

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6144380号
(P6144380)

(45) 発行日 平成29年6月7日(2017.6.7)

(24) 登録日 平成29年5月19日(2017.5.19)

| (51) Int.Cl. | | F I | |
|--------------------|------------------|-------------|-----|
| C07D 307/91 | (2006.01) | C07D 307/91 | CSP |
| C09K 11/06 | (2006.01) | C09K 11/06 | 635 |
| H01L 51/50 | (2006.01) | H05B 33/14 | B |

請求項の数 6 外国語出願 (全 54 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2016-50615 (P2016-50615) | (73) 特許権者 | 503055897 |
| (22) 出願日 | 平成28年3月15日 (2016.3.15) | | ユニバーサル ディスプレイ コーポレイ ション |
| (62) 分割の表示 | 特願2010-520310 (P2010-520310) の分割 | | アメリカ合衆国、ニュージャージー、ユー イング、 フィリップス ブールバード |
| 原出願日 | 平成20年8月7日 (2008.8.7) | | 375 |
| (65) 公開番号 | 特開2016-121181 (P2016-121181A) | (74) 代理人 | 100108453 |
| (43) 公開日 | 平成28年7月7日 (2016.7.7) | | 弁理士 村山 靖彦 |
| 審査請求日 | 平成28年3月17日 (2016.3.17) | (74) 代理人 | 100064908 |
| (31) 優先権主張番号 | 60/963, 944 | | 弁理士 志賀 正武 |
| (32) 優先日 | 平成19年8月8日 (2007.8.8) | (74) 代理人 | 100110364 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | 弁理士 実広 信哉 |
| (31) 優先権主張番号 | 61/017, 506 | | |
| (32) 優先日 | 平成19年12月28日 (2007.12.28) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |

最終頁に続く

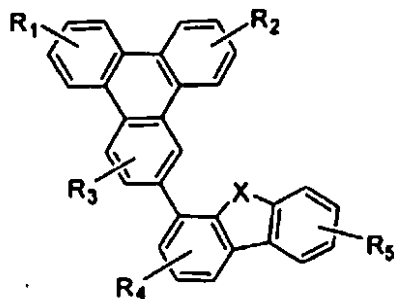
(54) 【発明の名称】 トリフェニレン基を含むベンゾ縮合チオフェンまたはベンゾ縮合フラン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下：

【化1】

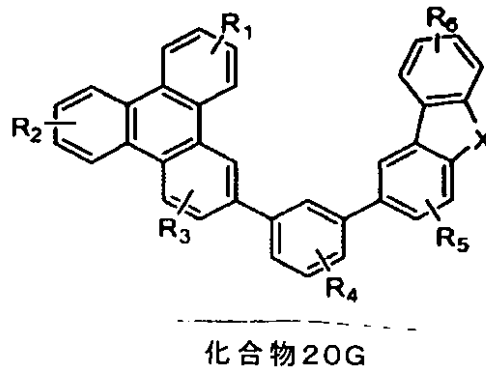
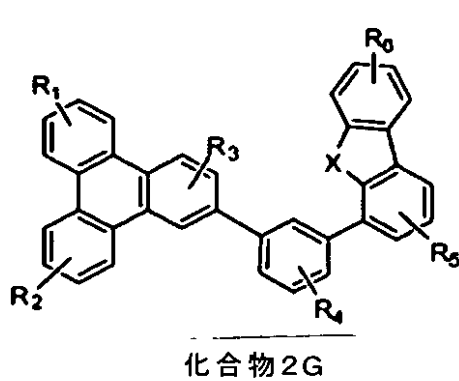


化合物1G

(式中、Xは、Oであり、

R₁、R₂、およびR₃は、存在せず；R₄およびR₅は、モノ置換を表すか、あるいは存在せず；R₄およびR₅は、フェニルである)；および

【化2】



10

(式中、Xは、0であり、

R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は、存在せず；

R_5 および R_6 は、モノ置換を表すか、あるいは存在せず；

R_5 および R_6 は、フェニルである)

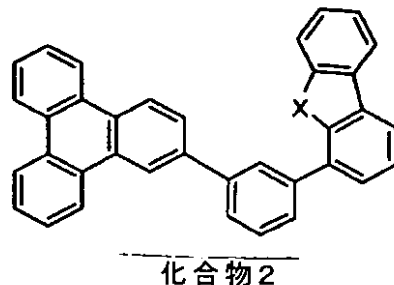
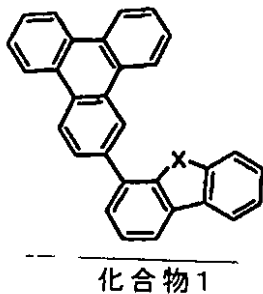
からなる群から選択される構造で表される、化合物。

【請求項2】

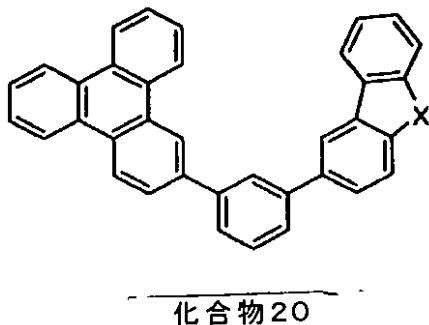
以下：

20

【化3】



30



40

(式中、Xは、0である)

からなる群から選択される、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

アノード、

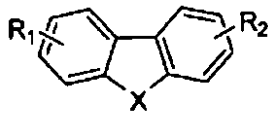
カソード、および

前記アノードと前記カソードとの間に配置された有機層を含む有機発光デバイスであって、

前記有機層が、以下の構造式(VI)：

50

【化4】



式(VI)

10

(式中、Xは、Oであり；

R_1 は、 Ar_1 -または Ar_1-Ar_2 -であり、 R_2 は存在せず；

Ar_1 はトリフェニレンであり、 Ar_2 は、ベンゼンまたはビフェニルである)

で表される化合物を含む、有機発光デバイス。

【請求項4】

前記有機層が、発光層である、請求項3に記載のデバイス。

【請求項5】

前記有機層が、燐光発光材料をさらに含む、請求項4に記載のデバイス。

【請求項6】

前記燐光発光材料がイリジウム錯体である、請求項5に記載のデバイス。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2007年8月8日に提出した米国特許仮出願第60/963,944号、2007年12月28日に提出した米国特許仮出願第61/017,506号、および2007年12月28日に提出した米国特許仮出願第61/017,391号に対する優先権を主張し、これらの開示をその全体について参照により本明細書に明確に援用する。本発明は、2007年12月28日に提出した国際出願第PCT/US07/89131号にも関連する。

【0002】

30

特許請求の範囲に記載した発明は、共同の大学・企業研究契約に関わる1つ以上の以下の団体：ミシガン大学評議会、プリンストン大学、サザン・カリフォルニア大学、およびユニバーサルディスプレイコーポレーションにより、1つ以上の団体によって、1つ以上の団体のために、および/または1つ以上の団体と関係して行われた。上記契約は、特許請求の範囲に記載された発明がなされた日およびそれ以前に発効しており、特許請求の範囲に記載された発明は、前記契約の範囲内で行われた活動の結果としてなされた。

【0003】

本発明は、ベンゾ縮合チオフェン化合物および/またはベンゾ縮合フラン化合物と、トリフェニレンとを有する、新規な有機材料に関する。特に、この材料は、ジベンゾチオフェンおよび/またはベンゾフランと、トリフェニレンとを有する。本材料は、発光デバイス(OLED)に有用であり得る。

40

【背景技術】

【0004】

有機材料を利用するオプトエレクトロニクスデバイスは、多くの理由によりますます望ましいものとなってきている。このようなデバイスを作るために用いられる多くの材料は比較的安価であり、したがって有機オプトエレクトロニクスデバイスは、無機デバイスに対して、コスト上の優位性を潜在的に有している。加えて、有機材料固有の特性、例えばその柔軟性は、これらを、柔軟な基材上への製作などの特定用途に非常に適したものにし得る。有機オプトエレクトロニクスデバイスの例には、有機発光デバイス(OLED)、有機光トランジスタ、有機光電池、および有機光検出器が含まれる。OLEDについては、

50

有機材料は、従来の材料に対して性能上優位性をもちうる。例えば、有機発光層が発光する波長は、一般に、適切なドーパントで容易に調節することができる。

【0005】

OLEDはそのデバイスに電圧が加えられたときに発光する有機薄膜を利用する。OLEDは、フラットパネルディスプレイ、照明、およびバックライトなどの用途において使用される、益々関心を引く技術になりつつある。いくつかのOLED材料および構成が米国特許第5844363号、米国特許第6303238号、および米国特許第5707745号（これらの全体を参照により本明細書に援用する）に記載されている。

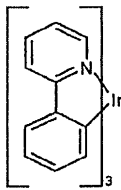
【0006】

燐光発光分子の1つの用途は、フルカラーディスプレイである。このようなディスプレイには、工業的標準により、「飽和した」色と呼ばれる特定の色を発光するよう調節された画素が求められる。特に、これらの標準は、飽和した赤、緑、および青の画素が求められる。色は、当分野で公知なCIE座標を用いて測定することができる。

【0007】

緑色発光分子の1つの例は、以下の構造を有するトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(ppy)₃)である。

【化1】



【0008】

この式（および本明細書の以下の式）において、窒素から金属（ここではIr）への配位結合を直線で示した。

【0009】

本明細書では、「有機」という用語は、有機オプトエレクトロニクスデバイスを製造するために使用され得るポリマー材料、さらには低分子（small molecule）有機材料を含む。「低分子」はポリマーではない任意の有機材料を表し、「低分子」は、実際にはかなり大きいこともあり得る。低分子はいくつかの場合には繰返し単位を含み得る。例えば、置換基として長鎖アルキル基を用いても、分子は「低分子」類から除外されない。低分子はまた、例えば、ポリマー骨格上のペンダント基として、または骨格の一部として、ポリマーに組み込まれてもよい。低分子はまた、コア部分上に構築される一連の化学物質の殻からなる dendrimer のコア部分として用いることもできる。Dendrimer のコア部分は低分子の蛍光または燐光発光体であり得る。Dendrimer は「低分子」であり得るし、OLEDの分野で現在使用されているすべての dendrimer は低分子であると考えられている。

【0010】

本明細書では、「上部（トップ）」は、基板から最も遠いことを意味し、「下部（ボトム）」は基板に最も近いことを意味する。第1層が、第2層の「上方に配置される」と記載される場合、この第1層は基板からより離れて配置される。第1層が第2層「と物理的に接触している」と特に断らないかぎり、第1層と第2層との間に別の層が存在し得る。例えば、カソードは、様々な有機層が間に存在しているとしても、アノードの「上方に配置される」と記載され得る。

【0011】

本明細書では、「溶液処理可能」は、溶液または懸濁し形態のいずれかで、液体媒体に溶解させる、分散させる、もしくは移行させる、かつ/または液体媒体から堆積させることができることを意味する。

【0012】

配位子は、それが発光物質の光活性特性に寄与すると考えられる場合、「光活性」と呼ば

10

20

30

40

50

れる。

【0013】

OLEDについてのさらなる詳細、および上述した定義は、米国特許第7279704号に記載されており、その全体を本明細書に組み込む。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】米国特許第5844363号

【特許文献2】米国特許第6303238号

【特許文献3】米国特許第5707745号

10

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】Nature, vol.395, 151~154頁, 1998

【非特許文献2】Appl. Phys. Lett., vol.75, No.3, 4~6頁(1999)

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0016】

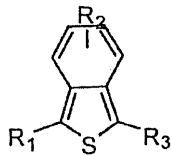
トリフェニレンを有するベンゾ縮合チオフェン化合物を提供する。これらの化合物は、有機発光デバイスにおいて有用であり得る。これらの化合物は、有機発光デバイスの発光層のホスト、促進層の材料、あるいは両方の材料として特に有用である。

20

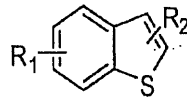
【0017】

トリフェニレンを有するベンゾ縮合チオフェン化合物の例には、式(I)、式(II)、式(III)の構造を有する化合物が含まれる。

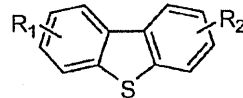
【化2】



Formula (I)



Formula (II)



Formula (III)

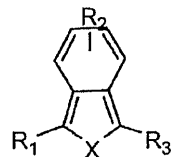
30

R_1 、 R_2 、および R_3 は、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルケニル、アルキニル、アリールアルキル、アリール、ヘテロアリール、および水素から独立に選択される。各 R_1 、 R_2 、および R_3 は、多数の置換を表すことができる。 R_1 、 R_2 、および R_3 の少なくとも1つは、トリフェニレン基を含む。このトリフェニレン基は、式(I)、式(II)、式(III)の構造に直接結合していてもよいが、トリフェニレン基と、式(I)、式(II)、式(III)の構造との間に「スペーサー」が存在していてもよい。

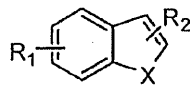
【0018】

トリフェニレンを有するベンゾ縮合チオフェンまたはトリフェニレンを有するベンゾ縮合フランの例には、下記構造の化合物が含まれる。

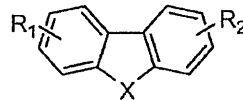
【化3】



Formula (IV)



Formula (V)



Formula (VI)

40

Xは、SまたはOである。好ましくは、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、 C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、O Ar_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C(C_nH_{2n+1})_2$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 、 $C_nH_{2n-Ar_1}$ からなる群から独立に選択される非縮合置換基であるか、あるいは非置換を表す。 R_1 、 R_2 、および R_3 のそれぞれは、モノ、ジ、トリ、またはテトラ置換を表していてもよい

50

。nは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、または10である。Ar₁およびAr₂は、ベンゼン、ピフェニル、ナフタレン、トリフェニレン、カルバゾール、およびこれらのヘテロ芳香族類似体からなる群から独立に選択される。R₁、R₂、およびR₃の少なくとも1つは、トリフェニレン基を含む。

【0019】

トリフェニレンを有するベンゾ縮合チオフェン化合物およびトリフェニレンを有するベンゾ縮合フラン化合物のより特定の例には、本明細書に記載する化合物1G~48Gおよび化合物1~48が含まれる。これらの化合物は、有機発光デバイスの発光層のホスト、促進層の材料、あるいは両方の材料として特に有用である。

【図面の簡単な説明】

10

【0020】

【図1】図1は、有機発光デバイスを示す。

【図2】図2は、別個の電子輸送層をもたない倒置型有機発光デバイスを示す。

【図3】図3は、トリフェニレンを有するベンゾ縮合チオフェンおよび/またはベンゾ縮合フラン化合物を示す。

【発明を実施するための形態】

【0021】

一般に、OLEDは、アノードとカソードとの間に配置され、これらに電気的に接続された少なくとも1つの有機層を備える。電流が流れると、(複数であってもよい)有機層に、アノードは正孔(ホール)を注入し、カソードは電子を注入する。注入されたホールと電子はそれぞれ、反対に帯電した電極に向かって移動する。電子とホールが同じ分子に局在したときに、「励起子」(励起エネルギー状態を有する局在化した電子-ホール対である)が形成される。励起子が光放出機構により緩和するとき光が放出される。ある場合には、この励起子は、エキシマーまたはエキシプレックスに局在化されることがある。非放射的機構、例えば熱緩和もまた起こり得るが、通常は好ましくないと考えられている。

20

【0022】

初期のOLEDでは、例えば、米国特許第4769292号(その全体を参照により援用する)に開示されているように、一重項状態から発光する(「蛍光」)発光分子が用られていた。蛍光発光は一般に、10ナノ秒未満の時間範囲で起こる。

【0023】

30

より最近、三重項状態から発光する(「燐光」)発光材料を有するOLEDが実証された。Baldoらの「Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices」、Nature, vol.395, 151~154頁, 1998(「Baldo-I」)、および、Baldoらの「Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence」、Appl. Phys. Lett., vol.75, No.3, 4~6頁(1999)(「Baldo-II」)については、その全体を参照により援用する。燐光については、その全体を参照により援用する米国特許第7279704号の第5~6欄により詳細に記載されている。

【0024】

図1は、有機発光デバイス100を示している。この図は、必ずしも一定の縮尺で描かれていない。デバイス100は、基板110、アノード115、ホール注入層120、ホール輸送層125、電子阻止層130、発光層135、ホール阻止層140、電子輸送層145、電子注入層150、保護層155、およびカソード160を含み得る。カソード160は、第1導電層162および第2導電層164を有する複合カソードである。デバイス100は、記載した層を順次、堆積させることによって製造できる。これらのさまざまな層の特性および機能は、例示材料と共に、米国特許第7279704号の第6~10欄により詳細に記載されている(この記載を本明細書に参照により組み込む)。

40

【0025】

これらの層のより多くの例が入手可能である。例えば、柔軟性があり透明である基材-アノードの組合せが、米国特許第5844363号に開示されている(この記載全体を本明細書に参照により組み込む)。p-ドープ型ホール輸送層の例は、50:1のモル比でF

50

4 - T C N Qによりドーブされたm - M T D A T Aであり、参照によりその全体を本明細書に組み込む米国特許出願公開第2003/0230980号に開示されている。発光材料およびホスト材料の例は、参照によりその全体を本明細書に組み込むThompsonらの米国特許第6303238号に開示されている。n - ドーブ型電子輸送層の例は、1 : 1のモル比でL iによりドーブされたB P h e nであり、参照によりその全体を本明細書に組み込む米国特許出願公開第2003/0230980号に開示されている。参照によりその全体を本明細書に組み込む米国特許第5703436号および同第5707745号は、スパッタリングにより堆積させた透明で導電性のI T O層が上に重なったM g : A gなどの金属の薄層を有する複合カソードを含むカソードの例を開示している。阻止層の理論と使用は、米国特許第6097147号および米国特許出願公開第2003/0230980号号（これら全体を参照により援用する）に、より詳細に記載されている。注入層の例は、参照によりその全体を本明細書に組み込む米国特許出願公開第2004/0174116号に開示されている。保護層についての記述は、参照によりその全体を本明細書に組み込む米国特許出願公開第2004/0174116号に開示されている。「促進層」は、デバイスにおいて、上述した阻止層と同じ地位を占め、阻止機能またはデバイスの性能を高める他の機能を有し得る。

10

【0026】

図2は、倒置型(inverted)O L E D 200を示している。このデバイスは、基板210、カソード215、発光層220、ホール輸送層225、およびアノード230を含む。デバイス200は記載した層を順次、堆積させることによって製造できる。最も普通のO L E Dの構成はアノードの上方に配置されたカソードを有し、デバイス200はアノード230の下方に配置されたカソード215を有するので、デバイス200を「倒置型」O L E Dと呼ぶことができる。デバイス100に関して記載したものと同様の材料を、デバイス200の対応する層に使用できる。図2は、デバイス100の構造からどのようにいくつかの層を省けるかの1つの例を提供している。

20

【0027】

図1および図2に例示した簡単な層状構造は、非限定的な例として与えたものであり、本発明の実施形態は多様な他の構造と関連して使用され得ることが理解される。記載した具体的な材料および構造は本来例示であり、他の材料および構造も使用できる。実用的なO L E Dは、設計、性能、およびコスト要因に基づいて、様々なやり方で、上記の記載された様々な層を組み合わせることによって、あるいは、いくつかの層は完全に省くことによって実現できる。具体的に記載されていない他の層もまた含まれ得る。具体的に記載したもの以外の材料を用いてもよい。本明細書に記載されている例の多くは単一の材料を含むものとして様々な層に記載しているが、材料の組合せ（例えばホストおよびドーパントの混合物、またはより一般的には混合物）を用いてもよいことが理解される。また、層は様々な副層(sublayer)を有してよい。本明細書において様々な層に与えられている名称は、厳格に限定することを意図するものではない。例えば、デバイス200において、ホール輸送層225はホールを輸送し且つ発光層220にホールを注入するので、ホール輸送層として、あるいはホール注入層としても記載され得る。一実施形態において、O L E Dは、カソードとアノードとの間に配置された「有機層」を有するとして記述され得る。この有機層は、単一の層を含んでいても、例えば図1および図2に関連して記載した様々な有機材料の複数の層をさらに含んでいてもよい。

30

40

【0028】

具体的に記載されていない構造および材料、例えば、Friendらの米国特許第5247190号（その全体を参照により援用する）に開示されているようなポリマー材料で構成されるO L E D (P L E D) なども使用することができる。さらなる例として、単一の有機層を有するO L E Dが使用され得る。O L E Dは、例えば、Forrestらの米国特許第5707745号（その全体を参照により援用する）に記載されているように、積層されてもよい。O L E Dの構造は、図1および図2に示されている簡単な層状構造から逸脱していてもよい。例えば、基板は、光取出し(out-coupling)を向上させるために、角度の付いた

50

反射表面、例えば、Forrestらの米国特許第6091195号(その全体を参照により援用する)に記載されているメサ構造、および/またはBulovicらの米国特許第5834893号(その全体を参照により援用する)に記載されているピット構造などを含み得る。

【0029】

特に断らないかぎり、様々な実施形態の層のいずれも、何らかの適切な方法によって堆積され得る。有機層については、好ましい方法には、熱蒸着(thermal evaporation)、インクジェット(例えば、米国特許第6013982号および米国特許第6087196号(それら全体を参照により援用する)に記載されている)、有機気相成長(organic vapor phase deposition、OVPD)(例えば、Forrestらの米国特許第6337102号(その全体を参照により援用する)に記載されている)、ならびに有機気相ジェットプリンティング(organic vapor jet printing、OVJP)による堆積(例えば、米国特許出願第10/233470号(その全体を参照により援用する)に記載されている)が含まれる。他の適切な堆積方法には、スピンコーティングおよび溶液に基づく他の方法が含まれる。溶液に基づく方法は、好ましくは、窒素または不活性雰囲気中で実施される。他の層については、好ましい方法には熱蒸着が含まれる。好ましいパターンニング方法には、マスクを通しての堆積、低温溶接(cold welding)(例えば、米国特許第6294398号および米国特許第6468819号(それら全体を参照により援用する)に記載されている)、ならびにインクジェットおよびOVJPなどの堆積方法のいくつかに関連するパターンニングが含まれる。他の方法を用いてもよい。堆積される材料は、それらを特定の堆積方法に適合させるために改変されてもよい。例えば、分岐または非分岐の、好ましくは少なくとも3個の炭素を含むアルキルおよびアリール基などの置換基が、溶液加工性を高めるために、小分子に用いることができる。20個以上の炭素を有する置換基を用いてもよいが、3~20個の炭素が好ましい範囲である。非対称材料はより小さな再結晶化傾向を有し得るため、非対称構造を有する材料は、対称構造を有する材料よりも良好な溶液加工性を有し得る。 dendrimer置換基を用いて、小分子の溶液加工性を高めてもよい。

【0030】

本発明の実施形態により製造されたデバイスは、多様な消費者製品に組み込むことができ、これらの製品には、フラットパネルディスプレイ、コンピュータのモニタ、テレビ、広告板、室内もしくは屋外の照明灯および/または信号灯、ヘッドアップディスプレイ、完全透明(fully transparent)ディスプレイ、フレキシブルディスプレイ、レーザープリンタ、電話機、携帯電話、携帯情報端末(personal digital assistant、PDA)、ラップトップコンピュータ、デジタルカメラ、カムコーダ、ビューファインダー、マイクロディスプレイ、乗り物、大面積壁面(large area wall)、映画館またはスタジアムのスクリーン、あるいは標識が含まれる。パッシブマトリクスおよびアクティブマトリクスを含めて、様々な制御機構を用いて、本発明により製造したデバイスを制御することができる。デバイスの多くは、18 から30、より好ましくは室温(20~25)などの、人にとって快適な温度範囲において使用することが意図されている。

【0031】

本明細書に記載した材料および構造は、OLED以外のデバイスにも用途があり得る。例えば、有機太陽電池および有機光検出器などの他のオプトエレクトロニクスデバイスは、これらの材料および構造を用い得る。より一般的に、有機デバイス(例えば有機トランジスタなど)に、これらの材料および構造を用いることができる。

【0032】

ハロ、ハロゲン、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールアルキル、複素環基、アリール、およびヘテロアリールの用語は、当分野で知られており、参照により本明細書に組み込む米国特許第7279704号の第31~32欄に定義されている。

【0033】

トリフェニレンを有するベンゾ縮合チオフエンを含む化合物を提供する。トリフェニレンは、高い三重項エネルギーと、かなり高い 共役系と、第一の一重項と第一の三重項準位

10

20

30

40

50

との間はかなり小さなエネルギー差とを有する多環式芳香族炭化水素である。このことは、トリフェニレンが、同様の三重項エネルギーを有するその他の芳香族化合物（例えば、ビフェニル）と比較して、かなり容易に利用可能なHOMO準位およびLUMO準位を有することを示している。ホストとしてトリフェニレンおよびその誘導体を用いることの利点は、それが、赤、緑、そして青色リン光ドーパントにさえ適合し、エネルギーの失活なしに高い効率を得ることができることである。トリフェニレンホストを用いて高効率かつ安定なPHOLEDを提供することができる。KwongおよびAlleyeneの「Triphenylene Hosts in Phosphorescent Light Emitting Diodes」、米国特許第2006/0280965号（2006年、60頁）を参照されたい。ベンゾ縮合チオフェンは、ホール輸送有機半導体として用いることができる。加えて、ベンゾチオフェン類、すなわちジベンゾ[b,d]チオフェン（以下、「ジベンゾチオフェン」と呼ぶ）、ベンゾ[b]チオフェン、およびベンゾ[c]チオフェンの三重項エネルギーは、比較的高い。ベンゾ縮合チオフェンとトリフェニレンとの組合せは、PHOLEDにおけるホストとして有利であり得る。より具体的には、ベンゾ縮合チオフェンは、電子輸送性よりホール輸送性が高く、トリフェニレンは、ホール輸送性より電子輸送性が高い。したがって、これらの2つの部分を1つの分子内で組み合わせることによって、改良された電荷バランスがもたらされ、使用寿命、効率、および低電圧の点でデバイスの性能を改良し得る。これらの2つの部分の様々な化学連結基を用いて、得られる複合体の特性を調整して、特定の燐光発光、デバイス構造、および/または製造法のために最も適切なものにするすることができる。例えば、m-フェニレン連結基により、より高い三重項エネルギーおよびより高い溶解性がもたらされることが期待される一方、p-フェニレン連結基により、より低い三重項エネルギーおよびより低い溶解性がもたらされることが期待される。

10

20

【0034】

ベンゾ縮合チオフェンの特性と同様に、ベンゾ縮合フランも、典型的に、比較的高い三重項エネルギーを有するホール輸送性材料である。ベンゾ縮合フランの例には、ベンゾフランおよびジベンゾフランが含まれる。したがって、トリフェニレンとベンゾフランとを両方含有する材料は、PHOLEDのホストまたはホール阻止材料として有利に用いることができる。これらの2つの基を有する化合物により、改良された電子安定性がもたらされ得、デバイスの安定性および低電圧での効率性が改良され得る。トリフェニレンを有するベンゾ縮合フラン化合物の特性は、トリフェニレンとベンゾフランとを連結するさまざまな化学連結基を用いることによって必要に応じて調整することができる。

30

【0035】

これらの化合物は、必ずしもトリフェニレン、ベンゾ縮合チオフェン、およびベンゾ縮合フランではなくてもよい基で置換されていてよい。好ましくは、トリフェニレンと、ベンゾ縮合チオフェンまたはベンゾ縮合フランとを有する利益を維持するのに十分な高い三重項エネルギーを有する化合物の置換基として用いられる任意の基である（すなわち、置換基の三重項エネルギーが、トリフェニレン、ベンゾ縮合チオフェン、およびベンゾ縮合フランの高い三重項エネルギーを保持する）。本化合物の置換基として用いるこのような基の例には、 C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C-C_nH_{2n+1}$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 、 $C_nH_{2n}-Ar_1$ からなる群から独立に選択される非縮合置換基から選択される任意の置換基が含まれるが、非置換であってもよい。式中、 n は、1、2、3、4、5、6、7、8、9、または10であり、 Ar_1 および Ar_2 が、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、トリフェニレン、カルバゾール、およびこれらのヘテロ芳香族類似体からなる群から独立に選択される。本明細書に記載の化合物は、青色燐光発光材料を有するデバイスにおける用途に好適であるために十分高い三重項エネルギーを有する。

40

【0036】

本明細書に記載の化合物の置換基は、非縮合であり、これらの置換基はトリフェニレン、ベンゾ縮合チオフェン、またはベンゾ縮合フランに縮合していない。これらの置換基は、場合により互いに融合（すなわち、互いに縮環）してよい。

【0037】

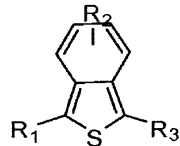
50

デバイスの安定性および効率性の改良に加えて、本明細書で提供する材料は、改善されたデバイスのフィルム形成性を、蒸着（気相成長）法および溶液加工法の両方法によって製造される際にもたらす。特に、改良された製造方法を可能にする材料は、そこにトリフェニレン、ベンゾ縮合チオフェン、またはベンゾ縮合フランが結合した中央のピリジン環を有する。改良されたフィルム形成性は、化合物の極性環と非極性環との組合せの結果であると考えられる。

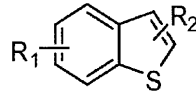
【0038】

トリフェニレンを有するベンゾ縮合チオフェン化合物の例には、式(I)、式(II)、式(III)の構造を有する化合物が含まれる。

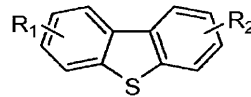
【化4】



Formula (I)



Formula (II)



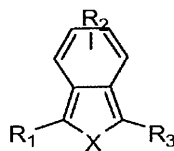
Formula (III)

R_1 、 R_2 、および R_3 は、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルケニル、アルキニル、アリールアルキル、アリール、ヘテロアリール、および水素から独立に選択される。各 R_1 、 R_2 、および R_3 は、多数の置換を表すことができる。 R_1 、 R_2 、および R_3 の少なくとも1つは、トリフェニレン基を含む。このトリフェニレン基は、式(I)、式(II)、式(III)の構造に直接結合していてもよいが、トリフェニレン基と、式(I)、式(II)、式(III)の構造との間に「スペーサー」が存在していてもよい。

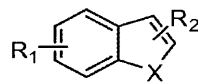
【0039】

トリフェニレンを有するベンゾ縮合チオフェンまたはトリフェニレンを有するベンゾ縮合フランの例には、下記構造の化合物が含まれる。

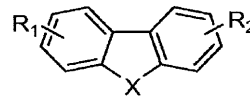
【化5】



Formula (IV)



Formula (V)



Formula (VI)

Xは、SまたはOである。好ましくは、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、 C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C(C_nH_{2n+1})_2$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 、 $C_nH_{2n}-Ar_1$ からなる群から独立に選択される非縮合置換基であるか、あるいは非置換を表す。 R_1 、 R_2 、および R_3 のそれぞれは、モノ、ジ、トリ、またはテトラ置換を表していてもよい。 n は、1、2、3、4、5、6、7、8、9、または10である。 Ar_1 および Ar_2 は、ベンゼン、ピフェニル、ナフタレン、トリフェニレン、カルバゾール、およびこれらのヘテロ芳香族類似体からなる群から独立に選択される。 R_1 、 R_2 、および R_3 の少なくとも1つは、トリフェニレン基を含む。

【0040】

式(I)の構造を有する化合物の例には、以下のものが含まれる：

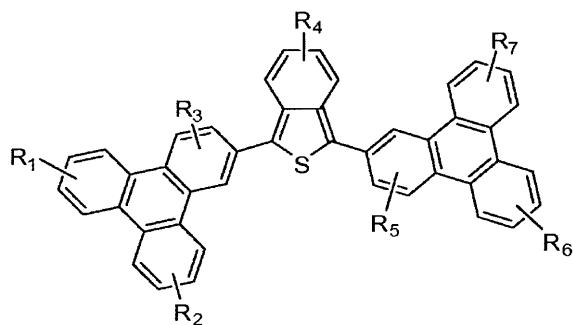
10

20

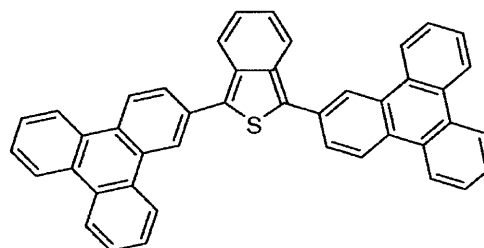
30

40

【化6】



Compound 11'G



Compound 11'

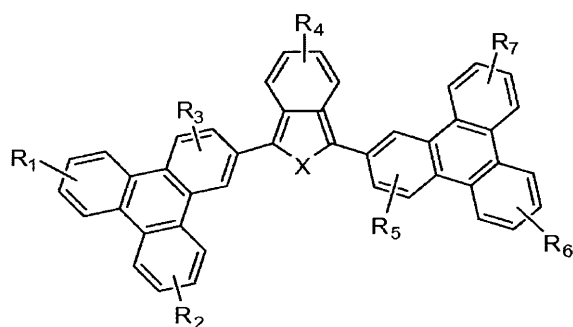
10

$R_1 \sim R_n$ は、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルケニル、アルキニル、アリーラルキル、アリール、およびヘテロアリールから独立に選択されるモノ-、ジ-、またはトリ-置換基であるか、または置換基を有しない。

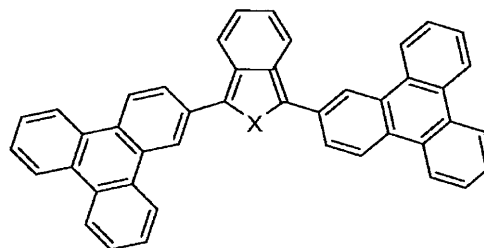
【0041】

式(IV)の構造を有する化合物の例には、以下のものが含まれる：

【化7】



Compound 11G



Compound 11

20

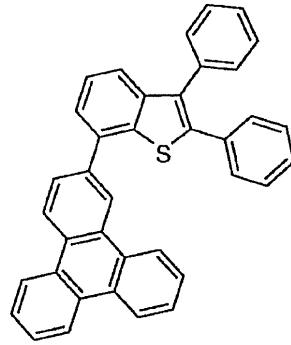
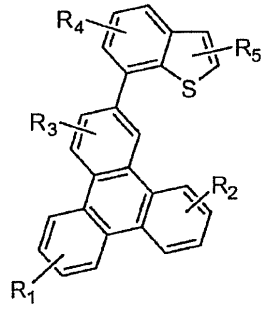
X は、S または O である。好ましくは、X は、S である。好ましくは、 $R_1 \sim R_n$ は、 C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C \equiv C-C_nH_{2n+1}$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 、 $C_nH_{2n}-Ar_1$ からなる群から独立に選択される基であるか、あるいは非置換を表す。 R_1 、 R_2 、および R_3 のそれぞれは、モノ、ジ、トリ、またはテトラ置換を表してよい。n は、1、2、3、4、5、6、7、8、9、または10である。 Ar_1 および Ar_2 は、ベンゼン、ピフェニル、ナフタレン、トリフェニレン、カルバゾール、およびこれらのヘテロ芳香族類似体からなる群から独立に選択される。 R_1 、 R_2 、および R_3 の少なくとも1つは、トリフェニレン基を含む。

30

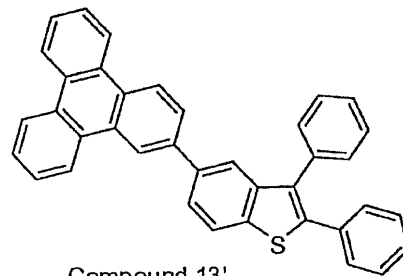
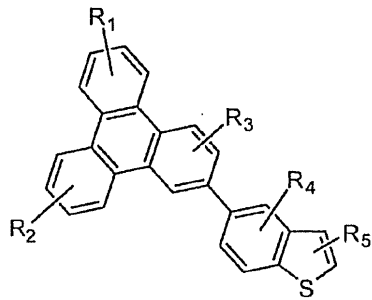
【0042】

式(II)の構造を有する化合物の例には、以下のものが含まれる：

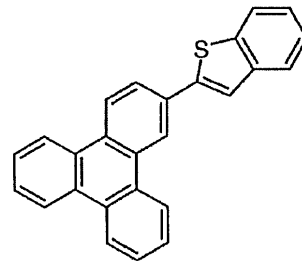
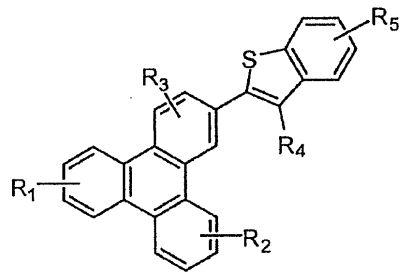
【化 8 A】



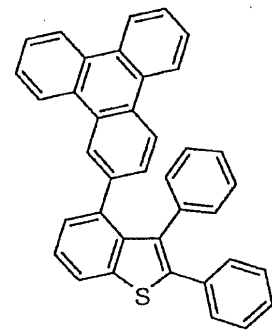
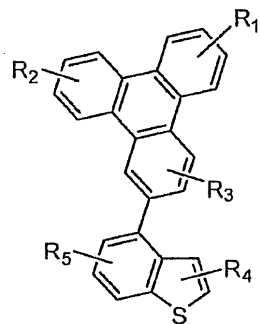
10



20

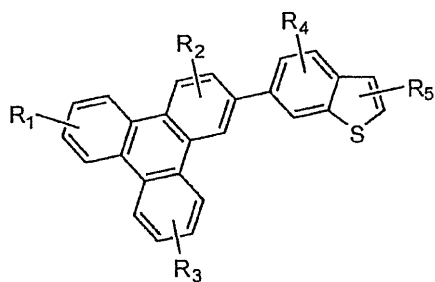


30

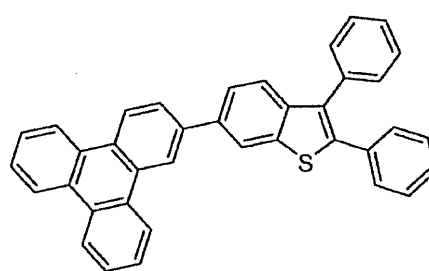


40

【化8B】

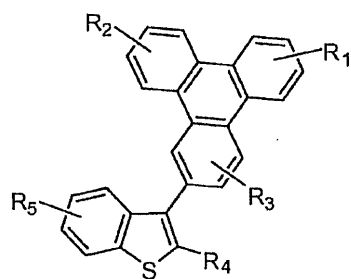


Compound 17'G

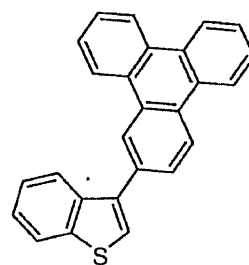


Compound 17'

10



Compound 18'G



Compound 18'

20

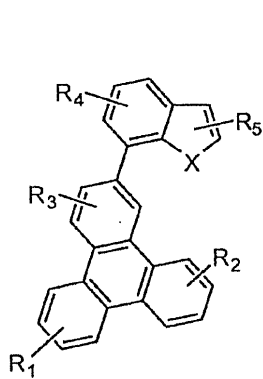
【0043】

$R_1 \sim R_n$ は、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルケニル、アルキニル、アリーラルキル、アリール、およびヘテロアリールから独立に選択されるモノ-、ジ-、またはトリ-置換基であるか、または置換基を有しない。

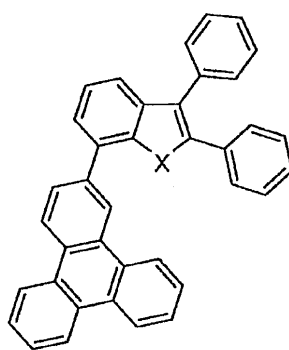
【0044】

式(V)の構造を有する化合物の例には、以下のものが含まれる：

【化9A】

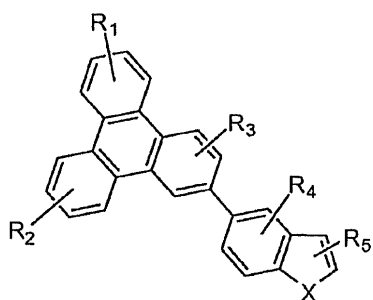


Compound 12G

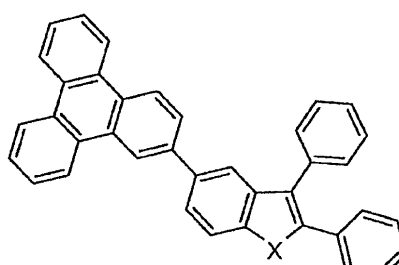


Compound 12

30



Compound 13G

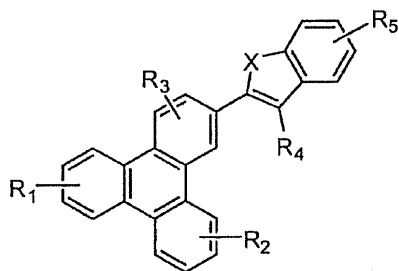


Compound 13

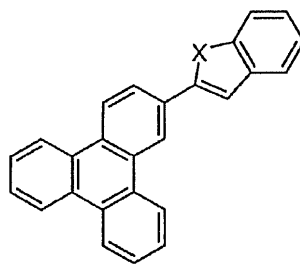
40

50

【化9B】

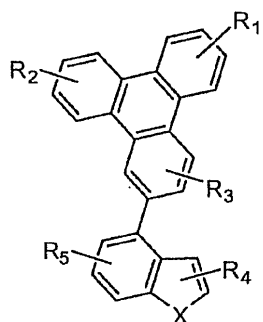


Compound 14G

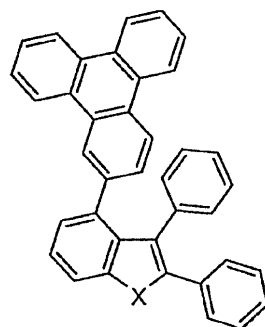


Compound 14

10

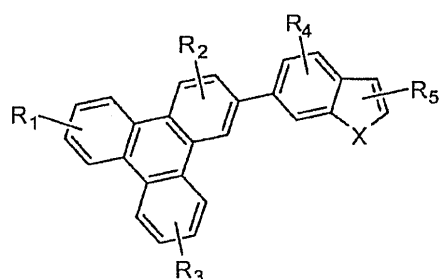


Compound 16G

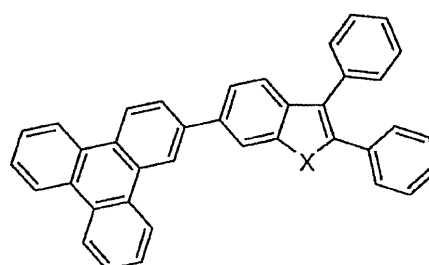


Compound 16

20

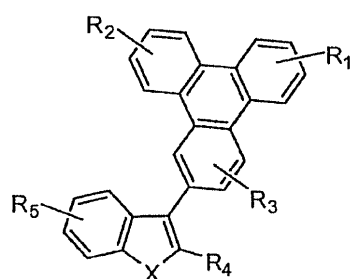


Compound 17G

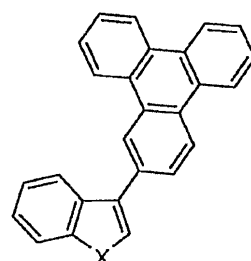


Compound 17

30



Compound 18G



Compound 18

40

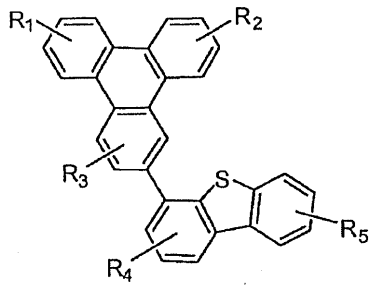
Xは、SまたはOである。好ましくは、Xは、Sである。好ましくは、 $R_1 \sim R_n$ は、 C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C \equiv C-C_nH_{2n+1}$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 、 $C_nH_{2n}-Ar_1$ からなる群から独立に選択される基であるか、あるいは非置換を表す。 $R_1 \sim R_n$ のそれぞれは、モノ、ジ、トリ、またはテトラ置換を表してよい。nは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、または10である。 Ar_1 および Ar_2 は、ベンゼン、ピフェニル、ナフタレン、トリフェニレン、カルバゾール、およびこれらのヘテロ芳香族類似体からなる群から独立に選択される。 R_1 、 R_2 、および R_3 の少なくとも1つは、トリフェニレン基を含む。

【0045】

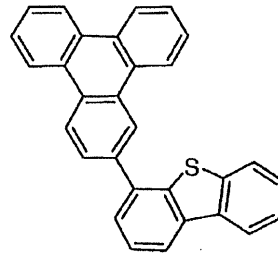
50

式(III)の構造を有する化合物の例には、以下のものが含まれる：

【化10A】

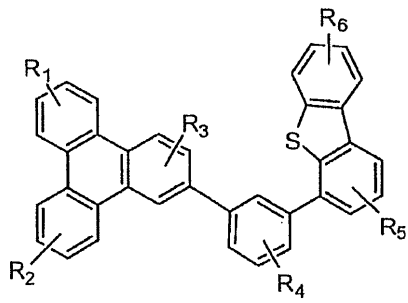


Compound 1'G

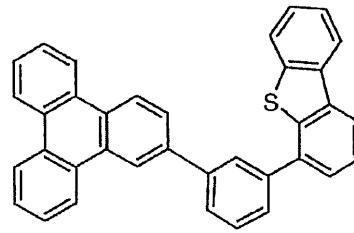


Compound 1'

10

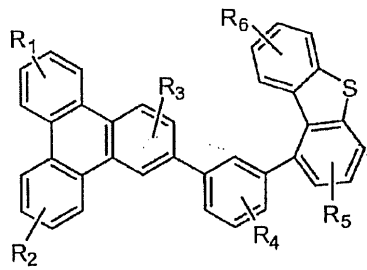


Compound 2'G

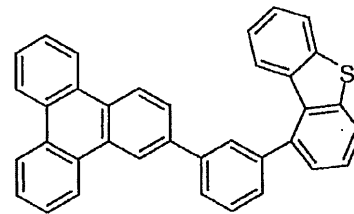


Compound 2'

20

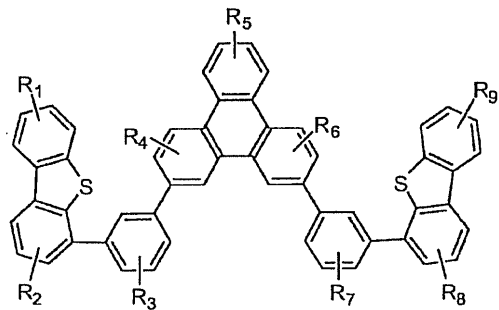


Compound 3'G

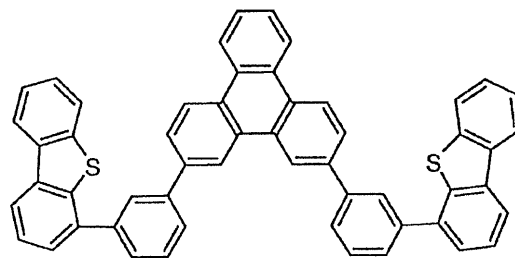


Compound 3'

30



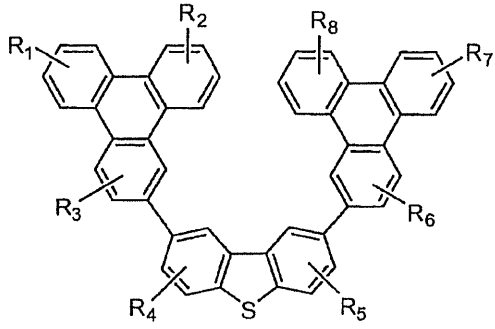
Compound 4'G



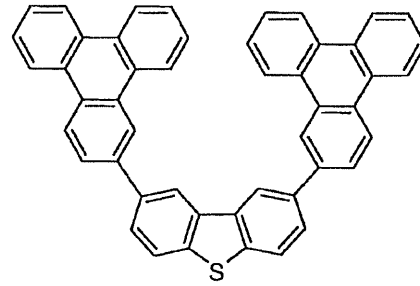
Compound 4'

40

【化10B】

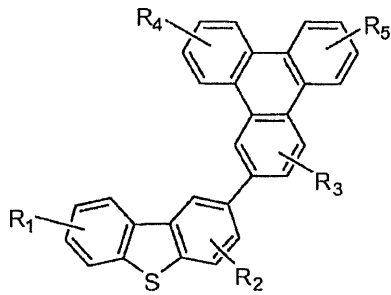


Compound 5'G

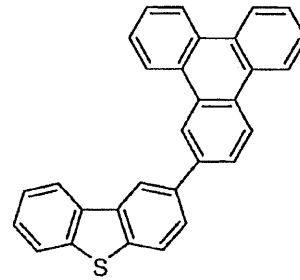


Compound 5'

10

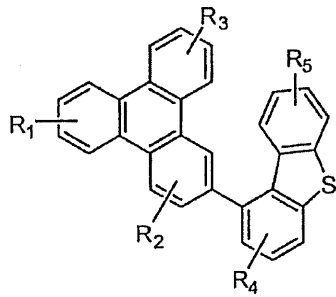


Compound 6'G

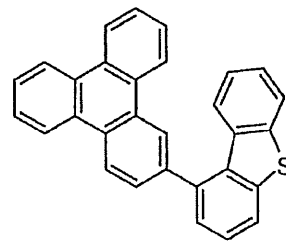


Compound 6'

20

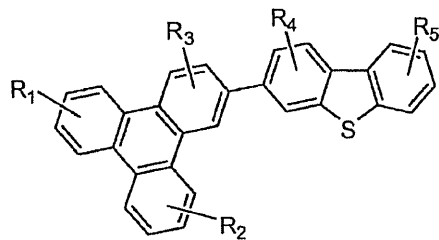


Compound 7'G

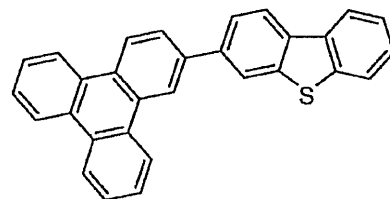


Compound 7'

30



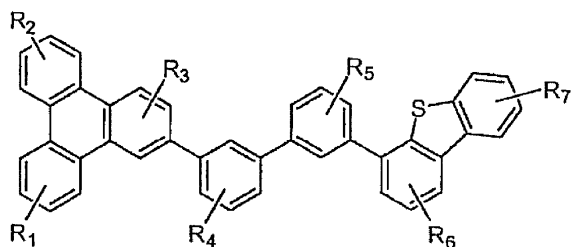
Compound 8'G



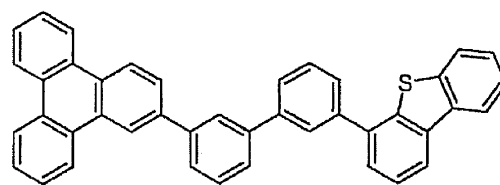
Compound 8'

40

【化10C】

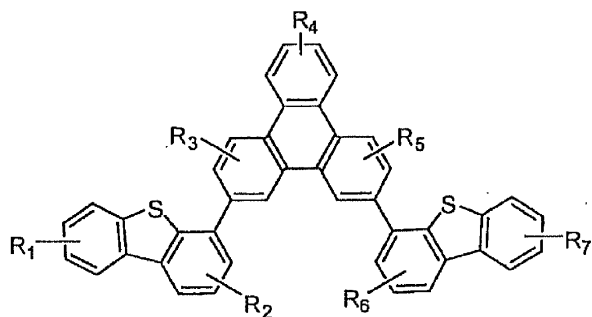


Compound 9'G

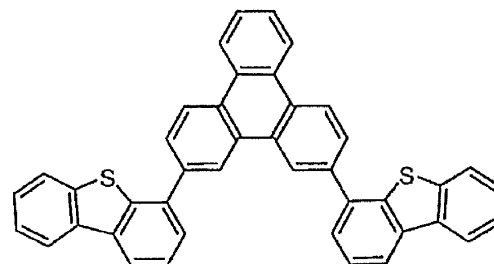


Compound 9'

10

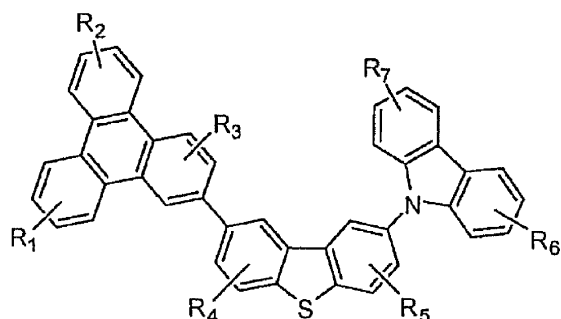


Compound 10'G

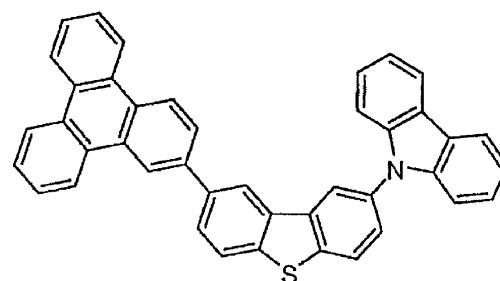


Compound 10'

20



Compound 15'G



Compound 15'

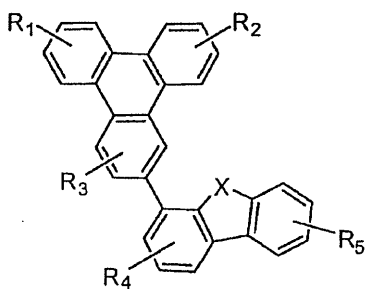
30

$R_1 \sim R_n$ は、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルケニル、アルキニル、アリーラルキル、アリール、およびヘテロアリールから独立に選択されるモノ-、ジ-、またはトリ-置換基であるか、または置換基を有しない。

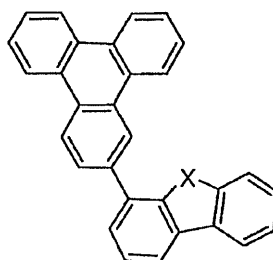
【0046】

式(VI)の構造を有する化合物の例には、以下のものが含まれる：

【化11A】



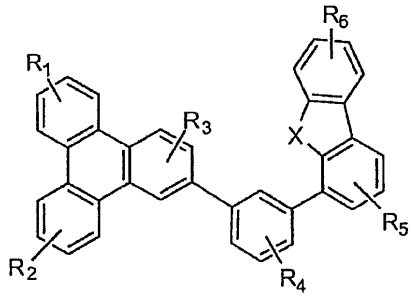
Compound 1G



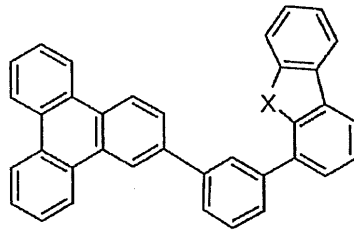
Compound 1

40

【化 1 1 B】

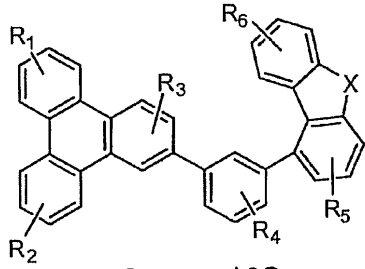


Compound 2G

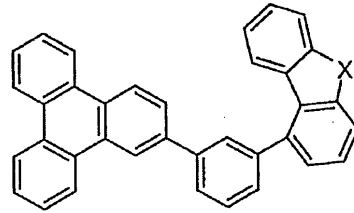


Compound 2

10

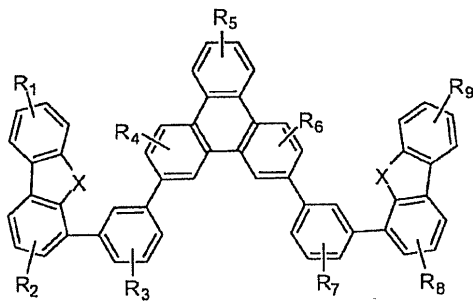


Compound 3G

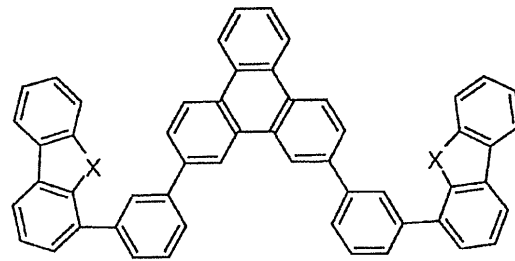


Compound 3

20

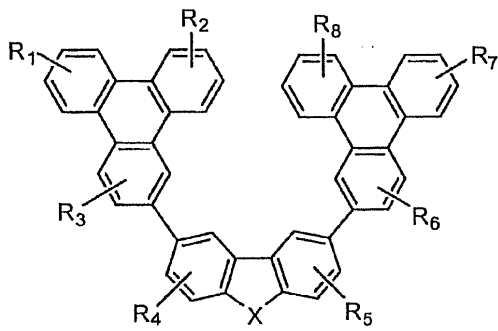


Compound 4G

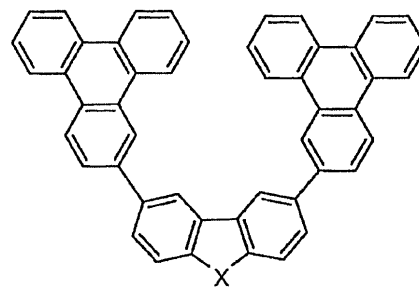


Compound 4

30



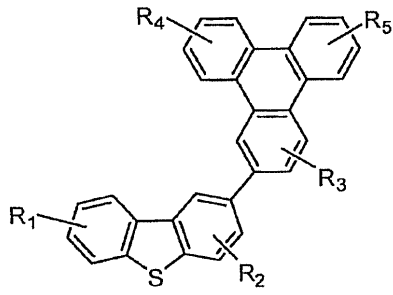
Compound 5G



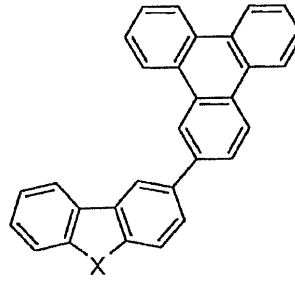
Compound 5

40

【化 1 1 C】

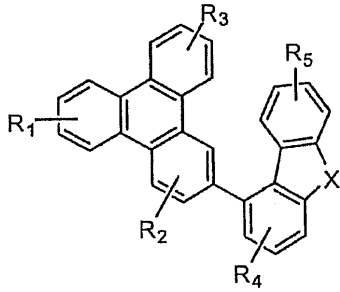


Compound 6G

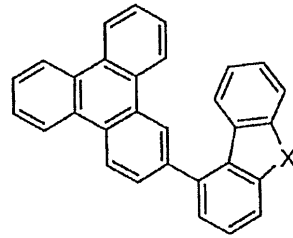


Compound 6

10

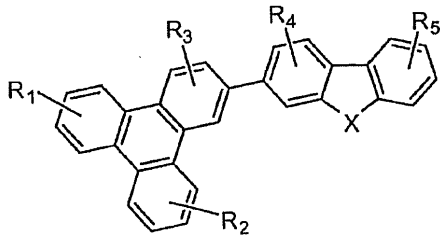


Compound 7G

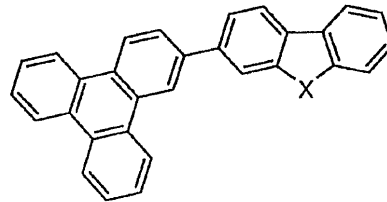


Compound 7

20

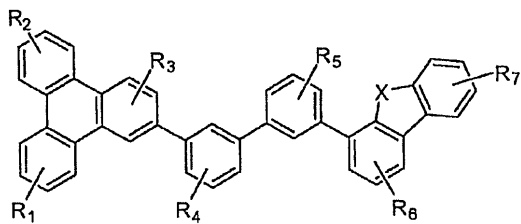


Compound 8G

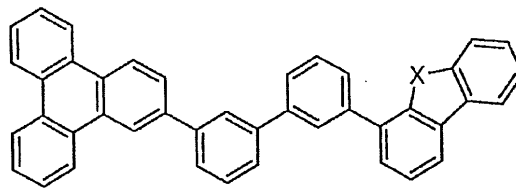


Compound 8

30

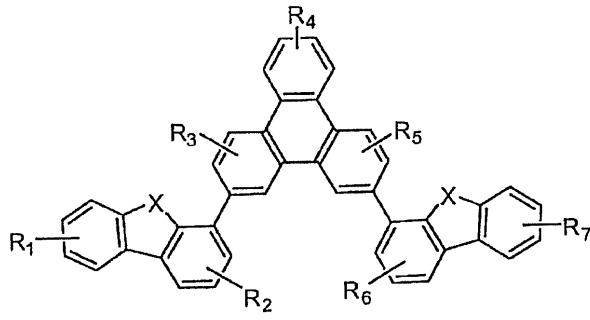


Compound 9G

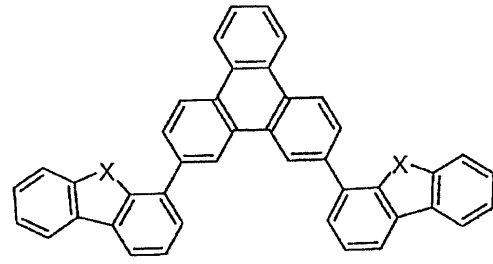


Compound 9

【化 1 1 D】

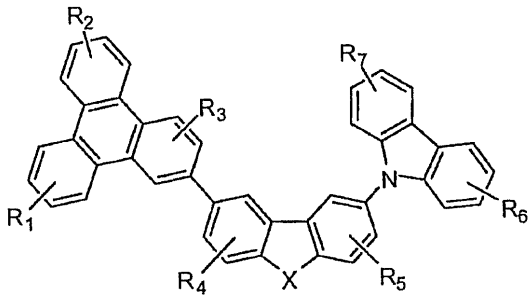


Compound 10G

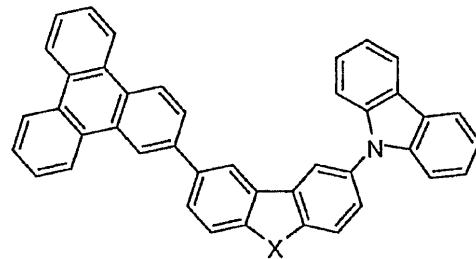


Compound 10

10

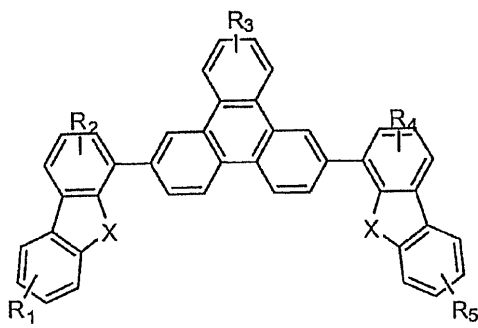


Compound 15G

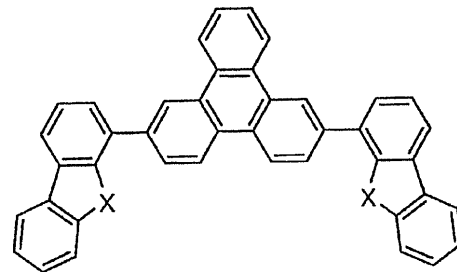


Compound 15

20

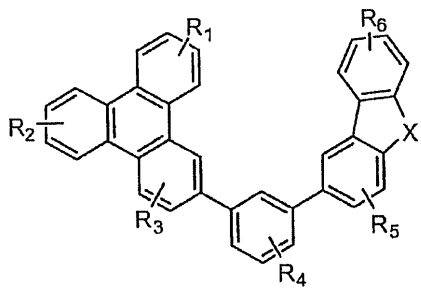


Compound 19 G

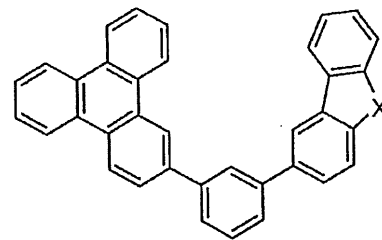


Compound 19

30



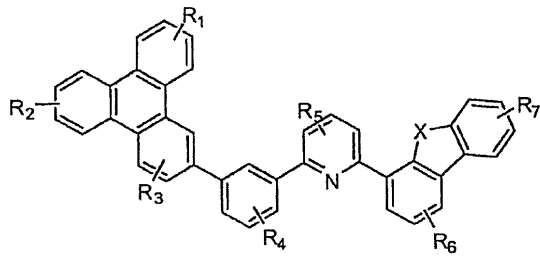
Compound 20 G



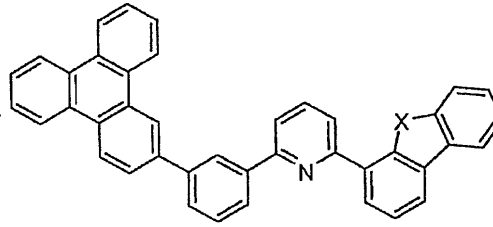
Compound 20

40

【化 1 1 E】

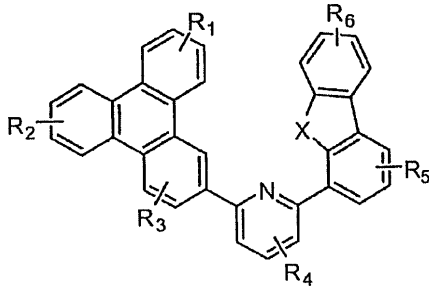


Compound 21 G

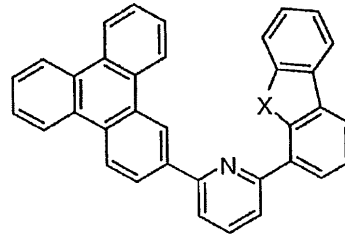


Compound 21

10

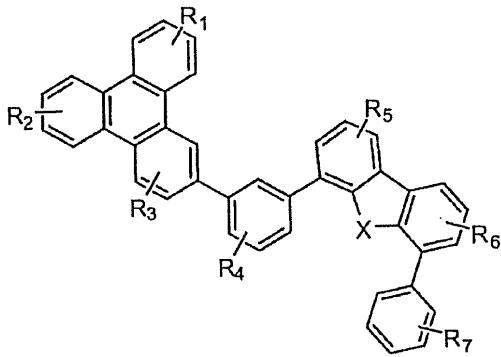


Compound 22 G

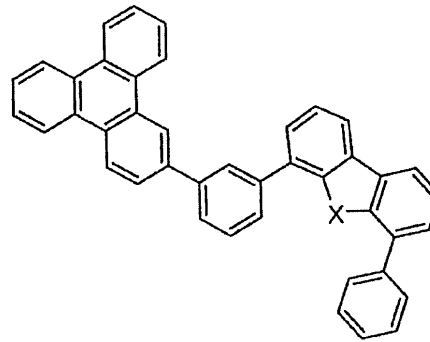


Compound 22

20

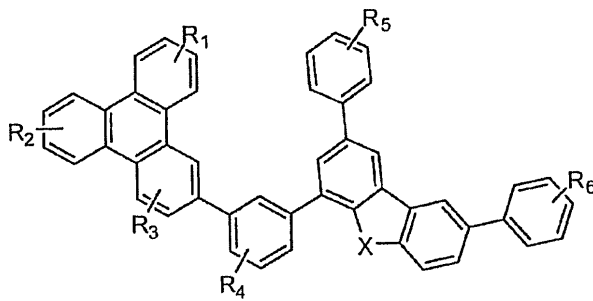


Compound 23 G

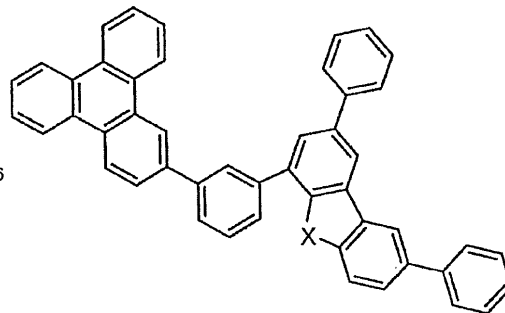


Compound 23

30



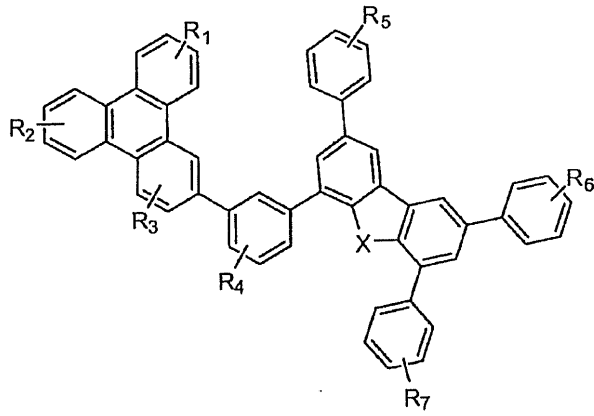
Compound 24 G



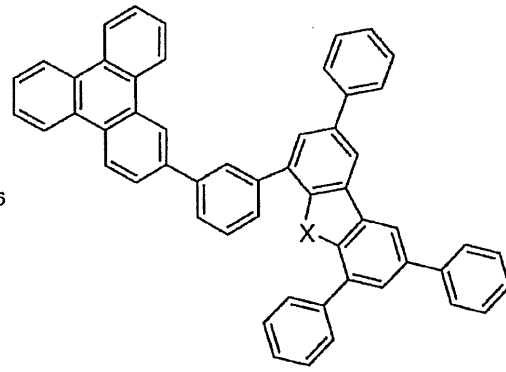
Compound 24

40

【化 1 1 F】

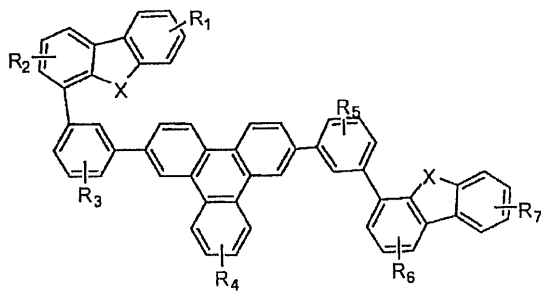


Compound 25 G

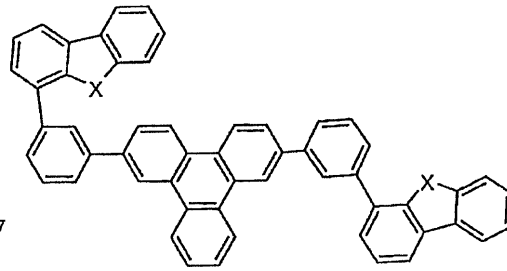


Compound 25

10

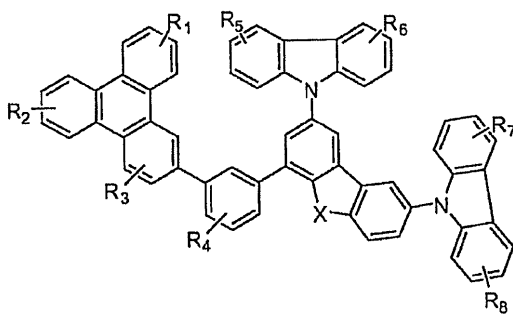


Compound 26 G

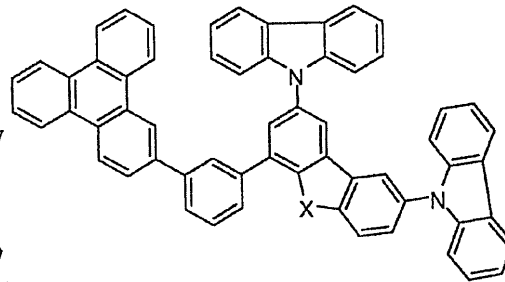


Compound 26

20

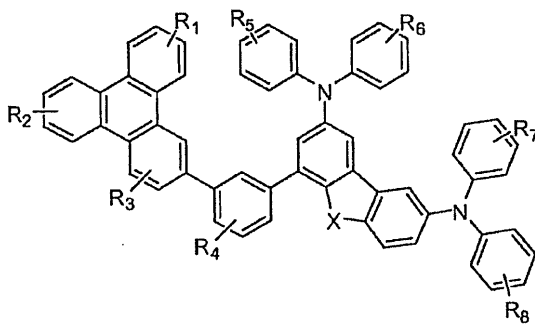


Compound 27 G

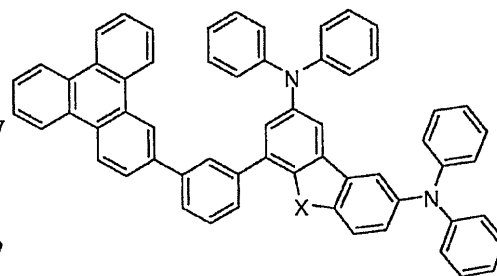


Compound 27

30



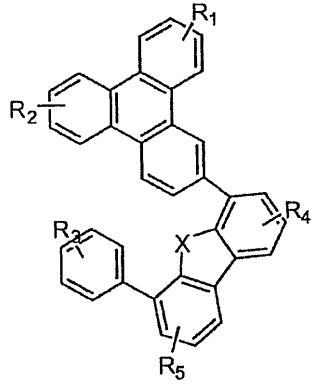
Compound 28 G



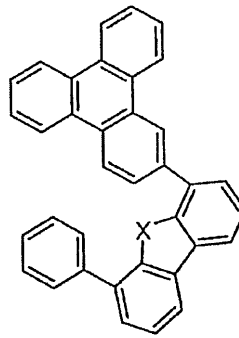
Compound 28

40

【化 1 1 G】

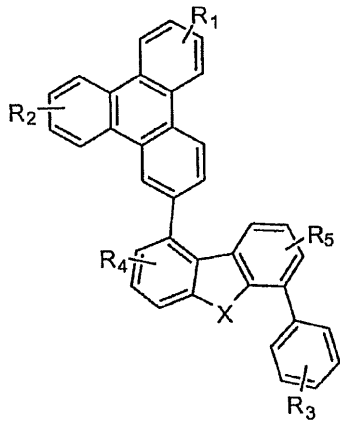


Compound 29G

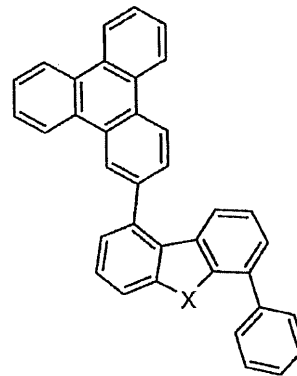


Compound 29

10

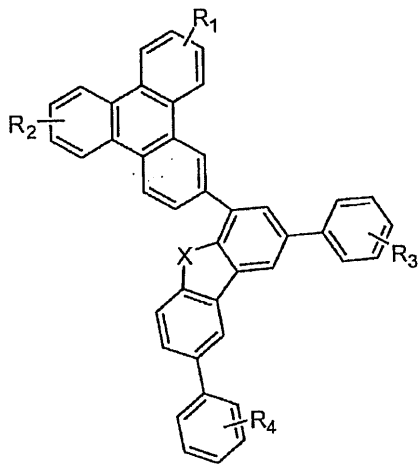


Compound 30G

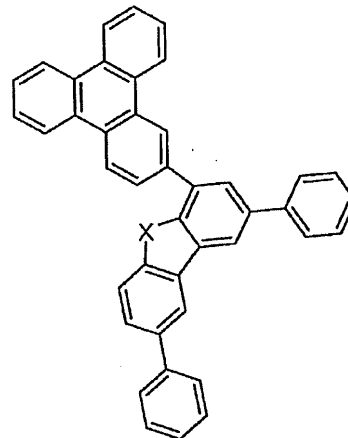


Compound 30

20



Compound 31G

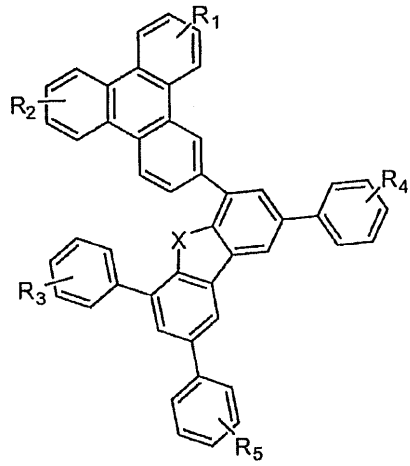


Compound 31

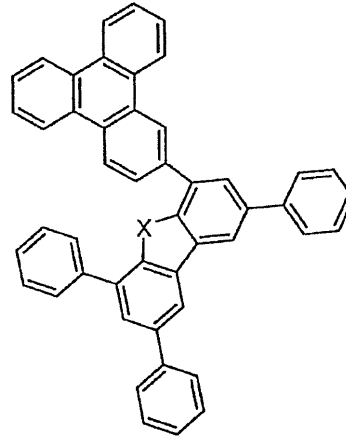
30

40

【化 1 1 H】

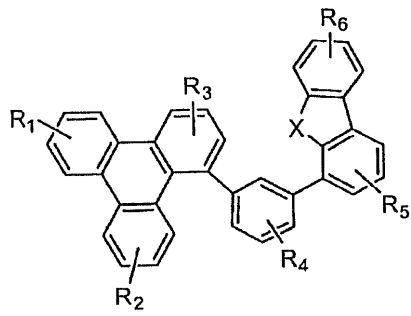


Compound 32G

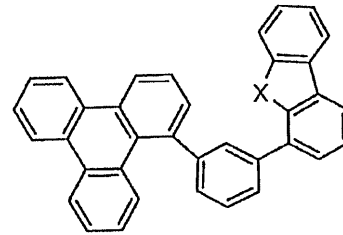


Compound 32

10

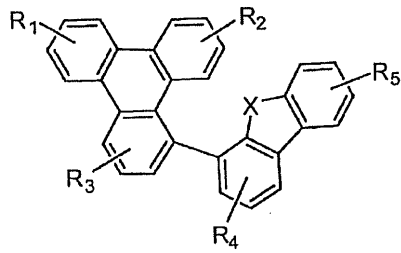


Compound 33G

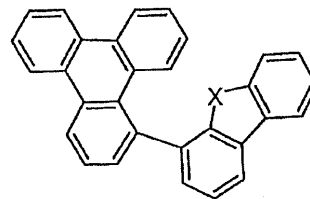


Compound 33

20



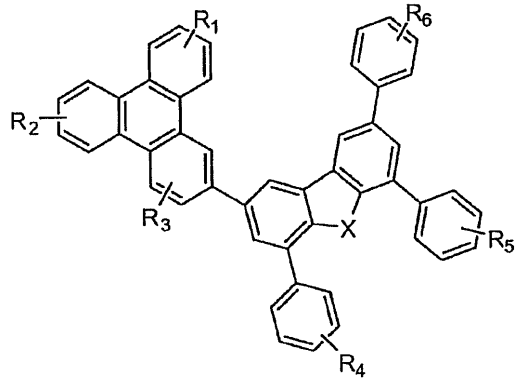
Compound 34G



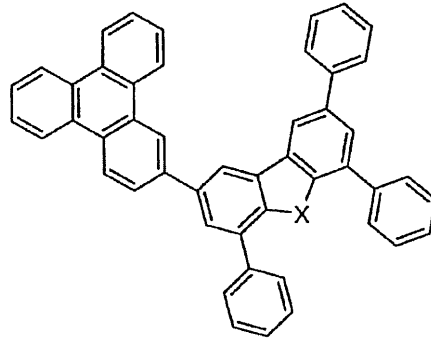
Compound 34

30

【化 1 1 I】

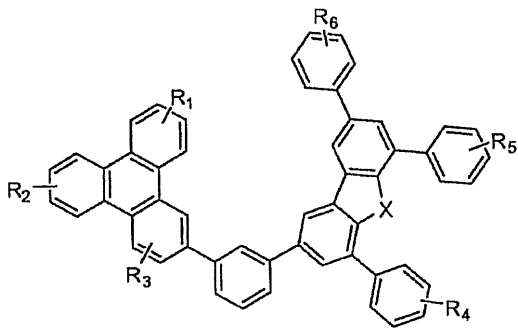


Compound 35G

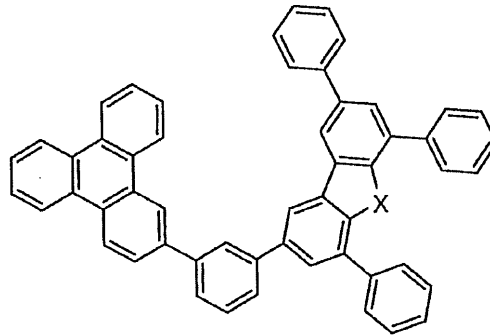


Compound 35

10

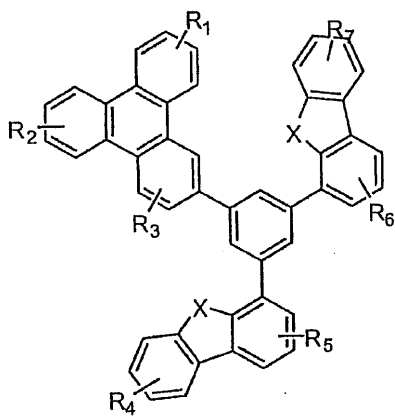


Compound 36G

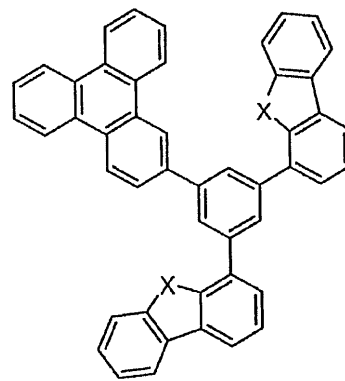


Compound 36

20



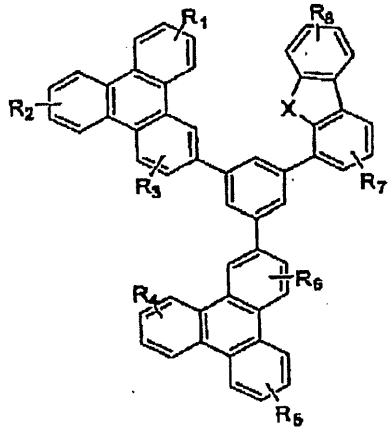
Compound 37G



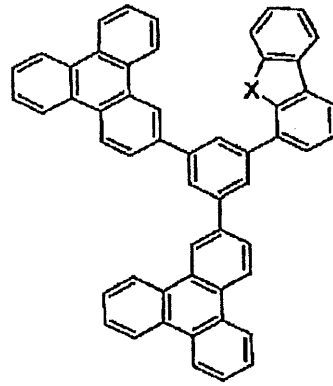
Compound 37

30

【化 1 1 J】

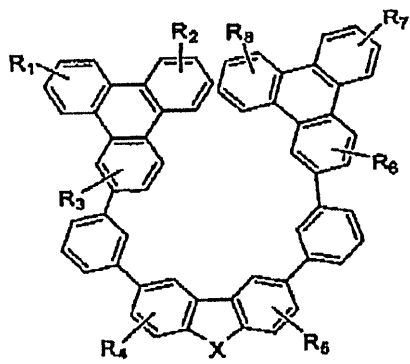


Compound 38G

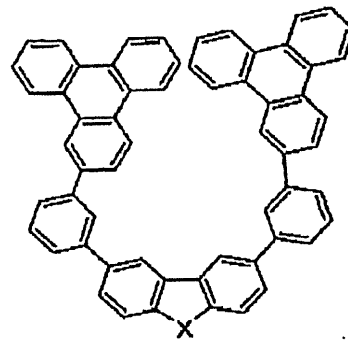


Compound 38

10

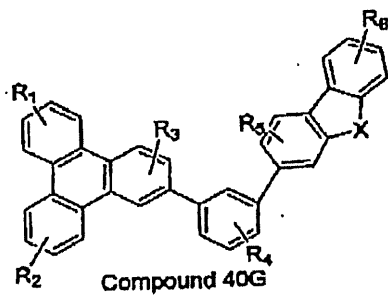


Compound 39G

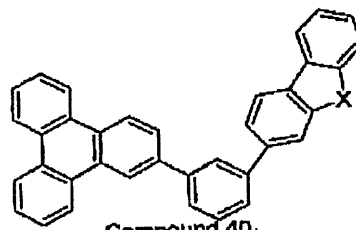


Compound 39

20



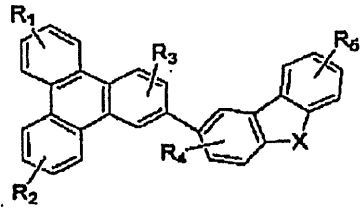
Compound 40G



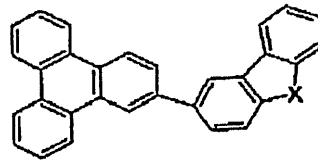
Compound 40

30

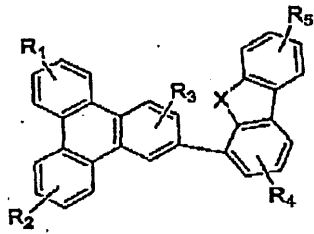
【化 1 1 K】



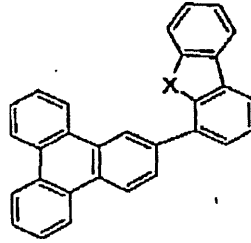
Compound 41G



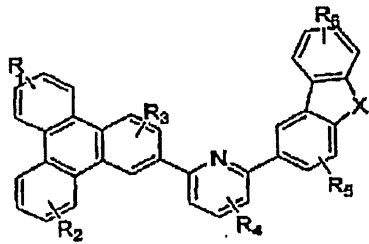
Compound 41



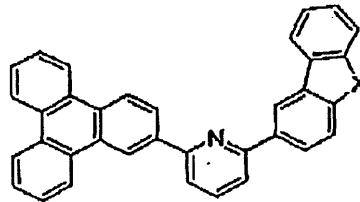
Compound 42G



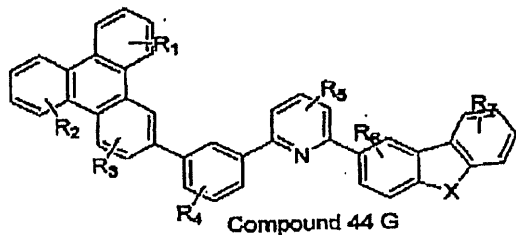
Compound 42



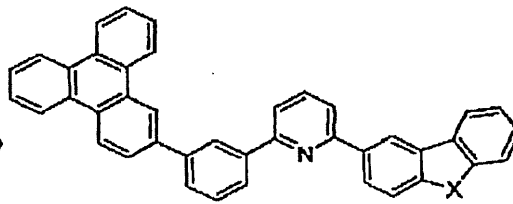
Compound 43 G



Compound 43



Compound 44 G



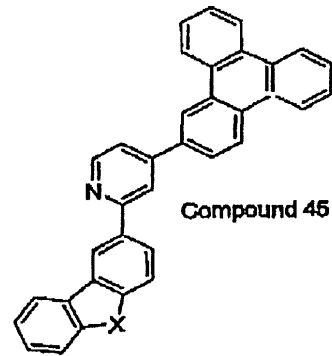
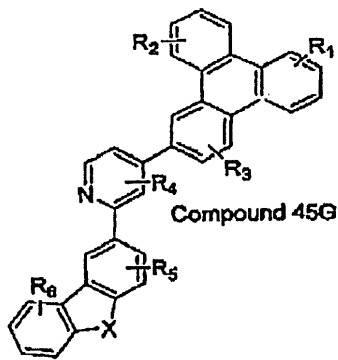
Compound 44

10

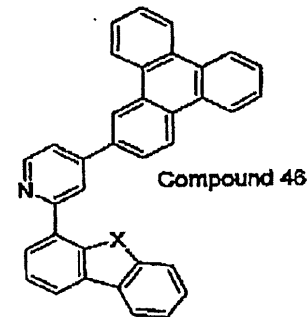
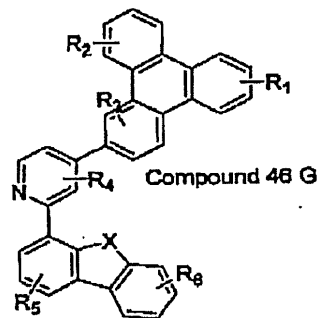
20

30

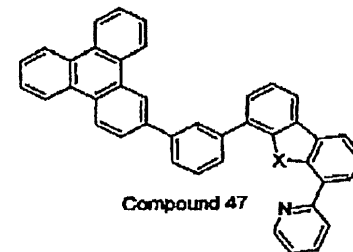
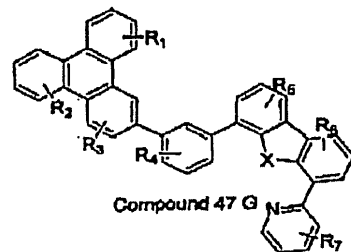
【化 1 1 L】



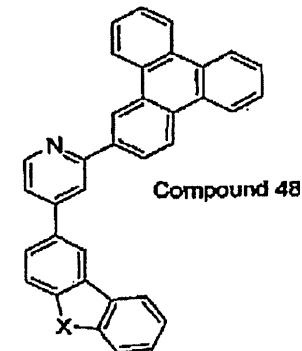
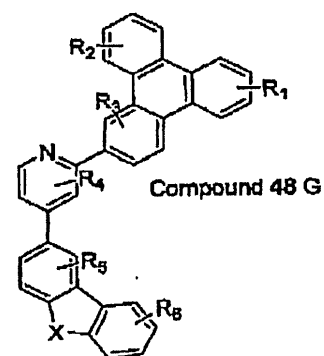
10



20



30



Xは、SまたはOである。好ましくは、Xは、Sである。好ましくは、 $R_1 \sim R_n$ は、 C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C \equiv CC_nH_{2n+1}$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 、 $C_nH_{2n}-Ar_1$ からなる群から独立に選択される基であるか、あるいは非置換を表す。 $R_1 \sim R_n$ のそれぞれは、モノ、ジ、トリ、またはテトラ置換を表してよい。nは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、または10である。 Ar_1 および Ar_2 は、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、トリフェニレン、カルバゾール、およびこれらのヘテロ芳香族類似体からなる群から独立に選択される。 R_1 、 R_2 、および R_3 の少なくとも1つは、トリフェニレン基を含む。

40

【0047】

上述により開示したトリフェニレンを有するベンゾ縮合チオフェン化合物はいずれも、有機発光デバイスに有利に用いることができる。これらの化合物は、有機発光デバイスの発

50

光層のホスト、促進層の材料、あるいは両方の材料として特に有用である。

【実施例】

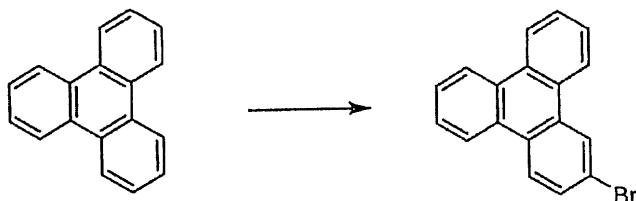
【0048】

[化合物の実施例]

[実施例1：4-(トリフェニレン-2-イル)ジベンゾチオフェン(化合物1S)]

(1.2-プロモトリフェニレンの合成)

【化12】



10

上記化合物の合成は、米国特許出願公開第2006/0280965号に記載されている。

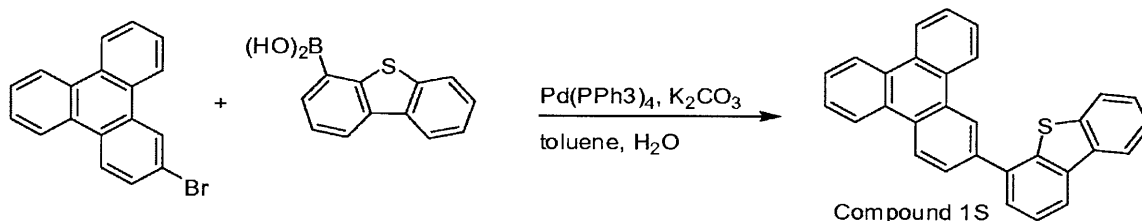
【0049】

(2.4-(トリフェニレン-2-イル)ジベンゾチオフェンの合成)

4.4 g (14.6 mmol)の2-プロモトリフェニレン、4.0 g (17.5 mmol)の4-ジベンゾチオフェンボロン酸、0.51 g (0.44 mmol)のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム、4.0 g (43.4 mmol)の炭酸カリウムを、250 mLの丸底フラスコに、溶媒(90 mLのトルエンおよび10 mLの水)と共に入れた。この反応混合物を、窒素で30分間パージした後、加熱して、窒素下、攪拌しながら一晩還流させた。この反応混合物を冷却し、有機抽出物を、カラムクロマトグラフィーおよびトルエンを用いる再結晶により精製した。5.1 g (86%)の白色固体が生成物として得られ、これをプロトンNMRによって確認した。

20

【化13】



30

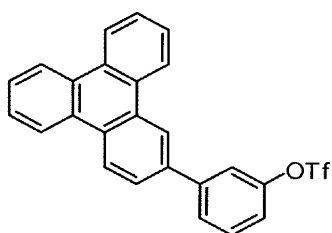
【0050】

[実施例2：4-(3-(トリフェニレン-2-イル)フェニル)ジベンゾチオフェン(化合物2S)]

(1.3-(2-トリフェニレン)フェニルトリフルオロメタンスルホネートの合成)

上記化合物の合成は、米国特許仮出願第60/963944号に記載されている。

【化14】



40

【0051】

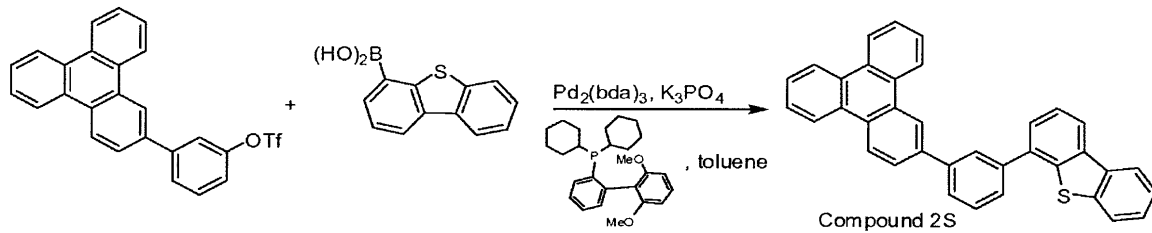
(2.4-(3-(トリフェニレン-2-イル)フェニル)ジベンゾチオフェンの合成)

4.52g (10.0 mmol)の3-(トリフェニレン-2-イル)フェニルトリフルオロメタンスルホネート、3.0g (13.0 mmol)の4-ジベンゾチオフェンボロン酸、0.46 g (0.5 mmol)のPd₂(dba)₃、0.82g (2.0 mmol)の2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル、1

50

2.7g (60.0 mmol)の K_3PO_4 、ならびに150 mLのトルエンおよび15 mLの水を、250 mL丸底フラスコに入れた。反応混合物を、加熱して、窒素かで一晚還流させた。この反応混合物を冷却し、有機抽出物を、カラムクロマトグラフィーおよび再結晶によって精製した。4.3g (88%)の白色固体が生成物として得られ、これをプロトンNMRによって確認した。

【化15】

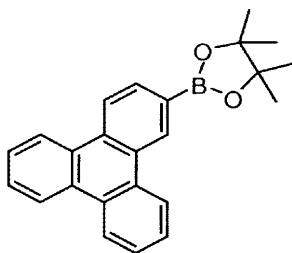


【0052】

〔実施例3：2,8-ジ(トリフェニレン-2-イル)ジベンゾチオフェン(化合物5S)〕

(1,4,4,5,5-テトラメチル-2-(トリフェニレン-2-イル)-1,3,2-ジオキサボロランの合成)

【化16】



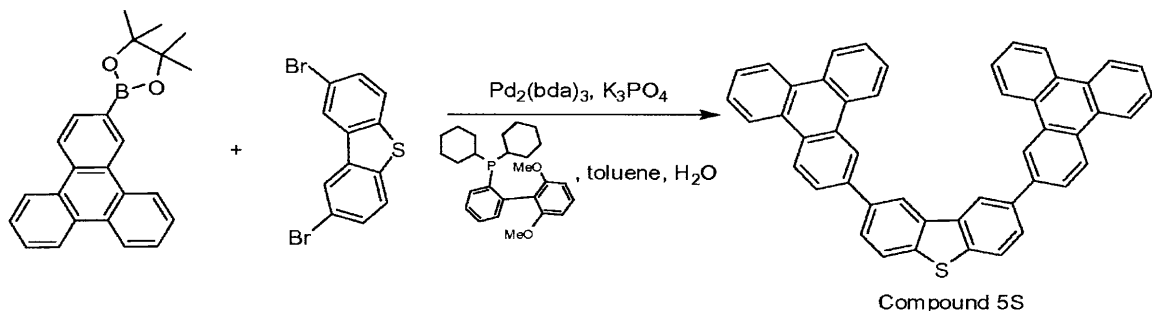
この化合物の合成は、米国特許出願公開第2006/0280965号に記載されている。

【0053】

(1,2,8-ジ(トリフェニレン-2-イル)ジベンゾチオフェンの合成)

2.25 g (6.3 mmol)の1,4,4,5,5-テトラメチル-2-(トリフェニレン-2-イル)-1,3,2-ジオキサボロラン、0.92 g (2.7 mmol)の2,8-ジブロモジベンゾチオフェン、0.12g (0.14 mmol)の $Pd_2(dba)_3$ 、0.22g (0.53 mmol)の2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル、3.4g (16.0 mmol)の K_3PO_4 、100 mLのトルエン、および10 mLの水を、250 mLの丸底フラスコに入れた。この反応混合物を、窒素で20分間パージした後、加熱して、窒素下、攪拌しながら一晚還流させた。この反応混合物を冷却し、濾過した。白色固体を、メタノールで3回(3 x 100 mL)および塩化メチレン(2 x 100 mL)で洗浄した。カラムクロマトグラフィーおよびトルエンを用いる再結晶により精製した。1.6 g (収率94%)の白色固体が生成物として得られ、これをトルエンを用いる再結晶および昇華によってさらに精製した。この生成物は、固体プローブMSによって確認した。

【化17】



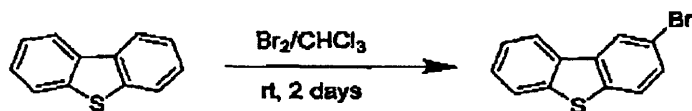
【0054】

〔実施例4：化合物20S〕

(1. 2-ブロモジベンゾチオフェンの合成)

15 g (79.9 mmol)のジベンゾチオフェンを、1.5 Lのクロロホルムに溶解させた。この溶液に、12.76 g (79.9 mmol)の臭素を滴下により添加した。この反応混合物を、室温にて2日間激しく攪拌した後、亜硫酸ナトリウム水溶液で処理した。有機相を蒸発させて、白色固体を得た。この固体は、GC-MSおよびHPLCの結果に基づいて、48%の未反応ジベンゾチオフェン、50%の2-ブロモジベンゾチオフェン、および2%未満の2,8-ジブロモジベンゾチオフェンを有していた。この混合物を、酢酸エチルから繰り返し再結晶して、純粋な2-ブロモジベンゾチオフェンを得た。

【化18】

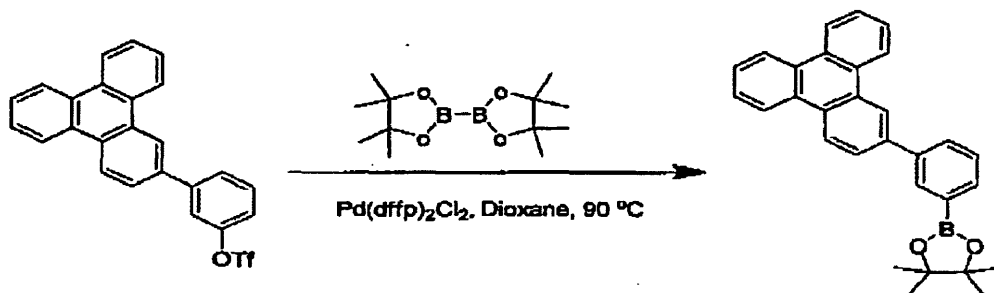


【0055】

(2. ボロンエステル生成物の合成)

8 g (17.5 mmol)の3-(2-トリフェニレン)フェニルトリフルオロメタンスルホネート、9.1 g (35.2 mmol)のビス(ピナコラト)ジボロン、290 mg (0.35 mmol)のPd(dffp)₂Cl₂、5.2 g (52.5 mmol)のKOAc、および150 mLの無水ジオキサンを、250 mLの三口フラスコに入れた。この反応混合物を、90 °Cにて窒素下で20時間加熱した。ヘキサン中の30%の酢酸エチルを溶出液として用いるカラム精製の後で、7.0 gの白色固体が得られた。生成物をプロトンNMRによって確認した。

【化19】

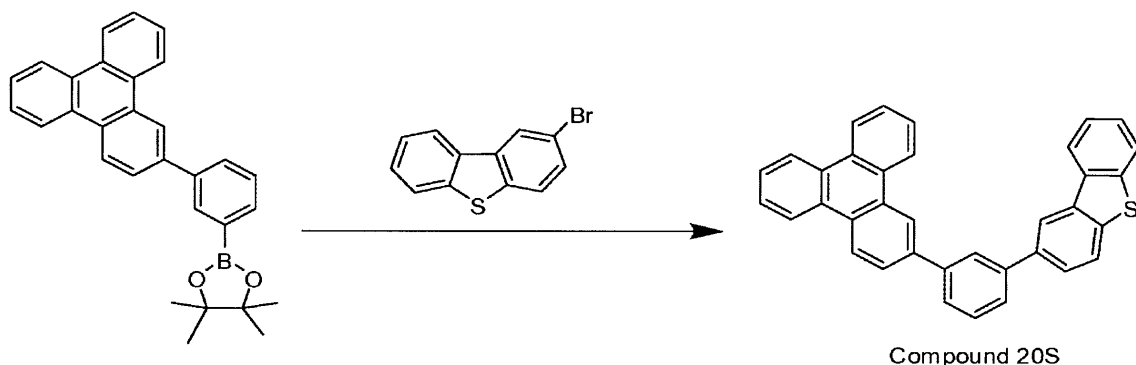


【0056】

(3. 化合物20Sの合成)

2 g (7.1 mmol)の2-ブロモジベンゾチオフェン、4.0 g (9.3 mmol)のステップ2のホウ素エステル生成物、325 mg (0.355 mmol)のPd₂(dba)₃、582 g (1.4 mmol)S-phase、9 g (42 mmol)のK₃PO₄、90 mLのトルエン、および10 mLの水を、250 mLのフラスコに入れた。この反応混合物を窒素下で一晩加熱還流させた。反応混合物を塩化メチレンで抽出し、有機抽出物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび再結晶で精製した。約2.9 g (85%)の白色固体が生成物として得られ、これをプロトンNMRによって確認した。

【化20】



10

【0057】

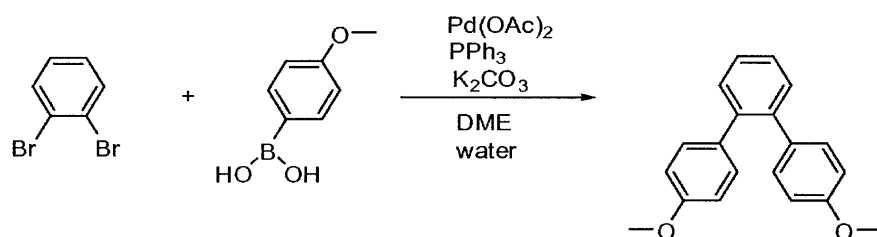
〔実施例5：化合物10S〕

(1,4,4'-ジメトキシ-o-テルフェニルの合成)

1,2-ジプロモベンゼン(50 g、212 mmol)、4-メトキシフェニルボロン酸(78 g、513 mmol)、トリフェニルフォスフィン(11.12 g、42.2 mmol)、炭酸カリウム(73.25 g、530 mmol)、ジメトキシエタン(290 mL)、および水(290 mL)からなる混合物を調製した。この混合物中に窒素を、20分間直接バブルさせた。酢酸パラジウム(4.76 g、21.2 mmol)を添加し、混合物を窒素下で一晩加熱還流させた。この反応混合物を冷却し、水および塩化メチレンを添加した。相を分離し、水性相を塩化メチレンで抽出した。合わせた有機相をセライトを通して濾過し、塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで無水にし、濾過紙、蒸発させて、黒色オイルを得た。この粗生成物を、ヘキサン中の0~100%の塩化メチレンを用いて溶出させるカラムクロマトグラフィーによって精製した。主要フラクションをクーゲルロールを用いて200~220にて蒸留することによって精製した。49 g (80%)の生成物が得られた。

20

【化21】



30

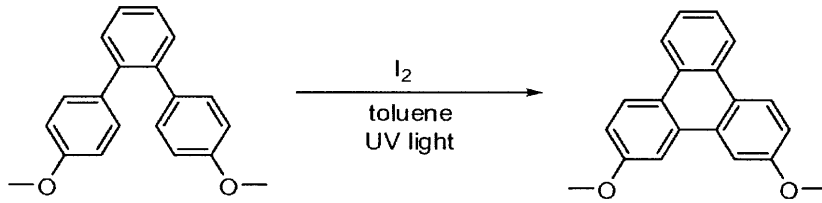
【0058】

(2,2,11-ジメトキシトリフェニレンの合成)

12.4 gの4,4'-ジメトキシ-o-テルフェニルおよび16 g (63.0 mmol)のヨウ素チップを、250 mLの反応槽に入れた。200 mLのトルエンを添加した後、続けて30 mLのプロピレンオキシドを添加した。光反応容器を、循環冷却水によって冷却される凝縮器と共にセットした。400Wの中圧水銀灯を光源として使用した。反応槽を、キャビネット内に置いた。ランプを点灯させ、冷却水の温度は、反応器を出る水が20~25に維持されるようにセットした(出口流に設置した熱電対によってモニターした)。反応は、そのまま18時間行わせた。固体を濾過により除去し、ヘキサンで洗浄した。回収された物質は2.2 gだけであった。濾液をトルエンで希釈し、亜硫酸ナトリウム溶液で洗浄した。水性相をトルエンで逆抽出し、合わせた有機相を硫酸マグネシウムで無水にし、濾過し、蒸発させた。物質は、トルエンに溶解させ、亜硫酸ナトリウム溶液を添加して攪拌した。相を分離し、水性相を抽出したトルエンおよび合わせた有機相を硫酸マグネシウムで無水にし、濾過し、蒸発させた。残渣を、0~100%の酢酸エチル/ヘキサンで溶出させるカラムクロマトグラフィーで精製した。8.8 gの物質(72%)が得られた。

40

【化22】



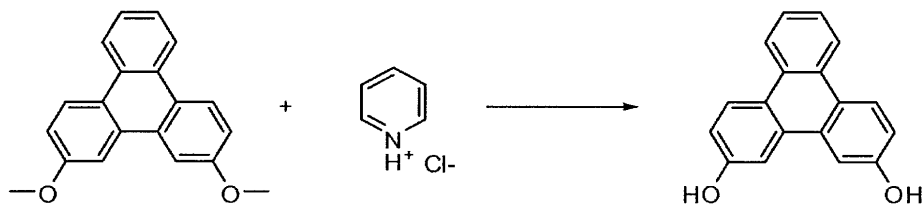
【0059】

(3. トリフェニレン-2,11-ジオールの合成)

2,11-ジメトキシトリフェニレン(8.8 g、30.5 mmol)およびピリジン塩酸塩(31.73 g、274.6 mmol)の混合物を、220 にて2時間加熱した。この混合物を、冷却し、水を添加した。得られた固体を濾過し、水で洗浄し、高真空下で乾燥させた。7.45 g (94%)の所望の生成物が得られた。

10

【化23】



20

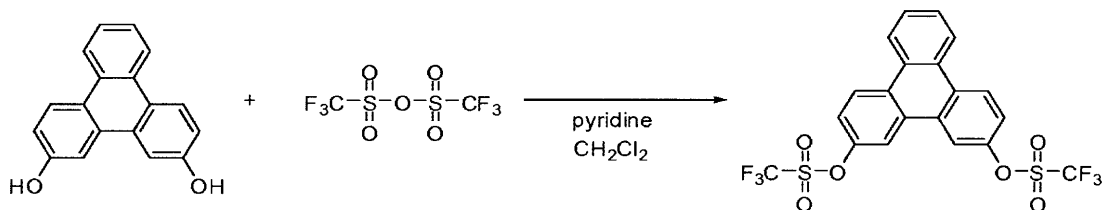
【0060】

(4. トリフェニレン-2,11-ジイルビス(トリフルオロメタンサルホネート)の合成)

トリフェニレン-2,11-ジオール(7.45 g、28.62 mmol)を、100 mLの塩化メチレンおよび10 mLのピリジンに添加し、この溶液を氷塩水浴中で冷却した。70 mLのジクロロメタン中のトリフルオロメタンサルホン酸無水物(19 mL、114.49 mmol)を、窒素下で、滴下により添加した。反応は2時間進行させたままにし、追加のメタノールおよび水を添加することによって停止させ、続いて塩化メチレンで希釈した。黄褐色の固体を濾過し、塩化メチレンおよび水で洗浄した。濾液の相を分離し、水性相を塩化メチレンで抽出した。有機抽出物を硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、蒸発させて、褐色固体を得た。この褐色固体を、0~100%の塩化メチレン/ヘキサンで溶出させるカラムクロマトグラフィー、および300 mLの熱トルエンから2回再結晶させることによって精製した。11.4 gの生成物(76%)が得られた。

30

【化24】



40

【0061】

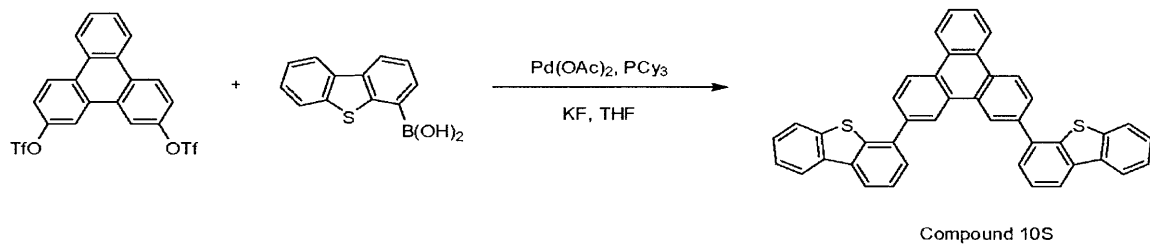
(5. 化合物10Sの合成)

トリフェニレン-2,11-ジイルビス(トリフルオロメタンサルホネート)(1.5 g、2.9 mmol)、ジベンゾチオフェン-4-ボロン酸(2.6 g、11.4 mmol)、フッ化カリウム(1.1 g、19 mmol)、およびTHF 50 mLの混合物を調製した。この混合物中に窒素を、1時間直接バブルさせた。次いで、酢酸パラジウム(13 mg、0.06 mmol)およびトリスシクロヘキシルホスフィン(19 mg、0.07 mmol)を添加した後、窒素を、さらに30分間バブルさせた。混合物を、窒素下、50 にて一晩加熱した。その後、この反応混合物を室温に冷却した。沈殿を濾過により集めた。この白色固体をソックスレー抽出器に入れ、還流するTHFで一晩洗浄した。抽

50

出器内の固体を集めて、0.9 gの白色固体を得た(収率53%)。

【化25】



10

【0062】

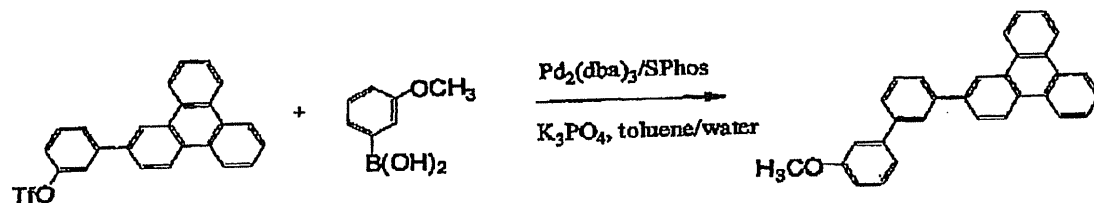
〔実施例6：化合物9S〕

(1,2-(3'-メトキシビフェニル-3-イル)トリフェニレンの合成)

12.9 g (28.5 mmol)の3-(トリフェニレン-2-イル)フェニルトリフルオロメタンスルホネート、6.5 g (42.8 mmol)の3-メトキシフェニルボロン酸、0.47 g (1.1 mmol)の2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル(SPhos)、および18.2 g (85.5 mmol)の三塩基性リン酸カリウム(K_3PO_4)を、丸底フラスコに秤入れた。このフラスコに、150 mLのトルエンおよび80 mLの水を溶媒として添加した。この溶液を窒素でパージし、0.26 gのトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) [$Pd_2(dba)_3$] (0.28 mmol)を添加した。この溶液を20時間加熱還流させた。冷却した直後に、有機相を分離し、 $MgSO_4$ で乾燥させた。生成物は、ヘキサン/塩化メチレン(1/0~3/2の濃度勾配)を溶出液として用いるカラムクロマトグラフィーによって容易に分離することができる。溶媒をロータリーエバポレーターにより蒸発させて除去して、11.7 g (28 mmol)の生成物2-(3'-メトキシビフェニル-3-イル)トリフェニレンを得た。

20

【化26】



30

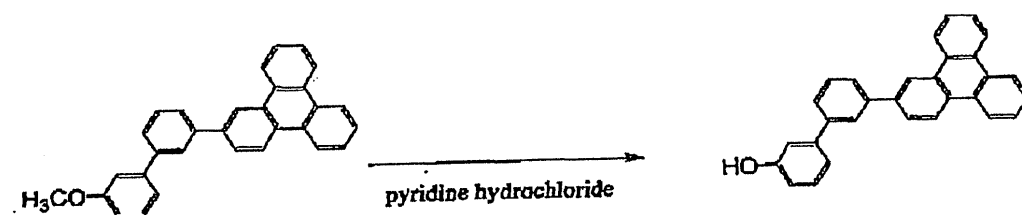
【0063】

(2,3'-(トリフェニレン-2-イル)ビフェニル-3-オール)の合成)

窒素下、丸底フラスコ内で、11.5 g (28 mmol)の2-(3'-メトキシビフェニル-3-イル)トリフェニレンおよび21.1 g (183 mmol)のピリジン塩酸塩を204 に加熱した。冷却した直後に水を添加し、塩化メチレンで抽出した。合わせた有機相を、さら夏水で洗浄し、溶媒をロータリーエバポレーターにより蒸発させて除去した。固体をセライトに乾式充填し、生成物を、ヘキサン：塩化メチレン(1:4)を溶出液として用いるカラムクロマトグラフィーによって精製した。溶媒をロータリーエバポレーターにより蒸発させて除去して、8.6 g (22 mmol)の生成物3'-(トリフェニレン-2-イル)ビフェニル-3-オールを得た。

40

【化27】



【0064】

(3,3'-(トリフェニレン-2-イル)ビフェニル-3-イルトリフルオロメタンスルホネート

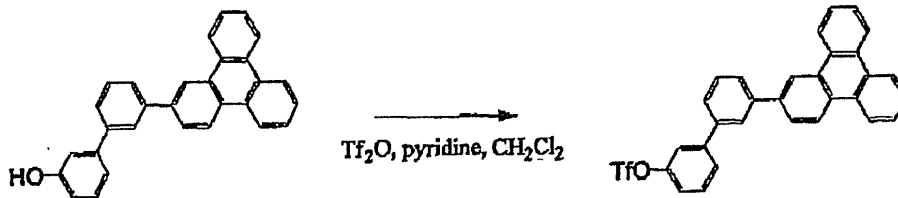
50

の合成)

8.6 g (22 mmol)の生成物3'-(トリフェニレン-2-イル)ピフェニル-3-オールを、3.4 g (43.4 mmol)の無水ピリジンおよび450 mLの無水ジクロロメタンと共に、窒素下、フラスコに入れた。この溶液を氷浴中で冷却し、12.2 g (43.4 mmol)のトリフルオロメタンスルホン酸無水物(Tf_2O)をシリンジによってゆっくりと添加した。この溶液を室温に戻し、一晩攪拌した。この溶液を水で洗浄し、は $MgSO_4$ で乾燥させ、溶媒をロータリーエバポレーターにより蒸発させて除去した。生成物3'-(トリフェニレン-2-イル)ピフェニル-3-イルトリフルオロメタンスルホネートを、ヘキサン/塩化メチレン(1/0~1/1の濃度勾配)を溶出液として用いるカラムクロマトグラフィーによって精製して、10.7 g (20.2 mmol)を得た。

10

【化28】



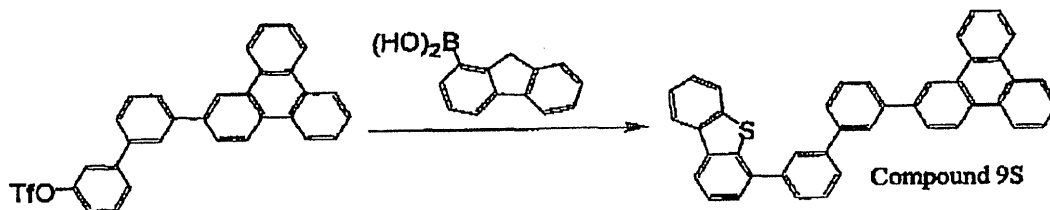
【0065】

(4. 化合物9Sの合成)

5.5 g (10.4 mmol)の上記ステップ3の生成物、3.0 g (13.5 mmol)の4-ボロン酸ジベンゾチオフェン、458 mg (0.5 mmol)の $Pd_2(dba)_3$ 、820 mg (2 mmol)のS-phase、12.7 g (60 mmol)のリン酸カリウム、および150 mLのトルエンを、250 mLのフラスコに入れた。この反応混合物を加熱して、窒素下で一晩還流させた。その後、これを冷却し、後処理した。約5 gの白色生成物が、ヘキサン中の20%塩化メチレンを溶出液として用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィー、およびメタノールによる洗浄後に得られた。この生成物は、プロトンNMRによって確認した。

20

【化29】



30

【0066】

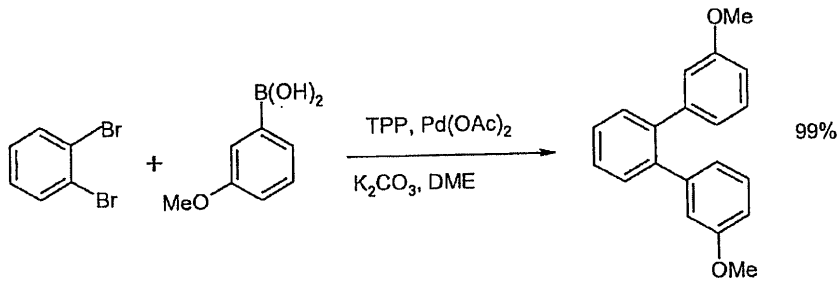
〔実施例7：化合物19S〕

(1. 3,3'-ジメトキシ-o-テルフェニルの合成)

1,2-ジプロモベンゼン(50.0 g, 0.212 mol)、3-メトキシフェニルボロン酸(77.3 g, 0.509 mol)、酢酸パラジウム(1.2 g, 5.33 mmol)、トリフェニルホスフィン(21.4 mmol)、および炭酸ナトリウム(78.9 g, 0.744 mol)と、ジメトキシエタン(430 mL)および水(290 mL)とを、攪拌棒、還流凝縮器、および窒素導入口を装備した2000 mL丸底フラスコ内で混合し、4日間加熱還流させた。酢酸エチル(500 mL)を添加し、勇氣層を分離し、硫酸マグネシウムで無水にし、蒸発させて乾燥させて、61.3 g (99.7%)の3,3'-ジメトキシ-o-テルフェニルを白色固体として得た。

40

【化30】



10

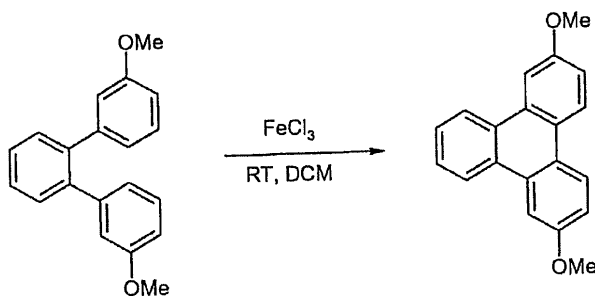
【0067】

(2,9-ジメトキシトリフェニレンの合成)

窒素導入口および攪拌棒を装備した2000 mLの丸底フラスコ中、3,3'-ジメトキシ-o-テルフェニル(61.3 g、0.211mol)を、無水塩化メチレン(1000 mL)に溶解させた。次いで、塩化鉄(II) (68.6 g、0.423mol)を添加し、混合物を一晩攪拌した。朝に、追加の2当量の塩化鉄(II)を添加し、反応が1時間以内に完結した。この混合物にメタノールおよび水を添加し、有機相を分離し、硫酸マグネシウムで無水にし、蒸発させて乾燥させた。この粗生成物を、60/40の塩化メチレン/ヘキサンを溶出液として用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製して、50.7 gの淡黄色固体を得た。この固体を700 mLのアセトニトリルから再結晶させて、49.1 gの2,9-ジメトキシトリフェニレンを得た。

20

【化31】



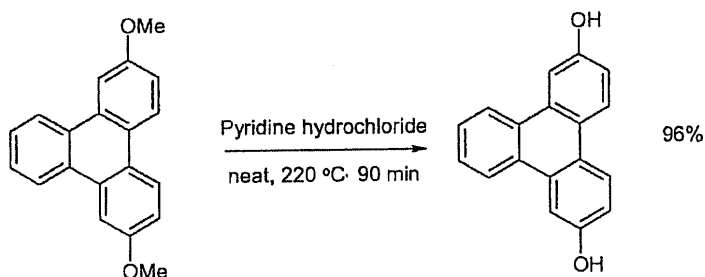
30

【0068】

(3,2,9-ジヒドロキシトリフェニレンの合成)

2,9-ジメトキシトリフェニレン(49.1 g、0.170mol)およびピリジン塩酸塩(200 g、1.70mol)を、攪拌棒、還流凝縮器、および窒素導入口を装備した500 mL丸底フラスコに入れ、220にて90分間加熱した。この溶液を冷却し、水を添加すると、白色沈殿が形成された。これを真空濾過で集め、水で洗浄し、真空下で乾燥して、43.7 g (96%)の3,2,9-ジヒドロキシトリフェニレンを得た。

【化32】



40

【0069】

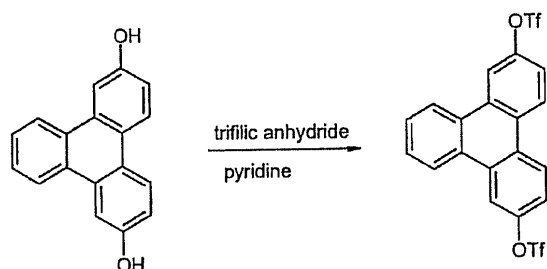
(4-トリフェニレン-2,7-ジイルビス(トリフルオロメタンスルホネート)の合成)

攪拌棒および窒素導入口を装備した1000 mLの丸底フラスコ中の、3,2,9-ジヒドロキシトリフェニレン(17.5 g、65 mmol)およびピリジン(300 mL)の冷却(0)溶液に、トリフルオ

50

ロメタンスルホニン酸無水物(38.7 g、137 mmol)を、滴下により添加した。この反応混合物を、そのまま室温にて一晩攪拌した。ピリジンを蒸発させた後、得られた固体をメタノール(500 mL)と攪拌し、真空濾過で集めて32 gの白色粉末を得た。この白色粉末を、500 mLの30/70のヘプタン/ジクロロエタンから再結晶させて、28.3 g (82%)のトリフェニレン-2,9-ジイルビス(トリフルオロメタンスルホニル)トリフェニレンを得た。

【化33】



10

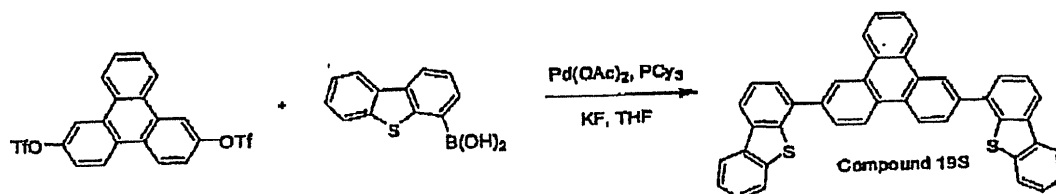
【0070】

(5. 化合物19Sの合成)

トリフェニレン-2,7-ジイルビス(トリフルオロメタンスルホネート)(2 g、3.8 mmol)、ジベンゾチオフェン-4-ボロン酸(3.5 g、15 mmol)、フッ化カリウム(1.5 g、25 mmol)およびTHF 100 mLを準備した。この混合物に、窒素を、1時間直接バブルさせた。次いで、酢酸パラジウム(17 mg、0.08 mmol)およびトリスシクロヘキシルホスフィン(26 mg、0.09 mmol)を添加し、その後、この混合物に窒素をさらに30分間バブルさせた。混合物を、室温で2日間攪拌した。この反応物を冷却した。沈殿を濾過によって集めた。酢酸パラジウム(17 mg、0.08 mmol)およびトリスシクロヘキシルホスフィン(26 mg、0.09 mmol)を添加し、その後、この混合物に窒素をさらに15分間バブルさせた。この混合物を室温でさらに2日間攪拌した。灰色固体を、ソックスレー抽出器に入れ、THFで一晩還流させることによって洗浄した。抽出器内の固体を集めて、2.1 gの白色固体(収率92%)を得た。

20

【化34】



30

【0071】

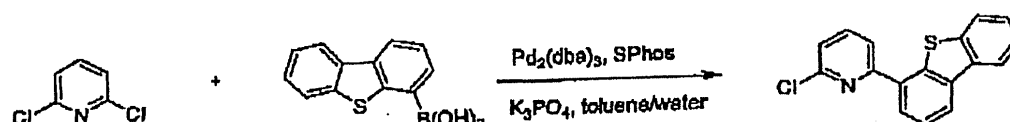
[実施例8：化合物22S]

(ステップ1)

2,6-ジクロロピリジン(13 g、88 mmol)、ジベンゾチオフェン-4-ボロン酸(5 g、22 mmol)、三塩基性リン酸カリウム(28 g、132 mmol)、300 mLのトルエン、および30 mLの水の混合物を準備した。この混合物に、窒素を、1時間直接バブルさせた。次いで、トリスジベンジリデンアセトン(0.54 g、1.3 mmol)を添加し、その後、この混合物に窒素をさらに20分間バブルさせた。混合物を、室温で2日間攪拌した。有機相を集め、水性相は、塩化メチレンで抽出した。合わせた有機相を、硫酸マグネシウムで無水にし、濃縮させた。粗生成物を、ヘキサン中最高で10%までの酢酸エチルを用いるシリカゲルカラムフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、5 gの黄色固体を得た。これをさらにジクロロエタン/ヘプタンから再結晶させて、25グラムの白色固体(39%)を得た。

40

【化35】



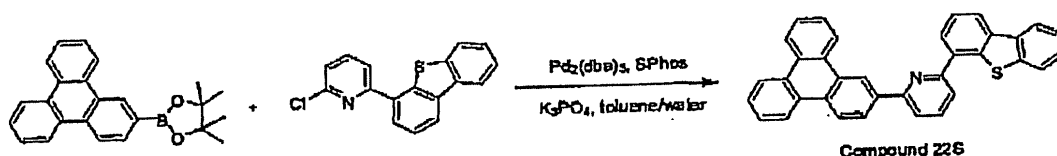
50

【0072】

(2. 化合物22Sの合成)

4,4,5,5-テトラメチル-2-(トリフェニレン-2-イル)-1,3,2-ジオキサボロラン (2.2 g、6.1 mmol)、2-クロロ-6-(ジベンゾチオフェン-4-イル)ピリジン(1.5 g、5.1 mmol)、三塩基性リン酸カリウム(3.3 g、15.3 mmol)、150 mLトルエンおよび15 mLの水の混合物を調製した。この混合物に、窒素を、40分間直接バブルさせた。次いで、トリスジパラジウム(ジベンジリデンアセトン)(56 mg、0.06 mmol)およびビス(シクロヘキシル)-2-ピフェニルホスフィン(100 mg、0.24 mmol)を添加し、その後、この混合物に窒素をさらに17分間バブルさせた。この反応混合物を、窒素下で一晩還流させた。沈殿を濾過によって集め、トルエン、塩化メチレン、およびメタノールで洗浄した。その後、生成物を250 mLの熱キシレンに溶解させ、小さな硫酸マグネシウムプラグを通して濾過した。濾液を加熱還流させて、全ての固体を溶解させ、ゆっくりと冷却した。この再結晶の生成物は、2.3 g(93%)の白色固体として得られた。

【化36】



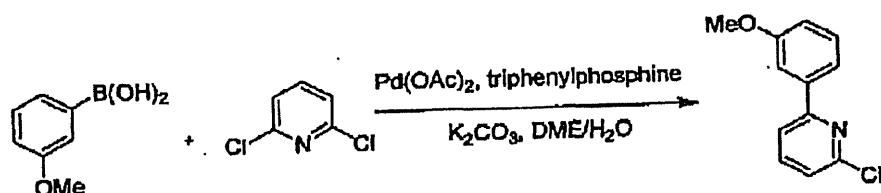
【0073】

〔実施例9：化合物21S〕

(1. 2-クロロ-6-(3-メトキシフェニル)ピリジンの合成)

m-メトキシフェニルボロン酸(10 g、65.8 mmol)、2,6-ジクロロピリジン(9.7 g、65.8 mmol)、炭酸カリウム(27.3 g、197.4 mmol)、トリフェニルホスフィン(2.07 g、7.9 mmol)、ジメトキシエタン250 mL、および水80 mLの混合物を調製した。この混合物に、窒素を、20分間直接バブルさせた。次いで、酢酸パラジウム(0.44 g、2.0 mmol)を添加した。この混合物に、再度、窒素をさらに10分間バブルさせた。この反応混合物を、窒素下で一晩還流させた。混合物を、室温に冷却した。有機相を分離し、水性相は、塩化メチレンで抽出した。合わせた有機相を、硫酸マグネシウムで無水にし、濾過し、蒸発させた。生成物を、ヘキサン中最高で10%までの酢酸エチルを用いるシリカゲルカラムによって精製して、6.5 gの無色オイル(45%)を得た。

【化37】

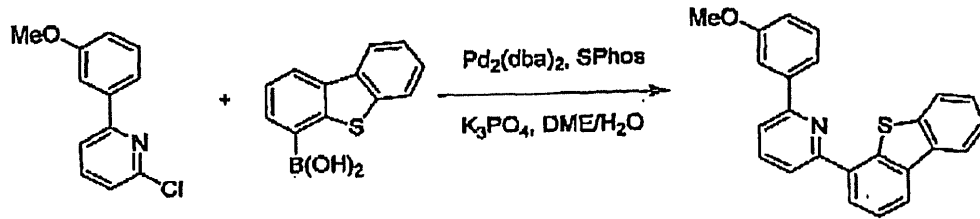


【0074】

(2. 2-(ジベンゾ[b,d]チオフェン-4-イル)-6-(3-メトキシフェニル)ピリジンの合成)

2-クロロ-6-(3-メトキシフェニル)ピリジン(3.5 g、16 mmol)、ジベンゾチオフェン-4-ボロン酸(4 g、17.5 mmol)、リン酸カリウム(10.2 g、48mmol)、ジメトキシエタン500 mLおよび水50 mLの混合物を調製した。この混合物に、窒素を15分間直接バブルさせた。次いで、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(147 mg、0.16 mmol)および2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシピフェニル(263 mg、0.64 mmol)を添加し、この混合物に、窒素をさらに15分間バブルさせた。この反応混合物を、窒素下で一晩還流させた。次の日、この反応物を室温に冷却した。有機相を分離し、水性相は、塩化メチレンで抽出した。合わせた有機相を、硫酸マグネシウムで無水にし、濾過し、蒸発させた。生成物を、ヘキサン中最高で10%までの酢酸エチルを用いるシリカゲルカラムによって精製して、3.8 g(65%)の黄色固体を得た。

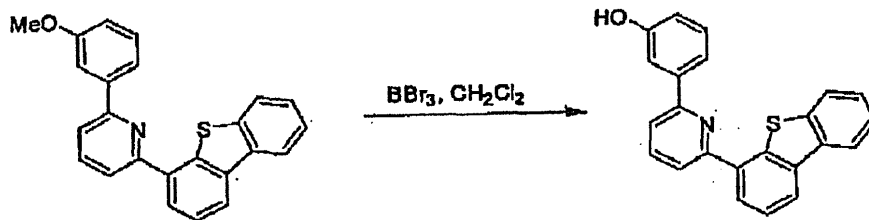
【化38】



【0075】

(3. 3-(6-(ジベンゾ[b,d]チオフェン-4-イル)ピリジン-2-イル)フェノールの合成) 10
 2-(ジベンゾ[b,d]チオフェン-4-イル)-6-(3-メトキシフェニル)ピリジン(3.8 g、10.3 mmol)を、120 mLの塩化メチレンに溶解させた。この溶液を、窒素下、0 °Cに冷却した。BBr₃ (22.8 mL、ヘキサン中の1M溶液)を0 °Cにてゆっくりと添加し、その後、ゆっくりと室温に戻した。反応は、100 mLの水をゆっくりと添加することによって停止させた。塩化メチレンをロータリーエバポレーターによる蒸留で除去した。次いで、混合物を3時間還流させた。飽和重炭酸ナトリウム溶液を添加して混合物を中和し、これを塩化メチレンおよび酢酸で抽出した。合わせた有機相を硫酸マグネシウムで無水にし、濾過し、減圧下で濃縮させて、4 gのガラス状暗褐色固体を得た。この生成物を、次のステップに、さらに精製することなく用いた。

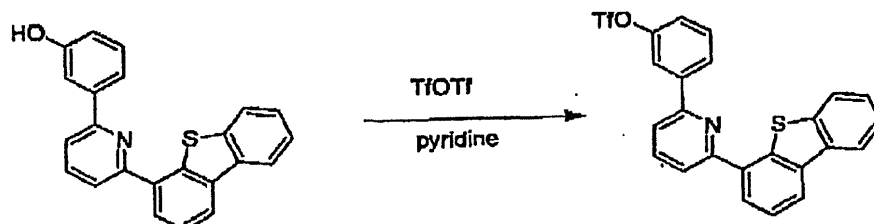
【化39】



【0076】

(4. 3-(6-(ジベンゾ[b,d]チオフェン-4-イル)ピリジン-2-イル)フェニルトリフルオロメタンスルホネートの合成) 30
 3-(6-(ジベンゾ[b,d]チオフェン-4-イル)ピリジン-2-イル)フェノール(4 g、11.3 mmol)を、100 mLのピリジンに懸濁させ、アセトン/氷浴で-10 °Cに冷却した。トリフルオロメタンスルホン酸 (triflate) 無水物(2.29 mL、13.6 mmol)を、窒素下でゆっくり添加した。この混合物を、0 °Cにて2時間攪拌した後、飽和重炭酸ナトリウム溶液200 mLに注いだ。この混合物を、酢酸エチルで抽出した。合わせた有機相を硫酸マグネシウムで無水にし、濾過し、蒸発させた。この混合物を、ヘキサン中最高で15%までの酢酸を用いる2回のシリカゲルカラムで精製した。次いで、この生成物を、塩化メチレン溶液からヘキサンを添加することによって沈殿させて、1.8 gの白色固体を得た(最後の2ステップを合わせた収率は、36%である)。

【化40】

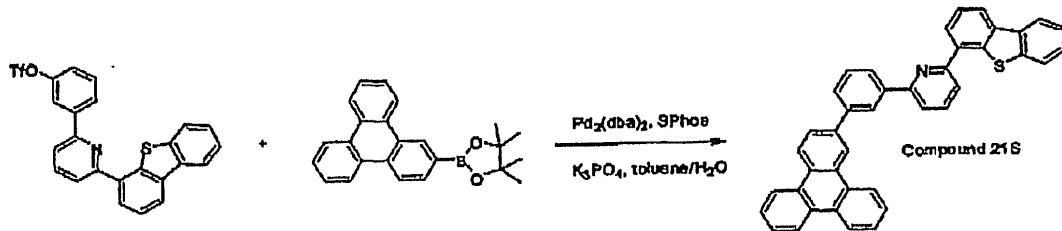


【0077】

(5. 化合物21Sの合成) 50
 3-(6-(ジベンゾ[[b,d]チオフェン-4-イル)ピリジン-2-イル)フェニルトリフルオロメタン

スルホネート(1.65 g、3.4 mmol)、4,4,5,5-テトラメチル-2-(トリフェニレン-2-イル)-1,3,2-ジオキサボロラン(1.32 g、3.7 mmol)、リン酸カリウム(2.16 g、10.2 mmol)、トルエン100 mL、および水10 mLの混合物を調製した。この混合物に、窒素を25分間直接バブルさせた。次いで、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(31 mg、0.034 mmol)および2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル(55 mg、0.14 mmol)を添加し、その後、この混合物に窒素をさらに15分間バブルさせた。この反応混合物を、窒素下で一晩還流させた。次の日、室温に冷却した。残渣を濾過によって集め、トルエン、塩化メチレン、およびメタノールで過剰に洗浄して、1.8 gの灰色固体を得た。この灰色固体を260 で2回昇華させて、デバイスの製造に用いた。

【化41】



10

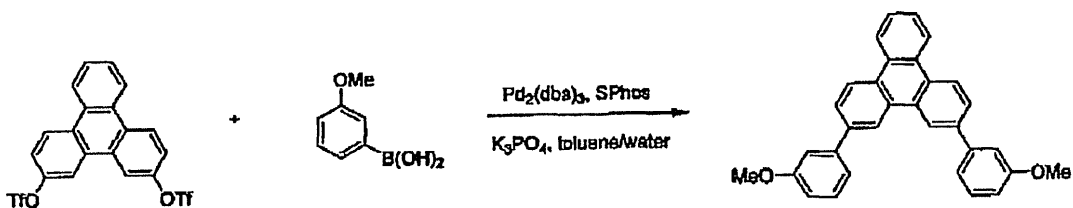
【0078】

【実施例10：化合物4S】

(1,2,11-ビス(3-メトキシフェニル)トリフェニレンの合成)

トリフェニレン-2,11-ジイルビス(トリフルオロメタンスルホネート)(2 g、3.8 mmol)、3-メトキシフェニルボロン酸(2.3 g、15 mmol)、三塩基性リン酸カリウム(4.8 g、23 mmol)、トルエン100 mL、および水10 mLの混合物を調製した。この混合物に、窒素を30分間直接バブルさせた。次いで、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(70 mg、0.30 mmol)を添加し、この混合物に、窒素をさらに15分間バブルさせた。この反応混合物を、窒素下で3時間還流させた。この反応物を室温に冷却し、反応混合物の有機相を集め、硫酸マグネシウムで無水にし、減圧下で濃縮した。粗生成物を、シリカゲルフラッシュクロマトグラフによって精製して、1.6 g (95%)の黄色固体を得た。

【化42】



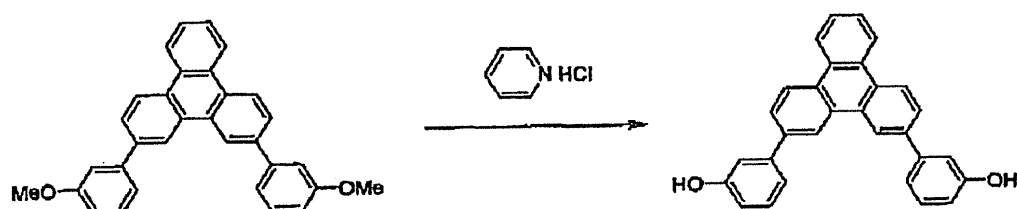
30

【0079】

(2,3,3'-(トリフェニレン-2,11-ジイル)ジフェノールの合成)

2,11-ビス(3-メトキシフェニル)トリフェニレン(1.6 g、3.7 mmol)およびピリジン塩酸塩(4.3 g、37 mmol)を、窒素下、220 にて2時間半加熱した。この反応混合物を室温に冷却し、水で洗浄した。1.6 gの褐色残渣を濾過により集め、減圧下で乾燥させ、さらなる精製をすることなく次のステップに用いた。

【化43】



40

50

【0080】

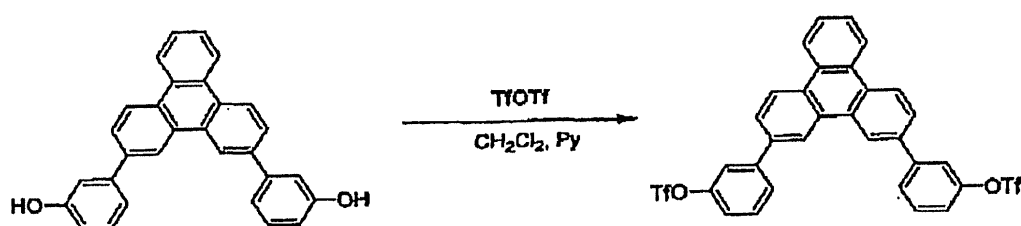
(3,3,3'-(トリフェニレン-2,11-ジイル)ビス(3,1-フェニレン)ビス(トリフルオロメタン)スルホネート)の合成)

3,3'-(トリフェニレン-2,11-ジイル)の合成(ビス(3,1-フェニレン)(ビス(トリフルオロメタン)スルホネート。)

[0080] 3,3'-(トリフェニレン-2,11-ジイル)ジフェノール(1.6 g, 3.9 mmol)を、50 mL塩化メチレンおよび5 mLのピリジンの混合物に懸濁させた。この混合物を、氷/水浴によって0 に冷却した。トリフルオロメタンスルホン酸無水物(1.44 mL, 8.5 mmol)を30 mLの塩化メチレンに溶解させ、窒素下、0 にて反応混合物にゆっくりと添加した。次いで、反応を、窒素下、室温にて一晩撹拌した。メタノール20 mLをこの反応液に添加した。この混合物をロータリーエバポレーターによって濃縮した。残渣を水に懸濁させた後、濾過によって集めた。水で洗浄したあと、残渣を真空下で乾燥させた。粗生成物を、ヘキサン中最高で30%までの塩化メチレンを用いるシリカフラッシュクロマトグラフィーによって精製して、白色固体1.6 gを得た(最後の2ステップを合わせた収率:65%)。

10

【化44】



20

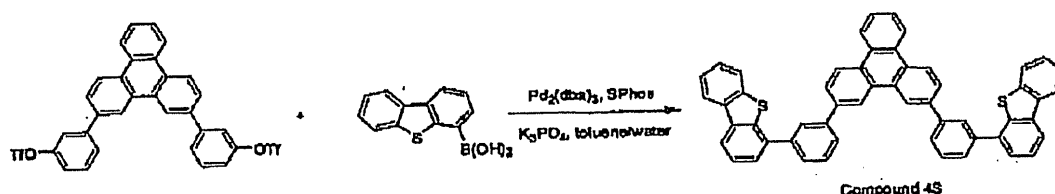
【0081】

(4.化合物4Sの合成)

3,3'-(トリフェニレン-2,11-ジイル)ビス(3,1-フェニレン)ビス(トリフルオロメタン)スルホネート(1.6 g, 2.4 mmol)、ジベンゾチオフェン-4-ボロン酸(2.7 g, 12 mmol)、三塩基性リン酸カリウム(3.4 mmol, 16 mmol)、トルエン100 mL、および水50 mLの混合物を調製した。この混合物に、窒素を1時間直接バブルさせた。次いで、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(44 mg, 0.048 mmol)およびビス(シクロヘキシル)-2-ピフェニルホスフィン(78 mg, 0.19 mmol)を添加し、その後、この混合物に窒素をさらに30分間バブルさせた。この反応物を、一晩還流させた。この反応物を室温に冷却した後、残渣を濾過によって集め、メタノールおよび塩化メチレンで洗浄して、生成物を得た。

30

【化45】



【0082】

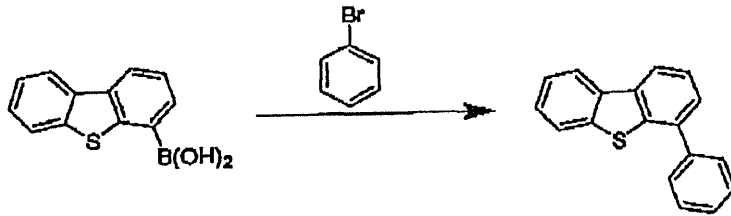
[実施例11:化合物23S]

(1.4-フェニルジベンゾチオフェンの合成)

10 g (41.6 mmol)の4-ジベンゾチオフェンボロン酸、6.25 g (39.6 mmol)のプロモベンゼン、366 mg (0.39 mmol)のPd₂(dba)₃、656 mg (1.6 mmol)のS-phos、25.4 g (120 mmol)のK₃PO₄、180 mLのトルエンおよび20 mLの水を、500 mLのフラスコに入れた。この混合物を、窒素下で一晩加熱還流させた。この反応混合物を、純粋なヘキサンを溶出液とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製した。約8.5 g(83%)の白色固体が生成物として得られ、これをMSで確認した。

40

【化46】



【0083】

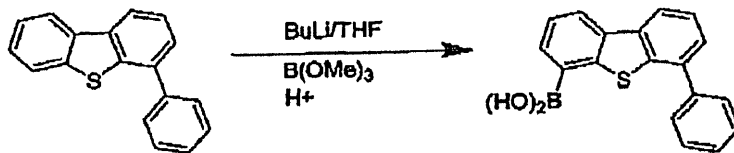
(2,4-フェニルジベンゾチオフェン-6-ボロン酸の合成)

10

3.5 g (13.4 mmol)の4-フェニルジベンゾチオフェンを、250 mLのフラスコ内で約30 mLの無水THFに溶解させ、-78 に冷却した。この混合物に、17 mL(27 mmol)のヘキサン中1.6MのBuLiを添加し、30分間攪拌した。冷却浴を取り外し、反応をそのまま一晩攪拌した。この反応混合物を、再び-78 に冷却し、4.5 mL (40 mmol)の硼酸トリメチルを添加し、4時間攪拌をした。約100 mLのHClを添加し、1時間攪拌を続けた。この混合物を、酢酸エチルで抽出し、有機抽出物を合わせた。溶媒を蒸発させて乾燥させた。この固体を100 mLのヘキサン中の20%酢酸エチルに添加し、数時間攪拌した後、濾過した。この濾過した固体を、ヘキサンで数回洗浄した。約2.5 gの白色固体が生成物として得られ、これをプロトンMRで確認した。

【化47】

20



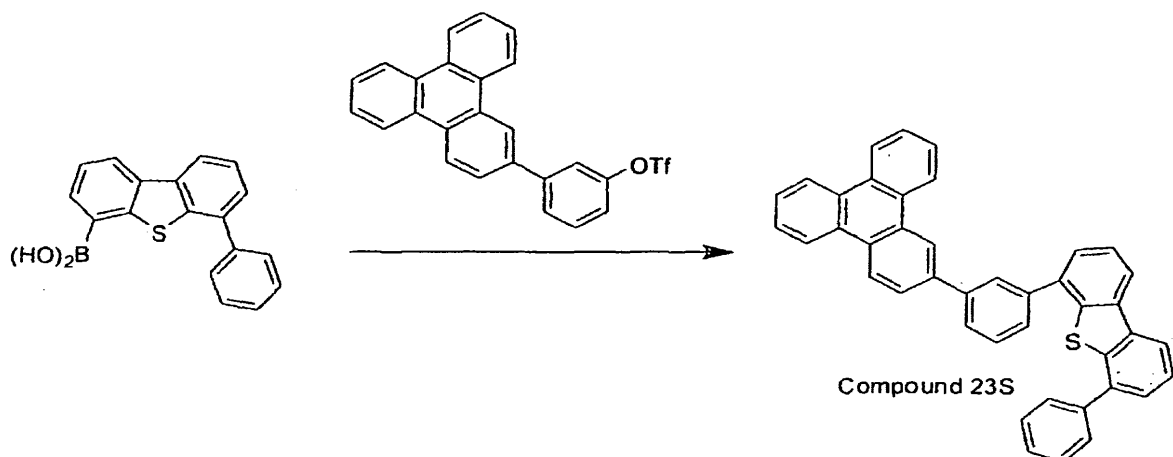
【0084】

(3.化合物23Sの合成)

2.4 g (7.89 mmol)の上記ボロン酸、3.3 g (7.2 mmol)の3-(トリフェニレン-2-イル)フェニルトリフルオロメタンスルホネート、67 mg (0.08 mmol)のPd₂(dba)₃、120 mg (0.3 mmol)S-phose、4.6 g (21.7 mmol)のK₃PO₄、90 mLのトルエン、および10 mLの水を、250 mLのフラスコに入れた。この混合物を窒素下で加熱し、6.5時間還流させた。この反応混合物を、分液漏斗で分離し、有機相を、ヘキサン中の20%塩化メチレンを溶出液として用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィー、およびトルエンとヘキサンとの混合液からの再結晶によって精製した。約3.8 g(94%)の白色固体が生成物として得られ、これをプロトンNMRによって確認した。

30

【化48】



40

【0085】

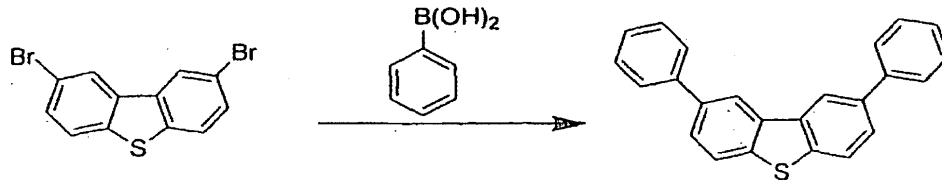
50

〔実施例12：化合物24S〕

(1. 2,8-ジフェニルジベンゾチオフェンの合成)

7.0 g (20.4 mmol)の2,8-ジブロモジベンゾチオフェン、6.4 g (51.1 mmol)のフェニルボロン酸、187 mg (0.2 mmol)の $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、335 mg (0.8 mmol)S-phase、13 g (61.2 mmol)の K_3PO_4 、90 mLのトルエン、および10 mLの水を、250 mLのフラスコに入れた。この混合物を、窒素下で加熱して、4時間還流させた。この反応混合物を、分液漏斗で分離し、有機相を、ヘキサン中の20%塩化メチレンを溶出液として用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製した。約6.6 g(96%)の白色固体が生成物として得られ、これをGC-MSによって確認した。

【化49】



10

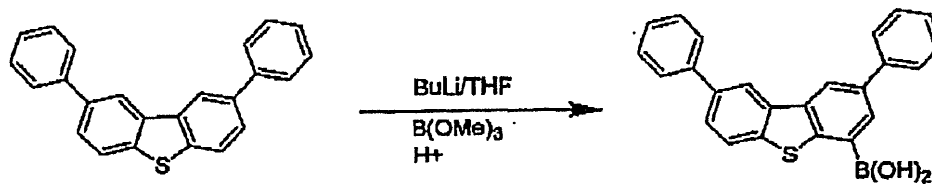
【0086】

(2. 2,8-ジフェニルジベンゾチオフェン-4-ボロン酸の合成)

3.8 g (11.3 mmol)の2,8-ジフェニルジベンゾチオフェンを、250 mLの三口フラスコ内で、30 mLの無水THFに溶解させた。この混合物に、18 mL (28.3 mmol)のヘキサン中1.6MのBuLiを、窒素下、 -78°C にて添加した。この混合物を室温に戻し、18時間撹拌を続けた。この反応混合物を再び -78°C に冷却し、3.8 mL (34 mmol)の硼酸トリメチルを添加した。この混合物の撹拌を4時間、室温にて続けた後、約60 mLの1M HClを撹拌しながら1時間かけて添加した。この混合物を、酢酸エチルで抽出し、有機相を合わせた。溶媒を蒸発させて乾燥させた。この固体に、約100 mLのヘキサン中の20%酢酸エチルに添加した。これを数時間撹拌した後、濾過した。濾過された固体を、ヘキサンで3回洗浄した。約2.2 gの白色結晶が生成物として得られ、これをプロトンNMRによって確認した。

20

【化50】



30

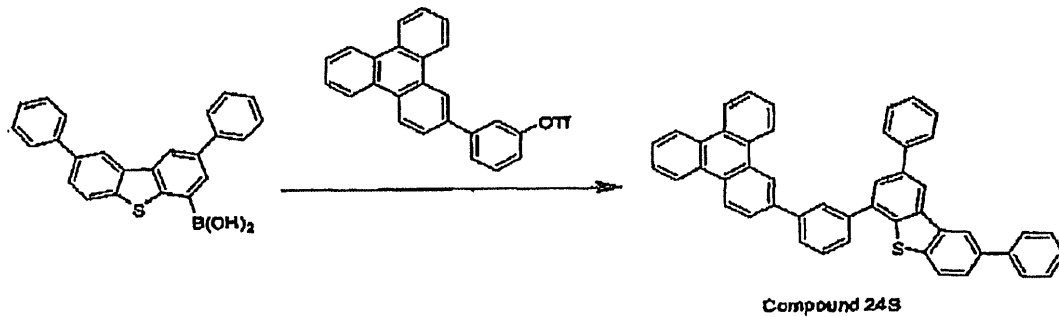
【0087】

(3. 化合物24Sの合成)

2.0 g (5.26 mmol)の2,8-diフェニルジベンゾチオフェン-4-ボロン酸、2.18 g (4.78 mmol)の3-(トリフェニレン-2-イル)フェニルトリフルオロメタンスルホネート、45 mg (0.05 mmol)の $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、80 mg (0.19 mmol)のS-phase、3.2g(14 mmol)の K_3PO_4 、90 mLのトルエン、および10 mLの水を、250 mLのフラスコに入れた。この混合物を加熱して、窒素下で4時間還流させた。この反応混合物を、分液漏斗で分離し、有機相を、ヘキサン中の20%塩化メチレンを溶出液として用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィー、およびトルエンとヘキサンとの混合液からの再結晶によって精製した。約2.52 g(84%)の白色固体が生成物として得られ、これをプロトンNMRによって確認した。

40

【化51】



10

【0088】

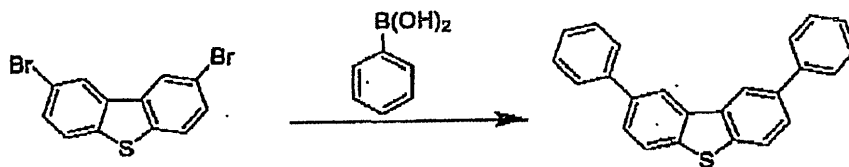
〔実施例13：化合物25S〕

(1. 2,8-ジフェニルジベンゾチオフェンの合成)

7.0 g (20.4 mmol)の2,8-ジプロモジベンゾチオフェン、6.4 g (51.1 mmol)のフェニルボロン酸、187 mg (0.2 mmol)の $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、335 mg (0.8 mmol)のS-phase、13 g (61.2 mmol)の K_3PO_4 、90 mLのトルエン、および10 mLの水を、250 mLのフラスコに入れた。この混合物を加熱して、窒素下で4時間還流させた。この反応混合物を、分液漏斗で分離し、有機相を、ヘキサン中の20%塩化メチレンを溶出液として用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製した。約6.6 g(96%)の白色固体が生成物として得られ、これをGC-MSによって確認した。

20

【化52】



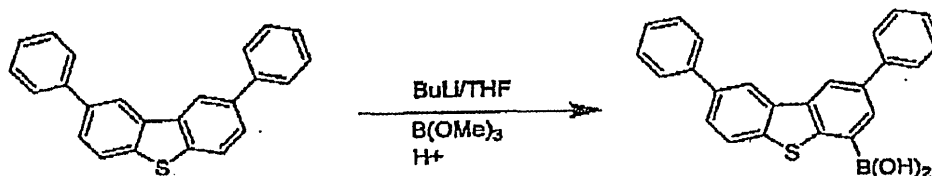
【0089】

(2. 2,8-ジフェニルジベンゾチオフェン-4-ボロン酸の合成)

3.8 g (11.3 mmol)の2,8-ジフェニルジベンゾチオフェンを、250 mLの三口フラスコ中の30 mLの無水THFに溶解させた。この混合物に、約18 mL(28.3 mmol)のヘキサン中1.6MのBuLiを、窒素下、-78℃で添加した。この混合物を室温に戻し、攪拌を18時間続けた。この反応混合物を再び-78℃に冷却し、3.8 mL(34 mmol)の硼酸トリメチルを添加し、この混合物の攪拌を室温で4時間続けた。次いで、約60 mLの1M HClを、継続的に攪拌しながら1時間で添加した。この混合物を、酢酸エチルで抽出し、有機相を合わせた。溶媒を蒸発させて乾燥させた。この固体に、約100 mLのヘキサン中の20%酢酸エチルに添加し、これを数時間攪拌した後、濾過した。濾過された固体を、ヘキサンで洗浄した。約2.2 gの白色結晶が生成物として得られ、これをプロトンNMRによって確認した。

30

【化53】



40

【0090】

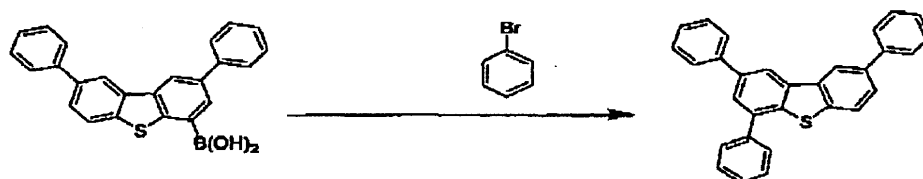
(3. 2,4,8-トリフェニルジベンゾチオフェンの合成)

5.5 g (14.5 mmol)の2,8-ジフェニルジベンゾチオフェン-4-ボロン酸、2.3 g (14.5 mmol)のプロモベンゼン、135 mg (0.15 mmol)の $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、238 mg (0.58 mmol)のS-phase、9.2 g (43.2 mmol)の K_3PO_4 、180 mLのトルエン、および20 mLの水を、500 mLのフラスコに

50

入れた。この混合物を加熱して、窒素下で一晩還流させた。この反応混合物を分液漏斗で分離し、有機相をヘキサン中の20%酢酸エチルを用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製した。約5.1 gの2,4,8-トリフェニルジベンゾチオフェンの白色固体が生成物として得られ、これをプロトンNMRで確認した。

【化54】



10

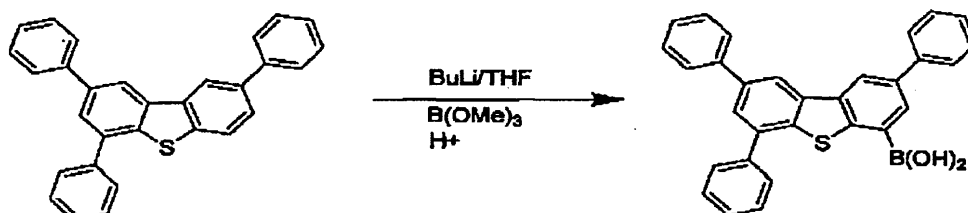
【0091】

(4. 2,4,8-トリフェニルジベンゾチオフェン-6-ボロン酸の合成)

5.0 g (12.13 mmol)の2,4,8-トリフェニルジベンゾチオフェン-6-ボロン酸を、250 mLの三口フラスコ中の100 mLの無水THFに溶解させた。この混合物に、約19 mL(30.3 mmol)のヘキサン中の1.6 MのBuLiを、窒素下、-78 °Cで添加した。この混合物を室温に戻し、攪拌を18時間続けた。この反応混合物を再び-78 °Cに冷却し、3.8 mL(34 mmol)の硼酸トリメチルを添加し、混合物の攪拌を室温で4時間続けた。次いで、約100 mLの1M HClを、攪拌しながら1.5時間かけて添加した。この混合物を、酢酸エチルで抽出し、有機相を合わせた。溶媒を蒸発させて、乾燥させた。この固体を、150 mLのヘキサン中20%の酢酸エチルに添加した。この混合物を数時間攪拌した後、濾過した。濾過された固体をヘキサンで3回洗浄した。約4.5 gの白色固体が生成物として得られ、これをプロトンNMRで確認した。

20

【化55】



30

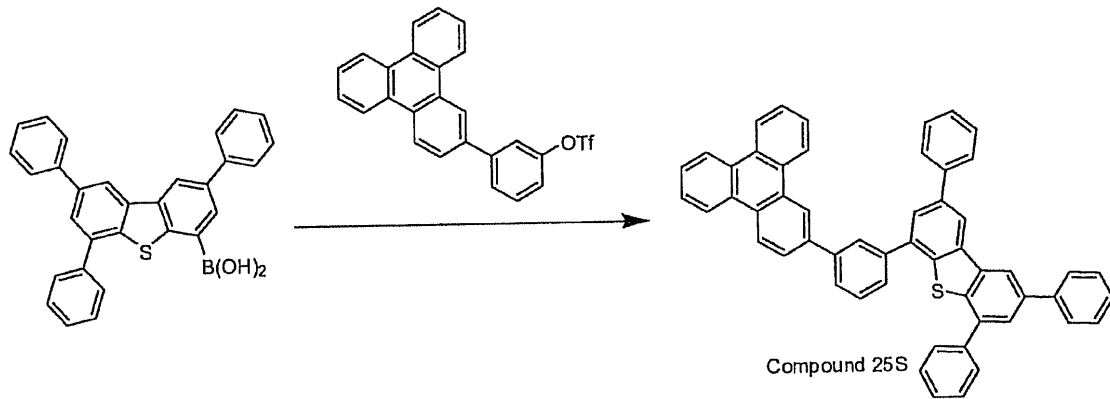
【0092】

(5. 化合物25Sの合成)

3.5 g (7.67 mmol)の2,4,8-トリフェニルジベンゾチオフェン-6-ボロン酸、3.2 gの3-(トリフェニレン-2-イル)フェニルトリフルオロメタンスルホネート、64 mg (0.077 mmol)のPd₂(dba)₃、115 mg (0.30 mmol)のS-phos、4.5g(22 mmol)のK₃PO₄、90 mLのトルエン、および10 mLの水を、250 mLのフラスコに入れた。この混合物を、加熱して、窒素下で一晩還流させた。この反応混合物を、分液漏斗で分離し、有機相を、ヘキサン中の25%塩化メチレンを溶出液として用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィー、およびトルエンとヘキサンの混合液からの再結晶によって精製した。約4.5 g (92%)の白色固体が生成物として得られ、これをプロトンNMRで確認した。

40

【化56】



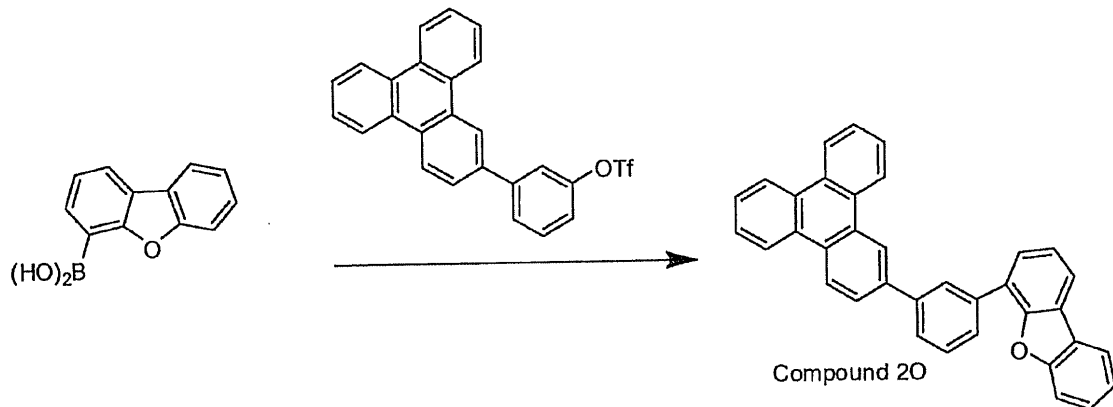
【0093】

〔実施例14：化合物20〕

3.9 g (18.4 mmol)のジベンゾフラン-4-ボロン酸、7.0 g (15.4 mmol)の3-(トリフェニル-2-イル)フェニルトリフルオロメタンスルホネート、141 mg (0.154 mmol)のPd₂(dba)₃、252 mg (0.46 mmol)のS-phose、9.8 g (46 mmol)のK₃PO₄、180 mLのトルエン、および20 mLの水を、500 mLのフラスコに入れた。この混合物を、加熱して、窒素下で一晩還流させた。この反応混合物を、分液漏斗で分離し、有機相を、ヘキサン中の20%塩化メチレンを溶出液として用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製した。約6.2 g (87%)の白色固体が生成物として得られ、これをプロトンNMRで確認した。

20

【化57】



【0094】

全ての実施例のデバイスを、高真空(10⁻⁷ Torr未満)熱蒸発によって製造した。アノード電極は、約800または1200 厚さの酸化インジウムスズ(ITO)である。カソードは、10 厚さのLiF、次いで1,000 厚さのAlである。デバイスは全て、製造直後に、窒素グローブボックス(1 ppm未満のH₂OおよびO₂)内で、エポキシ樹脂で密封したガラス蓋(glass lid)に封入し、吸湿剤をパッケージ内に組み込んだ。

40

【0095】

表1および2の実施例1~30の有機層は、ITO表面から順次、ホール注入層(HIL)として100 の化合物A、ホール子輸送層(HTL)として300 の4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(-NPD)、発光層(EML)としての300 の本発明の化合物またはIr燐光性化合物、ETL2としての50 または100 のHPTまたは本発明の化合物、およびETL1としての400 または450 のAlq₃(トリス-8-ヒドロキシキノリンアルミニウム)で構成した。

【0096】

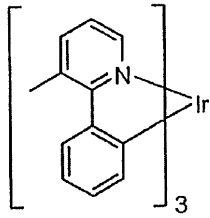
比較例1および2は、ホストとしてCBPを用いたこと以外は、デバイス例と同様に製造した。

50

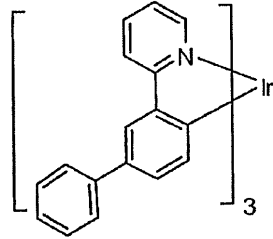
【 0 0 9 7 】

デバイスの構造およびデータを表 1 ~ 5 に示す。表 1 は、デバイスの構造を示し、表 2 は、これらのデバイスについての相当する測定結果を示し、表 3 ~ 5 は、デバイスの構造および測定した実験結果の双方を示す。ここで、化合物 A、化合物 B、NPD、および HPT は、以下の構造を有する。

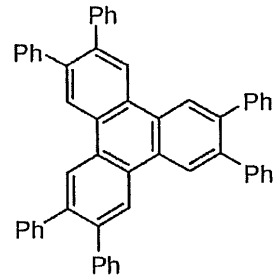
【 化 5 8 】



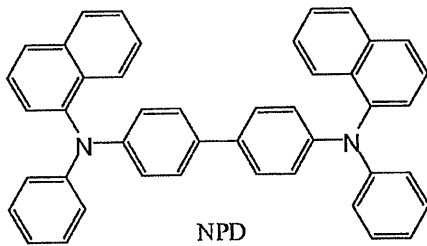
Compound A



Compound B



HPT



NPD

【 0 0 9 8 】

10

20

【表1】

表1.

| デバイス例 | ホスト | ドーパント% | ETL2 (Å) | ETL1 (Å) | ITO厚さ (nm) |
|-------|-----|--------|-----------|------------------------|------------|
| 比較例1 | CBP | B 10% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 比較例2 | CBP | A 10% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 1 | 1S | A 10% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 2 | 1S | A 10% | 1S (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 3 | 1S | A 15% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 4 | 1S | A 15% | 1S (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 5 | 2S | A 10% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 6 | 2S | A 10% | 2S (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 7 | 2S | A 15% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 8 | 2S | A 15% | 2S (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 9 | 2S | B 10% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 10 | 2S | B 10% | 2S (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 11 | 2S | B 15% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 12 | 2S | B 15% | 2S (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 13 | 20S | A 10% | 20S (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 14 | 20S | A 10% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 15 | 9S | A 10% | 20S (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 16 | 9S | A 10% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 17 | 22S | A 10% | 22S (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 18 | 22S | A 10% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 19 | 21S | A 10% | 21S (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 20 | 21S | A 10% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 21 | 23S | A 15% | 23S (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 22 | 23S | A 15% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 23 | 23S | A 10% | 23S (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 24 | 23S | A 10% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 25 | 24S | A 10% | 24S (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 26 | 24S | A 10% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 27 | 5S | A 10% | 5S (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 28 | 5S | A 10% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |
| 29 | 2O | A 10% | 2O (100) | Alq ₃ (400) | 120 |
| 30 | 2O | A 10% | HPT (50) | Alq ₃ (450) | 120 |

10

20

30

【 0 0 9 9 】

【表 2】

表2.

| デバイス例 | CIE | | 最大発光(nm) | FWHM (nm) | 輝度L=1000 cd/m ² での値 | | | | 40 mA/cm ² での値 | |
|-------|-------|-------|----------|-----------|--------------------------------|-----------|---------|-----------|-------------------------------------|------------------------|
| | X | Y | | | V (V) | LE (cd/A) | EQE (%) | PE (lm/W) | L ₀ (cd/m ²) | LT _{80%} (hr) |
| 比較例1 | 0.331 | 0.627 | 521 | 67 | 6.1 | 61.0 | 17 | 31.4 | 16,935 | 87 |
| 比較例2 | 0.346 | 0.613 | 522 | 75 | 6.2 | 57.0 | 16 | 28.9 | 13,304 | 105 |
| 1 | 0.347 | 0.610 | 526 | 76 | 5.9 | 60.6 | 17 | 32.3 | 14,083 | 270 |
| 2 | 0.345 | 0.612 | 526 | 75 | 6.4 | 54.9 | 15 | 26.9 | 14,028 | 310 |
| 3 | 0.348 | 0.609 | 526 | 76 | 5.9 | 60.1 | 17 | 32.0 | 14,092 | 288 |
| 4 | 0.346 | 0.611 | 526 | 75 | 6.4 | 54.0 | 14.8 | 26.5 | 13,946 | 306 |
| 5 | 0.347 | 0.612 | 526 | 75 | 5.5 | 67.1 | 18 | 38.3 | 16,615 | 244 |
| 6 | 0.346 | 0.612 | 527 | 74 | 6.2 | 59.6 | 16 | 30.2 | 16,160 | 300 |
| 7 | 0.352 | 0.608 | 527 | 77 | 5.6 | 62.5 | 17 | 35.0 | 15,726 | 224 |
| 8 | 0.350 | 0.609 | 526 | 76 | 6.2 | 57.1 | 16 | 28.9 | 15,716 | 260 |
| 9 | 0.341 | 0.619 | 525 | 69 | 6.2 | 59.9 | 16.2 | 30.3 | 14,641 | 380 |
| 10 | 0.343 | 0.618 | 525 | 72 | 6.8 | 50.2 | 13.6 | 23.2 | 14,069 | 450 |
| 11 | 0.343 | 0.620 | 527 | 69 | 5.9 | 54.3 | 14.6 | 28.9 | 17,088 | 194 |
| 12 | 0.341 | 0.620 | 527 | 68 | 6.5 | 40.5 | 10.9 | 19.6 | 13,744 | 620 |
| 13 | 0.356 | 0.607 | 528 | 76 | 6.4 | 60.9 | 16.8 | 29.8 | 15,974 | 150 |
| 14 | 0.356 | 0.607 | 528 | 76 | 5.7 | 66.6 | 18.4 | 38.1 | 15,414 | 134 |
| 15 | 0.366 | 0.600 | 528 | 75 | 6.0 | 52 | 14.2 | 25 | 15,950 | 60 |
| 16 | 0.357 | 0.608 | 528 | 75 | 6.0 | 60 | 16.4 | 31.2 | 17,100 | 70 |
| 17 | 0.375 | 0.587 | 532 | 78 | 8 | 29.3 | 8.2 | 11.5 | 8,755 | 91 |
| 18 | 0.374 | 0.590 | 532 | 76 | 7.5 | 39.2 | 11 | 16.4 | 10,865 | 82 |
| 19 | 0.367 | 0.597 | 532 | 82 | 8.5 | 35.4 | 9.8 | 13.1 | 10,058 | 338 |
| 20 | 0.364 | 0.600 | 532 | 82 | 7.9 | 44.5 | 12.3 | 17.7 | 11,682 | 240 |
| 21 | 0.365 | 0.601 | 528 | 76 | 6.9 | 49.5 | 13.7 | 22.5 | 14,135 | 620 |
| 22 | 0.363 | 0.603 | 528 | 76 | 6.2 | 56.5 | 15.7 | 28.6 | 15,067 | 457 |
| 23 | 0.362 | 0.602 | 529 | 77 | 7.2 | 52.4 | 14.6 | 22.9 | 14,186 | 378 |
| 24 | 0.364 | 0.601 | 529 | 77 | 6.6 | 55.1 | 15.4 | 26.2 | 13,810 | 343 |
| 25 | 0.363 | 0.603 | 530 | 78 | 6.8 | 52.3 | 14.5 | 29.8 | 14,994 | 175 |
| 26 | 0.363 | 0.602 | 530 | 78 | 6.3 | 51.9 | 14.4 | 36.7 | 14,061 | 150 |
| 27 | 0.385 | 0.588 | 538 | 86 | 7.4 | 30.7 | 8.6 | 13.0 | 10,211 | 1.3 |
| 28 | 0.382 | 0.590 | 538 | 86 | 6.8 | 36.4 | 10.2 | 16.8 | 11,305 | 2.0 |
| 29 | 0.352 | 0.609 | 528 | 79 | 6.6 | 56.8 | 15.7 | 27.0 | 15,207 | 305 |
| 30 | 0.355 | 0.607 | 528 | 78 | 6 | 63.3 | 17.4 | 33.1 | 15,219 | 240 |

【0100】

デバイス例1～30から、緑色燐光OLEDのホストとしての化合物1S、2S、20S、9S、23S、24S、および20により、高いデバイス効率(1000 cd/m²で40 cd/Aより高いLE)が得られることが判明し、トリフェニレンとベンゾチオフェンとの組合せが、直接連結されている場合およびm-フェニレンで連結されている場合のいずれの場合でも、有効な緑色電子燐光のために十分高い三重項エネルギーを有することが示された。

【0101】

化合物1S、2S、21S、23S、および20をホストとして組み込むデバイスの高い安定性が注目される。デバイス例1および比較例2は、ホストのみが異なる。デバイス例1は化合物1をホストとして用いる一方、比較例2は、広く用いられるホストCBPをホストとして用いる。使用寿命であるT_{80%}(室温における一定の電流密度40 mA/cm²で、最初の輝度L₀に対してその値の80%に減衰するのに必要とされる時間として定義される)は、それぞれ270時間および105時間であり、デバイス例1はわずかに高いL₀を有する。これは、デバイスの安定性のほぼ3倍の改良であると言い換えることができる。同様に、ホストとして化合物2Sを用いるデバイス例5は、比較例2よりも少なくとも2.5倍安定性が高い。ホストとして化合物2Sを用いるデバイス例9は、ホストとしてCBPを用いる比較例1よりも少なく

とも3倍安定性が高い。これらの化合物が、促進層材料(ETL2)としても非常に良好に機能しうることも注目に値する。デバイス例10およびデバイス例9はいずれもホストとして化合物2Sを有するが、促進層にそれぞれ化合物2およびHPTを有する。デバイス例10およびデバイス例9は、それぞれ、450時間および380時間の $T_{0.8}$ を有し、化合物2Sの促進層材料としての良好な性能を示している。デバイス例21は、620時間の $T_{0.8}$ を有し、この値は、CBPを用いる比較例1または2のデバイスの使用寿命よりかなり高い。

【0102】

これらのデータは、トリフェニレンを有するベンゾチオフェン、特にトリフェニレンを有するジベンゾチオフェンが、燐光OLEDのための優秀なホスト材料および促進層材料であり、ホストとして広く用いられているCBPと比較して、少なくとも同じ効率を有し、安定性を数倍改良することを示唆している。トリフェニレンを有するベンゾフェノンのより共役した態様、例えば、トリフェニレン単位とベンゾチオフェン単位とがp-フェニレン(例えば、4,4'-ビフェニル)によって連結されているものは、低エネルギー(黄色または赤色)燐光OLEDに非常に好適である可能性がある。

【0103】

表3は、発光層が、第一の有機層と第二の有機層との間に中間層(interface layer)を有するいくつかのデバイスであって、両方の層においてホストおよびドーパント(すなわち非発光性材料)が同じ材料であり、両方の層において燐光性材料が同じであるデバイスについて、デバイス構造および測定された実験結果を示す。表3のデバイスはいずれも、化合物Aの100%のホール注入層、個々のデバイスについて異なる材料の100%の促進層(ETL2)、400%の電子輸送層(ETL1)、およびLiF/Alカソードを有していた。発光層は、第一の有機層および第二の有機層ならびにこれらの間の中間層を含み、第一の有機層は、30%の、70重量%濃度の非発光性材料(表3の「ホスト」)および30重量%濃度の燐光性材料(表3の「ドーパント」)である一方、第二の有機層は、300%の、90重量%濃度の同じ非発光性材料(表3の「ホスト」)および10重量%濃度の同じ燐光性材料(表3の「ドーパント」)である。各デバイスの具体的なホストおよびドーパントを表3に示す。表3のデバイスの一般的なデバイス構造は、ITO(1200Å)/化合物A(100Å)/ホスト(70重量%):ドーパント(30重量%)(300Å)/ホスト(90重量%):ドーパント(10重量%)(300Å)/ETL2(100Å)/Alq3(400Å)/LiF/Alであった。

【0104】

【表3】

表3.

| 実施例 | | | | CIE | | 輝度 $L=1000 \text{ cd/m}^2$ での値 | | | | 40 mA/cm 2 での値 | |
|-----|----------|-------|----------|------|------|--------------------------------|----------------|---------------|----------------|-------------------|--------------|
| | ホスト | ドーパント | ETL2 | X | Y | V(V) | L.E. [cd/A] | E.Q.E. [%] | P.E. [lm/W] | Lo [nits] | LT80% [h] |
| A | Cmpd. 2S | A | Cmpd. 2S | 0.36 | 0.61 | 6.4 | 57.5 | 15.9 | 28.2 | 17,225 | 1060 |
| B | Cmpd. 2S | A | HPT | 0.36 | 0.61 | 5.8 | 60.4 | 16.6 | 32.7 | 16,732 | 1000 |
| C | Cmpd. 2S | B | Cmpd. 2S | 0.34 | 0.62 | 8.4 | 46.4 | 12.5 | 17.3 | 15,184 | 2100 |
| D | Cmpd. 2S | B | HPT | 0.35 | 0.62 | 7.8 | 54.7 | 14.8 | 22.0 | 15,04 | 1350 |

【0105】

表3のデバイス(ホストとしての化合物2Sと、促進層材料としての化合物2SまたはHPTとを用いるデバイス)は、高い効率を示した(1000 cd/m 2 で46 cd/Aより高い効率)。さらにより注目すべき点は、LT80%が1000時間(デバイス例A、B、およびD)または2000時間(デバイス例C)であるという高い安定性であり、これらのデバイスが現在のところ最も長寿命の緑色燐光OLEDであることを示している。

【0106】

トリフェニレン-ベンゾチオフェンの複合化合物を用いるデバイスの良好な性能および高い安定性は、トリフェニレン電荷輸送単位およびベンゾチオフェン電荷輸送単位によって

もたらされる良好な電荷バランス、ならびにベンゾチオフェン単位およびトリフェニレン単位によってもたらされる共役による分子の酸化/還元状態の安定化の結果であると考えられる。

【0107】

表4および表5は、中央のピリジンに結合したトリフェニレンおよびベンゾ縮合チオフェンを含む発光層を有するデバイスについて、デバイス構造および測定された実験結果を示す。

【0108】

表4のデバイスはいずれも、化合物Aの100Åのホール注入層、NPDの300Åのホール輸送層、ホストとしての化合物21Sおよびドーパントとしての化合物Aを有する300Åの発光層、表4に示す材料および厚さを有する阻止層(BL)、Alqの表4に示す厚さを有する電子輸送層(EL)、ならびにLiF/Alカソードを有していた。特に、BL厚さおよびETL厚さは、合計500Åである。発光層は、ホストおよびドーパントを含む単一の層であった。各デバイスについてのドーパントの具体的な百分率を、表4に示す。表4のデバイスの一般的なデバイス構造は、ITO(1200Å)/化合物A(100Å)/NPD(300Å)/化合物21S:化合物A(x%)(300Å)/BL/Alq(500Å-BL)/LiF(10Å)/Al(1000Å)であった。

【0109】

【表4】

表4.

| 実施例 | | | | | CIE | | 輝度L=1000 cd/m ² での値 | | | | 40 mA/cm ² での値 | |
|-----|-----|-------------|-------------|---------|-------|-------|--------------------------------|----------------|------------|----------------|---------------------------|--------|
| | ホスト | ドーパント x% | BL | ETL (Å) | X | Y | V (V) | L.E. [Cd/A] | EQE [%] | P.E. [lm/W] | Lo [nits] | RT 80% |
| E | 21S | A, 10% | 21S 100Å | Alq 400 | 0.367 | 0.597 | 8.5 | 35.4 | 9.8 | 13.1 | 10,058 | 338 |
| F | 21S | A, 15% | 21S 100Å | Alq 400 | 0.370 | 0.594 | 8.1 | 34 | 9.5 | 13.2 | 10,189 | 335 |
| G | 21S | A, 10% | HPT 50Å | Alq 450 | 0.364 | 0.600 | 7.9 | 44.5 | 12.3 | 17.7 | 11,682 | 240 |
| H | 21S | A, 15% | HPT 50Å | Alq 450 | 0.369 | 0.597 | 7.5 | 44.3 | 12.3 | 18.5 | 12,377 | 235 |

【0110】

表5のデバイスはいずれも、化合物Aの100Åのホール注入層、表5に示した材料を有する300Åのホール輸送層、ホストとしての化合物21Sおよびドーパントとしての化合物Aを有する300Åの発光層、表5に示した材料および厚さを有する阻止層(BL)、500Åから阻止層(BL)の厚さを引いた厚さを有する電子輸送層、ならびにLiF/Alカソードを有していた。特に、BL厚さおよびETL厚さは、合計500Åである。発光層は、ホストおよびドーパントを含む単一の層であった。各デバイスについての具体的な百分率を、表5に示す。表5のデバイスの一般的なデバイス構造は、ITO(1200Å)/化合物A(100Å)/HYL(300Å)/化合物22S:化合物A(x%)(300Å)/BL/Alq(500Å-BL)/LiF(10Å)/Al(1000Å)であった。

【0111】

【表 5】

表5.

| 実施例 | HTL, 300Å | ホスト | ドーパント x % | BL (Å) | ETL (Å) | CIE | | 輝度L=1000 cd/m ² での値 | | | | 40 mA/cm ² での値 | |
|-----|--------------|-----|--------------|------------|------------|-------|-------|--------------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------------------|-----------------|
| | | | | | | X | Y | V (V) | L.E. [cd/A] | E.Q.E. [%] | P.E. [lm/W] | Lo [nits] | RT 80% [hr]* |
| I | NPD 300Å | 22S | A 10% | 22S 100 | Alq 400 | 0.375 | 0.587 | 8 | 29.3 | 8.2 | 11.5 | 8,755 | 91 |
| J | NPD 300Å | 22S | A 10% | HPT 50 | Alq 450 | 0.374 | 0.590 | 7.5 | 39.2 | 11 | 16.4 | 10,865 | 82 |
| K | NPD 300Å | 22S | A 15% | 22S 100 | Alq 400 | 0.374 | 0.590 | 7.9 | 31.2 | 8.7 | 12.4 | 9,222 | 120 |
| L | NPD 300Å | 22S | A 15% | HPT 50 | Alq 450 | 0.373 | 0.594 | 7.4 | 42.4 | 11.7 | 18.0 | 11,522 | 110 |
| M | 22S:A 30% | 22S | A 10% | 22S 100 | Alq 400 | 0.398 | 0.579 | 9.5 | 16.4 | 4.7 | 5.4 | 5,959 | >600 |
| N | 22S:A 30% | 22S | A10% | HPT 50 | Alq 450 | 0.393 | 0.583 | 9.3 | 20.2 | 5.8 | 6.8 | 6,863 | >600 |

*extrapolated data

【 0 1 1 2 】

本明細書に記載した様々な実施例は、例示のみを目的とし、本発明の範囲の限定を意図するものではない。例えば、本明細書に記載した多くの材料および構造は、本発明の精神から逸脱することなく他の材料および構造と置き換えることができる。したがって、特許請求の範囲に記載の本願発明は、当業者に明らかであるとおり、本明細書に記載した特定の実施例および好ましい実施態様からの様々な変形を包含する。特に、トリフェニレンを有する基は、ベンゾチオフェンまたはベンゾフランの任意の位置に結合してよい。本発明がなぜ機能するかについてのさまざまな理論が、発明の限定を意図するものではないことを理解されたい。

10

20

【 図 1 】

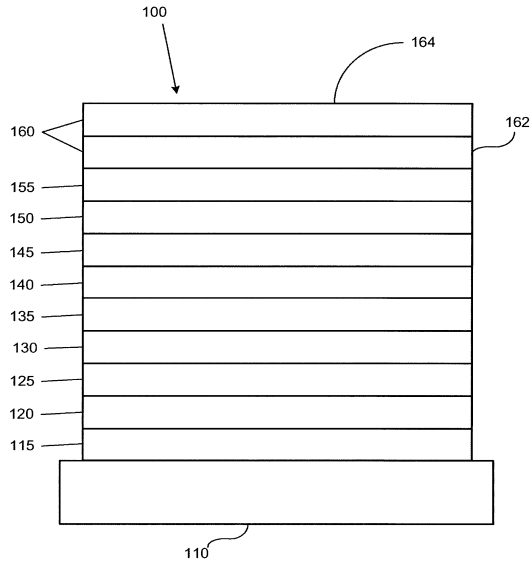


FIGURE 1

【 図 2 】

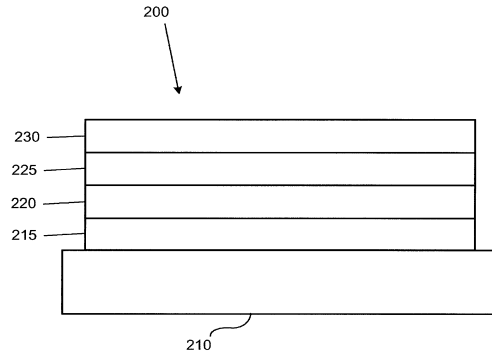


FIGURE 2

【 図 3 】

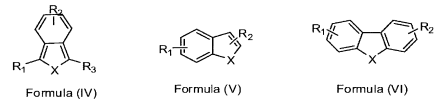


FIGURE 3

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 61/017,391

(32)優先日 平成19年12月28日(2007.12.28)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ビン・マー

アメリカ合衆国・ニュージャージー・08550・ウェスト・ウィンザー・テイラー・コート・9
232

(72)発明者 ヨンガン・ウー

アメリカ合衆国・ニュージャージー・08618・ユーイング・フィリップス・ブルヴァード・3
75

(72)発明者 チュン・リン

アメリカ合衆国・ペンシルヴェニア・19047・ラングホーン・ハーパーズ・クロッシング・1
210

(72)発明者 レイモンド・クウォン

アメリカ合衆国・ニュージャージー・08536・ブレインズボロ・パー・コート・1

審査官 清水 紀子

(56)参考文献 特開2004-139957(JP,A)

国際公開第2006/130598(WO,A1)

特開2005-071983(JP,A)

特開2006-143845(JP,A)

国際公開第2006/137210(WO,A1)

特開2007-126403(JP,A)

米国特許出願公開第2007/0141387(US,A1)

特開2015-003916(JP,A)

特開2007-001878(JP,A)

国際公開第2007/029696(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C07D 307/91

C09K 11/06

H01L 51/50

CAplus/REGISTRY(STN)