

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4801350号
(P4801350)

(45) 発行日 平成23年10月26日 (2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月12日 (2011.8.12)

(51) Int.Cl.	F I		
CO7F 15/00 (2006.01)	CO7F 15/00	CSPE	
CO9K 11/06 (2006.01)	CO9K 11/06	660	
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/14	B	
CO7D 213/30 (2006.01)	CO7D 213/30		

請求項の数 12 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2004-532299 (P2004-532299)	(73) 特許権者	500189296
(86) (22) 出願日	平成15年8月28日 (2003.8.28)		イシス イノベーション リミテッド
(65) 公表番号	特表2005-537321 (P2005-537321A)		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
(43) 公表日	平成17年12月8日 (2005.12.8)	(73) 特許権者	504353877
(86) 国際出願番号	PCT/GB2003/003725		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
(87) 国際公開番号	W02004/020448		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
(87) 国際公開日	平成16年3月11日 (2004.3.11)	(74) 代理人	100066692
審査請求日	平成18年8月7日 (2006.8.7)		弁理士 浅村 皓
(31) 優先権主張番号	0219987.5		
(32) 優先日	平成14年8月28日 (2002.8.28)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中性金属 dendrimer 錯体

(57) 【特許請求の範囲】

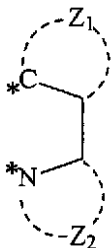
【請求項 1】

式 (II) :



〔式中、Mはイリジウム又は白金である金属陽イオンを表し、xは2又は3の整数を表し、yは2以上の整数を表し、同じか又は異なるXは、各々、式：

【化 1】



(IV)

(* は M への結合を表し、Z₁ 及び Z₂ は 5 又は 6 員環アリール又はヘテロアリール環を完成するのに必要な基であり、

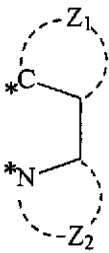
Z₁ は、任意選択的に融合環系の一部とすることのできる 5 又は 6 員環アリール又はヘテロアリール環が、フェニル、ピリジル、チオフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンズアミダゾリル、カルバゾリル、フルオレニル、ピリミジニル、ピラジ

ニル、ピリダジニル、キノリニル、イソキノリニル、キノクサリニル、ベンゾチオフェニル、フタラジニル、キナゾリニル、イミダゾリル、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、フェナントリジニル、フリル及びベンゾチオフェニルから選択されているものであり、

Z_2 は、任意選択的に融合環系の一部とすることのできる5又は6員環アリール又はヘテロアリール環が、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノクサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフトリジン、シノリン、ピリミジン、フェナントロリン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール及びフェナントリジンから選択されているものであり、)で表される二デンテイト配位基を表し、

z は0又は1以上の整数を表し、同じか又は異なる Y は、各々、
式(IV)：

【化2】



(IV)

(Z_1 及び Z_2 は上で定義した通りであり、各*はMへの結合を表す。)の配位子、ジケトネート、2-カルボキシルピリジン、トリアリールホスフィン、トリアルキルホスフィン、エチレンジアミン、シアン化物、一酸化炭素及び一硫化炭素から選択される配位基を表し、

($b \times x$) + ($c \times z$)の合計はMの配位点の数に等しく、ここで b は2であり、 c は Y 上の配位点の数であり；

同じか又は異なるデンドライトは、各々、基 X に結合した、少なくとも部分的に共役した樹枝状分子構造体を表し；該樹脂状分子構造体はアリール及び/又はヘテロアリール基又は窒素及び、任意選択的に、前記(ヘテロ)アリール又はビニル基の sp^2 混成炭素原子を介して、前記アセチレニル基の sp 混成炭素原子を介して、若しくはNと(ヘテロ)アリール基との間の単結合を介して結合されたビニル又はアセチレニル基を含み、各配位子 X は単結合で終わっており、その単結合は、(a)一つを超える少なくとも部分的に共役した樹枝状分岐が結合した(ヘテロ)アリール基の sp^2 混成(環)炭素原子、又は(b)一つを超える少なくとも部分的に共役した樹枝状分岐が結合した窒素原子に結合しており、前記環炭素原子又はNは、前記デンドライトの一部を形成しており；

a は、0又は1以上の整数を表し；

同じか又は異なる Q は、各々、(メタ)アクリレート、スルホニル基； $C_1 \sim C_{15}$ アルキル基；アミン基；モノ-、ジ-又はトリ- $C_1 \sim C_{15}$ アルキルアミン基；-COOR基(ここでRは水素又は $C_1 \sim C_{15}$ アルキルである)；-OR基(ここでRは、水素、アリール、又は $C_1 \sim C_{15}$ アルキル又は $C_2 \sim C_{15}$ アルケニルである)；-O₂SR基(ここでRは、 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル又は $C_2 \sim C_{15}$ アルケニルである)；-SR基(ここでRは、アリール、又は $C_1 \sim C_{15}$ アルキル又は $C_2 \sim C_{15}$ アルケニルである)；及び-SiR₃基(ここでR基は、同じか又は異なり、水素、 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル又は $C_2 \sim C_{15}$ アルケニル、又は-SR'基(R'は、アリール、又は $C_1 \sim C_{15}$ アルキル又は $C_2 \sim C_{15}$ アルケニルである。)、アリール、又はヘテロアリールである)から選択される表面基を表す)の帯電中性有機金属デンドリマー。

【請求項2】

x が 3 であり、z が 0 である、請求項 1 に記載の有機金属 dendrimer。

【請求項 3】

固体状態で発光性である、請求項 1 又は 2 に記載の有機金属 dendrimer。

【請求項 4】

固体状態で燐光性であり、金属から配位子への電荷移動状態で発光する、請求項 3 に記載の有機金属 dendrimer。

【請求項 5】

金属陽イオンがイリジウムである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の有機金属 dendrimer。

【請求項 6】

金属陽イオンが白金である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の有機金属 dendrimer。

【請求項 7】

順次、任意選択的な基体、電極、任意選択的な第一電荷輸送層、発光層、任意選択的な第二電荷輸送層及び対電極の各層を含み、

前記発光層、任意選択的な第一電荷輸送層及び任意選択的な第二電荷輸送層の少なくとも一つが、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機金属 dendrimer を含むフィルムである、有機発光デバイス。

【請求項 8】

発光層が、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機金属 dendrimer を含むフィルムである、請求項 7 に記載のデバイス。

【請求項 9】

発光層が、発光性ドーパントを付加的成分として含む、請求項 7 又は 8 に記載のデバイス。

【請求項 10】

発光層が、一つ以上の電荷輸送物質を付加的成分として含む、請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のデバイス。

【請求項 11】

発光層が、分子状、樹枝状又は重合体状物質を付加的成分として含む、請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のデバイス。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機金属 dendrimer を含むフィルムの層を少なくとも含む、光電池デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、dendrimer (dendrimer)、その形成方法、及び電気光学的デバイス、特に発光デバイスにそれらを使用することに関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス (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、発展し始めた表示技術である。基本的には OLED は、2 つの電極の間に挟まれた薄い有機層又は有機層の積層体を含み、電圧を印加すると可視光その他の光を発する。それら電極の少なくとも一つは光に対し透明でなければならない。表示用途のためには、勿論その光は目に見えなければならない。従って、それら電極の少なくとも一つは可視光に対し透明でなければならない。

【0003】

OLED で有機層を堆積させるのに用いることができる二つの重要な方法、すなわち加熱蒸着及び溶液処理が存在する。溶液処理は、潜在的に生産量が大きく、大きな基体を取扱うことができるため、比較的低コストの技術になる可能性を有する。適当な材料、特に

10

20

30

40

50

重合体を開発するため、かなりの研究が行われてきた。より最近には、固体状態で発光する燐光有機金属 dendリマーが、OLEDで溶液処理可能な発光材料として非常に有望であることが示されてきた〔S.-C. ロー(Lo)ら、(Adv. Mater., 13, 975 (2002) ; J. P. J. マーカム(Markham)ら、Appl. Phys. Lett., 80, 2645 (2002)〕。溶液処理可能な OLEDの開発は進歩してきているが、依然として改良された効率及び寿命を有する OLEDが求められている。

【0004】

dendリマーは、芯及び結合した dendロン(dendron) (dendライトとも呼ばれている)を有する分岐した巨大分子である。 dendロンは、分岐単位及び任意選択的に結合単位を含む分岐した構造体である。 dendロンのジェネレーション(generation)は、分岐点の組の数によって定められる。図1参照。より高いジェネレーション、即ち、より高次(higher order)の dendロンは、同じ構造単位(分岐単位及び結合単位)から構成することができるが、追加された分岐レベル、即ち、繰り返し追加されたそれら分岐単位及び結合単位を有する。或いは、より高いジェネレーションは、追加された分岐レベルを有するが、より高いジェネレーションの所で異なった分岐及び結合単位を有することができる。 dendロンの周辺に表面基が存在することができる。

10

【0005】

発光 dendリマーは、発光芯を有するのが典型的であり、多くの場合少なくとも部分的に共役した dendロンを有する。発光 dendリマーの更なる例には、P. W. ワン(Wang)ら、Adv. Mater., 8, 237 (1996) ; M. ハリム(Halim)ら、Adv. Mater., 11, 371 (1999) ; A. W. フリーマン(Freeman)ら、J. Am. Chem. Soc., 122, 12385 (2000) ; A. アドロノフ(Adronov)ら、Chem. Comm., 1701 (2000) ; C. C. クウォク(Kwok)ら、Macromolecules, 34, 6821 (2001)に見出されるものが含まれる。発光 dendリマーは、芯、 dendロン及び表面基の性質を独立に変化させることができると同時に、発光性及び処理性を独立に最適化することができるという、発光重合体に勝る利点を有する。例えば、 dendリマーの発光色は、芯を変えるだけで変化させることができる。そのような発光性 dendリマーは、電気光学的デバイス、特に OLEDで有用となり得る。

20

【0006】

dendリマーは、粘度のような他の物理的性質によっても、利用可能な製造方法に対して、重合体よりも一層容易に適合し得る。有機金属 dendリマーは、従来 OLED用途でフィルムの一成分(即ち、フィルムそのもの)として、又は分子材料との混合物として、又は二種類以上の異なった種類(即ち、異なった芯)の dendリマーの混合物として用いられてきた。例えば、J. M. ルプトン(Lupton)ら、Adv. Funct. Mater., 11, 287 (2001)、及び J. P. J. マーカム(Markham)ら、Appl. Phys. Lett., 80, 2645 (2002)参照。

30

【0007】

有機発光及び輸送材料の光電子性で分子間相互作用は重要な役割を果たしている。緊密な接触及び良好な配列は大きな電荷易動度をもたらすことができるが、励起状態の二量体が形成されるため発光を低下することになることがある。以前の研究で、我々は分子間相互作用を、 dendリマーに結合した dendロンのジェネレーションにより制御することができることを示した〔J. M. ルプトン(Lupton)ら、Phys. Rev. B, 63, 5206 (2001) ; J. P. J. マーカム(Markham)ら、Appl. Phys. Lett., 80, 2645 (2002)〕。しかし、我々は、一つの配位子当たり唯一つの dendロンを含む有機金属 dendリマーについては、ジェネレーションが分子間相互作用について必ずしも適切な制御を与えないことを見出した。例えば、J. P. J. マーカム(Markham)ら、Appl. Phys. Lett., 80, 2645 (2002)中のイリジウム系 dendリマーについては(図2参照)、第二ジェネレーション2の光ルミネッセンス量子効率、第一ジェネレーション1の場合よりも大きい、両方共、測定を dendリマー分子間相互作用が存在していない希釈溶液中で行われた場合よりも低い。イリジウム dendリマー1及び2について、 dendロンは二デンテイテ(bidentate)配位子の一つの成分、即ち、フェニル環に結合しており、面状異性体〔facial(fa

40

50

c) isomer] が形成される。この組合せは、デンドロンにより保護されていない芯の一つの面を残し、潜在的に有害な芯・芯相互作用を許す。

【0008】

V. パルザニ(Balzani)ら、Coord. Chem. Rev. 545, 291-221, (2001)では、トリスルテニウム $2, 2'$ -ビピリジン芯に基づくデンドリマーが知られている。これらのデンドリマーでは、二つのデンドロンが各々の $2, 2'$ -ビピリジン配位子に4及び4'の位置で結合している。しかし、 $2, 2'$ -ビピリジンは中性配位子であり、これらの樹枝状錯体は、会合した対イオン、典型的には、 PF_6^- によりバランスされなければならない正味の正電荷を有する。これら三つのビピリジン配位子はRuの球状配位を満たし、そのため、対イオンは金属の内部球状配位の一部にはなっていないが、一層緩く会合している。OLED用途では、結合していない対イオンを有することは望ましくない。なぜなら、それらは印加電場の影響で移動することができ、それがOLEDデバイスの安定性に有害になることがあるからである。本発明は、中性、即ち、金属に直接配位/結合した配位子が電荷をバランスさせている有機金属デンドリマーに関する。

10

【0009】

我々は、OLEDに有害なこれらの都合の悪い芯・芯相互作用が、デンドリマー構造を変化させることにより解決できることを発見した。それを行う一つの方法は、金属陽イオンに錯化した一つを超える配位子に一つを超えるデンドロンを結合することである。例えば、 2 -フェニルピリジン配位子との八面体fac-イリジウム(III)錯体の場合、デンドロンをフェニル及びピリジル環の両方に結合し、次に二つ以上のこれらの配位子を金属陽イオンに錯化することができよう。本発明のこの態様では、有機金属デンドリマーは、各々の配位子に結合した一つを超えるデンドロンを含む。

20

【0010】

分子間芯・芯相互作用を制御する第二の方法は、異なった異性体を用いることによる。例えば、フェニル環に結合したデンドロンを有する 2 -フェニルピリジン配位子との八面体fac-イリジウム(III)錯体の場合、芯の一つの面はデンドロンによって保護されていない。メリジナル(meridinal)(mer)異性体を用いることにより、デンドロンを芯の回りに一層均一に分布させ、その結果芯はデンドロンにより一層保護される。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

30

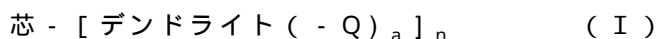
【0011】

本発明は、先行技術の問題点の幾つかを解決する、デンドリマー、それらの製造方法、及びそれらを含む光電子デバイス、特にOLEDに関する。特に、本発明は、OLED性能に有害な分子間相互作用を克服することを追及するものである。

【0012】

(発明の概要)

従って、本発明は、式(I)：



[式中、芯(CORE)は、式 MX_xY_z (ここでMは金属陽イオンを表し、xは1以上の整数を表し、同じか又は異なるXは、各々、一、二又は三デンテイト(dentate)配位基を表し、zは0又は1以上の整数を表し、同じか又は異なるYは、各々、配位基を表し、 $(b \cdot x) + (c \cdot z)$ の合計はMの配位点の数に等しく、ここでbはX上の配位点の数であり、cはY上の配位点の数である)の基を表し；nは2以上の整数を表し；同じか又は異なるデンドライト(DENDRITE)は、各々、基Xに結合した樹枝状分子構造体を表し；aは、0又は1以上の整数を表し；同じか又は異なるQは、各々、表面基を表し；芯は、デンドライトの分岐基又は分岐原子に結合した第一単結合で終わっている。]の帯電中性有機金属デンドリマーであって、Mを中心とし前記デンドリマーを含む概念的球の半球が前記第一単結合を欠くことのない構造を有する、上記デンドリマーを提供する。

40

【0013】

式(I)において、Xが一デンテイト配位基である場合、bは1であり；Xが二デンテ

50

イト配位基である場合、bは2であり；Xが三デンテイト配位基である場合、bは3である。

【0014】

本発明は、順次、基体層、電極、任意選択的に第一電荷輸送層、発光層、任意選択的に第二電荷輸送層及び対電極を含み、前記発光層、任意選択的第一電荷輸送層及び任意選択的第二電荷輸送層の少なくとも一つが、本発明による有機金属 dendrimer を含むフィルムである有機発光層をも提供する。

【0015】

発光層が本発明による有機金属 dendrimer を含むフィルムであることが好ましい。

【0016】

有機金属 dendrimer を含むフィルムは、一つ以上の付加的物質を含んでいてもよく、それらは発光ドーパント、電荷輸送物質及び/又は付加的分子状、樹枝状及び/又は重合体状材料を含んでいてもよい。

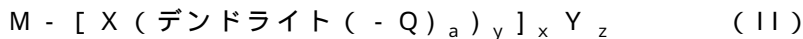
【0017】

(発明の詳細な説明)

本発明は、芯に結合した dendron の数及びそれらの空間的分布を調節することにより有機金属 dendrimer の分子間芯・芯相互作用を制御すること及びそれらの dendrimer を OLED に使用することを対象とする。

【0018】

本発明の第一の態様として、Mを中心とし dendrimer を含む概念的球の半球が前記第一単結合(即ち、芯を、 dendron の分岐基又は分岐原子に結合している単結合)を欠くことがないという、必須の dendron 空間分布は、金属陽イオンに錯化した二つ以上の配位子Xの各々に二つ以上の dendron を確実に結合させることにより達成される。従って、 dendrimer は、式(II)；



[式中、xは2以上の整数を表し、yは2以上の整数を表し、他の記号は式(I)について上で定義したのと同じである]を有する。

【0019】

本発明の第二の態様として、有機金属 dendrimer は、金属含有芯の回りに dendron を一層均一に分布させた配置で、金属陽イオンに錯化した二つ以上の配位子Xの各々に結合した一つ以上の dendron を含有する。 dendron が各配位子の同じ基に結合している場合、この態様の dendrimer は八面体の幾何学的形態で配位子が金属陽イオンに結合している錯体については(面状であるよりもむしろ)メリジナルであり、四角平面の幾何学的形態で金属陽イオンに配位子が結合している錯体の場合には(シスよりもむしろ)トランスであることが好ましい。例えば、芯の一部としてイリジウム(III)を含む dendrimer では、金属陽イオンに結合した2-フェニルピリジン配位子は、全ての dendron がフェニル環に結合しているようにすることができるであろう。分子間相互作用を制御することが重要である場合、配位子の少なくとも二つ、一層好ましくは全ての配位子上に dendron を有することが好ましい。二つ以上の dendron が配位子に結合している場合、 dendrimer の芯の所で金属錯体についてメリジナル及びトランスの配置を有することも可能である。分子間相互作用を制御する本発明の別の側面は、芯の一部を形成する金属陽イオンの回りに、配位子の異なった部分に dendron が結合している配位子の組合せを有することである。例えば、 dendrimer 芯の一部として fac-イリジウム(III)錯体を有する場合、 dendron の結合は、一つの dendron が一つの2-フェニルピリジン配位子のピリジン環上にあり、他の二つの dendron が他の二つの2-フェニルピリジン配位子のフェニル環に結合しているようにすることができるであろう。一つの dendron を有する配位子と二つ以上の dendron を有する配位子との組合せを用いることもできる。

【0020】

例えば、四角平面状錯体の場合には、 dendrimer を含む概念的球を、前記第一単結合

10

20

30

40

50

(即ち、デンドライトの分岐基又は分岐原子に芯を結合している単結合)がすべて、得られる二つの半球の交わる平面内にあるようなやり方で分割することが可能であることもある。本発明に関連して、そのような半球が「前記第一単結合を欠く」ことは無いということは理解されなければならない。従って、例えば、Mについてトランス四角平面状配列にある前記第一単結合を二つだけ含むデンドリマーは、概念的球の半球が前記第一単結合を欠くことがないとの要件によって排除されることはない。一方、Mについてシス四角平面状配列にある前記第一単結合を二つだけ含むデンドリマーは、この要件により排除される。なぜなら、概念的球が、一つの半球が前記第一単結合の両方を含み、他方の半球が前記第一単結合を欠くような仕方では分割され得るからである。

【0021】

図11は、デンドロンDの配列が、本発明の要件をデンドリマーが満足している(即ちB及びY)又は満足していない(即ちA及びX)幾つかの金属中心デンドリマーの模式的表示を示している。図面は、対称性を示すように簡単化されており、デンドロンが結合しており、金属に結合することになる配位子は示していない。どの場合でも、図解はデンドリマーを含む概念的球を示しており、その概念的球は例示的な一組の半球に分割されている。A及びXの両方については、半球の一つはデンドロンに対する単結合を含まず、従って、これらは本発明には含まれないことが分かるであろう。Bでは、半球は両方共デンドロンを含み、デンドロンを含まない半球を選択することができず、従ってこれらは本発明に入る。Yは、単結合が二つの半球の交わる平面内にある、上で論じた限定的場合を例示しており、XとYとの差はそれでも明確に分かる。

【0022】

本発明の全ての態様で、一つ以上の表面基は、デンドロンの末端の所で結合することができる。デンドリマーの芯は、デンドロンの分岐基又は分岐原子に結合した第一単結合で終わっている。典型的には、分岐基又は分岐原子は、一つを超える分岐鎖が結合したアリーール又はヘテロアリーール基又はNである。金属陽イオンに結合した配位子は、金属陽イオンの配位条件が満たされ、有機金属デンドリマーが中性になるようになっていなければならない。即ち、デンドリマーの電荷をバランスさせるのに殊更な対陰イオンは不必要である。対陰イオンの存在は、デバイス性能にとって有害になることがある。

【0023】

選択される金属陽イオンは、蛍光又は燐光デンドリマーを生ずることができるが、燐光デンドリマーが好ましい。燐光は、幾つかのd及びfブロック元素の金属錯体から観察することができるが、イリジウム、白金、及びレニウムに基づくデンドリマーが好ましい。ロジウムも用いることができる。

【0024】

金属に結合した配位子は、一、二又は三デンテイトとすることができるが、二デンテイトが好ましい。

【0025】

本発明に関連して、有機金属デンドリマーは、少なくとも一つの有機配位子が金属に配位したものであると理解すべきである。そのようなデンドリマーは必ずしも金属・炭素結合を含んでいなくてもよい。なぜなら、有機配位子は炭素以外の原子、例えば、窒素原子によって金属へ配位することができるからである。しかし、少なくとも一つの金属・炭素結合を含むデンドリマーが好ましい。デンドロンの少なくとも一つは、少なくとも一つの金属・炭素結合を介して金属に結合した配位子に結合しているのが好ましい。例えば、デンドロンは、シクロ金属化環の一部である配位子に結合していてもよい。

【0026】

デンドリマーは、PCT/GB02/00750又は同時係属中の英国特許出願No. 0206356.8に記載されている種類のものであるのが好ましく、一層詳細な点についてはそれらを参照すべきであるが、少なくとも二つのデンドライト基を有し、Mを中心とし前記デンドリマーを含む概念的球の半球が前記第一単結合を欠くことがないという要件を満足する。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

デンドライトは同じか又は異なり、各々、アリール及びノ又はヘテロアリール基又は窒素及び、任意選択的に、前記(ヘテロ)アリール、ビニル及びアセチレニル基の sp^2 又は sp 混成炭素原子を介して又はNと(ヘテロ)アリール基との間の単結合を介して結合されたビニル又はアセチレニル基を含む、本来的に少なくとも部分的に共役した樹枝状分子構造体を表しているのが好ましく、芯は、第一単結合で終わっており、その単結合は、第一(ヘテロ)アリール基の sp^2 混成(環)炭素原子又は一つを超える少なくとも部分的に共役した樹枝状分岐が結合した窒素に結合しており、前記環炭素原子又はNは、前記デンドライトの一部を形成している。

【 0 0 2 8 】

これに関連して、本来的に少なくとも部分的に共役した樹枝状構造体は、その樹枝状構造体を構成している基の間に共役が存在するが、系が必ずしも完全に非局在化されているとは限らない構造体である。系の非局在化は、結合物の位置化学(regiochemistry)に依存する。そのような樹枝状構造体は、共役樹枝状構造体とも呼ぶことができる。

【 0 0 2 9 】

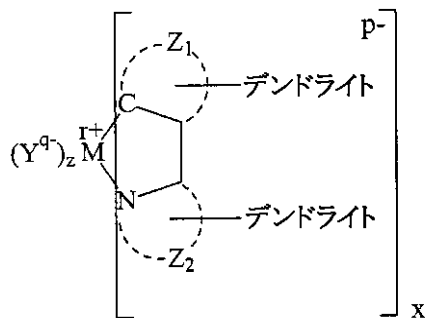
一つの態様として、少なくとも一つのデンドライトは、芳香族環系の一部を形成するか、又は、例えば同時係属中の英国特許出願No. 0 2 0 6 3 5 6 . 8に記載されている種類のものように、少なくとも二つの芳香族基に直接結合した少なくとも一つの窒素原子を含む樹枝状分子構造体を表し、芯は、一つを超える樹枝状鎖が結合した第一窒素原子又は芳香族環に対する単結合で終わっており、前記窒素原子又は環は、前記デンドライトの一部を形成している。

【 0 0 3 0 】

好ましい態様として、デンドリマーは、式(III)：

【 0 0 3 1 】

【化1】



(III)

【 0 0 3 2 】

[式中、Mは、形式的電荷 $r+$ を有する金属陽イオンであり、 Z_1 及び Z_2 は、任意選択的に置換されていてもよい完全な5又は6員環アリール又はヘテロアリール環に必要な基であり、デンドライト1及びデンドライト2はデンドロンであり、Yは、中性又は陰イオン性配位子であり、 z が1より大きい場合、Yは各々同じか又は異なることができ、 x は1以上の整数であり、 z は、0、1、2、又は3であり、デンドリマーは、 $r = (p \cdot x) + (q \cdot z)$ であるように中性である。]

を有する。 x は、2又は3であるのが好ましい。

【 0 0 3 3 】

Z_1 は、任意選択的に融合環系の一部とすることのできる5又は6員環アリール又はヘテロアリール環が、フェニル、ピリジル、チオフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンズアミダゾリル、カルバゾリル、フルオレニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピラダジニル、キノリニル、イソキノリニル、キノキサリニル、ベンゾチオフェニル、フタラジニル、キナゾリニル、イミダゾリル、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、

10

20

30

40

50

ベンズオキサゾリル、フェナントリジニル、フリル及びベンゾチオフェニルから選択されているように好ましい。Z₂は、任意選択的に融合環系の一部とすることができる5又は6員環アリール又はヘテロアリール環が、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフトリジン、シノリン、ピリミジン、フェナントロリン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール及びフェナントリジンから選択されているように好ましい。(ヘテロ)アリール環の適当な任意選択的置換基には、ハロ、アルキル(C₁~15)、ハロアルキル(例えば、CF₃、CF₂CF₃)、アルキルオキシ、アリールオキシアリール、アルキルオキシアリール、アリール、アルキルアリール、シアノ、アミノ、ジアルキルアミノ、ジアリールアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、スルフィニル、スルホニル、アリールオキシ、アルキルアリールアミノ、ベンジルアルコール(benzylic alcohol)及びアルデヒドが含まれる。

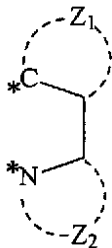
10

【0034】

好ましい配位子Yには、式(IV)：

【0035】

【化2】



(IV)

20

【0036】

(Z₁及びZ₂は上で定義した通りであり、*はMへの結合を表す。)の配位子が含まれる。他の好ましい配位子Yには、ジケトネート、2-カルボキシルピリジン、例えばピコリン酸、トリアリールホスフィン、例えばトリフェニルホスフィン、トリアルキルホスフィン、エチレンジアミン、シアン化物、一酸化炭素及び一硫化炭素が含まれる。

30

【0037】

デンドロンは、非共役単位、フレシェ(Frechet)型デンドロンのような共役単位と非共役単位との組合せ、又は共役単位を含むことができる。一つを超えるデンドロンを含むデンドリマーは、これらの種類の組合せを有することができるが、共役デンドロンが好ましい。少なくとも一つの共役デンドロンが存在するのが好ましい。二つ以上の配位子に共役デンドロンが結合しているのも更に好ましく、全ての配位子に共役デンドロンが結合しているのが更に好ましい。デンドロンは結合単位中に酸素原子を含まないのが好ましいが、酸素原子は表面基の中に存在していてもよい。

【0038】

共役デンドロンは分岐単位及び任意選択的に結合単位を含んでいる。分岐基は、三つ以上の結合物を有する。分岐単位は、アリール及び/又はヘテロアリール単位及び/又は窒素原子とすることができる。結合単位はアリール、ヘテロアリール、ビニル又はアセチレニルとすることができる。アリール又はヘテロアリール単位は、融合環系とすることができる。共役デンドロンが用いられる場合、非対称的デンドリマーが形成されるように、異なる結合配列及び/又はジェネレーションを用いることができる。一般に、デンドリマーは第二ジェネレーション以上であるのが有利である。しかし、デンドロンが更に一層均一に芯の回りに分布している本発明のデンドリマーの場合、低いジェネレーションで高いジェネレーションデンドリマーの利点の多くを達成することができ、材料の合成が簡単になる。

40

50

【 0 0 3 9 】

共役デンドロンを有する有機金属デンドリマーは、主に二つの方法で形成することができる。本発明の一部として本明細書に記載する有機金属デンドリマーについての希望の配列で、デンドロンを配位子に結合し、次いでその配位子を金属陽イオンに結合することができる。或いは、同じか又は異なる適当な反応性部分を有する配位子（単数又は複数）を、金属陽イオンに対して錯化し、そのようにして形成された錯体を、次に適当な反応性官能基をそれらの焦点の所に有する一つ以上のデンドロンと反応させることができる。配位子又はデンドロンが臭素又は沃素のようなハロゲン化物を含む場合、その相補的成分は、ボロン酸、ボロン酸エステル、スタナンのような基を含むことができ、又はビニル基又はアセチレニル基を、それら二つをパラジウム触媒を用いて結合することができるように含むことができる。最終的デンドリマー中の配位子の一つを超えるデンドロンが結合されている場合、一つ以上を金属陽イオンへ錯化する前に配位子に付加し、残りのデンドロンを錯化後に配位子の適当な反応性部分を有する点に付加することができる。

10

【 0 0 4 0 】

好ましい態様として、有機金属デンドリマーは、可視光を発することができる。別の態様として、有機金属デンドリマーは、電荷輸送性を有する。光を発生するデンドリマーは電荷を輸送することもできることに注意すべきである。有機金属デンドリマーには、光通信に適した波長の光を発することのできるものもある。

【 0 0 4 1 】

表面基 Q は、P C T / G B 0 2 / 0 0 7 5 0 に記載されている種類のものであるのが好ましく、一層詳細な点についてはそれを参照すべきである。適当な表面基には、分岐及び非分岐アルキル、特に t - ブチル、分岐及び非分岐アルコキシ、例えば 2 - エチルヘキシルオキシ、ヒドロキシ、アルキルシラン、カルボキシ、カルブアルコキシ、及びビニルが含まれる。一層包括的なリストには、一層反応性のアルケン、(メタ)アクリレート、硫黄含有又は珪素含有基；スルホニル基；ポリエーテル基；C₁ ~ C₁₅ アルキル（好ましくは t - ブチル）基；アミン基；モノ -、ジ - 又はトリ - C₁ ~ C₁₅ アルキルアミン基；- C O O R 基（ここで R は水素又は C₁ ~ C₁₅ アルキルである）；- O R 基（ここで R は、水素、アリール、又は C₁ ~ C₁₅ アルキル又はアルケニルである）；- O₂ S R 基（ここで R は、C₁ ~ C₁₅ アルキル又はアルケニルである）；- S R 基（ここで R は、アリール、又は C₁ ~ C₁₅ アルキル又はアルケニルである）；及び - S i R₃ 基（ここで R 基は、同じか又は異なり、水素、C₁ ~ C₁₅ アルキル又はアルケニル、又は - S R' 基（R' は、アリール、又は C₁ ~ C₁₅ アルキル又はアルケニルである。））；アリール、又はヘテロアリールである）；が含まれる。典型的には、t - ブチル及びアルコキシ基が用いられる。異なるデンドロン又は一つのデンドロンの異なる末端基上に、異なる表面基が存在していてもよい。表面基が結合されるデンドロンの末端基は、(ヘテロ)アリール基であるのが好ましい。t - ブチル基が、フェニル環に結合した表面基である場合、一つを超えるものが末端フェニル単位の各々に結合しているのが好ましい。

20

30

【 0 0 4 2 】

有機金属デンドリマーの表面基は、溶液処理に適した溶媒、例えば、T H F、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のようなアルコール溶媒に対しデンドリマー混合物が可溶性であるように一般に選択される。表面基は、デンドリマーをパターンニングできるように選択することもできる。例えば、照射又は化学的反応により架橋することができる架橋可能基を選択することができる。或いは、表面基は、架橋可能基を残すように除去することができる保護基を含むことができる。

40

【 0 0 4 3 】

デンドリマーの性質は、溶液処理に対しそれらを理想的なものにする。デンドリマーは溶媒に溶解し、その溶液を基体上に付着させ、溶媒を除去して固体フィルムを残すようにすることができる。例えば、スピンコーティング、印刷（例えば、インクジェットプリント）及びディップコーティングのような慣用的溶液処理技術を用いることができる。有機金属デンドリマーを含有する固体フィルムは、蛍光又は燐光性とすることができる。固体

50

フィルムは、基体の一方の側に形成するのが好ましく、固体フィルムの厚さは2 μより小さいのが好ましい。

【0044】

本発明は、一つ以上の有機金属 dendrimer を含む固体フィルムを組み込んだ OLED をも提供する。その最も簡単な形態として、少なくとも一方の電極が発光に対して透明である二つの電極の間に挟んだ発光層から有機発光又はエレクトロルミネッセンスデバイスを形成することができる。アノードと発光層との間に一つ以上のホール輸送層及び/又は発光層とカソードとの間に一つ以上の電子輸送層が、屢々存在する。一つの好ましい態様においては、有機金属 dendrimer 含有フィルムは OLED 中の発光層を形成する。この発光層中で dendrimer が発光物質であることが特に好ましい。別の態様においては、有機金属 dendrimer 含有フィルムは OLED 中の電荷輸送層を形成する。

10

【0045】

そのようなデバイスは、透明基体層、例えば、ガラス又は PET 層、透明電極層、発光層及び第二電極を含む慣用的構成を有することができる。アノードは、一般に透明であるが、インジウム錫酸化物 (ITO) から作られているのが好ましいが、酸化インジウム/酸化錫、酸化錫/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な材料も用いることができ、PANI (ポリアニリン) 又は PEDOT/PSS のような伝導性重合体を用いることもできる。カソードは、通常 Al、Ca、Mg、Li 又は MgAl のような低仕事関数金属又は合金から、任意選択的に LiF の付加的層と共に作られている。別の形態においては、基体は、珪素のような不透明材料から形成してもよく、光は反対側の電極を通して放射される。OLED デバイスは能動的に又は受動的にアドレスされてもよい。

20

【0046】

上で述べたように、有機金属 dendrimer が発光性である場合の典型的な OLED デバイスの場合、有機金属 dendrimer を含有する溶液を、透明な電極層の上に適用し、溶媒を蒸発し、次に、続く電荷輸送層を適用することができる。OLED 中の dendrimer 層の厚さは、典型的には 10 nm ~ 1000 nm、好ましくは 200 nm 以下、一層好ましくは 30 nm ~ 120 nm である。アノードと、発光性有機金属 dendrimer 含有層との間にホール輸送層が組込まれる場合、そのホール輸送材料は、溶液付着中、有意な程度除去されることのないようにしなければならない。

30

【0047】

有機金属 dendrimer を含む発光層を組み込んだ OLED デバイスは、隣接する第一及び/又は第二電荷輸送層を任意選択的に有していてもよい。有機金属 dendrimer についての我々の研究では、発光 dendrimer 層とカソードとの間にホールブロッキング/電子輸送層を有するのが特に有利であることが見出されている。そのようなホールブロッキング/電子輸送層に適した材料は公知であり、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)、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-キノラト)-4-フェニルフェノレート (BALq) が含まれる。

40

【0048】

更に、デバイスの特性、例えば、効率及び寿命を改良するため、有機金属 dendrimer の層に、付加的発光性 (蛍光又は燐光) 又は電荷輸送性物質を任意選択的に添加してもよい。更に、改良された性能を与えるため、dendrimer の混合物として一種類以上の他の分子状及び/又は樹枝状及び/又は重合体状物質を含有させることも有利になることがある。一つの態様においては、そのような付加的成分は、全混合物の 95 ~ 5 モル%の部分を形成する。別の態様においては、それら付加的成分は、混合物の 50 重量%より多く、一層好ましくは 70 重量%より多くの部分を形成する。その態様では、それら付加的分子状、樹枝状、又は重合体状物質、例えば、共役重合体又は dendrimer は、それら本来の

50

特性により電荷を輸送できることが好ましい。更に別の態様においては、付加的成分は、混合物の50重量%未満、一層好ましくは30重量%未満を形成する。例えば、発光性 dendrimer と共に用いられる付加的電荷輸送性成分には、TPBI、PBD、BCP、4,4'-ビス(N-カルバゾール)ピフェニル(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)、及びそれらの置換誘導体が含まれる。

【0049】

そのような dendrimer は、一つ以上の層を含むことができる光電池のような他のデバイス用途で用いることもできる。光電池で用いた場合、dendrimer は光を吸収し、且つ / 又は電荷を輸送することができなければならない。dendrimer は、光電池デバイスでは均質な層として用いるか、又は他の分子状及び / 又は樹枝状及び / 又は重合体樹枝状材料と混合されていてよい。dendrimer は、光電池デバイスの一つ以上の層中に用いてもよい。

10

【0050】

本発明を、図面を参照して、次の例で記述する。

【実施例】

【0051】

例1

A - 1

3 - (3', 5' - ジブプロモフェニル) - 2 - プロペナル

アルゴン中、 400 cm^3 のエーテル中に t - ブトキシド (13.0 g、116 mM)、(1,3 - ジオキソラン - 2 - イルメチル)トリ - n - プチルホスフィン臭化物塩 (4.5 M、 32 cm^3 、144 mM) を入れた低温 (氷水浴) 溶液に、3,5 - ジブプロモペンズアルデヒド (16.1 g、61.0 mM) を添加した。その混合物を 0 ~ 2 で 2 時間攪拌し、1.0 M の HCl 水溶液 (300 cm^3) をその混合物に添加した。反応を徐々に室温へ暖め、室温で 21 時間攪拌した。二つの層を分離した。水性層をエーテル ($3 \times 200\text{ cm}^3$) で抽出した。有機層及びエーテル抽出物を合わせ、塩水 ($1 \times 300\text{ cm}^3$) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を完全に除去すると、黄色の固体が残った。その固体を溶離剤として酢酸エチル・軽質石油 (40 ~ 60) を用いてシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにより精製し、無色の固体として 3.36 g (19%) の A - 1 を得た; ^1H (200 MHz; CDCl₃) 6.68 (1H, dd, J 7.4 & 1.6 Hz、ビニル H)、7.33 (1H, d, J 1.6 Hz、ビニル H)、7.33 (2H, m, Ar H)、7.63 (1H, m, Ar H)、及び 9.72 (1H, d, J 7.6 Hz、CHO); m/z [Cl(NH₃)] 306、308、310 (MNH₄⁺)、及び 288、290、292 (M⁺)。

20

30

【0052】

例2

A - 2

3 - { 3', 5' - ジ [4'' - (2''' - エチルヘキシルオキシ) フェニル] フェニル } - 2 - プロペナル

PCT / GB 02 / 00739 の例 4 に従って調製された硼素化合物 G0 - BX₂ (647 mg、2.59 mM)、3 - (3', 5' - ジブプロモフェニル) - 2 - プロペナル A - 1 (326 mg、1.24 mM)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (91 mg、0.079 mM)、2 M の Na₂CO₃ (水溶液) (1.0 cm^3)、EtOH (1.0 cm^3) 及びトルエン (3.5 cm^3) の混合物を脱ガスし、次にアルゴン中 18 時間還流しながら (106 の浴温度で) 加熱した。その混合物を周囲温度へ冷却し、次に水 (5 cm^3) 及びエーテル (6 cm^3) で希釈した。二つの層を分離した。水性層をエーテル ($3 \times 5\text{ cm}^3$) で抽出した。有機層及びエーテル抽出物を合わせ、塩水 ($1 \times 10\text{ cm}^3$) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を完全に除去

40

50

した。残渣を溶離剤としてDCM・軽質石油(0:1~1:30及び1:10)を用いてシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにより精製し、明黄色の油として607mg(100%)のA-2を得た; ^1H (200MHz; CDCl_3) 0.80-1.05(12H, m, Me)、1.24-1.64(16H, m, CH_2)、1.68-1.88(2H, m, CH)、3.91(4H, m, ArOCH_2)、6.84(1H, dd, J 7.8 & 16 Hz、ビニルH)、7.20(1H, d, J 16 Hz、ビニルH)、7.58(4H, m, ArH)、7.67(2H, m, ArH)、7.79(1H, m, ArH)、及び9.77(1H, d, J 16 Hz、CHO); m/z [APCI⁺] 541 (M^+)。

【0053】

例3

A-3

3-プロモフェニルアシル臭化物(956mg、3.44mM)と44cm³のアセトンとの混合物に、ピリジン(6cm³)を添加した。反応を室温で2時間攪拌し、減圧下で溶媒を除去した。得られた沈澱物をエーテル(4×10cm³)で洗浄し、減圧下で乾燥したところ、明るいピンク/クリーム色の固体として1.18g(96%)のA-3が残った。

【0054】

例4

A-4

2-(3'-プロモフェニル)-4-{3'', 5''-ジ[4'''-(2''''-エチルヘキシルオキシ)フェニル]フェニル}-ピリジン

3-{3', 5'-ジ[4''-(2''''-エチルヘキシルオキシ)フェニル]フェニル}-2-プロペナル(607mg、1.12mM)、ピリジニウム塩A-3(481mg、1.35mM)及び12cm³のエタノールの混合物に、酢酸アンモニウム(5.97g、77.5mM)を添加した。その混合物を攪拌し、アルゴン中、90の油浴で5時間加熱した。その混合物を水(10cm³)で希釈し、DCM(4×15cm³)で抽出した。DCM抽出物を合わせ、塩水(1×30cm³)で洗浄し、乾燥(Na_2SO_4)し、溶媒を除去したところ、明褐色の油が残った。その油を、溶離剤としてDCM・軽質石油(0:1~1:40)を用いてシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにより精製し、明黄色の油として292mg(36%)のA-4を得た; ^1H (200MHz; CDCl_3) 0.78-1.04(12H, m, Me)、1.17-1.64(16H, m, CH_2)、1.67-1.88(2H, m, CH)、3.92(4H, m, ArOCH_2)、7.01(4H, m, ArH)、7.08-8.03(13H, m, ArH & PyH)、8.25(1H, m, ArH)、及び8.78(1H, m, PyH); m/z [APCI⁺] 717、718、719、720、721、722 (M^+)。

【0055】

例5

A-5

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

PCT/GB02/00739の例6に従って調製された硼素化合物G1-BX₂(1.19mg、1.66mM)、臭化アリールA-4(1.14g、2.16mM)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(134mg、0.116mM)、2Mの Na_2CO_3 (水溶液)(2.0cm³)、EtOH(2.0cm³)及びトルエン(7cm³)の混合物を脱ガスし、次にアルゴン中86時間還流しながら(105の浴温度で)加熱した。その混合物を周囲温度へ冷却した。二つの層を分離した。水性層をエーテル(3×6cm³)で抽出した。有機層及びエーテル抽出物を合わせ、塩水(1×18cm³)で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を完全に除去した。残渣を

10

20

30

40

50

溶離剤としてDCM・軽質石油(0:1~1:10)を用いてシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにより精製し、明黄色の油として755mg(41%)のA-5を得た； m_{max}/nm (薄膜)270； 1H (200MHz； $CDCl_3$)0.80-1.08(24H、m、Me)、1.22-1.65(32H、m、 CH_2)、1.69-1.91(4H、m、CH)、3.92(8H、m、 $ArOCH_2$)、6.92-7.12(8H、m、ArH)、7.51-7.83(16H、m、PyH&ArH)、8.03-8.12(3H、m、PyH&ArH)、8.41(1H、m、ArH)、及び8.83(1H、m、PyH)； m/z [APCI⁺]1122、1123、1124、1125、1126(M^+)。

【0056】

例6

A-6

4-プロモ-2-(3'-プロモフェニル)-ピリジン

2,4-ジプロモピリジン(3.30g、13.9mM)、3-プロモフェニルボロン酸(3.69g、16.7mM)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(643mg、0.557mM)、2Mの Na_2CO_3 (水溶液)(12 cm^3)、EtOH(12 cm^3)及びトルエン(40 cm^3)の混合物を脱ガスし、次にアルゴン中3.5日間110の浴温度で還流加熱した。反応を冷却し、二つの層を分離した。水性層をエーテル(3×13 cm^3)で抽出した。有機層及びエーテル抽出物を合わせ、塩水(1×30 cm^3)で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を完全に除去したところ、黒褐色の油が残った。その油を、溶離剤としてDCM・軽質石油(0:1~1:10)を用いてシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体として1.03g(24%)のA-6を得た； 1H (200MHz； $CDCl_3$)7.36(1H、m、ArH)、7.45(1H、m、PyH)、7.58(1H、m、ArH)、7.89(2H、m、PyH&ArH)、8.16(1H、m、ArH)、及び8.52(1H、m、PyH)； m/z [APCI⁺]311、314、316(MH^+)。

【0057】

例7

A-8

f a c t o r i s [4 - { 3 ' , 5 ' - ジ [4 ' ' - (2 ' ' ' - エチルヘキシルオキシ)フェニル]フェニル} - 2 - (3 ' ' ' ' - { 3 ' ' ' ' ' , 5 ' ' ' ' ' - ジ [4 ' ' ' ' ' ' - (2 ' ' ' ' ' ' - エチルヘキシルオキシ)フェニル]フェニル}フェニル) - ピリジン]イリジウム(III)

配位子A-5(200mg、0.178mM)、 $Ir(acac)_3$ (12.4mg、0.025mM)及びグリセロール(1 cm^3)の混合物を脱ガスし、次に加熱マントルを用いて220で14時間加熱した。その混合物を周囲温度へ冷却した。その混合物をアセトン(8 cm^3)及びDCM(3 cm^3)中へ溶解した。その溶液を静置し、デンドリマーを含有する層をグリセロール層から分離した。その混合物を蒸発して約4 cm^3 にし、溶離剤として軽質石油を用いてシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにより精製し、黄橙色の固体として9mg(10%)のA-8を得た； m_{max}/nm (薄膜)277； 1H (400MHz； $CDCl_3$)0.87-1.02(72H、m、Me)、1.24-1.62(96H、m、 CH_2)、1.69-1.83(12H、m、CH)、3.80-3.97(24H、m、 $ArOCH_2$)、6.90-7.07(24H、m、ArH)、7.23(3H、m、PyH)、7.32-7.93(51H、m、ArH&PyH)、8.14(3H、m、PyH)、及び8.34(3H、m、PyH)； m/z [MALDI]3560、3561、3562、3563、3564、3565、3567、3568(M^+)。

【0058】

例8

B-1

5-プロモ-2-(3'-プロモフェニル)-ピリジン

10

20

30

40

50

2, 5 - ジブromoピリジン (4 . 3 3 g、17 . 7 m M)、3 - ブromoフェニルボロン酸 (4 . 7 0 g、21 . 3 m M)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (8 0 0 m g、0 . 6 9 2 m M)、2 M の Na_2CO_3 (水溶液) (1 8 c m³)、EtOH (1 8 c m³) 及びトルエン (5 0 c m³) の混合物を脱ガスし、アルゴン中 2 3 時間 1 0 5 の浴温度で還流加熱した。反応を冷却し、二つの層を分離した。水性層をエーテル (3 × 1 5 c m³) で抽出した。有機層とエーテル抽出物とを合わせ、塩水 (1 × 4 0 c m³) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を完全に除去したところ、オレンジ色の油が残った。その油を、溶離剤として D C M ・ 軽質石油 (0 : 1 ~ 1 : 1 0) を用いてシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにより精製し、淡黄色の固体として 2 . 5 0 g (4 5 %) の B - 1 を得た； ^1H (2 0 0 M H z ; C D C l₃) 7 . 2 6 - 7 . 4 2 (1 H、m、A r H)、7 . 5 7 (2 H、m、P y H & A r H)、7 . 8 8 (2 H、m、P y H & A r H)、8 . 1 4 (1 H、m、A r H)、及び 8 . 7 4 (1 H、m、P y H)； m / z [C I (N H₃)] 3 1 2、3 1 4、3 1 6 (M H⁺)。

【 0 0 5 9 】

例 9

B - 3

f a c t o r i s [5 - ブロモ - 2 - (3' - ブロモフェニル) - ピリジン] イリジウム (I I)

5 - ブロモ - 2 - (3' - ブロモフェニル) ピリジン (1 . 0 0 g、3 . 2 0 m M)、塩化イリジウム三水和物 (2 5 0 m g、0 . 7 0 9 m M)、 H_2O (6 . 3 c m³) 及び 2 - エトキシエタノール (1 9 c m³) の混合物を、窒素流中 2 4 時間 1 2 7 の浴温度で還流加熱し、然る後、冷却した。その混合物から明橙黄色の固体が沈澱した。その混合物から液体を除去し、沈澱物を残した。沈澱物を 9 0 % EtOH (3 × 1 0 c m³) で、その後 EtOH (1 × 1 0 c m³) で洗浄した。その固体を乾燥し、所望の生成物としての 6 5 6 m g の黄橙色の固体及び過剰の配位子を得た。

【 0 0 6 0 】

上で得られた生成物 (6 5 6 m g)、5 - ブロモ - 2 - (3' - ブロモフェニル) - ピリジン B - 1 (6 9 6 m g、2 . 2 2 m M) 及びトリフルオロメタンスルホン酸銀 (2 2 0 m g、0 . 8 5 6 m M) の混合物を、アルゴン中一週間 1 6 0 ~ 1 6 3 の浴温度で加熱した。次に反応を室温へ冷却し、褐色の固体を得た。その固体を、溶離剤として酢酸エチル・軽質石油 (0 : 1 ~ 1 : 2 0) を用いてシリカゲルによりカラムクロマトグラフィーにより精製し、4 9 5 m g の過剰の配位子を得、次に溶離剤として D C M ・ 軽質石油 (1 : 4 ~ 1 : 0) を用いて、黄色粉末として 7 5 3 m g (塩化イリジウム三水和物についての二つの工程に対して 9 4 %) の B - 3 を得た； ^1H (2 0 0 M H z ; C D C l₃) 6 . 5 5 (1 H、m、A r H)、6 . 9 5 (1 H、m、P y H)、7 . 5 4 (1 H、m、A r H)、及び 7 . 7 1 - 7 . 8 9 (3 H、m、A r H & P y H)； m / z [A P C I⁺] 1 1 2 6、1 1 2 7、1 1 2 8、1 1 2 9、1 1 3 0、1 1 3 1、1 1 3 2 (M H⁺)。

【 0 0 6 1 】

例 1 0

B - 4

f a c t o r i s [5 - { 3', 5' - ジ [4'' - (2''' - エチルヘキシルオキシ) フェニル] フェニル } - 2 - (3'''' - { 3''''', 5'''' - ジ [4'''' - (2'''' - エチルヘキシルオキシ) フェニル] フェニル } フェニル) - ピリジン] イリジウム (I I I)

P C T / G B 0 2 / 0 0 7 3 9 の例 6 に従って調製された硼素化合物 G 1 - B X₂ (1 . 2 6 m g、0 . 8 5 8 m M)、トリス [5 - ブロモ - 2 - (3' - ブロモフェニル) ピリジン] イリジウム (I I I) (1 7 8 m g、0 . 1 5 8 m M)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (3 6 m g、0 . 0 3 2 m M)、2 M の Na_2CO_3 (水溶液) (1 . 0 c m³)、EtOH (1 . 0 c m³) 及びトルエン (3 . 0 c m³) の混合物を脱ガスし、次にアルゴン中 6 4 時間 1 0 5 の浴温度で還流加熱した。その混合物を冷却した。その混合物を、溶離剤として D C M ・ 軽質石油 (0 : 1 ~ 1 : 3 0) を用

10

20

30

40

50

いてシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにより精製し、次に溶離剤としてDCM・軽質石油(1:30)を用いてクロマトロン(chromatotron)により精製し、オレンジ色の固体として30mg(5%)のB-4を得た; ^1H (200MHz; CDCl_3) 0.77-1.08(72H, m, Me)、1.15-1.86(108H, m, CH_2 & CH)、3.69(12H, m, ArOCH_2)、3.89(12H, m, ArOCH_2)、6.68(12H, m, ArH)、7.00(12H, m, ArH)、及び7.22-8.32(60H, m, ArH & PyH); m/z [MALDI] 3562、3563、3564、3567、3568 (M^+)。

【0062】

例11

DEHP-Car

3,6-ジ[4'-(2''-エチルヘキシルオキシ)フェニル]カルバゾール

3,6-ジプロモカルバゾール(12.0g、37.1mM)、PCT/GB02/00739の例4に従って調製された硼素化合物G0-BX₂(24.1g、96.4mM)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(800mg、0.692mM)、2Mの Na_2CO_3 (水溶液)(40 cm^3)、EtOH(40 cm^3)及びトルエン(100 cm^3)の混合物を脱ガスし、次にアルゴン中42時間(100の浴温度で)還流加熱した。その混合物を冷却し、 H_2O (30 cm^3)及びエーテル(40 cm^3)で希釈した。二つの層を分離した。水性層をエーテル(3×40 cm^3)で抽出した。有機層とエーテル抽出物とを合わせ、塩水(1×50 cm^3)で洗浄し、乾燥(Na_2SO_4)し、濾過した。溶媒を完全に除去し、残渣を、溶離剤として酢酸エチル・軽質石油(0:1~1:10)及びDCM・酢酸エチル・軽質石油(4:1:20)を用いてシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにより精製し、14.7g(69%)のDEHP-Carを得た; m/z [APCI⁺] 576 (M^+)。

【0063】

例12

C-1

臭化3-{3',6'-ジ[4''-(2'''-エチルヘキシルオキシ)フェニル]カルバゾリル}フェニル

3,6-ジ[4'-(2''-エチルヘキシルオキシ)フェニル]カルバゾールDEHP-Car(2.50g、4.34mM)、1-プロモ-3-ヨードベンゼン(4.91g、17.4mM)、ナトリウムt-ブトキシド(834mg、8.68mM)、及び蒸留トルエン(12 cm^3)の脱ガスした[真空にし、次にアルゴンを満たしたシュレンク(Schlenk)ライン]混合物に、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジ-パラジウム(0)[$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$](198mg、0.217mM)及びトリ-t-ブチルホスフィン(ヘキサン中10%、4.4 cm^3)を添加した。その混合物を再び脱ガスし、然る後、アルゴン中63時間110の浴温度で還流加熱した。得られたものを室温へ冷却し、 H_2O (20 cm^3)及びエーテル(25 cm^3)で希釈した。二つの層を分離した。水性層をエーテル(3×20 cm^3)で抽出した。有機層とエーテル抽出物とを合わせ、塩水(1×40 cm^3)で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を完全に除去したところ、オレンジ色の油が残った。その混合物を、溶離剤としてDCM・軽質石油(0:1~1:10)を用いてシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにより精製し、明橙色の油として1.65g(52%)のC-1を得た; ^1H (200MHz; CDCl_3) 0.80-1.06(12H, m, Me)、1.26-1.68(16H, m, CH_2)、1.71-1.89(2H, m, CH)、3.93(4H, m, ArOCH_2)、7.04(4H, m, ArH)、7.42-7.74(11H, m, ArH & CarH)、7.80(1H, m, ArH)、及び8.33(2H, m, CarH); m/z [APCI⁺] 730、731、732、733、734 (MH^+)。

【0064】

例13

10

20

30

40

50

C - 2

2 - (3 - { 3' , 6' - ジ [4'' - (2''' - エチルヘキシルオキシ) フェニル] カルバゾリル } フェニル) - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン)

アルゴン雰囲気中、 13 cm^3 の無水 THF 中に臭化アリール C - 1 (1.64 g 、 2.24 mM) を入れた低温 (ドライアイス / アセトン浴) 溶液に、t - ブチルリチウム (1.7 M 、 2.1 cm^3 、 3.59 mM) を添加した。その混合物を -78 で 1 時間攪拌し、次に 2 - イソプロポキシ - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン (0.9 cm^3) を迅速にその低温混合物に添加した。反応を -78 で 2 時間攪拌し、然る後、ドライアイス / アセトン浴から取り出した。次にその混合物を室温で 18 時間攪拌し、 H_2O (8 cm^3) でクエンチした。二つの層を分離した。水性層をエーテル ($3 \times 10\text{ cm}^3$) で抽出した。有機層とエーテル抽出物とを合わせ、塩水 ($1 \times 30\text{ cm}^3$) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を完全に除去した。溶離剤として DCM・軽質石油 ($0 : 1 \sim 1 : 0$) を用いてシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにより精製し、明褐色の油として 554 mg (32%) の C - 2 を得た； ^1H (200 MHz ; CDCl_3) $0.83 - 1.03$ (12 H 、m、Me)、 $1.24 - 1.68$ (28 H 、m、 CH_2 & Me)、 $1.68 - 1.88$ (2 H 、m、CH)、 3.92 (4 H 、m、 ArOCH_2)、 7.03 (4 H 、m、 ArH)、 $7.40 - 8.04$ (12 H 、m、 CarH & ArH)、及び 8.33 (2 H 、m、 CarH) ; m/z [APCI^+] 776 、 777 、 778 、 779 、 780 (M^+)。

【 0065 】

例 14

C - 3

4 - プロモ - 2 - (3' - { 3'' , 6'' - ジ [4''' - (2'''' - エチルヘキシルオキシ) フェニル] カルバゾリル } フェニル) ピリジン

ポロレート C - 2 (500 mg 、 0.643 mM)、2 , 4 - ジプロモピリジン (152 mg 、 0.643 mM)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (52 mg 、 0.045 mM)、 2 M の Na_2CO_3 (水溶液) (0.8 cm^3)、 EtOH (0.8 cm^3) 及びトルエン (2 cm^3) の混合物を脱ガスし、次にアルゴン中 45 時間 110 の浴温度で還流加熱した。その混合物を冷却した。二つの層を分離した。水性層をエーテル ($3 \times 4\text{ cm}^3$) で抽出した。有機層とエーテル抽出物とを合わせ、塩水 ($1 \times 7\text{ cm}^3$) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を完全に除去した。溶離剤として DCM・軽質石油 ($0 : 1 \sim 1 : 0$) を用いてシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにより精製し、明褐色の固体として 140 mg (27%) の C - 3 を得た； ^1H (200 MHz ; CDCl_3) $0.82 - 1.07$ (12 H 、m、Me)、 $1.23 - 1.68$ (16 H 、m、 CH_2)、 $1.69 - 1.88$ (2 H 、m、CH)、 3.93 (4 H 、m、 ArOCH_2)、 7.04 (4 H 、m、 ArH)、 $7.43 - 7.83$ (11 H 、m、 CarH & ArH)、 7.97 (1 H 、m、 PyH)、 8.11 (1 H 、m、 PyH)、 8.36 (2 H 、m、 CarH)、及び 8.54 (1 H 、m、 PyH) ; m/z [APCI^+] 805 、 806 、 807 、 808 、 809 (M^+)。

【 0066 】

例 15

光物理的性質及びデバイス特性

A - 8 及び B - 4 の薄膜の光ルミネッセンス量子効率 (PLQY) を測定し、各々 32% 及び 70% であることが判明した。これは、配位子のフェニル環の同じ位置のみに同じデンドロンが結合した第一ジェネレーション IrppyD1 (22%) 及び第二ジェネレーション IrppyD2 (31%) デンドリマーの PLQY [J . P . J . マーカムら、*Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2645 (2002)] と比較されるべきものである。即ち、第二の第一ジェネレーションデンドロンを配位子へ入れると、PLQY が $50 \sim 140\%$ 改善されるのである。このことは、本発明が、望ましくない分子間相互作用を制御していることを証

10

20

30

40

50

明するものである。このことが更に証明するのは、トルエンに B - 4 を入れた溶液の PLQY が 75% であり、これは薄膜 PLQY に匹敵し、しかも固体状態でのルミネッセンスのクエンチングが殆ど無いことを示すことである。より高いジェネレーションのものを合成することは比較的困難であることを考慮すると、これは先行技術に対する顕著な改良である。更に別の実際の利点は、PLQY を高くし、EL デバイス効率を高くするために、 dendrimer をホスト材料と混合する必要はないことである。

【0067】

次の方法により A - 8 を用いて二層デバイスを製造した。ガラス上の ITO をエミテック・プラズマ・アッシャー (Emitech plasma Asher) を用いて清浄した。O₂ 流量を 10 に設定し、RF 電力を 70 W にし、クリーニング時間を 4 分にした。次に基体をスピコート 10
ー中へ直接導入し、10 mg/ml の濃度でクロロホルム中に入れた A - 8 を 2000 rpm で 60 秒間スピコーティングした。デバイスは順次 TPBI、LiF、及び Al を蒸発させ、ITO / A - 8 / TPBI (50 nm) / LiF (0.9 nm) / Al (60 nm) のデバイス構造を与えることにより完成した。このデバイス特性を図 7 ~ 10 に示す。最大効率は、3.5 V で 22 lm/W であった。C/E 座標は、x = 0.5、y = 0.5 である。これらの結果は、各々の配位子に dendron が一つだけ結合した第一ジェネレーション dendrimer (IrppyD1) に比較すべきものである。ITO / IrppyD1 / BCP / LiF / Al のデバイス構成では、最大効率は 9.5 V で 0.14
lm/W (0.47 cd/A) であった [S.-C. ローら, Adv. Mater., 13, 975 (2002)]。電子輸送 / ホールプロッキング層は異なっているが、それらがこの場合に 2 桁を超 20
える差を与えるとは予想もされなかったことであろう。このことは、本発明により得られる驚くべき改良を更に明らかにするものである。

【0068】

B - 4 を用いて ITO / B - 4 / TPBI / LiF (90.8 nm) / Al (100 nm) を有する二層デバイスを製造した。それは、A - 8 を含有するデバイスのために用いたのと同じ手順を用いて製造したが、dendrimer は、20 mg/ml 溶液により 20
00 rpm でスピコーティングした。このデバイスの最大効率は、38 lm/W であった。100 cd/m² 及び 4.8 V で、EQE は 13.2%、45 cd/A であり、電力効率は 30 lm/W であった。発光の CIE 座標は、x = 0.47、及び y = 0.52 であり、これは、ピリジン環に対する dendron の結合位置が異なっているため、A - 8
の場合よりも僅かにブルーシフトしている。B - 4 含有デバイスの効率は、A - 8 含有
デバイスの効率よりもむしろ高い。両方の dendrimer は、発光層の単一成分として用いることができ、高効率デバイスを与えるためにホスト材料と混合する必要はないことに注意すべきである。このことも、本発明の利点を更に明らかにするものである。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図 1】図 1 は、第二ジェネレーション dendrimer A 及びそれより高次 (第三ジェネレーション) の dendrimer B の模式的図である。

【図 2】図 2 は、dendron が配位子のフェニル環にのみ結合したイリジウム系 dendrimer の第一ジェネレーション (1) 及び第二ジェネレーション (2) 面状異性体を示す図である。 40

【図 3】図 3 は、dendron がフェニルピリジン配位子のフェニル及びピリジン環の両方に結合した第一ジェネレーション樹枝状配位子を製造するための反応経路を示す図である (例 1 ~ 6)。

【図 4】図 4 は、図 3 で製造された配位子を用いた第一ジェネレーションイリジウム dendrimer を製造する二つの方法の反応経路を示した図である。(一つの方法は例 7 に記載されている)。

【図 5】図 5 は、第一ジェネレーションイリジウム dendrimer B - 4 を製造するための別の反応経路を示す図である (例 8 ~ 10)。

【図 6】図 6 は、一つを超える種類の dendron を含有する第一ジェネレーションイリジ 50

ウム dendrimer を製造するための反応経路を示す図である (例 11 ~ 14)。

【図7】図7は、 dendrimer A-8 のエレクトロルミネッセンススペクトルを示す図である。

【図8】図8は、 dendrimer A-8 を含有する OLED デバイスの外部効率を示す図である。

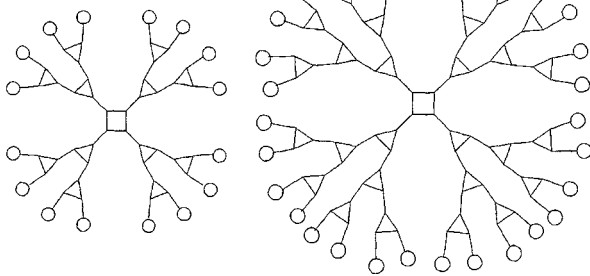
【図9】図9は、 dendrimer A-8 を含有する OLED デバイスの発光効率を示す図である。

【図10】図10は、 dendrimer A-8 を含有する OLED デバイスの外部量子効率を示す図である。

【図11】図11は、本発明の dendrimer についての要件を図式的に示す図である。

【図1】

- ▽ 分岐単位
- 芯
- 表面基



ジェネレーション2の dendrimer-A

ジェネレーション3の dendrimer-B

【図2】

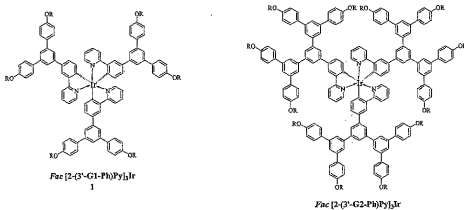
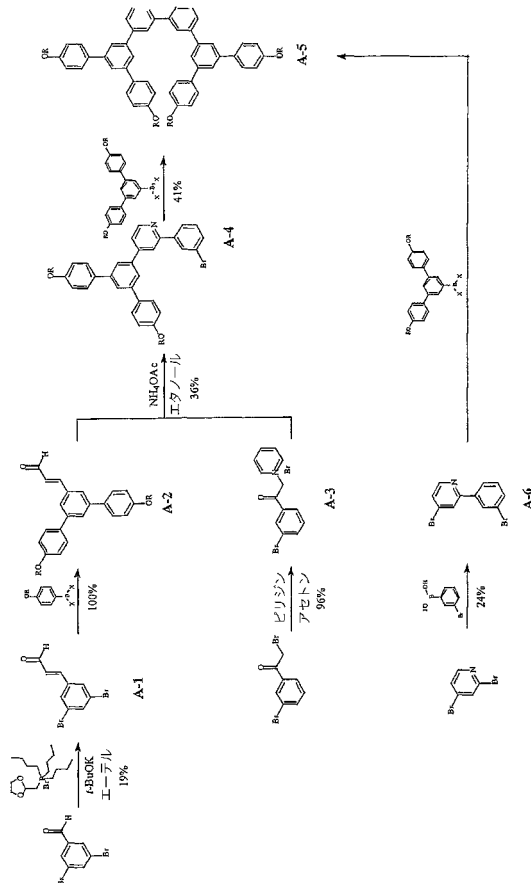
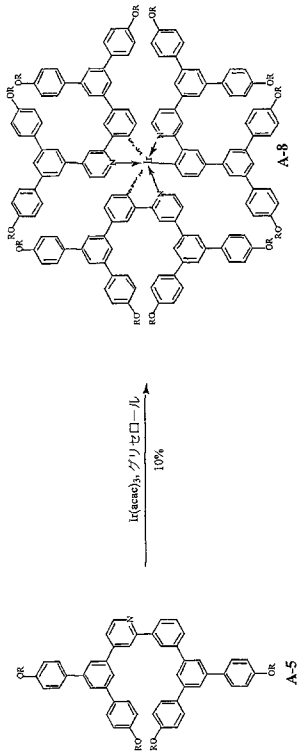


Figure 2

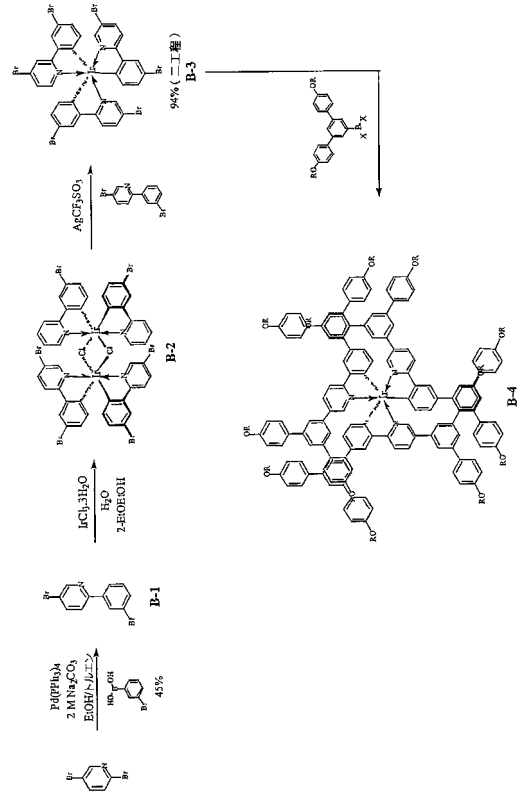
【図3】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

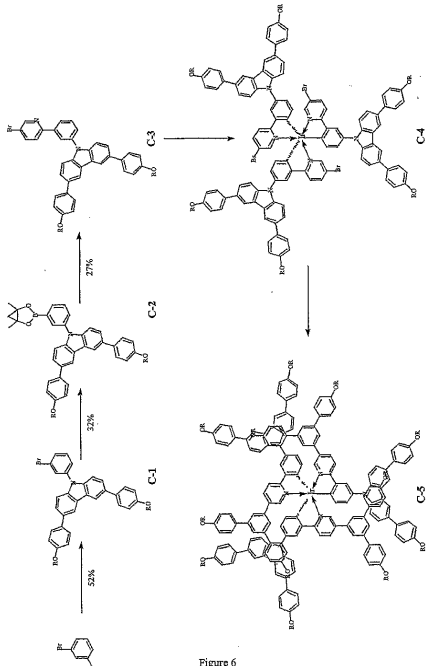
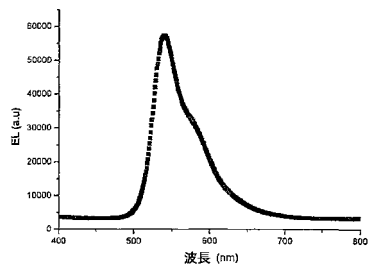


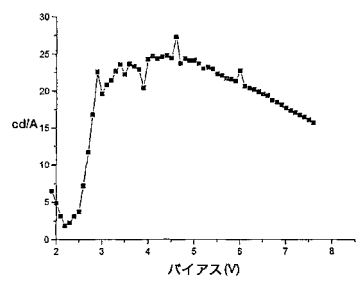
Figure 6

【 図 7 】



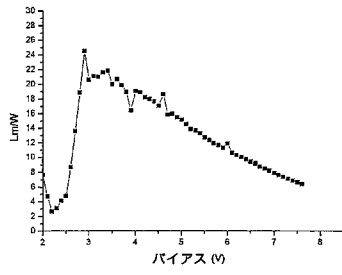
EL スペクトル

【 図 8 】



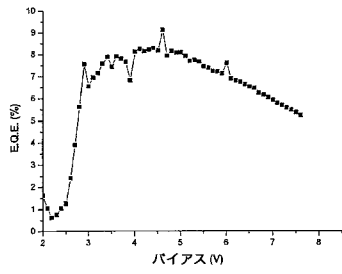
外部効率

【図9】



電力効率

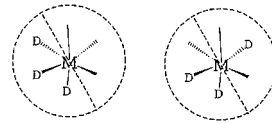
【図10】



外部量子効率

【図11】

八面体



A

B

比較例

本発明

四角平面体



シス

トランス

X

Y

比較例

本発明

フロントページの続き

- (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 オブ セント アンドリューズ、 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 ロー、シー - チャン
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

審査官 小久保 敦規

- (56)参考文献 特開2003-231692(JP,A)
Advanced Functional Materials, Vol.11, No.4, p.287-294 (2001).
Applied Physics Letters, Vol.80, No.15, p.2645-2647 (2002)., (発行日:2002年4月15日)
Advanced Materials, Vol.14, No.13-14, p.975-979 (2002)., (発行日:2002年7月4日)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 15/00
C09K 11/06
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)
JSTPlus(JDreamII)
JMEDPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)
JCHEM(JDreamII)