

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5242373号
(P5242373)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int. Cl.		F I	
C07C	13/70	(2006.01)	C O 7 C 13/70 C S P
H01L	51/50	(2006.01)	H O 5 B 33/14 B
C09K	11/06	(2006.01)	H O 5 B 33/22 B
H01L	51/05	(2006.01)	H O 5 B 33/22 D
H01L	51/30	(2006.01)	C O 9 K 11/06 6 9 0

請求項の数 10 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-501186 (P2008-501186)	(73) 特許権者	597035528
(86) (22) 出願日	平成18年3月3日(2006.3.3)		メルク パテント ゲーエムペーハー
(65) 公表番号	特表2008-538350 (P2008-538350A)		ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
(43) 公表日	平成20年10月23日(2008.10.23)		ド フランクフルター ストラッセ 25
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/001991		O
(87) 国際公開番号	W02006/097208	(74) 代理人	100088683
(87) 国際公開日	平成18年9月21日(2006.9.21)		弁理士 中村 誠
審査請求日	平成21年3月3日(2009.3.3)	(74) 代理人	100108855
(31) 優先権主張番号	05005709.0		弁理士 蔵田 昌俊
(32) 優先日	平成17年3月16日(2005.3.16)	(74) 代理人	100075672
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100095441
			弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

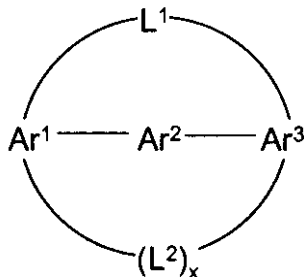
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンスデバイスのための新規材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)の化合物。

【化1】



式(1)

(式中、以下が用いられる記号および添え字に適用される。すなわち、

Ar¹およびAr³は、それぞれの出現において同一であるか異なり、6~14個のC原子を有する芳香族環系、または5~20個の芳香環原子を有し、ヘテロ原子がN、Sおよ

びノまたはOから選択される複素芳香族環系を示し、これらはそれぞれRにより置換されていてもよいし、置換されていなくてもよく、

$A r^2$ は、それぞれの出現において同一であるか異なり、アントラセン、アクリジン、フェナントレン、ピレン、ナフタセン、クリセン、ペンタセン、およびペリレンから成る群から選択される縮合アリール基またはヘテロアリール基であり、これらはRにより置換されていてもよいし、置換されていなくてもよく、

L^1 および L^2 は、1～8個のC原子を含有する二価の直鎖のアルキレン基、3～10個のC原子を含有する二価の分枝若しくは環状のアルキレン基、1～8個のC原子を有する二価のアルコキシ基若しくはビアルコキシ基、二価のアルケン基、6～18個のC原子を有する二価の芳香族環系、3～18個のC原子を有する二価の複素芳香族環系（ヘテロ原子がN、S、およびノまたはOから選択され）、またはこれらの系の2つ若しくは3つの組み合わせから選択される二価の架橋であり、架橋の長さは、架橋が直接連結において4～20個の架橋原子を含有するように選択され、それぞれはR基によって置換されていてもよく、

Rは、それぞれの出現において同一であるか異なり、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 $COOR^1$ 、 $Si(R^1)_3$ 、1～40個のC原子を有する直鎖のアルキル鎖若しくはアルコキシ鎖、または3～40個のC原子を有する分枝の若しくは環状のアルキル鎖若しくはアルコキシ鎖（これらのそれぞれは R^1 により置換されていてもよい）、または5～40個の芳香族環原子を有する芳香族環系若しくは複素芳香族環系（ヘテロ原子がN、SおよびノまたはOから選択される）（これらは、1つ以上の R^1 基により置換されていてもよい）であり、

R^1 は、それぞれの出現において同一であるか異なり、Hまたは1～20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基若しくは芳香族炭化水素基であり、ここで2つ以上の R^1 基は互いに、環系を形成していてもよく、

xは、それぞれの出現において同一であるか異なり、0または1であり、ここで、 $x=0$ とは、架橋 L^2 が存在しないことを意味する）。

【請求項2】

2つの $A r^1$ 基および $A r^3$ 基が、単位 $A r^2$ の少なくとも4個の芳香族環原子が $A r^1$ および $A r^3$ の間に位置するように結合していることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

架橋 L^1 および存在する場合に架橋 L^2 は、 $A r^1$ および $A r^3$ にそれぞれ、 $A r^2$ に対する結合に対してオルト位で結合していることを特徴とする請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】

$A r^1$ 基および $A r^3$ 基が同一であるように選択されることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項5】

架橋 L^1 および L^2 の長さが、実質的にストレスのない系が形成されるように選択されることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の少なくとも1種の化合物、並びにモノスチリルアミン、ジスチリルアミン、トリスチリルアミン、テラスチリルアミンおよびアリールアミンのクラスから選択される1種以上の化合物を含み、有機エレクトロルミネセンスデバイスの有機層のために使用される混合物。

【請求項7】

有機エレクトロルミネセンスデバイスにおける請求項1～6のいずれか一項に記載の化合物および混合物の使用。

【請求項8】

アノード、カソード、および請求項1～6のいずれか一項に記載の少なくとも1種の化

10

20

30

40

50

合物または混合物を含む少なくとも1つの有機層を含む有機エレクトロルミネセンスデバイス。

【請求項9】

請求項1～5のいずれか一項に記載の前記化合物が、有機エレクトロルミネセンスデバイスにおいてホスト材料として用いられていることを特徴とする請求項8に記載の有機エレクトロルミネセンスデバイス。

【請求項10】

ドーパントが、モノスチリルアミン、ジスチリルアミン、トリスチリルアミン、テトラスチリルアミンおよびアリールアミンの群から選択されることを特徴とする請求項9に記載の有機エレクトロルミネセンスデバイス。

10

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

本発明は、有機電子デバイス、特にエレクトロルミネセンスデバイスにおいて用いることができ、縮合した芳香族系の誘導体である新規材料に関する。

【0002】

最も広い意味で電子産業とみなされ得る種々のタイプの多くのアプリケーションにおいて、例えば、有機エレクトロルミネセンスデバイス(OLED)において、機能性材料としての有機半導体の使用はかねてから現実のものとなっており、また近い将来において期待される。

20

【0003】

しかしながら、これらのデバイスは相変わらず、至急の改善を必要とするかなりの問題を未だに示している。

【0004】

1. 駆動寿命は、特に青色発光の場合に未だに短く、これは、今までのところ単純なアプリケーションを商業的に達成することができるのみであることを意味する。

2. 場合によっては、異性体化合物の混合物を使用するが、これらは異なる物性を有し得る(ガラス転移温度、ガラス形成性質、吸収(absorption)、光ルミネセンス)。場合によって、これらの立体異性体は処理温度において異なる蒸気圧を有するために、有機電子デバイスの均一な、再現性ある製造が不可能である。この問題は、例えば、未公開出願 EP 04026402.0 に詳細に記載されている。

30

3. 用いられる化合物は、場合によっては一般の有機溶媒にわずかに溶けるのみであり、このことは、合成中のこれらの精製を困難にするだけでなく、有機電子デバイスの製造の場合にはプラントの洗浄をより困難にもする。

【0005】

直近の技術は、種々の縮合芳香族化合物、特にアントラセンまたはペリレン誘導体の、特に青色発光エレクトロルミネセンスデバイスにおけるホスト材料としての使用であると考えられ得る。従来技術において開示されているホスト材料は、9,10-ビス(2-ナフチル)アントラセン(US 5935721)である。ホスト材料として適切である他のアントラセン誘導体は、例えば、WO 01/076323, WO 01/021729, WO 04/013073, WO 04/018588, WO 03/087023 または WO 04/018587 に記載されている。アリール置換されたペリレンおよびクリセンに基づくホスト材料は、WO 04/016575 に記載されており、これは原理上は、対応するアントラセンおよびフェナントレン誘導体をも包含する。WO 03/095445 および CN 1362464 は、OLEDにおいて用いる9,10-ビス(1-ナフチル)アントラセン誘導体を記載する。良好な結果がこれらの化合物を用いて既に達成されているが、改善されたホスト材料を得ることが所望され得る。上記の化合物は、これらがアトロプ異性体を形成し、よってデバイス製造中に乏しい再現性での結果をもたらす場合に特に問題となる。

40

【0006】

上記した従来技術は、ホスト材料は有機エレクトロルミネセンスデバイスの機能におい

50

て重要な役割を果たすことを確認している。従って、この材料の最適化により有機電子デバイスの性質を改善することがさらに可能であろう。つまり、材料、特に青色発光OLEDのためのホスト材料であって、有機電子デバイスにおいて良好な効率と同時に長い耐用年数をもたらす、かつデバイスの製造および駆動において再現性ある結果をもたらす材料についての要求が存在し続けている。驚くべきことに、ある種の縮合芳香環を含む大環状化合物を含む有機電子デバイスが、従来技術に対して優位な改善を有することが見出された。これらの材料は、従来技術による材料と比較して、有機電子デバイスにおいて効率の上昇および寿命の延長を可能にする。これらの材料はアトロプ異性を示すことがないために、有機電子デバイスの再現性ある製造が可能であり続ける。従って、本発明は、これらの材料、および有機電子デバイスにおけるこれらの使用に関する。

10

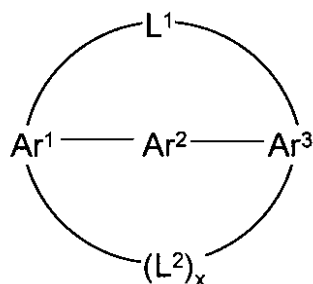
【0007】

JP 05140145 は、OLEDで用いるある種の大環状化合物を記載している。これらの化合物は、ルミネセンス材料または正孔輸送化合物として記載されている。ホスト材料としてのこのタイプの大環状化合物の適性は、この出願からは明らかではない。

【0008】

本発明は、式(1)の化合物に関する

【化2】



式(1)

20

【0009】

(式中、以下が用いられる記号および添え字に適用される。すなわち、

Ar¹, Ar³は、それぞれの出現において同一であるか異なり、5 ~ 50個の芳香族環原子を有する芳香族環系または複素芳香族環系(これらは、1つ以上のR基により置換されていてもよい)であり、

Ar²は、それぞれの出現において同一であるか異なり、14 ~ 40個の芳香族環原子を有する縮合アリール基または縮合ヘテロアリール基(これらは、1つ以上のR基により置換されていてもよい)であり、但し、2つの基Ar¹およびAr³は、隣接位またはペリ位を介してAr²には結合しておらず、

L¹およびL²は、それぞれの出現において同一であるか異なり、1 ~ 60個のC原子を含有する二価の有機架橋(これらは、1つ以上のR基により置換されていてもよい)であり、

40

Rは、それぞれの出現において同一であるか異なり、H、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、COOR¹、B(OR¹)₂、B(R¹)₂、Si(R¹)₃、1 ~ 40個のC原子を有する直鎖のアルキル鎖若しくはアルコキシ鎖、または3 ~ 40個のC原子を有する分枝の若しくは環状のアルキル基若しくはアルコキシ基(これらのそれぞれはR¹により置換されていてもよい)(ここで、1つ以上の非隣接のC原子は、N-R¹、O、S、O-CO-O、CO-O、-CR¹=CR¹-または-C-C-により置き換えられていてもよく、かつ1つ以上のH原子は、F、Cl、Br、IまたはCNにより置き換えられていてもよい)、または5 ~ 40個の芳香族環原子を有する芳香族環系若しくは複素芳香族環系(これらは、1つ以上のR¹基により置換されていてもよい)、またはこれらの系の2つ、3

50

つ若しくは4つの組み合わせであり、ここで2つ以上のR基は互いに、さらなる単環または多環の脂肪族環系または芳香族環系を形成していてもよく、

R¹は、それぞれの出現において同一であるか異なり、Hまたは1~20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基若しくは芳香族炭化水素基であり、ここで2つ以上のR¹基は互いに、環系を形成していてもよく、

xは、それぞれの出現において同一であるか異なり、0または1であり、ここで、x=0とは、架橋L²が存在しないことを意味する)。

【0010】

式(1)の化合物は、好ましくは70以上の、特に好ましくは100以上の、非常に特に好ましくは130以上のガラス転移温度T_gを有する。

【0011】

本発明の目的上、芳香族環系は、環系において6~40個のC原子を含有する。本発明の目的上、複素芳香族環系は、環系において2~40個のC原子と少なくとも1個のヘテロ原子を含有し、但し、C原子とヘテロ原子の総数が少なくとも5個である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、OおよびSから選択される。本発明の目的上、芳香族環系または複素芳香族環系は、必ずしもアリール基またはヘテロアリール基のみを含有する系ではなく、複数のアリール基またはヘテロアリール基が、例えばsp³混成のC、NまたはO原子のような短い非芳香族単位(H以外の10%未満の原子、好ましくはH以外の5%未満の原子)により中断されていてもよい系を意味すると解釈される。つまり、例えば本発明の目的上の芳香族環系は、9,9'-スピロビフルオレン、9,9-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジアリールエーテル等のような系を意味するものと解釈される。ここで芳香族環系または複素芳香族環系の一部は以下の定義の意味において縮合基であってもよい。

【0012】

本発明の目的上、縮合アリール基または縮合ヘテロアリール基とは、9~40個の芳香族環原子を有する環系であって、少なくとも2つの芳香環または複素芳香環が互いに縮合している、すなわち、少なくとも1つの共有の辺と、共有の芳香族電子系を有する環系を意味するものと解釈される。これらの環系はRにより置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい。縮合芳香族環系または縮合複素芳香族環系の例は、ナフタレン、キノリン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン、クリセン、アクリジン等であるが、一方で、例えばビフェニルは、2つの環系の間には共有の辺が存在しないために縮合アリール基ではない。同様に、例えばフルオレンも、2つのフェニル単位が共有の芳香族環系を形成しないために縮合芳香族環系ではない。

【0013】

本発明の目的上、Ar²の結合を除いて、隣接位とは、芳香環の2つの直接的に隣接するC原子上の位置を意味するものと解釈される。本発明の目的上、ペリ位とは、ナフタレンにおける1,8位、または他の縮合アリール基若しくは縮合ヘテロアリール基における匹敵する位置を意味するものと解釈される。

【0014】

本発明の目的上、C₁~C₄₀-アルキル基(ここで、個々のH原子またはCH₂基は、上記した基により置換されていてもよい)は、特に好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、2-メチルブチル基、n-ペンチル基、s-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、シクロヘプチル基、n-オクチル基、シクロオクチル基、2-エチルヘキシル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、エテニル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基、シクロペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、ヘプテニル基、シクロヘプテニル基、オクテニル基、シクロオクテニル基、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基またはオクチニル基を意味するものと解釈される。C₁~C₄₀-アルコキシ基とは、特に好ましくは、メトキシ、エトキシ、n-プロ

10

20

30

40

50

ポキシ、i - プロポキシ、n - ブトキシ、i - ブトキシ、s - ブトキシ、t - ブトキシ、または2 - メチルブトキシを意味するものと解釈される。5 ~ 30個の芳香族環原子を有する芳香族環系または複素芳香族環系（これらは、それぞれの場合において、上記したR基により置換されていてもよく、またいずれも所望の位置を介して芳香環または複素芳香環に結合していてもよい）は、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランテン、ナフタセン、ペントセン、ベンゾピレン、ピフェニル、ピフェニレン、テルフェニル、テルフェニレン、フルオレン、スピロピフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、シス - 若しくはトランス - インデノフルオレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ - 5, 6 - キノリン、ベンゾ - 6, 7 - キノリン、ベンゾ - 7, 8 - キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジイミダゾール、ピラジニンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1, 2 - チアゾール、1, 3 - チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1, 5 - ジアザアントラセン、2, 7 - ジアザピレン、2, 3 - ジアザピレン、1, 6 - ジアザピレン、1, 8 - ジアザピレン、4, 5 - ジアザピレン、4, 5, 9, 10 - テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1, 2, 3 - オキサジアゾール、1, 2, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 5 - オキサジアゾール、1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 3 - チアジアゾール、1, 2, 4 - チアジアゾール、1, 2, 5 - チアジアゾール、1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 3, 5 - トリアジン、1, 2, 4 - トリアジン、1, 2, 3 - トリアジン、テトラゾール、1, 2, 4, 5 - テトラジン、1, 2, 3, 4 - テトラジン、1, 2, 3, 5 - テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールから誘導される基を意味するものと解釈される。

【0015】

縮合アリーール基または縮合ヘテロアリーール基 $A r^2$ は、好ましくは、3つ、4つ、5つまたは6つの芳香族単位または複素芳香族単位を含有し、これらはそれぞれの場合において、1つ以上の共有の辺を介して互いに縮合し、従って、共有の芳香族電子系を形成しており、またこれらはRにより置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい。縮合アリーール基または縮合ヘテロアリーール基 $A r^2$ は、特に好ましくは、3つ、4つまたは5つの芳香族単位または複素芳香族単位を含有し、特に3つまたは4つの芳香族単位または複素芳香族単位を含有し、これらはそれぞれの場合において、1つ以上の共有の辺を介して互いに縮合し、従って、共有の芳香族系を形成し、またこれらはRにより置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい。相互に縮合した芳香族単位および複素芳香族単位は、好ましくはベンゼン、ピリジン、ピリミジン、ピラジンおよびピリダジンから選択され、これらはRにより置換されていてもよいし、置換されていなくてもよく、特に好ましくはベンゼンおよびピリジンであり、非常に特に好ましくはベンゼンである。以下のスキーム1は、アントラセンの例に関して、縮合アリーール基において芳香族単位を意味するもの、および共有の辺を意味するものを図式的に示す。

10

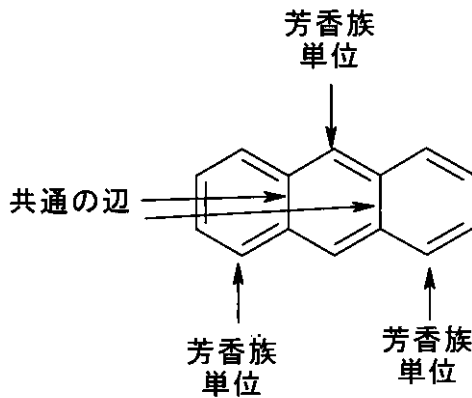
20

30

40

【化3】

スキーム1



10

【0016】

ここで2つの基 Ar^1 および Ar^3 は、隣接位を介して Ar^2 に結合しておらず、またペリ位を介しても Ar^2 に結合していない。結合は好ましくは、単位 Ar^2 の少なくとも4個の芳香族環原子が、 Ar^1 および Ar^3 の結合との間に位置するように存在する。

【0017】

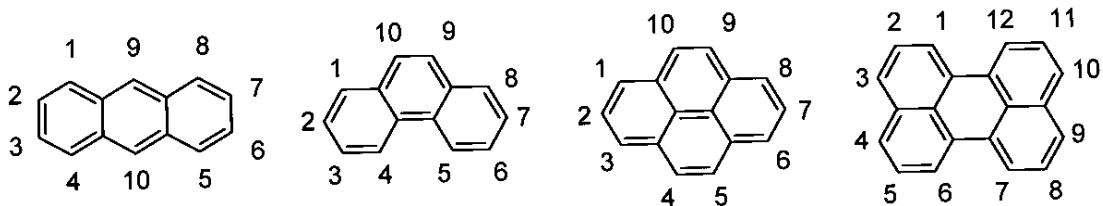
縮合アリール基または縮合ヘテロアリール基である Ar^2 は、特に好ましくは、アントラセン、アクリジン、フェナントレン、フェナントロリン、ピレン、ナфтаセン、クリセン、ペンタセンおよびペリレンから成る群から選択され、これらはRにより任意に置換されていてもよい。Rによる置換は、より優れた溶解性の化合物を得るためには適切であり得る。縮合芳香族環系は、特に好ましくは、アントラセン、フェナントレン、ピレンおよびペリレン、特にアントラセンおよびピレンから成る群から選択され、これらはRにより任意に置換されていてもよい。単位 Ar^1 および Ar^3 は好ましくは、アントラセンに、1, 5位、9, 10位、2, 6位または1, 4位を介して結合しており、特に好ましくは9, 10位を介して結合している。ピレンへの結合は好ましくは、1, 6位、1, 8位、1, 3位または2, 7位を介して行われ、特に好ましくは1, 6位または2, 7位を介して行われる。フェナントレンへの結合は好ましくは、2, 7位、3, 6位、2, 9位または2, 10位を介して、特に好ましくは2, 7位または3, 6位を介して行われる。ペリレンへの結合は好ましくは、3, 9位、3, 10位、3, 8位または2, 8位を介して、特に好ましくは3, 9位または3, 10位を介して行われる。フェナントロリンへの結合は好ましくは、2, 9位または3, 8位を介して行われる。これらの縮合アリール基上の位置を以下のスキーム2に示す。

20

30

【化4】

スキーム2



40

【0018】

好ましい Ar^1 基および Ar^3 基は、それぞれの出現において同一であるか異なり、5 ~ 20個の芳香環原子、特に好ましくは5 ~ 16個の芳香環原子、非常に特に好ましくは6

50

~ 14の芳香環原子を有する芳香族環系または複素芳香族環系である。これらはRにより置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい。芳香族ヘテロ原子を含まない芳香環系が特に好ましい。本発明の特に好ましい態様において、架橋L¹、および存在する場合に架橋L²は、Ar¹およびAr³にそれぞれ、Ar²への結合に対するオルト位において結合している。ここでオルト位とは、ベンゼンに対してと同様に、直接的に隣接する炭素原子上の位置を意味するものと解釈される。

【0019】

Ar¹基およびAr³基は、好ましくは同一となるように選択される。この好ましさは、化合物のより容易な合成による入手のためである。

【0020】

好ましい二価の架橋L¹およびL²は、1~60個のC原子を含有する系であり、アルキレン、アルケン、6~40個のC原子を含有する芳香族基、2~40個のC原子を含有する複素芳香族基、イミン、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリーロキシ基、チオアリーロキシ基、アミン、アリーロアミンおよびアリーロボラン、またはこれらの系の1つ以上の組み合わせから選択される。アルケンと芳香族化合物または複素芳香族化合物との組み合わせが特に好ましい。さらに、アリーロアミン、アリーロキシ基またはアルコキシ基が好ましい。ここで架橋は、それぞれ、上記のR基により置換されていてもよい。

【0021】

架橋L¹およびL²は、特に好ましくは、1~10個のC原子を含有する二価の直鎖のアルキレン基または3~10個のC原子を含有する二価の分枝若しくは環状のアルキレン基、1~10個のC原子を有する二価のアルコキシ基若しくはビアルコキシ基、二価のアルケン基、6~20個のC原子を有する二価の芳香族環系、2~20個のC原子を有する二価の複素芳香族環系、またはこれらの系の2つ、3つ若しくは4つの組み合わせから選択される。これらの基は上記したR基により置換されていてもよい。架橋L¹およびL²は、非常に特に好ましくは、1~8個のC原子を含有する二価の直鎖のアルキレン基、3~10個のC原子を含有する二価の分枝若しくは環状のアルキレン基、1~8個のC原子を有する二価のアルコキシ基若しくはビアルコキシ基、二価のアルケン基、6~18個のC原子を有する二価の芳香族環系、3~18個のC原子を有する二価の複素芳香族環系、またはこれらの系の2つ若しくは3つの組み合わせから選択される。

【0022】

ここで架橋の長さは、好ましくは、実質的にストレスのない系が形成されるように選択される。架橋の長さに応じて、Ar¹およびAr³に対する結合についてのAr²基の自由回転が可能である系、またはAr²基の自由回転が不可能な系を形成することができる。

【0023】

架橋の長さは、好ましくは、架橋が直接連結において4~20個の架橋原子を含有するように選択される。架橋の長さまたは直接連結とは、架橋点間の架橋原子に沿った最も短い経路を意味するものと解釈される。ここで、直接連結の原子のみが架橋長さとなされるために、架橋原子の数は架橋長さよりも多いということの特筆しておく。Ar²が9, 10-または1, 4-結合したアントラセン単位である場合には、架橋は好ましくは、4~14個の架橋原子を、特に好ましくは5~8個の架橋原子を含有する。Ar²がピレン単位または2, 7-結合したフェナントレン単位である場合には、架橋は好ましくは、5~16個の架橋原子を、特に好ましくは7~14個の架橋原子を含有する。Ar²が3, 6-結合したフェナントレン単位である場合には、架橋は好ましくは、4~12個の架橋原子を、特に好ましくは4~10個の架橋原子を含有する。

【0024】

本発明の好ましい態様において、添え字x=0であり、すなわち、1つの架橋L¹のみが存在する。このことは、その際に低分子量の化合物が形成され、これはより容易に蒸発させることができ、またはより高い溶解性を有するために好ましいであろう。

【0025】

本発明のさらに好ましい態様において、添え字x=1であり、すなわち、2つの架橋L

10

20

30

40

50

¹および²が構造に存在する。このことは、このタイプの化合物が場合によって合成することがより容易であるために好ましいであろう。

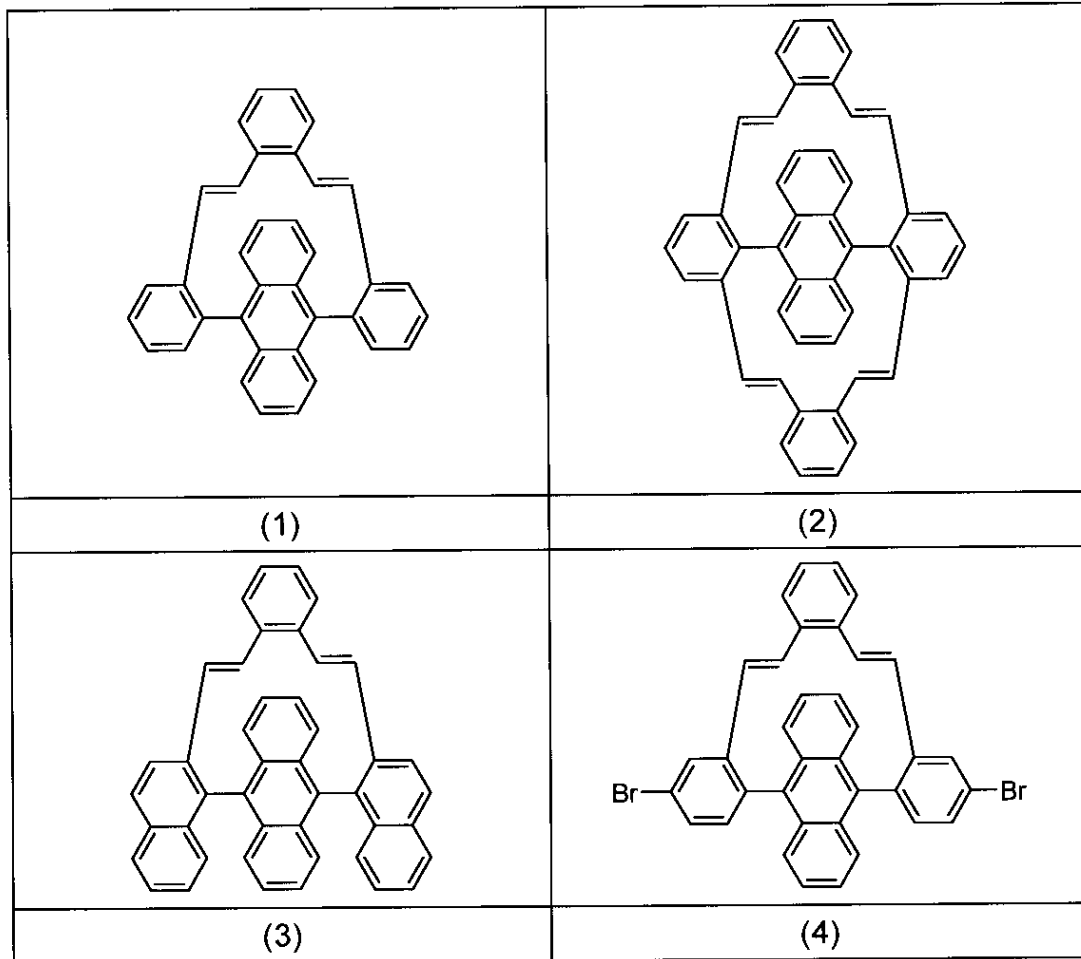
【0026】

ここで、式(1)の化合物または架橋は、荷電していてもよい。

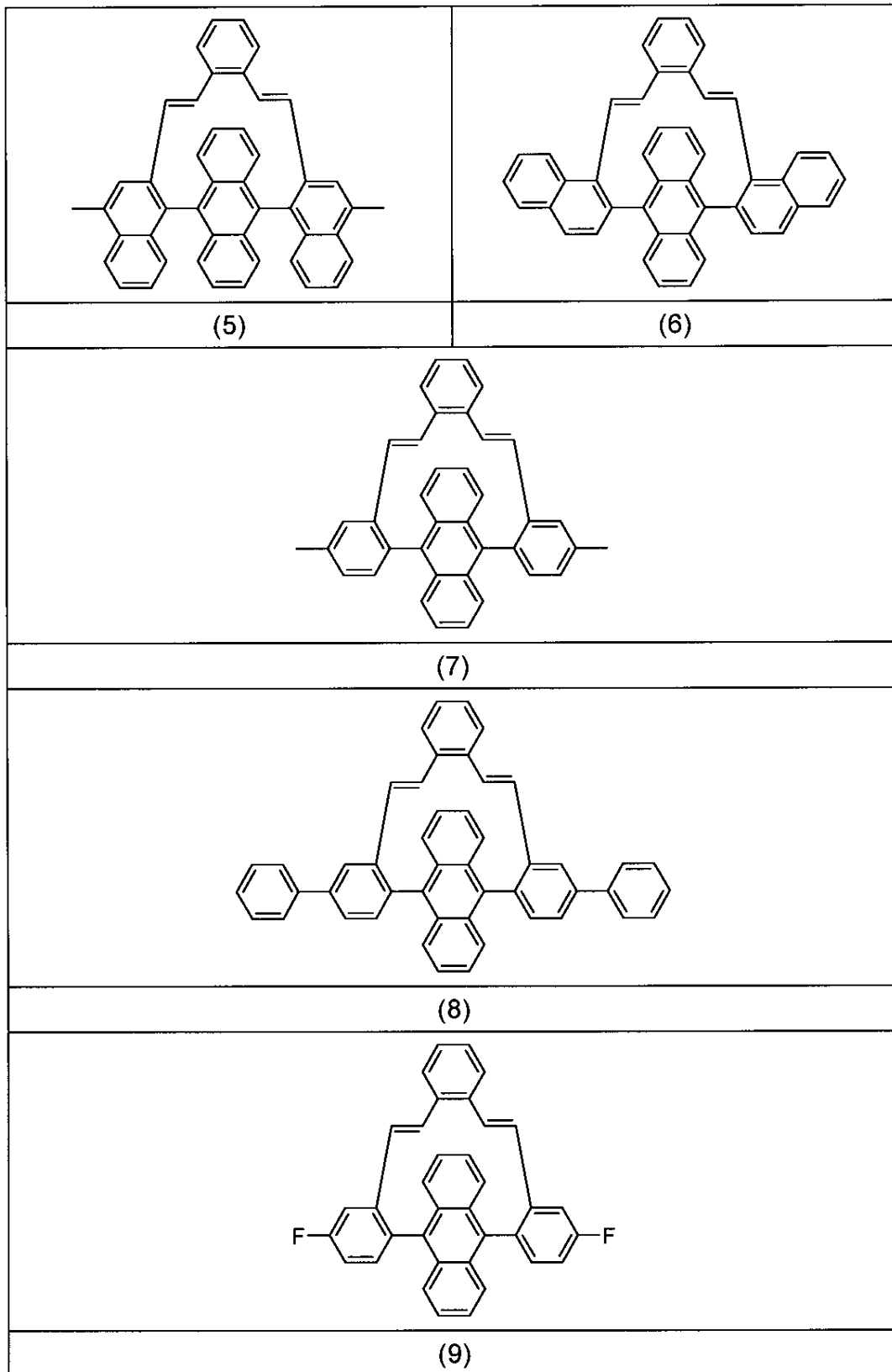
【0027】

式(1)の適切な化合物の例は、以下に示す構造(1)~(82)である。

【化5】



【化 6】



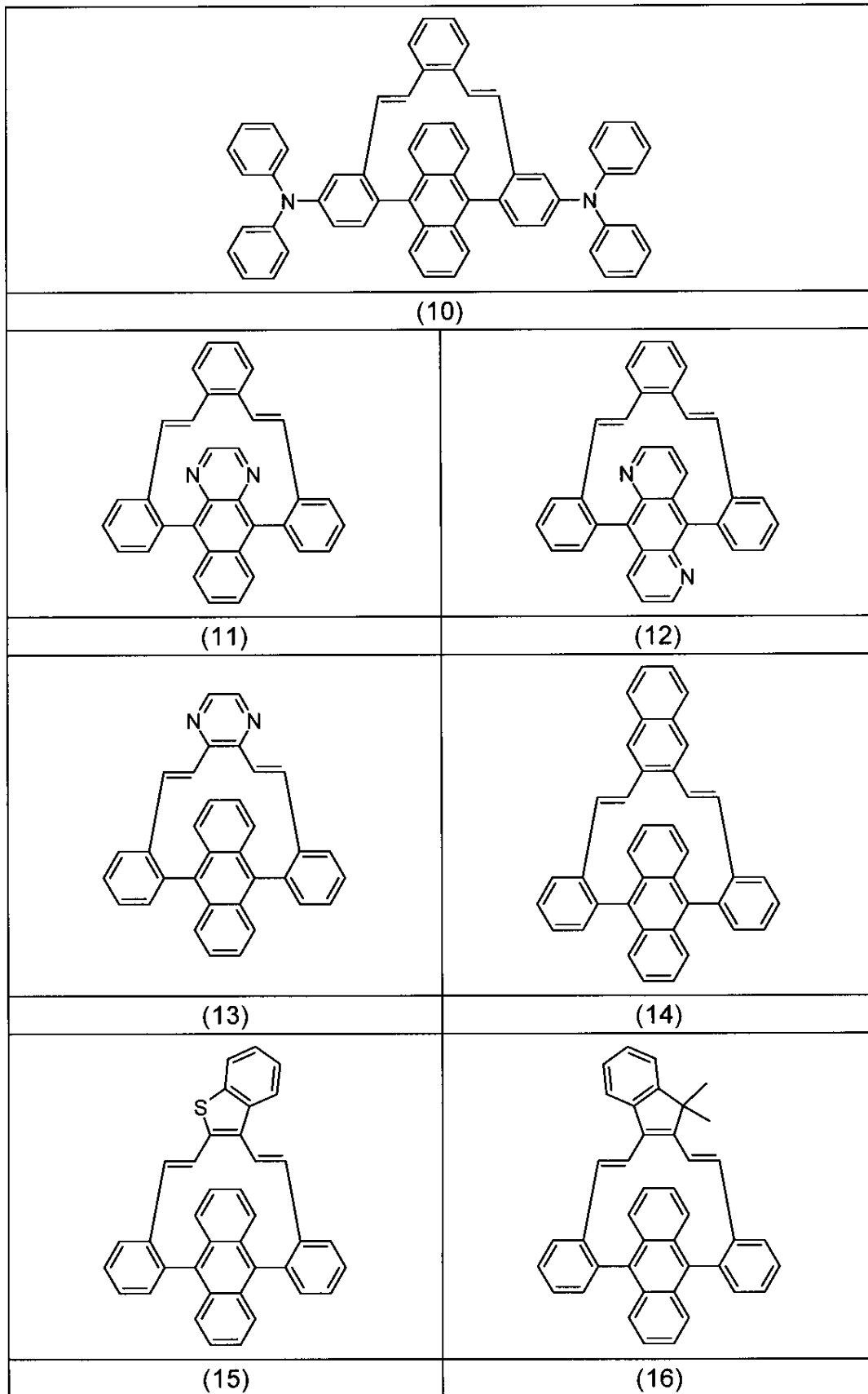
10

20

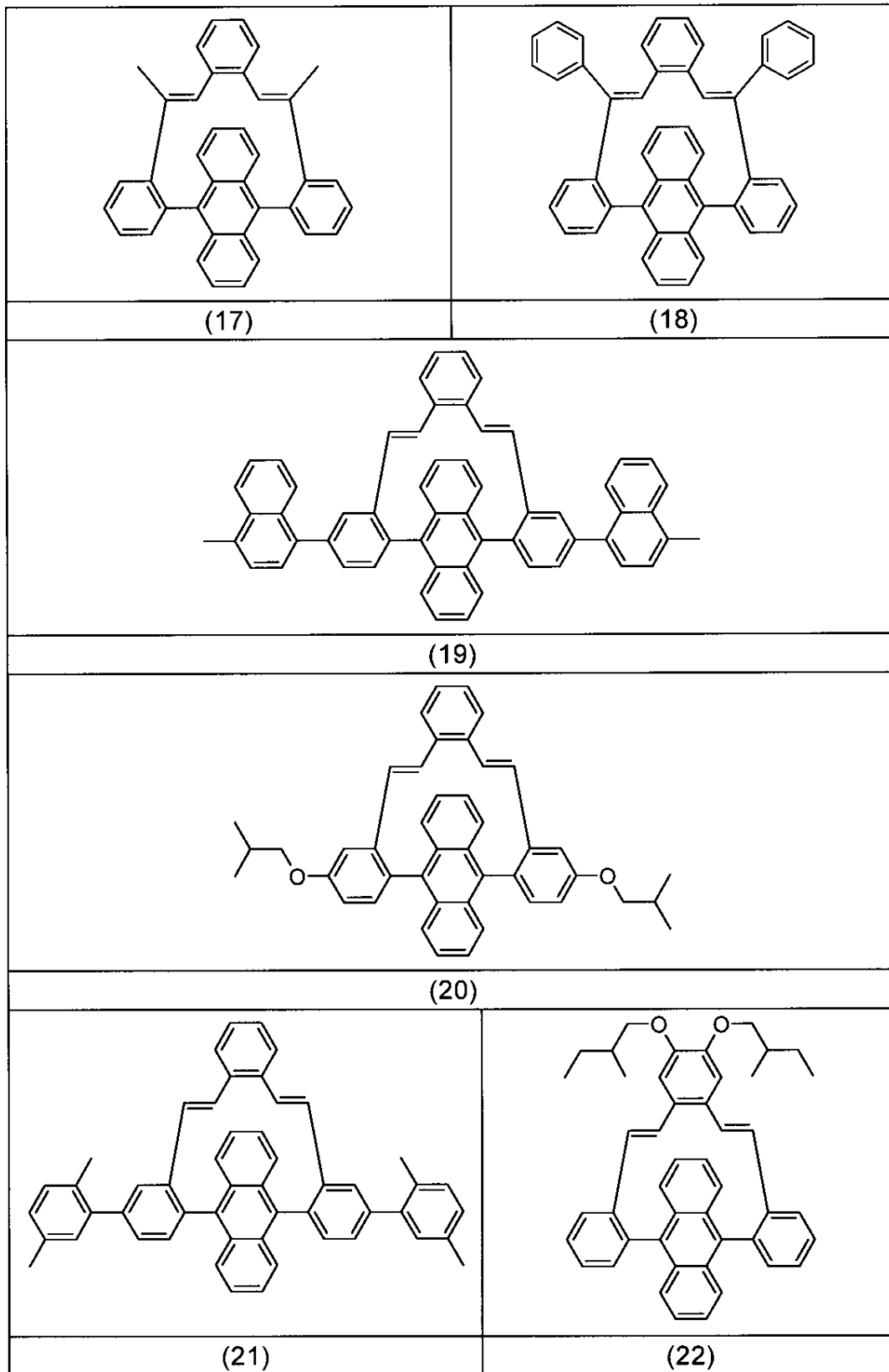
30

40

【化7】



【化 8】



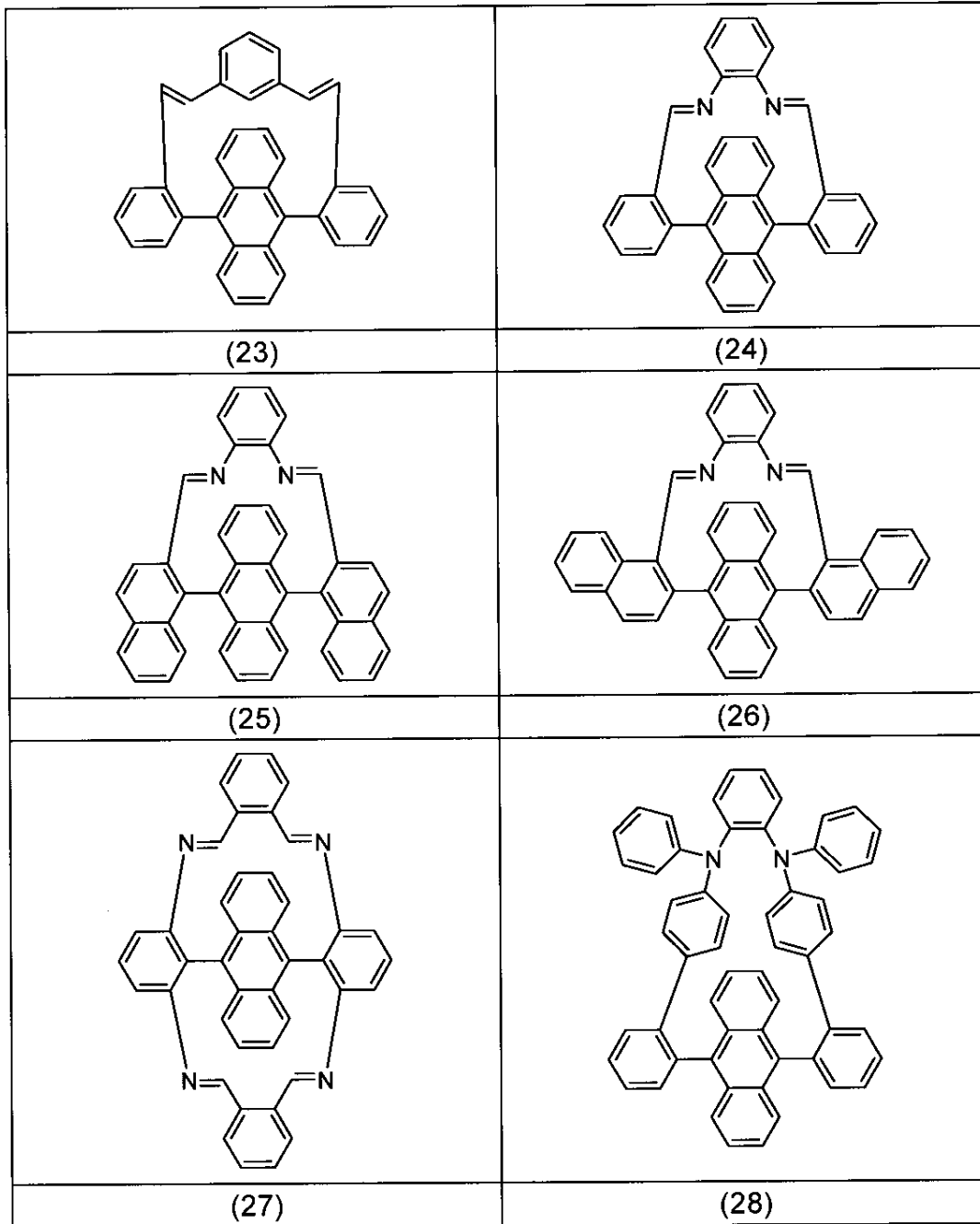
10

20

30

40

【化 9】



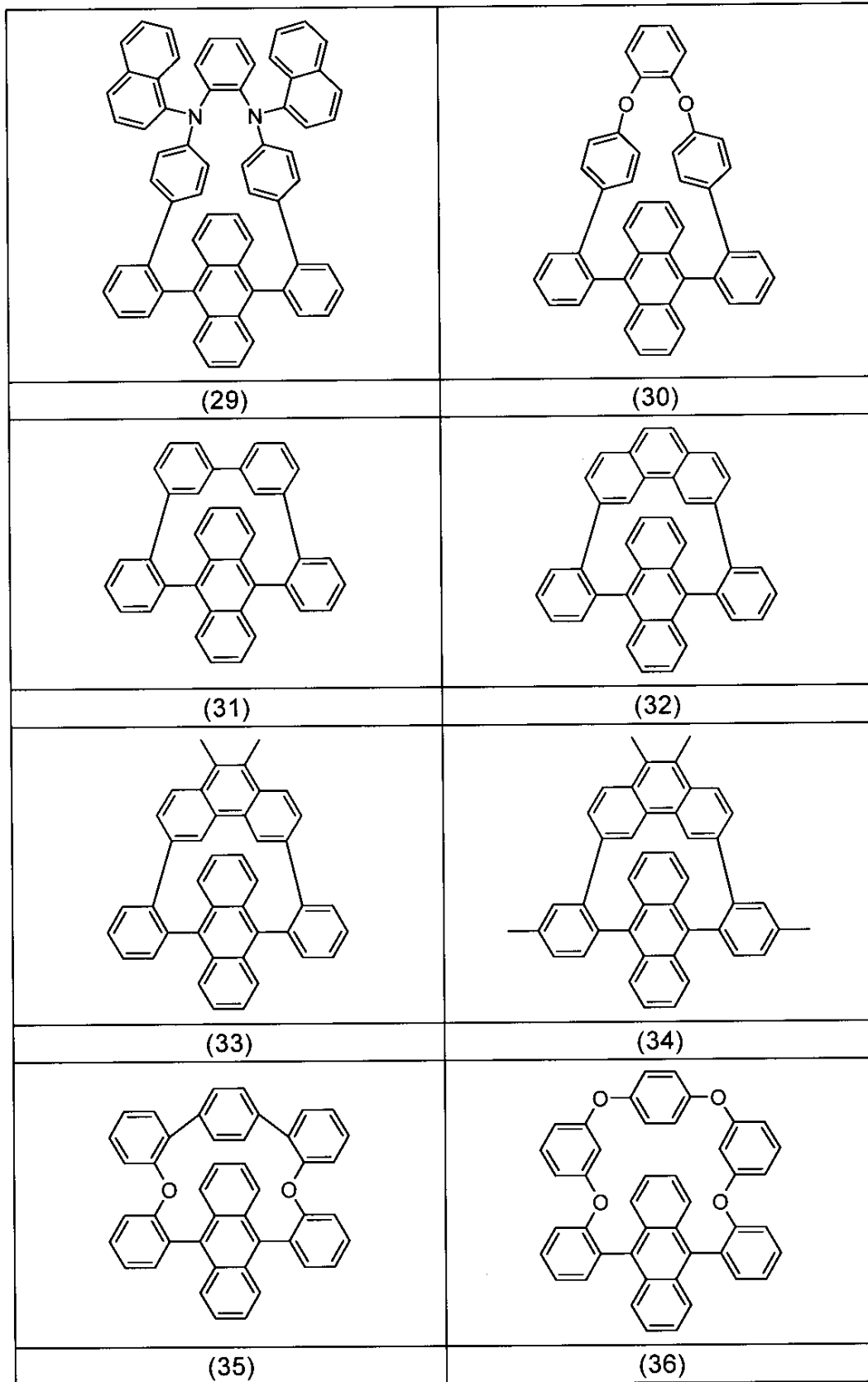
10

20

30

40

【化 1 0】



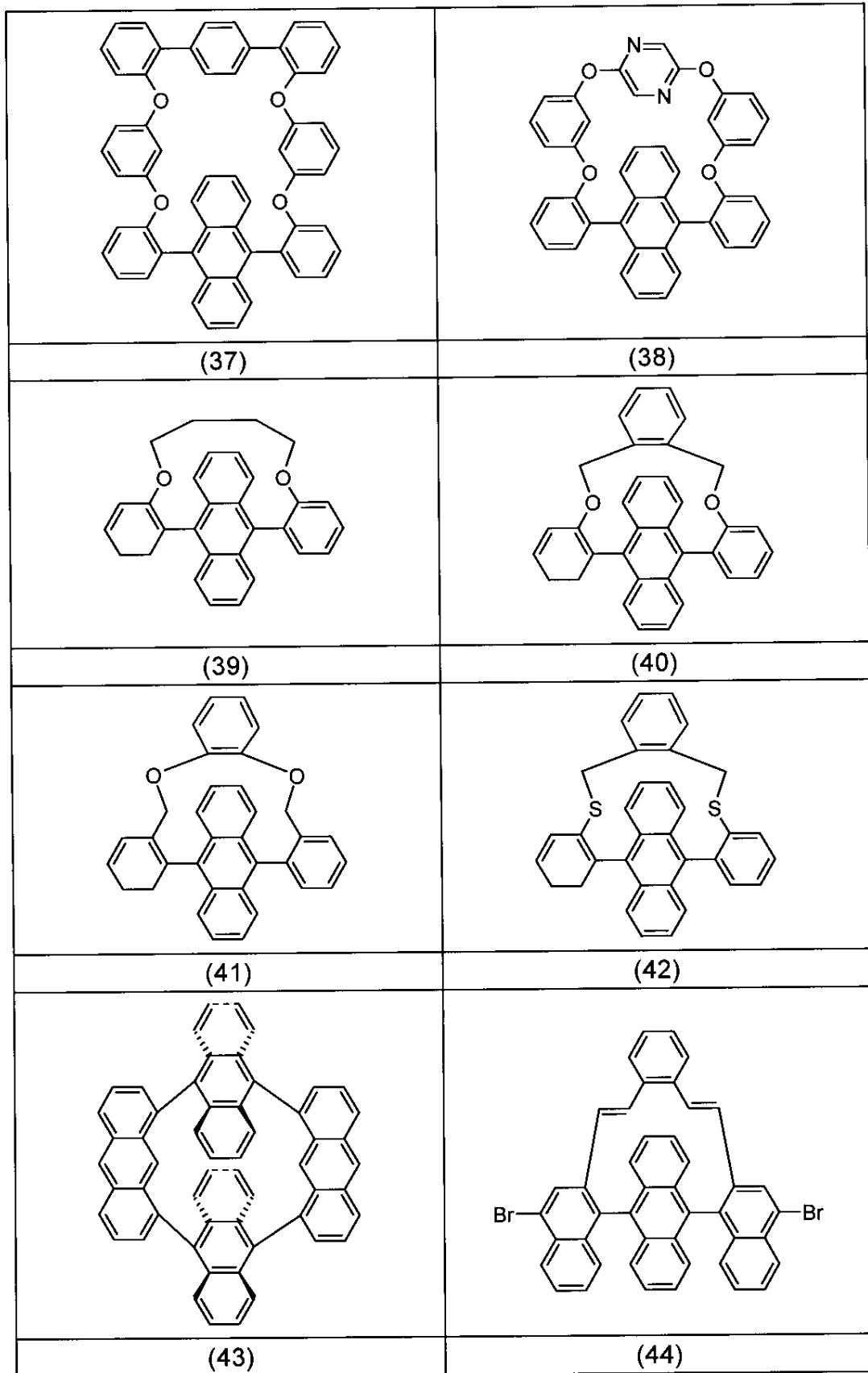
10

20

30

40

【化 1 1】



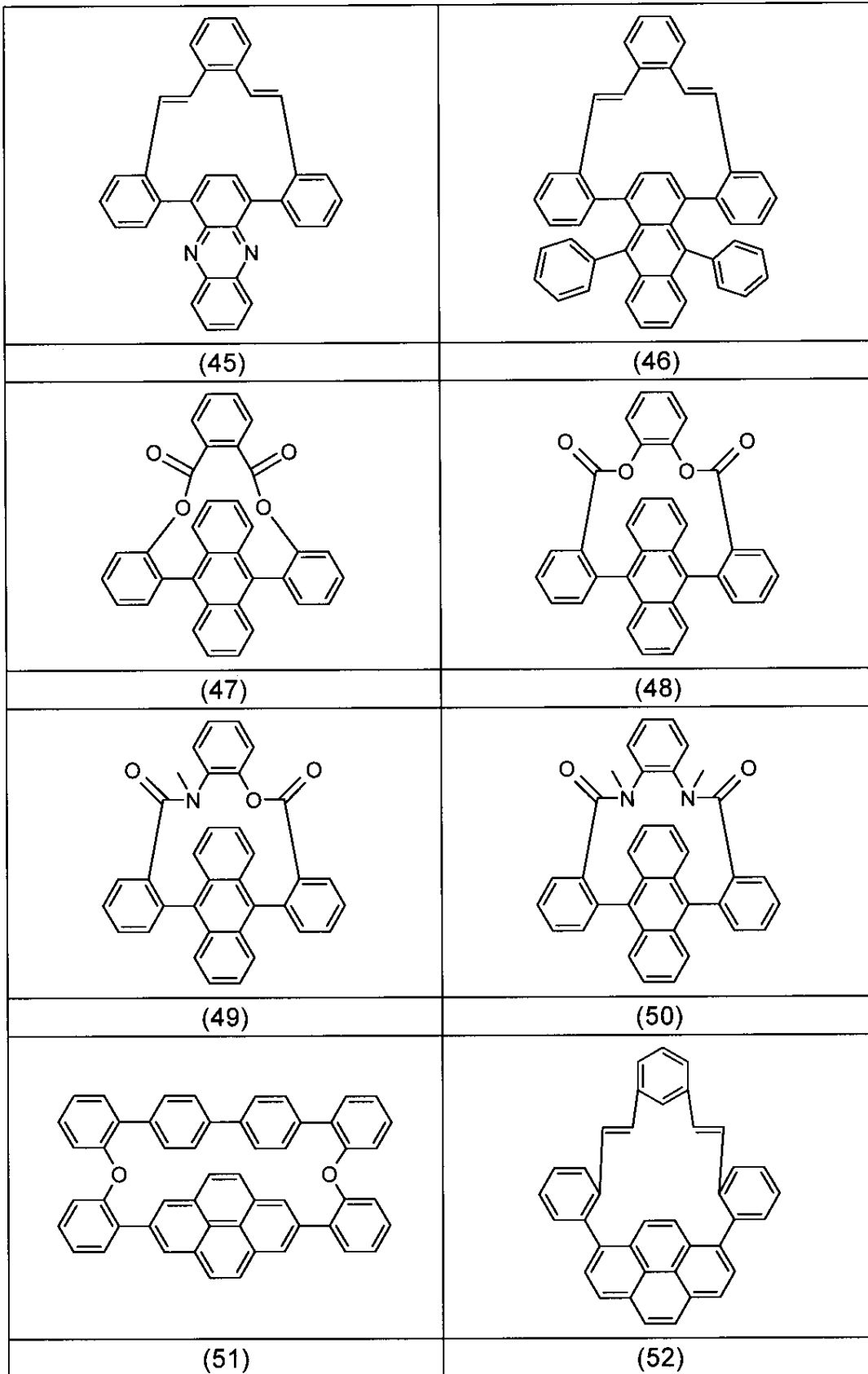
10

20

30

40

【化 1 2】



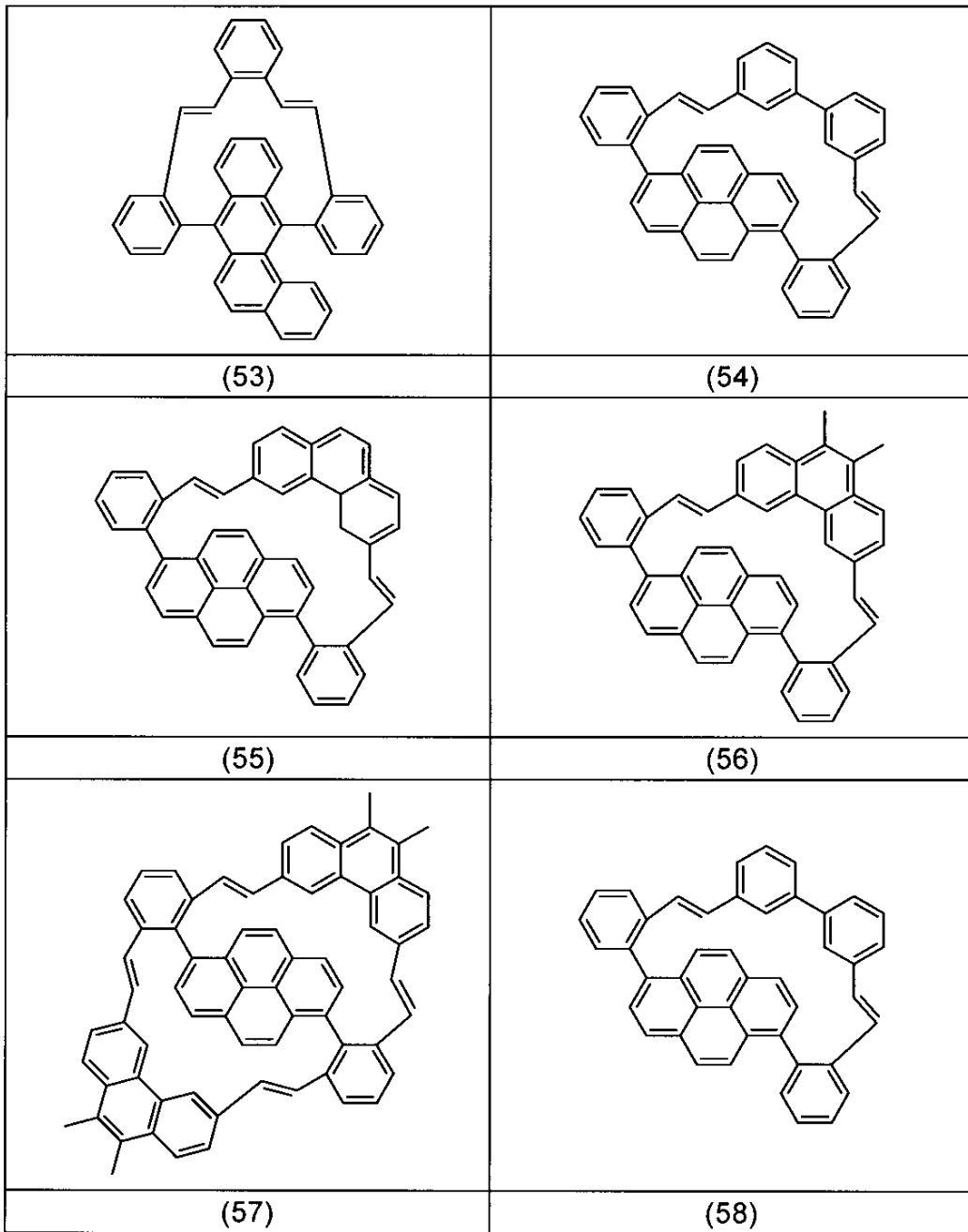
10

20

30

40

【化 1 3】

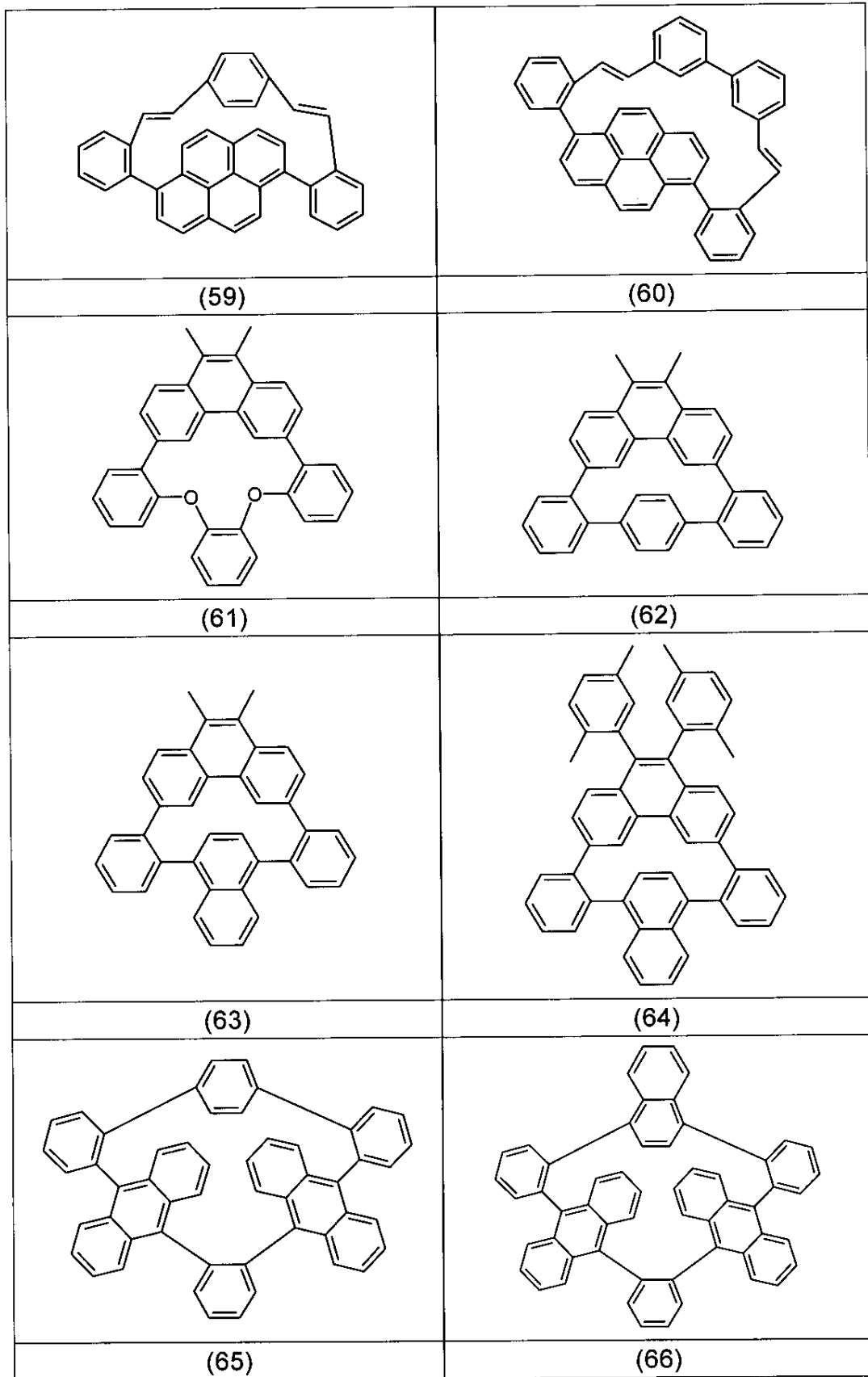


10

20

30

【化 1 4】



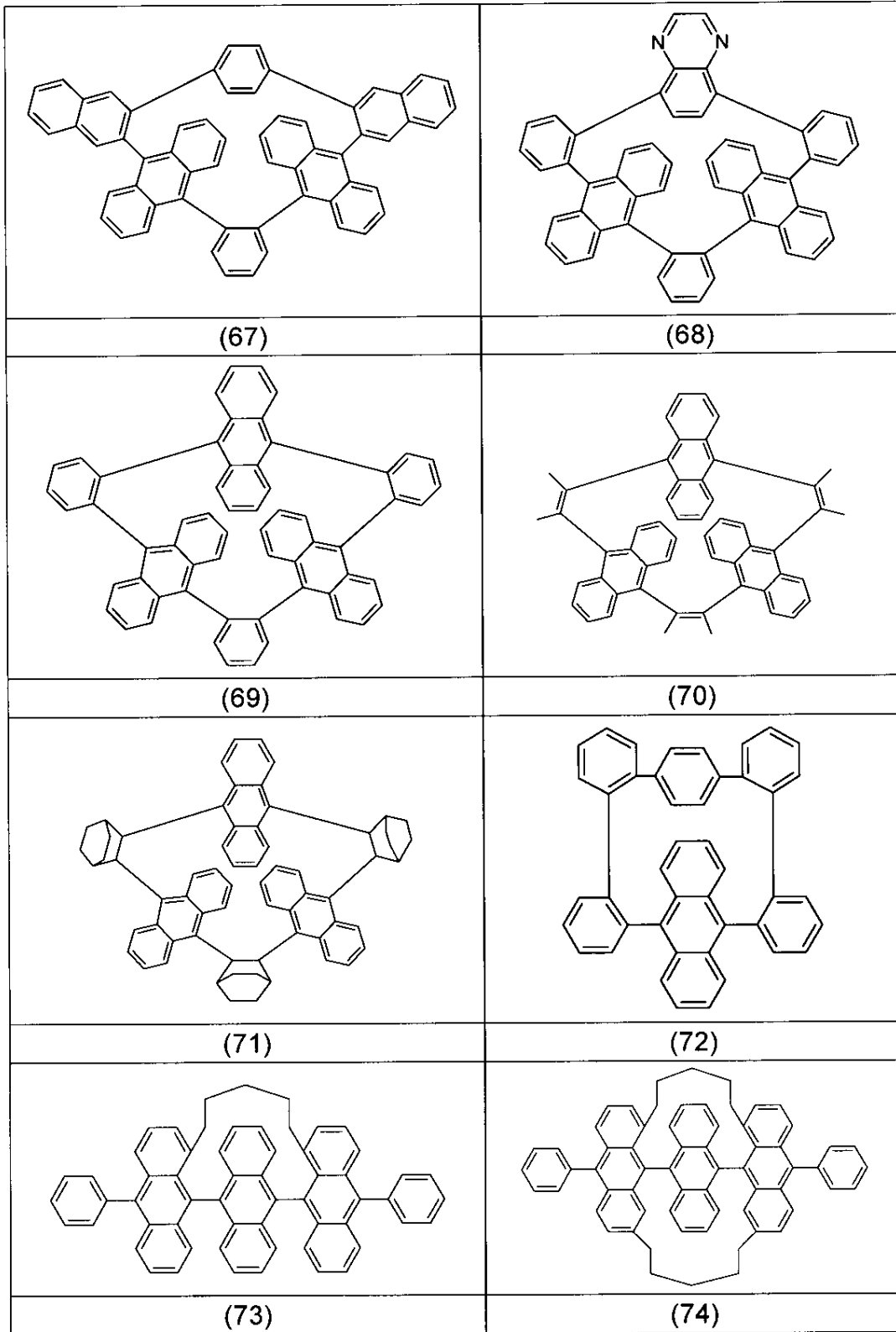
10

20

30

40

【化 1 5】



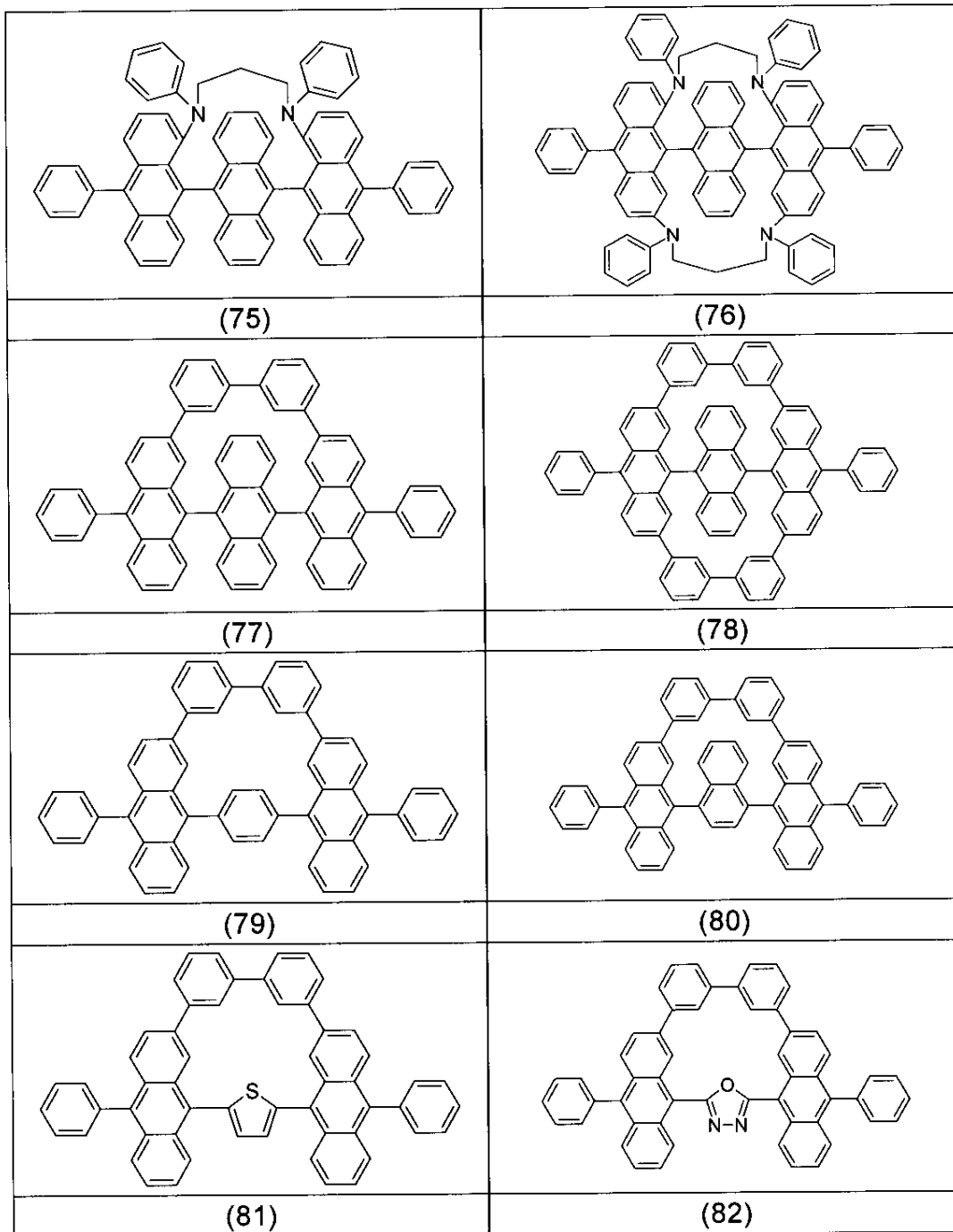
10

20

30

40

【化 16】



10

20

30

40

【0028】

式(1)の化合物の一般的な合成については、B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn (Macrocyclic Chemistry, 1992, VCH)を参照されたい。式(1)の化合物を、例えば、最初に $Ar^1 - Ar^2 - Ar^3$ 系を構築することにより合成することができ、この系は芳香族基 Ar^1 および Ar^3 上に適切な官能性を有しており、これは架橋 L^1 および L^2 の形成をそれぞれ促進する。さらなる反応工程において、架橋 L^1 、または架橋 L^1 および L^2 を導入することができる。構造が、 $Ar^1 - Ar^2$ 結合についての回転および $Ar^2 - Ar^3$ 結合についての回転が阻害されている(アトロプ異性体の存在)もの場合には、まず最初に、2つの官能基が Ar^2 の同じ側にある(シン異性体)アトロプ異性体を単離することが適切であろう。このことは、例えば、再結晶により、またはクロマトグラフ分離により達成さ

50

れ得る（例えば、EP 04026402.0 を参照のこと）。これは、架橋 L^1 の形成と閉環をより単純に行うことを可能にする。架橋の導入については、閉環を簡素化し、オリゴマーまたはポリマーの形成を防止するために、希釈を伴う反応を行うことが適切であろう。架橋 L^1 および任意に L^2 の形成について適切である種々のタイプの反応は、例えば、ウイティヒ - ホーナー反応、イミン形成、エーテル形成、例えばウイリアムソン法によるもの、またはパラジウムにより触媒されるブッフバルト (Buchwald) 法によるもの、クライゼンエステル縮合、チーグラニトリル縮合、アシロイン縮合、セリウム若しくはトリウムのカルボン酸塩のルジチカ (Ruzicka) 縮合、エステル形成、アミド形成、4 + 2 付加環化、例えばディールス - アルダー反応、ブッフバルトアミノ化、スズキカップリングまたはオレフィンメタセシスである。

10

【0029】

適切に官能化された式 (1) の化合物、特にブロム化化合物、例えば上に示した構造 (4) および (44) のようなものを、ポリマーへの取り込みのために用いることもできる。

【0030】

従って本発明は、さらに、式 (1) の繰り返し単位を含む共役、部分的に共役した、または非共役のポリマー、オリゴマーまたは dendrimer に関する。これらの繰り返し単位を、例えば、ポリフルオレン (例えば EP 842208 または WO 00/22026 に従って)、ポリスピロビフルオレン (例えば EP 707020, EP 894107 または EP 04028865.6 に従って)、ポリ - パラ - フェニレン (例えば WO 92/18552 に従って)、ポリジヒドロフェナントレン (例えば WO 014689 に従って)、ポリフェナントレン (例えば WO 05/104264 に従って)、ポリインデノフルオレン (例えば WO 04/041901 または WO 04/113412 に従って)、ポリカルバゾール (例えば WO 04/070772 に従って)、ポリアントラセン、ポリナフタレン若しくはポリチオフェン (例えば EP 1028136 に従って) に重合することができる。これらの単位の複数を含有するポリマー、または式 (1) の繰り返し単位のホモポリマーも可能である。

20

【0031】

本発明はさらに、式 (1) の少なくとも 1 種の化合物と、モノスチリルアミン、ジスチリルアミン、トリスチリルアミン、テトラスチリルアミンおよびアリールアミンのクラスから選択される 1 種以上の化合物とを含む混合物に関する。モノスチリルアミンとは、1 つのスチリル基と、少なくとも 1 つの、好ましくは芳香族の、アミンとを含む化合物を意味するものと解釈される。ジスチリルアミンとは、2 つのスチリル基と、少なくとも 1 つの、好ましくは芳香族の、アミンとを含む化合物を意味するものと解釈される。トリスチリルアミンとは、3 つのスチリル基と、少なくとも 1 つの、好ましくは芳香族の、アミンとを含む化合物を意味するものと解釈される。テトラスチリルアミンとは、4 つのスチリル基と、少なくとも 1 つの、好ましくは芳香族の、アミンとを含む化合物を意味するものと解釈される。本発明の目的上、アリールアミンまたは芳香族アミンとは、窒素に直接的に結合している 3 つの芳香族環系または複素芳香族環系を含む化合物を意味するものと解釈される。スチリル基は、特に好ましくはスチルベンであり、これはさらに置換されていてもよい。特に好ましいドーパントは、トリスチリルアミンのクラスから選択される。このタイプのドーパントの例は、置換または未置換のトリスチルベンアミン、または未公開特許出願 DE 102004031000.9、EP 04028407.7 および EP 05001891.0. に記載されているドーパントである。

30

40

【0032】

本発明はさらに、有機電子デバイスにおける式 (1) の化合物または対応するポリマーの使用に関する。

【0033】

本発明はさらに、アノード、カソード、および式 (1) の少なくとも 1 種の化合物または対応するポリマーを含む少なくとも 1 つの有機層を含む有機電子デバイスに関する。

【0034】

50

有機電子デバイスは、好ましくは、有機およびポリマー発光ダイオード（OLED、PLED）、有機電界効果トランジスタ（OFET）、有機薄膜トランジスタ（OTFT）、有機集積回路（OIC）、有機太陽電池（OSC）、有機電界クエンチデバイス（organic field-quench device）（OFQD）、光受容体、発光電気化学セル（LEC）、および有機レーザーダイオード（Organic Laser）から成る電子デバイスの群から選択される。有機およびポリマー発光ダイオードが好ましい。

【0035】

有機電子デバイスは、1つ以上の有機層を含み、これらの少なくとも1層は、式(1)の少なくとも1種の化合物を含む。デバイスが有機エレクトロルミネセンスデバイスである場合には、少なくとも1つの有機層が発光層である。有機トランジスタの場合には、少なくとも1つの有機層が電荷輸送層である。有機エレクトロルミネセンスデバイスにおいて、さらなる層が発光層に加えて存在していてもよい。これらは、例えば、正孔注入層、正孔輸送層、電荷障壁層、電子輸送層、および/または電子注入層であってよく、これらのそれぞれはドーパされていてもよいし、ドーパされていなくてもよい。しかしながら、ここで、これらの層のそれぞれが必ずしも存在する必要はないということを指摘しておく。

10

【0036】

式(1)の化合物の正確な構造によって、これを、有機電子デバイスにおいて種々の機能で用いることができ、例えば一重項状態からまたはより高いスピン多重度の状態（例えば三重項状態）から発光するドーパントのためのホスト材料として、ドーパントとして、正孔輸送材料として、電子輸送材料として、または正孔障壁材料として用いることができる。本発明の好ましい態様において、当該化合物はホスト材料として用いられる。好ましいドーパントは、上記したモノスチリルアミン、ジスチリルアミン、トリスチリルアミン、テトラスチリルアミンおよびアリールアミンの群から選択される。

20

【0037】

さらに、1つ以上の層が昇華プロセスによりコーティングされていることを特徴とする有機電子デバイスが好ましい。ここでの材料を、蒸着により、真空昇華ユニットにおいて、 10^{-5} mbar以下の、好ましくは 10^{-6} mbar以下の、特に好ましくは 10^{-7} mbar以下の圧力で付着させる。

【0038】

同様に、1つ以上の層がOVPD（有機気相成長（organic vapour phase deposition））プロセスにより、またはキャリアガス昇華を用いてコーティングされていることを特徴とする有機電子デバイスが好ましい。ここでの材料を、一般的に、 10^{-5} mbar ~ 1 barの圧力で付着させる。

30

【0039】

さらに、1つ以上の層が溶液から、例えばスピンコーティングにより、またはいずれもの所望の印刷プロセス、例えばスクリーン印刷、フレキソ印刷若しくはオフセット印刷のようなものを用いて、特に好ましくはLITI（光誘起熱画像化（light induced thermal imaging））、熱転写印刷）またはインクジェット印刷により製造されることを特徴とする有機電子デバイスが好ましい。

40

【0040】

上記の発光デバイスは、従来技術に対して以下の驚くべき利点を有する。

【0041】

1. 対応するデバイスの安定性は、従来技術による系と比べて高く、これは特に、より長い寿命から明らかである。
2. 本発明による化合物の昇華安定性は、従来技術による化合物の昇華安定性よりも高い。
3. その乏しい溶解性のために精製が困難であった今日用いられている化合物とは対照的に、式(1)の化合物は容易に溶解し、従って、精製がより単純であり、また溶液からの処理もより単純である。

50

4. 従来技術による材料は場合によってアトロプ異性体を形成し、これは既に上記した通り再現性についての問題をもたらす。少なくとも1つの架橋L¹の導入を通じて、本発明によれば、1つのみのアトロプ異性体が用いられ、これは異性体が存在せず、従ってデバイスの再現性のある製造が可能であることを意味する。特に、この架橋の導入は、材料の調製および精製の間の溶液状態における再異性化、または昇華の間の固体における若しくはガス相における再異性化が不可能であり、従って、異なる異性体の存在に起因する問題がここでは起こり得ないということも意味する。

【0042】

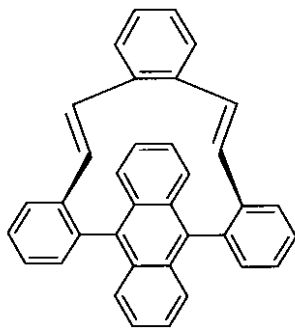
例

以下の合成を、他に述べない限り、保護ガス雰囲気下で行う。出発材料を、アルドリッチまたはABC Rから購入することができる(9, 10-ジブロモアントラセン、2-ホルミルベンゼンボロン酸、メトキシフェニルボロン酸、2-ブロモフェノール、N-プロモスクシンイミド(NBS)、テトラキストリフェニルホスフィノパラジウム(0)、無機物、溶媒)。o-キシリレンニリン酸テトラエチルをDE 19600304に記載されているように調製することができる。9, 10-ビス(2, 6-ジメトキシフェニル)アントラセンをZweig et al. (J. Org. Chem. 1967, 32, 1322)に記載されているように調製することができる。アントラセン-9-ボロン酸およびアントラセン-9, 10-ビスボロン酸を、Suzuki et al. (Syn. Met. 2004, 143, 89)に記載されているように調製ことができ、続いて水分離器上でエチレングリコールを用いてエステル化する(添加溶媒トルエン)(収率: アントラセン-9-ボロン酸エチレングリコールエステルは83.0%、アントラセン-9, 10-ビスボロン酸ビスエチレングリコールエステルは33.7%)。

【0043】

例1: アンサ化合物1(A1)の合成

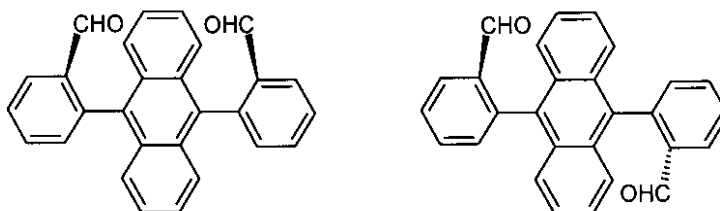
【化17】



【0044】

a) 9, 10-ビス(2-ホルミルフェニル)アントラセン(アトロプ異性体混合物)

【化18】



【0045】

2.3 g (2 mmol) のテトラキストリフェニルホスフィノパラジウム(0)を、5

10

20

30

40

50

00 ml のトルエン、150 ml のエタノール、および400 ml の水の混合物中の33.6 g (100 mmol) の9,10-ジプロモアントラセン、45.0 g (300 mmol) の2-ホルミルベンゼンボロン酸および55.1 g (520 mmol) の炭酸ナトリウムの十分に攪拌し、脱気した懸濁液に加え、この混合物を60時間還流する。冷却後、有機層を分離し、500 ml の水を用いて3回、500 ml の飽和塩化ナトリウム水溶液を用いて1回洗浄し、続いて硫酸マグネシウムにて乾燥させる。乾燥剤をろ過した後、有機層を、ロータリエバポレータにおいて減圧下で蒸発乾固させる。このようにして得られるオイル状の残渣を300 ml のクロロホルムに溶解させ、吸引しながらシリカゲルフリットを通してろ過する。減圧下でクロロホルム相を蒸発させた後、糊状の残渣を200 ml のエタノールに溶解させ、室温で1時間攪拌する。析出した結晶を吸引しながらろ過し、50 ml のエタノールを用いて洗浄し、続いて減圧下で乾燥させる；収量：24.5 g、理論の63.4%、¹H-NMRによれば98%。¹H-NMRによれば、このフラクションは、2つのアトロプ異性体を含み、これは、1.0 (= 9.43 ppm) : 1.5 (= 9.40 ppm) の割合の、ホルミルプロトンの光学的に分解したシグナルから明らかである。エタノール母液を減圧下でオイルにまで濃縮する；収量：12.8 g、理論の33.1%、¹H-NMRによれば97%。¹H-NMRによれば、このフラクションは、1.0 (= 9.43 ppm) : 2.9 (= 9.40 ppm) の割合の2つのアトロプ異性体を含む。

10

【0046】

b) アンサ化合物1 (A1)

20

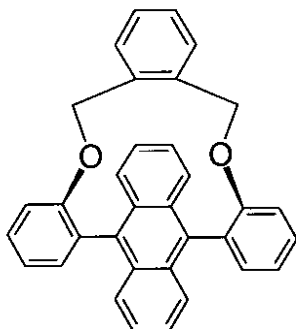
2.11 g (22 mmol) のナトリウム tert - ブトキシドを、500 ml のDMF中の2.08 g (5.5 mmol) のo-キシリレンニリン酸テトラエチルの溶液に0で加え、続いて0で45分間攪拌する。500 ml のDMF中の1.93 g (5 mmol) の9,10-(2-ホルミルフェニル)アントラセン(a)からのアトロプ異性体の溶液を、上記の溶液に激しく攪拌しながら1.5時間に渡って滴下して加える。反応混合物を室温でさらに12時間攪拌した後、1000 ml の水、50 ml の1NのHCl、および500 ml のエタノールの混合物を滴下して加える。析出した沈殿物をろ過し、毎回50 ml の水/エタノール(1:1, v/v)を用いて3回洗浄した後、毎回50 ml のエタノールを用いて3回洗浄し、乾燥させる。残渣を3 ml の酢酸エチルに溶解させ、15 ml のn-ヘキサンを加え、この混合物を30分間攪拌する。オリゴマーフラクションおよびポリマーフラクションをろ過した後、母液をn-ヘキサン/酢酸エチル(10:1, v/v)を用いてシリカゲル上でクロマトグラフにかける。収量：371 mg、理論の16.2%、純度：HPLCによれば99.0%。昇華：p = 1 × 10⁻⁵ mbar、T = 340。

30

【0047】

例2：アンサ化合物2 (A2) の合成

【化19】

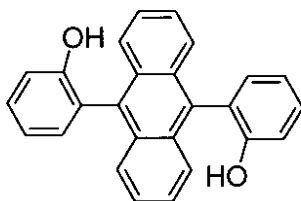


40

【0048】

a) 9,10-ビス(2-ヒドロキシフェニル)アントラセン

【化20】



【0049】

2.3 g (2 mmol) のテトラキストリフェニルホスフィノパラジウム(0)を、500 ml の 1, 2 - ジメトキシエタン、150 ml のエタノールおよび 400 ml の水の混合物中の 33.6 g (100 mmol) の 9, 10 - ジブプロモアントラセン、45.6 g (300 mmol) の 2 - メトキシベンゼンボロン酸、および 55.1 g (520 mmol) の炭酸ナトリウムの十分に攪拌した、脱気した懸濁液に加え、この混合物を 60 時間還流する。冷却後、有機層を分離し、500 ml の水を用いて 3 回および 500 ml の飽和塩化ナトリウム水溶液を用いて 1 回洗浄し、続いて硫酸マグネシウムにて乾燥させる。乾燥剤をろ過した後、有機層を減圧下で蒸発乾固させる。このようにして得られるオイル状の残渣を 300 ml のクロロホルムに溶解させ、吸引しながらシリカゲルフリットを介してろ過する。クロロホルム相を減圧下で蒸発させた後、糊状の残渣を 500 ml の NMP に溶解させ、107.1 g (800 mmol) のヨウ化リチウム(無水物)を加え、混合物を 190 °C で 24 時間攪拌する。冷却後、反応混合物を 2000 ml の 1 N の HCl 中に攪拌しながら導入する。沈殿した固体をろ過し、毎回 200 ml の水を用いて 3 回、および毎回 100 ml のエタノールを用いて 3 回洗浄する。最終的に、生成物を DMSO (10 ml/g) から 1 回、ジオキサン (20 ml/g) から 1 回再結晶した後、減圧下で乾燥させる。収量：24.8 g、理論の 68.4%、純度：HPLC によれば 98.0%。化合物はアトロプ異性体の存在を示さず、これは OH 基、アントラセンプロトンの AA'BB' 成分、および o - フェニレン基の ABCD 成分についての一重線を有する温度非依存 ¹H - NMR スペクトルから明らかである。

【0050】

b) アンサ化合物 2 (A2)

3.62 g (10 mmol) の 9, 10 - ビス(2 - ヒドロキシフェニル)アントラセン、19.74 g (10 mmol) の炭酸バリウム、および 500 ml の DMSO の混合物を 100 °C に 30 分間加熱する。200 ml の DMSO 中の 1.75 g (10 mmol) の 1, 2 - ビスクロロメチルベンゼンの溶液を、この混合物に 2 時間に渡って滴下して加え、続いて混合物を 100 °C でさらに 30 分間攪拌する。冷却後、1000 ml の水と 50 ml の 1 N の HCl の混合物を加える。析出した沈殿物をろ過し、毎回 50 ml の水/エタノール(1:1, v:v)を用いて 3 回洗浄した後、毎回 20 ml のエタノールを用いて 3 回洗浄し、乾燥させる。残渣を 5 ml の酢酸エチルに溶解させ、20 ml の n - ヘキサンを加えて、混合物を 30 分間攪拌する。オリゴマーフラクションおよびポリマーフラクションをろ過した後、母液を、n - ヘキサン/酢酸エチル(10:1, v/v)を用いてシリカゲル上でクロマトグラフにかける。減圧下で乾燥させた後の収量：1.11 g、理論の 23.9%、純度：HPLC によれば 99.0%。昇華：p = 1 × 10⁻⁵ mbar、T = 340 °C。

【0051】

例 3：アンサ化合物 3 (A3) の合成

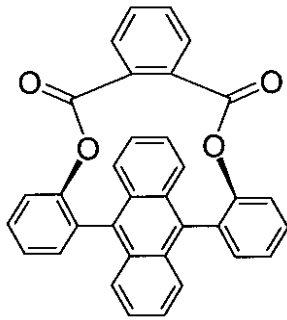
10

20

30

40

【化 2 1】



10

【0052】

3.62 g (10 mmol) の 9,10 - ビス (2 - ヒドロキシフェニル) アントラセン、3.30 ml (30 mmol) の 4 - メチルモルホリン、50 mg の 4 - ジメチルアミノピリジン、および 300 ml のジオキサンの混合物を 70 に加熱する。200 ml のジオキサン中の 1.45 ml (10 mmol) のフタロイルクロライドの溶液をこの混合物に 2 時間に渡って滴下して加え、続いて混合物を 70 でさらに 30 分間攪拌する。冷却後、1000 ml の水と 50 ml の 1 N の HCl の混合物を加える。析出した沈殿物をろ過し、毎回 50 ml の水 / エタノール (1 : 1, v : v) を用いて 3 回洗浄した後、

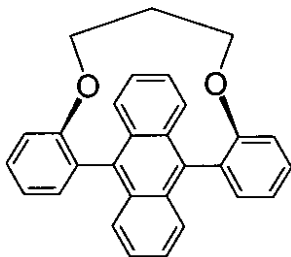
20

毎回 30 ml のエタノールを用いて 3 回洗浄し、乾燥させる。残渣を 5 ml の酢酸エチルに溶解させ、35 ml の n - ヘキサンを加えて、混合物を 30 分間攪拌する。オリゴマーフラクションおよびポリマーフラクションをろ過した後、母液を、n - ヘキサン / 酢酸エチル (7 : 1, v : v) を用いてシリカゲル上でクロマトグラフにかける。収量：1.30 g、理論の 26.4%、純度：HPLC によれば 99.4%。昇華：p = 1 × 10⁻⁵ mbar、T = 350 。

【0053】

例 4 : アンサ化合物 4 (A4) の合成

【化 2 2】



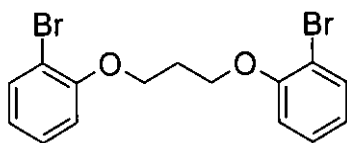
30

【0054】

a) 1,3 - ビス (2 - ブロモフェニルオキシ) プロパン

40

【化 2 3】



【0055】

2.6 g (110 mmol) の水素化ナトリウムを、200 ml の DMF 中の 18.2 g (105 mmol) の 2 - ブロモフェノールの溶液に、激しく攪拌しながら少量ずつ加

50

える。混合物をさらに15分間攪拌した後、1.5g(10mmol)のヨウ化ナトリウムを加える。50mlのDMF中の4.8ml(50mmol)の1,3-ジプロモプロパンの混合物を、上記混合物に滴下して加え、続いて室温で60時間攪拌する。この反応混合物に5mlのエタノールを滴下して加え、これを1000mlの水中に注ぎ入れ、200mlのジクロロメタンを用いて3回抽出する。集めた有機層を500mlの水を用いて5回洗浄し、MgSO₄にて乾燥させ、減圧下で蒸発させる。残った泡状の物質を200mlのn-ヘプタンを用いて攪拌しながら洗浄し、吸引しながらろ過し、n-ヘプタンを用いて洗浄し、減圧下で乾燥させる。収量：15.0g、理論の77.7%、純度：¹H-NMRによれば98.0%。

【0056】

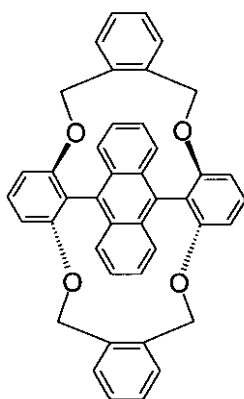
b) アンサ化合物4(A4)

8.4mlのn-BuLi(n-ヘキサン中2.5M)を、1000mlのジエチルエーテル中の3.86g(10mmol)の1,3-ビス(2-プロモフェニルオキシ)プロパンの溶液に攪拌しながら滴下して加える。反応混合物をRTでさらに2時間攪拌した後、-78℃にまで冷却し、続いて200mlのTHF中の2.10g(10mmol)のアントラキノンの溶液を滴下して加える。混合物を室温にまでゆっくりと昇温させた後、溶媒を減圧下で除去し、残渣を200mlの氷酢酸に溶解させ、15.0g(10mmol)のヨウ化ナトリウムと17.6g(20mmol)の次亜リン酸ナトリウム水和物を加え、混合物を1時間還流する。冷却後、反応混合物を2lの水中に注ぎ入れ、毎回200mlのジクロロメタンを用いて3回抽出する。集めた有機層を毎回500mlの水を用いて3回洗浄し、続いて硫酸マグネシウムにて乾燥させ、減圧下で蒸発乾固させる。残渣を3mlの酢酸エチルに溶解させ、30mlのn-ヘキサンを加えて、混合物を30分間攪拌する。オリゴマーフラクションおよびポリマーフラクションをろ過した後、母液を、n-ヘキサン/酢酸エチル(10:1, v:v)を用いてシリカゲル上でクロマトグラフにかける。収量：601mg、理論の14.9%、純度：HPLCによれば99.0%。

【0057】

例5：アンサ化合物5(A5)の合成

【化24】



【0058】

a) 9,10-ビス(2,6-ビスヒドロキシフェニル)アントラセン

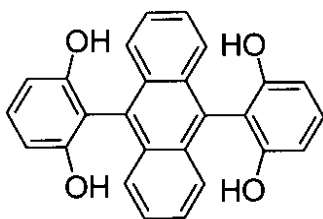
10

20

30

40

【化25】



【0059】

10

22.5 g (50 mmol) の 9,10 - ビス (2,6 - ジメトキシフェニル) アントラセンを、500 ml の NMP 中に溶解させ、107.1 g (800 mmol) のヨウ化リチウム (無水物) を加え、この混合物を 190 にて 48 時間攪拌する。冷却後、反応混合物を 2000 ml の 1 N の HCl 中に攪拌しながら導入する。沈殿した固体をろ過し、毎回 200 ml の水を用いて 3 回洗浄した後、毎回 100 ml のエタノールを用いて 3 回洗浄する。最後に、生成物を DMSO (15 ml/g) から再結晶し、減圧下で乾燥させる。収量：16.9 g、理論の 85.7%、純度：HPLC によれば 99.0%。

【0060】

b) アンサ化合物 5 (A5) の合成

20

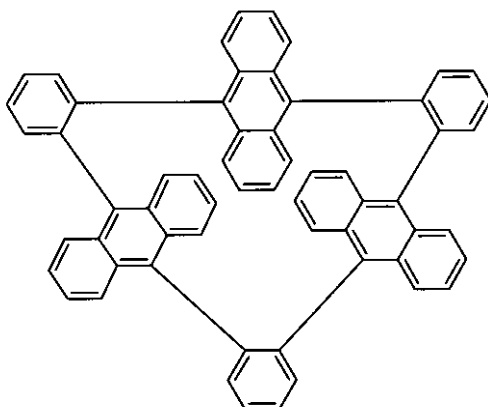
3.94 g (10 mmol) の 9,10 - ビス (2,6 - ビスヒドロキシフェニル) アントラセン、39.5 g (20 mmol) の炭酸バリウム、および 500 ml の DMSO の混合物を 100 で 30 分間加熱する。200 ml の DMSO 中の 3.85 g (22 mmol) の 1,2 - ビスクロロメチルベンゼンを上記混合物に 2 時間に渡って滴下して加え、続いて混合物を 100 でさらに 30 分間攪拌する。冷却後、1000 ml の水と 50 ml の 1 N の HCl の混合物を加える。析出した沈殿物をろ過し、毎回 50 ml の水 / エタノール (1 : 1, v : v) を用いて 3 回洗浄した後、毎回 50 ml のエタノールを用いて 3 回洗浄し、乾燥させる。残渣を、n - ヘキサン / 酢酸エチル (7 : 1, v : v) を用いてシリカゲル上でクロマトグラフにかける。減圧下で乾燥させた後の収量：2.9 g、理論の 48.4%、純度：HPLC によれば 99.0%。

【0061】

30

例 6 : アンサ化合物 6 (A6) の合成

【化26】

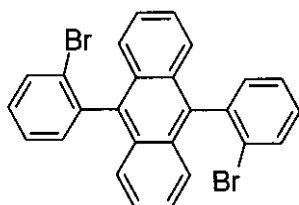


40

【0062】

a) 9,10 - ビス (2 - プロモフェニル) アントラセン

【化27】



【0063】

2.9 g (2.5 mmol) のテトラキストリフェニルホスフィノパラジウム(0)を、1300 ml のジオキサン、350 ml のエタノールおよび950 ml の水の混合物中の121 ml (1.0 mol) の1,2-ジブロモベンゼン、79.5 g (250 mmol) の9,10-アントラセンビスボロン酸ビスエチレングリコールエステル、および157 g のフッ化カリウム(2.7 mol) の脱気した懸濁液に加えた後、混合物を100時間還流する。冷却後、結晶質の固体を吸引しながらろ過し、毎回200 ml の水/エタノール(1:1, v:v) を用いて3回、および毎回100 ml のエタノールを用いて3回洗浄し、減圧下で乾燥させて、o-ジクロロベンゼン(5 ml/g) から再結晶する。収量: 38.8 g、理論の31.8%、純度: HPLC によれば99.0%。

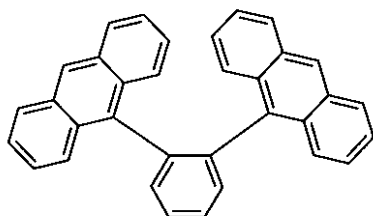
10

【0064】

b) 1,2-ビス(アントラセン-9-イル)ベンゼン

20

【化28】



【0065】

1.6 g (1 mmol) のテトラキストリフェニルホスフィノパラジウム(0)を、550 ml のジオキサン、150 ml のエタノールおよび400 ml の水の混合物中の12.1 ml (100 mmol) の1,2-ジブロモベンゼン、74.4 g (300 mmol) の9-アントラセンボロン酸エチレングリコールエステル、58.1 g のフッ化カリウム(1 mol) の脱気した懸濁液に加え、この混合物を100時間還流する。冷却後、固体を吸引しながらろ過し、毎回200 ml の水/エタノール(1:1, v:v) を用いて3回、および毎回100 ml のエタノールを用いて3回洗浄し、減圧下で乾燥させる。固体を1000 ml の酢酸に懸濁させて、1時間還流する。懸濁液を90℃にまで冷ましておき、ガラス吸込フィルタ(P3)を通して素早くろ過する。ろ液を700 ml の酢酸に再懸濁させ、1時間還流し、再び熱いうちに吸引しながらろ過する。このようにして得られた固体を1000 ml の熱エタノール中で攪拌しながら洗浄し、減圧下で乾燥させる。収量: 33.8 g、理論の78.5%、純度: $^1\text{H-NMR}$ によれば97%。

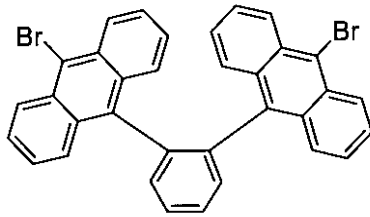
30

40

【0066】

c) 1,2-ビス(10-プロモアントラセン-9-イル)ベンゼン

【化 29】



【0067】

10

35.6 g (200 mmol) の NBS を、500 ml の THF 中の 21.5 g (50 mmol) の 1,2-ビス(アントラセン-9-イル)ベンゼンおよび 300 g のガラスビーズ(直径 4 mm)の懸濁液に、光を排除しながら、室温で激しく攪拌しながら加える。混合物を 24 時間攪拌した後、さらに 17.8 g (100 mmol) の NBS を加え、混合物をさらに 24 時間攪拌する。混合物をシリカフリットを通して吸引しながらろ過してガラスビーズを除去し、後者を 500 ml の EtOH を用いてすすぐ。母液中の固体をろ過し、毎回 100 ml のエタノールを用いて 5 回洗浄し、減圧下で乾燥させる。収量：22.9 g、理論の 77.8%、純度：¹H-NMR (TCE-d₂, 90 °C) によれば 97.0%。

【0068】

20

d) アンサ化合物 6 (A6) の合成

16.8 ml (42 mmol) の n-BuLi (n-ヘキサン中 2.5 M) を、1000 ml の THF 中の 4.88 g (10 mmol) の 9,10-ビス(2-プロモフェニル)アントラセンおよび 5.88 g の 1,2-ビス(10-プロモアントラセン-9-イル)ベンゼンの -78 °C に冷却された懸濁液に滴下して加え、この混合物を -78 °C でさらに 3 時間攪拌する。その後、6.1 g (45 mmol) の無水塩化銅(II)を加え、混合物を -78 °C でさらに 1 時間攪拌し、室温にまで昇温させて、50 °C でさらに 16 時間攪拌する。冷却し、1000 ml のジクロロメタンを添加した後、混合物をシリカゲルを通してろ過し、有機層を 10% のアンモニア溶液を用いて 5 回洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥させ、減圧下で蒸発させる。残渣を 6 ml のジクロロメタンに溶解させ、30 ml の n-ヘキサンを加え、混合物を 30 分間攪拌する。オリゴマーフラクションおよびポリマーフラクションをろ過した後、母液を、n-ヘキサン/ジクロロメタン(5:1, v:v)を用いてシリカゲル上でクロマトグラフにかける。収量：730 mg、理論の 9.6%、純度：HPLC によれば 99.0%。昇華：p = 1 × 10⁻⁵ mbar、T = 300 °C。

30

【0069】

例 7：OLED の製造

OLED を、WO 04/058911 に記載されている一般的なプロセス(これは、詳細な状況に対して個々の場合に適合させる(例えば、最適の効率または色を達成するための層の厚さの変化))により製造する。

40

【0070】

以下の例において、種々の OLED の結果を示す。発光層に加えて、用いた基本構造、材料および層の厚さはより良い比較のために全ての例において同一である。以下の構造を有する OLED を、上記した一般プロセスと同様に製造する。

【0071】

正孔注入層(HIL)：60 nm の PEDOT (水からスピンコーティングにより付着させる；H.C.シュターク(Starck)，ゴスラー(Goslar)，ドイツから購入；ポリ(3,4-エチレンジオキシ-2,5-チオフェン))

正孔輸送層(HTL)：20 nm の NaphDATA (蒸着により付着させる；Syn Tec，ウォルフエン(Wolfen)，ドイツから購入；4,4',4''-トリス(N-1

50

- ナフチル - N - フェニルアミノ) トリフェニルアミン)

正孔輸送層 (HTL) : 20 nm の S - T A D (蒸着により付着させる ; WO 99/12888 に記載されるように調製 ; 2 , 2 ' , 7 , 7 ' - テトラキス (ジフェニルアミノ) スピロ - 9 , 9 ' - ビフルオレン)

発光層 (EML) : 材料、濃度および層の厚さについては表 1 を参照のこと

電子輸送層 : A l Q ₃ の 10 nm (蒸着により付着させる ; S y n T e c から購入した A l Q ₃ ; トリス (キノリナト) アルミニウム (I I I))

B a - A l (カソード) : 3 nm の B a , この上に 150 nm の A l 。

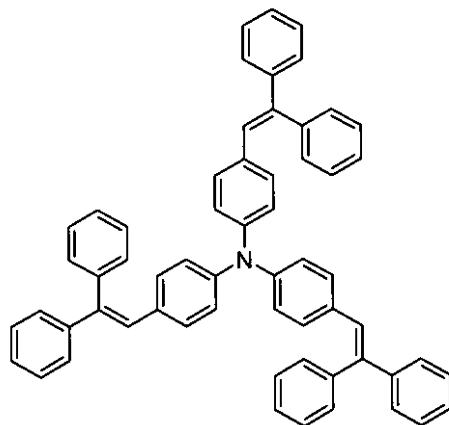
【 0 0 7 2 】

これらの未だ最適化されていない O L E D を、標準的な方法により特性決定する ; エレクトロルミネセンススペクトル、効率 (c d / A で測定)、電流 / 電圧 / 輝度特性線 (I U L 特性線) から計算される輝度の関数としてのパワー効率 (I m / W にて測定)、および寿命を本目的のために測定する。寿命は、10 mA / c m ² の一定の電流密度において O L E D の初期輝度が半分にまで低下した後の時間として定義する。

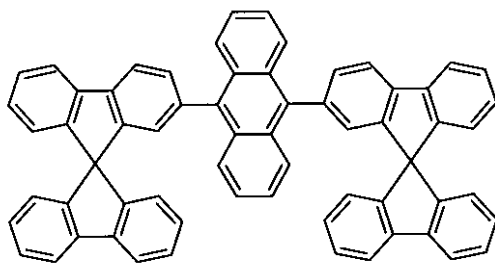
【 0 0 7 3 】

表 1 は、層の厚さを含む E M L の組成に沿った、いくつかの O L E D の結果を示す。E M L は発光材料としてドーパント D 1 を含む。用いたホスト材料は、以下に示す化合物 V 1 および V 2 (従来技術による比較材料) およびアンサ化合物 A 1 ~ A 6 (例 1 ~ 6) である。

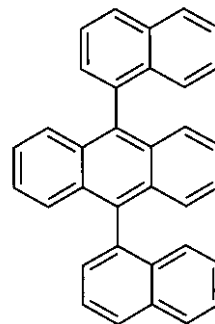
【 化 3 0 】



ドーパント D1



ホスト V1



ホスト V2

【 0 0 7 4 】

表から判断できる通り、より良好な寿命が、従来技術によるホスト材料よりも本発明によるアンサ化合物を用いて得られる。さらに、特に、青色ドーパントと組み合わせたアン

10

30

40

50

化合物 A 6 は、1つの発光層のみから非常に効率的な白色発光を生成することができ、非常に良好な寿命を有する。

【表 1】

表 1

例	EML	最大 効率 (cd/A)	100 cd/m ² における 電圧(V)	CIE	寿命 (h)
例 7a (比較)	V1 : D1 (5%) (30 nm)	4.8	5.3	x=0.18; y=0.30	3800
例 7b (比較)	V2 : D1 (5%) (30 nm)	7.9	5.3	x=0.17; y=0.31	15000
例 7c	A1 : D1 (5%) (30 nm)	8.3	5.1	x=0.18; y=0.29	17000
例 7d	A2 : D1 (5%) (30 nm)	7.7	5.2	x=0.18; y=0.30	16500
例 7e	A3 : D1 (5%) (30 nm)	8.2	5.4	x=0.18; y=0.29	15000
例 7f	A4 : D1 (5%) (30 nm)	8.6	5.2	x=0.18; y=0.30	19000
例 7g	A5 : D1 (5%) (30 nm)	8.5	4.9	x=0.17; y=0.29	22500
例 7h	A6 : D1 (5%) (30 nm)	12.4	4.6	x=0.35; y=0.37	21000

10

20

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

F I

<i>C 0 7 D 321/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 K 11/06	6 2 5
<i>C 0 7 D 493/08</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 K 11/06	6 2 0
<i>H 0 1 L 27/28</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 L 29/28	1 0 0 A
<i>H 0 1 L 29/786</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 L 29/28	2 5 0 H
		H 0 1 L 29/28	2 5 0 G
		C 0 7 D 321/00	
		C 0 7 D 493/08	C
		H 0 1 L 29/28	5 0 0
		H 0 1 L 29/78	6 1 8 B

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(74)代理人 100100952

弁理士 風間 鉄也

(72)発明者 ストエッセル、フィリップ

ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 7 フランクフルト/メイン、ソフィーンシュトラッセ 3 0

(72)発明者 ブロイニング、エスター

ドイツ連邦共和国、6 5 5 2 7 ニーデルンハウゼン、レムブラントシュトラッセ 1 0

(72)発明者 パルハム、アミア

ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト/メイン、フランツ - ヘンレ - シュトラッセ 4

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 国際公開第2 0 0 2 / 0 4 0 7 0 1 (WO, A 1)

国際公開第2 0 0 1 / 0 5 7 1 4 0 (WO, A 1)

国際公開第2 0 0 4 / 0 1 8 5 8 8 (WO, A 1)

特開2 0 0 4 - 0 1 4 2 1 9 (JP, A)

特開2 0 0 7 - 2 6 6 5 9 1 (JP, A)

国際公開第2 0 0 3 / 0 8 4 9 6 0 (WO, A 1)

国際公開第2 0 0 4 / 0 1 8 5 8 7 (WO, A 1)

CHAMBRON, J. AM. CHEM. SOC., 1 9 9 3年 8月1 1日, V115 N16, P7419-7425

Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 2 0 0 0年, 41(2), p.1560

Journal of Organic Chemistry, 2 0 0 1年, 66(3), p.713-719

Chemical Communications (Cambridge), 1 9 9 9年, (18), p.1835-1836

European Journal of Organic Chemistry, 2 0 0 6年, (4), p.916-923

Journal of the American Chemical Society, 1 9 9 2年, 114(15), p.6259-6260

KOEPF M, TETRAHEDRON LETTERS, NL, ELSEVIER, 2 0 0 5年 1月 3日, V46 N1, P139-142

CHAMBRON J-C, COMPTES RENDUS DE L ACADEMIE DES SCIENCES, フランス, EDITIONS SCIENTIFIQUES & MEDICALES ELSEVIER, 1 9 9 6年1 0月 3日, V323 N7, P483-492

ARMAROLI N, JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. FARADAY TRANSACTIONS, 英国, ROYAL SOCIETY

OF CHEMISTRY, 1997年12月7日, V93 N23, P4145-4150
ANDERSSON, J.AM.CHEM.SOC., 2002年4月24日, V124 N16, P4347-4362
European Journal of Organic Chemistry, 2004年, (14), p.3119-3127
, Supramolecular Chemistry, 2002年, 14(2-3), p.199-210
Chemische Berichte, 1994年, 127(11), p.2297-2306
Angewandte Chemie, International Edition, 2002年, 41(23), p.4520-4523
Chemische Berichte, 1990年, 123(3), p.643-645
Chemistry--A European Journal, 2002年, 8(6), p.1456-1466
Journal of Physical Chemistry A, 1999年, 103(48), p.10015-10020
Journal of Organic Chemistry, 1999年, 64(15), p.5463-5471
Acta Chemica Scandinavica, 1998年, 52(3), p.374-376
Angewandte Chemie, International Edition in English, 1997年, 36(12), p.1308-1310
, Tetrahedron, 1987年, 43(5), p.895-904
Tetrahedron Letters, 1986年, 27(20), p.2257-2260
Organic Letters, 2004年, 6(12), p.1919-1922
Tetrahedron Letters, 2003年, 44(14), p.2947-2951
Chemistry--A European Journal, 2001年, 7(19), p.4085-4096
, Organic Letters, 2000年, 2(14), p.1991-1994
Journal of the American Chemical Society, 1992年, 114(12), p.4625-4631
Tetrahedron Letters, 1986年, 27(7), p.865-868
, Tetrahedron Letters, 1983年, 24(46), p.5091-5094
, Chemical Communications (Cambridge), 2000年, (3), p.215-216

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 13/00
C07D 321/00
C07D 493/00
C09K 11/00
H01L 27/00
H01L 29/00
H01L 51/05
CA/REGISTRY (STN)