

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4387104号  
(P4387104)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 6 O

請求項の数 26 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2002-566264 (P2002-566264)	(73) 特許権者	502144729
(86) (22) 出願日	平成14年2月20日 (2002.2.20)		アイシス イノベーション リミテッド
(65) 公表番号	特表2004-530254 (P2004-530254A)		イギリス国 オックスフォード オーエック
(43) 公表日	平成16年9月30日 (2004.9.30)		クス2 フェスジー サマータウン イー
(86) 国際出願番号	PCT/GB2002/000750		ワート プレース イーワート ハウス
(87) 国際公開番号	W02002/066552	(73) 特許権者	504301638
(87) 国際公開日	平成14年8月29日 (2002.8.29)		ザ ユニバーシティ コート オブ ザ
審査請求日	平成15年10月29日 (2003.10.29)		ユニバーシティ オブ セント アンドリ
(31) 優先権主張番号	0104175.5		ュース
(32) 優先日	平成13年2月20日 (2001.2.20)		イギリス国 ケイワイ16 9エージェイ
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		セント アンドリュース ファイフ ノ
(31) 優先権主張番号	0106307.2		ーストリート カレッジゲート
(32) 優先日	平成13年3月14日 (2001.3.14)	(74) 代理人	230104019
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁護士 大野 聖二
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属含有デンドリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

核の一部に金属カチオンを有する有機金属デンドリマーを含有する発光装置において、前記核は、フェニルピリジンを含み、前記金属は、イリジウムであり、前記デンドリマーは少なくとも1つの部分的に共役されたデンドロンを有し、マグネシウムキレートポリフィリンを有しないことを特徴とする発光装置。

【請求項 2】

前記デンドリマーが発光層である請求項 1 に記載の装置。

【請求項 3】

前記デンドリマーが発光材料である請求項 1 又は 2 に記載の装置。

【請求項 4】

前記デンドリマーが均質層として使用される請求項 1 , 2 又は 3 のいずれかに記載の装置。

【請求項 5】

前記デンドリマーが固体状態で蛍光性を有する請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の装置。

【請求項 6】

前記デンドリマーが固体状態で燐光性を有する請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の装置。

【請求項 7】

10

20

前記デンドリマーが少なくとも2つの部分的に共役されたデンドロンを有する請求項1ないし6のいずれかに記載の装置。

【請求項8】

全てのデンドロンが少なくとも部分的に共役されている請求項7に記載の装置。

【請求項9】

前記デンドリマーが少なくとも1つの他のデンドリマー及び/又はポリマー及び/又は低分子材料と混合されている請求項1ないし8のいずれかに記載の装置。

【請求項10】

前記有機金属デンドリマーが固体状態で発光性であり、前記有機金属デンドリマーの樹枝分岐構造と同じ樹枝分岐構造を有する対応する非金属デンドリマーと混合されている請求項9に記載の装置。

10

【請求項11】

有機金属デンドリマーの他の成分に対する比率が1:1から1:100である請求項9又は10に記載の装置。

【請求項12】

発光層に加えて、少なくとも1つの電荷輸送及び/又は放射層を有する請求項2ないし11のいずれかに記載の装置。

【請求項13】

前記有機金属デンドリマーが、次の(I)式で表される請求項1ないし12のいずれかに記載の装置。

20

(化1) 核 - [デンドライト]<sub>n</sub> (I)

この式において、「核」は金属イオン又は金属イオンを含む基を表し、nは1又は2以上の整数を表し、各「デンドライト」は、互いに同じであっても、又は異なってもよいが、(ヘテロ)アリールビニル及びアセチレニル基のSP<sup>2</sup>又はSP混成軌道炭素原子によって、又は、窒素及び(ヘテロ)アリール基間の単一結合によって、接続されたアリール及び/又はヘテロアリール基又は窒素、選択的にビニル又はアセチレニル基からなる、少なくとも部分的に共役したデンドライト分子構造を表し、「核」は、少なくとも2以上の部分的に共役した樹枝分岐が付着している、窒素又は第一(ヘテロ)アリール基のSP<sup>2</sup>混成環炭素原子に結合している最初の単一結合で終結し、当該環炭素原子又は窒素原子が「デンドライト」の一部を形成している。

30

【請求項14】

前記有機金属デンドリマーが、次の(II)式で表される請求項1ないし12のいずれかに記載の装置。

(化2) 核 - [デンドライト<sup>1</sup>]<sub>n</sub>[デンドライト<sup>2</sup>]<sub>m</sub> (II)

この式において、「核」は金属イオン又は金属イオンを含む基を表し、n及びmは、互いに同じことも異なることもあり、それぞれが少なくとも1の整数を表し、各「デンドライト<sup>1</sup>」は、nが2以上のとき互いに同じことも異なることもあり、各「デンドライト<sup>2</sup>」は、mが2以上のとき互いに同じことも異なることもあり、少なくともその構造の1部が完全に共役されており、アリール及び/又はヘテロアリール基又は窒素、並びに選択的に、ビニル及び/又はアセチレニル基からなり、前記(ヘテロ)アリール、ビニル及びアセチレニル基のSP<sup>2</sup>又はSP混成軌道炭素原子、又は窒素及び(ヘテロ)アリール基の間の単一結合によって結合されており、「デンドライト<sup>1</sup>」における少なくとも1つの分岐点及び/又は分岐点間の結合が[デンドライト<sup>2</sup>]のそれと異なり、「核」が少なくとも2以上の部分的に共役した樹枝分岐が付着している、窒素又は第一(ヘテロ)アリール基のSP<sup>2</sup>混成環炭素原子に結合している最初の単一結合で終結し、当該環炭素又は窒素が前記完全に共役された「デンドライト<sup>1</sup>」又は[デンドライト<sup>2</sup>]の一部を形成し、「核」は前記「デンドライト<sup>1</sup>」又は[デンドライト<sup>2</sup>]の他方の第1分岐点の結合で終結し、少なくとも「核」、「デンドライト<sup>1</sup>」又は[デンドライト<sup>2</sup>]は冷光放射性を有している。

40

【請求項15】

50

前記有機金属 dendrimer が、次の (III) 式で表される請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の装置。

(化3) 核 - [ dendrimer ]<sub>n</sub> (III)

この式において、「核」は金属イオン又は金属イオンを含む基を表し、 $n$  は 1 又は 2 以上の整数を表し、各「dendrimer」は互いに同じことも異なることもあり、少なくとも部分的に共役された樹枝分岐構造を有し、前記構造はアリール及び/又はヘテロアリール基又は窒素、並びに選択的に、ビニル及び/又はアセチレニル基からなり、これらは前記(ヘテロ)アリール、ビニル及びアセチレニル基の  $sp^2$  又は  $sp$  混成軌道炭素原子によって、又は、窒素及び(ヘテロ)アリール基の間の単一結合によって結合されており、ここで、前記 dendrimer における隣接する分岐点は必ずしも全て同じでなく、「核」が、少なくとも 2 以上の部分的に共役した樹枝分岐が付着している、窒素又は第一(ヘテロ)アリール基の  $sp^2$  混成環炭素原子に結合している最初の単一結合で終結し、当該環炭素原子又は窒素原子が「dendrimer」の一部を形成し、「核」及び/又は「dendrimer」は冷光放射性を有している。

10

【請求項 16】

前記「dendrimer」、前記「dendrimer<sup>1</sup>」及び/又は前記 [ dendrimer<sup>2</sup> ] が、分岐点として窒素を含まず、少なくとも部分的に共役された樹枝分岐低分子構造を有する請求項 13 ないし 15 のいずれかに記載の装置。

【請求項 17】

前記有機金属 dendrimer が少なくとも 1 つの樹枝分岐構造でない共配位基を有する請求項 1 ないし 16 のいずれかに記載の装置。

20

【請求項 18】

前記金属イオンが中心を独占している請求項 1 ないし 17 のいずれかに記載の装置。

【請求項 19】

核のホモ - ルモ (HOMO - LUMO) エネルギーギャップが dendron における共役部分のそれより低い請求項 1 ないし 18 のいずれかに記載の装置。

【請求項 20】

少なくとも 1 つの表面基が dendrimer の末端基に付着している請求項 1 ないし 19 のいずれかに記載の装置。

【請求項 21】

30

前記表面基が、更なる反応性アルケン、(メス)アクリレート、硫黄含有又はシリコン含有基、スルフォニル基、ポリエーテル基、 $C_1$  から  $C_{15}$  までのアルキル基、アミノ基、モノ - ジ - 若しくはトリ  $C_1$  から  $C_{15}$  までのアルキルアミノ基、 $COOR$  基(ここで、 $R$  は水素又は  $C_1$  から  $C_{15}$  までのアルキル)、 $OR$  基(ここで、 $R$  は水素、アリール、又は  $C_1$  から  $C_{15}$  までのアルキル若しくはアルケニル)、 $O_2SR$  基(ここで、 $R$  は  $C_1$  から  $C_{15}$  までのアルキル又はアルケニル)、 $-SiR_3$  基(ここで、 $R$  基は同一又は異なり、水素、 $C_1$  から  $C_{15}$  までのアルキル又はアルケニル)、又は  $SR'$  基( $R'$  はアリール若しくは  $C_1$  から  $C_{15}$  までのアルキル又はアルケニル)である請求項 20 に記載の装置。

【請求項 22】

前記金属有機 dendrimer を含有する層が溶液プロセスによって積層される請求項 21 に記載の装置。

40

【請求項 23】

前記表面基が溶液プロセスを許容する請求項 21 に記載の装置。

【請求項 24】

前記表面基が dendrimer の感光パターン化を可能にする請求項 21 に記載の装置。

【請求項 25】

発光色が稼動電気パルスの持続時間及び周波数によって制御される請求項 1 ないし 24 のいずれかに記載の装置。

【請求項 26】

発光ダイオード(LED)である請求項 1 ないし 25 のいずれかに記載の装置。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、金属含有 dendrimer 及びそれを含む発光装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

広い範囲の冷光放射性低分子量金属錯体が知られており、有機発光装置、特に、電子冷光放射性として知られる発光ダイオード (LED) における有機発光装置における発光及び電荷輸送材料として実証されてきた。一組になって励起する反対電荷輸送体の注入に関するスピン統計の分析では、LED において励起されるたった 25% が単一状態であることが示されている。単一励起についての 25% の障壁はある状況下では超え得ることが提案されているが、100% にはほど遠いことが知られている。多くの有機材料については、単一状態だけが生じる光を放射的に減衰でき、項状態は非放射的に減衰する。三重項状態からの冷光放射の抽出の可能性は、ホスト材料マトリックスにおける燐光ゲスト金属錯体の含有によって、最近、実証されている。しかしながら、混合系は、ホスト材料におけるゲスト材料の濃縮に敏感であり、相分離が凝集を導きクエンチを行う前に低い濃度のゲスト材料が使われるに過ぎない。

10

## 【0003】

さらに、はじめに使われた金属錯体は、薄膜が熱蒸発によって積層されるように、蒸発しやすいように設計されていた。多くの応用において、溶液プロセスが蒸発には好ましいであろうが、最近の材料は溶液プロセスで積層された場合はよい薄膜が得られない。さらに、高レベルのゲスト材料が使われえるゲストホスト材料系を得ることがより優位になるであろう。これは、樹枝分岐状材料によって可能となる。

20

## 【0004】

本発明によれば、核の一部として金属イオンを有する dendrimer を形成することによってこれらの問題は解決される。dendrimer は分岐状 dendron ( dendrolite と呼ばれる ) が核に付着した多数の分岐構造を有するマクロ分子である。dendrimer の性質は、溶液プロセスにとって理想的であり、発光装置 (LED) において有益であることが実証されている金属錯体発光団の溶液プロセスへの導入を可能にする。

金属含有 dendrimer の公知例は、3 つに分類される。

30

(1) 中心における金属イオン

(2) 周囲における金属イオン

(3) 分岐点における金属イオン

## 【0005】

分岐点に金属イオン及び金属イオンに結合する調整基を有する金属含有 dendrimer の範囲が存在する ( 下記非特許文献 1 参照 )。これらの材料の冷光放射性は溶液において研究されてきたが、固体状態での冷光放射性は一般的には開発されてきていない。溶液において冷光放射性の材料が固体状態でも冷光放射性を有するとは限らない。固体状態での濃縮クエンチはよくあることである。分岐点に金属イオンを有する dendrimer においては、濃縮クエンチを特に起こす発色団の高濃度部が存在する。同様に、周囲に金属イオンを有する dendrimer においては、隣接する分子の金属イオンが近くなり、またもや濃縮クエンチが問題となる。

40

## 【0006】

最近の発明は、核の一部として金属イオンを有する dendrimer に向かっている。金属イオン発色団が分子の核に位置するとき、隣接する分子の核の発色団から相対的に遠くなり、可能な濃縮クエンチ又は三重項 - 三重項廃止を最小化する。

## 【0007】

さらに、すでに公開されている dendrimer は、一般的に共役 dendron を有しておらず、また、電子冷光放射装置においてよく機能するとは思われない。例えば、始に報告された唯一のランスアニド (Ln) dendrimer は、Ln 核及びベンジルエーテルのフレシ

50

エタイプのデンドロンである。これらの化合物は、PL発光をすることが示されているが、EL装置において実証されてはいない。(非特許文献2参照)

【非特許文献1】Chem. Comm. (2000) 1701及びAdv. Master. 10(4)(1998)295

【非特許文献2】Kawa, M; Frechet, J. M. J. Thin Solid Films, 331(1998)259

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

いくつかの有機デンドリマーは、有機発光装置において機能することが実証されている。しかしながら、デンドリマーにおける金属イオン発色団の使用は、有機系に比較して、使用することができる材料の範囲を広げ、安定性の条件及び/又は電荷輸送における有利点を提供できる。特別な利点は、高効率溶液プロセス燐光システムの可能性である。したがって、本発明は、金属イオン含有デンドリマーを包含する層、及び、特に、核の一部として陽イオンを有するデンドリマーで、前記核はマグネシウムキレートポルフォリンから成るものではない、からなる発光デバイスを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、特に、核の一部として金属イオンを有する1又は2以上の少なくとも部分的に共役された有機デンドロンを含むデンドロンの使用に向けられたものである。このようなデンドロンは本発明の他の態様を形成する。金属に調整、結合した原子又は基は、典型的には核自体の一部、例えば、Factori(2-フェニルピリジル)イリジウム3を形成する。したがって、デンドリマーは典型的には次の一般式(I)を有する。

【0010】

(化7) 核-[デンドライト]<sub>n</sub> (I)

この式において、「核」は金属イオン又は金属イオンを含む基を表し、nは1又は2以上の整数を表し、各「デンドライト」は、互いに同じであっても、又は異なっても良いが、(ヘテロ)アリールビニル及びアセチレニル基のSP<sup>2</sup>又はSP<sup>2</sup>混成軌道炭素原子によって、又はN及び(ヘテロ)アリール基間の単一結合によって、接続されたアリール及び/又はヘテロアリール基又は窒素、選択的にビニル又はアセチレニル基からなる、本質的に少なくとも部分的に共役したデンドライト分子構造を表し、「核」は、少なくとも2以上の部分的に共役した樹脂分岐が付着している第一(ヘテロ)アリール基のSP<sup>2</sup>混成環炭素原子又は窒素に結合している最初の単一結合で終結し、当該環炭素原子又は窒素原子が「デンドライト」の一部を形成している。

【0011】

この明細書で使用される「金属イオン」又は「金属陽イオン」という用語は、金属が結合するリガンドを有しない電荷状態(酸化状態)を意味するものと理解される。金属カチオンを含有するデンドリマーにおいては、デンドリマーの全体としての電荷は中性であり、金属-リガンド結合は、金属及び含まれるリガンドに依存して数変動する共有電荷を有する。

【0012】

この明細書において、アセチレニルという用語は、2価のアセチレニル基を意味し、ビニルは、2価又は3価のビニル基を意味し、さらに、アリールは2価、3価又は多価のアリール基を意味する。好ましい実施例においては、デンドライトは共役されている。

【0013】

本発明のデンドリマーは、好ましくは、固体状態で冷光放射性である。冷光放射性部は、部分的に、又は完全に核自体のなかに存在し得る。冷光放射性は、好ましくは、金属錯体からなる。

【0014】

好ましい分岐点は、縮合できるアリール及びヘテロアリール、芳香族環系及びNを含む

10

20

30

40

50

。分岐点間の結合は、アリール - アリール、アリール - ビニル - アリール、アリール - アセチレニル - アリール、アリール - アリール' - アリール (アリール' はアリールとは異なり得る)、N - アリール及びN - アリール' - Nなどの結合の組み合わせを含む。さらに、デンドロン内のアリール - ビニル - アリール及びアリール - アセチレニル - アリール結合の場合においては、1または2以上の分岐点間のアリール - ビニル又はアリール - アセチレニルがあり得る。確かに、2つのアリール基間において、2以上の、しかし、好ましくは3を超えない、ビニル、アセチレニル又はアリール部があり得る。さらに、非対称のデンドリマー、すなわちデンドロンが必ずしも全て同じではないものを使用すると有利であり得る。

このように、デンドリマーは、次の一般式 (II) を有し得る。

【0015】

(化8) 核 - [デンドライト<sup>1</sup>]<sub>n</sub> [デンドライト<sup>2</sup>]<sub>m</sub> (II)

この式において、「核」は金属イオン又は金属イオンを含む基を表し、n及びmは、互いに同じことも異なることもあり、それぞれが少なくとも1の整数を表し、各「デンドライト<sup>1</sup>」は、nが2以上のとき互いに同じことも異なることもあり、各「デンドライト<sup>2</sup>」は、mが2以上のとき互いに同じことも異なることもあり、少なくともその構造の1部が完全に共役されており、アリール及び/又はヘテロアリール基又は窒素、並びに選択的に、ビニル及び/又はアセチレニル基からなり、前記(ヘテロ)アリール、ビニル及びアセチレニル基のSP<sup>2</sup>又はSP<sup>2</sup>混成軌道炭素原子、又はN及び(ヘテロ)アリール基の間の単一結合によって結合されており、「デンドライト<sup>1</sup>」における少なくとも1つの分岐点及び/又は分岐点間の結合が[デンドライト<sup>2</sup>]のそれと異なり、「核」が少なくとも2以上の部分的に共役した樹脂分岐が付着している第一(ヘテロ)アリール基のSP<sup>2</sup>混成環炭素原子又は窒素(該環状炭素又は窒素は前記完全に共役された「デンドライト<sup>1</sup>」又は[デンドライト<sup>2</sup>]の一部を形成する)に結合している最初の単一結合で終結し、「核」は前記「デンドライト<sup>1</sup>」又は[デンドライト<sup>2</sup>]の他方の第1分岐点の結合で終結し、少なくとも「核」、「デンドライト<sup>1</sup>」又は[デンドライト<sup>2</sup>]は冷光放射性を有している。

さらに、発光デンドリマーは、次の一般式 (III) を有する。

【0016】

(化9) 核 - [デンドライト]<sub>n</sub> (III)

この式において、「核」は金属イオン又は金属イオンを含む基を表し、nは1又は2以上の整数を表し、各「デンドライト」は互いに同じことも異なることもあり、本来的に少なくとも部分的に共役された樹枝分岐構造を有し、前記構造はアリール及び/又はヘテロアリール基又は窒素、並びに選択的に、ビニル及び/又はアセチレニル基からなり、これらは前記(ヘテロ)アリール、ビニル及びアセチレニル基のSP<sup>2</sup>又はSP<sup>2</sup>混成軌道炭素原子によって、又はN及び(ヘテロ)アリール基の間の単一結合によって結合されており、ここで、前記デンドライトにおける隣接する分岐点は必ずしも全て同じでなく、少なくとも2以上の部分的に共役した樹脂分岐が付着している第一(ヘテロ)アリール基のSP<sup>2</sup>混成環炭素原子又は窒素(該環状炭素又は窒素は前記完全に共役された「デンドライト<sup>1</sup>」又は[デンドライト<sup>2</sup>]の一部を形成する)に結合している最初の単一結合で終結し、「核」及び/又は「デンドライト」は冷光放射性を有している。本発明の1つの実施態様において、「デンドライト<sup>1</sup>」及び/又は[デンドライト<sup>2</sup>]は、分岐点としてNを含まず、共役されている。

(I)、(II)及び(III)式において、核はマグネシウムキレートポルフィリンを含まない。

【0017】

この意味において、共役されたデンドロン(デンドライト)は、置換しえる2又は単一の結合からなり、表面基から離れている。しかしながら、これはパイ - システムが完全に非局在化していることを意味しない。パイ - システムの非局在化は付着物の地理的化学特性に依存している。

## 【 0 0 1 8 】

デンドリマーは2以上の冷光放射性部を有する。好ましい実施例においては、デンドリマーは少なくとも本来的に少なくとも部分的に共役された少なくとも2つの冷光放射部を取り込んでおり、その冷光放射部は互いに共役されたりされていなかったりする。ここで、デンドロンは少なくとも1つの前記冷光放射部を含む。好ましくは、冷光放射部又はデンドリマーからより遠い冷光放射部は、一般的には、デンドリマーの核内に一部又は全部が存在する冷光放射部より大きいホモ・ルモ (HOMO-LUMO) エネルギーギャップを有する。他の実施例においては、表面基はデンドリマーの表面においてホモ・ルモ (HOMO-LUMO) エネルギーギャップを変え得るが、デンドライトのホモ・ルモ (HOMO-LUMO) エネルギーギャップは実質的に同じである。いわば、いわゆる第2世代のデンドリマーにおいては、ときおり、次の世代に比較して、表面基がより低いホモ・ルモエネルギー (HOMO-LUMO) のデンドライドの末端において発色団を形成する。

冷光放射部の相対的ホモ・ルモ (HOMO-LUMO) エネルギーギャップは、可視UV分光偏光計を用いる方法によって測定できる。冷光放射部の1つは、核自体の内側に一部又は全部が存在するが、デンドロンにおける他の冷光放射部に比較してより小さい本来的なホモ・ルモ (HOMO-LUMO) エネルギーギャップを有している。置換的に、または付加的に、デンドロンはそれぞれ自身2つ以上の冷光放射部を有し、その冷光放射部においては、核により遠いものは、核により近いものより、好ましくはより大きな本来的ホモ・ルモ (HOMO-LUMO) エネルギーギャップを有する。この場合において、冷光放射性の核が一般的には好ましいが、核自体は冷光放射性である必要はない。

## 【 0 0 1 9 】

デンドリマーの適切な表面基は、分岐及び非分岐状アルキル、特に、(t-ブチル)分岐及び非分岐状アルコキシ、ヒドロキシ、アルキルシラン、カルボキシ、カルバルコキシ及びビニルである。より包括的なリストとしては、更なる反応性アルケン、(メス)アクリレート、硫黄含有又はシリコン含有基、スルフォニル基、ポリエチル基、C<sub>1</sub>からC<sub>15</sub>までのアルキル(好ましくは、t-ブチル)基、アミノ基、モノ-、ジ-若しくはトリC<sub>1</sub>からC<sub>15</sub>までのアルキルアミノ基、COOR基(ここで、Rは水素又はC<sub>1</sub>からC<sub>15</sub>までのアルキル)、OR基(ここで、Rは水素、アリール、又はC<sub>1</sub>からC<sub>15</sub>までのアルキル若しくはアルケニル)、O<sub>2</sub>SR基(ここで、RはC<sub>1</sub>からC<sub>15</sub>までのアルキル又はアルケニル)、-SiR<sub>3</sub>基(ここで、R基は同一又は異なり、水素、C<sub>1</sub>からC<sub>15</sub>までのアルキル又はアルケニル)、又はSR'基(R'はアリール若しくはC<sub>1</sub>からC<sub>15</sub>までのアルキル又はアルケニル)、アリール、又はヘテロアリールである)を包含する。典型的には、t-ブチル及びアルコキシ基が使用される。異なる表面基は、異なるデンドロンか、又はデンドロンの異なる末端基であり得る。好ましくは、表面基は溶液プロセスが可能なもの、すなわち、表面基はデンドリマーが溶媒中で溶解できるようなものであるとよい。

## 【 0 0 2 0 】

表面基は、デンドリマーが光パターン形成可能であるように選ばれる。例えば、架橋基は放射線照射又は化学反応によって架橋できるように存在する。その代わりに、表面基は架橋可能な基を切り離すことが可能な保護基からなる。一般的に、表面基は、デンドリマーが溶解過程に適合する溶媒に溶解できるように選択される。

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

## 【 0 0 2 1 】

核は、冷光放射又は非冷光放射部から構成される。後者の場合、デンドロンが蛍光基を含まなければならない。核が冷光放射する場合、それらは有機及び/又は有機金属の発蛍

10

20

30

40

50

光団及び／又は蛍光体からなる。典型的な核は、ベンゼン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、トルチオフェン、フルオレン、ジビニルベンゼン、ジスチリルエチレン、ジビニルピリジン、ピリミジン、トリアジン、ジビニルチオフェン、オキシジアゾール、コロネン、又はランスアニド、イリジウム複合物若しくはプラチナ蛍光体のような蛍光染料、マーカ化合物若しくは金属冷光放射団である。これらの種々の還は、例えば、C 1 から C 15 のアルキル、アルコキシ基によって置換され得る。

#### 【 0 0 2 2 】

冷光放射団への電子吸引性基の付加によって dendrimer の電子結合性を制御することが可能である。例えば、強い電子吸引性を有し、我々が関心を有しているスペクトル領域において選択的に透明であるシアノ基又はスルホン基がある。これら及び他の変形 dendrimer の詳細は、特許文献 1 ( W O 9 9 / 2 1 9 3 5 ) に開示されている。

10

#### 【 0 0 2 3 】

核に付着される dendron の 1 又は 2 以上は ( 少なくとも 1 つの dendron は特定された共役 dendron である限り ) 非共役であり得る。典型的には、そのような dendron は、エーテル系アリアル dendron、例えば、ベンゼン環がメチレンオキシ結合によって付着しているものを含む。2 以上の dendron が存在するときは、dendron は同じか異なり得る ( 一般的なレベルは、分岐点の集合の数によって決められる )。少なくとも 1 つの第 2 世代又はより高い世代の dendron にとって、必要とされる溶液プロセスの性質を提供することは有利なことである。

#### 【 0 0 2 4 】

20

核は、典型的には、金属カチオン及び付着するリガンドを含む。金属は、典型的には核の中心にあり、核は典型的には冷光放射性である。もし冷光放射性でないときは、1 または 2 以上の dendron は冷光放射性を有する基を含まなければならない。

#### 【 0 0 2 5 】

核が金属カチオン及び付着したリガンドを含むときは、それは金属、カチオン、及び 1 , 2、又はそれ以上の配位基の錯体であり、配位基の少なくとも 1 つ好ましくは少なくとも 2 つは dendron に結合されている。典型的には、dendrimer の冷光放射性はその錯体から導かれる。上記 ( I )、( II ) 及び ( III ) における核が、金属カチオンを含むときは、核は、典型的には、金属カチオン及び 2 又はそれ以上の配位基であり、前記基の少なくとも 1 つ好ましくは 2 又はそれ以上は、それぞれ、( I )、( II ) 及び ( III ) における核が終結する単一結合によって、これらの式で定義された「 dendrait」、「 dendrait<sup>1</sup>」又は「 dendrait<sup>2</sup>」部に結合される。

30

本発明における 1 つの、態様において核は、次の ( IV ) の錯体で表すことができる。

#### 【 0 0 2 6 】

( 化 1 0 ) 
$$M [ X - ]_q Y_r \quad ( IV )$$

この式において、M は金属カチオンであり、それぞれの [ X - ] は同じか異なり、核が終結する単一結合に付着する配位基であり、各 Y は同じか異なる配位基であり、q は整数であり、r は 0 又は整数であり、a . q と b . r の合計は M 上で有効な配位数に等しく、ここで a は [ X - ] 上の配位数であり、b は Y 上の配位数である。

#### 【 0 0 2 7 】

40

各 [ X - ] 部における単一結合は、核が終結する結合であり、dendron に接続する。好ましくは、1 つの dendrimer においては少なくとも 2 つの dendrimer があり、( IV ) 式における q は 2 又は 3 以上の整数である。前記 2 又は 3 以上の dendron は、典型的には、上記 ( I )、( II ) 及び ( III ) 式で定義される「 dendrait」、「 dendrait<sup>1</sup>」及び／又は「 dendrait<sup>2</sup>」で表される構造を有する。配位基 Y は、存在するときは、中性又は dendron に付着しておらず、また、金属カチオンの配位要求を実行する電荷性キレートリガンドである。

適切な金属は、次のものを含む。

#### 【 0 0 2 8 】

セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、トゥリウム、エ

50



ルビウム及びネオジウムなどのランタニド金属、d - ブロック金属、特に2族及び3族における金属である。例えば、イリジウム、プラチナ、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウム、スカンジウム、クロミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅、並びに周期表における主要金属、1A, 2A, 2B, 3B族から選ばれる金属、例えば、リチウム、ベリリウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム及びインジウムである。適切なYの置換体は、特にレニウムにとっては、CO及び塩素のようなハロゲンを含む。イリジウムデンドリマーにとっては、金属に付着しているリガンドの一部は、好ましくは、窒素含有ヘテロアリアル、例えば、ピリジンの場合、アリアルが縮合環、例えば、置換される又は置換されないフェニル又はベンゾチオフェンである(ヘテロ)アリアルに付着している。ピリジンもまた置換され得ることは注目すべきである。プラチナデンドリマー及び特に、メソ位に付着するスチルベン基としてデンドロンを有するポルフィリン核プラチナデンドリマーは、一般的にあまり好ましくない。

10

発光は、金属及び配位基の選択によって、蛍光又は燐光である。

#### 【0029】

f - ブロック金属に対する適切な配位基は、カルボキシル酸、1, 3 - ジケトネート、ヒドロキシカルボン酸、アシルフェノール及びイミノアシル基を含むシッフ塩基である。公知のように、冷光放射性ランタニド金属錯体は、金属イオンの第1励起状態より高い第3励起エネルギーを有する感応基を要求する。発光は金属のf - f遷移から生じ、したがって発光色は金属の選択によって決まる。鋭い発光は、一般的に狭く、表示装置への応用に役立つ純粋な発光をもたらす。燐光のような第3励起を得るための能力のために、潜在的な装置効率の蛍光のためのものより高い。

20

#### 【0030】

主要な金属錯体は、リガンド系又は電荷移転発光を示す。発光色はリガンドだけでなく金属の選択によって決まる。広い範囲の冷光放射性低分子金属錯体が知られており、また、有機発光装置において実証されている。(例えば、Macromol Sym. 125 (1997) 1 - 48, US - A 5, 150, 006, US - A 6, 083, 634及びUS - A 5, 432, 014参照) 2価及び3価の金属にとって好適なリガンドが、図1に示されている。これらは、例えば、酸素 - 窒素又は酸素 - 酸素提供原子を伴うオキシノイド(1)、一般的には置換酸素原子を伴う環状窒素原子、8 - ヒドロキシキレート(1A)及びヒドロキシキノキサリノール(1B)のような置換酸素原子を伴う環状窒素又は酸素原子、10 - ヒドロキシベンゾ(h)キノリナート(2)、ベンザゾール(3)、シッフ系(5)、アゾニドール(6)、クロム誘導体(6)、3 - ヒドロキシフラボン(7)、サルチル酸(8)アミノカルボン酸(9)並びにエステルカルボキシレート(10)を含む。R及びX基を含む置換基は、典型的には、発光色を変化し得る(ヘテロ)芳香族上のハロゲン、アルキル、アルコキシ、ハロアルキル、シアノ、アミノ、アミド、スルフォニル、カルボニル、アリアル又はヘテロアリアルである。(5)及び(10)におけるR基は、典型的にはアルキル又はアリアルである。は、典型的には、1から6の炭素原子のアルキル基であり、特に、メチル、エチル、プロピル及びブチルのような1から4の炭素原子である。アリアル基は、典型的には、フェニール基である。

30

#### 【0031】

d - ブロック金属は、ポルフィリン、2 - フェニル - ピリジン、2 - チエニ - ピリジン、ベンゾ(h)キノリン、2 - フェノールベンゾキサゾール又は2 - ピリジルチアナフテン及びイミノベンゼンのような炭素又は窒素ドナーを有する有機錯体を形成する。(ヘテロ)芳香族環は、例えば、上記で与えられるR及びX基に対して置換され得る。d - ブロック錯体の発光はリガンド系又は電荷輸送に起因する。重d - ブロック元素に対しては、強いスピン起動カップリングが迅速なインタシステム交差及び第3状態からの発光(燐光)を可能にする。

40

蛍光電子冷光放射装置においては、非発光3重項状態において励起が生じ、発光効率を減少させる。

#### 【0032】

50

したがって、3重項励起をもたらすことのできる、燐光発光の基づいた装置は、蛍光発光に基づいた装置よりはるかに効率のよい可能性を有している。

#### 【0033】

デンドリマーは収束的、または分岐的ルートで形成されることができ、収束的ルートが好ましい。したがって、デンドロンは適切なリガンドに付着し、これらは、樹枝分岐状金属錯体を形成するために、後に金属カチオンに付着する。選択的に、他の非樹枝分岐状リガンドは、後に前記金属錯体に付着することができる。他の手段としては、適切な官能基を有するリガンドは金属イオンに複合され、その後、機能化されたデンドロンと適当に反応する。後者の方法では、全てのリガンドが反応性の官能基を有する必要はない。そして、この方法は、金属に対するリガンド錯体のいくつかに、ただし、全部ではないが、デンドロンを付着させることを可能にする。デンドロンの重要な性質は、金属錯体に対する溶液プロセスを可能にすることであり、そして、それによって発光ダイオードにおいて使用される品質のよい薄膜の形成を可能にする。

10

#### 【0034】

樹枝分岐状金属錯体は、上述したように同一状か、又は1タイプ以上の樹枝分岐状リガンドを含む。代替的に、金属錯体は、1又は好ましくは2以上、例えば、2又は3の樹枝分岐状リガンド及び1又は2以上の非樹枝分岐状リガンドを含む。例えば、テルビウム錯体と一緒に、金属化チオンの等価範囲を充足する金属プラス1又は2以上の共同リガンドに複合するためにカルボキシ部において3つの樹枝分岐状リガンドが終了する。また、イリジウムにおいては、2つの樹枝分岐上リガンドとともに第3のリガンドである非樹枝分岐状フェニルピリジンリガンドを有することが可能である。樹枝分岐状リガンド数は、必要とされる溶液プロセスを提供するために十分であることが望まれる。全てのリガンドが異なる樹枝分岐状金属錯体の場合には、準備の方法は全ての複合タイプの統計的な混合をもたらす。これは、光学的、電気的及びプロセス特性が満足すべきものを提供し、必ずしも不利なものではない。混合されたデンドロン錯体の場合、金属に対する付着点を形成する部分は、全て同じであるか、又は類似の結合コンスタントを有する。2又はそれ以上の異なるデンドロンを含む樹枝分岐状錯体の場合、少なくとも1つは共役デンドロンであるべきである。共役デンドロンは、多くの異なるタイプの分岐点からなり得る。

20

#### 【0035】

表面基及びデンドライトは、選択した溶液プロセス技術に好適なトルエン、THF、水及びメタノールのようなアルコール溶媒などの溶媒に溶解できるように、変形しえる。典型的なt-ブチル及びアルコキシ基が使われてきた。さらに、デンドロンの選択及び/又は表面基の選択は、デンドリマー（有機又は有機金属）、高分子又は低分子との混合を可能にする。本発明の一実施例において、有機金属核を有する蛍光デンドリマーと同じデンドロンタイプであるが異なる核を有するデンドリマーの混合がある。

30

#### 【0036】

本発明の他の実施態様においては、有機金属デンドリマーは、均一層として、又は他のデンドリマー（有機又は有機金属）、高分子又は低分子化合物の混合物として発光装置に組み込むことができる。一つの実施態様において、d-ブロック蛍光材料がLEDにおける均一な発光層として用いられることにわれわれが気づいているという最初の例を示す。我々は、また、燐光有機デンドリマーが蛍光ホスト材料と混ぜられるとき、発光波長特性は電子パルスの起動周波数依存することを発見した。装置は、電圧（電流）パルスを一定の長さ及び期間（起動波長を記述するとともに）付加することによって稼動される。パルスの長さ及び期間が燐光の崩壊時間についての光度の類似等級の時間長にある期間内において発光波長は起動波長に敏感であり得る。他の実施態様において、デンドリマーを電荷輸送材料に混合することの利点が発見された。特に、正孔輸送及び/又は両極性材料及び/又は電子輸送層の存在が有利であることが分かった。さらに、他の実施例においては、両極性材料はカルバゾール単位を含む。他の実施例では、1又は2以上の電荷輸送材料を有する。

40

デンドリマーは、従来の態様においては、電子冷光放射（EL）装置として知られる発

50

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

#### 【 0 0 3 7 】

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

#### 【 0 0 3 8 】

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

#### 【 0 0 3 9 】

本発明のデンドリマーはスピンコーティング、印刷、ディップコーティングのような公知の溶融プロセスによって積層させることができる。デンドリマーは単独の薄膜又は他の有機材料（デンドリマー、高分子及び／又は低分子化合物）との混合物として積層され得る。膜厚は、典型的には、10 nmから1000 nm、好ましくは、200 nm以下、より好ましくは30から120 nmである。他の有機層、例えば、電荷輸送層は、気相蒸着又は第1層が不溶性の場合には溶媒からの溶融プロセスによってデンドリマー薄膜の表面に積層される。

#### 【 0 0 4 0 】

（参考例 1）

G 0 - Br ( R 1 )

4 - ( 2' - エチルヘキシロキシ ) フェニル臭化物

乾燥DMF ( 780 cm<sup>3</sup> ) 中の 4 - ブルモフェノール ( 49 . 0 g、283 mmol ) の冷却溶液 ( 氷浴 ) に水酸化ナトリウム ( 油に 60 % 分散、17 . 4 g、435 mmol ) が加えられた。混合液はその温度で 2 時間攪拌され、氷浴は取り除かれた。乾燥ジメチルホルムアミド 150 cm<sup>3</sup> 中の 2 - エチルヘキシルブロミド ( 54 . 4 cm<sup>3</sup>、306 mmol ) 溶液が漏斗を通じて反応物に添加され、その反応物は、室温で一夜 ( 21 時間 ) 攪拌された。結果の混合物は水 ( 400 cm<sup>3</sup> ) 及びエーテル ( 500 cm<sup>3</sup> ) によって薄められた。２つの相に分離した。水溶層はエーテル ( 3 × 300 cm<sup>3</sup> ) と共に抽出され、有機部分及び抽出エーテルは無水MgSO<sub>4</sub>上に乾燥された。ろ過物は回収され、黄色油を除くため減圧下で蒸発された。シリカゲルのカラム・クロマトグラフィー ( 各回半分の量 ) により、軽油を溶離液として用いることにより、無色の油として R 1 ( 54 . 1 g、67 % ) が得られた。

$\mu_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$  284 (  $1/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  1251 ), 及び 291sh (1001);  $^1\text{H}$ (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.83-0.97 (6 H, m, Me), 1.30-1.57 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.68-1.79 (1 H, m, CH), 3.78-3.84 (2 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 6.74-6.80 (2 H, m, ArH), 及び 7.33-7.40 (2 H, m, ArH);  $^{13}\text{C}$ (100 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 11.1, 14.1, 23.0, 23.8, 29.1, 30.4, 39.3, 70.7, 112.4, 116.3, 132.1, 及び 158.5.

#### 【 0 0 4 1 】

（参考例 2）

G 0 - SnBu<sub>3</sub> ( R 2 )

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

t - ブチルリチウム ( 1 . 7 M、2 1 . 7 c m<sup>3</sup>、3 6 . 6 m m o l ) がアルゴン雰囲気  
 気中において、5 4 c m<sup>3</sup>中の G 0 - B r 1 ( 7 . 0 0 g、2 4 . 5 m m o l ) の冷却 (   
 ドライアイス / アセトン浴 ) 溶液に 1 0 分以上かけてゆっくりと加えられた。混合物は、  
 マイナス 7 8 で 2 時間攪拌され、トリ - n - ブチル塩化錫 ( 1 0 c m<sup>3</sup>、3 6 . 8 m m  
 o l ) が、該混合物に 5 分以上で添加され、ドライアイス / アセトン浴から分離される前  
 に マイナス 7 8 で 1 時間攪拌された。混合物は 1 0 % の N H<sub>4</sub> C l 水溶液 ( 2 0 c m<sup>3</sup> )  
 中にクエンチされる前に室温中でさらに 3 時間攪拌される。水溶液層は分離され、ジクロロ  
 メタン ( D C M、2 × 1 0 c m<sup>3</sup> ) によって抽出された。D C M 抽出部及びエーテル部は  
 M g S O<sub>4</sub> によって乾燥され、ろ過された。溶媒は完全に分離された。蒸留により、過剰  
 なトリ - n - ブチル塩化錫を除去することによって、薄黄色の油として、R 2 を 1 2 . 0

10

g ( 9 9 % ) を得た。  
 $\nu_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$  277 (  $\text{cm}^{-1}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}$  826), 及び 284sh (660);  $\nu_{\text{H}}$ (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$   
 ) 0.81-1.09 (15 H, m, Me), 1.21-1.81 (27 H, m,  $\text{CH}_2$  & CH), 3.84 (2 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ),  
 6.91 (2 H, m, ArH), 及び 7.36 (2 H, m, ArH).

## 【 0 0 4 2 】

( 参考例 3 )

G 1 - C H O ( R 3 )

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

( 方法 1 )

2 ( 8 . 5 0 g、1 7 . 2 m m o l )、3 , 5 - ジ - ブロモベンズアルデヒド ( 1 . 1  
 8 g、4 . 4 7 m m o l )、C u I ( 7 9 0 m g、4 . 1 5 m m o l )、テトラキス ( トリ  
 フェニルフォスフィン ) パラジウム ( 0 ) ( 7 9 0 m g、0 . 6 8 4 m m o l ) 及び蒸  
 留されたトリエチルアミンの 2 0 c m<sup>3</sup>の混合物が還流器によりアルゴン下で 1 4 時間加  
 熱された。反応混合物は、冷却され、D C M を溶離液として用い、シリカゲルのプラグを  
 通してろ過された。ろ液は回収され、茶黄色油になるまで溶媒は完全に分離された。

20

残留物はエチルアセテート軽油 ( 0 : 1 から 1 : 1 0 ) を溶離液として用いてシリカゲ  
 ルのカラム・クロマトグラフィー ( 各回、半分の量 ) により精製され、無色の油 ( 1 . 9  
 1 g、8 3 % ) として R 3 が得られた。

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  (neat) 1700 (C=O);  $\nu_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$  247 (  $\text{cm}^{-1}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}$  22406), 274 (   
 27554), 及び 339sh (1817);  $\nu_{\text{H}}$ (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.88-1.01 (12 H, m, Me), 1.30-1.6  
 1 (16 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.73-1.84 (2 H, m, CH), 3.94 (4 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 7.04 (4 H, m, A  
 rH), 7.62 (4 H, m, ArH), 7.99 (3 H, s, ArH), 及び 10.13 (1 H, s, CHO);  $\nu_{\text{C}}$ (100 MH  
 z;  $\text{CDCl}_3$ ) 11.1, 14.1, 23.1, 23.9, 29.1, 30.5, 39.4, 70.6, 115.0, 126.0, 128.2, 1  
 30.8, 131.9, 137.4, 142.3, 159.6, 及び 192.5; m/z [Cl(NH<sub>3</sub>)] 533 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 及び 51  
 5 (M<sup>+</sup>).

30

## 【 0 0 4 3 】

( 方法 2 )

4 B ( 2 1 3 m g、0 . 8 5 1 m m o l )、3 , 5 - ジ - ブロモベンズアルデヒド ( 9  
 8 m g、0 . 3 7 0 m m o l )、テトラキス ( トリフェニルフォスフィン ) パラジウム (   
 0 ) ( 3 0 m g、0 . 0 2 6 m m o l )、2 M の N a<sub>2</sub> C O<sub>3</sub> 溶液 ( 0 . 5 c m<sup>3</sup> )、E t  
 O H ( 0 . 5 c m<sup>3</sup> ) 及びトルエン ( 1 . 1 c m<sup>3</sup> ) の混合物が脱ガスされ、還流器により  
 アルゴン下で 1 8 時間加熱された。混合物は冷却された。水 ( 4 c m<sup>3</sup> ) 及びエーテル (   
 5 「 c m<sup>3</sup> ) が混合物に添加され、2 相に分離された。水溶液層はエーテル ( 3 × 5 c m<sup>3</sup> )  
 ) により抽出された。有機層及びエーテル抽出物は結合され、無水マグネシウム硫酸塩に  
 乾燥され、ろ過された。溶媒は完全に分離された。残留物は軽油 ( 6 0 - 8 0 ) を溶離  
 液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィー ( 各回、半分の量 ) により精製  
 され、無色の油 ( 1 7 2 m g、9 0 % ) として R 3 が得られた。

40

## 【 0 0 4 4 】

( 参考例 4 )

G 0 - B ( X )<sub>2</sub> ( R 4 )

50

#### 4 (2'-エチルヘキシロキシ)フェニルボロン酸

t - ブチルリチウム (1.7 M、66.0 cm<sup>3</sup>、112 mmol) がアルゴン雰囲気  
中において、無水THF 300 cm<sup>3</sup>中のG0-Br1 (20.0 g、70.1 mmol)  
の冷却 (ドライアイス/アセトン浴) 溶液に加えられた。混合物は、マイナス78  
で1時間攪拌され、トリメチル硼酸塩 (57.2 cm<sup>3</sup>、421 mmol) が、該冷却混合  
物にゆっくりと添加された。反応物は、ドライアイス/アセトン浴から分離される前にマ  
イナス78 で2時間攪拌された。混合物は3 MのHCl水溶液 (30 cm<sup>3</sup>) 中にクエ  
ンチされる前に室温中でさらに2.5時間攪拌された。2層に分離された。水溶層はジク  
ロロメタン (DCM、3×30 cm<sup>3</sup>) によって抽出された。有機層及びDCM抽出物は  
結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、溶媒は完全に分離された。エ  
チルアセテート - 軽油 (1:10) を用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーに  
よって、2つの大きな帯域が得られた。無色の油として極性の低い化合物4Aである。

<sup>1</sup>H(200 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.81-1.05 (6 H, m, Me), 1.22-1.62 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.68-1.88 (1 H, m, CH), 3.91 (2 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 6.98 (2 H, m, ArH), 及び 7.77 (2 H, m, ArH);  
及び より極性化合物 三量体, 4B, 8.40 g 無色油として; <sup>1</sup>H(200 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.85-1.07 (6 H, m, Me), 1.30-1.64 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.70-1.90 (1 H, m, CH), 3.95 (2 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 7.03 (2 H, m, ArH), 及び 8.18 (2 H, m, ArH).

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

【0045】

(参考例5)

G1-Br(R5)

#### 3,5-ジ[2'-エチルヘキシロキシ]フェニル

ボロン酸4B (7.90 g、31.6 mmol)、1,3,5-トリブロモベンゼン (4.53 g、14.4 mmol)、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム (0) (1.16 g、1.00 mmol)、2 MのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液 (15 cm<sup>3</sup>)、EtOH (15 cm<sup>3</sup>) 及びトルエン (43 cm<sup>3</sup>) の混合物が脱ガスされ、還流器 (浴温101) によりアルゴン下で22時間加熱された。混合物は冷却された。水 (20 cm<sup>3</sup>) 及びエーテル (30 cm<sup>3</sup>) が混合物に添加され、2相に分離された。水溶液層はエーテル (3×20 cm<sup>3</sup>) により抽出された。有機層及びエーテル抽出物は結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過された。溶媒は完全に分離された。残留物は軽油 (60-80) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、無色の油としてR5が6.04 g (74%) 得られた。

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

【0046】

(参考例6)

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

t - ブチルリチウム (1.7 M、3.0 cm<sup>3</sup>、5.15 mmol) がアルゴン雰囲気  
中において、無水THF 18 cm<sup>3</sup>中のアリ-ル臭化物 5 (1.82 g、3.22 mmol)  
の冷却 (ドライアイス/アセトン浴) 溶液に加えられた。混合反応物は、濃赤茶色に  
変色しつつ、マイナス78 で1時間攪拌された。トリ-n-ブチル硼酸塩 (5.2 cm<sup>3</sup>、19.3 mmol) が、該冷却混合物にゆっくりと添加された。混合物は、ドライ  
アイス/アセトン浴から分離される前にマイナス78 で1時間攪拌された。混合物は3 M

の HCl 水溶液 (7 cm<sup>3</sup>) 中にクエンチされる前に室温中でさらに 3.5 時間攪拌された。2 層に分離された。水溶層はジクロロメタン (DCM、3 × 5 cm<sup>3</sup>) によって抽出された。有機層及び DCM 抽出物は結合され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥され、ろ過され、溶媒は完全に分離された。エチルアセテート - 軽油 (1 : 10) を用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、次に、溶離液としてエチルアセテート - DCM (1 : 4) によって、無色の油として 6 が 1.63 g (96%) 得られた。6 の構造は完全には判明されていないが、優れた成果物におけるより高い世代を構成しえる。

【0047】

(参考例 7)

[G-3]<sub>3</sub>N (図 9 における化合物 A)

ナトリウム t - ブトキシド (122 mg、1.09 mmol) が、乾燥テトラヒドロフラン (15 mL) 中の [G-3] - フォスファネート参考例 7A 及び参考例 8 (34.6 mg、0.054 mmol) の溶液に加えられ、アルゴン雰囲気中で約 21.5 時間、還流器中で加熱され、溶媒が除去された。ジクロロメタン (50 mL) が加えられ、有機層が水 (50 mL) 及び塩水 (50 mL) で洗浄され、無水硫化カリウム上で乾燥され、ろ過され、溶媒は除去され黄色の固体が得られた。残留物はシリカのカラム・クロマトグラフィーでは純化することは困難であった。ジクロロメタン / 軽油混合物 (1.5 : 3.5 から 2 : 3) が溶離液として用いられたとき、純粋な材料の量が分離され (約 90 mg)。残留不純物材料 (約 260 mg) 及びヨード (17 mg、0.07 mmol) がトルエン (6 mL) に溶解され還流器で 5.2 時間加熱された。溶媒は除去され、ジクロロメタン - 軽油 (1.5 : 3.5 から 2 : 3) を用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製された。主要な分級物は回収され、溶媒は除去された。残部は純粋な材料の最初の分級物と結合され、21 (268 mg、63%)、融点 266 - 267 が得られた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0048】

本発明を実施するための最良の形態を実施例として以下に示す。

【実施例 1】

【0049】

G1 - COOH (1)

3, 5 - ジ [4' - (2" - エチルヘキシロキシ) フェニル] ベンゼン酸

ジクロロメタン (DCM) (0.8 cm<sup>3</sup>) DCM 5 cm<sup>3</sup> 中の 3, 5 - ジ [4' - (2" - エチルヘキシロキシ) フェニル] ベンズアルデヒド (515 mg、1.00 mmol) 及びテトラ - n - ブチルアンモニウム臭化物 (64 mg、0.200 mmol) が KMnO<sub>4</sub> (474 mg、3.00 mmol)、NaOH (20 mg、0.500 mmol) 及び水 0.8 cm<sup>3</sup> の混合冷却浴に順次加えられた。混合物は、酢酸 (31 滴) にクエンチされる前に、0 から 2 で 30 分攪拌され、室温でさらに 16 時間攪拌された。混合物は、DCM と共にエチルアセテートを溶離液としてセライトの小さなプラグを通過させた。ろ過物は回収され、溶媒は完全に除去された。原料残留物はエチルアセテート - DCM - 酢酸 (0 : 1 : 0 から 1 : 4 : 0.01) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、黄色の固体、融点 105 として 1 が 458 mg (86%) 得られた。

(実測値: C, 79.2; H, 8.7. C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> 理論値 C, 79.2; H, 8.7 %); max/cm<sup>-1</sup> (純) 1687 (C=O); max(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)/nm 231 ( /dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> 27864), 271 (42017), 及び 327 (3096); <sup>1</sup>H(400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.90-1.03 (12 H, m, Me), 1.35-1.63 (16 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.77-1.86 (2 H, m, CH), 3.93 (4 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 7.04 (4 H, m, ArH), 7.63 (4 H, m, ArH), 7.98 (1 H, s, ArH), 及び 8.27 (2 H, br s, ArH), (COOH は観察されなかった。); <sup>13</sup>C(100 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 11.1, 14.1, 23.1, 23.9, 29.1, 30.5, 39.4, 70.6, 93.2, 114.9, 126.6, 128.2, 130.3, 132.2, 141.8, 159.4, 及び 185.6; m/z [Cl(NH<sub>3</sub>)] 549 (MNH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 及び 531 (M<sup>+</sup>).

## 【実施例 2】

## 【0050】

G1-COO-Eu (2)

ユーロピウム 3, 5 - ジ [ 4' - ( 2" - エチルヘキシロキシ) フェニル ] 安息香酸塩

G1-COOH (1) (500 mg、0.942 mmol)、新鮮に乾燥させた Eu (OAc)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (70、0.5 mbar で一晚) (103 mg、0.314 mmol) 及びクロロベンゼン 28 cm<sup>3</sup> が減圧下 (水流ポンプ) で加熱 (浴温 70 - 75) された。溶媒はゆっくりと 1.5 時間以上かけて除去され、残留物は真空下で蒸発され暗い黄色の油が得られた。油は MeOH とともに粉碎され、薄黄色の固体が得られた。固体は真空中 (0.5 mbar、一晚) で乾燥され 552 mg (100%) のユーロピウム錯体 2 の黄色の固体が得られた。

実測値: C, 71.7; H, 7.9. / C<sub>105</sub>H<sub>135</sub>EuO<sub>12</sub> 理論値 C, 72.4; H, 7.8 % / C<sub>105</sub>H<sub>137</sub>EuO<sub>13</sub> 理論値 C, 71.7; H, 7.9 %;  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 268, 及び 328.

## 【実施例 3】

## 【0051】

G1-COO-Tb

テルビウム 3, 5 - ジ [ 4' - ( 2" - エチルヘキシロキシ) フェニル ] 安息香酸塩

G1-COOH (1) (500 mg、0.942 mmol)、新鮮に乾燥させた Tb (OAc)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (70、0.5 mbar で一晚) (105 mg、0.314 mmol) 及びクロロベンゼン 28 cm<sup>3</sup> が減圧下 (水流ポンプ) で加熱 (浴温 70 - 75) された。ほとんどの溶媒はゆっくりと 1.5 時間以上かけて除去され、残留物は真空下で蒸発され暗い黄色の油が得られた。油は MeOH とともに粉碎され、薄黄色の固体が得られた。固体は真空中 (0.5 mbar、一晚) で乾燥され 548 mg (100%) のテルビウム錯体 3 の黄色の固体が得られた。

実測値: C, 71.9; H, 7.6. for C<sub>105</sub>H<sub>135</sub>TbO<sub>12</sub> 理論値 C, 72.1; H, 7.8 %; for C<sub>105</sub>H<sub>137</sub>TbO<sub>13</sub> 理論値 C, 71.4; H, 7.8 %;  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 270, 及び 330.

## 【0052】

同等リガンドと G1-COO-Ln (Eu 及び Tb にも使用することができる) の錯体形成のための一般的手法

ユーロピウム錯体 2 (6.0 mg, 0.003 mmol)、2, 2' - ビピリジル (0.5 mg, 0.003 mmol) 及びトルエンの 0.2 cm<sup>3</sup> の混合物を 10 分間攪拌することによって、透明で均一な溶液が得られた。溶液は、60 秒間で 1500 rpm の回転数で石英基板にスピコートする前に、綿毛を通してろ過される。

G1-COO-Eu·2,2'-ジピリジル;  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 268, 及び 329;

G1-COO-Eu·4,4'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビピリジル;  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 268, 及び 327;

G1-COO-Eu·4,4'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビピリジル ジ-N-オキシド;  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 267, 及び 323;

G1-COO-Eu·1,10-フェナントロリン;  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 268, 及び 329;

G1-COO-Eu·1,10-フェナントロリン N-オキシド;  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 268, 及び 329;

G1-COO-Eu·バトクプロイン;  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 271, 及び 329;

G1-COO-Tb·4,4'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビピリジル ジ-N-オキシド;  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 267, 及び 326;

G1-COO-Tb·1,10-フェナントリオン;  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 270, 及び 326;

G1-COO-Tb·1,10-フェナントリオン N-オキシド;  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 270, 及び 326;

G1-COO-Tb·バトクプロイン;  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 270, 及び 329.

## 【実施例 4】

## 【0053】

2 - ( 4' - Br Ph ) Py

2 - ( 4' - ブロモフェニル ) ピリジン

2 - ブロモピリジン (1.22 g、7.69 mmol)、4 - ブロモフェニルボロン酸

(2.00 g、10.0 mmol)、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0)(6.22 g、0.538 mmol)、2 Mの $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液(8 cm<sup>3</sup>)、EtOH(8 cm<sup>3</sup>)及びトルエン(22 cm<sup>3</sup>)の混合物が脱ガスされ、還流器(浴温105)によりアルゴン下で17時間加熱された。反応物は冷却された。水(10 cm<sup>3</sup>)及びエーテル(10 cm<sup>3</sup>)が混合物に添加され、2相に分離された。水溶液層はエーテル(3×10 cm<sup>3</sup>)により抽出された。有機層及びエーテル抽出物は結合され、塩水(1×10 cm<sup>3</sup>)で洗浄され、無水マグネシウム硫酸塩に乾燥された。溶媒は完全に分離された。残留物は軽油(60-80)を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、望んでいた物質として、無色の固体として4が1.52 g(84%)得られた。

10

E. C. Butterworth, I. M. Heibron 及び D. H. Hey, J. Chem. Soc., 1940, 355)  $^1\text{H}$ (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 7.23-7.35 (1 H, m, PyH), 7.58-7.67 (2 H, m, ArH), 7.68-7.81 (2 H, m, PyH), 7.83-7.93 (2 H, m, ArH), 及び 8.69 (1 H, m, PyH). The  $^1\text{H}$  NMR is similar to the reported by M. A. Gutierrez, G. R. Newkome, J. Selbin, J. Organomet. Chem., 1980, 202, 341-350

#### 【実施例5】

##### 【0054】

2-(4'-G1-Ph)Py

2-(4'-{3'', 5''-ジ{4'''-(2'''-エチルヘキシロキシ)フェニル}フェニル}フェニル}ピリジン

20

参考例6(G1-BX<sub>2</sub>)(1.18 g、2.22 mmol)のボロン化合物、2-(4'-ブromoフェニル)ピリジン(400 mg、1.71 mmol)、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0)(138 mg、0.120 mmol)、2 Mの $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1.8 cm<sup>3</sup>)、EtOH(1.8 cm<sup>3</sup>)及びトルエン(5.0 cm<sup>3</sup>)の混合物が脱ガスされ、還流器(浴温103)によりアルゴン下で16時間加熱された。反応物は冷却され、水(4 cm<sup>3</sup>)及びエーテル(5 cm<sup>3</sup>)で希釈された。2相に分離された。水溶液層はエーテル(3×10 cm<sup>3</sup>)により抽出された。有機層及びエーテル抽出物は結合され、無水ナトリウム硫酸塩に乾燥された。溶媒は完全に分離された。残留物はエチルアセテート-軽油(0:1から1:10まで)を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、白い固体として5が1.04 g(95%)得られた。

30

実測値: C, 84.1; H, 8.3, N, 2.3.  $\text{C}_{45}\text{H}_{53}\text{NO}_3$  理論値 C, 84.5; H, 8.4, N, 2.2%;  $m_{\text{ax}}/\text{nm}$  (薄膜) 286;  $^1\text{H}$ (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.89-1.03 (12 H, m, Me), 1.32-1.67 (16 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.77-1.88 (2 H, m, CH), 3.93 (4 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 7.05 (4 H, m, ArH), 7.25-7.28 (1 H, m, PyH), 7.66 (4 H, m, ArH), 7.75-7.85 (7 H, m, ArH & PyH), 8.15 (2 H, m, ArH), 及び 8.76 (1 H, m, PyH);  $^{13}\text{C}$ (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 11.1, 14.1, 23.1, 23.9, 29.1, 30.5, 39.4, 70.5, 114.8, 120.5, 122.2, 124.3, 127.3, 127.7, 128.3, 133.4, 136.8, 138.4, 141.6, 141.8, 142.1, 149.7, 157.0, 159.2,  $m/z$  [APCI<sup>+</sup>] 640 (M<sup>+</sup>).

#### 【実施例6】

##### 【0055】

2-(3'-BrPh)Py

2-(3'-ブromoフェニル)ピリジン

40

2-ブromoピリジン(2.40 g、15.3 mmol)、3-ブromoフェニルボロン酸(4.00 g、19.9 mmol)、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0)(1.24 g、1.07 mmol)、2 Mの $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (16 cm<sup>3</sup>)、EtOH(16 cm<sup>3</sup>)及びトルエン(44 cm<sup>3</sup>)の混合物が脱ガスされ、還流器(浴温106)によりアルゴン下で17時間加熱された。反応物は冷却され、黄オレンジ色の混合物が得られた。混合物は、水(10 cm<sup>3</sup>)及びエーテル(20 cm<sup>3</sup>)で希釈された。2相に分離された。水溶液層はエーテル(3×15 cm<sup>3</sup>)により抽出された。有機層及びエーテル抽出物は結合され、無水ナトリウム硫酸塩に乾燥された。溶媒は完全に分離され、

50



オレンジ色の油を得た。油は、エチルアセテート - 軽油 (0 : 1 から 1 : 10 まで) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、暗い黄色の油として 6 が 2 . 86 g (80 %) 得られた。

$^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 7.18-7.40 (2 H, m, PyH & ArH), 7.55 (1 H, m, ArH), 7.66-7.85 (2 H, m, PyH), 7.92 (1 H, m, ArH), 8.17-8.19 (1 H, m, ArH), 及び 8.71 (1 H, m, PyH).  $^1\text{H}$  NMRは、M. van der Sluis, V. Beverwijk, A. Termaten, F. Bickelhaupt, H. Kooijman, A. L. Spek, Organometallics, 1999, 18, の報告に類似している。

#### 【実施例 7】

##### 【0056】

2 - (3' - G1 - Ph) Py

2 - (3' - {3'', 5'' - ジ[2''' - エチルヘキシロキシ)フェニル]フェニル}フェニル)ピリジン

参考例 6 (G1 - BX<sub>2</sub>) (455 mg、0.858 mmol) のボロン化合物、2 - (3' - ブロモフェニル)ピリジン (154 mg、0.659 mmol)、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0) (54 mg、0.046 mmol)、2 M の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.7 cm<sup>3</sup>)、EtOH (0.7 cm<sup>3</sup>) 及びトルエン (2.0 cm<sup>3</sup>) の混合物が脱ガスされ、還流器 (浴温 103 °C) によりアルゴン下で 17 時間加熱された。混合物は冷却され、溶離液としてエーテルを用いてシリカのプラグを通した。ろ過物は収集され、溶媒は完全に分離されてオレンジ色の油が得られた。油はエチルアセテート - 軽油 (0 : 1 から 1 : 10 まで) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、無色の油として 7 が 362 mg (86 %) 得られた。

(実測値: C, 84.2; H, 8.5, N, 2.2. C<sub>45</sub>H<sub>53</sub>NO<sub>2</sub> 理論値 C, 84.5; H, 8.4, N, 2.2%);  $\lambda_{\text{max}}$ /nm (薄膜) 270;  $^1\text{H}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.90-1.03 (12 H, m, Me), 1.32-1.67 (16 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.79-1.86 (2 H, m, CH), 3.95 (4 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 7.06 (4 H, m, ArH), 7.23-7.31 (1 H, m, PyH), 7.62 (1 H, m, ArH), 7.68 (4 H, m, ArH), 7.75-7.88 (6 H, m, PyH & ArH), 8.05 (1 H, m, ArH), 8.37 (1 H, m, ArH), 及び 8.77 (1 H, m, PyH);  $^{13}\text{C}$  (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 11.5, 14.1, 23.1, 23.8, 29.1, 30.5, 39.4, 70.5, 114.8, 120.8, 122.3, 124.3, 124.5, 126.0, 128.0, 128.3, 129.2, 133.4, 136.8, 140.0, 141.94, 141.97, 142.1, 149.7, 157.4, 159.2, 及び 164.3; m/z [APCI<sup>+</sup>] 640 (M<sup>+</sup>)

#### 【実施例 8】

##### 【0057】

(2 - Ph Py) [2 - (3' - Br Ph) Py] 2 Ir

(2 - フェニルピリジン) - ビス[2 - (3' - ブロモフェニル)ピリジン]イリジウム(3)

2 - (3' - ブロモフェニル)ピリジン (367 mg、1.57 mmol)、イリジウムクロライド 3 水酸化物 (124 mg、0.352 mmol)、H<sub>2</sub>O (3.0 cm<sup>3</sup>) 及び 2 - エトキシエタノール (10 cm<sup>3</sup>) の混合物が、還流器 (浴温 130 °C) によりアルゴン下で 23 時間加熱された後、冷却された。明るい黄色の沈殿物が得られた。個体はろ過され、95 % の EtOH (20 cm<sup>3</sup>) で洗浄され、乾燥されて 197 mg が得られた。結果物は、エチルアセテート - 軽油 (0 : 1 から 1 : 10 まで)、DCM 及び MeOH を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製された。黄オレンジ色の固体が沈殿し、ろ過によって回収された。ろ過固体が MeOH (~ 10 cm<sup>3</sup>) により洗浄された。明るい黄色の固体が 177 mg 得られた。

イリジウム錯体及び 2 - フェニルピリジン (738 mg、4.756 mmol) 並びにトリフルオロメタン硫酸化物 (82 mg、0.317 mmol)、H<sub>2</sub>O (3.0 cm<sup>3</sup>) 及び 2 - エトキシエタノール (10 cm<sup>3</sup>) の混合物が、アルゴン下で 4 日間加熱 (浴温 130 - 140 °C) された。反応物は、室温まで冷却され、茶黄色の沈殿物が得られた。個体はエタノール (10 cm<sup>3</sup>) で洗浄され、乾燥された。残留物は、DCM を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、黄オレンジ色の固体として 8 が 100 mg (78 %) 得られた。

$\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 248, 279 及び 390;  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 5.74 (2 H, d, J 8.4 Hz, Ar H), 6.70 (2 H, m, ArH), 6.78-6.79 (2 H, m, PyH), 7.62 (2 H, d, J 2.0 Hz, ArH), 7.74-7.93 (4 H, m, PyH), 及び 9.19 (2 H, d, J 5.8 Hz, PyH);  $m/z$  [APCI<sup>+</sup>] 659 ( $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{IrN}_2$ )

# 【実施例 9】

## 【0058】

(2-PhPy)[2-(3'-G1-Ph)Py]<sub>2</sub>Ir  
(2-フェニルピリジン)-ビス[2-(3'-{3'', 5''-ジ[4''''-(2''', '''-エチルヘキシロキシ)フェニル]フェニル}フェニル)ピリジン]イリジウム(3)

10

参考例 6 (G1-BX<sub>2</sub>) (196 mg、0.369 mmol) のボロン化合物、8 (100 mg、0.123 mmol)、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0) (10 mg、0.009 mmol)、2 M の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.3 cm<sup>3</sup>)、EtOH (0.3 cm<sup>3</sup>) 及びトルエン (1.0 cm<sup>3</sup>) の混合物が脱ガスされ、還流器 (浴温 103 ) によりアルゴン下で 44 時間加熱された。混合物は、冷却され、エチルアセテート-軽油 (1:10) 及び DCM-軽油 (1:4) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、オレンジ色の個体として 9 が 18 mg (約 9%) 得られた。

$\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 279 及び 390;  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.83-1.02 (24 H, m, Me), 1.23-1.64 (32 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.68-1.88 (4 H, m, CH), 3.90 (8 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 6.88-7.09 (17 H, m, ArH 及び/又は PyH), 7.24-7.27 (1 H, m, ArH 及び/又は PyH), 7.57-7.75 (21 H, ArH 及び/又は PyH), 及び 7.89-8.03 (5 H, m, ArH 及び/又は PyH).

20

# 【実施例 10】

## 【0059】

Fac[2-(4'-G1-Ph)Py]<sub>3</sub>Ir  
ファクトリ[2-(4'-{3'', 5''-ジ[4''''-(2''', '''-エチルヘキシロキシ)フェニル]フェニル}フェニル)ピリジン]イリジウム(3)

2-(4'-G1-Ph)5 (490 mg、0.766 mmol)、イリジウム塩化物トリ-ヒドレート (68 mg、0.191 mmol)、H<sub>2</sub>O (1.6 cm<sup>3</sup>) 及び 2-エトキシエタノール (4.9 cm<sup>3</sup>) の混合物がアルゴン下で 28 時間加熱され、冷却された。残留混合物は、エチルアセテート-軽油 (0:1 から 1:10 まで)、DCM 及び MeOH を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製された。

30

上記で得られたイリジウム錯体、リサイクル化したリガンド 5 (約 244 mg)、2-(4'-G1-Ph)Py 5 (200 mg、0.313 mmol) 及び銀トリフルオロメタン硫化物 (70 mg、0.272 mmol) がアルゴン下で 88 時間加熱 (浴温 130 ~ 140 ) された。反応物は、室温まで冷却され、~ 5 cm<sup>3</sup> の DCM が加えられた。茶黄色の混合物が DCM-エチルアセテート-軽油 (0:1:10 から 1:1:10 まで) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、黄オレンジ色の個体として 10 が 200 mg (2 ステップのため 49%、IrCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) 得られた。

40

(実測値: C, 76.8; H, 7.5, N, 2.0. C<sub>135</sub>H<sub>156</sub>IrN<sub>3</sub>O<sub>6</sub> 理論値 C, 76.9; H, 7.5, N, 2.0%);  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 277, 及び 397;  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.78-1.03 (36 H, m, Me), 1.15-1.50 (48 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.72 (6 H, m, CH), 3.65 (12 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 6.58 (12 H, m, ArH), 6.92 (3 H, t, J 6.4 Hz, PyH), 及び 7.32-7.92 (39 H, m, ArH & PyH);  $m/z$  [MALDI] 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113 (M<sup>+</sup>)

# 【実施例 11】

## 【0060】

Fac[2-{3'-G1-Ph}Py]<sub>3</sub>Ir  
ファクトリ[2-(3'-{3'', 5''-ジ[4''''-(2''', '''-エチルヘキシロ

50

キシ)フェニル]フェニル}フェニル)ピリジン]イリジウム(3)

2 - (3' - G1 - Py) 7 (294 mg、0.459 mmol)、イリジウム塩化物トリ - ヒドレート (41 mg、0.115 mmol)、 $H_2O$  (1.0  $cm^3$ ) 及び 2 - エトキシエタノール (3.0  $cm^3$ ) の混合物が、冷却される前にアルゴン下で 39 時間加熱された。残留混合物は、エチルアセテート - 軽油 (0 : 1 から 1 : 10 まで)、DCM 及び MeOH を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製された。ろ過物は回収され (~600  $cm^3$ )、50  $cm^3$  まで濃縮された。黄オレンジ色の固体が沈殿し、ろ過により回収された。残留物は、MeOH (~10  $cm^3$ ) で洗浄された。明るい黄色の固体 (177 mg) が乾燥された。残留物は、DCM 及び MeOH (3  $cm^3$ ) を用いて沈殿化させ、純粋でないイリジウム錯体の黄色の固体 (125 mg) が得られた。この間、2 - {3' - G1 - Ph} Py 7 が母液から回収された。これら 2 つの物質は、さらに純化することなく次のステップに使用された。上記のように得られたイリジウム錯体、リサイクル化した 2 - {3' - G1 - Ph} Py 7 及び銀トリフルオロメタン硫化物 (34 mg、0.133 mmol) がアルゴン下で 3.5 日間加熱 (130 ) された。反応物は、室温まで冷却された。黄茶色の混合物が DCM - エチルアセテート - 軽油 (0 : 1 : 10 から 1 : 1 : 10 まで) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、黄オレンジ色の個体として 11 が 95 mg (2 ステップのため 39%、 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ ) 得られた。

(実測値: C, 76.7; H, 7.2, N, 2.1.  $C_{135}H_{156}IrN_3O_6$  理論値 C, 76.9; H, 7.5, N, 2.0%);  $\nu_{max}/nm$  (薄膜) 279 及び 390;  $^1H$  (400 MHz;  $CD_2Cl_2$ ) 0.92-1.07 (36 H, m, Me), 1.31-1.66 (48 H, m,  $CH_2$ ), 1.73-1.86 (6 H, m, CH), 3.95 (12 H, m,  $ArOCH_2$ ), 7.00-7.13 (18 H, m,  $ArH$  &  $PyH$ ), 7.30 (3 H, m,  $ArH$ ) 7.62-7.83 (27 H, m,  $ArH$  &  $PyH$ ), 8.10 (3 H, m,  $ArH$ ), 及び 8.15 (3 H, m,  $PyH$ );  $^{13}C$  (101 MHz;  $CDCl_3$ ) 10.8, 14.7, 23.9, 24.6, 29.9, 31.3, 40.2, 71.35, 115.5, 120.0, 123.4, 123.6, 123.8, 124.2, 129.0, 129.7, 134.0, 134.3, 137.4, 138.1, 142.5, 144.1, 145.4, 148.2, 160.0, 及び 167.0;  $m/z$  [MALDI] 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113 ( $M^+$ ).

【実施例 12】

【0061】

G1 - Pt - プロフィリン

5, 10, 15, 20 - テトラ [3', 5' - ジ (3'', 5'' - ジ - t - ブチルスチリル) フェニル] ポルフィリネートプラチナ (2) (12)

5, 10, 15, 20 - テトラ [3'', 5'' - ジ (3'', 5'' - ジ - t - ブチルスチリル) フェニル] ポルフィリン (WO 99/21935 : 1 - ポルフィリン : 第 1 / 第 2 実施例) (50.0 mg, 21.5 mmol) がベンゾナイトライド (1  $cm^3$ ) 中のプラチナ (2) 塩化物 (11.4 mg、42.9 mmol) 還流溶液に添加された。溶液は、窒素ガス流中で還流器により 1 時間加熱され、塩化水素が除去された。溶液は、真空中で除去された。DCM - エチルアセテート (1 : 4) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製された。結合された材料は、DCM - MeOH 混合物から再結晶化され赤レンガ色の固体として 12 が 42.0 mg (77%) 得られた。実測値: C, 81.6; H, 7.9; N, 2.1.  $C_{172}H_{204}N_4Pt$  理論値 C, 81.9; H, 8.2; N, 2.2%);  $\nu_{max}(KBr)/cm^{-1}$  1594 (C=C), 及び 959 (C=C-H trans);  $\nu_{max}(CHCl_3)/nm$  (log / $dm^3 mol^{-1}cm^{-1}$ ) 309 (5.43), 328sh (5.30), 413 (5.64), 514 (4.60), 及び 544 (4.21);  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ) 1.35 (144 H, s, t-Bu), 7.36-7.43 (40 H, m,  $ArH$  & vinyl H), 8.11 (4 H, br s,  $ArH$ ), 8.29 (8 H, d, J 1.0 Hz,  $ArH$ ), 及び 8.97 (8 H, s, b-pyrrolic H);  $m/z$  [MALDI] 2523 ( $MH^+$ ).

【実施例 13】

【0062】

G2 - Pt - プロフィリン

5, 10, 15, 20 - テトラ [3', 5' - ジ (3'', 5'' - ジ (3''', 5''' - t - ブチルスチリル) スチリル) フェニル] ポルフィリネートプラチナ (2) (1

10

20

30

40

50

3)

5, 10, 15, 20 - テトラ[3', 5' - ジ(3'', 5'' - ジ(3''', 5''',  
' - t - ブチルスチリル) スチリル) フェニル] ポルフィリン (WO 99 / 21935 :  
2 - ポルフィリン : 第1 / 第2 実施例) (50.0 mg, 10.3 mmol) がベンゾニ  
トリル (1.0 cm<sup>3</sup>) 中のプラチナ (2) 塩化物 (21.3 mg, 80.1 mmol)  
の還流溶液に加えられ、さらにベンゾニトリル (1.0 cm<sup>3</sup>) で洗浄された。混合物は  
窒素ガス流中で還流器により2.5時間加熱され、塩化水素が除去された。溶媒は除去さ  
れ、残留物は、DCM - 軽油 (1 : 4) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロ  
マトグラフィーにより精製され、黄オレンジ色の個体として13が36.8 mg (71 %  
) 得られた。

<sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 1.31 (288 H, s, t-Bu), 7.18-7.65 (120 H, m, ビニル H & ArH)  
, 8.23 (4 H, s, ArH), 8.34 (8 H, s, ArH), 及び 9.05 (8 H, s, b-ピロリン H).

#### 装置の組立て

LEDが次の方法で組み立てられた。パターン化されたインジウム酸化錫 (ITO) 基  
板が超音波洗浄浴を用いてアセトン及び2 - プロパノールで洗浄された。洗浄されたITO  
基板にPEDOT (Bayer社) の正孔放射層が水から1000 rpmの回転速度で  
スピンコートされ、ホットプレート上で80 の温度で5分間乾燥させられた。デンドリ  
マー溶液が、PEDOT層の上に続いて800 rpmの回転速度でスピンコートされ、典  
型的には100 nmの厚さの薄膜が得られた。次に、アルミニウム電極が蒸発され、2 m  
m<sup>2</sup>のアクティブ域が得られた。dc操作のためのKeithley電源法並びにパルス  
操作のためのHewlett Packardパルス発電機 (立ち上がり時間10 nm未  
満) を用いて真空中で装置の試験が行われた。LEDの充電のために必要な時間として定  
義される装置のRC値は、100 nmのオーダーにあると見積もられ、分割条件が適格  
に選択される。放射波長は、ISA Spectrum One CCD波長計を用いて  
測定された。全ての放射波長は、機器の反応のために訂正された。クロスチェックとして  
、PL波長は、CCDで録音され、蛍光測定器で得られたものと一致する確認した。

#### 【実施例14】

#### 【0063】

G1 - Pt - ポルフィリン 12 のための装置についての結果  
デンドリマーA又はデンドリマーB (図9) を混合した12を用いて薄膜及びLED装置  
が作成された。12 / ホスト材料薄膜混合物が、ホスト材料対ゲスト材料の比が10 : 1  
(重量比)、モル比で約3 : 1の2つのデンドリマーのTFE溶液からスピンコートされ  
た。これらのスピンコート薄膜には相分離は観察されず、また、その吸収は成分の合計で  
あることがわかった。混合物の薄膜は、個々の材料の用意された薄膜に等しいと思われる  
。

Aの合成用ガスは、実施例7、7Aから7C及び8に記載されている。

デンドリマーBは、次のように得られる。

1, 3, 5, - Tris [(4' - フォルミルスチリル) フェニル] ベンゼン

#### 【0064】

4 - ビニルベンズアルデヒド (1.95 g, 14.7 mmol)、N, N - ジメチルア  
セトアミド (40 mL)、1, 3, 5 - トリ (4' - プロモフェニル) ベンゼン (2.  
00 g, 3.68 mmol)、トランス - ジ (μ - アセト) - ビス [オルト - (ジ - オル  
ト - トリフオスフィノ) ベンジル] ジパラジウム (2) (10 mg, 11 μmol)、2  
, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール (646 mg, 29.3 mmol) 及びナトリウ  
ムカーボネート (1.56 g, 14.7 mmol) の混合物が連続的排気により脱ガスさ  
れ、アルゴンガスで35分間浄化された。混合物は、130 で50.5時間攪拌された  
。水 (100 mL) 及びジクロロメタン (100 mL) が加えられた。水溶層が分離され  
、ジクロロメタン (3 × 100 mL, 2 × 50 mL, 2 × 100 mL) で抽出された。結  
合された有機層は水 (3 × 500 mL) 及び塩水 (250 mL) で洗浄され、ろ過され、  
溶媒は完全に除去され黄 / 茶色の固体が得られた。ジクロロメタンによる粉碎、ジクロロ

10

20

30

40

50

メタンによる再結晶化により、1, 3, 5 - トリ[ (4' - フォルミル) フェニル ] ベンゼン (1.24 g, 48%) からの再結晶化により黄色の粉末、融点 163 が得られた。

$C_{51}H_{36}O_3$  の Calcd 分析: C 87.9, H, 5.2. 実測値: C, 87.4, H, 5.4.  $\max(KBr) / cm^{-1}$  1690 及び 962 (C=C-H).  $\max(CH_2Cl_2) / nm$ : 358 ( $\log dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$  5.10).  $H(500 MHz, CDCl_3)$  7.24 及び 7.35 (6H, d,  $J = 16.5 Hz$ , ビニル水素), 7.69 (6H, 1/2 AA' BB', c pH), 7.77 (6H, d,  $J = 16.5 Hz$ , ビニル H), 7.71 (6H, 1/2 AA' BB', c pH), 7.86 (3H, s, c pH), 7.91 (6H, 1/2 AA' BB', c pH) 及び 10.0 (3H, s, CHO); (CI) 697.0 ( $MH^+$ , 100)

【0065】

[G-3]<sub>3</sub>B9B

カリウム - t - ブトキシド (171 mg, 1.52 mmol) が、還流器により加熱された乾燥テトラヒドロフラン (20 mL) 中の 1, 3, 5 - トリ[ (4' - フォルミル) フェニル ] ベンゼン (51.5 mg, 0.07 mmol)、参考例 7A (759 mg, 0.30 mmol) に加えられた。水 (50 mL) 及びジクロロメタン (50 mL) が加えられ、有機層が分離された。水溶層がジクロロメタン (50 mL) により抽出され、ジクロロメタン (50 mL) による最後の抽出が行われる前に塩水 (50 mL) が加えられた。結合された有機層は、塩水 (50 mL) によって洗浄され、無水硫酸ナトリウム上で乾燥され、溶媒は除去された。残留物は、2段階にわたり、シリカのカラムクロマトグラフィーにより精製された。第1のクロマトグラフィーのステップは、ジクロロメタン/軽油混合物 (2:3) を溶離液として用い、主要な分級物は収集され、溶媒は除去された。残留物は、さらに、ジクロロメタン/軽油 (3:7 から 2:3 まで) を溶離液として用いて精製され、B (349 mg) が得られた。ジクロロメタン/メタノール混合物からの再結晶化により黄色の油が得られ、さらに粉碎することによって、融点 281 の粉末が得られた。

$C_{600}H_{690}$  の Calcd 分析: C 91.2, H, 8.8. 実測値: C, 91.7, H, 9.1.  $\max(KBr) / cm^{-1}$  958 (C=C-H).  $\max(CH_2Cl_2) / nm$ : 323 ( $\log dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$  6.06). 377 sh (5.46) 及び 400 sh (5.22).  $H(400 MHz, CDCl_3)$  1.40 (432H, s, t-ブチル H) 7.18 - 7.45 (96H, cv,  $J = 1.5$ , s pH), 7.62 - 7.82 (87H, c pH, G-1 bpH, G-2 bpH 及び G-3 bpH), 及び 7.90 (3H, s, c pH);  $m/z$  (MALDI) 7905.2 ( $MH^+$ , 100%); Calcd  $MH^+ 7903.1$

【0066】

材料 A, B 及び 12 の吸収波長が図 10 に示されている。材料 A, B 及び 12 においては、スチルベン部が 320 nm において吸収ピークが得られることが示された。材料 A では、420 nm において核によるさらなる吸収が見られ、材料 B では 370 nm において核による吸収が見られ、12 においては、G1 - Pt - ポルフィリンのソレー帯及び Q 帯に対応して 420 nm、514 nm 及び 544 nm において吸収が観察された。

図 11 は、連続励起下における材料の混合 PL 及び EL 波長を示す。光励起によって、A の放射は緑を表し、495 nm でピークを示す。他方、B の放射は緑を表し、470 nm でピークを示す。両方の混合物において、ゲスト dendrimer 12 は 662 nm 及び 737 nm 近辺で赤い放射を表す。ホスト dendrimer A 及び B の放射は、蛍光によるもので、ゲスト材料 12 の放射は蛍光によるものと信じられている。A: 12 及び B: 12 混合材料において、ホスト PL 発光がゲスト PL 発光よりはるかに強い。

図 11 に図示されている最も驚くべき結果は、PL 波長に対する B: 12 混合 EL 波長は大きく異なることである。PL に比較して、EL においては、ゲスト発光は、B: 12 混合におけるホスト発光よりはるかに強い。A: 12 混合においては、PL に相対した E

Lにおけるホスト発光に対して、ゲスト材料における増加が見られる。EL及びPLスペクトル間の差は、EL装置における電荷のトラップによるものであり、これが再結合の場所に影響する。両者の混合材料において、PL発光に比較してゲストEL発光においては赤いシフトが存在する。装置は、パルス稼動により継続的に稼動される。稼動条件及び負荷サイクルにおいて、発光スペクトルの独立があることが発見された。

#### 【実施例 15】

##### 【0067】

Irデンドリマー[2-(4'-G1-Ph)Py]<sub>3</sub>Ir10についての装置結果

新規のIrデンドリマー10を含む装置が上記の標準的な方法を用いて作成された。Irデンドリマーのみの層を有する装置とデンドリマーB及びPBD(2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキシダゾール)と混合したIrデンドリマーを含む層を有する装置が作成された。2つのタイプの装置の構造は次のとおりである。

ITO/PEDOT/10(140nm)/Al

ITO/PEDOT/デンドリマーB:10:PBD/Al

ここで、デンドリマーの比率は、B:10:PBDが1:0.1:0.4(重量比)であり、2つの装置は、混合層の厚さが150nmと200nmであった。

単一材料及び混合材料の発光スペクトルが図12に示されている。イリジウムデンドリマー(10)が緑(535nmでピーク、577nm及び623nmで特徴点)において広いELを示す。混合材料においては、ホスト及びゲストが共に発光する。混合材料のEL波長は、単なるゲストとホストの重ね合わせではない。より厚い装置においては、ホスト材料の発光は確認できなかった。イリジウムデンドリマーのバンドの下には、重要な非構造的発光がある。より重要なことには、新しい発光帯は660nmにおいて観察され、幾つかの場合において発光最大値を形成する。この帯は、単一10装置においてはすぐに見られない。

##### 【0068】

混合EL波長は白に表れ、他方で薄膜のPL波長は緑であった。これは、660nmにおけるELにおける広い特徴は励起錯体によるものではなく、むしろホスト材料とゲスト材料間で形成された相互分子波長によるものであることを示唆している。発光は燐光と冷光放射要素共にあることを示しつつ、稼動条件の発光スペクトルの強い依存性が観察された。

#### 【実施例 16】

##### 【0069】

イリジウムデンドリマー[2-{3'-G1-Ph}Py]<sub>3</sub>Ir(11)

デンドリマー11及び10のEL波長が図13に示されている。11の波長はわずかに広く、より低いピブロニック構造を示す。発光は518nmでピークを示し、他方、10の発光は532nmでピークを示し、569nmでピブロニック構造を有する。11の赤の末尾発光において顕著な増加が見られる。10からなる装置は、11を含むものより効率がよかった。

#### 【実施例 17】

##### 【0070】

G2-Pt-ポルフィリン(13)の装置結果

G2-Pt-ポルフィリンデンドリマー(13)の単層装置が作成された(PEDOT/13/Al)。図14において、13のEL波長がG1-Pt-ポルフィリンデンドリマー(12)のPL波長と比較されている。遊離塩基及びプラチナポルフィリンデンドリマーの両者において観察されたように、EL波長は、より低いエネルギー発光ピークのより強い重量を示している。

#### 【実施例 18】

##### 【0071】

赤発光Irデンドリマーの例が図15に示されており、参考番号がこれにしたがって付

10

20

30

40

50

与されている。

(G1ppy)<sub>2</sub>btpIr(3)(111)

G1ppyIr2量体(9)(411mg, 0.317mmol)、2-ベンゾ[b]チオフェン-2-ylピリジン(10)(1.44g, 6.83mmol)及び銀フルオロメタン硫化物(81mg, 0.31mmol)の混合物にジクロロメタン(5mL)が加えられ、溶液は5分間室温で攪拌され、溶媒は完全に除去された。反応は図16に示されている。反応物は溶融物として67.5時間、150℃で加熱され、冷却された。残留物は、ジクロロメタン-軽油(1:2から2:3まで)を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、オレンジ色の個体として(G1ppy)<sub>2</sub>btpIr(3)111が(130.4mg, 28%)得られた。

10

<sup>1</sup>H(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 0.98 (24 H, m, CH<sub>3</sub>), 1.30-1.60 (32 H, m, alkyl H), 1.79 (4 H, m, OCH<sub>2</sub>CH), 3.94 (8 H, d, J 5.5, OCH<sub>2</sub>) 及び 6.81-8.05 (41 H, m, aromatic H). m/z (MALDI) 1681.4 (M<sup>+</sup>, 100%).

【0072】

上記で得られたイリジウム錯体、リサイクルリガンド5(約244mg)、2-(4'-G1-Ph)Py5(200mg, 0.313mmol)及び銀トリフルオロメタンスルフォネート(70mg, 0.272mmol)がアルゴン雰囲気中で88時間加熱された(浴温130-140℃)。反応物は、室温まで冷却され、~5cm<sup>3</sup>のDCMが添加された。茶黄色の混合物がDCM-エチルアセレート-軽油(0:1:10から1:1:10まで)を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、黄オレンジ色の個体として10が200mg(2ステップに49%、IrCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O)が得られた。

20

(実測値: C, 76.8; H, 7.5, N, 2.0, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>IrNO理論値76.9; H7.5, N, 2.0%): <sup>1</sup>H(200MHz; CDCl<sub>3</sub>), 0.78-1.03(36H, m, Me), 1.15-1.50(48H, m, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.72(6H, m, CH), 3.65(12H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 1.52-1.72(6H, m, CH), 3.65(12H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 6.58(12H, m, ArH), 6.58(12H, H, m, ArH), 6.92(3H, t, J 6.4Hz, PyH) 及び 7.32-7.92(39H, m, ArH及びPyH); m/z [MALDI] 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113 (M<sup>+</sup>)

30

【実施例19】

【0073】

実施例19及び20は、Re dendrimerの形成を導くものであるが、図16において示されている。

G1-Phen, 31

{3, 5-[4'-(2"-エチルヘキシロキシ)フェニル]フェニル}フェナンスロリン

方法1

参考例6化合物(G1-BX<sub>2</sub>)(496mg, 0.944mmol)、プロモフェナントリン(221mg, 0.858mmol)、2MのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.5cm<sup>3</sup>)、EtOH(0.5cm<sup>3</sup>)及びトルエン(1.5cm<sup>3</sup>)の混合物が10分間アルゴンガ中で脱ガスされた。テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0)(32mg, 0.028mmol)が反応混合物中に加えられ、還流器によりアルゴン下で22時間加熱された。反応物は室温まで冷却され、水(20cm<sup>3</sup>)及びエーテル(20cm<sup>3</sup>)で希釈された。2相に分離された。水溶液層はエーテル(3×10cm<sup>3</sup>)により抽出された。有機層及びエーテル抽出物は結合され、水(3×20cm<sup>3</sup>)で洗浄され、無水ナトリウム硫酸塩上で乾燥させた。溶媒は完全に分離された。残留物はMeOH-エチルアセレート(1:0から1:10まで)を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、無色の油として31が251mg(40%)得られた。

40

50

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  (KBr) 1607, 1590, 及び 1512;  $\nu_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$  269 ( $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  75850);  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.89-0.99 (12 H, m, Me), 1.26-1.59 (16 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.71-1.80 (2 H, m, CH), 3.90 (4H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 7.02 (4 H, m, ArH), 7.57-7.70 (8 H, m, ArH & PhenH), 7.85 (1 H, s, PhenH), 7.87 (1 H, t, J 1.6 Hz, ArH), 8.27 (1 H, dd, J 8.1 & 1.7 Hz, PhenH), 8.43 (1 H, dd, J 8.4 & 1.6 Hz, PhenH), 9.22 (1 H, d, J 1.6 Hz, PhenH), 9.24 (1 H, d, J 1.6 Hz, PhenH);  $^{13}\text{C}$  (50 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 11.1, 14.1, 23.0, 23.8, 29.1, 30.5, 39.4, 70.6, 114.9, 122.9, 123.4, 123.7, 124.8, 126.5, 128.2, 129.7, 132.8, 134.7, 136.0, 139.0, 139.7, 141.8, 146.4, 146.8, 150.1, 150.3, 150.7, 159.3;  $m/z$  [MALDI] 1393 ( $2\text{M}+\text{Cu}^+$ ).

【 0 0 7 4 】

10

#### 方法 2

第 1 世代プロモレーン ( 3 4 9 m g 、 0 . 5 7 m m o l ) 、プロモフェナントリン ( 2 2 1 m g 、 0 . 8 5 5 m m o l ) 、 2 M の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( 4 c m<sup>3</sup> ) 、 E t O H ( 4 c m<sup>3</sup> ) 及びトルエン ( 1 6 c m<sup>3</sup> ) の混合物が 5 分間アルゴンガス中で脱ガスされた。テトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム ( 0 ) ( 2 1 m g 、 0 . 0 1 8 m m o l ) が反応混合物中に加えられ、還流器によりアルゴン下で 2 2 時間加熱された。反応物は室温まで冷却され、水 ( 2 0 c m<sup>3</sup> ) 及びエーテル ( 2 0 c m<sup>3</sup> ) で希釈された。有機層及び抽出物は結合され、水 ( 4 0 c m<sup>3</sup> ) で洗浄され、無水硫酸マグネシウム塩上で乾燥させた。溶媒は真空中で除去された。溶媒が真空中で除去された。MeOH - エチルアセテート ( 0 : 1 から 1 : 9 まで ) を溶離液として用いてシリカゲルカラムにより精製され、無色の油として 3 1 が 3 3 3 m g ( 8 8 % ) 得られた。

20

【実施例 2 0 】

【 0 0 7 5 】

G 1 - P h e n R e , 3 2

トリカルボニル - クロロ - { 3 , 5 - [ 4 ' - ( 2 " - エチルヘキシロキシ ) フェニル ] フェニル } フェナントロリン レニウム

#### 方法 1

トルエン 1 0 c m<sup>3</sup> 中のフェナントリンリガンド 3 1 ( 1 2 6 m g 、 0 . 1 9 0 m m o l ) 及びペンタカルボニルクロロ レニウム ( 6 8 1 m g 、 0 . 1 9 0 m m o l ) が 1 . 5 時間還流器中で加熱された。混合物は黄色になり、その後オレンジ色となった。反応物は外気まで冷却され、溶媒は真空中で完全に分離された。残留物は DM - 軽油を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、明るい黄色の粉末として 3 2 が 7 6 m g ( 4 1 % ) 得られた。

30

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  (KBr) 2021, 1916, 1893; ( 実測値: C, 60.5; H, 5.5; N, 2.8;  $\text{C}_{49}\text{H}_{52}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{Re}$  理論値 C, 60.6; H, 5.4; N, 2.9%);  $\nu_{\max}/\text{nm}$  (薄膜) 276;  $m/z$  [MALDI] 935 (M-Cl).

【 0 0 7 6 】

これらの例は図 1 7 に示されている。

【実施例 2 1 】

【 0 0 7 7 】

40

P P h - B O R<sub>2</sub>

2 - [ 3 ' - ( 4 " , 4 " , 5 " , 5 " - テトラメチル - 1 " , 3 " , 2 " - ジオキサボロラン - 2 " - y l ) フェニル ] ピリジン

アルゴン雰囲気中で無水 THF 1 3 0 c m<sup>3</sup> 中の 6 ( 8 . 1 0 g 、 3 4 . 6 m m o l ) の冷却溶媒 (ドライ - アイス / アセトン浴) に t - ブチルリチウム ( 1 . 7 M , 3 6 . 6 c m<sup>3</sup> , 6 2 . 1 m m o l ) が加えられた。混合物はマイナス 7 8 ° で 2 時間攪拌され、2 - イソプロポキシ - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロレーン ( 9 c m<sup>3</sup> ) が冷却混合物に急速に添加された。反応物はマイナス 7 8 ° で 2 時間攪拌され、ドライアイス / アセトン浴が除去された。混合物は、 $\text{H}_2\text{O}$  ( 3 0 c m<sup>3</sup> ) でクエンチする前にさらに 2 0 時間室温で攪拌された。2 相に分離された。水溶層はエーテル ( 3 × 4

50



0 cm<sup>3</sup>)で抽出された。有機層及びエーテル抽出物は結合され、無水硫化カリウム上で乾燥され、溶媒は完全に除去された。

【0078】

水溶層はNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1×40 cm<sup>3</sup>)で洗浄され、エーテル(2×40 cm<sup>3</sup>)で抽出され、乾燥された後4.0 gの黄色の固体が得られ、溶媒は除去された。DCM-軽油(0:1から1:30まで)を溶離液として用いてシリカゲルカラムにより精製され、白い固体として23が4.92 g(50%)得られた。

(実測値: C, 72.6; H, 7.2; N, 5.0. C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 理論値 C, 72.6; H, 7.2; N, 5.0%);  
<sup>1</sup>H(400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 1.37 (12 H, s, Me), 7.23 (1 H, m, PyH), 7.51 (1 H, m, ArH), 7.76 (1 H, m, PyH), 7.80 (1 H, m, ArH), 7.87 (1 H, m, PyH), 8.14 (1 H, m, ArH), 8.40 (1 H, m, ArH), 及び 8.71 (1 H, m, PyH);  
<sup>13</sup>C(101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 24.9, 83.9, 120.7, 122.0, 128.2, 129.9, 133.2, 135.3, 136.6, 138.7, 149.6, 154.6, 及び 157.5; m/z [APCI<sup>+</sup>] 283 (MH<sup>+</sup>).

【実施例22】

【0079】

DBPPH-Py, 24

2-[3'-[3"-5"-ジ-ブロモフェニル]フェニル]ピリジン

23(5.15 g, 28.1 mmol)、1,3,5-トリプロモベンゼン(6.92 g、31.5 mmol)、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0)(846 mg、0.732 mmol)、2 MのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(12 cm<sup>3</sup>)、EtOH(12 cm<sup>3</sup>)及びトルエン(48 cm<sup>3</sup>)の混合物が脱ガスされ、アルゴン雰囲気中(浴温105-110)で19.5時間還流器により加熱された。混合物は冷却された。水(10 cm<sup>3</sup>)及びエーテル(20 cm<sup>3</sup>)が混合物に加えられた。2相に分離された。水溶液層はエーテル(3×20 cm<sup>3</sup>)により抽出された。有機層及びエーテル抽出物は結合され、無水ナトリウム硫酸塩上で乾燥させた。溶媒は完全に分離された。残留物はエチルアセテート-軽油(0:1から1:20まで)を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、白い個体として24が4.70 g(66%)得られた。

<sup>1</sup>H(400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 7.29 (1 H, m, PyH), 7.57 (2 H, m, ArH), 7.67 (1 H, m, ArH), 7.75 (2 H, m, ArH), 7.79 (2 H, m, PyH), 7.99 (1 H, m, ArH), 8.19 (1 H, m, ArH), 及び 8.74 (1 H, m, PyH);  
<sup>13</sup>C(101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 120.7, 122.5, 123.2, 125.7, 126.9, 127.6, 129.1, 129.4, 132.7, 136.9, 138.9, 140.2, 144.6, 149.8, 及び 156.8; m/z [EI] 386, 388, 390 (MH<sup>+</sup>)

【実施例23】

【0080】

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

参考例6化合物(G1-BX<sub>2</sub>)(4.50 g、8.48 mmol)、2-[3'-[3"-5"-ジ-ブロモフェニル]フェニル]ピリジン(1.32 g、3.39 mmol)、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0)(274 mg、0.237 mmol)、2 MのNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.7 cm<sup>3</sup>)、EtOH(3.7 cm<sup>3</sup>)及びトルエン(10 cm<sup>3</sup>)の混合物が、冷却前に69時間アルゴンガス中で還流器(浴温110)により加熱、脱ガスされた。混合物は、水(4 cm<sup>3</sup>)及びエーテル(10 cm<sup>3</sup>)で希釈された。2相に分離された。水溶液層はエーテル(3×10 cm<sup>3</sup>)により抽出された。有機層及びエーテル抽出物は結合され、塩水(1×30 cm<sup>3</sup>)で洗浄され、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。溶媒は完全に分離され、薄黄色の油が得られた。油は、エチルアセテート-軽油(0:1から1:30まで)、その後DCM-軽油(1:20から1:10まで)を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、白色の固体として25が2.97 g(73%)得られた。

実測値: C, 84.8; H, 8.7, N, 1.1. C<sub>85</sub>H<sub>101</sub>NO<sub>4</sub> 理論値 C, 85.0; H, 8.5, N, 1.2%);  
<sup>m</sup><sub>ax</sub>/nm(薄膜) 271; <sup>1</sup>H(400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.90-1.02 (24 H, m, Me), 1.33-1.60 (32 H, m

, CH<sub>2</sub>), 1.73-1.88 (4 H, m, CH), 3.94 (8 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 8.05 (8 H, m, ArH), 7.23-7.32 (1 H, m, PyH), 7.62-7.73 (9 H, m, ArH), 7.77-7.90 (9 H, m, PyH & ArH), 8.02 (3 H, m, ArH), 8.07 (1 H, m, ArH), 8.38 (1 H, m, ArH), 及び 8.76 (1 H, m, PyH);  
<sub>c</sub>(101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 11.1, 14.1, 23.1, 23.9, 29.1, 30.5, 39.4, 70.5, 114.9, 120.8, 122.3, 124.4, 124.7, 125.7, 126.1, 126.2, 128.0, 128.4, 129.4, 133.2, 136.8, 140.1, 141.6, 142.1, 142.2, 142.4, 142.7, 150.0, 157.3, 及び 159.2; m/z [MALDI] 1201, 1202, 1203, 1204, 1205 (MH<sup>+</sup>).

#### 【実施例 2 4】

##### 【0081】

F a c [ 2 - [ 3 ' - G 2 - P h ] P y ] 3 I r . 2 7

F a c トリ { 2 - [ 3 ' - ( 3 " , 5 " - ジ { 3 ' ' ' , 5 ' ' ' - ジ [ 4 ' ' ' ' - ( 2 ' ' ' ' ' - エチルヘキシロキシ ) フェニル ] フェニル } フェニル ) フェニル ] ピリジン } イリジウム ( 3 )

25 ( 2 . 97 g , 2 . 47 mmol )、塩化イリジウムトリヒドレート ( 174 mg、0 . 50 mmol )、H<sub>2</sub>O ( 4 cm<sup>3</sup> ) 及び 2 - エトキシエタノール ( 13 cm<sup>3</sup> ) の混合物が冷却される前に 60 時間アルゴン雰囲気中で加熱 ( 浴温 107 ) された。沈殿物は、DCM - 軽油 ( 1 : 30 から 1 : 10 まで ) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、塩素 - ブリッジ - デイマー 26 として黄色い固体 ( 900 mg ) 得られた。

<sub>H</sub>(500 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 0.82-1.08 (96 H, m, Me), 1.32-1.63 (128 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.74-1.88 (16 H, m, CH), 3.93 (32 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 6.26 (4 H, m, ArH), 6.98 (4 H, m, PyH), 7.06 (32 H, m, ArH), 7.16 (4 H, ArH), 7.71 (32 H, m, ArH), 7.80-8.03 (44 H, m, ArH & PyH), 8.18 (4 H, m, PyH), 及び 9.51 (4 H, m, PyH); <sub>c</sub>(126 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 11.6, 14.6, 23.5, 24.3, 29.5, 31.0, 39.8, 71.0, 115.3, 119.4, 123.1, 124.7, 124.9, 125.5, 128.8, 131.6, 133.8, 134.9, 137.0, 142.5, 142.8, 143.0, 143.5, 145.0, 145.8, 152.2, 159.6, 及び 168.8; m/z [MALDI] 2591, 2592, 2593 (C<sub>170</sub>H<sub>200</sub>IrN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Cl<sup>+</sup>), 2626 (C<sub>170</sub>H<sub>200</sub>IrN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).

##### 【0082】

この間、過剰の 25 は、エチルアセテート - 軽油 ( 1 : 30 から 1 : 10 まで ) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製された後、溶液からリサイクルされた ( 1 . 96 g )。

上記により得られたイリジウム錯体 ( 900 mg )、リサイクル 25 ( 1 . 96 g ) 及び銀トリフルオロメタン硫化物 ( 300 mg ) がアルゴン雰囲気中で 1 週間加熱された ( 145 )。反応物は、室温まで冷却された。茶黄色の混合物が 50 cm<sup>3</sup> の DCM に溶解され、DCM - 軽油 ( 1 : 20 ) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、黄色い固体として 27 の 750 mg を得る前に 10 cm<sup>3</sup> に濃縮された。

( 実測値: C, 80.7; H, 8.0, N, 1.1. C<sub>255</sub>H<sub>300</sub>IrN<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 理論値 C, 80.8; H, 8.0, N, 1.1%); <sub>max</sub>/nm (薄膜) 271, 340 (sh), 及び 390; <sub>H</sub>(400 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 0.82-1.02 (72 H, m, Me), 1.28-1.61 (96 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.70-1.84 (12 H, m, CH), 3.91 (24 H, m, ArOCH<sub>2</sub>), 6.97-7.12 (30 H, ArH & PyH), 7.22 (3 H, m, ArH), 7.43 (3 H, m, PyH), 7.72 (24 H, m, ArH), 7.78 (3 H, m, PyH), 7.82 (6 H, m, ArH), 7.93 (12 H, m, ArH), 8.02 (3 H, m, ArH), 8.09 (6 H, m, ArH), 及び 8.14-8.24 (6 H, m, PyH & ArH); m/z [MALDI] 3791 (broad) (M<sup>+</sup>).

#### 【実施例 2 5】

##### 【0083】

化合物	装置構造	ピーク 効率 (PE) (cd/A)	PEに おける 電圧	PEに おける 輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大輝度 (cd/m <sup>2</sup> ) /電圧V	起動 電圧 (V)
111 G1-btpIrppy2 図 15	ITO/111 (50 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	0.15	13	850	938 / 13	4.0
111 G1-btpIrppy2 図 15	ITO/111:CBP (20:80 wt%) (110 nm)/ Ca (20 nm)/Al (100 nm)	3.0	14	1260	3836 / 18	6.0
111 G1-btpIrppy2 図 15	ITO/PEDOT (45 nm)/ 111:CBP (20:80 wt%) (110 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	3.7	14	390	2388 / 20	6.0
111 G1-btpIrppy2 図 15	ITO/111:TCTA (13:87 wt%) (45 nm)/TPBI (45 nm)/LiF (0.6 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	3.2	6.8	60	3713 / 15	4.0
27 G2-Irppy3 図 17	ITO/27 (120 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	7.0	12	1250	>6000 / 17	4.2
27 † G2-Irppy3 図 17	ITO/27 (40 nm)/BCP (60 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (100 nm)	18	6.0	40	>100 / 7.0	4.0
27 † G2-Irppy3 図 17	ITO/27:TCTA (30:70 wt%)/TPBI (60 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (100 nm)	35-40	3.8	50-150	5066 / 6.0	>3.0
27 † G2-Irppy3 図 17	ITO/27:CBP (46:54 wt%)/BCP (60 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (100 nm)	23	6.0	30	1000 / 10	4.4
11 G1-Irppy3 図 6	ITO/11:TCTA (13:87 wt%)/BCP (60 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (100 nm)	30	5.0-6. 0	100-25 0	3900 / 8.0	3.3

10

20

30

40

11 G1-Irppy3 図 6	ITO/11:TCTA (13:87 wt%)/TPBI (60 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (100 nm)	45-50	4.0	114	3005 / 6.0	>3.0
32 G1-Re 図 16	ITO/32:EHP-TCTA (25:75 wt%) (100 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)	0.12	8.4	21	250/ 15	3.8
11 G1-Irppy3	ITO/11:CBP (20:80 wt%)/Ca (20nm) / Al (100nm)	28	13.4	3450		
11 G1-Irppy3	ITO/11:CBP (20:80 wt%) (120nm) LiF/Ca (20nm) /Al (100nm)	37.5	12.2	2250	9970	3.6
11 G1-Irppy3	ITO/11:CBP:TPBI (20:80wt%) (120nm) LiF/Ca (20nm) /Al (100nm)	46	8.6	1000	9980	2.7

10

20

## 【 0 0 8 5 】

30

上記の結果は、次の手続きの 1 つにしたがって用意された装置から得られた。

標準装置 ( P E D O T では無い )

- 1 . 1 2 × 1 2 mm の I T O を酸エッチングして 4 × 1 2 mm の I T O 帯とする
- 2 . 超音波により、1 0 分間のアセトン洗浄
- 3 . 超音波により、1 0 分間のプロパン - 2 - o l 洗浄
- 4 . 乾燥室素ガス流中での基板の乾燥
- 5 . 基板の 1 0 0 V 、5 分間の酸素プラズマ処理
- 6 . スピンコーティングによりデンドリマー薄膜の積層
- 7 . 真空蒸着機への基板の設置
- 8 .  $1 \times 10^{-6}$  m B a r の真空中で 0 . 1 n m / s の速度で 2 0 n m のカルシウムを蒸着
- 9 .  $1 \times 10^{-6}$  m B a r の真空中で 0 . 1 n m / s の速度で 1 0 0 n m のアルミニウムを蒸着

40

ステップ 6 において、典型的には、1 0 0 - 1 2 0 n m の膜厚を達成するためには、2 0 m g / m l の濃度溶液が使用され、4 5 - 5 0 n m の膜厚を達成するためには、5 m g / m l の濃度溶液が使用された。溶媒は、通常、C h C l <sub>3</sub> であり、スピン速度は 6 0 秒間で 2 0 0 0 r p m であった。

P E D O T を有する装置においては、次のステップが 5 及び 6 の間に実行された。

- A . P E D O T を 1 分間で 2 5 0 0 r p m の速度で溶液からスピンコート
- B . P E D O T 層を 5 分間、8 5 ° で乾燥

T C T A は、トリ ( カルバゾリル ) トリフェニルアミン

50

TPBIは、2, 2', 2'' - [1, 3, 5 - フェニレン (トリ [1 - フェニル - 1H - ベンジミダゾール]) ]である。

11及び27が次のような方法で用意された。ITO基板は、フォトリソグラフィー法によりパターン形成され、1"×1"にカットされ、乾燥窒素ガス流における乾燥の前に、超音波により、1時間、洗剤、NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、1:1及び脱イオン化した水で洗浄した。乾燥基板は、乾燥N<sub>2</sub>雰囲気グローブボックスに移送される。ここでは、4分間、60Wで酸素プラズマ処理される。 dendrimerがドーブされたCBP又はTCTAの薄膜はグローブボックス内でスピンコートにより基板に蒸着された。5mg/mlの濃度のCHCl<sub>3</sub>(CBP及びTCTA)又はトルエン(TCTA)中の溶媒を用いて、1分間で2000rpmの速度で、スピンコートした。乾燥スピンコート薄膜は、低圧(10<sup>-6</sup>未満)での有機電荷輸送層及び/又は金属層の真空蒸着のため、空気に接することなく真空チャンバーに移送される。蒸着層の厚さは、石英結晶マイクロバランスにより監視され、材料は0.1-0.5nm/sの速度で蒸着された。

11及び27に基づいた装置は、C・I・E等位(0.31, 0.63)近辺を有する緑の発光をし、111に基づいた装置は、C・I・E等位(0.64, 0.35)近辺を有する緑の発光をする。

表に示される結果に見られるように、緑色発光Irデンドリマーにとっては、電荷輸送材料(TCTA又はCBP)にデンドリマーを混合することが有利である。ミッシブ層とカソード間の正孔ブロック層(TPBI)は、さらに効率を改善する。TCTAに対して比率1:1は十分変動的であり、5 - 11%の範囲以上は、装置の効率にほとんど変化がなかった。燐光デンドリマーを電荷輸送材料(TPBI)及び正負電荷輸送層(CBP)に混合することは有利であり得、これは、単一有機層を有する装置から達成される極めて顕著な効率をもたらす(表の最終列)。

【 0 0 8 7 】

EHP - TCTA

トリ(4-[3'',6''-ジ[4',',',-(2',',','-エチルヘキシロキシ)フェニル]  
カルバゾリル]フェニル)アミン

トリ（ジベンジルイデネアセトン）ジ - パラジウム（0） $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  14 mg, 0.015 mmol）及びトリ - t - ブチルホスフィン（ヘキサン中10%、0.01  $\text{cm}^3$ ）が、カルバゾリル化合物（3, 6 - ジ[4' - [2'' - エチルヘキシロキシ]フェニル]カルバゾール；DEHP - Car）（860 mg, 1.49 mmol）、トリ（4 - ブロモフェニル）アミン（200 mg, 0.415 mmol）、ナトリウム t - ブトキシド（240 mg, 1.49 mmol）並びにジスチルトルエン（1.0  $\text{cm}^3$ ）及びキシレン（1.0  $\text{cm}^3$ ）の脱ガスした（Schlenk線、真空化後アルゴンで充満）混合物に加えられた。暗紫色の混合物がアルゴンガス中で4日間、還流器（浴温130）により加熱される前に再度脱ガスされた。混合物は、冷却され、 $\text{H}_2\text{O}$ （0.5  $\text{cm}^3$ ）でクエンチされ、DCM - 軽油（0：1から1：10まで）を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、薄茶黄色の個体としてZが468 mg（57%）得られた。

$\lambda_{\max}$ /nm (薄膜) 266,  $^1\text{H}$  (500 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 0.93-1.09 (36 H, m, Me), 1.33-1.674 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.78-1.89 (6 H, m, CH), 3.95 (12 H, m,  $\text{ArOCH}_2$ ), 7.07 (12 H, m, ArH), 7.54-7.77 (36 H, m, ArH & CarH), 及  $\delta$  8.40 (6 H, m, CarH);  $^{13}\text{C}$  (126 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 11.6, 14.6, 23.6, 24.4, 29.6, 31.1, 39.9, 71.1, 110.6, 115.4, 118.9, 124.5, 125.8, 125.9, 128.5, 128.7, 133.4, 133.9, 134.7, 140.9, 146.8, 及  $\delta$  159.1;  $m/z$  [MALDI] 1967, 1968, 1769, 1970, 1971 ( $\text{MH}^+$ ).

## 【 0 0 8 8 】

D E H P - C a r が次のように用意された。

3 , 6 - ジブロモカルバゾール ( 1 2 . 0 g , 3 7 . 1 m m o l ) 、 ボロン化合物 G 0 - B X 2 ( 参考例 4 ) ( 2 4 . 1 g , 9 6 . 4 m m o l ) 、 テトラキス ( トリフェニルフォスフィン ) パラジウム ( 0 ) ( 8 0 0 m g , 0 . 6 9 2 m m o l ) 、 2 M の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( 4 0 c m<sup>3</sup> ) 、 E t O H ( 4 0 c m<sup>3</sup> ) 及びトルエン ( 1 0 0 c m<sup>3</sup> ) の混合物が脱ガスされ、42時間アルゴンガス中で還流器 ( 浴温 1 0 0 ) により加熱された。混合物は、冷却され、水 ( 3 0 c m<sup>3</sup> ) 及びエーテル ( 4 0 c m<sup>3</sup> ) で希釈された。2相に分離された。水溶液層はエーテル ( 3 × 4 0 c m<sup>3</sup> ) により抽出された。有機層及びエーテル抽出物は結合され、塩水 ( 1 × 5 0 c m<sup>3</sup> ) で洗浄され、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させた。溶媒は完全に分離され、エチルアセテート - 軽油 ( 0 : 1 から 1 : 1 0 まで ) 、その後 D C M - エチルアセテート - 軽油 ( 4 : 1 : 2 0 ) を溶離液として用いてシリカゲルのカラム・クロマトグラフィーにより精製され、白色の固体として D E H P が 1 4 . 7 g ( 6 9 % ) 得られた。

m/z [APCI<sup>+</sup>] 576 (M<sup>+</sup>) .

## 【 実施例 2 6 】

## 【 0 0 8 9 】

青発光 I r デンドリマーの例が図 1 9 に示されており、参考番号がそれにしたがって付与されている。

G 1 - スチレン ( 4 )

カリウム t - ブトキシド ( 0 . 9 8 g , 8 . 7 6 × 1 0<sup>-3</sup> m o l ) が、T H F ( 3 0 c m<sup>3</sup> ) 中の化合物 ( 1 ) [ 参考例 R 3 ] ( 3 . 0 0 g , 5 . 8 4 × 1 0<sup>-3</sup> m o l ) 及びメチルトリフェニルホスホニウムヨウ化物 ( 2 . 8 3 g , 7 . 0 1 × 1 0<sup>-3</sup> m o l ) の攪拌混合物にゆっくりと添加された。混合物は、室温で 1 . 5 時間攪拌され、溶媒は真空中で除去され、石油分級物 6 0 - 8 0 ( 7 5 c m<sup>3</sup> ) が加えられた。混合物は、10分間攪拌され、シリカパッドを通過させ、石油分級物 6 0 - 8 0 - D C M ( 4 : 1 ) で溶離して無色の油が得られた。

生成物 2 . 0 g ( 6 7 % ) ;  $^1\text{H}$  ( 2 0 0 M H z ; C D C l<sub>3</sub> ) 7 . 6 0 ( m , 6 H ) , 7 . 3 5 ( s , 1 H ) , 7 . 0 2 ( d , 4 H ) , 6 . 8 5 ( d d , 1 0 H ) , 5 . 8 8 ( d , 1 H ) , 5 . 3 5 ( d , 1 H ) , 3 . 9 2 ( d , 4 H ) , 1 . 7 8 ( h e p t , 2 H ) , 1 . 7 0 - 1 . 2 5 ( m , 1 6 H ) , 0 . 9 6 ( m , 1 2 H )

2 - ( 2 , 4 - ジフルオロフェニル ) - 5 - プロモピリジン ( 5 )

2 , 4 - ジフルオロフェニルボロン酸 ( 2 ) ( 0 . 3 7 g , 2 . 3 2 × 1 0<sup>-3</sup> ) 、 2 , 5 - ジブロモピリジン ( 3 ) ( 0 . 5 g , 2 . 1 1 × 1 0<sup>-3</sup> m o l ) 、 テトラキス ( トリフェニルフォスフィン ) パラジウム ( 0 ) ( 8 0 m g , 6 . 9 6 × 1 0<sup>-5</sup> m o l ) 、 水溶性ナトリウム溶液 ( 2 M , 0 . 2 c m<sup>3</sup> ) 、 メタノール ( 0 . 1 c m<sup>3</sup> ) 及びトルエン ( 1 . 5 c m<sup>3</sup> ) が 1 8 時間還流器中で加熱された。水 ( 1 0 c m<sup>3</sup> ) 及び D C M ( 1 5 c m<sup>3</sup> ) が加えられ、有機層は分離された。無水硫酸マグネシウム上で乾燥され、ろ過され、結晶性の固体に濃縮され、2度にわたるエタノールからの再結晶化により精製された。

生成物 2 4 0 m g ( 4 2 0 % ) ;  $^1\text{H}$  ( 5 0 0 M H z ; C D C l<sub>3</sub> ) 8 . 8 1 ( d , 1 H ) , 8 . 0 6 ( m , 1 H ) , 7 . 9 3 ( m , 1 H ) , 7 . 7 2 ( m , 1 H ) , 7 . 0 6 ( m , 1 H ) , 6 . 9 8 ( m , 1 H )

## 【 0 0 9 0 】

化合物 ( 6 )

化合物 ( 5 ) ( 3 0 6 m g , 1 . 1 3 × 1 0<sup>-3</sup> m o l ) 、 化合物 ( 4 ) ( 6 9 6 m g , 1 . 3 6 × 1 0<sup>-3</sup> m o l ) 、 H e r r m a n n の触媒 ( 1 2 m g , 1 . 2 8 × 1 0<sup>-5</sup> m o l ) 、 N , N - ジメチルアセトアミド ( 6 c m<sup>3</sup> ) 、 ナトリウムカーボネート ( 0 . 1 3 g ) 及び 2 , 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール ( 0 . 1 4 g , 2 . 8 6 × 1 0<sup>-4</sup> m o l ) の混合物が 2 日間 1 4 0 で加熱された。D C M ( 1 0 c m<sup>3</sup> ) 及び水 ( 1 0 c m<sup>3</sup> ) が加えられた。有機層が分離され、水 ( 1 0 c m<sup>3</sup> ) で洗浄され、無水マグネシウム硫化

物上で乾燥され、ろ過及び濃縮されて茶色の油を得た。この油は、シリカゲルのカラム・クロマトグラフィー（ヘキサンを溶離してDCM，シリカゲル、DCMを繰り返した）により精製され、暗茶色の油が得られた。

生成物 316 mg (40%) ;  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 8.91 (d, 1H), 8.10 (m, 2H), 7.86 - 6.95 (m, 16H), 3.92 (d, 4H), 1.78 (hept, 2H), 1.70 - 1.25 (m, 16H), 0.96 (m, 12H)

【0091】

化合物(7)

THF (7 cm<sup>3</sup>) 中の化合物(6) (450 mg,  $6.41 \times 10^{-4}$  mol) 及び炭素上のパラジウム (5% w/w, 34 mg) が水素雰囲気中で18時間活発に攪拌された。混合物は、セライトのパッドを通過させ、DCM (75 cm<sup>3</sup>) を通じて洗浄された。溶液は、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、DCM）により精製された暗茶色の油に濃縮された。

生成物 357 mg (79%) ;  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 8.56 (d, 1H), 8.00 (m, 1H), 7.75 - 6.85 (m, 15H), 3.91 (d, 4H), 3.08 (s, 4H), 1.78 (hept, 2H), 1.70 - 1.25 (m, 16H), 0.96 (m, 12H)

【0092】

化合物(8)

化合物(7) (175 mg,  $2.49 \times 10^{-4}$  mol)、イリジウム(3)クロライドトリヒドレート (40 mg,  $1.13 \times 10^{-4}$  mol)、2-ブトキシエタノール (2.2 cm<sup>3</sup>) 及び水 (0.35 cm<sup>3</sup>) の混合物が140℃で20時間加熱された。DCM (10 cm<sup>3</sup>) 及び水 (10 cm<sup>3</sup>) が加えられ、有機層が分離され、黄色の油に濃縮された。この油は、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、DCM-軽油分級物 60-80、1:1）により精製されて黄色の油が生じた。化合物(7) (65 mg,  $9.29 \times 10^{-5}$  mol) が加えられ、混合物は24時間、140℃で加熱された。製品は、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、DCM軽油分級物 60-80、1:1、3回繰り返した）により、黄色のガラス状の固体が得られた。

生成物 11 mg (5%) ;  $^1\text{H}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) 8.16 (d, 3H), 7.62 - 6.82 (m, 42H), 6.30 (m, 6H), 3.86 (m, 12H), 2.70 (m, 12H), 1.73 (hept, 6H), 1.70 - 1.25 (m, 48H), 0.96 (m, 36H)

【0093】

デンドリマーのPLデータは次のようなものである。

化合物8及びCBP（化合物8の20wt%）がDCM中の1mg/mlからデンドリマー/CBP混合物を1分間、2000rpmの速度でスピコートして用意された。PL発光（333nmで励起）のCIE等位は、 $x = 0.144$ 、 $y = 0.326$ であった。

この例において、他のIrデンドリマーにおいて、Irに配位する全ての3つの基はIr-C及びIr-N結合によって共有結合されている。このような共有結合系は、3つの配位基の1つがイオン化傾向がより強いシステムの安定性によって、優位点を有している。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図1】2価又は3価の金属に対する配位基を示す図である。

【図2】第1世代ランタニドデンドリマーの構造を示す図である。

【図3】第1世代1-アリアルピリジンリガンドの合成の反応スキームを示す図である。

【図4】トリ[2-(Ar)ピリジン]イリジウム(3)錯体の合成の反応スキームを示す図である。

【図5】トリ[2-(4'-G1-フェニル)ピリジン]イリジウム(3)錯体の構造を

10

20

30

40

50

示す図である。

【図6】トリ[2-(3'-G1-フェニル)ピリジン]イリジウム(3)錯体の構造を示す図である。

【図7】PtG1-ポルフィリン dendrimer の構造を示す図である。

【図8】PtG2-ポルフィリン dendrimer の構造を示す図である。

【図9】Dendrimer A 及び Dendrimer B の構造を示す図である。

【図10】純粋な dendrimer 薄膜 (A、B 及び 12) の dendrimer の吸収波長を示す図である。

【図11】EL 及び PL における dendrimer 12 のゲスト材料をドープした dendrimer A 及び B の薄膜の冷光放射性を示す図である。a) A 及び 12 の混合物。320 nm で励起した PL、420 nm で励起した EL 及び PL。b) B 及び 12 の混合物。320 nm で励起した PL、420 nm で励起した EL。

10

【図12】ホスト材料 (B)、ゲスト材料 (10) 及び混合物の異なる稼動条件における EL スペクトルを示す図である。純粋なホスト材料の発光 (a)、純粋なゲスト材料の発光 (b)、200 nm 混合材料のパルス波 (c)、200 nm 混合デバイスの安定状態、(d) 150 nm 混合デバイスの安定状態 (e) を示す。

【図13】Dendrimer 10 及び 11 の EL 波長を示す。

【図14】Dendrimer 13 の EL 波長に比較した 12 の PL 波長を示す。

【図15】(G1ppy)<sub>2</sub>btPIr (3) dendrimer の合成反応スキームを表す図である。

20

【図16】トリカルボニル-クロロ-{3,5-[4'-(2"-エチルヘキシロキシ)フェニル]フェニル}フェナントロリンレニウム。

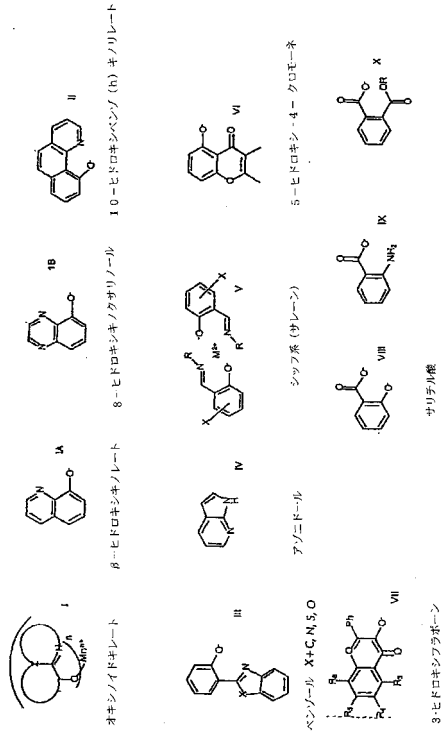
【図17】第2世代2-アリアルピリジンリガンドの合成反応スキームを示す図である。

【図18】トリ(4-{3",6"-ジ[4'''-(2''''-エチルヘキシロキシ)フェニル]カルボキシル}フェニル)アミンを示す図である。

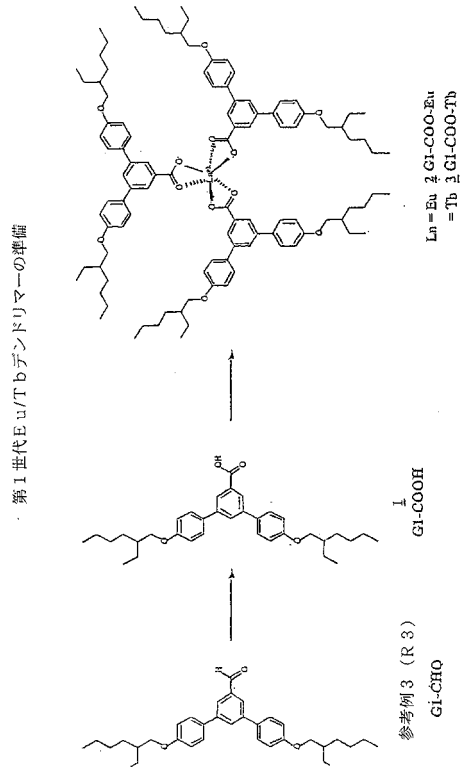
【図19】青色発光 dendroid の例を示す。



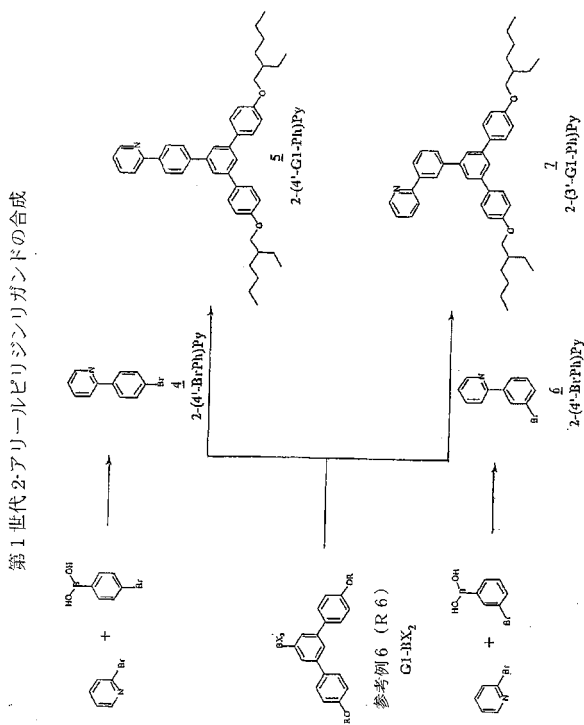
【 図 1 】



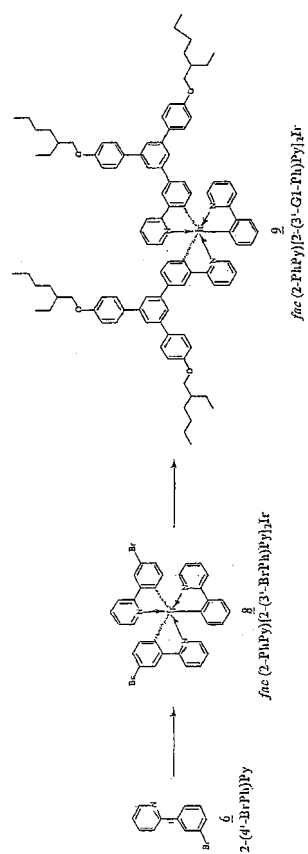
【 図 2 】



【 図 3 】

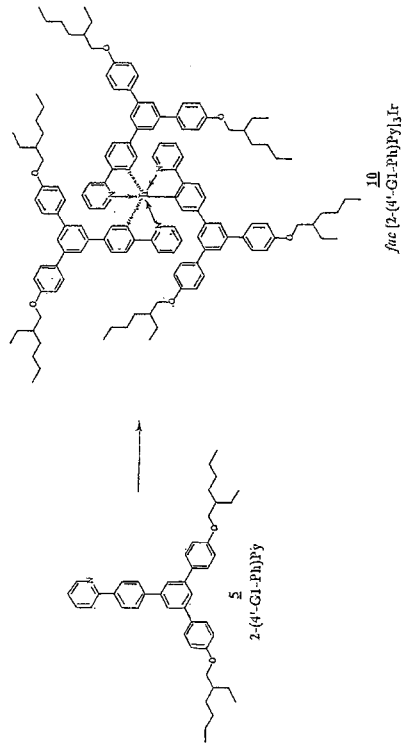


【 図 4 】



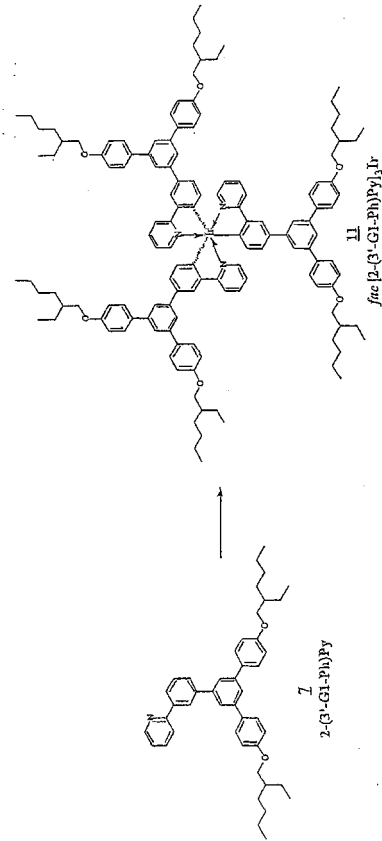
【図 5】

Facトリ [2-(4'-G1-フェニル)ピリジン] イリジウム (3) 錯体



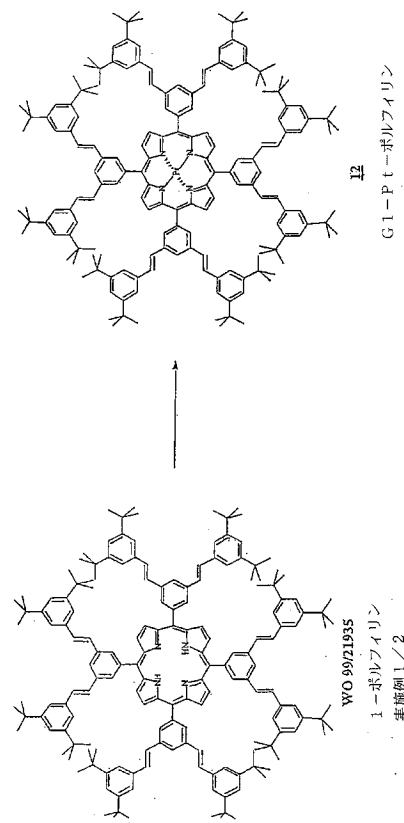
【図 6】

Facトリ [2-(3'-G1-フェニル)ピリジン] イリジウム (3) 錯体



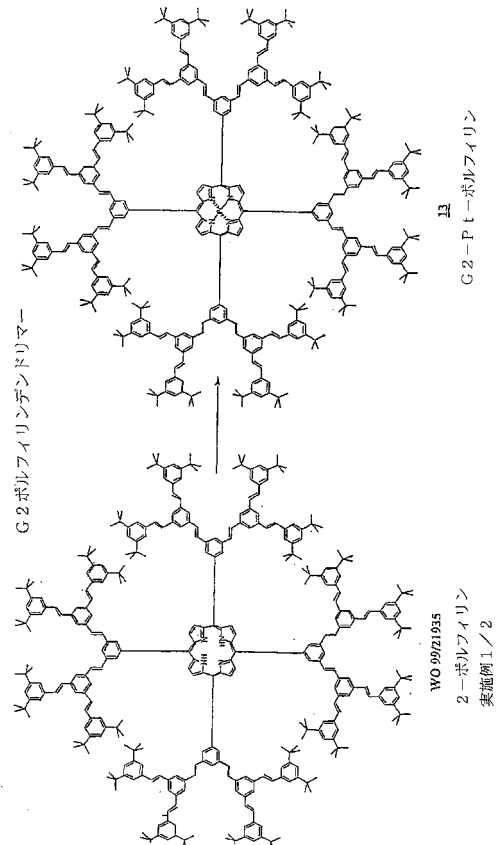
【図 7】

G1ポリフィリレンデンドリマー

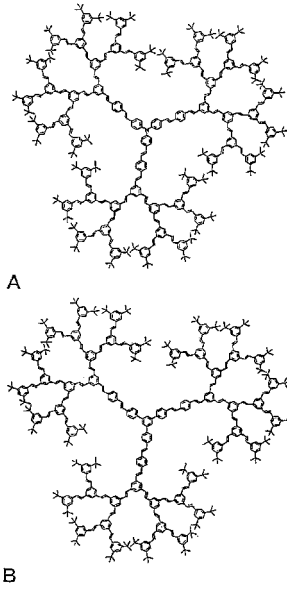


【図 8】

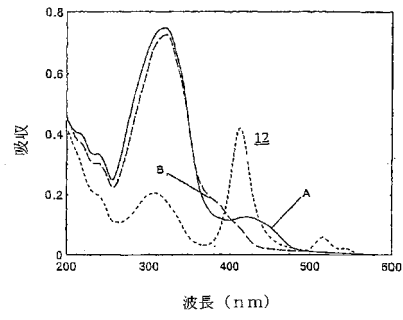
G2ポリフィリレンデンドリマー



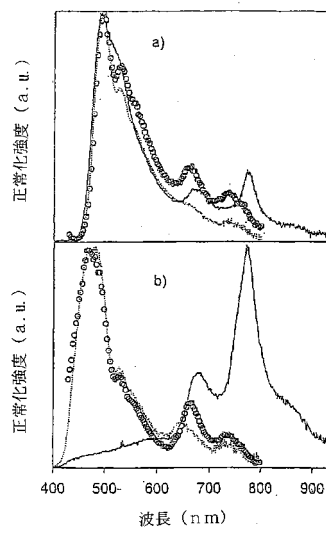
【図 9】



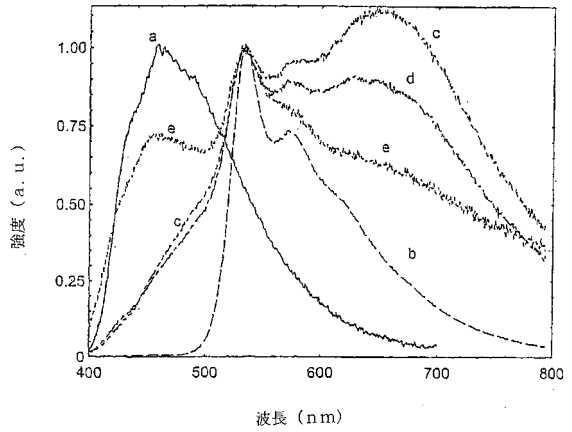
【図 10】



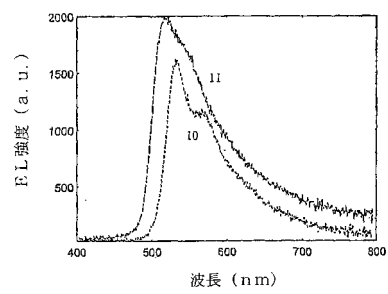
【図 11】



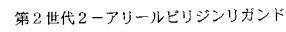
【図 12】



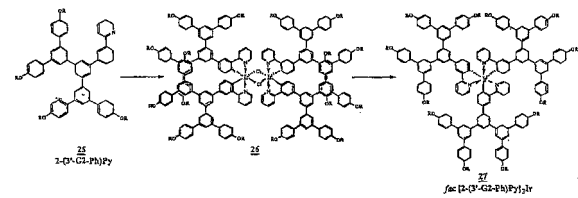
【図 13】



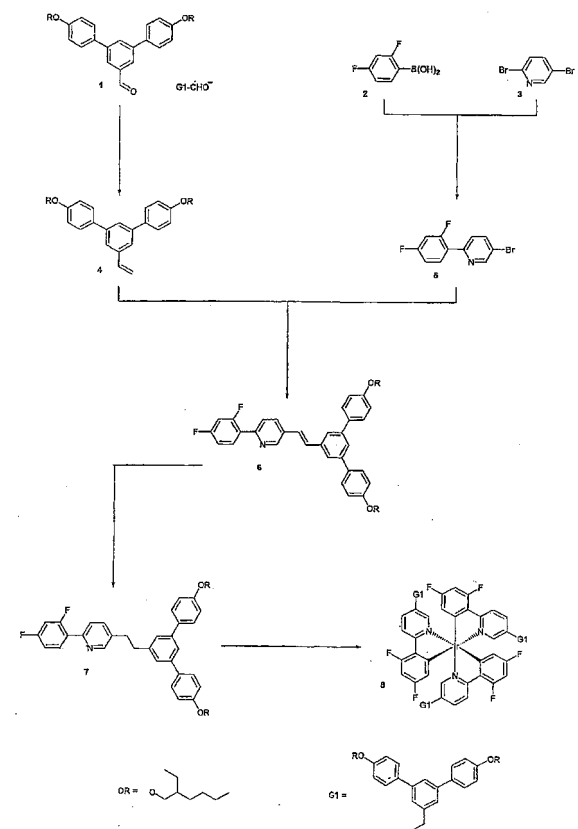
【 図 1 7 】



fac-トリ [2-(3'-G2-フェニル) ピリジル] イリジウムデンドリマー



【 図 1 9 】



---

 フロントページの続き

- (74)代理人 100106840  
弁理士 森田 耕司
- (74)代理人 100105991  
弁理士 田中 玲子
- (74)代理人 100114465  
弁理士 北野 健
- (72)発明者 バーン, ポール, レスリー  
イギリス国 オー エックス 1 3 キュー ワイ オックスフォード, サウス パークス ロード, ザ ダイソン ペリンズ ラボラトリー
- (72)発明者 クリストウ, ピクター  
イギリス国 オー エックス 5 1 ピー エフ オックスフォード, ヤーントン, サンディレーン, ベグブローク ビジネス アンド サイエンス パーク, ユニット 8, オプシス リミテッド
- (72)発明者 ロー, シー - チュン  
イギリス国 オー エックス 1 3 キュー ワイ オックスフォード, サウス パークス ロード, ザ ダイソン ペリンズ ラボラトリー
- (72)発明者 ピロウ, ジョナサン, ニジェル, ジェラルド  
イギリス国 オー エックス 5 1 ピー エフ オックスフォード, ヤーントン, サンディレーン, ベグブローク ビジネス アンド サイエンス パーク, ユニット 8, オプシス リミテッド
- (72)発明者 ラプトン, ジョン, マーク  
ドイツ国 5 5 1 2 8 マインツ, アカーマンウェグ 10, マックス プランク インスティテュート フォー ポリマー リサーチ
- (72)発明者 サミュエル, アイフォー, デイビッド, ウィリアム  
イギリス国 エフ ワイ 1 6 9 エス エス ファイフ, ノース ハウ, スクール オブ フিজックス アンド アストロノミー, ユニバーシティ オブ セント アンドリュース

審査官 中西 祐子

- (56)参考文献 特開2000-239373(JP, A)  
特開2000-281618(JP, A)  
特開2000-302718(JP, A)  
特開2000-344712(JP, A)  
特開2001-247544(JP, A)  
特開2002-121169(JP, A)  
特表2001-521053(JP, A)  
Tetrahedron Letters, 2000年, Vol. 41, 6809-6813  
M.Kawa, Enhanced luminescence of lanthanide within lanthanide-cored dendrimer complexes, Thin Solid Films, 1998年, Vol 331, p259-263

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09K11/06, CA/REGISTRY(STN)