

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6585048号
(P6585048)

(45) 発行日 令和1年10月2日(2019.10.2)

(24) 登録日 令和1年9月13日(2019.9.13)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 51/50	(2006.01)	H O 5 B	33/14	B
CO 9 K 11/06	(2006.01)	H O 5 B	33/22	B
CO 7 D 313/06	(2006.01)	H O 5 B	33/22	D
CO 7 D 405/04	(2006.01)	CO 9 K	11/06	6 9 0
CO 7 D 405/10	(2006.01)	CO 7 D	313/06	C S P

請求項の数 17 (全 143 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-536798 (P2016-536798)
(86) (22) 出願日	平成26年11月18日(2014.11.18)
(65) 公表番号	特表2017-501142 (P2017-501142A)
(43) 公表日	平成29年1月12日(2017.1.12)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/003071
(87) 国際公開番号	W02015/082046
(87) 国際公開日	平成27年6月11日(2015.6.11)
審査請求日	平成29年11月16日(2017.11.16)
(31) 優先権主張番号	13005698.9
(32) 優先日	平成25年12月6日(2013.12.6)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	597035528
	メルク パテント ゲーエムベーハー
	ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
	ド フランクフルター ストラッセ 25
	O
(74) 代理人	100108855
	弁理士 蔵田 昌俊
(74) 代理人	100103034
	弁理士 野河 信久
(74) 代理人	100153051
	弁理士 河野 直樹
(74) 代理人	100179062
	弁理士 井上 正
(74) 代理人	100189913
	弁理士 鶴飼 健

最終頁に続く

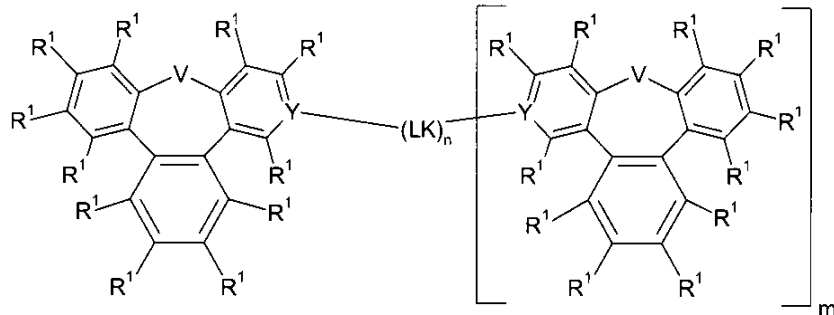
(54) 【発明の名称】 置換オキセピン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

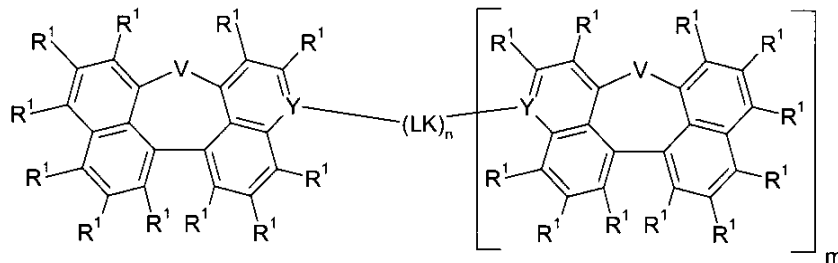
一般式(5)または(7)の少なくとも一つの化合物を含む電子素子:

【化1】



式 (5)

10



式 (7)

20

V は、O であり；

Y は、m が 0 でない場合は、 sp^2 -混成炭素原子であり、および m = 0 の場合は X であり、

X は、出現毎に同一か異なり、N または CR^1 であり；

m は、0 (モノマー)、1 (ダイマー) または 2 (トリマー) であり；

n は、0 または 1 であり；

m = 0 の場合には、n = 0 であり、および

m = 1 の場合または m = 2 の場合には、n = 1 であり；

LK は、

m = 1 の場合には、単結合または 2 官能性リンカーであり；LK は、1 以上の R^1 基により置換されてよく、ここで、 R^1 基は、出現毎に同一か異なってよく；

m = 2 の場合には、3 官能性リンカーであり、ここで、リンカーは、1 以上の R^1 基により置換されてよく、ここで、 R^1 基は、出現毎に同一か異なってよく；

n = 0 の場合には、存在せず、モノマーが存在し；

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^2)_2$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(R^2)_2$ 、 $S(=O)R^2$ 、 $S(=O)_2R^2$ 、 OSO_2R^2 、1 ~ 40 個の炭素原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2 ~ 40 個の炭素原子を有する直鎖アルケニルもしくはアルキニル基、3 ~ 40 個の炭素原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルアルコキシもしくはチオアルコキシ基 (夫々、1 以上の R^2 基により置換されてよく、1 以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^2C=CR^2$ 、 $C=C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、O、S もしくは $CONR^2$ で置き換えられてよく、ここで、1 以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CN もしくは NO_2 で置き換えられてよい。) 、各場合に、1 以上の R^2 基により置換されてよい 5 ~ 60 個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1 以上の R^2 基により置換されてよい 5 ~ 60 個の芳香族環原子を有するアリーロキシ、アリールアルコキシもしくはヘテロアリーロキシ基、1 以上の R^2 基により置換されてよい 10 ~ 40 個の芳香族環原子を有するジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基もしくはアリールヘテロアリールアミノ基または 2 個以上のこれらの基の組み合わせ、

30

40

50

または架橋可能Q基であって；同時に、2個以上の隣接するR¹基は、1以上のR²基により置換されてよい単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよく；

R²は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N(R³)₂、CN、NO₂、Si(R³)₃、B(OR³)₂、C(=O)R³、P(=O)(R³)₂、S(=O)R³、S(=O)₂R³、OSO₂R³、1~40個の炭素原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2~40個の炭素原子を有する直鎖アルケニルもしくはアルキニル基、3~40個の炭素原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルアルコキシもしくはチオアルコキシ基（夫々、1以上のR³基により置換されてよく、1以上の隣接しないCH₂基は、R³ C=CR³、C=C、Si(R³)₂、Ge(R³)₂、Sn(R³)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR³、P(=O)(R³)、SO、SO₂、NR³、O、SもしくはCONR³で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。）各場合に、1以上のR³基により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上のR³基により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリーロキシ、アリールアルコキシもしくはヘテロアリーロキシ基、1以上のR³基により置換されてよい10~40個の芳香族環原子を有するジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基もしくはアリールヘテロアリールアミノ基、または2個以上のこれらの基の組み合わせであり；同時に、2個以上の隣接するR²基は、単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよく；

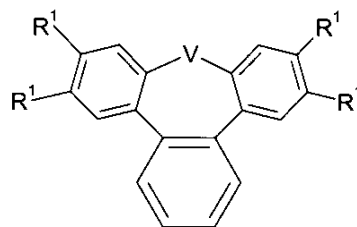
R³は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1~40個の炭素原子を有する脂肪族、芳香族および/または複素環式芳香族炭化水素基であって、ここで、1以上の水素原子は、Fで置き換えられてもよく；同時に、2個以上のR³置換基は、単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよく出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1~20個の炭素原子を有する脂肪族、芳香族および/または複素環式芳香族炭化水素基であって、ここで、さらに、1以上の水素原子は、Fで置き換えられてよく；同時に、2個以上の隣接するR³基は、単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよく；

および、ただし、m=0の場合には、少なくとも一つのR¹基は、Hではない。

【請求項2】

R¹とVが請求項1に記載されるとおりの意味を有する、式(10a)の少なくとも一つの化合物を有することを特徴とする、請求項1記載の電子素子。

【化2】



式(10a)

【請求項3】

R¹とVが請求項1に記載されるとおりの意味を有する式(17)の少なくとも一つの化合物を有することを特徴とする、請求項1記載の電子素子。

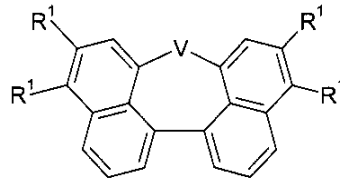
10

20

30

40

【化3】

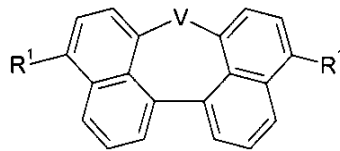


式 (17)

【請求項4】

R¹とVが請求項1に記載されるとおりの意味を有する以下の式(18)の少なくとも一つの化合物を有することを特徴とする、請求項3記載の電子素子。 10

【化4】

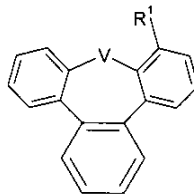


式 (18)

【請求項5】

R¹とVが請求項1に記載されるとおりの意味を有する以下の式(10d)の少なくとも一つの化合物を有することを特徴とする、請求項1記載の電子素子。 20

【化5】

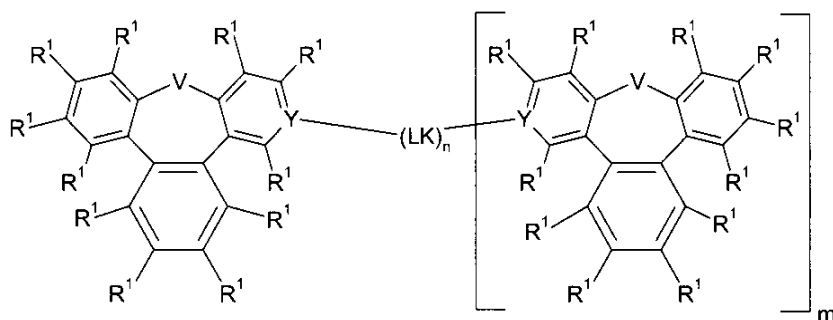


式 (10d)

【請求項6】

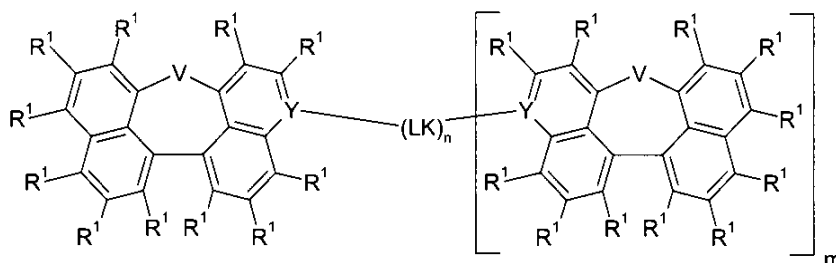
一般式(5)または(7)の少なくとも一つの化合物と、蛍光エミッター、燐光エミッター、ホスト材料、マトリックス材料、電子輸送材料、電子注入材料、正孔伝導材料、正孔注入材料、電子ブロック材料および正孔ブロック材料、n-ドーパントもしくはp-ドーパントより成る群から選ばれる少なくとも一つのさらなる化合物を含む組成物； 30

【化6】



式 (5)

10



式 (7)

20

Vは、Oであり；

Yは、mが0でない場合は、 sp^2 -混成炭素原子であり、およびm = 0の場合はXであり、

Xは、出現毎に同一か異なり、Nまたは CR^1 であり；

mは、0（モノマー）、1（ダイマー）または2（トリマー）であり；

nは、0または1であり；

m = 0の場合には、n = 0であり、および

m = 1の場合またはm = 2の場合には、n = 1であり；

LKは、m = 1の場合には、単結合または2官能性リンカーであり；LKは、1以上の R^1 基により置換されてよく、ここで、 R^1 基は、出現毎に同一か異なってよく；

m = 2の場合には、3官能性リンカーであり、ここで、リンカーは、1以上の R^1 基により置換されてよく、ここで、 R^1 基は、出現毎に同一か異なってよく；

n = 0の場合には、存在せず、モノマーが存在し

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^2)_2$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(R^2)_2$ 、 $S(=O)R^2$ 、 $S(=O)_2R^2$ 、 OSO_2R^2 、1~40個の炭素原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2~40個の炭素原子を有する直鎖アルケニルもしくはアルキニル基、3~40個の炭素原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルアルコキシもしくはチオアルコキシ基（夫々、1以上の R^2 基により置換されてよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、 R^2 $C=CR^2$ 、 $C-C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、O、Sもしくは $CONR^2$ で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくは NO_2 で置き換えられてよい。）、各場合に、1以上の R^2 基により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上の R^2 基により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリーロキシ、アリールアルコキシもしくはヘテロアリーロキシ基、1以上の R^2 基により置換されてよい10~40個の芳香族環原子を有するジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基もしくはアリールヘテロアリールアミノ基または2個以上のこれらの基の組み合わせ、または架橋可能Q基であって；同時に、2個以上の隣接する R^1 基は、1以上の R^2 基に

30

40

50

より置換されてよい単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよく；

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^3)_2$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^3)_3$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 $C(=O)R^3$ 、 $P(=O)(R^3)_2$ 、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ 、 OSO_2R^3 、1～40個の炭素原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2～40個の炭素原子を有する直鎖アルケニルもしくはアルキニル基、3～40個の炭素原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルアルコキシもしくはチオアルコキシ基（夫々、1以上の R^3 基により置換されてよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^3C=CR^3$ 、 $C-C$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $Ge(R^3)_2$ 、 $Sn(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^3 、O、Sもしくは $CONR^3$ で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくは NO_2 で置き換えられてよい。）各場合に、1以上の R^3 基により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上の R^3 基により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアリーロキシ、アリーロアルコキシもしくはヘテロアリーロキシ基、1以上の R^3 基により置換されてよい10～40個の芳香族環原子を有するジアリーロアミノ基、ジヘテロアリーロアミノ基もしくはアリーロヘテロアリーロアミノ基、または2個以上のこれらの基の組み合わせであり；同時に、2個以上の隣接する R^2 基は、単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよく；

R^3 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～40個の炭素原子を有する脂肪族、芳香族および/または複素環式芳香族炭化水素基であって、ここで、1以上の水素原子は、Fで置き換えられてよく；同時に、2個以上の R^3 置換基は、単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよく出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～20個の炭素原子を有する脂肪族、芳香族および/または複素環式芳香族炭化水素基であって、ここで、さらに、1以上の水素原子は、Fで置き換えられてよく；同時に、2個以上の隣接する R^3 基は、単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよく；

および、ただし、 $m = 0$ の場合には、少なくとも一つの R^1 基は、Hではない。

【請求項7】

追加的な化合物が、燐光エミッターであることを特徴とする、請求項6記載の組成物。

【請求項8】

追加的な化合物が、ホスト材料またはマトリックス材料であることを特徴とする、請求項6記載の組成物。

【請求項9】

追加的な化合物が、燐光エミッターおよびホストまたはマトリックス材料であることを特徴とする、請求項6記載の組成物。

【請求項10】

追加的な化合物が、2.5 eV以上のバンドギャップを有することを特徴とする、請求項6～9何れか1項記載の組成物。

【請求項11】

請求項6～9何れか1項記載の少なくとも一つの組成物と少なくとも一つの溶媒とを含む調合物。

【請求項12】

有機エレクトロルミネッセンス素子である請求項1～5何れか1項記載の電子素子。

【請求項13】

請求項6～9何れか1項記載の少なくとも一つの組成物を、発光層(EML)に、電子輸送層(ETL)に、および正孔ブロック層(HBL)に含む請求項1～5何れか1項記載の電子素子。

【請求項14】

10

20

30

40

50

有機集積回路（O-IC）、有機電界効果トランジスタ（O-FET）、有機薄膜トランジスタ（O-TFT）、有機太陽電池（O-SC）、有機光学検査素子、有機光受容体から選ばれることを特徴とする、請求項1～5何れか1項記載の電子素子。

【請求項15】

有機発光トランジスタ（OLET）、有機電場消光素子（OFQD）、有機発光電子化学電池（OLEC、LEC、LEEC）、有機レーザーダイオード（O-laser）および有機発光ダイオード（OLED）より成る群から選ばれる有機エレクトロルミッセンス素子でもあることを特徴とする、請求項1～5何れか1項記載の電子素子。

【請求項16】

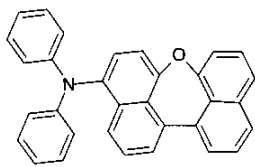
少なくとも一つの有機層が、気相堆積または溶液を適用することにより製造されることを特徴とする、請求項1記載の電子素子の製造方法。

10

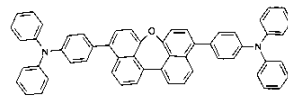
【請求項17】

以下から選ばれる化合物。

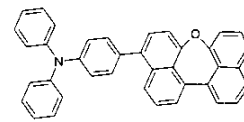
【化7-1】



式 (A-1)



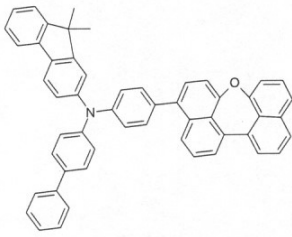
式 (A-2)



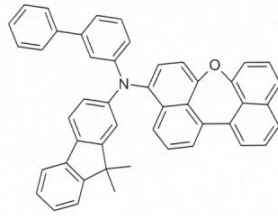
式 (A-3)

20

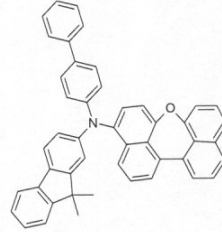
【化7 - 2】



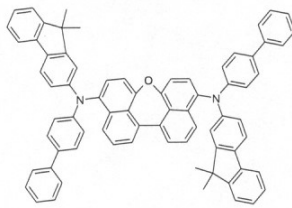
式 (A-4)



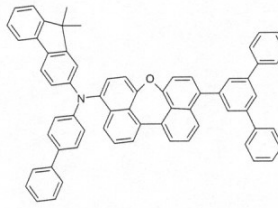
式 (A-5)



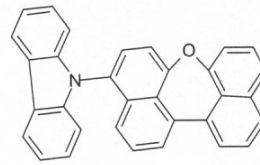
式 (A-6)



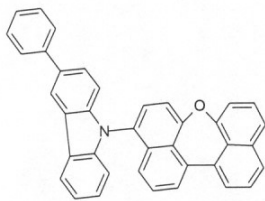
式 (A-7)



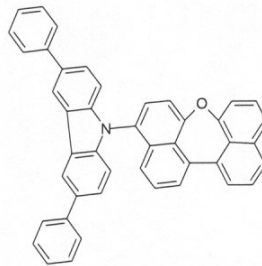
式 (A-8)



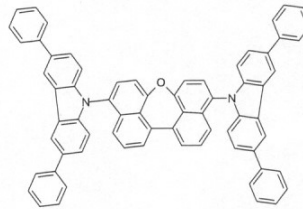
式 (A-9)



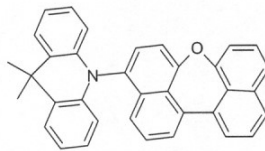
式 (A-10)



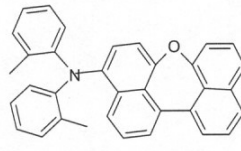
式 (A-11)



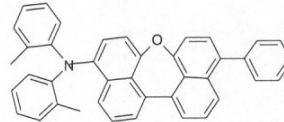
式 (A-12)



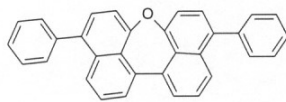
式 (A-13)



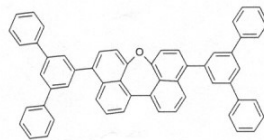
式 (A-14)



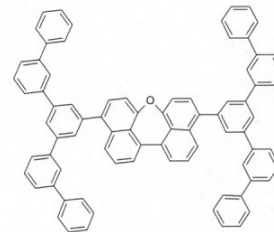
式 (A-15)



式 (A-17-1)



式 (A-17-2)



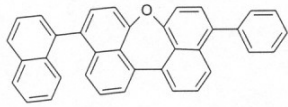
式 (A-18)

10

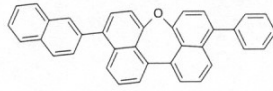
20

30

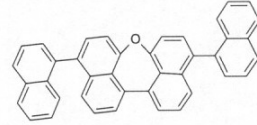
【化 7 - 3】



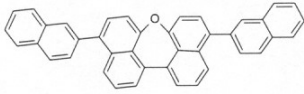
式 (A-19)



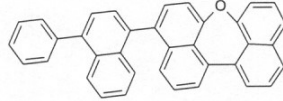
式 (A-20)



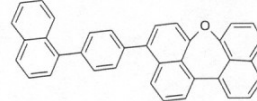
式 (A-21)



式 (A-22)

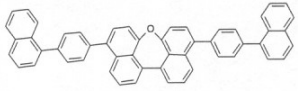


式 (A-23)

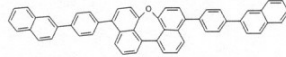


式 (A-24)

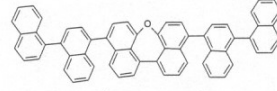
10



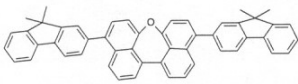
式 (A-25)



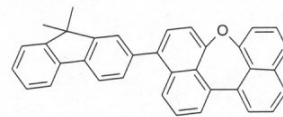
式 (A-26)



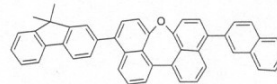
式 (A-27)



式 (A-28)

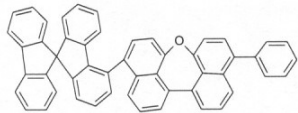


式 (A-29)

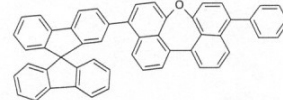


式 (A-30)

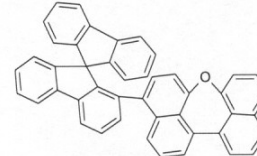
20



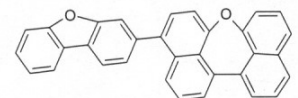
式 (A-31)



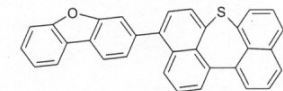
式 (A-32)



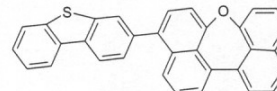
式 (A-33)



式 (A-34)

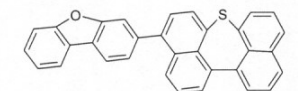


式 (A-35)

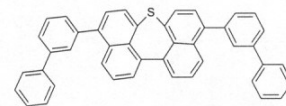


式 (A-36)

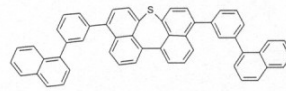
30



式 (A-37)

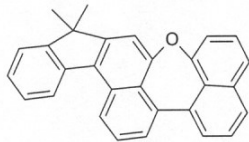


式 (A-38)

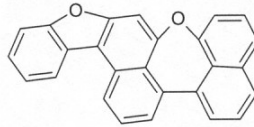


式 (A-39)

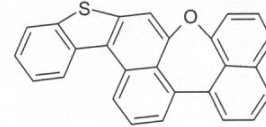
【化7 - 4】



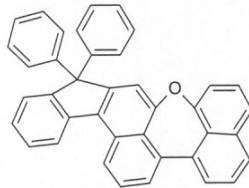
式 (A-40)



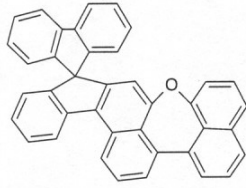
式 (A-41)



式 (A-42)



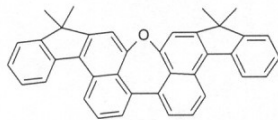
式 (A-43)



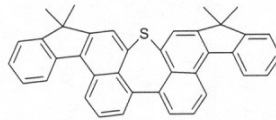
式 (A-44)



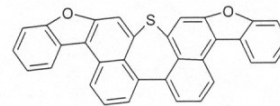
式 (A-45)



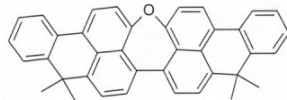
式 (A-46)



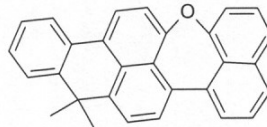
式 (A-47)



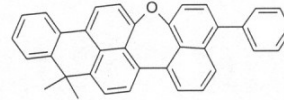
式 (A-48)



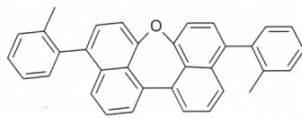
式 (A-49)



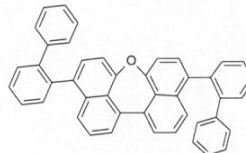
式 (A-50-1)



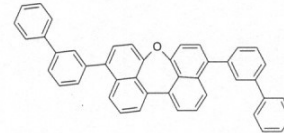
式 (A-51-1)



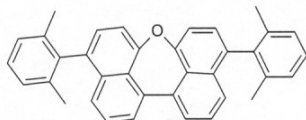
式 (A-52)



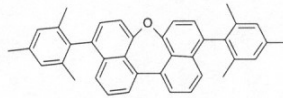
式 (A-53-1)



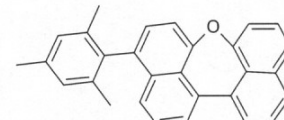
式 (A-54-1)



式 (A-55-1)



式 (A-56-1)



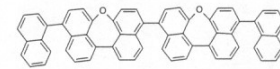
式 (A-57-1)



式 (A-58-1)



式 (A-59)-1



式 (A-60-1)

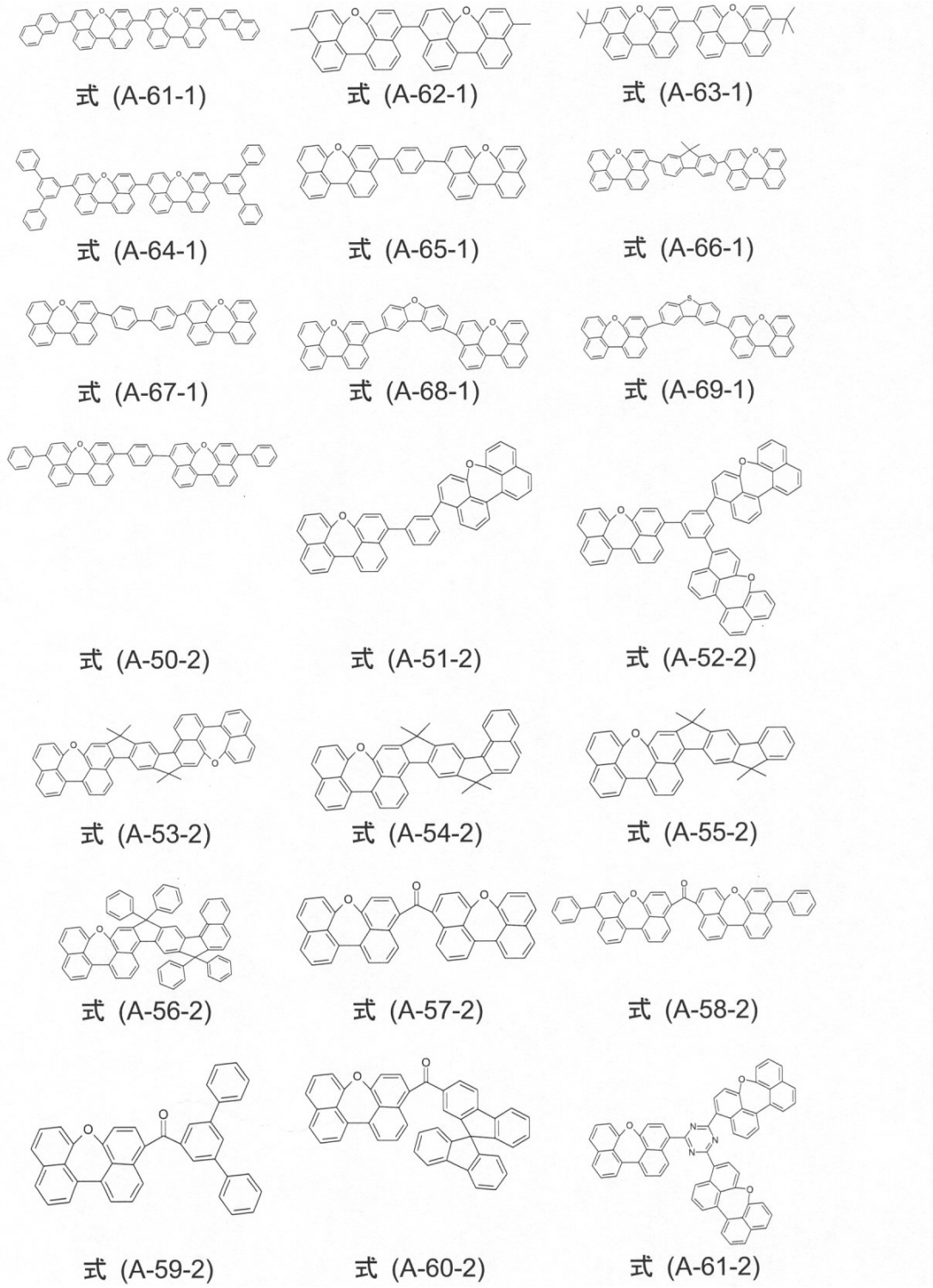
10

20

30

40

【化 7 - 5】



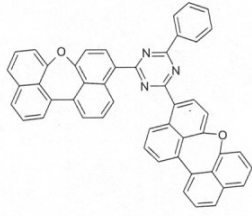
10

20

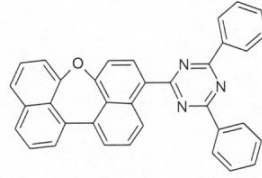
30

40

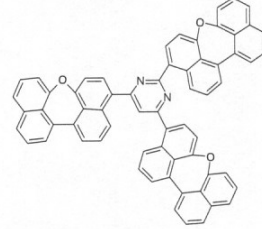
【化 7 - 6】



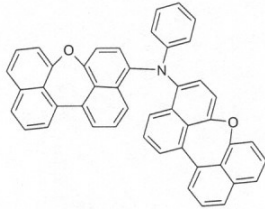
式 (A-62-2)



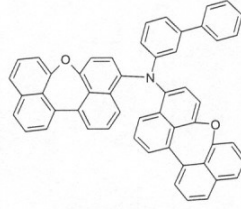
式 (A-63-2)



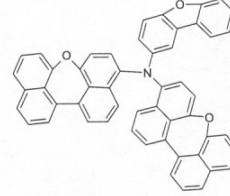
式 (A-64-2)



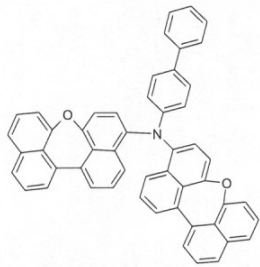
式 (A-65-2)



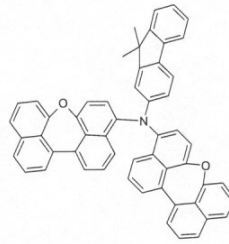
式 (A-66-2)



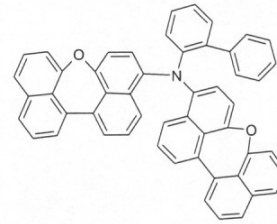
式 (A-67-2)



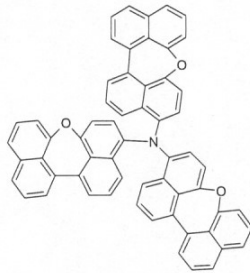
式 (A-68-2)



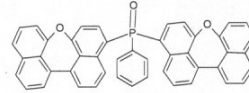
式 (A-69-2)



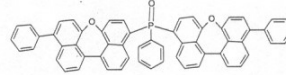
式 (A-70)



式 (A-71)



式 (A-72)



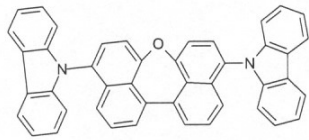
式 (A-73)

10

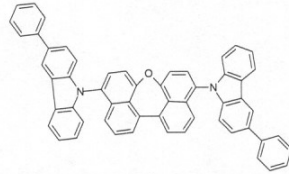
20

30

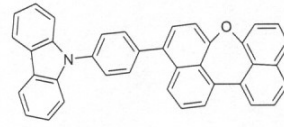
【化 7 - 7】



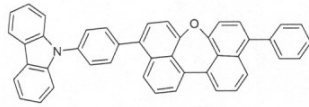
式 (A-74)



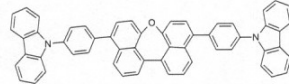
式 (A-75)



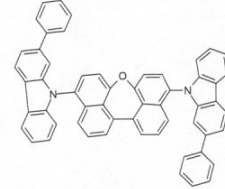
式 (A-76)



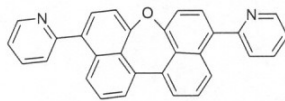
式 (A-77)



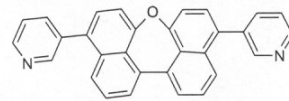
式 (A-78)



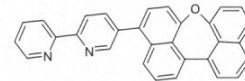
式 (A-79)



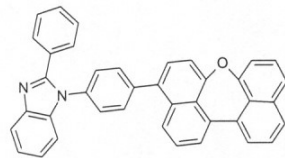
式 (A-80)



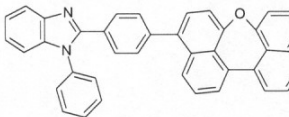
式 (A-81)



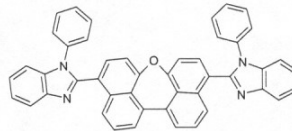
式 (A-82)



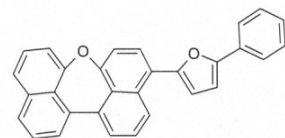
式 (A-83)



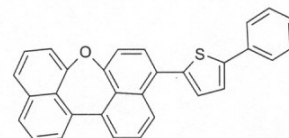
式 (A-84)



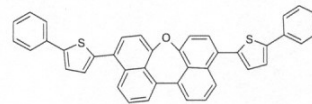
式 (A-85)



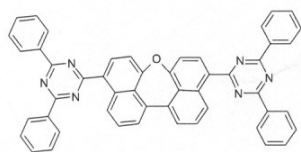
式 (A-86)



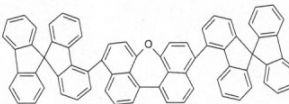
式 (A-87)



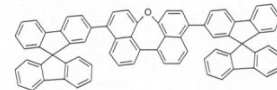
式 (A-88)



式 (A-89)



式 (A-90)



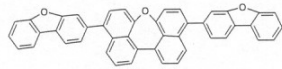
式 (A-91)

10

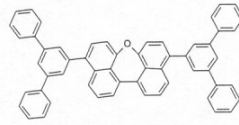
20

30

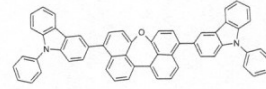
【化 7 - 8】



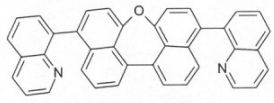
式 (A-92)



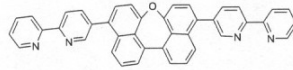
式 (A-93)



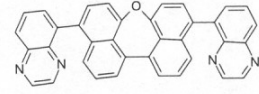
式 (A-94)



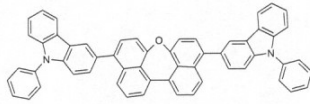
式 (A-95)



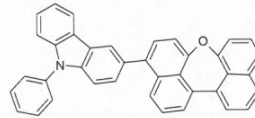
式 (A-96)



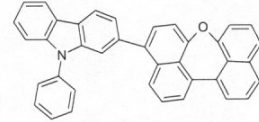
式 (A-97)



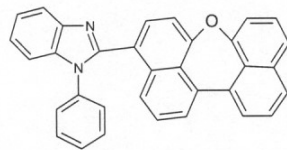
式 (A-98)



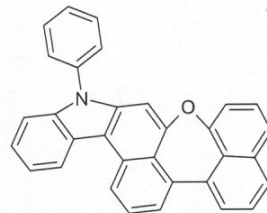
式 (A-99)



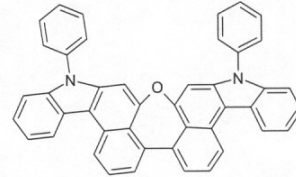
式 (A-100)



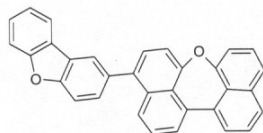
式 (A-101)



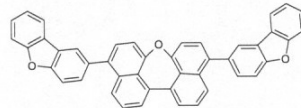
式 (A-102)



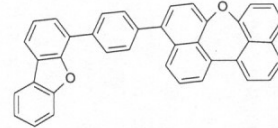
式 (A-103)



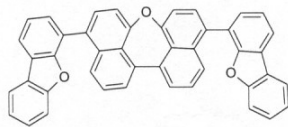
式 (A-104)



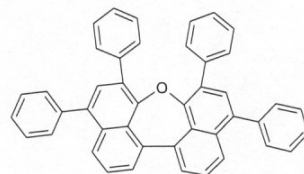
式 (A-105)



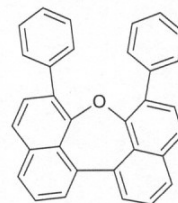
式 (A-106)



式 (A-107)



式 (A-108)



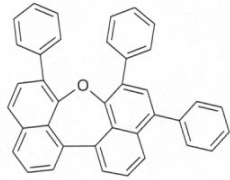
式 (A-109)

10

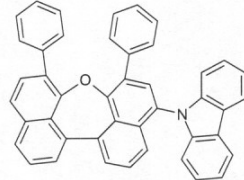
20

30

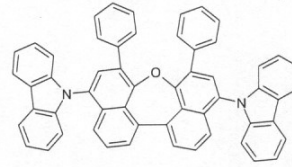
【化7 - 9】



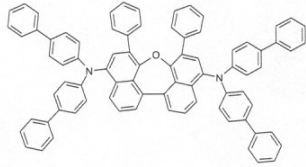
式 (A-110)



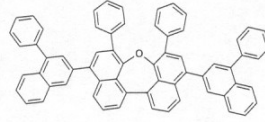
式 (A-111)



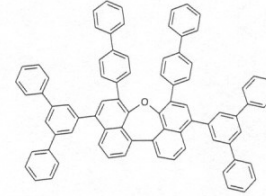
式 (A-112)



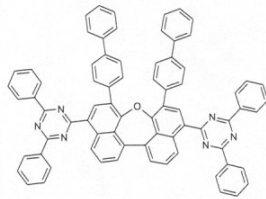
式 (A-113)



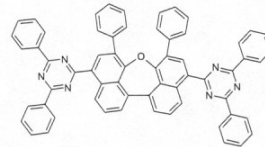
式 (A-114)



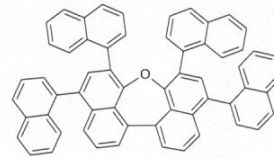
式 (A-115)



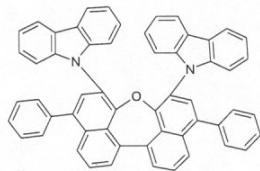
式 (A-116)



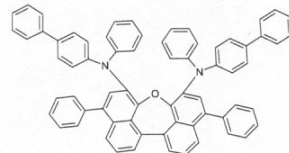
式 (A-117)



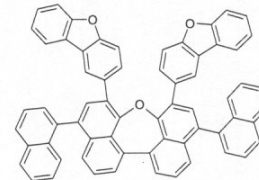
式 (A-118)



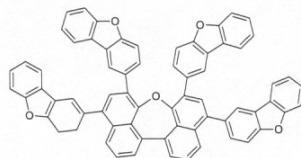
式 (A-119)



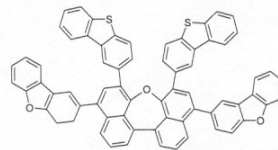
式 (A-120)



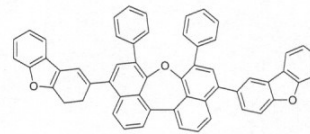
式 (A-121)



式 (A-122)



式 (A-123)



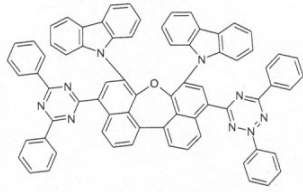
式 (A-124)

10

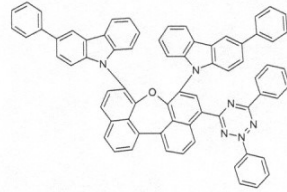
20

30

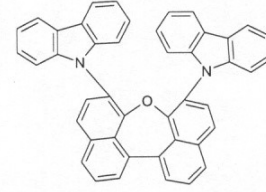
【化 7 - 1 0】



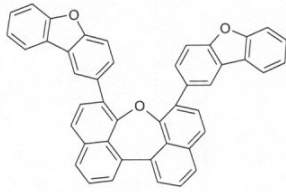
式 (A-125)



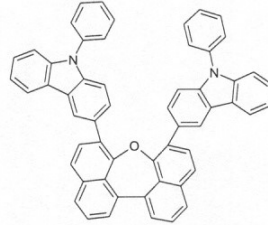
式 (A-126)



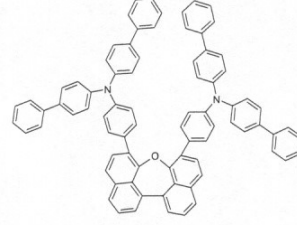
式 (A-127)



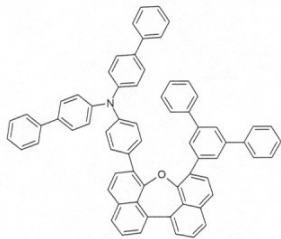
式 (A-128)



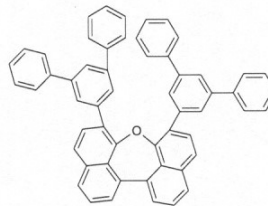
式 (A-129)



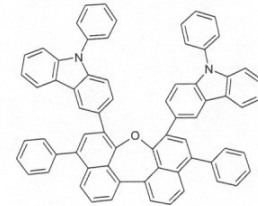
式 (A-130)



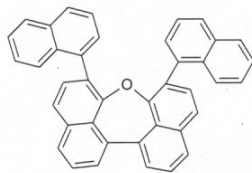
式 (A-131)



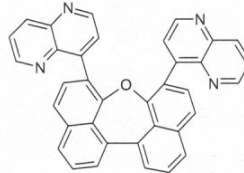
式 (A-132)



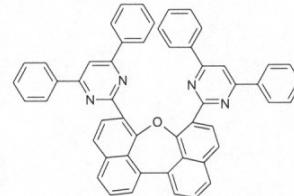
式 (A-133)



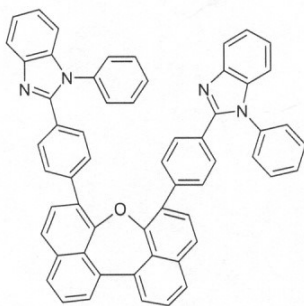
式 (A-134)



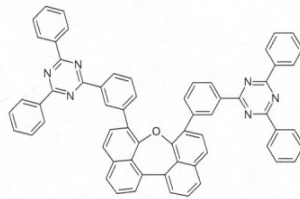
式 (A-135)



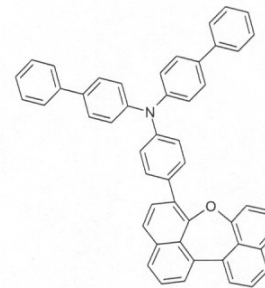
式 (A-136)



式 (A-137)



式 (A-138)



式 (A-139)

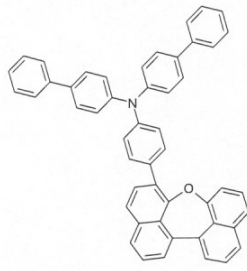
10

20

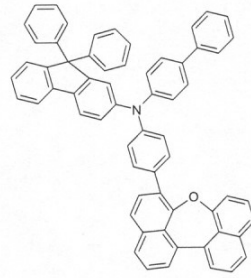
30

40

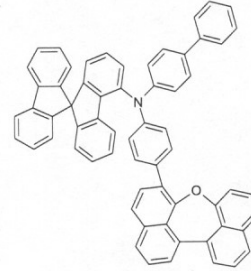
【化 7 - 1 1】



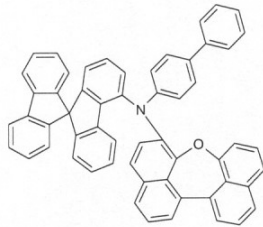
式 (A-140)



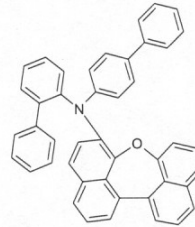
式 (A-141)



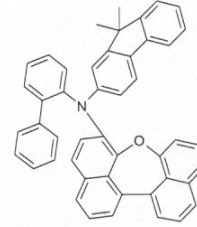
式 (A-142)



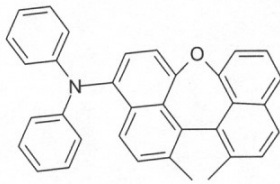
式 (A-143)



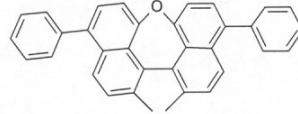
式 (A-144)



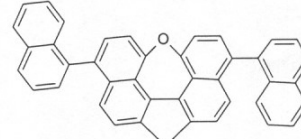
式 (A-145)



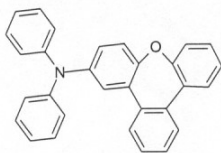
式 (A-146)



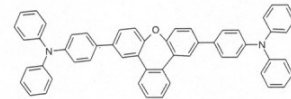
式 (A-147)



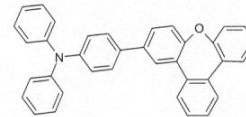
式 (A-148)



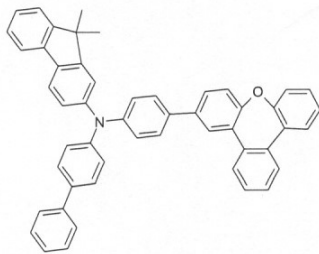
式 (A-149-1)



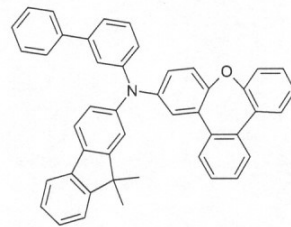
式 (A-149-2)



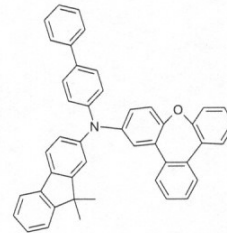
式 (A-149-3)



式 (A-150)



式 (A-151)



式 (A-152)

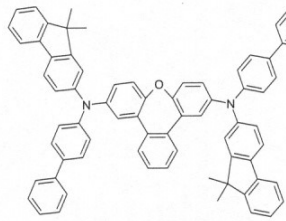
10

20

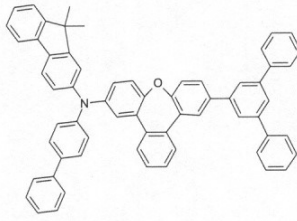
30

40

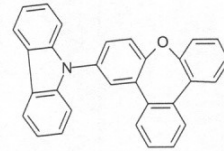
【化 7 - 1 2】



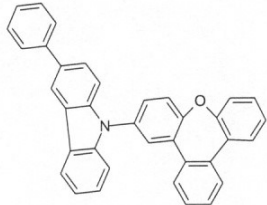
式 (A-153)



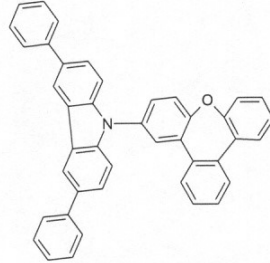
式 (A-154)



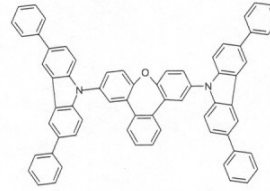
式 (A-155)



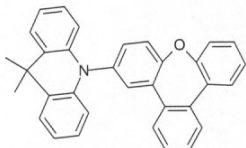
式 (A-156)



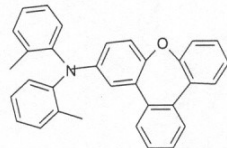
式 (A-157)



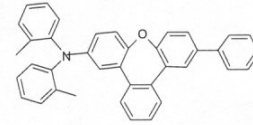
式 (A-158)



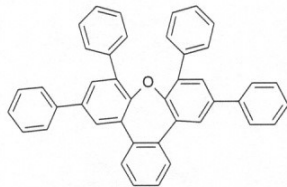
式 (A-159)



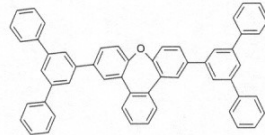
式 (A-160)



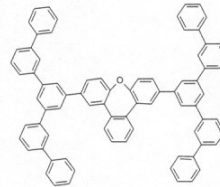
式 (A-161)



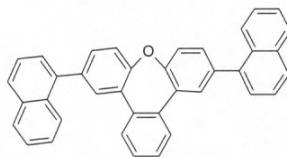
式 (A-162)



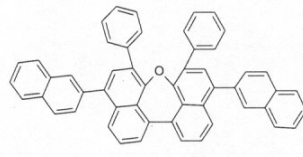
式 (A-163)



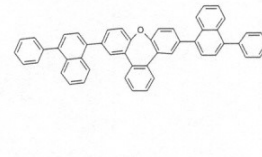
式 (A-164)



式 (A-165)



式 (A-166)



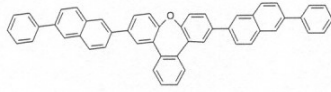
式 (A-167)

10

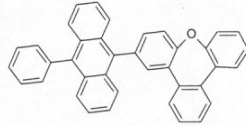
20

30

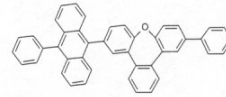
【化7 - 13】



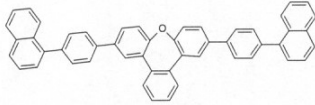
式 (A-168)



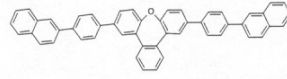
式 (A-169)



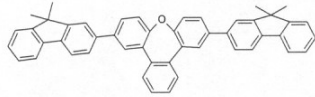
式 (A-170)



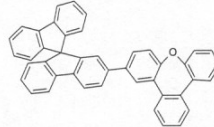
式 (A-171)



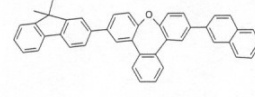
式 (A-172)



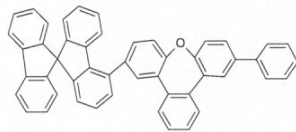
式 (A-174)



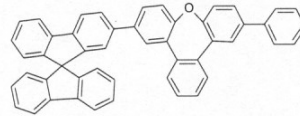
式 (A-175)



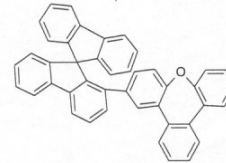
式 (A-176)



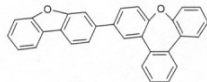
式 (A-177)



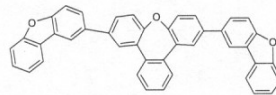
式 (A-178)



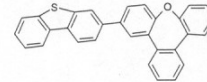
式 (A-179)



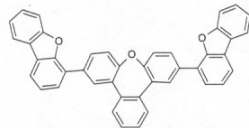
式 (A-180)



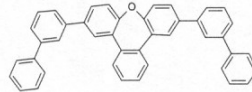
式 (A-181)



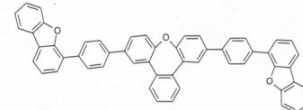
式 (A-182)



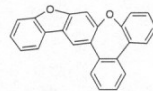
式 (A-183)



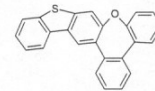
式 (A-184)



式 (A-185)



式 (A-187)



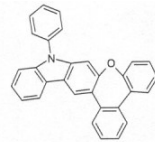
式 (A-188)

10

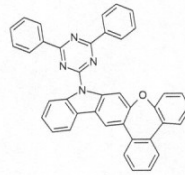
20

30

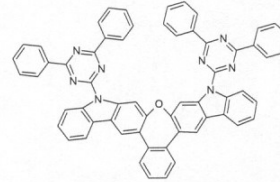
【化7 - 14】



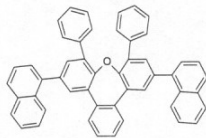
式 (A-190)



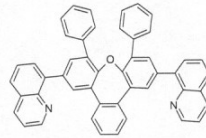
式 (A-193)



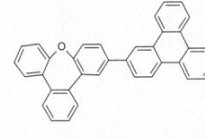
式 (A-194)



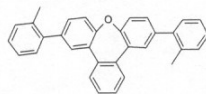
式 (A-195)



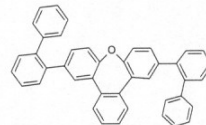
式 (A-196)



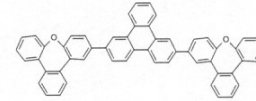
式 (A-197)



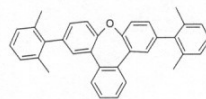
式 (A-198)



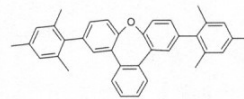
式 (A-199)



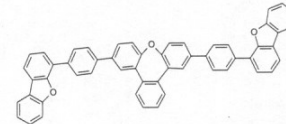
式 (A-200)



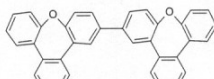
式 (A-201)



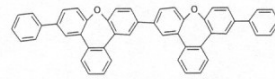
式 (A-202)



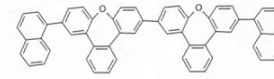
式 (A-203)



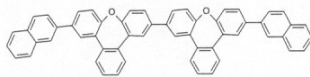
式 (A-204)



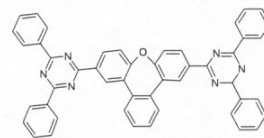
式 (A-205)



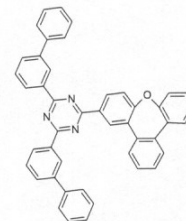
式 (A-206)



式 (A-207)



式 (A-208)



式 (A-209)

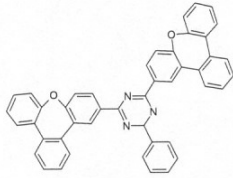
10

20

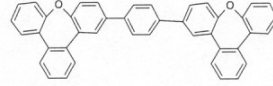
30

40

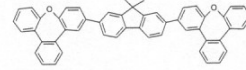
【化 7 - 1 5】



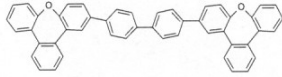
式 (A-210)



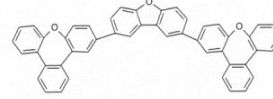
式 (A-211)



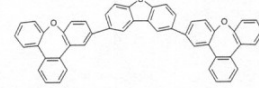
式 (A-212)



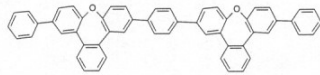
式 (A-213)



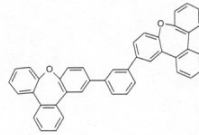
式 (A-214)



式 (A-215)



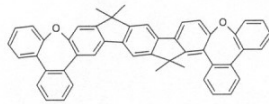
式 (A-216)



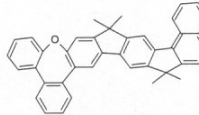
式 (A-217)



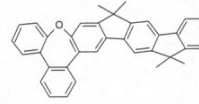
式 (A-218)



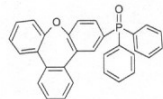
式 (A-219)



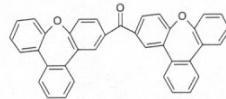
式 (A-220)



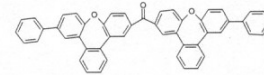
式 (A-221)



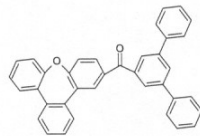
式 (A-222)



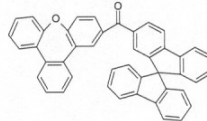
式 (A-223)



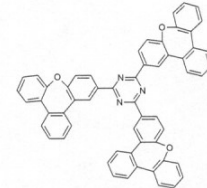
式 (A-224)



式 (A-225)



式 (A-226)



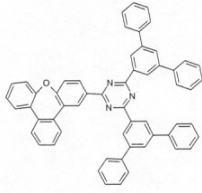
式 (A-227)

10

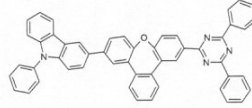
20

30

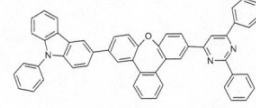
【化7 - 16】



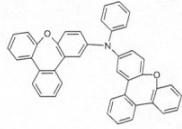
式 (A-228)



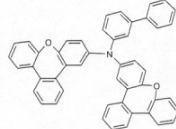
式 (A-229)



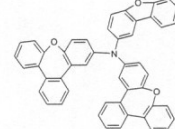
式 (A-230)



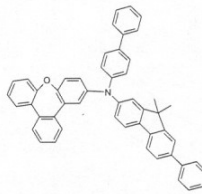
式 (A-231)



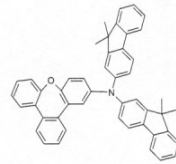
式 (A-232)



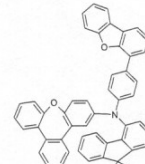
式 (A-233)



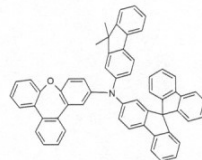
式 (A-234)



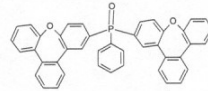
式 (A-235)



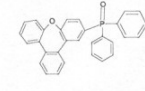
式 (A-236)



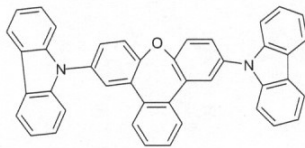
式 (A-237)



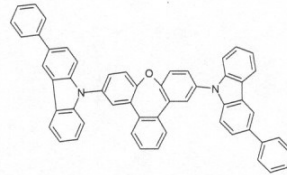
式 (A-238)



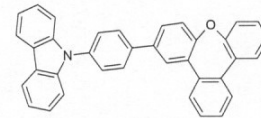
式 (A-239)



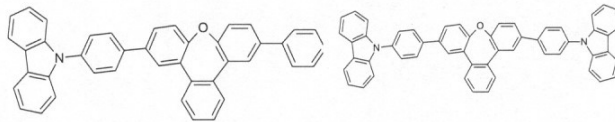
式 (A-240)



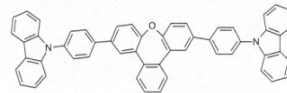
式 (A-241)



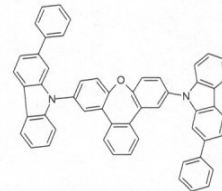
式 (A-242)



式 (A-243)



式 (A-244)



式 (A-245)

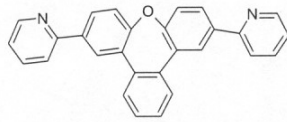
10

20

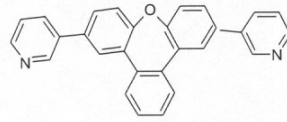
30

40

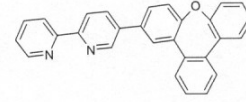
【化7 - 17】



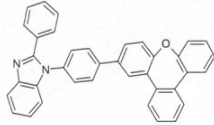
式 (A-246)



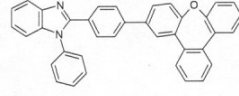
式 (A-247)



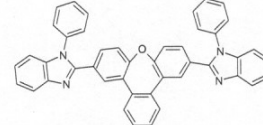
式 (A-248)



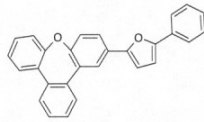
式 (A-249)



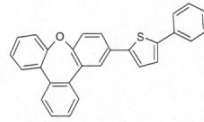
式 (A-250)



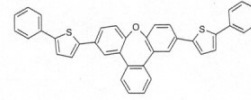
式 (A-251)



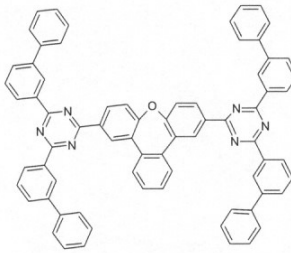
式 (A-252)



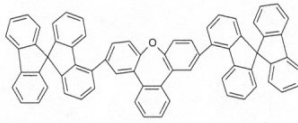
式 (A-253)



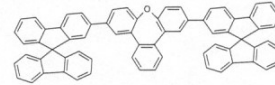
式 (A-254)



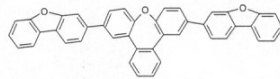
式 (A-255)



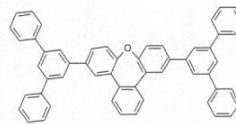
式 (A-256)



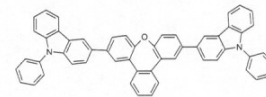
式 (A-257)



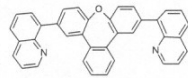
式 (A-258)



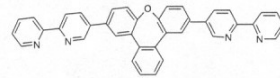
式 (A-259)



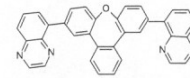
式 (A-260)



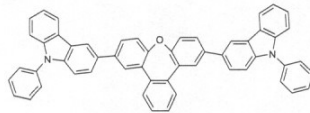
式 (A-261)



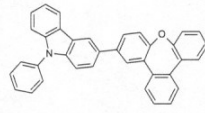
式 (A-262)



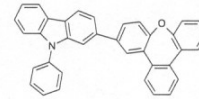
式 (A-263)



式 (A-264)



式 (A-265)



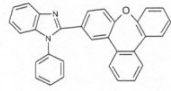
式 (A-266)

10

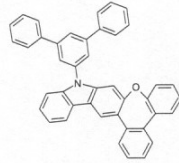
20

30

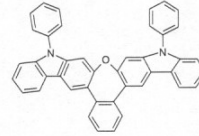
【化 7 - 1 8】



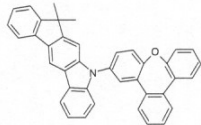
式 (A-267)



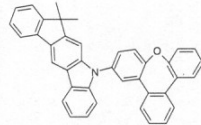
式 (A-268)



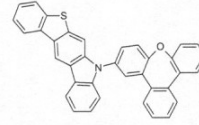
式 (A-269)



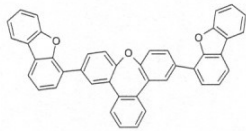
式 (A-270)



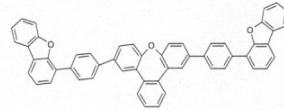
式 (A-271)



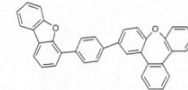
式 (A-272)



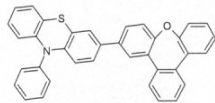
式 (A-273)



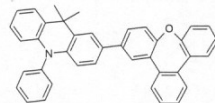
式 (A-274)



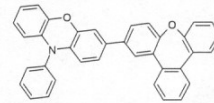
式 (A-275)



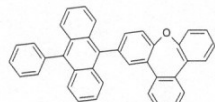
式 (A-276)



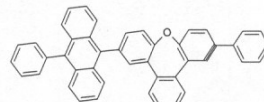
式 (A-277)



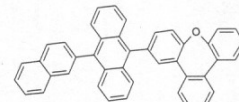
式 (A-278)



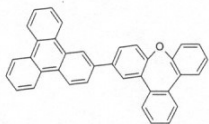
式 (A-279)



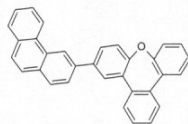
式 (A-280)



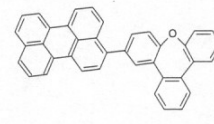
式 (A-281)



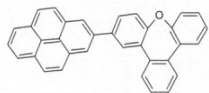
式 (A-282)



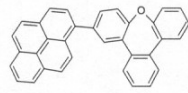
式 (A-283)



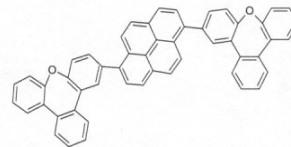
式 (A-284)



式 (A-285)



式 (A-286)



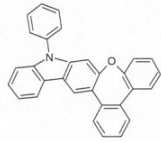
式 (A-287)

10

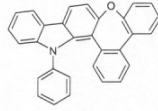
20

30

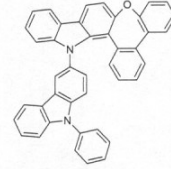
【化 7 - 1 9】



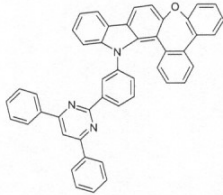
式 (A-288)



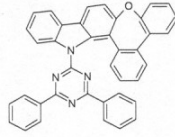
式 (A-289)



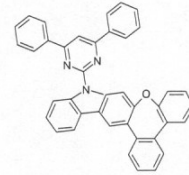
式 (A-290)



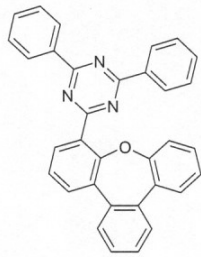
式 (A-291)



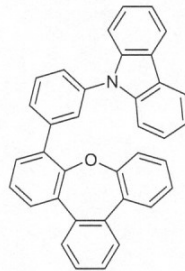
式 (A-292)



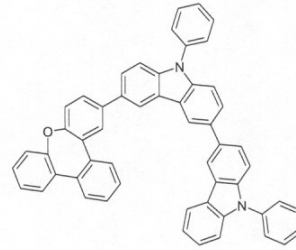
式 (A-293)



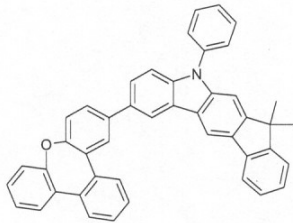
INV-5



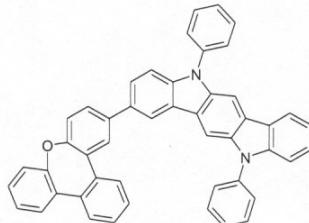
INV-6



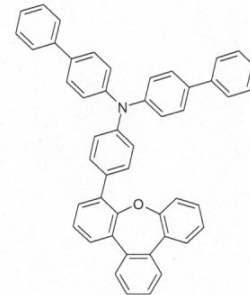
INV-7



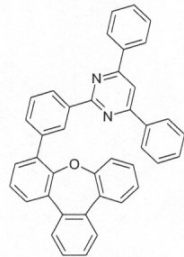
INV-8



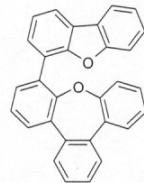
INV-9



INV-10



INV-11



INV-12



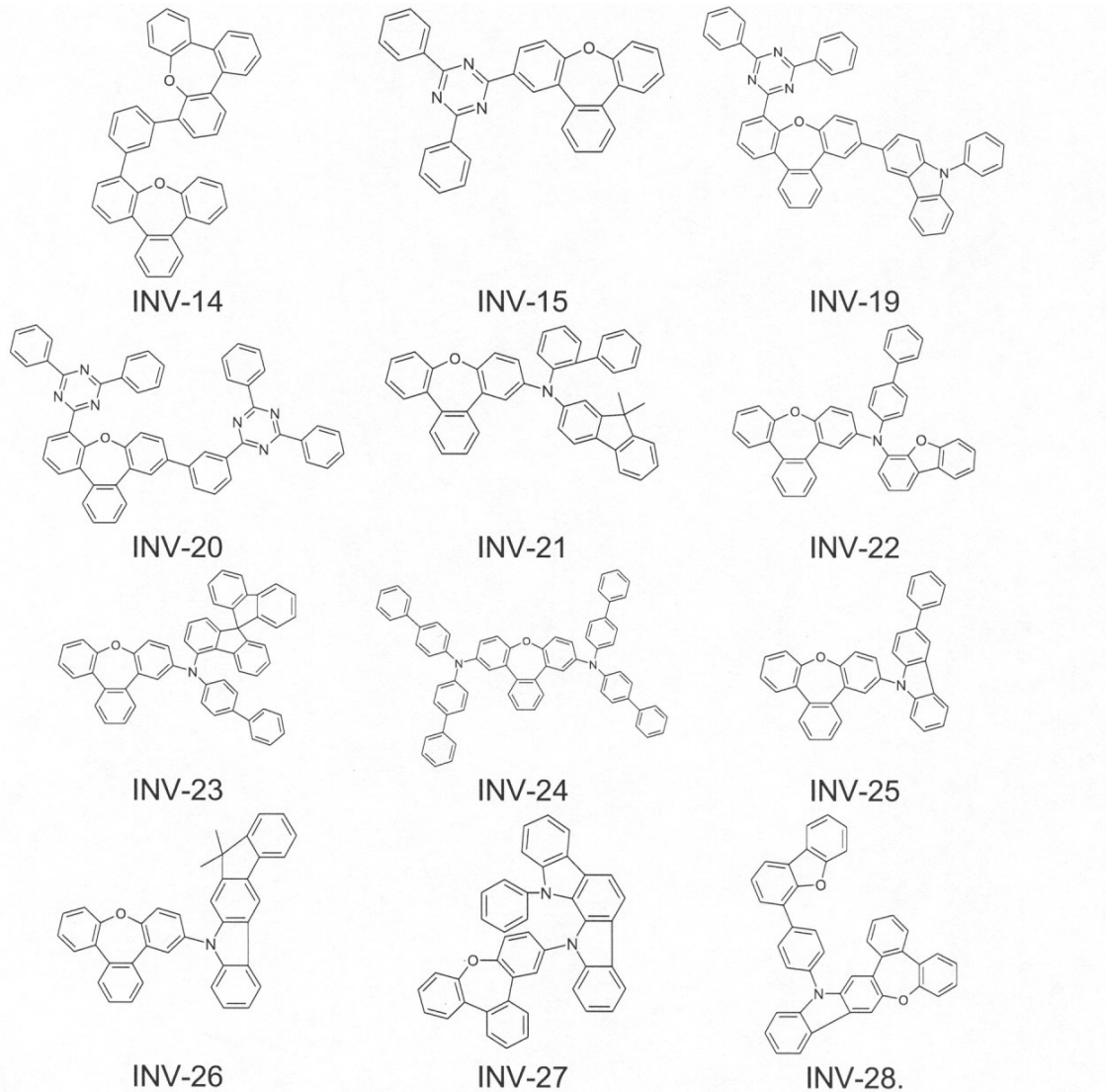
INV-13

10

20

30

【化7-20】



10

20

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なクラスの有機化合物、これらを含む組成物と調合物およびそれらの製造法とその化合物を含む光電子素子に関する。

【0002】

光電子素子は、長年の間、集中的な研究主題であった。光電子素子の中でも、有機エレクトロルミッセンス素子は、特に、産業と大学での研究開発の関心をそそってきた。これらは、たとえば、有機発光ダイオード(OLEDとPLED)および有機発光電子化学電池(OLEC、LECまたはLEEC)を含む。

40

【0003】

有機半導体が機能性材料として使用される有機エレクトロルミネッセンス素子(たとえば、OLED)の構造は、たとえば、US 4539507、US 5151629、EP0676461およびWO98/27136に記載されている。ここで使用される発光材料は、蛍光発光と同様に、燐光発光を示す有機金属錯体とますますなっている(M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6)。量子力学的理由により、4倍までのエネルギー効率とパワー効率が、燐光発光エミッターとして有機金属化合物を使用して可能である。一般的に、一重項発光を示すOLEDの場合と三重項発光を示すOLEDの場合の両方において、特に、効率、駆動電圧および寿命に関して、改善に対する必要性が未だ存在する。これは、特に、比較的より短い波長領域で、すなわち、緑色および特に、青色で発光するOLEDにあてはまる。

50

【0004】

OLEDの特性は、使用されるエミッターによってのみ決定されるのではない。特に、マトリックス材料、正孔ブロック材料、電子輸送材料、正孔輸送材料および電子もしくは励起子ブロック材料等の使用されるその他の材料が、また、ここで特に重要である。したがって、これら材料に対する改善は、OLED特性の別の改善をも、もたらすことができる。

【0005】

しかしながら、これらのホストおよびマトリックス材料と同様に他のマトリックス材料の使用の場合に、特に、素子の効率と寿命に関して、改善の必要性が未だ存在する。

【0006】

小分子(SMOLED)系の幾つかのOLEDが、極めて良好な効率、寿命および/または駆動電圧を示すとはいえ、減圧下での熱気相堆積法が必要であり、これらは、特別な素子サイズに制限される。しかしながら、大量生産のために、また、より大面積のディスプレイのために、溶液から、たとえば、スピン-コーティングまたはインクジェット法により有機材料を適用することが望ましく、それにより、製造費用を減じることが追加的に可能である。通常は、発光ポリマー、オリゴマーおよび/または dendrimer が、溶液からエレクトロルミッセンス素子を加工するために使用される。これらの化合物は、有機芳香族溶媒に良好な溶解性を有し、良好な膜形成性を有することが多い。加工性を改善するさらなる方法は、たとえば、溶解性付与基として長鎖アルキル基を分子中に組み込むことである。残念ながら、ポリマー、オリゴマーおよび/または dendrimer またはアルキル鎖を有する分子を使用して溶液から加工した素子は、同等の小分子よりも、効率、寿命と駆動電圧の点で、より貧弱な性能を通常有する。

【0007】

本発明の目的は、蛍光もしくは燐光OLEDでの、たとえば、マトリックス材料としてまたは正孔輸送/電子ブロック材料もしくは励起子ブロック材料として、または電子輸送もしくは正孔ブロック材料としての使用に適し、OLEDで使用されると、良好な素子特性をもたらす化合物を提供することと、対応する電子素子を提供することである。

【0008】

本発明のさらなる目的は、改善された溶解性を有し、それゆえに発光素子の製造において、溶液から加工することができる分子を提供することである。本発明のなおさらなる目的は、気相からの発光素子の製造のために特に安定な分子を提供すること、すなわち、特に効率的な方法で気相堆積により適用することができる分子を提供することである。

【0009】

驚くべきことに、以下に詳細に説明される特定の化合物が、これらの目的を達成し、特に、寿命、効率、駆動電圧と加工性に関して、有機電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子の良好な特性をもたらすことが見出された。このような化合物と対応する好ましい化合物を含む電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子が、本発明により提供される。

【0010】

したがって、本発明は、一般式(1)の化合物に関し、

【0011】

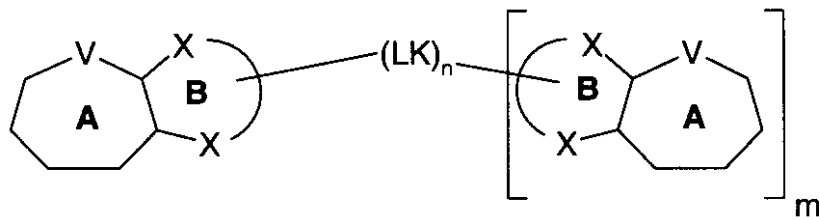
10

20

30

40

【化1】



式(1)

10

【0012】

式中、B環は、A環に縮合する芳香族もしくは複素環式芳香族環または環構造であり、ここで、A環に縮合してよいさらなる環は、出現毎に同一か異なる1以上の R^1 基により独立して置換されてよく、ここで、さらなる記号と添え字は；

Vは、O、Sまたは $C(R^4)_2$ 、好ましくは、OまたはSの何れかであり、非常に好ましくは、Oであり；

Xは、出現毎に同一か異なり、Nまたは CR^1 であり、好ましくは、 CR^1 であり；

mは、0（モノマー）、1（ダイマー）または2（トリマー）であり；

nは、0または1であり；

m = 0の場合には、n = 0であり、および

20

m = 1の場合またはm = 2の場合には、n = 1であり；

LKは、m = 1の場合には、単結合または2官能性リンカーであり、ここで、単結合の場合には、2個のB環は、単結合を介して結合し；LKは、1以上の R^1 基により置換されてよく、ここで、 R^1 基は、出現毎に同一か異なってよく；

m = 2の場合には、3官能性リンカーであり、ここで、リンカーは、1以上の R^1 基により置換されてよく、ここで、 R^1 基は、出現毎に同一か異なってよく；

n = 0の場合には、存在せず、モノマーが存在し

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^2)_2$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(R^2)_2$ 、 $S(=O)R^2$ 、 $S(=O)_2R^2$ 、 OSO_2R^2 、1~40個の炭素原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2~40個の炭素原子を有する直鎖アルケニルもしくはアルキニル基、3~40個の炭素原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルアルコキシもしくはチオアルコキシ基（夫々、1以上の R^2 基により置換されてよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^2C=CR^2$ 、 $C=C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、O、Sもしくは $CONR^2$ で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくは NO_2 で置き換えられてよい。）各場合に、1以上の R^2 基により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上の R^2 基により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリーロキシ、アリールアルコキシもしくはヘテロアリーロキシ基、1以上の R^2 基により置換されてよい10~40個の芳香族環原子を有するジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基もしくはアリールヘテロアリールアミノ基または2個以上のこれらの基の組み合わせ、または架橋可能Q基であって；同時に、2個以上の隣接する R^1 基は、1以上の R^2 基により置換されてよい単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を一緒に形成してよく、ここで、2個以上の隣接する R^1 基は、単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を一緒に形成しない場合が好ましく；

30

40

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^3)_2$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^3)_3$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 $C(=O)R^3$ 、 $P(=O)(R^3)_2$

50

、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ 、 OSO_2R^3 、1～40個の炭素原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2～40個の炭素原子を有する直鎖アルケニルもしくはアルキニル基、3～40個の炭素原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルアルコキシもしくはチオアルコキシ基（夫々、1以上の R^3 基により置換されてよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^3C=CR^3$ 、 $C-C$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $Ge(R^3)_2$ 、 $Sn(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^3 、 O 、 S もしくは $CONR^3$ で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN もしくは NO_2 で置き換えられてよい。）各場合に、1以上の R^3 基により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、10
 以上の R^3 基により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアリーロキシ、アリールアルコキシもしくはヘテロアリーロキシ基、1以上の R^3 基により置換されてよい10～40個の芳香族環原子を有するジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基もしくはアリールヘテロアリールアミノ基、または2個以上のこれらの基の組み合わせであり；同時に、2個以上の隣接する R^2 基は、単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよく、ここで、2個以上の隣接する R^2 基は、単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成しない場合が好ましく；

R^3 は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 F 、1～40個の炭素原子を有する脂肪族、芳香族および/または複素環式芳香族炭化水素基であって、ここで、1以上の水素原子は、 F で置き換えられてもよく；同時に、2個以上の R^3 置換基は、単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよく、ここで、2個以上の隣接する R^3 基は、1単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成しない場合が好ましく；

R^4 は、 R^1 に対する定義どおりであるが、2個の R^4 基は、閉環を形成してはならず；

ただし、A環は、縮合芳香族もしくは複素環式芳香族B環に加えて、夫々、式(1)の7員A環に直接縮合する別の2個または別の3個何れかのさらなる芳香族もしくは複素環式芳香族環もしくは環構造を含み、ここで、A環に縮合するさらなる環もしくは環構造は、1以上の R^1 基により置換されてよく、ここで、 R^1 基は、出現毎に同一か異なってよく、

および、ただし、 $m=0$ の場合には、少なくとも一つの R^1 基は、 H ではない。

【0013】

m が0の場合には、少なくとも一つの R^1 基は、 H ではないことがさらに好ましく、ここで、

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $N(R^2)_2$ 、 CN 、 NO_2 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(R^2)_2$ 、 $S(=O)R^2$ 、 $S(=O)_2R^2$ 、 OSO_2R^2 、1～40個の炭素原子を有する直鎖アルキルもしくはチオアルコキシ基、2～40個の炭素原子を有する直鎖アルケニルもしくはアルキニル基、3～40個の炭素原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルアルコキシもしくはチオアルコキシ基（夫々、1以上の R^2 基により置換されてよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、 $R^2C=CR^2$ 、 $C-C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S もしくは $CONR^2$ で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN もしくは NO_2 で置き換えられてよい。）各場合に、1以上の R^2 基により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上の R^2 基により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアリーロキシ、アリールアルコキシもしくはヘテロアリーロキシ基、1以上の R^2 基により置換されてよい10～40個の芳香族環原子を有するジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基もしくはア

10

20

30

40

50

リールヘテロアリールアミノ基または2個以上のこれらの基の組み合わせ、または架橋可能Q基であって；同時に、2個以上の隣接するR¹基は、1以上のR²基により置換されてよい単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成しなくてよく；

R²は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N(R³)₂、CN、NO₂、Si(R³)₃、B(OR³)₂、C(=O)R³、P(=O)(R³)₂、S(=O)R³、S(=O)₂R³、OSO₂R³、1~40個の炭素原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2~40個の炭素原子を有する直鎖アルケニルもしくはアルキニル基、3~40個の炭素原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルアルコキシもしくはチオアルコキシ基(夫々、1以上のR³基により置換されてよく、1以上の隣接しないCH₂基は、R³C=CR³、C=C、Si(R³)₂、Ge(R³)₂、Sn(R³)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR³、P(=O)(R³)、SO、SO₂、NR³、O、SもしくはCONR³で置き換えられてよく、ここで、1以上の水素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。)各場合に、1以上のR³基により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上のR³基により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリーロキシ、アリールアルコキシもしくはヘテロアリーロキシ基、1以上のR³基により置換されてよい10~40個の芳香族環原子を有するジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基もしくはアリールヘテロアリールアミノ基、または2個以上のこれらの基の組み合わせであり；同時に、2個以上の隣接するR²基は、単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成しなくてよい。

【0014】

A環に縮合するさらなる環が、それ自身芳香族もしくは複素環式芳香族環である場合が好ましく、それが芳香族環である場合が非常に好ましい。ここで、さらなる環は、A環と縮合環構造を形成しないが、同時にB環に縮合することがあり得るかもしれない。

【0015】

上記記載のとおり、2個のR⁴基の間には閉環は存在しない。R⁴基は、どちらかといえば、R¹基に対して定義されるとおりであり、R¹は、R²により、さらにR³により置換されてよいことから、2個のR⁴基も、R²により、さらにR³により置換されてよく、ここで、R²基の間またはR³基の間の何れにも閉環は存在しない。

【0016】

mが0または1である場合が好ましく、mが0である場合が非常に好ましく、すなわち、本発明の化合物は、モノマーの形態である。

【0017】

B環は、5~60個の環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環または環構造である場合が好ましく、Bが6~60個の環原子を有する芳香族もしくは芳香族環構造である場合が非常に好ましい。

【0018】

好ましい1態様では、m=n=0(モノマー)である。さらに好ましい1態様では、m=n=1(ダイマー)である。なおさらに好ましい1態様では、m=2でn=1(トリマー)である。これに関しても最も好ましいのは、m=n=0である。

【0019】

本発明は、好ましくは、一般式(2)の化合物に関し、

【0020】

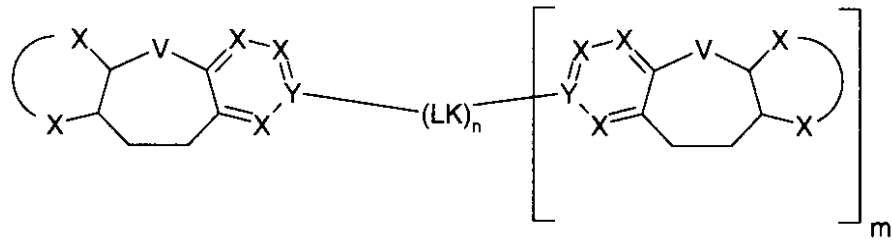
10

20

30

40

【化2】



式(2)

10

【0021】

式中、上記定義とただし書きが適用され、およびここで、

Yは、mが0でない場合は、 sp^2 -混成炭素原子であり、およびm=0の場合はXであり、

ここで、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(2)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

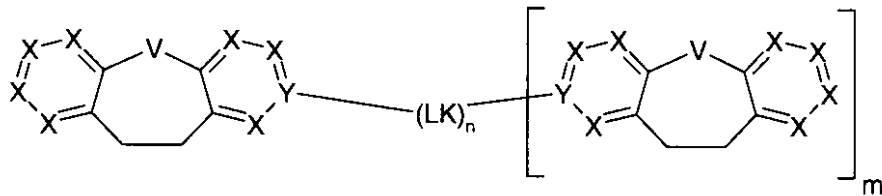
【0022】

本発明は、非常に好ましくは、一般式(3)の化合物に関し、

【0023】

【化3】

20



式(3)

【0024】

式中、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(3)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

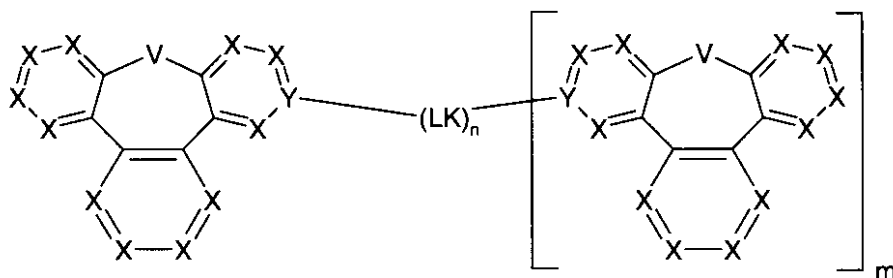
【0025】

特に好ましい1態様では、本発明は、一般式(4)の化合物に関し、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(4)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

【0026】

【化4】

40



式(4)

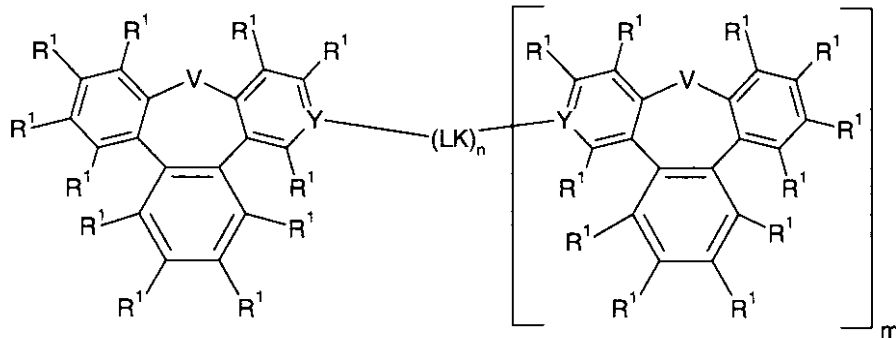
【0027】

50

既に上記記載したとおり、Xは、好ましくは、 CR^1 であり、すなわち、この関係で非常に好ましい化合物は、一般式(5)の一つであり、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(5)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

【0028】

【化5】



10

式(5)

【0029】

ここで、式(5)において、 R^1 基の少なくとも1または2個は、Hではない場合、さらに好ましい。

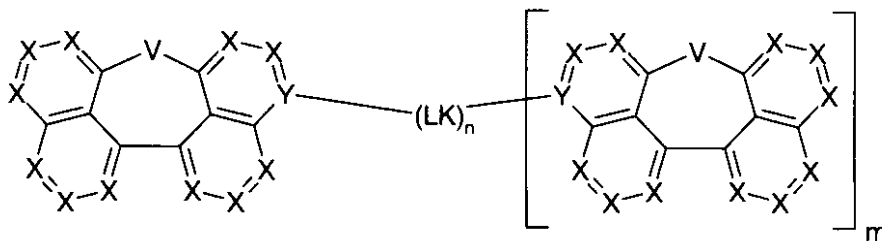
20

【0030】

非常に特に好ましい1態様では、本発明は、一般式(6)の化合物に関し、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(6)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

【0031】

【化6】



30

式(6)

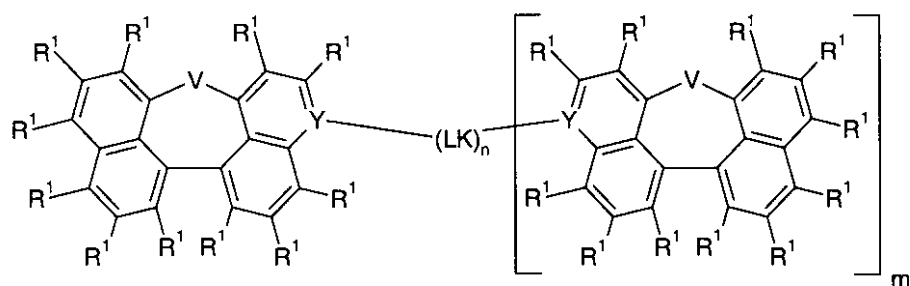
【0032】

既に上記記載したとおり、Xは、好ましくは、 CR^1 であり、すなわち、この関係で非常に好ましい化合物は、一般式(7)の一つであり、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(7)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

40

【0033】

【化7】



式(7)

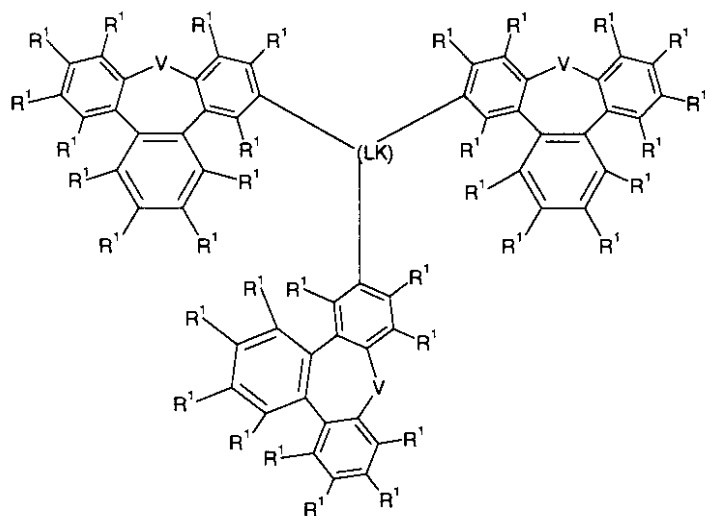
10

【0034】

さらに好ましい1態様では、本発明は、一般式(8)の化合物に関し、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(8)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

【0035】

【化8】



式(8)

20

30

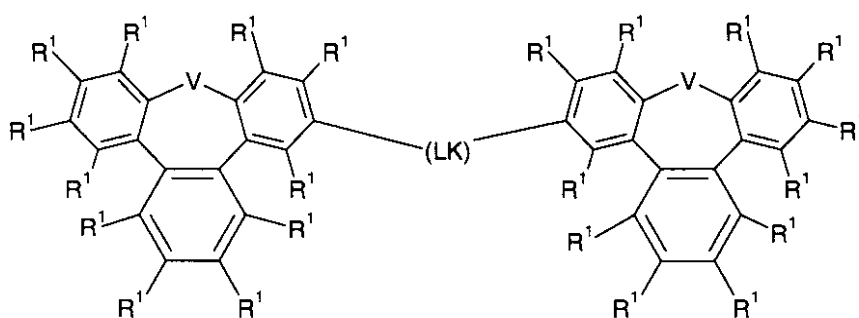
【0036】

なおさらに好ましい1態様では、本発明は、一般式(9)の化合物に関し、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(9)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

【0037】

40

【化9】



式 (9)

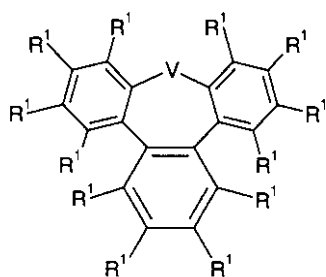
10

【0038】

非常に好ましい1態様では、本発明は、一般式(10)の化合物に関し、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(10)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

【0039】

【化10】



式 (10)

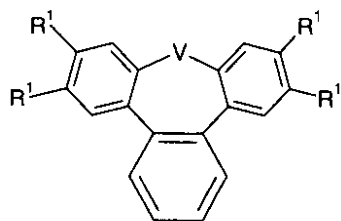
20

【0040】

さらに好ましい1態様では、本発明は、一般式(10a)の化合物に関し

【0041】

【化11】



式 (10a)

30

40

【0042】

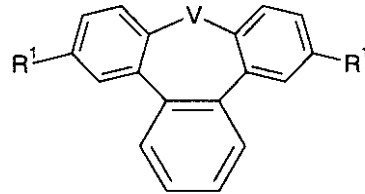
式中、一般式(10a)の化合物に対して、隣接するR¹基が閉環内に入る場合が、さらに好ましい。

【0043】

さらに好ましい1態様では、本発明は、一般式(10b)の化合物に関し

【0044】

【化12】



式(10b)

10

【0045】

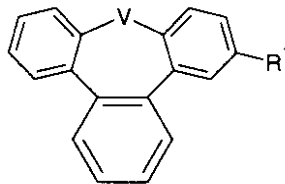
式中、一般式(10b)の化合物中のR¹基が、何れもHではない場合が、さらに好ましい。

【0046】

さらに好ましい1態様では、本発明は、一般式(10c)の化合物に関する。

【0047】

【化13】



式(10c)

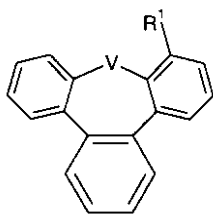
20

【0048】

さらに好ましい1態様では、本発明は、一般式(10d)の化合物に関する。

【0049】

【化14】



式(10d)

30

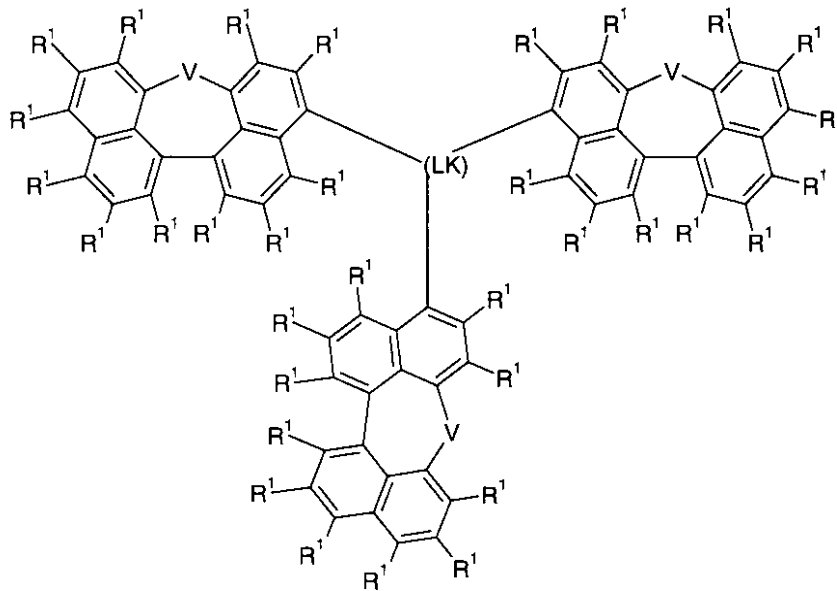
【0050】

さらに好ましい1態様では、本発明は、一般式(11)の化合物に関し、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(11)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

40

【0051】

【化15】



式(11)

10

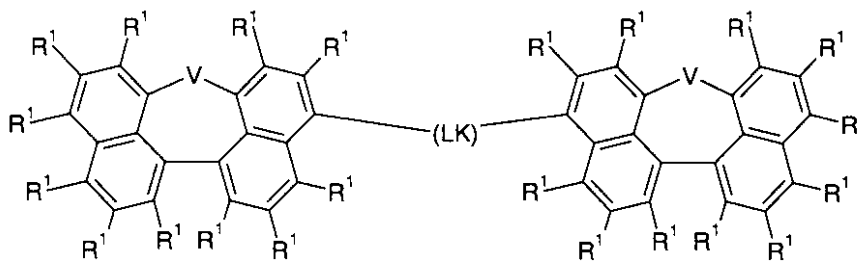
20

【0052】

なおさらに好ましい1態様では、本発明は、一般式(12)の化合物に関し、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(12)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

【0053】

【化16】



式(12)

30

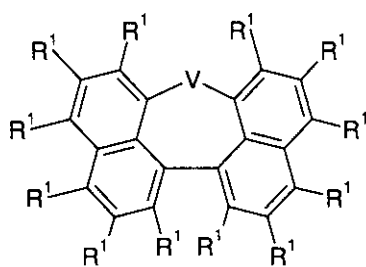
【0054】

非常に好ましい1態様では、本発明は、一般式(13)の化合物に関し、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(13)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

40

【0055】

【化17】



式(13)

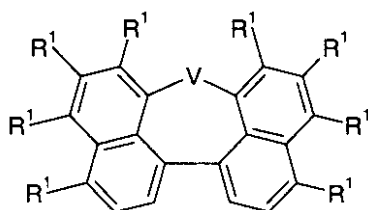
10

【0056】

非常に特に好ましい1態様では、本発明は、一般式(14)の化合物に関し、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(14)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

【0057】

【化18】



式(14)

20

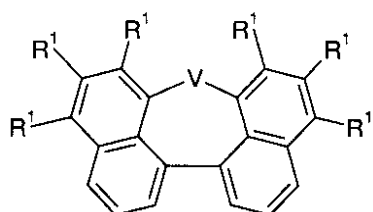
【0058】

追加的に非常に好ましい1態様では、本発明は、一般式(15)の化合物に関し、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(15)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

30

【0059】

【化19】



式(15)

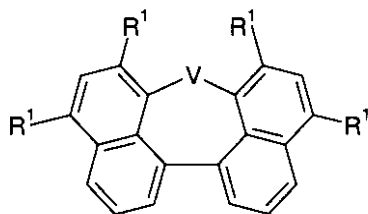
40

【0060】

追加的に非常に好ましい1態様では、本発明は、一般式(16)の化合物に関し、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(16)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

【0061】

【化20】



式(16)

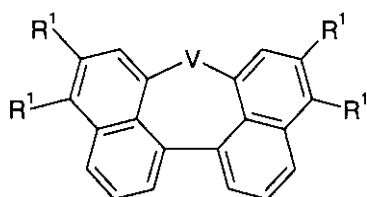
10

【0062】

追加的に非常に好ましい1態様では、本発明は、一般式(17)の化合物に関し、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(17)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

【0063】

【化21】



式(17)

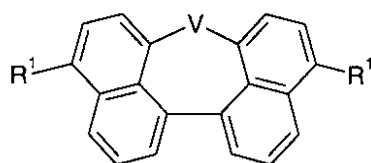
20

【0064】

特別に好ましい1態様では、本発明は、一般式(18)の化合物に関し、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(18)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

【0065】

【化22】



式(18)

30

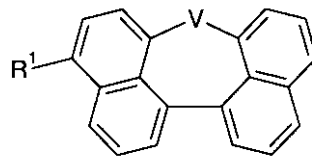
【0066】

別の特別に好ましい1態様では、本発明は、一般式(19)の化合物に関し、別の場所でも特定される使用される添え字と記号の好ましい態様が、式(19)の化合物に対する好ましい態様をも構成する。

【0067】

40

【化 2 3】



式 (19)

【 0 0 6 8 】

ここで特定された化合物中の L K は、単結合または 2 官能性リンカーまたは 3 官能性リンカーの何れかである。当業者は、適切なリンカーを選択することに何の困難性も有さない。

【 0 0 6 9 】

本発明の好ましい 1 態様では、リンカー L K は、単結合または 2 官能性基であり、すなわち、 $n = 1$ および $m = 1$ である。L K が単結合である場合には、一般式 (1) の化合物中で特定された 2 個の B 環は、互いに直接共有結合する。

【 0 0 7 0 】

本発明の文脈での好ましい 2 官能性リンカー L K は、 NR^1 、 $\text{C}(=\text{O})$ 、 $\text{P}(=\text{O})$ 、 $\text{P}(=\text{O})\text{R}^1$ 、1 ~ 10 個の炭素原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2 ~ 10 個の炭素原子を有する直鎖アルケニルもしくはアルキニル基、3 ~ 20 個の炭素原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルアルコキシもしくはチオアルコキシ基 (夫々、1 以上の R^1 基により置換されてよく、1 以上の隣接しない CH_2 基は、 $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^1$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^1 、 O 、 S もしくは CONR^1 で置き換えられてよく、ここで、1 以上の水素原子は、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN もしくは NO_2 で置き換えられてよい。))、各場合に、1 以上の R^1 基により置換されてよい 5 ~ 30 個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または 1 以上の R^1 基により置換されてよい 5 ~ 30 個の芳香族環原子を有するアリールオキシ、アリールアルコキシもしくはヘテロアリールオキシ基から選ばれる。

【 0 0 7 1 】

非常に特に好ましい 2 官能性リンカー L K は、 NR^1 、 $\text{C}(=\text{O})$ 、 $\text{P}(=\text{O})$ 、 $\text{P}(=\text{O})\text{R}^1$ および夫々 1 以上の R^1 基により置換されてよい 5 ~ 30 個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれる。

【 0 0 7 2 】

2 官能性リンカー L K としての芳香族環と複素環式芳香族環の中で、非常に特に好ましいのは、フェニレン、ピフェニレン、テルフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン、ピリジレン、ピリダジレン、ピリミジレン、ピラジニレン、トリアジレン、フルオニレン、インデノフルオニレン、ジベンゾフラニレン、ジベンゾチオフェニレン、カルバゾリレン、インデノカルバゾリレンおよびインドロカルバゾリレン基であり、夫々、1 以上の独立した R^1 基により置換されてよく、ここで、フェニレンが、非常に特に好ましい 2 官能性リンカーである。特別に好ましいのは、フェニレンへのメタもしくはパラ結合である。

【 0 0 7 3 】

本発明の文脈での好ましい 3 官能性リンカーは、 N 、 $\text{P}(=\text{O})$ 、3 ~ 20 個の炭素原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルアルコキシもしくはチオアルコキシ基 (夫々、1 以上の R^1 基により置換されてよく、1 以上の隣接しない CH_2 基は、 $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^1$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^1 、 O 、 S もしくは CONR^1 で置き換えられてよく、ここで、1 以上の水

10

20

30

40

50

素原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO₂で置き換えられてよい。) 、または各場合に、1以上のR¹基により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または1以上のR¹基により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有するアリールオキシ、アリールアルコキシもしくはヘテロアリールオキシ基から選ばれる。

【0074】

非常に特に好ましい3官能性リンカーLKは、N、P(=O)および夫々1以上の独立したR¹基により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれる。

【0075】

3官能性リンカーLKとしての芳香族環と複素環式芳香族環の中で、非常に特に好ましいのは、フェニレン、ピフェニレン、テルフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン、ピリジレン、ピリダジレン、ピリミジレン、ピラジニレン、トリアジレン、フルオニレン、インデノフルオニレン、ジベンゾフラニレン、ジベンゾチオフェニレン、カルバゾリレン、インデノカルバゾリレンおよびインドロカルバゾリレン基であり、夫々、1以上の独立したR¹基により置換されてよく、ここで、フェニレンとトリアジニレンが、非常に特に好ましい3官能性リンカーである。特別に好ましいのは、フェニレンへの1,3,5-結合である。

【0076】

本発明の化合物において、特定されたR¹基は、全てHであってもよい。しかしながら、好ましい1態様では、少なくとも一つのR¹基は、Hではない。

【0077】

R¹基が、出現毎に同一であるか異なり、H、D、N(R²)₂、CN、B(OR²)₂、C(=O)R²、P(=O)(R²)₂、S(=O)R²、S(=O)₂R²、OSO₂R²、1～40個の炭素原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、3～40個の炭素原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルアルコキシもしくはチオアルコキシ基(夫々、1以上のR²基により置換されてよい。) 、または、各場合に、1以上のR²基により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上のR²基により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有するアリールオキシ、アリールアルコキシもしくはヘテロアリールオキシ基、1以上のR²基により置換されてよい10～40個の芳香族環原子を有するジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基もしくはアリールヘテロアリールアミノ基または2個以上のこれらの基の組み合わせから選ばれる場合が好ましく；同時に、2個以上の隣接するR¹基は、1以上のR²基により置換されてよい単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよい。

【0078】

R¹基が、出現毎に同一であるか異なり、H、D、N(R²)₂、1～40個の炭素原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、3～40個の炭素原子を有する分岐あるいは環式アルキル、アルコキシ、アルキルアルコキシもしくはチオアルコキシ基(夫々、1以上のR²基により置換されてよい。) 、または、各場合に、1以上のR²基により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、1以上のR²基により置換されてよい10～40個の芳香族環原子を有するジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基もしくはアリールヘテロアリールアミノ基または2個以上のこれらの基の組み合わせから選ばれる場合が非常に好ましく；同時に、2個以上の隣接するR¹基は、1以上のR²基により置換されてよい単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよい。

【0079】

R¹基が、出現毎に同一であるか異なり、H、D、1～40個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、各場合に、1以上のR²基により置換されてよい5～60個の芳香族環原子

10

20

30

40

50

を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれる場合が特に好ましく；同時に、2個以上の隣接するR¹基は、1以上のR²基により置換されてよい単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよい。

【0080】

R¹基が、出現毎に同一であるか異なり、H、1～40個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、各場合に、1以上のR²基により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれる場合が非常に特に好ましく；同時に、2個以上の隣接するR¹基は、1以上のR²基により置換されてよい単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよい。

【0081】

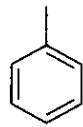
R¹基が、出現毎に同一であるか異なり、H、各場合に、1以上のR²基により置換されてよい5～60個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれる場合が特別に好ましく；同時に、2個以上の隣接するR¹基は、1以上のR²基により置換されてよい単環式あるいは多環式の脂肪族もしくは芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と一緒に形成してよい。

【0082】

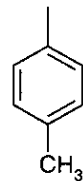
以下の概要は、幾つかの特に好ましいR¹基を示し、示された基は、出現毎に同一であるか異なる1以上のR²基により置換されてもよい。

【0083】

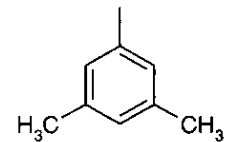
【化24-1】



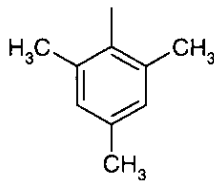
式 (R1-1)



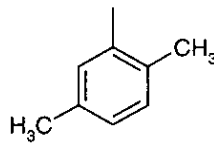
式 (R1-2)



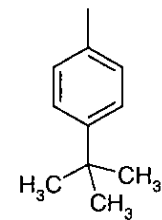
式 (R1-3)



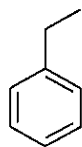
式 (R1-4)



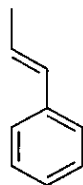
式 (R1-5)



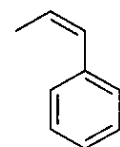
式 (R1-6)



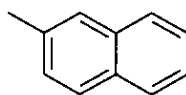
式 (R1-7)



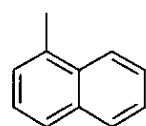
式 (R1-8)



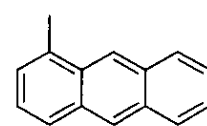
式 (R1-9)



式 (R1-10)



式 (R1-11)



式 (R1-12)

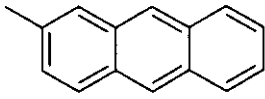
10

30

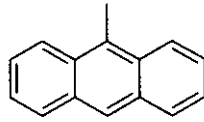
40

50

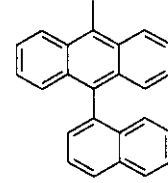
【 0 0 8 4 】
【 化 2 4 - 2 】



式 (R1-13)

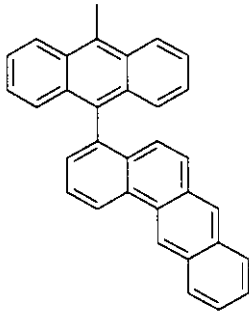


式 (R1-14)

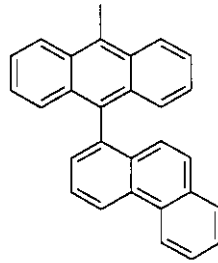


式 (R1-15)

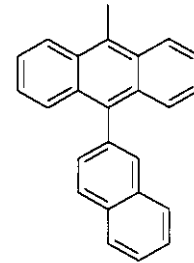
10



式 (R1-16)

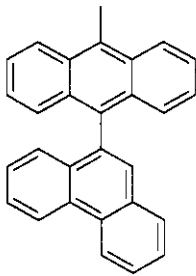


式 (R1-17)

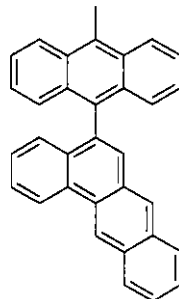


式 (R1-18)

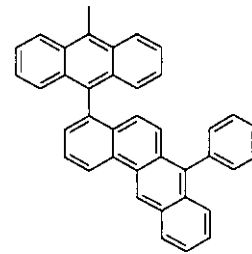
20



式 (R1-19)

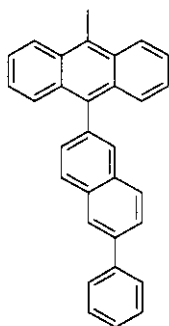


式 (R1-20)

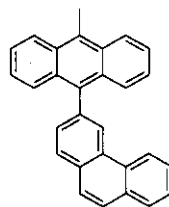


式 (R1-21)

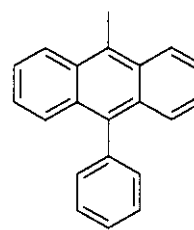
30



式 (R1-22)



式 (R1-23)

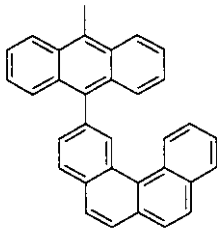


式 (R1-24)

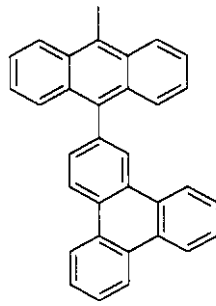
40

【 0 0 8 5 】

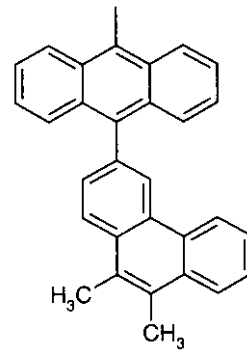
【化 2 4 - 3】



式 (R1-25)

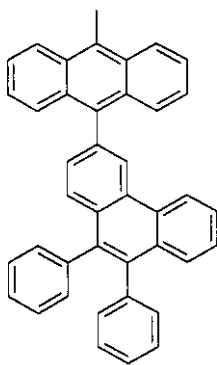


式 (R1-26)

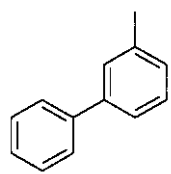


式 (R1-27)

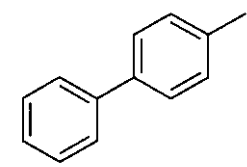
10



式 (R1-28)

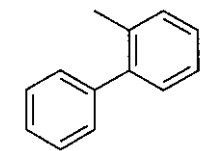


式 (R1-29)

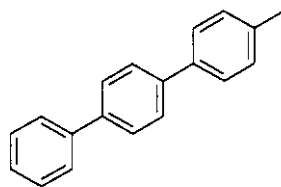


式 (R1-30)

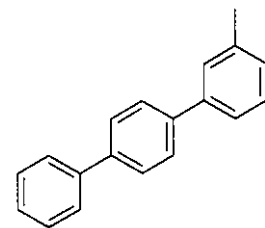
20



式 (R1-31)

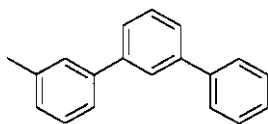


式 (R1-32)

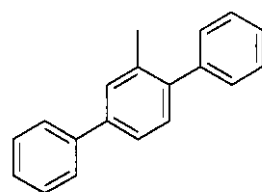


式 (R1-33)

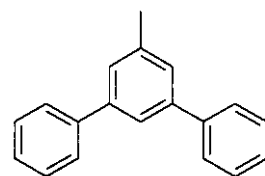
30



式 (R1-34)



式 (R1-35)

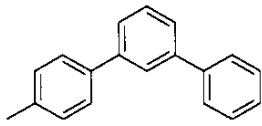


式 (R1-36)

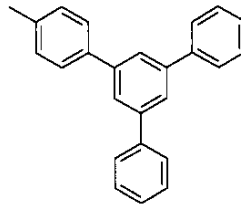
40

【 0 0 8 6 】

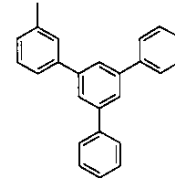
【化 2 4 - 4】



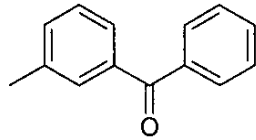
式 (R1-37)



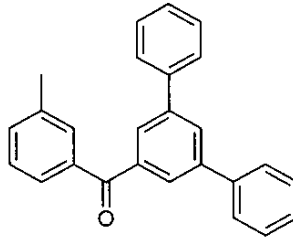
式 (R1-38)



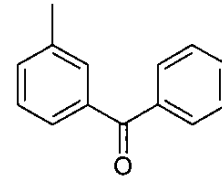
式 (R1-39)



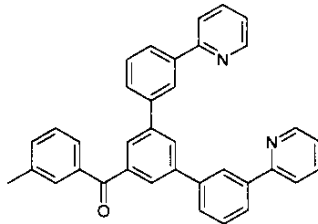
式 (R1-40)



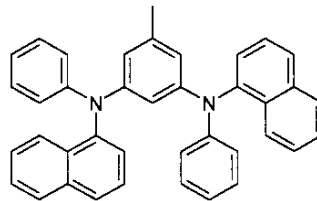
式 (R1-41)



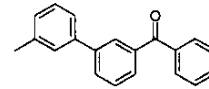
式 (R1-42)



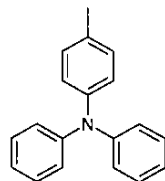
式 (R1-43)



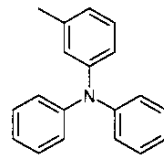
式 (R1-44)



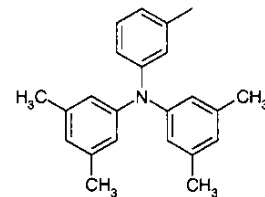
式 (R1-45)



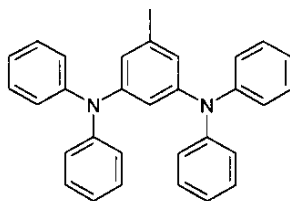
式 (R1-46)



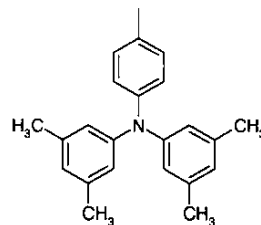
式 (R1-47)



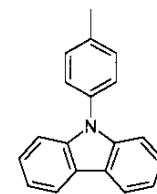
式 (R1-48)



式 (R1-49)



式 (R1-50)



式 (R1-51)

10

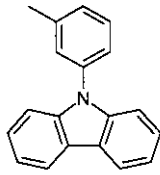
20

30

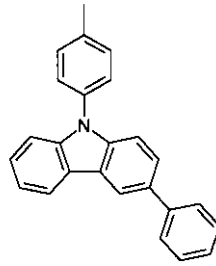
40

【 0 0 8 7 】

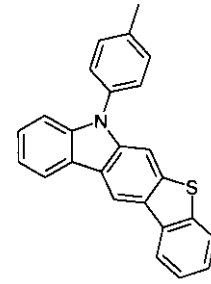
【化 2 4 - 5】



式 (R1-52)

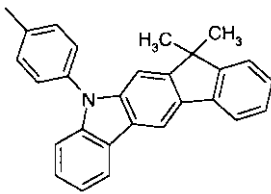


式 (R1-53)

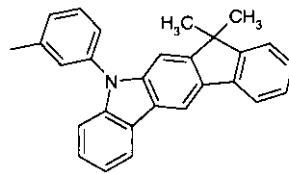


式 (R1-54)

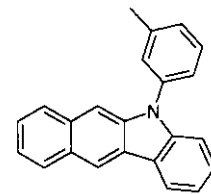
10



式 (R1-55)

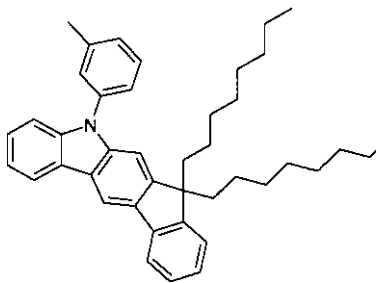


式 (R1-56)

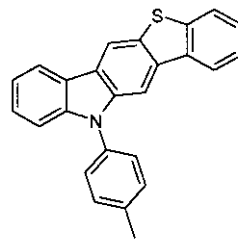


式 (R1-57)

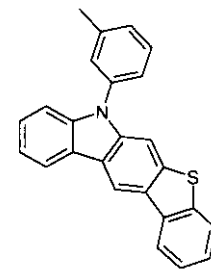
20



式 (R1-58)

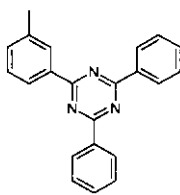


式 (R1-59)

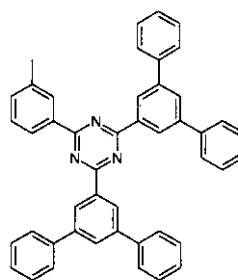


式 (R1-60)

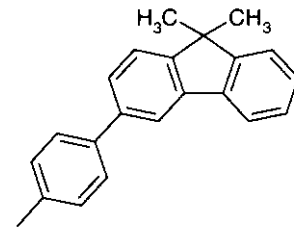
30



式 (R1-61)

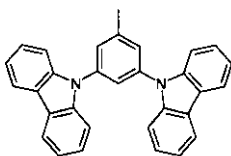


式 (R1-62)

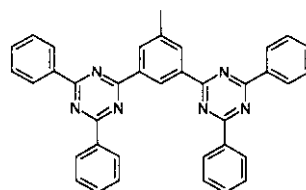


式 (R1-63)

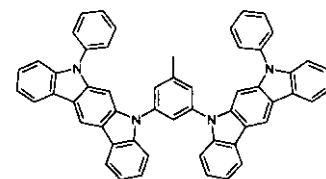
40



式 (R1-64)



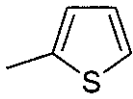
式 (R1-65)



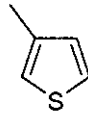
式 (R1-66)

【 0 0 8 8 】

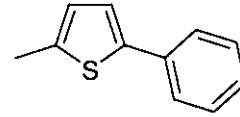
【化 2 4 - 6】



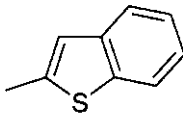
式 (R1-67)



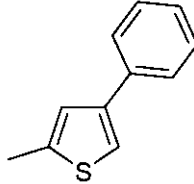
式 (R1-68)



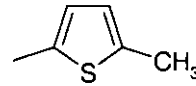
式 (R1-69)



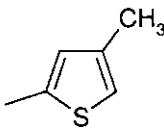
式 (R1-70)



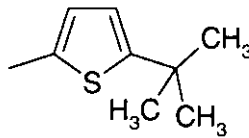
式 (R1-71)



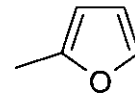
式 (R1-72)



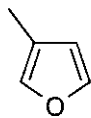
式 (R1-73)



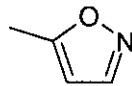
式 (R1-74)



式 (R1-75)



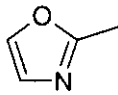
式 (R1-76)



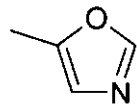
式 (R1-77)



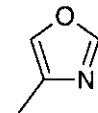
式 (R1-78)



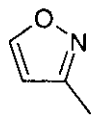
式 (R1-79)



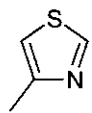
式 (R1-80)



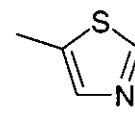
式 (R1-81)



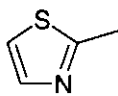
式 (R1-82)



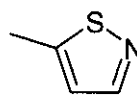
式 (R1-83)



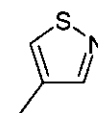
式 (R1-84)



式 (R1-85)



式 (R1-86)



式 (R1-87)

10

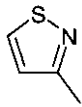
20

30

40

【 0 0 8 9 】

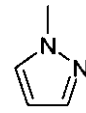
【化 2 4 - 7】



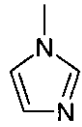
式 (R1-88)



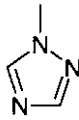
式 (R1-89)



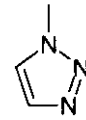
式 (R1-90)



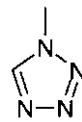
式 (R1-91)



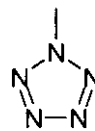
式 (R1-92)



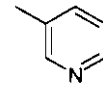
式 (R1-93)



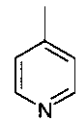
式 (R1-94)



式 (R1-95)



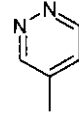
式 (R1-96)



式 (R1-97)



式 (R1-98)



式 (R1-99)



式 (R1-100)



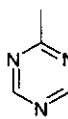
式 (R1-101)



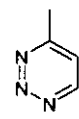
式 (R1-102)



式 (R1-103)



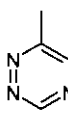
式 (R1-104)



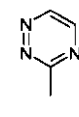
式 (R1-105)



式 (R1-106)



式 (R1-107)



式 (R1-108)

10

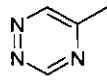
20

30

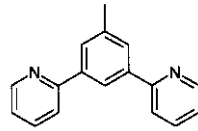
40

【 0 0 9 0 】

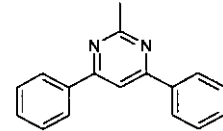
【化 2 4 - 8】



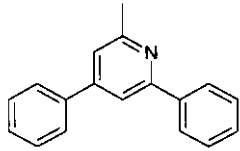
式 (R1-109)



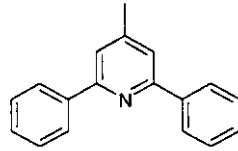
式 (R1-110)



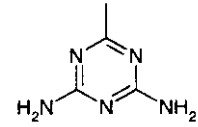
式 (R1-111)



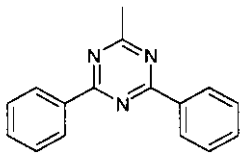
式 (R1-112)



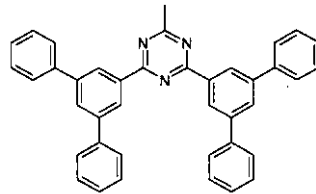
式 (R1-113)



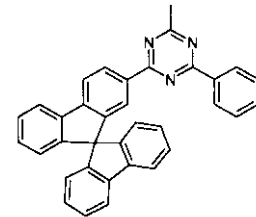
式 (R1-114)



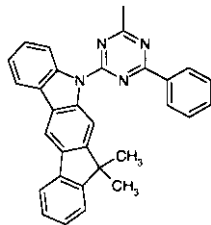
式 (R1-115)



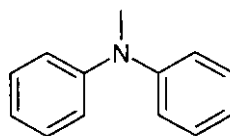
式 (R1-116)



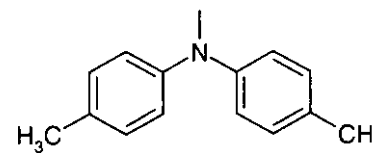
式 (R1-117)



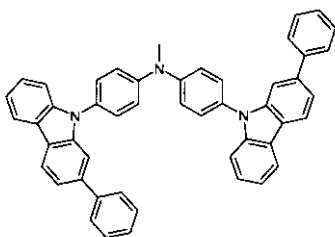
式 (R1-118)



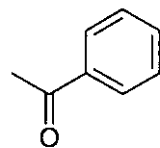
式 (R1-119)



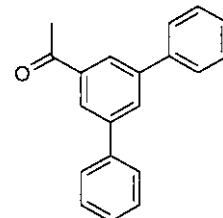
式 (R1-120)



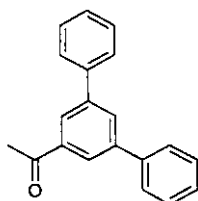
式 (R1-121)



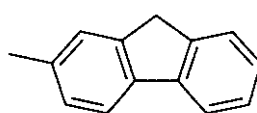
式 (R1-122)



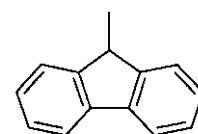
式 (R1-123)



式 (R1-124)



式 (R1-125)



式 (R1-126)

10

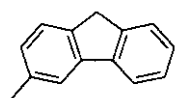
20

30

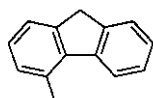
40

【 0 0 9 1】

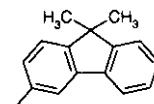
【化 2 4 - 9】



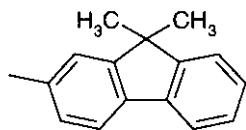
式 (R1-127)



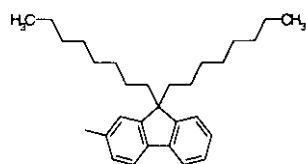
式 (R1-128)



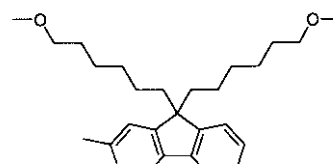
式 (R1-129)



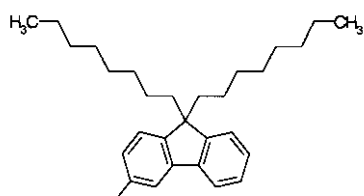
式 (R1-130)



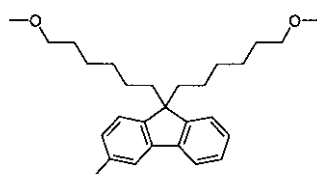
式 (R1-131)



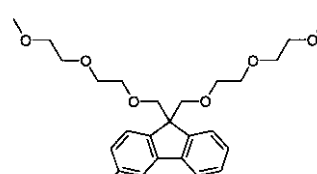
式 (R1-132)



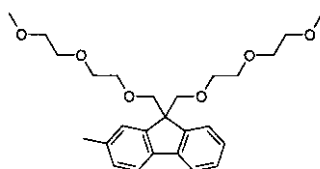
式 (R1-133)



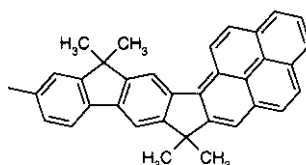
式 (R1-134)



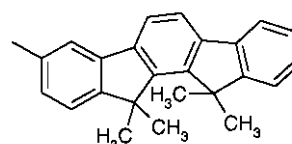
式 (R1-135)



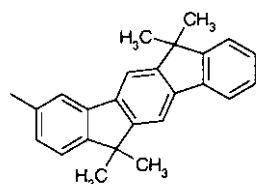
式 (R1-136)



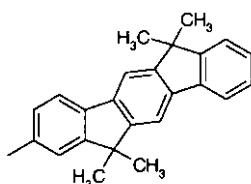
式 (R1-137)



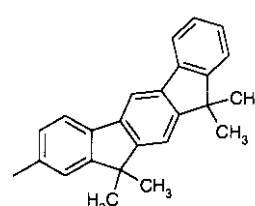
式 (R1-138)



式 (R1-139)



式 (R1-140)



式 (R1-141)

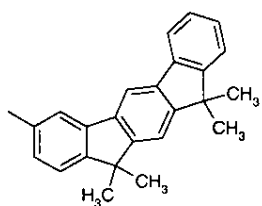
10

20

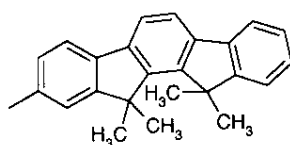
30

【 0 0 9 2】

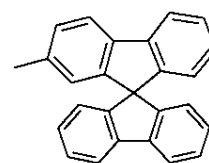
【化 2 4 - 1 0】



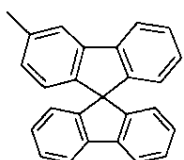
式 (R1-142)



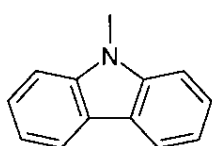
式 (R1-143)



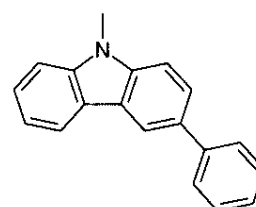
式 (R1-144)



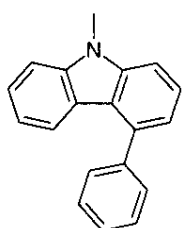
式 (R1-145)



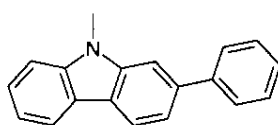
式 (R1-146)



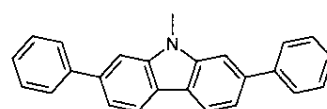
式 (R1-147)



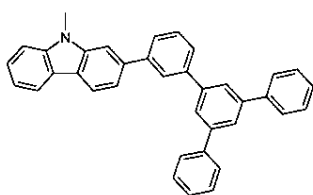
式 (R1-148)



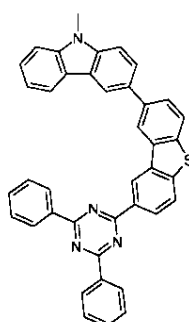
式 (R1-149)



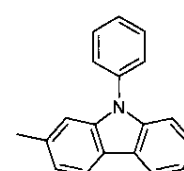
式 (R1-150)



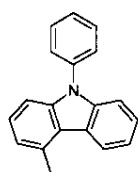
式 (R1-151)



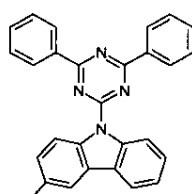
式 (R1-152)



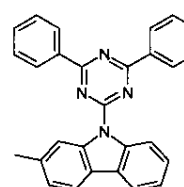
式 (R1-153)



式 (R1-154)



式 (R1-155)



式 (R1-156)

10

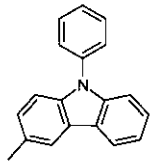
20

30

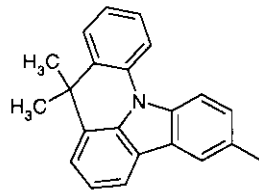
40

【 0 0 9 3】

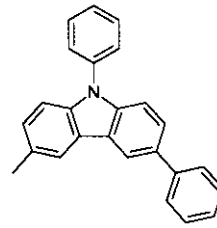
【化 2 4 - 1 1】



式 (R1-157)

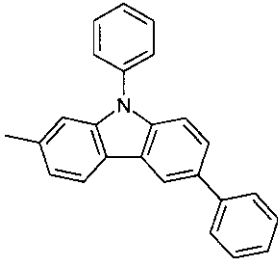


式 (R1-158)

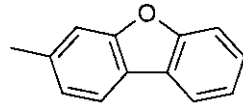


式 (R1-159)

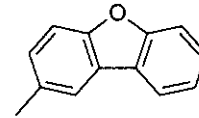
10



式 (R1-160)

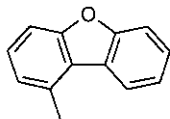


式 (R1-161)

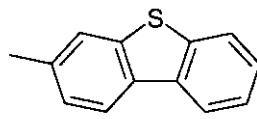


式 (R1-162)

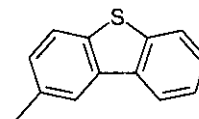
20



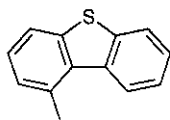
式 (R1-163)



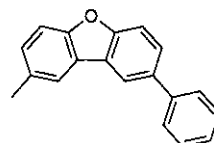
式 (R1-164)



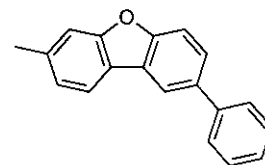
式 (R1-165)



式 (R1-166)

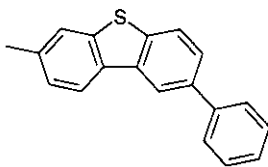


式 (R1-167)

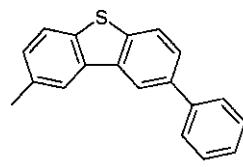


式 (R1-168)

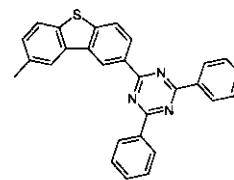
30



式 (R1-169)



式 (R1-170)

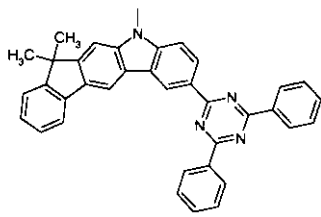


式 (R1-171)

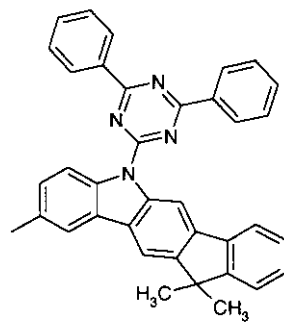
40

【 0 0 9 4】

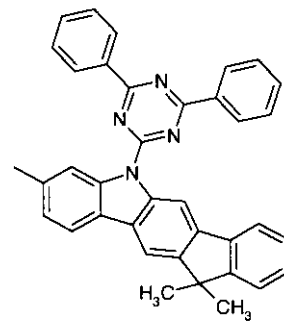
【化 2 4 - 1 2】



式 (R1-172)

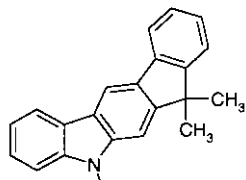


式 (R1-173)

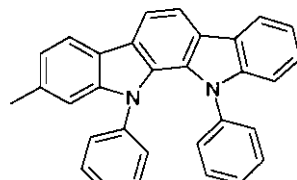


式 (R1-174)

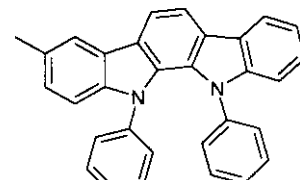
10



式 (R1-175)

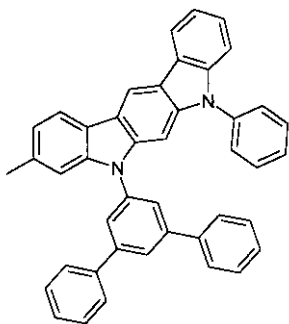


式 (R1-176)

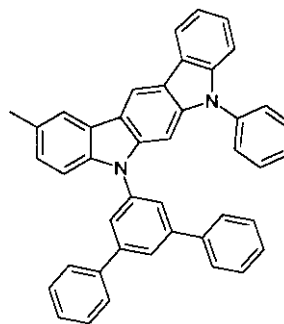


式 (R1-177)

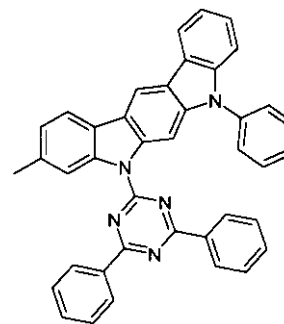
20



式 (R1-178)

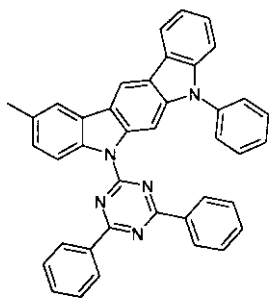


式 (R1-179)

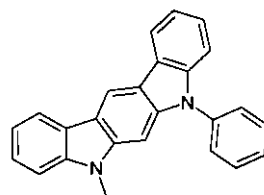


式 (R1-180)

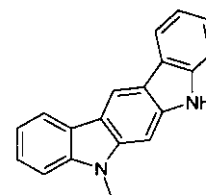
30



式 (R1-181)



式 (R1-182)

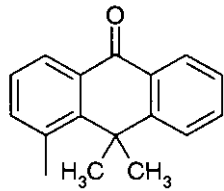


式 (R1-183)

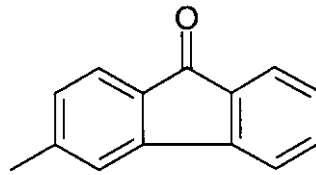
40

【 0 0 9 5】

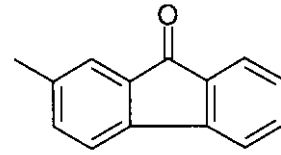
【化 2 4 - 1 4】



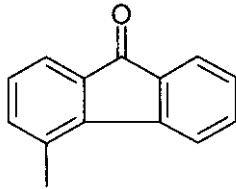
式 (R1-196)



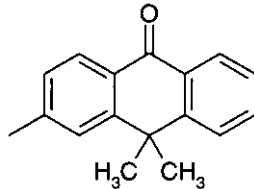
式 (R1-197)



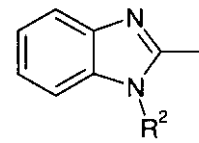
式 (R1-198)



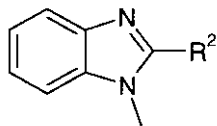
式 (R1-199)



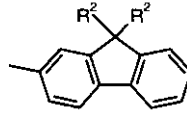
式 (R1-200)



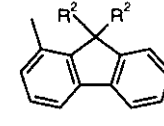
式 (R1-201)



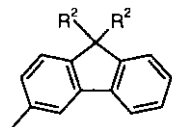
式 (R1-202)



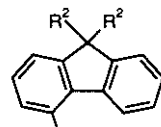
式 (R1-203)



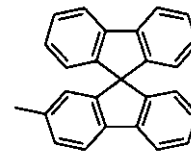
式 (R1-204)



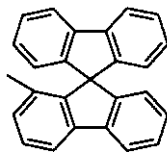
式 (R1-205)



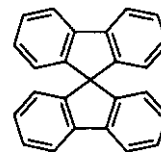
式 (R1-206)



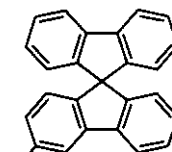
式 (R1-207)



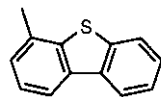
式 (R1-208)



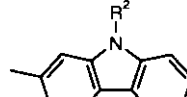
式 (R1-209)



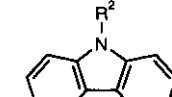
式 (R1-210)



式 (R1-211)



式 (R1-212)



式 (R1-213)

10

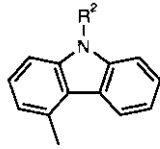
20

30

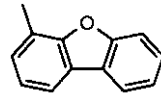
40

【 0 0 9 7】

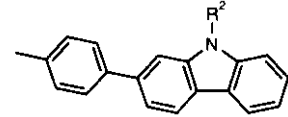
【化 2 4 - 1 5】



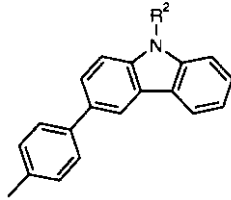
式 (R1-214)



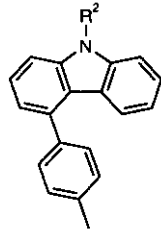
式 (R1-215)



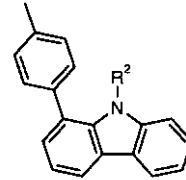
式 (R1-216)



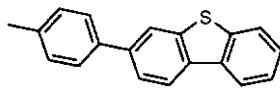
式 (R1-217)



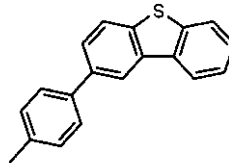
式 (R1-218)



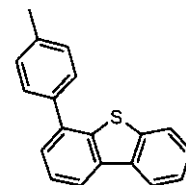
式 (R1-219)



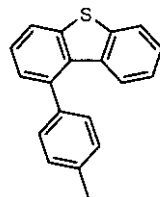
式 (R1-220)



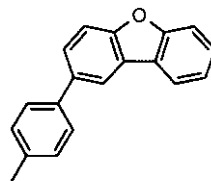
式 (R1-221)



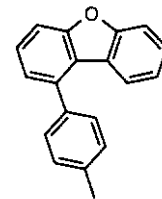
式 (R1-222)



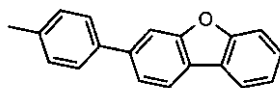
式 (R1-223)



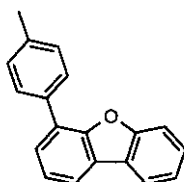
式 (R1-224)



式 (R1-225)



式 (R1-226)



式 (R1-227)

【 0 0 9 8】

式中、破線は、R¹基の結合位置を示す。

【 0 0 9 9】

特に好ましい基は、式 (R1-211)、(R1-219)、(R1-227) のものである。

【 0 1 0 0】

一般式 (1) の本発明の化合物は、有機電子素子において、異なる機能を引き受け得る。化合物は、たとえば、蛍光エミッターとしてまたはマトリックス材料として発光層に使用され得る。さらに、本発明の化合物は、正孔ブロック層 (HBL) で正孔ブロック材料

10

20

30

40

50

(HBM)として、電子輸送層(ETL)で電子輸送層材料(ETM)として使用され得る。さらに、一般式(1)の化合物は、正孔注入送層(HIM)で正孔輸送層材料(HTM)として、もしくは電子ブロック材料(EBM)として、使用され得る。一般式(1)の本発明の化合物のさらに代表的な使用は、蛍光およびより好ましくは、燐光発光層のための混合マトリックス系での使用である。

【0101】

ここで、一般式(1)の化合物は、純粋な材料として、または他の材料との組み合わせとして使用され得る。

【0102】

本分野の共通技術知識に基づいて、当業者は、一般式(1)の本発明の化合物の使用に応じて、 $R^1 \sim R^3$ 基を、化合物の光電子特性が特定の用途に適合するように選択せねばならないことに気づくであろう。

【0103】

一般式の化合物が、電子輸送化合物として、たとえば、ETM中で、または発光層中で電子輸送マトリックスとして使用される場合には、少なくとも一つの $R^1 \sim R^3$ 基は、電子輸送基ETGを含む。

【0104】

ETGは、電子不足複素環式芳香族基の群から選ばれる有機電子輸送基(ETG)であり、ETGは、好ましくは、5~60個の芳香族環原子を有するヘテロアリアル基であり、ここで、Nが非常に好ましいヘテロ原子であり、非常に特に好ましいETGは、トリアジン、ピリミジン、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノール、イソキノリン、チアゾール、ベンゾチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾールおよびピリジンの群から選ばれる。

【0105】

好ましいETGは、6個の芳香族環原子を有する複素環式芳香族基であり、その中の少なくとも1個、好ましくは、2個、非常に好ましくは、少なくとも3個は、N原子であるか、または5個の芳香族環原子を有するは複素環式芳香族基であり、その中の少なくとも2個はヘテロ原子であり、好ましくは、それらの少なくとも1個はN原子であり、ここで、さらなるアリアルもしくはヘテロアリアル基は、これらの基と互いに縮合してもよい。

【0106】

電子不足複素環式芳香族基の好ましい例は、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、1,2,4-トリアジン、1,3,5-トリアジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、オキサゾールまたはベンゾオキサゾールであり、夫々、 R^1 により置換されてよい。さらにより好ましくは、電子輸送基は、1以上の R^2 基により置換されてよいピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジンおよび1,3,5-トリアジンである。

【0107】

一般式(1)の化合物がたとえば、マトリックスとして、またはETL内で、電子輸送化合物として使用されるならば、式(1)の化合物が、好ましくは、 -1.3 eV より低い、非常に好ましくは、 -2.5 eV より低い、非常に特に好ましくは、 -2.7 eV より低い、LUMO(最低非占分子軌道)エネルギーを有する場合は、さらに好ましい。

【0108】

一般式(1)の化合物が、たとえば、マトリックスとして、またはETL内で、電子輸送化合物として使用されるならば、式(1)の化合物は、電子移動度 μ が、 $10^{-6} \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ 以上、非常に好ましくは、 $10^{-5} \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ 以上、非常に特に好ましくは、 $10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ 以上である場合は、さらに好ましい。

【0109】

一般式の化合物が、たとえば、HTM内で正孔輸送化合物として、または、発光層内で正孔輸送化合物として使用されるならば、 $R^1 \sim R^3$ 基の少なくとも一つは、正孔輸送基HTGを含む。

10

20

30

40

50

【0110】

H T G は、電子リッチな有機基の群から選ばれ、H T G は、好ましくは、アリアルアミン、トリアルアミン、架橋アミンの基から選ばれ、好ましい架橋アミンは、ジヒドロアクリジン、ジヒドロフェナジン、フェノキサジンおよびフェノチアジン、カルバゾール、架橋カルバゾール、ビスカルバゾール、インデノカルバゾールおよびインドロカルバゾールである。

【0111】

一般式(1)の化合物が、正孔輸送化合物であるならば、その化合物は、好ましくは、使用されるアノードの電子仕事関数(χ_{anode})の範囲がプラス+1.5 eV以下の範囲内であるHOMOエネルギー(HOMO_L)を有し、以下を意味する。

10

【0112】

$$\text{HOMO}_L \leq \chi_{\text{anode}} + 1.5 \text{ eV}$$

使用されるアノードが-0.5 eVの電子仕事関数を有するならば、 HOMO_L は、-3.5 eV以下(すなわち、-3.5 eVより負である)である。 HOMO_L エネルギーがアノードの電子仕事関数以下であり、最も好ましくは、未満である場合が、非常に好ましい。

【0113】

一般式(1)の化合物が、正孔輸送化合物であるならば、その化合物は、正孔移動度 μ_p が、 $10^{-6} \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ 以上、非常に好ましくは、 $10^{-5} \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ 以上、よりおよび最も好ましくは、 $10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ 以上を有する。

20

【0114】

分子軌道、特に、材料の最高占有分子軌道(HOMO)と最低非占分子軌道(LUMO)、そのエネルギー準位と最低三重項状態のエネルギー T_1 もしくは最低励起一重項状態のエネルギー S_1 とを、量子化学計算によって決定することができる。金属を含まない有機物質を計算するために、まず、「基底状態/準実験的/デフォルトスピン/AM1/電荷0/一重項スピン」法により、最初に幾何学的な最適化を実施する。続いて幾何学的な最適化を基準にしてエネルギー計算を実施する。エネルギー計算は、引き続き「6-31G(d)」ベースセットと共に「TD-SCF/DFT/デフォルトスピン/B3PW91」法を使用してなされる(電荷0/一重項スピン)。金属を含む化合物に対しては、ジオメトリーは、「基底状態/Hartree-Fock/デフォルトスピン/LanL2MB/電荷0/一重項スピン」を介して最適化される。エネルギー計算は「LanL2DZ」基本セットが金属原子のために使用され、「6-31G(d)」基本セットがリガンドのために使用されるという相違の他は上記記載のとおり有機物質のための方法と同様に実行される。 HOMO エネルギー準位 HEh もしくは LUMO エネルギー準位 LEh は、ハートリー単位でのエネルギー計算から得られる。これは、サイクリックボルタンメトリ測定により校正される電子ボルトにおけるHOMOとLUMOエネルギー準位を、以下のとおり決定するために使用される。

30

【0115】

$$\text{HOMO (eV)} = ((\text{HEh} * 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$\text{LUMO (eV)} = ((\text{LEh} * 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

40

これらの値は、本願の文脈では、材料のHOMOおよびLUMOエネルギー準位としてみなすべきである。

【0116】

最低三重項準位 T_1 を、上記量子化学計算から明らかな、最低エネルギーを有する三重項状態のエネルギーとして定義する。

【0117】

最低励起一重項準位 S_1 を、上記量子化学計算から明らかな、最低エネルギーを有する励起一重項状態のエネルギーとして定義する。

【0118】

ここに記載された方法は、使用されるソフトウェアパッケージとは独立しており、常に

50

同じ結果が得られる。この目的のためによく利用されるプログラムの例は、「ガウシアン 09W (Gaussian Inc.)とQ-Chem 4.1 (Q-Chem, Inc.)」である。

【0119】

「架橋可能基」は、本発明の文脈では、不可逆的に反応することのできる官能基を意味する。これは、不溶性である架橋材料を形成する。架橋は、加熱またはUV放射、マイクロウェーブ放射、X-線放射もしくは電子ビーム放射により、通常促進することができる。本発明のポリマーの高い安定性の結果として、架橋においてより少量の副生物が形成される。さらに、本発明のポリマーにおける架橋可能基は、架橋結合のためにほんの少量のエネルギーが必要とされるように、非常に容易に架橋結合する(たとえば、熱架橋結合の場合には、<200)。

10

【0120】

架橋可能Q基の例は、二重結合、三重結合、二重あるいは三重結合をその場で形成することのできる前駆体、またはヘテロ環付加重合可能基を含む単位である。好ましいQ基は、ビニル、アルケニル、好ましくは、エテニルおよびプロペニル、C₄₋₂₀シクロアルケニル、アジド、オキシラン、オキセタン、ジ(ヒドロカルビル)アミノ、シアネートエステル、ヒドロキシ、グリシジルエーテル、C₁₋₁₀-アルキルアクリレート、C₁₋₁₀-アルキルメタクリレート、アルケニルオキシ、好ましくは、エテニルオキシ、パーフルオロアルケニルオキシ、好ましくは、パーフルオロエテニルオキシ、アルキニル、好ましくは、エチニル、マレイミド、トリ(C₁₋₄)-アルキルシロキシおよびトリ(C₁₋₄)-アルキルシリルである。最も好ましいものは、ビニルとアルケニルである。

20

【0121】

アリール基は、本発明の文脈では、6~40個の炭素原子を含有し、ヘテロアリール基は、本発明の文脈では、1~39個の炭素原子を含み、その中の少なくとも1つはヘテロ原子であり、ただし、炭素原子とヘテロ原子の合計は少なくとも5個である。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。ここで、アリール基またはヘテロアリール基は、簡単な芳香族環、すなわち、ベンゼン、または簡単な複素環式芳香族環、たとえば、ピリジン、ピリミジン、チオフェン等、または縮合(縮合環化)アリールもしくはヘテロアリール基、たとえば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、イソキノリンを意味すると理解される。単結合により互いに結合した芳香族構造、たとえば、ビフェニルは、逆に、アリールもしくはヘテロアリール基ではなく、芳香族環構造とみなされる。

30

【0122】

芳香族環構造は、本発明の文脈では、環構造中に6~60個の炭素原子を含有する。複素環式芳香族環構造は、本発明の文脈では、環構造中に1~59個の炭素原子と少なくとも一つのヘテロ原子を含み、ただし、炭素原子とヘテロ原子の合計は少なくとも5個である。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。芳香族または複素環式芳香族環構造は、本発明の文脈では、必ずしもアリールまたはヘテロアリール基だけを含有するとは限らない構造であって、2以上のアリールまたはヘテロアリール基が、非芳香族単位、たとえば、炭素、窒素もしくは酸素原子などによって連結されることが可能な構造を意味すると理解されるべきである。たとえばフルオレン、9,9'-スピロビフルオレン、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、スチルベン等の構造は、2以上のアリール基が、たとえば、短鎖アルキル基により、連結される構造であるから、同様に、本発明の文脈での芳香族環構造とみなされるべきである。さらに、たとえば、ビフェニル、テルフェニルもしくはビピリジン等の二個以上のアリールおよび/またはヘテロアリール基が、単結合を介して互いに結合する構造も、芳香族もしくは複素環式芳香族環構造とみなされるべきである。

40

【0123】

本発明の文脈で、典型的には、1~40個または1から20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基もしくはアルキル基またはアルケニル基またはアルキニル基は、ここで、個

50

々の水素原子もしくは CH_2 基は、上記言及した基により置き換えられていてよく、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、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*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、ヘプチニルまたはオクチニルを意味すると理解される。1~40個の炭素原子を有するアルコキシ基は、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を意味すると理解される。1~40個の炭素原子を有するチオアルキル基は、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と理解される。一般的に、本発明によるアルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基は、直鎖、分岐あるいは環式であってよく、1以上の隣接しない CH_2 基は、 $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^1$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^1 、 O 、 S もしくは CONR^1 で置き換えられてよく、さらに、1以上の水素原子は、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN もしくは NO_2 、好ましくは、 F 、 Cl もしくは CN 、さらに好ましくは、 F もしくは CN 、特別に好ましくは、 CN で置き換えられてよい。

【0124】

5~60個の芳香族環原子を有する芳香族または複素環式芳香族環構造は、各場合に、上記言及された R^1 基により置換されていてもよく、任意の所望の位置で、芳香族または複素環式芳香族構造に連結していてもよいが、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、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランテン、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、テルフェニル、トリフェニレン、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、*cis*-または*trans*-インデノフルオレン、*cis*-または*trans*-インデノカルバゾール、トルキセン、イソトルキセン、スピロトルキセン、スピロイソトルキセン、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、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナンスリジン、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、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナンスリイミダゾール、ピリドイミダゾール、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、フェナンスロオキサゾール、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、ヘキサアザトリフェニレン、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

10

20

30

40

50

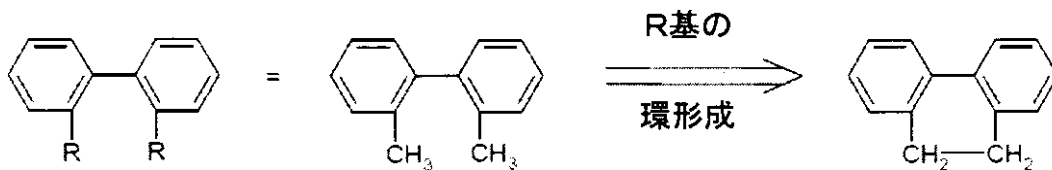
レン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10-テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナンスロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-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を意味すると理解される。

【0125】

二個以上の基が、一緒に環を形成してもよいという表現は、本出願の文脈では、特に、二個の基が化学結合により互いに結合する意味であると理解される。これは、以下のスキームにより図解される。

【0126】

【化25】



10

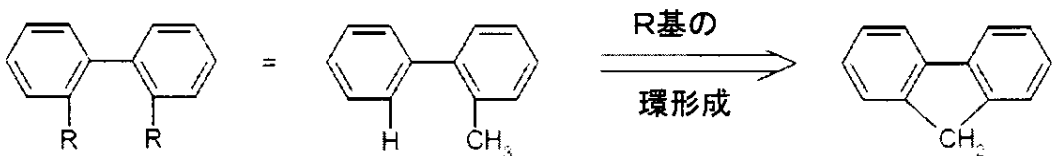
20

【0127】

しかしながら、さらに、上記言及した表現は、二個の基の一つが水素である場合には、第二の基は、水素原子が結合した位置で結合して環を形成する意味であると理解される。これは、以下のスキームにより図解される。

【0128】

【化26】



30

【0129】

本発明による化合物は、以下のスキーム1～7により調製されることができ、最初の3スキームはジナフトオキセピンの調製に関するものであり、スキーム4～6はトリベンゾオキセピンの調製に関するものである。当業者は、技術常識の範囲内で、ここで特定された合成系路をさらなる誘導体の合成に首尾よく適用することに何の困難性も有さないであろう。

【0130】

対応するモノ-およびジ-プロミドをNBS臭素化により調製することができる。これらのモノ-もしくはジ-プロミドの、適切なアリールボロン酸とのスズキカップリングまたは適切なアリールハロゲン化物とのブフバルトカップリングまたはウルマンカップリングによる反応は、所望の目標化合物をもたらす。

【0131】

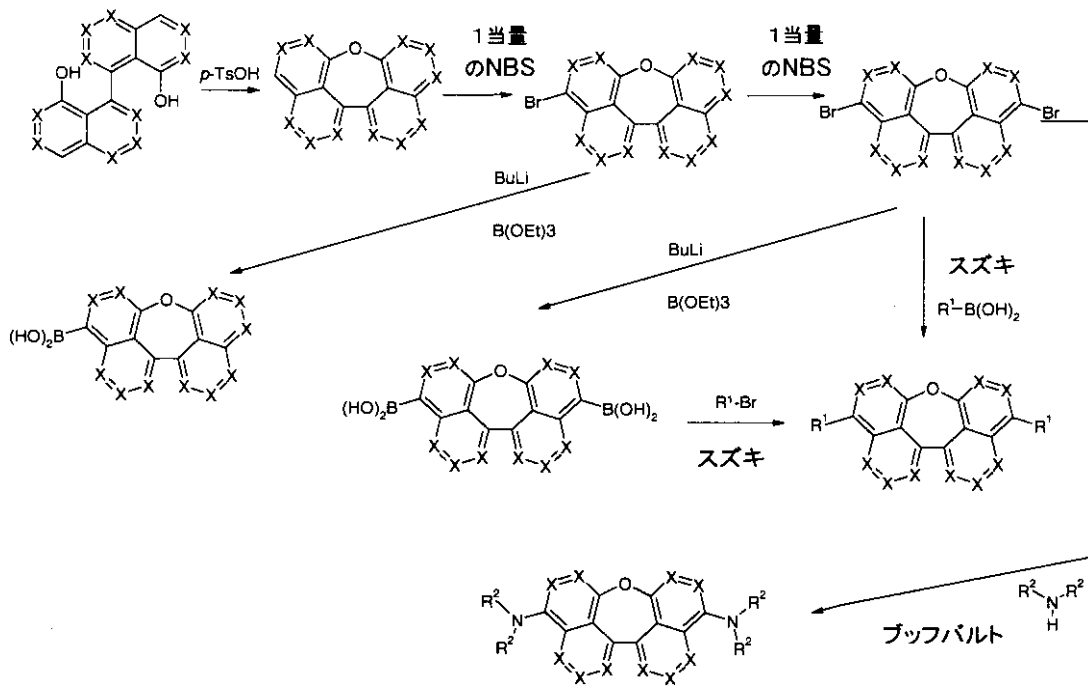
プロミドは、対応するボロン酸を調製するために使用することもでき、さらなるスズキカップリングにより、順に変換することができる。

【0132】

40

【化27】

スキーム1



10

20

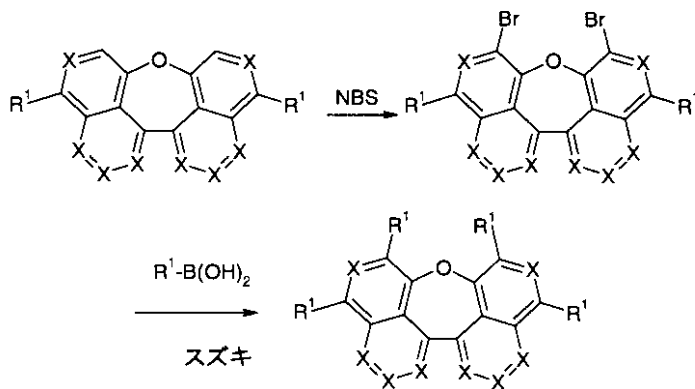
【0133】

さらなる工程において、このように得られた化合物は、再度 NBS により選択的に臭素化され、スズキまたはブッフバルトカップリングまたはウルマンカップリングにより、さらなる所望の目標化合物に変換することができる。（スキーム2と3）。

【0134】

【化28】

スキーム2



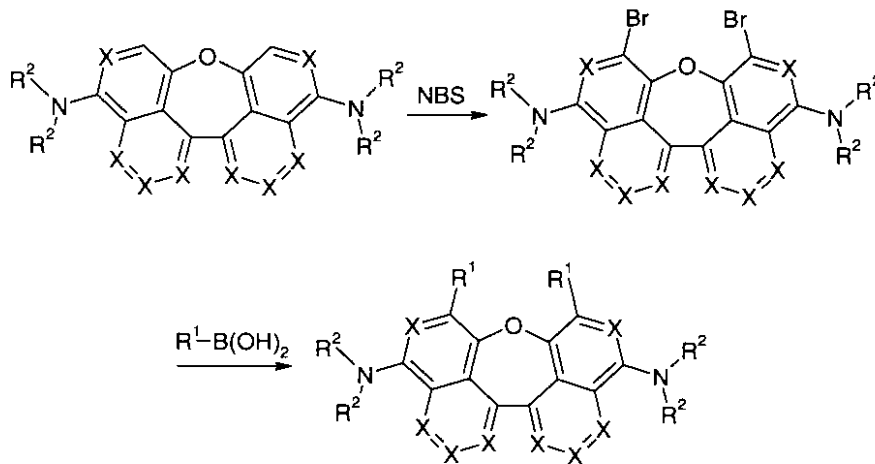
30

40

【0135】

【化29】

スキーム3



10

【0136】

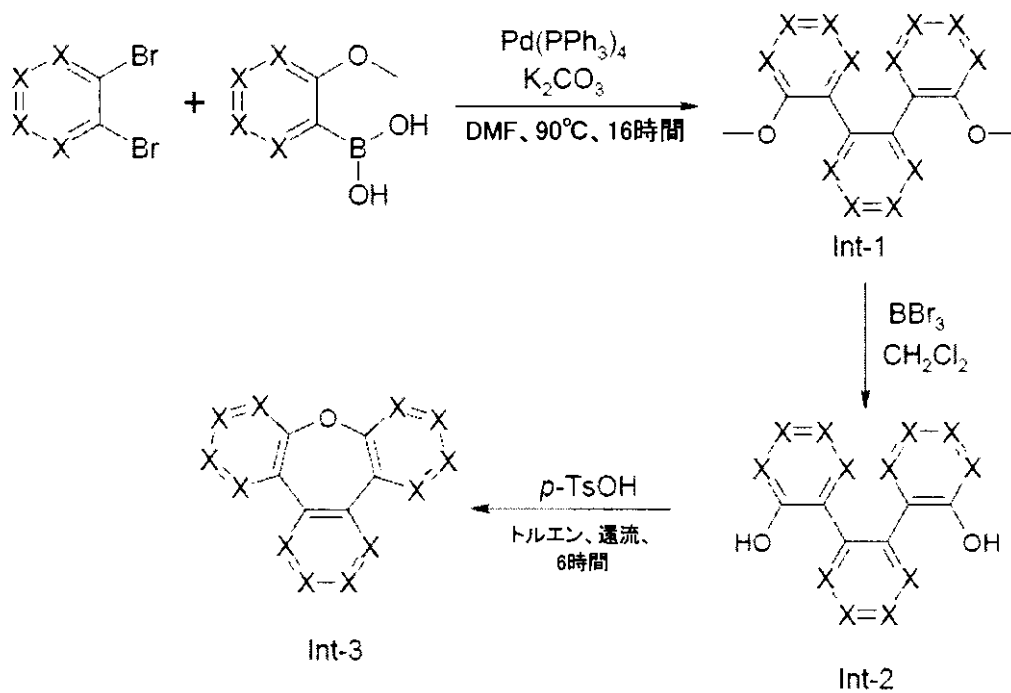
本発明のトリベンゾ[a,c,e]-オキセピンは、以下の一般的スキームにより調製することができる。

20

【0137】

【化30】

スキーム4



30

40

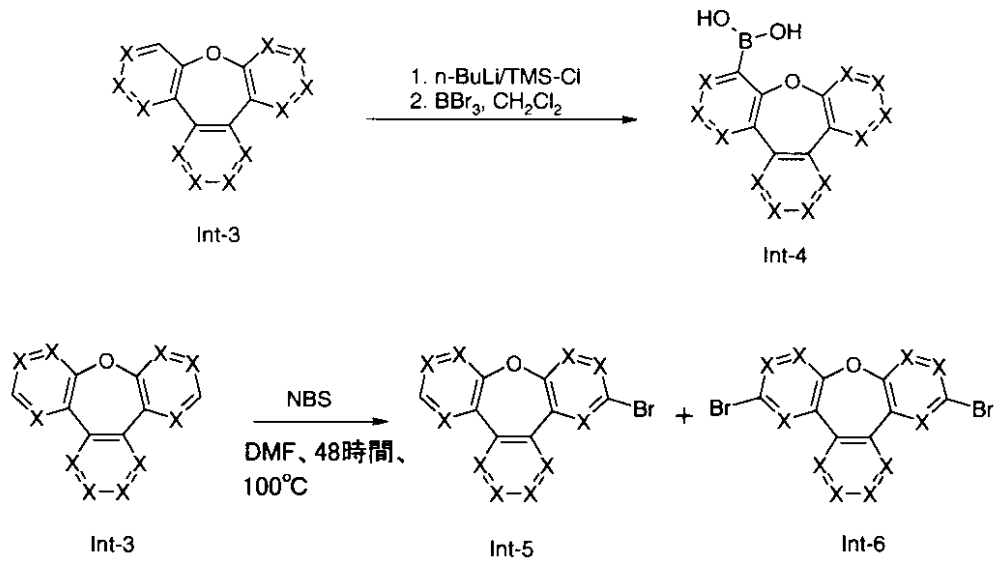
【0138】

さらなる置換基の官能化は、n-ブチルリチウムによるオルト-金属化またはN-プロモスクシンイミドによる臭素化によって達成することができる。

【0139】

【化31】

スキーム5



10

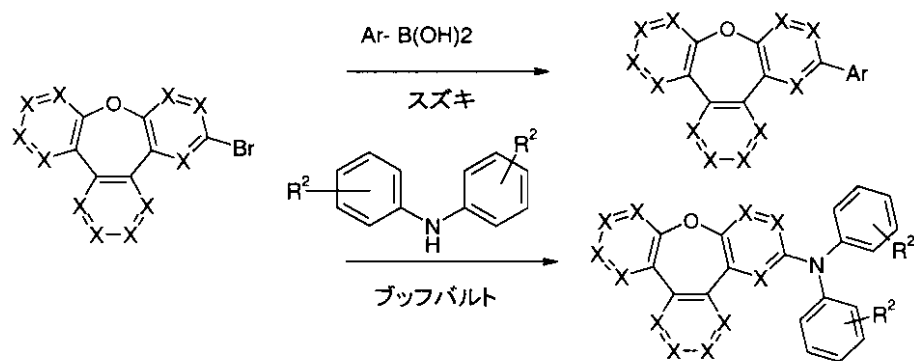
【0140】

トリベンゾ[a,c,e]-オキセピンのさらなる誘導体は、以下のとおり取りかかることができる。

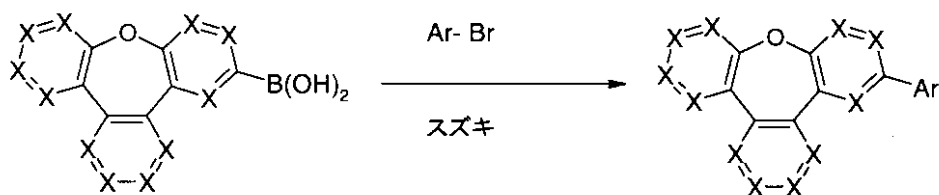
20

【0141】

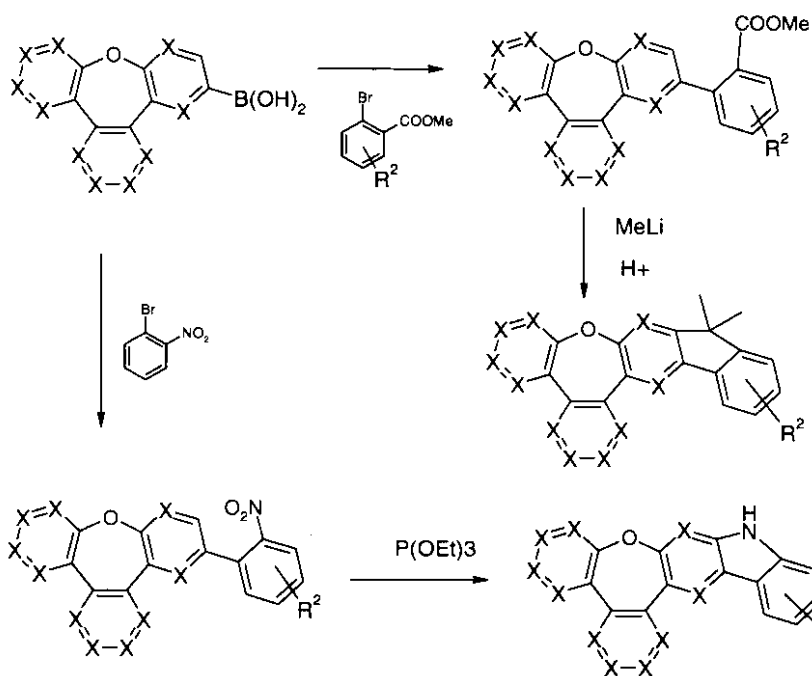
【化32】



10



20



30

【0142】

式中、Arは、R¹の定義により芳香族もしくは複素環式芳香族基である。

【0143】

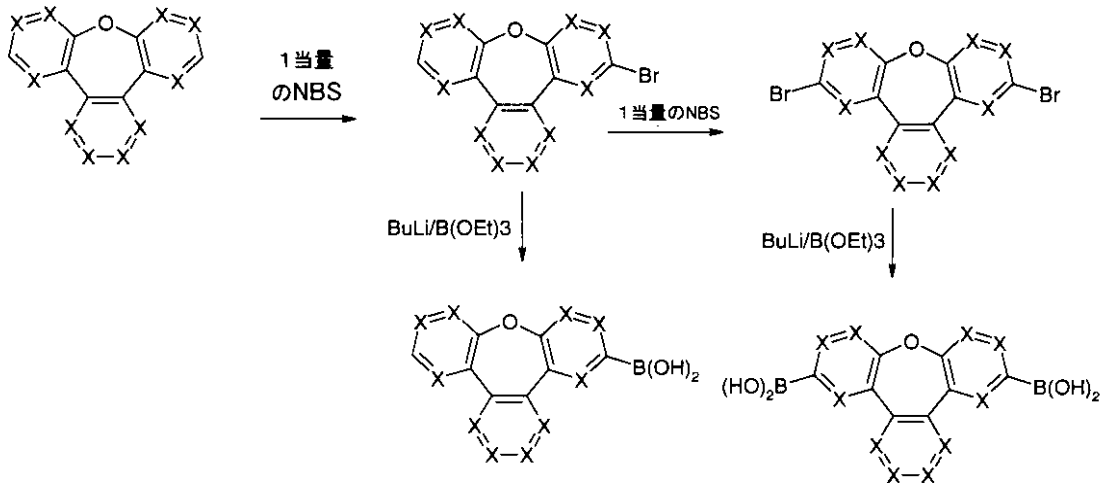
対応する2臭素化物または2ボロン酸の調製が、以下のスキームにより示される。

【0144】

40

【化33】

スキーム7



10

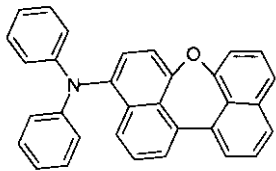
【0145】

以下の概観は、ここに記載されたプロセスの一つにより調製することができる化合物の例示を含む。

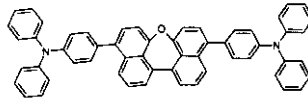
20

【0146】

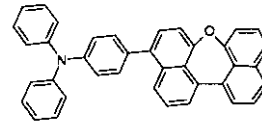
【化34-1】



式 (A-1)

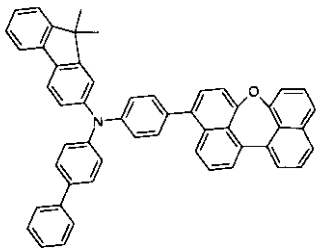


式 (A-2)

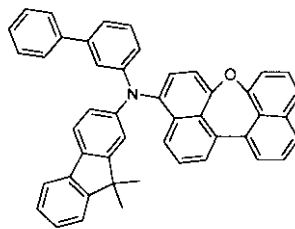


式 (A-3)

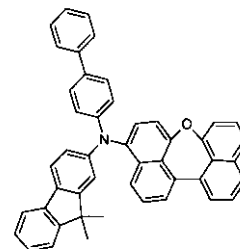
30



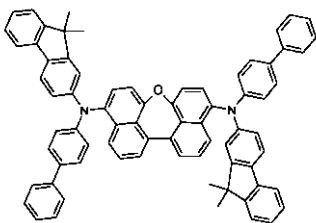
式 (A-4)



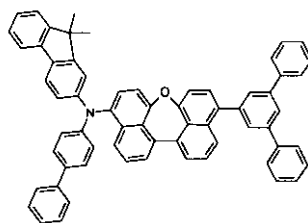
式 (A-5)



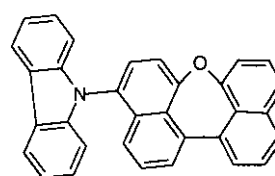
式 (A-6)



式 (A-7)



式 (A-8)

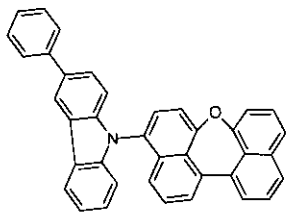


式 (A-9)

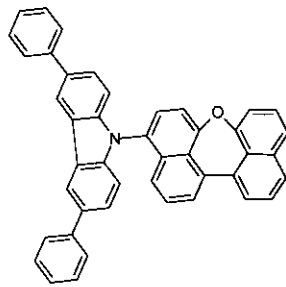
40

【0147】

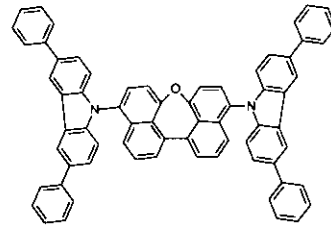
【化 3 4 - 2】



式 (A-10)

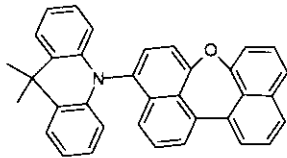


式 (A-11)

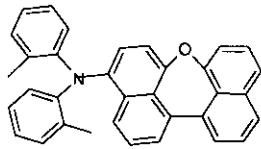


式 (A-12)

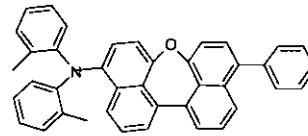
10



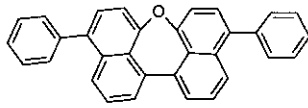
式 (A-13)



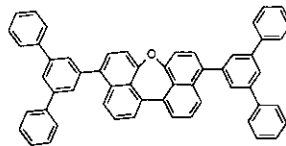
式 (A-14)



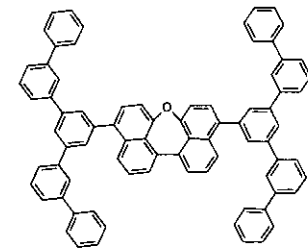
式 (A-15)



式 (A-17)

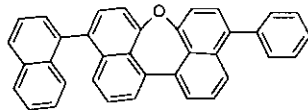


式 (A-17)

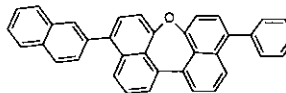


式 (A-18)

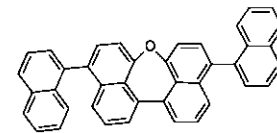
20



式 (A-19)

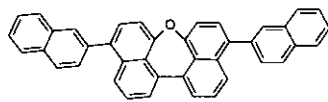


式 (A-20)

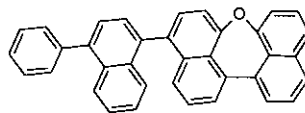


式 (A-21)

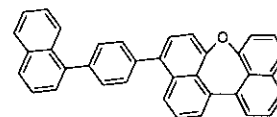
30



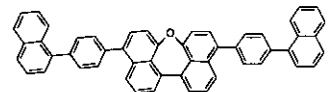
式 (A-22)



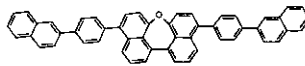
式 (A-23)



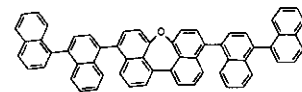
式 (A-24)



式 (A-25)



式 (A-26)

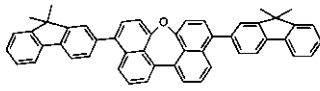


式 (A-27)

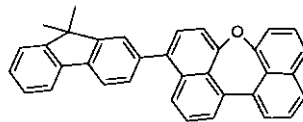
40

【 0 1 4 8 】

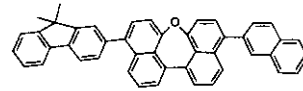
【化 3 4 - 3】



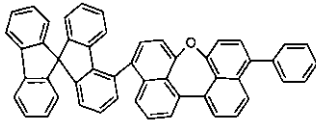
式 (A-28)



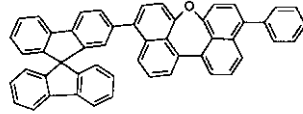
式 (A-29)



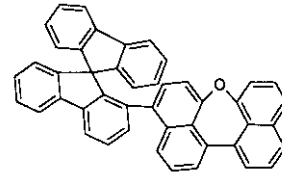
式 (A-30)



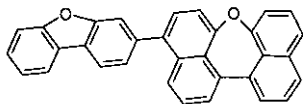
式 (A-31)



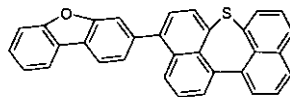
式 (A-32)



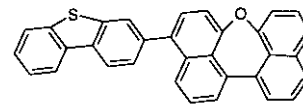
式 (A-33)



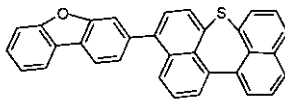
式 (A-34)



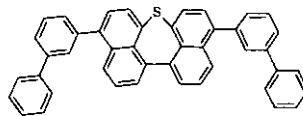
式 (A-35)



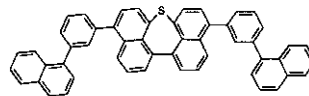
式 (A-36)



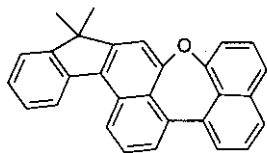
式 (A-37)



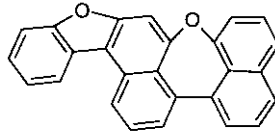
式 (A-37)



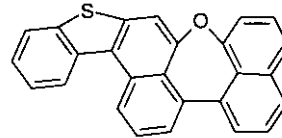
式 (A-39)



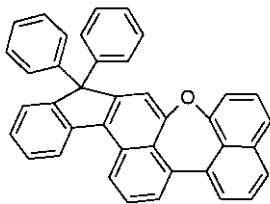
式 (A-40)



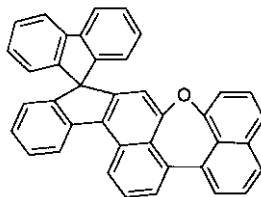
式 (A-41)



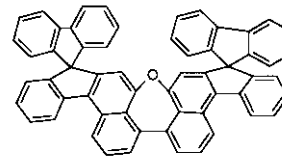
式 (A-42)



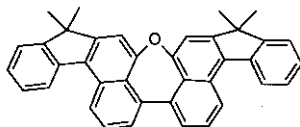
式 (A-43)



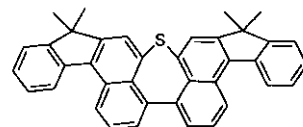
式 (A-44)



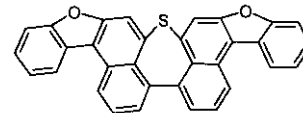
式 (A-45)



式 (A-46)



式 (A-47)



式 (A-48)

10

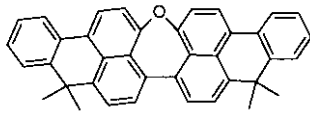
20

30

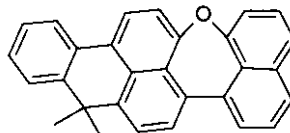
40

【 0 1 4 9 】

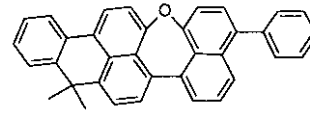
【化 3 4 - 4】



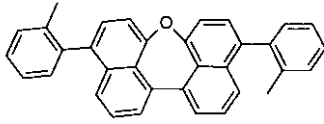
式 (A-49)



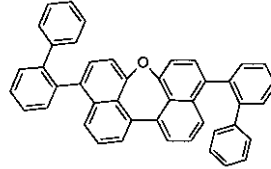
式 (A-50)



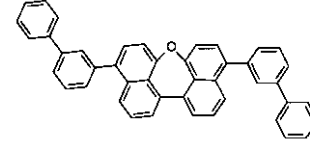
式 (A-51)



式 (A-42)

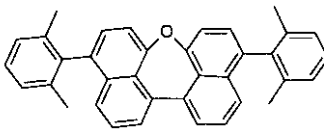


式 (A-53)

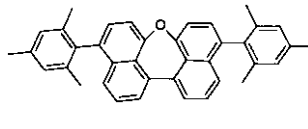


式 (A-54)

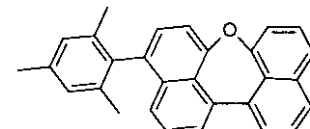
10



式 (A-55)

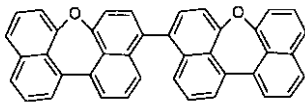


式 (A-56)

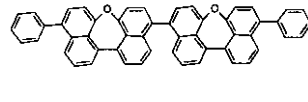


式 (A-57)

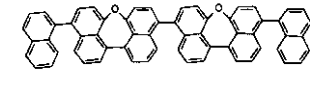
20



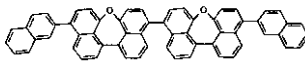
式 (A-58)



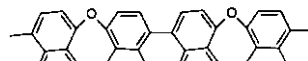
式 (A-59)



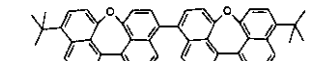
式 (A-60)



式 (A-61)

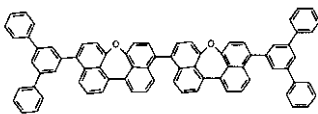


式 (A-62)

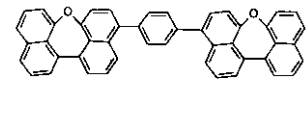


式 (A-63)

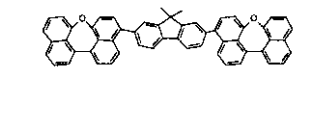
30



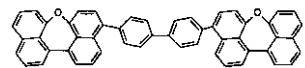
式 (A-64)



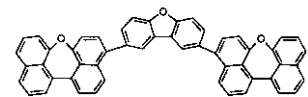
式 (A-65)



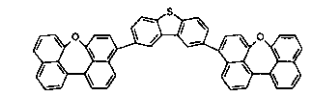
式 (A-66)



式 (A-67)



式 (A-68)

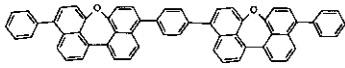


式 (A-69)

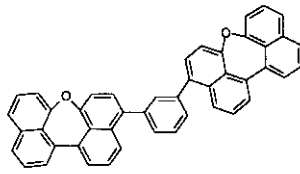
【 0 1 5 0 】

40

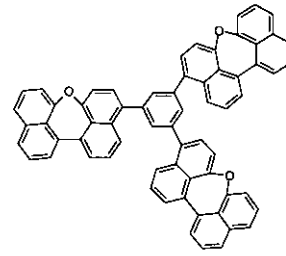
【化 3 4 - 5】



式 (A-50)

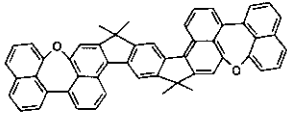


式 (A-51)

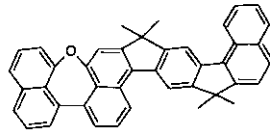


式 (A-52)

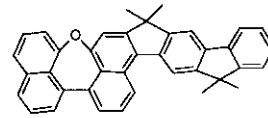
10



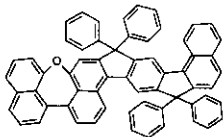
式 (A-53)



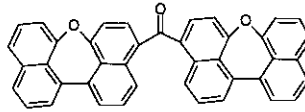
式 (A-54)



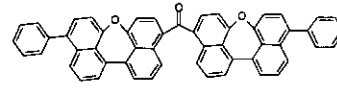
式 (A-55)



式 (A-56)

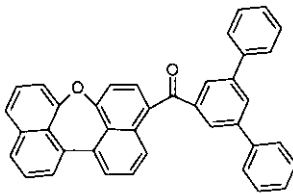


式 (A-57)

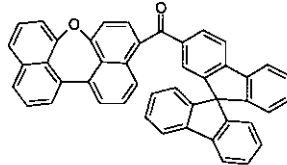


式 (A-58)

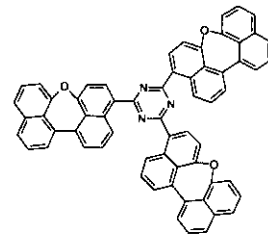
20



式 (A-59)

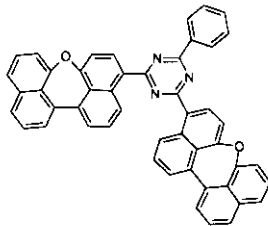


式 (A-60)

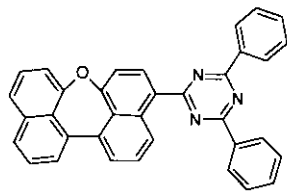


式 (A-61)

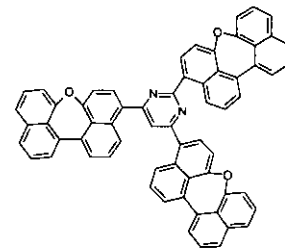
30



式 (A-62)



式 (A-63)

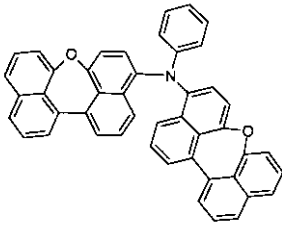


式 (A-64)

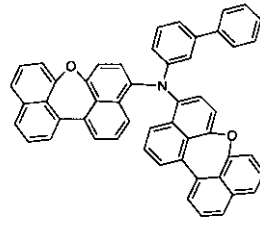
【 0 1 5 1】

40

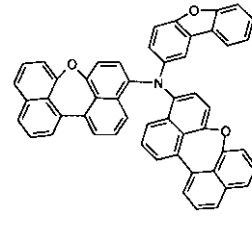
【化 3 4 - 6】



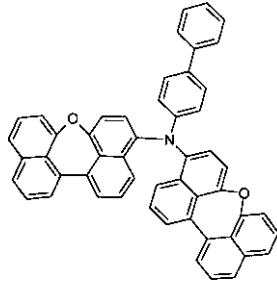
式 (A-65)



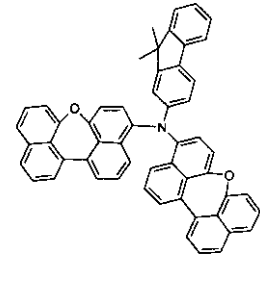
式 (A-66)



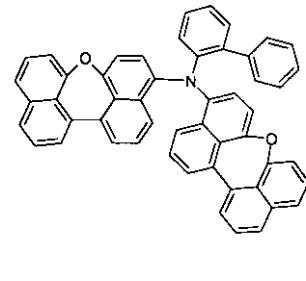
式 (A-67)



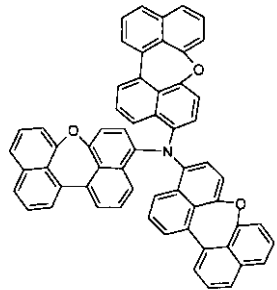
式 (A-68)



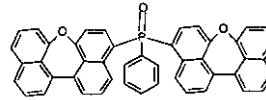
式 (A-69)



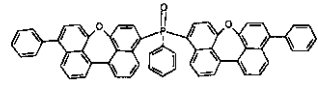
式 (A-70)



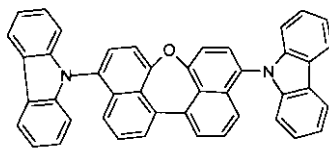
式 (A-71)



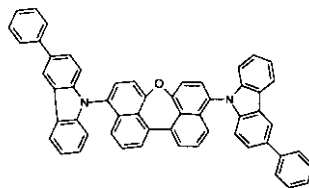
式 (A-72)



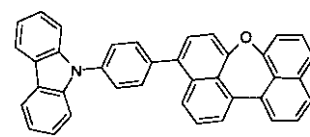
式 (A-73)



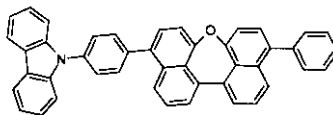
式 (A-74)



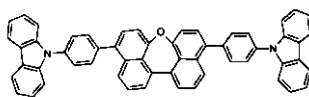
式 (A-75)



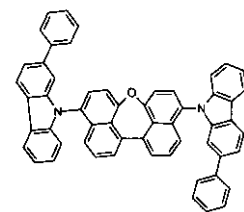
式 (A-76)



式 (A-77)



式 (A-78)



式 (A-79)

【 0 1 5 2】

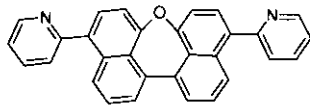
10

20

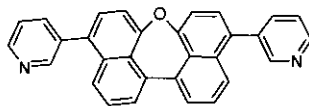
30

40

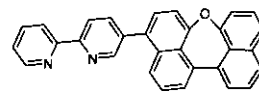
【化 3 4 - 7】



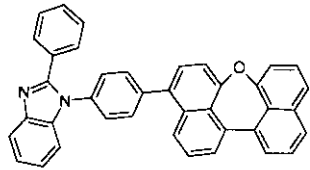
式 (A-80)



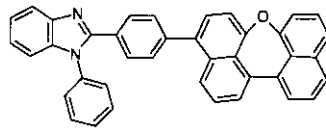
式 (A-81)



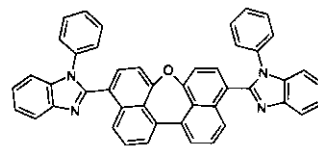
式 (A-82)



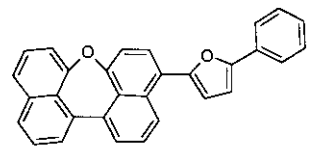
式 (A-83)



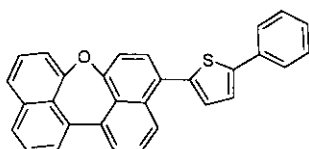
式 (A-84)



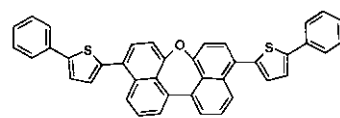
式 (A-85)



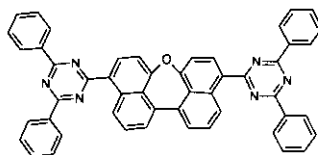
式 (A-86)



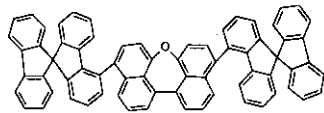
式 (A-87)



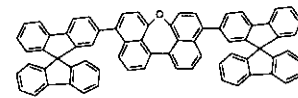
式 (A-88)



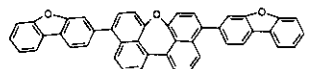
式 (A-89)



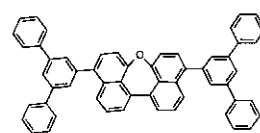
式 (A-90)



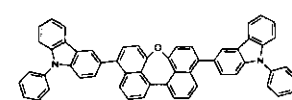
式 (A-91)



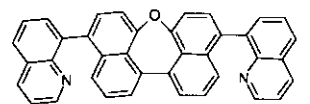
式 (A-92)



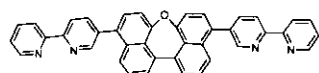
式 (A-93)



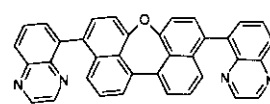
式 (A-94)



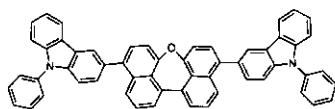
式 (A-95)



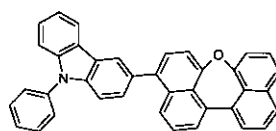
式 (A-96)



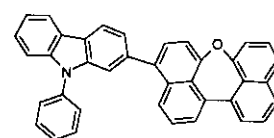
式 (A-97)



式 (A-98)



式 (A-99)



式 (A-100)

【 0 1 5 3 】

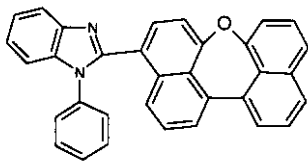
10

20

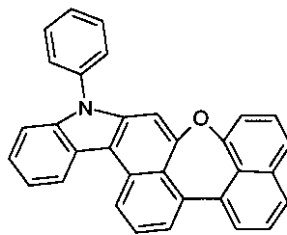
30

40

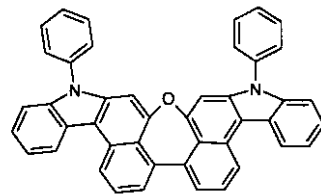
【化 3 4 - 8】



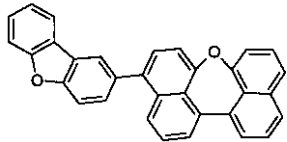
式 (A-101)



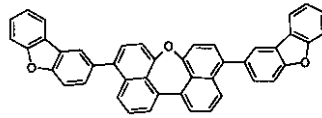
式 (A-102)



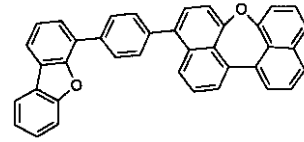
式 (A-103)



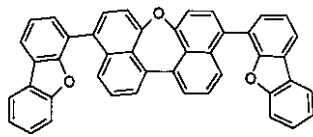
式 (A-104)



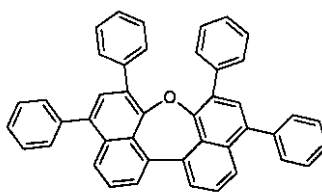
式 (A-105)



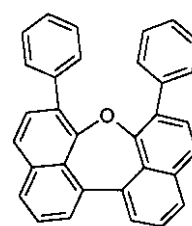
式 (A-106)



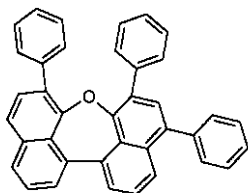
式 (A-107)



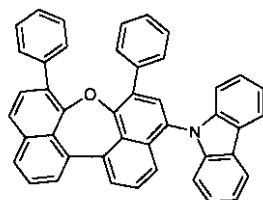
式 (A-108)



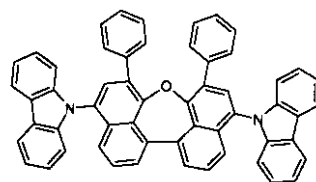
式 (A-109)



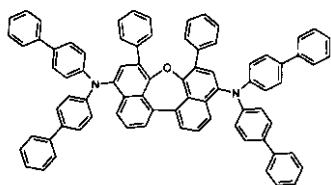
式 (A-110)



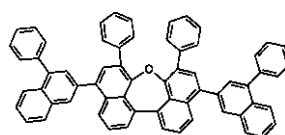
式 (A-111)



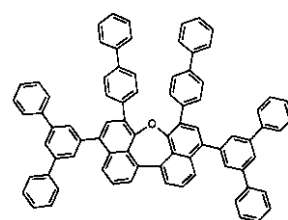
式 (A-112)



式 (A-113)



式 (A-114)



式 (A-115)

【 0 1 5 4】

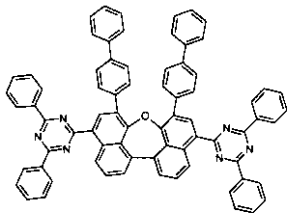
10

20

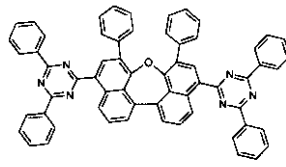
30

40

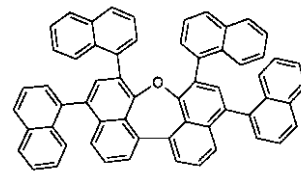
【化 3 4 - 9】



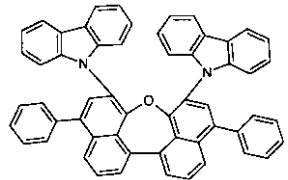
式 (A-116)



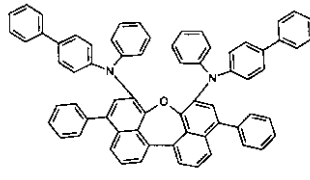
式 (A-117)



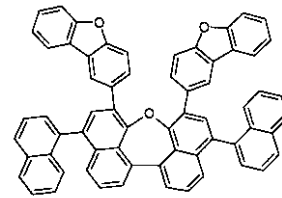
式 (A-118)



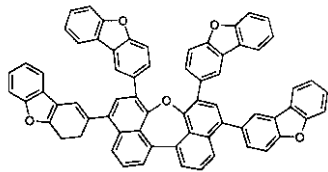
式 (A-119)



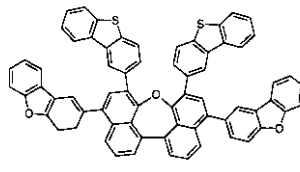
式 (A-120)



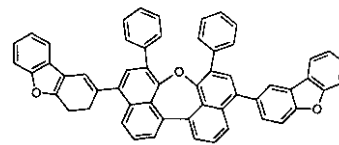
式 (A-121)



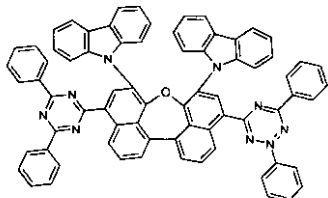
式 (A-122)



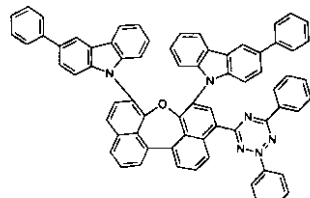
式 (A-123)



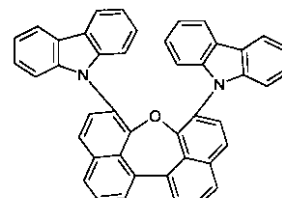
式 (A-124)



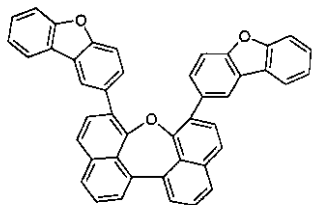
式 (A-125)



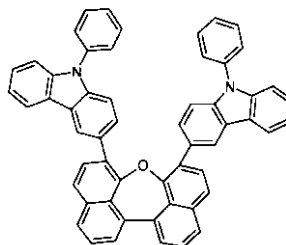
式 (A-126)



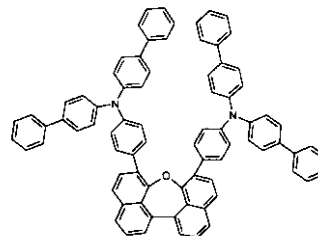
式 (A-127)



式 (A-128)



式 (A-129)



式 (A-130)

10

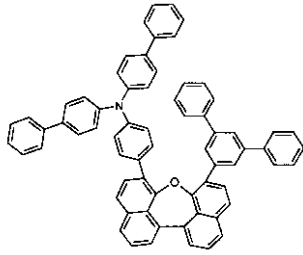
20

30

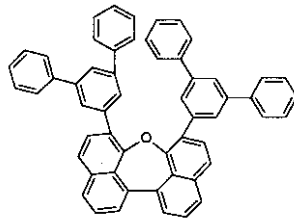
40

【 0 1 5 5 】

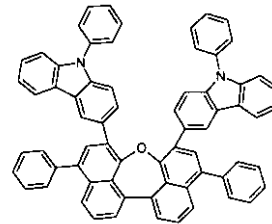
【化 3 4 - 1 0】



式 (A-131)

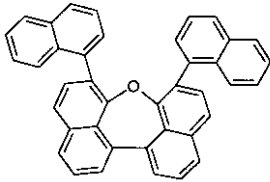


式 (A-132)

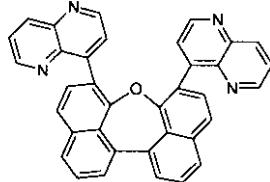


式 (A-133)

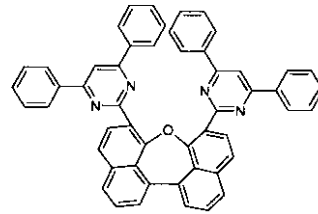
10



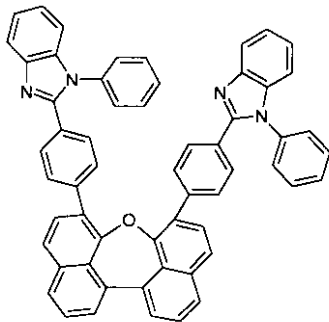
式 (A-134)



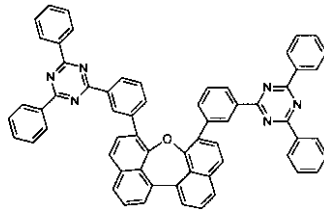
式 (A-135)



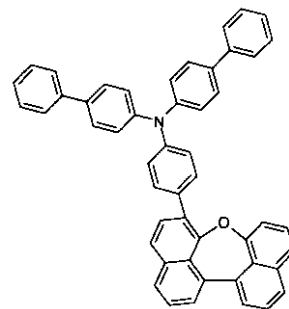
式 (A-136)



式 (A-137)

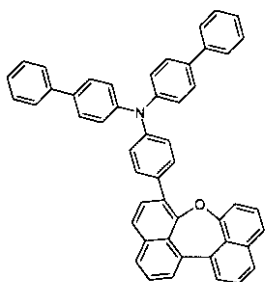


式 (A-138)

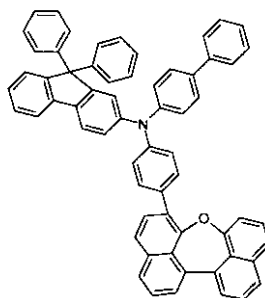


式 (A-139)

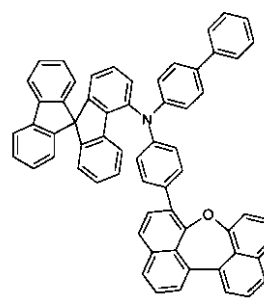
20



式 (A-140)



式 (A-141)



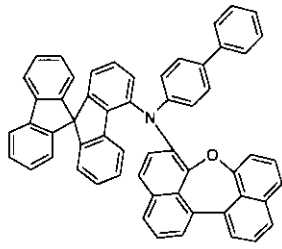
式 (A-142)

30

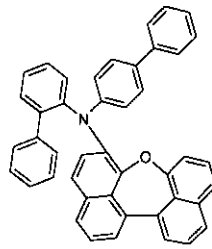
【 0 1 5 6】

40

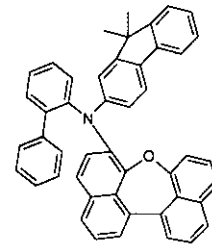
【化 3 4 - 1 1】



式 (A-143)

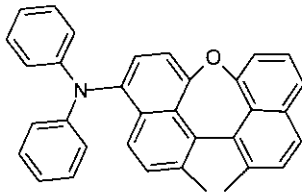


式 (A-144)

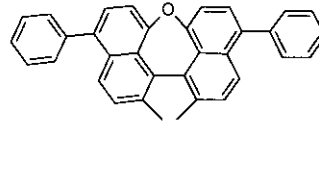


式 (A-145)

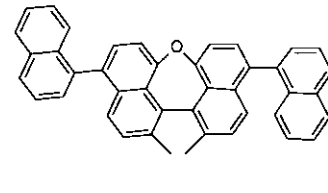
10



式 (A-146)

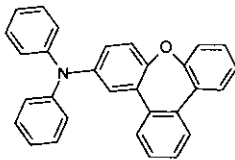


式 (A-147)

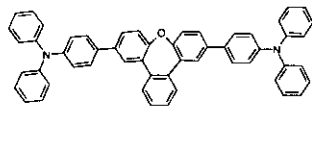


式 (A-148)

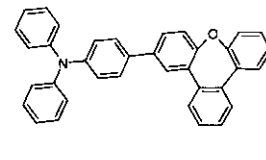
20



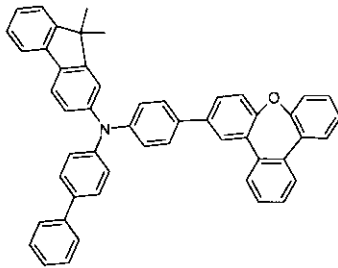
式 (A-149)



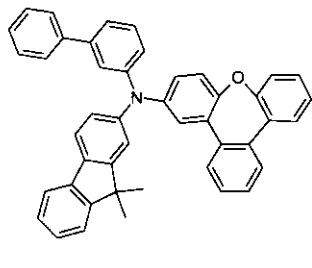
式 (A-149)



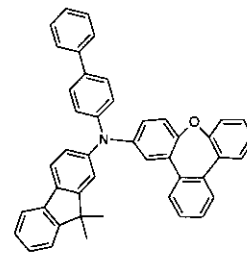
式 (A-149)



式 (A-150)

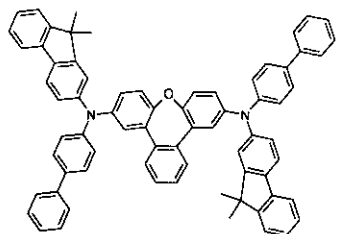


式 (A-151)

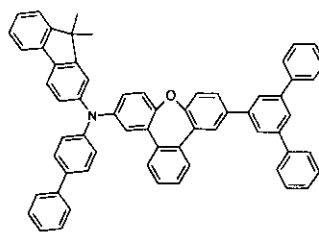


式 (A-152)

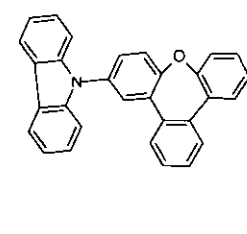
30



式 (A-153)



式 (A-154)

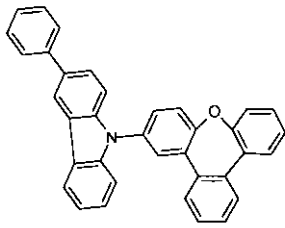


式 (A-155)

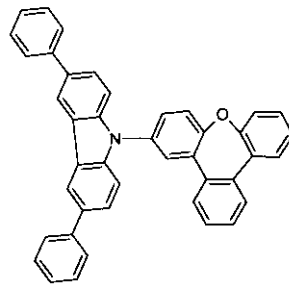
40

【 0 1 5 7】

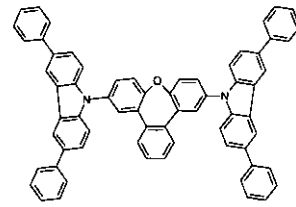
【化 3 4 - 1 2】



式 (A-156)

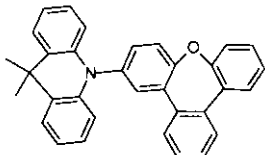


式 (A-157)

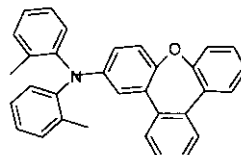


式 (A-158)

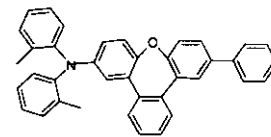
10



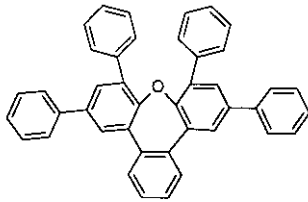
式 (A-159)



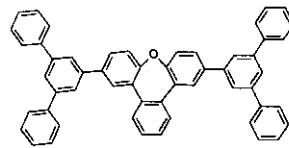
式 (A-160)



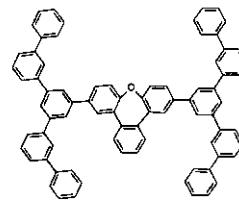
式 (A-161)



式 (A-162)

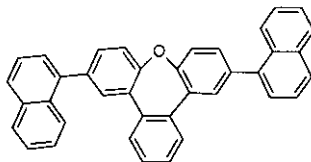


式 (A-163)

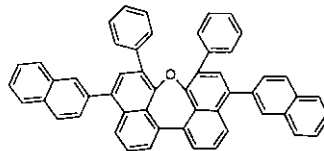


式 (A-164)

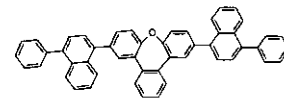
20



式 (A-165)

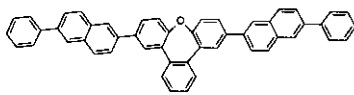


式 (A-166)

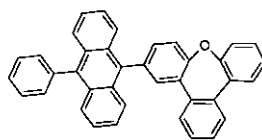


式 (A-167)

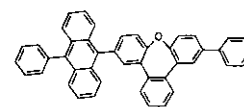
30



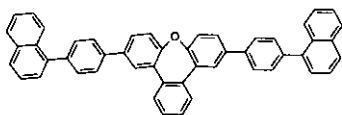
式 (A-168)



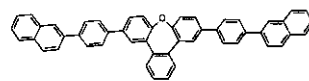
式 (A-169)



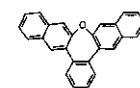
式 (A-170)



式 (A-171)



式 (A-172)

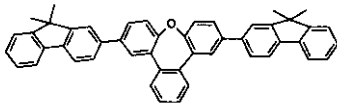


式 (A-173)

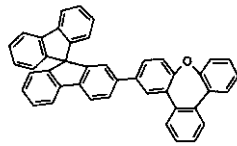
40

【 0 1 5 8】

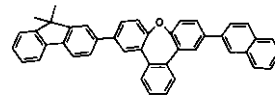
【化 3 4 - 1 3】



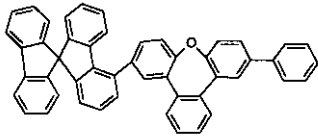
式 (A-174)



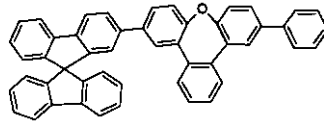
式 (A-175)



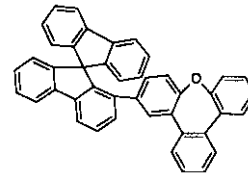
式 (A-176)



式 (A-177)

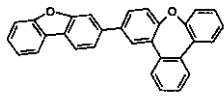


式 (A-178)

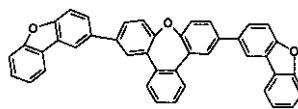


式 (A-179)

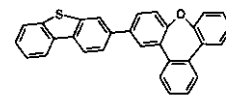
10



式 (A-180)

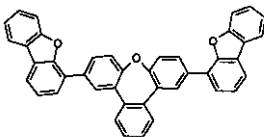


式 (A-181)

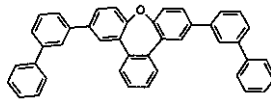


式 (A-182)

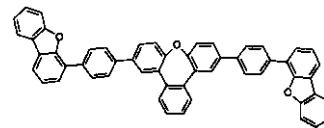
20



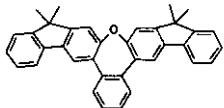
式 (A-183)



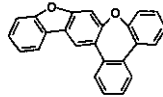
式 (A-184)



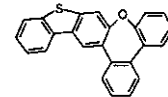
式 (A-185)



式 (A-186)

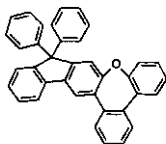


式 (A-187)

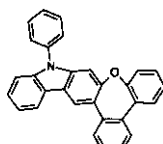


式 (A-188)

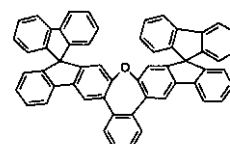
30



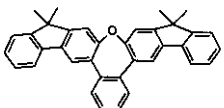
式 (A-189)



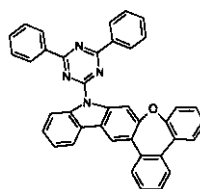
式 (A-190)



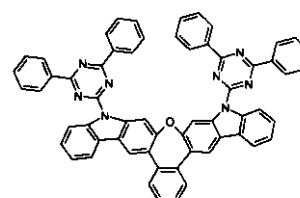
式 (A-191)



式 (A-192)



式 (A-193)

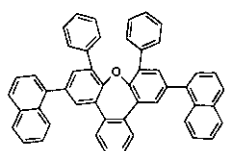


式 (A-194)

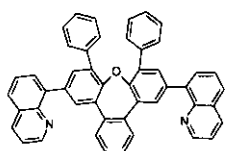
40

【 0 1 5 9】

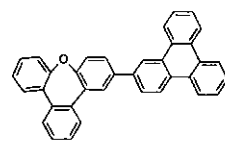
【化 3 4 - 1 4】



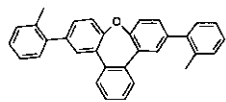
式 (A-195)



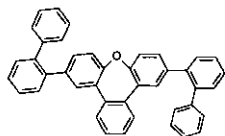
式 (A-196)



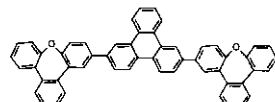
式 (A-197)



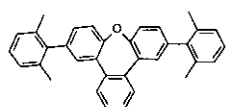
式 (A-198)



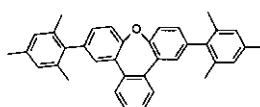
式 (A-199)



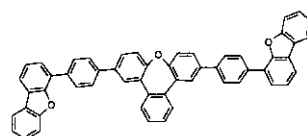
式 (A-200)



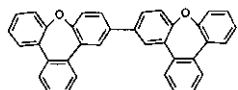
式 (A-201)



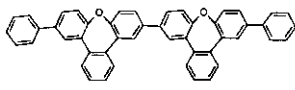
式 (A-202)



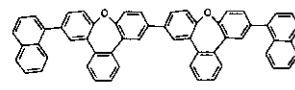
式 (A-203)



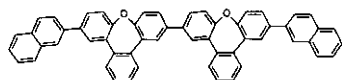
式 (A-204)



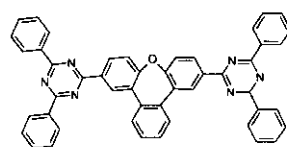
式 (A-205)



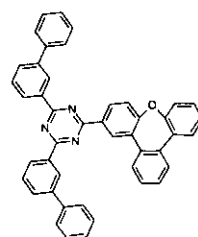
式 (A-206)



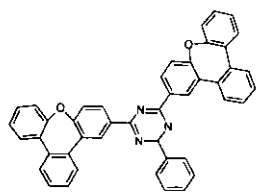
式 (A-207)



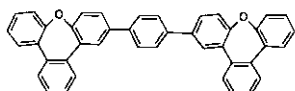
式 (A-208)



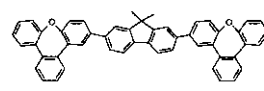
式 (A-209)



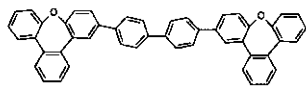
式 (A-210)



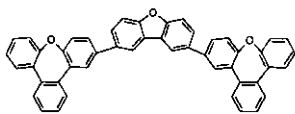
式 (A-211)



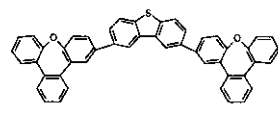
式 (A-212)



式 (A-213)



式 (A-214)



式 (A-215)

10

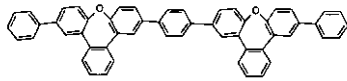
20

30

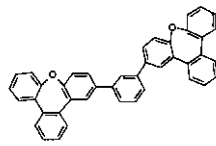
40

【 0 1 6 0】

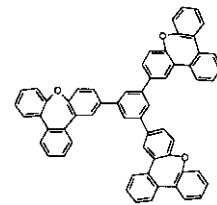
【化 3 4 - 1 5】



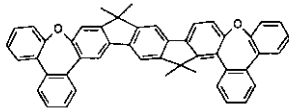
式 (A-216)



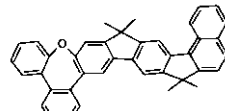
式 (A-217)



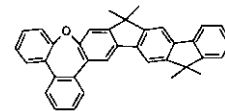
式 (A-218)



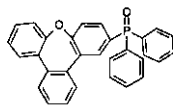
式 (A-219)



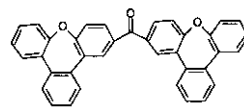
式 (A-220)



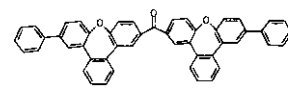
式 (A-221)



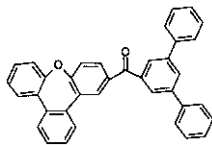
式 (A-222)



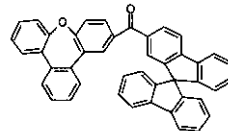
式 (A-223)



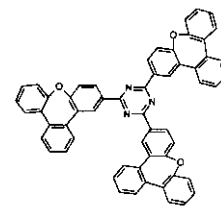
式 (A-224)



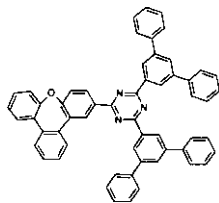
式 (A-225)



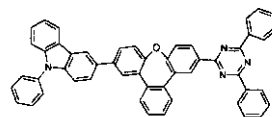
式 (A-226)



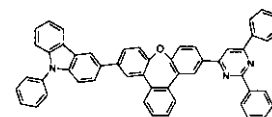
式 (A-227)



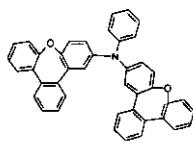
式 (A-228)



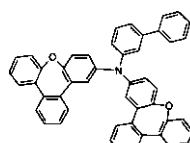
式 (A-229)



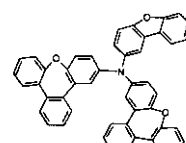
式 (A-230)



式 (A-231)



式 (A-232)



式 (A-233)

10

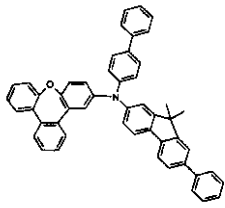
20

30

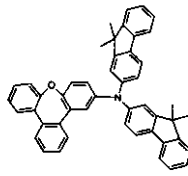
40

【 0 1 6 1】

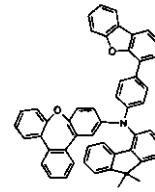
【化 3 4 - 1 6】



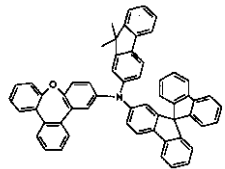
式 (A-234)



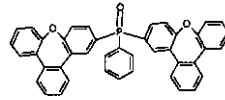
式 (A-235)



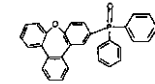
式 (A-236)



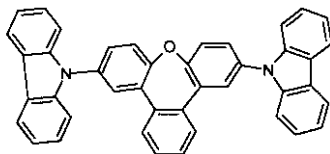
式 (A-237)



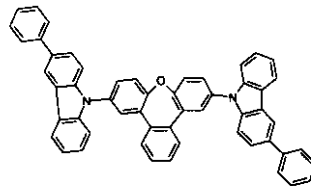
式 (A-238)



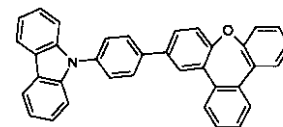
式 (A-239)



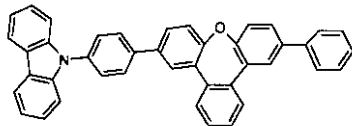
式 (A-240)



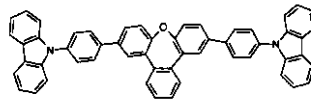
式 (A-241)



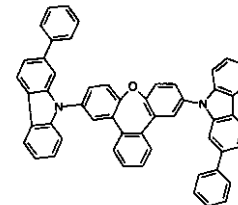
式 (A-242)



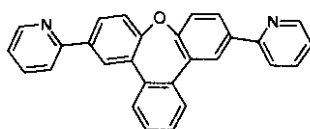
式 (A-243)



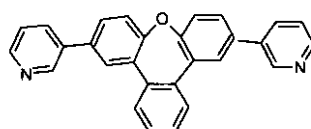
式 (A-244)



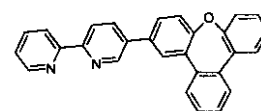
式 (A-245)



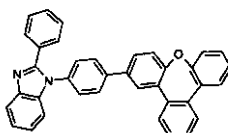
式 (A-246)



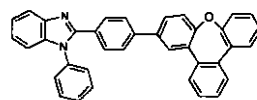
式 (A-247)



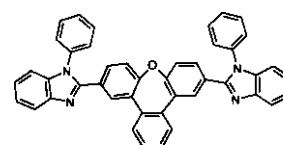
式 (A-248)



式 (A-249)



式 (A-250)



式 (A-251)

【 0 1 6 2】

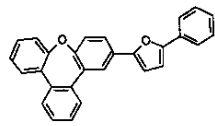
10

20

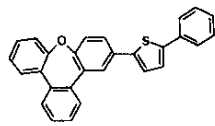
30

40

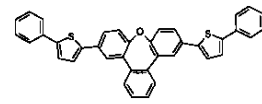
【化 3 4 - 1 7】



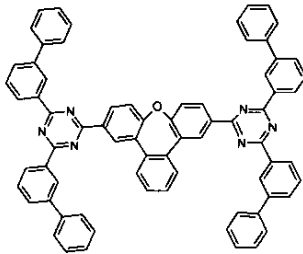
式 (A-252)



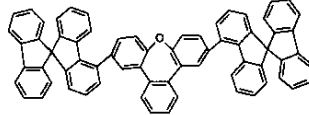
式 (A-253)



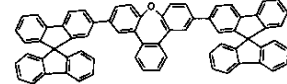
式 (A-254)



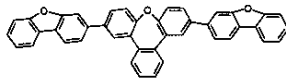
式 (A-255)



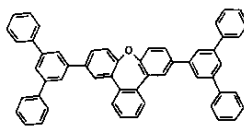
式 (A-256)



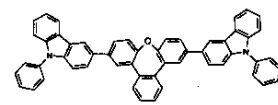
式 (A-257)



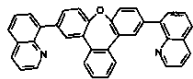
式 (A-258)



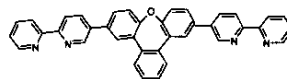
式 (A-259)



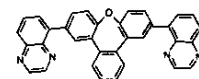
式 (A-260)



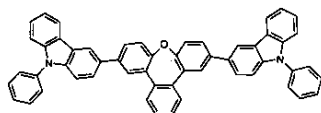
式 (A-261)



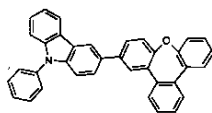
式 (A-262)



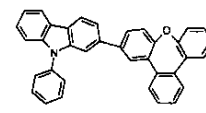
式 (A-263)



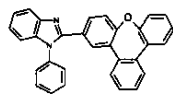
式 (A-264)



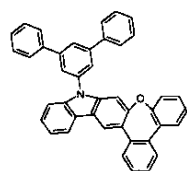
式 (A-265)



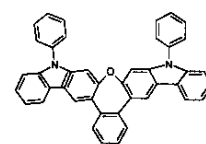
式 (A-266)



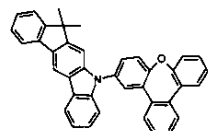
式 (A-267)



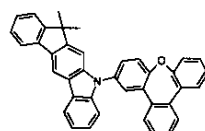
式 (A-268)



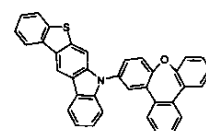
式 (A-269)



式 (A-270)



式 (A-271)



式 (A-272)

10

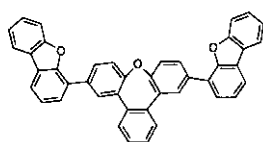
20

30

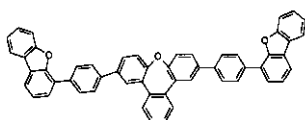
40

【 0 1 6 3】

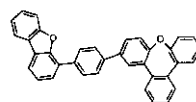
【化 3 4 - 1 8】



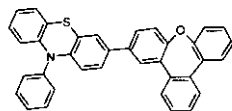
式 (A-273)



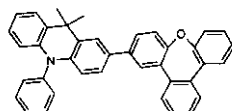
式 (A-274)



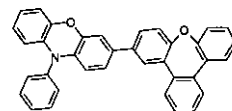
式 (A-275)



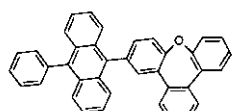
式 (A-276)



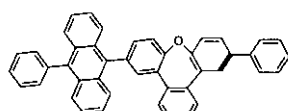
式 (A-277)



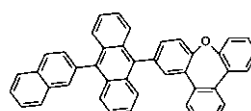
式 (A-278)



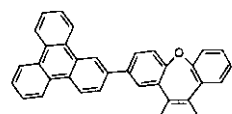
式 (A-279)



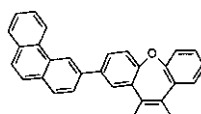
式 (A-280)



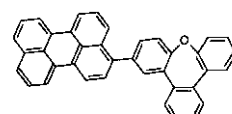
式 (A-281)



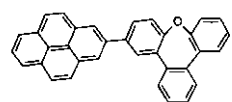
式 (A-282)



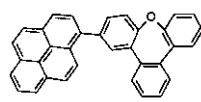
式 (A-283)



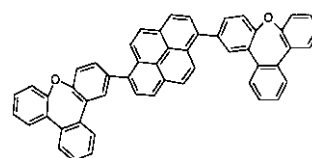
式 (A-284)



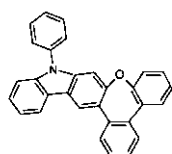
式 (A-285)



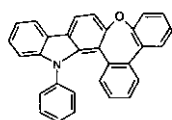
式 (A-286)



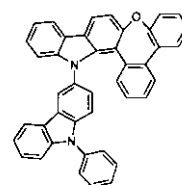
式 (A-287)



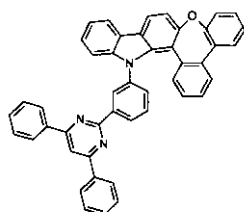
式 (A-288)



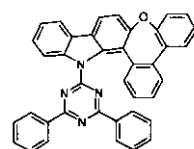
式 (A-289)



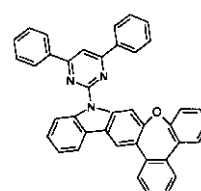
式 (A-290)



式 (A-291)



式 (A-292)



式 (A-293)

【 0 1 6 4】

本発明は、さらに、式(1)の化合物の、有機電子素子での、好ましくは、電荷輸送層でのおよび/または発光層での使用に関する。

【 0 1 6 5】

10

20

30

40

50

したがって、本発明は、少なくとも一つの一般式(1)の化合物を含む有機電子素子にも関する。

【0166】

本発明の電子素子は、好ましくは、有機集積回路(O-IC)、有機電界効果トランジスタ(O-FET)、有機薄膜トランジスタ(O-TFT)、有機太陽電池(O-SC)、有機光学検査素子、有機光受容器、有機電場消光素子(OFQD)、有機エレクトロルミッセンス素子から選ばれ、有機エレクトロルミッセンス素子が非常に好ましい。

【0167】

有機エレクトロルミッセンス素子は、ここで好ましい以下のものを特に含む。有機発光トランジスタ(OLET)、有機発光電子化学電池(OLEC、LEC、LEEC)、有機レーザーダイオード(O-Laser)、ポリマー発光ダイオード(PLED)および有機発光ダイオード(OLED)であり、OLEC、PLEDおよびOLEDが、本発明の文脈で非常に好ましくは、PLEDおよびOLEDが特に好ましく、OLEDが、非常に特に好ましい。

10

【0168】

式(1)の化合物を含む有機層は、好ましくは、電子輸送機能を有する層である。より好ましくは、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層および正孔輸送層または発光層である。

【0169】

式(1)の化合物は、発光層中で、エミッターとして使用することができる。したがって、本発明は、発光層に蛍光エミッターとして少なくとも一つの一般式(1)の化合物を含む有機電子素子、好ましくは、有機エレクトロルミッセンス素子に関する。発光層は、さらなる化合物を含んでよい。これらは、典型的には、マトリックスもしくはホスト材料またはホスト材料の混合物である。

20

【0170】

一般式(1)の化合物が、有機エレクトロルミッセンス素子の発光層、特に、蛍光発光層で、エミッターとして使用されると、全体の層でのその割合は、好ましくは、0.1~50体積%、非常に好ましくは、0.5~20体積%、特に好ましくは、1.0~10体積%である。対応して、マトリックスまたはホスト材料の割合は、好ましくは、50.0~99.9体積%、非常に好ましくは、80~99.5体積%、特に好ましくは、90~99体積%である。

30

【0171】

さらに、本発明は、少なくとも一つの式(1)の化合物を発光層でのマトリックス材料として、および少なくとも一つの蛍光エミッター、いわゆる蛍光ドーパントを含む有機エレクトロルミッセンス素子にも関する。

【0172】

一般式(1)の化合物が、有機エレクトロルミッセンス素子の発光層、特に、蛍光発光層で、マトリックスまたはホスト材料として使用されると、全体の層でのその割合は、好ましくは、50~99.9体積%、非常に好ましくは、80~99.5体積%、特に好ましくは、90~99体積%である。対応して、エミッター(ドーパント)の割合は、好ましくは、0.01~50体積%、非常に好ましくは、0.1~20体積%、特に好ましくは、1.5~15体積%、非常に特に好ましくは、1.0~10体積%である。

40

【0173】

さらに、本発明は、電子輸送層(ETL)中に、少なくとも一つの式(1)の化合物を含む電子素子、特に、有機エレクトロルミッセンス素子にも関する。

【0174】

ETLは、さらなる材料を含んでよい。ここで、特別な選択肢は、さらなるETMとn-ドーパントを含む。ここで、n-ドーパントは、還元剤、すなわち、電子供与剤の意味であると理解される。n-ドーパントの好ましい例は、 $W(hpp)_4$ とWO2005/086251 A2によるさらなる電子リッチ金属錯体、P=N化合物(たとえば、WO2012/175535 A1、WO2012/17

50

5219 A1)、ナフチレンカルボジイミド(たとえば、W02012/168358 A1)、フルオレン(たとえば、W02012/031735 A1)、ラジカルとジラジカル(たとえば、EP1837926 A1、W02007/107306 A1)、ピリジン(たとえば、EP2452946 A1、EP2463927 A1)、N-ヘテロ環化合物(たとえば、W02009/000237 A1)およびアクリジンとフェナジン(たとえば、US2007/145355 A1)である。

【0175】

したがって、本発明は、電子輸送層(ETL)中に、少なくとも一つの式(1)の化合物および電子輸送材料とn-ドーパントから選ばれる少なくとも一つのさらなる化合物とを含む電子素子、特に、有機エレクトロルミッセンス素子にも関する。

【0176】

さらに、本発明は、正孔輸送層(HTL)中に、少なくとも一つの式(1)の化合物を含む電子素子、特に、有機エレクトロルミッセンス素子にも関する。

【0177】

HTLは、さらなる材料を含んでよい。ここで、特別な選択肢は、さらなるHTMとp-ドーパントを含む。

【0178】

ここで、p-ドーパントは、酸化剤、すなわち、電子受容剤の意味であると理解される。p-ドーパントの好ましい例は、F₄-TCNQ、F₆-TNAP、NDP-2(Novaledから)、NDP-9(Novaledから)、キノン(たとえば、EP1538684 A1、W02006/081780 A1、W02009/003455 A1、W02010/097433 A1)、ラジアレン(たとえば、EP1988587 A1、US2010/102709 A1、EP2180029 A1、W02011/131185 A1、W02011134458 A1、US2012/223296 A1)、S-含有遷移金属錯体(たとえば、W02007/134873 A1、W02008/061517 A2、W02008/061518 A2、DE102008051737 A1、W02009/089821 A1、US2010/096600 A1)、ビスイミダゾール(たとえば、W02008/138580 A1)、フタロシアニン(たとえば、W02008/058525 A2)、ボラート-テトラアザペンタレン(たとえば、W02007/115540 A1)、フラレン(たとえば、DE102010046040 A1)および主族ハロゲン化合物(たとえば、W02008/128519 A2)である。

【0179】

本出願による正孔輸送層は、アノードと発光層との間の正孔輸送機能を有する層である。

【0180】

本出願による電子輸送層は、カソードと発光層との間の電子輸送機能を有する層である。

【0181】

正孔注入層と電子ブロック層は、本出願の文脈では、正孔輸送層の特別な態様の意味であると理解される。アノードと発光層との間の複数の正孔輸送層の場合には、正孔注入層は、アノードに直接隣接するかまたはアノードの単一の被覆によってのみそこから分離される正孔輸送層である。アノードと発光層との間の複数の正孔輸送層の場合には、電子ブロック層は、アノード側の発光層に直接隣接する正孔輸送層である。

【0182】

既に上記言及したとおり、式(1)の化合物は、好ましい1態様では、特に、有機エレクトロルミッセンス素子で、たとえば、OLED、PLEDもしくはOLECで、有機電子素子の発光層でマトリックス材料として使用される。この場合、式(1)のマトリックス材料は、一以上の蛍光ドーパントもしくは燐光ドーパントと組み合わせて電子素子中に存在する。

【0183】

式(1)の化合物が、正孔輸送マトリックスであり、発光層での燐光エミッターのための混合マトリックスとしての別のマトリックス材料と組み合わせて使用されるのが、特に、好ましい。式(1)の正孔輸送化合物は、目的のための特に有利である高いT₁エネルギー順位を有する。

10

20

30

40

50

【0184】

用語「燐光ドーパント」は、典型的には、発光が、スピン禁制遷移、たとえば、励起三重項状態またはより高いスピン量子数を有する状態、たとえば、五重項状態からの遷移により生じる化合物を包含する。

【0185】

適切な燐光発光ドーパントは、特に、適切な励起により、好ましくは、可視域で発光する化合物であり、また、20より大きい、好ましくは、38~84の、より好ましくは、56~80の原子番号を有する少なくとも一つの原子を含む。燐光ドーパントとして使用されるものは、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、金またはユウロピウムを含む化合物、特に、イリジウム、白金または銅を含む化合物である。

10

【0186】

すべてのルミネッセントイリジウム、白金または銅錯体が、本発明の文脈で、燐光化合物とみなされる。燐光ドーパントの例は、以下のセクションで示される。

【0187】

マトリックス材料とドーパントとを含む系中のドーパントは、混合物中でより少ない割合を有する成分を意味すると理解される。対応して、マトリックス材料とドーパントとを含む系中のマトリックス材料は、混合物中でその割合がより多い割合を有する成分を意味すると理解される。

【0188】

さらに、本発明は、発光層でのマトリックスとして少なくとも一つの式(1)の化合物と少なくとも一つのさらなるマトリックスもしくはホスト材料を含む有機エレクトロルミッセンス素子にも関する。

20

【0189】

さらに、本発明は、発光層でのマトリックスとして少なくとも一つの式(1)の化合物と少なくとも一つの蛍光エミッターと少なくとも一つのさらなるマトリックスもしくはホスト材料を含む有機エレクトロルミッセンス素子にも関する。

【0190】

既に述べたように、有機エレクトロルミッセンス素子の発光層は、また、複数のマトリックス材料(混合マトリックス系)および/または複数のドーパントを含む系をも含んでもよい。この場合にも、ドーパントは、一般的には、系中でより少ない割合を有する材料であり、マトリックス材料は、系中でより多い割合を有する材料である。しかしながら、個々の場合では、系中の単一のマトリックス材料の割合は、単一のドーパントの割合よりもより少なくてもよい。

30

【0191】

本発明のさらに好ましい1態様では、式(1)の化合物は、混合マトリックス系の成分として使用される。混合マトリックス系は、好ましくは、二または三種の異なるマトリックス材料、特に好ましくは、二種の異なるマトリックス材料を含む。この場合、二種の材料の一つは、好ましくは、正孔輸送特性を有する材料であり、他方の材料は電子輸送特性を有する材料である。しかしながら、混合マトリックス成分の所望の電子輸送および正孔輸送特性は、単一の混合マトリックス成分中で主としてまたは完全に結合されてもよく、その場合には、さらなる混合マトリックス成分が他の機能を果たす。ここで、二種の異なるマトリックス材料は、1:50~1:1、好ましくは、1:20~1:1、より好ましくは、1:10~1:1、最も好ましくは、1:4~1:1の比で存在してよい。混合マトリックス系は、好ましくは、燐光有機エレクトロルミッセンス素子中で使用される。混合マトリックス系に関するより詳細な情報は、特に、出願WO 2010/108579である。

40

【0192】

本発明の化合物と組み合わせて混合マトリックス系のマトリックス成分として使用することのできる特に適するマトリックス材料は、どの型のドーパントが混合マトリックス系に使用されるかに応じて、以下に示される燐光ドーパントのための好ましいマトリックス

50

材料または蛍光ドーパントのための好ましいマトリックス材料から選ばれる。

【0193】

本発明は、さらに、少なくとも一つの式(1)の化合物と、蛍光エミッター、燐光エミッター、ホスト材料、マトリックス材料、電子輸送材料、電子注入材料、正孔伝導材料、正孔注入材料、電子ブロック材料、正孔ブロック材料、n-ドーパントおよびp-ドーパントより成る群から選ばれる少なくとも一つのさらなる有機半導体材料とを含む組成物に関する。

【0194】

ここで、n-ドーパントは、既に上記定義したとおり、還元剤の意味であると理解される。好ましいn-ドーパントは、上記挙げられた化合物である。

10

【0195】

ここで、p-ドーパントは、既に上記定義したとおり、酸化剤の意味であると理解される。好ましいp-ドーパントは、上記挙げられた化合物である。

【0196】

本発明は、また、少なくとも一つの式(1)の化合物と少なくとも一つのさらなるマトリックス材料とを含む組成物にも関する。

【0197】

本発明は、また、少なくとも一つの式(1)の化合物と少なくとも一つの広いバンドギャップ材料とを含む組成物に関し、広いバンドギャップ材料は、US 7,294,849の開示の意味での材料の意味であると理解される。これらの系は、エレクトロルミッセンス素子で特に有利な性能データを呈する。

20

【0198】

本発明は、また、少なくとも一つの式(1)の化合物と少なくとも一つのさらなるマトリックス材料と、少なくとも一つの燐光エミッターをも含む組成物に関する。

【0199】

本発明は、また、少なくとも一つの式(1)の化合物と少なくとも一つの広いバンドギャップ材料と少なくとも一つの燐光エミッターをも含む組成物に関する。

【0200】

混合マトリックス系での使用のための好ましい燐光ドーパントは、以下に特定される好ましい燐光ドーパントである。

30

【0201】

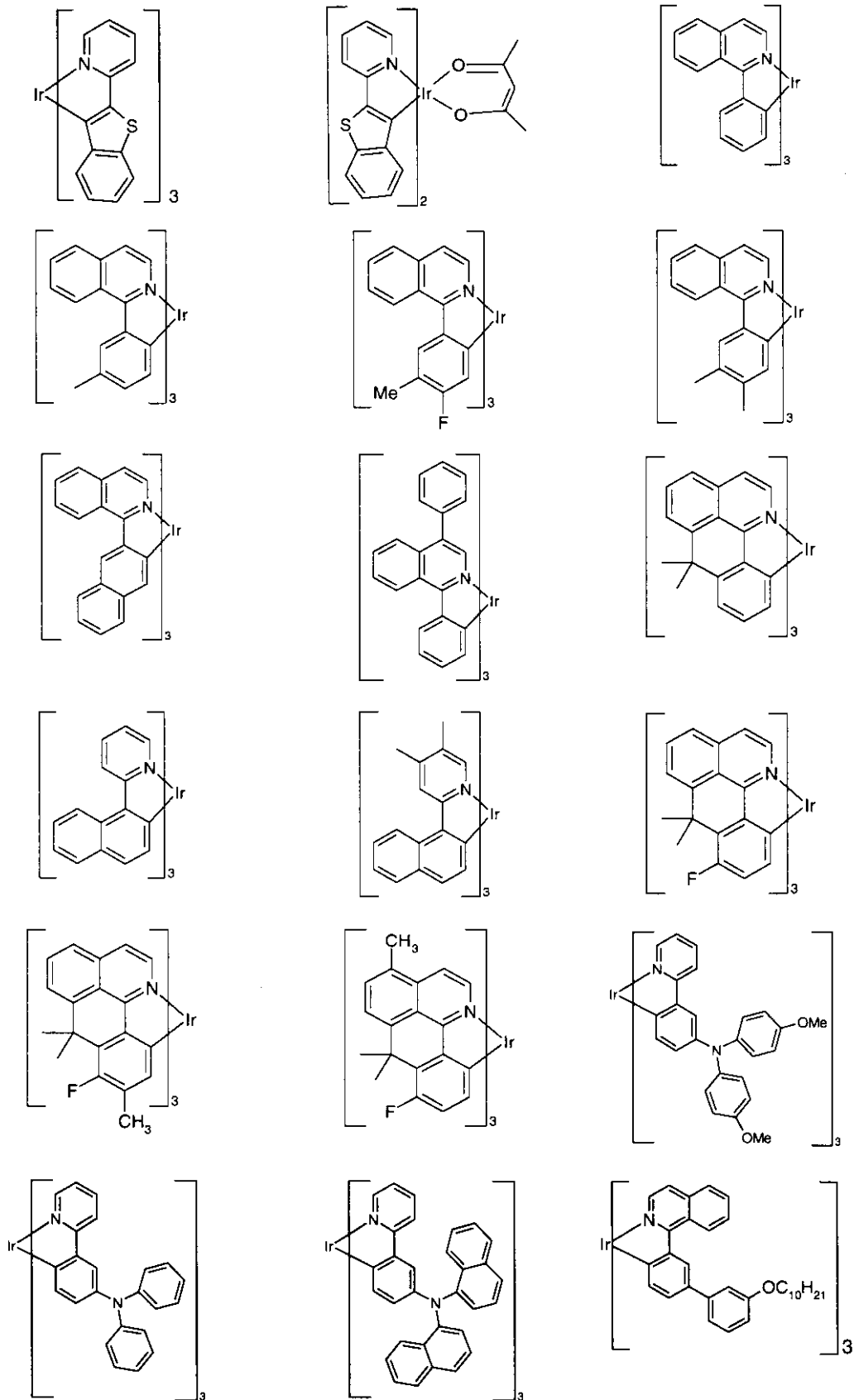
燐光ドーパントの例は、出願WO 2000/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 2005/033244、WO 2005/019373およびUS2005/0258742に見出すことができる。一般的には、燐光発光OLEDのために先行技術にしたがって使用され、有機エレクトロルミネッセンス素子分野の当業者に知られるようなすべての燐光発光錯体が、本発明の素子での使用に適している。

【0202】

燐光ドーパントの明確な例が、以下の表に示される。

【0203】

【化35-1】



10

20

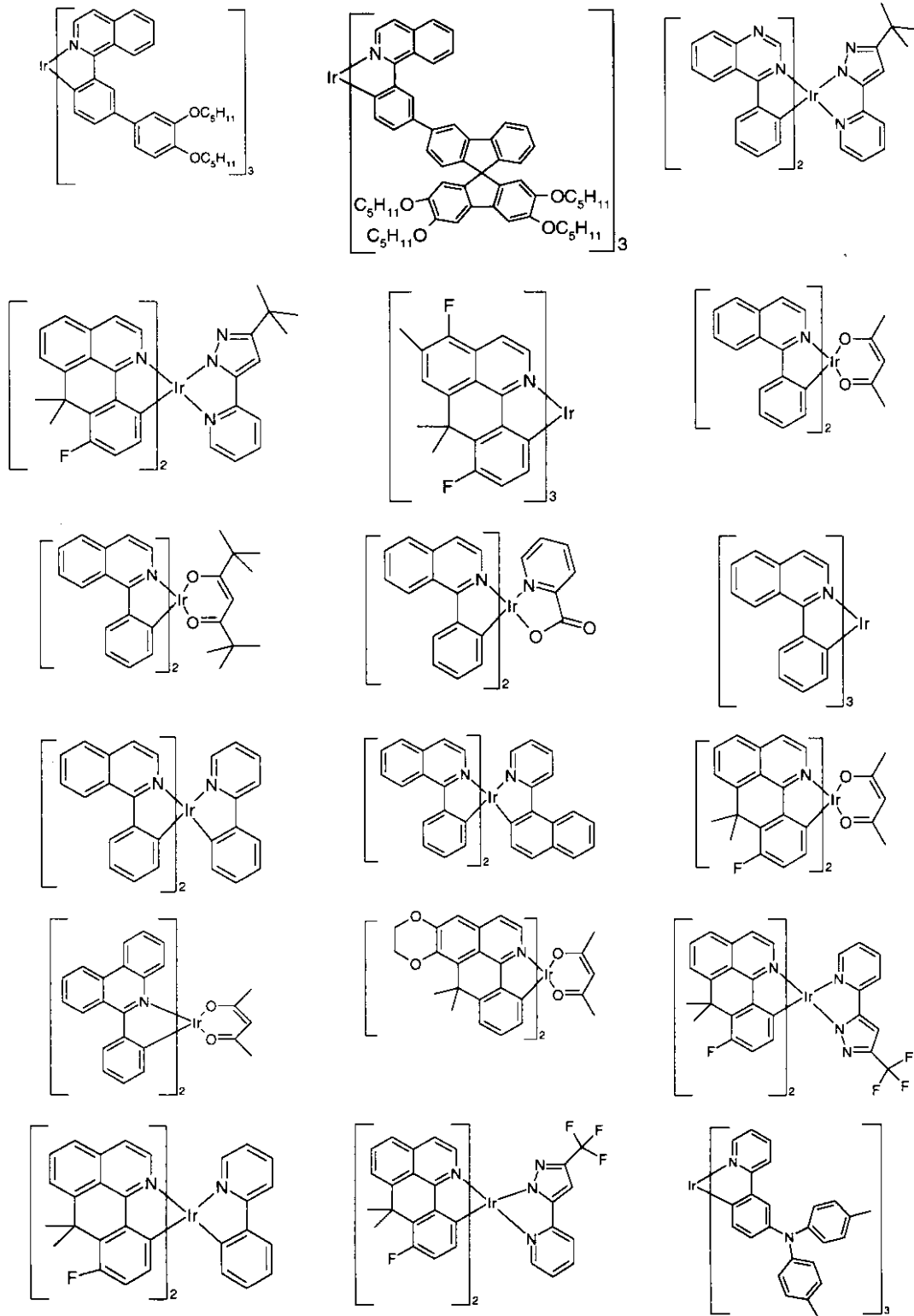
30

40

【0204】

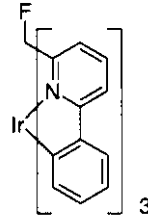
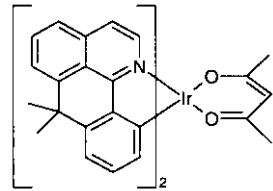
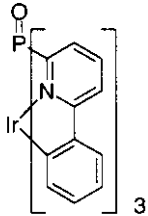
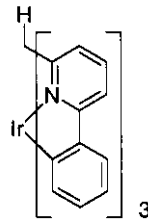
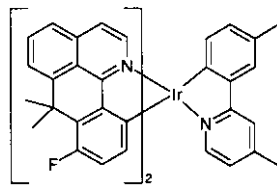
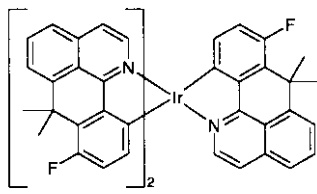
50

【化35-2】

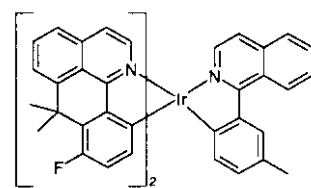
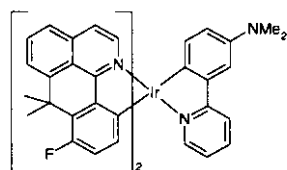
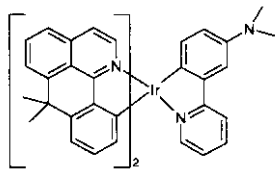


【0205】

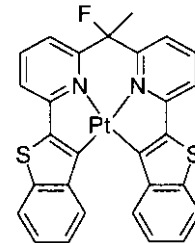
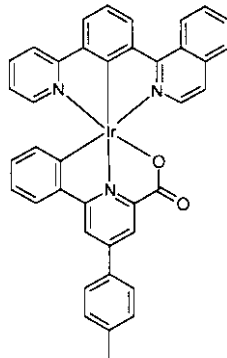
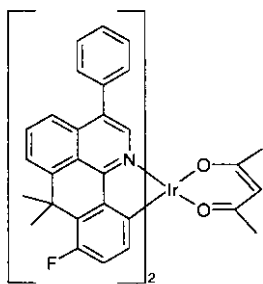
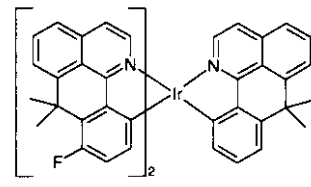
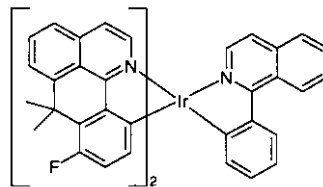
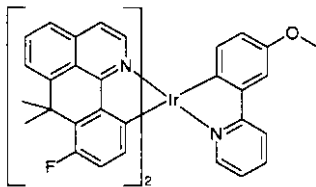
【化 3 5 - 3】



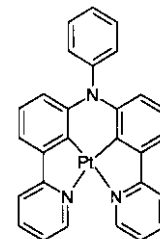
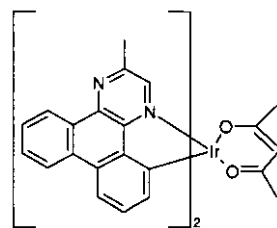
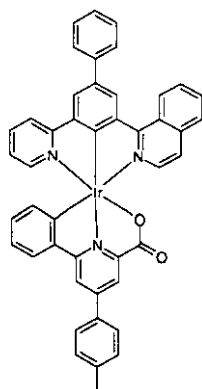
10



20

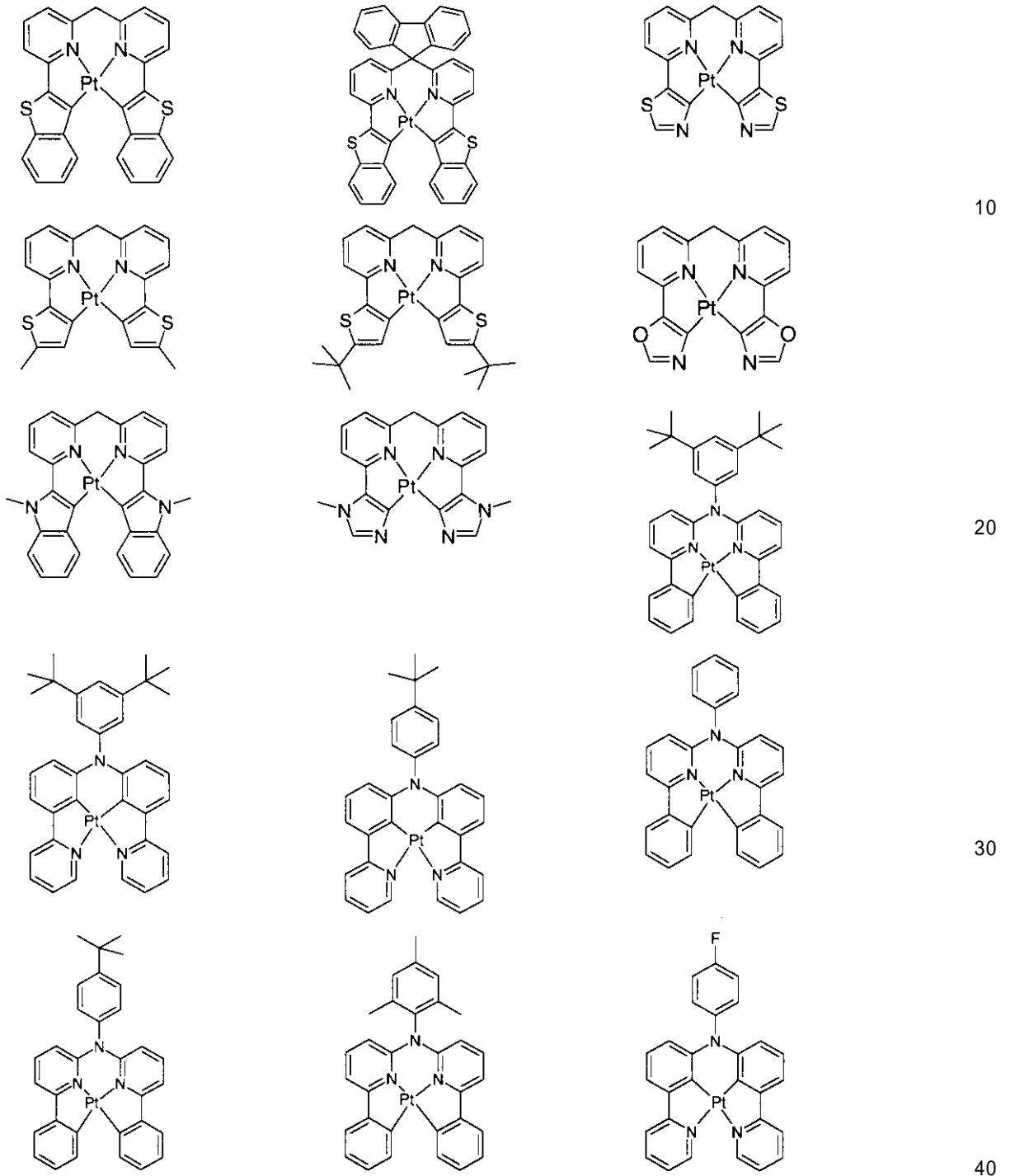


30



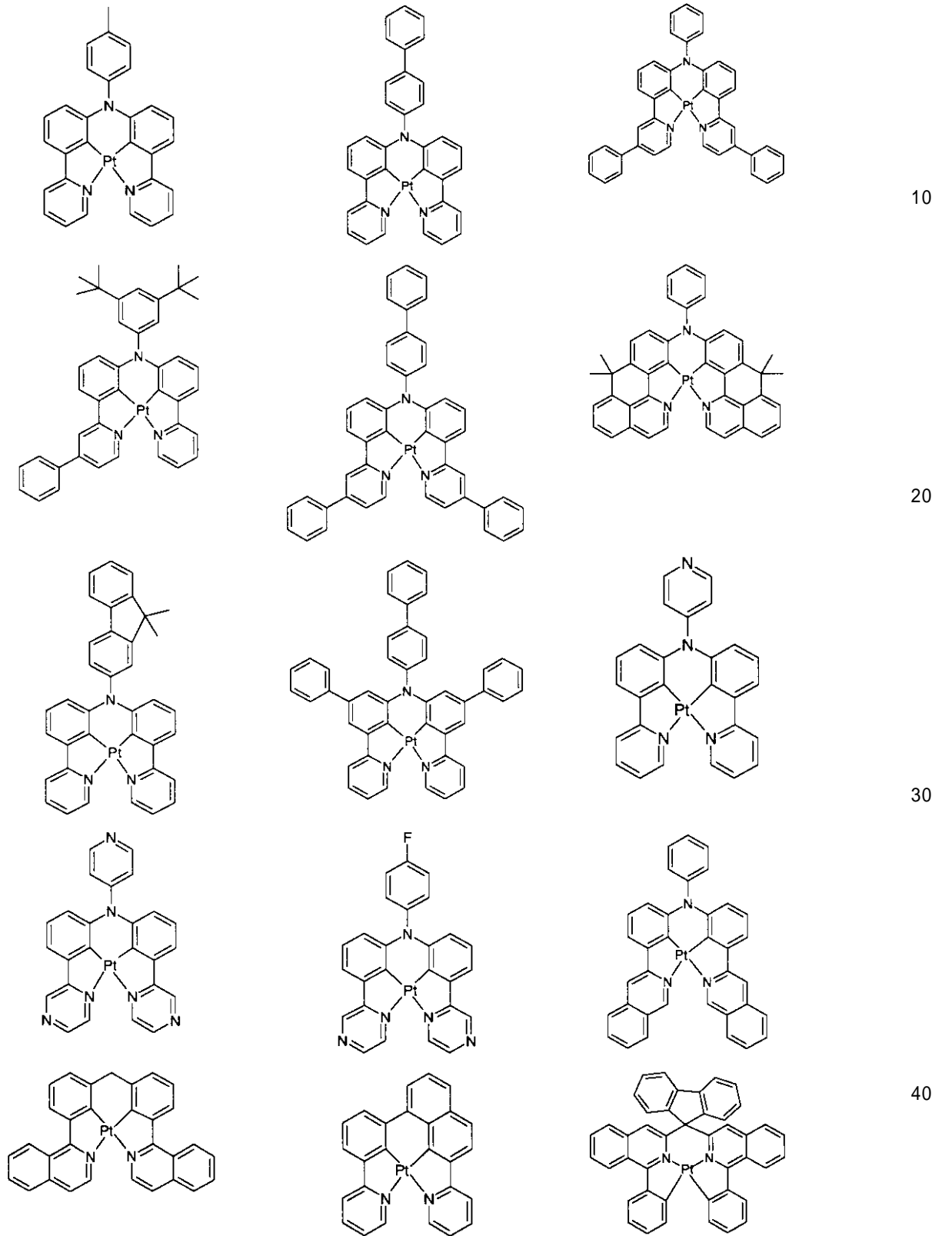
40

【化 3 5 - 4】



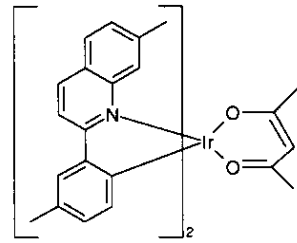
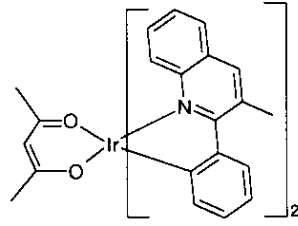
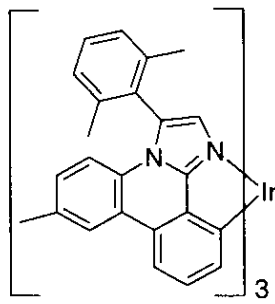
【 0 2 0 7 】

【化 3 5 - 5】

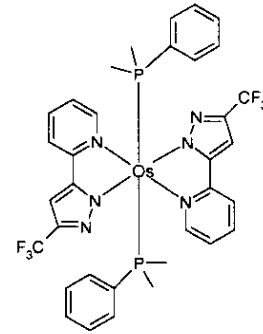
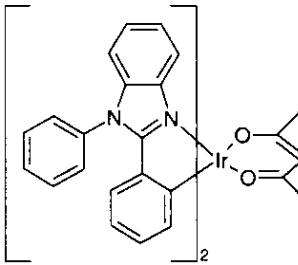
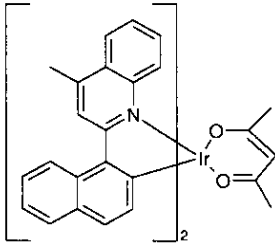


【 0 2 0 8 】

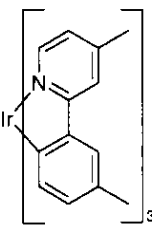
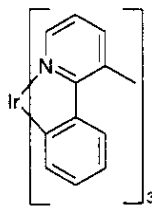
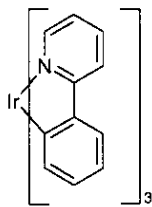
【化35-6】



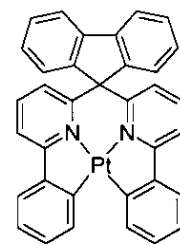
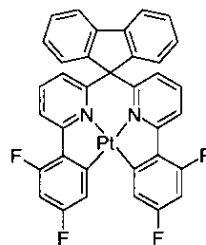
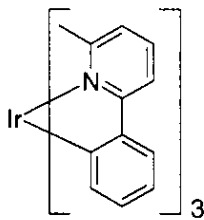
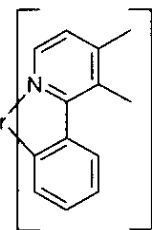
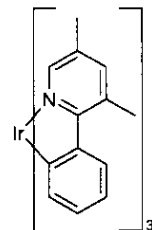
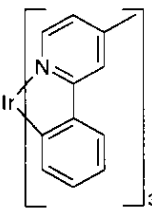
10



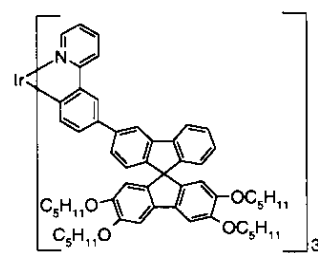
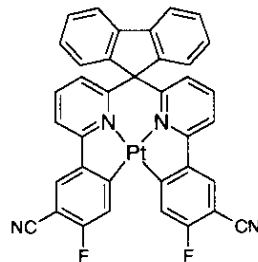
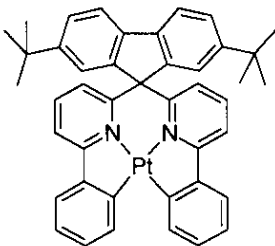
20



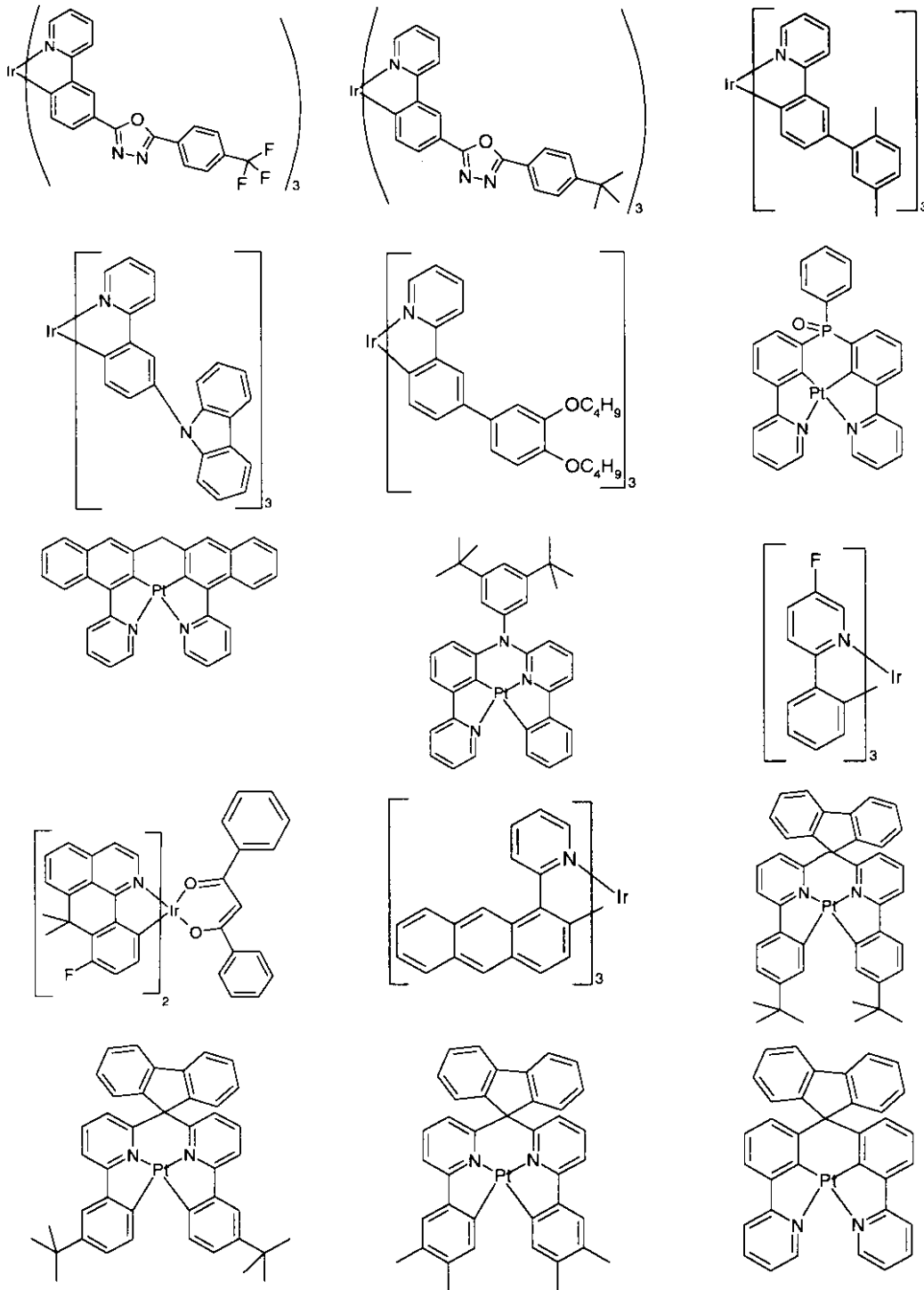
30



40



【化 3 5 - 7】



10

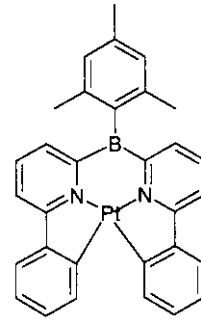
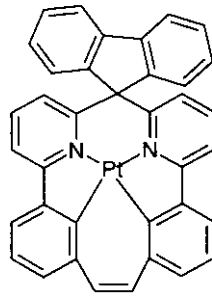
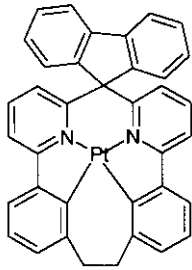
20

30

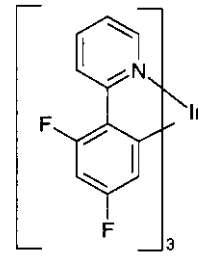
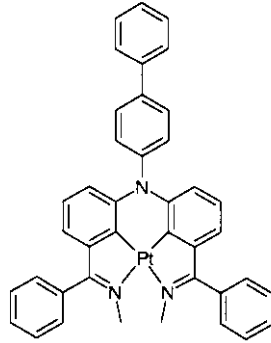
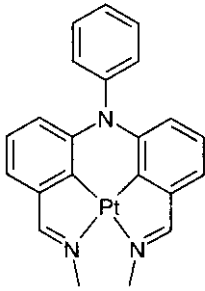
40

【 0 2 1 0 】

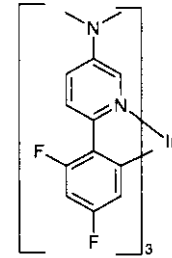
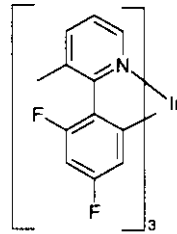
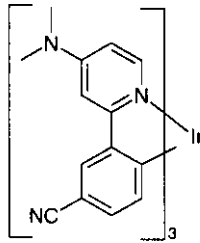
【化 3 5 - 8】



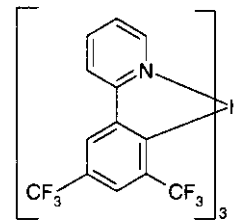
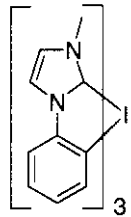
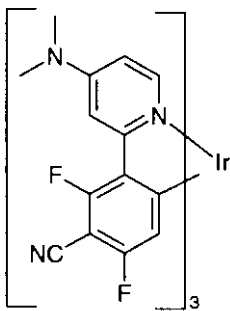
10



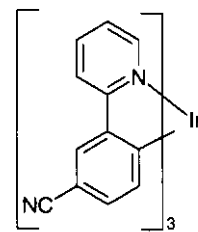
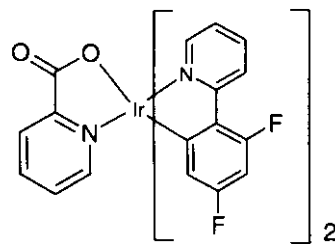
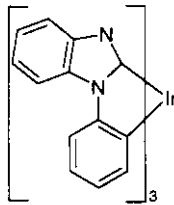
20



30

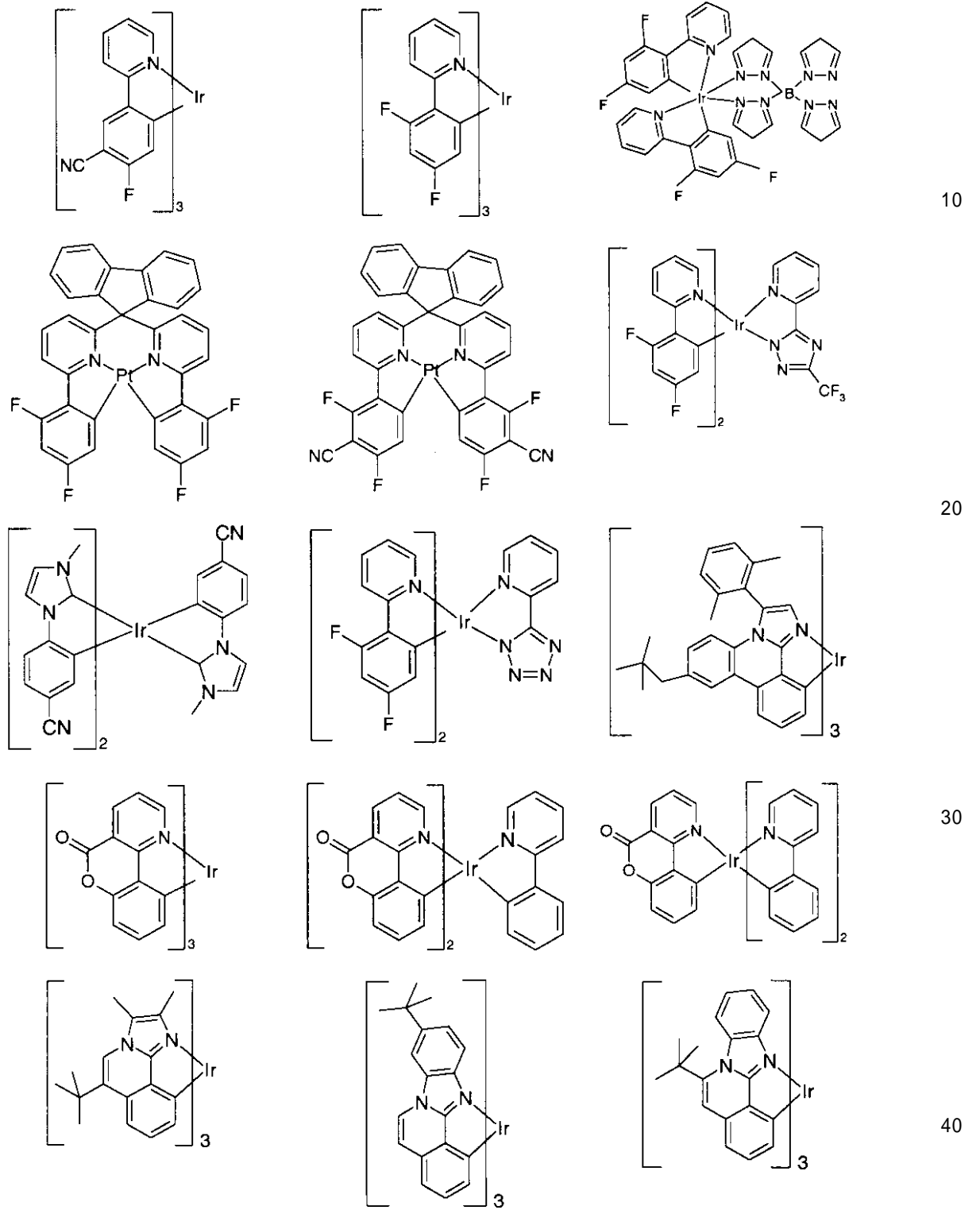


40



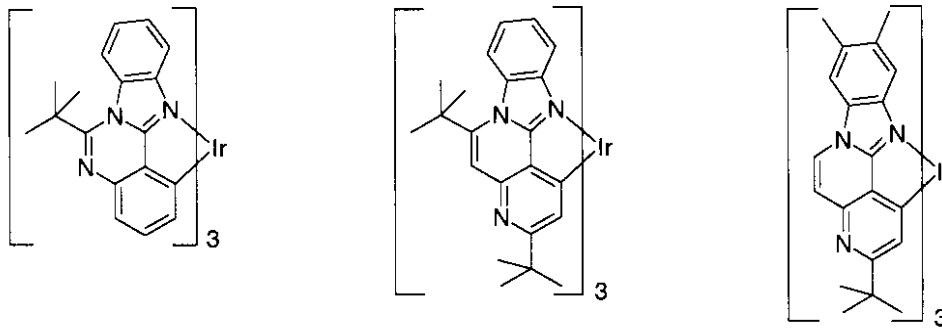
【 0 2 1 1】

【化 3 5 - 9】



【 0 2 1 2 】

【化35-10】



10

【0213】

好ましい蛍光ドーパントは、アリールアミンのクラスから選ばれる。本発明の文脈でのアリールアミンもしくは芳香族アミンは、窒素に直接結合した3個の置換あるいは非置換芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を含む化合物の意味であると理解される。これら芳香族もしくは複素環式芳香族環構造の少なくとも1個は、好ましくは、縮合環構造であり、より好ましくは、少なくとも14個の芳香族環原子を有する。こ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、芳香族ピレンアミン、芳香族ピレンジアミン、芳香族クリセンアミンもしく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、一個のジアリールアミノ基が、アントラセン基に直接、好ましくは、9-位で結合する化合物の意味であると理解される。芳香族アントラセンジアミンは、二個のジアリールアミノ基が、アントラセン基に直接、好ましくは、9,10-位で結合する化合物の意味であると理解される。芳香族ピレンアミン、ピレンジアミン、クリセンアミンおよびクリセンジアミンは、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、ピレンに、1位もしくは1.6-位で結合する。さらに好ましいドーパントは、たとえば、WO 2006/108497もしくはWO 2006/122630によるインデノフルオレンアミンあるいはインデノフルオレンジアミン、たとえば、WO 2008/006449によるベンゾインデノフルオレンアミンもしくはベンゾインデノフルオレンジアミン、および、たとえば、WO 2007/140847によるジベンゾインデノフルオレンアミンとジベンゾインデノフルオレンジアミンおよびWO 2010/012328に開示された縮合アリール基を有するインデノフルオレン誘導体である。

20

30

【0214】

好ましくは、蛍光ドーパントのための有用なマトリックス材料は、式(1)の化合物と同様に、種々のクラスの物質からの材料である。好ましいマトリックス材料は、オリゴアリーレン(たとえば、EP 676461による2,2',7,7'-テトラフェニルスピロピフルオレンもしく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、オリゴアリーレンピニレン(たとえば、DPVB iもしくはEP 676461によるスピロ-DPVB i)、ポリポダル金属錯体(たとえば、WO 2004/081017による)、正孔伝導化合物(たとえば、WO 2004/058911による)、電子伝導化合物、特に、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド等(たとえば、WO 2005/084081およびWO 2005/084082による)、アトロブ異性体(たとえば、WO 2006/048268による)、ボロン酸誘導体(たとえば、WO 2006/177052による)またはベンズアントラセン(たとえば、WO2008/145239による)のクラスから選択される。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/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロブ異性体、オリゴアリーレンピニレン、ケトン、ホスフィンオキシドおよびスルホキシドのクラスから選択される。非常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/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロブ異性体のクラスから選択される。本発明の文脈でのオリゴアリーレンは、少なくとも三個のアリールもしくはアリーレン基が互いに結合した化合物の意味であると理解される。

40

50

【 0 2 1 5 】

燐光ドーパントのための好ましいマトリックス材料は、式(1)の化合物と同様に、芳香族アミン、特に、たとえば、US2005/0069729によるトリアリールアミン、カルバゾール誘導体(たとえば、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、EP1205527もしくはWO2008/086851による化合物、たとえば、WO 2011/088877およびWO 2011/128017による架橋カルバゾール誘導体、WO2010/136109およびWO2011/000455によるインデノカルバゾール誘導体、たとえば、EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160によるアザカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746によるインドロカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2004/093207もしくはWO 2010/006680によるケトン、たとえば、WO 2005/003253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、オリゴアリーレン、たとえば、WO 2007/137725によるバイポーラーマトリックス材料、たとえば、WO 2005/111172によるシラン、たとえば、WO2006/117052によるアザポロールもしくはボロン酸エステル、たとえば、WO2010/15306、WO2007/063754もしくはWO2008/056746によるトリアジン誘導体、たとえば、EP652273もしくはWO2009/062578による亜鉛錯体、アルミニウム錯体、たとえば、B A 1 q、たとえば、WO2010/054729によるジアザシロールおよびテトラアザシロール誘導体、たとえば、WO2010/054730によるジアザホスホール誘導体、アルミニウム錯体、たとえば、B A 1 Qである。

10

【 0 2 1 6 】

カソード、アノードおよび式(1)の化合物を含む層とは別に、電子素子は、さらなる層を含んでもよい。これらは、たとえば、各場合に、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、発光層、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、電荷生成層(IDMC 2003, 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/または有機あるいは無機p/n接合を含んでもよい。しかしながら、これら層の夫々は、必ずしも存在する必要はないことが指摘されねばならない。

20

【 0 2 1 7 】

有機エレクトロルミッセンス素子の層配列は、好ましくは、以下のとおりである：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。

30

【 0 2 1 8 】

同時に、前記層の全てが必ずしも存在する必要がないことおよび/またはさらなる層が追加的に存在してもよいことを、ここで、再度指摘する必要がある。

【 0 2 1 9 】

本発明の有機エレクトロルミッセンス素子は、2以上の発光層を含んでもよい。この場合に、これらの発光層は、より好ましくは、380nm~750nm間に全体で複数の最大発光波長を有し、全体として、白色発光が生じるものであり、換言すれば、蛍光もしくは燐光を発し、青色もしくは黄色、オレンジ色もしくは赤色発光することができる種々の発光化合物を、発光層に使用することができる。特に、好ましいものは、3層構造であり、すなわち、3個の発光層を有する構造であり、ここで、その3層は青色、緑色およびオレンジ色もしくは赤色発光を呈する(基本構造については、たとえば、WO 2005/011013参照)。白色光の生成のためには、広波長範囲で発光する個々に使用されるエミッター化合物が、色発光する複数のエミッター化合物に代えて適当である可能性があることにも注意する必要がある。

40

【 0 2 2 0 】

本発明の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中で、または電子ブロック層中でまたは電子輸送層中で使用することができる適切な電荷輸送材料は、たとえば、Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010に開示された化合物または先行技術によりこれらの層に使用される他の材料である。

【 0 2 2 1 】

50

電子輸送層のために使用される材料は、電子輸送層中で電子輸送材料として先行技術にしたがって使用されるとおりのすべての材料である。特に適切なものは、アルミニウム錯体、たとえば、 Alq_3 、ジルコニウム錯体、たとえば、 Zrq_4 、ベンズイミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、キノキサリン誘導体、キノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、芳香族ケトン、ラクタム、ボラーン、ジアザホスホール誘導体およびホスフィンオキシド誘導体である。さらに、適切な材料は、JP2000/053957、WO2003/060956、WO 2004/028217、WO 2004/080975およびWO 2010/072300に開示されたとおりの上記言及した化合物の誘導体である。

【0222】

正孔輸送、正孔注入もしくは電子ブロック層中で使用することができる好ましい正孔輸送材料は、インデノフルオレンアミン誘導体（たとえば、WO 06/122630もしくはWO06/100896による）、EP1661888に開示されたアミン誘導体、ヘキサアザトリフェニレン誘導体（たとえば、WO 01/049806による）、縮合芳香族環を持つアミン誘導体（たとえば、US5,061,569による）、WO95/09147に開示されたアミン誘導体、モノベンゾインデノフルオレンアミン（たとえば、WO08/006449による）、ジベンゾインデノフルオレンアミン（たとえば、WO 2007/140847による）、スピロピフルオレンアミン（たとえば、WO2012/034627もしくは未公開EP12000929.5による）、フルオレンアミン（たとえば、未公開出願EP12005369.9、EP12005370.7およびEP12005371.5による）、スピロジベンゾピランアミン（たとえば、未公開出願EP 11009127.9による）およびジヒドロアクリジン誘導体（たとえば、未公開出願EP 11007067.9による）である。

【0223】

好ましい電子素子のカソードは、低い仕事関数を有する金属、種々の金属を含む金属合金もしくは多層構造、たとえば、アルカリ土類金属、アルカリ金属、主族金属あるいはランタノイド（たとえば、Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等）を含む。また、適切なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属と銀を含む合金、たとえば、マグネシウムと銀とを含む合金である。多層構造の場合、上記金属に加えて、たとえば、AgあるいはAlのような比較的高い仕事関数を有するさらなる金属を使用することもでき、その場合、たとえば、Ca/Ag、Mg/AgもしくはBa/Agのような金属の組み合わせが一般的に使用される。高い誘電定数を有する材料の薄い中間層を、金属カソードと有機半導体との間に挿入することも好ましい可能性がある。この目的のために有用な材料の例は、アルカリ金属フッ化物もしくはアルカリ土類金属フッ化物だけでなく対応する酸化物もしくは炭酸塩である（たとえば、LiF、 Li_2O 、 BaF_2 、MgO、NaF、CsF、 Cs_2CO_3 等）。さらに、リチウムキノリナート（LiQ）も、この目的のために使用することができる。この層の層厚は、好ましくは、0.5~5nmである。

【0224】

好ましいアノードは、高い仕事関数を有する材料である。アノードは、好ましくは、真空に対して4.5eVより高い仕事関数を有する。この目的に適切なものは、第1に、Ag、PtもしくはAuのような高い還元電位を有する金属である。第2に、金属/金属酸化物電極（たとえば、Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x）も好ましい可能性がある。いくつかの用途のためには、少なくとも一つの電極は、有機材料の照射（有機太陽電池）もしくは発光（OLED、OLEASER）を可能とするために、透明または部分的に透明でなければならない。ここで、好ましいアノード材料は、伝導性混合金属酸化物である。特に好ましいものは、インジウム錫酸化物（ITO）もしくはインジウム亜鉛酸化物（IZO）である。さらに好ましいものは、伝導性のドーブされた有機材料、特に、伝導性のドーブされたポリマーである。さらに、アノードは、複数の層、たとえば、ITOの内部層と金属酸化物の外部層、好ましくは、タングステン酸化物、モリブデン酸化物またはバナジウムから成ってもよい。

【0225】

製造中に、電子素子は（用途により）適切に構造化され、接点を供され、本発明の素子の寿命が水および/または空気の存在で短くなることから、最後に封止される。

10

20

30

40

50

【0226】

好ましい1態様では、本発明の電子素子は、1以上の層が、昇華プロセスにより適用されることを特徴とする。この場合に、材料は、 10^{-5} mbar未満、好ましくは、 10^{-6} mbar未満の初期圧力で、真空昇華ユニット中で真空気相堆積される。しかしながら、この場合に、初期圧力は、さらにより低くても、たとえば、 10^{-7} mbar未満でも可能である。

【0227】

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（有機気相堆積）法もしく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。この場合に、材料は、 10^{-5} mbar～1 barの圧力で適用される。この方法の特別な場合は、OVJP（有機気相ジェット印刷）法であり、材料はノズルにより直接適用され、そしてそれにより構造化される（たとえば、M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301）。

10

【0228】

さら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、溶液から、たとえば、スピコーティングにより、もしくは、たとえばスクリーン印刷、フレキソ印刷、ノズル印刷あるいはオフセット印刷、より好ましくは、LITI（光誘起熱画像化、熱転写印刷）、あるいはインクジェット印刷のような任意の所望の印刷プロセスにより製造されることを特徴とする。可溶性の式(1)の化合物が、この目的のために必要である。高い溶解性は、化合物の適切な置換により実現することができる。本発明の化合物は、追加的に溶液から適用され、引き続く架橋結合またはポリマーネットワークの固定により各層に固定されてよい。

20

【0229】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、一以上の層を溶液からまた一以上の層を昇華法により適用することにより製造されることが、さらに好ましい。

【0230】

したがって、本発明は、少なくとも一つの有機層が気相堆積により、または溶液から適用されることを特徴とする本発明の電子素子の製造方法に関する。

【0231】

本発明によると、一以上の式(I)の化合物を含む電子素子は、照明用途の光源として、医療および/または美容用途（たとえば、光治療）の光源として、表示装置において使用することができる。

30

【0232】

本発明は、また、少なくとも一つの式(I)の化合物もしくは少なくとも一つの上記言及した組成物と少なくとも一つの溶媒を含む調合物に関する。

【0233】

適切で好ましい溶媒は、たとえば、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、ペラトール、THF、メチル-THF、THP、クロロベンゼン、ジオキサン、フェノキシトルエン、特に、3-フェノキシトルエン、(-)-フェンコンヌ、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、 α -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、ジエチレング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-イソプロピルナフタレン、ペンチ

40

50

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)エタンもしくはこれら溶媒の混合物である。

【0234】

式(1)の化合物を含む素子を、非常に多用途で 사용할 ことができる。よって、たとえば式(1)の1以上の化合物を含むエレクトロルミネッセンス素子を、テレビジョン、モバイル電話機、コンピュータ、カメラ用の表示装置で 使用することができる。代替として、素子を照明用途にも 使用することができる。さらに、たとえば、式(1)の少なく とも1つの化合物を含むOLEDまたはOLECにおいて、エレクトロルミネッセンス素子を、医学あるいは美容における光線療法に利用 できる。したがって、多数の病気(乾癬、アトピー性皮膚炎、炎症、にきび、皮膚癌等)、あるいは皮膚の皺、皮膚の発赤、皮膚の 老化の回避または低減するための処置をすることができる。さらに、飲料、食物または食品を新鮮に保つため、あるいは装置(例えば医療機器)を滅菌するために、発光素子を利用 することができる。

10

【0235】

したがって、本発明は、医学での光線療法に用いるための、少なくとも1つの式(1)の化合物を含む、電子素子、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子、非常に好ましくは、OLEDまたはOLEC、最も好ましくは、OLEDにも関する。

【0236】

本発明は、さらに、皮膚疾患の光線療法に用いるための、少なくとも1つの式(1)の化合物を含む、電子素子、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子、非常に好ましくは、OLEDまたはOLEC、最も好ましくは、OLEDにも関する。

20

【0237】

本発明は、さらに、乾癬、アトピー性皮膚炎、炎症、にきび、創傷治癒、皮膚癌の光線療法に用いるための、少なくとも1つの式(1)の化合物を含む、電子素子、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子、非常に好ましくは、OLEDまたはOLEC、最も好ましくはOLEDにも関する。

【0238】

本発明は、さらに、美容用に、好ましくは、ニキビ、皮膚の老化の、およびセルライトの治療用に用いるための、少なくとも1つの式(1)の化合物を含む、電子素子、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子、非常に好ましくは、OLEDまたはOLEC、最も好ましくは、OLEDにも関する。

30

【0239】

本発明の化合物または本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、先行技術を超える以下の驚異的な利点を特徴とする。

【0240】

1. 本発明の化合物は、発光層での使用のために極めて良好に適しており、先行技術からの化合物と比べて改善された性能データを示す。

【0241】

2. 本発明の化合物は、比較的低い昇華温度、高い温度安定性を有し、それゆえに分解することなく、残留物もなく昇華することができる。さらに、それらは、高い酸化安定性と高いガラス転移温度を有し、このことはたとえば溶液からのまたは気相からの加工性能と、電子素子での使用との両者について好都合である。

40

【0242】

3. 電子素子における本発明の化合物の使用により、特に、マトリックス材料としてのみならず、電子輸送、電子ブロックもしくは電子注入材料、正孔輸送材料または正孔ブロック材料としてとして使用されると、高い効率、低い駆動電圧と長い寿命をもたらす。

【0243】

本発明で説明された態様の変形が、本発明の範囲に入ることが指摘されねばならない。本発明で開示された各特長は、明確に除外されなければ、同じか、等価か、類似する目的に役立つ代替的特徴により置き換えられてよい。したがって、特に断らなければ、本発明

50

で開示された各特長は、一般的な一連の例としてか、等価か類似する特長とみなされなければならない。

【0244】

本発明のすべての特長は、特定の特徴および/または工程が相互に排除しないならば、とにかく互いに組み合わせることができる。これは、特に、本発明の好ましい特徴にあてはまる。同様に、非本質的な組み合わせの特徴は、(組み合わせではなく)別に、使用することができる。

【0245】

多くの特徴、特に、本発明の好ましい態様の特徴は、それ自身で発明性があり、本発明の態様の単なる部分としてだけではないとみなされねばならない。現在クレームされた発明に加えてまたその代替として、独立した保護が、これらの特徴のために与えられてよい。

10

【0246】

本発明で開示された技術的機能に関する教示を抽出し、他の例と組み合わせることができる。

【0247】

本発明を、以下の例によってより詳細に説明するが、それにより本発明が制限されるものではない。

【0248】

例

20

以下の合成を、別段の指定がない限り、無水溶媒中で保護ガス雰囲気下で実施する。反応物はAldrich製である(p-トルエンスルホン酸、N-ブロモスクシンイミド、ベンゼンボロン酸、トリ(o-トリル)ホスフィン、リン酸カリウム、酢酸パラジウム(II))、8,8'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルを文献の方法により調製することができる[J. Org. Chem., 1985, 50, 1486-1496]。文献から知られている化合物についての角括弧中の番号は、CAS番号である。

【0249】

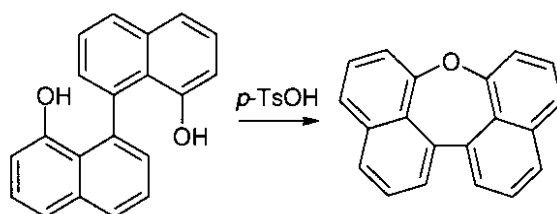
例1

ジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンの合成

【0250】

30

【化36】



【0251】

40

500 mLのトルエン中、24.4 gの8,8'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル(85.2ミリモル)の沸騰溶液に対して、2時間にわたって、小分けして17.8 g(190ミリモル)のp-トルエンスルホン酸を添加する。その混合物を、次いで1時間攪拌する。反応混合物が冷めた後、25 mLの水中、25.9 g(187.5ミリモル)のK₂CO₃の溶液を添加し、混合物を1時間攪拌する。有機相を除去し、100 mLの水で洗浄し、Mg₂SO₄で脱水させ、次いで濃縮させる。収率: 19.8 g(73.8ミリモル)、理論値の87%。

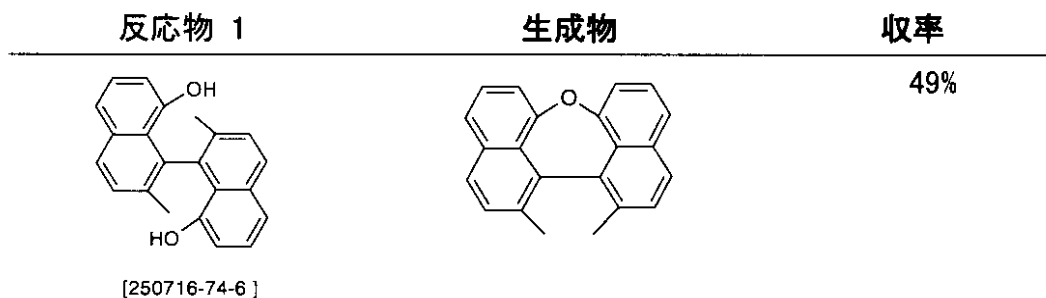
【0252】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる:

【0253】

50

【化37】



10

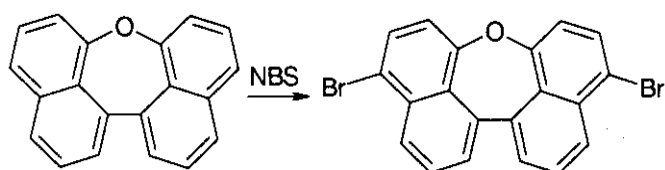
【0254】

例2

4,4'-ジプロモジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンの合成

【0255】

【化38】



20

【0256】

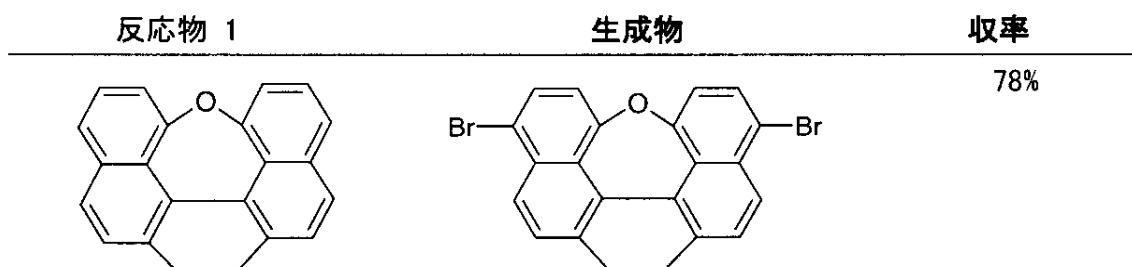
19.6 g (73.0ミリモル)のジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンを、200 mLのジメチルホルムアミド中に溶解させ、そこに27.3 g (178.0ミリモル)のN-ブロモスクシンイミドを添加し、反応混合物を40℃まで加熱する。30分後、混合物を冷まし、沈殿した黄色の固形物を濾過し、40 mLのエタノールで二度、洗浄する。収率：31.1 g (63.4ミリモル)、理論値の87%；¹H NMRによる純度約99%。

【0257】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【0258】

【化39】



40

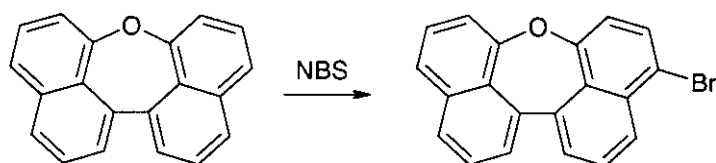
【0259】

例3

4-プロモジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンの合成

【0260】

【化40】



【0261】

30 mg (0.11ミリモル)のジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンを、5 mLのクロロホルム中に溶解させ、そこに40 mg (0.22ミリモル)のN-ブロモスクシンイミドを添加し、反応混合物を室温で6時間攪拌する。その後、反応混合物を5 mLのジクロロメタンで増し、水を添加し、有機相を分離させる。カラムクロマトグラフィによる精製で、25.3 mg (0.07ミリモル、理論値の65.2%)の収率が得られる。

10

【0262】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【0263】

【化41】

反応物 1	生成物	収率
		78%

20

【0264】

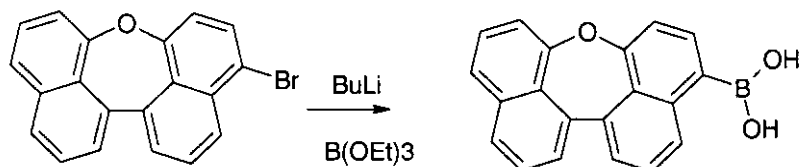
例4

ジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピン-4-ボロン酸の合成

30

【0265】

【化42】



【0266】

1500 mLのジエチルエーテル中、-78℃に冷却した93.6 g (270ミリモル)の4-プロモジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンの溶液に対して、110 mL (276ミリモル)のn-ブチルリチウム(ヘキサン中2.5 M)を滴下する。反応混合物を-78℃で30分間攪拌する。混合物を室温にさせ、再度-78℃に冷却し、次いで50 mLのジエチルエーテル中、40 mL (351ミリモル)のホウ酸トリメチルの混合物を急速に添加する。-10℃に暖めた後、135 mLの2 N塩酸で加水分解する。有機相を除去し、水で洗浄し、硫酸カリウムで脱水し、濃縮乾固させる。残留物を300 mLのn-ヘプタンに取り込み、無色の固形物を吸引濾過し、n-ヘプタンで洗浄し、減圧下で乾燥させる。収率：77.6 g (248ミリモル)、理論値の92%。

40

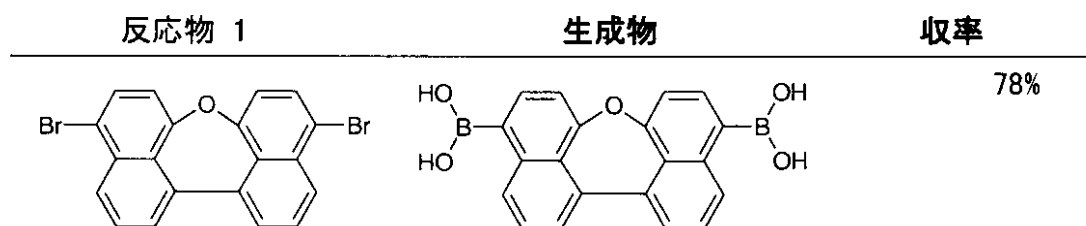
【0267】

50

同じような方法で、0.5当量の臭化物を使用して、以下の化合物を得ることができる：

【0268】

【化43】



10

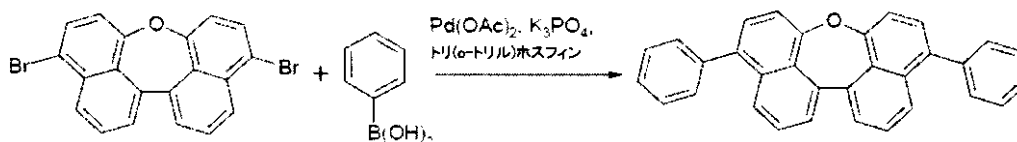
【0269】

例 5

4,4'-ジブロモジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンの合成

【0270】

【化44】



20

【0271】

35 g (82.1ミリモル)の4,4'-ジブロモジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンと、22.0 g (180.7ミリモル)のベンゼンボロン酸と、38.3 g (180.7ミリモル)のリン酸カリウムとを、500 mLのトルエンと、250 mLの1,4-ジオキサソールと、120 mLの水との中に懸濁させる。混合物には、1.3 g (4.1ミリモル)のトリ(o-トリル)ホスフィンと、次いで461 mg (2ミリモル)の酢酸パラジウム(I)とが添加され、反応混合物を、還流下で48時間加熱する。冷却後、有機相を除去し、その度毎に100 mLの水で三度洗浄し、濃縮させる。カラムクロマトグラフィによる精製(SiO₂、n-ヘプタン/ジクロロメタン 3:1)後、得られた発泡物をジクロロメタン中で溶解し、エタノールで沈殿させる。残留物をトルエンから、およびジクロロメタンから再結晶化させ、最後に高真空(p = 5 × 10⁻⁵ mbar)で昇華させる。収率：18.2 g (43.2ミリモル)、理論値の53%；HPLCによる純度：約99.9%。

30

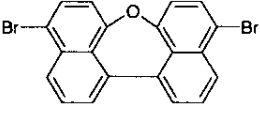
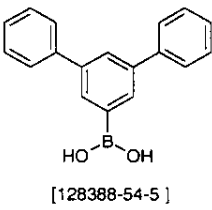
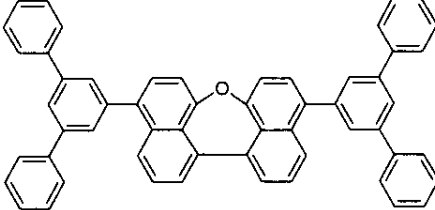
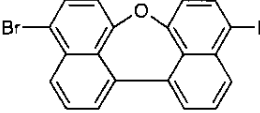
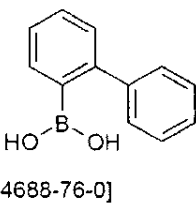
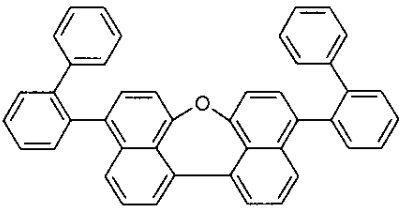
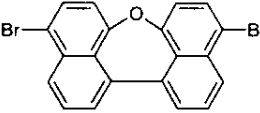
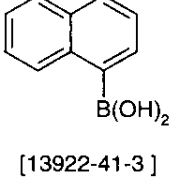
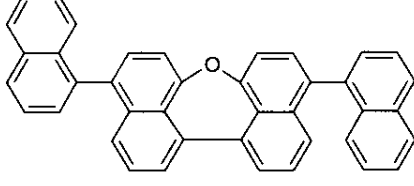
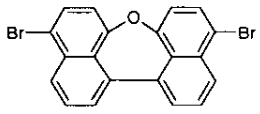
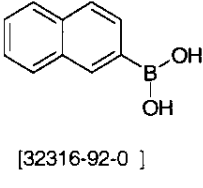
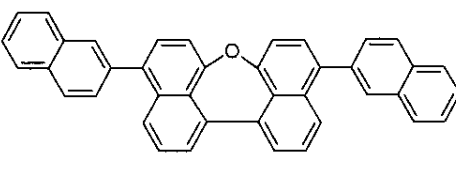
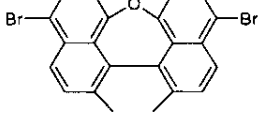
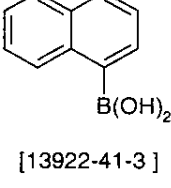
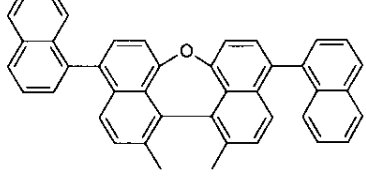
【0272】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

40

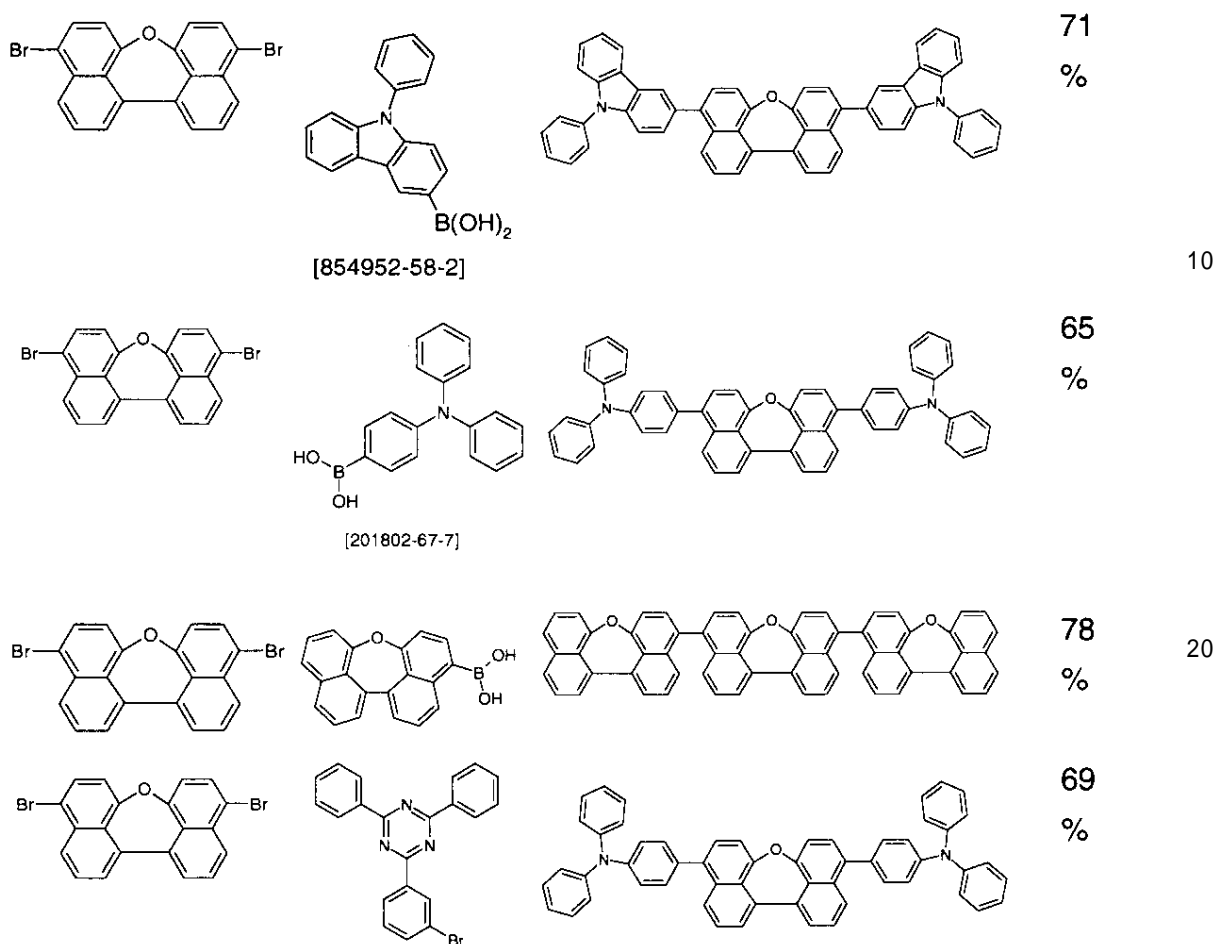
【0273】

【化 4 5 - 1】

反応物 1	反応物 2	生成物	収率
	 [128388-54-5]		59 %
	 [4688-76-0]		62 %
	 [13922-41-3]		71 %
	 [32316-92-0]		73 %
	 [13922-41-3]		69 %

【 0 2 7 4 】

【化45-2】



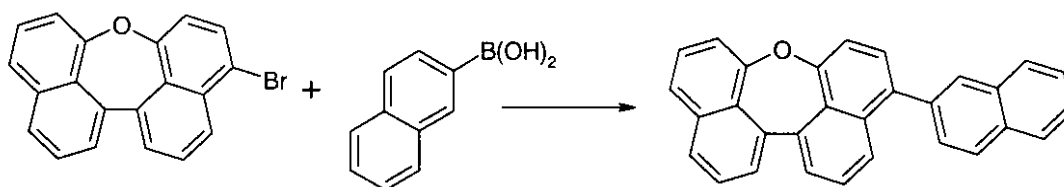
【0275】

例6

4ナフタレン-2-イルジフェニルジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンの合成

【0276】

【化46】



【0277】

61 g (177ミリモル)の4-プロモジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンと、25.5 g (180.7ミリモル)の2-ナフチルボロン酸と、38.3 g (180.7ミリモル)のリン酸カリウムとを、500 mLのトルエンと、250 mLの1,4-ジオキサソランと、120 mLの水との中に懸濁させる。この混合物には、1.3 g (4.1ミリモル)のトリ(o-トリル)ホスフィンと、次いで461 mg (2ミリモル)の酢酸パラジウム(II)とが添加され、反応混合物を、還流下で48時間加熱する。冷却後、有機相を除去し、その度毎に100 mLの水で三度洗浄し、濃縮させる。カラムクロマトグラフィによる精製(SiO₂、n-ヘプタン/ジクロロメタン 3:1)後、得られた発泡物をジクロロメタン

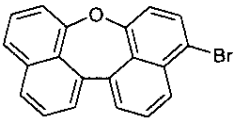
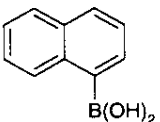
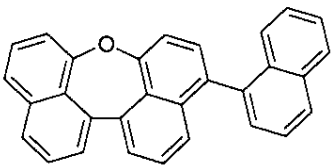
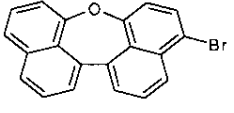
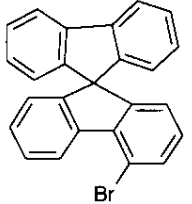
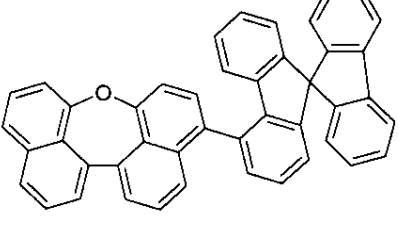
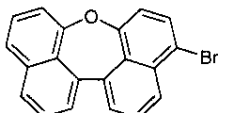
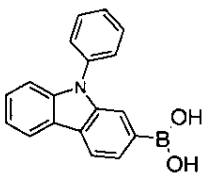
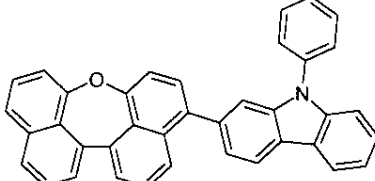
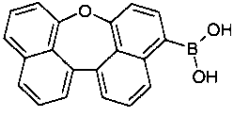
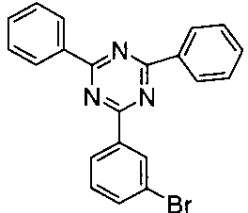
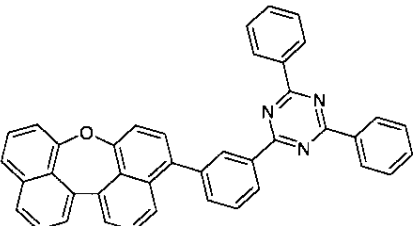
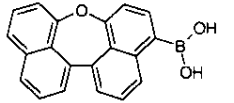
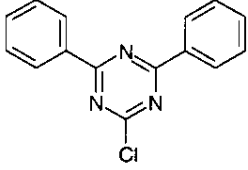
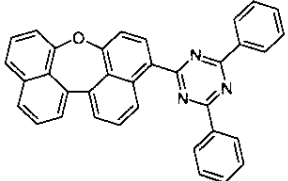
中で溶解し、エタノールで沈殿させる。残留物をトルエンから、およびジクロロメタンから再結晶化させ、最後に高真空 ($p = 5 \times 10^{-5}$ mbar) で昇華させる。収率：24 g (61.8ミリモル)、理論値の59%。HPLCによる純度：約99.9%。

【0278】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

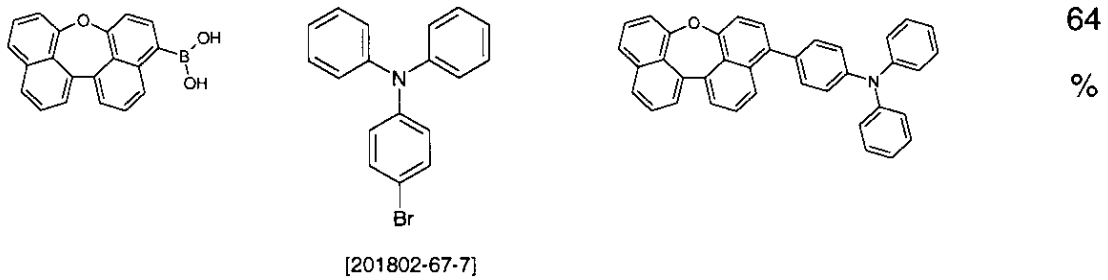
【0279】

【化47-1】

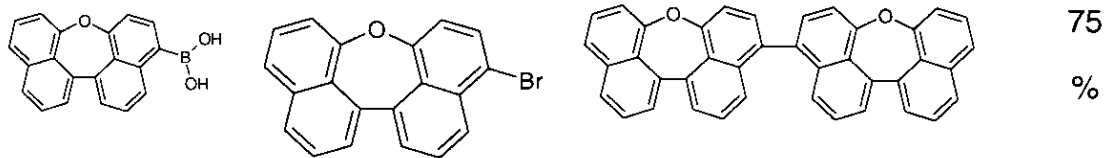
反応物 1	反応物 2	生成物	収率	
	 B(OH) ₂ [13922-41-3]		58 %	10
	 Br [1161009-88-6]		63 %	20
	 OH OH [1001911-63-2]		62 %	30
	 Br [64377-31-1]		64 %	
	 Cl [64377-31-1]		59 %	40

【0280】

【化47-2】



10



【0281】

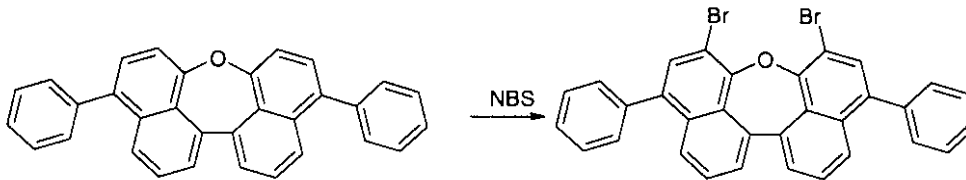
例7

2,2'-ジブromo-4,4'-ジフェニルジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンの合成

20

【0282】

【化48】



【0283】

2 g (4.8ミリモル)の4,4'-ジフェニルジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンを、20 mLのジメチルホルムアミド中に溶解させ、そこに1.8 g (10.0ミリモル)のN-ブロモスクシンイミドを添加し、反応混合物を80℃まで加熱する。1時間後、混合物を冷まし、沈殿した緑色の固形物を濾過し、それぞれ5 mLの冷温のDMFと水とで洗浄する。収率：1.2 g (2.1ミリモル)、理論値の44%；¹H NMRによる純度約96%。

30

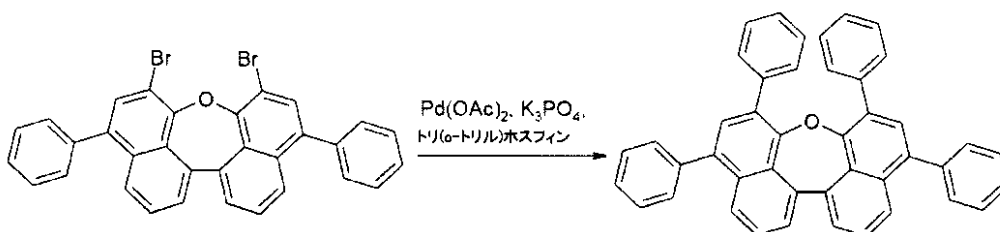
【0284】

例8

2,2',4,4'-テトラフェニルジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンの合成

【0285】

【化49】



40

【0286】

50

5 g (8.6ミリモル)の4,4'-ジブロモジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンと、2.3 g (19.0ミリモル)のベンゼンボロン酸と、4.0 g (19.0ミリモル)のリン酸カリウムとを、55 mLのトルエンと、26 mLの1,4-ジオキサソランと、12.5 mLの水との中に懸濁させる。この混合物には、130 mg (0.43ミリモル)のトリ(o-トリル)ホスフィンと、次いで48 mg (0.21ミリモル)の酢酸パラジウム(II)とが添加され、反応混合物を、還流下で48時間加熱する。冷却後、有機相を除去し、その度毎に50 mLの水で三度洗浄し、濃縮させる。カラムクロマトグラフィによる精製(SiO₂、n-ヘプタン/ジクロロメタン 3:1)後、残留物をトルエンから、およびジクロロメタンから再結晶化させ、次いで高真空(p = 5 × 10⁻⁵ mbar)で昇華させる。収率: 3.2 g (5.6ミリモル)、理論値の65%; HPLCによる純度: 約99.9%。

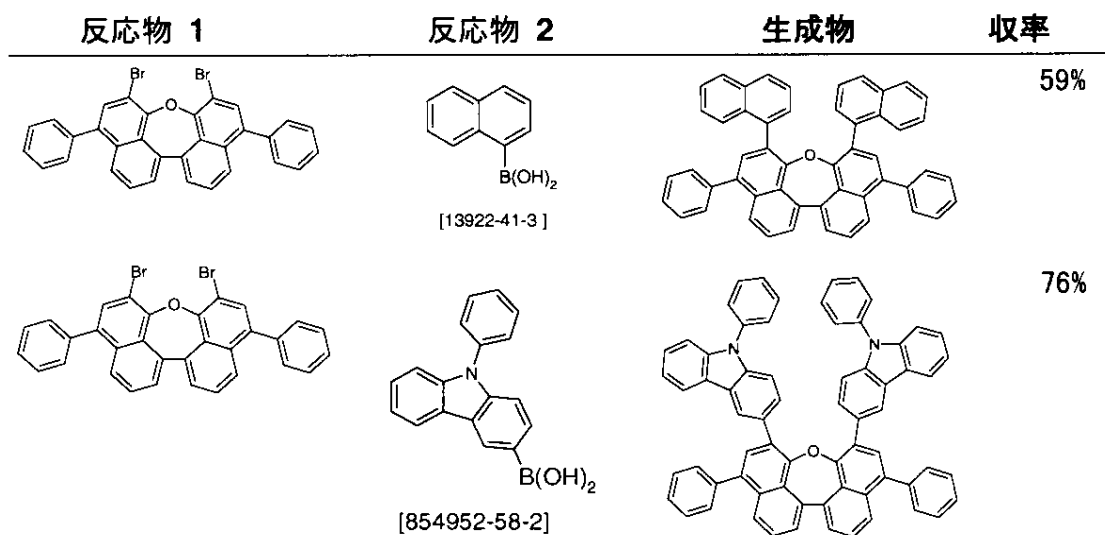
10

【0287】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる:

【0288】

【化50】



20

30

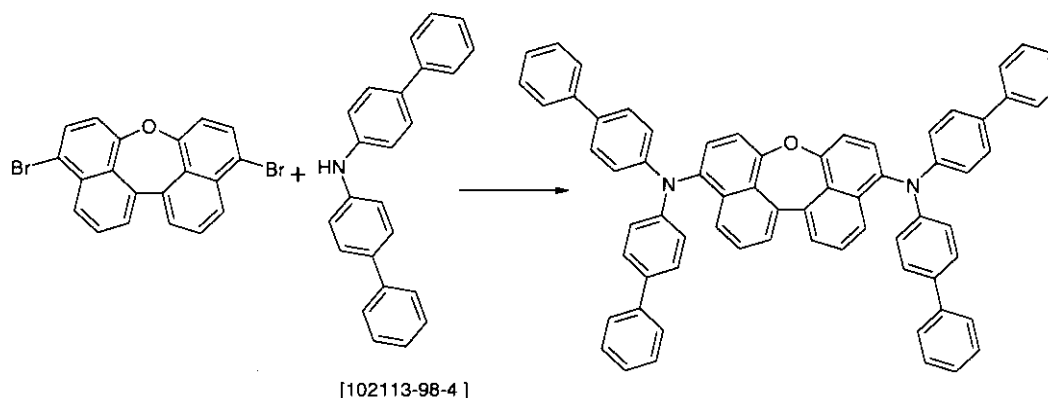
【0289】

例 9

N,N,N',N'-テトラキス(ピフェニル-4-イル)ジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピン-4,4'-ジアミンの合成

【0290】

【化51】



40

50

【0291】

12.3 g (50ミリモル)の4,4'-ジブロモジナフス[1,8-bc:1',8'-ef]オキセピンと、19.2 g (60ミリモル)のビス(ビフェニル-4-イル)アミンと、7.7 g (80ミリモル)のナトリウムtert-ブトキシドと、1.4 g (5ミリモル)のトリシクロヘキシルアミンと、561 mg (2.5ミリモル)の酢酸パラジウム(II)と、300 mLのメシチレンとの混合物を、還流下で24時間加熱する。冷却後、200 mLの水を添加し、混合物をさらに30分間攪拌し、有機相を除去し、後者を短いセライトベッドに通して濾過し、次いで溶媒を減圧下で除去する。残留物をDMFから五度再結晶化させ、最後に二度、分別昇華させる(pは約 10^{-6} mbar)。収率: 20.9 g (23ミリモル)、理論値の80%; HPLCによる純度: 約99.9%。

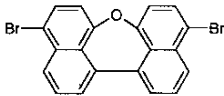
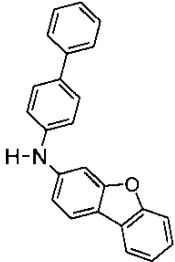
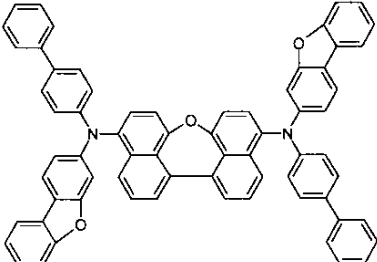
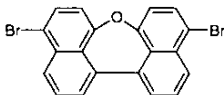
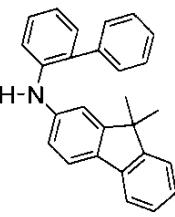
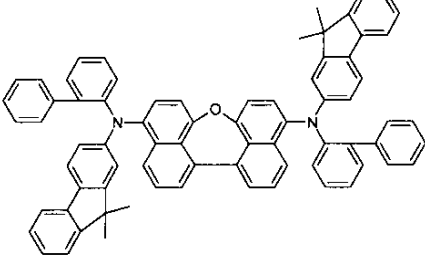
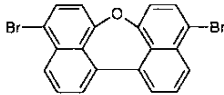
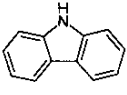
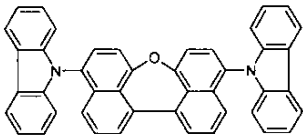
10

【0292】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる:

【0293】

【化52】

反応物 1	反応物 2	生成物	収率
	 [1290039-85-8]		63%
	 [1198395-24-2]		76%
	 [86-74-8]		75%

20

30

【0294】

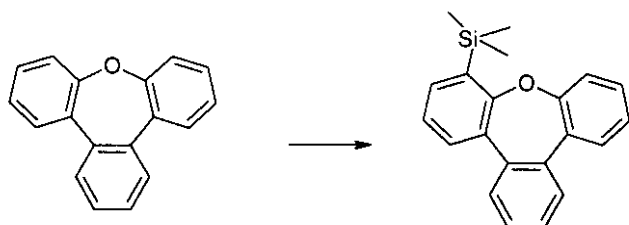
例 10

8-トリメチルシリルトリベンズ[a,c,e]オキセピンの合成

40

【0295】

【化53】



【0296】

10

4.73 g (19.4ミリモル)のトリベンズ[a,c,e]オキセピン[2688-95-1]と、5.86 mL (4.57 g, 39.3ミリモル、2モル%)のテトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)とを60 mLの無水ジエチルエーテル中に溶解させる。次いで、18.7 mLの*n*-ブチルリチウム(ヘキサン中2.5 M、46.9ミリモル、2.4モル%)を添加し、反応混合物を次いで、2時間、加熱して還流させる。次いで、反応混合物を0℃に冷却し、クロロトリメチルシラン(6.0 mL、47.4ミリモル)を添加し、混合物を終夜、攪拌し、その間に混合物は室温まで温まる。60 mLの水を反応混合物に添加し、有機相を分離させる。水相をその度毎に30 mLのジエチルエーテルで二度抽出し、結合した有機相をMgSO₄で脱水させ、ロータリーエバポレーターで濃縮させる。得られた油状の粗生成物をカラムクロマトグラフィにより精製し(SiO₂、ヘプタン)、8-トリメチルシリルトリベンズ[a,c,e]オキセピンが、94%の収率(5.76 g、18.2ミリモル)で、無色の油の形状で得られる。

20

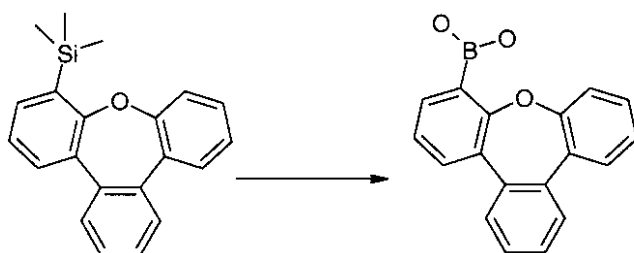
【0297】

例11

トリベンズ[a,c,e]オキセピン-1-ボロン酸(Int-4)の合成

【0298】

【化54】



30

【0299】

50 mLの無水ジクロロメタン中の、最初に入れた9.82 g (31.03ミリモル)の8-トリメチルシリルトリベンズ[a,c,e]オキセピンに対して、次いで、37.2 mLの三臭化ボロン(ジクロロメタン中1 M (37.2ミリモル、1.2モル%))を徐々に添加する。反応混合物を15時間攪拌し、次いで氷に添加する。黄色の有機相を分離させ、水相をその度毎に30 mLの酢酸エチルで二度、抽出する。結合した有機相をその度毎に30 mLの水と飽和NaCl溶液で洗浄し、次いでNa₂SO₄で脱水させ、濾過し、濃縮させる。得られたInt-4の黄色のオイル(8.4 g、29.2ミリモル、94%)を、さらに精製せずに、変換する。

40

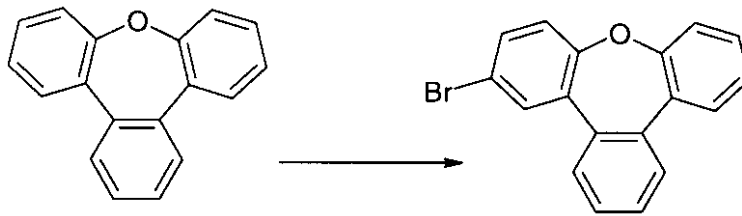
【0300】

例12

6-プロモトリベンズ[a,c,e]オキセピン(Int-5)の合成

【0301】

【化55】



【0302】

10 g (41ミリモル)のトリベンズ[a,c,e]オキセピンを、8 mgのN-ブロモスクシンイミド(45ミリモル、1.1モル%)とともに、100 mLの無水ジメチルホルムアミド(DMF)中に最初に入れる。反応混合物を120℃まで24時間加熱し、次いで溶媒を減圧下で除去する。残留物をシリカゲル上で、溶媒としてヘプタン/DCM(2/1)を用いてカラムクロマトグラフィによって精製する。Int-5が淡黄色の固形物として76%の収率(10 g、31ミリモル)で得られる。

10

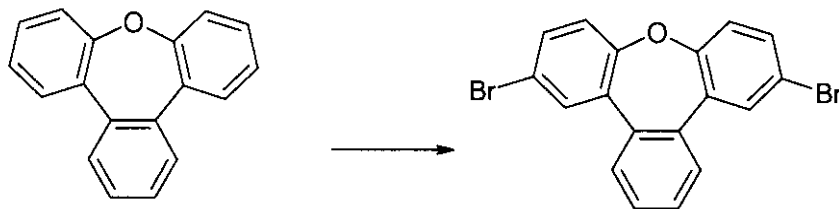
【0303】

例13

6,12-ジブロモトリベンズ[a,c,e]オキセピン(Int-6)の合成

【0304】

【化56】



20

【0305】

10 g (41ミリモル)のトリベンズ[a,c,e]オキセピンを、16 gのN-ブロモスクシンイミド(90ミリモル、2.2モル%)とともに、150 mLの無水ジメチルホルムアミド(DMF)中に最初に入れる。反応混合物を120℃まで24時間加熱し、次いで溶媒を減圧下で除去する。残留物をシリカゲル上で、溶媒としてヘプタン/DCM(2/1)を用いてカラムクロマトグラフィによって精製する。Int-6が黄色の固形物として91%の収率(15 g、37ミリモル)で得られる。

30

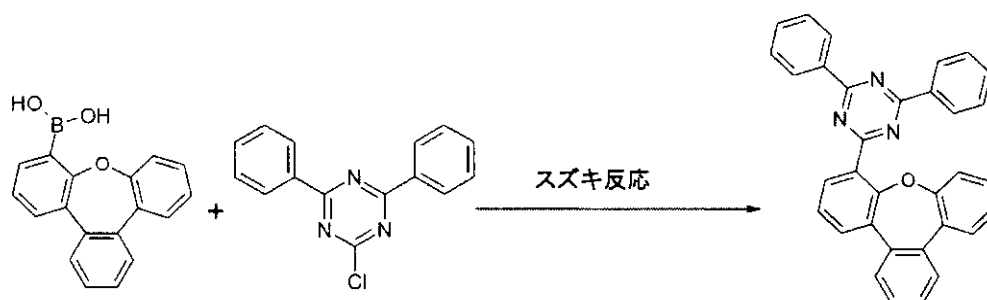
【0306】

例14

2-(トリベンズ[a,c,e]オキセピン-8-イル)-4,6-ジフェニル-[1,3,5]トリアジンの合成

【0307】

【化57】



40

50

【0308】

8.4 g (29.2 ミリモル) のトリベンズ[a,c,e]オキセピン-1-ボロン酸と、10.2 g の2-クロロ-4,6-ジフェニル-[1,3,5]トリアジン (37.9 ミリモル、1.3 モル%) と、6.8 g の Na_2CO_3 (64.1 ミリモル、2.2 モル%) とを最初に、122 mL のトルエンと、60 mL の1,4-ジオキサンと、30 mL の水との混合物に入れる。次いで、1.68 g の $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.46 ミリモル、0.05 モル%) を添加し、反応混合物を 80 °C まで 15 時間加熱する。有機相を分離させ、その度毎に 100 mL の水で三度抽出し、 Na_2SO_4 で脱水させ、減圧下で濃縮乾固させる。粗生成物をカラムクロマトグラフィにより精製した (SiO_2 、ヘプタン/ CH_2Cl_2 2/1)。オキセピンが、63% の収率 (8.74 g、18.4 ミリモル) で、非常に微細な淡黄色の結晶の形状で得られる。

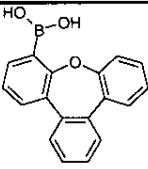
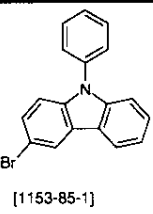
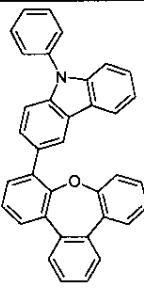
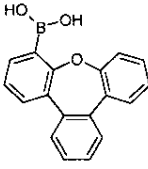
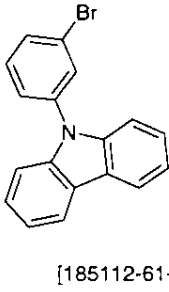
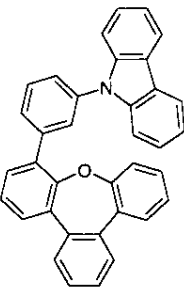
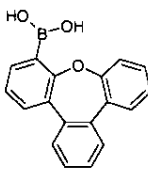
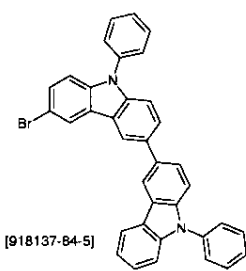
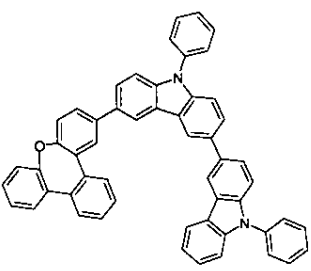
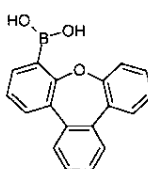
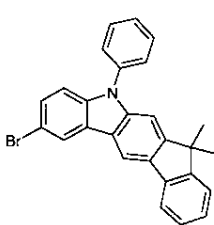
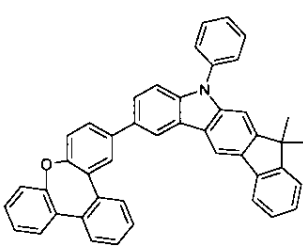
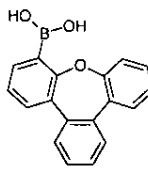
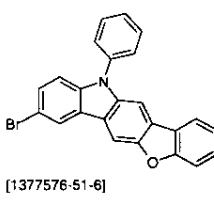
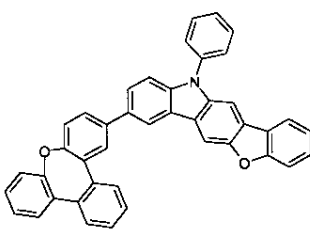
10

【0309】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【0310】

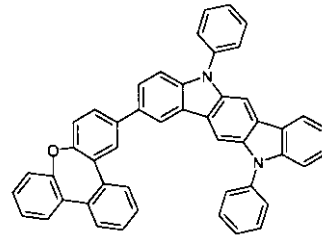
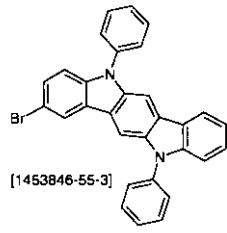
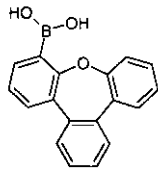
【化 5 8 - 1】

反応物 1	反応物 2	生成物	収率
	 [1153-85-1]		78 %
	 [185112-61-2]		79 %
	 [918137-84-5]		88 %
	 [1377576-51-6]		83 %
	 [1377576-51-6]		84 %

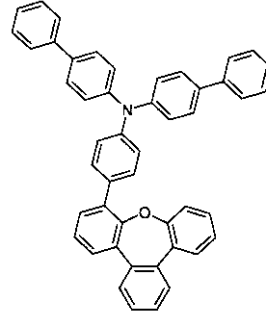
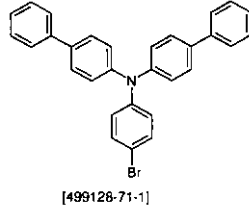
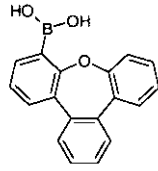
【 0 3 1 1】

40

【化58-2】

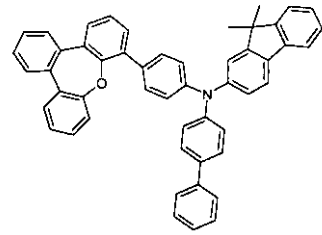
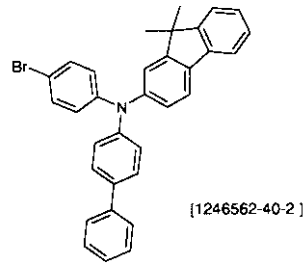
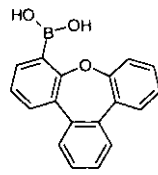


86 %



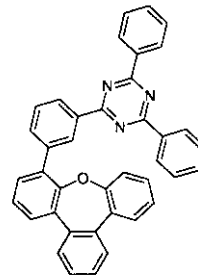
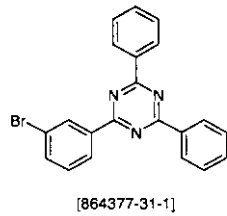
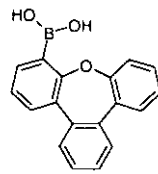
82 %

10



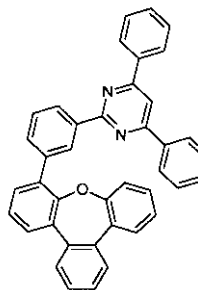
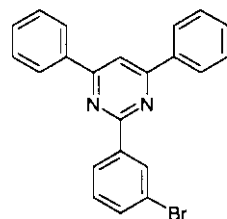
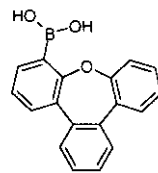
80 %

20

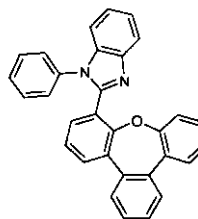
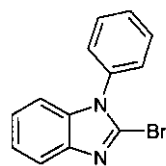
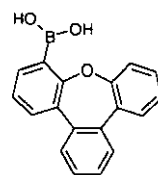


85 %

30



87 %

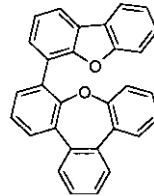
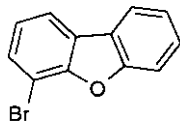
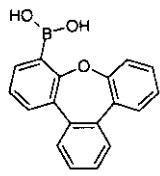


82 %

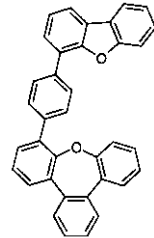
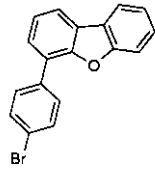
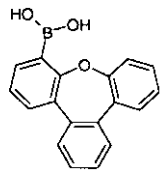
40

【0312】

【化58-3】

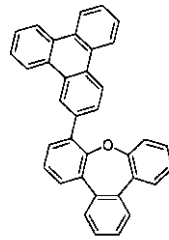
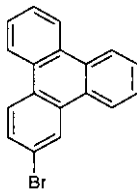
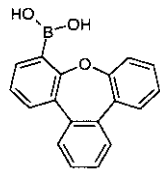


91 %



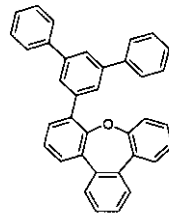
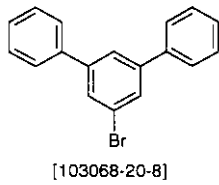
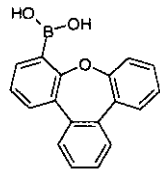
90 %

10

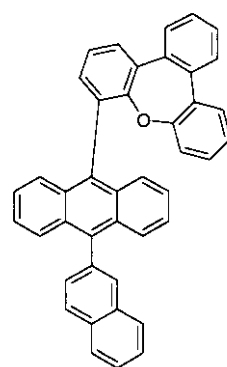
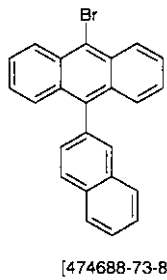
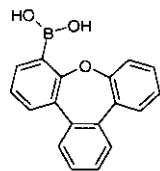


89 %

20



93 %



79 %

30

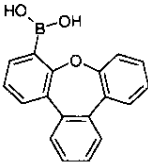
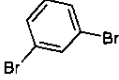
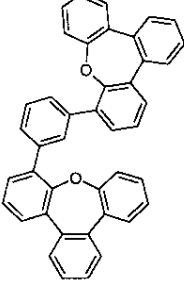
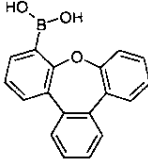
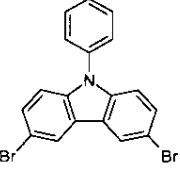
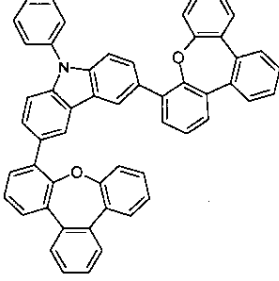
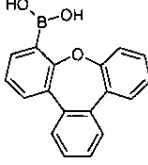
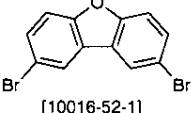
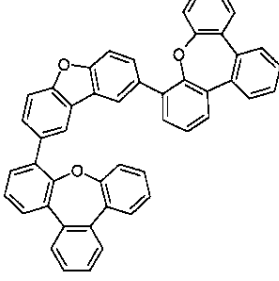
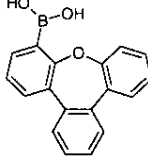
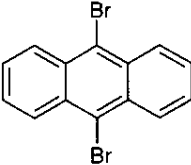
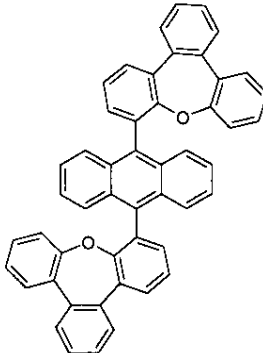
【0313】

同じような方法で、以下を0.5当量の対応するボロン酸により得ることができる：

【0314】

40

【化59】

反応物 1	反応物 2	生成物	収率
			79%
	 [57103-20-5]		75%
	 [10016-52-1]		76%
	 [523-27-3]		79%

【0315】

例 15

3-(トリベンズ[a,c,e]オキセピン-6-イル)-9-フェニル-9H-カルバゾールの合成

【0316】

【化60】



【0317】

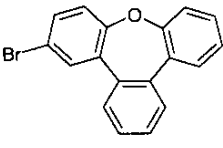

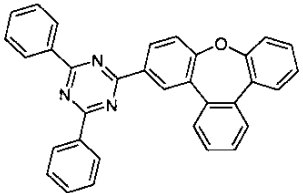
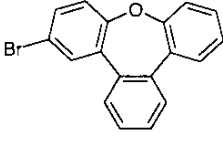
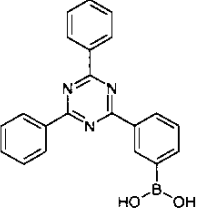
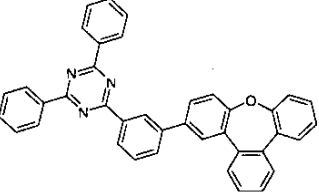
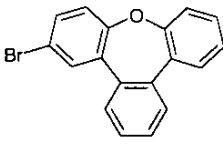
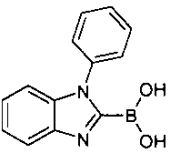
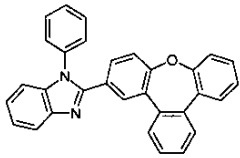
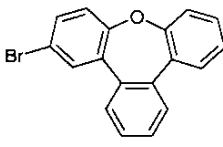
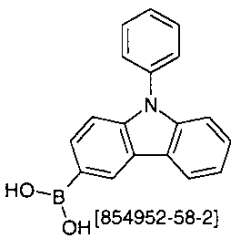
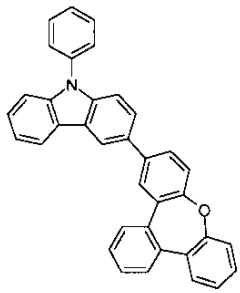
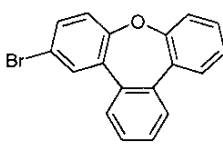
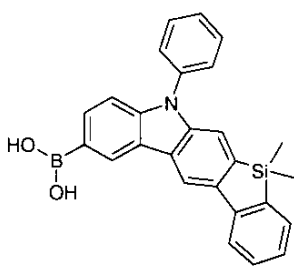
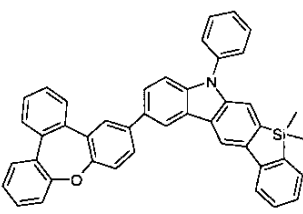
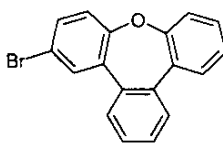
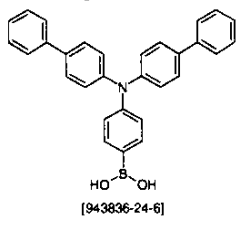
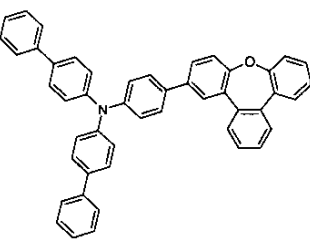
6-プロモトリベンズ[a,c,e]オキセピン (Int-5) (132.3 mg; 0.41ミリモル) と、N-フェニルカルバゾール-3-ボロン酸 (129.3 mg; 0.45ミリモル; 1.1モル%) とを、炭酸カリウム (124.5 mg; 0.90ミリモル; 2.2モル%) とともに、3.5 mLのエチレングリコールジメチルエーテルと、3.5 mLのトルエンと、2.5 mLの脱塩水との混合物中に最初に入れる。アルゴンはこの混合物に30分間通す。その後、この混合物に対して、トリ(o-トリル)ホスフィン (3.37 mg; 0.011ミリモル; 4モル%) と、Pd(OAc)₂ (1.24 mg; 0.006ミリモル; 2モル%) に添加する。反応混合物を終夜、85 °Cまで加熱する。冷却後、有機相を分離させ、水相を50 mLのCH₂Cl₂で抽出する。結合した有機相を50 mLの水で抽出し、MgSO₄で脱水させる。溶媒を減圧下で除去し、油状の残留物をシリカゲル上で、溶離液としてヘプタン/DCM (2/1) を用いてカラムクロマトグラフィによって精製する。淡黄色の固形物として目的生成物が72%の収率で得られる (100.5 mg, 0.31ミリモル)。

【0318】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【0319】

【化 6 1】

反応物 1	反応物 2	生成物	収率
	 [1251825-65-6]		56%
	 [1269508-31-7]		92%
	 [1214723-25-7]		75%
	 [854952-58-2]		76%
	 [1377576-48-1]		84%
	 [943836-24-6]		89%

【0320】

同じような方法で、0.5当量のボロン酸を使用するとき、以下の化合物を得ることができる：

【0321】

10

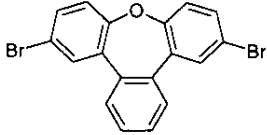
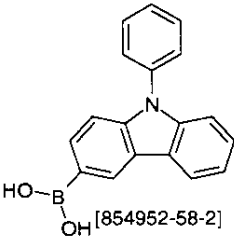
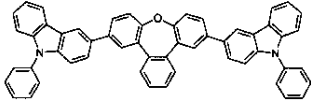
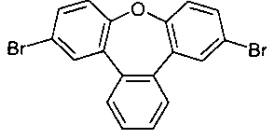
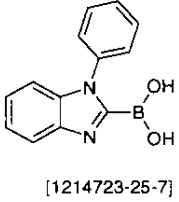
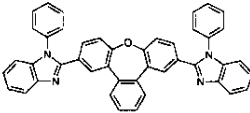
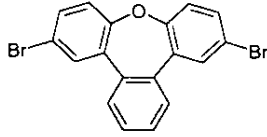

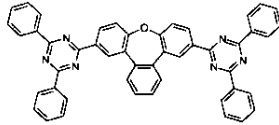
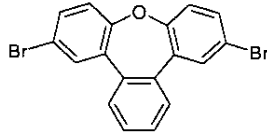
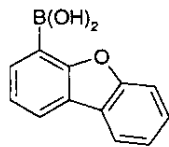
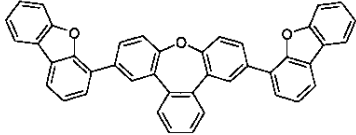
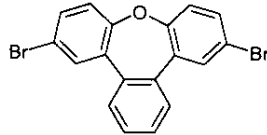
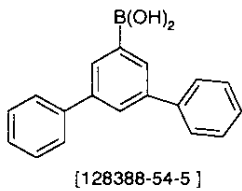
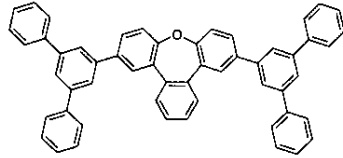
20

30

40

50

【化62】

反応物 1	反応物 2	生成物	収率
			72%
			74%
			63%
			72%
			76%

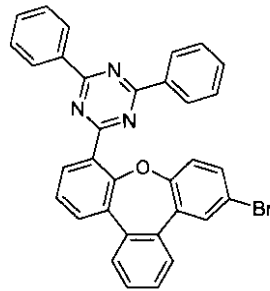
【0322】

例 16

2-(12-ブロモトリベンズ[a,c,e]オキセピン-8-イル)-4,6-ジフェニル-[1,3,5]トリアジンの合成 40

【0323】

【化63】



10

【0324】

5 g (10.5ミリモル)の2-(トリベンズ[a,c,e]オキセピン-8-イル)-4,6-ジフェニル-[1,3,5]トリアジンを、2.06 gのN-プロモスクシンイミド(11.6ミリモル、110モル%)とともに、100 mLの無水ジメチルホルムアミド(DMF)中に最初に入れる。反応混合物を60℃まで24時間加熱し、次いで溶媒を減圧下で除去する。残留物をシリカゲル上で、溶離液としてヘプタン/DCM(2/1)を用いてカラムクロマトグラフィによって精製する。臭化物が無色の固形物として74%の収率(4.31 g; 7.78ミリモル)で得られる。

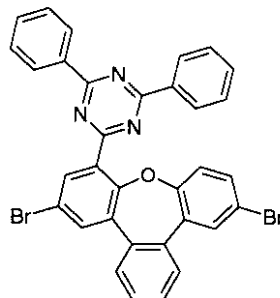
【0325】

同じような方法で、以下を二臭化物に対応する2当量のNBSにより得ることができる

20

【0326】

【化64】



30

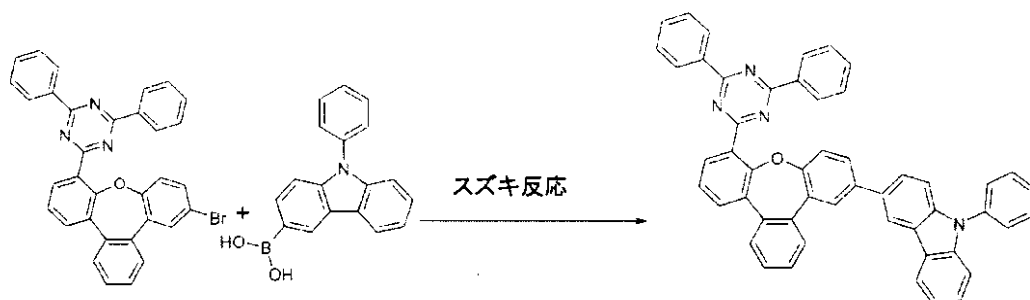
【0327】

例17

3-[10-(4,6-ジフェニル-[1,3,5]トリアジン-2-イル)-トリベンズ[a,c,e]オキセピン-6-イル]-9-フェニル-9H-カルバゾールの合成

【0328】

【化65】



40

【0329】

5 g (9ミリモル)の2-(12-プロモトリベンズ[a,c,e]オキセピン-8-イル)-4,6-ジフェニル-[1,3,5]トリアジンと、N-フェニルカルバゾール-3-ボロン酸(2.85 g; 9.9

50

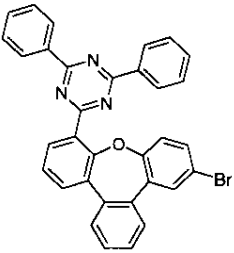
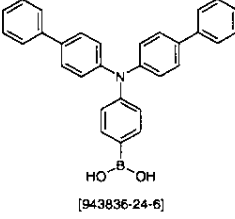
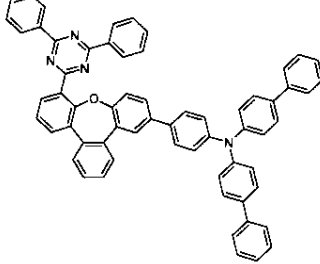
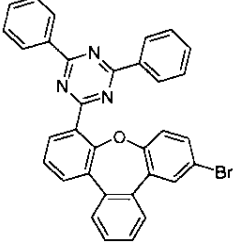
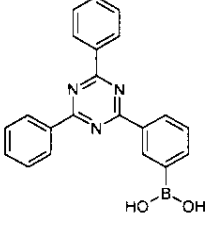
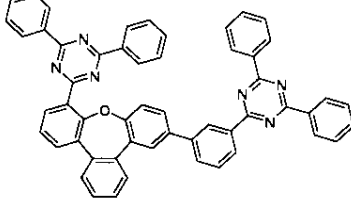
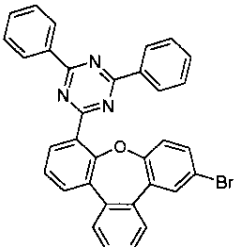
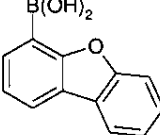
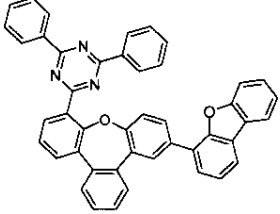
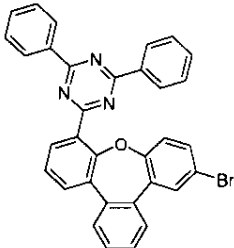
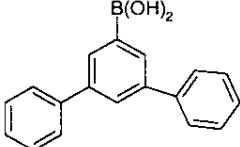
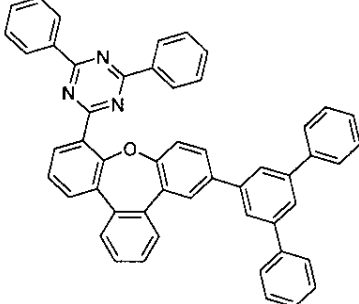
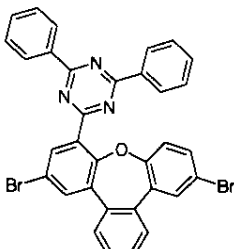
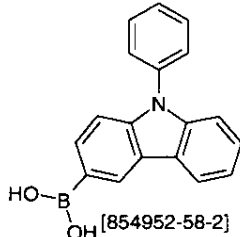
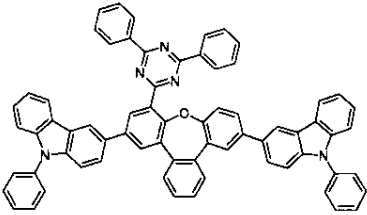
ミリモル；110モル%）とを、炭酸カリウム（2.74g；19.8ミリモル；220モル%）とともに、200mLのエチレングリコールジメチルエーテルと、200mLのトルエンと、150mLの脱塩水との混合物中に最初に入れる。アルゴンはこの混合物に30分間通す。その後、この混合物に対して、トリ（*o*-トリル）ホスフィン（274mg；0.90ミリモル；10モル%）と、Pd(OAc)₂（101mg；0.45ミリモル；5モル%）に添加する。反応混合物を終夜、85℃まで加熱する。冷却後、有機相を分離させ、水相を50mLのCH₂Cl₂で抽出する。結合した有機相を、50mLの水で抽出し、MgSO₄で脱水させる。溶媒を減圧下で除去し、油状の残留物をシリカゲル上で、溶離液としてヘプタン/DCM（2/1）を用いてカラムクロマトグラフィによって精製する。残留物をトルエンから再結晶化させ、最後に高真空（ $p = 5 \times 10^{-6}$ mbar）で昇華させる。収率：5.62g（7.85ミリモル）、87%；HPLCによる純度：約99.9%。

【0330】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【0331】

【化66】

反応物 1	反応物 2	生成物	収率
	 [943836-24-6]		75%
	 [1269508-31-7]		69%
	 [100124-06-9]		76%
	 [128388-54-5]		79%
	 [854952-58-2]		62%

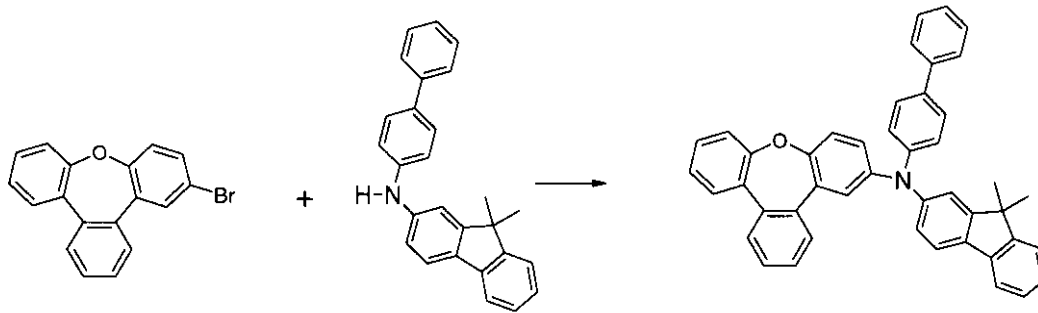
【0332】

例18

ピフェニル-4-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-(9-オキサトリベンゾ[a,c,e]シクロヘプタン-6-イル)-アミンの合成

【0333】

【化67】



10

【0334】

16 g (50ミリモル)の6-ブロモベンズ[a,c,e]オキセピンと、21.7 g (60ミリモル)の4-ピフェニル-2-(9,9'-ジメチルフルオレニル)アミン[897671-69-1]と、7.7 g (80ミリモル)のナトリウムtert-ブトキシドと、1.4 g (5ミリモル)のトリシクロヘキシルアミンと、561 mg (2.5ミリモル)の酢酸パラジウム(II)と、300 mLのメシチレンとの混合物を、還流下で24時間加熱する。冷却後、200 mLの水を添加し、混合物をさらに30分間攪拌し、有機相を除去し、後者を短いセライトベッドに通して濾過し、次いで溶媒を減圧下で除去する。残留物をDMFから五度再結晶化させ、最後に二度、分別昇華させる(pは約 10^{-6} mbar、 $T = 330 - 340$)。収率：21.7 g (34ミリモル)、72%；HPLCによる純度：約99.9%。

20

【0335】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【0336】

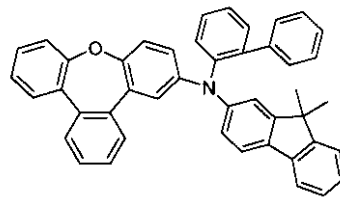
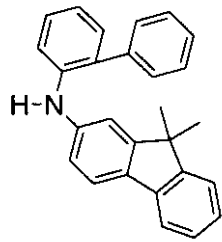
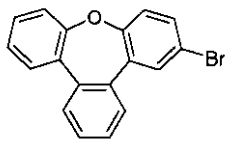
【化68-1】

反応物 1	反応物 2	生成物	収率
	 102113-98-4		43%

30

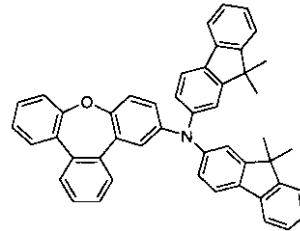
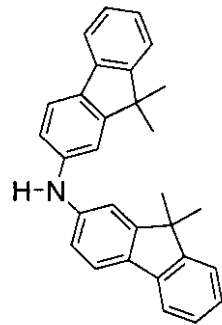
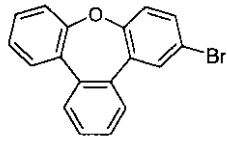
【0337】

【化 6 8 - 2】



72%

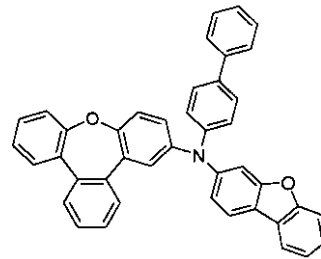
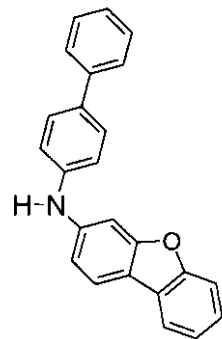
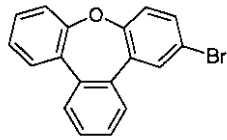
1198395-24-2



61%

10

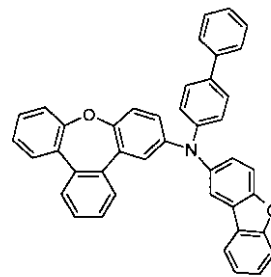
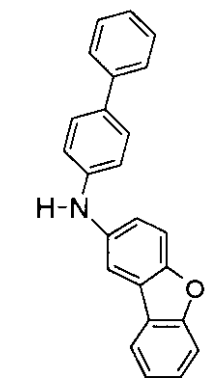
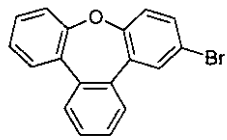
500717-23-7



73%

20

1290039-85-8



67%

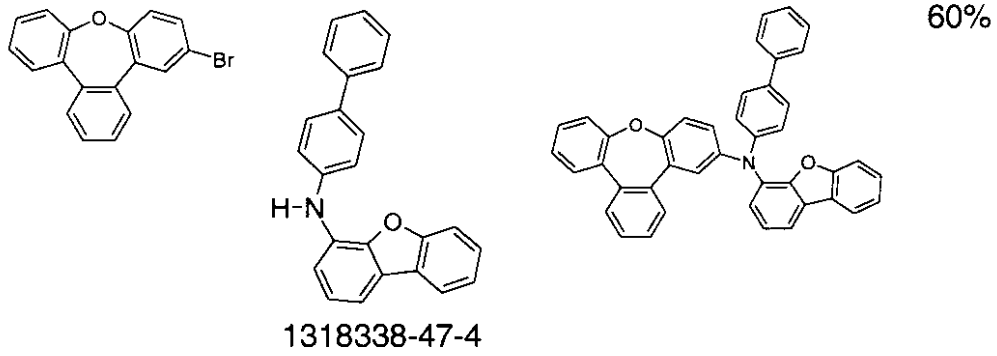
30

1300028-94-7

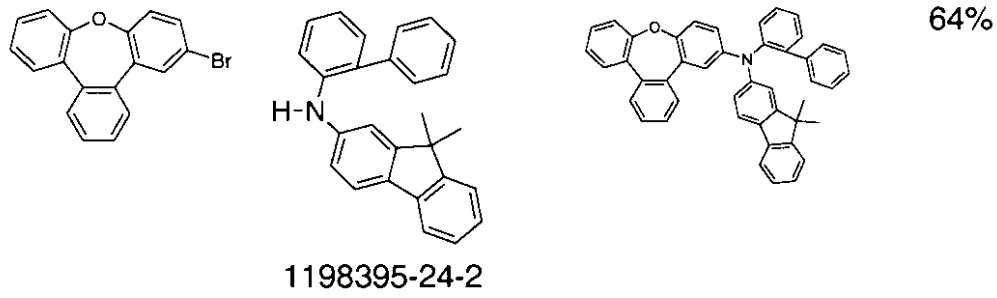
40

【 0 3 3 8 】

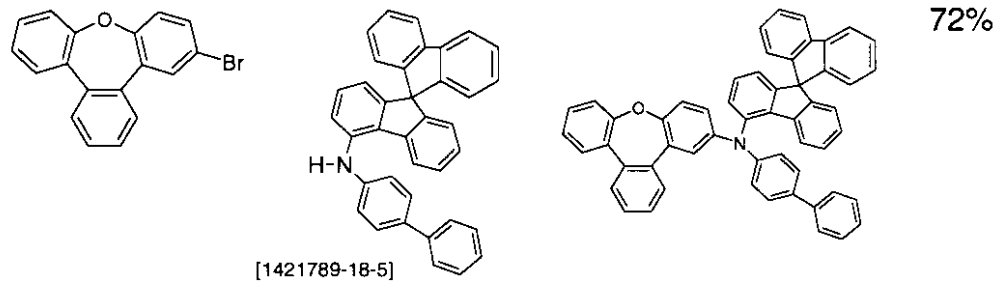
【化68-3】



10



20



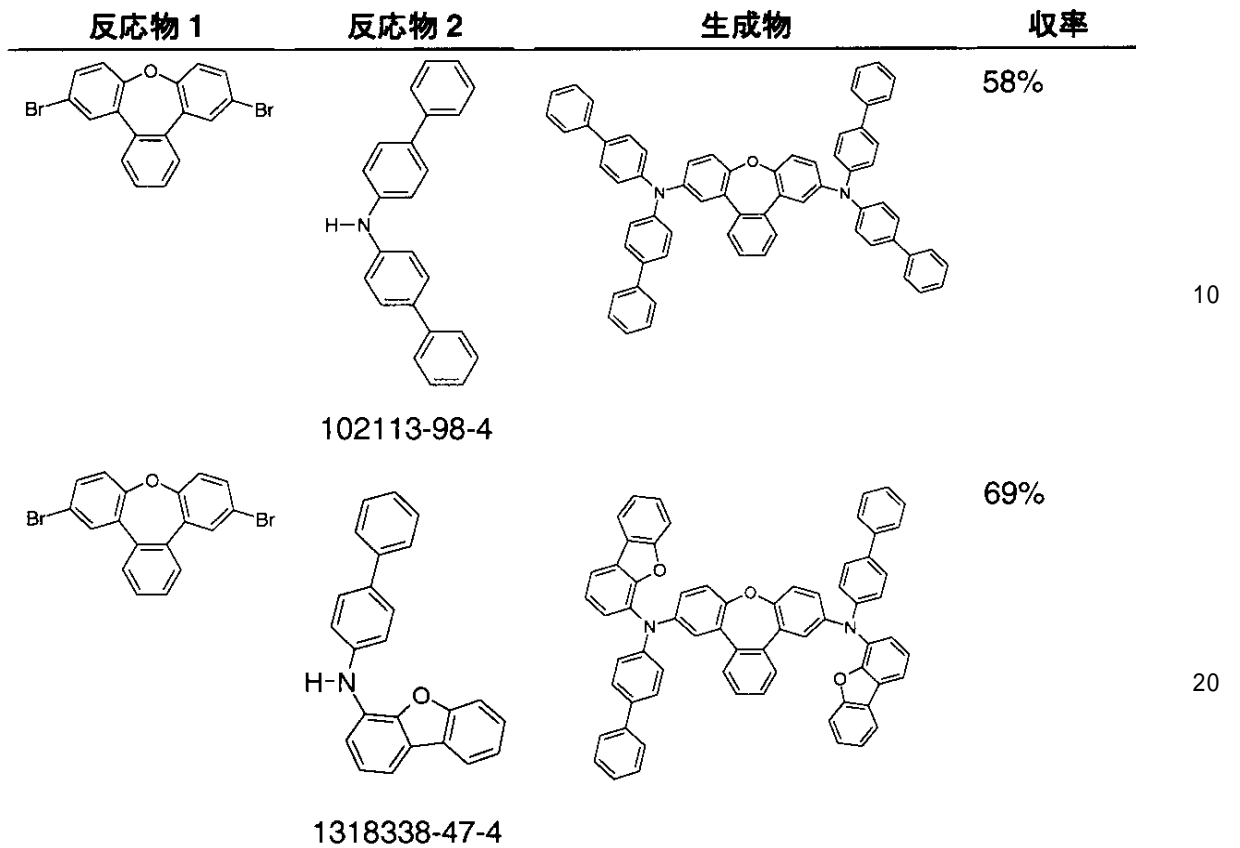
【0339】

同じような方法で、0.5当量の二臭化物を使用して、以下の化合物を得ることができる：

30

【0340】

【化69】



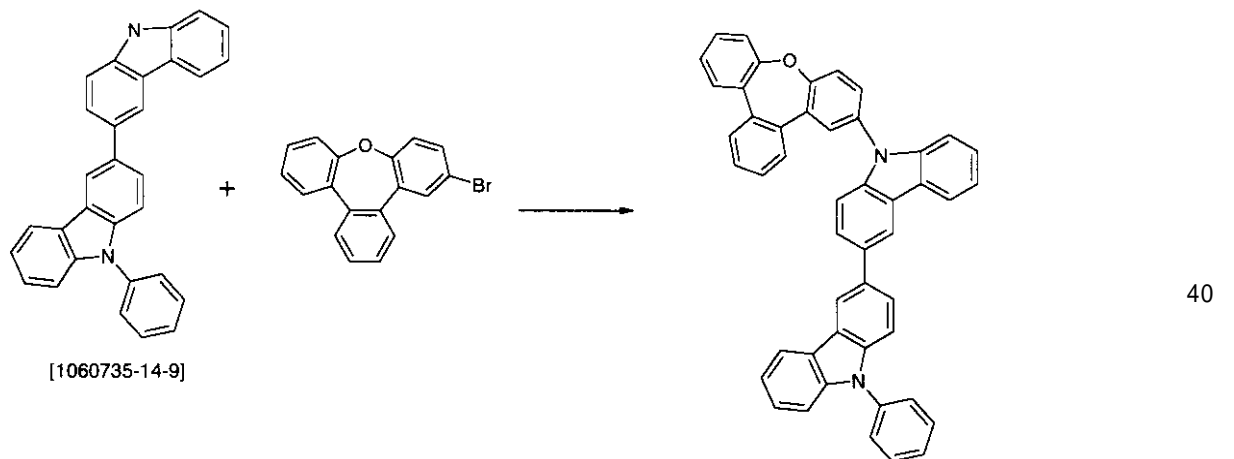
【0341】

例 19

9-(9-オキサトリベンゾ[a,c,e]シクロヘプタン-6-イル)-9'-フェニル-9H,9'H-[3,3']ピカルバゾールの合成

【0342】

【化70】



【0343】

18.7g (46ミリモル)の9-フェニル-3,3'-ピカルバゾールと、14.8g (46ミリモル)の6-ブロモトリベンズ[a,c,e]オキセピンとを、450mLのトルエン中に溶解させ、保護ガスの導入によって脱気させる。これに続いて、7mL (7ミリモル、トルエン中1M溶液)のトリ-tert-ブチルホスフィンと、633.8mg (2.82ミリモ

50

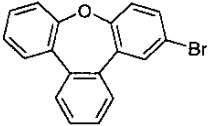
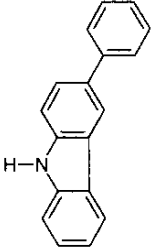
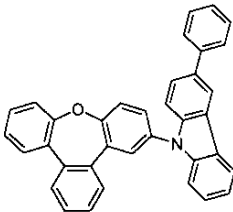
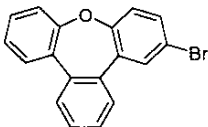
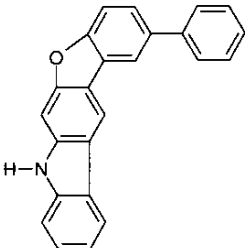
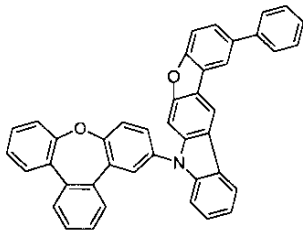
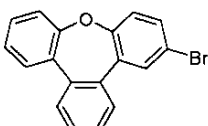
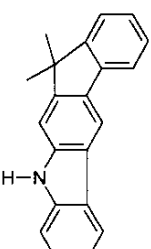
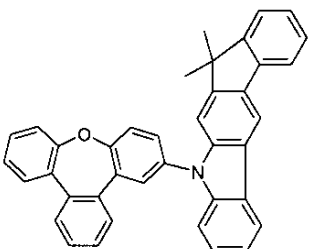
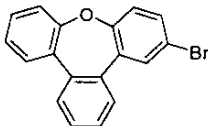
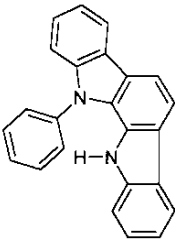
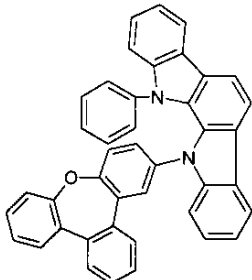
ル)のPd(OAc)₂と、7g(76ミリモル)のNaOtBuとを添加する。固形物を前もって脱気し、反応混合物は事後脱気し、次いで、還流下で3時間攪拌する。温い反応溶液をAl₂O₃B(活性度1)を通して濾過し、水で洗浄し、乾燥させ、濃縮させる。残留物をトルエンから再結晶化させ、最後に高真空(p=5×10⁻⁶mbar)で昇華させる。収率:24g(38ミリモル)、83%;HPLCによる純度:約99.9%。

【0344】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる:

【0345】

【化71】

反応物 1	反応物 2	生成物	収率
	 [103012-26-6]		68%
	 [1439927-96-4]		65%
	 [1257220-47-5]		64%
	 [1024598-06-8]		61%

【0346】

同じような方法で、0.5当量の対応する二臭化物を使用して、以下の化合物を得ることができる:

【0347】

10

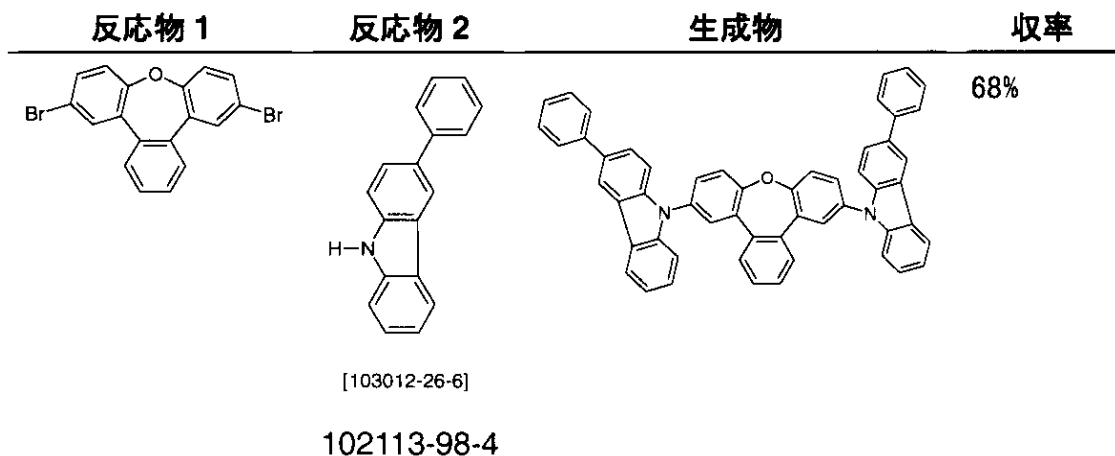
20

30

40

50

【化72】



10

【0348】

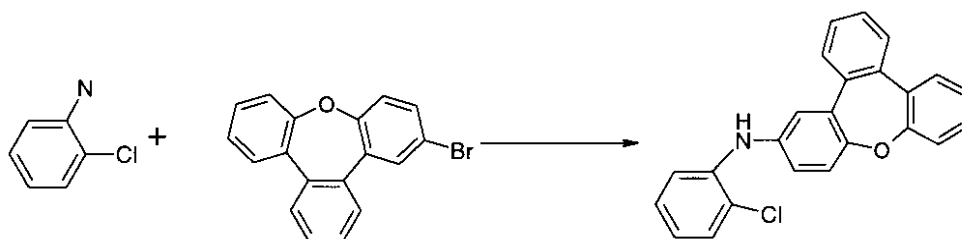
例 20

(2-クロロフェニル)-(9-オキサトリベンゾ[a,c,e]シクロヘプテン-6-イル)-アミンの合成

【0349】

【化73】

20



【0350】

25.5 g (79ミリモル)の6-プロモトリベンズ[a,c,e]オキセピンと、10 mL (95ミリモル)の2-クロロアニリンと、36.3 g (111ミリモル)の炭酸セシウムと、0.89 g (3.9ミリモル)の酢酸パラジウム(II)と、3.9 g (6ミリモル)の2,2'-ビス(ジフェニルホスファニル)-[1,1']ピナフタレンとを、500 mLのトルエン中に溶解させ、還流下で5時間攪拌する。反応混合物を室温に冷まし、トルエンで増し、セライトを通して濾過する。濾過物を減圧下で濃縮させ、残留物をトルエン/ヘプタンから結晶化させる。生成物を無色の固形物として単離させる。収率：22 g (61ミリモル)、理論値の78%。

30

【0351】

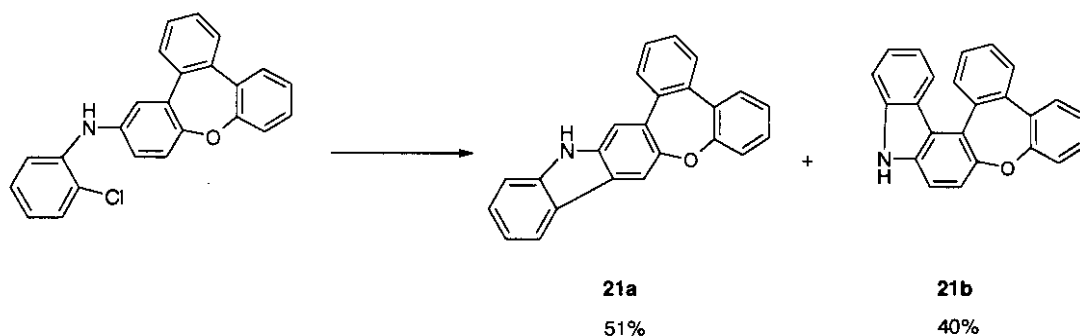
例 21

環化

【0352】

40

【化74】



10

【0353】

36.7 g (102ミリモル)の(2-クロロフェニル)-(9-オキサトリベンゾ[a,c,e]シクロヘプタン-6-イル)-アミンと、32 g (268ミリモル)の炭酸カリウムと、0.6 g (2.7ミリモル)の酢酸パラジウム(II)と、4.2 mL (4.2ミリモル)のトリ-tert-ブチルホスフィンとを、350 mLのジメチルアセトアミド中に懸濁させ、還流下で6時間攪拌する。反応混合物の冷却後、300 mLの水と400 mLの酢酸エチルとを添加する。混合物をさらに30分間攪拌し、有機相を分離させ、短いセライトベッドを通して濾過し、次いで、溶媒を減圧下で除去する。粗生成物をトルエンによる高温抽出にかけ、トルエンから再結晶化させる。アイソマーをクロマトグラフィにより分離させる。収率

20

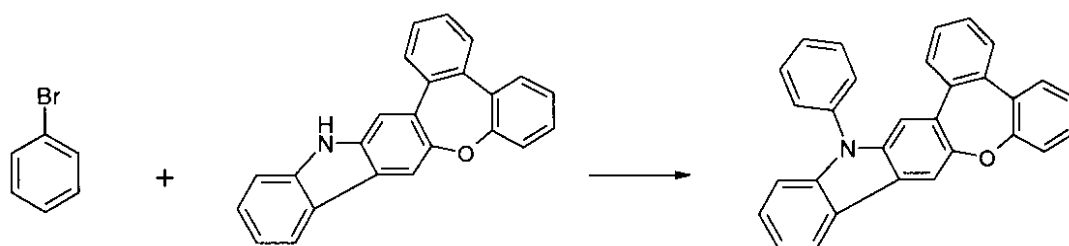
【0354】

例22

アリール化

【0355】

【化75】



30

【0356】

35 g (106ミリモル)の化合物21aと、17.9 g (114ミリモル)のプロモベンゼンと、30.5 gのNaOtBuとを、1.5 Lのp-キシレン中に懸濁させる。この懸濁液に対して、0.5 g (2.11ミリモル)のPd(OAc)₂と、6 mLの1 M トリ-tert-ブチルホスフィン(トルエン中1 M溶液)とを添加する。反応混合物を還流下で16時間加熱する。冷却後、有機相を除去し、その度毎に200 mLの水で三度洗浄し、次いで濃縮乾固させる。残留物をトルエンで高温抽出し、トルエンから再結晶化させ、最後に高真空で昇華させる；収率29 g (73ミリモル；69%)での純度は99.9%

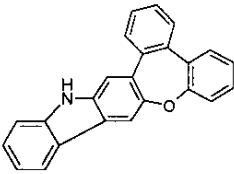
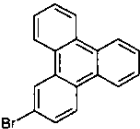
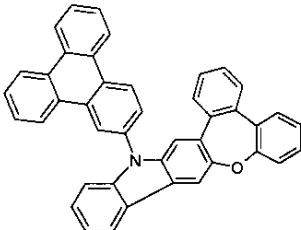
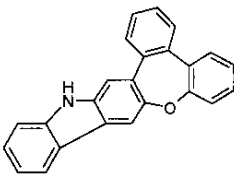
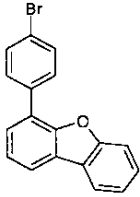
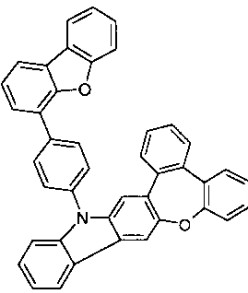
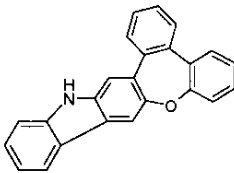
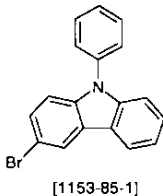
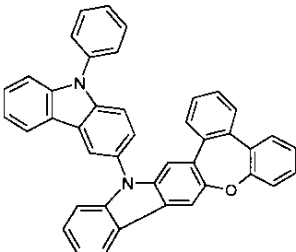
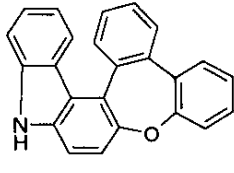

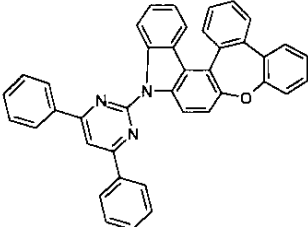
40

【0357】

同じような方法で、以下の化合物を調製することができる：

【0358】

【化 7 6】

反応物 1	反応物 2	生成物	収率	
	 [19111-87-6]		78%	
	 [955959-84-9]		79%	10
	 [1153-85-1]		88%	20
	 [56181-49-8]		83%	30

【 0 3 5 9 】

例 2 3

O L E D の製造

本発明の O L E D と先行技術による O L E D とが、W O 04/058911 による一般的方法により製造されるが、ここに記載される状況（層の厚さの変化、材料）に適合される。

【 0 3 6 0 】

以下の例（表 1 と 2 参照）で、種々の O L E D のデータを提示する。使用する基板は、厚さ 50 nm の構造化された I T O（インジウムスズ酸化物）で被覆されたガラス板である。

【 0 3 6 1 】

O L E D は、基本的に、次の層構造を有する：基板 / 中間層（I L） / 正孔注入層（H I L） / 電子ブロック層（E B L） / 発光層（E M L） / 電子輸送層（E T L） / 電子注入層（E I L）および最後にカソード。E I L は、L i q からなる 2 nm 厚の層の気相堆積により得られる。カソードは、100 nm 厚のアルミニウム層により形成される。O L E D の正確な構造を表 1 に見ることができる。O L E D の製造に必要なとされる材料については、表 3 に示されている。

すべての材料は、真空室において、熱気相堆積により適用される。この場合、発光層は、常に、少なくとも一つのマトリックス材料（ホスト材料）と、共蒸発により一定の体積割合で一種または複数種のマトリックス材料に添加される発光ドーパント（エミッター）

10

20

30

40

50

とから成る。ここで、H1 : D1 (95% : 5%) のような形で与えられている詳細は、材料H1が95体積%の割合で層中に存在し、SEB1が5体積%の割合で層中に存在することを意味する。同じように、電子輸送層もまた、二種の材料の混合物から成ってもよい。

【0362】

OLEDは、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネセンススペクトル、ランベルト放射特性を仮定して、電流-電圧-輝度特性線(IUL特性線)から計算した、輝度の関数としての電流効率(c d/Aで測定)、パワー効率(I m/Wで測定)、外部量子効率(EQE、パーセントで測定)ならびに寿命が測定される。エレクトロルミネセンススペクトルは、輝度1000 c d/m²で測定され、CIE1931 xおよびy色座標はそこから計算される。パラメータ「1000 c d/m²におけるEQE」は、1000 c d/m²の駆動輝度での外部量子効率を示す。「100 mA/cm²または60 mA/cm²におけるLT80(寿命)」は、OLEDが、100 mA/cm²または60 mA/cm²の電流で動作するとき、OLEDが開始強度の80%に低下するまでの寿命である。緑色発光OLEDでは、100 mA/cm²の開始輝度が選択され、青色発光OLEDでは、60 mA/cm²の開始輝度が選択される。種々のOLEDのデータを表2に集めた。

【0363】

緑色または青色蛍光OLEDにおける、本発明の化合物のマトリックス材料としての、エミッターとしての、および電子輸送材料としての使用

本発明の化合物は特に、OLEDにおいて、マトリックス材料、ドープメントまたはその他電子輸送材料としての使用に好適である。これらは個別の層としても、EMLまたはETL内の混合素子としても好適である。参照素子(C1またはC4)と比較して、本発明の化合物を含むすべての試料は、緑色または青色もしくは緑色蛍光OLEDにおいて、より高い効率、より低い駆動電圧、および/または著しく改良された寿命を示す。本発明の化合物INV-3を含む素子C5は、参照素子C4よりもはるかに深い色を示す。

【0364】

【表1】

例	IL	HIL	EBL	EML	ETL
	厚さ/nm	厚さ/nm	厚さ/nm	厚さ/nm	厚さ/nm
C1	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	NPB 20 nm	H1(95%):G1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
C2	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	NPB 20 nm	INV-1(95%):G1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
C3	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	NPB 20 nm	INV-2(95%):G1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
C4	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	NPB 20 nm	H1(95%):B1(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
C5	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	NPB 20 nm	H1(95%):INV-3(5%) 20 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 30 nm
C6	HIL1 5 nm	HIL2 140 nm	NPB 20 nm	H1(95%):B1(5%) 20 nm	INV-6(50%):LiQ(50%) 30 nm

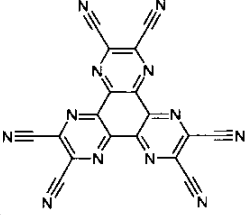
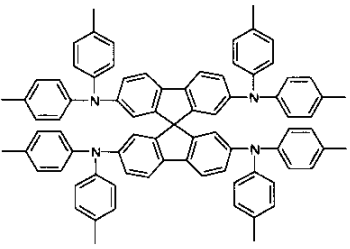
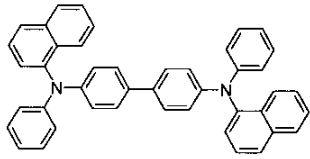
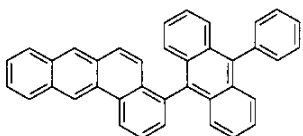
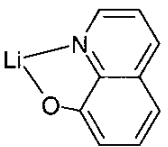
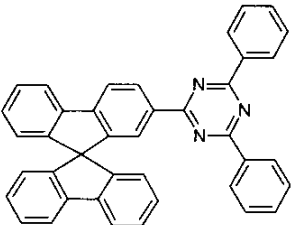
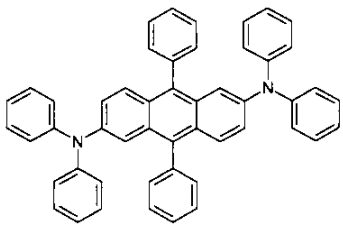
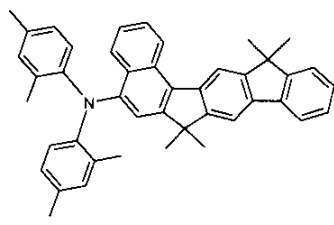
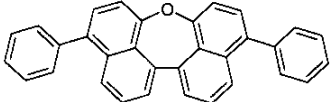
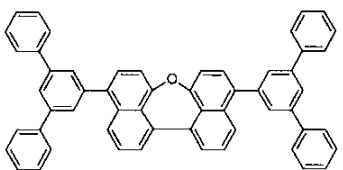
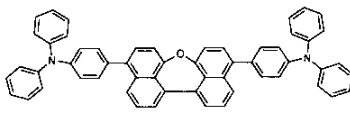
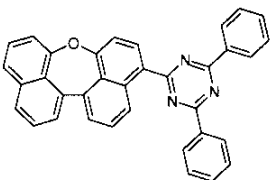
【0365】

【表 2】

表 2: OLED のデータ					
例	1000 cd/m ² における EQE	1000 cd/m ² における U	100 mA/cm ² or 60 mA/cm ² における LD80	CIE	
	%	V	[時]	x	y
C1	7.0	4.2	190	0.27	0.66
C2	7.5	4.4	190	0.27	0.67
C3	6.8	4.0	270	0.27	0.67
C4	6.3	5.0	210	0.14	0.16
C5	6.7	4.7	200	0.13	0.14
C6	6.3	4.8	250	0.14	0.16

【 0 3 6 6 】

【表 3】

表 3: 使用する材料		
		
HIL1	HIL2	NPB
		
H1	LiQ	ETM1
		
G1	B1	INV-1
		
INV-2	INV-3	INV-4

【0367】

例 2 4

O L E D の製造

以下の例 I 1 ~ I 2 7 (表 4 と 5) では、種々の O L E D のデータが提示されている。厚さ 5 0 n m の構造化された I T O (インジウムスズ酸化物) で被覆された、清浄にした (研究室の食器洗浄機、Merck Extran 洗浄剤で洗浄した) ガラス板が、改善された処理のために、2 0 n m の P E D O T : P S S (ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) ポリ (スチレン・スルホン酸) で水溶液からのスピン、Heraeus Clevis Metals GmbH 独国から CLEVIOS (登録商標) P V P A I 4083 として購入) で被覆され、1 8 0 °C で 1 0 分間ベークされる。これらの被覆されたガラス板は O L E D が適用される基板を形成する。

【0368】

O L E D は、基本的に、次の層構造を有する：基板 / 正孔輸送層 (H T L) / 中間層 (

10

20

30

40

50

IL) / 電子ブロック層 (EBL) / 発光層 (EML) / 随意に、正孔ブロック層 (HBL) / 電子輸送層 (ETL) / 随意に、電子注入層 (EIL) および最後にカソード。カソードは、100 nm 厚のアルミニウム層により形成される。OLED の正確な構造を、表 4 に見ることができる。表中の “INV - 10” のような指示は、本発明の材料に関するものであり、その構造が表 6 で示されている。

【0369】

すべての材料は、真空室において、熱気相堆積により適用される。この場合、発光層は、常に、少なくとも一種のマトリックス材料 (ホスト材料) と、共蒸発により特定の体積割合で一種または複数種のマトリックス材料に添加される発光ドーパント (エミッター) とから成る。ここでは、IC1 : INV - 7 : TEG2 (59% : 29% : 12%) のような形で与えられている詳細は、材料 IC1 が 59 体積% の割合で層中に存在し、INV - 7 が 29 体積% の割合で層中に存在し、TEG2 が 12 体積% の割合で層中に存在することを意味する。同じように、電子輸送層も、二種の材料の混合物から成ってもよい。

10

【0370】

OLED は、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネセンススペクトル、ランベルト放射特性を仮定して、電流-電圧-輝度特性線 (IUL 特性線) から計算した、輝度の関数としての電流効率 (cd/A で測定)、パワー効率 (Im/W で測定)、外部量子効率 (EQE、パーセントで測定) が測定される。エレクトロルミネセンススペクトルは、輝度 1000 cd/m^2 で測定され、CIE 1931 x および y 色座標はそこから計算される。表 5 のパラメータ U1000 は、輝度 1000 cd/m^2 に対して必要とされる電圧を示す。CE1000 と PE1000 は、 1000 cd/m^2 で達成される電流およびパワー効率をそれぞれ示す。最後に、EQE1000 は、駆動輝度 1000 cd/m^2 での外部量子効率を示す。種々の OLED のデータを表 5 に集めた。本発明の材料が正孔輸送材料として、燐光エミッターのマトリックス材料として使用されるとき、およびこれらが電子輸送材料として使用されるとき、優秀な性能データを実現できることが観察される。

20

【0371】

【表4】

表 4: OLED の構造

例	HTL 厚さ	IL 厚さ	EBL 厚さ	EML 厚さ	HBL 厚さ	ETL 厚さ	EIL 厚さ
I1	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	INV-5:TEG2 (83%:17%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I2	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	IC1:INV-6:TEG2 (44%:44%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I3	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	IC1:INV-7:TEG2 (59%:29%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I4	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	INV-5:INV-8:TEG2 (44%:44%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I5	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	IC3:INV-9:TEG2 (55%:35%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I6	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	INV-10 10nm	IC3:TEG2 (83%:17%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I7	HATCN 5nm	---	SpMA1 60nm	INV-11:TEG1 (83%:17%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I8	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	ST1:INV-12:TEG2 (28%:55%:17%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I9	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	L1:INV-13:TEG2 (33%:50%:17%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I10	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	IC1:INV-14:TEG2 (44%:44%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I11	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	L2:INV-15:TEG2 (42%:41%:17%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I12	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	IC1:INV-16:TEG2 (44%:44%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I13	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	IC1:TEG2 (83%:17%) 30nm	ST2 10nm	INV-17 30nm	LiQ 3nm
I14	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	IC1:INV-18:TEG2 (44%:44%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I15	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	INV-19:TEG2 (83%:17%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I16	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	INV-20:TEG2 (83%:17%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I17	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	IC1:TEG2 (83%:17%) 30nm	ST2 10nm	INV-20:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I18	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	9a:IC2:TER3 (40%:50%:10%) 40nm	IC3 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 35nm	---
I19	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	INV-21 10nm	IC3:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I20	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	INV-22 10nm	IC1:TEG2 (83%:17%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I21	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	INV-23 10nm	IC1:TEG2 (83%:17%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I22	HATCN 5nm	INV-24 50nm	SpMA1 10nm	IC3:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC3 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I23	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	L1:INV-25:TEG2 (29%:59%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I24	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	L1:INV-26:TEG2 (29%:59%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I25	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	IC1:INV-27:TEG2 (44%:44%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I26	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	IC1:INV-28:TEG2 (40%:48%:12%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I27	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	SpMA2 10nm	INV-29:TEG2 (83%:17%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---

10

20

30

40

【 0 3 7 2 】

【表 5】

表 5: OLED のデータ

例	U1000 (V)	CE1000 (cd/A)	PE1000 (lm/W)	EQE 1000	1000 cd/m ² における CIE x/y
I1	3.4	62	58	16.6%	0.34/0.62
I2	3.2	67	70	18.1%	0.34/0.62
I3	3.4	57	52	15.4%	0.34/0.62
I4	3.4	68	63	18.4%	0.34/0.62
I5	3.2	75	73	20.2%	0.34/0.62
I6	3.2	76	75	20.7%	0.34/0.62
I7	3.5	74	67	20.0%	0.33/0.63
I8	3.3	68	64	18.3%	0.34/0.62
I9	3.1	72	72	19.5%	0.34/0.62
I10	3.3	62	59	16.8%	0.34/0.62
I11	3.1	72	73	19.4%	0.33/0.63
I12	3.2	72	71	19.3%	0.34/0.62
I13	3.5	65	59	17.5%	0.35/0.62
I14	3.2	68	68	18.6%	0.35/0.62
I15	3.1	77	79	20.8%	0.34/0.62
I16	3.8	62	52	16.7%	0.33/0.63
I17	4.4	65	47	17.7%	0.35/0.62
I18	4.6	11.2	8.2	12.2%	0.67/0.33
I19	3.3	72	69	19.8%	0.36/0.61
I20	3.2	62	62	17.0%	0.35/0.61
I21	3.2	64	63	17.3%	0.35/0.62
I22	3.4	73	67	20.0%	0.34/0.62
I23	3.3	59	56	16.0%	0.35/0.61
I24	3.2	61	60	16.7%	0.35/0.62
I25	3.2	71	70	19.1%	0.33/0.63
I26	3.5	63	58	17.2%	0.36/0.61
I27	4.1	72	55	19.4%	0.35/0.62

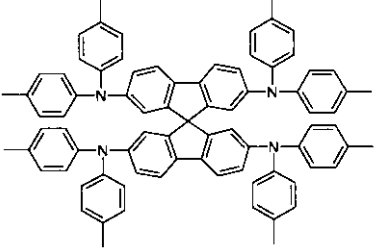
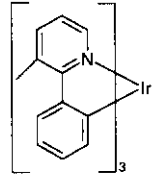
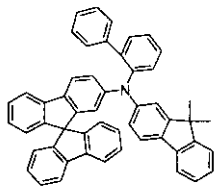
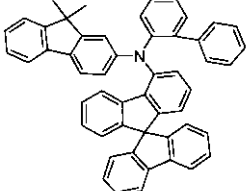
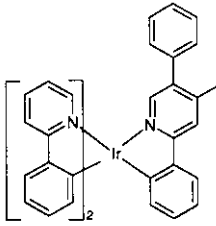
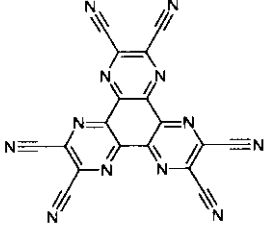
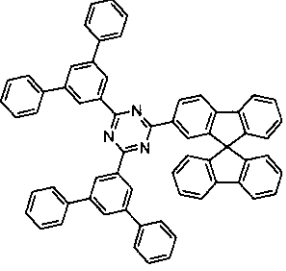
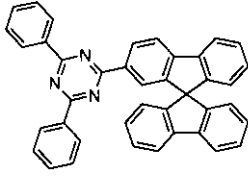
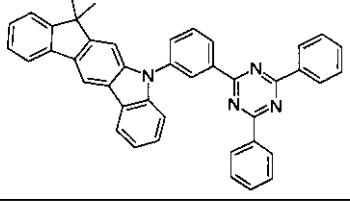
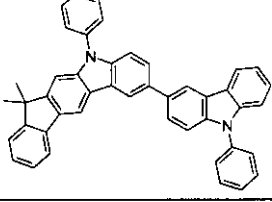
10

20

【 0 3 7 3 】

【表 6 - 1】

表 6: OLED の材料の構造式

	
SpA1	TEG1
	
SpMA1	SpMA2
	
TEG2	HATCN
	
ST2	ST1
	
IC1	IC2

10

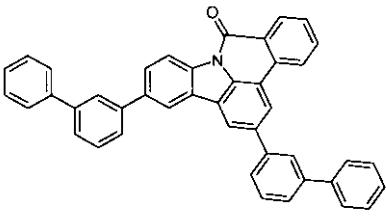
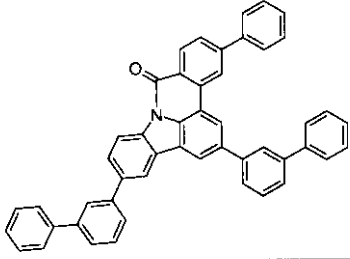
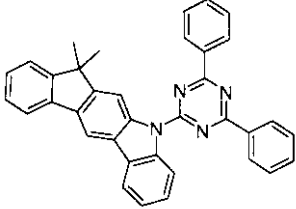
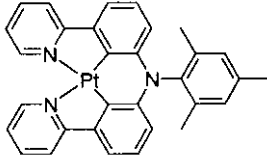
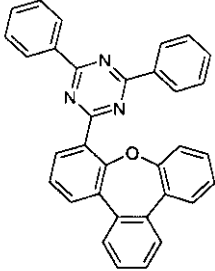
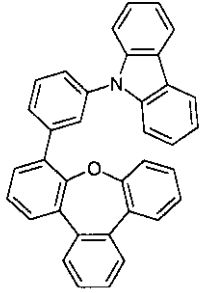
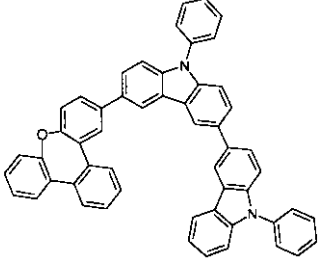
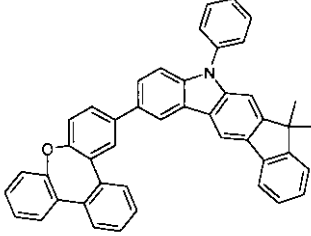
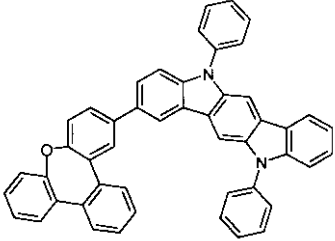
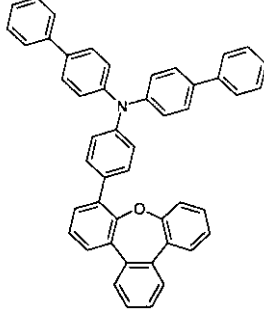
20

30

【 0 3 7 4 】

40

【表 6 - 2】

 L1	 L2
 IC3	 TER3
 INV-5	 INV-6
 INV-7	 INV-8
 INV-9	 INV-10

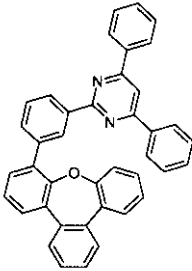
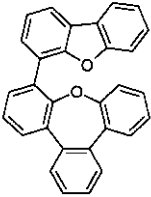
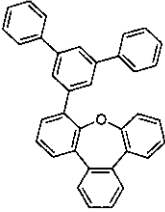
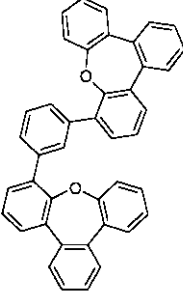
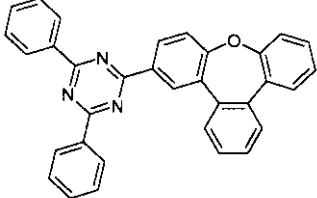
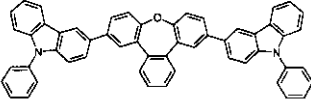
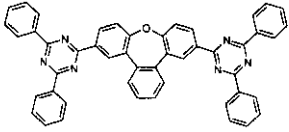
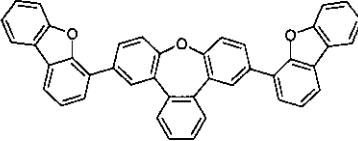
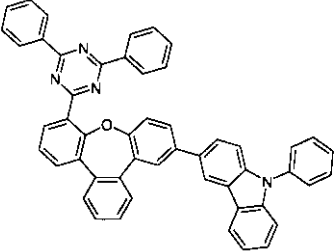
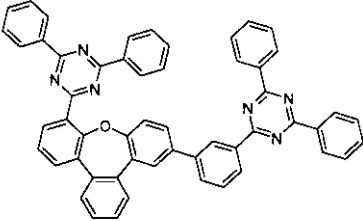
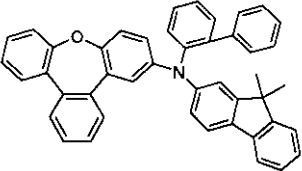
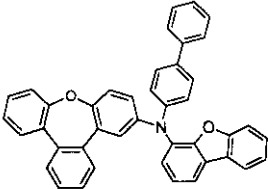
10

20

30

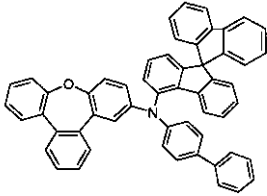
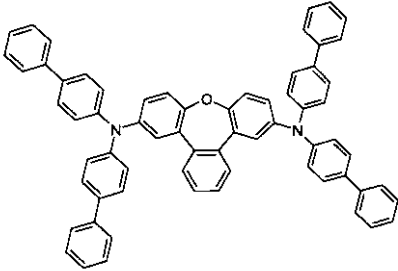
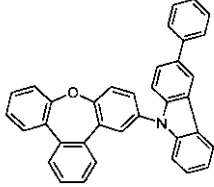
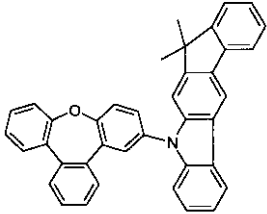
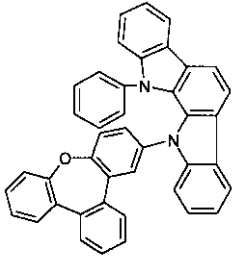
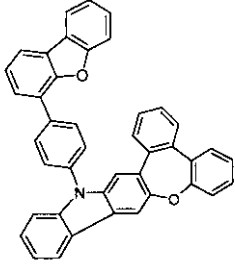
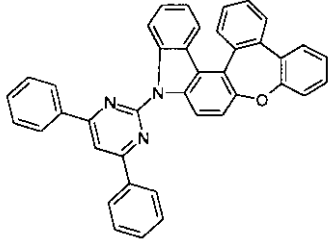
40

【表 6 - 3】

		10
INV-11	INV-12	
		20
INV-13	INV-14	
		30
INV-15	INV-16	
		40
INV-17	INV-18	
		
INV-19	INV-20	
		
INV-21	INV-22	

【 0 3 7 6 】

【表 6 - 4】

	
INV-23	INV-24
	
INV-25	INV-26
	
INV-27	INV-28
	
INV-29	

10

20

30

フロントページの続き

- (51) Int. Cl. F I
- | | | | |
|-----------------|-----------|-----------------|-------|
| C 0 7 D 405/14 | (2006.01) | C 0 7 D 405/04 | |
| C 0 7 D 407/04 | (2006.01) | C 0 7 D 405/10 | |
| C 0 7 D 407/12 | (2006.01) | C 0 7 D 405/14 | |
| C 0 7 D 407/14 | (2006.01) | C 0 7 D 407/04 | |
| C 0 7 D 487/04 | (2006.01) | C 0 7 D 407/12 | |
| C 0 7 D 491/044 | (2006.01) | C 0 7 D 407/14 | |
| | | C 0 7 D 487/04 | 1 3 7 |
| | | C 0 7 D 491/044 | |
- (74)代理人 100199565
弁理士 飯野 茂
- (72)発明者 パルハム、アミア・ホサイン
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 6 フランクフルト・アム・マイン、ロエミッシャー・リング 2 6
- (72)発明者 ブエシング、アルネ
ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト・アム・マイン、グラスミュッケンバーク 2 6
- (72)発明者 ストエッセル、フィリップ
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 7 フランクフルト・アム・マイン、ゾフィーンシュトラーセ 3 0
- (72)発明者 ゲルハルト、アンヤ
ドイツ連邦共和国、6 3 3 2 9 エゲルスバッハ、イム・ブルエール 1 0 1
- (72)発明者 プフルム、クリストフ
ドイツ連邦共和国、6 4 2 9 1 ダルムシュタット、ビルンガルテンバーク 1 3 1
- (72)発明者 エベルレ、トマス
ドイツ連邦共和国、7 6 8 2 9 ランダオ、ビリー - ブラント・シュトラーセ 6
- (72)発明者 ヤトシュ、アンヤ
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 9 フランクフルト・アム・マイン、ヨセフ - マイ - シュトラーセ
2
- (72)発明者 クロエベル、ヨナス・バレンティン
ドイツ連邦共和国、6 0 3 1 1 フランクフルト・アム・マイン、ファールガッセ 4
- (72)発明者 ドーベルマン、ラルス
ドイツ連邦共和国、6 4 2 8 3 ダルムシュタット、ゾーデルシュトラーセ 8

審査官 吉海 周

- (56)参考文献 特表2 0 1 2 - 5 2 4 0 5 4 (J P , A)
特表2 0 0 9 - 5 3 2 3 9 6 (J P , A)
国際公開第2 0 1 3 / 1 7 4 4 7 1 (W O , A 1)
国際公開第2 0 0 8 / 0 2 3 8 2 8 (W O , A 1)
Ohishi, T. et al., High-yielding TfOH-catalyzed condensation of phenols with aromatic aldehydes at high pressure. A model synthesis of the benzylidene biphenol key skeleton of blepharismins, *Tetrahedron Letters*, 2 0 0 1 年, 42(13), 2493-2496., DOI: 10.1016/S0040-4039(01)00208-8
Tochtermann, Werner; Franke, Christa, An optically active tribenzoxepin, *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 1 9 6 9 年, 8(1), 68-69., DOI: 10.1002/anie.196900681
Tochtermann, Werner et al., Seven-member ring systems. III. Intermediary occurrence of 10,11-dehydrodibenzo[b,f]thiepin S,S-dioxide and 10,11-dehydrodibenzo[b,f]oxepin, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1 9 6 7 年, 701, 117-25., DOI: 10.1002/jlac.19677010

114

Kametani, T.; Fukumoto, K, Cularine and related compounds. Part VI. A total synthesis of (±)-cularine, *Journal of the Chemical Society*, 1963年, 4289-96., DOI: 10.1039/JR9630004289

Kametani, Tetsuji; Kibayashi, Chihiro, Cularine and related compounds. XI. A Synthesis of 10-Amino-10,11-dihydro-2,3-dimethoxy-dibenzo[b,f]oxepin, *Yakugaku Zasshi*, 1964年, 84(7), 642-6., DOI: 10.1248/yakushi1947.84.7_642

Kumar, Sarvesh et al., Heteroaromatic annulation studies on 10,11-dihydro-11-[bis(methylthio)methylene]dibenzoxepin-10-one: a facile access to novel dibenzoxepino[4,5]-fused heterocycles, *Tetrahedron*, 2007年, 63(40), 10067-10076., DOI: 10.1016/j.tet.2007.07.045

Schwan, A. L., Product subclass 4: benzothiepins and selenium/tellurium analogues, *Science of Synthesis*, 2004年, 17, 717-748.

Kimura, Takeshi et al., Effect of Through-Space Interaction on the Photolytic Desulfurization or Deselenization and Intramolecular Cyclization Reactions of 1,9-Disubstituted Dibenzochalcogenophenes, *Journal of Organic Chemistry*, 1994年, 59(23), 7117-24., DOI: 10.1021/jo00102a043

Wei, Yi et al., Emission Mechanism of Doubly ortho-Linked Quinoxaline/Diphenylfluorene or cis-Stilbene/Fluorene Hybrid Compounds Based on the Transient Absorption and Emission Measurements during Pulse Radiolysis, *Journal of the American Chemical Society*, 2009年, 131(19), 6698-6707., DOI: 10.1021/ja8090005

Luo, Jiye et al., Curved Polycyclic Aromatic Molecules That Are π -Isoelectronic to Hexabenzocoronene, *Journal of the American Chemical Society*, 2012年, 134(33), 13796-13803., DOI: 10.1021/ja3054354

Baidossi, Wael et al., Selective transformations of phenylated diynes to polycyclic compounds by the RhCl₃- and PtCl₄-aliquat 336 ion pair catalysts, *Tetrahedron*, 1996年, 52(24), 8349-8364., DOI: 10.1016/0040-4020(96)00394-8

Tochtermann, Werner; Horstmann, Heinz O., Preparation and thermolysis of tetraphenyltribenzocycloheptatrienyl chlorosulfite, *Tetrahedron Letters*, 1969年, (15), 1163-6., DOI: 10.1016/S0040-4039(01)87831-X

Buttner, Frank et al., Two novel series of allocolchicinoids with modified seven membered B-rings: design, synthesis, inhibition of tubulin assembly and cytotoxicity, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2005年, 13(10), 3497-3511., DOI: 10.1016/j.bmc.2005.02.059

Yamada, Makoto et al., A facile method for deprotection of O-allylphenols, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 2003年, 51(10), 1220-1221., DOI: 10.1248/cpb.51.1220

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D

C09K 11/06

H01L 51/50

CAplus / REGISTRY (STN)