

(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2019-523246  
(P2019-523246A)

(43) 公表日 令和1年8月22日(2019.8.22)

| (51) Int.Cl.                | F I        | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|------------|-------------|
| <b>C07C</b> 13/62 (2006.01) | C07C 13/62 | CSP 3K107   |
| <b>C09K</b> 11/06 (2006.01) | C09K 11/06 | 610 4H006   |
| <b>H01L</b> 51/50 (2006.01) | H05B 33/14 | B           |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 137 頁)

(21) 出願番号 特願2019-500427 (P2019-500427)  
 (86) (22) 出願日 平成29年7月5日 (2017.7.5)  
 (85) 翻訳文提出日 平成31年1月7日 (2019.1.7)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2017/066712  
 (87) 国際公開番号 W02018/007421  
 (87) 国際公開日 平成30年1月11日 (2018.1.11)  
 (31) 優先権主張番号 16178596.9  
 (32) 優先日 平成28年7月8日 (2016.7.8)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)

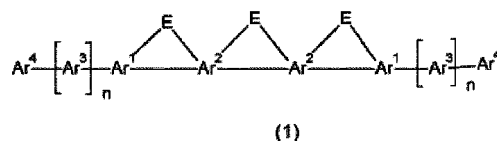
(71) 出願人 506427679  
 メルク、パテント、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング  
 Merck Patent GmbH  
 ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、フランクフルター、シュトラッセ、250  
 (74) 代理人 100091982  
 弁理士 永井 浩之  
 (74) 代理人 100091487  
 弁理士 中村 行孝  
 (74) 代理人 100105153  
 弁理士 朝倉 悟  
 (74) 代理人 100187159  
 弁理士 前川 英明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子のための材料

(57) 【要約】

本発明は、電子素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子の使用に好適である、式(1)の化合物、およびこれらの化合物を含んでなる電子素子に関するものである。

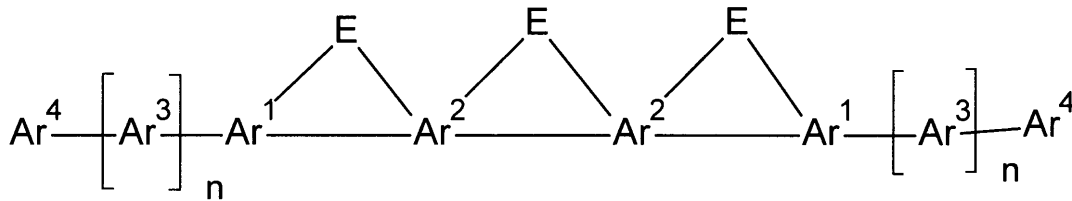


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)の化合物。

【化 1】



10

式 (1)

(式中、使用される記号および添え字には以下が適用される：

$Ar^1$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、それぞれのケースにおいて 1 以上のラジカル  $R^1$  によって置換されているか、6 ~ 18 の芳香族環原子を有する、アリールまたはヘテロアリール基を表し、式(1)の少なくとも 1 つの基  $Ar^1$  は 10 以上の芳香族環原子を有するものであり；

$Ar^2$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、それぞれのケースにおいて 1 以上のラジカル  $R^1$  によって置換されているか、6 つの芳香族環原子を有する、アリールまたはヘテロアリール基を表し；

20

$Ar^3$ 、 $Ar^4$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、それぞれのケースにおいて 1 以上のラジカル  $R^1$  によって置換されているか、5 ~ 25 の芳香族環原子を有する、芳香族またはヘテロ芳香族環系を表し；

$E$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $-BR^0-$ 、 $-C(R^0)_2-$ 、 $-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$ 、 $-C(R^0)_2-O-$ 、 $-C(R^0)_2-S-$ 、 $-R^0C=C(R^0)-$ 、 $-R^0C=N-$ 、 $Si(R^0)_2$ 、 $-Si(R^0)_2-Si(R^0)_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^0)-$ 、 $-C(=C(R^0)_2)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R^0)-$ 、 $-P(R^0)-$  および  $-P(=O)R^0-$  から選択され、かつ 2 つの基  $E$  が互いに対してシス位またはトランス位であってもよく；

$R^0$ 、 $R^1$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $C$ 、 $HO$ 、 $CN$ 、 $N(Ar^5)_2$ 、 $C(=O)Ar^5$ 、 $P(=O)(Ar^5)_2$ 、 $S(=O)Ar^5$ 、 $S(=O)_2Ar^5$ 、 $NO_2$ 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $OSO_2R^2$ 、1 ~ 40 の  $C$  原子を有する、直鎖の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基または 3 ~ 40 の  $C$  原子を有する、分岐または環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基（これらのそれぞれは 1 以上のラジカル  $R^2$  によって置換されているか、ここで、それぞれのケースにおいて 1 以上の隣接しない  $CH_2$  基が  $R^2C=CR^2$ 、 $C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $O$ 、 $S$  または  $CONR^2$  によって置き換えられているか、かつここで 1 以上の  $H$  原子が  $D$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $CN$  または  $NO_2$  によって置き換えられているか、5 ~ 60 の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これはそれぞれのケースにおいて 1 以上のラジカル  $R^2$  によって置換されているか、または 5 ~ 40 の芳香族環原子を有する、アリーロキシ基（これは 1 以上のラジカル  $R^2$  によって置換されているか、2 つの隣接する置換基  $R^0$  および / または 2 つの隣接する置換基  $R^1$  が、1 以上のラジカル  $R^2$  によって置換されているか、単環状もしくは多環状の、脂肪族環系または芳香族環系を形成しているか、

30

40

$R^2$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $CHO$ 、 $CN$ 、 $N(Ar^5)_2$ 、 $C(=O)Ar^5$ 、 $P(=O)(Ar^5)_2$ 、 $S(=O)Ar^5$ 、 $S(=O)_2Ar^5$ 、 $NO_2$ 、 $Si(R^3)_3$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 $OSO_2R^3$ 、1 ~ 40 の  $C$  原子を有する、直鎖の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基または 3

50

~ 40のC原子を有する、分岐または環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基（これはそれぞれのケースにおいて1以上の隣接しない $\text{CH}_2$ 基が $\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^3$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^3)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^3)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^3)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^3)$ 、 $\text{SO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ または $\text{CONR}^3$ によって置き換えられていてもよく、かつここで1以上のH原子がD、F、Cl、Br、I、CNまたは $\text{NO}_2$ によって置き換えられていてもよい）、5~60の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これはそれぞれのケースにおいて1以上のラジカル $\text{R}^3$ によって置換されていてもよい）、または5~60の芳香族環原子を有する、アリーロキシ基（これは1以上のラジカル $\text{R}^3$ によって置換されていてもよい）を表し、2つの隣接する置換基 $\text{R}^2$ が、1以上のラジカル $\text{R}^3$ によって置換されていてもよい、単環状もしくは多環状の、脂肪族環系または芳香族環系を形成していてもよく；

$\text{R}^3$ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、1~20のC原子を有する、直鎖の、アルキル、アルコキシ、もしくはチオアルキル基または3~20のC原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル、アルコキシ、もしくはチオアルキル基（ここで、それぞれのケースにおいて、1以上の隣接しない $\text{CH}_2$ 基が $\text{SO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ によって置き換えられていてもよく、かつここで1以上のH原子がD、F、Cl、BrまたはIによって置き換えられていてもよい）、または5~24のC原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を表し；

$\text{Ar}^5$ は、5~24の芳香族環原子を有する、芳香族またはヘテロ芳香族環系（これはそれぞれのケースにおいて1以上のラジカル $\text{R}^3$ によって置換されていてもよい）であり；

$n$ は、1~20の整数であり；

$n$ が1であり、かつ少なくとも1つの基 $\text{Ar}^3$ または $\text{Ar}^4$ がフェニル基を示す場合に、式(1)の化合物は、2~40のC原子を有する直鎖のアルキル基または3~40のC原子を有する分岐もしくは環状のアルキル基（これらのそれぞれは1以上のラジカル $\text{R}^2$ によって置換されていてもよい）を表す、基 $\text{R}^0$ または $\text{R}^1$ を少なくとも1つ有している）

【請求項2】

$n$ が2~8の整数であることを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

式(1)の化合物が、2~40のC原子を有する直鎖のアルキル基または3~40のC原子を有する分岐もしくは環状のアルキル基（これらのそれぞれは1以上のラジカル $\text{R}^2$ によって置換されていてもよい）を表す、基 $\text{R}^0$ または $\text{R}^1$ を少なくとも1つ含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】

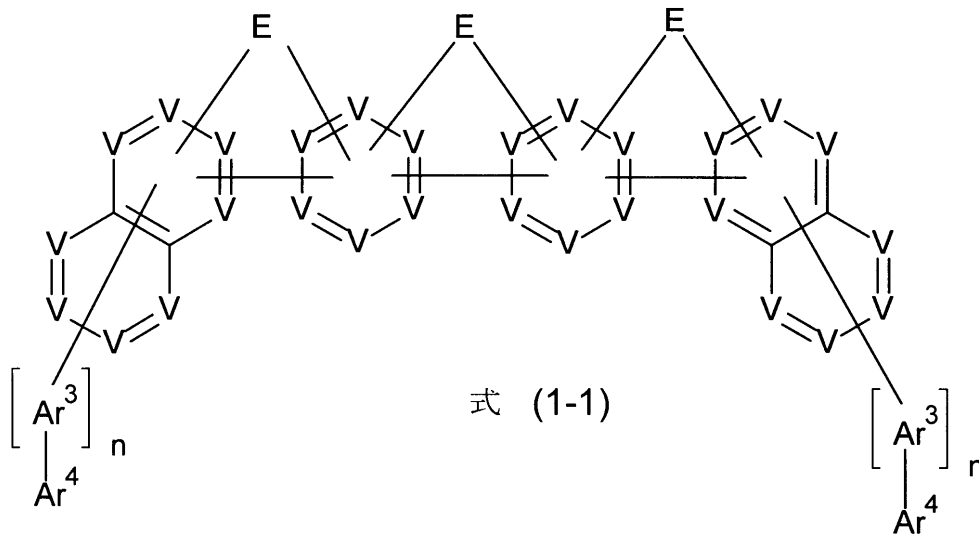
式(1)の化合物が、式(1-1)および式(1-2)の化合物から選択されることを特徴とする、請求項1~3のいずれか一項に記載の化合物。

10

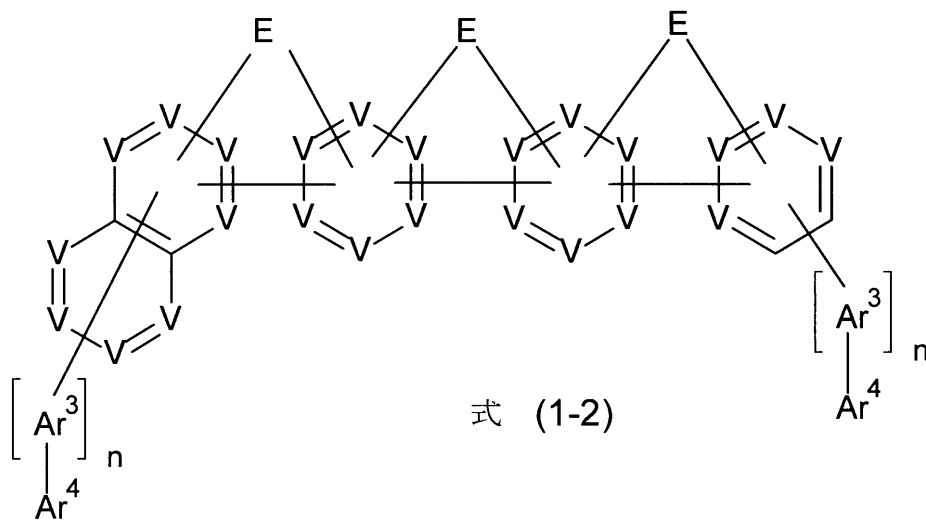
20

30

## 【化 2】



10



20

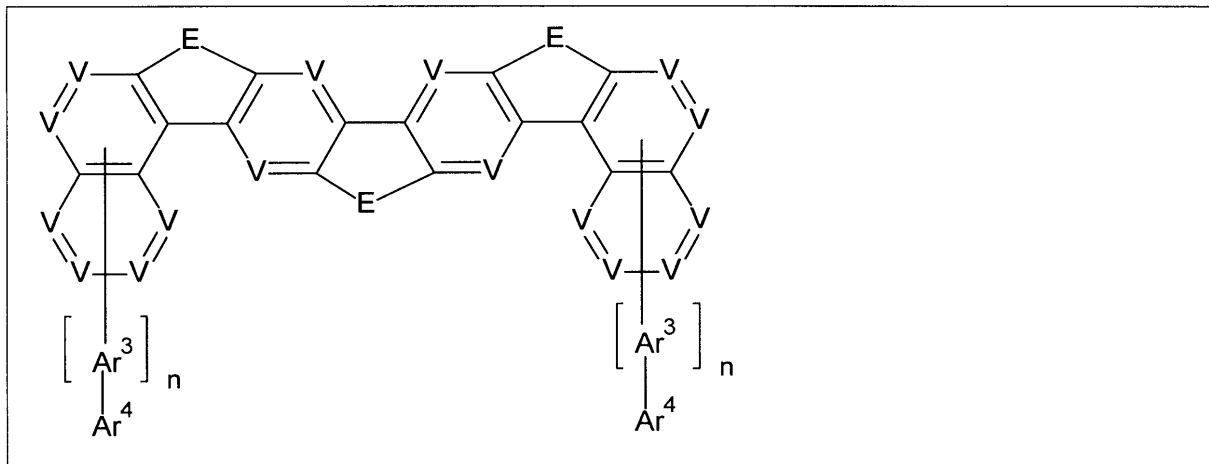
30

(式中、記号 E、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup> および添え字 n は、請求項 1 と同じ意味を有し、かつ V は、出現毎に同一であるかまたは異なり、CR<sup>1</sup> または N であり、ここで、V が基 Ar<sup>3</sup> または基 E 基に結合されている場合に、V は C である)

## 【請求項 5】

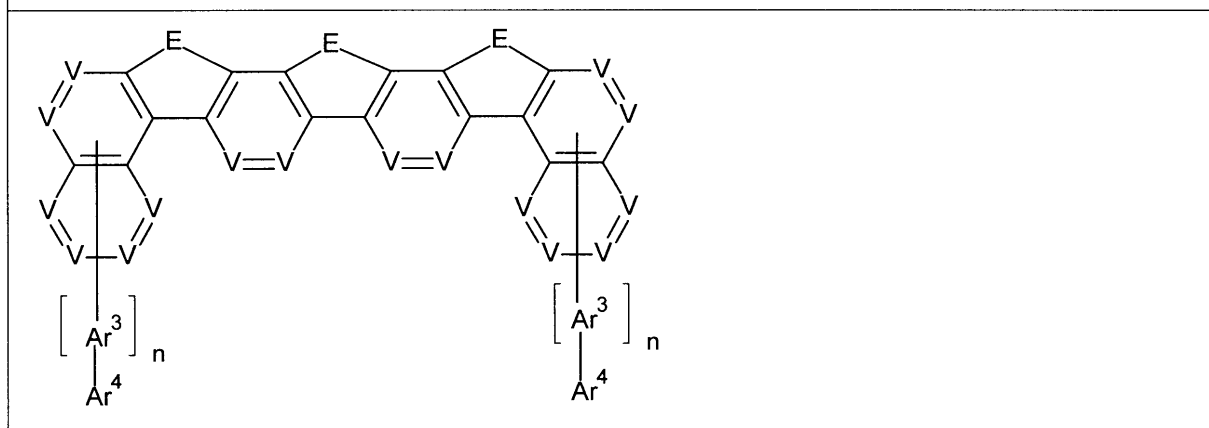
式 (1) の化合物が、式 (1-1-1) ~ (1-1-11) および (1-2-1) ~ (1-2-7) の化合物から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物。

【化 3 - 1】



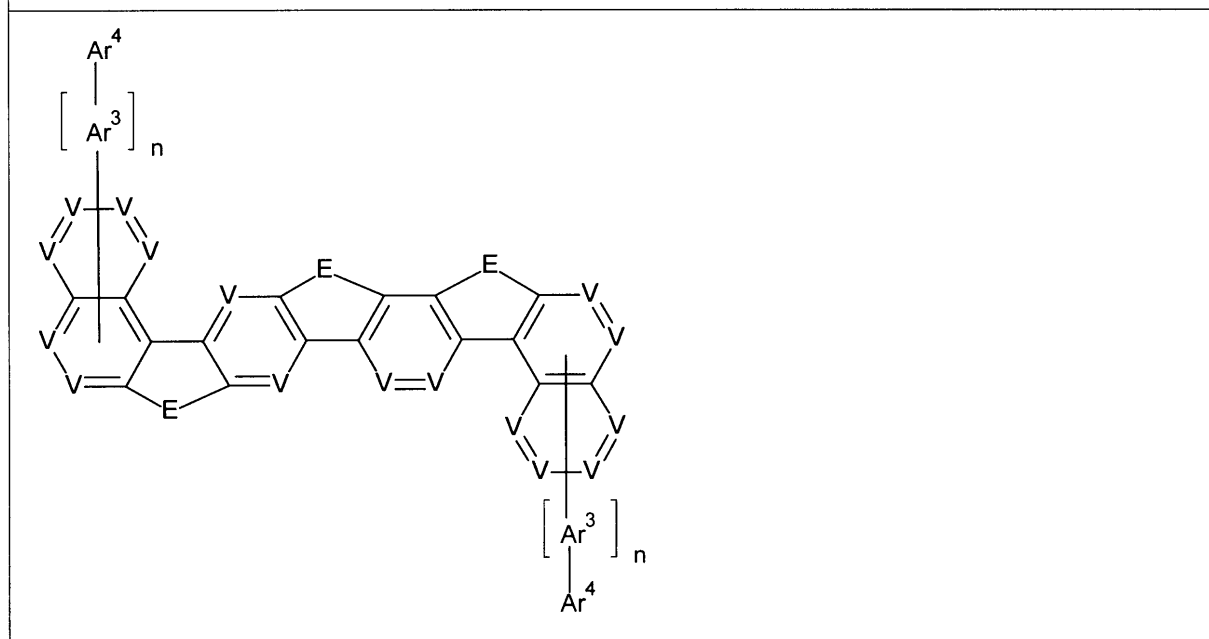
10

式 (1-1-1)



20

式 (1-1-2)

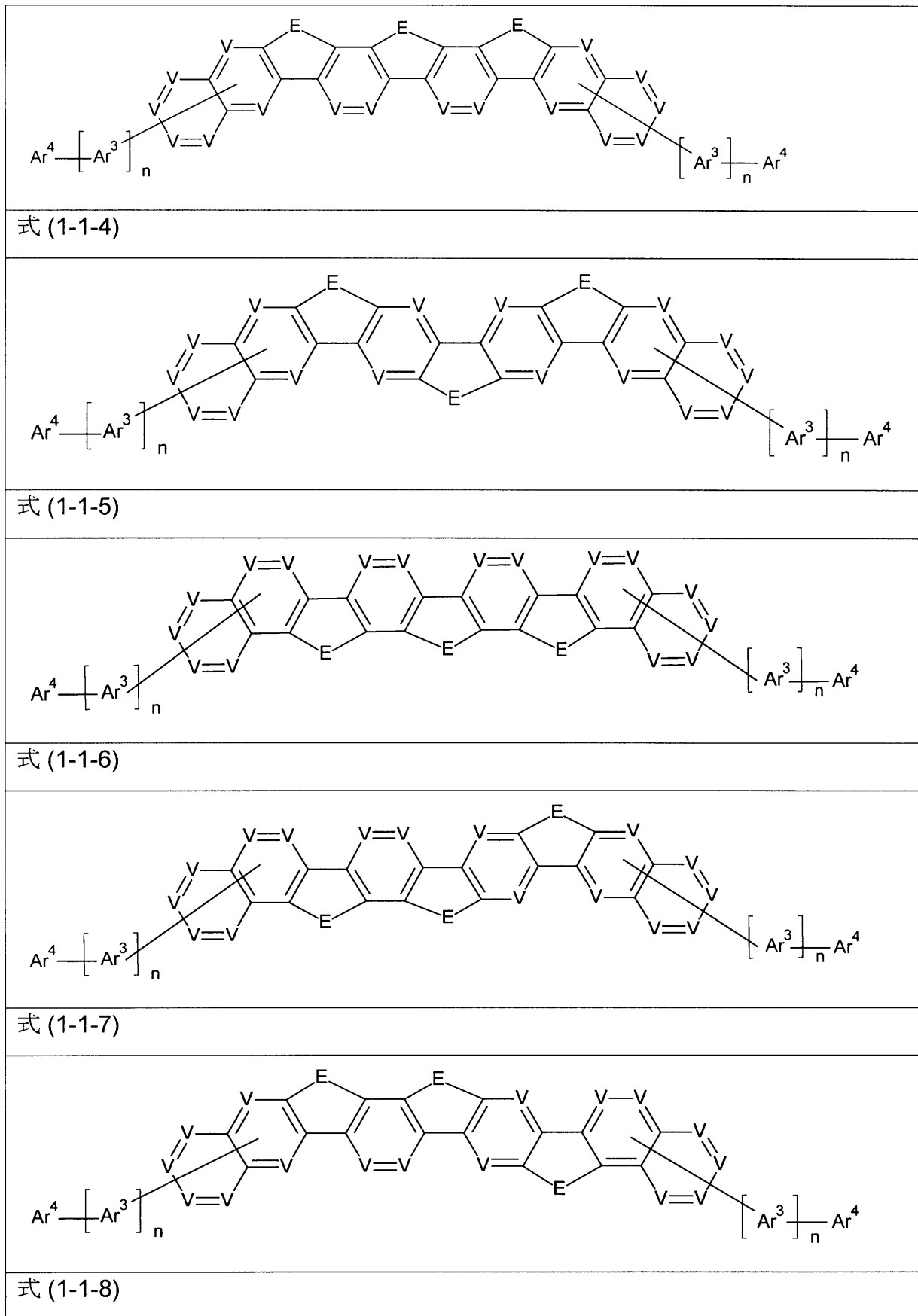


30

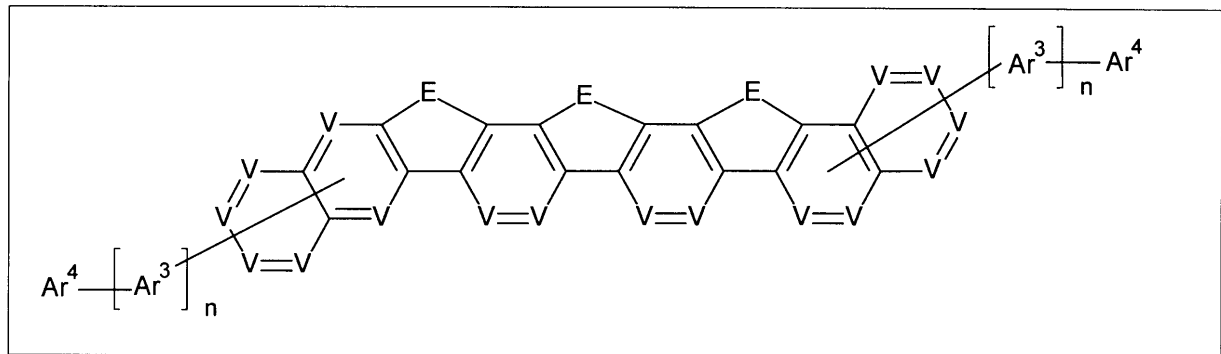
40

式 (1-1-3)

## 【化 3 - 2】

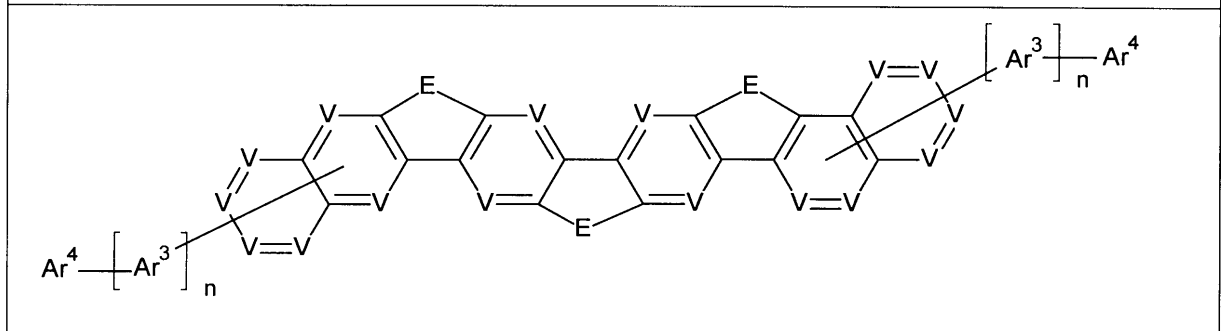


## 【化 3 - 3】



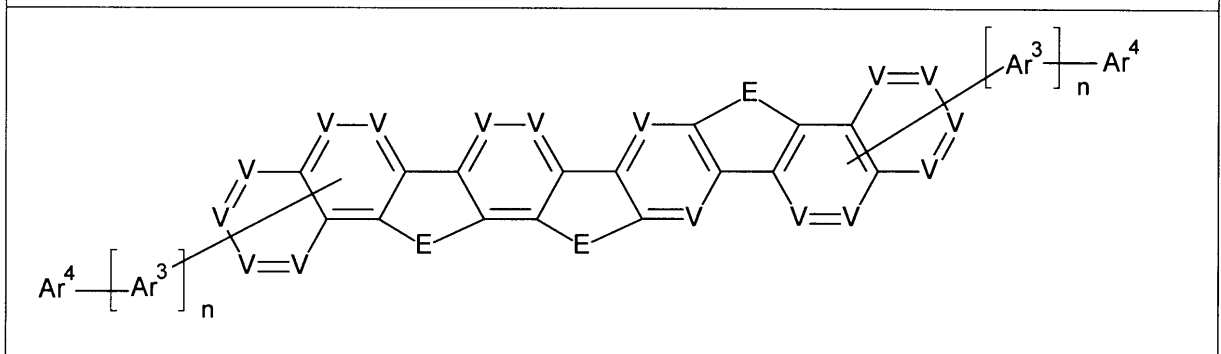
10

式 (1-1-9)



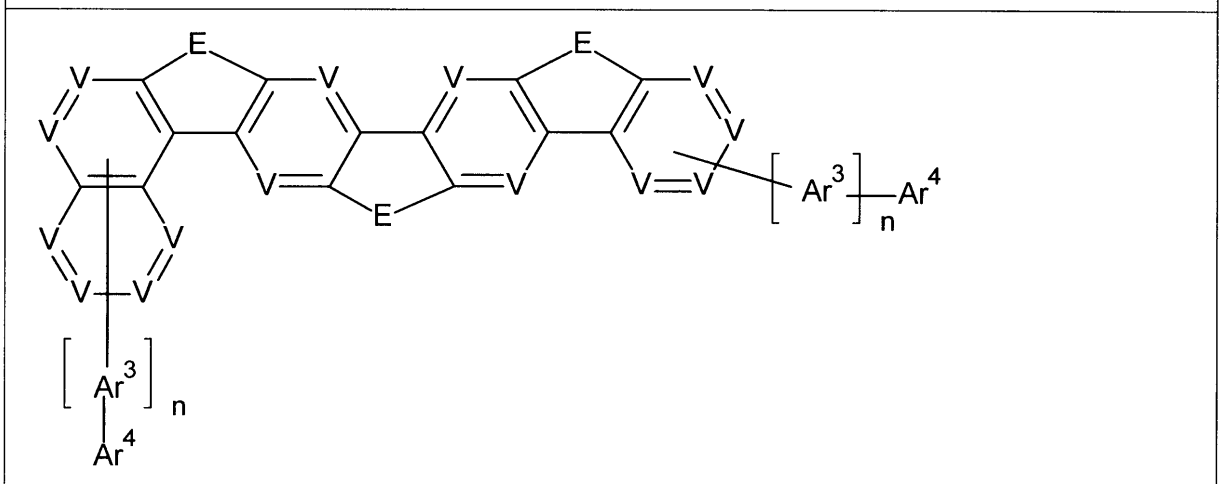
20

式 (1-1-10)



30

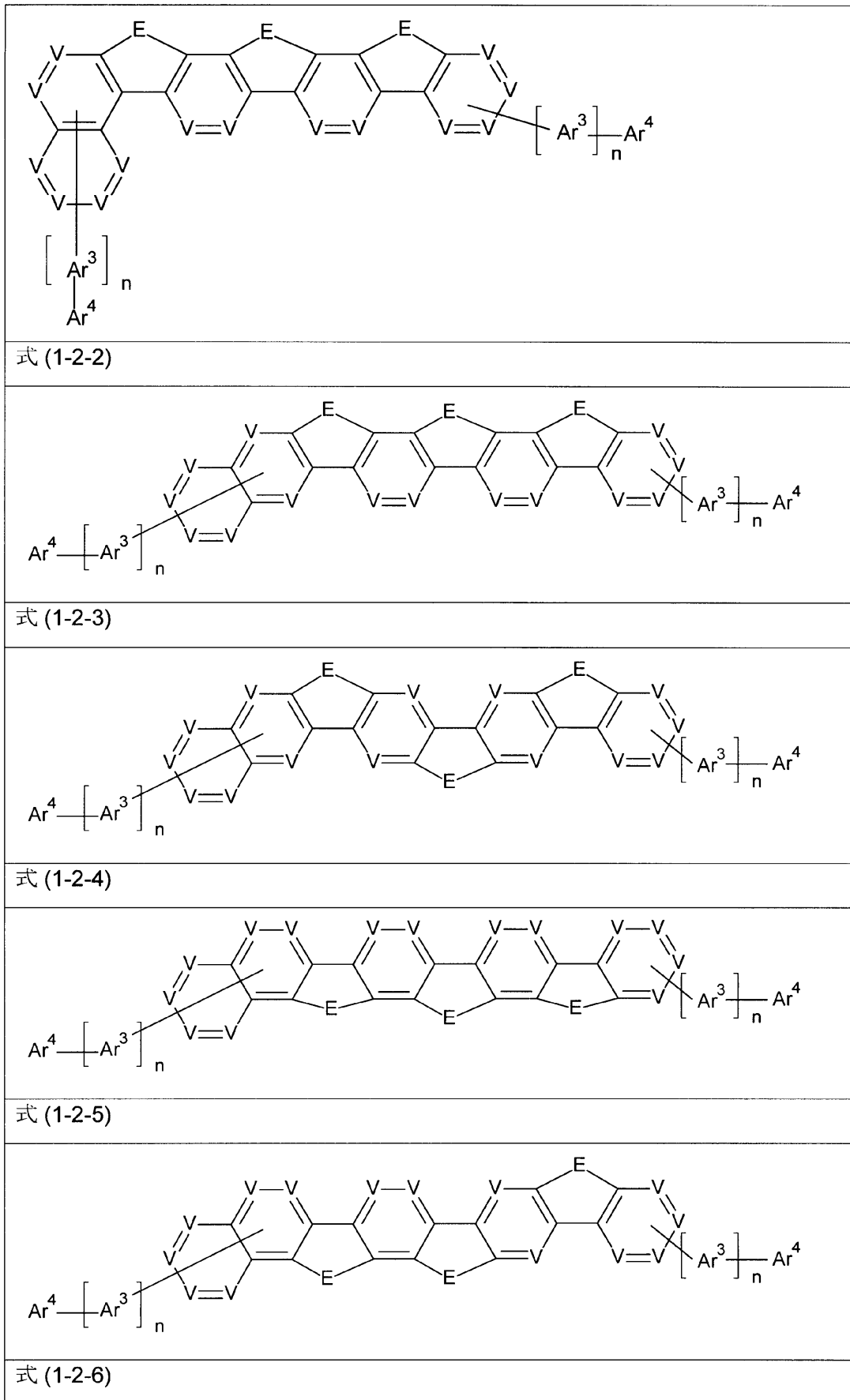
式 (1-1-11)



40

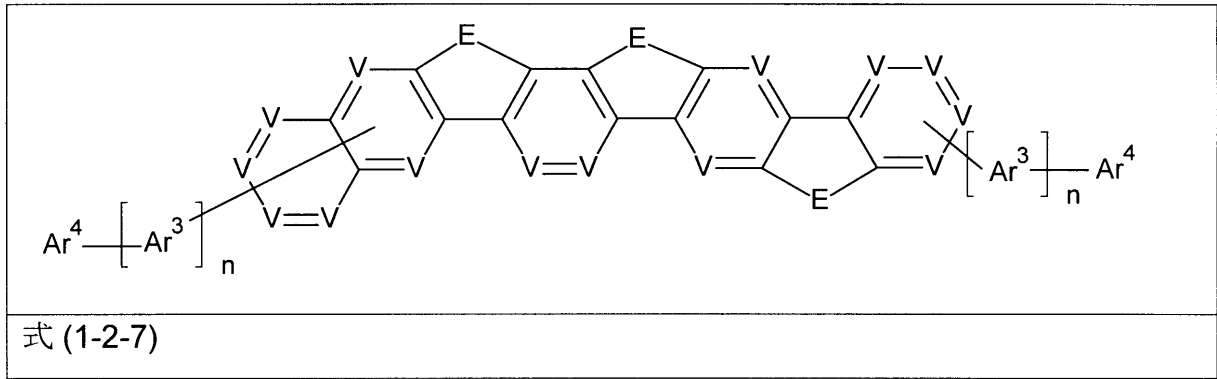
式 (1-2-1)

## 【化 3 - 4】





## 【化 3 - 5】



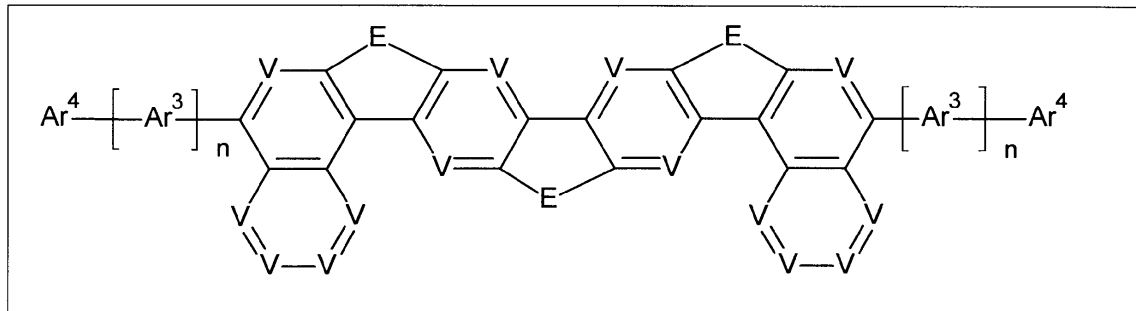
10

(式中、記号 E、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup> および添え字 n は、請求項 1 と同じ意味を有し、かつ記号 V は請求項 4 と同じ意味を有する)

## 【請求項 6】

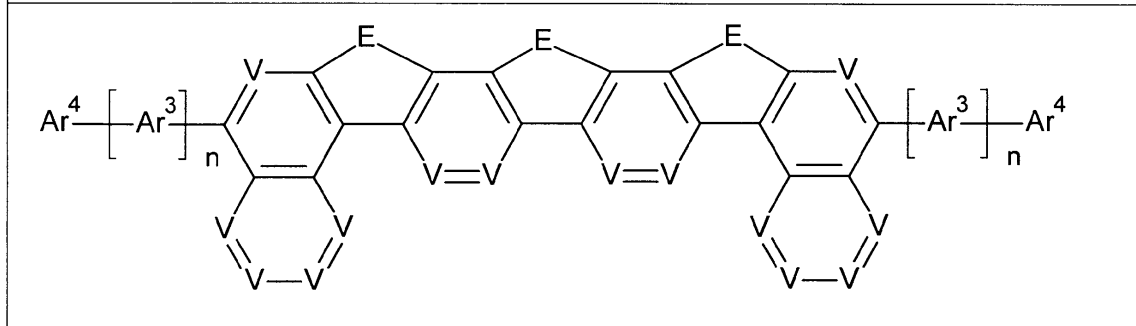
式 (1) の化合物が、式 (1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) および (1-2-1-a) ~ (1-2-7-a) の化合物から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の化合物。

## 【化 4 - 1】



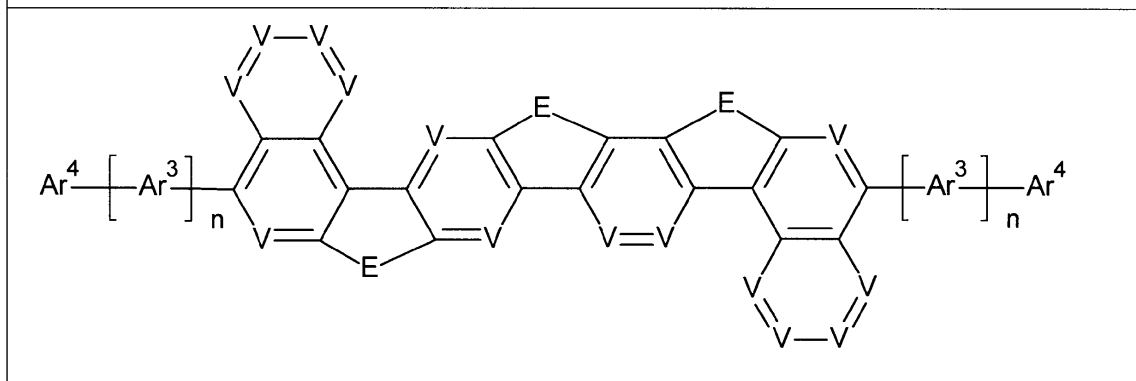
10

式 (1-1-1-a)



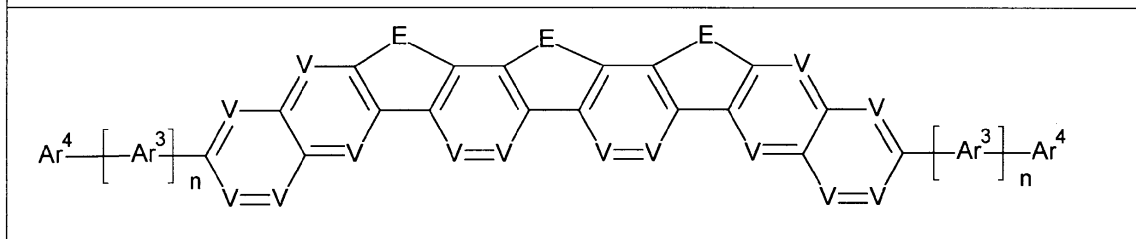
20

式 (1-1-2-a)



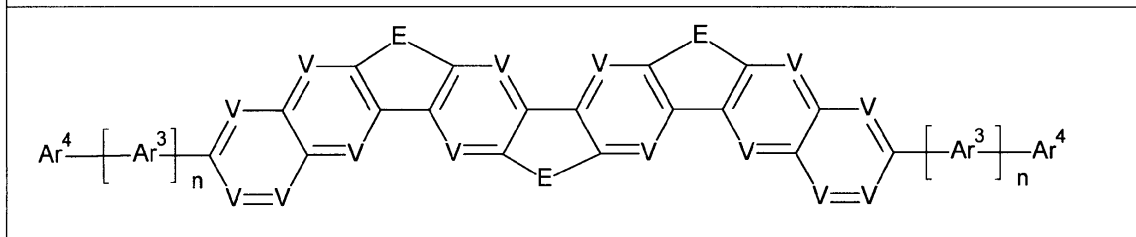
30

式 (1-1-3-a)



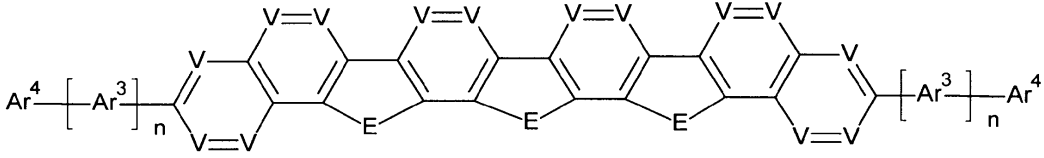
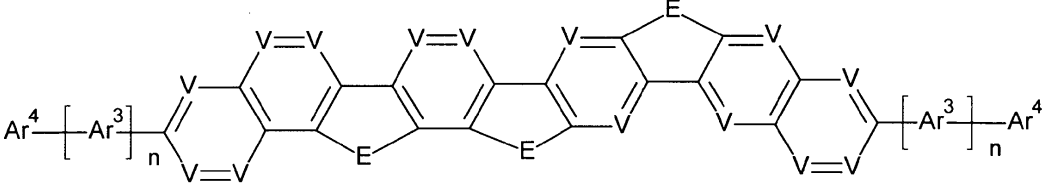
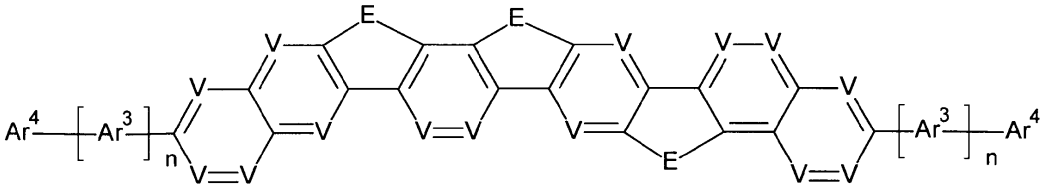
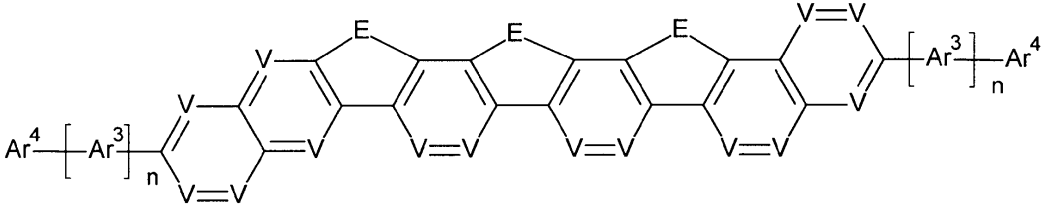
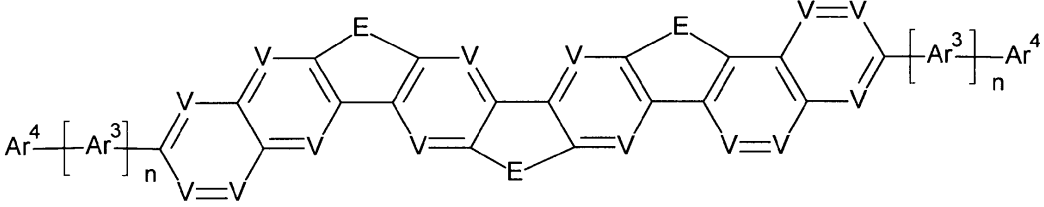
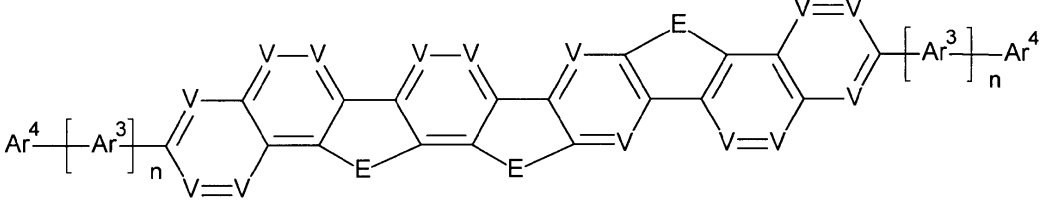
40

式 (1-1-4-a)



式 (1-1-5-a)

## 【化 4 - 2】

|  |              |
|--|--------------|
|    | 式 (1-1-6-a)  |
|    | 式 (1-1-7-a)  |
|    | 式 (1-1-8-a)  |
|  | 式 (1-1-9-a)  |
|  | 式 (1-1-10-a) |
|  | 式 (1-1-11-a) |

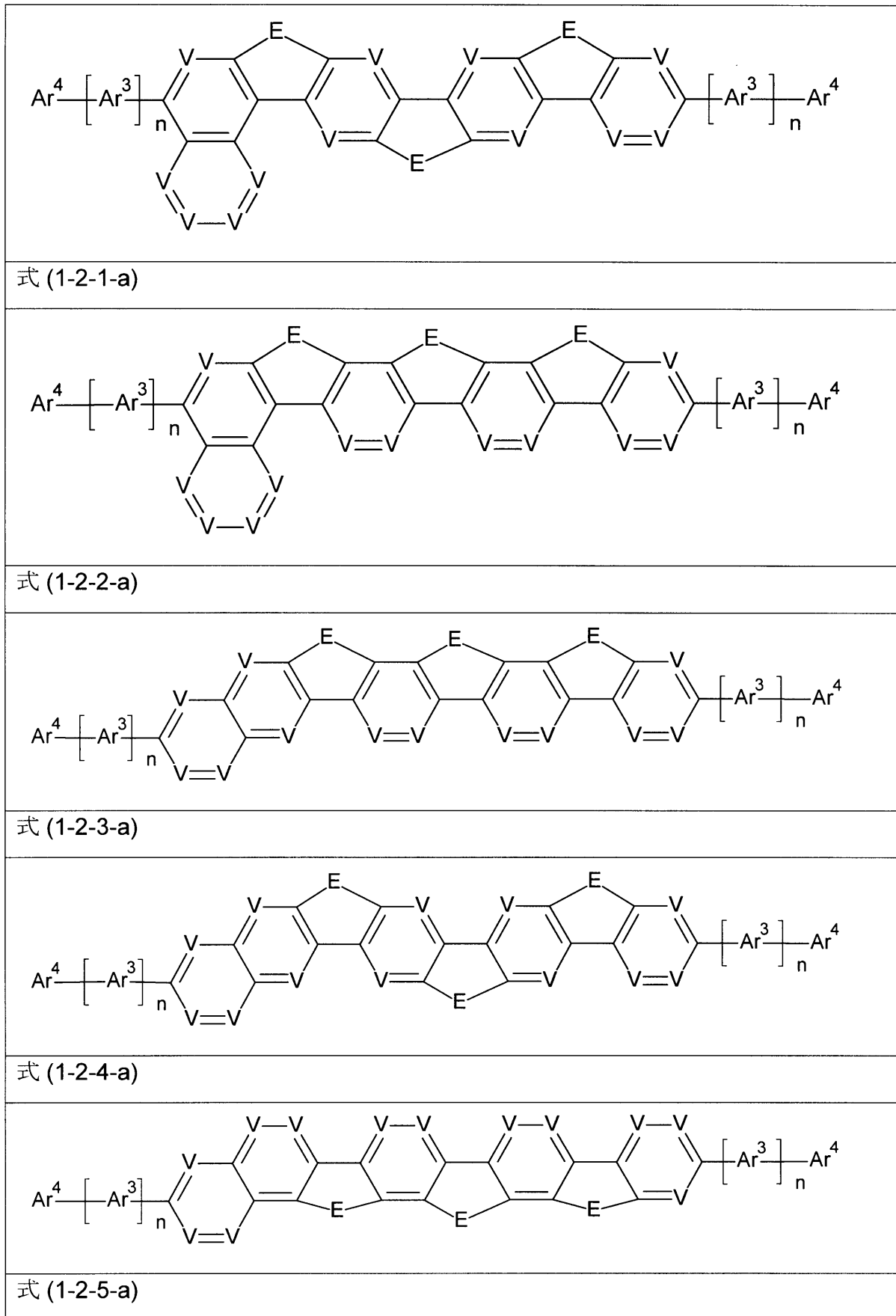
10

20

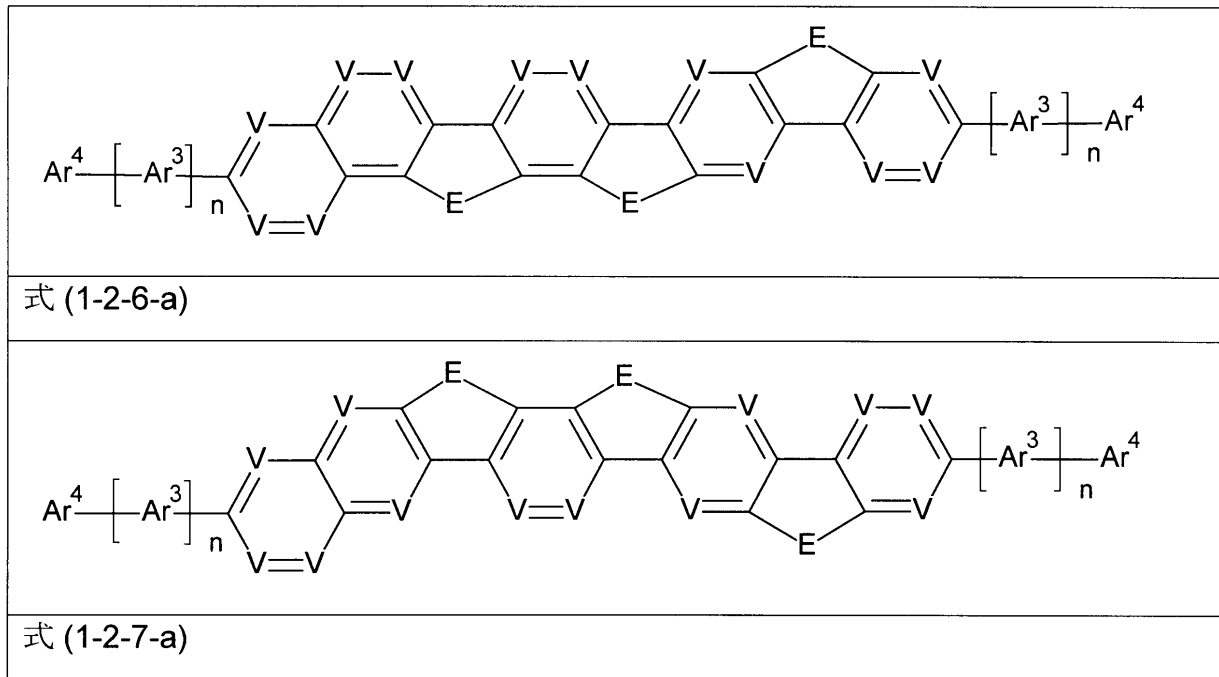
30

40

## 【化 4 - 3】



## 【化 4 - 4】

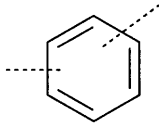


(式中、記号 E、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup> および添え字 n は請求項 1 と同じ意味を有し、かつ記号 V は請求項 4 と同じ意味を有する)

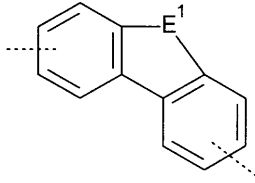
## 【請求項 7】

Ar<sup>3</sup> が、式 (Ar 3 - 1) ~ (Ar 3 - 25) のうちの 1 つから選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の化合物。

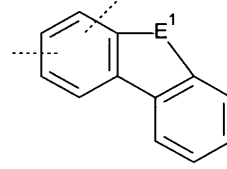
【化 5 - 1】



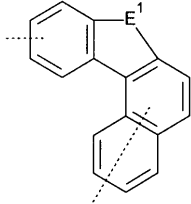
(Ar3-1)



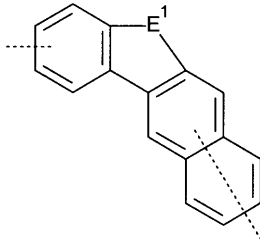
(Ar3-2)



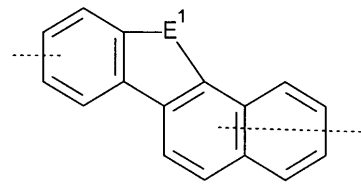
(Ar3-3)



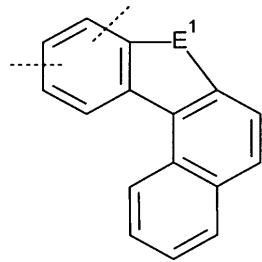
(Ar3-4)



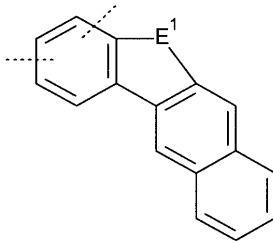
(Ar3-5)



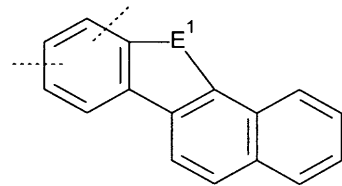
(Ar3-6)



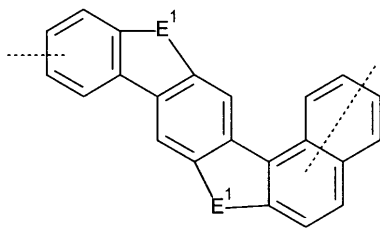
(Ar3-7)



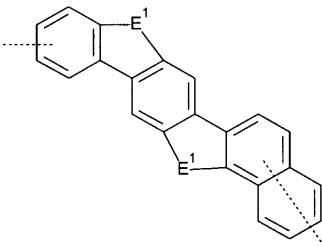
(Ar3-8)



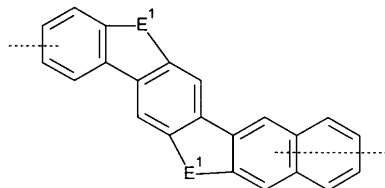
(Ar3-9)



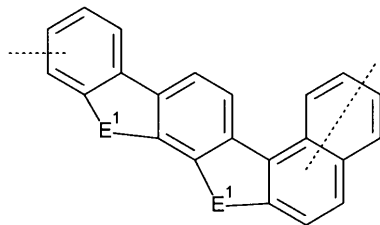
(Ar3-10)



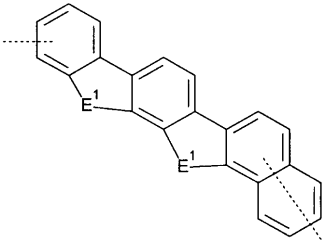
(Ar3-11)



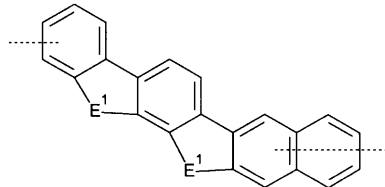
(Ar3-12)



(Ar3-13)



(Ar3-14)



(Ar3-15)

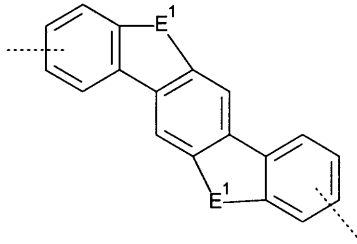
10

20

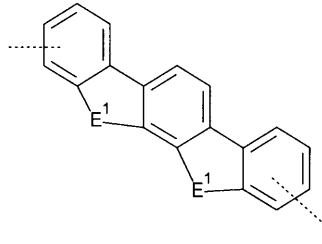
30

40

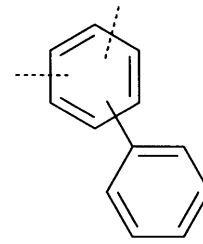
## 【化5 - 2】



(Ar3-16)

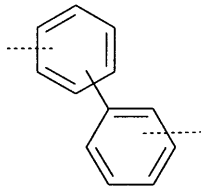


(Ar3-17)

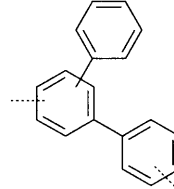


(Ar3-18)

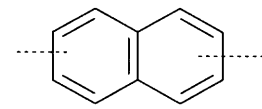
10



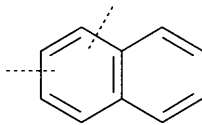
(Ar3-19)



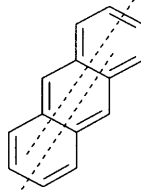
(Ar3-20)



(Ar3-21)

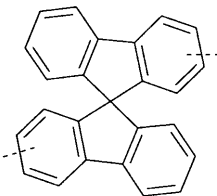


(Ar3-22)

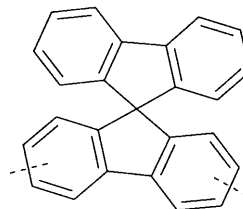


(Ar3-23)

20



(Ar3-24)



(Ar3-25)

30

(式中、破線の結合は  $Ar^1$  への結合および基  $Ar^3$  または  $Ar^4$  への結合を示し、かつ式 (Ar3-1) ~ (Ar3-25) の基は請求項1と同じ意味を有する基  $R^1$  によって、任意の位置で置換されていてもよく、かつここで

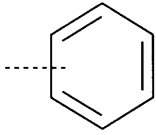
$E^1$  は、 $-B(R^0)-$ 、 $-C(R^0)_2-$ 、 $-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$ 、 $-Si(R^0)_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^0)-$ 、 $-C=(C(R^0))_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R^0)-$ 、 $-P(R^0)-$  および  $P(=O)R^0-$  から選択され、置換基  $R^0$  は請求項1と同じ意味を有する)

40

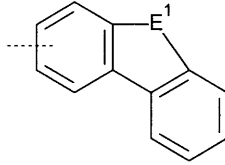
## 【請求項8】

$Ar^4$  が式 (Ar4-1) ~ (Ar4-27) のうちの1つから選択されることを特徴とする、請求項1~7のいずれか一項に記載の化合物。

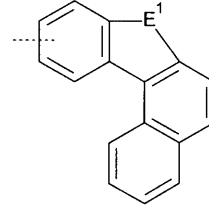
【化 6 - 1】



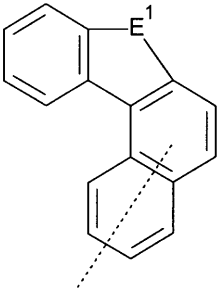
(Ar4-1)



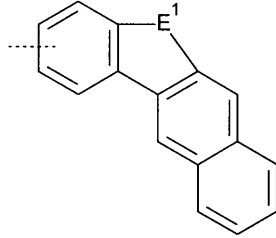
(Ar4-2)



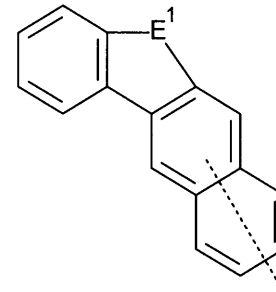
(Ar4-3)



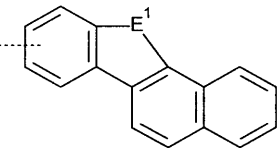
(Ar4-4)



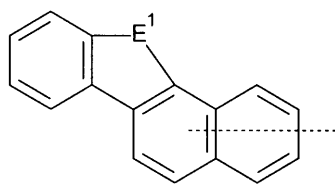
(Ar4-5)



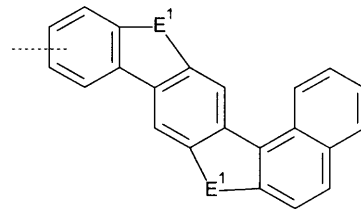
(Ar4-6)



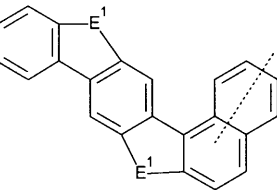
(Ar4-7)



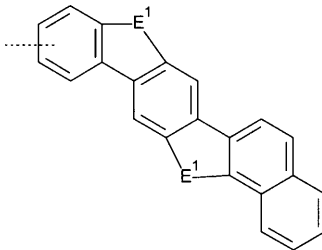
(Ar4-8)



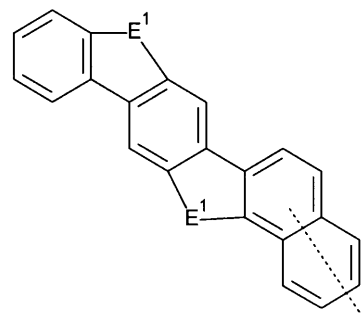
(Ar4-9)



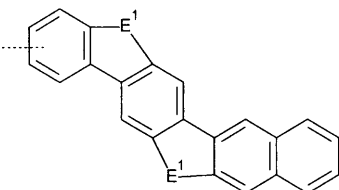
(Ar4-10)



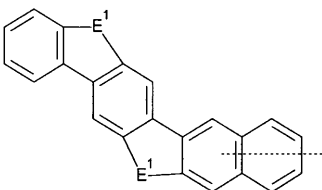
(Ar4-11)



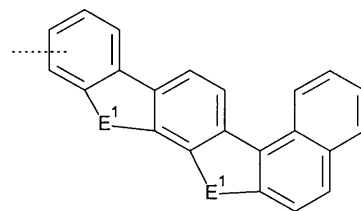
(Ar4-12)



(Ar4-13)



(Ar4-14)



(Ar4-15)

10

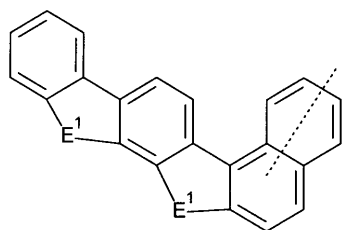
20

30

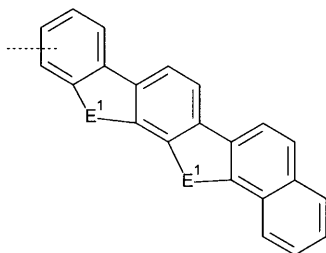
40



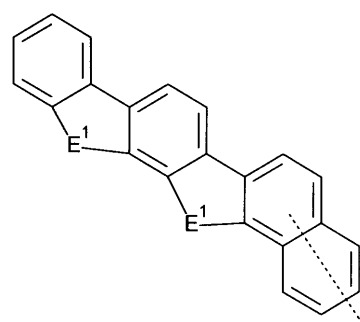
## 【化 6 - 2】



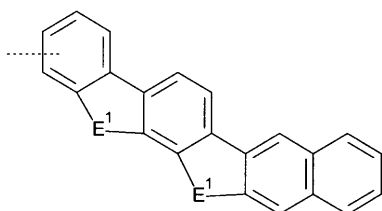
(Ar4-16)



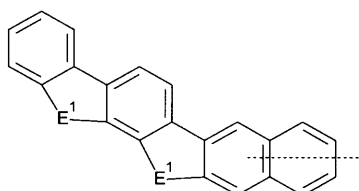
(Ar4-17)



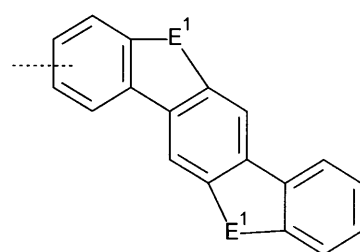
(Ar4-18)



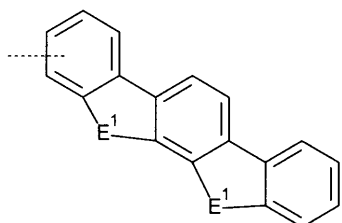
(Ar4-19)



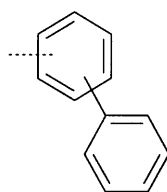
(Ar4-20)



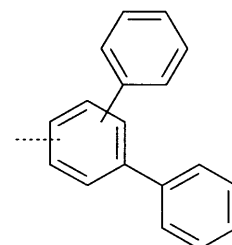
(Ar4-21)



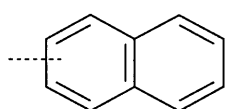
(Ar4-22)



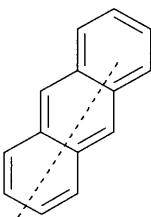
(Ar4-23)



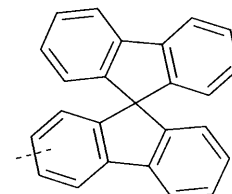
(Ar4-24)



(Ar4-25)



(Ar4-26)



(Ar4-27)

10

20

30

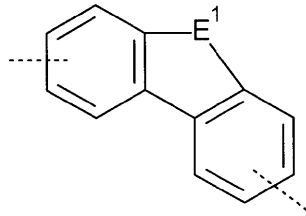
40

(式中、破線の結合は  $Ar^3$  への結合を示し、かつ  $E^1$  は請求項 7 と同じ意味を有し、かつ式 (Ar4-1) ~ (Ar4-27) の基は請求項 1 と同じ意味を有する基  $R^1$  によって、任意の位置で置換されていてもよい)

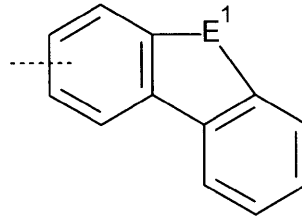
## 【請求項 9】

少なくとも 1 つの基  $Ar^3$  が式 (Ar3-2) の基を示し、および / または少なくとも 1 つの基  $Ar^4$  が式 (Ar4-2) の基を示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の化合物。

## 【化 7】



(Ar3-2)



(Ar4-2)

(式中、

- 式 (Ar3-2) の破線の結合は、Ar<sup>1</sup> への結合および基 Ar<sup>3</sup> または Ar<sup>4</sup> への結合を示し；

- 式 (Ar4-2) の破線の結合は、Ar<sup>3</sup> への結合を示し；

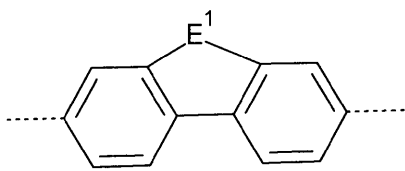
- E<sup>1</sup> は、請求項 7 と同じ意味を有し；かつ

- 式 (Ar3-2) および (Ar4-2) の基は、請求項 1 と同じ意味を有する基 R<sup>1</sup> によって、任意の位置で置換されていてもよい)

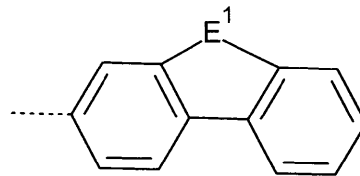
## 【請求項 10】

少なくとも 1 つの基 Ar<sup>3</sup> が式 (Ar3-2-1) の基を示し、および / または少なくとも 1 つの基 Ar<sup>4</sup> が式 (Ar4-2-1) の基を示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の化合物。

## 【化 8】



(Ar3-2-1)



(Ar4-2-1)

(式中、

- 式 (Ar3-2-1) の破線の結合は、Ar<sup>1</sup> への結合および基 Ar<sup>3</sup> または Ar<sup>4</sup> への結合を示し；

- 式 (Ar4-2-1) の破線の結合は、Ar<sup>3</sup> への結合を示し；

- E<sup>1</sup> は、請求項 7 と同じ意味を有し；かつ

- 式 (Ar3-2-1) および (Ar4-2-1) の基は、請求項 1 と同じ意味を有する基 R<sup>1</sup> によって、任意の位置で置換されていてもよい)

## 【請求項 11】

少なくとも 1 つの基 Ar<sup>3</sup> が式 (Ar3-2-1b) の基を示し、および / または少なくとも 1 つの基 Ar<sup>4</sup> が式 (Ar4-2-1b) の基を示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の化合物。

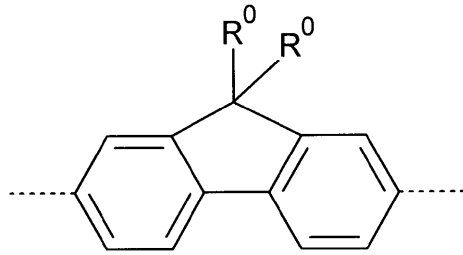
10

20

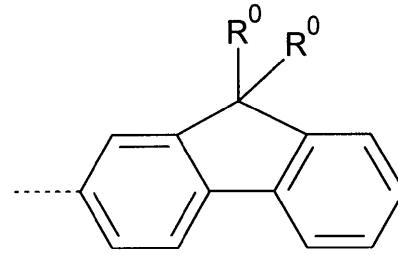
30

40

## 【化 9】



式 (Ar3-2-1b)



式 (Ar4-2-1b)

10

(式中、

- 式 (Ar3-2-1b) の破線の結合は、Ar<sup>1</sup> への結合および基 Ar<sup>3</sup> または Ar<sup>4</sup> への結合を示し；

- 式 (Ar4-2-1b) の破線の結合は、Ar<sup>3</sup> への結合を示し；

- R<sup>0</sup> は、請求項 1 と同じ意味を有し；かつ

- 式 (Ar3-2-1b) および (Ar4-2-1b) の基は、請求項 1 と同じ意味を有する基 R<sup>1</sup> によって、任意の位置で置換されていてもよい)

## 【請求項 1 2】

E および E<sup>1</sup> が、出現毎に同一であるかまたは異なり、-C(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-、-C(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-、-O-、-S- および -N(R<sup>0</sup>)- から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の化合物。

20

## 【請求項 1 3】

E が -C(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>- を示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の化合物。

## 【請求項 1 4】

R<sup>0</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>、1 ~ 1 0 の C 原子を有する、直鎖の、アルキル基または 3 ~ 1 0 の C 原子を有する、分岐または環状の、アルキル基 (これらのそれぞれは 1 以上のラジカル R<sup>2</sup> によって置換されていてもよく、ここで、それぞれのケースにおいて 1 以上の H 原子が F によって置き換えられていてもよい)、または 5 ~ 4 0 の芳香族環原子を有する、アリールもしくはヘテロアリール基 (これはそれぞれのケースにおいて 1 以上のラジカル R<sup>2</sup> によって置換されていてもよい) を表し、2 つの隣接する置換基 R<sup>0</sup> が、1 以上のラジカル R<sup>2</sup> によって置換されていてもよい、単環状もしくは多環状の、脂肪族環系または芳香族環系を形成していてもよい、ことを特徴とする、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の化合物。

30

## 【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の 1 以上の化合物を含む、オリゴマー、ポリマー、または dendrimer であって、ポリマー、オリゴマー、または dendrimer への結合が、R<sup>1</sup> によって置換されている式 (1) の任意の位置で、配置されていてもよい、オリゴマー、ポリマー、または dendrimer。

40

## 【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの化合物、または請求項 1 5 に記載の少なくとも 1 つのポリマー、オリゴマー、もしくは dendrimer、および少なくとも 1 つの溶剤を含んでなる、配合物。

## 【請求項 1 7】

有機エレクトロルミネッセンス素子、有機集積回路、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜トランジスタ、有機発光トランジスタ、有機太陽電池、色素増感有機太陽電池、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子、有機発光電子化学電池、有機レーザーダイオード、および有機プラズマ発光素子からなる群から選択される、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの化合物、または請求項 1 5 に記載の少なくとも 1 つ

50

のポリマー、オリゴマー、もしくはデンドリマーを含んでなる電子素子。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの化合物、または請求項 15 に記載の少なくとも 1 つのオリゴマー、ポリマー、もしくはデンドリマーが、蛍光発光体として、または蛍光発光体のためのマトリックス材料として、用いられることを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子である、請求項 16 に記載の電子素子。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、式(1)の化合物、電子素子におけるその化合物の使用、および式(1)の化合物を含んでなる電子素子に関するものである。さらに、本発明は、式(1)の化合物の調製方法、および 1 以上の式(1)の化合物を含んでなる配合物に関するものである。

10

【0002】

電子素子への利用のための機能化合物の開発は、現在、集中的に研究される対象である。ここでの目的は、特に、例えば、電力効率、寿命、または放出された光のカラーコーディネート等の 1 つ以上の関連する点において電子素子の改良された特性が達成される化合物の開発である。

【0003】

本発明によれば、電子素子という用語は、とりわけ、有機集積回路(OIC)、有機電界効果トランジスタ(OFT)、有機薄膜トランジスタ(OTFT)、有機発光トランジスタ(OLET)、有機太陽電池(OSC)、有機光検出器、有機光受容器、有機電場消光素子(OFQD)、有機発光電子化学電池(OLEC)、有機レーザーダイオード(O-laser)、および有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED)を意味するものと解される。

20

【0004】

特に興味深いのは、先ほど述べた電子素子、いわゆる OLED における使用のための、化合物の提供である。OLED の一般的な構造および機能原理は、当業者に知られており、とりわけ US 4539507 に開示される。

【0005】

特に幅広い商業的利用(例えば、ディスプレイや光源として)を考慮すると、OLED のパフォーマンスデータに関して、さらなる改良が必要である。これに関して、特に重要であるのは、OLED の寿命、効率および作動電圧、ならびに達成される明度である。特に青色発光 OLED のケースにおいて、素子の寿命に関して、改良の余地がある。

30

【0006】

前記の改良を達成するために、電子素子において使用される発光化合物の選択が重要な出発点である。

【0007】

従来技術で知られている青色蛍光発光体は、複数の化合物であり、特に、1 以上の縮合アリール基および/またはインデノフルオレン基を含むアリールアミンが挙げられる。これらの例としては、例えば WO 2008/006449 によるベンゾインデノフルオレンアミン、および WO 2007/140847 によるジベンゾインデノフルオレンアミンが挙げられる。

40

【0008】

例えば WO 2008/006449 および WO 2007/140847 によると、ベンゾインデノフルオレン誘導体およびジベンゾインデノフルオレン誘導体は、OLED において、およびその他の電子素子において、マトリックス材料として用いられていてもよい。

【0009】

さらに、例えば WO 2006/108497 によると、インデノフルオレン誘導体は、OLED において、およびその他の電子素子において、正孔輸送材料として用いられてい

50

てもよい。

【0010】

よって、インデノフルオレン誘導体、ベンゾインデノフルオレン誘導体およびジベンゾインデノフルオレン誘導体に基づく化合物は、過去にわたり、OLEDにおける材料としての使用に成功している。

【0011】

しかしながら、青色発光OLEDのケースにおいて、寿命、効率および明度に関して、この種の化合物に関するさらなる改良がいまだに必要である。より具体的には、色深度 (colour - depth) および狭い発光バンドの点で非常に優れた色特性を示し、そして同時に、OLEDの寿命、効率、および作動電圧に関して良好な特性を示す、OLEDのための深青色蛍光発光体への要求がある。さらに、特に青色発光OLEDのケースにおける、溶液プロセスとして適切である化合物の要求がある。

10

【0012】

よって、本発明は、電子素子、例えばOLEDでの使用に適切な化合物を提供する技術的な目的に基づくものであり、この化合物は、マトリクス材料および/または正孔輸送材料として青色発光体に用いられることが可能であり、溶液処理に適している。

【0013】

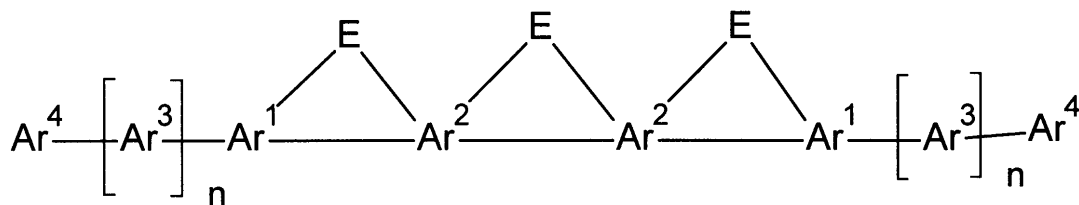
電子素子における新規化合物の調査において、予想外に、以下に定義される式(1)の化合物が電子素子での使用に顕著に適していることがわかってきた。特に、これらは1以上の、好ましくは全ての、発光体の光の深青色のカラーコーディネートを有するOLEDの提供、長寿命を有するOLEDの提供、および有機溶剤への良好な溶解性を有する化合物の提供の上記した技術的な目的を達成する。

20

【0014】

よって、本発明は、式(1)の化合物に関するものである。

【化1】



30

式 (1)

式中、使用される記号および添え字には以下が適用される：

Ar<sup>1</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、それぞれのケースにおいて1以上のラジカルR<sup>1</sup>によって置換されていてもよい、6~18の芳香族環原子を有する、アリールまたはヘテロアリール基を表し、式(1)の少なくとも1つの基Ar<sup>1</sup>は10以上の芳香族環原子を有するものであり；

Ar<sup>2</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、それぞれのケースにおいて1以上のラジカルR<sup>1</sup>によって置換されていてもよい、6つの芳香族環原子を有する、アリールまたはヘテロアリール基を表し；

40

Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、それぞれのケースにおいて1以上のラジカルR<sup>1</sup>によって置換されていてもよい、5~25の芳香族環原子を有する、芳香族またはヘテロ芳香族環系を表し；

E は、出現毎に同一であるかまたは異なり、-BR<sup>0</sup>-、-C(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-、-C(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-、-C(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-O-、-C(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-S-、-R<sup>0</sup>C=C(R<sup>0</sup>)-、-R<sup>0</sup>C=N-、Si(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-、-Si(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-Si(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>0</sup>)-、-C(=C(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>)-、-O-、-S-、-S(=O)-、-SO<sub>2</sub>-、-N(R<sup>0</sup>)-、-P(R<sup>0</sup>)-および-P(=O)R<sup>0</sup>-

50

から選択され、かつ2つの基Eが互いに対してシス位またはトランス位であってもよく；  
 $R^0$ 、 $R^1$ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、 $N(Ar^5)_2$ 、 $C(=O)Ar^5$ 、 $P(=O)(Ar^5)_2$ 、 $S(=O)Ar^5$ 、 $S(=O)_2Ar^5$ 、 $NO_2$ 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $OSO_2R^2$ 、1~40のC原子を有する、直鎖の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基または3~40のC原子を有する、分岐または環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基（これらのそれぞれは1以上のラジカル $R^2$ によって置換されていてもよく、ここで、それぞれのケースにおいて1以上の隣接しない $CH_2$ 基が $R^2C=CR^2$ 、 $C-C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $O$ 、 $S$ または $CONR^2$ によって置き換えられていてもよく、かつここで1以上のH原子がD、F、Cl、Br、I、CNまたは $NO_2$ によって置き換えられていてもよい）、5~60の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これはそれぞれのケースにおいて1以上のラジカル $R^2$ によって置換されていてもよい）、または5~40の芳香族環原子を有する、アリーロキシ基（これは1以上のラジカル $R^2$ によって置換されていてもよい）を表し、2つの隣接する置換基 $R^0$ および/または2つの隣接する置換基 $R^1$ が、1以上のラジカル $R^2$ によって置換されていてもよい、単環状もしくは多環状の、脂肪族環系または芳香族環系を形成していてもよく；

$R^2$ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、 $N(Ar^5)_2$ 、 $C(=O)Ar^5$ 、 $P(=O)(Ar^5)_2$ 、 $S(=O)Ar^5$ 、 $S(=O)_2Ar^5$ 、 $NO_2$ 、 $Si(R^3)_3$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 $OSO_2R^3$ 、1~40のC原子を有する、直鎖の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基または3~40のC原子を有する、分岐または環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基（これはそれぞれのケースにおいて1以上の隣接しない $CH_2$ 基が $R^3C=CR^3$ 、 $C-C$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $Ge(R^3)_2$ 、 $Sn(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $O$ 、 $S$ または $CONR^3$ によって置き換えられていてもよく、かつここで1以上のH原子がD、F、Cl、Br、I、CNまたは $NO_2$ によって置き換えられていてもよい）、5~60の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これはそれぞれのケースにおいて1以上のラジカル $R^3$ によって置換されていてもよい）、または5~60の芳香族環原子を有する、アリーロキシ基（これは1以上のラジカル $R^3$ によって置換されていてもよい）を表し、2つの隣接する置換基 $R^2$ が、1以上のラジカル $R^3$ によって置換されていてもよい、単環状もしくは多環状の、脂肪族環系または芳香族環系を形成していてもよく；

$R^3$ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、1~20のC原子を有する、直鎖の、アルキル、アルコキシ、もしくはチオアルキル基または3~20のC原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル、アルコキシ、もしくはチオアルキル基（ここで、それぞれのケースにおいて、1以上の隣接しない $CH_2$ 基が $SO$ 、 $SO_2$ 、 $O$ 、 $S$ によって置き換えられていてもよく、かつここで1以上のH原子がD、F、Cl、BrまたはIによって置き換えられていてもよい）、または5~24のC原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を表し；

$Ar^5$ は、5~24の芳香族環原子を有する、芳香族またはヘテロ芳香族環系（これはそれぞれのケースにおいて1以上のラジカル $R^3$ によって置換されていてもよい）であり；

nは、1~20の整数であり；

nが1であり、かつ少なくとも1つの基 $Ar^3$ または $Ar^4$ がフェニル基を示す場合に、式(1)の化合物は、2~40のC原子を有する直鎖のアルキル基または3~40のC原子を有する分岐もしくは環状のアルキル基（これらのそれぞれは1以上のラジカル $R^2$ によって置換されていてもよい）を表す、基 $R^0$ または $R^1$ を少なくとも1つ有している。

【0015】

10

20

30

40

50

式(1)に関して、基Eと基Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>(これらはこの基Eに隣接している)との間の結合は、それぞれ隣接する基Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>の任意の位置で存在することができる。同様に、基Eと2つの基Ar<sup>2</sup>(これらはこの基Eに隣接している)との間の結合は、それぞれ2つの隣接する基Ar<sup>2</sup>の任意の位置で存在することができる。よって、基Eは、上記の基Eの定義で述べたように、互いに対してシス位またはトランス位であってもよい。

【0016】

本発明の意味において、隣接する置換基は、互いに直接結合された原子に結合される置換基、または同一の原子に結合される置換基を意味するものと解される。

【0017】

さらに、以下の化学基の定義は、本出願の目的に、適用される：

【0018】

本発明の意味において、アリール基は、6～60の芳香族環原子、好ましくは6～40の芳香族環原子、より好ましくは6～20の芳香族環原子を含む；本発明の意味において、ヘテロアリール基は、5～60の芳香族環原子、好ましくは5～40の芳香族環原子、より好ましくは5～20の芳香族環原子を含み、そのうち少なくとも1つはヘテロ原子である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、OおよびSから選択される。これが、基礎的定義である。本願発明の開示に、他の形態が本願発明の開示に示される(例えば、芳香族環原子の数または存在するヘテロ原子に関して)とき、これらの他の形態が適用される。

【0019】

ここで、アリール基またはヘテロアリール基は、単に芳香族環つまりベンゼン、または単にヘテロ芳香族環(例えばピリジン、ピリミジンまたはチオフェン)、または縮合(アニレート化)芳香族もしくはヘテロ芳香族多環(例えば、ナフタレン、フェナントレン、キノリンまたはカルバゾール)を意味するものと解される。本発明の意味において、縮合(アニレート化)芳香族もしくはヘテロ芳香族多環は、2以上の互いに縮合された単に芳香族またはヘテロ芳香族環からなる。

【0020】

アリールまたはヘテロアリール基(それぞれのケースにおいて上述のラジカルによって置換されていてもよく、任意の位置で芳香族もしくはヘテロ芳香族環系に結合されていてもよい)は、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、フルオラセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフェナントレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロキサゾール、フェナントロキサゾール、イソキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、ピラジン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジオリゾール、1,3,4-オキサジオリゾール、1,2,3-チアジオリゾール、1,2,4-チアジオリゾール、1,2,5-チアジオリゾール、1,3,4-チアジオリゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジン、およびベンゾチアゾールから誘導される基を意味するものと解される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 1 】

本発明で定義されるアリールオキシ基は、酸素原子を介して結合された、上記で定義されたアリール基を意味するものと解される。同様の定義が、ヘテロアリールオキシ基に適用される。

## 【 0 0 2 2 】

本発明の意味において、芳香族環系は、環系内に6～60のC原子、好ましくは6～40のC原子、より好ましくは6～20のC原子を含む。本発明の意味において、ヘテロ芳香族環系は、5～60の芳香族環原子、好ましくは5～40の芳香族環原子、より好ましくは5～20の芳香族環原子（そのうち、少なくとも1つはヘテロ原子である）を含む。ヘテロ原子は、好ましくはN、Oおよび/またはSから選択される。本発明の意味での芳香族またはヘテロ芳香族環系は、必ずしもアリールまたはヘテロアリール基のみを含む系ではなく、代わりに、さらに複数のアリールまたはヘテロアリール基が、非芳香族単位（好ましくはH以外の原子が10%より少ない）、例えばsp<sup>3</sup>混成C、Si、NもしくはO原子、sp<sup>2</sup>混成CもしくはN原子、またはsp混成C原子、によって結合されているもよい。例えば、9,9'-スピロピフルオレン、9,9'-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジアリールエーテル、スチルベン等の系は、また本発明の意味において、芳香族環系を意味するものと解される。2以上のアリール基が、例えば、直鎖もしくは環状アルキル、アルケニル、もしくはアルキニル基、またはシリル基によって連結されている系も、同様である。さらに、2以上のアリールまたはヘテロアリール基が互いに単結合を介して結合されている系も、また、本発明の意味において、芳香族またはヘテロ芳香族環系を意味するものと解される。例えば、ビフェニル、テルフェニル、またはジフェニルトリアジンのような系である。

10

20

## 【 0 0 2 3 】

5～60の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（これらは、それぞれのケースにおいて、上記定義されたラジカルによって置換されているもよく、任意の所望の位置で、芳香族またはヘテロ芳香族系に連結しているもよい）は、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセン、フェナントレン、ベンゾフェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ビフェニル、ビフェニレン、ターフェニル、ターフェニレン、クアテルフェニル、フルオレン、スピロピフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、シス-またはトランス-インデノフルオレン、トルクセン、イソトルクセン、スピロトルクセン、スピロイソトルクセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、インドロカルバゾール、インデノカルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザピレン、2,3-ジアザピレン、1,6-ジアザピレン、1,8-ジアザピレン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10-テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジオゾール、1,3,4-オキサジオゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-ト

30

40

50



リアジン、1, 2, 3 - トリアジン、テトラゾール、1, 2, 4, 5 - テトラジン、1, 2, 3, 4 - テトラジン、1, 2, 3, 5 - テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジン、およびベンゾチアジアゾール、またはそれらの組み合わせから誘導される基を意味するものと解される。

【0024】

本発明の目的のために、1 ~ 40のC原子を有する直鎖のアルキル基、または3 ~ 40のC原子を有する、分岐もしくは環状アルキル基、または2 ~ 40のC原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基（これらは、さらに、それぞれのH原子またはCH<sub>2</sub>基がラジカルの定義のもとで上述された基によって置換されていてもよい）は、好ましくは、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、s - ブチル、t - ブチル、2 - メチル - ブチル、n - ペンチル、s - ペンチル、シクロペンチル、ネオペンチル、n - ヘキシル、シクロヘキシル、ネオヘキシル、n - ヘプチル、シクロヘプチル、n - オクチル、シクロオクチル、2 - エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、またはオクチニルラジカルを意味するものと解される。1 ~ 40のC原子を有する、アルコキシまたはチオアルコキシ基は、好ましくは、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、i - プロポキシ、n - ブトキシ、i - ブトキシ、s - ブトキシ、t - ブトキシ、n - ペントキシ、s - ペントキシ、2 - メチルブトキシ、n - ヘキソキシ、シクロヘキシルオキシ、n - ヘプトキシ、シクロヘプチルオキシ、n - オクチルオキシ、シクロオクチルオキシ、2 - エチルヘキシルオキシ、ペンタフルオロエトキシ、2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ、メチルチオ、エチルチオ、n - プロピルチオ、i - プロピルチオ、n - ブチルチオ、i - ブチルチオ、s - ブチルチオ、t - ブチルチオ、n - ペンチルチオ、s - ペンチルチオ、n - ヘキシルチオ、シクロヘキシルチオ、n - ヘプチルチオ、シクロヘプチルチオ、n - オクチルチオ、シクロオクチルチオ、2 - エチルヘキシルチオ、トリフルオロメチルチオ、ペンタフルオロエチルチオ、2, 2, 2 - トリフルオロエチルチオ、エテニルチオ、プロペニルチオ、ブテニルチオ、ペンテニルチオ、シクロペンテニルチオ、ヘキセニルチオ、シクロヘキセニルチオ、ヘプテニルチオ、シクロヘプテニルチオ、オクテニルチオ、シクロオクテニルチオ、エチニルチオ、プロピニルチオ、ブチニルチオ、ペンチニルチオ、ヘキシニルチオ、ヘプチニルチオ、またはオクチニルチオを意味するものと解される。

10

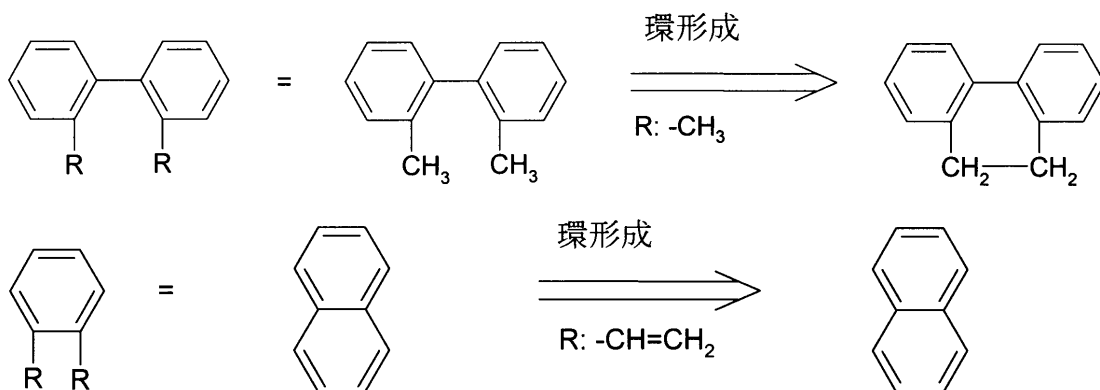
20

30

【0025】

本発明の目的において、2以上のラジカルが共に環を形成してもよい、という用語は、とりわけ、2つのラジカルが、化学結合によって互いに結合されることを意味するものと解される。これは、以下のスキームによって示される：

【化2】



40

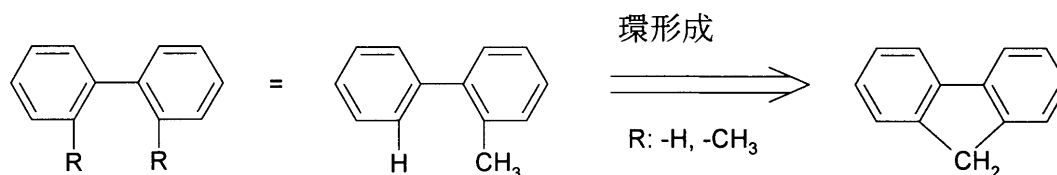
【0026】

さらに、上述の用語は、2つのラジカルのうちの1つが水素である場合に、2つめのラ

50

ジカルがその水素原子が結合された位置で結合し、環を形成することを意味するものとも解される。これは、以下のスキームによって示される：

【化 3】



【0027】

好ましい形態によると、2つの隣接する基  $Ar^2$  と  $Ar^1$  との間の結合、および2つの隣接する基  $Ar^2$  の間の結合は、パラ位である。

【0028】

好ましい形態によると、 $n$  は、1 ~ 10、より好ましくは2 ~ 8、特に好ましくは2 ~ 4、の整数である。

【0029】

本発明の好ましい形態によると、式(1)の化合物は、2 ~ 40のC原子、好ましくは3 ~ 20のC原子、より好ましくは6 ~ 10のC原子を有する、直鎖のアルキル基または3 ~ 40のC原子、好ましくは4 ~ 20C原子、より好ましくは6 ~ 10のC原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基（これらのそれぞれは1以上のラジカル  $R^2$  によって置換されていてもよい）を表す、少なくとも1つの基  $R^0$  または  $R^1$  を有する。

【0030】

より好ましくは、式(1)の化合物は、2 ~ 40のC原子、好ましくは3 ~ 20のC原子、より好ましくは6 ~ 10のC原子を有する、直鎖のアルキル基および3 ~ 40のC原子、好ましくは4 ~ 20C原子、より好ましくは6 ~ 10のC原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基（これらのそれぞれは1以上のラジカル  $R^2$  によって置換されていてもよい）から選択され、同一であるかまたは異なる、2つの隣接する基  $R^0$  を含む。

【0031】

さらに好ましくは、出現毎に同一であるかまたは異なり、それぞれのケースにおいて1以上のラジカル  $R^1$  によって置換されていてもよい、6 ~ 14の芳香族環原子を有する、アリールまたはヘテロアリール基を意味し、式(1)において、少なくとも1つの基  $Ar^1$  が10以上の芳香族環原子を有する。

【0032】

さらに好ましくは、 $Ar^2$  は、それぞれのケースにおいて1以上のラジカル  $R^1$  によって置換されていてもよい、フェニル基を表す；

【0033】

好ましい形態によると、式(1)の基  $Ar^1$  の両方が、出現毎に同一であるかまたは異なり、それぞれのケースにおいて1以上のラジカル  $R^1$  によって置換されていてもよい、10 ~ 14の芳香族環原子を有する、アリールまたはヘテロアリール基を表す。

【0034】

より好ましくは、式(1)中の基  $Ar^1$  の両方が、それぞれのケースにおいて1以上のラジカル  $R^1$  によって置換されていてもよい、10の芳香族環原子を有するアリール基を表す。

【0035】

特に好ましくは、基  $Ar^1$  の両方が、1以上のラジカル  $R^1$  によって置換されていてもよい、ナフチル基を表し、かつ  $Ar^2$  が、1以上のラジカル  $R^1$  によって置換されていてもよい、フェニル基を表す。

【0036】

さらに好ましい形態によると、式(1)中の基  $Ar^1$  の1つが、10の芳香族環原子を有する、アリールまたはヘテロアリール基を表し、かつ基  $Ar^1$  の1つが、6の芳香族環

10

20

30

40

50

原子を有する、アリールまたはヘテロアリール基を表し、これらはそれぞれのケースにおいて1以上のラジカル $R^1$ によって置換されていてもよい。

【0037】

特に好ましくは、基 $Ar^1$ の1つがナフチル基を表し、かつ $Ar^1$ の1つがフェニルを表し、これは1以上のラジカル $R^1$ によって置換されていてもよく、かつ $Ar^2$ が、1以上のラジカル $R^1$ によって置換されていてもよい、フェニル基を表す。

【0038】

好ましくは、Eは、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $-C(R^0)_2-$ 、 $-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$ 、 $-R^0C=CR^0-$ 、 $-Si(R^0)_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O_2)-$ および $N(R^0)$ 、より好ましくは $-C(R^0)_2-$ 、 $-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ および $N(R^0)$ 、から選択される。特に好ましくは、Eは $-C(R^0)_2-$ を表す。

10

【0039】

好ましくは、 $R^0$ は出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^2)_3$ 、1~10のC原子を有する直鎖のアルキルまたは3~10のC原子を有する、分岐または環状の、アルキル基、(これらのそれぞれは1以上のラジカル $R^2$ によって置換されていてもよく、それぞれのケースにおいて1以上のH原子がFによって置き換えられていてもよい)、または5~40の芳香族環原子を有する、アリールもしくはヘテロアリール基(これはそれぞれのケースにおいて、1以上のラジカル $R^2$ によって置換されていてもよい)からなる群から選択され、ここで2つの隣接する置換基 $R^0$ は、1以上のラジカル $R^2$ によって置換されていてもよい、単環状もしくは多環状の、脂肪族環系または芳香族環系を形成していてもよい。

20

【0040】

本発明に好ましい形態によると、Eが $-C(R^0)_2$ を表し、かつ基 $-C(R^0)_2$ の2つの隣接する置換基 $R^0$ は、環系を形成し、スピロ環が形成されている。より好ましくは、2つの隣接する置換基 $R^0$ がスピロ-シクロヘキサン環またはスピロ-シクロペンタン環を形成する。

【0041】

さらに好ましくは、 $R^1$ は、出現毎に同一であるかまたは異なりH、D、F、CN、1~10のC原子を有する、直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基または3~10のC原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基(これらのそれぞれは1以上のラジカル $R^2$ によって置換されていてもよく、ここで1以上の隣接しない $CH_2$ 基はOによって置き換えられていてもよく、かつ1以上のH原子がFによって置き換えられていてもよい)、5~24の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系(これは、それぞれのケースにおいて1以上のラジカル $R^2$ によって置換されていてもよい)からなる群から選択される。

30

【0042】

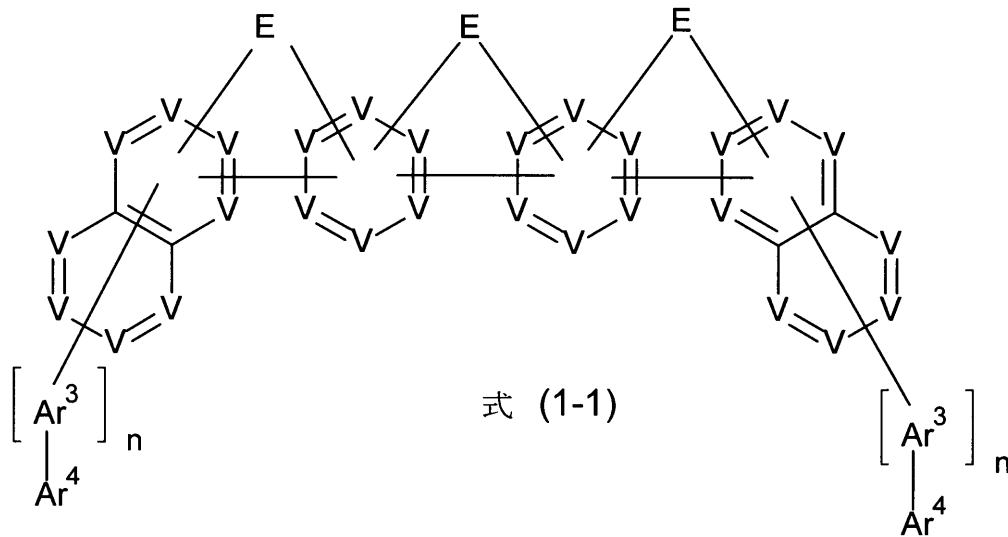
さらに好ましくは、 $R^2$ は、出現毎に同一であるかまたは異なりH、D、F、CN、1~10のC原子を有する、直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基または3~10のC原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基(これらのそれぞれは、1以上のラジカル $R^3$ によって置換されていてもよく、ここで1以上の隣接しない $CH_2$ 基がOによって置き換えられていてもよく、かつ1以上のH原子がFによって置き換えられていてもよい)、5~24の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系(これはそれぞれのケースにおいて、1以上のラジカル $R^3$ によって置換されていてもよい)からなる群から選択される。

40

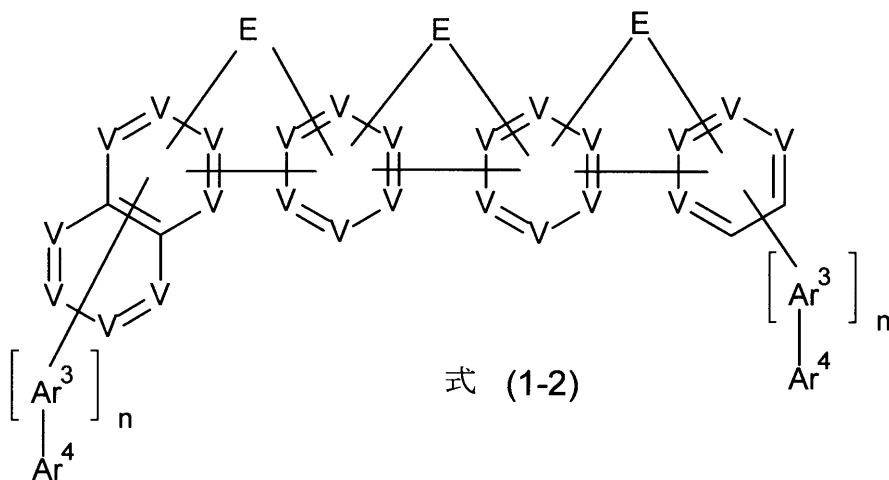
【0043】

式(1)の化合物は、好ましくは、式(1-1)および式(1-2)の化合物から選択される。

## 【化 4】



10



20

30

式中、記号 E、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$  および添え字 n は、上記と同じ意味を有し、かつここで：  
 V は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $CR^1$  または N であり、V が基  $Ar^3$  または基 E に結合される場合、V は C である。

## 【0044】

式 (1-1) および (1-2) に関して、基と、隣接する X を含む 6 員環または隣接する E を含む 10 員環との間の結合は、それぞれ任意の位置でなされうる。よって、上記の基 E の定義で述べたように、基 E は、互いに対して、シス位またはトランス位であってよいと理解される。

## 【0045】

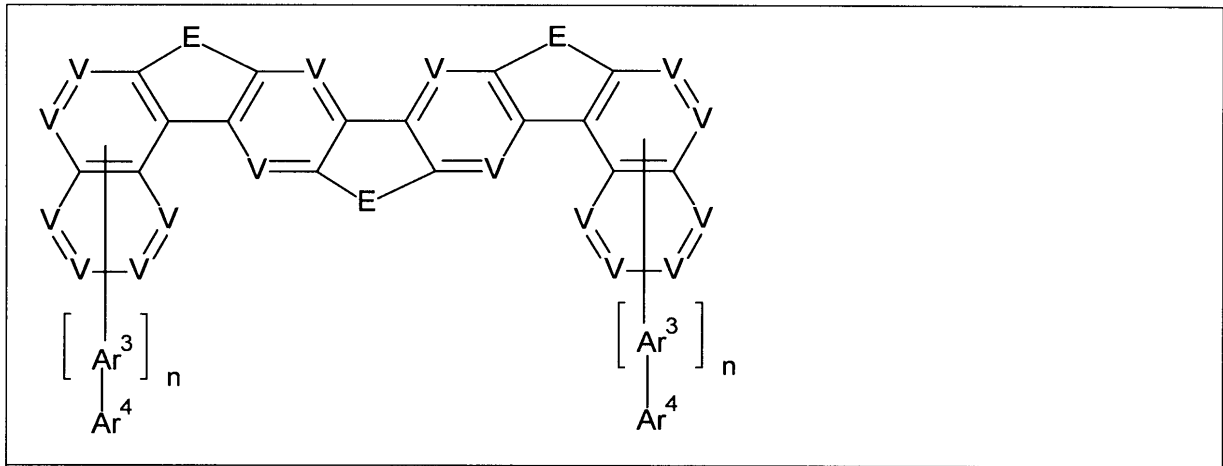
好ましくは、6 員環あたり最大 2 つの基 V が N である。より好ましくは、V は出現毎に  $CR^1$  を表す。

40

## 【0046】

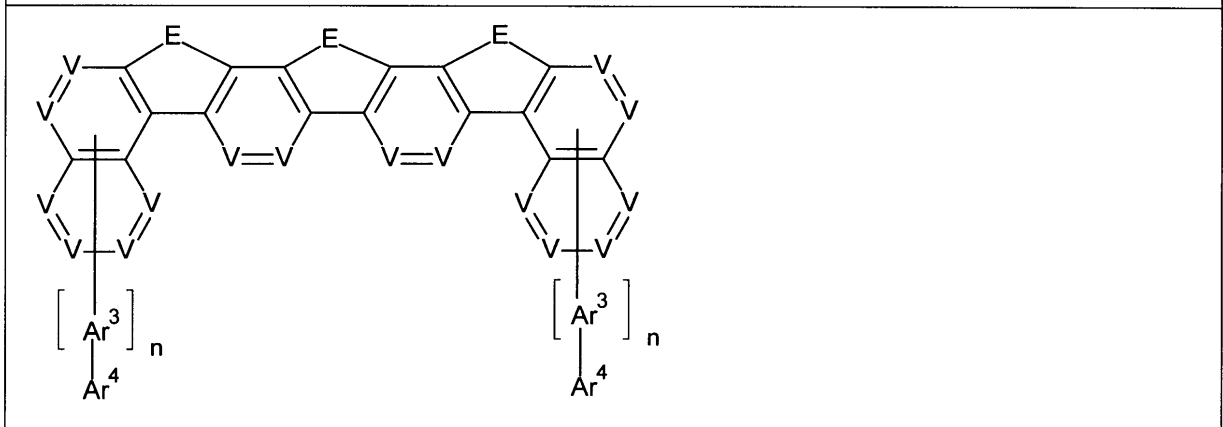
本発明の好ましい形態によると、式 (1)、(1-1) および (1-2) の化合物は、以下の式 (1-1-1) ~ (1-1-11) および (1-2-1) ~ (1-2-7) の化合物から選択される。

【化 5 - 1】



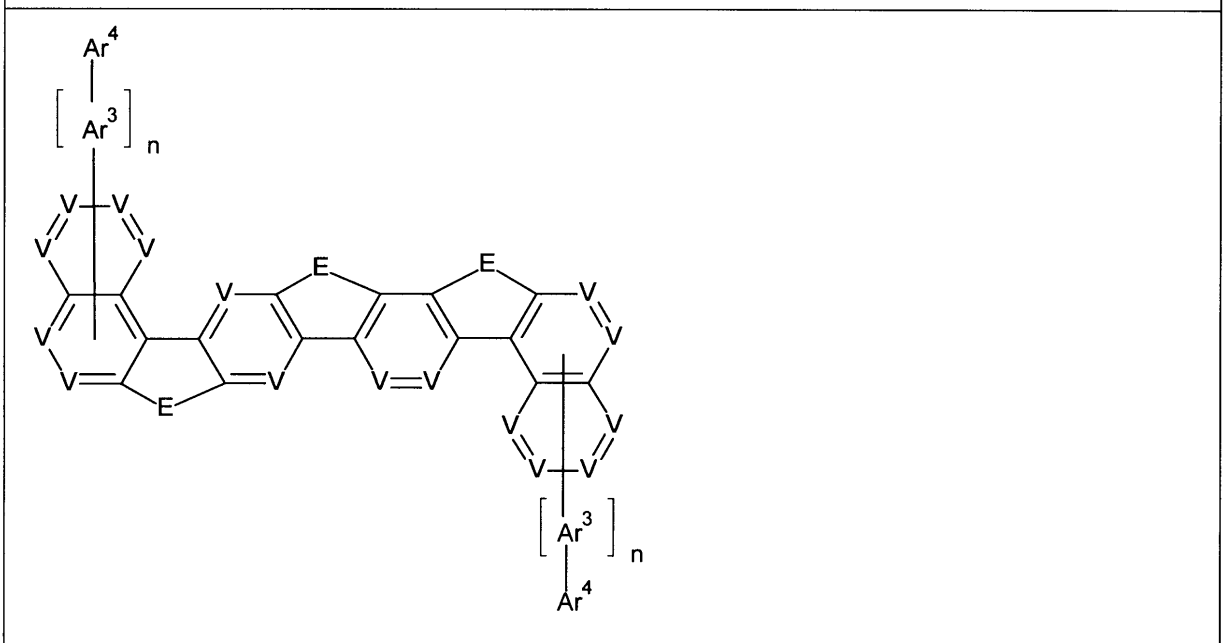
10

式 (1-1-1)



20

式 (1-1-2)

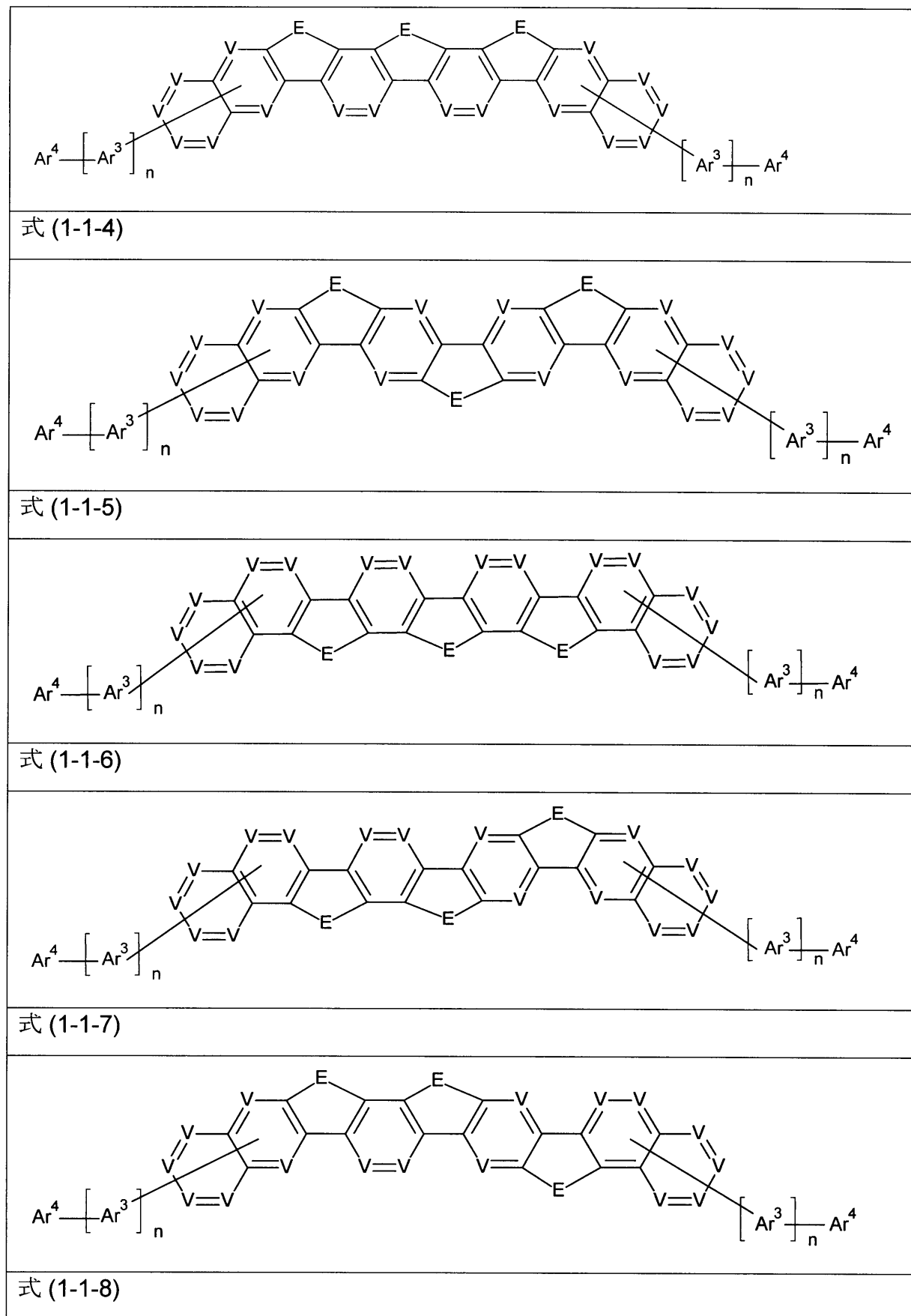


30

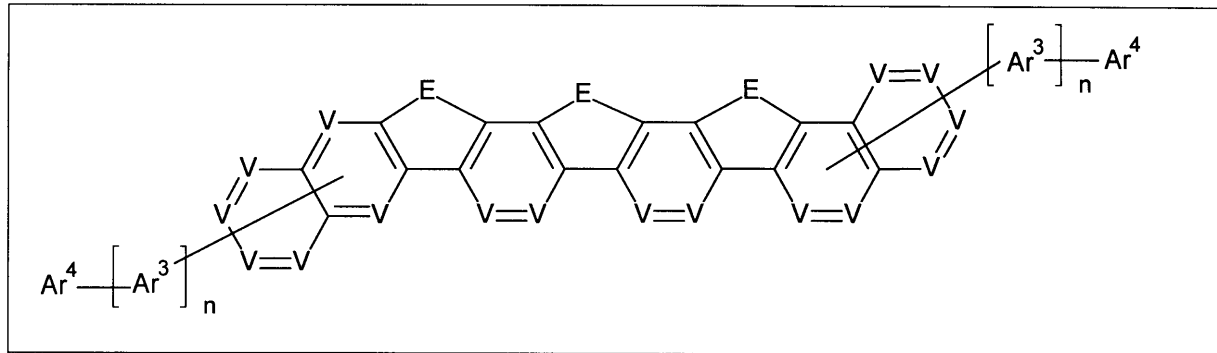
40

式 (1-1-3)

【化 5 - 2】

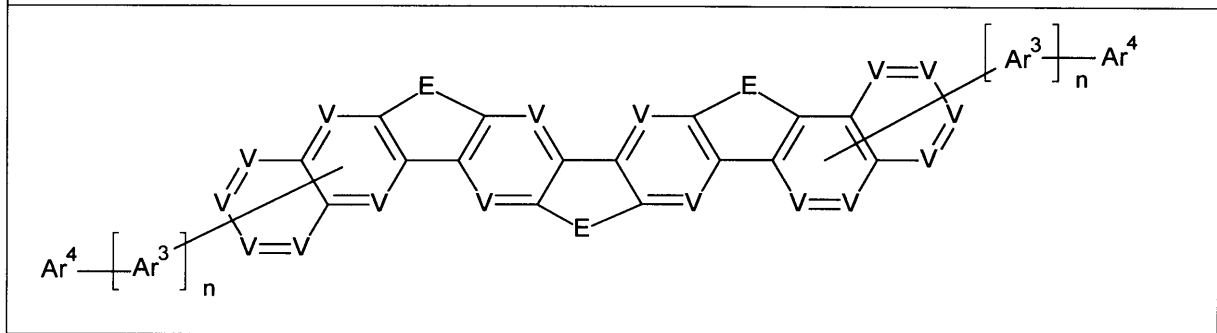


【化 5 - 3】



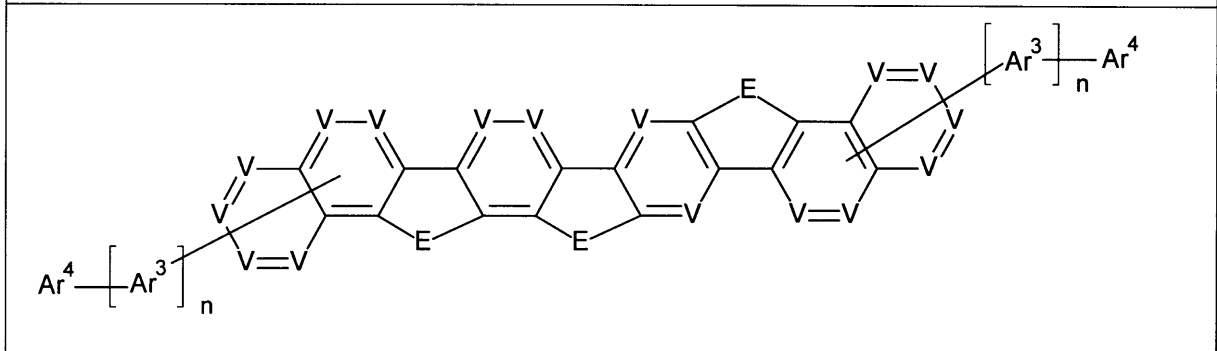
10

式 (1-1-9)



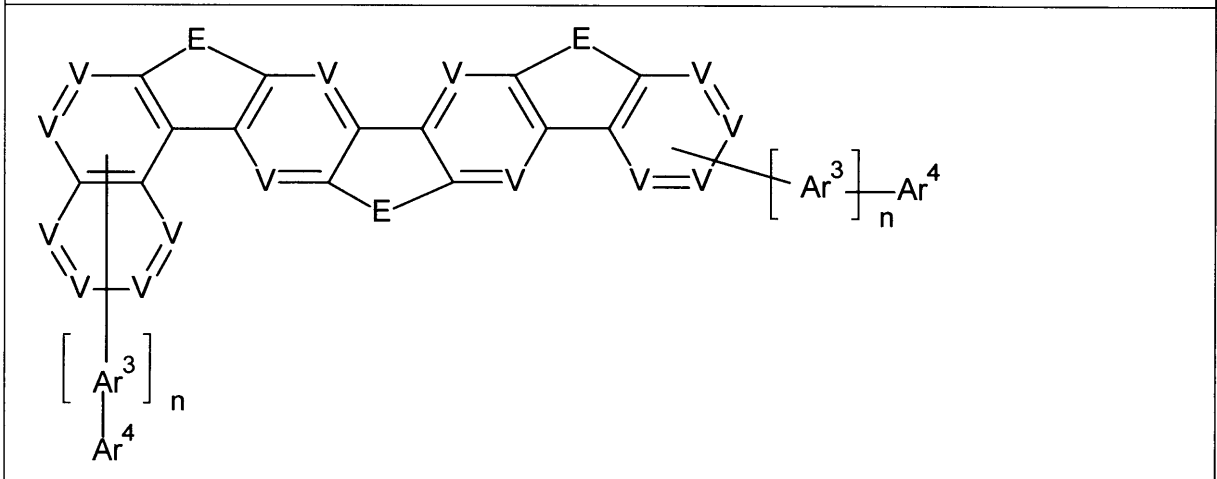
20

式 (1-1-10)



30

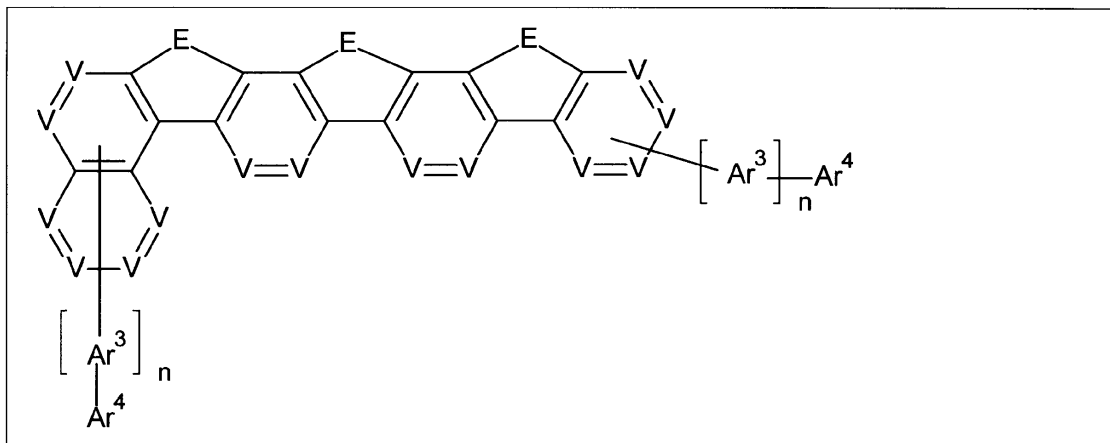
式 (1-1-11)



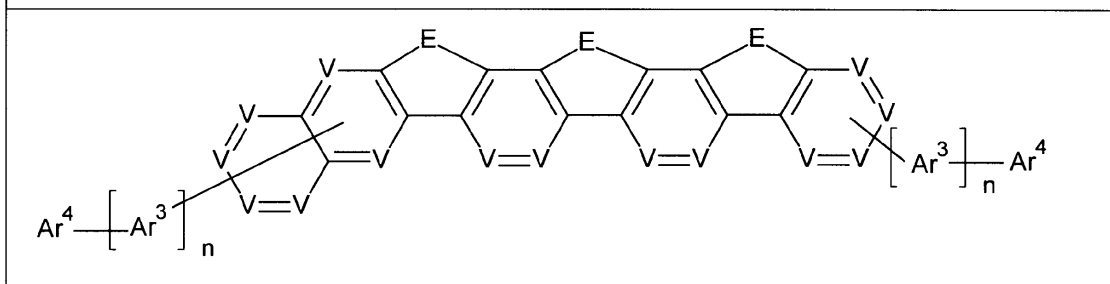
40

式 (1-2-1)

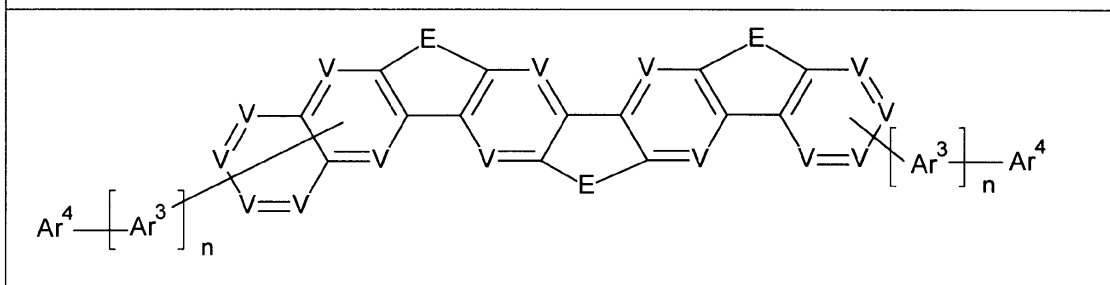
## 【化 5 - 4】



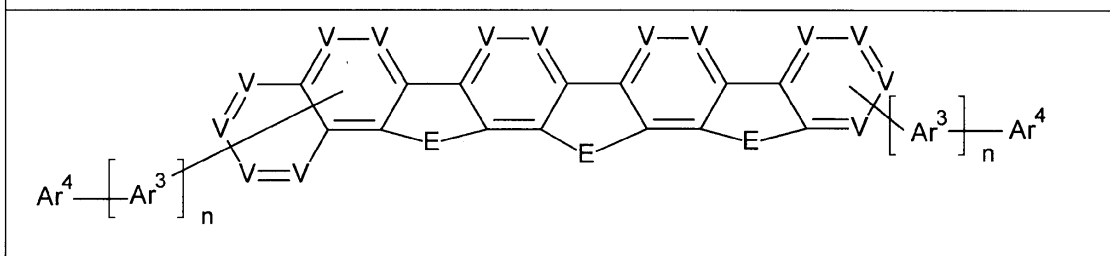
式 (1-2-2)



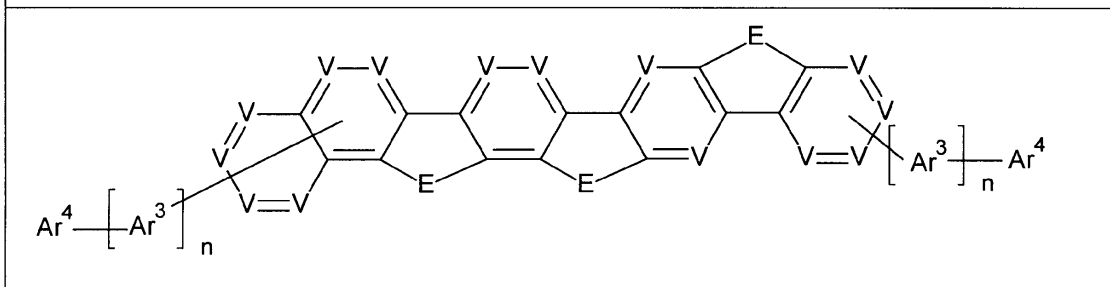
式 (1-2-3)



式 (1-2-4)



式 (1-2-5)



式 (1-2-6)

10

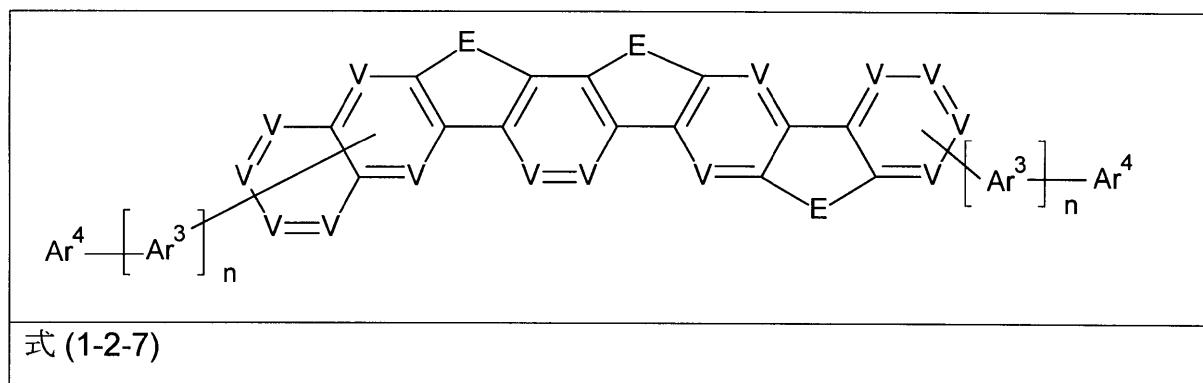
20

30

40



## 【化 5 - 5】



10

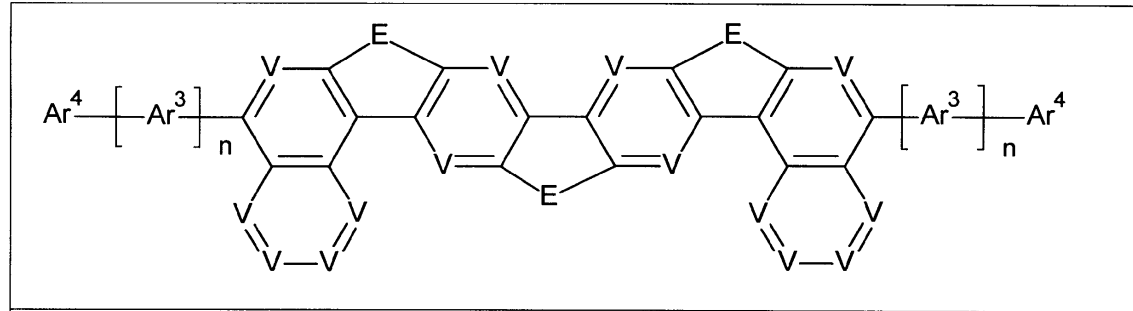
式中、記号 V、E、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$  および添え字 n は、上記と同じ意味を有する。  
 式 (1-1-1) ~ (1-1-11) および (1-2-1) ~ (1-2-7) の中では、  
 式 (1-1-1) ~ (1-1-11) が好ましい。式 (1-1-1) および (1-1-2)  
 ) は特に好ましい。式 (1-1-1) はさらに特に好ましい。

## 【0047】

本発明の非常に好ましい形態において、式 (1)、(1-1) および (1-2)、(1-1-1) ~ (1-1-11) および (1-2-1) ~ (1-2-7) の化合物は、式 (1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) および (1-2-1-a) ~ (1-2-7-a) の化合物から選択される。

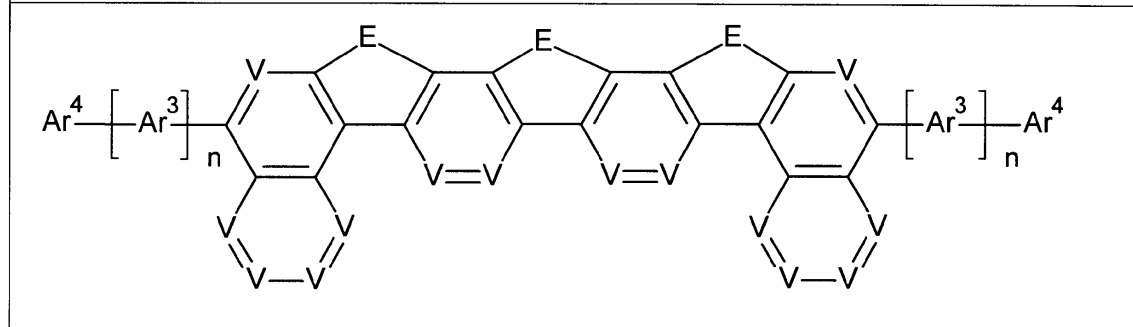
20

## 【化 6 - 1】



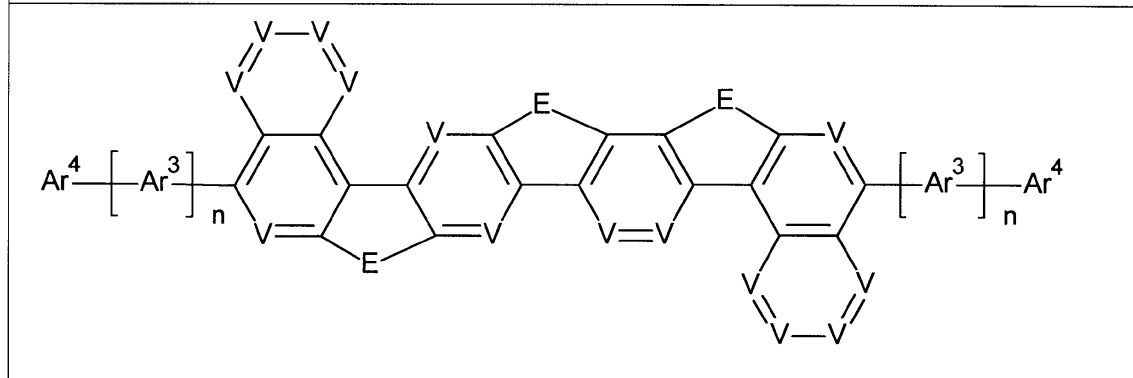
式 (1-1-1-a)

10



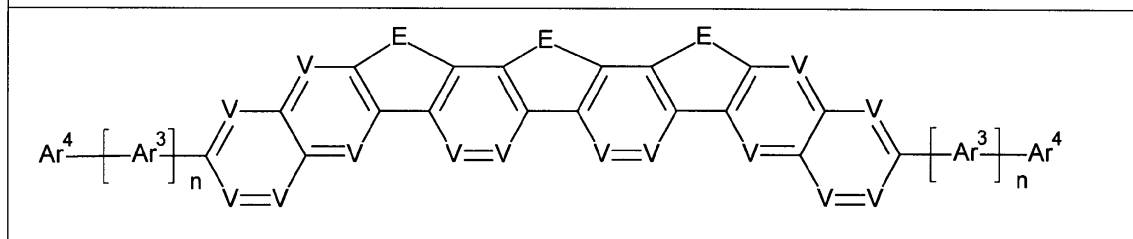
式 (1-1-2-a)

20



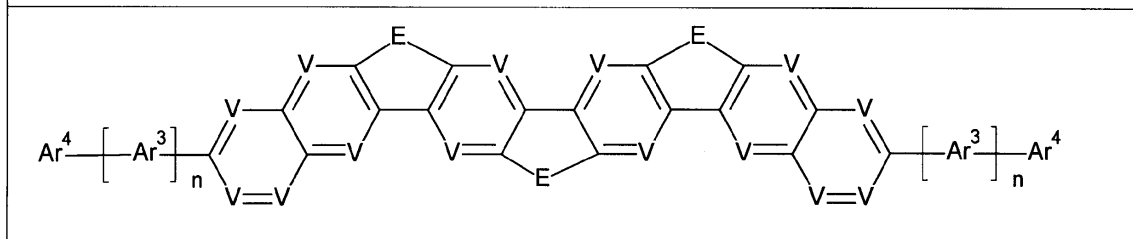
式 (1-1-3-a)

30



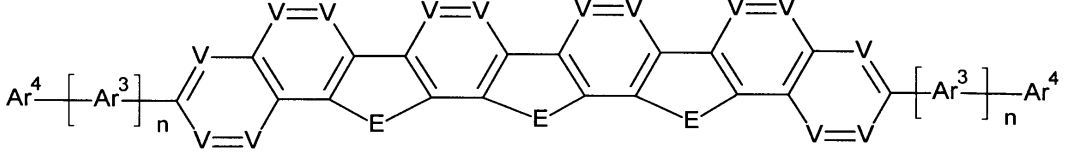
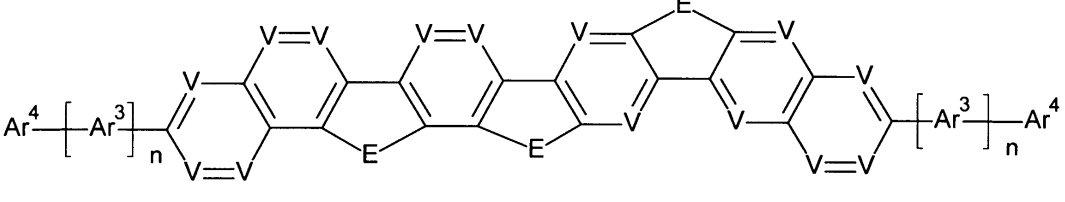
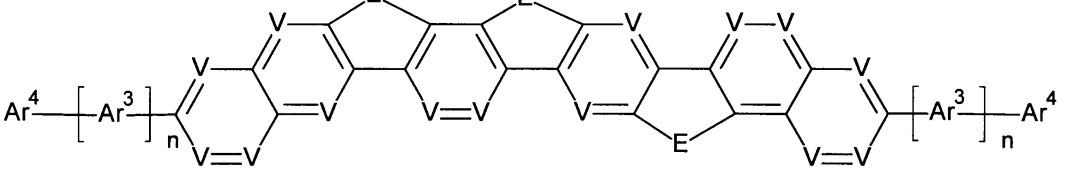
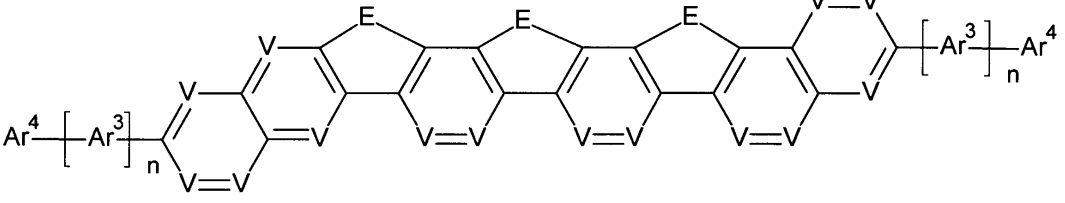
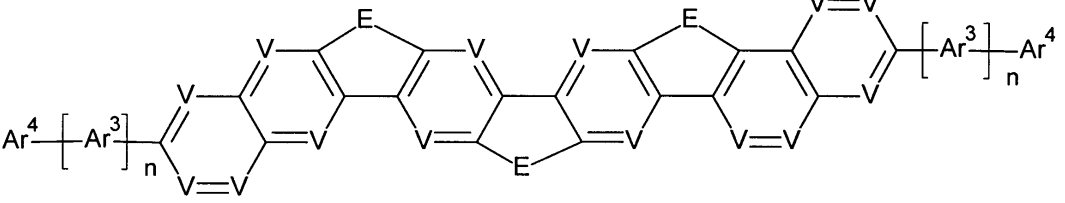
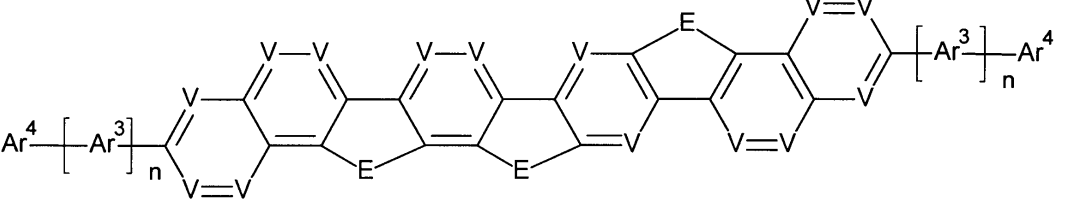
式 (1-1-4-a)

40



式 (1-1-5-a)

## 【化 6 - 2】

|  |              |
|--|--------------|
|    | 式 (1-1-6-a)  |
|    | 式 (1-1-7-a)  |
|    | 式 (1-1-8-a)  |
|  | 式 (1-1-9-a)  |
|  | 式 (1-1-10-a) |
|  | 式 (1-1-11-a) |

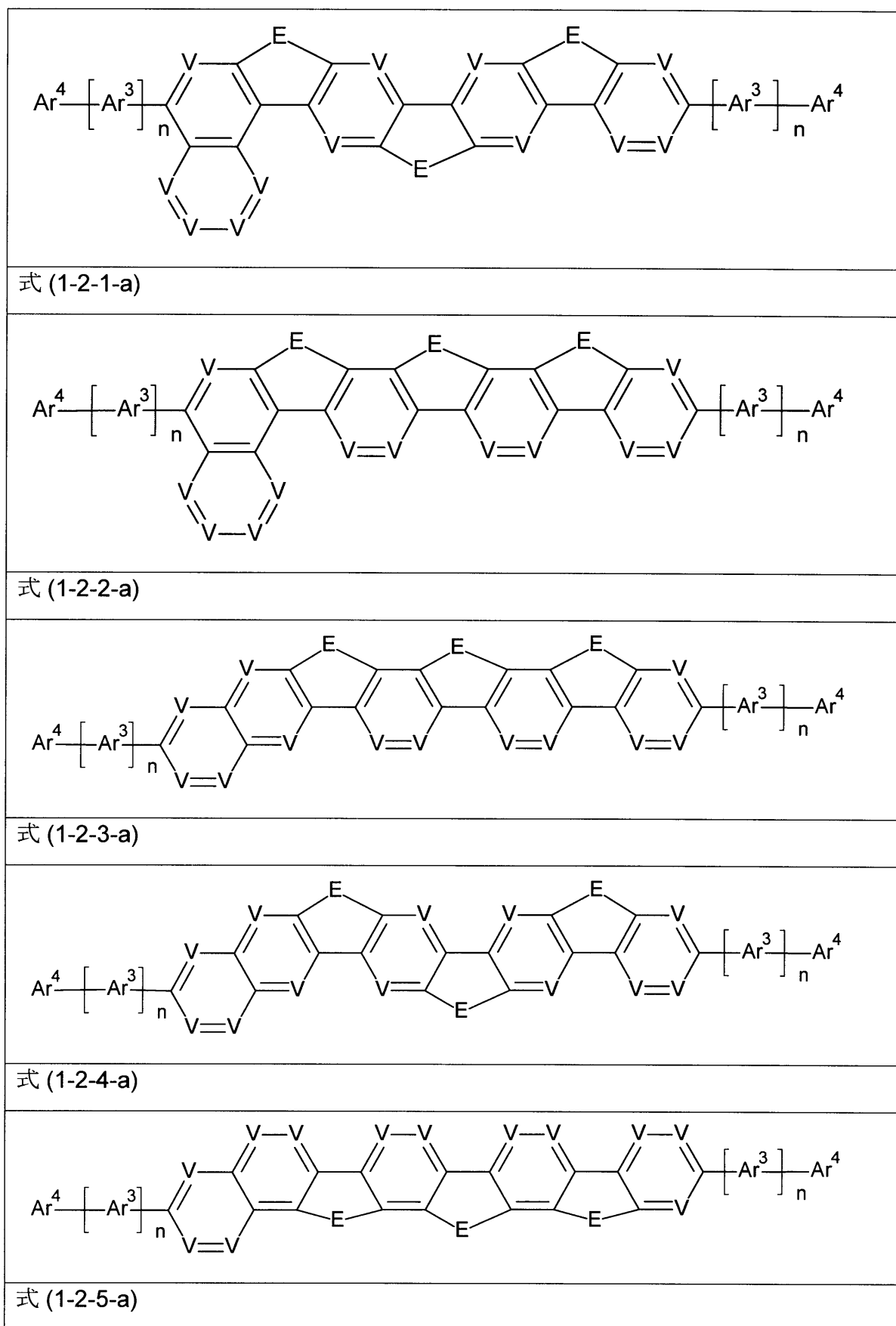
10

20

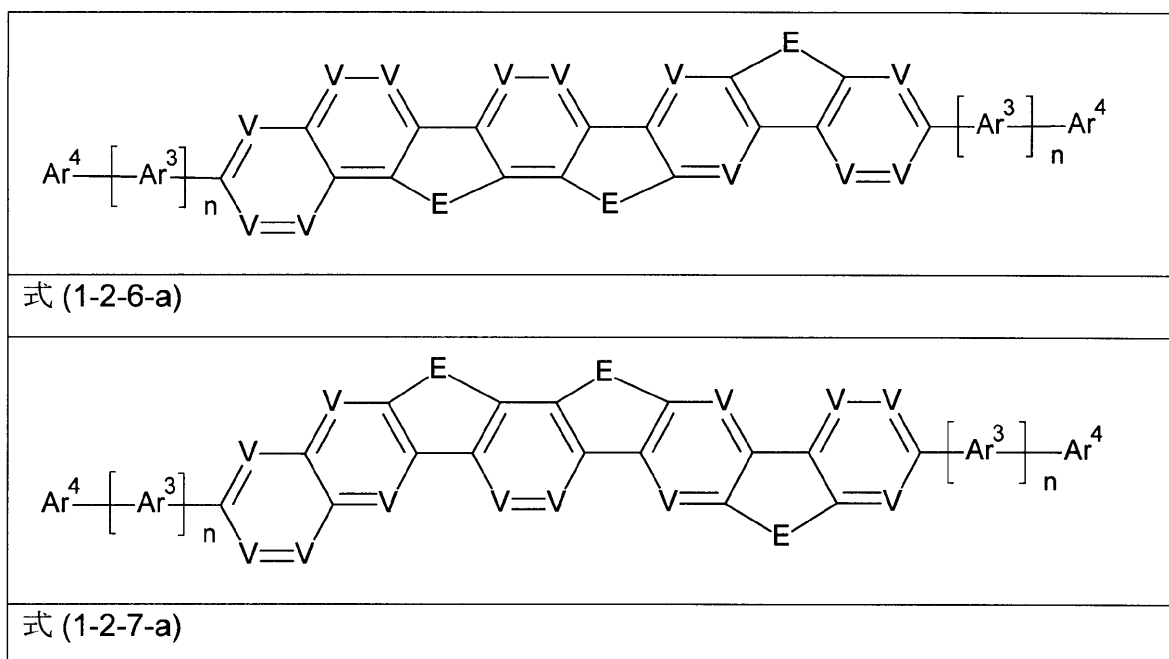
30

40

【化 6 - 3】



## 【化 6 - 4】



10

20

式中、記号 V、E、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup> および添え字 n は、上記と同じ意味を有する。

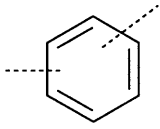
式 (1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) および (1-2-1-a) ~ (1-2-7-a) の中では、式 (1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) が好ましい。式 (1-1-1-a) および (1-1-2-a) は特に好ましい。式 (1-1-1-a) はさらに特に好ましい。

## 【0048】

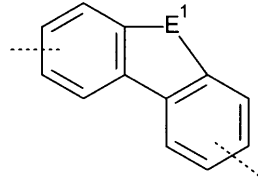
好ましい形態によると、Ar<sup>3</sup> は、式 (Ar3-1) ~ (Ar3-25) のうちの 1 つから選択される。

30

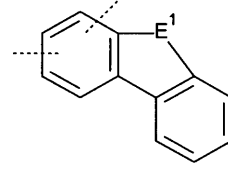
【化 7 - 1】



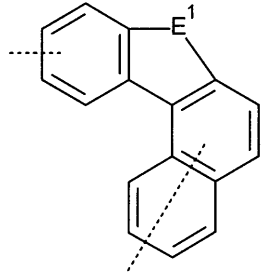
(Ar3-1)



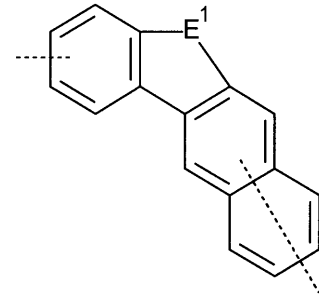
(Ar3-2)



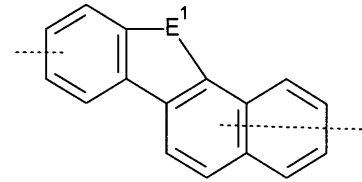
(Ar3-3)



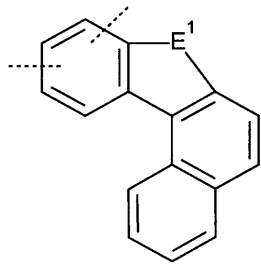
(Ar3-4)



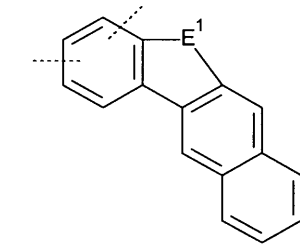
(Ar3-5)



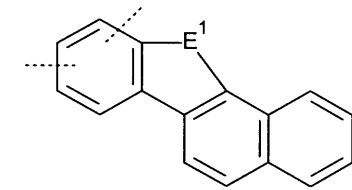
(Ar3-6)



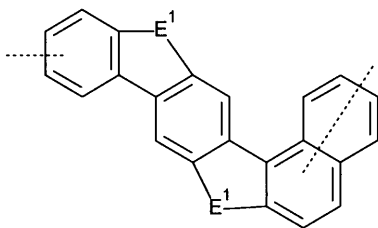
(Ar3-7)



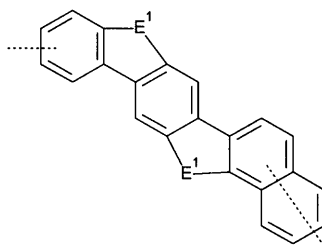
(Ar3-8)



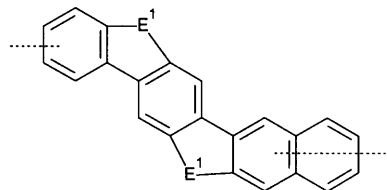
(Ar3-9)



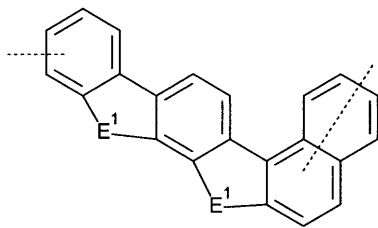
(Ar3-10)



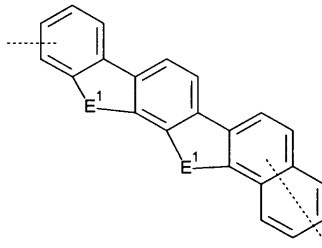
(Ar3-11)



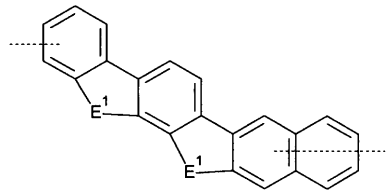
(Ar3-12)



(Ar3-13)



(Ar3-14)



(Ar3-15)

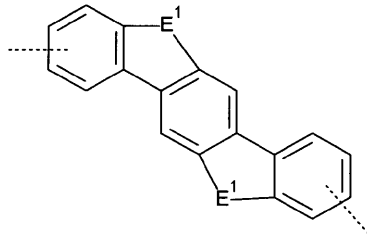
10

20

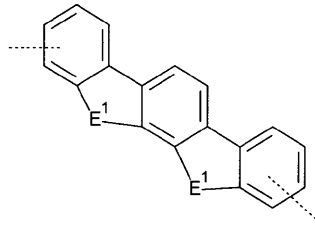
30

40

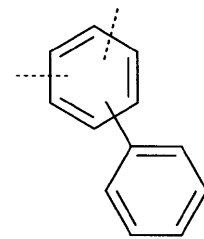
## 【化7-2】



(Ar3-16)

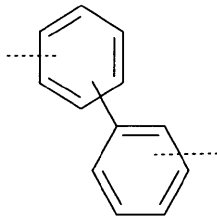


(Ar3-17)

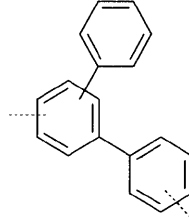


(Ar3-18)

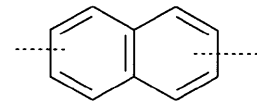
10



(Ar3-19)

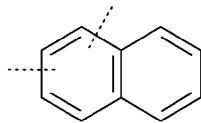


(Ar3-20)

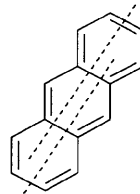


(Ar3-21)

20

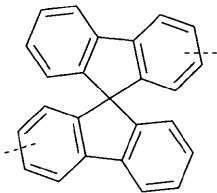


(Ar3-22)

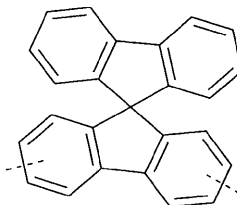


(Ar3-23)

30



(Ar3-24)



(Ar3-25)

式中、破線は、 $Ar^1$  への結合および基  $Ar^3$  または  $Ar^4$  への結合を示し、式 (Ar3-1) ~ (Ar3-25) の基は、任意の位置で基  $R^1$  (これは上記と同じ意味を有する) によって置換されていてもよく、かつここで

$E^1$  は、 $-B(R^0)-$ 、 $-C(R^0)_2-$ 、 $-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$ 、 $-Si(R^0)_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^0)-$ 、 $-C=C(R^0)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R^0)-$ 、 $-P(R^0)-$  および  $-P(=O)R^0-$  (置換基  $R^0$  は上記と同じ意味を有する) から選択される。

40

## 【0049】

好ましくは、 $E^1$  は、 $-C(R^0)_2-$ 、 $-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$  および  $-N(R^0)-$  (置換基  $R^0$  は上記と同じ意味を有する) から選択される。非常に好ましくは、 $E^1$  は  $-C(R^0)_2-$  を示す。

## 【0050】

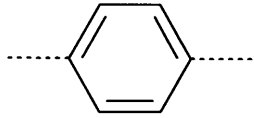
式 (Ar3-1) ~ (Ar3-25) の中では、式 (Ar3-1)、(Ar3-2)、(Ar3-4)、(Ar3-10)、(Ar3-13)、(Ar3-16)、(Ar3-19) および (Ar3-22) が好ましい。式 (Ar3-1)、(Ar3-2)、(Ar3-4) および (Ar3-19) は特に好ましい。

## 【0051】

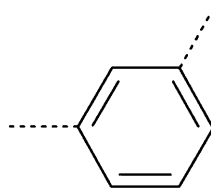
50

非常に好ましい形態によると、 $Ar^3$  は、式 (Ar3-1-1) ~ (Ar3-25-3) のうちの1つから選択される。

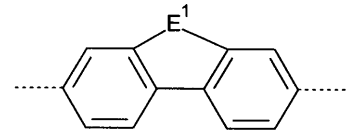
【化8-1】



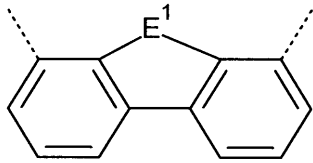
(Ar3-1-1)



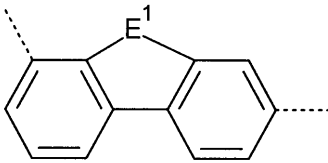
(Ar3-1-2)



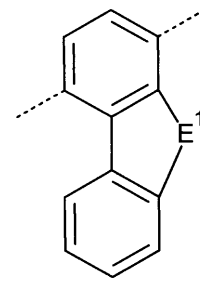
(Ar3-2-1)



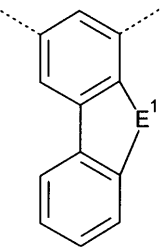
(Ar3-2-2)



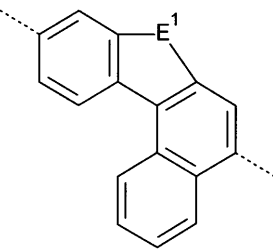
(Ar3-2-3)



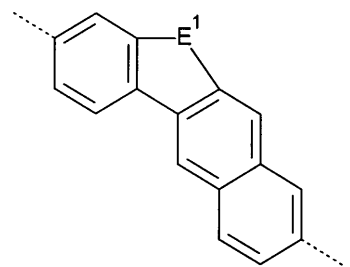
(Ar3-3-1)



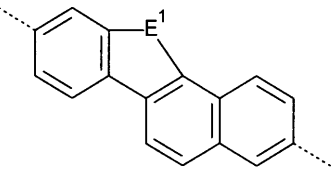
(Ar3-3-2)



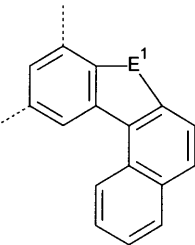
(Ar3-4-1)



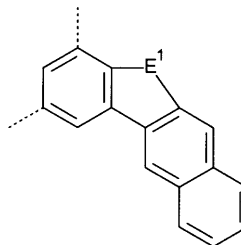
(Ar3-5-1)



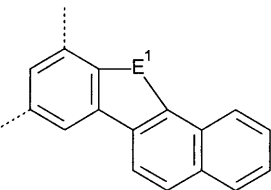
(Ar3-6-1)



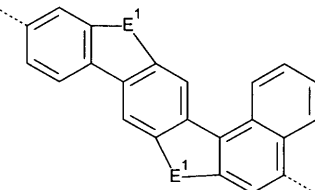
(Ar3-7-1)



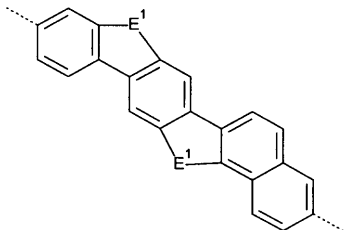
(Ar3-8-1)



(Ar3-9-1)



(Ar3-10-1)



(Ar3-11-1)

10

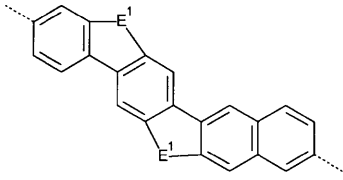
20

30

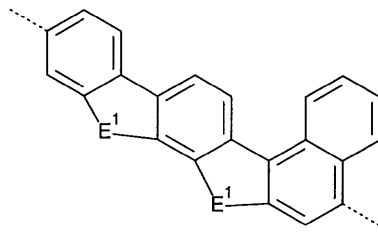
40



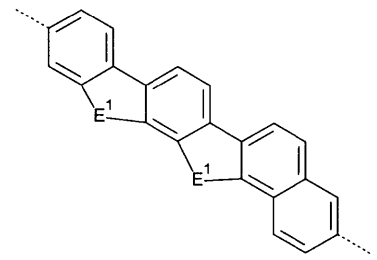
【化 8 - 2】



(Ar3-12-1)

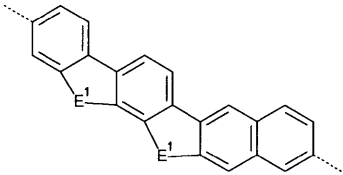


(Ar3-13-1)

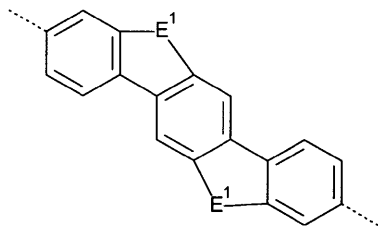


(Ar3-14-1)

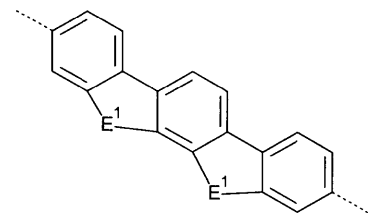
10



(Ar3-15-1)

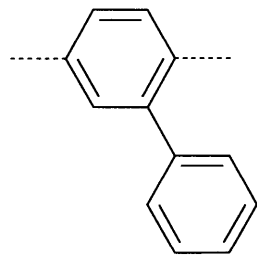


(Ar3-16-1)

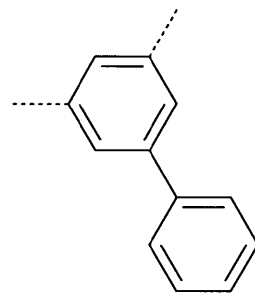


(Ar3-17-1)

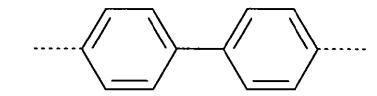
20



(Ar3-18-1)

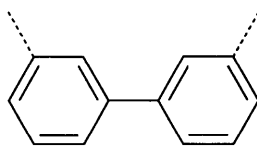


(Ar3-18-2)

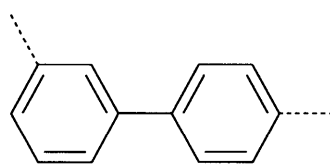


(Ar3-19-1)

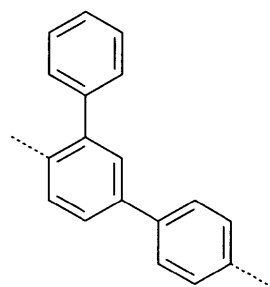
30



(Ar3-19-2)

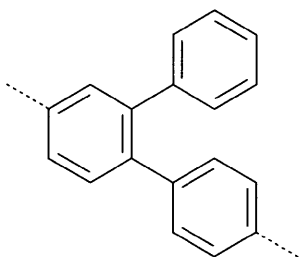


(Ar3-19-3)

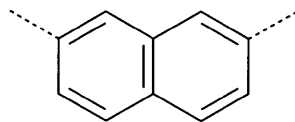


(Ar3-20-1)

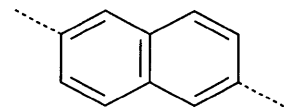
40



(Ar3-20-2)

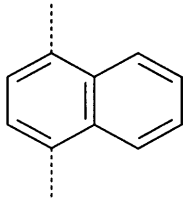


(Ar3-21-1)

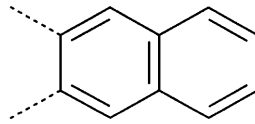


(Ar3-21-2)

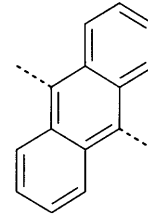
## 【化 8 - 3】



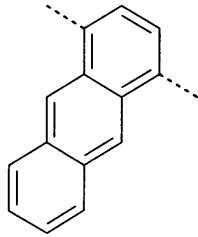
(Ar3-22-1)



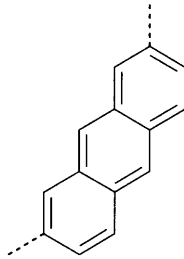
(Ar3-22-2)



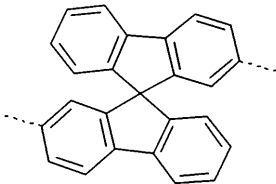
(Ar3-23-1)



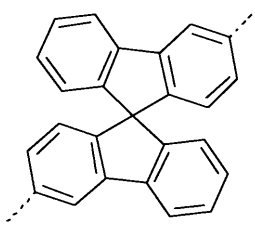
(Ar3-23-2)



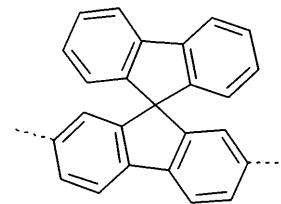
(Ar3-23-3)



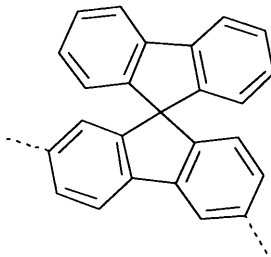
(Ar3-24-1)



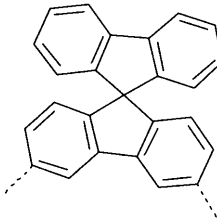
(Ar3-24-2)



(Ar3-25-1)



(Ar3-25-2)



(Ar3-25-3)

式中、破線、 $Ar^1$ への結合および基 $Ar^3$ または $Ar^4$ への結合を示し、式(Ar3-1-1)~(Ar3-25-3)の基は、任意の位置で基 $R^1$ (これは上記と同じ意味を有する)によって置換されていてもよく、かつここで $E^1$ は、上記と同じ意味を有する。

## 【0052】

(Ar3-1-1)~(Ar3-25-3)の中では、式(Ar3-1-1)、(Ar3-2-1)、(Ar3-4-1)、(Ar3-10-1)、(Ar3-13-1)、(Ar3-16-1)、(Ar3-19-1)および(Ar3-22-1)が好ましい。式(Ar3-1-1)、(Ar3-2-1)および(Ar3-4-1)および(Ar3-19-1)は特に好ましい。

## 【0053】

好ましい形態によると、 $Ar^4$ は、式(Ar4-1)~(Ar4-27)のうちの1つから選択される。

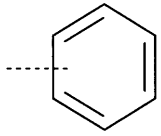
10

20

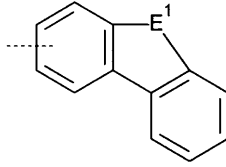
30

40

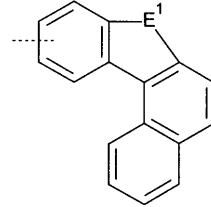
【化 9 - 1】



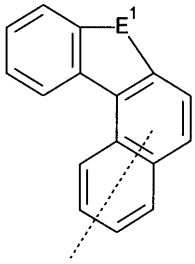
(Ar4-1)



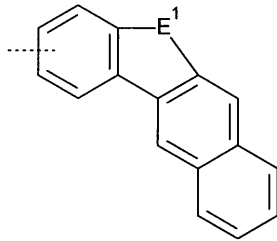
(Ar4-2)



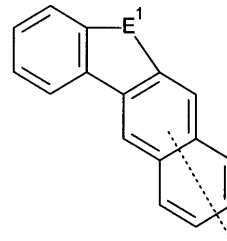
(Ar4-3)



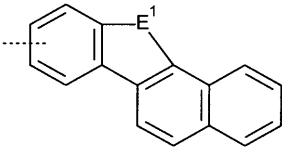
(Ar4-4)



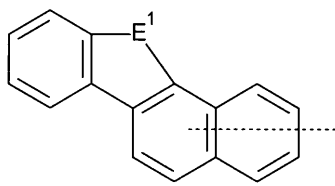
(Ar4-5)



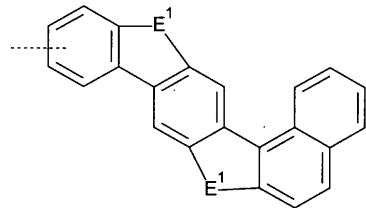
(Ar4-6)



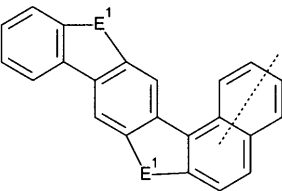
(Ar4-7)



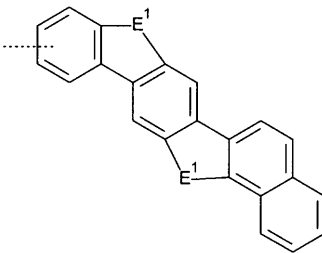
(Ar4-8)



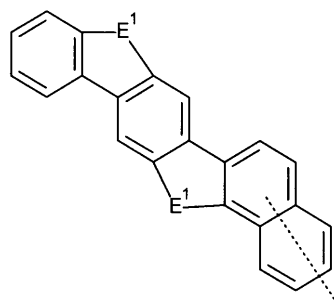
(Ar4-9)



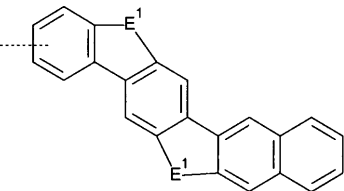
(Ar4-10)



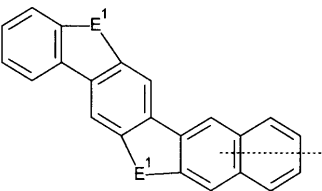
(Ar4-11)



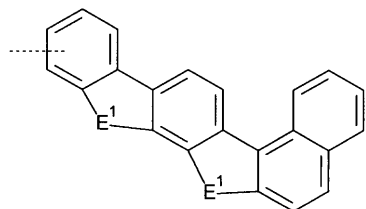
(Ar4-12)



(Ar4-13)



(Ar4-14)



(Ar4-15)

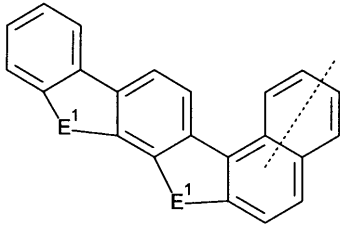
10

20

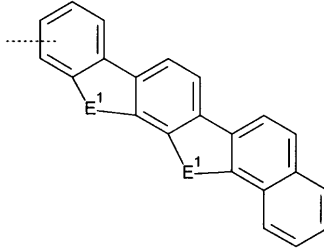
30

40

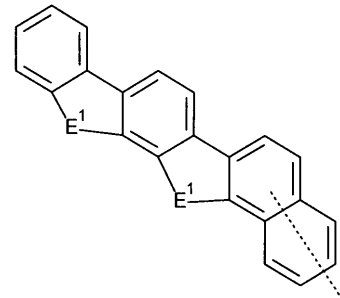
## 【化9-2】



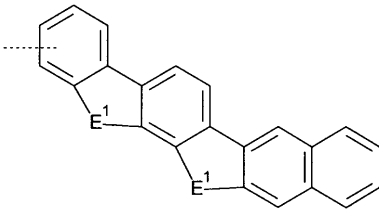
(Ar4-16)



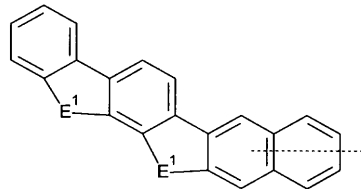
(Ar4-17)



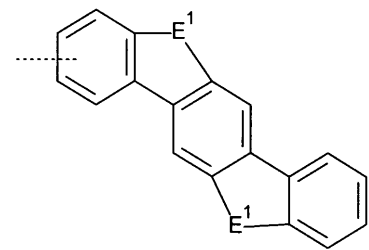
(Ar4-18)



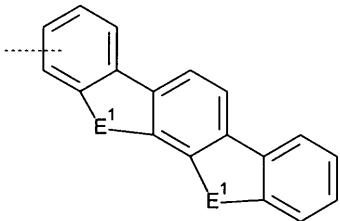
(Ar4-19)



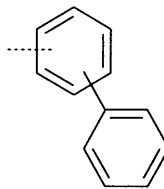
(Ar4-20)



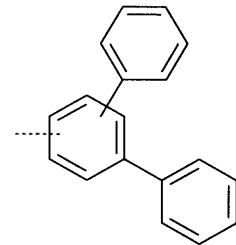
(Ar4-21)



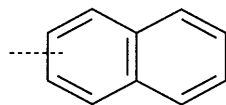
(Ar4-22)



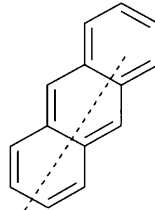
(Ar4-23)



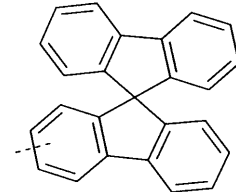
(Ar4-24)



(Ar4-25)



(Ar4-26)



(Ar4-27)

式中、破線、 $Ar^3$ への結合を示し、かつ $E^1$ は、上記と同じ意味を有し、かつ式(Ar4-1)~(Ar4-27)の基は、任意の位置で基 $R^1$ (これは上記と同じ意味を有する)によって置換されていてもよい。

## 【0054】

式(Ar4-1)~(Ar4-27)の中では、式(Ar4-1)、(Ar4-2)、(Ar4-3)、(Ar4-9)、(Ar4-15)、(Ar4-23)、および(Ar4-25)が好ましい。式(Ar4-1)、(Ar4-2)および(Ar4-3)は特に好ましい。

## 【0055】

非常に好ましい形態によると、 $Ar^4$ は式(Ar4-1-1)~(Ar4-27-3)のうちの1つから選択される。

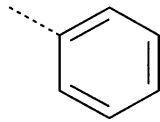
10

20

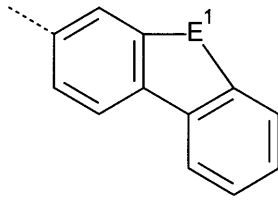
30

40

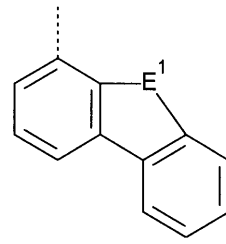
【化 1 0 - 1】



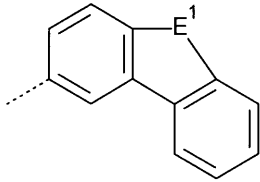
(Ar4-1-1)



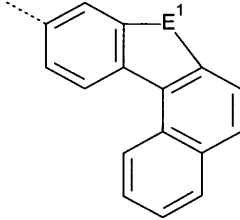
(Ar4-2-1)



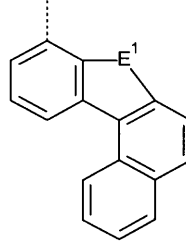
(Ar4-2-2)



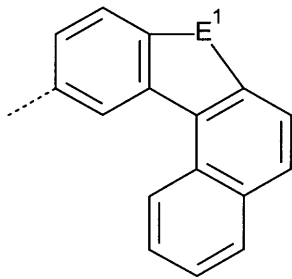
(Ar4-2-3)



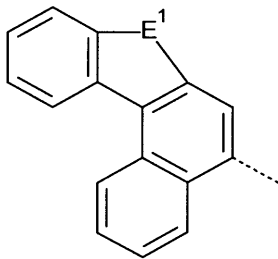
(Ar4-3-1)



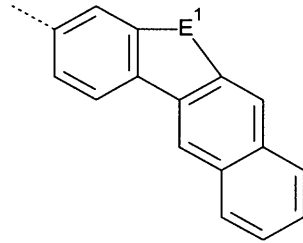
(Ar4-3-2)



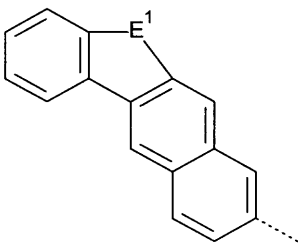
(Ar4-3-3)



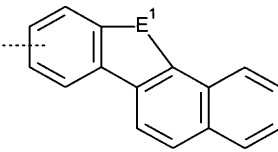
(Ar4-4-1)



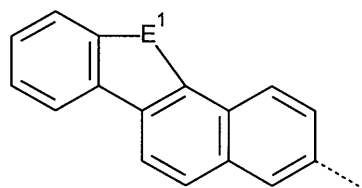
(Ar4-5-1)



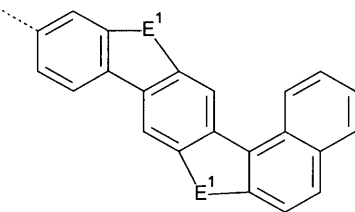
(Ar4-6-1)



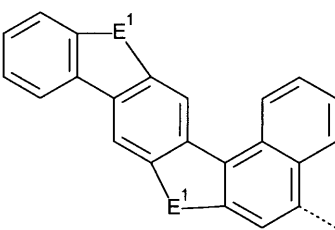
(Ar4-7-1)



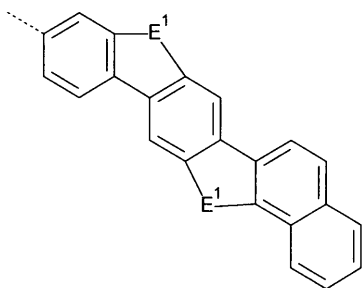
(Ar4-8-1)



(Ar4-9-1)



(Ar4-10-1)



(Ar4-11-1)

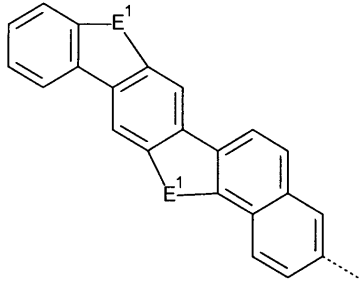
10

20

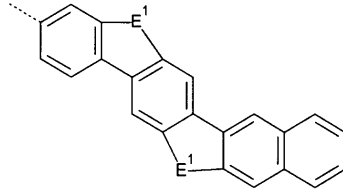
30

40

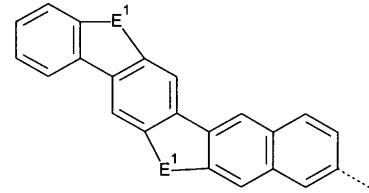
【化 1 0 - 2】



(Ar4-12-1)

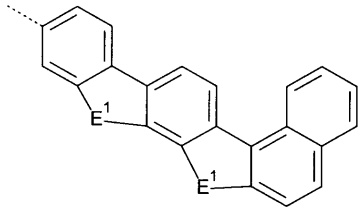


(Ar4-13-1)

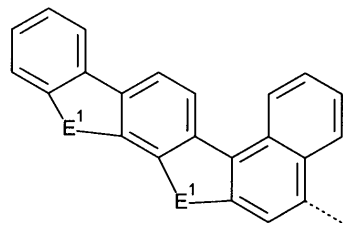


(Ar4-14-1)

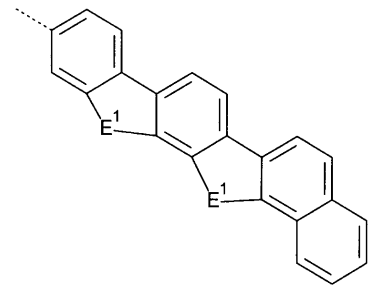
10



(Ar4-15-1)

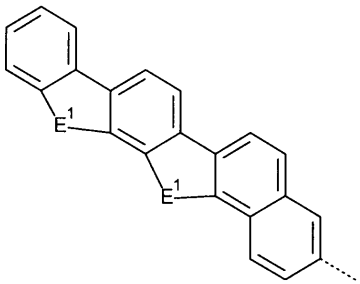


(Ar4-16-1)

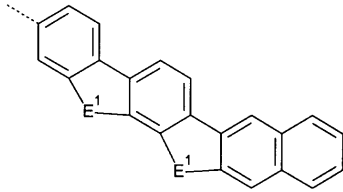


(Ar4-17-1)

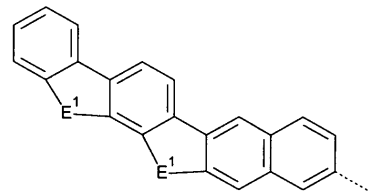
20



(Ar4-18-1)

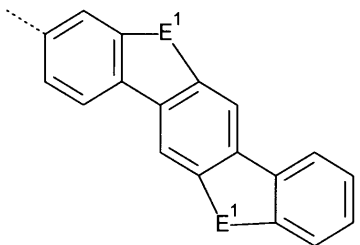


(Ar4-19-1)

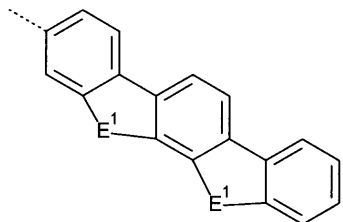


(Ar4-20-1)

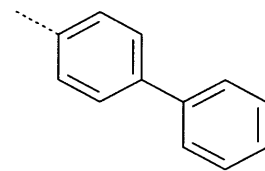
30



(Ar4-21-1)

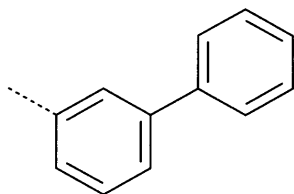


(Ar4-22-1)

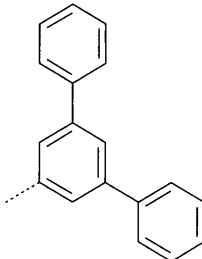


(Ar4-23-1)

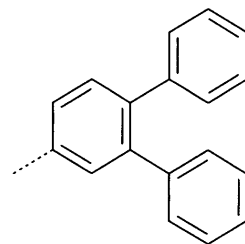
40



(Ar4-23-2)

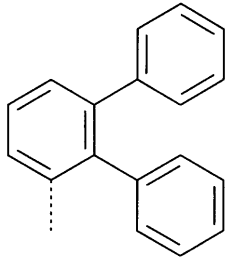


(Ar4-24-1)

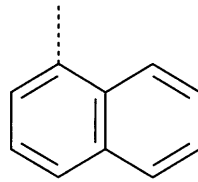


(Ar4-24-2)

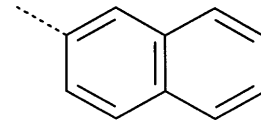
## 【化10-3】



(Ar4-24-3)

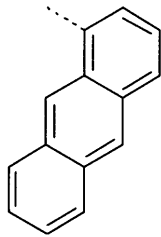


(Ar4-25-1)

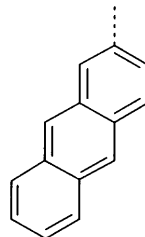


(Ar4-25-2)

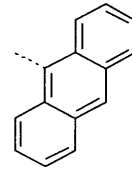
10



(Ar4-26-1)

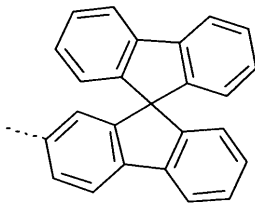


(Ar4-26-2)

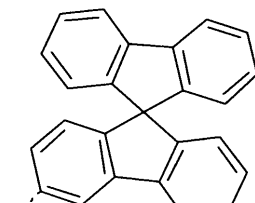


(Ar4-26-3)

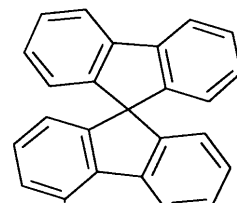
20



(Ar4-27-1)



(Ar4-27-2)



(Ar4-27-3)

式中、破線、 $Ar^3$ への結合を示し、かつ $E^1$ は、上記と同じ意味を有し、かつ式(Ar4-1-1)~(Ar4-27-3)の基は、任意の位置で基 $R^1$ (これは上記と同じ意味を有する)によって置換されていてもよい。

30

## 【0056】

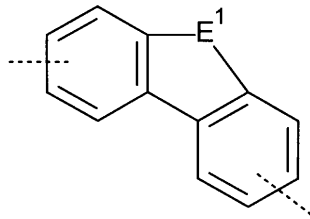
式(Ar4-1-1)~(Ar4-27-3)の中では、式(Ar4-1-1)、(Ar4-2-1)、(Ar4-3-1)、(Ar4-9-1)、(Ar4-15-1)、(Ar4-23-1)および(Ar4-25-1)が好ましい。式(Ar4-1-1)、(Ar4-2-1)および(Ar4-3-1)は特に好ましい。

## 【0057】

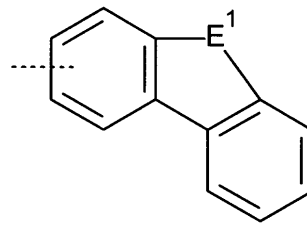
好ましい形態によると、式(1)、(1-1)および(1-2)、(1-1-1)~(1-1-11)および(1-2-1)~(1-2-7)の化合物は、(1-1-1-a)~(1-1-11-a)および(1-2-1-a)~(1-2-7-a)と同様に、少なくとも1つの基 $Ar^3$ (これは、式(Ar3-2)の基を示す)および/または少なくとも1つの基 $Ar^4$ (これは、(Ar4-2)の基を示す)を含む。

40

## 【化11】



(Ar3-2)



(Ar4-2)

式中、

- 式 (Ar3-2) 中の破線は、Ar<sup>1</sup> への結合および基 Ar<sup>3</sup> または Ar<sup>4</sup> への結合を示し；

- 式 (Ar4-2) 中の破線は、Ar<sup>3</sup> への結合を示し；

- E<sup>1</sup> は上記と同じ意味を有し；かつ

- 式 (Ar3-2) および (Ar4-2) の基は、任意の位置で基 R<sup>1</sup> (これは上記と同じ意味を有する) によって置換されていてもよい。

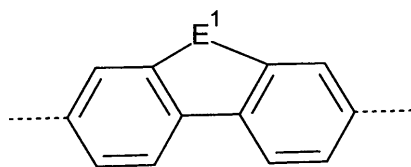
## 【0058】

非常に好ましくは、式 (1) の化合物および式 (1) の好ましい形態に対応する化合物は、(1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) および (1-2-1-a) ~ (1-2-7-a) と同様に、式 (1)、(1-1) および (1-2)、(1-1-1) ~ (1-1-11) および (1-2-1) ~ (1-2-7) に示される、両方の鎖「Ar<sup>4</sup> - (Ar<sup>3</sup>)<sub>n</sub> - -」において、少なくとも1つの基 Ar<sup>3</sup> (これは式 (Ar3-2) の基を示す) および / または少なくとも1つの基 Ar<sup>4</sup> (これは、式 (Ar4-2) の基を示す) を含む。

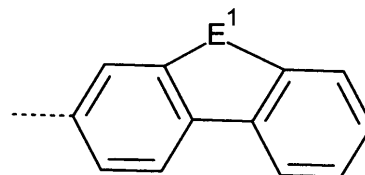
## 【0059】

非常に好ましい形態によると、式 (1)、(1-1) および (1-2)、(1-1-1) ~ (1-1-11) および (1-2-1) ~ (1-2-7) の化合物は、(1-1-1-a) ~ (1-1-11-a) および (1-2-1-a) ~ (1-2-7-a) も同様に、少なくとも1つの基 Ar<sup>3</sup> (これは式 (Ar3-2-1) の基を示す) および / または少なくとも1つの基 Ar<sup>4</sup> (これは式 (Ar4-2-1) の基を示す) を含む。

## 【化12】



(Ar3-2-1)



(Ar4-2-1)

式中、

- 式 (Ar3-2-1) 中の破線は、Ar<sup>1</sup> への結合および基 Ar<sup>3</sup> または Ar<sup>4</sup> への結合を示し；

- 式 (Ar4-2-1) 中の破線は、Ar<sup>3</sup> への結合を示し；

- E<sup>1</sup> は上記と同じ意味を有し；かつ

- 式 (Ar3-2-1) および (Ar4-2-1) の基は、任意の位置で基 R<sup>1</sup> (これは上記と同じ意味を有する) によって置換されていてもよい。

## 【0060】

10

20

30

40

50



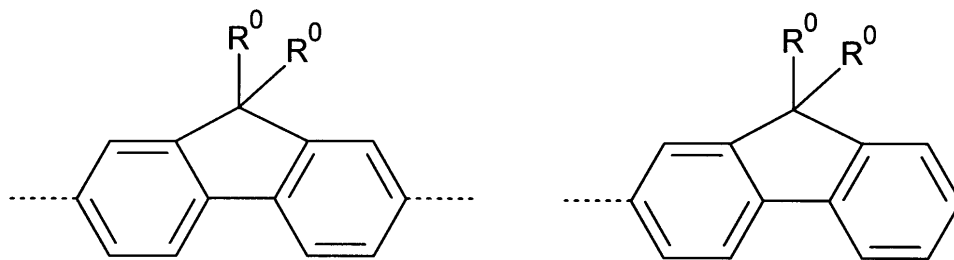
特に好ましくは、式(1)の化合物および式(1)の好ましい形態に対応する化合物は、(1-1-1-a)~(1-1-11-a)および(1-2-1-a)~(1-2-7-a)と同様に、式(1)、(1-1)および(1-2)、(1-1-1)~(1-1-11)および(1-2-1)~(1-2-7)に示される、両方の鎖「Ar<sup>4</sup>-(Ar<sup>3</sup>)<sub>n</sub>- - -」において、少なくとも1つの基Ar<sup>3</sup>(これは式(Ar3-2-1)の基を示す)および/または少なくとも1つの基Ar<sup>4</sup>(これは、式(Ar4-2-1)の基を示す)を含む。

【0061】

好ましい形態によると、式(1)、(1-1)および(1-2)、(1-1-1)~(1-1-11)および(1-2-1)~(1-2-7)の化合物は、(1-1-1-a)~(1-1-11-a)および(1-2-1-a)~(1-2-7-a)と同様、少なくとも1つの基Ar<sup>3</sup>(これは式(Ar3-2-1b)の基を示す)および/または少なくとも1つの基Ar<sup>4</sup>(これは(Ar4-2-1b)の基を示す)を含む。

10

【化13】



式 (Ar3-2-1b)

式 (Ar4-2-1b)

20

- 式(Ar3-2-1b)中の破線は、Ar<sup>1</sup>への結合および基Ar<sup>3</sup>またはAr<sup>4</sup>への結合を示し；
- 式(Ar4-2-1b)中の破線は、Ar<sup>3</sup>への結合を示し；
- R<sup>0</sup>は請求項1に記載の意味を有し；かつ
- 式(Ar3-2-1)および(Ar4-2-1)の基は、任意の位置で基R<sup>1</sup>(これは上記と同じ意味を有する)によって置換されていてもよい。

30

【0062】

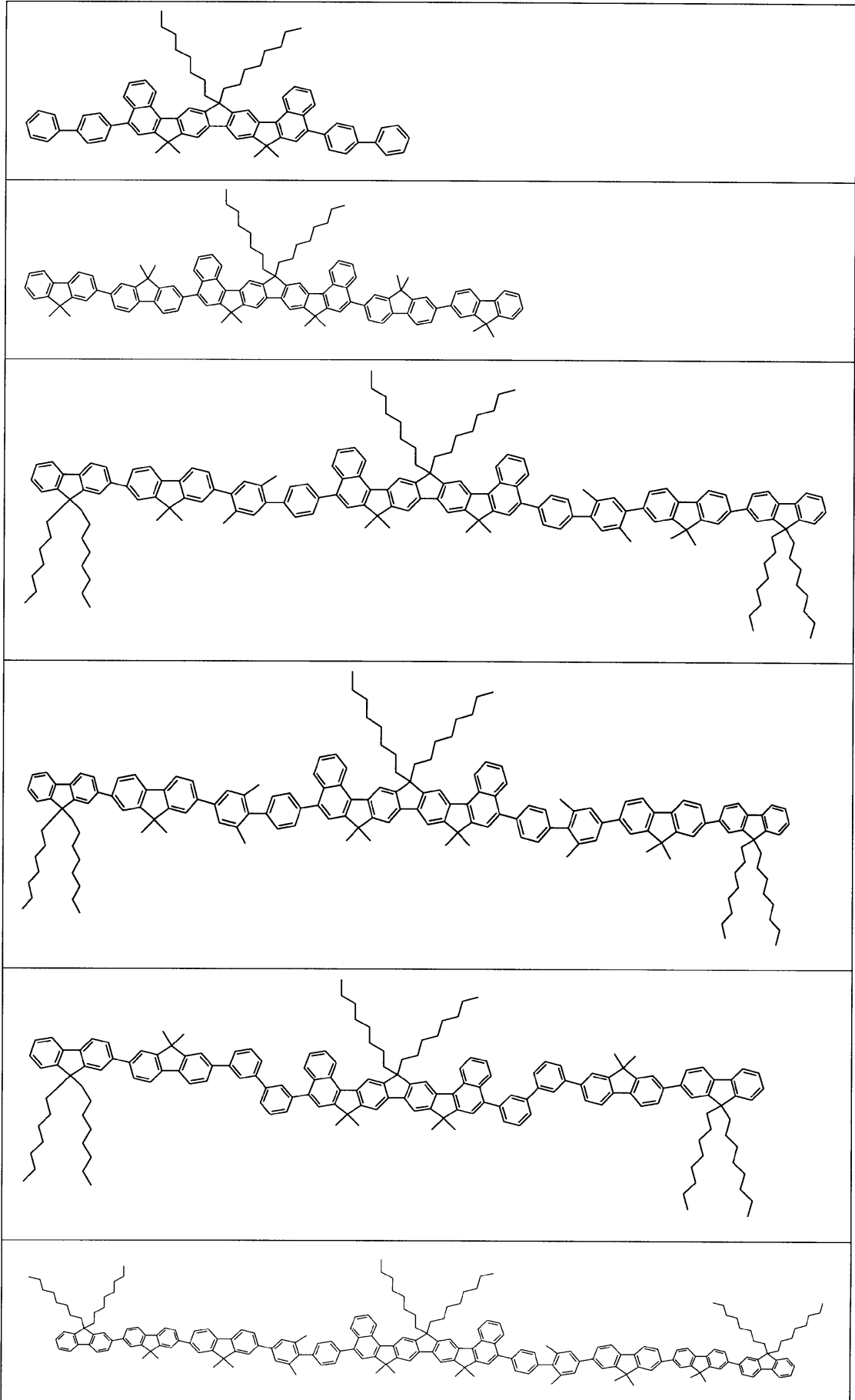
さらに特に好ましくは、式(1)の化合物および式(1)の好ましい形態に対応する化合物は、式(1)、(1-1)および(1-2)、(1-1-1)~(1-1-11)および(1-2-1)~(1-2-7)、(1-1-1-a)~(1-1-11-a)および(1-2-1-a)~(1-2-7-a)も同様、に示される、両方の鎖「Ar<sup>4</sup>-(Ar<sup>3</sup>)<sub>n</sub>- - -」において、少なくとも1つの基Ar<sup>3</sup>(これは式(Ar3-2-1b)の基を示す)および/または少なくとも1つの基Ar<sup>4</sup>(これは式(Ar4-2-1b)の基を示す)を含む

【0063】

以下の化合物は式(1)の化合物の例である：

40

【化 1 4 - 1】



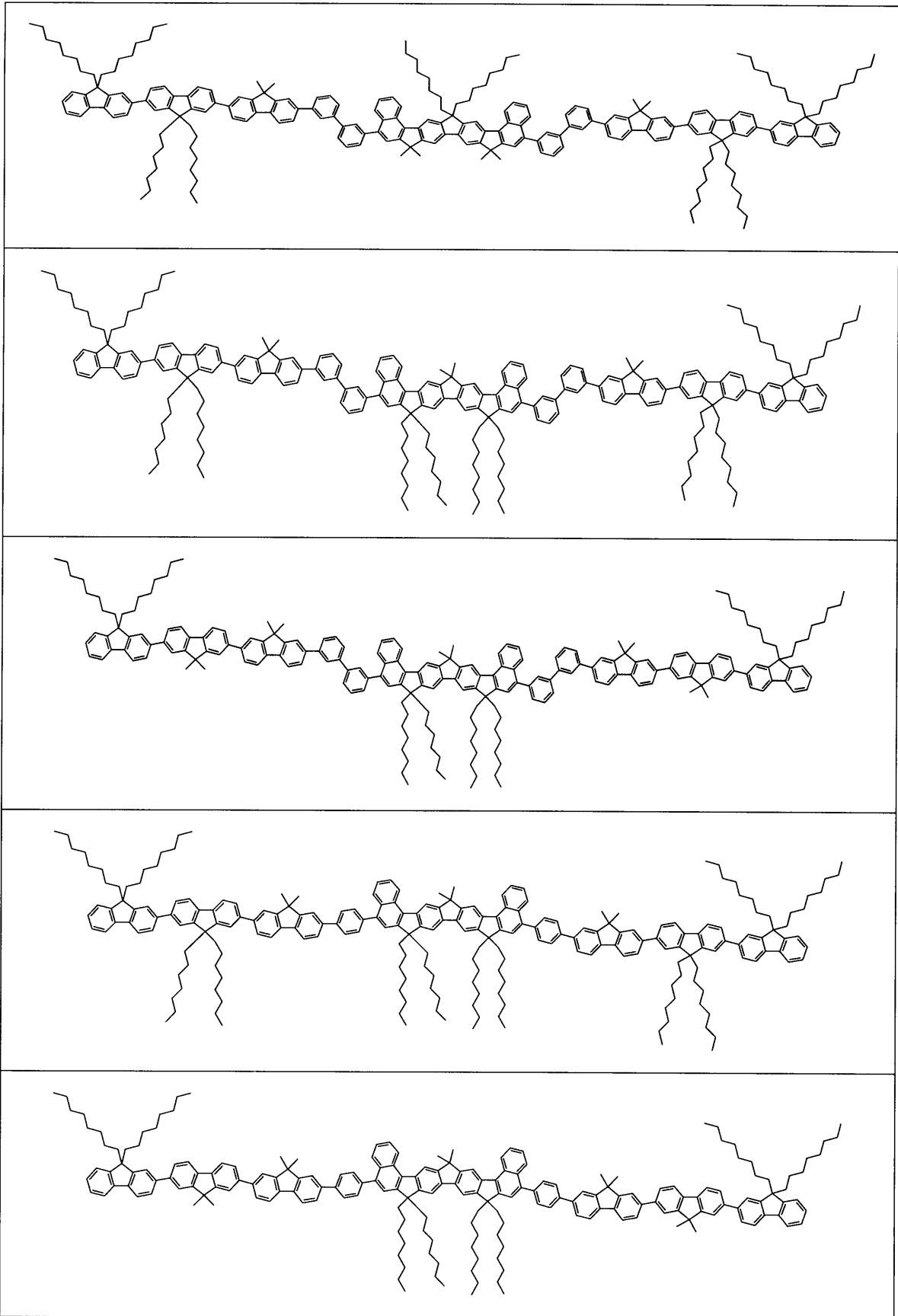
10

20

30

40

【化 1 4 - 2】



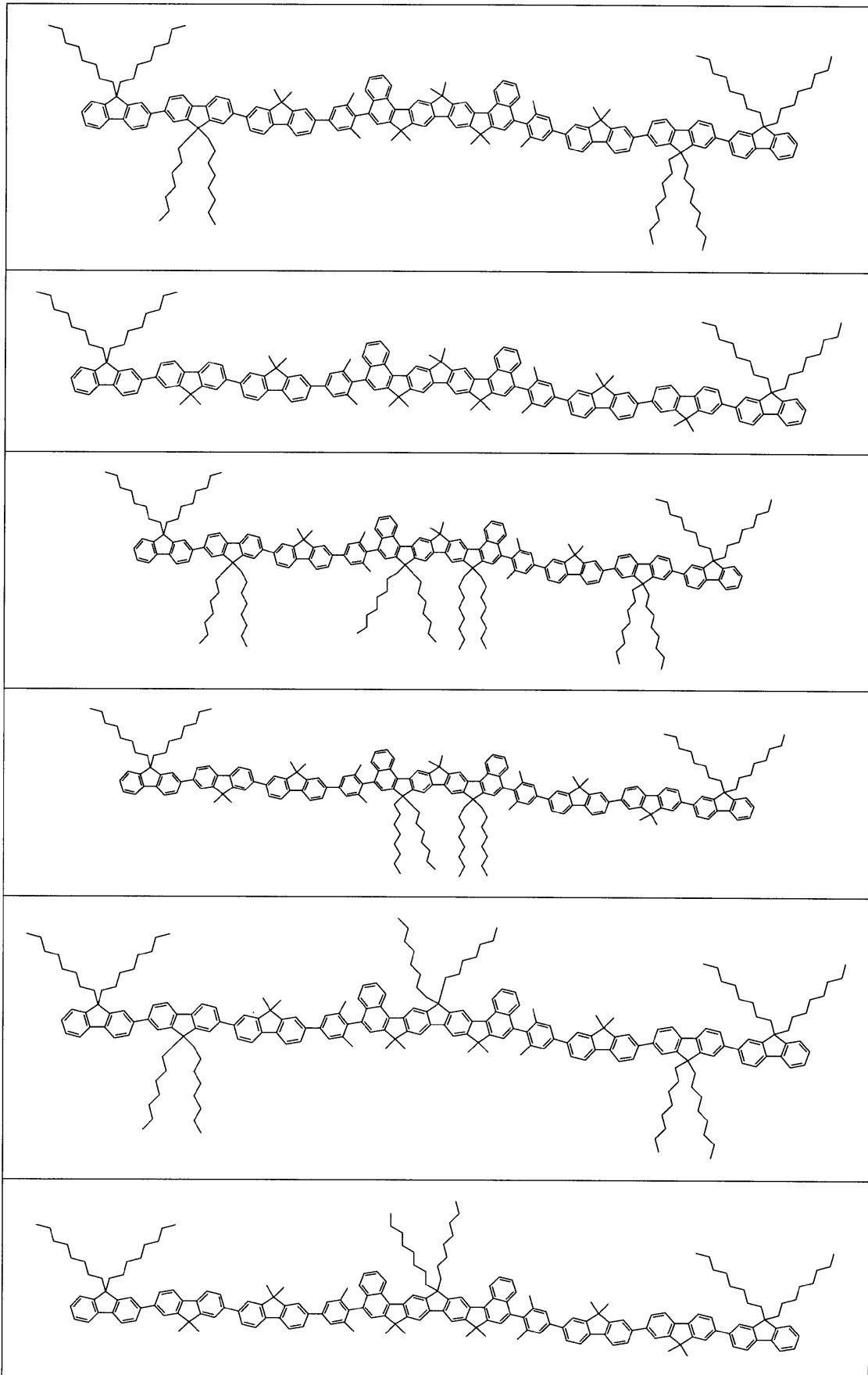
10

20

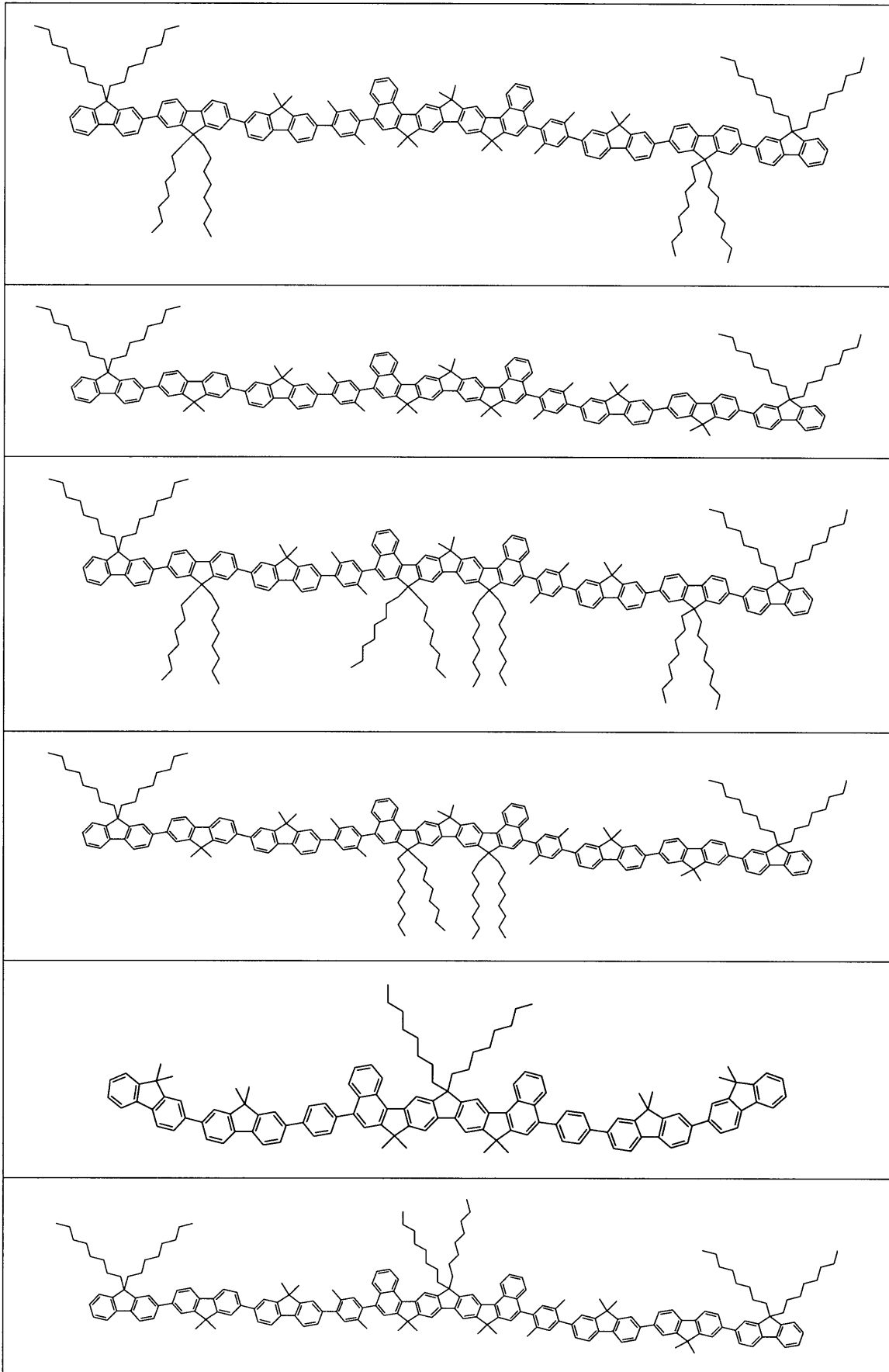
30

40

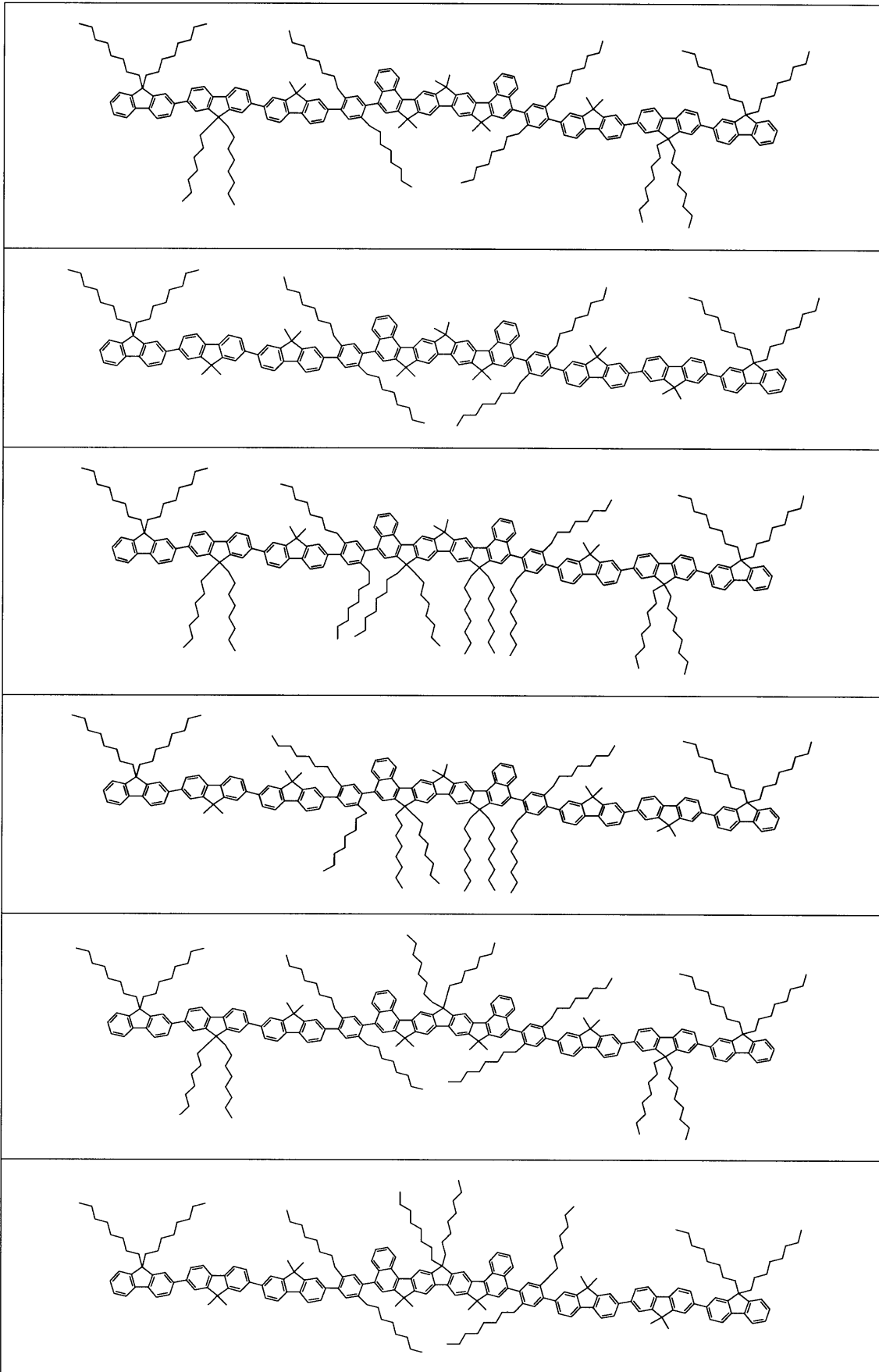
【化 1 4 - 3】



【化 1 4 - 4】



【化 1 4 - 5】



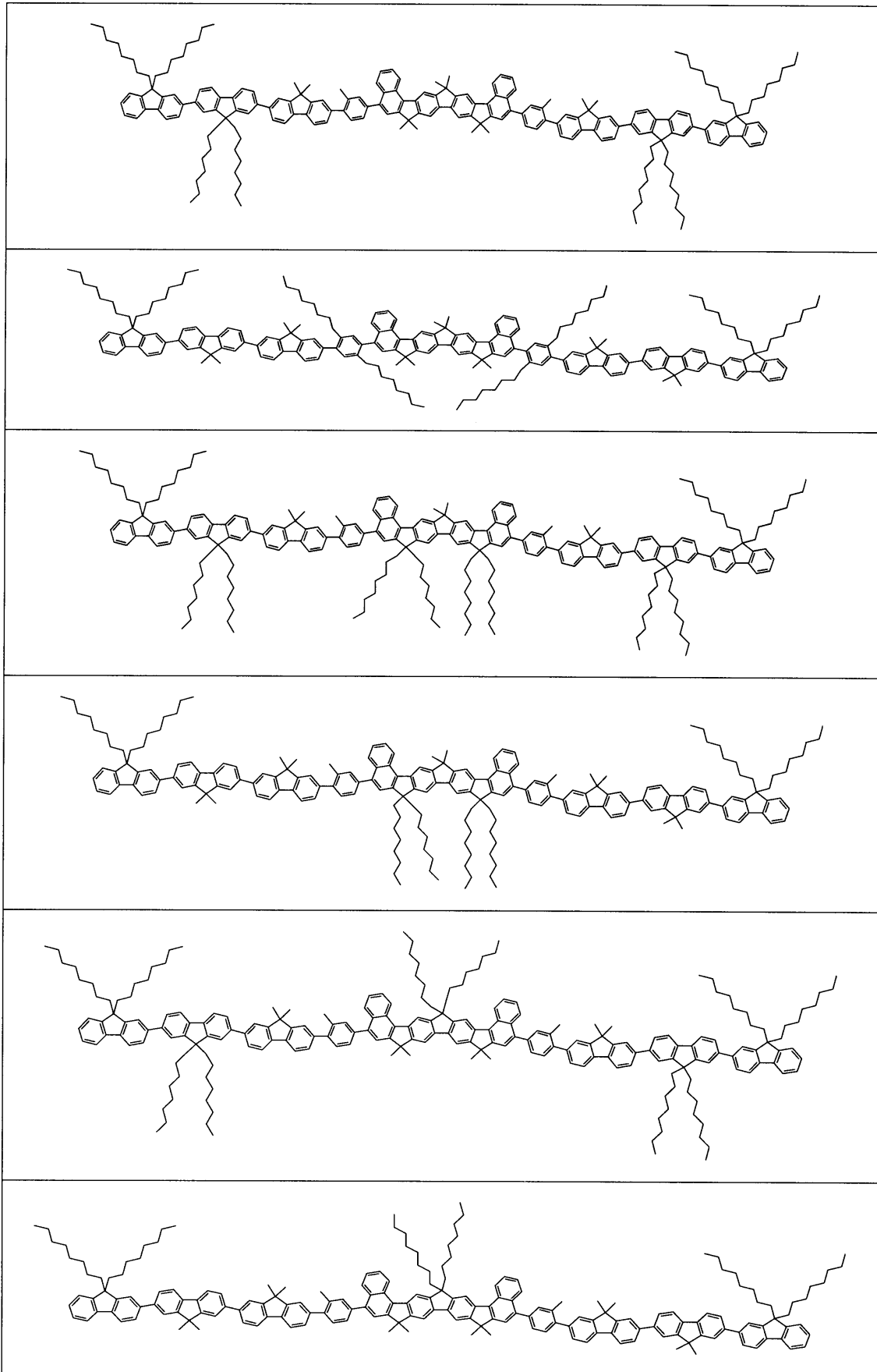
10

20

30

40

【化 1 4 - 6】



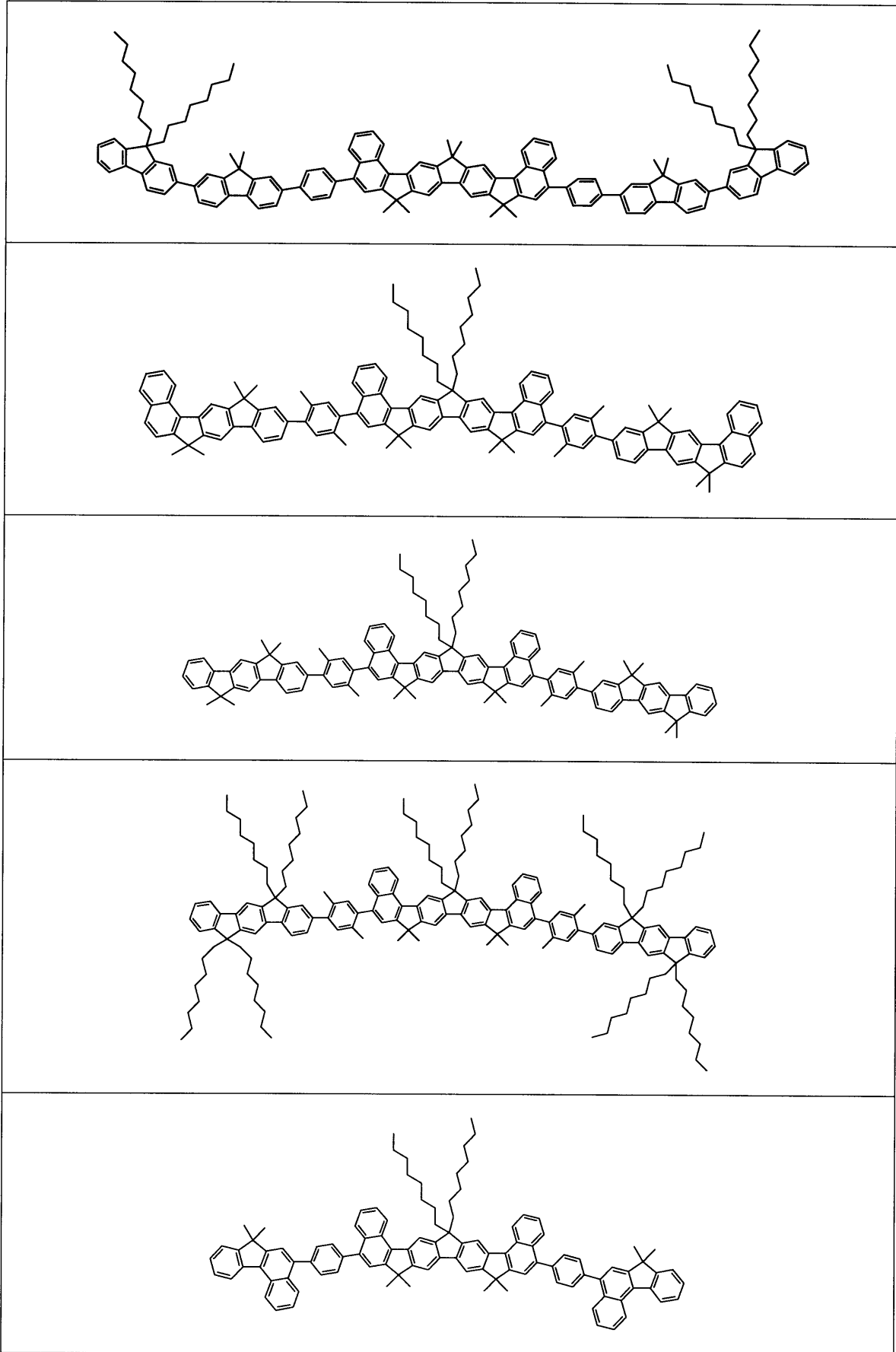
10

20

30

40

【化 1 4 - 7】



10

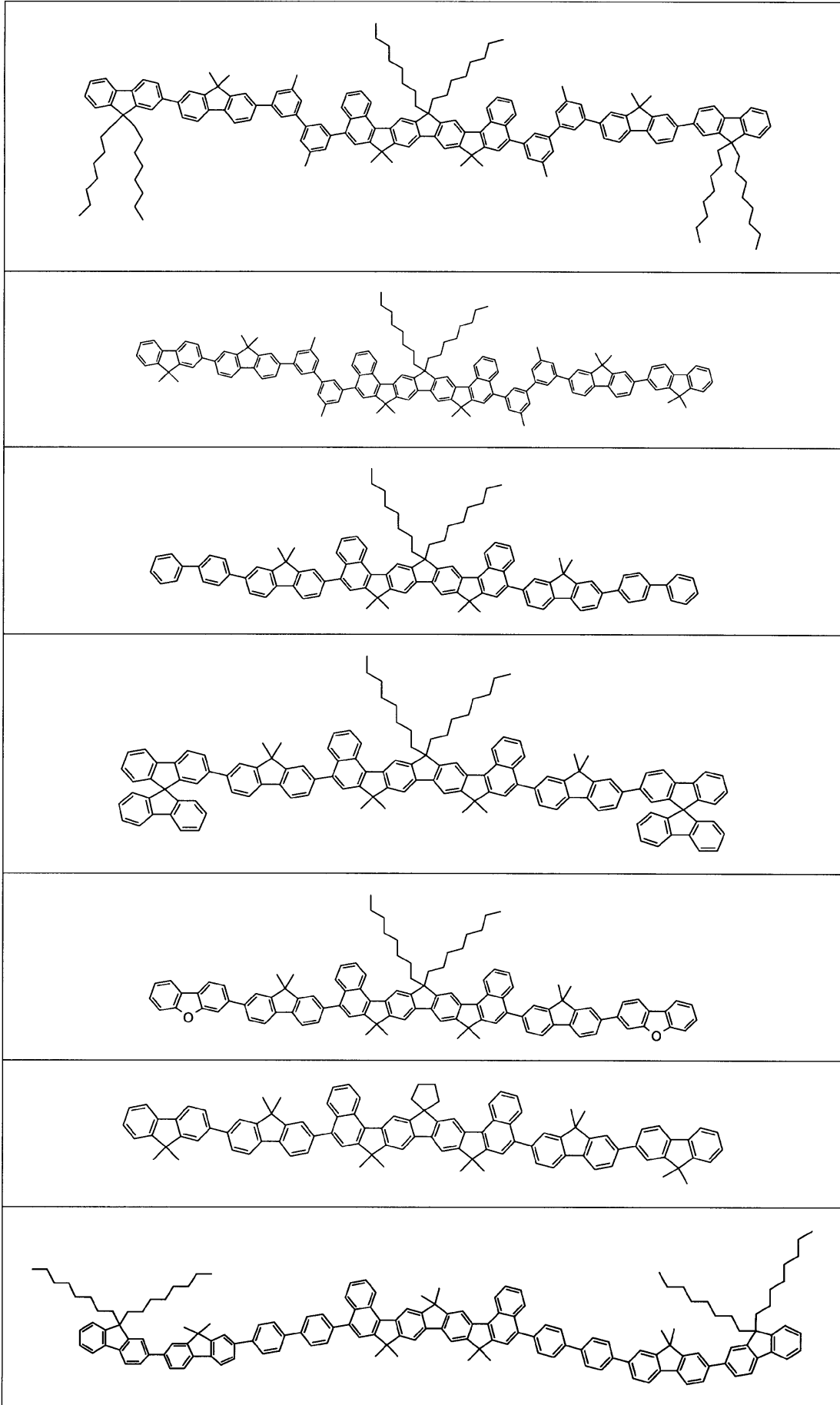
20

30

40



【化 1 4 - 8】



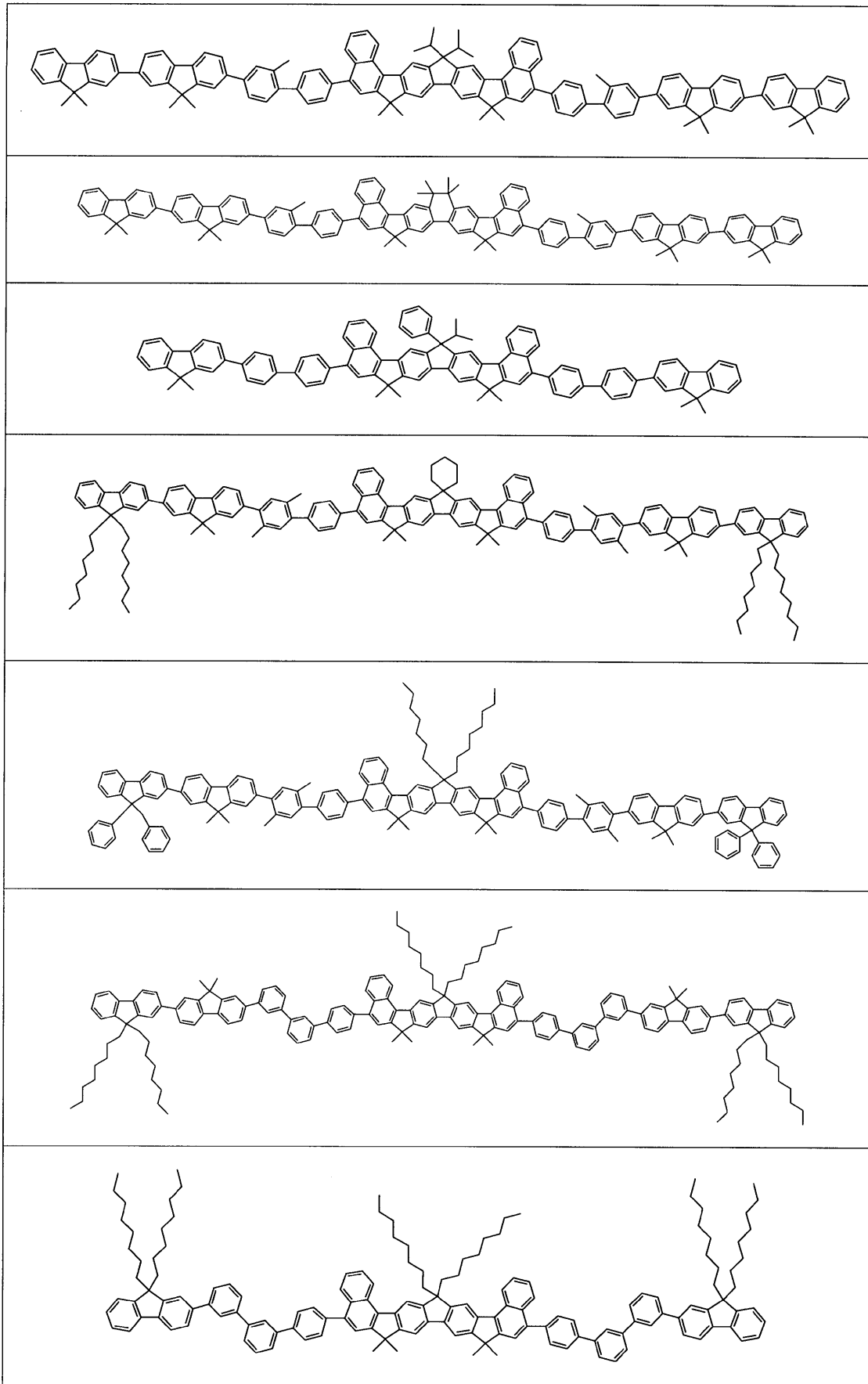
10

20

30

40

【化 1 4 - 9】



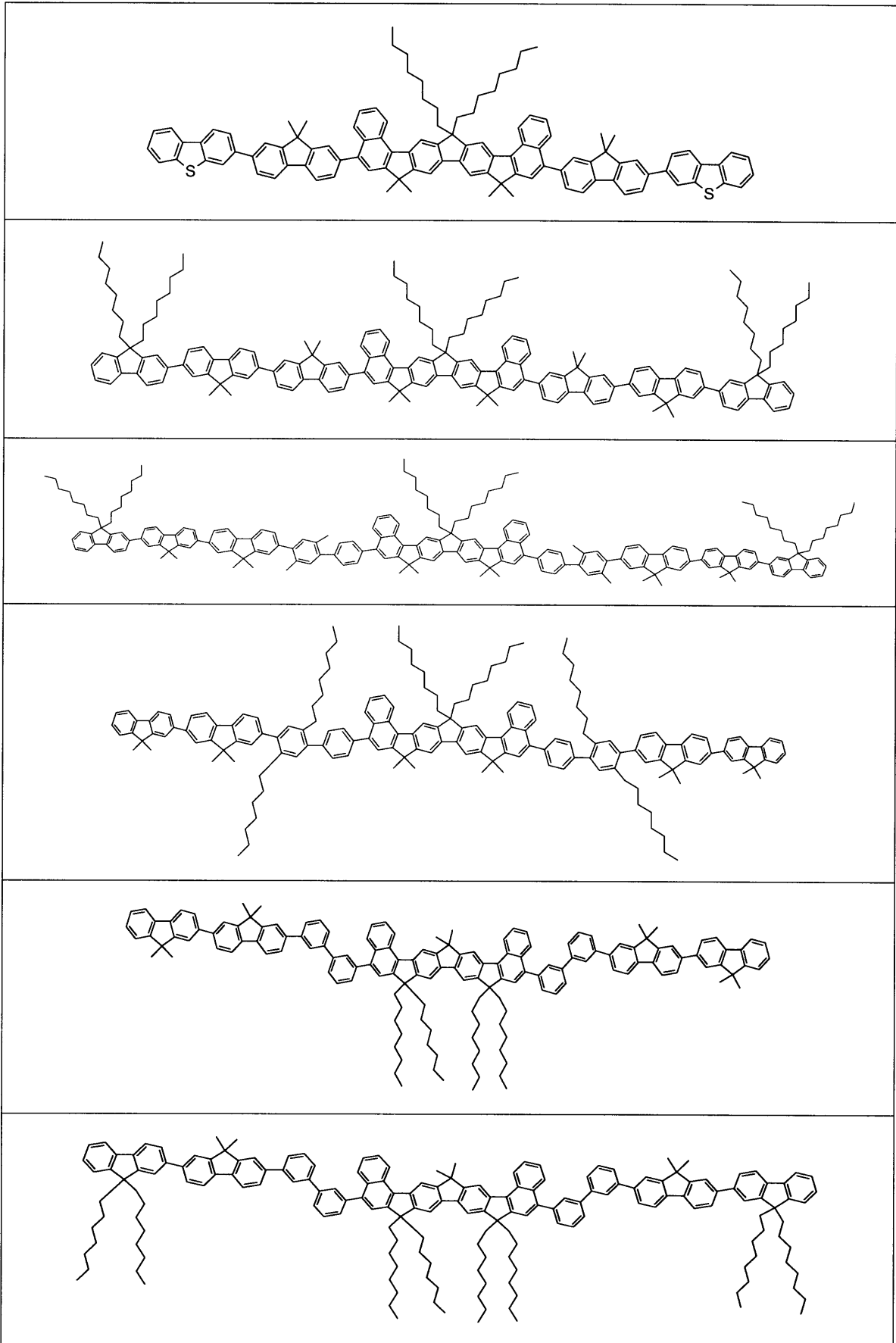
10

20

30

40

【化 1 4 - 1 0】



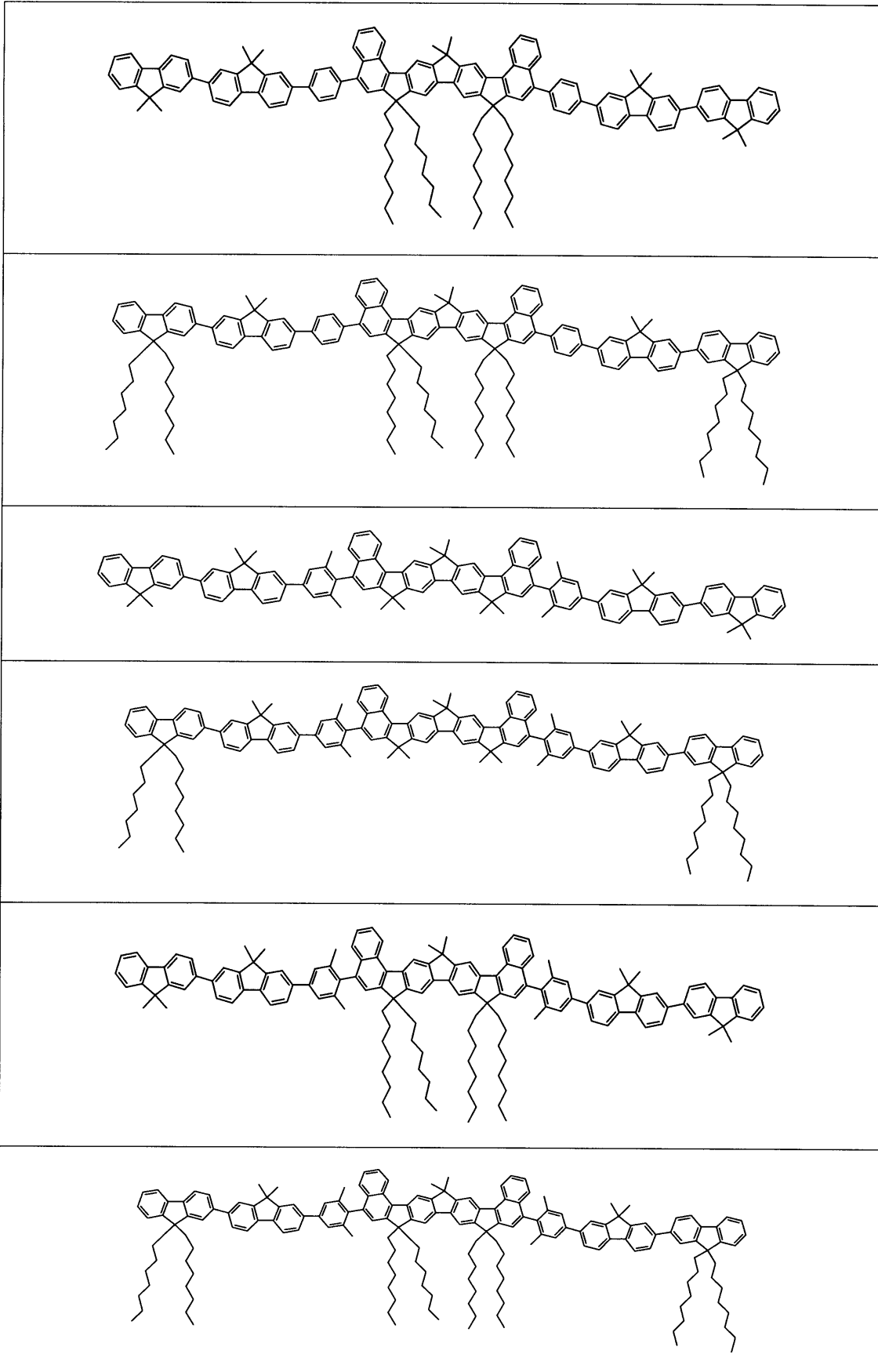
10

20

30

40

【化 1 4 - 1 1】



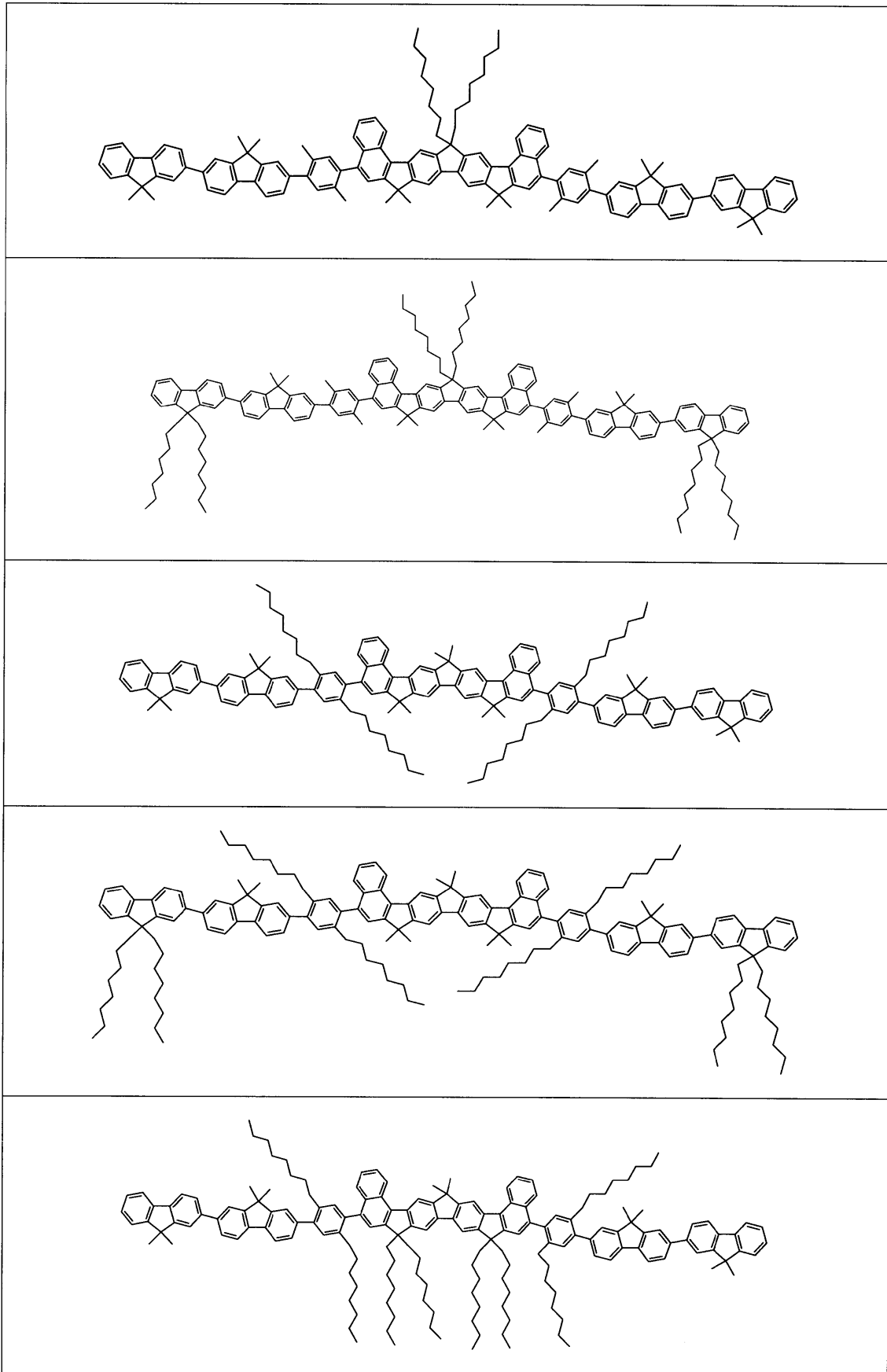
10

20

30

40

【化 1 4 - 1 2】



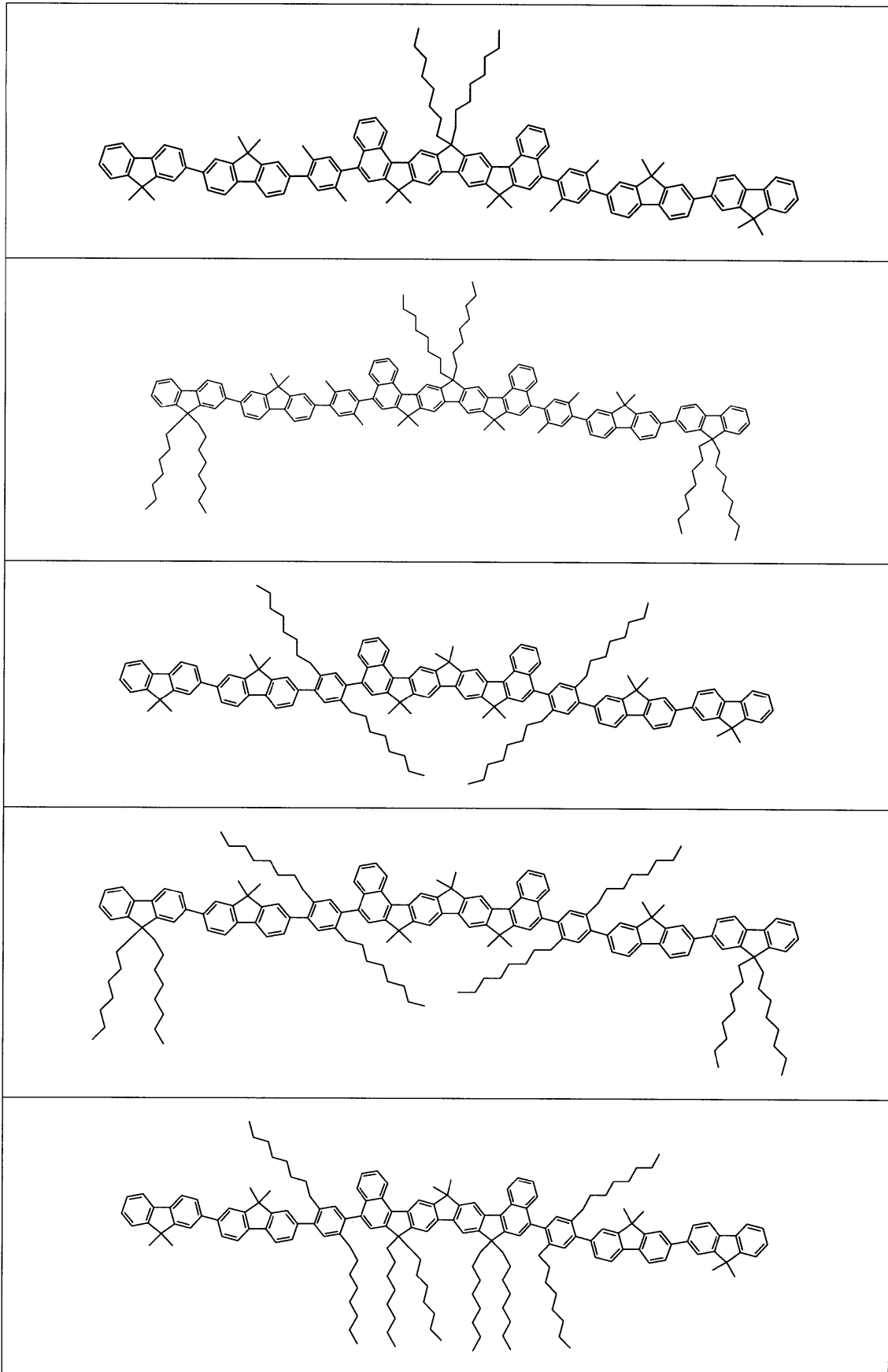
10

20

30

40

【化 1 4 - 1 3】



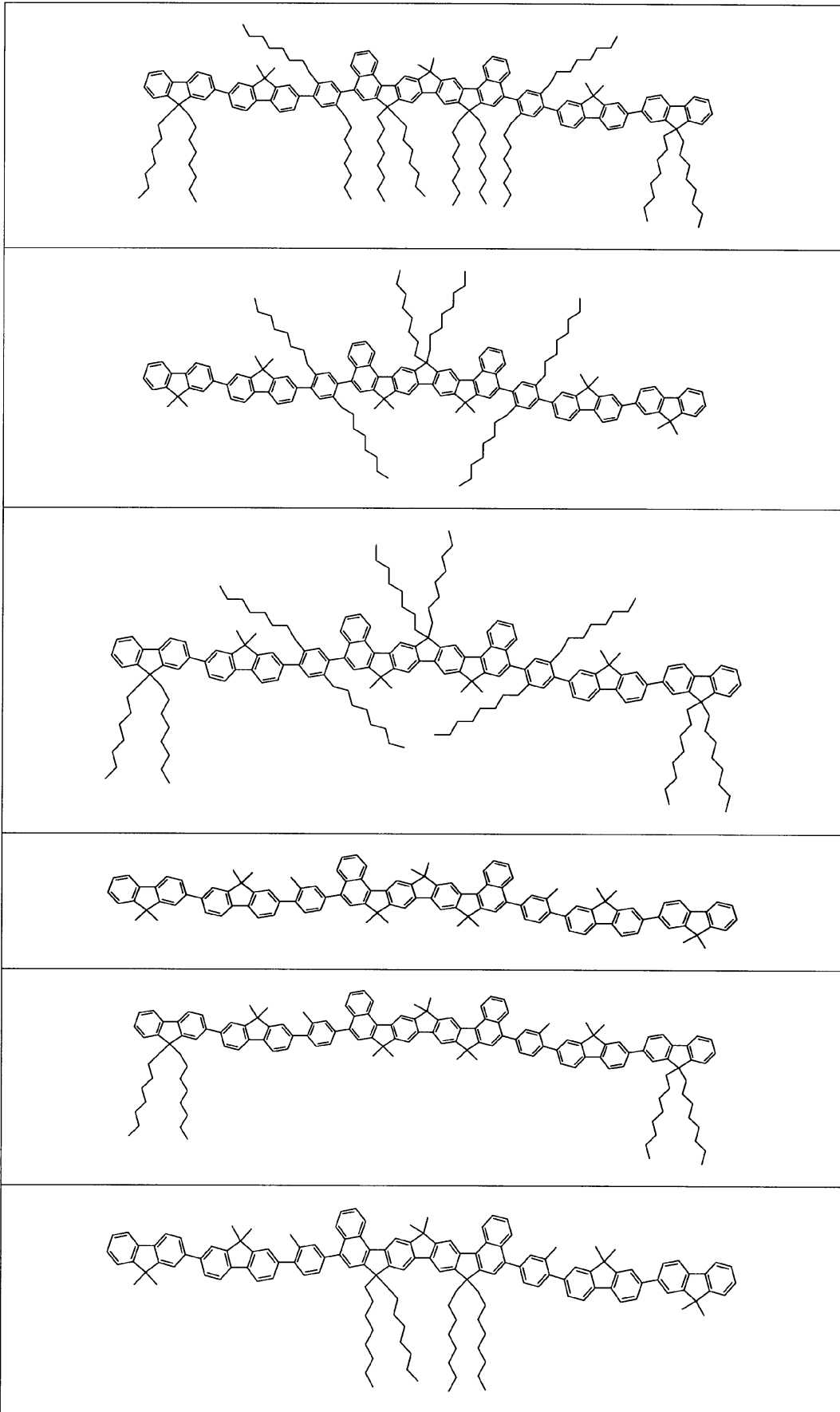
10

20

30

40

【化 1 4 - 1 4】



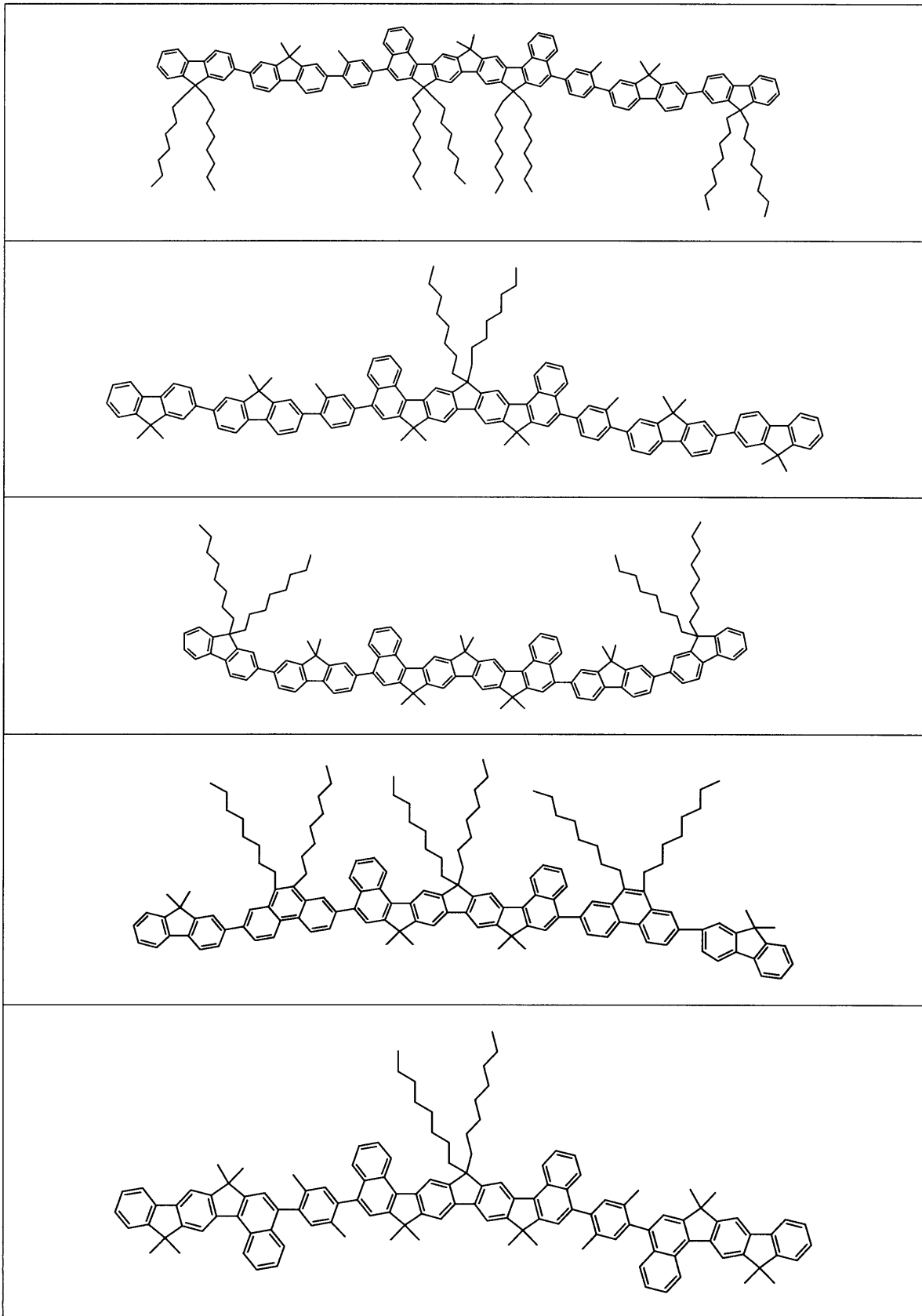
10

20

30

40

【化 1 4 - 1 5】



10

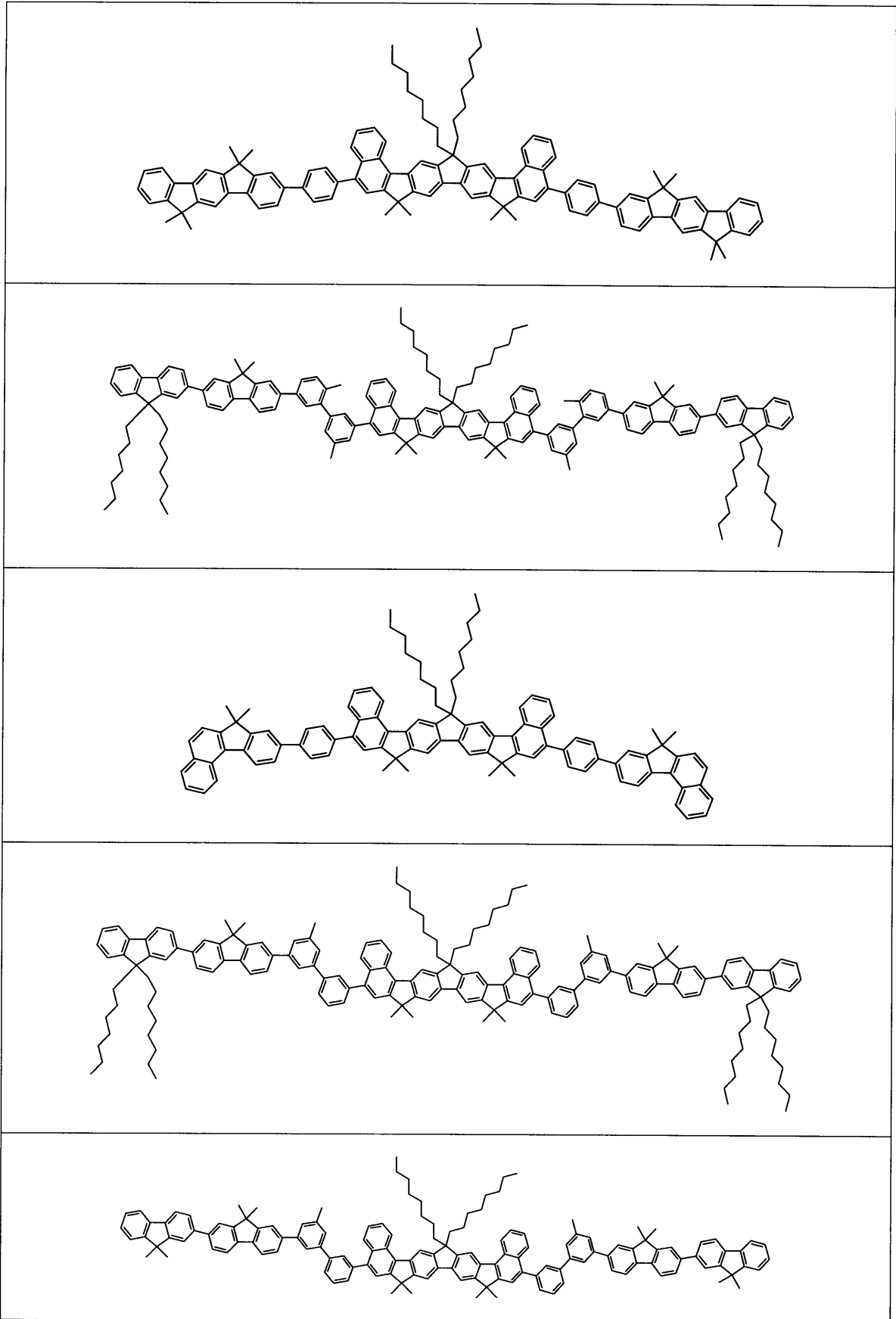
20

30

40



【化 1 4 - 1 6】



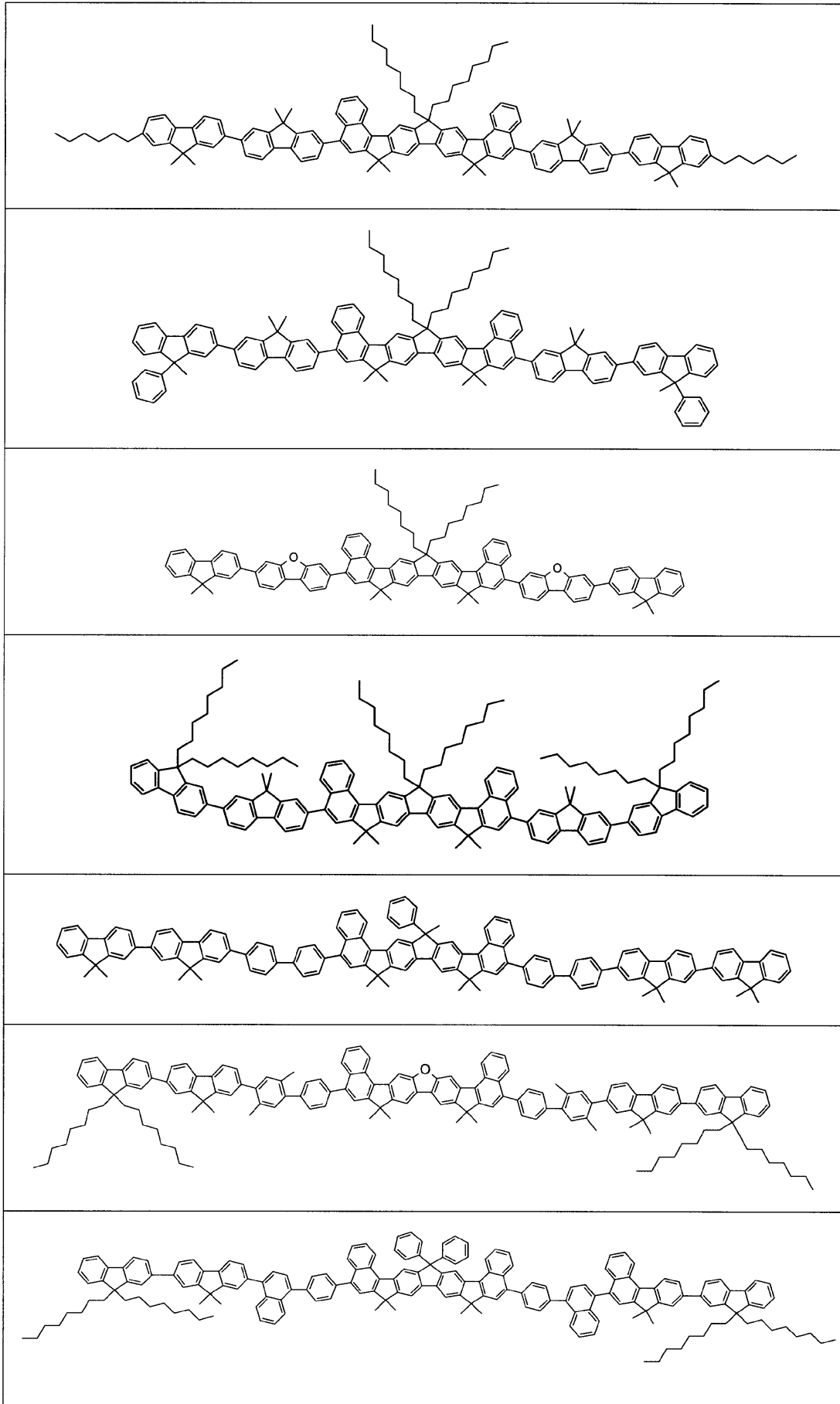
10

20

30

40

【化 1 4 - 1 7】



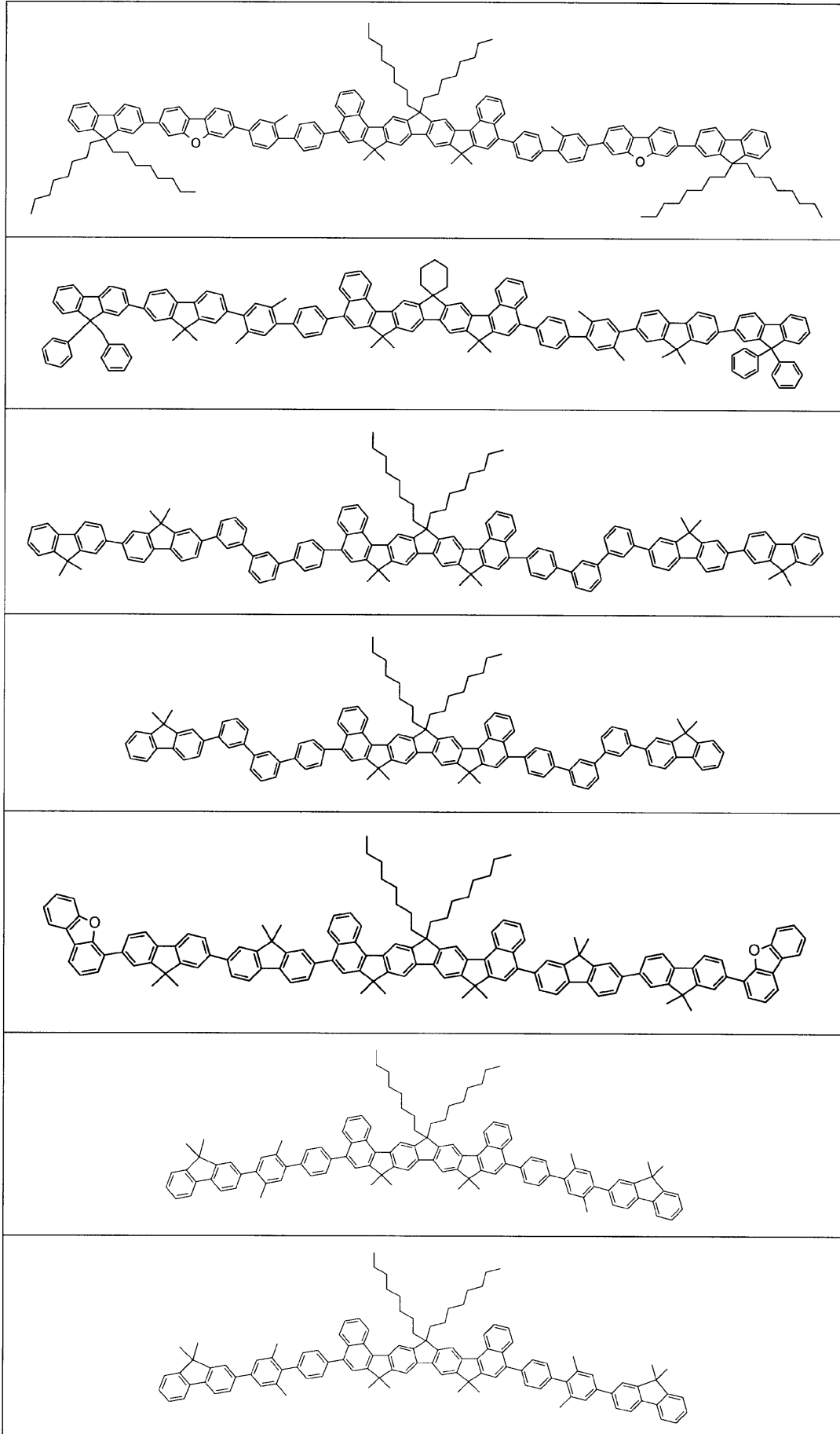
10

20

30

40

【化 1 4 - 1 8】



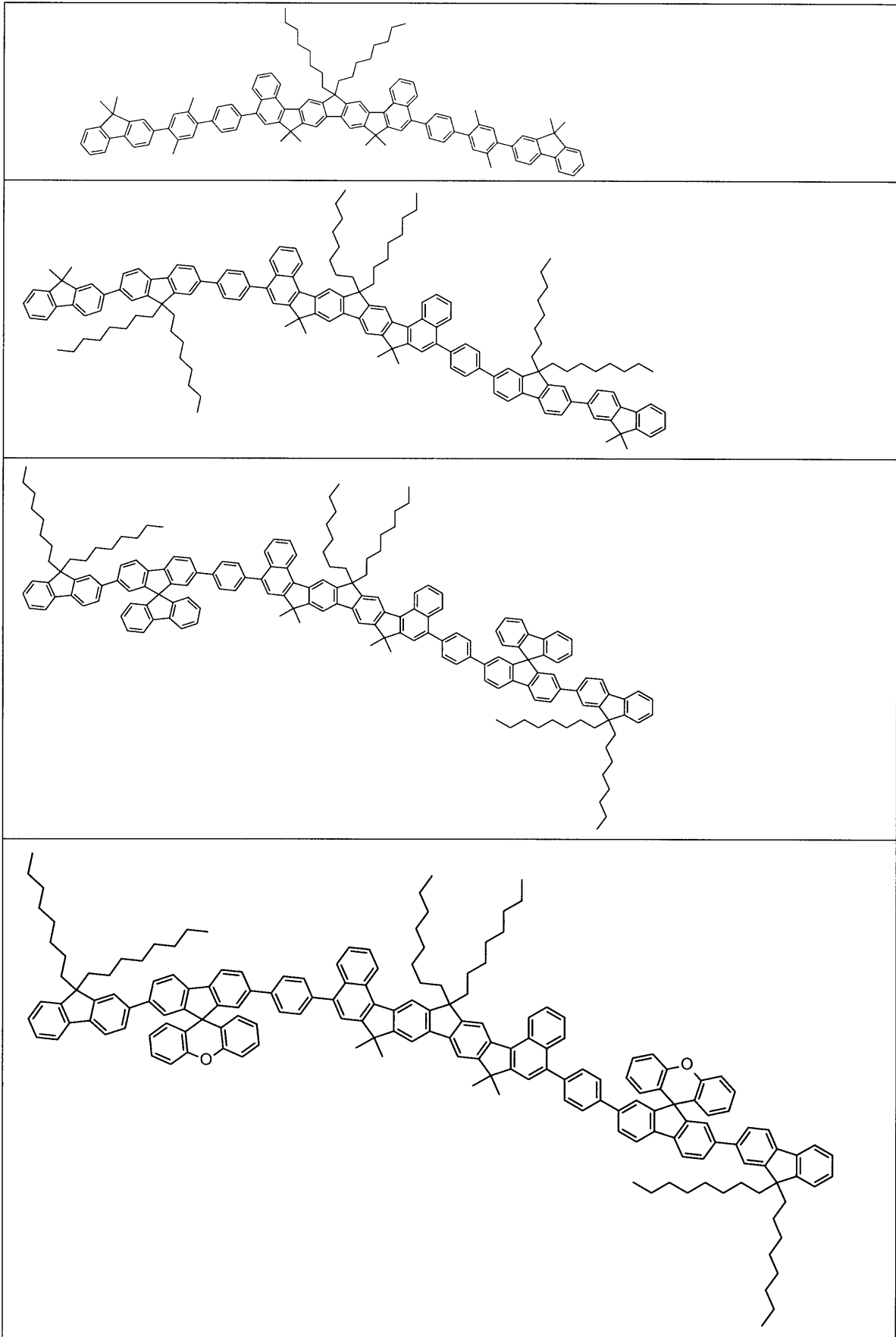
10

20

30

40

【化 1 4 - 1 9】



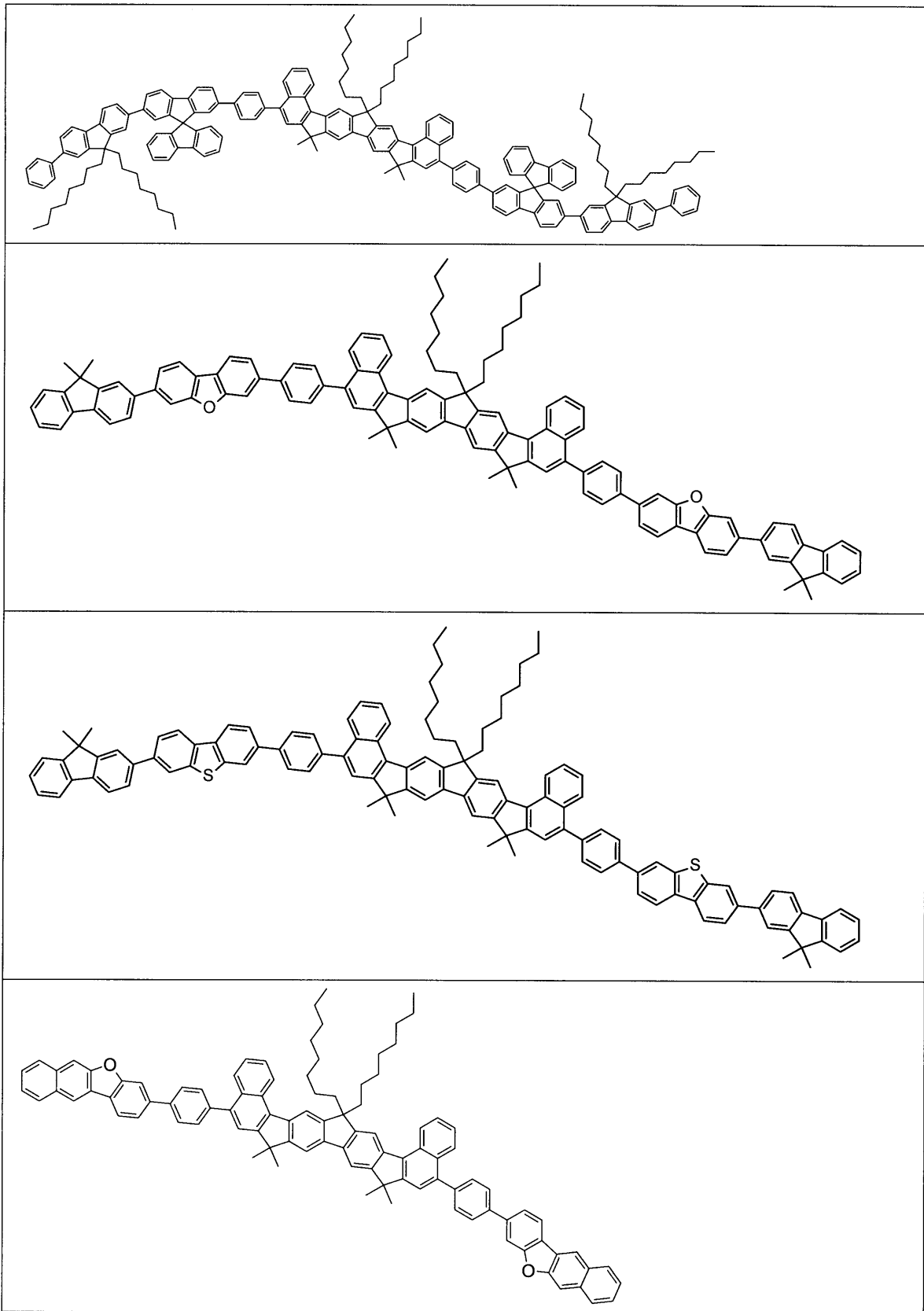
10

20

30

40

【化 1 4 - 2 0】



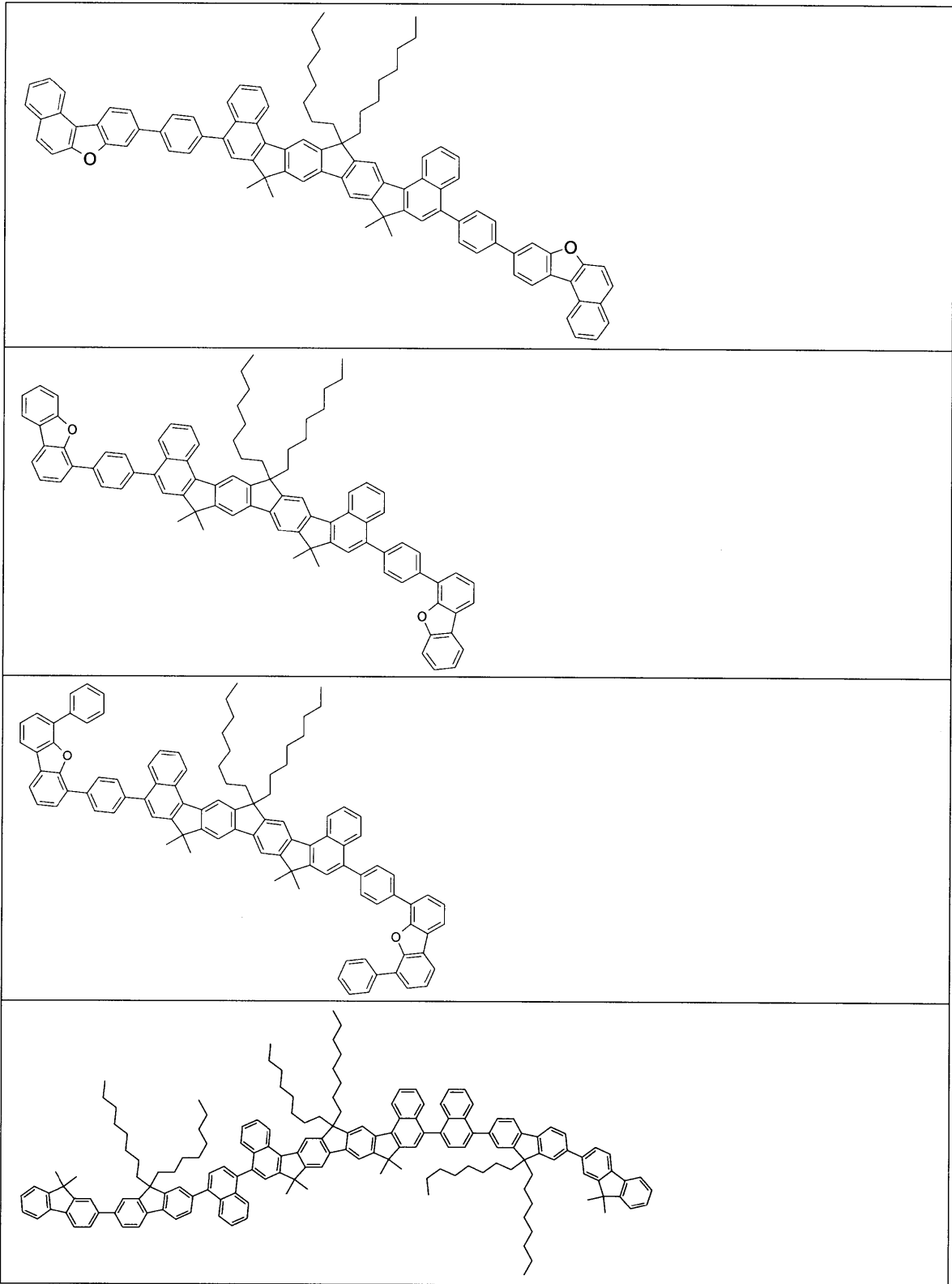
10

20

30

40

【化 1 4 - 2 1】



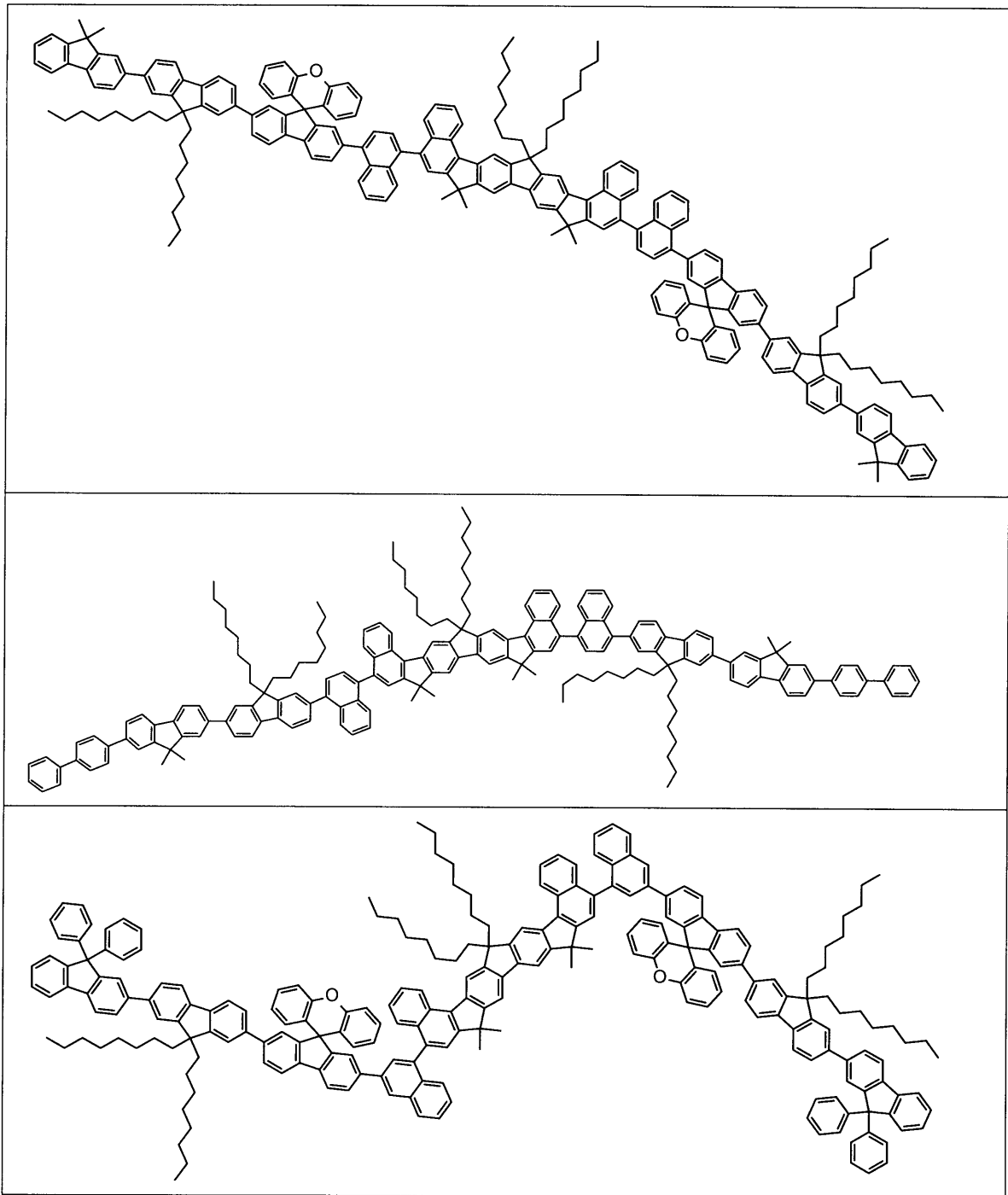
10

20

30

40

【化 1 4 - 2 2】



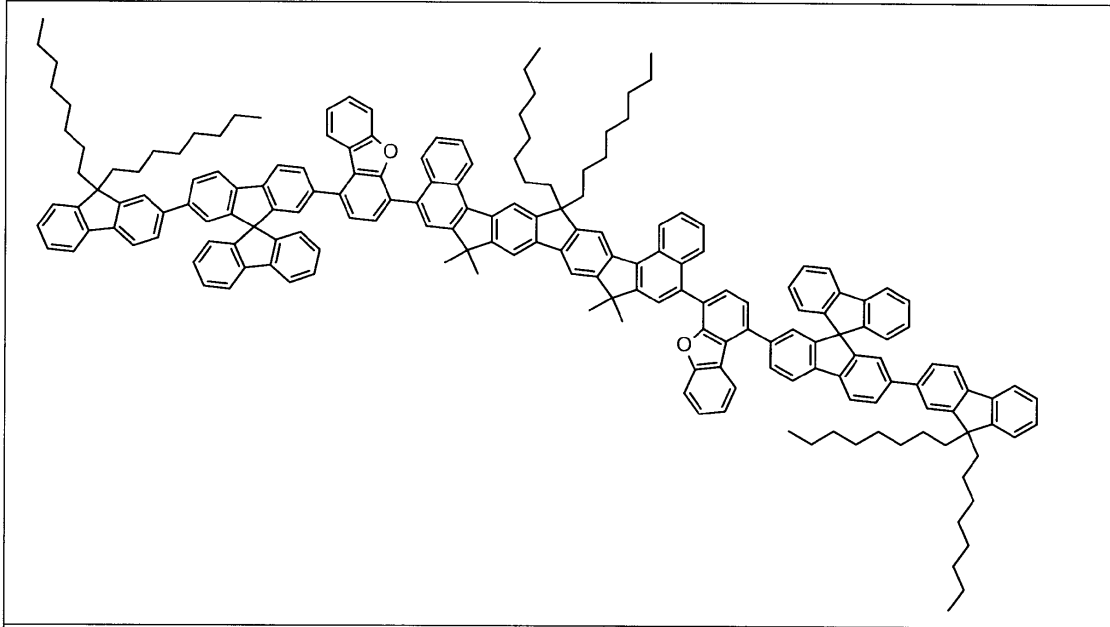
10

20

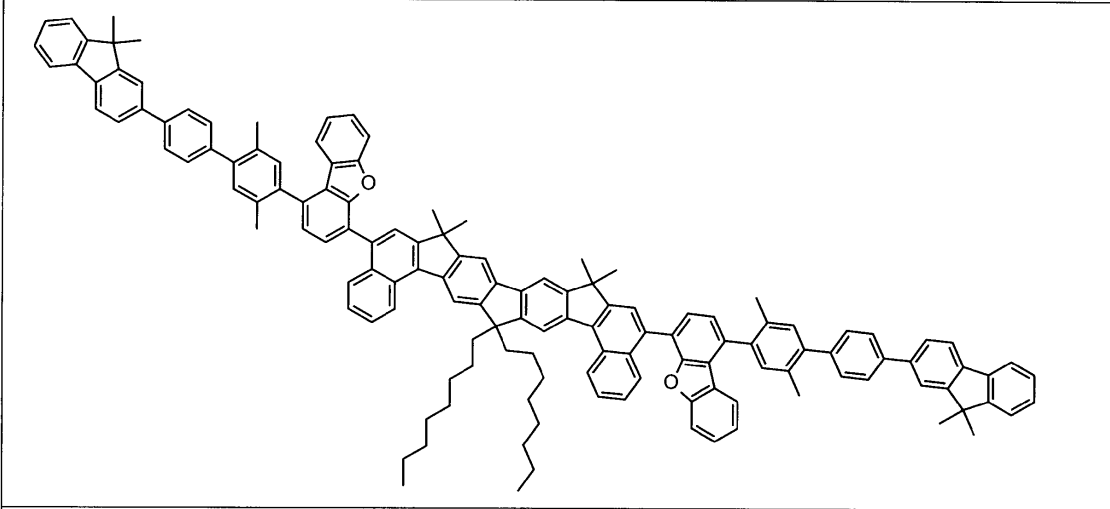
30

40

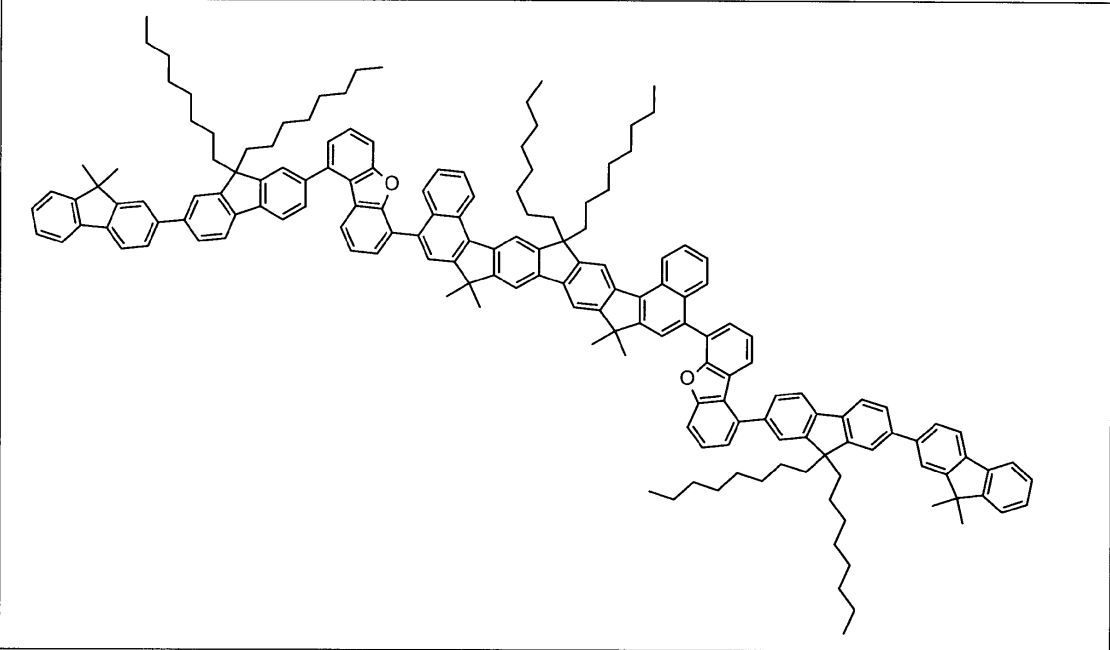
【化 1 4 - 2 3】



10



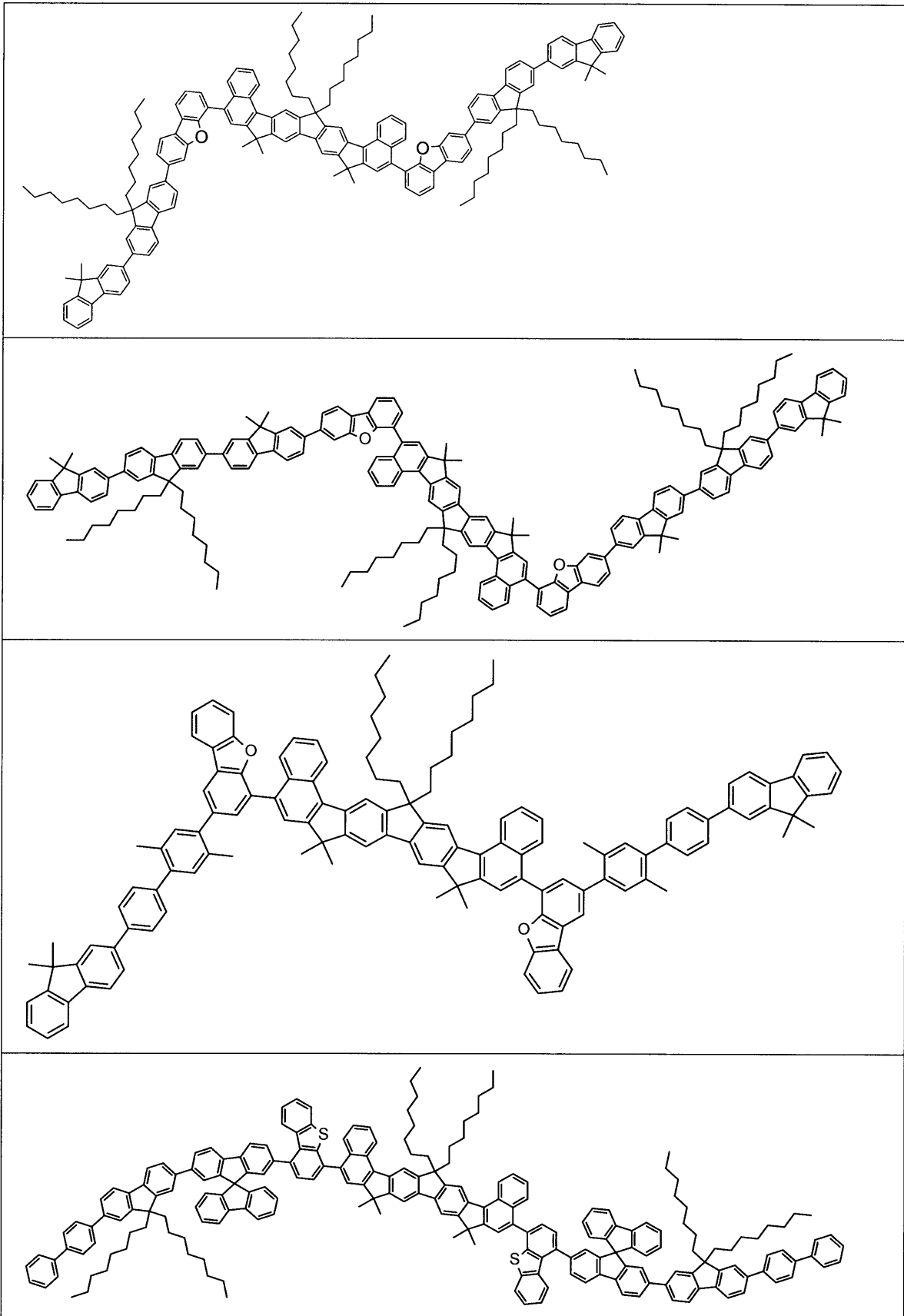
20



40



【化 1 4 - 2 4】



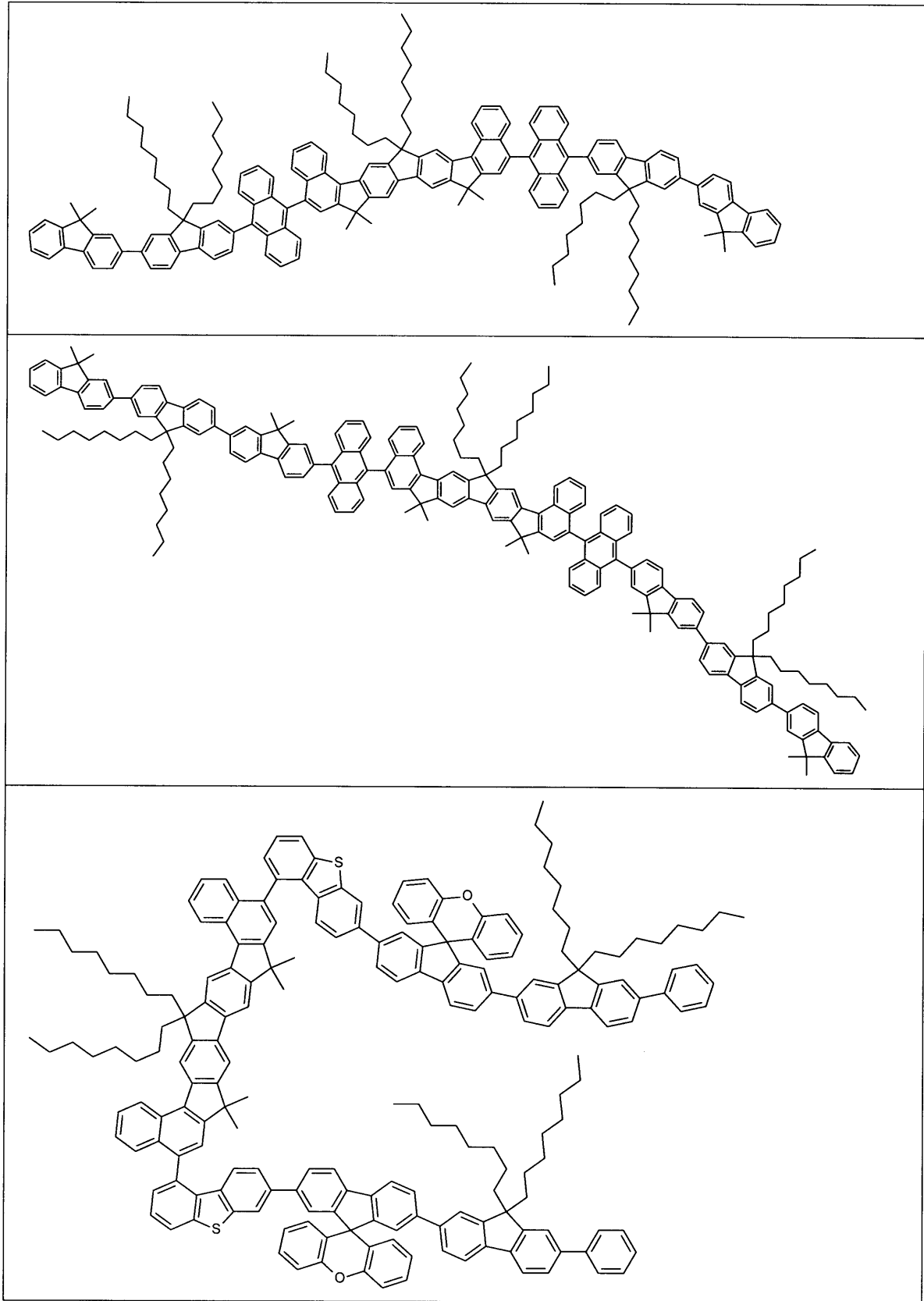
10

20

30

40

【化 1 4 - 2 5】



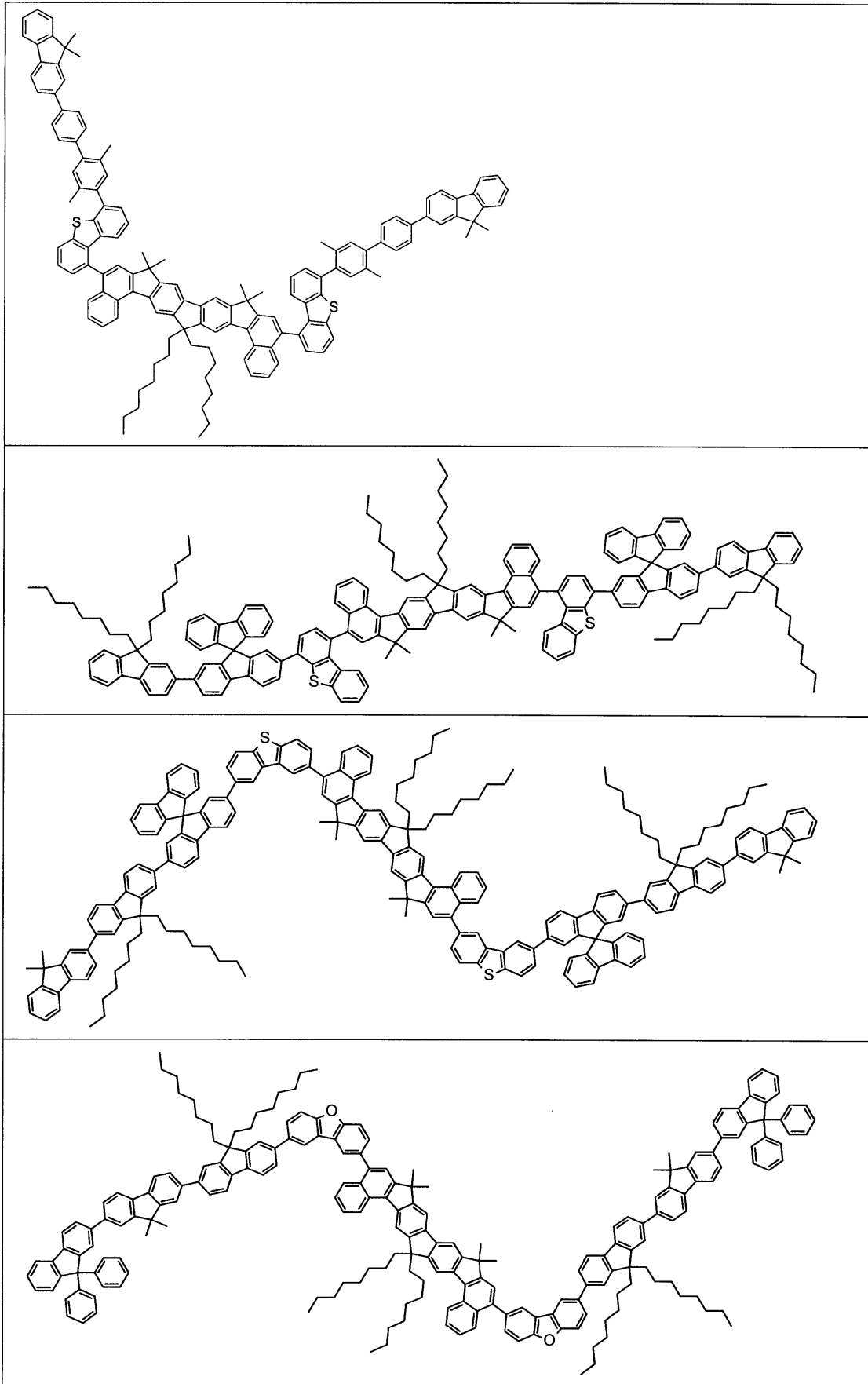
10

20

30

40

【化 1 4 - 2 6】



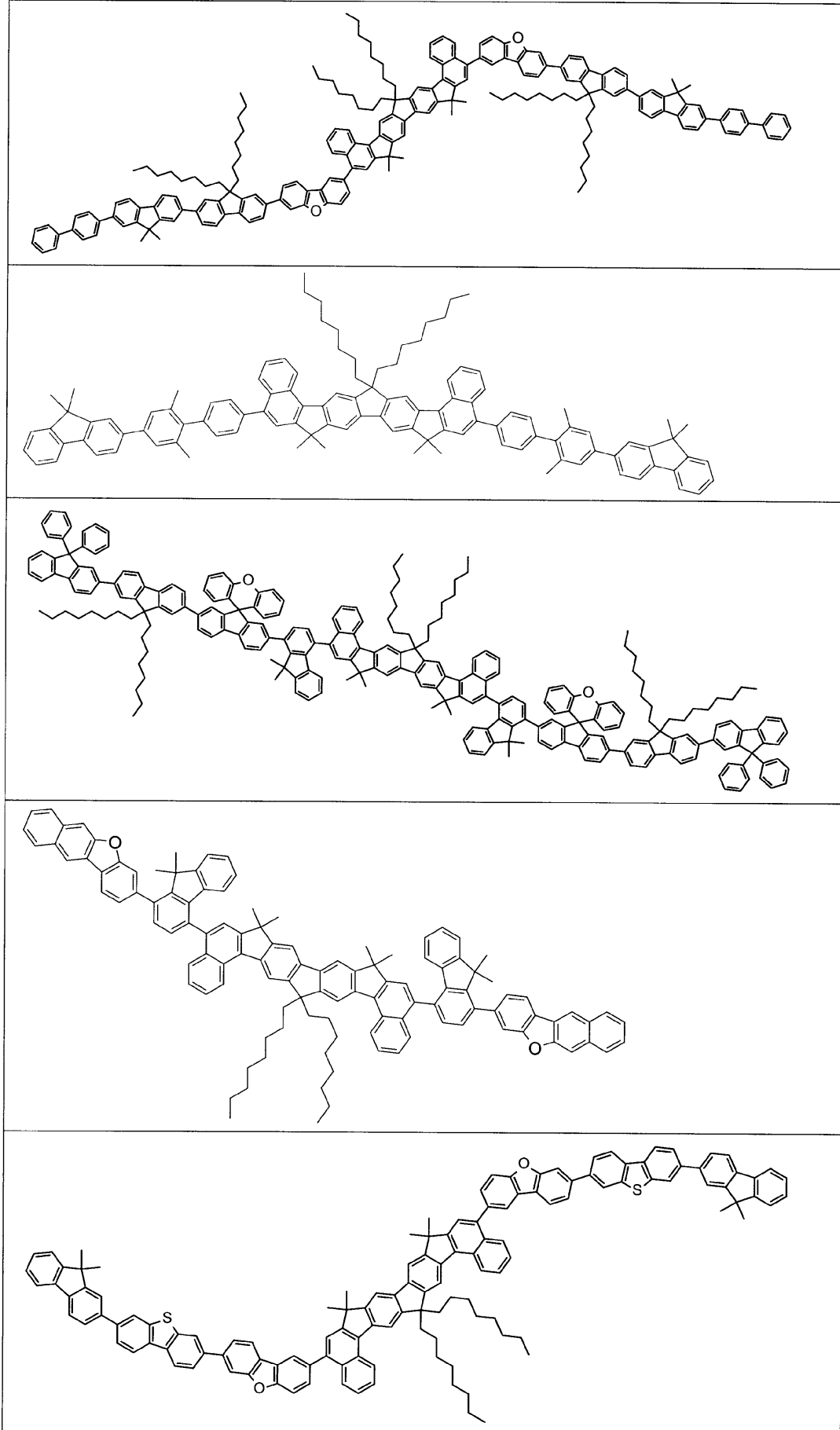
10

20

30

40

【化 1 4 - 2 7】



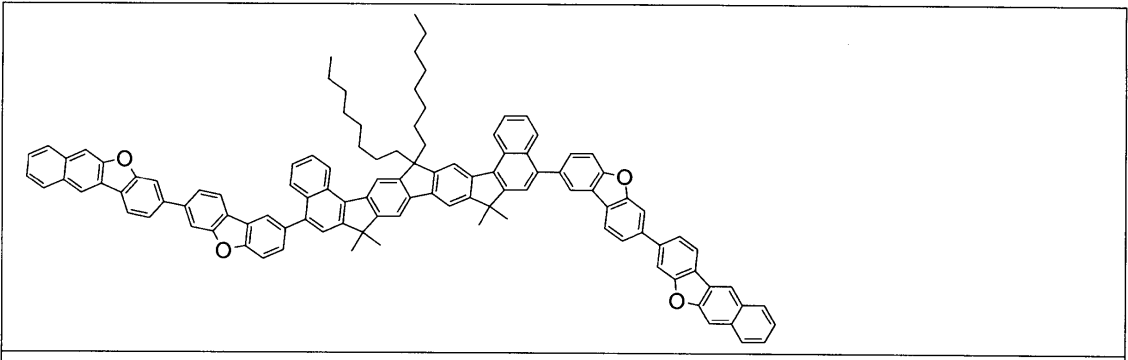
10

20

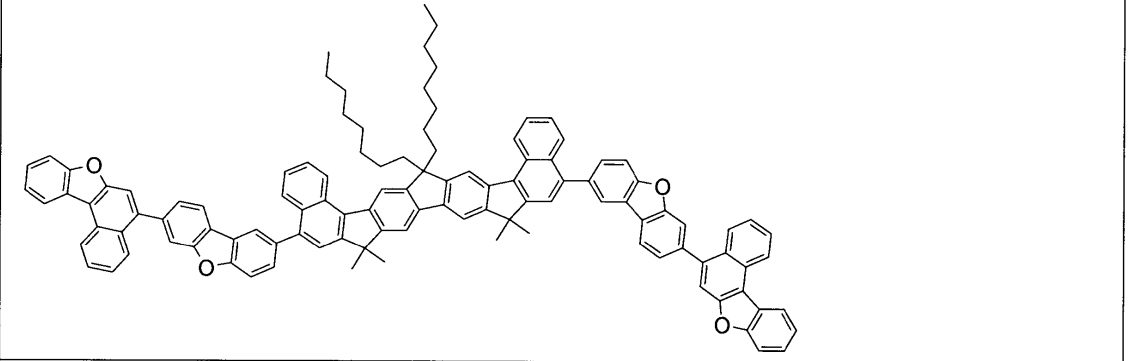
30

40

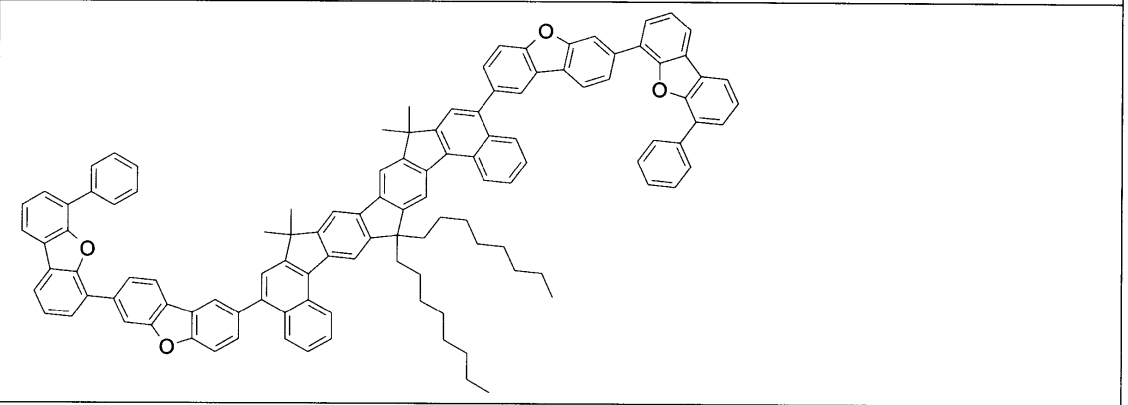
【化 1 4 - 2 8】



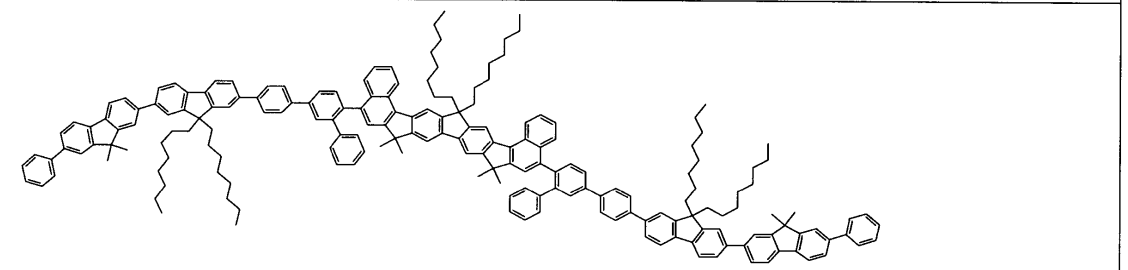
10



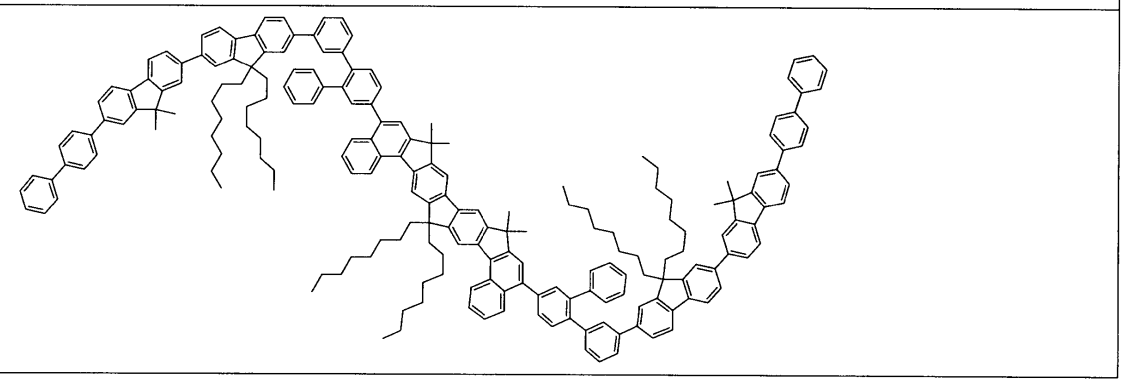
20



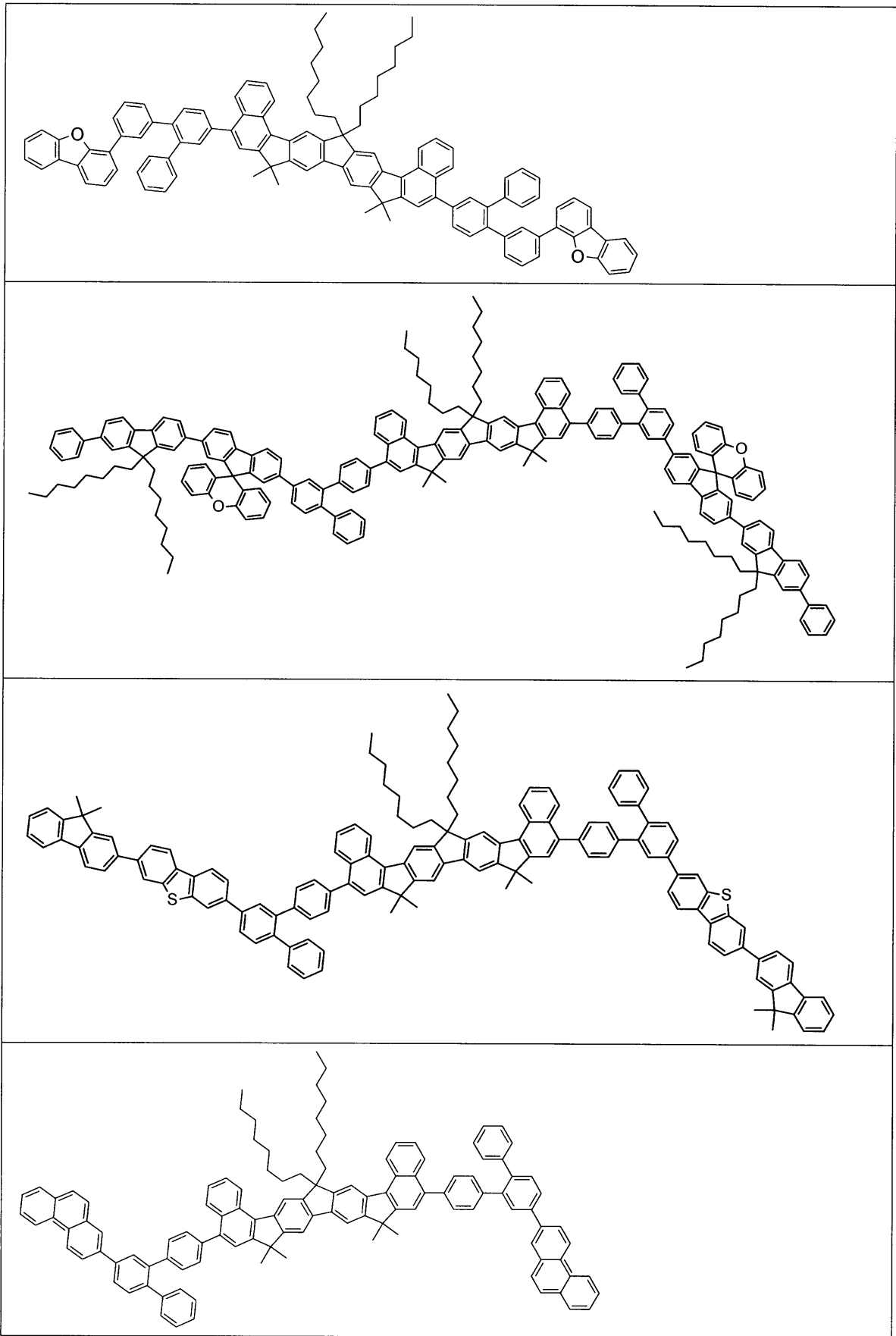
30



40



【化 1 4 - 2 9】



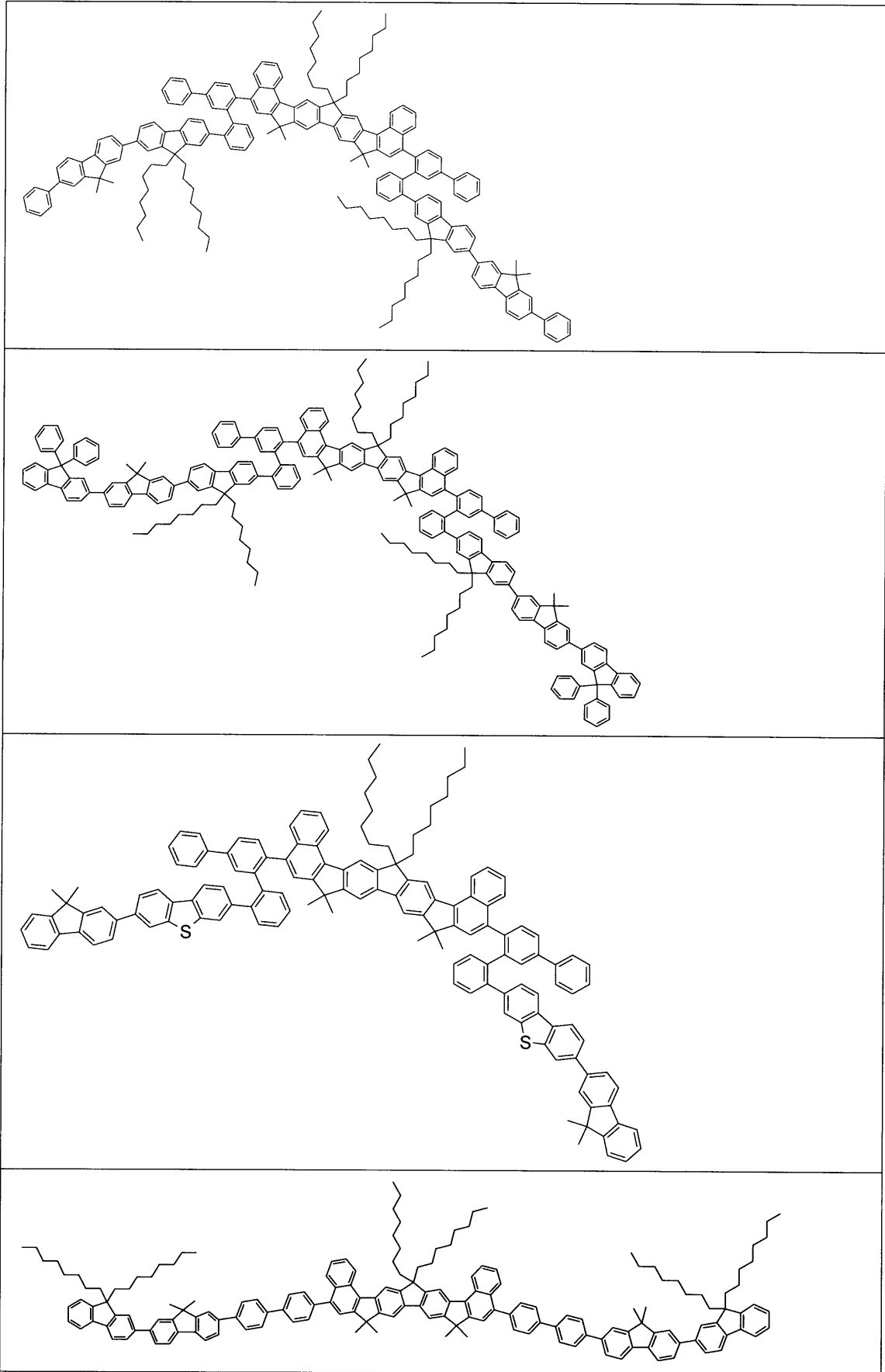
10

20

30

40

【化 1 4 - 3 0】



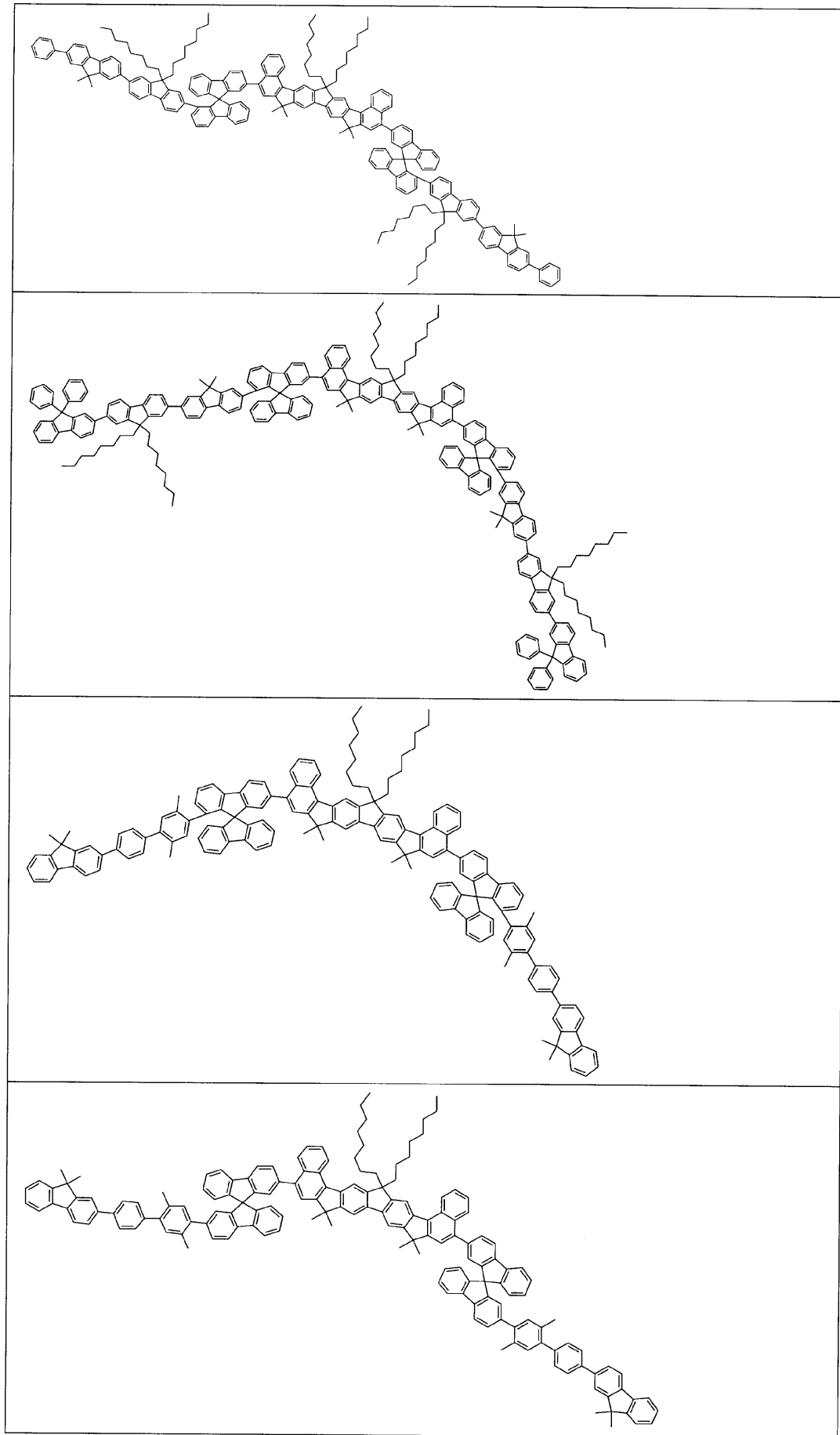
10

20

30

40

【化 1 4 - 3 1】



10

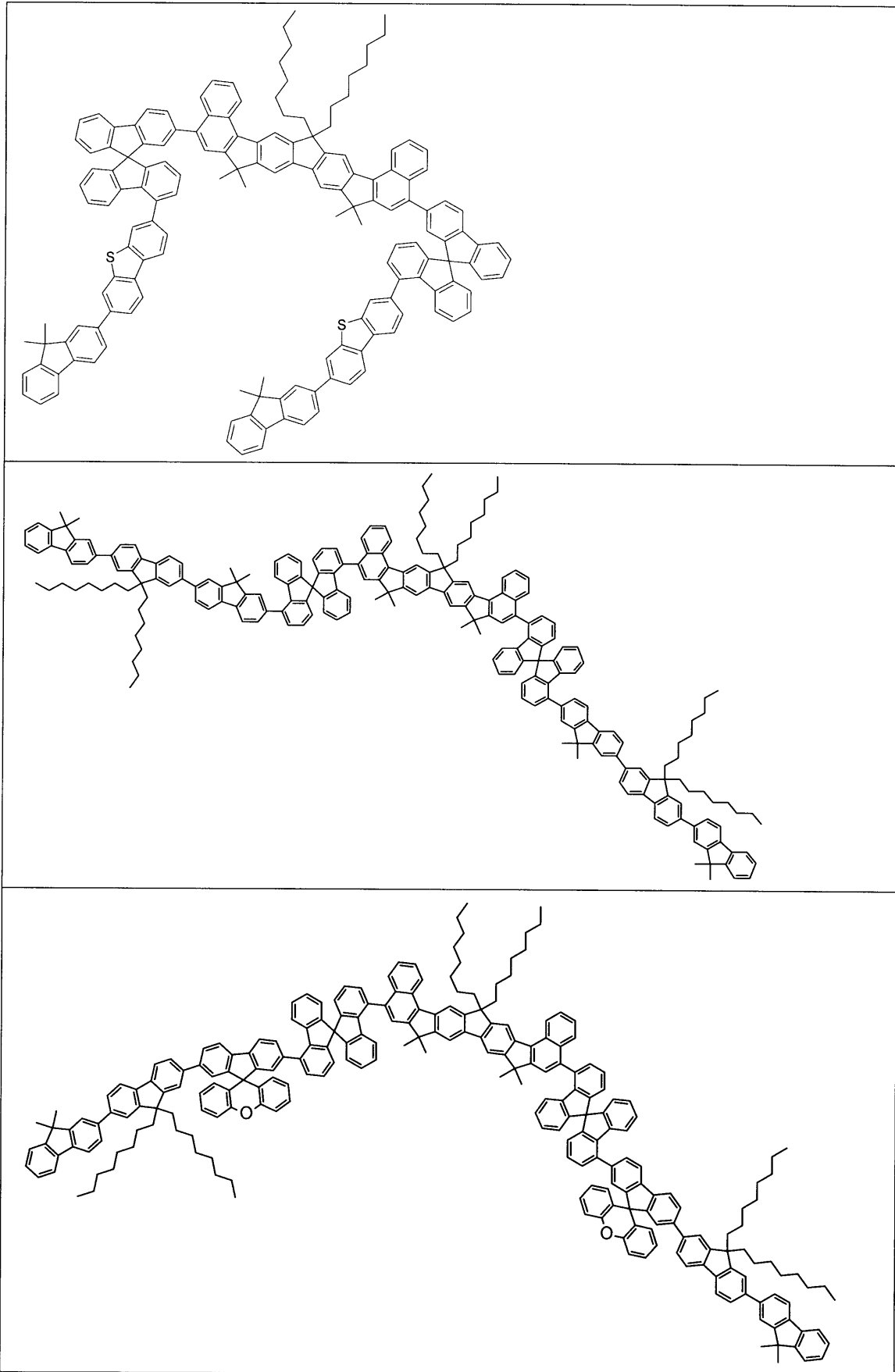
20

30

40



【化 1 4 - 3 2】



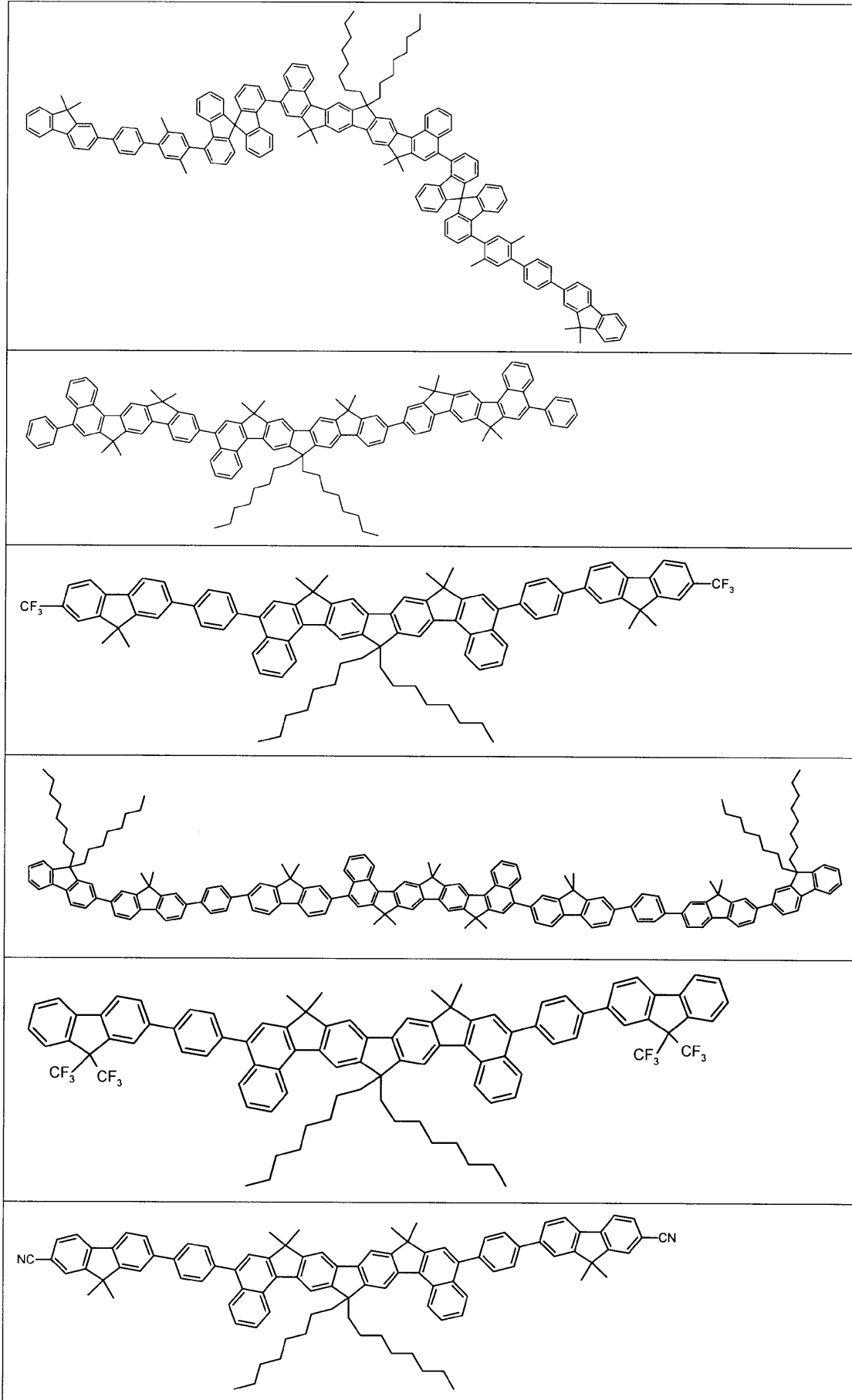
10

20

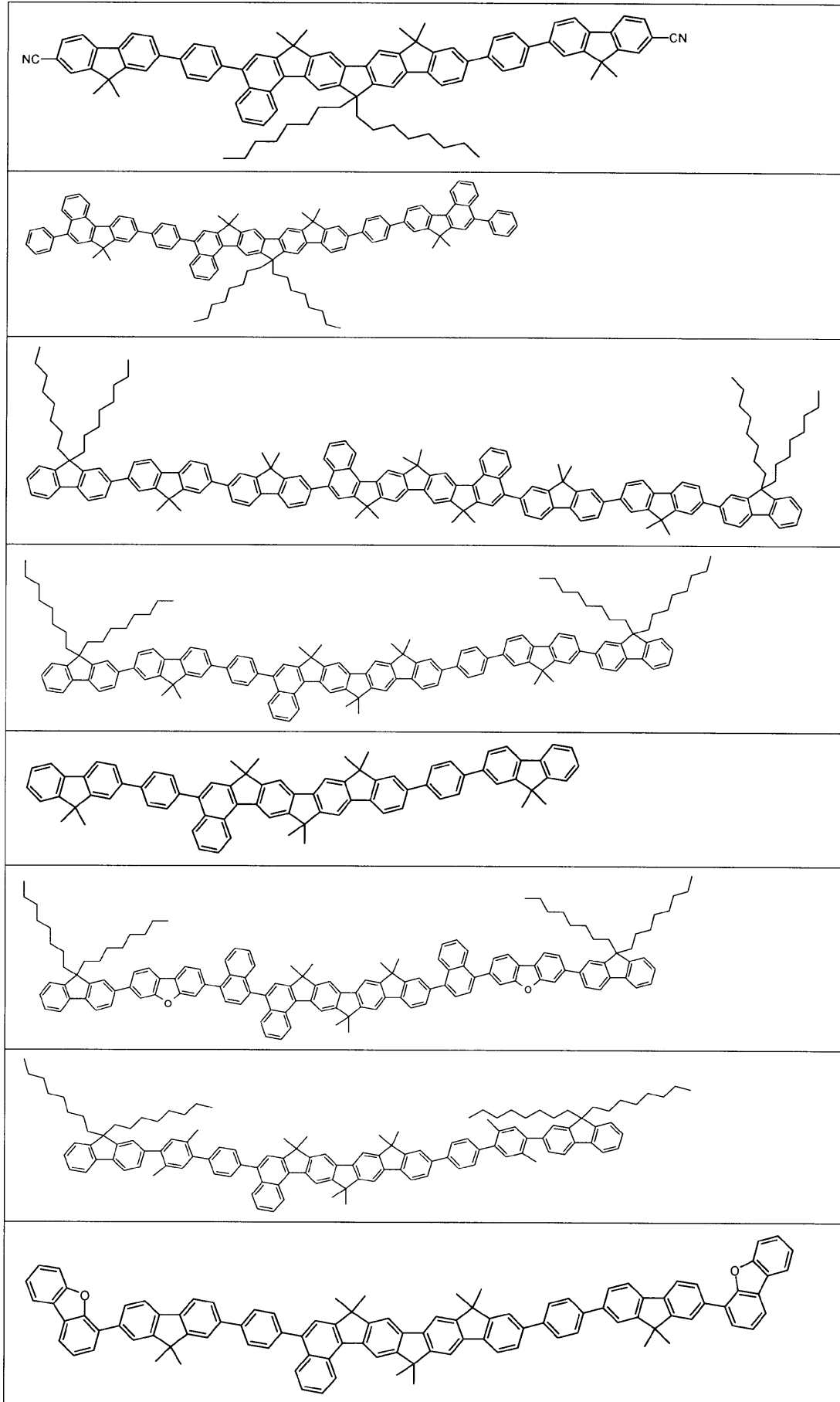
30

40

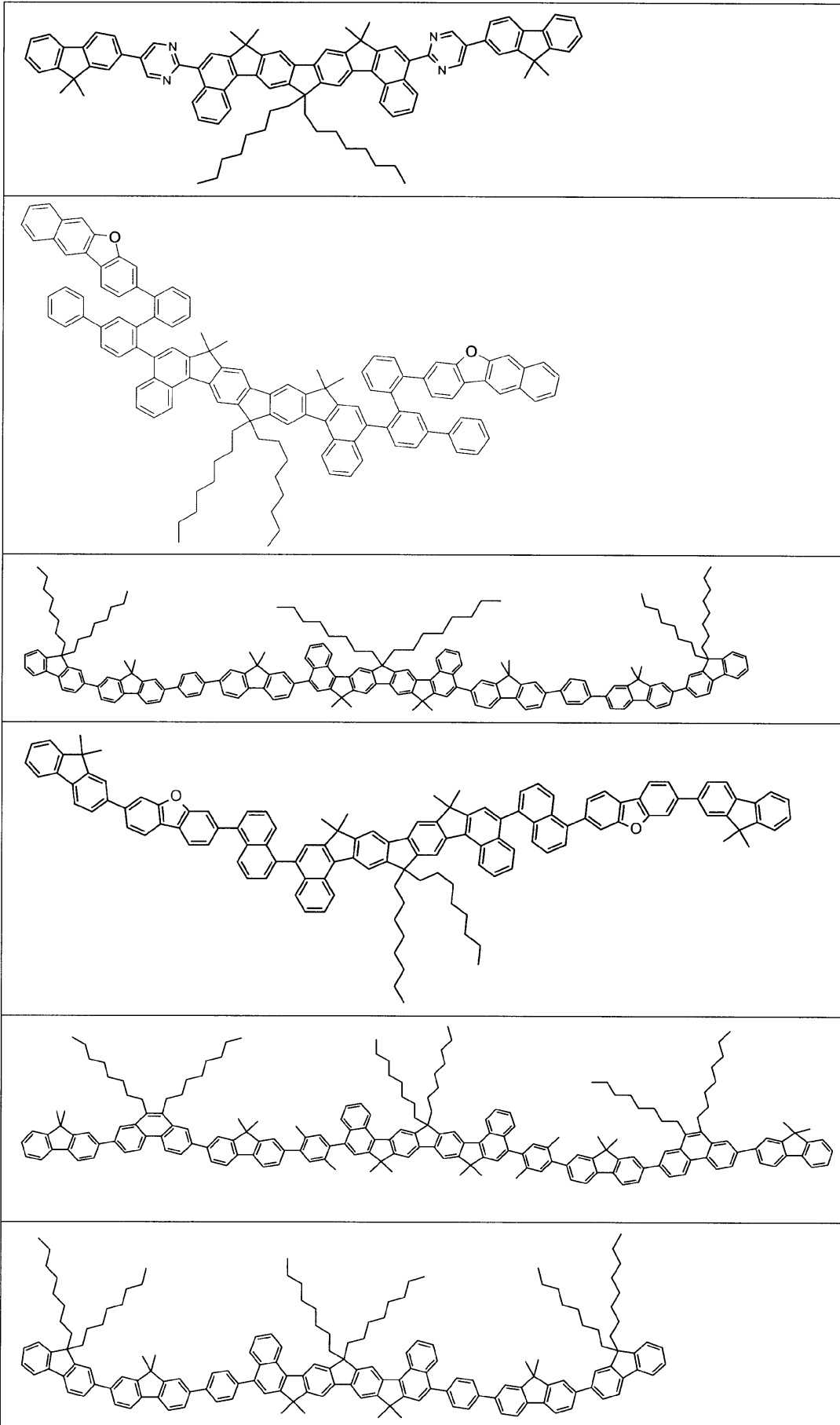
【化 1 4 - 3 3】



【化 1 4 - 3 4】



【化 1 4 - 3 5】



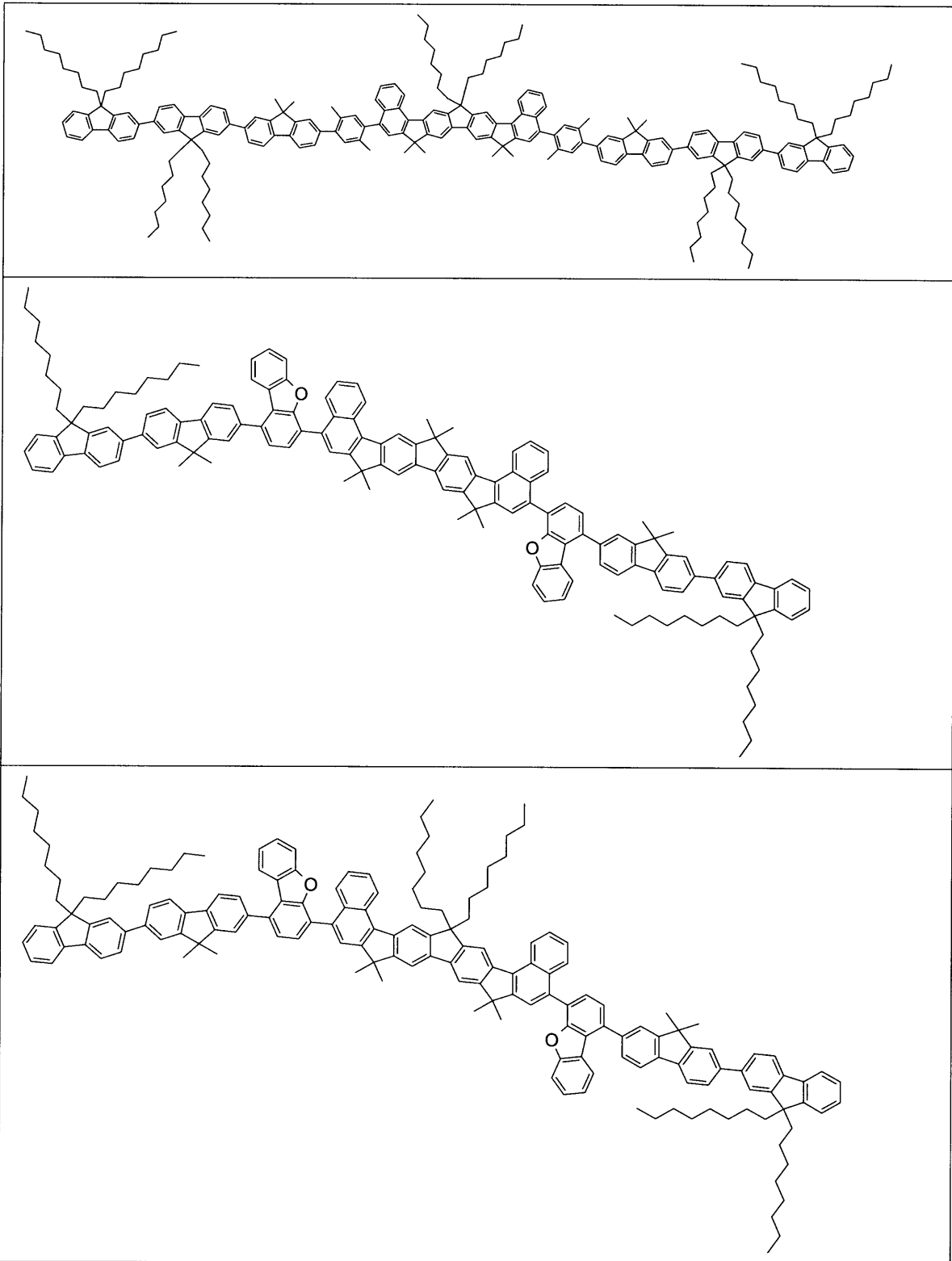
10

20

30

40

【化 1 4 - 3 6】



10

20

30

40

【 0 0 6 4】

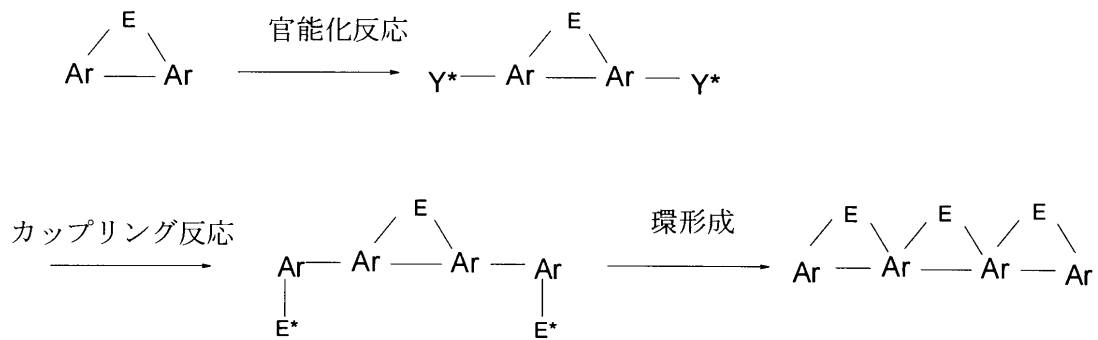
本発明による化合物は、例えば、以下の反応スキームにより、調製されうる：

【 0 0 6 5】

1) スキーム 1 またはスキーム 2 による第一ステップ

## 【化15】

## スキーム1



10

Ar : 芳香族またはヘテロ芳香族基

E : 架橋基

E\* : 架橋基の前駆体の基

Y\* : 反応基、例えばCl、Br、I

## 【0066】

反応基は、出発化合物に導入される。これは多くの場合に市販されており、例えば、臭素化、または臭素化および引き続きホウ素化による。続いて、2つのさらなる芳香族基がダブルカップリング反応（例えば鈴木カップリング反応）を介して導入される。これらのさらなる芳香族基は、官能基E\*を含み、これは架橋基Eを含んでなる環を形成しうる。

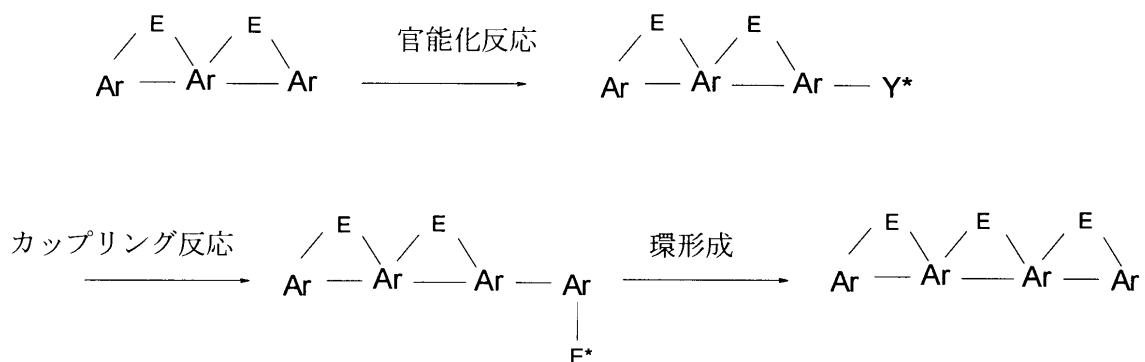
20

## 【0067】

代わりに、スキーム2で示されるように、出発材料が、すでに2つの架橋基Eを含む化合物であってもよい。そのような化合物の調製プロセスは、当業者には知られている（例えば、WO2008/006449）。さらなるステップは、スキーム1のケースにおいて示されたものに対応する。

## 【化16】

## スキーム2



30

Ar : 芳香族またはヘテロ芳香族基

E : 架橋基

E\* : 架橋基の前駆体の基

Y\* : 反応基、例えばCl、Br、I

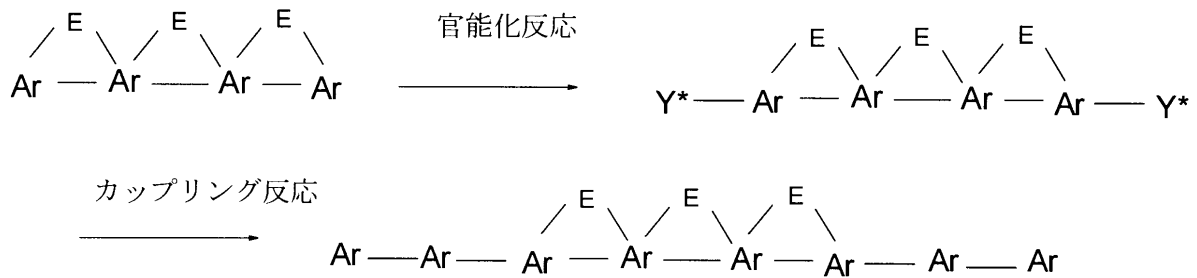
40

## 【0068】

## 2) スキーム3による第2ステップ

## 【化 17】

## スキーム 3



10

Ar : 芳香族またはヘテロ芳香族基

E : 架橋基

E\* : 架橋基の前駆体の基

Y\* : 反応基、例えば Cl、Br、I

## 【0069】

ステップ1で得られた化合物は、さらに官能化（臭素化、または臭素化および引き続きホウ素化による反応基の導入）され、2つのさらなる芳香族基がダブルカップリング反応（例えば鈴木カップリング反応）を介して導入される。

## 【0070】

20

それゆえ、本発明は、

a) 少なくとも1つのカップリング反応が起こる、好ましくは遷移金属触媒カップリング反応、より好ましくはスズキカップリング反応によるものであり；

b) 環形成が起こる；

c) 少なくとも2つのさらなるカップリング反応が起こる、好ましくは遷移金属触媒カップリング反応、より好ましくはスズキカップリング反応によるものである；

ことを特徴とする、式1の化合物の調製プロセスに関するものである。

## 【0071】

上記で記載された本発明による化合物、特に臭素、ヨウ素、塩素、ボロン酸またはボロン酸エステルのような反応性離脱基によって置換されている化合物、は、対応するオリゴマー、 dendリマーまたはポリマーの調製のためのモノマーとして使用されうる。適切な反応性離脱基は、例えば、臭素、ヨウ素、塩素、ボロン酸、ボロン酸エステル、アミン、末端にC-C二重結合もしくは三重結合を有する、アルケニルもしくはアルキニル基、オキシラン、オキサタン、付加環化を経た基（例えば1,3-双極子付加環化反応、例えば、ジエンもしくはアジド）、カルボン酸誘導体、アルコール、およびシランである。

30

## 【0072】

それゆえ、本発明は、さらに、1以上の式(1)の化合物を含む、オリゴマー、ポリマー、または dendリマーに関するものであり、ここで、ポリマー、オリゴマー、または dendリマーへの結合は、R<sup>1</sup>によって置換された式(1)の、任意の位置に配置されていてもよい。式(1)の化合物の結合に応じて、化合物は、オリゴマーまたはポリマーの側鎖の一部であるか、または主鎖の一部である。本発明の意味において、オリゴマーは、少なくとも3つのモノマー単位から構成される化合物を意味するものと解される。本発明の意味において、ポリマーは、少なくとも10のモノマー単位から構成される化合物を意味するものと解される。本発明によるポリマー、オリゴマー、または dendリマーは、共役化されていても、部分的に共役化されていても、共役化されてなくてもよい。本発明によるオリゴマーまたはポリマーは、直鎖状、分岐状、または樹枝状であってもよい。

40

直鎖状に結合された構造において、式(1)の単位は、直接互いに結合されていてもよいし、二価基を介して、例えば置換または非置換のアルキレン基、ヘテロ原子、または二価の芳香族もしくはヘテロ芳香族基を介して、互いに結合されていてもよい。分岐状または樹枝構造において、例えば、3以上の式(1)の単位が、三価または多価基（例えば三

50

価または多価芳香族もしくはヘテロ芳香族基)を介して、結合され、分岐もしくは樹枝状の、オリゴマーまたはポリマーとなっていてよい。

【0073】

式(1)の化合物として上述された同様の好ましいことが、オリゴマー、 dendリマー、およびポリマーにおける式(1)の繰り返し単位に適用される。

【0074】

オリゴマーまたはポリマーを調製するために、本発明のモノマーは、単重合されるか、またはさらなるモノマーと共重合される。適切で好ましいモノマーは、フルオレン(例えば、EP842208またはWO00/022026)、スピロピフルオレン(例えば、EP707020、EP894107またはWO06/061181)、パラフェニレン(例えばWO1992/18552)、カルバゾール(例えばWO04/070772またはWO04/113468)、チオフェン(例えばEP1028136)、ジヒドロフェナントレン(例えばWO2005/014689またはWO2007/006383)、シス-およびトランス-インデノフルオレン(例えばWO2004/041901またはWO2004/113412)、ケトン(例えばWO2005/040302)、フェナントレン(例えばWO2005/104264またはWO2007/017066)、またはこれらの単位の複数から選択される。ポリマー、オリゴマー、および dendリマーは、さらなる単位、例えば発光(燐光または蛍光)単位(例えば、ビニルトリアールアミン(例えばWO2007/068325)または燐光発光金属錯体(例えば、WO2006/003000))、および/または電荷輸送単位、特にトリアールアミンに基づくもの、を含んでいてもよい。

10

20

【0075】

本発明によるポリマーおよびオリゴマーは、通常1種以上のモノマー、ポリマーにおける式(1)の繰り返し単位となる少なくとも1つのモノマー、の重合によって調製される。適切な重合反応は、当業者に知られており、文献に開示されている。C-CまたはC-N結合をもたらす、特に適切で好ましい重合反応は以下である：

【0076】

- (A) スズキ重合；
- (B) ヤマト重合；
- (C) スティル(STILLE)重合；および
- (D) ハートウィグ-ブッフバルト(HARTWIG-BUCHWALD)重合。

30

【0077】

それらの方法により重合が行われうる方法およびその後、反応媒体から分離され、精製されうる方法は、当業者に知られており、文献に開示されている(例えば、WO2003/048225、WO2004/037887およびWO2004/037887)。

【0078】

本発明による化合物の液相からの加工(例えばスピンコーティングまたは印刷法による)には、本発明による化合物の配合物が必要である。これらの配合物は、例えば、溶液、分散液またはエマルジョンであり得る。この目的のためには、好ましくは、2以上の溶剤の混合物を使用してもよい。適当で、好ましい溶剤は、例えばトルエン、アニソール、o-、m-もしくはp-キシレン、メチルベンゾエート、メシチレン、テトラリン、ベラトール、THF、メチル-THF、THP、クロロベンゼン、ジオキサソール、フェノキシトルエン、特に、3-フェノキシトルエン、(-)-フェンコン、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2-メチルベンゾチアゾール、2-フェノキシエタノール、2-ピロリジノン、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、3,4-ジメチルアニソール、3,5-ジメチルアニソール、アセトフェノン、テルピネオール、ベンゾチアゾール、ブチルベンゾエート、クメン、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、シクロヘキシルベンゼン、デカリン、ドデシルベンゼン、エチルベンゾエート、インダン、メチルベンゾエート、NMP、p-シメン、フェネトール、1,4-ジイソプロピルベンゼン、ジベンジルエーテル、ジエチレン

40

50



リコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、2-イソプロプロピルナフタレン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ヘプチルベンゼン、オクチルベンゼン、1,1-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタンまたはこれら溶剤の混合物である。

【0079】

それゆえ、本発明は、さらに、少なくとも1つの式(1)の化合物、または少なくとも1つの式(1)の単位を含む、ポリマー、オリゴマー、もしくはデンドリマー、および少なくとも1つの溶剤、好ましくは有機溶剤を含んでなる、配合物、特に溶液、分散液またはエマルジョン、に関するものである。この種の溶剤を調製する方法は、当業者に知られており、例えば、WO2002/072714、WO2003/019694およびそれらの中で引用されている文献に記載されている。

10

【0080】

化合物は、電子素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED)、での使用に適している。置換基に応じて、この化合物はさまざまな機能および層で採用される。

【0081】

本発明による化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子におけるあらゆる機能に用いられうる。例えば、発光材料として、マトリックス材料として、正孔輸送材料として、または電子輸送材料として、である。好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層における、発光材料として、好ましくは蛍光発光材料としての使用、および発光層、好ましくは蛍光発光層におけるマトリックス材料としての使用である。

20

【0082】

それゆえ、本発明は、さらに、式(1)の化合物の電子素子における使用に関するものである。ここで電子素子は、好ましくは、有機集積回路(OIC)、有機電界効果トランジスタ(OFEET)、有機薄膜トランジスタ(OTFT)、有機発光トランジスタ(OLET)、有機太陽電池(OSC)、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子(OEQD)、有機発光電子化学電池(OLEC)、有機レーザーダイオード(O-laser)からなる群から選択され、特に好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED)である。

30

【0083】

さらに本発明は、式(1)の化合物を少なくとも1つ含んでなる電子素子に関するものである。電子素子は好ましくは上記に記載の素子から選択される。特に好ましくは、アノード、カソード、および少なくとも1つの発光層を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、少なくとも1つの有機層が、式(1)の有機化合物を含んでなることを特徴とする。さらに特に好ましくは、アノード、カソード、および式(1)の少なくとも1つの有機化合物を含んでなる少なくとも1つの発光層を含んでなる、有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0084】

カソード、アノードおよび発光層とは別に、有機エレクトロルミネッセンス素子は、または更なる層を含んでいてもよい。これらは、例えば、それぞれのケースにおいて、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、電子ブロック層、励起子ブロック層、中間層、電荷発生層(IDMC2003、Taiwan; Session 21 OLED(5)、T. Matsumoto、T. Nakada、J. Endo、K. Mori、N. Kawamura、A. Yokoi、J. Kido、Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)および/または有機もしくは無機p/n接合から選択される。

40

【0085】

有機エレクトロルミネッセンス素子の層の順序は、好ましくは以下である：

50

アノード - 正孔注入層 - 正孔輸送層 - 発光層 - 電子輸送層 - 電子注入層 - カソード。前記の層の全てが存在している必要はなく、また更なる層が付加的に存在していてもよい。例えば、発光層のアノード側の隣に電子ブロック層、または、発光層のカソード側の隣に正孔ブロック層である。

【0086】

本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、複数の発光層を含んでいてもよい。このケースにおいてこれらの発光層は、特に好ましくは380nm~750nm全体で複数の発光極大を有し、その結果、全体として白色発光を生じる；すなわち、蛍光または燐光を発していてもよく、青色、黄色、橙色、または赤色光を発する、様々な発光化合物が、発光層中に用いられる。特に好ましくは、3層系であって、つまり少なくとも1つのこれらの層が式(1)の化合物を含んでなり、3層が青色、緑色、黄色、橙色、または赤色発光を示す3つの発光層を有する系である(基本構造は、例えば、WO2005/011013参照)。白色光の発生には、色を発する複数の発光化合物に代わりに、幅広い波長範囲で発光するそれぞれ使用される発光化合物もまた、適切かもしれないことに留意すべきである。本発明による化合物は、代替として、および/または付加的に、このタイプの有機エレクトロルミネッセンス素子における正孔輸送層または別の層に存在していてもよい。

10

【0087】

本発明による化合物は、発光化合物、好ましくは青色発光化合物、のためのマトリックス材料として、または発光化合物、好ましくは青色発光化合物として、特に好適に用いられる。

20

【0088】

本発明による化合物は、好ましくは、発光層の発光化合物として用いられる。この場合、1以上のマトリックス材料との組み合わせで用いられることが好ましい。ここで発光化合物とマトリックス材料との好ましい比率は以下のとおりである。

【0089】

本発明による化合物は、発光化合物のマトリックス化合物としても使用されうる。好ましくは、蛍光発光化合物のマトリックス材料としての使用である。しかしながら、本発明による化合物は、熱活性化遅延蛍光(TADF)を示す発光化合物のマトリックス化合物として使用されうる。TADFの発光メカニズムの基本原理は、H. Uoyamaら、Nature 2012、492、234に開示される。

30

【0090】

本発明による化合物がマトリックス材料として使用される場合に、当業者に知られている任意の発光化合物と組み合わせで使用されうる。以下に示される好ましい発光化合物、特に好ましくは以下に示される蛍光化合物、と組み合わせで使用されることが好ましい。

【0091】

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層が発光化合物およびマトリックス化合物の混合物を含んでなるケースでは、以下が適用される：

発光層の混合物における発光化合物の比率は、好ましくは0.1~50.0%であり、特に好ましくは0.5~20.0%であり、さらに特に好ましくは1.0~10.0%である。それに対応して、マトリックス材料または複数のマトリックス材料の比率は、好ましくは50.0~99.9%であり、特に好ましくは80.0~99.5%であり、さらに特に好ましくは90.0~99.0%である。

40

【0092】

本発明の意味において、%の比率の表示は、化合物がガス相から適用される場合に体積%を、化合物が溶液から適用される場合に重量%を意味するものと解される。

【0093】

本発明による化合物は、さらに、電子輸送層、正孔ブロック層または電子注入層の、電子輸送化合物として使用されてもよい。この目的のために、好ましくは、本発明による化合物が、電子欠損ヘテロアリアル基、例えばトリアジン、ピリミジン、またはベンゾイミ

50

ダゾールから選択される 1 以上の置換基を含む。

【0094】

本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子中の対応する機能材料として、使用のための、通常好ましい材料の種類は以下に示す通りである。

【0095】

適切な燐光発光化合物は、特に、好ましくは可視領域に、適切な励起で、発光する化合物であり、さらに少なくとも 1 つの、20 より大きい、より好ましくは 38 より大きく 84 未満、特に好ましくは 56 より大きく 80 未満の原子番号を有する原子を含む。使用される燐光発光化合物は、好ましくは、銅、モリブデン、タングステン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金またはユーロピウムを含む化合物であり、特にイリジウム、白金または銅を含む化合物、である。

10

【0096】

本発明の意味において、全ての発光性のイリジウム、白金または銅錯体は、燐光化合物とみなされる。

【0097】

上述の燐光発光化合物例は、WO2000/70655、WO2001/41512、WO2002/02714、WO2002/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、WO2005/033244、WO2005/019373 および US2005/0258742 に開示される。通常、燐光 OLED の従来技術で使用されるように、また有機エレクトロルミネッセンス素子の分野における当業者に知られるように、あらゆる燐光錯体は、本発明による素子における使用に適している。当業者であれば、発明的な工夫無しに、OLED における発明による化合物と組み合わせて、さらなる燐光錯体を使用することもできるであろう。

20

【0098】

好ましい蛍光発光体は、本発明による化合物以外に、アリールアミン類から選択される。本発明の意味において、アリールアミンは、窒素に直接結合する、3 つの置換もしくは非置換の、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を含む化合物を意味するものと解される。少なくとも 1 つの、これらの芳香族もしくはヘテロ芳香族環系は、好ましくは縮合環系であり、特に好ましくは 14 の芳香族環原子を有する。それらの好ましい例は、芳香族アントラセンアミン、芳香族アントラセンジアミン、芳香族ピレナミン、芳香族ピレンジアミン、芳香族クリセナミン、または芳香族クリセンジアミンである。芳香族アントラセンアミンは、1 つのジアリールアミノ基が、好ましくは 9 位で、アントラセン基に直接結合された化合物を意味するものと解される。芳香族アントラセンジアミンは、2 つのジアリールアミノ基が、好ましくは 9、10 位でアントラセン基に直接結合された化合物を意味するものと解される。芳香族の、ピレナミン、ピレンジアミン、クリセナミンおよびクリセンジアミンはそれと同様に定義され、ここでジアリールアミノ基は、好ましくは 1 位もしくは 1、6 位でピレンに結合される。さらに、好ましい発光体は、インデノフルオレンアミンまたはインデノフルオレンジアミン（例えば、WO2006/108497 または WO2006/122630 による）、ベンゾインデノフルオレンアミンまたはベンゾインデノフルオレンジアミン（例えば、WO2008/006449 による）、およびジベンゾインデノフルオレンアミンまたはジベンゾインデノフルオレンジアミン（例えば、WO2007/140847 による）、および WO2010/012328 に開示される縮合アリール基を含むインデノフルオレン誘導体である。WO2012/048780 および WO2013/185871 に開示されるピレンアリールアミンも同様に好ましい。WO2014/037077 に開示されるベンゾインデノフルオレンアミン、WO2014/106522 で開示されるベンゾフルオレンアミン、および WO2014/111269 に開示される拡張されたインデノフルオレンも、同様に好ましい。

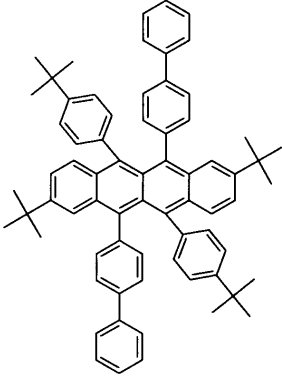
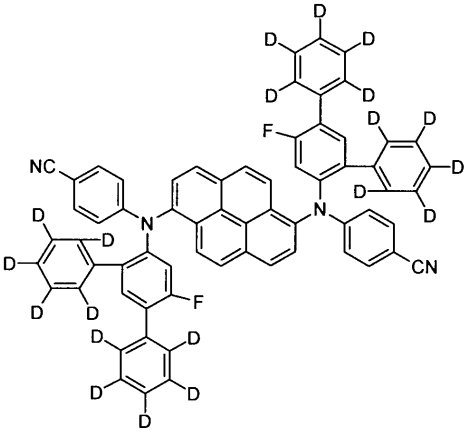
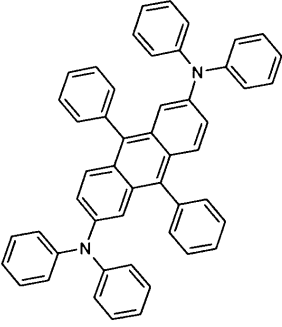
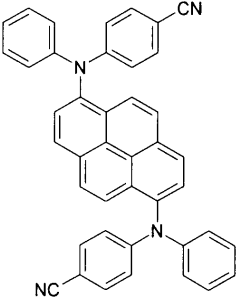
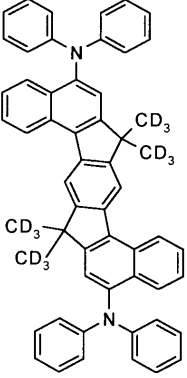
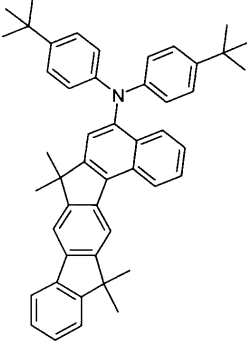
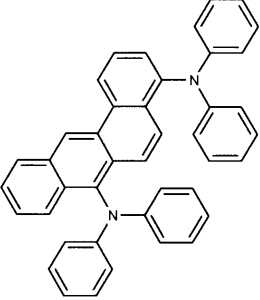
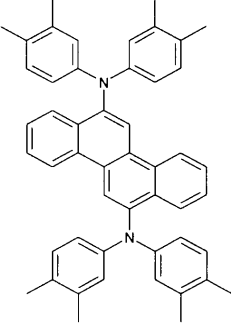
30

40

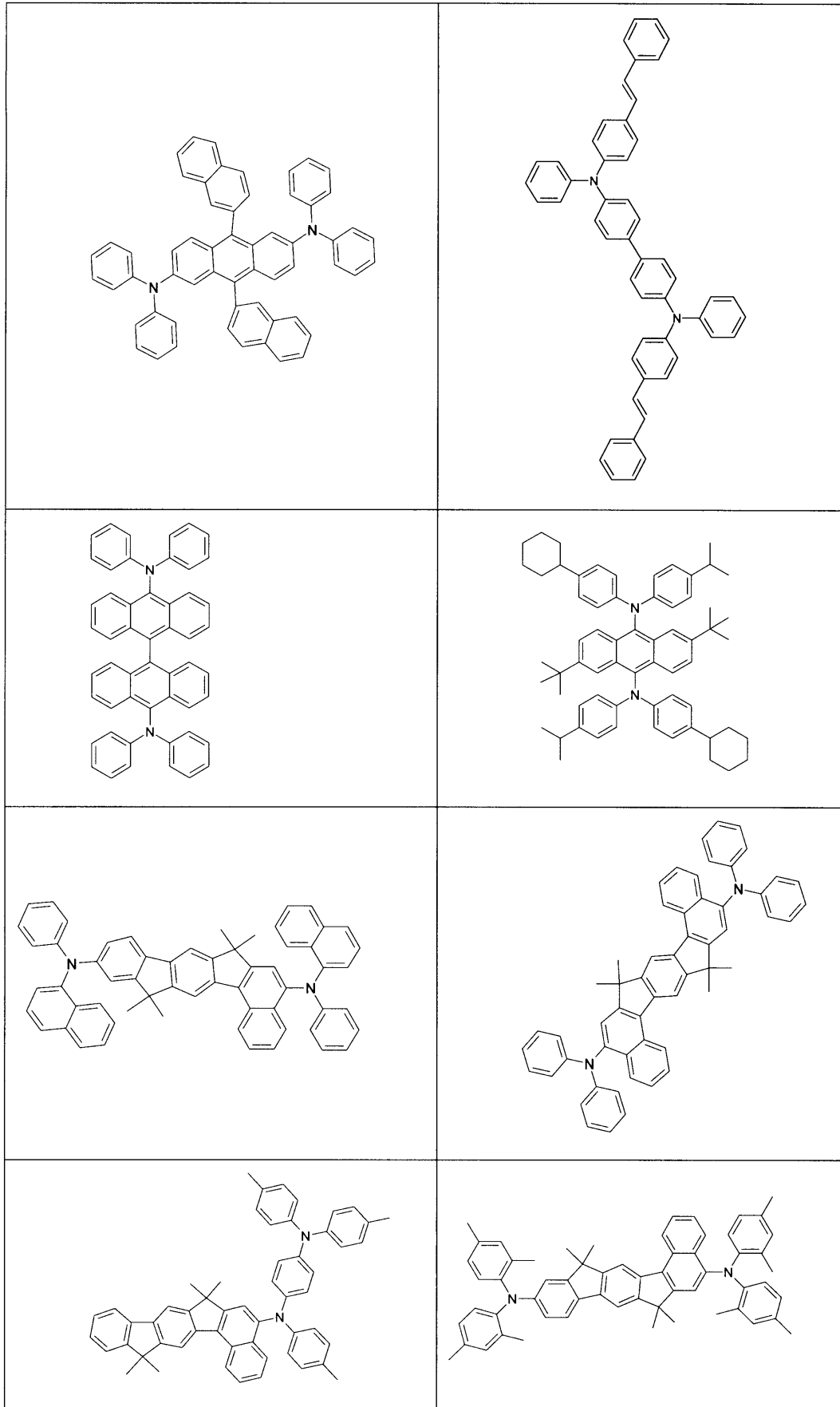
【0099】

本発明による化合物以外の、好ましい蛍光発光化合物は、以下の表に示される：

【化 1 8 - 1】

|   |  |    |
|---|--|----|
|    |    | 10 |
|   |   | 20 |
|  |  | 30 |
|  |  | 40 |

【化 1 8 - 2】



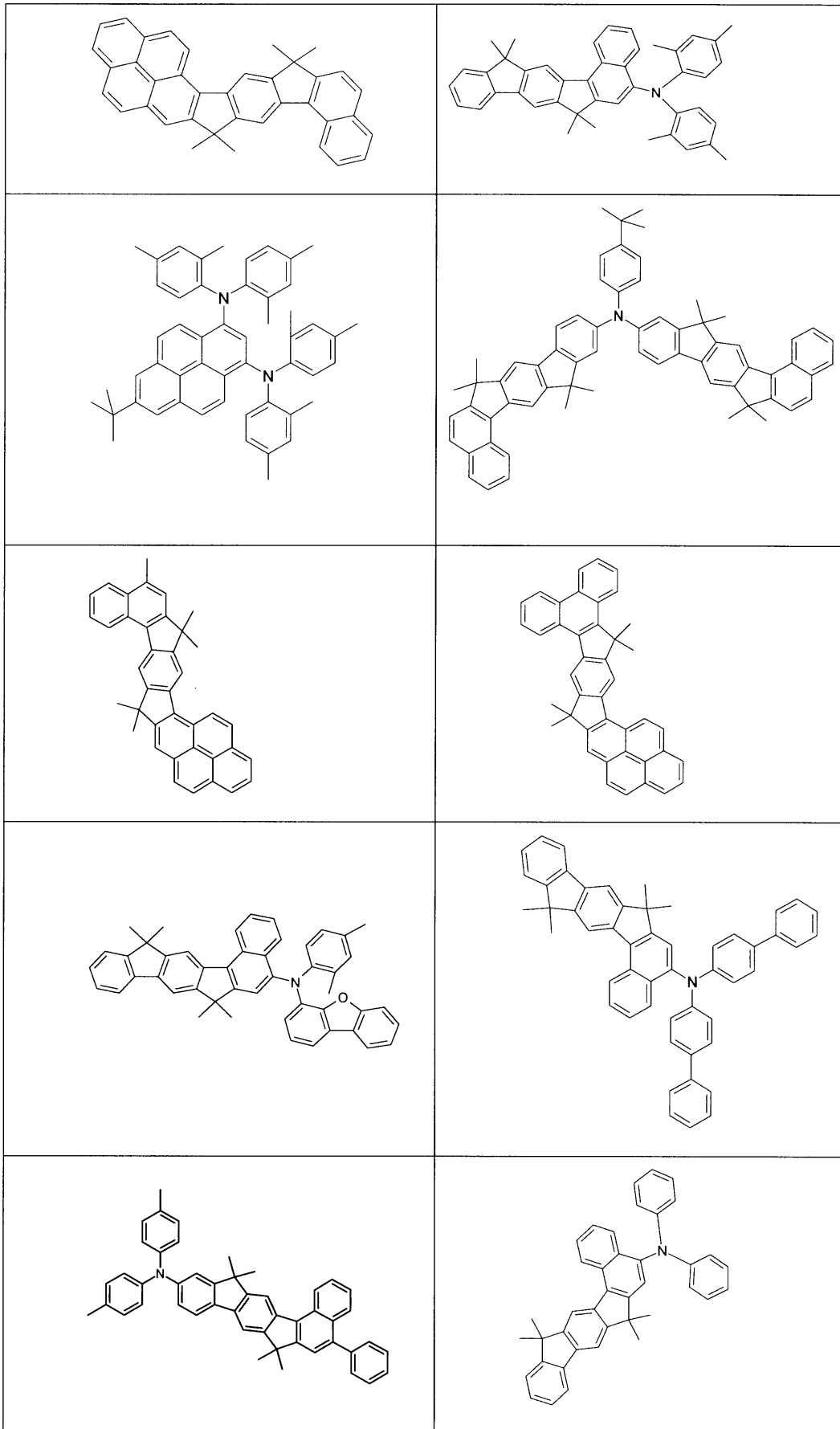
10

20

30

40

【化 1 8 - 3】



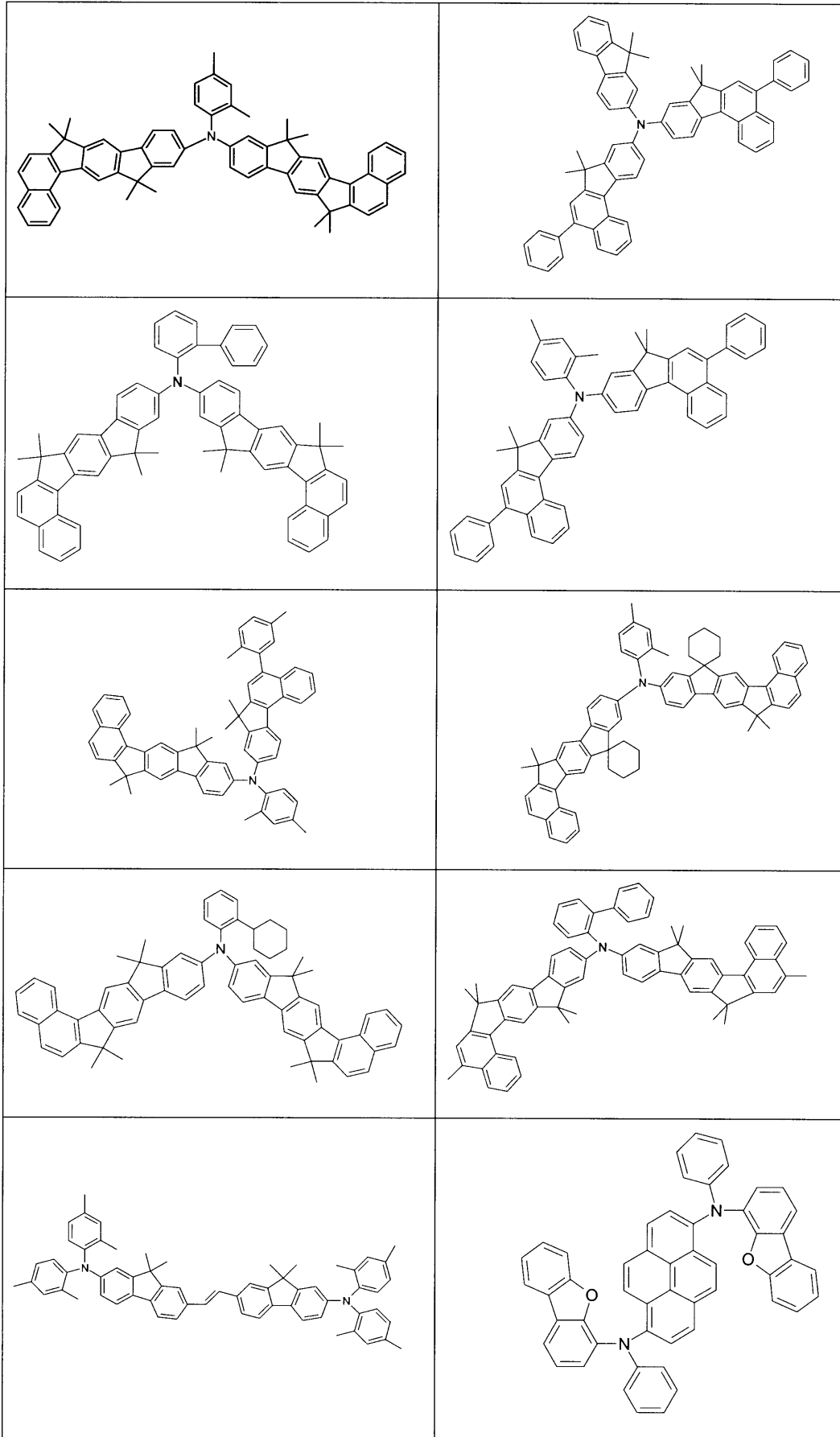
10

20

30

40

【化 1 8 - 4】



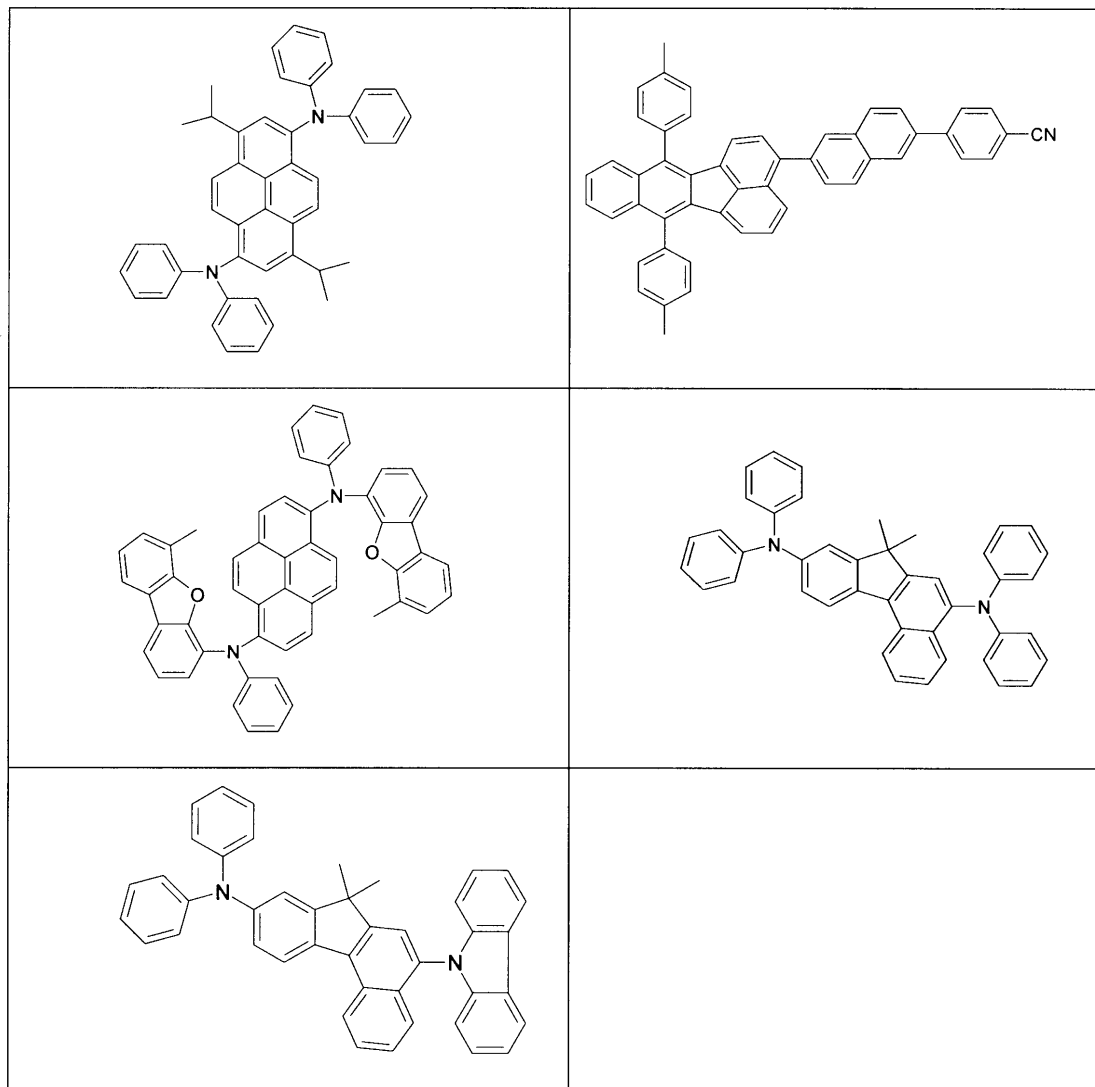
10

20

30

40

## 【化 18 - 5】



## 【0100】

燐光発光化合物のための好ましいマトリックス材料は、アリールアミン、特にトリアリールアミン（例えばUS 2005/0069729による）、カルバゾール誘導体（例えば、CBP、N,N-ビスカルバゾリルピフェニル）またはWO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527またはWO 2008/086851による化合物、架橋カルバゾール誘導体（例えば、WO 2011/088877およびWO 2011/128017による）、インデノカルバゾール誘導体（例えば、WO 2010/136109およびWO 2011/000455による）、アザカルバゾール誘導体（例えば、EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160による）、インドロカルバゾール誘導体（例えば、WO 2007/063754またはWO 2008/056746による）、ケトン（例えば、WO 2004/093207またはWO 2010/006680による）、ホスフィンオキシド、スルホキシド、およびスルホン（例えば、WO 2005/003253による）、オリゴフェニレン、バイポーラマトリックス材料（例えば、WO 2007/137725による）、シラン（例えば、WO 2005/111172による）、アザポロールまたはボロン酸エステル（例えば、WO 2006/117052による）、トリアジン誘導体（例えば、WO 2010/015306、WO 2007/063754

40

50



またはWO2008/056746による)、垂鉛錯体(例えば、EP652273またはWO2009/062578による)、アルミニウム錯体(例えば、BA1q)、ジアザシロールおよびテトラアザシロール誘導体(例えば、WO2010/054729による)、ならびにジアザホスホール誘導体(例えば、WO2010/054730による)である。

#### 【0101】

蛍光発光化合物と組み合わせて使用される好ましいマトリックス材料は、式(I)の化合物以外に、オリゴアリーレン類(例えば、EP676461による2,2',7,7'-テトラフェニルスピロピフルオレン、またはジナフチルアントラセン)、特に縮合芳香族基を含むオリゴアリーレン、オリゴアリーレンビニレン(例えば、EP676461によるDPVB*i*またはスピロDPVB*i*)、ポリポダル金属錯体(例えば、WO2004/081017による)、正孔伝導性化合物(例えば、WO2004/058911による)、電子伝導性化合物、特にケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド等(例えば、WO2005/084081およびWO2005/084082による)、アトロプ異性体(例えば、WO2006/048268による)、ボロン酸誘導体(例えば、WO2006/117052による)、またはベンゾアントラセン(例えば、WO2008/145239による)から選択される。特に好ましいマトリックス材料は、ナフタレン、アントラセン、ベンゾアントラセンおよび/またはピレンまたはこれらの化合物のアトロプ異性体を含んでなるオリゴアリーレン類、オリゴアリーレンビニレン、ケトン、ホスフィンオキシドおよびスルホキシドから選択される。さらに特に好ましいマトリックス材料は、アントラセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフェナントレンおよび/またはピレンまたはこれらの化合物のアトロプ異性体を含んでなるオリゴアリーレン類から選択される。本発明の意味において、オリゴアリーレンは、少なくとも3つのアリールまたはアリーレン基が互いに結合された化合物を意味するものと解される。

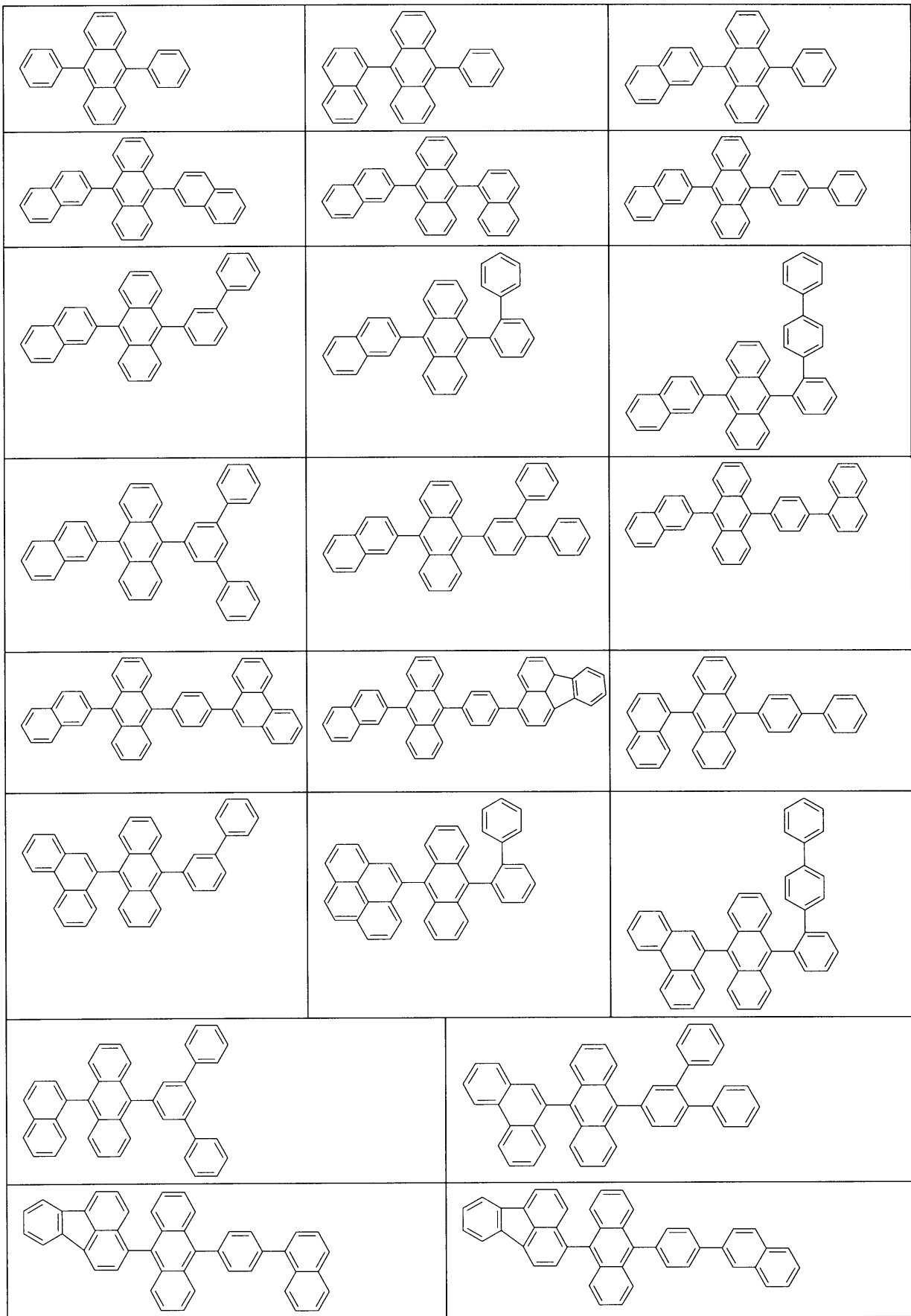
10

20

#### 【0102】

本発明による化合物以外の、蛍光発光化合物と組み合わせて使用されるための好ましいマトリックス材料は、以下の表に示される：

【化 19 - 1】



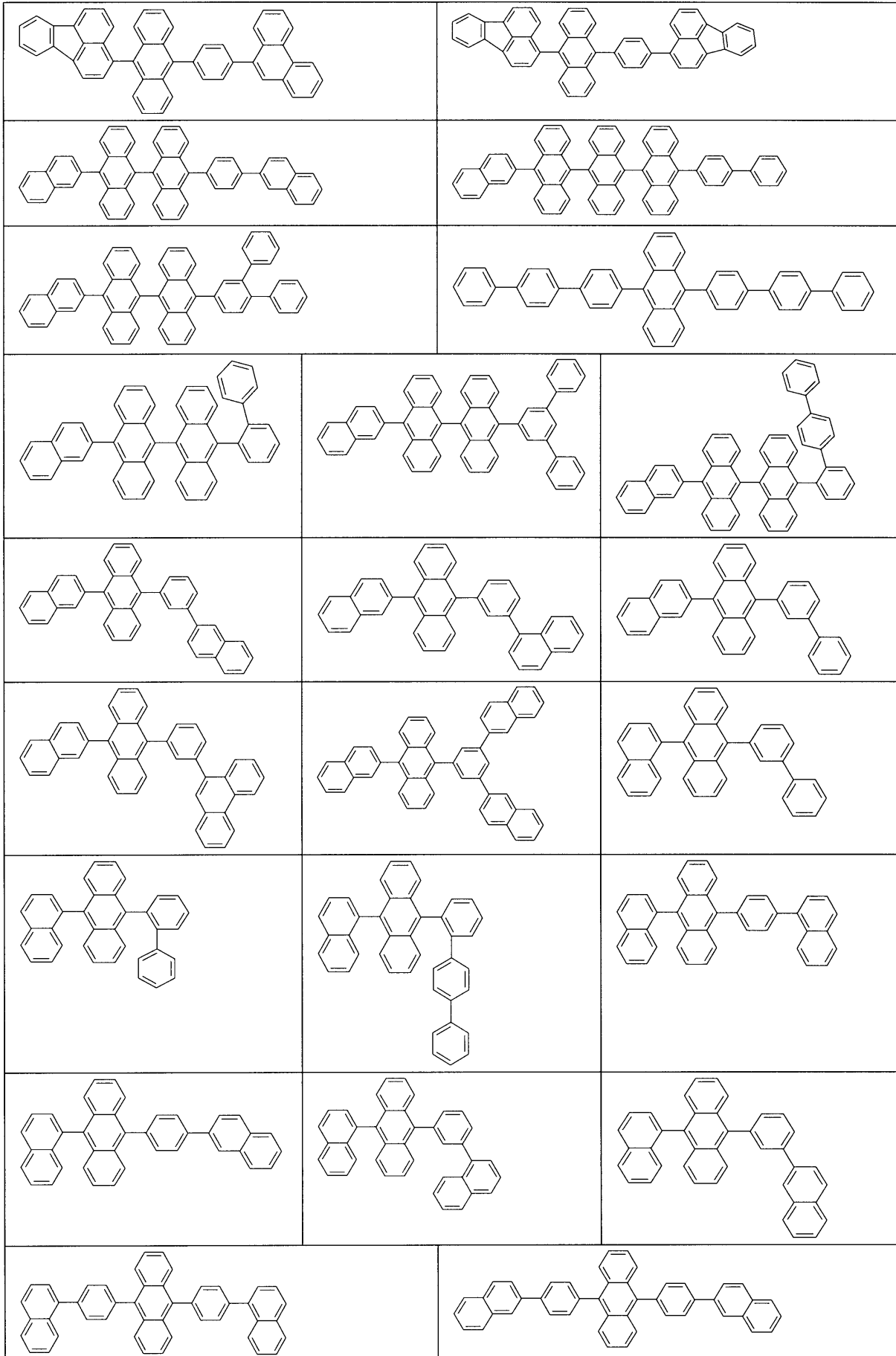
10

20

30

40

【化 19 - 2】



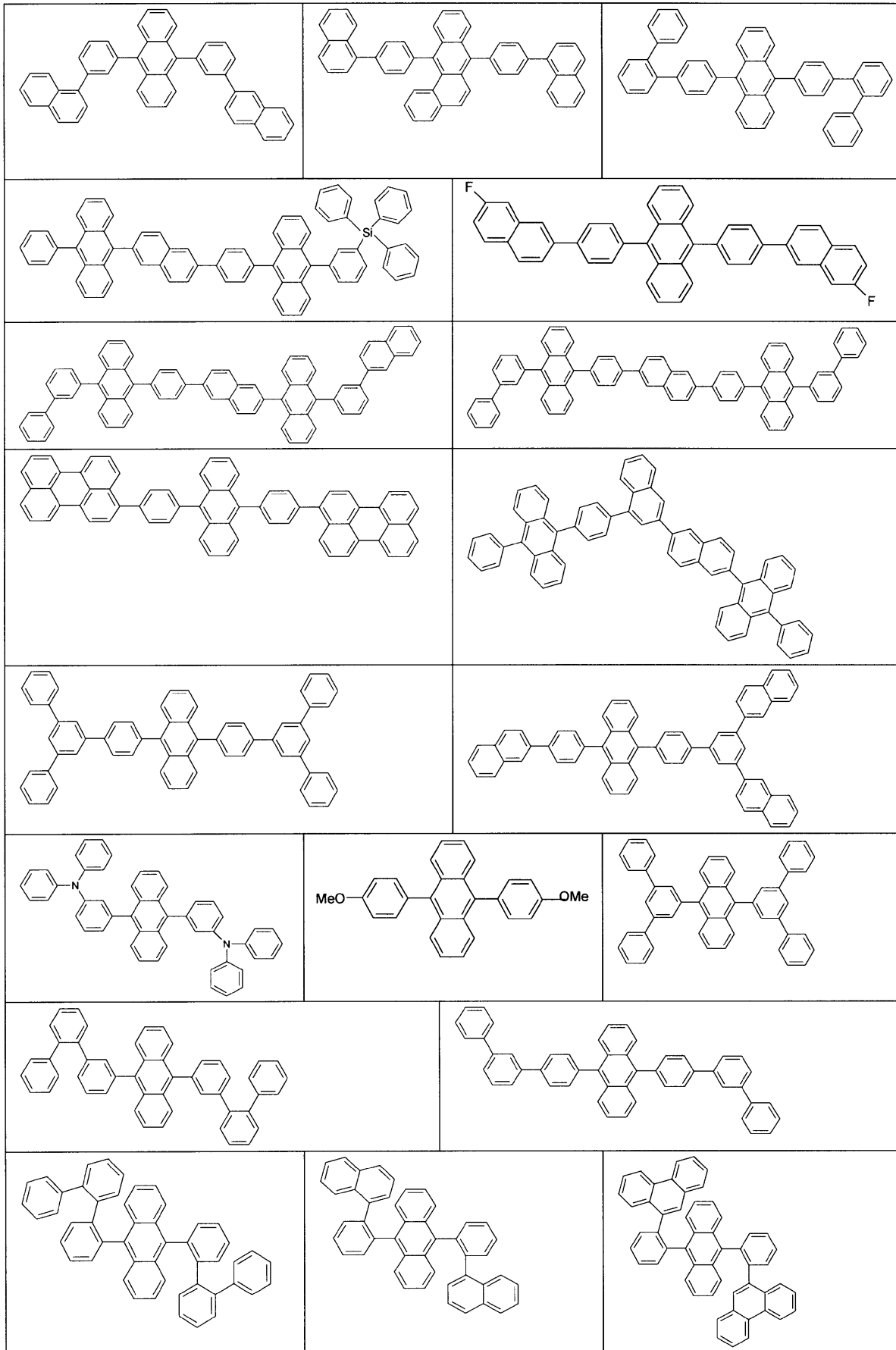
10

20

30

40

【化 19 - 3】



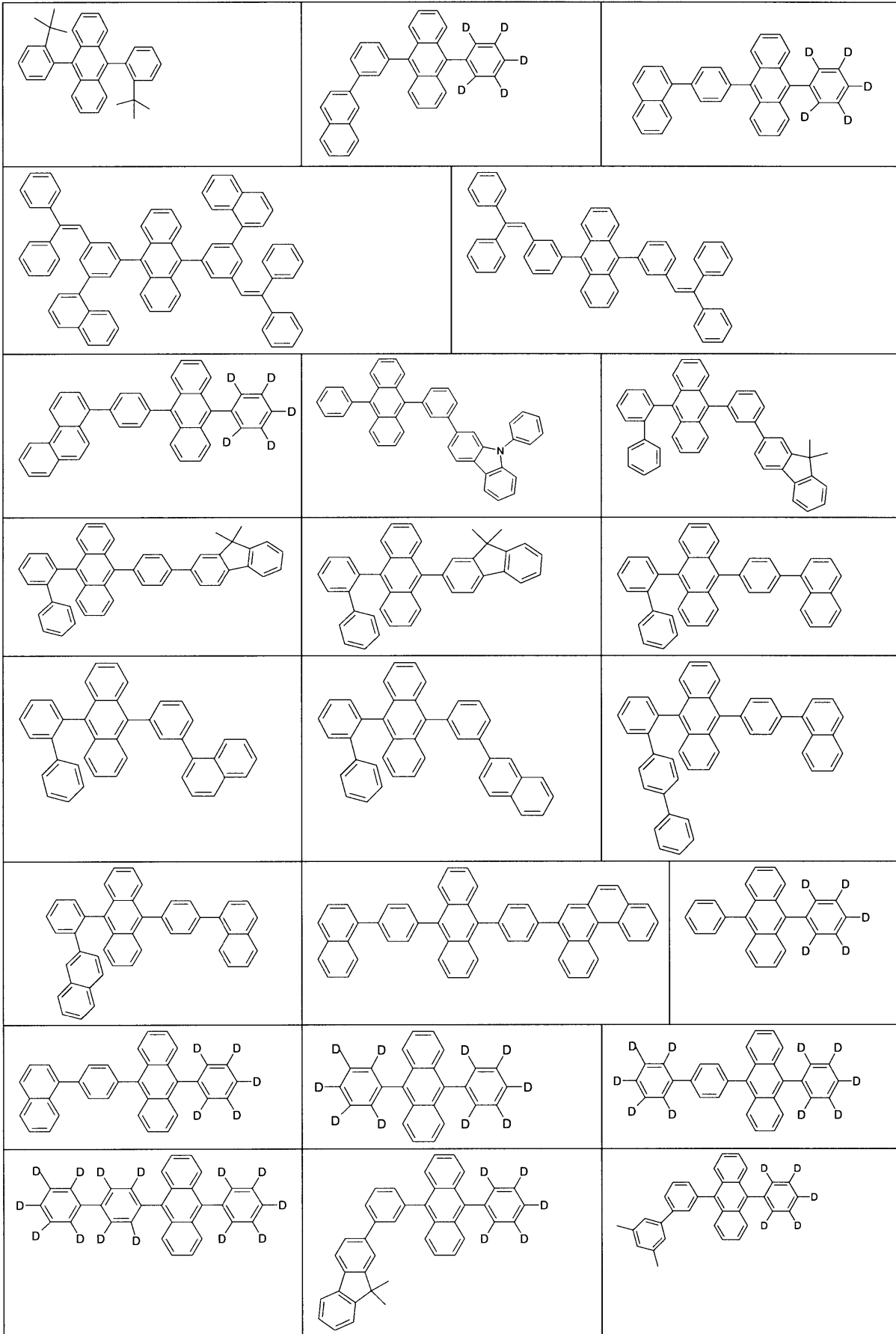
10

20

30

40

【化 19 - 4】



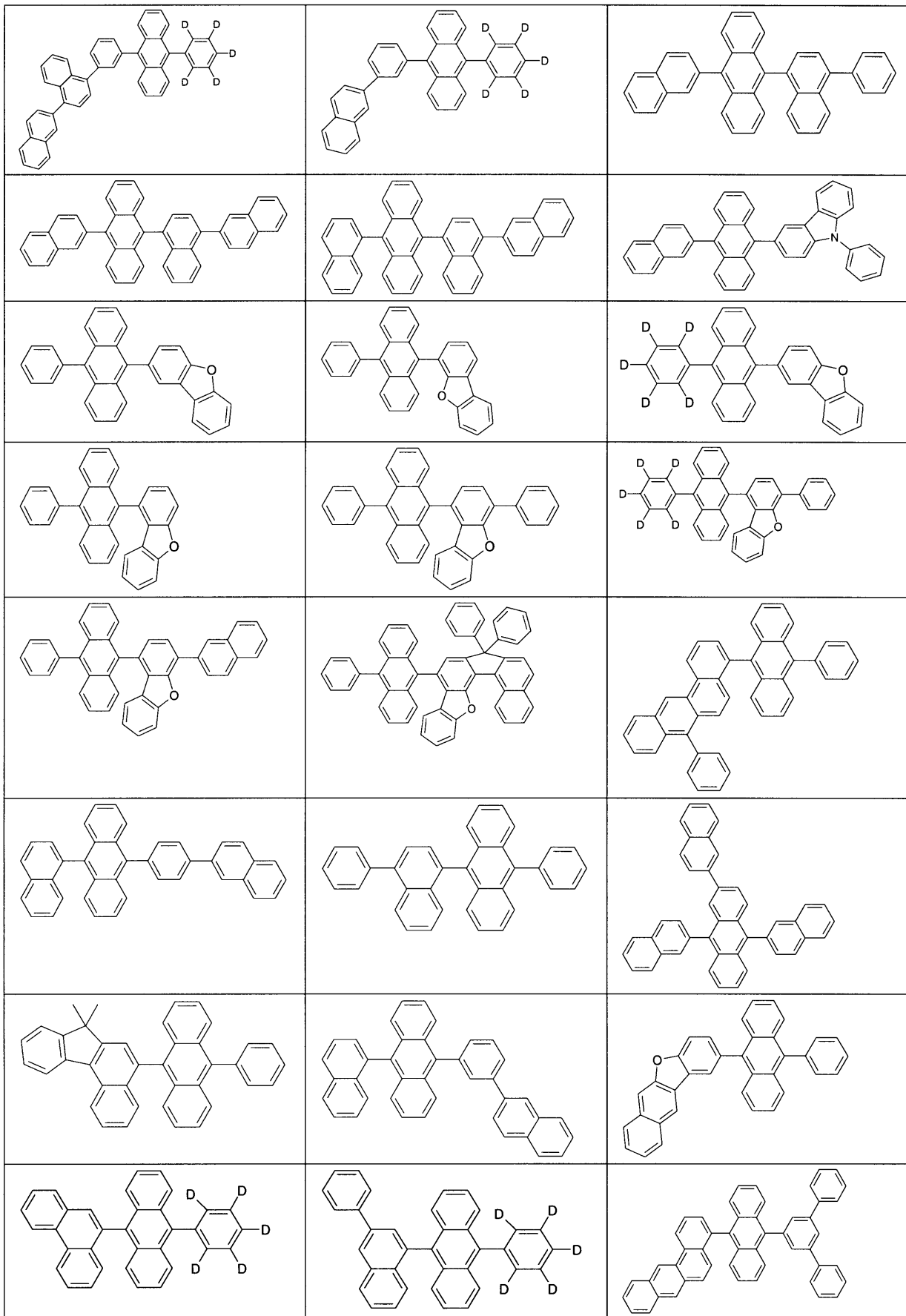
10

20

30

40

【化 19 - 5】



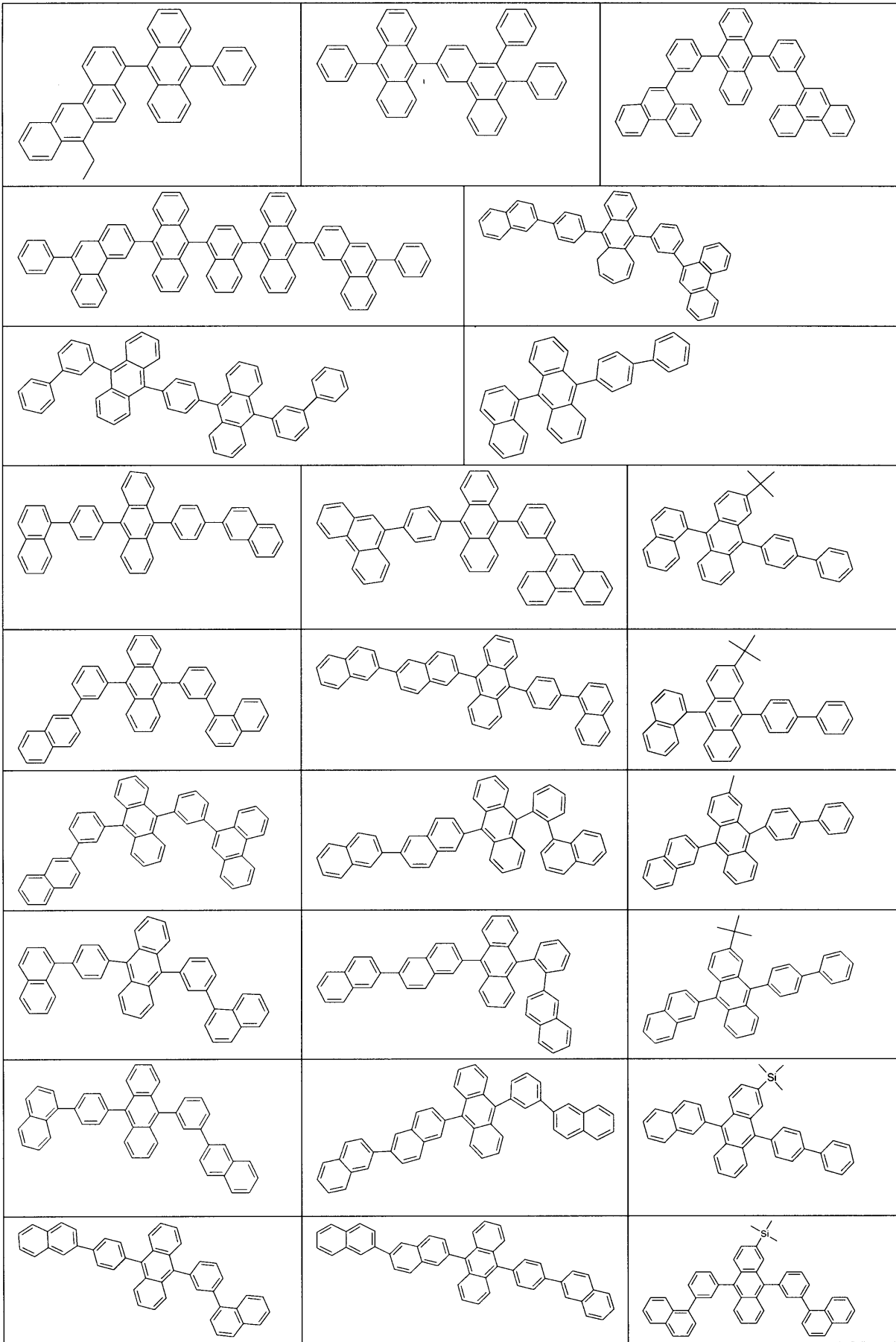
10

20

30

40

【化 19 - 6】



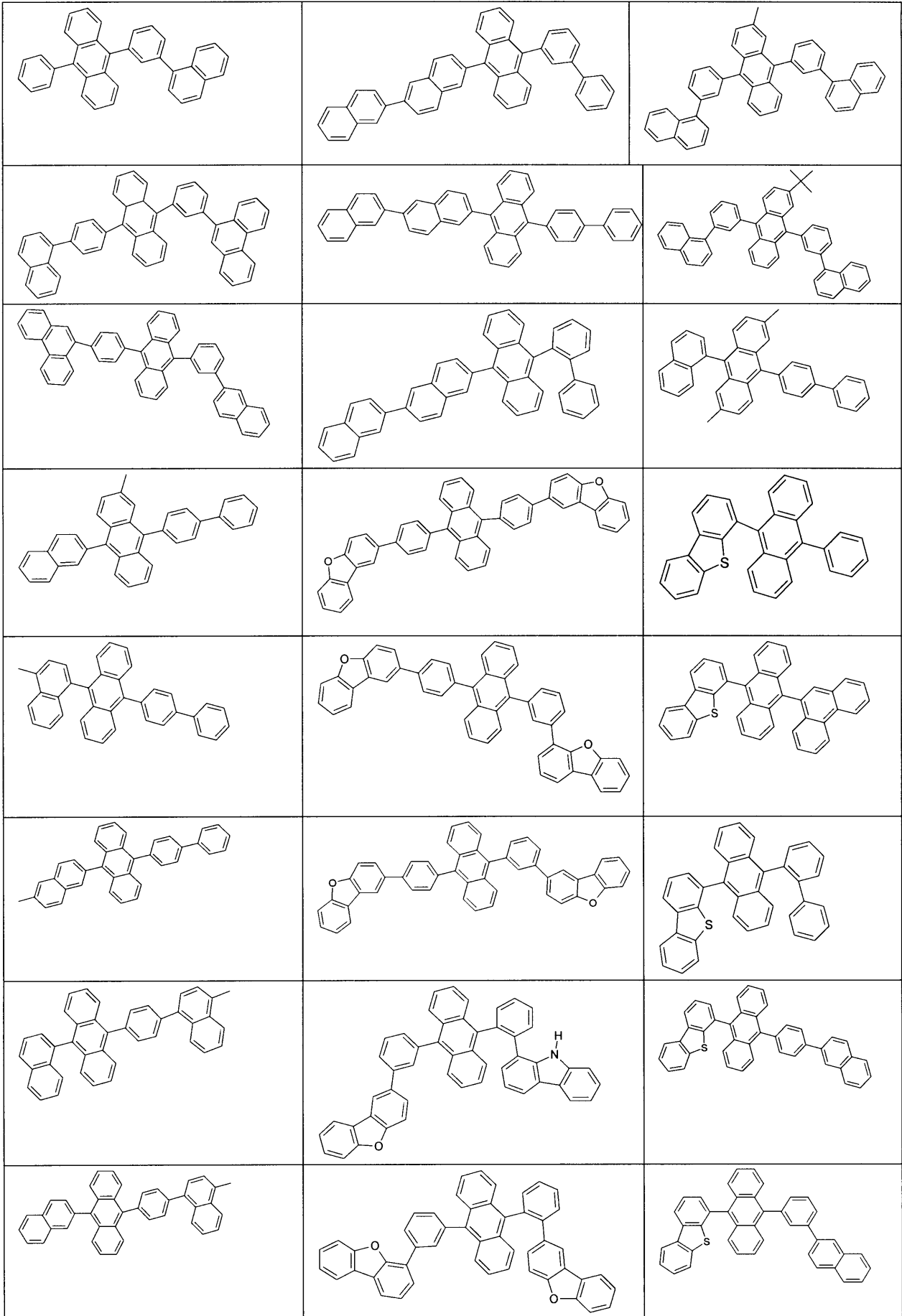
10

20

30

40

【化 19 - 7】



10

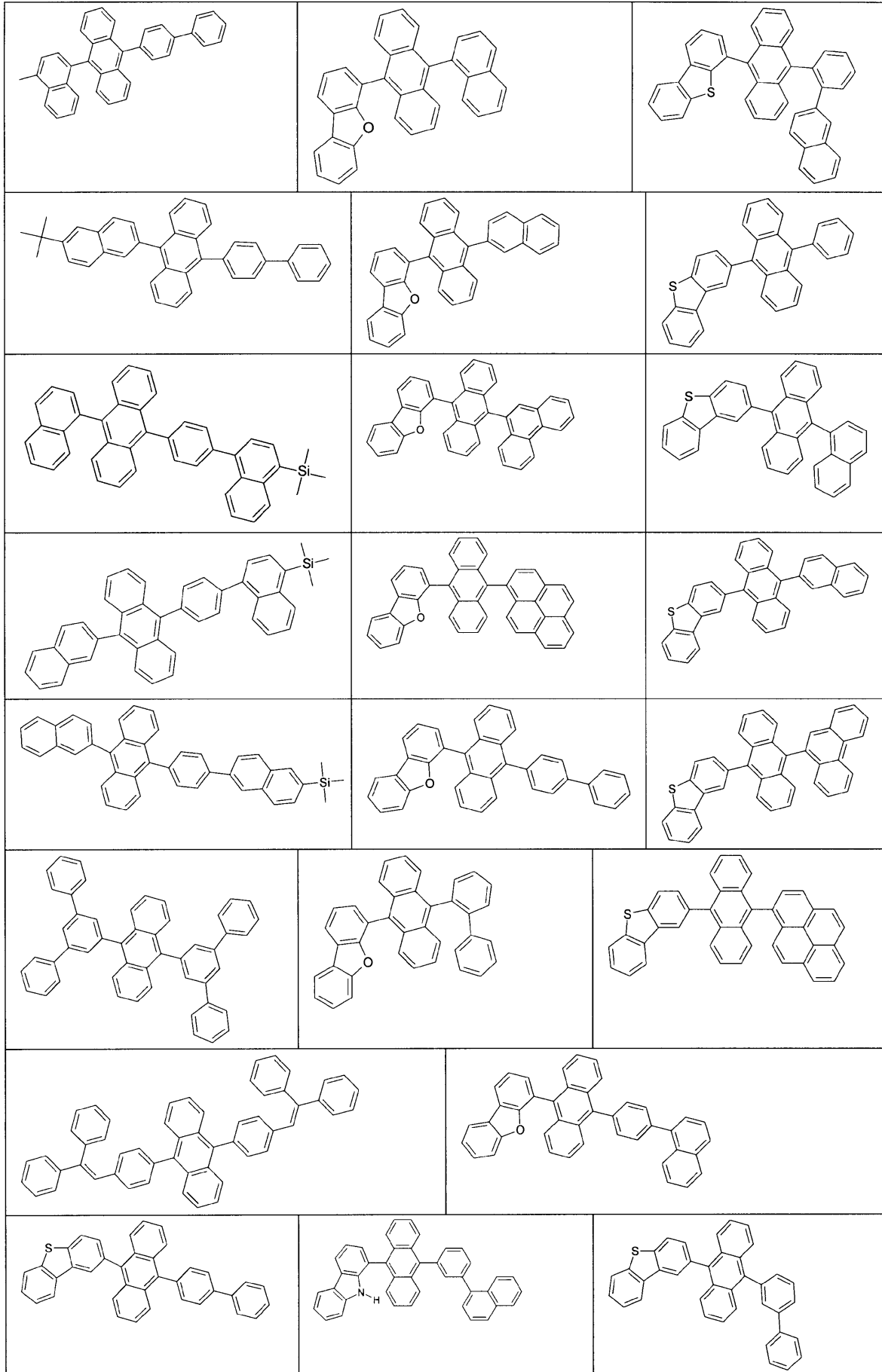
20

30

40



【化 19 - 8】



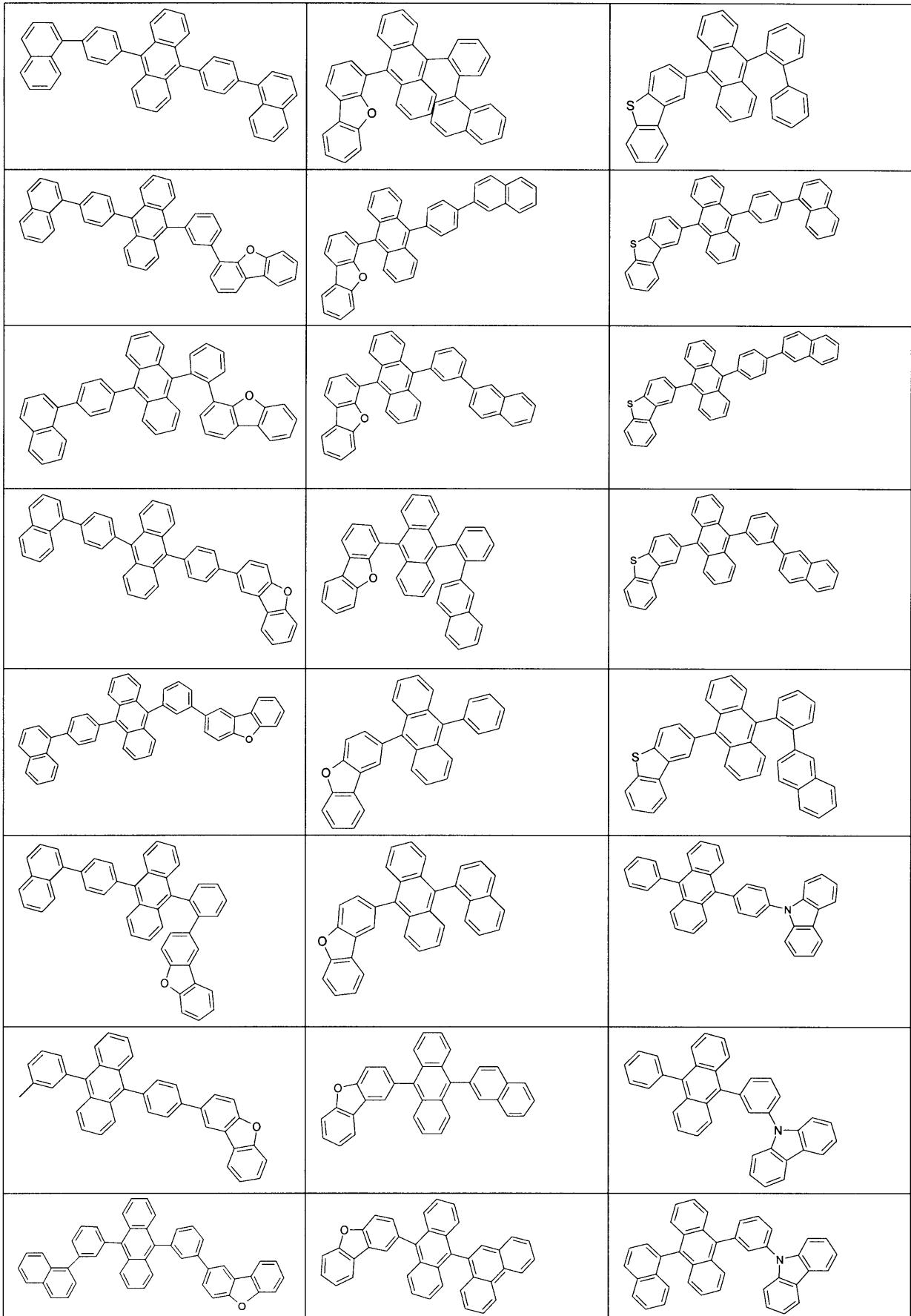
10

20

30

40

【化 19 - 9】



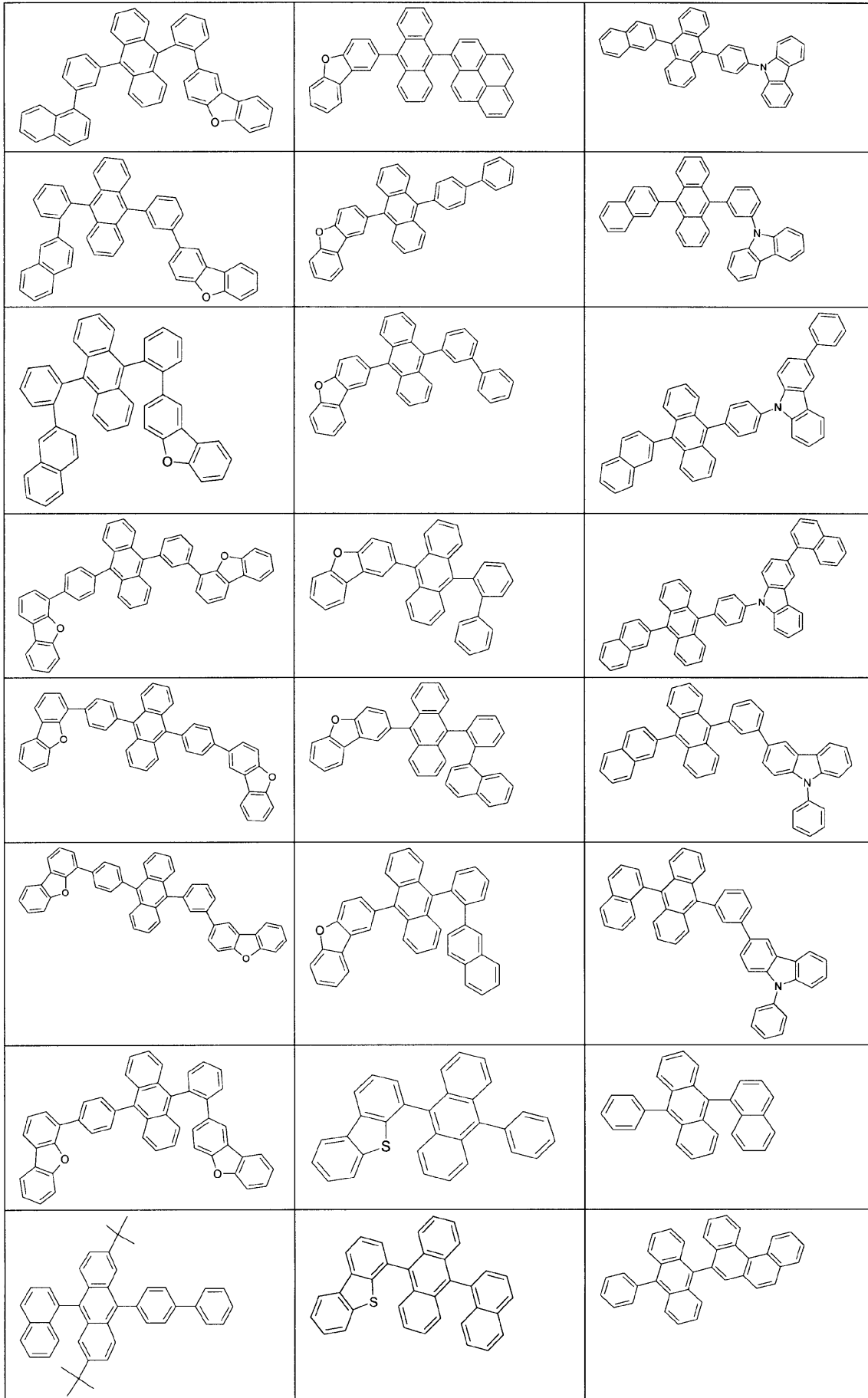
10

20

30

40

【化 19 - 10】



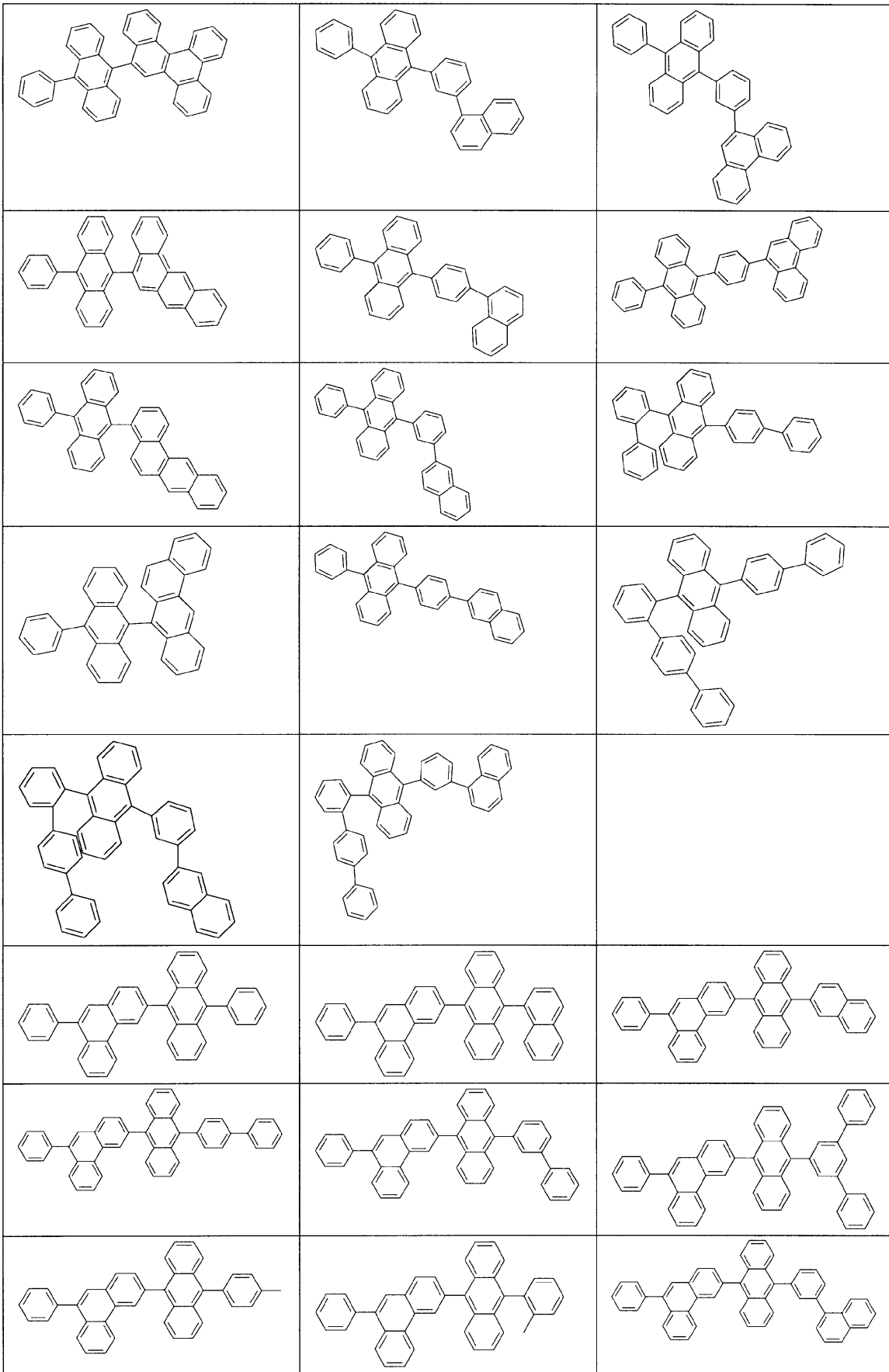
10

20

30

40

【化 19 - 11】



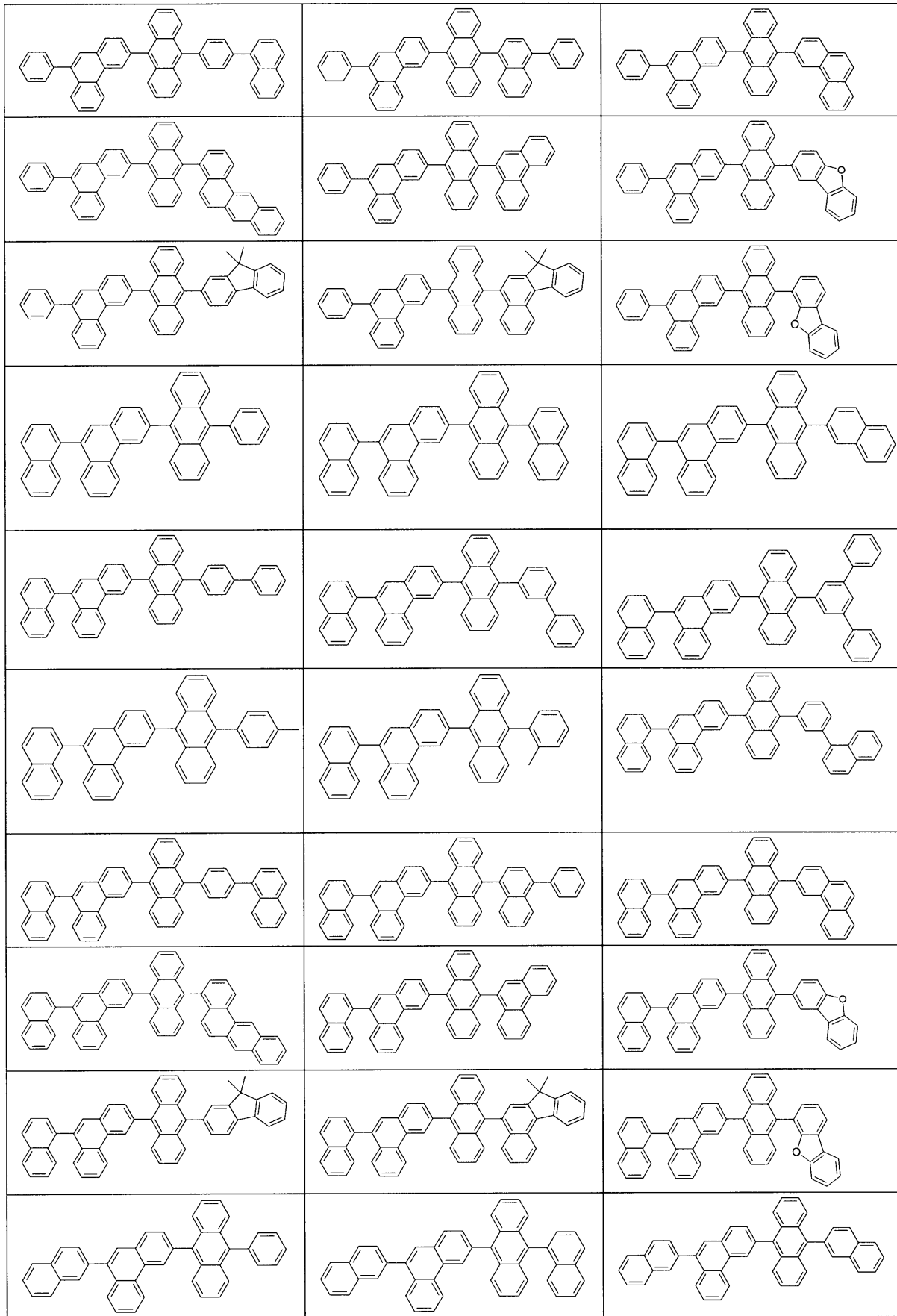
10

20

30

40

【化 1 9 - 1 2】



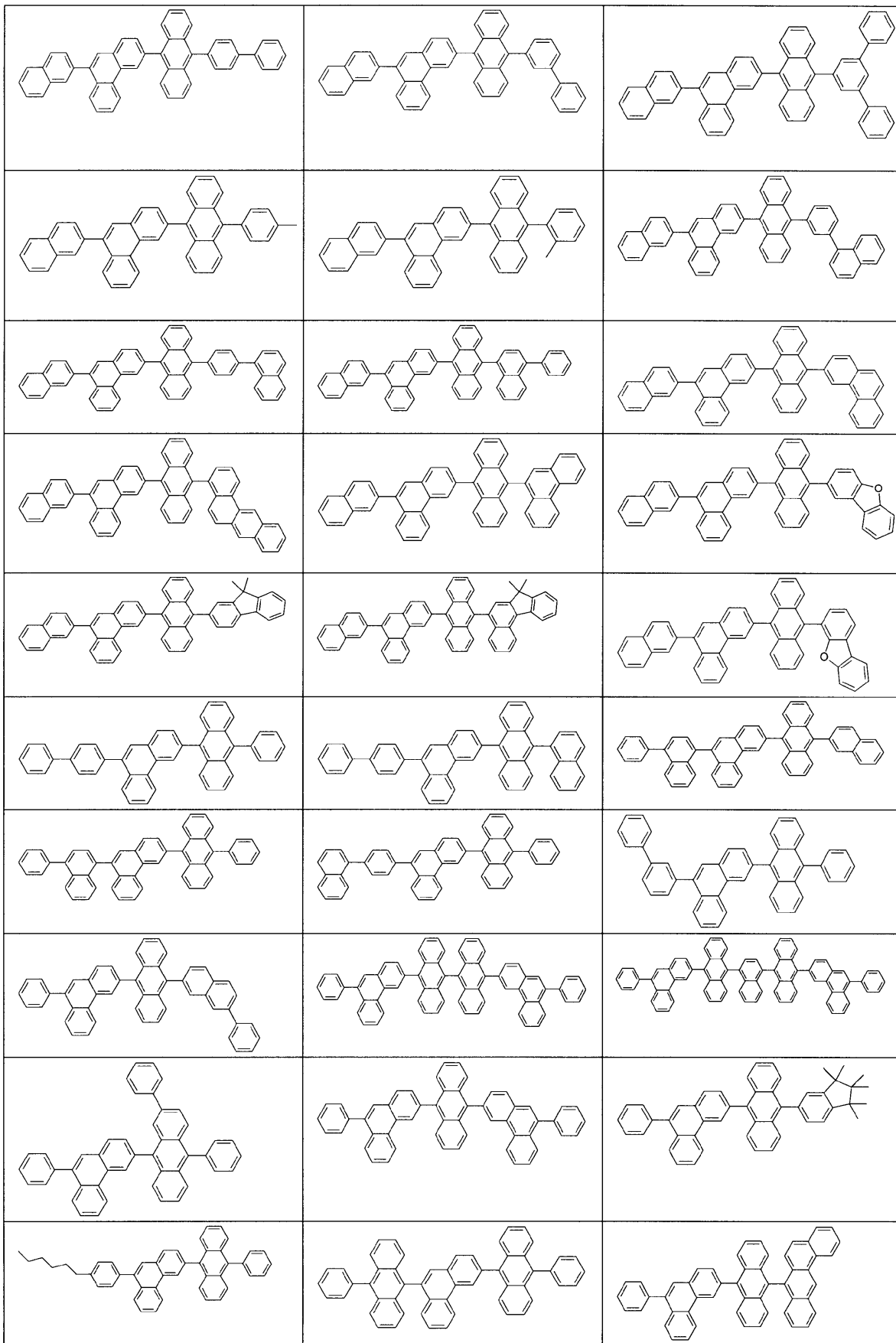
10

20

30

40

【化 19 - 13】



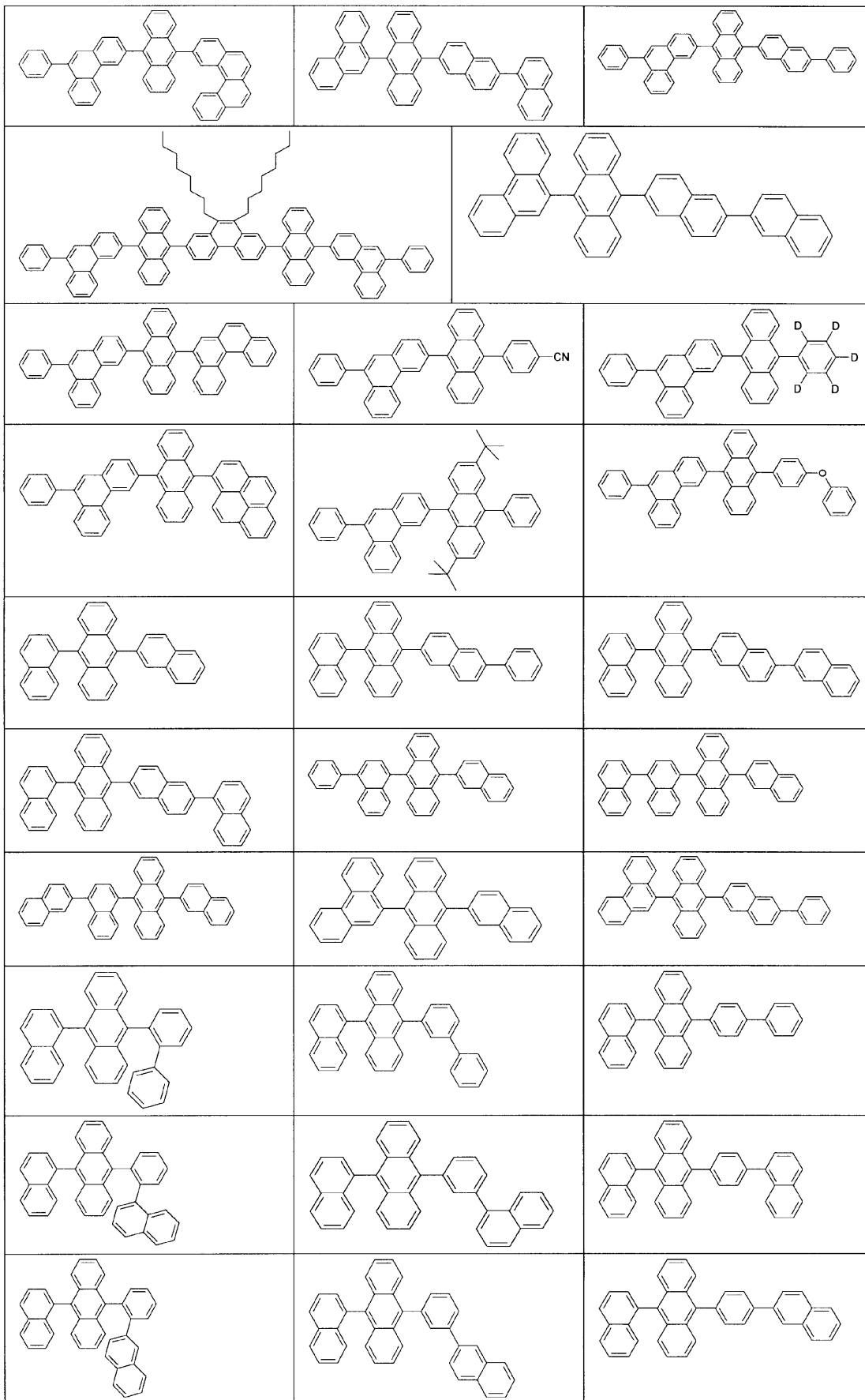
10

20

30

40

【化 1 9 - 1 4】



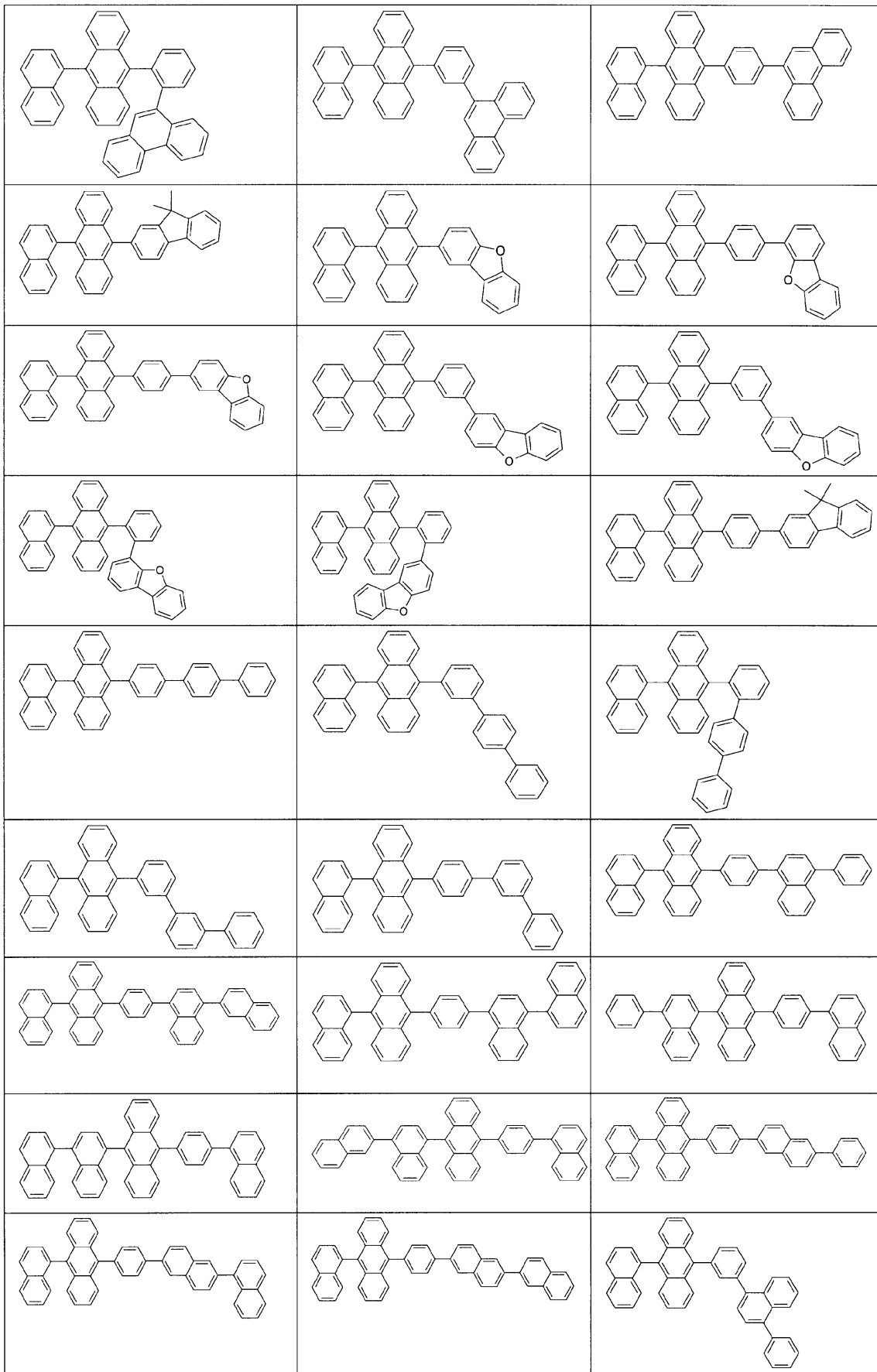
10

20

30

40

【化 19 - 15】



10

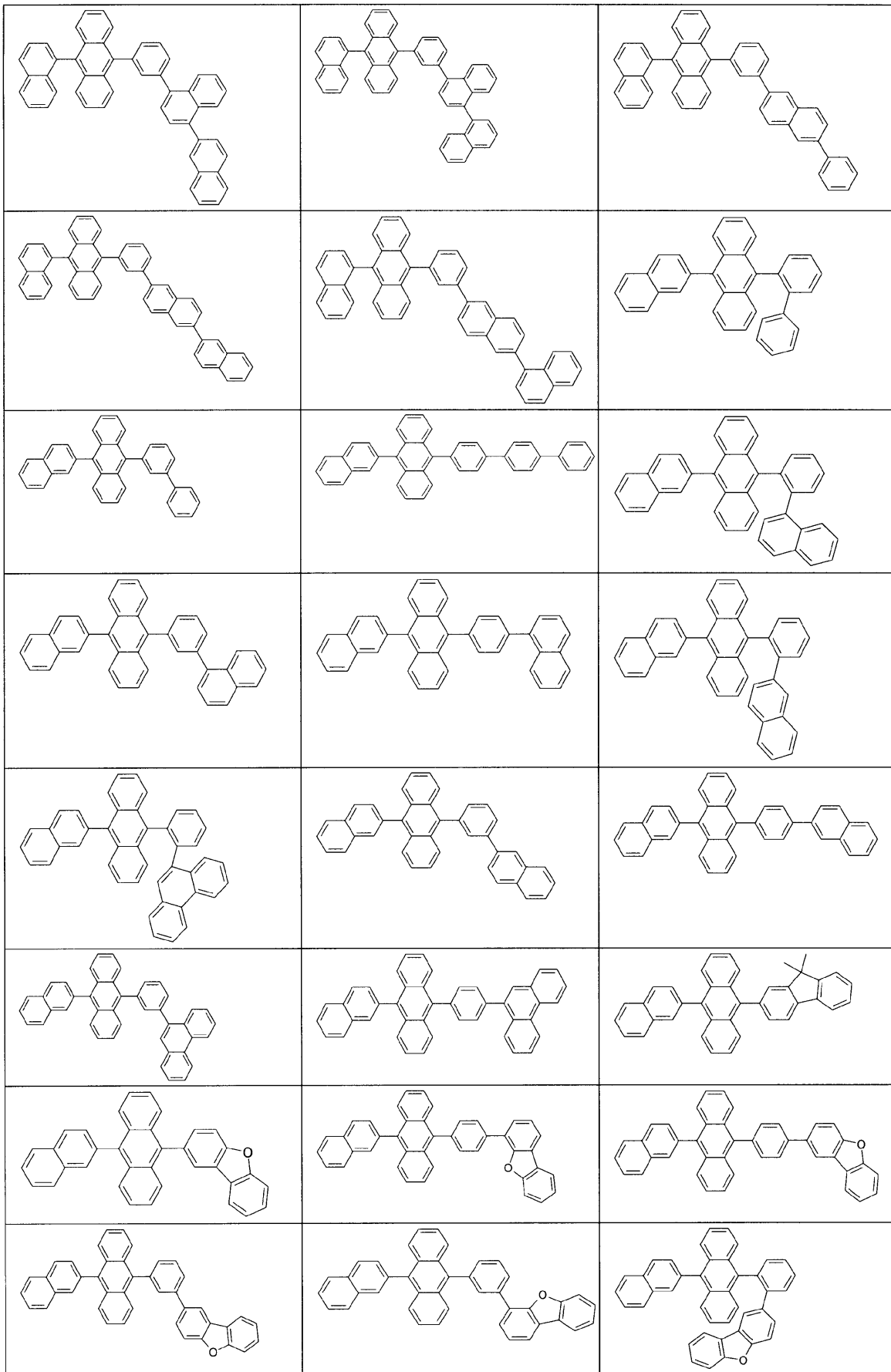
20

30

40



【化 19 - 16】



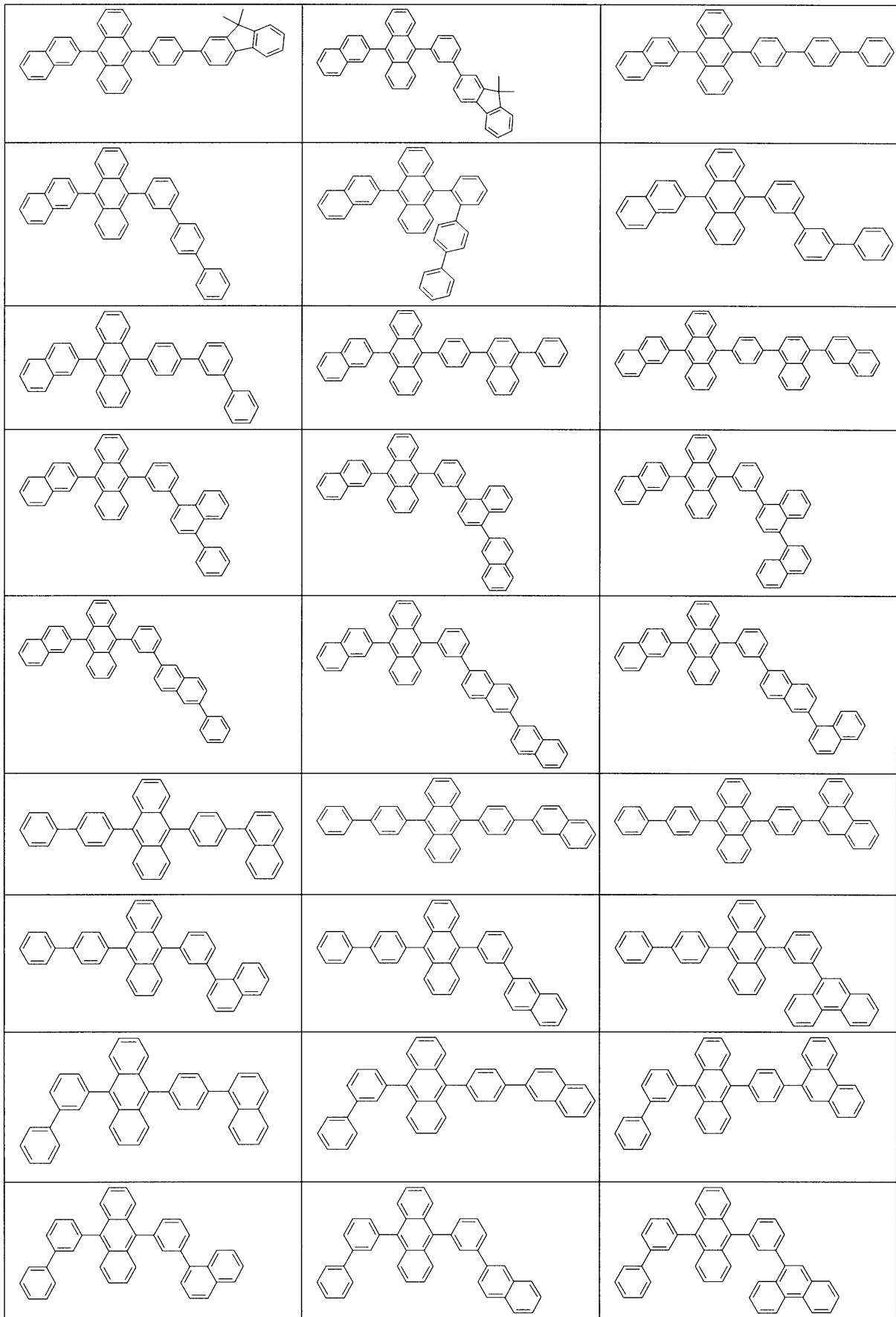
10

20

30

40

【化 19 - 17】



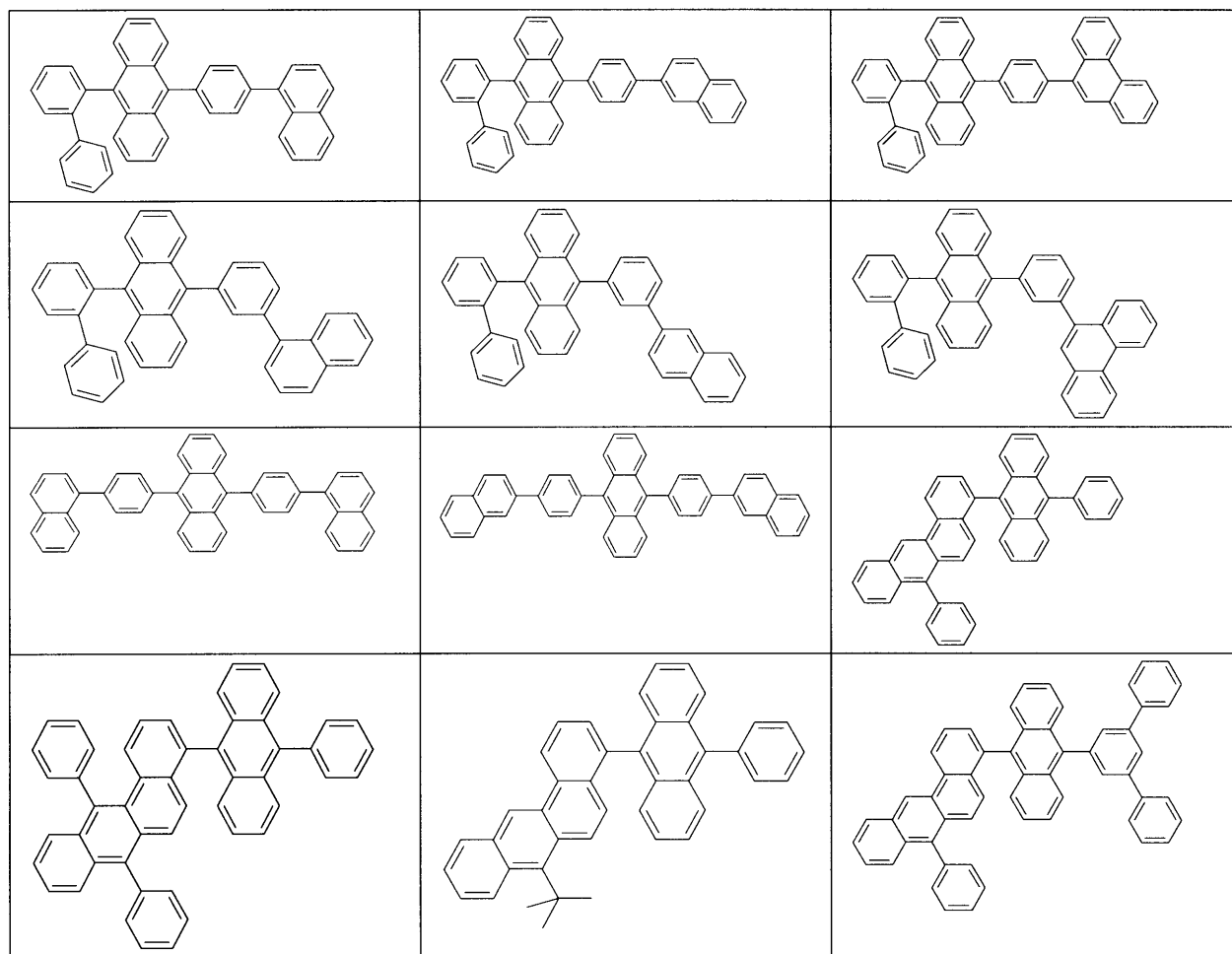
10

20

30

40

## 【化 19 - 18】



10

20

## 【0103】

本発明による化合物の他に、本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔注入もしくは正孔輸送層、電子ブロック層、または電子輸送層で使用されうる、適切な電荷輸送材料は、例えば、Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007、107(4)、953-1010で開示される化合物、または従来技術のこれらの層に使用される他の材料である。

30

## 【0104】

本発明によるエレクトロルミネッセンス素子における、正孔輸送、正孔注入、または電子ブロック層に使用されうる、式(1)の化合物以外の、好ましい正孔輸送材料の例としては、インデノフルオレンアミン誘導体(例えば、WO06/122630またはWO06/100896)、EP1661888に開示されるアミン誘導体、ヘキサアザトリフェニレン誘導体(例えば、WO01/049806による)、縮合芳香族環を有するアミン誘導体(例えば、US5,061,569)、WO95/09147に開示されるアミン誘導体、モノベンゾインデノフルオレンアミン(例えば、WO08/006449による)、ジベンゾインデノフルオレンアミン(例えば、WO07/140847による)、スピロピフルオレンアミン(例えば、WO2012/034627またはWO2013/120577による)、フルオレンアミン(例えば、WO2014/015937、WO2014/015938およびWO2014/015935による)、スピロベンゾピランアミン(例えば、WO2013/083216による)、およびジヒドロアクリジン誘導体(例えば、WO2012/150001による)である。

40

## 【0105】

有機エレクトロルミネッセンス素子のカソードは、好ましくは、低仕事関数である金属

50

、金属合金、またはさまざまな金属、例えば、アルカリ土類金属、アルカリ金属、典型金属またはランタノイド（例えばCa、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等）で構成される多層構造を含んでなる。また、適切なものは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、および銀で構成される合金である（例えば、マグネシウムおよび銀で構成される合金）。多層構造のケースでは、上述の金属に加えて、比較的仕事関数の高い金属（例えばAgまたはAl）、を使用することもでき、この場合金属の組み合わせは例えばCa/Ag、Mg/Ag、またはAg/Agが一般に使用される。金属カソードと有機半導体の間に、高誘電率を有する材料の薄い中間層を導入することも好ましい。この目的のための適切な材料の例としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属フッ化物、その他対応する酸化物もしくは炭酸化物（例えば、LiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等）が挙げられる。さらに、この目的に適切なものとして、キノリン酸リチウム（LiQ）が使用されうる。この層の厚さは、好ましくは0.5~5nmである。

10

20

30

40

50

**【0106】**

アノードは、好ましくは仕事関数の高い材料である。好ましくは、アノードは真空に対し4.5eVよりも大きい仕事関数を有する。一方で、高い酸化還元電位を有する金属はこの目的に合う。例えば、Ag、Pt、またはAuである。他方で、金属/金属酸化物電極（例えば、Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>）もまた好ましい。いくつかの用途において、少なくとも1つの電極は、透明または部分的に透明であるべきである。有機材料（有機太陽電池）の放射または発光（OLED、O-laser）を可能にするためである。ここで、好ましいアノード材料は、導電性の高い混合金属酸化物である。特に好ましくは、インジウムスズ酸化物（ITO）またはインジウム亜鉛酸化物（IZO）である。また、好ましいものとして、伝導性のドーパされた有機材料、特に導電性ドーパされたポリマー、が挙げられる。

**【0107】**

本発明による素子の寿命は、水および/または空気の下で短縮されてしまうため、素子は適切に（用途に応じて）構造化され、接点を提供され、最後に密封される。

**【0108】**

好ましい形態において、本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が昇華プロセスによって適用されることを特徴とする。この場合、材料は真空昇華ユニットで、10<sup>-5</sup>mba r未満、好ましくは10<sup>-6</sup>mba r未満の初期圧力で蒸着される。しかしながら、ここで、初期圧力をさらに低くする（例えば10<sup>-7</sup>mba r未満）ことも可能である。

**【0109】**

同様に好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層がOVPD（有機気相体積）方法またはキャリアガス昇華により適用されることを特徴とする。この場合、材料は、10<sup>-5</sup>mba r~1ba rの圧力が適用される。この方法の特別なケースが、OVJP（有機蒸気ジェット印刷）方法であり、その材料はノズルを介して直接適用され、そして構造化される（例えば、M.S.Arnoldら、Appl.Phys.Lett.2008、92、053301）。

**【0110】**

同様に好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が溶液、例えばスピンコーティング、任意の印刷プロセス（例えば、スクリーン印刷、フレキソ印刷、ノズル印刷、またはオフセット印刷）、より好ましくはLITI（光誘導熱画像化、熱転写印刷）またはインクジェット印刷、によって製造されることを特徴とする。

**【0111】**

本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子が、1以上の層を溶液から、かつ1以上の層を昇華によるプロセスによって、適用することによって製造されることがさらに好ましい。

**【0112】**

式(1)の化合物の良好な溶解性により、1以上の式(1)の化合物を含んでなる層が溶液から適用されることが好ましい。有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層であることが好ましい。

【0113】

本発明によれば、本発明による1以上の化合物を含んでなる電子素子は、ディスプレイや照明用途の光源、医療および/または美容用途(例えば、光療法)の光源で使用される。

【0114】

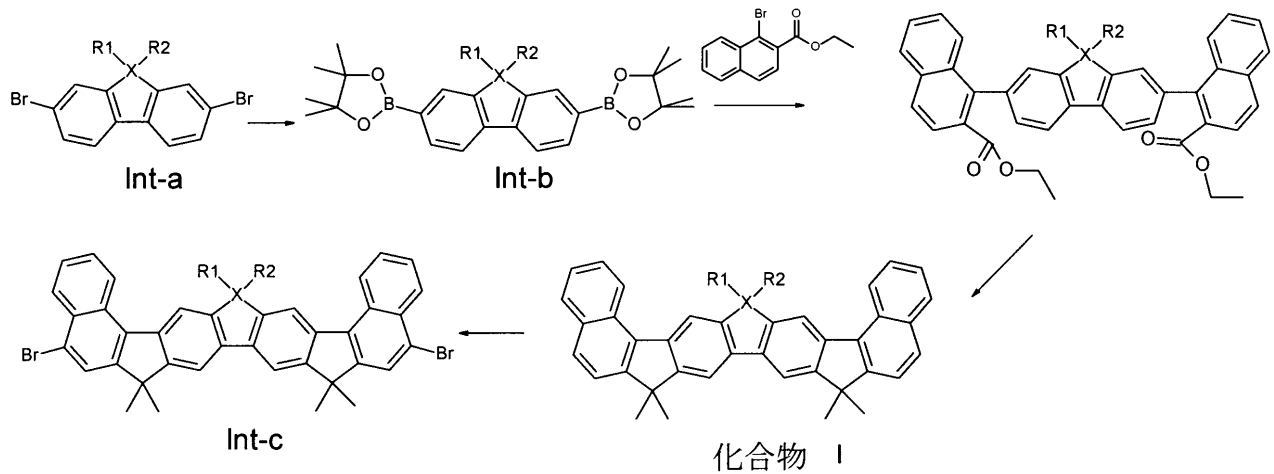
実施例

A) 合成例

A-1)

合成スキーム:

【化20】



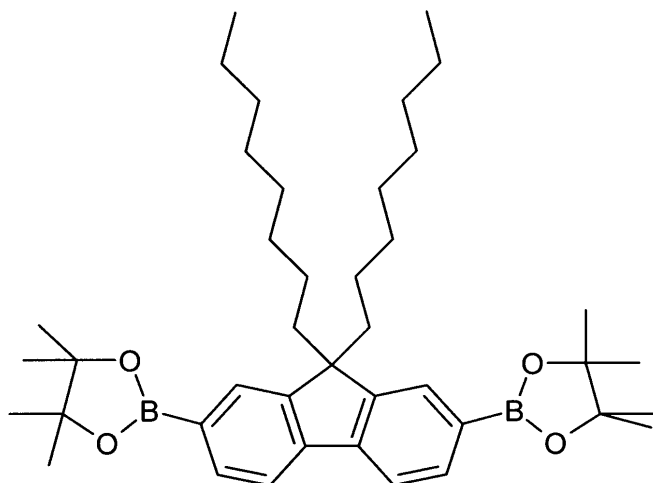
【化21】

|        |  |                            |
|--------|--|----------------------------|
| 化合物    |  | 合成/<br>収率                  |
| Int-a1 |  | 市販されている<br>CAS 198964-46-4 |

【0115】

化合物 Int - b

## 【化 2 2】



10

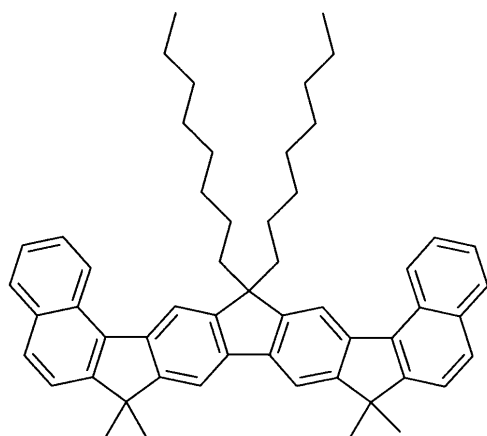
2,7-ジブromo-9,9-ジオクチル-9H-フルオレン(100g、0.17mol)、ビス(ピナコラト)-ジボラン(94.9g、0.37mol)および酢酸カリウム(50g、0.51mol)が、1.4Lのジオキサン中で懸濁される。溶液はアルゴンで満たされる。PdCl<sub>2</sub>(dppf)-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(4.2g、0.01mol)が加えられる。反応混合物は16時間還流され、そして室温に冷却された。酢酸エチルおよび水が加えられた。有機相は水で洗浄(3×500mL)された。有機相は水で減圧下で濃縮され、そして残留物はエタノールから再結晶化により精製された。収率：98g(90%)。純度>95%(NMR、CDCl<sub>3</sub>)。

20

## 【0116】

化合物 I

## 【化 2 3】



30

ステップ1：2,7-ビスピナコラト-9,9-ジオクチル-9H-フルオレン(94g、0.146mol)、1-ブromo-ナフタリン-2-エチルエステル(104g、0.37mmol)および炭酸ナトリウム(56g、0.5mol)が水/トルエン/ジオキサン(1:1:1、1.5L)に加えられた。溶液はアルゴンで満たされる。テトラキス(トリフェニルホスフィン)-パラジウム(0)(15.2g、0.01mol)が加えられ、そして反応混合物は6時間還流された。室温に冷却後、トルエン(500mL)が加えられ、有機相は水で洗浄(3×500mL)され、そして減圧下で濃縮された。残留物はエタノールから再結晶化により精製された。収率：115g(0.145mol; 99%)。純度>95%(NMR、CDCl<sub>3</sub>)

40

## 【0117】

ステップ2：1LのTHFで希釈された115g(0.145mol)の中間体(ステップ1)が145g(0.60mol)塩化セリウム(III)および500mlのTH

50

Fに加えられ、そして混合物は30分間撹拌され、そして0℃に冷却された。390 mL (1.17 mol)の塩化メチルマグネシウム (THF中に3 M)が0℃で反応混合物に滴下された。反応混合物は室温に温められていてもよい。16時間後、800 mLの飽和塩化アンモニウム水溶液が0℃で加えられた。酢酸エチル (2 x 500 mL)が加えられ、混合された有機相は水で洗浄 (2 x 500 mL)され、減圧下で濃縮された。残留物はエタノールから再結晶化により精製された。収率：103 g (0.146 mol、93%)。

【0118】

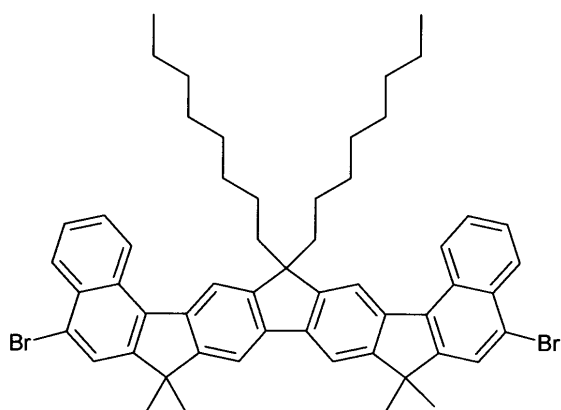
ステップ3：103 g (0.14 mol)の中間体 (ステップ2)が1.5 Lのトルエンに溶解され、275 gのアンバーリスト15が加えられた。反応混合物は、ディーンスターク装置を用いて16時間還流された。室温に冷却後、アンバーリストはろ過により除去され、有機相は水で減圧下で濃縮された。残留物はエタノールまたはヘプタン/トルエンから数回再結晶化によって除去された。収率：73 g (0.101 mol ; 75%)。

10

【0119】

化合物 Int - c

【化24】



20

Ia (73 g、101 mmol)が1 LのDCMに溶解され、-10℃に冷却された。500 mLのDCM中のBr<sub>2</sub> (33.1 g、207 mmol)が滴下された。反応混合物は0℃で一時間撹拌され、そして室温にもどされてもよかった。16時間後、20 mLの含水、飽和チオ硫酸ナトリウム溶液が加えられ、混合物は15分間撹拌された。水 (1 L)が加えられ、有機相は水で洗浄 (3 x 500 mL)され、混合された有機相は還流下で濃縮された。残留物はエタノールまたはヘプタン/トルエンから数回再結晶化によって精製された。収率：66.4 g (75 mmol ; 74%)。

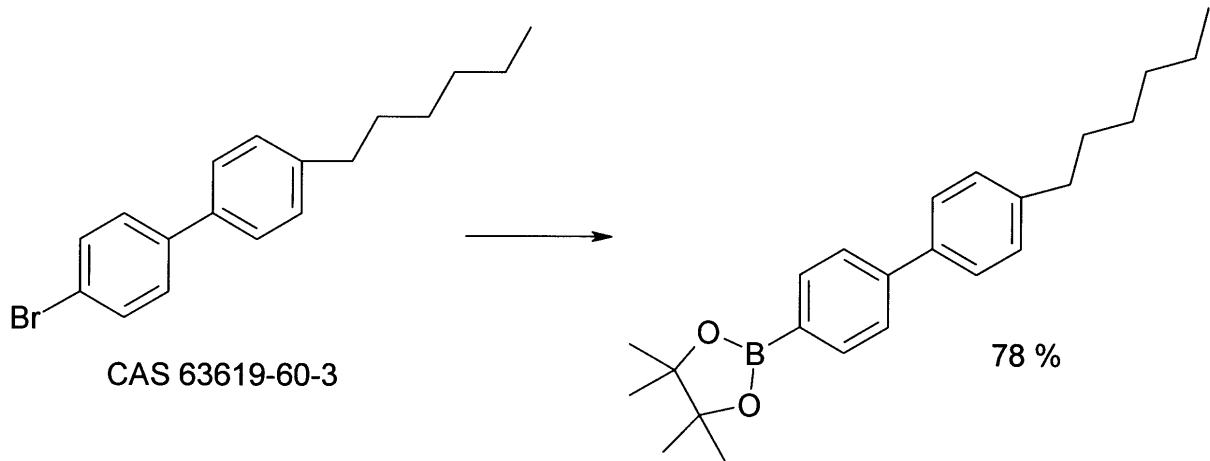
30

【0120】

化合物Bの合成

化合物BはInt - Bと同様に合成される：

## 【化25】

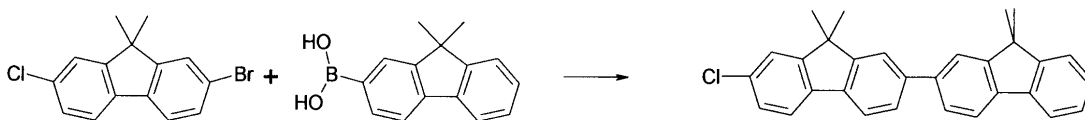


10

## 【0121】

化合物C1の合成

## 【化26】



20

30 g (97.5 mmol) の 2 - ブロモ - 7 - クロロ - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン ( 参照 JP 2003277305A ) 、 25.5 g (107.3 mmol) の ( 9 , 9 - ジメチルフルオレン - 2 - イル ) ボロン酸 90 g (390 mmol) 、 0.9 g (4 mmol) の酢酸パラジウム (II) および 3.6 g (11.7 mmol) のトリ ( o - トリル ) - ホスフィンが、1 L のトルエン、ジオキサン、水 (1 : 1 : 1) に溶解され、一晚還流下で撹拌された。室温に冷却後、200 ml のトルエンが加えられ、有機相は分離され、水で洗浄 (2 x 200 ml) され、混合された有機相は減圧下で濃縮された。残留物は、トルエン / ヘプタンから再結晶化によって精製された。収率 : 39.1 g (93 mmol ; 96%) 。

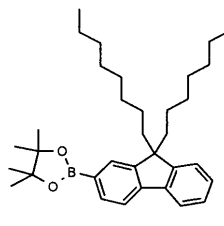
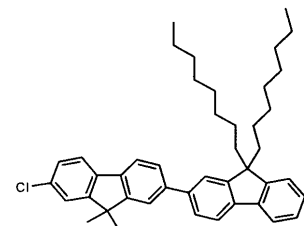
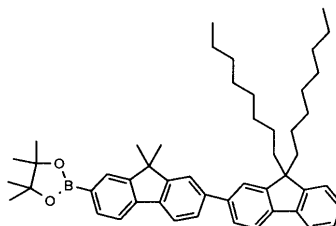
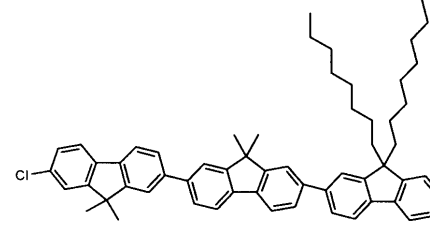
30

## 【0122】

以下の化合物は同様に合成される :



## 【化 2 7】

| 化合物 | 出発材料   | 生成物  | 収率   |
|-----|--|--|------|
| C2  | <br>CAS 302554-81-0 |  | 89 % |
| C3  | D2<br>              |  | 78 % |

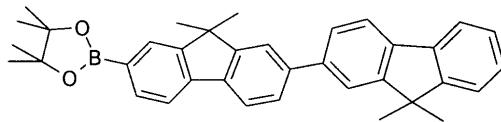
10

20

## 【 0 1 2 3】

D 1 の合成

## 【化 2 8】



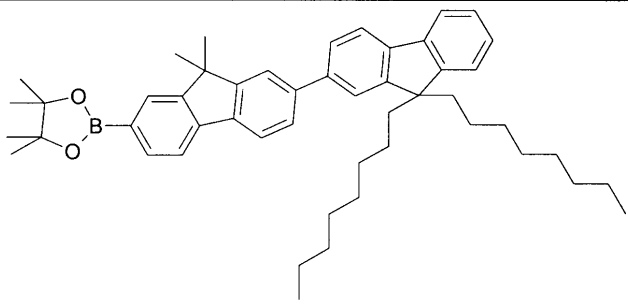
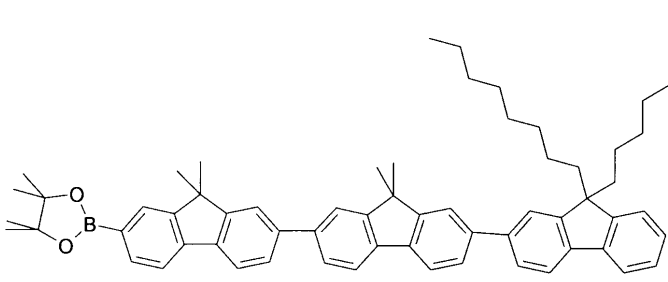
40 g (95 mmol) の C 1、38.6 g (152 mmol) のビス(ピナコラト) - ジボラン、4.2 g (5.7 mmol) のトランス - ジクロロ(トリシクヘキシルホスフィン)パラジウム(II)および28 g (285 mmol) の酢酸カリウムが400 ml のジオキサランに溶解され、還流下で16時間撹拌された。反応混合物は室温に冷却されてもよく、400 ml のトルエンが加えられた。有機相は分離され、水で洗浄(2 × 200 ml)され、セライトを通してろ過された。溶液は減圧下で、濃縮乾燥された。残留物はトルエン/ヘプタンから再結晶化により精製された。収率：36 g (70 mmol; 74%)。

30

## 【 0 1 2 4】

以下の化合物は同様に合成される：

## 【化 2 9】

| 化合物 | 出発材料 | 生成物  | 収率   |
|-----|------|--|------|
| D2  | C2   |  | 89 % |
| D3  | C3   |  | 87 % |

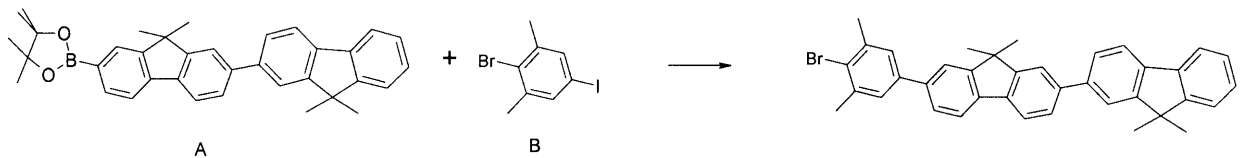
10

20

## 【 0 1 2 5】

E 1 の合成

## 【化 3 0】



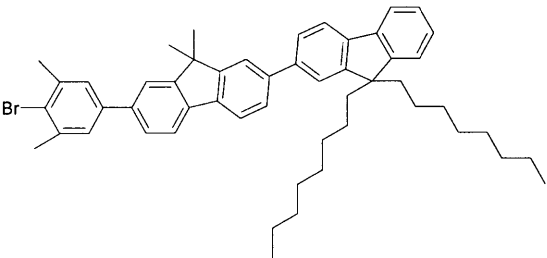
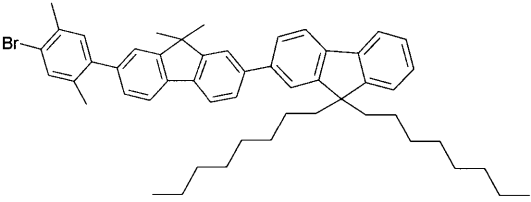
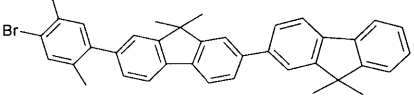
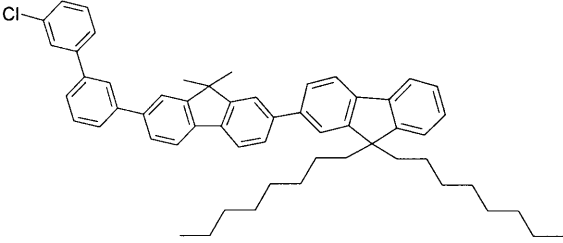
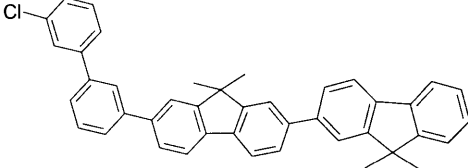
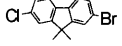
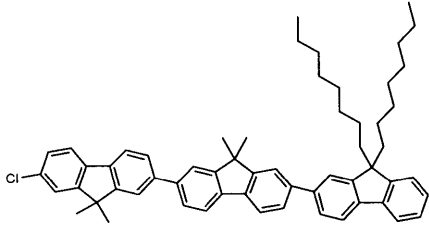
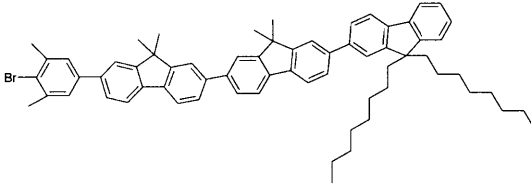
30

5.5 g (17.8 mmol) の 2 - プロモ - 5 - ヨード - 1 , 3 - ジメチルベンゼン、6.5 g (12.7 mmol) の D 1、366 mg (0.3 mmol) のテトラキス(トリフェニルホスフィン) - パラジウム(0) および 2.7 g (13 mmol) 炭酸ナトリウムが、200 ml のトルエン、エタノールおよび水(2 : 1 : 1) に溶解され、90 で 16 時間攪拌された。室温に冷却後、100 ml のトルエンが加えられ、有機相は分離され、水で洗浄(2 x 50 ml)された。有機相は減圧下で濃縮乾燥された。残留物はトルエン/ヘプタンから再結晶化により精製された。収率：6.2 g (11 mmol ; 86%)。

## 【 0 1 2 6】

以下の化合物は同様に合成される：

【化 3 1 - 1】

| 化合物 | 出発材料<br>A | 出発材料<br>B   | 生成物  | 収率   |
|-----|-----------|---|--|------|
| E2  | D2        | CAS<br>689260-<br>53-5  |    | 89 % |
| E3  | D2        | CAS<br>699119-<br>05-6  |    | 87 % |
| E4  | D1        | CAS<br>699119-<br>05-6  |    | 83 % |
| E5  | D2        | CAS<br>844856-<br>42-4  |  | 85 % |
| E6  | D1        | CAS<br>844856-<br>42-4  |  | 81 % |
| E7  | D2        | <br>see<br>JP 20032<br>77305 A |  | 78 % |
| E8  | D3        | CAS<br>689260-<br>53-5  |  | 82 % |

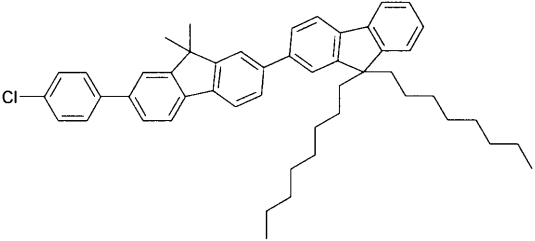
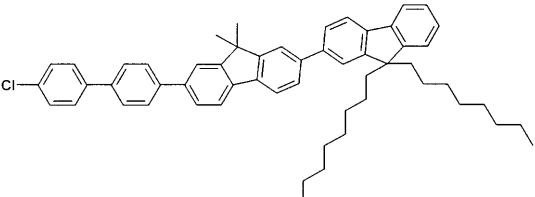
10

20

30

40

## 【化 3 1 - 2】

|     |    |                |  |      |
|-----|----|----------------|--|------|
| E9  | D2 | CAS 637-87-6   |  | 87 % |
| E10 | D2 | CAS 23055-77-8 |  | 78 % |

10

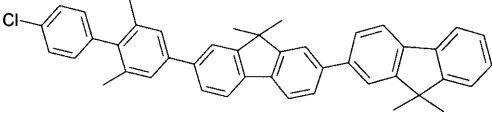
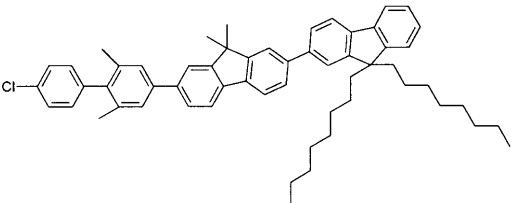
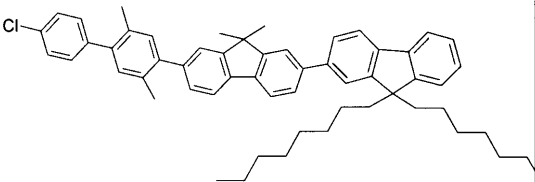
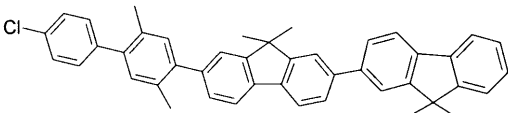
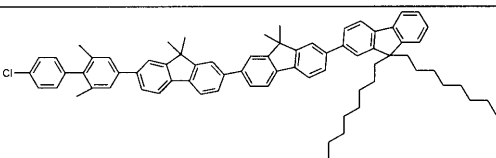
## 【 0 1 2 7】

化合物 F の合成

化合物 F は、E 1 と同様に合成される :

## 【化 3 2】

20

| 化合物 | 出 発 材<br>料 A  | 出 発 材<br>料 B | 生成物  | 収率   |
|-----|---------------|--------------|--|------|
| F1  | CAS 1679-18-1 | E1           |  | 68 % |
| F2  | CAS 1679-18-1 | E2           |  | 67 % |
| F3  | CAS 1679-18-1 | E3           |  | 72 % |
| F4  | CAS 1679-18-1 | E4           |  | 69 % |
| F5  | CAS 1679-18-1 | E8           |  | 72 % |

30

40

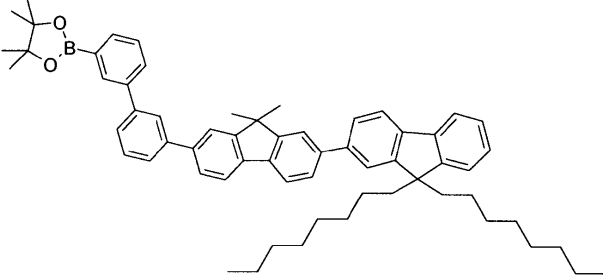
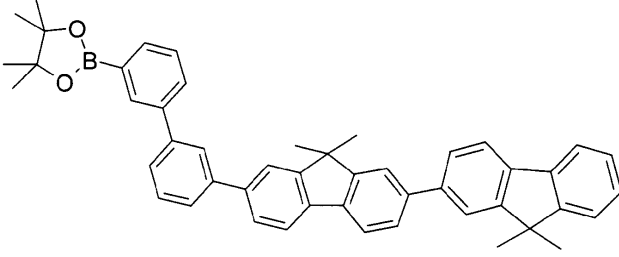
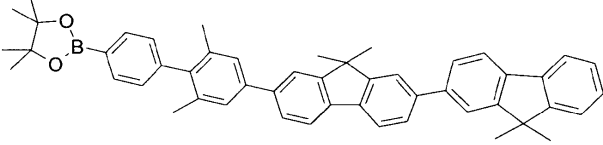
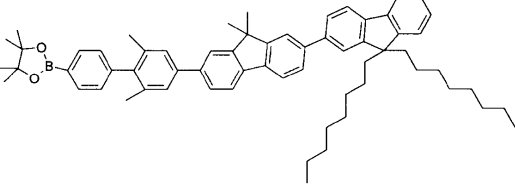
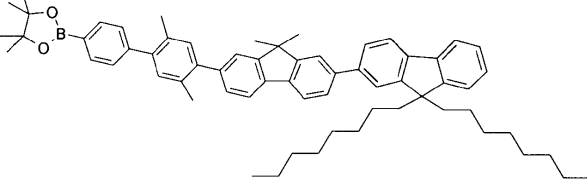
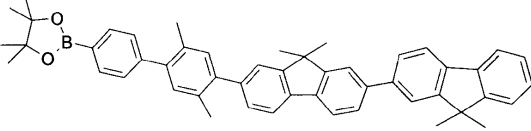
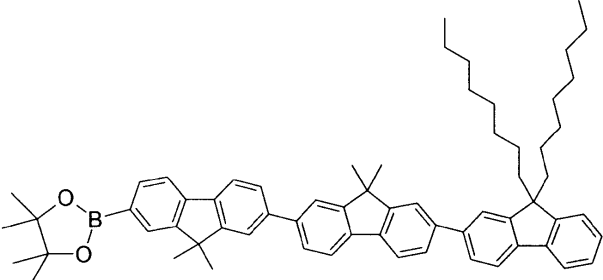
50

【 0 1 2 8 】

化合物 G の合成

化合物 G は D 1 と同様に合成されうる：

【化 3 3 - 1】

| 化合物 | 出発材料 | 生成物  | 収率   |
|-----|------|--|------|
| G1  | E5   |    | 82 % |
| G2  | E6   |    | 79 % |
| G3  | F1   |   | 78 % |
| G4  | F2   |  | 81 % |
| G5  | F3   |  | 83 % |
| G6  | F4   |  | 70 % |
| G7  | E7   |  | 72 % |

10

20

30

40

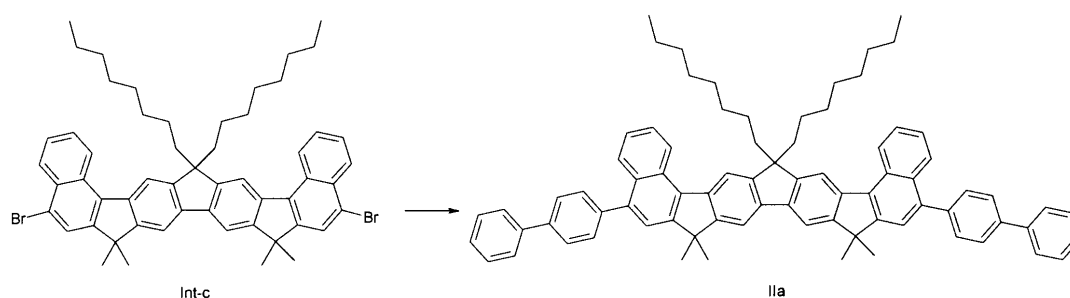
## 【化 3 3 - 2】

|     |     |  |      |
|-----|-----|--|------|
| G9  | F5  |  | 69 % |
| G10 | E9  |  | 73 % |
| G11 | E10 |  | 81 % |

10

20

## 【化 3 4】



30

## 【0129】

## 化合物 II a

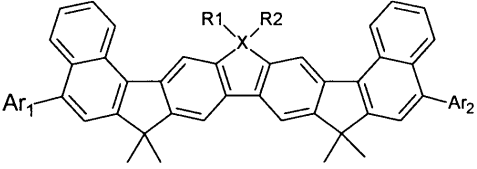
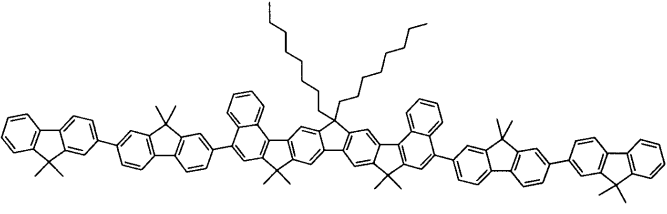
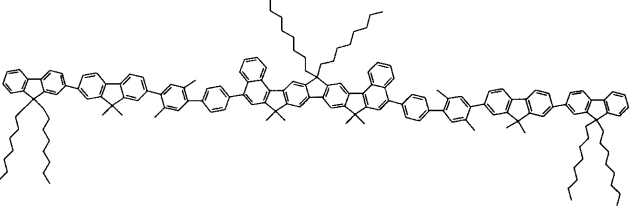
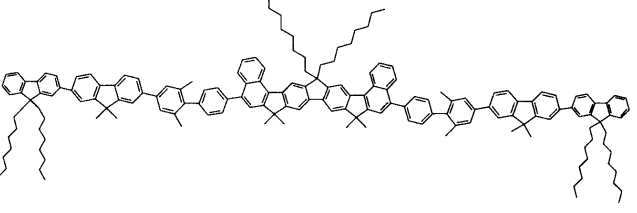
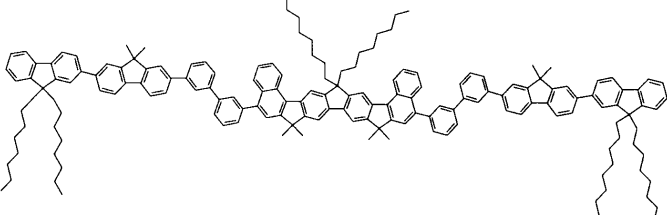
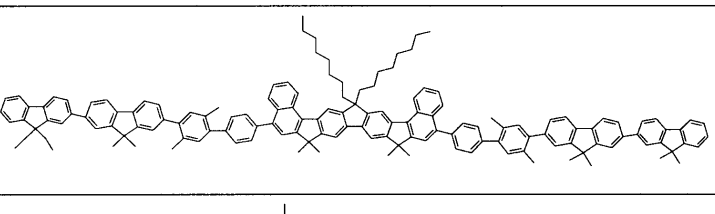
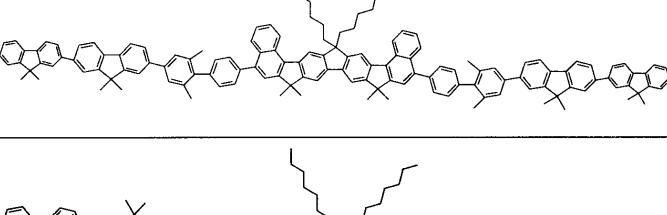
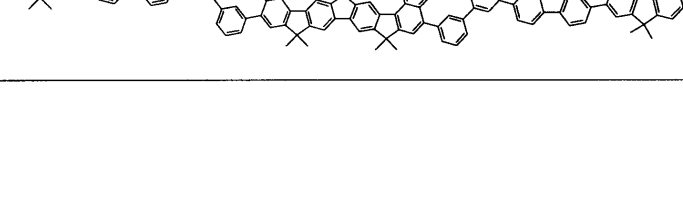
Int-c (18.7 g、21.2 mmol)、4-ジフェニルボロン酸 (9.25 g、46.7 mmol) および炭酸ナトリウム (4.5 g、42.4 mmol) がトルエン、エタノールおよび水 (2 : 1 : 1) の混合物に溶解され、溶液はアルゴンで満たされる。テトラキス(トリフェニルホスフィン) - パラジウム (0) (613 mg、0.53 mmol) が加えられ、110 で6時間撹拌された。反応混合物は室温に冷却され、トルエン (400 ml) および水 (200 ml) が加えられ、有機相は分離され、水 (400 ml) で2回洗浄された。有機相は水で減圧下で濃縮された。残留物はシリカを通してろ過 (トルエンで溶出)、ヘプタン/トルエンからの再結晶化によってさらに精製された。収率 : 13.3 g (12.9 mmol ; 61%)。

40

## 【0130】

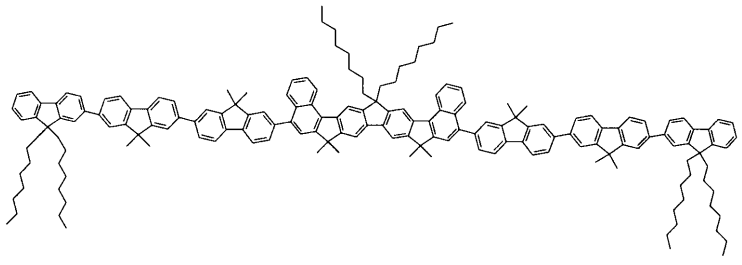
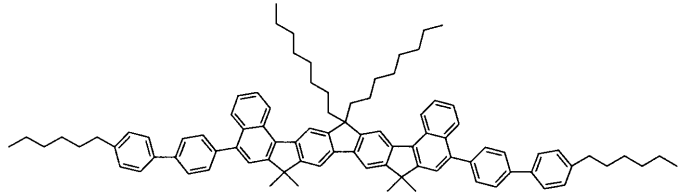
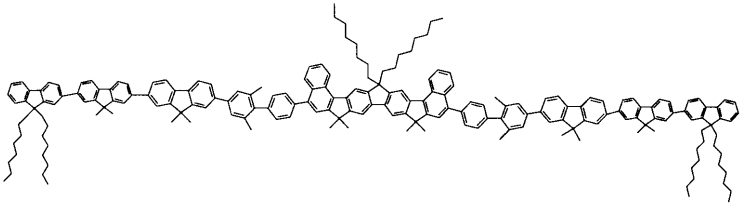
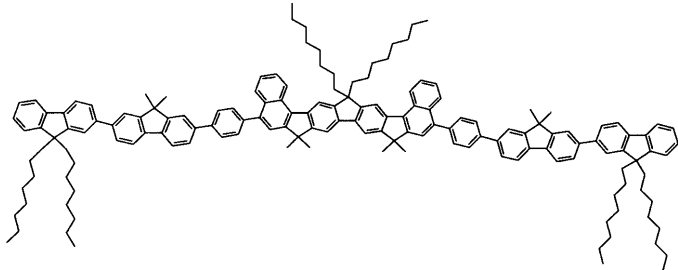
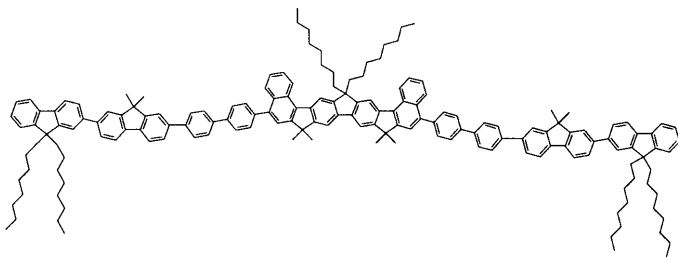
以下の化合物 II b ~ II m は同様に合成される :

【化 3 5 - 1】

|             | 出発材<br>料 A | 出発材<br>料 B |    | 収率   |    |
|-------------|------------|------------|--|------|----|
| <b>IIb</b>  | Int-C1     | D1         |    | 52 % | 10 |
| <b>IIc</b>  | Int-C1     | G5         |    | 58 % | 20 |
| <b>II d</b> | Int-C1     | G4         |   | 62 % |    |
| <b>II e</b> | Int-C1     | G1         |  | 63 % | 30 |
| <b>II f</b> | Int-C1     | G6         |  | 59 % |    |
| <b>II g</b> | Int-C1     | G3         |  | 57 % | 40 |
| <b>II h</b> | Int-C1     | G2         |  | 55 % |    |



## 【化 3 5 - 2】

|      |        |     |  |      |    |
|------|--------|-----|--|------|----|
| III  | Int-C1 | G7  |    | 54 % |    |
| IIj  | Int-C1 | C   |    | 58 % | 10 |
| IIIk | Int-C1 | G9  |    | 57 % | 20 |
| III  | Int-C1 | G10 |   | 62 % | 30 |
| IIIm | Int-C1 | G11 |  | 67 % | 50 |

## 【 0 1 3 1】

## B) 素子例

## B - 1) 溶液から製造される素子例：OLEDの製造

溶液ベースのOLEDの製造方法は、主に、WO2004/037887およびWO2010/097155に開示される。

以下の例において、2つの製造方法（ガス層および溶液処理からの適用）が組み合わせられ、発光層を含むそれまでの層が溶液から製造され、その後の層（正孔ブロック層/電子輸送層）が減圧下で蒸着により適用された。上記の一般的な方法は、以下のように組み合わせられ、ここで記載される状況に適合される（層厚の変化、材料）。

## 【 0 1 3 2】

よって、使用される素子構造は以下である：

- 基板、

40

50

- I T O ( 5 0 n m )、
- P E D O T ( 2 0 n m )、
- 正孔輸送層 ( H T L 1 ) ( 2 0 n m )、
- 発光層 ( ホスト 9 2 %、ドーパント 8 % ) ( 6 0 n m )、
- 電子輸送層 ( E T L ) ( 2 0 n m )、
- 電子注入層 ( E I L ) ( 3 n m )、
- カソード ( A I ) ( 1 0 0 n m )。

【 0 1 3 3 】

使用される基板は、膜厚 5 0 n m の構造化 I T O ( インジウムスズ酸化物 ) で被覆されたガラス基板である。よりよい方法のために、これらはバッファー ( P E D O T ) C l e v i o s P V P A I 4 0 8 3 ( H e r a e u s C l e v i o s G m b H、L e v e r k u s e n ) によって被覆される。バッファーのスピンコートは、空気下で水から行われる。層は、引き続き 1 8 0 で 1 0 分間ベークされる。正孔輸送および発光層は、このようにガラス基板に適用される。

【 0 1 3 4 】

正孔輸送層は構造は表 2 に示される構造のポリマーである。これは W O 2 0 1 0 / 0 9 7 1 5 5 に従って構成された。ポリマーはトルエンに溶解され、溶液は約 5 g / L の固形分を有し、スピンコートによって 2 0 n m の層厚を達成する。層は、不活性ガス、今回のケースではアルゴン、雰囲気下で塗布され、1 8 0 で 6 0 分間ベークされる。

【 0 1 3 5 】

発光層 ( E M L ) は、常に、少なくとも 1 つのマトリックス材料 ( ホスト = H ) および発光ドーパント ( 発光体 = D ) から構成される。H 1 : D 1 ( 9 2 % : 8 % ) の形で与えられる場合、ここでは、材料 H 1 が発光層中に 9 2 % の重量比率で存在し、ドーパント D 1 は 8 % の重量割合で存在することを意味する。発光層の混合物はトルエンに溶解している。そのような溶液の典型的な固形分は、素子の典型である 6 0 n m の層厚がスピンコートによって達成される場合に、1 8 g / L である。層は不活性ガス雰囲気、今回のケースではアルゴン、でスピンコートされ、1 4 0 で 1 0 分間ベークされる。使用される材料は表 2 に示される。

【 0 1 3 6 】

電子輸送層、電子注入層およびカソードの材料は、真空チャンバー内で熱的蒸着によって適用される。例えば、電子輸送層は、1 より多い材料からなってもよく、材料は互いに共蒸着により特定の体積比で加えられる。E T M : E I L ( 5 0 % : 5 0 % ) の形で与えられる場合、ここでは、E T M および E I L 材料がそれぞれ 5 0 % の体積比で存在することを意味する。使用される材料は、表 2 に示される。

【 0 1 3 7 】

O L E D は、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネッセンススペクトルが測定され、電流効率 ( c d / A で測定 ) および外部量子効率 ( E Q E、パーセントで測定 ) は、電流 - 電圧 - 輝度特性 ( I U L 特性線 ) からランベルト発光特徴を想定して、輝度関数として計算され、最終的に部品の寿命が決定される。エレクトロルミネッセンススペクトルは、光束密度 1 0 0 0 c d / m<sup>2</sup> で測定され、C I E 1 9 3 1 x および y カラーコーディネートはこれから計算される。用語 E Q E @ 1 0 0 0 c d / m<sup>2</sup> は、1 0 0 0 c d / m<sup>2</sup> の作動輝度の外部量子効率を意味する。寿命 L D 8 0 @ 1 0 m A / c m<sup>2</sup> は、作動電流密度 1 0 m A / c m<sup>2</sup> で初期輝度が 2 0 % 下がる時間である。さまざまな O L E D で得られたデータを表 1 に示す。

【 0 1 3 8 】

本発明による化合物の有機発光ダイオードにおける蛍光発光体としての使用

本発明による化合物は、青色蛍光 O L E D における発光材料における発光材料として特に好適である。発光体 D 1、D 2、D 3 および D 4 は、本発明による化合物として示される。比較として、最先端 ( s t a t e - o f - t h e - a r t ) の化合物は、V - D 1 および V - D 2 で示される。全ての発光体は、ホスト H 1 また H 2 と組み合わせて使用され

る。

【0139】

実施例 E 1 ~ E 8 は、比較例 V 1 および V 2 を用いた比較試験において、本発明による化合物 D 1、D 2、D 3 および D 4 が、比較材料 V - D 1 および V - D 2 と比べて、深青発光を備えた、改良された外部量子効率 (EQE) および改良された寿命 (LD80) を達成することを示す。特に、材料 V - D 1 (素子 V 1 および V 2) と、D 3 (実施例 E 5) および D 4 (実施例 E 6) との比較は、本発明による技術的效果を示し、ビスインデノフルオレンコア (Bis-Indenofluorene-Core) の拡張が、同様の深青色を保ちながら、最先端と比較して、改良された素子パフォーマンスへと導く。

【表 1】

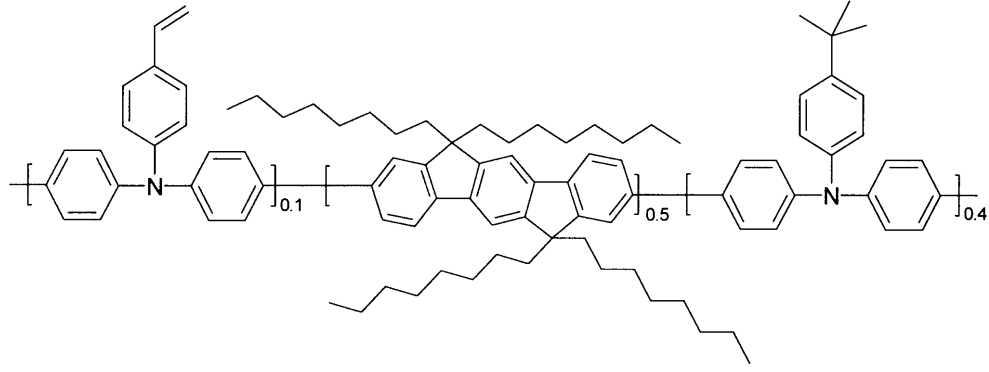
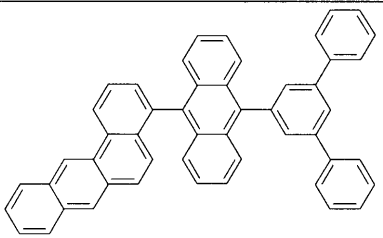
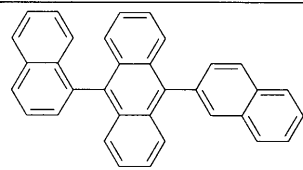
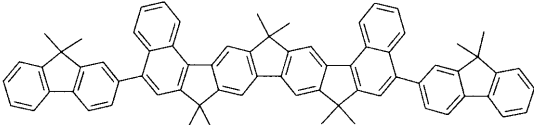
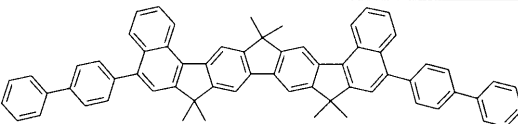
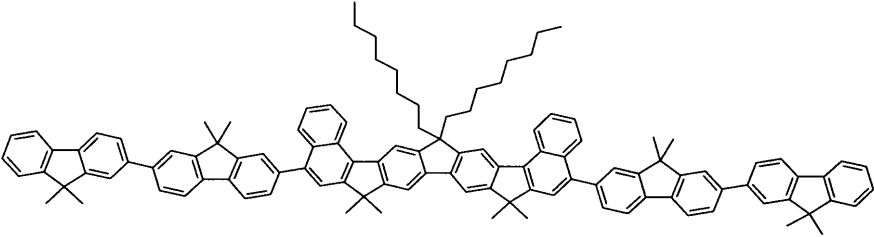
10

| 表 1: OLED のデータ |      |      |                                |                               |       |       |
|----------------|------|------|--------------------------------|-------------------------------|-------|-------|
| 例              | ホスト  | 発光体  | EQE                            | LD80                          | CIE   |       |
|                |      |      | @<br>1000<br>cd/m <sup>2</sup> | @<br>10mA/<br>cm <sup>2</sup> | x     | y     |
|                | 92 % | 8 %  | %                              | [h]                           |       |       |
| V1             | H1   | V-D1 | 2.9                            | 140                           | 0.144 | 0.132 |
| V2             | H2   | V-D1 | 3.2                            | 150                           | 0.142 | 0.138 |
| V3             | H1   | V-D2 | 3.1                            | 150                           | 0.144 | 0.129 |
| V4             | H2   | V-D2 | 3.3                            | 160                           | 0.147 | 0.134 |
| E1             | H1   | D1   | 4.1                            | 200                           | 0.146 | 0.158 |
| E2             | H2   | D1   | 4.3                            | 220                           | 0.138 | 0.164 |
| E3             | H1   | D2   | 4.5                            | 220                           | 0.139 | 0.162 |
| E4             | H2   | D2   | 4.6                            | 230                           | 0.137 | 0.165 |
| E5             | H2   | D3   | 4.5                            | 190                           | 0.142 | 0.130 |
| E6             | H1   | D4   | 4.3                            | 210                           | 0.144 | 0.128 |

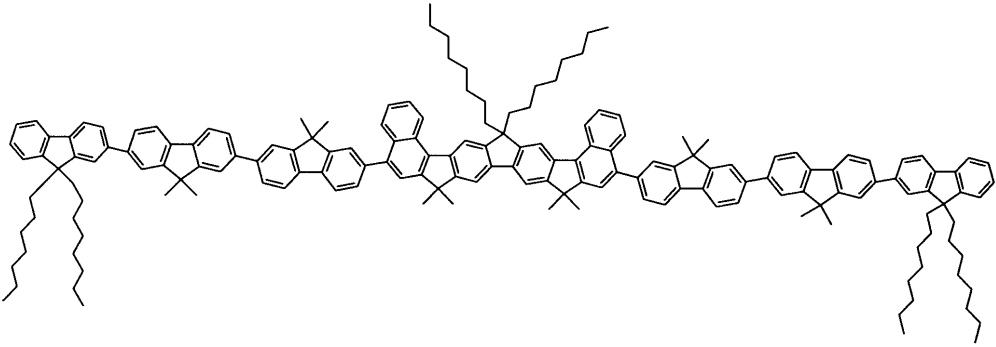
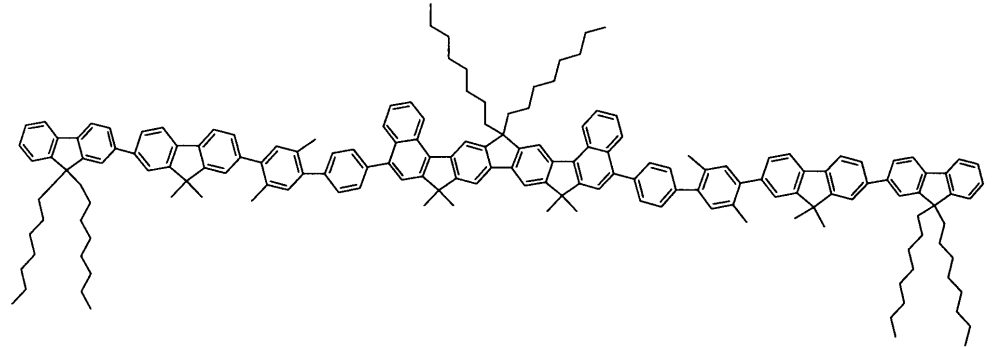
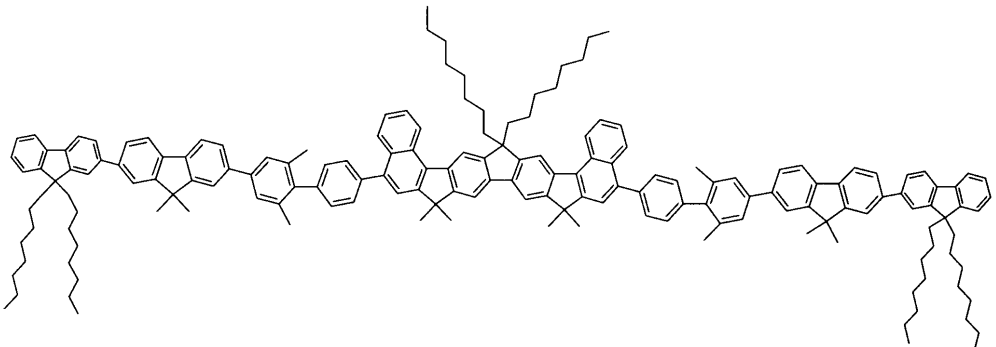
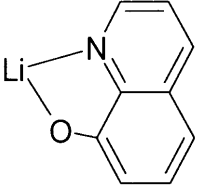
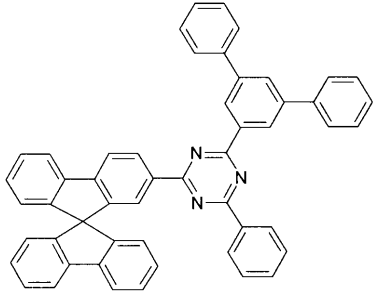
20

30

【表 2 - 1】

| 表 2: 使用される材料の構造  |  |    |
|--|--|----|
|    |  | 10 |
| HTL  |  |    |
|    |  | 20 |
| H1   | H2   |    |
|  |  | 30 |
| V-D1   |  |    |
|  |  | 30 |
| V-D2   |  |    |
|  |  | 40 |
| D1   |  |    |

【表 2 - 2】

|  |  |    |
|--|--|----|
|    |  | 10 |
| <b>D2</b>  |  |    |
|   |  | 20 |
| <b>D3</b>  |  |    |
|  |  | 30 |
| <b>D4</b>  |  |    |
|   |  | 40 |
| <b>EIL</b>   | <b>ETL</b>   |    |

【 0 1 4 0 】

本発明による化合物は適切な溶解性を有し、よって、溶液プロセスにも十分に適してい

る。この技術によって、優れたパフォーマンスデータを有する青色蛍光発光体に基づく電子素子が製造されうる。

【0141】

代替として、または付加的に、本発明による化合物は、有機発光ダイオードの、発光層（EML）の内側のホスト材料として、正孔注入材料（HIL）として、正孔輸送材料（HTL）として、電子輸送材料（ETL）として、または電子注入材料（EIL）として、使用されていてもよい。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|   |
|---|
| International application No<br>PCT/EP2017/066712 |
|---|

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. C07C13/62 C09K11/06 H01L51/00<br>ADD.   |  |  |
|--|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C07C C09K H01L   |  |  |
| 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)<br>EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data  |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
| X  | WO 2014/111269 A2 (MERCK PATENT)<br>24 July 2014 (2014-07-24)<br>cited in the application  | 1,3-18   |
| A  | pages 23-54; claims 1, 11-15; compounds<br>131, 138, 188, 343  | 2  |
|  | -----  |  |
| A  | US 2014/231754 A1 (FENG-WEN YEN)<br>21 August 2014 (2014-08-21)<br>Compounds II-22, III-18 - III-21, III-26,<br>III-31, III-33 - III-36, III-40 - III-43,<br>III-45, III-46;<br>claims 1-8 | 1-18   |
|  | -----  |  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.  |  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> 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<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search  |  | Date of mailing of the international search report   |
| 15 September 2017  |  | 25/09/2017   |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |  | Authorized officer<br><br>English, Russell   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/066712

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| WO 2014111269                          | A2               | 24-07-2014              |                  |
|  |                  | CN 105636944 A          | 01-06-2016       |
|  |                  | EP 3057947 A2           | 24-08-2016       |
|  |                  | JP 2017500278 A         | 05-01-2017       |
|  |                  | KR 20150043197 A        | 22-04-2015       |
|  |                  | TW 201514130 A          | 16-04-2015       |
|  |                  | US 2016254456 A1        | 01-09-2016       |
|  |                  | WO 2014111269 A2        | 24-07-2014       |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| US 2014231754                          | A1               | 21-08-2014              | NONE             |
| -----                                  |                  |                         |                  |



## フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(74)代理人 100206265

弁理士 遠藤 逸子

(72)発明者 ルーベン、リング

ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、リンデンバーク、4 5

(72)発明者 ララ - イザベル、ロドリゲス

ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、ペーダゴクシュトラーセ、2

(72)発明者 セバスティアン、マイヤー

ドイツ連邦共和国アシャッフエンブルク、ミュールシュトラーセ、7

(72)発明者 ホルガー、ハイル

ドイツ連邦共和国フランクフルト、アム、マイン、ヘルメスバーク、8

(72)発明者 ミリアム、エンゲル

ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、ビルヘルム - ロイシュナー - シュトラーセ、3 5

(72)発明者 アーロン、ラックナー

ドイツ連邦共和国マンハイム、バツサーマンシュトラーセ、3 5

Fターム(参考) 3K107 AA01 AA02 BB01 BB02 CC04 CC07 CC21 CC45 DD59 DD60

DD66 DD68 DD69 DD72 DD75 DD78 DD79

4H006 AA01 AA03 AB92