(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-229155
(P2010-229155A)
(43)公開日　平成22年10月14日(2010.10.14)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C07F 15/00	(2006.01)	C07F	15/00	CSPE	3K107
C09K 11/06	(2006.01)	C07F	15/00	F	4H050
H01L 51/50	(2006.01)	C09K	11/06	660	
		H05B	33/14	B	
		H05B	33/22	D	

審査請求 有　請求項の数 30　ＯＬ　（全 29 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-140164 (P2010-140164)
(22)出願日　平成22年6月21日 (2010.6.21)
(62)分割の表示　特願2004-532291 (P2004-532291)の分割
原出願日　平成15年8月27日 (2003.8.27)
(31)優先権主張番号　0220092.1
(32)優先日　平成14年8月29日 (2002.8.29)
(33)優先権主張国　英国 (GB)

(71)出願人　500189296
イシス　イノベイション　リミテッド
イギリス国、オクスフォード、サマータウン、ユワート　プレース、　ユワート　ハウス
(71)出願人　504353877
ザ　ユニバーシティ　コート　オブ　ザ　ユニバーシティ　オブ　セント　アンドルーズ
イギリス国　ケイワイ１６　９エイジェイ　ファイフ、　セント　アンドルーズ、ノース　ストリート、カレッジ　ゲート
(74)代理人　100066692
弁理士　浅村　皓

最終頁に続く

(54)【発明の名称】反応性デンドリマー

(57)【要約】
【課題】デンドロン及び／又はコア中に飽和単位を有するデンドロン及びデンドリマーを生成させるための合成手順の限界を克服し、オプトエレクトロニクスデバイス、特にＯＬＥＤにおけるその使用を可能とする。
【解決手段】デンドリマーの一部を形成するために少なくとも１つのデンドロンを改変するための方法であって、前記デンドロンが次式、ＦＯ（デンドライト－Q_a）$_y$（式中、ＦＯは、直接か、又は１個以上の反応可能な不飽和単位を含むことができる結合基を介して、前記デンドライトの第１分枝原子若しくは分枝基に結合した官能基であり、同じであっても異なっていてもよい各「デンドライト」は、分枝原子若しくは分枝基及び任意選択的に結合基を含み、ＦＯ以外にも２個以上の基と結合していなければならない前記第１分枝原子若しくは分枝基を少なくとも含み、前記デンドライトの少なくとも１つ、又は存在すればＦＯへの前記結合基は、１個以上の反応可能な不飽和単位を含み、ｙは１又は２以上であり、Ｑは表面基であり、ａは０又は整数であり、ただし、ａ＝０である場合、デンドライト若しくは各デンドライトの各アームの末端基は（ヘテロ）アリール基である）を有し、化学選択的なやり方で少なくとも１つの前記反応可能な不飽和基を反応させて、より小さい不飽和度の基を生成させることを含む、上記方法、並びに同様の手法でデンドリマーを改変するための方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
デンドリマーの一部を形成するために少なくとも１つのデンドロンを改変するための方法であって、
前記デンドロンが次式、
ＦＯ（デンドライト－Q_a）$_y$
（式中、ＦＯは、直接か、又は１個以上の反応可能な不飽和単位を含むことができる結合基を介して、前記デンドライトの第１分枝原子若しくは分枝基に結合した官能基であり、同じであっても異なっていてもよい各「デンドライト」は、分枝原子若しくは分枝基及び任意選択的に結合基を含み、ＦＯ以外にも２個以上の基と結合していなければならない前記第１分枝原子若しくは分枝基を少なくとも含み、且つ、前記デンドライトの各アームの末端基がアリール基若しくはヘテロアリール基であるデンドライトであり、前記デンドライトの少なくとも１つ、又は存在すればＦＯへの前記結合基は、１個以上の反応可能な不飽和単位を含み、ｙは１又は２以上であり、Ｑは表面基であり、ａは０又は整数である）を有し、
化学選択的なやり方で少なくとも１つの前記反応可能な不飽和基を反応させて、より小さい不飽和度の基を生成させることを含む、上記方法。
【請求項２】
次式のデンドリマー、
ＣＯＲＥ－［デンドライト－Q_a］$_x$
（式中、Ｑ及びａは上記の定義通りであり、ｘは１又は２以上であって、ｘが１を超える場合、各デンドライト－Q_aは同じであっても異なっていてもよく、ＣＯＲＥは原子又は基を表し、ＣＯＲＥの末端はその「デンドライト」若しくは各「デンドライト」中の第１分枝原子若しくは分枝基への単結合であり、同じであっても異なっていてもよい各「デンドライト」は、分枝原子若しくは分枝基及び任意選択的に結合基を含むデンドライトであり、ＣＯＲＥ及びデンドライトのうちの少なくとも１つは少なくとも１個の反応可能な不飽和基を含み、ただし、そのデンドライト若しくは各デンドライトの各アームの末端基はアリール基若しくはヘテロアリール基である）を改変するための方法であって、
化学選択的なやり方で少なくとも１つの反応可能な不飽和基を反応させて、より小さい不飽和度の基を生成させることを含む、上記方法。
【請求項３】
前記反応可能な不飽和基を完全に飽和させる、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
結合基だけを反応させる、請求項１から３までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
前記反応可能な不飽和基がビニレン基又はアセチレニル基である、請求項１から４までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
前記デンドライト中の第１分枝点が（ヘテロ）アリール基又は縮合（ヘテロ）アリール基である、請求項１から５までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
前記デンドライト中のすべての分枝点がアリール、ヘテロアリール又は縮合（ヘテロ）アリールである、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記デンドライト中の前記第１分枝点が１，３，５－置換フェニル基又は３，６－Ｎ－置換カルバゾール基である、請求項１から７までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記反応可能な不飽和基が、前記コアの一部であり、デンドライトの前記第１分枝基に直接結合している、請求項１から８までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】

前記デンドリマーが非対称である、請求項２から９までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
前記デンドリマーが有機金属デンドリマーである、請求項２から１０までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
前記デンドリマーがリン光性であり、そのコアとしてイリジウム錯体を含み、前記デンドロンが前記イリジウム錯体のアリール及び窒素ヘテロアリール含有配位子に結合している、請求項２から１１までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
化学選択的反応によって反応した基を続いて更に反応させる、請求項１から１２までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項１４】
前記化学選択的反応が付加反応である、請求項１から１３までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】
前記化学選択的反応が水素化である、請求項１から１４までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項１６】
前記化学選択的反応が、ハロゲン水素化、ハロゲン化、ヒドロシリル化又はヒドロホウ素化及び後続の酸化を含む、請求項１から１４までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項１７】
前記化学選択的反応が付加環化である、請求項１から１６までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項１８】
前記反応可能な不飽和基が、１つの少なくとも本質的に部分的に共役したデンドライトを有するデンドリマーの一部である、請求項２から１７までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項１９】
前記反応可能な不飽和基が、１つを超える少なくとも本質的に部分的に共役したデンドライトを含むデンドリマーの一部であり、前記デンドライトが、前記コアの一部を形成する金属カチオンと錯体を形成している少なくとも２つの配位子と結合しており、前記化学選択的反応が前記コア中で起こる、請求項２から１２までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項２０】
前記有機金属デンドリマーが、前記コアの一部としてイリジウムを含む、請求項１９に記載の方法。
【請求項２１】
前記デンドリマーが、パターニングを可能にする１個以上の表面基を有する、請求項２から２０までのいずれか一項に記載の方法。
【請求項２２】
前記デンドリマーから固体フィルムを作製し、そのフィルムが可視光を発することができる、請求項２１に記載の方法。
【請求項２３】
少なくとも１つのデンドロンをデンドリマー前駆体と反応させることを含むデンドリマーの作製方法であって、前記デンドロンが、請求項１、及び請求項３から２２までのいずれか一項に記載の方法によって改変されたものである、上記方法。
【請求項２４】
請求項１から２３までのいずれか一項に記載の方法によって常に得られるデンドロン又はデンドリマー。
【請求項２５】
基板、電極、任意選択的な第１電荷輸送層、発光層、任意選択的な第２電荷輸送層及び

対向電極の層を順に含む有機発光デバイスであって、前記発光層、任意選択的な第１電荷輸送層及び任意選択的な第２電荷輸送層のうちの少なくとも１つが請求項２４に記載のデンドリマーのフィルムである、上記有機発光デバイス。

【請求項２６】

前記発光層が請求項２４に記載のデンドリマーのフィルムである、請求項２５に記載のデバイス。

【請求項２７】

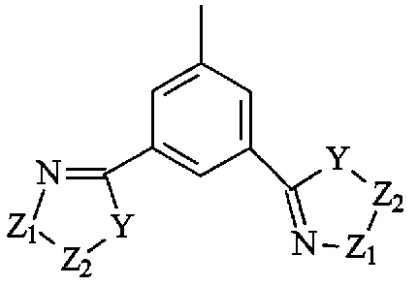
少なくとも１つの電荷輸送層を含む、請求項２６に記載のデバイス。

【請求項２８】

そのコアの一部としての金属カチオンと、

以下の構造

【化１】



（式中、Ｙは酸素であり、その場合－Ｚ$_1$－Ｚ$_2$－は－Ｎ＝ＣＲ^1－を表すか、又はＹは－Ｎ－Ｒ^{2}であり、その場合－Ｚ$_1$－Ｚ$_2$－はベンゼン環又は－Ｎ＝ＣＲ^{1}の一部を形成し、Ｒ^{1}は任意選択的に置換されたベンゼン基を表し、Ｒ^{2}は任意選択的に置換されたアルキル若しくはアリール基を表す）を含む少なくとも１つのデンドロンとを有する有機金属デンドリマーであって、前記デンドロンが、前記コアのエチレン、置換エチレン、ビニレン若しくはアセチレニル基を介して結合している、上記有機金属デンドリマー。

【請求項２９】

コアの一部として金属カチオンを有する有機金属デンドリマーであって、前記コアが、エチレン若しくは置換エチレン基によって、少なくとも１つのデンドロンの第１分枝基に直接結合している、上記有機金属デンドリマー。

【請求項３０】

前記デンドロンが（ヘテロ）アリール結合及び／又は分枝点を含む、請求項２９に記載のデンドリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、デンドロン及びデンドリマーの生成方法とオプトエレクトロニクスデバイスでのその使用に関する。

【背景技術】

【０００２】

デンドリマーは、デンドライトとしても知られている、コア及び結合したデンドロンを有する分枝型の巨大分子である。デンドロンは分枝単位及び任意選択的に結合単位を含む分枝した構造物である。デンドロンのジェネレーションは分枝基のセットの数で定義される。図１を参照のこと。同一構造（構成）であるが、より高次のジェネレーションすなわち階数（ｏｒｄｅｒ）を有するデンドロンは、同一構造単位（分枝及び結合単位）であるが追加のレベルの分枝を有するものからできている。デンドロンの周囲すなわち末端単位に表面基が存在することができる。

【０００３】

異なるジェネレーションのデンドリマーは異なる種類の分枝点及び結合単位を有することができる。デンドリマーは一般に収束的経路又は発散的経路によって合成される。収束的経路では、直接反応してより高次ジェネレーションのデンドロン又はデンドリマーを生成するか、又は、反応する前に活性化されてより高次ジェネレーションのデンドロン又はデンドリマーを生成できる官能基がデンドロン中心に必要となる。発散的経路では、末端官能基を、活性化後か又は直接用いて、次のより高次のジェネレーションのデンドリマーを生成する。デンドリマーが生成すると、表面基を改変すること、例えばｔ－ブチルカーボネートを外してヒドロキシル部分を残すことができることが実証されている。デンドリマーの結合、分枝及びコアの単位は、飽和単位からも不飽和単位からも生成することができる。デンドロン又はデンドリマー内に不飽和単位が存在すると、構造を改変して、有益な特性を有し、別の方法では容易に形成することができない最終デンドリマーを形成する可能性をもたらす。具体的には、本発明は、単位内の原子の間に、より飽和された結合をもたらすための、デンドロン又はデンドリマー内の１個以上の不飽和単位の化学的転換に関する。その方法は、他の不飽和単位について報告されている反応とは異なるものである。例えば、デンドリマー内の二置換のビニレン単位が存在する場合、これらのビニレン単位を異性化することができることが先に報告されている（Ｊ．Ｎ．Ｇ．Ｐｉｌｌｏｗら、Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ、１９９９年、３２、５９８５頁参照）。これは化学的な変換ではあるが、飽和のレベルは変化していない。したがって本発明の範囲からは外れる。さらに、フェニレンをベースとしたデンドリマーを酸化して、グラファイト状の構造を形成させることが報告されている（図Ａはデンドリマーの１成分を示す）（Ｍ．Ｄ．Ｗａｔｓｏｎら、Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．、２００１年、１０１、１２６７頁）。これは、デンドロン及び／又はデンドリマー構造内での反応であるが、ベンゼン環sp^2混成炭素の飽和のレベルの低下をもたらしていない。この場合、炭素－プロトン結合は炭素－炭素結合に転換されるだけである。同様に、ジ－デンドロン化した飽和４，４’－ジフェニルアセチレンデンドロンを環化させて、より大きいベンゼン中心のデンドリマーを生成させている（Ｍ．Ｄ．Ｗａｔｓｏｎら、Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．、２００１年、１０１、１２６７頁）。図Ｂでの出発原料はデンドロンである。アセチレン単位が中心であり、それに２つのデンドロンが結合している。これらのデンドロンの３つの中心は、反応してデンドリマーの中央ベンゼン単位を形成し、デンドロンの他の成分は変らない。最近、不飽和単位を有するデンドリマーが、有機発光ダイオードの発光層として有用であることがわかった。

【０００４】

有機エレクトロルミネセンス（ＥＬ）デバイスとしても知られている有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）は最近注目されているディスプレイ技術である。ＯＬＥＤは基本的には、２つの電極の間に挟まれた薄い有機層又は有機積層を含み、それによって、電圧を印加した時に可視光又は他の光を発する。電極のうちの少なくとも１つは、光透過性でなければならない。ディスプレイ用途には、光は当然目に見えなければならず、したがって、電極の少なくとも１つは、可視光に対して透過性でなければならない。

【０００５】

有機層をＯＬＥＤに被着するために用いることのできる主要な技術は２つある。すなわち、熱蒸発と溶液処理である。潜在的により大きいスループットが得られ、且つ、大きなサイズの基板を扱えるため、溶液処理の方がより低コストの技術である潜在的可能性を有している。適当な材料、特にポリマーを開発するための重要な研究がなされてきている。より最近では、固体状態で光ルミネセントであるデンドリマーが、ＯＬＥＤにおける溶液加工性発光材料として非常に有望であることが明らかにされている（Ｓ．－Ｃ．Ｌｏら、Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．、２００２年、１３、９７５頁；Ｊ．Ｐ．Ｊ．，Ｍａｒｋｈａｍら、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．、２００２年、８０、２６４５頁）。

【０００６】

発光性デンドリマーは発光性コアを有するのが典型的であり、多くの場合、本質的に少なくとも部分的に共役したデンドロンを有している。本明細書で用いる、本質的に少なくとも部分的に共役したデンドリチックな構造は、デンドリチックな構造を構成する基の間

で共役関係があるが、π系が必ずしも完全に非局在化されていない構造である。π系の非局在化は、種々の基である結合物の位置化学に依存している。そうしたデンドロンは共役デンドロンとすることができる。発光性デンドリマーの更なる例には、Ｐ．Ｗ．Ｗａｎｇら、Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．、１９９６年、８、２３７頁；Ｍ．Ｈａｌｉｍら、Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．、１９９９年、１１、３７１頁；Ａ．Ｗ．Ｆｒｅｅｍａｎら、Ｊ；Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．、２０００年、１２２、１２３８５頁；Ａ．Ａｄｒｏｎｏｖら、Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍ．、２０００年、１７０１．；Ｃ．Ｃ．Ｋｗｏｋら、Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ、２００１年、３４、６８２１頁に見出されるものが含まれる。発光性デンドリマーは、コア、デンドロン及び表面基の性質を独立に変えることができるので、発光特性及び加工特性を独立に最適化できる点で、発光性ポリマーより優れている。例えば、発光コアを含むデンドリマーを用いると、コアを変えるだけでデンドリマーの発光色を変えることができる。発光コアを有するデンドリマーが好ましいが、コアが発光性でない場合、デンドロン中の発色団を発光性とすることができる。

【０００７】

粘度などの他の物理的特性も、デンドリマーを、ポリマーに比べてより簡単に利用可能な製造プロセスに適合できるものにしているのかもしれない。これまで、有機金属デンドリマーは、フィルム中の単一成分（すなわちニートなフィルム）として、或いは分子材料とのブレンド体、又は１種を超える異なる種類（すなわち異なるコア）のデンドリマーのブレンド体でＯＬＥＤ用途に使用されてきた。例えば、Ｊ．Ｍ．Ｌｕｐｔｏｎら、Ａｄｖ．Ｆｕｎｃｔ．Ｍａｔｅｒ．、２００１年、１１、２８７頁及びＪ．Ｐ．Ｊ．、Ｍａｒｋｈａｍら、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．、２００２年、８０、２６４５頁を参照のこと。

【０００８】

分子間の相互作用は、有機発光用材料及び輸送材料のオプトエレクトロニクス特性において重要な役割を果たす。密な接触と良好な配列によって、高い電荷移動性をもたらすことができるが、励起状態の二量体の生成による発光の減少を招く可能性もある。従来の研究で、本発明者らは、デンドリマーと結合したデンドロンのジェネレーションによって、分子間相互作用を制御できることを明らかにした（Ｊ．Ｍ．Ｌｕｐｔｏｎら、Ｐｈｙｓ．Ｒｅｖ．Ｂ、２００１年、６３、５２０６頁；Ｊ．Ｐ．Ｊ．，Ｍａｒｋｈａｍら、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．、２００２年、８０、２６４５頁）。しかし、分子間相互作用の性質は、コアに結合しているデンドロンの種類によって影響を受ける。一般に、デンドリマーを収束的又は発散的経路を経て調製した場合、最終デンドリマーの主構造は、合成で使用したデンドロン分枝基と結合単位によって規定される。このことは、デンドリマーの構造と特性を制御する上で限界をもたらす。デンドロン又はデンドリマー内部において、表面基、分枝基及び結合単位（存在する場合）、並びにデンドロンの場合における中心、及びデンドリマーの場合におけるコアが改変される潜在的可能性がある。デンドリマー及びデンドロンの表面基、並びにデンドロンの中心を改変することができることは知られている。しかし、多くのデンドリマーが飽和の結合単位及び分枝基を有しているので、これらの単位の改変は困難であり得る。これに対して、デンドロン及びコアの結合単位及び分枝基の中に不飽和単位を含むデンドロン又はデンドリマーは、デンドロン及びデンドリマー構造を改変するのに予想外の利点をもたらす。これは、不飽和部を含む表面基若しくは中心基を、更なるジェネレーション構築のために表面基に転換させる発散的経路又は収束的経路で用いられる反応とは異なる。例えば発散的経路においては、より低いジェネレーションの表面基は、活性化し、次の段階で加えられる種と反応性を持つようにするのが典型的である。これは、アクリロニトリルの１，４－ジアミノブタンへのマイケル（Ｍｉｃｈａｅｌ）付加反応によって生成するポリ（イミノプロパン－１，３－ジイル）（ＰＰＩ）デンドリマーの合成で示される。付加反応後、得られる末端ニトリル基を還元して、第一アミン末端の第１ジェネレーションデンドリマーを生成する。次いでこれを、当量を超えるアクリロニトリルと反応させることができる。還元を繰り返して、次のジェネレーションデンドリマーを生成する（「最近の化学における話題、デンドリマーＩＩＩ（Ｔｏ

ｐｉｃｓ ｉｎ Ｃｕｒｒｅｎｔ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ、Ｄｅｎｄｒｉｍｅｒｓ ＩＩＩ）」、８６頁、Ｓｐｒｉｎｇｅｒ－Ｖｅｒｌａｇ、Ｂｅｒｌｉｎ Ｈｅｉｄｅｌｂｅｒｇ、２００１年）。これは本発明のアプローチとは異なる。本発明では、デンドロン又はデンドリマー構造全体を、分枝基及び／又は結合単位、及び／又はコア内に不飽和単位を含むように構築し、次いで前記単位の一部又は全部を反応させることによって、そのデンドロン又はデンドリマーを改変するのである。具体的には、デンドリマーのデンドロン内のアセチレニル基及びビニル基などの不飽和基が反応する。この方法によって、本発明者らは、強力なＰｄ触媒を使用したアリールハライドとアルケンのカップリング、それに続く単純な水素化を用いて、エチレン単位で結合されたアリール分枝基を有するデンドリマーを生成することができた。これに対して、芳香族分枝基間の飽和結合への従来の経路は、複数のステップを経て炭化水素結合単位を導入し、次いでＰｄカップリングしてデンドリマーを生成させるという複雑な一連の反応を伴っていた（Ｚ．Ｂｏ，Ａ．Ｄ．Ｓｃｈｌｕｔｅｒ、Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．２００２年、第６７巻、５３２７頁）。本発明の更なる利点は、最終生成物の選択に更なる柔軟性を付与することである。カップリングして不飽和単位を生成した後、アルケン及びアセチレンのハロゲン化及び水素化などのある範囲の反応を用いて、同一中間材料から様々な別の生成物を得ることができる。本発明者らは、デンドロンの分枝点の間にアセチレン及びビニレン結合を含むデンドロンを用い、さらにこれを反応させることによって、デンドロン引いてはデンドリマーを有利に改変するための方法が得られることを発見した。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００９】

（発明の概要）

すなわち、本発明は、デンドロン及び／又はコア中に飽和単位を有するデンドロン及びデンドリマーを生成させるための合成手順の限界を克服することと、オプトエレクトロニクスデバイス、特にＯＬＥＤにおけるその使用とを対象とする。

【００１０】

本発明によれば、デンドリマーの一部を形成するために少なくとも１つのデンドロンを改変するための方法であって、前記デンドロンが次式、

$$FO(\text{デンドライト}-Q_a)_y \qquad (I)$$

（式中、ＦＯは、直接か、又は１個以上の反応可能な不飽和単位を含むことができる結合基を介して、前記デンドライトの第１分枝原子若しくは分枝基に結合した官能基であり、同じであっても異なっていてもよい各「デンドライト」は、分枝原子若しくは分枝基及び任意選択的に結合基を含み、ＦＯ（直接か又は結合基を介して）以外にも２個以上の基と結合していなければならない前記第１分枝原子若しくは分枝基を少なくとも含み、且つ、前記デンドライトの各アームの末端基がアリール基若しくはヘテロアリール基であるデンドライトであり、前記デンドライトの少なくとも１つ、又は存在すればＦＯへの前記結合基は、１個以上の反応可能な不飽和単位を含み、ｙは１又は２以上であり、Ｑは表面基であり、ａは０又は整数である）を有し、化学選択的なやり方で少なくとも１つの前記反応可能な不飽和基を反応させて、より小さい不飽和度の基を生成させることを含む、上記方法が提供される。

【００１１】

ａが０である場合表面基はないが、好ましくはａは整数であり、一般に１～１６である。

【００１２】

本発明は、次式のデンドリマー

$$CORE-[\text{デンドライト}-Q_a]_x$$

（式中、Ｑ及びａは上記の定義通りであり、ｘは１又は２以上であって、ｘが１を超える場合、各デンドライト－Ｑａは同じであっても異なっていてもよく、ＣＯＲＥは原子又は基を表し、ＣＯＲＥの末端はそのデンドライト若しくは各デンドライト中の第１分枝原子

若しくは分枝基への単結合であり、同じであっても異なっていてもよい各「デンドライト」は、分枝原子若しくは分枝基及び任意選択的に結合基を含むデンドライトであり、ＣＯＲＥ及び「デンドライト」のうちの少なくとも１つは少なくとも１個の反応可能な不飽和基を含み、ただし、そのデンドライト若しくは各デンドライトの各アームの末端基はアリール基若しくはヘテロアリール基である）を改変するための方法であって、例えばＱを変化させないままで、化学選択的なやり方で少なくとも１つの前記反応可能な不飽和基を反応させてより小さい不飽和度の基を生成させることを含む、上記方法をも提供する。

【００１３】

本発明はまた、少なくとも１つのデンドロンをデンドリマー前駆体と反応させることを含むデンドリマーの作製方法であって、デンドロンが本発明の方法によって改変されたデンドロンである方法をも提供する。そうした方法は、デンドロンの官能基、ＦＯをデンドリマー前駆体と反応させる慣用の仕方で実施することができる。本明細書では、「官能基」は、直接か又は活性化後に１種以上の他の分子と反応し、それによって、任意選択的に１種以上の別のデンドロンと結合した後に、収束的経路を経てデンドリマーを生成できる基を意味する。一般に、ＦＯ及びＱは独立に反応できるものでなければならない。したがって、これらは、同一のものではないことになる。デンドロンの官能基、ＦＯは、得られるデンドリマーにおいて、コアの一部を形成することができる。官能基、ＦＯは２つの種類のうちの１つとすることができる。１つのケースは、他の部分と反応してデンドリマーを生成できるアルコール、ハライド、アルデヒド又はボロン酸基などの単純な官能基である。これらのケースでは、官能基は、最終デンドリマー中にもはや存在しなくてもよい。例えば、アルデヒド中心デンドロンはピロールと反応して、デンドロンが結合されているポルフィリンコアを形成する。アルデヒド自体はもう存在しないが、アルデヒドの炭素原子はポルフィリンコアの一部を形成する。或いは、官能基は複数の成分、例えば１個以上の（ヘテロ）アリール環からなる、より複雑な基とすることができる。例えばコアが有機金属性である場合、官能基は金属カチオンと反応してデンドリマーを生成する配位子とすることができる。この場合、デンドリマーを生成する反応において、官能基はコアの一部となるが、出発部分としてなお容易に特定することができる。例えば、２－フェニルピリジン官能基に結合したデンドロンはイリジウムカチオンと反応して、コアの一部として２－フェニルピリジンを有するイリジウムベースのデンドリチックな錯体を生成する。官能基は、他の分子と反応してデンドリマーを生成する前に、活性化、例えば脱保護又は他の種類の官能基への変換を必要とすることがある。しかし、それは、中心にある官能基であって、デンドリマーを形成するために用いられるデンドライト中のＦＯと第１分枝原子若しくは分枝基との間の結合ではない。結合単位を介してＦＯがデンドライトに結合される場合、結合単位の主鎖はｓｐ及び／又はｓｐ^{2}混成原子（改変前）だけを含む。デンドロンと反応してデンドリマーを生成する他の反応性部分、例えば上記の例のピロール又は三塩化イリジウムはデンドリマー前駆体と見なされる。デンドリマーの形成の際に１種以上のデンドリマー前駆体が関与することもある。

【００１４】

特に有機金属デンドリマーでは、ｙは２以上とすることができる。例えばフェニル－ピリジルなどの二環配位子では、デンドライトはそれぞれの環に結合することができる。

本発明は以下を包含する。

（１）　デンドリマーの一部を形成するために少なくとも１つのデンドロンを改変するための方法であって、

前記デンドロンが次式、

$$FO(\text{デンドライト}-Q_a)_y$$

（式中、ＦＯは、直接か、又は１個以上の反応可能な不飽和単位を含むことができる結合基を介して、前記デンドライトの第１分枝原子若しくは分枝基に結合した官能基であり、同じであっても異なっていてもよい各「デンドライト」は、分枝原子若しくは分枝基及び任意選択的に結合基を含み、ＦＯ以外にも２個以上の基と結合していなければならない前記第１分枝原子若しくは分枝基を少なくとも含み、且つ、前記デンドライトの各アーム

の末端基がアリール基若しくはヘテロアリール基であるデンドライトであり、前記デンドライトの少なくとも１つ、又は存在すればＦＯへの前記結合基は、１個以上の反応可能な不飽和単位を含み、ｙは１又は２以上であり、Ｑは表面基であり、ａは０又は整数である）を有し、

化学選択的なやり方で少なくとも１つの前記反応可能な不飽和基を反応させて、より小さい不飽和度の基を生成させることを含む、上記方法。

（２）　次式のデンドリマー、

ＣＯＲＥ－［デンドライト－Q_a］$_x$

（式中、Ｑ及びａは上記の定義通りであり、ｘは１又は２以上であって、ｘが１を超える場合、各デンドライト－Q_aは同じであっても異なっていてもよく、ＣＯＲＥは原子又は基を表し、ＣＯＲＥの末端はその「デンドライト」若しくは各「デンドライト」中の第１分枝原子若しくは分枝基への単結合であり、同じであっても異なっていてもよい各「デンドライト」は、分枝原子若しくは分枝基及び任意選択的に結合基を含むデンドライトであり、ＣＯＲＥ及びデンドライトのうちの少なくとも１つは少なくとも１個の反応可能な不飽和基を含み、ただし、そのデンドライト若しくは各デンドライトの各アームの末端基はアリール基若しくはヘテロアリール基である）を改変するための方法であって、

化学選択的なやり方で少なくとも１つの反応可能な不飽和基を反応させて、より小さい不飽和度の基を生成させることを含む、上記方法。

（３）　前記反応可能な不飽和基を完全に飽和させる、（１）又は（２）に記載の方法。

（４）　結合基と分枝基の両方を反応させる、（１）から（３）までのいずれか一項に記載の方法。

（５）　結合基だけを反応させる、（１）から（３）までのいずれか一項に記載の方法。

（６）　ａが０、又は（１）から（１６）である、（１）から（５）までのいずれか一項に記載の方法。

（７）　前記反応可能な不飽和基がビニレン基又はアセチレニル基である、（１）から（６）までのいずれか一項に記載の方法。

（８）　前記デンドライト中の第１分枝点が（ヘテロ）アリール基又は縮合（ヘテロ）アリール基である、（１）から（７）までのいずれか一項に記載の方法。

（９）　前記デンドライト中のすべての分枝点がアリール、ヘテロアリール又は縮合（ヘテロ）アリールである、（８）に記載の方法。

（１０）　前記デンドライト中の前記第１分枝点が１，３，５－置換フェニル基又は３，６－Ｎ－置換カルバゾール基である、（１）から（９）までのいずれか一項に記載の方法。

（１１）　前記反応可能な不飽和基が、前記デンドライト中の前記分枝点間の結合であり、且つ、すべてがアセチレニル基であるか、又はすべてがビニレン基である、（１）から（１０）までのいずれか一項に記載の方法。

（１２）　前記反応可能な不飽和基が、前記デンドライト中の前記分枝点間の結合であり、且つ、ビニレン基とアセチレニル基の混合物である、（１）から（６）までのいずれか一項に記載の方法。

（１３）　前記分枝点が１，３，５－置換ベンゼンである、（１１）又は（１２）に記載の方法。

（１４）　前記反応可能な不飽和基が、前記コアの一部であり、デンドライトの前記第１分枝基に直接結合している、（１）から（１３）までのいずれか一項に記載の方法。

（１５）　前記反応可能な不飽和基が、デンドライトの最後の分枝アリールと末端アリールとの間の結合である、（１）から（１３）までのいずれか一項に記載の方法。

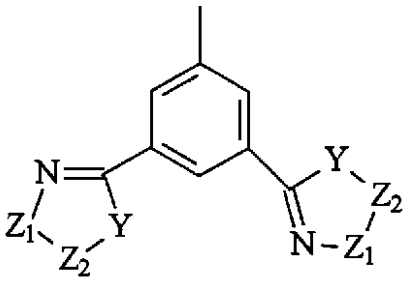
（１６）　前記デンドリマーが非対称である、（２）から（１５）までのいずれか一項に記載の方法。

（１７）　前記デンドリマーが有機金属デンドリマーである、（２）から（１６）までのいずれか一項に記載の方法。

（１８）　化学選択的反応によって反応した基を続いて更に反応させる、（１）から（１

７）までのいずれか一項に記載の方法。
（１９）　前記化学選択的反応が付加反応である、（１）から（１８）までのいずれか一項に記載の方法。
（２０）　前記化学選択的反応が水素化である、（１）から（１９）までのいずれか一項に記載の方法。
（２１）　前記化学選択的反応が、ハロゲン水素化、ハロゲン化、ヒドロシリル化又はヒドロホウ素化及び後続の酸化を含む、（１）から（１９）までのいずれか一項に記載の方法。
（２２）　前記化学選択的反応が付加環化である、（１）から（２１）までのいずれか一項に記載の方法。
（２３）　前記デンドリマーが発光性である、（２）から（２２）までのいずれか一項に記載の方法。
（２４）　前記デンドリマーが蛍光性である、（２）から（２２）までのいずれか一項に記載の方法。
（２５）　前記デンドリマーがリン光性である、（２）から（２２）までのいずれか一項に記載の方法。
（２６）　前記反応可能な不飽和基が、１つの少なくとも本質的に部分的に共役したデンドライトを有するデンドリマーの一部である、（２）から（２５）までのいずれか一項に記載の方法。
（２７）　前記反応可能な不飽和基が、１つを超える少なくとも本質的に部分的に共役したデンドライトを含むデンドリマーの一部であり、前記デンドライトが、前記コアの一部を形成する金属カチオンと錯体を形成している少なくとも２つの配位子と結合しており、前記化学選択的反応が前記コア中で起こる、（２）から（１７）までのいずれか一項に記載の方法。
（２８）　前記有機金属デンドリマーが、前記コアの一部としてイリジウムを含む、（２７）に記載の方法。
（２９）　前記有機金属デンドリマーが、前記コアの一部として白金を含む、（２７）に記載の方法。
（３０）　前記有機金属デンドリマーが、前記コアの一部としてレニウムを含む、（２７）に記載の方法。
（３１）　得られたデンドリマーから固体フィルムを作製する、（１）から（３０）までの一項に記載の方法。
（３２）　前記得られたデンドリマーが溶液処理可能である、（２）から（３１）までのいずれか一項に記載の方法。
（３３）　前記デンドリマーが、パターニングを可能にする１個以上の表面基を有する、（２）から（３２）までのいずれか一項に記載の方法。
（３４）　前記フィルムが可視光を発することができる、（３１）から（３３）までのいずれか一項に記載の方法。
（３５）　実質的に上記した通りである、（１）又は（２）に記載の方法。
（３６）　少なくとも１つのデンドロンをデンドリマー前駆体と反応させることを含むデンドリマーの作製方法であって、前記デンドロンが、（１）、及び（３）から（３５）までのいずれか一項に記載の方法によって改変されたものである、上記方法。
（３７）　（１）から（３６）までのいずれか一項に記載の方法によって常に得られるデンドロン又はデンドリマー。
（３８）　基板、電極、任意選択的な第１電荷輸送層、発光層、任意選択的な第２電荷輸送層及び対向電極の層を順に含む有機発光デバイスであって、前記発光層、任意選択的な第１電荷輸送層及び任意選択的な第２電荷輸送層のうちの少なくとも１つが（３７）に記載のデンドリマーのフィルムである、上記有機発光デバイス。
（３９）　前記発光層が（３７）に記載のデンドリマーのフィルムである、（３８）に記載のデバイス。

（４０）　少なくとも１つの電荷輸送層を含む、（３９）に記載のデバイス。
（４１）　前記発光層が、追加の成分として発光性ドーパントをも含む、（３８）から（４０）までのいずれか一項に記載のデバイス。
（４２）　前記発光層が、追加の成分として１つ若しくは複数の電荷輸送種をも含む、（３８）から（４１）までのいずれか一項に記載のデバイス。
（４３）　前記発光層が、追加の成分として分子種、デンドリチックな種又はポリマーも含む、（３８）から（４２）までのいずれか一項に記載のデバイス。
（４４）　前記追加の成分が全組成物の９５から５モル％を構成する、（４１）から（４３）までのいずれか一項に記載のデバイス。
（４５）　実質的に上記した通りである、（３８）に記載のデバイス。
（４６）　（３７）に記載した通りのデンドリマーを少なくとも１つ含む光起電デバイス。
（４７）　そのコアの一部としての金属カチオンと、
以下の構造
【化１】



（式中、Ｙは酸素であり、その場合－Ｚ$_1$－Ｚ$_2$－は－Ｎ＝ＣＲ^1－を表すか、又はＹは－Ｎ－Ｒ^{2}であり、その場合－Ｚ$_1$－Ｚ$_2$－はベンゼン環又は－Ｎ＝ＣＲ^{1}の一部を形成し、Ｒ^{1}は任意選択的に置換されたベンゼン基を表し、Ｒ^{2}は任意選択的に置換されたアルキル若しくはアリール基を表す）を含む少なくとも１つのデンドロンとを有する有機金属デンドリマーであって、前記デンドロンが、前記コアのエチレン、置換エチレン、ビニレン若しくはアセチレニル基を介して結合している、上記有機金属デンドリマー。
（４８）　前記デンドロンが前記コアのアセチレニル基を介して結合している、（４７）に記載のデンドリマー。
（４９）　Ｙが酸素である、（４７）又は（４８）に記載のデンドリマー。
（５０）　Ｙが－Ｎ－Ｒ^{2}である、（４７）又は（４８）に記載のデンドリマー。
（５１）　Ｒ^{2}がフェニル基を表す、（５０）に記載のデンドリマー。
（５２）　コアの一部として金属カチオンを有する有機金属デンドリマーであって、前記コアが、エチレン若しくは置換エチレン基によって、少なくとも１つのデンドロンの第１分枝基に直接結合している、上記有機金属デンドリマー。
（５３）　前記デンドロンが（ヘテロ）アリール結合及び／又は分枝点を含む、（５２）に記載のデンドリマー。
（５４）　本明細書で具体的に特定されている、（４７）又は（５２）に記載のデンドリマー。
【図面の簡単な説明】
【００１５】
【図１】それぞれジェネレーション２及び３のデンドリマーＡ及びＢを図示したものである。
【図２】デンドロン又はデンドリマー内に、表面基ではなく、さらに反応することができる少なくとも１個の不飽和基（反応可能な基）を含んでいなければならないことを示した図である。

【図３】不飽和結合が反応して飽和結合を生成し、コアの発色団をデンドロン中の不飽和単位から電子的に切り離すことを示した図である。
【図４】例１を図示したものである。
【図５】例２を図示したものである。
【図６】不飽和結合が反応して飽和結合を生成し、コアの発色団をデンドロン中の不飽和単位から電子的に切り離すことを示した図である。
【図７】反応すべき不飽和単位がデンドロン又はデンドリマーの末端近傍にあることが好ましいことを示す図である。
【図８】Ｍ．Ｄ．Ｗａｔｓｏｎら、Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．、２００１年、１０１、１２６７頁に関連する図であり、図Ａはデンドリマーの１成分を示し、図Ｂでの出発原料はデンドロンである。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
（発明の詳細な説明）
本発明は、デンドリマーを生成させるための反応の前か、又はデンドリマーの一部として、ビニレン、アセチレニル、イミノ、アゾ又はビニルニトリル単位を含むデンドライト又はＣＯＲＥ内の不飽和基を改変すること、この方法で作製したデンドリマー、及び続くオプトエレクトロニクスデバイス、特にＯＬＥＤでこれらのデンドリマーを使用することを対象とする。
【００１７】
改変のためとして考慮できるデンドロン又はデンドリマーには複数の種類があるが、すべて、デンドロン又はデンドリマー内に、表面基ではなく、さらに反応することができる少なくとも１個の不飽和基（反応可能な基）を含んでいなければならない（図２）。６及び７（図２参照）のような分枝点を形成できるこれらの反応可能な基は、反応を施されて、より飽和された、好ましくは完全に飽和された結合を原子間に生成できる基である。例えば、アセチレン結合は、リンドラー（Ｌｉｎｄｌａｒ）の条件下で還元してビニレンにする、すなわち水素とチャーコール担持のパラジウムとを用いてエチレンを生成させることができるだろう。化学選択的反応とは、分子中の反応可能な不飽和基だけが反応を施され、ＦＯ（存在すれば）及びすべてのＱを含む分子中の他の基がその反応によって変化しない反応である。デンドライトの分枝点は、窒素などの原子であっても基であってもよいが、好ましくは、アリール及びヘテロアリールが縮合環系の一部を形成することもできるアリール若しくはヘテロアリールである。分枝単位は１，３，５－置換ベンゼン又は３，６，Ｎ－置換カルバゾリル基であることがより好ましい。その反応性基は、ビニレン又はアセチレンであるのが典型的であり、デンドリマー中ではデンドライトのすべての分枝基間において結合を形成するか、又はデンドライトの第１分枝点に直接結合したコアの一部を形成するか、或いは、デンドライトの最後の分枝基とデンドライトの末端のアリール基との間の結合である。一態様では、デンドロン中のデンドライト若しくは各デンドライトは少なくとも１個の反応可能な不飽和基を含む。第２の態様では、デンドライトは反応性の不飽和基だけを含む。他の態様では、デンドライトのＦＯと第１分枝点との間の結合基若しくは各結合基は、デンドロン中に反応可能な不飽和基だけを含む。さらに他の態様では、ＣＯＲＥはデンドリマー中に反応可能な不飽和基だけを含む。分枝点間の結合（図２のＢＧ）は、例えば図２の１のようなアセチレニル、２のようなビニルなどのすべて１種類のものであっても、また３のような混合物であってもよい。非アリール基だけが反応することが好ましい。１、２及び３では、本発明の方法によって、１個以上の不飽和結合を、試薬の当量数に応じて飽和結合へ転換させることができる。これによって、デンドロン又はデンドリマーの混合物がもたらされる。当量の不飽和基のすべてが反応することが好ましい。例えば、ビニレン単位が存在する場合、これらはすべて反応する。４では、分枝部分は２個のビニレンと１個のメチレンオキシ結合単位を有している。この２個のアルケン基を転換させることができる。別の非対称デンドリマータイプは、デンドロン中にアルケニル、アセチレニル及びアリール－アリール結合の混合物を有するものである。５では

、アルケニル及びアリールのケースの例を示す。この場合、アルケニル基とアセチレニル基だけが反応することが好ましい。分枝点のうちの１つは、６のビニレン及び７のイミン単位の場合のような不飽和炭素原子であると考えることもできる。分枝点間のすべての結合が反応性である場合、これらは、ビニル若しくはアセチレニル、又はこの２つの組合せを含むことが好ましい。一般に、結合基の主鎖はｓｐ及び／又はｓｐ^{2}混成原子だけを含む。ビニル及びアセチレンと、アリール及びヘテロアリール分枝並びにアリール－アリール結合（５がその例である）との組合せも好ましい。好ましい単位には、フェニル－ビニル－フェニル及びフェニル－アセチレニル－フェニルが含まれる。分枝基は、不飽和基が反応した時（例えば水素化）に変化しないでいる（ヘテロ）アリールであることが特に好ましい。分枝点間での様々な数と組合せの共役単位が存在し得ることが理解されよう。飽和単位を得るためのビニル、アセチレニル若しくはイミニル基の反応によって、共役がなくなり、新規の官能基が導入される可能性がある。好ましい態様では、不飽和基は完全に飽和される。新規の官能基が、例えば架橋反応でさらに反応できる場合もある。例えば、デンドロン中の２個のフェニル基の間のビニレン単位への臭化水素の付加によって、アルコールなどのある範囲の求核試薬で置換できるベンジル型ブロミド（ｂｅｎｚｙｌｉｃ　ｂｒｏｍｉｄｅ）が得られる。ジオールを用いる場合、２つのデンドロン又はデンドリマーを共有結合で互いに結合することができる。結合単位は、反応のできる１つを超える不飽和単位を有することができることが理解されよう。例えば、２つのフェニル分枝点の間にジビニルベンゼン結合が存在することができる。

【００１８】

本発明の方法に供することができるデンドロン及びデンドリマーの例には、ＷＯ９９／２１９３５に記載されているもの、例えば以下の式（Ａ）

ＣＯＲＥ－［ＤＥＮＤＲＩＴＥ］$_n$（Ａ）

（式中、ＣＯＲＥは原子又は基を表し、ｎは少なくとも１である整数を表し、ｎが１を超える場合同じであっても異なっていてもよいＤＥＮＤＲＩＴＥは、アルケニル基の炭素原子を介して、アリール基若しくはヘテロアリール基の環炭素原子に互いに結合しているアリール及び／又はヘテロアリール基とアルケニル基を含む、本性的に少なくとも部分的に共役したデンドリチックな分子構造を表し、ＣＯＲＥの末端は、１つを超える少なくとも部分的に共役したデンドリチックな鎖が結合している（ヘテロ）アリール基の環炭素原子に結合している第１の単結合であり、前記環炭素原子はＤＥＮＤＲＩＴＥの一部を形成し、ＣＯＲＥ及び／又はＤＥＮＤＲＩＴＥは発光性である）、などの少なくとも１つの本性的に部分的に共役したデンドロンを有するデンドリマーが含まれ、

また、一般に以下の式（Ｂ）

ＣＯＲＥ－［ＤＥＮＤＲＩＴＥ^1］$_n$［ＤＥＮＤＲＩＴＥ^2］$_m$（Ｂ）

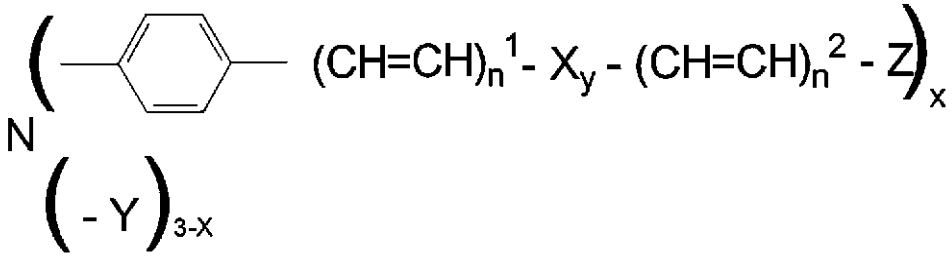
（式中、ＣＯＲＥは原子又は基を表し、同じであっても異なっていてもよいｎ及びｍはそれぞれ少なくとも１である整数を表し、ｎが１を超える場合同じであっても異なっていてもよい各ＤＥＮＤＲＩＴＥ^{1}及びｍが１を超える場合同じであっても異なっていてもよい各ＤＥＮＤＲＩＴＥ^{2}はデンドリチックな構造を表し、前記構造のうちの少なくとも１つは、完全に共役しており、前記（ヘテロ）アリール、ビニル及びアセチレニル基のｓｐ^{2}若しくはｓｐ混成炭素原子を介して結合した、アリール及び／又はヘテロアリール基及び任意選択的にビニル及び／又はアセチレニル基を含み、ＤＥＮＤＲＩＴＥ^{1}中の分枝点の間の少なくとも１つの分枝点及び／又は結合は、ＤＥＮＤＲＩＴＥ^{2}中のものとは異なり、ＣＯＲＥの末端は、１つを超える共役したデンドリチックな分枝が結合している第１の（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単結合であり、前記環炭素原子は前記完全に共役したＤＥＮＤＲＩＴＥ^{1}又はＤＥＮＤＲＩＴＥ^{2}の一部を形成し、ＣＯＲＥの末端は、前記ＤＥＮＤＲＩＴＥ^{1}又はＤＥＮＤＲＩＴＥ^{2}の他方のための第１分枝点との単結合であり、ＣＯＲＥ、ＤＥＮＤＲＩＴＥ^{1}及びＤＥＮＤＲＩＴＥ^{2}のうちの少なくとも１つは発光性である）を有する、ＰＣＴ国際出願／ＧＢ０２／００７６５（ＷＯ　０２／０６６５７５Ａ１）に開示されているようなすべてのデンドロンが同一ではないものを含み、以下の式（Ｃ）のもの、

ＣＯＲＥ－［ＤＥＮＤＲＩＴＥ］$_{n}$（Ｃ）
（式中、ＣＯＲＥは原子又は基を表し、ｎは少なくとも１である整数を表し、同じであっても異なっていてもよい各ＤＥＮＤＲＩＴＥ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}若しくはｓｐ混成炭素原子を介して結合している、アリール及び／又はヘテロアリール並びに任意選択的にビニル及び／又はアセチレニル基を含む本性的に少なくとも部分的に共役したデンドリチックな分子構造を表し、前記ＤＥＮＤＲＩＴＥ中の隣接する分枝点間の結合はすべてが同一ではなく、ＣＯＲＥの末端は、１つを超えるデンドリチックな分枝が結合している第１の（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単結合であり、前記環炭素原子は前記ＤＥＮＤＲＩＴＥの一部を形成し、ＣＯＲＥ及び／又はＤＥＮＤＲＩＴＥは発光性である）及び、一般に式（Ｄ）

ＣＯＲＥ－［ＤＥＮＤＲＩＴＥ（－Ｑ）$_{a}$］$_{n}$（Ｄ）
（式中、ＣＯＲＥは原子又は基を表し、ｎは少なくとも１である整数を表し、Ｑはプロトン又は表面基であり、ａは整数であり、ｎが１を超える場合同じであっても異なっていてもよいＤＥＮＤＲＩＴＥは、前記アリール基若しくはヘテロアリール基のｓｐ^{2}混成環原子間の結合を介して互いに結合したアリール及び／又はヘテロアリール基を含む共役したデンドリチックな構造を表し、ＣＯＲＥの末端は、１つを超える共役したデンドリチックな分枝が結合している（ヘテロ）アリール基のｓｐ^{2}混成環原子に結合している第１の単結合であり、前記原子はＤＥＮＤＲＩＴＥの一部を形成し、ＣＯＲＥ及び／又はＤＥＮＤＲＩＴＥは発光性である）を有する、ＰＣＴ／ＧＢ０２／００７３９（ＷＯ　０２／０６７３４３Ａ１）に開示されているような、デンドロンがアリール－アリール配位子及び分枝点を含むもの、並びに典型的には以下の式（Ｅ）

ＣＯＲＥ－［ＤＥＮＤＲＩＴＥ］$_{n}$　　（Ｅ）
（式中、ＣＯＲＥは金属イオン、又は金属イオンを含有する基を表し、ｎは１以上の整数を表し、同じであっても異なっていてもよい各ＤＥＮＤＲＩＴＥ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}若しくはｓｐ混成炭素原子を介して、或いはＮと（ヘテロ）アリール基の間の単結合を介して結合しているアリール及び／又はヘテロアリール基又は窒素、及び任意選択的にビニル若しくはアセチレニル基を含む、本性的に少なくとも部分的に共役したデンドリチックな分子構造を表し、ＣＯＲＥの末端は、１つを超える少なくとも部分的に共役したデンドリチックな分枝が結合している第１の（ヘテロ）アリール基又は窒素のｓｐ^{2}混成（環）炭素原子に結合している単結合であり、前記環炭素原子又はＮは前記ＤＥＮＤＲＩＴＥの一部を形成している）を有する、ＰＣＴ／ＧＢ０１／００７５０（ＷＯ　０１／６３０７０Ａ１）に開示されている有機金属デンドリマー、及び、一般に以下の式（Ｆ）

【化２】



(F)

（式中、ｘは３、２又は１であり、同じであっても異なっていてもよいｎ^{1}及びｎ^{2}は０、又は１～３であり、Ｘは二価のモノ若しくはポリ－芳香族及び／又はヘテロ芳香族部分

を表し、そのＹ又は各Ｙ（ｘが１である場合同じであっても異なっていてもよい）は水素又は任意選択的に置換された炭化水素基を表し、Ｚは、別の（ヘテロ）芳香族基の環炭素原子へのヘテロ芳香族基の炭素原子を介してか、或いは、アルケニレン基が存在する場合、アルケニレン基の炭素原子への（ヘテロ）芳香族基の環炭素原子を介して互いに結合している、芳香族及び／又はヘテロ芳香族基及び任意選択的にアルケニレン基を含む、本性的に少なくとも部分的に共役したデンドリチックな分子構造を表し、前記デンドリチックな分子構造は、１つを超える少なくとも部分的に共役したデンドリチックな鎖が結合している（ヘテロ）芳香族基の環炭素原子を介して分子の残余部に結合しており、デンドリマーの（ヘテロ）芳香族環の１つ以上は任意選択的に置換されており、Ｚ及び／又は分子の残余部（Ｙ基を除く）は発光性であり、典型的にはｘは３でなければならない（それについてはさらに詳細に言及しなければならない））を有する、ＷＯ０１／５９０３０に開示されている窒素－コア含有デンドリマーを含む。式Ｄの場合、反応性の不飽和単位がＣＯＲＥの一部であることが好ましいことは理解されよう。

【００１９】

改変後に生成したデンドロン及びデンドリマーが、オプトエレクトロニクス用途、特に発光ダイオードに適した発色団を含むことは好ましいことであるが、本発明の方法は、分枝の形態でない線状ポリマーの基本反復単位を含むデンドロン及び／又はコアを有するデンドリマーをも含む、他の用途に適したデンドリマーを調製するために用いることができる。例えば、ＷＯ９９／２１９３５に記載のフェニル分枝点及びビニレン結合単位を含むデンドリマーは、本発明の方法によってビニレン単位がすべて飽和されると、樹木型のポリ（フェニレンエチレン）を提供することになる。しかし、発光性コア及び／又はデンドロンを含み、ＯＬＥＤで使用できるデンドリマーが特に好ましい。デンドリマーのコアは蛍光性又はリン光性とすることができる。有機単位だけを含む、すなわち金属カチオンがない蛍光性コアの場合、アリール及びヘテロアリール、縮合したアリール及びヘテロアリール、並びに直接結合したアリール及びヘテロアリール系が好ましい。すなわち、コアは、芳香族でない不飽和単位を含有すべきではないということである（さもないと、デンドロン中の非芳香族不飽和基が反応した際、その不飽和単位が反応することがあるからである）。例としては、フェニル、フルオレニル、チオフェニル、ピリジル及びこれらの置換された誘導体が含まれる。蛍光性金属錯体コアも可能であるが、リン光性金属錯体コアが好ましい。コアの一部である金属カチオンで好ましいものはイリジウム（最も好ましい）、レニウム、ロジウム及び白金であり、ここで、デンドロンは、例えば、ピリジン、フェニル、ベンゾチオフェン、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、イミダゾリル、キノリニル、イソキノリニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンズアミドアゾリル、カルバゾリル、フルオレニル、ピラゾリニル、オキサゾリニル、オキサジアゾリニル、トリアゾリル、トリアジニル、チアジアゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズオキサゾリル、フリル、並びに特にフェニル－ピリジル及び置換された誘導体から選択された２つの芳香族基を含む配位子のような配位子を含むアリール及び窒素ヘテロアリールに結合している。

【００２０】

デンドリマーの表面基は一般に、デンドリマーが、溶液処理に適した溶媒、例えばＴＨＦ、トルエン、クロロホルム、クロロベンゼン、キシレン及びメタノールなどのアルコール系溶媒に溶解されるように選択する。適切な基にはＷＯ９９／２１９３５に開示されているものが含まれる。表面基は、デンドリマーがパターニングされ得るように選択することもできる。例えば、照射又は化学反応によって架橋され得る架橋性基を表面基として選択することができる。或いは、表面基は、取り外されて架橋性の基を残すことが可能な保護基を含むことができる。他の反応性表面基の場合、それらは、デンドロン又はデンドリマーの中で不飽和結合を反応させるために用いられる条件下で安定であるように選択すべきである。したがって、ビニル表面基は一般に存在してはならない。表面基が結合しているデンドライトの末端基は、アリール基若しくはヘテロアリール基である。ｔ－ブチル基がフェニル環に結合した表面基である場合、１個を超えるものが末端フェニル単位のそれ

ぞれに結合していることが好ましい。

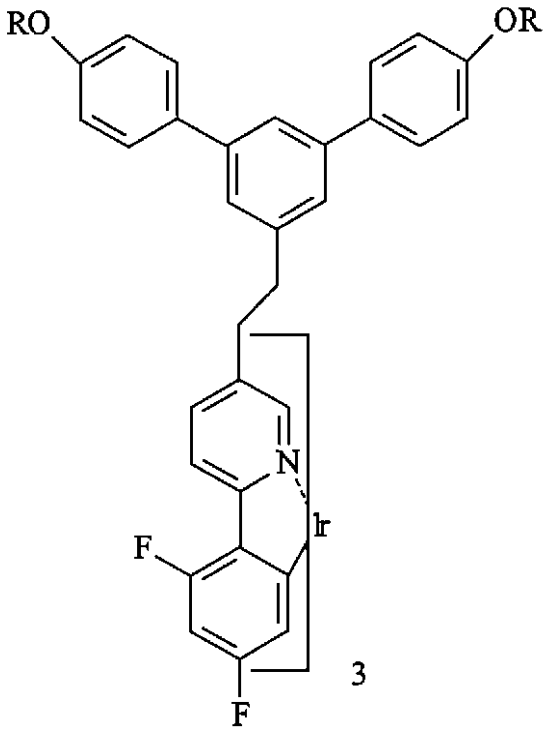
【００２１】

具体的な態様では、最初のデンドリマーは、そのコアの一部としての金属カチオンと、芳香族環系の一部を形成するか、又はデンドロンがコアのビニレン若しくはアセチレニル基を介して結合されている本発明者らの英国特許出願ＧＢ０２０６３５６．８に記載の種類の少なくとも２個の芳香族基と直接結合している、少なくとも１個の窒素原子を含む少なくとも１つのデンドロンとを有する有機金属デンドリマーである。ビニレン若しくはアセチレニル基は、その後エチレン基に転換する。

【００２２】

一態様では、デンドリマーは以下の式のものではなく、

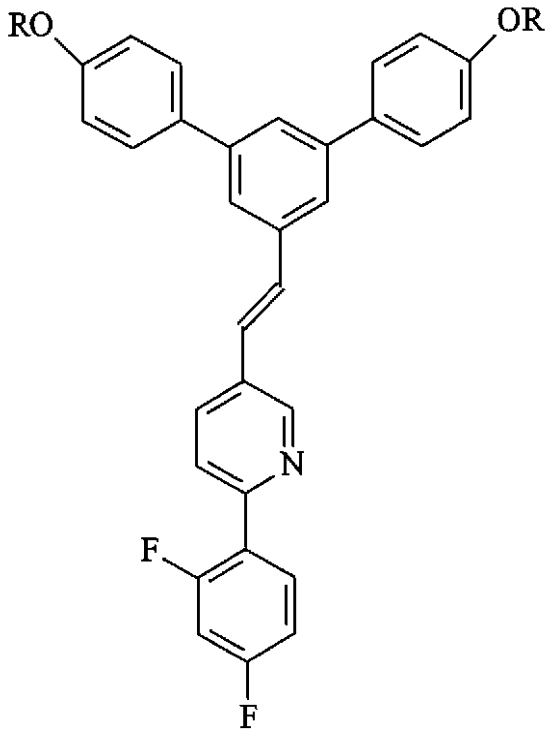
【化３】



一般に以下の式のデンドロン

【００２３】

【化４】

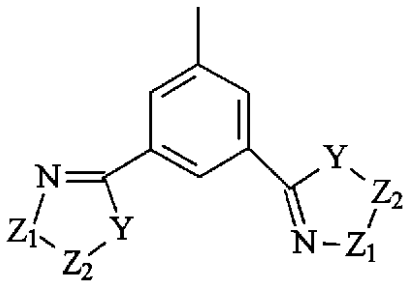


（式中、Ｒは２－エチルヘキシルオキシである）
を水素化して得られたものである。

【００２４】

特に、デンドロンは以下の構造

【化５】



{式中、Ｙは酸素（その場合－Ｚ$_1$－Ｚ$_2$－は－Ｎ＝ＣＲ^1－を表す）であるか、又はＹは－Ｎ－Ｒ^2（その場合－Ｚ$_1$－Ｚ$_2$はベンゼン環又は－Ｎ＝ＣＲ^{1}の一部を形成する）であり、Ｒ^{1}は任意選択的に置換されたベンゼン基を表し、Ｒ^{2}は任意選択的に置換されたアルキル若しくはアリール基を表す}
をとる。したがって、窒素含有環はオキサジアゾールかイミダゾールかトリアゾールのいずれかである。したがって、反応は典型的には図６に示すようなものである。Ｒ^{1}は、１種以上の表面基、例えば３，５－ジ第三ブチルによって置換されているのが典型的である。Ｒ^{2}はフェニル（これが好ましい）、又はアルキル、例えば炭素原子１～１５個のメチル又はエチルなどのアルキルである。これらは置換されていてもよく、例えばＲ^{2}がフェニルである場合、例えば１個以上のアルキル、アルコキシ又はハロ置換基で置換されていてもよい。これらのデンドリマーは本発明の他の側面を形成する。

【００２５】
本発明は、そのコアの一部として、金属カチオンを有する有機金属デンドリマーであって、そのコアが、エチレン又は置換エチレン基によって、少なくとも１つのデンドロンの第１分枝基に直接結合しているデンドリマーをも提供する。
【００２６】
当技術分野では、不飽和結合に対して実施できる多くの反応が知られている。唯一の制約は、化学選択的でなければならない、すなわち所望の官能基とだけ反応しなければならないことである。例えば、ビニレン単位を水素化してエチレン単位が得られるが、水素化はベンジルエーテルを開裂させるためにも用いられ得る。したがって、４のケースで分枝基ＢＧがフェニルである場合、水素化は、ベンジルエーテルでなく、ビニル（より反応性が高い基である）を反応させるように実施しなければならない。有用な反応の例は、エチレン基をもたらすビニレン及びアセチレニル基の水素化、及びアミンをもたらすイミンの還元である。付加反応であってもよい。ビニレン及びアセチレンを反応させてジフルオロとテトラフルオロエチレンを得ることもできる。ビニレンのジボランとの反応（ヒドロホウ素化）に続いて酸化的な処理をしてアルコールを得ることができる。H_2PtCl_6の存在下でのビニレンの$HSiCl_3$との反応によってトリクロロアルキルシランを得ることができる（ヒドロシリル化）。このシランはさらに反応させることができる。水素ハライド（ハロゲン水素化）（ＨＸ、例えばＨ＝Ｃｌ又はＢｒ）又はジハロゲン（ハロゲン化）（X_2）による求電子付加反応を施して、ビニレンからそれぞれモノハロエチレン及びジハロエチレンを得ることができ、一方、アセチレンからジハロエチレン及びテトラハロエチレンをそれぞれ得ることもできる。アセチレン及びビニレンなどの不飽和単位も付加環化反応を受けることができるが、これは余り好ましくはない。例えば、ディールス－アルダー反応及び１，３－双極性付加環化を用いることができ、反応した不飽和基が、元の結合に関与した原子間において、反応前より少ない不飽和度を有する結果をもたらす。これらの反応はすべてよく知られており、当技術分野の技術者は、特にそれが化学選択的であることが望まれている場合、用いるべき反応条件によく承知することであろう。
【００２７】
本発明の他の利点は、合成と最初の処理に適している表面基がすべてデンドロン及び／又はデンドリマーを生成させるための化学反応に適合しているわけではなく、架橋及びパターニングプロセスのためにも利用可能であるということである。それで、デンドロン中に１個以上の不飽和単位を含むことによって、デンドロン又はデンドリマーを生成した後、これらの単位をパターニング又は架橋プロセスで使用できる反応性基に転換することができる。本発明のこの側面のためには、図７に示すように、反応すべき不飽和単位はデンドロン又はデンドリマーの末端近傍にあることが好ましい。
【００２８】
好ましいデンドロンは、コアと反応することができるか、又はコアの成分の一部となるアセチレニル又はビニル単位をその中心に有する。次いで、この不飽和結合が反応して飽和結合を生成し、それによって、図３及び図６に示すように、コアの発色団をデンドロン中の不飽和単位から電子的に切り離す。これによって、コア発光の色純度の制御性が向上し、ほかの方法では容易に合成できないデンドリマーの生成が可能になる。図６を参照のこと。
【００２９】
デンドリマーの特性は、これを溶液処理に理想的なものとしている。好ましいデンドリマーは溶媒中に溶解し、その溶液は基板上に被着し、溶媒を除去して固体フィルムを残留させることができる。従来の溶液処理技術、例えばスピンコーティング、印刷（例えば、インクジェット印刷）及びディップコーティングを用いることができる。得られる固体フィルムは、基板の片方側上に生成させることが好ましい。その固体フィルムの厚さは２ミクロン未満であることが好ましい。
【００３０】
本発明は、本発明の方法で得られた１つ以上のデンドリマーを含む固体フィルムを組み

込んだＯＬＥＤをも提供する。最も簡単な形では、有機発光デバイス又はエレクトロルミネセンスデバイスは、少なくともその１つが発せられた光に対して透明である２つの電極間に挟まれた発光層で形成することができる。より一般的には、陰極と発光層との間に１つ以上の空孔輸送層が存在し、及び／又は発光層と陽極との間に１つ以上の電子輸送層が存在する。

【００３１】

次いで、本発明は、基板、電極、任意選択的な第１電荷輸送層、発光層、任意選択的な第２電荷輸送層及び対向電極の層を順に含むＯＬＥＤデバイスであって、発光層、又は存在すれば第１若しくは第２電荷輸送層のうちの１つ、特に発光層が、本発明の方法によって得られたデンドリマーを少なくとも部分的に含むデバイスをも提供する。

【００３２】

一態様では、本発明によるデバイスは、少なくとも部分的に、改変されたデンドロン及び／又はコアを有するデンドリマーを含み、発光ドーパント、電荷輸送種などの１つ以上の追加の種、並びに／又は追加の分子材料、デンドリチックな材料及び／又はポリマー材料を含む。

【００３３】

好ましい一態様では、デンドリマーを含むフィルムは、ＯＬＥＤ内で発光層を形成する。この発光層において、デンドリマーが発光種であることが特に好ましい。別の態様では、デンドリマーを含むフィルムは、ＯＬＥＤ内で電荷輸送層を形成する。

【００３４】

そうしたデバイスは、例えばガラス若しくはＰＥＴ層などの透明基板層、透明電極層、発光層及び第２電極を含む通常の配置を有することができる。通常透明である陰極はインジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）製が好ましいが、酸化インジウム／酸化スズ、酸化スズ／アンチモン、酸化亜鉛／アルミニウム、金及び白金を含む他の同様の材料も使用できる。ＰＡＮＩ（ポリアニリン）又はＰＥＤＯＴ／ＰＳＳなどの導電性ポリマーも使用できる。陽極は、通常Ａｌ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｌｉ又はＭｇＡｌなどの低い仕事関数の金属又は合金から作製され、また任意選択的にＬｉＦの追加の層を有する。別の構成では、基板は、ケイ素などの不透明な材料からできていてよく、光は反対の電極を通して発せられる。ＯＬＥＤデバイスは正又は負に指定されていてよい。

【００３５】

典型的なＯＬＥＤデバイスでは、上記のようにデンドリマーが発光性である場合、デンドリマーの溶液を、透明電極層を覆って塗布することができ、溶媒を蒸発させ、続いて電荷輸送層を塗布することができる。ＯＬＥＤ内でのデンドリマー層の厚さは典型的には１０ｎｍ～１０００ｎｍ、好ましくは２００ｎｍ以下、より好ましくは３０ｎｍ～１２０ｎｍである。陰極と発光性デンドリマー含有層との間に空孔輸送層を組み込む場合、溶液が被着する間、空孔輸送材料は、除去されてしまわずにある程度残留していなければならない。

【００３６】

デンドリマーを含む発光層を組み込んだＯＬＥＤデバイスは、隣接した第１及び／又は第２電荷輸送層を任意選択的に有することができる。デンドリマーに関する本発明者らの研究によれば、発光性デンドリマー層と陽極との間に少なくとも１つの空孔阻止／電子輸送層を有することが特に有益であることが判明した。そうした空孔阻止／電子輸送層のための適切な材料は知られており、それには、２，９－ジメチル－４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン（ＢＣＰ）、１，３，５－トリス［２－Ｎ－フェニルベンズイミダゾリル）ベンゼン（ＴＰＢＩ）、並びに２－ビフェニル－５（４’－ｔ－ブチルフェニル）オキサジアゾール（ＰＢＤ）アルミニウムトリス（８－ヒドロキシキノレート）（Ａｌｑ）及びアルミニウムビス（２－メチル－８－キノラート）－４－フェニルフェノレート（ＢＡｌｑ）が含まれる。本態様及び他の態様では、デンドリマー含有層は、２つ以上のデンドリマー（そのすべてが本発明のデンドリマーである必要はない）の種類の混合物を含むことができる。

【００３７】
さらに、追加の発光性（蛍光性若しくはリン光性）種又は電荷輸送種を任意選択的にデンドリマーの層に加え、例えば効率及び寿命時間などのデバイス特性を向上させることができる。性能の向上をもたらすために、デンドリマー中に１種以上の分子、及び／又はデンドリマー系及び／又はポリマー系の種を含めることはさらに有益である。分子、デンドリチックな種又はポリマー系の種は、例えば共役したポリマー又は共役したデンドリマーのように、それ自体で電荷を輸送できることが好ましい。一態様では、そうした追加の成分は、ブレンド物全体の９５～５モル％の部分を形成する。例えば、発光性デンドリマーと共に使用するための追加の電荷輸送成分は、ＴＰＢＩ、ＰＢＤ、ＢＣＰ、４，４’－ビス－（Ｎ－カルバゾールビフェニル）（ＣＢＰ）、４，４’，４’’－トリス（Ｎ－カルバゾリル）トリフェニルアミン（ＴＣＴＡ）及びトリス－４－（Ｎ－３－メチルフェニル－Ｎ－フェニル）フェニルアミン（ＭＴＤＡＴＡ）である。

【００３８】
そうしたデンドリマーは、１つ以上の層を含むことができる光起電力電池などの他のデバイス用途でも使用できる。光起電力電池で使用する場合、デンドリマーは光及び／又は輸送電荷を吸収できなければならない。デンドリマーは、光起電デバイス中の均一層として、又は他の分子材料及び／又はデンドリチックな材料及び／又はポリマー系材料とブレンドして使用することができる。デンドリマーは光起電デバイスの１つ以上の層で使用することができる。光電池の用途では、有機金属デンドリマーは必ずしも電荷中立性である必要はない。

【実施例】

【００３９】
以下の例によって本発明をさらに説明する。

【００４０】
（例１）
図４にこれを示す。

【００４１】
例１では、水素化による分枝フェニル環間のエチレン結合の生成と、続くポルフィリンコアを含む発光性デンドリマーへの変換による、デンドロンを含むスチルベンの改変方法を述べる。例１では、ポルフィリンコアを有するデンドリマーと、スチルベン及びジフェニルエタンベースのデンドロンとの光ルミネセント量子収量（ＰＬＱＹ）の比較を行うことによってその変換を実施することの利益をも示す（表１参照）。

【００４２】
３，５－ビス［２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エチル）ベンズアルデヒド１５
ヒドロキシルアミン塩酸塩（７７．６６ｇ、１．１１７モル）をＮ，Ｎジメチルホルムアミド（２１６ｃｍ^3）中に溶解した。粉末水酸化カリウム（７３．４５ｇ、１．３０９モル）を加えて溶液を１０分間撹拌し、発熱が進行して白色沈殿物が得られた。懸濁液をろ過し、固形物をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（４０ｃｍ^3）で洗浄して、ろ液を合わせて０℃に冷却した。酢酸エチル（４８．６ｃｍ^3）を加えてストック溶液を得た。これを０℃で撹拌した。３，５－ビス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル－Ｅ－ビニル）ベンジルアルコール１３（１．００ｇ、１．８６ミリモル）とストック溶液（２０ｃｍ^3）の懸濁液を１００℃で加熱した。ストック溶液を２０ｃｍ^{3}づつ、加熱して１００℃を保持しながら２０分間隔で加え、均一溶液になった混合物をさらに１時間１００℃で加熱し、次いで冷却した。水（１００ｃｍ^3）を加え、生成物をエーテル（２×１００ｃｍ^3）で抽出した。抽出物を塩酸水溶液（３Ｍ、２×７５ｃｍ^3）とブライン（７５ｃｍ^3）で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過して溶媒を除去した。残留物を、溶離液としてジクロロメタンを用いて、シリカによるカラムクロマトグラフィーで精製して、３，５－ビス［２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エチル）ベンジルアルコール（９５７ｍｇ、９５％）を白色固形物として得た。

【数１】

mp 101°C (実測値: C, 86.7; H, 10.4. $C_{39}H_{56}O$ 計算値 C, 86.6; H, 10.4%); ν_{max} (KBr)/cm^{-1} 3401 (OH) 及び1600 (C=C); $\lambda_{max}(CH_2Cl_2)$/nm 265 (log(ε/$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$)2.95), 269sh (2.93), 305 (2.57), 317 (2.56) 及び330sh (3.37); δ_H(400 MHz, $CDCl_3$) 1.34 (36 H, s, *t*-ブチル), 1.57 (1 H, s, OH), 2.92 (8H, s, CH_2CH_2), 4.68 (2 H, d, *J* 6, CH_2OH), 7.03 (1 H, s, bp-H), 7.07 (4 H, d, *J* 2, sp-H), 7.09 (2 H, d, *J* 1, bp-H) 及び 7.29 (2 H, dd, *J* 2, sp-H); δ_C(100.6 MHz, $CDCl_3$) 31.5, 34.8, 38.3, 38.7, 65.5, 119.9, 122.6, 124.7, 128.1, 140.85, 140.90, 142.6 及び150.7; *m/z* (APCI$^+$) 523.4 ($(M-OH)^+$, 100%) 及び558.4 (MNH_4^+, 54%).

ジクロロメタン（４ｃｍ^3）中の３，５－ビス［２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エチル）ベンジルアルコール（９１４ｍｇ、１．６９ミリモル）とピリジニウムクロロクロメート（７２９ｍｇ、３．３８ミリモル）の溶液を室温で１８時間撹拌し、溶媒を除去して、残留物を、溶離液としてジクロロメタン－軽質石油（２：３）を用いて、シリカによるカラムクロマトグラフィーで精製して、１５（９０２ｍｇ、９９％）を粘性のオイル状物として得た。

【数２】

mp 74-75°C (実測値: C, 86.8; H, 10.1. $C_{39}H_{54}O$ 計算値 C, 86.9; H, 10.1%); ν_{max}(KBr)/cm^{-1} 1702 (C=O) 及び1599 (C=C); $\lambda_{max}(CH_2Cl_2)$/nm 258 (log(ε/$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$) 4.18) 及び300 (3.45); δ_H(400 MHz, $CDCl_3$) 1.38 (36 H, s, *t*-ブチル), 2.95 (8 H, m, CH_2CH_2), 7.03 (4 H, d, *J* 2, sp-H), 7.25 (1 H, s, bp-H), 7.30 (2 H, dd, *J* 2, sp-H), 7.57 (2 H, s, *J* 1.5, bp-H) 及び9.98 (1 H, s, CHO); δ_C(100.6 MHz, $CDCl_3$) 31.5, 34.8, 37.9, 38.4, 120.1, 122.7, 127.5, 135.3,136.7, 140.2, 143.0, 150.8 及び192.8; *m/z* (EI$^+$) 538.3 (M^+, 18%).

【００４３】

３，５－ビス（２－｛３，５－ビス［２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エチル］フェニル｝エチル）ベンズアルデヒド１６

水性ヒドロキシルアミン（５０重量／重量%、６５．６ｃｍ^3）のＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（２５０ｃｍ^3）中の溶液をＮａＣｌ－氷浴で冷却した。酢酸エチル（４６．５ｃｍ^3、０．４７５モル）を加えて溶液を０℃未満で撹拌した。この溶液の２５ｃｍ^{3}分割量を、トルエン（４２ｃｍ^3）中の３，５－ビス［３，５－ビス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル－Ｅ－ビニル）フェニル－Ｅ－ビニル］ベンジルアルコール（２．０９ｇ、１．７８ミリモル）の懸濁液に加え、混合物を１００℃に加熱した。数分後には均一溶液が生成していた。残りのヒドロキシルアミン溶液を１００℃に維持して撹拌しながら3時間かけて分割して加え、添加が完了した後さらに2時間１００℃に保持した。溶液を終夜にわたって冷却させた。水（１５０ｃｍ^3）を加え、混合物をエーテル（２×１５０ｃｍ^3）で抽出した。合わせた抽出物を、塩酸水溶液（３Ｍ、１５０ｃｍ^3）、水（

１５０ｃｍ^3）及びブライン（１５０ｃｍ^3）で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過して溶媒を除去した。^{1}Ｈ　ＮＭＲによる残留物の分析で、ビニル結合の不完全な還元が起きていたことが判明した。したがって、残留物を、上記と同一反応条件（ただし上記アルコールのところでのトルエンはなし）に供し、溶媒を除去して３，５－ビス（２－｛３，５－ビス［２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エチル］フェニル｝エチル）ベンジルアルコールを白色固形フォーム（２．１０５ｇ、１００％）として得た。

【数３】

(実測値: C, 88.0; H, 10.3. $C_{87}H_{120}O$ 計算値 C, 88.4; H, 10.2%); ν_{max}(KBr)/cm^{-1} 1600 (C=C); λ_{max}(CH_2Cl_2)/nm 265 (log(ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}) 3.38), 269sh (3.36), 306 (3.08), 317 (3.08), 及び332sh (2.87); δ_H(400 MHz, $CDCl_3$) 1.35 (72 H, s, *t*-ブチル), 1.61 (1 H, t, J 6 CH_2OH), 2.91 (24 H, s, CH_2CH_2), 4.70 (2 H, d, *J* 6, CH_2OH), 6.97 (6 H, s, G1 bp-H), 7.09 (9 H, m, sp-H及びcp-H), 7.12 (2 H, s, cp-H) 及び7.30 (4 H, dd, *J* 2, sp-H); *m/z* (MALDI) 1204.9 (MNa$^+$, 100%).

ジクロロメタン（２０ｃｍ^3）中の３，５－ビス（２－｛３，５－ビス［２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エチル］フェニル｝エチル）ベンジルアルコール（１．３１７ｇ、１．１１４ミリモル）とピリジニウムクロロクロメート（０．４８０ｇ、２．２３ミリモル）の溶液を、還流下で１時間加熱し、終夜にわたって冷却させた。次いで、暗褐色スラリーを、溶離液としてジクロロメタンを用いて、シリカ充填物を通してろ過し、１６（１．２９ｇ、９８％）を白色固形フォームとして得た。

【数４】

(実測値: C, 88.3; H, 10.1. $C_{87}H_{118}O$ 計算値 C, 88.6; H, 10.1%); ν_{max}(KBr)/cm^{-1} 1701 (C=O) 及び 1600 (C=C); λ_{max}(CH_2Cl_2)/nm 257 (log(ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}) 4.12) 及び300 (3.43); δ_H(400 MHz, $CDCl_3$) 1.35 (72 H, s, *t*-ブチル), 2.90-2.99 (24 H, m, CH_2CH_2), 6.94 (4 H, d, *J* 1, bp-H), 6.97 (2 H, s, bp-H), 7.08 (8 H, d, *J* 2, sp-H), 7.30 (4 H, dd, *J* 2, sp-H), 7.36 (1 H, s, cp-H), 7.61 (2 H, d, *J* 1.5, cp-H) 及び10.01 (1 H, s, CHO); *m/z* (MALDI) 1202.2 (MNa$^+$, 100%).

【００４４】

５，１０，１５，２０－テトラキス｛３，５－ビス［２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エチル）フェニル｝ポルフィリン１７

ジクロロメタン（１１１ｃｍ^3）中の１５（７７４ｍｇ、１．４４ミリモル）、ピロール（９９．７μｌ、１．４４ミリモル）及びトリフルオロ酢酸（１１１μｌ、１．４４ミリモル）の溶液を、窒素雰囲気下で暗所で９日間と２．５時間撹拌した。２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノベンゾキノン（３２６ｍｇ、１．４４ミリモル）を加え、反応物を２０分間撹拌し、次いで、過剰の炭酸水素ナトリウム（ｃａ．１．０ｇ）を加えて中和し、溶離液としてジクロロメタンを用いて、シリカ充填物を通してろ過した。残留物を、ジクロロメタン－軽質石油（１：２）で溶出させて、シリカによるカラムクロマトグラフィ

ーで精製し、主バンド１７（２３１ｍｇ、２８％）を紫色固形物として収集した。
【数５】

mp 215-217°C (実測値:

C, 88.0; H, 9.5; N, 2.4; $C_{172}H_{222}N_4$ 計算値 C, 88.1; H, 9.5; N, 2.4%); ν_{max}(KBr)/cm^{-1} 3316 (NH)及び1598 (C=C); λ_{max}(CH_2Cl_2)/nm 301 (log(ε/$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$) 4.23), 374sh (4.38), 421 (5.81), 517 (4.31), 553 (4.03), 592 (3.80)及び647 (3.76); δ_H(400 MHz, $CDCl_3$) -2.77 (2 H, s, NH), 1.32 (144 H, s, *t*-ブチル), 3.18 (32 H, m, CH_2CH_2), 7.16 (16 H, d, *J* 1.5, so H), 7.31 (8 H, dd, *J* 1.5, sp-H), 7.47 (4 H, s, bp-H), 7.93 (8 H, d, *J* 1.5, bp-H)及び8.77 (8 H, s, β-ピロール); *m/z* (MALDI) 2345.8 (M^+, 100%).

【００４５】
５，１０，１５，２０－テトラキス［３，５－ビス（２－｛３，５－ビス［２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エチル］フェニル｝エチル）－フェニル］ポルフィリン１８
１６（１．２２ｇ、１．０３ミリモル）、ピロール（７１．５μｌ、１．０３ミリモル）、トリフルオロ酢酸（８０μｌ、１．０ミリモル）及びジクロロメタン（８０ｃｍ^3）の溶液を、アルゴン雰囲気下で暗所で６日間と１９時間撹拌した。２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノベンゾキノン（２３４ｍｇ、１．０３ミリモル）を加え、反応物を５分間撹拌し、次いでジエチルアミン（２ｃｍ^3）を加えて中和し、溶離液としてジクロロメタンを用いて、シリカ充填物を通してろ過して溶媒を除去した。残留物を、溶離液としてジクロロメタン－軽質石油を用いて、シリカによるカラムクロマトグラフィーで精製した。メタノールを加えることにより、ジクロロメタン溶液から生成物が沈殿した。これを真空下で乾燥して１８（２０７ｍｇ、１６％）を泡状の紫色固形物として得た。
【数６】

(実測値: C, 88.5;

H, 9.5; N, 1.2. $C_{364}H_{478}N_4$ 計算値 C, 89.1; H, 9.8; N, 1.1%); ν_{max}(KBr)/cm^{-1} 1599 (C=C); λ_{max}(CH_2Cl_2)/nm 302 (log(ε/$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$) 4.40), 373 (4.50), 421 (5.80), 517 (4.35), 551 (4.14), 5.93 (3.83)及び651 (4.16); δ_H(400 MHz, $CDCl_3$) -2.64 (2 H, s, NH), 1.26 (288 H, s, *t*-ブチル), 2.88 (64 H, s, G2 エチル H), 3.13 (32, m, G1 エチル H), 6.94 (8 H, s, bp-H), 7.02 (48 H, m, sp-H bp-H), 7.22 (16 H, dd, *J* 1.5, sp-H), 7.51 (4 H, s, cp-H), 8.04 (8 H, d, *J* 2, cp-H)及び8.98 (8 H, s, β-ピロール); *m/z* (MALDI) 4910.9 (M^+, 100%).

【００４６】
５，１０，１５，２０－テトラキス｛３，５－ビス［２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エチル）フェニル｝ポルフィナート白金（ＩＩ）１７ａ
５，１０，１５，２０－テトラキス｛３，５－ビス［２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エチル）フェニル｝ポルフィリン１７（１５０ｍｇ、６３．９（マイクロ

モル））を、ベンゾニトリル（２ｃｍ^3）中の塩化白金（ＩＩ）（３４．０ｍｇ、０．１２８ミリモル）の還流下の溶液に加え、ベンゾニトリル（１．０ｃｍ^3）で洗浄し、混合物を窒素雰囲気下で２１時間還流加熱した。ベンゾニトリルを除去し、残留物を、溶離液としてジクロロメタン－軽質石油（２：３）を用いて、シリカによるカラムクロマトグラフィーで精製し、橙色固形物をジクロロメタン－メタノール混合液から再結晶化させて１７ａ（１４３ｍｇ、８８％）を橙色結晶として得た。

【数７】

mp 128°C (実測値: C, 81.3; H, 8.7; N, 2.2. $C_{172}H_{220}N_4Pt$ 計算値 C, 81.4; H, 8.7; N, 2.2%); ν_{max}(KBr)/cm^{-1} 1598 (C=C); λ_{max}(CH_2Cl_2)/nm 293 (log(ε/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}) 3.99), 405 (5.68), 511 (4.60)及び540 (3.79); δ_H(400 MHz, $CDCl_3$) 1.32 (144 H, s, *t*-ブチル), 3.15 (32 H, m, エチル H), 7.15 (16 H, d, *J* 2, sp H), 7.31 (8 H, dd, *J* 2, sp H), 7.45 (4 H, s, bp H), 7.87 (8 H, d, *J* 1.5, bp H)及び8.68 (8 H, s, β-ピロール H); *m/z* (MALDI) 2537.7 (M^+, 100%).

【００４７】

５，１０，１５，２０－テトラキス［３，５－ビス（２－｛３，５－ビス［２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エチル］フェニル｝エチル）フェニル］ポルフィリナート白金（ＩＩ）１８ａ

５，１０，１５，２０－テトラキス［３，５－ビス（２－｛３，５－ビス［２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エチル］フェニル｝－エチル）フェニル］ポルフィリン１８（２７３ｍｇ、０．０５６ミリモル）を、ベンゾニトリル（１ｃｍ^3）中の塩化白金（ＩＩ）（５４．０ｍｇ、０．２０３ミリモル）の還流溶液に加え、窒素を急速に流しながら溶液を３．５時間還流加熱した。ベンゾニトリルを除去し、残留物を、溶離液としてジクロロメタン－軽質石油（１：４）を用いて、シリカによるカラムクロマトグラフィーで精製し、１８ａ（２１３ｍｇ、７５％）を橙色固形物として得た。

【数８】

mp 92-93°C (実測値: C, 84.5; H, 9.9; N, 1.18. $C_{364}H_{476}N_4Pt$ 計算値 C, 85.7; H, 9.4; N, 1.1%); ν_{max}(KBr)/cm^{-1} 1599 (C=C); λ_{max}(CH_2Cl_2)/nm 295 (log(ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}) 4.32), 405 (5.53), 511 (4.47)及び540 (3.45); δ_H(400 MHz, $CDCl_3$) 1.26 (288 H, s, *t*-ブチル), 2.88 (64 H, s, G2エチルH), 3.13 (32 , m, G1エチルH), 6.93 (8 H, s, bp H), 7.02 (48 H, m, sp H及びG2-bp H), 7.23 (16 H, dd, *J* 1.5, sp H), 7.49 (4 H, s, G1-bp H), 7.98 (8 H, d, *J* 1, G1-bp H)及び8.89 (8 H, s, β-ピロールH); *m/z* (MALDI) 5103.8 (MH^+, 100%).

【００４８】

フェニル分枝点（スチルベン）の間に不飽和ビニレン結合を含むデンドロンを有するフリーベースで白金キレート化されたポルフィリンと、ビニレン単位が飽和エチレン単位に転換されている当量のデンドリマーのＰＬＱＹを測定して結果を表１に示した。

【００４９】

【表１】

表１

スチルベン			飽和物		
化合物	THFでのPLQY(%)	フィルムPLQY(%)	化合物	THFでのPLQY(%)	フィルムPLQY(%)
22	12	1.7	**17**	13	0.8
23	10	1.8	**18**	11	4.8
22a	9	0.84	**17a**	16	2.2
23a	4	0.91	**18a**	16	2.6

【００５０】
ルミネセンス効率はスチルベンの水素化によって概ね高められた。ビニレンポルフィリン２２及び２３では、フィルムのＰＬＱＹは溶液のＰＬＱＹの２０％未満であった。水素化によってデンドリマー１８が得られ、フィルムＰＬＱＹは溶液ＰＬＱＹの４４％に向上した。１７では、より低い（第１の）ジェネレーションのデンドロンによって、コアの良好な単離はもたらされず、したがってフィルムＰＬＱＹは依然低い。白金ポルフィリンスチルベンデンドリマー２２ａ及び２３ａでは、溶液ＰＬＱＹは低く、ジェネレーションが増進するにしたがって低下した。デンドロン中にエチレン結合を有する白金ポルフィリンデンドリマー１７ａ及び１８ａでは、溶液ＰＬＱＹはより高く、ジェネレーションの増進に伴う低下はなかった。１７ａ及び１８ａでのフィルムＰＬＱＹも、２２ａ及び２３ａでのフィルムＰＬＱＹに対して３倍高く、これはデンドロン中の不飽和を除くことによるＰＬＱＹの向上を示している。
【００５１】
（例２）
本例を図５に示し、そのコアの一部としてのイリジウムカチオンを有し、且つ、ビニレン単位の水素化で生成した飽和単位を有するデンドリマーの生成方法を示す。
【００５２】
２－（２’，４’－ジフルオロフェニル）－５－［３’’，５’’－ビス（３’’’，５’’’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルスチリル）スチリル］ピリジン２０
３，５－ビス（３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルスチリル）スチレン１９（２．１６１ｇ、４．０６ミリモル）、２－（２’，４’－ジフルオロフェニル）－５－ブロモピリジン９（９９７ｍｇ、３．６９ミリモル）、炭酸ナトリウム（４３０ｍｇ、４．０６ミリモル）、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルクレゾール（４０７ｍｇ、１．８５ミリモル）、ｔｒａｎｓ－ジ（μ－アセタート）－ビス［ｏ－（ジ－ｏ－トリルホスフィノ）ベンジル］ジパラジウム（ＩＩ）（１７４ｍｇ、０．１８５ミリモル）及びＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（５０ｃｍ^3）の混合物を、高真空とアルゴンに交互に曝して脱酸素化し、次いで、１３０℃で２１時間加熱した。水（１００ｃｍ^3）とジクロロメタン（１００ｃｍ^3）を加えた。水層を分離してジクロロメタン（３×５０ｃｍ^3）で抽出した。合わせた有機層を水（５×２００ｃｍ^3）、ブライン（２００ｃｍ^3）で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を除去した。粗生成物を、溶離液として酢酸エチル／軽質石油（１：８）を用いて、シリカによるカラムクロマトグラフィーで精製した。主バンド部を単離し、溶媒を完全に除去して橙色オイル状物を得た。これをジクロロメタン／メタノールから再結晶化させて２０（８１０ｍｇ、３０％）の橙色固形物を得た。

【数９】

mp 230-233°C, 実測値 722.4540. $C_{51}H_{58}NF_2$ 計算値 722.4537; ν_{max}(Nujol)/cm^{-1} 1594 (C=C); δ_H(400MHz, $CDCl_3$) 1.39 (36H, s, *t*-Bu), 6.95 (1H, m, 6'-H), 7.04 (1H, m, 5'-H), 7.21 (1H, s, 4-H), 7.27 (2H, s, 8'''-H), 7.28 (2H, s, 7'''-H), 7.33 (1H, s, 3-H), 7.41 (2H, t, *J* 1.7, 4'''-H), 7.45 (4H, d, *J* 1.7, 2''', 6'''-H), 7.64 (2H, d, *J* 1.1, 2'', 6''-H), 7.68 (1H, s, 4''-H), 7.82 (1H, dd, *J* 6, *J'* 1.1, 7''-H), 7.97 (1H, dd, *J* 6, *J'* 2, 8''-H), 8.09 (1H, td, *J* 11, *J* 8, 3'-H), 8.87 (1H, d, *J* 2, 6-H); m/z (APCI$^+$) 720 (MH^+, 100%).

【００５３】

２－（２’，４’－ジフルオロフェニル）－５－［２’’－（３’’’，５’’’－ビス［２’’’’－（３’’’’’，５’’’’’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エチル］フェニル）エチル］ピリジン２１

２０（６６８ｍｇ、０．９２５ミリモル）、５％パラジウム担持のカーボン（１００ｍｇ、０．０４６ミリモル）及びテトラヒドロフランの混合物を脱酸素化して、水素（１ａｔｍ）下で１７時間撹拌した。混合物を溶離液としてエーテルを用いてＣｅｌｉｔｅ（登録商標）を通してろ過し、溶媒を除去して褐色オイル状物を得た。粗生成物を、溶離液として酢酸エチル－軽質石油（１：１５）を用いて、シリカによるカラムクロマトグラフィーで精製した。主バンド部を単離し、溶媒を完全に除去して２１（５５０ｍｇ、８２％）を淡い色のオイル状物として得た。

【数１０】

MH^+ 実測値 728.5007; $C_{51}H_{64}NF_2$ 計算値 728.5007; δ_H(400MHz, $CDCl_3$) 1.34 (36H, s, *t*-Bu), 2.89 (8H, s, CH_2), 2.9-3.0 (4H, m, CH_2), 6.85-7.05 (5H, m, 5', 6', 2'', 4'', 6''-H), 7.06 (4H, d, *J* 1.8, 2''', 6'''-H), 7.29 (2H, t, *J* 1.7, 4'''-H), 7.54 (1H, dd, *J* 8, *J'* 2.2, 4-H), 7.58 (1H, dd, *J* 8, *J'* 2.2, 3-H), 7.99 (1H, td, *J* 11, *J* 8, 3'-H), 8.55 (1H, d, *J* 1.8, 6-H); m/z (APCI$^+$) 728 (MH^+, 100%).

【００５４】

トリス［３，５－ジフルオロ－２－（５’－［２’’－（３’’’，５’’’－ビス［２’’’’－（３’’’’’，５’’’’’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エチル］フェニル）エチル］ピリジニル）フェニル－Ｃ，Ｎ］－イリジウム２４

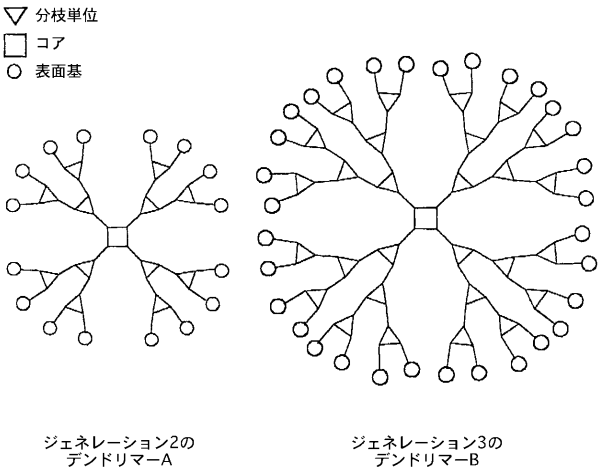
２１（１７７ｍｇ、０．２４ミリモル）、三塩化イリジウム三水和物（３４ｍｇ、０．０９７ミリモル）、水（１ｃｍ^3）及びエトキシエタノール（３ｃｍ^3）の混合物を脱気し、次いで、撹拌し、アルゴン下で１８時間加熱還流した。黄色沈殿物が生成するまで水を加えた。これをろ別し、ジクロロメタンに溶解してろ過し、溶媒を除去して黄色固形物を得た。粗生成物を、溶離液として酢酸エチル－軽質石油（１：８）を用いて、シリカ充填物を通し、ベースラインの不純物を除去して黄色固形物（１３０ｍｇ）を得た。黄色固形物（１２２ｍｇ）、２１（２８０ｍｇ、０．３８５ミリモル）と銀トリフレート（９ｍｇ、０．０３６３ミリモル）の混合物をアルゴン雰囲気下、１５０℃で２４時間加熱した。粗混合物を、溶離液としてジクロロメタン－軽質石油（１：４）を用い、シリカによるカラムクロマトグラフィーで分離して２４（４０ｍｇ、２３％）を黄色固形物として得た

。

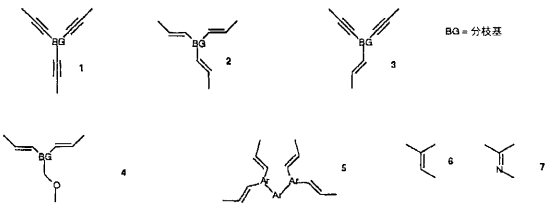
【数１１】

mp 86-92°C; $\lambda_{max}(CH_2Cl_2)$/nm 276 (log (ε/dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}) 4.67), 346 (4.09), 381 sh (3.85); δ_H(400MHz, $CDCl_3$) 1.28 (108H, s, *t*-Bu), 2.6-2.7 (12H, m, CH_2), 2.80 (24H, s, CH_2), 6.28 (3H, dd, *J* 9, *J'* 2.4, 5'-H), 6.39 (3H, m, 3'-H), 6.71 (6H, d, *J* 1, 2'', 6''-H), 6.86 (3H, s, 4''-H), 7.01 (12H, d, *J* 1.7, 2''', 6'''-H), 7.27 (6H, m, 4'''-H), 7.30 (3H, d, J 1.7, 3-H), 7.43 (3H, dd, 4-H), 8.20 (3H, dd, 6-H); m/z (MALDI) 2373 (M^+, 100%).

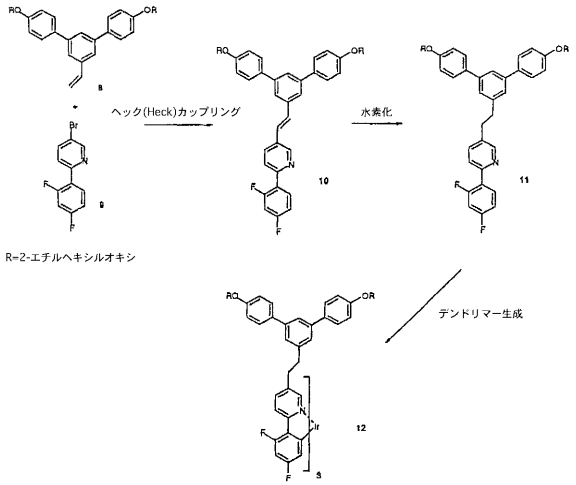
【図１】



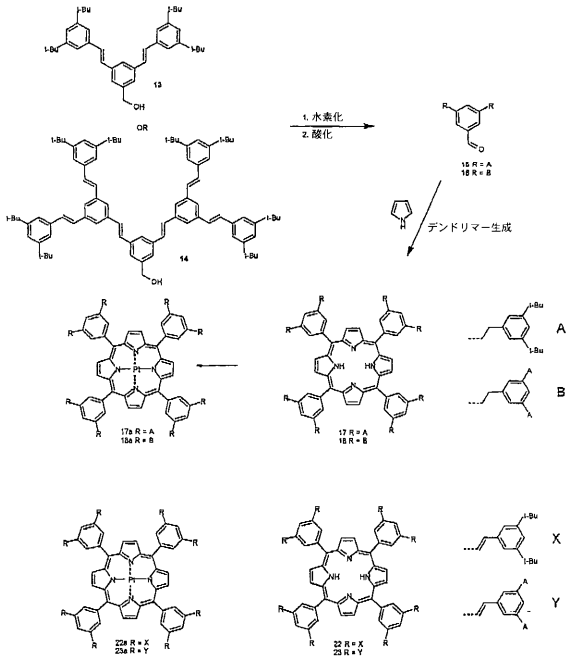
【図２】



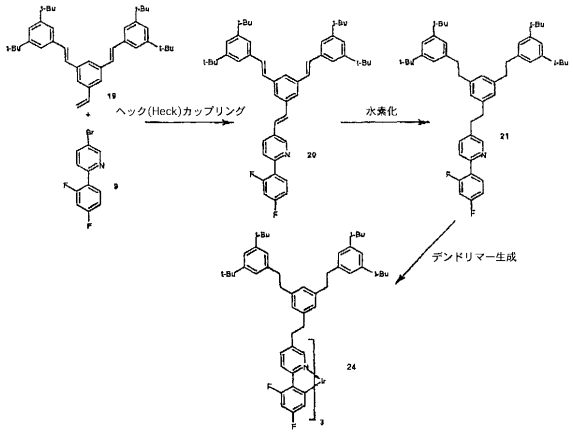
【図３】



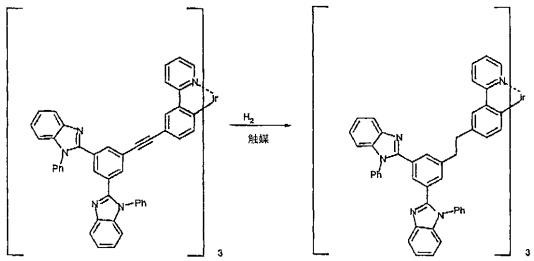
【図４】



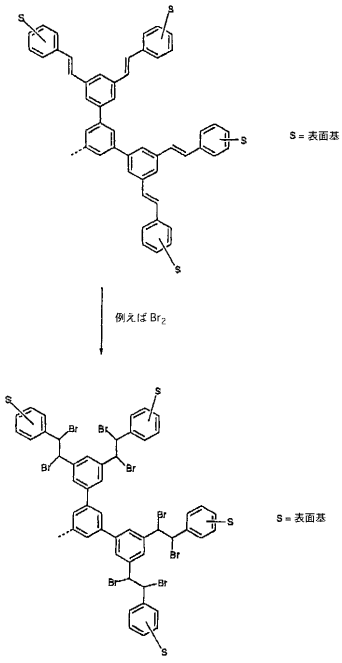
【図５】



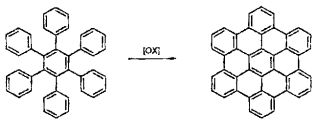
【図６】



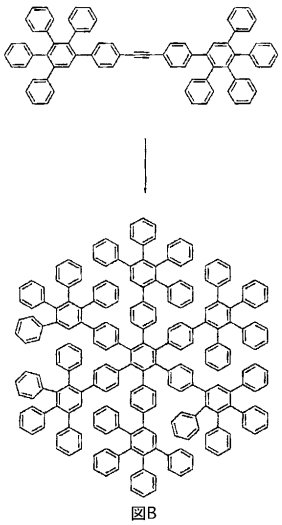
【図７】



【図８】



図A



図B

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
	Ｈ０５Ｂ 33/22	Ｂ

(74)代理人 100072040
弁理士 浅村 肇
(74)代理人 100107504
弁理士 安藤 克則
(74)代理人 100102897
弁理士 池田 幸弘
(72)発明者 サムエル、アイフォー、デーヴィッド、ウィリアム
イギリス国、ファイフ、ノース ホー、ユニバーシティー オブ セント アンドリュース、ザ スクール オブ フィジクス アンド アストロノミー
(72)発明者 バーン、ポール、レスリー
イギリス国、オックスフォード、サウス パークス ロード、ザ ダイソン ペリンス ラボラトリー
(72)発明者 フランプトン、マイケル、ジョン
イギリス国、ケンブリッジ、マッディングレイ ロード、マッディングレイ ライズ、グリーンウィッチ ハウス、シーディティ オックスフォード リミテッド

Ｆターム(参考) 3K107 AA01 BB01 DD59 DD64 DD66 DD67 DD69 DD71 DD74 DD78
DD80
4H050 AA01 AA02 AA03 AB92 WB11 WB14 WB21