

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6058686号
(P6058686)

(45) 発行日 平成29年1月11日(2017.1.11)

(24) 登録日 平成28年12月16日(2016.12.16)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 7 D 487/04 (2006.01)	C O 7 D 487/04	1 3 6
C O 7 D 519/00 (2006.01)	C O 7 D 487/04	C S P
H O 1 L 51/50 (2006.01)	C O 7 D 519/00	3 1 1
C O 9 K 11/06 (2006.01)	H O 5 B 33/14	B
H O 1 L 51/46 (2006.01)	H O 5 B 33/22	B
請求項の数 15 (全 89 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-540428 (P2014-540428)
 (86) (22) 出願日 平成24年11月7日(2012.11.7)
 (65) 公表番号 特表2015-504422 (P2015-504422A)
 (43) 公表日 平成27年2月12日(2015.2.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/071985
 (87) 国際公開番号 W02013/068376
 (87) 国際公開日 平成25年5月16日(2013.5.16)
 審査請求日 平成27年11月4日(2015.11.4)
 (31) 優先権主張番号 61/557,927
 (32) 優先日 平成23年11月10日(2011.11.10)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 11188551.3
 (32) 優先日 平成23年11月10日(2011.11.10)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(73) 特許権者 516264118
 ユー・ディー・シー アイランド リミ
 テッド
 アイランド ダブリン 15、バリーク
 ーラン、ブランチャーズタウン コーポレ
 ート パーク 2
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (72) 発明者 トーマス シューファー
 スイス国 リースタール ヴァイトヴェー
 ク 15 デー
 最終頁に続く

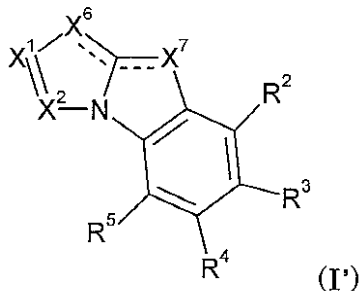
(54) 【発明の名称】 エレクトロニクス用途のための4H-イミダゾ [1, 2-a] イミダゾール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式

【化1】



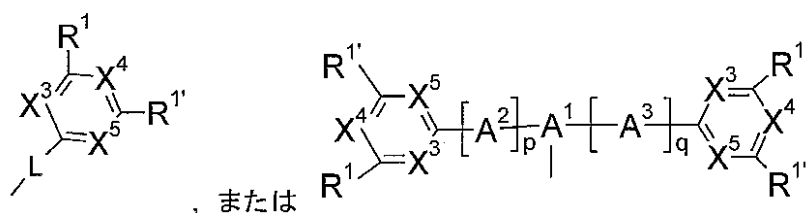
[式中、

X⁶は、-N=であり、かつX⁷は、-NR⁶-であるか、または

X⁷は、=N-であり、かつX⁶は、-NR⁶-であり、

R⁶は、式

【化2】



10

の基であり、

A^1 は、3つの結合部位を有する「分岐単位」であり、

A^2 および A^3 は、互いに独立して、場合によりGによって置換されていてよい $C_6 \sim C_{24}$ -アリーレン基または場合によりGによって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリーレン基であり、その際、前記基 A^1 、 A^2 および A^3 は、1つ以上の基-(SiR^7R^8)-によって中断されていてよく、

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び R^5 は、互いに独立して、H、場合によりEによって置換されていてよくおよび/またはDによって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル基、場合によりGによって置換されていてよい $C_6 \sim C_{24}$ -アリール基、または場合によりGによって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリール基であり、

20

R^7 および R^8 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル基または $C_6 \sim C_{24}$ -アリール基であり、それらの基は、場合によりGによって置換されていてよく、

Lは、単結合または結合基であり、

X^1 は、Nまたは CR^9 であり、

X^2 は、Nまたは CR^{10} であり、

X^3 は、Nまたは CR^{48} であり、

X^4 は、Nまたは CR^{49} であり、

X^5 は、Nまたは CR^{50} であり、

但し、 X^3 、 X^4 および X^5 の少なくとも1つはNであり、

R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^9 、および R^{10} は、互いに独立して、H、場合によりEによって置換されていてよいおよび/またはDによって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル基、場合によりGによって置換されていてよい $C_6 \sim C_{24}$ -アリール基、または場合によりGによって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリール基であるか、または

30

R^9 および R^{10} は、一緒になって、場合により置換されていてよい環を形成し、

pは、0または整数の1もしくは2であり、qは、0または整数の1もしくは2であり、

Dは、-CO-、-COO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、-NR⁶⁵-、-SiR⁷⁰R⁷¹-、-POR⁷²-、-CR⁶³=CR⁶⁴-、または-C-C-であり、

Eは、-OR⁶⁹-、-SR⁶⁹-、-NR⁶⁵R⁶⁶-、-COR⁶⁸-、-COOR⁶⁷-、-CONR⁶⁵R⁶⁶-、-CN-またはハロゲンであり、

Gは、Eまたは $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール基、 $C_1 \sim C_8$ -アルキルによって置換された $C_6 \sim C_{24}$ -アリール基、 $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリール基、または $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルによって置換された $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリール基であり、

40

R^{63} および R^{64} は、互いに独立して、H、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、または-O-によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルであり、

R^{65} および R^{66} は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基、または-O-によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基であるか、または

R^{65} および R^{66} は、一緒になって5員環または6員環を形成し、

R^{67} は、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ

50

によって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール基、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル基、または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル基であり、

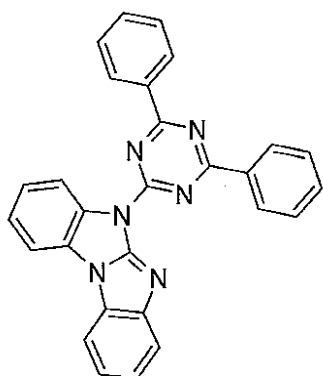
R^{68} は、H、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール基、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール基、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル基、または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル基であり、

R^{69} は、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル基、または - O - によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル基であり、

R^{70} および R^{71} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール基、または $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール基であり、かつ

R^{72} は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ - アリール基、または $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ - アリール基である] の化合物 (但し、以下の化合物：

【化 3】

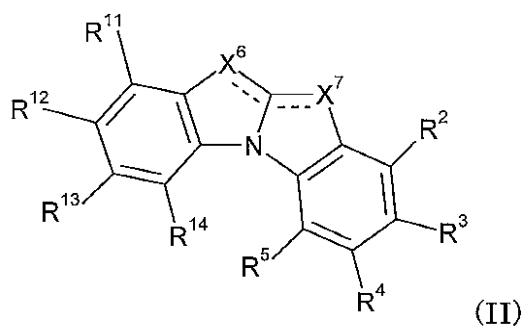


を除く)。

【請求項 2】

式

【化 4】



[式中、

X^6 は、 $-N=$ であり、かつ X^7 は、 $-NR^6-$ であるか、または

X^7 は、 $=N-$ であり、かつ X^6 は、 $-NR^6-$ であり、

R^6 は、式

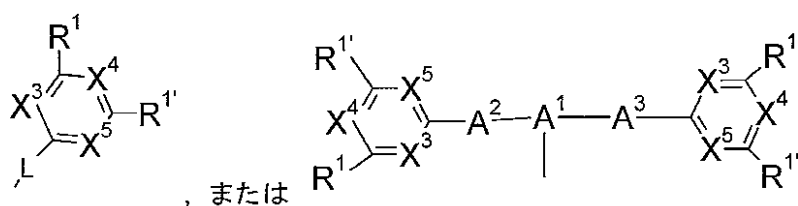
10

20

30

40

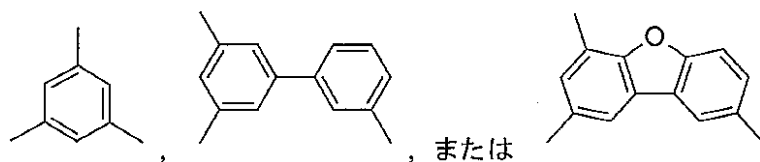
【化5】



の基であり、その際、

A¹は、式

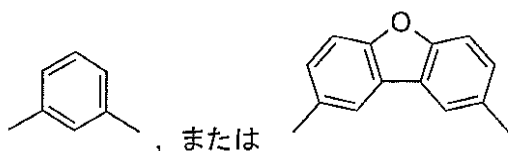
【化6】



の基であり、

A²およびA³は、式

【化7】



の基であり、

R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴は、互いに独立して、H、場合によりEによって置換されていてよいおよび/またはDによって中断されていてよいC₁~C₂₅-アルキル基、場合によりGによって置換されていてよいC₆~C₂₄-アリール基、または場合によりGによって置換されていてよいC₂~C₃₀-ヘテロアリール基であり、かつ

E、D、G、L、X³、X⁴、X⁵、R¹、R^{1'}、R²、R³、R⁴およびR⁵は、請求項1に定義した通りである]の化合物である、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

請求項2に記載の式IIの化合物であって、式中、R²、R³、R⁴、R⁵、R¹¹、R¹²、R¹³、およびR¹⁴がHである化合物。

【請求項4】

請求項1から3までのいずれか1項に記載の化合物であって、式中、R¹およびR^{1'}は、互いに独立して、式

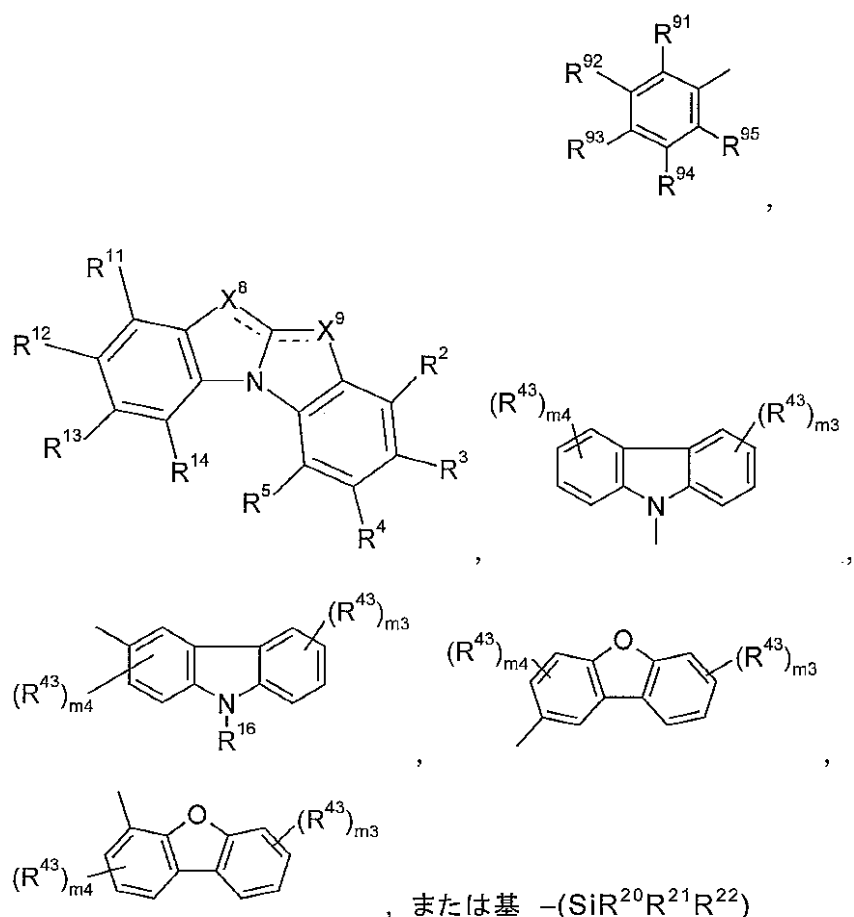
10

20

30

40

【化 8】



10

20

[式中、

X^8 は、 $-N=$ であり、かつ X^9 は、 $>N-L-$ であり、

30

X^9 は、 $=N-$ であり、かつ X^8 は、 $>N-L-$ であり、

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、および R^{14} は、互いに独立して、H、場合によりEによって置換されていてよいおよび/またはDによって中断されていてよい $C_1 \sim C_2$

5 -アルキル基、場合によりGによって置換されていてよい $C_6 \sim C_{24}$ -アリール基、または場合によりGによって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリール基であり、

R^{16} は、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基、または1つ以上の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基によって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基であり、

R^{20} 、 R^{21} 、および R^{22} は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基、または1つ以上の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基によって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基であり、

40

R^{43} は、それぞれの存在において同一または異なってよく、かつF、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、Eによって置換されているおよび/またはDによって中断されている $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、Gによって置換された $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、またはGによって置換された $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリールであり、

R^{91} 、 R^{92} 、 R^{93} 、 R^{94} 、および R^{95} は、互いに独立して、H、場合によりEによって置換されていてよいおよび/またはDによって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル基であり、

m_3 は、0または1~4の整数であり、 m_4 は、0または1~3の整数であり、かつ

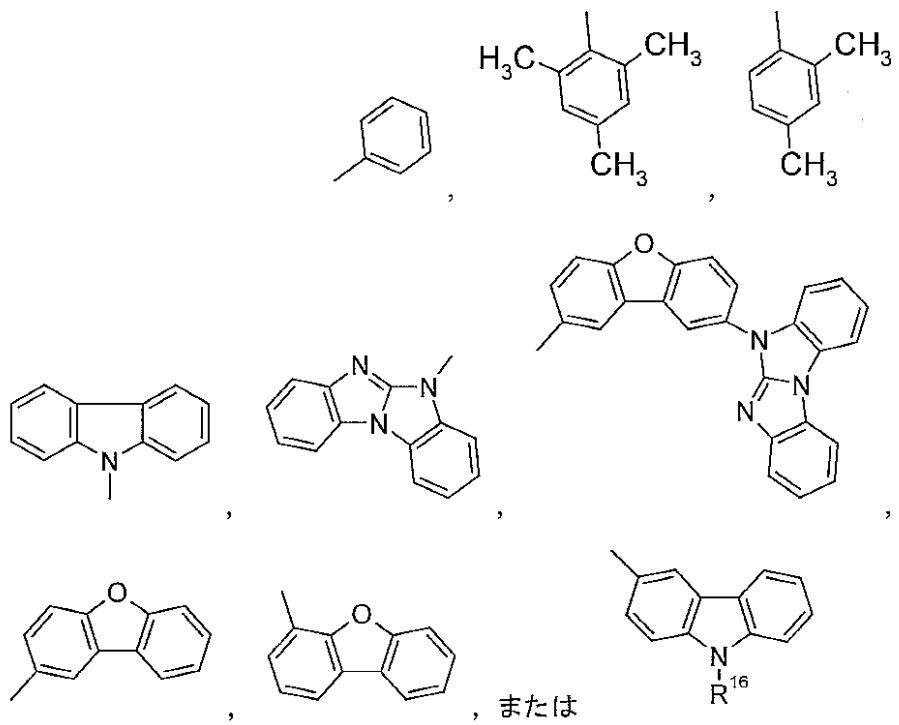
L、E、D、およびGは、請求項1に定義した通りである]の基である化合物。

【請求項5】

請求項4に記載の化合物であって、式中、 R^1 および $R^{1'}$ は、互いに独立して、式

50

【化9】

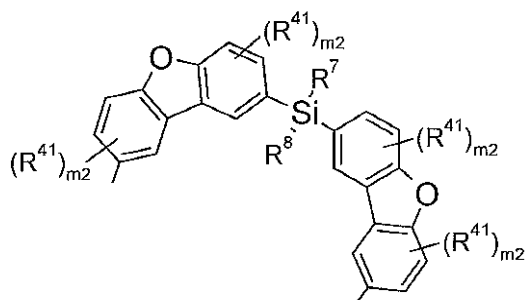


[式中、 R^{16} は、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基、または1つ以上の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基によって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基である] の基である化合物。

【請求項6】

請求項1から5までのいずれか1項に記載の化合物であって、式中、Lは、単結合、式 - $(A^4)_r - (A^5)_s - A^6$ - または

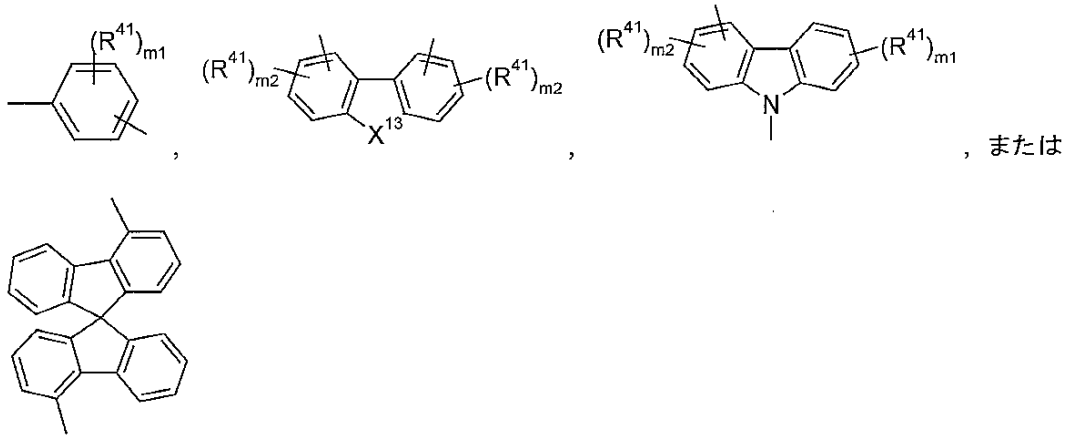
【化10】



の基であり、その式中、 A^4 、 A^5 、および A^6 は、互いに独立して、式

40

【化 1 1】



10

の基であり、その式中、

R^{41} は、それぞれの存在において同一または異なってよく、かつF、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、Eによって置換されたおよび/またはDによって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、Gによって置換された $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、またはGによって置換された $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリールであり、

m_1 は、0または1～4の整数であり、

20

m_2 は、0または1～3の整数であり、

r は、0または1であり、 s は、0または1であり、

X_{13} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-NR^{15}-$ であり、

R^{15} は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基、または $-O-$ によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基、1つ以上の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基もしくは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ基によって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール基、または1つ以上の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基によって置換された $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール基であり、

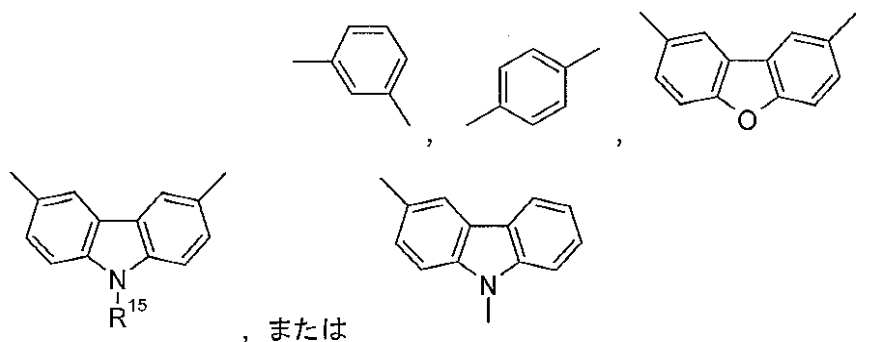
R^7 および R^8 は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基であり、かつ

E、DおよびGは、請求項1に定義した通りである化合物。

30

【請求項7】

請求項6に記載の化合物であって、式中、 A^4 、 A^5 、および A^6 は、互いに独立して、式【化12】



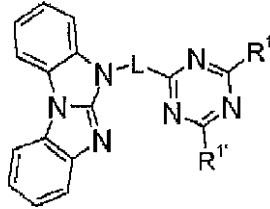
40

[式中、 R^{15} は、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基、または1つ以上の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基によって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基である]の基である化合物。

【請求項8】

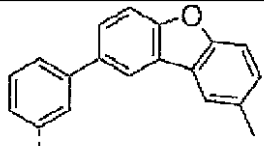


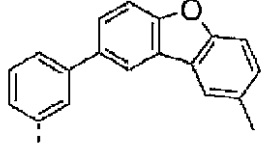
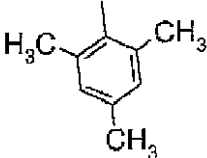
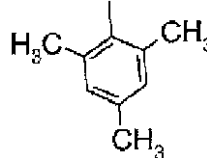
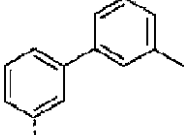


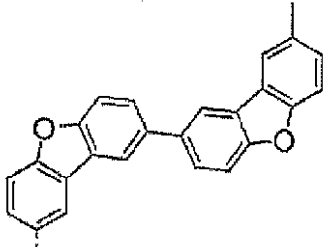


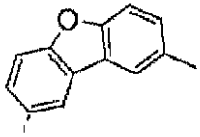
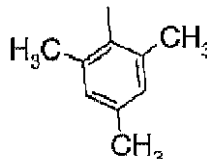
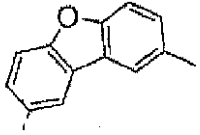

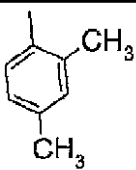
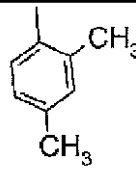

下記のものから選択される請求項1に記載の化合物：

【表 1】



化合物	L ⁽³⁾	R ¹	R ^{1'}
A-1			
A-2			

【表 2】

A-3			
A-4			
A-5			
A-6			
A-7		1)	
A-8		1)	
A-10	単結合		
A-11	単結合	2)	
A-12	単結合	2)	2)

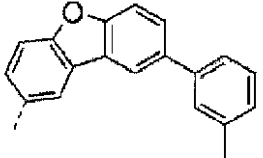


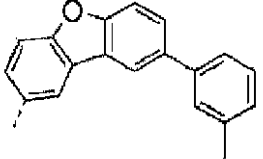
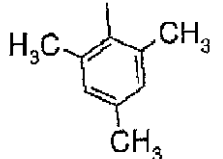
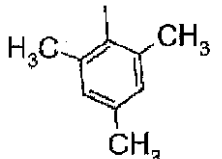
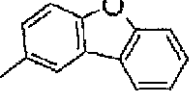
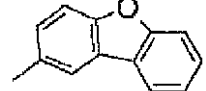
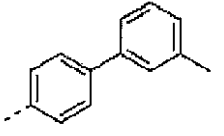


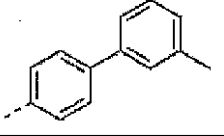


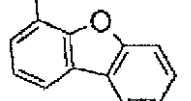
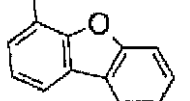
10

20

30

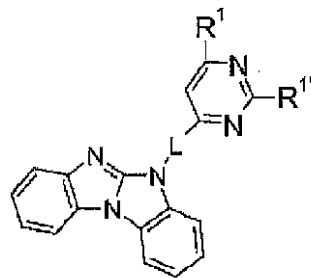
40

【表 3】

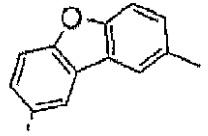


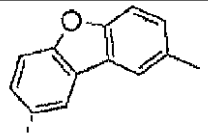
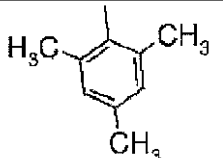
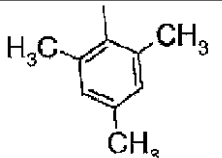
A-13			
A-14			
A-15	単結合		
A-16			
A-17			
A-18	単結合		

10

20

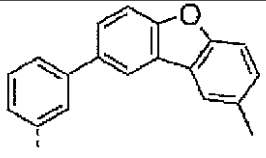


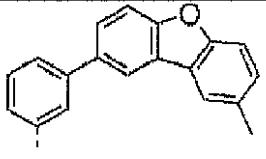
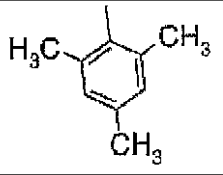
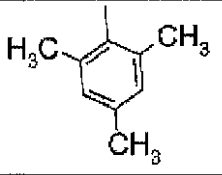
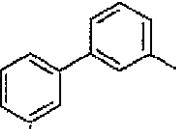


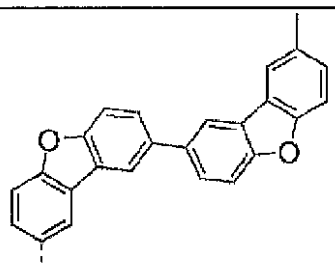


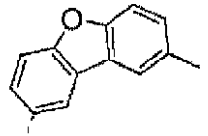
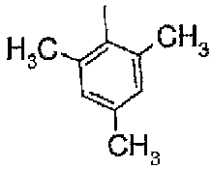
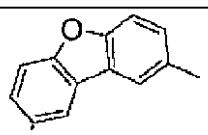



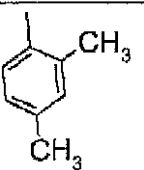
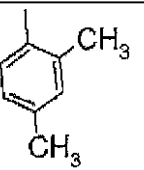



30

化合物	L ³⁾	R ¹	R ^{1'}
B-1			
B-2			

40

【表 4】

B-3			
B-4			
B-5			
B-6			
B-7		1)	
B-8		1)	
B-9	単結合		
B-10	単結合		
B-11	単結合	2)	
B-12	単結合	2)	2)

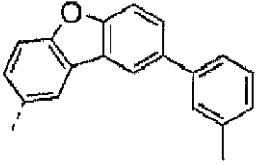


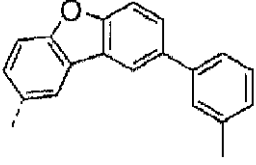
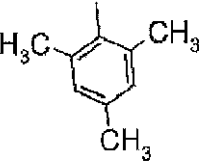
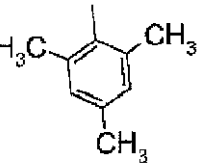
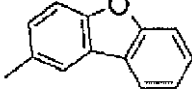
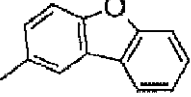
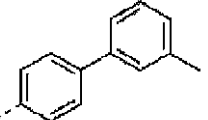


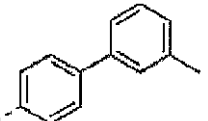


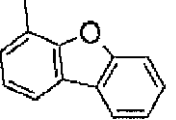
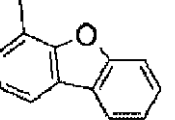
10

20

30

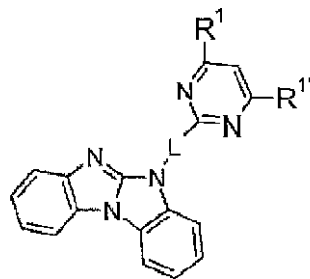
40

【表 5】

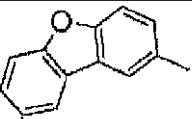


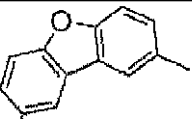
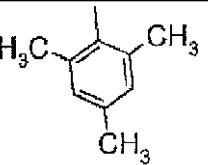
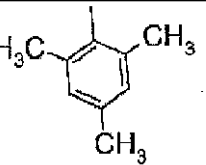
B-13			
B-14			
B-15	単結合		
B-16			
B-17			
B-18	単結合		

10

20

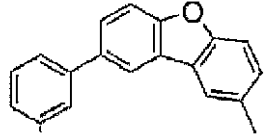


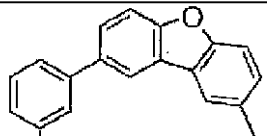
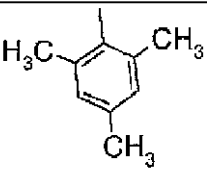
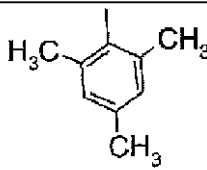
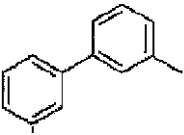


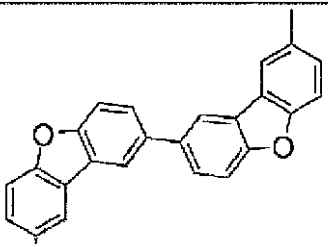


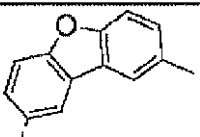
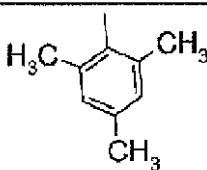
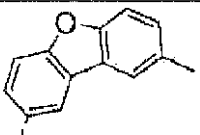



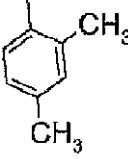
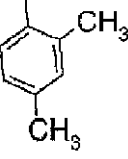



30

化合物	L ³⁾	R ¹⁾	R ¹⁾
C-1			
C-2			

40

【表 6】

C-3			
C-4			
C-5			
C-6			
C-7		1)	
C-8		1)	
C-9	単結合		
C-10	単結合		
C-11	単結合	2)	
C-12	単結合	2)	2)

10

20

30

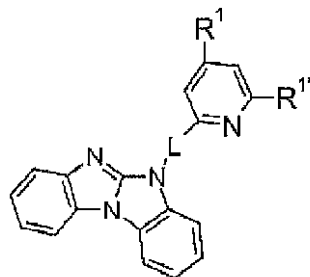
40

【表 7】

C-13			
C-14			
C-15	単結合		
C-16			
C-17			
C-18	単結合		

10

20

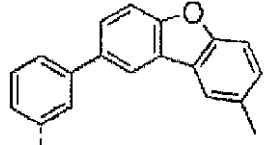


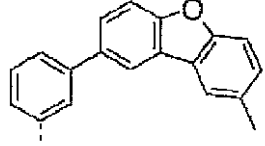
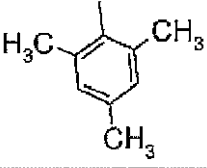
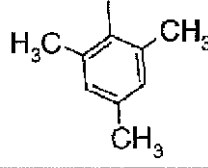
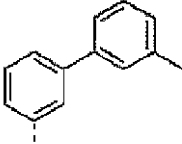


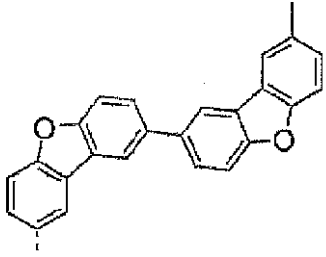


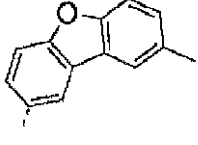
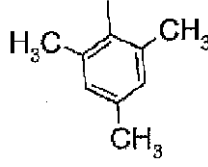
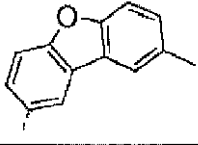



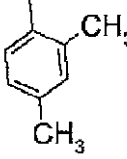
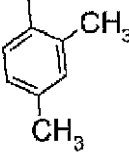



30

化合物	L ³⁾	R ¹⁾	R ^{1')}
D-1			
D-2			

40

【表 8】

D-3			
D-4			
D-5			
D-6			
D-7		1)	
D-8		1)	
D-9	単結合		
D-10	単結合		
D-11	単結合	2)	
D-12	単結合	2)	2)
D-13	単結合	H	2)

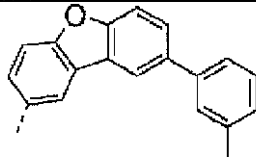


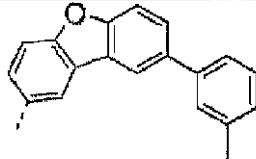
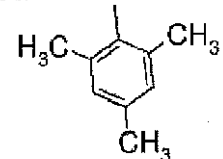
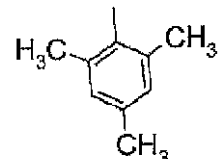
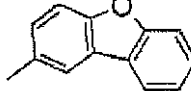
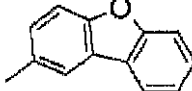
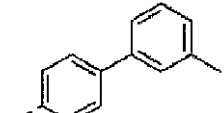


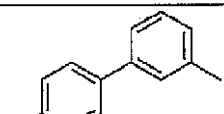


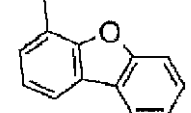
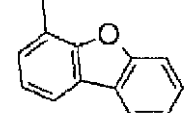
10

20

30

40

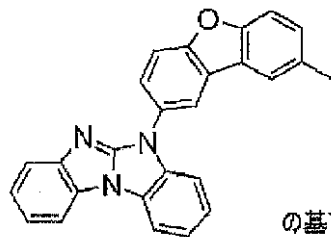
【表 9】

D-14			
D-15			
D-16	単結合		
D-17			
D-18			
D-19	単結合		

10

20

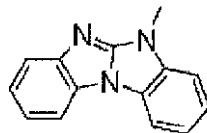
1) R¹ は、式



の基である

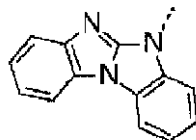
30

2) R¹ は、式



の基である

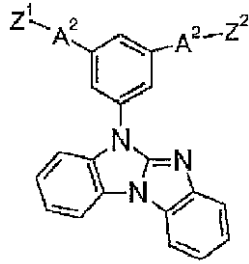
3) 点線は、式



の基への結合を示している

40

【表 10】



化合物	Z ¹	Z ²	A ²
E-1			
E-2			

10

20

【表 1 1】

E-3			
E-4			
E-5			
E-6			

10

20

30

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の化合物を含む電子デバイス。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の電子デバイスであって、電子発光デバイスである電子デバイス。

【請求項 11】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の化合物を含む、電子輸送層、正孔/励起子ブロッキング層、または発光層。

40

【請求項 12】

請求項 11 に記載の発光層であって、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の化合物をホスト材料として、燐光性発光体と組み合わせて含む発光層。

【請求項 13】

請求項 9 もしくは 10 に記載の有機電子デバイスまたは請求項 11 に記載の電子輸送層、正孔/励起子ブロッキング層もしくは発光層を含む、固定型の視覚的ディスプレイユニット、移動型の視覚的ディスプレイユニット、照明ユニット、キーボード、衣料品、家具、及び壁紙からなる群から選択される装置。

【請求項 14】

前記固定型の視覚的ディスプレイユニットが、コンピュータ、テレビの視覚的ディスプレ

50

イユニット、プリンタ、台所機器における視覚的ディスプレイユニットならびに宣伝パネル、照明、及び情報パネルからなり、前記移動型の視覚的ディスプレイユニットが、携帯電話、ラップトップ、デジタルカメラ、MP3プレイヤー、乗り物ならびにバスおよび電車での行き先表示における視覚的ディスプレイユニットからなる、請求項13に記載の装置。

【請求項15】

請求項1から8までのいずれか1項に記載の式Iの化合物の、電子写真感光体、光電子コンバータ、有機太陽電池（有機光起電装置）、スイッチング素子、有機発光電界効果トランジスタ（OLEFET）、イメージセンサ、色素レーザおよび電子発光デバイスのための使用。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、式(I)の化合物、該化合物の製造方法ならびに該化合物の電子デバイスにおける、特に電子発光デバイスにおける使用に関する。電子発光デバイスにおける燐光発光体のための電子輸送材料および/またはホスト材料として使用される場合に、式Iの化合物は、電子発光デバイスの改善された効率、安定性、生産性またはスペクトル特性を提供しうる。

【0002】

B. A. Priimenko他は、Chemistry of Heterocyclic Compounds 17 (1981) 937-40 (D1)において、1, 2 - ジフェニルイミダゾ[1, 2 - a]ベンズイミダゾールのホルミル化、アセチル化、ニトロ化および臭素化を調査している。V. S. Ponomar他によるChemistry of Heterocyclic Compounds 8 (1972) 229-231 (D2)は、1H - イミダゾ[1, 2 - a]ベンズイミダゾール誘導体の合成を開示している。M. V. Povstyanol他によるChemistry of Heterocyclic Compounds 8 (1972) 738-741 (D3)は、ナフト[1, 2 - d]イミダゾ[3, 2 - b]イミダゾール誘導体の合成を開示している。

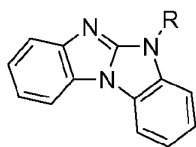
20

【0003】

Khan, Misbahul Ain; Ribeiro, Vera Lucia Teixeira, Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research 43 (2000) 168-170は、トリアルキルホスファイトに誘導される、1 - (o - ニトロフェニル)ベンズイミダゾールおよび1 - (o - アジドフェニル)ベンズイミダゾールの脱酸素化および熱分解によるベンズイミダゾ[1, 2 - a]ベンズイミダゾール類

30

【化1】



(R = H, Me, Et)

の合成を記載している。

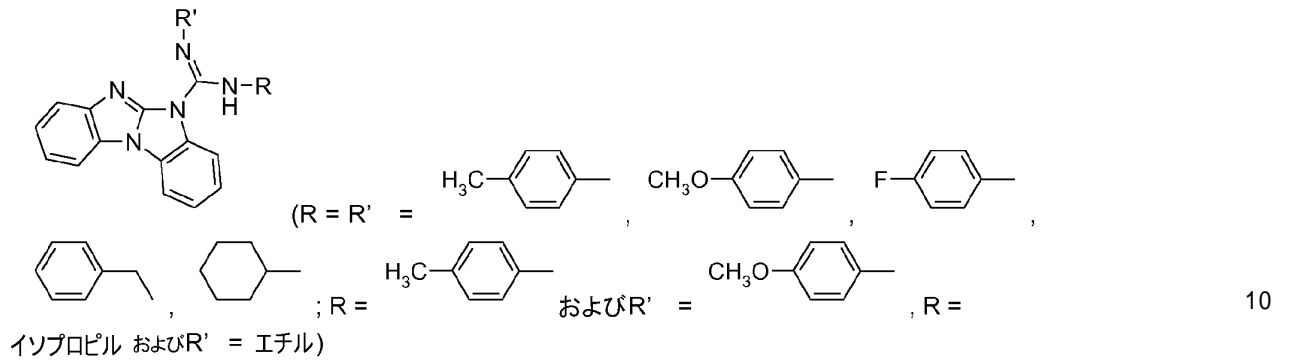
40

【0004】

Pedro Molina他は、Tetrahedron (1994) 10029-10036において、ビス(2 - アミノフェニル)アミンから誘導されるビス(イミノホスホラン)と2当量のイソシアネートとのアザ・ウィティッヒ型反応により直接的にベンズイミダゾ[1, 2 - a]ベンズイミダゾール誘導体を得られることを報告している。

【0005】

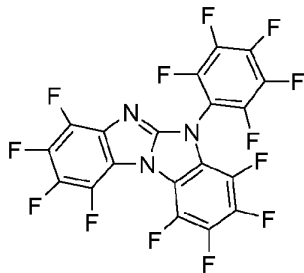
【化2】



【0006】

Kolesnikova, I. V.; Zhurnal Organicheskoi Khimii 25 (1989) 1689-95は、5H-ベンズイミダゾ [1, 2 - a] ベンズイミダゾール 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10 - オクタフルオロ - 5 - (2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル)

【化3】

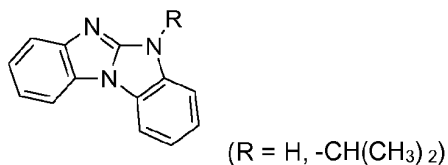


の合成を記載している。

【0007】

Achour, Reddouane; Zniber, Rachid, Bulletin des Societes Chimiques Beiges 96 (1987) 787-92は、ベンズイミダゾリノン誘導体から製造されたベンズイミダゾベンズイミダゾール類

【化4】

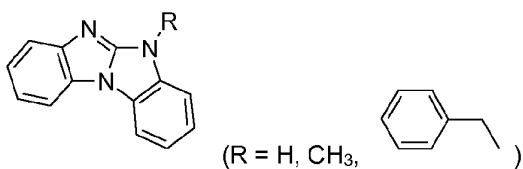


の合成を記載している。

【0008】

Hubert, Andre J.; Reimlinger, Hans, Chemische Berichte 103 (1970) 2828-35は、ベンズイミダゾベンズイミダゾール類

【化5】

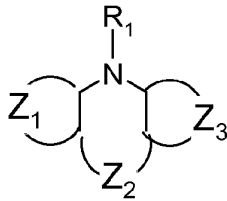


の合成を記載している。

【 0 0 0 9 】

JP2001160488は、対向するアノードとカソードの間に単層または多層の有機化合物被膜を有する発光層であって、前記有機化合物被膜の少なくとも1層が、式

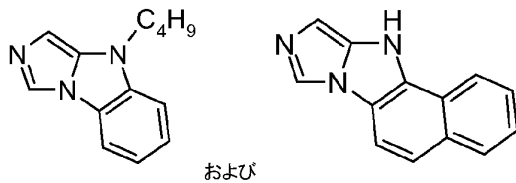
【化6】



10

によって示される少なくとも1種類の化合物を含有する発光層を記載している。以下の化合物：

【化7】



および

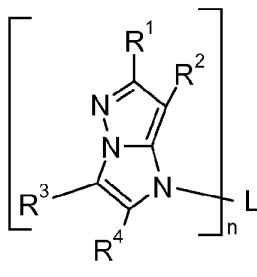
20

が明示的に開示されている。

【 0 0 1 0 】

US20100244006は、カソードと、アノードと、前記カソードおよびアノードの間に少なくとも1層の有機層とを含む有機電子発光デバイスに関する。前記少なくとも1層の有機層は、少なくとも1種の発光材料を含む発光層を含む。以下の式

【化8】



(I)

30

によって表される化合物は、少なくとも1層の有機層に含まれ、その際、nは、2以上の整数を表し、Lは、n価の結合基を表し、かつR¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を表す。

【 0 0 1 1 】

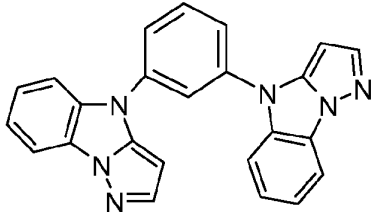
US20100244006に記載される化合物は、好ましくは発光層中でホストとして使用される。

40

【 0 0 1 2 】

化合物

【化 9】

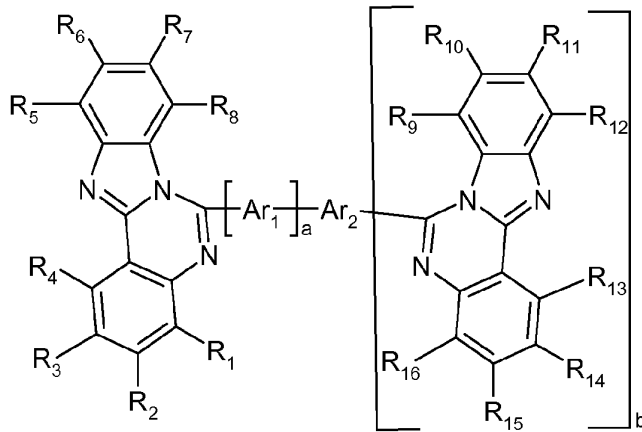


は、US20100244006に開示される化合物の一例を表す。

【 0 0 1 3】

KR1020110008784 (W02011010842) は、式

【化 1 0】



の新規の有機発光性化合物および前記化合物を含む有機電子発光デバイスに関する。

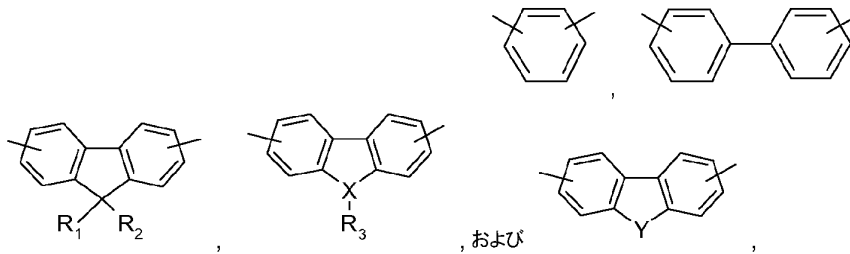
【 0 0 1 4】

US2005079387は、式 $Ar_1 - Ar_2 - Ar_4$ のイミダゾール環含有化合物（青色発光性ホスト化合物）および前記化合物を使用する有機電子発光（EL）ディスプレイデバイスに関する。

【 0 0 1 5】

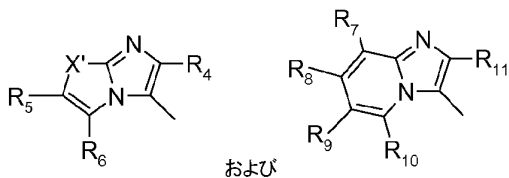
Ar_2 は、

【化 1 1】



からなる群から選択され、 Ar_2 および Ar_3 のそれぞれは、独立して、

【化 1 2】



から選択され、その際、 X' は、OまたはSである。

10

20

30

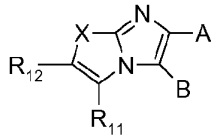
40

50

【 0 0 1 6 】

US2005074632は、式

【 化 1 3 】



のイミダゾール環含有化合物および前記化合物を使用する有機電子発光（EL）ディスプレイデバイスに関する。

10

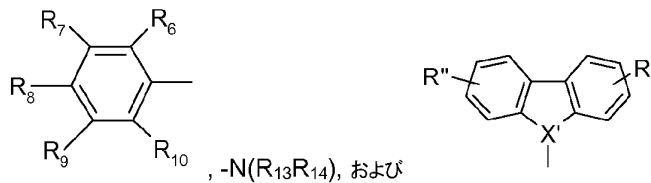
【 0 0 1 7 】

特に、前記イミダゾール環含有化合物は、単独またはドープメントと組み合わせて、電子発光層などの有機被膜用の材料として使用することができる。

【 0 0 1 8 】

Aは、

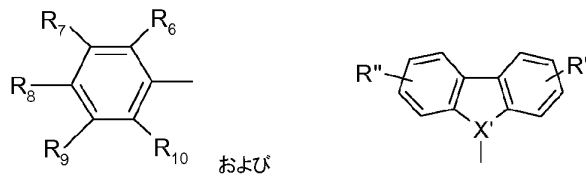
【 化 1 4 】



20

からなる群から選択され、Bは、

【 化 1 5 】



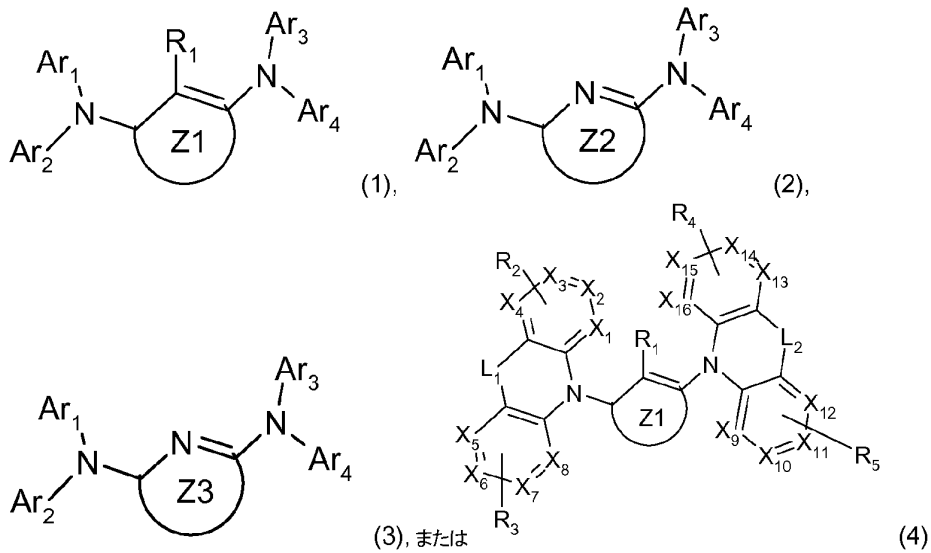
30

からなる群から選択される。Xは、-O-、-S-、-Se-および-NH-からなる群から選択される。

【 0 0 1 9 】

JP2007180147は、アノードとカソードによるサンドウィッチ構造の有機電子発光エレメントであって、一般式1、2、3もしくは4：

【化16】



10

によって表される化合物を含む少なくとも1層の発光層を含む有機電子発光エレメントに関する。

【0020】

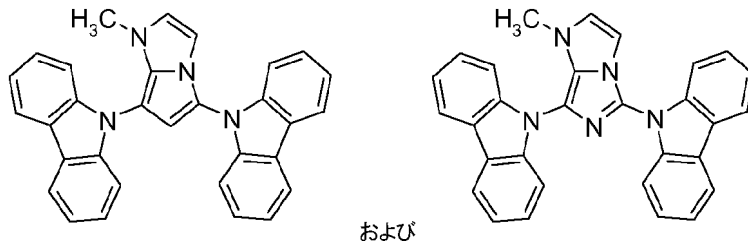
20

Ar₁~Ar₄は、芳香族基もしくは芳香族複素環式基であり、R₁~R₅は、Hもしくは置換基であり、Z₁は、5員もしくは6員の複素環を形成するために必要な残基であり、L₁、L₂は、結合または結合基であり、かつX₁~X₁₆は、炭素もしくは窒素である。Ar₁とAr₂およびAr₃とAr₄の1つの部分に1つの新たな環が形成されてよい。

【0021】

以下の化合物が明示的に開示されている：

【化17】



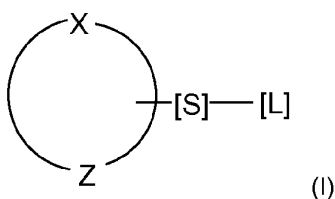
30

【0022】

JP2004158327は、互いに対向するアノードとカソードとの間に設けられた少なくとも1層の有機化合物含有層からなる有機電子発光エレメントに関する。前記の有機化合物含有層は、式

【化18】

40

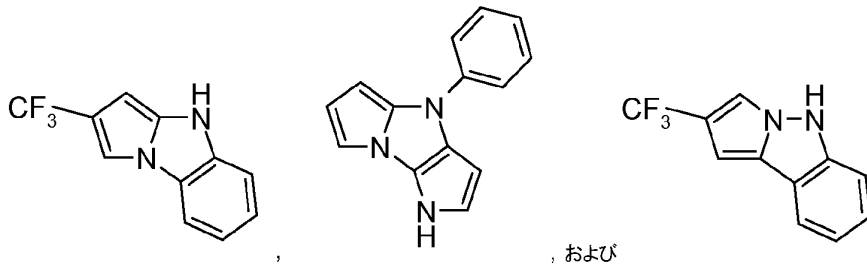


の環式化合物の開環重合の実施により得られる少なくとも1種のポリマーと、三重項励起子から発光する少なくとも1種の発光性材料とを含有する。

【0023】

50

以下の化合物が明示的に開示されている：
【化19】

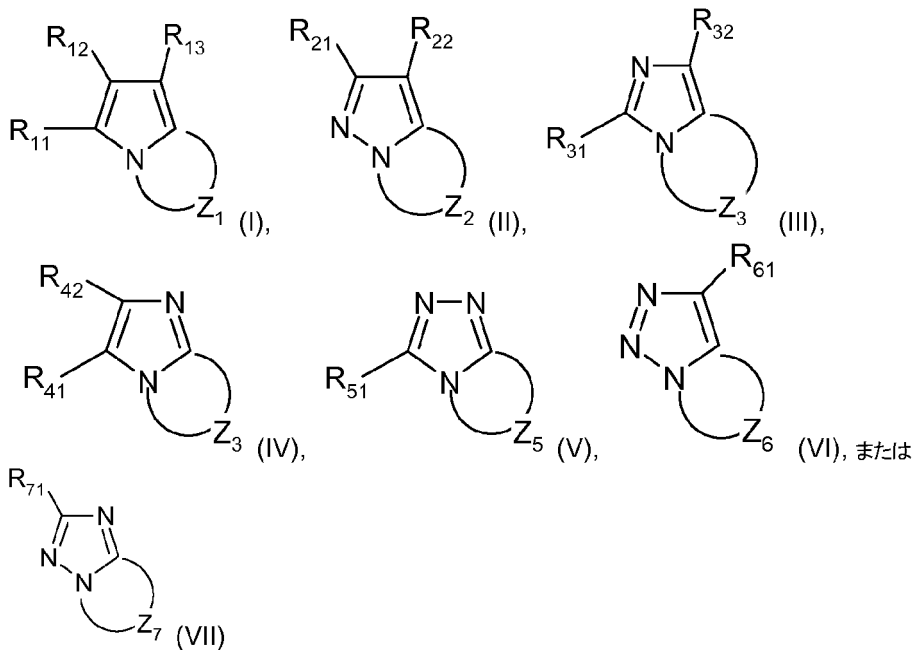


10

【0024】

US6551723は、対になった電極の間に発光層または発光層を含む複数の有機化合物薄層を含む有機電子発光エレメントであって、前記有機電子発光エレメント中の少なくとも1層が、式(I)~(VII)：

【化20】



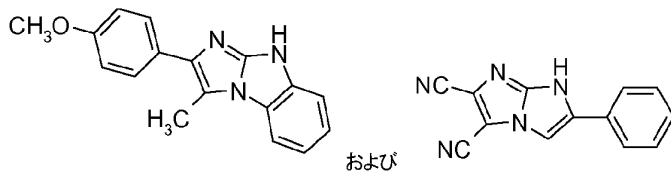
20

30

によって表される少なくとも1種の複素環式化合物を含む有機電子発光エレメントに関する。R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₂₁、R₂₂、R₃₁、R₃₂、R₄₁、R₄₂、R₅₁、R₆₁およびR₇₁は、それぞれ独立して、水素原子または置換基であり、Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、Z₅、Z₆およびZ₇は、5員環もしくは6員環の形成に必要な原子の基である。式(I)~(VII)によって表される化合物は、特に発光層および/または電子注入/輸送層に添加される。以下の化合物が明示的に開示されている：

40

【化21】

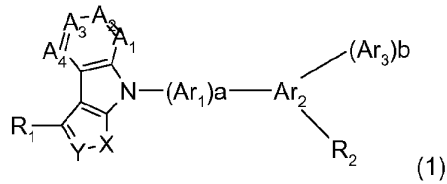


【0025】

W02011099718は、式(1)：

50

【化 2 2】



[式中、

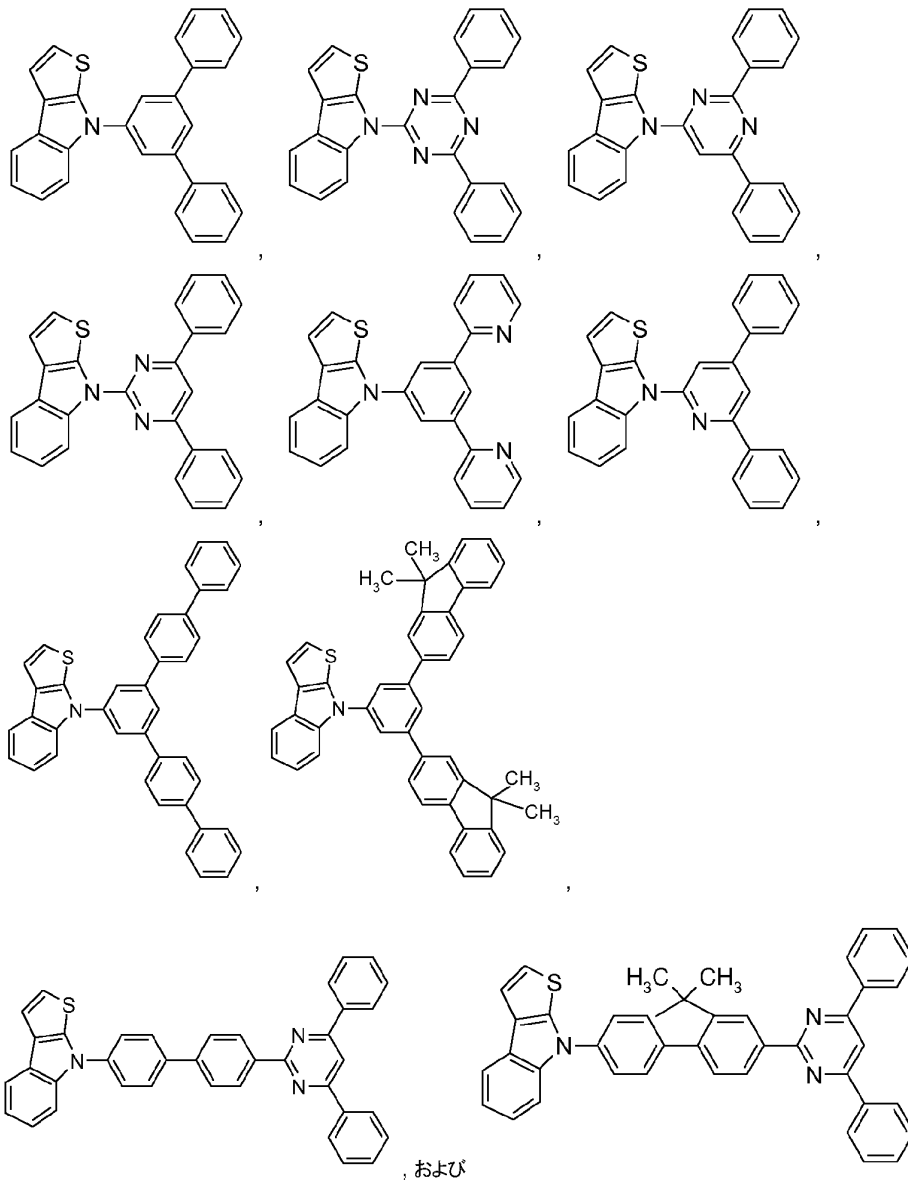
$A_1 \sim A_4$ は、独立して、 CR_3 またはNを表し、

Xは、 $-N(R_{10})-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ または $-Si(R_{11})(R_{12})-$ を表し、

Yは、 CR_4 またはNを表し、

Ar_1 および Ar_2 は、独立して、置換基を有するかもしくは置換基を有さない $C_6 \sim C_{30}$ -アリーレンまたは置換基を有するかもしくは置換基を有さない $C_3 \sim C_{30}$ -ヘテロアリーレンを表し、かつ Ar_3 は、置換基を有するかもしくは置換基を有さない $C_6 \sim C_{30}$ -アリールまたは置換基を有するかもしくは置換基を有さない $C_3 \sim C_{30}$ -ヘテロアリールを表す]の新規の有機電子発光性化合物および前記化合物を使用する有機電子発光デバイスに関する。前記の式の化合物は、電子発光層においてホストとして機能する。とりわけ、以下の化合物が明示的に挙げられている：

【化23】



10

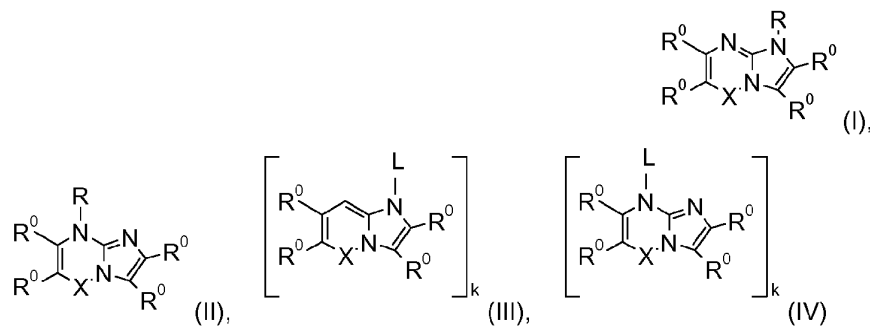
20

30

【0026】

W02011160757は、アノードと、カソードと、式

【化24】

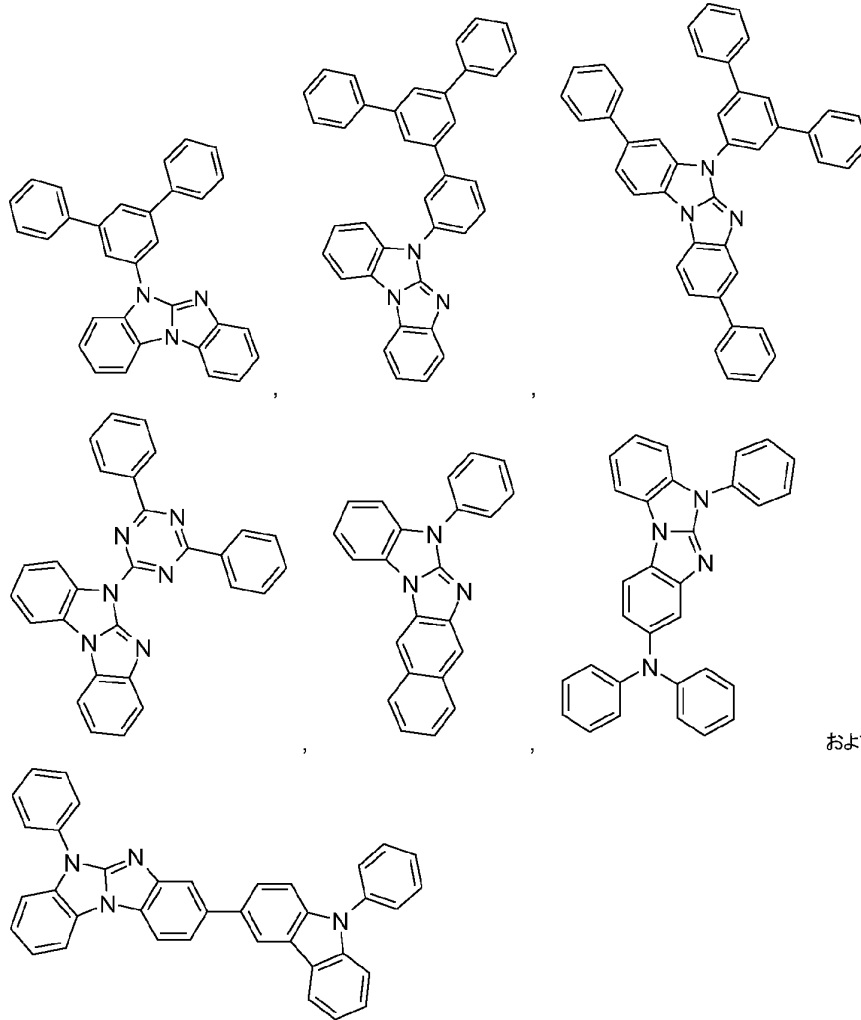


40

[式中、Xは、単結合であってよく、かつLは、二価の基であってよい]の化合物を含有する少なくとも1層の有機層とを含む電子デバイスに関する。以下の4H-イミダゾ[1,2-a]イミダゾール化合物が明示的に開示されている：

50

【化 2 5】



10

20

および

【0027】

30

これらの開発にもかかわらず、電子発光デバイスの改善された効率、安定性、生産性および/またはスペクトル特性をもたらすために、新規の電子輸送材料を含む有機発光デバイスが必要とされている。

【0028】

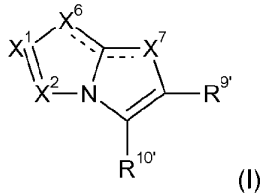
従って、本発明の課題は、上述の先行技術に対して、OLEDおよび有機エレクトロニクスにおける更なる用途で使用するのに適した更なる材料を提供することである。より具体的には、OLEDで使用するための電子輸送材料、正孔/励起子ブロッカー材料およびマトリクス材料を提供することができることが望ましい。前記材料は、特に、少なくとも1種の燐光性発光体、殊に少なくとも1種の緑色発光体または少なくとも1種の青色発光体を含むOLEDに適していることが望ましい。更に、前記材料は、良好な効率と、良好な駆動寿命と、熱的ストレスに対する高い安定性と、前記OLEDの低い使用される駆動電圧を保証するOLEDの提供に好適であることが望ましい。

40

【0029】

前記課題は、式

【化 2 6】



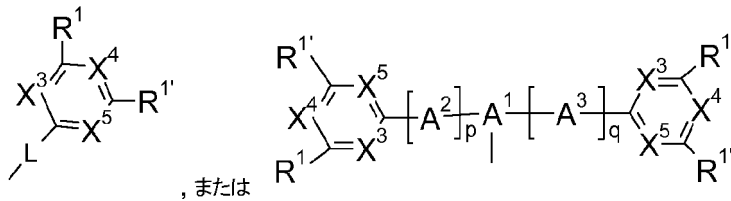
[式中、

X^6 は、 $-N=$ であり、かつ X^7 は、 $-NR^6-$ であるか、または

X^7 は、 $=N-$ であり、かつ X^6 は、 $-NR^6-$ であり、

R^6 は、式

【化 2 7】



の基であり、

A^1 は、3つの結合部位を有する「分岐単位」であり、

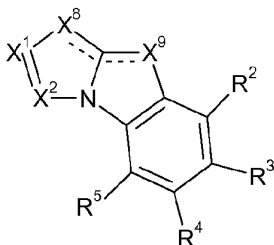
A^2 および A^3 は、互いに独立して、場合により G によって置換されていてよい $C_6 \sim C_{24}$ -アリーレン基または場合により G によって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリーレン基であり、その際、前記 A^1 、 A^2 および A^3 は、1つ以上の基 - (SiR^7R^8) - によって中断されていてよく、

R^7 および R^8 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル基または $C_6 \sim C_{24}$ -アリアル基であり、それらの基は、場合により G によって置換されていてよく、

R^1 および $R^{1'}$ は、互いに独立して、 H 、場合により E によって置換されていてよくおよび/または D によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル基、場合により G によって置換されていてよい $C_6 \sim C_{24}$ -アリアル基または場合により G によって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリアル基であり、

式

【化 2 8】



の基を含み、

R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに独立して、 H 、場合により E によって置換されていてよくおよび/または D によって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル基、場合により G によって置換されていてよい $C_6 \sim C_{24}$ -アリアル基または場合により G によって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリアル基であり、

X^8 は、 $-N=$ であり、かつ X^9 は、 $>N-L-$ であるか、または

X^9 は、 $=N-$ であり、かつ X^8 は、 $>N-L-$ であり、

L は、単結合または結合基であり、

10

20

30

40

50

X^1 は、Nまたは CR^9 であり、

X^2 は、Nまたは CR^{10} であり、

X^3 は、Nまたは CR^{48} であり、

X^4 は、Nまたは CR^{49} であり、

X^5 は、Nまたは CR^{50} であり、

但し、 X^3 、 X^4 および X^5 の少なくとも1つはNであり、

R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^9 、 R^{10} 、 $R^{9'}$ および $R^{10'}$ は、互いに独立して、H、場合によりEによって置換されていてよいおよび/またはDによって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル基、場合によりGによって置換されていてよい $C_6 \sim C_{24}$ -アリーール基または場合によりGによって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリーール基であるか、または R^9 および R^{10} および/または $R^{9'}$ および $R^{10'}$ は、一緒になって、場合により置換されていてよい環を形成し、

10

pは、0または整数の1もしくは2であり、qは、0または整数の1もしくは2であり、Dは、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ 、 $-SiR^{70}R^{71}-$ 、 $-POR^{72}-$ 、 $-CR^{63}=CR^{64}$ -または $-C=C-$ であり、Eは、 $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{66}$ 、 $-CN$ またはハロゲンであり、

Gは、Eまたは $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリーール基、 $C_1 \sim C_8$ -アルキルによって置換された $C_6 \sim C_{24}$ -アリーール基、 $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリーール基または $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルによって置換された $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリーール基であり、

20

R^{63} および R^{64} は、互いに独立して、H、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルまたは $-O-$ によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルであり、

R^{65} および R^{66} は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール基、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基または $-O-$ によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基であるか、または R^{65} および R^{66} は、一緒になって5員環または6員環を形成し、

R^{67} は、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール基、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール基、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基または $-O-$ によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基であり、

30

R^{68} は、H、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール基、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール基、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基または $-O-$ によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基であり、

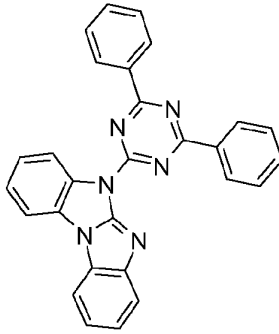
R^{69} は、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基または $-O-$ によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基であり、

R^{70} および R^{71} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール基または $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール基であり、かつ

R^{72} は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール基または $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルによって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリーール基である]の化合物(但し、以下の化合物:

40

【化 2 9】



10

を除く)によって解決された。

【 0 0 3 0】

本発明の化合物は、電子写真感光体、光電子コンバータ、有機太陽電池(有機光起電装置)、スイッチング素子、例えば有機トランジスタ、例えば有機FETおよび有機TFET、有機発光電界効果トランジスタ(OLEFET)、イメージセンサ、色素レーザおよび電子発光デバイス(=有機発光ダイオード(OLED))のために使用できる。

【 0 0 3 1】

従って、本発明の更なる対象は、本発明による化合物を含む電子デバイスに向けられる。

20

【 0 0 3 2】

前記電子デバイスは、好ましくは電子発光デバイスである。式Iの化合物は、原則的に、電子発光デバイスの任意の層で使用できるが、ホスト材料、電子輸送材料および/または正孔ブロッキング材料として使用することが好ましい。特に、式Iの化合物は、良好な効率および耐久性を有する緑色または青色発光性燐光発光体のためのホスト材料および/または電子輸送材料として使用される。

【 0 0 3 3】

従って、本発明の更なる対象は、本発明による式Iの化合物を含む電子輸送層に向けられる。

【 0 0 3 4】

本発明の更なる対象は、本発明による式Iの化合物を含む発光層に向けられる。前記の実施形態においては、式Iの化合物は、好ましくは、燐光性発光体と組み合わせてホスト材料として使用される。

30

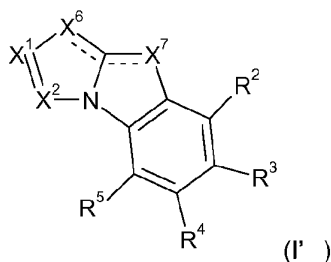
【 0 0 3 5】

本発明の更なる対象は、本発明による式Iの化合物を含む正孔ブロッキング層に向けられる。

【 0 0 3 6】

式Iの化合物は、好ましくは式

【化 3 0】



40

[式中、 X^1 、 X^2 、 X^6 および X^7 は、前記定義の通りであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに独立して、H、場合によりEによって置換されていてよいおよび/またはDによって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル基、場合によりGによって置換されていて

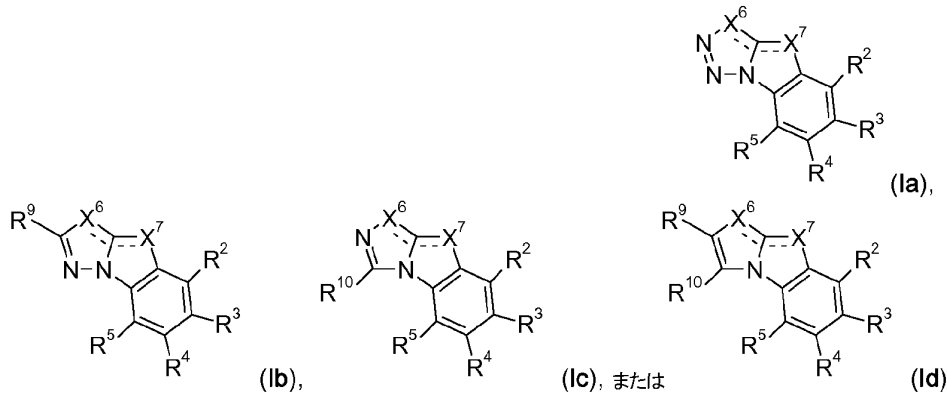
50

よいか $C_6 \sim C_{24}$ -アリール基または場合により G によって置換されていよいか $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリール基であり、その際、 E 、 D および G は、前記定義の通りである] の化合物である。

【 0 0 3 7 】

式 I' の化合物は、式

【 化 3 1 】

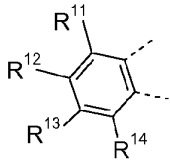


10

の化合物であつてよく、 X^6 は、 $-N=$ であり、かつ X^7 は、 $-NR^6-$ であるか、または X^7 は、 $=N-$ であり、かつ X^6 は、 $-NR^6-$ である。特に好ましくは、式 I d で示され、その式中、 R^9 および R^{10} は、一緒になって、環

20

【 化 3 2 】



を形成し、その際、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、以下の定義の通りである化合物である。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、好ましくは H である。

30

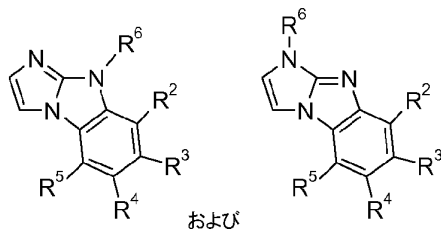
【 0 0 3 8 】

R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、好ましくは H である。

【 0 0 3 9 】

軸対称ではない式 I の化合物、例えば式 I d で示され、その式中、 R^9 および R^{10} が H である化合物などは、2つの異性体形：

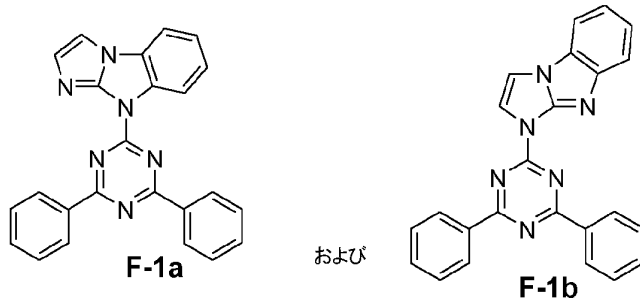
【 化 3 3 】



40

で存在しうる。以下の化合物：

【化34】



10

の混合物の合成を説明する例5が参照される。

【0040】

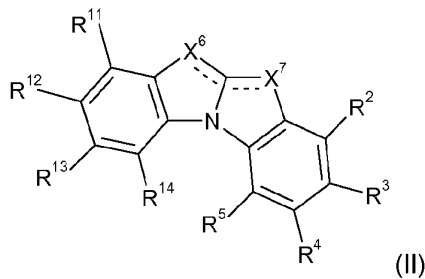
R^9 および R^{10} は、好ましくは、H、場合により1つ以上の $C_1 \sim C_8$ -アルキル基によって置換されていてよい $C_6 \sim C_{14}$ -アリール、例えばフェニル、ナフチルもしくはピフェニルまたは場合により1つ以上の $C_1 \sim C_8$ -アルキル基によって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリール、例えばジベンゾフラニルである。

【0041】

好ましい一実施形態においては、本発明は、式

【化35】

20



[式中、 X^6 および X^7 は、前記定義の通りである] の化合物に向けられる。

30

【0042】

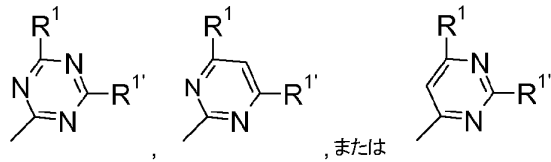
R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、互いに独立して、H、場合によりEによって置換されていてよいおよび/またはDによって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル基、場合によりGによって置換されていてよい $C_6 \sim C_{24}$ -アリール基または場合によりGによって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリール基であり、かつE、D、G、L、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、前記定義の通りである。好ましくは、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、Hである。

【0043】

好ましくは、 X^6 は、 $-N=$ であり、かつ X^7 は、 $-NR^6-$ であるか、または X^7 は、 $=N-$ であり、かつ X^6 は、 $-NR^6-$ であり、その際、 R^6 は、式

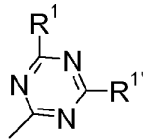
40

【化41】



の基、最も好ましくは、式

【化42】



10

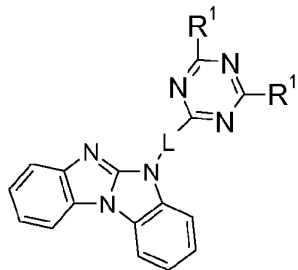
の基である。R¹は、好ましくは水素原子とは異なる。X⁴がNである場合に、R^{1'}は、好ましくは水素原子とは異なる。Lは、好ましくは、単結合または式 - (A⁴)_r - (A⁵)_s - A⁶ - の基である。

【0045】

前記実施形態においては、式

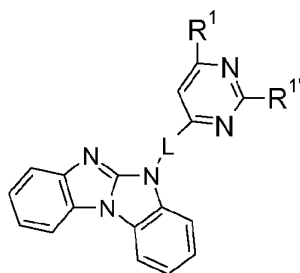
【化43】

20

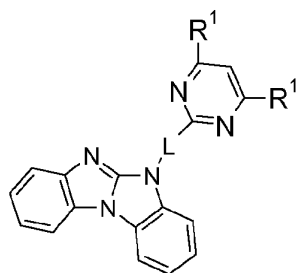


(IIa),

30

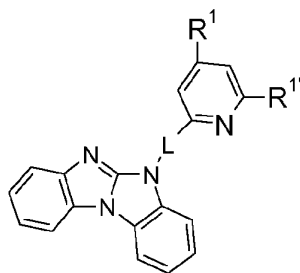


(IIb),



(IIc), および

40



(II d)

[式中、R¹、R^{1'}およびLは、前記定義の通りである] の化合物がより好ましい。

【0046】

式II a、II bおよびII cの化合物が、更により好ましい。

【0047】

R¹およびR^{1'}は、H、場合によりEによって置換されていてよいおよび/またはDに

50

よって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル基であってよい。場合により G によって置換されていてよい $C_6 \sim C_{24}$ - アリール基または場合により G によって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ - ヘテロアリール基が好ましい。

【0048】

場合により G によって置換されていてよい $C_6 \sim C_{24}$ - アリール基である R^1 または $R^{1'}$ は、一般に、非置換または、例えば1つ以上の $C_1 \sim C_8$ - アルキル基によって置換されていてよいフェニル、ナフチル、特に1-ナフチルまたは2-ナフチル、ビフェニリル、テルフェニリル、ピレニル、2-、4-もしくは9-フルオレニル、フェナントリルまたはアントリルである。

【0049】

場合により G によって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ - ヘテロアリール基である R^1 または $R^{1'}$ は、5~7個の環原子を有する環または縮合環系を表し、その際、窒素、酸素または硫黄が、可能なヘテロ原子であり、かつ一般に、5~30個の原子を有し、少なくとも6つの共役電子を有する複素環式基、例えば、チエニル、ベンゾチオフェニル、ジベンゾチオフェニル、チアントレニル、フリル、フルフリル、2H-ピラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、フェノキシチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ビピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、カルボリニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾオキサゾリル、フェナントリジニル、アクリジニル、ピリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソキサゾリル、フラザニル、4-イミダゾ[1,2-a]ベンズイミダゾイル、5-ベンズイミダゾ[1,2-a]ベンズイミダゾイル、カルバゾリルまたはフェノキサジニルであり、それらは、非置換または置換されていてよい。

【0050】

好ましい $C_2 \sim C_{30}$ - ヘテロアリール基は、ピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、4-イミダゾ[1,2-a]ベンズイミダゾイル、5-ベンズイミダゾ[1,2-a]ベンズイミダゾイル、カルバゾリル（例えば3-(9-フェニル-カルバゾリル)または9-カルバゾリル)またはジベンゾフラニル（例えばジベンゾフラン-2-イルまたはジベンゾフラン-4-イル）であり、それらは、非置換または、特に $C_6 \sim C_{10}$ - アリールまたは $C_1 \sim C_8$ - アルキルによって置換された $C_6 \sim C_{10}$ - アリールまたは $C_2 \sim C_5$ - ヘテロアリールによって置換されていてよい。

【0051】

$C_6 \sim C_{24}$ - アリールおよび $C_2 \sim C_{30}$ - ヘテロアリール基は、 G によって置換されていてよく、かつ好ましくは1つ以上の $C_1 \sim C_8$ - アルキル基によって置換されていてよい。

【0052】

L は、結合基または単結合である。本発明の好ましい一実施形態においては、 L は、単結合である。もう一つの好ましい実施形態においては、 L は、式 - $(A^4)_r - (A^5)_s - A^6$ - の基であり、その式中、 r は、0または1であり、 s は、0または1である。 L は、好ましくは、単結合または式 - $(A^4)_r - (A^5)_s - A^6$ - の基であり、その式中、 r は、0または1であり、 s は、0または1である。

【0053】

A^4 、 A^5 および A^6 は、互いに独立して、場合により G によって置換されていてよい $C_6 \sim C_{24}$ - アリーレン基または場合により G によって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ - ヘテロアリーレン基である。

【0054】

場合により G によって置換されていてよい $C_6 \sim C_{24}$ - アリーレン基である A^4 、 A^5 および A^6 は、一般に、非置換または置換されていてよい、フェニレン、ナフチレン、特に1-ナフチレンもしくは2-ナフチレン、ピレニレン、2-もしくは9-フルオレニレン

10

20

30

40

50

、フェナントリレンまたはアントリレンである。

【0055】

場合によりGによって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリーレン基である A^4 、 A^5 および A^6 は、5～7個の環原子を有する環または縮合環系を表し、その際、窒素、酸素または硫黄が、可能なヘテロ原子であり、かつ一般に、5～30個の原子を有し、少なくとも6つの共役電子を有する複素環式基、例えばチエニレン、ベンゾチオフェニレン、ジベンゾチオフェニレン、チアントレニレン、フリレン、フルフリレン、2H-ピラニレン、ベンゾフラニレン、イソベンゾフラニレン、ジベンゾフラニレン、フェノキシチエニレン、ピロリレン、イミダゾリレン、ピラゾリレン、ピリジレン、ピピリジレン、トリアジニレン、ピリミジニレン、ピラジニレン、ピリダジニレン、インドリジニレン、イソインドリレン、インドリレン、インダゾリレン、プリニレン、キノリジニレン、キノリレン、イソキノリレン、フタラジニレン、ナフチリジニレン、キノキサリニレン、キナゾリニレン、シンノリニレン、プテリジニレン、カルバゾリレン、カルボリニレン、ベンゾトリアゾリレン、ベンゾオキサゾリレン、フェナントリジニレン、アクリジニレン、ピリミジニレン、フェナントロリニレン、フェナジニレン、イソチアゾリレン、フェノチアジニレン、イソキサゾリレン、フラザニレン、カルバゾリレンまたはフェノキサジニレンであり、それらは、非置換または置換されていてよい。

10

【0056】

好ましい $C_6 \sim C_{24}$ -アリーレン基は、1,3-フェニレン、3,3'-ビフェニレン、3,3'-m-テルフェニレン、2-もしくは9-フルオレニレン、フェナントリレンであり、それらは、非置換または置換されていてよい。

20

【0057】

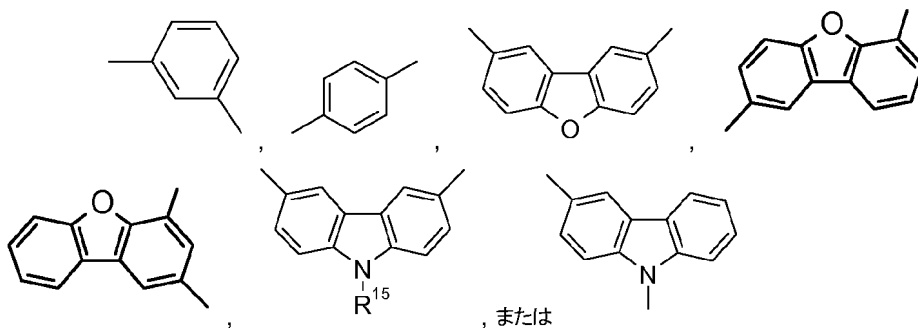
好ましい $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリーレン基は、ピリジレン、トリアジニレン、ピリミジニレン、カルバゾリレン、ジベンゾフラニレンであり、それらは、非置換または置換されていてよく、特に $C_6 \sim C_{10}$ -アリール、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルによって置換された $C_6 \sim C_{10}$ -アリールまたは $C_2 \sim C_5$ -ヘテロアリールによって置換されていてよい。前記の $C_6 \sim C_{24}$ -アリーレンおよび $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリーレン基は、Gによって置換されていてよく、かつ好ましくは1つ以上の $C_1 \sim C_8$ -アルキル基によって置換されている。

【0058】

好ましい一実施形態においては、 A^4 、 A^5 および A^6 は、互いに独立して、式

30

【化44】



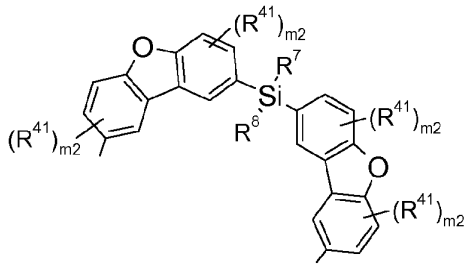
40

[式中、 R^{15} は、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基または1つ以上の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基によって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基である]の基である。

【0059】

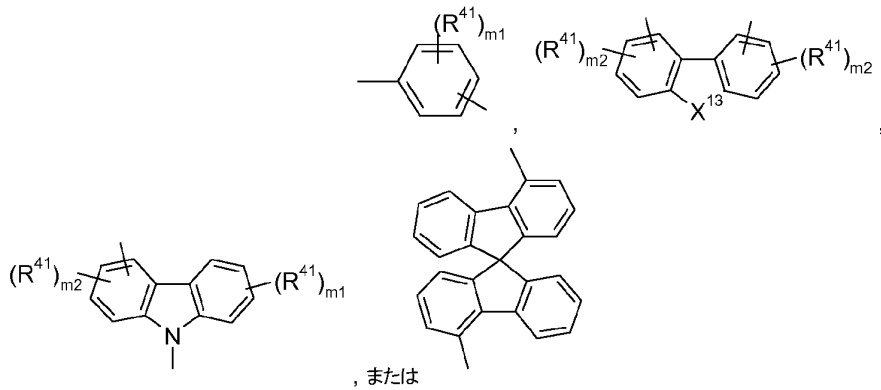
好ましい一実施形態においては、Lは、式 - (A^4)_r - (A^5)_s - A^6 - または

【化45】



10

の基であり、その式中、 A^4 、 A^5 および A^6 は、互いに独立して、式【化46】



20

の基であり、その式中、

R^{41} は、それぞれの存在において同一または異なってよく、かつF、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、Eによって置換されたおよび/またはDによって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、Gによって置換された $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリールまたはGによって置換された $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリールであり、

m_1 は、0または1~4の整数であり、

m_2 は、0または1~3の整数であり、

r は、0または1であり、 s は、0または1であり、

X^{13} は、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-NR^{15}-$ であり、

R^{15} は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基または $-O-$ によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基、1つ以上の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基もしくは $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ基によって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール基または1つ以上の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基によって置換された $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール基であり、

R^7 および R^8 は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基であり、かつ

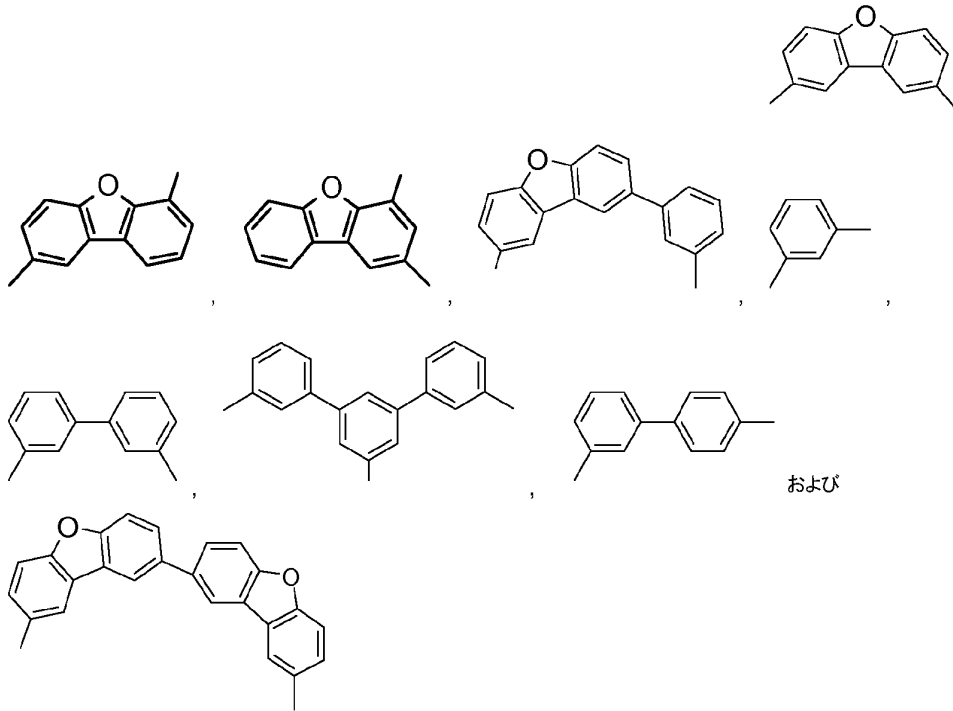
E、DおよびGは、前記定義の通りである。

【0060】

好ましい基Lの例は、以下に示されるものである：

40

【化47】



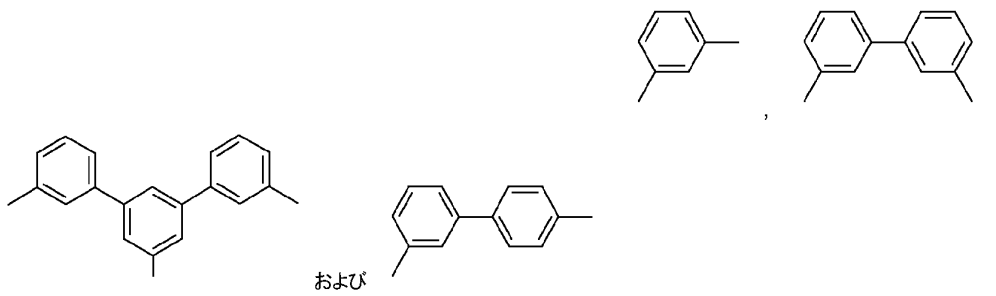
10

20

【0061】

式

【化48】



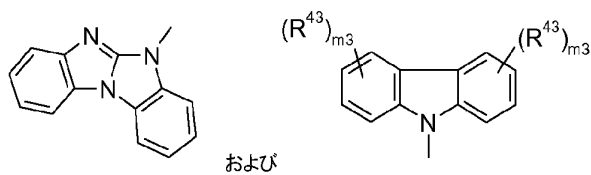
30

の基が好ましい。

【0062】

用語「C₂~C₃₀-ヘテロアリール基」が、例えば式

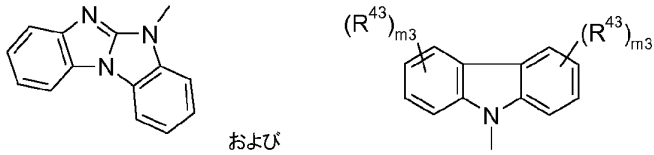
【化49】



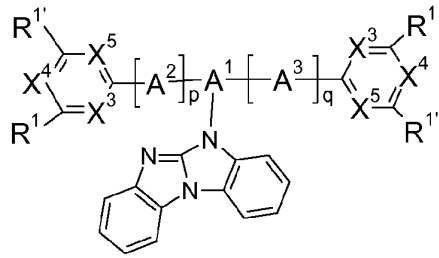
40

の基を含む場合に、基A¹、A²およびA³は、例えば、1つ以上の式

【化50】

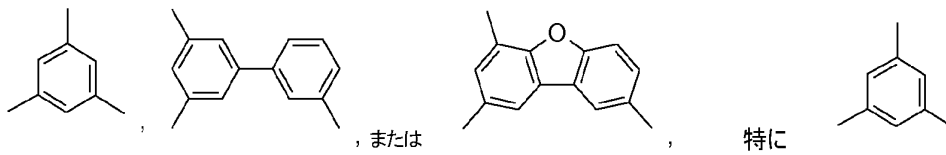


の基によって置換されていてよく、こうして、例えば式
【化51】



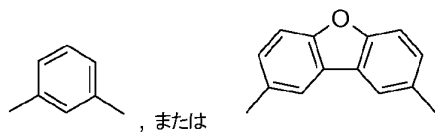
10

[式中、A¹は、式
【化52】



20

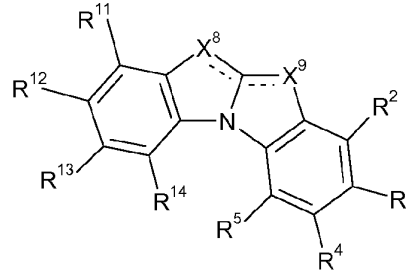
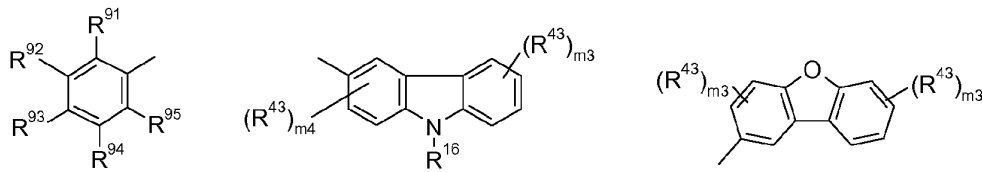
の基であり、A²およびA³は、式
【化53】



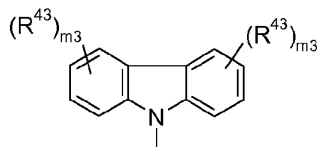
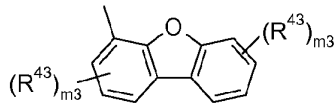
30

の基であり、かつR¹および/またはR^{1'}は、式

【化54】

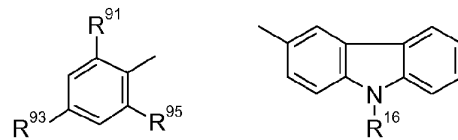


10

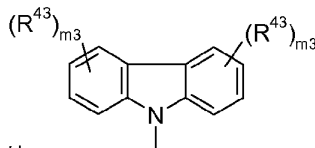
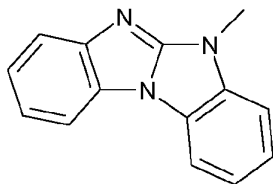
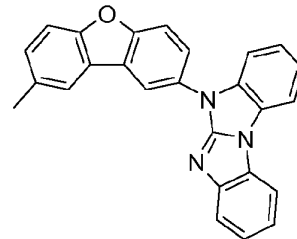
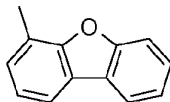
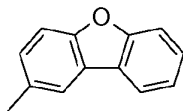


または

特に



20



30

, または

の基であり、 R^{16} は、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基または1つ以上の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基によって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基、例えば1つ以上の $C_1 \sim C_8$ -アルキル基によって置換されていてよいフェニル、ナフチルまたはビフェニリルである]の化合物が得られる。 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{93} 、 R^{94} および R^{95} は、互いに独立して、Hまたは場合によりEによって置換されていてよいおよび/またはDによって中断されていてよい $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル基、好ましくはHまたは $C_1 \sim C_8$ -アルキル基である。

【0063】

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、互いに独立して、H、場合によりEによって置換されていてよいおよび/またはDによって中断されていてよい $C_1 \sim C_2$ 40
 C_5 -アルキル基、場合によりGによって置換されていてよい $C_6 \sim C_{24}$ -アリール基または場合によりGによって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリール基である。

【0064】

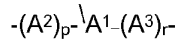
R^{43} は、それぞれの存在において同一または異なってよく、かつF、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、Eによって置換されたおよび/またはDによって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、Gによって置換された $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリールまたはGによって置換された $C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリールである。 m_3 は、0または1~4の整数である。 X^3 は、Nまたは CR^{48} であり、 X^4 は、Nまたは CR^{49} であり、かつ X^5 は、Nまたは CR^{50} であるが、但し、 X^3 、 X^4 および X^5 の少なくとも1つは、Nである。 X^8 は、 $-N=$ であり、かつ X^9 は、 $>N-L-$ であるか、または X^9 は、 $=$ 50

N - であり、かつ X^8 は、 $>N-L-$ である。p は、0 または 1 もしくは 2 の整数である。
q は、0 または 1 もしくは 2 の整数である。

【0065】

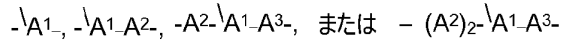
式

【化55】



の基は、例えば式

【化56】

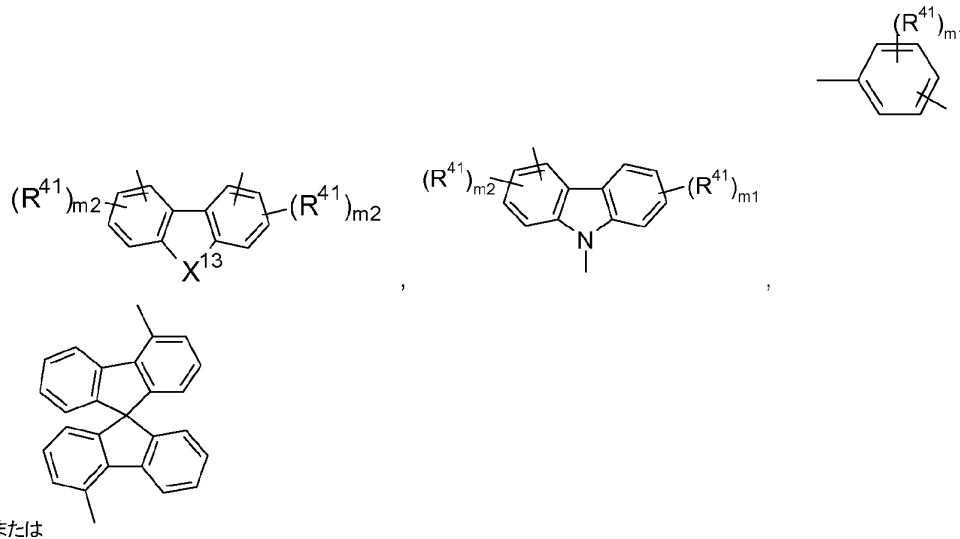


の基である。A² および A³ は、互いに独立して、場合により G によって置換されていてよい C₆ ~ C₂₄ - アリーレン基または場合により G によって置換されていてよい C₂ ~ C₃₀ - ヘテロアリーレン基である。A² および A³ について好ましいものが A⁴ についても同様に当てはまる。

【0066】

好ましくは、A² および A³ は、互いに独立して、式

【化57】



[式中、

R⁴¹ は、それぞれの存在において同一または異なってよく、かつ F、C₁ ~ C₁₈ - アルキル、E によって置換されたおよび / または D によって中断された C₁ ~ C₁₈ - アルキル、C₆ ~ C₂₄ - アリール、G によって置換された C₆ ~ C₂₄ - アリール、C₂ ~ C₂₀ - ヘテロアリーレン基または G によって置換された C₂ ~ C₂₀ - ヘテロアリーレン基であり、

m₁ は、0 または 1 ~ 4 の整数であり、

m₂ は、0 または 1 ~ 3 の整数であり、

X¹³ は、-O-、-S- または -NR¹⁵- であり、

R¹⁵ は、C₁ ~ C₁₈ - アルキル基もしくは -O- によって中断された C₁ ~ C₁₈ - アルキル基、C₆ ~ C₁₈ - アリール基、1 つ以上の C₁ ~ C₁₈ - アルキル基もしくは C₁ ~ C₁₈ - アルコキシ基によって置換された C₆ ~ C₁₈ - アリール基、C₂ ~ C₂₀ - ヘテロアリーレン基または 1 つ以上の C₁ ~ C₁₈ - アルキル基によって置換された C₂ ~ C₂₀ - ヘテロアリーレン基である] の基である。

【0067】

10

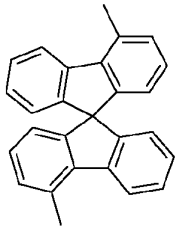
20

30

40

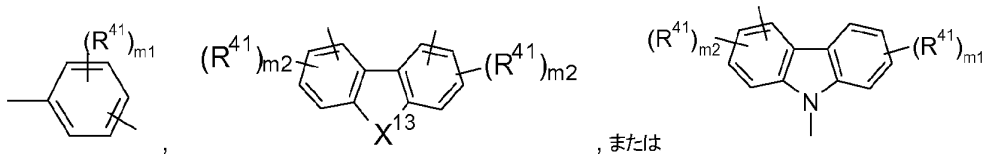
50

式
【化58】



10

の基は、式
【化59】



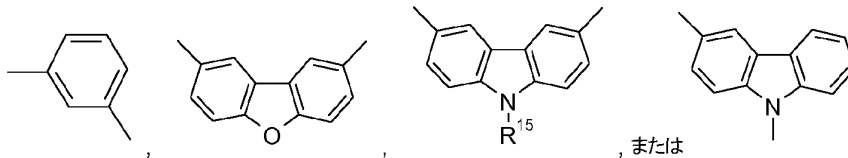
の基よりも好ましさの程度が低い。

【0068】

20

より好ましくは、A²およびA³は、互いに独立して、式

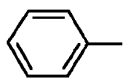
【化60】



[式中、R¹⁵は、C₆~C₁₈-アリール基または1つ以上のC₁~C₁₈-アルキル基によって置換されたC₆~C₁₈-アリール基、特に

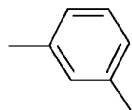
30

【化61】



である]の基である。最も好ましくは、A²およびA³は、式

【化62】



40

の基である。

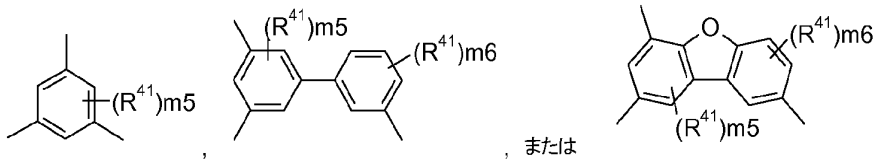
【0069】

A¹は、2つより多くの結合部位を有する「分岐単位」である。「分岐単位」の例は、3つの結合部位を有する(場合によりGによって置換されていてよい)上述のC₆~C₂₄-アリーレン基またはC₂~C₃₀-ヘテロアリーレン基である。

【0070】

A¹の例は、式

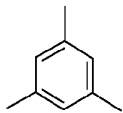
【化63】



[式中、 R^{41} は、前記定義の通りであり、 $m5$ は、0または1であり、かつ $m6$ は、0、1もしくは2であり、 $m5$ は、好ましくは0であり、 $m6$ は、好ましくは0である]の基

10

【化64】



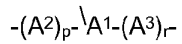
の基である。

【0071】

好ましい基

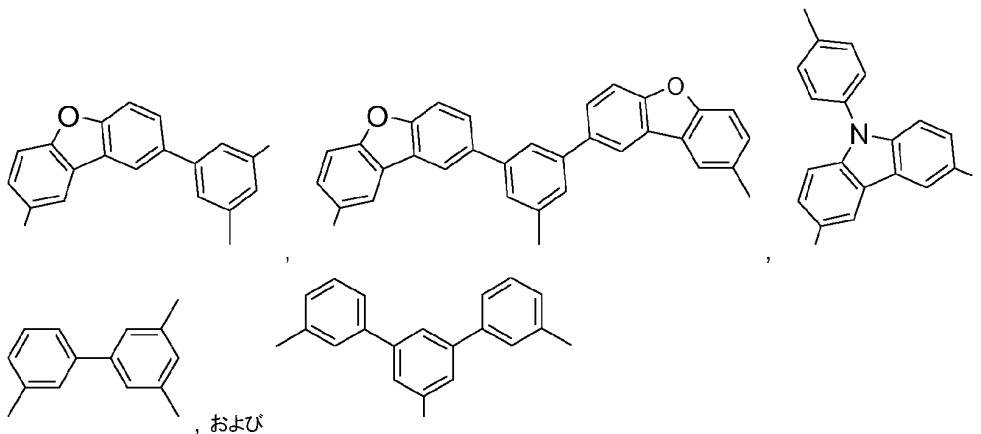
【化65】

20



の例は、以下に示されるものである：

【化66】



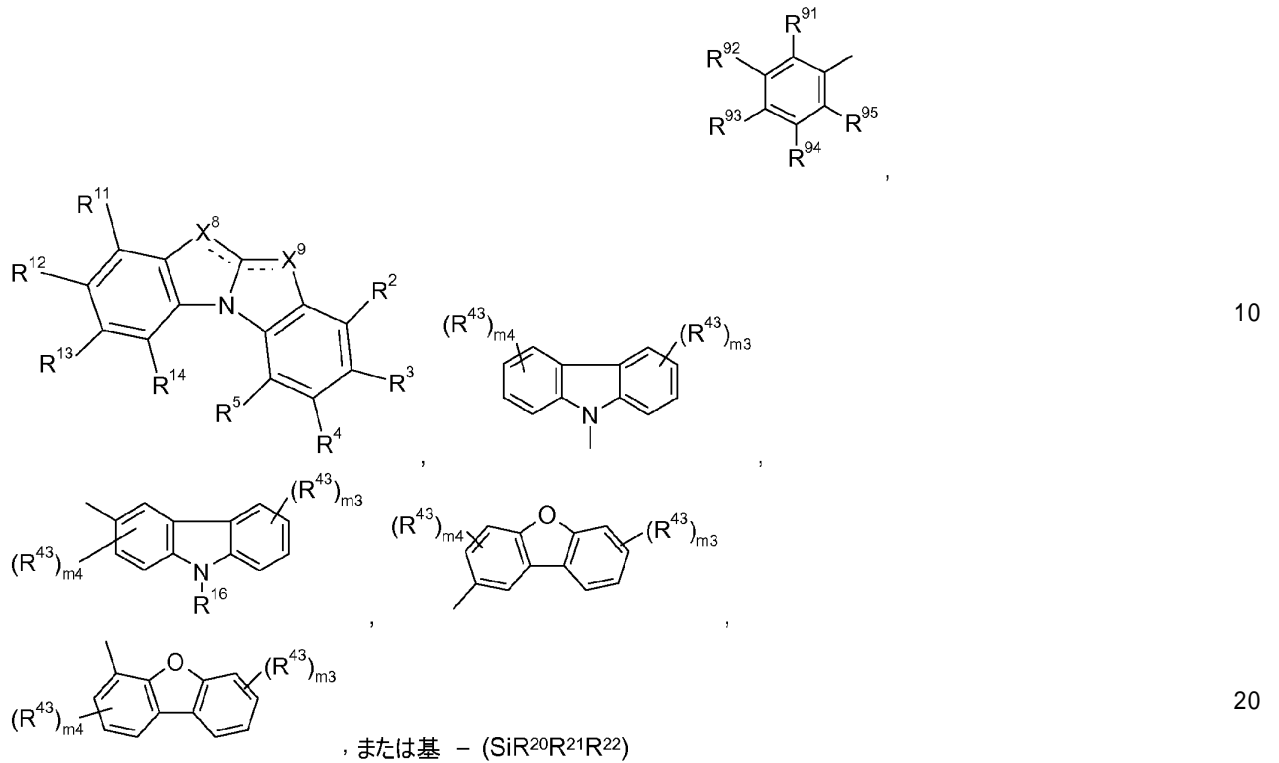
30

【0072】

R^1 および $R^{1'}$ は、互いに独立して、式

40

【化67】



[式中、

X⁸は、-N=であり、かつX⁹は、>N-L-であり、

X⁹は、=N-であり、かつX⁸は、>N-L-であり、

R²、R³、R⁴、R⁵、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴は、互いに独立して、H、場合によりEによって置換されていてよいおよび/またはDによって中断されていてよいC₁~C₂₅-アルキル基、場合によりGによって置換されていてよいC₆~C₂₄-アリール基または場合によりGによって置換されていてよいC₂~C₃₀-ヘテロアリール基であり、

R¹⁶は、C₆~C₁₈-アリール基または1つ以上のC₁~C₁₈-アルキル基によって置換されたC₆~C₁₈-アリール基であり、

R²⁰、R²¹およびR²²は、互いに独立して、C₆~C₁₈-アリール基または1つ以上のC₁~C₁₈-アルキル基によって置換されたC₆~C₁₈-アリール基であり、

R⁴³は、それぞれの存在において同一または異なってよく、かつF、C₁~C₁₈-アルキル、Eによって置換されているおよび/またはDによって中断されているC₁~C₁₈-アルキル、C₆~C₂₄-アリール、Gによって置換されたC₆~C₂₄-アリール、C₂~C₂₀-ヘテロアリールまたはGによって置換されたC₂~C₂₀-ヘテロアリールであり、

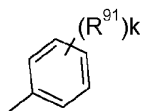
R⁹¹、R⁹²、R⁹³、R⁹⁴およびR⁹⁵は、互いに独立して、H、場合によりEによって置換されていてよいおよび/またはDによって中断されていてよいC₁~C₂₅-アルキル基であり、

m₃は、0または1~4の整数であり、m₄は、0または1~3の整数であり、かつL、E、DおよびGは、前記定義の通りである]の基である。

【0073】

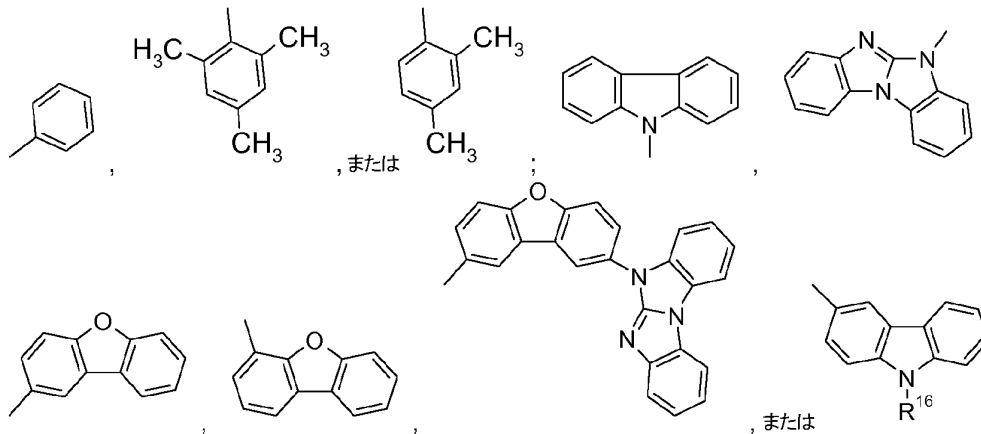
より好ましくは、R¹およびR^{1'}は、互いに独立して、式

【化68】



(k は、0、1、2もしくは3であり、かつ R^{91} は、Hもしくは $C_1 \sim C_8$ -アルキルである)の基、例えば

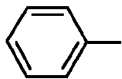
【化69】



10

であり、 R^{16} は、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基または1つ以上の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル基によって置換された $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基、特に

【化70】



20

である。

【0074】

Dは、好ましくは、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}$ であり、その際、 R^{65} は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチルもしくは s -ブチルまたは $C_6 \sim C_{14}$ -アリール、例えばフェニル、トリル、ナフチルもしくはビフェニリルである。

【0075】

Eは、好ましくは、 $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{65}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{65}$ または $-CN$ であり、その際、 R^{65} 、 R^{67} 、 R^{68} および R^{69} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 s -ブチル、ヘキシル、オクチルもしくは2-エチルヘキシルまたは、非置換または、例えば1つ以上の $C_1 \sim C_8$ -アルキル基によって置換されていてよい $C_6 \sim C_{14}$ -アリール、例えばフェニル、ナフチル、特に1-ナフチルもしくは2-ナフチル、ビフェニリル、テルフェニリル、ピレニル、2-、4-もしくは9-フルオレニル、フェナントリルまたはアントリル、または非置換または特に $C_6 \sim C_{10}$ -アリールもしくは $C_1 \sim C_8$ -アルキルによって置換された $C_6 \sim C_{10}$ -アリールによって置換されていてよい $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリール、例えばピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、4-イミダゾ[1,2-a]ベンズイミダゾイル、5-ベンズイミダゾ[1,2-a]ベンズイミダゾイル、カルバゾリル(例えば3-(9-フェニルカルバゾリル)もしくは9-カルバゾリル)またはジベンゾフラン(例えばジベンゾフラン-2-イルもしくはジベンゾフラン-4-イル)である。

30

40

【0076】

Gは、Eの好ましいものと同様であるか、または $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 s -ブチル、ヘキシル、オクチルもしくは2-エチルヘキシルであるか、または $C_1 \sim C_{18}$ -ペルフルオロアルキル、例えば $-CF_3$ である。

【0077】

50

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、好ましくはHである。

【0078】

R^{41} は、好ましくは、H、場合により $C_1 \sim C_8$ -アルキルによって置換されていてよい $C_6 \sim C_{14}$ -アリール、例えばフェニル、トリル、ナフチルまたはビフェニリルである。

【0079】

R^{43} は、好ましくは、H、場合により $C_1 \sim C_8$ -アルキルによって置換されていてよい $C_6 \sim C_{14}$ -アリール、例えばフェニル、トリル、ナフチルまたはビフェニリルである。

【0080】

m_3 は、好ましくは、0または1、最も好ましくは0である。 m_4 は、好ましくは、0または1、最も好ましくは0である。

10

【0081】

式Iの好ましい化合物の例は、請求項9に示される化合物A-1~A-18、B-1~B-18、C-1~C-18およびD-1~D-19である。

【0082】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素である。

【0083】

$C_1 \sim C_{25}$ -アルキル($C_1 \sim C_{18}$ -アルキル)は、一般に、直鎖状または可能であれば分枝鎖状である。例は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、1,1,3,3-テトラメチルペンチル、*n*-ヘキシル、1-メチルヘキシル、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル、*n*-ヘプチル、イソヘプチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、*n*-オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチルおよび2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシルまたはオクタデシルである。 $C_1 \sim C_8$ -アルキルは、一般に、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチルおよび2-エチルヘキシルである。 $C_1 \sim C_4$ -アルキルは、一般に、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチルである。

20

30

【0084】

$C_1 \sim C_{25}$ -アルコキシ基($C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ基)は、直鎖状または分枝鎖状のアルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシまたは*t*-アミルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ヘプタデシルオキシおよびオクタデシルオキシである。 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシの例は、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*s*-ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ、2-ペンチルオキシ、3-ペンチルオキシ、2,2-ジメチルプロポキシ、*n*-ヘキシルオキシ、*n*-ヘプチルオキシ、*n*-オクチルオキシ、1,1,3,3-テトラメチルブトキシおよび2-エチルヘキシルオキシ、好ましくは $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、例えば一般に、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*s*-ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシである。

40

【0085】

用語「シクロアルキル基」は、一般に、非置換または置換されていてよい、 $C_4 \sim C_{18}$ -シクロアルキル、特に $C_5 \sim C_{12}$ -シクロアルキル、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロドデシル、好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルまたはシクロオクチルである。

50

【0086】

場合により置換されていてよい、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール ($C_6 \sim C_{18}$ -アリール) は、一般に、非置換または置換されていてよい、フェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、ナフチル、特に1-ナフチルまたは2-ナフチル、ピフェニリル、ピフェニリル、テルフェニリル、ピレニル、2-もしくは9-フルオレニル、フェナントリルまたはアントリルである。

【0087】

$C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリール ($C_2 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール) は、5~7個の環原子を有する環または縮合環系を表し、その際、窒素、酸素または硫黄が、可能なヘテロ原子であり、かつ一般に、5~30個の原子を有し、少なくとも6つの共役電子を有する複素環式基、例えば、チエニル、ベンゾチオフェニル、ジベンゾチオフェニル、チアントレニル、フリル、フルフリル、2H-ピラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、フェノキシチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、カルボリニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾオキサゾリル、フェナントリジニル、アクリジニル、ピリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソキサゾリル、フラザニル、4-イミダゾ [1, 2 - a] ベンズイミダゾイル、5-ベンズイミダゾ [1, 2 - a] ベンズイミダゾイル、カルバゾリルまたはフェノキサジニルであり、それらは、非置換または置換されていてよい。

【0088】

前記の基の可能な置換基は、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、ヒドロキシル基、メルカプト基、 $C_1 \sim C_8$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ -アルキルチオ、ハロゲン、ハロ- $C_1 \sim C_8$ -アルキルまたはシアノ基である。

【0089】

$C_6 \sim C_{24}$ -アリール ($C_6 \sim C_{18}$ -アリール) および $C_2 \sim C_{30}$ -ヘテロアリール基は、好ましくは、1つ以上の $C_1 \sim C_8$ -アルキル基によって置換されていてよい。

【0090】

用語「アリールエーテル基」は、一般に、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリールオキシ基、つまり O - $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、例えばフェノキシまたは4-メトキシフェニルである。

【0091】

置換基、例えば R^{41} などの置換基が1つの基に1つより多く存在する場合には、それぞれの存在において異なってよい。

【0092】

語句「Gによって置換された」とは、1つ以上の、特に1~3つの置換基Gが存在してよいことを意味する。

【0093】

前記のように、上述の基は、Eによって置換されていてよいおよび/または所望であればDによって中断されていてよい。中断は、もちろん、単結合によって互いに結合された少なくとも2つの炭素原子を含む基の場合にのみ可能であり、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリールは、中断されず、中断されたアリールアルキルは、アルキル部にD単位を含む。1つ以上のEによって置換されたおよび/または1つ以上のD単位によって中断された $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルは、例えば $(CH_2CH_2O)_{1-9} - R^x$ [式中、 R^x は、Hまたは $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルもしくは $C_2 \sim C_{10}$ -アルカノイル (例えば $CO - CH(C_2H_5)C_4H_9$) である]、 $CH_2 - CH(OR^y) - CH_2 - O - R^y$ [式中、 R^y は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ -シクロアルキル、フェニル、 $C_7 \sim C_{15}$ -フェニルアルキルであり、かつ R^y は、 R^y と同じ定義を含むかまたはHである]、 $C_1 \sim C_8$ -アルキレン- $COO - R^z$ 、例えば CH_2COOR^z 、 $CH(CH_3)COOR^z$ 、 $C(CH_3)_2COOR^z$ [式中、 R^z は、H、C

10

20

30

40

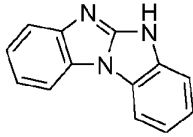
50

$1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $(CH_2CH_2O)_{1-9}$ - R^x であり、かつ R^x は、前記指定の定義を含む]、 $CH_2CH_2-O-CO-CH=CH_2$ 、 $CH_2CH(OH)CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$ である。

【0094】

化合物

【化71】

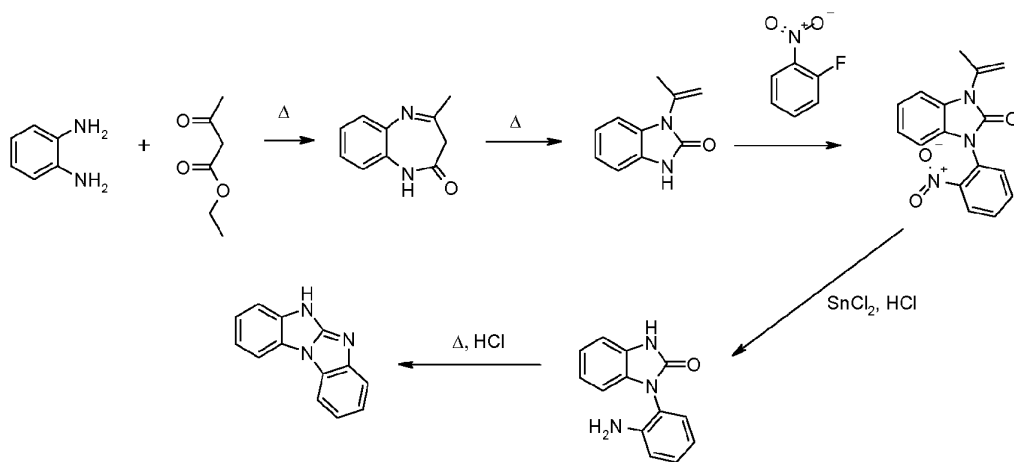


10

の合成は、例えば Achour, Reddouane; Zniber, Rachid, Bulletin des Societes Chimiques Beleges 96 (1987) 787-92 に記載されている。

【0095】

【化72】

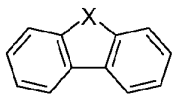


20

【0096】

式

【化73】



30

の好適な基本骨格は、市販（特に X が S、O、NH の場合）されているかまたは当業者に公知の方法によって得ることができる。W02010079051 および EP1885818 が参照される。

【0097】

ハロゲン化は、当業者に公知の方法によって実施できる。式 (I I) の基本骨格の臭素化またはヨウ素化であって 3 位および 6 位（二臭素化）または 3 位もしくは 6 位（一臭素化）、2, 8 位（ジベンゾフランおよびジベンゾチオフェン）または 3, 6 位（カルバゾール）におけるものが好ましい。

40

【0098】

場合により置換されたジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンおよびカルバゾールは、2, 8 位（ジベンゾフランおよびジベンゾチオフェン）または 3, 6 位（カルバゾール）において臭素または NBS を用いて氷酢酸またはクロロホルム中で臭素化することができる。例えば、 Br_2 による臭素化は、氷酢酸またはクロロホルム中で低温、例えば 0 °C で行うことができる。好適な方法は、例えば X = NPh については M. Park, J.R. Buck, C.J. Rizzo, Tetrahedron, 54 (1998) 12707-12714 に記載され、かつ X = S については W. Yan

50

g et al, J. Mater. Chem. 13 (2003) 1351に記載されている。更に、3, 6 - ジブromoカルバゾール、3, 6 - ジブromo - 9 - フェニルカルバゾール、2, 8 - ジブromoジベンゾチオフェン、2, 8 - ジブromoジベンゾフラン、2 - ブromoカルバゾール、3 - ブromoジベンゾチオフェン、3 - ブromoジベンゾフラン、3 - ブromoカルバゾール、2 - ブromoジベンゾチオフェンおよび2 - ブromoジベンゾフランは市販されている。

【0099】

ジベンゾフラン（ジベンゾチオフェンについても同様に）の4位での一臭素化は、例えばJ. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 7150に記載されている。ジベンゾフラン（ジベンゾチオフェン）は、その3位において、当業者に公知の、ニトロ化と還元とそれに引き続いてのSandmeyer反応を含むシーケンスによって一臭素化することができる。

10

【0100】

ジベンゾフランまたはジベンゾチオフェンの2位での一臭素化またはカルバゾールの3位での一臭素化は、1当量の臭素またはNBSだけを添加するというを除き、二臭素化と同様にして行われる。

【0101】

その代わりに、ヨウ素化されたジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンおよびカルバゾールを利用することもできる。

【0102】

前記の製造方法は、とりわけTetrahedron. Lett. 47 (2006) 6957-6960、Eur. J. Inorg. Chem. 24 (2005) 4976-4984、J. Heterocyclic Chem. 39 (2002) 933-941、J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 11900-11907、J. Heterocyclic Chem, 38 (2001) 77-87に記載されている。

20

【0103】

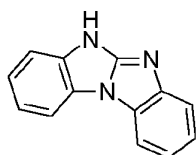
求核置換のためには、ClもしくはF置換されたジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンおよびカルバゾールが必要である。塩素化は、とりわけJ. Heterocyclic Chemistry, 34 (1997) 891-900、Org. Lett., 6 (2004) 3501-3504、J. Chem. Soc. [Section] C:

Organic, 16 (1971) 2775-7、Tetrahedron Lett. 25 (1984) 5363-6、J. Org. Chem. 69 (2004) 8177-8182に記載されている。フッ素化は、J. Org. Chem. 63 (1998) 878-880およびJ. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 5 (2002) 953-957に記載されている。

【0104】

基

【化74】



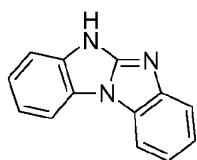
の導入は、塩基の存在下に行われる。好適な塩基は、当業者に公知であり、好ましくは、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物、例えばNaOH、KOH、Ca(OH)₂、アルカリ金属水素化物、例えばNaH、KH、アルカリ金属アミド、例えばNaNH₂、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩、例えばK₂CO₃またはCs₂CO₃ならびにアルカリ金属アルコキシド、例えばNaOMe、NaOEtの群から選択される。更に、前記塩基の混合物は好適である。特にNaOH、KOH、NaHまたはK₂CO₃が好ましい。

40

【0105】

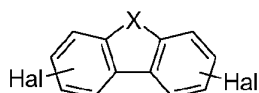
ヘテロアリール化は、例えば

【化75】



の式

【化76】



10

のハロゲン化合物への銅触媒によるカップリングによって行うことができる（Ullmann反応）。

【0106】

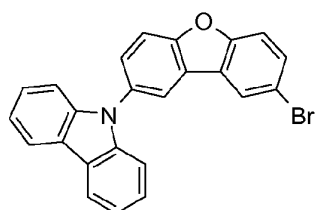
N-アリール化は、例えばH. Gilman and D. A. Shirley, J. Am. Chem. Soc. 66(1944) 888、D. Li et al., Dyes and Pigments 49 (2001) 181 - 186およびEur. J. Org. Chem. (2007) 2147- 2151に開示されている。前記反応は、溶剤中または溶融物において行う

20

【0107】

9-(8-ブロモジベンゾフラン-2-イル)カルバゾール

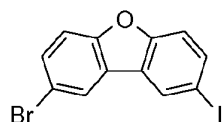
【化77】



30

の合成は、W02010079051に記載されている。2-ブロモ-8-ヨード-ジベンゾフラン

【化78】



40

の合成は、EP1885818に記載されている。

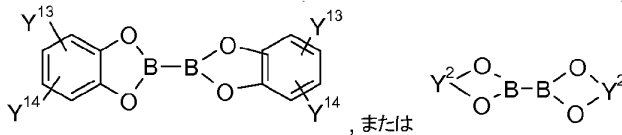
【0108】

ジボロン酸またはジボロネート基を有するジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンおよびカルバゾールは、経路数を増やすことによって容易に製造することができる。その合成経路の概要は、Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 9240-9261に示されている。

【0109】

1つの共通の経路によって、ジボロン酸またはジボロネート基を有するジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンおよびカルバゾールは、ハロゲン化されたジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンおよびカルバゾールを、 $(OY^1)_2B-B(OY^1)_2$ 、

【化79】



とを、触媒、例えば [1 , 1' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] ジクロロパラジウム (II)、錯体 (Pd (Cl)₂ (dppf)) および塩基、例えば酢酸カリウムなどの塩基の存在下に、溶剤、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサンおよび/またはトルエンなどの溶剤中で反応させることによって得ることができる (Prasad Appukkuttan et al., Synlett 8 (2003) 1204を参照)。前記式中、Y¹は、それぞれの存在において独立して、C₁ ~ C₁₈ - アルキル基であり、Y²は、それぞれの存在において独立して、C₂ ~ C₁₀ - アルキレン基、例えば - C Y³ Y⁴ - C Y⁵ Y⁶ - または - C Y⁷ Y⁸ - C Y⁹ Y¹⁰ - C Y¹¹ Y¹² - であり、その際、Y³、Y⁴、Y⁵、Y⁶、Y⁷、Y⁸、Y⁹、Y¹⁰、Y¹¹ および Y¹² は、互いに独立して、水素または C₁ ~ C₁₈ - アルキル基、特に - C (CH₃)₂ C (CH₃)₂ -、- C (CH₃)₂ CH₂ C (CH₃)₂ - または - C H₂ C (CH₃)₂ C H₂ - であり、かつ Y¹³ および Y¹⁴ は、互いに独立して、水素または C₁ ~ C₁₈ - アルキル基である。

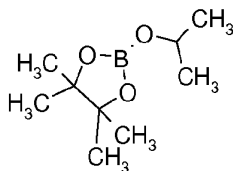
10

【0110】

ジボロン酸またはジボロネート基を有するジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンおよびカルバゾールは、また、ハロゲン化されたジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンおよびカルバゾールと、アルキルリチウム試薬、例えば n - ブチルリチウムまたは t - ブチルリチウムなどの試薬とを反応させ、引き続きボロン酸エステル、例えば B (イソプロポキシ)₃、B (メトキシ)₃ または

20

【化80】



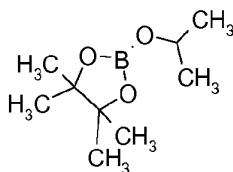
30

などのボロン酸エステルと反応させることによって製造することもできる (Synthesis (2000) 442-446を参照)。

【0111】

ジボロン酸またはジボロネート基を有するジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンおよびカルバゾールは、また、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンおよびカルバゾールと、リチウムアミド、例えばリチウムジイソプロピルアミド (LDA) などとを反応させ、引き続きボロン酸エステル、例えば B (イソプロポキシ)₃、B (メトキシ)₃ または

【化81】



40

などのボロン酸エステルと反応させることによって製造することもできる (J. Org. Chem . 73 (2008) 2176-2181)。

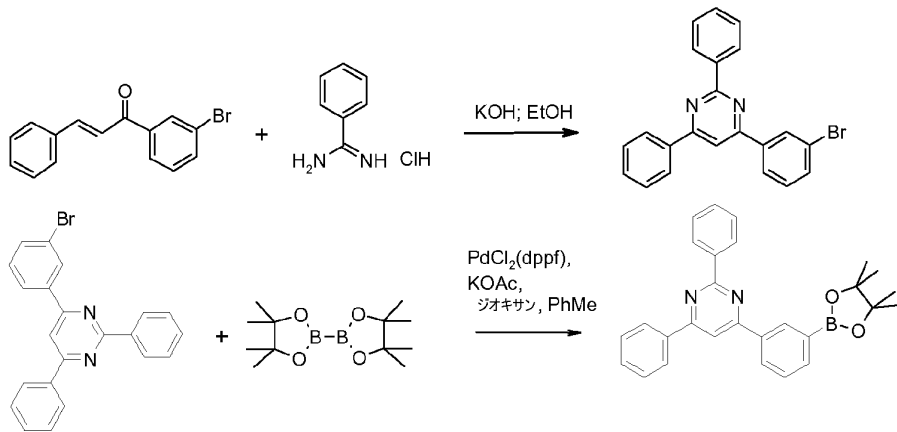
【0112】

ピリミジン構成単位の合成は、例えば W02012/080052 (US61/422249) に記載されている

:

50

【化 8 2】

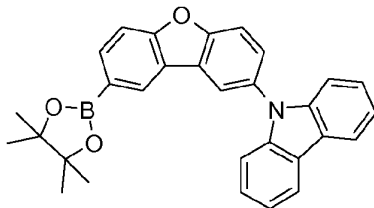


10

【0113】

ジボロン酸またはジボロネート基を有するジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンおよびカルバゾール、例えば

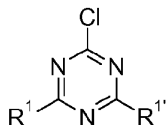
【化 8 3】



20

などは、等モル量のハロゲン化されたトリアジン、例えば

【化 8 4】



30

と、溶剤中、かつ触媒の存在下で反応させることができる。前記触媒は、 μ -ハロ(トリイソプロピルホスフィン)(³-アリル)パラジウム(II)型のものであってよい(例えばW099/47474)。

【0114】

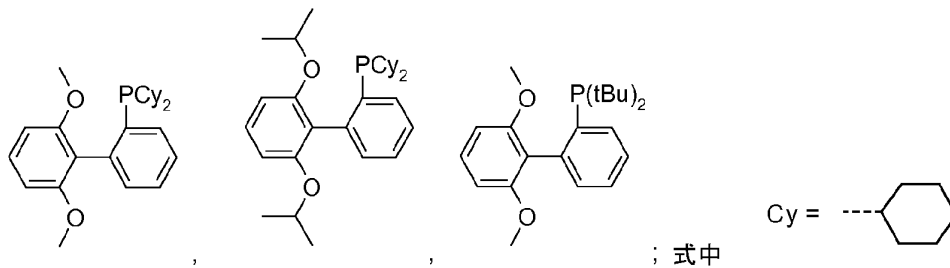
好ましくは、スズキ反応は、有機溶剤、例えば芳香族炭化水素または通常の極性有機溶剤、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフランもしくはジオキサンまたはそれらの混合物、最も好ましくはトルエンの存在下で実施される。通常は、溶剤の量は、ボロン酸誘導体 1 モル当たり 1 ~ 10 L の範囲で選択される。また好ましくは、前記反応は、窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気下で行われる。更に、前記反応は、水性塩基、例えばアルカリ金属の水酸化物または炭酸塩、例えば NaOH、KOH、Na₂CO₃、K₂CO₃、Cs₂CO₃ などの存在下で行われることが好ましく、好ましくは K₂CO₃ 水溶液が選択される。通常は、前記塩基の、ボロン酸もしくはボロン酸エステル誘導体に対するモル比は、0.5 : 1 ~ 50 : 1 の範囲で、殊に 1 : 1 の範囲で選択される。一般に、反応温度は、40 ~ 180 の範囲で、好ましくは還流条件下で選択される。好ましくは、反応時間は、1 ~ 80 時間、より好ましくは 20 ~ 72 時間の範囲で選択される。好ましい実施形態においては、カップリング反応または重縮合反応のための通常の触媒、好ましくは W02007/101820 に記載される Pd ベースの触媒が使用される。前記パラジウム化合物は、閉じるべき結合の数に対して、1 : 10000 ~ 1 : 50 の、好ましくは 1 :

40

50

5000 ~ 1 : 200 の比率で添加される。例えば、パラジウム (II) 塩、例えば PdAc₂ または Pd₂d b a₃ の使用と、

【化 8 5】



10

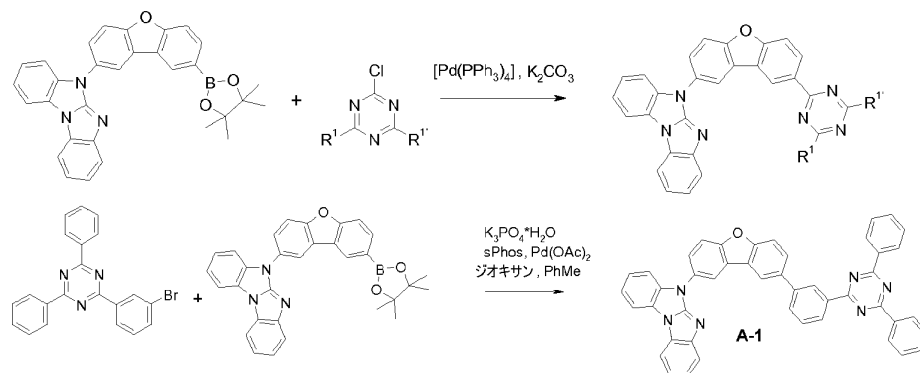
からなる群から選択される配位子の添加が好ましい。前記配位子は、Pd に対して、1 : 1 ~ 1 : 10 の比率で添加される。また好ましくは、前記触媒は溶液または懸濁液として添加される。好ましくは、前記のような好適な有機溶剤、好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン、THF、ジオキサン、より好ましくはトルエンまたはそれらの混合物が使用される。通常は、溶剤の量は、ボロン酸誘導体 1 モル当たり 1 ~ 10 L の範囲で選択される。例えばテトラアルキルアンモニウム水酸化物などの有機塩基および例えば TBA B などの相転移触媒は、ボロンの活性を促進しうる (例えば Leadbeater & Marco; Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 42 (2003) 1407 およびそこに示される参考資料を参照)。反応条件の他の別形は、T. I. Wallow and B. M. Novak による J. Org. Chem. 59 (1994) 5034-5037 および M. Remmers, M. Schuize, G. Wegner による Macromol. Rapid Commun. 17 (1996) 239-252 および G. A. Molander und B. Canturk, Angew. Chem., 121 (2009) 9404 -9425 によって示されている。

20

【0115】

化合物 A - 1 または類似の化合物についての可能な合成経路は、以下の反応スキームに示される：

【化 8 6】



30

【0116】

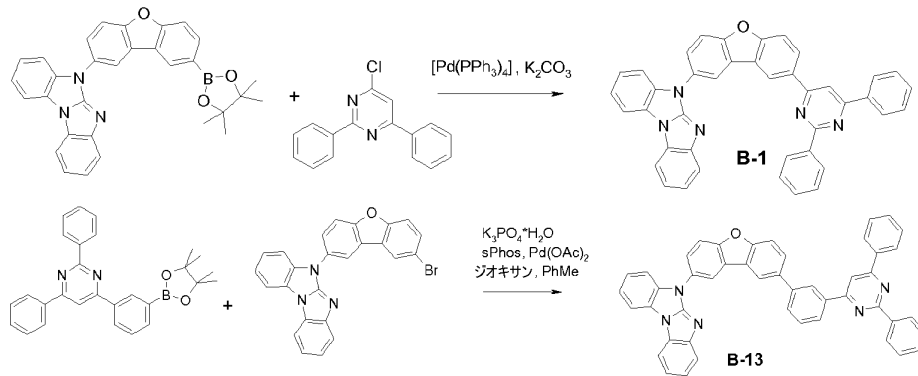
Lichang Zeng, Thomas Y.-H. Lee, Paul B. Merkel and Shaw H. Chen, J. Mater. Chem. 19 (2009) 8772-8781 が参照される。2 - (3 - ブロモフェニル) - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジンの合成は、W02011/019156 に記載される。

【0117】

化合物 B - 1 および B - 13 についての可能な合成経路は、以下の反応スキームに示される：

40

【化 8 7】



10

【 0 1 1 8 】

4 - クロロ - 2 , 6 - ジフェニル - ピリミジンの合成は、W005/033084に記載されている。4 , 6 - ジアリール - 2 - クロロピリミジンの合成は、Journal of Heterocyclic Chemistry 43 (2006) 127-131に従ってまたはそこに記載される方法と同様にして実施できる。

【 0 1 1 9 】

式 I の化合物は、電荷担体伝導性が必要な用途で使用するために、特に有機エレクトロニクス用途、例えばスイッチング素子、例えば有機トランジスタ、例えば有機 F E T および有機 T F T、有機太陽電池ならびに有機発光ダイオード (O L E D) で使用するために特に適していると判明した。その際、前記の式 I の化合物は、O L E D においてマトリクス材料として使用するために、発光層においておよび / または正孔 / 励起子ブロッカー材料としておよび / または電子輸送材料として、殊に燐光性発光体と組み合わせて使用するために特に好適である。本発明による式 I の化合物を O L E D において使用するには、良好な効率および長い寿命を有し、かつ特に低い使用される駆動電圧で駆動できる O L E D が得られる。本発明による式 I の化合物は、青色発光体および緑色発光体、例えば淡青色または深青色発光体のための電子輸送材料、マトリクス材料および / または正孔 / 励起子ブロッカー材料として使用するために特に適している。その際、これらは特に燐光性発光体である。更に、式 I の化合物は、スイッチング素子および有機太陽電池から選択される有機エレクトロニクス用途における輸送材料 (伝導体) / 相補材料として使用できる。

20

30

【 0 1 2 0 】

O L E D の発光層または複数の発光層の 1 つにおいて、ある発光体材料と、式 I の化合物のマトリクス材料および、例えば良好な正孔伝導体 (正孔輸送) 特性を有する更なるマトリクス材料と組み合わせることも可能である。これは、この発光層の高い量子効率を達成する。

【 0 1 2 1 】

式 I の化合物が、発光層におけるマトリクス材料として、更に正孔 / 励起子ブロッカー材料として使用される場合に、該材料の化学的同一性または類似性のため、発光層と隣接する正孔 / 励起子ブロッカー材料との間の改善された界面が得られ、それは、同じ輝度で電圧の低下をもたらすことができ、かつ O L E D の寿命の延長をもたらすことができる。更に、正孔 / 励起子ブロッカー材料と発光層のマトリクスのために同じ材料を使用することにより、O L E D の製造方法を簡素化することができる。それというのも、式 I の化合物の 1 つの材料の蒸着方法のために同じソースを用いることができるからである。

40

【 0 1 2 2 】

有機エレクトロニクスデバイスの好適な構造は、当業者に公知であり、以下に特定されている。

【 0 1 2 3 】

有機トランジスタは、一般に、正孔輸送能および / または電子輸送能を有する有機層が

50

ら形成された半導体層と、伝導体層から形成されるゲート電極と、前記半導体層と伝導体層の間に導入された絶縁層とを含む。ソース電極とドレイン電極をこの配置で設けることで、トランジスタ素子が作製される。更に、当業者に公知の更なる層が前記有機トランジスタにおいて存在してよい。

【0124】

有機太陽電池（光電変換素子）は、一般に、平行に配置された2つのプレート型の電極間に存在する有機層を含む。有機層は、櫛形電極上に構成されていてよい。有機層の位置に関して特に制限はなく、かつ電極の材料に関して特に制限はない。しかしながら、前記の平行に配置されたプレート型電極が使用される場合に、少なくとも1つの電極は、好ましくは透明電極から、例えばITO電極またはフッ素ドープ酸化スズ電極から形成される。前記の有機層は、2つの部分層、すなわちp型半導体特性または正孔輸送能を有する層およびn型半導体特性または電子輸送能を有して形成された層から形成される。更に、当業者に公知の更なる層が有機太陽電池中に存在してよい。電子輸送能を有する層は、式Iの化合物を含んでよい。

10

【0125】

同様に、式Iの化合物は、発光層（好ましくはマトリクス材料として）と正孔に関するブロッキング層（正孔/励起子ブロッカーとして）の両方において、および/または電子輸送層において電子輸送材料として存在する。

【0126】

本発明は、更に、アノードAnおよびカソードKaならびに前記アノードAnとカソードKaとの間に配置された発光層Eと、適宜、正孔/励起子のための少なくとも1つのブロッキング層、電子/励起子のための少なくとも1つのブロッキング層、少なくとも1つの正孔注入層、少なくとも1つの正孔輸送層、少なくとも1つの電子注入層および少なくとも1つの電子輸送層からなる群から選択される少なくとも1つの更なる層を含む有機発光ダイオードであって、少なくとも1種の式Iの化合物が、前記発光層Eおよび/または前記更なる層の少なくとも1つに存在する有機発光ダイオードを提供する。式Iの少なくとも1種の化合物は、好ましくは、発光層および/または正孔のためのブロッキング層および/または電子輸送層中に存在する。

20

【0127】

本発明によるOLEDの構造

30

このように本発明による有機発光ダイオード（OLED）は、一般に、以下の構造：アノード（An）およびカソード（Ka）ならびに前記アノード（An）と前記カソード（Ka）との間に配置された発光層Eを有する。

【0128】

本発明によるOLEDは、例えば、好ましい一実施形態においては、以下の層：

1. アノード
2. 正孔輸送（伝導体）層
3. 発光層
4. 正孔/励起子のためのブロッキング層
5. 電子輸送（伝導体）層
6. カソード

40

から形成されていてよい。

【0129】

上述の構造とは異なる層列も可能であり、かつ当業者に公知である。例えば、前記OLEDは、上述の全ての層を有さなくてもよい：例えば、層（1）（アノード）、（3）（発光層）および（6）（カソード）を有するOLEDは同様に適しており、その場合に、層（2）（正孔伝導体層）および（4）（正孔/励起子のためのブロッキング層）および（5）（電子伝導体層）の機能は、隣接層によって引き受けられる。層（1）、（2）、（3）および（6）または層（1）、（3）、（4）、（5）および（6）を有するOL

50

EDは、同様に好適である。更に、前記OLEDは、前記アノード(1)と正孔伝導体層(2)との間に電子/励起子のためのブロッキング層を有してよい。

【0130】

更に、上述の複数の機能(電子/励起子ブロッカー、正孔/励起子ブロッカー、正孔注入、正孔伝導、電子注入、電子伝導)は、1つの層で組み合わせられ、かつ例えばこの層に存在する単独の材料によって引き受けられる。例えば、正孔伝導体層で使用される材料は、一実施形態においては、励起子および/または電子を同時にブロックしうる。

【0131】

更に、上述の中のOLEDの個々の層は、更に2つ以上の層から形成されていてよい。例えば、前記正孔伝導体層は、電極から正孔が注入される層および正孔を正孔注入層から離れて発光層中に輸送する層から形成されうる。前記の電子伝導層は、同様に、複数の層、例えば電子が電極によって注入される層および電子注入層から電子を受け取り、それらの電子を発光層へと輸送する層からなっておりよい。

【0132】

特に効率的なOLEDを得るために、例えば正孔輸送層のHOMO(最高占有分子軌道)を、アノードの仕事関数に適合させるべきであり、かつ電子輸送層のLUMO(最低非占有分子軌道)を、カソードの仕事関数に適合させるべきであるが、但し、前記の層は、本発明によるOLED中に存在する。

【0133】

アノード(1)は、正の電荷担体を提供する電極である。前記アノード(1)は、例えば金属、種々の金属の混合物、金属合金、金属酸化物または種々の金属酸化物の混合物を含む材料から形成されうる。選択的に、前記アノードは、導電性ポリマーであってよい。好適な金属は、主族の金属、遷移金属およびランタノイドの金属、特に元素の周期律表の第Ib族、第IVa族、第Va族および第IVa族の金属ならびに第VIIa族の遷移金属の金属および合金を含む。前記アノードが透明であるべきであれば、一般に、元素の周期律表(IUPAC版)の第IIb族、第IIIb族および第IVb族の混合金属酸化物、例えば酸化インジウムスズ(ITO)が使用される。同様に、前記アノード(1)が、有機材料、例えばポリアニリン、例えばNature, Vol. 357, pages 477 to 479 (June 11, 1992)に記載される有機材料を含むことも可能である。前記アノードとカソードの少なくともどちらかは、形成された光を発することを可能とするために少なくとも部分的に透明であるべきである。アノード(1)として使用される材料は、好ましくはITOである。

【0134】

本発明によるOLEDの層(2)のための好適な正孔輸送材料は、例えばKirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Vol.18, pages 837 to 860, 1996に開示されている。正孔輸送分子とポリマーの両方を正孔輸送材料として使用できる。一般に使用される正孔輸送分子は、トリス[N-(1-ナフチル)-N-(フェニルアミノ)]トリフェニルアミン(1-NaphDATA)、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(-NPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ピフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)、1,1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-N,N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ピフェニル]-4,4'-ジアミン(ETPD)、テトラキス(3-メチルフェニル)-N,N,N',N'-2,5-フェニレンジアミン(PDA)、-フェニル-4-N,N-ジフェニルアミノスチレン(TPS)、p-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(DEH)、トリフェニルアミン(TPA)、ビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン(MPMP)、1-フェニル-3-[p-(ジエチルアミノ)スチリル]-5-[p-(ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン(PPRまたはDEASP)、1,2-トランス-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)シクロブタン(DCZB)、N,N,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1,1'-ピフェニル

10

20

30

40

50

) - 4, 4' - ジアミン (TTB)、4, 4', 4'' - トリス (N, N - ジフェニルア
 ミノ) トリフェニルアミン (TDTA)、4, 4', 4'' - トリス (N - カルバゾリル
) トリフェニルアミン (TCTA)、N, N' - ビス (ナフタレン - 2 - イル) - N, N'
 ' - ビス (フェニル) ベンジジン (- NPB)、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル
) - N, N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - スピロピフルオレン (Spiro - TPD)
 、N, N' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - ス
 ピロピフルオレン (Spiro - NPB)、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N
 , N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - ジメチルフルオレン (DMFL - TPD)、ジ [4
 - (N, N - ジトリルアミノ) フェニル] シクロヘキサ、N, N' - ビス (ナフタレン
 - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - ジメチルフルオレン、N, N' -
 ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) - 2, 2 - ジメチルベンジ
 ジン、N, N' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジ
 ン、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジン、
 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン (F4 -
 TCNQ)、4, 4', 4'' - トリス (N - 3 - メチルフェニル - N - フェニルアミノ
) トリフェニルアミン、4, 4', 4'' - トリス (N - (2 - ナフチル) - N - フェニ
 ルアミノ) トリフェニルアミン、ピラジノ [2, 3 - f] [1, 10] フェナントロリン
 - 2, 3 - ジカルボニトリル (PPDN)、N, N, N', N' - テトラキス (4 - メト
 キシフェニル) ベンジジン (MeO - TPD)、2, 7 - ビス [N, N - ビス (4 - メト
 キシフェニル) アミノ] - 9, 9 - スピロピフルオレン (MeO - Spiro - TPD)
 、2, 2' - ビス [N, N - ビス (4 - メトキシフェニル) アミノ] - 9, 9 - スピロピ
 フルオレン (2, 2' - MeO - Spiro - TPD)、N, N' - ジフェニル - N, N'
 ' - ジ [4 - (N, N - ジトリルアミノ) フェニル] ベンジジン (NTNPB)、N, N'
 ' - ジフェニル - N, N' - ジ [4 - (N, N - ジフェニルアミノ) フェニル] ベンジジ
 ン (NPNPB)、N, N' - ジ (ナフタレン - 2 - イル) - N, N' - ジフェニルベン
 ゼン - 1, 4 - ジアミン (- NPP)、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N,
 N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - ジフェニルフルオレン (DPFL - TPD)、N, N'
 ' - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) - 9, 9 - ジフェニル
 フルオレン (DPFL - NPB)、2, 2', 7, 7' - テトラキス (N, N - ジフェニ
 ルアミノ) - 9, 9' - スピロピフルオレン (Spiro - TAD)、9, 9 - ビス [4
 - (N, N - ビス (ピフェニル - 4 - イル) アミノ) フェニル] - 9H - フルオレン (B
 PAPP)、9, 9 - ビス [4 - (N, N - ビス (ナフタレン - 2 - イル) アミノ) フェ
 ニル] - 9H - フルオレン (NPAPP)、9, 9 - ビス [4 - (N, N - ビス (ナフタ
 レン - 2 - イル) - N, N' - ビスフェニルアミノ) フェニル] - 9H - フルオレン (N
 PBAPP)、2, 2', 7, 7' - テトラキス [N - ナフタレニル (フェニル) アミノ
] - 9, 9' - スピロピフルオレン (Spiro - 2NPB)、N, N' - ビス (フェナ
 ントレン - 9 - イル) - N, N' - ビス (フェニル) ベンジジン (PAPB)、2, 7 -
 ビス [N, N - ビス (9, 9 - スピロピフルオレン - 2 - イル) アミノ] - 9, 9 - スピ
 ロピフルオレン (Spiro - 5)、2, 2' - ビス [N, N - ビス (ピフェニル - 4 -
 イル) アミノ] - 9, 9 - スピロピフルオレン (2, 2' - Spiro - DBP)、2,
 2' - ビス (N, N - ジフェニルアミノ) - 9, 9 - スピロピフルオレン (Spiro -
 BPA)、2, 2', 7, 7' - テトラ (N, N - ジトリル) アミノスピロピフルオレン
 (Spiro - TTB)、N, N, N', N' - テトラナフタレン - 2 - イルベンジジン
 (TNB)、ポルフィリン化合物およびフタロシアニン類、例えば銅フタロシアニン類お
 よび酸化チタンフタロシアニン類からなる群から選択される。一般に使用される正孔輸送
 ポリマーは、ポリビニルカルバゾール類、(フェニルメチル) ポリシラン類およびポリア
 ニリン類からなる群から選択される。同様に、正孔輸送ポリマーは、ポリスチレンおよび
 ポリカーボネートなどのポリマー中に正孔輸送分子をドーピングすることによって得ることが
 できる。好適な正孔輸送分子は、既に上述した分子である。

10

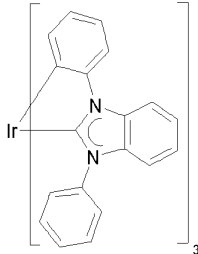
20

30

40

更に、一実施形態においては、カルベン錯体を正孔輸送材料として使用でき、その際、少なくとも1種の正孔輸送材料のバンドギャップは、一般に、使用される発光体材料のバンドギャップよりも大きい。本願の内容において、「バンドギャップ」は、三重項エネルギーを意味するものと解される。好適なカルベン錯体は、例えばWO 2005/019373 A2、WO 2006/056418 A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981およびWO 2008/000727に記載されるカルベン錯体である。好適なカルベン錯体の一つの例は、式：

【化88】



10

を有する $\text{Ir}(\text{d p b i c})_3$ であり、前記錯体は、例えばWO2005/019373に開示されている。原則的に、前記の正孔輸送層は、少なくとも1種の式Iの化合物を正孔輸送材料として含むことが可能である。

【0136】

20

発光層(3)は、少なくとも1種の発光体材料を含む。原則的には、前記材料は、蛍光性または燐光性の発光体であってよく、その際、好適な発光体材料は、当業者に公知である。少なくとも1種の発光体材料は、好ましくは燐光性発光体である。使用するのが好ましい燐光性発光体化合物は、金属錯体、特に金属Ru、Rh、Ir、PdおよびPtの錯体、特にIrの錯体を基礎としており、それらが重要である。式Iの化合物は、発光層中のマトリクスとして使用できる。

【0137】

本発明によるOLEDで使用するのに適した金属錯体は、例えば文献WO 02/60910 A1、US 2001/0015432 A1、US 2001/0019782 A1、US 2002/0055014 A1、US 2002/0024293 A1、US 2002/0048689 A1、EP1191612A2、EP 1 191 613A2、EP 1 211 257 A2、US 2002/009445 3 A1、WO 02/02714 A2、WO 00/70655 A2、WO 01/41512 A1、WO 02/15645 A1、WO 2005/019373 A2、WO 2005/113704 A2、WO 2006/115301 A1、WO 2006/067074 A1、WO 2006/056418、WO 2006121811 A1、WO 2007095118 A2、WO 2007/115970、WO 2007/115981、WO 2008/000727、WO2010129323、WO2010056669およびWO10086089に記載されている。

30

【0138】

更なる好適な金属錯体は、市販の金属錯体である、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)、イリジウム(III)トリス(2-(4-トリル)ピリジナト-N, C^{2'})、ビス(2-フェニルピリジン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)、イリジウム(III)トリス(1-フェニルイソキノリン)、イリジウム(III)ビス(2,2'-ベンゾチエニル)ピリジナト-N, C^{3'}(アセチルアセトネート)、トリス(2-フェニルキノリン)イリジウム(III)、イリジウム(III)ビス(2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C^{2'})ピコリネート、イリジウム(III)ビス(1-フェニルイソキノリン)(アセチルアセトネート)、ビス(2-フェニルキノリン)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)、イリジウム(III)ビス(ジベンゾ[f, h]キノキサリン)(アセチルアセトネート)、イリジウム(III)ビス(2-メチルジベンゾ[f, h]キノキサリン)(アセチルアセトネート)およびトリス(3-メチル-1-フェニル-4-トリメチルアセチル-5-ピラゾリノ)テルビウム(III)、ビス[1-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)イソキノリン](アセチルアセトナト)イリジウム(III)、ビス(2-フェニルベンゾチアゾラト)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)、ビス(2-(9,9-ジヘキシル

40

50

フルオレニル) - 1 - ピリジン) (アセチルアセトナト) イリジウム (I I I)、ビス (2 - ベンゾ [b] チオフェン - 2 - イル - ピリジン) (アセチルアセトナト) イリジウム (I I I) である。

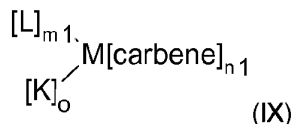
【 0 1 3 9 】

更に、以下の市販の材料：トリス (ジベンゾイルアセトナト) モノ (フェナントロリン) ユーロピウム (I I I)、トリス (ジベンゾイルメタン) モノ (フェナントロリン) ユーロピウム (I I I)、トリス (ジベンゾイルメタン) モノ (5 - アミノフェナントロリン) ユーロピウム (I I I)、トリス (ジ - 2 - ナフトイルメタン) モノ (フェナントロリン) ユーロピウム (I I I)、トリス (4 - プロモベンゾイルメタン) モノ (フェナントロリン) ユーロピウム (I I I)、トリス (ジ (ピフェニル) メタン) モノ (フェナントロリン) ユーロピウム (I I I)、トリス (ジベンゾイルメタン) モノ (4 , 7 - ジフェニルフェナントロリン) ユーロピウム (I I I)、トリス (ジベンゾイルメタン) モノ (4 , 7 - ジメチルフェナントロリン) ユーロピウム (I I I)、トリス (ジベンゾイルメタン) モノ (4 , 7 - ジメチルフェナントロリン) ジスルホン酸) ユーロピウム (I I I) ニナトリウム塩、トリス [ジ (4 - (2 - (2 - エトキシエトキシ) エトキシ) ベンゾイルメタン)] モノ (フェナントロリン) ユーロピウム (I I I) およびトリス [ジ [4 - (2 - (2 - エトキシエトキシ) エトキシ) ベンゾイルメタン)] モノ (5 - アミノフェナントロリン) ユーロピウム (I I I)、オスミウム (I I) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 5 - (4 - t - ブチルピリジル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾラト) ジフェニルメチルホスフィン、オスミウム (I I) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 5 - (2 - 10
ピリジル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾール) ジメチルフェニルホスフィン、オスミウム (I I) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 5 - (4 - t - ブチルピリジル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾラト) ジメチルフェニルホスフィン、オスミウム (I I) ビス (3 - (トリフルオロメチル) - 5 - (2 - 20
ピリジル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾラト) ジメチルフェニルホスフィン、トリス [4 , 4 ' - ジ - t - ブチル (2 , 2 ') ビピリジン] ルテニウム (I I I)、オスミウム (I I) ビス (2 - (9 , 9 - ジブチルフルオレニル) - 1 - イソキノリン (アセチルアセトネート) が好適である。

【 0 1 4 0 】

前記発光層は、好ましくは、W02005/019373 A2に記載される式

【化 8 9 】



[式中、記号は以下の意味を有する：

Mは、Co、Rh、Ir、Nb、Pd、Pt、Fe、Ru、Os、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Cu、AgおよびAuからなる群から選択される金属原子の、各金属原子について可能な任意の酸化段階の金属原子であり、

carbeneは、非荷電もしくはモノアニオン性であり、かつ一座、二座もしくは三座であってよいカルベン配位子であり、前記カルベン配位子は、またビスカルベン配位子もしくはトリスカルベン配位子であってもよく、

Lは、一座または二座であってよい、モノアニオン性もしくはジアニオン性の配位子であり、

Kは、ホスフィン、ホスホネートおよびそれらの誘導体、アルセネートおよびそれらの誘導体、ホスファイト、CO、ピリジン、ニトリルおよびM¹と錯体を形成する共役ジエンからなる群から選択される非荷電の一座または二座の配位子であり、

n 1 は、カルベン配位子の数であり、その際、n 1 は、少なくとも1であり、n 1 > 1の場合に式 I の錯体中のカルベン配位子は同一または異なってよく、

m 1 は、配位子 L の数であり、その際、m 1 は、0もしくは1以上であってよく、m 1 >

10

20

30

40

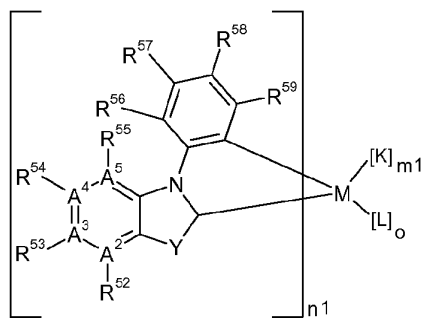
50

1 の場合に配位子 L は同一または異なってよく、
 o は、配位子 K の数であり、その際、o は、0 もしくは 1 以上であってよく、 $o > 1$ の場合に配位子 K は同一または異なってよく、
 その際、 $n1 + m1 + o$ の合計は、金属原子の酸化段階および配位数ならびに配位子の carbene、L および K の座数に、また配位子の carbene および L における電荷にも依存するが、但し、 $n1$ は、少なくとも 1 である] の化合物を含む。

【 0 1 4 1 】

好適な三重項発光体であるカルベン錯体は、例えば W02006/056418A2、W02005/113704、W02007/115970、W02007/115981、W02008/000727、W02009050281、W02009050290、W02011051404 および W02011073149 に記載されている。W02011/073149 に記載される一般式

【 化 9 0 】



(IXa)

[式中、M、 $n1$ 、Y、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、K、L、 $m1$ および o は、それぞれ以下に定義される通りである：

M は、Ir または Pt であり、

$n1$ は、1、2 および 3 から選択される整数であり、

Y は、 NR^{51} 、O、S または $C(R^{25})_2$ であり、

A^2 、 A^3 、 A^4 および A^5 は、それぞれ独立して、N または C であり、その際、2 つの A は、窒素原子および環中の 2 つの窒素原子間に存在する少なくとも 1 つの炭素原子であり、

R^{51} は、直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル基であって、場合により少なくとも 1 つのヘテロ原子によって中断され、場合により少なくとも 1 つの官能基を有し、かつ 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基であって、場合により少なくとも 1 つのヘテロ原子によって中断されており、場合により少なくとも 1 つの官能基を有し、かつ 3 ~ 20 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基であって、場合により少なくとも 1 つのヘテロ原子によって中断されており、場合により少なくとも 1 つの官能基を有し、かつ 6 ~ 30 個の炭素原子を有するアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基であって、場合により少なくとも 1 つのヘテロ原子によって中断されており、場合により少なくとも 1 つの官能基を有し、かつ合計で 5 ~ 18 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有するヘテロアリール基であり、

R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} および R^{55} は、それぞれ、 A^2 、 A^3 、 A^4 および / または A^5 が N である場合に、孤立電子対であるか、または A^2 、 A^3 、 A^4 および / または A^5 が C である場合に、それぞれ独立して、水素、直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル基であって、場合により少なくとも 1 つのヘテロ原子によって中断されており、場合により少なくとも 1 つの官能基を有し、かつ 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基であって、場合により少なくとも 1 つのヘテロ原子によって中断されており、場合により少なくとも 1 つの官能基を有し、かつ 3 ~ 20 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基であって、場合により少なくとも 1 つのヘテロ原子によって中断されており、場合により少なくとも 1 つの官能基を有し、かつ 6 ~ 30 個の炭素原子を有するアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基であって、場合により少なくとも 1 つのヘテロ原子によって中断されており、場合により少なくとも 1 つの官能基を有し、かつ全体で 5 ~ 18 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有するヘテロアリール基、

10

20

30

40

50

ドナー作用もしくはアクセプタ作用を有する基であるか、または
 R^{53} および R^{54} は、 A^3 および A^4 と一緒に、場合により置換されている不飽和の環
 であって、場合により少なくとも1つの異なるヘテロ原子によって中断されており、かつ
 全体で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する環を形成し、
 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} および R^{59} は、それぞれ独立して、水素、直鎖状もしくは分枝鎖状のアル
 キル基であって、場合により少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されており、場
 合により少なくとも1つの官能基を有し、かつ1～20個の炭素原子を有するアルキル基
 、シクロアルキル基であって、場合により少なくとも1つのヘテロ原子によって中断され
 ており、場合により少なくとも1つの官能基を有し、かつ3～20個の炭素原子を有する
 シクロアルキル基、シクロヘテロアルキル基であって、場合により少なくとも1つのヘテ
 ロ原子によって中断されており、場合により少なくとも1つの官能基を有し、かつ3～2
 0個の炭素原子を有するシクロヘテロアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基であ
 って、場合により少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されており、場合により少な
 くとも1つの官能基を有し、かつ6～30個の炭素原子を有するアリール基、置換もしく
 は非置換のヘテロアリール基であって、場合により少なくとも1つのヘテロ原子によっ
 て中断されており、場合により少なくとも1つの官能基を有し、かつ全体で5～18個の炭
 素原子および/またはヘテロ原子を有するヘテロアリール基、ドナー作用もしくはアクセ
 プタ作用を有する基であるか、または
 R^{56} および R^{57} 、 R^{57} および R^{58} または R^{58} および R^{59} は、それらが結合される炭素原子
 と一緒に、飽和の、不飽和のまたは芳香族の、場合により置換されている環であ
 って、場合により少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されており、かつ全体で5～1
 8個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する環を形成し、かつ/または
 A^5 がCである場合に、 R^{55} および R^{56} は、飽和もしくは不飽和の、直鎖状もしくは分枝
 鎖状の橋かけであって、場合によりヘテロ原子、芳香族単位、複素芳香族単位および/ま
 たは官能基を含み、かつ全体で1～30個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有し、
 場合により置換もしくは非置換の炭素原子および/またはヘテロ原子を含む5員ないし8
 員の環が縮合されている橋かけを形成し、
 R^{25} は、独立して、直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル基であって、場合により少なくと
 も1つのヘテロ原子によって中断されており、場合により少なくとも1つの官能基を有し
 、かつ1～20個の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基であって、場合によ
 り少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されており、場合により少なくとも1つの官
 能基を有し、かつ3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル基、置換もしくは非置換
 のアリール基であって、場合により少なくとも1つのヘテロ原子によって中断されており
 、場合により少なくとも1つの官能基を有し、かつ6～30個の炭素原子を有するアリ
 ール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基であって、場合により少なくとも1つのヘ
 テロ原子によって中断されており、場合により少なくとも1つの官能基を有し、かつ全体
 で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有するヘテロアリール基であり、
 K は、非荷電の一座または二座の配位子であり、
 L は、モノアニオン性またはジアニオン性の配位子、好ましくはモノアニオン性の配位子
 であり、前記配位子は、一座または二座であってよく、
 m_1 は、0、1または2であり、その際、 m_1 が2である場合に K 配位子は同一または異
 なってよく、
 o は、0、1または2であり、その際、 o が2である場合に L 配位子は同一または異な
 ってよい]の金属カルベン錯体がより好ましい。

【0142】

式IXの化合物は、好ましくは、式：

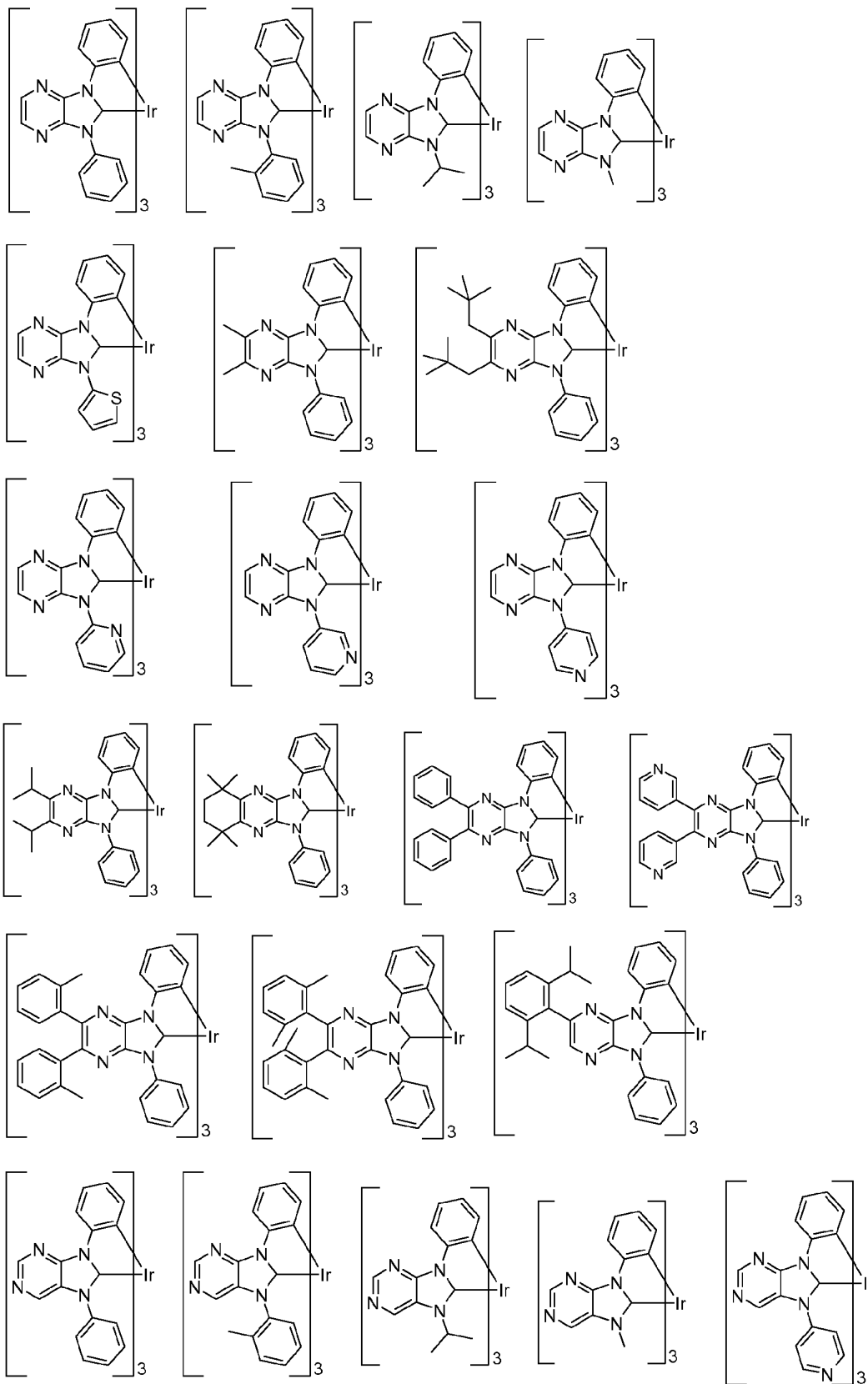
10

20

30

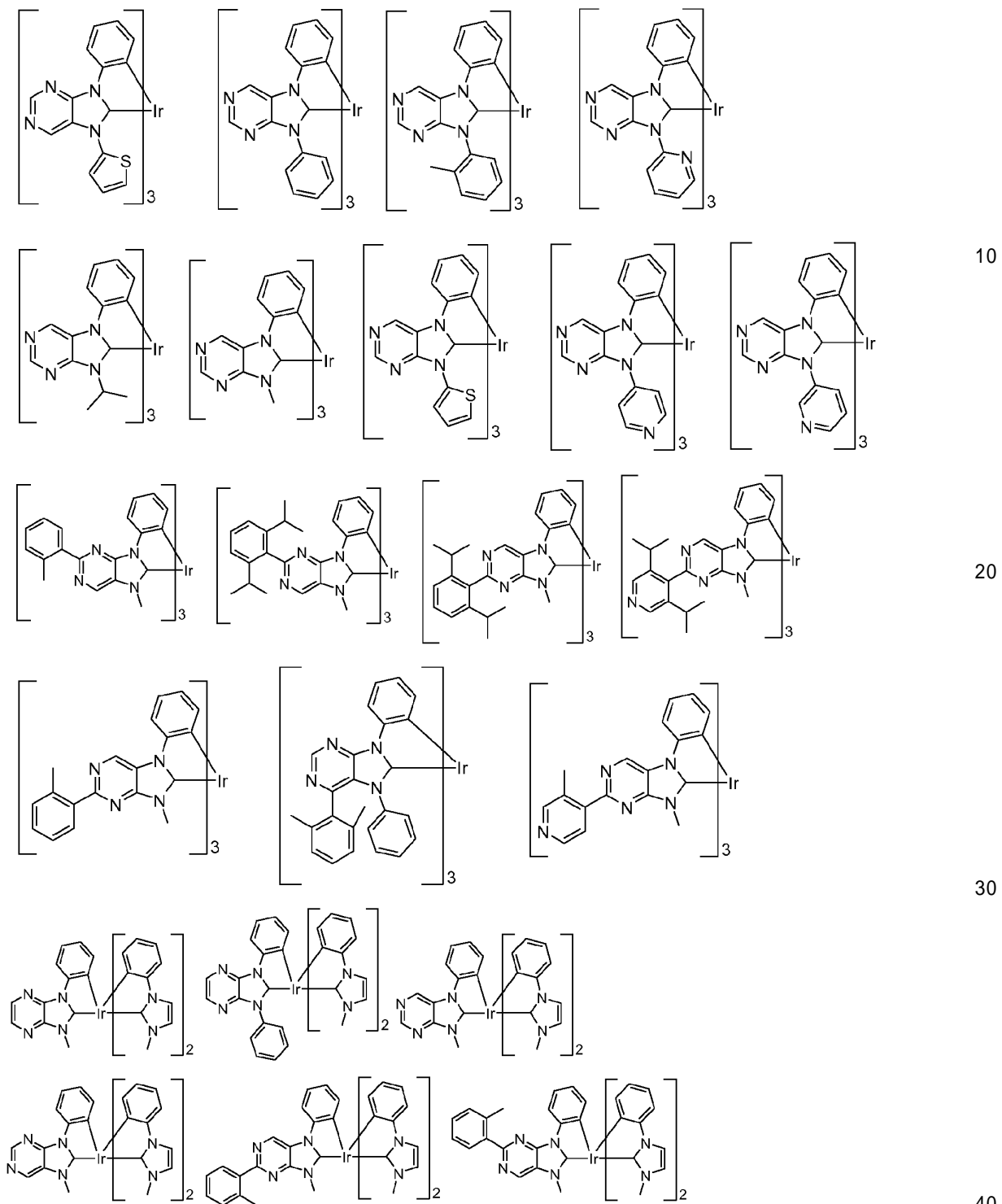
40

【化 9 1 - 1】



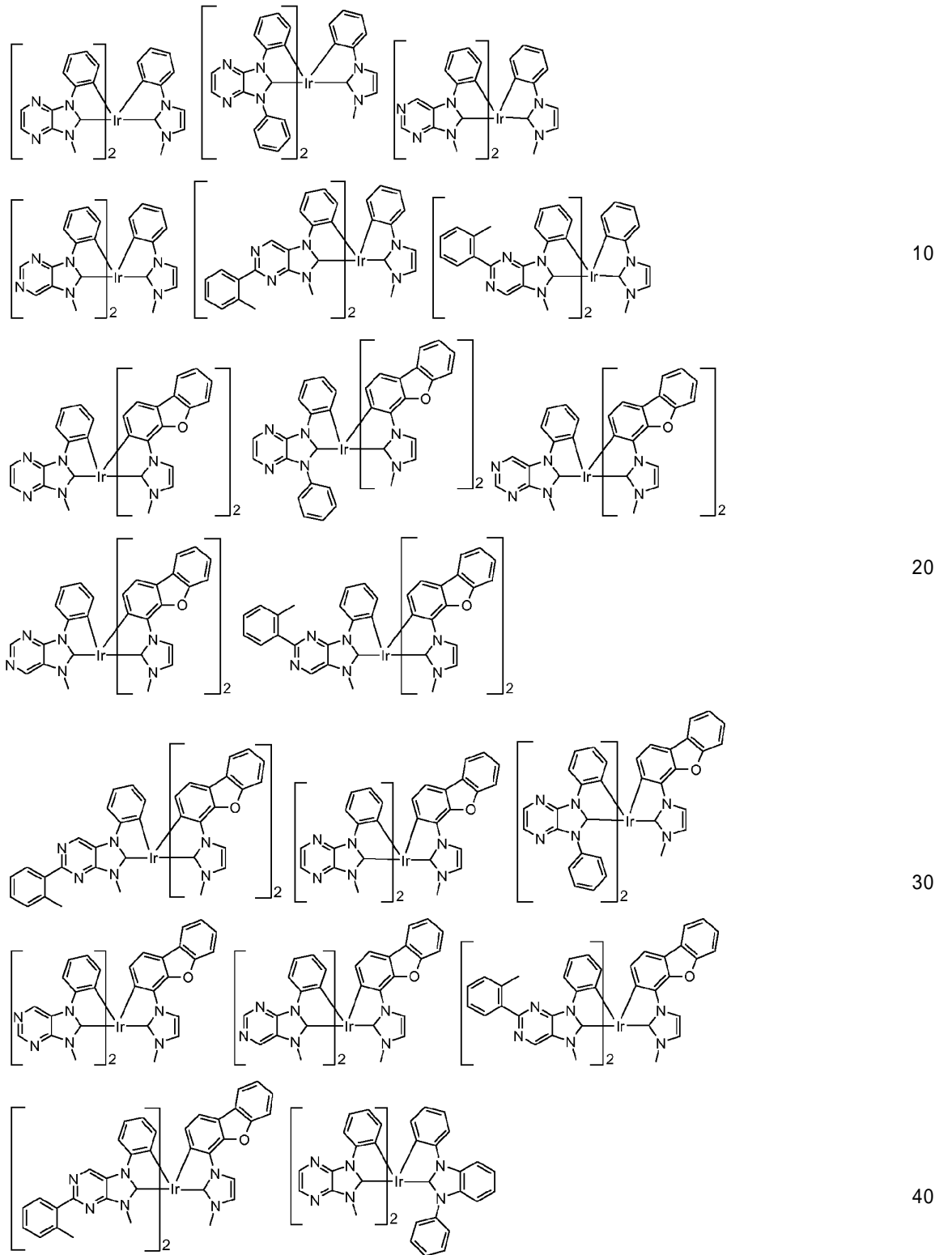
【 0 1 4 3 】

【化 9 1 - 2】



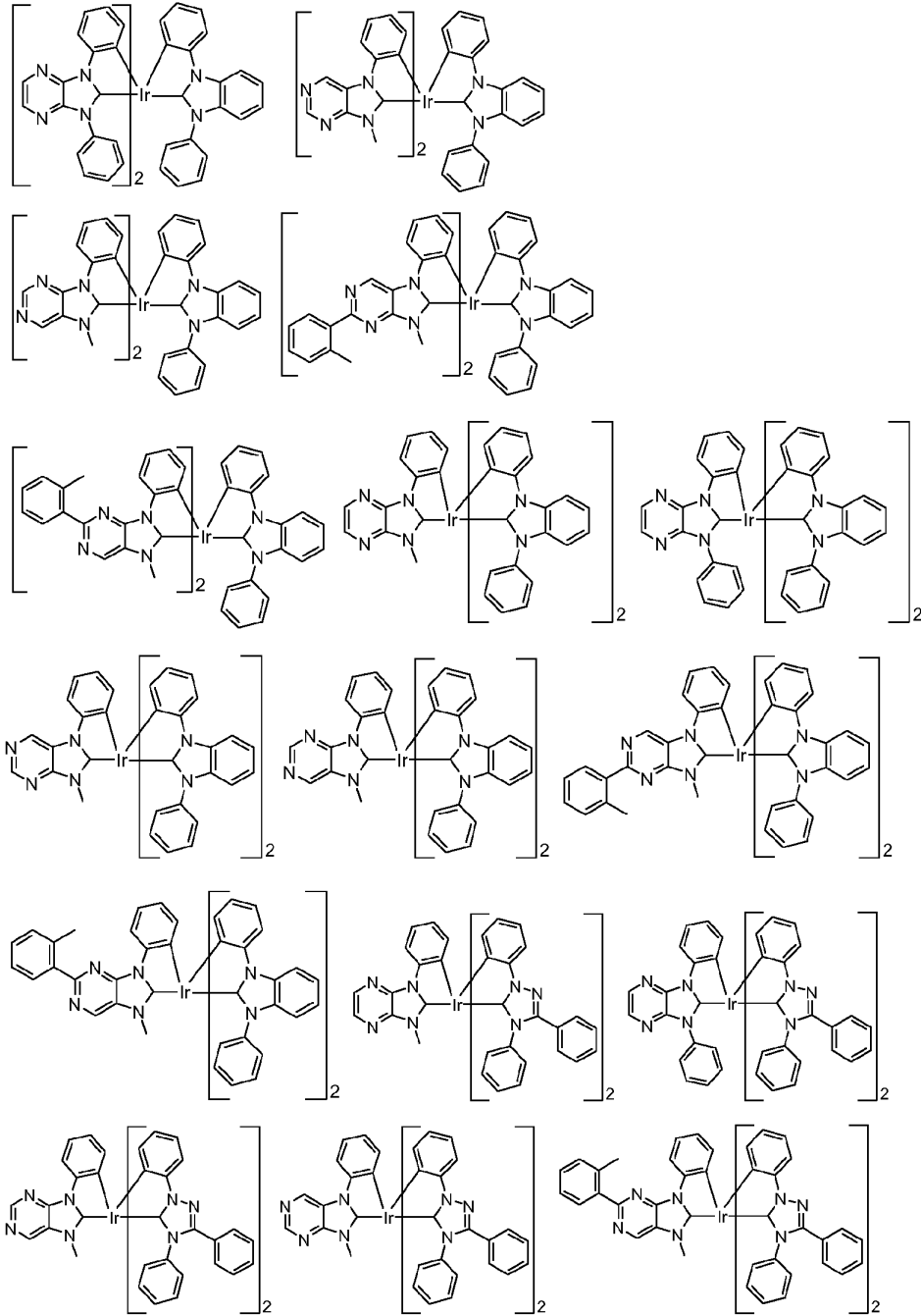
【 0 1 4 4 】

【化91-3】



【0145】

【化91-4】



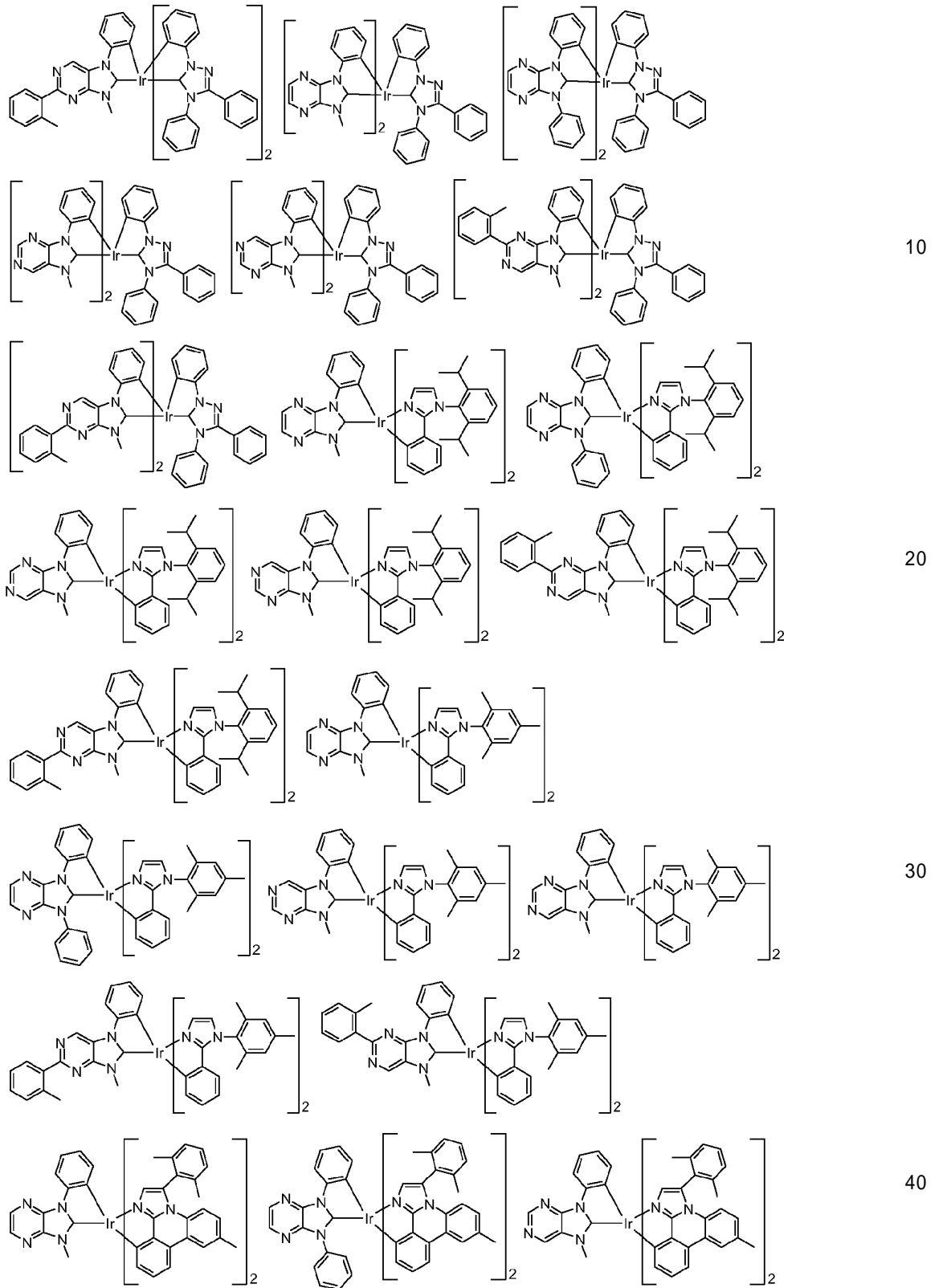
10

20

30

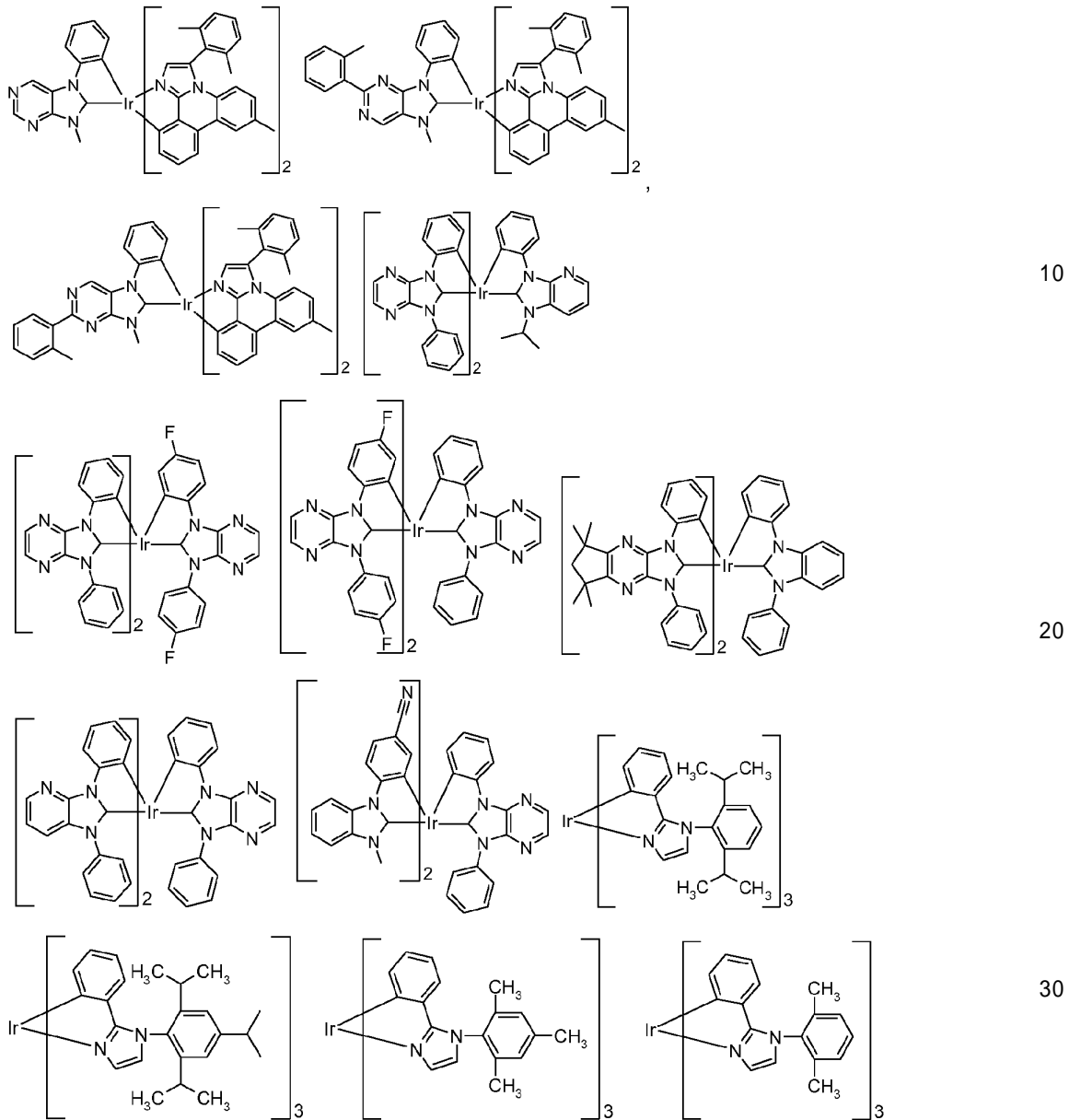
【0146】

【化 9 1 - 5】



【 0 1 4 7 】

【化 9 1 - 6】



の化合物である。

【 0 1 4 8】

ホモレプティックな金属カルベン錯体は、フェイスル異性体またはメリディオナル異性体の形で存在してよく、その際、フェイスル異性体が好ましい。

【 0 1 4 9】

ヘテロレプティックな金属カルベン錯体の場合には、4種の異なる異性体が存在してよく、その際、擬フェイスル (pseudo-facial) 異性体が好ましい。

【 0 1 5 0】

前記の発光層は、前記発光材料に加えて更なる成分を含んでよい。例えば、発光体材料の発光色を変更するために、発光層中に蛍光色素が存在してよい。更に、好ましい一実施形態においては、マトリクス材料を使用できる。このマトリクス材料は、ポリマー、例えばポリ(N-ビニルカルバゾール)またはポリシランであってよい。しかしながら、マトリクス材料は、小分子、例えば4,4'-N,N'-ジカルバゾールピフェニル(CDP=CBP)または第三級芳香族アミン、例えばTCTAであってよい。本発明の好ましい一実施形態においては、式Iの少なくとも1種の化合物は、マトリクス材料として使用される。

10

20

30

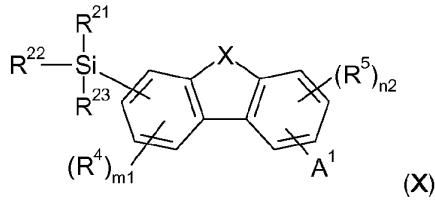
40

50

【 0 1 5 1 】

本発明の一実施形態においては、式 X

【 化 9 2 】



10

[式中、

Xは、NR、S、OまたはPRであり、

Rは、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルであり、

A¹は、-NR⁶R⁷、-P(O)R⁸R⁹、-PR¹⁰R¹¹、-S(O)₂R¹²、-S(O)R¹³、-SR¹⁴または-OR¹⁵であり、

R²¹、R²²およびR²³は、互いに独立して、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルであり、その際、基R¹、R²またはR³の少なくとも1つは、アリールまたはヘテロアリールであり、

R⁴およびR⁵は、互いに独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、基A¹またはドナー特性もしくはアクセプタ特性を有する基であり、

20

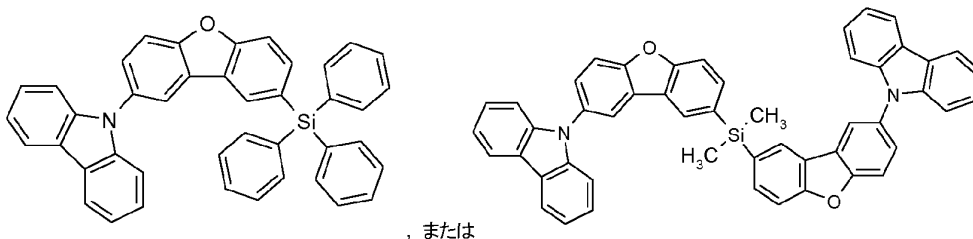
n₂およびm₁は、互いに独立して、0、1、2または3であり、

R⁶、R⁷は、窒素原子と一緒にあって、3～10個の環原子を有する環式基を形成し、前記環は、非置換であってよく、またはアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールおよびドナー特性もしくはアクセプタ特性を有する基から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、かつ/または3～10個の環原子を有する1つ以上の更なる環式基と縮合されていてよく、その際、前記縮合された基は、非置換であってよく、またはアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールおよびドナー特性もしくはアクセプタ特性を有する基から選択される1つ以上の置換基で置換されていてよく、かつ

30

R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴およびR¹⁵は、互いに独立して、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルである]の化合物が発光層中でマトリクス材料として、三重項発光体としてのカルベン錯体と一緒に使用される。式Xの化合物、例えば

【 化 9 3 】



40

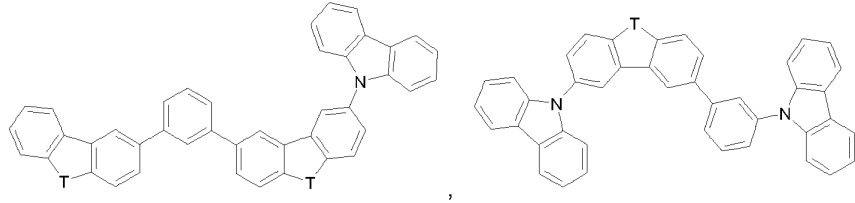
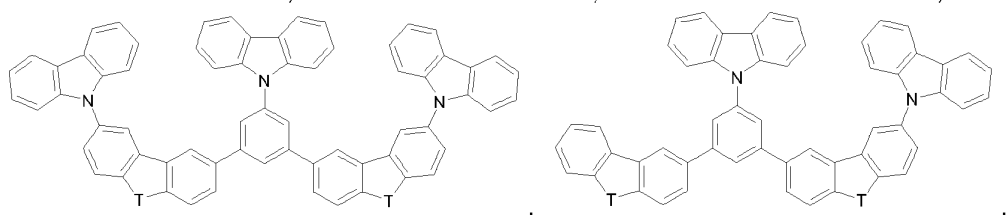
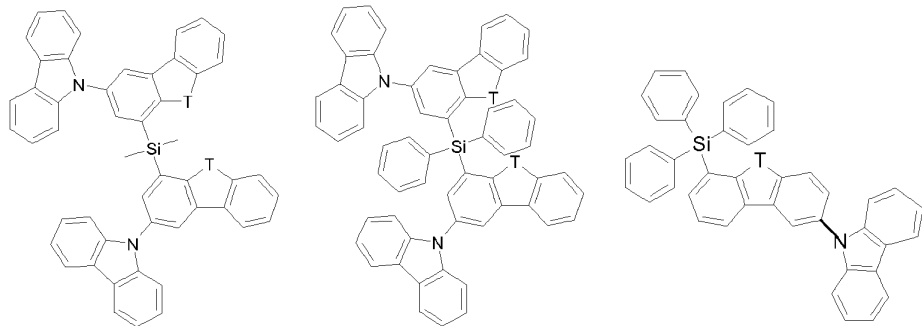
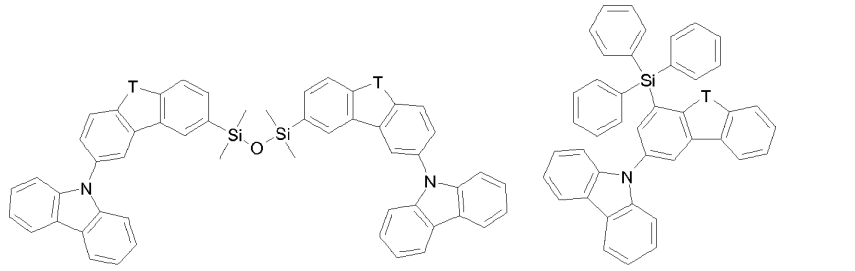
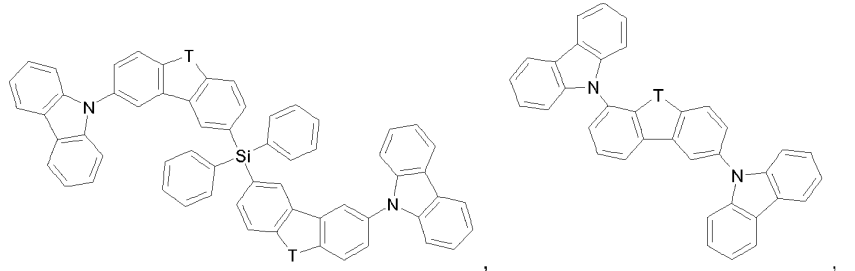
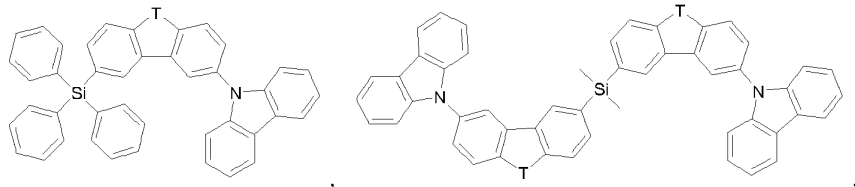
などの化合物は、W02010079051 (PCT/EP2009/067120 ; 特に第 19 ~ 26 頁に、かつ第 27 ~ 34 頁、第 35 ~ 37 頁および第 42 ~ 43 頁の表に) に記載される。

【 0 1 5 2 】

ジベンゾフランをベースとする追加のマトリクス材料は、例えばUS2009066226、EP1885818B1、EP1970976、EP1998388およびEP2034538に記載されている。特に好ましいマトリクス材料の例は、以下に示されるものである：

50

【化94-1】



10

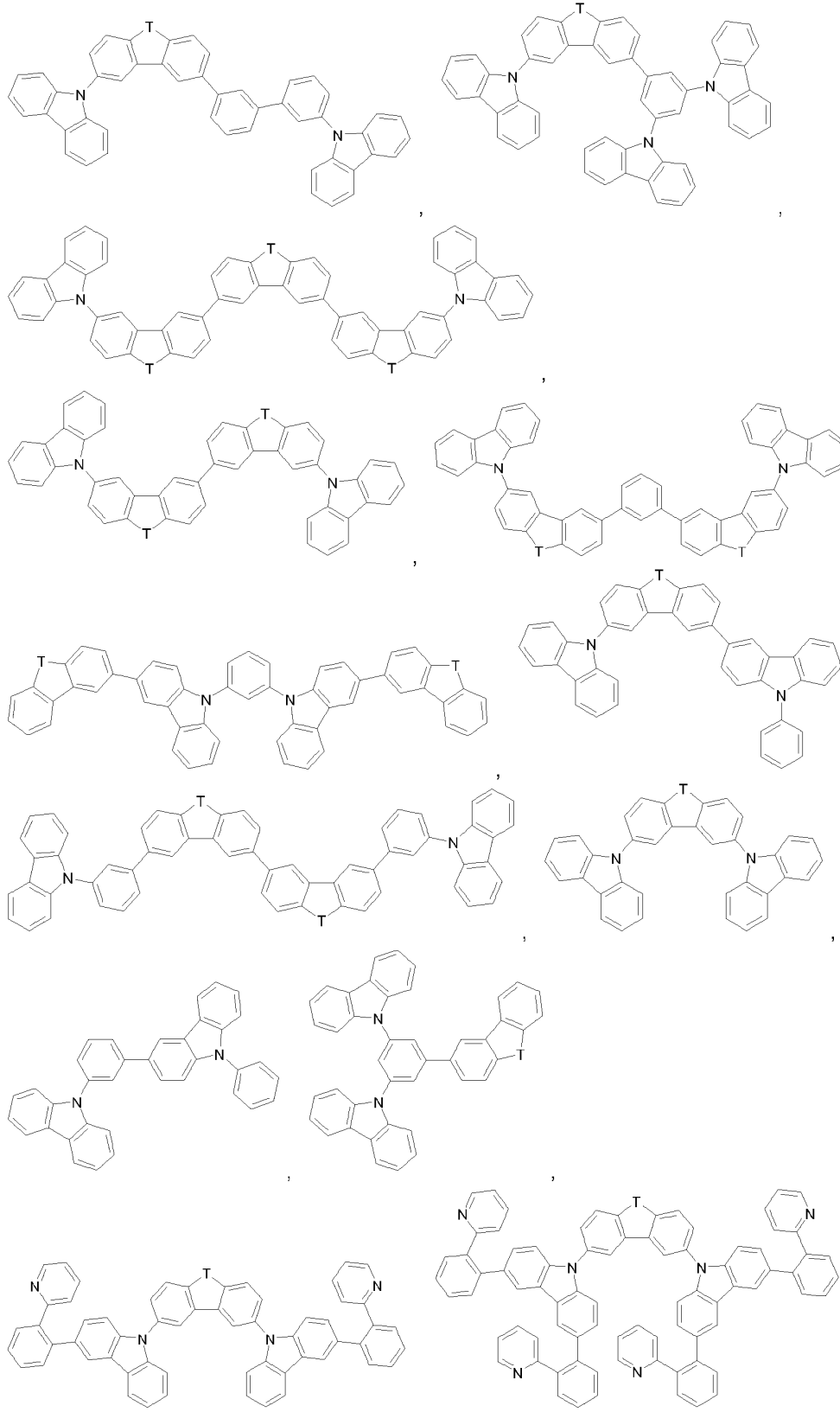
20

30

40

【0153】

【化94-2】



10

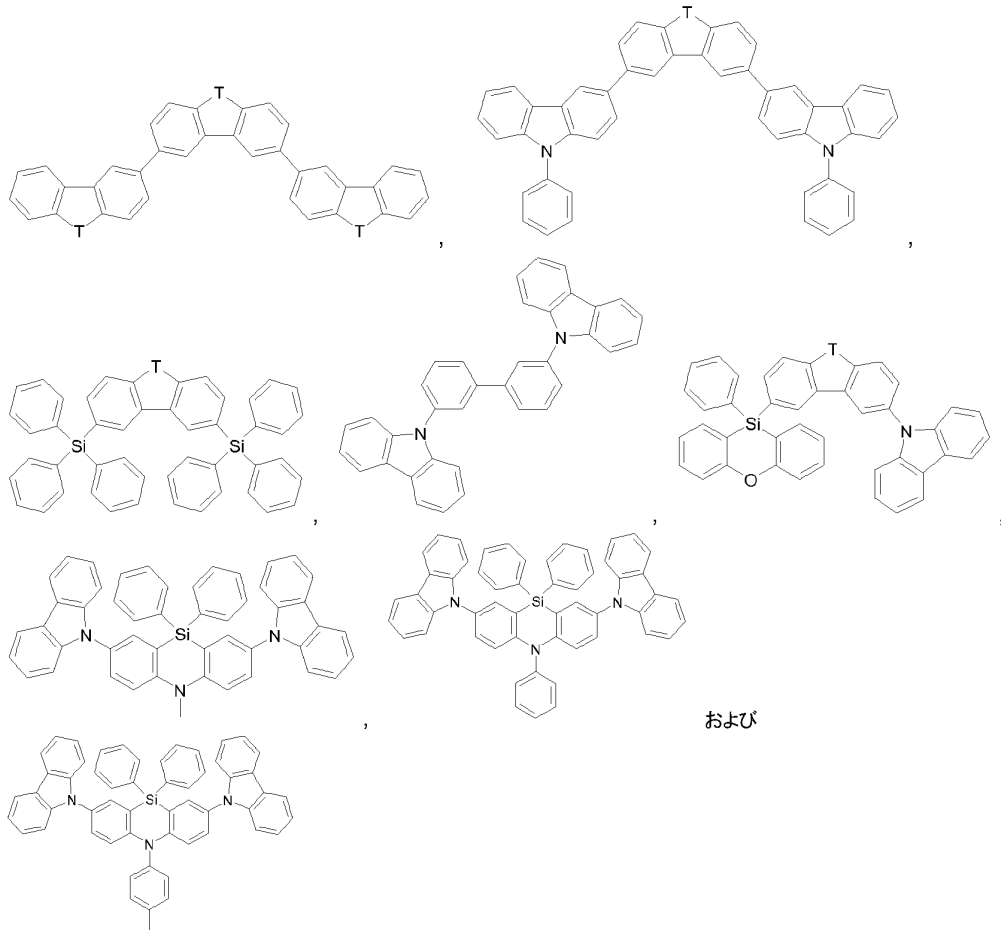
20

30

40

【0154】

【化95】



10

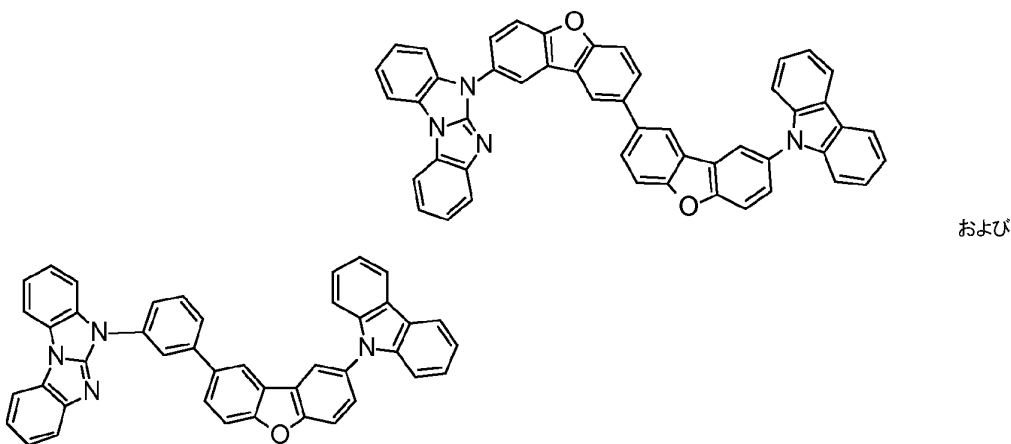
20

【0155】

上述の化合物において、TはOまたはS、好ましくはOである。Tが分子中に1つより多く存在する場合に、全ての基Tは同じ意味を有する。追加のマトリクス材料、例えば

30

【化96】



および

40

などは、WO2012/130709に記載されている。

【0156】

好ましい一実施形態においては、前記の発光層は、2～40質量%の、好ましくは5～35質量%の少なくとも1種の上述の発光体材料と、60～98質量%の、好ましくは75～95質量%の少なくとも1種の上述のマトリクス材料、一実施形態においては、少なくとも1種の式Iの化合物とから形成され、その際、前記の発光体材料と前記のマトリク

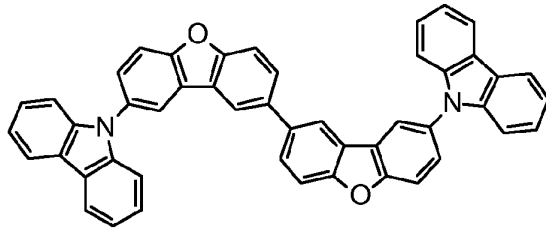
50

ス材料との総合計は、100質量%となる。

【0157】

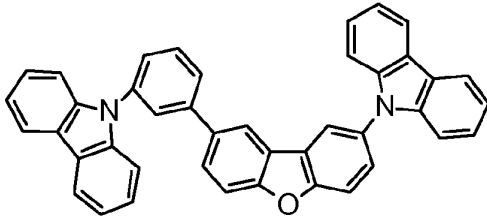
特に好ましい実施形態においては、前記発光層は、式

【化97】



10

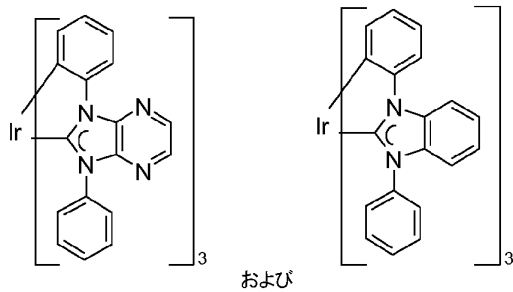
, または



の化合物と、2種のカルベン錯体、好ましくは式

【化98】

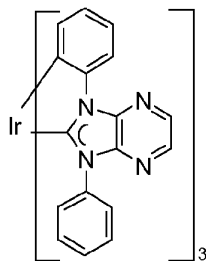
20



の錯体とを含む。前記実施形態においては、前記発光層は、2~40質量%の、好ましくは5~35質量%の

30

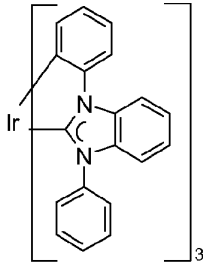
【化99】



40

と、60~98質量%の、好ましくは65~95質量%の式Iの化合物および

【化100】



から形成され、その際、前記カルベン錯体と式Iの化合物との総合計は、100質量%となる。

10

【0158】

このように、OLEDにおいて、マトリクス材料および/または正孔/励起子ブロッカー材料および/または電子/励起子ブロッカー材料および/または正孔注入材料および/または電子注入材料および/または正孔輸送材料および/または電子輸送材料、好ましくはマトリクス材料および/または正孔/励起子ブロッカー材料として式Iの化合物と一緒に使用するために適した金属錯体は、例えばまた、WO 2005/019373 A2、WO 2006/056418 A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981およびWO 2008/000727に記載されるカルベン錯体である。ここで、引用された国際公報の開示は明確に参照され、これらの開示は、本願の内容に組み込まれていると見なされるべきである。

20

【0159】

正孔/励起子のためのブロッキング層(4)は、式Iの化合物、例えば化合物(A-9)などの化合物を含んでよい。前記の正孔/励起子のためのブロッキング層(4)が式Iの如何なる化合物も含まない場合に、OLEDは、正孔のためのブロッキング層が存在するならば、OLEDで一般に使用される正孔ブロッカー材料、例えば2,6-ビス(N-カルバゾリル)ピリジン(mCPy)、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(バソクプロイン(BCP))、ビス(2-メチル-8-キノリナト)-4-フェニルフェニラト)アルミニウム(III)(BAIq)、フェノチアジンS, S-ジオキッド誘導体および1,3,5-トリス(N-フェニル-2-ベンジルイミダゾリル)ベンゼン(TPBI)を有し、その際、TPBIは電子伝導材料としても好適である。更に好適な正孔ブロッカー材料および/または電子輸送材料は、2,2',2''-(1,3,5-ベンゼントリイル)トリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール)、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、8-ヒドロキシキノリノラトリチウム、4-(ナフタレン-1-イル)-3,5-ジフェニル-4H-1,2,4-トリアゾール、1,3-ビス[2-(2,2'-ビピリジン-6-イル)-1,3,4-オキサジアゾ-5-イル]ベンゼン、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-t-ブチルフェニル-1,2,4-トリアゾール、6,6'-ビス[5-(ピフェニル-4-イル)-1,3,4-オキサジアゾ-2-イル]-2,2'-ビピリジル、2-フェニル-9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン、2,7-ビス[2-(2,2'-ビピリジン-6-イル)-1,3,4-オキサジアゾ-5-イル]-9,9-ジメチルフルオレン、1,3-ビス[2-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾ-5-イル]ベンゼン、2-(ナフタレン-2-イル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、トリス(2,4,6-トリメチル-3-(ピリジン-3-イル)フェニル)ボラン、2,9-ビス(ナフタレン-2-イル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、1-メチル-2-(4-(ナフタレン-2-イル)フェニル)-1H-イミダゾ[4,5-f][1,10]フェナントロリンである。更なる一実施形態においては、カルボニル基を含む基を介して結合された芳香族または複素芳香族の環を含む化合物(WO2006/100298に開示される)、ジシリルカルバゾール、ジシリルベンゾフラン、ジシリルベンゾチオフェン、ジシリルベンゾホスホール、ジシリルベ

30

40

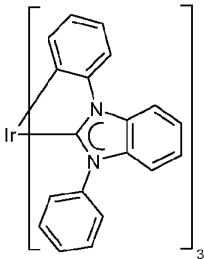
50

ンゾチオフエン S - オキシドおよびジシリルベンゾチオフエン S , S - ジオキシドから選択されるジシリル化合物（例えば本願の優先日ではまだ公開されていなかった P C T 出願 PCT/EP2008/058207 および PCT/EP2008/058106 で特定される）およびジシリル化合物（WO 2008/034758 で特定される）を、正孔 / 励起子のためのプロッキング層（4）またはマトリクス材料として発光層（3）中で使用することができる。

【0160】

更に、一実施形態においては、カルベン錯体を正孔輸送材料として使用でき、その際、少なくとも1種の正孔輸送材料のバンドギャップは、一般に、使用される発光体材料のバンドギャップよりも大きい。本願の内容において、「バンドギャップ」は、三重項エネルギーを意味するものと解される。好適なカルベン錯体は、例えば WO 2005/019373 A2、WO 2006/056418 A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981 および WO 2008/0007 27 に記載されるカルベン錯体である。好適なカルベン錯体の一つの例は、式：

【化101】



を有する fac - イリジウム - トリス（1, 3 - ジフェニルベンズイミダゾリン - 2 - イリデン - C , C²¹）（Ir（dpbic）₃）であり、前記錯体は、例えば WO2005/019373 に開示されている。好ましくは、正孔輸送層は、モリブデン酸化物（MoO_x）、特に MoO₃ または レニウム酸化物（ReO_x）、特に ReO₃ でドーパされた Ir（dpbic）₃ を含む。前記ドーパントは、ドーパントとカルベン錯体の量に対して、0.1 質量% からの量で、好ましくは 1 ~ 8 質量% の量で、より好ましくは 3 ~ 5 質量% の量で含まれる。

【0161】

本発明による O L E D の層（5）のために適した電子輸送材料は、式 I の化合物、例えば化合物（A - 9）などの化合物、金属がオキシノイド化合物にキレート化されたもの、例えば 2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - フェニレン) トリス [1 - フェニル - 1H - ベンズイミダゾール]（TPBI）、トリス（8 - キノリノラト）アルミニウム（Alq3）、フェナントロリンをベースとする化合物、例えば 2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン（DDPA = BCP）または 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン（DPA）ならびにアゾール化合物、例えば 2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール（PBD）および 3 - (4 - ビフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール（TAZ）、8 - ヒドロキシキノリノラトリチウム（Li q）、4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン（BPhen）、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラト） - 4 - (フェニルフェノラト) アルミニウム（BALq）、1, 3 - ビス [2 - (2, 2' - ピピリジン - 6 - イル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾ - 5 - イル] ベンゼン（Bpy - OXD）、6, 6' - ビス [5 - (ビフェニル - 4 - イル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾ - 2 - イル] - 2, 2' - ピピリジル（BP - OXD - Bpy）、4 - (ナフタレン - 1 - イル) - 3, 5 - ジフェニル - 4H - 1, 2, 4 - トリアゾール（NTAZ）、2, 9 - ビス（ナフタレン - 2 - イル） - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン（NBPhen）、2, 7 - ビス [2 - (2, 2' - ピピリジン - 6 - イル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾ - 5 - イル] - 9, 9 - ジメチルフルオレン（Bby - FOXD）、1, 3 - ビス [2 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾ - 5 - イル] ベンゼン（OXD - 7）、トリス（2, 4, 6 - トリメチル - 3 - (ピリジン - 3 - イル) フェニル) ボラン（3TPYMB）、1 - メチル - 2 - (4 - (ナ

フタレン - 2 - イル)フェニル) - 1 H - イミダゾ [4 , 5 - f] [1 , 1 0] フェナン
 トロリン (2 - N P I P)、 2 - フェニル - 9 , 1 0 - ジ (ナフタレン - 2 - イル) アン
 トラセン (P A D N)、 2 - (ナフタレン - 2 - イル) - 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 1 0
 - フェナントロリン (H N B p h e n) を含む。層 (5) は、電子輸送を促す働きと、O
 L E D の層同士の界面での励起子のクエンチを防ぐためにバッファー層もしくはバリアー
 層として働くことの両方が可能である。層 (5) は、好ましくは、電子の移動度を向上さ
 せ、かつ励起子のクエンチを低下させる。好ましい一実施形態においては、B C P は、電
 子輸送材料として使用される。もう一つの好ましい実施形態においては、前記の電子輸送
 層は、電子輸送材料として、少なくとも 1 種の式 I の化合物を含む。

【 0 1 6 2 】

10

上述の正孔輸送材料および電子輸送材料としての材料のうち幾つかは、幾つかの機能を
 満たしうる。例えば、電子伝導材料の幾つかは、それらが H O M O を低い位置で有する場
 合に、同時に正孔ブロッキング材料である。

【 0 1 6 3 】

これらは、例えば正孔 / 励起子のためのブロッキング層 (4) において使用できる。し
 かしながら、同様に、正孔 / 励起子ブロッカーとしての機能は、また、層 (5) によって
 採用されうるため、こうして層 (4) を施すことができる。

【 0 1 6 4 】

電荷担体輸送層は、また、使用される材料の輸送特性を改善するために、第一に該層の
 層厚をより大きくするために (ピンホール / 短絡の回避)、そして第二にデバイスの作動
 電圧を最小限にするために、電子的にドーピングされてもよい。例えば、正孔輸送材料は、電
 子受容体でドーピングすることができる : 例えば、フタロシアニンまたはアリアルアミン、例
 えば T P D または T D T A は、テトラフルオロテトラシアンキノジメタン (F 4 - T C N
 Q) または M o O₃ もしくは W O₃ でドーピングすることができる。前記の電子輸送材料は、例
 えばアルカリ金属で、例えば A l q₃ をリチウムでドーピングすることができる。更に、電子
 輸送体は、C s₂C O₃ などの塩または 8 - ヒドロキシキノラト - リチウム (L i q) でド
 ーピングすることができる。電子的ドーピングは、当業者に公知であり、例えば W. Gao, A. K
 a h n, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003 (p 型ドーピングされた有機層) ; A.
 G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo. Appl. Phys. Lett., V
 ol. 82, No. 25, 23 June 2003 および Pfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4,
 89 - 103 に開示されている。例えば、正孔輸送層は、カルベン錯体、例えば I r (d p b
 i c)₃ に加えて、M o O₃ または W O₃ でドーピングすることができる。例えば、電子輸送層
 は、C s₂C O₃ でドーピングされた B C P を含んでよい。

20

30

【 0 1 6 5 】

カソード (6) は、電子または負の電荷担体を導入する働きのある電極である。カソ
 ドに適した材料は、元素の周期律表 (旧 I U P A C 版) の、第 I a 族のアルカリ金属、例
 えば L i、C s、第 I I a 族のアルカリ土類金属、例えばカルシウム、バリウムまたはマ
 グネシウム、ランタニドおよびアクチニドを含む第 I I b 族の金属、例えばサマリウムか
 ら選択される。更に、アルミニウムまたはインジウムなどの金属ならびに上記の全ての金
 属の組み合わせを使用することもできる。更に、アルカリ金属を含む有機金属化合物また
 はアルカリ金属フッ化物、例えば L i F、C s F または K F は、駆動電圧の低下のために
 、有機層とカソードとの間に適用できる。

40

【 0 1 6 6 】

本発明による O L E D は、追加的に、当業者に公知の更なる層を含んでよい。例えば、
 正電荷の輸送を促すおよび / または層同士のバンドギャップを互いに適合させる層は、層
 (2) と発光層 (3) との間に適用できる。選択的に、この更なる層は、保護層としても
 働きうる。同様に、負電荷の輸送を促すおよび / または層間の互いのバンドギャップを適
 合させるために発光層 (3) と層 (4) との間に追加の層が存在してよい。選択的に、こ
 の層は、保護層としても働きうる。

【 0 1 6 7 】

50

好ましい一実施形態においては、本発明によるOLEDは、層(1)~(6)に加えて、以下に述べた以下の層：

- アノード(1)と正孔輸送層(2)との間の、2~100nmの、好ましくは5~50nmの厚さを有する正孔注入層、
 - 正孔輸送層(2)と発光層(3)との間の電子のためのブロッキング層、
 - 電子輸送層(5)とカソード(6)との間の電子注入層、
- の少なくとも1つを含む。

【0168】

正孔注入層のための材料は、銅フタロシアニン、4,4',4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、4,4',4''-トリス(N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(2T-NATA)、4,4',4''-トリス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(1T-NATA)、4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(NATA)、酸化チタンフタロシアニン、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(F4-TCNQ)、ピラジノ[2,3-f][1,10]フェナントロリン-2,3-ジカルボニトリル(PPDN)、N,N,N',N'-テトラキス(4-メトキシフェニル)ベンジジン(MeO-TPD)、2,7-ビス[N,N-ビス(4-メトキシフェニル)アミノ]-9,9-スピロピフルオレン(MeO-Spiro-TPD)、2,2'-ビス[N,N-ビス(4-メトキシフェニル)アミノ]-9,9-スピロピフルオレン(2,2'-MeO-Spiro-TPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ[4-(N,N-ジトリルアミノ)フェニル]ベンジジン(NTNPB)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ[4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル]ベンジジン(NPNPB)、N,N'-ジ(ナフタレン-2-イル)-N,N'-ジフェニルベンゼン-1,4-ジアミン(-NPP)から選択することができる。原則的に、前記の正孔注入層は、少なくとも1種の式Iの化合物を正孔注入材料として含むことが可能である。更に、ポリマー型の正孔注入材料は、例えばポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、自己ドーブ型ポリマー、例えばスルホン化されたポリ(チオフェン-3-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-2,5-ジイル])(Plextronicsから市販されているPlexcore(登録商標)OC Conducting Inks)およびポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホネート)(PEDOT/PSSとも呼ばれる)などのコポリマーを使用することができる。

【0169】

電子注入層のための材料としては、例えばLiFを選択することができる。原則的に、前記の正孔注入層は、少なくとも1種の式Iの化合物を正孔注入材料として含むことが可能である。

【0170】

更に、本発明によるOLEDで使用される層の幾つかは、電荷担体輸送の効率を高めるために表面処理されていることが可能である。

【0171】

本発明によるOLEDは、当業者に公知の方法によって製造できる。一般に、本発明によるOLEDは、個々の層の好適な基材上への連続的な蒸着によって製造される。好適な基材は、例えばガラス、無機半導体またはポリマーフィルムである。蒸着のためには、熱蒸発、化学蒸着(CVD)、物理蒸着(PVD)などの慣用の技術を使用することができる。代替的な方法においては、OLEDの有機層は、好適な溶剤中の溶液または分散液から当業者に公知のコーティング技術を使用して適用できる。

【0172】

一般に、種々の層は、以下の厚さを有する：アノード(1)50~500nm、好ましくは100~200nm；正孔伝導層(2)5~100nm、好ましくは20~80nm；発光層(3)1~100nm、好ましくは10~80nm；正孔/励起子のためのプロ

10

20

30

40

50

ッキング層(4) 2~100nm、好ましくは5~50nm;電子伝導層(5) 5~100nm、好ましくは20~80nm;カソード(6) 20~1000nm、好ましくは30~500nm。本発明によるOLEDにおける正孔と電子との再結合領域の、カソードに対する相対位置、ひいては該OLEDの発光スペクトルは、他の要因のなかでも、各層の相対厚さによって影響されうる。つまり、電子輸送層の厚さは、好ましくは、前記再結合領域の位置が、ダイオードの光学的共振特性に、ひいては発光体の発光波長に適合されるように選択すべきである。OLED中の個々の層の層厚の比率は、使用される材料に依存している。電子伝導層および/または正孔伝導層は、それらが電氣的にドーピングされている場合には特定の層厚よりも大きい厚さを有してよい。

【0173】

式Iの化合物を、OLEDの少なくとも1つの層において、好ましくは発光層(好ましくはマトリクス材料として)および/または電子のための輸送層および/または正孔/励起子のためのブロッキング層において使用することにより、高い効率および低い使用される駆動電圧を有するOLEDを得ることが可能となる。しばしば、式Iの化合物の使用により得られるOLEDは、更に長い寿命を有する。該OLEDの効率は、追加的に、OLEDの他の層を最適化することによって改善できる。例えば、高効率のカソード、例えばCaまたはBaは、適宜、LiFの中間層と組み合わせて使用することができる。成形された基材および駆動電圧の低下または量子効率の増加をもたらす新規の正孔輸送材料は、同様に本発明によるOLEDで使用できる。更に、種々の層のエネルギー準位を調整し、かつ電子発光を促すためにOLED中に追加の層が存在してよい。

【0174】

前記OLEDは、更に、少なくとも1つの第二の発光層を含んでよい。OLEDの全発光は、少なくとも2つの発光層の発光から構成されてよく、また白色光を含んでもよい。

【0175】

前記OLEDは、電子発光が有用なあらゆる装置で使用できる。好適なデバイスは、好ましくは固定型および移動型の視覚的ディスプレイユニットおよび照明ユニットから選択される。固定型の視覚的ディスプレイユニットは、例えばコンピュータ、テレビの視覚的ディスプレイユニット、プリンタ、台所機器における視覚的ディスプレイユニットならびに宣伝パネル、照明パネルおよび情報パネルである。移動型の視覚的ディスプレイユニットは、例えば携帯電話、ラップトップ、デジタルカメラ、MP3プレイヤー、乗り物ならびにバスおよび電車での行き先表示における視覚的ディスプレイユニットである。本発明によるOLEDを使用できる更なるデバイスは、例えばキーボード、衣料品、家具、壁紙である。

【0176】

更に、本発明は、少なくとも1つの本発明による有機発光ダイオードまたは少なくとも1つの本発明による発光層を含む、固定型の視覚的ディスプレイユニット、例えばコンピュータ、テレビの視覚的ディスプレイユニット、プリンタ、台所機器における視覚的ディスプレイユニットならびに宣伝パネル、照明、情報パネル、ならびに移動型の視覚的ディスプレイユニット、例えば携帯電話、ラップトップ、デジタルカメラ、MP3プレイヤー、乗り物ならびにバスおよび電車での行き先表示における視覚的ディスプレイユニット、照明ユニット、キーボード、衣料品、家具、壁紙からなる群から選択されるデバイスに関する。

【0177】

以下の実施例は、説明を目的として含まれるものであって、特許請求の範囲を制限することを目的とするものではない。特に記載がない限り、全ての部とパーセンテージは、質量に対するものである。

【0178】

実施例
例1

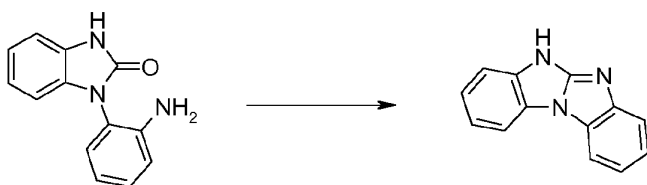
10

20

30

40

【化102】



【0179】

a) 11.3 g (50.0ミリモル)の3-(2-アミノフェニル)-1H-ベンズイミダゾール-2-オンを、50gのポリリン酸へと180 で添加する。反応混合物を、220 で窒素下で3時間にわたり攪拌し、それを水に注ぐ。生成物を濾別し、水およびメタノールで洗浄する。50mlの30%水酸化ナトリウム溶液を、前記生成物の200ml THF中の懸濁液へと添加する。該混合物を30分にわたり攪拌し、有機相を分離し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、そして溶剤を留去する。9.26gの6H-ベンズイミダゾロ[1,2-a]ベンズイミダゾールが得られる(収率: 89%)。

10

【0180】

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 7.88 (d, J= 7.7 Hz, 2H), 7.39 (d, J= 8.0 Hz, 2H), 7.12-7.16 (m, 2H), 6.97-7.01 (m, 2H)

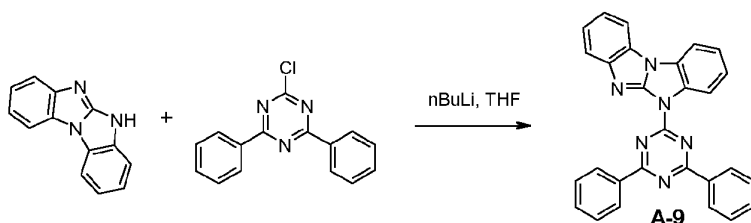
20

【0181】

5H-ベンズイミダゾ[1,2-a]ベンズイミダゾールおよび3-(2-アミノフェニル)-1H-ベンズイミダゾール-2-オンの合成は、Bull. Soc. Chem. Belg. 96 (1987) 787に記載されている。

【0182】

【化103】



30

【0183】

b) 9.7ml (24.1ミリモル)のn-ブチルリチウム(ヘキサン中2.5M)を、5g (24.21ミリモル)の6H-ベンズイミダゾロ[1,2-a]ベンズイミダゾールを100mlの無水THFに入れたものへと-78 でアルゴン下で添加する。反応混合物を-78 で15分にわたり攪拌し、次いで-25 に加温する。次いで、前記反応混合物を0 に冷却し、2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(その合成は、W02010/067894に記載されている)の50ml THF中の溶液を添加し、反応混合物を、0 で15分にわたり攪拌し、次いでアルゴン下で60 で24時間にわたり加熱する。生成物を濾別し、THFで洗浄し、DMSO中に溶解させ、そして水中に注ぐ。濾過後に7.89gの化合物A-9が得られる(収率: 79%)。

40

【0184】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 9.02-9.04 (m, 1H), 8.84 (d, $J=6.6$ Hz, 4H), 8.00 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.80-7.86 (m, 2H), 7.61-7.68 (m, 6H), 7.40-7.52 (m, 2H), 7.36-7.45 (m, 2H)

MS (APCI (pos)): m/z (%): 439 (M^{+1} , 100%)

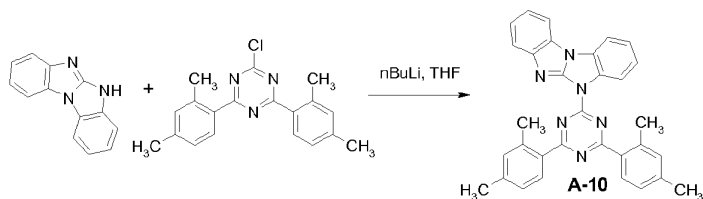
【 0 1 8 5 】

例 2

化合物 A - 1 0 の合成は、化合物 A - 9 の合成と同様に実施する。

【 0 1 8 6 】

【 化 1 0 4 】



10

【 0 1 8 7 】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.93 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.28 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.78-7.80 (m, 1H), 7.35-7.46 (m, 4H), 7.20-7.24 (m, 4H), 2.89 (s, 6H), 2.44 (s, 6H). **MS** (APCI (pos)): m/z (%): 495 (M^{+1} , 100%)

20

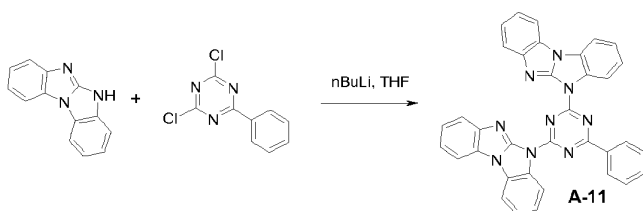
【 0 1 8 8 】

例 3

化合物 A - 1 1 の合成は、化合物 A - 9 の合成と同様に実施する。

【 0 1 8 9 】

【 化 1 0 5 】



30

【 0 1 9 0 】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, TFA-d_1): 8.94-8.97 (m, 2H), 8.69 (d, $J=7.4$, 2H), 8.21-8.27 (m, 4H), 7.69-7.95 (m, 13H)

MS (APCI (pos)): m/z : 568 (M^{+1})

40

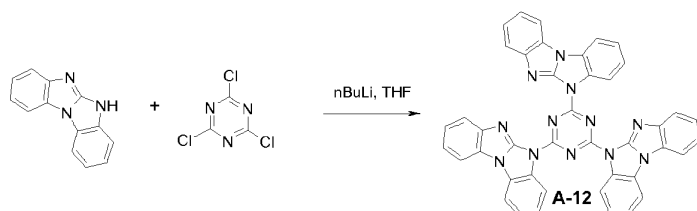
【 0 1 9 1 】

例 4

化合物 A - 1 2 の合成は、化合物 A - 9 の合成と同様に実施する。

【 0 1 9 2 】

【化 1 0 6】



【 0 1 9 3】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, TFA- d_1): 8.77 (d, $J=8.3$ Hz, 3H), 8.28 (d, $J=8.1$ Hz, 3H), 8.25 (d, $J=8.1$ Hz, 3H), 7.71-7.91 (m, 15H)

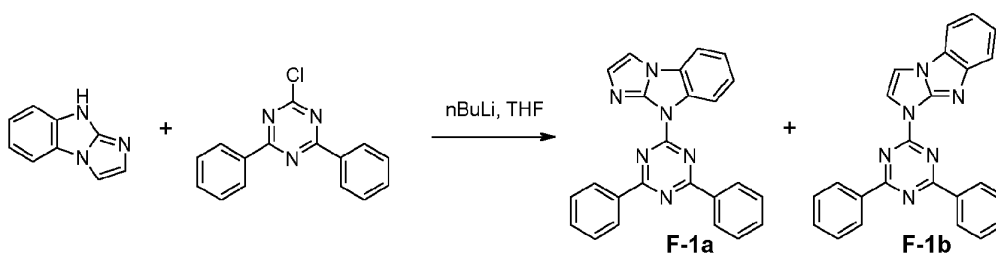
MS (ESI): m/z : 697 (M^{+1})

10

【 0 1 9 4】

例 5

【化 1 0 7】



20

【 0 1 9 5】

4H-イミダゾ[1,2-a]ベンズイミダゾールの合成は、ARKIVOC 2002 (v) 48-61に記載されている。化合物 F-1a および F-1b の合成は、化合物 A-9 の合成と同様に実施する。主な異性体 F-1a が反応混合物から沈殿し、それは濾別できる。母液は、異性体 F-1a と F-1b を含有しており、それらは、HPLC によって分離できる。

30

【 0 1 9 6】

異性体 F-1a :

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 9.00 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.79-8.82 (m, 4H), 7.54-7.66 (m, 7H), 7.36-7.49 (m, 4H)

MS (APCI (pos)): m/z (%): 389 (M^{+1} , 100%)

【 0 1 9 7】

異性体 F-1b :

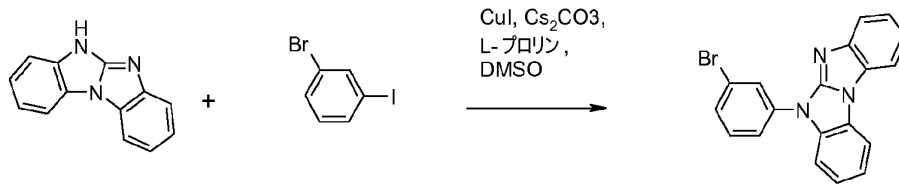
MS (APCI (pos)): m/z (%): 389 (M^{+1} , 100%)

40

【 0 1 9 8】

例 6

【化108】



【0199】

a) 7.78 g (25ミリモル)の1-ブロモ-3-ヨードベンゼン、16.3 g (50.0ミリモル)の炭酸セシウム、1.24 g (6.50ミリモル)のヨウ化銅(I)および1.50 g (13.0ミリモル)のL-プロリンを、5.18 g (25.0ミリモル)の5H-ベンズイミダゾ[1,2-a]ベンズイミダゾールを100 mlのジメチルスルホキシド(DMSO)中に入れたものに窒素下で添加する。反応混合物を、100℃で窒素下で18時間にわたり攪拌し、それを水に注ぐ。有機相をジクロロメタンで抽出する。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させる。溶剤を留去する。シリカゲル上でのトルエンを用いたカラムクロマトグラフィーにより、生成物が得られる(収量 8.35 g (92%))。

10

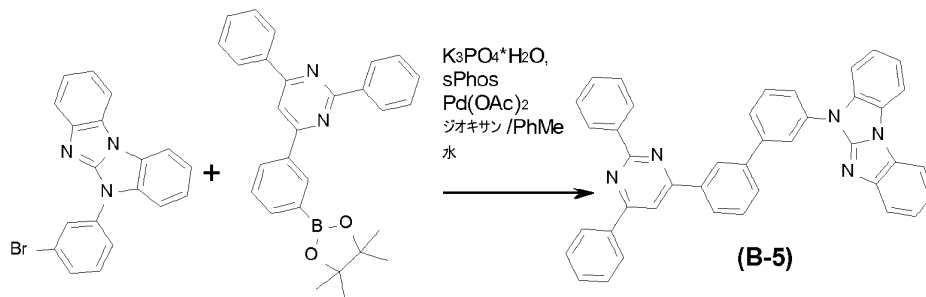
【0200】

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.25 (s, 1H), 7.90-8.05 (m, 3H), 7.95-8.05 (m, 3H), 7.71 (d, J=7.9 Hz, 1H), 7.65 (d, J=7.9 Hz, 1H), 7.50-7.65 (m, 2H), 7.26-7.45 (m, 4H)

20

【0201】

【化109】



30

【0202】

b) 2,4-ジフェニル-6-[3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]ピリミジンの合成は、WO2012/080052の例1に記載されている。1.77 g (4.89ミリモル)の5-(3-プロモフェニル)ベンズイミダゾロ[1,2-a]ベンズイミダゾールおよび5.63 g (24.4ミリモル)のリン酸カリウム三塩基性一水和物、25 mlのジオキサソリン、50 mlのトルエンおよび12 mlの水を、2.55 g (5.86ミリモル)の2,4-ジフェニル-6-[3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]ピリミジンに添加する。該混合物をアルゴンを用いて脱ガスする。120 mg (0.293ミリモル)の2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル(SPhos)および110 mg (0.049ミリモル)の酢酸パラジウム(II)を添加する。反応混合物をアルゴンを用いて脱ガスし、そして100℃でアルゴン下で18時間にわたり攪拌する。25 mlの1%シアン化ナトリウム溶液を添加し、そして反応混合物を1時間にわたり還流させる。ジクロロメタンおよび水を添加し、そして有機相を分離する。有機相を水で洗浄し、そして硫酸マグネシウムで乾燥させる。シリカゲル上でのトルエン/酢酸エチル(15/1、次いで10/1)を用いたカラムクロマトグラフィーにより

40

50

、粗生成物が得られ、それをトルエンから晶出させる（収量：1.08g（38%））。

【0203】

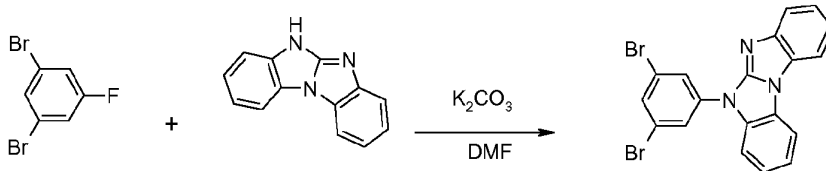
¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆+TFA-d₁): δ 8.85 (s, 1H), 8.66-8.69 (m, 2H), 8.65 (s, 1H), 8.49-8.59 (m, 5H), 8.37 (s, 1H), 8.19-8.22 (m, 1H), 8.03 (d, J= 8.3 Hz, 1H), 7.93-7.95 (m, 2H), 7.75-7.81 (m, 3H), 7.54-7.71 (m, 10H). MS (APCI(pos), m/z): 590 (M⁺1)

【0204】

例7

【化110】

10



【0205】

a) 20.0g（78.8ミリモル）の1,3-ジブロモ-5-フルオロ-ベンゼン、16.3g（78.8ミリモル）の6H-ベンズイミダゾロ[1,2-a]ベンズイミダゾールおよび43.5g（0.315ミリモル）の炭酸カリウムを200ml DMF中に 20 入れたものを170で17時間にわたり攪拌する。反応混合物を熱間濾過し、母液からの沈殿物を冷却した後に濾過する。生成物を水とエタノールで洗浄し、そしてジエチルエーテルおよびエタノールで浸出させる（収量 21.2g（61%））。

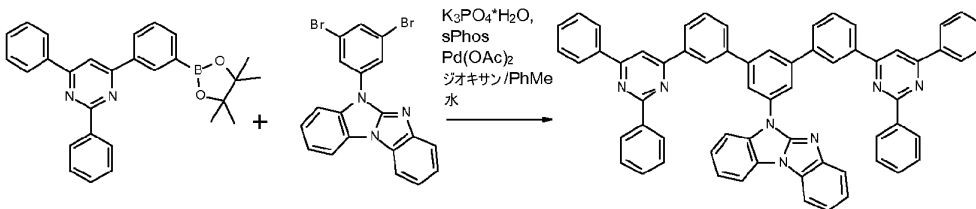
【0206】

¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ 8.21-8.26 (m, 4H), 7.98-7.8.00 (m, 1H), 7.68-7.73 (m, 2H), 7.31-7.49 (m, 4H)

【0207】

【化111】

30



【0208】

b) 1.50g（3.40ミリモル）の5-(3,5-ジブロモフェニル)ベンズイミダゾロ[1,2-a]ベンズイミダゾールおよび4.12g（17.0ミリモル）のリン酸カリウム三塩基性一水和物、15mlのジオキサソ、60mlのトルエンおよび12mlの水を、3.54g（8.16ミリモル）の2,4-ジフェニル-6-[3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]ピリミジンへと添加する。該混合物をアルゴンを用いて脱ガスする。84mg（0.20ミリモル）の2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル（SPhos）および76mg（0.034ミリモル）の酢酸パラジウム（II）を添加する。反応混合物をアルゴンを用いて脱ガスし、そして100でアルゴン下で4時間にわたり攪拌する。25mlの1%シアン化ナトリウム溶液を添加し、そして反応混合物を1時間にわたり還流させる。ジクロロメタンおよび水を添加し、そして有機相を分離する。有機相を水で洗浄し、そして硫酸マグネシウムで乾燥させる。生成物を酢酸で2回浸出させる。生 40 50

成物 (E - 2) を炭酸水素ナトリウム飽和溶液で洗浄し、そして乾燥させる (収率 6 9 %) 。

【 0 2 0 9 】

MS (APCI(pos), m/z): 897 (M⁺). ¹H NMR (400 MHz, TFA-d1): δ 8.74 (s, 2H), 8.63 (s, 2H), 8.44-8.49 (m, 7H), 8.22-8.36 (m, 10H), 7.99 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.85-7.93 (m, 6H), 7.73-7.83 (m, 12 H)

【 0 2 1 0 】

適用例 1 - 正孔ブロッカー材料および電子輸送材料 (E T M)

10

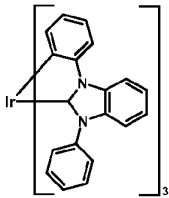
アノードとして使用される I T O 基板を、まずアセトン / イソプロパノール混合物で超音波浴中で清浄化する。あらゆる考えられる有機残分を排除するために、前記基板を更に 2 5 分にわたりオゾン炉中で連続的なオゾン流に晒す。この処理もまた、I T O の正孔注入特性を向上させる。次いで Plexcore (登録商標) OC AJ20-1000 (Plextronics Inc. から市販されている) をスピコートし、乾燥させることで、正孔注入層 (約 4 0 n m) を形成する。

【 0 2 1 1 】

その後、以下に規定される有機材料を蒸着によって前記の清浄な基板へと約 0 . 5 ~ 5 n m / 分の速度で約 $1 0^{-7} \sim 1 0^{-9}$ ミリバールで適用する。正孔輸送材料および励起子ブロッカーとして、

20

【 化 1 1 2 】



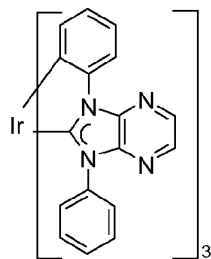
(I r (d p b i c) ₃ ; 製造については、出願 W02005/019373 の I r 錯体 (7) を参照) を、前記基板へと 2 0 n m の厚さで適用する。その際、最初の 1 0 n m は、伝導性の改善のために M o O _x (約 1 0 %) でドーピングする。

30

【 0 2 1 2 】

引き続き、3 0 質量%の発光体化合物

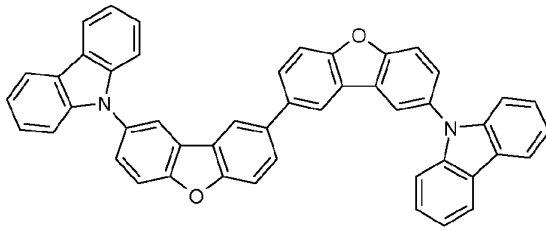
【 化 1 1 3 】



40

、1 0 質量%の化合物 I r (d p b i c) ₃ および 6 0 質量%の化合物

【化 1 1 4】



(H-1)

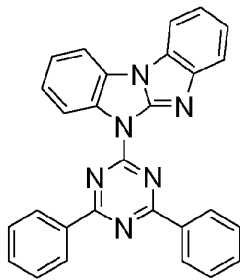
の混合物を、蒸着によって30 nmの厚さで適用する。

10

【0 2 1 3】

引き続き、材料

【化 1 1 5】



(A-9)

20

を蒸着によって5 nmの厚さでブロッカーとして適用する。この材料の Cs_2CO_3 でドーブされたものの追加層を、電子輸送層として蒸着によって20 nmの厚さで適用し、最後に100 nm厚のAl電極によりデバイスを完成させる。全ての作製された部分をガラス蓋およびゲッターで不活性窒素雰囲気中で封止する。

【0 2 1 4】

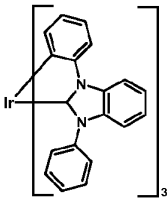
適用例 2 - 正孔ブロッカーおよびホスト

サンプル調製は、適用例 1 と同様に行ったが、以下のように構成を変更する：

30

正孔輸送材料および励起子ブロッカーとして、

【化 1 1 6】



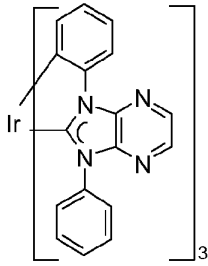
($Ir(dpbic)_3$) ; 製造については、出願W02005/019373のIr錯体(7)を参照)を、前記基板へと20 nmの厚さで適用する。その際、最初の10 nmは、伝導性の改善のために MoO_x (約10%)でドーブする。

40

【0 2 1 5】

引き続き、30質量%の発光体化合物

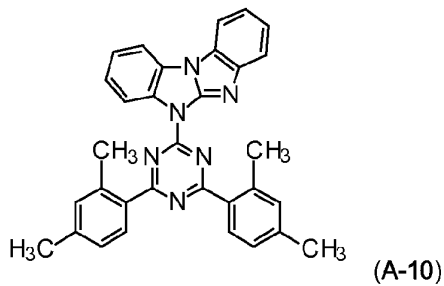
【化 1 1 7】



10

、10質量%の化合物Ir(dpbic)₃および60質量%の化合物

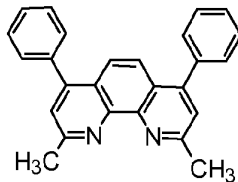
【化 1 1 8】



20

の混合物を、蒸着によって40nmの厚さで適用する。引き続き、材料(A-10)を蒸着によって5nmの厚さでブロッカーとして適用する。BCP

【化 1 1 9】



30

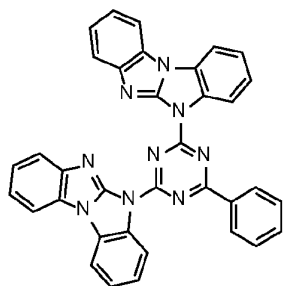
のCs₂CO₃でドーブされたものの追加層を、電子輸送層として蒸着によって20nmの厚さで適用し、最後に100nm厚のAl電極によりデバイスを完成させる。

【0 2 1 6】

適用例3 - 正孔ブロッカーおよびETM

サンプル調製は、適用例1と同様に行ったが、以下のように構成を変更する：発光層は、30nm厚に代えて40nmである。正孔ブロッキング材料化合物として、化合物

【化 1 2 0】



(A-11)

40

を化合物(A-9)に代えて5nm厚で堆積させる。更に、化合物(A-11)を5%Cs₂CO₃でドーブしたものを、化合物(A-9)およびCs₂CO₃に代えて電子輸送層と

50

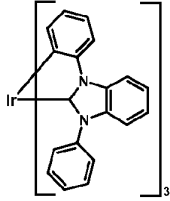
して20nmの厚さで適用する。

【0217】

適用例4 - ETM

サンプル調製は、適用例1と同様に行ったが、以下のように構成を変更する：正孔輸送材料および励起子ブロッカーとして、

【化121】



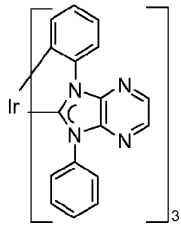
10

($\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ ；製造については、出願W02005/019373のIr錯体(7)を参照)を、前記基板へと20nmの厚さで適用する。その際、最初の10nmは、伝導性の改善のために MoO_x (約10%)でドーピングする。

【0218】

引き続き、10質量%の発光体化合物

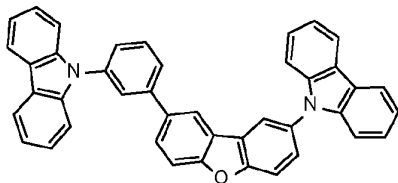
【化122】



20

、5質量%の化合物 $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ および85質量%の化合物

【化123】

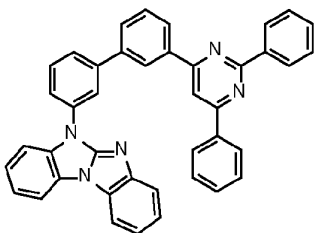


(H-2)

30

の混合物を、蒸着によって40nmの厚さで適用する。引き続き、材料(H-2)を蒸着によって5nmの厚さでブロッカーとして適用する。その後、50質量%の材料

【化124】

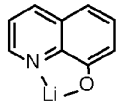


(B-5)

40

および材料

【化 1 2 5】



(Liq)

の混合物を、電子輸送層として蒸着により 20 nm の厚さで適用する。100 nm 厚の A1 電極によりデバイスを完成させる。

【0 2 1 9】

適用例 5 - 正孔ブロッカーおよび ETM

OLED の製造と構築は、正孔ブロッキング材料 (H-2) に代えて正孔ブロッキング材料 (B-5) を使用したことを除き、適用 4 と同様である。

【0 2 2 0】

OLED を特徴付けるために、電子発光スペクトルを、様々な電流と電圧で記録する。更に、電流 - 電圧特性を、発された光出力と組み合わせて測定する。光出力は、光度計でのキャリブレーションにより測光パラメータに変換できる。寿命を調べるために、該 OLED を一定の電流密度で駆動させ、光出力の減少を記録する。前記の寿命は、輝度が初期輝度の半分にまで減少するまでに経過した時間として定義される。

【0 2 2 1】

適用例 1 ~ 5 のデバイスについて測定された、300 cd/m²での V、300 cd/m²での EQE (%) および CIE による色度座標を、以下の表に示す：

【表 1】

	正孔ブロッカー	ETM	300nits での電圧 [V]	300nits での EQE ¹⁾ [%]	CIE [x/y-値]
適用例 1	化合物 A-9	化合物 A-9	4.06	14.9	0.17 / 0.35
適用例 3	化合物 A-11	化合物 A-11	4.32	13.8	0.19 / 0.39
適用例 4	化合物 H-2	化合物 B-5	6.82	16.3	0.16 / 0.30
適用例 5	化合物 B-5	化合物 B-5	5.97	16.2	0.17 / 0.30

	正孔ブロッカー	ホスト	300nits での電圧 [V]	300nits での EQE ¹⁾ [%]	CIE [x/y-値]
適用例 2	化合物 A-10	化合物 A-10	3.05	11.4	0.18 / 0.37

【0 2 2 2】

¹⁾ 外部量子効率 (EQE) は、物質もしくはデバイスから出て行く発生した光子の数を、それを通じて流れる電子の数で割ったものである。

10

20

30

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
H 0 5 B 33/22 D
C 0 9 K 11/06 6 9 0
H 0 1 L 31/04 1 5 4 D
- (72)発明者 ウテ ハイネマイアー
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット エジプテンプファート 2 0
- (72)発明者 ニコル ランガー
ドイツ連邦共和国 ランパートハイム アンネ-フランク-シュトラッセ 2 1
- (72)発明者 アネマリー ヴォレーブ
スイス国 フェーレン シュタイネンビュールシュトラッセ 1 7 3
- (72)発明者 クリスティアン レナーツ
ドイツ連邦共和国 シファ-シュタット ハンス-ブルマン-シュトラッセ 2 4
- (72)発明者 渡部 惣一
ドイツ連邦共和国 マンハイム ヴェアダーシュトラッセ 1 7
- (72)発明者 テレサ マリナ フィグエイラ ドゥアルテ
中華人民共和国 香港 ベル-エアー ナンバー 8 タワー 6 フラット エイ 4 1 / エフ
- (72)発明者 ゲルハルト ヴァーゲンブラスト
ドイツ連邦共和国 ヴァッヘンハイム アム ユーデンアッカー 8
- (72)発明者 ディディエ ボエ
フランス国 カン リュ デ プリュネリエ 4
- (72)発明者 インゴ ミュンスター
ドイツ連邦共和国 ベール-イッゲルハイム アム ミッテルプファート 1 0
- (72)発明者 クリスティアン シルトクネヒト
アメリカ合衆国 カリフォルニア フリーモント ローウェル プレイス 4 5 1
- (72)発明者 ハインツ ヴォレーブ
スイス国 フェーレン シュタイネンビュールシュトラッセ 1 7 3

審査官 三上 晶子

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 1 / 1 6 0 7 5 7 (W O , A 1)
特開 2 0 0 0 - 0 6 3 8 1 8 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 3 2 2 2 1 (J P , A)
Database REGISTRY, 2 0 0 4 年, Retrieved from STN international [online] ;retrieved on
12 July 2016; RN : 442673-29-2, 370081-76-8, 442669-06-9, 442629-80-3, 385391-15-1, 79
9821-12-8, 382640-68-8, 442873-66-7, 376384-11-1, 303228-15-1

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 D 4 8 7 / 0 0 - 4 9 1 / 2 2
C 0 7 D 4 9 8 / 0 0 - 4 9 8 / 2 2
C 0 7 D 5 1 3 / 0 0 - 5 2 1 / 0 0
C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9
H 0 1 L 5 1 / 5 0
H 0 1 L 5 1 / 4 6
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)