

(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2010-56536

(P2010-56536A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/14 B	3K107
<b>C09K 11/06 (2006.01)</b>	C09K 11/06 660	4J002
<b>C08L 65/00 (2006.01)</b>	C08L 65/00	4J032
<b>C08K 5/56 (2006.01)</b>	C08K 5/56	
<b>C08G 61/12 (2006.01)</b>	C08G 61/12	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-174088 (P2009-174088)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成21年7月27日 (2009.7.27)	(71) 出願人	506061668 サメイション株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(31) 優先権主張番号	特願2008-194525 (P2008-194525)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(32) 優先日	平成20年7月29日 (2008.7.29)	(74) 代理人	100151909 弁理士 坂元 徹
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	秋野 喜彦 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燐光発光性化合物を含む組成物及び該組成物を用いてなる発光素子

## (57) 【要約】

【課題】 得られる発光素子の発光効率が優れた発光材料を提供する。

【解決手段】 燐光発光性化合物と、双極子モーメントの大きさが  $1.0 \text{ Debye}$  以上である繰り返し単位が3個以上連続して結合した構造を有する化合物とを含む組成物であって、該構造に含まれる任意の連続して結合した2個の繰り返し単位からなる2量体構造の合計個数に対して、該2量体構造の双極子モーメントの大きさ  $D_2$  と、該2量体構造を構成する第一の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ  $D_{1a}$  及び第二の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ  $D_{1b}$  とが、下記式 (A) :

$$D_{1a} < D_2 \quad \text{かつ} \quad D_{1b} < D_2 \quad (A)$$

で表される関係を満たす2量体構造の個数の割合が50%以上である組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

燐光発光性化合物と、双極子モーメントの大きさが 1.0 Debye 以上である繰り返し単位が 3 個以上連続して結合した構造を有する化合物とを含む組成物であって、

該構造に含まれる任意の連続して結合した 2 個の繰り返し単位からなる 2 量体構造の合計個数に対して、該 2 量体構造の双極子モーメントの大きさ  $D_2$  と、該 2 量体構造を構成する第一の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ  $D_{1a}$  及び第二の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ  $D_{1b}$  とが、下記式 (A) :

$$D_{1a} < D_2 \quad \text{かつ} \quad D_{1b} < D_2 \quad (A)$$

で表される関係を満たす 2 量体構造の個数の割合が 50% 以上である組成物。

10

## 【請求項 2】

燐光発光性化合物と、双極子モーメントの大きさが 1.0 Debye 以上である繰り返し単位が 3 個以上連続して結合した構造を有する化合物とを含む組成物であって、

該構造に含まれる任意の連続して結合した 2 個の繰り返し単位からなる 2 量体構造の全てについて、該 2 量体構造の双極子モーメントの大きさ  $D_2$  と、該 2 量体構造を構成する第一の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ  $D_{1a}$  及び第二の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ  $D_{1b}$  とが、前記式 (A) で表される関係を満たす請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

前記化合物の最低三重項励起エネルギー ( $E_{T_H}$ ) と前記燐光発光性化合物の最低三重項励起エネルギー ( $E_{T_G}$ ) とが、下記式 (B') :

$$E_{T_H} > E_{T_G} - 0.2 \quad (eV) \quad (B')$$

で表される関係を満たす請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

20

## 【請求項 4】

前記化合物の最低三重項励起エネルギー ( $E_{T_H}$ ) と前記燐光発光性化合物の最低三重項励起エネルギー ( $E_{T_G}$ ) とが、下記式 (B) :

$$E_{T_H} > E_{T_G} \quad (B)$$

で表される関係を満たす請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

## 【請求項 5】

前記化合物の最低三重項励起エネルギーが 2.7 eV 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

30

## 【請求項 6】

前記化合物の最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値が 1.5 eV 以上である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

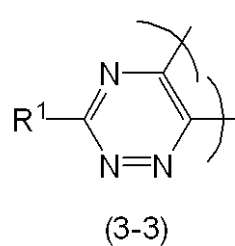
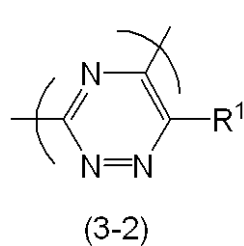
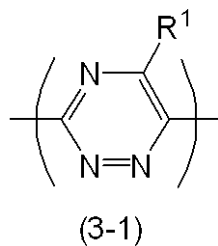
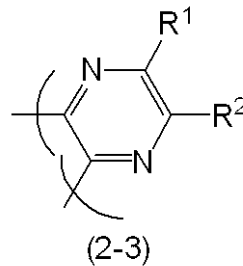
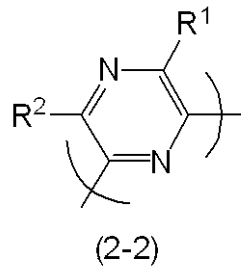
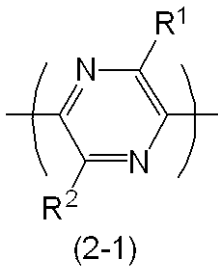
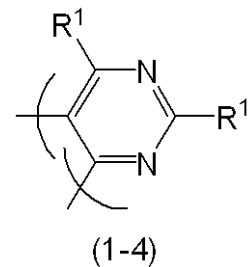
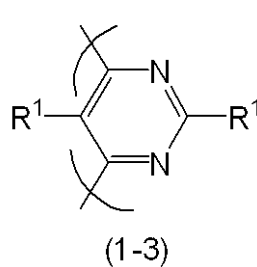
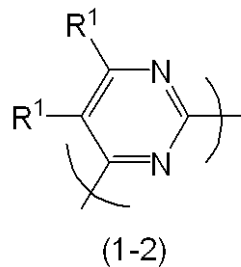
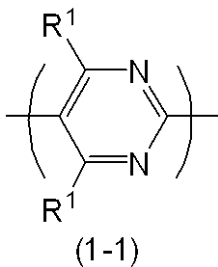
## 【請求項 7】

前記繰り返し単位が、ヘテロ原子としての窒素原子を 2 個以上含む複素環基である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 8】

前記繰り返し単位が、下記式 (1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3-1)、(3-2)、(3-3) からなる群から選ばれる式で表される繰り返し単位である請求項 7 に記載の組成物。

40



[ 式中、 $R^1$ は水素原子又は1価の基を表す。 $R^1$ が2個存在する場合には、少なくとも1個は1価の基である。 $R^1$ が2個存在する場合には、それらは同一であっても異なってもよい。 $R^2$ は1価の基を表す。但し、式(2-1)、(2-2)、(2-3)中、 $R^1$ 及び $R^2$ がいずれも1価の基を表す場合には、それらは異なる1価の基を表す。]

【請求項9】

燐光発光性化合物と、前記式(1-1)、(1-2)、(2-1)、(3-1)、(3-2)からなる群から選ばれる式で表され、双極子モーメントの大きさが1.0 Debye以上である繰り返し単位が3個以上連続して結合した構造を有する化合物とを含む組成物であって、

該構造に含まれる任意の連続して結合した2個の繰り返し単位からなる2量体構造の全てについて、該2量体構造の双極子モーメントの大きさ $D_2$ と、該2量体構造を構成する第一の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1a}$ 及び第二の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1b}$ とが、前記式(A)で表される関係を満たす請求項8に記載の組成物。

【請求項10】

燐光発光性化合物と、前記式(1-1)、(1-2)、(2-1)、(3-1)又は(3-2)で表され、双極子モーメントの大きさが1.0 Debye以上である同一の繰り返し単位が3個以上連続して結合した構造を有する化合物とを含む組成物であって、

該構造に含まれる任意の連続して結合した2個の繰り返し単位からなる2量体構造の全てについて、該2量体構造の双極子モーメントの大きさ $D_2$ と、該2量体構造を構成する第一の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1a}$ 及び第二の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1b}$ とが、前記式(A)で表される関係を満たす請求項9に記載の組成物。

【請求項11】

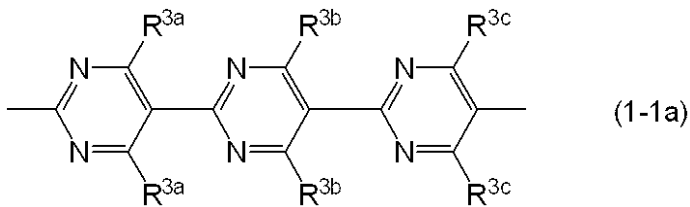
燐光発光性化合物と、下記式(1-1a)：

10

20

30

40



[ 式中、 $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 及び $R^{3c}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換されていてもよい1個の炭化水素基を表す。2個ずつ存在する $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{3c}$ は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。2個ずつ存在する $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{3c}$ は、それぞれ、少なくとも1個は、置換されていてもよい1個の炭化水素基を表す。]

で表される2個の基を有する化合物とを含む組成物。

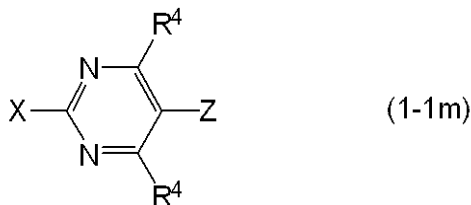
【請求項12】

燐光発光性化合物の残基と、前記式(1-1)、(1-2)、(2-1)、(3-1)又は(3-2)で表され、双極子モーメントの大きさが1.0 Debye以上である同一の繰り返し単位が3個以上連続して結合した構造を有する化合物の残基とを含む高分子であって、

該構造に含まれる任意の連続して結合した2個の繰り返し単位からなる2量体構造の全てについて、該2量体構造の双極子モーメントの大きさ $D_2$ と、該2量体構造を構成する第一の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1a}$ 及び第二の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1b}$ とが、前記式(A)で表される関係を満たす高分子。

【請求項13】

下記式(1-1m)：



[ 式中、X及びZはそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $C_6H_5SO_3^-$ 、 $CH_3C_6H_4SO_3^-$ 、又は $-B(OQ^1)_2$ を表す。 $Q^1$ は水素原子又は1個の炭化水素基を表すか、2個の $Q^1$ が一緒になって環を形成してもよい。2個存在する $Q^1$ は、同一であっても異なってもよい。 $R^4$ は置換されていてもよい炭素数2以上の1個の脂肪族炭化水素基を表す。2個存在する $R^4$ は、同一であっても異なってもよい。]

で表される化合物。

【請求項14】

請求項1~11のいずれか一項に記載の組成物又は請求項12に記載の高分子を用いてなる薄膜。

【請求項15】

請求項1~11のいずれか一項に記載の組成物又は請求項12に記載の高分子を用いてなる発光素子。

【請求項16】

請求項15に記載の発光素子を備えた面状光源。

【請求項17】

請求項15に記載の発光素子を備えた表示装置。

【請求項18】

請求項15に記載の発光素子を備えた照明。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、燐光発光性化合物を含む組成物及び該組成物を用いてなる発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

発光素子の発光層に用いる発光材料として三重項励起状態からの発光を示す燐光発光性化合物を発光層に用いた素子は、発光効率が高いことが知られている。燐光発光性化合物を発光層に用いる場合、通常、該化合物をマトリックスに添加してなる組成物を発光材料として用いる。マトリックスとしては、塗布によって薄膜が形成できることから、ポリフルオレン等の化合物が使用されている。

【0003】

しかし、ポリフルオレンは、最低三重項励起エネルギーが小さいため、特に緑色よりも短波長の発光のためのマトリックスとしての使用には適さない（特許文献1）。また、ポリフルオレンと三重項発光化合物とからなる発光材料（非特許文献1）は、三重項発光化合物からの発光が弱いため、得られる発光素子の発光効率が十分ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-241455号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】APPLIED PHYSICS LETTERS, 80, 13, 2308(2002)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明の目的は、得られる発光素子の発光効率が優れた発光材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

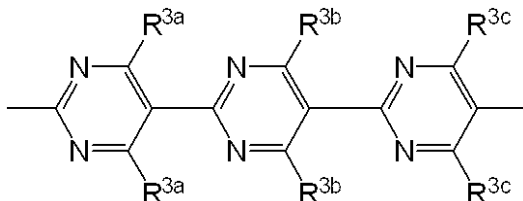
本発明は第一に、燐光発光性化合物と、双極子モーメントの大きさが1.0 Debye以上である繰り返し単位が3個以上連続して結合した構造を有する化合物とを含む組成物であって、該構造に含まれる任意の連続して結合した2個の繰り返し単位からなる2量体構造の合計個数に対して、該2量体構造の双極子モーメントの大きさ $D_2$ と、該2量体構造を構成する第一の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1a}$ 及び第二の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1b}$ とが、下記式(A)：

$$D_{1a} < D_2 \quad \text{かつ} \quad D_{1b} < D_2 \quad (A)$$

で表される関係を満たす2量体構造の個数の割合が50%以上である組成物を提供する。

【0008】

本発明は第二に、燐光発光性化合物と、下記式(1-1a)：



[式中、 $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 及び $R^{3c}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換されていてもよい1価の炭化水素基を表す。2個ずつ存在する $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{3c}$ は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。2個ずつ存在する $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{3c}$ は、それぞれ、少なくとも1個は、置換されていてもよい1価の炭化水素基を表す。]

で表される2個の基を有する化合物とを含む組成物を提供する。

【0009】

10

20

30

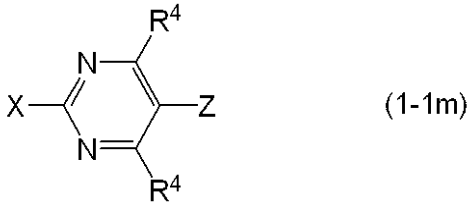
40

50

本発明は第三に、燐光発光性化合物の残基と、下記式(1-1)、(1-2)、(2-1)、(3-1)又は(3-2)で表され、双極子モーメントの大きさが1.0 Debye以上である同一の繰り返し単位が3個以上連続して結合した構造を有する化合物の残基を含む高分子であって、該構造に含まれる任意の連続して結合した2個の繰り返し単位からなる2量体構造の全てについて、該2量体構造の双極子モーメントの大きさ $D_2$ と、該2量体構造を構成する第一の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1a}$ 及び第二の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1b}$ とが、前記式(A)で表される関係を満たす高分子を提供する。

【0010】

本発明は第四に、下記式(1-1m)：



[式中、X及びZはそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $C_6H_5SO_3^-$ 、 $CH_3C_6H_4SO_3^-$ 、又は $-B(OQ^1)_2$ を表す。 $Q^1$ は酸素原子又は1価の炭化水素基を表すか、2個の $Q^1$ が一緒になって環を形成してもよい。2個存在する $Q^1$ は、同一であっても異なってもよい。 $R^4$ は置換されていてもよい炭素数2以上の1価の脂肪族炭化水素基を表す。2個存在する $R^4$ は、同一であっても異なってもよい。]

で表される化合物を提供する。

【0011】

本発明は第五に、前記組成物又は高分子を用いてなる薄膜及び発光素子を提供する。

【0012】

本発明は第六に、前記発光素子を備えた面状光源、表示装置及び照明を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の組成物、高分子(以下、「本発明の組成物等」という)は、得られる発光素子の発光効率が高いものである。また、本発明の組成物等は、緑色～青色の発光において、通常、比較的優れた発光性を有する。これは、本発明の組成物に含まれる化合物、本発明の高分子の最低三重項励起エネルギーが大きいためである。また、最低非占分子軌道(以下、「LUMO」と言う。)のエネルギーレベルも比較的低く、電子が注入し易い。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0015】

<組成物>

本発明の組成物は、

- (1) 燐光発光性化合物、及び  
 (2) 双極子モーメントの大きさが1.0 Debye以上である繰り返し単位が3個以上連続して結合した構造を有する化合物を含む組成物であって、

該構造に含まれる任意の連続して結合した2個の繰り返し単位からなる2量体構造の合計個数(例えば、繰り返し単位 $K^1$ 、 $K^2$ 、 $K^3$ が結合してなる構造であれば、 $K^1-K^2$ の2量体構造、 $K^2-K^3$ の2量体構造の合計2個と数える。)に対して、該2量体構造の双極子モーメントの大きさ $D_2$ と、該2量体構造を構成する第一の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1a}$ 及び第二の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1b}$ とが、下記式(A)：

10

20

30

40

50

$$D_{1a} < D_2 \quad \text{かつ} \quad D_{1b} < D_2 \quad (A)$$

で表される関係を満たす2量体構造の個数の割合が50%以上である組成物である。

【0016】

本発明の組成物は、燐光発光性化合物からの発光を効率よく得るという観点から、

(1) 燐光発光性化合物、及び

(2) 双極子モーメントの大きさが1.0 Debye以上である繰り返し単位が3個以上連続して結合した構造を有する化合物

を含む組成物であって、

該構造に含まれる任意の連続して結合した2個の繰り返し単位からなる2量体構造の全てについて、該2量体構造の双極子モーメントの大きさ $D_2$ と、該2量体構造を構成する第一の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1a}$ 及び第二の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1b}$ とが、前記式(A)で表される関係を満たす組成物であることが好ましい。

10

【0017】

本発明の組成物は、繰り返し単位が方向が制御されたHead-to-Tail(HT)選択性(即ち、繰り返し単位が制御されていることを意味する)を持つ。このHT選択性を持つことにより、隣接する繰り返し単位において、該繰り返し単位に存在してもよい側鎖を構成する原子間での反発が低減するため適度に共役が広がり、さらに、繰り返し単位が有する双極子モーメントを一定の方向に揃えることにもなるため、発光特性、電荷注入輸送性に優れることになる。

20

【0018】

前記化合物において、繰り返し単位が有する双極子モーメントを一定の方向に揃える観点から、下記式(A-1)：

$$D_{1a} < 0.8 \times D_2 \quad \text{かつ} \quad D_{1b} < 0.8 \times D_2 \quad (A-1)$$

で表される関係を満たすことが好ましく、下記式(A-2)：

$$D_{1a} < 0.6 \times D_2 \quad \text{かつ} \quad D_{1b} < 0.6 \times D_2 \quad (A-2)$$

で表される関係を満たすことがより好ましい。

【0019】

本発明の組成物において、前記化合物の最低三重項励起エネルギー( $E_{T_H}$ )と前記燐光発光性化合物の最低三重項励起エネルギー( $E_{T_G}$ )とは、発光効率の観点から、下記式(B')：

$$E_{T_H} > E_{T_G} - 0.2 \quad (\text{eV}) \quad (B')$$

で表される関係を満たすことが好ましく、下記式(B)：

$$E_{T_H} > E_{T_G} \quad (B)$$

で表される関係を満たすことがより好ましく、下記式(B1)：

$$E_{T_H} > E_{T_G} + 0.1 \quad (\text{eV}) \quad (B1)$$

で表される関係を満たすことがさらに好ましく、下記式(B2)：

$$E_{T_H} > E_{T_G} + 0.2 \quad (\text{eV}) \quad (B2)$$

で表される関係を満たすことが特に好ましい。

30

【0020】

- 化合物 -

前記化合物は、繰り返し単位が3個以上連続して結合した構造を有するが、発光特性や電荷注入輸送性の観点から、繰り返し単位が5個以上連続して結合した構造を有することが好ましく、繰り返し単位が7個以上連続して結合した構造を有することがより好ましい。

40

【0021】

前記繰り返し単位が3個以上連続して結合した構造において、該繰り返し単位は、1種のみからなるものでも、2種以上からなるものでもよいが、化合物の合成の観点からは、1~3種からなるものが好ましく、1種又は2種からなるものがより好ましく、1種のみからなるものが特に好ましい。

50

## 【0022】

前記化合物は、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよいが、通常、高分子化合物である。ここで、高分子化合物とは、ポリスチレン換算の重量平均分子量が、 $3 \times 10^2$ 以上の化合物を意味する。なお、前記化合物が高分子化合物である場合、そのポリスチレン換算の重量平均分子量は、 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^7$ が好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ がより好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ が特に好ましい。

## 【0023】

本明細書において、前記双極子モーメントの大きさは、計算科学的手法により算出した値を用いる。具体的には、量子化学計算プログラムMOPAC2002 Version 1.5 (Fujiitsu)を用いて、AM1法により、繰り返し単位が1個の構造(即ち、第一の繰り返し単位のみ、又は第二の繰り返し単位のみ)、及び繰り返し単位が2個連続して結合した構造(即ち、2量体構造)について構造最適化し、それぞれの構造における双極子モーメントの大きさ( $D_{1a}$ 、 $D_{1b}$ 、 $D_2$ )を算出する。その際、双極子モーメントの大きさの計算に用いる前記各構造の末端は水素原子として計算する。

10

## 【0024】

前記化合物において、前記繰り返し単位は、ヘテロ原子を2個以上含む複素環基であることが好ましく、ヘテロ原子としての窒素原子を2個以上含む複素環基であることがより好ましい。前記複素環基は、単環であっても縮合環であってもよいが、好ましくは単環であり、より好ましくは6員環である。また、前記複素環基としては、芳香族複素環基が好ましい。前記複素環基とは、複素環式化合物から1個以上の水素原子を取り除いた残りの原子団を意味する。

20

## 【0025】

前記化合物において、前記構造に含まれる任意の連続して結合した2個の繰り返し単位からなる2量体構造の合計個数に対して、前記2量体構造の双極子モーメントの大きさ $D_2$ と、前記2量体構造を構成する第一の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1a}$ 及び第二の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1b}$ とが、前記式(A)で表される関係を満たす2量体構造の個数の割合は、50~100%であることが好ましく、60~100%であることがより好ましく、80~100%であることがさらに好ましく、100%であることが特に好ましい。

## 【0026】

前記化合物は、緑色~青色の発光において優れた発光性を有するためには、その最低三重項励起エネルギー(以下、「 $T_1$ エネルギー」と言う。)は、好ましくは2.7 eV以上であり、より好ましくは2.9 eV以上であり、さらに好ましくは3.0 eV以上であり、特に好ましくは3.1 eV以上であり、とりわけ好ましくは3.2 eV以上である。また、通常、上限は4.0 eVである。

30

## 【0027】

前記化合物は、電子注入性の観点から、LUMOのエネルギーレベルの絶対値が、好ましくは1.5 eV以上であり、より好ましくは1.7 eV以上であり、さらに好ましくは1.9 eV以上であり、特に好ましくは2.0 eV以上であり、とりわけ好ましくは2.2 eV以上である。また、通常、上限は4.0 eVである。

40

## 【0028】

本明細書において、 $T_1$ エネルギー及びLUMOのエネルギーレベルの絶対値は、計算科学的手法にて算出した値を用いる。計算科学的手法としては、量子化学計算プログラムGaussian03を用い、HF(Hartree-Fock)法により、基底状態の構造最適化を行い、該最適化された構造において、B3P86レベルの時間依存密度汎関数法を用いて、 $T_1$ エネルギー及びLUMOのエネルギーを算出する。その際、基底関数として6-31g\*を用いる。但し、基底関数として6-31g\*が使えない原子の場合には、LANL2DZを用いる。

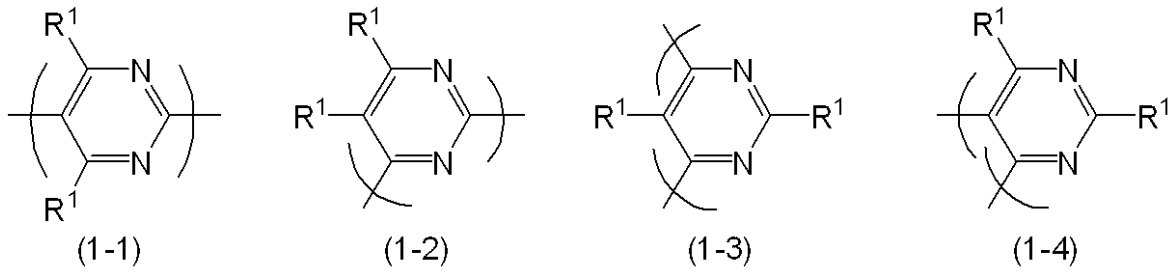
## 【0029】

前記化合物において、前記繰り返し単位は、下記式(1-1)、(1-2)、(1-3

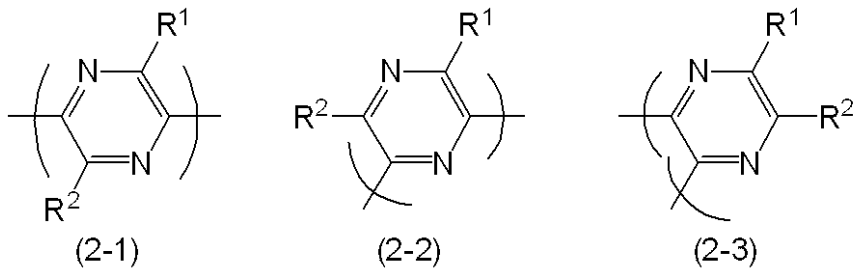
50

)、(1-4)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3-1)、(3-2)、(3-3) (以下、「前記式(1-1)~(3-3)」と言うことがある。)からなる群から選ばれる式で表される繰り返し単位であることが好ましい。

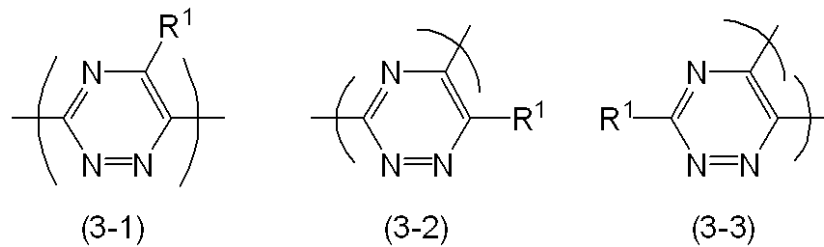
## 【0030】



10



20



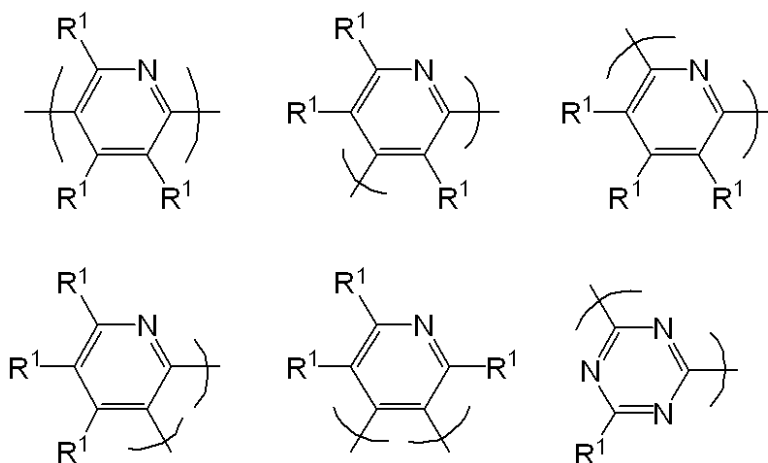
[式中、 $R^1$ は水素原子又は1価の基を表す。 $R^1$ が2個存在する場合には、少なくとも1個は1価の基である。 $R^1$ が2個存在する場合には、それらは同一であっても異なってもよい。 $R^2$ は1価の基を表す。但し、式(2-1)、(2-2)、(2-3)中、 $R^1$ 及び $R^2$ がいずれも1価の基を表す場合には、それらは異なる1価の基を表す。]

30

## 【0031】

前記繰り返し単位は、以下の式で表される繰り返し単位であることも好ましい。

## 【0032】



40

[式中、 $R^1$ は前記と同じ意味を有する。]

## 【0033】

前記繰り返し単位は、 $T_1$ エネルギー又はLUMOエネルギーの観点から、前記式(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3-1)、(3-2)、(3-3)からなる群から選ばれる式で表される繰り返し単位

50

が好ましく、前記式(1-1)、(1-2)、(1-3)、(2-1)、(2-2)、(3-1)、(3-2)からなる群から選ばれる式で表される繰り返し単位がより好ましく、前記式(1-1)、(1-2)、(2-1)、(3-1)、(3-2)からなる群から選ばれる式で表される繰り返し単位がさらに好ましい。

【0034】

前記式(1-1)~(3-3)において、 $R^1$ 、 $R^2$ で表される1価の基としては、例えば、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、置換基を有していてもよい1価の複素環基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、置換カルボキシル基、シアノ基が挙げられ、好ましくは、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基であり、より好ましくは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基であり、特に好ましくは置換基を有してもよいアルキル基である。なお、N価の複素環基(Nは1又は2)とは、複素環式化合物からN個の水素原子を取り除いてなるものであり、本明細書において、同様である。なお、N価の複素環基としては、N価の芳香族複素環基が好ましい。

10

20

【0035】

前記置換基を有してもよいアルキル基の炭素数は、溶解性の観点からは、1~50が好ましく、1~20がより好ましく、1~12がさらに好ましく、2~10が特に好ましく、4~8がとりわけ好ましい。なお、これらの炭素数は、置換基の炭素数は含まない。前記アルキル基としては、例えば、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、*iso*-ペンチル基、*neo*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、メンチル基、ピナニル基、ビスクロヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基が挙げられる。

【0036】

前記 $R^1$ 及び $R^2$ で表される1価の基は、水素原子以外の原子の総数が、3以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましく、7以上であることが特に好ましい。

30

【0037】

なお、前記式(1-1a)で表される2価の基を有する化合物を用いると、以上で述べた双極子モーメントの要件を全て満たすことになる。

【0038】

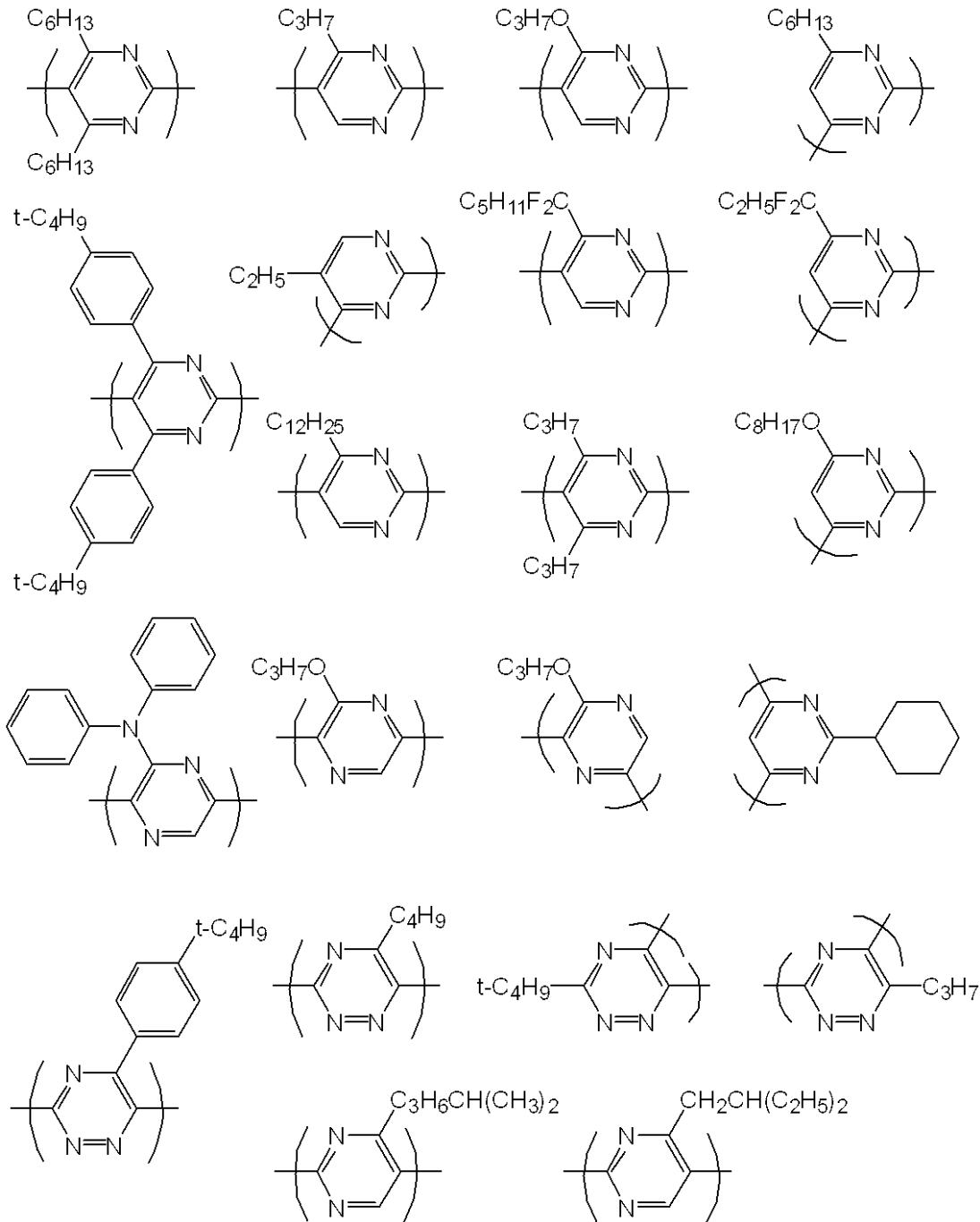
前記式(1-1a)において、 $R^{3a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{3c}$ で表される、置換されていてもよい1価の炭化水素基は、鎖状であっても環状であってもよい。環状である場合には、芳香族化合物基であっても脂環式化合物基であってもよいが、好ましくは、アルキル基、アリール基である。前記アルキル基の炭素数は、3以上が好ましく、4以上がより好ましく、6以上が特に好ましい。

40

【0039】

前記繰り返し単位としては、以下の式で表される繰り返し単位が挙げられる。

【0040】



10

20

30

## 【0041】

前記化合物が、前記式(1-1)~(3-3)のいずれかで表される繰り返し単位が3個以上連続して結合した構造を有する化合物である場合には、該構造に隣接する部分構造(該部分構造は、少なくとも2個の共役電子を有する)が1個以上存在することが好ましい。前記構造と、該構造に隣接する部分構造との間の2面角は、好ましくは $30^\circ$ 以上であり、より好ましくは $40^\circ$ 以上であり、さらに好ましくは $50^\circ$ 以上であり、特に好ましくは $60^\circ$ 以上である。

40

## 【0042】

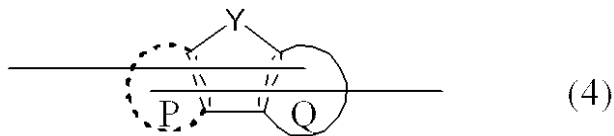
本明細書において、2面角とは、基底状態における最適化構造から算出される角度を意味する。2面角は、例えば、前記式(1-1)~(3-3)のいずれかで表される繰り返し単位において結合位置にある炭素原子( $a_1$ )と $a_1$ に隣接する炭素原子又は窒素原子( $a_2$ )、及び該構造と結合している部分構造の結合位置にある原子( $a_3$ )と $a_3$ に隣接する原子( $a_4$ )で定義される。ここで、原子( $a_2$ )又は原子( $a_4$ )が複数選択可能な場合は、すべての場合について2面角を算出し、その中で絶対値が最低の値( $180^\circ$ 以下

50

である)を2面角とする。原子( $a_3$ )及び( $a_4$ )は共役電子を有する原子であり、好ましくは、炭素原子、窒素原子、珪素原子、リン原子である。本明細書においては、例えば、前記式(1-1)~(3-3)のいずれかで表される繰り返し単位とそれと結合している部分構造から構成される構造における計算科学的手法により求められる最適化構造(即ち、該構造の生成エネルギーが最小となる構造)から算出する。ここで計算科学的手法とは、 $T_1$ エネルギー及びLUMOのエネルギーの算出と同じ方法であり、HF法により構造最適化する。

【0043】

前記化合物は、前記式(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(3-1)、(3-2)、(3-3)からなる群から選ばれ  
10  
る式で表される繰り返し単位に加えて、芳香環、ヘテロ原子を有する5員環以上の複素環、及び下記式(4)：



で表される構造からなる群から選ばれる少なくとも一種の構造を含む繰り返し単位を有していてもよい。

【0044】

前記式(4)で表される構造は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリー  
ル基、アルケニル基、アルキニル基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アリールアル  
キル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリー  
ルアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、  
アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、カルバモイル基、酸イミド基、1価の複素環基  
、カルボキシル基、置換カルボキシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有  
していてもよい。この置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ア  
リール基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキ  
シ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ  
基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ  
基、イミン残基、カルバモイル基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カ  
ルボキシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基が好ましい。

【0045】

前記式(4)中、P環及びQ環はそれぞれ独立に芳香環を表すが、P環は存在してもし  
なくてもよい。2本の結合手は、P環が存在する場合は、それぞれP環又はQ環上に存在  
し、P環が存在しない場合は、それぞれYを含む5員環若しくは6員環上又はQ環上に存  
在する。また、前記P環、Q環、Yを含む5員環若しくは6員環上に、アルキル基、アル  
コキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリーロキシ  
基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチ  
オ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル  
基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、カルバモイ  
ル基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基及びシアノ基  
からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい。この置換基としては、アルキル基、  
アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリーロキシ基、アリールチオ基、ア  
リールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケ  
ニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハ  
ロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、カルバモイル基、酸イミド基、1  
価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基及びシアノ基からなる群から選ば  
れる置換基が好ましい。Yは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-B(R^0)-$ 、 $-Si(R^2)(R^3)-$ 、 $-P(R^4)-$ 、 $-P(R^5)(=O)-$ 、 $-C(R^6)(R^7)-$ 、 $-N(R^8)-$   
40  
50

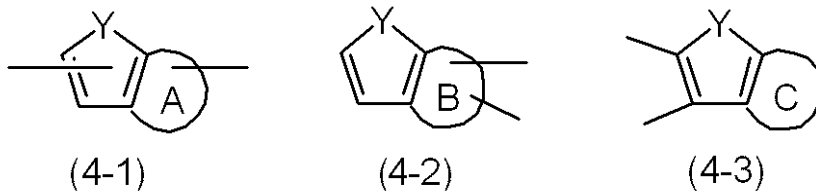
、 $-C(R^9)(R^{10})-C(R^{11})(R^{12})-$ 、 $-O-C(R^{13})(R^{14})-$ 、 $-S-C(R^{15})(R^{16})-$ 、 $-N-C(R^{17})(R^{18})-$ 、 $-Si(R^{19})(R^{20})-C(R^{21})(R^{22})-$ 、 $-Si(R^{23})(R^{24})-Si(R^{25})(R^{26})-$ 、 $-C(R^{27})=C(R^{28})-$ 、 $-N=C(R^{29})-$ 、又は $-Si(R^{30})=C(R^{31})-$ を表す。ここで、 $R^0$ 及び $R^2 \sim R^{31}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基又はハロゲン原子を表す。この中では、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基、ハロゲン原子が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、1価の複素環基よりも好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、1価の複素環基がさらに好ましく、アルキル基、アリール基が特に好ましい。

10

## 【0046】

前記式(4)で表される構造としては、下記式(4-1)、(4-2)又は(4-3)

20



(式中、A環、B環、及びC環はそれぞれ独立に芳香環を示す。式(4-1)、(4-2)及び(4-3)は、それぞれ、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、カルバモイル基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい。Yは前記と同じ意味を表す。)

30

で表される構造、及び下記式(4-4)又は(4-5)：



40

(式中、D環、E環、F環及びG環はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、カルバモイル基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい芳香環を表す。Yは前記と同じ意味を表す。)

で表される構造が挙げられる。前記式(4-4)、(4-5)中、Yは、炭素原子、窒素

50



キノリン等の芳香環から  $n'$  個 ( $n'$  は 2 又は 3 である。) の水素原子を結合手に置き換えてなる基が挙げられる。

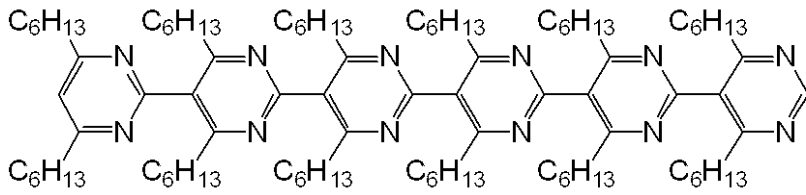
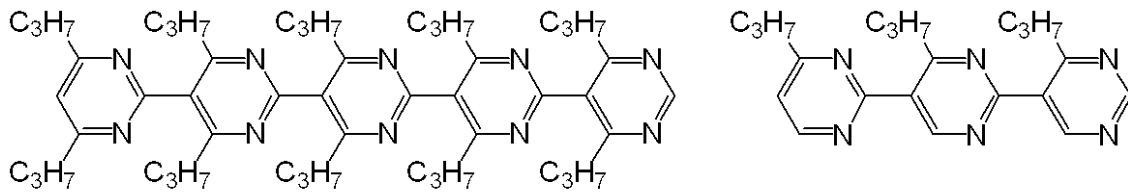
【 0 0 5 4 】

前記化合物において、上述で説明した各繰り返し単位は、それぞれ、一種単独で有していても二種以上を組み合わせ有していてもよい。

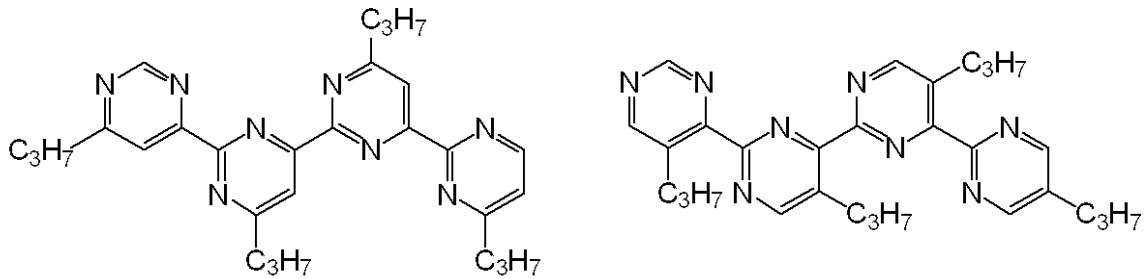
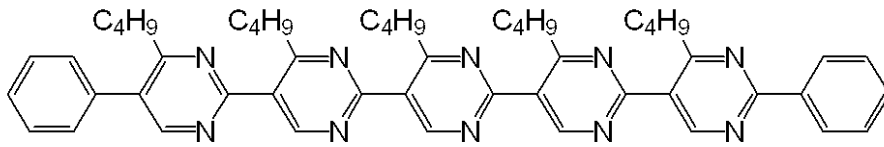
【 0 0 5 5 】

前記化合物としては、以下の式で表される化合物が挙げられる。

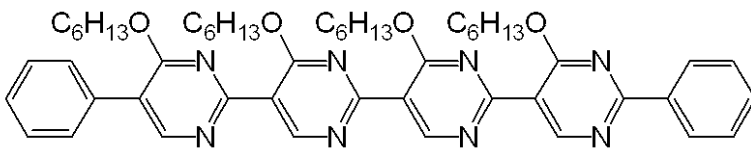
【 0 0 5 6 】



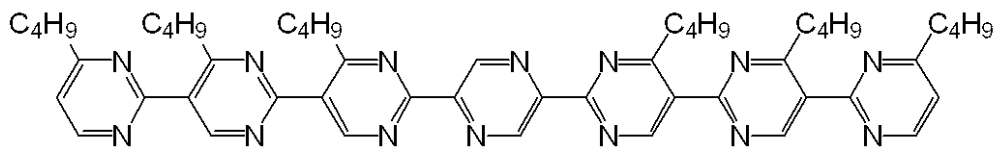
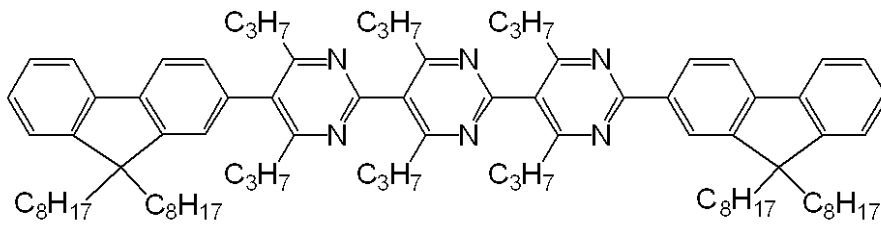
10



20

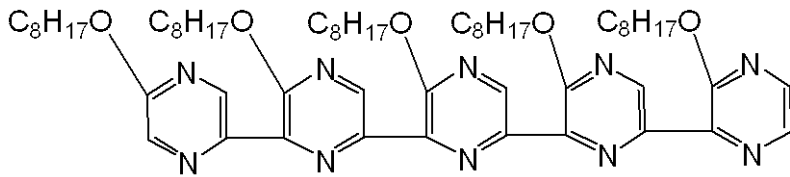
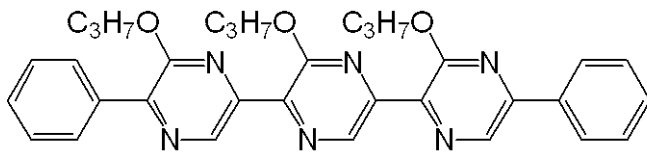


30

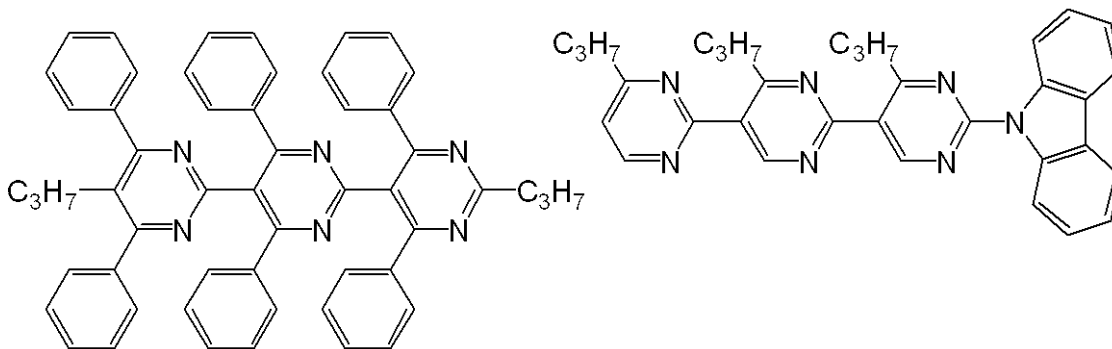
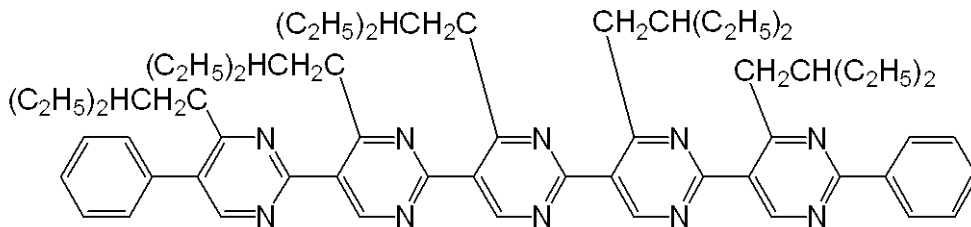


40

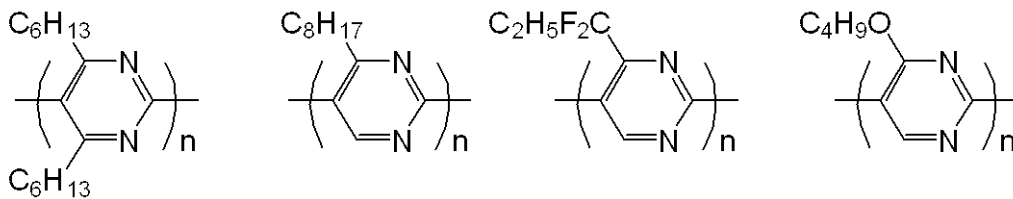
【 0 0 5 7 】



10



20



30

(式中、 $n$ は重合度を表す。)

【0058】

- 化合物の合成方法 -

前記化合物は、如何なる方法で合成してもよいが、例えば、下記式(M-1)：



[式中、 $Ar$ は前記繰り返し単位に対応する2価の基であり、 $X$ 及び $Z$ はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $CF_3SO_3-$ 、 $CH_3SO_3-$ 、 $C_6H_5SO_3-$ 、 $C_6H_4SO_3-$ 、又は $-B(OQ^1)_2$ を表す。 $Q^1$ は水素原子又は1価の炭化水素基を表すか、2個の $Q^1$ が一緒になって環を形成してもよい。2個の $Q^1$ は同一であっても異なってもよい。]

40

で表される化合物を、金属触媒の存在下で重合することを含む方法により合成することができる。

【0059】

前記式(M-1)中、 $X$ 、 $Z$ は、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又は $-B(OQ^1)_2$ である。 $X$ と $Z$ との組み合わせとしては、 $X$ と $Z$ とが異なる組み合わせが好ましく、順不同で、塩素原子と臭素原子との組み合わせ、塩素原子とヨウ素原子との組み合

50

わせ、臭素原子とヨウ素原子との組み合わせ、臭素原子と - B(OQ<sup>1</sup>)<sub>2</sub>との組み合わせ、ヨウ素原子と - B(OQ<sup>1</sup>)<sub>2</sub>との組み合わせがより好ましく、塩素原子と臭素原子との組み合わせ、塩素原子とヨウ素原子との組み合わせ、臭素原子とヨウ素原子との組み合わせがさらに好ましい。

【0060】

前記 - B(OQ<sup>1</sup>)<sub>2</sub>中のQ<sup>1</sup>で表される1価の炭化水素基としては、アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ノニル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が特に好ましい。2個のQ<sup>1</sup>が一緒になって環を形成する場合には、2個のQ<sup>1</sup>からなる炭化水素基(即ち、2価の炭化水素基)として、1, 2 - エチレン基、1, 1, 2, 2 - テトラメチル - 1, 2 - エチレン基、1, 3 - プロピレン基、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロピレン基、1, 2 - フェニレン基が挙げられる。

10

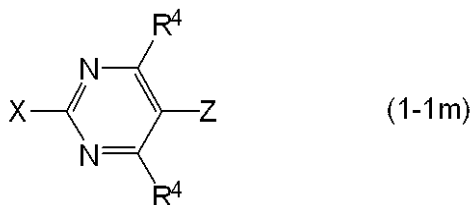
【0061】

前記重合する方法は、X及びZの組み合わせによって異なる。X及びZの組み合わせが、塩素原子と臭素原子との組み合わせ、塩素原子とヨウ素原子との組み合わせ、又は臭素原子とヨウ素原子との組み合わせである場合には、金属触媒としてニッケル錯体を用いた熊田重合が好ましく、臭素原子と - B(OQ<sup>1</sup>)<sub>2</sub>との組み合わせ、又はヨウ素原子 - B(OQ<sup>1</sup>)<sub>2</sub>との組み合わせの場合には、金属触媒としてパラジウム錯体を用いた鈴木重合が好ましい。

【0062】

20

前記化合物の合成には、下記式(1-1m)：



[式中、X及びZは、前記と同じ意味を有する。R<sup>4</sup>は置換されていてもよい炭素数2以上の1価の脂肪族炭化水素基を表す。2個存在するR<sup>4</sup>は、同一であっても異なってもよい。]

30

で表される化合物が有用である。

【0063】

前記式(1-1m)中、R<sup>4</sup>で表される1価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、ドコシル基等の炭素数1~50のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロノニル基、シクロドデシル基、ノルボニル基、アダマンチル基等の炭素数3~50の環状飽和ヒドロカルビル基；エテニル基、プロベニル基、3-ブテニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基、2-ノネニル基、2-ドデセニル基等の炭素数2~50のアルケニル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、4-フェニルフェニル基等の炭素数6~50のアリール基；フェニルメチル基、1-フェニレンエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニル-1-プロピル基、1-フェニル-2-プロピル基、2-フェニル-2-プロピル基、3-フェニル-1-プロピル基、4-フェニル-1-ブチル基、5-フェニル-1-ペンチル基、6-フェニル-1-ヘキシル基等の炭素数7~50のアラルキル基が挙げられる。なお、R<sup>4</sup>で表される1価の脂肪族炭化水素基の炭素数は、好ましくは2~20であり、より好ましくは3~18であり、特に好ましくは3~

40

50

13である。

【0064】

前記熊田重合では、まず、溶媒中の前記式(M-1)で表される化合物に、マグネシウムを加えて加熱するか、メチルマグネシウムクロライド、イソプロピルマグネシウムクロライド等のアルキルマグネシウムクロライドを加えて攪拌することによって、下記式(M-2)で表される化合物、又は下記式(M-3)で表される化合物を合成することができる。



(式中、X、Z及びArは、前記と同じ意味を有する。)

10

【0065】

発光効率をより優れたものとする観点から、前記式(M-2)で表される化合物と前記式(M-3)で表される化合物のいずれか一方が他方に対して4等量以上の比で生成することが好ましく、8等量以上の比で生成することがより好ましく、12等量以上の比で生成することがさらに好ましく、16等量以上の比で生成することが特に好ましい。

【0066】

次いで、前記式(M-2)で表される化合物、及び/又は前記式(M-3)で表される化合物に適切な触媒を加えることによって、目的の化合物を得ることができる。適切な触媒としては、例えば、Chem. Rev. 102, 1359 (2002)に記載された錯体のうち、下記式で表される配位子を含む銅錯体、パラジウム錯体、ニッケル錯体が挙げられる。

20

【0067】



e」はメチル、「Et」はエチル、「t-Bu」はtert-ブチル、「Cy」はシクロヘキシル、「dppb」は1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、「dppe」は1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、「dppp」は1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、「BINAP」は2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ピナフチルを表す。

#### 【0069】

前記重合反応において、生成する金属錯体の存在下に前記の適切な触媒を加えると、2個の分子における-X又は-Zと-MgClとで反応が起こり、繰り返し単位間の結合が生成される。これが連続的に起こることによって、前記化合物が得られる。

#### 【0070】

前記重合反応により得られる化合物におけるHT結合の選択性(規則性)は、前記の適切な触媒の生成選択性と、各々の反応性の差によって決まると考えられることから、HT結合の割合が十分に高い化合物を得るためには、

- (1) 前記式(M-2)で表される化合物、及び前記式(M-3)で表される化合物の一方のみが選択的に生成すること、
  - (2) 前記式(M-2)で表される化合物、又は前記式(M-3)で表される化合物の前記の適切な触媒が介在した反応の反応性の差が大きいこと、
- の少なくとも一方を満たすことが好ましい。

#### 【0071】

前記鈴木重合では、適切な触媒を加えることで、目的の化合物を得ることができる。適切な触媒としては、前記配位子を含む銅錯体、パラジウム錯体、ニッケル錯体等が挙げられる。

#### 【0072】

前記重合反応において、生成する有機金属錯体の存在下に前記の適切な触媒を加えると、2個の分子における-Xと-Zとで反応が起こり、該繰り返し単位間の結合が生成される。これが連続的に起こることによって、前記化合物が得られる。

#### 【0073】

前記重合反応で用いる溶媒としては、副反応が起こりにくい非プロトン性溶媒、無極性溶媒が好ましく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘプタン、シクロヘキサン等の鎖状及び環状の脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキサン、テトラヒドロフラン(以下、「THF」と言う。)、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物類が挙げられる。反応溶媒としては、芳香族炭化水素系、ハロゲン化炭化水素、ニトリル類、エーテル類及びニトロ化合物類が好ましい。該溶媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

#### 【0074】

- 燐光発光性化合物 -

前記燐光発光性化合物としては、三重項発光錯体等の公知の化合物、例えば、従来から低分子系の有機EL素子用発光性材料として利用されてきた化合物が挙げられる。前記燐光発光性化合物は、例えば、Nature, (1998), 395, 151、Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4、Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105(Organic Light-Emitting Materials and Devices I V), 119、J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304、Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596、Syn. Met., (1998), 94(1), 103、Syn. Met., (1999), 99(2), 1361、Adv. Mater., (1999), 11(10), 852、Inorg. Chem., (2003), 42, 8609、Inorg. Chem., (2004), 43, 6513、Journal of the SID 11/1, 161 (2003)、WO2002/066552、WO2004/020504、WO2004/020448に開示されている。前記燐光発光性化合物としては、金属錯体のHOMOにおける、中心金属の最外殻d軌道の軌道係数の2乗の和が、全原子軌道係数の2乗の和において占める割合が1/3以上であることが、高発光効率を得る観点で好ましく、中心金属が第6周期に属する遷移金属であるオルトメタル化錯体等が挙げら

10

20

30

40

50

れる。

【0075】

前記三重項発光錯体の中心金属としては、通常、原子番号50以上の原子で、該錯体にスピン-軌道相互作用があり、一重項状態と三重項状態間の項間交差を起こし得る金属であればよく、好ましくは、金、白金、イリジウム、オスミウム、レニウム、タングステン、ユーロピウム、テルビウム、ツリウム、ディスプロシウム、サマリウム、プラセオジウム、ガドリニウム、イッテルビウムの原子であり、より好ましくは、金、白金、イリジウム、オスミウム、レニウム、タングステンの原子であり、さらに好ましくは、金、白金、イリジウム、オスミウム、レニウムの原子であり、特に好ましくは、金、白金、イリジウム、レニウムの原子であり、とりわけ好ましくは、白金、イリジウムの原子である。

10

【0076】

前記三重項発光錯体の配位子としては、例えば、8-キノリノール及びその誘導体、ベンゾキノリノール及びその誘導体、2-フェニル-ピリジン及びその誘導体が挙げられる。

【0077】

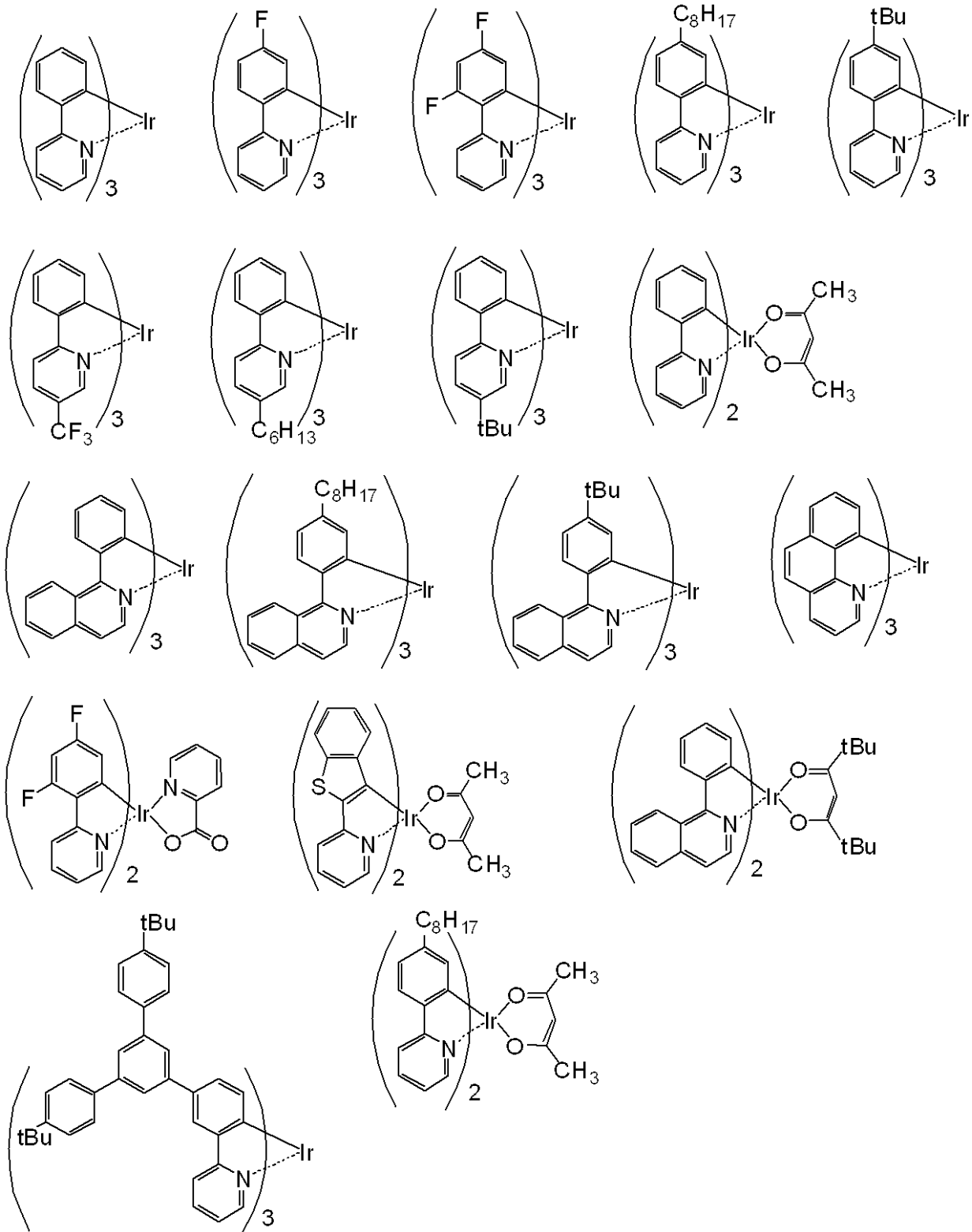
前記燐光発光性化合物は、溶解性の観点から、アルキル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリアル基、置換基を有していてもよいヘテロアリアル基等の置換基を有する化合物であることが好ましい。さらに、該置換基は、水素原子以外の原子の総数が3以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましく、7以上であることがさらに好ましく、10以上であることが特に好ましい。また、該置換基は、各配位子に少なくとも1個存在することが好ましく、該置換基の種類は、配位子毎に同一であっても異なってもよい。

20

【0078】

前記燐光発光性化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

【0079】



10

20

30

40

【0080】

本発明の組成物における前記燐光発光性化合物の割合は、前記双極子モーメントの大きさが1.0 Debye以上である繰り返しが3個以上連続して結合した構造を有する化合物の量を100重量部としたとき、通常、0.01~80重量部であり、好ましくは0.1~30重量部であり、より好ましくは0.1~15重量部であり、特に好ましくは0.1~10重量部である。

【0081】

なお、本発明の組成物において、前記双極子モーメントの大きさが1.0 Debye以

50

上である繰り返しが3個以上連続して結合した構造を有する化合物、前記燐光発光性化合物は、各々、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0082】

本発明の組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、正孔輸送材料、電子輸送材料、酸化防止剤等を含んでもよい。

【0083】

前記正孔輸送材料としては、例えば、有機EL素子の正孔輸送材料として公知の芳香族アミン、カルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体が挙げられる。

【0084】

前記電子輸送材料としては、有機EL素子の電子輸送材料として公知のオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体が挙げられる。

10

【0085】

< 薄膜 >

本発明の組成物等を用いて、発光性薄膜、導電性薄膜、有機半導体薄膜等の薄膜を作製することができる。有機半導体薄膜は、電子移動度又は正孔移動度のいずれか大きいほうが、 $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} / \text{秒}$ 以上であることが好ましい。また、有機半導体薄膜は、有機太陽電池、有機トランジスタ等に用いることができる。

20

【0086】

本発明の薄膜は、本発明の組成物等からなる薄膜を形成することにより得られる。薄膜の作製には、例えば、溶液の塗布、蒸着、転写等を用いることができる。溶液の塗布には、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法等を用いればよい。

【0087】

溶媒としては、組成物を溶解又は均一に分散できるものが好ましい。該溶媒としては、塩素系溶媒（クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン等）、エーテル系溶媒（テトラヒドロフラン、ジオキサン等）、芳香族炭化水素系溶媒（トルエン、キシレン等）、脂肪族炭化水素系溶媒（シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等）、ケトン系溶媒（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等）、エステル系溶媒（酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等）、多価アルコール及びその誘導体（エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジメトキシエタン、プロピレングリコール、ジエトキシメタン、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、1,2-ヘキサジオール等）、アルコール系溶媒（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール等）、スルホキシド系溶媒（ジメチルスルホキシド等）、アミド系溶媒（N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等）が例示され、これらの中から選択して用いることができる。また、これらの有機溶媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

30

40

【0088】

インクジェット印刷法を用いる場合には、ヘッドからの吐出性、ばらつき等の改善のために、溶液中の溶媒の選択、添加剤として公知の方法を用いることができる。この場合、溶液の粘度が、25において1~100 mPa・sであることが好ましい。また、あまり蒸発が著しいとヘッドから吐出を繰り返すことが難しくなる傾向がある。前記のような

50

観点で、用いられる好ましい溶媒としては、例えば、アニソール、ピシクロヘキシル、キシレン、テトラリン、ドデシルベンゼンを含む単独又は混合の溶媒が挙げられる。一般的には、複数の溶媒を混合する方法、組成物の溶液中での濃度を調整する方法等によって用いた組成物に合ったインクジェット印刷用の溶液を得ることができる。

【0089】

<高分子>

本発明の高分子は、燐光発光性化合物の残基と、前記式(1-1)~(3-3)、特に前記式(1-1)、(1-2)、(2-1)、(3-1)又は(3-2)で表され、双極子モーメントの大きさが1.0 Debye以上である同一の繰り返し単位が3個以上連続して結合した構造を有する化合物の残基とを含む高分子であって、該構造に含まれる任意の連続して結合した2個の繰り返し単位からなる2量体構造の全てについて、該2量体構造の双極子モーメントの大きさ $D_2$ と、該2量体構造を構成する第一の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1a}$ 及び第二の繰り返し単位の双極子モーメントの大きさ $D_{1b}$ とが、前記式(A)で表される関係を満たす高分子である。本発明の高分子において、前記燐光発光性化合物の残基は、主鎖、側鎖、末端のいずれに存在していてもよい。

10

【0090】

<発光素子>

次に、本発明の発光素子について説明する。

本発明の発光素子は、本発明の組成物等を用いてなるものであり、通常、陽極及び陰極からなる電極間に設けられた層のうち、少なくとも1層に本発明の組成物等を含むが、該層が発光層であり、かつ、前記発光性薄膜の形態で本発明の組成物等を含むことが好ましい。また、発光効率、耐久性等の性能を向上させる観点から、他の機能を有する層を含んでいてもよい。このような層としては、例えば、電荷輸送層(即ち、正孔輸送層、電子輸送層)、電荷阻止層(即ち、正孔阻止層、電子阻止層)、電荷注入層(即ち、正孔注入層、電子注入層)、バッファ層が挙げられる。なお、本発明の発光素子において、発光層、電荷輸送層、電荷阻止層、電荷注入層、バッファ層等は、各々、一層からなるものでも二層以上からなるものでもよい。

20

【0091】

前記発光層は、発光する機能を有する層である。前記正孔輸送層は、正孔を輸送する機能を有する層である。前記電子輸送層は、電子を輸送する機能を有する層である。これら電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と言う。また、電荷阻止層は、正孔又は電子を発光層に閉じ込める機能を有する層であり、電子を輸送し、かつ正孔を閉じ込める層を正孔阻止層と言ひ、正孔を輸送し、かつ電子を閉じ込める層を電子阻止層と言う。前記バッファ層としては、陽極に隣接して導電性高分子を含む層が挙げられる。

30

【0092】

本発明の発光素子の構造としては、以下のa)~q)の構造が挙げられる。

- a) 陽極 / 発光層 / 陰極
- b) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- c) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- d) 陽極 / 発光層 / 正孔阻止層 / 陰極
- e) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- f) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 陰極
- g) 陽極 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- h) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- i) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- j) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- k) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- l) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- m) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極
- n) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極

40

50

o) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極  
 p) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極  
 q) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極  
 (ここで、/は各層が隣接して積層されていることを示す。以下、同じである。なお、発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。)

【0093】

本発明の発光素子が正孔輸送層を有する場合(通常、正孔輸送層は、正孔輸送材料を含有する)、正孔輸送材料としては、例えば、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフエン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)及びその誘導体等の高分子正孔輸送材料が挙げられ、さらに、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されている材料も挙げられる。

10

【0094】

本発明の発光素子が電子輸送層を有する場合(通常、電子輸送層は、電子輸送材料を含有する)、電子輸送材料としては、例えば、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体が挙げられる。

20

【0095】

前記正孔輸送層及び電子輸送層の膜厚は、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよく、通常、1nm~1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0096】

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有する層は、特に電荷注入層と呼ばれることがある。

30

【0097】

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は絶縁層(通常、平均膜厚で0.5nm~4nmであり、以下、同じである。)を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

【0098】

積層する層の順番や数、及び各層の厚さは、発光効率や素子寿命を勘案して選択することができる。

【0099】

前記電荷注入層としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層等が挙げられる。

40

【0100】

前記電荷注入層に用いる材料としては、電極や隣接する層の材料との関係で選択すればよく、例えば、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフエン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖又は側鎖に含む重合体等の導電性高分子、金属フタロシアニン(銅フ

50

タロシアニン等)、カーボンが挙げられる。

【0101】

前記絶縁層は、電荷注入を容易にする機能を有する。前記絶縁層の材料としては、例えば、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料が挙げられる。前記絶縁層を設けた発光素子としては、例えば、陰極に隣接して絶縁層を設けた発光素子、陽極に隣接して絶縁層を設けた発光素子が挙げられる。

【0102】

本発明の発光素子は、通常、基板上に形成される。前記基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン等の基板が挙げられる。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明又は半透明であることが好ましい。

10

【0103】

本発明の発光素子が有する陽極及び陰極の少なくとも一方は、通常、透明又は半透明である。その中でも、陽極側が透明又は半透明であることが好ましい。

【0104】

前記陽極の材料としては、通常、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。前記陽極の材料としては、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド(I TO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性無機化合物を用いて作製された膜(NESA等)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、I TO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。陽極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等の有機の透明導電膜を用いてもよい。なお、陽極を2層以上の積層構造としてもよい。

20

【0105】

前記陰極の材料としては、通常、仕事関数の小さい材料が好ましい。前記陰極の材料としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロビウム、テルビウム、イッテルビウム等の金属、及びそれらのうち2種以上の合金、或いはそれらのうち1種以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1種以上との合金、グラファイト又はグラファイト層間化合物等が用いられる。合金としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金等が挙げられる。なお、陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

30

【0106】

本発明の発光素子は、面状光源、表示装置(セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置、液晶表示装置等)、そのバックライト(前記発光素子をバックライトとして備えた液晶表示装置等)等として用いることができる。

40

【0107】

本発明の発光素子を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極若しくは陰極のいずれか一方、又は両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にON/OFFできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号等を表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をとともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分ける方法や、カラーフィルタ

50

ー又は蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリクス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFT等と組み合わせてアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダー等の表示装置として用いることができる。

【0108】

さらに、前記面状の発光素子は、通常、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、照明（例えば、面状の照明、該照明用の光源）等として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源、照明、表示装置等としても使用できる。

10

【0109】

本発明の組成物等は、有機半導体材料等の半導体材料、発光材料、光学材料、導電性材料（例えば、ドーピングにより適用する。）として用いることもできる。

【実施例】

【0110】

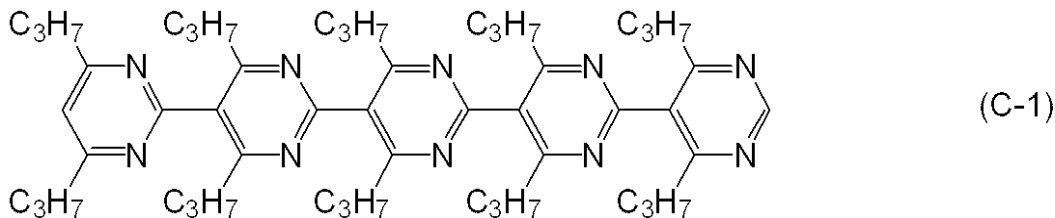
以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0111】

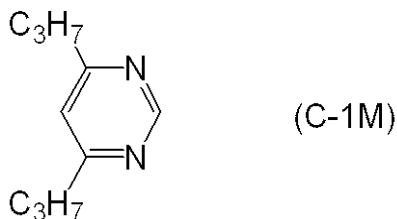
<実施例1>

下記式：

20

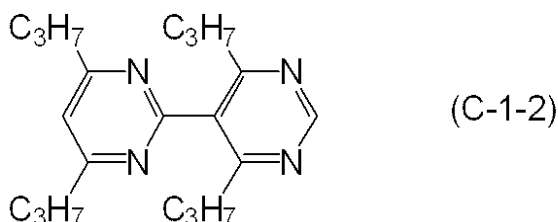


で表される化合物（C-1）において、繰り返し単位の末端を水素原子とした下記式：



30

で表される構造（C-1M）の双極子モーメントの大きさ $D_1$ （ $D_{1a}$ 又は $D_{1b}$ ）は2.3 Debyeであり、下記式：



40

で表される2量体構造（C-1-2）（末端水素原子）の双極子モーメントの大きさ $D_2$ は4.4 Debyeであり、 $D_1 < D_2$ であった。双極子モーメントの計算は、前述の計算科学的手法で実施した。具体的には、前記化合物（C-1）における前記構造（C-1M）、及び前記2量体構造（C-1-2）に対してAM1法により構造最適化を行い、構造最適化された構造における双極子モーメントを算出した。

前記化合物（C-1）の $T_1$ エネルギーは3.7 eVであり、LUMOのエネルギーレベルの絶対値は2.0 eVであった。 $T_1$ エネルギー及びLUMOのエネルギーレベルの

50

値の計算は、前述の計算科学的手法で実施した。具体的には、前記化合物(C-1)に対してHF法により構造最適化した。その際、基底関数としては、6-31G\*を用いた。その後、同一の基底を用い、B3P86レベルの時間依存密度汎関数法により、 $T_1$ エネルギー及びLUMOエネルギーを算出した。

【0112】

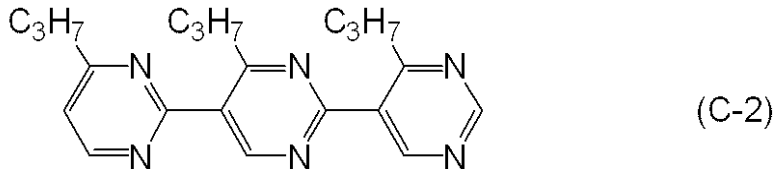
前記化合物(C-1)と燐光発光性化合物とからなる組成物を用いて発光素子を作製すると、発光効率が優れることが確認できる。

【0113】

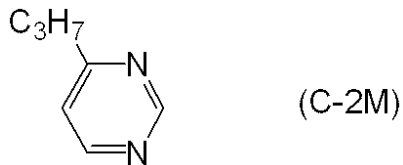
<実施例2>

下記式：

10

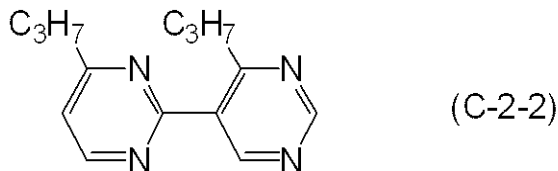


で表される化合物(C-2)において、繰り返し単位の末端を水素原子とした下記式：



20

で表される構造(C-2M)の双極子モーメントの大きさ $D_1$ ( $D_{1a}$ 又は $D_{1b}$ )は2.2 Debyeであり、下記式：



で表される2量体構造(C-2-2)(末端水素原子)の双極子モーメントの大きさ $D_2$ は4.3 Debyeであり、 $D_1 < D_2$ であった。

30

また、前記化合物(C-2)の $T_1$ エネルギーは3.2 eVであり、LUMOのエネルギーレベルの絶対値は2.6 eVであった。

なお、双極子モーメント、 $T_1$ エネルギー及びLUMOエネルギーの値は、実施例1と同様にして算出した。

【0114】

前記化合物(C-2)と燐光発光性化合物とからなる組成物を用いて発光素子を作製すると、発光効率が優れることが確認できる。

【0115】

<実施例3>

・ペンタデカン-7,9-ジオンの合成

40

リチウムアミド12.4 g (498mmol)をメチル-t-ブチルエーテル(MTBE)130 mLに溶かし、オクタン-2-オン32.4 g (253mmol)のMTBE(67 mL)溶液を窒素雰囲気下、35℃で滴下し、1時間攪拌した。次に、そこに、ペンタン酸エチル80.0 g (506mmol)のMTBE(67 mL)溶液を滴下し、35℃で4時間半攪拌した。冷却後、得られた混合液を、氷を加えた濃塩酸に加え、油相を抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥後に濃縮した。得られた濃縮物の精製のために、酢酸銅水溶液を加えて該濃縮物の銅錯体として結晶化させ、MTBEに溶かして硫酸水溶液と混合させて該濃縮物に戻し、油相を抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させて濃縮したところ、ペンタデカン-7,9-ジオンを36.3 g (151mmol)得た。

【0116】

50

・ 4, 6 - ジヘキシルピリミジン - 2 - オールの合成

ペンタデカン - 7, 9 - ジオン 60.0 g (250 mmol) と尿素 30 g (500 mmol) をエタノール 3750 mL に溶かし、窒素雰囲気下で濃塩酸 75 mL 加え、還流するまで徐々に昇温し、18 時間半還流させた。室温まで冷却後、水と酢酸エチルを加えて、油相を抽出し、飽和重曹水、飽和食塩水の順に洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させて濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルカラム (ヘキサン・酢酸エチル) で精製したところ、4, 6 - ジヘキシルピリミジン - 2 - オール 31.2 g を得た。

【0117】

・ 5 - プロモ - 4, 6 - ジヘキシルピリミジン - 2 - オールの合成

4, 6 - ジヘキシルピリミジン - 2 - オール 31.2 g (118 mmol) をジメチルホルムアミド 375 mL に溶かし、N - プロモスクシンイミド 21.0 g (118 mmol) を 3 で加え、2 時間半攪拌した。氷水 500 g を加え、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮した。エタノールで再結晶することにより精製し、シリカゲルカラム (ヘキサン・酢酸エチル) で純度を高めて、5 - プロモ - 4, 6 - ジヘキシルピリミジン - 2 - オールを 8.4 g (24 mmol) 得た。

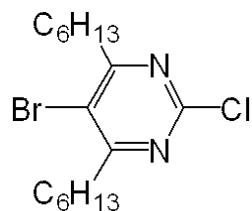
10

【0118】

・ 5 - プロモ - 2 - クロロ - 4, 6 - ジヘキシルピリミジンの合成

5 - プロモ - 4, 6 - ジヘキシルピリミジン - 2 - オール 19.6 g (57.1 mmol) に N, N - ジメチルアニリン 2.8 g (23 mmol) を加え、塩化ホスホリル 40.8 g (266 mmol) を窒素雰囲気下で加え、100 で 2 時間半攪拌した。得られた混合液を室温まで冷却した後に、氷水 200 g を加え、MTBE で抽出し、水、飽和食塩水の順に洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させて、濃縮した。得られた濃縮物をシリカゲルカラム (ヘキサン・酢酸エチル) で精製したところ、下記式：

20



30

で表される 5 - プロモ - 2 - クロロ - 4, 6 - ジヘキシルピリミジンを 20.5 g (56.7 mmol) 得た。

【0119】

< 合成例 >

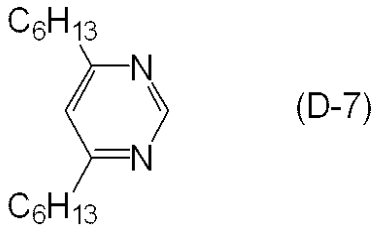
アルゴン雰囲気下、5 - プロモ - 2 - クロロ - 4, 6 - ジヘキシルピリミジン 308mg (0.851 mmol) を脱水 THF 3ml に溶かし、0 に冷却した後、2.0M イソプロピルマグネシウムクロリド THF 溶液 0.46ml (0.92 mmol) を滴下し、2 時間攪拌した。そこに、2.0M イソプロピルマグネシウムクロリド THF 溶液 0.18ml (0.36 mmol) を追加して 1 時間攪拌した後、ニッケル (II) アセチルアセトナート 8.9mg (0.035 mmol) 及び 1, 3 - ビス (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) イミダゾリウムクロリド 10.4mg (0.030 mmol) の脱水 THF 3ml 懸濁液を加えて 60 に昇温し、16 時間攪拌した。得られた混合液を冷却し、蒸留水 1ml を加えた後、ろ過した。得られた沈殿物を、蒸留水、THF の順番に洗浄し、沈殿物を減圧乾燥させることにより、暗褐色を呈する粉末として、HT レジオレギュラーポリ (4, 6 - ジヘキシルピリミジン 2, 5 - ジイル) 34.2mg (収率 16.8%) を得た。

40

得られた HT レジオレギュラーポリ (4, 6 - ジヘキシルピリミジン 2, 5 - ジイル) の重水素化クロロホルム : トリフルオロ酢酸 (容積比で 1 : 1) の混合液中での <sup>1</sup>H - NMR を測定したところ、HT 構造に矛盾しないスペクトルを得ることができた。また、MALDI-TOFMS 測定によって、繰り返し単位の質量の間隔でピークを観測した。

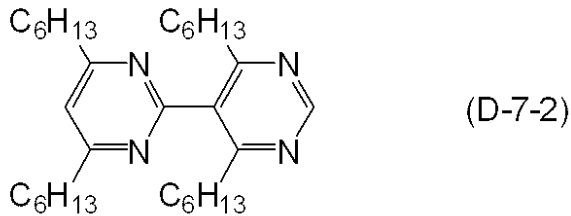
こうして得られた HT レジオレギュラーポリ (4, 6 - ジヘキシルピリミジン) における繰り返し単位において、末端を水素原子とした下記式：

50



で表される構造 ( D - 7 ) の双極子モーメントの大きさ  $D_1$  (  $D_{1a}$  又は  $D_{1b}$  ) は  $2.2 D e b y e$  であり、下記式：

10



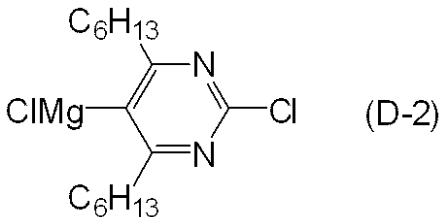
で表される二量体構造 ( D - 7 - 2 ) の双極子モーメントの大きさ  $D_2$  は  $4.3 D e b y e$  であり、 $D_1 < D_2$  であった。

【 0 1 2 0 】

< 参考例 >

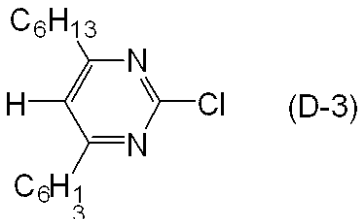
20

アルゴン雰囲気下、5 - プロモ - 2 - クロロ - 4 , 6 - ジヘキシルピリミジン 301mg ( 0.831mmol ) を脱水 T H F 3ml に溶かし、0 に冷却した後、2.0M イソプロピルマグネシウムクロリド T H F 溶液 0.41ml ( 0.82mmol ) を滴下し、70分攪拌した。得られた混合液のマススペクトルを測定すると、5 - プロモ - 2 - クロロ - 4 , 6 - ジヘキシルピリミジンに帰属できるピークと、5 - プロモ - 2 - クロロ - 4 , 6 - ジヘキシルピリミジンとイソプロピルマグネシウムクロリドが反応して生成した下記式：



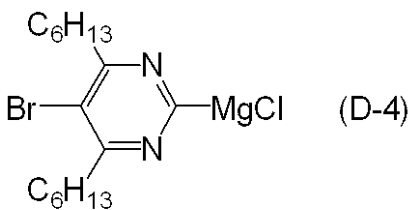
30

で表される化合物 ( D - 2 ) が空気中の水分と反応して生成した下記式：

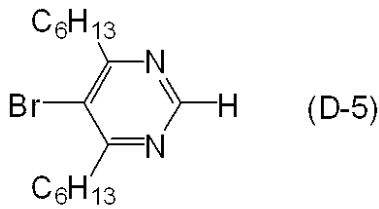


で表される化合物 ( D - 3 ) に帰属できるピークとが認められたが、前記化合物 ( D - 2 ) に対する副生成物である下記式：

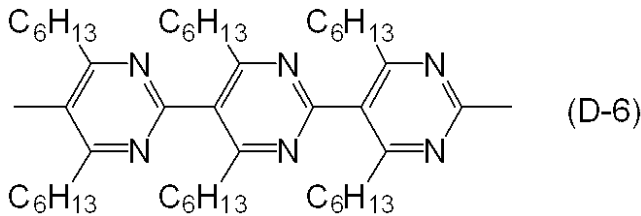
40



で表される化合物 ( D - 4 ) が空気中の水分と反応して生成する下記式：



で表される化合物 (D-5) に帰属できるピークは認められなかった。このことから、反応系中では、5-ブロモ-2-クロロ-4,6-ジヘキシルピリミジンから前記化合物 (D-2) が定量的に生成したことが確認された。即ち、ほぼ同条件の合成例においても、5-ブロモ-2-クロロ-4,6-ジヘキシルピリミジンから前記化合物 (D-2) が定量的に生成し、ニッケル(II)アセチルアセトナート及び1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾリウムクロリドの添加によって、化合物 (D-2) の C1M g 部位と C1 部位とでカップリングが起こり、下記式：

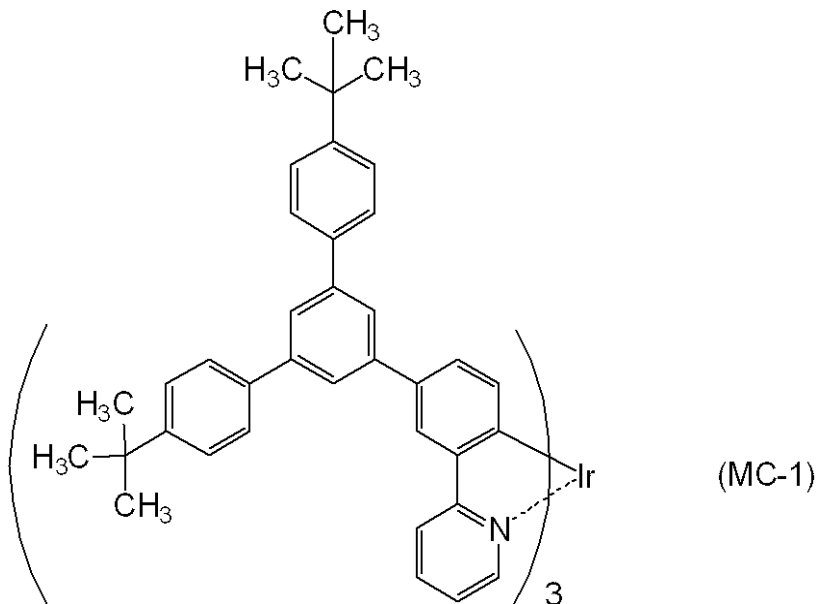


で表される構造 (D-6) を有する高分子化合物が定量的に生成していることが確認された。従って、実施例3で合成した化合物(ポリ(4,6-ジヘキシルピリミジン2,5-ジイル))がHTレジオレギュラーであることが示された。

【0121】

<実施例4>

下記式：



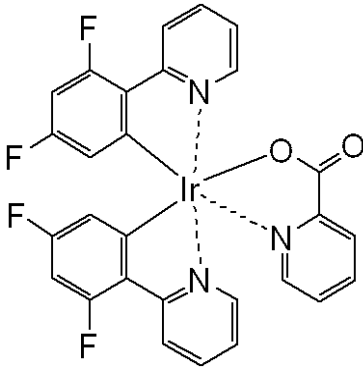
で表される燐光発光性化合物 (MC-1) の THF 溶液 (0.05 重量%) に対して、約 5 倍重量の合成例で得られた HTレジオレギュラーポリ(4,6-ジヘキシルピリミジン)の THF 溶液 (約 1 重量%) を混合することにより、混合物の溶液を得た。得られた溶液 10  $\mu$ l をスライドガラスに滴下し風乾し固体膜を得た。これに、365 nm の紫外線を照射したところ、燐光発光性化合物 (MC-1) からの強い緑色発光が得られたことから、前記混合物の発光効率が高いことが認められた。

なお、前記燐光発光性化合物 (MC-1) は、WO02/066552 に記載の方法に準じて合成した。

【 0 1 2 2 】

&lt; 実施例 5 &gt;

実施例 4 において、前記燐光発光性化合物 (MC - 1) に代えて、下記式：



(MC-2)

10

で表される燐光発光性化合物 (MC - 2、アメリカンダイソース社製、商品名：ADS 065BE) を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、溶液を調製し、254 nm の紫外線を照射したところ、前記燐光発光性化合物 (MC - 2) からの強い水色発光が得られたことから、前記混合物の発光効率が高いことが認められた。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 9 K 11/06 6 9 0

(72)発明者 田中 健太  
茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内

(72)発明者 東村 秀之  
茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 DD53 DD60 DD64 DD67 DD68 DD69  
FF19  
4J002 CA001 EZ006 FD206 GP00 GQ00  
4J032 BA12 BB01 BC03 CG01 CG03