

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6896422号  
(P6896422)

(45) 発行日 令和3年6月30日(2021.6.30)

(24) 登録日 令和3年6月11日(2021.6.11)

(51) Int. Cl. F I  
**C07C 39/17 (2006.01)** C O 7 C 39/17  
**C07C 37/16 (2006.01)** C O 7 C 37/16  
**C07C 209/10 (2006.01)** C O 7 C 209/10  
**C07C 211/61 (2006.01)** C O 7 C 211/61  
**C07D 209/86 (2006.01)** C O 7 D 209/86

請求項の数 26 (全 106 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-536844 (P2016-536844)	(73) 特許権者	597035528
(86) (22) 出願日	平成26年11月26日(2014.11.26)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2017-501144 (P2017-501144A)		ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
(43) 公表日	平成29年1月12日(2017.1.12)		ド フランクフルター ストラッセ 25
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/003148		O
(87) 国際公開番号	W02015/082056	(74) 代理人	100108855
(87) 国際公開日	平成27年6月11日(2015.6.11)		弁理士 蔵田 昌俊
審査請求日	平成29年11月24日(2017.11.24)	(74) 代理人	100103034
審査番号	不服2019-10629 (P2019-10629/J1)		弁理士 野河 信久
審査請求日	令和1年8月9日(2019.8.9)	(74) 代理人	100179062
(31) 優先権主張番号	13005697.1		弁理士 井上 正
(32) 優先日	平成25年12月6日(2013.12.6)	(74) 代理人	100199565
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 飯野 茂
		(74) 代理人	100153051
			弁理士 河野 直樹

最終頁に続く

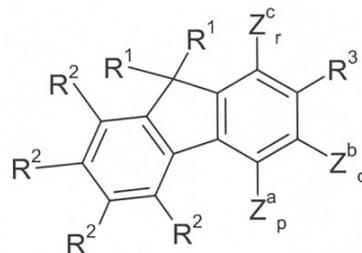
(54) 【発明の名称】 化合物および有機電子素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)の化合物；

【化1】



式(1)

式中、使用される記号と添え字には、以下が適用される：

R<sup>1</sup> は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、(ここで、上記言及した直鎖アルキルもしくは分岐あるいは環状アルキル基は、夫々、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよい。)、または、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは5~30個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基であり；

$R^2$ 、 $R^3$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^4)_3$ 、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖アルキル基、3 ~ 20 個の C 原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、(ここで、上記言及した直鎖アルキルもしくは分岐あるいは環状アルキル基は、夫々、1 以上の基  $R^4$  により置換されてよい。)、または、1 以上の基  $R^4$  により置換されてよい 6 ~ 30 個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは 5 ~ 30 個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基であり；

$R^4$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖アルキル基、3 ~ 20 個の C 原子を有する分岐あるいは環状アルキル基または 6 ~ 30 個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは 5 ~ 30 個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基であり；

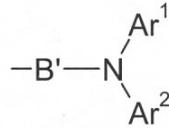
$R^5$  は、H、D、F、1 ~ 20 個の C 原子を有する脂肪族炭化水素基、または 6 ~ 30 個の C 原子を有するアリール基もしくは 5 ~ 30 個の C 原子を有するヘテロアリール基より成る基から選ばれ、1 以上の H 原子は、D もしくは F で置き換えられてよく；

p、q、r は、0 または 1 であり、ここで  $p + q + r = 1$  であり；

$Z^a_0$ 、 $Z^b_0$ 、 $Z^c_0$  は、出現毎に同一であるか異なり、 $R^3$  であり；

$Z^a_1$ 、 $Z^b_1$ 、 $Z^c_1$  は、以下であり、

【化 2】

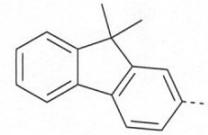


式中、

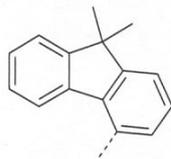
$B'$  は、夫々、1 以上の基  $R^4$  により置換されてよいフェニレンまたはビフェニレンであり；

$Ar^1$  は、出現毎に同一であるか異なり、夫々、1 以上の基  $R^6$  により置換されてよい式 (114) ~ (120) から選ばれ、

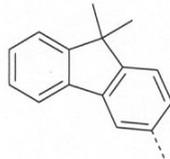
【化 3】



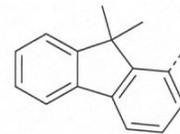
式 (114)



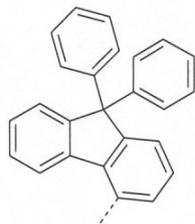
式 (115)



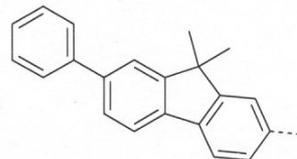
式 (116)



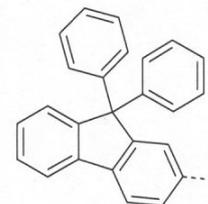
式 (117)



式 (118)

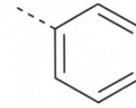


式 (119)

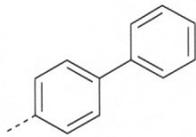


式 (120)

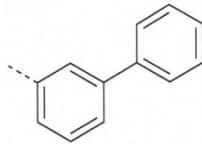
Ar<sup>2</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、夫々、1以上の基R<sup>6</sup>により置換されてよい式(122g)、(37)~(48)、(76)、(77)、(80)~(85)、(92)および(122a)から選ばれ、  
【化4-1】



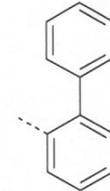
式 (122g)



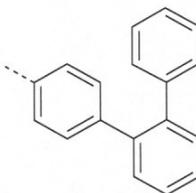
式 (37)



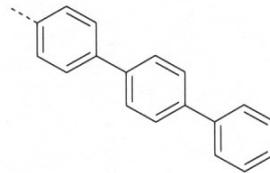
式 (38)



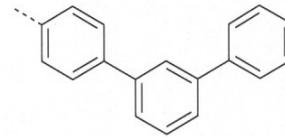
式 (39)



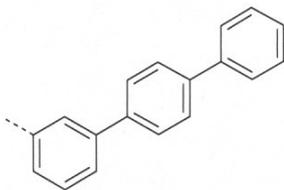
式 (40)



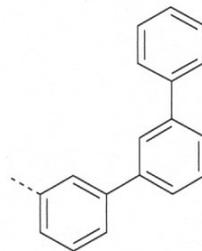
式 (41)



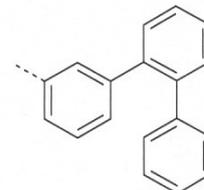
式 (42)



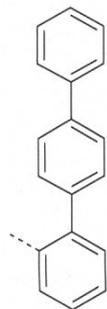
式 (43)



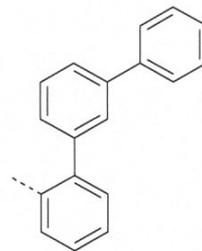
式 (44)



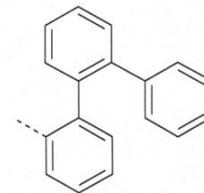
式 (45)



式 (46)



式 (47)



式 (48)

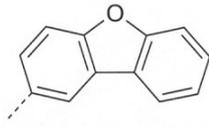
10

20

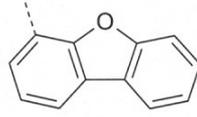
30

40

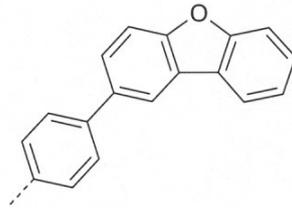
## 【化4 - 2】



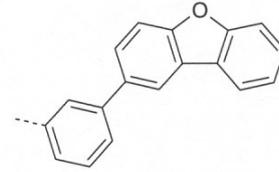
式 (76)



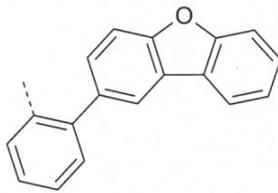
式 (77)



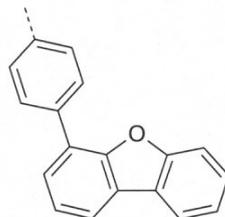
式 (80)



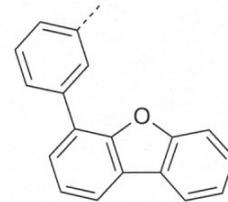
式 (81)



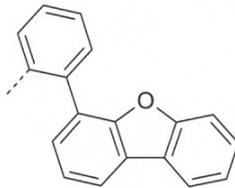
式 (82)



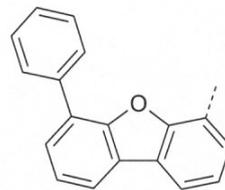
式 (83)



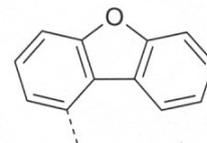
式 (84)



式 (85)



式 (92)



式 (122a)

基  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  は、カルバゾールを含まず；

$R^6$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^5)_3$ 、1～20個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、(ここで、上記言及した直鎖アルキルもしくは分岐あるいは環状アルキル基は、夫々、1以上の基 $R^5$ により置換されてよい。)、または、1以上の基 $R^5$ により置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは5～30個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基である。

10

20

30

40

50

## 【請求項 2】

p = 1 もしくは r = 1 である、請求項 1 記載の化合物。

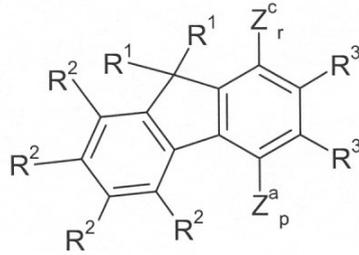
## 【請求項 3】

p = 1 である、請求項 1 または 2 記載の化合物。

## 【請求項 4】

一般式 (1 a) を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 何れか 1 項記載の化合物：

## 【化 5】



式 (1a)

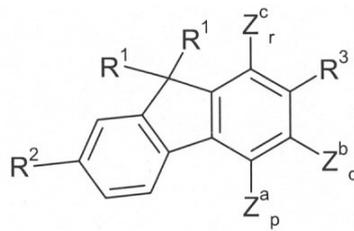
10

式中、使用される記号には、請求項 1 からの定義が適用される。

## 【請求項 5】

一般式 (2) を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 何れか 1 項記載の化合物：

## 【化 6】



式 (2)

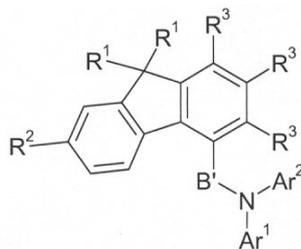
20

式中、使用される記号には、請求項 1 からの定義が適用される。

## 【請求項 6】

一般式 (3) を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 何れか 1 項記載の化合物：

## 【化 7】



式 (3)

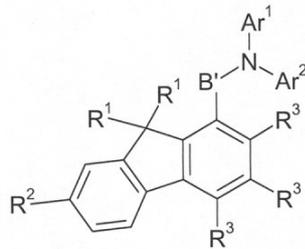
40

式中、使用される記号には、請求項 1 からの定義が適用される。

## 【請求項 7】

一般式 (5) を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 何れか 1 項記載の化合物：

## 【化 8】



式 (5)

10

式中、使用される記号には、請求項 1 からの定義が適用される。

## 【請求項 8】

両方の  $R^1$  は、同一であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 何れか 1 項記載の化合物。

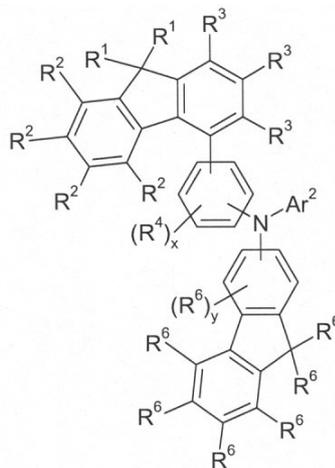
## 【請求項 9】

$B'$  は、1 以上の基  $R^4$  により置換されてよいフェニレン基であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 何れか 1 項記載の化合物。

## 【請求項 10】

一般式 (123) を有する化合物。

## 【化 9】



式 (123)

20

式中、使用される記号と添え字には、以下が適用される：

$R^1$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^4)_3$ 、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖アルキル基、3 ~ 20 個の C 原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、(ここで、上記言及した直鎖アルキルもしくは分岐あるいは環状アルキル基は、夫々、1 以上の基  $R^4$  により置換されてよい。)、または、1 以上の基  $R^4$  により置換されてよい 6 ~ 30 個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは 5 ~ 30 個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基であり；

40

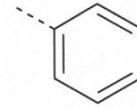
$R^2$ 、 $R^3$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^4)_3$ 、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖アルキル基、3 ~ 20 個の C 原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、(ここで、上記言及した直鎖アルキルもしくは分岐あるいは環状アルキル基は、夫々、1 以上の基  $R^4$  により置換されてよい。)、または、1 以上の基  $R^4$  により置換されてよい 6 ~ 30 個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは 5 ~ 30 個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基であり；

$R^4$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖アルキル基、3 ~ 20 個の C 原子を有する分岐あるいは環状アルキル基または 6 ~ 30 個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは 5 ~ 30 個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基であり；

50

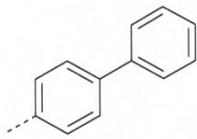
$R^5$  は、H、D、F、1～20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、または6～30個のC原子を有するアリール基もしくは5～30個のC原子を有するヘテロアリール基より成る基から選ばれ、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよく；

$Ar^2$  は、出現毎に同一であるか異なり、夫々、1以上の基 $R^6$ により置換されてよい式(122g)、(37)～(48)、(76)、(77)、(80)～(85)、(92)および(122a)から選ばれ、  
【化10-1】

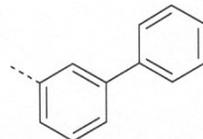


式 (122g)

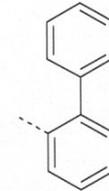
10



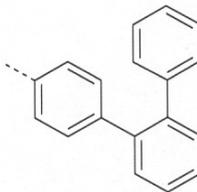
式 (37)



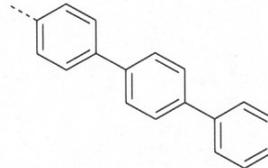
式 (38)



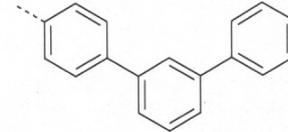
式 (39)



式 (40)

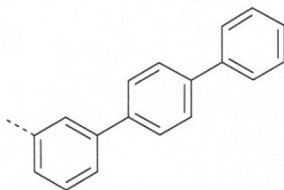


式 (41)

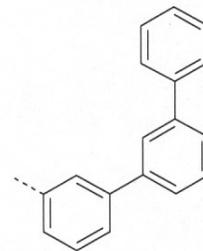


式 (42)

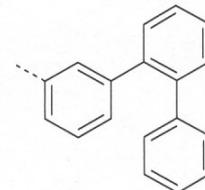
20



式 (43)

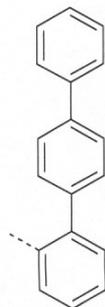


式 (44)

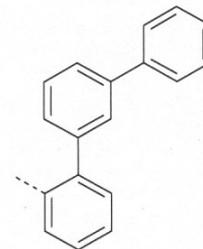


式 (45)

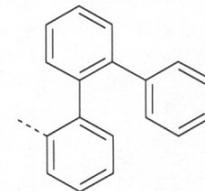
30



式 (46)



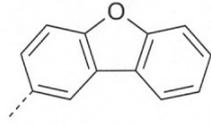
式 (47)



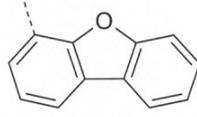
式 (48)

40

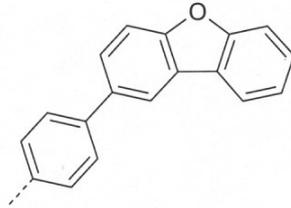
## 【化 10 - 2】



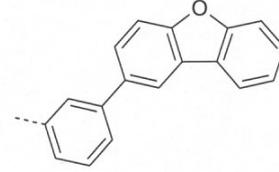
式 (76)



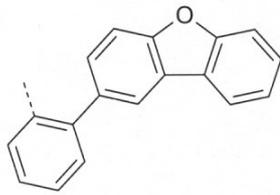
式 (77)



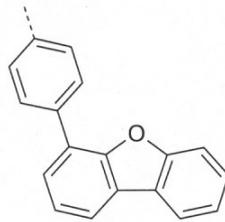
式 (80)



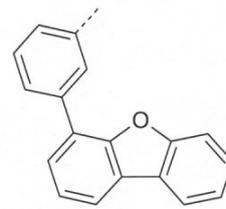
式 (81)



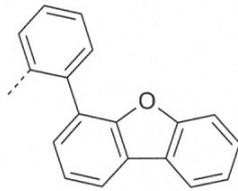
式 (82)



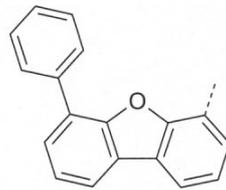
式 (83)



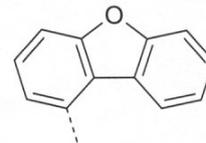
式 (84)



式 (85)



式 (92)



式 (122a)

基  $Ar^2$  は、カルバゾールを含まず；

$R^6$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^5)_3$ 、1～20個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、(ここで、上記言及した直鎖アルキルもしくは分岐あるいは環状アルキル基は、夫々、1以上の基 $R^5$ により置換されてよい。)、または、1以上の基 $R^5$ により置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは5～30個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基であり、

10

20

30

40

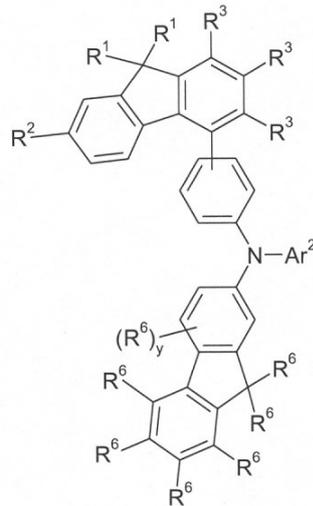
50

x は、0、1、2、3 または 4 であり、y は、0、1、2 または 3 である。

【請求項 11】

化合物は、一般式(124)を有することを特徴とする、請求項10記載の化合物。

【化11】



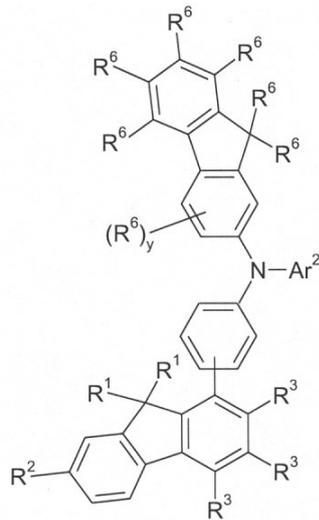
10

式 (124)

【請求項 12】

一般式(124b)を有する化合物。

【化12】



30

式 (124b)

式中、使用される記号と添え字には、以下が適用される：

$R^1$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^4)_3$ 、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、(ここで、上記言及した直鎖アルキルもしくは分岐あるいは環状アルキル基は、夫々、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい。)、または、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは5~30個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基であり；

40

$R^2$ 、 $R^3$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^4)_3$ 、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、(ここで、上記言及した直鎖アルキルもしくは分岐あるいは環状アルキル基は、夫々、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい。)、または、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは5~30個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基であり；

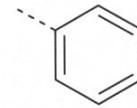
50

R<sup>4</sup> は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、C1、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基または6~30個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは5~30個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基であり；

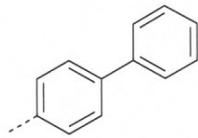
R<sup>5</sup> は、H、D、F、1~20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、または6~30個のC原子を有するアリール基もしくは5~30個のC原子を有するヘテロアリール基より成る基から選ばれ、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよく；

Ar<sup>2</sup> は、出現毎に同一であるか異なり、夫々、1以上の基R<sup>6</sup>により置換されてよい式(122g)、(37)~(48)、(76)、(77)、(80)~(85)、(92)および(122a)から選ばれ、

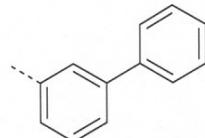
【化13-1】



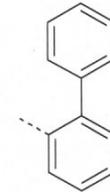
式 (122g)



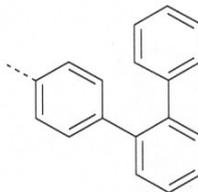
式 (37)



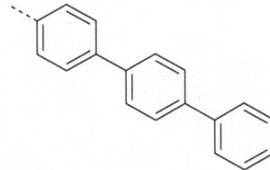
式 (38)



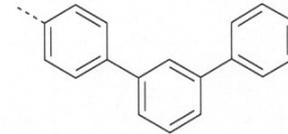
式 (39)



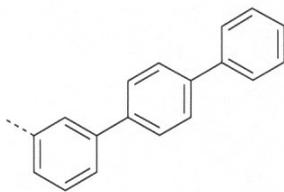
式 (40)



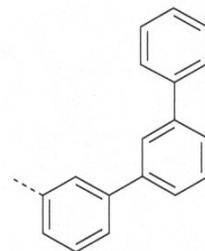
式 (41)



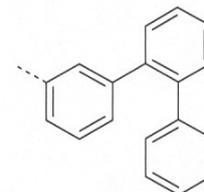
式 (42)



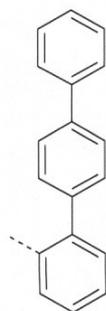
式 (43)



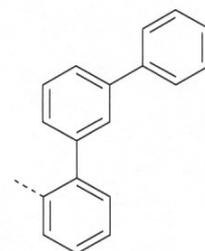
式 (44)



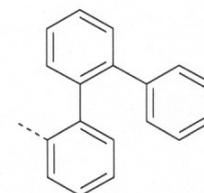
式 (45)



式 (46)



式 (47)



式 (48)

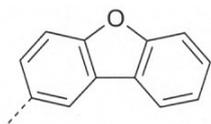
10

20

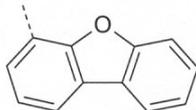
30

40

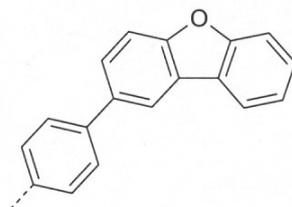
## 【化 1 3 - 2】



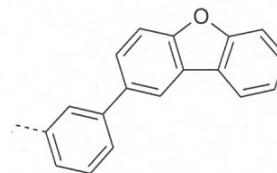
式 (76)



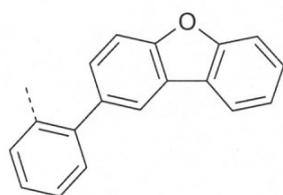
式 (77)



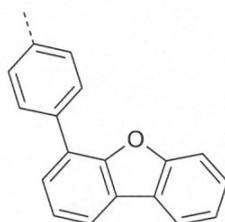
式 (80)



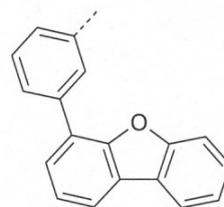
式 (81)



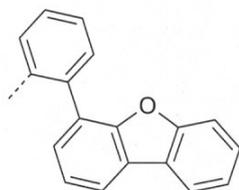
式 (82)



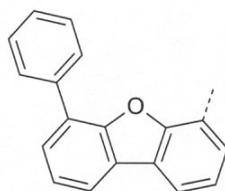
式 (83)



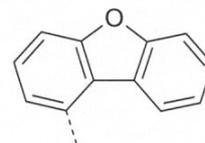
式 (84)



式 (85)



式 (92)



式 (122a)

基  $Ar^2$  は、カルバゾールを含まず；

$R^6$  は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^5)_3$ 、1～20個のC原子を有する直鎖アルキル基、3～20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基、(ここで、上記言及した直鎖アルキルもしくは分岐あるいは環状アルキル基は、夫々、1以上の基  $R^5$  により置換されてよい。)、または、1以上の基  $R^5$  により置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有するアリール基もしくは5～30個の芳香族環原子を有するヘテロアリール基である。

10

20

30

40

50

## 【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 何れか 1 項記載の一以上の化合物と、蛍光エミッター、燐光エミッター、ホスト材料、マトリックス材料、電子輸送材料、電子注入材料、正孔伝導材料、正孔注入材料、電子ブロック材料、正孔ブロック材料およびp-ドーパントより成る群から選ばれる少なくとも一つのさらなる材料とを含む組成物。

## 【請求項 14】

請求項 1 ~ 12 何れか 1 項記載の少なくとも一つの化合物または請求項 13 記載の組成物と少なくとも一つの溶媒とを含む調合物。

## 【請求項 15】

請求項 1 ~ 12 何れか 1 項記載の一以上の化合物の、電子素子での使用。

10

## 【請求項 16】

請求項 1 ~ 12 何れか 1 項記載の一以上の化合物の、有機エレクトロルミッセンス素子(OLED)での使用。

## 【請求項 17】

請求項 1 ~ 12 何れか 1 項記載の少なくとも一つの化合物または請求項 13 記載の少なくとも一つの組成物を含む電子素子。

## 【請求項 18】

有機集積回路(OIC)、有機電界効果トランジスタ(OFT)、有機薄膜トランジスタ(OTFT)、有機エレクトロルミッセンス素子、有機太陽電池(OSC)、有機光学検査器、有機光受容器から選ばれることを特徴とする、請求項 17 記載の電子素子。

20

## 【請求項 19】

有機発光トランジスタ(OLET)、有機電場消光素子(OEQD)、有機発光電子化学電池(OLEC、LEC、LEEC)、有機レーザーダイオード(O-laser)および有機発光ダイオード(OLED)より成る群から選ばれることを特徴とする、請求項 17 または 18 記載の電子素子。

## 【請求項 20】

請求項 1 ~ 12 何れか 1 項記載の化合物または請求項 13 記載の少なくとも一つの組成物が、一以上の以下の機能で使用されることを特徴とする、請求項 17 ~ 19 何れか 1 項記載の電子素子：

- 正孔輸送もしくは正孔注入層において正孔輸送材料として、
- 発光層においてマトリックス材料として、
- 電子ブロック材料として
- 励起子ブロック材料として。

30

## 【請求項 21】

少なくとも一つの有機層が、気相堆積または液相から適用されることを特徴とする、請求項 17 ~ 20 何れか 1 項記載の電子素子の製造方法。

## 【請求項 22】

光治療に使用するための、請求項 19 記載の電子素子。

## 【請求項 23】

皮膚の光治療に使用するための、請求項 19 記載の電子素子。

40

## 【請求項 24】

乾癬、アトピー性皮膚炎、黄疸、新生児黄疸、白斑、炎症、疼痛の処置または予防に使用するための、請求項 19 記載の電子素子。

## 【請求項 25】

美容用に使用するための、請求項 19 記載の素子の使用。

## 【請求項 26】

表示装置でのまたは照明用の、請求項 19 記載の素子の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

50

本発明は、新規な有機化合物、その化合物の電子素子での使用および少なくとも一つのその化合物を含む電子素子に関する。さらに、本発明はその化合物の製造方法と一以上のその化合物を含む調合物と組成物に関する。

【0002】

電子素子での使用のための機能性化合物の開発は、現在集中的な研究主題である。ここで、その目的は、特に、たとえば、パワー効率、寿命または発光の色座標等の一以上の関連する点について、エレクトロルミッセンス素子の改善された特性を達成することができる化合物を開発することである。

【0003】

本発明にしたがって、用語電子素子は、とりわけ、有機集積回路(O-IC)、有機電界効果トランジスタ(O-FET)、有機薄膜トランジスタ(O-TFT)、有機発光トランジスタ(O-LET)、有機太陽電池(O-SC)、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子(O-FQD)、有機発光電子化学電池(OLEC)、有機レーザーダイオード(O-laser)および有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED)の意味で使用される。

【0004】

特別な関心事は、OLEDと呼ばれる後者の電子素子での使用のための化合物の提供である。OLEDの一般的構造とその作用原理は、当業者に周知であり、とりわけ、US 453 9507、US 5151629、EP0676461およびWO1998/27136に記載されている。

【0005】

OLEDの特性データに関して、なおさらなる改良が、特に、広範な商業的使用に関して、たとえば、表示素子または光源として、必要とされている。この点で特に重要なことは、OLEDの寿命、効率と駆動電圧である。さらに、電子素子での機能性材料としての使用のために、化合物は、高い熱安定性と高いガラス転移温度を有し、分解することなく昇華できることが望まれる。

【0006】

これに関して、特に、代替正孔輸送材料へのニーズが存在する。先行技術にしたがう正孔輸送材料の場合には、正孔輸送層の層厚が増加すると、電圧は一般的に増加する。実際に、正孔輸送層のより厚い層厚は、望ましいことが多いが、これは、より高い駆動電圧とより良好でない性能をもたらすことがある。これに関して、高い電荷担体移動性を有し、より厚い正孔輸送層が駆動電圧のほんの僅かな増加により達成することを可能とする新規な正孔輸送材料へのニーズが存在する。

【0007】

先行技術は、電子およびエレクトロルミッセンス素子における電荷輸送材料として種々のフルオレンの使用を記載している。

【0008】

WO2011/055493は、3位でフルオレンにより多置換された2級アミンを開示している。

【0009】

JP2008-34701およびWO2007/072952は、4位でアミン基により置換され、アミン基自身がまた多くのフルオレンを含むフルオレンを開示している。

【0010】

WO2010/110553は、アミン基により2,3もしくは4位で置換され、アミン基がカルバゾール基を含むフルオレンを開示している。

【0011】

JP05303221は、アミン基により2もしくは4位で置換されてよいフルオレンを開示している。フルオレンの4位にアミン基を含む化合物は、フェニル基を含む。その化合物は、光受容体として用いられる。

【0012】

既に知られている化合物とは別に、OLEDでの使用のための新規な正孔輸送および正孔注入材料に対するニーズが引き続き存在する。特に、それにより、OLEDの性能デー

10

20

30

40

50

タと特性における高度に望まれる改善を達成することができる材料に対するニーズが存在する。

【0013】

同様に、OLEDでのおよび他の電子素子での使用のための新規なマトリックス材料に対するニーズが、存在する。特に、電子素子の良好な効率、長い寿命と低い駆動電圧を、好ましくはもたらす、燐光ドーパントのためのマトリックス材料および混合マトリックス系のためのマトリックス材料に対するニーズが存在する。

【0014】

したがって、本発明は、エレクトロルミッセンス素子とたとえば、蛍光もしくは燐光OLED等のエレクトロルミッセンス素子での使用のために適し、特に、電子輸送もしくは励起子ブロック層で正孔輸送材料および/または正孔注入材料として、または発光層でのマトリックス材料として用いることができる化合物を提供することを基礎としている。

10

【0015】

本発明により、驚くべきことに、以下に示す式(1)の化合物が、電子および、特に、エレクトロルミッセンス素子での上記言及した使用のために極めて適していることが見出された。

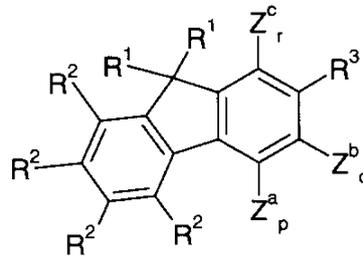
【0016】

したがって、本発明は、一般式(1)の化合物に関し；

【0017】

【化1】

20



式(1)

30

【0018】

式中、使用される記号と添え字には、以下が適用される：

$R^1$  は、出現毎に同一であるか異なり、好ましくは、同一であり、H、D、F、Cl、Br、I、 $C(=O)R^4$ 、 $CN$ 、 $Si(R^4)_3$ 、 $NO_2$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2~20個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基(ここで、上記言及した基は、夫々、1以上の基 $R^4$ により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の $CH_2$ 基は、 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C=C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$ もしくは $SO_2$ で置き換えられてよく、ここで、上記言及した基中の1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、 $CN$ もしくは $NO_2$ で置き換えられてよい。) または各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリーオキシ基、または、各場合に1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアラルキル基であり；ここで、2個の基 $R^1$ は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく、その結果、フルオレンの9位でスピロ化合物を形成するが、スピロピフルオレンは除外され；

40

50

$R^2$ 、 $R^3$ は、出現毎に同一であるか異なり、好ましくは、同一であり、H、D、F、Cl、Br、I、 $C(=O)R^4$ 、 $CN$ 、 $Si(R^4)_3$ 、 $NO_2$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、 $N(R^4)_2$ 、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2~20個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基(ここで、上記言及した基は、夫々、1以上の基 $R^4$ により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の $CH_2$ 基は、 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C=C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$ もしくは $SO_2$ で置き換えられてよく、ここで、上記言及した基中の1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、 $CN$ もしくは $NO_2$ で置き換えられてよい。)、または、各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリーロキシ基、または、各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアラルキル基であり；ここで、2個以上の基 $R^2$ または2個以上の基 $R^3$ は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

10

$R^4$ は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、 $C(=O)R^5$ 、 $CN$ 、 $Si(R^5)_3$ 、 $NO_2$ 、 $P(=O)(R^5)_2$ 、 $S(=O)R^5$ 、 $S(=O)_2R^5$ 、 $N(R^5)_2$ 、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2~20個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基(ここで、上記言及した基は、夫々、1以上の基 $R^5$ により置換されてよく、上記言及した基中の1以上の $CH_2$ 基は、 $-R^5C=CR^5-$ 、 $-C=C-$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^5$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 $P(=O)(R^5)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$ もしくは $SO_2$ で置き換えられてよく、ここで、上記言及した基中の1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、 $CN$ もしくは $NO_2$ で置き換えられてよい。)、または各場合に、1以上の基 $R^5$ により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基 $R^5$ により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有するアリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基であり；

20

$R^5$ は、H、D、F、1~20個のC原子を有する脂肪族炭化水素基、または5~30個のC原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造より成る基から選ばれ、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよく；ここで、2個以上の隣接する置換基 $R^5$ は、たがいにモノもしくはポリ環式の脂肪族環構造を形成してよく；

30

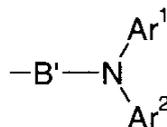
p、q、rは、0または1であり、ここで、 $p+q+r=1$ 、好ましくは、 $p=1$ もしくは $r=1$ および非常に好ましくは、 $p=1$ であり；

$Z^a_0$ 、 $Z^b_0$ 、 $Z^c_0$ は、出現毎に同一であるか異なり、 $R^3$ であり；

$Z^a_1$ 、 $Z^b_1$ 、 $Z^c_1$ は、以下であり、

【0019】

【化2】



40

【0020】

式中、

$B'$ は、夫々、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の環原子を有するアリーレン基または5~30個の環原子を有するヘテロアリーレン基であり；

50

好ましくは、B'は、夫々、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよい6~30個の環原子を有するアリーレン基または5~30個の環原子を有する単もしくは2環式ヘテロアリーレン基であり；

非常に好ましくは、B'は、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよいフェニレン、ビフェニレン、テルフェニレン、ナフチレン、ピリジニレン、ピリミジニレン、ピラジニレン、ピリダジニレン、トリアジニレン、フルオレニレン、ジベンゾフラニレンまたはジベンゾチオフェニレン基であり；

特に好ましくは、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよいフェニレン、ビフェニレン、テルフェニレン、ナフチレン、ジベンゾフラニレンまたはジベンゾチオフェニレン基であり；

10

非常に特に好ましくは、B'は、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよいフェニレン基であり；

特別に好ましいB'は、置換されないフェニレン基であり；

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、夫々、1以上の基R<sup>6</sup>により置換されてよい6~60個の環原子を有する芳香族基または5~60個の環原子を有する複素環式芳香族基であり、互いに同一か異なり、ここで、2個のAr<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>の少なくとも1つは、フルオレン基を含まなければならず；

ここで、Ar<sup>1</sup>における2個の芳香族もしくは複素環式芳香族環またはAr<sup>2</sup>における2個の芳香族もしくは複素環式芳香族環は、追加的に縮合してよいが、好ましくは、追加的な縮合は存在せず；

20

およびここで、Ar<sup>1</sup>における2個の芳香族もしくは複素環式芳香族環は、追加的に、2価の基-O-、-S-、C(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>もしくはSi(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>により架橋されてよく、ここで、-O-、C(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>もしくはSi(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>を介する架橋が好ましく、または、Ar<sup>2</sup>における2個の芳香族もしくは複素環式芳香族環は、2価の基-O-、-S-、C(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>もしくはSi(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>により架橋されてよく、ここで、-O-、C(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>もしくはSi(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>を介する架橋が好ましく、ここで、Ar<sup>1</sup>における追加的な環架橋もAr<sup>2</sup>における追加的な環架橋も存在しないことが非常に好ましく；

ここで、-O-によるAr<sup>1</sup>におけるもしくはAr<sup>2</sup>における環架橋は、たとえば、ジベンゾフランを形成してよく、対応して、-S-による架橋は、たとえば、ジベンゾチオフェンを形成してよく；C(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>による架橋は、たとえば、さらなるフルオレン基もしくはインデノフルオレン基の形成をもたらしよく；ここで、フェニルフルオレンがC(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>により架橋される場合には、インデノフルオレン基が形成されてよく；

30

ここで、Ar<sup>1</sup>からの芳香族もしくは複素環式芳香族環が、2価の基-O-、-S-、-Si(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>-、NR<sup>6</sup>もしくはC(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>によりAr<sup>2</sup>からの芳香族もしくは複素環式芳香族環に架橋されてよく、ここで、基Ar<sup>1</sup>は、基Ar<sup>2</sup>に架橋しないことが好ましく；

および、Ar<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>が、少なくとも2個の芳香族もしくは複素環式芳香族環を含むことがさらに好ましく；

R<sup>6</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、C(=O)R<sup>5</sup>、CN、Si(R<sup>5</sup>)<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、P(=O)(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>、S(=O)R<sup>5</sup>、S(=O)<sub>2</sub>R<sup>5</sup>、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル、アルコキシもしくはチオアルキル基、2~20個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基(ここで、上記言及した基は、夫々、1以上の基R<sup>5</sup>により置換されてよく、上記言及した基中の1以上のCH<sub>2</sub>基は、-R<sup>5</sup>C=CR<sup>5</sup>-、-C=C-、Si(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>、C=O、C=S、C=NR<sup>5</sup>、-C(=O)O-、-C(=O)NR<sup>5</sup>-、P(=O)(R<sup>5</sup>)、-O-、-S-、SOもしくはSO<sub>2</sub>で置き代えられてよく、ここで、上記言及した基中の1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO<sub>2</sub>で置き代えられてよい。)または各場合に、1以上の基R<sup>5</sup>により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基R<sup>5</sup>により置換されてよい5~30個の芳香族環原子

40

50

を有するアリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基である。

【0021】

上記定義は、本発明による式(1)の化合物が、各場合に、基 $Ar^1$ 中または基 $Ar^2$ 中の何れかに少なくとも一つのフルオレン基を含むことを明らかにする。したがって、基 $Ar^1$ と基 $Ar^2$ の定義における「追加的に」という上記追加は、基 $Ar^1$ と基 $Ar^2$ 中に必要な少なくとも一つのフルオレンが、 $Ar^1$ と $Ar^2$ 中の非架橋環の好ましい態様から除外される、すなわち、式(1)の化合物が、各場合に、 $Ar^1$ 中または $Ar^2$ 中の何れかに少なくとも一つのフルオレンを含むことを明らかにする。

【0022】

好ましい1態様では、 $Ar^1$ と $Ar^2$ 両者は、夫々、フルオレン基を含む。

10

【0023】

基 $Ar^1$ および $Ar^2$ において、一般式(1)の化合物は、カルバゾールを含まないことが非常に好ましく、ここで、一般式(1)の化合物は、絶対にカルバゾールを含まないことがさらにより好ましい。

【0024】

本発明の非常に好ましい1態様では、2個の基 $Ar^1$ と $Ar^2$ の内の唯1つが、フルオレン基を含む。

【0025】

本発明のさらに好ましい1態様では、式(1)の化合物は、12個を超える連結芳香族環原子を有するベンゾ縮合フェニルを含まない。本出願におけるベンゾ縮合フェニルは、2個以上のベンゼンの縮合により得られた基の意味で使用される。これらは、たとえば、ナフチル、アントラセニル、テトラセニル、ペンタセニルおよびピレニル基を含む。

20

【0026】

本発明のさらに好ましい1態様では、式(1)の化合物は、13個を超える連結環原子を有する縮合芳香族基を含まない。

【0027】

本発明のさらに好ましい1態様では、式(1)の化合物は、13個を超える連結環原子を有する縮合芳香族基と13個を超える連結環原子を有する縮合複素環式芳香族基を含まず、ここで、一般式(1)の化合物は、縮合芳香族もしくは複素環式芳香族基を絶対に含まない。

30

【0028】

ここで、式(1)の化合物中のフルオレンは、2個のフェニルが1つの脂肪族環に縮合していることから、縮合芳香族基にはカウントしない。

【0029】

本出願における連結環原子は、環結合を介して互いに排他的に連結するものの意味で使用される。これに関して、2-フェニルナフタレンは、6連結環原子を有する1つの環(フェニル環)と10連結環原子を有する1つの環とを含む。したがって、フェニルナフタレンは、最大10個の連結環原子を含む。対応して、2-フェニルナフタレンは14個の連結環原子を含む。

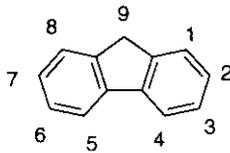
【0030】

明確さのために、フルオレンの番号付けを以下に示す。

40

【0031】

## 【化3】



## 【0032】

10

本発明の意味での、アリール基（芳香族基）は、6～60個の芳香族環原子を含み；本発明の意味でのヘテロアリール基（複素環式芳香族基）は、5～60個の芳香族環原子を含み、そのうちの少なくとも1個は、ヘテロ原子である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、OおよびSから選ばれる。これが、基本的な定義である。他の選好が、たとえば、存在する芳香族環原子もしくはヘテロ原子の数に関して、本発明の説明において示されるならば、これらが適用される。

## 【0033】

ここで、アリール基もしくはヘテロアリール基は、単純な芳香族環すなわちベンゼン、または、単純な複素環式芳香族環、たとえば、ピリジン、ピリミジンもしくはチオフェン、または、縮合（環縮合）芳香族もしくは複素環式芳香族ポリ環状基、たとえば、ナフタレン、フェナントレン、キノリンもしくはカバゾールの何れかの意味であると理解される。本出願の意味での縮合（環縮合）芳香族もしくは複素環式芳香族ポリ環状基は、互いに縮合した2以上の単純芳香族もしくは複素環式芳香族環から成る。

20

## 【0034】

アリールもしくはヘテロアリール基は、各場合に上記言及した基により置換されていてもよく、任意の所望の位置を介して、芳香族または複素環式芳香族構造に連結していてもよいが、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、フルオランテン、ベンズアントラセン、ベンズフェナントレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナンスリイミダゾール、ピリドイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナンスロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、ピラジン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールから誘導される基の意味で使用される。

30

40

## 【0035】

本発明の定義にしたがうアリールオキシ基は、酸素原子を介して結合する、上記定義のとおりのアリール基の意味で使用される。同様の定義が、ヘテロアリールオキシ基に適用される。

## 【0036】

50

本発明の意味での芳香族環構造は、環構造中に6～60個のC原子を含む。本発明の意味での複素環式芳香族環構造は、5～60個の芳香族環原子を含み、そのうちの少なくとも1個はヘテロ原子である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選ばれる。本発明の意味での芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、必ずしもアリアルもしくはヘテロアリアル基のみを含む構造ではなく、加えて、複数のアリアルもしくはヘテロアリアル基は、たとえば、 $sp^3$ 混成のC、Si、NもしくはO原子、 $sp^2$ 混成のCもしくはN原子または $sp$ 混成のC原子のような非芳香族単位（好ましくは、H以外の原子は、好ましくは、10%より少ない）により結合されていてもよい構造の意味で使用される。たとえば9,9'-スピロピフルオレン、9,9-ジアリアルフルオレン、トリアリアルアミン、ジアリアルエーテル、スチルベン等のような構造も、2個以上のアリアルもしくはヘテロアリアル基が、たとえば、直鎖あるいは環状アルキル、アルケニルもしくはアルキニル基により、もしくはシリル基により連結される構造であるから、本発明の意味での芳香族環構造と解されることを意図される。さらに、たとえば、ピフェニル、テルフェニルもしくはジフェニルトリアジン等の二個以上のアリアルもしくはヘテロアリアル基が、単結合を介して互いに結合する構造も、本発明の意味での芳香族もしくは複素環式芳香族環構造と解される。

【0037】

5～60個の芳香族環原子を有する芳香族または複素環式芳香族環構造は、各場合に、上記した基により置換されていてもよく、任意の所望の位置で、芳香族または複素環式芳香族系に連結していてもよいが、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセン、フェナントレン、ベンズフェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランテン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ピフェニル、ピフェニレン、テルフェニル、テルフェニレン、クアテルフェニル、フルオレン、スピロピフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、cis-もしくはtrans-インデノフルオレン、トルクキン、イソトルキセン、スピロトルキセン、スピロイソトルキセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、インドロカルバゾール、インデノカルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナンスリイミダゾール、ピリドイミダゾール、ピラジインイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナンスロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザピレン、2,3-ジアザピレン、1,6-ジアザピレン、1,8-ジアザピレン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10-テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールまたはこれらの基の組み合わせから誘導される基の意味で使用される。

【0038】

本発明の目的のために、1～40個のC原子を有する直鎖アルキル基または3～40個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基または2～40個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基は、ここで、加えて、個々のH原子もしくは $CH_2$ 基は、基の定義の元で上記言及した基により置換されていてもよく、好ましくは、メチル、エチル、n-

10

20

30

40

50

プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、シクロペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、ネオヘキシル、n-ヘプチル、シクロヘプチル、n-オクチル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニルまたはオクチニル基の意味で使用される。

1 ~ 40 個の炭素原子を有するアルコキシもしくはチオアルキル基は、好ましくは、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、n-ペントキシ、s-ペントキシ、2-メチルブトキシ、n-ヘキソキシ、シクロヘキシルオキシ、n-ヘプトキシ、シクロヘプチルオキシ、n-オクチルオキシ、シクロオクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ペンタフルオロエトキシ、2,2,2-トリフルオロエトキシ、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、i-プロピルチオ、n-ブチルチオ、i-ブチルチオ、s-ブチルチオ、t-ブチルチオ、n-ペンチルチオ、s-ペンチルチオ、n-ヘキシルチオ、シクロヘキシルチオ、n-ヘプチルチオ、シクロヘプチルチオ、n-オクチルチオ、シクロオクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、トリフルオロメチルチオ、ペンタフルオロエチルチオ、2,2,2-トリフルオロエチルチオ、エテニルチオ、プロペニルチオ、ブテニルチオ、ペンテニルチオ、シクロペンテニルチオ、ヘキセニルチオ、シクロヘキセニルチオ、ヘプテニルチオ、シクロヘプテニルチオ、オクテニルチオ、シクロオクテニルチオ、エチニルチオ、プロピニルチオ、ブチニルチオ、ペンチニルチオ、ヘキシニルチオ、ヘプチニルチオまたはオクチニルチオの意味で使用される。

## 【0039】

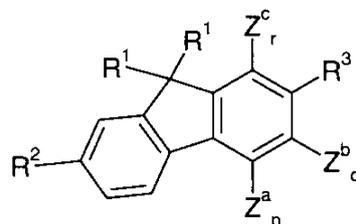
式(1)の化合物におけるB'は、さらに好ましくは、o-フェニレン、m-フェニレンもしくはp-フェニレン基、1,4-ナフチレン、2,4-ナフチレン、1,5-ナフチレンもしくは2,6-ナフチレン基、2,8-ジベンゾフラニレン基もしくは2,8-ジベンゾチオフェニレン基または2,7-フルオレン基であり、ここで、B'は、非常に好ましくは、o-フェニレン、m-フェニレンもしくはp-フェニレン基であり、B'は、特に好ましくは、p-フェニレン基であり、ここで、基は、1以上のR<sup>4</sup>基により置換されてよく、出現毎に同一であるか異なってよく、基は好ましくは、置換されていない。

## 【0040】

本発明の目的のために、好ましいのは、一般式(2)の化合物であり：

## 【0041】

## 【化4】



式(2)

## 【0042】

式中、使用される添え字と記号には、上記定義が適用される。

## 【0043】

さらに好ましい一般式(1)または(2)の化合物は、R<sup>1</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、好ましくは同一であり、1 ~ 20 個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3 ~ 20 個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基

10

20

30

40

50

(ここで、上記言及した基は、夫々、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい。)、または各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリーオキシ基、または、各場合に1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアラルキル基であり;ここで、2個の基 $R^1$ は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく、その結果、フルオレンの9位でスピロ化合物を形成するが、スピロビフルオレンは除外されることを特徴とする。

## 【0044】

特に好ましい一般式(1)または(2)の化合物は、さらに、 $R^1$ は、出現毎に同一であるか異なり、好ましくは同一であり、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(ここで、上記言及した基は、夫々、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい。)、または各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり;ここで、2個の基 $R^1$ は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく、その結果、フルオレンの9位でスピロ化合物を形成するが、スピロビフルオレンは除外されることを特徴とする。

10

## 【0045】

非常に特に好ましい一般式(1)または(2)の化合物は、さらに、 $R^1$ は、出現毎に同一であり、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(ここで、上記言及した基は、夫々、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい。)であり、特別に好ましくは、 $R^1$ は、メチル、エチル、n-/i-プロピルまたはn-/i-/t-ブチル基であることを特徴とする。

20

## 【0046】

最後に、非常に特に好ましい一般式(1)または(2)の化合物は、さらに、 $R^1$ は、出現毎に、各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり;ここで、環構造は、特別に好ましくは、フェニル、ピフェニル、テルフェニルまたはピリジル基より成る群から選ばれることを特徴とする。

## 【0047】

フルオレンの9位に位置する2個の基 $R^1$ は、同一であるか異なってよく、同一であることが好ましい。

30

## 【0048】

好ましい一般式(1)または(2)の化合物は、さらに、 $R^2$ は、出現毎に同一であるか異なり、好ましくは、同一であり、H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^5)_2$ 、1~20個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基、2~20個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基(ここで、上記言及した基は、夫々、1以上の基 $R^4$ により置換されてよく、上記言及した基中の1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくは $NO_2$ で置き代えられてよい。)、または、各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリーオキシ基、または、各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアラルキル基から選ばれ;ここで、2個以上の基 $R^2$ は、たがいに結合してよく、および環を形成してよいことを特徴とする。

40

## 【0049】

特に好ましい一般式(1)または(2)の化合物は、さらに、 $R^2$ は、出現毎に同一であるか異なり、好ましくは、同一であり、H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^5)_2$ 、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(ここで、上記言及した基は、夫々、1以上の基 $R^4$ により置換されてよく、上記言及した基中の1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくは $NO$

50

2で置き代えられてよい。)、または、各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれることを特徴とする。

【0050】

非常に特に好ましい1態様では、本発明は、 $R^2$ がHであることを特徴とする、一般式(1)の化合物に関する。

【0051】

さらに非常に特に好ましい1態様では、本発明は、 $R^2$ が、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基または3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基であることを特徴とする、一般式(1)の化合物に関する。

10

【0052】

なおさらに非常に特に好ましい態様では、本発明は、 $R^2$ が、6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であることを特徴とする一般式(1)の化合物に関する。

【0053】

好ましい一般式(1)または(2)の化合物は、さらに、 $R^3$ は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^5)_2$ 、1~20個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基、(ここで、上記言及した基は、夫々、1以上の基 $R^4$ により置換されてよく、上記言及した基中の1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくは $NO_2$ で置き代えられてよい。)、または、各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリールオキシ基、または、各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアラルキル基から選ばれ；ここで、2個以上の基 $R^3$ は、たがいに結合してよく、および環を形成してよいことを特徴とする。

20

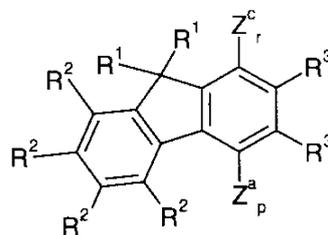
【0054】

本発明の目的のために、好ましいのは、一般式(1a)の化合物であり：

【0055】

【化5】

30



式(1a)

40

【0056】

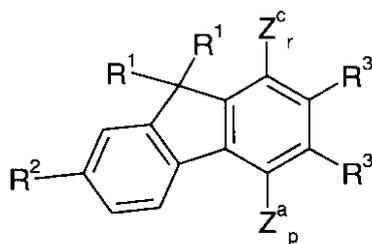
式中、使用される記号と添え字およびここに記載された好ましい態様には、上記定義が適用される。

【0057】

本発明の目的のために、特に好ましいのは、一般式(2a)の化合物であり：

【0058】

【化6】



式 (2a)

10

【0059】

式中、使用される記号と添え字およびここに記載された好ましい態様には、上記定義が適用される。

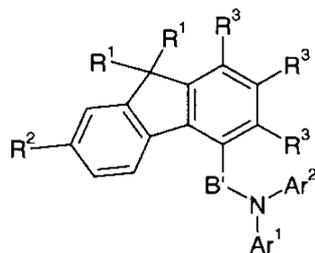
【0060】

好ましい1態様では、本発明は、一般式(3)の化合物に関し：

【0061】

【化7】

20



式 (3)

30

【0062】

式中、使用される記号と添え字には、上記定義が適用される。

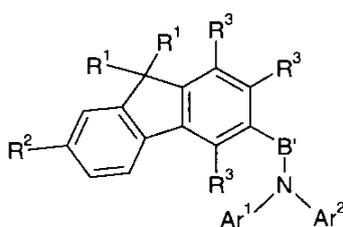
【0063】

さらに好ましい1態様では、本発明は、一般式(4)の化合物に関し：

【0064】

【化8】

40



式 (4)

【0065】

式中、使用される記号と添え字には、上記定義が適用される。

【0066】

50

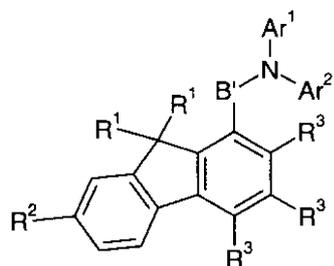
基  $Ar^1$  と  $Ar^2$  を含むアミンが、フルオレンの3位に位置するならば、基  $Ar^1$  もしくは基  $Ar^2$  は、OLEDでのこれらの化合物の使用が、特に有利な性能データをもたらすことから、酸素を介する架橋を有さないことが特に好ましい。

【0067】

さらに好ましい1態様では、本発明は、一般式(5)の化合物に関し：

【0068】

【化9】



式 (5)

10

【0069】

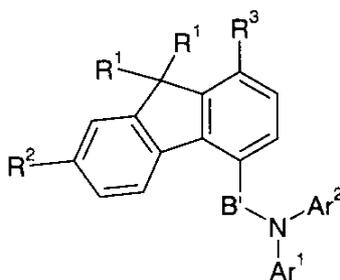
式中、使用される記号と添え字には、上記定義が適用される。

【0070】

非常に好ましい1態様では、本発明は、一般式(6)の化合物に関し：

【0071】

【化10】



式 (6)

30

【0072】

式中、使用される記号と添え字には、上記定義が適用される。

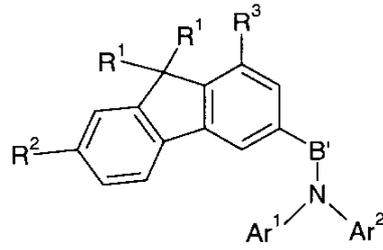
【0073】

さらに非常に好ましい1態様では、本発明は、一般式(7)の化合物に関し：

【0074】

40

【化 1 1】



式 (7)

10

【 0 0 7 5】

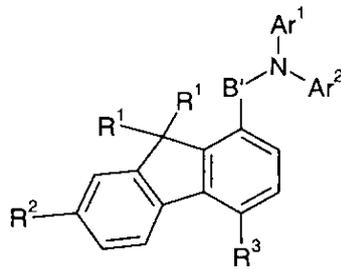
式中、使用される記号と添え字には、上記定義が適用される。

【 0 0 7 6】

さらに非常に好ましい態様では、本発明は、一般式(8)の化合物に関し：

【 0 0 7 7】

【化 1 2】



式 (8)

20

【 0 0 7 8】

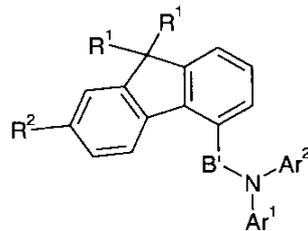
式中、使用される記号と添え字には、上記定義が適用される。

【 0 0 7 9】

非常に特に好ましい1態様では、本発明は、一般式(9)の化合物に関し：

【 0 0 8 0】

【化 1 3】



式 (9)

40

【 0 0 8 1】

式中、使用される記号と添え字には、上記定義が適用される。

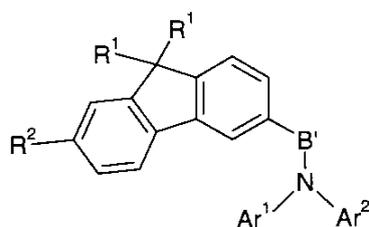
【 0 0 8 2】

50

さらに非常に特に好ましい1態様では、本発明は、一般式(10)の化合物に関し：

【0083】

【化14】



式(10)

10

【0084】

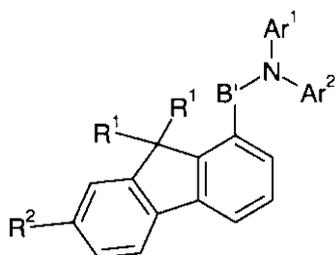
式中、使用される記号と添え字には、上記定義が適用される。

【0085】

さらに非常に特に好ましい1態様では、本発明は、一般式(11)の化合物に関し：

【0086】

【化15】



式(11)

20

30

【0087】

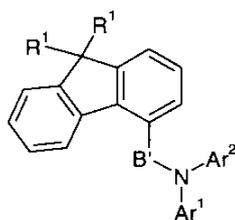
式中、使用される記号と添え字には、上記定義が適用される。

【0088】

特別に好ましい1態様では、本発明は、一般式(12)の化合物に関し：

【0089】

【化16】



式(12)

40

【0090】

式中、使用される記号と添え字には、上記定義が適用される。

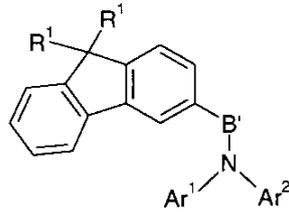
50

【 0 0 9 1 】

さらに特別に好ましい1態様では、本発明は、一般式(13)の化合物に関し：

【 0 0 9 2 】

【 化 1 7 】



式 (13)

10

【 0 0 9 3 】

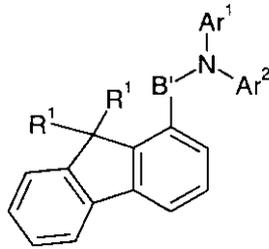
式中、使用される記号と添え字には、上記定義が適用される。

【 0 0 9 4 】

さらに特別に好ましい1態様では、本発明は、一般式(14)の化合物に関し：

【 0 0 9 5 】

【 化 1 8 】



式 (14)

20

30

【 0 0 9 6 】

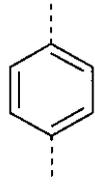
式中、使用される記号と添え字には、上記定義が適用される。

【 0 0 9 7 】

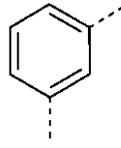
さらに好ましい式(1)~(14)の化合物は、B'が、式(15)~(36b)の基から選ばれ、これらの基は、また、互いに独立した1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよく、R<sup>4</sup>は、上記示される通りに定義され：。

【 0 0 9 8 】

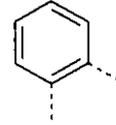
【化 1 9 - 1】



式 (15)

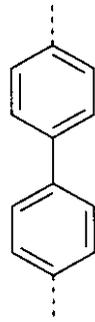


式 (16)

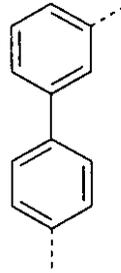


式 (17)

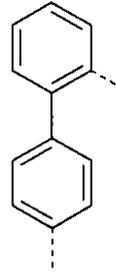
10



式 (18)



式 (19)

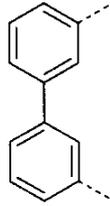


式 (20)

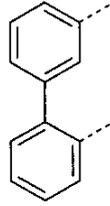
20

【 0 0 9 9 】

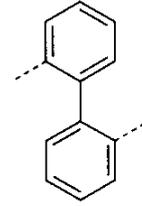
## 【化 19 - 2】



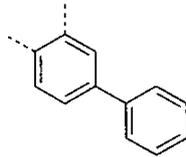
式 (21)



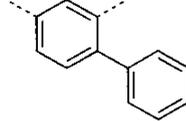
式 (22)



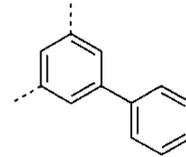
式 (23)



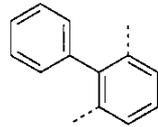
式 (24)



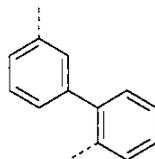
式 (25)



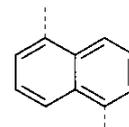
式 (26)



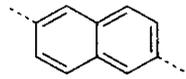
式 (27)



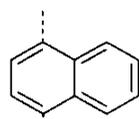
式 (28)



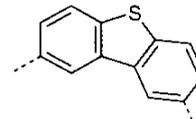
式 (29)



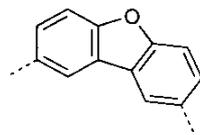
式 (30)



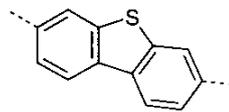
式 (31)



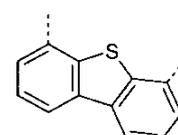
式 (32)



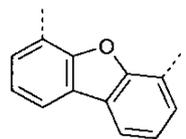
式 (33)



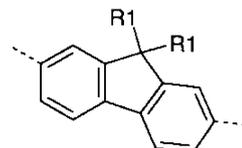
式 (34)



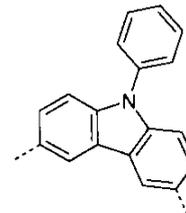
式 (35)



式 (36)



式 (36a)



式 (36b)

## 【 0 1 0 0 】

式中、破線は結合位置を示す。

## 【 0 1 0 1 】

特に好ましい式 ( 1 ) ~ ( 1 4 ) の化合物は、B' が、式 ( 1 5 ) ~ ( 3 6 b ) の基か

10

20

30

40

50

ら選ばれ、非常に特に好ましい1態様では、これらの基は、置換されない。

【0102】

非常に特に好ましい式(1)~(14)の化合物は、B'が、式(15)~(17)であり、これらの基は、好ましくは、置換されない。

【0103】

Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、好ましくは、互いに同一であるか異なり、1以上の基R<sup>6</sup>により置換されてよいフェニル、フェニルピリジル、フェニルナフチル、ビフェニル、テルフェニルまたはクアテルフェニル基であり、ここで、Ar<sup>1</sup>における芳香族もしくは複素環式芳香族環の2個は、追加的に、2価の基-O-、-S-、C(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>もしくはSi(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>により架橋されてよく、または、Ar<sup>2</sup>における芳香族もしくは複素環式芳香族環の2個は、追加的に、2価の基-O-、-S-、C(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>もしくはSi(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>により架橋されてよく、ここで、追加的な架橋が存在しないことが好ましく、ここで、Ar<sup>1</sup>からの芳香族もしくは複素環式芳香族環が、2価の基-O-、-S-、C(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>もしくはSi(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>により、Ar<sup>2</sup>からの芳香族もしくは複素環式芳香族環に架橋されてよく、ここで、架橋されない基Ar<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>が好ましく、ここで、2個の基Ar<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>の少なくとも一つは、フルオレン基を含む。

10

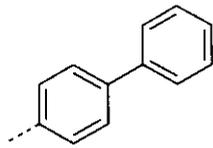
【0104】

本発明の非常に好ましい1態様では、Ar<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>は、1以上の基R<sup>6</sup>により置換されてよい以下の式(37)~(122g)の基から選ばれ、2個の基Ar<sup>1</sup>と基Ar<sup>2</sup>の少なくとも一つは、フルオレン基を含む。

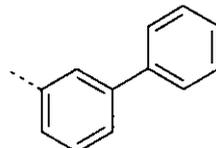
20

【0105】

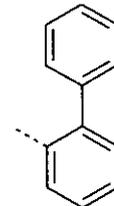
【化20-1】



式 (37)



式 (38)

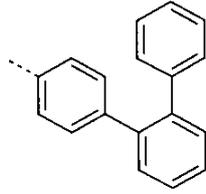


式 (39)

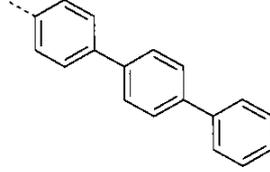
30

【0106】

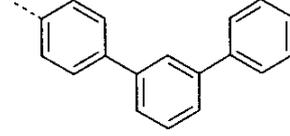
【化 2 0 - 2】



式 (40)

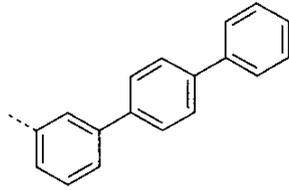


式 (41)

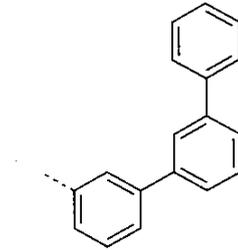


式 (42)

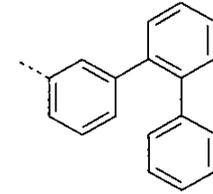
10



式 (43)

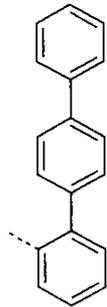


式 (44)

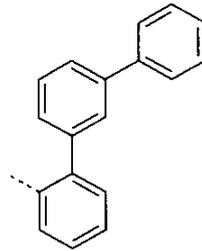


式 (45)

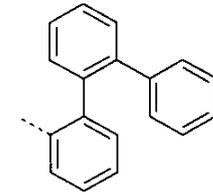
20



式 (46)

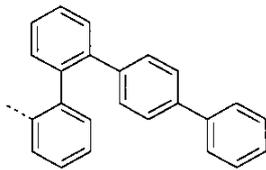


式 (47)

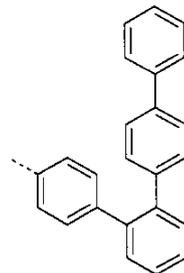


式 (48)

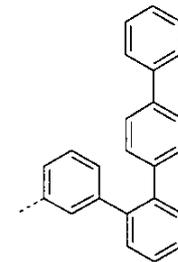
30



式 (49)



式 (50)

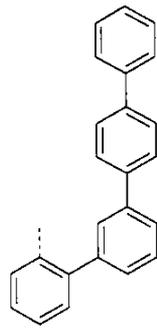


式 (51)

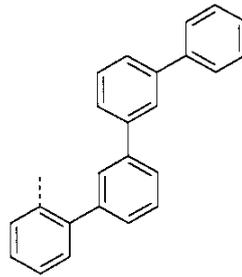
40

【 0 1 0 7】

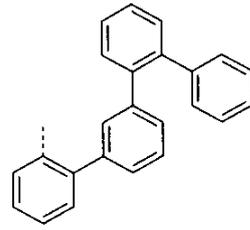
【化 2 0 - 3】



式 (52)

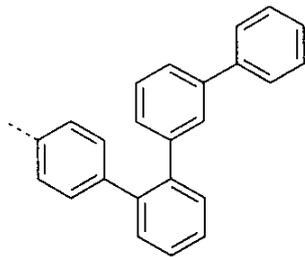


式 (53)

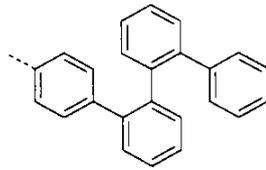


式 (54)

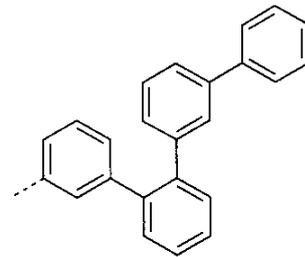
10



式 (55)

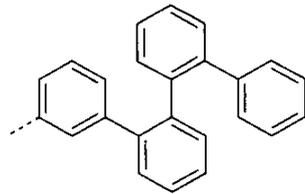


式 (56)

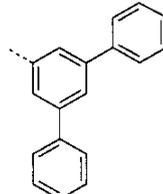


式 (57)

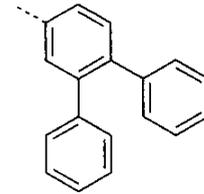
20



式 (58)

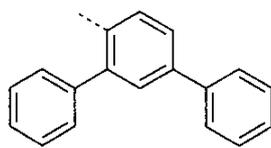


式 (59)

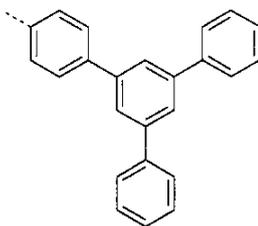


式 (60)

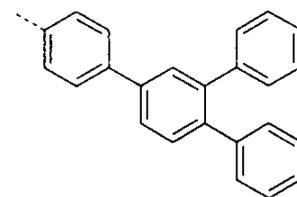
30



式 (61)



式 (62)

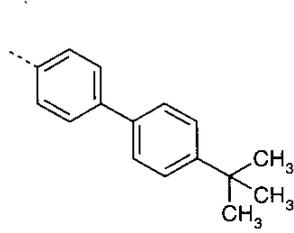


式 (63)

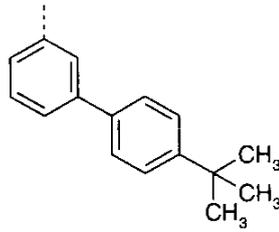
40

【 0 1 0 8】

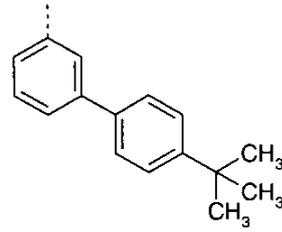
【化 2 0 - 4】



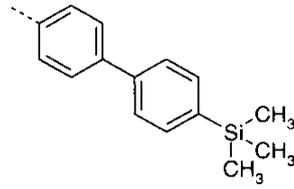
式 (64)



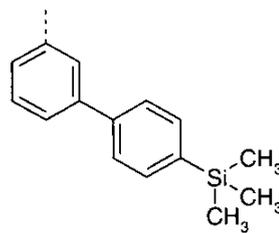
式 (65)



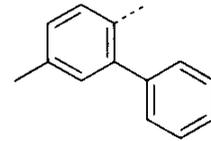
式 (66)



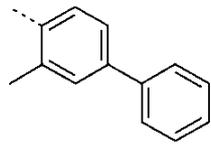
式 (67)



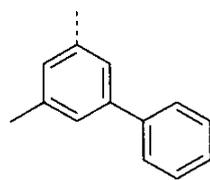
式 (68)



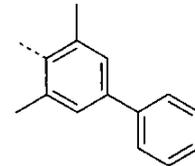
式 (69)



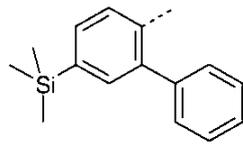
式 (70)



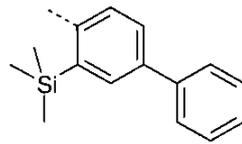
式 (71)



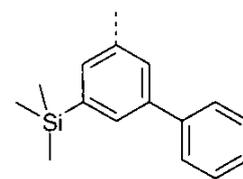
式 (72)



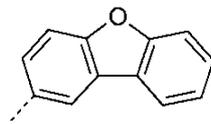
式 (73)



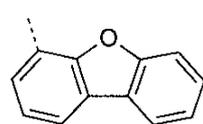
式 (74)



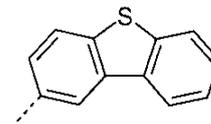
式 (75)



式 (76)



式 (77)



式 (78)

10

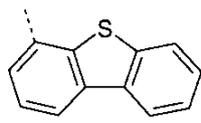
20

30

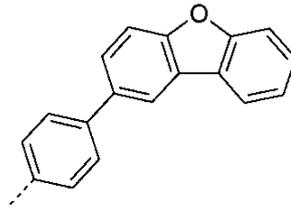
40

【 0 1 0 9】

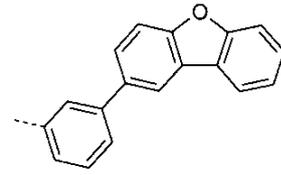
【化 2 0 - 5】



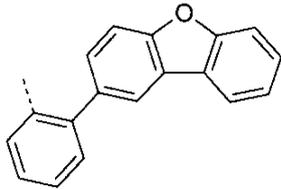
式 (79)



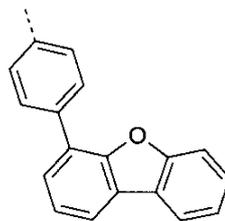
式 (80)



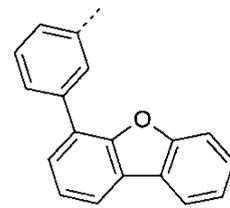
式 (81)



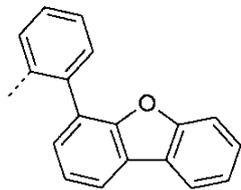
式 (82)



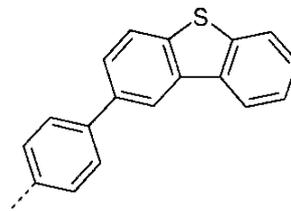
式 (83)



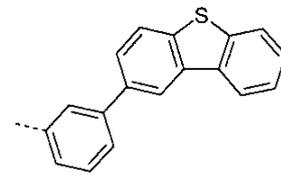
式 (84)



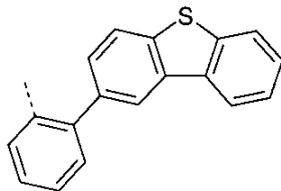
式 (85)



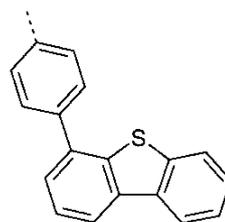
式 (86)



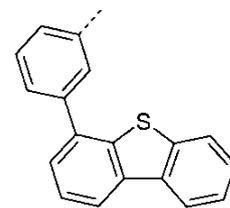
式 (87)



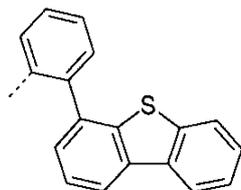
式 (88)



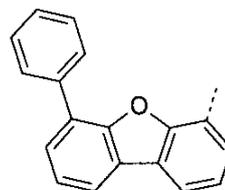
式 (89)



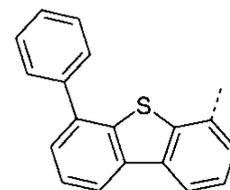
式 (90)



式 (91)



式 (92)



式 (93)

10

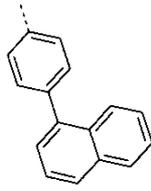
20

30

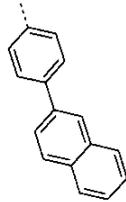
40

【 0 1 1 0】

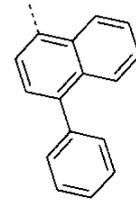
【化 2 0 - 6】



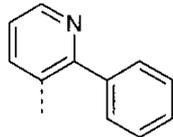
式 (94)



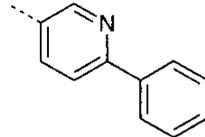
式 (95)



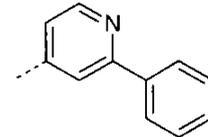
式 (96)



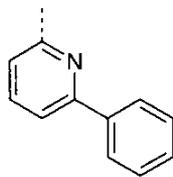
式 (97)



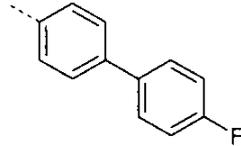
式 (98)



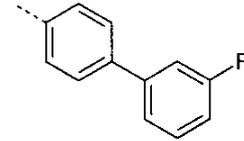
式 (99)



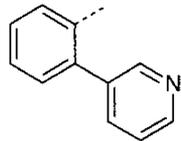
式 (100)



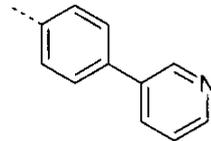
式 (101)



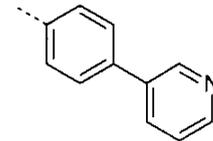
式 (102)



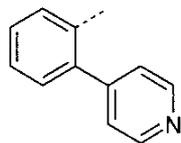
式 (103)



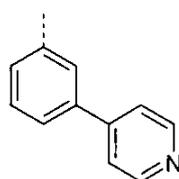
式 (104)



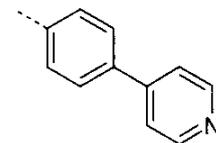
式 (105)



式 (106)



式 (107)



式 (108)

10

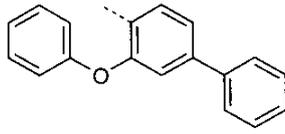
20

30

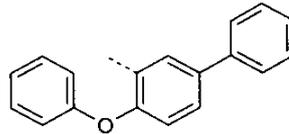
40

【 0 1 1 1】

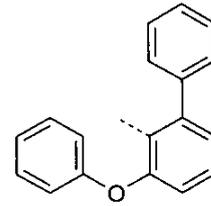
【化 2 0 - 7】



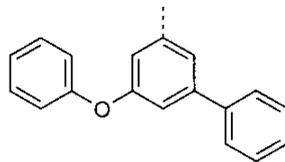
式 (109)



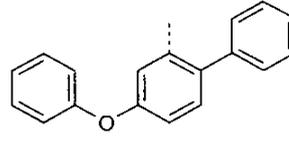
式 (110)



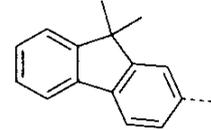
式 (111)



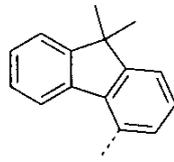
式 (112)



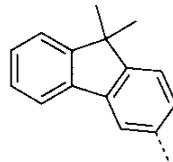
式 (113)



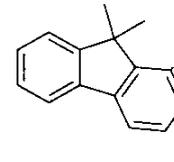
式 (114)



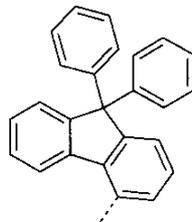
式 (115)



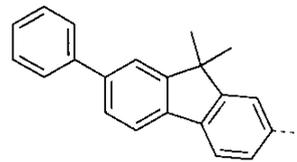
式 (116)



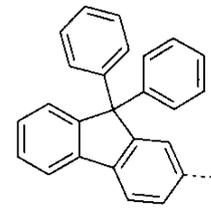
式 (117)



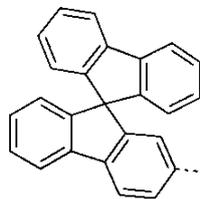
式 (118)



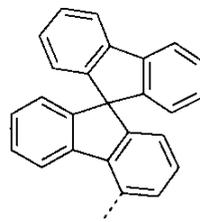
式 (119)



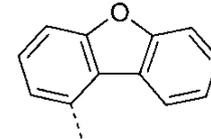
式 (120)



式 (121)



式 (122)



式 (122a)

10

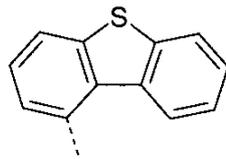
20

30

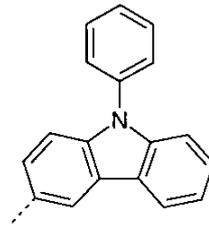
40

【 0 1 1 2】

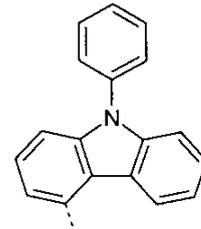
【化20-8】



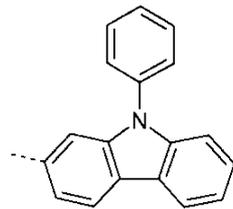
式 (122b)



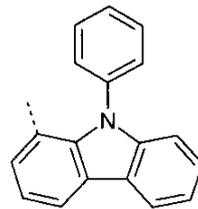
式 (122c)



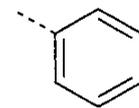
式 (122d)



式 (122e)



式 (122f)



式 (122g)

10

20

【0113】

式中、破線は窒素原子への結合を示す。

【0114】

基  $Ar^1$  と  $Ar^2$  の少なくとも一つのフルオレン基は、本発明の好ましい1態様では、基  $Z^a_1$ 、 $Z^b_1$ 、 $Z^c_1$  の窒素原子に直接結合する。基  $Ar^1$  と  $Ar^2$  の少なくとも一つのフルオレン基は、1,2,3および4位を介して基  $Z^a_1$ 、 $Z^b_1$ 、 $Z^c_1$  の窒素原子に直接結合することが非常に好ましく、2-位を介する結合が非常に特に好ましい。

【0115】

好ましい1態様では、本発明は、一般式(6)の化合物に関し、使用される記号には、以下が適用される：

$R^1$  は、出現毎に同一であるか異なり、好ましくは、同一であり、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基または3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(ここで、上記基は、1以上の基  $R^4$  により置換されてよい。)、または各場合に、1以上の基  $R^4$  により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、2個の基  $R^1$  は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく、その結果、フルオレンの9位でスピロ化合物を形成するが、スピロビフルオレンは除外され；

$R^2$  は、H、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基または3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(ここで、上記基は、1以上の基  $R^4$  により置換されてよい。)、または、1以上の基  $R^4$  により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

$R^3$  は、H、D、F、Cl、Br、I、1~20個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基、(ここで、上記言及した基は、夫々、1以上の基  $R^4$  により置換されてよく、上記言及した基中の1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくは  $NO_2$  で置き換えられてよい。)、または、各場合に、1以上の基  $R^4$  により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基  $R^4$  により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリーロキシ基、または、各場合に、1以上の基  $R^4$  により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアラルキル基であり；ここで、2個以上の基  $R^3$  は、たがいに結合してよく、および環を

30

40

50

形成してよく；

B'は、互いに独立して、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい式(15)~(36)、好ましくは、(15)~(17)の基から選ばれ、ここで、 $R^4$ は上記定義されるとおりであり；

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、好ましくは、互いに同一であるか異なり、1以上の基 $R^6$ により置換されてよいフェニル、フェニルピリジル、フェニルナフチル、ピフェニル、テルフェニルまたはクアテルフェニル基であり、ここで、 $Ar^1$ における芳香族もしくは複素環式芳香族環の2個は、追加的に、2価の基-O-、-S-、 $C(R^6)_2$ もしくは $Si(R^6)_2$ により架橋されてよく、または、 $Ar^2$ における芳香族もしくは複素環式芳香族環の2個は、追加的に、2価の基-O-、-S-、 $C(R^6)_2$ もしくは $Si(R^6)_2$ により架橋されてよく、ここで、追加的な架橋が存在しないことが好ましく、ここで、 $Ar^1$ からの芳香族もしくは複素環式芳香族環が、2価の基-O-、-S-、 $C(R^6)_2$ もしくは $Si(R^6)_2$ により、 $Ar^2$ からの芳香族もしくは複素環式芳香族環に架橋されてよく、ここで、架橋されない基 $Ar^1$ と $Ar^2$ が好ましく、ここで、2個の基 $Ar^1$ と $Ar^2$ の少なくとも一つは、フルオレン基を含む。

10

【0116】

非常に特に好ましい1態様では、本発明は、一般式(6)の化合物に関し、使用される記号には、以下が適用される：

$R^1$ は、出現毎に同一であるか異なり、好ましくは、同一であり、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基、(ここで、上記基は、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい。)、または各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、2個の基 $R^1$ は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく、その結果、フルオレンの9位でスピロ化合物を形成するが、スピロピフルオレンは除外され；

20

$R^2$ は、H、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基または3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(ここで、上記基は、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい。)、または各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり

$R^3$ は、H、または、各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり、ここで、 $R^3$ は、Hであることが好ましく；

30

B'は、フェニレン基であり；

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、同一であるか異なり、1以上の基 $R^6$ により置換されてよいフェニル、ピフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニル基であり、 $Ar^1$ と $Ar^2$ 中の環は架橋しておらず、 $Ar^1$ と $Ar^2$ は、同一であるか異なる1以上の基 $R^6$ により置換されてよいピフェニル基であることが特別に好ましく、ここで、2個の基 $Ar^1$ と $Ar^2$ の少なくとも一つは、フルオレン基を含む。

【0117】

非常に特に好ましい1態様では、本発明は、一般式(6)の化合物に関し、使用される記号には、以下が適用される：

40

$R^1$ は、出現毎に同一であるか異なり、1~5個のC原子を有する直鎖アルキル基、好ましくは、メチル基もしくはエチル基(ここで、上記基は、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい。)、または各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよいフェニル、ピフェニルもしくはピリジル基であり；ここで、 $R^1$ にしたがう2個のアルキルは、たがいに結合してよく、および環を形成してよく、その結果、フルオレンの9位でスピロ化合物を形成するが、スピロピフルオレンは除外され；

$R^2$ は、H、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基または3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(ここで、上記基は、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい。)、または各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

50

$R^3$  は、H、または、各場合に、1以上の基  $R^4$  により置換されてよい6～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり、ここで、 $R^3$  は、Hであることが好ましく；

$B'$  は、フェニレン基であり；

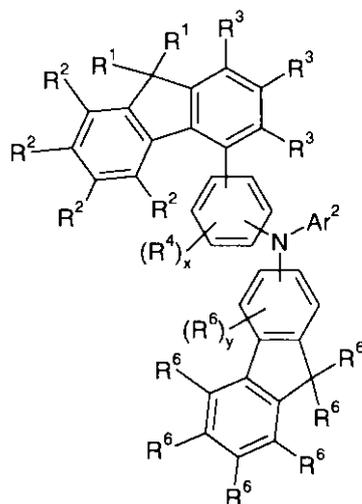
$Ar^1$ 、 $Ar^2$  は、同一であるか異なり、1以上の基  $R^6$  により置換されてよいフェニル、ピフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニル基であり、 $Ar^1$  と  $Ar^2$  中の環は架橋しておらず、 $Ar^1$  と  $Ar^2$  は、同一であるか異なる1以上の基  $R^6$  により置換されてよいピフェニル基であることが特に好ましく、ここで、2個の基  $Ar^1$  と  $Ar^2$  の少なくとも一つは、フルオレン基を含む。

【0118】

したがって、一般式(123)の化合物が、特に好ましく；

【0119】

【化21】



式(123)

【0120】

式中、 $x$  は、0、1、2、3または4であり、 $y$  は、0、1、2または3である。

【0121】

好ましいのは、さらに、一般式(124)の化合物である。

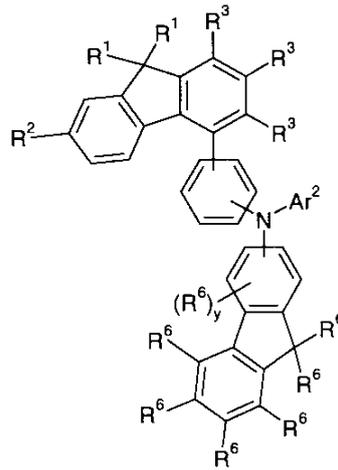
【0122】

10

20

30

【化 2 2】



式 (124)

10

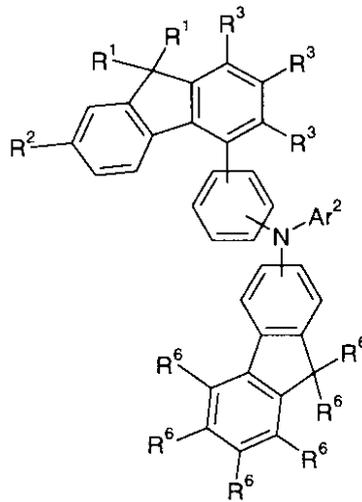
【 0 1 2 3】

より好ましいのは、一般式 ( 1 2 5 ) の化合物である。

20

【 0 1 2 4】

【化 2 3】



式 (125)

30

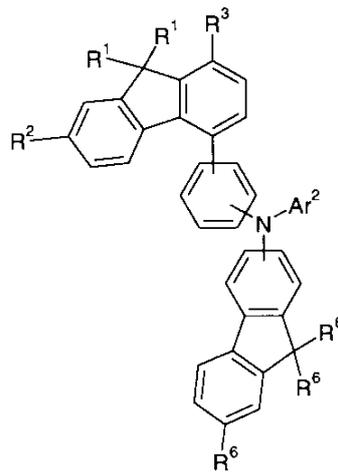
【 0 1 2 5】

さらにより好ましいのは、一般式 ( 1 2 6 ) の化合物である。

40

【 0 1 2 6】

【化24】



式 (126)

10

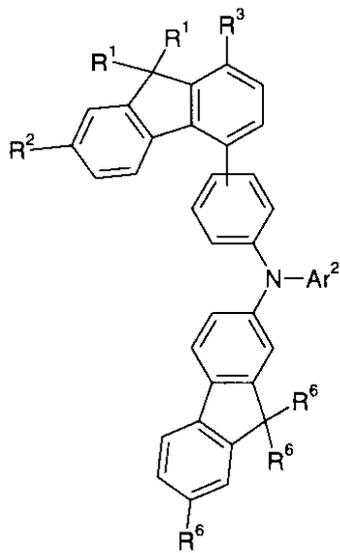
【0127】

またさらにより好ましいのは、一般式(127)の化合物である。

20

【0128】

【化25】



式 (127)

30

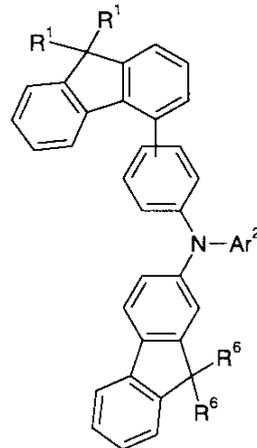
【0129】

最後に、以下の式(128)の化合物が、本発明の特別に好ましい1態様である。

【0130】

40

## 【化 2 6】



式 (128)

10

## 【 0 1 3 1】

さらに好ましい1態様では、本発明は、一般式(8)の化合物に関し、使用される記号には、以下が適用される：

20

R<sup>1</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基または3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(ここで、上記基は、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよい。)、または各場合に、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、2個の基R<sup>1</sup>は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく、その結果、フルオレンの9位でスピロ化合物を形成するが、スピロビフルオレンは除外され；

R<sup>2</sup>は、H、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基または3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(ここで、上記基は、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよい。)、または各場合に、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

30

R<sup>3</sup>は、H、D、F、Cl、Br、I、1~20個のC原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキルもしくはアルコキシ基(ここで、上記言及した基は、夫々、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよく、上記言及した基中の1以上のH原子は、D、F、Cl、Br、I、CNもしくはNO<sub>2</sub>で置き換えられてよい。)、または、各場合に、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造、または、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアリールオキシ基、または、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよい5~60個の芳香族環原子を有するアラルキル基であり；ここで、2個以上の基R<sup>3</sup>は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

40

B'は、互いに独立して、1以上の基R<sup>4</sup>により置換されてよい式(15)~(36)、好ましくは、式(15)~(17)の基から選ばれ、R<sup>4</sup>は上記定義されるとおりであり；

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は、同一であるか異なり、1以上の基R<sup>6</sup>により置換されてよいフェニル、フェニルピリジル、フェニルナフチル、ビフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニル基であり、ここで、Ar<sup>1</sup>における2個の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、追加的に、2価の基-O-、-S-、C(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>もしくはSi(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>により架橋されてよく、Ar<sup>2</sup>における2個の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、追加的に、2価の基-O-、-S-、C(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>もしくはSi(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>により架橋されてよく、ここで

50

、追加的な架橋も存在しないことが好ましく； $Ar^1$ からの芳香族もしくは複素環式芳香族環が、2個の基-O-、-S-、 $C(R^6)_2$ もしくは $Si(R^6)_2$ により、 $Ar^2$ からの芳香族もしくは複素環式芳香族環に架橋されてよく、ここで、架橋していない基 $Ar^1$ と $Ar^2$ が好ましく、ここで、2個の基 $Ar^1$ と $Ar^2$ の少なくとも一つは、フルオレン基を含む。

【0132】

非常に好ましい1態様では、本発明は、一般式(8)の化合物に関し、使用される記号には、以下が適用される：

$R^1$ は、出現毎に同一であるか異なり、好ましくは、同一であり、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基(ここで、前記基は、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい。) 10  
、または各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、2個の基 $R^1$ は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく、その結果、フルオレンの9位でスピロ化合物を形成するが、スピロピフルオレンは除外され；

$R^2$ は、H、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基または3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(ここで、上記基は、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい。) 10  
、または、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

$R^3$ は、H、または、各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり、ここで、Hである $R^3$  20  
が、特別に好ましく；

$B'$ は、フェニレン基であり；

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、同一であるか異なり、1以上の基 $R^6$ により置換されてよいフェニル、ピフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニル基であり、 $Ar^1$ と $Ar^2$ 中の環は、追加的に架橋しておらず、 $Ar^1$ と $Ar^2$ は、互いに同一であるか異なってよく、1以上の基 $R^6$ により置換されてよいピフェニル基であり、ここで、2個の基 $Ar^1$ と $Ar^2$ の少なくとも一つは、フルオレン基を含む。

【0133】

非常に特に好ましい1態様では、本発明は、一般式(8)の化合物に関し、使用される記号には、以下が適用される：

$R^1$ は、出現毎に同一であるか異なり、1~5個のC原子を有する直鎖アルキル基、好ましくは、メチル基もしくはエチル基(ここで、上記基は、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい。) 30  
、または各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよいフェニル、ピフェニルもしくはピリジル基であり；ここで、 $R^1$ にしたがう2個のアルキル基は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく、その結果、フルオレンの9位でスピロ化合物を形成するが、スピロピフルオレンは除外され；

$R^2$ は、H、1~20個のC原子を有する直鎖アルキル基または3~20個のC原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(ここで、上記基は、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい。) 40  
、または各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい6~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

$R^3$ は、H、または、各場合に、1以上の基 $R^4$ により置換されてよい5~30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり、ここで、Hである $R^3$ が好ましく；

$B'$ は、フェニレン基であり；

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、互いに同一であるか異なってよく、1以上の基 $R^6$ により置換されてよいフェニル、ピフェニル、テルフェニルもしくはクアテルフェニル基であり、 $Ar^1$ と $Ar^2$ 中の環は追加的に架橋しておらず、 $Ar^1$ と $Ar^2$ は、同一であるか異なってよく、特別に好ましくは、1以上の基 $R^6$ により置換されてよいピフェニル基であり、ここで、2個の基 $Ar^1$ と $Ar^2$ の少なくとも一つは、フルオレン基を含む。

【0134】

10

20

30

40

50

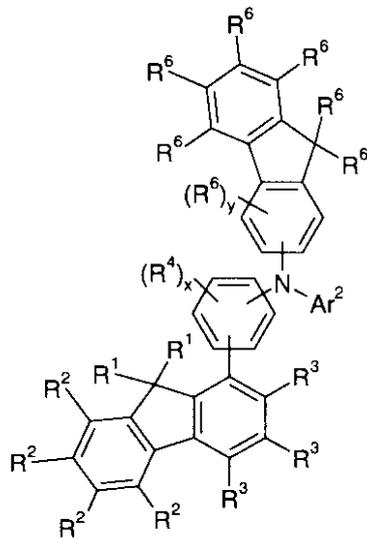
特別に好ましい1態様では、本発明は、一般式(1)の化合物に関し、それらはモノアミン化合物であることを特徴とする。

【0135】

したがって、一般式(129)の化合物が、特に好ましく：

【0136】

【化27】



10

20

式 (129)

【0137】

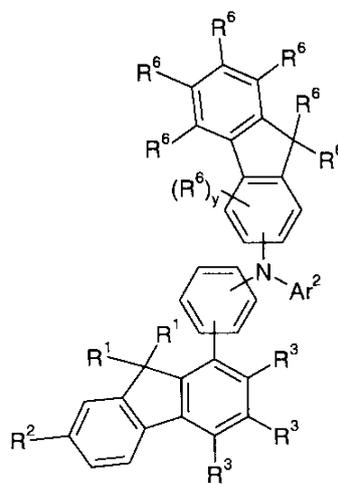
式中、 $x$ は、0、1、2、3または4であり、 $y$ は、0、1、2または3である。

【0138】

好ましいのは、さらに、一般式(130)の化合物である。

【0139】

【化28】



40

式 (130)

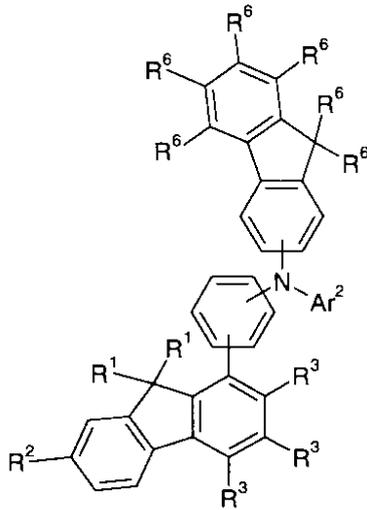
【0140】

より好ましいのは、一般式(131)の化合物である。

50

【 0 1 4 1 】

【 化 2 9 】



式 (131)

10

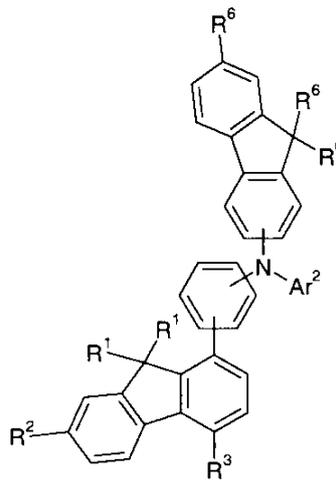
20

【 0 1 4 2 】

さらにより好ましいのは、一般式 ( 1 3 2 ) の化合物である。

【 0 1 4 3 】

【 化 3 0 】



式 (132)

30

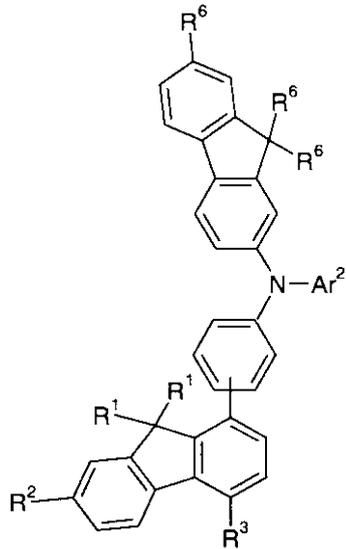
40

【 0 1 4 4 】

またさらにより好ましいのは、一般式 ( 1 3 3 ) の化合物である。

【 0 1 4 5 】

【化 3 1】



式 (133)

10

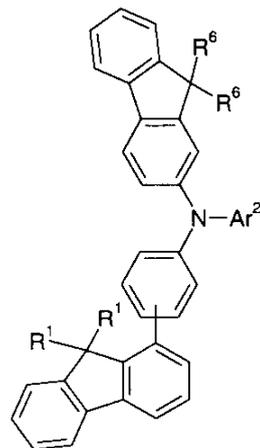
【 0 1 4 6】

最後に、以下の式 ( 1 3 4 ) の化合物が、本発明の特別に好ましい 1 態様である。

20

【 0 1 4 7】

【化 3 2】



式 (134)

30

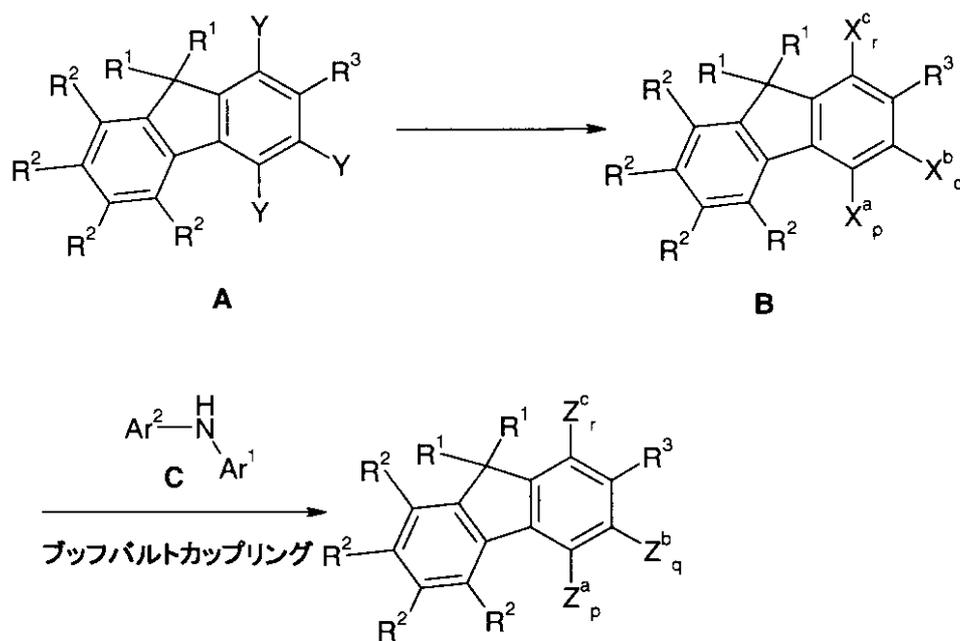
【 0 1 4 8】

以下の反応スキームは、本発明による式 ( 1 ) の化合物の調製のための好ましい合成経路を示す。本発明による化合物の合成のために、フルオレン化合物 A が、まず、当業者になじみの方法 (たとえば、臭素化およびスズキカップリング等) により化合物 B に変換され、さらに、ブッフバルトカップリングにより、式 Ar<sup>1</sup>-NH-Ar<sup>2</sup> のアミン C に反応し、本発明による化合物を得る：

40

【 0 1 4 9】

## 【化33】



10

20

## 【0150】

式中、使用される記号と添え字には、上記定義が適用され、

Yは、脱離基、好ましくは、ハロゲンであり；

$X^a_0$ 、 $X^b_0$ 、 $X^c_0$ は、出現毎に同一であるか異なり、 $R^5$ であり；

$X^a_1$ 、 $X^b_1$ 、 $X^c_1$ は、 $-B^1-Y$ であり、ここで、Yは、反応性脱離基、たとえば、ハロゲンである。

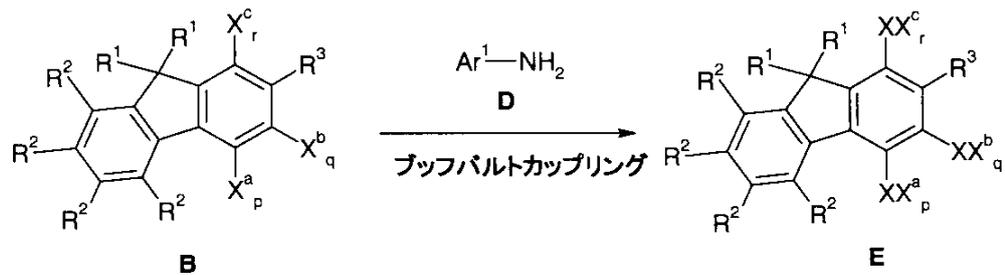
## 【0151】

本発明による化合物の調製のための別の好ましい合成経路は、以下の反応スキームに示される。合成経路は、2種のカップリング反応を含む：第1に、フルオレン化合物Bは、式 $Ar^1-NH_2$ のアミンDと第1のブッフバルトカップリングで反応する。最後に第2のブッフバルトカップリングが、たとえば、プロモアリアル化合物と実行され、化合物Fを得る：

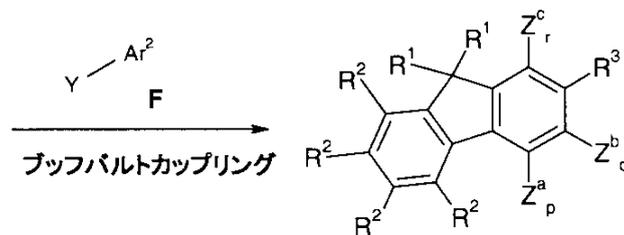
30

## 【0152】

## 【化34】



10



20

## 【0153】

Yは、再度反応性脱離基、好ましくは、ハロゲンであり；

$\text{XX}^a_0$ 、 $\text{XX}^b_0$ 、 $\text{XX}^c_0$ は、出現毎に同一であるか異なり、 $\text{R}^5$ であり；

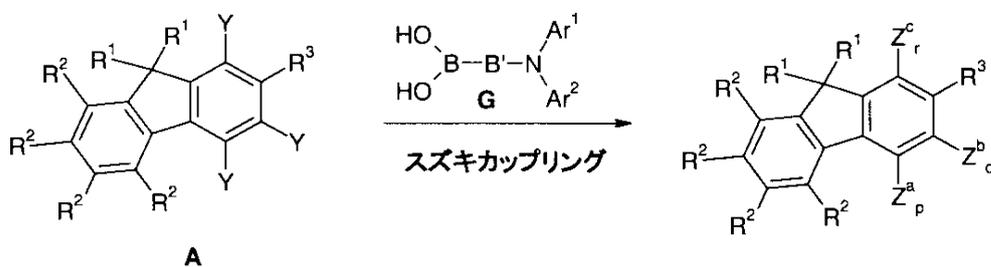
$\text{XX}^a_1$ 、 $\text{XX}^b_1$ 、 $\text{XX}^c_1$ は、 $-\text{B}'-\text{NH}-\text{Ar}^1$ である。

## 【0154】

本発明による化合物の調製のための別の好ましい合成経路は、以下の反応スキームに示される。このために、フルオレン化合物Aは、当業者になじみのC-Cカップリング法（たとえば、スズキカップリング等）の一つにより本発明の化合物に変換される。

## 【0155】

## 【化35】



40

## 【0156】

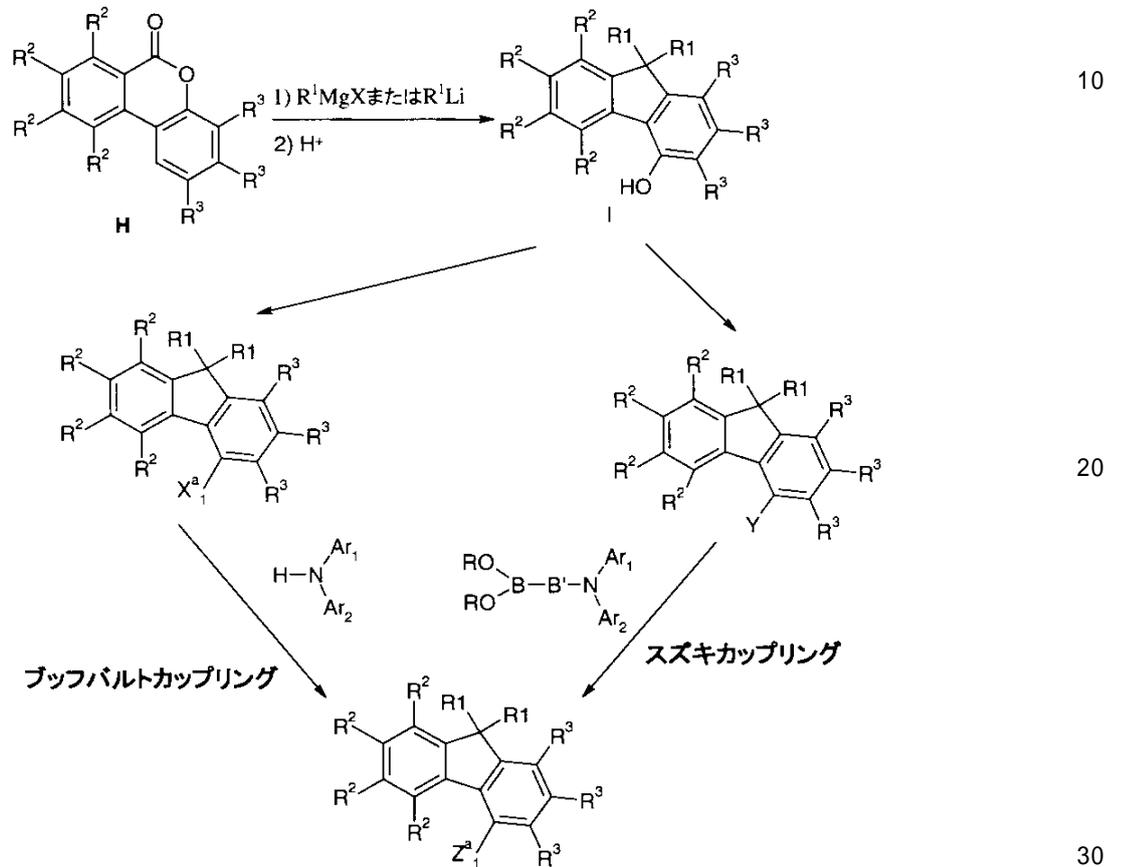
以下のスキームは、本発明による化合物のさらに好ましい合成経路を示す。このために、ベンゾクロメノンHが出发点として役立つ。有機金属試薬、たとえば、グリニャールもしくは有機リチウム試薬の添加と、引き続き中間体アルコールの酸触媒環化は、対応する4-ヒドロキシフルオレンIをもたらす。ヒドロキシル基は、引き続き脱離基Yもしくは $-\text{B}'-\text{Y}$  ( $=\text{X}^a_1$ )に、たとえば、トリフレート(TfO)もしくはハライド(BrもしくはCl)に変換され、さらに、当業者になじみの方法（たとえば、スズキ、ネグシ、ヤマモト、グリニャール-クロス、スチル、ヘックカップリング等のC-Cカップリング、た

50

例えば、ブッフバルトカップリング等のC-Nカップリング)により本発明による化合物に変換され、ここで、ブッフバルトカップリングまたはスズキカップリングが好ましい。 $X^{a_1}$ の場合には、Yだけが、もちろん脱離基である。

【0157】

【化36】



【0158】

式中、使用される添え字は、上記示されたとおりに定義され、Bは臭素原子である。

【0159】

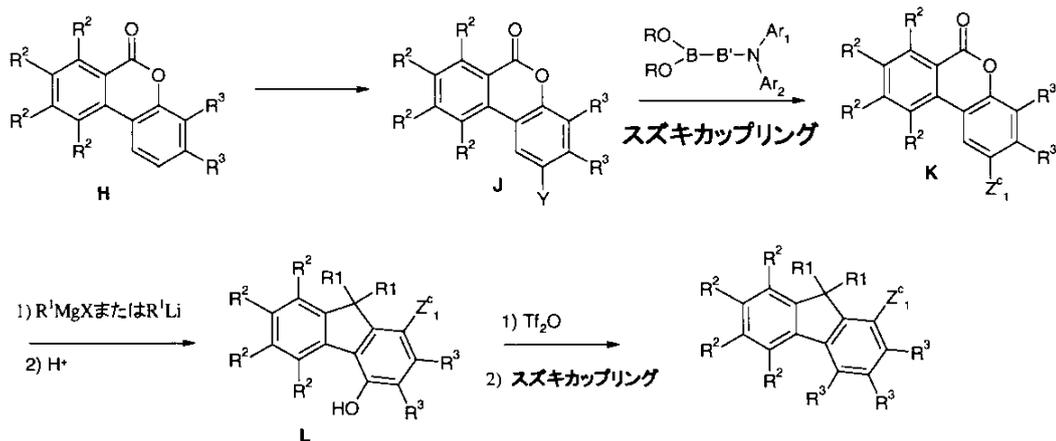
これは、好ましい4-位にアミンを有するフルオレンの調製を可能とする。

【0160】

フルオレンの1-位にアミンを有する本発明によるフルオレンを、全く同様に調製することができる。

【0161】

## 【化37】



10

## 【0162】

スズキカップリングのために用いられる基 R を含むボロン酸エステルは、当業者に周知である。

## 【0163】

本発明による化合物の合成に用いられる出発化合物および中間体化合物 A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K および L のための合成経路は当業者になじみである。さらに、幾つかの明確な合成方法が、実施例で詳細に説明される。

20

## 【0164】

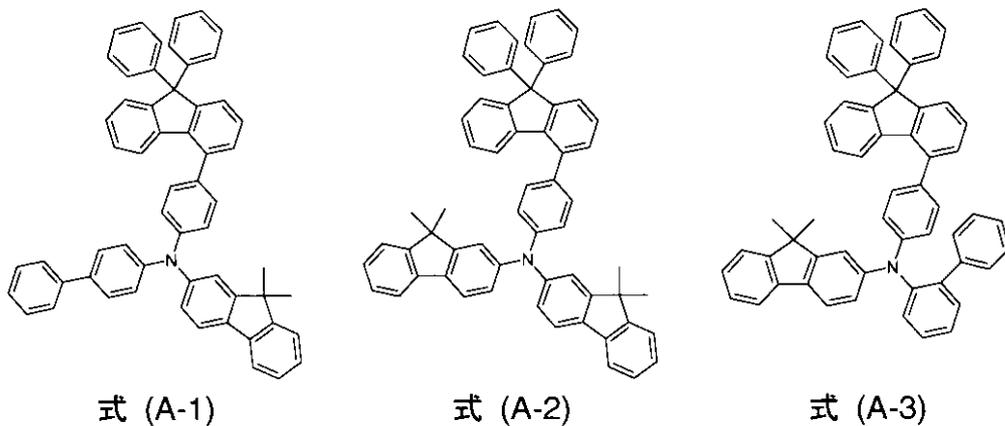
一般式(1)の化合物の調製のための好ましいカップリング反応は、ブッフバルトカップリングおよびスズキカップリングである。

## 【0165】

本発明による好ましい化合物は、以下の表で例により示される：

## 【0166】

## 【化38-1】



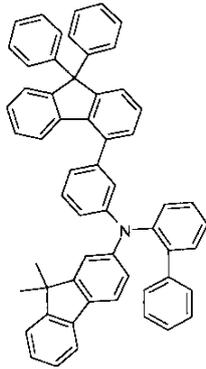
30

40

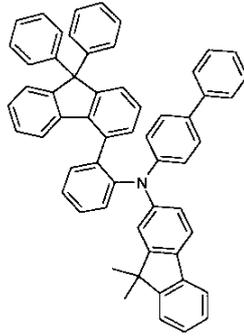
## 【0167】



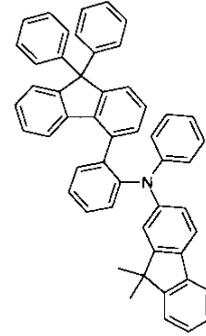
【化 3 8 - 3】



式 (A-16)

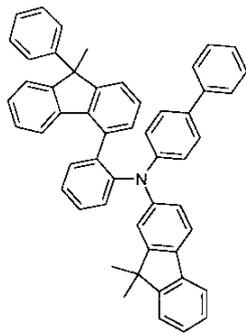


式 (A-17)

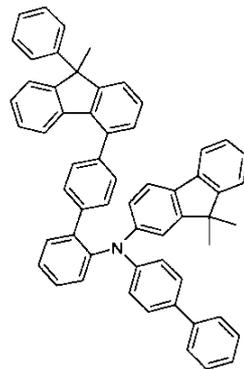


式 (A-18)

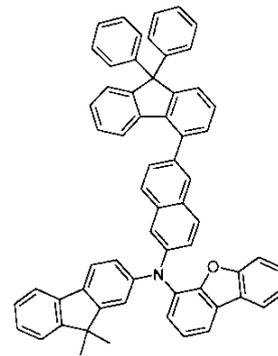
10



式 (A-19)

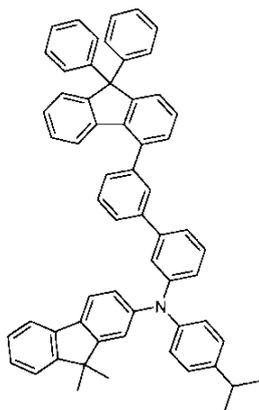


式 (A-20)

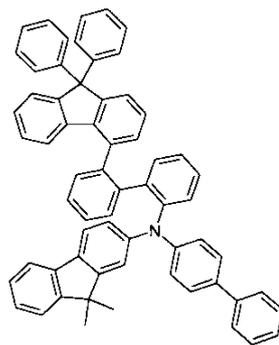


式 (A-21)

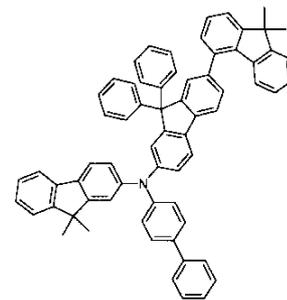
20



式 (A-22)



式 (A-23)



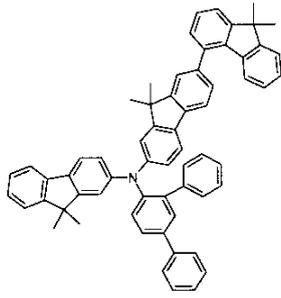
式 (A-24)

30

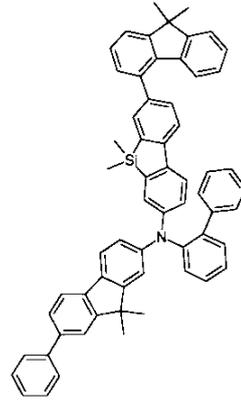
40

【 0 1 6 9】

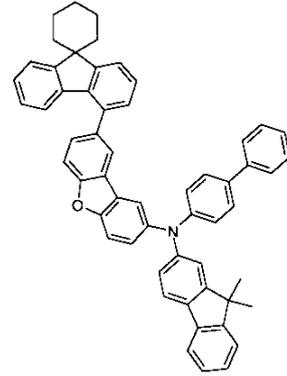
【化 3 8 - 4】



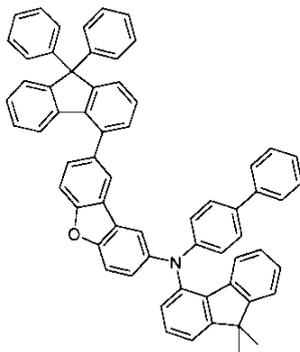
式 (A-25)



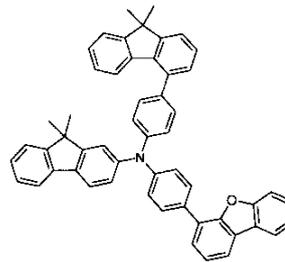
式 (A-26)



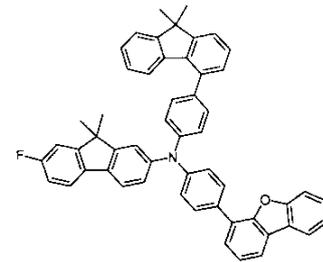
式 (A-27)



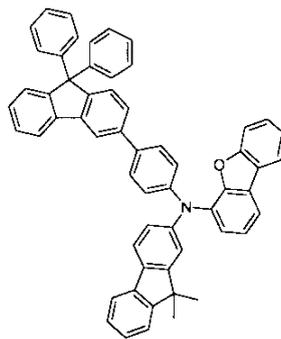
式 (A-28)



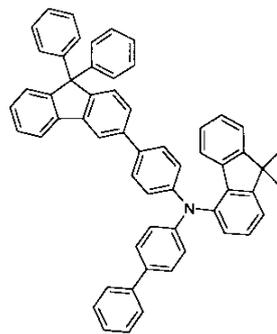
式 (A-29)



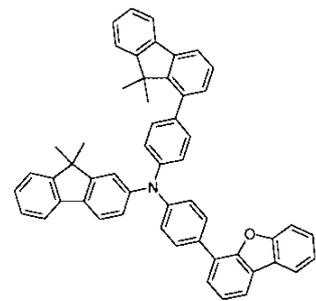
式 (A-30)



式 (A-31)



式 (A-32)



式 (A-33)

10

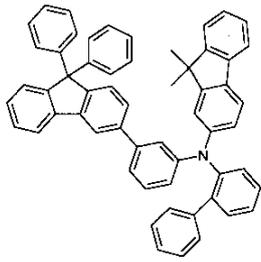
20

30

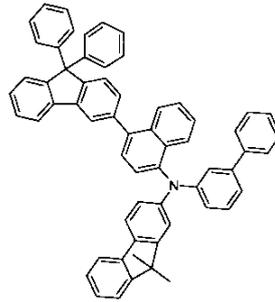
40

【 0 1 7 0 】

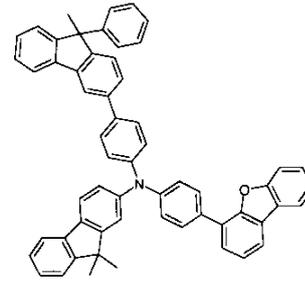
【化 3 8 - 5】



式 (A-34)

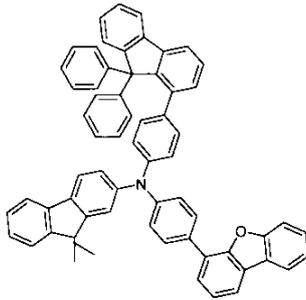


式 (A-35)

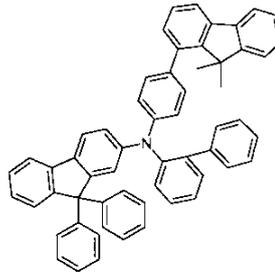


式 (A-36)

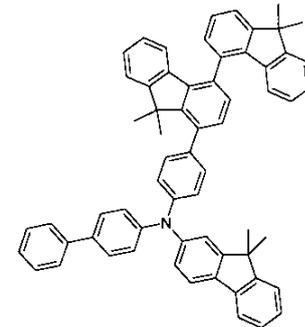
10



式 (A-37)

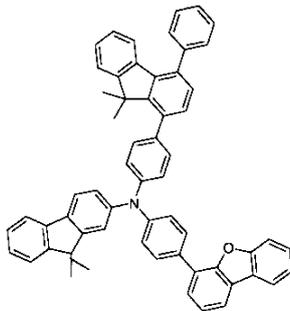


式 (A-38)

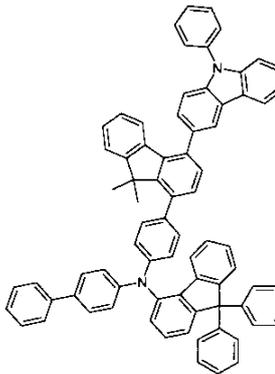


式 (A-39)

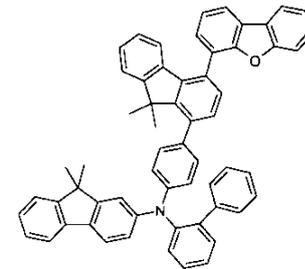
20



式 (A-40)



式 (A-41)



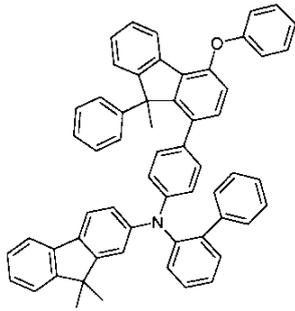
式 (A-42)

30

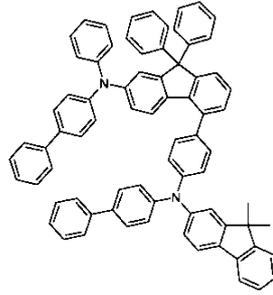
40

【 0 1 7 1】

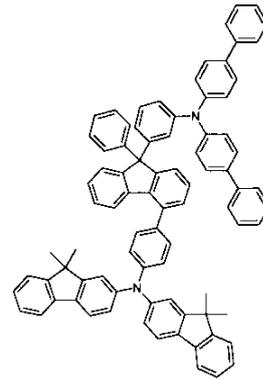
【化 3 8 - 6】



式 (A-43)

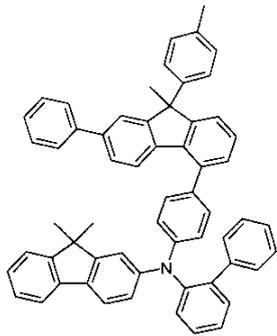


式 (A-44)

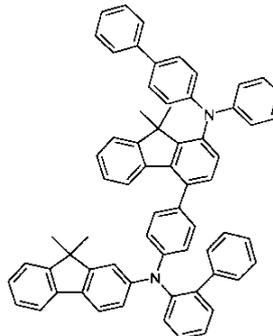


式 (A-45)

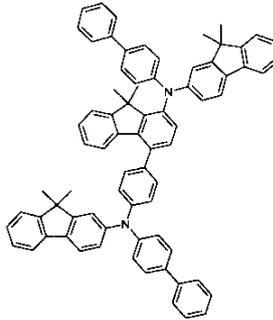
10



式 (A-46)

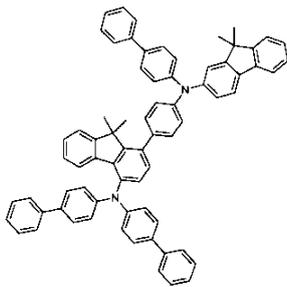


式 (A-47)

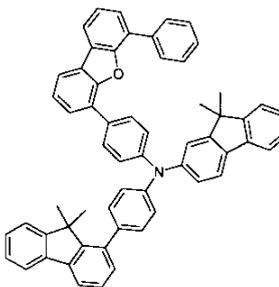


式 (A-48)

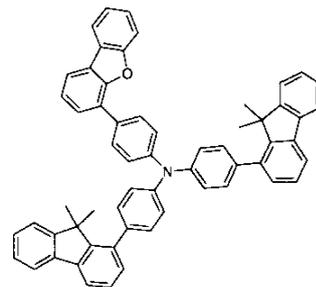
20



式 (A-49)



式 (A-50)



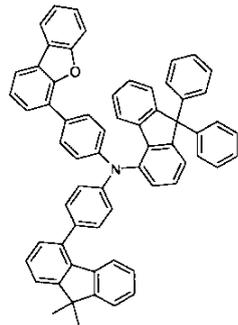
式 (A-51)

30

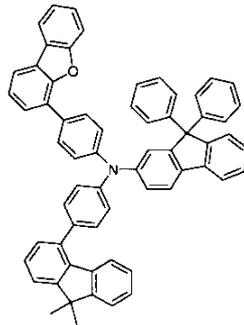
40

【 0 1 7 2】

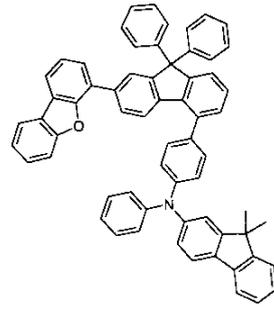
【化 3 8 - 7】



式 (A-52)

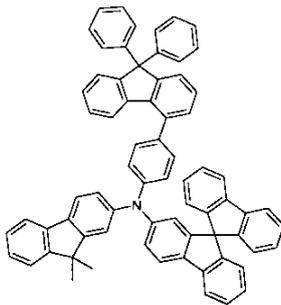


式 (A-53)

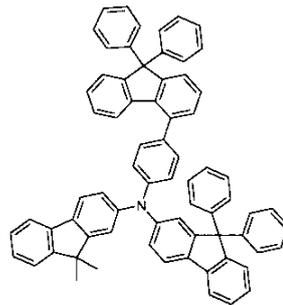


式 (A-54)

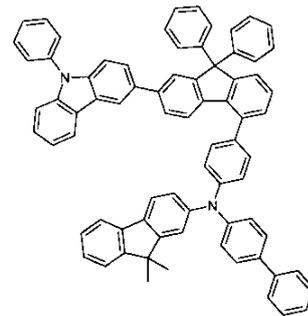
10



式 (A-55)

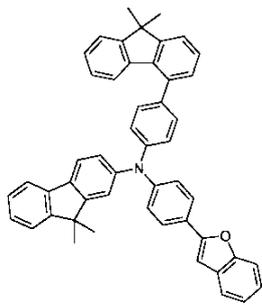


式 (A-56)

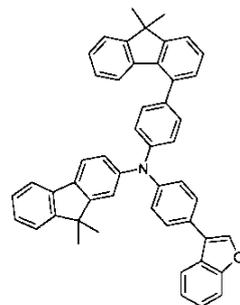


式 (A-57)

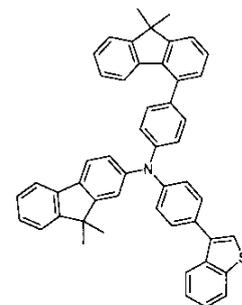
20



式 (A-59)

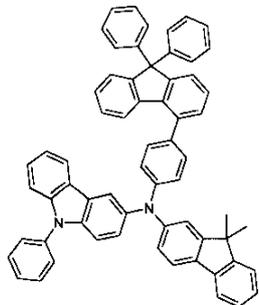


式 (A-60)

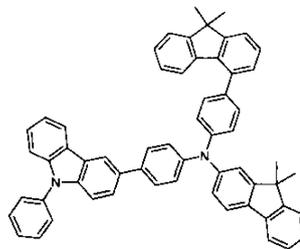


式 (A-61)

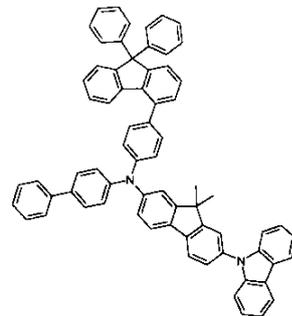
30



式 (A-62)



式 (A-63)

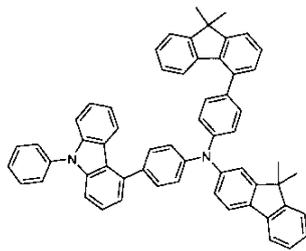


式 (A-64)

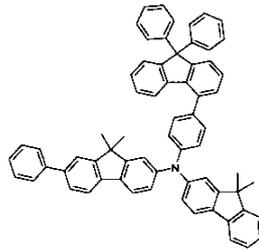
40

【 0 1 7 3 】

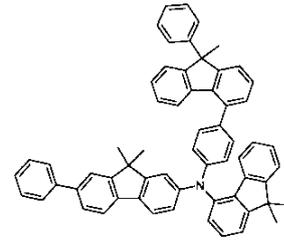
## 【化38-8】



式 (A-65)

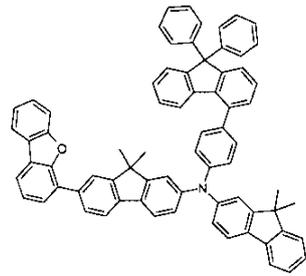


式 (A-66)

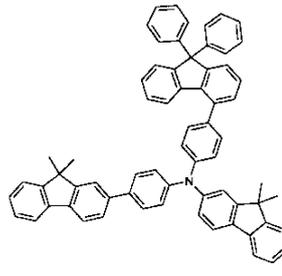


式 (A-67)

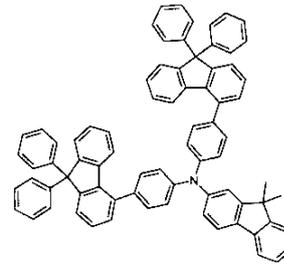
10



式 (A-68)



式 (A-69)



式 (A-70)

20

## 【0174】

上記記載の式(1)の化合物は、臭素、沃素、塩素、ボロン酸もしくはボロン酸エステル等の反応性脱離基により置換されてよい。これらは、対応するオリゴマー、 dendリマーまたはポリマーの調製のためのモノマーとしての使用され得る。適切な反応性脱離基は、たとえば、臭素、沃素、塩素、ボロン酸、ボロン酸エステル、アミン、末端C-C二重結合もしくはC-C三重結合を含むアルケニルまたはアルキニル基、オキシラン、オキセタン、環付加、たとえば、1,3-双極子環付加を受ける基、たとえば、ジエンもしくはアジド等、カルボン酸誘導体、アルコールおよびシランである。

## 【0175】

したがって、本発明は、さらに、一以上の式(1)の化合物を含むオリゴマー、ポリマーまたは dendリマーに関し、ここで、ポリマー、オリゴマーまたは dendリマーへの結合(複数の結合)は、式(1)中で任意の所望の位置に位置することができる。式(1)の化合物の結合により、化合物は、オリゴマーもしくはポリマーの側鎖の部分または主鎖の部分である。本発明の意味でのオリゴマーは、少なくとも三個のモノマー単位から形成される化合物の意味で使用される。本発明の意味でのポリマーは、少なくとも10個のモノマー単位から形成される化合物の意味で使用される。本発明のポリマー、オリゴマーまたは dendリマーは、共役、部分共役もしくは非共役であってよい。本発明のオリゴマーまたはポリマーは、直鎖、分岐鎖もしくは樹状であってよい。直鎖状の結合を有する構造においては、式(1)の単位は、たがいに直接結合するか、または二価の基、たとえば、置換もしくは非置換アルキレン基により、ヘテロ原子により、または二価の芳香族もしくは複素環式芳香族基により、たがいに結合してよい。分岐および樹状構造においては、たとえば、三個以上の式(1)の単位は、三価もしくはより多価の基、たとえば、三価もしくはより多価の芳香族もしくは複素環式芳香族基により結合してもよく、分岐もしくは樹状オリゴマーまたはポリマーを生じる。

## 【0176】

式(1)の化合物に対する上記記載したとおりの同じ選好が、オリゴマー、 dendリマーおよびポリマー中の式(1)の繰り返し単位にあてはまる。

## 【0177】

オリゴマーまたはポリマーの調製のために、本発明によるモノマーは、さらなるモノマ

30

40

50

ーとホモ重合するか共重合する。適切で好ましいモノマーは、フルオレン（たとえば、EP842208もしくはW000/22026にしたがうもの）、スピロピフルオレン（たとえば、EP707020、EP894107もしくはW006/061181にしたがうもの）、パラ-フェニレン（たとえば、W01992/18552にしたがうもの）、カルバゾール（たとえば、W004/070772もしくはW02004/113468にしたがうもの）、チオフェン（たとえば、EP1028136にしたがうもの）、ジヒドロフェナントレン（たとえば、WO 2005/014689もしくはWO 2007/006383にしたがうもの）、cis-およびtrans-インデノフルオレン（たとえば、W02004/041901もしくはW02004/113412にしたがうもの）、ケトン（たとえば、W02005/040302にしたがうもの）、フェナントレン（たとえば、W02005/104264もしくはW02007/017066にしたがうもの）または複数のこれらの単位から選ばれる。ポリマー、オリゴマーおよびデンドリマーは、なおさらなる単位、たとえば、ビニルトリアリールアミン（たとえば、W02007/068325にしたがうもの）もしくは燐光金属錯体（たとえば、W02006/03000にしたがうもの）等の発光（蛍光または燐光）単位および/または電荷輸送単位、特に、トリアリールアミン系のものを通常含む。

10

## 【0178】

本発明のポリマー、オリゴマーおよびデンドリマーは、有利な特性、特に、長い寿命、高い効率と良好な色座標を有する。

## 【0179】

本発明のポリマーおよびオリゴマーは、一以上のタイプのモノマーの重合により一般的に調製され、少なくとも一つのモノマーは、ポリマー中に式(1)の反復単位を生じる。適切な重合反応は、当業者に知られ、文献に記載されている。C-CまたはC-N結合を生

20

じる、特に、適切で、好ましい重合反応は、以下のとおりである：

- (A) スズキ重合；
- (B) ヤマト重合；
- (C) スチル重合および
- (D) ハートウィッグ-ブッフバルト重合

重合をこれらの方法により実行することができる方法と次いでポリマーを反応媒体から分離し、精製することができる方法は、当業者に知られており、文献、たとえば、WO 2003/048225、WO 2004/037887およびWO 2004/037887に詳細に記載されている。

## 【0180】

したがって、本発明は、また、スズキ重合、ヤマト重合、スチル重合またはハートウィッグ-ブッフバルト重合により本発明のポリマー、オリゴマーおよびデンドリマーを製造する方法に関する。本発明によるデンドリマーは、当業者に知られた方法または類似方法により製造され得る。適切な方法は、文献、たとえば、Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6、WO 2002/067343 A1およびWO 2005/026144 A1に記載されている。

30

40

## 【0181】

本発明の化合物、ポリマー、オリゴマーおよびデンドリマーは、電子素子で利用される他の有機機能性材料と共に組成物として用いることができる。多くの可能な有機機能性材料が、先行技術から当業者に知られている。

## 【0182】

したがって、本発明は、一以上の本発明の式(1)の化合物と少なくとも一つの本発明のポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマーと、蛍光エミッター、燐光エミッター、ホスト材料、マトリックス材料、電子輸送材料、電子注入材料、正孔伝導材料、正孔注入材料、電子ブロック材料、正孔ブロック材料およびp-ドーパントより成る群から選ばれる少なくとも一つのさらなる有機機能性材料とを含む組成物に関する

50

ここで、好ましくは、一以上の式(1)の化合物と少なくとも一つの本発明のポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマーと、電子輸送材料より成る群から選ばれる少なくとも一つのさらなる有機半導体材料とを含む組成物である。

【0183】

さらに好ましくは、一以上の式(1)の化合物と少なくとも一つの本発明のポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマーと、正孔輸送材料より成る群から選ばれる少なくとも一つのさらなる有機半導体材料とを含む組成物である。

【0184】

さらに好ましくは、一以上の式(1)の化合物と少なくとも一つの本発明のポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマーと、少なくとも一つのp-ドーパントとを含む組成物である。

10

【0185】

さらに好ましくは、一以上の式(1)の化合物と少なくとも一つの本発明のポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマーと、マトリックス材料より成る群から選ばれる少なくとも一つのさらなる有機半導体材料とを含む組成物である。

【0186】

たとえば、スピンコーティングによるまたは印刷法による溶液からの本発明の化合物の加工のために、本発明の化合物の調合物が必要となる。これらの調合物は、たとえば、溶液、分散液もしくはミニエマルジョンであり得る。この目的のためには、2以上の溶媒の混合物を使用することが好ましい可能性がある。

20

【0187】

したがって、本発明は、少なくとも一つの式(1)の化合物、少なくとも一つの式(1)の化合物を含む組成物または少なくとも一つの式(1)の単位を含む少なくとも一つのポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマーと少なくとも一つの溶媒、好ましくは、有機溶媒を含む調合物、特に、溶液、分散液もしくはミニエマルジョンに関する。このタイプの溶液を製造することができる方法は、知られており、たとえば、WO 2002/072714、WO 2003/019694とそこに引用された文献に記載されている。

【0188】

適切で好ましい溶媒は、たとえば、トルエン、アニソール、o-,m-,p-キシレン、メチルベンゾエート、メシチレン、テトラリン、ペラトル、THF、メチル-THF、THP、クロロベンゼン、ジオキサン、フェノキシトルエン、特に、3-フェノキシトルエン、(-)-フェンコンヌ、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、1-メチルナフタリン、2-メチルベンゾチアゾール、2-フェノキシエタノール、2-ピロリジノン、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、3,4-ジメチルアニソール、3,5-ジメチルアニソール、アセトフェノン、-テルピネオール、ベンゾチアゾール、ブチルベンゾエート、クメン、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、シクロヘキシルベンゼン、デカリン、ドデシルベンゼン、エチルベンゾエート、インダン、NMP、p-シメン、フェネトール、1,4-ジイソプロピルベンゼン、ジベンジルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、2-イソプロピルナフタレン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ヘプチルベンゼン、オクチルベンゼン、1,1-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタンおよび任意のこれら溶媒の混合物より成る群から選ばれ得る。

30

40

【0189】

本発明の化合物は、電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子(たとえば、OLEDもしくはOLEC)での使用のために適している。化合物は、置換に応じて、種々の機能と層に使用され得る。

【0190】

したがって、本発明は、さらに、式(1)の化合物の、電子素子での、好ましくは、正

50

孔輸送層および/または発光層での使用に関する。

【0191】

本発明の電子素子は、好ましくは、有機集積回路(OIC)、有機電界効果トランジスタ(OFT)、有機薄膜トランジスタ(OTFT)、有機発光トランジスタ(OLET)、有機太陽電池(OSC)、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子(OEQD)、発光電子化学電池(OLEC、LEC、LEEC)、有機レーザーダイオード(O-laser)および有機発光ダイオード(OLED)より成る群から選ばれる。特に好ましいのは、有機エレクトロルミネセンス素子、非常に特に好ましくは、OLECおよびOLED、特別に好ましくはOLEDから選ばれる。

【0192】

本発明は、上記既述したとおり、少なくとも一つの式(1)の化合物を含む電子素子に関する。ここで、電子素子は、好ましくは、上記言及した素子から選ばれる。特に好ましくは、有機エレクトロルミネセンス素子であり、非常に特に好ましくは、アノード、カソードと少なくとも一つの有機層を含むOLEDであり、発光層、正孔輸送層もしくは別の層であってよい少なくとも一つの有機層は少なくとも一つの式(1)の化合物を含む。

【0193】

カソード、アノードおよび発光層とは別に、有機エレクトロルミネセンス素子は、さらなる層を含んでもよい。これらは、たとえば、各場合に、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、電子ブロック層、励起子ブロック層、中間層、電荷生成層(IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED(5), T. Matsumoto, T. Nakada, J.Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J.Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)および/または有機あるいは無機p/n接合から選ばれる。しかしながら、これら層の夫々は、必ずしも存在する必要はなく、層の選択は使用される化合物と、特に、素子が蛍光もしくは燐光エレクトロルミネセンス素子であるかに常に依存することが指摘されねばならない。

【0194】

本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は、複数の発光層を含んでもよい。この場合に、これらの発光層は、特に好ましくは、380nm~750nm間に全体で複数の最大発光波長を有し、全体として、白色発光が生じるものであり、換言すれば、蛍光もしくは燐光を発生し、青色もしくは黄色、オレンジ色もしくは赤色発光することができる種々の発光化合物を、発光層に使用することができる。特に好ましいものは、3層構造であり、すなわち、3個の発光層を有する構造であり、その3層は青色、緑色およびオレンジ色もしくは赤色発光を呈する(基本構造については、たとえば、WO 2005/011013参照。)。本発明の化合物は、このような素子中で正孔輸送層、発光層中におよび/または別の層中に存在してもよい。白色発光の生成のために、単色で発光する複数のエミッター化合物に代えて、広波長範囲で発光する単一のエミッター化合物を使用することもできる。

【0195】

本発明にしたがうと、式(1)の化合物が、一以上の燐光ドーパントを含む電子素子で使用されることが好ましい。ここで、化合物は、種々の層中、好ましくは、正孔輸送層、正孔注入層中または発光層中で使用され得る。しかしながら、式(1)の化合物は、本発明にしたがって、一以上の蛍光ドーパントを含む電子素子中で用いることもできる。

【0196】

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

【0197】

適切な燐光発光ドーパント(=三重項エミッター)は、適切な励起により、好ましくは、可視域で発光する化合物であり、加えて、20より大きい原子番号、好ましくは、38~84の原子番号、特に、好ましくは、56~80の原子番号を有する少なくとも一つの原子を含む。用される燐光発光エミッターは、好ましくは、銅、モリブデン、タングステ

10

20

30

40

50

ン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金またはユウロピウムを含む化合物、特に、イリジウム、白金または銅を含む化合物である。

【 0 1 9 8 】

本発明の目的のために、すべてのルミネッセントイリジウム、白金または銅錯体が、燐光化合物であるとみなされる。

【 0 1 9 9 】

上記記載されたエミッターの例は、出願WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 2005/019373およびUS2005/0258742に見出すことができる。一般的には、燐光発光O L E Dのために先行技術により使用され、有機エレクトロルミネッセンス素子分野の当業者に知られるようなすべての燐光発光錯体が適切である。当業者は進歩性を行使することなく、有機エレクトロルミネッセンス素子中で式(1)の化合物と組み合わせて更なる燐光錯体を使用することもできる。

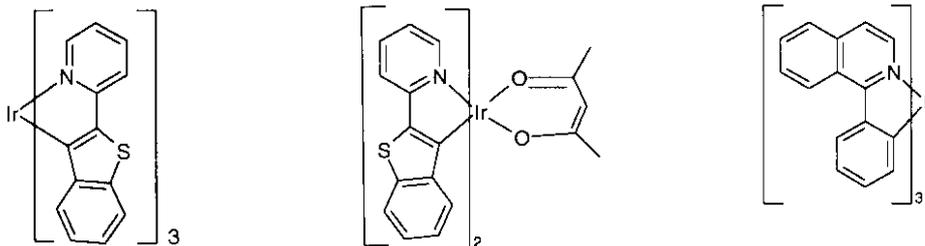
10

【 0 2 0 0 】

適切な燐光エミッター化合物の明確な例は、さらに以下の表に示される。

【 0 2 0 1 】

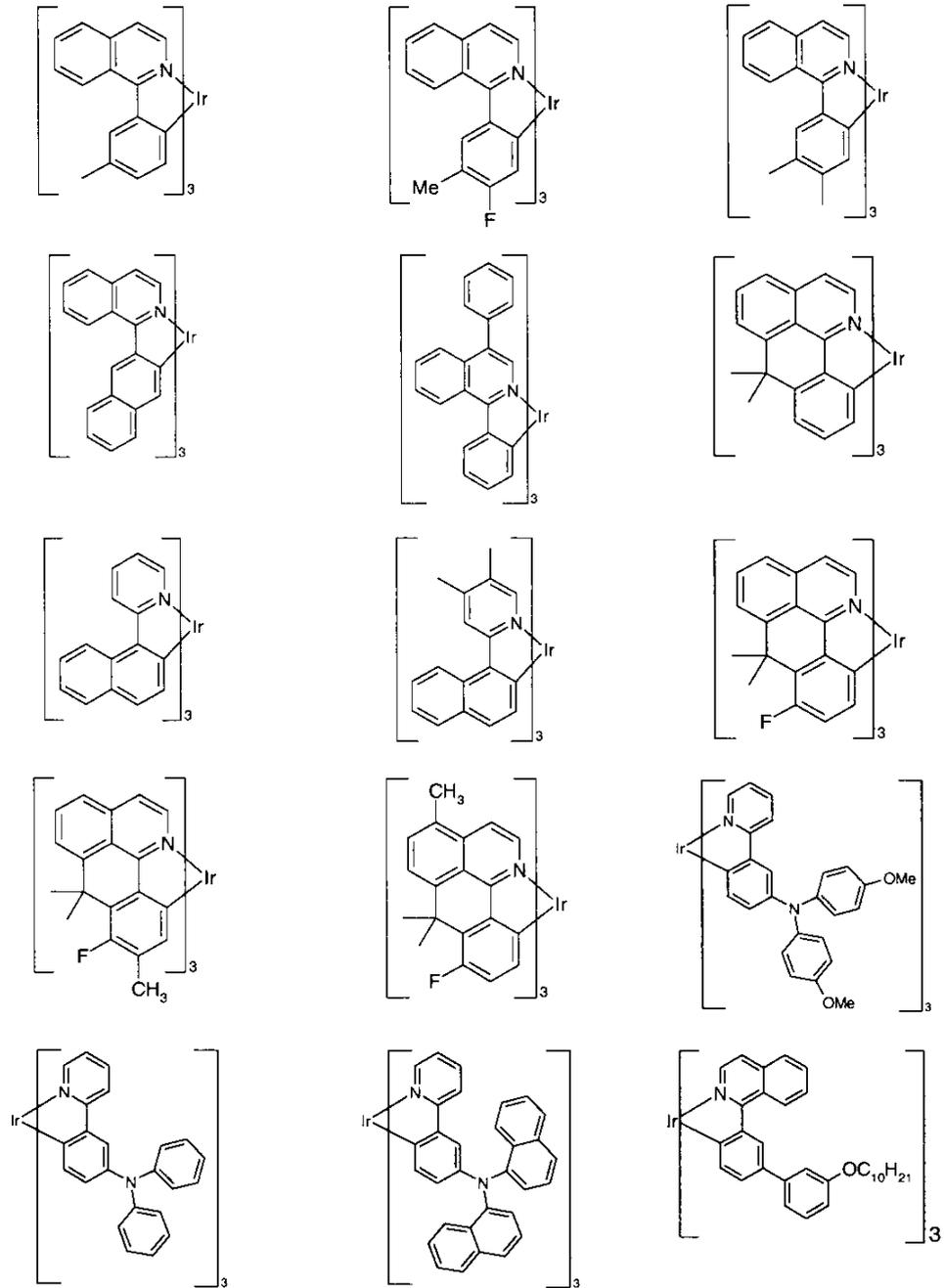
【 化 3 9 - 1 】



20

【 0 2 0 2 】

【化 3 9 - 2】



10

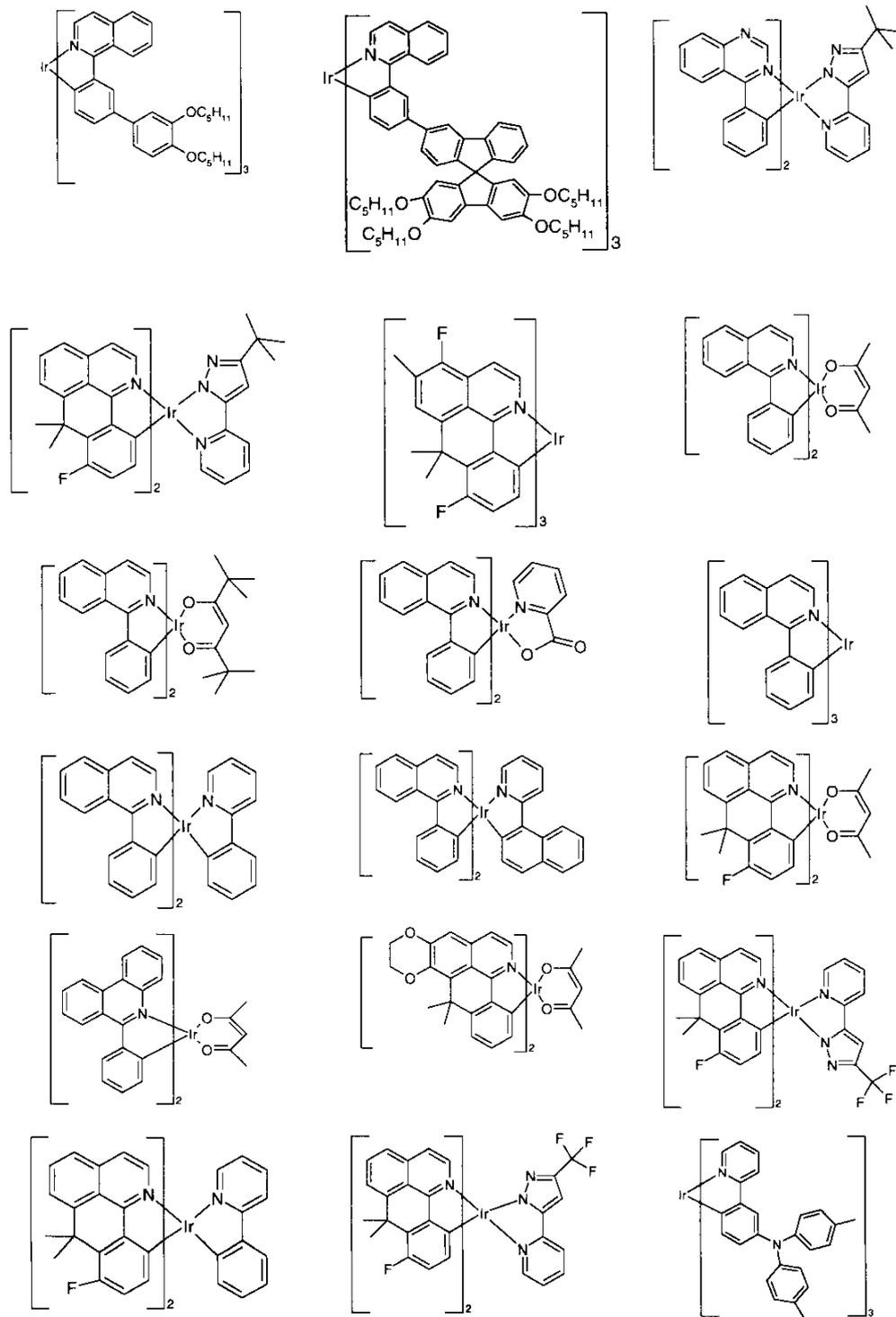
20

30

40

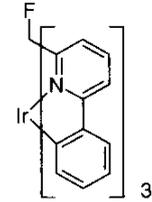
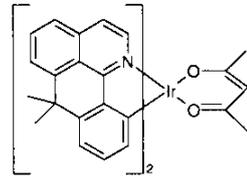
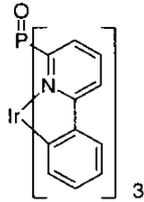
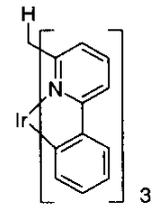
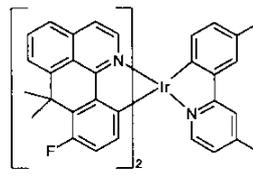
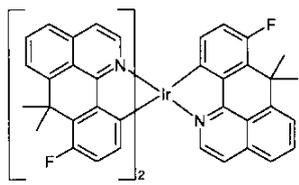
【 0 2 0 3】

【化 3 9 - 3】

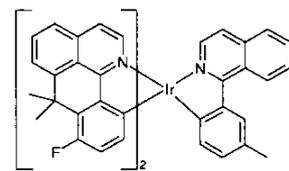
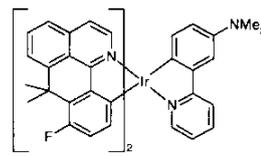
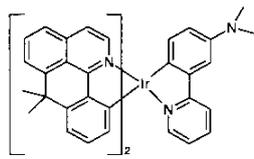


【 0 2 0 4】

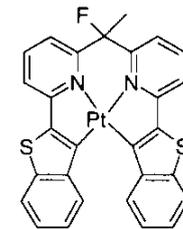
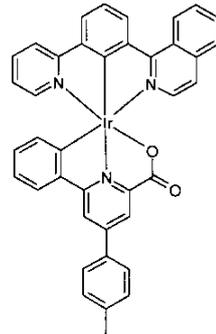
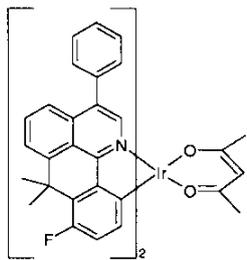
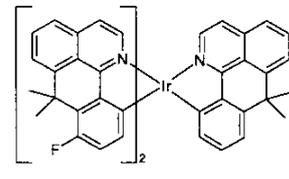
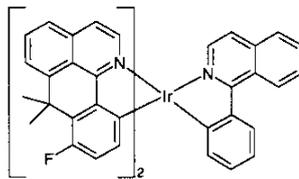
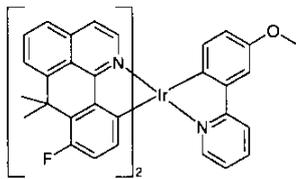
【化 3 9 - 4】



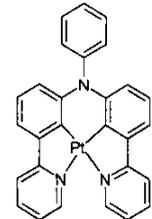
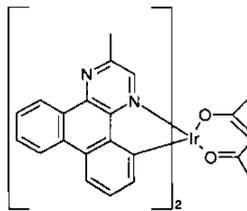
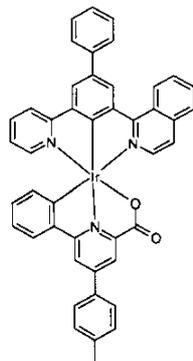
10



20

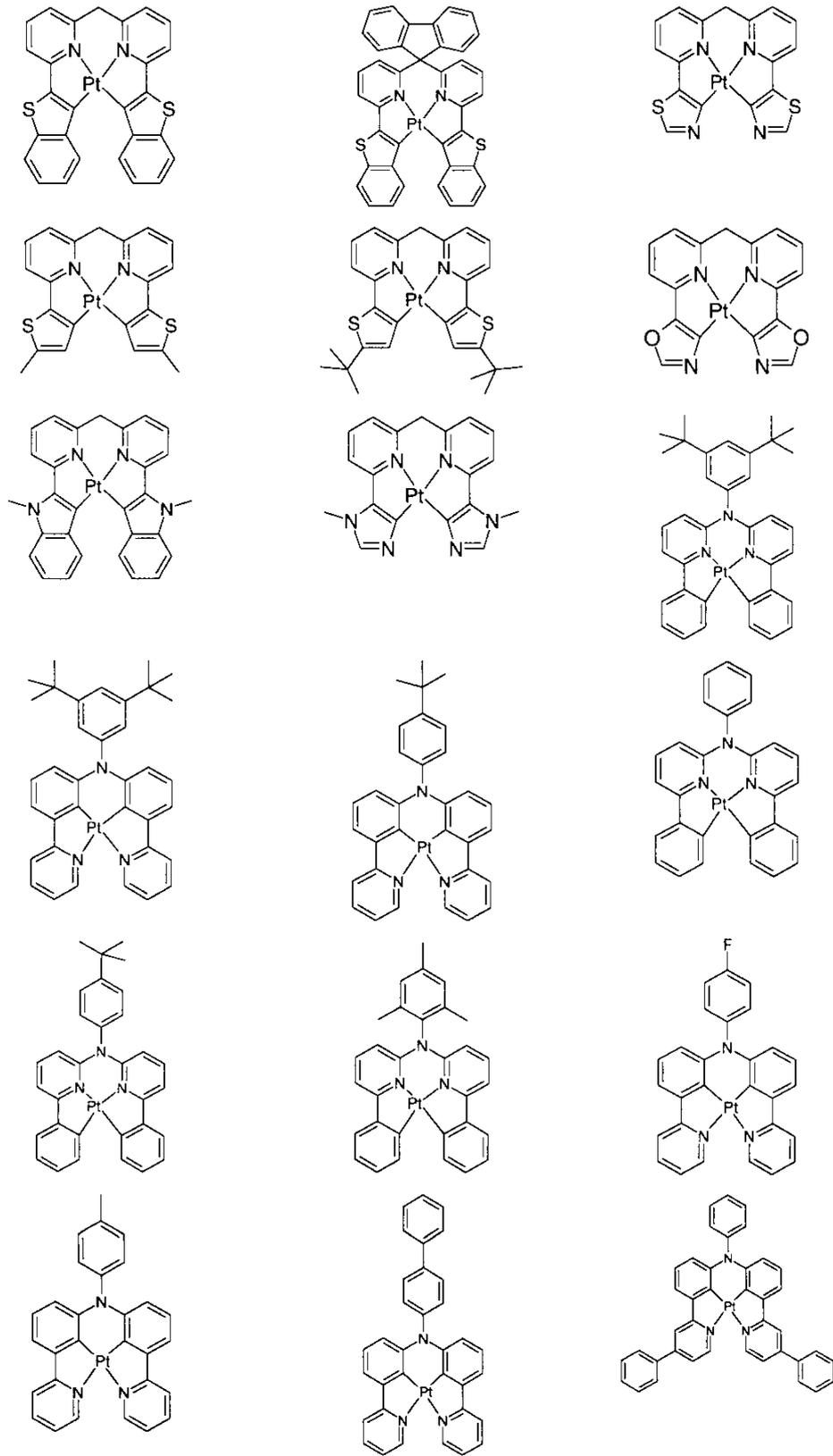


30



40

【化 3 9 - 5】



10

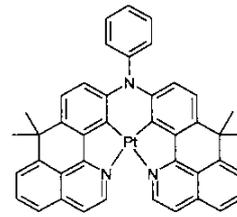
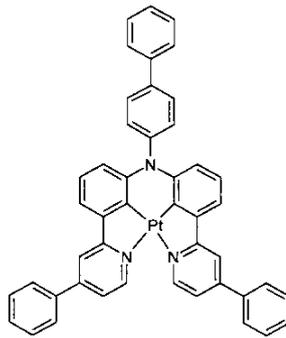
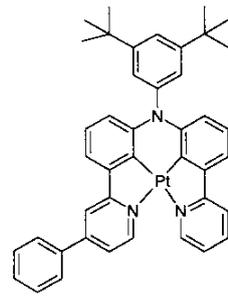
20

30

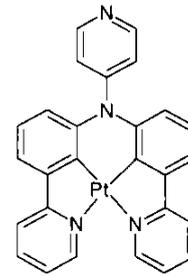
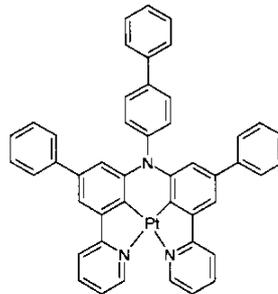
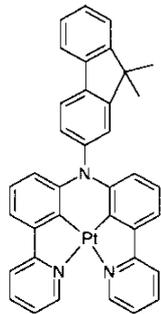
40

【 0 2 0 6】

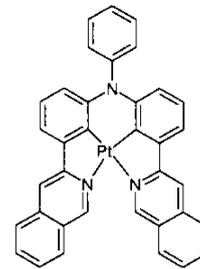
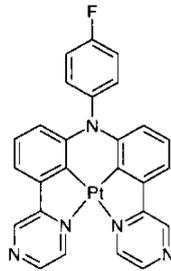
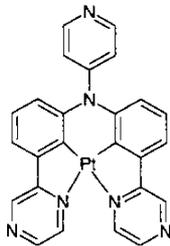
【化 3 9 - 6】



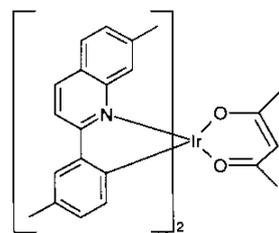
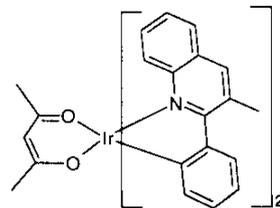
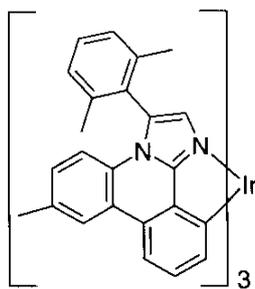
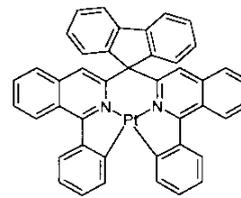
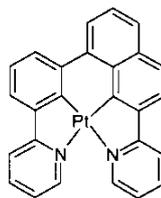
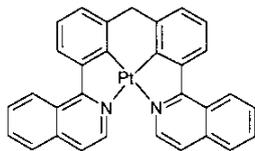
10



20



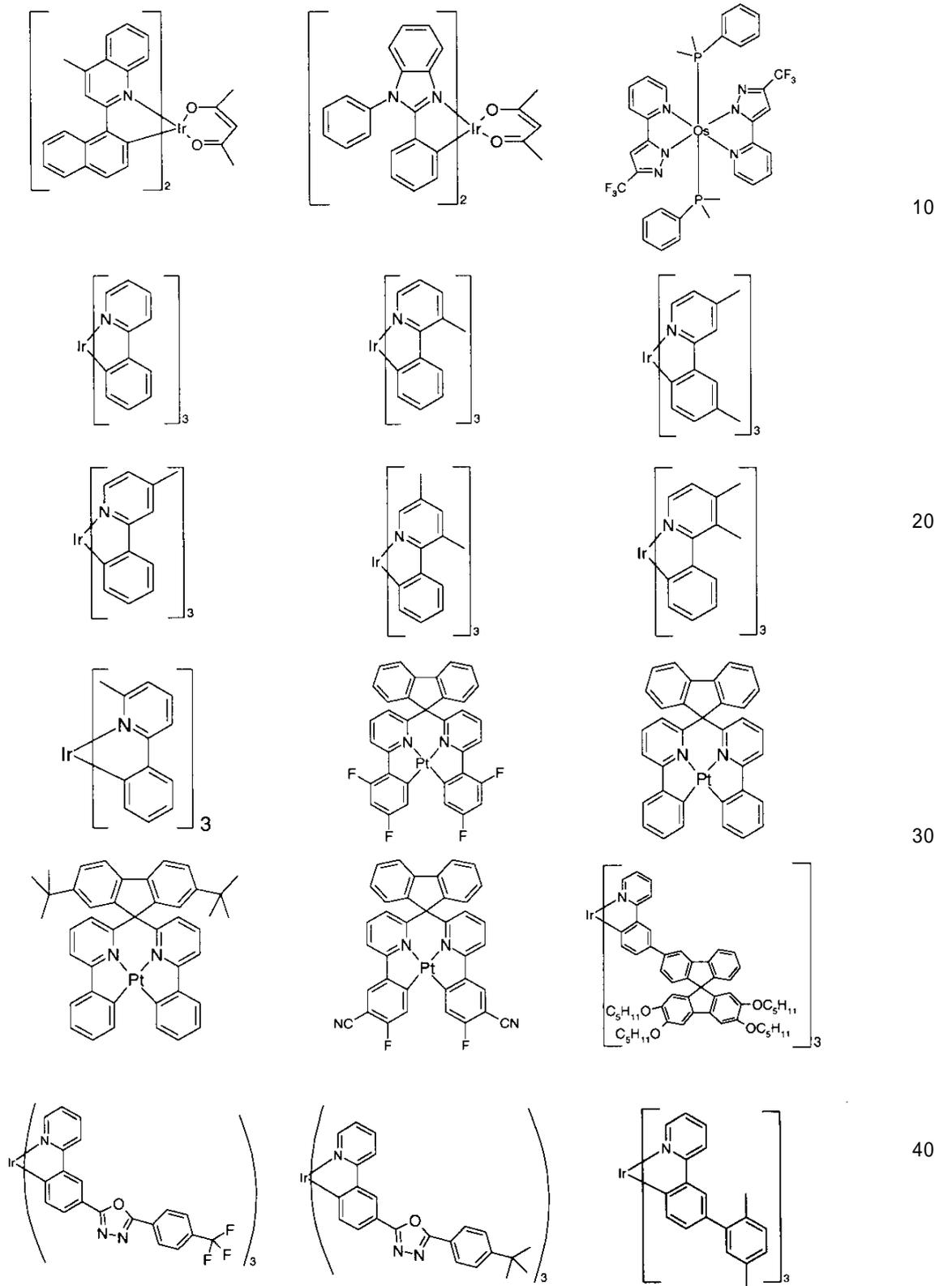
30



40

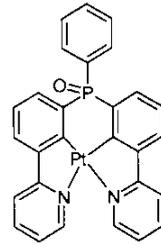
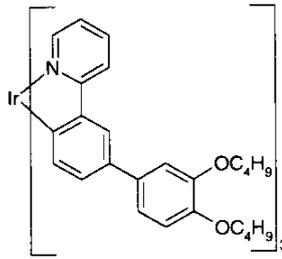
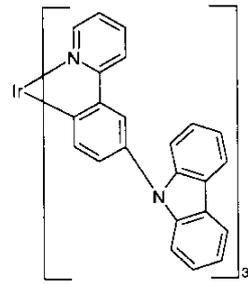
【 0 2 0 7】

【化39-7】

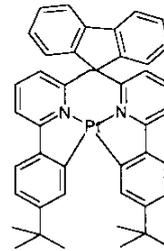
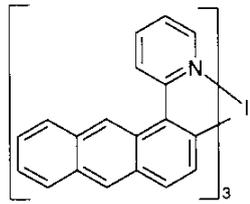
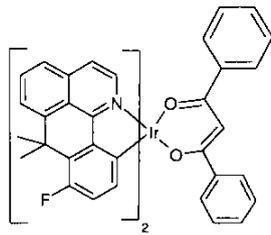
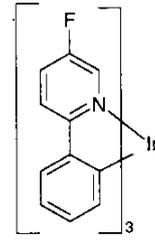
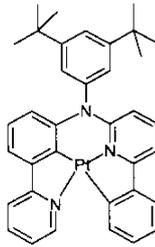
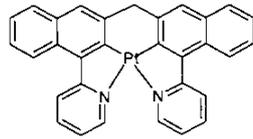


【0208】

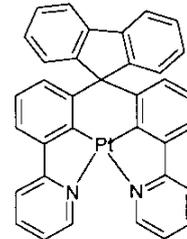
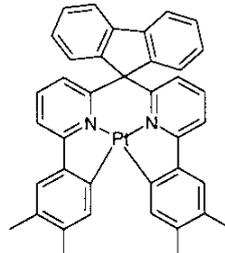
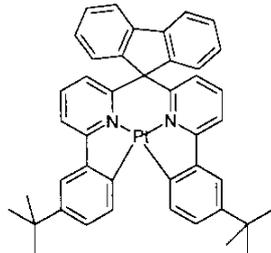
【化 3 9 - 8】



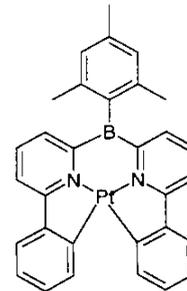
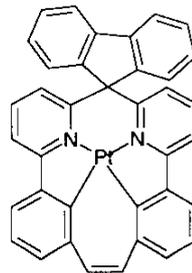
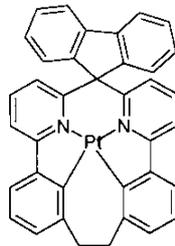
10



20

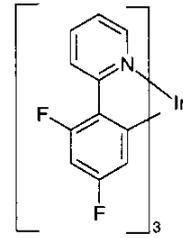
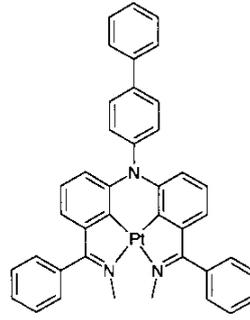
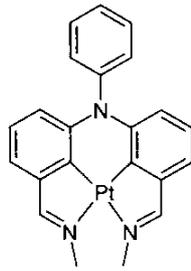


30

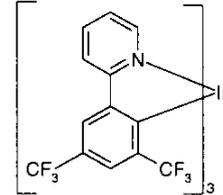
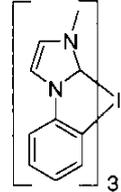
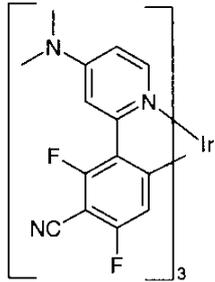
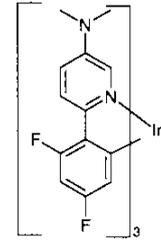
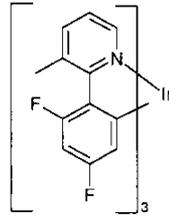
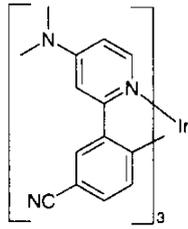


40

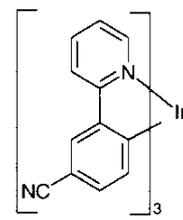
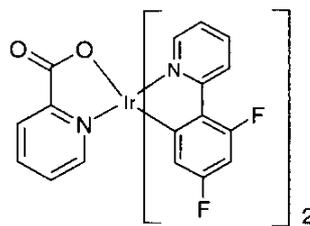
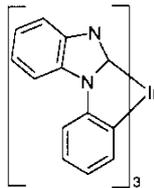
【化 3 9 - 9】



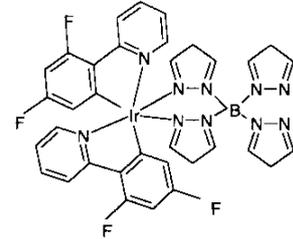
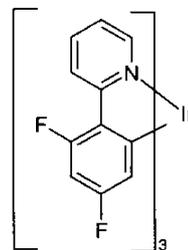
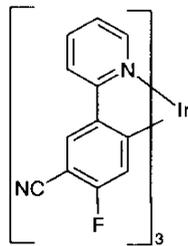
10



20



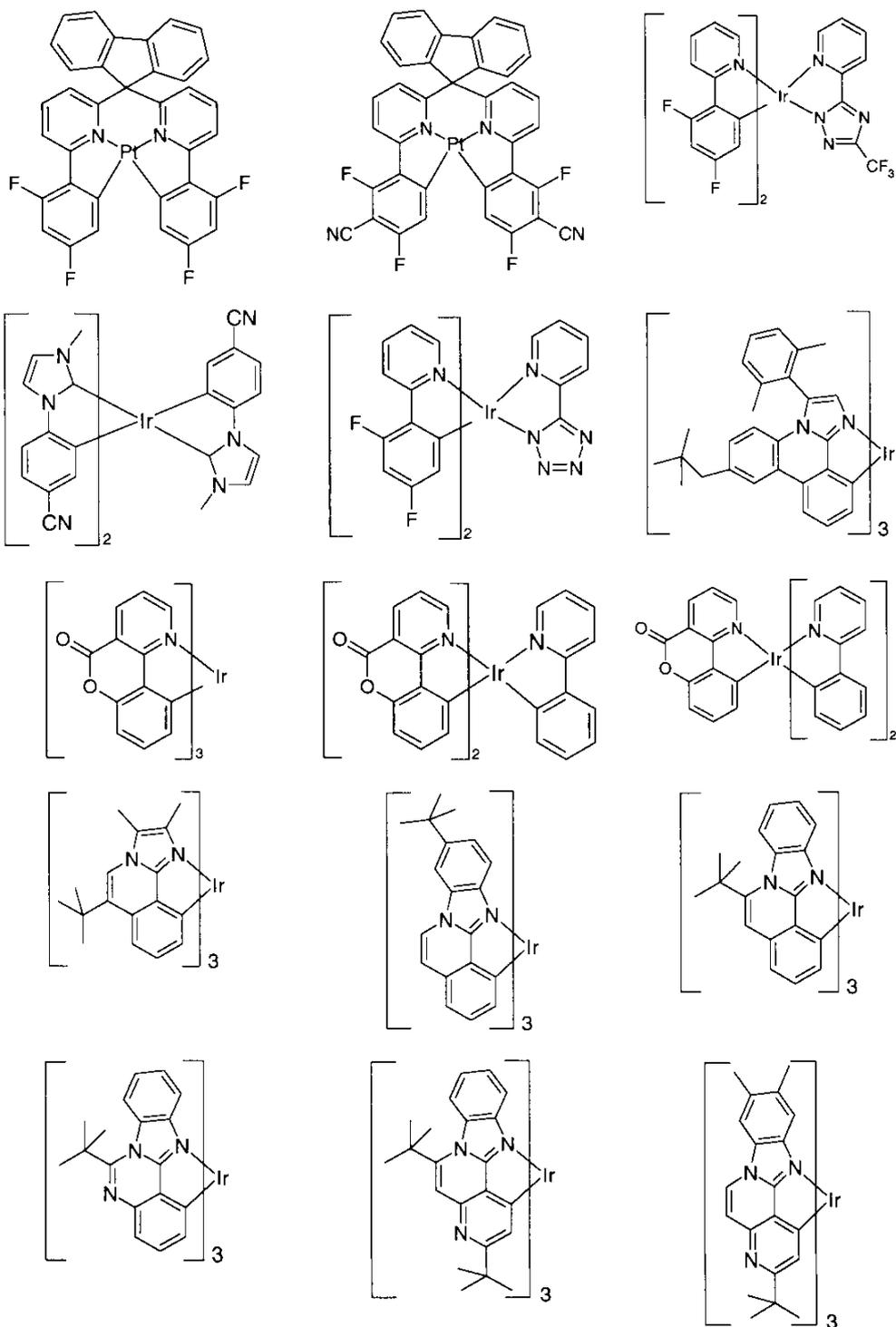
30



40

【 0 2 1 0】

## 【化39-10】



10

20

30

40

## 【0211】

本発明の好ましい1態様では、一般式(1)の化合物は、正孔輸送材料として用いられる。化合物は、そこで、好ましくは、正孔輸送層、電子ブロック層および/または正孔注入層で用いられる。本発明の意味での正孔注入層は、アノードに直接隣接する層である。

50

本発明の意味での正孔輸送層は、正孔注入層と発光層との間に位置する層である。正孔輸送層は、発光層に直接隣接してよい。式(1)の化合物が、正孔輸送材料としてまたは正孔注入材料として使用されるならば、それらは、電子受容体化合物(p-ドーピング)で、たとえば、 $F_4$ -TCNQ、 $F_4$ -TNAFまたはEP1476881もしくはEP1596445に記載されるとおりの化合物でドーピングされるのが好ましい可能性がある。本発明のさらに好ましい1態様では、式(1)の化合物は、US2007/0092755に記載されたとおりのヘキサアザトリフェニレン誘導体と組み合わせて、正孔輸送材料として使用される。ここで、ヘキサアザトリフェニレン誘導体は、特に、好ましくは、別の層中で使用される。

【0212】

一般式(1)の化合物が、正孔輸送層中で正孔輸送材料として使用されるならば、化合物は、正孔輸送層中で純粋材料として、すなわち100%の割合で使用されるか、一以上のさらなる化合物と組み合わせて正孔輸送層中で使用され得る。

10

【0213】

本発明のさらなる1態様では、一般式(1)の化合物は、発光材料として用いられる。この目的のために、化合物は、好ましくは、発光層中で用いられる。少なくとも一つの一般式(1)の化合物に加えて、発光層は、さらに少なくとも一つのホスト材料を含む。当業者は、困難性もなく、進歩性も必要とせず、公知のホスト材料を選択することができるであろう。

【0214】

本発明のさらなる1態様では、一般式(1)の化合物は、一以上のドーパント、好ましくは、燐光ドーパントと組み合わせて、マトリックス材料として用いられる。

20

【0215】

マトリックス材料とドーパントとを含む系中のドーパントは、混合物中でその割合がより少ない成分の意味で使用される。対応して、マトリックス材料とドーパントとを含む系中のマトリックス材料は、混合物中でその割合がより多い成分の意味で使用される。

【0216】

発光層中のマトリックス材料の割合は、この場合、蛍光発光層に対しては、50.0~99.9体積%、好ましくは、80.0~99.5体積%、より好ましくは、92.0~99.5体積%であり、燐光発光層に対しては、85.0~97.0体積%である。

【0217】

対応して、ドーパントの割合は、蛍光発光層に対しては、0.1~50.0体積%、好ましくは、0.5~20.0体積%、より好ましくは、0.5~8.0体積%であり、燐光発光層に対しては、3.0~15.0体積%である。

30

【0218】

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層は、また、複数のマトリックス材料(混合マトリックス系)および/または複数のドーパントを含んでもよい。この場合にも、ドーパントは、一般的には、その割合が系中でより少ない成分であり、マトリックス材料は、系中でその割合がより多い成分である。しかしながら、個々の場合では、系中の単一のマトリックス材料の割合は、単一のドーパントの割合よりも少なくてもよい。

【0219】

本発明のさらに好ましい1態様では、一般式(1)の化合物は、混合マトリックス系の成分として使用される。混合マトリックス系は、好ましくは、二または三種の異なるマトリックス材料、より好ましくは、二種の異なるマトリックス材料を含む。ここで、二種の材料の一つは、好ましくは、正孔輸送特性を有する材料であり、他方の材料は、電子輸送特性を有する材料である。しかしながら、混合マトリックス成分の所望の電子輸送および正孔輸送特性は、単一の混合マトリックス成分中で主としてまたは完全に結合されてもよく、ここで、さらなるマトリックス成分は他の機能を果たす。ここで、二種の異なるマトリックス材料は、1:50~1:1、好ましくは、1:20~1:1、特に好ましくは、1:10~1:1、非常に特に好ましくは、1:4~1:1の比で存在してよい。混合マトリックス系は、好ましくは、燐光有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられる。混合

40

50

マトリックス系に関するより正確な情報は、とりわけ、出願WO2010/108579で与えられる。

【0220】

混合マトリックス系は、一以上のドーパント、好ましくは、一以上の燐光ドーパントを含んでよい。一般的に、混合マトリックス系は、好ましくは、燐光有機エレクトロルミセンス素子に用いられる。

【0221】

本発明による化合物と組み合わせて混合マトリックス系のマトリックス成分として使用ことのできる特に適切で好ましいマトリックス材料は、どのタイプのドーパントが、混合マトリックス系にも用いられるかに応じて、以下に示される燐光ドーパントのための好ましいマトリックス材料または蛍光ドーパントのための好ましいマトリックス材料から選ばれる。

【0222】

混合マトリックス系での使用のための好ましい燐光ドーパントは、上記表に示される燐光ドーパントである。

【0223】

ここで、p-ドーパントは、酸化剤、すなわち、電子受容剤の意味で使用される。p-ドーパントの好ましい例は、F<sub>4</sub>-TCNQ、F<sub>6</sub>-TNAP、NDP-2 (Novaled)、NDP-9 (Novaled)、キノロン(たとえば、EP1538684 A1、WO2006/081780 A1、WO2009/00345 A1、WO2010/097433 A1)、ラジアレン(たとえば、EP1988587 A1、US2010/102709 A1、EP2180029 A1、WO2011/131185 A1、WO2011134458 A1、US2012/223296 A1)、S-含有遷移金属錯体(たとえば、WO2007/134873 A1、WO2008/061517 A2、WO2008/061518 A2、DE102008051737 A1、WO2009/089821 A1、US2010/096600 A1)、ビスイミダゾール(たとえば、WO2008/138580 A1)、フタロシアン(たとえば、WO2008/058525 A2)、ポラートテトラアザペンタレン(たとえば、WO2007/115540 A1)、フラーレン(たとえば、DE1020100460 A1)および主族ハロゲン化物(たとえば、WO2008/128519 A2)である。

【0224】

本発明による素子に関連する機能に好ましく用いられる材料は、以下に示される。

【0225】

好ましい蛍光ドーパントは、アリアルアミンのクラスから選ばれる。本発明の意味でのアリアルアミンもしくは芳香族アミンは、窒素に直接結合した3個の置換あるいは非置換芳香族もしくは複素環式芳香族環構造を含む化合物の意味で使用される。これら芳香族もしくは複素環式芳香族環構造の少なくとも1個は、好ましくは、縮合環構造であり、より好ましくは、少なくとも14個の芳香族環原子を有する。これらの好ましい例は、芳香族アントラセンアミン、芳香族アントラセンジアミン、芳香族ピレンアミン、芳香族ピレンジアミン、芳香族クリセンアミンもしくは芳香族クリセンジアミンである。芳香族アントラセンアミンは、ジアリアルアミノ基が、アントラセン基に直接、好ましくは、9-位で結合する化合物の意味で使用される。芳香族アントラセンジアミンは、2個のジアリアルアミノ基が、アントラセン基に直接、好ましくは、9,10-位で結合する化合物の意味で使用される。芳香族ピレンアミン、ピレンジアミン、クリセンアミンおよびクリセンジアミンは、同様に定義され、ここで、ジアリアルアミノ基は、ピレンに、好ましくは、1位もしくは1,6-位で結合する。

【0226】

好ましくは、蛍光ドーパントのための有用なマトリックス材料は、本発明の化合物に加えて、種々の物質クラスからの材料である。好ましいマトリックス材料は、オリゴアリーレン(たとえば、EP 676461にしたがう2,2',7,7'-テトラフェニルスピロピフルオレンもしくはジナフチルアントラセン)、特に、縮合芳香族基を含むオリゴアリーレン、オリゴアリーレンピニレン(たとえば、DPVB iもしくはEP 676461にしたがうスピロ-DPVB i)、ポリポダル金属錯体(たとえば、WO 2004/081017にしたがうもの)、正孔伝導化合物(たとえば、WO 2004/058911にしたがうもの)、電子伝導化合物、特に、ケトン、

10

20

30

40

50

ホスフィンオキシド、スルホキシド等（たとえば、WO 2005/084081およびWO 2005/084082にしたがうもの）、アトロプ異性体（たとえば、WO 2006/048268にしたがうもの）、ボロン酸誘導体（たとえば、WO 2006/177052にしたがうもの）またはベンズアントラセン（たとえば、WO2008/145239にしたがうもの）のクラスから選択される。特に好ましいマトリックス材料は、ナフタレン、アントラセン、ベンゾアントラセンおよび/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロプ異性体、オリゴアリーレンビニレン、ケトン、ホスフィンオキシドおよびスルホキシドのクラスから選択される。非常に特に好ましいマトリックス材料は、アントラセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフェナントレンおよび/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロプ異性体のクラスから選択される。本発明の意味でのオリゴアリーレンは、少なくとも三個のアリールもしくはアリーレン基が互いに結合した化合物の意味で使用されることを意図している。

10

#### 【0227】

燐光ドーパントのための好ましいマトリックス材料は、本発明による化合物に加えて、芳香族アミン、特に、トリアリールアミン、たとえば、US 2005/0069729にしたがうもの、カルバゾール誘導体、（たとえば、CBP（N,N-ビスカルバゾリルピフェニル））または、WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP1205527もしくはWO2008/086851にしたがう化合物、架橋カルバゾール誘導体、たとえば、WO2011/088877およびWO2011/128017にしたがうもの、インデノカルバゾール誘導体、たとえば、WO2010/136109およびWO2011/000455にしたがうもの、アザカルバゾール誘導体、たとえば、EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP 2005/347160にしたがうもの、インドロカルバゾール誘導体、たとえば、WO2007/063574もしくはWO2008/056746にしたがうもの、ケトン、たとえば、2004/093207もしくはWO 2010/006680にしたがうもの、ホスフィンオキシド、スルホキシドおよびスルホン、たとえば、WO 2005/003253にしたがうもの、オリゴフェニレン、バイポーラマトリックス材料、たとえば、WO 2007/137725にしたがうもの、シラン、たとえば、WO 2005/111172にしたがうもの、アザボロールもしくはボロン酸エステル、たとえば、WO2006/117052にしたがうもの、トリアジン誘導体、たとえば、WO2010/15306、WO2007/063754もしくはWO2008/056746にしたがうもの、亜鉛錯体、たとえばEP652273もしくはWO2009/062578にしたがうもの、アルミニウム錯体、たとえば、BA1q、ジアザシロールおよびテトラアザシロール誘導体、たとえば、WO2010/054730にしたがうもの、ジアザホスホール誘導体、たとえば、WO2010/054730にしたがうもの、およびアルミニウム錯体、たとえば、BA1qである。

20

30

#### 【0228】

本発明の有機エレクトロルミッセンス素子の正孔注入もしくは正孔輸送層または電子輸送層中で使用することができる適切な電荷輸送材料は、たとえば、Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010に開示された化合物または先行技術にしたがってこれらの層に使用される他の材料である。

#### 【0229】

有機エレクトロルミッセンス素子のカソードは、好ましくは、低い仕事関数を有する金属、種々の金属から成る金属合金もしくは多層構造、たとえば、アルカリ土類金属、アルカリ金属、主族金属あるいはランタノイド（たとえば、Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等）を含む。また適切なのは、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属と銀とから成る合金、たとえば、マグネシウムと銀とを含む合金である。多層構造の場合、たとえば、AgもしくはAlのような比較的高い仕事関数を有するさらなる金属を前記金属に加えて使用することもでき、たとえば、Ca/Ag、Mg/AgもしくはAg/Agのような金属の組み合わせが一般的に使用される。高い誘電定数を有する材料の薄い中間層を、金属カソードと有機半導体との間に挿入することも好ましい可能性がある。この目的のために適切なのは、たとえば、アルカリ金属フッ化物もしくはアルカリ土類金属フッ化物だけでなく対応する酸化物もしくは炭酸塩である（たとえば、LiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等）。さらに、リチウムキノリナート（

40

50

LiQ)をこの目的のために使用することができる。この層の層厚は、好ましくは、0.5 ~ 5 nmである。

#### 【0230】

アノードは、好ましくは、高い仕事関数を有する材料である。好ましくは、アノードは、真空に対して4.5 eVより高い仕事関数を有する。この目的のために適切なものは、一方で、たとえば、Ag、PtもしくはAuのような高い還元電位を有する金属である。他方で、金属/金属酸化物電極(たとえば、Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>)も好ましい可能性がある。いくつかの用途のためには、少なくとも一つの電極は、有機材料の照射(有機太陽電池)もしくは光のアウトカップリング(OLED、O-laser)を可能とするために、透明または部分的に透明でなければならない。ここで、好ましいアノード材料は、伝導性混合金属酸化物である。特に好ましいものは、インジウム錫酸化物(ITO)もしくはインジウム亜鉛酸化物(IZO)である。さらに好ましいものは、伝導性のドーパされた有機材料、特に、伝導性のドーパされたポリマーである。

10

#### 【0231】

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

#### 【0232】

好ましい1態様では、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が、昇華プロセスにより被覆されることを特徴とし、材料は、10<sup>-5</sup> mbar未満、好ましくは、10<sup>-6</sup> mbar未満の初期圧力で、真空昇華システム中で気相堆積により適用される。しかしながら、この場合に、初期圧力は、さらにより低くても、たとえば、10<sup>-7</sup> mbar未満で可能である。

20

#### 【0233】

同様に好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が、OVPD(有機気相堆積)法もしくはキャリアガス昇華により被覆されることを特徴とし、材料は、10<sup>-5</sup> mbar ~ 1 barの圧力で適用される。この方法の特別な場合は、OVJP(有機気相ジェット印刷)法であり、材料はノズルにより直接適用され、そしてそれにより構造化される(たとえば、M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

#### 【0234】

さらに好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が、溶液から、たとえば、スピンコーティングにより、もしくは、たとえばスクリーン印刷、フレキソ印刷、ノズル印刷あるいはオフセット印刷、より好ましくは、LEIT(光誘起熱画像化、熱転写印刷)、あるいはインクジェット印刷のような任意の所望の印刷プロセスにより製造されることを特徴とする。この目的のためには、可溶性の式(1)の化合物が必要である。高い溶解性は、化合物の適切な置換により実現することができる。

30

#### 【0235】

本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子の製造のために、一以上の層を溶液からまた一以上の層を昇華法により適用することが、さらに好ましい。

#### 【0236】

本発明にしたがって、一以上の一般式(1)の化合物を含む電子素子は、照明用途の光源として、医療および/または美容用途(たとえば、光治療)の光源として、表示装置において使用することができる。

40

#### 【0237】

一般式(1)の化合物を含む素子を、非常に多用途で使用することができる。よって、たとえば一般式(1)の1以上の化合物を含むエレクトロルミネッセンス素子を、テレビジョン、モバイル電話機、コンピュータ、カメラ用の表示装置で使用することができる。しかしながら、素子を照明用途にも使用することができる。さらに、たとえばOLEDまたはOLECにおいて、一般式(1)の少なくとも1つの化合物を含むエレクトロルミネッセンス素子を、医学あるいは美容における光線療法に利用できる。したがって、多数の病気(乾癬、アトピー性皮膚炎、炎症、にきび、皮膚癌等)、あるいは皮膚の皺、皮膚の

50

発赤、皮膚の老化の予防または低減の処置をすることができる。さらに、飲料、食物または食品を新鮮に保つため、あるいは装置（例えば医療機器）を滅菌するために、発光素子を利用することができる。

【0238】

本発明による化合物と本発明による有機エレクトロルミッセンス素子は、先行技術を凌駕する以下の驚くべき優位性により特徴付けられる。

【0239】

1. 本発明による化合物は、たとえば、有機エレクトロルミッセンス素子等の電子素子において、特に、その高い正孔移動性に基づき、正孔輸送層もしくは正孔注入層での使用のために非常に適している。

10

【0240】

2. 本発明による化合物は、蛍光もしくは燐光エミッターのためのマトリックス材料として用いられると、非常に高い効率と長い寿命をもたらす。これは、特に、化合物がさらなるマトリックス材料と共に燐光エミッターと一緒に用いられると、あてはまる。

【0241】

3. 本発明による化合物は、有機エレクトロルミッセンス素子に用いられると、高い効率と、低い使用および駆動電圧での急峻な電流/電圧をもたらす。

【0242】

4. 本発明による化合物の電子素子での使用は、特に、正孔輸送もしくは正孔注入材料として用いられると、高い効率、低い駆動電圧と長い寿命をもたらす。

20

【0243】

5. 本発明による化合物は、比較的低い昇華温度、高い温度安定性と高い酸化安定性と高いガラス転移温度を有し、加工可能性、たとえば、溶液からのまたは気相からの両方の加工に有利であり、および電子素子での使用のために有利である。

【0244】

6. 本発明による化合物は高い酸化安定性を有し、特に、これらの化合物の取り扱いと溶液に貯蔵寿命に正の効果をもたらす。

【0245】

本発明で説明された態様の変形が、本発明の範囲に入ることが指摘されねばならない。本発明で開示された各特長は、明確に除外されなければ、同じか、等価か、類似する目的に役立つ代替的特徴により置き換えられてよい。したがって、特に断らなければ、本発明で開示された各特長は、一般的な一連の例としてか、等価か類似する特長とみなされなければならない。

30

【0246】

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

【0247】

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

40

【0248】

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

【0249】

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

【0250】

50

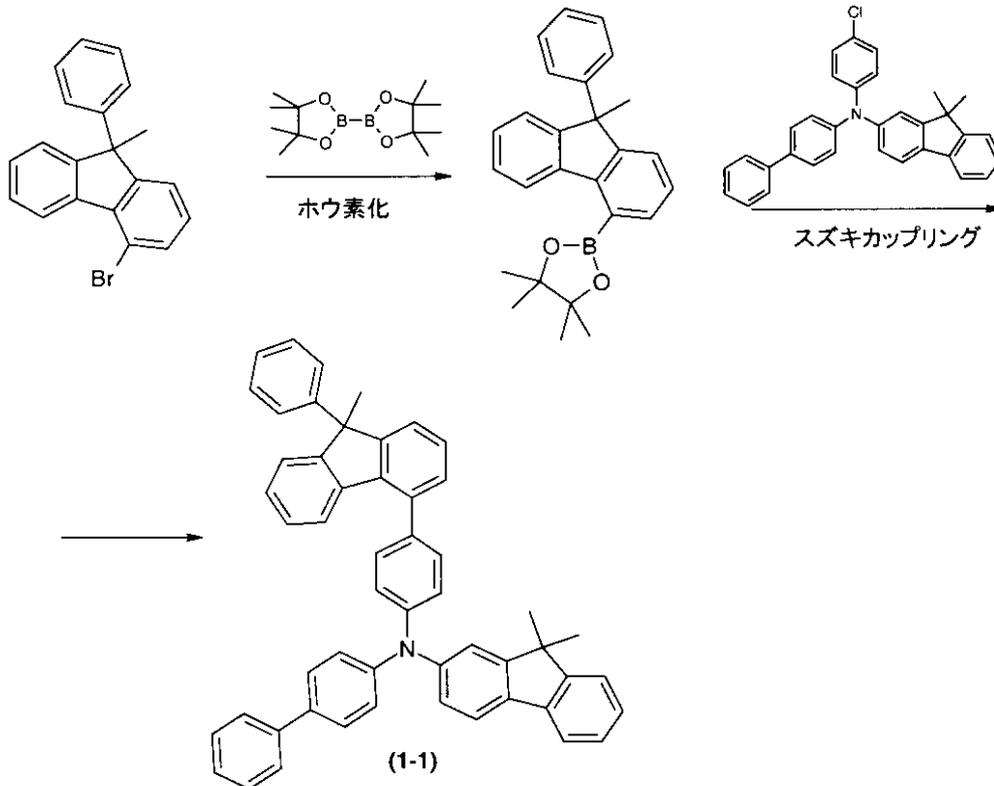
例

例 1

ビフェニル-4-イル-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-[4-(9-メチル-9-フェニル-9H-フルオレン-4-イル)フェニル]アミン(1-1)と化合物(1-2)~(1-7)の合成

【0251】

【化40】



10

20

30

【0252】

出発材料：4-ブロモ-9-メチル-9-ジフェニル-9H-フルオレン

50 g (157ミリモル)の2,2'-ジプロモビフェニルを、加熱により乾燥させたフラスコ中で500 mlの無水THF中で溶解させる。反応混合物を-78℃まで冷却する。この温度で、ヘキサン(157ミリモル)中、63 mlのn-BuLiの2.5 M溶液をゆっくりと滴下する(期間：約1時間)。バッチを-70℃でさらに1時間攪拌する。18.9 gのアセトフェノン(119ミリモル)をその後、100 mlのTHF中に溶解させ、-70℃で滴下する。添加が完了したとき、反応混合物をゆっくりと室温まで温め、NH<sub>4</sub>Clを用いてクエンチし、その後ロータリーエバポレーター中で蒸発させる。蒸発された溶液に対して510 mlの酢酸を慎重に添加し、100 mlの発煙HClをその後、添加する。バッチを75℃まで加熱し、この温度で4時間維持する。白色の固形物をこの時間中に沈殿させる。次いで、バッチを室温まで冷まし、沈殿した固形物を吸引濾過し、メタノールで濯ぐ。残留物を40℃で真空において乾燥させる。収率は48 gである(121ミリモル)(理論値の77%)。

40

【0253】

4,4,5,5-テトラメチル-2-(9-メチル-9-フェニル-9H-フルオレン-4-イル)-1,3,2-ジオキサ-ボロラン

50 g (125ミリモル)の4-ブロモフルオレン誘導体と、38.3 g (150ミリモル)のビス(ピナコラート)ジボランと、35 g (378ミリモル)の酢酸カリウムとを、700 mlのジオキサン中に懸濁させる。3.08 g (3.78ミリモル)の1,1-ビス

50

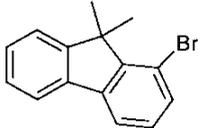
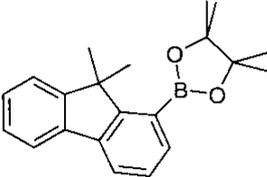
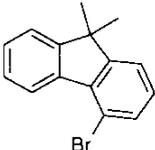
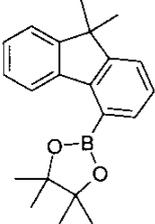
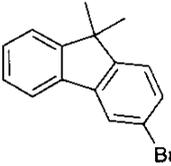
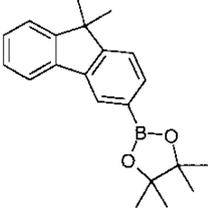
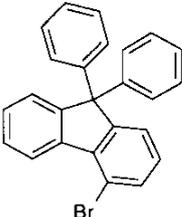
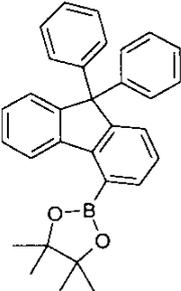
(ジフェニル-ホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)ジクロリド錯体をDCMと共に、この懸濁液に添加する。反応混合物を還流下で14時間加熱する。冷却後、有機相を分離させ、400mlの水で三度洗浄し、その後蒸発乾固させる。残留物をトルエンから再結晶化させる(42g、75%の収率)。

【0254】

以下の化合物を同じように調製する：

【0255】

【化41】

出発材料	生成物	収率	
 CAS: 125053-54-2	 83%	10	
 CAS: 942615-32-9	 78%	20	
 CAS: 1190360-23-6	 88%		
 CAS: 713125-22-5	 91%	30	

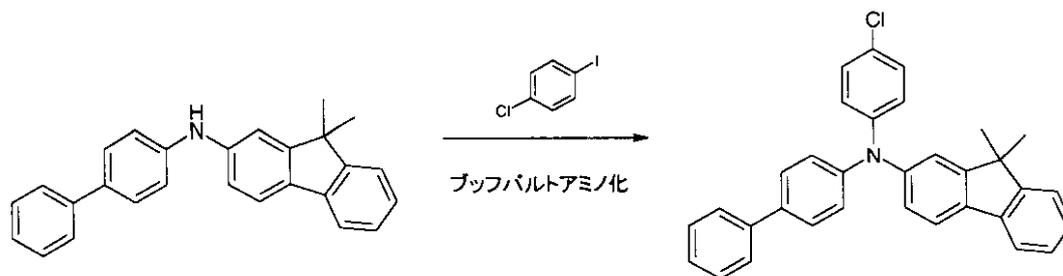
【0256】

中間体：ピフェニル-4-イル-(4-クロロフェニル)-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミン

【0257】

40

## 【化42】



10

## 【0258】

40 g のピフェニル-4-イル-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミン (111 ミリモル) と 26.4 g の4-クロロヨードベンゼン (111 ミリモル) とを、700 ml のトルエン中に溶解させる。溶液を脱気し、 $N_2$  で飽和させる。4.43 ml (4.42 ミリモル) の 1 M のトリ-tert-ブチルホスフィン溶液と、0.5 g (2.21 ミリモル) の酢酸パラジウム(II) を次いで添加し、15.9 g のナトリウムtert-ブトキシド (186 ミリモル) をその後添加する。反応混合物を保護雰囲気下で12時間、沸騰加熱する。その後、混合物をトルエンと水との間で分画し、有機相を、水で三度洗浄し、 $Na_2SO_4$  で脱水させ、ロータリーエバポレーター中で蒸発させる。シリカゲルを通してトルエンと共に、粗生成物を濾過後、残された残留物をヘプタン/トルエンから再結晶化させる。収率は44.5 g である (理論値の85%)。

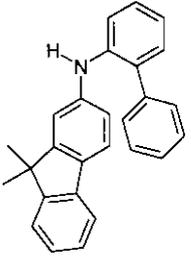
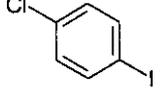
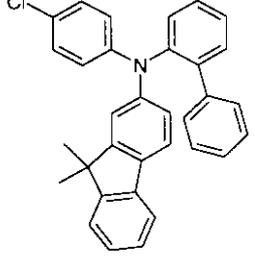
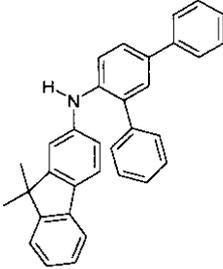
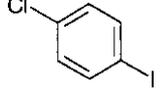
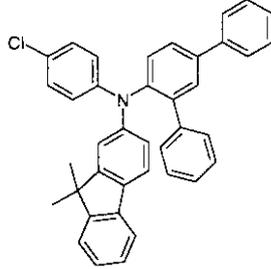
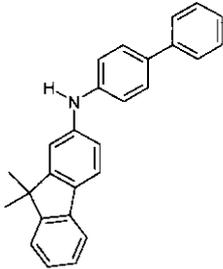
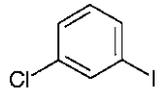
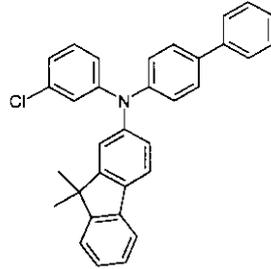
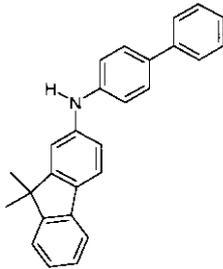
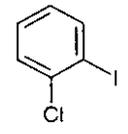
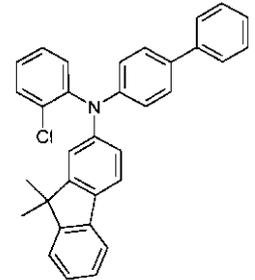
20

## 【0259】

以下の化合物を同じように調製する：

## 【0260】

【化 4 3 - 1】

出発材料1	出発材料2	生成物	収率
			78%
			80%
			81%
			81%

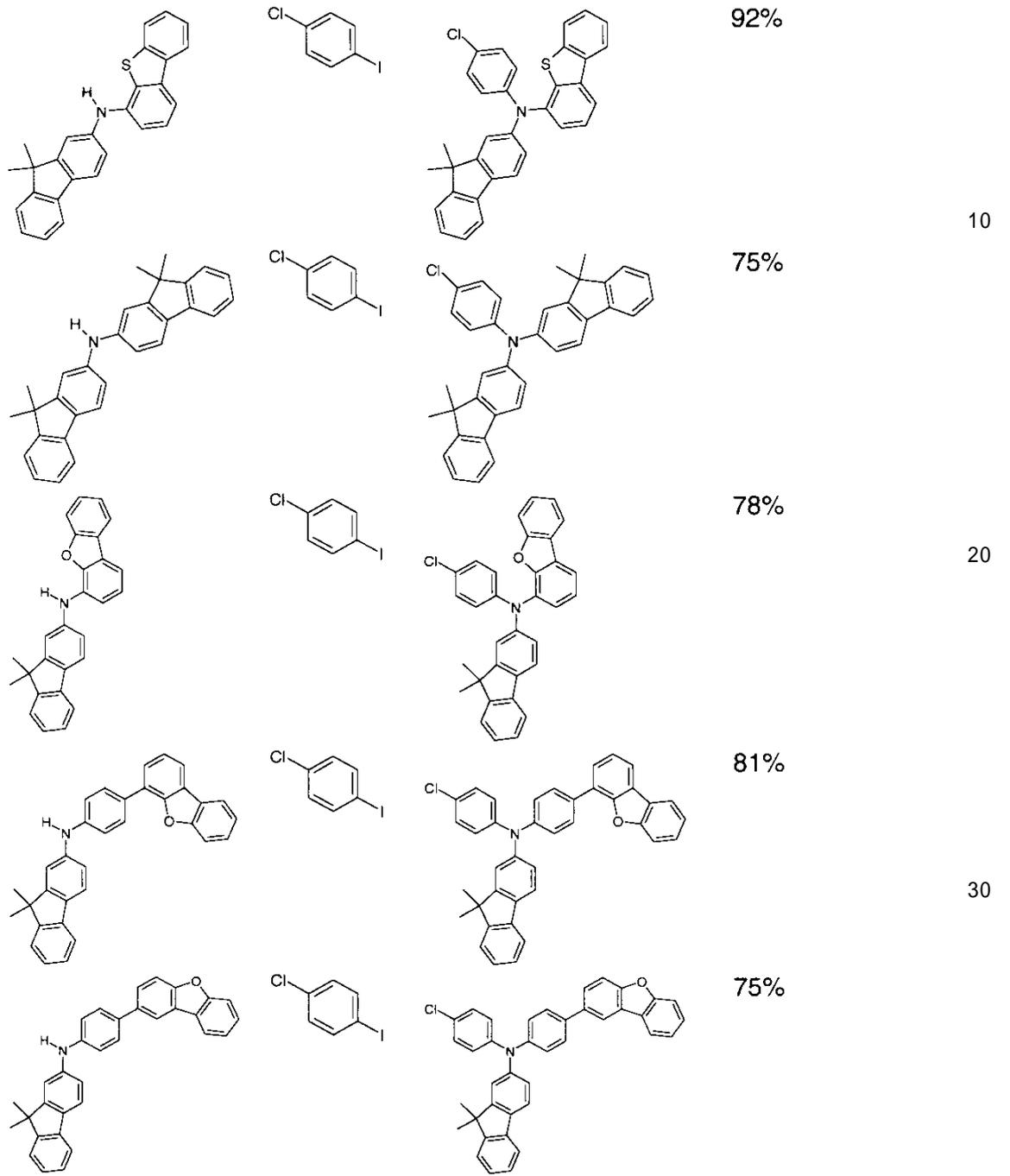
10

20

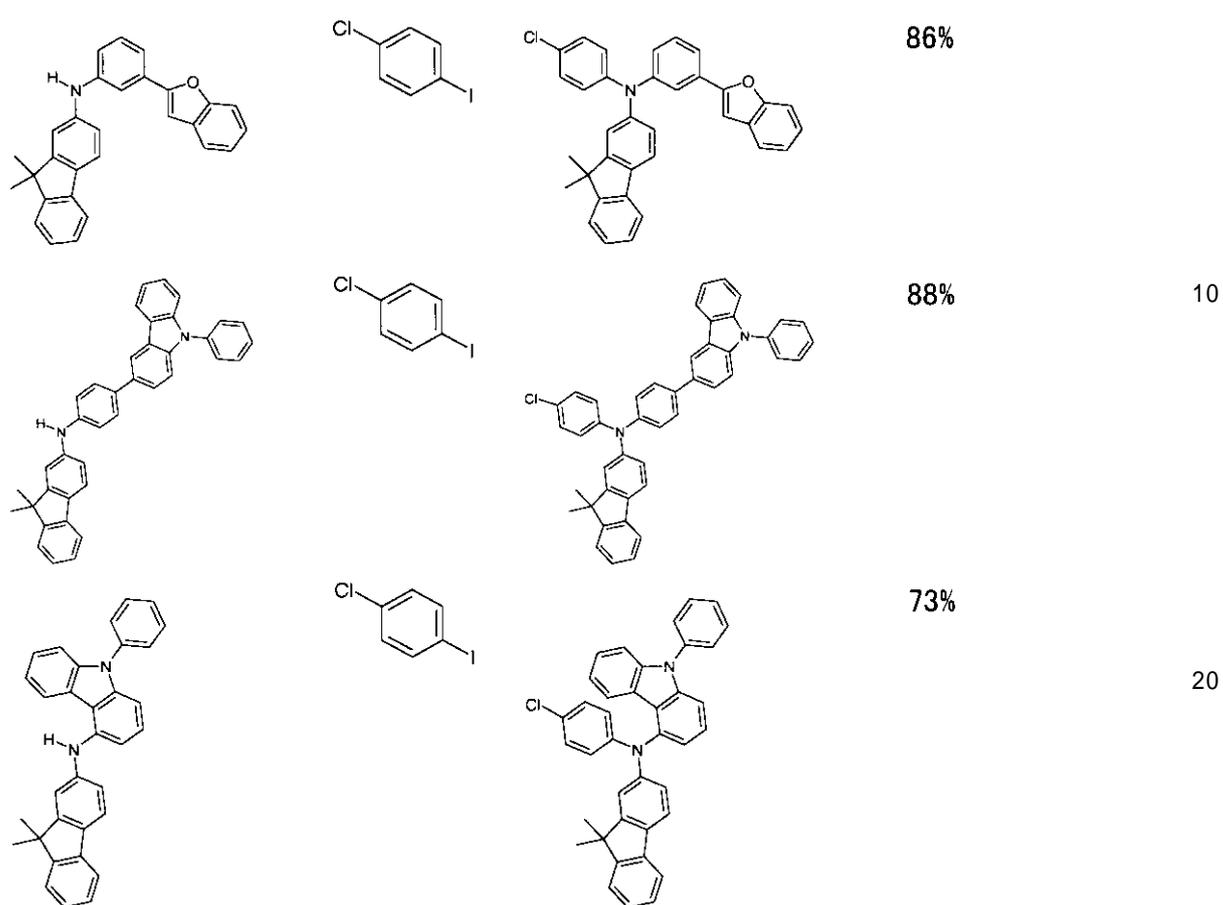
30

【 0 2 6 1】

【化 4 3 - 2】



## 【化43-3】



## 【0263】

化合物(1-1)の合成

20 g (44ミリモル)の4-フルオレンピナコールボロン酸エステル誘導体と、20.8 g (44ミリモル)の塩素誘導体と、13.4 gのフッ化セシウム(88.1ミリモル)とを、265 mlのジオキサン中に懸濁させる。3.9 g (5.28ミリモル)のビス-(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウムジクロリドをこの懸濁液へ添加し、反応混合物を還流下で18時間加熱する。冷却後、有機相を分離させ、シリカゲルを通して濾過し、100 mlの水で三度洗浄し、その後、蒸発乾固させる。シリカゲルを通してトルエンと共に、粗生成物を濾過後、残された残留物をヘプタン/トルエンから再結晶化させ、最後に高真空で昇華させる。純度は99.9%である。収率は26.5 gである(理論値の80%)。

## 【0264】

化合物(1-2)~(1-15)の合成

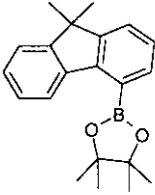
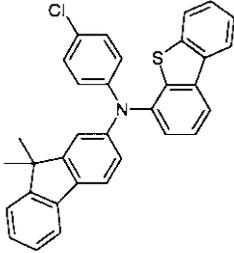
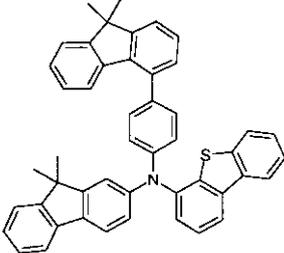
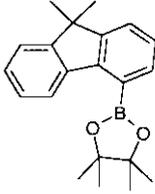
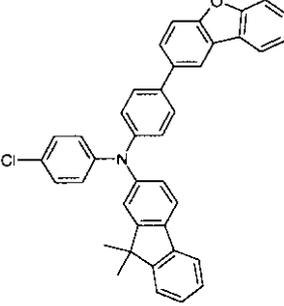
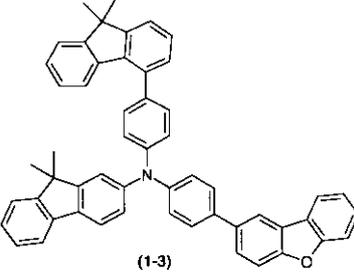
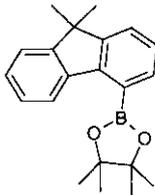
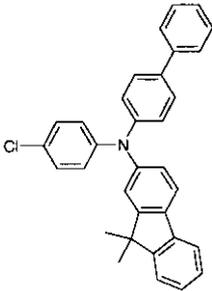
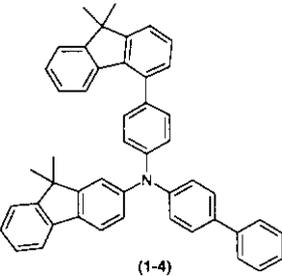
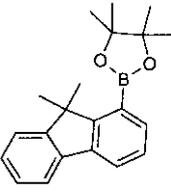
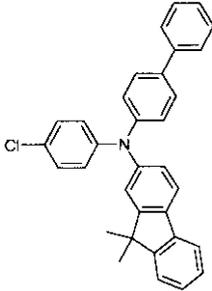
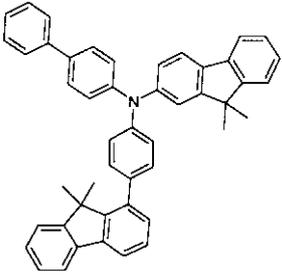
以下の化合物(1-2)~(1-15)も、例1に記載した化合物(1-1)の合成と同じように調製する：

## 【0265】

30

40

【化 4 4 - 1】

出発材料1	出発材料2	生成物	収率
		 (1-2)	78%
		 (1-3)	70%
		 (1-4)	78%
		 (1-5)	80%

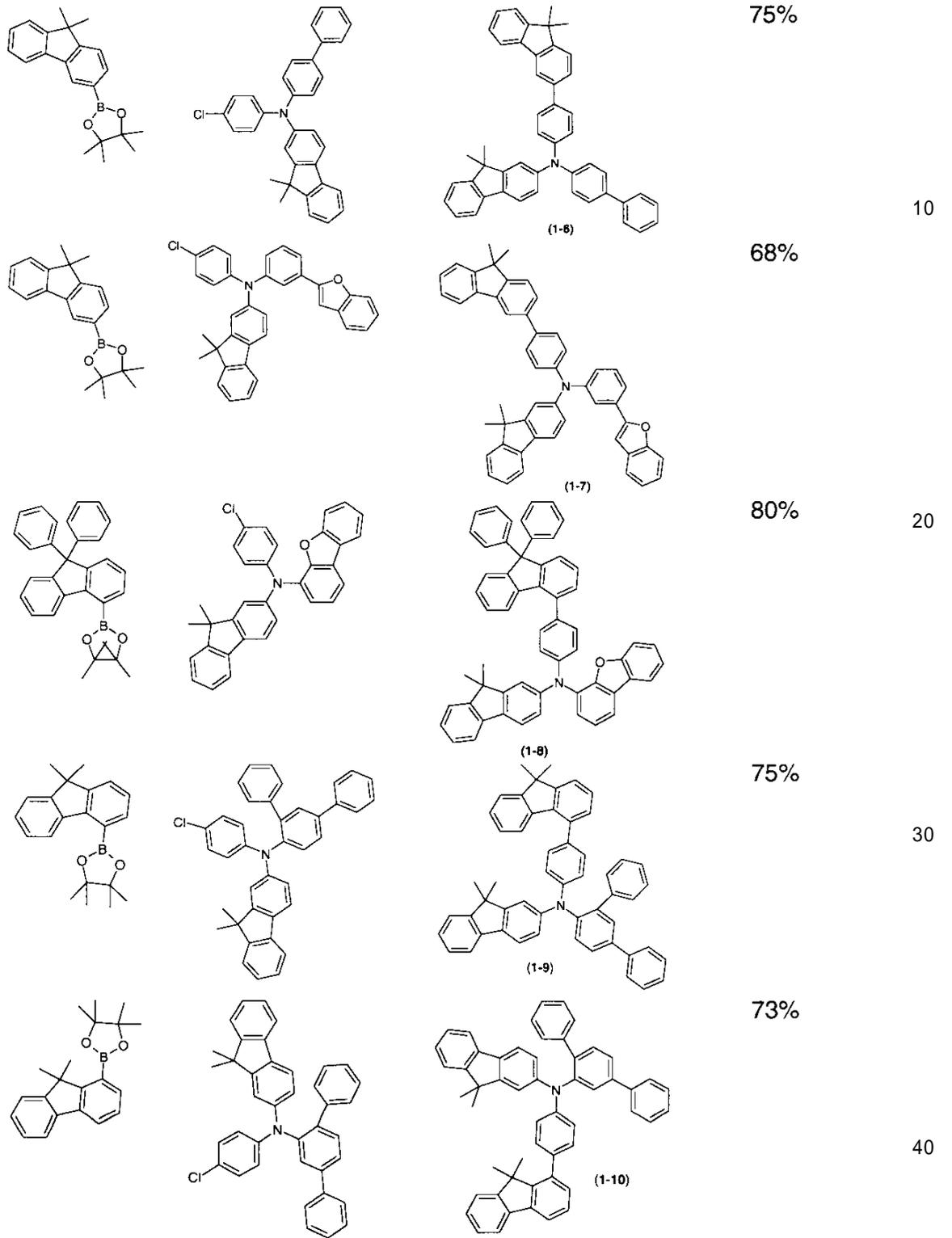
10

20

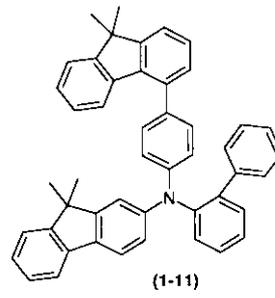
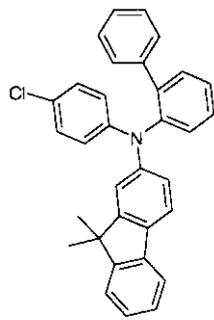
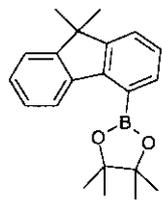
30

【 0 2 6 6 】

【化 4 4 - 2】

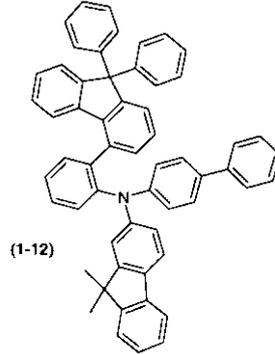
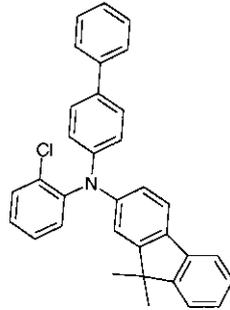
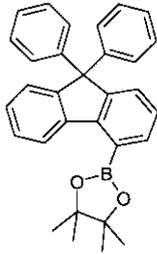


【化 4 4 - 3】



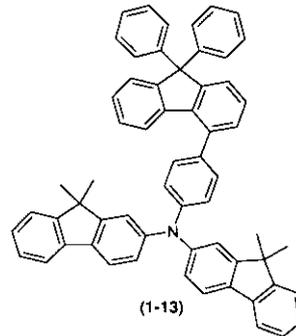
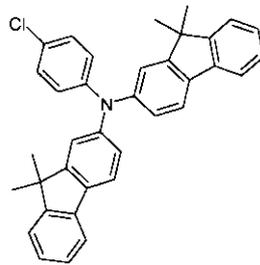
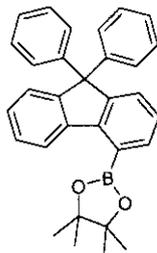
80%

10



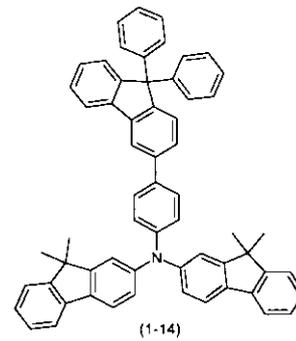
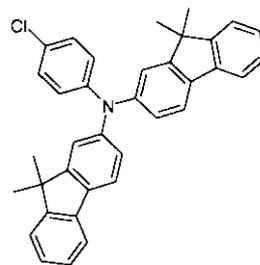
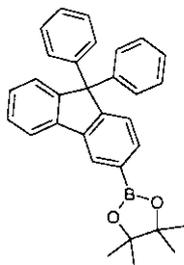
77%

20



85%

30

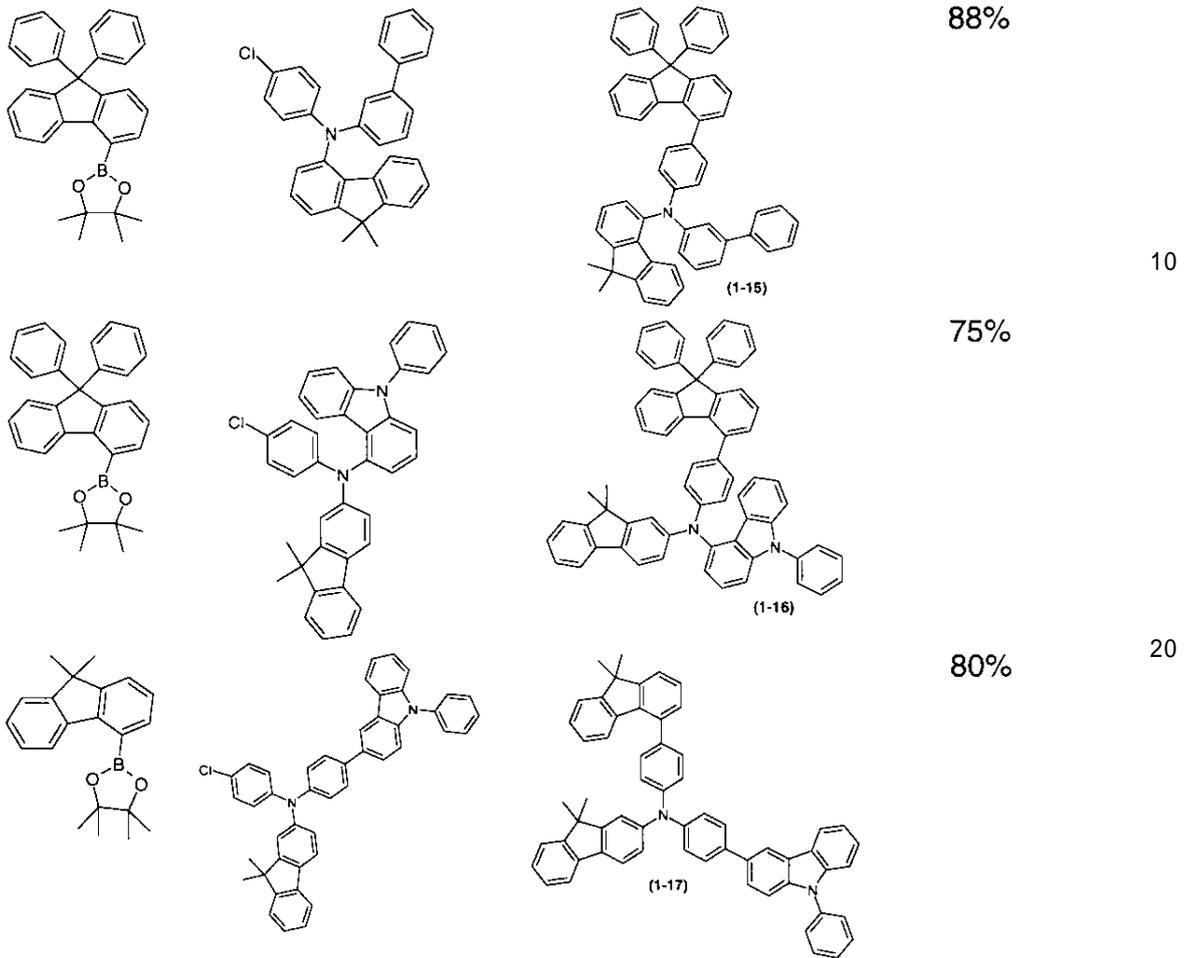


85%

40

【 0 2 6 8 】

## 【化 4 4 - 4】



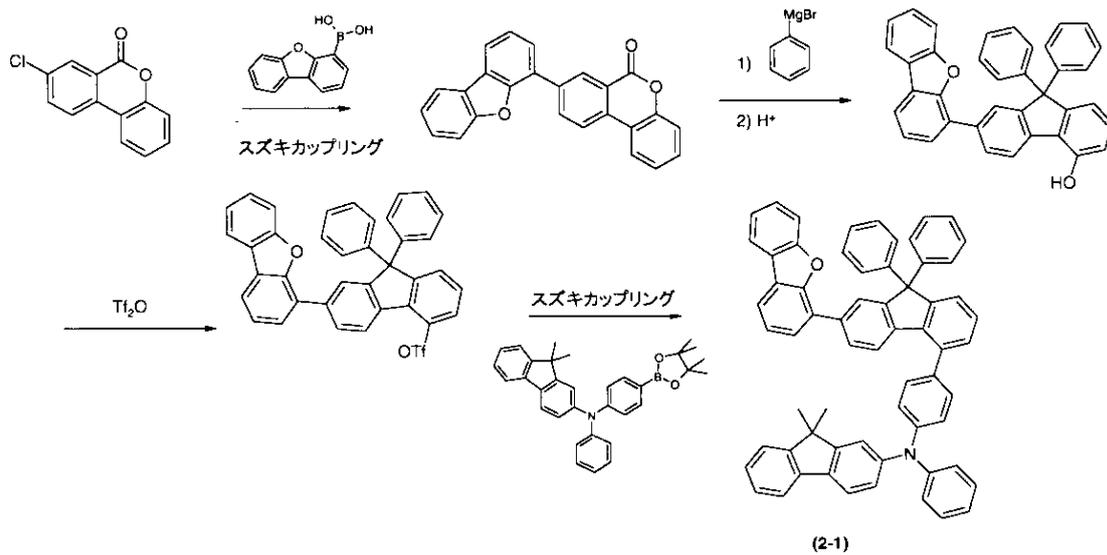
## 【 0 2 6 9 】

例 2

化合物[4-(7-ジベンゾフラン-4-イル-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-4-イル)フェニル]-  
 (9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)フェニルアミン(2-1)と化合物(2-2)  
 ~ (2-5)の合成

## 【 0 2 7 0 】

## 【化45】



10

## 【0271】

8-ジベンゾフラン-4-イルベンゾ[c]クロメン-6-オン

20

30.0 g (142ミリモル)のジベンゾフラン-4-ボロン酸と、32 g (142ミリモル)の8-クロロベンゾ[c]クロメン-6-オン (CAS:742058-81-7)と、43 gのフッ化セシウム (283ミリモル)とを、800 mlのジオキサン中に懸濁させる。12.5 g (17ミリモル)のビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウムジクロリドをこの懸濁液へ添加し、反応混合物を還流下で18時間加熱する。冷却後、有機相を分離させ、シリカゲルを通して濾過し、100 mlの水で三度洗浄し、その後、蒸発乾固させる。シリカゲルを通してトルエンと共に、粗生成物を濾過後、残された残留物をヘプタン/トルエンから再結晶化させる。収率は45 gである(理論値の88%)。

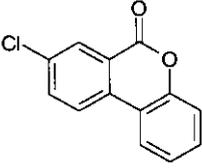
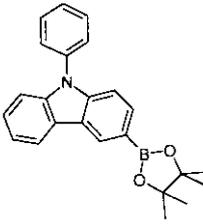
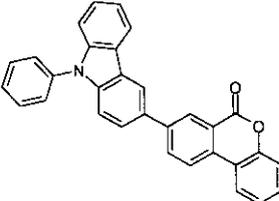
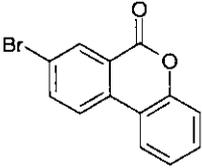
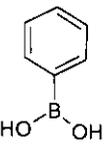
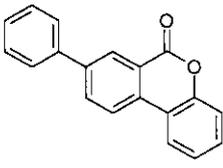
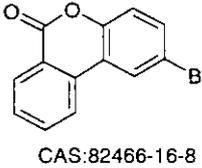
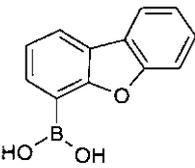
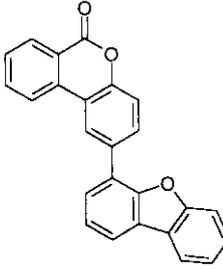
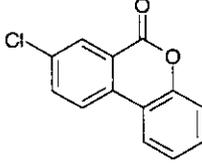
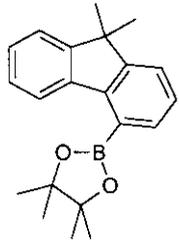
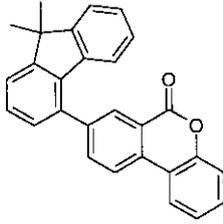
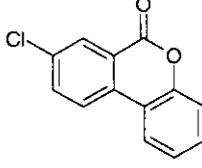
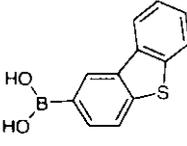
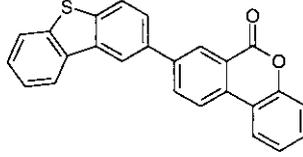
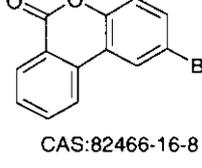
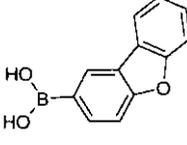
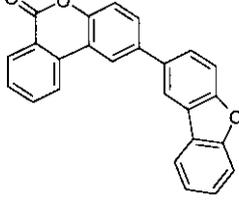
## 【0272】

以下の化合物を同じように調製する：

30

## 【0273】

## 【化46】

出発材料1	出発材料2	生成物	収率	
			84%	
			90%	10
CAS: 1447543-95-4				
			85%	20
CAS: 82466-16-8				
			76%	
			81%	30
			87%	
CAS: 82466-16-8				

40

## 【0274】

7-ジベンゾフラン-4-イル-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-4-オル

25.4 g (70ミリモル)の8-ジベンゾフラン-4-イルベンゾ[c]クロメン-6-オンを、加熱により乾燥させたフラスコ中で340 mlの無水THF中に溶解させる。溶液をN<sub>2</sub>で飽和させる。透明な溶液を-10℃まで冷却し、70 ml (210ミリモル)の3Mのフェニルマグネシウムブロミド溶液を次いで添加する。反応混合物を室温までゆっくりと温め、その後、無水酢酸(70ミリモル)を使用してクエンチする。混合物をその後、酢酸エチルと水との間で分画し、有機相を水で三度洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で脱水させ、ロータリーエバポレーター中で蒸発させる。蒸発された溶液に対して310 mlの酢酸を慎重に添加し、70 mlの発煙HClをその後、添加する。パッチを75℃まで加熱し、こ

50

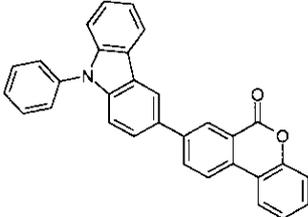
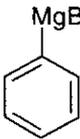
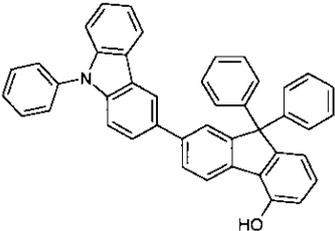
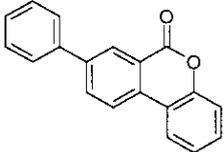
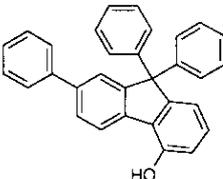
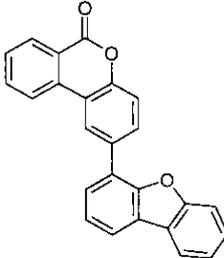
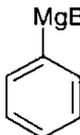
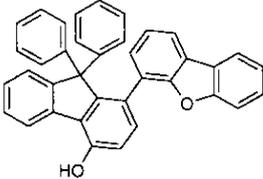
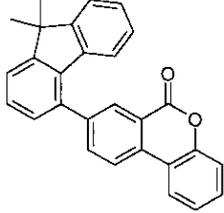
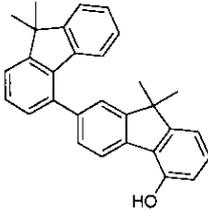
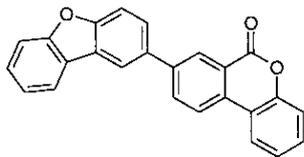
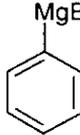
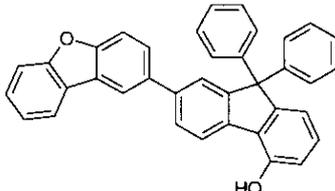
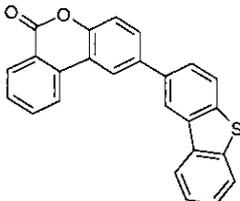
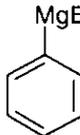
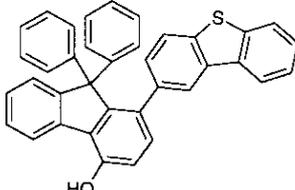
の温度で4時間維持する。白色の固形物をこの時間中に沈殿させる。次いで、バッチを室温まで冷まし、沈殿した固形物を吸引濾過し、メタノールで濯ぐ。残留物を40℃で真空において乾燥させる。粗生成物をシリカゲルを通してヘプタン/酢酸エチル(1:1)と共に濾過すると、2.6g(理論値の75%)が得られる。

【0275】

以下の臭素化化合物を同じように調製する：

【0276】

【化47】

出発材料1	出発材料2	生成物	収率
	MgBr 		72%
	MgBr 		80%
	MgBr 		77%
	CH <sub>3</sub> MgBr		72%
	MgBr 		66%
	MgBr 		74%

10

20

30

40

50

## 【0277】

(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)フェニル-[4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]アミン

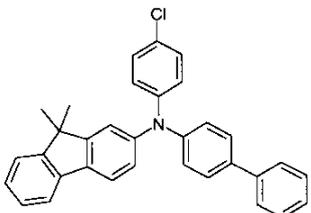
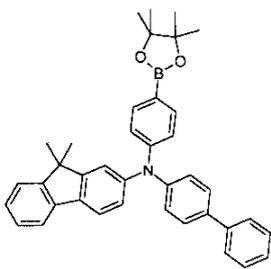
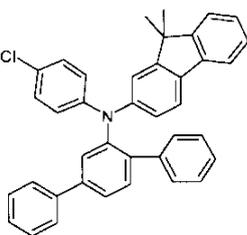
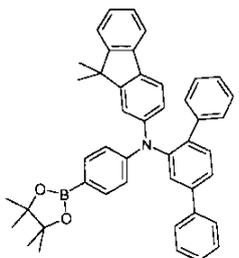
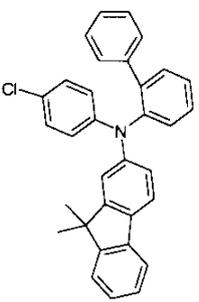
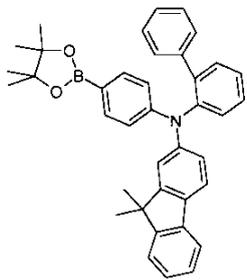
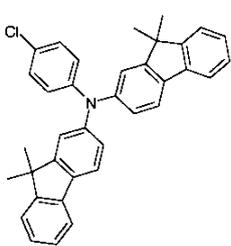
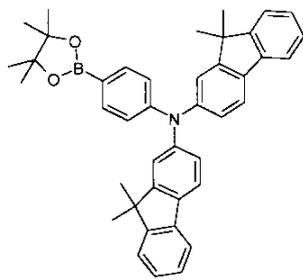
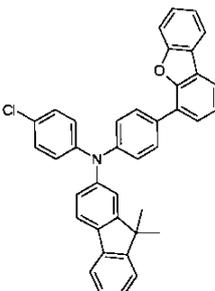
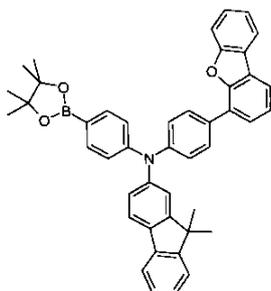
32.1 g (81.1ミリモル)の4-クロロフェニルアミン誘導体と、20.6 g (81.1ミリモル)のビス(ピナコラート)ジボランと、13.5 g (137.9ミリモル)の酢酸カリウムとを、600 mlのジオキサン中に懸濁させる。5.9 g (8.1ミリモル)のビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリドを、この懸濁液に添加する。反応混合物を還流下で12時間加熱する。冷却後、有機相を分離させ、200 mlの水で三度洗浄し、その後蒸発乾固させる。残留物をトルエンから再結晶化させる(28.8 g、73%の収率)。

## 【0278】

以下の化合物を同じように調製する：

## 【0279】

【化48】

出発材料1	生成物	収率	
		79%	10
		80%	20
		72%	30
		79%	40
		78%	50

【0280】

化合物[4-(7-(4-(tert-butoxyboronyl)phenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-2-phenylphenylamine]

25 g (50ミリモル)の7-(4-(tert-butoxyboronyl)phenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-ylamine

50

-オルを、加熱により乾燥させたフラスコ中で300 mlの無水THF中で溶解させる。溶液をN<sub>2</sub>で飽和させる。透明な溶液を5℃まで冷却し、20 ml (150ミリモル)のトリエチルアミンと、122 mgの4-ジメチルアミノピリジンと8.65 mlのトリフルオロメタンスルホン酸無水物を次いで添加する。反応混合物を室温までゆっくりと温める。その後、反応混合物をヘプタンで希釈し、ロータリーエバポレーター中で蒸発させ、水で分画し、有機相を水で三度洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で脱水させ、ロータリーエバポレーター中で蒸発させる。粗生成物をシリカゲルを通してヘプタン/酢酸エチル(1:1)と共に濾過すると、30 gの7-ジベンゾフラン-4-イル-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-4-イルトリフルオロメタン-スルホネート(理論値の98%)が得られる。

【0281】

23.5 g (36.4ミリモル)の7-ジベンゾフラン-4-イル-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-4-イルトリフルオロメタンスルホネートと、18.61 g (38.2ミリモル)の(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)フェニル-[4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]アミンと、7.64 gのメタホウ酸ナトリウム四水和物(54.6ミリモル)と、53 µlのヒドラジニウム水酸化物(1.1ミリモル)とを、500 mlのTHFおよび200 mlの水との中で懸濁させる。1.02 g (1.46ミリモル)のビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリドを、この懸濁液に添加し、反応混合物を70℃で3時間加熱する。冷却後、混合物を酢酸エチルと水との間で分画し、有機相を、水で三度洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で脱水させ、その後蒸発乾固させる。粗生成物をシリカゲルを通してトルエンと共に濾過した後、残された残留物をヘプタン/トルエンから再結晶化させ、その後昇華させる。収率は、18.4 gである(理論値の60%)。

【0282】

化合物(2-2)~(2-6)の合成

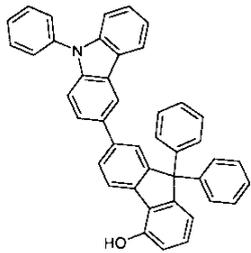
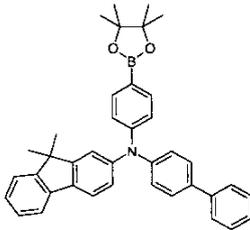
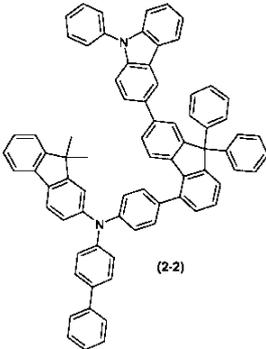
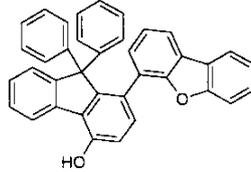
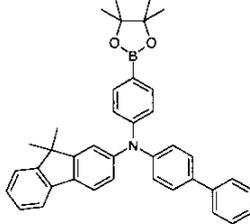
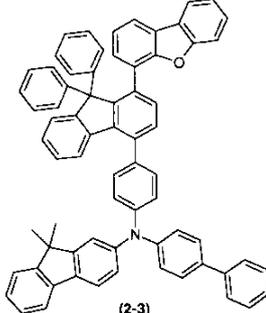
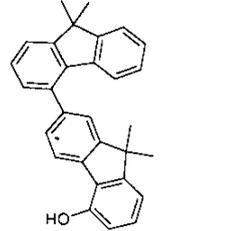
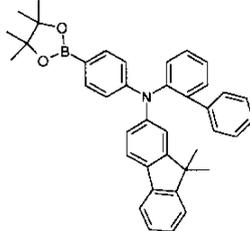
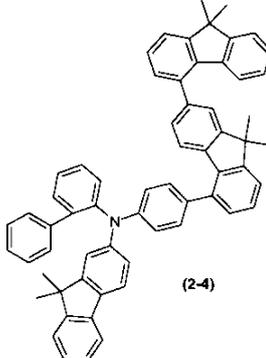
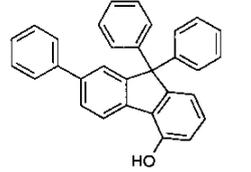
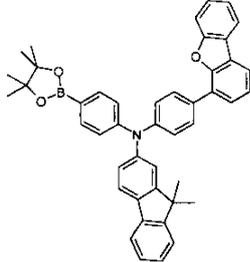
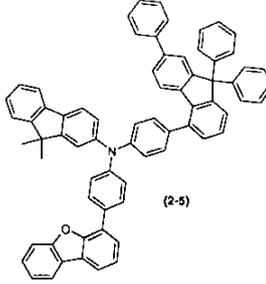
以下の化合物を同じように調製する：

【0283】

10

20

【化49-1】

出発材料1	出発材料2	生成物	収率
			78%
			73%
			71%
			65%

10

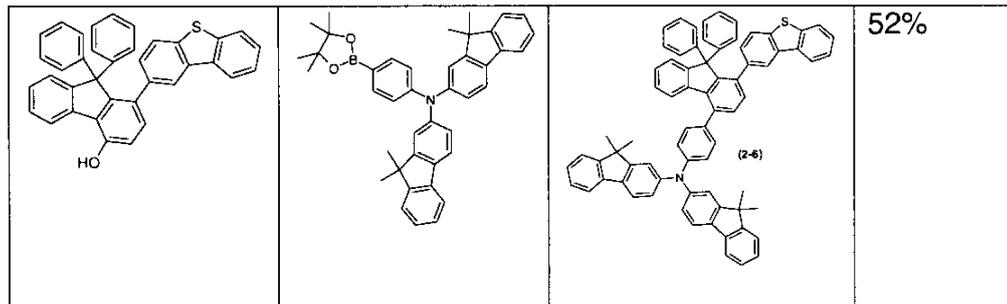
20

30

40

【0284】

## 【化49-2】



10

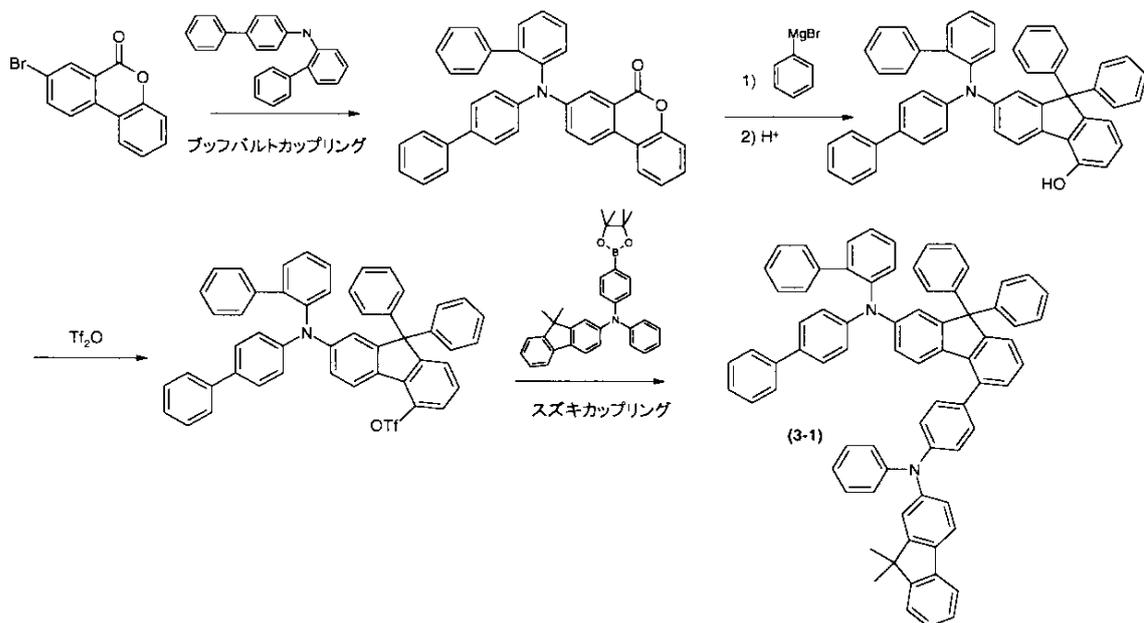
## 【0285】

例3

化合物ビフェニル-4-イルビフェニル-2-イル-(5-{4-[ (9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)フェニルアミノ]フェニル}-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-2-イル)アミン(3-1)と化合物(3-2)~(3-6)の合成

## 【0286】

## 【化50】



20

30

## 【0287】

8-(ビフェニル-4-イルビフェニル-2-イルアミノ)ベンゾ[c]クロメン-6-オン

19.0 gのビフェニル-2-イルビフェニル-4-イルアミン(59ミリモル)と、16.3 gの8-ブロモベンゾ[c]クロメン-6-オン(CAS:1447543-95-4)(59ミリモル)とを400 mlのトルエン中に溶解させる。溶液を脱気し、 $\text{N}_2$ で飽和させる。2.36 ml(2.36ミリモル)の1 Mのトリ-tert-ブチルホスフィン溶液と、0.27 g(1.18ミリモル)の酢酸パラジウム(II)とを次いで添加する。11.6 gのナトリウムtert-ブトキシド(109ミリモル)を次いで添加する。反応混合物を保護雰囲気下で3時間、沸騰加熱する。その後、混合物をトルエンと水との間で分画し、有機相を、水で三度洗浄し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で脱水させ、ロータリーエバポレーター中で蒸発させる。シリカゲルを通してトルエンと共に、粗生成物を濾過後、残された残留物をヘプタン/トルエンから再結晶化させる。収率は27 gである(理論値の90%)。

40

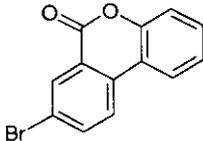
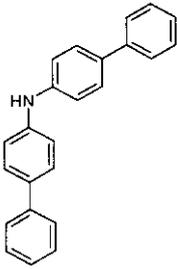
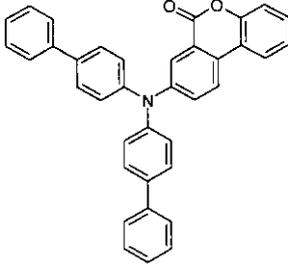
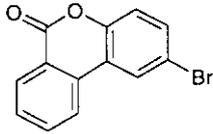
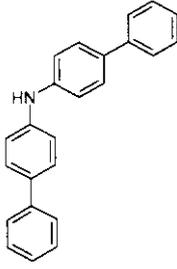
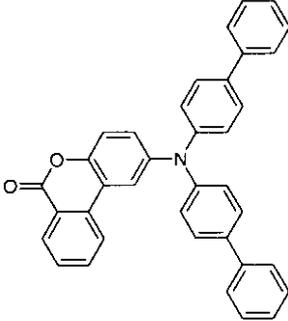
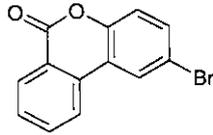
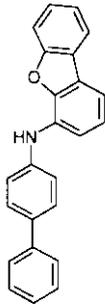
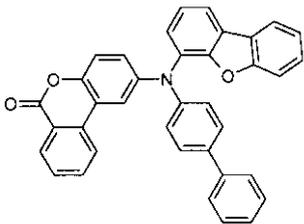
50

【 0 2 8 8 】

以下の化合物を同じように調製する：

【 0 2 8 9 】

【 化 5 1 】

出発材料1	出発材料2	生成物	収率	
			90%	10
			85%	20
			75%	30

【 0 2 9 0 】

7-(ピフェニル-4-イルピフェニル-2-イルアミノ)-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-4-オル

以下の化合物を7-ジベンゾフラン-4-イル-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-4-オルと同じように調製する：

【 0 2 9 1 】

【化52】

出発材料1	出発材料2	生成物	収率	
			83%	10
			71%	20
	$\text{CH}_3\text{MgBr}$		66%	30

【0292】

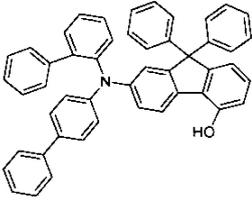
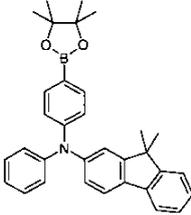
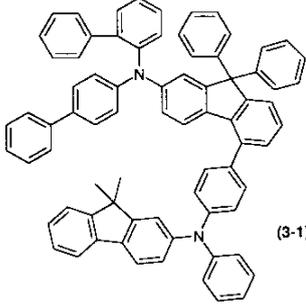
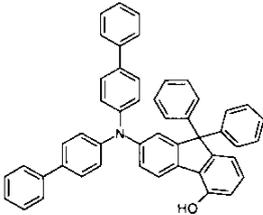
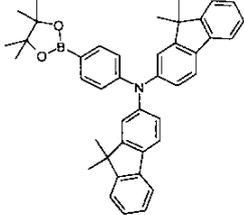
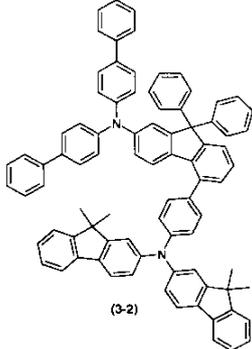
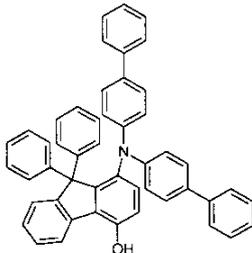
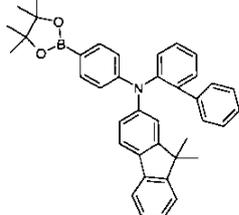
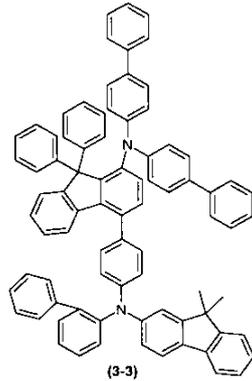
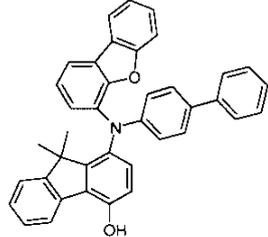
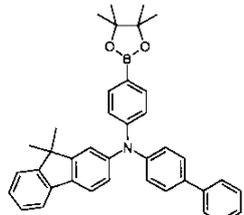
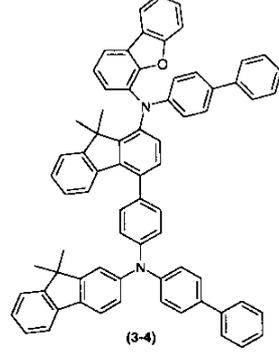
化合物ピフェニル-4-イルピフェニル-2-イル(5-{4-[(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)フェニルアミノ]フェニル}-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-2-イル)アミン(3-1)と化合物(3-2)~(3-5)の合成

化合物(3-1)~(3-5)を、[4-(7-ジベンゾフラン-4-イル-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-4-イル)-フェニル-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)フェニルアミン(2-1)と同じように調製する:

【0293】

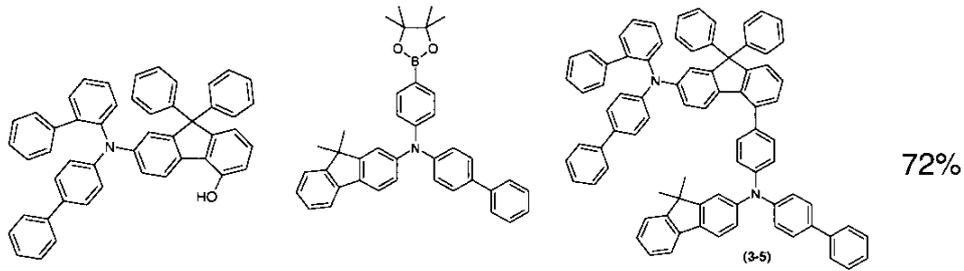
40

【化53-1】

出発材料1	出発材料2	生成物	収率	
		 (3-1)	74%	10
		 (3-2)	74%	20
		 (3-3)	72%	30
		 (3-4)	68%	40

【0294】

## 【化53-2】



10

## 【0295】

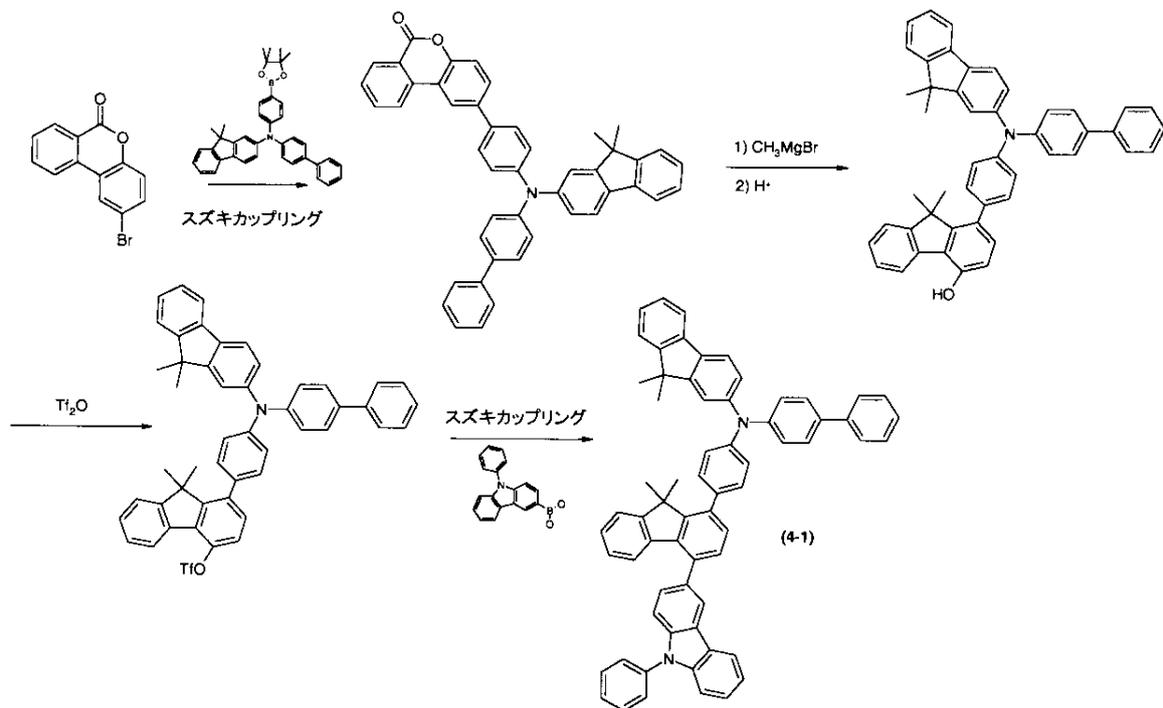
## 例4

化合物ビフェニル-4-イル-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-{4-[9,9-ジメチル-4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-9H-フルオレン-1-イル]-フェニル}アミン(4-1)と化合物(4-2)~(4-3)の合成

## 【0296】

## 【化54】

20



30

40

## 【0297】

2-{4-[ビフェニル-4-イル-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ]フェニル}-ベンゾ[c]クロメン-6-オン

20 g (35.5ミリモル)のピナコロボロン酸エステル誘導体と、9.76 g (35.5ミリモル)の3-プロモベンゾ[c]クロメン-6-オンと、35 mlの2 Mの  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液(71.6ミリモル)とを、600 mlのジオキサン中に懸濁させる。0.75 g (0.89ミリモル)の1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウム(II)ジクロリド錯体をDCMと共に、この懸濁液に添加し、反応混合物を還流下で14時間加熱する。冷却後、有機相を分離させ、シリカゲルを通して濾過し、100 mlの水で三度洗浄

50

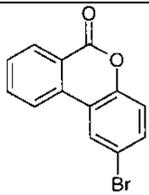
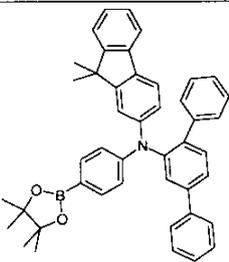
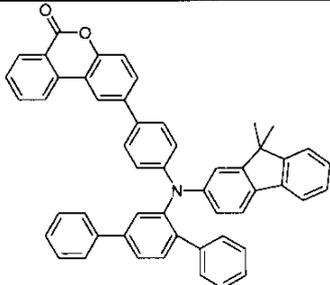
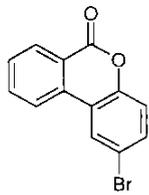
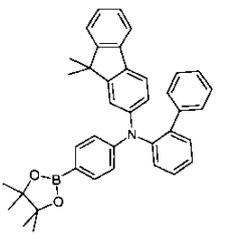
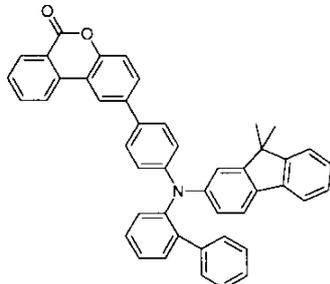
し、その後、蒸発乾固させる。シリカゲルを通してトルエンと共に、粗生成物を濾過後、残された残留物をヘプタン/トルエンから再結晶化させる。収率は17.7gである(理論値の79%)。

【0298】

以下の化合物を同じように調製する：

【0299】

【化55】

出発材料1	出発材料2	生成物	収率	
			80%	10
			77%	20

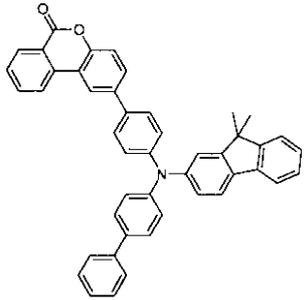
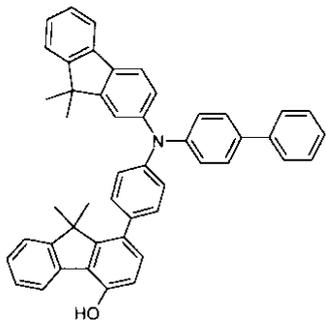
【0300】

1-(4-[ビフェニル-4-イル-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ]フェニル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-4-オール

1-(4-[ビフェニル-4-イル-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミノ]フェニル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-4-オールを、例3で記載した7-ジベンゾフラン-4-イル-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-4-オールの合成と同じように調製する：

【0301】

【化56】

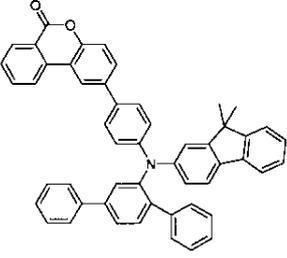
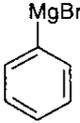
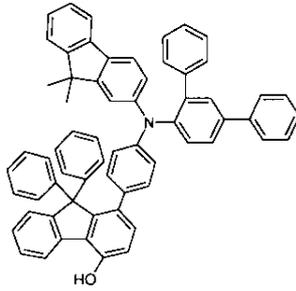
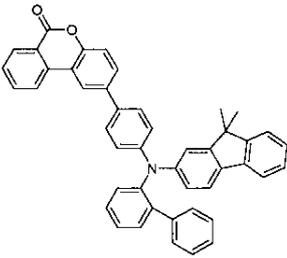
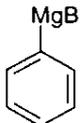
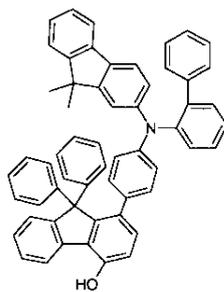
出発材料1	出発材料2	生成物	収率	
	CH <sub>3</sub> MgBr		84%	40

【 0 3 0 2 】

以下の化合物を同じように調製する：

【 0 3 0 3 】

【 化 5 7 】

出発材料1	出発材料2	生成物	収率	
			64%	10
			70%	20

【 0 3 0 4 】

化合物(4-1)～(4-4)の合成

化合物(4-1)～(4-4)を、化合物[4-(7-ジベンゾフラン-4-イル-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン-4-イル)フェニル]-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)フェニルアミン(2-1)と同じように調製する：

【 0 3 0 5 】

【化58】

出発材料1	出発材料2	生成物	収率	
			80%	10
			71%	20
			75%	30

【0306】

例5

比較例

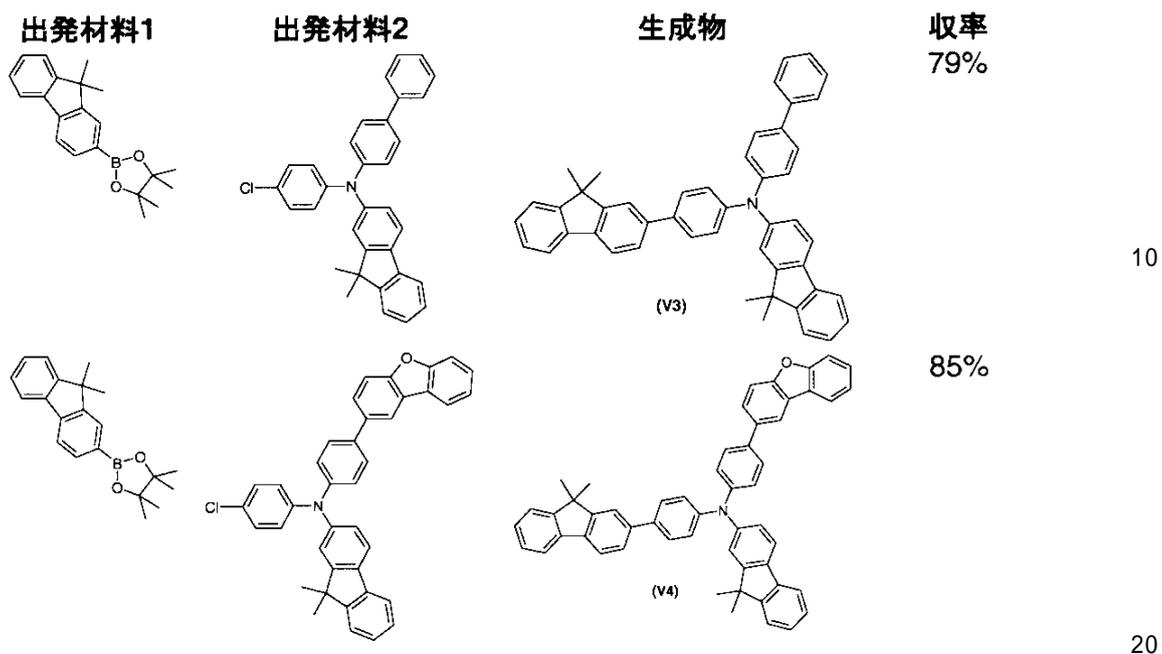
比較化合物(V3)と(V4)の合成

以下の化合物(V3)と(V4)も、例1に記載した化合物(1-1)の合成と同じように調製する:

【0307】

40

【化59】



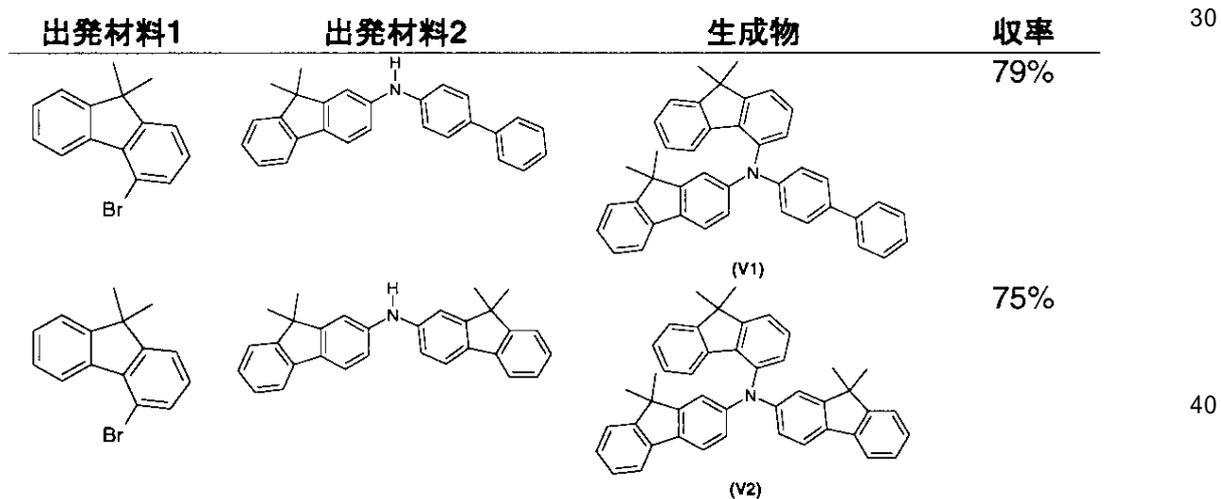
【0308】

比較化合物(V1)と(V2)の合成

以下の化合物(V1)と(V2)も、例1に記載した中間体の合成と同じように調製する：

【0309】

【化60】



【0310】

例6

OLEDの製造

本発明によるOLEDと先行技術によるOLEDとが、WO 04/058911にしたがう一般的プロセスにより製造されるが、ここに記載される状況(たとえば材料)に適合される。

【0311】

種々のOLEDについてのデータを、以下の本発明の例E1~E4と参照例V1~V4

50

に提示する。使用する基板は、厚さ50nmの構造化されたITO（インジウムスズ酸化物）で被覆されたガラス板である。OLEDは基本的に、次の層構造を有する：基板/p-ドーピングされた正孔輸送層（HIL1）/正孔輸送層（HTL）/p-ドーピングされた正孔輸送層（HIL2）/正孔輸送層（EBL）/発光層（EML）/電子輸送層（ETL）/電子注入層（EIL）および最後にカソード。カソードは、100nm厚のアルミニウム層により形成される。OLEDの製造に必要とされる材料を表1に示し、種々の素子の構造を表2に示す。

#### 【0312】

すべての材料は、真空室において、熱気相堆積により適用される。ここで、発光層は、常に、少なくとも一種のマトリックス材料（ホスト材料）と、共蒸発により一定の体積割合で一種のまたは複数のマトリックス材料と予備混合される発光ドーパント（エミッター）とから成る。ここで、H1：SEB（95%：5%）等の表現は、材料H1が95体積%の割合で層中に存在し、SEBが5体積%の割合で層中に存在することを意味する。同じように、電子輸送層または正孔注入層も二種の材料の混合物から成ることができる。

10

#### 【0313】

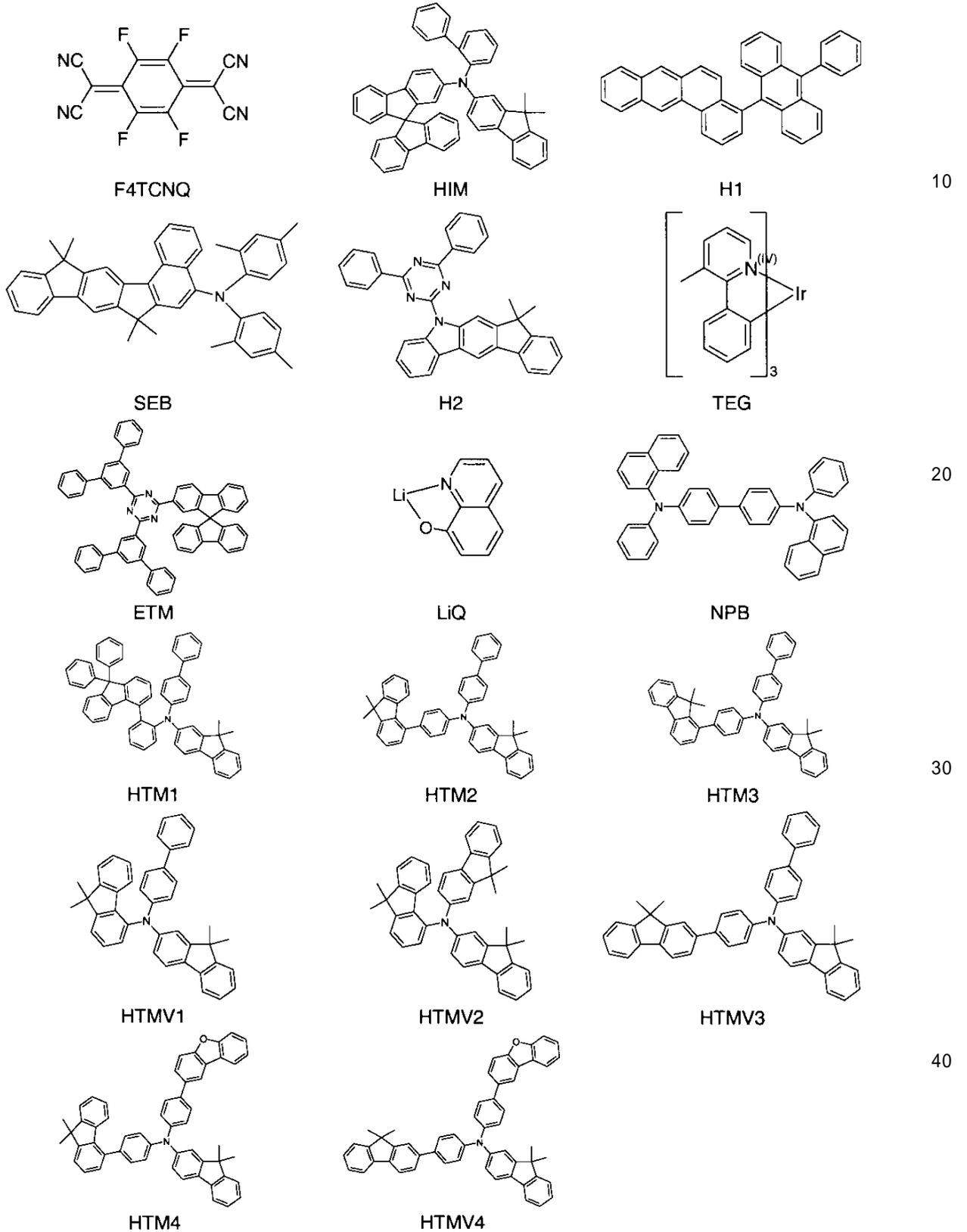
OLEDは、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネセンススペクトル、ランベルト発光特性を仮定して、電流効率（cd/Aで測定）、パワー効率（lm/Wで測定）および電流/電圧/輝度特性線（IUL特性線）から計算した、輝度の関数としての外部量子効率（EQE、パーセントで測定）ならびに寿命が測定される。エレクトロルミネセンススペクトルは、輝度1000cd/m<sup>2</sup>で測定され、CIE1931xおよびy色座標はそこから計算される。表現「EQE@10mA/cm<sup>2</sup>」は、10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度における外部量子効率を示し、「LT80@60mA/cm<sup>2</sup>」は、60mAの一定電流で、OLEDが初期輝度の80%に低下するまでの寿命である。

20

#### 【0314】

【化 6 1】

表 1: 使用する材料の構造



【 0 3 1 5 】

【表 1】

表 2: OLED の構造:					
HIL1(HIM:F4TCNQ(5%)-20nm)/HTL/HIL2/EBL/EML/ETL(ETM)/EIL(Liq-1 nm)					
Ex.	HTL	HIL2	EBL	EML	ETL
	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm	厚さ / nm
V1	HIM 155 nm	NPB:F4TCNQ(5%) 20 nm	NPB 20 nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
E1	HIM 155 nm	HTM1:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM1 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
E2	HIM 155 nm	HTM2:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM2 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
E3	HIM 155 nm	HTM3:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM3 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
V2	HIM 155 nm	HTMV1:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTMV1 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
V3	HIM 155 nm	HTMV2:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTMV2 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
V4	HIM 155 nm	HTMV3:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTMV3 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
E4	HIM 155 nm	HTM4:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM4 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
V5	HIM 155 nm	HTMV4:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTMV4 20 nm	H1:SEB1(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm
E5	HIM 210 nm	HTM1:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM1 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm
E6	HIM 210 nm	HTM2:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM2 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm
V6	HIM 210 nm	NPB:F4TCNQ(5%) 20 nm	NPB 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm
V7	HIM 210 nm	HTMV1:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTMV1 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm

## 【 0 3 1 6 】

一重項青色素子では、本発明による試料 E 1 ( 8 . 5 % )、E 2 ( 9 . 4 % )、E 3 ( 9 . 2 % ) は、参照試料 V 1 ( 6 . 2 % )、V 2 ( 8 . 1 % )、V 3 ( 8 . 1 % )、V 4 ( 7 . 5 % )、と比べると、10 mA / cm<sup>2</sup>において、より高い量子効率を示す。本発明による試料 E 1 ( 250 時間 )、E 2 ( 282 時間 )、E 3 ( 260 時間 ) の場合、6

10

20

30

40

50

0 mA / cm<sup>2</sup> における寿命 LT80 も、参照試料 V1 (125 時間)、V2 (216 時間)、V3 (170 時間)、V4 (195 時間) の場合よりも、著しく良好である。

【0317】

一重項青色素子では、本発明による試料 E4 (8.8%) は、参照試料 V5 (8.3%) と比べると、10 mA / cm<sup>2</sup> において、より高い量子効率を示す。60 mA / cm<sup>2</sup> における寿命 LT80 も、本発明による試料 E4 (240 時間) の場合、参照試料 V5 (195 時間) の場合よりも著しく良好である。

【0318】

三重項緑色素子では、参照試料 V6 (11.7%) と V7 (20.3%) は、ある場合には、2 mA / cm<sup>2</sup> において、本発明による試料 E5 (21.2%) および E6 (21.8%) よりもかなり低い量子効率を示す。本発明による試料 E5 (115 時間) および E6 (105 時間) の、20 mA / cm<sup>2</sup> における寿命 (80%) も、V6 (80 時間) および V7 (100 時間) の場合よりも長い。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 D 307/81	(2006.01)	C 0 7 D 307/81	
C 0 7 D 307/91	(2006.01)	C 0 7 D 307/91	C S P
C 0 7 D 333/76	(2006.01)	C 0 7 D 333/76	
C 0 7 F 5/02	(2006.01)	C 0 7 F 5/02	C
C 0 9 K 11/06	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 2 0
H 0 1 L 51/05	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 9 0
H 0 1 L 51/30	(2006.01)	H 0 1 L 29/28	1 0 0 A
H 0 1 L 51/46	(2006.01)	H 0 1 L 29/28	2 5 0 H
H 0 5 B 33/10	(2006.01)	H 0 1 L 31/04	1 5 4 C
H 0 1 L 51/50	(2006.01)	H 0 1 L 31/04	1 5 4 D
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	H 0 5 B 33/10	
		H 0 5 B 33/14	B
		H 0 5 B 33/22	D
		C 0 7 B 61/00	3 0 0

(74)代理人 100162570

弁理士 金子 早苗

(72)発明者 フィスター、ヨヘン

ドイツ連邦共和国、6 4 6 6 5 アルスバッハ - ヘーンライン、バーンホフシュトラッセ 2 8

(72)発明者 スティーバー、フランク

ドイツ連邦共和国、6 4 6 8 3 アインハウゼン、リードローデア・ベーク 8

(72)発明者 モンテネグロ、エルピラ

ドイツ連邦共和国、6 9 4 6 9 バインハイム、ホラツベーク 5

(72)発明者 ムジカ - フェルナウド、テレサ

ドイツ連邦共和国、6 4 2 8 3 ダルムシュタット、ハインリッヒシュトラッセ 1 1 9

(72)発明者 フォゲス、フランク

ドイツ連邦共和国、6 7 0 9 8 パート・デュルクハイム、バイトブラッツ 2

## 合議体

審判長 村上 騎見高

審判官 井上 千弥子

審判官 大熊 幸治

(56)参考文献 国際公開第2013/017192(WO, A1)

国際公開第2010/044130(WO, A1)

特開2008-019238(JP, A)

特表2013-539205(JP, A)

特開2004-083481(JP, A)

国際公開第2013/120577(WO, A1)

特表2012-521414(JP, A)

特表2013-513555(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C

C07D

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)