

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6861644号  
(P6861644)

(45) 発行日 令和3年4月21日 (2021.4.21)

(24) 登録日 令和3年4月1日 (2021.4.1)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>C O 7 D 265/38 (2006.01)</b>	C O 7 D 265/38	C S P
<b>C O 7 D 279/22 (2006.01)</b>	C O 7 D 279/22	
<b>C O 7 D 417/10 (2006.01)</b>	C O 7 D 417/10	
<b>C O 7 F 9/572 (2006.01)</b>	C O 7 F 9/572	A
<b>C O 9 K 11/06 (2006.01)</b>	C O 9 K 11/06	6 5 5
請求項の数 28 (全 51 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-556849 (P2017-556849)	(73) 特許権者	516222473
(86) (22) 出願日	平成27年12月29日 (2015.12.29)		ユニヴァーシティー コート オブ ザ
(65) 公表番号	特表2018-522815 (P2018-522815A)		ユニヴァーシティー オブ セント アン
(43) 公表日	平成30年8月16日 (2018.8.16)		ドリュース
(86) 国際出願番号	PCT/GB2015/054171		イギリス ケイワイ16 9エイジェイ
(87) 国際公開番号	W02016/174377		セント アンドリュース ノース ストリ
(87) 国際公開日	平成28年11月3日 (2016.11.3)		ート カレッジ ゲイト
審査請求日	平成30年12月28日 (2018.12.28)	(74) 代理人	100094569
(31) 優先権主張番号	1507340.6		弁理士 田中 伸一郎
(32) 優先日	平成27年4月29日 (2015.4.29)	(74) 代理人	100088694
(33) 優先権主張国・地域又は機関	英国 (GB)		弁理士 弟子丸 健
		(74) 代理人	100103610
			弁理士 ▲吉▼田 和彦
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		最終頁に続く	

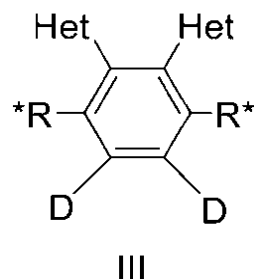
(54) 【発明の名称】 発光デバイス及び化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

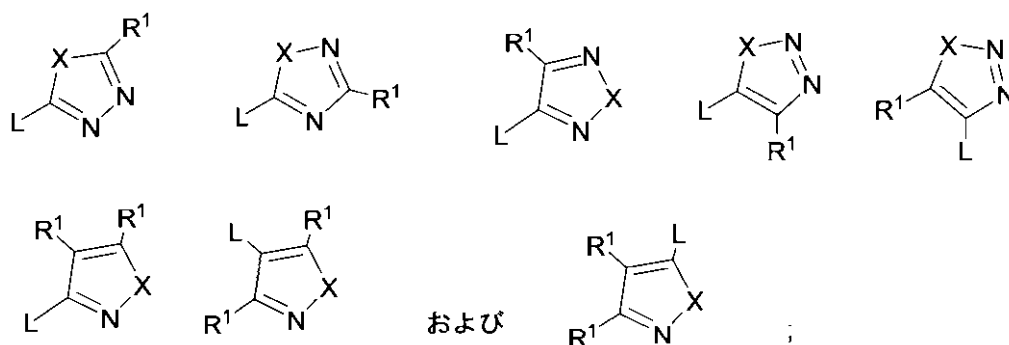
式 III:

【化1】



[ 式中、それぞれのHetは芳香族複素環のアクセプター部分であり、かつそれぞれのDはドナー部分であり、R\*は、それぞれの出現につき独立に、-H、アルキル、アリール又はヘテロアリールからなる群から選ばれ、芳香族複素環のアクセプター部分Hetは、それぞれの出現につき独立に、下記の基からなる群から選ばれ、

## 【化 2】



10

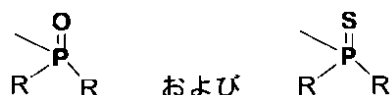
式中、-Lは環IIIへの結合位置を表し、XはO、S又は $\text{NR}^2$ を表し、かつ基 $\text{R}^2$ は、それぞれの出現につき独立に、-H、置換又は未置換一級、二級又は三級アルキル（これらは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリールからなる群から選ばれ、

基 $\text{R}^1$ は、それぞれの出現につき独立に、-H、置換又は未置換一級、二級又は三級アルキル（これらは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OMe}$ 、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ハロ、アリール、ヒドロキシアリール、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、アシル、チオアシル、ホスフィンオキサイド及びホスフィンスルフィドからなる群から選ばれ、

ホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基は、下記の基からなる群から選ばれ、

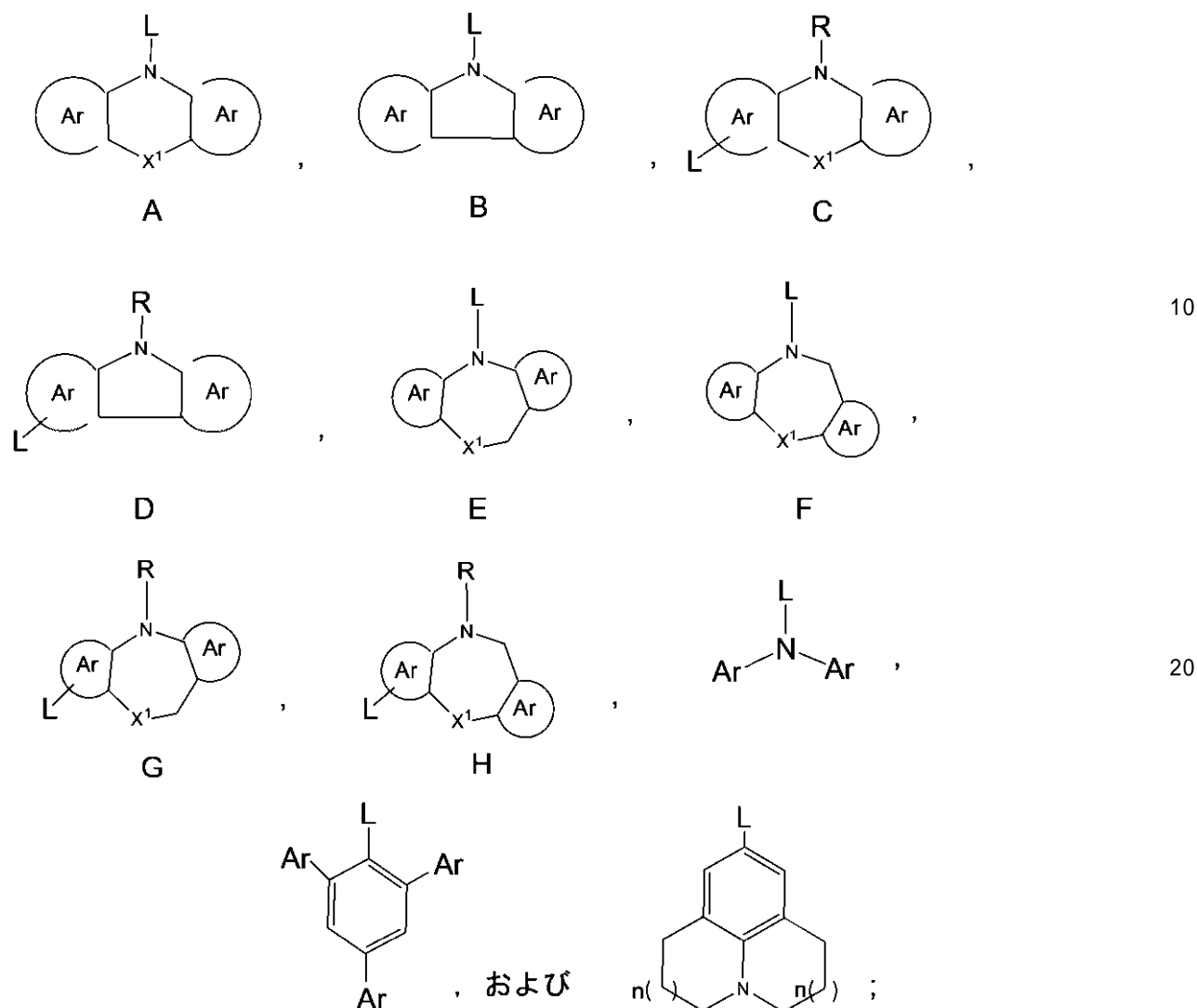
20

## 【化 3】



式中、リンの置換基Rは、アルキル、アリール又はヘテロアリールであり、ドナー部分Dがそれぞれの出現につき独立に

## 【化 4】



[ 式中、-Lは環IIIへの結合位置を表し、但し構造C、D、G及びH中の-Lはそれぞれ構造C、D、G及びH中の窒素に対しパラであり、

構造C、D、G及びH中のRは、-H、アルキル、アリール又はヘテロアリールからなる群から選ばれ、

X<sup>1</sup>はO、S、NR、SiR<sub>2</sub>、PR及びCR<sub>2</sub>からなる群から選ばれ、この場合、X<sup>1</sup>の定義中のそれぞれのRは独立に-H、アルキル、アリール又はヘテロアリールからなる群から選ばれ、

それぞれのArはそれぞれの出現につき独立に、置換又は未置換アリール又はヘテロアリールからなる群から選ばれ、かつ

## 【化 5】



は、それぞれの出現につき独立に、構造A、B、E又はFの中央の環に融合された置換又は未置換アリール又はヘテロアリール環であるか、又は構造C、D、G又はHの中央の環に融合された6員置換又は未置換アリール又はヘテロアリール環を表し、かつ

n( )はベンゼン環に縮環された環中の飽和-CH<sub>2</sub>-基の任意の存在を示し、この場合、nはそれぞれの出現につき独立に、0、1、又は2である ] から選ばれる ] により表わされる、TADF化合物。

## 【請求項 2】

## 【化 6】

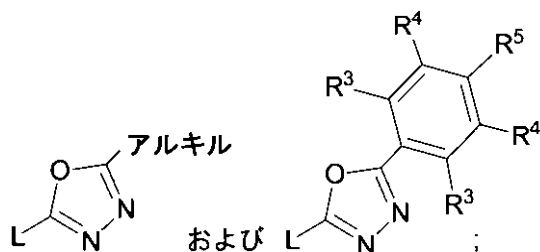


は、それぞれの出現につき独立に、構造 A、B、E 又は F の中央の環に融合された 5 員又は 6 員置換又は未置換アリール又はヘテロアリール環を表す、請求項 1 記載の TADF 化合物。

## 【請求項 3】

芳香族複素環のアクセプター部分 Het が

## 【化 7】



[ 式中、-L は環 III への結合位置を表し、

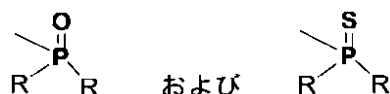
-アルキルは置換又は未置換一級、二級又は三級アルキル（これらは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）を表し、かつ

基  $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれの出現につき独立に、

-H、置換又は未置換一級、二級又は三級アルキル（これらは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OMe}$ 、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ハロ、アリール、ヒドロキシアリール、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、アシル、チオアシル、ホスフィンオキシサイド及びホスフィンスルフィドからなる群から選ばれ、

ホスフィンオキシサイド又はホスフィンスルフィド置換基は、下記の基からなる群から選ばれ、

## 【化 8】



式中、リンの置換基 R は、アルキル、アリール又はヘテロアリールである ]

からなる群から選ばれた 1,3,4-オキサジアゾールである、請求項 1 又は 2 記載の TADF 化合物。

## 【請求項 4】

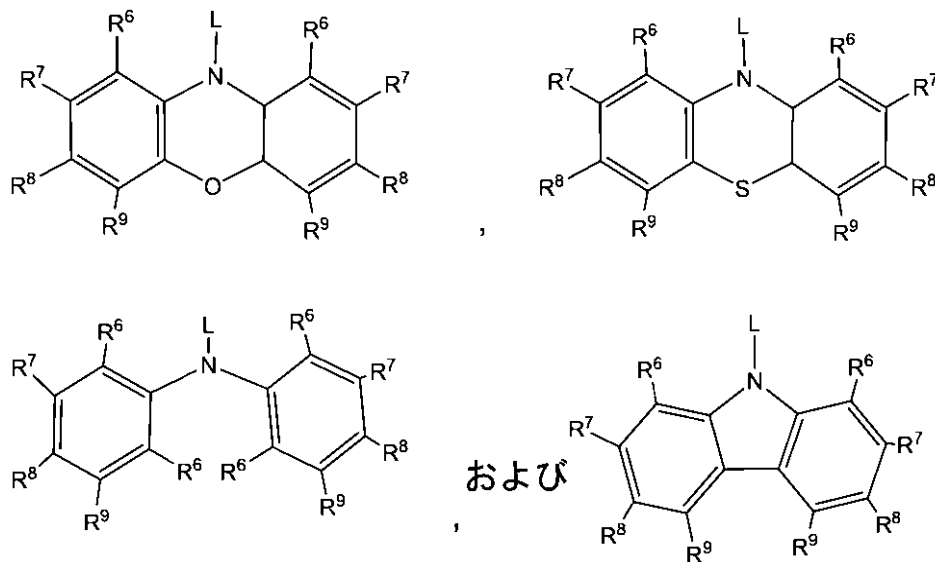
ドナー部分 D がそれぞれの出現につき独立に

10

20

30

## 【化 9】



10

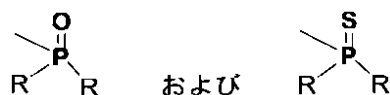
[ 式中、-Lは環IIIへの結合位置を表し、

それぞれの基 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、それぞれの出現につき独立に、-H、置換又は未置換一級、二級又は三級アルキル（これらは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、 $-CF_3$ 、 $-OMe$ 、 $-SF_5$ 、 $-NO_2$ 、ハロ、アリール、ヒドロキシアリール、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、アシル、チオアシル、ホスフィンオキサイド及びホスフィンスルフィドからなる群から選ばれ、

20

ホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基は、下記の基からなる群から選ばれ、

## 【化 10】



式中、リンの置換基 R は、アルキル、アリール又はヘテロアリールである ] から選ばれる、請求項 1 記載の TADF 化合物。

30

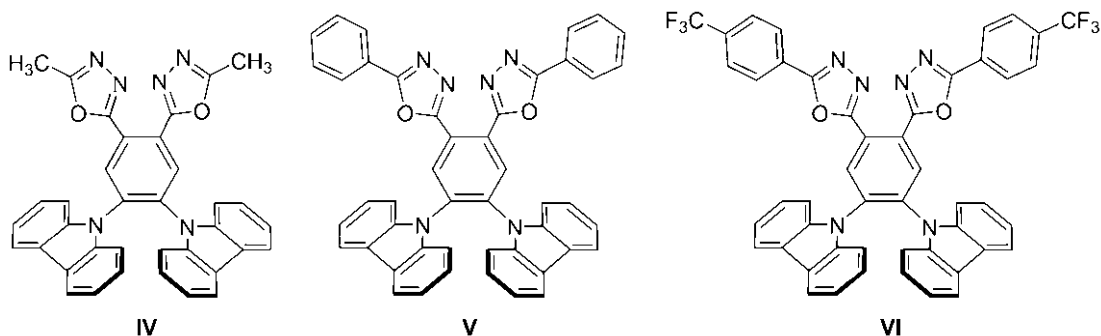
## 【請求項 5】

前記リンの置換基 R が、置換又は未置換 $C1-C20$ 若しくは $C1-C10$ アルキル、アリール又はヘテロアリールである、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載の TADF 化合物。

## 【請求項 6】

下記の化合物

## 【化 11】



40

からなる群から選ばれる請求項 3 記載の TADF 化合物。

## 【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項記載の TADF 化合物を含むことを特徴とする発光デバイス

。

50

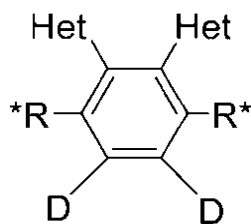
## 【請求項 8】

前記発光デバイスがOLEDである、請求項 7 記載の発光デバイス。

## 【請求項 9】

式 IIIa:

## 【化 1 2】



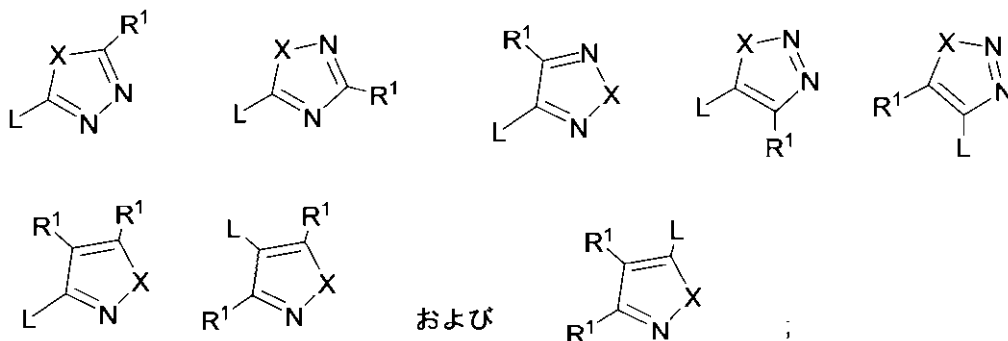
IIIa

により表わされる荷電された有機TADF種。

[ 式中、それぞれのHetは芳香族複素環のアクセプター部分であり、かつそれぞれの D はドナー部分であり、かつ十分な対イオン C が用意されて式IIIaの種の電荷とつり合わされ、

R\* は、それぞれの出現につき独立に、-H、アルキル、アリール又はヘテロアリールからなる群から選ばれ、芳香族複素環のアクセプター部分Hetは、それぞれの出現につき独立に下記の基からなる群から選ばれ、

## 【化 1 3】

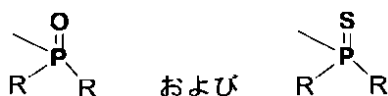


式中、-Lは環IIIaへの結合位置を表し、XはO、S又はNR<sup>2</sup>を表し、かつ基R<sup>2</sup>は、それぞれの出現につき独立に、-H、置換又は未置換一級、二級又は三級アルキル（これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリールからなる群から選ばれ、

基R<sup>1</sup>は、それぞれの出現につき独立に、-H、置換又は未置換一級、二級又は三級アルキル（これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、-CF<sub>3</sub>、-OMe、-SF<sub>5</sub>、-NO<sub>2</sub>、ハロ、アリール、ヒドロキシアリール、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、アシル、チオアシル、ホスフィンオキサイド及びホスフィンスルフィドからなる群から選ばれ、

ホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基は、下記の基からなる群から選ばれ、

## 【化 1 4】



式中、リンの置換基 R は、アルキル、アリール又はヘテロアリールであり、ドナー部分 D がそれぞれの出現につき独立に

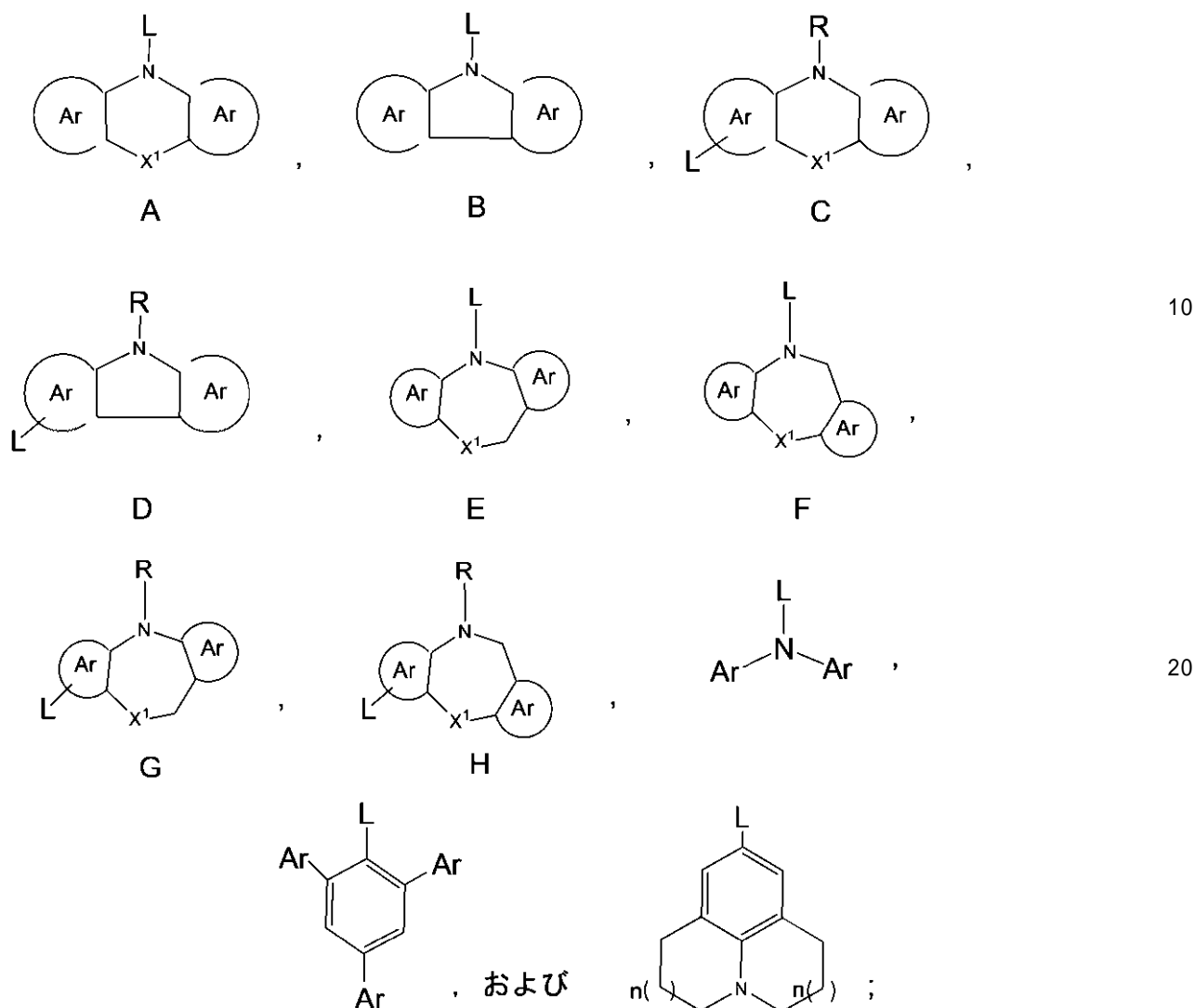
10

20

30

40

## 【化 1 5】



[ 式中、-Lは環IIIaへの結合位置を表し、但し構造C、D、G及びH中の-Lはそれぞれ構造C、D、G及びH中の窒素に対しパラであり、

構造C、D、G及びH中のRは、-H、アルキル、アリール又はヘテロアリールからなる群から選ばれ、

$X^1$ はO、S、NR、 $SiR_2$ 、PR及び $CR_2$ からなる群から選ばれ、この場合、 $X^1$ の定義中のそれぞれのRは独立に-H、アルキル、アリール又はヘテロアリールからなる群から選ばれ、

それぞれのArはそれぞれの出現につき独立に置換又は未置換アリール又はヘテロアリールからなる群から選ばれ、かつ

## 【化 1 6】



は、それぞれの出現につき独立に、構造A、B、E又はFの中央の環に融合された置換又は未置換アリール又はヘテロアリール環であるか、又は構造C、D、G又はHの中央の環に融合された6員置換又は未置換アリール又はヘテロアリール環を表し、かつ

$n(\text{ })$ はベンゼン環に縮環された環中の飽和- $CH_2$ -基の任意の存在を示し、この場合、 $n$ はそれぞれの出現につき独立に、0、1、又は2である ] から選ばれ、

出現 $R^*$ 及び $R^1$ の少なくとも一つが荷電された基Zへの、直接又は結合基L'による、結合位置を表し、かつ / 又は

ドナー部分Dの少なくとも一つが直接結合され、又は結合基L'により結合された荷電

された基 Z を含み、

結合基 L' は、それぞれの出現につき独立に、ヒドロカルビレン鎖であり、これが置換もしくは未置換ヒドロカルビレン又は不飽和ヒドロカルビレンであってもよく、

荷電された基 Z がそれぞれの出現につき独立に、四級窒素カチオン及び四級リンカチオンからなる群から選ばれるか、又は荷電された基 Z がカルボキシレート、スルホネート、スルフィネート、ホスホネート、シアニド及びチオシアネートからなる群から選ばれたアニオン置換基を備えた有機基である]

【請求項 10】

【化 17】



10

は、それぞれの出現につき独立に、構造 A、B、E 又は F の中央の環に融合された 5 員又は 6 員置換又は未置換アリール又はヘテロアリール環を表す、請求項 9 記載の荷電された有機 TADF 種。

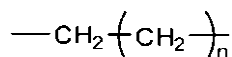
【請求項 11】

結合基 L' が置換又は未置換シクロペンタン-1,3-ジイル、シクロヘキサン-1,4-ジイル、1,4-フェニレン及び 4,4'-ビフェニレンから選ばれる、請求項 9 又は 10 記載の荷電された有機 TADF 種。

【請求項 12】

結合基 L' が

【化 18】



(式中、n は 0 から 10 まで又は更には 0 から 5 までであり、必要により一つ以上の不飽和を含んでいてもよい)；シクロペンタン-1,3-ジイル；シクロヘキサン-1,4-ジイル；1,4-フェニレン；及び 4,4'-ビフェニレンから選ばれる、請求項 9 又は 10 記載の荷電された有機 TADF 種。

【請求項 13】

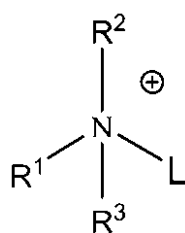
荷電された基 Z がそれぞれの出現につき独立に、

20

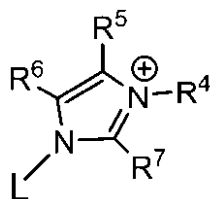
30



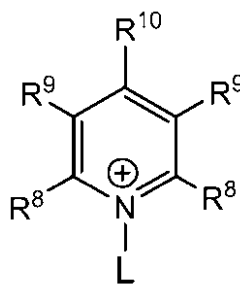
## 【化 1 9】



1

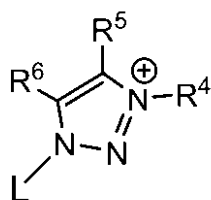


2



3

10



4

20

からなる群から選ばれ、

式中、-Lは結合基 L' 又は直接に式 IIIa の荷電された部分への結合の位置を示し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、それぞれの出現につき独立に、-H、置換又は未置換一級、二級又は三級アルキル（これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、-CF₃、-OMe、-SF₅、-NO₂、ハロ、アリール、ヒドロキシアリール、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、アシル、及びチオアシルからなる群から選ばれる、請求項 9 から 12 のいずれか 1 項記載の荷電された有機TADF種。

## 【請求項 1 4】

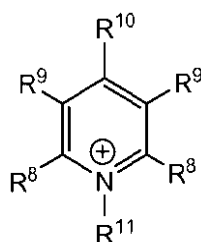
30

置換又は未置換一級、二級又は三級アルキル（これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）が、C1-C10アルキル又はC1-C4アルキルである、請求項 13 記載の荷電された有機TADF種。

## 【請求項 1 5】

少なくとも一つの荷電された基 Z が構造5:

## 【化 2 0】



5

40

のものであり、

式中、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹の一つが結合基 L' 又は直接にTADF部分に結合し、かつR⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹のその他が、それぞれの出現につき独立に-H、置換又は未置換一級、二級又は三級アルキル（これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、-CF₃、-OMe、-SF₅、-NO₂、ハロ、アリール、ヒドロ

50

キシアリール、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、アシル、及びチオアシルからなる群から選ばれる、請求項 9 から 1 2 のいずれか 1 項記載の荷電された有機TADF種。

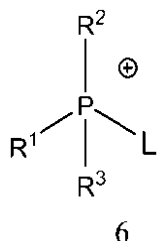
【請求項 1 6】

置換又は未置換一級、二級又は三級アルキル（これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）が、C1-C10アルキル又はC1-C4アルキルである、請求項 1 5 記載の荷電された有機TADF種。

【請求項 1 7】

少なくとも一つの荷電された基 Z が構造6:

【化 2 1】



10

のものであり、

式中、-Lは結合基 L ' 又は直接に式 IIIa の荷電された部分への結合の位置を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は、それぞれの出現につき独立に、-H、置換又は未置換一級、二級又は三級アルキル（これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、-CF<sub>3</sub>、-OMe、-SF<sub>5</sub>、-NO<sub>2</sub>、ハロ、アリール、ヒドロキシアリール、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、アシル、及びチオアシルからなる群から選ばれる、請求項 9 から 1 2 のいずれか 1 項記載の荷電された有機TADF種。

20

【請求項 1 8】

置換又は未置換一級、二級又は三級アルキル（これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）が、C1-C10アルキル又はC1-C4アルキルである、請求項 1 7 記載の荷電された有機TADF種。

【請求項 1 9】

対イオン C がハロゲン化物イオン、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、BR<sub>4</sub><sup>-</sup>；（ここで、BR<sub>4</sub><sup>-</sup> 中の R はアリール基である）；OTf<sup>-</sup>、OTs<sup>-</sup>、SbX<sub>6</sub><sup>-</sup>（式中、X はハロゲン化物イオンである）、NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>；周期律表中の第一族及び第二族の元素のカチオンならびに四級アンモニウムカチオンからなる群から選ばれる、請求項 9 から 1 8 のいずれか 1 項記載の荷電された有機TADF種。

30

【請求項 2 0】

BR<sub>4</sub><sup>-</sup> 中の R がフェニルである、請求項 1 9 記載の荷電された有機TADF種。

【請求項 2 1】

前記リンの置換基 R が、置換又は未置換C1-C20若しくはC1-C10アルキル、アリール又はヘテロアリールである、請求項 9 から 1 9 のいずれか 1 項記載の荷電された有機TADF種。

40

【請求項 2 2】

請求項 9 から 2 1 のいずれか 1 項記載の荷電された有機TADF種を含むことを特徴とする発光デバイス。

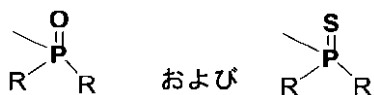
【請求項 2 3】

前記発光デバイスがLEEC又はOLEDである、請求項 2 2 記載の発光デバイス。

【請求項 2 4】

少なくとも一つのドナー部分(D)がホスフィンオキサイド及びホスフィンスルフィドからなる群から選ばれた少なくとも 1 個の置換基により置換されており、且つホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基が

## 【化 2 2】



からなる群から選ばれ、この場合、リンの置換基 R がアルキル、アリール又はヘテロアリールである、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項記載の TADF 化合物又は請求項 9 から 2 1 のいずれか 1 項記載の荷電された有機 TADF 種。

## 【請求項 2 5】

1 個より多いホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基が用意され、それらが同じである、請求項 2 4 記載の TADF 化合物又は荷電された有機 TADF 種。

10

## 【請求項 2 6】

それぞれのドナー部分(D)がホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基を備えている、請求項 2 4 記載の TADF 化合物又は荷電された有機 TADF 種。

## 【請求項 2 7】

リンの置換基 R が、置換又は未置換 C1-C20 又は C1-C10 アルキル、アリール又はヘテロアリールである、請求項 2 4 から 2 6 のいずれか 1 項記載の TADF 化合物又は荷電された有機 TADF 種。

## 【請求項 2 8】

ホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基がリンの置換基 R としてフェニル基又は置換フェニル基を有する、請求項 2 7 記載の TADF 化合物又は荷電された有機 TADF 種。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本発明は OLED 又はその他の発光デバイス中の使用のための熱活性化遅延蛍光(TADF)化合物の提供に関する。

## 【背景技術】

## 【0 0 0 2】

有機発光ダイオード(OLED)は表示装置及び照明のための技術水準の技術として目立つようになってきている。OLED はそれらが軽量、可撓性であり、一層良好なコントラストを与え、しかも大きい視界角度を有するので望ましい。OLED はまた従来の照明源よりも出力有効であり、こうしてそれらの広い採用が現在のエネルギー要求についての負担を有意に軽減し得る。何とならば、照明単独が世界中のエネルギー消費の約 20% を構成するからである。

30

“ 第一世代 ” OLED はその効率が一重項励起子を動員し得るにすぎないことのために 25% で本質的に頭打ちになる有機蛍光エミッタに基づいていた。“ 第二世代 ” OLED は有機金属りん光エミッタを使用し、これらはイリジウム(III) 及び白金(II) の如き重金属の大きいスピン軌道結合により媒介される強化された項間交差 (ISC) のために発光のための一重項励起子及び三重項励起子の両方取得する。それらの高度に望ましい性能特性にもかかわらず、これらの金属の稀有、それらの高いコスト及びそれらの毒性が OLED 技術の大規模な、世界中の採用を抑制する重要な魅力を減じる特徴である。

40

“ 第三世代 ” OLED は Adachi 及び共同研究者らにより最近最初に報告された。彼のグループは如何にして熱活性化遅延蛍光(TADF)メカニズムにより放出する、小有機分子が OLED に組み込まれ、非常に高い効率を示すのかを実証した。何とならば、りん光エミッタによるように、一重項励起子及び三重項励起子の両方が発光のために動員されるからである(文献 1)。こうして、TADF をベースとする OLED は“ 第二世代 ” OLED に特有の主要な魅力を減じる特徴に取り組むとともに、それらの利点を保持する(文献 2)。

TADF の原理は最低の一重項励起状態と三重項励起状態の間の小さいエネルギーギャップ ( $E_{ST}$ ) に頼る。これらの条件下で、三重項状態の電子が熱エネルギー、次いで放射蛍光を使用して逆項間交差(RISC)により一重項状態に戻ることができる(文献 1a)。小さい

50

$E_{ST}$  はこれらの軌道間の電子反撥を最小にするためのHOMOとLUMOの間の空間分離により実現される。多数の有機TADFエミッターが現在まで報告されていた。それらは最低の一重項励起状態と三重項励起状態の間の所望の小さいエネルギーギャップ ( $E_{ST}$ )を得るために分子内の種々の型のドナー部分及びアクセプター部分を使用し得る。これらの分子の大半はドナー部分及びアクセプター部分が互いにほぼ直交しているように設計されるねじれ型分子内電荷移動(TICT)デザインに基づいている(文献1a、1c及び3)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

なされた進歩にもかかわらず、ディスプレイ用及び照明用、例えば、有機発光ダイオード(OLED)及び発光電気化学電池(LEEC)における使用のための改良され、かつ代替の化合物を提供するようにとの要望がある。

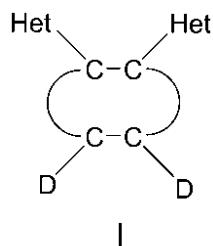
10

【課題を解決するための手段】

【0004】

第一の鏡面によれば、本発明は式Iの化合物を提供する。

【化1】

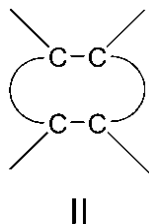


20

【0005】

式中、環II:

【化2】



30

は隣接炭素原子に結合されたそれぞれのHet及び隣接炭素原子に結合されたそれぞれの部分Dを有する芳香族スペーサー環を表し、

それぞれのHetは芳香族複素環部分であり、かつそれぞれのDはドナー部分である。

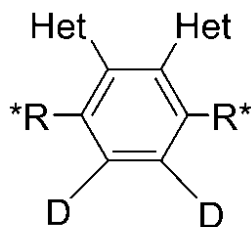
式Iの化合物はTADF挙動を示す。芳香族複素環基Hetはアクセプター基として作用し、ドナー部分Dはドナー基として作用する。環IIによるHet及びDの空間分離は有効なTADF挙動を与えるHOMO(ドナーDに集中)及びLUMO(アクセプターHetに集中)の分離を与える。

40

【0006】

環IIはベンゼン環であってもよく、こうして本発明の化合物は式IIIにより表し得る:

## 【化 3】



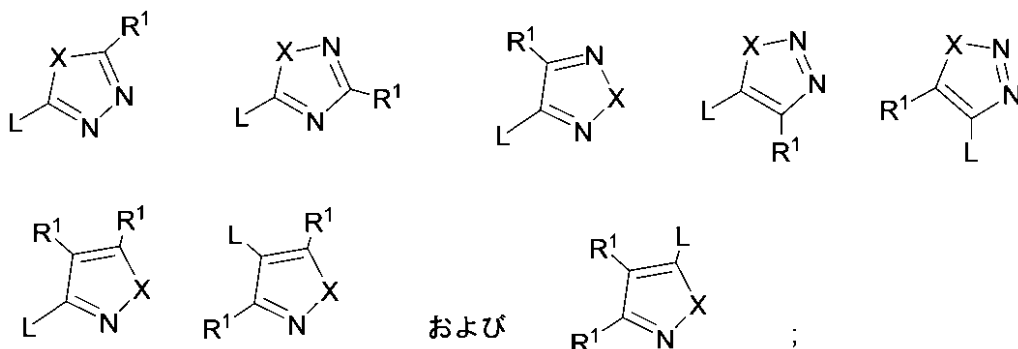
III

## 【0007】

式中、D 及び Het は先と同じ意味を有する。R<sup>\*</sup> は、それぞれの出現につき独立に、-H、アルキル、アリール又はヘテロアリール（例えば、置換又は未置換 C1-C20 又は更には C1-C10）からなる群から選ばれてもよい。

芳香族複素環部分 Het は、それぞれの出現につき独立に、下記のものからなる群から選ばれてもよい。

## 【化 4】



## 【0008】

式中、-L は環 II 又は III への結合位置を表し、X は O、S 又は NR<sup>2</sup> を表し、かつ基 R<sup>2</sup> は、それぞれの出現につき独立に、-H、置換又は未置換一級、二級又はターシャリーアルキル（これらは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）（例えば、C1-C10 又は更には C1-C4）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリールからなる群から選ばれ、

基 R<sup>1</sup> は、それぞれの出現につき独立に、-H、置換又は未置換一級、二級又はターシャリーアルキル（これらは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）（例えば、C1-C10 又は更には C1-C4）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、-CF<sub>3</sub>、-OMe、-SF<sub>5</sub>、-NO<sub>2</sub>、ハロ（例えば、フルオロ、クロロ、ブロモ及びヨード）、アリール、アリールヒドロキシ、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、エステル、アシル、チオアシル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、ホスフィンオキサイド、ホスフィンスルフィド等からなる群から選ばれる。

## 【0009】

基 R<sup>1</sup> がアミノである場合、それは -NH<sub>2</sub>、-NHR 又は -NR<sub>2</sub> であってもよく、この場合、その窒素の置換基 R はアルキル、アリール又はヘテロアリール（例えば、置換又は未置換 C1-C20 又は更には C1-C10）であってもよい。

基 R<sup>\*</sup>、R<sup>1</sup> 又は R<sup>2</sup>（又は本明細書に説明された構造中に提示されたあらゆるその他の基、例えば、R、及び R<sup>3</sup> ~ R<sup>9</sup>）が置換されたと記載される場合、それらはそれぞれの出現につき独立に置換されていてよい。例えば、1 回、2 回、又は 3 回、例えば、1 回、形式上 1 個以上の水素原子を置換基、例えば、ハロ（例えば、フルオロ、クロロ、ブロモ及びヨード）、-SF<sub>5</sub>、-CF<sub>3</sub>、-OMe、-NO<sub>2</sub>、置換又は未置換一級、二級又はターシャリーアルキル（これらは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）（例えば、C1-C10 又は更には C1-C4）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、アリールヒドロキシ、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、エステル、アシル、

10

20

30

40

50

チオアシル、アミド、スルホンアミド、カルバメート等で置換してもよい。置換基がアミノである場合、それは $\text{NH}_2$ 、 $\text{NHR}$  又は  $\text{NR}_2$  であってもよく、この場合、その窒素の置換基  $\text{R}$  はアルキル、アリール又はヘテロアリール（例えば、置換又は未置換 $\text{C1-C20}$ 又は更には $\text{C1-C10}$ ）であってもよい。

アリールは本明細書では芳香族化合物からの水素原子の引抜により形式上形成された基を意味する。当業者に知られているように、ヘテロアリール部分は1個以上の炭素原子及びそれらに結合されたいずれかの水素原子に代えて、1個以上のヘテロ原子、典型的には $\text{O}$ 、 $\text{N}$ 又は $\text{S}$ を含むアリール部分のサブセットである。例示のアリール置換基として、例えば、フェニル又はナフチルが挙げられ、これらは置換されていてもよい。例示のヘテロアリール置換基として、例えば、ピリジニル、フラニル、ピロリル及びピリミジニルが挙げられる。

10

ヘテロ芳香族環の更なる例として、ピリダジニル（2個の窒素原子が芳香族6員環中で隣接している）；ピラジニル（2個の窒素原子が6員芳香族環中で1,4-位に配置される）；ピリミジニル（2個の窒素原子が6員芳香族環中で1,3-位に配置される）；又は1,3,5-トリアジニル（3個の窒素原子が6員芳香族環中で1,3,5-位に配置される）が挙げられる。

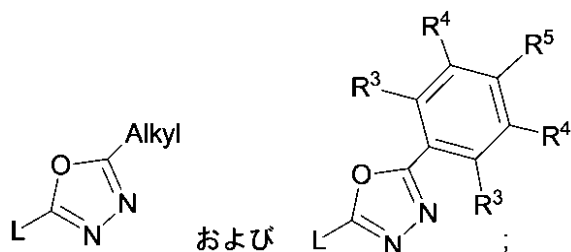
基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^1$ 又は $\text{R}^2$ （又は本明細書に説明された構造中に提示される基 $\text{R}$ 、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^9$ のいずれか）が一つ以上の環を含む場合、それらがシクロアルキルであってもよく、例えば、それらがシクロヘキシル環又はシクロペンチル環であってもよい。シクロヘキシル基又はシクロペンチル基が存在する場合には飽和又は不飽和であってもよく、また上記されたように置換されていてもよい。

20

芳香族複素環部分 $\text{Het}$  の例として、下記の1,3,4-オキサジアゾールが挙げられる。

【0010】

【化5】



30

【0011】

式中、 $-\text{L}$ は環II又はIIIへの結合位置を表し、

$-\text{アルキル}$ は置換又は未置換一級、二級又はターシャリーアルキル（これらは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）（例えば、 $\text{C1-C10}$ 又は更には $\text{C1-C4}$ ）を表し、かつ基 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、それぞれの出現につき独立に、

$-\text{H}$ 、置換又は未置換一級、二級又はターシャリーアルキル（これらは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）（例えば、 $\text{C1-C10}$ 又は更には $\text{C1-C4}$ ）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OMe}$ 、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ハロ（例えば、フルオロ、クロロ、プロモ及びヨード）、アリール、アリールヒドロキシ、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、エステル、アシル、チオアシル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、ホスフィンオキサイド、ホスフィンスルフィド等からなる群から選ばれる。

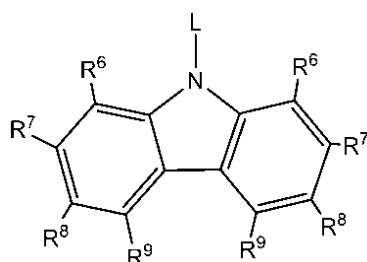
40

$\text{D}$ はTADF化合物の分野で知られているように幾つかの異なる形態をとり得るドナー部分である。それらはそれぞれの出現につき同じであってもよく又は異なってもよい。

例えば、ドナー部分 $\text{D}$ が下記のものであってもよい。

【0012】

## 【化6】



## 【0013】

式中、-Lは環II又はIIIへの結合位置を表し、

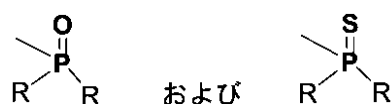
それぞれの基 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、それぞれの出現につき独立に、-H、置換又は未置換一級、二級又はターシャリーアルキル（これらは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）（例えば、C1-C10又は更にはC1-C4）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、-CF<sub>3</sub>、-OMe、-SF<sub>5</sub>、-NO<sub>2</sub>、ハロ（例えば、フルオロ、クロロ、プロモ及びヨード）、アリール、アリールヒドロキシ、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、エステル、アシル、チオアシル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、ホスフィンオキサイド、ホスフィンスルフィド等からなる群から選ばれる。

基（ $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ の一つ以上）がアミノである場合、それは-NH<sub>2</sub>、-NHR又は-NR<sub>2</sub>であってもよく、この場合、窒素の置換基Rは置換又は未置換アルキル、アリール又はヘテロアリール（例えば、置換又は未置換C1-C20又は更にはC1-C10）であってもよい。

基（ $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ の一つ以上）がホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィドである場合、それは下記の基からなる群から選ばれてもよい。

## 【0014】

## 【化7】



## 【0015】

この場合、リンの置換基Rが置換又は未置換アルキル、アリール又はヘテロアリール（例えば、置換又は未置換C1-C20又は更にはC1-C10）であってもよい。

ホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基はカルバゾール構造の窒素に対してパラであってもよく、即ち、 $R^8$ の一方又は両方がホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基であってもよい。都合良くは、両方の $R^8$ がホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基である場合、それらが同じであってもよい。ホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基はリンの位置にフェニル又は置換フェニル基Rを有してもよい。

こうして、下記の置換基、又は一方もしくは両方のフェニル基が置換されている置換基が、ドナー部分Dについて意図されている。

## 【0016】

## 【化8】



## 【0017】

ホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィドはTADF分子、例えば、本明細書に記載されたTADF化合物の構造中のアクセプター部分、又はアクセプター部分の一部（アクセプター部分の置換基）として使用されてもよい。

本明細書に記載されたドナー部分Dの置換基として使用される場合、ホスフィンオキサ

10

20

30

40

50

更に一般に、部分 D がまた下記のものから選ばれてもよい。

【化 9】

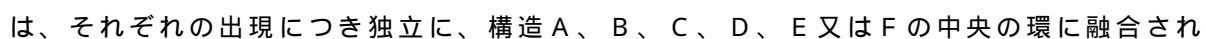


30

式中、-Lは環II又はIII への結合位置を表し、これは構造C、D、G及びH中で窒素に対してパラであり、

40

【化 1 0】





た置換又は未置換アリール又はヘテロアリール環、例えば、5員又は6員置換又は未置換アリール又はヘテロアリール環を表し、かつ

$n$  ( ) はベンゼン環に縮環された環中の飽和-CH<sub>2</sub>-基の任意の存在を示し、この場合、 $n$  はそれぞれの出現につき独立に、0、1、又は2である。

Ar及び

【化11】

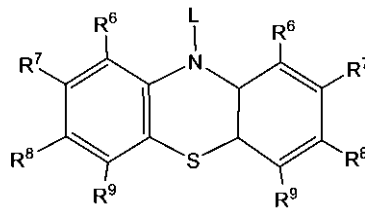
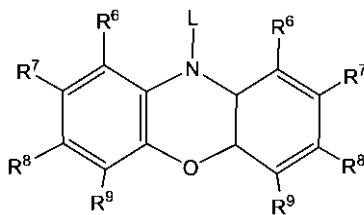


の置換基は存在する場合にドナー特性を適度にするために、先に説明された、ホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィドを含み得る。

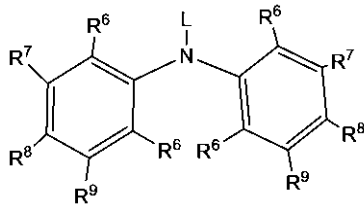
こうして、部分Dは下記のものから選ばれてもよい。

【0020】

【化12】



および

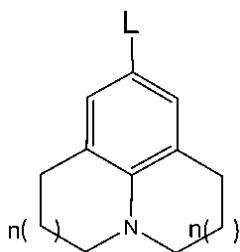


【0021】

式中、基R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は先と同じ意味を有し得る。

構造:

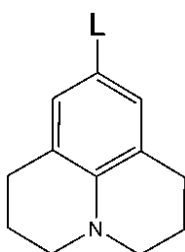
【化13】



中のベンゼン環に縮環された飽和環は5員環、6員環又は7員環であってもよい。典型的には、それらは6員、即ち、下記のジュロリジン構造（この場合、 $n$ が1である）であってもよい。

【0022】

【化14】



10

20

30

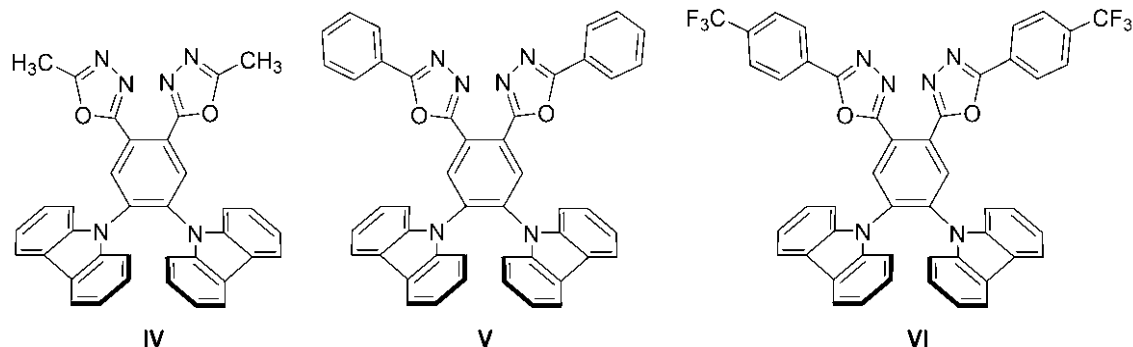
40

50

## 【 0 0 2 3 】

例示化合物として、下記の構造IV、V及びVIが挙げられ、この場合、部分Het は1,3,4 オキサジアゾールであり、かつドナー部分Dはカルバゾールである。

## 【 化 1 5 】

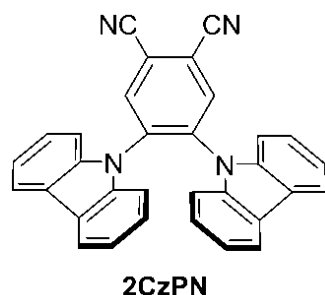


10

## 【 0 0 2 4 】

既知のTADFエミッタ“2CzPN”:

## 【 化 1 6 】



20

と比較して、これらの化合物は見出し“幾つかの実施態様及び実験結果の詳細な記載”のもとに、以下に記載されるように改良されたTADF特性を示す。

## 【 0 0 2 5 】

一般に、シアノ基と較べて部分Het の一層弱いアクセプター強さは、TADFエミッタ中の発光の分子内電荷移動 (ICT) の性質を考えると、一層青色の発光を与える。更に、DFT 計算によれば、2CzPN のLUMO密度が中央のベンゼン環に殆ど位置され、一方、Het 部分、例えば、オキサジアゾールのそれは複素環に位置されると予想されるかもしれない。これは本発明の化合物中のHOMO及びLUMOの電子密度が2CzPN 中よりも一層分離されるべきであり、一層有効なTADFをもたらすことを意味する。実際に、全てのこれらの期待は従来技術の2CzPN と較べて場合にIV、V及びVIにより示される発光の遅延成分の青色にシフトされた発光及び一層短い発光寿命により支持されるように満たされる。

30

本発明の第一の局面の化合物の合成は当業者により達成し得る。例えば、以下に提示される実施例により示されるように、基Het はニトリルにおける反応により既存のTADF構造に形成し得る。基Het を芳香族(スパーサー)環に構築又は結合するその他の手段は公知である。同様に、ドナー部分Dを芳香族(スパーサー)環に結合するための方法が当業者に利用できる(例えば、Name reactions in heterocyclic chemistry 2005 - Jie jack Li, 編集者; Wiley; 及びStrategic Applications of Organic Named Reactions in Organic Synthesis 2005 - Laslo Kurti及びBarbara Czako 著; Academic Press これらの書類の内容が参考として本明細書に含まれる)。都合良くは、ドナー部分Dの付加が2CzPN のような従来技術のTADF分子にカルバゾール置換基を与えるのに使用されるような求核芳香族置換反応によるものであってもよい。

40

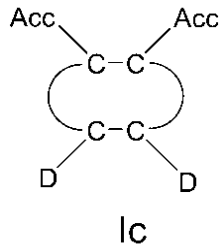
本発明の化合物における異なるドナー部分Dの使用はTADF構造の光物理的性質を調節する機会を与える。更に一般に、本明細書に記載されたドナー部分は幾つかの従来技術のTADF構造、例えば、2CzPN 中に典型的に使用されるカルバゾール又は変性カルバゾール部分の有益な代替物を与え得る。こうして、第二の局面によれば、本発明は式Icの化合物を提

50

供する。

【 0 0 2 6 】

【 化 1 7 】

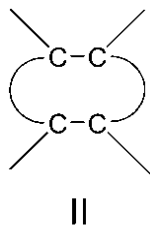


10

【 0 0 2 7 】

式中、環II:

【 化 1 8 】



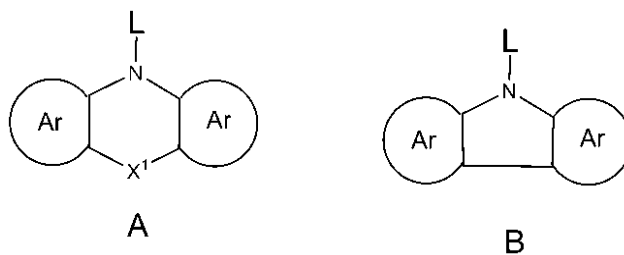
20

は芳香族スペーサー環を表し、この場合、それぞれのAcc はアクセプター部分であり、それぞれのアクセプター部分Acc は隣接炭素原子に結合され、それぞれのD はドナー部分であり、それぞれのドナー部分D が隣接炭素原子に結合され、かつ

ドナー部分D の一方が式A のものであり、かつ他方が式A 又は式B のものである。

【 0 0 2 8 】

【 化 1 9 】



30

【 0 0 2 9 】

式中、-Lは環IIへの結合位置を表し、

X<sup>1</sup>はO、S、NR、SiR<sub>2</sub>、PR及びCR<sub>2</sub> からなる群から選ばれ、この場合、それぞれのR は独立に-H、アルキル、アリール又はヘテロアリール（例えば、置換又は未置換C1-C20又は更にはC1-C10）からなる群から選ばれ、かつ

【 化 2 0 】



40

は、それぞれの出現につき独立に、構造A 又はB の中央の環に融合された置換又は未置換アリール又はヘテロアリール環、例えば、5員又は6員の置換又は未置換アリール又はヘテロアリール環を表わす。

【 0 0 3 0 】

【 化 2 1 】

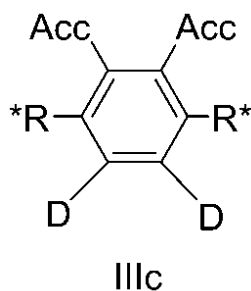


50

の置換基は、存在する場合に、ドナーの性質を適度にするために、先に説明されたように、ホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィドを含み得る。

環IIはベンゼン環であってもよく、こうして式Icの化合物は式IIIcのものであってよい。

【化 2 2】



10

【 0 0 3 1】

式中、D及びAccは先と同じ意味を有する。R<sup>\*</sup>は、それぞれの出現につき独立に、-H、アルキル、アリール又はヘテロアリール（例えば、置換又は未置換C1-C20又は更にはC1-C10）からなる群から選ばれてもよい。

式Ic又はIIIcの化合物はTADF挙動を示す。アクセプター部分Accはアクセプター基として作用し、またドナー部分Dはドナー基として作用する。環IIによるAccとDの空間分離は有効なTADF挙動を与えるHOMO（ドナーDに集中）及びLUMO（アクセプターAccに集中）の分離を与える。

20

式Aのドナー部分はTADF構造の光物理的挙動を適度にし、改良された丈夫さを分子に与え得る。従来技術の典型的なTADF構造は同様の“十字形”構造 - 式Icに示されたような二つのアクセプター基及び二つのドナー基を有する場合にカルバゾール誘導ドナー部分Dのみを使用する。光物理的性質の適度化はスペクトルの赤色端部に向かったの発光スペクトルのシフティングを含み得る。この効果はドナー基Dにより与えられる増大されたドナー強さに関係し得る。こうして、本発明のこの局面は赤色を含む、赤色にシフトされた発光スペクトルを有する式Icの一般構造をベースとする発光デバイスの製造を可能にする。

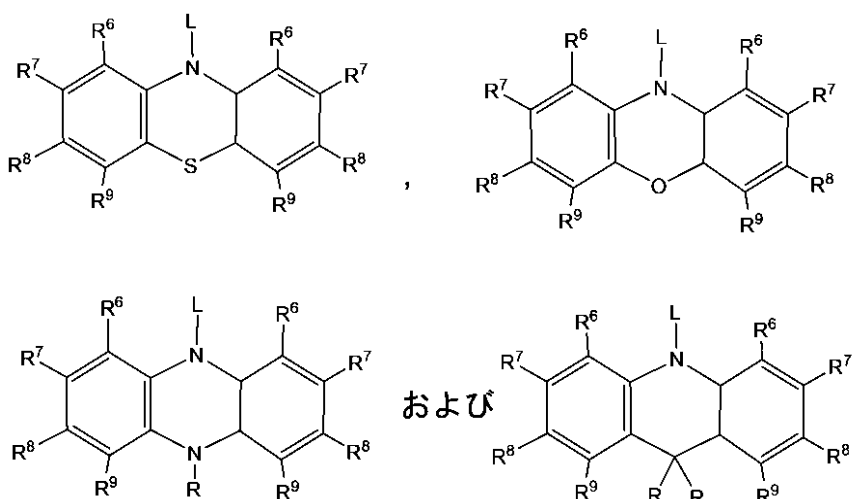
アクセプター部分Accは本明細書に記載されたアクセプター部分Het、-CN及びその他のアクセプター、例えば、スルホキシド、イミン、アミド、スルホン、アクリジン、アクリジニウム、カルボン酸エステル、ホスフィンオキサイド、ホスフィンスルフィド、ケトン及びアルデヒドからなる群から選ばれてもよい。都合良くは、アクセプター部分が両方とも同じであってもよい。また、それらが異なってもよい。

30

式Ic中の式Aの部分Dが下記のものから選ばれてもよい。

【 0 0 3 2】

【化 2 3】



40

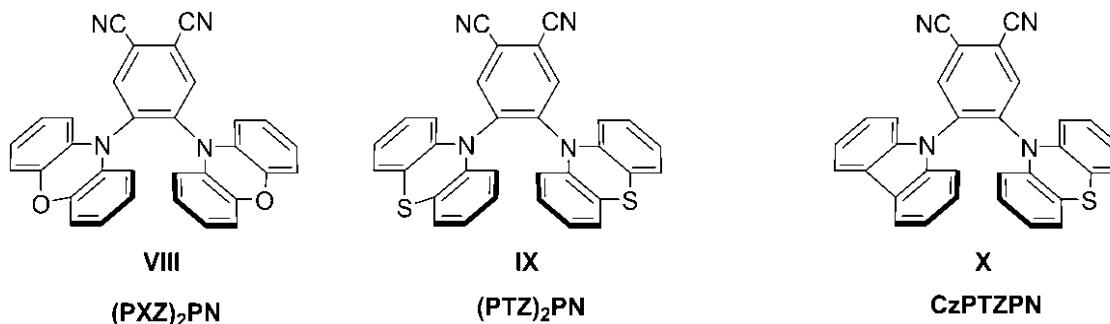
50

## 【 0 0 3 3 】

式中、基 R、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> は先と同じ意味を有してもよい。

式 Ic の化合物の例として、式 VIII、IX 及び X の化合物が挙げられる。

## 【 化 2 4 】



10

## 【 0 0 3 4 】

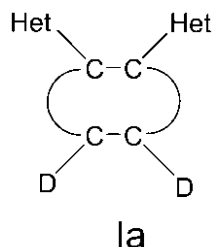
これらの化合物において、アクセプター基 Acc は -CN であり、また使用されるドナー部分 D はフェノキサジン (VIII)、フェノチアジン (IX) 及びフェノチアジンとカルバゾールの両方 (X) である。これらの構造の性質を更に変性するために、ニトリルアクセプター部分 -CN が本明細書に記載されるように、また本発明の第一の局面に従ってアクセプター部分 -Het であるように変性されてもよい。

第三の局面によれば、本発明が式 Ia の荷電された有機種を提供する。

20

## 【 0 0 3 5 】

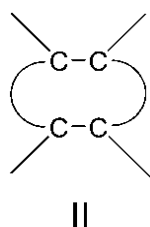
## 【 化 2 5 】



## 【 0 0 3 6 】

式中、環 II:

## 【 化 2 6 】



30

は芳香族 Spacer 環を表し、それぞれの Het が隣接炭素原子に結合され、またそれぞれの部分 D が隣接炭素原子に結合され、

40

それぞれの Het が芳香族複素環部分であり、かつそれぞれの D がドナー部分である。

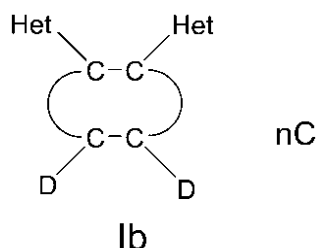
十分な対イオン C が用意されて式 Ia の荷電された種の電荷とつり合わせる。

式 Ia の荷電された有機種は TADF 挙動を示す。芳香族複素環基 Het はアクセプター基として作用し、またドナー部分 D はドナー基として作用する。環 II による Het 及び D の空間分離が有効な TADF 挙動を与える HOMO (ドナー D に集中) 及び LUMO (アクセプター Het に集中) の分離を与える。

こうして、下記の Ib の有機塩が、それらの TADF 挙動のために OLED 中に使用し得る。

## 【 0 0 3 7 】

## 【化 2 7】



## 【 0 0 3 8】

式中、Cは基Het及びDを含む環構造に与えられる電荷と反対の電荷を有する対イオンであり、かつnは少なくとも1である。加えて、それらは電荷及び相当する対イオンのためにLEEC中の使用において使用し得る。

10

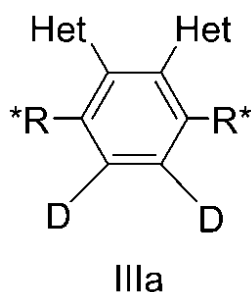
TADF種Iaは電荷及び相当する対イオン（即ち、塩Ib）のために、LEEC中の使用においてであるがOLEDデバイスで見られる高い効率に関する利益を与えることができる。荷電された有機の熱活性化遅延蛍光(TADF)種Ia及びその随伴対イオンは溶液加工、例えば、ディスプレイデバイスを加工する場合、特に大型ディスプレイを加工する場合のインクジェット型印刷を可能にする良好な溶解性の利点を与え得る。LEECのその他の利点、例えば、デバイスを空气中で加工することができること及び空気安定性電極を使用することができることが実現し得る。

本発明の荷電された種が式IIIaのものであってもよい。

20

## 【 0 0 3 9】

## 【化 2 8】

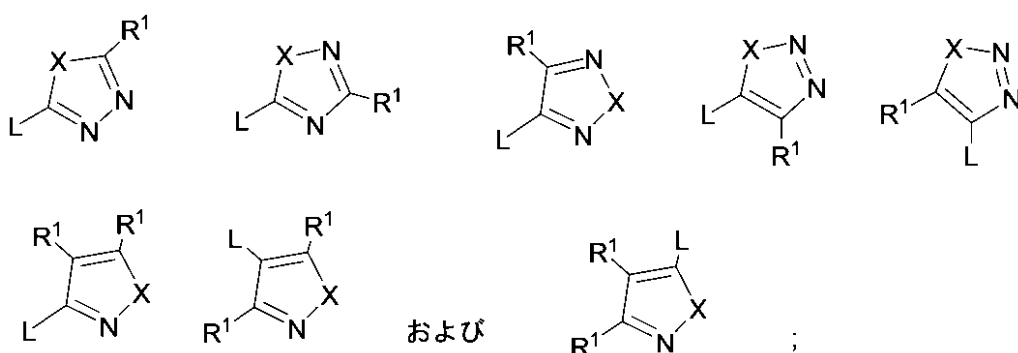


30

## 【 0 0 4 0】

式中、D及びHetは式Iaについてのそれらと同じ意味を有する。R\*は、それぞれの出現につき独立に、-H、アルキル、アリール又はヘテロアリール（例えば、置換又は未置換C1-C20又は更にはC1-C10）からなる群から選ばれてもよく、芳香族複素環部分Hetはそれぞれの出現につき独立に下記のものからなる群から選ばれてもよい。

## 【化 2 9】



40

## 【 0 0 4 1】

式中、-Lは環II又はIIIへの結合位置を表し、XはO、S又はNR<sup>2</sup>を表し、かつ基R<sup>2</sup>は、それぞれの出現につき独立に、-H、置換又は未置換一級、二級又はターシャリーアルキル（これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）（例えば、C1-C10又は更に

50

はC1-C4); 置換又は未置換アリール又はヘテロアリールからなる群から選ばれ、

基 $R^1$ は、それぞれの出現につき独立に、-H、置換又は未置換一級、二級又はターシャリーアルキル(これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい)(例えば、C1-C10又は更にはC1-C4); 置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、-CF<sub>3</sub>、-OMe、-SF<sub>5</sub>、-NO<sub>2</sub>、ハロ(例えば、フルオロ、クロロ、ブロモ及びヨード)、アリール、アリールヒドロキシ、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、エステル、アシル、チオアシル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、ホスフィンオキサイド、ホスフィンスルフィド等からなる群から選ばれ、かつ

出現 $R^+$ 及び $R^1$ の少なくとも一つが荷電された基Zへの、直接又は結合基Lによる、結合位置を表し、かつ/又は

ドナー部分Dの少なくとも一つが直接結合され、又は結合基Lにより結合された荷電された基Zを含む。

#### 【0042】

荷電された種中の部分D及びHetは本発明の第一の局面に関して上記された形態をとってもよい。

結合基Lは基Zのそれぞれの出現につき任意である。都合良くは、結合基Lが使用される場合、一つがそれぞれの基Zに使用される。

存在する場合、結合基Lは、それぞれの出現につき独立に、ヒドロカルビレン鎖、例えば、C1~C30又は更にはC1~C10を含み、又はこれらからなり、これらは置換又は未置換ヒドロカルビレン、又は不飽和ヒドロカルビレンであってもよい。ヒドロカルビレン鎖は置換又は未置換、飽和環、不飽和環又は芳香族環を含み得る。例えば、ヒドロカルビレン鎖が置換又は未置換シクロペンタン-1,3-ジイル、シクロヘキサン-1,4-ジイル、1,4-フェニレン又は4,4'-ビフェニレン部分を含んでもよく、又はこれらからなってもよい。芳香族環は存在する場合にはアリール又はヘテロアリールであってもよい。

結合基Lが置換されている場合、それはそれぞれの出現につき独立に置換されていてもよい。例えば、1回、2回、又は3回、例えば、1回で、ヒドロカルビレン鎖の1個以上の水素原子を形式上置換してもよい。このような置換基の例はハロ(例えば、フルオロ、クロロ、ブロモ及びヨード)、-SF<sub>5</sub>、-CF<sub>3</sub>、-OMe、-NO<sub>2</sub>、置換又は未置換一級、二級又はターシャリーアルキル(これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい)(例えば、C1-C10又は更にはC1-C4); 置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、アリールヒドロキシ、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、エステル、アシル、チオアシル、アミド、スルホンアミド、カルバメート等である。置換基がアミノである場合、それはNH<sub>2</sub>、NHR又はNR<sub>2</sub>であってもよく、この場合、窒素の置換基Rはアルキル、アリール又はヘテロアリール(例えば、置換又は未置換C1-C20又は更にはC1-C10)であってもよい。

#### 【0043】

先に説明された結合基Lについての置換選択肢に加えて、置換についての同様の選択肢がその他の基又は置換基(これらは本明細書に記載されたように置換されていてもよく、又は置換されていなくてもよい)に使用されてもよい。こうして、置換されていてもよい基は、例えば、1回、2回、又は3回、例えば、1回で、その基の1個以上の水素原子を形式上置換して置換されていてもよい。このような置換基の例はハロ(例えば、フルオロ、クロロ、ブロモ及びヨード)、-SF<sub>5</sub>、-CF<sub>3</sub>、-OMe、-NO<sub>2</sub>、置換又は未置換一級、二級又はターシャリーアルキル(これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい)(例えば、C1-C10又は更にはC1-C4); 置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、アリールヒドロキシ、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、エステル、アシル、チオアシル、アミド、スルホンアミド、カルバメート等である。置換基がアミノである場合、それはNH<sub>2</sub>、NHR又はNR<sub>2</sub>であってもよく、この場合、窒素の置換基Rはアルキル、アリール又はヘテロアリール(例えば、置換又は未置換C1-C20又は更にはC1-C10)であってもよい。

結合基が一つ以上の環を含む場合、それらがシクロアルキルであってもよく、それらが

10

20

30

40

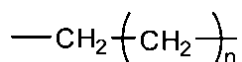
50

、例えば、シクロヘキシル環又はシクロペンチル環であってもよい。シクロヘキシル基又はシクロペンチル基が存在する場合には飽和又は不飽和であってもよく、また上記されたように置換されていてもよい。

結合基Lはまた、例えば、鎖中の1個以上の炭素原子、例えば、1個、2個又は3個の炭素原子を、例えば、O、N、又はSのいずれか一つで置換することによりヒドロカルビレン鎖中にヘテロ原子を含んでもよい。

基Lについての未置換ヒドロカルビレン鎖の例として、

【化30】



10

(式中、nは0から10まで、又は更には0～5であり、必要により一つ以上の不飽和を含んでいてもよい)；シクロペンタン-1,3-ジイル；シクロヘキサン-1,4-ジイル；1,4-フェニレン；4,4'-ビフェニレンが挙げられる。

【0044】

非金属の荷電された基Zは、それぞれの出現につき独立に、正又は負に荷電されてもよい。対イオンは反対の電荷を有するであろう。

基Zが正に荷電される場合、それらは、それぞれの出現につき独立に、四級窒素カチオン、及び四級リンカチオンからなる群から選ばれてもよい。都合良くは、全ての基Zが同じであろう。

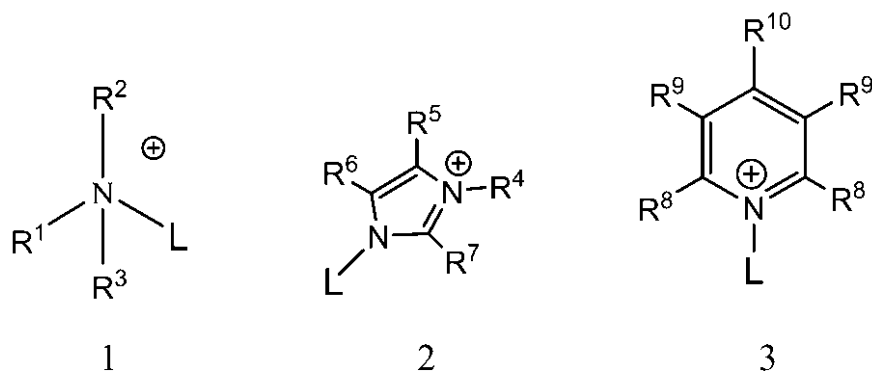
基Zが負に荷電される場合、それらはアニオン置換基、例えば、カルボキシレート、スルホネート、スルフィネート、ホスホネート、シアニド及びチオシアネートを備えていてもよい。

20

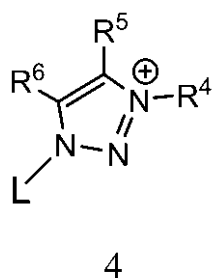
四級窒素基Zの例として、下記のものあげられる。

【0045】

【化31】



30



40

【0046】

式中、-Lは結合基L又は直接に式IaもしくはIIIaの荷電された部分への結合の位置を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、それぞれの出現につき独立に、-H、置換又は未置換一級、二級又はターシャリアルキル（これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）（例えば、C1-C10又は更にはC1-C4）；置換又は未置換アリール

50



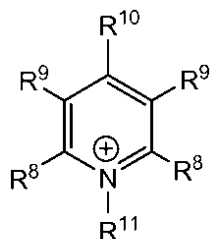
又はヘテロアリール、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OMe}$ 、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ハロ（例えば、フルオロ、クロロ、ブロモ及びヨード）、アリール、アリールヒドロキシ、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、エステル、アシル、チオアシル、アミド、スルホンアミド、カルバメート等からなる群から選ばれる。置換基がアミノである場合、それは $\text{NH}_2$ 、 $\text{NHR}$  又は $\text{NR}_2$  であってもよく、この場合、窒素の置換基 $\text{R}$ はアルキル、アリール又はヘテロアリール（例えば、置換又は未置換 $\text{C1-C20}$ 又は更には $\text{C1-C10}$ ）であってもよい。

四級窒素が構造3中のようにピリジニルである場合、結合基 $\text{L}$ 又は直接にTADF部分への結合は窒素ではなく、炭素へのものであってもよい。こうして、四級窒素基 $\text{Z}$ は構造5の形態をとってもよい。

【0047】

10

【化32】



5

20

【0048】

式中、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  及び $\text{R}^{11}$  の一つが結合基 $\text{L}$ 又は直接にTADF部分に結合し、かつ $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  及び $\text{R}^{11}$  のその他が、それぞれの出現につき独立に $-\text{H}$ 、置換又は未置換一級、二級又はターシャリーアルキル（これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）（例えば、 $\text{C1-C10}$ 又は更には $\text{C1-C4}$ ）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OMe}$ 、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ハロ（例えば、フルオロ、クロロ、ブロモ及びヨード）、アリール、アリールヒドロキシ、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、エステル、アシル、チオアシル、アミド、スルホンアミド、カルバメート等からなる群から選ばれる。置換基がアミノである場合、それは $\text{NH}_2$ 、 $\text{NHR}$  又は $\text{NR}_2$  であってもよく、この場合、窒素の置換基 $\text{R}$ はアルキル、アリール又はヘテロアリール（例えば、置換又は未置換 $\text{C1-C20}$ 又は更には $\text{C1-C10}$ ）であってもよい。

30

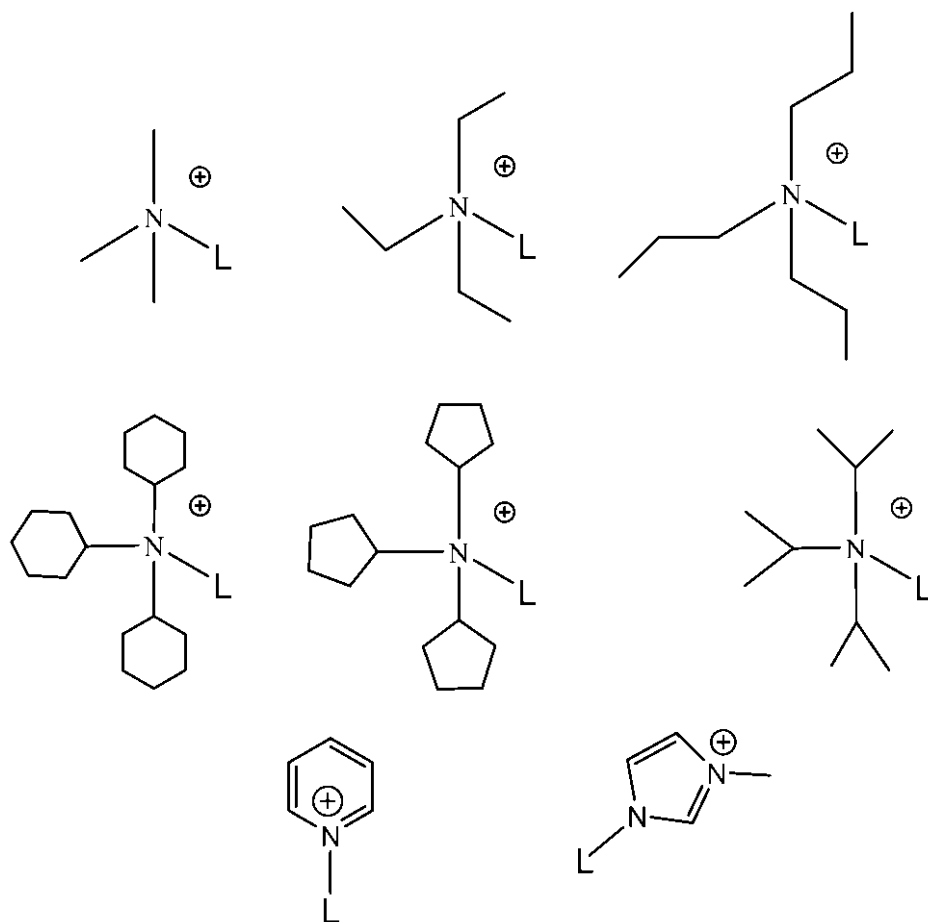
基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{10}$  がアリール、ヘテロアリール又はシクロアルキルであり、かつ置換されている場合、それらは置換又は未置換一級、二級又はターシャリーアルキル（これは環状であってもよく、また不飽和であってもよい）（例えば、 $\text{C1-C10}$ 又は更には $\text{C1-C4}$ ）；置換又は未置換アリール又はヘテロアリール、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OMe}$ 、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ハロ（例えば、フルオロ、クロロ、ブロモ及びヨード）、アリール、アリールヒドロキシ、アミノ、アルコキシ、アルキルチオ、カルボキシ、シアノ、チオ、ホルミル、エステル、アシル、チオアシル、アミド、スルホンアミド、カルバメート等で置換されていてもよい。置換基がアミノである場合、それは $\text{NH}_2$ 、 $\text{NHR}$  又は $\text{NR}_2$  であってもよく、この場合、窒素の置換基 $\text{R}$ はアルキル、アリール又はヘテロアリール（例えば、置換又は未置換 $\text{C1-C20}$ 又は更には $\text{C1-C10}$ ）であってもよい。

40

こうして、四級窒素基 $\text{Z}$ の例として、下記のもの挙げられる。

【0049】

## 【化 3 3】



10

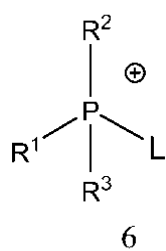
20

## 【0050】

式中、-Lは結合基 L 又は直接にTDAF部分への結合の位置を表す。

四級リン基 Z の例として、下記のもの挙げられる。

## 【化 3 4】



30

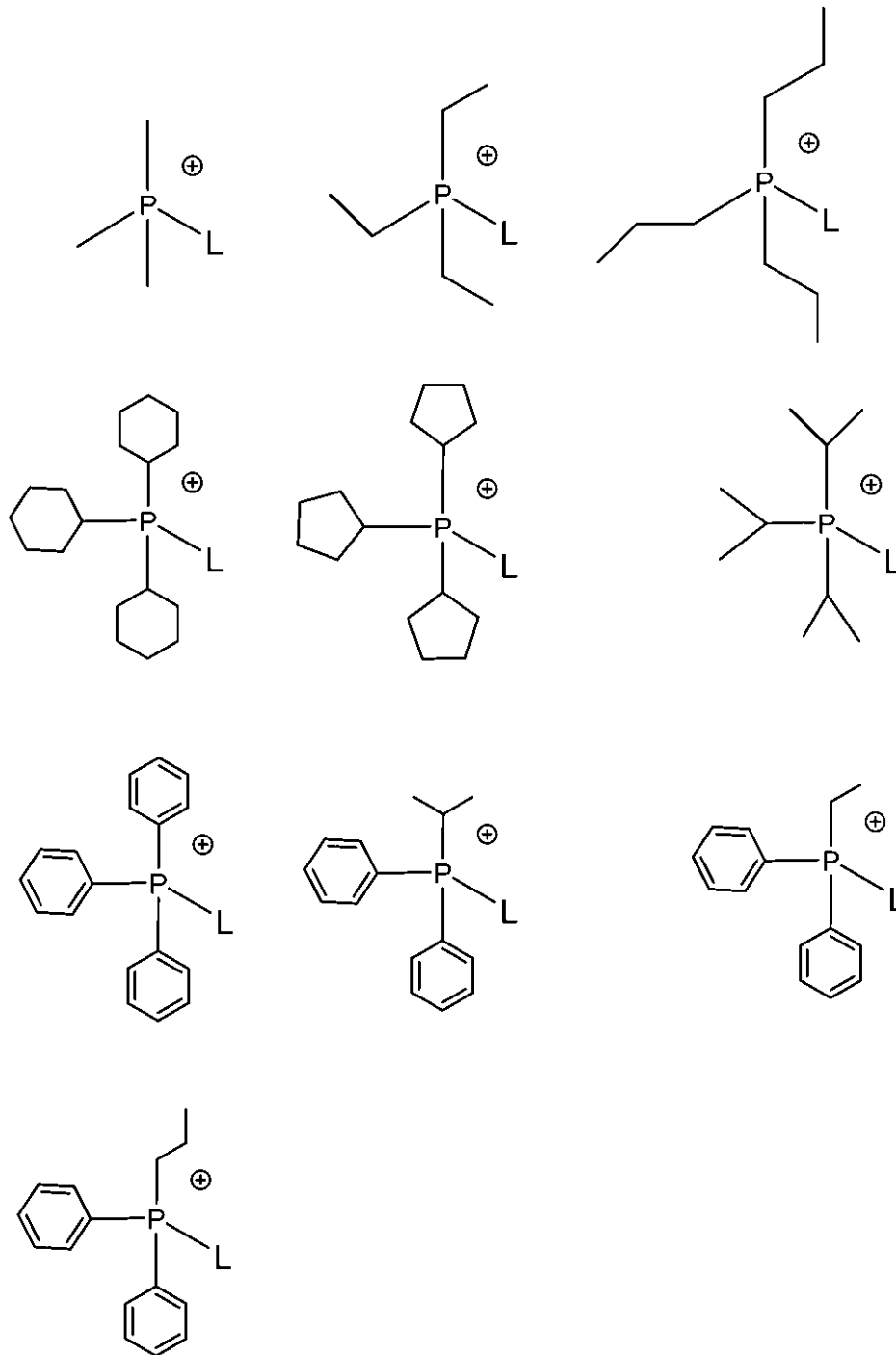
## 【0051】

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は先に説明された相当する四級窒素基 1 についての意味と同じ意味を有し、かつ-Lは結合基 L 又は直接にTDAF部分への結合の位置を表す。

こうして、四級リン基 Z の例として、下記のもの挙げられる。

40

## 【化 3 5】



10

20

30

## 【0052】

式中、-Lは結合基 L 又は直接にTDAF部分への結合の位置を表す。

40

一つ以上の対イオン C はハロゲン化物イオン、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{BR}_4^-$ ；（式中、R はアリール基、例えば、フェニルである）； $\text{OTf}^-$ 、 $\text{OTs}^-$ 、 $\text{SbX}_6^-$ （式中、X はハロゲン化物イオンである）、 $\text{NTf}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ；周期律表中の第一族及び第二族の元素のカチオン及び四級アンモニウムカチオンからなる群から選ばれてもよい。

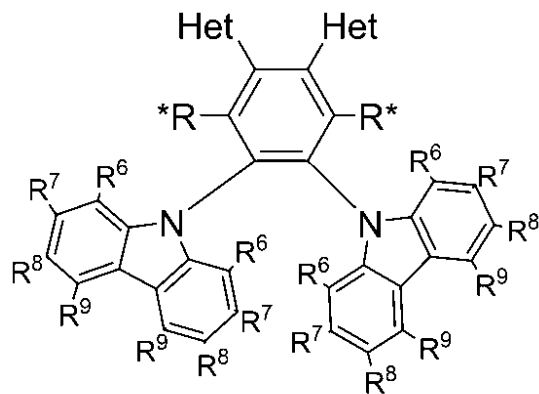
本発明の第二の局面の例示の構造は本発明の第一の局面に関して先に説明されたものと同じ形態をとってもよく、少なくとも一つの荷電された基 Z の付加により、それぞれが必要により結合基 L により結合されてもよい。

例えば、カルバゾール部分がドナー部分 D として使用される場合、荷電された種が一般形態 VII をとってもよい。

## 【0053】

50

【化 3 6】



10

VII

【0054】

式中、基 $R^8$ （カルバゾール窒素に対してパラ位）の 一つは形態-L-Zのものであり、この場合、Lは結合基であり、かつZは本明細書に説明されたように荷電された基である。

荷電された有機の熱活性化遅延蛍光(TADF)種及び荷電された有機の熱活性化遅延蛍光(TADF)種の電荷につり合わせるのに十分な対イオンの合成は当業者により行ない得る。

20

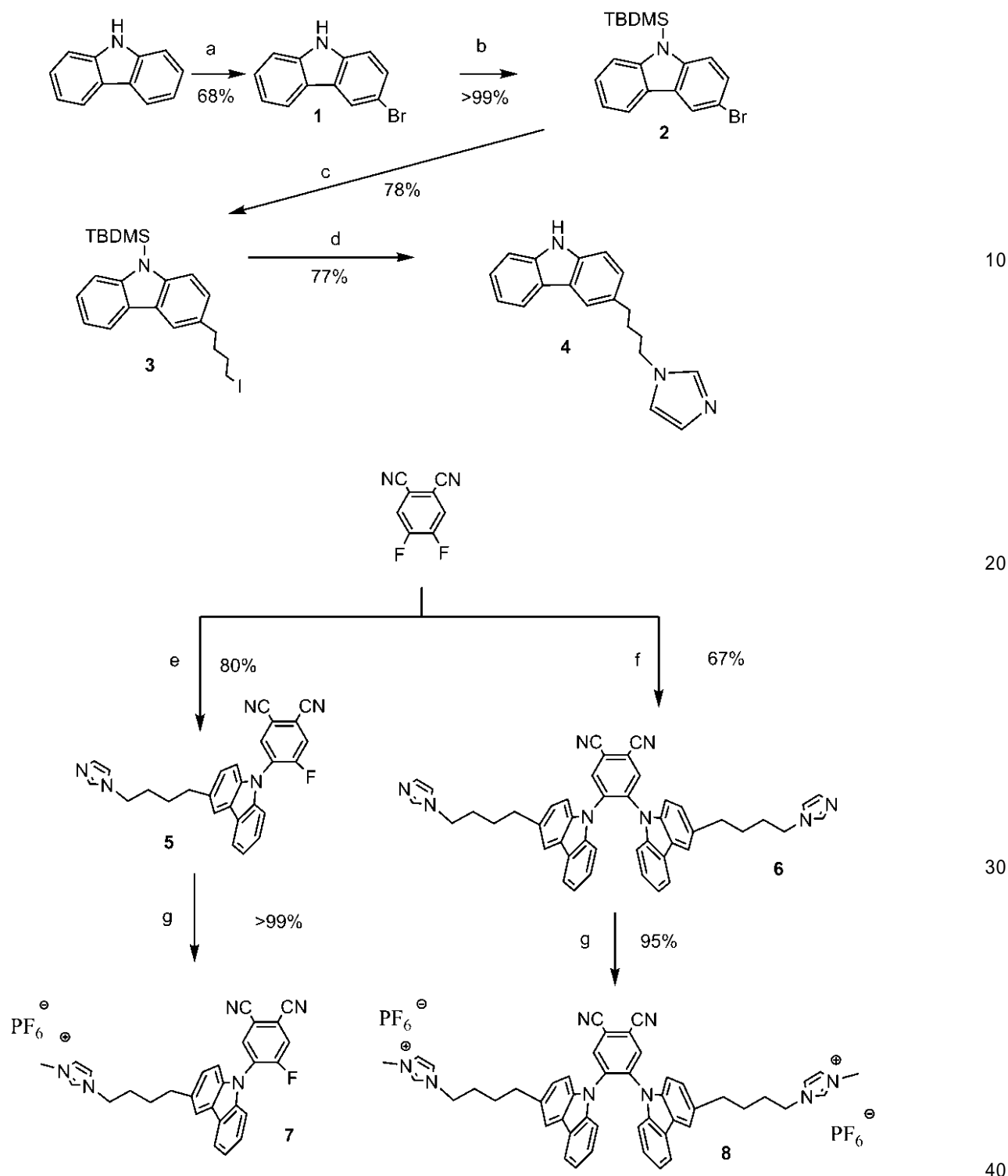
これらの塩は荷電された種を得るためのTADF種の変性によりつくられてもよく、所望の一つ以上の対イオンが荷電された種への合成経路中に存在してもよく、又は好適なイオン交換操作により導入されてもよい。

例えば、TADF分子のカルバゾール又は同様のドナー部分Dは荷電された一つ以上の基を得るためにTADF分子の合成の前及び/又は後に変性されてもよい。

例示の合成経路が以下にスキームAに示される。

【0055】

## 【化 3 7】



## 【 0 0 5 6 】

スキームA. 荷電されたTADFエミッタの合成 .a. NBS, ACN, rt, 1 h. b. i) NaH, THF, rt, 30 分, ii) TBDMSiCl c. i) n-BuLi, THF, -78 °C, 30分, ii) 過剰の1,4-ジヨードブタン. d. NaH, イミダゾール, THF, 還流, 4 h. e. i) NaH, 4, THF, rt, 30 分, ii) 2 当量の4,5-ジフルオロフタロニトリル, rt, 4 h. f. i) NaH, 4, THF, rt, 30 分, ii) 0.6 当量の4,5-ジフルオロフタロニトリル, rt, 4 h. g. i) MeI, ACN, 40 °C, 2h ii) 飽和NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (aq).

先のスキームAに示された例において、ドナー部分として使用される、カルバゾールが、臭素化により変性されて3-ブロモカルバゾール 1を得る。そのTBDMS 保護中間体 2がヨード-ヒドロカルビレン基でアルキル化されて中間体 3を得る。イミダゾールでアルキル化して変性カルバゾール 4を得る。そのスキームに示されたように、変性カルバゾール 4

が使用されてTADF種 5 又は6 を得る。イミダゾール窒素をヨウ化メチルで四級化し、次いでヨウ化物アニオンをPF<sub>6</sub>と交換して7 及び8 を得る。

この一般アプローチが必要によりヒドロカルビレンリンカーの如き結合基により連結されていてもよい、荷電された基を有するその他のTADF種を得るのに使用し得る。例えば、本明細書に説明されたその他のドナー部分DがスキームAの合成経路と類似の合成経路により変性されて、必要により結合基により連結されていてもよい、荷電された基を付加してもよい。N又はPにおける四級化が荷電された(カチオンの)種への都合の良い経路を与える。また、アニオンの荷電された種(必要により結合基Lにより連結されてもよい)、例えば、カルボキシレート、スルホネート、スルフィネート、ホスホネート、シアニド及びチオシアネートを得ることは当業者により直ぐになし得る。

10

-Het基を生じるための-CN基の変性はドナー基の付加の前又は後に行ない得る。

#### 【0057】

本発明はまた本発明の化合物又は荷電された有機種を含むOLED又はその他の発光デバイス、例えば、LEECを提供する。

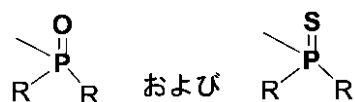
第四の局面によれば、本発明は少なくとも一つのドナー部分(D)がホスフィンオキサイド及びホスフィンスルフィドからなる群から選ばれた少なくとも一つの置換基により置換されているTADF化合物を提供する。都合良くは、一つより多いホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基が用意される場合、それらは同じであってもよい。また、それらは異なってもよい。TADF化合物が一つより多いドナー部分(D)を有する場合、全てのドナー部分Dが一つより多いホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基を備えていてもよい。

20

ホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基は下記のものからなる群から選ばれてもよい。

#### 【0058】

##### 【化38】



#### 【0059】

この場合、リンの置換基Rはアルキル、アリール又はヘテロアリール(例えば、置換又は未置換C1-C20又は更にはC1-C10)であってもよい。

30

ホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基はリンの位置にフェニル又は置換フェニル基Rを有してもよい。

こうして、下記の置換基、又は一方もしくは両方のフェニル基が置換されている置換基が、ドナー部分Dについて意図されている。

#### 【化39】

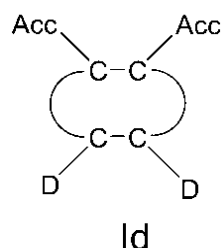


40

#### 【0060】

こうして、本発明の第四の局面のTADF化合物は式Idのものであってもよい。

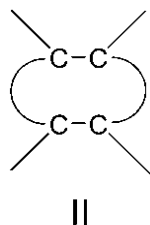
【化 4 0】



【 0 0 6 1】

式中、環II:

【化 4 1】

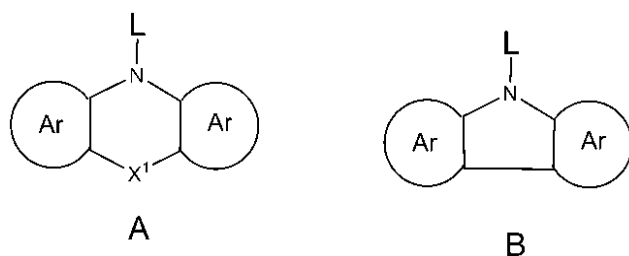


は芳香族スペーサー環を表し、この場合、それぞれのAcc はアクセプター部分であり、それぞれのアクセプター部分Acc が隣接炭素原子に結合され、それぞれのD はドナー部分であり、それぞれのドナー部分D が隣接炭素原子に結合され、かつ

ドナー部分D が独立に式 A 及び式 B からなる群から選ばれ、

【 0 0 6 2】

【化 4 2】



【 0 0 6 3】

式中、-Lは環IIへの結合位置を表し、

X<sup>1</sup> はO、S、NR、SiR<sub>2</sub>、PR及びCR<sub>2</sub> からなる群から選ばれ、この場合、それぞれのR は独立に-H、アルキル、アリール又はヘテロアリール（例えば、置換又は未置換C1-C20又は更にはC1-C10）からなる群から選ばれ、かつ

【化 4 3】



は、それぞれの出現につき独立に、構造 A 又は B の中央の環に融合された置換又は未置換アリール又はヘテロアリール環、例えば、5 員又は 6 員の置換又は未置換アリール又はヘテロアリール環を表し、かつ

その化合物中に存在する少なくとも一つの

【化 4 4】



にある少なくとも一つの置換基がホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィドである。

10

20

30

40

50

## 【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 4 】

【図 1】本発明の化合物のサイクルのボルタンメトリー研究を示す。

【図 2】OLEDの構造を略断面図で示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 6 5 】

幾つかの実施態様の詳細な記載及び実験結果

一般合成操作

全ての市販の化学薬品及び試薬等級の溶媒を受け取ったまま使用した。空気に敏感な反応をシュレンク技術を使用して窒素雰囲気下で行なった。フラッシュカラムクロマトグラフィーをシリカゲル (Silicycle からのSilica-P, 60 , 40-63  $\mu\text{m}$ ) を使用して行なった。分析薄層クロマトグラフィー (TLC) をアルミニウム裏材料を備えたシリカプレート (F-254 インジケーターを含む、250  $\mu\text{m}$ ) で行なった。TLC 可視化を254/365 nmのUVランプにより行なった。 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  及び $^{19}\text{F}$  NMR スペクトルをBruker Advanceスペクトロメーターで記録した。融点をElectrothermal融点装置で開放端部キャピラリーを使用して測定し、修正しなかった。高分解能質量測定法(HRMS)をEPSRC National Mass Spectrometry Service Centre (NMSSC), Swanseaにより行なった。

10

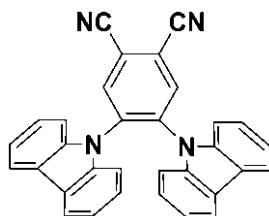
【 0 0 6 6 】

複素環アクセプター部分を有するTADFエミッタの合成

従来技術のTADF化合物 “2CzPN” :

20

【化 4 5 】



【 0 0 6 7 】

その合成を文献 (文献4) から殆ど採用した。室温の乾燥THF (40 mL) 中のカルバゾール (2.0 g, 12.0 ミリモル, 1 当量) の溶液に水素化ナトリウム (鉱油中60%, 0.96 g, 24.0 ミリモル, 2 当量) を少しずつ添加した。その懸濁液を窒素保護のもとに15分間撹拌した。4,5-ジフルオロフタロニトリル (1.2 g, 0.72 ミリモル, 0.6 当量) を添加した。その懸濁液の色が乳白色から赤色に直ちに变化し、それを更に3時間撹拌した。緑の発光 (365 nmの紫外線による励起後) がその反応の経過中に徐々に発生した。次いでその懸濁液を氷水に徐々に添加し、次いでその混合物をDCM (3 x 25 mL) で抽出した。合わせた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧で濃縮した。粗混合物をDCM : ヘキサン= 3 : 2 を溶離剤として使用するフラッシュカラムクロマトグラフィーにより精製して標題化合物を得た。緑色の固体。収率: 74%.  $R_f$ : 0.39 (EtOAc : ヘキサン= 1:4、シリカ上). Mp: 332-333 .  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 8.33 (s, 2 H), 7.82-7.79 (m, 4 H), 7.16-7.06 (m, 12 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 138.4, 138.2, 135.5, 126.2 , 124.3, 121.7, 120.4, 114.7, 114.5, 109.0.

30

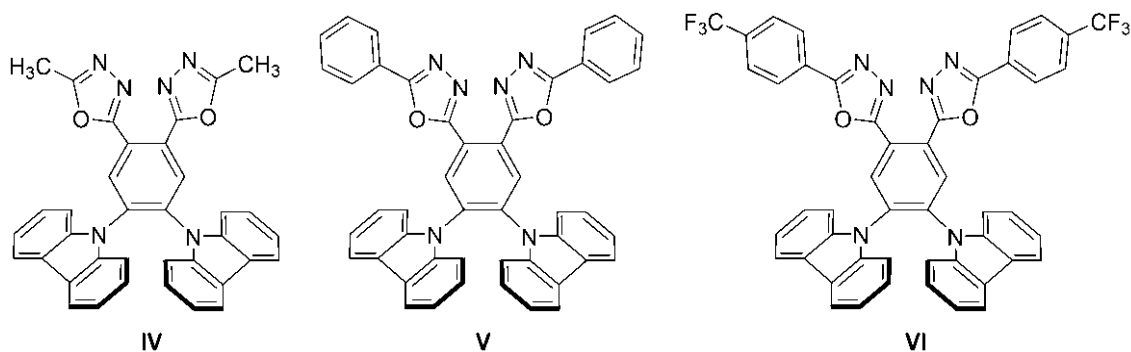
40

下記の3種の化合物、IV、V、VIを2CzPN から調製した。

【 0 0 6 8 】



## 【化 4 6】



10

## 【0069】

IV、V、VIの合成のための一般操作

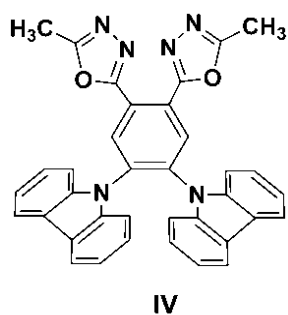
2CzPN (120 mg, 0.26 ミリモル, 1.0 当量)、塩化アンモニウム (84 mg, 1.56 ミリモル, 6.0 当量) 及びアジ化ナトリウム (100 mg, 1.56 ミリモル, 6.0 当量) をDMF (2.5 mL) 中で混合し、8 時間にわたって110 で加熱した。冷却後、その反応混合物を水に注いで灰色の固体を得、これを乾燥させ、精製しないで直接使用した。次いでその固体を乾燥ピリジン (2 mL) に溶解し、適当な酸塩化物を10秒にわたって滴下して添加した。その反応混合物を6 時間にわたって110 で加熱した。冷却後、その混合物を10% HCl (10 mL) に添加した。次いでその混合物をDCM (3 x 10 mL) で抽出した。合わせた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧で濃縮した。粗混合物を溶離剤として酢酸エチル/ヘキサンを用いるフラッシュカラムクロマトグラフィーにより精製した。

20

## 【0070】

IV:

## 【化 4 7】



30

## 【0071】

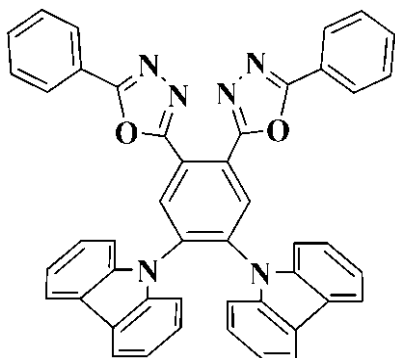
白色の固体。収率: 64%.Mp: 分解.R<sub>f</sub>: 0.25 (EA : ヘキサン = 3:2, シリカ).<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (ppm): 8.47 (s, 2 H), 7.90-7.86 (m, 4 H), 7.30-7.26 (m, 4 H), 7.15-7.11 (m, 8 H), 2.61 (s, 6 H).<sup>13</sup>C NMR (76 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (ppm): 165.5, 163.1, 139.9, 137.5, 133.3, 126.7, 124.6, 121.5, 120.8, 110.3, 11.7.HR-MS (ESI): [M+H]<sup>+</sup> 計算値: (C<sub>36</sub>H<sub>25</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) 573.2034; 実測値: 573.2028.

40

## 【0072】

IV:

## 【化 4 8】



10

## 【 0 0 7 3】

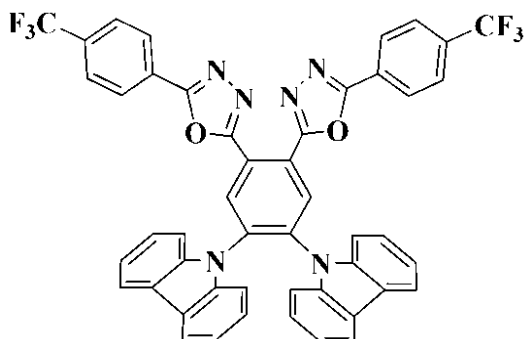
黄褐色の固体。収率：70%.Mp: 309-310 .R<sub>f</sub>: 0.25 (EA : ヘキサン = 1:3, シリカ).  
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (ppm): 8.68 (s, 2 H), 8.05-8.03 (m, 4 H), 7.92-7.90 (m, 4 H), 7.58-7.56 (m, 2 H), 7.52-7.48 (m, 4 H), 7.36-7.34 (m, 4 H), 7.20-7.16 (m, 8 H).<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (ppm): 165.6, 162.2, 139.2, 137.1, 132.7, 132.1, 129.2, 126.9, 125.9, 123.9, 123.6, 123.4, 120.8, 120.1, 109.6.HR-MS: [M+H]<sup>+</sup> 計算値: (C<sub>46</sub>H<sub>29</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) 697.2347; 実測値: 697.2347.

## 【 0 0 7 4】

VI:

20

## 【化 4 9】



30

## 【 0 0 7 5】

黄褐色の固体。収率：71%.Mp: 179-180 .R<sub>f</sub>: 0.50 (EA : ヘキサン = 1:3, シリカ).  
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (ppm): 8.69 (s, 2 H), 8.20 (d, J = 8.4 Hz, 4 H), 7.93-7.91 (m, 4 H), 7.79 (d, J = 8.4 Hz, 4 H), 7.36-7.33 (m, 4 H), 7.19-7.17 (m, 8 H).<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (ppm): 164.4, 162.6, 139.1, 137.3, 132.9, 127.4, 126.2, 126.2, 126.0, 123.9, 123.3, 120.9, 120.1, 109.5.<sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (ppm): -63.6.HR-MS (ESI) [M+H]<sup>+</sup> 計算値: (C<sub>48</sub>H<sub>27</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) 833.2094; 実測値: 833.2104.

## 【 0 0 7 6】

## 光物理的測定

40

10<sup>-5</sup>又は10<sup>-6</sup> Mのオーダの濃度の光学的希薄溶液を吸収及び発光分析のためにHPLC等級溶媒中で調製した。吸収スペクトルを1 cmの石英キュベットを備えたShimadzu UV-1800二重ビームスペクトロフォトメーターで室温で記録した。モル吸収率値を少なくとも4つの溶液から測定し、続いて線形回帰分析を行なった。

発光研究のために、通気溶液を5分間にわたって圧縮空気により泡立て、吸収分析のためにキュベットを使用してスペクトルを採取した。脱気溶液を5回の凍結 - ポンプ - 解凍サイクルにより調製し、社内製Schlenk 石英キュベットを使用してスペクトルを採取した。定常状態発光、励起スペクトル及び時間分解発光スペクトルをEdinburgh Instruments F980を使用して298 K で記録した。サンプルを定常状態測定につき360 nmで、また時間分解測定につき378 nmで励起し、450 nmを励起スペクトルにつき監視した。溶液についての

50

発光量子収量を光学的希薄方法（文献5）を使用して測定し、その方法では360 nmにおける約0.10、0.080、0.060及び0.040の吸光度を有する4種のサンプル溶液を使用した。Beer-Lambert法を溶液の濃度で線形に留まると仮定した。それぞれのサンプルにつき、吸収強さと発光強さの間の線形性を0.9を超えるデータ組の線形フィットについてのPearson 回帰係数 ( $R^2$ ) による線形回帰分析により確かめた。個々の相対的量子収量値をそれぞれの溶液について計算し、報告された値はこれらの結果の線形フィットから得られた傾斜を表す。式  $\phi_s = \phi_r (A_r/A_s) ((I_s/I_r)(n_s/n_r))^2$  を使用してサンプルの相対的量子収量を計算した。式中、( $\phi_r$ )は外部標準キニン硫酸塩の絶対的量子収量 ( $\phi_r = 1$  N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中54.6%)である（文献6）。励起波長における吸光度についての基準、 $I$ は修正された発光曲線の下積面積であり、 $n$ は溶媒の屈折率である。下付きの添え字“s”及び“r”はサンプル及び基準をそれぞれ表す。発光量子収量の実験の不確かさは10%であると控えめに推定されるが、本発明者らは統計上本発明者らがPLQYsを3%の相対誤差まで再現し得るとわかった。積分球を薄膜サンプルについての量子収量測定に使用した。

【0077】

#### 電気化学測定

サイクルのボルタンメトリー(CV)分析をCH Instrumentsからの電気化学アナライザーポテンシオスタットモデル600Dで行なった。サンプルをMeCN溶液として調製し、これらを測定前に15分間にわたってMeCN飽和アルゴンガスでスパージすることにより脱気した。テトラ-*n*-ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェートの0.1 M MeCN溶液を使用して全ての測定を行なった。Ag/Ag<sup>+</sup>電極を基準電極として使用し、一方、白金電極及び白金ワイヤを作用電極及び対向電極としてそれぞれ使用した。酸化還元電位を内部標準としてフェロセニウム/フェロセン(Fc<sup>+</sup>/Fc)酸化還元対を用いる飽和カロメル電極 (SCE) に対して報告する (0.38 V vs SCE)。

【0078】

#### OLED加工及び特性決定

プレ-パターン化ITO ガラス支持体（図2）を連続的にアセトン及びプロパン-2-オール中で超音波洗浄により処理し、次いで酸素プラズマにより処理した。PEDOT:PSS 層をそのITO 支持体にスピン被覆し、続いてグローブボックス内で10分間にわたって120 °で焼き付けて残留水分を除去した。正孔輸送体として作用する、PVK のほぼ30 nm の厚さの層を、クロロベンゼン溶液からスピン被覆し、次いで更に10分間にわたって120 °で焼き付けた。発光層をPVK にスピン被覆した後、サンプルを真空チャンバーに移した。電子輸送材料、B3PYMPM の層を、熱付着した。最後に、複合カソードとしてのCa/Al を約 $2.0 \times 10^{-6}$  ミリバールの圧力のもとに真空チャンバー中でシャドーマスクにより熱付着した。全てのデバイスをグローブボックス内でUVエポキシ樹脂で封入した。輝度-電流-電圧特性を周囲環境でKeithley 2400 ソースメーター及び較正Si光ダイオードに連結された2000マルチ-メーターを使用して測定した。外部量子効率をLambertian分布の仮説で計算した。エレクトロルミネッセンススペクトルをAndor DV420-BV CCD分光ロメーターにより捕獲した。

【0079】

結果及び検討  
合成

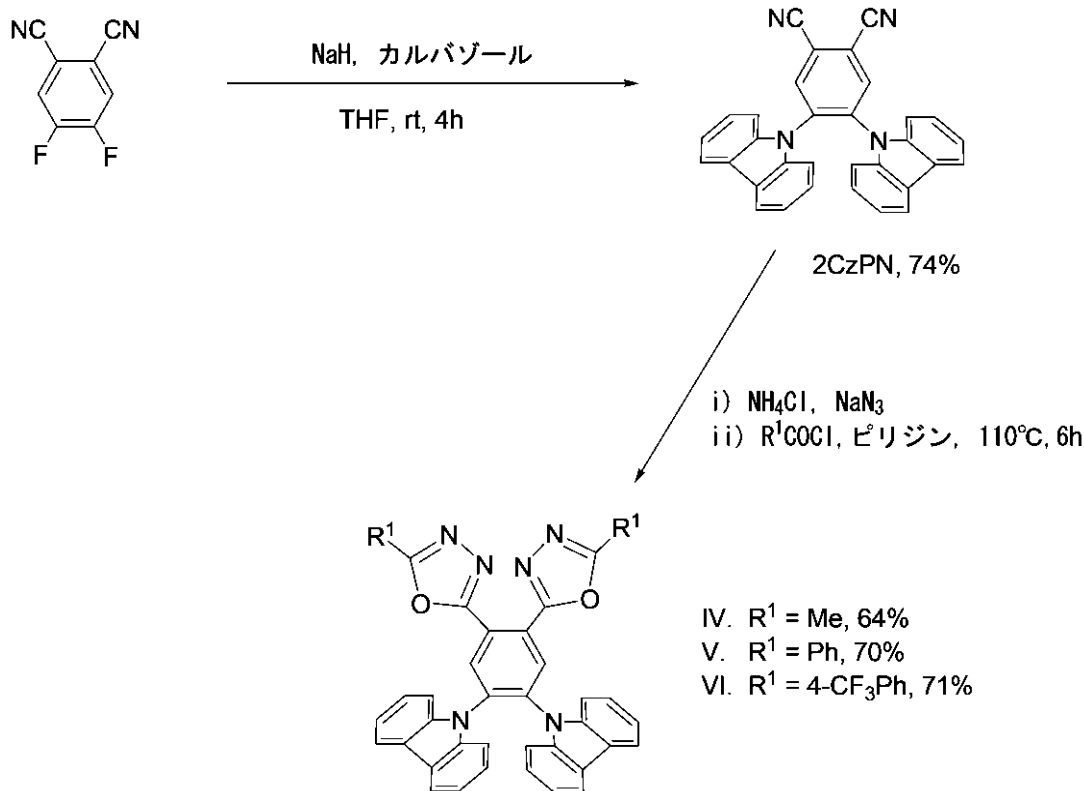
10

20

30

40

## 【化 5 0】



10

20

## 【0080】

スキーム 1 . IV、V 及び VI の合成

IV、V 及び VI についての合成経路をスキーム 1 に示す。

オキサジアゾールモチーフの創設に利用できる多くの合成経路（文献 7）にもかかわらず、既知の 2CzPN 中のシアノ基の存在を考えると、テトラゾール中間体を経由する、2 工程プロトコルが最も直線的である（文献 4）。こうして、2CzPN を DMF 中で  $110^\circ\text{C}$  で塩化アンモニウム及び  $\text{NaN}_3$  と反応させてテトラゾール中間体を得、続いてこれを相当する酸塩化物と直接反応させて所望のオキサジアゾールエミッタを良好な収率 (64-71%) で得た。

30

吸収及び電気化学

## 【0081】

表 1 . IV、V 及び VI 並びに対照としての 2CzPN の吸収及び電気化学の要約

【表 1】

化合物	$\lambda_{\text{abs}}^a$ (nm), $[\epsilon (\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})]$	電気化学 <sup>b</sup> (eV)
IV	281 [2.26], 290 [2.46], 321 [1.37], 335 [1.51], 353 [1.36]	HOMO: -5.83 LUMO: -2.70 $\Delta E$ : 3.13
V	258 [5.38], 283 [4.39], 291 [4.48], 320 [2.38], 333 [2.20], 361 [2.12]	HOMO: -5.84 LUMO: -2.80 $\Delta E$ : 3.04
VI	257 [4.81], 283 [4.36], 291 [4.45], 319 [2.00], 332 [1.95], 367 [1.79]	HOMO: -5.84 LUMO: -2.86 $\Delta E$ : 2.98
2CzPN		HOMO: -5.84 LUMO: -2.99 $\Delta E$ : 2.85

<sup>a</sup>. DCM 中 298 K における. <sup>b</sup>. 支持電解質としての 0.1 M [nBu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub> 及び内部標準としての Fc/Fc<sup>+</sup> を含む MeCN 中. 関係  $E_{\text{HOMO/LUMO}} = -(E_{\text{pa},1}^{\text{ox}} / E_{\text{pc},1}^{\text{re}} + 4.8) \text{ eV}$  を使用して HOMO エネルギー及び LUMO エネルギーを計算した。式中、 $E_{\text{pa}}^{\text{ox}}$  及び  $E_{\text{pc}}^{\text{red}}$  はそれぞれアノードピーク電位及びカソードピーク電位である。 $\Delta E = -(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ .

10

20

## 【0082】

IV、V 及び VI の電気化学をアルゴン雰囲気下で脱気された MeCN 溶液中で CV により研究した (図 1)。色素の HOMO レベルは実際には同じであった (-5.83 ~ -5.84 eV)。何とならば、それらが同じカルバゾールドナーを有するからである。しかも、それらの LUMO レベルはオキサジアゾールに結合された基により誘導されたアクセプター強さにより強く影響される。V の LUMO レベルはフェニル基により与えられた増大された共役長さの結果として IV と較べて 0.1 eV だけ低下される。エミッタ VI はトリフルオロメチル基の強い電子吸引効果のために最も安定化された LUMO (-2.86 eV) を有する。全ての 3 種の色素の酸化は不可逆的であり、これは予想されないことではない。何とならば、カルバゾール基カチオンが電気化学的に不安定であり、二量化を受けることが知られているからである。3 のみが、おそらく還元後の C - F 結合の開裂、還元された後の炭素 - フッ素結合の分解のために、不可逆的還元を示す。

30

## 【0083】

光物理学

表 2 (下記) は光物理学測定の要約を示す。

表 2. IV、V 及び VI の溶液及び薄膜の光物理的性質の要約

【表 2】

溶液の光物理学								
	$\lambda_{em}^a$ (nm)			$\Phi_{PL}^b$ (%)			$\tau_e$ (ns)	
	PhMe	DCM	ACN	PhMe	DCM	ACN	PhMe	ACN
IV	448 (76)	487 (98)	505 (113)	24.5 (28.7)	26.3 (35.3)	15.5 (28.6)	15.1, 1310 (1.1)	25.0, 1180 (0.9)
V	466 (80)	502 (105)	531 (125)	27.5 (38.3)	29.7 (29.9)	14.5 (27.3)	15.4, 1270 (1.0)	22.6, 556 (1.3)
VI	484 (88)	518 (111)	542 (136)	25.7 (39.1)	27.9 (31.4)	12.4 (18.8)	13.2, 1310 (1.7)	17.7, 797 (1.5)
2Cz PN	478 (88)			7.9 (22.6)			33.0, 14,946	

表 2 続き  
薄膜の光物理学<sup>c</sup>

	$\lambda_{em}$ (nm)	$\Phi_{PL}^d$ (%)	$\tau_e$ (ns)
IV	429 (69)	39.6 (46.4)	12,1900
V	442 (73)	54.5 (62.0)	11,1582
VI	464 (82)	57.1 (74.9)	12,1989

<sup>a</sup> 発光最大及び半最大における完全幅 (FWHM) を脱気された溶液から報告する。括弧中FWHM. <sup>b</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中0.5Mのキニン硫酸塩の水溶液を基準として使用した (PLQY : 54.6%). <sup>10</sup> 引用された値は通気された溶液中のものであり、これらを5分間にわたって空気を吹き込むことにより調製した。括弧中の値は脱気された溶液についてであり、これらを5回の凍結-ポンプ-解凍サイクルにより調製した。<sup>c</sup> 薄膜をPMMA中のドーピングされたサンプル (10% w/w) をスピン被覆することにより調製した。<sup>d</sup> 積分球を使用して測定した。

## 【0084】

IV、V及びVIの溶液状態の光物理的性質をトルエン、DCM及びMeCN中で研究した。全ての3種のTADFエミッタが顕著なソルバトクロミズム及び広く、かつ未構造化発光プロフィールを示し、これらはICTエミッタの特徴である。発光の広さ(これは半最大における完全幅(FWHM)により特徴づけられる)はまた溶媒の増大する極性ととも増大する。溶媒にかかわらず、発光最大はIV < V < VIの順に増大し、これは電気化学から得られるバンドギャップと合致する。

## 【0085】

光ルミネッセンス量子収量 ( $\Phi_{PL}$ ) は12-39%の範囲であり、溶媒選択により殆ど変化しない。脱気された溶液における量子収量は通気溶液中のそれらよりも常に高く、これはTADF材料の典型的な観察である、発光に向かった三重項励起状態からの寄与があることを示唆する。IV、V及びVIの発光寿命 ( $\tau_e$ ) は速い (13.2-25.0 ns) 成分及び遅延 (556-1310 ns) 成分の両方からなり、これらはTADF発光の特徴である。

シアノ基と較べてオキサジアゾールの一層弱いアクセプター強さは2CzPNと較べてエミッタIV、V、VIで所望の青色にシフトされた発光を生じる。実際に、IV、V、VIのLUMOレベルは-2.70 eVから-2.86 eVまでの範囲であり、一方、2CzPNのLUMOは-2.99 eVであることがわかり、その発光は結果として青色にシフトされる。例えば、IVはトルエン中で448 nmで発光最大を有し、同溶媒中の2CzPN (478 nm)と較べて30 nmだけ青色にシフトされる。加えて、1-3についての遅延成分の発光寿命は0.5 ~ 1.3  $\mu$ sの範囲であり、これらは2CzPNについて観察された寿命(14.9  $\mu$ s)よりもかなり短い。発光寿命の短い遅延成分は一層小さい一重項 - 三重項エネルギーギャップを明らかにし、これは2CzPNと較べてIV、V、

及びVI中のドナー(HOMO)単位とアクセプター(LUMO)単位の間の一層大きい電気分離の結果である。IV、V及びVIの遅延成分発光寿命は既知の有機TADF材料の最短の中にある。

薄膜測定のために、高品質の薄膜をPMMA中10質量%の色素のDCM 溶液をスピン被覆することにより調製した。全ての発光最大が約20 nm だけ青色にシフトされ、プロフィールがトルエン溶液中で測定されたものと較べてわずかにシャープであった。薄膜量子収量(40-75%)は一層きびしい環境の結果として溶液中よりもかなり高い。特に、V ( $\lambda_{em}$ : 442 nm) 及びVI ( $\lambda_{em}$ : 464 nm) は窒素雰囲気下で深青色領域で62% 及び75% の注目すべき量子収量を示し、それらをOLED適用に有益な青色のTADF材料にする。溶液中のそれらの挙動と同様に、薄膜の量子収量は空気に暴露される時よりも窒素雰囲気下で一層高く、固体状態のTADFの存在を示唆する。薄膜中のIV、V、VIの発光寿命 ( $\tau_d$ )は速い(11-12 ns) 成分及び遅延(1582-1989 ns) 成分の両方からなり、これらはTADF発光の特徴である。

10

#### 【0086】

エレクトロルミネセンス性能

3種のエミッタをベースとする一連のOLEDを図2に示された多層構成で加工し、この場合、PVK、mCP及びOXD-7をそれぞれ正孔輸送層(HTL)、電子遮断層及び励起子遮断層(EBL)として使用し、一方、B3PYMPMを電子輸送層(ETL)として使用した。Caを使用して注入バリアーを減少した。この多層構造がコンパクトな発光層(EML)を与え、この場合、励起子が微細に形成されて放射性再結合率を高めた。

9種のデバイスを構築してエミッタの性質、即ち、発光層についての性質を比較した。

A1: mCP:OXD-7:IV (70:20:10), A2: mCP: IV (90:10), A3: IV(添加剤なし);

20

B1: mCP:OXD-7:V (70:20:10), B2: mCP: V (90:10), B3: V;

C1: mCP:OXD-7:VI (70:20:10), C2: mCP: VI (90:10), 及びC3: VI のそれぞれ

(PEDOT:PSS = ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン): ポリ(スチレンスルホネート), PVK = ポリ(N-ビニルカルバゾール), mCP = 3,5 -N,N -ジカルバゾール-ベンゼン, OXD-7 = 1,3-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾリル]フェニレン, B3PYMPM = ビス-4,6-(3,5-ジ-3-ピリジルフェニル)-2-メチルピリミジン)

これらのOLEDについての光物理学的結果の要約を下記の表3に示す。

30

表3. デバイスの性能の比較

#### 【0087】

【表3】

デバイス	$V_{on}^a$ (V)	$\lambda_{peak}^b$ (nm)	FWHM <sup>c</sup> (nm)	$EQE_{max}^d$ (%)	$CE_{max}^e$ (cd/A)	$PE_{max}^f$ (lm/W)	CIE <sup>g</sup>
A1	7.4	455	131	0.56	0.98	0.30	(0.23, 0.27)
A2	7.3	462	120	0.73	1.22	0.41	(0.23, 0.26)
A3	10.9	544	175	0.04	0.09	0.02	(0.34, 0.42)
B1	6.0	466	106	1.00	1.84	0.79	(0.21, 0.28)
B2	6.5	471	104	1.04	1.95	0.77	(0.22, 0.29)
B3	9.3	573	163	0.24	0.61	0.17	(0.40, 0.46)
C1	7.5	501	125	1.43	3.45	1.32	(0.29, 0.40)
C2	7.1	497	123	2.00	4.81	2.14	(0.27, 0.40)
C3	8.0	581	142	0.13	0.34	0.11	(0.44, 0.49)

40

#### 【0088】

50

<sup>a</sup>  $V_{on}$  - ターンオン電圧@1  $\text{cd}/\text{m}^2$ . <sup>b</sup>  $i_{peak}$  - 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ におけるピーク波長 <sup>c</sup> FWHM - 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ におけるELスペクトルの半最大における完全幅 <sup>d</sup>  $\text{EQE}_{max}$  - 最大外部量子効率. <sup>e</sup>  $\text{CE}_{max}$  - 最大電流効率. <sup>f</sup>  $\text{PE}_{max}$  - 最大出力効率 <sup>g</sup> CIE - 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ におけるThe Commission Internationale de L'Éclairage 座標

異なるドナー部分 D を有する十字形TADF構造

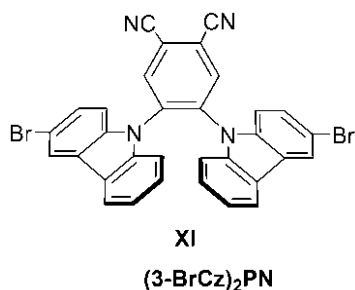
スキーム 2 (下記) は異なる窒素含有ドナー部分 D を使用するTADF構造への合成経路を示す。その経路は小さい相違でもって、化合物2CzPN、VIII及びIXについてのスキーム 1 のそれと同様である。

乾燥THF (20 mL) 中の相当する窒素ドナー部分 (2 当量) の溶液にNaH (鉱油中60%, 4 当量) を少しずつ添加し、その混合物を15分間撹拌した。4,5-ジフルオロフタロニトリル (1当量) を添加し、その混合物を更に3時間撹拌した。その混合物を氷-水 (20 mL) に徐々に添加し、DCM (20 mL x 3) で抽出した。合わせた有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧で濃縮した。残渣を溶離剤としてDCM:ヘキサン ( $v/v = 1:1$ )を使用するカラムクロマトグラフィーにより精製した。得られた固体を更にDCM/ヘキサン ( $v/v = 1:9$ )から再結晶して分析により純粋な最終生成物を得た。

化合物 X をジフルオロフタロニトリルからカルバゾール中間体XII CzFPN (これはそれ自体TADFエミッタ材料である) を経由する2段階方法でつくる。3-ブromoカルバゾール誘導体XI (3-BrCz)2PNの合成がまたスキーム 2 に示される。

【 0 0 8 9 】

【 化 5 1 】

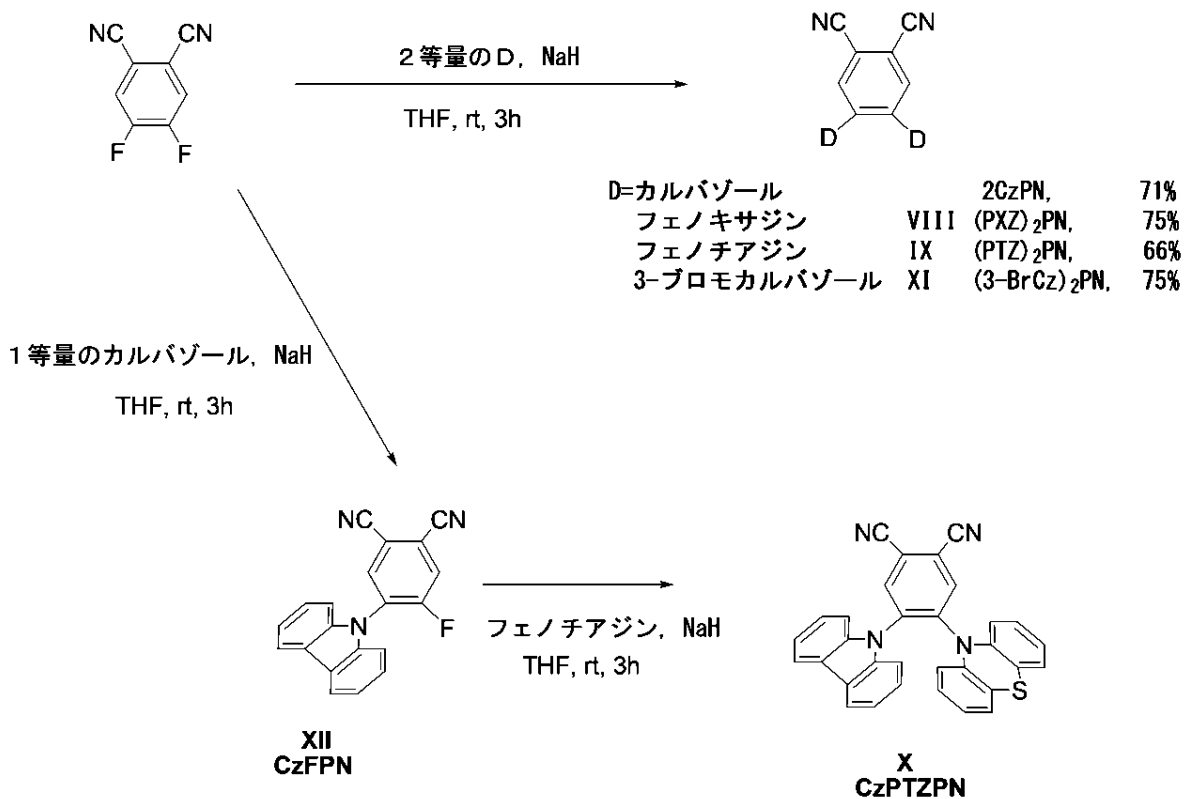


【 0 0 9 0 】

この化合物はドナー部分 D の芳香族環の置換を示す。



## 【化52】



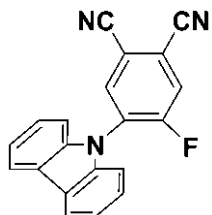
10

20

## 【0091】

スキーム2: VIII、IX、X、中間体XII 及び3-ブロモカルバゾール別型 XIの合成  
CzFPN, XII:

## 【化53】



30

## 【0092】

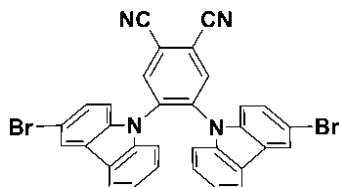
1 当量のカルバゾールを使用した以外は、XII を2CzPN と同じ方法で調製した。明黄色の固体。収率: 81%.  $R_f$ : 0.42 (シリカ上でEtOAc : ヘキサン = 1:4). Mp: 225-226 °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (ppm): 8.19-8.17 (m, 3 H), 7.90 (d,  $J = 9.2$ , 1 H), 7.51 (td,  $J = 7.7$ , 1.2 Hz, 2 H), 7.41 (td,  $J = 7.5$ , 1.0 Hz, 2 H), 7.27 (dd,  $J = 8.2$ , 2.5 Hz, 2 H),  $^{13}\text{C}$  NMR (76 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (ppm): 162.0, 158.4, 140.3, 135.4, 135.4, 131.9, 131.7, 127.5, 125.1, 124.4, 124.1, 122.6, 121.4, 116.7, 116.5, 115.0, 114.4, 114.4, 110.5, 110.4.  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (ppm): 105.0. 分析.  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{FN}_3$ としての計算値: C, 77.16%; H, 3.24%; N, 13.50%. 実測値: C, 77.14%; H, 3.16%; N, 13.41%. HR-MS (ESI)  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  計算値: ( $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{FN}_4$ ) 329.1197; 実測値: 329.1200.

40

## 【0093】

(3-BrCz)<sub>2</sub>PN, XI:

## 【化54】



50

## 【 0 0 9 4 】

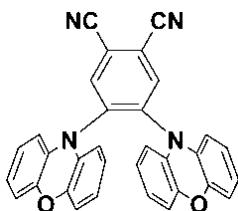
明緑色の固体。収率：75%。 $R_f$ ：0.39（シリカ上でEtOAc：ヘキサン＝1:4）。Mp：315-316  
 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (ppm): 8.35 (s, 1 H), 8.35 (s, 1 H), 7.94 (dd,  $J = 6.5, 1.7$  Hz, 2 H), 7.87-7.82 (m, 2 H), 7.27-7.10 (m, 8 H), 6.99 (d,  $J = 8.7, 1$  H), 6.91 (d,  $J = 8.7, 1$  H).  $^{13}\text{C}$  NMR (76 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (ppm): 139.5, 139.5, 138.6, 137.8, 137.7, 136.3, 129.6, 129.4, 128.0, 127.8, 126.8, 126.7, 124.1, 124.0, 123.9, 123.8, 122.9, 122.8, 121.5, 121.4, 116.2, 115.2, 115.2, 115.1, 111.4, 111.3, 111.1, 109.9. 分析.  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Br}_2$  としての計算値: C, 62.36%; H, 2.62%; N, 9.09%. 実測値: C, 62.26%; H, 2.52%; N, 8.95%. HR-MS (ESI)  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  計算値: ( $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{Br}_2$ ) 634.0062; 実測値: 634.0059.

10

## 【 0 0 9 5 】

(PXZ) $_2$ PN VIII:

## 【 化 5 5 】



## 【 0 0 9 6 】

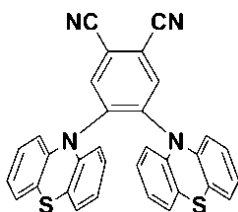
深紅色の固体。収率：58%。 $R_f$ ：0.46（シリカ上でEtOAc：ヘキサン＝1:4）。Mp：375-376  
 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (ppm): 8.18 (s, 2 H), 6.65 (td,  $J = 7.2, 1.4$  Hz, 4 H), 6.57 (dd,  $J = 8.0, 1.7$  Hz, 4 H), 6.40 (td,  $J = 8.0, 1.7$  Hz, 4 H), 6.06 (dd,  $J = 8.0, 1.4$  Hz, 4 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (76 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (ppm): 145.7, 143.8, 140.9, 131.3, 124.2, 123.5, 116.9, 116.3, 115.3, 114.8. 分析.  $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$  としての計算値: C, 78.36%; H, 3.70%; N, 11.42%. 実測値 N/A. HR-MS (ESI)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  計算値: ( $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{Na}$ ) 513.1322; 実測値: 513.1314.

20

## 【 0 0 9 7 】

(PTZ) $_2$ PN, IX:

## 【 化 5 6 】



30

## 【 0 0 9 8 】

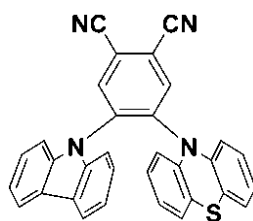
赤色の固体。収率：66%。 $R_f$ ：0.43（シリカ上でEtOAc：ヘキサン＝1:4）。Mp：339-340  
 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 7.80 (s, 2 H), 7.26-6.92 (m, 4 H), 6.81-6.79 (m, 12 H), 6.32-6.30 (m, 4 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 143.9, 140.7, 137.1, 127.3, 126.9, 125.3, 124.3, 118.8, 114.6, 114.1. 分析.  $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$  としての計算値: C, 73.54%; H, 3.47%; N, 10.72%. 実測値: C, 73.39%; H, 3.45%; N, 10.63%. HR-MS (ESI)  $[\text{M}+\text{H}]^+$  計算値: ( $\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{S}_2$ ) 523.1046; 実測値: 523.1032.

40

## 【 0 0 9 9 】

CzPTZPN, X:

## 【化 5 7】



## 【 0 1 0 0】

乾燥THF (5 mL)中のフェノチアジン (31.8 mg, 0.16 ミリモル, 1 当量) の溶液にNaH (鉱油中60%, 25.6 mg, 0.32 ミリモル, 2 当量) を少しずつ添加した。その混合物を15分間撹拌した。化合物 2 (50 mg, 0.16 ミリモル, 1 当量) を添加し、その混合物を更に3時間撹拌した。その混合物を氷 - 水 (10 mL)に徐々に添加し、DCM (10 mL x 3) で抽出した。合わせた有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧で濃縮した。残渣を溶離剤としてDCM:ヘキサン(v/v = 1:1) を使用するカラムクロマトグラフィーにより精製した。得られた固体をDCM/ヘキサン混合物から更に再結晶して最終生成物を得た。黄褐色の固体。収率: 64%.  $R_f$ : 0.46 (シリカ上でEtOAc : ヘキサン = 1:4). Mp: 316-317 °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (ppm): 8.27 (s, 1 H), 8.12 (s, 1 H), 8.00-7.97 (m, 2 H), 7.20 (td,  $J$  = 7.2, 1.1 Hz, 1 H), 7.13-7.07 (m, 2 H), 6.89-6.82 (m, 3 H), 6.80-6.75 (m, 5 H), 6.57 (t,  $J$  = 0.8 Hz, 1 H), 6.55 (q,  $J$  = 0.5 Hz, 1 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (76 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) (ppm): 145.5, 141.3, 140.1, 140.0, 137.8, 137.5, 127.1, 126.8, 125.7, 125.5, 124.3, 124.0, 120.8, 120.1, 117.6, 116.0, 114.8, 114.7, 114.5, 109.5. 分析.  $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$  としての計算値: C, 78.35%; H, 3.70%; N, 11.42%. 実測値: C, 78.37%; H, 3.71%; N, 11.41%. HR-MS (ESI)  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  計算値: ( $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{S}$ ) 508.1590; Found: 508.1572.

## 【 0 1 0 1】

## 吸収及び電気化学

表 4 は化合物VIII、IX、X、XI、XII 及び2CzPN についての吸収データ及び電気化学データを要約してリストする。

【表 4】

化合物	$\lambda_{\text{abs}}^a$ (nm), [ $\epsilon$ ( $\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )]	HOMO <sup>b</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	$\Delta E^b$ (eV)
2CzPN	280(sh) [1.72], 289 [2.14], 319 [1.02], 329 [1.17], 364 [1.14]	-5.88	-2.97	2.91
XII	277(sh) [1.07], 286 [1.28], 316 [0.49], 331 [0.68], 348 [0.72]	-5.95	-2.89	3.06
XI	261 (sh) [2.56], 285 (sh) [1.73], 294 [2.20], 326 [1.15], 340 [1.23], 362 [1.24]	-6.00	-3.01	2.99
VIII	309 [0.87], 373(sh) [0.18], 443 [0.30]	-5.27	-2.99	2.28
IX	297 [0.64], 313 [0.63], 424 [0.15]	-5.15	-2.98	2.17
X	283 [1.55], 318 [0.84], 330 [0.77], 372 [0.52]	-5.29	-3.01	2.28

a. 298 K でMeCN中. b. 支持電解質としての0.1 M  $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  及び内部標準としてのFc/Fc<sup>+</sup>を含むMeCN中。HOMOエネルギー及びLUMOエネルギーを関係式 $E_{\text{HOMO/LUMO}} = -(E_{\text{pa,1}}^{\text{ox}}/E_{\text{pc,1}}^{\text{red}} + 4.8) \text{ eV}$  を使用して計算した。式中、 $E_{\text{pa}}^{\text{ox}}$  及び  $E_{\text{pc}}^{\text{red}}$  はそれぞれアノードのピーク電位及びカソードのピーク電位である。 $\Delta E = -(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ 。

## 【 0 1 0 2】

## 光物理学

表 5 (下記) は光物理学測定の要約を示す。

化合物VIII、IX、X、XI、XII 及び2CzPN の溶液及び薄膜の光物理的データの要約

【表 5】

エミッタ	トルエン中			ドーピングされた膜 <sup>c</sup>		
	$\lambda_{em}^a$ (nm)	$\Phi_{Pl.}^b$ (%)	$\tau_c$ (ns)	$\lambda_{em}^a$ (nm)	$\Phi_{Pl.}^d$ (%)	$\tau_c$ (ns)
2CzPN	478	22.6 (7.9)	33.0, 14900	492	76.0 (62.6)	18.4, 19700
XII	451	25.3 (8.5)	13.0, 501	460	61.4 (57.7)	11.0, 22000
XI	470	2.9 (2.2)	3.5, 12100	478	52.0 (34.0)	2.3, 22200
VIII	650	3.6 (1.1)	5.0, 445	616	5.9 (5.6)	6.6, 670
IX	674	1.8 (0.3)	13.1, 776	622	3.9 (3.6)	8.6, 540
X	656	2.2 (1.3)	3.9, 279	600	5.8 (5.6)	9.5, 1000

<sup>a</sup> 発光最大を脱気された溶液から報告する。<sup>b</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中0.5 M のキニン硫酸塩の水溶液を基準として使用した (PLQY: 54.6%).<sup>12</sup> 引用された値は脱気された溶液中のものである。括弧中の値は通気された溶液についてである。<sup>c</sup> 薄膜をPMMA中のドーピングされたサンプル (10% w/w)をスピン被覆することにより調製した。<sup>d</sup> 積分球を使用して測定された値。脱気をN<sub>2</sub>パージにより行なった。

## 【0103】

標準化発光スペクトル (図3を参照のこと) において、ドナーとしてカルバゾールのみを有する化合物 (化合物XI、XII 及び2CzPN) は可視スペクトルの青色～スカイブルー領域で強く発光性である。極めて強いPTZ (フェノチアジン) 及びPXZ (フェノキサジン) ドナーを有する化合物 (VIII、IX、X) は赤色発光性である。化合物XII は基準2CzPN と較べて27nmだけ青色にシフトされる発光を有するファミリーの最も青い発光を示す。XI中でカルバゾールへの電子吸引力臭素の付加は同様に発光における8 nmの小さい青色シフトを誘発する。対称的に、フェノチアジンは674 nmのIX中の発光最大を有する最も強いドナーとして作用することがわかり、フェノチアジンはVIII中で650 nmに見られる発効最大でもって一層小さい赤色シフトを促進した。重要なことに、Xについての発光プロフィールはVIIIと較べて18nmだけ青色シフトされ、PTZ 環に局在化されたX中のHOMOを示すが、そのエネルギーは殆どおそらく -スタッキング相互作用によりカルバゾールにより調節される。

全ての化合物の崩壊プロフィールは脱気されたトルエン及びドーピングされた薄膜中の速い成分及び遅延成分を示し、TADF材料を示す。2CzPN 及びXIの寿命はそれらの同様の構造のために同様である。化合物VIII、IX及びXについて、遅延成分は2CzPN と較べて極めて短い (279-1000 ns)。

## 【0104】

## OLEDデバイス

化合物VIII、IX、X、XI、XII 及び2CzPN についてのOLEDデバイスを図2に示されたのと同じデバイス構成で加工し、その発光層はmCP:OXD-7:エミッタ材料 (70:20:10, 20 nmの厚さ) を含む。

エレクトロルミネセンス (EL) スペクトルを要約する結果が表6に示される。発光スペクトルの幅がFWHM値 (半最大における完全幅) により示唆される。

表6 6種のデバイスの性能の比較

【表 6】

化合物	$V_{on}(V)^a$ @1 cd/m <sup>2</sup>	$\lambda_{max}(nm)^b$	FWHM (nm)	$EQE_{max}(\%)^c$	CIE <sup>d</sup>
2CzPN	4.8	508	109	4.64	(0.26, 0.46)
XII	6.1	526	152	0.96	(0.30, 0.42)
XI	5.5	507	123	3.67	(0.29, 0.46)
VIII	7.0	618	117	1.47	(0.56, 0.42)
IX	7.6	629	122	0.65	(0.60, 0.39)
X	6.2	617	119	1.90	(0.58, 0.42)

10

## 【0105】

<sup>a</sup>・ターンオン電圧 <sup>b</sup>・1 mA/cm<sup>2</sup> におけるピーク発光 <sup>c</sup>・最大外部量子効率 <sup>d</sup>・1 mA/cm<sup>2</sup> におけるCIE

カルバゾールからフェノキサジン(VIII)又はフェノチアジン(IX及びX)に変えるドナー単位を有するエミッタについて、発光色が青緑色から深赤色へとかなりシフトし、例えば、エミッタVIIIについて629 nmのピーク波長及び(0.60, 0.39)のCIE座標である。異なる電流密度における試験はフェノキサジンドナー及びフェノチアジンドナーだけでなく、臭素化カルバゾールドナーを有する化合物が、極めて安定なELスペクトルを示すことを示し、これらは適用される電流密度とは独立である。これはピーク波長が適用される電流密度に応じてシフトすることがわかったカルバゾール含有化合物とは対称的である。

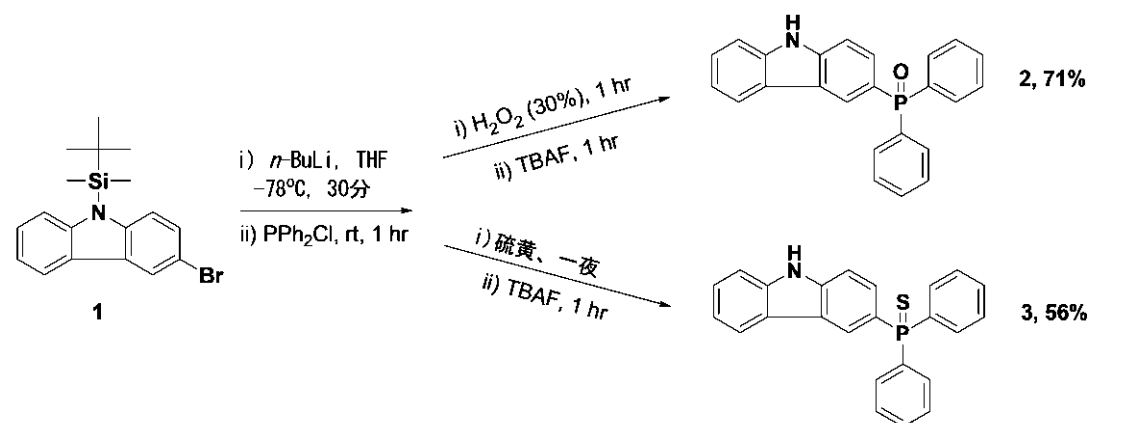
ホスフィンオキサイド又はホスフィンスルフィド置換基で変性されたドナー部分を有するTADF化合物の合成

20

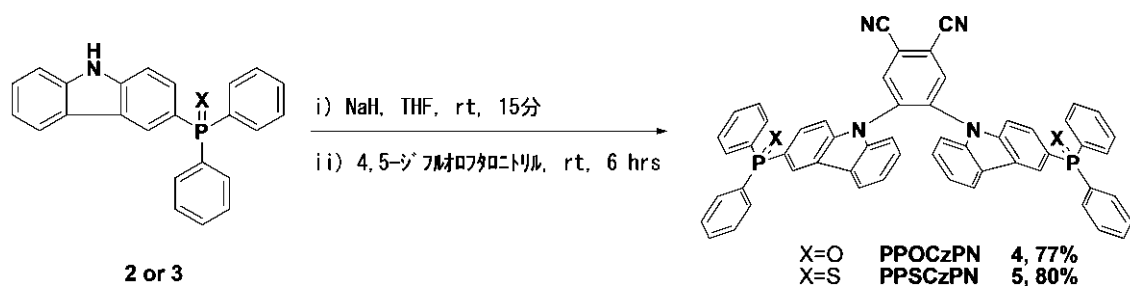
その一般合成経路が下記のスキーム2に示される。その方法はカルバゾール誘導ドナー部分Dとシアノアクセプター部分Aを有するTADF化合物を調製することにより説明される。

## 【0106】

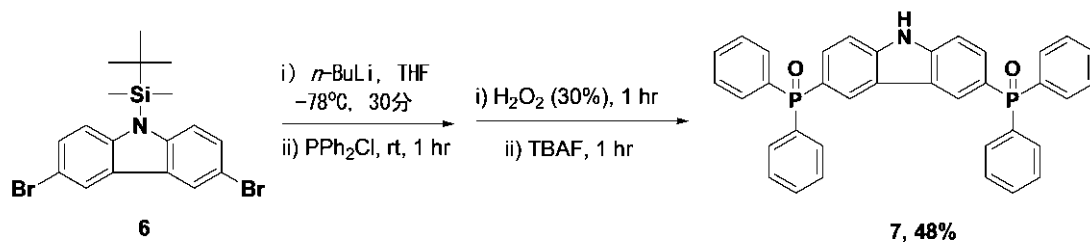
【化58】



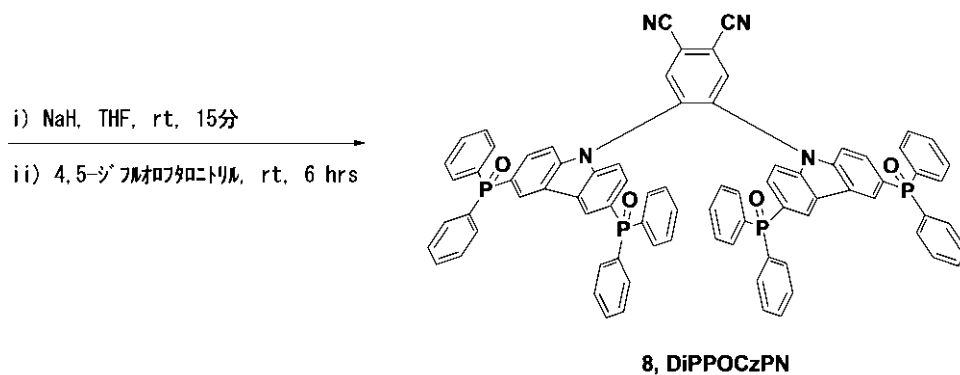
10



20



30



40

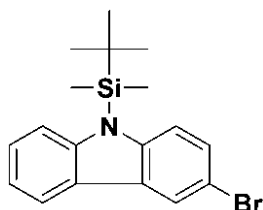
【0107】

## スキーム 2

スキーム 2 中の化合物 1 ~ 8 についての実験の詳細

N-tert-ブチルジメチルシリル -3-プロモカルバゾール, 1の調製:

## 【化 5 9】



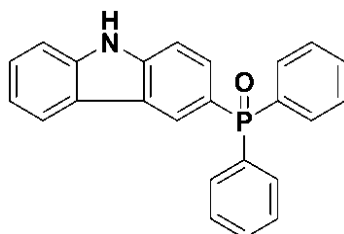
## 【 0 1 0 8】

これを既知の方法 (Chem.Mater., 2015, 27, 6535-6542) により調製した。

3-(ジフェニルホスホリル)カルバゾール, 2の調製:

10

## 【化 6 0】



## 【 0 1 0 9】

-78 に冷却された乾燥THF (10 mL) 中の1 (500 mg, 1.4 ミリモル, 1.0 当量) の溶  
液に1.6 M n-BuLi溶液 (1.1 mL, 1.7 ミリモル, 1.2 当量) を滴下して添加した。その反  
応混合物をこの温度で15分間攪拌した。クロロジフェニルホスフィン(0.30 mL, 1.7 ミリ  
モル, 1.2 当量) を添加し、その混合物を室温に上昇させ、続いて1時間攪拌した。30%  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.6 mL, 5.1 ミリモル, 3.0 当量) を添加し、その混合物を30分間攪拌した。最後  
に、フッ化n-テトラブチルアンモニウム (1.34 g, 5.1 ミリモル, 3.0 当量) を添加し、  
その混合物を更に30分間攪拌した。その混合物を水 (10 mL) に添加し、DCM (3x 10 mL) に  
より抽出した。合わせた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。濃縮された有機層を  
溶離剤としてEA/ヘキサン (v/v 2:1) を使用するカラムクロマトグラフィーにより精製し  
た。白色の固体。収率: 71%.Mp: 310 .R<sub>f</sub>: 0.34 (EA, シリカ).<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO  
-d<sub>6</sub>) (ppm): 11.73 (s, 1 H), 8.49 (d, J = 14.1 Hz, 1 H), 8.10 (d, J = 7.8 Hz,  
1 H), 7.73-7.50 (m, 13 H), 7.43 (td, J = 7.7, 1.1 Hz, 1 H), 7.18 (td, J = 7.5, 0  
.9 Hz, 1 H), <sup>13</sup>C NMR (76 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm): 141.9, 141.9, 140.7, 134.6, 133  
.5, 132.3, 132.1, 132.1, 132.0, 129.3, 129.1, 129.1, 127.0, 125.2, 125.1, 122.9,  
122.7, 122.3, 121.3, 121.0, 120.1, 120.0, 111.9, 111.7, 111.6.<sup>31</sup>P NMR (121 MHz,  
DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm): 43.24.HR-MS (ESI): [M + H]<sup>+</sup> 計算値: (C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>NOP) 368.1199; 実  
測値: 368.1208.

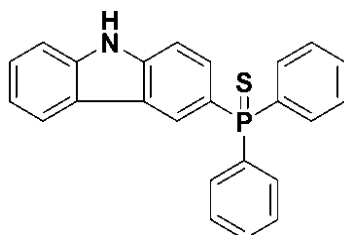
20

30

## 【 0 1 1 0】

3-(ジフェニルホスホロチオイル)カルバゾール, 3の調製:

## 【化 6 1】



40

## 【 0 1 1 1】

30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に代えて元素状硫黄をチオニル化剤として添加した以外は、標題化合物を 2 と  
同じ方法で調製した。白色の固体。収率: 56%.R<sub>f</sub>: 0.20 (EA: ヘキサン = 1:3, シリカ).  
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 8.53 (dd, J = 14.0, 1.2 Hz, 1 H), 8.35 (br, 1

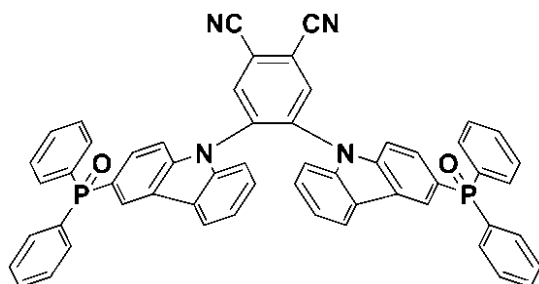
50

H), 8.04 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1 H), 7.82-7.71 (m, 5 H), 7.56-7.46 (m, 9 H), 7.29-7.26 (m, 1 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 141.2, 141.2, 139.8, 134.2, 133.5, 132.4, 132.3, 131.4, 131.4, 129.6, 129.5, 128.5, 128.4, 126.8, 125.6, 125.5, 123.5, 123.4, 122.8, 122.4, 121.7, 120.8, 120.4, 110.9, 110.7, 110.6.  $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 44.35.

【 0 1 1 2 】

PPOCzPN, 4の調製:

【 化 6 2 】



10

【 0 1 1 3 】

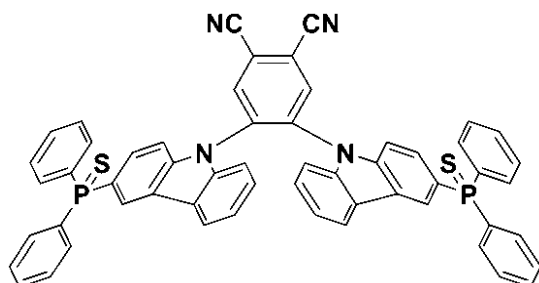
乾燥THF (5 mL)中の2 (100 mg, 0.27 ミリモル, 2 当量) の溶液にNaH (鉱油中60%, 2 1.6 mg, 0.54 ミリモル, 4 当量) を少しずつ添加し、その混合物を15分間撹拌した。4,5 -ジフルオロフタロニトリル (22.1 mg, 0.14 ミリモル, 1 当量) を添加し、その混合物を更に3時間撹拌した。その混合物を氷 - 水 (10 mL) に徐々に添加し、DCM (10 mL x 3) で抽出した。合わせた有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧で濃縮した。残渣を溶離剤としてEA:ヘキサン(v/v = 1:1) を使用するカラムクロマトグラフィーにより精製した。得られた固体を更にDCM/ヘキサン (v/v = 1:9) から再結晶して分析により純粋な最終生成物を得た。明黄色の固体。収率: 77%.  $R_f$ : 0.17 (EA, シリカ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 8.39 (s, 2 H), 8.21-8.12 (m, 2 H), 7.78-7.48 (m, 22 H), 7.23-6.90 (m, 9 H), 6.73-6.70 (m, 1 H).  $^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 30.49, 30.39. HR-MS (ESI):  $[\text{M} + \text{H}]^+$  計算値: ( $\text{C}_{56}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$ ) 859.2386; 実測値: 859.2372.

20

【 0 1 1 4 】

PPSCzPN, 5の調製:

【 化 6 3 】



30

【 0 1 1 5 】

標題化合物を4の同じ方法で3から調製した。明黄色の固体。収率: 80%.  $R_f$ : 0.14 (EA:ヘキサン = 1:3, シリカ).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 8.38 (s, 1 H), 8.37 (s, 1 H), 8.32-8.23 (m, 2 H), 7.80-7.44 (m, 24 H), 7.23-6.93 (m, 7 H), 6.66 (dd,  $J = 8.6, 2.0$  Hz, 1 H).  $^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 43.64, 43.58. HR-MS (ESI):  $[\text{M} + \text{H}]^+$  計算値: ( $\text{C}_{56}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{S}_2\text{P}_2$ ) 819.1929; 実測値: 819.1927.

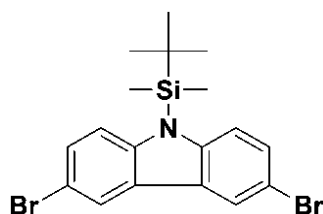
40

【 0 1 1 6 】

N-tert-ブチルジメチルシリル -3,6-ジプロモカルバゾール, 6の調製:



## 【化 6 4】



## 【 0 1 1 7】

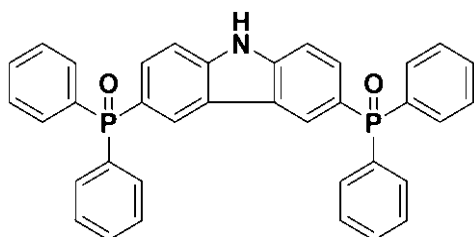
標題化合物を公表された方法に従って化合物 1 の同じ方法で 3,6-ジブロモカルバゾールから調製した（既知の方法（Chem.Mater., 2015, 27, 6535-6542）により調製した）。白色の固体。収率：95%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 8.13 (t, J = 1.3 Hz, 2 H), 7.48 (d, J = 1.3 Hz, 4 H), 1.03 (s, 9 H), 0.76 (s, 6 H).<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 144.1, 128.7, 127.1, 122.7, 115.6, 112.9, 26.5, 20.6, -1.3.

10

## 【 0 1 1 8】

3,6-ビス（ジフェニルホスホリル）カルバゾール, 7 の調製:

## 【化 6 5】



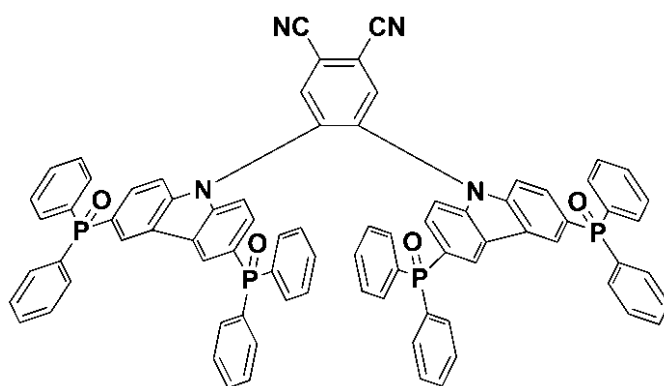
20

## 【 0 1 1 9】

全ての試薬の当量を一致して 2 倍にする以外は、標題化合物を 2 の同じ方法で化合物 6 から調製した。

ジPPOCzPN, 8 の調製:

## 【化 6 6】



30

## 【 0 1 2 0】

4 及び 5 を 2 及び 3 から調製したのと同じ方法で化合物 8 を 7 から調製した。

40

文献:

1.(a) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Nature 2012, 492, 234; (b) Nakanotani, H.; Higuchi, T.; Furukawa, T.; Masui, K.; Morimoto, K.; Numata, M.; Tanaka, H.; Sagara, Y.; Yasuda, T.; Adachi, C. Nat Commun 2014, 5, 4016; (c) Zhang, Q.; Li, J.; Shizu, K.; Huang, S.; Hirata, S.; Miyazaki, H.; Adachi, C. J Am Chem Soc 2012, 134, 14706; (d) Zhang, Q.; Li, B.; Huang, S.; Nomura, H.; Tanaka, H.; Adachi, C. Nature Photonics 2014, 8, 326.

2. Reineke, S. Nature Photonics 2014, 8, 269.

50

3.a) Lee, S.Y.; Yasuda, T.; Yang, Y.S.; Zhang, Q.; Adachi, C. *Angew Chem Int Ed Engl* 2014, 53, 6402; (b) Mehes, G.; Nomura, H.; Zhang, Q.; Nakagawa, T.; Adachi, C. *Angew Chem Int Ed Engl* 2012, 51, 11311.

4. Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* 2012, 492, 234.

5. Crosby, G.A.; Demas, J.N. *J. Phys. Chem.* 1971, 75, 991.

6. Melhuish, W.H. *J. Phys. Chem.* 1961, 65, 229.

10

7.(a) Zhang, J.; Zhou, L.; Al-Attar, H.A.; Shao, K.; Wang, L.; Zhu, D.; Su, Z.; Bryce, M.R.; Monkman, A.P. *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 4667; (b) Zheng, Y.; Batsanov, A.S.; Jankus, V.; Dias, F.B.; Bryce, M.R.; Monkman, A.P. *J Org Chem* 2011, 76, 8300; (c) Yu, W.; Huang, G.; Zhang, Y.; Liu, H.; Dong, L.; Yu, X.; Li, Y.; Chang, J. *J Org Chem* 2013, 78, 10337.

【図 1】

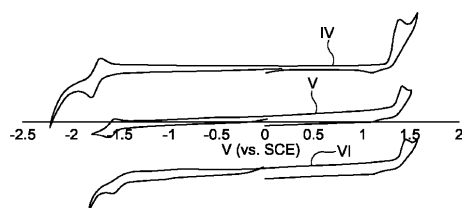


Fig. 1

【図 2】

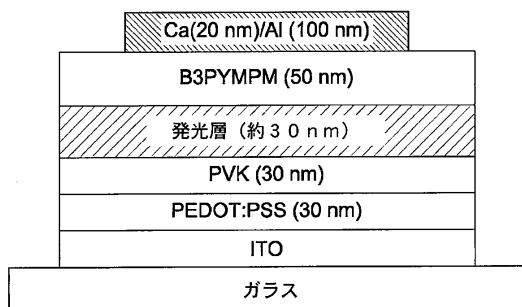


Fig. 2

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 51/50 (2006.01) H 0 5 B 33/14 B

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(72)発明者 ザイスマン - コールマン イーライ

イギリス ケイワイ16 9 エスティー ファイフ セント アンドリューズ ノース ハフ ユ  
ニヴァーシティ オブ セント アンドリューズ スクール オブ ケミストリー内

(72)発明者 ウォン マイケル イン

イギリス ケイワイ16 9 エスティー ファイフ セント アンドリューズ ノース ハフ ユ  
ニヴァーシティ オブ セント アンドリューズ スクール オブ ケミストリー内

審査官 松澤 優子

(56)参考文献 国際公開第2015/175678(WO, A1)

国際公開第2015/022835(WO, A1)

特表2014-520394(JP, A)

国際公開第2009/081891(WO, A1)

特開2012-051884(JP, A)

国際公開第2013/183327(WO, A1)

特表2010-506863(JP, A)

Inorganic Chemistry, 2010年, Vol.49, p.2834-2843

Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2011年, Vol.15, p.898-907

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 D

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )