

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-506092

(P2015-506092A)

(43) 公表日 平成27年2月26日 (2015. 2. 26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 B	3K107
C07F 9/576 (2006.01)	H05B 33/14 A	4H050
C07F 9/6506 (2006.01)	C07F 9/576 C S P	
C09K 11/06 (2006.01)	C07F 9/6506	
	C09K 11/06 690	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 71 頁)		

(21) 出願番号 特願2014-543803 (P2014-543803)
 (86) (22) 出願日 平成24年11月30日 (2012.11.30)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年7月28日 (2014.7.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/004961
 (87) 国際公開番号 W02013/079217
 (87) 国際公開日 平成25年6月6日 (2013.6.6)
 (31) 優先権主張番号 11191345.5
 (32) 優先日 平成23年11月30日 (2011.11.30)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 11193070.7
 (32) 優先日 平成23年12月12日 (2011.12.12)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 514135476
 ノヴァレッド ゲーエムベーハー
 ドイツ連邦共和国, 01307 ドレスデン,
 タッツベルク 49
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人HARAKENZO WORLD
 PATENT & TRADEMARK
 (72) 発明者 ファデル, オムラネ
 ドイツ連邦共和国, 01099 ドレスデン,
 アラウンシュトラーセ 104
 (72) 発明者 プレットシュ, ラモーナ
 ドイツ連邦共和国, 01097 ドレスデン,
 ヨハン・マイアー・シュトラーセ 4

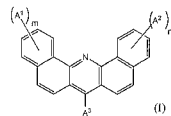
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディスプレイ

(57) 【要約】

少なくとも1つの有機発光ダイオードは、陽極と、陰極と、上記陽極および上記陰極の間の発光層と、上記陰極および上記発光層の間に、式 (I) に基づくに基づく化合物を有する少なくとも1つの層と、を備え：

【化1】



A¹ および A² は、ハロゲン、CN、置換または非置換の C1 - C20 アルキルまたはヘテロアルキル、C6 - C20 アリールまたは C5 - C20 ヘテロアリール、C1 - C20 アルコキシまたは C6 - C20 アリーロキシの中から独立して選択され、A³ は、置換または非置換の C6 - C40 アリールまたは C5 - C40 ヘテロアリールの中から選択され、m = 0、1 または 2 であり、n = 0、1 または 2 である、上記少なくとも1つの有機発光ダイオードを備えるディスプレイ。

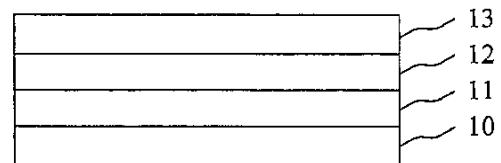
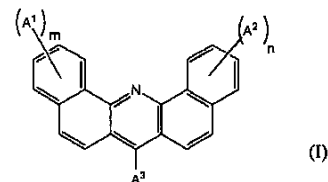


Fig.1

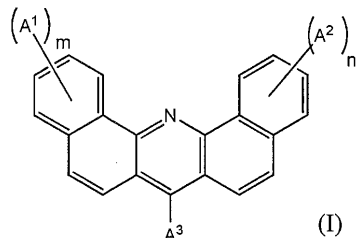


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの有機発光ダイオードは、陽極と、陰極と、上記陽極および上記陰極の間の発光層と、上記陰極および上記発光層の間に、式 (I) に基づく化合物を有する少なくとも 1 つの層と、を備え：

【化 1】



10

A¹ および A² は、ハロゲン、CN、置換または非置換の C₁ - C₂₀ アルキルまたはヘテロアルキル、C₆ - C₂₀ アリールまたは C₅ - C₂₀ ヘテロアリール、C₁ - C₂₀ アルコキシまたは C₆ - C₂₀ アリーロキシの中から独立して選択され、

A³ は、置換または非置換の C₆ - C₄₀ アリールまたは C₅ - C₄₀ ヘテロアリールの中から選択され、

m = 0、1 または 2 であり、

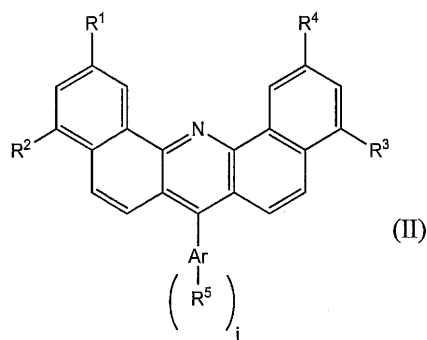
n = 0、1 または 2 である、上記少なくとも 1 つの有機発光ダイオードを備えるディスプレイ。

20

【請求項 2】

上記式 (I) の化合物は、一般式 (II) に示す構造を有しており、

【化 2】



30

R¹ ~ R⁴ 各々は、H、ハロゲン、CN、置換または非置換の C₁ - C₂₀ アルキルまたはヘテロアルキル、C₆ - C₂₀ アリールまたは C₅ - C₂₀ ヘテロアリール、C₁ - C₂₀ アルコキシまたは C₆ - C₂₀ アリーロキシの中から独立して選択され、

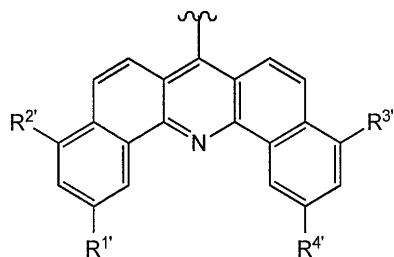
Ar は、置換または非置換の C₆ - C₂₄ アレーンまたは C₅ - C₂₄ ヘテロアレーンであり、

j = 1 または 2 であり、

各 R⁵ は、置換または非置換の C₆ - C₂₀ アリールまたは C₅ - C₂₀ ヘテロアリール、H、F、または、

40

【化 3】



の中から独立して選択され、

10

$R^{1'} \sim R^{4'}$ 各々は、H、ハロゲン、CN、置換または非置換のC1 - C20アルキルまたはヘテロアルキル、C6 - C20アリールまたはC5 - C20ヘテロアリール、C1 - C20アルコキシまたはC6 - C20アリーロキシから独立して選ばれる、請求項1に記載のディスプレイ。

【請求項 3】

$R^1 \sim R^4$ 各々は、H、置換または非置換のC6 - C20アリールまたはC5 - C20ヘテロアリールから独立して選択される、請求項2に記載のディスプレイ。

【請求項 4】

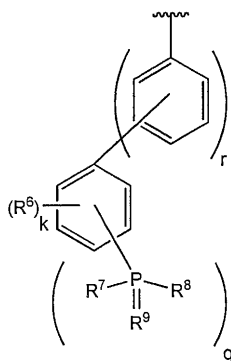
A^3 は、ホスフィンオキシドおよびホスフィンスルフィドから選択される少なくとも1つの群を含んでいる、請求項1に記載のディスプレイ。

20

【請求項 5】

A^3 は、

【化 4】

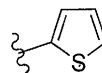
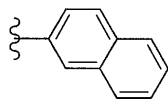
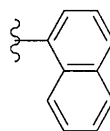
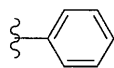


30

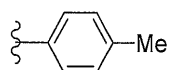
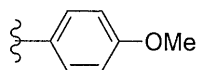
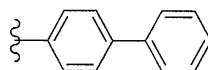
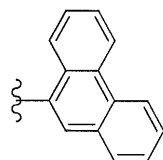
であり、

R^6 は、H、F、CN、置換または非置換のC6 - C20アリールまたはC5 - C20ヘテロアリールから、優先的に、

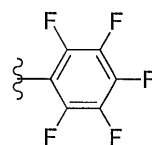
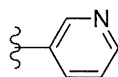
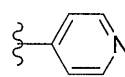
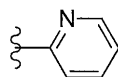
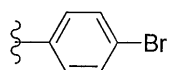
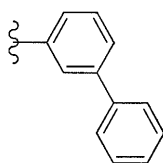
【化 5】



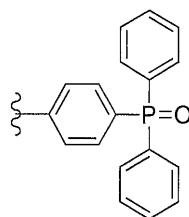
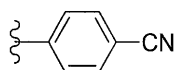
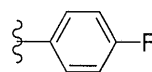
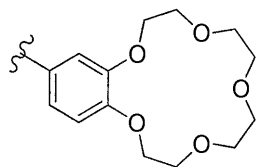
10



20

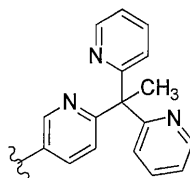
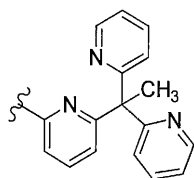
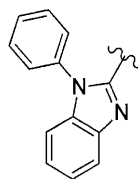
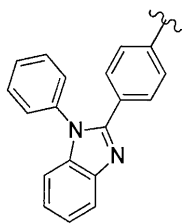


30

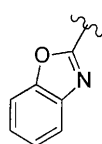
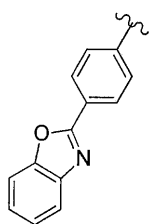


40

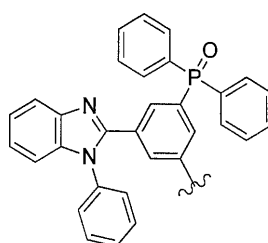
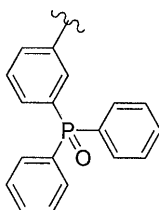
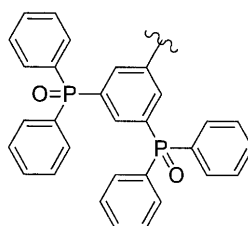
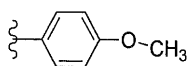
【化 6】



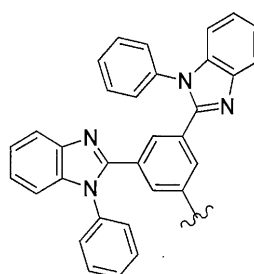
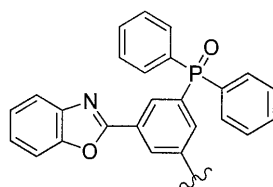
10



20

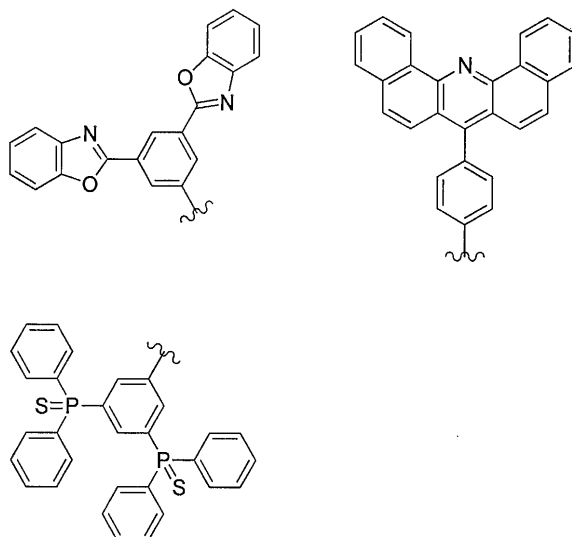


30



40

【化 7】



10

から選択され、

R^7 および R^8 各々は、置換または非置換であり得る C6 - C20 アリールまたは C5 - C20 ヘテロアリールから独立して選択され、

R^9 は、O または S であり、

20

r は、0、1、2、3 または 4 であり、

k は、0 または 1 であり、

q は、1、2、または 3 である、請求項 1 および 4 の何れかに記載のディスプレイ。

【請求項 6】

上記式 (I) に基づく化合物を含んでいる上記層は、

レドックス n 型ドーパントから、および、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の錯塩から選択される別の材料を含んでいる、上記請求項の何れかに記載のディスプレイ。

【請求項 7】

上記式 (I) に基づく化合物を含んでいる上記層は、励起子ブロッキング層である、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のディスプレイ。

30

【請求項 8】

少なくとも 1 つの有機発光ダイオードは白い光を発する、上記請求項の何れかに記載のディスプレイ。

【請求項 9】

1 つ目の有機発光ダイオードは 1 つ目の色における光を発し、2 つ目の有機発光ダイオードは上記 1 つ目の色以外の 2 つ目の色における光を発する、上記請求項の何れかに基づくディスプレイ。

【請求項 10】

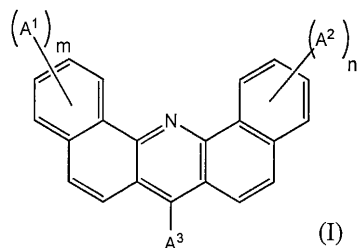
上記 1 つ目の有機発光ダイオードに含まれている上記式 (I) に基づく化合物と、上記 2 つ目の有機発光ダイオードに含まれている上記式 (I) に基づく化合物とは、同じ化合物である、請求項 9 に記載のディスプレイ。

40

【請求項 11】

有機発光ダイオードは、陽極と、陰極と、上記陽極および上記陰極の間の発光層と、陰極および発光層の間の式 (I) に基づく化合物を有する少なくとも 1 つの層とを備え、

【化 8】



A¹ および A² は、ハロゲン、CN、置換または非置換の C 1 - C 2 0 アルキルまたはヘテロアルキル、C 6 - C 2 0 アリールまたは C 5 - C 2 0 ヘテロアリール、C 1 - C 2 0 アルコキシまたは C 6 - C 2 0 アリーロキシから独立に選択され、

A³ は、置換または非置換の C 6 - C 4 0 アリールまたは C 5 - C 4 0 ヘテロアリールから独立して選択され、

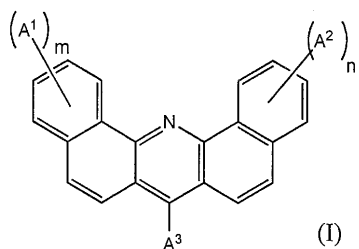
m = 0、1 または 2 であり、

n = 0、1 または 2 である、ディスプレイにおける上記少なくとも 1 つの有機発光ダイオードの使用。

【請求項 1 2】

式 (I) に基づき：

【化 9】

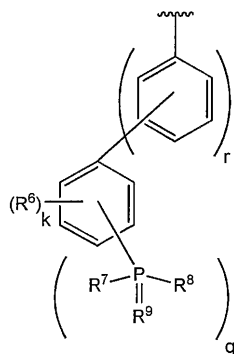


A¹ および A² は、ハロゲン、CN、置換または非置換の C 1 - C 2 0 アルキルまたはヘテロアルキル、C 6 - C 2 0 アリールまたは C 5 - C 2 0 ヘテロアリール、C 1 - C 2 0 アルコキシまたは C 6 - C 2 0 アリーロキシから独立して選択され、

m および n は、0、1 および 2 から独立して選択され、

A³ は、

【化 1 0】



であり、

R⁶ は、H、ハロゲン、CN、置換または非置換の C 1 - C 2 0 アルキルまたは C 1 - C 2 0 ヘテロアルキル、C 6 - C 2 0 アリールまたは C 5 - C 2 0 ヘテロアリール、C 1 - C 2 0 アルコキシまたは C 6 - C 2 0 アリーロキシから独立して選択され；

R⁷ および R⁸ 各々は、置換または非置換の C 6 - C 2 0 アリールまたは C 5 - C 2 0 ヘテロアリールから独立して選択され；

q は、1、2 および 3 から選択され；

10

20

30

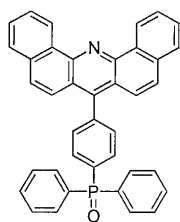
40

50

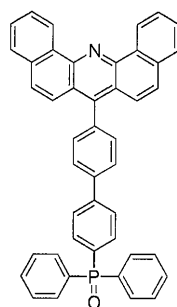
k は、0 または 1 であり、
r は、0、1、2、3 または 4 から選択され、
R⁹ は、O または S であり；

以下の化合物

【化 1 1】



(i)



(ii).

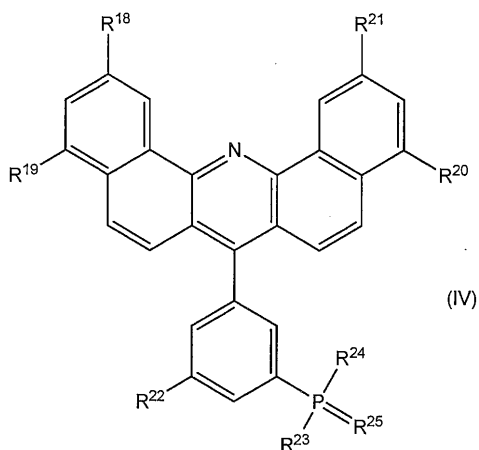
10

を除外する、化合物。

【請求項 1 3】

式 (I V) を有し、

【化 1 2】



(IV)

20

30

R¹⁸ ~ R²² 各々は、H、ハロゲン、CN、置換または非置換の C₁ - C₂₀ アルキルまたは C₁ - C₂₀ ヘテロアルキル、C₆ - C₂₀ アリールまたは C₅ - C₂₀ ヘテロアリール、C₁ - C₂₀ アルコキシまたは C₆ - C₂₀ アリーロキシから独立して選択され；

R²³ および R²⁴ 各々は、置換または非置換の C₆ - C₂₀ アリールまたは C₅ - C₂₀ ヘテロアリールから独立して選択され、

R²⁵ は、O または S である、請求項 1 2 に記載の化合物。

【請求項 1 4】

40

式 (I V) における R¹⁸ ~ R²¹ 各々は、H から、および、各々が置換または非置換の何れかである、C₁ - C₂₀ アルキルまたは C₁ - C₂₀ ヘテロアルキル、C₁ - C₂₀ アルコキシまたは C₆ - C₂₀ アリーロキシから独立して選択され；

R²² は、H、および、置換または非置換の C₆ - C₂₀ アリールまたは C₅ - C₂₀ ヘテロアリールから独立して選択され；

R²³ および R²⁴ 各々は、置換または非置換の C₆ - C₂₀ アリールまたは C₅ - C₂₀ ヘテロアリールから独立して選択され、

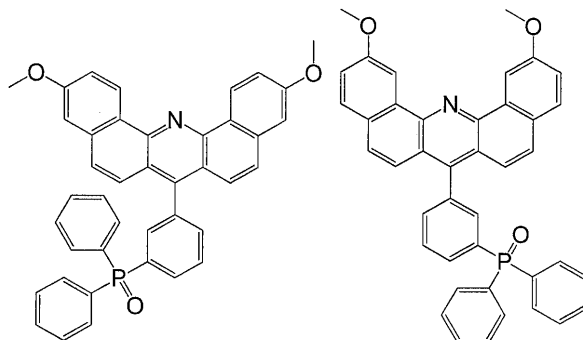
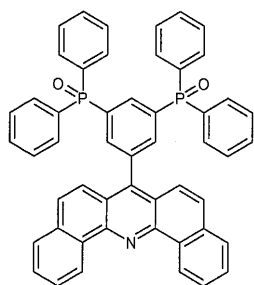
R²⁵ は、O である、請求項 1 3 に記載の化合物。

【請求項 1 5】

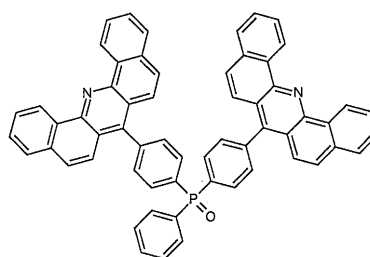
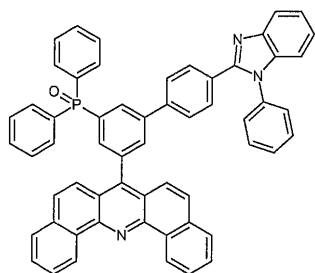
下記式の 1 つ：

50

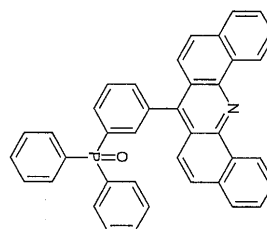
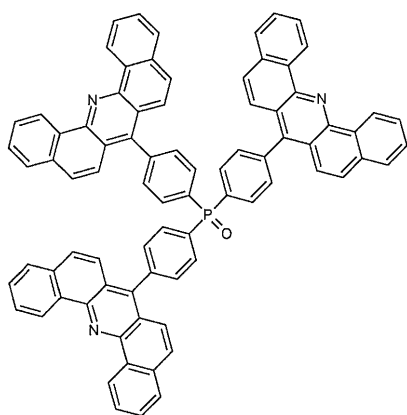
【化 1 3】



10



20



30

を有する、請求項 1 2 ~ 1 4 の何れか 1 項に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、より高性能およびより長寿命の有機発光ダイオードを少なくとも 1 つ備えるディスプレイ、および当該ディスプレイにおける少なくとも 1 つの有機発光ダイオードの使用に関する。

40

【背景技術】

【0002】

1987 年に T a n g ら (C.W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987)) による効率的な有機発光ダイオード (O L E D) が実証されて以来、O L E D は、有望な候補から高性能な市販の表示装置へと発展した。O L E D は、主に有機材料から形成される複数の薄い層の配列を有している。複数の層は、一般的に 1 n m から 5 μ m までの範囲の厚さを有する。複数の層は、通常は蒸着によって真空中で形成されるか、例えばスピニングまたは印刷によって溶液から形成される。

【0003】

50

OLEDは、陰極と陽極との間に配置された有機層に対して、陰極から電子の形態で荷電粒子が注入され、陽極から正孔の形態で荷電粒子が注入された後、光を発する。荷電粒子の注入は、供給外部電圧、発光領域におけるその後の励起子の生成、および当該励起子の放射性再結合の影響を受ける。少なくとも1つの電極は透明または半透明であり、大半の場合は、例えば酸化インジウムスズ（ITO）等の透明酸化物、または薄い金属層の形態を有している。

【0004】

OLEDを用いたフラットディスプレイは、パッシブマトリクスまたはアクティブマトリクスの双方として実現可能である。パッシブマトリクスディスプレイの場合、例えば行を連続的に選択し、列上で選択された画像情報項目を表示することにより、画像が形成される。しかし、このようなディスプレイは、技術的な構造の理由から、100行程度のサイズに限定されてしまう。

10

【0005】

大量情報コンテンツを持つディスプレイにおいては、副画素のアクティブ駆動が求められる。そのため、各副画素は、トランジスタを有する回路および駆動回路によって駆動される。トランジスタは、通常は薄膜トランジスタ（TFT）として設計される。フルカラーディスプレイが知られており、フルカラーディスプレイは一般的にmp3プレーヤ、デジタルフォトカメラ、および携帯電話等に用いられており、最初の装置はサンヨーコダック社によって製造されている。この場合、各副画素に駆動回路が備えられたポリシリコン製のアクティブマトリクスは、OLEDディスプレイに用いられる。ポリシリコンの代替としては、J.-J. Lih et al., SID 03 Digest, page 14 et seq. (2003)、およびT. Tsujimura, SID 03 Digest, page 6 et seq. (2003)に開示されているように、アモルファスシリコンがある。他の代替としては、有機半導体を用いたトランジスタを使用することが挙げられる。

20

【0006】

ディスプレイに用いられるOLED積層の例は、Duanら（DOI: 10.1002/adfm.201100943）によって示されている。Duanは、青色OLEDおよび白色OLEDを示している。彼は、一重発光層を持つ装置を、二重発光層および三重発光層を持つ装置に変更することにより、さらに複雑なデバイススタックを得る代わりに、より長い寿命を得た。他の最新技術のスタックは、US 6878469 B2、WO 2009/107596 A1、およびUS 2008/0203905に開示されている。

30

【発明の概要】

【本発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、より優れた性能（特に、より長寿命）を持つOLEDディスプレイを提供することである。本発明のさらなる目的は、従来技術の課題を克服するために、ディスプレイの層構造に適用可能な特定種類の機能材料を備えるディスプレイを提供することである。ディスプレイは、何ら問題なく合成可能な材料をさらに有しているべきである。

【課題を解決するための手段】

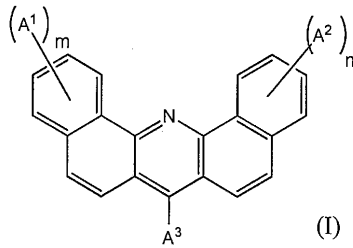
【0008】

上記の目的は、少なくとも1つの有機発光ダイオードを備えるディスプレイであって、上記少なくとも1つの有機発光ダイオードは、陽極と、陰極と、上記陽極および上記陰極の間の発光層と、上記陰極および上記発光層の間に、式（I）に基づく化合物を有する少なくとも1つの層と、を備えるディスプレイによって達成できる：

40

【0009】

【化 1】



【 0 0 1 0 】

A¹ および A² は、ハロゲン、CN、置換または非置換の C₁ - C₂₀ アルキルまたはヘテロアルキル、C₆ - C₂₀ アリールまたは C₅ - C₂₀ ヘテロアリール、C₁ - C₂₀ アルコキシまたは C₆ - C₂₀ アリーロキシの中から独立して選択され、

A³ は、置換または非置換の C₆ - C₄₀ アリールまたは C₅ - C₄₀ ヘテロアリールの中から選択され、

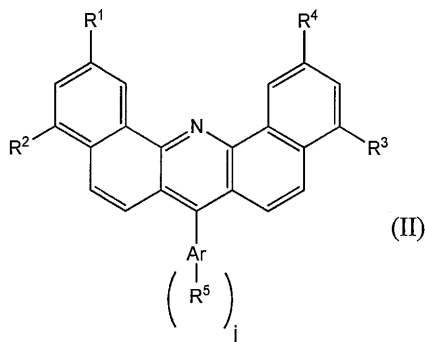
m および n は、0、1 および 2 の中から独立して選択される。

【 0 0 1 1 】

好適な実施形態では、式 (I) の化合物は、一般式 (II) に示す構造を有しており、

【 0 0 1 2 】

【化 2】



【 0 0 1 3 】

R¹ ~ R⁴ 各々は、H、ハロゲン、CN、置換または非置換の C₁ - C₂₀ アルキルまたはヘテロアルキル、C₆ - C₂₀ アリールまたは C₅ - C₂₀ ヘテロアリール、C₁ - C₂₀ アルコキシまたは C₆ - C₂₀ アリーロキシの中から独立して選択され、

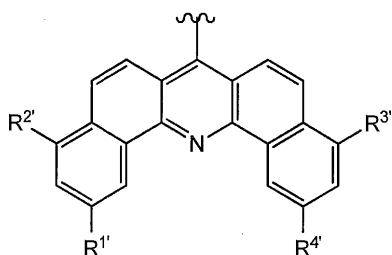
Ar は、置換または非置換の C₆ - C₂₄ アレーンまたは C₅ - C₂₄ ヘテロアレーンの中から選択され、

j = 1 または 2 であり、

各 R⁵ は、置換または非置換の C₆ - C₂₀ アリールまたは C₅ - C₂₀ ヘテロアリール、H、F、または、

【 0 0 1 4 】

【化 3】



【 0 0 1 5 】

の中から独立して選択される。なお、R¹ ~ R⁴ 各々は、以上で示した R¹ ~ R⁴ と同じ

群の中から選択される。

【0016】

$R^1 \sim R^4$ 各々は、H、置換または非置換のC6 - C20アリーールおよびC5 - C20ヘテロアリーールの中から独立して選択されることが好ましい。また、Arは、置換または非置換のC6 - C24アリーレンあるいは置換または非置換のC5 - C24ヘテロアリーレンに由来する2価のラジカルであることがさらに好ましい。なお、置換または非置換のアリーレンという文言は、置換または非置換のアレーンに由来する2価のラジカルであり、自身に隣接する構造の一部（式（II）では、ジベンズ（アクリジン）コアおよび R^5 ）がアリーレン基の芳香環に直接結合していることを意味することを理解されたい。単純なアリーレンの例は、o - フェニレン、m - フェニレンおよびp - フェニレン；隣接する基が同じ芳香環または異なる2つの芳香環に結合し得る多環アリーレンである。

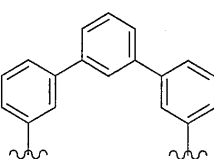
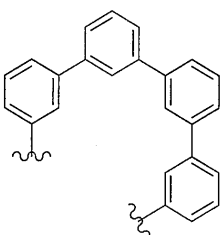
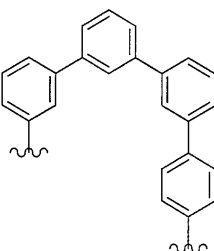
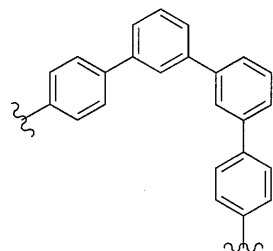
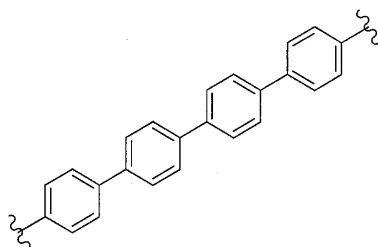
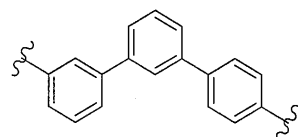
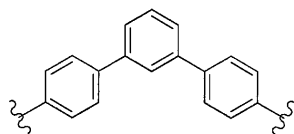
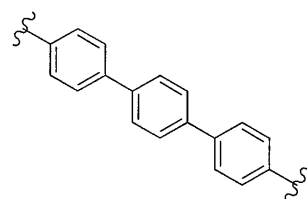
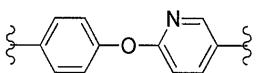
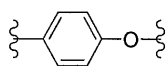
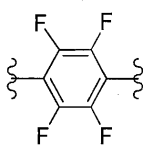
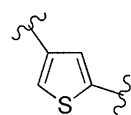
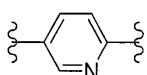
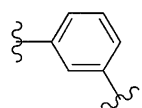
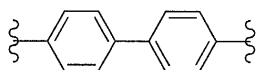
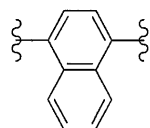
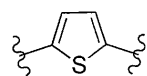
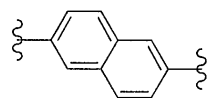
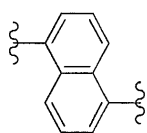
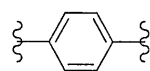
10

【0017】

j = 1であり、Arは以下の中から選択されるアリーレンまたはヘテロアリーレンであることがさらに好ましい。

【0018】

【化 4】



10

20

30

40

【 0 0 1 9 】

50

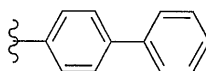
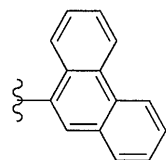
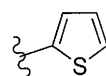
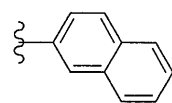
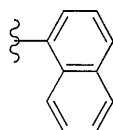
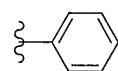
式 (I) における A^3 または式 (I I) における R^5 は、以下の化学基の中の少なくとも 1 つを備えることがさらに好ましい：ホスフィンスルフィド、ホスフィンオキシド、イミダゾール、オキサゾール。さらに好ましくは、 A^3 または R^5 が少なくとも 1 つのホスフィンオキシドまたはホスフィンスルフィド基によって置換されている化合物である。

【 0 0 2 0 】

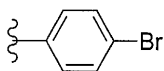
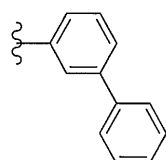
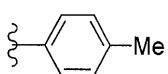
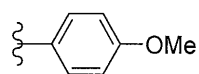
ディスプレイが、 R^5 が H または F であり、特に R^5 が以下の中から選択される一部分と結合する一般構造 (I I) を持つ化合物を備える場合がより好ましい。

【 0 0 2 1 】

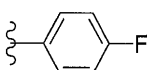
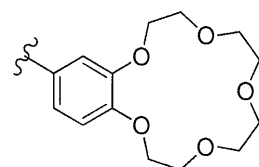
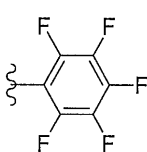
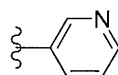
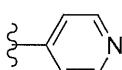
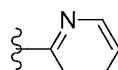
【化 5】



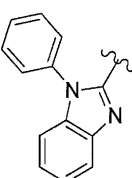
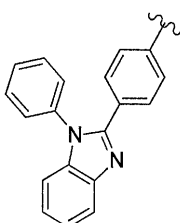
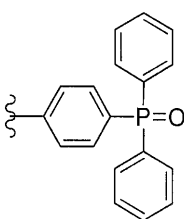
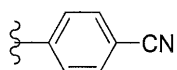
10



20



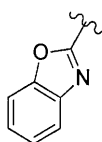
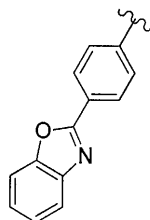
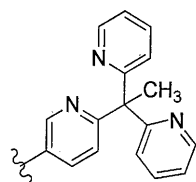
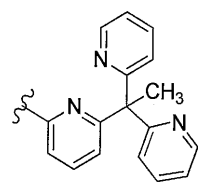
30



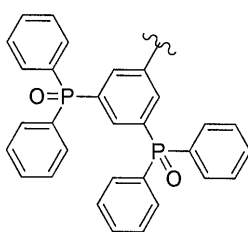
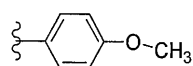
40

【 0 0 2 2 】

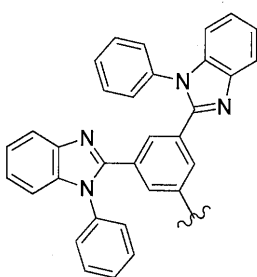
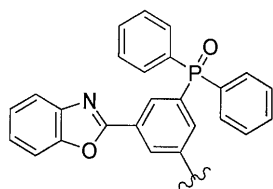
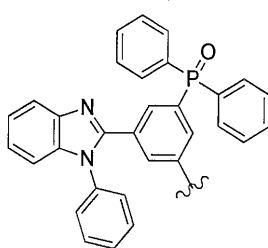
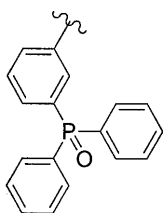
【化 6】



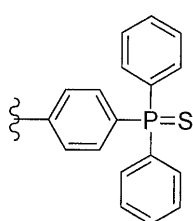
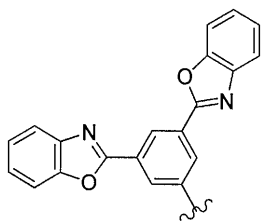
10



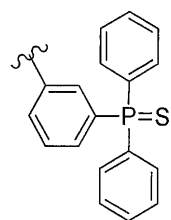
20



30



40

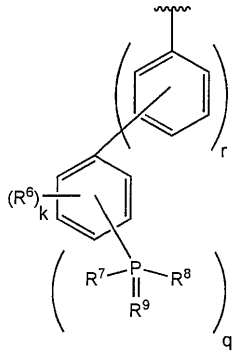


【 0 0 2 3 】

また、好ましくは、式 (I) における A^3 は、

【 0 0 2 4 】

【化 7】



10

【0025】

であり、 A^1 、 A^2 および R^6 各々は、H、ハロゲン、CN、置換または非置換の C1 - C20 アルキルまたはヘテロアルキル、C6 - C20 アリールまたは C5 - C20 ヘテロアリール、C1 - C20 アルコキシまたは C6 - C20 アリーロキシの中から独立して選択され、 R^7 および R^8 各々は、C6 - C20 アリールまたは C5 - C20 ヘテロアリール（置換されていなくてもよいし、置換されていていてもよい）の中から独立して選択され、 R^9 は、O または S であり、 r は、0、1、2、3 または 4 であり、 k は、0 または 1 であり、 q は 1、2 または 3 である。 $r = 0$ の場合、当然ながら結合している置換基は直接アクリジン骨格に結合すると理解されたい。

20

【0026】

如何なるときでも、置換または非置換の炭素の残余（例えば、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール等）について言及した場合、残余において共有結合する炭素原子は、当該残余のために特定された炭素原子の全体数に含まれることを理解されたい。したがって、例えば C10 アリールという文言には、1 - ナフチルまたは 2 - ナフチルだけではなく、異性体のブチルフェニル、ジエチルフェニル、メチルプロピルフェニルおよびテトラメチルフェニルも含まれる。さらに、アルキルという文言には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルのような直鎖および分岐鎖アルキルだけではなく、シクロヘキシルのようなシクロアルキル、あるいは二重または三重結合等の不飽和結合および / または芳香構造を含み得る分岐鎖または環構造を持つアルキルも含まれることを理解されたい。この広い意味においては、本発明の全体にわたって用いられるアルキルという文言には、例えばベンジル、ジフェニルメチル、または 2 - フェニルエチル等のアリールアルキル基もさらに含まれる。また、ヘテロアルキルという文言には、少なくとも 2 つの炭素原子を含む炭素鎖または少なくとも 3 つの原子を含む環における少なくとも 1 つの炭素原子が、1 価、2 価、3 価、4 価または 5 価のヘテロ原子（例えば、B、O、S、N、P、Si）によって置換されたアルキル、あるいはアルキル置換基の炭素原子における少なくとも 2 つの水素原子が酸素原子または窒素原子によって置換されたアルキルが含まれることを理解されたい。この広い意味においては、ヘテロアルキルという文言には、例えばエーテル、アセタール、エステル、ケトン、スルフィド、スルホキシド、スルホン、アミン、イミン、アミド、ニトリル、ホスフィンまたはホスフィノキシド（phosphin oxide）基、同様にヘテロアリール置換アルキル基を備える鎖式または環式炭素構造が含まれる。

30

40

【0027】

本発明の目的は、ディスプレイにおける少なくとも 1 つの有機発光ダイオードであって、陽極と、陰極と、上記陽極および上記陰極の間の発光層と、上記陰極および上記発光層の間に、以上で示した式（I）に係る化合物を備える少なくとも 1 つの層と、を備える有機発光ダイオードの使用によってさらに達成される。

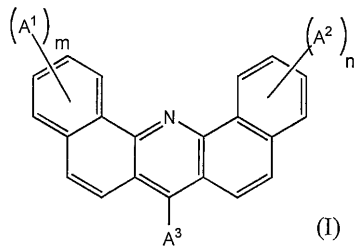
【0028】

本発明の目的は、式（I）に係る新たな化合物を備えるディスプレイによってさらに達成される。

【0029】

50

【化 8】



【 0 0 3 0 】

10

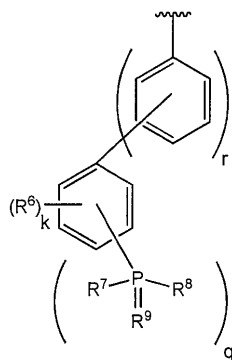
A¹ および A² は、ハロゲン、CN、置換または非置換の C 1 - C 2 0 アルキルまたはヘテロアルキル、C 6 - C 2 0 アリールまたは C 5 - C 2 0 ヘテロアリールの中から独立して選択され、

m および n は、0、1 および 2 の中から独立して選択され、

A³ は、

【 0 0 3 1 】

【化 9】



20

【 0 0 3 2 】

であり、

R⁶ は、H、ハロゲン、CN、置換または非置換の C 1 - C 2 0 アルキルまたは C 1 - C 2 0 ヘテロアルキル、C 6 - C 2 0 アリールまたは C 5 - C 2 0 ヘテロアリール、C 1 - C 2 0 アルコキシまたは C 6 - C 2 0 アリールオキシの中から選択され、

R⁷ および R⁸ 各々は、置換または非置換の C 6 - C 2 0 アリールまたは C 5 - C 2 0 ヘテロアリールの中から独立して選択され、

q は、1、2 および 3 の中から選択され、

k は、0 または 1 であり、

r は、0、1、2、3 または 4 の中から選択され、

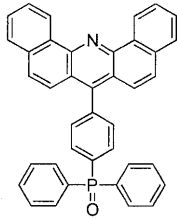
R⁹ は、O または S であり、

以下の化合物が含まれる：

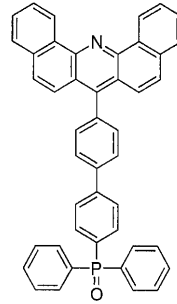
【 0 0 3 3 】

40

【化 10】



(i)



(ii)

10

【0034】

好適な実施形態は、従属請求項に開示されている。

【0035】

本発明は、少なくとも1つのOLEDを備えるディスプレイであって、上記少なくとも1つのOLEDは、陽極と、陰極と、上記陽極および上記陰極の間の発光層と、上記陰極および上記発光層の間に、式(I)に係る化合物を有する少なくとも1つの層と、を備えるディスプレイである。式(I)に係る化合物は、発明の電子輸送材料(IETM)であり、以下に詳細に説明する。IETMを有する層は、IETLとも呼ばれる。

【0036】

本発明の一態様に係るディスプレイは、少なくとも1つの2つ目のOLEDを備え、上記1つ目のOLEDおよび上記2つ目のOLEDは、互いに異なる色に発光する。一態様では、1つ目のOLEDまたは2つ目のOLED各々は、単色発光を行うものであり、その色は、赤色、緑色および青色の中から選択される。他の態様では、発光色は、赤色、緑色、青色および白色の中から選択される。さらに他の態様では、発光色は、少なくとも藍色および水色の中から選択される。

20

【0037】

ディスプレイは、マトリクスアレイディスプレイであることが好ましく、アクティブマトリクスディスプレイであることがさらに好ましい。

【0038】

ディスプレイの好適な用途は、携帯電話機、携帯音楽プレーヤ、携帯用のコンピュータおよび他の個人用の携帯装置から、カーラジオ受信機、テレビジョン受像機、コンピュータモニタ等にまで及ぶ。

30

【0039】

また、本発明という意味では、IETMを有する層は、好適に別の材料を備える。上記の別の材料は、金属塩または金属錯塩の中から選択されることが好ましい。あるいは、またはさらに、上記の別の材料は、電気的n型ドーパントであることが好ましい。

【0040】

さらに、本発明という意味では、IETMは励起子ブロッキング層として用いられることが好ましい。

40

【0041】

また、本発明という意味では、OLEDは、IETLおよび別のIETLを有することが好ましい。IETLおよび別のIETLのうち一方は、IETMからなる純粋な層であり、他方は上記の別の材料を含むことが好ましい。

【0042】

本発明の他の態様では、OLEDは、IETMを備える荷電生成層を有する。

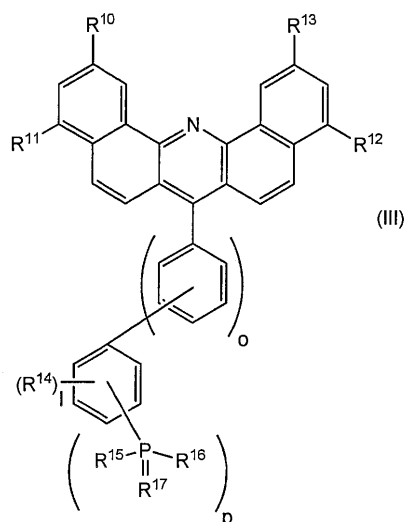
【0043】

本発明のさらなる実施形態は化合物、および当該化合物を用いたディスプレイであり、当該化合物は式(III)に基づく：

【0044】

50

【化 1 1】



10

【0045】

$R^{10} \sim R^{14}$ は、H、ハロゲン、CN、置換または非置換の C1 - C20 アルキルまたは C1 - C20 ヘテロアルキル、C6 - C20 アリールまたは C5 - C20 ヘテロアリール、C1 - C20 アルコキシまたは C6 - C20 アリールオキシの中から独立して選択され、

20

R^{15} および R^{16} 各々は、置換または非置換の C6 - C20 アリールまたは C5 - C20 ヘテロアリールの中から独立して選択され、

p は、1、2 および 3 の中から選択され、

l は、0 または 1 であり、

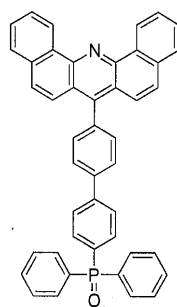
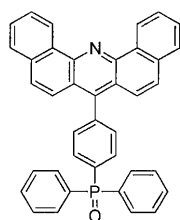
o は、0、1、2、3 または 4 の中から選択され、

R^{17} は、O または S であり、

以下の化合物が含まれる：

【0046】

【化 1 2】



30

40

【0047】

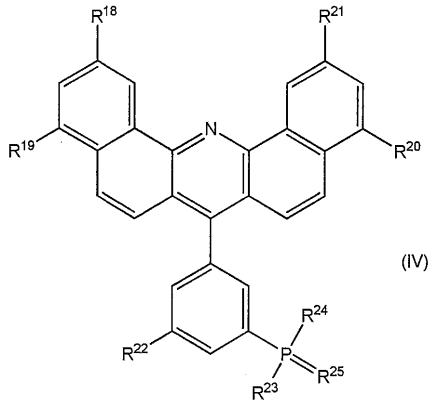
式 (III) では、 $o = 0$ の場合、置換基 R^{14} およびホスフィン置換基を支持しているフェニル基は、アクリジン骨格に単結合によって直接結合していることを理解されたい。さらに、 $o = 2$ の場合、ビフェニル構造が得られ、当該ビフェニル構造の 1 つのベンゼンの一部分は、式 (III) に示されるように置換され得ることを理解されたい。

【0048】

化合物 (III) は、一般式 (IV) で示されることが好ましい。

【0049】

【化 1 3】



10

【 0 0 5 0】

$R^{18} \sim R^{22}$ は、H、ハロゲン、CN、置換または非置換の C 1 - C 2 0 アルキルまたは C 1 - C 2 0 ヘテロアルキル、C 6 - C 2 0 アリールまたは C 5 - C 2 0 ヘテロアリール、C 1 - C 2 0 アルコキシまたは C 6 - C 2 0 アリーロキシの中から独立して選択され、

R^{23} および R^{24} 各々は、置換または非置換の C 6 - C 2 0 アリールまたは C 5 - C 2 0 ヘテロアリールの中から独立して選択され、

20

R^{25} は、O または S である。

【 0 0 5 1】

さらに好ましくは、式 (IV) における $R^{18} \sim R^{21}$ 各々は、Hの中から、およびそれぞれ置換または非置換の C 1 - C 2 0 アルキル、C 1 - C 2 0 ヘテロアルキル、C 1 - C 2 0 アルコキシおよび C 6 - C 2 0 アリーロキシの中から独立して選択され、

R^{22} は、H、および置換または非置換の C 6 - C 2 0 アリールまたは C 5 - C 2 0 ヘテロアリールの中から選択され、 R^{23} および R^{24} 各々は、置換または非置換の C 6 - C 2 0 アリールまたは C 5 - C 2 0 ヘテロアリールの中から独立して選択され、

R^{25} は、O である。

【発明の効果】

30

【 0 0 5 2】

本発明により、動作電圧を低く維持したまま、より長寿命のディスプレイ画素（および副画素）を得ることができる。上記の効果は、特に青色 OLED に関連し、一重項青色発光体により一層関連する。

【 0 0 5 3】

加えて、本発明に係る IETM によれば、隣接する、異なる色の副画素および異なる発光タイプ（蛍光性または燐光性）の ETL の材料と同じ材料を用いることができる。これにより、燐光性副画素の性能を損なうことなく、蛍光発光体において高効率を得ることができる。

【 0 0 5 4】

40

さらに、ディスプレイにおいてカラーフィルタと組み合わせて用いられる白色 OLED（例えば、積層 OLED 等）においても、同等の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 5】

【図 1】本発明に係るディスプレイに適用可能な OLED の層構成を示す概略図である。

【図 2】本発明に係るディスプレイに適用可能な他の OLED の層構成を示す概略図である。

【図 3】本発明に係るディスプレイに適用可能な OLED および当該 OLED に対応する駆動トランジスタを示す概略図である。

【図 4】副画素の配列を示す概略図である。

50

【図 5】副画素の配列を示す 2 つの概略図である。

【図 6】比較の装置および本発明に係る装置の電流 - 電圧曲線の比較図である。

【図 7】図 6 において用いられた装置の量子効率の比較図である。

【図 8】用いられた装置の電流効率対輝度の関係を示す比較図である。

【発明を実施するための形態】

【0056】

(装置構造)

図 1 は、陽極 (10)、発光層を含む有機半導体層 (11)、IETL (12)、および陰極 (13) の積層体を示す。以下に説明するように、図示されている層同士の間、他の層が挿入されていてもよい。

10

【0057】

図 2 は、陽極 (20)、正孔注入輸送層 (21)、電子ブロッキング機能を兼ねることも可能な正孔輸送層 (22)、発光層 (23)、IETL (24)、および陰極 (25) の積層体を示す。以下に説明するように、図示されている層同士の間、他の層が挿入されていてもよい。

【0058】

(材料特性 - エネルギーレベル)

イオン化ポテンシャル (IP) を測定する方法は、紫外光分光法 (UPS) である。通常は、固体の材料のイオン化ポテンシャルを測定するが、気相の材料の IP を測定することも可能である。双方の値は、固体の影響 (例えば、光イオン化過程の間に生成される正孔の分極エネルギー) により差異がある。分極化エネルギーの一般的な値はおよそ 1 eV であるが、分極化エネルギーの値にはより大きな違いが生じ得る。IP は、光電子の運動エネルギー (すなわち、最も弱くバウンドされた電子のエネルギー) が大きな領域における光電子放出スペクトルの始まりに関係する。UPS に関連する方法として、電子親和力 (EA) を測定するために逆光電子分光法 (IPES) を用いてもよい。しかし、この方法はあまり一般的ではない。溶液における電気化学測定は、固体における酸化電位 (E_{ox}) および還元電位 (E_{red}) の測定の代替法である。適当な方法は、例えばシクロボルトメトリである。酸化還元電位を電子親和力およびイオン化ポテンシャルに変換するために、簡単なルールがよく用いられている: $IP = 4.8 \text{ eV} + e^* E_{ox}$ (対フェロセン/フェロセニウム) および $EA = 4.8 \text{ eV} + e^* E_{red}$ (対フェロセン/フェロセニウム) (B.W. Andrade, Org. Electron. 6, 11 (2005) 参照)。他の基準電極または他のレドックス対が用いられている場合に、電気化学電位の補正するための方法が知られている (A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Wiley, 2. Ausgabe (2000) 参照)。使用される溶液の影響に関する情報は、N.G. Connelly et al., Chem. Rev. 96, 877 (1996) に開示されている。「HOMO のエネルギー」 $E(HOMO)$ および「LUMO のエネルギー」 $E(LUMO)$ という文言を使用するのが正確ではない場合でも、それぞれをイオン化エネルギーおよび電子親和力 (クーブマンの定理) の同義語として使用するの是一般である。イオン化エネルギーおよび電子親和力は、大きな値であるほど、放出される電子または吸収される電子各々のより強い結合を表すことを考慮する必要がある。分子起動のエネルギースケール (HOMO, LUMO) は、これと反対である。そのため、概算では、 $IP = -E(HOMO)$ および $EA = E(LUMO)$ とされる。任意の電位は、固体のポテンシャルに相当する。

20

30

40

【0059】

(基板)

基板は、可撓性または剛性、透明、不透明、反射性または半透明であってもよい。OLED によって生成された光を、基板を透過させる必要がある場合 (ボトムエミッション型の場合) は、基板は透明または半透明である必要がある。OLED によって生成された光を、基板とは反対側から放射する場合 (所謂、トップエミッション型の場合) は、基板は不透明であってもよい。ディスプレイも完全に透明であってもよい。基板は、陰極および陽極の何れかの隣に配置され得る。

50

【 0 0 6 0 】

(電 極)

電極は、陽極および陰極であり、これらは一定量の導電率を提供する必要がある、選択的に導体である。装置の外部への光透過を可能にするために、少なくとも一方の電極は半透明または透明である必要がある。一般的な電極は、金属および/または透明導電酸化物を含む複数の層または積層体である。他に想定される電極は、バスバー（例えば、細い金属グリッド）で形成され、バスバー間には一定の導電性、例えば、グラフェン、カーボンナノチューブ、またはドーピング有機半導体等を有する透明材料によって充填（被覆）されている。

【 0 0 6 1 】

一形態では、陽極が基板に最も近接している電極であり、不可逆構造と呼ばれている。他の形態では、陰極が基板に最も近接している電極であり、可逆構造と呼ばれている。

【 0 0 6 2 】

陽極の一般的な材料は、ITOおよびAgである。陰極の一般的な材料は、Mg:Ag（Mgが10vol%）、Ag、ITO、およびAlである。混合体および多層体も可能である。

【 0 0 6 3 】

陰極は、Ag、Al、Mg、Ba、Ca、Yb、In、Zn、Sn、Sm、Bi、EuおよびLiから選択される金属を含んでいることが好ましく、Al、Mg、CaおよびBaから選択される金属を含んでいることがより好ましく、AlおよびMgから選択される金属を含んでいることがさらに好ましい。また、陰極がMgおよびAgの合金を含んでいることも好ましい。

【 0 0 6 4 】

(正孔輸送層 (H T L))

正孔輸送層は、陽極またはCGLから発光層（LEL）まで正孔を輸送するために大きなギャップを持つ半導体を備える層である。HTLは、陽極とLELとの間、またはCGLの正孔生成側とLELとの間に備えられている。HTLは、例えばp型ドーパント等の他の材料と混合可能であり、この場合、HTLはp型にドーピングされていると言われる。HTLは、異なる組成を持つ複数の層から構成されていてもよい。HTLをp型にドーピングすることにより、自身の抵抗率を低減し、ドーピングされていない半導体における高抵抗率に起因した電力損失を防ぐことができる。ドーピングされたHTLは、抵抗率を大幅に増大させずに極めて厚く（最大1000nm以上の厚さに）形成することができるため、光学スペーサとしても用いることができる。

【 0 0 6 5 】

(正孔注入層 (H I L))

正孔注入層は、陽極またはCGLの正孔生成側から隣接するHTLへの正孔の注入を促進する層である。一般的に、HILは極めて薄い層（<10nm）である。正孔注入層は、p型ドーパントからなる純粋な層であってもよく、厚さはおよそ1nmであってもよい。HTLがドーピングされている場合、HTLによって正孔の注入機能がもたらされているため、HILは必ずしも必須ではない。

【 0 0 6 6 】

発光層 (L E L)

発光層は、少なくとも1つの発光材料を含んでいる必要がある、任意に別の層を含んでもよい。LELが2つ以上の材料の混合体を含む場合、荷電粒子の注入は異なる材料で行われ得る。例えば、発光体ではない材料において行われたり、荷電粒子の注入が発光体内に直接行われたりする。LELまたは隣接するLELの内部で多くの異なるエネルギー転移プロセスが行われることにより、異なるタイプの発光がもたらされる。例えば、ホスト材料において励起子は生成され得、その後、一重項励起子または三重項励起子として発光材料に搬送され、発光材料は一重項発光体または三重項発光体となり発光する。より高効率にするために、異なるタイプの発光体の混合体を用いられ得る。発光体ホストおよ

10

20

30

40

50

び発光体ドーパントからの発光を用いて、混合光を実現し得る。

【0067】

最大の性能向上が得られたのは、青色蛍光発光体である。

【0068】

ブロッキング層は、LELにおける荷電粒子の制限を向上するために用いられ得る。このブロッキング層については、US 7, 074, 500 B2にさらに説明されている。

【0069】

(電子輸送層(ETL))

電子輸送層は、陰極またはCGLから発光層(LEL)まで電子を輸送するために大きなギャップを持つ半導体を備える層である。ETLは、陽極とLELとの間またはCGLの電子生成側とLELとの間に備えられている。ETLは、例えばn型ドーパント等の他の材料と混合可能であり、この場合、ETLはn型にドーピングされていると言われる。ETLは、異なる組成を持つ複数の層から構成されていてもよい。ETLをn型にドーピングすることにより、自身の抵抗率を低減し、ドーピングされていない半導体における高抵抗率に起因した電力損失を防ぐことができる。ドーピングされたETLは、抵抗率を大幅に増大させずに極めて厚く(最大1000nm以上の厚さに)形成することができるため、光学スペーサとしても用いることができる。

【0070】

本発明では、式(I)に基づく化合物をETLに用いる。当該化合物は、ETLの全層または副層において、他の材料と組み合わせて用いてもよい。

【0071】

正孔ブロッキング層および電子ブロッキング層は、通常通りに用いることができる。本発明の好適な形態では、LELは極めて低いHOMOを有しており、EBLは必須ではない。これは、光の放射を伴う荷電粒子の再結合がHTL/LELの近傍またはHTL/LELで行われるためである。

【0072】

(電子注入層(EIL))

電子注入層を提供するためのいくつかの異なる技術を用いることができる。一部の技術については、以下に説明する：装置は、陰極およびETLの間にバッファ層を備え得る。このバッファ層は、陰極からの陰極沈着または金属拡散に対する保護を提供することができる。ときには、このバッファ層はバッファまたは注入層と称される。他の種類の注入層は、ETLおよび陰極の間に位置し、n型ドーパントを含む層である。この層は、一般的に5nmよりも薄い厚さ(通常はたった1nm程度の厚さ)を有する、n型ドーパントからなる純粋な層であってもよい。注入層として強いドナー(n型ドーパント)を用いることにより、低電圧および高効率を装置にもたすことができる。ETLがn型にドーピングされている場合、注入層は必ずしも必須ではない。他の種類の注入層は：通常はアルカリ金属を用いている金属ドーピング有機層；錯塩(例えば、リチウムキノラート(LiQ))または無機塩(例えば、LiF、NaCl等)の薄層である。

【0073】

本発明の最良の形態は、ETLを別の材料(例えば、LiQ等の錯塩)と混合することによって得られる。特にディスプレイ用途の青色OLEDについては、当該混合は高効率および長寿命を可能にする。本発明の他の形態では、上記の別の材料はn型ドーパントである。

【0074】

異なる機能を有する他の層を含んでいてもよいし、装置の構造は当業者にとって周知な程度に変えてもよい。

【0075】

(荷電生成層(CGL))

OLEDは、電極との接続における反転接続として用いられるCGLを備えていてもよいし、積層OLEDにおける接続ユニットとしてCGLを備えていてもよい。CGLは、

最も異なる構造および名称を有し得、例として、pn接合、接続ユニット、トンネル接合等が挙げられる。最良の例は、US 2009/0045728 A1およびUS 2010/0288362 A1に開示されているpn接合である。金属層および/または注入層をさらに用いることができる。

【0076】

(積層OLED)

OLEDがCGLによって分けられている2つ以上のLELを備えている場合、OLEDは積層OLEDと呼ばれ、別には単一ユニットOLEDと呼ばれる。最も近い2つのCGLの間、または電極と当該電極に最も近いCGLとの間の層群は、エレクトロルミネッセンスユニット(ELU)と呼ばれる。そのため、積層OLEDは、陽極/ELU₁/ {CGL_x/ELU_{1+x}}_x/陰極(xは、正の整数)と表すことができる。なお、CGL_xおよびELU_{1+x}各々は、同じまたは異なっているもよい。さらにCGLは、US 2009/0009072 A1に開示されているように、隣接する2つのELUによって形成されているもよい。また、積層OLEDはUS 2009/0045728 A1およびUS 2010/0288362 A1に開示されており、ここに参照する。

【0077】

(画素構造)

画素は、異なる色の副画素で構成されていることにより、各画素は、すべての所望の色空間(例えば、NTSC、CIE1931、拡張ISORGB)を表示可能になっている。このようなディスプレイに用いられる主なOLED構造が2つある：

(i)すべてのOLEDは、同じ積層構造を持つ白色であり、異なる色はカラーフィルタを用いて実現している。OLEDは広帯域放射であり、放射ピーク(またはバンド)がカラーフィルタの透過とうまく適合していると好適である。

(ii)OLEDは複数の色(通常は少なくとも3色)を持つ。各OLEDは、単一ELUを有していることが好ましい。これにより、製造プロセスを簡素化すると共に、最も低いディスプレイの駆動電圧を提供する。ボケを低減し、各副画素でより純色を確実にするために、フィルタをさらに用いることもできる。

【0078】

ディスプレイの各画素には、異なる構造の副画素を用いることもできる。本発明の好適な形態では、各画素は、赤色、緑色、および青色の横ストライプ(RGB)によって構成されている。このような構造は図4に示されており、外周の長方形は、赤色(R)、緑色(G)、および青色(B)のストライプを備える画素が構成される領域を区画している。

【0079】

異なるジオメトリおよび異なる色の副画素で色空間を表示してもよい。例えば、RGBY(Yは、黄色を指す)を用いたり、RGBW(Wは、白色を指す)を用いたりことができる。2つ以上の画素間で副画素を共有するという、一部のレンダリング技術を用いてもよい。この場合、副画素レンダリングが求められ、例えばUS20040051724 A1を参照されたい。本文献の段落0003は、参照によって本書に含まれる。図5の左側は、RGBW構成において、4つの副画素で形成されている1つの画素を示している。

【0080】

例えば、図5の右側に図示しているように、他の構成によってディスプレイにより長い寿命をもたらすことができる。図5では、主に青色の寿命をより長くするために、赤色(R)、藍色(DB)、および水色(LB)の副画素が用いられている。これは、藍色は短い寿命を持ちながらも、常に画像に必要なとは限らないためである。LB副画素において、蛍光青色発光体の代わりに燐光青色発光体を用いた場合、この構成は全体的な電力効率も向上させる。図5の構成は、並行ストリップ等、他の所望なジオメトリを有しているもよい。しかし、図示したジオメトリは、副画素レンダリングではない4つの副画素を持つ画素に好適である。

【0081】

(ディスプレイの副画素の電氣的構造)

10

20

30

40

50

副画素は単色素子であり、カラーディスプレイの画素を構成するためには少なくとも3つの異なる色素子が必要である。モノクロディスプレイにおいては、副画素は画素自体である。図3は、ディスプレイのOLEDであって、対応するトランジスタを備えるOLEDの模範的な構成の断面図を示す。OLEDは、下部電極(310)、上部電極(312)、および当該下部電極および当該上部電極の間にIETMを備える半導体層(311)によって構成されている。上部電極および下部電極は、トランジスタ(302, 303)によって印加される極性に応じて、陽極および陰極から選択される。本発明の一形態では、下部電極(310)、絶縁層(314)、他の絶縁層(313)、および基板(301)は透明である一方、電極(312)は不透明であり、OLEDはボトムエミッション型となっている。本発明の他の形態では、OLEDはトップエミッション型となっており、下部電極(310)が不透明である一方、上部電極(312)は透明である。本発明のさらに他の形態では、ディスプレイは透明であり、複数の層(301, 302, 310, 311, 312)は可視状態で透明である。ゲート絶縁層(304)は、必要に応じて透明にするが、ハイギャップ誘電体を用いるためほとんどの場合が透明である。

10

20

30

40

50

【0082】

トランジスタ(301)は、OLED内を通る電流を制御する駆動トランジスタである。このトランジスタは、ソース電極およびドレイン電極(305, 306; 必ずしもこの順番でなくてもよい)、半導体層(307)、ゲート絶縁層(304)、およびゲート電極(308)を備えている。ビア(ワイヤ)が、トランジスタの電極(305)をOLEDの電極(310)に接続している。スイッチングトランジスタ(302)は、駆動トランジスタ(301)に供給された映像信号を制御する。絶縁層(314)は、トランジスタをOLEDから分離し、ビア(309)を支持する。他の絶縁層(314)は、ワイヤをOLEDの電極から分離する。

【0083】

当業者であれば他の構成部材を知っており、また、そのためここには示していない。例えば、キャパシタは図3と同じ平面上にはないし、回路にはさらに多くのトランジスタを用いることができる。

【0084】

より大きな充填比領域が得られるため、トップエミッション型のOLEDによって最良の構成が得られる。

【0085】

ここで示したOLED構造は、副画素の形態でバックプレーン構造に付着させてもよい。バックプレーン回路の例は、図3と関連して示したものが挙げられる。この構造は、その後密閉され、ディスプレイとして機能するために電気ドライバに接続される。一般的に、ディスプレイには反射防止手段がさらに組み込まれている。

【0086】

(有機層の蒸着)

本発明に係るディスプレイのいかなる有機半導体層も周知の技術(例えば、真空熱蒸着(VTE)、有機気相蒸着、レーザ励起熱転写、スピンコーティング、ブレードコーティング、スロットダイコーティング、インクジェット印刷等)によって蒸着することができる。本発明に係るOLEDを準備する好適な方法は、真空熱蒸着である。

【0087】

EITLは、蒸着によって形成されることが好ましい。EITLに別の材料を用いる場合は、EITLは、EITMおよび別の材料の共蒸着によって形成されることが好ましい。上記の別の材料は、EITLに均質的に混ぜてもよい。本発明の一形態では、上記の別の材料は、積層体の厚さ方向に向かって濃度が変化するように、EITLにおいて濃度が変動してもよい。あるいは、EITLを副層で構成し、一部(すべてではない)の副層に別の材料を含ませることも想定される。

【0088】

(電気ドーピング)

最も信頼性が高く、かつ、時間効率が高いOLEDは、ドーブ層を備えるOLEDである。正孔輸送層に最適なアクセプター材料を電気ドーブ(p型ドーブ)するか、電子輸送層にドナー材料を電気ドーブ(n型ドーブ)することにより、有機固体における荷電粒子の密度(また、それにより伝導率)を顕著に増大させることができる。さらに、無機半導体の経験と類似して、想定し得ない限り、構成部材におけるp型ドーブ層またはn型ドーブ層に正に準じた一部の用途が考えられる。無機発光ダイオードにおいて、ドーブされた荷電粒子輸送層(アクセプターのような分子の混合物をp型ドーピングした正孔輸送層、ドナーのような分子の混合物をn型ドーピングした電子輸送層)の使用は、例えばUS 2008/203406およびUS 5,093,698に開示されている。

【0089】

本発明は、有機半導体層の電気ドーピングに加えてまたは組み合わせて使用することができる。この電気ドーピングは、別名でレドックスドーピングまたは荷電輸送ドーピングとも呼ばれる。ドーピングは、半導体マトリクスの荷電粒子密度を、ドーブされていないマトリクスの荷電粒子密度に向けて増大させることが知られている。

【0090】

US 2008227979は、有機輸送材料への無機ドーパントおよび有機ドーパントのドーピングについて詳細に開示している。基本的に、効果的な電気輸送は、ドーパントからマトリクスへ行われ、マトリクスのフェルミ準位が増大する。p型ドーピングにおける効果的な輸送においては、ドーパントのLUMOエネルギー準位は、マトリクスのHOMOエネルギー準位よりも低いか、少なくともマトリクスのHOMOエネルギー準位よりも僅かに高い(0.5 eV以下)ことが好ましい。n型ドーピングにおいては、ドーパントのHOMOエネルギー準位は、マトリクスのLUMOエネルギー準位よりも高いか、少なくともマトリクスのLUMOエネルギー準位よりも僅かに低い(0.5 eV以上)ことが好ましい。ドーパントからマトリクスへのエネルギー輸送のためのエネルギー準位の差は、+0.3 eV未満であることがさらに望まれる。

【0091】

ドーブされた正孔輸送材料の一般例は：テトラフルオロ-テトラシアノキノジメタン(F4TCNQ)(LUMO順位がおよそ-5.2 eV)によってドーブされた銅フタロシアニン(CuPc)(HOMO順位がおよそ-5.2 eV)；F4TCNQによってドーブされた亜鉛フタロシアニン(ZnPc)(HOMO=-5.2 eV)；2,2'-(ペルフルオロナフタレン-2,6-ジイリデン)ジマロノニトリル(PD1)によってドーブされたa-NPD；2,2',2''-(シクロプロパン-1,2,3-トリイリデン)トリス(2-(p-シアノテトラフルオロフェニル)アセトニトリル)(PD2)によってドーブされたa-NPDである。装置においてp型ドーピングする場合の例は、すべて5モル%のPD2によってp型ドーピングされている。

【0092】

ドーブされた電子輸送材料の一般例は：アクリジンオレンジベースによってドーブされたフルエレンC60；ロイコクリスタルバイオレットによってドーブされたペリレン-3,4,9,10-テトラカルボキシリック-3,4,9,10-ジアンハイドライド(PTCDA)；テトラキス(1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1,2-a]ピリミジン-9-イル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントリン；3,6-ビス-(ジメチルアミノ)-アクリジンによってドーブされたナフタレンテトラカルボキシル酸ジアンハイドライド(NTCDA)；ビス(エチレンジオ)テトラチアフルバレン(BEDT-TTF)によってドーブされたNTCDAである。

【0093】

〔材料〕

好適な発光範囲は：

・440 nmから490 nmまでの間にピークを持つ青色発光

10

20

30

40

50

- ・ 550 nm から 590 nm までの間にピークを持つ黄色発光
- ・ 500 nm から 540 nm までの間にピークを持つ緑色発光
- ・ 600 nm から 700 nm までの間にピークを持つ赤色発光である。

【0094】

本発明において、周知の発光ドーパントを用いてもよい。

【0095】

(好適な発光体)

模範的な蛍光赤色発光ドーパントは、例えば、5, 10, 15, 20 - テトラフェニルベンゾ [g h i] ベンゾ [5, 6] インデノ [1, 2, 3 - c d] ベンゾ [5, 6] インデノ [1, 2, 3 - l m] ペリレン; 5, 10, 15, 20 - テトラフェニル - 7, 8 - ジヒドロベンゾ [5, 6] インデノ [1, 2, 3 - c d] ベンゾ [5, 6] インデノ [1, 2, 3 - l m] ペリレン; 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12 - オクタフェニル - 6, 7 - ジヒドロジインデノ [1, 2, 3 - c d : 1', 2', 3' - l m] ペリレン等のジインデノペリレン化合物である。

【0096】

模範的な蛍光橙色発光体または蛍光黄色発光体は、5, 6, 11, 12 - テトラフェニルテトラセン; 5, 6, 11, 12 - テトラ (ナフタレン - 2 - イル) テトラセン; 2, 8 - ジ - tert - ブチル - 5, 6, 11, 12 - テトラキス (4 - (tert - ブチル) フェニル) テトラセンである。

【0097】

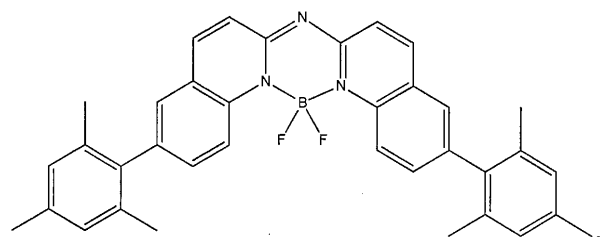
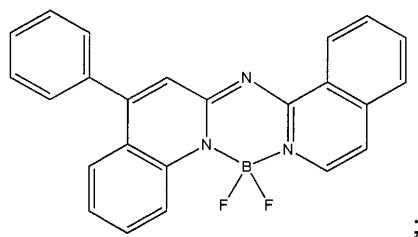
緑色発光ドーパントは、例えば、キナクリドン、クマリンまたは他の物質の中から選択され得る。例えば、キノリノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 (5 H, 12 H) - ジオン; 3, 10 - ジフルオロキノリノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 (5 H, 12 H) - ジオン; 5, 12 - ジフェニルキノリノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 (5 H, 12 H) - ジオン; 3 - (ベンゾ [d] オキサゾール - 2 - イル) - 7 - (ジエチルアミノ) - 2 H - クロメン - 2 - オン; 7 - (ジエチルアミノ) - 3 - (4, 6 - ジメチルベンゾ [d] チアゾール - 2 - イル) - 2 H - クロメン - 2 - オン; 10 - (ベンゾ [d] チアゾール - 2 - イル) - 1, 1, 7, 7 - テトラメチル - 2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 H - ピラノ [2, 3 - f] ピリド [3, 2, 1 - i j] キノリン - 11 (5 H) - オン; 10 - (4, 6 - ジ - tert - ブチルベンゾ [d] チアゾール - 2 - イル) - 1, 1, 7, 7 - テトラメチル - 2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 H - ピラノ [2, 3 - f] ピリド [3, 2, 1 - i j] キノリン - 11 (5 H) - オンである。

【0098】

模範的な蛍光青色発光ドーパントは、9 - (ナフタレン - 1 - イル) - 10 - (ナフタレン - 2 - イル) アントラセン; (Z) - 6 - メシチル - N - (6 - メシチルキノリン - 2 (1 H) - イリデン) キノリン - 2 - アミン - BF₂ 錯体; ビス [2 - [4 - [N, N - ジアリルアミノ] フェニル] ビニル] ビフェニル; 6, 6' - (1, 2 - エテンジイル) ビス (N - 2 - ナフタレニル - N - フェニル - 2 - ナフタレンアミン); 2, 5, 8, 11 - テトラ - tert - ブチル - 1, 10 - ジヒドロペリレン;

【0099】

【化14】



【0100】

である。

【 0 1 0 1 】

最適な赤色蛍光発光ドーパントは、US 2011057559の33～35ページ、「赤色ドーパント」と題された表1に開示されており、当該表は、参照によって本明細書に含まれる。最適な緑色蛍光発光ドーパントは、US 2011057559の35～38ページ、「緑色ドーパント」と題された表1に開示されており、当該表は、参照によって本明細書に含まれる。最適な青色蛍光発光ドーパントは、US 2011057559の38～41ページ、「青色ドーパント」と題された表1、およびクレーム30の化合物に開示されており、当該表およびクレームは、参照によって本明細書に含まれる。

【 0 1 0 2 】

蛍光発光体に最適なホスト材料は、数ある中でも第9位および第10位で置換されているアントラセン誘導体であり、例えば、9,10-ジ-(2-ナフチル)アントラセン、9-(1-ナフチル)-10-(2-ナフチル)-アントラセン、US 2005089717 A1に開示されている化合物、US 2008/0268282 A1の11～12ページに開示されている化合物AH1, AH2, AH3, AH4, AH5, AH6, AH7, AH8である。

10

【 0 1 0 3 】

赤色蛍光発光ドーパントに特に最適なホスト材料は、US 2011057559の28～29ページ、「赤色ホスト」と題された表1に開示されており、当該表は、参照によって本書に含まれる。緑色蛍光発光ドーパントに特に最適なホスト材料は、US 2011057559の29～32ページ、「緑色ホスト」と題された表1に開示されており、当該表は、参照によって本書に含まれる。青色蛍光発光ドーパントに特に最適なホスト材料は、US 2011057559の32～33ページ、「青色ホスト」と題された表1に開示されており、当該表は、参照によって本書に含まれる。

20

【 0 1 0 4 】

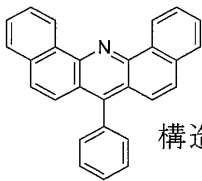
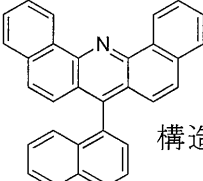
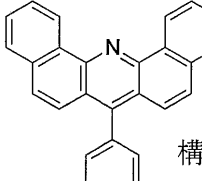
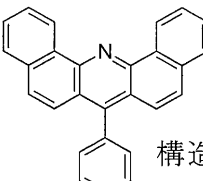
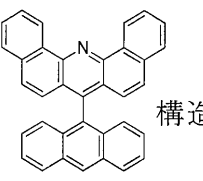
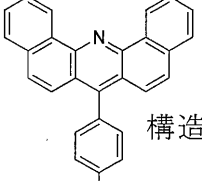
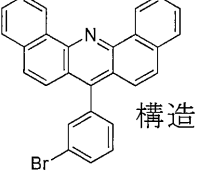
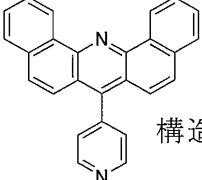
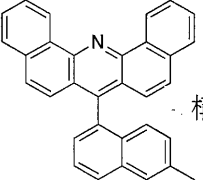
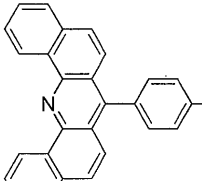
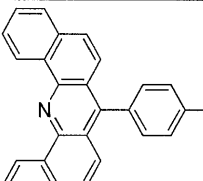
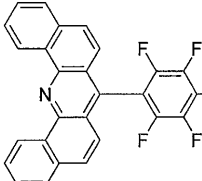
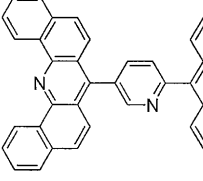
上述した多くの発光ドーパントおよびホストは、例えばLuminescence Technology社(台湾)より、市販されている。

【 0 1 0 5 】

式(I)に係る化合物の好適な構造を表1に示す。

【 0 1 0 6 】

【表 1】

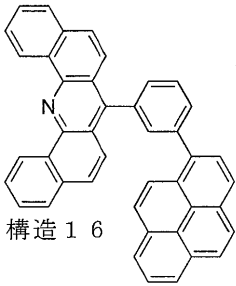
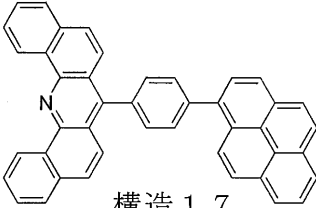
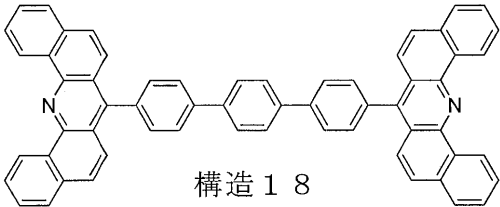
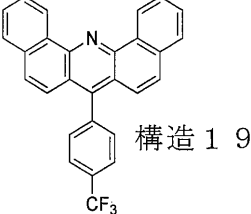
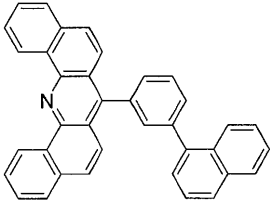
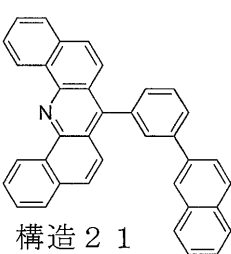
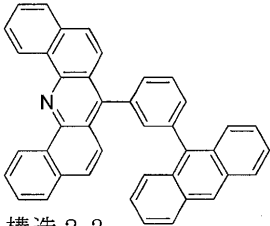
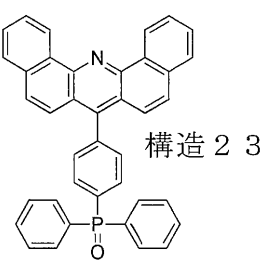
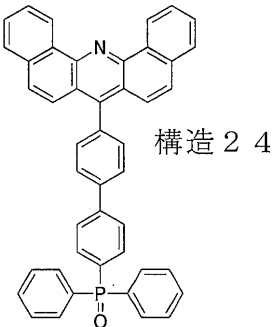
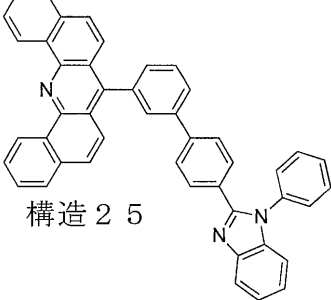
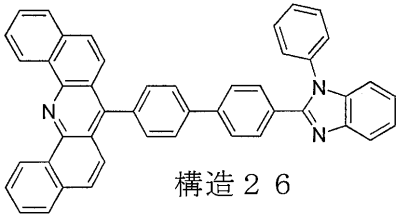
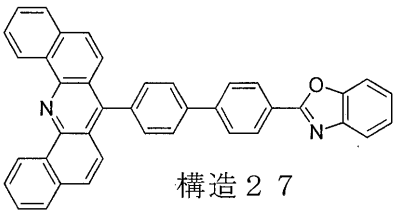
 構造 1	 構造 2
 構造 3	 構造 4
 構造 5	 構造 6
 構造 7	 構造 8
 構造 9	 構造 10
 構造 11	 構造 12
 構造 13	 構造 14

10

20

30

40

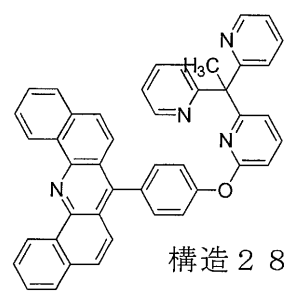
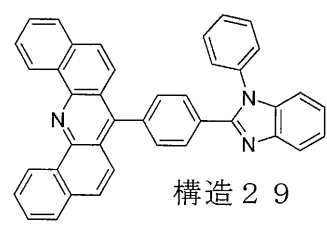
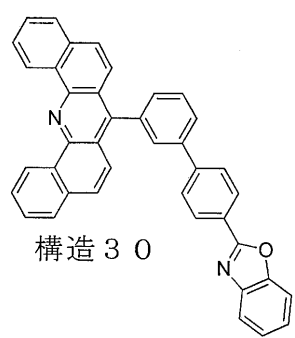
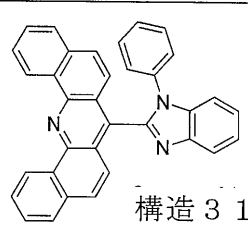
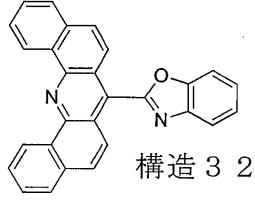
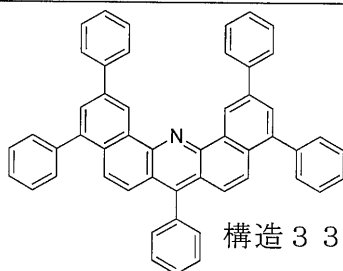
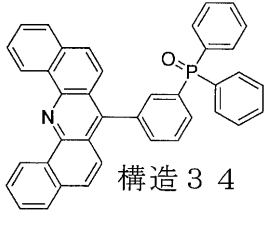
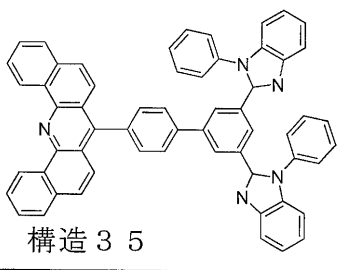
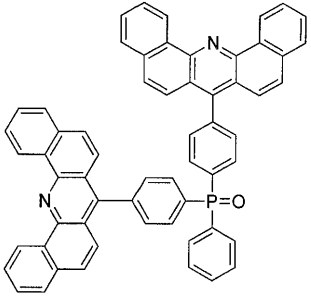
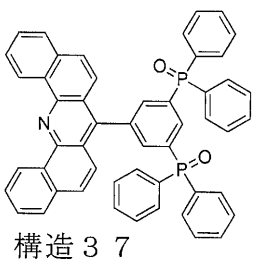
 構造 1 6	 構造 1 7
 構造 1 8	 構造 1 9
 構造 2 0	 構造 2 1
 構造 2 2	 構造 2 3
 構造 2 4	 構造 2 5
 構造 2 6	 構造 2 7

10

20

30

40

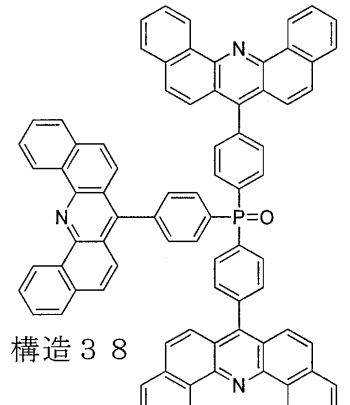
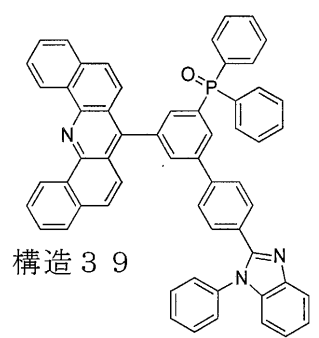
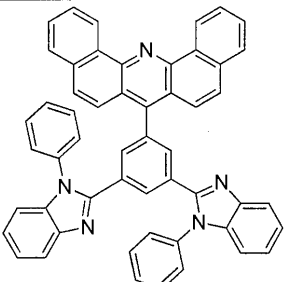
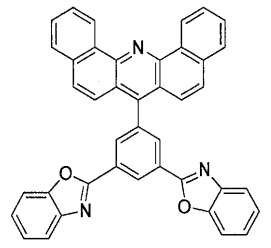
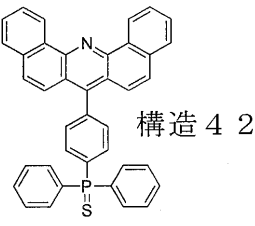
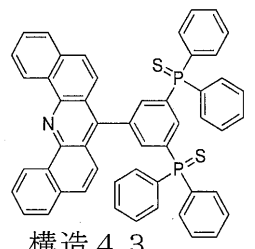
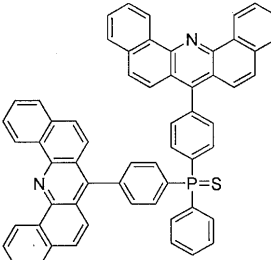
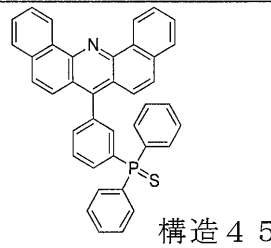
 構造 2 8	 構造 2 9
 構造 3 0	 構造 3 1
 構造 3 2	 構造 3 3
 構造 3 4	 構造 3 5
 構造 3 6	 構造 3 7

10

20

30

40

 構造 38	 構造 39
 構造 40	 構造 41
 構造 42	 構造 43
 構造 44	 構造 45

10

20

30

40

【0107】

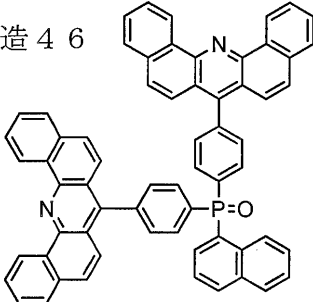
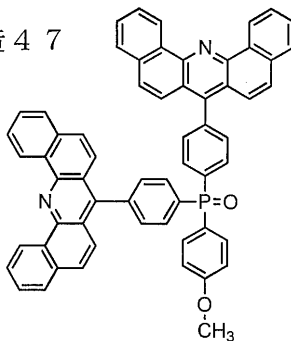
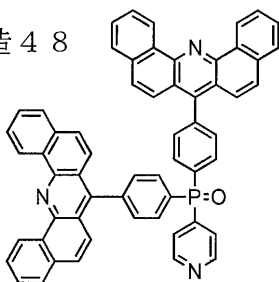
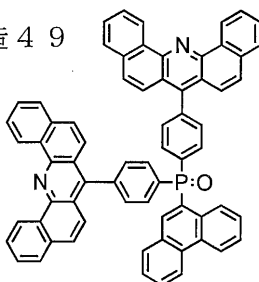
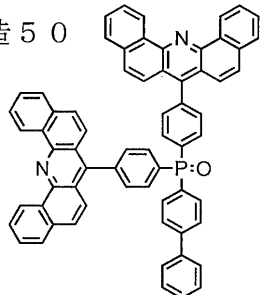
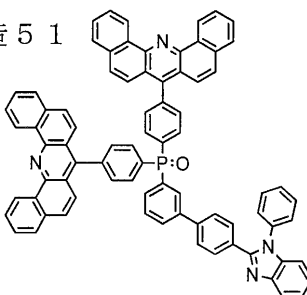
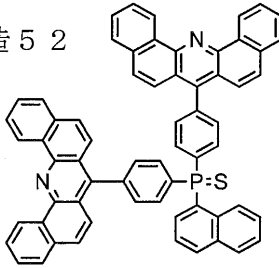
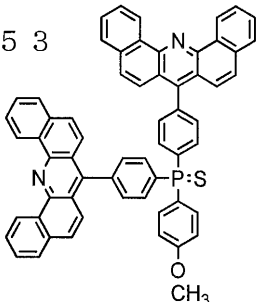
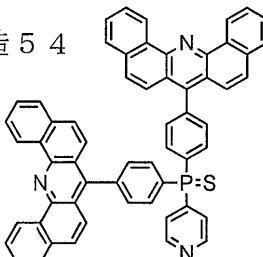
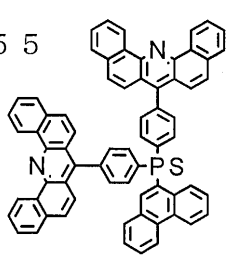
上記の表から分かるように、ArおよびR₅は、異なって置換された、いくつかのC₆-C₂₀アリールまたはC₅-C₂₀ヘテロアリール、あるいは非置換のC₆-C₂₀アリールまたはC₅-C₂₀ヘテロアリールの中から選択され得る。最適な置換基は、例えばBR等のハロゲン、アリール、ピレン、またはCF₃である。

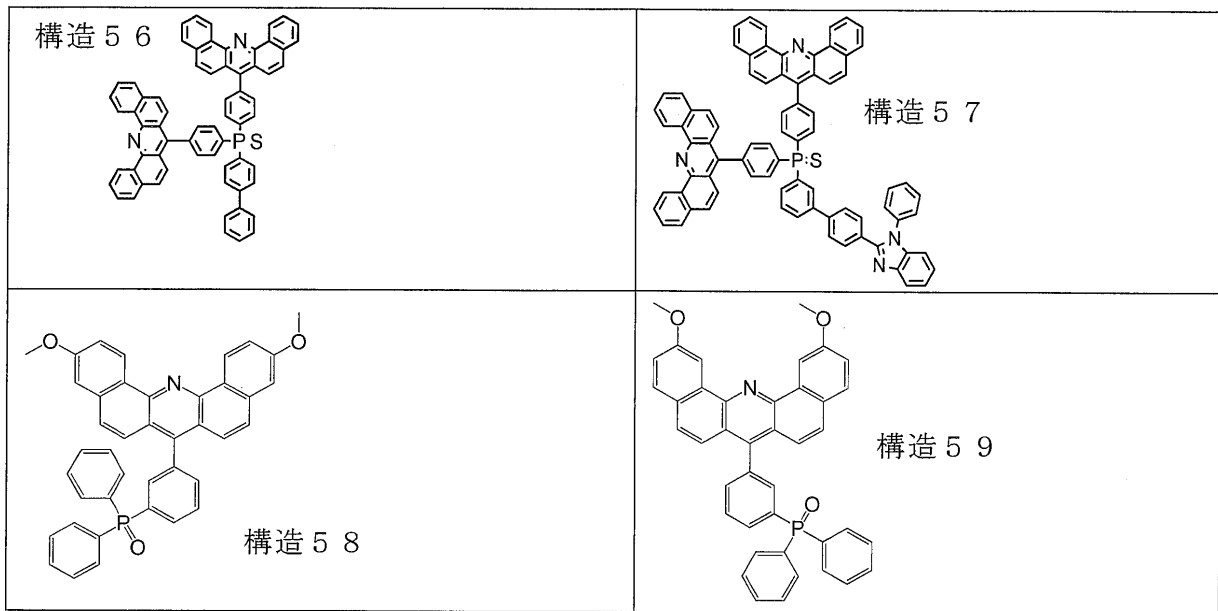
【0108】

表2に示す構造も好適である。

【0109】

【表 2】

構造 4 6		10
構造 4 7		
構造 4 8		20
構造 4 9		
構造 5 0		30
構造 5 1		
構造 5 2		40
構造 5 3		
構造 5 4		50
構造 5 5		



10

20

30

40

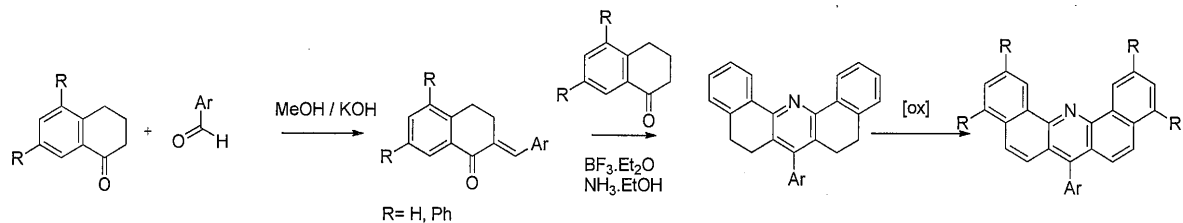
50

【 0 1 1 0 】

(一般的合成方法)

【 0 1 1 1 】

【 化 1 5 】



【 0 1 1 2 】

確かに、上記の一般合成スキームにおける R は、式 (I) に係る R₁ - R₄ を意味する。さらに、上記の一般合成スキームにおける Ar は、式 (I) に係る一部分「 A 3 」を意味すると理解されたい。

【 0 1 1 3 】

R₁ - R₄ は、適当なテトラロン誘導体 (例えば、いずれも市販の材料である、6 - フルオロ - 3, 4 - ジヒドロ - 7 - メトキシ - 1 (2 H) - ナフタレノン、3, 4 - ジヒドロ - 5, 8 - ジメチル - 1 (2 H) - ナフタレノン、6, 7 - ジクロロ - 3, 4 - ジヒドロ - 1 (2 H) - ナフタレノン、3, 4 - ジヒドロ - 6 - ニトロ - 1 (2 H) - ナフタレノン、または 3, 4 - ジヒドロ - 7 - フェニル - 1 (2 H) - ナフタレノン等) を選択することにより、一般合成スキームのステップ 1 および / または 2 で独立して導入される。

【 0 1 1 4 】

(好適な別の材料)

(電気 (レドックス) ドーパントとしてのドナー)

本発明の一形態では、IETL は、強ドナーまたはドナー先駆物質である n 型ドーパントによってドーピングされている。一般的な n 型ドーパントとは：Li または Cs のようなアルカリ金属、あるいは Ba のようなアルカリ土類金属、テトラチアナフタセン、[Ru (terpy) ₂]⁰；ローダミン B；ピロニン B 塩化物；アクリジンオレンジベース；ロイコクリスタルバイオレット；2, 2' - ジイソプロピル - 1, 1', 3, 3' - テトラメチル - 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6', 7, 7' - ドデカヒドロ - 1 H、1' H - 2, 2 - ビベンゾ [d] イミダゾール；4, 4', 5, 5' - テトラシクロヘキシル - 1, 1', 2, 2', 3, 3' - ヘキサメチル - 2, 2', 3, 3' - テト

ラヒドロ - 1 H , 1 ' H - 2 , 2 ' - ビスイミダゾール (N D O P 1) ; 2 , 2 ' - ジイソプロピル - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラキス (4 - メタオキシフェニル) - 1 , 1 ' , 3 , 3 ' - テトラメチル - 2 , 2 ' , 3 , 3 ' - テトラヒドロ - 1 H , 1 ' H - 2 , 2 ' - ビスイミダゾール ; 2 - イソプロピル - 1 , 3 - ジメチル - 2 , 3 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 1 H - 5 , 8 - ジオキサ - 1 , 3 - ジアザ - シクロペンタ [b] - ナフテン ; ビス - [1 , 3 - ジメチル - 2 - イソプロピル - 1 , 2 - ジヒドロ - ベンズイミダゾリル - (2)] ; テトラキス (1 , 3 , 4 , 6 , 7 , 8 - ヘキサヒドロ - 2 H - ピリミド [1 , 2 - a] ピリミジナート) ジタングステン (I I) (W ₂ (h p p) ₄) ; 2 , 2 ' - ジイソプロピル - 4 , 5 - ビス (2 - メトキシフェニル) - 4 ' , 5 ' - ビス (4 - メトキシフェニル) - 1 , 1 ' , 3 , 3 ' - テトラメチル - 2 , 2 ' , 3 , 3 ' - テトラヒドロ - 1 H , 1 ' H - 2 , 2 ' - ビスイミダゾール ; 2 , 2 ' - ジイソプロピル - 4 , 5 - ビス (2 - メトキシフェニル) - 4 ' , 5 ' - ビス (3 - メトキシフェニル) - 1 , 1 ' , 3 , 3 ' - テトラメチル - 2 , 2 ' , 3 , 3 ' - テトラヒドロ - 1 H , 1 ' H - 2 , 2 ' - ビスイミダゾール (例えば、特許公報 U S 2 0 0 5 / 0 0 4 0 3 9 0 、 U S 2 0 0 9 / 0 2 1 2 2 8 0 、 および U S 2 0 0 7 / 0 2 5 2 1 4 0 参照) である。

10

【 0 1 1 5 】

層内の過剰な n 型ドーパントをなくすために、使用したレドックスドーパントまたはその前駆物質の、ドーパされたマトリクスに対するモル比は、通常は 1 : 1 よりも小さい (「 : 」 は、割り算記号と読むことができ、 「 小さい 」 とは、より小さい値を意味する) 。ドーピング率は、 1 : 4 よりも小さいことが好ましく、 1 : 1 0 よりも小さく且つ 1 : 1 0 0 0 0 よりも大きいことがより好ましい。

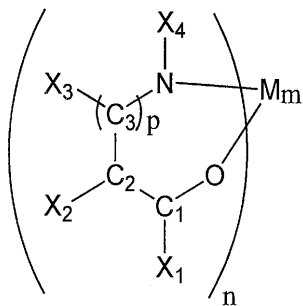
20

【 0 1 1 6 】

あるいは、 I E T L は、金属塩のような炭酸セシウム、リン酸セシウム、または式 (I I I) に係る金属錯塩を有している。

【 0 1 1 7 】

【 化 1 6 】



式 (I I I)

30

p = 0 , 1

M = アルカリ金属, アルカリ土類金属

【 0 1 1 8 】

- 式 (I I I) における C 1 、 C 2 および C 3 は、炭素原子であり、 X 1 ~ X 4 は、 H 、ヘテロ原子、 C 1 - C 2 0 アルキル、 C 4 - C 2 0 分岐鎖アルキル、 C 3 - C 2 0 シクロアルキル、 C 1 - C 2 0 を持つアルケニル、 C 1 - C 2 0 を持つアルキニル、アリール、またはヘテロアリールの中から独立して選択され、

40

- m および n は、錯体に対してニュートラルチャージをもたらすために独立して選択される整数であり、

- X 1 - C 1 - C 2 - X 2 および X 3 - C 3 - N - X 4 は、同時にまたは互いに独立して、融解または非融解の飽和、不飽和、芳香族またはヘテロ芳香族の環系または多環系の一部であり、

p = 0 が好ましく、 X 1 - C 1 - C 2 - X 2 および X 2 - C 2 - N - X 4 は置換または非置換のキノリン構造の一部であることが好ましい。金属錯塩は、リチウムキノレートまた

50

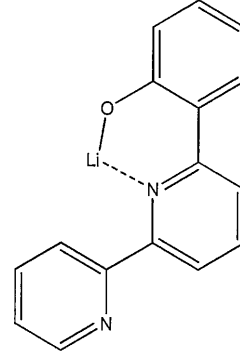
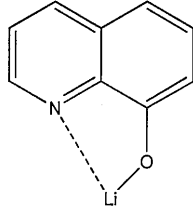
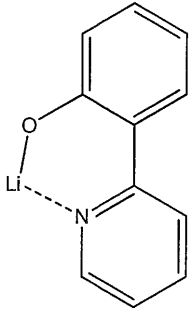
は LiQ として知られている、リチウム 8 - ヒドロキシキノリノレートであることが最も好ましい。

【 0 1 1 9 】

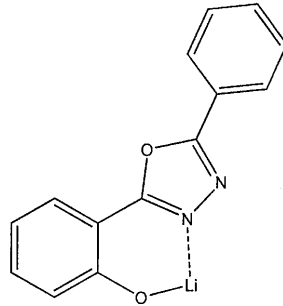
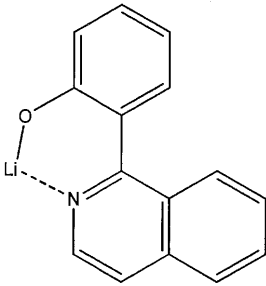
別の電子注入材料は、以下の中から選択されることがさらに好ましい。

【 0 1 2 0 】

【 化 1 7 】



10



20

【 0 1 2 1 】

また、2, 3 - ジフェニル - 5 - ヒドロキシキノキサリノレート リチウム、セシウムキノレート、カリウムキノレート、またはルビジウムキノレートであることも好ましい。このような材料のさらなる情報は、Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) pp. L1253-L1255 ; Liang, Journal of Materials Chemistry v.13, pp. 2922-2926 (2003) ; Pu et al, 10, pp- 228-232, Organic Electronics (2009)に開示されている。

30

【 0 1 2 2 】

金属塩または金属錯塩：層内の I E T M の重量比は、1 : 1 またはそれよりも小さいことが好ましい。

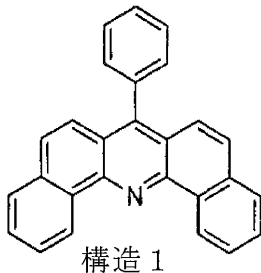
【 実施例 】

【 0 1 2 3 】

〔 実施例 1 〕

【 0 1 2 4 】

【 化 1 8 】



40

【 0 1 2 5 】

の合成。

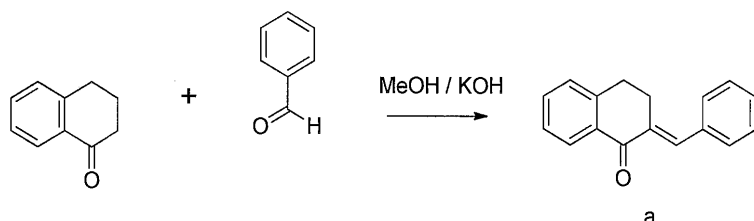
【 0 1 2 6 】

50

第1のステップ：2 - ベンジリデン - 3 , 4 - ジヒドロナフタレン - 1 (2 H) - オン (a) の合成。全ての操作を、市販の溶媒 / 薬品のなおその上の精製なしで、大気中において行った。

【 0 1 2 7 】

【 化 1 9 】



10

【 0 1 2 8 】

250 mL のフラスコを、テトラロン (4 g 、 27.4 mmol) およびベンズアルデヒド (3.88 g 、 36.6 mmol) で満した。これを温かいテトラヒドロフラン (THF 、 15 mL) 中において溶解し、この黄色い溶液に 4 wt % の KOH のメタノール溶液 (125 mL) をゆっくりと加えた。反応物を室温にて、4 日間撹拌した。次いで、溶媒を減圧下で取り除き、残渣を 150 mL の水に注ぎ、ジクロロメタン (DCM) を用いて抽出した。有機抽出物は硫酸マグネシウム塩で乾燥し、ろ過して、溶媒を減圧下で除去することで 4.1 g の白色粉末 (テトラロンに基づく 64 % の論理的収量) を得た。

20

【 0 1 2 9 】

NMR : $^1\text{H NMR}$ (500 MHz , CD_2Cl_2) δ 8.01 (dd , $J = 6.4, 7.6$, 2 H) , 7.71 - 6.92 (m , 8 H) , 3.39 - 2.64 (m , 4 H)

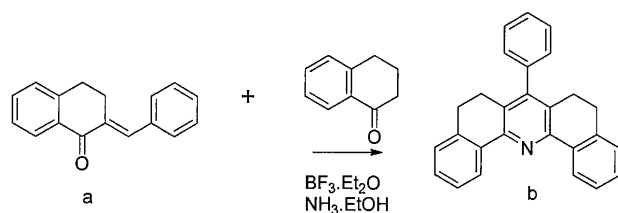
。

【 0 1 3 0 】

第2のステップ：7 - フェニル - 5 , 6 , 8 , 9 - テトラヒドロジベンゾ [c , h] アクリジン (b) の合成。両反応のステップはアルゴン下で行った。

【 0 1 3 1 】

【 化 2 0 】



30

【 0 1 3 2 】

a (2.9 g 、 12.4 mmol) およびテトラロン (1.7 g 、 11.6 mmol) を $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1.8 mL 、 14.2 mmol) と共にフラスコに導入した。混合物を 100 において 4 時間、撹拌し、室温に冷却した。 Et_2O (15 mL) を加え、混合物を更なる時間、撹拌した。沈殿物を濾過し、 Et_2O (15 mL) を用いて洗浄した。次いで、乾燥粉末 (1.9 g) を、0 において、フラスコに、アンモニア - エタノール溶液と共に導入した。混合物を室温において 6 時間撹拌下に置き、固体を濾過し、エタノールを用いて数回洗浄した。1.4 g の白色粉末を得た (収率 34 %) 。

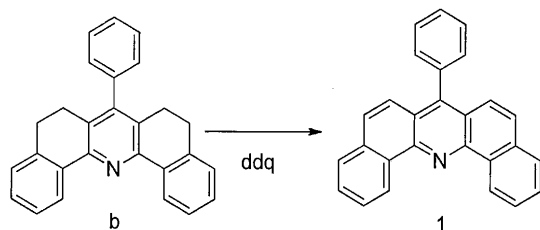
40

【 0 1 3 3 】

第3のステップ：7 - フェニルジベンゾ [c , h] アクリジン (1) の合成。酸化的脱水素化をアルゴン下において乾燥溶媒を用いて行った。

【 0 1 3 4 】

【化 2 1】



【 0 1 3 5】

b (1 . 5 5 g、4 . 3 1 m m o l) を 1 0 0 m L の ジオキサン中に溶解し、2 , 3 - ジクロロ - 5 , 6 - ジシアノベンゾキノン (6 . 8 8 g、3 0 . 3 m m o l) を加えた。混合物をアルゴン下において2日間還流した。反応混合物を室温に冷却し、3 0 0 m L の炭酸ナトリウムの飽和水溶液に注ぎ、6 5 において3 0 分間撹拌した。混合物を室温に冷却し、沈殿物を濾過し、水およびジクロロメタンを用いて洗浄した。収率：1 . 1 g (7 2 %) 。

10

【 0 1 3 6】

$^1\text{H NMR}$ (5 0 0 M H z , CD_2Cl_2) δ 8 . 0 2 - 7 . 9 4 (m , 4 H) , 7 . 8 6 (d d , $J = 1 . 2 , 7 . 8 , 2 \text{ H}$) , 7 . 7 1 (d d d , $J = 5 . 9 , 1 1 . 0 , 2 5 . 9 , 3 \text{ H}$) , 7 . 4 5 (d d , $J = 7 . 3 , 8 . 4 , 4 \text{ H}$) , 7 . 2 0 (d , $J = 8 . 7 , 2 \text{ H}$) , 7 . 0 5 (d d d , $J = 1 . 5 , 7 . 0 , 8 . 6 , 2 \text{ H}$) 。

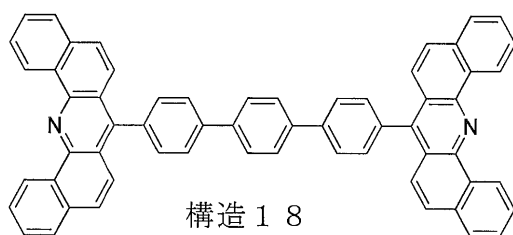
20

【 0 1 3 7】

〔 実施例 2 〕

【 0 1 3 8】

【化 2 2】



30

【 0 1 3 9】

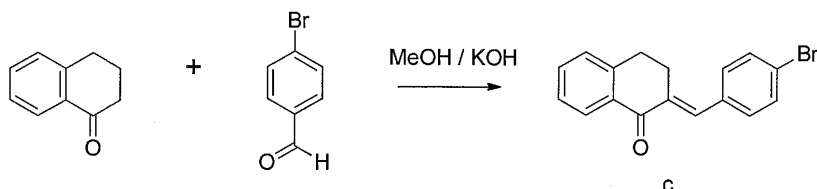
の合成。

【 0 1 4 0】

第 1 のステップ：(E) - 2 - (4 - プロモベンジリデン) - 3 , 4 - ジヒドロナフタレン - 1 (2 H) - オン (c) の合成。全ての操作を、市販の溶媒 / 薬品のなおその上の精製なしで、大気中において行った。

【 0 1 4 1】

【化 2 3】



40

【 0 1 4 2】

2 5 0 m L のフラスコを、テトラロン (3 . 2 2 g、2 2 m m o l) および 4 - プロモベンズアルデヒド (5 . 3 g、2 8 . 6 m m o l) を用いて満たした。これを温かいテトラヒドロフラン (1 2 m L) 中において溶解し、この黄色い溶液に 4 w t % の K O H のメタノール溶液 (1 0 0) をゆっくりと加えた。反応物を 4 日間、室温にて撹拌した。混合

50

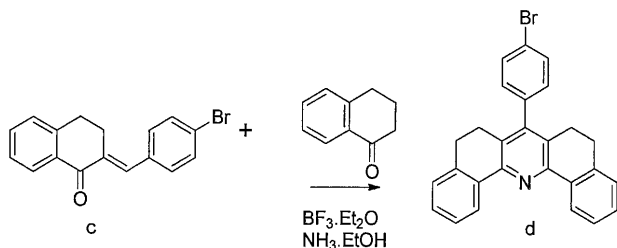
物を濃縮し、およそ 10 % v o l に減少した。残渣を濾過し、メチル - t e r t - ブチルエーテル (M T B E、3 × 50 m L) を用いて洗浄し、乾燥することで淡黄色粉末 (6 . 61 g、96 %) を得た。

【 0 1 4 3 】

第 2 のステップ：7 - (4 - ブロモフェニル) - 5 , 6 , 8 , 9 - テトラヒドロジベンゾ [c , h] アクリジン (d) の合成。両反応ステップはアルゴン下で行った。

【 0 1 4 4 】

【 化 2 4 】



10

【 0 1 4 5 】

c (6 . 54 g、20 . 9 m m o l) およびテトラロン (2 . 93 g、20 . 0 m m o l) を、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (3 m L、23 . 7 m m o l) と共にフラスコに導入した。混合物を 100 において、4 時間、撹拌し、室温に冷却した。 Et_2O (25 m L) を加え、混合物を更なる時間、撹拌した。沈殿物を濾過し、 Et_2O (20 m L) を用いて洗浄した。次に、乾燥粉末 (3 . 8 g) を、0 において、フラスコに、アンモニア - エタノール溶液と共に導入した。混合物を室温において 5 時間撹拌下に置き、固体を濾過し、エタノールを用いて数回洗浄した。

20

【 0 1 4 6 】

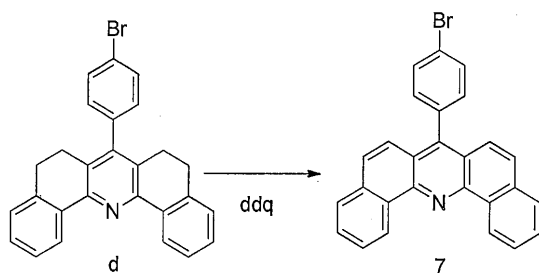
2 . 98 g (収率 34 %) の白色粉末を得た。

【 0 1 4 7 】

第 3 のステップ：7 - (4 - ブロモフェニル) ジベンゾ [c , h] アクリジン (7) 。酸化的脱水素化はアルゴン下で行われた。

【 0 1 4 8 】

【 化 2 5 】



30

【 0 1 4 9 】

d (2 . 98 g、6 . 80 m m o l) を 190 m L のジオキサンに溶解し、2 , 3 - ジクロロ - 5 , 6 - ジシアノベンゾキノン (10 . 9 g、48 m m o l) を加えた。混合物をアルゴン下において 2 日間、還流した。反応混合物を室温に冷却し、600 m L の炭酸ナトリウムの飽和水溶液に注ぎ、65 において 30 分間、撹拌した。混合物を室温に冷却し、沈殿物を濾過し、水およびジクロロメタンを用いて洗浄した。

40

【 0 1 50 】

収量：2 g (68 %) 。 $^1\text{H NMR}$ (500 M H z , CD_2Cl_2) δ (p p m) : 9 . 8 (d , $J = 8 . 0$, 2 H) , 8 . 00 - 7 . 68 (m , 10 H) , 7 . 53 (d , $J = 9 . 2$, 2 H) , 7 . 45 - 7 . 34 (m , 2 H) 。

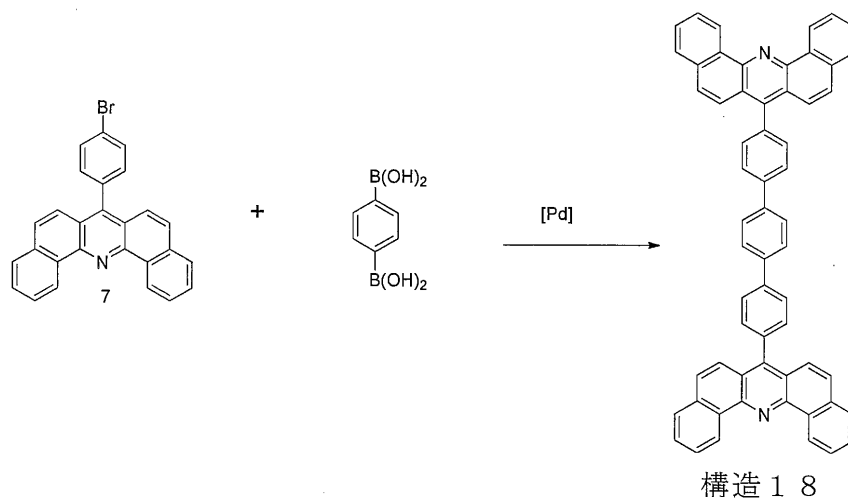
【 0 1 51 】

50

第4のステップ：4,4''-ビス(ジベンゾ[c,h]アクリジン-7-イル)-1,1':4',1''-テルフェニル(18)の合成。Pd触媒反応を、市販の溶媒/薬品のなおその上の精製なしで、アルゴン下において行った。

【0152】

【化26】



10

【0153】

20

(7) (700 mg、1.61 mmol)、1,4-フェニレンジボロン酸 (146 mg、0.88 mmol)、パラジウムテトラキストリフェニルホスフィン (186 mg、0.16 mmol) および炭酸カリウム (1.34 g、9.66 mmol) を、17 mL のトルエン、8.8 mL のエタノールおよび2.6 mL の蒸留水と共にフラスコに導入した。この混合物を、濾過する前に80℃において24時間攪拌した。次に、乾燥する前に、固体をヘキサン、水および数 mL のクロロホルムを用いて洗浄した。

【0154】

収率：200 mg (20%)。

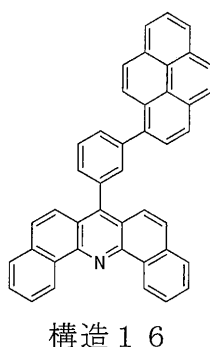
【0155】

〔実施例3〕

30

【0156】

【化27】



40

【0157】

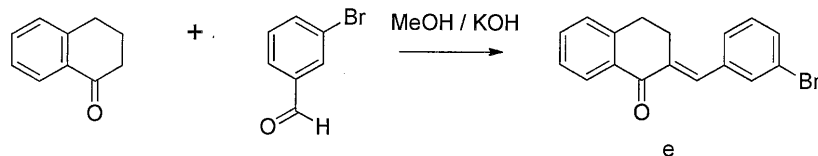
の合成。

【0158】

第1のステップ：(E)-2-(3-ブロモベンジリデン)-3,4-ジヒドロナフタレン-1(2H)-オン(e)。全ての操作を、市販の溶媒/薬品のなおその上の精製なしで、大気中において行った。

【0159】

【化 2 8】



【0 1 6 0】

250 mL のフラスコをテトラロン (5.2 g、35.6 mmol) および 3 - プロモベンズアルデヒド (8.51 g、56 mmol) を用いて満たした。これを温かいテトラヒドロフラン (20 mL) に溶解し、この黄色い溶液に 4 wt % の KOH のメタノール溶液 (160 mL) をゆっくりと加えた。反応物を 4 日間室温において攪拌した。混合物を濃縮し、およそ 10 % vol に減少させた。残渣を濾過し、MTBE (3 × 50 mL) を用いて洗浄し、乾燥することで淡黄色粉末 (10.3 g、92 %) を得た。

10

【0 1 6 1】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.01 (dd, $J = 6.4, 7.6$ Hz, 2H), 7.71 - 6.92 (m, 8H), 3.39 - 2.64 (m, 4H)。

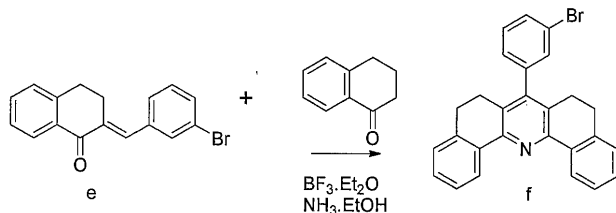
【0 1 6 2】

第 2 のステップ：7 - (3 - プロモフェニル) - 5, 6, 8, 9 - テトラヒドロジベンゾ [c, h] アクリジン (f) の合成。両反応ステップは、アルゴン下において行った。

20

【0 1 6 3】

【化 2 9】



【0 1 6 4】

e (10.2 g、32.6 mmol) およびテトラロン (4.52 g、30.9 mmol) を、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (4.7 mL、37.1 mmol) と共にフラスコに導入した。混合物を、100 °において 4 時間攪拌し、室温に冷却した。 Et_2O (70 mL) を加え、混合物を更なる時間攪拌した。沈殿物を濾過し、 Et_2O (20 mL) を用いて洗浄した。次に、乾燥粉末 (5.6 g) を、0 °においてアンモニア - エタノール溶液と共にフラスコに導入した。混合物は室温において 5 時間、攪拌下に置かれ、固体を濾過し、エタノールを用いて数回洗浄した。

30

【0 1 6 5】

4.5 g (収率 33 %) の白色粉末を得た。

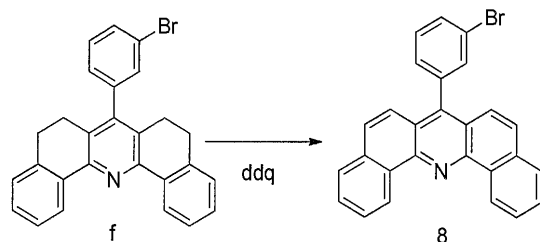
【0 1 6 6】

第 3 のステップ：7 - (3 - プロモフェニル) ジベンゾ [c, h] アクリジン (8)。酸化的脱水素化をアルゴン下において乾燥溶媒を用いて行った。

40

【0 1 6 7】

【化 3 0】



【 0 1 6 8】

10

f (4.49 g、10.2 mmol) を 220 mL のジオキサンに溶解し、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン (14.3 g、63 mmol) を加えた。混合物をアルゴン下において2日間還流した。次に、反応の混合物を室温に冷却し、700 mL の炭酸ナトリウムの飽和水溶液に注ぎ、65 において30分間撹拌した。次に、混合物を室温に冷却し、沈殿物を濾過し、水およびジクロロメタンを用いて洗浄した。

【 0 1 6 9】

収量：3.3 g (74%)。

【 0 1 7 0】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 9.80 (d, $J = 8.1$, 2H), 8.01 - 7.63 (m, 11H), 7.61 - 7.40 (m, 4H)。

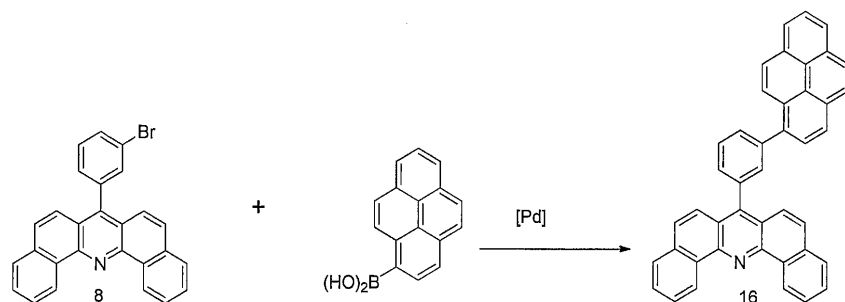
20

【 0 1 7 1】

第4のステップ：7-(3-(ピレン-1-イル)フェニル)ジベンゾ[c,h]アクリジン(16)の合成。Pd触媒反応をアルゴン下において行った。

【 0 1 7 2】

【化 3 1】



30

【 0 1 7 3】

(8) (700 mg、1.61 mmol)、ピレン-1-イルボロン酸 (434 mg、1.76 mmol)、パラジウムテトラキストリフェニルホスフィン (186 mg、0.16 mmol) および炭酸カリウム (1.34 g、9.66 mmol) を、17 mL のトルエン、8.8 mL のエタノールおよび2.6 mL の蒸留水と共にフラスコに導入した。混合物を80 において、24時間、濾過される前に撹拌された。次に、乾燥する前に、

40

【 0 1 7 4】

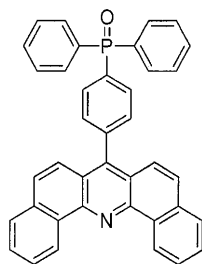
収率：392 mg (44%)。

【 0 1 7 5】

〔実施例 4〕

【 0 1 7 6】

【化 3 2】



構造 2 3

10

【0 1 7 7】

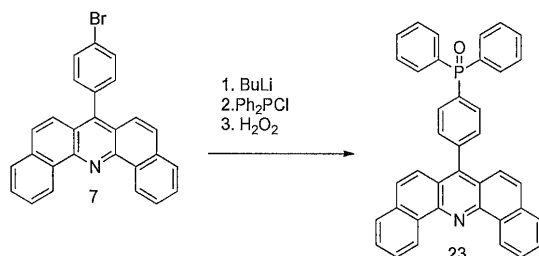
の合成。

【0 1 7 8】

第 4 のステップ：（4 - （ジベンゾ [c , h] アクリジン - 7 - イル）フェニル）ジフェニルホスフィンオキシド（23）の合成。ブチルリチウムおよびクロロジフェニルホスフィンを用いた反応をアルゴン下において乾燥溶媒を用いて行った。

【0 1 7 9】

【化 3 3】



20

【0 1 8 0】

（7）（2.84 g、5.11 mmol）を 40 mL の THF 中に溶解した。溶液を -78 に冷却し、n-BuLi（2.5 mol/L、3.5 mL、8.68 mmol）を滴状で 20 分以内に加え、次に、その温度で 1 時間撹拌した。次に、温度を -50 まで上昇し、クロロジフェニルホスフィン（1.13 g、5.11 mmol）を加え、混合物を終夜、室温において撹拌した。次に、反応をメタノール（25 mL）によって失活させ、溶媒を蒸発させた。残渣を 40 mL のジクロロメタンに溶解し、次に、8 mL の H₂O₂ 水溶液（30% aq. 溶液 w/w）を加え、終夜撹拌した。次に、反応の混合物を、数回、50 mL の食塩水を用いて洗浄し、有機相を乾燥し、蒸発させた。粗生成物をカラム・クロマトグラフィ（SiO₂、ジクロロメタン、次に、DCM/MeOH 97:3）によって精製した。真空蒸発によって得られた泡沫状の生成物得を、次に 200 mL の MTBE を用いて洗浄した。

30

【0 1 8 1】

収率：1.6 g（43%）。

40

【0 1 8 2】

HPLC：>97%。

【0 1 8 3】

NMR：³¹P NMR（CDCl₃，121.5 MHz）：δ（ppm）：29（m）。
¹H-NMR（500 MHz，CD₂Cl₂）δ（ppm）：9.79（d，8.06 Hz，2H），7.86（m，10 Hz），7.75（m，2 Hz），7.69（d，9.20 Hz，2H），7.58（m，8 Hz），7.44（d，9.18 Hz，2H）。

【0 1 8 4】

構造 4 2 の合成。

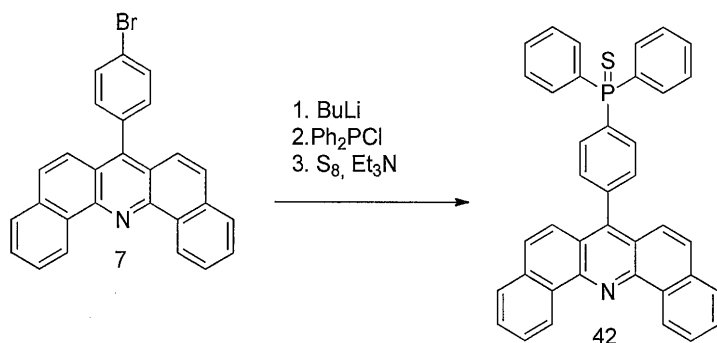
【0 1 8 5】

50

第4のステップ：(4-(ジベンゾ[c,h]アクリジン-7-イル)フェニル)ジフェニルホスフィンサルファイド(42)の合成。その反応はアルゴン下で行われた。

【0186】

【化34】



10

【0187】

(7)(3g、6.9mmol)を40mLのTHF中に溶解した。溶液を-78℃まで冷却し、n-BuLi(2.5mol/L、4.15mL、10.35mmol)を滴状で20分以内に加え、反応の混合物を、その温度で1時間撹拌した。次に、温度を-50℃まで上昇し、クロロジフェニルホスフィン(1.13g、5.11mmol)を加え、混合物を終夜、室温において撹拌した。次に、硫黄元素を3滴のトリエチルアミンと共に、反応の混合物に加えた。懸濁液を週末中(48時間)室温において撹拌した。次に、粗生成物にクロマトグラフィーを行った。

20

【0188】

収率：1.6g。

【0189】

NMR：³¹P NMR(CDCl₃, 121.5MHz)：δ(ppm)：29(M)，DSCピークから融点339℃。

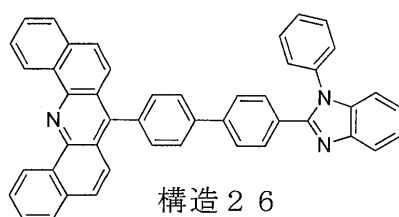
【0190】

〔実施例5〕

【0191】

30

【化35】



構造 26

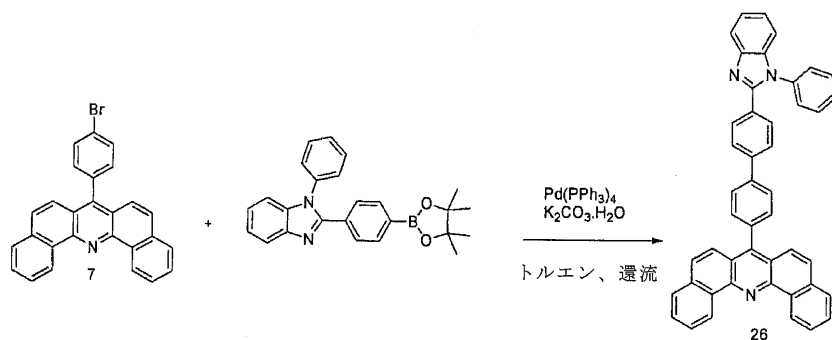
【0192】

第4のステップ：7-(4'-(1-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)ジベンゾ[c,h]アクリジン(26)の合成。そのPd触媒凝縮をアルゴン下において行った。

40

【0193】

【化 3 6】



10

【0194】

(7) (2.1 g、4.8 mmol)、1-フェニル-2-(4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)-1H-ベンゾ[d]イミダゾール (3.8 mg、9.6 mmol)、パラジウムテトラキストリフェニルホスフィン (830 mg) および 1 M の炭酸カリウム水溶液 17 mL を 35 mL の脱気したトルエンと共にフラスコに導入した。この混合物を 80 °C において 36 時間攪拌し、室温に冷却してろ過した。次に、得られた固体を 600 mL の DCM に溶解し、セライトパッド上に濾過した。揮発物はロータリーエバポレーションによって取り除き、次に、固体の残渣を終夜、真空オーブンにおいて乾燥した。

20

【0195】

収率：1.2 g (40%)。

【0196】

HPLC 純度 > 98%。¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) : 9.82 (d, 8.16 Hz, 2H), 7.85 (d, 7.60 Hz, 2H), 7.88 (m, 5h), 7.79 (m, 2H), 7.76 (s, 4h), 7.74 (s, 1H), 7.63 (d, 9.2 Hz, 2H), 7.59 (m, 3H), 7.56 (m, 1H), 7.43 (dd, 3.13 Hz, 5.32 Hz, 2H), 7.36 (m, 1H), 7.29 (dt, 3.01 Hz, 3.01 Hz, 7.35 Hz, 2H)。

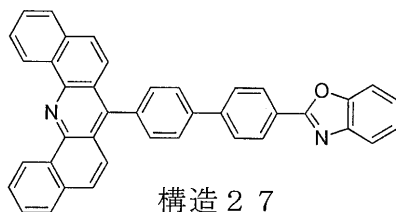
【0197】

30

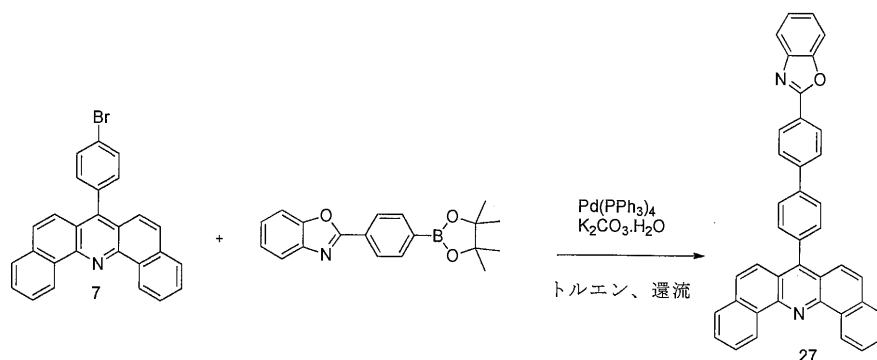
【実施例 6】

【0198】

【化 3 7】



40



【0199】

50

(7) (3 g、6.9 mmol)、1-フェニル-2-(4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオクキボロラン-2-イル)フェニル)-1H-ベンゾ[d]イミダゾール(3.3 mg、10.36 mmol)、パラジウムテトラキストリフェニルホスフィン(1.2 g)および1 Mの炭酸カリウム水溶液30 mLを100 mLのトルエンと共にフラスコに導入した。この混合物を95 において48時間攪拌し、室温に冷却し、濾紙を用いて濾過し、トルエンを用いて得られた灰色の固体を洗浄した。次に、固体を、500 mLの温かいキシレンに分散(150 のバスにおいて)し、セライトパッドを通して懸濁液を温かく濾過し、揮発物をロータリーエバポレーションによって取り除いた。次に、得られた固体を真空オープンにおいて乾燥した。収率：2.4 g(65%)。

【0200】

HPLC純度：>98%。

【0201】

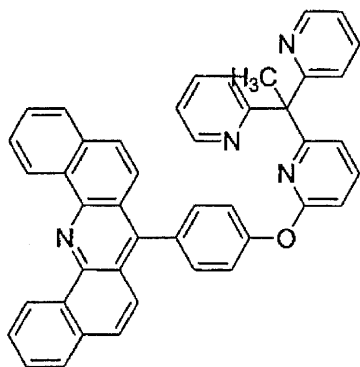
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 9.83 (d, 8.29 Hz, 2H), 8.42 (d, 8.27 Hz, 2H), 7.94 (d, 8.16 Hz, 2H), 7.91 (d, 7.64 Hz, 1H), 7.85 (t, 7.38 Hz, 7.38 Hz, 1H), 7.81 (d, 9 Hz, 1H), 7.76 (t, 7.02 Hz, 2H), 7.71 (d, 9.28 Hz, 1H), 7.61 (dd, 4.02 Hz, 8.63 Hz, 2H), 7.38 (dd, 3.21 Hz, 5.93 Hz, 2H)。

【0202】

〔実施例7〕

【0203】

【化38】



構造 28

【0204】

の合成。

【0205】

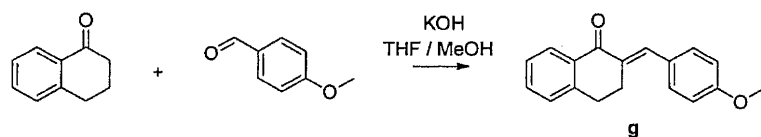
第1のステップ：(E)-2-(4-メトキシベンジリデン)-3,4-ジヒドロナフタレン-1(2H)-オン(g)の合成。

【0206】

全ての操作を、市販の溶媒/薬品のなおその上の精製なしで大気中において行った。

【0207】

【化39】



【0208】

p-メトキシベンズアルデヒド(10.00 g、73.4 mmol、1.3 eq)および1-テトラロン(8.24 g、56.4 mmol、1 eq)の混合物をTHF(30 m

10

20

30

40

50

L) に溶解し、水酸化カリウム (4% 溶液 w/w、250 mL、7.9 g の KOH、141 mmol、2.5 eq) のメタノール溶液を15分間にわたって、滴状にて攪拌された混合物に加えた。次に、攪拌を大気温度で3日間持続し、形成された沈殿物を濾過によって分離し、MTBEを用いて洗浄することに精製した。真空での乾燥後、黄白色の固体 (8.57 g、収率60%、GC-MS純度99%) を得た。濾液は、その体積の4分の1に減らされ、第二の分級物 (3.7 g、収率26%、GC-MS純度100%) を濾過の後に分離することができ、少量のメタノールおよび多量のMTBEを用いて洗浄することができた。全収率は86%であり、生成物は次のステップにおいて、なおその上の精製なしで直接使用した。

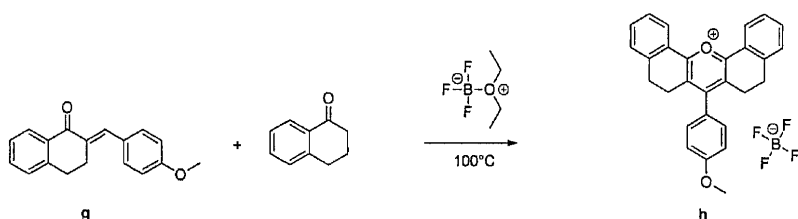
【0209】

10

第2のステップ：7-(4-メトキシフェニル)-5,6,8,9-テトラヒドロベンゾ[c,h]キサンチン-14-イウムテトラフルオロボレート(h)の合成。反応はアルゴン下において行った。

【0210】

【化40】



20

【0211】

不活性アルゴン雰囲気下において(ジエチルオキシニオ)トリフルオロボレート(7.83 g、7.0 mL、55.2 mmol、1.2 eq)を、攪拌された(E)-2-(4-メトキシベンジリデン)-3,4-ジヒドロナフタレン-1(2H)-オン(12.20 g、46.2 mmol、1 eq)および1-テトラロン(6.73 g、46.0 mmol、1 eq)の混合物に、滴状にて加えた。添加の完了後、混合物を100において5時間半加熱し、次に、室温に冷却した。ジエチルエーテル(50 mL)を加え、(30分間にわたる攪拌後)、固体の生成物を濾過によって分離し、ジエチルエーテルを用いた洗浄によって精製した。真空での乾燥後、黄土色の固体を得た。生成物を、次のステップにおいてなおその上の精製なしで使用した。

30

【0212】

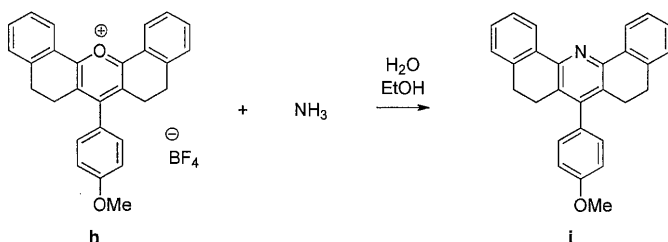
収率：6.66 g (30%)。

【0213】

第3のステップ：7-(4-メトキシフェニル)-5,6,8,9-テトラヒドロベンゾ[c,h]アクリジン(i)の合成。全ての操作を、市販の溶媒/薬品のなおその上の精製なしで大気中において行った。

【0214】

【化41】



40

【0215】

h (6.63 g、13.9 mmol、1 eq) を、エタノール (175 mL、1% のメチルエチルケトンを用いて変質した) に懸濁した。強力な攪拌下において、アンモニア溶

50

液（32%水溶液、18.3gの NH_3 、1.075mol、77eq）を滴状にて加え、混合物を室温において17時間半撹拌し、薄紫色の懸濁液を得た。生成物を濾過によって分離し、エタノール（250mL）を用いた継続的な洗浄によって精製した。薄紫色の固体（収率91%）を得ることができた。生成物は、次のステップにおいてなおその上の精製なしで直接使用した。

【0216】

収率：4.93g（91%）。

【0217】

HPLC：91%（および5%の構造異性体）。

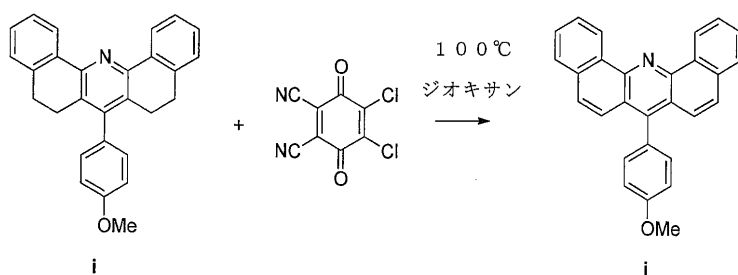
【0218】

10

第4のステップ：7-（4-メトキシフェニル）ジベンゾ[*c*, *h*]アクリジン（*j*）の合成。酸化的脱水素化をアルゴン下において行った。

【0219】

【化42】



20

【0220】

不活性アルゴンにおいて、*i*（4.93g、12.7mmol、1eq）を80における強力な撹拌下においてabs. 1, 4-ジオキサン（300mL、ナトリウムを経て乾燥した）中に溶解した。2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-p-ベンゾキノン（DDQ、17.25g、76mmol、6eq）を5分間にわたって分けて加え、DDQの容器はabs. ジオキサン（20mL）を用いて洗い流した。略黒色の混合物を80において2日間、不活性雰囲気を維持しながら撹拌した。室温に冷却した後、反応の混合物を500mLの炭酸ナトリウムの飽和水溶液に慎重に加え、反応容器を、飽和 Na_2CO_3 溶液（250mL）および水（200mL）を用いて洗い流した。混合物を65において75分間撹拌した後、沈殿物が沈下するように置き、固体の生成物を濾過によって分離し、水（全体で約1000mL）中において複数のスラリー化することにより精製した。真空で、40において終夜、粗生成物を乾燥した後、固体をジクロロメタン（20mL）中に懸濁化し、45分間撹拌し、濾過によって分離し、DCM（2×20mL）を用いて洗浄し、終夜乾燥した。3.53gの黄土色の固体（収率72%）が99.5%のHPLC純度で得られた。

30

【0221】

物質のさらなる精製は、真空勾配昇華によって可能であった（最初の量：1.00g、昇華の収率：67%）。

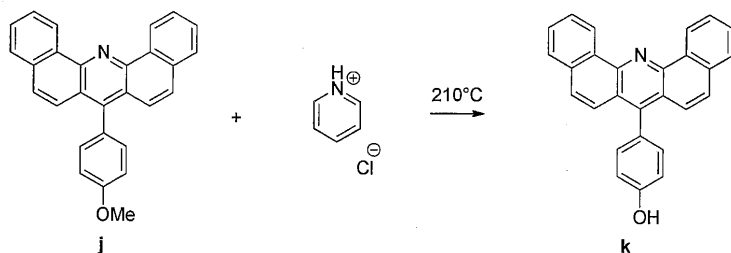
40

【0222】

第5のステップ：4-（ジベンゾ[*c*, *h*]アクリジン-7-イル）フェノール（*k*）の合成。脱メチル反応をアルゴン下において行った。

【0223】

【化 4 3】



【 0 2 2 4】

10

圧力容器において、J (1 . 0 0 g、2 . 6 m m o l、1 e q) およびピリジニウム塩酸塩 (1 . 7 5 g、1 5 . 1 m m o l、5 . 8 e q) の混合物を不活性雰囲気下で 2 1 0 に加熱し、この温度で 3 日間にわたって強力に攪拌した。混合物は室温に冷却するように置いた。固化した融解物をクロロホルム (5 0 m L) および水に溶解し、超音波槽中において 5 分間処理した。層 (layer) を分離し、クロロホルム (3 × 5 0 m L) を用いて水溶性の層 (layer) を抽出した。その後、混ぜ合わせた有機層を重炭酸ナトリウムの飽和水溶液 (5 × 5 0 m L)、続いて、水 (3 × 5 0 m L) を用いて洗浄し、そして硫酸マグネシウムを経て乾燥した。4 0 における溶媒の蒸発によって、灰色がかったバラ色の固体がもたらされた。生成物は、次のステップにおいてなおその上の精製なしで直接使用した。

20

【 0 2 2 5】

収率：8 1 0 m g (8 4 %)。

【 0 2 2 6】

H P L C：9 8 %。

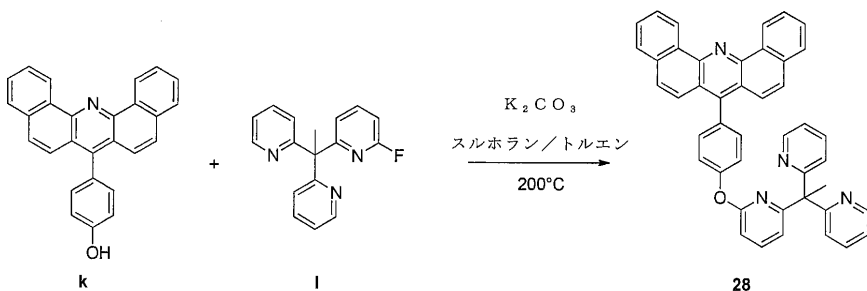
【 0 2 2 7】

第 6 のステップ：7 - (4 - ((6 - (1 , 1 - ジ (ピリジン - 2 - イル) エチル) ピリジン - 2 - イル) オキシ) フェニル) ジベンゾ - [c , h] アクリジン (2 8) の合成。縮合反応はアルゴン下において行った。

【 0 2 2 8】

【化 4 4】

30



【 0 2 2 9】

40

不活性アルゴン下において、k (7 0 0 m g、1 . 9 m m o l、1 e q)、炭酸カリウム (1 . 3 1 g、9 . 5 m m o l、5 e q) および l (5 3 1 m g、1 . 9 m m o l、1 e q) の混合物を圧力容器の中に収めた。当該容器を密閉し、混合物を強力な攪拌下において 2 0 0 に加熱した。この温度で 5 日間、反応させた後、混合物を冷却するように置き、次に、氷 / 水 (3 0 0 m L) の中に注いだ。水 (2 × 5 0 m L) を用いて圧力容器を洗い流し、ジクロロメタン (3 × 1 0 0 m L) を用いて有機層がほとんど無色にとどまるまで溶液を抽出した。その後、混合した有機層は、水 (3 × 5 0 0 m L) に続き、2 N の塩酸水溶液 (2 × 1 0 0 m L) および再び水 (3 0 0 m L) を用いて洗浄した。硫酸マグネシウムを経て乾燥した後、溶媒を真空、4 0 において除去した。水 (1 0 0 0 m L) の添加により残りの溶液から生成物を析出させ、1 0 分間にわたり攪拌し、濾過により分

50

離し、水（500 mL）を用いて洗浄し、終夜、40℃において真空のドライ・ボックスにおいて乾燥した。黄土色の固体（0.94 g、収率78%、HPLC純度99.2%）を得た。

【0230】

勾配昇華（最初の量：0.93 g、昇華の収率：43%）によって物質のさらなる精製を実施した。

【0231】

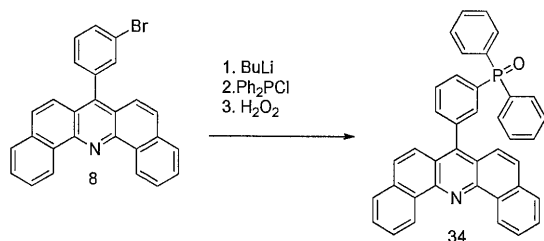
（構造34の合成）

第4のステップ：（3-（ジベンゾ[*c*, *h*]アクリジン-7-イル）フェニル）ジフェニルホスフィンオキシド（34）の合成。ブチルリチウムおよびクロロジフェニルホスフィンを用いた反応をアルゴン下において行った。

10

【0232】

【化45】



20

【0233】

（8）（4.06 g、9.35 mmol）を60 mLのTHF中に溶解した。溶液を-78℃に冷却し、*n*-BuLiを25分以内（2.5 mol/L、5.6 mL、14.0 mmol）に滴状にて加え、反応の混合物をその温度で0.5時間撹拌した。次に、温度を-50℃に上昇し、クロロジフェニルホスフィン（2.17 g、9.82 mmol）を加えた。混合物を終夜、室温において撹拌した。次に、メタノール（30 mL）を用いて反応を失活させ、溶媒を蒸発させた。残渣を50 mLのDCMに溶解し、次に、8 mLのH₂O₂水溶液（30質量%）を加え、24時間撹拌した。次に、反応の混合物を50 mLの食塩水および2×50 mLの水を用いて洗浄し、有機相を乾燥し、蒸発させた。粗生成物をカラム・クロマトグラフィ（SiO₂、DCM、それからDCM/MeOH 99:1）を経て精製した。次に、40 mLのアセトニトリルを用いて、得られた泡沫状の生成物を洗浄した。

30

【0234】

収率：3.1 g（60%）。黄白色の固体。

【0235】

NMR：³¹P NMR（CDCl₃，121.5 MHz）：δ（ppm）：27（m）。¹H NMR（500 MHz，CD₂Cl₂）δ（ppm）：9.78（d，8.03 Hz，2H），7.95（m，3H），7.85（m，2H），7.76（m，1.1H），7.57（ddd，1.39 Hz，9.84 Hz，7.24 Hz，2H），7.50（m，6H）。

40

【0236】

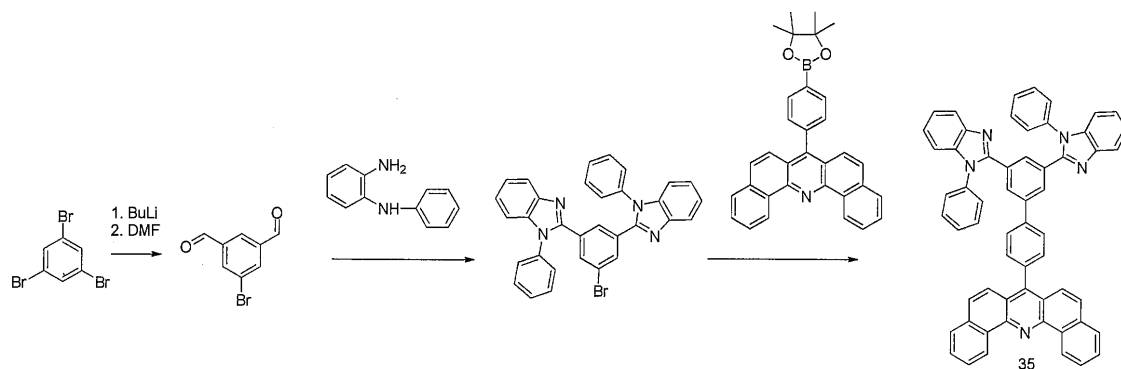
融点250℃（DSCピークより）。

【0237】

（構造35の合成）

【0238】

【化 4 6】



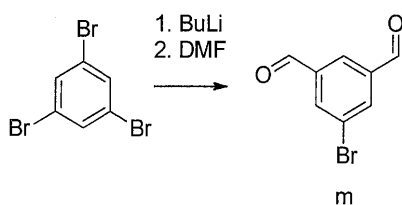
10

【 0 2 3 9】

第 1 のステップ：5 - ブロモイソフタルアルデヒド (m) の合成。

【 0 2 4 0】

【化 4 7】



20

【 0 2 4 1】

トリブロモベンゼン (11 . 25 g、35 . 7 mmol) をアルゴン下において 380 mL のジエチルエーテルに溶解し、次に、100 mL の t - BuLi (100 mL、1 . 6 mol / L) を - 78 °C においてゆっくりと加えた。溶液を - 78 °C で 2 時間攪拌し、8 . 5 mL のジメチルホルムアミド (DMF) を滴状にて加えた。次に、溶液を、室温にまで温め、更に 2 時間攪拌した。反応を水によって失活させ、ジエチルエーテルを用いて生成物を抽出し、溶媒を蒸発させた。8 g の粗生成物が得られ、クロマトグラフィーを行った。

【 0 2 4 2】

収率：4 . 6 g (60 %)。

30

【 0 2 4 3】

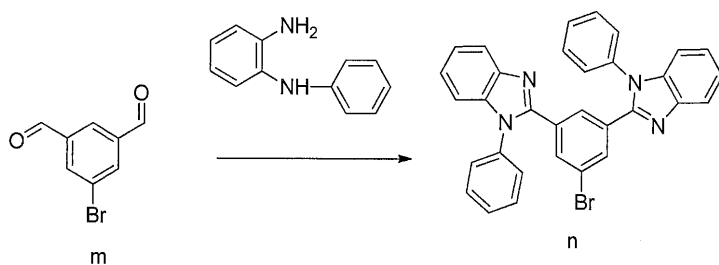
GC / MS 純度：100 %。

【 0 2 4 4】

第 2 のステップ：2 , 2' - (5 - ブロモ - 1 , 3 - フェニレン) ビス (1 - フェニル - 1 H - ベンゾ [d] イミダゾール) (n) の合成。

【 0 2 4 5】

【化 4 8】



40

【 0 2 4 6】

3 g の 5 - ブロモイソフタルアルデヒド (m) および 5 . 2 g のフェニレンジアミンをアルゴン下において 25 mL のトルエンおよび 270 mL の酢酸に溶解した。溶液を 72 時間、110 °C において攪拌した。反応の混合物を蒸発させ、8 mL の MTBE を用いて

50

処理し、濾過した。

【0247】

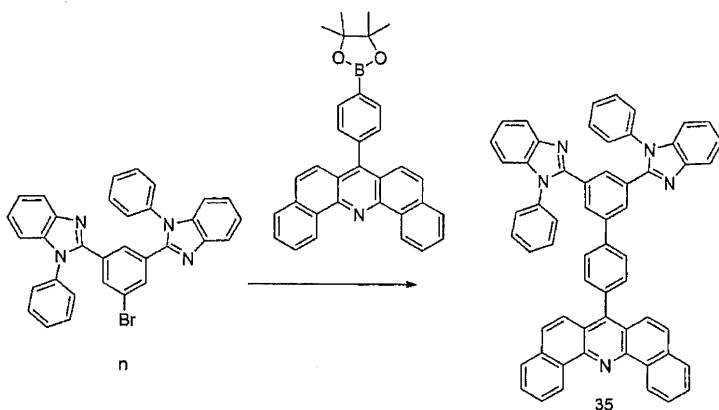
収率：2 g (27%)、HPLC 純度 97.5%。

【0248】

第3のステップ：7-(3',5'-ビス(1-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール-2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)ジベンゾ[c,h]アクリジン(35)。

【0249】

【化49】



10

20

【0250】

2.5 g の n、3.3 g の 7-(4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)ジベンゾ[c,h]-アクリジン、800 mg のパラジウムテトラキストリフェニルホスフィンアルゴン下において50 mLのトルエンに懸濁し、20 mLの1 Mの炭酸カリウム水溶液を加えた。反応の混合物を48時間、95 °において撹拌した。

【0251】

次に、反応の混合物を濾過し、得られた固体を500 mLのクロロホルム中において撹拌し、セライトパッドを通して濾過し、濾液を蒸発させた。

30

【0252】

収率：1.45 g (45%)、HPLC 純度 98%。

【0253】

DSC ピークより融点 341 °。

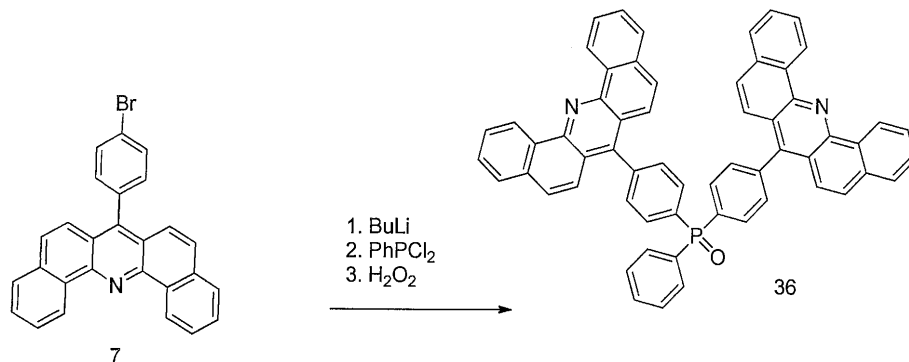
【0254】

(構造36の合成)

第4のステップ：ビス(4-(ジベンゾ[c,h]アクリジン-7-イル)フェニル)ホスフィンオキシド(36)の合成。

【0255】

【化50】



40

50

【0256】

(7) (5.0 g、11.5 mmol) を 65 mL の THF 中に溶解した。溶液を -78 に冷却し、*n*-BuLi (2.5 mol/L、6.8 mL、17.2 mmol) を 20 分以内に滴状にて加え、反応の混合物をその温度で 30 分間撹拌した。次に、温度を -50 にまで昇温させ、ジクロロ(フェニル)ホスフィン(0.78 mL、1.02 g、5.75 mmol) を加え、混合物を終夜、室温において撹拌した。次に、50 mL のメタノールを用いて反応を失活させ、溶媒を蒸発させた。残渣を 85 mL の DCM に溶解し、20 mL の H₂O₂ 水溶液(30 質量%) を加え、混合物を 3 日間、室温において撹拌した。次に、反応の混合物を 50 mL の食塩水および 2 × 25 mL の水を用いて洗浄し、有機相を乾燥し、蒸発させた。粗生成物は、カラム・クロマトグラフィ(SiO₂、DCM、それから DCM/MeOH 99.6 : 0.4) を経て精製した。次に、20 mL のアセトニトリルを用いて、得られた泡沫状の固体を 2 回洗浄した。1.9 g の淡いオレンジ色の固体を得た(収率 40%、HPLC 純度 96.0%)。

10

【0257】

勾配昇華(最初の量: 1.92 g、昇華の収率: 77%、DSC ピークより融点 364)によって物質のさらなる精製を実施した。

【0258】

NMR: ³¹P NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ (ppm): 29.2 (m). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.82 (d, 8.13 Hz, 2H), 8.09 (dd, 8.12 Hz, 11.81 Hz, 2H), 8.00 (m, 1H), 7.90 (d, 7.68 Hz, 2H), 7.85 (m, 2H), 7.72 (m, 7H), 7.51 (d, 9.18 Hz, 2H)。

20

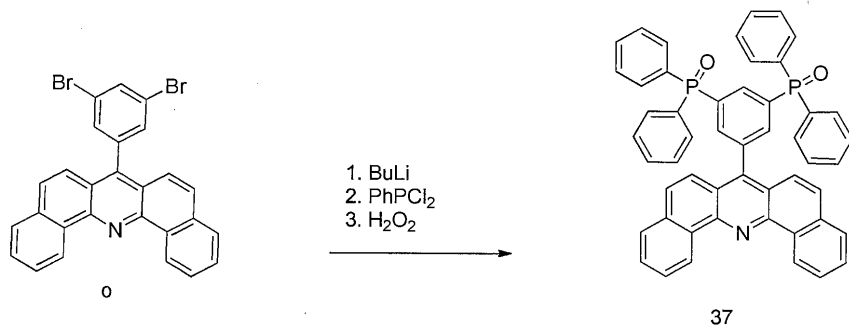
【0259】

(構造 37 の合成)

第 4 のステップ: (5-(ジベンゾ[*c*, *h*]アクリジン-7-イル)-1,3-フェニレン)ビス(ジフェニルホスフィンオキシド)(37) の合成。

【0260】

【化 51】



30

【0261】

1 g の 0 を 20 mL の THF 中に溶解し、3.65 mL のブチルリチウム(1.6 M 溶液) を 78 において加え、次に、-78 において 30 分間撹拌した。溶液を -50 まで上昇し、1.2 mL のクロロジフェニルホスフィンを滴状にて加えた。室温に自発的に温まるように反応の混合物を置き、終夜撹拌した。次に、2, 3 滴のメタノールによって反応を失活させ、蒸発させ、残渣を 50 mL の DCM に溶解した。5.2 mL の過酸化水素の水溶液(30 質量%) を混合物に 0 において加え、撹拌を室温において終夜続けた。次に、ジクロロメタンを用いて反応の混合物を抽出し、水を用いて有機層を洗浄し、乾燥し、蒸発させた。

40

【0262】

次に、残渣に SiO₂ によってクロマトグラフィーを行った(ヘキサン:酢酸エチル 1:2 v/v)。

50

【 0 2 6 3 】

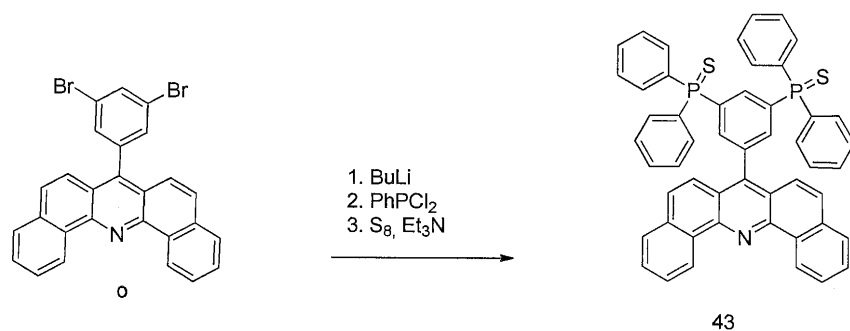
収率：930 mg (63%)、融点315 (DCSピークより)。

【 0 2 6 4 】

構造43の合成：(5(ジベンゾ[c,h]アクリジン-7-イル)-1,3-フェニレン)ビス(ジフェニルホスフィンスルフィド)(43)の合成。

【 0 2 6 5 】

【 化 5 2 】



10

【 0 2 6 6 】

(43)の合成手順は開始物質としてoを用いており、(42)と類似していた。

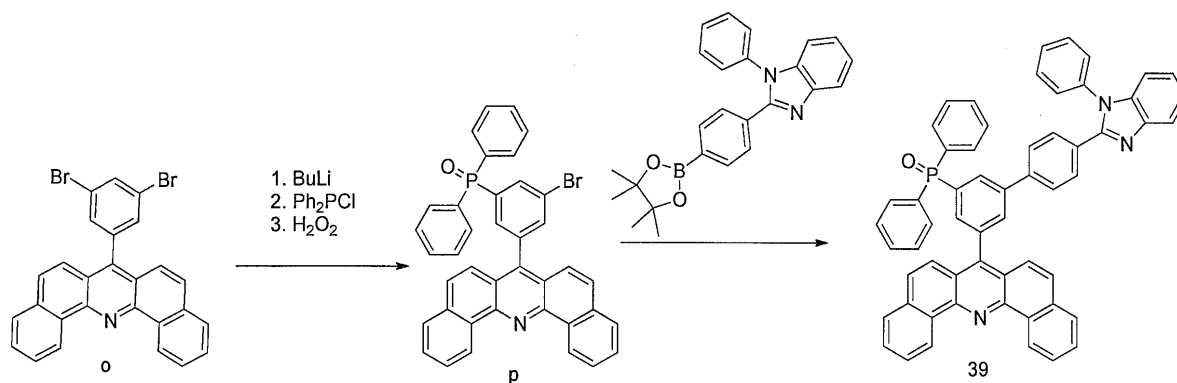
【 0 2 6 7 】

(構造39の合成)

20

【 0 2 6 8 】

【 化 5 3 】



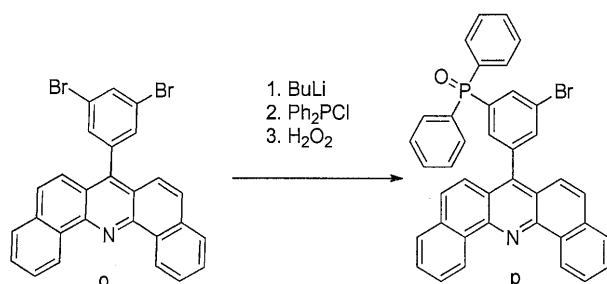
30

【 0 2 6 9 】

第4のステップ：(3-プロモ-5-(ジベンゾ[c,h]アクリジン-7-イル)フェニル)ジフェニルホスフィンオキシドの合成。

【 0 2 7 0 】

【 化 5 4 】



40

【 0 2 7 1 】

o (1.62 g、3.15 mmol) を 30 mL の THF 中に溶解した。溶液を -78 に冷却し、n-BuLi (2.5 mol/L、1.5 mL、3.78 mmol) を 15 分以内に滴状にて加え、反応の混合物をその温度において 1 時間撹拌した。次に、温度を

50

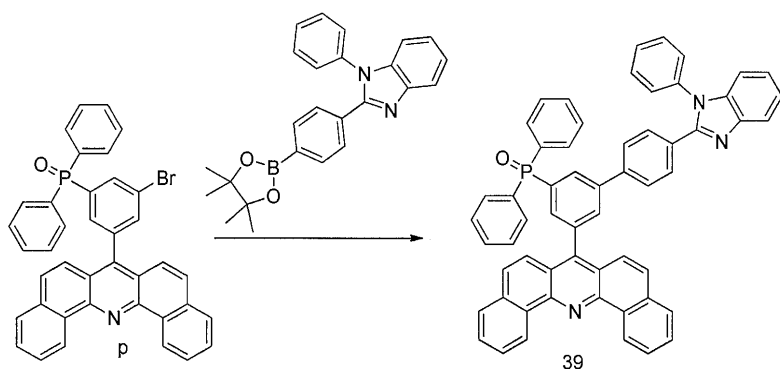
- 50 にまで上昇し、ジクロロフェニルホスフィン (0.73 mL、3.31 mmol) を加え、混合物を終夜、室温において撹拌した。次に、20 mL のメタノールを用いて反応を失活させ、溶媒を蒸発させた。残渣を 30 mL のジクロロメタンに溶解し、4 mL の H_2O_2 (aq., 30 質量% 溶液) を加え、混合物を 24 時間、室温において撹拌した。次に、40 mL の食塩水および 2×40 mL の水を用いて反応の混合物を洗浄し、有機相を乾燥し、蒸発させた。粗生成物はカラム・クロマトグラフィ (SiO_2 、ジクロロメタン、それから DCM / MeOH 99.5 : 0.5 v/v) を経て精製した。1.37 g の黄白色の固体が得られた (収率 69%、HPLC 純度 97.6%)。

【0272】

第 5 のステップ：(5 - (ジベンゾ [c, h] アクリジン - 7 - イル) - 4' - (1 - フェニル - 1H - ベンゾ [d] イミダゾール - 2 - イル) - [1, 1' - ビフェニル] - 3 - イル) ジフェニルホスフィン酸化物 (39) の合成。

【0273】

【化 55】



【0274】

1.25 g の p、1.17 g の 1 - フェニル - 2 - (4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) - 1H - ベンゾ [d] イミダゾールおよび 340 mg のパラジウムテトラキストリフェニルホスフィンをアルゴン下において 20 mL のトルエン中に懸濁した。1 M の炭酸カリウム水溶液 9 mL を加え、反応の混合物を 48 時間、95 において撹拌した。

【0275】

次に、反応の混合物を濾過し、生成物は濾液中に残した。

【0276】

濾液をセライトによって濾過し、蒸発させ、残渣はシリカゲルによってクロマトグラフィを行った。(ヘキサン：酢酸エチル 1 : 1 v/v)。

【0277】

収率：1 g (60%)、HPLC 純度 99%。

【0278】

示差走査熱量曲線において融点は検出されず、分解温度 T_d : 610 。

【0279】

(構造 46 - 57 の合成)

構造 46 - 51 は、構造 36 と同様に、適切なジクロロアリールホスフィン、および酸化剤としての過酸化水素を用いて調製した。

【0280】

構造 52 - 57 は、構造 42 と同様に、適切なジクロロアリールホスフィン、および酸化剤としての硫黄元素を用いて調製した。

【0281】

(構造 58 の合成)

【0282】

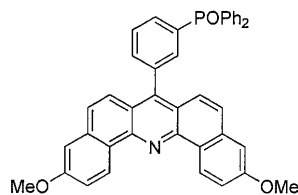
10

20

30

40

【化 5 6】



構造 5 8

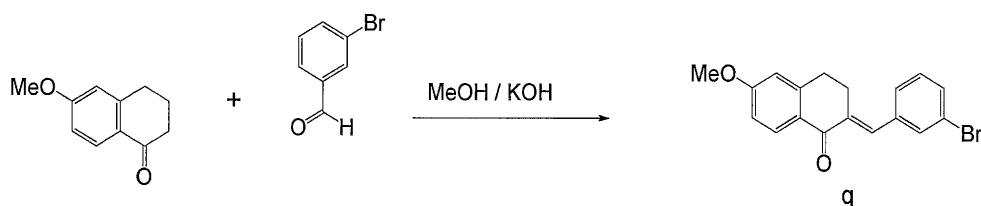
【 0 2 8 3】

10

第 1 のステップ：2 - (3 - プロモベンジリデン) - 6 - メトキシ - 3 , 4 - ジヒドロナフタレン - 1 (2 H) - オン (q) の合成。全ての操作を、市販の溶媒 / 薬品のなおその上の精製なしに大気中において行った。

【 0 2 8 4】

【化 5 7】



20

【 0 2 8 5】

500 mL のフラスコを、3 - ベンズアルデヒド (27.5 g、0.148 mol) によって満し、20 mL の THF を 6 - メトキシテトラロン (20 g、0.113 mol) の前に加えた。これにより黄白色の懸濁液を得た。4 wt % の KOH のメタノール溶液 (34.2 mL) を滴状にて加え、懸濁液に黄色から灰赤色への変化を生じさせた。懸濁液を 4 時間撹拌した。次に、濾過し、30 mL の MeOH を用いて 4 回、30 mL の MTBE を用いて 1 回、固体を洗浄した。

【 0 2 8 6】

濾液は強い赤色であり続けている。

30

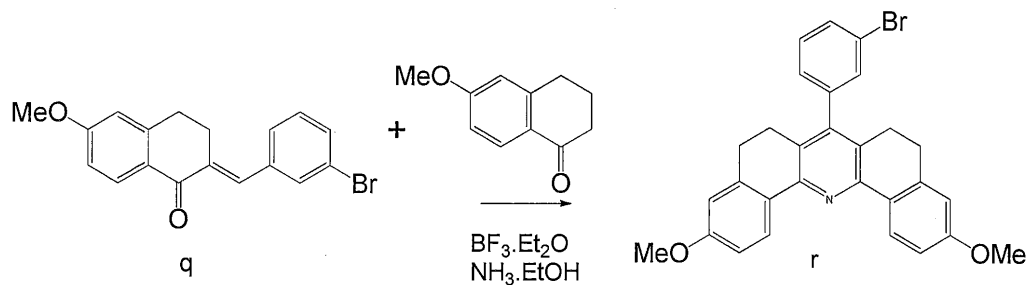
【 0 2 8 7】

収率：32 g、81.6%、HPLC 純度：99.85%

第 2 のステップ：7 - (3 - プロモフェニル) - 3 , 11 - ジメトキシ - 5 , 6 , 8 , 9 - テトラヒドロベンゾ [c , h] - アクリジン (r) の合成。両反応ステップはアルゴン下において行った。

【 0 2 8 8】

【化 5 8】



40

【 0 2 8 9】

q (15 g、43.45 mmol) および 6 - メトキシテトラロン (7.43 g、42.2 mmol) を $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ (5.56 mL、50.4 mmol) と共に 500 mL の 2 方 (2-way) フラスコに導入した。混合物を 110 °C において 18 時間撹拌し、室温に冷却した。200 mL の THF を加え、超音波槽 (10 分間) のもとで撹拌した。懸濁

50

液を、9.76 gの赤色の固体を得るために濾過した。ESI-MSにより望まれる質量を確かめた。得られた固体をエタノール(200 mL)に加え、それにより、オレンジ色の懸濁液を得た。次に、アンモニウム水酸化物の水溶液を加え、それにより、懸濁液に緑色への変色を生じさせた。混合物を終夜、室温において攪拌した。得られた懸濁液を濾過し、50 mLのエタノールを用いて3回洗浄し、乾燥した。

【0290】

収率：3.9 g (18.5%)。HPLC純度98.4%。

【0291】

第3のステップ：7-(3-ブロモフェニル)-3,11-ジメトキシベンゾ[c,h]アクリジン(60)の合成。酸化的脱水素化はアルゴン下において乾燥溶媒を用いて行った。

10

【0292】

【化59】



20

【0293】

r (2 g、4.0 mmol)を125 mLのジオキサンに溶解し、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(12 g、53 mmol)を加えた。混合物をアルゴン下において5日間還流した。次に、反応の混合物は、室温に冷却し、500 mLの炭酸ナトリウム水溶液に注ぎ、70℃において30分間攪拌した。次に、混合物を室温に冷却し、沈殿した物質を濾過し、200 mLの水を用いて洗浄した。

【0294】

収率：1.8 gの薄茶色の粉末(90.9%)。HPLC純度97%。

【0295】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 9.65 (d, 8.98 Hz, 2H), 7.76 (ddd, 1.04 Hz, 1.92 Hz, 8.09 Hz, 1H), 7.65 (dd, 5.50 Hz, 3H), 7.53 (t, 7.81 Hz, 1H), 7.48 (d, 9.2 Hz, 2H), 7.44 (dd, 2.58 Hz, 3H), 7.32 (d, 2.55 Hz, 2H), 4.01 (s, 6H)。

30

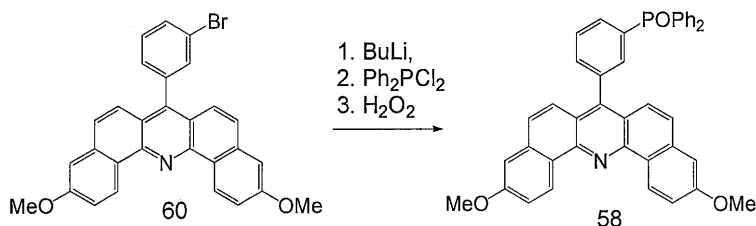
【0296】

第4のステップ：(3-(3,11-ジメトキシジベンゾ[c,h]アクリジン-7-イル)フェニル)ジフェニルホスフィン酸化物(58)の合成。ブチリチウムおよびクロロジフェニルホスフィンの反応はアルゴン下において乾燥溶媒を用いて行った。

【0297】

【化60】

40



【0298】

(60) (1.8 g、3.6 mmol)を17.5 mLのTHFに溶解した。溶液を-78℃に冷却し、n-BuLi (2.5 mol/L、2.2 mL、5.46 mmol)を

50

25分以内に滴状にて加え、反応の混合物をその温度において1時間撹拌した。次に、温度を-50℃まで上昇し、クロロジフェニルホスフィン(0.8 mL、3.65 mmol)を加えた。混合物を終夜、室温において撹拌した。次に、メタノール(15 mL)を用いて反応を失活させ、溶媒を蒸発させた。固体の残渣を50 mLのDCMに溶解し、次に、10 mLのH₂O₂水溶液(30質量%)を加え、混合物を48時間撹拌した。次に、反応の混合物を濾過し、50 mLの食塩水および2×50 mLの水を用いて集めた固体を洗浄し、乾燥した。

【0299】

収率：670 mgの薄茶色の粉末、HPLC純度29.8%。

【0300】

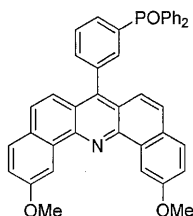
高真空昇華の後、純度は99.3%(黄白色の粉末)に達し、DSC(1 K/minでの始まり)からの融点は266℃であった。

【0301】

構造59の合成。

【0302】

【化61】



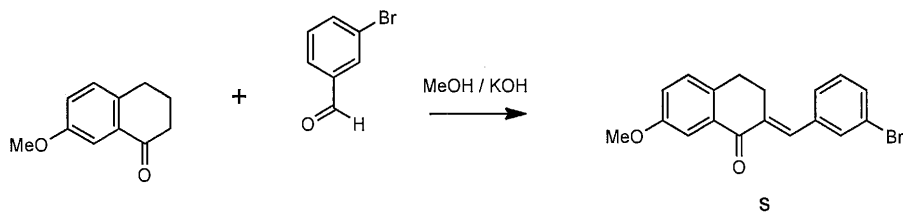
構造59

【0303】

第1のステップ：2-(3-ブロモベンジリデン)-7-メトキシ-3,4-ジヒドロナフタレン-1(2H)-オン(s)。全ての操作を、市販の溶媒/薬品のなおその上の精製なしに大気中において行った。

【0304】

【化62】



【0305】

100 mLのフラスコを3-ベンズアルデヒド(13.75 g、74.34 mmol)により満した；次に、10 mLのTHFを7-メトキシテトラロン(10 g、56.75 mmol)の前に加えた。これにより黄白色の懸濁液を得た。4 wt %のKOHのメタノール溶液(34.2 mL)を滴状にて加え、懸濁液に黄色から緑色、次に、灰色への変化を生じさせた。10分間の撹拌の後、懸濁液はピンクがかった色に変化した。懸濁液は追加的に3時間において撹拌した。次に、濾過し、30 mLのMeOHを用いて4回、30 mLのMTBEを用いて1回、固体を洗浄した。

【0306】

その濾液は強い赤色であり続けている。

【0307】

収率：18.5 g、95%。HPLC純度：98.6%。

【0308】

10

20

30

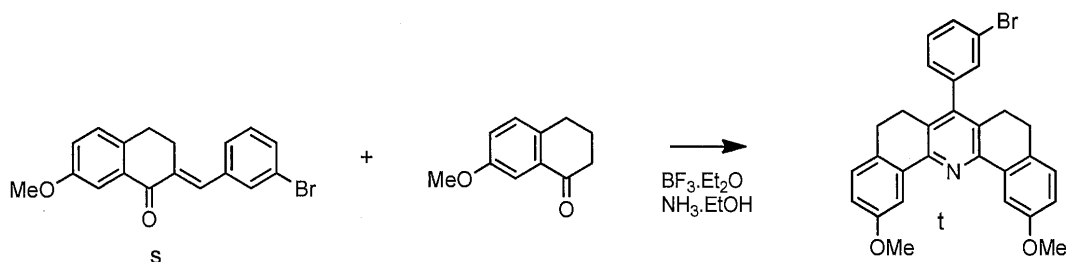
40

50

第2のステップ：7-(3-ブロモフェニル)-2,12-ジメトキシ-5,6,8,9-テトラヒドロジベンゾ[c,h]-アクリジン(t)の合成。両反応のステップはアルゴン下において行った。

【0309】

【化63】



10

【0310】

s (19.9 g、57.64 mmol) および 7-メトキシテトラロン (9.86 g、55.96 mmol) を $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ (7.2 mL、64.91 mmol) と共に 500 mL の 2 方フラスコに導入した。混合物を 110 °C において 18 時間攪拌し、室温に冷却した。200 mL の MTBE を加え、混合物を超音波槽において 10 分間攪拌した。100 mL の MTBE を再び加えた。次に、懸濁液を濾過し、MTBE を用いて集めた固体を洗浄し、14.9 g の赤色の固体を得た。ESI-MS により予想されるモル質量を確認した。粗中間化合物をエタノール (250 mL) に加え、オレンジ色の懸濁液を得た。次に、水酸化アンモニウムの水溶液を加え、懸濁液に緑色への変化を生じさせた。混合物を終夜、室温において攪拌した。得られた懸濁液を濾過し、50 mL のエタノールを用いて 3 回洗浄し、乾燥した。混合物を終夜、室温において攪拌した。得られた懸濁液を濾過し、集めた固体を 50 mL のエタノールを用いて洗浄し、乾燥した。

20

【0311】

緑色の固体を EtOH から再結晶した。

【0312】

収率：10.3 g (32%)。HPLC 純度 98%。

【0313】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 8.10 (d, 2.75 Hz, 2H), 7.59 (m, 1H), 7.40 (m, 2H), 7.18 (d, 7.63 Hz, 1H), 7.14 (d, 8.23 Hz, 2H), 6.86 (dd, 2.78 Hz, 8.21 Hz, 2H), 2.78 (t, 7.27 Hz, 4H), 2.62 (m, 4H)。

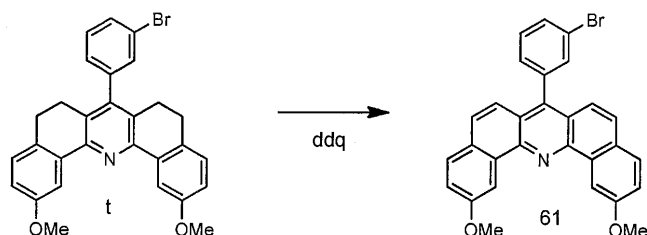
30

【0314】

第3のステップ：7-(3-ブロモフェニル)-2,12-ジメトキシジベンゾ[c,h]アクリジン(61)の合成。酸化的脱水素化はアルゴン下において乾燥溶媒を用いて行った。

【0315】

【化64】



40

【0316】

t (5 g、10.03 mmol) を 250 mL のジオキサンに溶解し、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン (13.66 g、60.19 mmol) を加えた。次

50

に、混合物をアルゴン下において2日間還流した。次に、反応の混合物を室温に冷却し、500 mLの炭酸ナトリウム水溶液に注ぎ、70 において30分間撹拌した。混合物を室温に冷却し、沈殿物質を濾過し、200 mLの水および50 mLのEtOHを用いて洗浄した。

【0317】

収率：4.4 g (89%)。¹H NMRは予想される構造に従っている：

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) : 9.21 (d, 2.41 Hz, 2H), 7.85 (d, 8.61 Hz, 2H), 7.76 (d, 8.06 Hz, 1H), 7.67 (m, 3H), 7.53 (t, 7.8 Hz, 1H), 7.44 (d, 7.52 Hz, 1H), 7.39 (m, 4H), 4.16 (s, 6H)。

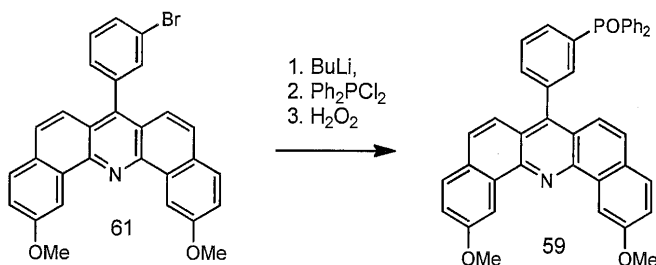
10

【0318】

第4のステップ：(3-(2,12-ジメトキシジベンゾ[c,h]アクリジン-7-イル)フェニル)ジフェニル-ホスフィンオキシド(59)の合成。ブチルリチウムおよびクロロジフェニルホスフィンを用いた反応はアルゴン下において乾燥溶媒を用いて行った。

【0319】

【化65】



20

【0320】

(61) (4.4 g, 8.9 mmol) を50 mLのTHF中に溶解した。溶液を-78 に冷却し、n-BuLi (2.5 mol/L, 3.92 mL, 9.72 mmol) を25分以内に滴状にて加え、反応の混合物をその温度において1時間撹拌した。次に、温度を-50 まで上昇し、クロロジフェニルホスフィン(1.96 g, 8.9 mmol) を加えた。混合物を終夜、室温において撹拌した。次に、メタノール(15 mL)を用いて反応を失活させ、溶媒を蒸発した。固体の残渣を50 mLのDCMに溶解し、次に、10 mLのH₂O₂水溶液(30質量%)を加え、混合物を24時間撹拌した。次に、反応の混合物を50 mLの食塩水および2×50 mLの水を用いて洗浄し、有機相を乾燥し、蒸発させた。粗生成物はカラム・クロマトグラフィ(SiO₂、DCM、それからDCM/MeOH 99:1)を経て精製した。溶媒のロータリーエバポレーション後、得られた泡沫状の生成物をMeOHから再結晶した。

30

【0321】

収率：3.5 gの黄白色の粉末、HPLCの純度が97.8%。高真空昇華の後、その純度は99.0%に達し、融点(DSCピークから)は293 であった。

40

【0322】

NMR : ³¹P NMR (CDCl₃, 121.5 MHz) δ (ppm) : 27.1 (m). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) : 9.19 (d, 2.60 Hz, 2H), 7.99 (ddt, 1.32 Hz, 7.71 Hz, 11.7 Hz, 1H), 7.87 (d, 8.62 Hz, 2H), 7.81 (m, 6H), 7.72 (dd, 1.38 Hz, 7.55 Hz, 1H), 7.67 (d, 9.18 Hz, 2H), 7.59 (m, 6H), 7.40 (dd, 2.68 Hz, 8.61 Hz, 2H), 7.34 (d, 9.14 Hz, 2H), 4.31 (s, 6H)。

【0323】

〔装置の実施例〕

50

(比較例)

100 nmの厚さのAgの陽極を備えた基板上にトップエミッションの青色の副画素を以下の層の配列で製造した。

1. 正孔注入としてp型ドーブされたa-NPDおよび120 nmの厚さの輸送層；
2. 10 nmの厚さのドーブされていないa-NPD；
3. Spiro-Pye: BCzVB (98.5 : 1.5) を用いた、20 nmの厚さの発光層；
Spiro-Pyeは、2,7-ジ-ピレニル-9,9-スピロビフルオレンである。BCzVBは、1,4-ビス[2-(3-N-エチルカルバゾリル(ethylcarbazoryl))ビニル]-ベンゼンである；
4. BPhen: LiQ (60 : 40)、厚さ20 nmの電子輸送層；
5. 電子注入層としての1 nmの厚さのLiQ層；
6. 1.5 nmのAg、続いて、11 nmのMgを用いた陰極；
7. 60 nmのa-NPDのアウトカップリング層。

【0324】

(発明の実施例)

装置は、化合物27: LiQ (60 : 40) によって差し替えられた電子輸送層を除いて、同じ層の厚さで、上記に説明したように作成した。

【0325】

発明の実施例と同様に比較のものも、CIE 1931のチャートにおいて $X = 0.15$ および $Y = 0.03 \sim 0.04$ の色座標の非常に藍色の発光を有している。

【0326】

図6は、BPhenを用いた装置(オープンな四角)と構造27の化合物を用いた装置(黒で塗りつぶした四角)との $I \times V$ の曲線の比較を示している。本発明に係る装置は、比較例より、非常に高い電流を有しているということを見ることができる。発明者らは、8の比較と8の発明の装置との電圧をも比較し、本発明の装置が、 10 mA/cm^2 において、少なくとも0.5 Vより低いという、低い動作電圧を常に有しているということを見出した。

【0327】

図7は、輝度に対する、両方の装置の量子効率(QE ff)の比較を示している；比較データはオープンな四角によって表され、本発明の装置からのデータは黒で塗りつぶした四角である。全体的な効率があまり高くないという事実は発光材料によるものであり、それは、受け入れられたまま、さらなる精製なしで使用された。本発明の装置は、BPhenを用いた装置と比較して、5つ分を組み合わせる伸び率のQE ffを有しているということを見ることができる。本発明の装置の同一の利点を図8において見ることができ、それは、両方の装置における輝度に対する電流効率対を比較しており；BPhenはオープンな四角であり、発明は黒で塗りつぶした四角によって表されている。

【0328】

他の材料の特性を求められる、例えば、他の発光材料を用いたOLEDの積層体は、式(I)に基づく材料を使用することができる。適切な材料の選択のための最適な規則は、式(I)に基づく材料のLUMOレベルであり、以下の表に与えられる：

【0329】

10

20

30

40

【表 3】

材料の構造	THF中におけるLUMO 対F _c /F _c + (V)
(1)	-2.28
(2)	-2.28
(3)	-2.25
(4)	-2.26
(19)	-2.21
(23)	-2.20
(26)	-2.24
(27)	-2.24
(28)	-2.29
(29)	-2.22
(34)	-2.20
(36)	-2.19
(37)	-2.19
(39)	-2.19
(42)	-2.24

10

20

【0330】

材料の選択のための他の重要なものは、好ましい伝導率である。伝導率は、例えば、いわゆる2 - ポイントまたは4 - ポイント法によって測定することができる。ここで、金またはインジウム - 錫 - 酸化物といった導電性の材料の電極を基板上に配置する。次に、評価する薄いフィルムを基板上に貼り付け、電極を薄いフィルムによって覆う。電極に電圧を加えた後、電流を測定する。電極の形状および試料の厚さから、薄いフィルムの材料の抵抗、その結果としての導電率を測定することができる。ドーブ層は十分なオーム接触を与えるため、4 - ポイントまたは2 - ポイント法は、ドーブ層に対して本質的に同じ伝導率の値を生じさせる。10%のNDOP1を用いてドーブされた式(I)に基づく材料において、測定された伝導率の実施例は以下の表に与えられる。

30

【0331】

【表 4】

材料の構造	伝導率 S / cm
(1)	6 E - 5
(2)	2 E - 5
(3)	3 E - 5
(4)	2 E - 6
(19)	7 E - 6
(23)	5 E - 6
(26)	1 E - 5
(27)	7 E - 5
(36)	2 E - 5

40

【0332】

結果は比較のために与えるものであり、より強いドーパントを使用した場合、より大きい伝導率を得ることができ、例えば、10重量%のW₂(hpp₄)を用いてドーブされた化合物(4)は5 E - 4 S / cmの導電率を有している。

【0333】

50

当業者は、上述の明細書、特許請求の範囲、および図面において開示された特徴は、別々、および、いくつかのそれらの組み合わせの両方において、それらの種々の形態における本発明を実現するための材料になり得ることを理解することができる。

【 0 3 3 4 】

〔記号、略語、専門語〕

O L E D - 有機発光ダイオード

ディスプレイ - 情報を示すために使用される装置であり、多数の画像素子（画素）を含んでいる。好ましい装置はアクティブマトリクスディスプレイである。1つの画素は、異なる色の副画素によって構成されている。

I E T M - 発明の電子輸送材料は、式（ I ）に基づく化合物を含んでいる電子輸送材料である。

I E T L - I E T M を含んでいる電子輸送層

E I L - 電子注入層

E T L - 電子輸送層

H T L - 正孔輸送層

H I L - 正孔注入層

E I M - 電子注入材料

E T M - 電子輸送材料

H T M - 正孔輸送材料

H I M - 正孔注入材料

E M L - 発光層

p : H T L - p 型ドーピングされた H T L

n : E T L - n 型ドーピングされた E T L

Q E f f - 量子効率

D C M ジクロロメタン

T H F テトラヒドロフラン

M T B E メチル - t e r t - ブチルエーテル

N M R 核磁気共鳴

H P L C 高性能液体クロマトグラフィー；化合物の H P L C による純度は、本明細書を通して、通常、分析した化合物に帰するピークの下の面積と、クロマトグラムにおける全ての積分されたピークの下の全体の面積との比較に基づく、“面積 %”という相対的な単位において与えられる。

G C / M S ガス・クロマトグラフィー / 質量分光分析、G C / M S による純度は面積 % においても与えられる。

E S I - M S エレクトロスプレー - イオン化質量分光分析

w / w 重量比

v / v 容量比

m o l . モルの（例えばパーセント）

e q 当量

L i Q リチウム 8 - ヒドロキシキノリノレート

M e O H メタノール

E t O H エタノール

m . p . 融点

D S C 示差走査熱量測定。

10

20

30

40

【図 1】

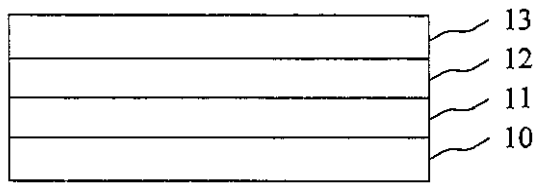


Fig.1

【図 2】

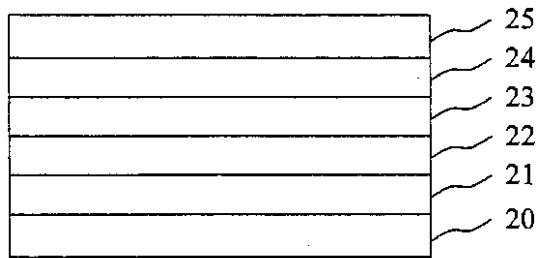


Fig.2

【図 5】

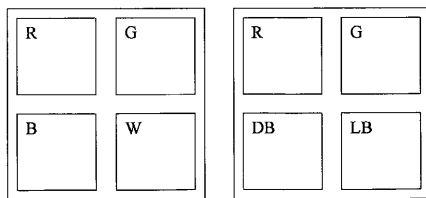


Fig.5

【図 6】

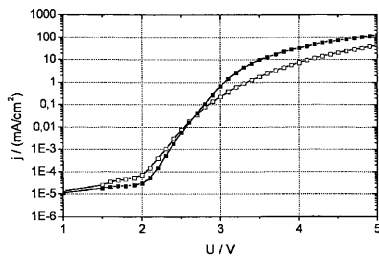


Fig.6

【図 3】

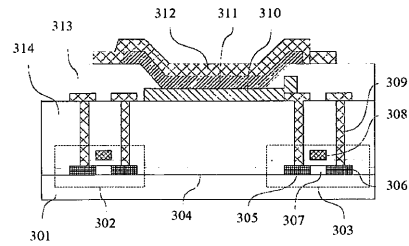


Fig.3

【図 4】

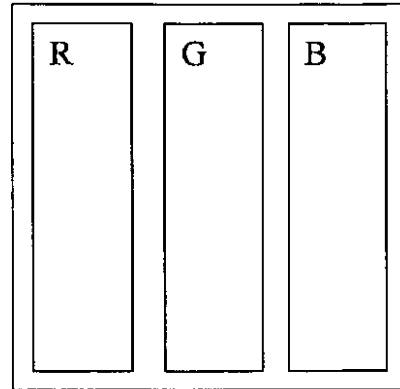


Fig.4

【図 7】

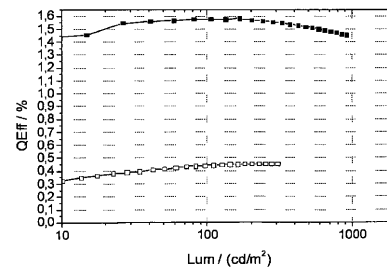


Fig.7

【図 8】

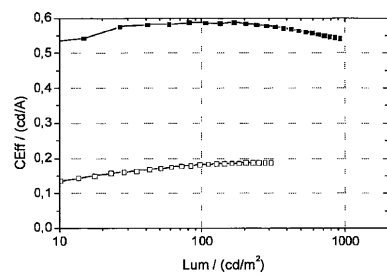


Fig.8

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2012/004961**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/004961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L51/50 C07D471/00 H01L51/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP 2 395 571 A1 (NOVALED AG [DE]) 14 December 2011 (2011-12-14)	1-3,6-11
L	paragraph [0091] - paragraph [0092]; claim 1	1-3,6-11
A	----- KIM D ET AL: "Self-assembly of rectangles via building units bearing salen and oxazoline ligands", JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 691, no. 26, 15 December 2006 (2006-12-15), pages 5946-5954, XP025188971, ISSN: 0022-328X, DOI: 10.1016/J.JORGANCHEM.2006.09.063 [retrieved on 2006-12-15] the whole document ----- -/-	1,12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 February 2013

Date of mailing of the international search report

26/02/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Königstein, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/004961

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 246 862 A1 (NOVALED AG [DE]) 3 November 2010 (2010-11-03) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/004961

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2395571	A1	14-12-2011	EP 2395571 A1	14-12-2011
			WO 2011154131 A1	15-12-2011

EP 2246862	A1	03-11-2010	NONE	

International Application No. PCT/ EP2012/ 004961

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-11

Display comprising at least one organic light emitting diode.

2. claims: 12-15

Compound according to formula (I)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 ローテ, カルステン

ドイツ連邦共和国, 0 1 3 2 6 ドレスデン, ビルニッツァー ラントシュトラッセ 1 8 4

(72)発明者 レスマン, ルードルフ

ドイツ連邦共和国, 4 0 5 9 1 デュッセルドルフ, ライヒリンガーシュトラッセ 6 0

(72)発明者 カルディナーリ, フランソワ

ドイツ連邦共和国, 0 1 0 9 7 ドレスデン, ビッショーフスウェーク 1 7

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB08 CC12 CC21 DD74 DD76 DD78 DD84

4H050 AA01 AA03 AB92

专利名称(译)	显示		
公开(公告)号	JP2015506092A	公开(公告)日	2015-02-26
申请号	JP2014543803	申请日	2012-11-30
[标]申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	诺瓦红有限公司		
[标]发明人	ファデルオムラネ プレットシュラモーナ ローテカルステン レスマンルードルフ カルディナーリフランソワ		
发明人	ファデル,オムラネ プレットシュ,ラモーナ ローテ,カルステン レスマン,ルードルフ カルディナーリ,フランソワ		
IPC分类号	H01L51/50 C07F9/576 C07F9/6506 C09K11/06		
CPC分类号	C07D221/18 C07F9/5765 C07F9/64 C07F9/65583 H01L51/0072 H01L51/5076 C09B15/00 H01L27/3206 H01L27/3244 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0054		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.A C07F9/576.CSP C07F9/6506 C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB08 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD74 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/DD84 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB92		
优先权	2011191345 2011-11-30 EP 2011193070 2011-12-12 EP		
其他公开文献	JP6170501B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

至少一个有机发光二极管，阳极，阴极，在阳极和阴极之间，在阴极和发光层之间的发光层，至少一个具有基于式 (I) 的化合物 带图层和：
[化学1] A1和A2是卤素，CN，取代或未取代的C1-C20烷基或杂烷基，C6-C20芳基或C5-C20杂芳基，C1-C20烷氧基或C6-C20芳氧基。独立地选自选自取代或未取代的C 6 -C 40芳基或C 5 -C 40杂芳基的A3，m = 0、1或2，n = 0、1或2。 2.一种显示器，包括至少一个有机发光二极管，其为2。

【化 1】

