

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5762740号
(P5762740)

(45) 発行日 平成27年8月12日 (2015. 8. 12)

(24) 登録日 平成27年6月19日 (2015. 6. 19)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006. 01)
H O 1 L 51/50 (2006. 01)
C O 8 L 67/02 (2006. 01)
C O 8 G 63/685 (2006. 01)
C O 8 L 69/00 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 6 0
H O 5 B 33/14 B
C O 8 L 67/02
C O 8 G 63/685
C O 8 L 69/00

請求項の数 8 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-513295 (P2010-513295)
(86) (22) 出願日 平成20年5月19日 (2008. 5. 19)
(65) 公表番号 特表2010-530466 (P2010-530466A)
(43) 公表日 平成22年9月9日 (2010. 9. 9)
(86) 国際出願番号 PCT/US2008/064093
(87) 国際公開番号 W02009/023335
(87) 国際公開日 平成21年2月19日 (2009. 2. 19)
審査請求日 平成23年4月19日 (2011. 4. 19)
(31) 優先権主張番号 11/764, 852
(32) 優先日 平成19年6月19日 (2007. 6. 19)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 1 2 3
4 5、スケネクタディ、リバーロード、1
番
(74) 代理人 100137545
弁理士 荒川 聡志
(74) 代理人 100105588
弁理士 小倉 博
(74) 代理人 100129779
弁理士 黒川 俊久
(72) 発明者 イー, シン
アメリカ合衆国、1 2 3 0 9、ニューヨー
ク州、スケネクタディ、ローザ・ロード、
2 1 5 0 番、アパートメント・シー6シー
最終頁に続く

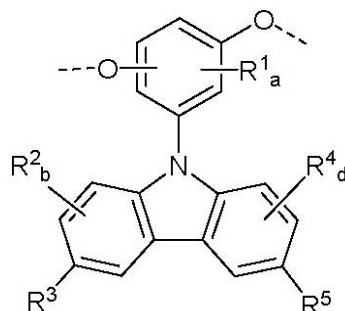
(54) 【発明の名称】 有機電子デバイス用のカルバゾリルポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 I V の重合可能なりん光性有機金属化合物に由来する末端基と以下の式 I I の構造単位とを含む、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリアリールエーテルケトン、ポリアリールエーテルスルホン及びポリエステルカーボネートからなる群から選択される縮合ポリマーを含んでなる組成物。

【化 1】



II

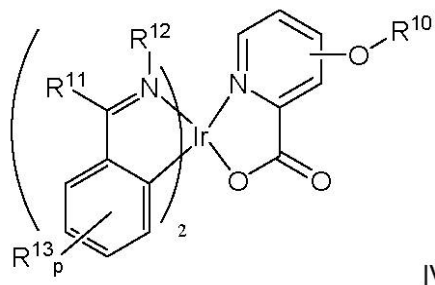
(上記式中、

R^1 、 R^2 及び R^4 は各々独立に $C_1 \sim C_{20}$ 脂肪族基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族基又は $C_3 \sim C_{20}$ 脂環式基であり、

R^3 及び R^5 は水素、トリフェニルシリル、*t*-ブチル、メシチル、ジフェニルホスフィンオキシド及びジフェニルホスフィンスルフィドからなる群から独立に選択され、

a 、 b 及び d は独立に0又は1～2の範囲内の整数である。)

【化2】



10

(式中、

R^{10} は水素であり、

R^{11} 及び R^{12} は一緒になって置換又は非置換の単環式又は二環式ヘテロ芳香環を形成し、

R^{13} は各々独立にハロ、ニトロ、ヒドロキシ、アミノ、アルキル、アリール、アリーラルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、置換アルキル、置換アリール又は置換アリーラルキルであり、

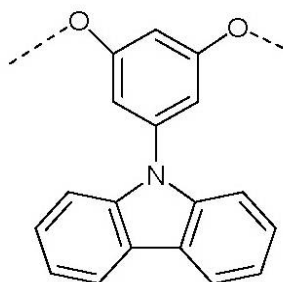
20

p は0又は1～4の範囲内の整数である。)

【請求項2】

前記式 I の構造単位が次式の構造単位である、請求項1記載の組成物。

【化3】

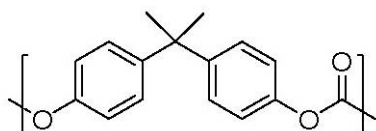


30

【請求項3】

前記縮合ポリマーがポリカーボネートであって、次式の構造単位を含む、請求項1記載の組成物。

【化4】

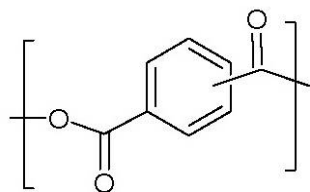


40

【請求項4】

前記縮合ポリマーがポリエステルであって、次式の構造単位を含む、請求項1記載の組成物。

【化 5】

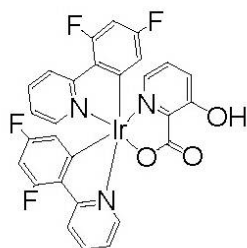


【請求項 5】

前記重合可能なりん光性有機金属化合物が次式の化合物であり、

10

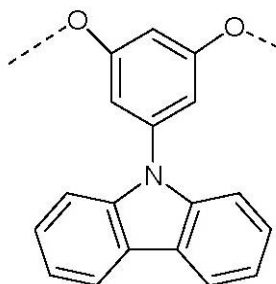
【化 6】



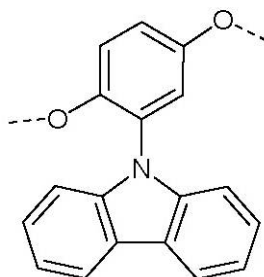
20

前記式 I I の構造単位が次式の構造単位である、請求項 1 記載の組成物。

【化 7】



又は



30

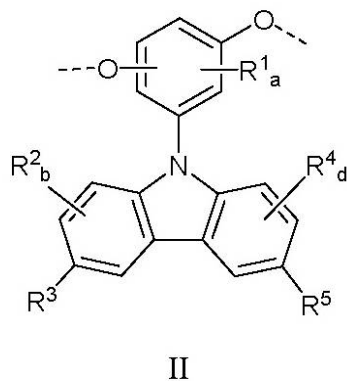
【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項記載の組成物を含んでなる光電子デバイス。

【請求項 7】

以下の式 I V の重合可能なりん光性有機金属化合物に由来する末端基と以下の式 I I の構造単位とを含む、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリアリールエーテルケトン、ポリアリールエーテルスルホン及びポリエステルカーボネートからなる群から選択される縮合ポリマー。

【化 8】



10

(上記式中、

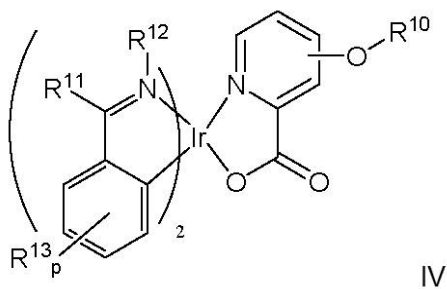
R^1 、 R^2 及び R^4 は各々独立に $C_1 \sim C_{20}$ 脂肪族基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族基又は $C_3 \sim C_{20}$ 脂環式基であり、

R^3 及び R^5 は水素、トリフェニルシリル、 t -ブチル、メシチル、ジフェニルホスフィンオキシド及びジフェニルホスフィンスルフィドからなる群から独立に選択され、

a 、 b 及び d は独立に0又は1～2の範囲内の整数である。)

【化 9】

20



(式中、

R^{10} は水素であり、

R^{11} 及び R^{12} は一緒になって置換又は非置換の単環式又は二環式ヘテロ芳香環を形成し、

R^{13} は各々独立にハロ、ニトロ、ヒドロキシ、アミノ、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、置換アルキル、置換アリール又は置換アリールアルキルであり、

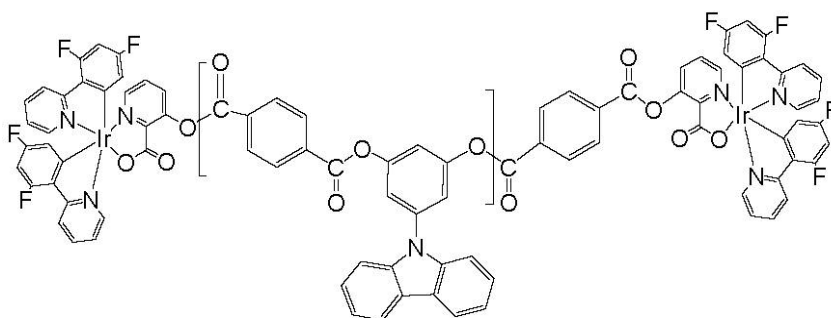
p は0又は1～4の範囲内の整数である。)

30

【請求項 8】

前記縮合ポリマーが次式を有する、請求項7記載の縮合ポリマー。

【化 10】



40

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、広義には、二官能性のカルバゾール単位を含む化合物に関する。本発明は、カルバゾール単位を含むモノマー並びに該モノマーから誘導されるポリマー、デンドリマー及びハイパーブランチド材料に関する。

【背景技術】

【0002】

電圧バイアスを受けた場合に発光する薄膜材料を使用する有機発光デバイス（OLED）は、ますますポピュラーな形態のフラットパネルディスプレイ技術になるものと予想される。これは、OLEDが携帯電話、パーソナル・デジタル・アシスタント（PDA）、コンピューターディスプレイ、車両用情報ディスプレイ、テレビジョンモニター並びに一般照明用光源を含む多種多様の潜在的用途を有するからである。鮮明な色、広い視角、フルモーションビデオとの適合性、広い温度範囲、薄くてコンフォーマブルな形状因子、低い所要電力、及び低コスト製造プロセスの実現可能性を有するので、OLEDは陰極線管（CRT）及び液晶ディスプレイ（LCD）に対する未来の代替技術と見られている。また、高い視感度効率のため、OLEDはある種の用途のための白熱灯及び恐らくは蛍光灯にさえ取って代わる可能性を有すると見られている。

【0003】

フルカラーOLEDを達成するための1つのアプローチは、ホストから発光ゲスト分子へのエネルギー移行を含んでいる。これを実現するためには、ホストの三重項エネルギー状態がゲスト分子より高くなければならない。カルバゾール誘導体は、金属含有発光ゲスト分子の存在下でホスト分子としてうまく働く見込みがあることが判明している。この点では、ポリ（N-ビニルカルバゾール）がしばしば使用される。しかし、ポリ（N-ビニルカルバゾール）を使用するデバイスの量子効率はなお約60～80%の範囲内にある。したがって、分子が赤色、緑色及び青色発光錯体のホストとして働く可能性をなお維持しながら、高いデバイス量子効率を有するOLEDを開発することが当技術分野で要望されている。

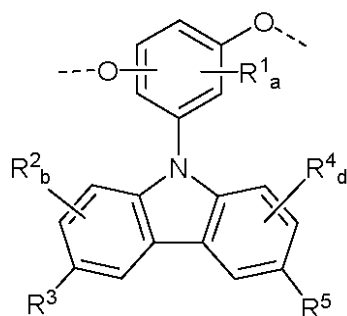
【発明の概要】

【0004】

一態様では、本発明は、以下の式IIの構造単位を含むポリマー及びかかるポリマーを含む光電子デバイスに関する。

【0005】

【化1】



II

式中、

R^1 、 R^2 及び R^4 は各々独立に $C_1 \sim C_{20}$ 脂肪族基、 $C_3 \sim C_{20}$ 芳香族基又は $C_3 \sim C_{20}$ 脂環式基であり、

R^3 及び R^5 は水素、トリフェニルシリル、*t*-ブチル、メシチル、ジフェニルホスフィンオキシド及びジフェニルホスフィンスルフィドからなる群から独立に選択され、

a、b及びdは独立に0又は1～3の範囲内の整数である。

【0006】

別の態様では、本発明は、1種以上のりん光性有機金属化合物及び式I Iの構造単位を含むポリマーを含んでなる組成物並びにかかる組成物を含む光電子デバイスに関する。

【0007】

さらに別の態様では、本発明は、式 $L'{}_2MZ'$ の重合可能なりん光性有機金属化合物から得られる構造単位を含む縮合ポリマー及びかかる縮合ポリマーを含む光電子デバイスに関する。

式中、

L' 及び Z' は独立に二座配位子であり、

10

L' 及び Z' の少なくとも一方は、ヒドロキシ、1以上のヒドロキシ基で置換されたアルコキシ、1以上のヒドロキシ基で置換されたアリールオキシ、1以上のヒドロキシ基で置換されたアルキルアリールオキシ、1以上のヒドロキシ基で置換されたアリールアルキルオキシ及びこれらの組合せから選択される1以上の置換基を含み、

MはGa、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Tl、Pb、Bi、Eu、Tb、La、Po又はこれらの組合せである。

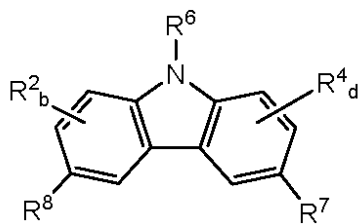
【0008】

さらに別の態様では、本発明は、以下の式I I Iの化合物の1種以上又はそれに由来する構造単位を含むポリマーを含んでなる光電子デバイスに関する。

20

【0009】

【化2】



30

式中、

R^2 及び R^4 は独立に $C_1 \sim C_{20}$ 脂肪族基、 $C_3 \sim C_{20}$ 芳香族基又は $C_3 \sim C_{20}$ 脂環式基であり、

R^6 はアルキル又は置換アルキルであり、

R^7 及び R^8 は独立にヒドロキシ、ハロ、ヒドロキシ、アルコキシ、置換アルコキシ、アリールオキシ、置換アリールオキシ、アルキルアリールオキシ、置換アルキルアリールオキシ又はこれらの組合せであり、

b及びdは独立に0又は1～3の範囲内の整数である。

40

【0010】

さらに別の態様では、本発明は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、そのエステル、その酸ハロゲン化物、その無水物又はこれらの組合せに由来する構造単位を有するポリエステルを含み、好ましくはさらに正孔輸送モノマー、好ましくはトリアリールアミン又はカルバゾールモノマーに由来する構造単位、或いは電子輸送モノマー、好ましくはフェニルピリジン、トリアジン又はトリアゾールに由来する構造単位を含む光電子デバイスに関する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

本発明の上記その他の特徴、態様及び利点は、添付の図面を参照して以下の詳細な説明

50

を読んだ場合に一層よく理解されよう。添付の図面中では、図面全体を通じて類似の部分は同一の符号で表されている。

【図 1】図 1 は、実施例 6 からのポリマーを含むデバイス（点線）及びポリスチレンを含むデバイス（実線）の時間分解フォトルミネセンススペクトルを示している。

【図 2】図 2 は、ポリ（N-ビニルカルバゾール）を含むデバイス（点線）及びポリスチレンを含むデバイス（実線）の時間分解フォトルミネセンススペクトルを示している。

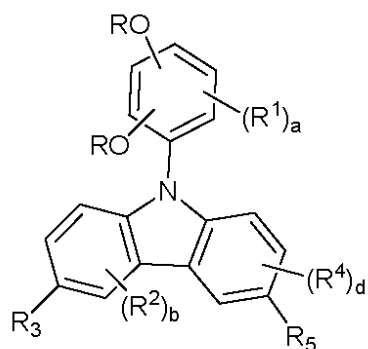
【発明を実施するための形態】

【0012】

一態様では、本発明は以下の式 I の化合物を提供する。

【0013】

【化 3】



I

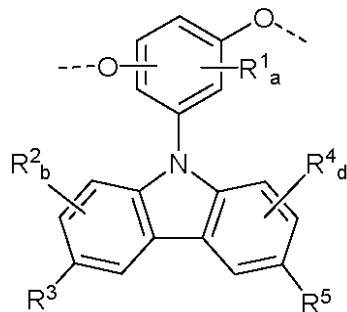
式中、R は H 又はアルキルであり、 R^1 、 R^2 及び R^4 は各々独立に $C_1 \sim C_{20}$ 脂肪族基、 $C_3 \sim C_{20}$ 芳香族基又は $C_3 \sim C_{20}$ 脂環式基であり、 R^3 及び R^5 は各々独立に水素、 $C_1 \sim C_{20}$ 脂肪族基、 $C_3 \sim C_{20}$ 芳香族基又は $C_3 \sim C_{20}$ 脂環式基であり、a、b 及び d は独立に 0 又は 1～3 の範囲内の整数である。

【0014】

別の態様では、本発明は以下の式 II の構造単位を含むポリマーに関する。式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、a、b 及び d は上記に定義した通りである。

【0015】

【化 4】



II

場合によっては、3，6 位は酸化カップリング反応を受けやすいことがあり、これらの位置の 1 以上を保護するのが有利なことがある。したがって、若干の実施形態では、 R^3 及び R^5 は t-ブチル 基であり、他の実施形態では、 R^3 及び R^5 はトリアルキルシリル基及びトリアリールシリル基であり、さらに他の実施形態では、これらはジフェニルホスフ

10

20

30

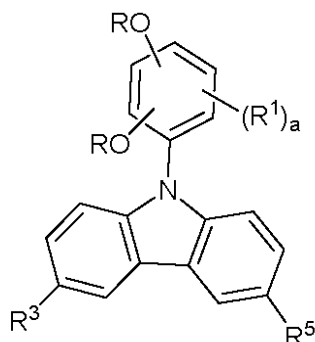
40

50

ィンオキシド又はジフェニルホスフィンスルフィドである。カルバゾールの3位及び6位を置換するためにはその他多種多様の基を使用することもでき、特に限定されないが、メチル、エチル、メトキシ、トリル、メチルシクロヘキシル及びハロメチルが挙げられる。特定の態様では、本発明はb及びdが0である式Iのモノマー、即ち次式のモノマーに関する。

【0016】

【化5】



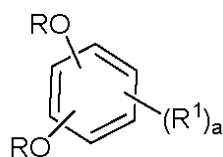
10

本発明は、次式の芳香族基でN置換されたカルバゾール化合物に関する。

20

【0017】

【化6】



式中、R、R¹及びaは前記に定義した通りである。適当な芳香族ハロゲン化物とカルバゾールとの反応により、芳香族基をカルバゾール炭素に結合して生成物を高い収率で得ることができる。反応は不活性溶媒中及び任意には触媒の存在下で実施できる。

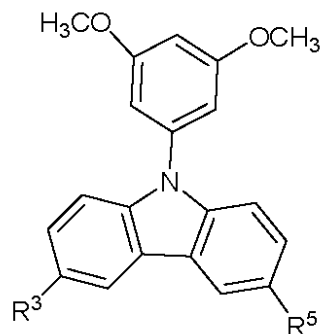
30

【0018】

一態様では、本発明はRがアルキル基である式Iの化合物を提供する。即ち、例示的な一実施形態では、Rがメチル基であり、a、b及びdがすべて0であり、アルコキシ基が3位及び5位に存在し、得られる化合物は次式の9-(3,5-ジメトキシフェニル)カルバゾールである。

【0019】

【化7】



40

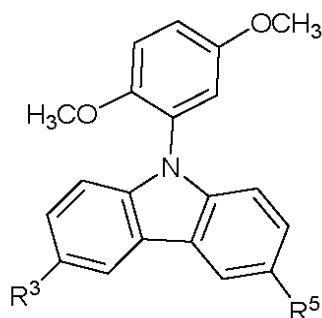
別の態様では、本発明はRがアルキル基である式Iの化合物を提供する。即ち、例示的な一実施形態では、Rがメチル基であり、a、b及びdがすべて0であり、アルコキシ基が2位及び5位に存在し、得られる化合物は次式の9-(2,5-ジメトキシフェニル)

50

カルバゾールである。

【0020】

【化8】

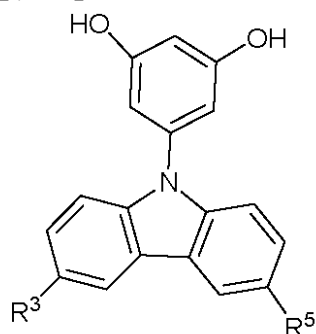


10

別の態様では、本発明はRが水素である式Iの化合物を提供し、得られる化合物はジヒドロキシ官能性化合物である。ヒドロキシ基はフェニル環上の任意の位置、例えば3位及び5位或いはカルバゾール単位的位置に対してオルト位及びメタ位に存在し得る。1つの特定の例では、Rが水素であり、a、b及びdがすべて0である場合、化合物は次式の9-(3,5-ジヒドロキシフェニル)カルバゾールである。

【0021】

【化9】



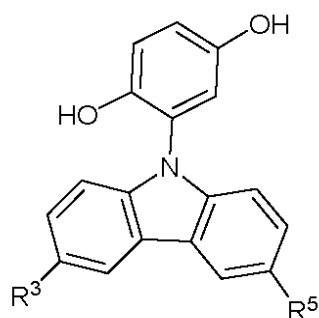
20

別の特定の例では、Rが水素であり、a、b及びdがすべて0である場合、化合物は次式の9-(2,5-ジヒドロキシフェニル)カルバゾールである。

30

【0022】

【化10】



40

本発明の化合物は、有機発光デバイス中の正孔輸送層で使用するのに特によく適している。一実施形態では、本発明は、本化合物から本質的になる正孔輸送層を含む有機発光デバイスを提供する。別の実施形態では、本発明は、本化合物を有機発光デバイスの正孔輸送層の成分として含む有機発光デバイスを提供する。

【0023】

別の態様では、本発明は式IIの構造単位を有するポリマーに関する。かかるポリマーは、式Iのモノマーの1種以上を1種以上のコモノマーと共重合させて、ポリカーボネート、コポリカーボネート、ポリアリーレート、コポリアリーレート、コポリエステルカーボネート、ポリエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド及びこれらの組合

50

せをランダムコポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー、デンドリマー又はハイパーブランチド材料の形態で得ることで製造される。

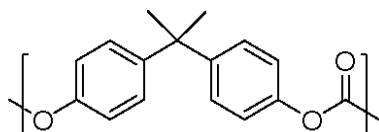
【0024】

したがって、若干の実施形態では、式 I のモノマーをホスゲン、又はホスゲン及びビスフェノール、又はジアリールカーボネート及びビスハロギ酸エステルと共重合させてポリカーボネートを得ることができる。ポリカーボネートを製造するための例示的なモノマーには、ジフェニルカーボネート、ビス（メチルサリチル）カーボネート、ビスフェノール A ビスクロロホルメート、レソルシノールビスクロロホルメート及びこれらの組合せがある。例えば、ホスゲン及びビスフェノール A との共重合によれば、式 I I の構造単位に加えて次式の構造単位を含むポリマーが得られる。

10

【0025】

【化11】

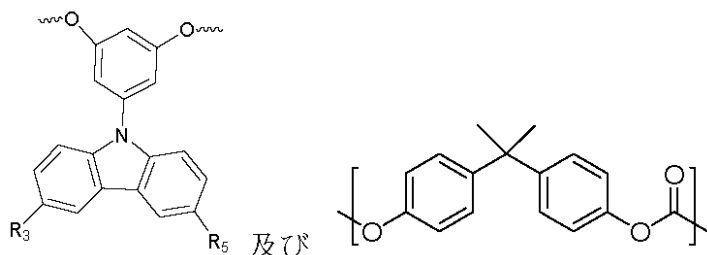


即ち、特定の一実施形態では、得られるポリマーは次式の構造単位を含んでいる。

【0026】

【化12】

20



例えば、式 I のモノマーとビスフェノール A 及びジフェニルカーボネートとの反応は、微量の塩基性触媒（例えば、水酸化ナトリウム）の存在下において約 150～300℃の範囲内の温度及び大気圧未満の圧力で実施できる。

30

【0027】

他の実施形態では、式 I のモノマーをカルボン酸エステル、カルボン酸無水物又はカルボン酸ハロゲン化物と共重合させてポリエステルを得ることができる。ポリエステルを製造するために使用できる例示的なコモノマーには、塩化テレフタロイル、無水テレフタル酸、ナフトエ酸二無水物、無水コハク酸、シュウ酸ジメチル及びこれらの組合せがある。

【0028】

さらに別の実施形態では、式 I のモノマーを 1 種以上のジハロアリアルスルホンモノマーと共重合させてポリエーテルスルホンを得ることができる。ジハロアリアルスルホンには、ビス（4-フルオロフェニル）スルホン、ビス（4-クロロフェニル）スルホン、4, 4'-ビス（（4-クロロフェニル）スルホニル）-1, 1-ビフェニル及びこれらの組合せがある。

40

【0029】

他の実施形態では、式 I のモノマーを 1 種以上のジハロアリアルモノマーと共重合させてポリエーテルを得ることができる。例示的なジハロアリアルモノマーには、1, 6-ジクロロベンゼン、4, 4'-ジクロロビフェニル、4, 4'-ジクロロジフェニルスルフィド、1, 6-ジフルオロベンゼン、4, 4'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルフィド及びこれらの組合せがある。例えば、式 I のモノマーとデカフルオロビフェニルとの共重合は、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）中において水酸化ナトリウムのような塩基の存在下及び約 100～約 250℃の温度で実施できる。

50

【0030】

別の実施形態では、式 I のモノマーを 1 種以上のジハロベンゾフェノンモノマーと共重合させてポリエーテルケトンを得ることができる。他のジハロベンゾフェノンモノマーには、1, 4-ビス (4'-クロロベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (4'-フルオロベンゾイル) ベンゼン、1- (4'-クロロベンゾイル) -4- (4"-フルオロベンゾイル) ベンゼン及びこれらの組合せがある。例えば、式 I のモノマー及びビスフェノール A の二ナトリウム塩と 4, 4'-ジクロロベンゾフェノンとの反応は、o-ジクロロベンゼン中において約 100～約 250℃の温度及び塩化ヘキサエチルグアニジニウムのような相間移動触媒の存在下で実施できる。

【0031】

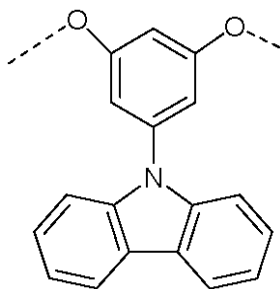
別の実施形態では、式 I のモノマーをビス (4-クロロフタルイミド) のようなビス (ハロフタルイミド) と共重合させてポリエーテルイミドを得ることができる。他のビス (ハロフタルイミド) には、1, 3-ビス [N- (4-フルオロフタルイミド)] ベンゼン、1, 4-ビス [N- (4-フルオロフタルイミド)] ベンゼン、1, 3-ビス [N- (3-フルオロフタルイミド)] ベンゼン、1, 4-ビス [N- (3-フルオロフタルイミド)] ベンゼン、4, 4'-ビス [N- (4-フルオロフタルイミド)] フェニルエーテル、4, 4'-ビス [N- (3-フルオロフタルイミド)] フェニルエーテル、4, 4'-ビス [N- (4-クロロフタルイミド)] フェニルエーテル、4, 4'-ビス [N- (3-クロロフタルイミド)] フェニルエーテル、1, 3-ビス [N- (4-クロロフタルイミド)] ベンゼン、1, 4-ビス [N- (4-クロロフタルイミド)] ベンゼン、1, 3-ビス [N- (3-クロロフタルイミド)] ベンゼン、1, 4-ビス [N- (3-クロロフタルイミド)] ベンゼン、1- [N- (4-クロロフタルイミド)] -3- [N- (3-クロロフタルイミド)] ベンゼン、1- [N- (4-クロロフタルイミド)] -4- [N- (3-クロロフタルイミド)] ベンゼン及びこれらの組合せがある。

【0032】

さらに別の態様では、本発明は 1 種以上のりん光性有機金属化合物及び式 I I の構造単位を含むポリマーを含んでなる組成物に関する。特定の実施形態では、ポリマーは次式の構造単位を含み得る。

【0033】

【化 13】



りん光性有機金属化合物は式 L_2MZ の化合物であり、式中の L 及び Z は独立に二座配位子であり、M は Ga、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Tl、Pb、Bi、Eu、Tb、La、Po 又はこれらの組合せである。一実施形態では、M はイリジウムである。

【0034】

L は好ましくはシクロメタレート化配位子である。さらに好ましくは、L 及び Z は独立に、フェニルピリジン、トリルピリジン、ベンゾチエニルピリジン、フェニルイソキノリン、ジベンゾキノザリン、フルオレニルピリジン、ケトピロール、ピコリネート、アセチルアセトネート、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、サリチリデン、8-ヒドロキシ

キノリネート、アミノ酸、サリチルアルデヒド、イミノアセトネート、2-(1-ナフチル)ベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、クマリン、チエニルピリジン、フェニルピリジン、ベンゾチエニルピリジン、3-メトキシ-2-フェニルピリジン、チエニルピリジン、フェニルイミン、ビニルピリジン、ピリジルナフタレン、ピリジルピロール、ピリジルイミダゾール、フェニルインドール、これらの誘導体又はこれらの組合せから得られる。

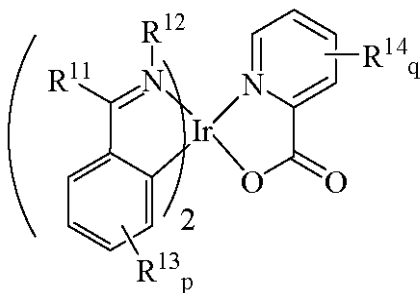
【0035】

若干の実施形態では、りん光性有機金属化合物は次式の化合物である。

【0036】

【化14】

10



式中、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって置換又は非置換の単環式又は二環式ヘテロ芳香環を形成し、 R^{13} 及び R^{14} は各々独立にハロ、ニトロ、ヒドロキシ、アミノ、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、置換アルキル、置換アリール又は置換アリールアルキルであり、 p 及び q は独立に0又は1～4の範囲内の整数である。特定の実施形態では、 L はフェニルピリジンに由来し、及び/ Z はピコリネートに由来する。特定の一実施形態では、 M はイリジウムであり、 L は2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジンに由来し、 Z はピコリン酸に由来し、りん光性有機金属化合物は商業的に入手可能な青色りん光染料であるイリジウム(III)-ビス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C^{2'}]ピコリネート(Firpic)である。

20

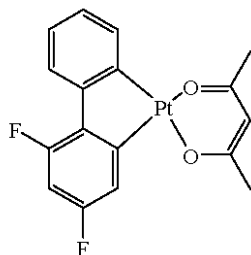
【0037】

様々な実施形態では、りん光染料は赤色りん光染料、緑色りん光染料又は青色りん光染料であり得る。Firpic以外の例示的な青色りん光染料は以下のものである。

30

【0038】

【化15】

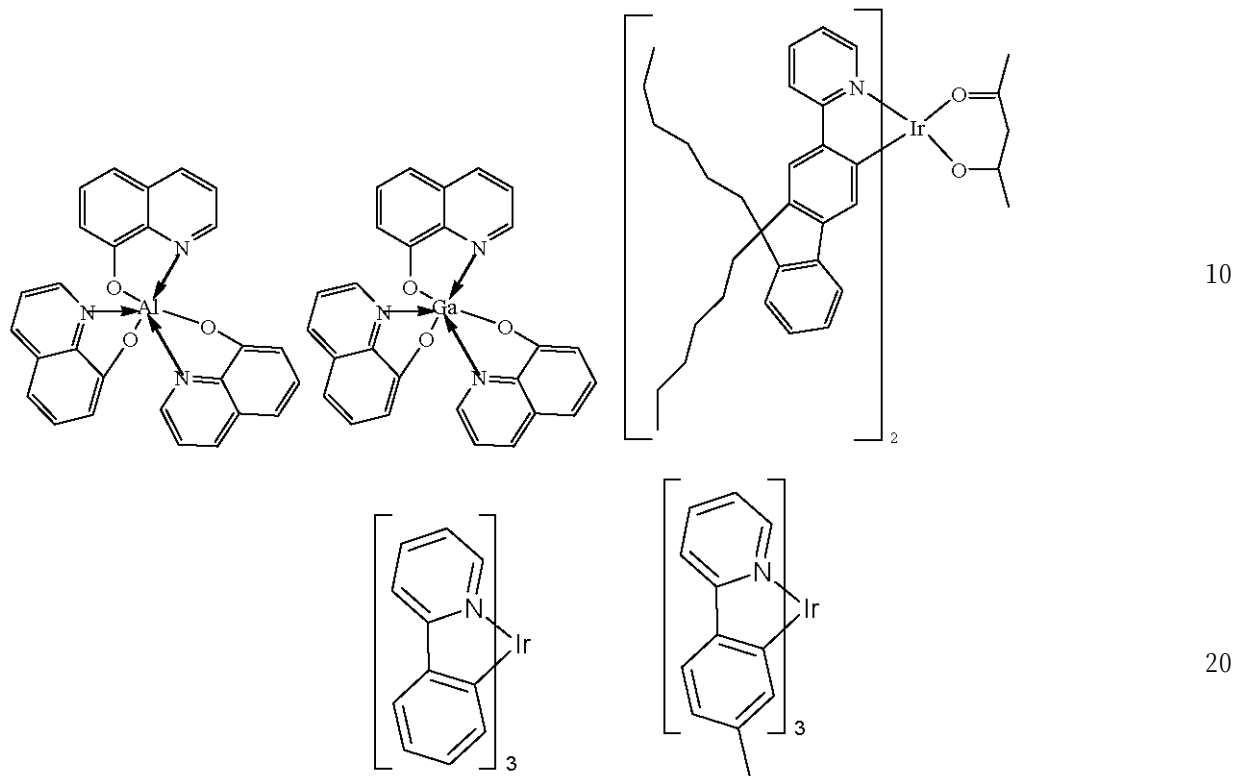


40

例示的な緑色りん光染料には、以下のものがある。

【0039】

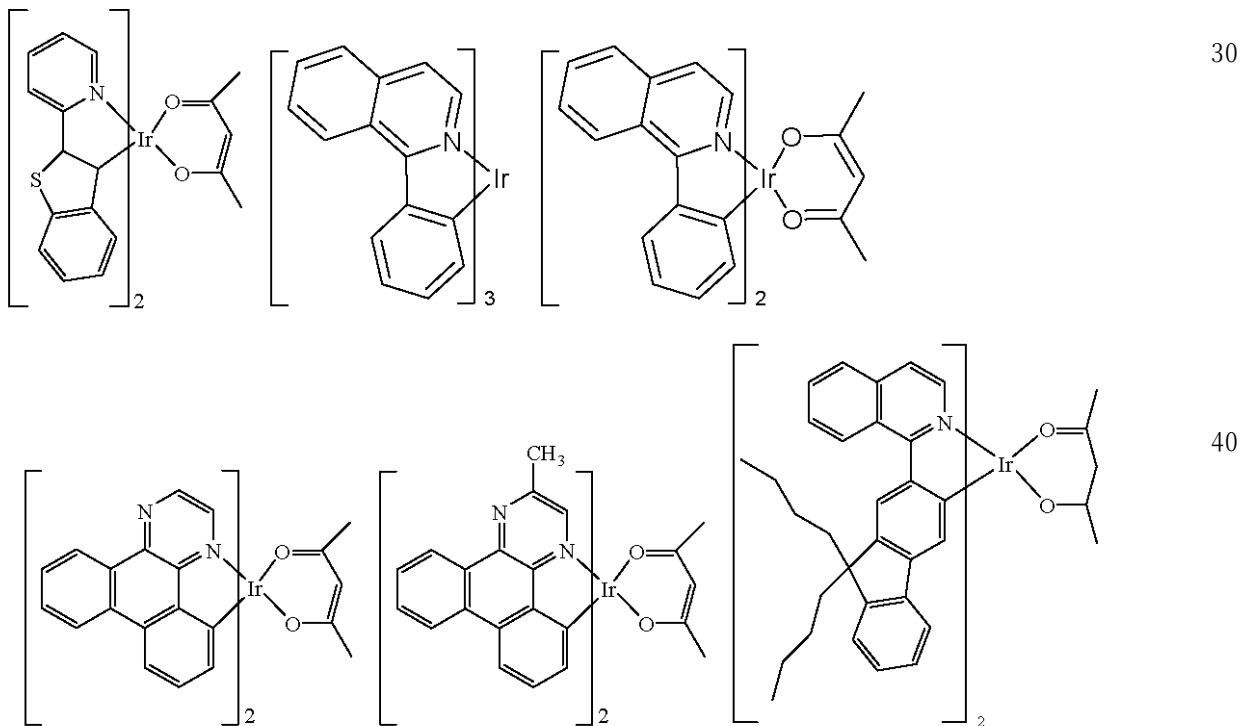
【化 1 6】



例示的な赤色りん光染料には、以下のものがある。

【0040】

【化 1 7】



本明細書中に記載されるりん光性有機金属化合物は、当技術分野で公知の方法によって

合成できる。別法として、本発明のりん光性有機金属化合物は、American Dye Sources 社（ケベック、カナダ）のような商業的供給源から入手できる。

【0041】

りん光性有機金属化合物は、式 I のモノマーに由来する構造単位のリモル数に対して約 0.01 ~ 約 25 モル% の範囲内の量で本発明の組成物中に存在し得る。特定の実施形態では、りん光性有機金属化合物は約 0.1 ~ 約 10 モル% の範囲内の量で存在し得る。別法として、有機金属化合物の量はポリマーの総重量に対する重量% として表すことができる。このような場合、有機金属化合物の量は約 0.1 ~ 約 40 重量% の範囲内にある。

【0042】

別の態様では、本発明は、式 I のモノマー及び式 L'_2MZ' の重合可能なりん光性有機金属化合物に由来する構造単位を含む縮合ポリマーに関する。式中、 L' 及び Z' は独立に二座配位子であり、 L' 及び Z' の少なくとも一方はヒドロキシ、1 以上のヒドロキシ基で置換されたアルコキシ、1 以上のヒドロキシ基で置換されたアリールオキシ、1 以上のヒドロキシ基で置換されたアルキルアリールオキシ、1 以上のヒドロキシ基で置換されたアリールアルキルオキシ及びこれらの組合せから選択される 1 以上の置換基を含み、 M は Ga、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Tl、Pb、Bi、Eu、Tb、La、Po 又はこれらの組合せである。本発明の文脈中では、縮合ポリマーとは、2 つの分子又は部分が水、塩化水素、メタノール又は酢酸のような小分子を失いながら化合して単一の分子を形成する縮合反応によって生成されるポリマーである。縮合ポリマーは、不飽和モノマーの反応を伴う付加ポリマーとは異なっている。本発明に係る縮合ポリマーには、特に限定されないが、ポリエステル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリエーテルイミド、ポリアリールエーテルケトン、ポリアリールエーテルスルホン及びポリエステルカーボネートがあり、好ましくはポリエステルである。

【0043】

好ましくは、 M は Tc、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt 又はこれらの組合せである。さらに好ましくは、 M は Ru、Pd、Os、Ir、Pt 又はこれらの組合せである。最も好ましくは、 M は Ir であり、重合可能なりん光性有機金属化合物は有機イリジウム組成物である。

【0044】

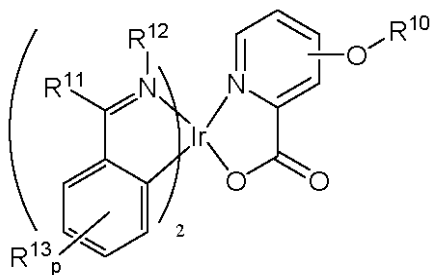
好ましくは、 L' はシクロメタレート化配位子である。さらに好ましくは、 L' 及び Z' は独立に、フェニルピリジン、トリルピリジン、ベンゾチエニルピリジン、フェニルイソキノリン、ジベンゾキノザリン、フルオレニルピリジン、ケトピロール、ピコリネート、アセチルアセトネート、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、サリチリデン、8-ヒドロキシキノリネート、アミノ酸、サリチルアルデヒド、イミノアセトネート、2-(1-ナフチル)ベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、クマリン、チエニルピリジン、フェニルピリジン、ベンゾチエニルピリジン、3-メトキシ-2-フェニルピリジン、チエニルピリジン、フェニルイミン、ビニルピリジン、ピリジルナフタレン、ピリジルピロール、ピリジルイミダゾール、フェニルインドール、これらの誘導体又はこれらの組合せから得られる。若干の他の特定の実施形態では、 L' は 1-フェニルイソキノリン、2-フェニルピリジン、これらの誘導体又はこれらの組合せから得られる。

【0045】

特に、重合可能な有機金属化合物は次式の化合物であり得る。

【0046】

【化 1 8】



式中、 R^{10} は水素、1以上のヒドロキシ基で置換されたアルコキシ、1以上のヒドロキシ基で置換されたアリール、1以上のヒドロキシ基で置換されたアルキルアリール、1以上のヒドロキシ基で置換されたアリールアルキル又はこれらの組合せであり、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって置換又は非置換の単環式又は二環式ヘテロ芳香環を形成し、 R^{13} は各々独立にハロ、ニトロ、ヒドロキシ、アミノ、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、置換アルキル、置換アリール又は置換アリールアルキルであり、 p は0又は1～4の範囲内の整数である。

10

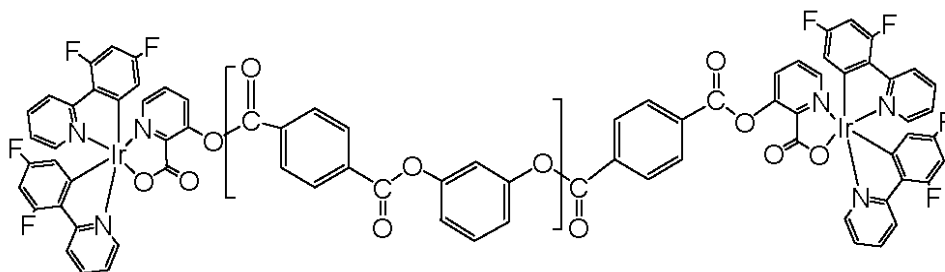
【0047】

特定の実施形態では、 L' はフェニルピリジンに由来し、及び／又は Z' はピコリネートに由来すると共に、ヒドロキシ、1以上のヒドロキシ基で置換されたアルコキシ、1以上のヒドロキシ基で置換されたアリール、1以上のヒドロキシ基で置換されたアルキルアリール、及び1以上のヒドロキシ基で置換されたアリールアルキルから選択される1以上の置換基を含む。特定の一実施形態では、 M はイリジウムであり、 L は2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジンに由来し、 Z はヒドロキシピコリン酸に由来し、重合可能なりん光性有機金属化合物は $FIrpic$ である。本発明に係る縮合ポリマーの例示的な実施形態は、次式のポリマーである。

20

【0048】

【化 1 9】



30

式中、カッコ内に示した基は反復基である。

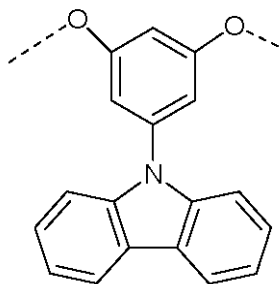
【0049】

重合可能な有機金属化合物に由来する構造単位に加えて、本発明に係る縮合ポリマーはさらに式IIの構造単位、特に次式の構造単位

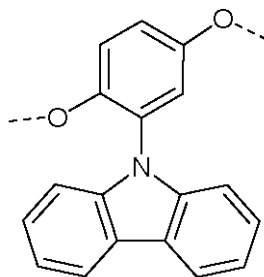
40

【0050】

【化 2 0】



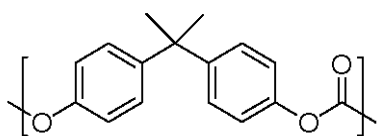
又は



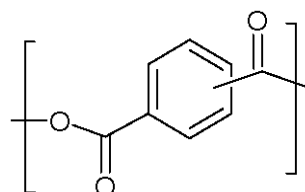
及び次式の構造単位を含み得る。

【 0 0 5 1】

【化 2 1】



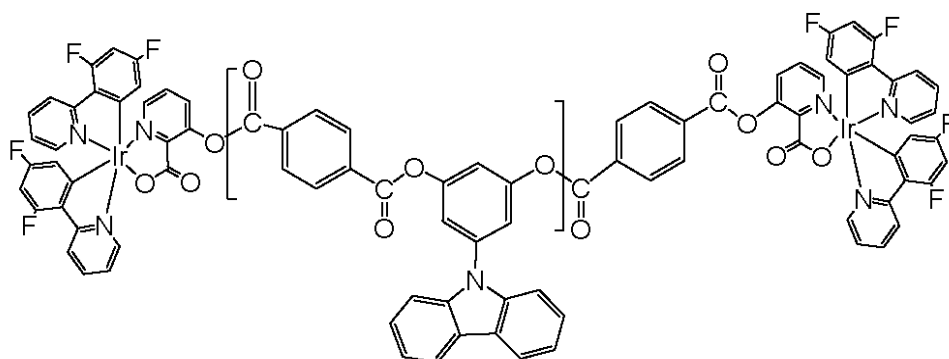
又は



本発明に係る縮合ポリマーの例示的な実施形態は、次式のポリマーである。

【 0 0 5 2】

【化 2 2】



式中、カッコ内に示した基は反復基である。

【 0 0 5 3】

本発明の重合可能なりん光性有機金属化合物は多段階プロセスで製造できる。例えば、水性 2-メトキシエタノールのような溶媒の存在下で 2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジンのような配位子前駆体を IrCl_3 のような金属ハロゲン化物と共に加熱してクロリド架橋シクロメタレート化イリジウムダイマー中間体（例えば、 $\{(\text{Fppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\}_2$ ）を得ることで第 1 の中間体を製造できる。クロリド架橋シクロメタレート化イリジウムダイマー中間体を塩基の存在下で 4-ヒドロキシピコリン酸のような官能化補助配位子と反応させて対応する官能化有機イリジウム錯体を得ることができる。続いて、有機イリジウム錯体を、ビニル基を含む適当な有機反応体及び官能化有機イリジウム錯体と反応し得る官能基と反応させることで重合可能なりん光性有機金属化合物を得る。本明細書中に記載する中間体の一部は、Aldrich Chemical Company（ミルウォーキー、米国ウィスコンシン州）又は American Dye Sources 社（ケベック、カナダ）のような商業的供給源から入手することもできる。

10

20

30

40

50

【0054】

重合可能なりん光性有機金属化合物は、式 I のモノマーの総モル数に対して約 0.1 ～ 約 25 モル%、好ましくは約 1 ～ 約 10 モル%の範囲内の量で存在し得る。

【0055】

重合反応は、時には当技術分野で「末端封鎖剤」又は「連鎖停止剤」ともいわれる適当な単官能性反応体の添加によって制御できる。連鎖停止剤はポリマー分子量を制限するために役立つ。好適なフェノール系連鎖停止剤には、フェノール、p-クミルフェノールなどがある。好適な芳香族ハロゲン化物連鎖停止剤には、4-クロロフェニルフェニルスルホン、4-フルオロフェニルフェニルスルホン、4-クロロフェニルフェニルケトンなどがある。

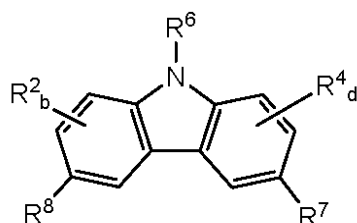
10

【0056】

さらに別の態様では、本発明は、以下の式 III の化合物の 1 種以上又はそれに由来する構造単位を含むポリマーを含んでなる光電子デバイスに関する。

【0057】

【化 23】



20

III

式中、

R²及びR⁴は独立にC₁～C₂₀脂肪族基、C₃～C₂₀芳香族基又はC₃～C₂₀脂環式基であり、

R⁶はアルキル又は置換アルキルであり、

R⁷及びR⁸は独立にヒドロキシ、ハロ、ヒドロキシ、アルコキシ、置換アルコキシ、アリーールオキシ、置換アリーールオキシ、アルキルアリーールオキシ、置換アルキルアリーールオキシ又はこれらの組合せであり、

30

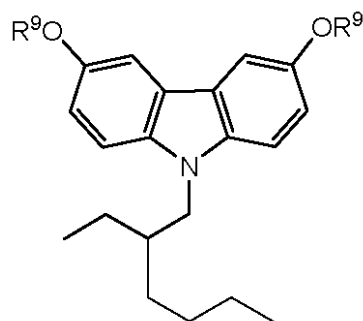
b及びdは独立に0又は1～3の範囲内の整数である。

【0058】

特定の実施形態では、式 III の化合物は次式のものである。

【0059】

【化 24】



40

式中、R⁹はH又はメチルである。

【0060】

さらに別の態様では、本発明は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、そのエステル、その酸ハロゲン化物、その無水物又はこれらの組合せに由来する構造単位を有するポリエステルを含んでなる光電子デバイスに関する。ポリエステルは正孔輸送層、電子輸送層及び／又は発光層中に存在し得る。ポリエステルはさらに、正孔輸送モノマー（例えば

50

、トリアリールアミン又はカルバゾール）又は電子輸送モノマー（例えば、フェニルピリジン、トリアジン又はトリアゾール）に由来する構造単位を含み得る。本発明の光電子デバイスで使用するためのポリエステルの溶解度は、ポリマー組成を変化させることにより、溶液法で電気活性層の順次適用を可能にするように調整できる。多層デバイスの構成に使用するための適合した電気活性有機材料及び溶媒は、米国特許出願公開第2005/0136285号に教示された方法に従って選択できる。詳しくは、テレフタル酸コモノマーとイソフタル酸及び／又はフタル酸コモノマーとの比を変化させることにより、溶解度の差を生じるようにポリエステルの組成を変えることができる。例えば、テレフタル酸コモノマーのみを使用すれば、得られるポリマーは、通例はヘキサン、トルエン、キシレン、塩化メチレン及びクロロベンゼンのような通常の有機溶媒に対して限られた溶解度を有すると共に、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール（HFIP）のような過フッ素化溶媒及びHFIPを含む溶媒混合物には可溶である。テレフタル酸コモノマー及びイソフタル酸コモノマーを含むポリエステルは、通例は広い溶解度ウィンドウを有し、塩化メチレンのような塩素化溶媒に可溶であり得る。

【0061】

本発明で提供される組成物及びポリマーは、特に限定されないが、発光電気化学セル、光検出器、光伝導セル、フォトスイッチ及びディスプレイデバイスを含む多種多様の用途で使用できる。かくして一態様では、本発明は、1以上の電極と、1以上の正孔注入層と、1種以上のりん光性有機金属化合物及び式Iのモノマーの1種以上に由来する構造単位を有する1種以上のポリマーを含む組成物を含む1以上の発光層とを含んでなる発光デバイスを提供する。別の態様では、本発明は、1以上の電極と、1以上の正孔注入層と、式Iのモノマーの1種以上に由来する構造単位及び重合可能なりん光性有機金属化合物に由来する構造単位を有する1種以上のポリマーを含む組成物を含む1以上の発光層とを含んでなる発光デバイスを提供する。

【0062】

本発明の組成物は、有機発光デバイス中の電気活性層で使用するのに特によく適している。一実施形態では、本発明は、本発明の組成物又はポリマーから本質的になる電気活性層を含む有機発光デバイスを提供する。別の実施形態では、本発明は、本発明の組成物又はポリマーを有機発光デバイスの電気活性層の一成分として含む有機発光デバイスを提供する。一実施形態では、本発明は、本発明の組成物又はポリマーを有機発光デバイスの発光電気活性層の一成分として含む有機発光デバイスを提供する。

【0063】

本発明によって提供されるポリマー組成物の製造のために有用な反応条件は、極性溶媒及び適当な強度の塩基の使用を含んでいる。例示的な溶媒には、クロロホルム、塩化メチレン、*o*-ジクロロベンゼン、ペラトロール、アニソールなど、及びこれらの組合せがある。例示的な塩基には、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど、及びこれらの組合せがある。重合反応を生起させるために適当な触媒を使用することもできる。

【0064】

ある種の実施形態では、重合反応はほぼ室温から選択した溶媒のほぼ沸点までの範囲内の適当な温度で実施できる。重合はまた、大気圧、大気圧未満の圧力、又は大気圧を超える圧力で実施できる。重合反応は、適当な分子量のポリマーを得るために必要な時間にわたって実施される。ポリマーの分子量は当業者にとって公知の技法のいずれかによって決定され、粘度測定法、光散乱法、浸透圧法などがある。ポリマーの分子量は、通例、数平均分子量 M_n 又は重量平均分子量 M_w として表される。分子量平均値を決定するための特に有用な技法は、数平均分子量及び重量平均分子量の両方が得られるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）である。若干の実施形態では、30000グラム／モル（g/mol）を超える M_w のポリマーが望ましく、他の実施形態では、50000 g/molを超える M_w のポリマーが望ましく、さらに他の実施形態では、80000 g/molを超える M_w のポリマーが望ましい。

【0065】

本発明で提供される組成物及びポリマーは、特に限定されないが、発光電気化学セル、光検出器、光伝導セル、フォトスイッチ、ディスプレイデバイスなどを含む多種多様の用途で利用できる。かくして一態様では、本発明は、1以上の電極と、1以上の正孔注入層と、式Iの構造単位を含むポリマーを含む1以上の発光層とを含んでなる発光デバイスを提供する。

【0066】

本発明のポリマー組成物は、有機発光デバイス中の電気活性層で使用するのに特によく適している。一実施形態では、本発明は、かかるポリマー組成物から本質的になる電気活性層を含む有機発光デバイスを提供する。別の実施形態では、本発明は、かかるポリマー組成物を有機発光デバイスの電気活性層の一成分として含む有機発光デバイスを提供する。一実施形態では、本発明は、かかるポリマー組成物を有機発光デバイスの発光電気活性層の一成分として含む有機発光デバイスを提供する。

10

【0067】

有機発光デバイスは、通例、複数の層を含んでいる。かかる層には、最も簡単な場合、陽極層、対応する陰極層、及び前記陽極と前記陰極との間に配設された有機エレクトロルミネセント層がある。電極間に電圧バイアスを印加した場合、陰極からエレクトロルミネセント層中に電子が注入されると共に、エレクトロルミネセント層から陽極に電子が除去される（又は陽極からエレクトロルミネセント層中に「正孔」が「注入」される）。エレクトロルミネセント層中で正孔が電子と結合して一重項又は三重項励起子を形成する際に発光が起こると共に、一重項励起子が放射崩壊によってエネルギーを環境に移送する際にも発光が起こる。

20

【0068】

陽極、陰極及び発光材料に加えて有機発光デバイス中に存在し得る他の構成要素には、正孔注入層、電子注入層及び電子輸送層がある。電子輸送層は陰極に接触している必要はなく、多くの場合に電子輸送層は効率的な正孔輸送体でなく、したがってそれは陰極に向かって移動する正孔をブロックするために役立つ。電子輸送層を含む有機発光デバイスの動作中には、電子輸送層中に存在する電荷キャリア（即ち、正孔及び電子）の大部分は電子であり、電子輸送層中に存在する正孔及び電子の再結合を通じて発光が起こり得る。有機発光デバイス中に存在し得る追加の構成要素には、正孔輸送層、正孔輸送発光層及び電子輸送発光層がある。

30

【0069】

式Iの化合物は、極めて効率的なデバイスを与え得るために有機発光デバイス（OLED）のような用途で有用な三重項エネルギー状態を有する。さらに、これらの化合物の三重項エネルギーはデバイス中に使用されるゲスト染料の三重項エネルギーより大きくなり得る程度に高いものであり、したがってホスト分子として役立つ。本発明の化合物は、有機発光デバイス中の正孔輸送層で使用するのに特によく適している。一実施形態では、本発明は、かかる化合物を有機発光デバイスの正孔輸送層の一成分として含む有機発光デバイスに関する。

【0070】

有機エレクトロルミネセント層は、動作時に電子及び正孔の両方を実質的な濃度で含み、励起子形成及び発光のための部位を提供する有機発光デバイス中の層である。正孔注入層は、陽極に接触していて陽極からOLEDの内層への正孔注入を促進する層であり、電子注入層は、陰極に接触していて陰極からOLED中への電子注入を促進する層であり、電子輸送層は、陰極から電荷再結合部位への電子伝導を容易にする層である。電子輸送層は陰極に接触している必要はなく、多くの場合に電子輸送層は効率的な正孔輸送体でなく、したがってそれは陰極に向かって移動する正孔をブロックするために役立つ。電子輸送層を含む有機発光デバイスの動作中には、電子輸送層中に存在する電荷キャリア（即ち、正孔及び電子）の大部分は電子であり、電子輸送層中に存在する正孔及び電子の再結合を通じて発光が起こり得る。正孔輸送層は、OLEDの動作時に陽極から電荷再結合部位

40

50

への正孔伝導を容易にすると共に、陽極に接触している必要はない層である。正孔輸送発光層は、OLEDの動作時に電荷再結合部位への正孔伝導を容易にすると共に、電荷キャリアの大部分が正孔であり、残留電子との再結合によってばかりでなくデバイス中の他の場所にある電荷再結合ゾーンからのエネルギー移行によっても発光が起こる層である。電子輸送発光層は、OLEDの動作時に電荷再結合部位への電子伝導を容易にすると共に、電荷キャリアの大部分が電子であり、残留正孔との再結合によってばかりでなくデバイス中の他の場所にある電荷再結合ゾーンからのエネルギー移行によっても発光が起こる層である。

【0071】

陽極として使用するのに適した材料には、四点プローブ技法で測定して約100オーム／平方以上のバルク導電率を有する材料がある。陽極としては、酸化インジウムスズ（ITO）がしばしば使用される。これは、ITOが光の透過に対して実質的に透明であり、したがって電気活性有機層から放出された光の脱出を容易にするからである。陽極層として使用できる他の材料には、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化インジウム亜鉛、酸化亜鉛インジウムスズ、酸化アンチモン及びこれらの混合物がある。

【0072】

陰極として使用するのに適した材料には、負電荷キャリア（電子）をOLEDの内層に注入できるゼロ原子価金属がある。陰極20として使用するのに適した各種のゼロ原子価金属には、K、Li、Na、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、Au、In、Sn、Zn、Zr、Sc、Y、ランタニド系列の元素、これらの合金及びこれらの混合物がある。陰極層として使用するのに適した合金材料には、Ag-Mg、Al-Li、In-Mg、Al-Ca及びAl-Au合金がある。層状の非合金構造体、例えば金属（例えば、カルシウム）又は金属フッ化物（例えば、LiF）の薄層をゼロ原子価金属（例えば、アルミニウム又は銀）の厚い層で覆ったものも、陰極として使用できる。特に、陰極はただ1種のゼロ原子価金属（とりわけ、アルミニウム金属）からなり得る。

【0073】

本発明に係る光電子デバイスは、正孔注入層中に式IIの構造単位を含むポリマーを含んでいる。かかるポリマーは、H. C. Stark, Inc. からBAYTRON（登録商標）の商品名で商業的に入手できるポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）及びAir Products Corporationから商業的に入手できるチエノ〔3，4b〕チオフェン（TT）モノマーに基づくポリマーのような従来の材料の代わりに、或いはこれらに加えて使用できる。特に、かかるポリマーをPEDOTとブレンドして正孔注入層を形成することができる。

【0074】

正孔輸送層で使用するのに適した材料には、1，1-ビス（（ジ-4-トリルアミノ）フェニル）シクロヘキサン、N，N'-ビス（4-メチルフェニル）-N，N'-ビス（4-エチルフェニル）-（1，1'-（3，3'-ジメチル）ビフェニル）-4，4'-ジアミン、テトラキス（3-メチルフェニル）-N，N，N'，N'-2，5-フェニレンジアミン、フェニル-4-N，N-ジフェニルアミノスチレン、p-（ジエチルアミノ）ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン、トリフェニルアミン、1-フェニル-3-（p-（ジエチルアミノ）スチリル）-5-（p-（ジエチルアミノ）フェニル）ピラゾリン、1，2-trans-ビス（9H-カルバゾール-9-イル）シクロブタン、N，N，N'，N'-テトラキス（4-メチルフェニル）-（1，1'-ビフェニル）-4，4'-ジアミン、銅フタロシアニン、ポリビニルカルバゾール、（フェニルメチル）ポリシラン、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）、ポリアニリン、ポリビニルカルバゾール、トリアリールジアミン、テトラフェニルジアミン、芳香族第三アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、及び米国特許第6，023，371号に開示されているようなポリチオフェンがある。

【0075】

電子輸送層として使用するのに適した材料には、ポリ（９，９－ジオクチルフルオレン）、トリス（８－ヒドロキシキノラト）アルミニウム（ Alq_3 ）、２，９－ジメチル－４，７－ジフェニル－１，１－フェナントロリン、４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン、２－（４－ビフェニル）－５－（４－ｔ－ブチルフェニル）－１，３，４－オキサジアゾール、３－（４－ビフェニル）－４－フェニル－５－（４－ｔ－ブチルフェニル）－１，２，４－トリアゾール、１，３，４－オキサジアゾール含有ポリマー、１，３，４－トリアゾール含有ポリマー、キノキサリン含有ポリマー及びシアノＰＰＶがある。

【００７６】

発光層で使用するのに適した材料には、ポリ（９，９－ジオクチルフルオレン）及びそのコポリマー（例えば、Ｆ８－ＴＦＢ）のようなエレクトロルミネセントポリマーがある。

10

【００７７】

一態様では、式ⅠⅠの構造単位を含むポリマーは正孔収集層の一部を形成し得る一方、別の実施形態では、式ⅠⅠの構造単位を含むポリマーは正孔注入層の一部を形成する。かくして一態様では、本発明は式ⅠⅠの構造単位を含むポリマーを含んでなる一層効率的な有機発光デバイスに関する。

【００７８】

定義

本明細書中で使用する「芳香族基」という用語は、１以上の芳香族原子団を含む原子価１以上の原子配列をいう。１以上の芳香族原子団を含む原子価１以上の原子配列は、窒素、硫黄、セレン、ケイ素及び酸素のようなヘテロ原子を含んでいてもよく、或いは炭素及び水素のみから構成されていてもよい。本明細書中で使用する「芳香族基」という用語は、特に限定されないが、フェニル基、ピリジル基、フラニル基、チエニル基、ナフチル基、フェニレン基及びビフェニル基を包含する。上述の通り、芳香族基は１以上の芳香族原子団を含む。芳香族原子団は常に $4n+2$ （式中、「 n 」は１以上の整数である。）の「非局在化」電子を有する環状構造であり、フェニル基（ $n=1$ ）、チエニル基（ $n=1$ ）、フラニル基（ $n=1$ ）、ナフチル基（ $n=2$ ）、アズレニル基（ $n=2$ ）、アントラセニル基（ $n=3$ ）などで例示される。芳香族基はまた、非芳香族成分を含んでいてもよい。例えば、ベンジル基はフェニル環（芳香族原子団）及びメチレン基（非芳香族成分）からなる芳香族基である。同様に、テトラヒドロナフチル基は芳香族原子団（ C_6H_3 ）が非芳香族成分（ $(CH_2)_4$ ）に縮合してなる芳香族基である。便宜上、本明細書中での「芳香族基」という用語は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、ハロ芳香族基、共役ジエニル基、アルコール基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、カルボン酸基、アシル基（例えば、エステルやアミドのようなカルボン酸誘導体）、アミン基、ニトロ基などの広範囲の官能基を含むものと定義される。例えば、４－メチルフェニル基はメチル基を含む C_7 芳香族基であり、メチル基がアルキル基である官能基である。同様に、２－ニトロフェニル基はニトロ基を含む C_6 芳香族基であり、ニトロ基が官能基である。芳香族基は、４－トリフルオロメチルフェニル、ヘキサフルオロイソプロピルデンプス（４－フェン－１－イルオキシ）（即ち、 $-OPhC(CF_3)_2PhO-$ ）、４－クロロメチルフェン－１－イル、３－トリフルオロビニル－２－チエニル、３－トリクロロメチルフェン－１－イル（即ち、 $3-CCl_3Ph-$ ）、４－（３－ブromoプロプ－１－イル）フェン－１－イル（即ち、 $4-BrCH_2CH_2CH_2Ph-$ ）などのハロゲン化芳香族基を包含する。芳香族基のさらに他の例には、４－アリルオキシフェン－１－オキシ、４－アミノフェン－１－イル（即ち、 $4-H_2NPh-$ ）、３－アミノカルボニルフェン－１－イル（即ち、 NH_2COPh- ）、４－ベンゾイルフェン－１－イル、ジシアノメチリデンプス（４－フェン－１－イルオキシ）（即ち、 $-OPhC(CN)_2PhO-$ ）、３－メチルフェン－１－イル、メチレンビス（４－フェン－１－イルオキシ）（即ち、 $-OPhCH_2PhO-$ ）、２－エチルフェン－１－イル、フェニルエチニル、３－ホルミル－２－チエニル、２－ヘキシル－５－フラニル、ヘキサメチレン－１，６－ビス

20

30

40

50

(4-フェン-1-イルオキシ) (即ち、 $-\text{OPh}(\text{CH}_2)_6\text{PhO}-$)、4-ヒドロキシメチルフェン-1-イル (即ち、 $4-\text{HOCH}_2\text{Ph}-$)、4-メルカプトメチルフェン-1-イル (即ち、 $4-\text{HSCCH}_2\text{Ph}-$)、4-メチルチオフェン-1-イル (即ち、 $4-\text{CH}_3\text{SPh}-$)、3-メトキシフェン-1-イル、2-メトキシカルボニルフェン-1-イルオキシ (例えば、メチルサリチル)、2-ニトロメチルフェン-1-イル (即ち、 $2-\text{NO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$)、3-トリメチルシリルフェン-1-イル、4-tert-ブチルジメチルシリルフェン-1-イル、4-ビニルフェン-1-イル、ビニリデンビス (フェニル) などがある。「 $\text{C}_3\sim\text{C}_{10}$ 芳香族基」という用語は、3以上で10以下の炭素原子を含む芳香族基を包含する。芳香族基1-イミダゾリル ($\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2-$) は C_3 芳香族基を代表する。ベンジル基 (C_7H_7-) は C_7 芳香族基を代表する。

10

【0079】

本明細書中で使用する「脂環式基」という用語は、環状であるが芳香族でない原子配列を含む原子価1以上の基をいう。本明細書中で定義される「脂環式基」は、芳香族原子団を含まない。「脂環式基」は1以上の非環式成分を含んでもよい。例えば、シクロヘキシルメチル基 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2-$) は、シクロヘキシル環 (環状であるが芳香族でない原子配列) 及びメチレン基 (非環式成分) からなる脂環式基である。脂環式基は、窒素、硫黄、セレン、ケイ素及び酸素のようなヘテロ原子を含んでもよく、或いは炭素及び水素のみから構成されていてもよい。便宜上、本明細書中での「脂環式基」という用語は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、共役ジエニル基、アルコール基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、カルボン酸基、アシル基 (例えば、エステルやアミドのようなカルボン酸誘導体)、アミン基、ニトロ基などの広範囲の官能基を含むものと定義される。例えば、4-メチルシクロペント-1-イル基はメチル基を含む C_6 脂環式基であり、メチル基がアルキル基である官能基である。同様に、2-ニトロシクロブト-1-イル基はニトロ基を含む C_4 脂環式基であり、ニトロ基が官能基である。脂環式基は、同一又は相異なるものであってよい1以上のハロゲン原子を含み得る。ハロゲン原子には、例えば、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素がある。1以上のハロゲン原子を含む脂環式基には、2-トリフルオロメチルシクロヘキス-1-イル、4-ブロモジフルオロメチルシクロオクト-1-イル、2-クロロジフルオロメチルシクロヘキス-1-イル、ヘキサフルオロイソプロピリデン-2, 2-ビス (シクロヘキス-4-イル) (即ち、 $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$)、2-クロロメチルシクロヘキス-1-イル、3-ジフルオロメチレンシクロヘキス-1-イル、4-トリクロロメチルシクロヘキス-1-イルオキシ、4-ブロモジクロロメチルシクロヘキス-1-イルチオ、2-ブromoエチルシクロペント-1-イル、2-ブromoプロピルシクロヘキス-1-イルオキシ (例えば、 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}-$) などがある。脂環式基のさらに他の例には、4-アリルオキシシクロヘキス-1-イル、4-アミノシクロヘキス-1-イル (即ち、 $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}-$)、4-アミノカルボニルシクロペント-1-イル (即ち、 $\text{NH}_2\text{COC}_5\text{H}_8-$)、4-アセチルオキシシクロヘキス-1-イル、2, 2-ジシアノイソプロピリデンビス (シクロヘキス-4-イルオキシ) (即ち、 $-\text{OC}_6\text{H}_{10}\text{C}(\text{CN})_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}-$)、3-メチルシクロヘキス-1-イル、メチレンビス (シクロヘキス-4-イルオキシ) (即ち、 $-\text{OC}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}-$)、1-エチルシクロブト-1-イル、シクロプロピルエテニル、3-ホルミル-2-テトラヒドロフラニル、2-ヘキシル-5-テトラヒドロフラニル、ヘキサメチレン-1, 6-ビス (シクロヘキス-4-イルオキシ) (即ち、 $-\text{OC}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_2)_6\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}-$)、4-ヒドロキシメチルシクロヘキス-1-イル (即ち、 $4-\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$)、4-メルカプトメチルシクロヘキス-1-イル (即ち、 $4-\text{HSCCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$)、4-メチルチオシクロヘキス-1-イル (即ち、 $4-\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_{10}-$)、4-メトキシシクロヘキス-1-イル、2-メトキシカルボニルシクロヘキス-1-イルオキシ ($2-\text{CH}_3\text{OCCOC}_6\text{H}_{10}\text{O}-$)、4-ニトロメチルシクロヘキス-1-イル (即ち、 $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$)、3-トリメチルシリルシクロヘキス-1-イル、2-tert-ブチルジメチルシリルシクロペント-1-イル、4-トリメトキシシリルエチルシクロヘキス-1-イル (例えば、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$)、

20

30

40

50

4-ビニルシクロヘキセン-1-イル、ビニリデンビス(シクロヘキシル)などがある。「C₃~C₁₀脂環式基」という用語は、3以上で10以下の炭素原子を含む脂環式基を包含する。脂環式基2-テトラヒドロフラン(C₄H₇O-)はC₄脂環式基を代表する。シクロヘキシルメチル基(C₆H₁₁CH₂-)はC₇脂環式基を代表する。

【0080】

本明細書中で使用する「脂肪族基」という用語は、環状でない線状又は枝分れ原子配列からなる原子価1以上の有機基をいう。脂肪族基は1以上の炭素原子を含むものと定義される。脂肪族基をなす原子配列は、窒素、硫黄、ケイ素、セレン及び酸素のようなヘテロ原子を含んでいてもよく、或いは炭素及び水素のみから構成されていてもよい。便宜上、本明細書中の「脂肪族基」という用語は、「環状でない線状又は枝分れ原子配列」の一部として、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、共役ジエニル基、アルコール基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、カルボン酸基、アシル基(例えば、エステルやアミドのようなカルボン酸誘導体)、アミン基、ニトロ基などの広範囲の官能基で置換された有機基を含むものと定義される。例えば、4-メチルペント-1-イル基はメチル基を含むC₆脂肪族基であり、メチル基がアルキル基である官能基である。同様に、4-ニトロブト-1-イル基はニトロ基を含むC₄脂肪族基であり、ニトロ基が官能基である。脂肪族基は、同一又は相異なるものであってよい1以上のハロゲン原子を含むハロアルキル基であり得る。ハロゲン原子には、例えば、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素がある。1以上のハロゲン原子を含む脂肪族基には、ハロゲン化アルキルであるトリフルオロメチル、ブロモジフルオロメチル、クロロジフルオロメチル、ヘキサフルオロイソプロピリデン、クロロメチル、ジフルオロビニリデン、トリクロロメチル、ブロモジクロロメチル、ブロモエチル、2-ブロモトリメチレン(例えば、-CH₂CHBrCH₂-)などがある。脂肪族基のさらに他の例には、アリル、アミノカルボニル(即ち、-CONH₂)、カルボニル、2,2-ジシアノイソプロピリデン(即ち、-CH₂C(CN)₂CH₂-)、メチル(即ち、-CH₃)、メチレン(即ち、-CH₂-)、エチル、エチレン、ホルミル(即ち、-CHO)、ヘキシル、ヘキサメチレン、ヒドロキシメチル(即ち、-CH₂OH)、メルカプトメチル(即ち、-CH₂SH)、メチルチオ(即ち、-SCH₃)、メチルチオメチル(即ち、-CH₂SCH₃)、メトキシ、メトキシカルボニル(即ち、CH₃OCO-)、ニトロメチル(即ち、-CH₂NO₂)、チオカルボニル、トリメチルシリル(即ち、(CH₃)₃Si-)、t-ブチルジメチルシリル、3-トリメトキシシリルプロピル(即ち、(CH₃O)₃SiCH₂CH₂CH₂-)、ビニル、ビニリデンなどがある。さらに他の例としては、C₁~C₁₀脂肪族基は1以上で10以下の炭素原子を含む。メチル基(即ち、CH₃-)はC₁脂肪族基の例である。デシル基(即ち、CH₃(CH₂)₉-)はC₁₀脂肪族基の例である。

【0081】

本発明の文脈中では、アルキルとは、線状、枝分れ又は環状の炭化水素構造及びこれらの組合せを含むものであり、低級アルキル及び高級アルキルを包含する。好ましいアルキル基はC₂₀以下のものである。低級アルキルとは、1~6の炭素原子、好ましくは1~4の炭素原子を有するアルキル基をいい、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル及びt-ブチルを包含する。高級アルキルとは、7以上の炭素原子、好ましくは7~20の炭素原子を有するアルキル基をいい、n-ヘプチル、s-ヘプチル、t-ヘプチル、オクチル及びドデシルを包含する。シクロアルキルはアルキルの部分集合であり、3~8の炭素原子を有する環状炭化水素基を包含する。シクロアルキル基の例には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル及びノルボルニルがある。アルケニル及びアルキニルとは、2以上の水素原子がそれぞれ二重結合又は三重結合で置き換えられたアルキル基をいう。

【0082】

アリール及びヘテロアリールとは、窒素、酸素及び硫黄から選択される0~3のヘテロ原子を含む五員若しくは六員の芳香環又はヘテロ芳香環、窒素、酸素及び硫黄から選択される0~3のヘテロ原子を含む二環式の九員若しくは十員芳香環系又はヘテロ芳香環系、

10

20

30

40

50

或いは窒素、酸素及び硫黄から選択される0～3のヘテロ原子を含む三環式の十三員若しくは十四員芳香環系又はヘテロ芳香環系を意味する。六員ないし十四員の芳香族炭素環には、例えば、ベンゼン、ナフタレン、インダン、テトラリン及びフルオレンがあり、五員ないし十員の芳香族複素環には、例えば、イミダゾール、ピリジン、インドール、チオフェン、ベンゾピラノン、チアゾール、フラン、ベンゾイミダゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、ピリミジン、ピラジン、テトラゾール及びピラゾールがある。

【0083】

アリールアルキルとは、アリール環に結合したアルキル残基を意味する。その例はベンジル及びフェネチルである。ヘテロアリールアルキルとは、ヘテロアリール環に結合したアルキル残基を意味する。その例はピリジニルメチル及びピリミジニルエチルである。アルキルアリールとは、1以上のアルキル基が結合したアリール残基を意味する。その例はトリル及びメシチルである。

10

【0084】

アルコキシ又はアルコキシルとは、酸素を介して母体構造に結合した、直鎖、枝分れ又は環状構造或いはこれらの組合せを有する炭素原子数1～8の基をいう。その例には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、シクロプロピルオキシ及びシクロヘキシルオキシがある。低級アルコキシとは、1～4の炭素原子を含む基をいう。

【0085】

アシルとは、カルボニル官能基を介して母体構造に結合した、直鎖、枝分れ又は環状構造、飽和、不飽和又は芳香族構造或いはこれらの組合せを有する炭素原子数1～8の基をいう。アシル残基中の1以上の炭素原子は、母体への結合点がカルボニルに保たれる限り、窒素、酸素又は硫黄で置き換えることができる。その例には、アセチル、ベンゾイル、プロピオニル、イソブチリル、 α -ブトキシカルボニル及びベンジルオキシカルボニルがある。低級アシルとは、1～4の炭素原子を含む基をいう。

20

【0086】

複素環とは、1～2の炭素原子が酸素、窒素又は硫黄のようなヘテロ原子で置き換えられたシクロアルキル又はアリール残基を意味する。本発明の技術的範囲内に含まれる複素環の例には、ピロリジン、ピラゾール、ピロール、インドール、キノリン、イソキノリン、テトラヒドロイソキノリン、ベンゾフラン、ベンゾジオキサン、ベンゾジオキソール（置換基として存在する場合には一般にメチレンジオキシフェニルといわれる）、テトラゾール、モルホリン、チアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、チオフェン、フラン、オキサゾール、オキサゾリン、イソキサゾール、ジオキサン及びテトラヒドロフランがある。

30

【0087】

置換されたとは、特に限定されないがアルキル、アルキルアリール、アリール、アリールアルキル及びヘテロアリールを含む残基において、該残基の3以下のH原子が低級アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ハロアルキル、アルコキシ、カルボニル、カルボキシ、カルボキシアルコキシ、カルボキサミド、アシルオキシ、アミジノ、ニトロ、ハロ、ヒドロキシ、 $\text{OCH}(\text{COOH})_2$ 、シアノ、第一アミノ、第二アミノ、アシルアミノ、アルキルチオ、スルホキシド、スルホン、フェニル、ベンジル、フェノキシ、ベンジルオキシ、ヘテロアリール又はヘテロアリールオキシで置き換えられたものをいう。

40

【0088】

ハロアルキルとは、1以上のH原子がハロゲン原子で置き換えられたアルキル残基をいう。ハロアルキルという用語はペルハロアルキルを包含する。本発明の技術的範囲内に含まれるハロアルキル基の例には、 CH_2F 、 CHF_2 及び CF_3 がある。

【0089】

本明細書中に記載される化合物の多くは、1以上の不斉中心を含むことがあり、したがって絶対立体化学の観点から(R)－又は(S)－として定義し得る鏡像異性体、ジアステレオマー及び他の立体異性体を生じることがある。本発明は、すべてのかかる可能な異

50

性体並びにこれらのラセミ体及び光学的に純粋な形態を包含するものである。光学的に活性な(R)－及び(S)－異性体は、キラルシントン又はキラル試薬を用いて製造でき、或いは通常の技法を用いて分割できる。本明細書中に記載される化合物がオレフィン性二重結合又は他の幾何学的不斉中心を含む場合には、特記しない限り、かかる化合物はE及びZ幾何異性体の両方を包含するものと意図されている。同様に、すべての互変異性体も包含するものと意図されている。

【0090】

オキサアルキルとは、1以上の炭素原子が酸素で置き換えられたアルキル残基をいう。それはアルキル残基を介して母体構造に結合される。その例には、メトキシプロポキシ、3, 6, 9-トリオキサデシルなどがある。オキサアルキルという用語は、当技術分野で理解されている通りであると意図されている[米国化学学会から出版されている Naming and Indexing of Chemical Substances for Chemical Abstracts、¶196を参照されたいが、¶127(a)の制約は受けない。]。即ち、それは酸素が単結合を介して隣接原子に結合し(てエーテル結合を形成し)ている化合物をいい、カルボニル基に見られるように二重結合した酸素を意味しない。同様に、チアアルキル及びアザアルキルとは、1以上の炭素原子がそれぞれ硫黄又は窒素で置き換えられたアルキル残基をいう。その例には、エチルアミノエチル及びメチルチオプロピルがある。

10

【0091】

シリルとは、1～3の炭素原子が四価ケイ素で置き換えられかつケイ素原子を介して母体構造に結合されたアルキル残基を意味する。シロキシとは、2つの炭素原子がアルキル残基、アリール残基又はシクロアルキル残基で末端封鎖された四価ケイ素で置き換えられかつ酸素原子を介して母体構造に結合されたアルコキシ残基である。

20

【0092】

二座配位子とは、2つの部位を介して金属に結合できる配位子である。同様に、三座配位子とは、3つの部位を介して金属に結合できる配位子である。シクロメタレート化配位子とは、炭素－金属単結合及び1つ又は2つの金属－ヘテロ原子結合により金属原子に結合されて環状構造を形成している二座又は三座配位子を意味し、ヘテロ原子はN、S、P、As又はOであり得る。

【0093】

本明細書中に記載される任意の数値は、低い値と高い値との間に少なくとも2単位のひらきがあれば、低い値から高い値まで1単位ずつ大きくなる値をすべて含む。例えば、成分の量又はプロセス変量(例えば、温度、圧力、時間など)の値が1～90、好ましくは20～80、さらに好ましくは30～70であると述べられた場合、本明細書中には15～85、22～68、43～51、30～32などの値が明記されたものと想定されている。1より小さい値については、1単位は場合に依りて0.0001、0.001、0.01または0.1であると考えられる。これらは明確に意図しているものの例示に過ぎず、記載された最低値と最高値の間の数値の可能な組合せはすべて、本願において同様に明記されていると考えるべきである。

30

【実施例】

40

【0094】

化学薬品及び試薬

化学薬品及び試薬はAldrich社から入手した。フラッシュクロマトグラフィーは、Fisher Scientific社(100～200メッシュ)又はAldrich社(60～350メッシュ)のシリカゲルを予備充填したIsco社のシリカゲルカラムによって実施した。薄層クロマトグラフィーは、商業的に入手可能な予備被覆ガラスプレート(Analtech社、GF、250ミクロン)上で実施した。

【0095】

一般的方法

分子量は、3.6% v/vのイソプロパノールを含むクロロホルムを移動相として使

50

用して、Polymer Laboratories社のサイズ排除カラム（40℃に保ったPLgel 5 μ m MIXED-C, 300 $\times$ 7.5mm）を備えたPerkin Elmer Series 200 GPC上でポリスチレン標準に対して測定した。NMRスペクトルは、Bruker 400又はBruker Advance 500分光計上で測定した。

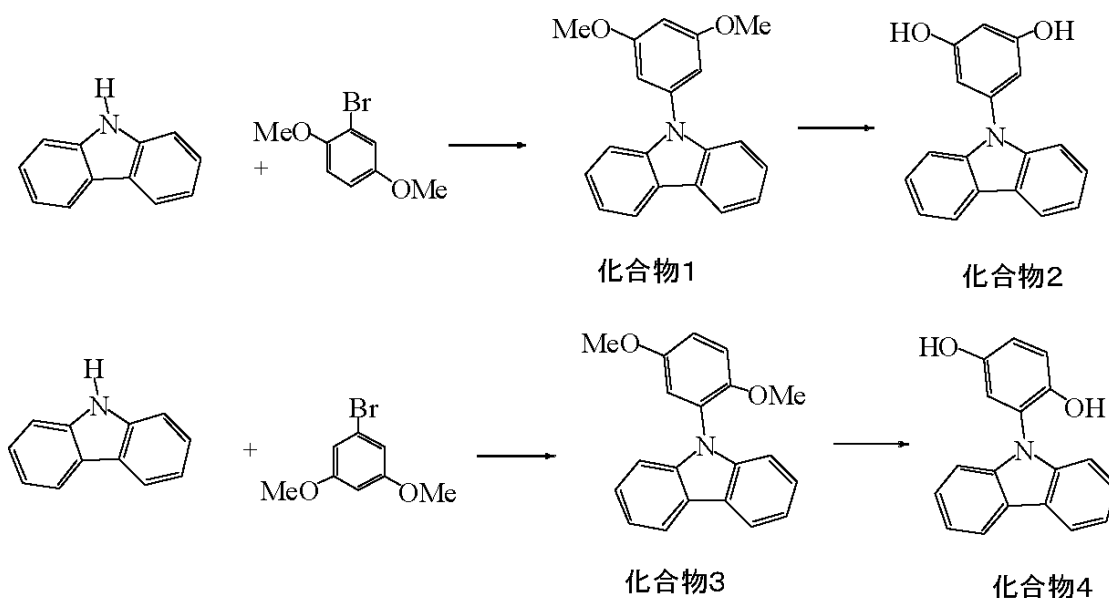
【0096】

合成

N-（1,3-レソルシノール）カルバゾール及びN-ヒドロキノンカルバゾールの合成は、スキーム1に示すような二段階法、即ちカルバゾールにブロモジメトキシベンゼンを付加し、次いでメトキシ基の脱保護によってジヒドロキシ化合物を得る方法によって行った。N-アリール化は、Pdを触媒とする方法又はCuIを触媒として使用することで達成できる。縮合ポリマーは典型的な方法によって合成した。

【0097】

【化25】



スキーム1

実施例1：化合物1（9-（3,5-ジメトキシフェニル）カルバゾール）の合成

三つ口丸底フラスコにブロモ-3,5-ジメトキシベンゼン（1.54g、7.1mmol）、カルバゾール（1.186g、7.1mmol）、リン酸カリウム（3g、14.2mmol）及びヨウ化銅（0.14g、0.7mmol）を仕込んだ。ジオキサン（40ml）を反応フラスコに添加した。フラスコを排気し、アルゴンでフラッシュした。次いで、強いアルゴンパージを行いながら、ジメチルエチレンジアミン（0.14g、1.6mmol）を反応フラスコに添加した。次いで、反応混合物をアルゴン下において95℃で48時間加熱した。反応をTLCによって追跡した。反応の完了後、溶液を室温に冷却し、10mLのH₂Oを添加した。反応混合物を塩化メチレンで抽出し、有機相及び水性相を分離した。有機相をさらに100mLの水（ $\times$ 2）で2回洗浄し、100mLのブライン（ $\times$ 1）で1回洗浄し、Na₂SO₄上で乾燥した。真空下での溶媒除去後に粗生成物を得た。粗生成物をCH₂Cl₂に溶解し、着色残留物が沈殿するまでヘキサンを添加した。溶液を濾過して着色残留物を除去した。母液を濃縮することで、1.0g（46.5%）の淡黄色油状物を生成物として得た。¹H NMR（CDCl₃） δ 7.98（d, 2H）、7.35（d, 2H）、7.23（d, 2H）、7.11（t, 2H）、6.6（s, 2H）、6.43（s, 1H）、3.65（s, 6H）。EI-MS：303（

M+)。

【0098】

実施例2：化合物2（9-（3，5-ヒドロキシフェニル）カルバゾール）の合成

攪拌棒を備えた500mL丸底フラスコ内で、31.3gの化合物1（103mmol）を200mLの無水 CH_2Cl_2 に添加した。溶液をドライアイス-アセトン浴中で冷却した。三臭化ホウ素（180mmol、1M CH_2Cl_2 溶液180mL）を注射器で溶液に滴下した。フラスコをさらにドライアイス浴中で冷却し、次いで一晩にわたり室温に平衡させた。反応の完了後、溶液を攪拌しながら100mLの氷水中にデカントした。30分の加水分解後、有機層を200mLの CH_2Cl_2 で2回抽出した。次いで、有機層を200mLの冷水で2回洗浄して過剰の BBR_3 を中和した。溶液を硫酸ナトリウムで乾燥し、回転蒸発器を用いて溶媒を蒸発させて粗生成物を得た。THF/ヘキサンからの再結晶によって12.74g（44.98%）の生成物を得、続いてこれを重合反応のために使用した。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 8.15 (d, 2H)、7.52 (d, 2H)、7.44 (t, 2H)、7.32 (t, 2H)、6.66 (s, 2H)、6.47 (s, 1H)。

10

【0099】

実施例3：化合物3（9-（2，5-ジメトキシフェニル）カルバゾール）の合成

ブromo-2，5-ジメトキシベンゼンを反応体の1種として使用して、実施例1に記載した手順を繰り返した。

【0100】

実施例4：9-（2，5-ヒドロキシフェニル）カルバゾール（化合物3）の合成

化合物3を出発原料として使用して、実施例2に記載した手順を繰り返した。

20

【0101】

実施例5：化合物2と二塩化テレフタロイルとの重合

磁気攪拌棒を備えた乾燥丸底フラスコに、窒素雰囲気下で0.3969g（1.441mmol）の化合物2、0.2956g（1.456mmol）の1，4-二塩化テレフタロイル及び4mLの無水 CHCl_3 を仕込んだ。得られた乳状溶液を氷塩浴中に15分間浸し、次いで注射器を用いて0.533mLの乾燥トリエチルアミンを添加した。溶液は直ちに透明になった。混合物を攪拌しながら0～5℃に1時間保ち、室温まで放温し、さらに1時間攪拌した。次いで、0.0032gのクミルフェノールを添加した。次いで、混合物を5mLの CH_2Cl_2 で希釈し、等容の1N HCl 及び水で順次に2回洗浄した。溶液を40mLのメタノール中に沈殿させた。集めたポリマーを10mLの CH_2Cl_2 に再溶解し、この溶液を100mLの沸騰する脱イオン水にゆっくりと添加した。固形分を再び集め、風乾し、新鮮な CH_2Cl_2 （4mL）に再溶解し、メタノール中に再沈殿させた。得られたポリマー（0.3747g）を真空オープン内において80℃で一晩乾燥した。GPC分析によれば、ポリマーは4241の重量平均分子量 M_w 及び1.61の多分散性指数PDIを有することがわかった。

30

【0102】

実施例6：化合物2とビスフェノールAビスクロロホルメートとの重合

磁気攪拌棒を備えた乾燥反応器に、窒素雰囲気下で化合物2（0.2750g、1mmol）、BPAビスクロロホルメート（0.353g、1mmol）及び4mLの乾燥 CH_2Cl_2 を仕込んだ。得られた乳状溶液を氷塩浴中に15分間浸し、次いで0.37mLの乾燥トリエチルアミンを仕込んだ。溶液は直ちに透明になった。混合物を攪拌しながら0～5℃に1時間保ち、室温まで放温し、一晩攪拌した。次いで、混合物を10mLの CH_2Cl_2 で希釈し、15mLの10% NaHCO_3 を添加し、混合物を10分間攪拌し、次いで分液漏斗に移した。水性相を廃棄し、有機相を等容の1N HCl 及び水で順次に2回洗浄した。次いで、溶液を40mLのメタノール中に沈殿させた。集めたポリマーを10mLの CH_2Cl_2 に再溶解し、この溶液を1000mLの沸騰する脱イオン水にゆっくりと添加した。固形分を再び集め、風乾し、新鮮な CH_2Cl_2 （12mL）に再溶解し、再びメタノール中に沈殿させた。得られたポリマー（0.26g）を真空オープン内に

40

50

において80℃で一晩乾燥した。GPC分析によれば、ポリマーは7362の重量平均分子量 M_w 及び1.68の多分散性指数PDIを有することがわかった。

【0103】

実施例7：化合物2とジフルオロジフェニルスルホンとの重合

0.5506g (20mmol)の化合物2及び0.4146gの K_2CO_3 を50mL三つ口丸底フラスコに入れ、これに7mLのDMAc及び4mLのトルエンを仕込んだ。反応フラスコはオーバーヘッド攪拌機及びディーン・スタークトラップを備えていた。反応混合物を130℃に加熱してトルエンを除去した。トルエンを除去した後、ジフルオロジフェニルスルホン(0.5085g、20mmol)を4mLのトルエンと共に添加した。トルエンの留去を続けた。すべてのトルエンを除去した後、反応温度を150℃に上
10
昇させた。4時間後、反応を停止し、反応混合物をメタノール(1:10 v/v比)中に沈殿させた。粉末を集め、10mLの $CHCl_3$ に再溶解し、メタノール中に沈殿させた。110mgの粉末を集めた。GPC分析によれば、ポリマーは4103の重量平均分子量 M_w 及び1.26の多分散性指数PDIを有することがわかった。

【0104】

寿命減衰測定のための一般手順：

冷却R928光電子増倍管を備えたEdinburgh CD920分光計を用いて三重項励起状態の寿命を測定した。典型的な手順では、真空ジュワー瓶内に試料を配置し、次いで 4×10^{-5} トルにポンプ排気した。次に、パルスダイオードレーザー(クラスHIB、390~420nm、最大出力5mW)を用いて試料を394nmで光学的に励起し
20
た。時間分解発光スペクトルを470nmで測定した。この実験で使用したポリスチレン(PS)は、Aldrich社から入手したGPC標準 $M_w=18700$ であり、受け入れたままで使用した。ポリ(9-ビニルカルbazool)(PVK)($M_w \sim 110000$)はAldrich社から入手した。イリジウム(III)-ビス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C²]ピコリネート(FIrp ic)はAmerican Dye Sources, Inc. (ケベック、カナダ)から入手した。

【0105】

試料調製：

この実験のための試料は次のようにして調製した。

【0106】

実施例8

PS中に1wt%のFIrp icを含む混合物を、0.5wt%FIrp ic(2mLのTHF中に10mgのFIrp ic)0.020mLをTHF中の1wt%PS 1.0mLと混合することで調製した。溶液を予備清浄した石英基板上にスピコートすることで薄膜試料[PS:FIrp ic]を得た。

【0107】

実施例9

実施例6からのポリマー中に1wt%のFIrp icを含む混合物を、0.5wt%FIrp ic(1mLのTHF中に10mgのFIrp ic)0.020mLを1wt%62-90(1mLのTHF中に10mgの62-90)1.0mLと混合することで調製
40
した。溶液を予備清浄した石英基板上にスピコートすることで薄膜試料を得た。

【0108】

ポリ(N-ビニルカルbazool)中に1wt%のFIrp icを含む混合物を、0.5wt%FIrp ic(1mLのTHF中に10mgのFIrp ic)0.020mLをTHF中の1wt%PVK1.0mLと混合することで調製した。溶液を予備清浄した石英基板上にスピコートすることで薄膜試料を得た。

比較例1

【0109】

図1は、実施例6からのコポリカーボネートを含むデバイスの時間分解フォトルミネセンススペクトル及びポリスチレンを含むデバイスの時間分解フォトルミネセンススペクト
50

ルを示している。りん光染料 F I r p i c は、実施例 6 のコポリカーボネート（点線）中に分散した場合、絶縁性ポリスチレン（実線）に比べて同等な三重項減衰プロファイル（又は同等な減衰寿命）を有していたが、これは F I r p i c 染料からポリマーホストへのエネルギー逆移行が存在しないことを表している。したがって、本発明のポリマーは青色りん光性 O L E D における F I r p i c 用のホスト材料として適している。図 2 は、ポリ（N-ビニルカルバゾール）を含むデバイスの時間分解フォトルミネセンススペクトル及びポリスチレンを含むデバイスの時間分解フォトルミネセンススペクトルを示している。ポリ（N-ビニルカルバゾール）を含むデバイス（点線）からのスペクトルは、ポリスチレンを含むデバイス（実線）よりずっと速い減衰プロファイルを示したが、これは F I r p i c からポリ（N-ビニルカルバゾール）へのエネルギー逆移行が存在することを表している。

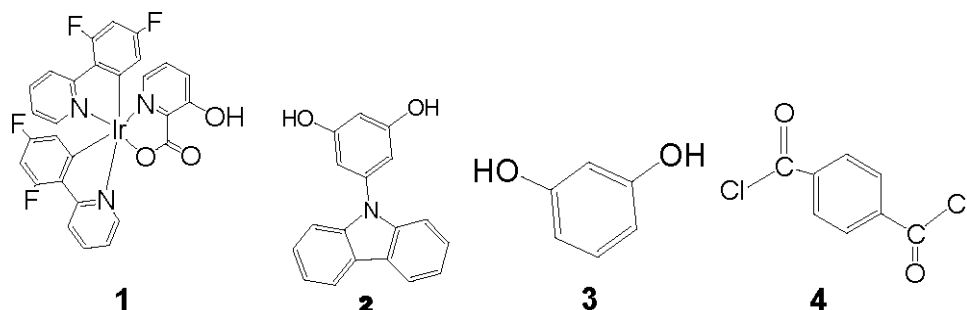
10

【0110】

実施例 10 及び 11：ポリマー結合染料の合成

【0111】

【化 26】

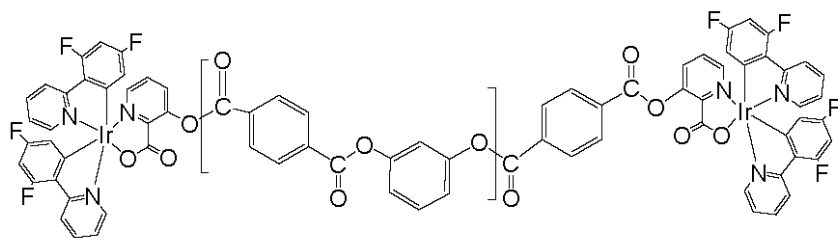


20

実施例 10：ポリエステル結合染料の合成

【0112】

【化 27】



Mw = 2864
PDI = 1.34

30

乾燥した 25 mL 三つ口丸底フラスコに、0.05628 g (0.095 mmol) のフェノール F I r p i c 誘導体 (1) を 0.2505 g (1.234 mmol) の塩化テレフタロイル (4) と共に加え、次いで 5 mL の乾燥 CHCl_3 を加えた。懸濁液を N_2 下でパージし、氷塩浴中で 10 分間冷却した。この溶液に、注射器を用いて 0.45 mL の乾燥トリエチルアミン (TEA) を滴下した。TEA の滴下後、乳状溶液は透明になり始めた。溶液を氷水温度で 1 時間攪拌し、次いで N_2 下で室温まで一晩放温した。翌日、溶液を CHCl_3 (10 mL) で希釈し、次いで等量の NaHCO_3 及び水で 3 回洗浄した。溶液を 3 mL に濃縮し、50 mL のメタノール中にアンチソルベント沈殿させた。M サイズフリットフィルターで濾過することでポリマーを集めた。M_w = 2864、PDI = 1.34。

40

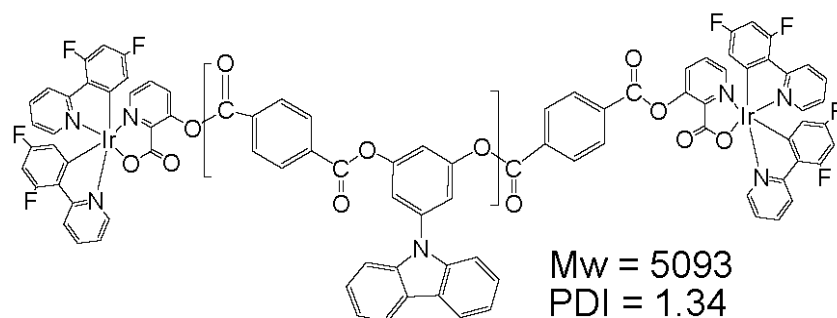
【0113】

実施例 11：カルバゾール官能化ポリエステルに結合された染料の合成

50

【0114】

【化28】



10

乾燥した25mL三つ口丸底フラスコに、0.3320g (1.206mmol)のカルバゾールレソルシノール(2)及び0.06748g (0.095mmol)のフェノールF Irpic誘導体(1)を0.2545g (1.253mmol)の塩化テレフタロイル(4)と共に加え、次いで11mLの乾燥CHCl₃を加えた。懸濁液をN₂下でパージし、氷塩浴中で10分間冷却した。この溶液に、注射器を用いて0.45mLの乾燥トリエチルアミン(TEA)を滴下した。TEAの滴下後、乳状溶液は透明になり始めた。溶液を氷水温度で1時間攪拌し、次いでN₂下で室温まで一晩放温した。翌日、溶液をCHCl₃(22mL)で希釈し、次いで等量のNaHCO₃及び水で3回洗浄した。溶液を7mLに濃縮し、50mLのメタノール中にアンチソルベント沈殿させた。Mサイズフリットフィルターで濾過することでポリマーを集めた。M_w = 5093、PDI = 1.34。

20

【0115】

実施例12：溶解度の差による多層OLEDの製造

上記の材料は1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)に可溶であり、したがって溶液加工できる。また、かかる材料はPOLEDの製造で通常使用される他の有機溶媒(例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなど)に不溶であり、したがって予め堆積させたレソルシノール系材料上に他の電気活性層を順次に適用することが可能であった。

30

【0116】

ウォッシュオフ試験

溶液調製：実施例10のポリマー(6.5mg)をHFIP(0.65ミリリットル)に溶解して透明な溶液を得た。フィルム調製：溶液を予備洗浄した石英基板上に空気(RT = 24℃及びRH = 32%)中でスピコートし、次いで1ppm未満の酸素及び水分を有するグローブボックス内において70℃で10分間ベークした。Edinburgh分光計(370nmで励起)を用いてフィルムのフォトルミネセンス(PL)スペクトルを測定し、次いでフィルムをトルエンで洗浄した。PLスペクトルを測定し、フィルムをTHFで洗浄し、再びPLスペクトルを測定した。370nmでの励起したところ、材料はF Irpicに特有な空色の光を放出した。トルエンによるフィルムの洗浄はPL強度の顕著な変化(又はフィルム厚さの顕著な変化)を引き起こさず、材料はトルエンに対して少なくとも部分的に不溶であることを示唆していた。THFによるフィルムの洗浄は、PL強度/フィルム厚さのわずかな減少をもたらした。

40

【図 1】

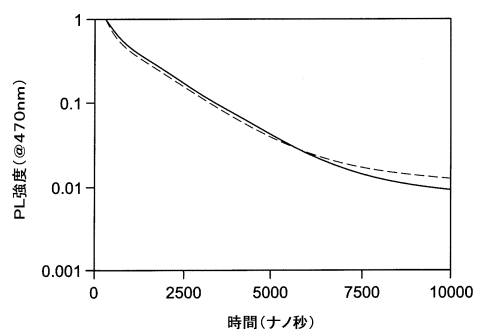


FIG. 1

【図 2】

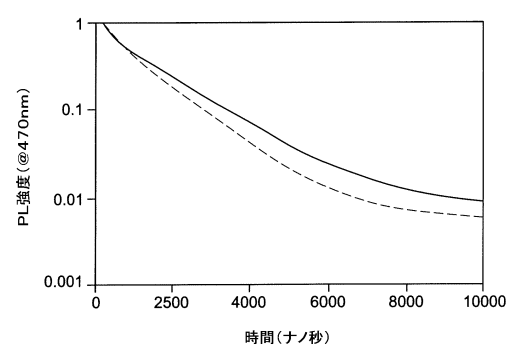


FIG. 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 G	64/12	(2006.01)	C 0 8 G 64/12
C 0 8 L	71/10	(2006.01)	C 0 8 L 71/10
C 0 8 G	65/38	(2006.01)	C 0 8 G 65/38
C 0 8 L	73/00	(2006.01)	C 0 8 L 73/00
C 0 8 G	67/00	(2006.01)	C 0 8 G 67/00
C 0 8 L	79/08	(2006.01)	C 0 8 L 79/08 B
C 0 8 G	73/10	(2006.01)	C 0 8 G 73/10
C 0 8 L	81/06	(2006.01)	C 0 8 L 81/06
C 0 8 G	75/23	(2006.01)	C 0 8 G 75/23
			C 0 9 K 11/06 6 8 0
			C 0 9 K 11/06 6 9 0

- (72)発明者 リュウ, ジー
アメリカ合衆国、1 2 3 0 9、ニューヨーク州、ニスカユナ、セイジモント・コート、1 2 6 5 番
- (72)発明者 リッツ, カイル・エリック
アメリカ合衆国、1 2 0 2 0、ニューヨーク州、ボールストンSPA、ミニットマン・レーン、6 1 2 番

審査官 安藤 達也

- (56)参考文献 特開2004-185967 (JP, A)
特開2004-027088 (JP, A)
特開2003-342325 (JP, A)
特開2004-002344 (JP, A)
特開2003-073666 (JP, A)
特表2010-512330 (JP, A)
特表2010-525112 (JP, A)
特表2009-530487 (JP, A)
米国特許第05777063 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 1 1 / 0 0 ~ C 0 9 K 1 1 / 8 9
H 0 5 B 3 3 / 0 0 ~ H 0 5 B 3 3 / 2 8
H 0 1 L 5 1 / 0 0 ~ H 0 1 L 5 1 / 5 6
C 0 8 L 1 / 0 0 ~ C 0 8 L 1 0 1 / 1 6
C 0 8 G 6 3 / 0 0 ~ C 0 8 G 6 7 / 0 4
C 0 8 G 7 3 / 1 0
C 0 8 G 7 5 / 2 3
CAPLus (STN)
REGISTRY (STN)
CASREACT (STN)
JSTPlus (JDreamII)
JST7580 (JDreamII)

专利名称(译)	用于有机电子器件的咔唑基聚合物		
公开(公告)号	JP5762740B2	公开(公告)日	2015-08-12
申请号	JP2010513295	申请日	2008-05-19
[标]申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
当前申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
[标]发明人	イーシン リュウジー リッツカイルエリック		
发明人	イー,シン リュウ,ジー リッツ,カイル・エリック		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C08L67/02 C08G63/685 C08L69/00 C08G64/12 C08L71/10 C08G65/38 C08L73/00 C08G67/00 C08L79/08 C08G73/10 C08L81/06 C08G75/23		
CPC分类号	C07D209/88 C08G64/12 C08G64/14 C08G65/4037 C08G75/20 C08K5/0091 H01L51/0042 H01L51/0043 H01L51/0085 H01L51/5016		
FI分类号	C09K11/06.660 H05B33/14.B C08L67/02 C08G63/685 C08L69/00 C08G64/12 C08L71/10 C08G65/38 C08L73/00 C08G67/00 C08L79/08.B C08G73/10 C08L81/06 C08G75/23 C09K11/06.680 C09K11/06.690		
代理人(译)	小倉 博		
审查员(译)	安藤达也		
优先权	11/764852 2007-06-19 US		
其他公开文献	JP2010530466A5 JP2010530466A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)	(21) 出願番号 特願2010-513295 (P2010-513295) (86) (22) 出願日 平成20年5月19日 (2008. 5. 19) (65) 公表番号 特表2010-530466 (P2010-530466A) (43) 公表日 平成22年9月9日 (2010. 9. 9) (86) 国際出願番号 PCT/US2008/064093 (87) 国際公開番号 WO2009/023335 (87) 国際公開日 平成21年2月19日 (2009. 2. 19) 審査請求日 平成23年4月19日 (2011. 4. 19) (31) 優先権主張番号 11/764, 852 (32) 優先日 平成19年6月19日 (2007. 6. 19) (33) 優先権主張国 米国 (US)		(73) 特許権者 390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー アメリカ合衆国、ニューヨーク州 123 45、スケネクタディ、リバーロード、1 番 (74) 代理人 100137545 弁理士 荒川 聡志 (74) 代理人 100105588 弁理士 小倉 博 (74) 代理人 100129779 弁理士 黒川 俊久 (72) 発明者 イー, シン アメリカ合衆国、12309、ニューヨー ク州、スケネクタディ、ローザ・ロード、 2150番、アパートメント・シー6シー 最終頁に続く
-------	--	--	---

包含至少一种磷光有机金属化合物和包含式II结构单元的聚合物的组合物可用于有机发光器件，其中R1，R2和R4在每次出现时独立地为C1-C20脂族基团，C3-C20芳族基团，或C3-C20脂环族基团；其中R3和R5独立地选自氢，三苯基甲硅烷基，叔丁基，均三甲苯基，二苯基氧化磷和二苯基硫化磷；a，b和d独立地为0或1至3的整数。