30

40

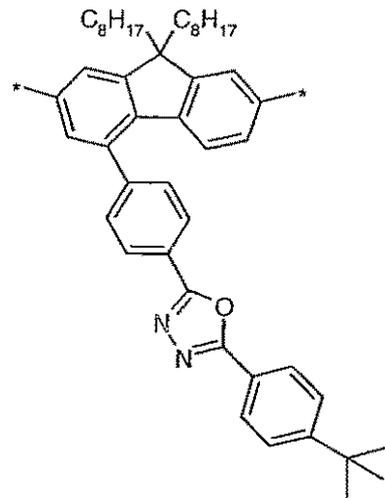
【化 2 4】



XCIII

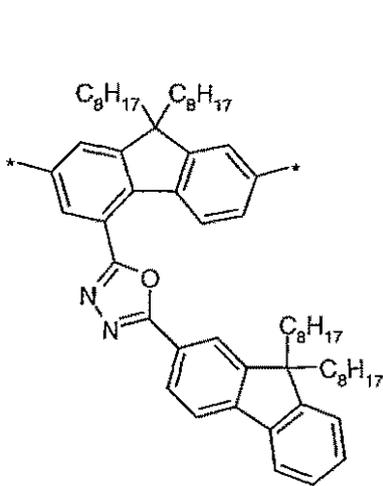


XCIV

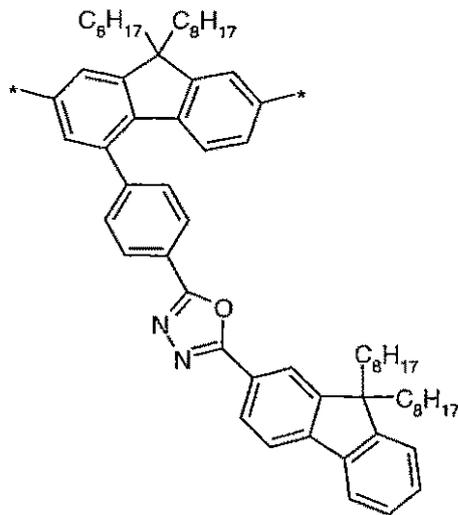


XCV

10



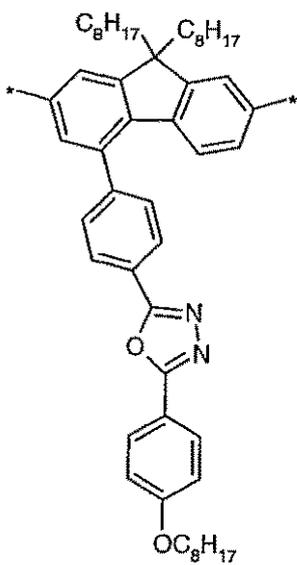
XCVI



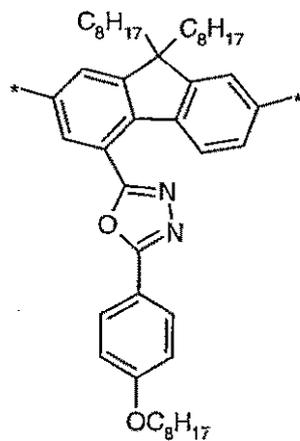
XCVII

20

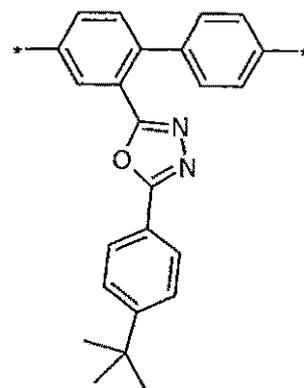
30



XCVIII



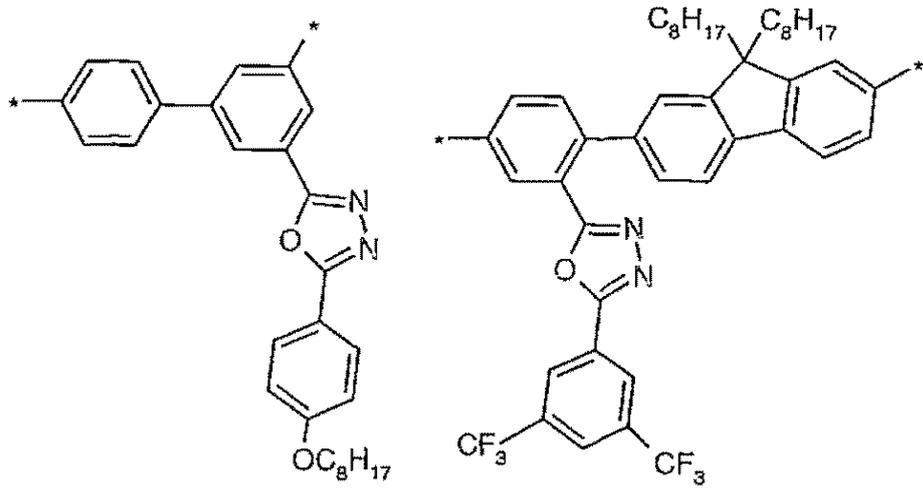
XCIX



C

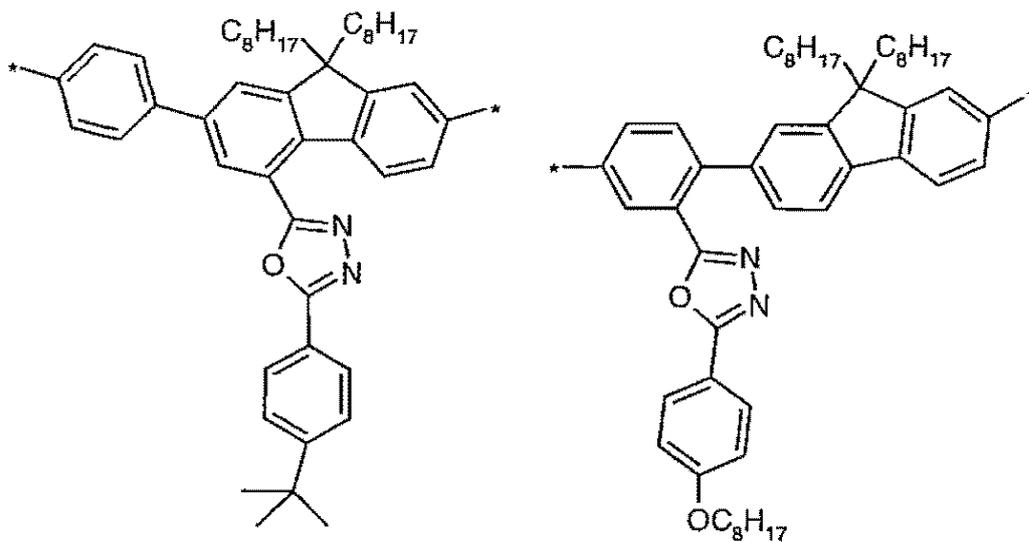
40

【化 2 5】



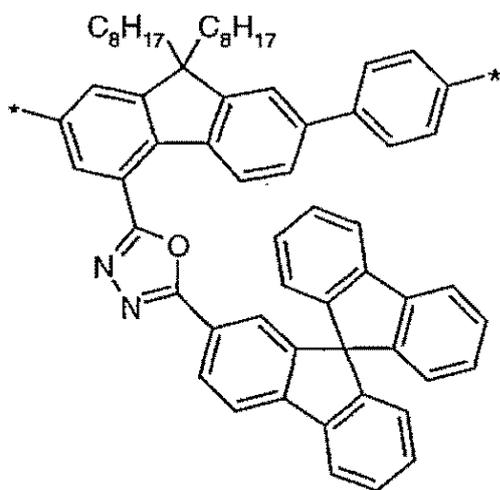
CI

CII



CIII

CIV



CV

【0073】

10

20

30

40

50

式 I における末端封止 (EC) 基はそれぞれ独立して、炭素環アリール、ヘテロアリール、または第三級アミノアリール基から選択されるが、それは、非置換であるか、または、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、およびそれらの組合せから選択された 1 種または複数の基で置換されている。その末端封止基は典型的には、 C_{6-40} 炭素環アリール、 C_{3-40} ヘテロアリール、または C_{12-60} 第三級芳香族アミノアリールであるが、それは、非置換であるか、または、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、フルオロ、 C_{1-20} フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された 1 種または複数の基で置換されている。

10

【0074】

末端封止基として規定される炭素原子の数には、置換基の中に存在する炭素原子は含まない。たとえば、ブチル基で置換したフェニルである末端封止基は、6 個の炭素の炭素環アリールと考えることとする。したがって、炭素環アリール末端封止基は、合計で 40 個を超える炭素原子を有することができる。同様にして、ヘテロアリール末端封止基も合計で 40 個を超える炭素原子を有することができ、第三級芳香族アミノアリール末端封止基は合計して 60 個を超える炭素原子を有することができる。

【0075】

1 個以下の末端封止基が式 II または式 III の基である。いくつかの実施態様においては、どの末端封止基も式 II や式 III ではない。末端封止基は両方とも、芳香族コアと共役している。それぞれの末端封止基と芳香族コアとの間の結合は、典型的には、芳香族コアの芳香族環とそれぞれの末端封止基の芳香族環とを結合する炭素-炭素単結合である。

20

【0076】

好適な C_{6-40} 炭素環アリール末端封止基としては、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、アントリル、ナフチル、アセナフチル、フェナントリル、ジヒドロフェナントレニル、アントラセニル、フルオレニル、9-シラフルオレニル、テトラヒドロピレニル、ペリレニル、スピロビスフルオレニル、フルオランテニル、ピレニル、ジヒドロピレニル、テトラヒドロピレニル、ルブレニル、クリセニル、またはベンゾ [g, h, i] ペリレニル、などが挙げられるが、これらに限定される訳ではなく、それは、非置換であるか、または、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、フルオロ、 C_{1-20} フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された 1 種または複数の基で置換されている。

30

【0077】

好適な末端 C_{3-40} ヘテロアリール封止基としては、フラニル、チオフェニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、イソチアゾリル、ピリジニル、ピリダジニル、ピラジニル、ピリミジニル、キノリニル、イソキノリニル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、カルバゾイル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンズイミダゾリル、シンノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、フタラジニル、ベンゾチアジアゾリル、ベンゾトリアジニル、フェナジニル、フェナントリジニル、アクリジニル、インダゾリル、またはシロール、などが挙げられるが、これらに限定される訳ではなく、それは、非置換であるか、または、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、フルオロ、 C_{1-20} フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された 1 種または複数の基で置換されている。

40

【0078】

50

好適な C_{1-2-60} 第三級芳香族アミノアリアル末端封止基としては、ジアリアルアミン、アルキルカルバゾール、アリアルカルバゾール、テトラアリアルジアミン、スターバーストアミン、ペルアリアルトリアミン、デンドリックアミン、スピロアミン、などの1価の基が挙げられるが、これらに限定される訳ではなく、それは、非置換であるか、または、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリアル、 C_{6-20} アリアルオキシ、フルオロ、 C_{1-20} フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリアル、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されている。たとえば、第三級芳香族アミノアリアル基は、 $N, N, N' N'$ -テトラアリアルベンジジン、 N, N, N' , N' -テトラアリアル-1, 4-フェニレンジアミン、 $N, N, N' N'$ -テトラアリアル-2, 7-ジアミノフルオレン、 N, N' -ビス(3-メチルフェニル)- N, N' -ビス(フェニル)ベンジジン、 N, N' -ビス(1-ナフチル)- N, N' -ビス(フェニル)ベンジジン、1, 4-ビス(カルバゾリル)ピフェニル、4, 4', 4''-トリス(N, N -ジアリアルアミノ)トリフェニルアミン、1, 3, 5-トリス(4-ジアリアルアミノフェニル)ベンゼン、4, 4', 4''-トリス(N, N -ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリス(N -3-メチルフェニル- N -フェニルアミノ)トリフェニルアミン、1, 3, 5-トリス(4-ジフェニルアミノフェニル)ベンゼン、などの1価の基であってよい。

【0079】

式Iのいくつかの実施態様においては、その末端封止基が、最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)との間に大きな禁制帯幅を与えることができる。本明細書で使用するとき、大きな禁制帯幅とは、HOMOとLUMOとの間に少なくとも2.5 eVのエネルギー差があることを言う。いくつかの実施態様においては、そのエネルギー差が少なくとも3 eVである。大きな禁制帯幅があると、その化合物を発光分子として使用するのに好適なものとする傾向がある。

【0080】

いくつかの炭素環アリアル末端封止基(たとえば、フェニレン基アリアル、ナフタレン基アリアル、および縮合多環アリアル)は、芳香族コアによくマッチした、最高被占軌道(HOMO)のための電子親和力、および最低空軌道(LUMO)のためのイオン化ポテンシャルを与える。このエネルギー的なマッチングと、HOMOとLUMOとの間の大きな禁制帯幅は、電子輸送剤として、正孔阻止剤として、分子状もしくはポリマー状青色発光体のための分子ホストとして、または青色発光エレクトロルミネッセント分子として使用するために、広い禁制帯幅を有する分子が望まれるような場合には、とくに有利である。さらに、いくつかの炭素環アリアル末端封止基は、エキシマーまたはエキシプレックス発光を起こさせ、エレクトロルミネッセンスのカラーシフトをもたらす、分子間または分子内配置を起きることを抑制するのに十分なほど立体的に束縛させることが可能である。

【0081】

いくつかの末端封止基は、正孔を輸送したり、あるいは電子の輸送を阻止したりするような機能を有することもできる。そのような末端封止基としては、たとえば、電子リッチなヘテロアリアル基、および第三級芳香族アミノアリアル基を挙げることができる。そのような末端封止基を使用することによって、正孔輸送効率と電子輸送効率のバランスをとったり、本発明の化合物のイオン化ポテンシャルおよび/または電子親和力を微調整したりすることができる。そのような末端封止基は、その化合物の禁制帯幅および/またはエレクトロルミネッセント特性を増進または変化させることができる。末端封止基は、たとえば、組成物中のその化合物または他の化合物の発光の色を調節するために使用できる。ある種のヘテロアリアルおよび第三級芳香族アミノアリアル末端封止基は、可視スペクトルの、赤色、緑色または青色に発光を有する化合物を与えることができる。

【0082】

- $C=N$ -単位を有するヘテロアリーレンと組み合わせた縮合多環アリーレンを末端封止基の中に含めて、ある種の化合物において、エキシトンの再結合および発光のための中

心とすることができる。いくつかの化合物においては、 $-C=N-$ 単位を有するヘテロアリーレンまたはヘテロアリアル基と組み合わせた、縮合多環アリーレンまたはアリアル基を導入することにより、色の微調整が可能となる。たとえば、アントラセン、ペリレン、およびピレンから誘導された縮合多環アリーレンまたはアリアルは、近傍にある、ベンゾチアジアゾールから誘導されたヘテロアリーレンまたはヘテロアリアルと組み合わせることができる。

【0083】

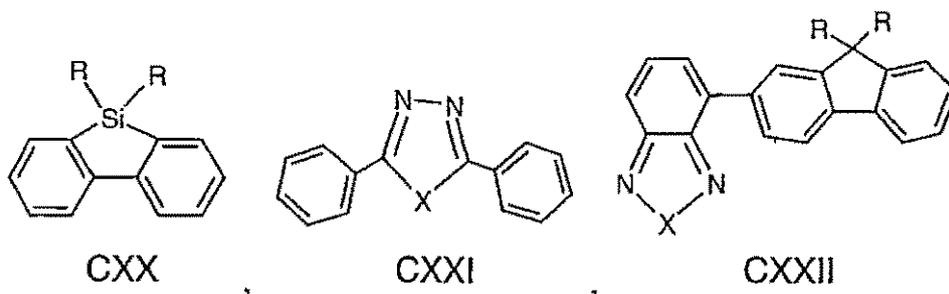
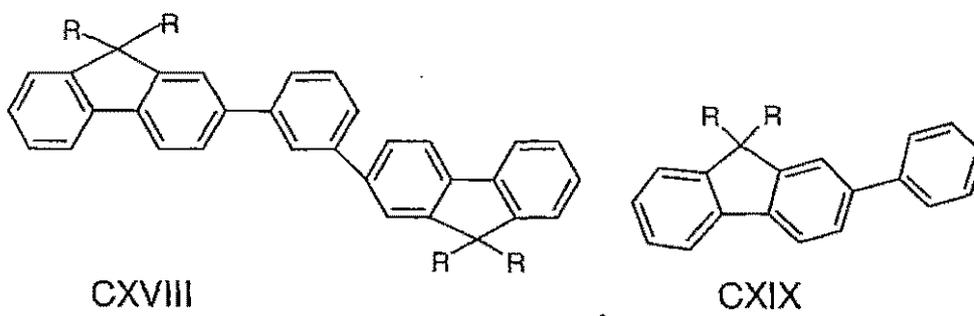
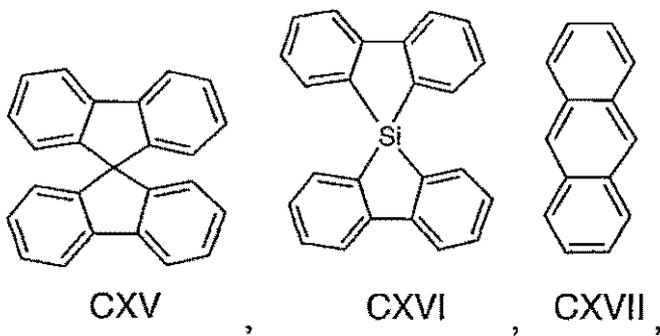
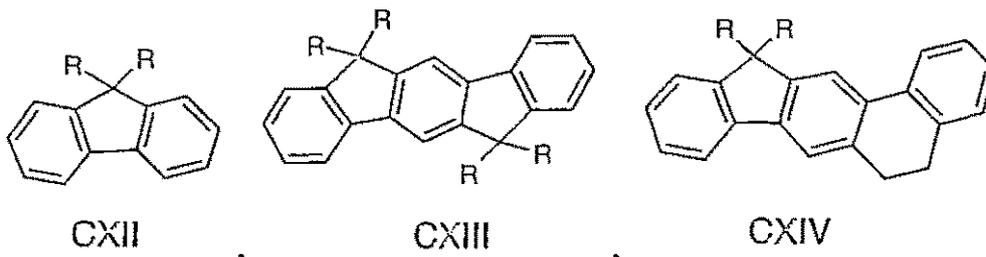
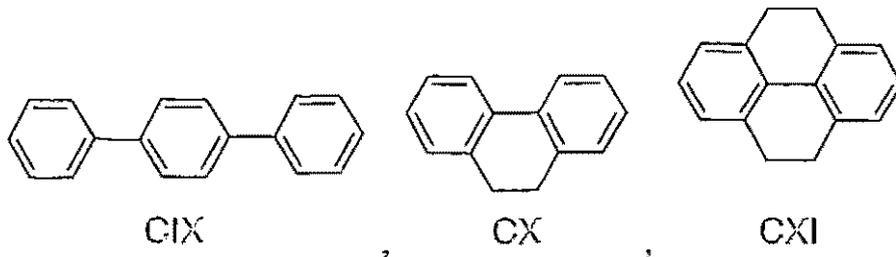
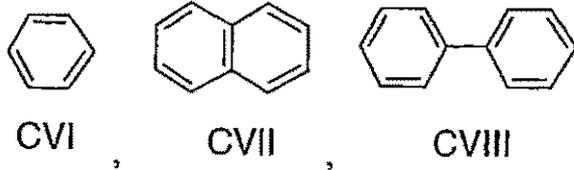
別な実施態様においては、末端封止基が、電子を輸送したり、正孔の輸送を阻止したりする機能を果たすことができる。そのような末端封止基としては、たとえば、 $-C=N-$ 単位を有する複素環式化合物の基、たとえば、オキサジアゾール、 N -置換-トリアゾール、 N -置換イミダゾール、 N -置換ピラゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、テトラゼン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアジアゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリン、キノキサリン、フタラジン、ベンゾトリアジン、フェナジン、フェンアントリジン、アクリジン、などの基を挙げることができる。

10

【0084】

いくつかの式 I の化合物においては、両方の末端封止基が独立して、次式の 1 価の基から選択される：

【化 2 6】



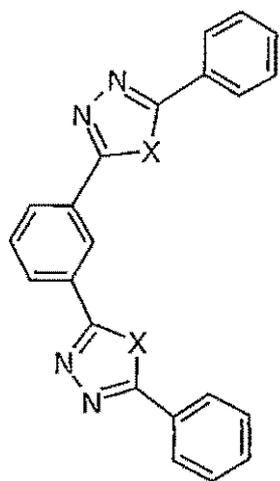
10

20

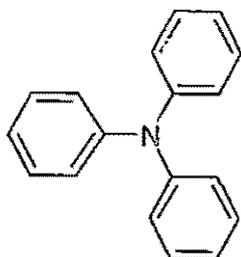
30

40

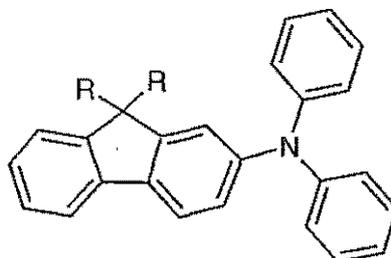
【化 27】



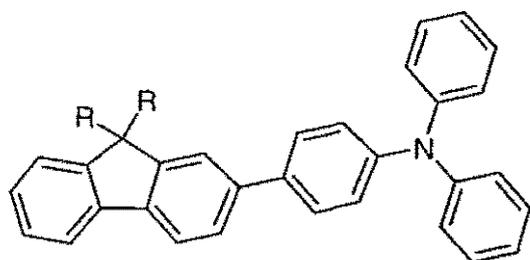
CXXIII



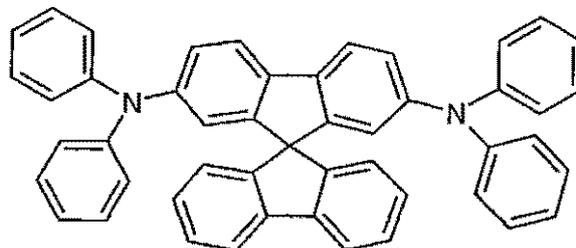
CXXIV



CXXV



CXXVI



CXXVII

、または

それは、非置換であるか、または、 $C_1 \sim 20$ アルキル、 $C_2 \sim 20$ アルケニル、 $C_1 \sim 20$ アルコキシ、 $C_6 \sim 20$ アリール、 $C_6 \sim 20$ アリールオキシ、フルオロ、 $C_1 \sim 20$ フルオロアルキル、 $C_1 \sim 20$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim 20$ ヘテロアルキル、 $C_3 \sim 20$ ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されている。Rはそれぞれ独立して、 $C_1 \sim 30$ アルキル、 $C_2 \sim 30$ アルケニル、 $C_1 \sim 30$ アルコキシ、 $C_6 \sim 30$ アリール、 $C_6 \sim 30$ アリールオキシ、 $C_3 \sim 30$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim 30$ ヘテロアルキル、およびそれらの組合せ、から選択される。Xはそれぞれ独立して、O、S、または NR^1 であり、ここで R^1 は、 $C_1 \sim 30$ アルキル、 $C_6 \sim 20$ アリール、 $C_3 \sim 30$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim 30$ ヘテロアルキル、またはそれらの組合せである。

【0085】

末端封止基のいくつかの実施態様においては、炭素環アリーレン基は、式CVI～CXVIIの基と共役している。炭素環アリーレン基は、芳香族コアと式CVI～CXVIIの基との間に存在する。たとえば、式CVI～CXVIIの基は、次式の2価の基などと共役させることができ：

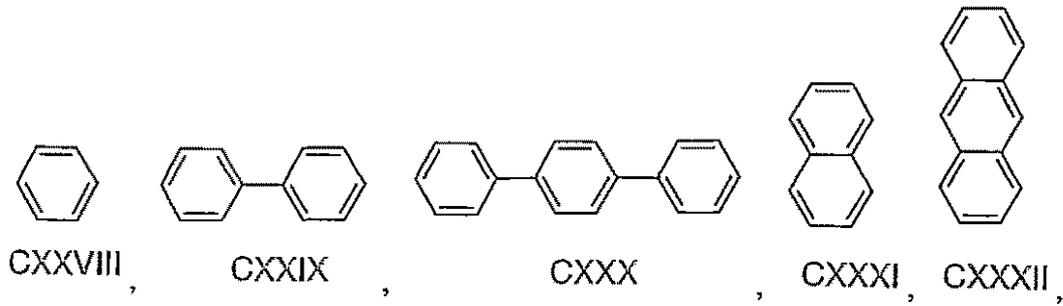
10

20

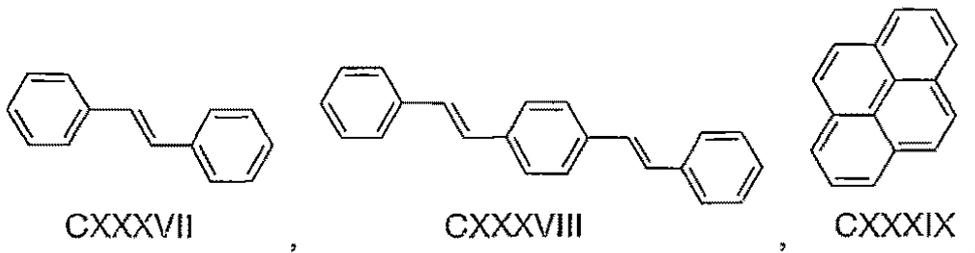
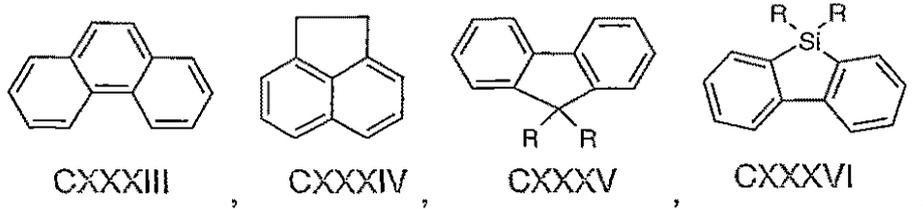
30

40

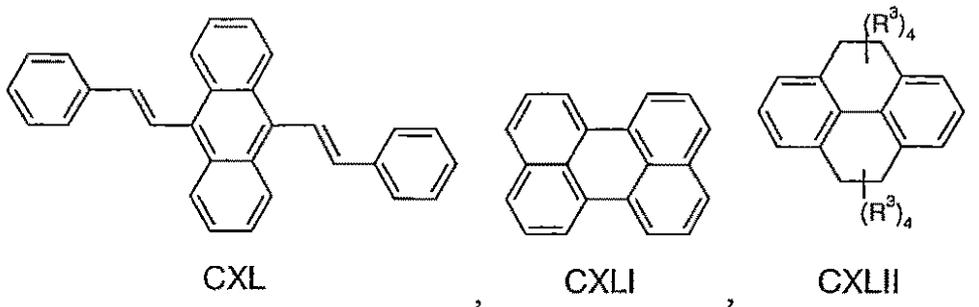
【化 2 8】



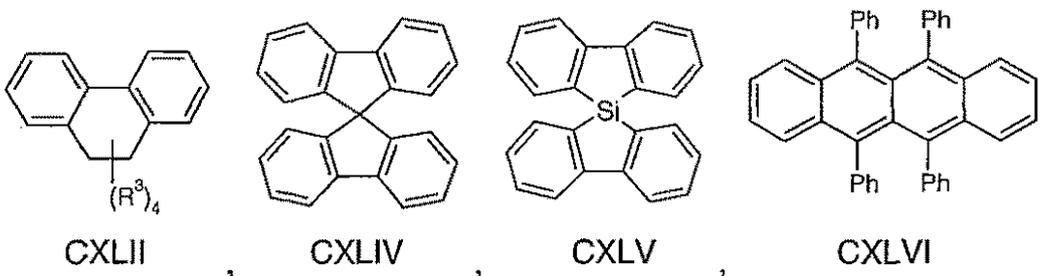
10



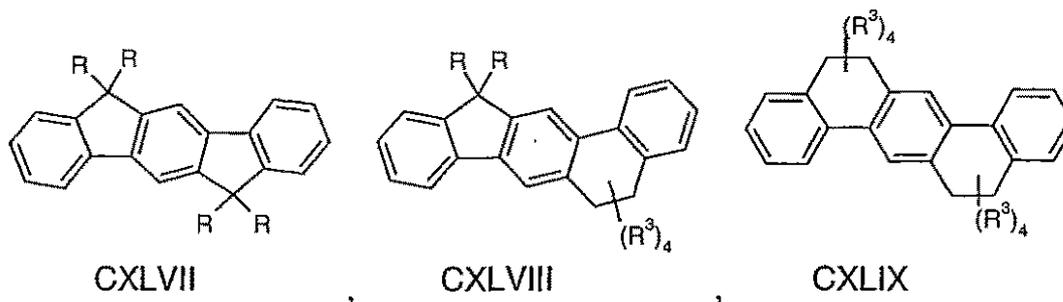
20



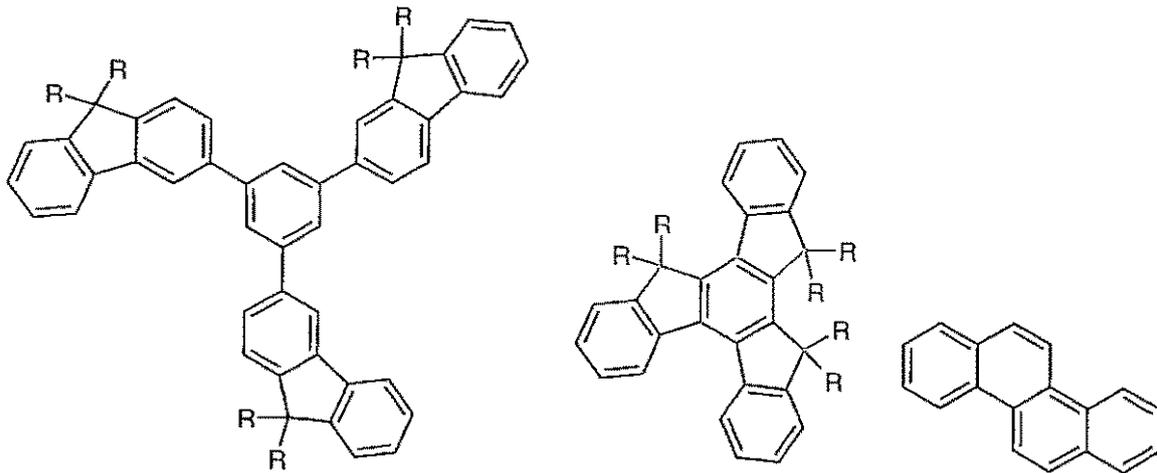
30



40



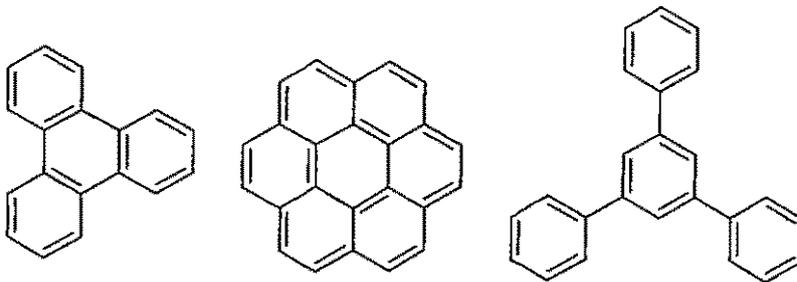
【化 2 9】



CL

CLI

CLII



CLIII

CLIV

CLV

それは、非置換であるか、または、 C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、フルオロ、 C_{1-20} フルオロアルキル、 C_{1-20} ペルフルオロアルキル、 C_{1-20} ヘテロアルキル、 C_{3-20} ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されている。これらの式において、Phという符号はフェニル環を指す。Rはそれぞれ独立して、 C_{1-30} アルキル、 C_{2-30} アルケニル、 C_{1-30} アルコキシ、 C_{6-30} アリール、 C_{6-30} アリールオキシ、 C_{3-30} ヘテロアリール、 C_{1-30} ヘテロアルキル、およびそれらの組合せ、から選択される。R³はそれぞれ独立して、水素、 C_{1-30} アルキル、 C_{2-30} アルケニル、 C_{1-30} アルコキシ、 C_{6-30} アリール、 C_{6-30} アリールオキシ、 C_{3-30} ヘテロアリール、 C_{1-30} ヘテロアルキル、およびそれらの組合せ、から選択される。

【0086】

1 価の末端封止基の別な実施態様においては、式 CVI ~ CXXVII で表される基は、 $-C=N-$ 単位を有する基と共役させることもできる。 $-C=N-$ 単位を有する基は、芳香族コアと、式 CVI ~ CXXVII の基との間に存在させる。たとえば、式 CVI ~ CXXVII の基は、次式の 2 価の基などと共役させることができ：

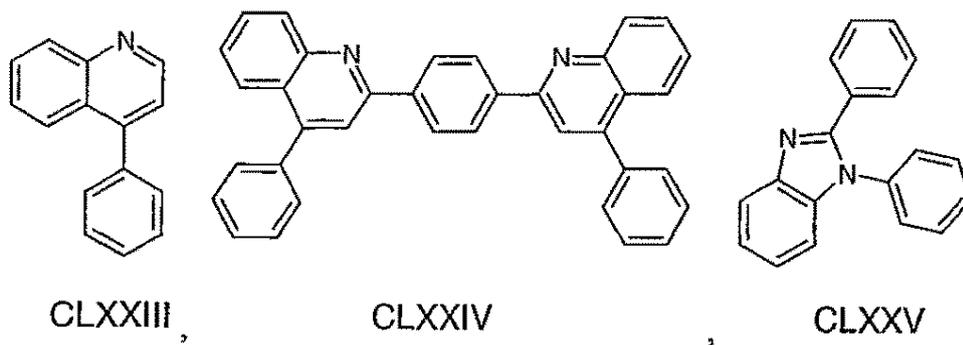
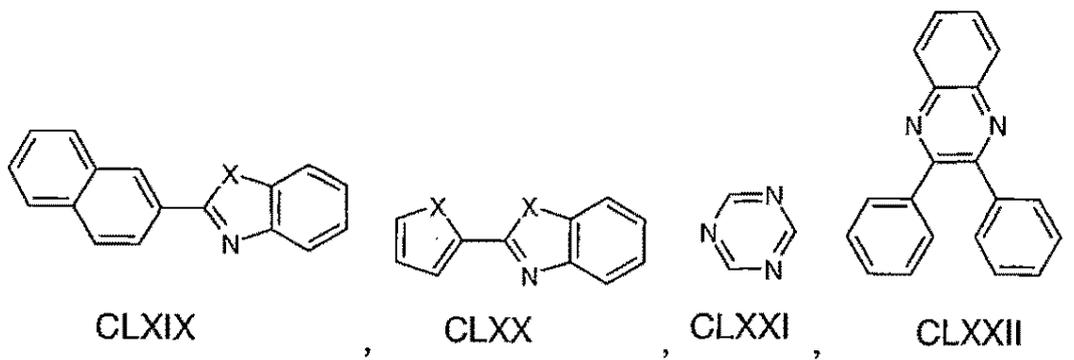
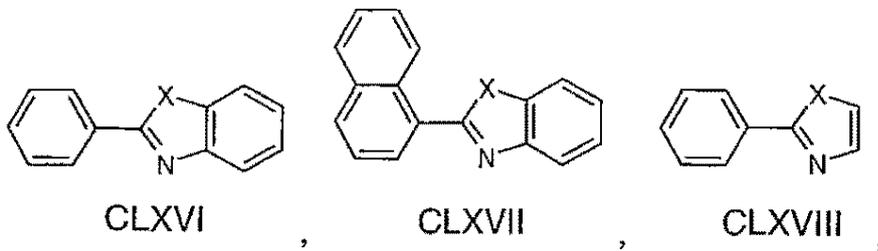
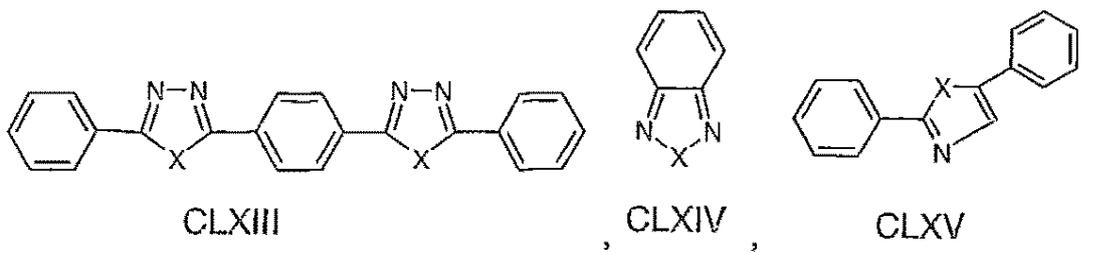
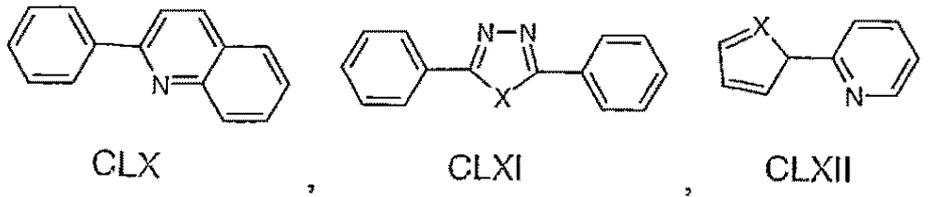
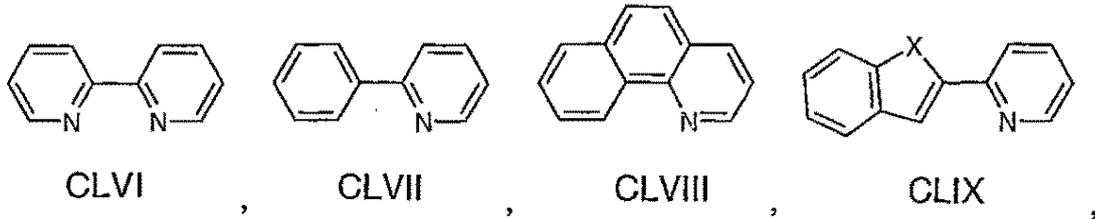
10

20

30

40

【化 3 0】



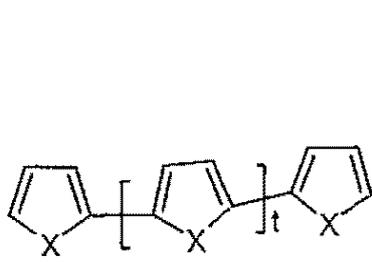
それは、非置換であるか、または、 $C_1 - 20$ アルキル、 $C_2 - 20$ アルケニル、 $C_1 - 50$

C_{2-0} アルコキシ、 C_{6-2-0} アリール、 C_{6-2-0} アリールオキシ、フルオロ、 C_{1-2-0} フルオロアルキル、 C_{1-2-0} ペルフルオロアルキル、 C_{1-2-0} ヘテロアルキル、 C_{3-2-0} ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されている。Xはそれぞれ独立して、O、S、またはNR¹であり、ここでR¹は、 C_{1-3-0} アルキル、 C_{6-2-0} アリール、 C_{3-3-0} ヘテロアリール、 C_{1-3-0} ヘテロアルキル、またはそれらの組合せである。

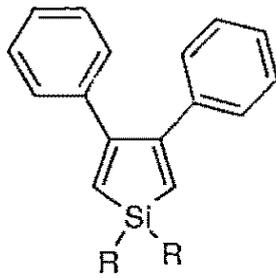
【0087】

1価の末端封止基のさらに別な実施態様においては、式CVI~CXXVIIで表される基は、電子リッチなヘテロアリーレン、または第三級芳香族アミノアリーレンと共役させることができる。そのヘテロアリーレンまたは第三級芳香族アリーレンは、芳香族コアと、式CVI~CXXVIIの基と、の間に位置する。たとえば、式CVI~CXXVIIの基は、次式の基などと共役させることができ：

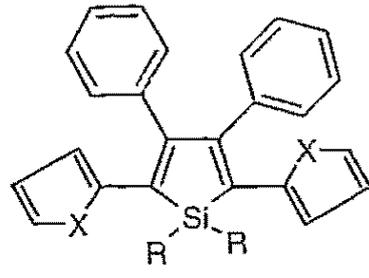
【化 3 1】



CLXXVI

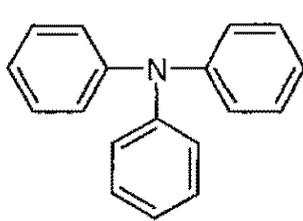


CLXXVII

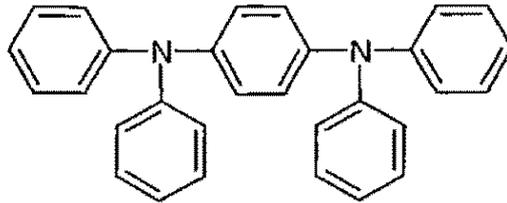


CLXXVIII

10

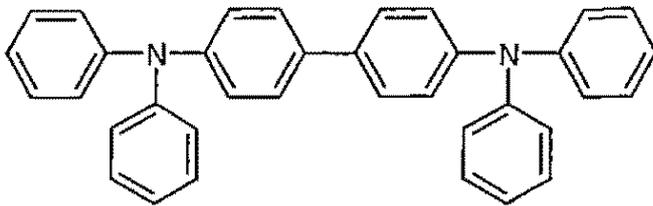


CLXXIX

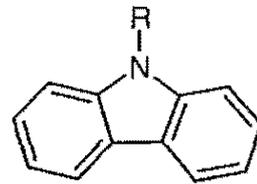


CLXXX

20

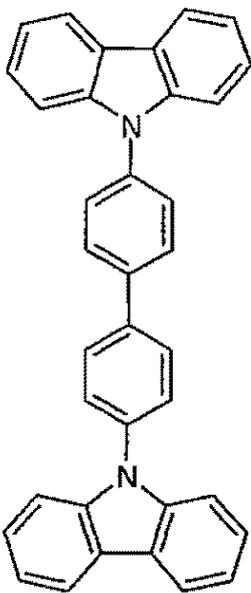


CLXXXI

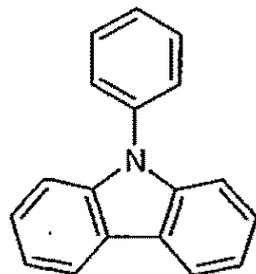


CLXXXII

30

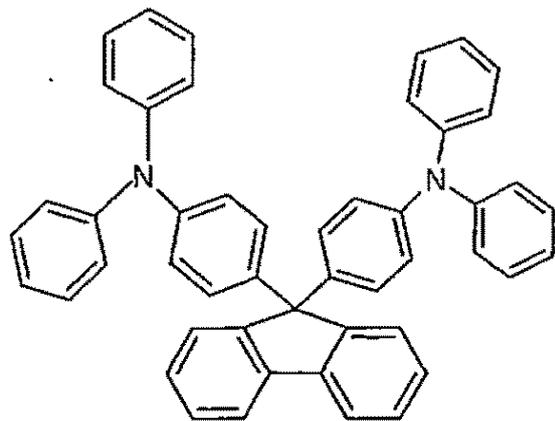


CLXXXIII



CLXXXIV

40



CLXXXV

それは、非置換であるか、または、 $C_1 - 20$ アルキル、 $C_2 - 20$ アルケニル、 $C_1 -$ 50

2_0 アルコキシ、 C_{6-2_0} アリール、 C_{6-2_0} アリールオキシ、フルオロ、 C_{1-2_0} フルオロアルキル、 C_{1-2_0} ペルフルオロアルキル、 C_{1-2_0} ヘテロアルキル、 C_{3-2_0} ヘテロアリール、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換されている。Rはそれぞれ独立して、 C_{1-3_0} アルキル、 C_{2-3_0} アルケニル、 C_{1-3_0} アルコキシ、 C_{6-3_0} アリール、 C_{6-3_0} アリールオキシ、 C_{3-3_0} ヘテロアリール、 C_{1-3_0} ヘテロアルキル、およびそれらの組合せ、から選択される。Xはそれぞれ独立して、O、S、または NR^1 であり、ここで R^1 は、 C_{1-3_0} アルキル、 C_{6-2_0} アリール、 C_{3-3_0} ヘテロアリール、 C_{1-3_0} ヘテロアルキル、またはそれらの組合せである。tはそれぞれ、0~4に等しい整数である。

【0088】

10

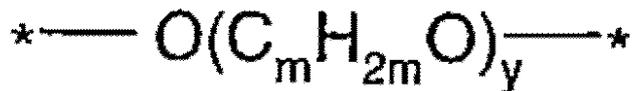
式CVI~CXXVIIの基を他の基と組み合わせて末端封止基を形成させる場合、式Iの化合物を作製するためには、合成順序や合成方法は関係しない。第二の基(たとえば、式CXXVII~CLXXXVの基)を、式CVI~CXXCVIIの基を結合させるより前に芳香族コアに結合させることができるし、あるいは、第二の基を、芳香族コアに結合させるより前に、末端封止基(たとえば、式CVI~CXXVIIの基)の残りに結合させることもできる。

【0089】

末端封止基の上のいずれかの基Rまたは R^3 に、式VI:

【化32】

20

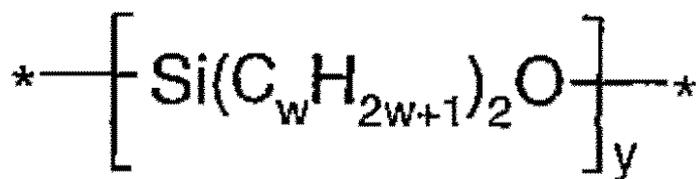


VI

の2価のポリ(オキシアルキレン)ソフトセグメント、または式VII:

【化33】

30



VII

40

(ここでmは1~6の整数、yは2~20の整数、そしてwは1~10の整数である)の2価のポリ(ジアルキルシロキサン)ソフトセグメントを含むことができる。いくつかの実施態様においては、ポリ(オキシアルキレン)またはポリ(ジアルキルシロキサン)ソフトセグメントは、アルキル、アリール、またはヘテロアリール基に結合させることができる。その置換基は、たとえば、式VIIIIを有し:

【化 3 4】



VIII

10

ここでSSは、ポリ(オキシアルキレン)またはポリ(ジアルキルシロキサン)ソフトセグメントであり、Arはアリーレン基、vは整数の0または1、そしてR''は、アリール、ヘテロアリール、またはアルキルである。いくつかの例においては、R''は立体的に束縛された基である。式VIIIに含まれているような基は、望ましくないエキシマーまたはエキシプレックス発光をもたらす分子間または分子内配置が起きることを抑制することができる。

【0090】

有機エレクトロルミネッセントデバイスを作製するいくつかの方法においては、本発明の化合物を、ドナー基板からレセプター基板へと熱転写させる。たとえば、ポリ(オキシアルキレン)またはポリ(ジアルキルシロキサン)ソフトセグメントを有する化合物は、レセプター基板にマッチした適切な溶解パラメーターを与えることができる。さらに、あるいは、別な方法として、それらのソフトセグメントは、熱転写および膜の安定性にとって有用な他の性質、たとえば、分子量、溶融温度、ガラス転移温度、結晶化度パーセントおよび結晶化や凝集物を形成させる傾向、粘度、薄膜モルホロジー、レオロジー的性質たとえば溶融粘度および緩和時間、エキシマーおよびエキシプレックス形成性、凝集力、および、所望により発光周波数などを変化させることができる。ポリ(オキシアルキレン)基またはポリ(ジアルキルシロキサン)ソフトセグメントは、いくつかの化合物においては、分子膜の熱転写または接着性、または、有機エレクトロルミネッセントデバイス構成においてアノード緩衝層として一般に使用される、市販の導電イオン性ポリマーたとえばPEDTおよびPANIへのブレンド性を改良することができる。

20

30

【0091】

いくつかの化合物においては、その末端封止基を、フルオロ、C₁₋₂₀フルオロアルキル、C₁₋₂₀ペルフルオロアルキル、およびそれらの組合せ、から選択された1種または複数の基で置換することができる。それらの置換基は、それらの化合物の蒸気圧を低下させて、それらを蒸着により適したものとすることができる。それらの置換基により、それらの化合物の溶解性や成膜性を改良することも可能である。いくつかの化合物においては、それらの置換基はイオン化ポテンシャルおよび電子親和力を高め、それによって、それらの化合物が電子を注入したり、正孔を阻止したりするのを容易とする。

【0092】

2つの末端封止基は同一であってもよいし、異なってもよい。式Iのいくつかの実施態様においては、両方の末端封止基(EC)が同一である。別な実施態様においては、末端封止基が同じ基本構造を有してはいるが、一方の末端封止基に存在する置換基を、もう一方では無くすることもできる。さらに別な実施態様においては、2つの末端封止基が同じ基本構造を有していて、それぞれの末端封止基が同じタイプの置換基(たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ)を有しているが、それらの置換基が含む炭素原子数が異なる。

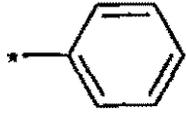
40

【0093】

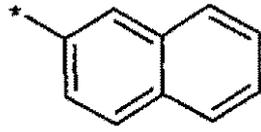
いくつかの実施態様においては、両方の末端封止基を下記のものから選択する。

50

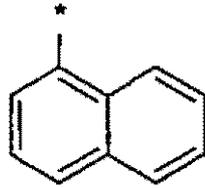
【化 3 5】



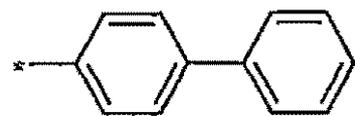
CLXXXVI



CLXXXVII

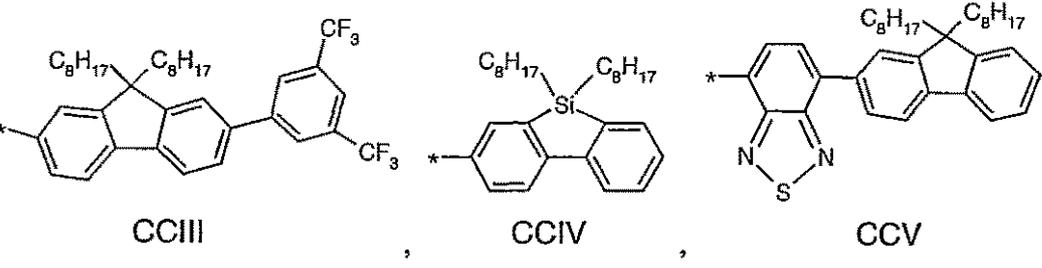
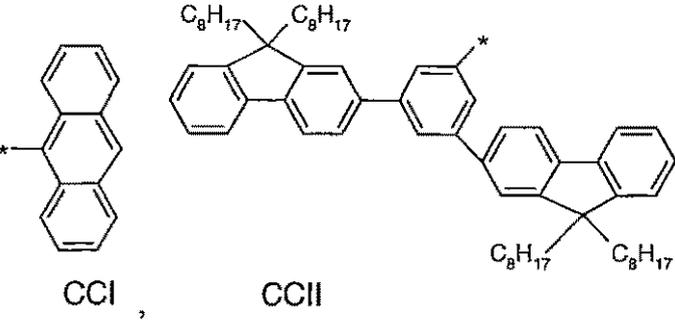
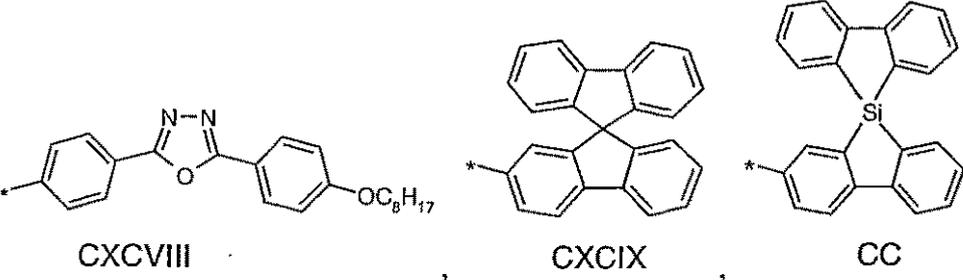
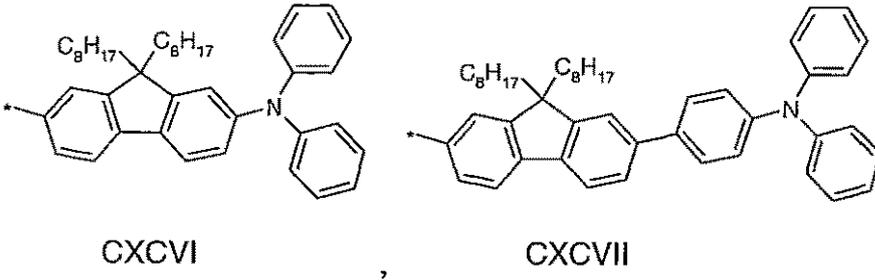
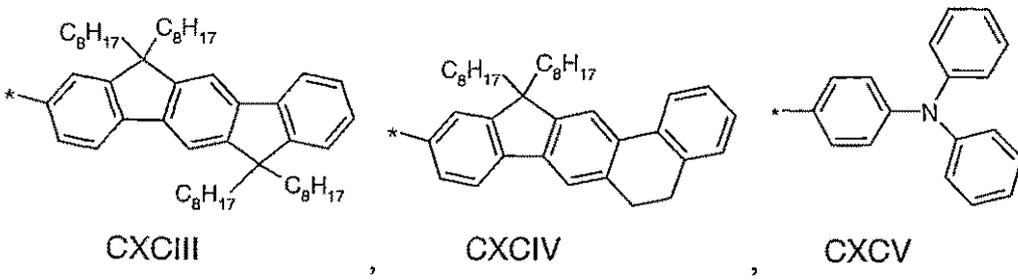
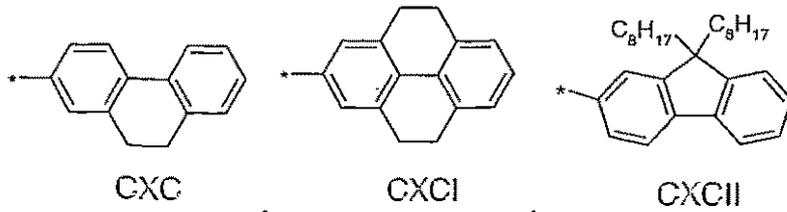


CLXXXVIII



CLXXXIX

【化 3 6】



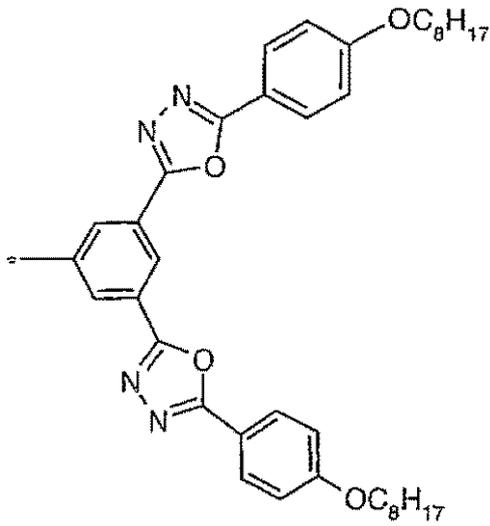
10

20

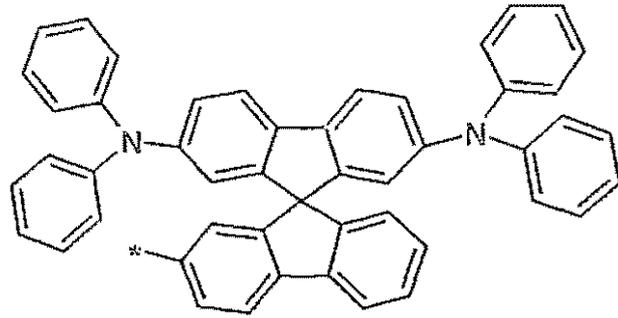
30

40

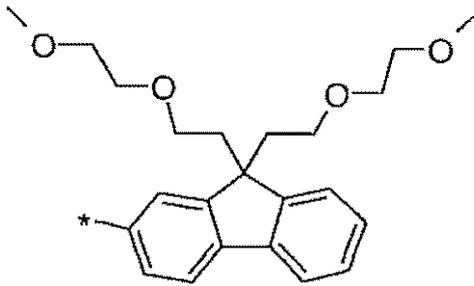
【化 3 7】



CCVI

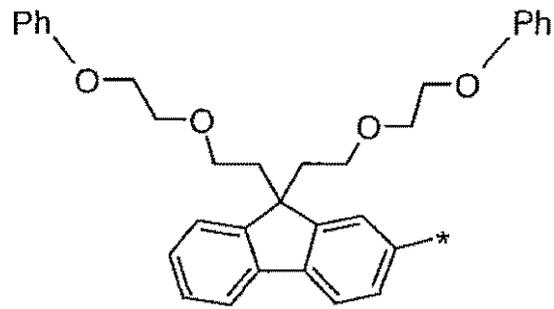


CCVII



CCVIII

、または



CCIX

【0094】

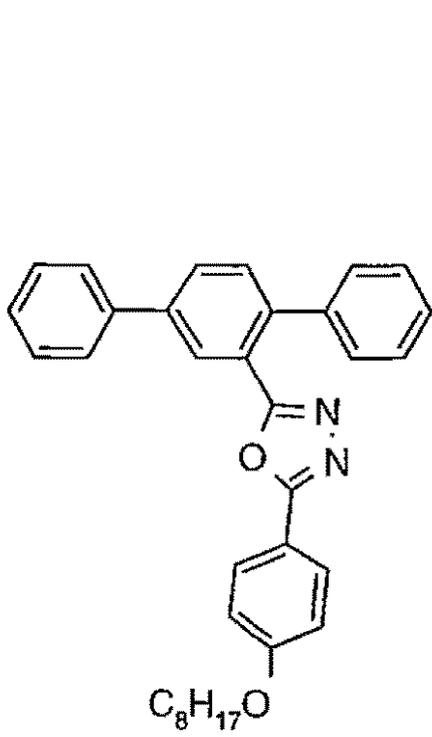
式 I で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定される訳ではない。

10

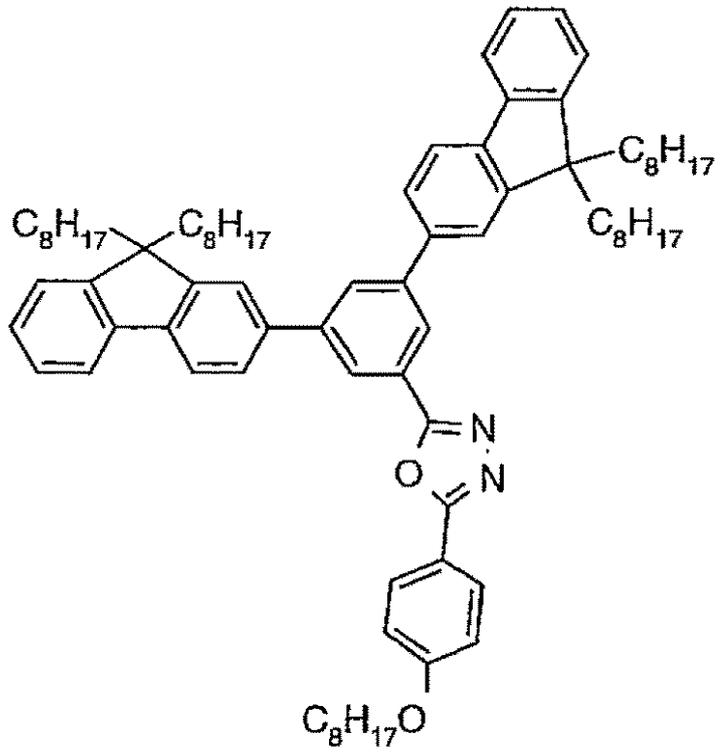
20

30

【化 3 8】



CCX

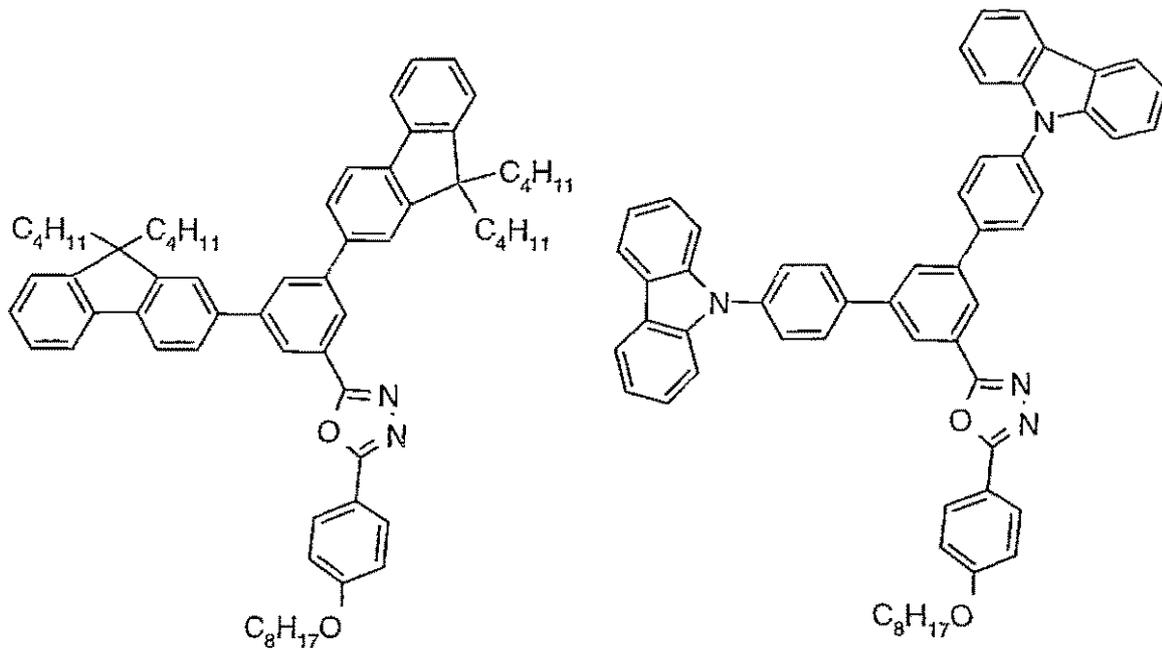


CCXI

10

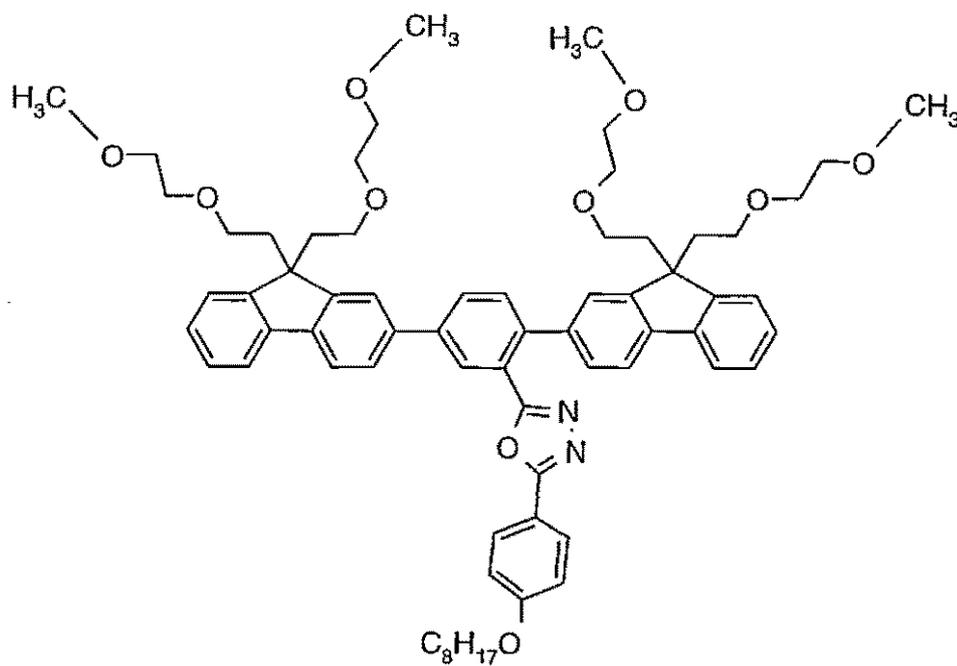
20

【化 3 9】



CCXII

CCXIII



CCXIV

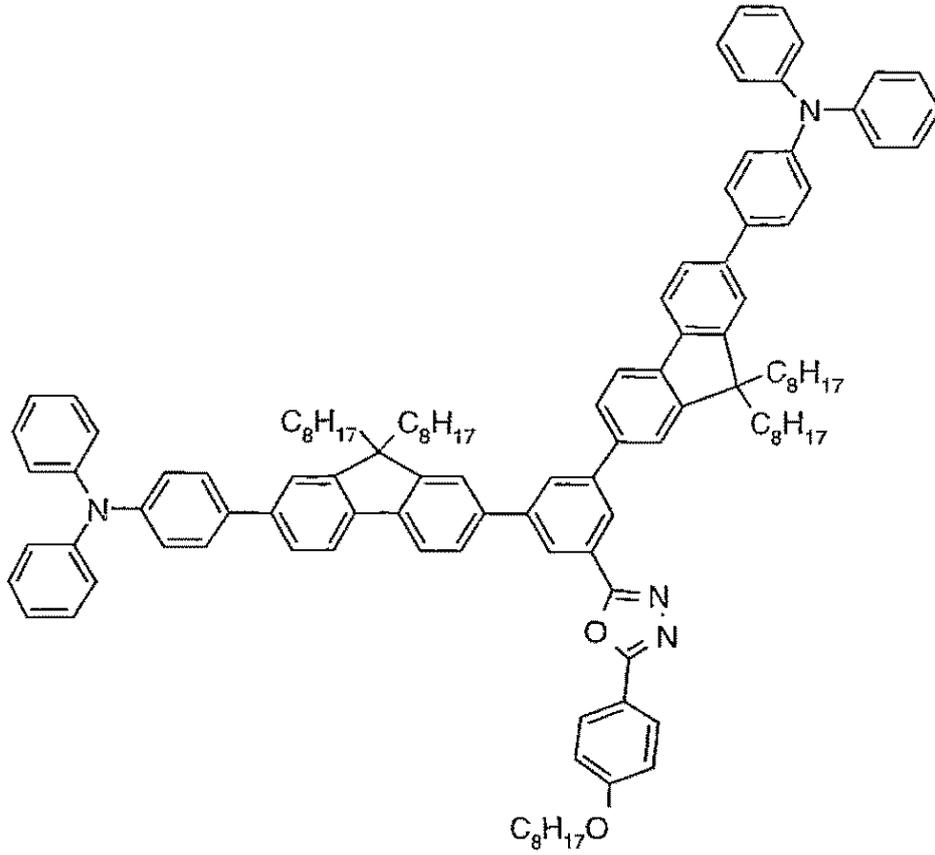
10

20

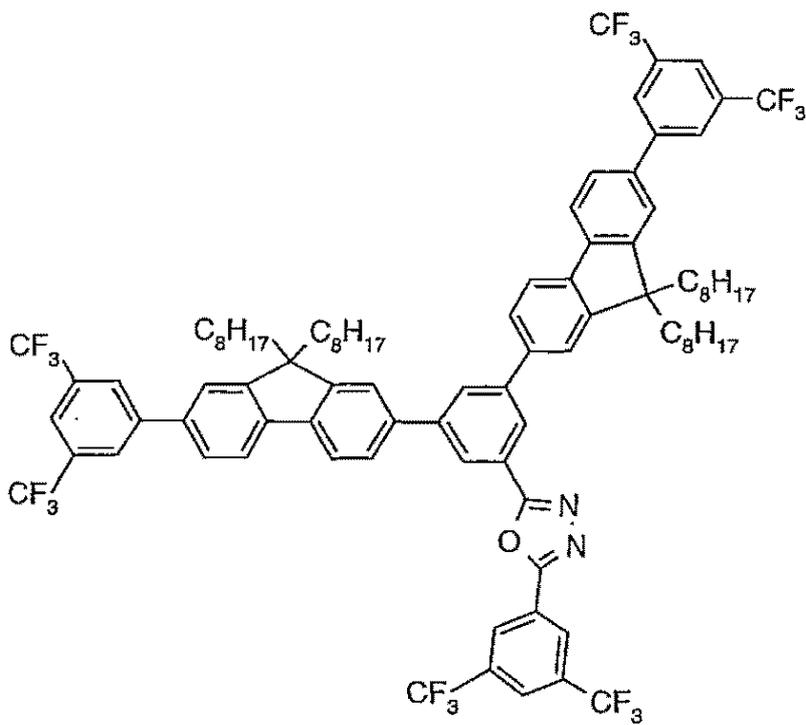
30

40

【化 4 0】



CCXV



CCXVI

、および

10

20

30

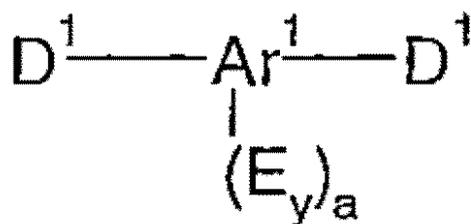
40

ナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ、パーキン・トランスアクション (J . C h e m . S o c . , P e r k i n T r a n s .)、第1巻、p . 7 (1 9 9 5) 参照、本明細書に参照として援用する)。いくつかの実施態様においては、芳香族コアにECを、1つずつカップリングさせてもよい。いくつかの実施態様においては、芳香族コアを末端封止基の一部にカップリングさせ、次いで、その末端封止基の残りの部分を次の工程で加えてもよい。

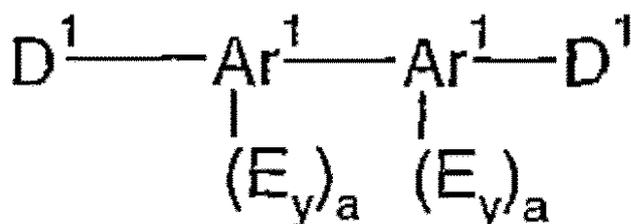
【0097】

芳香族コアのジハロゲン化中間体としては、下記のもの挙げられる：

【化42】



CCXL



CCXLI

ここで、 D^1 はブロミドまたはクロリドであり、また $\text{Ar}^1 - (E_y)_a$ は先に定義したものである。

【0098】

式CCLIIのジハロゲン化1,3,4-オキサジアゾールは、反応スキームIに示したように、置換テトラゾールをアシル化することによって合成することができる。式CCLのジハロアロイルクロリドを、式CCLIの置換テトラゾールと、ピリジンのような不活性溶媒中で約12時間加熱することによって反応させて、式CCLIIのジハロゲン化オキサジアゾール中間体を形成させる(ミズニコフ(Myznikov)ら、ジャーナル・オブ・ゼネラル・ケミストリー・USSR(イングリッシュ・トランスレーション)(J. Gen. Chem. USSR(Engl. Transl.))、第62巻(第6号)、p. 1125~1128(1992)参照)。 D^1 はハロゲンであり、 R^2 は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、アルキルオキサジアゾリル、アリーロキサジアゾリル、アルキルトリアゾリル、アリールトリアゾリル、ジアリールアミノ、アリールジアリールアミノ、およびそれらの組合せの基から選択される任意の置換基である。式CCLIのテトラゾールは、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)

10

20

30

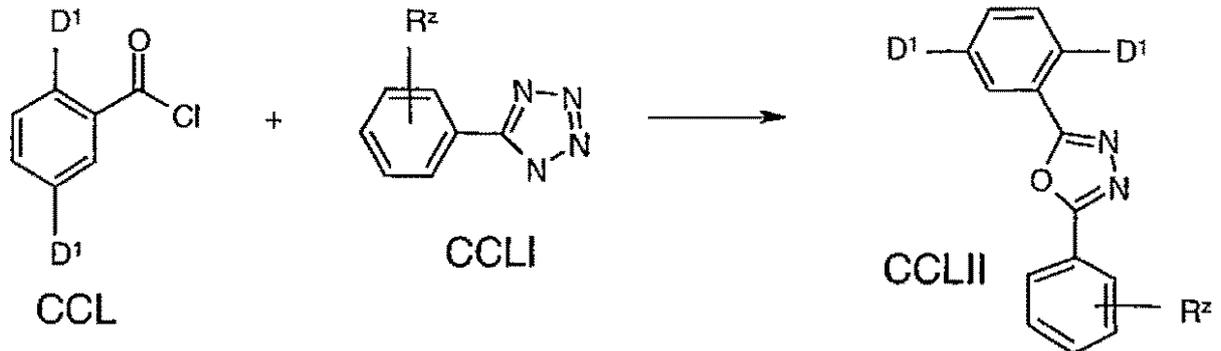
40

50

中、還流温度で、対応するニトリルを NaN_3 および NH_4Cl と反応させることにより、作製することができる。

反応スキーム I

【化 4 3】



10

【0099】

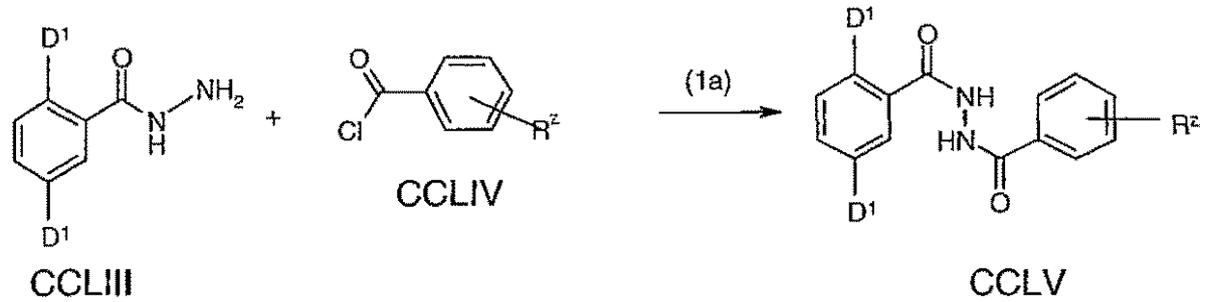
別な方法として、式 CCLII の化合物は、反応スキーム II に示したように、ベンゾイルアロイルヒドラジドを環化縮合させることによって作製することもできるが、ここで D¹ および R² は先に定義したものである (グレコウ (Grekow) ら、ジャーナル・オブ・ゼネラル・ケミストリー・USSR (イングリッシュ・トランスレーション) (J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)), 第 30 巻、p. 3763 ~ 3766 (1960))。反応スキーム II の工程 (1a) において、式 CCLII のジハロアロイルヒドラジドを、任意に置換した式 CCLIV のベンゾイルクロリドと、室温、ジクロロメタン (DCM) 中、1 当量のトリエチルアミンと共に反応させて、式 CCLV のベンゾイルアロイルヒドラジドを形成させる。別な方法として、反応スキーム II の工程 (1b) においては、式 CCL のジハロアロイルクロリドを、式 CCLVI の置換ベンゾイルヒドラジド化合物と反応させて、式 CCLV のベンゾイルアロイルヒドラジドを形成させる。工程 (2) においては、式 CCLV のベンゾイルアロイルヒドラジドを、還流温度でオキシ塩化リンと反応させて、式 CCLII のジハロゲン化オキサジアゾール中間体を形成させる。

20

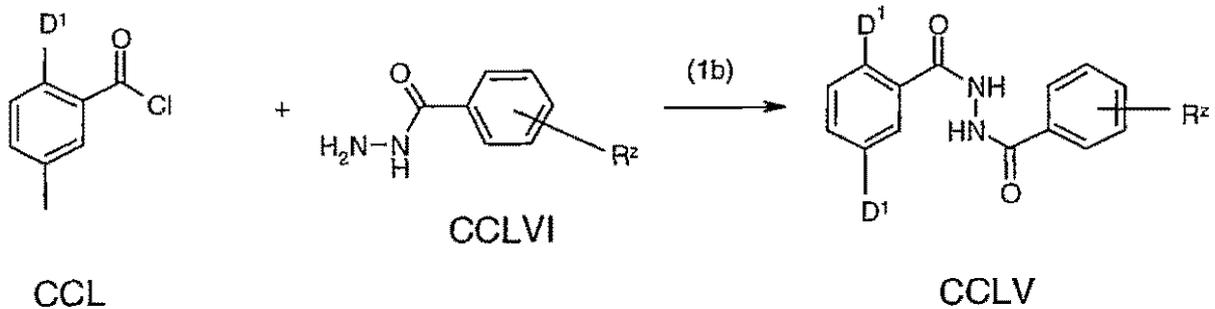
30

反応スキーム II

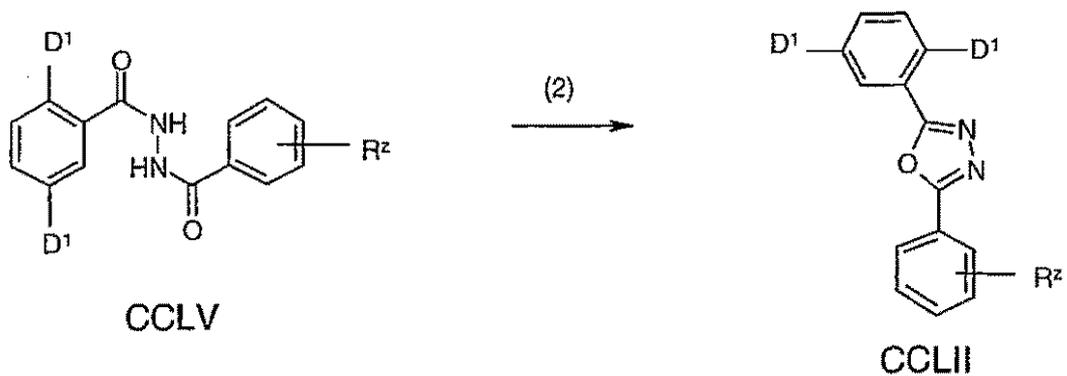
【化 4 4】



10



20

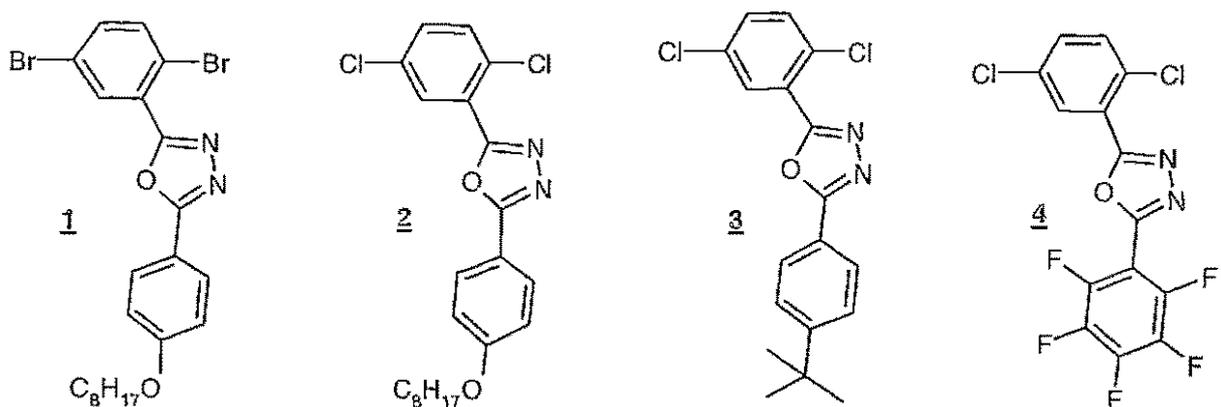


30

【0100】

たとえば、電子輸送中間体 1、2、3、および 4 は、対応する 2,5-ジハロベンゾイルクロリドを適切に置換したベンゾイルヒドラジドと縮合させることにより、合成した。

【化 4 5】



40

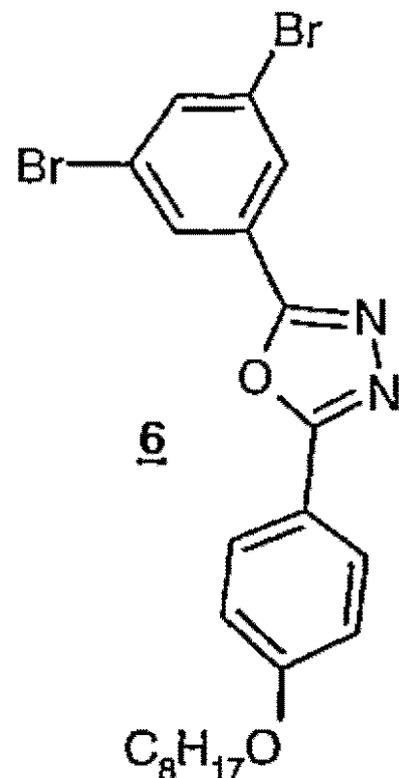
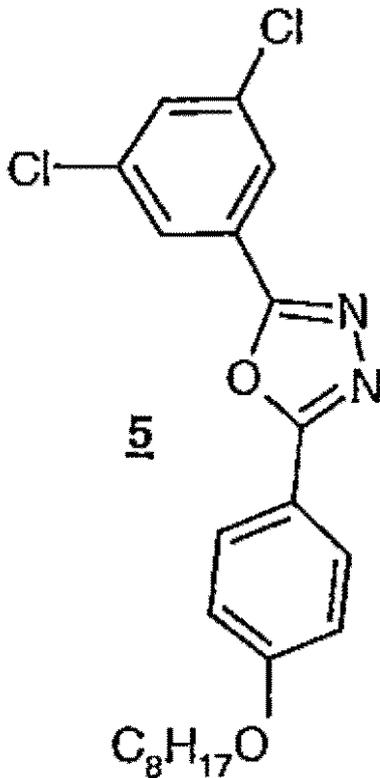
【0101】

1,3-ジハロゲン化中間体も同様にして作製する。たとえば、電子輸送中間体の 2 -

50

(3,5-ジクロロフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾール(5)および2-(3,5-ジブromoフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾール(6)は、対応する3,5-ジハロベンゾイルクロリドを、4-オクチルオキシベンゾイルヒドラジドと縮合させ、次いで、その中間体の3,5-ジハロ-N'-[4-(オクチルオキシ)ベンゾイル]-ベンゾヒドラジドを環化縮合させることにより、作製した。モノハロゲン化1,3,4-オキサジアゾール末端封止基中間体も同様にして、対応するモノハロゲン化前駆体から作製した。

【化46】



10

20

30

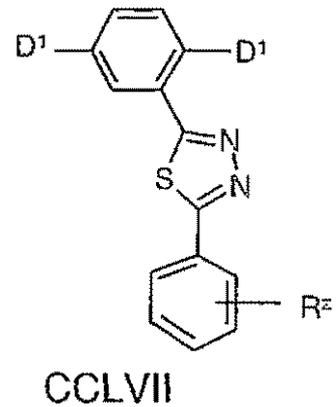
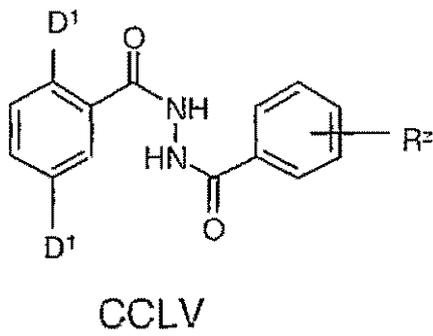
【0102】

式CCLVIIのジハロゲン化1,3,4-チアジアゾール中間体は、反応スキームIIIに示したように、ベンゾイルアロイルヒドラジド中間体を環化縮合させることによって作製することができるが、ここで D^1 および R^2 は反応スキームIにおいて定義したものである(A.T.プルドチェンコ(A.T. Prudchenko)、ジャーナル・オブ・ゼネラル・ケミストリー・USSR(イングリッシュ・トランスレーション)(J. Gen. Chem. USSR(Engl. Transl.))、第37巻、p.2082~2084(1967))。反応スキームIIIにおいて、式CCLVのベンゾイルアロイルヒドラジド中間体を、メタセシス条件下で、 P_2S_5 と反応させることにより、式CCLVIIの1,3,4-チアジアゾールを得る。

40

反応スキームIII

【化47】



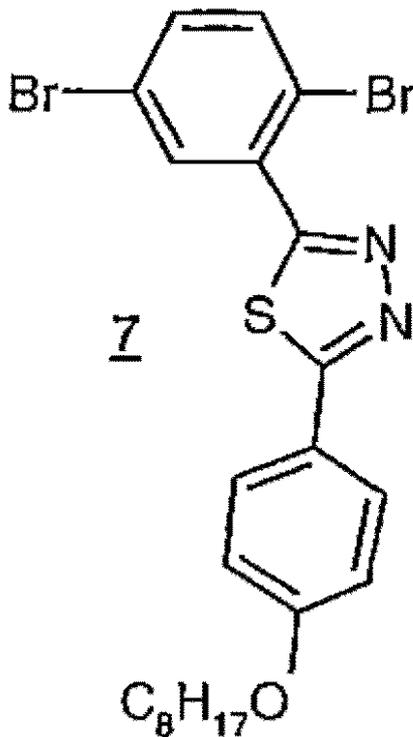
10

【0103】

たとえば、3-(2,5-ジブロモフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-チアジアゾール(7)に相当するものもこの方法で合成することができる。モノハロゲン化1,3,4-チアジアゾール末端封止基中間体も同様にして、対応するモノハロゲン化前駆体から作製する。

【化48】

20



30

40

【0104】

式CCLVIIIIのジハロゲン化1,3,4-トリアゾール中間体は、反応スキームIVに示したように、ベンゾイルアロイルヒドラジド中間体を環化縮合させることによって作製することができるが、ここで、D¹およびR²は反応スキームIにおいて定義したものであり、またR¹はアリール、アルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアルキルである(E. クリングスバーグ(E. Klingenberg)、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(J. Org. Chem.)、第23巻、p. 1086(1958))。反応スキームIVの工程(1a)において、式CCLVのベンゾイルアロイルヒドラジド中間体を、高温たとえば150で、R¹NH₂の存在下(ここでR¹はアリールま

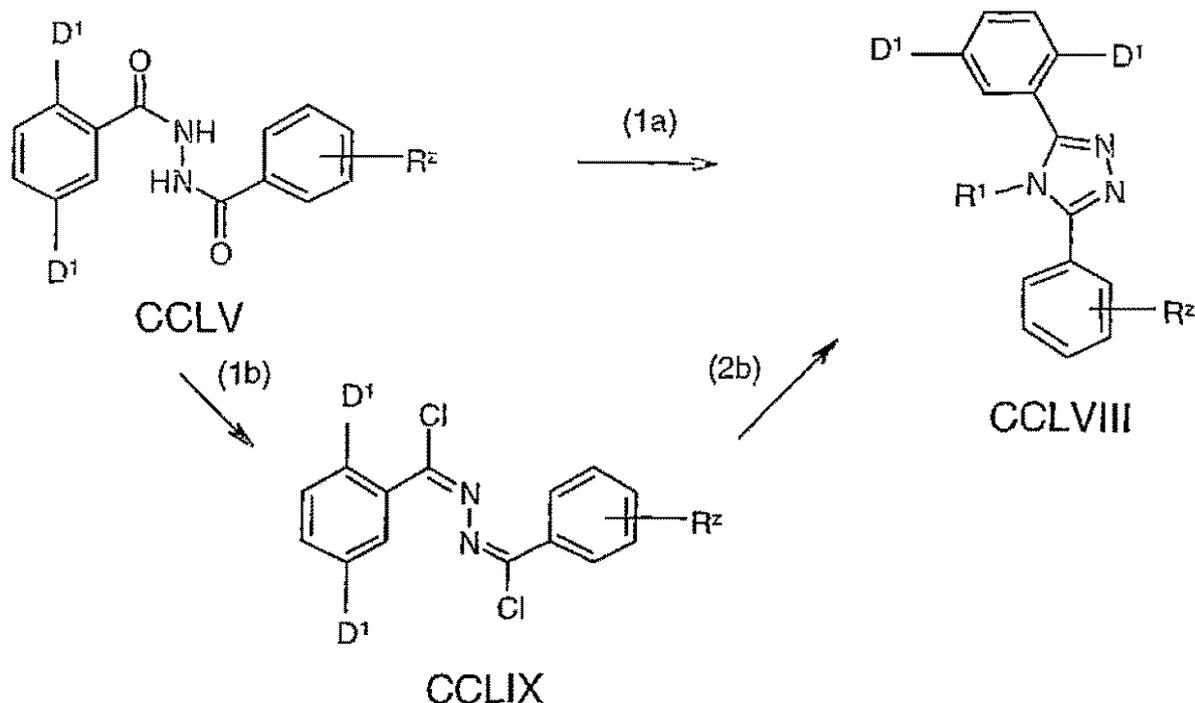
50

たはヘテロアール)に三塩化リンと反応させて、式CCLVIIの1,3,4-トリアゾールを得る。別な方法として、反応スキームIVの工程(1b)においては、ベンゾイルアロイルヒドラジドを塩素と、氷酢酸中(モス(Moss)ら、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ、パーキン・トランスアクション(J. Chem. Soc., Perkin Trans.))、第1巻(第9号)、p. 1999~2006(1982)またはその他の非反応性溶媒中で反応させて、式CCLIXの1,4-ジクロロ-1,4-ジフェニル化合物を形成させる。反応スキームIVの工程(2b)において、式CCLIXの1,4-ジクロロ-1,4-ジフェニル化合物を R^1NH_2 (ここで R^1 はアルキルまたはアリールアルキル)と反応させて対応する式CCLVIIの1,3,4-トリアゾールを得る(ガウタン(Gautun)ら、アクタ・ケミカ・スカンジナビカ(Acta Chem. Scand.))、45(6)、609~615(1991)。

10

反応スキームIV

【化49】



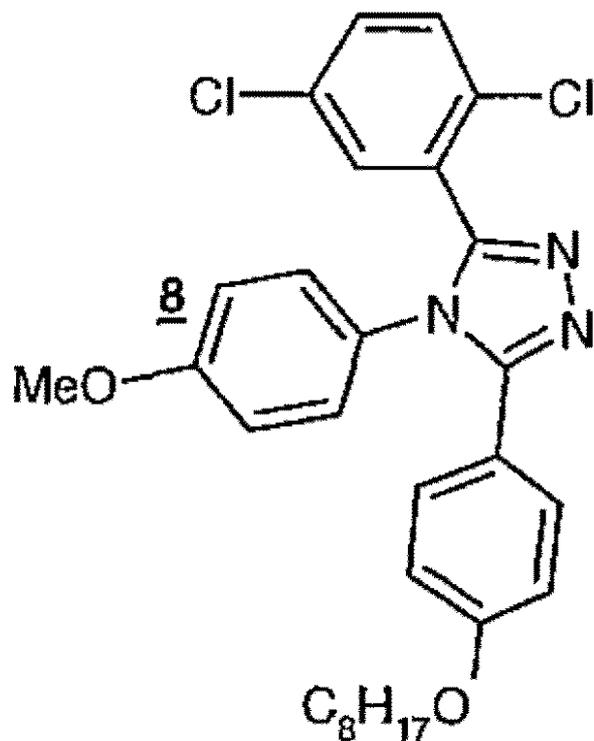
20

30

【0105】

たとえば、トリアゾール誘導体の3-(2,5-ジクロロフェニル)-4-(4-メトキシフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-4H-1,2,4-トリアゾール(8)はこの方法で合成した。モノハロゲン化1,3,4-トリアゾール末端封止基中間体も同様にして、対応するモノハロゲン化前駆体から作製する。

【化 5 0】



10

20

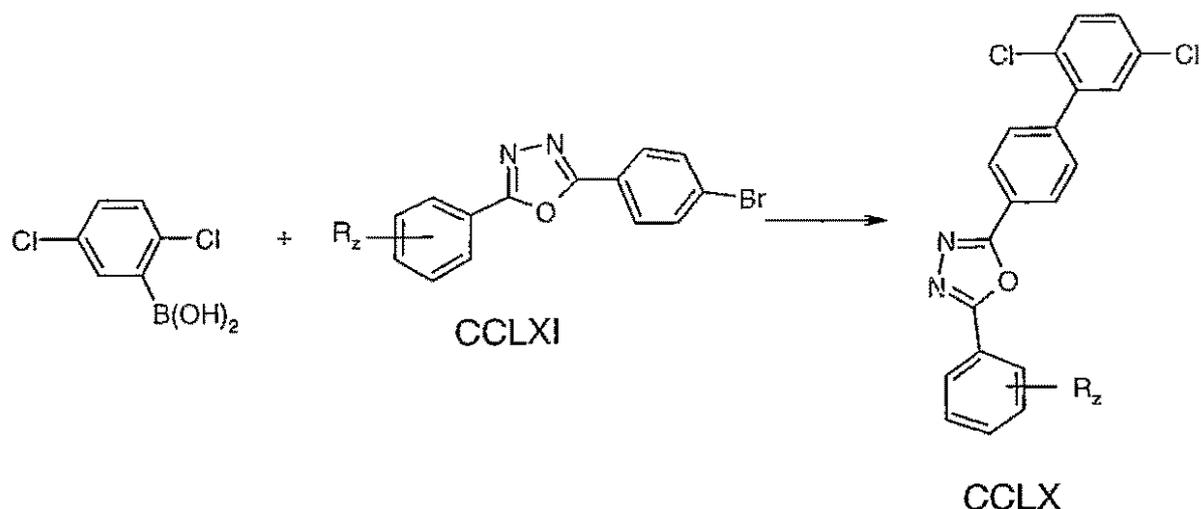
【0106】

式 C C L X のジハロゲン化 1, 3, 4 - オキサジアゾール中間体は、反応スキーム V に示したようにして、スズキ (Suzuki) カップリング法により、単官能ジアリールオキサジアゾールをジハロアレーレンのモノボロン酸 / エステルと反応させることにより、合成することができる。反応スキーム V においては (ここで R^2 は反応スキーム I において定義したもの)、2, 5 - ジクロロフェニルボロン酸を、式 C C L X I の単官能の 2 - (4 - プロモフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾールと、不活性溶媒たとえばテトラヒドロフランの中、パラジウムビス(トリフェニルホスフィン)ジクロリドおよび炭酸ナトリウムの存在下に加熱することにより反応させて、式 C C L X のジハロゲン化 1, 3, 4 - オキサジアゾール中間体を生成させる。この 2, 5 - ジクロロフェニルボロン酸は、1 - プロモ - 2, 5 - ジクロロベンゼンをブチルリチウム、次いでホウ酸トリメチルと反応させ、さらに酸性化させることによって作製することができる。

30

反応スキーム V

【化 5 1】



10

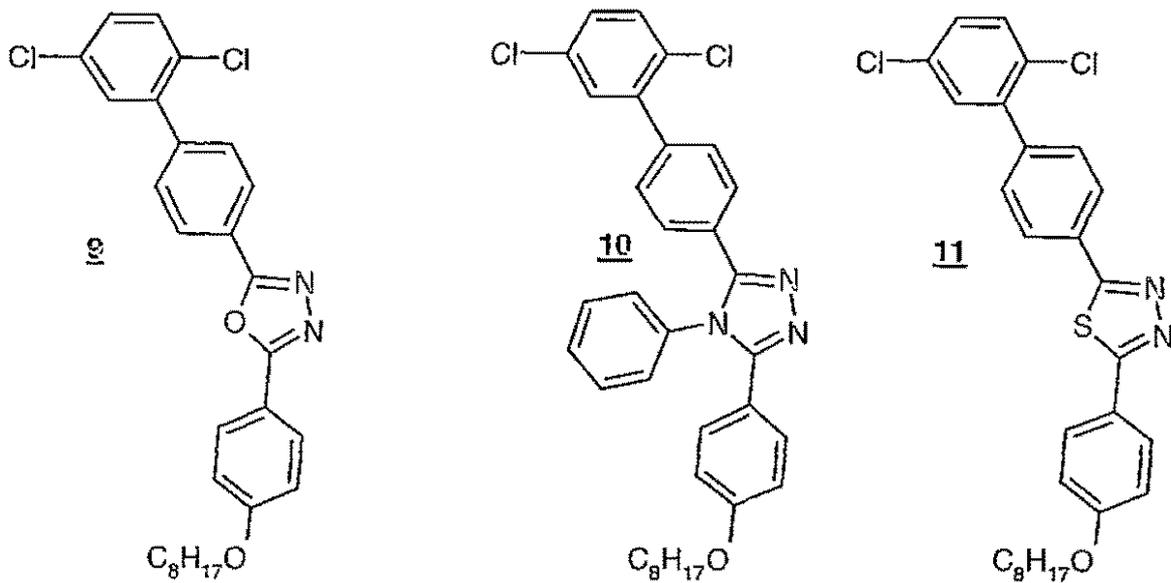
【0107】

たとえば、電子輸送中間体の 2 - (2', 5' - ジクロロ - 1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (9) は、標準的なスズキ (Suzuki) カップリング条件下で、2, 5 - ジクロロフェニルボロン酸を 2 - (4 - プロモフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] - 1, 3, 4 - オキサジアゾールと反応させることにより、作製することができる。1, 3, 4 - チアジアゾール (11) に相当するものも同様にして、標準的なスズキ (Suzuki) カップリング条件下で、2, 5 - ジクロロフェニルボロン酸を 2 - (プロモフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] - 1, 3, 4 - チアジアゾールと反応させることにより、作製することができる。さらに、トリアゾール化合物 (10) に相当するものも同様に、2, 5 - ジクロロフェニルボロン酸を、単官能の 3 - (4 - プロモフェニル) - 4 - (4 - フェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] - 4 H - 1, 2, 4 - トリアゾール中間体と反応させることによって作製することができる。式 CCLX のジクロロ中間体は、ハロゲン交換、たとえば、触媒量の FeBr₃ の存在下に臭化水素と反応させることによって、対応するジプロモ中間体に転化させることができる (ヨーン (Yoon) ら、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ・ケミカル・コミュニケーションズ (J. Chem. Soc., Chem. Commun.), 第 13 巻、p. 1013 ~ 1014 (1987))。

20

30

【化 5 2】



10

【0108】

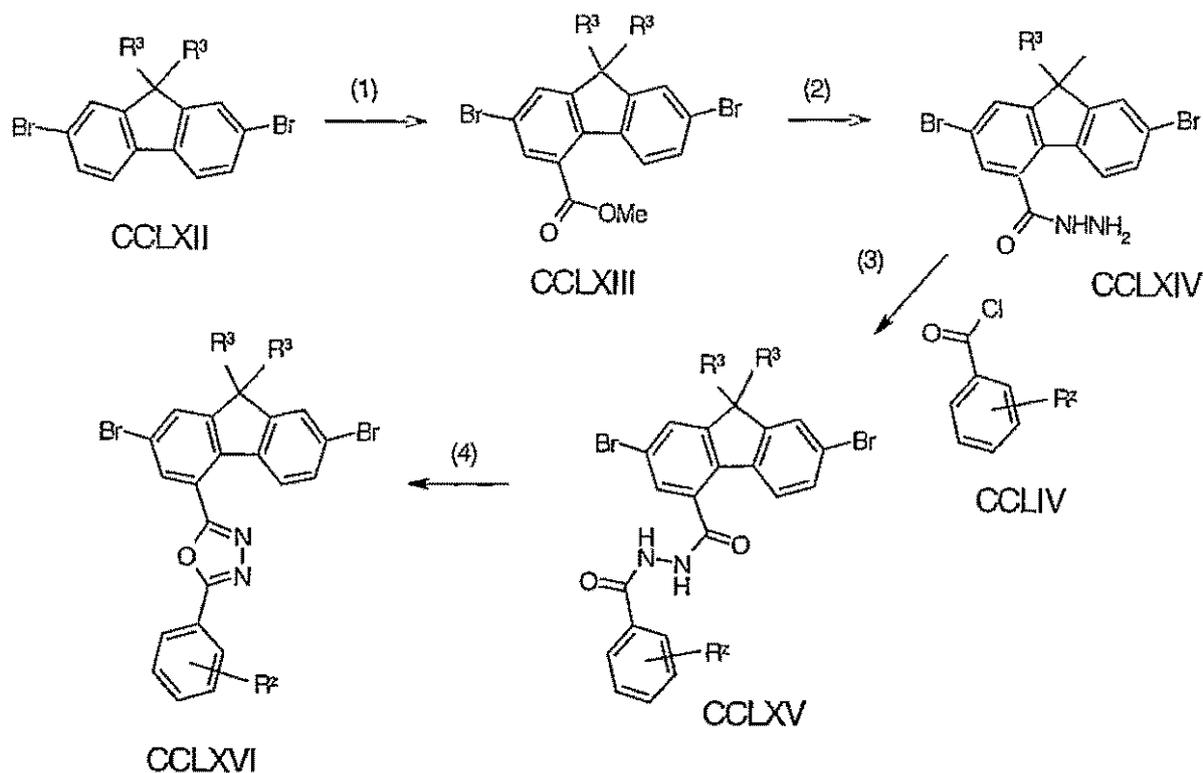
式 I の 1 つの有用な実施態様においては、 $Ar^1 - (E_y)_a$ 基がフルオレンである。それらのものは、たとえば、反応スキーム VI で表されるジアロイルヒドラジド環化縮合ルートを使用することで合成することができるが、ここで R^2 は反応スキーム I で定義されたものであり、またここで R^3 はそれぞれの場合で独立して、水素、1 個または複数の S、N、O、P、または Si 原子を含む、 C_{1-30} アルキル、 C_{1-30} アルケニル、 C_{6-20} アリール、 C_{3-20} ヘテロアリール、または C_{1-30} ヒドロカルビルである。反応スキーム VI の工程 (1) において、式 CCLXII の 2,7-ジブromoフルオレンを、不活性溶媒たとえば二硫化炭素中、塩化アルミニウムの存在下で、メトキシカルボニルクロリドと反応させることによって、式 CCLXIII の 4-メチルエステルに転化させる。工程 (2) においては、式 CCLXIII の 4-メチルエステルを、加熱下でヒドラジンと反応させることによって、式 CCLXIV のヒドラジドに転化させる。工程 (3) においては、式 CCLXIV のヒドラジドを、トリエチルアミンの存在下に、式 CCLXV のベンゾイルアロイルヒドラジドに転化させる。工程 (4) においては、式 CCLXV のベンゾイルアロイルヒドラジドを、還流温度でオキシ塩化リンと環化縮合させることによって、式 CCLXVI のジブromoフルオレニル-1,3,4-オキサジアゾールを得る。

20

30

反応スキーム VI

【化53】



10

20

【0109】

たとえば、電子輸送中間体の2-(2,7-ジブromo-9,9-ジオクチル-9H-フルオレン-4-イル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾールは、この方法で合成することができる。この場合、2,7-ジブromo-9,9-二置換フルオレン中間体を4-メチルエステルに転化させ(ボカバ(Bokova)ら、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー・USSR(イングリッシュ・トランスレーション)(J. Org. Chem. USSR(Engl. Transl.)), 第5巻、p. 1103~1106(1969); シドロ(Schidlo)ら、ヘミッシュ・ベリヒテ(Chem. Ber.), 第96巻、p. 2595~2600(1963))、ヒドラジンと反応させ、次いで4-(オクチルオキシ)ベンゾイルクロリドと縮合させて、2,7-ジブromo-N'-[4-(オクチルオキシ)ベンゾイル]-フルオレノイルヒドラジド中間体を得て、それを環化縮合させることによって目的の中間体を得る。

30

【0110】

対応するチアジアゾールおよびトリアゾールの合成も可能で、式CCLXVの中間体ベンゾイルアロイルヒドラジドを、反応スキームIIIの場合のようにメタセシス条件下で P_2S_5 と反応させれば、1,3,4-チアジアゾールが得られ、反応スキームIVの場合のように R_1NH_2 と反応させれば1,3,4-トリアゾールが得られる。

40

【0111】

下記の反応スキームVIIにおいて、 $Ar^1-(E_y)_a$ 基は以下の方法で構成することもできる。すなわち、式CCLXVIIのヨード置換ベンゾイルオキシエステル(ここでAはH、ClまたはBr、 R^1 は C_{1-4} アルキル)を銅/青銅を用いて、工程(1)のウルマン(Ullmann)自己カップリング反応をさせ(ルール(Rule)ら、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ(J. Chem. Soc.), p. 1096~1101(1937); ナムクン(Namkung)ら、ジャーナル・オブ・メディシナル・ケミカル・ソサイエティ(J. Med. Chem. Soc.), 第8巻、p. 551~554(1965)参照)、次いで、それによって得られた式CCLXVIIのジフェン酸を工程(2)において酸を用いて、たとえば硫酸を用いて170で、閉環を行

50

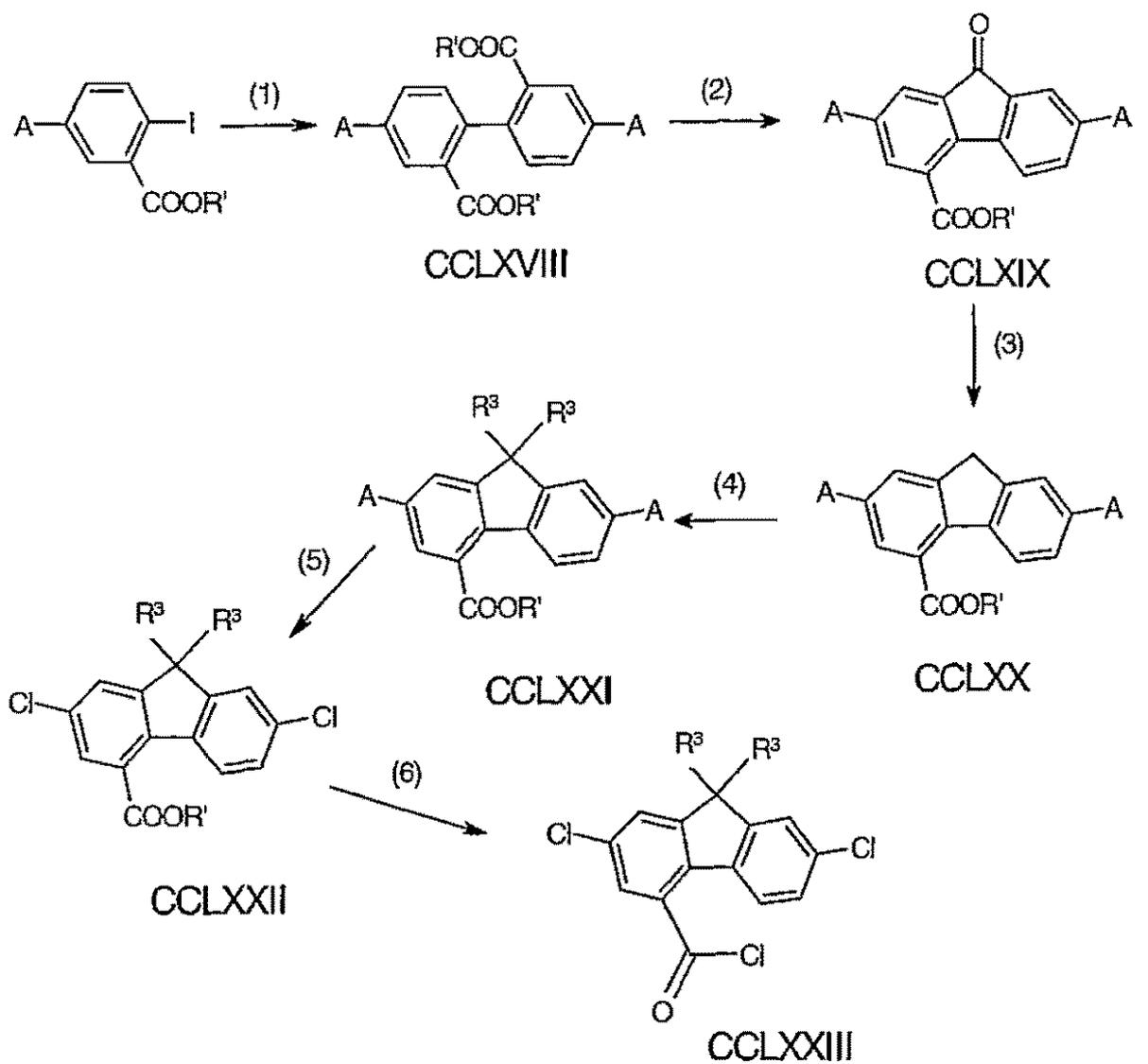
い (ハントレス (Huntress) ら、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.)、第55巻、p. 4262 ~ 4270 (1933))、式 CCLXIX の 9 - フルオレノンを得る。工程 (3) において赤リンを用いて 9 - フルオレノンを還元すると、式 CCLXX のフルオレンが得られ、このものは、工程 (4) においてその 9 - 位をアルキル化することができるが、それには、ブチルリチウムと反応させ、さらに R^3 - ハライドと反応させるか、または、たとえば、ジメチルスルホキシド中でベンジルトリエチルアンモニウムクロリドを使用し、それに続けて 50% 水酸化ナトリウム水溶液、さらに R^3 - Br を使用する相間移動法による。そのようにして得られた式 CCLXXI の 9 - アルキル化フルオレン (ここで A は H、 R' はメチル) の 2 位および 7 位のハロゲン化は、工程 (5) においてたとえば、メチルオキシラン中で塩素と反応させることにより実施でき、それによって式 CCLXXII の 2, 7 - ジクロロフルオレン (ここで R' はメチル) が得られる (シドロ (Schidlo) ら、ヘミッシュ・ベリヒテ (Chem. Ber.)、p. 2595 ~ 2600 (1963))。工程 (6) において、式 CCLXXII の 2, 7 - ジクロロフルオレンを塩化チオニルで処理すると、式 CCLXXIII の反応性塩化アシル中間体を得られる。反応スキーム I ~ IV にあるようなベンゾヒドラジド中間体を經由するか、または反応スキーム I におけるようにテトラゾールを用いて直接カップリングすることによって、塩化アシル中間体の塩化アシル基のところでおキサジアゾール、チアジアゾール、またはトリアゾールが形成される。

10

反応スキーム V I I

20

【化 5 4】



10

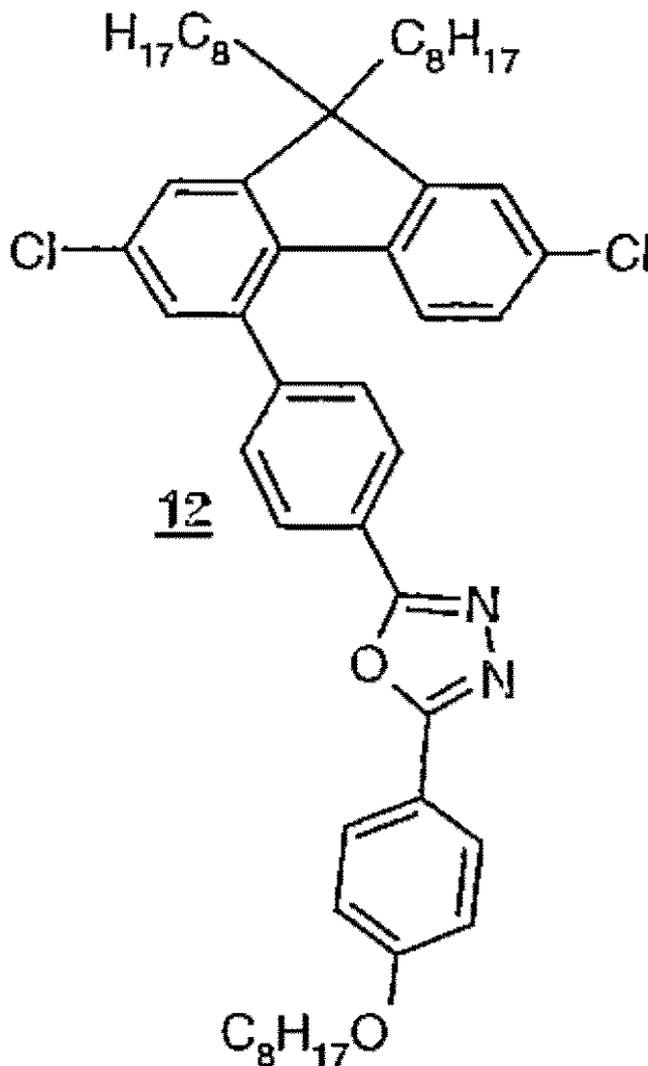
20

30

【 0 1 1 2 】

電子輸送中間体 2 - [4 - (2 ' , 7 ' - ジクロロ - 9 ' , 9 ' - ジオクチル - 9 ' H - フルオレン - 4 ' - イル) フェニル] - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール (1 2)

【化 5 5】



10

20

30

は、4 - ブロモ - 2 , 7 - ジクロロ - 9 , 9 - ジオクチル - 9 H - フルオレンを得るための、2 , 7 - ジクロロ - 9 , 9 - ジオクチル - 9 H - フルオレンのモノブロム化、対応するジクロロボランへの転化、それに続けての、標準的なスズキ (Suzuki) カップリング条件下での 2 - (4 - ブロモフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾールとの反応、によって作製することができる。

【 0 1 1 3 】

9 , 10 - ジヒドロフェナントレン骨格を有する $Ar^1 - (E_y)_a$ 基は、下記の反応スキーム V I I I に示されるプロセスにより合成することができる。工程 (1) において、式 C C L X X V のフェニルボランと式 C C L X X I V のシアノプロモ安息香酸メチルとのスズキ (Suzuki) カップリングによって、式 C C L X X V I のシアノジフェン酸エステルが得られる。工程 (2) において、アシロイン還元 (フリッツ (F r i t s c h) ら、ヘミッシュェ・ベリヒテ (Chem . B e r .)、第 1 2 5 巻、p . 8 4 9 ~ 8 5 5 (1 9 9 2)) によって、式 C C L X X V I I のシアノ - 9 , 10 - ジヒドロフェナントレンを得ることができる。工程 (3) において、たとえば、塩化メチレン中、室温で、臭素を用いて C C L X X V I I をジブロム化すると、式 C C L X X V I I I のジブロム - シアノ - 9 , 10 - ジヒドロフェナントレンが得られるが、そのシアノ基は、塩基で処理することによりカルボン酸基に、あるいは DMF 中還流温度で NaN_3 および NH_4Cl を用いて処理することによりテトラゾール基へと転化させることができる。そのカルボン

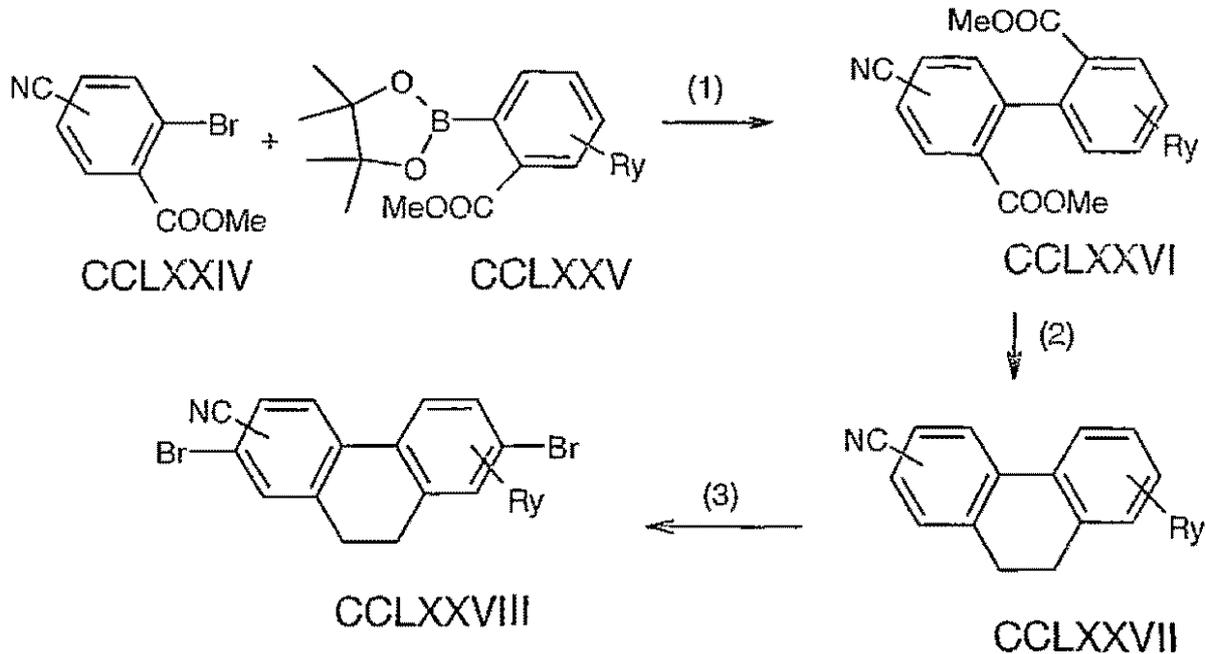
40

50

酸基からオキサジアゾリル、チアジアゾリル、またはトリアゾリル基を形成させるには、まずメチルオキシラン中で塩化チオニルまたは塩素を用いてハロゲン化し、次いで、反応スキーム I I、I I I、または I V に従って、オキサジアゾール、チアジアゾール、またはトリアゾール基を形成させる。テトラゾールは、反応スキーム I I に示したようにして、塩化アリーロイルと反応させることによって、オキサジアゾールを形成させることができる。

反応スキーム V I I I

【化 5 6】



【 0 1 1 4】

Ar¹ - (E_y)_a の基は、反応スキーム I X のプロセスを用いて、2, 8 - ジブプロモ - 6, 12 - ジヒドロインデノ [1, 2 - b] フルオレンを作製することにより、作製することができる。工程 (1) においては、2 - (2, 5 - ジメチルフェニル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル [1, 3, 2] ジオキサボロラン (C C L X X X) を市販品の 2 - プロモ - 9 - フルオレン (C C L X X I X) とスズキ (S u z u k i) カップリングさせることによって、2 - (2, 5 - ジメチルフェニル) フルオレン - 9 - オン (C C L X X X I) が得られる。市販品の 2 - プロモ - p - キシレンを、ブチルリチウムで処理し、そのリチウム化中間体を 2 - イソプロポキシ - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル [1, 3, 2] ジオキサボロランと反応させることによって、2 - (2, 5 - ジメチルフェニル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル [1, 3, 2] ジオキサボロラン (C C L X X X) に転化させる。工程 (2) において、2 - (2, 5 - ジメチルフェニル) フルオレン - 9 - オン (C C L X X X I) を、クロロホルム中 0 で臭素を用いて、2 - プロモ - 7 - (4 - ブロモ - 2, 5 - ジメチルフェニル) フルオレン - 9 - オン (C C L X X I I) に転化させることができる。フェニル環の 4' - 位への位置特異的臭素化は、5' - メチルおよびフルオレン置換基によって支配される。工程 (3) において、2 - プロモ - 7 - (4 - ブロモ - 2, 5 - ジメチルフェニル) フルオレン - 9 - オン (C C L X X I I) の過マンガン酸カリウム酸化をさせて、2 - プロモ - 5 - (7 - ブロモ - 9 - オキシ - 9 H - フルオレン - 2 - イル) - テレフタル酸 (C C L X X I I I) を得ることができる。工程 (4) における、2, 8 - ジブプロモ - 6, 12 - ジオキサ - 6, 12 - ジヒドロインデノ [1, 2 - b] フルオレン - 3 - カルボン酸 (C C L X X X I V) への閉環は、硫酸処理により実施する。工程 (5) において、赤リンを用いて 2, 8 - ジブプロモ - 6, 12 - ジオキサ - 6, 12 - ジヒドロインデノ [1, 2 - b] フルオレン - 3 - カルボン酸 (C C L X X X

30

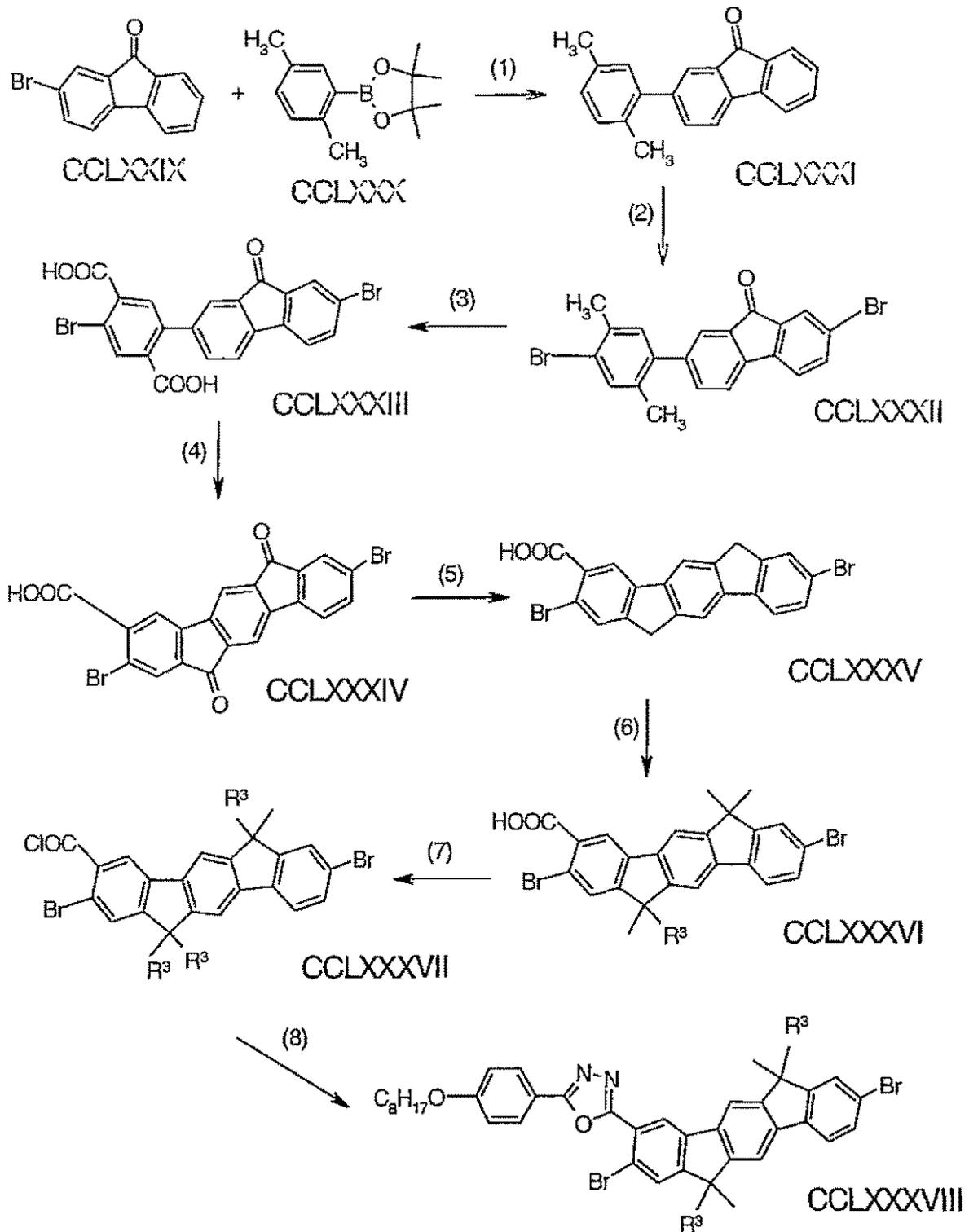
40

50

I V) を還元すると、2, 8 - ジブロモ - 6, 12 - ジヒドロインデノ [1, 2 - b] フルオレン - 3 - カルボン酸 (C C L X X X V) が得られる。工程 (6) において、ブチルリチウムと反応させることによるアルキル化、それに続けて R³ - ハライドと反応させるか、あるいは、ジメチルスルホキシド中たとえば、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリドを使用した相間移動法を実施し、それに続けて 50% 水酸化ナトリウム水溶液、次いで R³ - Br 処理をすることによりアルキル化すると、式 C C L X X X V I のインデノ [1, 2 - b] フルオレン誘導体得られる。塩化チオニルを用いて式 C C L X X X V I のインデノ [1, 2 - b] フルオレンを処理することにより、式 C C L X X X V I I の反応性塩化アシル中間体得られる。反応スキーム I I ~ I V にあるようなベンズヒドラジド中間体を経由するか、または反応スキーム I におけるようにテトラゾールを用いて直接カップリングすることによって、塩化アシル中間体の塩化アシル基のところオキサジアゾール、チアジアゾール、またはトリアゾールが形成される。工程 (8) において、たとえば、式 C C L X X X V I I I のオキサジアゾールを、式 C C L X X X V I I の塩化アシル中間体と 5 - (4 - オクチルオキシフェニル) - 1 H - テトラゾールとを、反応スキーム I に従って反応させることによって、得ることができる。

反応スキーム I X

【化57】



10

20

30

40

【0115】

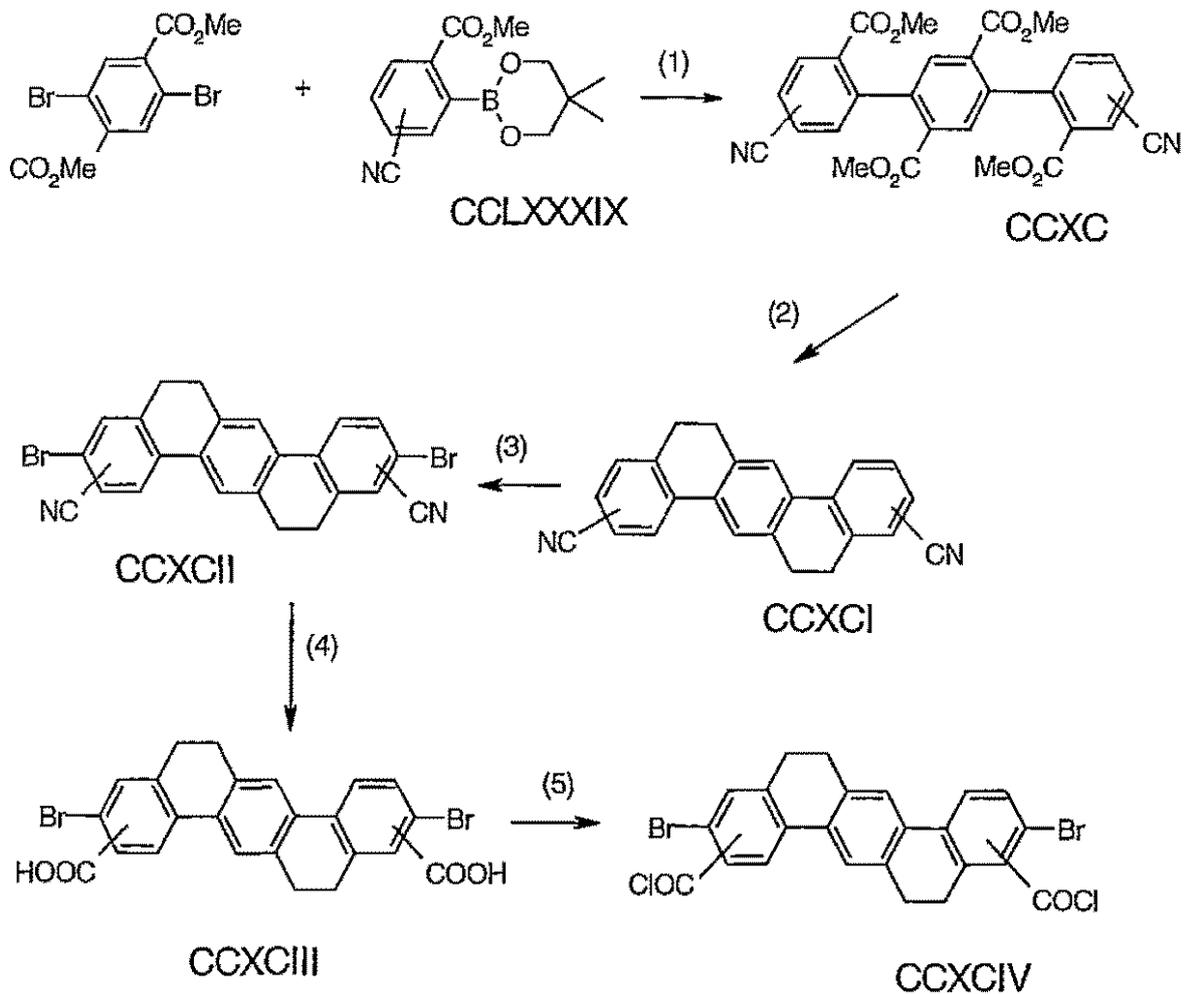
E_y で置換された末端の環を片側だけまたは両方に有する $Ar^1 - (E_y)_a$ の基を合成するには、まず、下記の反応スキーム X に図示されているように、3,10-ジブロモ-5,6,12,13-テトラヒドロジベンゾ[a,h]アントラセンのジカルボン酸を合成する。工程(1)において、2,4-ジブロモテレフタル酸ジメチル(英国メイブリッジ・ケミカル・カンパニー(Maybridge Chemical Co.)から入手可能)を、式CCLXXXIXのシアノフェニルボロランと反応させて、式CXCのシアノ置換トリフェニル化合物を得る(クリステンセン(Kristensen)ら、オ

50

ーガニック・レターズ (Org. Lett.)、第10巻、p. 1435 ~ 1438 (2001) 参照)。工程(2)における、式CCXCの化合物のアシロイン還元(フリッツ(Fritsch)ら、ヘミッシェ・ベリヒテ (Chem. Ber.)、第125巻、p. 849 ~ 855 (1992) 参照)により、式CCXCIIのジシアノ置換5, 6, 12, 13-テトラヒドロジベンゾ[a, h]アントラセンを得ることができる。工程(3)における、たとえば、クロロホルム中0での臭素を用いたジブロム化により、式CCXCIIIのジシアノ置換3, 10-ジブromo-5, 6, 12, 13-テトラヒドロジベンゾ[a, h]アントラセンを得ることができる。工程(4)において、式CCXCIIIの化合物を塩基を用いて処理すると、式CCXCIVのジカルボン酸を得ることができる。工程(5)において、塩化チオニルを用いて式CCXCIVの化合物を処理すると、式CCXCIVの反応性の塩化アシル中間体を得られる。

反応スキームX

【化58】



【0116】

反応スキームII ~ IVにあるようなベンゾイルアロイルヒドラジド中間体を経由するか、または反応スキームIにおけるようにテトラゾールを用いて直接カップリングすることによって、式CCXCIVの塩化アシル中間体の塩化アシル基のところでオキサジアゾール、チアジアゾール、またはトリアゾールが形成される。

【0117】

別な方法としては、ジシアノ置換3, 10-ジブromo-5, 6, 12, 13-テトラヒドロベンゾ[a, h]アントラセンまたは式CCXCIIIのシアノ基を、DMF中、還流温度でNaN₃およびNH₄Clを用いて処理することによって、テトラゾール基に転化

させることができる。テトラゾールは、反応スキーム I に示したようにして、塩化アロイルと反応させることによって、オキサジアゾールを形成させることができる。

【0118】

式 C C X C V のモノシアノ置換 5, 6, 12, 13 - テトラヒドロジベンゾ [a, h] アントラセンは、反応スキーム X I に示した、逐次のスズキ (S u z u k i) カップリングによって合成することができる。工程 (1) においては、式 C C X C V I のフェニルボロランを、過剰 (典型的には 5 倍当量) の 2, 4 - ジブロモテレフタル酸ジメチルと反応させて、主反応生成物として式 C C X C V I I の 4 - プロモピフェニルを得る。工程 (2) においては、精製した式 C C X C V I I の 4 - プロモピフェニルを、同様のスズキ (S u z u k i) カップリング条件化に式 C C L X X X I X のシアノフェニルボロランと反応させて、式 C C X C V I I I のモノシアノ置換トリフェニルを得る。工程 (3) においては、反応スキーム X にあるようなアシロイン還元によって、式 C C X C V のモノシアノ置換 5, 6, 12, 13 - テトラヒドロジベンゾ [a, h] アントラセンを得る。それに続けて、工程 (4) において、たとえば、クロロホルム中 0 で臭素を用いたジブロム化反応をさせると、式 C C C のジブロモモノシアノ化合物が得られる。式 C C C のジブロモモノシアノ化合物は、工程 (5) において、DMF 中還流温度で、 NaN_3 および NH_4Cl と反応させることができ、それにより、式 C C C I のテトラゾールが形成され、それを工程 (6) において、塩化アロイル、 $\text{Ar}^2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ 、と反応させると、式 C C C I I の、ペンダントしたオキサジアゾールを担持する 5, 6, 12, 13 - テトラヒドロジベンゾ [a, h] アントラセンが生成する。

10

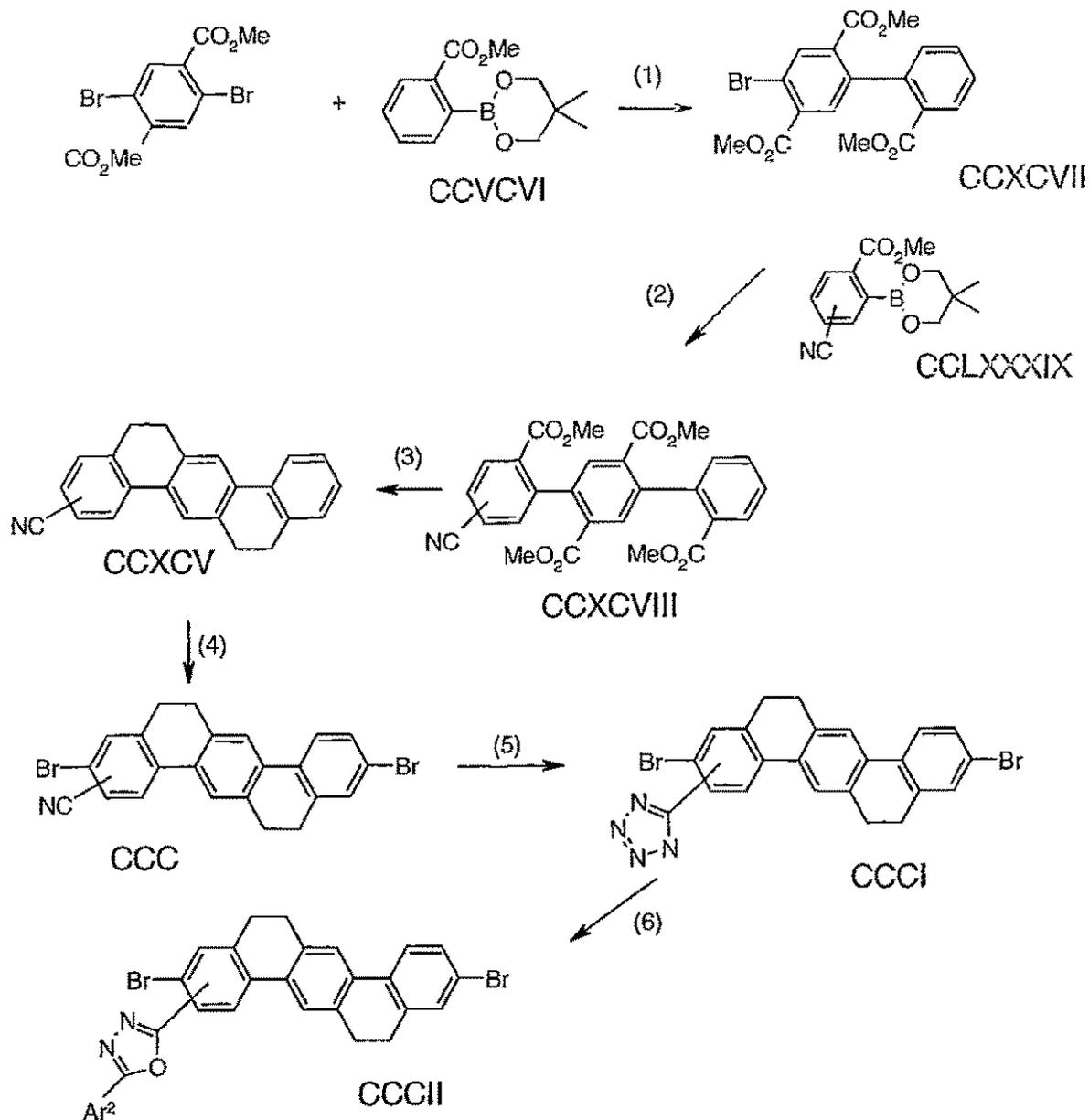
20

【0119】

別な方法として、式 C C C の化合物のシアノ基を加水分解させてカルボン酸を形成させ、次いでそれを塩化チオニルと反応させて、塩化アシル中間体を形成させることもできる。その塩化アシル中間体を、反応スキーム I I にあるように、アロイルヒドラジドと反応させると、ベンゾイルアロイルヒドラジドが生成し、それを、反応スキーム I I ~ I V に記載されているようにして、オキサジアゾール、チアジアゾール、またはトリアゾールに転化させることができる。

反応スキーム X I

【化59】



10

20

30

40

50

【0120】

上述の反応スキームに記載した方法により作製したジハロ中間体を、ジメチルスルホキシド中で、[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム触媒を使用してビス(ピナコラト)ジボロンおよび酢酸カリウムで処理することによって、対応のジボロランに転化させることができ、それによりジボロラン誘導体が得られる(メン(Meng)ら、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ(J. Am. Chem. Soc.))、第123巻(第37号)、p. 9214~9215(2001)。

【0121】

式Vの化合物は、選択された封止基のアリールボロン酸エステルを、スズキ(Suzuki)カップリング条件下で、過剰量の実験された芳香族コア中間体のジハライドと反応させることにより合成することができ、1つのモノハロゲン化芳香族コア基に1つの封止基を有する中間体が生成する。次いでこの中間体は、ジメチルスルホキシド中、[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム触媒を用いて、ビス(ピナコラト)ジボロンおよび酢酸カリウムで処理することによって、対応するアリールボロン酸エステル中間体に転化される(イシヤマ(Ishiyama)ら、ジャーナル・

オブ・オーガニック・ケミストリー (J . O r g . C h e m .) 、第 6 0 卷、p . 7 5 0 8 ~ 7 5 1 0 (1 9 9 5)) 。このアリールボロン酸エステル中間体は、スズキ (S u z u k i) カップリング条件下で、同一または異なった構造の末端封止したモノハロゲン化芳香族コアとクロスカップリングさせることによって、式 V の最終目標化合物に到達することができる。

【 0 1 2 2 】

組成物

当業者の間では、有機エレクトロルミネッセントデバイスの製造を目的として、基板の上に均一にコーティングまたは印刷することが可能な、溶液加工可能なエレクトロルミネッセント組成物が必要とされている。そのような組成物から作製される O L E D デバイスは、好ましくは、以下のような性能の少なくとも 1 つを有しているべきである：低い操作電圧、高い外部量子効率、適切な色座標（たとえば、ディスプレイ用途では、赤色、緑色、青色、あるいはバックライト用途では白色）、長い操作寿命、および印刷プロセス（たとえば、インキジェット印刷、レーザー誘起感熱画像形成、グラビア印刷など）との適合性。

10

【 0 1 2 3 】

本発明の 1 つの態様では、有機エレクトロルミネッセントデバイスのような有機電子デバイスにおいて使用可能な組成物を提供する。その組成物には、式 I で表される化合物が含まれ、それが、電荷輸送物質、電荷阻止物質、発光物質、カラーコンバージョン物質、ポリマーバインダー、またはそれらの組合せとブレンドされている。電荷輸送物質は小分子またはポリマー物質のいずれであってもよく、正孔、電子、またはそれらの組合せを輸送することができる。電荷阻止物質は小分子またはポリマー物質のいずれであってもよく、正孔、電子、またはそれらの組合せを阻止することができる。発光物質およびカラーコンバージョン物質は、小分子またはポリマー物質のいずれであってもよい。そのようなブレンド物は、それらの化合物を溶液中または熔融物の状態でブレンドすることによって作製することができる。それらの組成物は、ブレンドした化合物から膜の形態とすることができる。

20

【 0 1 2 4 】

そのような組成物は、レセプターの上にそれらの物質を感熱パターン成形することによって、有機電子デバイスを製造するのに有用である。さらにそれらは、たとえばインキジェット印刷、スクリーン印刷、フォトリソグラフィーパターン成形などの、非感熱性印刷、パターン成形、および転写法においても有用である。

30

【 0 1 2 5 】

それらの組成物において有用な正孔輸送剤は、先に定義した第三級芳香族アミン誘導体、先に定義した電子リッチなヘテロアリーレン誘導体、電子リッチな無機および有機金属錯体、またはそれらの物質から誘導されるポリマーなどから選択するのが好ましい。それらのブレンド物において有用な正孔輸送ポリマーとしては、ポリビニルカルバゾール、トリアリールアミン系のポリマー、たとえば、独国特許第 3 , 6 1 0 , 6 4 9 号明細書、米国特許第 5 , 6 8 1 , 6 6 4 号明細書、国際公開第 9 9 / 3 2 5 3 7 号パンフレット、および国際公開第 9 8 / 0 6 7 7 3 号パンフレットに教示されているものである（これら特許のすべてを、本明細書に参照として援用する）。正孔輸送剤のその他の例としては、銅フタロシアニン (C u P C) および以下の文献に記載の化合物を挙げることができる：H . フジカワ (H . F u j i k a w a) ら、シンセティック・メタルズ (S y n t h e t i c M e t a l s) 、第 9 1 卷、p . 1 6 1 (1 9 9 7) 、および J . V . グラズレビチウア (J . V . G r a z u l e v i c i u a) ら、「チャージ・トランスポーティング・ポリマーズ・アンド・モレキュラー・グラスズ (C h a r g e - T r a n s p o r t i n g P o l y m e r s a n d M o l e c u l a r G l a s s e s) 」、H . S . ナルワ (H . S . N a l w a) 編『ハンドブック・オブ・アドバンスド・エレクトロニック・アンド・ホトニック・マテリアルズ・アンド・デバイスズ (H a n d b o o k o f A d v a n c e d E l e c t r o n i c a n d P h o t o n i c M a t e r i a

40

50

l s and Devices)、第10巻、p. 233 ~ 274 (2001)。

【0126】

これらのブレンド系において有用な電子輸送剤は、多環芳香族炭化水素、 $-C=N-$ 単位を有する複素芳香族化合物、および電子不足無機錯体から選択することができる。好適な電子輸送剤を挙げれば、オキサジアゾール誘導体たとえば、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(別名PBD)、1,3-ビス[5-(4-(1,1-ジメチルエチル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(別名PBDダイマー)、さらにはオキサジアゾールのスターバーストおよびデンドリマー誘導体(ベッテンブハウゼン(Bettenhausen)ら、シンセティック・メタルズ(Synthetic Metals)、第91巻、p. 223(1997)); N-置換トリアゾール誘導体たとえば、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)1,2,4-トリアゾール(別名TAZ)、さらにはトリアゾールのスターバーストおよびデンドリマー誘導体; 有機金属化合物たとえば、トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム(Alq₃)、およびビフェニラトビス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム(Balq); およびその他の化合物で、C.H.チェン(C.H.Chen)ら、マクロモレキュラー・シンポジウム(Macromol. Symp.)、第125巻、p. 1(1997)、およびJ.V. グラズレビチウス(J.V. Grazulevicius)ら、「チャージ・トランスポーティング・ポリマーズ・アンド・モレキュラー・グラシズ(Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses)」、H.S. ナルワ(H.S. Nalwa)編『ハンドブック・オブ・アドバンスト・エレクトロニック・アンド・ホトニック・マテリアルズ・アンド・デバイスズ(Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices)、第10巻、p. 233(2001)に記載されているようなものがある。

【0127】

これらのブレンド系において有用な小分子発光体には、特には制限はないが、典型的には、蛍光性多環アリーレンおよびヘテロアリーレン誘導体から誘導される分子発光体、Ir(III)、Rh(III)、Os(II)、Ru(II)、Ni(II)およびPt(II)のリン光性シクロメタレート化キレート錯体、ならびにZn(II)およびAl(III)の蛍光性キレート錯体などから選択される。有用な蛍光性多環アリーレン発光体の例としては、ペリレン、ベンゾ[g, h, i]ペリレン、アントラセン、ピレン、デカサイクレンおよびフルオレンから誘導される分子が挙げられる。有用な蛍光性多環ヘテロアリーレン誘導体の例としては、クマリンたとえば、10-(2-ベンゾチアゾリル)-2,3,6,7-テトラヒドロ-1,1,7,7-テトラメチル-1H,5H,11H-[1]ベンゾピラノ[6,7,8-ij]キノリジン-11-オン(別名クマリン(Coumarin)C545T)、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(別名クマリン(Coumarin)6またはクマリン(Coumarin)540)、および3-チオフェニル-7-メトキシクマリンから誘導される分子が挙げられる。

【0128】

Ir(III)、Rh(III)、Os(II)、Ru(II)、およびPt(II)有用なリン光性シクロメタレート化キレート錯体の例としては、リン光性有機金属の $L^1_3Ir(III)$ 、 $L^1_3Rh(III)$ 、 $L^1L^2Ir(III)X$ 、 $L^1L^2Rh(III)X$ 、 $L^1L^2Os(II)Y$ 、 $L^1L^2Ru(II)Y$ 、 $L^1L^2Pt(II)$ 化合物から誘導される分子が挙げられるが、ここで L^1 および L^2 は、それぞれの場合で同一であっても異なってもよく、2-(1-ナフチル)ベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、7,8-ベンゾキノリン、クマリン、(チエニルピリジン)、フェニルピリジン、ベンゾチエニルピリジン、3-メチオキシ2-フェニルピリジン、チエニルピリジン、

トリルピリジンなどの任意に置換されたシクロメタレート化 2 座配位子であり；X は、アセチルアセトネート（「acac」）、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、サリチリデン、ピコリネート、および 8 - ヒドロキシキノリネートからなる群より選択され；Y は、場合によっては置換した、フェナトロリンまたはピピリジンの誘導体のような、電荷的に中性のキレート化合物から選択される。たとえば、国際公開第 00 / 70655 号パンフレットおよび国際公開第 01 / 41512 A 1 号パンフレットに記載されているようなシクロメタレート化 Ir (III) キレート誘導体、および米国特許出願第 09 / 935, 183 号明細書（出願日 2001 年 8 月 22 日）に教示のあるようなシクロメタレート化 Os (II) キレート誘導体は、本明細書に参照として援用する。白金 (II) ポルフィリンたとえばオクタエチルポルフィリン（別名 Pt (OEP)）もまた有用である。

10

【0129】

有用な Zn (II) および Al (III) の蛍光性キレート錯体としては、ビス (8 - キノリノラト) 亜鉛 (II)、ビス (2 - (2 - ヒドロキシフェニル) ベンズオキサゾレート) 亜鉛 (II)、ビス (2 - (2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾチアゾレート) 亜鉛 (II)、ビス (2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - フェニル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール) 亜鉛 (II)、ビス (8 - キノリノラト) アルミニウム (III)、およびビフェニラトビス (8 - ヒドロキシキノラト) アルミニウム (BALq) などのような錯体が挙げられる。トキト (Tokito) ら、シンセティック・メタルズ (Synthetic Metals)、第 111 ~ 112 巻、p. 393 ~ 396 (2000) および、国際公開第 01 / 39234 A 2 号パンフレットに教示されているような蛍光性 Zn (II) キレートは、すべて本明細書に参照として援用する。有用な Al (III) キレートとしては、米国特許第 6, 203, 933 B 1 号明細書に教示されているようなものが挙げられる。

20

【0130】

これらのブレンド物において使用するのに好適な発光性ポリマーは、ポリフルオレン (PF)、ポリパラフェニレン (PPP)、ポリフェニレンビニレン (PPV) およびポリスピロビスフルオレンのポリマーおよびコポリマーである。

【0131】

1 つの実施態様においては、式 I で表される化合物を 1 種または複数の物質とブレンドして、正孔と電子の両方を輸送することが可能な組成物を提供する。たとえば、電子を輸送することが可能な式 I の化合物を、小分子またはポリマー性の正孔輸送物質のいずれかと組み合わせることができる。そのような組成物は、選択する化合物とそのブレンド比によって電荷のバランスをとることができる。場合によっては、発光ポリマーまたはエレクトロルミネッセント小分子をそのブレンド物に添加して、有機発光素子を形成することが可能な組成物を形成させることができる。

30

【0132】

それらのタイプの組成物は、溶液加工可能とすることができ、スピンコーティングすることによってエレクトロルミネッセントな性質を有する薄膜を得ることができる。その組成物は、たとえば、ドナー基板からレセプター基板へと熱転写することが可能な、非晶質膜の形態とすることができる。その組成物は、熱的に画像形成させることによって、OLED ディスプレイ生産に有用なピクセル化アレイを形成させることができ、また、膜の厚みと成分の比率を所定の範囲内で変化させることによって、高い量子効率のエレクトロルミネッセンスが得られるよう、最適化することができる。発光させる色は、発光物質を選択することにより変えることができる。たとえば、ペリレン、ビス (2 - (2 - ヒドロキシフェニル) ベンズオキサゾレート) 亜鉛 (II)、または 3 - チエニル - 7 - メトキシ - クマリンは、青色の発光を与え；ベンゾチエニルピリジンアセチルアセトネートイリジウム (III)、または白金オクタエチルポルフィリンは赤色発光を与え；クマリン (Coumarin) 6、クマリン (Coumarin) C545T、および Ir (ppy)₃ は緑色発光を与え；そして t - ブチル化デカサイクレンは白色発光を与える。

40

【0133】

50

その組成物には、式 I で表される第一の化合物と、その第一の化合物と構造的に類似した第二の化合物とを含むことができる。式 I の化合物は、芳香族コアと、その芳香族コアに結合した 2 つの末端封止基とを有している。その第二の化合物には、第一の化合物の芳香族コアを含む基、第一の化合物の末端封止基を含む 1 価の基、第一の化合物の末端封止基の 2 価の基を含む 2 価の基、またはそれらの組合せが含まれていてよい。その第二の化合物は、たとえば、発光物質、カラーコンバージョン物質、電荷輸送物質、電荷阻止物質、ポリマーバインダー、またはそれらの組合せであってよい。

【 0 1 3 4 】

この態様においては、その第二の化合物は、非置換であってもよいし、第一の化合物の対応する構造の上に存在するのと同じタイプの置換基を有していてもよいし、あるいは、第一の化合物の対応する構造の上には存在しない置換基で置換されていてもよい。いくつかの実施態様においては、第二の化合物の基の上の置換基は、第一の化合物の対応する構造の上のものと同じであってよい。第一の化合物の対応する構造とは、第一の芳香族コア、第一の末端封止基、または第一の末端封止基の 2 価の基が挙げられる。第二の化合物の基および第一の化合物の対応する構造の両方が置換基を有していなくてもよい。1 つの具体例においては、第一の末端封止基が置換基をまったく有していないアントラセン基で、第二の化合物にも、置換基をまったく有していないアントラセンの基が含まれる。同様にして、第二の化合物の基および第一の化合物の対応する構造の両方が同一の置換基を有していてもよい。1 つの具体例においては、第一の末端封止基がメトキシ置換基を有するアントラセンの基であって、第二の化合物も、第一の末端封止基の中の同じ位置にメトキシ置換基を有するアントラセンの基を含む。

10

20

【 0 1 3 5 】

さらに、第二の化合物が、第一の化合物の対応する構造に、類似ではあるが同一ではない基を含んでいてもよい。たとえば、第二の化合物の基の上の置換基が、第一の化合物の対応する構造上には存在しなくてもよい。1 つの具体例においては、第一の末端封止基が置換基をまったく有していないアントラセン基であるが、第二の化合物では、メトキシ置換基を有するアントラセンの基が含まれる。同様にして、第一の化合物に含まれる基の上の置換基が、第二の化合物の対応する構造上には存在しないということもあり得る。また別な具体例においては、第一の化合物がメチル置換基を有するスピロビスフルオレニル基の末端封止基を有し、第二の化合物が非置換のスピロビスフルオレニル基の末端封止基を有する。

30

【 0 1 3 6 】

第二の化合物の基の上の置換基が、第一の化合物の対応する構造の上に存在する置換基（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）と同じタイプではあるが、その炭素原子数が異なるということであってもよい。1 つの具体例においては、第一の末端封止基がメトキシ置換基を有するアントラセン基であるが、第二の化合物では、エトキシ置換基を有するアントラセンの基が含まれる。また別な具体例においては、第一の化合物が、メチル基で置換したスピロビスフルオレニル基である末端封止基を有し、第二の化合物が、tert-ブチル基で置換したスピロビスフルオレニル基である末端封止基を有する。

40

【 0 1 3 7 】

第一の化合物と第二の化合物の上の置換基は、それらが同じ位置で置換されている場合には、異なったタイプのものであってはならない。1 つの具体例を挙げれば、第一の末端封止基がメチル基で置換したスピロビスフルオレニル基であり、第二の化合物が、メチル基が第一の末端封止基の上で位置しているのと同じ位置においてフェニル基で置換したスピロビスフルオレニル基を有するような場合は、そのような基は、構造的に類似であるとみなさない。

【 0 1 3 8 】

この組成物の第二の化合物は、小分子（すなわち、非ポリマー性）であってもよいし、

50

あるいは、ポリマー物質であってもよい。いくつかの実施態様においては、その組成物には、正孔輸送物質と電子輸送物質の両方が含まれる。別な実施態様においては、その組成物には、正孔輸送物質、電子輸送物質、および発光物質が含まれる。

【0139】

本発明の組成物の1つの実施態様においては、第一の化合物が式Iで表される化合物であって第一の末端封止基を有する（たとえば、その第一の化合物が、たとえば式 $Z_1 - A - Z_1$ で表すことができ、ここでAは芳香族コア、そして Z_1 は2つの同一の末端封止基である）。その第二の化合物はポリマー性であっても、あるいは小分子（すなわち、非ポリマー性）であってもよく、そして第一の末端封止基を含む第二の末端封止基を有している（たとえば、その第二の化合物が末端封止基 Z_2 を有していて、その Z_2 には Z_1 が含まれる）。 10

【0140】

この第一の実施態様の1つの変法においては、第一の末端封止基または第二の末端封止基が、他の部分には存在しない置換基を有している。また別な変法においては、第一の末端封止基と第二の末端封止基とが同じタイプの置換基（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）を有しているが、それらの置換基の中の炭素原子の数が異なっている。

【0141】

第二の実施態様においては、第一の化合物が式Iで表される化合物であって、第一の芳香族コアを有している（たとえば、その第一の化合物が、たとえば式 $Z - A_1 - Z$ で表すことができ、ここで A_1 は第一の芳香族コア、そしてZは2つの同一の末端封止基である）。その第二の化合物はポリマー性であっても、あるいは小分子であってもよく、第一の芳香族コアを含む基を含んでいる（たとえば、その第二の化合物が基 A_2 を含み、その A_2 には A_1 が含まれる）。 20

【0142】

第二の実施態様の1つの変法においては、第一の芳香族コアまたは第二の化合物における対応する基が、他の部分には存在しない置換基を有している。また別な変法においては、第一の芳香族コアと第二の化合物における対応する基とが同じタイプの置換基（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）を有しているが、それらの置換基の中の炭素原子の数が異なっている。 30

【0143】

第三の実施態様においては、第一の化合物が式Iで表される化合物であって第一の末端封止基を有する（たとえば、その第一の化合物が、たとえば式 $Z_1 - A - Z_1$ で表すことができ、ここでAは芳香族コア、そして Z_1 は2つの同一の第一の末端封止基である）。その第二の化合物は小分子であって、第一の末端封止基を含む第二の末端封止基を有している（たとえば、その第二の化合物が、たとえば、式 $Z_2 - B - Z_2$ で表すことができ、ここでBは芳香族コア、そして Z_2 は2つの同一の第二の末端封止基であり、その Z_2 には Z_1 を含む）。そのような組成物は、たとえば、活性な（すなわち、電場応答性な、あるいはエレクトロルミネッセントな）芳香族コアを有する2種の小分子を含む膜を製作するのに使用することができる。類似の末端封止基を使用することにより、2種の小分子の相溶性を上げることができる。 40

【0144】

第三の実施態様の1つの変法においては、第一の末端封止基または第二の末端封止基には、他の末端封止基には欠けている置換基を含むことができる。また別な変法においては、第一および第二の両方の末端封止基が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）の置換基を有するが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。 50

【0145】

第四の実施態様においては、その組成物には、式Iで表される第一の化合物、小分子である第二の化合物、および発光ポリマーである第三の化合物が含まれる。その第一の化合物は第一の末端封止基を有し（たとえば、第一の化合物は、たとえば式 $Z_1 - A - Z_1$ で表すことができ、ここでAは芳香族コア、 Z_1 は2つの同一の第一の末端封止基である）、そして第二の化合物は、第一の末端封止基を含む第二の末端封止基を有する（たとえば、その第二の化合物は、たとえば、式 $Z_2 - B - Z_2$ で表すことができ、ここでBは芳香族コア、 Z_2 は2つの同一の第二の末端封止基であって、 Z_2 には Z_1 を含む）。そのような組成物は、発光ポリマーと共にブレンドした小分子を含む膜を作製するために使用することができ、ここで第一および第二の化合物の末端封止基が、全組成物の相溶性を上げることができる。それらの小分子には、活性な芳香族コアが含まれていてもよい。

10

【0146】

第四の実施態様の1つの変法においては、第一の末端封止基または第二の末端封止基には、他の末端封止基には欠けている置換基を含むことができる。また別な変法においては、第一および第二の両方の末端封止基が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）の置換基を有するが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。

【0147】

第五の実施態様においては、その組成物には、式Iで表される第一の化合物、小分子である第二の化合物、および電場応答性ポリマーである第三の化合物が含まれる。その第一の化合物は第一の末端封止基を有し（たとえば、第一の化合物は、たとえば式 $Z_1 - A - Z_1$ で表すことができ、ここでAは芳香族コア、 Z_1 は2つの同一の第一の末端封止基である）、そして第二の化合物は、第一の末端封止基を含む第二の末端封止基を有する（たとえば、その第二の化合物は、たとえば、式 $Z_2 - B - Z_2$ で表すことができ、ここでBは芳香族コア、 Z_2 は2つの同一の第二の末端封止基であって、 Z_2 には Z_1 を含む）。そのような組成物は、電場応答性ポリマーと共にブレンドした小分子を含む膜を作製するために使用することができ、ここで第一および第二の化合物の末端封止基が、全組成物の相溶性を上げることができる。それらの小分子には、活性な芳香族コアが含まれていてもよい。

20

30

【0148】

第五の実施態様の1つの変法においては、第一の末端封止基または第二の末端封止基には、他の末端封止基には欠けている置換基を含むことができる。また別な変法においては、第一および第二の両方の末端封止基が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）の置換基を有するが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。

【0149】

第六の実施態様においては、その組成物には、式Iで表される第一の化合物、小分子である第二の化合物、および不活性なポリマーである第三の化合物が含まれる。本明細書で使用するとき、「不活性なポリマー」という用語は、電場応答性がなく、また発光ポリマーでもないポリマーを指す。そのような不活性なポリマーは、たとえば、第一の化合物および第二の化合物のためのマトリックスとして機能することができる。その第一の化合物は第一の末端封止基を有し（たとえば、第一の化合物は、たとえば式 $Z_1 - A - Z_1$ で表すことができ、ここでAは芳香族コア、 Z_1 は2つの同一の第一の末端封止基である）、そして第二の化合物は、第一の末端封止基を含む第二の末端封止基を有する（たとえば、その第二の化合物は、たとえば、式 $Z_2 - B - Z_2$ で表すことができ、ここでBは芳香族コア、 Z_2 は2つの同一の第二の末端封止基であって、 Z_2 には Z_1 を含む）。そのような組成物は、不活性なポリマーのマトリックスの中にブレンドした小分子を含む膜を作製するために使用することができ、ここで第一および第二の化合物の末端封止基が、全組成

40

50

物の相溶性を上げることができる。それらの小分子には、活性な芳香族コアが含まれていてもよい。

【0150】

この第六の実施態様の1つの変法においては、第一の末端封止基または第二の末端封止基には、他の末端封止基には欠けている置換基を含むことができる。また別な変法においては、第一および第二の両方の末端封止基が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）の置換基を有するが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。

【0151】

第七の実施態様においては、その組成物には、式Iで表される第一の化合物、および小分子である第二の化合物が含まれる。第一の化合物は第一の芳香族コアを有し（たとえば、第一の化合物は、たとえば、式Z-A₁-Zで表すことができ、ここでA₁は第一の芳香族コアであり、Zは2つの同一の末端封止基である）、そして第二の化合物は、第一の芳香族コアを含む対応する基を含む（たとえば、第二の化合物は、たとえば、式Y-A₂-Yで表すことができ、ここでA₂は第二の芳香族コア、Yは2つの同一の末端封止基であって、そのA₂にはA₁を含む）。そのような組成物は、たとえば、活性な（すなわち、電場応答性な、あるいはエレクトロルミネッセントな）末端封止基を有する2種の小分子を含む膜を作製するのに使用することができる。類似の芳香族コアを使用して、たとえば、その2つの小分子の相溶性を上げることができる。

10

20

【0152】

第七の実施態様の1つの変法においては、第一の芳香族コアまたは第二の化合物における対応する基のいずれかが、他の部分には欠けている置換基を含む。また別な変法においては、第一の芳香族コアおよび第二の化合物中の対応する基の両方が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、およびそれらの組合せ）の置換基を有するが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。

【0153】

第八の実施態様においては、その組成物には、式Iで表される第一の化合物、小分子である第二の化合物、および発光ポリマーである第三の化合物が含まれる。第一の化合物は第一の芳香族コアを有し（たとえば、第一の化合物は、たとえば、式Z-A₁-Zで表すことができ、ここでA₁は第一の芳香族コアであり、Zは2つの同一の末端封止基である）、そして第二の化合物は、第一の芳香族コアを含む対応する基を含む（たとえば、第二の化合物は、たとえば、式Y-A₂-Yで表すことができ、ここでA₂は第二の芳香族コア、Yは2つの同一の末端封止基であって、そのA₂にはA₁を含む）。そのような組成物は、発光ポリマーと共にブレンドした小分子を含む膜を作製するために使用することができる。ここで第一および第二の化合物の芳香族コアが、全組成物の相溶性を上げることができる。それらの小分子には、たとえば、活性な末端封止基が含まれていてもよい。

30

【0154】

第八の実施態様の1つの変法においては、第一の芳香族コアまたは第二の化合物における対応する基のいずれかが、他の部分には欠けている置換基を含んでいてもよい。また別な変法においては、第一の芳香族コアおよび第二の化合物中の対応する基の両方が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）の置換基を有することができるが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。

40

【0155】

第九の実施態様においては、その組成物には、式Iで表される第一の化合物、小分子である第二の化合物、および電場応答性ポリマーである第三の化合物が含まれる。第一の化

50

合物は第一の芳香族コアを有し（たとえば、第一の化合物は、たとえば、式 $Z - A_1 - Z$ で表すことができ、ここで A_1 は第一の芳香族コアであり、 Z は2つの同一の末端封止基である）、そして第二の化合物は、第一の芳香族コアを含む対応する基を含む（たとえば、第二の化合物は、たとえば、式 $Y - A_2 - Y$ で表すことができ、ここで A_2 は第二の芳香族コア、 Y は2つの同一の末端封止基であって、その A_2 には A_1 を含む）。そのような組成物は、電場応答性ポリマーと共にブレンドした小分子を含む膜を作製するために使用することができ、ここで第一および第二の化合物の芳香族コアが、全組成物の相溶性を上げることができる。それらの小分子には、たとえば、活性な末端封止基が含まれていてもよい。

【0156】

10

第九の実施態様の1つの変法においては、第一の芳香族コアまたは第二の化合物における対応する基のいずれかが、他の部分には欠けている置換基を含んでいてもよい。また別な変法においては、第一の芳香族コアおよび第二の化合物中の対応する基の両方が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）の置換基を有することができるが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。

【0157】

第十の実施態様においては、その組成物には、式 I で表される第一の化合物、小分子である第二の化合物、および不活性ポリマーである第三の化合物が含まれる。第一の化合物は第一の芳香族コアを有し（たとえば、第一の化合物は、たとえば、式 $Z - A_1 - Z$ で表すことができ、ここで A_1 は第一の芳香族コアであり、 Z は2つの同一の末端封止基である）、そして第二の化合物は、第一の芳香族コアを含む対応する基を含む（たとえば、第二の化合物は、たとえば、式 $Y - A_2 - Y$ で表すことができ、ここで A_2 は第二の芳香族コア、 Y は2つの同一の末端封止基であって、その A_2 には A_1 を含む）。そのような組成物は、不活性ポリマーと共にブレンドした小分子を含む膜を作製するために使用することができ、ここで第一および第二の化合物の芳香族コアが、全組成物の相溶性を上げることができる。それらの小分子には、たとえば、活性な末端封止基が含まれていてもよい。

20

【0158】

第十の実施態様の1つの変法においては、第一の芳香族コアまたは第二の化合物における対応する基のいずれかが、他の部分には欠けている置換基を含んでいてもよい。また別な変法においては、第一の芳香族コアおよび第二の化合物中の対応する基の両方が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）の置換基を有することができるが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。

30

【0159】

第十一の実施態様においては、その組成物には、式 I で表される第一の化合物、およびポリマーである第二の化合物が含まれる。その第一の化合物は第一の芳香族コアを有している（たとえば、第一の化合物は、式 $Z - A_1 - Z$ で表すことができ、ここで A_1 は第一の芳香族コア、 Z は2つの同一の末端封止基である）。そのポリマーは、第一の芳香族コアを含む基を含む第一のモノマーを含むモノマー混合物の反応生成物である（たとえば、第一のモノマーには基 A_2 を含み、その A_2 には A_1 を含む）。そのような組成物は、たとえば、ポリマーと共通した基を有する小分子を含む膜を作製するために使用することができる。基が共通しているということで、その組成物中での複数の化合物の相溶性を上げることができる。

40

【0160】

第十一の実施態様の1つの変法においては、第一の芳香族コアまたは第二の化合物における対応する基のいずれかが、他の部分には欠けている置換基を含んでいてもよい。また別な変法においては、第一の芳香族コアおよび第二の化合物中の対応する基の両方が、同

50

じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）の置換基を有することができるが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。

【0161】

第十二の実施態様においては、その組成物には、式Iで表される第一の化合物、およびポリマーである第二の化合物が含まれる。その第一の化合物には第一の末端封止基を含む（たとえば、第一の化合物は、たとえば式 $Z_1 - A - Z_1$ で表すことができ、ここでAは芳香族コア、 Z_1 は2つの同一の第一の末端封止基である）。そのポリマーは、第一の末端封止基の2価の基を含む2価の基を含む第一のモノマーを含むモノマー混合物の反応生成物である（たとえば、第一のモノマーに Z_2 を含み、その Z_2 には Z_1 の基を含む）。そのような組成物は、たとえば、ポリマーと共通した基を有する小分子を含む膜を作製するために使用することができる。第一の化合物と第二の化合物の両方にある類似の基によって、その組成物中での複数の化合物の相溶性を上げることができる。

10

【0162】

第十二の実施態様の1つの変法においては、第一の末端封止基または第二の末端封止基には、他の末端封止基には欠けている置換基を含むことができる。また別な変法においては、両方の末端封止基が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、およびそれらの組合せ）の置換基を有するが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。

20

【0163】

第十三の実施態様においては、その組成物には、式Iで表される第一の化合物、小分子である第二の化合物、およびポリマーが含まれる。その第一の化合物は、第一の末端封止基および第一の芳香族コアを有する（たとえば、第一の化合物は、たとえば式 $Z_1 - A - Z_1$ で表すことができ、ここでAは第一の芳香族コア、 Z_1 は2つの同一の第一の末端封止基である）。その第二の化合物は、第一の末端封止基 Z_1 を含む第二の末端封止基を有するが、ただし、第一の芳香族コアとは異なる第二の芳香族コアを有する（たとえば、第二の化合物は、たとえば、式 $Z_2 - B - Z_2$ で表すことができ、ここでBは第二の芳香族コア、 Z_2 は2つの同一の第二の末端封止基であって、その Z_1 には Z_2 を含み、そしてBにはAを含まない）。そのポリマーは、第一の芳香族コアを含む基を含む第一のモノマーと、第二の芳香族コアを含む基を含む第二のモノマーとを含むモノマー混合物の反応生成物である（たとえば、第一のモノマーが基 A_3 を含み、第二のモノマーが基 B_3 を含み、 A_3 にはAを含み、そして B_3 にはBを含む）。そのような組成物は、たとえば、モノマー混合物を反応させることによって形成されたポリマーと共通の基を有する小分子を含む膜を作製するために使用することができる。2つの小分子の両方にある類似の基と、小分子とポリマーの間にある類似の基によって、その組成物中での複数の化合物の相溶性を上げることができる。

30

【0164】

第十三の実施態様の第一の変法においては、第一の末端封止基または第二の末端封止基には、他の末端封止基には欠けている置換基を含むことができる。第二の変法においては、両方の末端封止基が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）の置換基を有するが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。第三の変法においては、第一の芳香族コアまたはポリマー中の対応する基のいずれかには、他の部分には欠けている置換基を含むことができる。第四の変法においては、第一の芳香族コアおよびポリマー中の対応する基の両方が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）の置換基を有することができる

40

50

が、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。第五の変法においては、第二の芳香族コアまたはポリマー中の対応する基のいずれかには、他の部分には欠けている置換基を含むことができる。また別な変法においては、第二の芳香族コアおよびポリマー中の対応する基の両方が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）の置換基を有することができるが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。

【0165】

第十四の実施態様においては、その組成物には、式Iで表される第一の化合物、小分子である第二の化合物、およびポリマーが含まれる。その第一の化合物は、第一の芳香族コアおよび第一の末端封止基を有する（たとえば、第一の化合物は、たとえば、式Z-A₁-Zで表すことができ、ここでA₁は第一の芳香族コア、Zは2つの同一の第一の末端封止基である）。その第二の化合物は、第一の芳香族コアを含む第二の芳香族コアを有するが、第二の末端封止基は第一の末端封止基とは異なるものである（たとえば、第二の化合物は、たとえば式Y-A₂-Yで表すことができ、ここでA₂は第二の芳香族コアであり、Yは2つの同一の第二の末端封止基であり、そのA₂にはA₁を含む）。そのポリマーは、第一の末端封止基の2価の基を含む第一のモノマーと、第二の末端封止基の2価の基を含む第二のモノマーとからのモノマー混合物の反応生成物である（たとえば、第一のモノマーには基Z₃を含むことができ、第二のモノマーには基Y₃を含むことができ、そのZ₃にはZの基を含み、そしてそのY₃にはYの基を含む）。そのような組成物は、たとえば、モノマー混合物を反応させることによって形成されたポリマーと共通の基を有する小分子を含む膜を作製するために使用することができる。2つの小分子の両方にある類似の基と、小分子とポリマーの間にある類似の基によって、その組成物の相溶性を上げることができる。

【0166】

第十四の実施態様の第一の変法においては、第一の芳香族コアまたは第二の化合物における基が、他の部分には欠けている置換基を含んでいてもよい。また第二の変法においては、第一の芳香族コアおよび第二の化合物中の対応する基の両方が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）の置換基を有することができるが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。第三の変法においては、第一の末端封止基またはモノマー混合物の第一のモノマーにおける対応する1価の基のいずれかが、その他の部分には欠けている置換基を含んでいてもよい。第四の変法においては、第一の末端封止基および第一のモノマー中の対応する1価の基の両方が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）の置換基を有することができるが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。第五の変法においては、第二の末端封止基またはモノマー混合物の第二のモノマーにおける対応する1価の基のいずれかが、その他の部分には欠けている置換基を含んでいてもよい。また別な変法においては、第二の末端封止基および第二のモノマー中の対応する1価の基の両方が、同じタイプ（たとえば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、フルオロ、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、またはそれらの組合せ）の置換基を有することができるが、それらの置換基が異なった数の炭素原子を含んでいるようにすることができる。

【0167】

上述の実施態様では、第一の化合物が同一の末端封止基を有している場合の例を挙げている。類似の例としては、第一の化合物が、同一でない末端封止基を有し、第二の化合物が、それらの末端封止基の少なくとも1つに類似した構造を有するものが挙げられる。

【0168】

上述の実施態様では、第二の化合物が2つの末端封止基を有している場合の例を挙げている。類似の例としては、第二の化合物が1つだけの末端封止基を有しているか、または3つ以上の末端封止基を有しているものが挙げられる。

【0169】

上述の実施態様では、第二の化合物が同一の末端封止基を有している場合の例を挙げている。第二の化合物の末端封止基は、同一であっても、互いに異なってもよい。類似の例としては、末端封止基の少なくとも1つが、第一の化合物と類似の構造を有しているものが挙げられる。

【0170】

有機電子デバイス

また別な態様においては、本発明は、式Iの化合物を含むか、または式Iの化合物を含む組成物を含む有機電子デバイスを提供する。有機電子デバイスとは、有機物質の層を含み、それらの層の少なくとも1層が電流を伝導することができる物品である。本発明の化合物または組成物を使用して作ることができる有機電子デバイスの例としては、有機トランジスタおよびダイオード、光電池デバイス、有機エレクトロルミネッセント(OEL)デバイスたとえば有機発光ダイオード(OLED)などが挙げられる。

【0171】

その有機電子デバイスは、有機エレクトロルミネッセントディスプレイまたはデバイスであってもよい。本明細書で使用する時、「有機エレクトロルミネッセント(OEL)ディスプレイまたはデバイス」という用語は、アノードとカソードの間に挟み込まれた有機発光物質を含むディスプレイまたはデバイスを指す。その発光物質は、小分子(SM)発光体、SMドープドポリマー、発光ポリマー(LEP)、ドープドLEP、ブレンドLEP、またはその他の、単独で用いられるか、またはOELディスプレイまたはデバイスにおいて機能性または非機能性の各種の他の有機または無機物質と組み合わせて用いられる有機発光物質などであってもよい。有機エレクトロルミネッセントディスプレイまたはデバイスは、視覚媒体のバックライト、ピクセル化ディスプレイ、大規模発光型視覚媒体のような用途に使用される可能性を有している。

【0172】

R. H. フレンド(R. H. Friend)らは「エレクトロルミネッセンス・イン・コンジュゲートド・ポリマーズ(Electroluminescence in Conjugated Polymers)」(ネイチャー(Nature)、第397巻、p. 121(1999))の中で、エレクトロルミネッセンスのメカニズムを「1つの電極からの電子、他の電極からの正孔の注入、反対の電荷を有するキャリアの捕捉(いわゆる、再結合)、そして、この再結合プロセスによって生成した励起電子-正孔状態(エキシトン)の放射崩壊」と表現している。

【0173】

有機エレクトロルミネッセントデバイスには有機発光素子が含まれる。その有機発光素子には、カソードとアノードとの間に挟み込まれた、1種または複数の好適な有機物質の単一薄層または複数の層が含まれる。その有機発光素子は典型的には、電子輸送および正孔輸送、さらには発光を与える。活性化されると、カソードから有機発光素子の中に電子が注入され、またアノードから有機発光素子の中に正孔が注入される。有機発光素子の中には、電子は基アニオンとして、また正孔は基カチオンとして存在する。注入された電荷は、反対の電荷の電極に向かって移行するので、それらが再結合されて、電子-正孔ペアを形成することができるが、それを典型的にはエキシトンと呼んでいる。その中でエキシトンが通常形成されるデバイスの領域は、再結合ゾーンと呼ぶことができる。それらのエキシトン、あるいは励起された状態の化学種は、それらが崩壊して基底状態に戻る際に、光の形でエネルギーを放出することができる。

【0174】

有機発光素子には、典型的には、発光層を含む。その発光層には、発光物質たとえば、

10

20

30

40

50

発光ポリマーまたは発光小分子が含まれる。その発光層には、場合によっては、他の物質、たとえば正孔輸送物質、電子輸送物質、バインダー、ポリマーバインダー、導波(wave guiding)粒子、リン光性化合物、およびカラーコンバージョン物質などが含まれる。いくつかの実施態様においては、発光層には、式Iで表される化合物が含まれる。たとえば、発光層には、式Iで表される化合物と、さらには、発光物質、電荷輸送物質、電荷阻止物質、カラーコンバージョン物質、ポリマーバインダー、またはそれらの組合せなどの第二の化合物とが含まれていてよい。

【0175】

有機発光素子の中にはその他の層も存在してよく、そのような層としてはたとえば、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層、正孔障壁層、電子障壁層、緩衝層などが挙げられる。さらに、光ルミネッセント物質は、OELデバイスの中の発光層またはその他の層、たとえば、エレクトロルミネッセント物質から放出される光の色を他の色に転換させるための層の中に存在させることができる。それらの層および他のそのような層および物質を使用して、多層構造のOELデバイスの電子的な性質および挙動を変更あるいは調整することができるが、そのような性質や挙動としては、たとえば、所望の電流/電圧応答、所望のデバイス効率、所望の色、所望の輝度などが挙げられる。いくつかの実施態様においては、式Iで表される化合物は、発光素子のそれらのその他の層の中に含まれていてもよい。別な実施態様においては、それらその他の層の内の少なくとも1層に、式Iで表される化合物や、さらには第二の化合物、すなわち、発光物質、電荷輸送物質、電荷阻止物質、カラーコンバージョン物質、ポリマーバインダー、またはそれらの組合せが含まれる。たとえば、本発明の化合物または組成物は、電子輸送層中、正孔輸送層中、またはそれらの組合せの中に含まれていてもよい。

10

20

【0176】

いくつかの実施態様においては、有機エレクトロルミネッセントデバイスの有機発光素子の中に含まれる発光分子は、電荷運搬および/または放出化学種がポリマーマトリックスの中に分散されている分子的にドーブされたポリマー(J.キド(J. Kido)、「オーガニック・エレクトロルミネッセント・デバイスズ・ベースド・オン・ポリメリック・マテリアルズ(Organic Electroluminescent devices Based on Polymeric Materials)」、トレンズ・イン・ポリマー・サイエンス(Trends in Polymer Science)、第2巻、p.350~355(1994)参照);ポリ(フェニレンビニレン)のようなポリマーの層が電荷運搬および放出化学種として機能しているような、共役ポリマーまたは発光ポリマー(LEP)(J.J.M.ホールズ(J.J.M. Halls)、D.R.ベイジент(D.R. Baigent)、F.カチアリ(F. Cacialli)、N.C.グリーンハム(N.C. Greenham)、R.H.フレンド(R.H. Friend)、S.C.モラッティ(S.C. Moratti)およびA.B.ホルムズ(A.B. Holmes)「ライト・エミッティング・アンド・フォトコンダクティブ・ダイオーズ・ファブリケートッド・ウィズ・コンジュゲートッド・ポリマーズ(Light-emitting and Photoconductive Diodes Fabricated with Conjugated Polymers)」、シン・ソリッド・フィルムズ(Thin Solid Films)、第276巻、p.13~20(1996)参照);蒸着小分子ヘテロ構造(米国特許第5,061,569号明細書(参照として援用する)、およびC.H.チェン(C.H. Chen)、J.シ(J. Shi)、およびC.W.タン(C.W. Tang)「リーセント・ディベロップメンツ・イン・モレキュラー・オーガニック・エレクトロルミネッセント・マテリアルズ(Recent Developments in Molecular Organic Electroluminescent Materials)」、マクロモレキュラー・シンポジア(Macromolecular Symposia)、第125巻、p.1~48(1997)参照);またはそれらの素子の各種組合せ、などであってよい。

30

40

【0177】

50

OLEDのその他の例を挙げれば、発光電気化学セル(Q.ペイ(Q. Pei)、Y.ヤン(Y. Yang)、G.ユ(G. Yu)、C.ツァン(C. Zang)およびA. J.ヘーガー(A. J. Heeger)「ポリマー・ライト・エミッティング・エレクトロケミカル・セルズ：イン・サイチュー・フォーメーション・オブ・ライト・エミッティング・p-n・ジャンクション(Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells: In Situ Formation of Light-Emitting p-n Junction)」、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ(Journal of the American Chemical Society)、第118巻、p. 3922~3929(1996)参照)、および多重波長を発光することが可能な縦型積重ね(vertically stacked)有機発光ダイオード(米国特許第5,707,745号明細書(参照として援用する)、およびZ.シェン(Z. Shen)、P. E.バローズ(P. E. Burrows)、V.プロビッチ(V. Bulovic)、S. R.フォレスト(S. R. Forrest)およびM. E.トンブソン(M. E. Thompson)「スリー・カラー、チューナブル、オーガニック・ライト・エミッティング・デバイス(Three-Color, Tunable, Organic Light-Emitting Devices)」、サイエンス(Science)、第276巻、p. 2009~2011(1997)参照)などがある。

【0178】

有機エレクトロルミネッセントデバイスのための典型的なアノードは、プラスチックまたはガラスのような透明基板の上にスパッタリングされたインジウム・スズ・酸化物(ITO)である。好適な基板の例を挙げれば、たとえば、ガラス、透明プラスチックたとえばポリオレフィン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリーレート、およびポリマー多層膜、ITOをコーティングした阻止膜たとえば3M・オプティカル・システムズ・ディビジョン(3M Optical Systems Division)から入手可能なプラスチック・フィルム・コンダクター(Plastic Film Conductor)、表面処理膜、および選択されたポリイミドなどがある。いくつかの実施態様においては、その基板は、保護(または対電極)膜の性質に合わせた、阻止性能を有している。ガラス製のフレキシブルロールを使用することもできる。そのような材料をポリマーキャリアに積層して、構造的な一体性を高めることもできる。

【0179】

基板にコーティングするアノード物質は、導電性であって、場合によっては透明または半透明であってもよい。ITOの他で、好適なアノード物質としては、酸化インジウム、フッ素スズ酸化物(FTO)、酸化亜鉛、酸化バナジウム、亜鉛・スズ酸化物、金、白金、パラジウム、銀、その他の高仕事関数金属、およびそれらの組合せなどが挙げられる。実際には、アノードを10~200のイオン性ポリマーたとえばPEDTまたはPANIを用いてコーティングして、表面の平坦化とアノードの有効仕事関数を変化させることも行われる。

【0180】

典型的なカソードとしては、低仕事関数の金属、たとえばアルミニウム、バリウム、カルシウム、サマリウム、マグネシウム、銀、マグネシウム/銀合金、リチウム、フッ化リチウム、イッテルビウム、ならびにカルシウムとマグネシウムの合金が挙げられる。

【0181】

デバイス構造の1例として、図1にOELディスプレイまたはデバイス100を示すが、これにはデバイス層110と基板120が含まれる。その他各種好適なディスプレイ構成要素が、ディスプレイ100に含まれていてもよい。場合によっては、任意の光学素子、または電子ディスプレイ、デバイス、またはランプと共に使用するのに適したその他のデバイスを、ディスプレイ100と観察者の位置140との間に設けることも可能で、これは、任意素子130として図に示した。

【0182】

10

20

30

40

50

図示したものと同様ないくつかの実施態様においては、デバイス層 110 には、基板を通して観察者の位置 140 へ光を発する 1 種または複数の OEL デバイスが含まれる。この観察者の位置 140 は、発せられた光を向ける方向を一般的に示すために用いており、それが実際の人間の観察者であってもよいし、スクリーンや光学装置や電子デバイスなどであってもよい。別な実施態様においては（図示せず）、デバイス層 110 を基板 120 と観察者の位置 140 の間に位置させる。図 1 に示したようなデバイス配置（「底面発光（bottom emitting）」と呼ぶ）は、基板 120 がデバイス層 110 からの発光に対して透明である場合、およびデバイスの発光層と基板との間のデバイスの中に透明導電性電極が設けられている場合に、使用することができる。逆の配置（「上面発光（top emitting）」と呼ぶ）は、デバイス層によって発せられる光を基板 120 は透過してもしなくてもよいが、基板とデバイスの発光層との間に配された電極がそのデバイスによって発せられる光を透過しないような場合に用いられる。

10

【0183】

デバイス層 110 には、各種適切な方法で配置された 1 種または複数の OEL デバイスを含んでいてよい。たとえば、照明用途（たとえば、液晶ディスプレイ（LCD）モジュールのためのバックライト）の場合には、デバイス層 110 は、目的とするバックライト領域全体に広がる、単一の OEL デバイスを構成するようにすることができる。別な方法として、また別な照明用途では、デバイス層 110 は、同時に作動させることが可能な、複数の隙間無く配置したデバイスを構成するようにしてもよい。たとえば、比較的小型で密に配置した赤、緑、青色の発光体を、共通電極の間でパターンを形成させて、それらの発光体が作動したときに、デバイス層 110 が白色光を発しているように見せることもできる。バックライト用途のための別な配置を考案することも可能である。

20

【0184】

直視型またはその他のディスプレイ用途においては、デバイス層 110 に複数の、独立して作動させられる OEL デバイスまたは素子が含まれていて、同じまたは異なった色を発する様にできるのが望ましい。それぞれのデバイスが、ピクセル化ディスプレイ（たとえば、高解像度ディスプレイ）の個々のピクセルまたは個々のサブピクセルを表してもよいし、セグメント化ディスプレイ（たとえば、情報量の少ないディスプレイ）の個々のセグメントまたはサブセグメントを表してもよいし、あるいは、アイコン（たとえば、インジケータ用途）のための個々のアイコン、アイコンの一部、またはランプを表してもよい。

30

【0185】

図 1 に戻ると、デバイス層 110 は基板 120 の上に配される。基板 120 は、OEL デバイスおよびディスプレイ用途に適していれば、いかなる基板であってもよい。たとえば、基板 120 としては、ガラス、透明プラスチック、または可視光線に対して実質的に透過性であるその他適切な物質が挙げられる。さらに、基板 120 は、可視光に対して不透過性な、たとえば、ステンレス鋼、結晶性シリコン、ポリシリコンなどであってもよい。OEL デバイスの中のいくつかの物質は、酸素または水に対する暴露によるダメージを特に受けやすいので、基板 120 は、環境に対する十分な障壁を備えているか、あるいは、環境に対する十分な障壁を与える単数または複数の層、コーティング、または積層物と共に供せられるのが好ましい。

40

【0186】

基板 120 にはさらに、OEL デバイスおよびディスプレイに適したいくつかのデバイスまたは構成要素が含まれていてもよいが、そのようなものとしてはたとえば、トランジスタアレイおよびその他の電子デバイス；カラーフィルター、偏光子、波長板、拡散体、およびその他の光学デバイス；絶縁体、バリヤーリブ、ブラックマトリックス、マスクワークおよびその他の構成要素、などが挙げられる。一般的には、基板 120 の上に単数または複数の電極を、コーティング、堆積、パターンニングまたはその他の方法で配置し、その後で、デバイス層 110 の残りの、単数または複数の OEL デバイスの層を形成させる。光透過性基板 120 を使用し、その単数または複数の OEL デバイスが底面発光である

50

である場合には、基板 120 と発光物質との間に配置される単数または複数の電極は、光に対して実質的に透過性であって、たとえば、透明導電性電極たとえばインジウムスズ酸化物 (ITO) またはその他各種の導電性酸化物のいずれかであるのが好ましい。

【0187】

素子 130 は、OELディスプレイまたはデバイス 100 と共に使用するのに適した、各種の素子あるいは複数の素子の組合せであってよい。たとえば、デバイス 100 がバックライトの場合には、素子 130 がLCDモジュールであってよい。たとえば、吸収性または反射性のクリーンアップ偏光子などの、単数または複数の偏光子またはその他の素子を、LCDモジュールとバックライトデバイス 100 との間に設けることもできる。別な方法として、デバイス 100 そのものが情報ディスプレイであるような場合には、素子 130 には、偏光子、波長板、タッチパネル、反射防止コーティング、汚れ防止コーティング、投影スクリーン、輝度向上膜、またはその他の光学物質、コーティング、ユーザーインターフェースデバイスなどの 1 つまたは複数が含まれていてもよい。

10

【0188】

図 4A ~ 4D には、本発明の異なったタイプの OEL デバイス (たとえば、有機発光ダイオード) 配置の例を示す。それぞれの配置には、基板 250、アノード 252、カソード 254、および発光層 256 が含まれる。発光層 256 には、式 I の化合物または式 I の化合物を含む組成物を、電荷輸送物質、電荷阻止物質、発光物質、カラーコンバージョン物質、ポリマーバインダー、またはそれらの組合せである第二の化合物と組み合わせたものが含まれる。図 4C および 4D の配置にはさらに、正孔輸送層 258 が含まれ、また図 4B と 4D の配置には電子輸送層 260 が含まれる。それらの層はそれぞれ、アノードからの正孔またはカソードからの電子を伝達する。本発明の化合物および組成物は、それらの層の一方または両方に加えることができる。いくつかの実施態様においては、図 4B ~ 4D の OEL デバイスでは、発光層 256 と電子輸送層 260 の一方または両方に、本発明の化合物または組成物を含む。

20

【0189】

アノード 252 およびカソード 254 は典型的には、導電性物質を使用して形成されるが、そのようなものとしては、たとえば、金属、合金、金属化合物、金属酸化物、導電性セラミックス、導電性分散体、および導電性ポリマーが挙げられ、たとえば、金、白金、パラジウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、窒化チタン、インジウムスズ酸化物 (ITO)、フッ素スズ酸化物 (FTO)、およびポリアニリンなどがある。アノード 252 およびカソード 254 は、導電性物質の単一の層であってもよいし、あるいは、複数の層を含んでいてもよい。たとえば、アノードまたはカソードには、アルミニウムの層と金の層、カルシウムの層とアルミニウムの層、アルミニウムの層とフッ化リチウムの層、または金属の層と導電性有機物層が含まれていてよい。

30

【0190】

正孔輸送層 258 は、アノードからデバイスへの正孔の注入と、それらの再結合ゾーンへの移行を促進する。正孔輸送層 258 はさらに、電子がアノード 252 へ通過するのを防ぐ障壁としても機能することができる。いくつかの例においては、正孔輸送層 258 には、たとえばジアミン誘導体、たとえば N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジン (別名 TPD) もしくは N, N' - ビス (1 - ナフチル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジン (NPB)、またはトリアリールアミン誘導体、たとえば 4, 4', 4'' - トリス (N, N - ジフェニルアミノ) トリフェニルアミン (TDATA) または 4, 4', 4'' - トリス (N - 3 - メチルフェニル - N - フェニルアミノ) トリフェニルアミン (mTDATA) などが含まれていてよい。正孔輸送層を存在させることが可能なその他の物質の例としては、銅フタロシアニン (CuPC); 1, 3, 5 - トリス (4 - ジフェニルアミノフェニル) ベンゼン (TDAPB); およびその他の化合物、たとえば H. Fujikawa (H. Fujikawa) ら、シンセティック・メタルズ (Synthetic Metals)、第 91 巻、p. 161 (1997) および J. V. Grazulevicius (J. V. Grazulevicius) および P. ストロー

40

50

リーグル (P. Stroehriegl) 「チャージ・トランスポーティング・ポリマーズ・アンド・モレキュラー・グラスズ (Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses)」、H. S. ナルワ (H. S. Nalwa) 編ハンドブック・オブ・アドバンスト・エレクトロニック・アンド・ホトニック・マテリアルズ・アンド・デバイスズ (Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices)、第10巻、p. 233~274 (2001) に記載されているようなものが挙げられる。

【0191】

電子輸送層 260 は、電子の注入とそれらの再結合ゾーンへの移行を促進する。電子輸送層 260 はさらに、必要があれば、正孔のカソード 254 へ通過するのを防ぐ障壁としても機能することができる。いくつかの例において、電子輸送層 260 は、有機金属化合物のトリス (8-ヒドロキシキノラト) アルミニウム (Alq_3) を使用して形成することができる。電子輸送層 260 において有用な電子輸送物質のその他の例としては、1,3-ビス [5-(4-(1,1-ジメチルエチル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル] ベンゼン、2-(ピフェニル-4-イル)-5-(4-(1,1-ジメチルエチル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (tBuPB D) および、C. H. チェン (C. H. Chen) ら、マクロモレキュラー・シンポジウム (Macromol. Symp.)、第125巻、p. 1 (1997) および J. V. グラズレビシウス (J. V. Grazulevicius) ら、「チャージ・トランスポーティング・ポリマーズ・アンド・モレキュラー・グラスズ (Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses)」、H. S. ナルワ (H. S. Nalwa) 編ハンドブック・オブ・アドバンスト・エレクトロニック・アンド・ホトニック・マテリアルズ・アンド・デバイスズ (Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices)、第10巻、p. 233 (2001) に記載されているようなその他の化合物を挙げることができる。

【0192】

本発明が意図しているのは、式 I で表される化合物、または式 I で表される化合物を含む組成物を含み、さらに、電荷輸送物質、電荷阻止物質、発光物質、カラーコンバージョン物質、ポリマーバインダー、またはそれらの組合せである、第二の化合物を含む、発光 OEL ディスプレイおよびデバイスである。1つの実施態様においては、OEL ディスプレイは、光を発し、そして、他の色の光を発することが可能な隣接するデバイスまたは素子を有するように、製造することができる。たとえば、図 3 に OEL ディスプレイ 300 を示すが、それには、互いに隣接し、基板 320 の上に配された複数の OEL 素子 310 が含まれる。隣接する素子 310 の 2 つ以上が異なった色、たとえば赤、緑、青を発するように製造することができる。素子 310 の 1 つまたは複数に、本発明の化合物または組成物が含まれる。

【0193】

素子 310 の間に画かれている隙間は、あくまで説明の目的で示したものである。隣接するデバイスは、分離されていても、接触していても、重なり合っている、あるいは、ディスプレイ基板の上の 2 つ以上の方向にそれらの異なった組合せになっていてもよい。たとえば、平行な縞状のパターンの透明導電性アノードを基板の上に形成させ、それに続けて、縞状のパターンの正孔輸送物質と、縞状の繰り返しパターンの赤、緑、青の発光 LEP 層を設け、さらに続けて、縞状のパターンのカソードを設け、そのカソードの縞を、アノードの縞に直交するように配置させる。そのような構成は、パッシブマトリックスディスプレイ形成するのに好適となるであろう。別な実施態様においては、基板の上に二次元パターンで透明な導電性アノードパッドを設けて、アクティブマトリックスディスプレイを製造するのに適しているような、1つまたは複数のトランジスタ、コンデンサーなどのアドレス電子回路と組み合わせることができる。次いで、発光層を含めて、アノードま

たは電子デバイスの上に、他の層を単一層としてコーティングまたは堆積させるか、あるいは、パターン化させることができる（たとえば、平行縞模様、アノードに合わせた二次元パターンなど）。その他各種好適な構成もまた、本発明の対象として考えられる。

【0194】

1つの実施態様において、ディスプレイ300は多色ディスプレイであってよい。例示的な実施態様において、素子310のそれぞれが発光する。図3に示した一般的な構成によって包含されるディスプレイおよびデバイス構成は多い。それらの構成のいくつかについては、以下において説明する。

【0195】

OELバックライトの構成に含まれるのは、素基板または回路化基板、アノード、カソード、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層、発光層、色変化層、ならびにOELデバイスに適したその他の層および物質である。構成にはさらに、偏光子、拡散体、光導波路、レンズ、調光膜、輝度増強膜などが含まれていてもよい。用途を挙げると、白色または単色大面積の単一ピクセルランプ、たとえば発光物質を感熱スタンプ転写法、積層転写法、抵抗型ヘッド感熱印刷などによって具備するもの；白色または単色大面積の単一電極ペアランプであって、レーザー誘起熱転写によってパターン化させた、多数の密に配置した発光層を有するもの；およびチューニング可能なカラー多電極大面積ランプなどがある。

【0196】

低解像度OELディスプレイの構成に含まれるのは、素基板または回路化基板、アノード、カソード、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層、発光層、色変化層、ならびにOELデバイスに適したその他の層および物質である。構成にはさらに、偏光子、拡散体、光導波路、レンズ、調光膜、輝度増強膜などが含まれていてもよい。その用途としては、グラフィックインジケータランプ（たとえば、アイコン）；セグメント化した英数字ディスプレイ（たとえば、家電の時刻表示器）；小型の白黒パッシブまたはアクティブマトリクスディスプレイ；小型白黒パッシブまたはアクティブマトリクスディスプレイに、一体化ディスプレイの一部としてのグラフィックインジケータランプを組み合わせたもの（たとえば、携帯電話のディスプレイ）；大面積ピクセルディスプレイタイル（たとえば、複数のモジュールまたはタイルで、そのそれぞれは比較的少数のピクセルを有するもの）、たとえば屋外ディスプレイとして使用するのに適したもの；およびセキュリティ用ディスプレイ用途などが挙げられる。

【0197】

高解像度OELディスプレイの構成に含まれるのは、素基板または回路化基板、アノード、カソード、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層、発光層、色変化層、ならびにOELデバイスに適したその他の層および物質である。構成にはさらに、偏光子、拡散体、光導波路、レンズ、調光膜、輝度増強膜などが含まれていてもよい。その用途としては、アクティブまたはパッシブマトリクス多色またはフルカラーディスプレイ；アクティブまたはパッシブマトリクス多色またはフルカラーディスプレイに、セグメント化またはグラフィックインジケータランプを組み合わせたもの（たとえば、高解像度デバイスのレーザー誘起転写に、同一基板上にアイコンを感熱ホットスタンプしたもの）；およびセキュリティ用ディスプレイ用途などが挙げられる。このタイプの感熱パターン化構成において、1つの特に有用な実施態様は、共通の基板の上に、赤色、緑色および青色の発光層を高解像度転写が挙げられる。高解像度転写とは、転写された物質のrms（二乗平均）エッジ粗さが5マイクロメートル以下であることを意味する。

【0198】

OEL層の製造方法

本発明のまた別な態様は、有機エレクトロルミネッセントデバイスを作製するための方法を提供する。そのデバイスには、式Iの化合物、または式Iの化合物に加えて、発光物質、電荷輸送物質、電荷阻止物質、カラーコンバージョン物質、ポリマーバインダー、もしくはそれらの組合せである第二の化合物を含む組成物を含む有機発光体構造物が含まれ

10

20

30

40

50

る。

【0199】

ある種の用途においては、たとえば、発光ディスプレイを製造するために、基材の上に1層または複数の有機電子デバイスのパターン化をするのが望ましい。パターンを形成させるための方法としては、選択的転写法、たとえばレーザー熱転写、フォトリソグラフィパターン成形、インキジェット印刷、スクリーン印刷などが挙げられる。

【0200】

本発明の1つの態様では、有機電子デバイスを製造するための方法を提供する。転写層を有するドナーシートを準備する。その転写層には、式Iで表される化合物、または式Iで表される化合物を含む組成物と、発光物質、電荷輸送物質、電荷阻止物質、カラーコンバージョン物質、ポリマーバインダー、またはそれらの組合せである、第二の化合物とが含まれる。有機電子デバイスを作製する方法には、転写層を有するドナーシートを作製する工程と、その転写層をドナー層からレセプターシートへ転写する工程とが含まれる。

10

【0201】

本発明の有機電子デバイス、たとえば、有機エレクトロルミネッセントデバイスを形成させるのに特に有用な方法には、レーザー感熱パターン成形法によって、1層または複数の転写層を転写させることが含まれる。この方法はたとえば、米国特許第6,358,664号明細書；米国特許第6,284,425号明細書；米国特許第6,242,152号明細書；米国特許第6,228,555号明細書；米国特許第6,228,543号明細書；米国特許第6,221,553号明細書；米国特許第6,221,543号明細書；米国特許第6,214,520号明細書；米国特許第6,194,119号明細書；米国特許第6,114,088号明細書；米国特許第5,998,085号明細書；米国特許第5,725,989号明細書；米国特許第5,710,097号明細書；米国特許第5,695,907号明細書および米国特許第5,693,446号明細書、ならびに、本願と同一の譲受人に譲渡された、米国特許出願第09/853,062号明細書；米国特許出願第09/844,695号明細書；米国特許出願第09/844,100号明細書；米国特許出願第09/662,980号明細書；米国特許出願第09/451,984号明細書；米国特許出願第09/931,598号明細書；および米国特許出願第10/004,706号明細書に記載がある。パターン成形プロセスの有効性は、その転写層の物理的性質に依存する。

20

30

【0202】

1つのパラメーターは、転写層の凝集力または膜の強さである。画像を形成させるときに、転写層が、画像化と非画像化との領域を分ける線に沿って明瞭に分断されて、パターンのエッジを形成するのが好ましい。伸長させた鎖の配座の中に存在する高度に共役しているポリマー、たとえばポリフェニレンビニレンは、ポリアラミド繊維に比較して、高い引張強さと弾性モジュラスを有している。実際のところ、発光ポリマーのレーザー感熱画像形成の際に明瞭なエッジ形成をさせることは、難問題である。エッジ形成性が乏しいために起きる望ましくない結果は、転写されたパターンにおける、粗いか、不連続であるか、あるいはぎざぎざなエッジである。もう1つのパラメーターは、転写層とレセプター表面の間に形成される結合の強さである。この強さは、転写層とレセプター表面の溶解パラメーター相溶性に影響される可能性がある。

40

【0203】

場合によっては、基板表面の上の物質と、転写される物質（たとえば、本発明の化合物または組成物）を選択して、その結果、それらの溶解パラメーターが適合して、熱転写またはその他のパターン成形方法を改良、さらには可能とするようにするのが望ましい。1例を挙げれば、それらの物質を、それらの溶解パラメーターの差が、 $4 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 以下、好ましくは $2 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 以下となるように選択することができるが、その測定法は次の文献に記載がある：D. W. ファン・クレベレン (D. W. Van Krevelen) 編『プロパティーズ・オブ・ポリマーズ：ゼア・コリレーション・ウィズ・ケミカル・ストラクチャー；ゼア・ニュメリカル・エスティメーション・アンド・

50

ブレディクション・フロム・アディティブ・グループ・コントリビューションズ (Properties of Polymers : Their Correlation with Chemical Structure ; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions) 第3版』 (エルセビア・サイエンス・パブリッシャーズ・B.V. (Elsevier Science Publishers B.V.) 、 1990) 、 第7章、 p . 189 ~ 225 。

【 0 2 0 4 】

物質の溶解パラメーターは、溶解パラメーターが異なる一連の溶媒の中における、その物質の平衡膨潤度の大きさを測定することにより、求めることができる。それら溶媒自体の溶解パラメーターは、それらの蒸発熱から求めることができる。溶解パラメーターは、凝集エネルギー $E_{c.o.h}$ と、比容積 V に関連させて、 $\chi = (E_{c.o.h} / V)^{1/2}$ の関係式により求められる。低分子量の溶媒では、その凝集エネルギーは、モル蒸発熱 $H_{v.a.p}$ と密接な関係があり、 $E_{c.o.h} = H_{v.a.p} - p V = H_{v.a.p} - R T$ で表される。したがって、 $E_{c.o.h}$ と χ は、溶媒の蒸発熱から、または温度の関数としての蒸気圧の変化から計算することができる。

10

【 0 2 0 5 】

たとえばポリマーのようないくつかの物質は蒸発させることができないので、間接的な方法を用いてそれらの溶解パラメーターを求める必要がある。ポリマーの溶解パラメーターを求めるためには、 χ が異なる一連の溶媒の中でのそのポリマーの平衡膨潤度を測定して、ポリマーの平衡膨潤度を、それら溶媒の溶解パラメーターに対してプロットする。ポリマーの溶解パラメーターは、そのプロットで最大の膨潤度が得られる点と定義する。そのポリマーの溶解パラメーターよりも小さいか、あるいは大きい溶解パラメーターを持つ溶媒では、膨潤度がより小さくなる。ポリマー中に存在する官能基の添加の寄与をベースとして、ポリマーの溶解パラメーターを理論的に推測するためのいくつかの方法が存在し、それらは上述の引用文献に概説されている。

20

【 0 2 0 6 】

本発明の化合物または組成物を含む有機電子デバイスは、化合物または組成物を熱転写ドナーシートから目的のレセプター基板に選択的に熱転写させることによって、少なくとも部分的に製造することができる。たとえば、ディスプレイおよびランプは、ドナーシートの上に発光層をコーティングし、次いで、その発光層単独、または他のデバイス層もしくは物質と共にディスプレイ (レセプター) 基板に選択的に転写することによって、製造することができる。

30

【 0 2 0 7 】

図2に、本発明において使用するのに好適な熱転写ドナーシート200の例を示す。ドナー素子200には、ベース基板210、任意の下層212、任意の光熱変換層 (L T H C 層) 214、任意の中間層216、および転写層218が含まれ、その転写層には、式Iで表される化合物または式Iで表される化合物を含む組成物に加えて、電荷輸送物質、電荷阻止物質、発光物質、カラーコンバージョン物質、ポリマーバインダー、またはそれらの組合せである第二の化合物を含む。これら以外の化合物、組成物、または層が存在していてもよい。好適なドナーまたはドナーの層の例は、米国特許第6,358,664号明細書；米国特許第6,284,425号明細書；米国特許第6,242,152号明細書；米国特許第6,228,555号明細書；米国特許第6,228,543号明細書；米国特許第6,221,553号明細書；米国特許第6,221,543号明細書；米国特許第6,214,520号明細書；米国特許第6,194,119号明細書；米国特許第6,114,088号明細書；米国特許第5,998,085号明細書；米国特許第5,725,989号明細書；米国特許第5,710,097号明細書；米国特許第5,695,907号明細書および米国特許第5,693,446号明細書、ならびに、本願と同一の譲受人に譲渡された、米国特許出願第09/853,062号明細書；米国特許出願第09/844,695号明細書；米国特許出願第09/844,100号明細書；米

40

50

国特許出願第09/662,980号明細書；米国特許出願第09/451,984号明細書；米国特許出願第09/931,598号明細書；および米国特許出願第10/004,706号明細書に開示されている。

【0208】

本発明の化合物または組成物を含むLEPまたは分子的にドーブしたポリマー膜を含む発光性の有機物質は、ドナー素子の転写層をレセプターに近接させて置き、そのドナー素子を選択的に加熱することによって、ドナーシートからレセプター基板へ、転写層の中に転写、または部分的に転写させることができる。転写または部分的転写をさせる方法については、たとえば、米国特許第6,242,152号明細書に記載がある。さらに、転写層は、ドナーシートから、転写層を選択的に転写することなく、転写させることも可能である。たとえば、その転写層をレセプター基板に接触させ、典型的には熱または圧力を加えると、放出することが可能な一時的なライナーとして実質的に機能するドナー基板の上に、転写層を形成させることができる。そのような方法は、積層転写と呼ばれ、全部の転写層、または転写層の大部分をレセプターに転写する場合に使用することができる。

10

【0209】

別々なドナーシートからの物質を、1つのレセプターの上に他の物質と隣接させて転写させて、隣接デバイス、隣接デバイスの一部、または同一のデバイスの別な部分を形成することができる。別な方法として、別々なドナーシートからの物質を、熱転写または何か他の方法（たとえば、フォトリソグラフィ、シャドーマスクを通しての堆積など）によってレセプターの上に前もってパターン化しておいた他の層または物質の上に、またはそれらに部分的に重ね位置決めをして、直接転写することもできる。2種以上のドナーシートの各種その他の組合せを用いて、デバイスを形成させ、それぞれのドナーシートがそのデバイスの1つまたは複数の部分を形成するようにすることもできる。それらのデバイスの他の部分、またはそのレセプター上の他のデバイスは、フォトリソグラフィ法、インキジェット法、および、従来から使用されていた方法であっても新規に開発される方法であってもよいが、各種その他の印刷もしくはマスクを使用した方法など、各種適切な方法によって、部分的または全面的に形成することができる、ということは理解されるであろう。

20

【0210】

図2においては、ドナー基板210はポリマー膜であってよい。好適な膜については、米国特許第6,242,152号明細書および米国特許第6,228,555号明細書に記載がある。

30

【0211】

図2において、任意の下層212はコーティングするか、またはそうでなければ、ドナー基板とLTHC層の間に挟み込んで、たとえば、画像形成の際に基板とLTHC層の間の熱の流れを調節したり、あるいは貯蔵、取扱い、ドナー加工、画像形成などの際にそのドナー素子に機械的な安定性を付与したりすることができる。好適な下層の例と、下層を具備するための方法については、米国特許第6,228,555号明細書および、本願と同一の譲受人に譲渡された米国特許出願第09/743,114号明細書に開示されている。

40

【0212】

その下層には、ドナー素子に所望の機械的または熱的性質を付与する物質が含まれていてよい。たとえば、下層には、ドナー基板に比較して、低い比熱×密度、または低い熱伝導率を示す物質が含まれていてよい。そのような下層は、転写層への熱の流れを増やすのに使用して、たとえば、ドナーの画像形成感度を上げることができる。

【0213】

下層にはさらに、機械的性質のため、または基板とLTHCとの間の接着性のための物質が含まれていてよい。接着性を改善するための下層を使用することで、転写された画像の歪みを少なくすることができる。1例を挙げれば、いくつかのケースにおいては、下層を使用することによって、ドナー媒体に画像形成している際に通常ならば起こりうる剥離

50

やLTHC層の分離を抑制あるいは回避することができるようになる、このことにより、転写層の転写された部分に現れる、物理的な歪みの大きさを抑制することが可能となる。しかしながら、別なケースでは、画像形成の際に2層または3層以上の層の間に少なくともある程度の分離を起こさせて、たとえば、画像形成の間に層の間に空気層を作らせることで断熱機能をもたせるような下層を用いるのが望ましい場合もあり得る。画像形成の際に分離を起こさせることによって、画像形成の際にLTHC層が加熱されたために発生してくるガスを放出させるための通り道ができるということもある。そのような通り道を作ることによって、画像欠陥を少なくすることができる。

【0214】

その下層は、画像形成のための波長では実質的に透明としてもよいし、または、画像形成用の照射を少なくとも部分的に吸収または反射するようにしてもよい。下層による画像形成照射の減衰または反射を用いて、画像形成の際の発熱を調節することができる。

【0215】

図2において、LTHC層214を本発明のドナーシートに加えることによって、照射エネルギーをドナーシートに取り込むことが可能となる。LTHC層には、入射された放射線（たとえば、レーザー光）を吸収し、その入射された放射線の少なくとも一部を熱に変換させて転写層をドナーシートからレセプターに転写することを可能とする、照射線吸収剤が含まれているのが好ましい。好適なLTHC層については、たとえば、米国特許第6,242,152号明細書、および米国特許第6,228,555号明細書に記載がある。

【0216】

図2において、任意の中間層216を、LTHC層214と転写層218との間に配することができる。この中間層を使用することで、たとえば、転写層の転写を受けた部分でのダメージや汚染を最小限にすることができ、また転写層の転写を受けた部分での歪みを抑制することができる。この中間層はさらに、転写層の、ドナーシートの残りの部分への接着性にも影響を与えることができる。典型的には、中間層は高い耐熱性を有している。この中間層は、画像形成条件下では、歪んだり化学的な分解を受けたりせず、特に、転写された画像に機能性を与えない程度であるのが好ましい。典型的には中間層は、転写プロセスの間はLTHC層と接触した状態を保ち、転写層と共に転写されることは実質的に無い。好適な中間層については、たとえば、米国特許第6,242,152号明細書および米国特許第6,228,555号明細書に記載がある。

【0217】

図2において、ドナーシート200の中に感熱転写層218が含まれている。転写層218には、本発明の化合物または組成物を含み、また各種その他の単数または複数の物質を含んでいてもよく、単独または他の物質と組み合わせて、1層または複数の層に配される。転写層218は、ドナー素子を直接熱に暴露するか、光熱変換物質によって吸収されて熱に変換されるような画像形成用の照射線に暴露することによる、各種好適な転写メカニズムにより、ひとまとめまたはいくつかに分けて、選択的に転写されることことができる。

【0218】

本発明はさらに、式Iの化合物、または式Iの化合物に加えて、発光物質、電荷輸送物質、電荷阻止物質、カラーコンバージョン物質、ポリマーバインダー、もしくはそれらの組合せである第二の化合物を含む組成物を含む、発光転写層を提供する。転写層を設けるための1つの方法は、ドナー基板、または上述の各種の層、すなわち、下層、中間層、光熱変換層のいずれかの上に、発光物質を溶液コーティングする方法である。この方法では、好適な相溶性のある溶媒を加えることによって発光物質を可溶化し、スピンコーティング、グラビアコーティング、メイヤー（Mayer）ロッドコーティング、ナイフコーティングなどによって、ドナー基板または上述の層のいずれか1つにコーティングすることができる。選択する溶媒は、ドナーシートの既に存在するどの層にも、望ましくない相互作用（たとえば、膨潤、溶解など）を持たないのが好ましい。次いでそのコーティングをアニールして、溶媒を蒸発させ、転写層を残す。

10

20

30

40

50

【0219】

次いでその転写層を、得られたドナーシートまたは素子から近接した位置にあるレセプター基板に選択的に熱転写させることができる。所望により、2種以上の転写層として、単一のドナーシートを使用して、多層構成を転写させることもできる。好適なレセプター基板については、たとえば、米国特許第6,242,152号明細書、および米国特許第6,228,555号明細書に記載がある。

【0220】

レセプター基板には、電極、トランジスタ、コンデンサー、絶縁リブ、スペーサー、カラーフィルター、ブラックマトリックス、正孔輸送層、電子輸送層、および電子ディスプレイまたはその他のデバイスに有用な他の素子の1種または複数が、予めパターン化されていてもよい。

10

【0221】

以下の実施例を用いて本発明をさらに説明するが、それらの実施例は単に説明のためのものであって、いかなる点においても本発明を限定する意図はない。

【実施例】

【0222】

実施例1~23において、本発明の化合物およびそれらを合成するために用いられる中間体の合成について述べる。特に断らない限り、試薬はすべてアルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Company) から購入した。すべての化合物について¹H-NMRを用いて特性分析し、図示した構造に相当するものであることを確認した。

20

【0223】

用語集

CBP：正孔輸送剤、4,4'-ビス(カルバゾル-9-イル)ビフェニル、フロリダ州ジュピター(Jupiter, FL)のH.W.サンズ(H.W.Sands)から入手可能。

【0224】

C80：2-(2,5-ジクロロフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾールを重合させて得られる、フェニル末端封止ポリマー。2-(2,5-ジクロロフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾールの合成については実施例1に記載する。この物質は、以下のよう

30

【0225】

セプタムおよび窒素パージを取り付けたフラスコの中に、4.10g(9.77mmol)の実施例1からの2-(2,5-ジクロロフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾール、2.85g(10.89mmol)のトリフェニルホスフィン、および0.31g(1.421mmol)の無水臭化ニッケル(II)を導入した。これに、75mLの乾燥DMFおよび25mLの乾燥トルエンを添加した。このものを、ディーン・スターク(Dean-Stark)コンデンサーを用いて共沸させ、次いで蒸留により大部分のトルエンを留去した。冷却したこの反応溶液に、強い窒素パージ下で、0.31g(1.421mmol)の無水臭化ニッケル(II)をさらに加えた。そのものを80°Cで30分間加熱してから、末端封止剤として1.0gのクロロベンゼンを添加した。それを80°Cで8時間加熱して、反応を進めさせた。その反応混合物を冷却して、約500mLのアセトンの中に注ぎ、濾過した。固形のケーキを塩化メチレンの中に取り、1NのHClを添加し、その2相系を約1時間攪拌した。得られた固形分を濾過し、その濾液を分液ロートに移した。下層の有機層を分離し、過剰のメタノールの中に注いだ。固形分を集め、メタノールを用いて洗浄すると、2.8gのポリマーが得られた。

40

【0226】

GPC分析から、重量平均分子量(Mw)が 1.7×10^5 、数平均分子量(Mn)が

50

4.9×10^4 、多分散性(PD)が3.55であることが判った。

【0227】

Ir(ppy)₃：分子発光体、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)、フロリダ州ジュピター(Jupiter, FL)のH.W.サンズ(H.W.Sands)から入手可能。

【0228】

PBD：電子輸送剤、2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、フロリダ州ジュピター(Jupiter, FL)のH.W.サンズ(H.W.Sands)から入手可能。

【0229】

PEDT/PSS：コポリマー(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)/ポリスチレンスルホネート、独国レーベルクーセン(Leverkusen, Germany)のバイエル・AG(Bayer AG)からベイトロン(Baytron, 商標)P4083として入手可能。

10

【0230】

PVK：正孔輸送剤、ポリ(9-ビニルカルバゾール)、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee, WI)のアルドリッチ(Aldrich)から入手可能。

【0231】

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)は、マサチューセッツ州ニューベリーポート(Newburyport, MA)のストレム・ケミカル(Strem Chemical)から入手した。

20

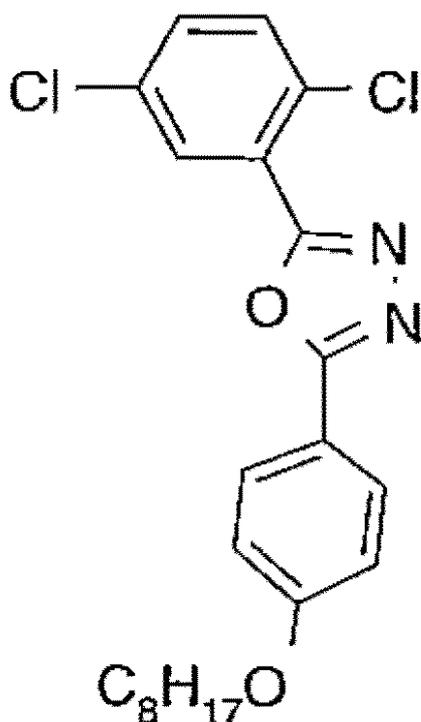
【0232】

TPD：正孔輸送剤、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン、フロリダ州ジュピター(Jupiter, FL)のH.W.サンズ(H.W.Sands)から入手可能。

【0233】

実施例1：2-(2,5-ジクロロフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾールの合成

【化60】



10

20

【0234】

パートA：4-オクトキシ安息香酸メチルの合成

フラスコの中に、251.0 g (1.65 mol) の4-ヒドロキシ安息香酸メチル、276.37 g (1.99 mol) の炭酸カリウム、および1200 gのアセトンを導入した。このものを45分間還流させてから、386.17 g (1.99 mol) の臭化1-オクチルを1時間かけて滴下により添加した。その反応混合物2日間還流させた。冷却した反応混合物を濾過し、その濾液を蒸発させると油状物が得られた。それを酢酸エチル

30

【0235】

パートB：4-オクトキシベンゾイルヒドラジドの合成

パートAからのフラスコ内容物に、387.14 gの98%ヒドラジンを添加した。そのものを5時間還流させた(106)。冷却させた溶液を3Lの水の中に注ぎ、沈殿してきた固形物を濾過し、十分な量の水を用いて洗浄し、真空中で乾燥させると、4-オク

40

【0236】

パートC：2,4-ジクロロベンゾイルクロリドの合成

還流コンデンサーおよびマグネチックスターラーを取り付けた2Lのフラスコの中に、150 g (0.785 mol) の2,5-ジクロロ安息香酸と575 mL (7.85 mol) の塩化チオニルを導入した。その混合物を8時間還流させた。大部分の塩化チオニルを蒸留除去してから、残っているものをロータリーエバポレーターにより除去した。蒸留することによって(フラスコ温度110、蒸留温度70 / 0.70 mmHg)、130 g (収率79%) の2,4-ジクロロベンゾイルクロリドが得られた。

【0237】

50

パートD：2, 5 - ジクロロ - N' - [4 - (オクチルオキシ) ベンゾイル] ベンゾヒドラジドの合成

窒素雰囲気下で、8.8 g (0.087 mol) の 2, 4 - ジクロロベンゾイルクロリドを、23.0 g (0.087 mol) の 4 - オクチルオキシベンゾイルヒドラジンと、12.13 mL (8.8 g、0.087 mol) の蒸留直後のトリエチルアミンとを348 mLの乾燥クロロホルムに溶解させた溶液の中に、添加した。約1時間攪拌した後に、目的とする反応生成物の濃厚な白色沈殿物が形成された。翌日まで攪拌を続けた。生成物を濾過により集め、エタノール/水から再結晶させると、31 g (収率81.5%) の 2, 5 - ジクロロ - N' - [4 - (オクチルオキシ) ベンゾイル] ベンゾヒドラジドが白色固形物として得られた。

10

【0238】

パートE：2 - (2, 5 - ジクロロフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] - 1, 3, 4 - オキサジアゾールの合成

機械的攪拌器と温度計を取り付けた250 mLのフラスコの中に、30 g (0.0686 mol) の 2, 5 - ジクロロ - N' - [4 - (オクチルオキシ) ベンゾイル] ベンゾヒドラジドおよび181 mLのオキシ塩化リンを導入した。そのものを還流させて、8時間攪拌した。減圧下で、約100 mLのオキシ塩化リンを留去させた。冷却した残渣を水と砕氷の上に手で攪拌しながら注ぎ、氷が溶解するまで放置した。析出した白色固形物を濾過により集め、乾燥し、エタノールから再結晶させた。25.7 g (収率89%、融点86) の 2 - (2, 5 - ジクロロフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] - 1, 3, 4 - オキサジアゾールが得られた。その構造を一次元および二次元NMR法を用い、以下の結果を得て、明快地確認した：¹H - NMR (500 MHz、CDCl₃) : 0.89 (3H、t)、1.31 (8H、m)、1.46 (2H、q)、1.79 (2H、q)、6.97 (2H、d)、7.38 (1H、dd)、7.44 (1H、d)、8.01 (2H、d)、8.06 (1H、d) ; ¹³C - NMR (500 MHz、CDCl₃) : 13.90、22.44、25.79、28.91、29.01、29.13、31.59、68.08、114.78、115.37、124.27、128.58、130.23、130.87、131.75、132.20、132.87、161.03、161.98、164.95。

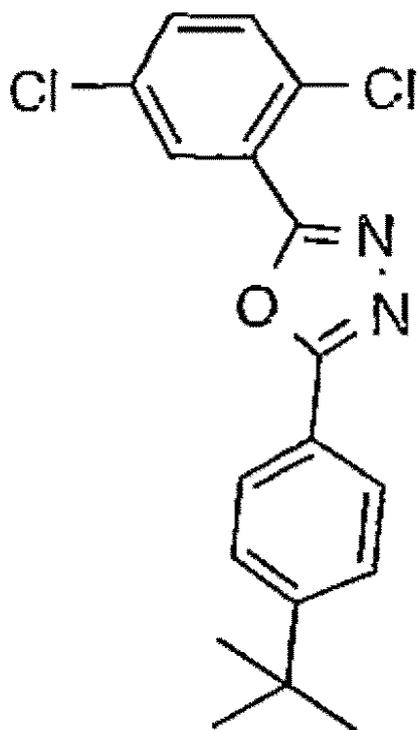
20

【0239】

実施例2：2 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 5 - (2, 5 - ジクロロフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾールの合成

30

【化 6 1】



10

20

【0240】

パートA：N - (4 - tert - ブチルベンゾイル) - 2 , 5 - ジクロロベンゾヒドラジドの合成

10 L のフラスコ中で、4 L のジクロロメタンに、4 - tert - ブチルベンゾイルヒドラジド (185 g、0.96 mol) および水素化カルシウムから蒸留直後のトリエチルアミン (97.37 g、0.96 mol) を添加した。機械的攪拌をしながらこのものに、201.5 g の 2 , 4 - ジクロロベンゾイルクロリドを添加した。3 時間後でも、生成物の沈殿は認められず、その反応混合物の攪拌を翌日まで続けた。4 L のヘキサンを加えることによって、反応生成物を沈殿させた。濾過し、ヘキサン洗浄し、強制空気循環炉中 80 で乾燥させると、99% の収率で生成物が得られた。

30

【0241】

パートB：2 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 5 - (2 , 5 - ジクロロフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾールの合成

2 L のフラスコの中に、200 g の N - (4 - tert - ブチルベンゾイル) - 2 , 5 - ジクロロベンゾヒドラジド (0.55 mol) と 1378 mL のオキシ塩化リン (2267 g、14.78 mol) を導入した。そのものを 8 時間還流させ、次いで軽く真空にして、その溶媒を蒸発させた。残渣を砕氷の上に注ぎ、翌日まで静置した。濾過をすると粘着性の物質が得られたので、それをメタノールに溶解させ、少量の水を添加することにより固形物を得た。濾過し、乾燥させると白色の結晶性固形物として、112 g の反応生成物が得られた (収率 59%) 。

40

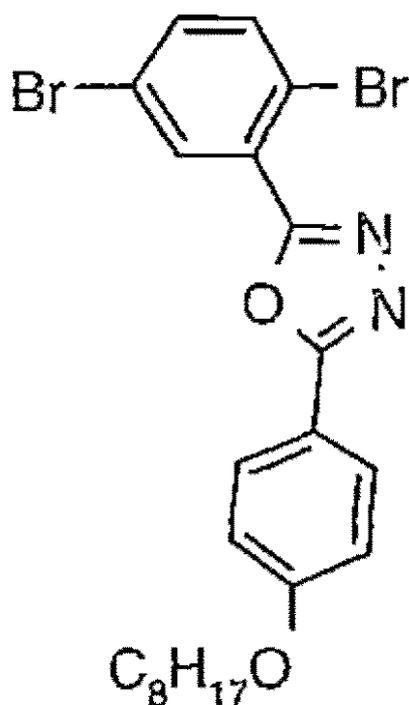
【0242】

実施例 3：2 - (2 , 5 - ジブromoフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] 1 , 3 , 4 - オキサジアゾールの合成

この実施例においては、2 - (2 , 5 - ジブromoフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] 1 , 3 , 4 - オキサジアゾールの合成と共に、スズキ (Suzuki) カップリング反応において有用な、一連のアリールオキサジアゾールジブromid 中間体を作製するための一般的な方法を提供する。

50

【化 6 2】



10

20

【0243】

パートA：2,5-ジブロモベンゾイルクロリドの合成

実施例1パートCの一般的な方法によって、50.0g(0.1786mol)の2,5-ジブロモ安息香酸を150mLの塩化チオニルと反応させ、蒸留すると、40gの2,5-ジブロモベンゾイルクロリドが得られた。

【0244】

パートB：2,5-ジブロモ-N'-[4-(オクチルオキシ)ベンゾイル]ベンゾヒドラジドの合成 30

実施例2パートAの一般的な方法によって、2,5-ジブロモベンゾイルクロリド(57.43g、0.11925mol)、4-オクトキシベンゾイルヒドラジド(50.88g、0.1925mol)、およびトリエチルアミン(27mL、19.48g、0.1925mol)を、800mLの塩化メチレンの中で反応させて、生成物を得た。その生成物をDMF/水から再結晶させると、79.38g(収率78%)の2,5-ジブロモ-N'-[4-(オクチルオキシ)ベンゾイル]ベンゾヒドラジドが得られた。

【0245】

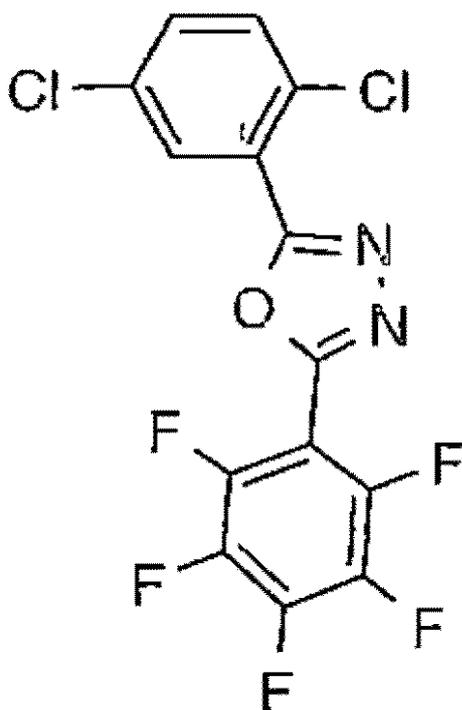
パートC：2-(2,5-ジブロモフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]1,3,4-オキサジアゾールの合成 40

実施例2パートBの一般的な方法によって、39.1g(0.0743mol)のN-(2,5-ジブロモベンゾイル)-4-(オクチルオキシ)ベンゾヒドラジドを203mLのオキシ塩化リンと8時間かけて環化縮合させ、EtOH/水から再結晶させると、33.6g(収率89%)の2-(2,5-ジブロモフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]1,3,4-オキサジアゾールが得られた。

【0246】

実施例4：2-(2,5-ジクロロフェニル)-5-(ペンタフルオロフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールの合成

【化 6 3】



10

20

【0247】

パートA：2,5-ジクロロベンゾヒドラジドの合成

フラスコの中に、30g (0.1463 mol) の2,5-ジクロロ安息香酸メチルおよび46.89g (1.463 mol) のヒドラジンを導入した。そのものを5時間還流させた。冷却した反応混合物を過剰の水の中に注ぐと、オフホワイト色の固形分が沈殿した。濾過し、真空下に乾燥させると、30gの固形物が得られた。¹H-NMRから、その物質はかなり純粋な2,5-ジクロロベンゾヒドラジドであることが判ったので、それ

30

【0248】

パートB：2,5-ジクロロ-N'-(ペンタフルオロベンゾイル)ベンゾヒドラジドの合成

実施例2パートAの一般的な方法によって、塩化メチレン/DMF(1L、1:1)中で21.0g (0.1024 mol) の2,5-ジクロロベンゾヒドラジドと、23.6g (0.1024 mol) ペンタフルオロベンゾイルクロリドおよび14.3mL (0.1026 mol) のトリエチルアミンを用いて反応させDMF/水から再結晶させると、22.51g (収率55%、融点227~232) の2,5-ジクロロ-N'-(ペンタフルオロベンゾイル)ベンゾヒドラジドが得られた。

40

【0249】

パートC：2-(2,5-ジクロロフェニル)-5-(ペンタフルオロフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールの合成

実施例2パートBの一般的な方法によって、POCl₃中で21.0g (0.05377 mol) の2,5-ジクロロ-N'-(ペンタフルオロベンゾイル)ベンゾヒドラジドを反応させた反応物を、エタノール/水から再結晶させると、16.59g (収率81%) の2-(2,5-ジクロロフェニル)-5-(ペンタフルオロフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールが得られた。

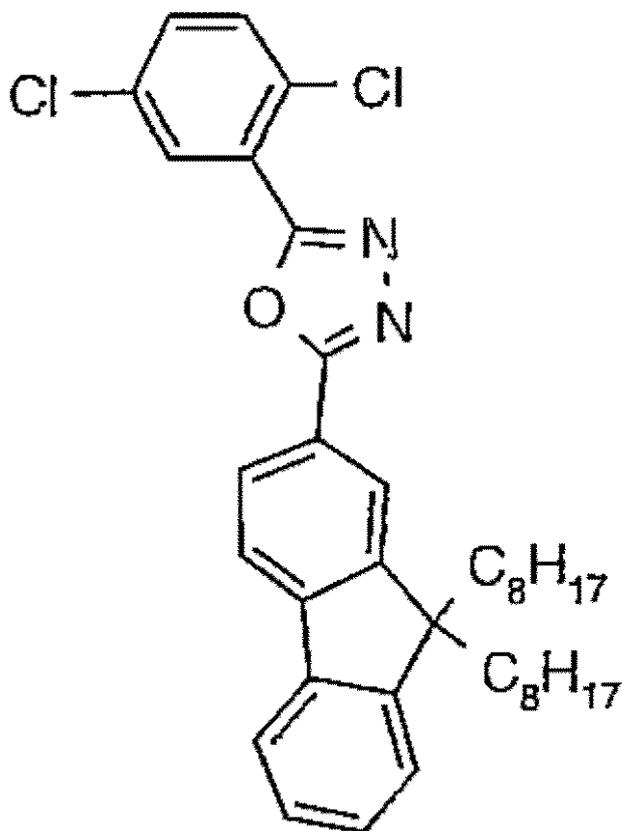
【0250】

実施例5：2-(2,5-ジクロロフェニル)-5-(9,9-ジオクチル-9H-フル

50

オレン - 2 - イル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾールの合成

【化 6 4】



10

20

【0251】

パートA：2 - ブロモ - 9, 9 - ジオクチルフルオレンの合成

機械的攪拌器を取り付けた3 Lのフラスコに、2 - ブロモフルオレン (45 g、183 . 6 mmol) および150 mLのDMSOを仕込んだ。N₂ 雰囲気下で、80 mLの50% NaOH水溶液および2 . 72 gのベンジルトリエチルアンモニウムクロリド (2 . 72 g、11 . 98 mmol) を添加した。そのものをRTで2 h攪拌した。激しく機械的攪拌をしながら、臭化n - オクチル (84 . 96 g、440 mmol) を、滴下ポートから添加した (発熱)。攪拌を2時間続けた。その反応混合物に、500 mLの水 / エーテルの1 : 1混合物を添加し、その有機層を分離して、塩水、次いで水を用いて連続で洗浄した。硫酸マグネシウム上で乾燥させ、溶媒を蒸発させると油状物が得られた。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル; 移動相はヘキサン) を用いて精製すると、67 g (収率78%) の2 - ブロモ - 9, 9 - ジオクチルフルオレンが青白い油状物として得られた。

30

40

【0252】

パートB：9, 9 - ジオクチル - 9H - フルオレン - 2 - カルボン酸の合成

窒素入口とゴムセプタムと取り付けたフラスコの中に、2 - ブロモ - 9, 9 - ジオクチルフルオレン (34 . 18 g、72 . 8 mmol) および乾燥テトラヒドロフラン (300 mL) を導入した。その溶液を - 60 °Cまで冷却し、n - ブチルリチウム (29 . 1 mL、ヘキサン中2 . 5 M、72 . 8 mmol) をシリンジを用いて添加した。その反応混合物が赤色に変色するのが観察された。- 60 °Cで1時間攪拌してから、その反応混合物を粉体化させたドライアイスの上に注ぎ、一夜静置した。その混合物を、1 MのHClを用いて酸性化し、クロロホルムで抽出した。クロロホルム抽出物を水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濃縮すると、酸が油状物として得られた。

50

【0253】

パートC：9，9 - ジオクチル - 9 H - フルオレン - 2 - カルボニルクロリドの合成

9，9 - ジオクチル - 9 H - フルオレン - 2 - カルボン酸 (32.36 g、74.5 mmole) を塩化チオニル (93 g、782 mmole) 中で8時間還流させた。未反応の塩化チオニルを留去し、残った物質を、さらに精製することなく、用いた。

【0254】

パートD：2，5 - ジクロロ - N' - [(9，9 - ジオクチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル)カルボニル]ベンゾヒドラジドの合成

2，5 - ジクロロベンゾヒドラジド (1当量) とトリエチルアミン (1当量) とを、500 mL の1，2 - ジクロロエタンの中で加温して、固形物質を溶解させた。冷却してから、9，9 - ジオクチル - 9 H - フルオレン - 2 - カルボニルクロリド (1当量) を添加し、その混合物をRTで2日間攪拌した。不溶分を濾過により除去し、その濾液を蒸発させると油状物が得られた。それをヘプタン中に取り出し、沈殿してきた固形物を濾過により除去した。残った溶液を乾燥させ (MgSO₄)、濃縮すると目的の中間体を得られた。

10

【0255】

パートE：2 - (2，5 - ジクロロフェニル) - 5 - (9，9 - ジオクチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) - 1，3，4 - オキサジアゾールの合成

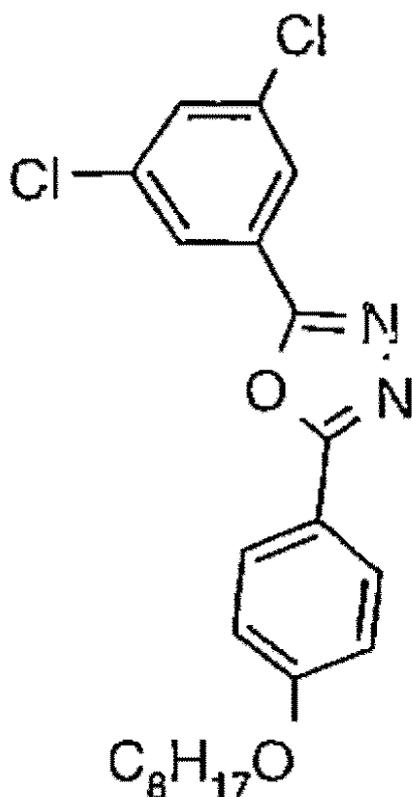
2，5 - ジクロロ - N' - [(9，9 - ジオクチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル)カルボニル]ベンゾヒドラジド (20.0 g、32.17 mmole) とオキシ塩化リン (91 mL) とを8時間還流させた。その反応液を蒸留して、体積を約半分に減らした。フラスコの画分を冷却し、一定の攪拌を加えながら氷/水混合物の上に注いだ。得られた粘着性のペーストをヘキサンの中に抽出し、そのヘキサン抽出物を乾燥、濃縮した。カラムクロマトグラフィー (ヘキサン中5%酢酸エチル) にかけると、14.98 g (収率77%) の目的化合物が油状物として得られた。

20

【0256】

実施例6：2 - (3，5 - ジクロロフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ)フェニル] - 1，3，4 - オキサジアゾールの合成

【化 6 5】



10

20

【0257】

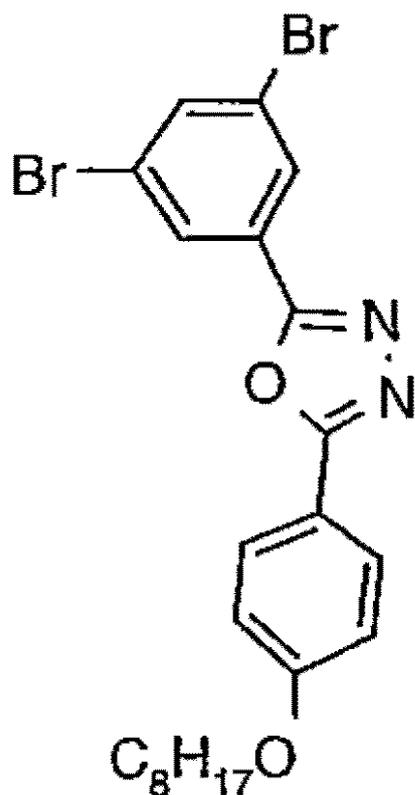
実施例3における、2-(2,5-ジブロモフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾールを合成するための一般的な方法によって、3,5-ジクロロベンゾイルクロリド(20.0g、0.010mol)を4-オクトキシベンゾイルヒドラジド(25.24g、0.010mol)と反応させて、中間体の3,5-ジクロロ-N'-[4-(オクチルオキシ)ベンゾイル]ベンゾヒドラジド(25g、収率60%)を得た。この中間体の3,5-ジクロロ-N'-[4-(オクチルオキシ)ベンゾイル]-ベンゾヒドラジド(16.0g)を $POCl_3$ (83mL)と環化縮合させると、2-(3,5-ジクロロフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾール(11.16g、収率73%)が得られた。

30

【0258】

実施例7：2-(3,5-ジブロモフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾールの合成

【化 6 6】



10

20

【0259】

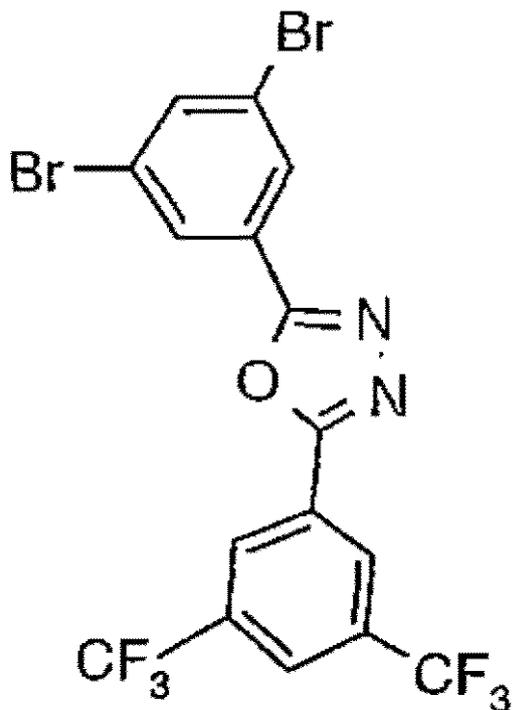
実施例 3 における、2-(2,5-ジブロモフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾールを合成するための一般的な方法によって、3,5-ジブロモベンゾイルクロリド(20.13g、0.06747mol)を4-オクトキシベンゾイルヒドラジド(17g、0.06747mol)と反応させると、中間体の3,5-ジブロモ-N'-[4-(オクチルオキシ)ベンゾイル]ベンゾヒドラジド(12.87g、収率36%)が得られた。中間体の3,5-ジブロモ-N'-[4-(オクチルオキシ)ベンゾイル]-ベンゾヒドラジド(12.17g)をPOCl₃(63mL)と環化縮合させると、2-(3,5-ジブロモフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾール(6.12g、収率52%)が得られた。

30

【0260】

実施例 8：2-(3,5-ジブロモフェニル)-5-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾールの合成

【化 6 7】



10

20

【0261】

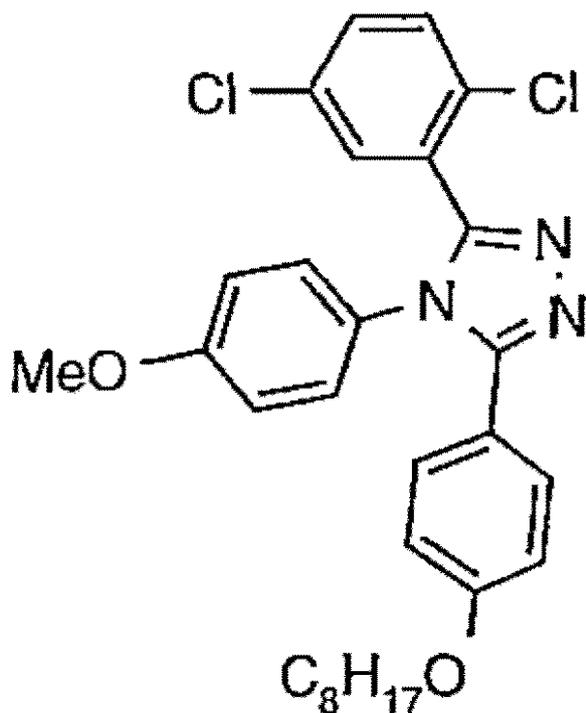
実施例 1 パート B の一般的な方法によって、メチル - 3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゾエートを 98% ヒドラジンと反応させて、中間体の 3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイルヒドラジドを得た。実施例 2 パート A の一般的な方法によって、トリエチルアミンの存在下で、3, 5 - ジブromoベンゾイルクロリドを 3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイルヒドラジドと反応させて、中間体の 3, 5 - ジブromo - N' - [3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイル]ベンゾヒドラジドを得た。実施例 2 パート B の一般的な方法によって、POCl₃ を用いてこの中間体を環化縮合させると、2 - (3, 5 - ジブromoフェニル) - 5 - [3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル] - 1, 3, 4 - オキサジアゾールが得られた。

30

【0262】

実施例 9 : 3 - (2, 5 - ジクロロフェニル) - 4 - (4 - メトキシフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ)フェニル] - 4H - 1, 2, 4 - トリアゾールの合成

【化 6 8】



10

20

【0263】

機械式攪拌器、還流コンデンサーおよび窒素入口を取り付けた1 Lの丸底フラスコの中に、2,5-ジクロロ-N'-[4-(オクチルオキシ)ベンゾイル]ベンゾヒドラジド(40 g、0.09146 mole、1当量)、p-アニジジン(67.60 g、0.5487 mole、6当量)および300 mLの1,2-ジクロロベンゼンを導入した。機械的攪拌によって、固形分が部分的に溶媒和された。三塩化リン(12.56 g、0.0146 mole、1当量)を添加し、そのフラスコの内容物を180 で12時間加熱した。軽い真空下でその溶媒を留去し、1 Lの1:1アセトン/ヘプタン混合物を用いて残分を2 Lのフラスコへ移した。固形物質を濾過で除き、アセトンに溶解させた。充分な量のヘプタンを加えると、紫色の油状のスラッジが沈降した。アセトン/ヘプタン層の試験サンプルをヘプタンで希釈して、油状のスラッジを完全に沈降させた。アセトン/ヘプタン層をデカントにより除き、大過剰のヘプタンを用いてさらに希釈すると、白色の固形物が沈降した。それを濾過により除き、アセトンに溶解させ、ヘプタンを用いて再結晶させた。濾過、乾燥させると、3-(2,5-ジクロロフェニル)-4-(4-メトキシフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-4H-1,2,4-トリアゾール(16.25 g、収率34%)が得られた。

30

【0264】

実施例10: 2-(3,5-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル))フェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾールの合成

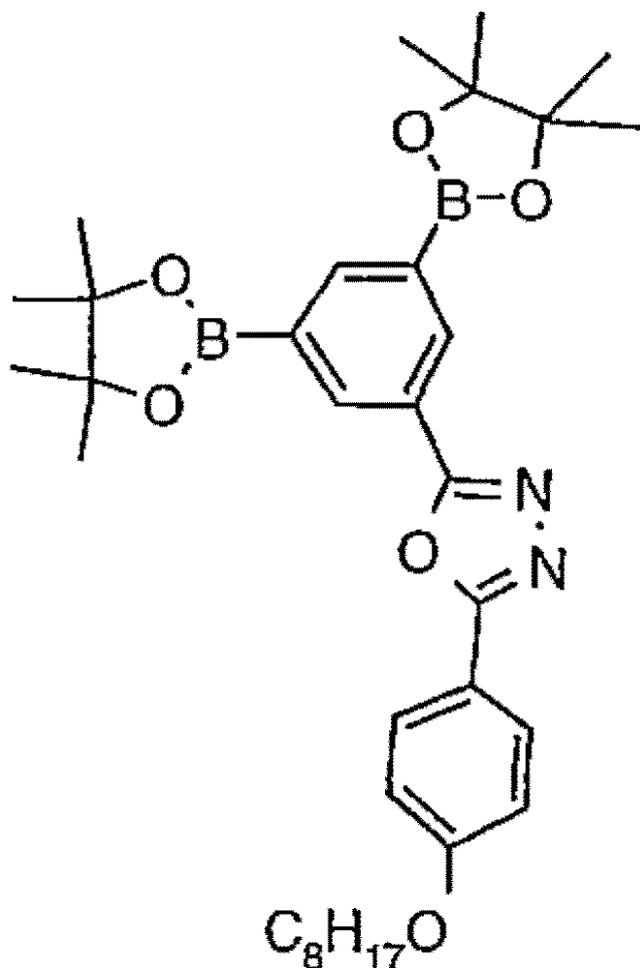
40

この実施例では、2-(3,5-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル))フェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾールの合成を記述するとともに、一連の有用なアリールオキサジアゾール、トリアゾール、およびチアジアゾールニボロン酸中間体を作製するための一般的な方法を提供する。レンジャー(Ranger)らがケミカル・コミュニケーションズ(Chem. Commun.)、p. 1597~1598(1997)において報告しているような、アリールボロン酸エステル合成の一般的な手順は、本発明の環系ではうまく作用しないが、その理由は、ブチルリチウムとオキサジアゾールとの間の副反応のた

50

めである。イシヤマ (Ishiyama)、ムラタ (Murata) およびミヤウラ (Miyaura) によるジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J. Org. Chem.)、1995年、第60巻、p. 7508~7510に記載されているような、アリールボロン酸エステルを合成するための一般的な手順を使用すると、良好な転化率を得ることができる。

【化69】



10

20

30

【0265】

この一般的な手順に従って、2-(3,5-ジブromoフェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾール、ビス(ピナコラト)ジボロン、酢酸カリウム、および[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-フェロセン]ジクロロパラジウム(II)(ジクロロメタンとの1:1錯体、アルドリッチ(Aldrich)製、0.089g、0.1mmole)を窒素雰囲気下DMSO中で、80℃で18時間反応させる。冷却後、その反応混合物を氷水の上に注ぎ、その水層を塩化メチレンを用いて3回抽出し、その有機画分を合わせて、塩水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、薄いシリカ床を通して濾過し、ロータリーエバポレーターにかけると、目的の2-(3,5-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)-5-[4-(オクチルオキシ)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾールが得られる。これらの一般的な方法は、式1の化合物を作製するのに有用な、広い範囲の、アリーレンオキサジアゾール、トリアゾールおよびチアジアゾールニボロン酸エステル中間体を作製するのに、使用することができる。

40

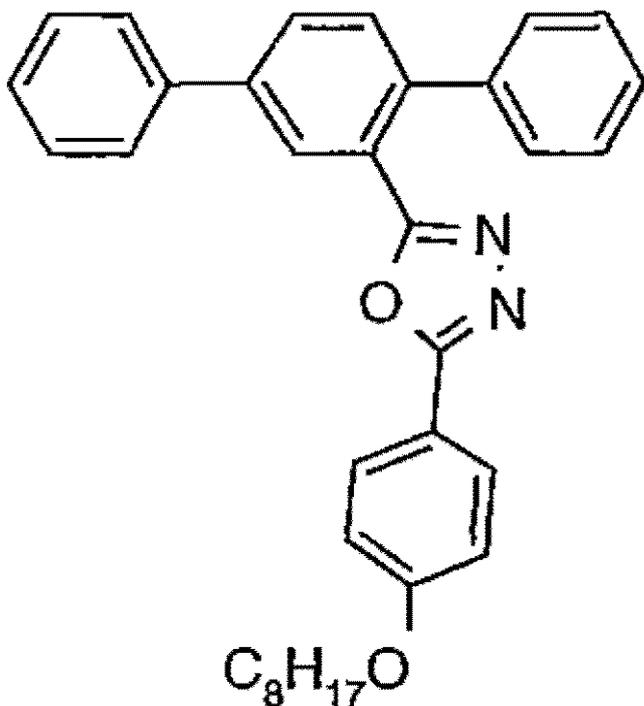
【0266】

実施例11: 2-(4-オクチルオキシ-フェニル)-5-[1,1',4',1'']

50

ルフェニル - 2' - イル - [1 , 3 , 4] オキサジアゾールの合成

【化 7 0】



10

20

【 0 2 6 7 】

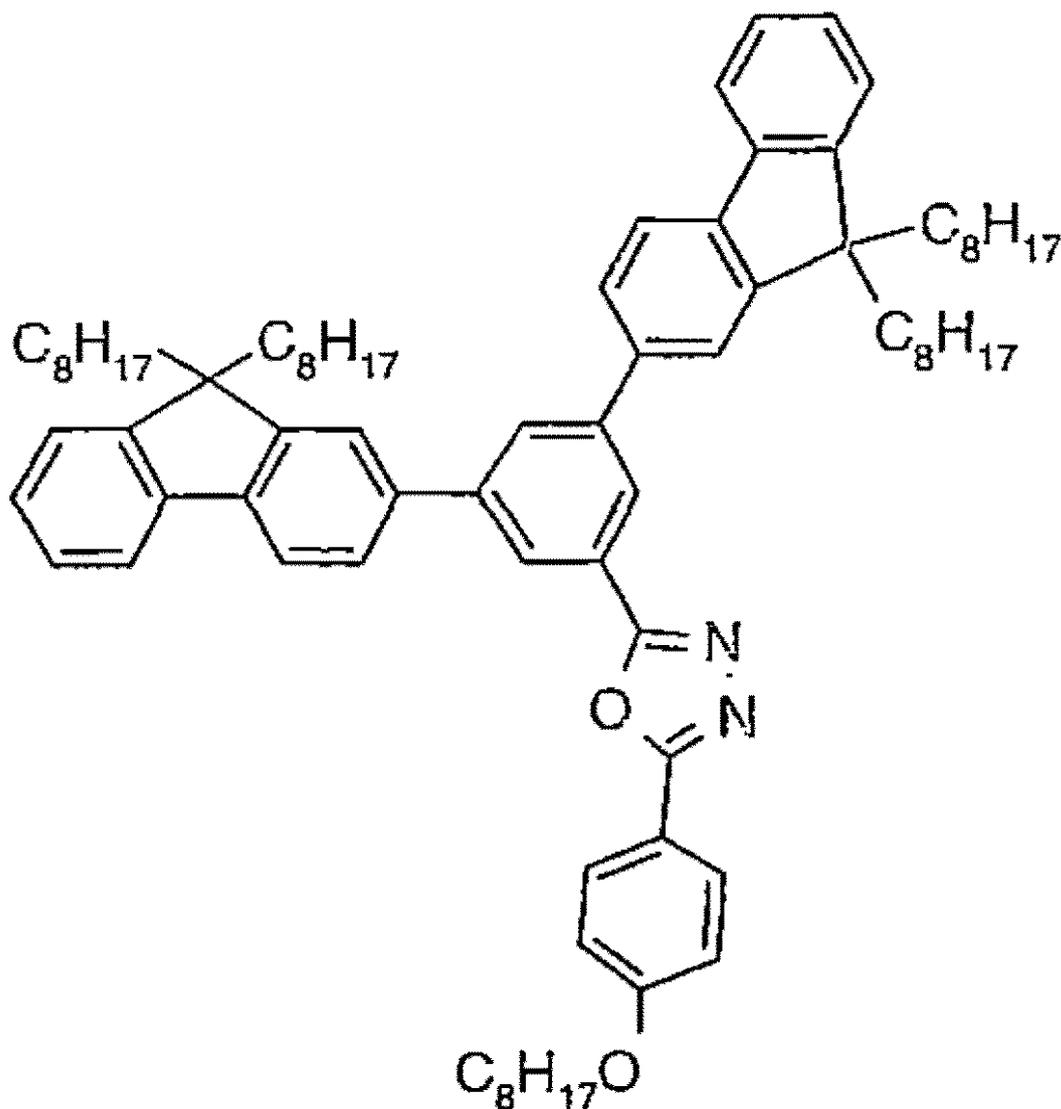
実施例 3 からの 2 - (2 , 5 - ジブromoフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール (3 . 0 g)、フェニルボロン酸 (2 . 2 g)、および $NaHCO_3$ (3 . 4 g) を、エチレングリコールジメチルエーテル 6 0 m L と水 6 0 m L と共に混合した。その混合物を窒素を用いて 1 時間パージしてから、0 . 3 5 g の $(Ph_3P)_4Pd$ を添加し、その反応液を窒素雰囲気下で 2 0 時間還流させた。反応液を冷却してから、その水層を有機層から分離し、トルエンを用いて洗浄した。有機層を合わせて水で 2 回洗浄し、次いで Na_2SO_4 を用いて乾燥させた。乾燥剤を濾過により除去してから、その有機層を蒸発、乾燥させた。残分をエタノールから 3 回再結晶させると、灰色の固形物が生成物として得られた (2 . 0 g、収率 6 7 %)。

30

【 0 2 6 8 】

実施例 1 2 : 2 - [3 , 5 - ビス - (9 , 9 - ジオクチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1 , 3 , 4] オキサジアゾールの合成

【化 7 1】



10

20

30

【0269】

パートA：2 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9, 9 - ジオクチルフルオレンの合成

レンジャー (Ranger) ら、ケミカル・コミュニケーションズ (Chem. Commun.)、p. 1597 ~ 1598 (1997) の報告および実施例 19 における記載に従った、アリールボロン酸エステル合成の一般的な手順により、2 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9, 9 - ジオクチルフルオレンを、2 - ブロモ - 9, 9 - ジオクチル - フルオレン (実施例 5 パート A) から合成した。

40

【0270】

パートB：2 - [3, 5 - ビス - (9, 9 - ジオクチル - 9H - フルオレン - 2 - イル) - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1, 3, 4] オキサジアゾールの合成

フラスコの中に、2.8 mL のトルエン、2 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9, 9 - ジオクチルフルオレン (0.80 g、1.5 mmol)、実施例 7 からの 2 - (3, 5 - ジブロモフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (0.375 g、0.7 mmol)、アリクアット (Aliquat, 商標) 336 (0.15 g、0.4 mmol)

50

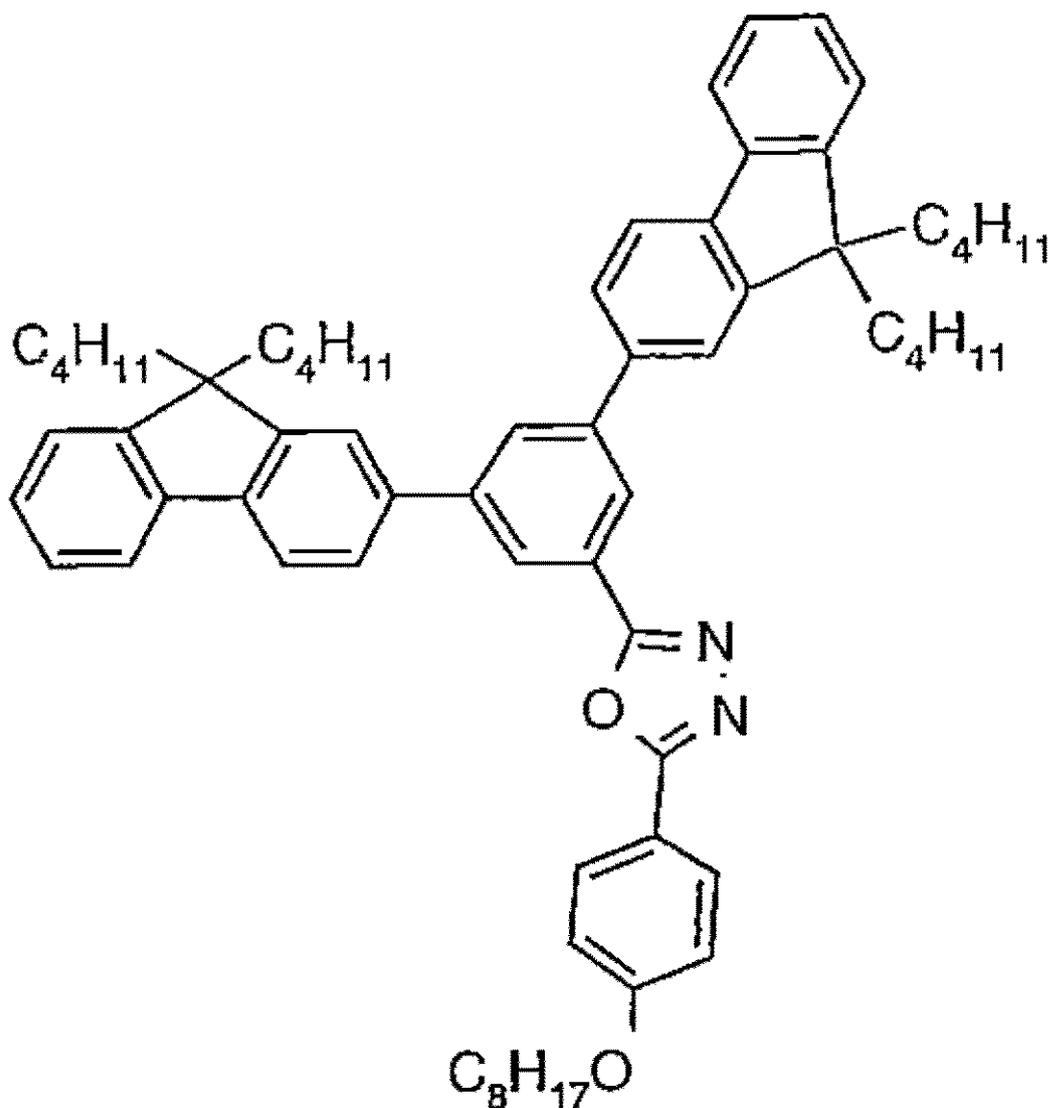
) および 1.4 mL の Na_2CO_3 の 2 M 水溶液を導入した。それを N_2 により 1 h パージした。そのフラスコを約 80 に加熱し、次いでテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) (12 mg、0.01 mmol) を窒素パージ下で添加した。そのフラスコの内容物を 2 時間還流させた。反応フラスコを静置して RT とし、約 5 mL の水を添加し、有機層を分離した。その水層を 3 x 15 mL のエーテルを用いて抽出した。有機層を合わせ、飽和 NaCl を用いて 2 回続けて洗浄してから、 MgSO_4 上で乾燥させた。濃縮すると油状物が得られたので、それをフラッシュクロマトグラフィー (溶出液: ヘキサン中 10% 酢酸エチル) により精製し、油状物として真空中で 30 分間乾燥させると、0.59 g の 2-[3,5-ビス-(9,9-ジオクチル-9H-フルオレン-2-イル)-フェニル]-5-(4-オクチルオキシ-フェニル)-[1,3,4]オキサジアゾールが得られた。

10

【0271】

実施例 13: 2-[3,5-ビス-(9,9-ジブチル-9H-フルオレン-2-イル)-フェニル]-5-(4-オクチルオキシ-フェニル)-[1,3,4]オキサジアゾールの合成

【化72】



20

30

40

【0272】

パート A: 2-ブromo-9,9-ジブチルフルオレンの合成

2-ブromo-9,9-ジブチルフルオレンは、実施例 5 パート A で説明した一般的手順

50

に従って、2 - プロモフルオレンと1 - プロモブタンとから合成した。

【0273】

パートB：2 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9, 9 - ジブチルフルオレンの合成

2 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9, 9 - ジブチルフルオレンを、実施例12パートAに記載の方法により、2 - プロモ - 9, 9 - ジブチルフルオレンから合成した。

【0274】

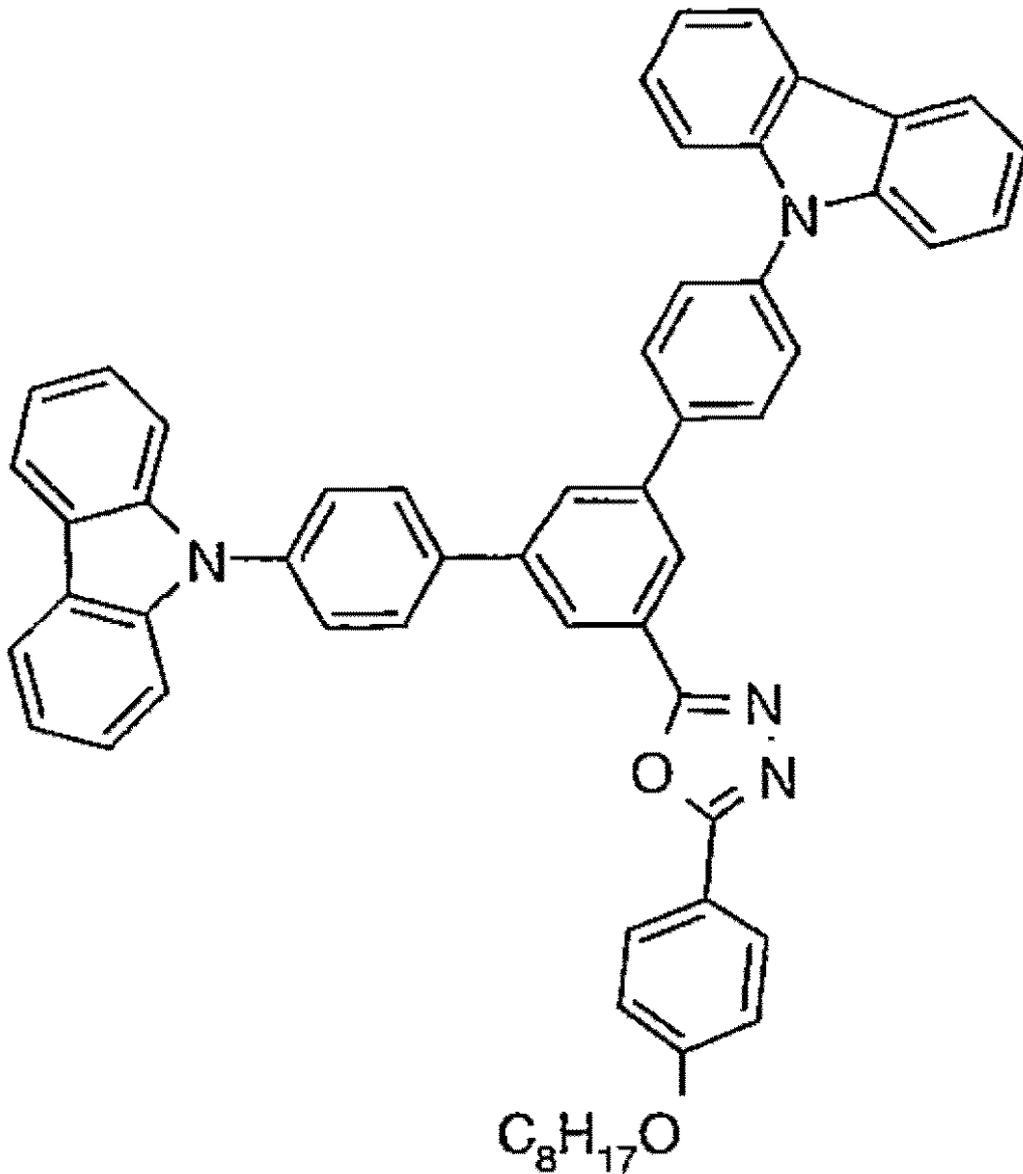
パートC：2 - [3, 5 - ビス - (9, 9 - ジブチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1, 3, 4] オキサジアゾールの合成 10

実施例12パートBで説明した手順を用いて、2 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9, 9 - ジブチルフルオレン (1.88 g、4.6 mmol) および、実施例7からの2 - (3, 5 - ジブプロモフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (1.13 g、2.2 mmole) を反応させて、対応する2 - [3, 5 - ビス - (9, 9 - ジブチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1, 3, 4] オキサジアゾールを得る。

【0275】

実施例14：2 - [3, 5 - ビス - (フェニル - 4 - イル - 9 H - カルバゾール) - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1, 3, 4] オキサジアゾールの合成 20

【化 7 3】



10

20

30

【0276】

パートA：4-ブロモフェニル-9H-カルバゾールの合成

グッドブランド (Goodbrand) およびフー (Hu)、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J. Org. Chem.)、1999、第64巻、p. 670~674 (本明細書に参照として援用する) に記載されているような、ウルマン (Ullmann) 縮合の配位子促進触媒のための手順に従って、カルバゾール (14.77 g、88.4 mmol)、1-ブロモ-4-ヨードベンゼン (25.00 g、88.4 mmol)、1,10-フェナントロリン (0.6365 g、3.3145 mmol)、塩化第一銅 (0.3128 g、3.2145 mmol) および炭酸カリウム (95.38 g、691.12 mmol) を70 mLの乾燥トルエンと共に混合した。その溶液を窒素を用いてパージし、窒素下で82時間加熱還流させ、冷却して室温とし、次いで、水洗、濾過、硫酸マグネシウム上での乾燥、そして蒸発、乾燥させた。酢酸エチルから再結晶させると、18.5グラムの、4-ブロモフェニルカルバゾールと4-ヨードフェニルカルバゾールの70:30混合物が得られ、それらはさらに精製することなく使用に供した。

40

【0277】

パートB：4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-

50

イル) - フェニル - 9 H - カルバゾールの合成

イシヤマ (Ishiyama)、ムラタ (Murata) およびミヤウラ (Miyaura) によるジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J. Org. Chem.)、1995、第60巻、p. 7508~7510に記載されているようなアリールボロン酸エステルを合成するための一般的な手順に従って、4 - プロモフェニル - 9 H - カルバゾール (1.089 g、3.3 mmol)、ビス (ピナコラト) ジボロン (0.922 g、3.6 mmol)、酢酸カリウム (1.062 g、11.0 mmol)、および [1, 1' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - フェロセン] ジクロロパラジウム (II) (ジクロロメタンとの1:1錯体、アルドリッチ (Aldrich) 製、0.089 g、0.1 mmol) を、20 mL の DMSO 中で混合した。その溶液を窒素を用いてパージし、窒素下 80 °C で 18 時間加熱した。冷却後、その反応混合物を氷水の上に注ぎ、その水層を塩化メチレンを用いて 3 回抽出し、有機画分を合わせて塩水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、薄いシリカ床を通して濾過し、ロータリーエバポレーターにかけると、1.02 g の 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - フェニル - 9 H - カルバゾールが得られた (収率 84%)。

10

【0278】

パート C : 2 - [3, 5 - ビス - (フェニル - 4 - イル - 9 H - カルバゾール) - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1, 3, 4] オキサジアゾールの合成

フラスコの中に、10 mL のトルエン、4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - N - フェニルカルバゾール (2.0 g、5.4 mmol)、実施例 7 からの 2 - (3, 5 - ジプロモフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (1.31 g、2.6 mmol)、アリクアット (Aliquat, 商標) 336 (0.521 g、1.3 mmol) および 5 mL の Na₂CO₃ の 2 M 水溶液を導入した。それを N₂ により 1 h パージした。そのフラスコを約 80 °C に加熱し、次いでテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) (94 mg、0.081 mmol) を窒素パージ下で添加した。そのフラスコの内容物を 21 時間還流させた。反応フラスコを静置して RT とし、約 20 mL の水を添加し、有機層を分離した。その水層を 6 x 10 mL の塩化メチレンを用いて抽出した。有機層を合わせ、飽和 NaCl を用いて 2 回続けて洗浄してから、MgSO₄ 上で乾燥させた。濃縮すると、固形物が得られ、それを 50 : 50 の塩化メチレン : ヘキサンから再結晶させることにより精製すると、1.3 g の 2 - [3, 5 - ビス - (フェニル - 4 - イル - 9 H - カルバゾール) - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1, 3, 4] オキサジアゾールが得られた。

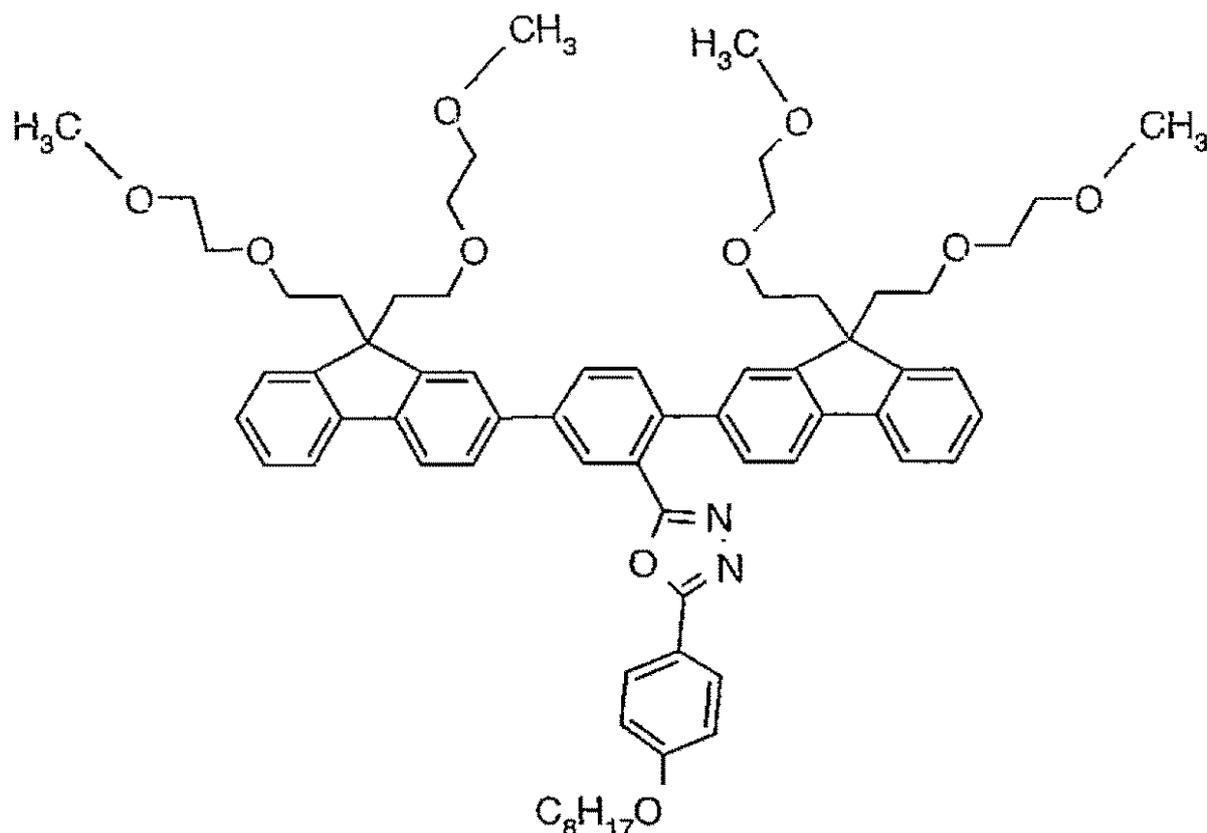
20

30

【0279】

実施例 15 : 2 - [2, 5 - ビス - {9, 9 - ビス - (3, 6 - ジオキサヘプチル) - 9 H - フルオレン - 2 - イル} - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1, 3, 4] オキサジアゾールの合成

【化 7 4】



10

20

【0280】

パートA：2 - ブロモ - 9 , 9 - ビス (3 , 6 - ジオキサヘプチル) - フルオレンの合成
2 - ブロモ - 9 , 9 - ビス (3 , 6 - ジオキサヘプチル) - フルオレンを、実施例 5 パートAに記載した方法により、ブロモ - 2 - (2 - メトキシエトキシ) エタンと 2 - ブロモフルオレンとから合成した。

30

【0281】

パートB：2 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 , 9 - ビス (3 , 6 - ジオキサヘプチル) - フルオレンの合成
2 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 , 9 - ビス (3 , 6 - ジオキサヘプチル) - フルオレンを、実施例 12 パートAに記載した方法により、2 - ブロモ - 9 , 9 - ビス (3 , 6 - ジオキサヘプチル) - フルオレンから合成した。

【0282】

パートC：2 - [2 , 5 - ビス - { 9 , 9 - ビス - (3 , 6 - ジオキサヘプチル) - 9 H - フルオレン - 2 - イル } - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1 , 3 , 4] オキサジアゾールの合成

40

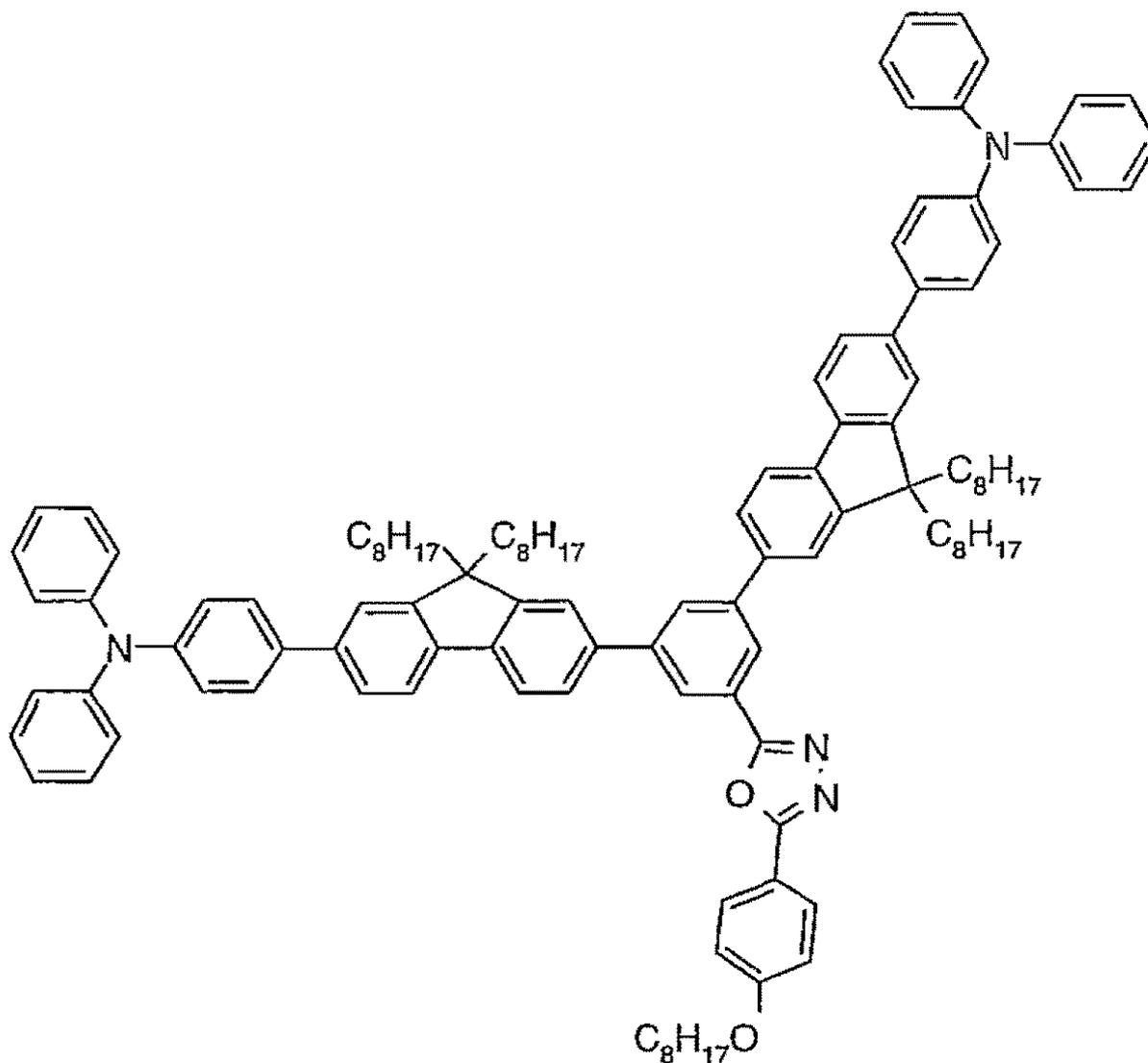
実施例 12 パートBの一般的な手順に従って、2 - [2 , 5 - ビス - { 9 , 9 - ビス - (3 , 6 - ジオキサヘプチル) - 9 H - フルオレン - 2 - イル } - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1 , 3 , 4] オキサジアゾールを、2 - ブロモ - 9 , 9 - ビス (3 , 6 - ジオキサヘプチル) - フルオレンと、実施例 3 からの 2 - (2 , 5 - ジブロモフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾールとを反応させることにより、作製する。得られる生成物は、光ルミネッセンスを起こすことが可能であって、PEDT (ポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン) ; 独国レーベルクーゼン (Leverkusen , Germany) のバイエル・AG (Bayer AG)) からのCH - 8000のようなイオン導電性のポリマー膜に熱転写することが可能な膜を形成することが可能であることが判った。

50

【 0 2 8 3 】

実施例 16 : 2 - [3 , 5 - ビス - { 9 , 9 - ジオクチル - 7 - (フェニル - 4 - アミノ - N , N - ジフェニル) - 9 H - フルオレン - 2 - イル } - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1 , 3 , 4] オキサジアゾールの合成

【 化 7 5 】



10

20

30

【 0 2 8 4 】

パート A : 2 , 7 - ジブロモ - 9 , 9 - ジオクチル - フルオレンの合成

2 , 7 - ジブロモ - 9 , 9 - ジオクチル - フルオレンを、レンジャー (Ranger) からのカナディアン・ジャーナル・オブ・ケミストリー (Can . J . Chem .)、p . 1571 ~ 1577 (1998) の記載にならって合成した。

40

【 0 2 8 5 】

パート B : 2 - [9 , 9 - ジオクチル - 7 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 H - フルオレン - 2 - イル] - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロランの合成

2 - [9 , 9 - ジオクチル - 7 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9 H - フルオレン - 2 - イル] - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロランを、レンジャー (Ranger) からのケミカル・コミュニケーションズ (Chem . Commun .)、p . 1597 ~ 1598 (1997) の記載にならって、2 , 7 - ジブロモ - 9 , 9 - ジオクチル - フルオレンから合成した

50

。

【0286】

パートC：4 - ブロモ - N, N - ジフェニルアニリンの合成

4 - ブロモ - N, N - ジフェニルアニリンを、クリーソン (Creason) らのジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J. Org. Chem.)、第37巻、p. 4440 ~ 4446 (1972) の記載にならって合成した。

【0287】

パートD：4 - [9, 9 - ジオクチル - 7 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9H - フルオレン - 2 - イル] - N, N - ジフェニルアニリンの合成

4 - ブロモ - N, N - ジフェニルアニリン (19.44 g、60 mmole)、2 - [9, 9 - ジオクチル - 7 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9H - フルオレン - 2 - イル] - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン (76.9 g、120 mmole)、アリクアット (Aliquat, 商標) 336 (トリカプリルメチルアンモニウムクロリド) (6 g、15 mmole) および 2 M の炭酸ナトリウム溶液 (75 mL、150 mmole) を、600 mL のトルエンに加えた。このものを窒素流れを用いて約30分間パージした。窒素パージ下で、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (348 mg、0.30 mmole) を添加した。次いでその反応混合物を、16時間還流させた。その反応液を冷却して室温とし、水を加えた。その有機層を分離し、水、続いて塩水で洗浄した。Na₂SO₄ 上でその有機層を乾燥させ、溶媒を蒸発させると、淡黄色の固形物が得られた。そのものをアセトン中に懸濁させ、その混合物を還流させ、次いで室温で一夜静置した。固形物を濾過し、その濾液を濃縮すると固形物が得られ、それを、カラムクロマトグラフィ (トルエン：ヘキサンが3：7) にかけて、4 - [9, 9 - ジオクチル - 7 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9H - フルオレン - 2 - イル] - N, N - ジフェニルアニリンが得られた。

【0288】

パートE：2 - [3, 5 - ビス - {9, 9 - ジオクチル - 7 - (フェニル - 4 - アミノ - N, N - ジフェニル) - 9H - フルオレン - 2 - イル} - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1, 3, 4] オキサジアゾールの合成

2 - [3, 5 - ビス - {9, 9 - ジオクチル - 7 - (フェニル - 4 - アミノ - N, N - ジフェニル) - 9H - フルオレン - 2 - イル} - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1, 3, 4] オキサジアゾールを、4 - [9, 9 - ジオクチル - 7 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9H - フルオレン - 2 - イル] - N, N - ジフェニルアニリンと、実施例7からの2 - (3, 5 - ジブロモフェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (2.2 mmole) とを、実施例12パートBに説明した条件下で反応させることにより、作製した。得られた生成物は、光ルミネッセンスを起こすことが可能であって、OLED組成物の中で正孔輸送と電子輸送の両方を支持する膜が形成できることが判った。

【0289】

実施例17：2 - [3, 5 - ビス - {9, 9 - ジオクチル - 7 - (3, 5 - ビス - トリフルオロメチル - フェニル) - 9H - フルオレン - 2 - イル} - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1, 3, 4] オキサジアゾールの合成

10

20

30

40

析すると 2 - { 7 - [3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル] - 9 , 9 - ジオクチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル } - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサポロランであることがわかり、このものは淡黄色の油状物 (28 mg) として得られた。¹HNMR : 0 . 53 ~ 0 . 69 (m , 4 H)、0 . 78 (t , 6 H)、0 . 96 ~ 1 . 29 (m , 20 H)、1 . 40 (s , 12 H)、1 . 97 ~ 2 . 11 (m , 4 H)、7 . 52、(s , 1 H)、7 . 56 (d , 1 H)、7 . 72 ~ 7 . 80 (m , 2 H)、7 . 80 ~ 7 . 88 (m , 3 H)、8 . 05 (s , 2 H)。最も溶出距離が長かったバンドを集めて分析すると、副生物の 2 , 7 - ビス [3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル] - 9 , 9 - ジオクチル - 9 H - フルオレンであることがわかり、このものは淡黄色の油状物 (8 mg) として得られた。¹HNMR : 0 . 51 ~ 0 . 65 (m , 4 H)、0 . 70 (t , 6 H)、0 . 91 ~ 1 . 26 (m , 20 H)、1 . 98 ~ 2 . 11 (m , 4 H)、7 . 49、(s , 2 H)、7 . 56 (d , 2 H)、7 . 80 (d , 4 H)、8 . 00 (s , 4 H)。

10

【 0 2 9 1 】

パート B : 2 - [3 , 5 - ビス - { 9 , 9 - ジオクチル - 7 - (3 , 5 - ビス - トリフルオロメチル - フェニル) - 9 H - フルオレン - 2 - イル } - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1 , 3 , 4] オキサジアゾールの合成

2 - [3 , 5 - ビス - { 9 , 9 - ジオクチル - 7 - (3 , 5 - ビス - トリフルオロメチル - フェニル) - 9 H - フルオレン - 2 - イル } - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1 , 3 , 4] オキサジアゾールは、2 - { 7 - [3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル] - 9 , 9 - ジオクチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル } - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサポロランと、2 - (3 , 5 - ジブromoフェニル) - 5 - [3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル] - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾールとを、実施例 12 パート B に記載した条件下で反応させることにより作製する。

20

【 0 2 9 2 】

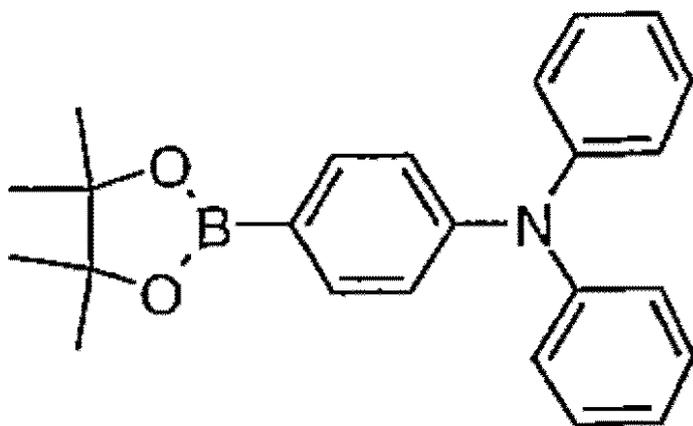
実施例 18 : 2 - [3 , 5 - ビス - { 9 , 9 - ビス - (3 , 6 - ジオキサヘキシルフェニル) - 9 H - フルオレン - 2 - イル } - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1 , 3 , 4] オキサジアゾールの合成

イエル・AG (Bayer AG) からの CH - 8000 のようなイオン導電性のポリマー膜に熱転写することが可能な膜を形成することが可能であることが判った。

【0296】

実施例 19 : N, N - ジフェニル - 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) アニリンの合成および実用性

【化78】



10

【0297】

レンジャー (Ranger) らのケミカル・コミュニケーションズ (Chem. Commun.), p. 1597 ~ 1598 (1997) に記載の、アリールボロン酸エステル合成の一般的手順に従って、n - プチルリチウムを、175 mL の乾燥 THF に溶解させた 4 - プロモ - N, N - ジフェニルアニリン (24 g, 0.074 mole) の - 78 (アセトン - ドライアイス冷却浴) の溶液に、シリンジを介して滴下により添加した。 - 78 で 1 時間、次いで、 - 50 で 1 時間撹拌を続けた。その混合物を - 78 まで冷却し、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 (17.22 g, 0.0925 mole) をシリンジを介して、まとめて添加した。温度を - 78 に 3 時間維持した。冷却浴を外し、反応液を室温とし、12 時間静置した。その反応混合物を飽和酢酸アンモニウムの中に注ぎ、エーテルを用いて抽出した。エーテル層を硫酸マグネシウムの上で乾燥させ、濃縮すると粘性のある油状物が得られた。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン : トルエン混合物を、100% ヘキサンから 40% ヘキサンにまでグラジエントさせて溶出) により精製すると、N, N - ジフェニル - 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) アニリンが油状物として得られたが (19.9 g, 収率 72.8%)、放置するとそれは徐々に結晶化して固形物となった。

20

30

【0298】

この化合物は、アリーレンオキサジアゾールジプロミドコアに直接クロスカップリングさせることによって、その末端封止基に正孔輸送機能を導入するのに使用することができる。別な方法として、この化合物はたとえば、実施例 16 に記載された化合物の 2 - [3, 5 - ビス - { 9, 9 - ジオクチル - 7 - (フェニル - 4 - アミノ - N, N - ジフェニル) - 9H - フルオレン - 2 - イル } - フェニル] - 5 - (4 - オクチルオキシ - フェニル) - [1, 3, 4] オキサジアゾールへの代替え合成ルートにおいて、使用することができる。それを達成するためには、N, N - ジフェニル - 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) アニリンを過剰の 2, 7 - ジプロモ - 9, 9 - ジオクチルフルオレンと反応させて、4 - [9, 9 - ジオクチル - 7 - プロモ - 9H - フルオレン - 2 - イル] - N, N - ジフェニルアニリンを生成させ、それを、実施例 10 からの 2 - (3, 5 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル)) フェニル) - 5 - [4 - (オクチルオキシ) フェニル] - 1, 3, 4 - オキサジアゾールとスズキ (Suzuki) カップリング条件下で反応させるこ

40

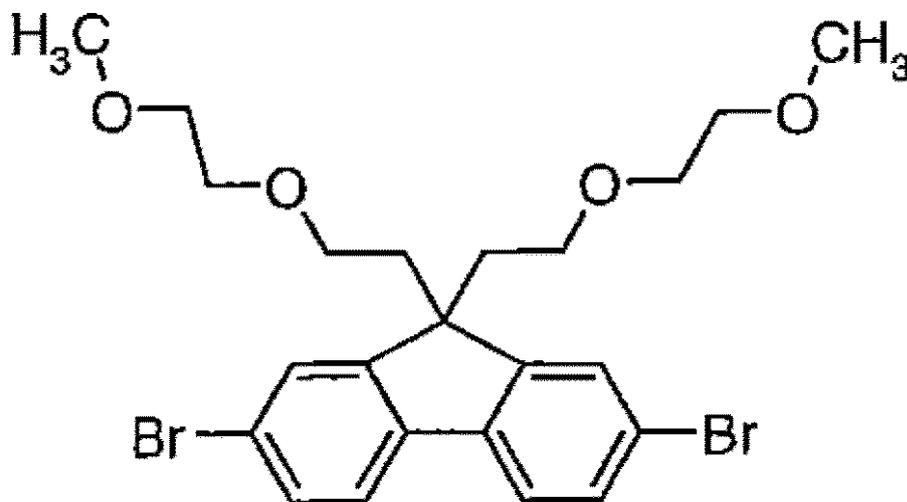
50

とにより、実施例 16 の最終化合物が得られる。

【0299】

実施例 20 : 2,7-ジブロモ-9,9-ビス(3,6-ジオキサヘプチル)-フルオレンの合成および実用性

【化79】



10

20

【0300】

ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド(3.19g、14mmole、0.077当量)および2,7-ジブロモフルオレン(59g、182mmole、1当量)を178mLのDMSO中に懸濁させた。50%NaOH水溶液80mLを添加した。次いで、1-ブロモ-2-(2-メトキシエトキシ)エタン(80g、437mmole、2.4当量)を少量ずつ添加した。その反応液を室温で2時間攪拌してから、攪拌を止め、その水層をエーテルを用いて抽出した。エーテル層を合わせて水で5回洗浄し、 Na_2SO_4 上で乾燥させた。その有機層を濾過し、蒸発乾燥させて、その残分をシリカ-ゲルカラムを用いたフラッシュクロマトグラフィーにかけると、純粋な化合物(73g)が収率86%で得られた。

30

【0301】

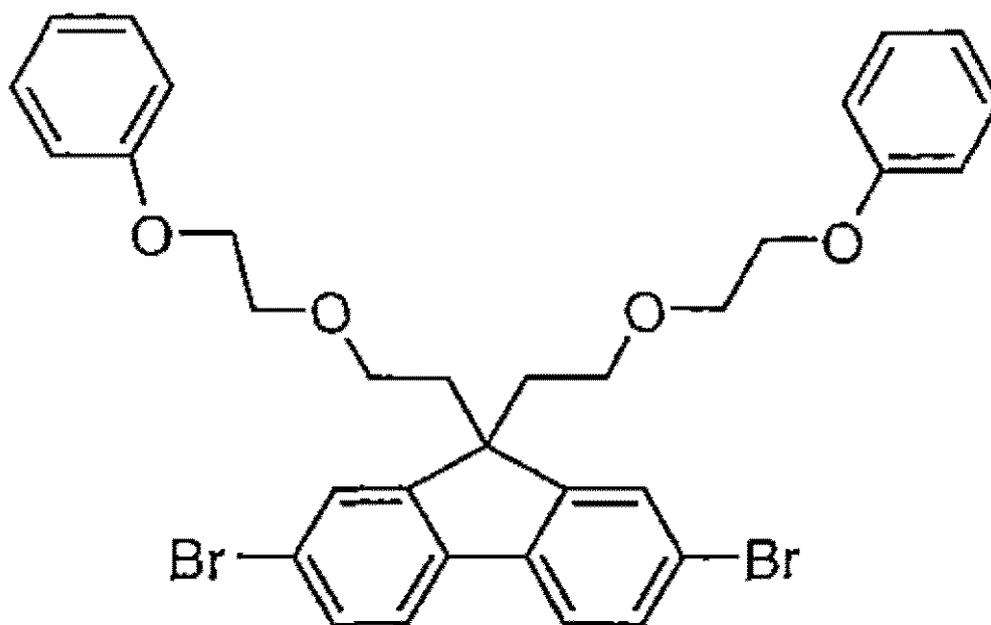
この化合物は、たとえば、実施例16の化合物の溶解パラメーターを変化させるために使用することができる。そのためには、実施例16における2,7-ジブロモ-9,9-ジオクチルフルオレンに代えて、2,7-ジブロモ-9,9-ビス(3,6-ジオキサヘプチル)-フルオレンを使用する。

【0302】

実施例 21 : 2,7-ジブロモ-9,9-ビス(3,6-ジオキサヘキシル-6-フェニル)-フルオレンの合成および実用性

40

【化 8 0】



10

20

【0303】

まず $\text{PhO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{I}$ を、J. オテラ (J. Otera)、T. シオミ (T. Shiomi)、K. ムラカミ (K. Murakami) および Y. カワサキ (Y. Kawasaki) のプリテン・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ・オブ・ジャパン (Bull. Chem. Soc. Jpn.)、1981、p. 2964~2967 に記載された方法に従って合成した。次いで 2,7-ジブromo-9,9-ビス(3,6-ジオキサヘキシル-6-フェニル)-フルオレンを、 $\text{PhO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{I}$ と 2,9-ジブromoフルオレンから、実施例 5 パート A において説明した一般的な手順に従って合成した。

30

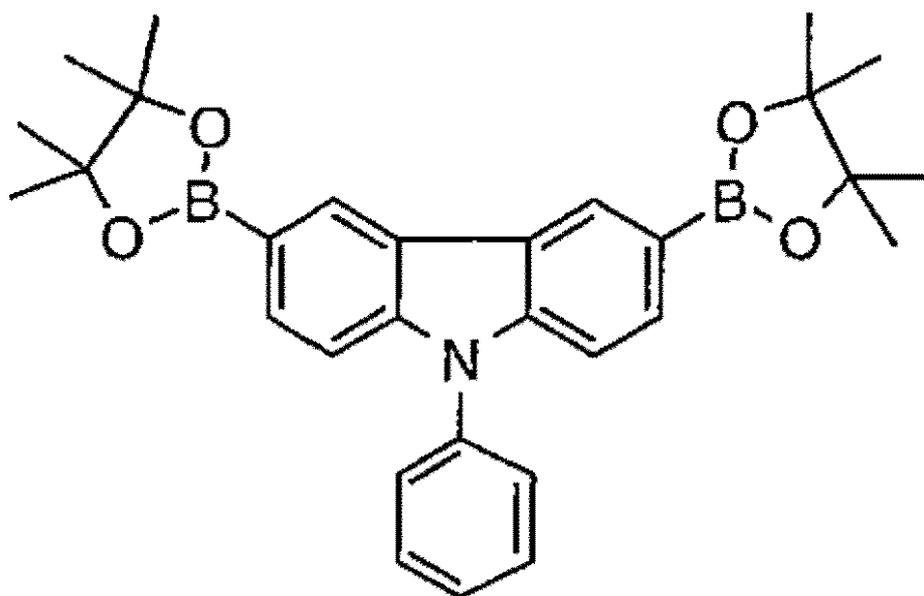
【0304】

この化合物は、たとえば、実施例 16 の化合物の溶解パラメーターを変化させるために使用することができる。そのためには、実施例 16 における 2,7-ジブromo-9,9-ジオクチルフルオレンに代えて、2,7-ジブromo-9,9-ビス(3,6-ジオキサヘキシルフェニル)-フルオレンを使用する。

【0305】

実施例 22 : 9-フェニル-3,6-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9H-カルバゾールの合成および実用性

【化 8 1】



10

20

【0306】

パートA：3,6-ジブromo-9-フェニルカルバゾールの合成

3,6-ジブromo-9-フェニルカルバゾールは、パーク(Park)ら、テトラヘドロン(Tetrahedron)、第42巻、p.12707~12714(1998)の記載にならって合成した。

【0307】

パートB：9-フェニル-3,6-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9H-カルバゾールの合成

2Lのフラスコに、600mLの乾燥THFおよび3,6-ジブromo-9-フェニルカルバゾール(60g、0.15mole)を仕込んだ。それを、アセトン-ドライアイス浴を用いて-78にまで冷却した。n-ブチルリチウム(ヘキサン中2.5M溶液138mL、0.34mole)をシリンジを介して滴下により添加した。その反応液を20分間攪拌してから、-50にまで温めた。温度を-78に下げ、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(64g、0.34mole)をシリンジを介して添加したが、温度が-60未満に保たれるような添加速度とした。温度を-78に2時間維持してから、酢酸アンモニウム水溶液(2100mLの水中に90g)の中に注いだ。それらの層を相分離させて、その水相をメチル-t-ブチルエーテルを用いて抽出した(2×200mL)。有機相および抽出物を合わせて、塩水を用いて洗浄(2×200mL)してから、硫酸マグネシウム上で乾燥させた。濃縮し、得られた固形物をアセトンから再結晶させると、純品の9-フェニル-3,6-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9H-カルバゾールが得られた。

30

40

【0308】

この化合物は、たとえば実施例17の化合物の正孔輸送性を変化させるために使用することができる。それを実施するためには、実施例17における2-[9,9-ジオクチル-7-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9H-フルオレン-2-イル]-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランに代えて、9-フェニル-3,6-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9H-カルバゾールを使用する。

【0309】

50

実施例 23 : 4, 7 - ジブロモ - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾール、3, 9 - ジブロモ - ペリレンおよび 3, 10 - ジブロモ - ペリレンの合成および実用性

4, 7 - ジブロモ - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾールは、ピルグリム (Pilgrim) からのジャーナル・オブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー (J. Heterocycl. Chem.)、第 7 巻、p. 629 ~ 633 (1970) の記載にならって合成した。

【0310】

3, 9 - ジブロモ - ペリレンおよび 3, 10 - ジブロモ - ペリレンは、チンケ (Zinke) からのヘミッシェ・ベリヒテ (Chem. Ber.)、第 74 巻、p. 107 ~ 112 (1941) の記載にならって合成した。これらの化合物は、たとえば実施例 16 または 17 の化合物の発光性能を変化させるために使用することができる。このことは、実施例 16 または実施例 17 に記載された作製法において、2, 7 - ジブロモ - 9, 9 - ジオクチルフルオレンの代わりにこれらの化合物の 1 つを置き換えることにより達成できる。

10

【0311】

実施例 24 ~ 31 : 電場応答性組成物および有機エレクトロルミネッセントデバイス

電場応答性組成物を次のようにして作製した：実施例 11 ~ 14 の電子輸送化合物 (ETA) を、それぞれ独立してジクロロエタンまたはトルエン (HPLC グレード、ウイスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee, WI) のアルドリッチ・ケミカル (Aldrich Chemical) 製) の中に 1 ~ 3 重量 / 重量 % の濃度で溶解させた。TPD、CBP および PVK から選択される正孔輸送剤 (HTA) を、ETA / HTA = 10 : 3、場合によっては 10 : 10 または 10 : 1 の比率で添加した。分子発光体の Ir(ppy)₃ を、ジクロロエタン (DCE) 中発光体が 10 mM の溶液を少量添加することによって、0.01 ~ 0.5 重量 / 重量 % の量になるように導入した。それぞれのコーティング溶液を 0.2 μm ナイロンシリンジフィルターを通して濾過してから塗布した。

20

【0312】

有機エレクトロルミネッセントデバイスは以下のようにして構築した：その 1 面にインジウムスズ酸化物 (ITO) の蒸着コーティングを有する正方形のガラス (2 cm × 2 cm) を、カリフォルニア州アナハイム (Anaheim, CA) のシン・フィルム・デバイス (Thin Film Devices) から入手した。その ITO コーティングした側を、メタノールで洗浄し、O₂ プラズマエッチング (4 分、50 W、200 mTorr) により処理、PEDT / PSS コポリマーの水溶液のスピンコーティング (2500 rpm、30 秒) で処理し、窒素パーズ下 115 °C で乾燥させた。次いで、先に作製したコーティング溶液をそれぞれ、PEDT / PSS コーティングした基板の上にスピンコーティングした (2000 rpm、30 秒)。次いでその正方形ガラスを、アルミニウムフレームの中に搭載し、真空蒸着チャンバに入れ、10⁻⁶ トルで約 1 時間真空で引いた。約 10⁻⁶ の LiF と約 2000 のアルミニウムを蒸着させることにより、カソードを塗布した。

30

【0313】

得られた有機エレクトロルミネッセントランプは、駆動電流 20 mA / cm² で点灯させた青色、緑色、赤色ランプについて、その駆動電圧 (V)、外部量子効率パーセント (% Q.E.)、発光強度 (cd / m²)、および発光極大 (λ_{max}, nm) について評価した。

40

【0314】

表 1 に、電場応答性組成物と、それぞれのランプ評価の結果をまとめた。電場応答性組成物中の物質は、表 1 の中では、ランプを作製する際に使用したスピンコーティング溶液を製造する際の、1000 部 (1000 p) の DCE に添加した、重量部 (p) の数字で表している。

【0315】

表 1 . 電場応答性組成物およびランプ評価結果

50

実施例	p ETA/ 1000 p DCE (ETA)	p HTA/ 1000 p DCE (HTA)	p 発光体/ 1000 p DCE (発光体)	エレクトロ ルミネッセンス
				λ nm
24	10 (Ex. 11)	3 (TPD)	0.085 (Ir(ppy) ₃)	513
25 (比較例)	10 (C80)	3 (CBP)	0.085 (Ir(ppy) ₃)	508
26	10 (C80)	3 (Ex. 14)	0.085 (Ir(ppy) ₃)	510
27	10 (Ex. 12)	3 (CBP)	0.085 (Ir(ppy) ₃)	508
28	10 (Ex. 12)	3 (Ex. 14)	0.085 (Ir(ppy) ₃)	508
29	10 (Ex. 12)	3 (PVK)	0.085 (Ir(ppy) ₃)	508
30	10 (Ex. 11)	3 (PVK)	0.085 (Ir(ppy) ₃)	505
31	10 (Ex. 12)	3 (PVK)	0.085 (Ir(ppy) ₃)	508

10

(Ex. 11) は実施例 11 の化合物を意味する。

(Ex. 12) は実施例 12 の化合物を意味する。

(Ex. 14) は実施例 14 の化合物を意味する。

【0316】

実施例 32：ドナーシートの作製

熱転写ドナーシートは、以下の方法により作製した。LTHC 溶液（表 2 に記載）を、厚み 0.1 mm のポリエチレンテレフタレート（PET）膜基板（日本国大阪（Osaka, Japan）のテイジン（Teijin）からの M7）の上にコーティングする。コーティングには、ヤスイ・セイキ・ラボ・コーター（Yasui Seiki Lab Coater）CAG-150 型を使用し、150 へリカルセル/インチのミクログラビアロールを用いる。この LTHC コーティングは、80 でインライン乾燥させ、紫外線（UV）照射により硬化させる。

20

【0317】

表 2. LTHC 溶液

成分	商品名	重量部
カーボンブラック顔料	ラベン・760・ウルトラ (Raven 760 Ultra) (1)	3.88
ポリビニルブチラル樹脂	ブチバル (Butvar)・B-98 (2)	0.69
アクリル樹脂	ジョンクリル (Joncryl) 67 (3)	2.07
分散剤	デイスパ・ビック (Disperbyk) 161 (4)	0.34
フルオロ界面活性剤	FC-430 (5)	0.01
エベクシノブラックアクリレート	エベクリル (Ebecryl) 629 (6)	13.18
アクリル樹脂	エルバサイト (Elvacite) 2669 (7)	8.79
2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-(4-(モルホリニル)フェニル)ブタン	イルガキュア (Irgacure) 369 (8)	0.89
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	イルガキュア (Irgacure) 184 (8)	0.13
2-ブタン		43.75
1,2-プロパンジオールモノメチルエーテルアセテート		26.25

30

40

(1) コロンビアン・ケミカルズ・カンパニー (Columbian Chemical Co.)、ジョージア州アトランタ (Atlanta, GA)

(2) ソリュチア・インコーポレーテッド (Solutia Inc.)、ミズーリ州セントルイス (St. Louis, MO)

(3) S.C. ジョンソン・アンド・ソン・インコーポレーテッド (S.C. Johnson & Son, Inc.)、ウィスコンシン州ラシーン (Racine, WI)

50

- (4)BYK-ヘミー・USA(BYK-Chemie USA)、コネチカット州ウォリングフォード(Wallingford, CT)
 (5)3M・カンパニー(3M Co.)、ミネソタ州セントポール(St. Paul, MN)
 (6)UCB・ラドキュア・インコーポレーテッド(UCB Radcure Inc.)、サウスカロライナ州N. オーガスタ(N. Augusta, SC)
 (7)ICI・アクリリックス・インコーポレーテッド(ICI Acrylics Inc.)、テネシー州メンフィス(Memphis, TN)
 (8)チバ・ガイギー・コーポレーション(Ciba-Geigy Corp.)、ニューヨーク州タリータウン(Tarrytown, NY)

【0318】

次いで、中間層溶液(表3に記載)を、ロトグラビアコーティング法により硬化させたLTHC層の上にコーティングするが、それには、ヤスイ・セイキ・ラボ・コーター(Yasui Seiki Lab Coater)CAG-150型を使用し、180ヘリカルセル/リニア・インチのマイクログラビアロールを用いる。このコーティングは、60でインライン乾燥させ、紫外線(UV)照射により硬化させる。

【0319】

表3. 中間層コーティング溶液

成分	重量部
SR351HP(トリメチロールプロパントリアクリレートエステル)(ペンシルバニア州エクストン(Exton, PA)サルトマー(Sartomer))	14.85
ブトハール(Butvar)B-98	0.93
ジョンクリル(Joncryl)67	2.78
イルカキュア(Irgacure)369	1.25
イルカキュア(Irgacure)184	0.19
2-ブタノン	48.00
1-メトキシ-2-プロパノール	32.00

【0320】

次いで、ドナーシートの間接層の上に転写層を形成させる。転写層は、実施例26または27の分子的にドーブしたポリマー組成物を、約2000~2500rpmで30秒間回転させて膜の厚みが約50nmになるように、ドナーシートの上に配する(ヘッドウェイ・リサーチ(Headway Research)スピンコーター使用)。

【0321】

実施例33: 転写層のレーザー誘起感熱画像形成

パートA: レセプター基板の作製

PEDT(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン))溶液(独国レーベルクーセン(Leverkusen, Germany)のバイエル・AG(Bayer AG)からのベイトロン(Baytron)P4083を、脱イオン水を用いて1:1に希釈したもの)をホワットマン・プラディスク(WHATMAN PURADISC)0.2μm

【0322】

パターン化されていないITO(インジウムスズ酸化物)ガラス(ミネソタ州スティルウォーター(Stillwater, MN)のデルタ・テクノロジーズ(Delta Technologies)製、100/スクエア、厚み1.1mm)をデコネックス(Deconex)12NS洗剤(スイス国ツフビル(Zuchwil, Switzerland)のボアラ・ヘミー・AG(Borer Chemie AG)製)の加熱3%溶液の中で、超音波洗浄する。次いでその基板を、プラズマ・サイエンス(Plasma Science)のプラズマ処理機に入れて、以下の条件で表面処理をする: 時間: 2分間; 電力: 500ワット(165W/cm²); 酸素流れ: 100トル。

【0323】

プラズマ処理をしたら直ぐに、PEDT溶液を濾過し、ホワットマン・ブラディスク(WHATMAN PURADISC) 0.2 μmナイロンシリンジフィルターを通してITO基板の上に塗布する。次いでその基板を、2000 rpm、30秒間で回転させて、PEDT膜の厚みを40 nmとする(ヘッドウェイ・リサーチ(Headway Research) スピンコーター使用)。基板はすべて、窒素下で、200、5分間加熱する。

【0324】

パートB：ドナーシートからの転写層のレーザー誘起感熱画像形成

実施例33のドナーシートをレセプター基板と接触させる。次いで、そのドナーシートに、2つのシングルモードNd:YAGレーザーを使用して、画像形成させる。線形検流計システムを使用して走査を実施するが、近テレセントリック配置の一部としてのf-シート走査レンズを使用して、画像平面上に結合レーザービームを集束させる。そのレーザーのエネルギー密度は、0.4~0.8 J/cm²である。レーザーのスポットサイズは、1/e²強度で測定して、30マイクロメートル×350マイクロメートルである。線形レーザースポット速度は、画像平面で測定して10~30メートル/秒の間に調節可能である。そのレーザースポットは、主移動方向に垂直に、振幅約100マイクロメートルでディザする。転写層は、レセプター基板の上に複数のラインとして転写され、目的とするライン幅は約100マイクロメートルである。レーザー誘起感熱画像形成は、走査速度11.4~20.0 m/sで実施し、以下の条件を使用する：線量0.4~0.7 J/cm²；走査速度20~11.4 m/s；ライン幅90ミクロン；ピッチ225ミクロン。

10

20

【0325】

得られたレーザー誘起感熱画像形成パターンによるデジタル画像から、画像形成された領域においてはレセプター表面に電場応答性組成物が転写されており、また画像形成されていないレセプター表面の上には、電場応答性組成物の存在しない領域となっていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0326】

【図1】有機エレクトロルミネッセントディスプレイ構成の概略的側面図である。

30

【図2】物質を転写させるためのドナーシートの概略的側面図である。

【図3】有機エレクトロルミネッセントディスプレイの概略的側面図である。

【図4A】有機エレクトロルミネッセントデバイスの第一の実施態様の概略的側面図である。

【図4B】有機エレクトロルミネッセントデバイスの第二の実施態様の概略的側面図である。

【図4C】有機エレクトロルミネッセントデバイスの第三の実施態様の概略的側面図である。

【図4D】有機エレクトロルミネッセントデバイスの第四の実施態様の概略的側面図である。

40

【 図 1 】

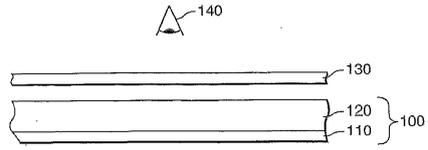


FIG. 1

【 図 2 】

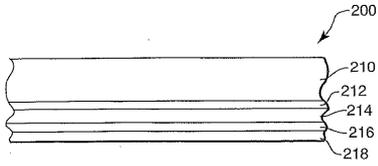


FIG. 2

【 図 3 】

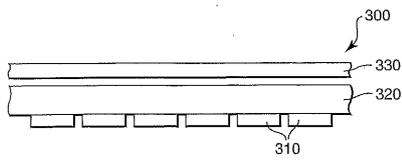


FIG. 3

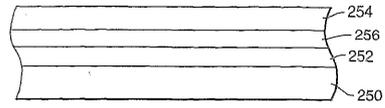


FIG. 4A

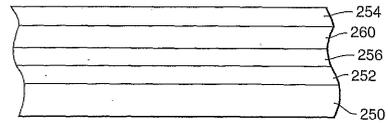


FIG. 4B

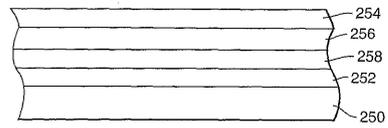


FIG. 4C

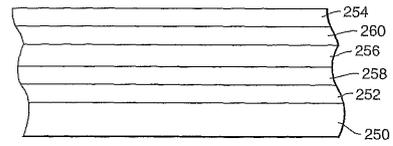


FIG. 4D

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 03/32047
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K11/06 H05B33/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K H05B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 553 950 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 4 August 1993 (1993-08-04) claims 1,11; examples 31,33,34	1-51
X	US 5 536 588 A (MAITO KATSUYUKI) 16 July 1996 (1996-07-16) Compounds 2,3,5,6 column 7, line 27 -column 8, line 12 -/--	1-51
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
9 March 2004		24/03/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 81 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Saldamli, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/US 03/32047

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199329 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 1993-229840 XP002272926 -& JP 05 152072 A (RICOH KK), 18 June 1993 (1993-06-18) abstract figures 5,7,8 column 10, line 22 - line 25 -----	1-51
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199336 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 1993-285415 XP002272927 -& JP 05 202011 A (TOSHIBA KK), 10 August 1993 (1993-08-10) abstract Compounds 3,5,7 -----	1-23, 45-51
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199422 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E14, AN 1994-178737 XP002272928 -& JP 06 096860 A (TOSHIBA KK), 8 April 1994 (1994-04-08) abstract Compound 2 -----	1-23, 45-51

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 03/32047**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 03 82047

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-23, 45-51

an organic electroluminescent compound of formula I, an organic electroluminescent device comprising the same compound and a method of making thereof.

2. Claims: 24-44

a composition comprising a first compound according to formula I and a second compound selected from the given list

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 03/32047

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0553950	A	04-08-1993	JP 3237905 B2	10-12-2001
			JP 6036877 A	10-02-1994
			EP 0553950 A2	04-08-1993
			JP 3476855 B2	10-12-2003
			JP 5326146 A	10-12-1993
			US 5343050 A	30-08-1994
US 5536588	A	16-07-1996	JP 6122277 A	06-05-1994
JP 5152072	A	18-06-1993	JP 2786038 B2	13-08-1998
			US 5382477 A	17-01-1995
JP 5202011	A	10-08-1993	NONE	
JP 6096860	A	08-04-1994	NONE	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	H 0 5 B 33/14	B
	H 0 5 B 33/22	B

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ジェイムズ・ジー・ベントセン
 アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

(72) 発明者 ニコラス・ピー・ゴブレン
 アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

(72) 発明者 インボ・リ
 アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

(72) 発明者 ラルフ・アール・ロバーツ
 アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB12 AB18 DB03 EA02 FA01
 4C056 AA01 AB02 AC07 AD01 AE03 FA11 FB01 FC01
 4C063 AA03 BB06 CC58 DD08 EE10