

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-516085

(P2016-516085A)

(43) 公表日 平成28年6月2日(2016.6.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07D 209/80 (2006.01)	C07D 209/80	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	4C065
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 645	4C072
C07D 209/86 (2006.01)	C09K 11/06 650	4C204
C07D 519/00 (2006.01)	C09K 11/06 640	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 109 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-504509 (P2016-504509)	(71) 出願人	597035528 メルク パテント ゲーエムベーハー
(86) (22) 出願日	平成26年3月4日 (2014.3.4)		ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
(85) 翻訳文提出日	平成27年10月30日 (2015.10.30)		ド フランクフルター ストラッセ 25
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/000537		O
(87) 国際公開番号	W02014/146752	(74) 代理人	100108855
(87) 国際公開日	平成26年9月25日 (2014.9.25)		弁理士 蔵田 昌俊
(31) 優先権主張番号	13001486.3	(74) 代理人	100103034
(32) 優先日	平成25年3月22日 (2013.3.22)		弁理士 野河 信久
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100153051
			弁理士 河野 直樹
		(74) 代理人	100140176
			弁理士 砂川 克

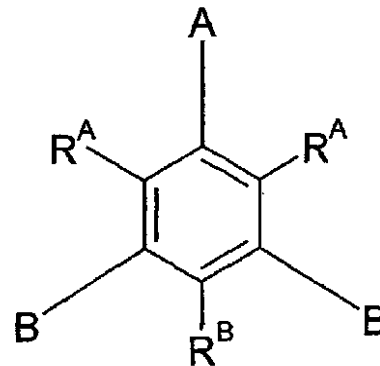
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子素子のための材料

(57) 【要約】

本出願は、カルバゾール誘導体および架橋アミンから選ばれる基と電子吸引基により置換され、2個の基は互いにオルト位に位置するベンゼン基を含む式(I)の化合物に関する。本発明は、さらに、式(I)の化合物の電子素子での使用と式(I)の化合物の製造方法に関する。

【化1】

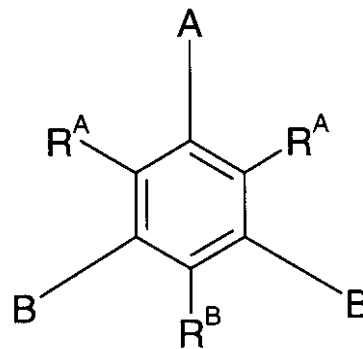


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) の化合物または、単結合もしくは L 基を介して互いに結合した丁度 2 もしくは 3 個の式 (I) の単位を含む化合物；

【化 1】



式 (I)

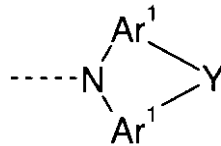
10

ここで、

L は、任意の 2 価または 3 価の有機基であり；

A は、点線の結合を介して結合する式 (A) の基であり；

【化 2】



式 (A)

20

30

Ar¹ は、出現毎に同一であるか異なり、1 以上の R¹ 基により置換されてよい 5 ~ 30 個の芳香族環原子を有する芳香族環構造であり；

Y は、出現毎に同一であるか異なり、単結合、BR¹、C(R¹)₂、Si(R¹)₂、NR¹、PR¹、P(=O)R¹、O、S、S=O または S(=O)₂ であり；

B は、出現毎に同一であるか異なり、式 (A) の基、H、D、1 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、3 ~ 20 個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基（夫々 1 以上の R¹ 基により置換されてよく、上記言及した基中の 1 以上の CH₂ 基は、-R¹C=CR¹-、-C(C)-、Si(R¹)₂、C=O、C=NR¹、-C(=O)O-、-C(=O)NR¹-、NR¹、P(=O)(R¹)、-O-、-S-、SO もしくは SO₂ で置き換えられてよい。）および、夫々 1 以上の R¹ 基により置換されてよい 5 ~ 30 個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれ；

40

R^A は、出現毎に同一であるか異なり、F、CF₃、C(=O)R¹、CN、P(=O)(R¹)₂、S(=O)R¹、S(=O)₂R¹、1 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、3 ~ 20 個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基（夫々 1 以上の R¹ 基により置換されてよく、上記言及した基中の 1 以上の CH₂ 基は、-R¹C=CR¹-、-C(C)-、Si(R¹)₂、C=O、C=NR¹、-C(=O)O-、-C(=O)NR¹-、NR¹、P(=O)(R¹)、-O-、-S-、SO もしくは SO₂ で置き換えられてよい。）

50

または、1以上の R^1 基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環構造または環窒素原子を介して結合せず、1以上の R^1 基により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する複素環式芳香族環構造であって、ここで、 R^A 基は、 R^1 基に結合してよく、および環を形成してよく；

R^B は、H、Dおよび R^A に対して挙げられた基から選ばれ、ここで、 R^B 基は、 R^1 基に結合してよく、および環を形成してよく；

R^1 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、C(=O) R^2 、CN、Si(R^2)₃、N(R^2)₂、P(=O)(R^2)₂、OR²、S(=O) R^2 、S(=O)₂ R^2 、1～20個の炭素原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3～20個の炭素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(上記言及した基は、夫々1以上の R^2 基により置換されてよく、上記言及した基中の1以上のCH₂基は、- R^2 C=CR²-、-C=C-、Si(R^2)₂、C=O、C=NR²、-C(=O)O-、-C(=O)NR²-、NR²、P(=O)(R^2)、-O-、-S-、SOもしくはSO₂で置き換えられてよい。)または、夫々1以上の R^2 基により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、2個以上の R^1 基は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

R^2 は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～20個の炭素原子を有する脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族有機基であって、さらに、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよく；同時に、2個以上の R^2 置換基は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

ただし、少なくとも一つの R^A 基は、F、CF₃、CF₂H、CFH₂、C(=O) R^1 、CN、P(=O)(R^1)₂、S(=O) R^1 、S(=O)₂ R^1 およびE基(1以上の R^1 基により置換されてよく、芳香族環の構成成分として一以上のV基を含む6～18個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基である。)から選ばれ、ここで、V基は、出現毎に同一であるか異なり、=N-、=C(F)-、=C(CN)-および=C(CF₃)-から選ばれる。

【請求項2】

基Lは、1～20個の炭素原子を有するアルキレン基(1以上のCH₂基は、Si(R^2)₂、O、S、C=O、C=NR¹、-C=O-O、-C=O-NR¹、NR¹、P(=O)(R^1)、SOもしくはSO₂で置き換えられてよく、1以上の R^1 基により置換されてよい。)または、夫々1以上の R^1 基により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれる2価基であるか、または夫々1以上の R^1 基により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれる3価基であることを特徴とする、請求項1記載の化合物。

【請求項3】

Ar¹は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の R^1 基により置換されてよい6～20個の芳香族環原子を有する芳香族環構造であることを特徴とする、請求項1または2記載の化合物。

【請求項4】

Y基は、出現毎に同一であるか異なり、単結合、C(R^1)₂、NR¹、OまたはSであ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。

【請求項5】

B基は、出現毎に同一であるか異なり、式(A)の基、H、1～10個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、3～10個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(上記言及した基は、夫々1以上の R^1 基により置換されてよい。)または、夫々1以上の R^1 基により置換されてよい6～14個の芳香族環原子を有するアリール基であ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。

【請求項6】

B基は、出現毎に同一であるか異なり、式(A)の基またはHであ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。

10

20

30

40

50

【請求項 7】

B 基は、出現毎に同一であるか異なり、式 (A) の基であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 何れか 1 項記載の化合物。

【請求項 8】

2 個の R^A 基は、出現毎に同一であるか異なり、F、 CF_3 、CN および E 基 (1 以上の R^1 基により置換されてよく、芳香族環の構成成分として一以上の V 基を含む 6 ~ 14 個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基である。) から選ばれ、ここで、V 基は、出現毎に同一であるか異なり、 $=N-$ 、 $=C(F)-$ 、 $=C(CN)-$ および $=C(CF_3)-$ から選ばれ、ここで、ヘテロアリール基は、窒素原子を介して結合しないことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 何れか 1 項記載の化合物。

10

【請求項 9】

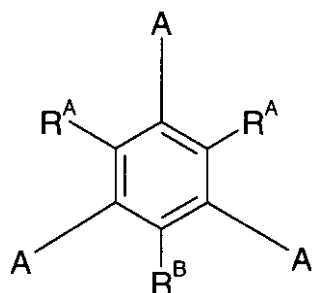
R^B は、出現毎に同一であるか異なり、H、F、 CF_3 、CN、1 ~ 10 個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、3 ~ 10 個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基 (夫々 1 以上の基 R^1 により置換されてよい。) または、各々 1 以上の R^1 基により置換されてよい 6 ~ 14 個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基であって、ヘテロアリール基は、窒素原子を介して結合していないことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 何れか 1 項記載の化合物。

【請求項 10】

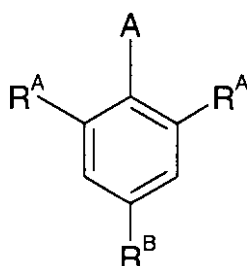
式 (1) の化合物が、式 (I-1) ~ (I-3) の一つに対応することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 何れか 1 項記載の化合物：

20

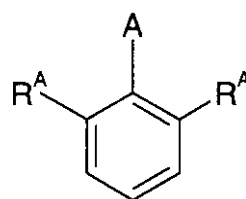
【化 3】



式 (I-1)



式 (I-2)



式 (I-3),

30

式中、H、D、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基または夫々 1 以上の R^1 基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は、随意に、式 (I-2) 中のベンゼン環上の非占有位置に結合してよく、および

ここで、A、 R^A および R^B 基は、各々請求項 1 ~ 9 何れか 1 項で定義されるとおりであり、および

ただし、少なくとも一つの R^A 基は、F、 CF_3 、 $C(=O)R^1$ 、CN、 $P(=O)(R^1)_2$ 、 $S(=O)R^1$ 、 $S(=O)_2R^1$ および E 基 (1 以上の R^1 基により置換されてよく、芳香族環の構成成分として一以上の V 基を含む 6 ~ 18 個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基である。) から選ばれ、ここで、V 基は、出現毎に同一であるか異なり、 $=N-$ 、 $=C(F)-$ 、 $=C(CN)-$ および $=C(CF_3)-$ から選ばれる。

40

【請求項 11】

少なくとも一つのカルバゾール誘導体が、求核芳香族置換もしくはプッフバルトカップリングにより導入されることを特徴とする、または少なくとも一つの電子不足ヘテロアリール基が、スズキカップリングより導入されることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 何れか 1 項記載の式 (1) の化合物の製造方法。

【請求項 12】

50

オリゴマーへの結合が、式 (I) 中で R^1 または R^2 により置換された任意の所望の位置に位置してよい、請求項 1 ~ 10 何れか 1 項記載の一以上の式 (I) の化合物を含むオリゴマー。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 10 何れか 1 項記載の少なくとも一つの式 (I) の化合物または少なくとも一つの請求項 12 記載のオリゴマーを含む、電子素子。

【請求項 14】

アノード、カソードと少なくとも一つの有機層を含み、素子中の少なくとも一つの有機層が、請求項 1 ~ 10 何れか 1 項記載の少なくとも一つの化合物または少なくとも一つの請求項 12 記載のオリゴマーを含む発光層から選ばれる有機エレクトロルミッセンス素子。

10

【請求項 15】

請求項 1 ~ 10 何れか 1 項記載の化合物または少なくとも一つの請求項 12 記載のオリゴマーの電子素子での使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、カルバゾール誘導体および架橋アミンから選ばれる基により置換されたベンゼン基を有し、および電子吸引基を有する (I) の化合物に関し、ここで、2 個の基は互いにオルト位に位置する。その化合物の電子素子で使用することができる。

【0002】

20

本出願の意味での電子素子は、特に、機能性材料として有機半導体材料を含むいわゆる有機電子素子を意味するものと解される。さらに、より特別には、有機エレクトロルミネッセンス素子 (O L E D) と以下に本発明の詳細な説明中で示される他の電子素子を意味するものと解される。

【0003】

一般的に、用語 O L E D は、少なくとも一つの有機材料を含み、電圧の印加により発光する電子素子を意味するものと解される。O L E D の正確な構造は、とりわけ、US 4539507、US 5151629、EP0676461 および WO98/27136 に記載されている。

【0004】

電子素子、特に、O L E D においては、特性データ、特に、寿命、効率と駆動電圧を改善することに多大な関心がある。重要な役割は、有機エミッター層、特に、そこに存在するエミッター化合物により果たされる。

30

【0005】

この技術的課題を解決するために、発光層での、特に、マトリックス材料と組み合わせでのエミッター化合物としての使用に適する新規な材料が、引き続き探索されている。

【0006】

2 以上の材料を含む系中のマトリックス材料は、混合物中でより多い割合を有する成分を意味するものと解される。対応して、2 以上の材料を含む系中のドーパントは、混合物中でより少ない割合を有する成分を意味するものと解される

本出願の文脈においては、発光層のエミッター化合物は、電子素子の駆動中に発光する化合物である。

40

【0007】

O L E D の発光層においては、ドーパント化合物は、一般的に発光化合物であり、マトリックス化合物は、非発光である。しかしながら、例外があってもよく、たとえば、発光層の混合物中で少ない割合で存在する化合物は、上記定義によりドーパントと見なされるが、発光せずに、その代わりに他の機能、たとえば、電荷輸送を果たす。

【0008】

先行技術は、たとえば、WO2005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381、EP 1205527 または WO 2008/086851 から知られる一以上のカルバゾール基を含む化合物を包含する。その化合物は、特に、O L E D の発光層のマトリックス材料として、または O L E D の電子

50

輸送層のための化合物としての使用に適している。

【0009】

さらに、WO 2012/143079は、ベンゼン環上の1,3,5位に3個のカルバゾール基を有する化合物を開示する。次いで、さらなる置換基が、たとえば、アルキル基から選ばれる。その化合物は、特に、O L E Dの発光層での使用に適している。

【0010】

なおさらなる化合物は、H. Uoyama et al., Nature 2012, 492, 234 ffに開示され、これらは、ベンゼン環に結合した複数のカルバゾール基とシアノ基を含み、ここで、カルバゾール基とシアノ基は、互いに関して定義された配置である。これらの化合物においては、ベンゼン環上で互いにパラ位に配置された少なくとも2つのカルバゾール基が常に存在する。その化合物は、O L E Dの発光層で使用される。

10

【0011】

これらの結果にもかかわらず、電子素子での使用のために、特に、O L E Dの発光層での使用のために適する新規な化合物に対するニーズが未だに存在する。

【0012】

驚くべきことに、以下の式(I)で定義されるとおりの、ベンゼン環にそのオルト位で結合する少なくとも一つのカルバゾール誘導体と少なくとも一つの電子吸引基を有し、ベンゼン環上の置換基が、互いに関して定義された配置である化合物が、電子素子での使用に対して極めて良好な適合性を有することが、今回、見出された。さらに、特に、それらは、発光層中のエミッター化合物としての使用のために著しく適している。

20

【0013】

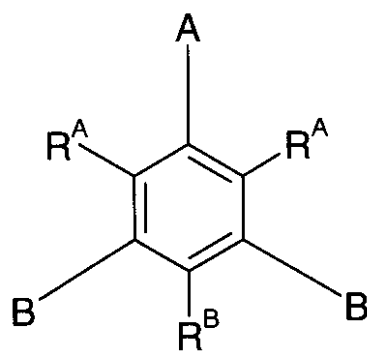
その化合物を含むO L E Dは、驚くべきことに、非常に良好なパワー効率と非常に長い寿命を有する。加えて、それらは、好ましくは、低い駆動電圧を有する。さらに、エミッター化合物として使用されると、それらは、発光の全ての色スペクトルを潜在的にカバーすることができる。

【0014】

したがって、本出願は、式(I)の化合物または、単結合もしくはL基を介して互いに結合した丁度2もしくは3個の式(I)の単位を含む化合物を提供し、

【化1】

30



式 (I)

40

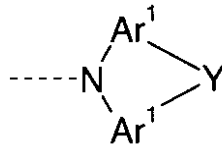
【0015】

ここで、

Lは、任意の2価または3価の有機基であり；

Aは、点線の結合を介して結合する式(A)の基であり；

【化2】



式 (A)

10

【0016】

Ar¹は、出現毎に同一であるか異なり、1以上のR¹基により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族環構造であり；

Yは、出現毎に同一であるか異なり、単結合、BR¹、C(R¹)₂、Si(R¹)₂、NR¹、PR¹、P(=O)R¹、O、S、S=OまたはS(=O)₂であり；

Bは、出現毎に同一であるか異なり、式(A)の基、H、D、1～20個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、3～20個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(夫々1以上のR¹基により置換されてよく、上記言及した基中の1以上のCH₂基は、-R¹C=CR¹-、-C-C-、Si(R¹)₂、C=O、C=NR¹、-C(=O)O-、-C(=O)NR¹-、NR¹、P(=O)(R¹)、-O-、-S-、SOもしくはSO₂で置き換えられてよい。)および、夫々1以上のR¹基により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれ；

20

R^Aは、出現毎に同一であるか異なり、F、CF₃、C(=O)R¹、CN、P(=O)(R¹)₂、S(=O)R¹、S(=O)₂R¹、1～20個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、3～20個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(夫々1以上のR¹基により置換されてよく、上記言及した基中の1以上のCH₂基は、-R¹C=CR¹-、-C-C-、Si(R¹)₂、C=O、C=NR¹、-C(=O)O-、-C(=O)NR¹-、NR¹、P(=O)(R¹)、-O-、-S-、SOもしくはSO₂で置き換えられてよい。)または、1以上のR¹基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環構造または環窒素原子を介して結合せず、1以上のR¹基により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する複素環式芳香族環構造であって、ここで、R^A基は、R¹基に結合してよく、および環を形成してよく；

30

R^Bは、H、DおよびR^Aに対して挙げられた基から選ばれ、ここで、R^B基は、R¹基に結合してよく、および環を形成してよく；

R¹は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、C(=O)R²、CN、Si(R²)₃、N(R²)₂、P(=O)(R²)₂、OR²、S(=O)R²、S(=O)₂R²、1～20個の炭素原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3～20個の炭素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(上記言及した基は、夫々1以上のR²基により置換されてよく、上記言及した基中の1以上のCH₂基は、-R²C=CR²-、-C-C-、Si(R²)₂、C=O、C=NR²、-C(=O)O-、-C(=O)NR²-、NR²、P(=O)(R²)、-O-、-S-、SOもしくはSO₂で置き換えられてよい。)または、夫々1以上のR²基により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；ここで、2個以上のR¹基は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

40

R²は、出現毎に同一であるか異なり、H、D、F、1～20個の炭素原子を有する脂肪族、芳香族もしくは複素環式芳香族有機基であって、さらに、1以上のH原子は、DもしくはFで置き換えられてよく；同時に、2個以上のR²置換基は、たがいに結合してよく、および環を形成してよく；

ただし、少なくとも一つのR^A基は、F、CF₃、CF₂H、CFH₂、C(=O)R¹、CN、P(=O)(R¹)₂、S(=O)R¹、S(=O)₂R¹およびE基(1以上

50

の R¹ 基により置換されてよく、芳香族環の構成成分として一以上の V 基を含む 6 ~ 18 個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基である。) から選ばれ、ここで、V 基は、出現毎に同一であるか異なり、=N-、=C(F)-、=C(CN)-および=C(CF₃)-から選ばれる。

【0017】

窒素原子を介して結合された複素環式芳香族環構造は、特に、遊離価を有するそれらの対応する窒素原子を介して結合されたカルバゾール、インデノカルバゾール、インドロカルバゾール、ピロールおよびイミダゾールを意味するものと解される。

【0018】

本発明の文脈での、アリール基は、6 ~ 60 個の芳香族環原子を含み；本発明の文脈でのヘテロアリール基は、5 ~ 60 個の芳香族環原子を含み、そのうちの少なくとも 1 つは、ヘテロ原子である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、O および S から選ばれる。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。

10

【0019】

アリール基もしくはヘテロアリール基は、簡単な芳香族環すなわちベンゼン、または、簡単な複素環式芳香族環、たとえば、ピリジン、ピリミジンもしくはチオフェン等、または、縮合(縮合環化)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ルバゾールの何れかを意味するものと解される。本発明の文脈での縮合(縮合環化)芳香族もしくは複素環式芳香族ポリ環状基は、互いに縮合した二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

【0020】

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、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、イミダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナンスロイミダゾール、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、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、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を意味するものと解される。

30

40

【0021】

本発明の文脈での芳香族環構造は、環構造中に 6 ~ 60 個の炭素原子を含む。本発明の文脈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。本発明の文脈での芳香族もしくは複素環式芳香族環構造は、必ずしもアリールもしくはヘテロアリール基のみを含む構造ではなく、加えて、二個以上のアリールもしくは

50

はヘテロアリアル基は、たとえば、 sp^3 混成の炭素、ケイ素、窒素あるいは酸素原子、 sp^2 混成の炭素あるいは窒素原子もしくは sp 混成の炭素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）により連結されていてもよい構造を意味するものと解される。たとえば9,9'-スピロピフルオレン、9,9-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジアリールエーテル、スチルベン等のような構造も、二個以上のアリアル基が、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、本発明の文脈での芳香族環構造とみなされる。さらに、たとえば、ビフェニル、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、本発明の文脈での芳香族もしくは複素環式芳香族環構造とみなされる。

10

【0022】

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、ビフェニル、ビフェニレン、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、シス-もしくはトランス-インデノフルオレン、トルキセン、イソトルキセン、スピロトルキセン、スピロイソトルキセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、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、フェナントロイミダゾール、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、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザピレン、2,3-ジアザピレン、1,6-ジアザピレン、1,8-ジアザピレン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10-テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、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を意味するものと解される。

20

30

40

【0023】

本発明の文脈において、1~40個の炭素原子を有する直鎖アルキル基または3~40個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基または2~40個の炭素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、基メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、2-メチルブチル、*n*-ペンチル、*s*-ペンチル、シクロペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、ネオヘキシル、*n*-ヘプチル、シクロヘプチル、*n*-オクチル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、エテニル、プロベニル、プテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、

50

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-ヘプチチオール、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、ブテニルチオール、ペンテニルチオ、シクロペンテニルチオ、ヘキセニルチオ、シクロヘキセニルチオ、ヘプテニルチオ、シクロヘプテニルチオ、オクテニルチオ、シクロオクテニルチオ、エチニルチオ、プロピニルチオ、ブチニルチオ、ペンチニルチオ、ヘキシニルチオ、ヘプチニルチオまたはオクチニルチオを意味するものと解される。

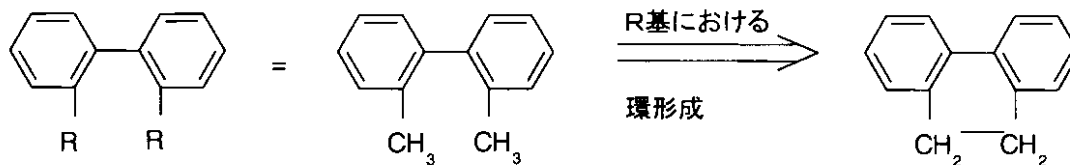
10

【0024】

二個以上の基が、一緒に環を形成してもよいという表現は、本出願の文脈では、特に、二個の基が化学結合により互いに結合することを意味するものと解される。これは、以下のスキームにより図解される。

20

【化3】

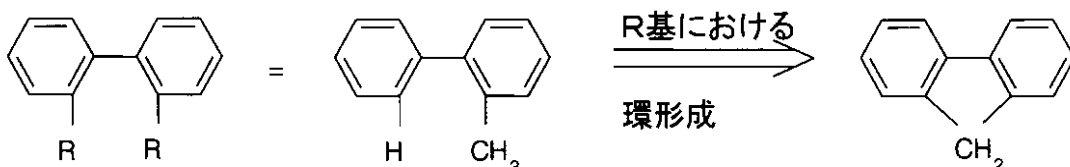


30

【0025】

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

【化4】



40

【0026】

基Lは、好ましくは、1～20個の炭素原子を有するアルキレン基（1以上のCH₂基は、Si(R²)₂、O、S、C=O、C=NR¹、-C=O-O、-C=O-NR¹、NR¹、P(=O)(R¹)、SOもしくはSO₂で置き換えられてよく、1以上のR¹基により置換されてよい。）または、夫々1以上のR¹基により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造から選ばれる2価基であるか、夫々1以上のR¹基により置換されてよい5～30個の芳香族環原子を有する芳香族もしくは

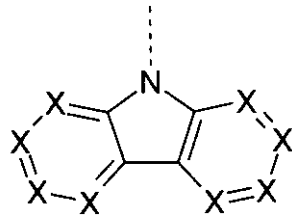
50

は複素環式芳香族環構造から選ばれる3価基である。

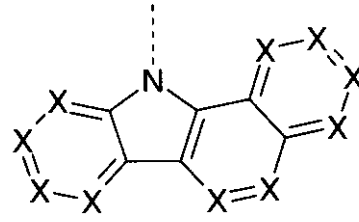
【0027】

式(A)は、好ましくは、以下の式(A-1)~(A-22)の一つに対応し、点線の結合を介して結合し：

【化 5 - 1】

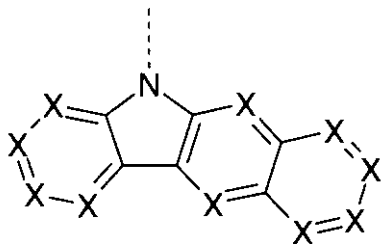


式 (A-1)

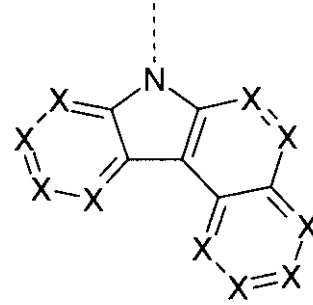


式 (A-2)

10

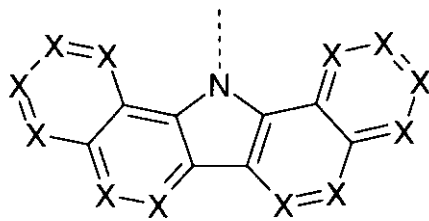


式 (A-3)

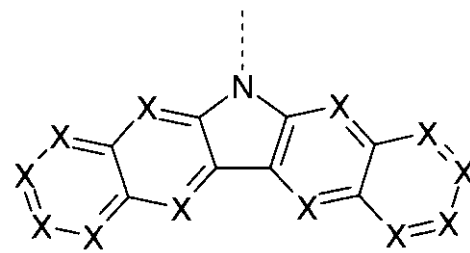


式 (A-4)

20

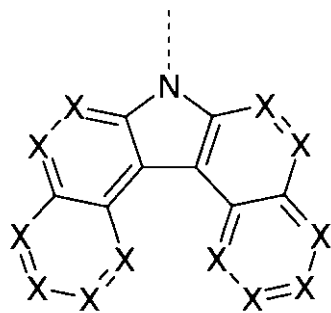


式 (A-5)

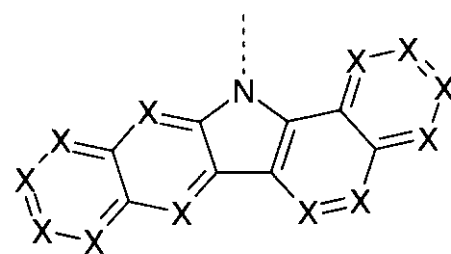


式 (A-6)

30



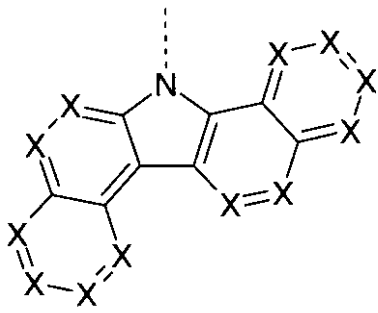
式 (A-7)



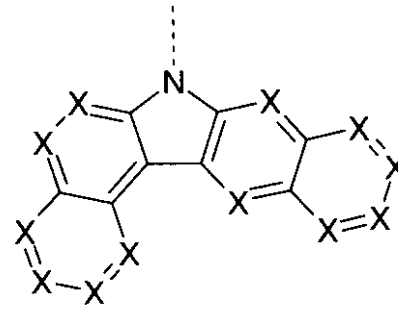
式 (A-8)

40

【化 5 - 2】

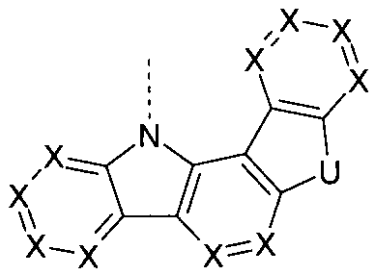


式 (A-9)

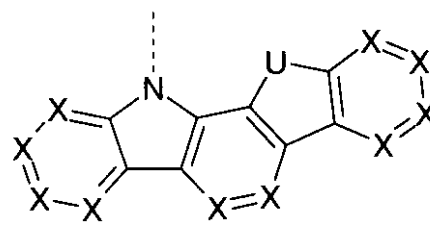


式 (A-10)

10

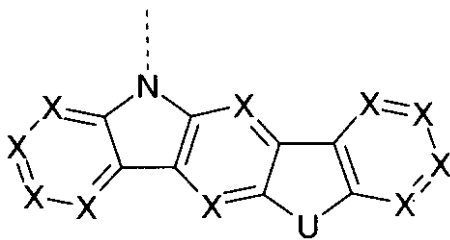


式 (A-11)

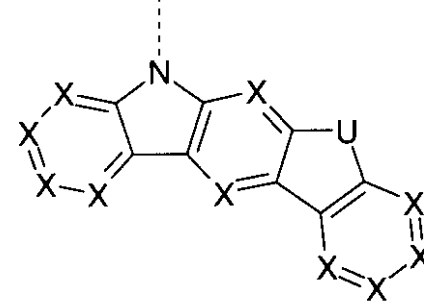


式 (A-12)

20

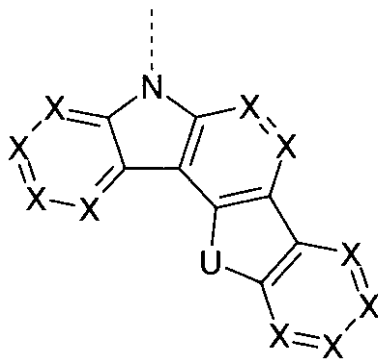


式 (A-13)

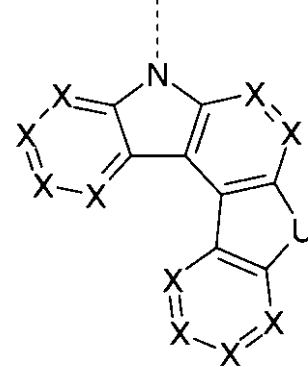


式 (A-14)

30



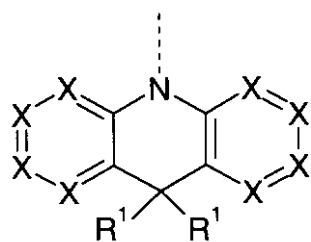
式 (A-15)



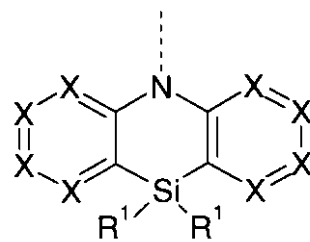
式 (A-16)

40

【化5 - 3】

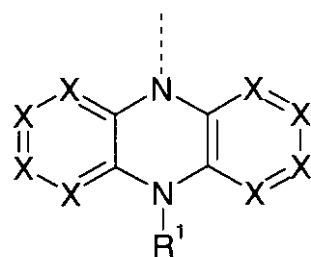


式 (A-17)

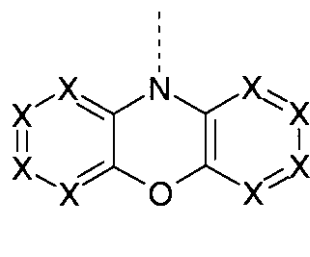


式 (A-18)

10

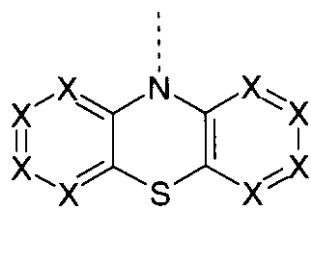


式 (A-19)

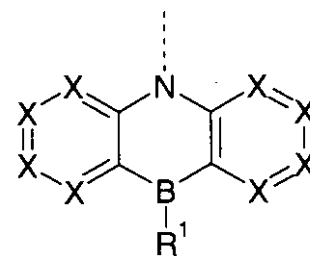


式 (A-20)

20



式 (A-21)



式 (A-22)

30

【0028】

ここで、

Xは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 またはNであり；

Uは、 BR^1 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 NR^1 、OまたはSであり、

R^1 は、上記定義されるとおりである。

40

【0029】

式(A-1)～(A-22)のなかで、式(A-1)、(A-4)、(A-14)および(A-17)が好ましい。

【0030】

Uが $C(R^1)_2$ または $Si(R^1)_2$ 基であると、基中の2個の R^1 基は、互いに結合し、環を形成することが好ましい。これは、好ましくは、5-もしくは6-員環を形成する。これは、より好ましくは、スピロピフルオレン基を形成する。

【0031】

上記式に対しては、Xは CR^1 であることが好ましい。

【0032】

50

上記式に対しては、環毎の3個を超えないX基はNであることが追加的に好ましい。1つの環中の2個を超えない隣接するX基はNであることが追加的に好ましい。さらに好ましくは、環毎の丁度1個のX基がNであるか、環中のX基はNではない。

【0033】

好ましくは、上記式中のUは、 $C(R^1)_2$ または NR^1 、より好ましくは、 $C(R^1)_2$ である。

【0034】

上記言及した好ましい態様の互いの組み合わせが、特に、好ましい。

【0035】

好ましくは、 Ar^1 は、出現毎に同一であるか異なり、1以上の R^1 基により置換されてよい6~20個の芳香族環原子を有する芳香族環構造、より好ましくは、1以上の R^1 基により置換されてよいフェニル、ピリジル、ナフチル、フルオレニルまたはカルバゾリルである。

10

【0036】

好ましくは、Y基は、出現毎に同一であるか異なり、単結合、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、OまたはS、より好ましくは、単結合である。

【0037】

B基に対しては、本発明にしたがうと、出現毎に同一であるか異なり、式(A)の基、H、1~10個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、3~10個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(上記言及した基は、夫々1以上の R^1 基により置換されてよい。)または、夫々1以上の R^1 基により置換されてよい6~14個の芳香族環原子を有するアリアル基の群から選ばれる。B基が式(A)の基から選ばれると、式(A-1)~(A-22)の基から選ばれることが好ましい。

20

【0038】

より好ましくは、B基は、出現毎に同一であるか異なり、式(A)の基またはHである。最も好ましくは、B基は、式(A)の基である。B基が式(A)の基から選ばれると、式(A-1)~(A-22)の基から選ばれることが好ましい。

【0039】

R^A と R^B の定義から、これらは、窒素原子を介して結合するカルバゾールまたはカルバゾール誘導体ではあり得ないことは明らかである。

30

【0040】

R^A 基に対しては、本発明にしたがうと、出現毎に同一であるか異なり、F、 CF_3 、CN、1~10個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、3~10個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基(夫々1以上の R^1 基により置換されてよい。)または1以上の R^1 基により置換されてよい6~14個の芳香族環原子を有するアリアルもしくはヘテロアリアル基であり、ここで、ヘテロアリアル基は窒素原子を介して結合せず、ただし、少なくとも一つの R^A 基は、F、 CF_3 、CNおよびE基(1以上の R^1 基により置換されてよく、芳香族環の構成成分として一以上のV基を含む6~14個の芳香族環原子を有するアリアルもしくはヘテロアリアル基である。)から選ばれ、ここで、V基は、出現毎に同一であるか異なり、 $=N-$ 、 $=C(F)-$ 、 $=C(CN)-$ および $=C(CF_3)-$ から選ばれる。

40

【0041】

より好ましくは、2個の R^A 基は、出現毎に同一であるか異なり、F、 CF_3 、CNおよびE基(1以上の R^1 基により置換されてよく、芳香族環の構成成分として一以上のV基を含む6~14個の芳香族環原子を有するアリアルもしくはヘテロアリアル基である。)から選ばれ、ここで、V基は、出現毎に同一であるか異なり、 $=N-$ 、 $=C(F)-$ 、 $=C(CN)-$ および $=C(CF_3)-$ から選ばれる。ヘテロアリアル基は、窒素原子を介して結合しない。

【0042】

少なくとも2個の、より好ましくは、2、3、4または5個のV基が、E基中に存在す

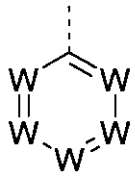
50

ることが好ましい。

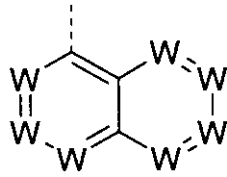
【0043】

E基は、好ましくは、点線を介して結合する式(E-1)~(E-9)の基であり；

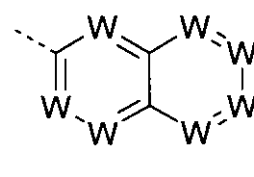
【化6】



式 (E-1)

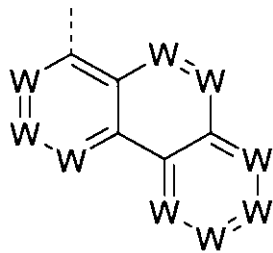


式 (E-2)

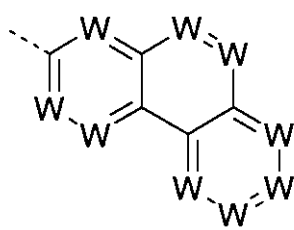


式 (E-3)

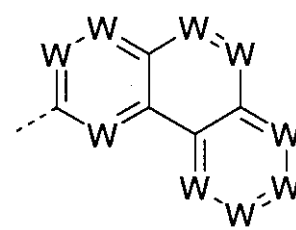
10



式 (E-4)

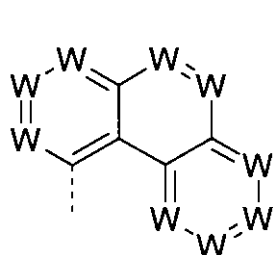


式 (E-5)

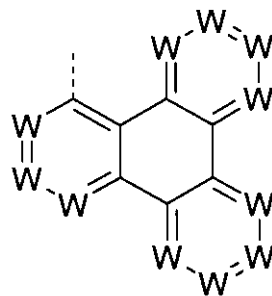


式 (E-6)

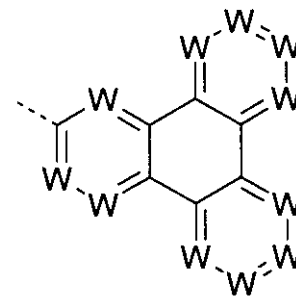
20



式 (E-7)



式 (E-8)



式 (E-9),

30

【0044】

ここで、

Wは、出現毎に同一であるか異なり、 CR^1 またはVであり、ここで、少なくとも一つのW基は、Vであり、および

Vと R^1 は、それぞれ上記定義のとおりである。

40

【0045】

式(E-1)~(E-9)のなかで、式(E-1)の基が好ましい。

【0046】

好ましくは、式(E-1)~(E-9)の基中で、少なくとも2個の、より好ましくは、丁度2、3、4または5個のW基は、Vである。

【0047】

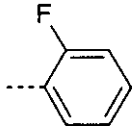
=N-である2個を超えないV基が、環中で互いに沿って存在することが追加的に好ましい。追加的に好ましくは、=N-である3個を超えないV基が、環中に存在する。

【0048】

E基の特に、好ましい態様は、以下の式(E-1-1)~(E-1-89)に対応する

50

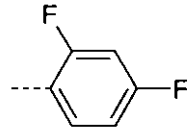
°
【化7 - 1】



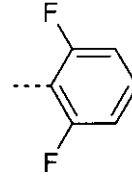
(E-1-1)



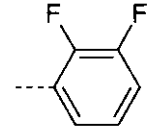
(E-1-2)



(E-1-3)

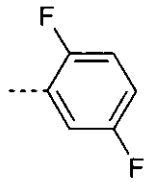


(E-1-4)

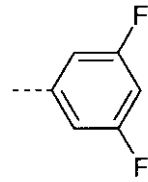


(E-1-5)

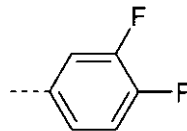
10



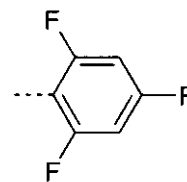
(E-1-6)



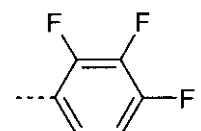
(E-1-7)



(E-1-8)

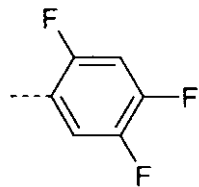


(E-1-9)

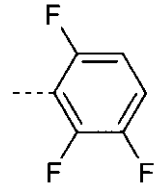


(E-1-10)

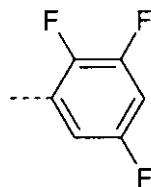
20



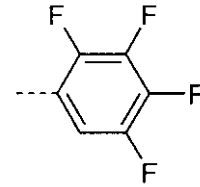
(E-1-11)



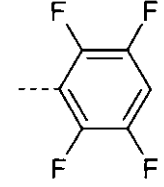
(E-1-12)



(E-1-13)

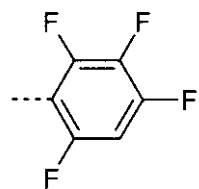


(E-1-14)

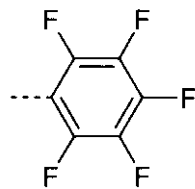


(E-1-15)

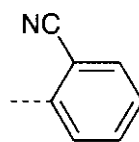
30



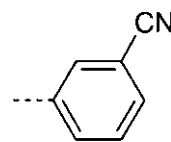
(E-1-16)



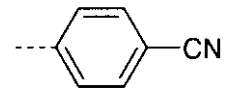
(E-1-17)



(E-1-18)



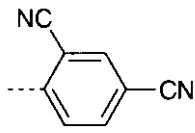
(E-1-19)



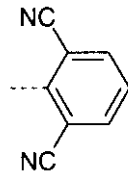
(E-1-20)

40

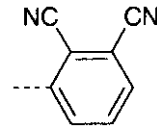
【化 7 - 2】



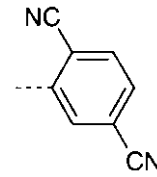
(E-1-21)



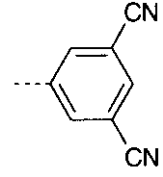
(E-1-22)



(E-1-23)

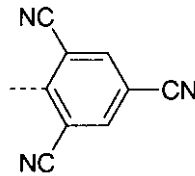


(E-1-24)

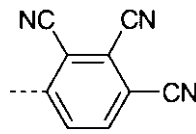


(E-1-25)

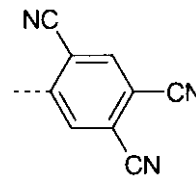
10



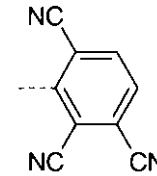
(E-1-26)



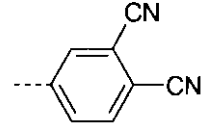
(E-1-27)



(E-1-28)

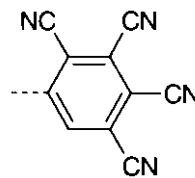


(E-1-29)

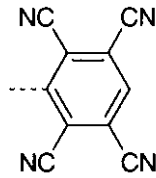


(E-1-30)

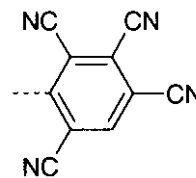
20



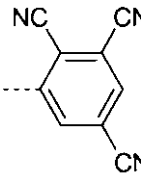
(E-1-31)



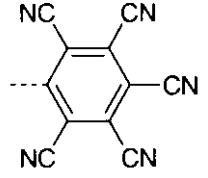
(E-1-32)



(E-1-33)

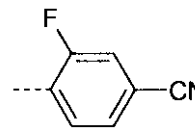


(E-1-34)

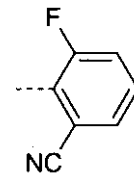


(E-1-35)

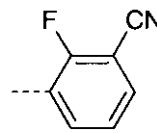
30



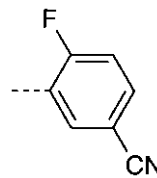
(E-1-36)



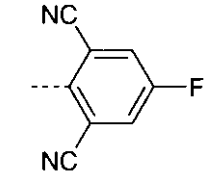
(E-1-37)



(E-1-38)

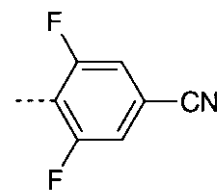


(E-1-39)

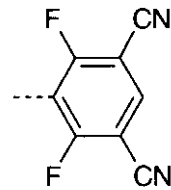


(E-1-40)

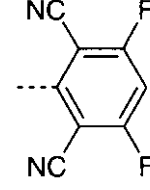
40



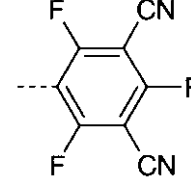
(E-1-41)



(E-1-42)

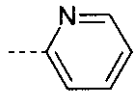


(E-1-43)

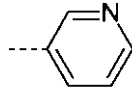


(E-1-44)

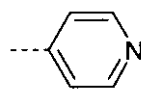
【化 7 - 3】



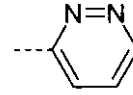
(E-1-45)



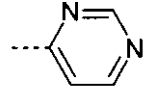
(E-1-46)



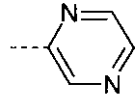
(E-1-47)



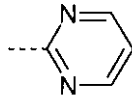
(E-1-48)



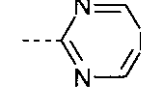
(E-1-49)



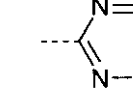
(E-1-50)



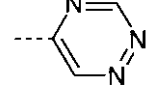
(E-1-51)



(E-1-52)

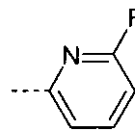


(E-1-53)

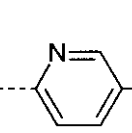


(E-1-54)

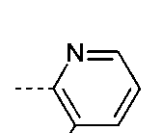
10



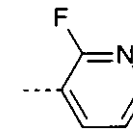
(E-1-55)



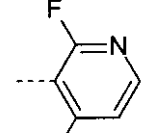
(E-1-56)



(E-1-57)

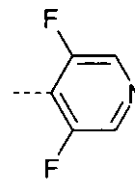


(E-1-58)

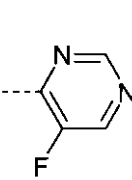


(E-1-59)

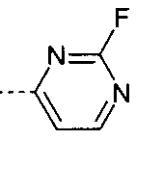
20



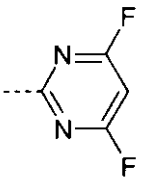
(E-1-60)



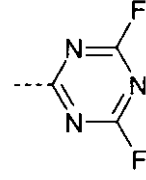
(E-1-61)



(E-1-62)

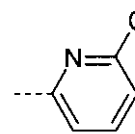


(E-1-63)

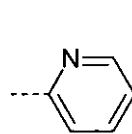


(E-1-64)

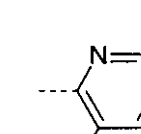
30



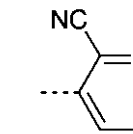
(E-1-65)



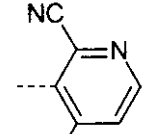
(E-1-66)



(E-1-67)

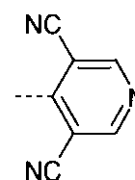


(E-1-68)

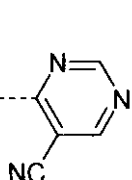


(E-1-69)

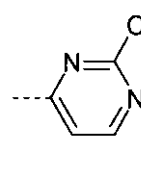
40



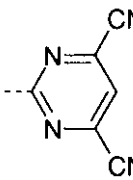
(E-1-70)



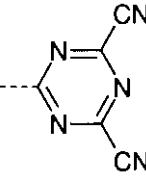
(E-1-71)



(E-1-72)

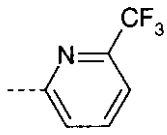


(E-1-73)

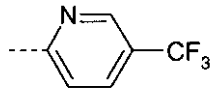


(E-1-74)

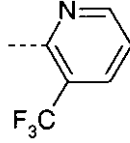
【化 7 - 4】



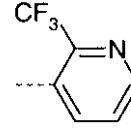
(E-1-75)



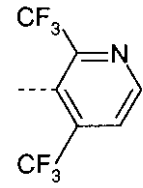
(E-1-76)



(E-1-77)

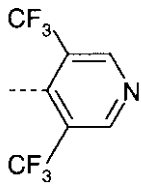


(E-1-78)

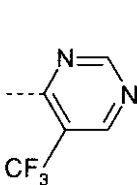


(E-1-79)

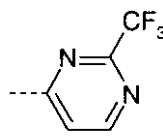
10



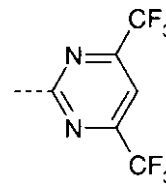
(E-1-80)



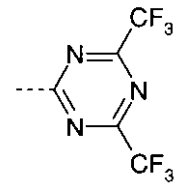
(E-1-81)



(E-1-82)

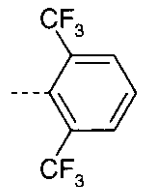


(E-1-83)

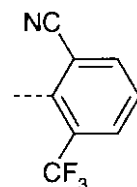


(E-1-84)

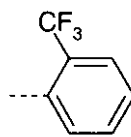
20



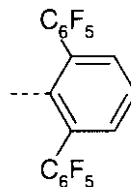
(E-1-85)



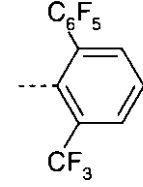
(E-1-86)



(E-1-87)



(E-1-88)



(E-1-89)

30

【0049】

好ましくは、 R^B は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 F 、 CF_3 、 CN 、1～10個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、3～10個の炭素原子を有する分岐あるいは環状アルキル基（夫々1以上の R^1 基により置換されてよい。）または、各々1以上の R^1 基により置換されてよい6～14個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基であって、ヘテロアリール基は、窒素原子を介して結合していない。より好ましくは、 R^B は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 F 、 CF_3 、 CN 、および上記定義されるとおりのE基から選ばれる。

【0050】

好ましくは、 R^1 基は、出現毎に同一であるか異なり、 H 、 D 、 F 、 CN 、 $Si(R^2)_3$ 、 $N(R^2)_2$ 、1～10個の炭素原子を有する直鎖アルキルもしくはアルコキシ基、3～10個の炭素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（上記言及した基は、夫々1以上の R^2 基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、 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C-C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^2$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^2-$ 、 NR^2 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO もしくは SO_2 で置き換えられてよい。）または、夫々1以上の R^2 基により置換されてよい5～20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個以上の R^1 基は、たがいに結合してよく、および環を形成してよい。

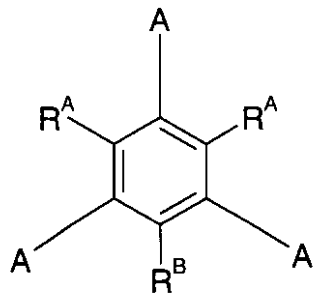
40

【0051】

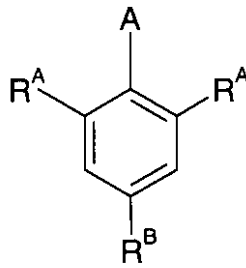
式(1)の化合物の好ましい態様は、式(I-1)～(I-3)に対応し：

50

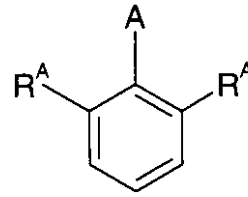
【化 8】



式 (I-1)



式 (I-2)



式 (I-3),

10

【0052】

式中、H、D、1～10個の炭素原子を有するアルキル基または夫々1以上のR¹基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は、随意に、式(I-2)中のベンゼン環上の非占有位置に結合してよく、およびここで、A、R^AおよびR^B基は、各々上記定義されるとおりであり、および、ただし、少なくとも一つのR^A基は、F、CF₃、C(=O)R¹、CN、P(=O)(R¹)₂、S(=O)R¹、S(=O)₂R¹およびE基(1以上のR¹基により置換されてよく、芳香族環の構成成分として一以上のV基を含む6～18個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基である。)から選ばれ、ここで、V基は、出現毎に同一であるか異なり、=N-、=C(F)-、=C(CN)-および=C(CF₃)-から選ばれ、但し書きは、両R^A基にあてはまる。

20

【0053】

追加的に好ましいのは、A、BおよびR^AおよびR^Bの好ましい態様、特に、式(1-1)～(1-3)との組み合わせである。

【0054】

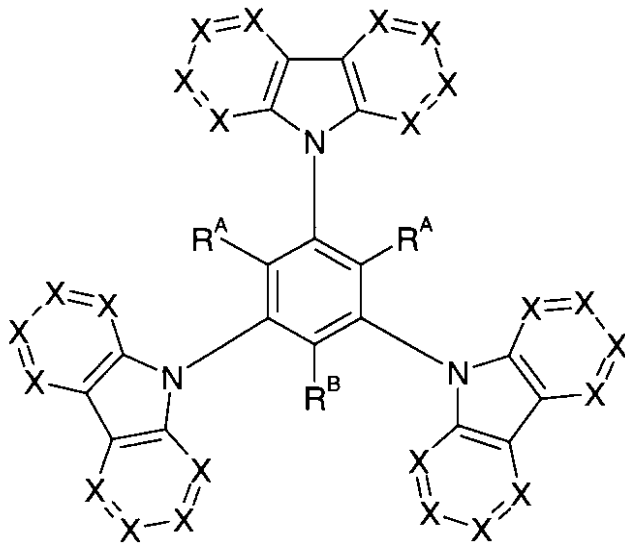
特別に好ましくは、式(1-1)～(1-3)において、A基は、上記定義のとおりのものであり、式(A-1)～(A-22)の一つに対応する。

30

【0055】

式(I)の化合物の、特に、好ましい態様は、式(I-1-a)～(I-1-f)の化合物であり、

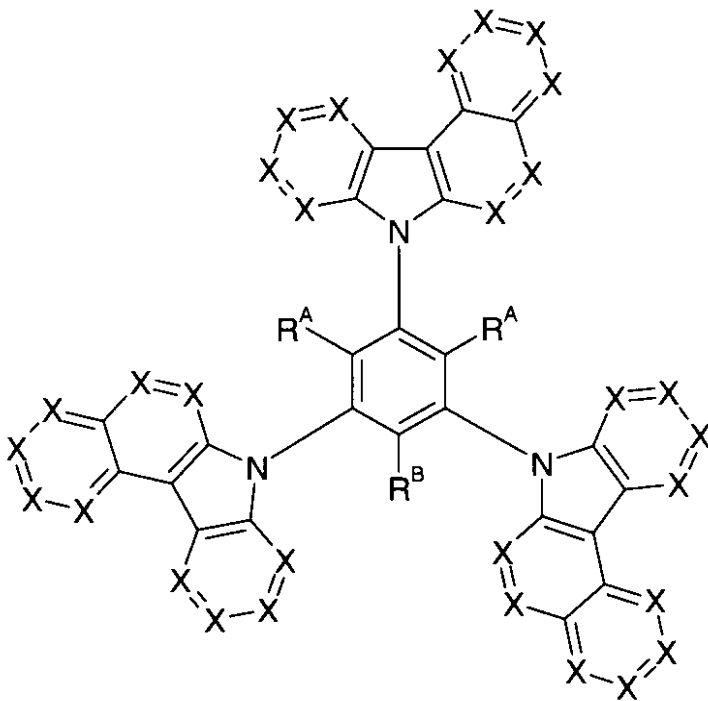
【化 9 - 1】



10

式 (I-1-a)

20

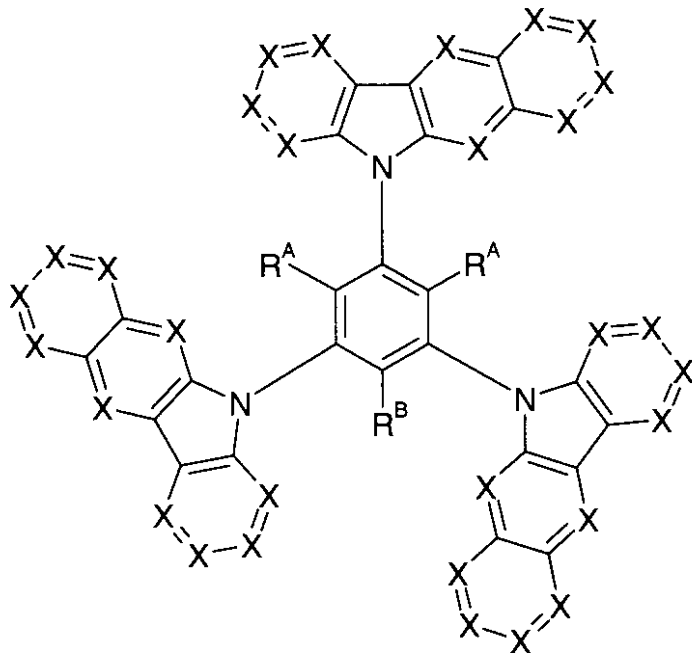


30

式 (I-1-b)

40

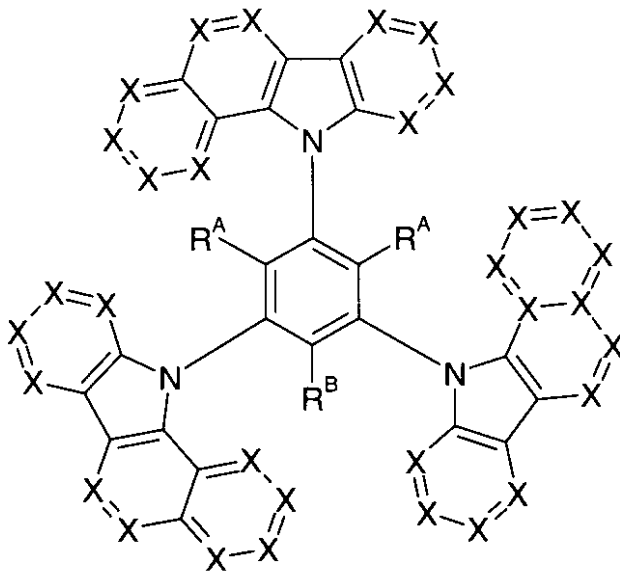
【化 9 - 2】



10

20

式 (I-1-c)

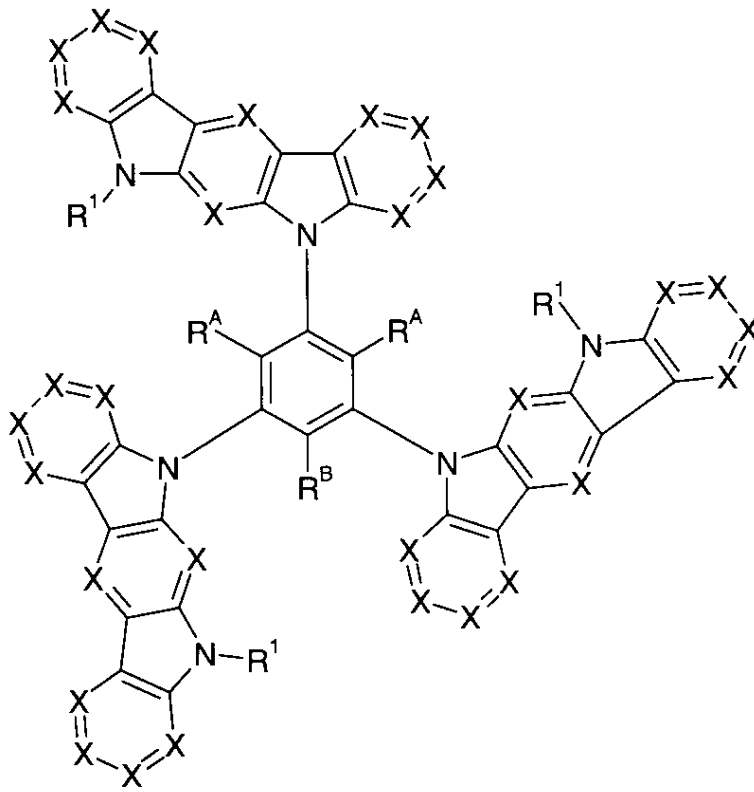


30

式 (I-1-d)

40

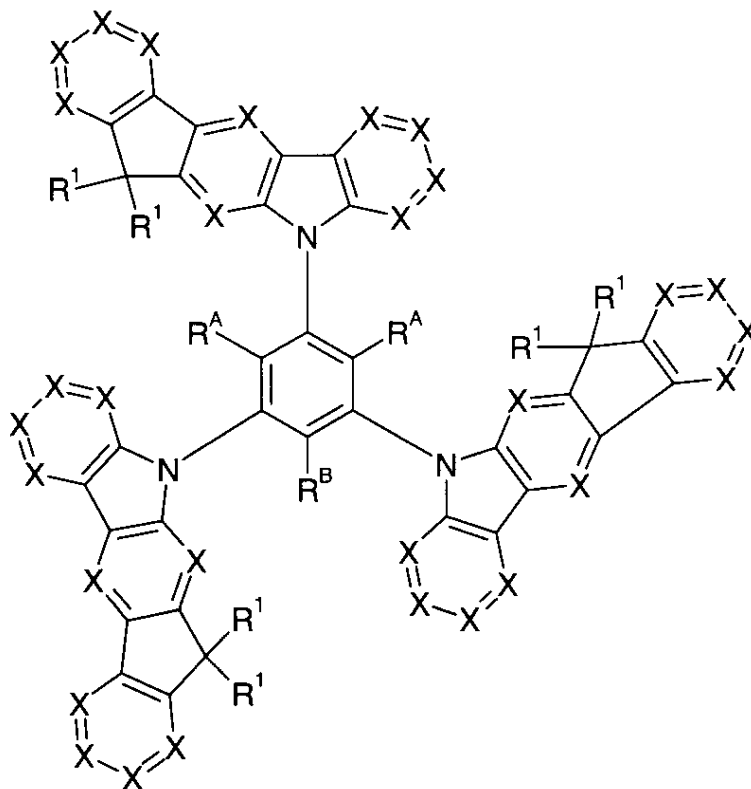
【化 9 - 3】



10

20

式 (I-1-e)



30

40

式 (I-1-f),

【 0 0 5 6 】

50

式中、

Xは、上記定義されるとおりであり、好ましくは、 CR^1 であり：

R^A と R^B は、各々上記定義されるとおりであり、および

ただし、少なくとも一つの R^A 基は、F、 CF_3 、 $C(=O)R^1$ 、CN、 $P(=O)(R^1)_2$ 、 $S(=O)R^1$ 、 $S(=O)_2R^1$ およびE基（1以上の R^1 基により置換されてよく、芳香族環の構成成分として一以上のV基を含む6～18個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基である。）から選ばれ、ここで、V基は、出現毎に同一であるか異なり、 $=N-$ 、 $=C(F)-$ 、 $=C(CN)-$ および $=C(CF_3)-$ から選ばれ、ここで、但し書きは、好ましくは、両 R^A 基にあてはまる。

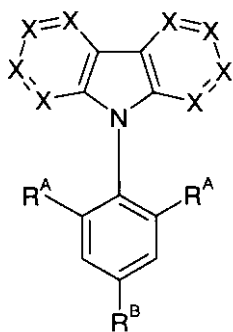
【0057】

好ましくは、 R^A と R^B は出現毎に同一であるか異なり、F、 CF_3 、CNまたは、上記定義されるE基である。

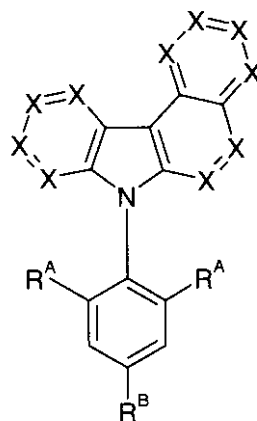
【0058】

式(I)の化合物の、特に、好ましい態様は、式(I-2-a)～(I-2-f)の化合物であり、

【化 1 0】

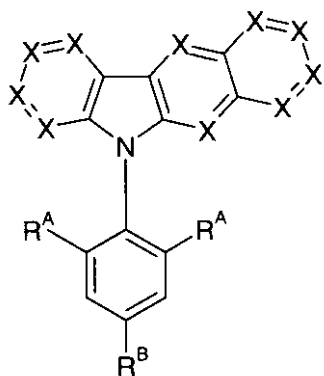


式 (I-2-a)

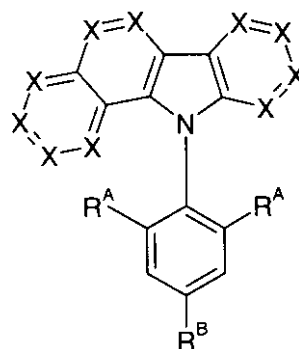


式 (I-2-b)

10

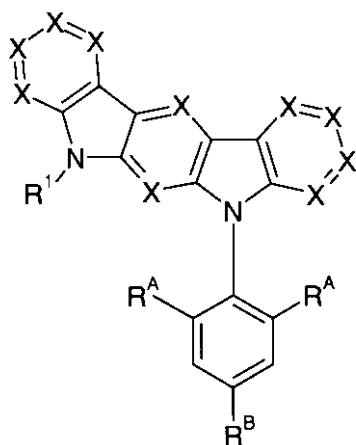


式 (I-2-c)

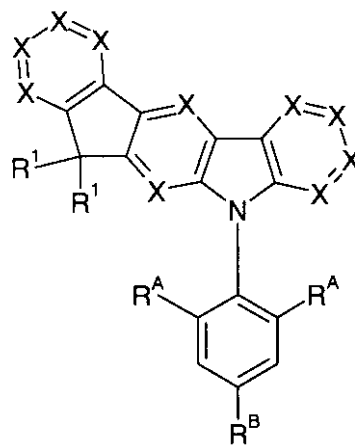


式 (I-2-d)

20



式 (I-2-e)



式 (I-2-f),

30

40

【0059】

式中、H、D、1～10個の炭素原子を有するアルキル基または夫々1以上のR¹基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は、随意に、式(I-2-a)～(I-2-f)中のベンゼン環上の非占有位置に結合

50

してよく、および

ここで、

Xは、各々上記定義されるとおりであり、好ましくは、 CR^1 であり：

R^A および R^B 基は、各々上記定義されるとおりであり、および、

ただし、少なくとも一つの R^A 基は、F、 CF_3 、 $C(=O)R^1$ 、CN、 $P(=O)(R^1)_2$ 、 $S(=O)R^1$ 、 $S(=O)_2R^1$ およびE基(1以上の R^1 基により置換されてよく、芳香族環の構成成分として一以上のV基を含む6~18個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基である。)から選ばれ、ここで、V基は、出現毎に同一であるか異なり、 $=N-$ 、 $=C(F)-$ 、 $=C(CN)-$ および $=C(CF_3)-$ から選ばれ、ここで、但し書きは、好ましくは、両 R^A 基にあてはまる。

10

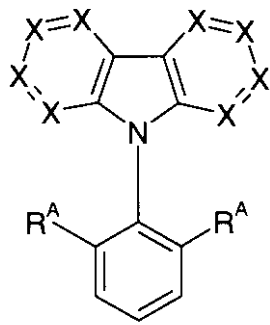
【0060】

好ましくは、 R^A および R^B 基は、出現毎に同一であるか異なり、F、 CF_3 、CNまたは、上記定義されるE基である。

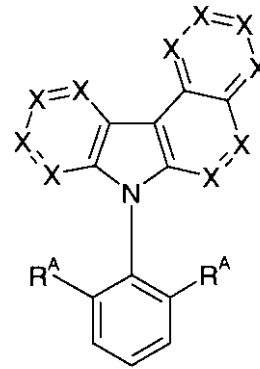
【0061】

式(I)の化合物の、特に、好ましい態様は、式(I-3-a)~(I-3-f)の化合物であり、

【化 1 1】

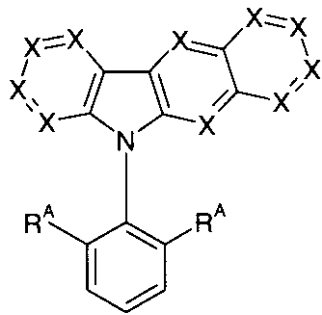


式 (I-3-a)

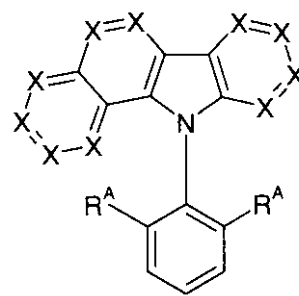


式 (I-3-b)

10

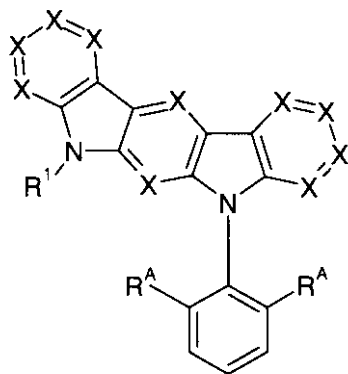


式 (I-3-c)

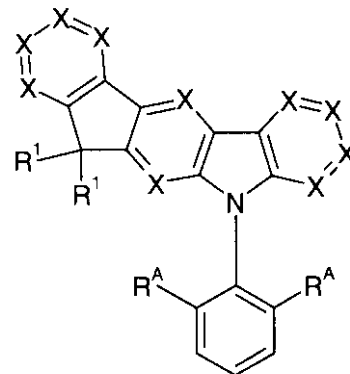


式 (I-3-d)

20



式 (I-3-e)



式 (I-3-f),

30

40

【0062】

式中、

Xは、上記定義されるとおりであり、好ましくは、 CR^1 であり； R^A とは、上記定義されるとおりであり、および

ただし、少なくとも一つの R^A 基は、F、 CF_3 、 $C(=O)R^1$ 、CN、 $P(=O)(R^1)_2$ 、 $S(=O)R^1$ 、 $S(=O)_2R^1$ およびE基(1以上の R^1 基により置換されてよく、芳香族環の構成成分として1以上のV基を含む6~18個の芳香族環原子を有するアリールもしくはヘテロアリール基である。)から選ばれ、ここで、V基は、出現毎に

50

同一であるか異なり、 $=N-$ 、 $=C(F)-$ 、 $=C(CN)-$ および $=C(CF_3)-$ から選ばれ、ここで、但し書きは、好ましくは、両 R^A 基にあてはまる。

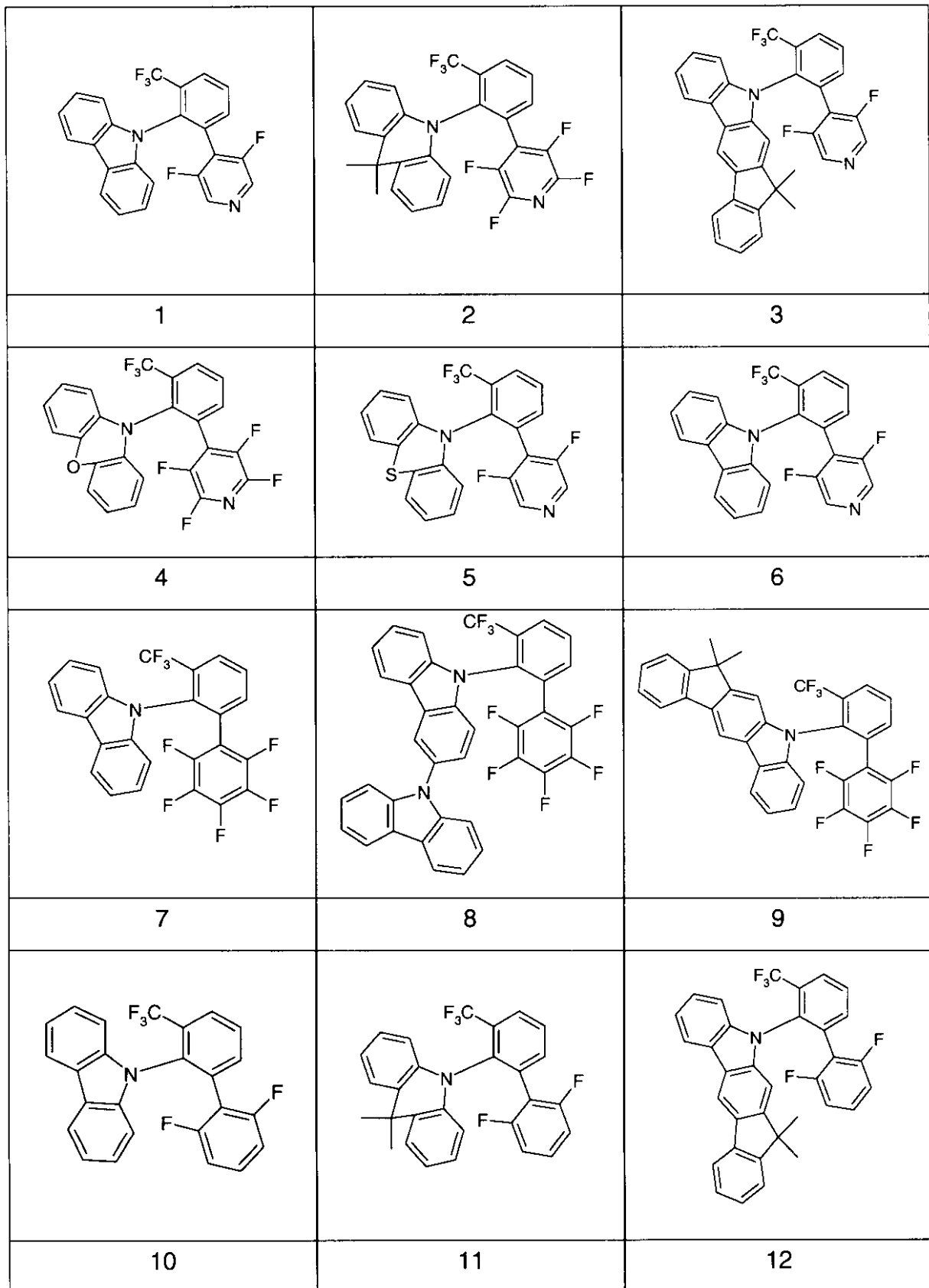
【0063】

好ましくは、 R^A は出現毎に同一であるか異なり、 F 、 CF_3 、 CN または、上記定義されるE基である。

【0064】

本発明の化合物の例は、以下に示される。

【化 1 2 - 1】



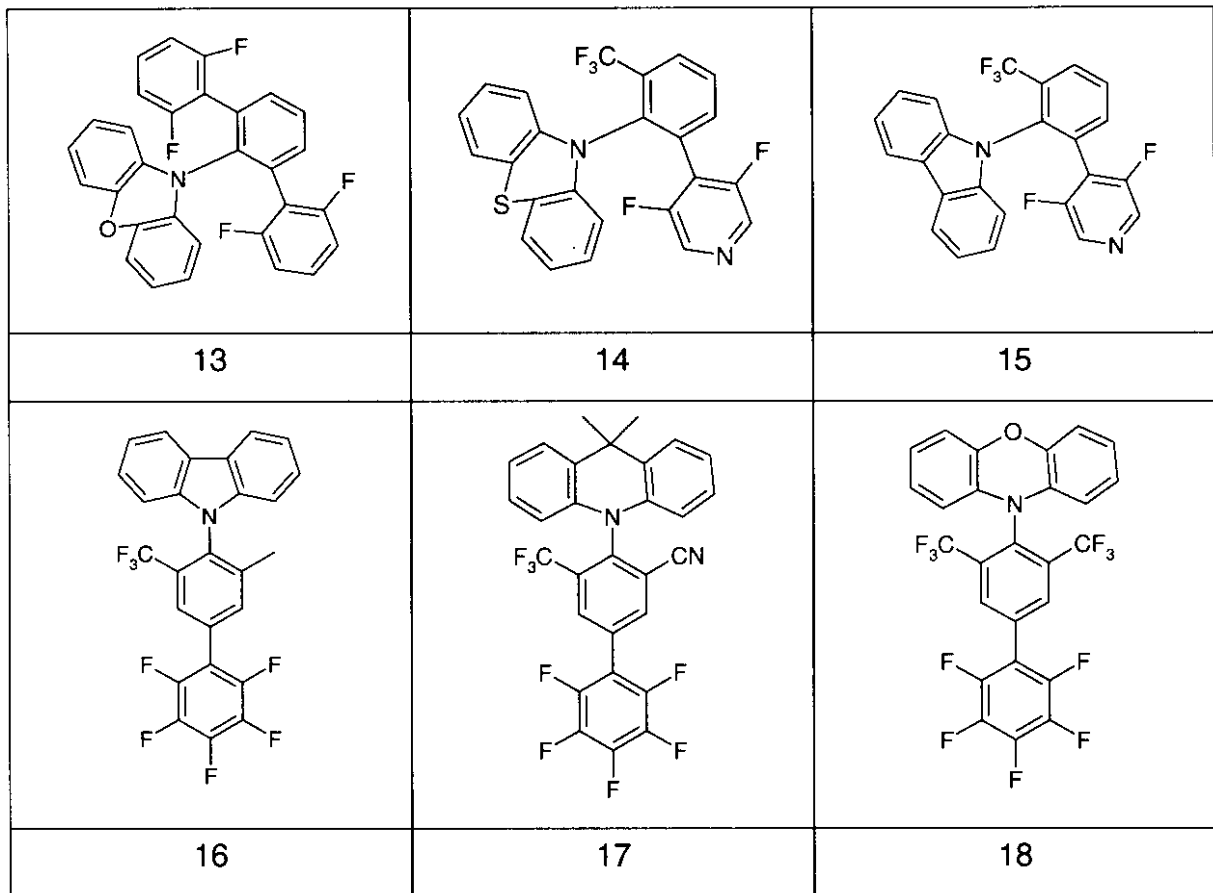
10

20

30

40

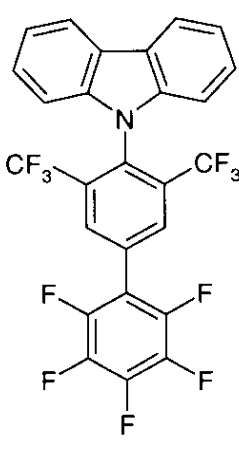
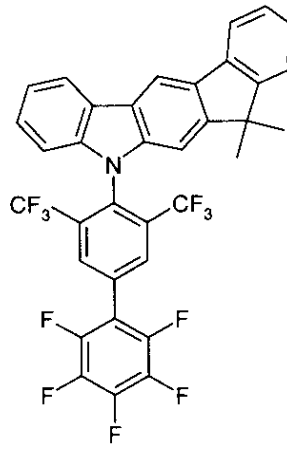
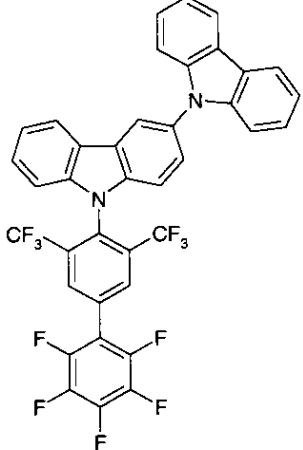
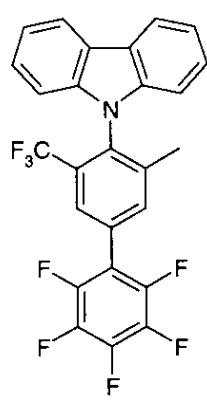
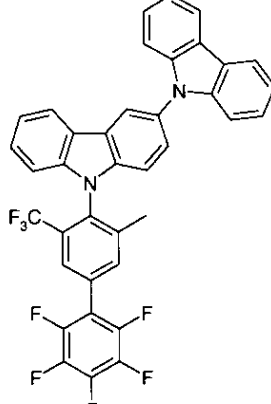
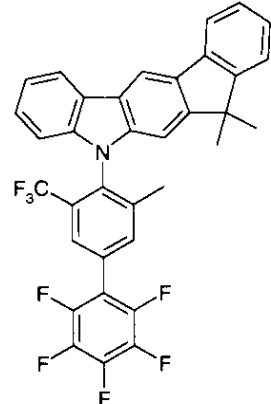
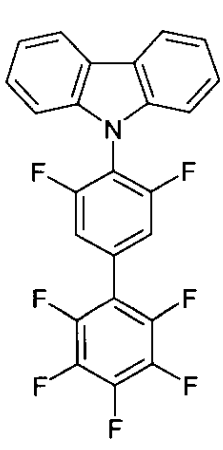
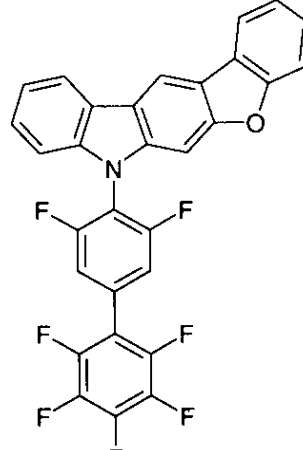
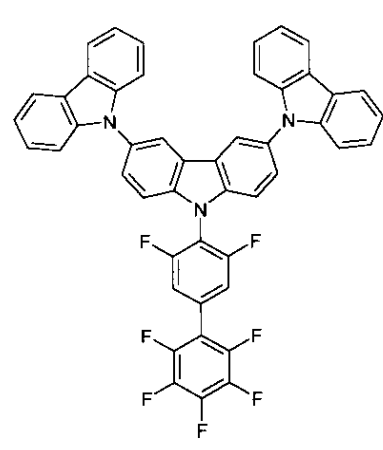
【化 1 2 - 2】



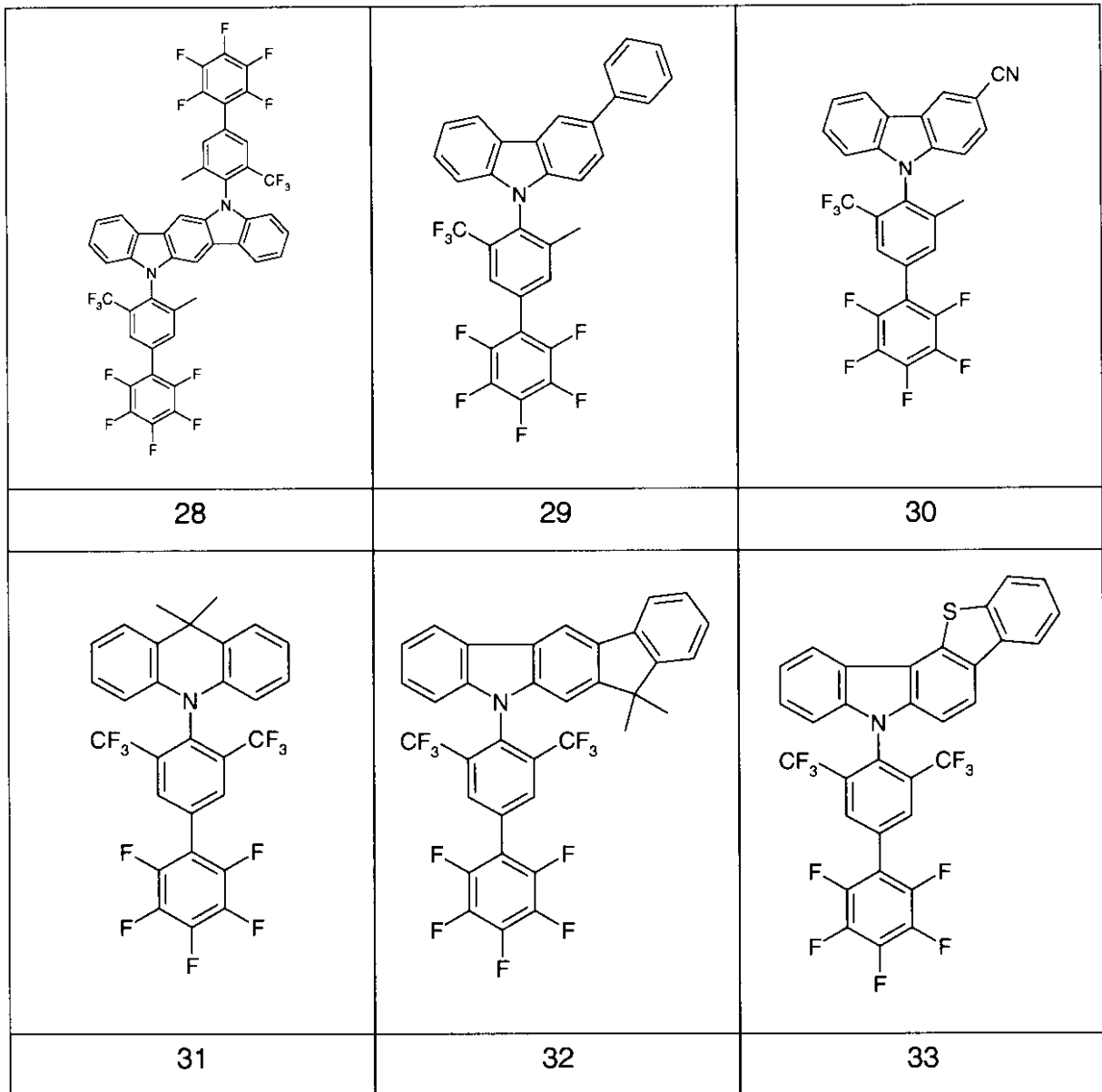
10

20

【化 1 2 - 3】

			10
19	20	21	
			20
22	23	24	30
			40
25	26	27	

【化 1 2 - 4】

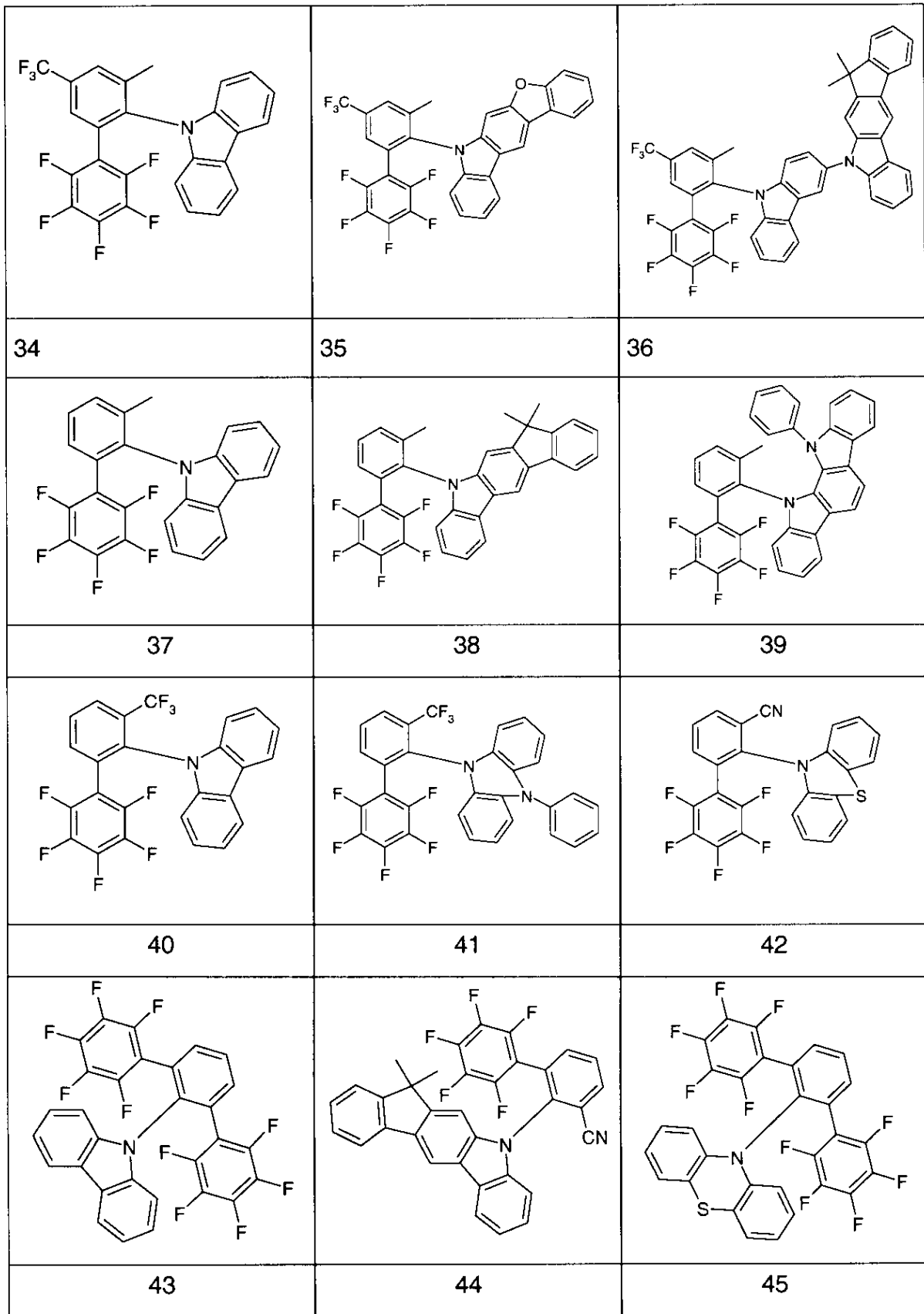


10

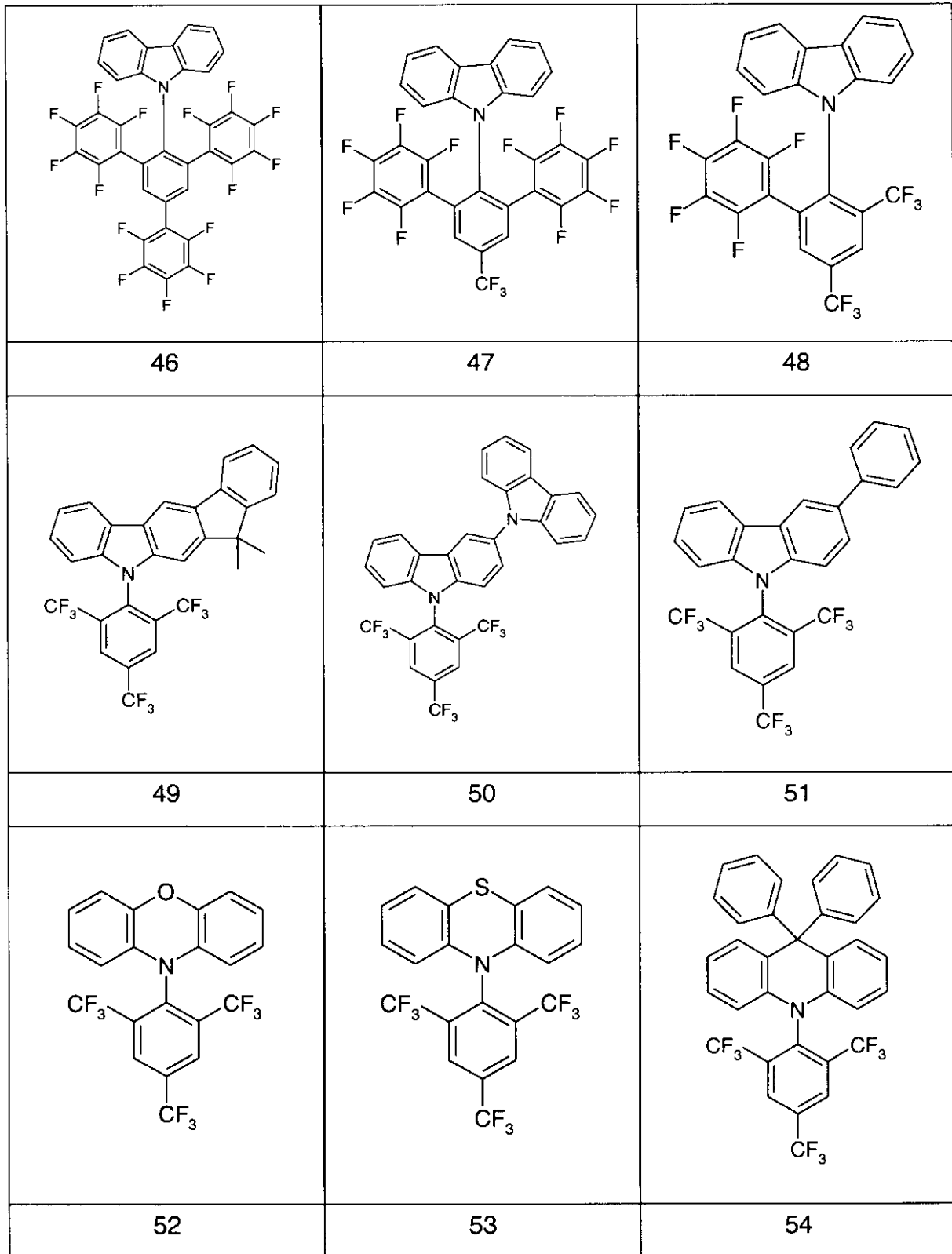
20

30

【化 1 2 - 5】



【化 1 2 - 6】



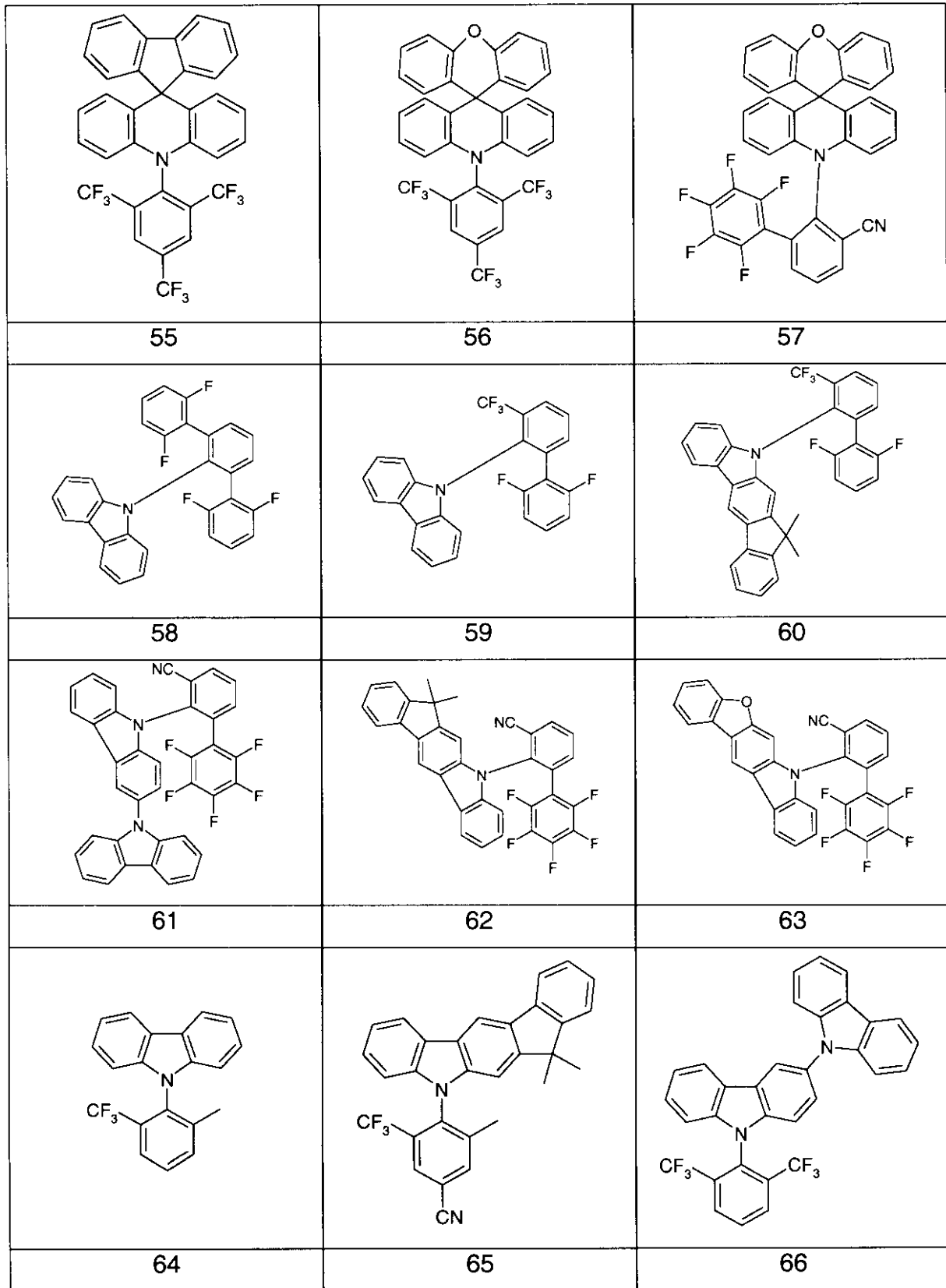
10

20

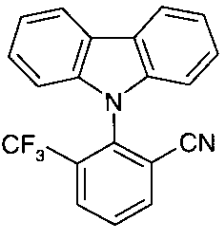
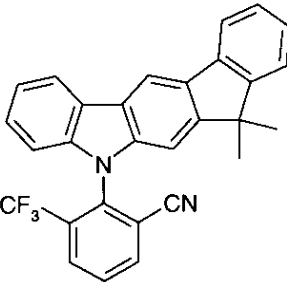
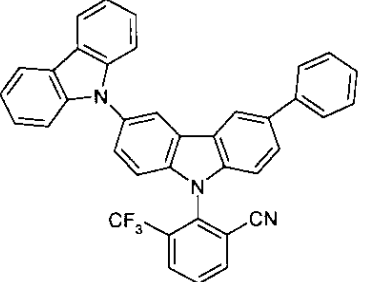
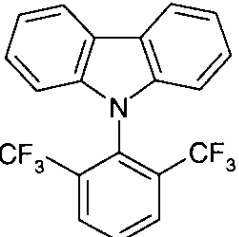
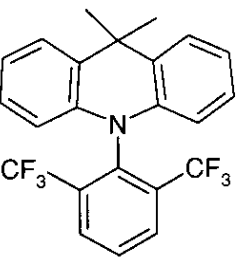
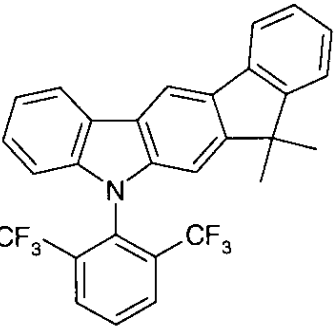
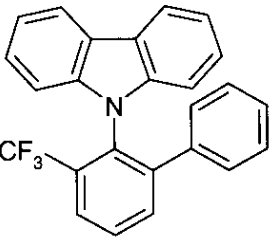
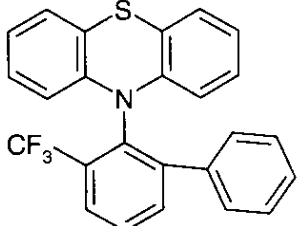
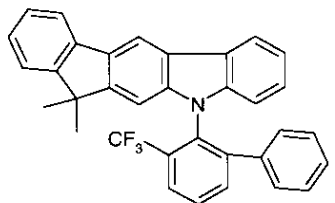
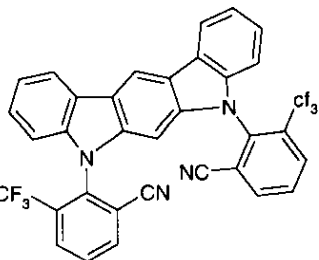
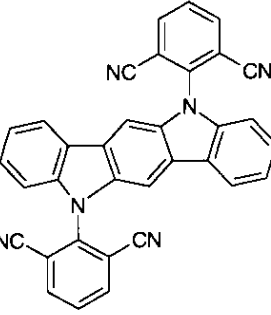
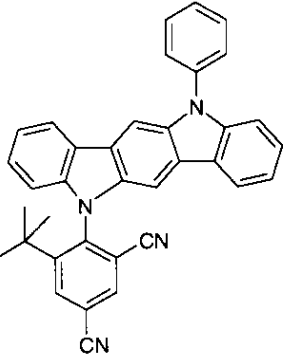
30

40

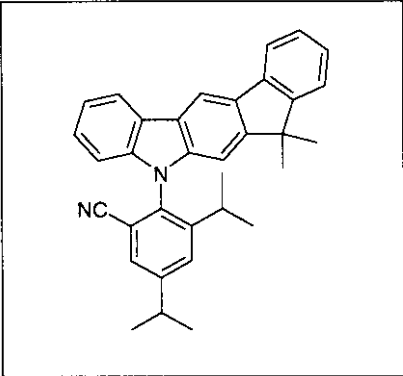
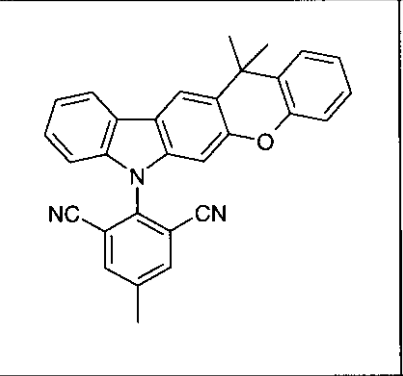
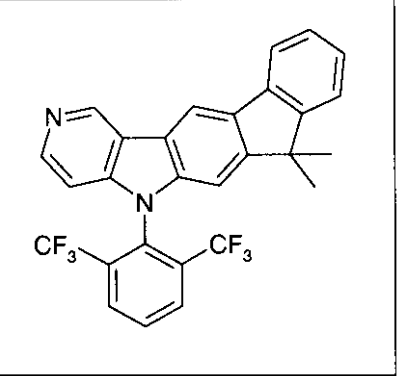
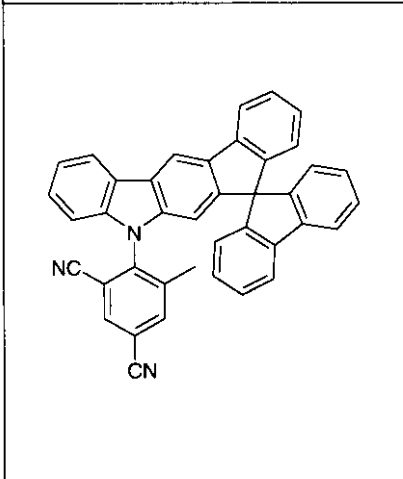
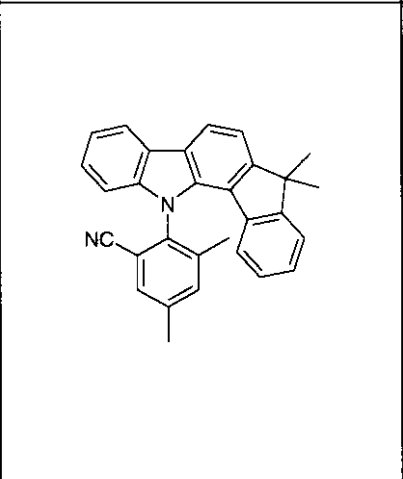
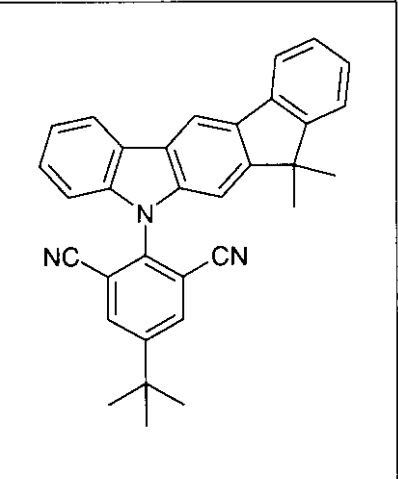
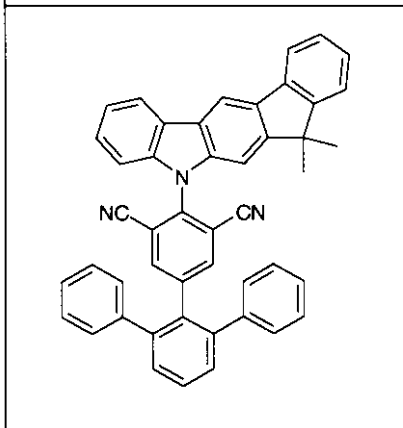
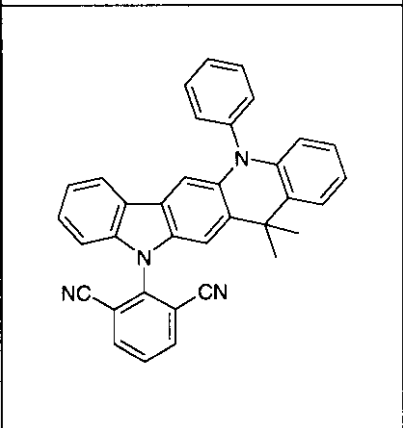
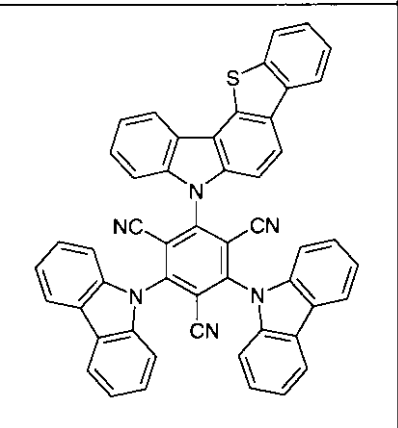
【化 1 2 - 7】



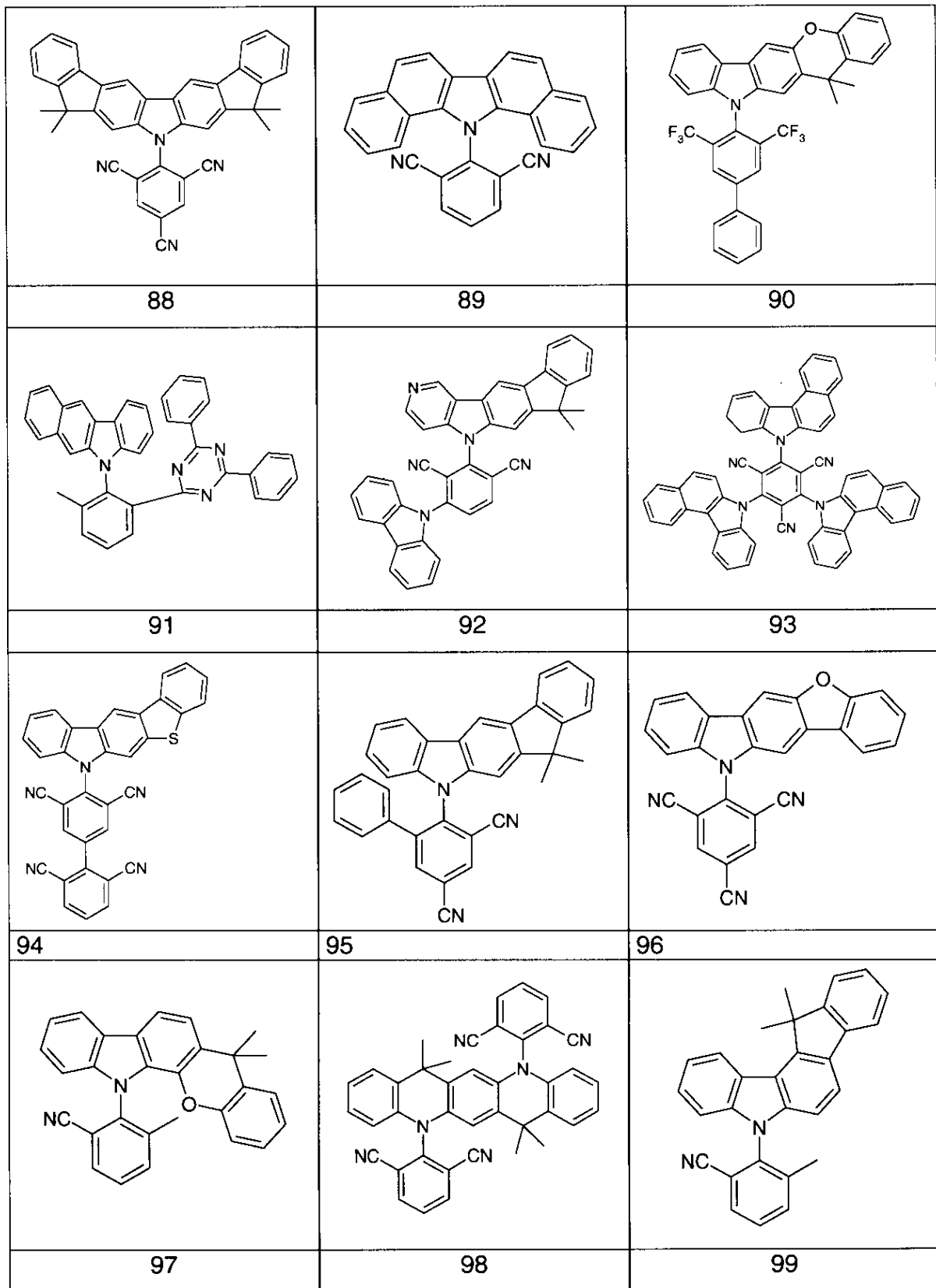
【化 1 2 - 8】

			10
67	68	69	
			20
70	71	72	
			30
73	74	75	
			40
76	77	78	

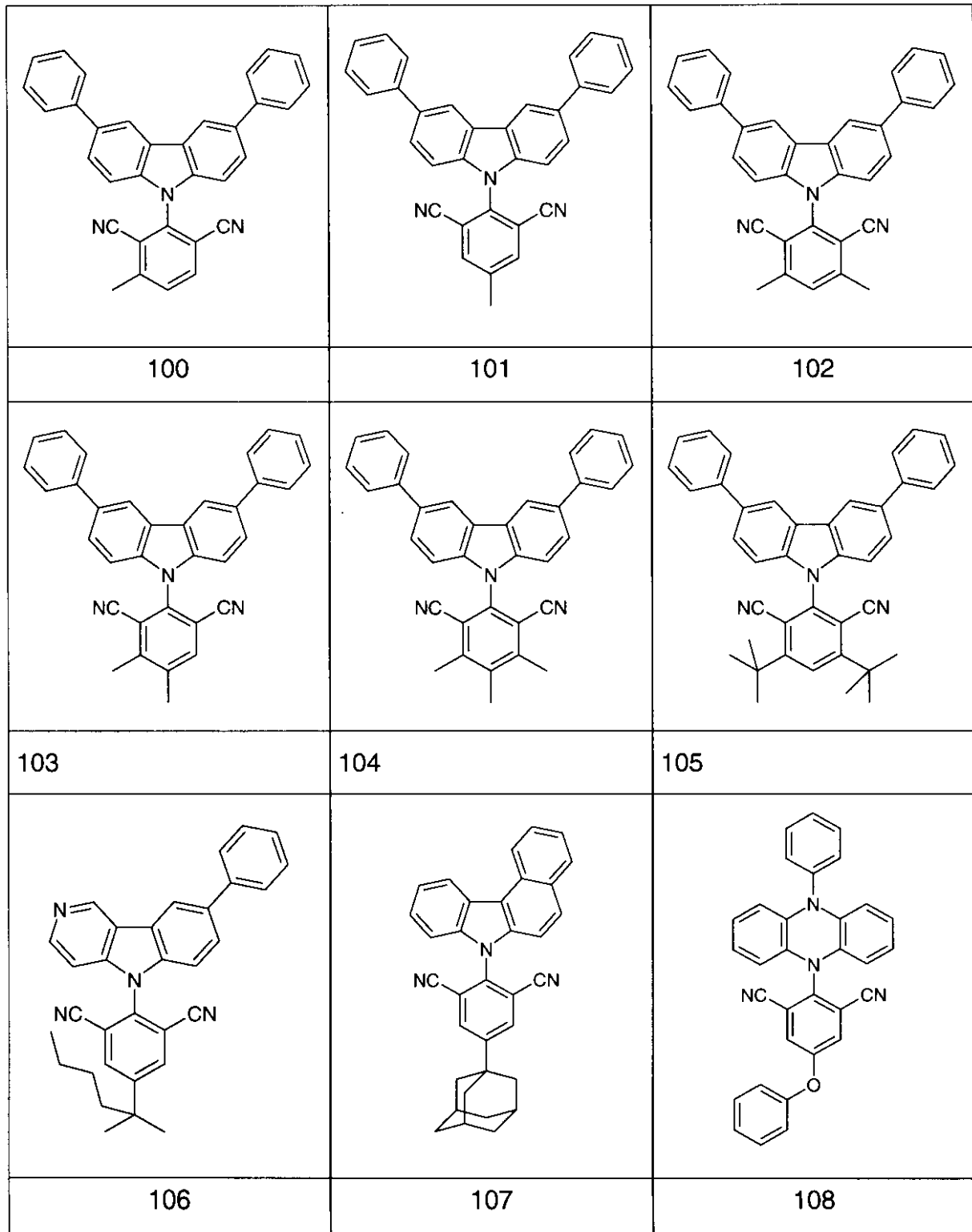
【化 1 2 - 9】

			10
79	80	81	
			20
82	83	84	
			30
85	86	87	40

【化 1 2 - 1 0】



【化 1 2 - 1 1】



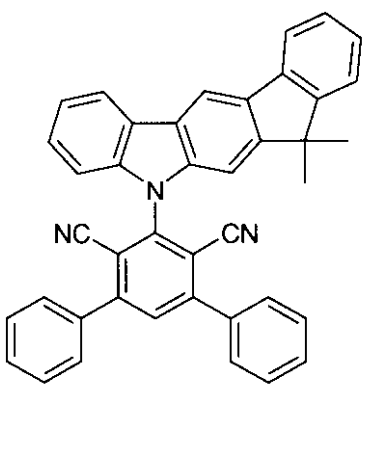
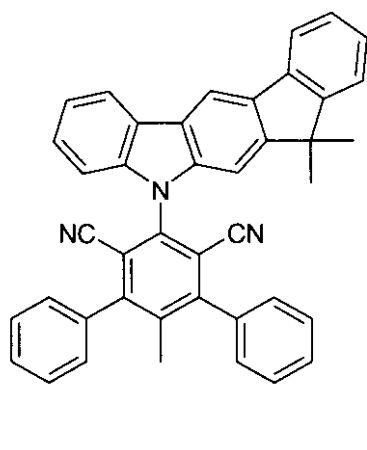
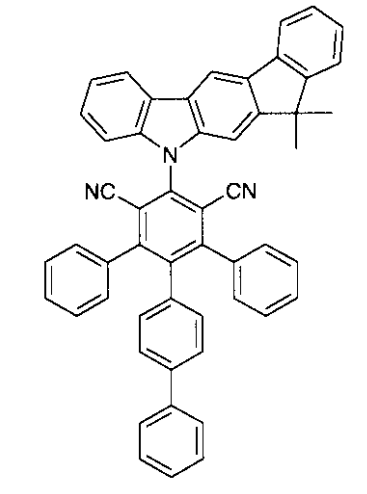
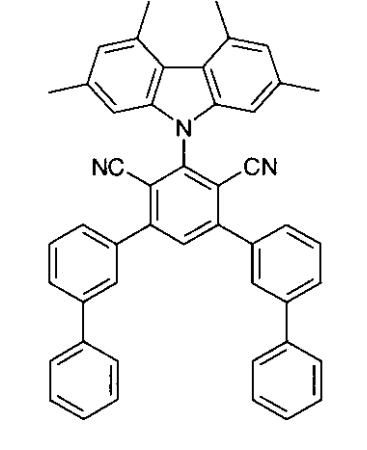
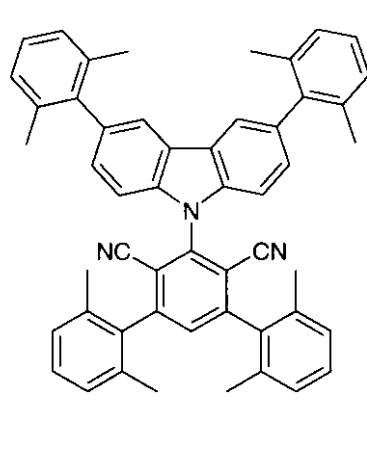
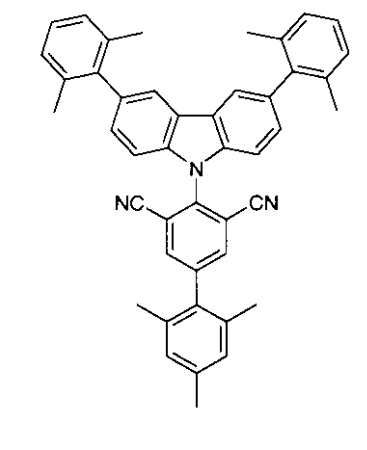
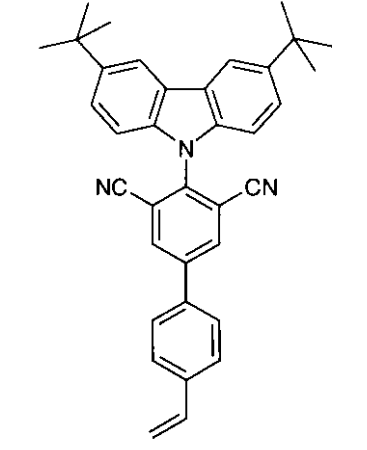
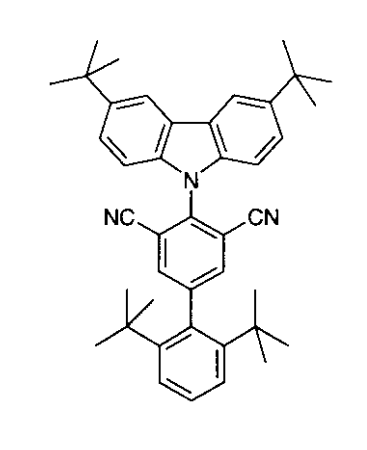
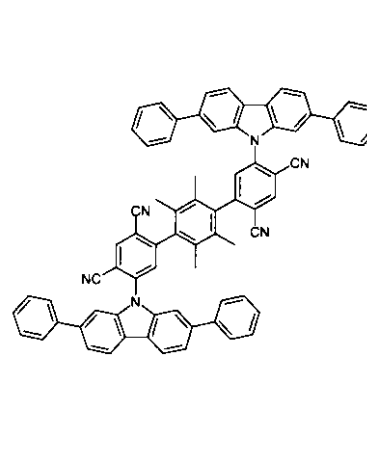
10

20

30

40

【化 1 2 - 1 2】

		
109	110	111
		
112	113	114
		
115	116	117

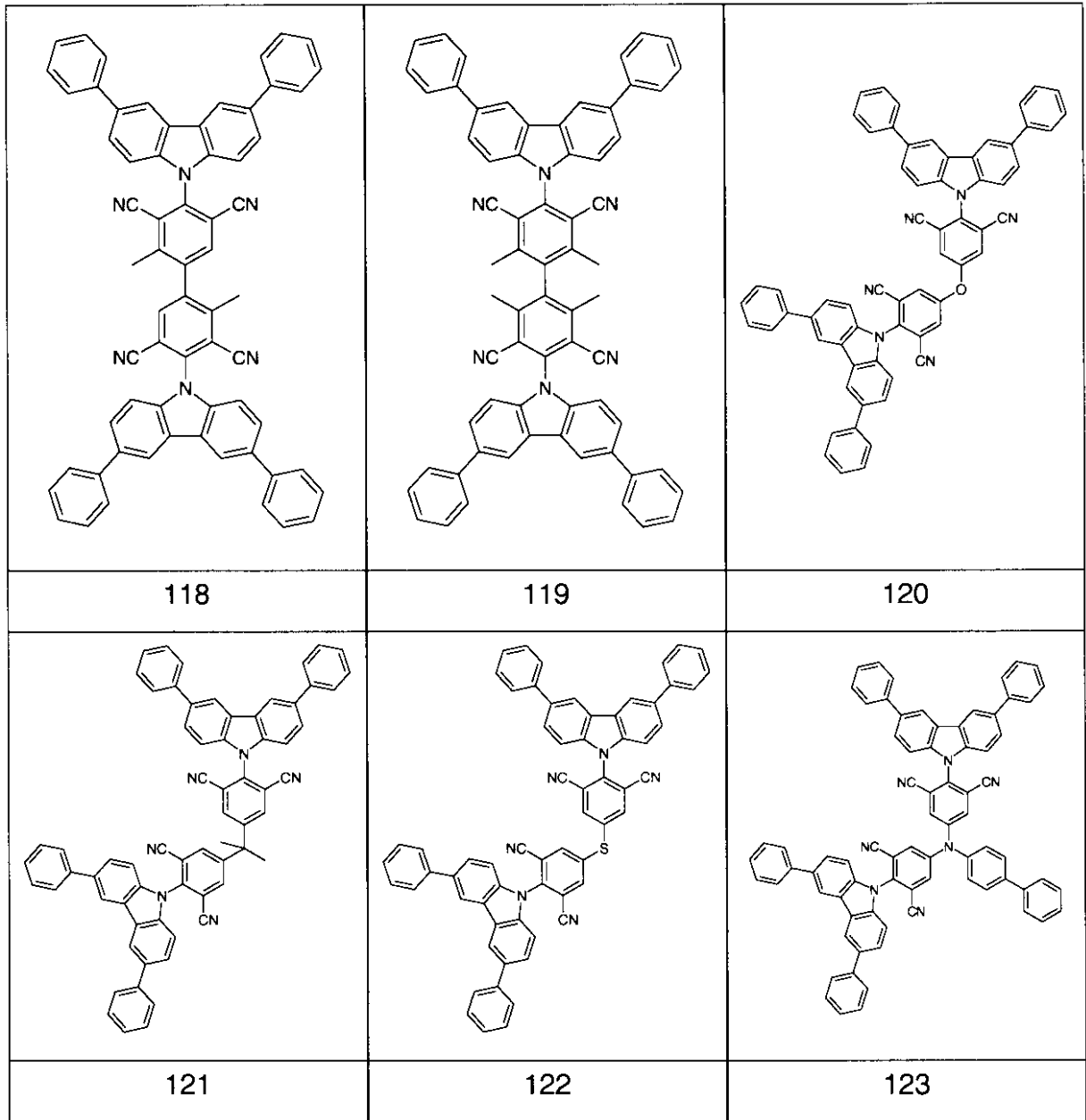
10

20

30

40

【化 1 2 - 1 3】



10

20

30

【化 1 2 - 1 4】

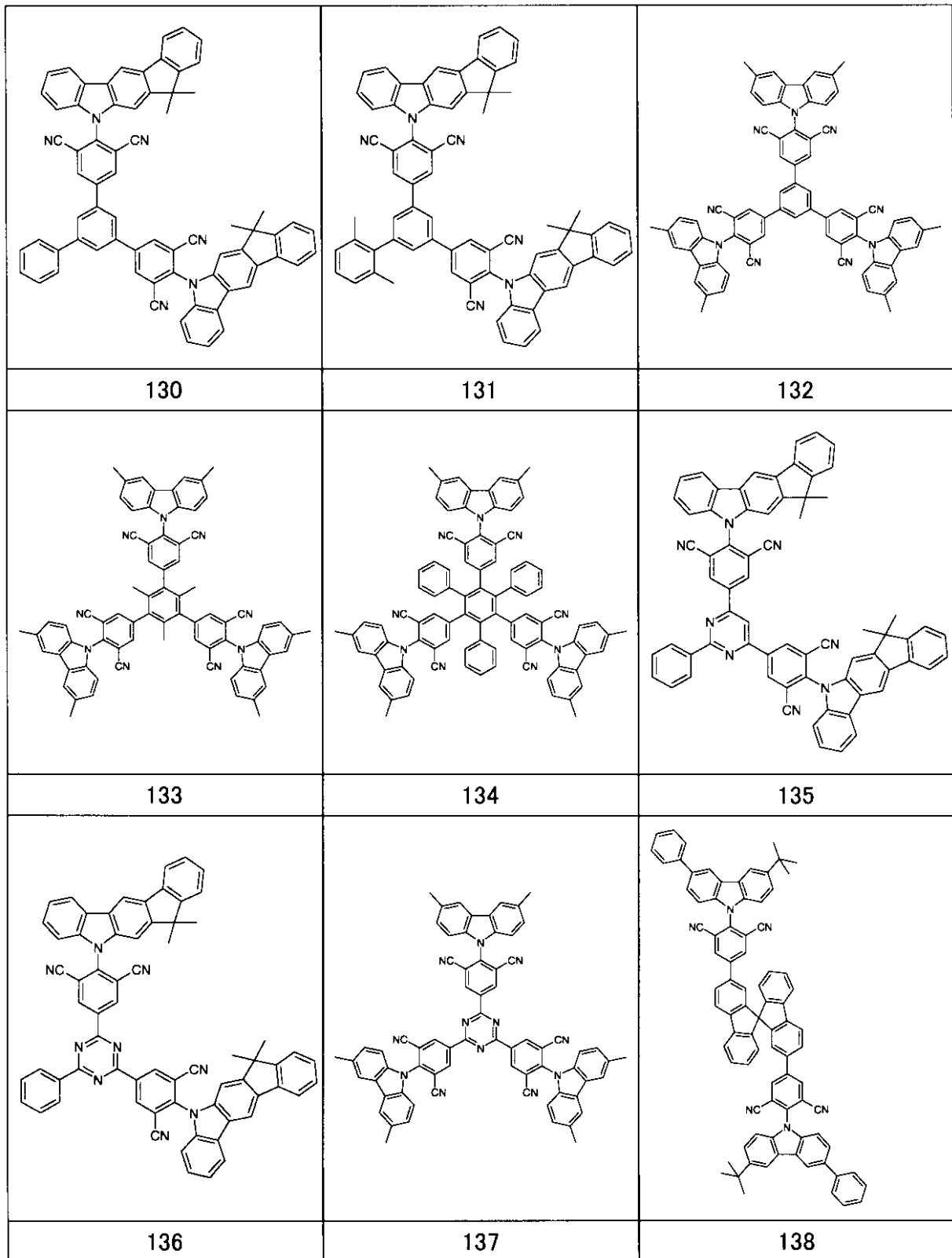
<p>124</p>	<p>125</p>	<p>126</p>
<p>127</p>	<p>128</p>	<p>129</p>

10

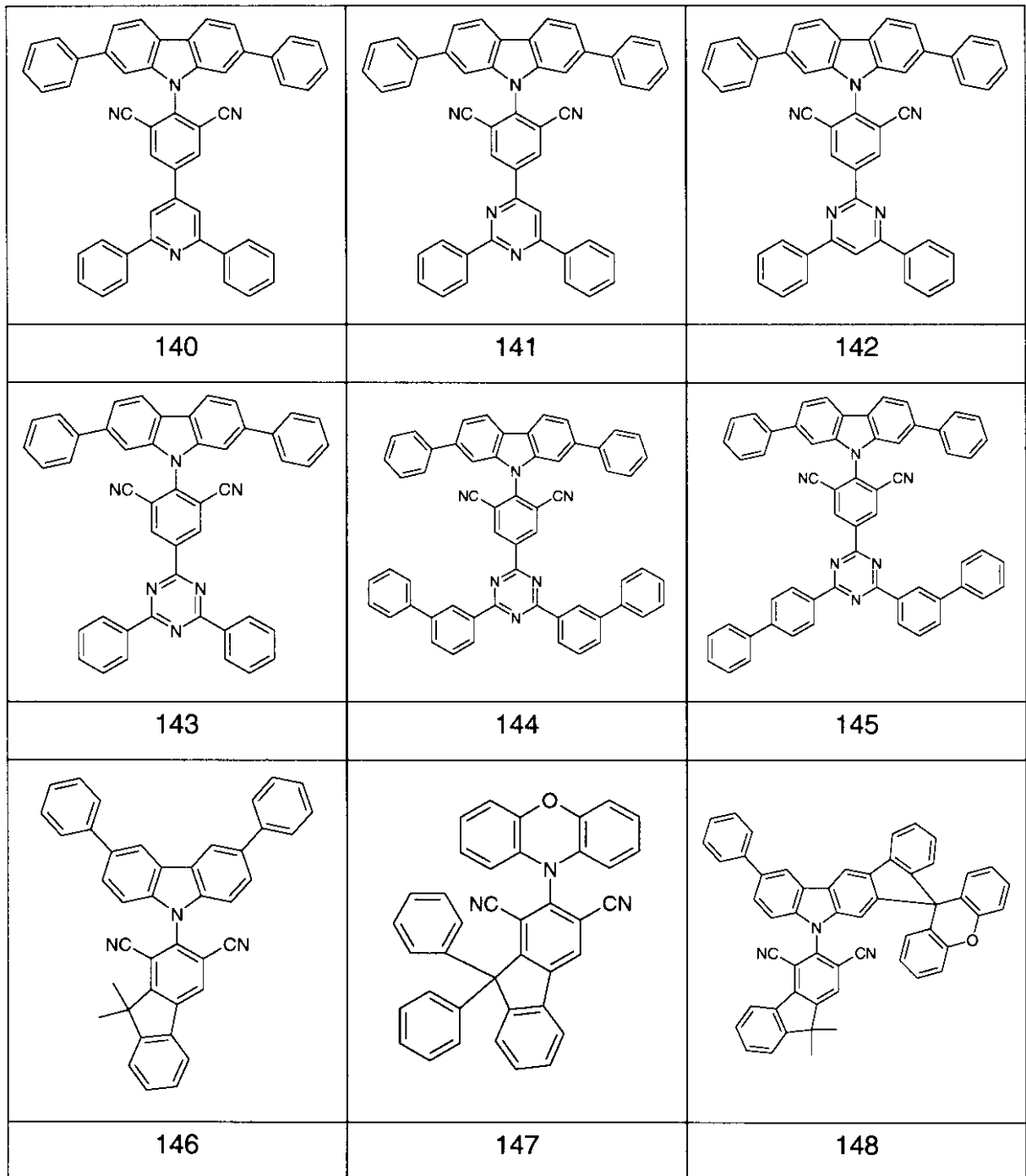
20

30

【化 1 2 - 1 5】



【化 1 2 - 1 6】



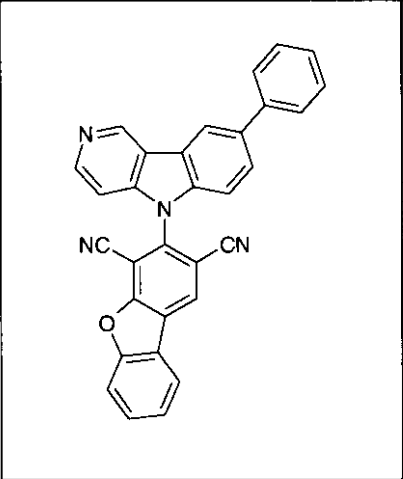
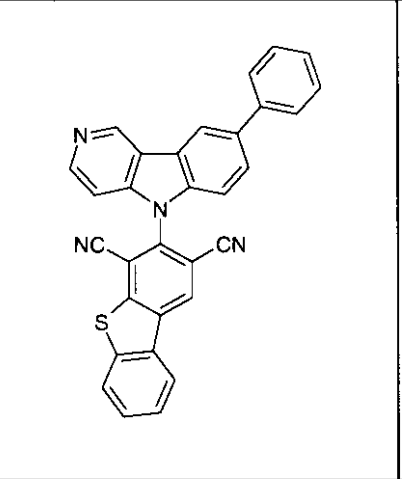
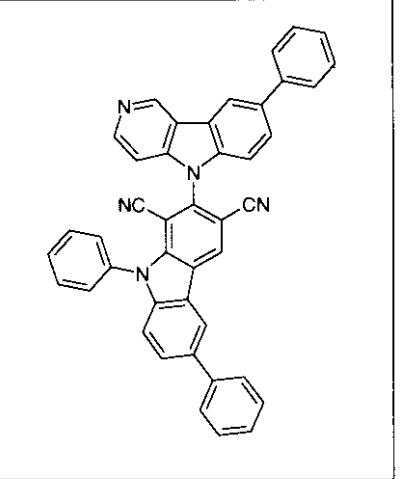
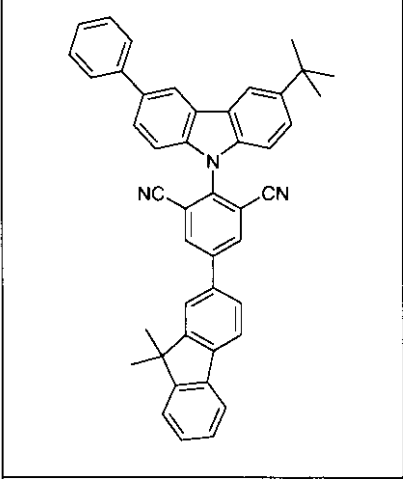
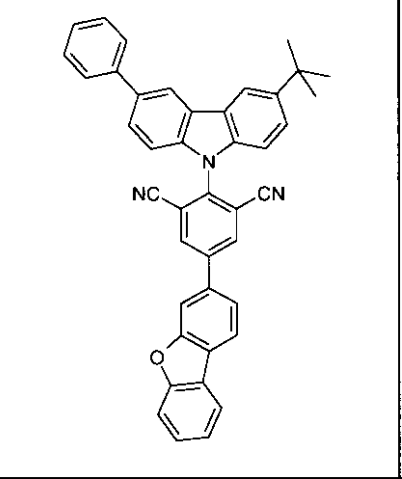
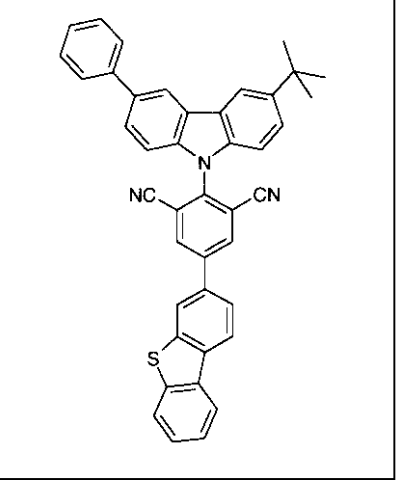
10

20

30

40

【化 1 2 - 1 7】

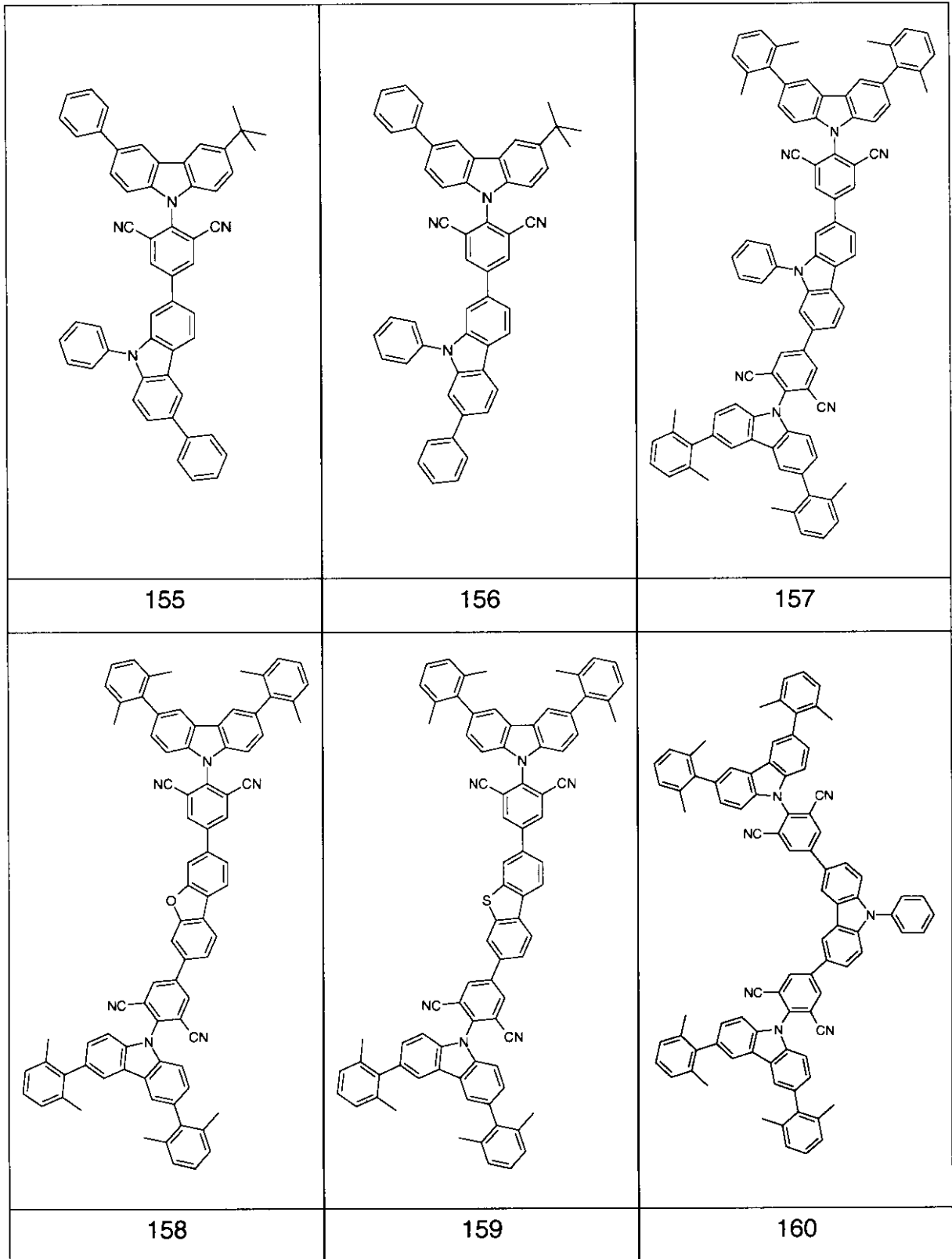
		
149	150	151
		
152	153	154

10

20

30

【化 1 2 - 1 8】



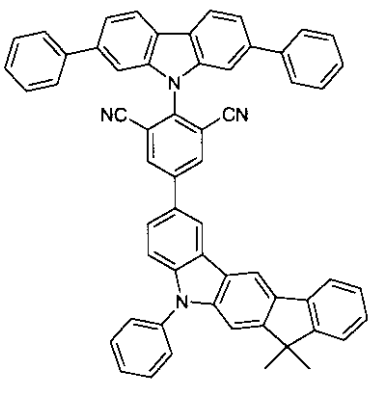
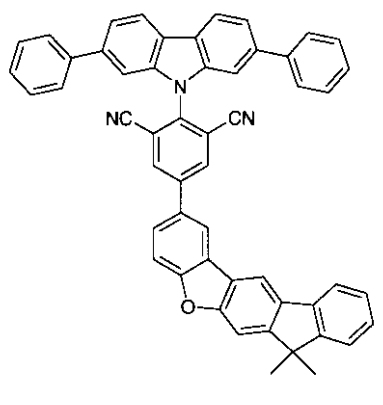
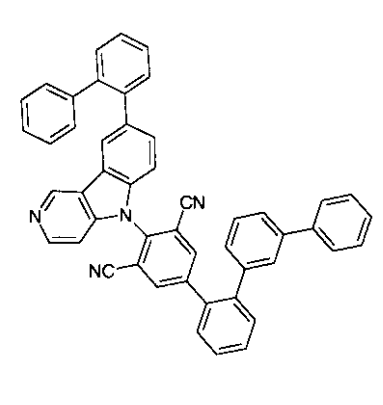
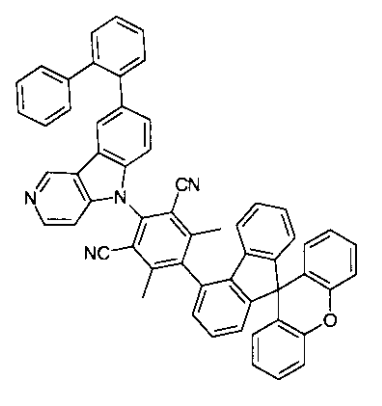
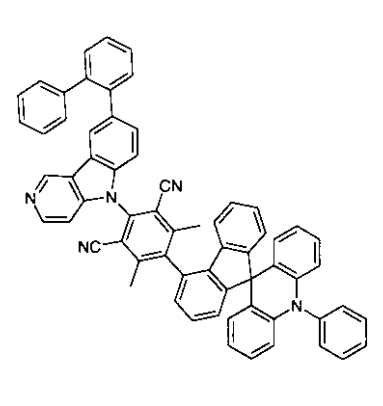
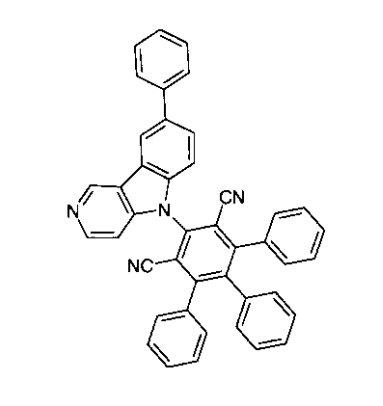
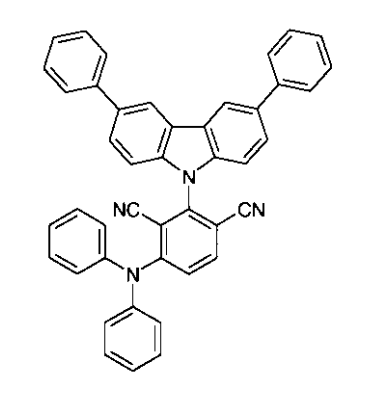
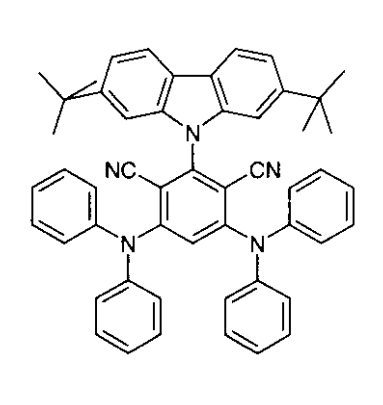
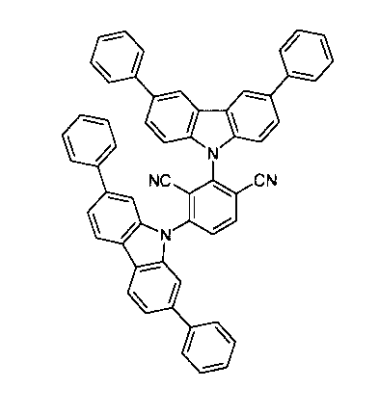
10

20

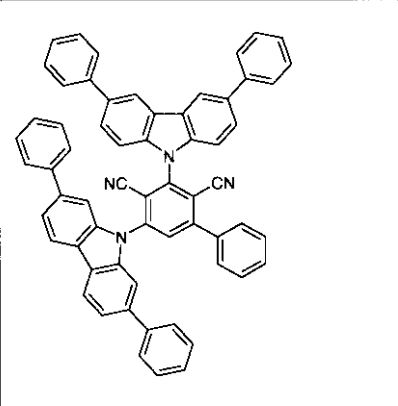
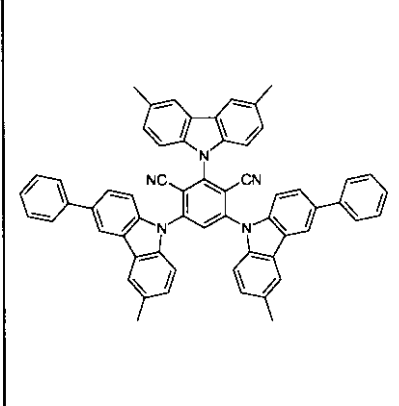
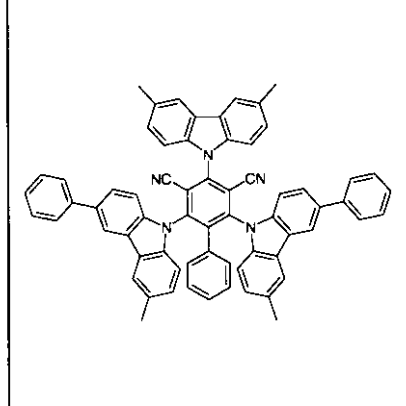
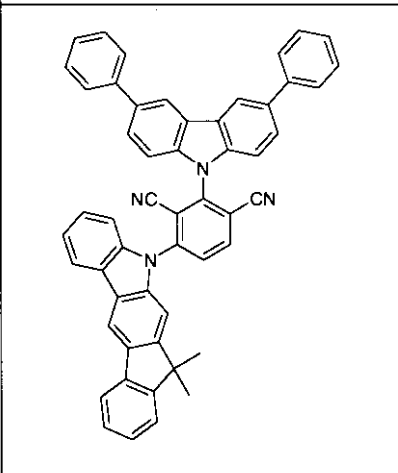
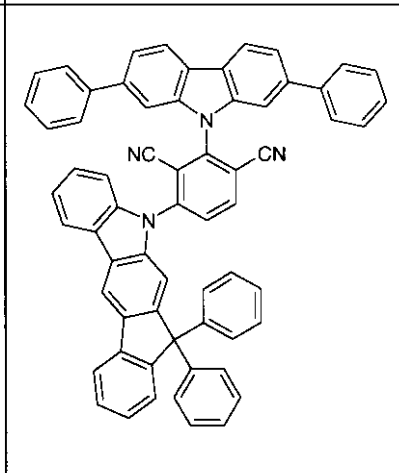
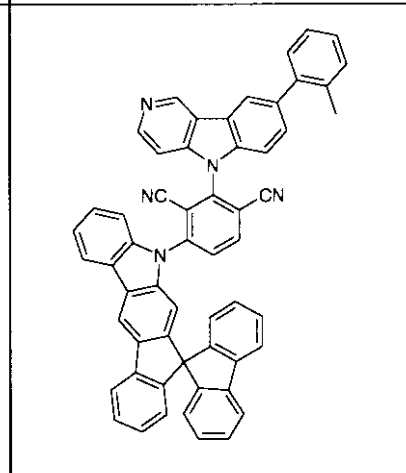
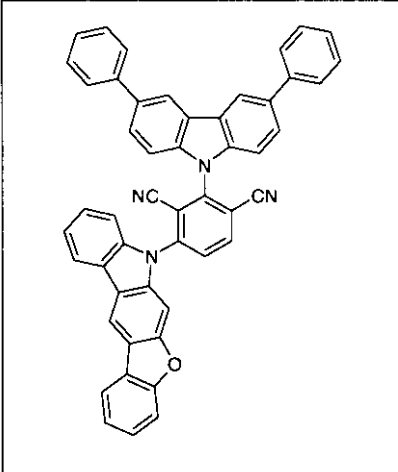
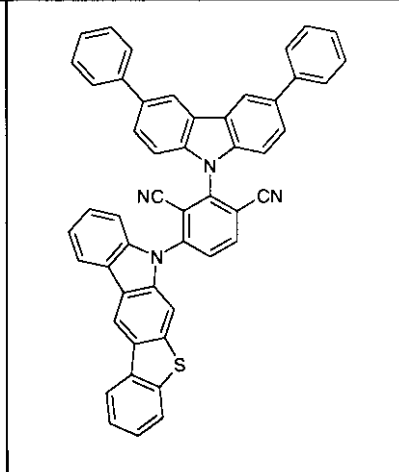
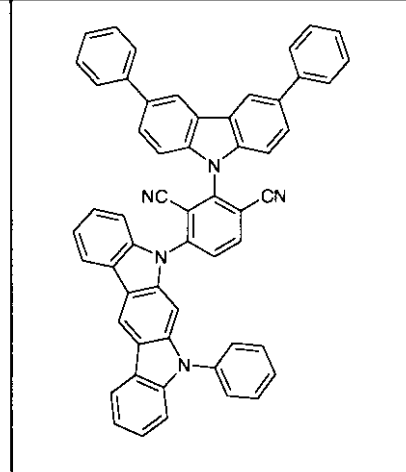
30

40

【化 1 2 - 1 9】

			10
161	162	163	
			20
164	165	166	
			30
167	168	169	40

【化 1 2 - 2 0】

		
170	171	172
		
173	174	175
		
176	177	178

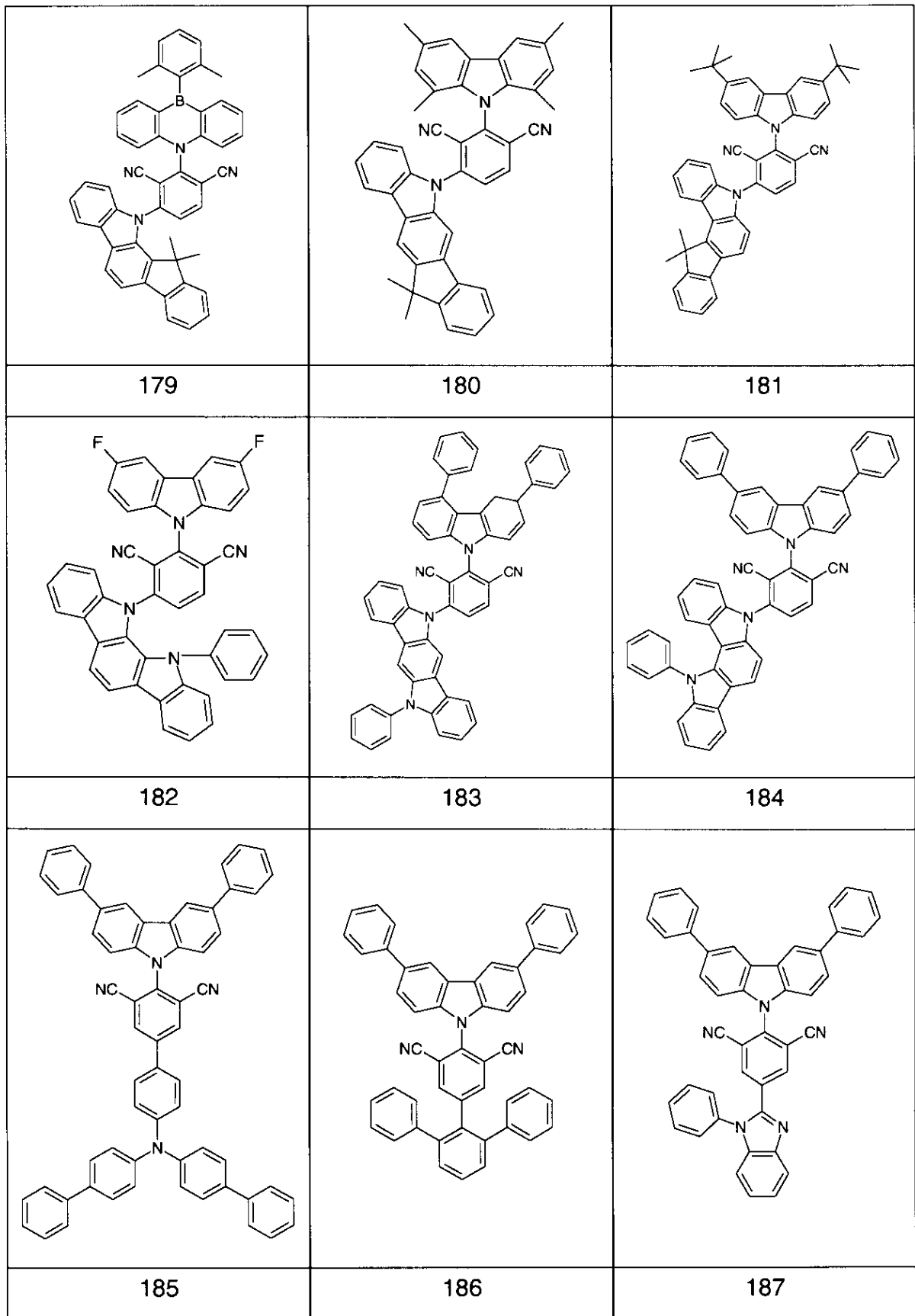
10

20

30

40

【化 1 2 - 2 1】



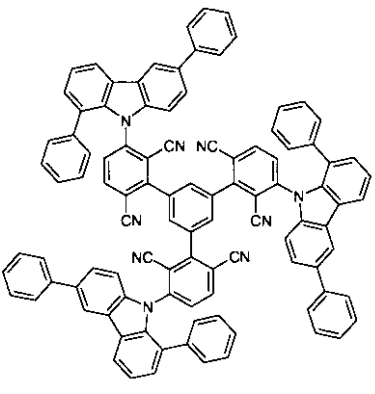
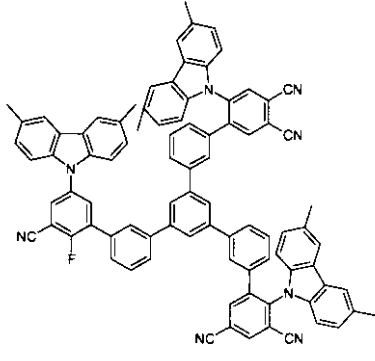
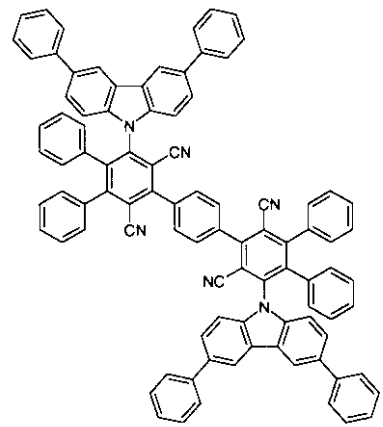
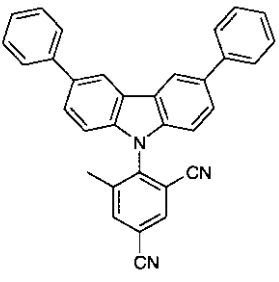
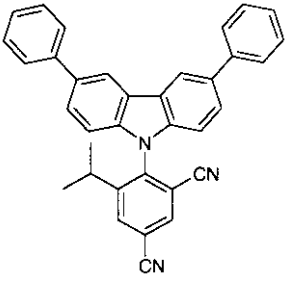
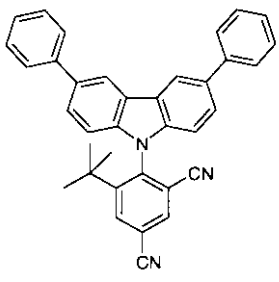
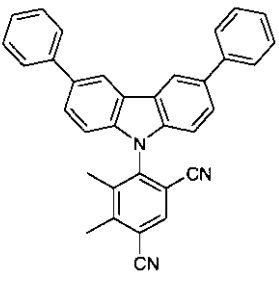
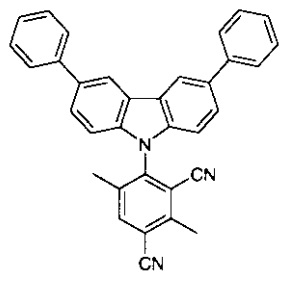
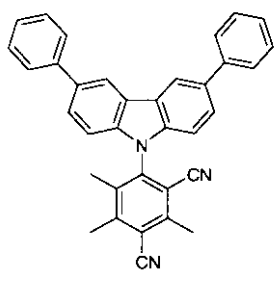
10

20

30

40

【化 1 2 - 2 2】

		
188	189	190
		
191	192	193
		
194	195	196

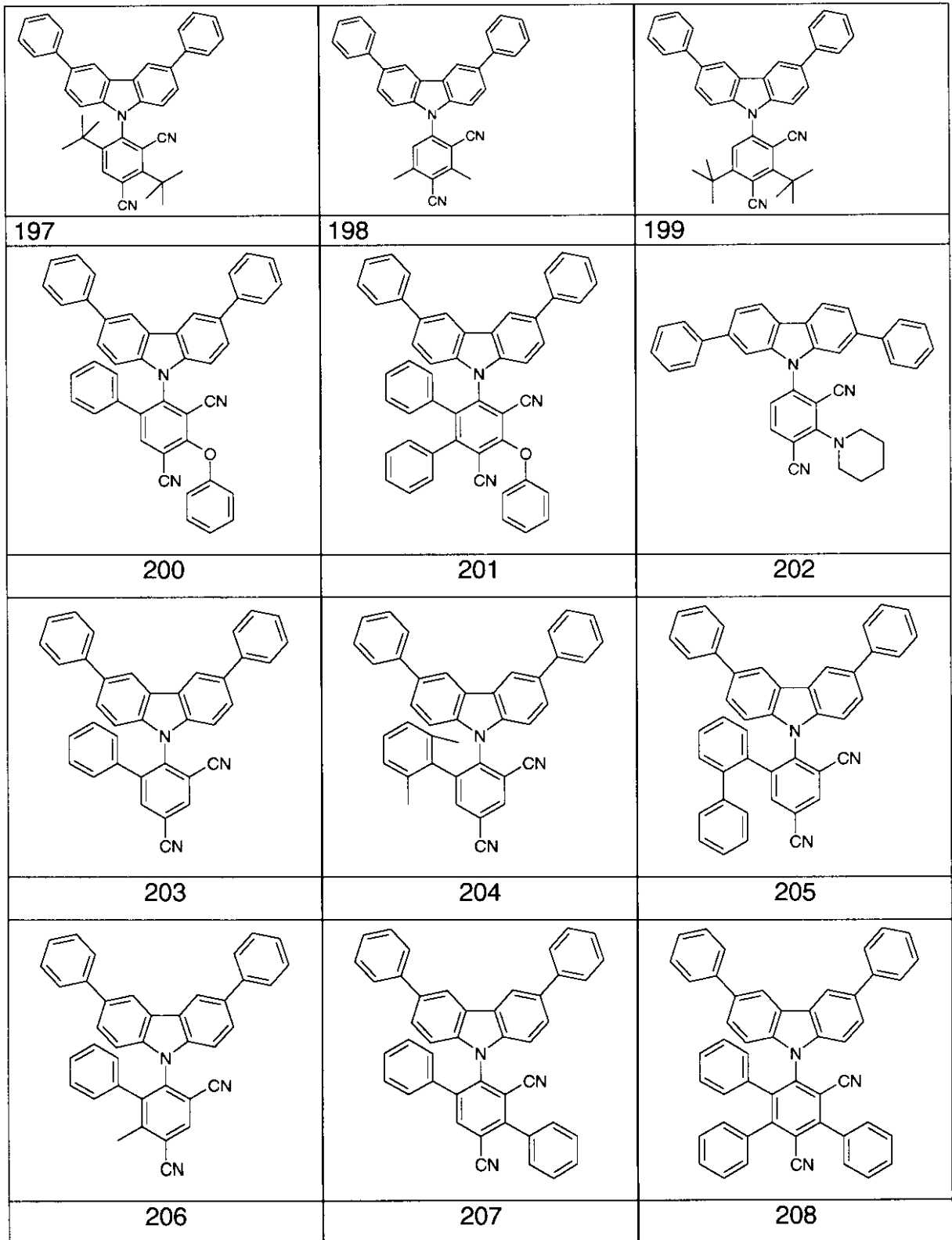
10

20

30

40

【化 1 2 - 2 3】



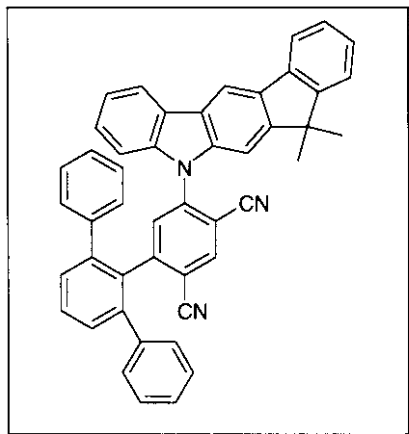
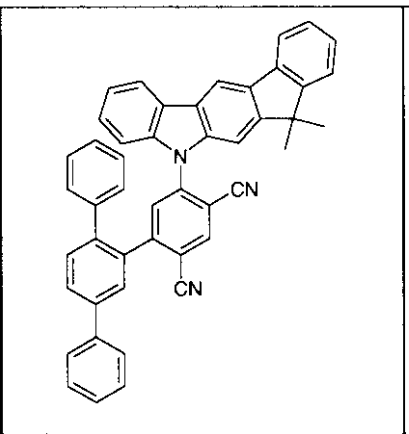
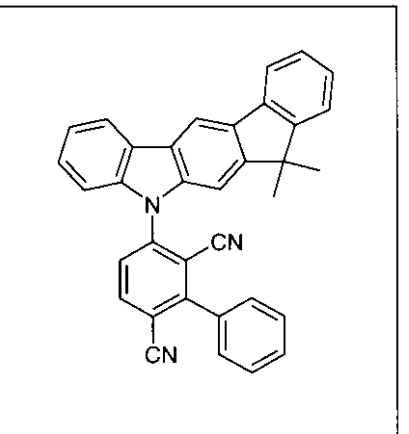
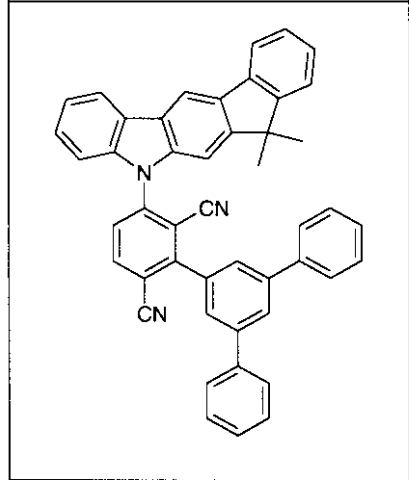
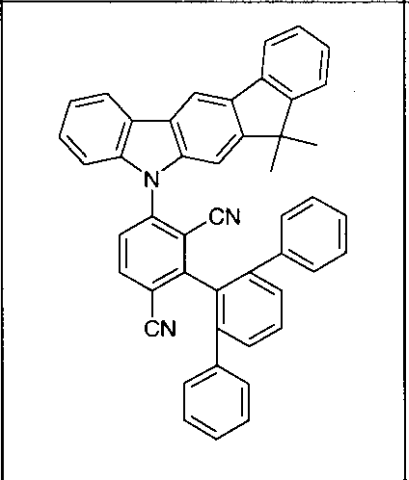
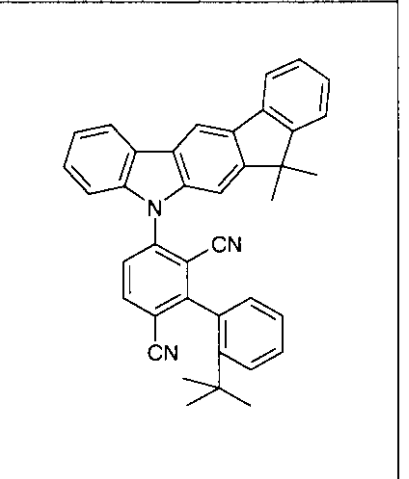
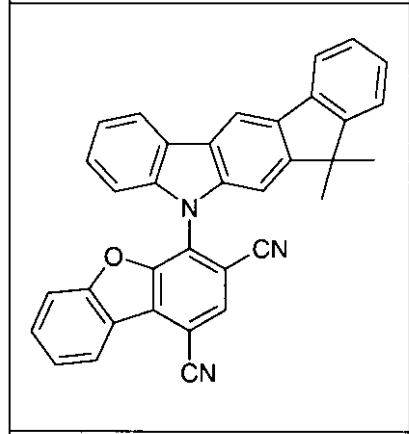
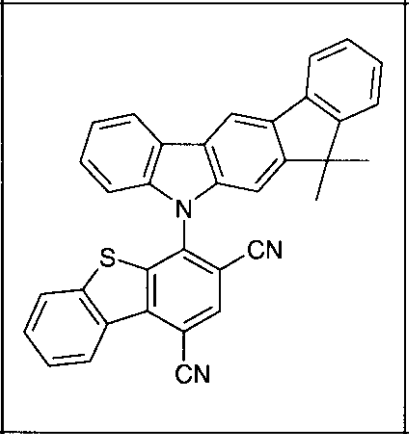
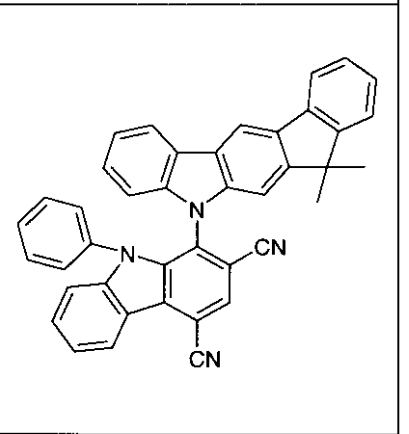
10

20

30

40

【化 1 2 - 2 4】

		
209	210	211
		
212	213	214
		
215	216	217

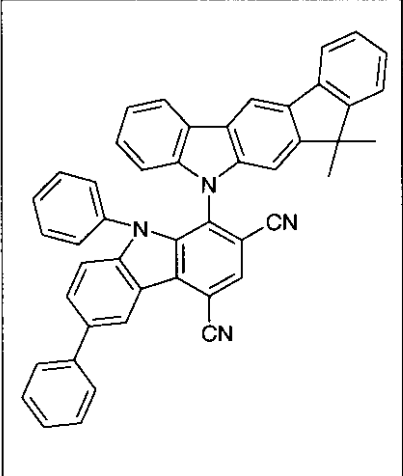
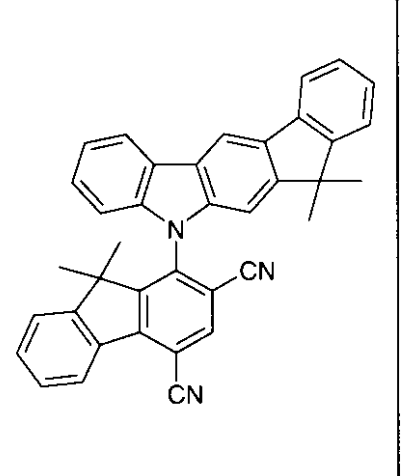
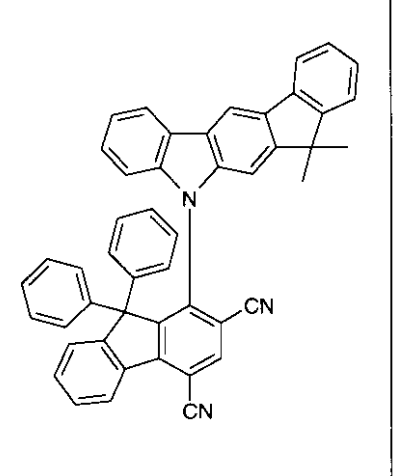
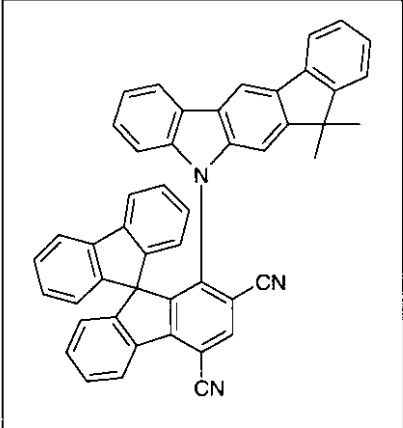
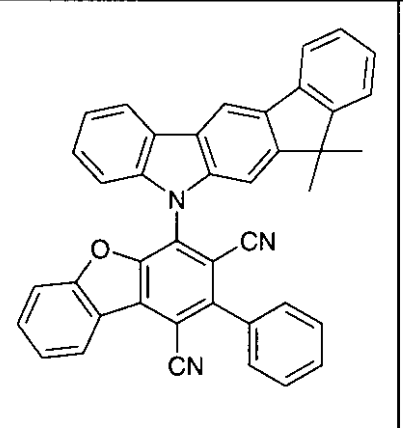
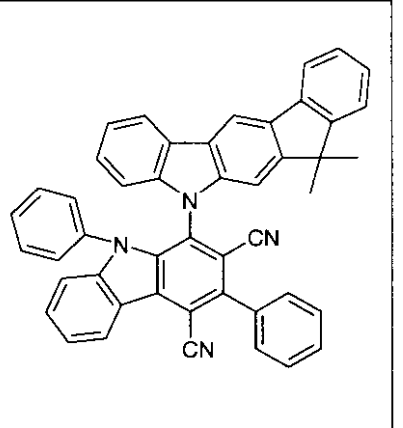
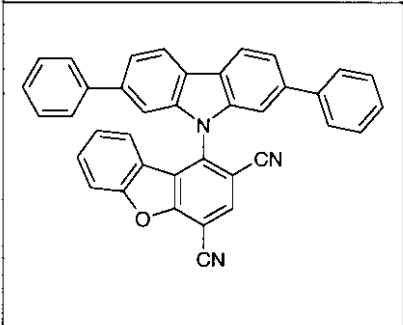
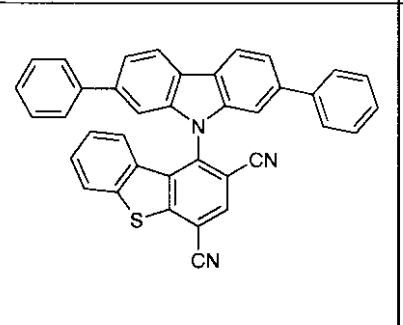
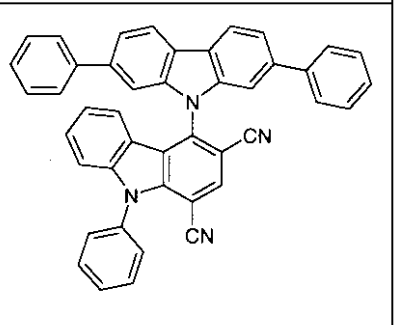
10

20

30

40

【化 1 2 - 2 5】

		
218	219	220
		
221	222	223
		
224	225	226

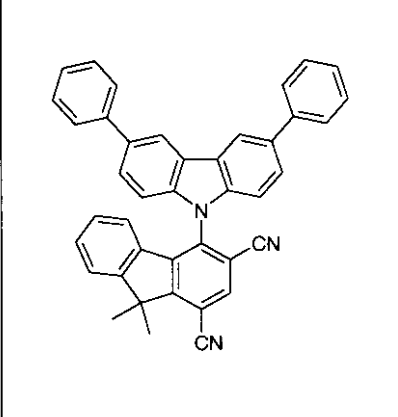
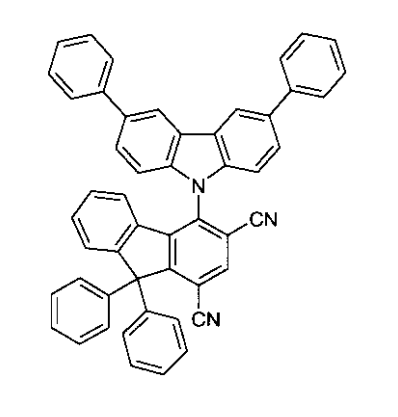
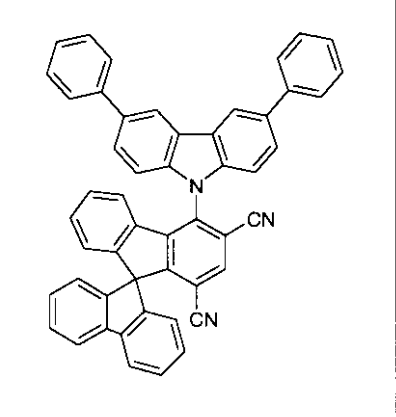
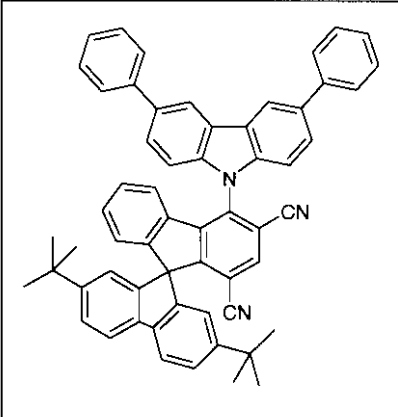
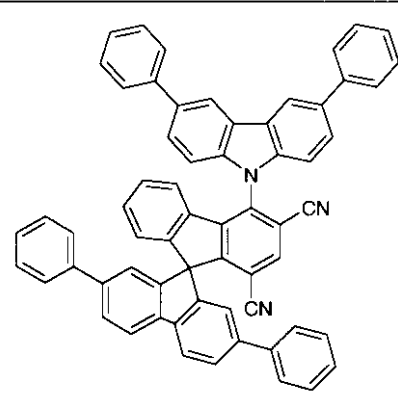
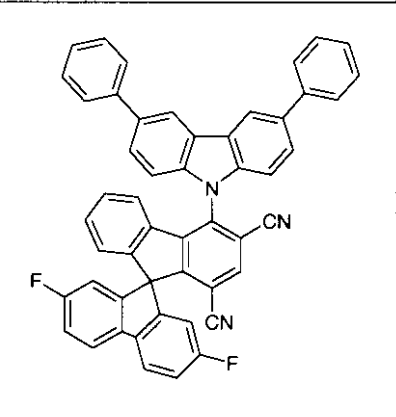
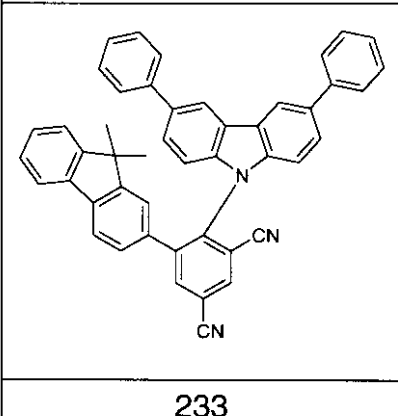
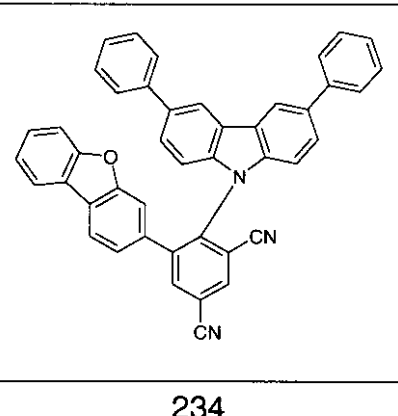
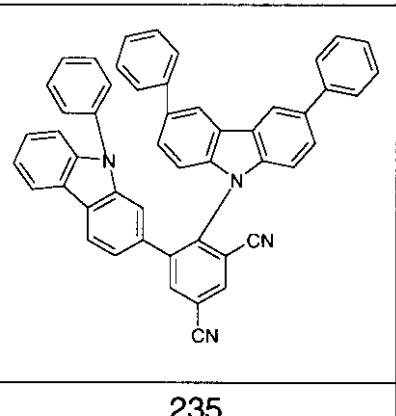
10

20

30

40

【化 1 2 - 2 6】

		
227	227	229
		
230	231	232
		
233	234	235

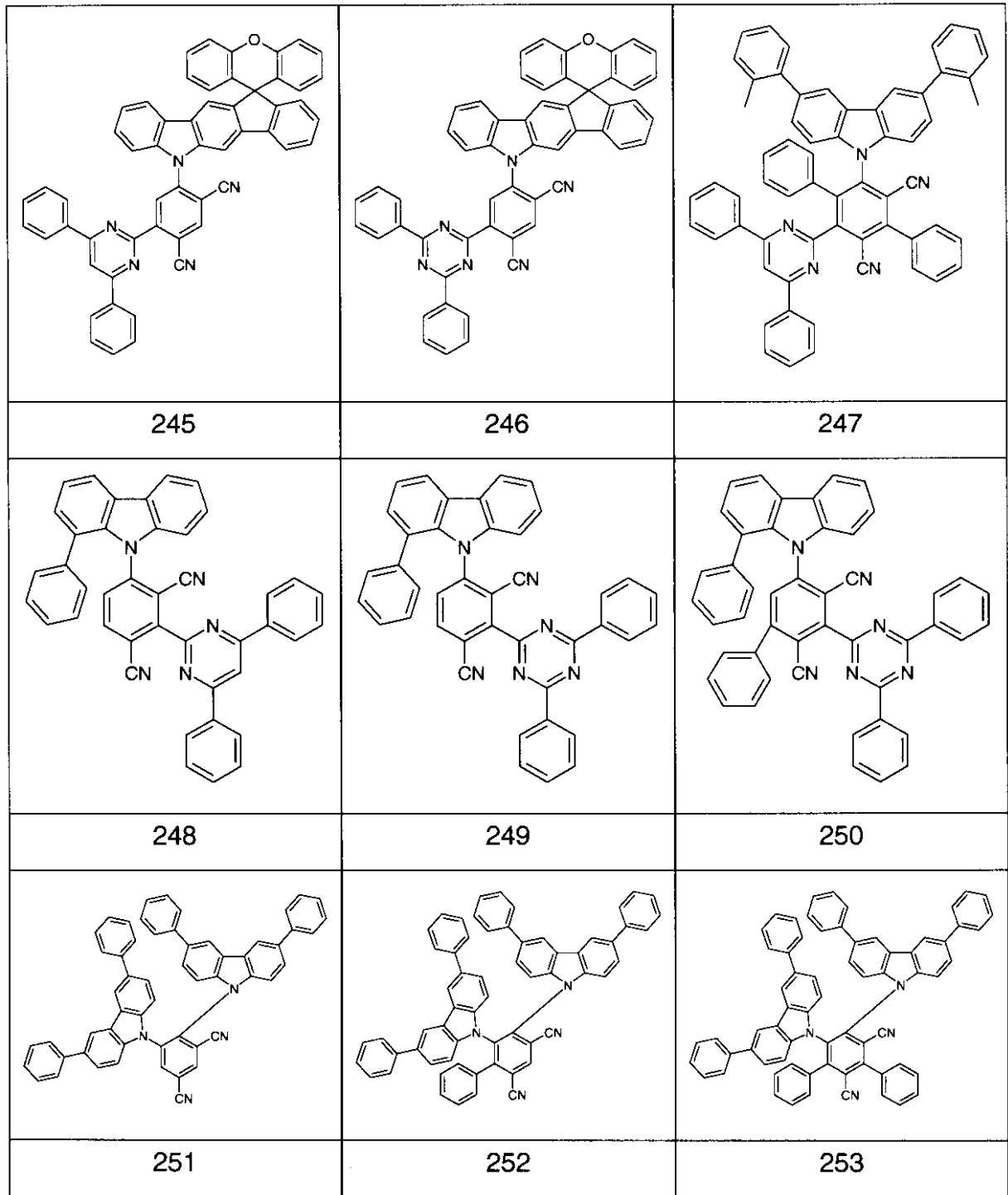
10

20

30

40

【化 1 2 - 2 8】



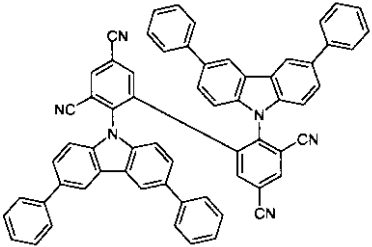
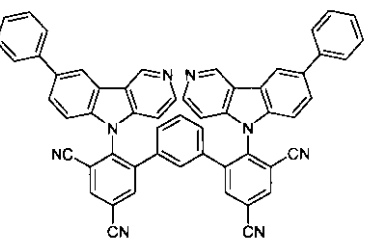
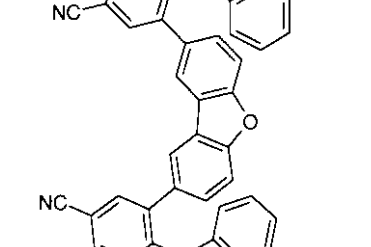
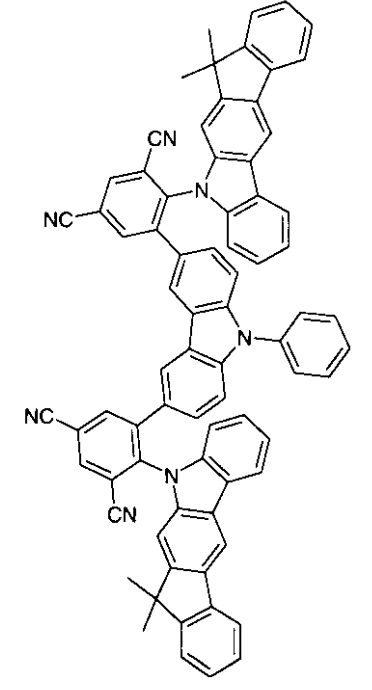
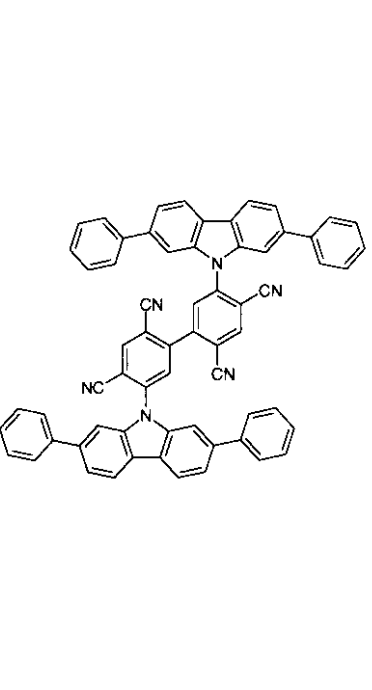
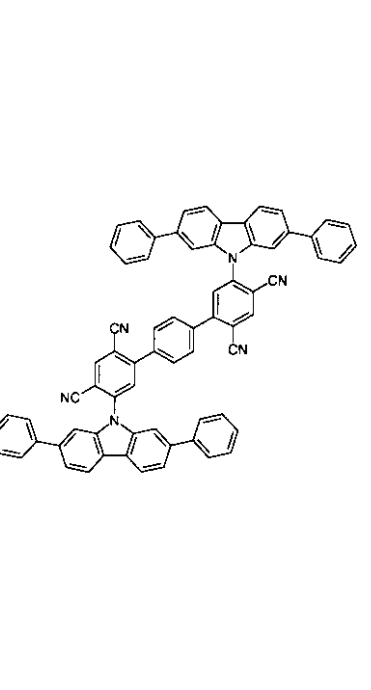
10

20

30

40

【化 1 2 - 2 9】

		
<p>254</p>	<p>255</p>	<p>256</p>
		
<p>257</p>	<p>258</p>	<p>259</p>

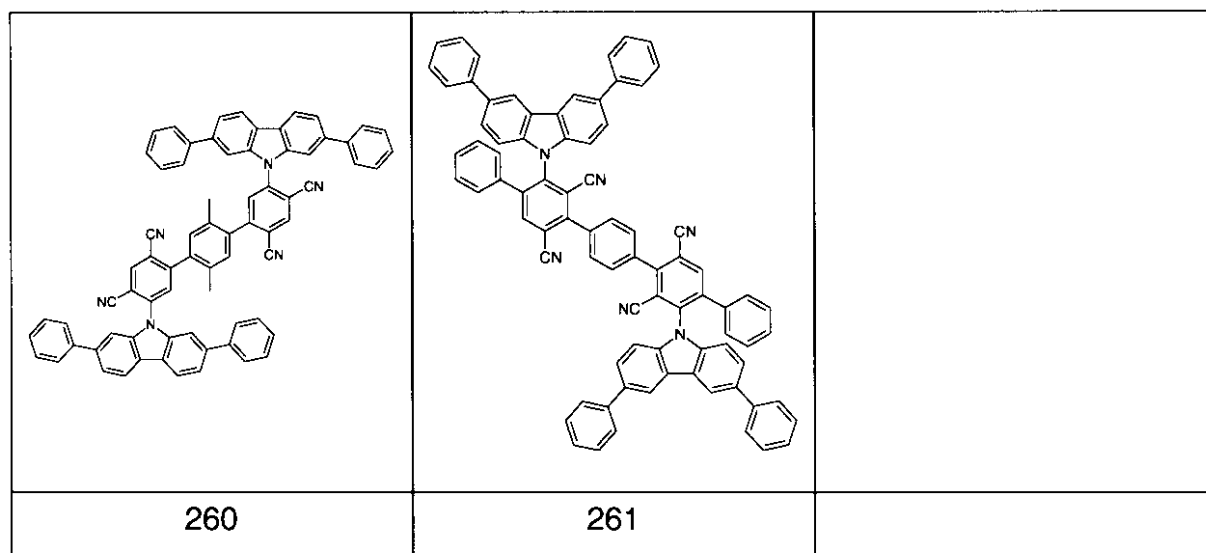
10

20

30

40

【化 1 2 - 3 0】



10

【 0 0 6 5】

式 (I) の化合物を、既知の有機化学合成プロセス、たとえば、臭素化、ホウ素化、求核芳香族置換および遷移金属触媒カップリング反応、たとえば、ブッフバルトカップリングにより、調製することができる。

20

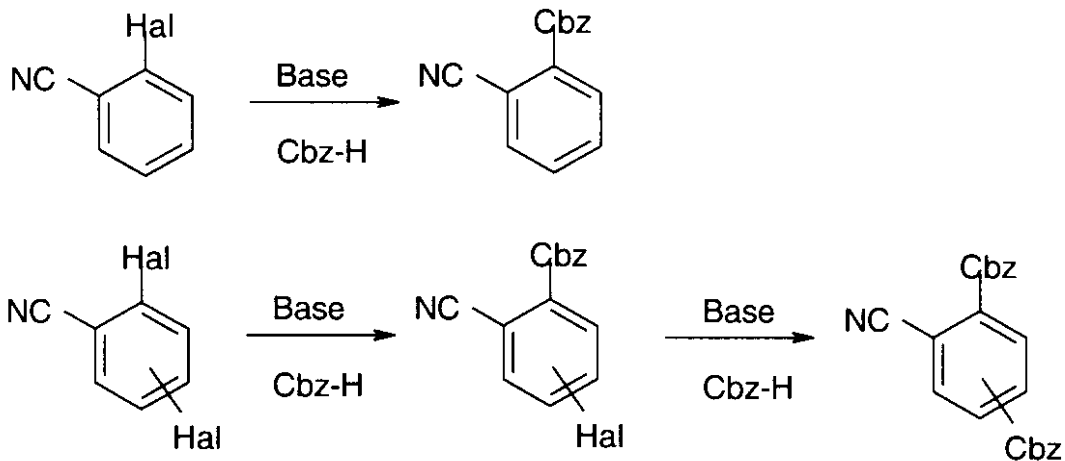
【 0 0 6 6】

スキーム 1 は、一以上のフッ素置換基を担持するシアノ置換化合物 (多くの場合市販されている) から進行する式 (I) の化合物の製造法の図解を示す。このプロセスにおいては、一以上のカルバゾール誘導体が、求核芳香族置換により導入される。プロセスは段階的になされることができ、まず、カルバゾール誘導体を導入し、次いで、引き続きさらなる異なるカルバゾール誘導体を導入することができる (最終行参照)。CN に代えて、他の電子吸引基を使用することも可能である。示された化合物は、請求項 1 で定義された置換基により、任意の所望のさらなる置換を有してもよい。これは、合成プロセスを説明する以下の全てのスキームにあてはまる。

30

【化 1 3】

スキーム1



Cbz-H = 任意に置換されたカルバゾール誘導体
Hal = ハロゲン, 好ましくは F

10

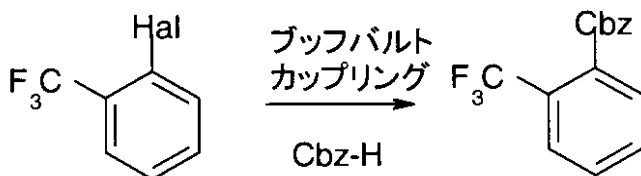
20

【0067】

さらに、ブッフバルトカップリングにより、本発明の化合物中にカルバゾール誘導体を導入することも可能である。これは、 CF_3 基を担持する化合物に対して、スキーム2の例で示される。しかしながら、 CN または F または電子不足複素環式芳香族環等の他の基が、 CF_3 の代わりに存在することも可能である。

【化 1 4】

スキーム2



Cbz-H = 任意に置換されたカルバゾール誘導体
Hal = ハロゲン, 好ましくは Cl, Br

30

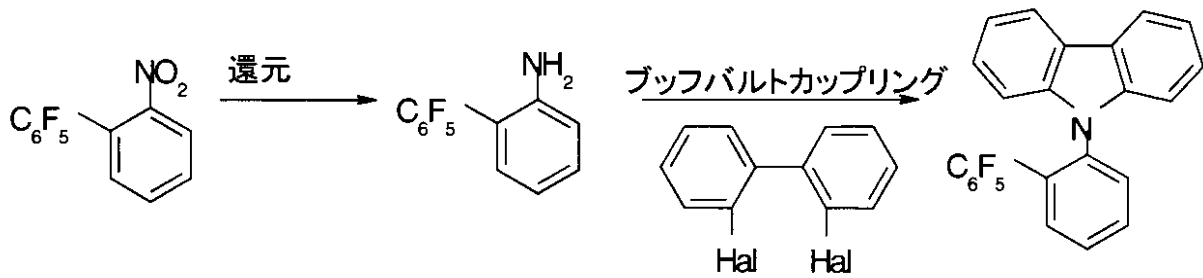
40

【0068】

カルバゾール誘導体を導入するためのスキーム2の代替プロセスが、スキーム3に示される。これは、ニトロベンゼン誘導体から進行し、アミノベンゼン誘導体に変換され、次いで、適当なハロゲン置換ビアリールとの二度のブッフバルトカップリングに入る。示された C_6F_5 基よりむしろ、他の基、たとえば、 F 、 CF_3 または CN が存在することも可能である。

【化15】

スキーム3



Cbz-H = 任意に置換されたカルバゾール誘導体
Hal = ハロゲン, 好ましくは Cl, Br

10

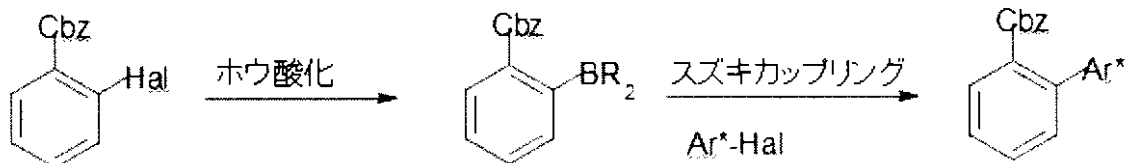
【0069】

カルバゾール誘導体が、電子吸引複素環式芳香族系に隣接する位置に存在する化合物を、以下のスキーム4に示されるとおりに合成することができる。この目的のために、出発材料は、ハロゲン置換基または他の適切な脱離基を有するカルバゾールフェニル誘導体である。この化合物は、ボロン酸に変換され、それと共に、第2工程で、スズキカップリングが、次いで、電子不足芳香族系により実行される。二重スズキカップリングにより、2種の異なるヘテロアリール置換基を担持する化合物を調製することができる。

20

【化16】

スキーム4



Cbz-H = 任意に置換されたカルバゾール誘導体
R = 任意の有機基
Ar* = 電子欠損のヘテロ芳香族系, 好ましくはトリアジンまたはピリミジン
Hal = ハロゲン, 好ましくは Cl

30

【0070】

上記示された合成プロセスは、如何にして本発明の化合物を、本出願のクレームの全範囲に亘り製造することができるかに関する、当業者に対する手がかりである。当業者は、さらなる解明のために本出願に存在する実施例を参考とするであろう。当業者は、合成が本件明細書に明確に記載されていない本発明の化合物を調製するために、有機化学合成方に関する一般的技術知識を追加的に使い、出発物質として市販の化合物を利用するであろう。さらに、実際の利益をもたらすのであれば、当業者は、一般的技術知識の範囲内でここに記載されたプロセスを变形することができるであろう。

40

【0071】

要約すると、本発明は、少なくとも一つのカルバゾール誘導体が求核芳香族置換もしくはブッフバルトカップリングにより導入されることを特徴とする、または少なくとも一つ

50

の電子不足ヘテロアリアル基が、スズキカップリングより導入されることを特徴とする式(Ⅰ)の化合物の製造方法に関する。好ましいのは、上記で特定された特定の合成方法である。

【0072】

本発明の化合物、特に、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た化合物は、対応するオリゴマーの調製のためのモノマーとして使用を見出してよい。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三重結合を有するアルケニルまたはアルキニル基、オキシラン、オキセタン、環化、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。

10

【0073】

したがって、本発明は、さらに、一以上の式(Ⅰ)の化合物を含むオリゴマーを提供し、ここで、オリゴマーへの結合(複数の結合)は、 R^1 もしくは R^2 により置換された式(Ⅰ)中で任意の所望の位置に位置することができる。式(Ⅰ)の化合物の結合により、化合物は、オリゴマーの側鎖の部分または主鎖の部分である。本発明の文脈でのオリゴマーは、少なくとも4個のモノマー単位か最大9個のモノマー単位から構築される化合物を意味するものと理解される。本発明のオリゴマーは、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は、直鎖もしくは分岐状であってよい。直鎖状結合を有する構造においては、式(Ⅰ)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。分岐状構造においては、たとえば、三個以上の式(Ⅰ)の単位は、三価もしくは多価の基、たとえば、三価もしくは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、分岐オリゴマーを生じる。

20

【0074】

オリゴマー中の式(Ⅰ)の繰り返し単位に対して、式(Ⅰ)の化合物に対する上記記載したとおりの同じ選好があてはまる。

【0075】

本発明のオリゴマーは、一以上の型のモノマーのオリゴマー化により調製することができ、そのうちの少なくとも一つのモノマーが、オリゴマー中に式(Ⅰ)の化合物の繰り返し単位をもたらす。オリゴマーの調製のために、本発明のモノマーは、たとえば、さらなるモノマーとホモ重合または共重合する。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。

30

【0076】

しかしながら、オリゴマーは、段階的有機合成により調製することもできる。

【0077】

本発明のオリゴマーは、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。

式(Ⅰ)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(OLED)での使用のために適している。式(Ⅰ)の化合物は、置換に応じて、異なる機能と層に使用されることができる。化合物は、好ましくは、発光層中で、より好ましくは、発光層中でエミッター化合物として用いられる。

40

【0078】

したがって、本発明は、さらに、式(Ⅰ)の化合物の電子素子での使用を提供する。ここで、電子素子は、好ましくは、有機集積回路(OIC)、有機電界効果トランジスタ(OFEET)、有機薄膜トランジスタ(OTFT)、有機発光トランジスタ(OLET)、有機太陽電池(OSC)、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子(OFQD)、発光電子化学電池(OLEC)、有機レーザーダイオード(O-laser)から選ばれ、より、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED)から選ばれる。

50

【0079】

本発明は、さらに、少なくとも一つの式(I)の化合物を含む電子素子を提供する。電子素子は、好ましくは、上記素子から選ばれる。

【0080】

特に、好ましいのは、アノード、カソードと少なくとも一つの有機層を含む有機エレクトロルミッセンス素子であり、少なくとも一つの式(I)の化合物を含む少なくとも一つの有機層が、素子中に存在することを特徴とする。好ましいのは、アノード、カソードと少なくとも一つの有機層を含む有機エレクトロルミッセンス素子であり、発光層から選ばれる素子中の少なくとも一つの有機層は、少なくとも一つの式(I)の化合物を含むことを特徴とする。

10

【0081】

カソード、アノードおよび発光層とは別に、電子素子は、さらなる層を含んでよい。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、エレクトロルミネッセンス素子が蛍光であるか燐光であるかに常に依存することが指摘されねばならない。

20

【0082】

電子素子の層配列は、好ましくは、以下のとおりである：

- アノード -
- 正孔注入層 -
- 正孔輸送層 -
- 随意に、さらなる正孔輸送層 -
- 発光層 -
- 電子輸送層 -
- 電子注入層 -
- カソード -。

30

【0083】

ここで、前記層の全てが必ずしも存在する必要がないことおよびさらなる層が追加的に存在してもよい。

【0084】

当業者は対応する層に使用することのできる適切な化合物を専門文献により承知している。

【0085】

好ましい電子素子のカソードは、低い仕事関数を有する金属、種々の金属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金属(たとえば、Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)である。追加的に適切なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属と銀から成る合金、たとえば、マグネシウムと銀とから成る合金である。多層構造の場合、たとえば、AgあるいはAlのような比較的高い仕事関数を有するさらなる金属を前記金属に加えて使用することもでき、その場合、たとえば、Ca/Ag、Mg/AgもしくはBa/Agのような金属の組み合わせが一般的に使用される。高い誘電定数を有する材料の薄い中間層を金属カソードと有機半導体との間に挿入することも好ましい可能性がある。この目的のために有用な材料の例は、アルカリ金属フッ化物もしくはアルカリ土類金属フッ化物だけでなく対応する酸化物もしくは炭酸塩である(たとえば、LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等)。リチウムキノリナート(LiQ)をこの目的のために使用することができる。

40

50

【0086】

好ましいアノードは、高い仕事関数を有する材料である。アノードは、好ましくは、真空に対して4.5 eVより高い仕事関数を有する。まず、この目的に適切なものは、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_x、Al/PtO_x）も好ましい可能性がある。いくつかの用途のためには、少なくとも一つの電極は、有機材料の照射（有機太陽電池）もしくは発光（OLED、O-laser）の何れか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。さらに、アノードは、2以上の層、たとえば、ITOの内部層と金属酸化物、好ましくは、タングステン酸化物、モリブデン酸化物またはバナジウム酸化物の外部層から成ってもよい。

10

【0087】

式(I)の化合物が、発光層中で発光化合物として使用されるならば、上記定義のとおりマトリックス化合物が、さらなる化合物として層中に存在することが好ましい。この場合に、使用されるマトリックス化合物は、この目的のために当業者に知られる化合物、たとえば、4,4'-(ビスカルバゾール-9-イル)ピフェニル(CBP)または2,8-ビス(ジフェニルホスホリル)ジベンゾ[b,d]チオフェン(PPT)である。

20

【0088】

さらに、発光化合物としての使用の場合には、化合物は、発光層中に、0.1~50.0体積%、より好ましくは、0.5~20.0体積%、最も好ましくは、0.5~8.0体積%存在する。

【0089】

当業者は電子素子の製造のための適切なプロセスを承知している。より、特別には、素子は、層の適用後（用途に応じて）適切に構造化され、接点を供され、水および空気による損傷効果を排除するために、最後に封止される。

【0090】

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

30

【0091】

例

A) 合成例:

以下の合成を、特に断らなければ、保護ガス雰囲気下、無水溶媒中で行う。金属錯体をさらに、遮光して、または黄色光下で処理する。溶媒および試薬をたとえばSigma-ALDRICHまたはABCRから購入することができる。

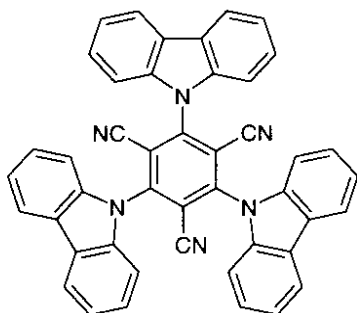
【0092】

I) 本発明の化合物の合成:

例S1: 1,3,5-トリスシアノ-2,4,6-トリス(N-カルバゾリル)ベンゼン

40

【化 17】



10

【0093】

変形例 A :

鉱油中 60 重量%で分散させた、16.0 g (400 ミリモル) の水酸化ナトリウムを 500 mL の THF 中でよく攪拌した懸濁液に対して、氷冷しながら、約 +10 にて、小分けして、66.9 g (400 ミリモル) のカルバゾール[51555-21-6]を添加する - 注意! 水素の発生! 発泡!。添加が完了した後、混合物をさらに 30 分間攪拌し、次いで、20.7 g (100 ミリモル) の 1,3,5-トリシアノ-2,4,6-トリフルオロベンゼン[363897-9]を、温度が +20 を超えないように氷冷しながら、小分けして添加する。添加が完了した後、混合物を +10 でさらに 2 時間攪拌し、次いで、氷浴を除去し、混合物を 20 - 25 に温め、さらに 2 時間攪拌し、次いで、40 までさらに 12 時間加熱する。室温まで冷ました後、30 mL の MeOH の滴下により反応を完了させ、反応混合物を減圧下で、濃縮してほぼ乾固させる。残留物を、各回メタノール 400 mL と水 200 mL との混合物 600 mL で二度、次いでメタノール 500 mL で一度、熱抽出攪拌に供する。精製を、ジオキサン (約 5 mL / g) からの三度の再結晶化と、次いで DMF (約 2.5 mL / g) からの五度の再結晶化と、二度の分別昇華 (p 約 1×10^{-5} ミリバール、T 約 310 - 320) とによって、実施する。収率: 23.6 g (36.3 ミリモル)、36%; 純度: HPLC により 99.9%。

20

【0094】

変形例 B :

カルバゾールが最初に、THF 中に入れられ、次いで、n-ヘキサン中、2.5 モルの n-BuLi 160 mL (400 ミリモル) を滴下することを除けば、変形例 A と同じような手順。収率: 19.0 g (29.3 ミリモル) 29%。HPLC により純度: 99.9%。

30

【0095】

変形例 C :

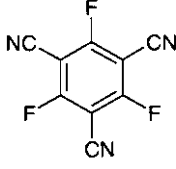
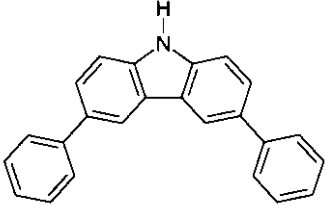
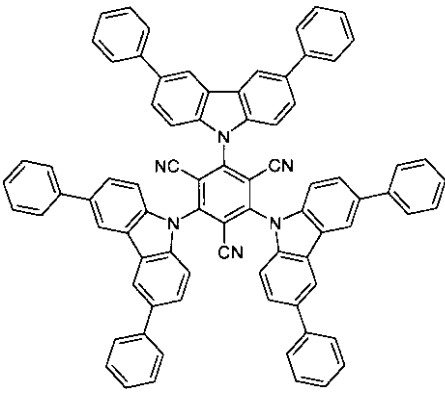
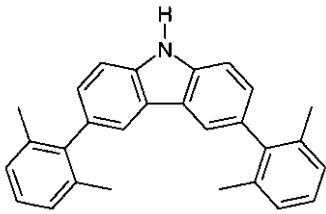
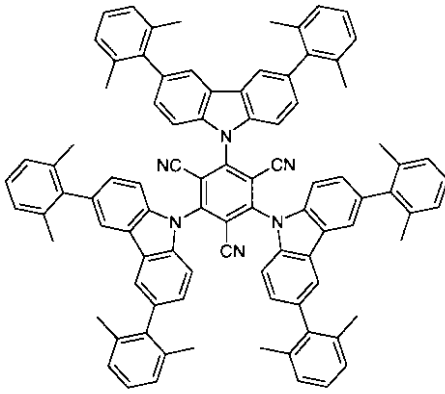
66.9 g (400 ミリモル) のカルバゾール[51555-21-6]と、20.7 g (100 ミリモル) の 1,3,5-トリシアノ-2,4,6-トリフルオロベンゼンと、106.1 g (500 ミリモル) のリン酸三カリウム (無水) と、200 g のガラスビーズとのよく攪拌した懸濁液を、160 で 16 時間、500 mL のジメチルアセトアミド中で攪拌する。冷却後、1000 mL の水を添加し、沈殿した固形物を濾過し、これらを各回、300 mL の水で三度、および各回、200 mL のメタノールで二度洗浄し、次いで減圧下で乾燥させる。さらに変形例 A と同じように精製する。収率: 20.5 g (31.6 ミリモル) 31%。純度: HPLC により 99.9%。

40

【0096】

同じような方法で、以下の化合物を調製できる :

【化 1 8 - 1】

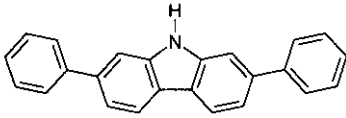
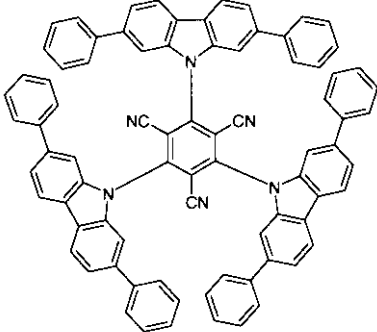
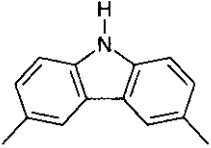
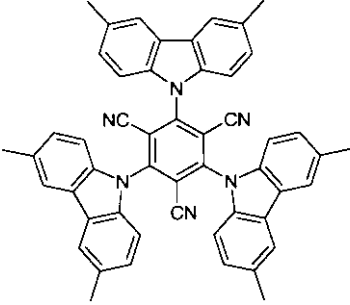
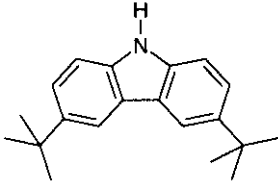
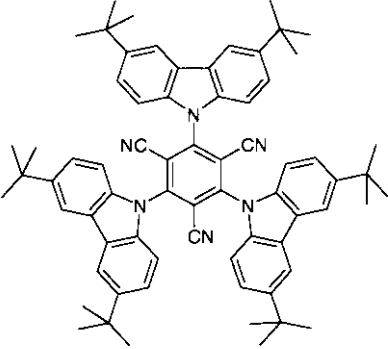
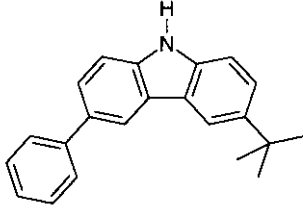
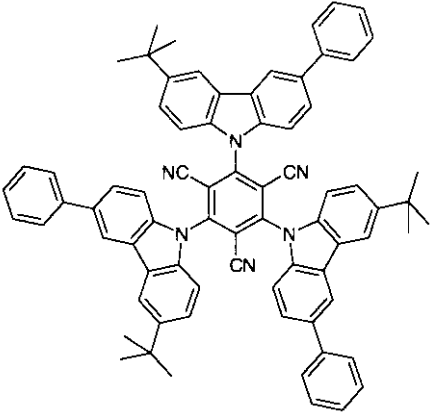
例	変形 反応物	生成物	収率
S2	<p style="text-align: center;">A</p>  <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">56525-79-2</p>		30%
S3	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">1246891</p>		33%

10

20

30

【化 1 8 - 2】

S4	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">42448-04-4</p>		36%
S5	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">5599-50-8</p>		32%
S6	<p style="text-align: center;">B 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">37500-95-1</p>		37%
S7	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">1335126-51-6</p>		28%

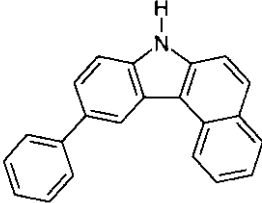
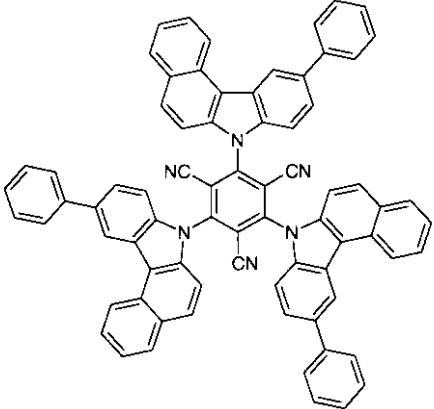
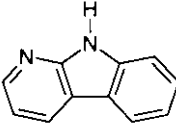
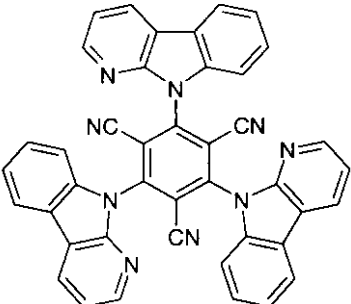
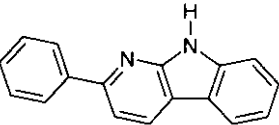
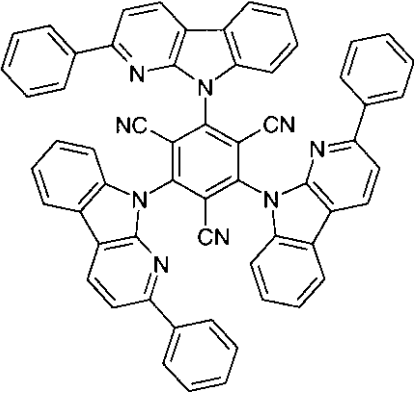
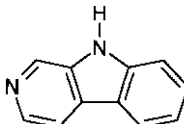
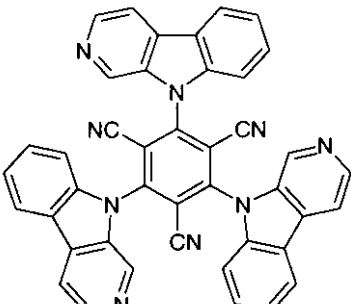
10

20

30

40

【化 18 - 3】

S8	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">756822-84-1</p>		29%
S9	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">244-76-8</p>		34%
S10	<p style="text-align: center;">C 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">64677-58-3</p>		28%
S11	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">244-63-3</p>		30%

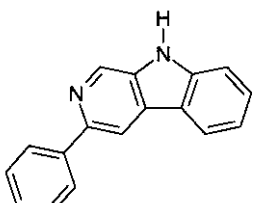
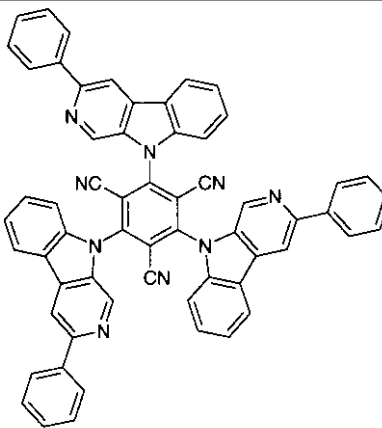
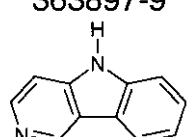
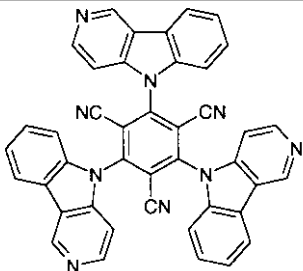
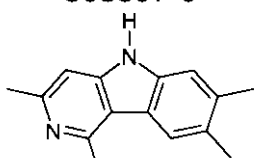
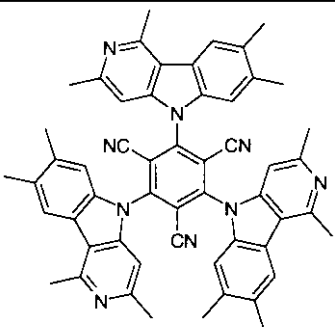
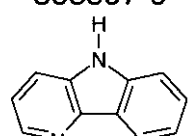
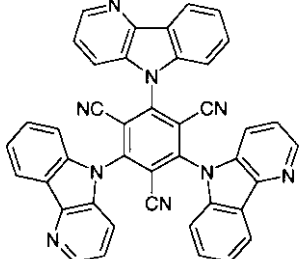
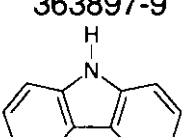
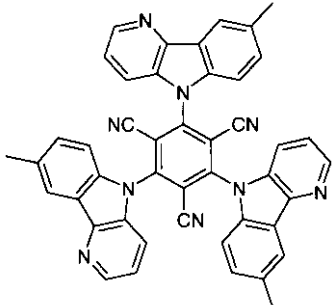
10

20

30

40

【化 1 8 - 4】

S12	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">91944-01-3</p>		31%
S13	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">244-69-9</p>		26%
S14	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">180520-52-9</p>		35%
S15	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">245-08-9</p>		34%
S16	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">1041015-29-5</p>		32%

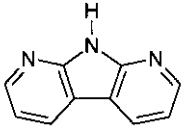
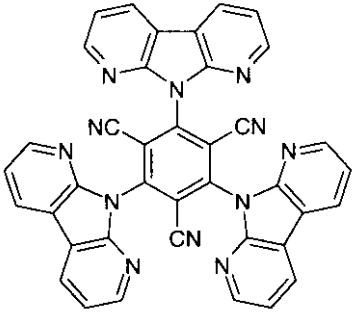
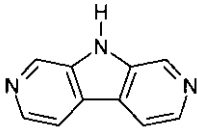
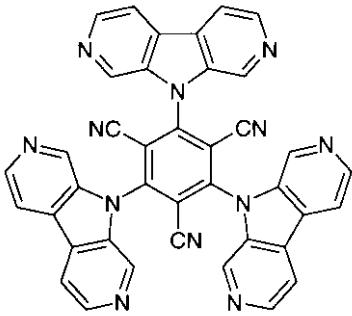
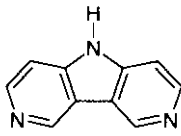
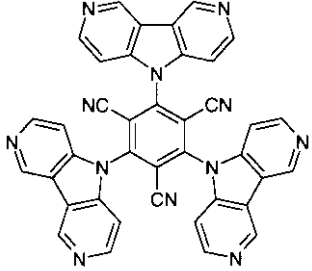
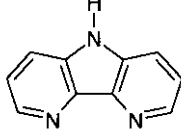
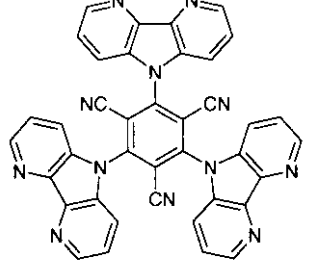
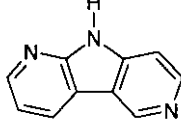
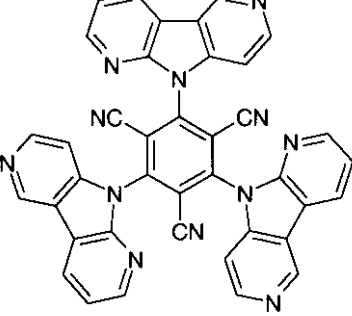
10

20

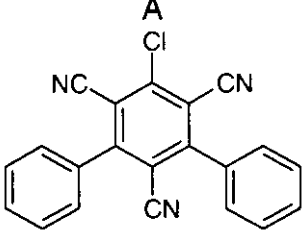
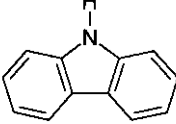
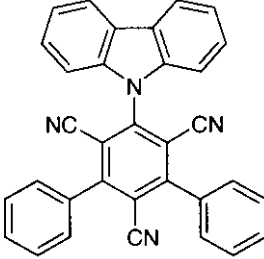
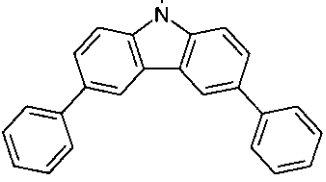
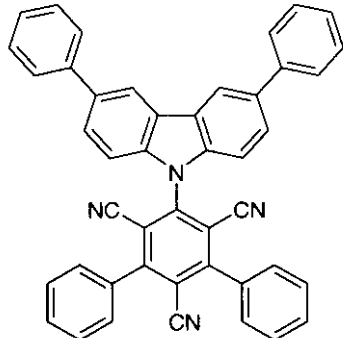
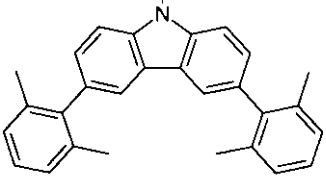
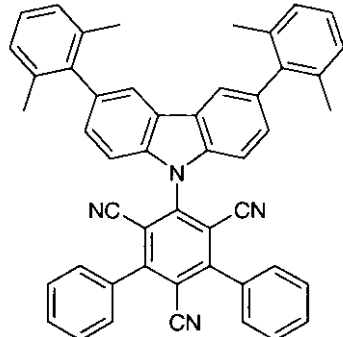
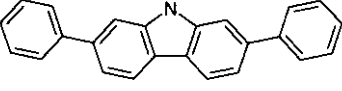
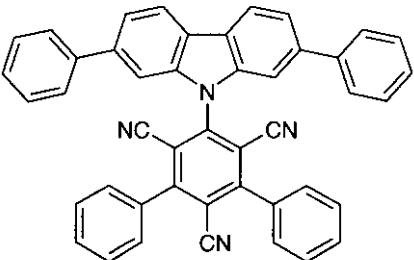
30

40

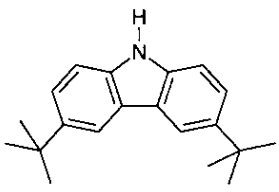
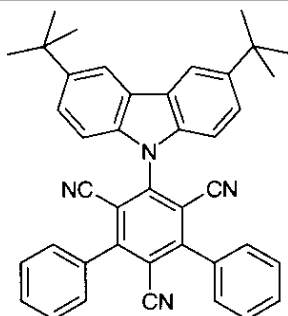
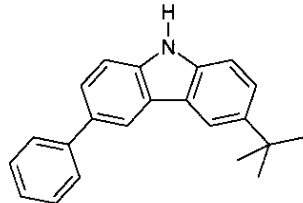
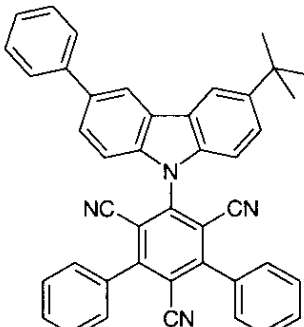
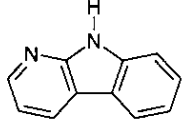
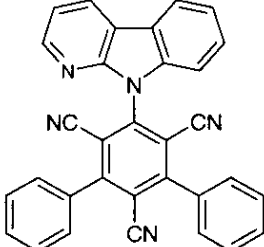
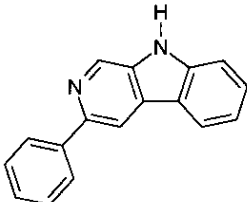
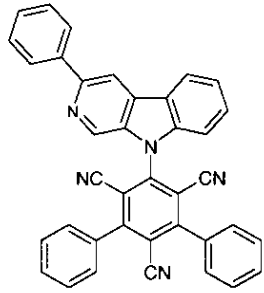
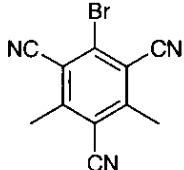
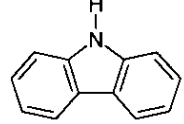
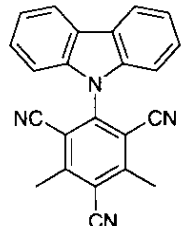
【化 1 8 - 5】

S17	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">17966-00-6</p>		23%	10
S18	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">77200-36-3</p>		25%	20
S19	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">244-78-0</p>		26%	30
S20	<p style="text-align: center;">C 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">75449-34-2</p>		30%	40
S21	<p style="text-align: center;">A 363897-9</p>  <p style="text-align: center;">26422-85-5</p>		21%	

【化 18 - 6】

S22	<p style="text-align: center;">A Cl</p>  <p style="text-align: center;">274258-60-5</p> <p style="text-align: center;">H</p>  <p style="text-align: center;">51555-21-6</p>	 <p style="text-align: center;">200 ミリモルのカルバゾール 出発材料を使用し、以下も同じ。 混合物を 60°C でさらに 16 時間 攪拌する。</p>	45%	10
S23	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">274258-60-5</p> <p style="text-align: center;">H</p>  <p style="text-align: center;">56525-79-2</p>		40%	20
S24	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">274258-60-5</p> <p style="text-align: center;">H</p>  <p style="text-align: center;">1246891</p>		41%	30
S25	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">274258-60-5</p> <p style="text-align: center;">H</p>  <p style="text-align: center;">42448-04-4</p>		38%	40

【化 1 8 - 7】

S26	<p style="text-align: center;">B 274258-60-5</p>  <p style="text-align: center;">37500-95-1</p>		39%
S27	<p style="text-align: center;">A 274258-60-5</p>  <p style="text-align: center;">1335126-51-6</p>		34%
S28	<p style="text-align: center;">A 274258-60-5</p>  <p style="text-align: center;">244-76-8</p>		35%
S29	<p style="text-align: center;">B 274258-60-5</p>  <p style="text-align: center;">91944-01-3</p>		33%
S30	<p style="text-align: center;">A Br</p>  <p style="text-align: center;">80717-48-2</p> <p style="text-align: center;">H</p>  <p style="text-align: center;">51555-21-6</p>	 <p style="text-align: center;">200 ミリモルのカルバゾール 出発材料を使用し、以下も同じ。 混合物を 60°C でさらに 16 時間 攪拌する。</p>	16%

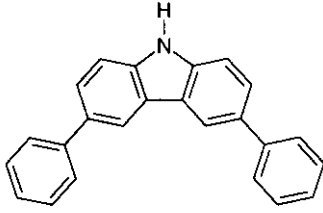
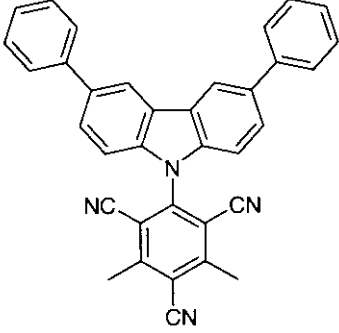
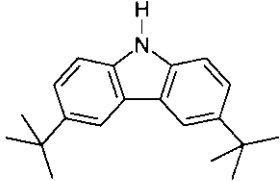
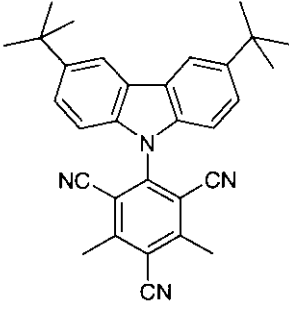
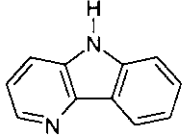
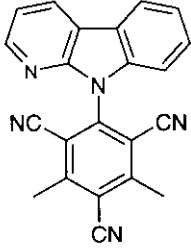
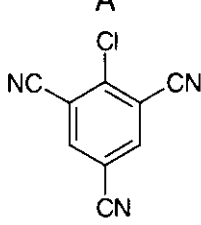
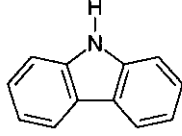
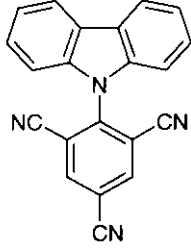
10

20

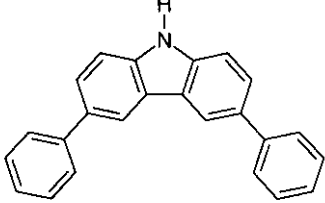
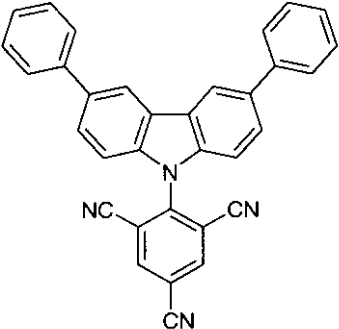
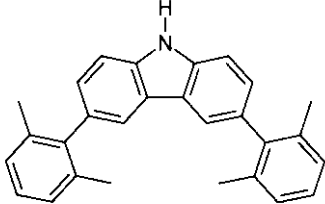
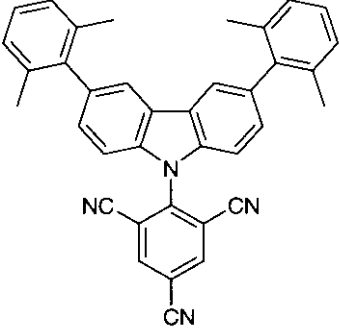
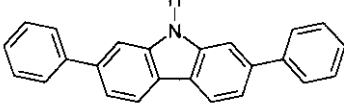
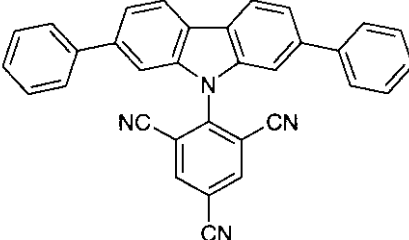
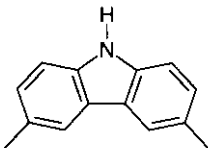
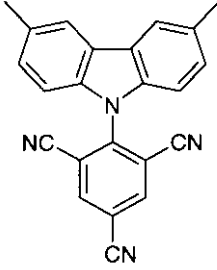
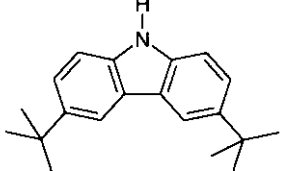
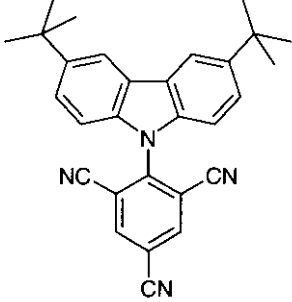
30

40

【化 18 - 8】

S31	<p style="text-align: center;">A 80717-48-2</p>  <p style="text-align: center;">56525-79-2</p>		15%	10
S32	<p style="text-align: center;">B 80717-48-2</p>  <p style="text-align: center;">37500-95-1</p>		17%	20
S33	<p style="text-align: center;">C 80717-48-2</p>  <p style="text-align: center;">245-08-9</p>		13%	30
S34	<p style="text-align: center;">A 34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">51555-21-6</p> 	 <p style="text-align: center;">200 ミリモルのカルバゾール 出発材料を使用し、以下も同じ。 混合物を 60°Cでさらに 16 時間 攪拌する。</p>	36%	40

【化 1 8 - 9】

S35	<p style="text-align: center;">A 34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">56525-79-2</p>		35%
S36	<p style="text-align: center;">A 34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">1246891</p>		31%
S37	<p style="text-align: center;">A 34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">42448-04-4</p>		34%
S38	<p style="text-align: center;">A 34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">5599-50-8</p>		33%
S39	<p style="text-align: center;">C 34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">37500-95-1</p>		29%

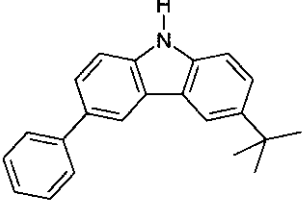
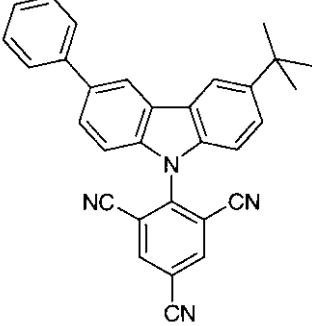
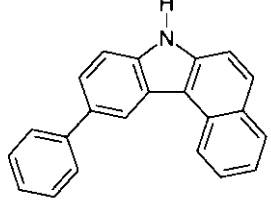
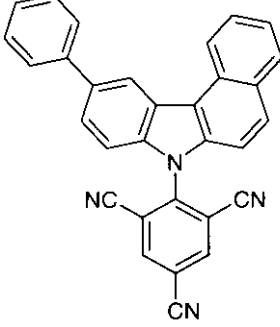
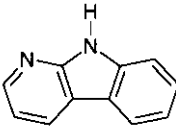
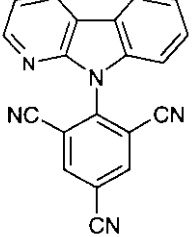
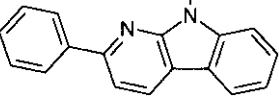
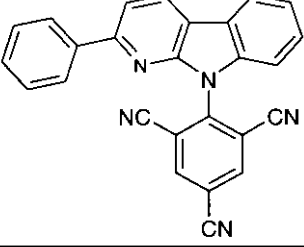
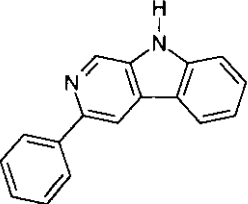
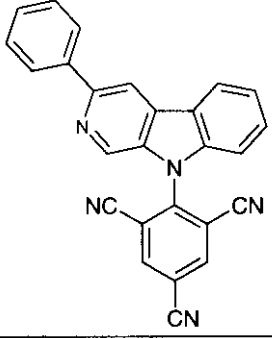
10

20

30

40

【化 18 - 10】

S40	<p style="text-align: center;">A 34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">1335126-51-6</p>		30%
S41	<p style="text-align: center;">A 34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">756822-84-1</p>		26%
S42	<p style="text-align: center;">A 34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">244-76-8</p>		28%
S43	<p style="text-align: center;">A 34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">64677-58-3</p>		32%
S44	<p style="text-align: center;">A 34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">91944-01-3</p>		31%

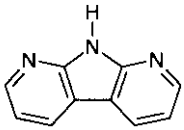
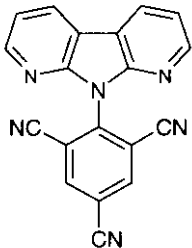
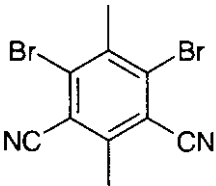
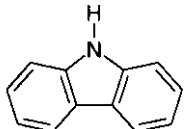
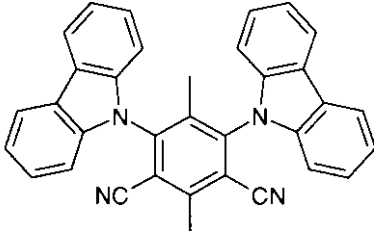
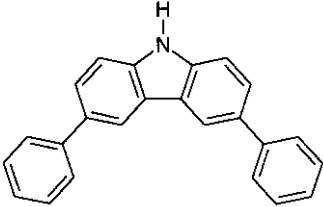
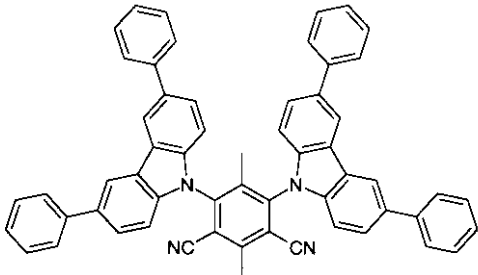
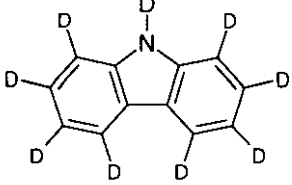
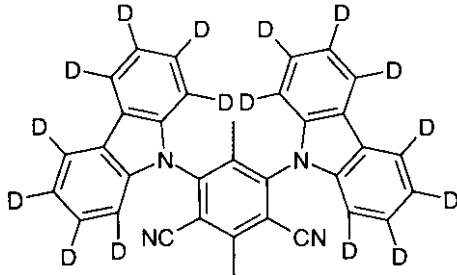
10

20

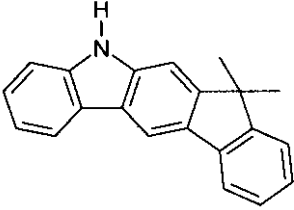
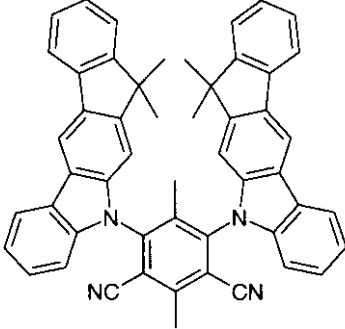
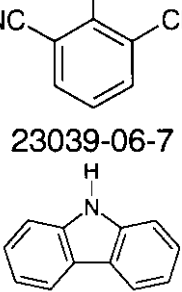
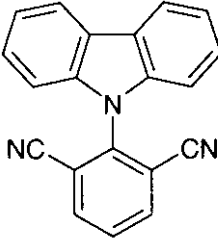
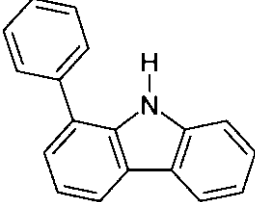
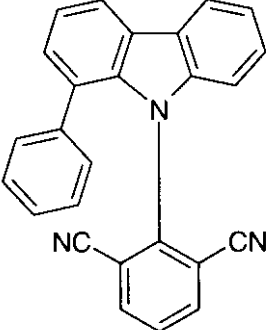
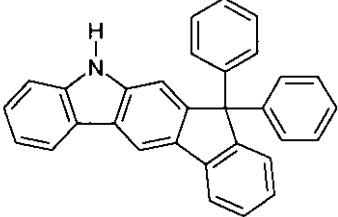
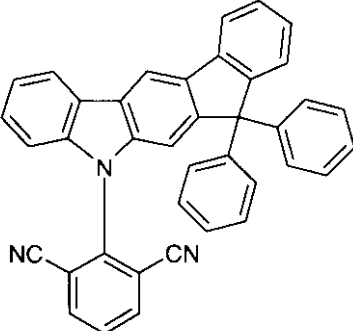
30

40

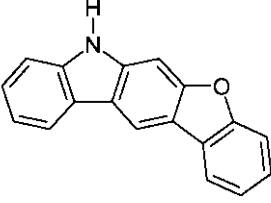
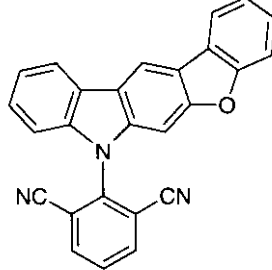
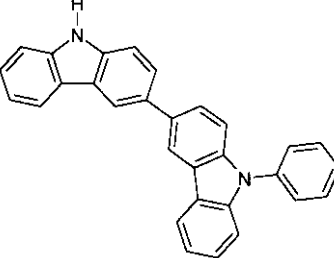
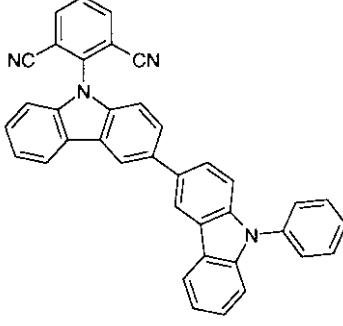
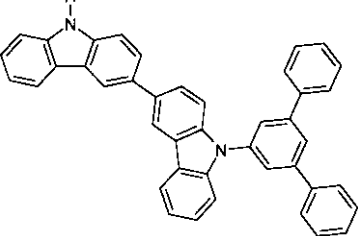
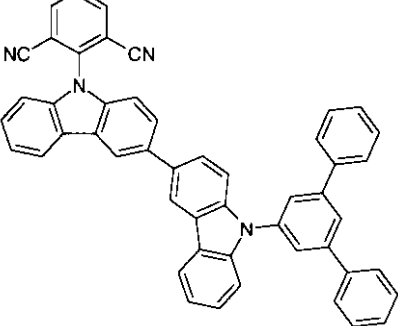
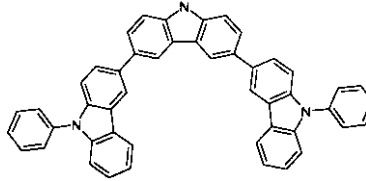
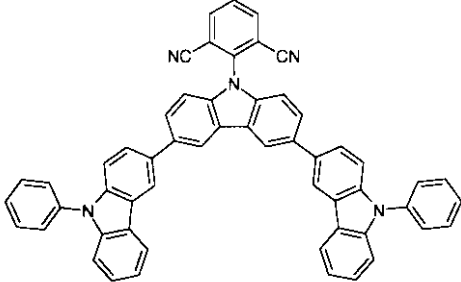
【化 1 8 - 1 1】

S45	<p style="text-align: center;">B 34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">17966-00-6</p>		24%	10
S46	<p style="text-align: center;">A</p>  <p style="text-align: center;">499154-29-9</p>  <p style="text-align: center;">51555-21-6</p>	 <p style="text-align: center;">200 ミリモルのカルバゾール 出発材料を使用し、以下も同じ。 混合物を 60°Cでさらに 16 時間 攪拌する。</p>	19%	20
S47	<p style="text-align: center;">A 499154-29-9</p>  <p style="text-align: center;">56525-79-2</p>		18%	30
S48	<p style="text-align: center;">A 499154-29-9</p>  <p style="text-align: center;">97960-58-2</p>		20%	40

【化 1 8 - 1 2】

S49	<p>A 499154-29-9</p>  <p>1257220-47-5</p>		19%	10
S50	<p>A 23039-06-7</p>  <p>51555-21-6</p>	 <p>200 ミリモルのカルバゾール 出発材料を使用し、以下も同じ。</p>	53%	20
S51	<p>A 23039-06-7</p>  <p>104636-53-5</p>		13%	30
S52	<p>A 23039-06-7</p>  <p>1257220-52-5</p>		32%	40

【化 1 8 - 1 3】

S53	<p style="text-align: center;">A 23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">1246308-83-7</p>		34%
S54	<p style="text-align: center;">A 23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">1060735-14-9</p>		28%
S55	<p style="text-align: center;">A 23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">1415349-61-9</p>		33%
S56	<p style="text-align: center;">A 23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">1060735-19-4</p>		28%

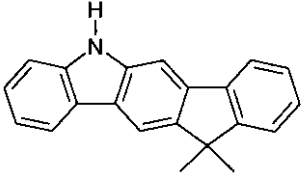
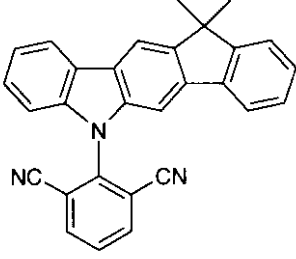
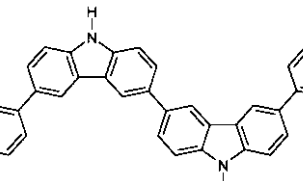
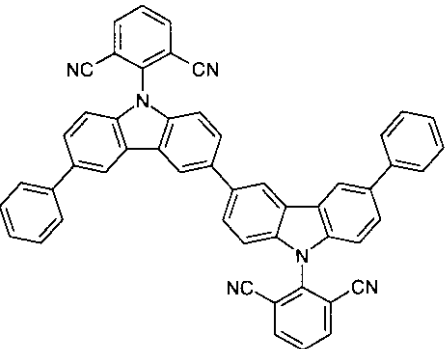
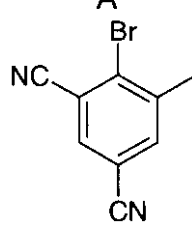
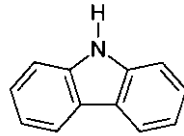
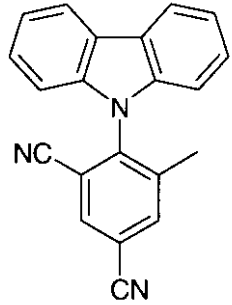
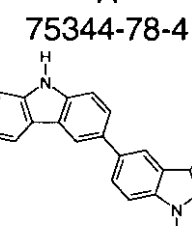
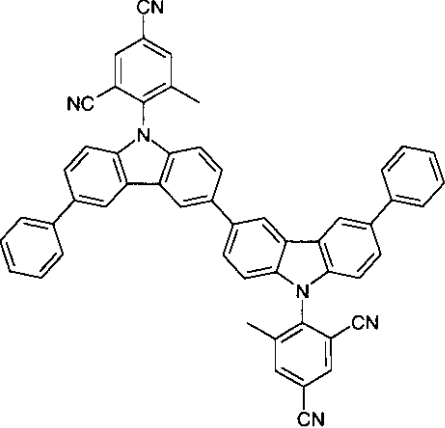
10

20

30

40

【化 18 - 14】

S57	<p style="text-align: center;">A 23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">1260228-95-2</p>		30%
S58	<p style="text-align: center;">A 23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">1303472-75-4</p>		18%
S59	<p style="text-align: center;">A</p>  <p style="text-align: center;">75344-78-4</p>  <p style="text-align: center;">51555-21-6</p>	 <p style="text-align: center;">200 ミリモルのカルバゾール 出発材料を使用し、以下も同じ。 混合物を 60°Cでさらに 16 時間 攪拌する。</p>	16%
S60	<p style="text-align: center;">A 75344-78-4</p>  <p style="text-align: center;">1303472-75-4</p>		22%

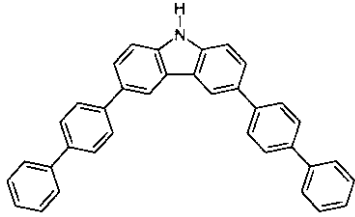
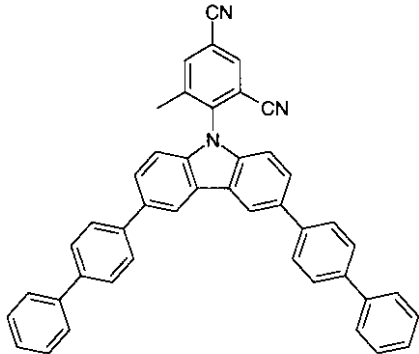
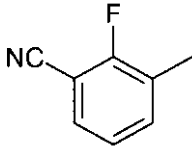
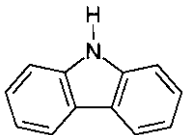
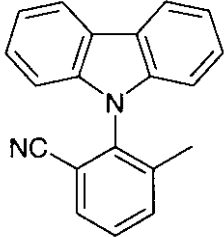
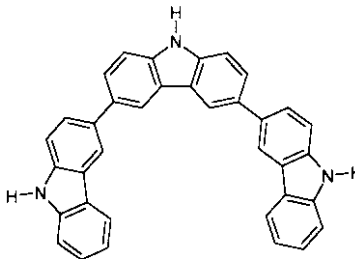
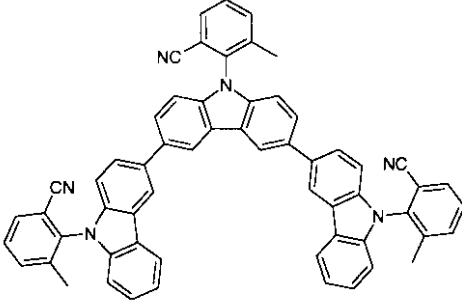
10

20

30

40

【化 18 - 15】

S61	<p style="text-align: center;">A 75344-78-4</p>  <p style="text-align: center;">850264-79-8</p>		21%
S62	<p style="text-align: center;">A</p>  <p style="text-align: center;">18547-07-3</p>  <p style="text-align: center;">51555-21-6</p>	 <p style="text-align: center;">200 ミリモルのカルバゾール 出発材料を使用し、以下も同じ。</p>	28%
S63	<p style="text-align: center;">A 18547-07-3</p>  <p style="text-align: center;">1346675-22-6</p>		13%

10

20

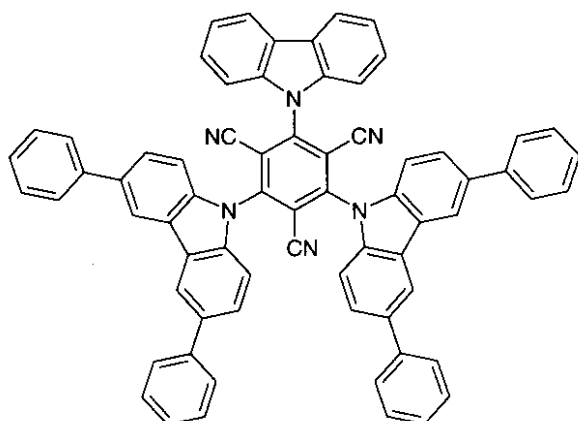
30

40

【0097】

例 S 6 4 : 1,3,5-トリシアノ-2-(N-カルバゾリル)-4,6-ビス-(N-3,6-ジフェニルカルバゾリル)ベンゼン、S 6 4

【化 19】



10

【0098】

鉱油中60重量%で分散させた、4.0g(100ミリモル)の水酸化ナトリウムを500mLのTHF中でよく攪拌した懸濁液に対して、氷冷しながら、約+10にて、小分けして、16.7g(100ミリモル)のカルバゾール[51555-21-6]を添加する - 注意!水素の発生!発泡!。添加が完了した後、混合物をさらに30分間攪拌し、次いで、20.7g(100ミリモル)の1,3,5-トリシアノ-2-フルオロ-4,6-ジクロロベンゼン[25751-93-7]を、温度が+20を超えないように氷冷しながら、小分けして添加する。添加が完了した後、混合物を+10でさらに2時間攪拌し、次いで、氷浴を除去し、混合物を20-25に温め、さらに2時間攪拌し、次いで、40までさらに6時間加熱する。室温まで冷ました後、鉱油中60重量%で分散させた、12.0g(300ミリモル)の水酸化ナトリウムを添加し、反応混合物を+10まで冷却し、次いで、95.8g(300ミリモル)の3,6-ジフェニルカルバゾール[56525-79-2]を小分けして添加する - 注意!水素の発生!発泡!。添加が完了した後、混合物を+10でさらに2時間攪拌し、次いで氷浴を除去し、混合物を20-25に温め、さらに2時間攪拌し、次いで、60までさらに16時間加熱する。室温まで冷ました後、30mLのMeOHの滴加により反応を完了させ、次いで、反応混合物を減圧下で、濃縮してほぼ乾固させる。残留物を、各回メタノール400mLと水200mLとの混合物600mLで二度、次いでメタノール500mLで一度、熱抽出攪拌に供する。精製を、ジオキサン(約3.5mL/g)からの三度の再結晶化と、次いでDMF(約2mL/g)からの五度の再結晶化と、二度の分別昇華(p約 1×10^{-5} ミリバール、T約330-340)とによって、実施する。収率:22.9g(24.0ミリモル)24%;純度:HP LCにより99.9%。

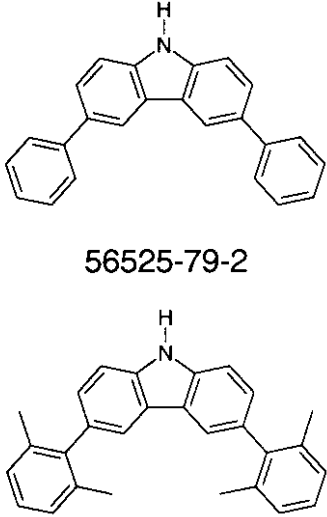
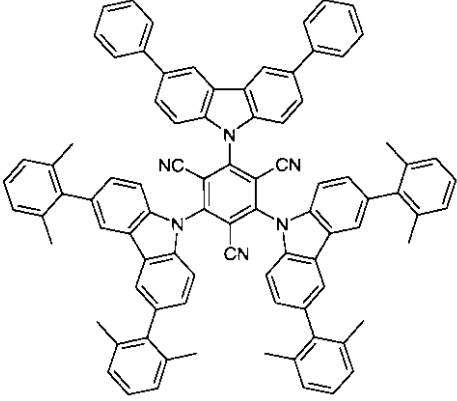
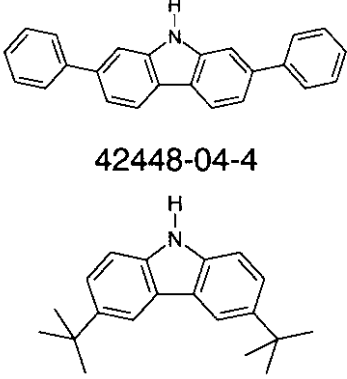
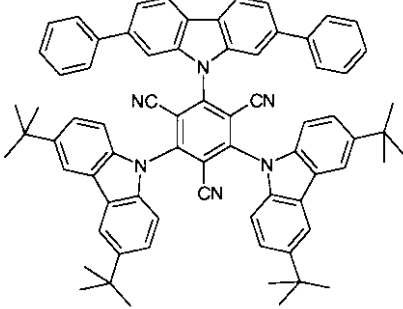
20

30

【0099】

同じような方法で、以下の化合物を調製できる:

【化 2 0 - 1】

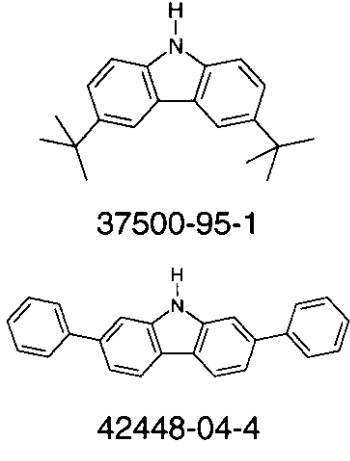
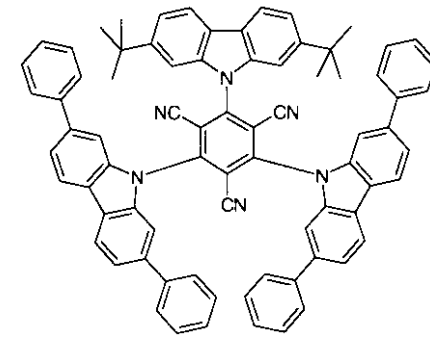
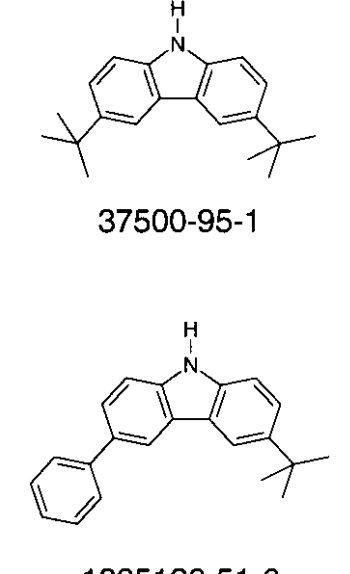
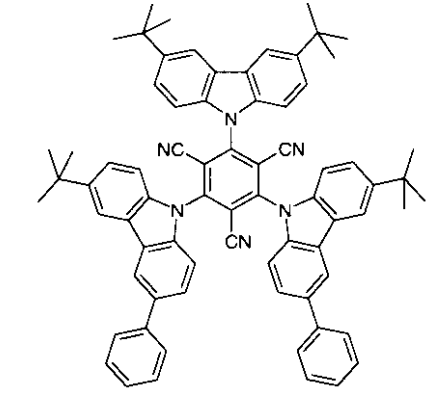
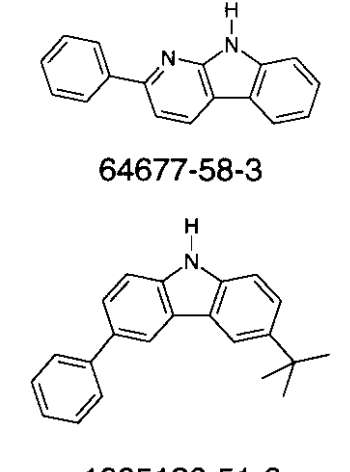
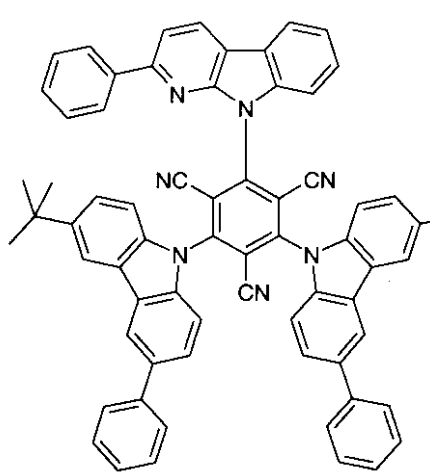
例	反応物	生成物	収率
S65	 <p>56525-79-2</p> <p>1246891</p>		20%
S66	 <p>42448-04-4</p> <p>37500-95-1</p>		19%

10

20

30

【化 2 0 - 2】

<p>S67</p>	 <p>37500-95-1</p> <p>42448-04-4</p>	 <p>21%</p>
<p>S68</p>	 <p>37500-95-1</p> <p>1335126-51-6</p>	 <p>24%</p>
<p>S69</p>	 <p>64677-58-3</p> <p>1335126-51-6</p>	 <p>17%</p>

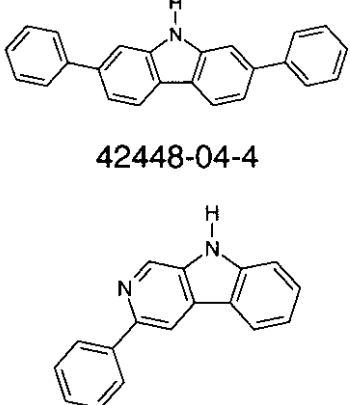
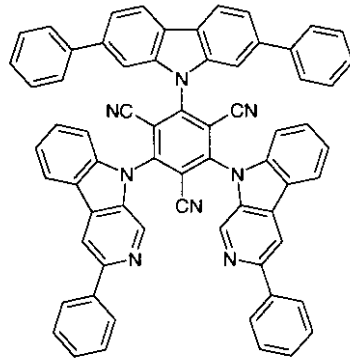
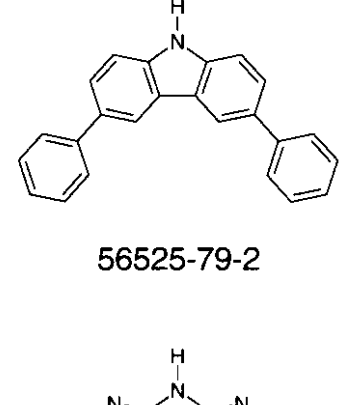
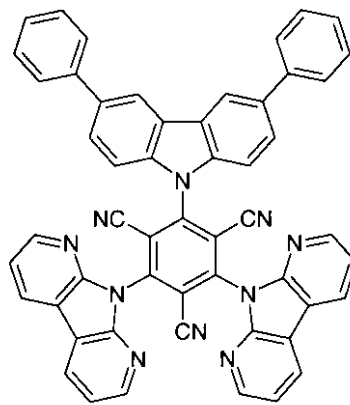
10

20

30

40

【化20-3】

S70	 <p>42448-04-4</p> <p>91944-01-3</p>		18%
S71	 <p>56525-79-2</p> <p>17966-00-6</p>		20%

10

20

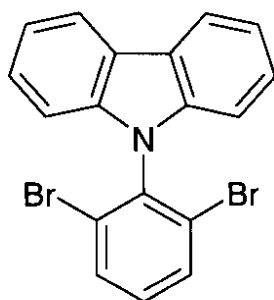
30

【0100】

I I) 前駆体の合成

例 S 7 2 - V : 9-(2,6-ジブロモフェニル)-9H-カルバゾール

【化21】



40

【0101】

66.9 g (400ミリモル)のカルバゾール[51555-21-6]と、25.4 g (100ミリモル)の1,3-ジブromo-2-フルオロベンゼン[363897-9]と、106.1 g (500ミリモル)のリン酸三カリウム(無水)と、200 gのガラスビーズとのよく攪拌した懸濁液

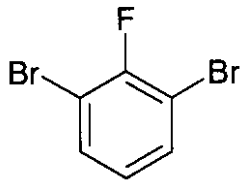
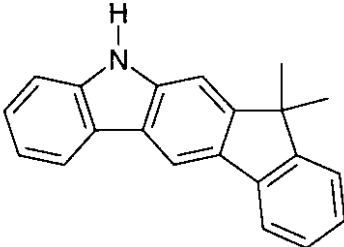
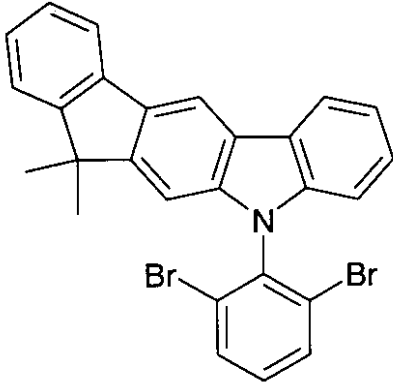
50

を、160 で16時間、500 mLのジメチルアセトアミド中で撹拌する。冷却後、1000 mLの水を添加し、沈殿した固形物を濾過し、これらを各回、300 mLの水で二度、および各回、200 mLのメタノールで二度洗浄し、次いで減圧下で乾燥させる。トルエン/ヘプタンからの一度の再結晶化後、18.9 g (47.2ミリモル、47%) が得られ、次いでさらに変換される。

【0102】

以下は同じように変換される：

【化22】

例	反応物	生成物	収率
S73-V	 <p>363897-9</p>  <p>1.1 当量 51555-21-6</p>		28%

10

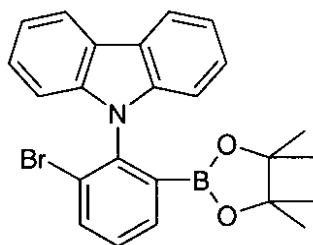
20

30

【0103】

例 S 7 4 - V : 9-[2-ブromo-6-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラニル)フェニル]-9H-カルバゾール

【化23】



40

【0104】

18.5 (46.1ミリモル、1当量)のS72-Vを最初に、100 mLのTHF中で、14.1 g (55.3ミリモル、1.2当量)のビス(ピナコラート)ジボラン(CAS 73183-34-3)と、15.8 g (161ミリモル、3.5当量)の酢酸カリウム(CAS 127-08-2)と共に入れ、脱気後、2.26 g (0.06当量)の1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンジクロロパラジウム(II)錯体をDCM(CAS 95464-05-4)と共に添加する。混合物を還流下で14時間、加熱し、反応が完了した後、水を添加する。有機

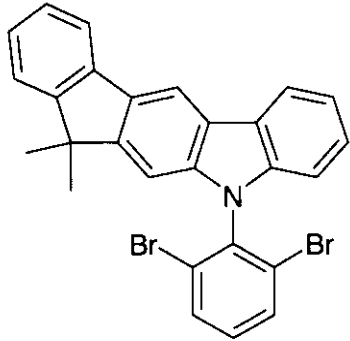
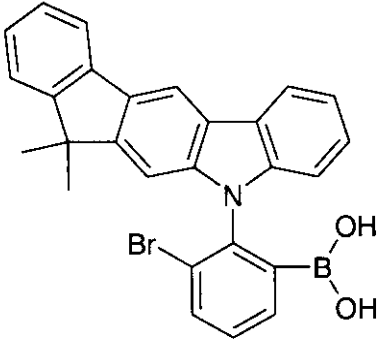
50

相を除去し、水相をジクロロメタンで繰り返し、抽出する。結合した有機相を硫酸ナトリウムで脱水させ、溶媒を減圧下で除去する。15.3 g (34.1ミリモル、74%)の生成物 S74-V が得られる。

【0105】

以下は同じように変換される：

【化24】

例	反応物	生成物	収率
S75-V			67%

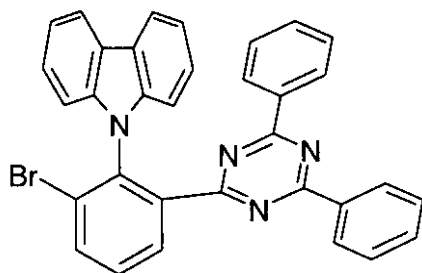
10

20

【0106】

例 S76-V : 9-[2-ブromo-6-(4,6-ジフェニル-[1,3,5]トリアジン-2-イル)フェニル]-9H-カルバゾール S76-V

【化25】



30

【0107】

変形例 A

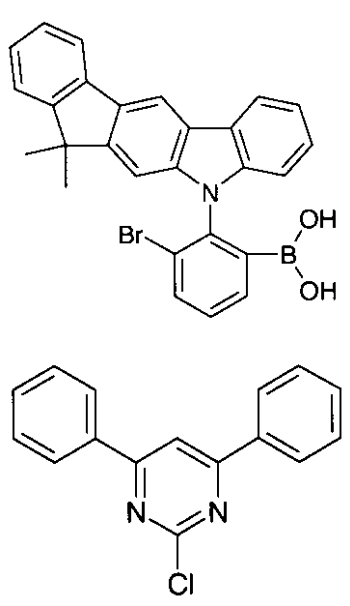
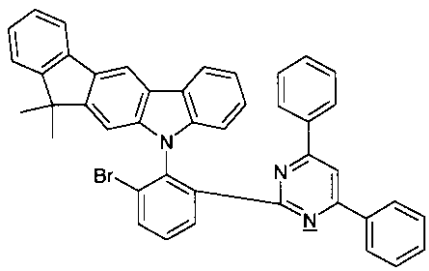
15.0 g (33.5ミリモル)の S74-V と、11.6 g (43.5ミリモル、1.3当量)の 2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン (CAS 3842-55-5) と、5.3 g の炭酸ナトリウムとを、200 mL のジオキサンと、200 mL のトルエンと、100 mL の水との中に懸濁させる。この懸濁液には 1.94 g (1.68ミリモル、0.05当量)の Pd(PPh₃)₄ が添加される。反応混合物を還流下で終夜、加熱する。冷却後、沈殿した固形物を吸引濾過し、水とエタノールとで洗浄し、乾燥させる。残留物をトルエンと共に熱抽出に供し、トルエン/ヘプタンから再結晶化させる。7.23 g (13.1ミリモル、39%)の生成物 S76-V が得られる。

40

【0108】

以下は同じように変換される：

【化26】

例	変形 反応物	生成物	収率
S77-V	<p>B</p>  <p>2915-16-4</p>	 <p>生成物は1つの再結晶化後にさらに変化される。</p>	39%

10

20

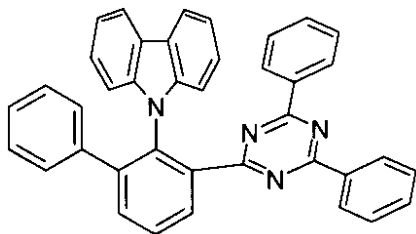
【0109】

III) 本発明の化合物と前駆体との合成:

例S78: 9-[3-(4,6-ジフェニル-[1,3,5]トリアジン-2-イル)-ビフェニル-2-イル]-9H-カルバゾール

30

【化27】



40

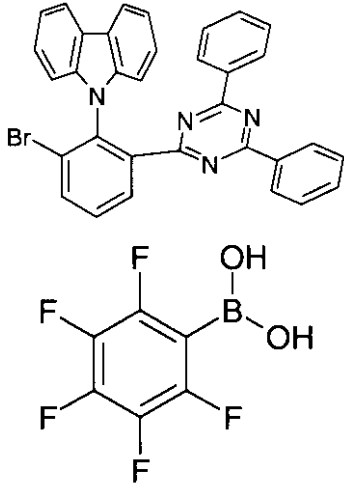
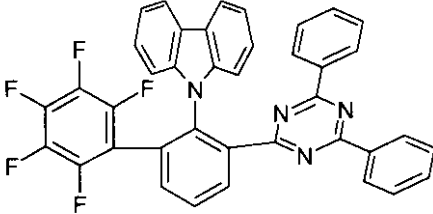
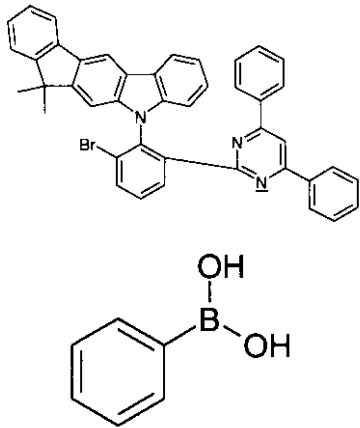
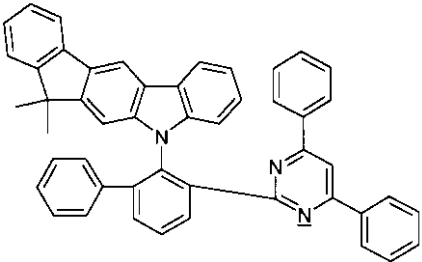
【0110】

7.1 g (12.8ミリモル)のS76-Vと、1.72 g (14.1ミリモル、1.1当量)のフェニル硼酸 (CAS 98-80-6)と、5.45 g (25.7ミリモル、2当量)のリン酸三カリウムとを、100 mLのジオキサント、100 mLのトルエンと、50 mLの水との中に溶解させ、30分間脱気させる。その後、86 mg (0.38ミリモル、0.03当量)の酢酸パラジウム (III)と、230 mg (0.77ミリモル、0.06当量)のトリ-*o*-トリルホスフィンとを添加し、混合物を加熱し、還流させる。反応が完了した後、混合物を冷却し、水相を除去し、トルエンで繰り返し、抽出する。結合した有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水させ、溶媒を減圧下で除去する。残留物

50

をトルエンと共に熱抽出に供し、トルエン/ヘプタンから再結晶化させる。昇華後、4.1 g (7.4 ミリモル、58%) の所望の生成物 S78 が得られ、HPLC 純度 > 99.9% を有する。

【化28】

例	変形 反応物	生成物	収率
S79	<p>B</p>  <p>1582-24-7</p>		37%
S80	<p>A</p>  <p>98-80-6</p>		64%

10

20

30

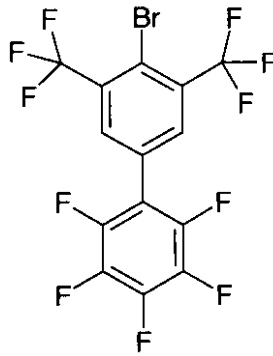
40

【0111】

IV) 前駆体の合成:

例 S81 - V: 4'-プロモ-2,3,4,5,6-ペンタフルオロ-3',5'-ビス(トリフルオロメチル)ピフェニル

【化 2 9】



10

【 0 1 1 2】

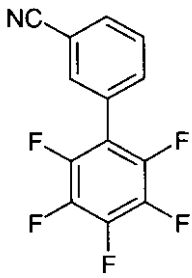
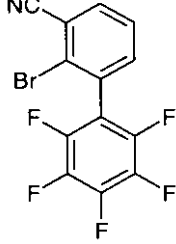
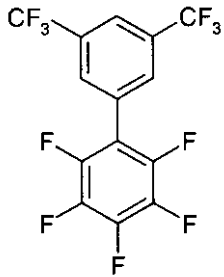
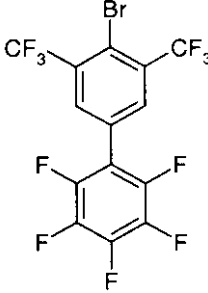
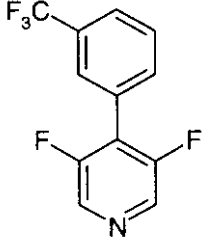
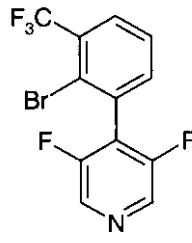
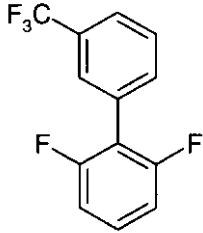
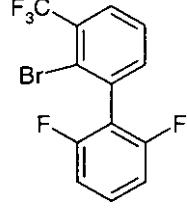
300 mL のジクロロメタン中の、11.4 g (30 ミリモル) の2,3,4,5,6-ペンタフルオロ-3',5'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル[1363958-46-6]の溶液に対して、遮光して、1.7 mL (32 ミリモル) の臭素と、20 mL のクロロホルムとの混合物を滴下する。40 で16時間の攪拌後、200 mL のエタノールと、次いで50 mL の飽和亜硫酸ナトリウム溶液とを添加する。無色の固形物を吸引濾過し、200 mL の水で三度と、100 mL のエタノールで三度洗浄し、減圧下で乾燥させ、次いで、DMF とトルエン中で再結晶化させることにより、異性体から分離させる。収率：4.1 g (9 ミリモル)、理論値の30%。

20

【 0 1 1 3】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【化 3 0 - 1】

例	反応物 1	生成物	収率
S82-V	 <p>[1261665-44-4]</p>		32%
S83-V	 <p>[1363958-46-6]</p>		69%
S84-V	 <p>[1261886-30-9]</p>		31%
S85-V	 <p>[1261805-15-5]</p>		27%

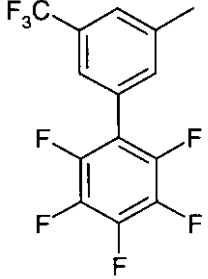
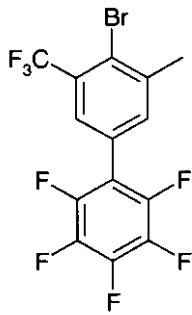
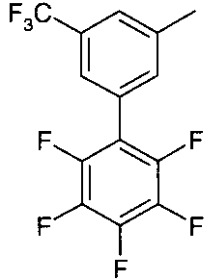
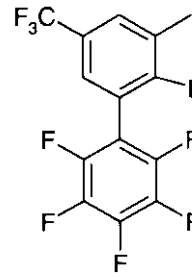
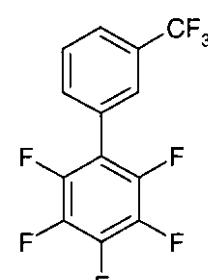
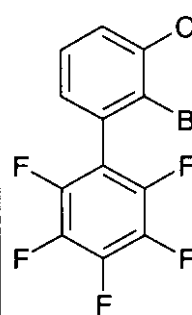
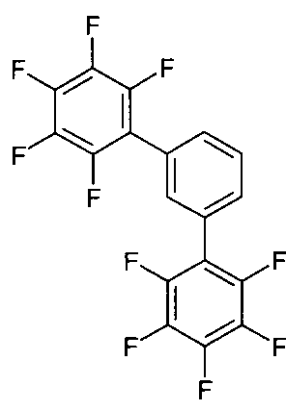
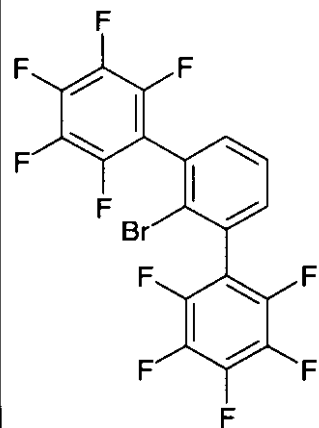
10

20

30

40

【化 3 0 - 2】

S86-V	 <p>[1261494-38-5]</p>		55%
S87-V	 <p>[1261494-38-5]</p>		30%
S88-V	 <p>[56880-53-6]</p>		29%
S89-V	 <p>[54826-31-2]</p>		27%

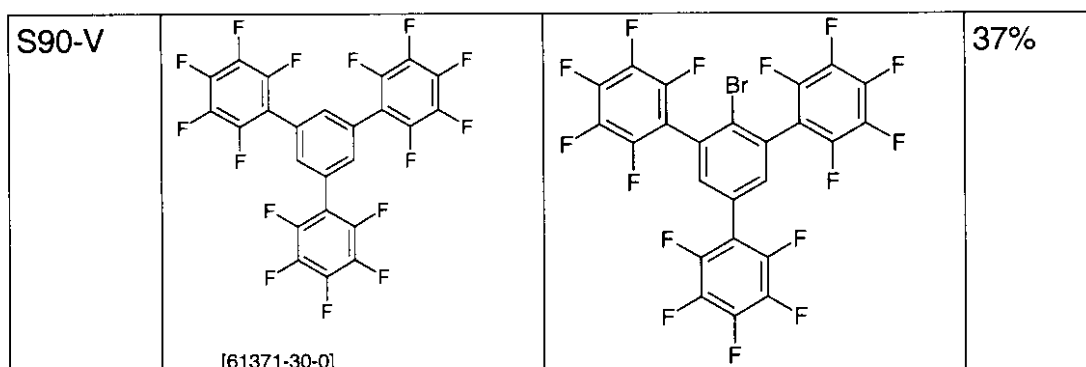
10

20

30

40

【化30-3】



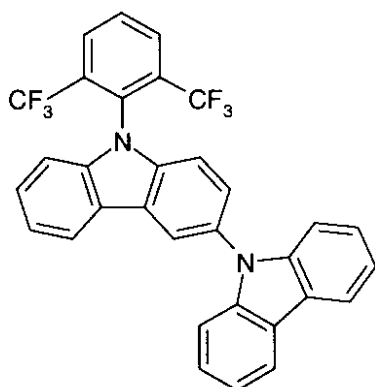
10

【0114】

V) 本発明の化合物の合成:

例591: 9-(2,6-ジメチルフェニル)-9H-[3,9']ピカルバゾリル

【化31】



20

30

【0115】

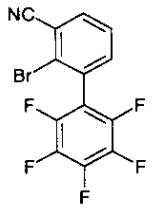
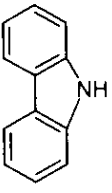
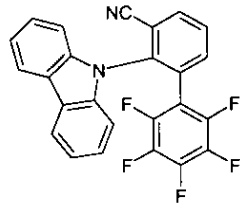
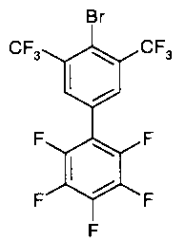
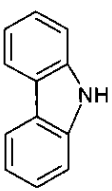
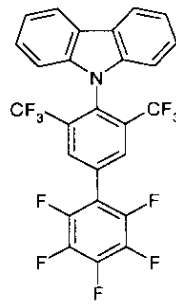
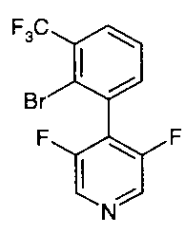
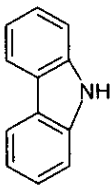
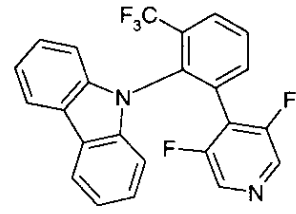
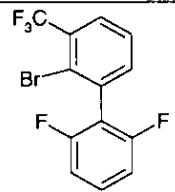
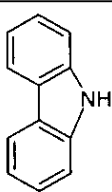
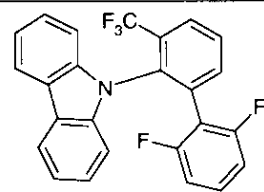
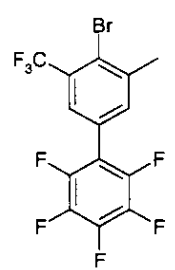
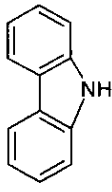
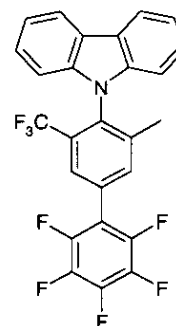
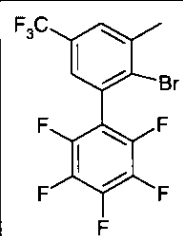
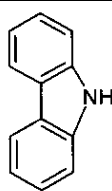
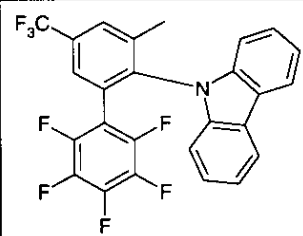
12.6 g (38.32ミリモル)の9H-[3,9']ピカルバゾリル[18628-07-4]と、7 g (38.32ミリモル)の2-ブロモ-1,3-ジトリフルオロメチルベンゼン[118527-30-3]と、16 gの K_2CO_3 とを300 mLのp-キシレン中に懸濁させる。この懸濁液に対して、0.86 g (3.84ミリモル)の $Pd(OAc)_2$ と、7.6 mLの1 Mトリ-tert-ブチルホスフィン溶液とを添加する。反応混合物を還流下で、16時間加熱する。冷却後、有機相を除去し、200 mLの水で三度洗浄し、次いで濃縮して乾燥させる。残留物をトルエンと共に熱抽出に供し、トルエンから再結晶化させ、最後に高真空下で昇華させる。収率: 14.5 g (35ミリモル)、理論値の87%; 純度99.9%。

40

【0116】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる:

【化 3 2 - 1】

	反応物 1	反応物 2	生成物	収率
S92				77%
S93				68%
S94				76%
S95				69%
S96				81%
S97				63%

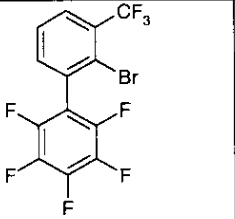
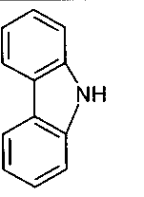
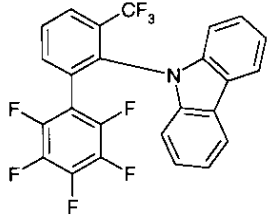
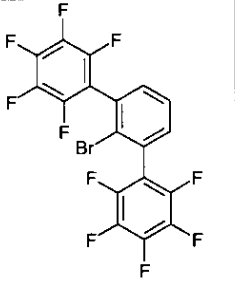
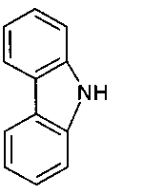
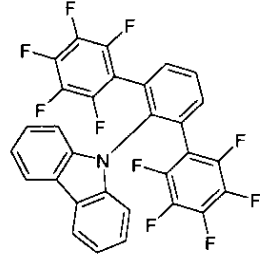
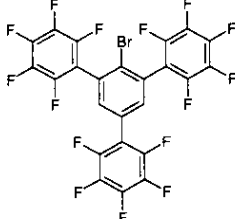
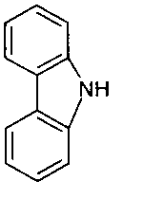
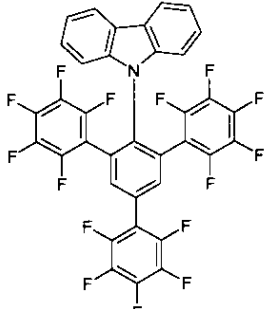
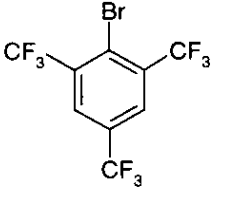
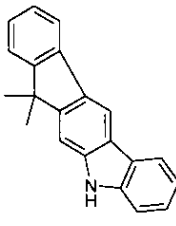
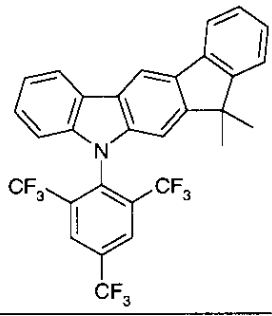
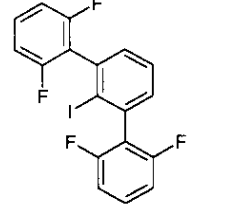
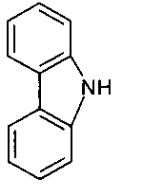
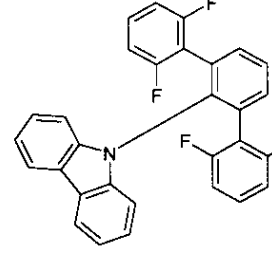
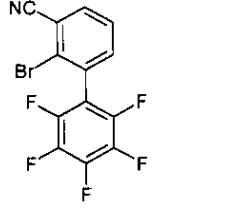
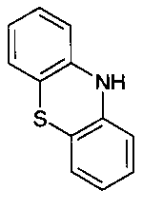
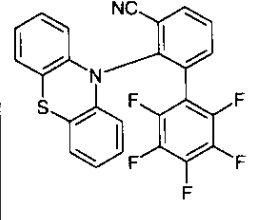
10

20

30

40

【化 3 2 - 2】

S98				59%
S99				52%
S100				48%
S101	 [95606-57-8]	 [1257220-47-5]		79%
S102	 [1231208-09-5]			74%
S103		 [92-84-2]		76%

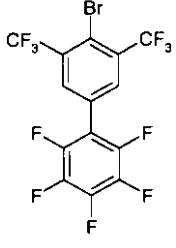
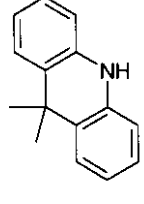
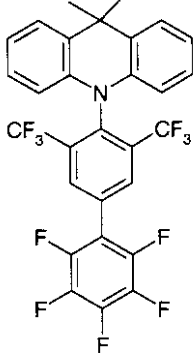
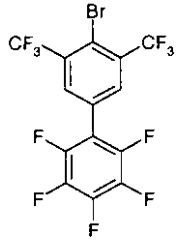
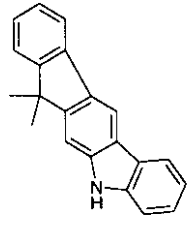
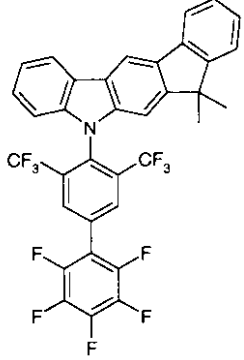
10

20

30

40

【化32-3】

S104		 [6267-02-3]		71%
S105		 [1257220-47-5]		75%

10

20

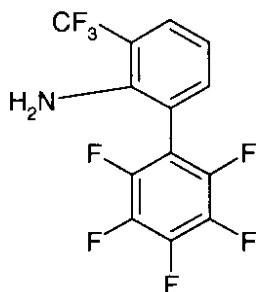
【0117】

V I) 前駆体の合成

例 S 1 0 6 - V : 2', 3', 4', 5', 6' - ペンタフルオロ-3-トリフルオロメチルピフェニル-2-イルアミン

30

【化33】



40

【0118】

294 mL の濃塩酸と、700 mL のエタノールと、38 g (126 ミリモル) の2,3,4,5,6-ペンタフルオロ-2'-ニトロ-3'-トリフルオロメチルピフェニル[1261680-28-7]とを最初に入れ、35 g (294 ミリモル) のスズ粉末を室温で、小分けして添加する。添加後、混合物を室温で3時間攪拌する。その後、氷冷しながら、NaOH (固形物) を添加することにより、反応混合物を pH = 12 に調節する。残留物を濾過し、ジクロロメタンで洗浄し、ヘプタンから再結晶化させる。これにより、22 g (79 ミリモル) の白色

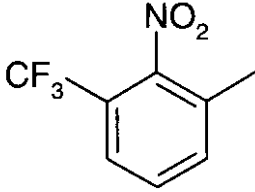
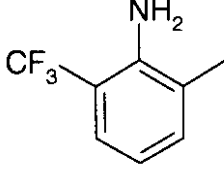
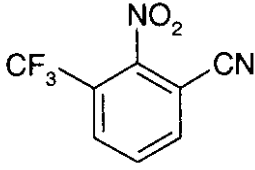
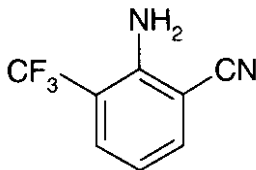
50

固形物が得られ、理論値の63%に対応する。

【0119】

同じような方法で、2当量のスズ粉末で、以下の化合物を得ることができる：

【化34】

	反応物 1	生成物	収率
S107-V	 <p>[92891-23-1]</p>		61%
S108-V	 <p>[1227572-30-6]</p>		68%

10

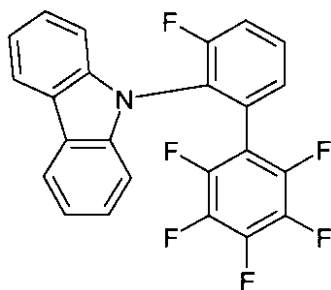
20

【0120】

VII) 本発明の化合物の合成：

例S109：9-(3,2',3',4',5',6'-ヘキサフルオロピフェニル-2-イル)-9H-カルバゾール

【化35】



30

40

【0121】

15.6g (50ミリモル)の2,2'-ジブromoピフェニルを、500mLのトルエンと、2.3g (2.5ミリモル)のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)と、トルエン中の10mLの1M t-Bu₃Pと、11.5g (120ミリモル)のナトリウムtert-ブトキシドと予備混合する。その後、11.8g (40ミリモル)の2',3',4',5',6'-ペンタフルオロ-3-トリフルオロメチルピフェニル-2-イルアミンを添加する。混合物を110で20時間加熱し、その後、室温まで冷まし、400mLの水を添加する。混合物を酢酸エチルで抽出し、次いで、結合した有機相を硫酸ナトリウムで脱水させ、減圧下で濃縮させる。残留物をヘプタンから、およびジクロロメタン/イソプロパノールから再結晶化させ、最後に高真空下で昇華させる。純度は99.9%である。収率

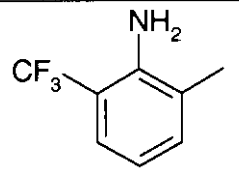
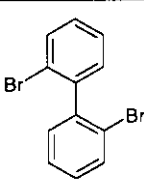
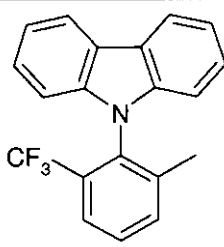
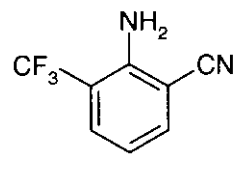
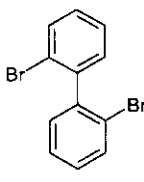
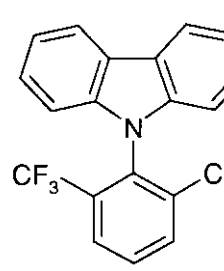
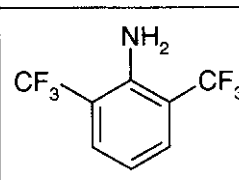
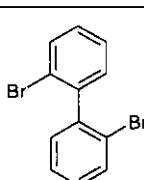
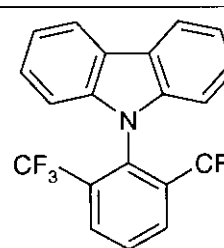
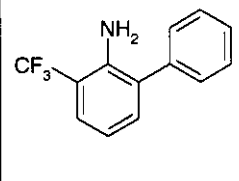
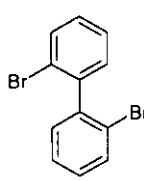
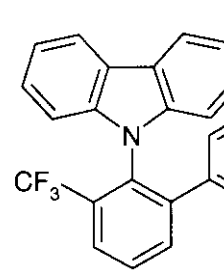
50

は 10 g (23 ミリモル) であり、理論値の 55% に対応する。

【0122】

同じような方法で、以下の化合物を得ることができる：

【化36-1】

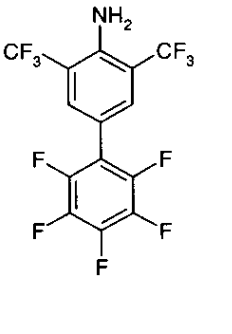
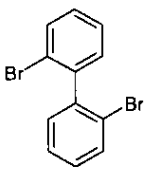
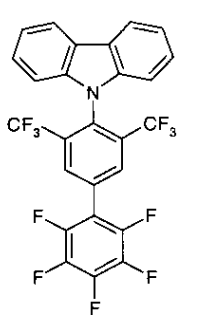
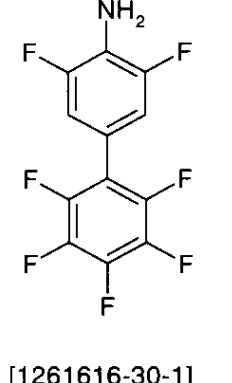
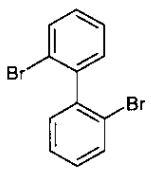
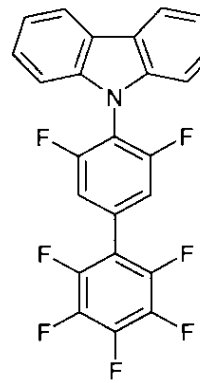
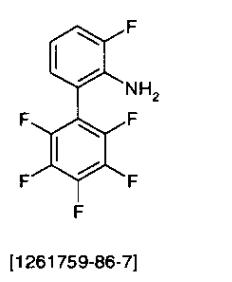
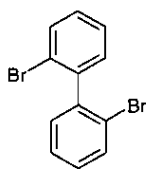
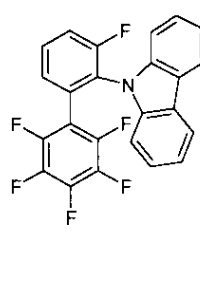
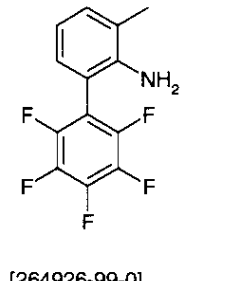
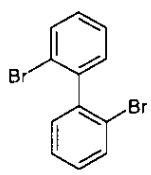
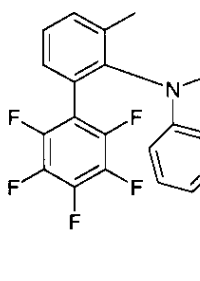
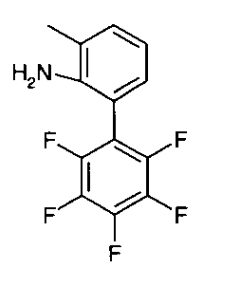
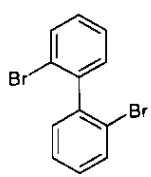
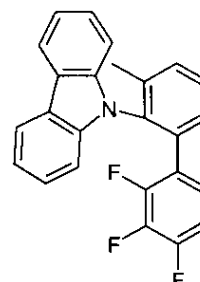
	反応物 1		生成物	収率
S110	 [88301-98-8]	 [13029-09-9]		67%
S111	 [58458-14-3]	 [13029-09-9]		67%
S112	 [313-13-3]	 [13029-09-9]		59%
S113	 [1214363-65-1]	 [13029-09-9]		58%

10

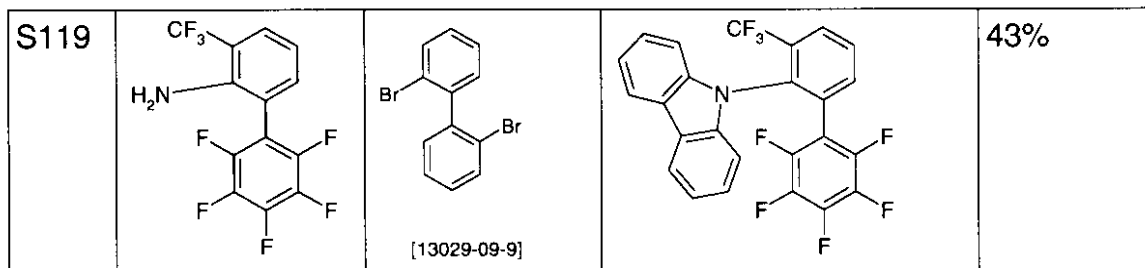
20

30

【化 3 6 - 2】

S114		 <p>[13029-09-9]</p>		68%	10
S115	 <p>[1261616-30-1]</p>	 <p>[13029-09-9]</p>		63%	20
S116	 <p>[1261759-86-7]</p>	 <p>[13029-09-9]</p>		55%	30
S117	 <p>[264926-99-0]</p>	 <p>[13029-09-9]</p>		46%	40
S118	 <p>[264926-99-0]</p>	 <p>[13029-09-9]</p>		52%	40

【化 3 6 - 3】



10

【 0 1 2 3】

B) 素子例

以下の例では、本発明の化合物がエミッター化合物として使用されている種々の O L E D の結果を提示する。

【 0 1 2 4】

構造化された I T O (インジウムスズ酸化物) で被覆されたガラス板が、O L E D の基板である。基板は、湿式洗浄 (洗浄機、洗浄剤: Merck Extran) に供され、その後 2 5 0 で 1 5 分間加熱され、被覆前に酸素プラズマで処理される。

【 0 1 2 5】

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。発光層は、常に、マトリックス材料と発光材料からなる。発光材料は、共蒸発により一定の体積割合でマトリックス材料に添加される。

20

【 0 1 2 6】

O L E D は、標準方法により特性決定される。エレクトロルミネセンススペクトルは輝度 1000 cd/m^2 で測定され、C I E 1 9 3 1 x および y 色座標はそこから計算される。さらに、輝度 1000 cd/m^2 に必要な電圧が決定される。表 1 はさらに、駆動輝度 1000 cd/m^2 で実現される外部量子効率を報告している。これはランベルト放射特性を仮定して、決定される。

【 0 1 2 7】

タイプ 1

基板:

I T O、5 0 n m

正孔注入層 / 正孔輸送層:

4,4-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル、- N P D、[123847-85-8]、9 0 n m

発光層:

ドーパントとして、5 体積 % の本発明の化合物 (表 1 参照) でドーブされた、マトリックス材料としての 4,4-ビス(N-カルバゾール)ビフェニル C B P、[58328-31-7]、1 5 n m

40

電子輸送層:

1,3,5-トリ(1-フェニル 1H-ベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼン T P B i、[192198-85-9]、5 0 n m

電子注入層:

L i F、1 n m

カソード:

A l、1 0 0 n m

タイプ 1 a

9 0 n m ではなく 1 2 0 の厚さの - N P D 層と、5 0 n m ではなく 6 0 の厚さの T P B i 層が使用されることを除いて、タイプ 1 と同じ構造である。

50

【 0 1 2 8 】

タイプ 2

基板：

I T O、5 0 n m

正孔注入層 / 正孔輸送層：

4,4-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル、 - N P D、[123847-85-8]
、 8 0 n m

正孔輸送層：

1,3-ビス(9-カルバゾリル)ベンゼン、 m C P、[550378-78-4]、 1 0 n m

発光層：

ドーパントとして、5体積%の本発明の化合物(表1参照)でドーパされた、マトリックス材料としての2,8-ビス(ジフェニルホスホリル)ジベンゾ[b,d]チオフェン P P T、[1019842-99-9]、 2 0 n m

電子輸送層：

2,8-ビス(ジフェニルホスホリル)ジベンゾ[b,d]チオフェン P P T、[1019842-99-9]
、 5 0 n m

電子注入層：

L i F、 1 n m

カソード：

A l、 1 0 0 n m

O L E Dにおけるエミッター材料としての本発明の化合物の使用

本発明の化合物を特に、O L E Dの発光層中でエミッター材料として使用することができる。パワー効率、電圧、色座標について測定した値を表1に要約する。

【表1】

表1:

例	エミッタ	タイプ	EQE (%) 1000 cd/m ²	電圧 (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²
P1	S1	2	14.0	7.3	0.42/0.56
P2	S6	1	12.8	7.1	0.45/0.55
P3	S23	1	12.1	5.7	0.41/0.57
P4	S32	1	13.0	6.3	0.36/0.59
P5	S36	2	14.4	7.7	0.40/0.57
P6	S47	2	15.5	8.3	0.14/0.19
P7	S49	1	18.5	5.8	0.23/0.54
P8	S52	2	16.8	6.6	0.15/0.28
P9	S54	1	17.2	4.7	0.22/0.52
P10	S61	2	13.8	7.6	0.15/0.27
P11	S64	1a	13.8	6.3	0.59/0.41
P-V1	化合物 1	2	1.8	4.6	0.14/0.06
P-V2	化合物 2	1	1.3	3.7	0.69/0.31

10

20

30

40

50

【0129】

製造されたOLEDは、パワー効率について優秀な値を示す。異なるエミッターを用いることにより、異なる色座標を有する光を得ることが可能である。

【0130】

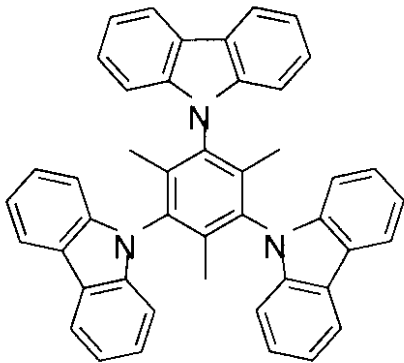
先行技術による化合物(P-V1とP-V2の化合物1と化合物2)との比較は、これらの化合物を本発明の化合物で置換することにより、類似の電圧におけるパワー効率の顕著な改良を示している。

【0131】

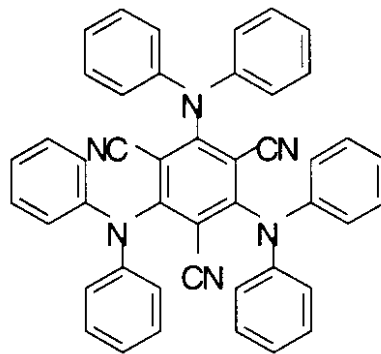
比較例P-1とP-V2の化合物

【化37】

10



化合物 1



化合物 2

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/000537

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C07D219/02	C07D401/10	C07D403/04
C07D241/46	C07D487/04	C07D265/10
C07D209/82	H01L51/50	C07D403/14
		C07D491/04
		C07D413/10
		C07D279/36
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, EMBASE, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HENRY GILMAN, C. G. STUCKWISCH: "The di-metalation of 9-phenylcarbazole", J. AM. CHEM. SOC., vol. 65, 1943, pages 1729-1733, XP002723834, Verbindung III; Seite 1730, rechte Spalte, letzter Absatz	1,3-6,9,10
A	WO 2012/143079 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; STOESEL PHILIPP [DE]; BUESING ARNE [DE]; VOGEL) 26 October 2012 (2012-10-26) Formel I; claims 1,10,12; examples 11,16; compounds 11,12	1-15
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 April 2014		Date of mailing of the international search report 16/05/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rudolf, Manfred

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/000537

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 11 2006 002147 T5 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 23 October 2008 (2008-10-23) Verbindungen Seiten 17-50; claims 1,34-40 -----	1-15
A	JP 2004 178896 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 24 June 2004 (2004-06-24) compounds 25-27 -----	1-15
A	JP 2004 288381 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 14 October 2004 (2004-10-14) Verbindungen auf Seiten 6-24 -----	1-15
X,P	WO 2013/154064 A1 (UNIV KYUSHU NAT UNIV CORP [JP]) 17 October 2013 (2013-10-17) paragraphs [0103], [0104]; tables 2-1 bis 2-4 -----	1-8,10, 12-15
X	TOSHIKAZU KITAGAWA, MAKOTO NISHIMURA, KENICHI TAKEUCHI, KUNIO OKAMOTO: "Bis(2,6-difluorophenyl)benzoylmethyl cation: alpha-ketocarbenium ion as a single-electron acceptor", TETRAHEDRON LETTERS, vol. 32, no. 27, 1991, pages 3187-3190, XP002723835, Verbindungen Seite 3190, Zeilen 17-20 -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/000537

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012143079 A1	26-10-2012	CN 103502388 A EP 2699641 A1 WO 2012143079 A1	08-01-2014 26-02-2014 26-10-2012
DE 112006002147 T5	23-10-2008	CN 101283019 A DE 112006002147 T5 GB 2443774 A KR 20080036631 A WO 2007020954 A1	08-10-2008 23-10-2008 14-05-2008 28-04-2008 22-02-2007
JP 2004178896 A	24-06-2004	JP 4254211 B2 JP 2004178896 A	15-04-2009 24-06-2004
JP 2004288381 A	14-10-2004	JP 4411851 B2 JP 2004288381 A	10-02-2010 14-10-2004
WO 2013154064 A1	17-10-2013	TW 201402776 A WO 2013154064 A1	16-01-2014 17-10-2013

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/000537

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C07D219/02 C07D241/46 C07D209/82	C07D401/10 C07D487/04 H01L51/50
	C07D403/04 C07D265/10	C07D403/14 C07D491/04
		C07D413/10 C07D279/36
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07D H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, EMBASE, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HENRY GILMAN, C. G. STUCKWISCH: "The di-metalation of 9-phenylcarbazole", J. AM. CHEM. SOC., Bd. 65, 1943, Seiten 1729-1733, XP002723834, Verbindung III; Seite 1730, rechte Spalte, letzter Absatz -----	1,3-6,9,10
A	WO 2012/143079 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; STOESEL PHILIPP [DE]; BUESING ARNE [DE]; VOGEL) 26. Oktober 2012 (2012-10-26) Formel I; Ansprüche 1,10,12; Beispiele 11,16; Verbindungen 11,12 ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
E frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
30. April 2014		16/05/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Rudolf, Manfred

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2014/000537

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 11 2006 002147 T5 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 23. Oktober 2008 (2008-10-23) Verbindungen Seiten 17-50; Ansprüche 1,34-40 -----	1-15
A	JP 2004 178896 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 24. Juni 2004 (2004-06-24) Verbindungen 25-27 -----	1-15
A	JP 2004 288381 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 14. Oktober 2004 (2004-10-14) Verbindungen auf Seiten 6-24 -----	1-15
X,P	WO 2013/154064 A1 (UNIV KYUSHU NAT UNIV CORP [JP]) 17. Oktober 2013 (2013-10-17) Absätze [0103], [0104]; Tabellen 2-1 bis 2-4 -----	1-8,10, 12-15
X	TOSHIKAZU KITAGAWA, MAKOTO NISHIMURA, KENICHI TAKEUCHI, KUNIO OKAMOTO: "Bis(2,6-difluorophenyl)benzoylmethyl cation: alpha-ketocarbenium ion as a single-electron acceptor", TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 32, Nr. 27, 1991, Seiten 3187-3190, XP002723835, Verbindungen Seite 3190, Zeilen 17-20 -----	1,2

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/000537

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012143079 A1	26-10-2012	CN 103502388 A EP 2699641 A1 WO 2012143079 A1	08-01-2014 26-02-2014 26-10-2012
DE 112006002147 T5	23-10-2008	CN 101283019 A DE 112006002147 T5 GB 2443774 A KR 20080036631 A WO 2007020954 A1	08-10-2008 23-10-2008 14-05-2008 28-04-2008 22-02-2007
JP 2004178896 A	24-06-2004	JP 4254211 B2 JP 2004178896 A	15-04-2009 24-06-2004
JP 2004288381 A	14-10-2004	JP 4411851 B2 JP 2004288381 A	10-02-2010 14-10-2004
WO 2013154064 A1	17-10-2013	TW 201402776 A WO 2013154064 A1	16-01-2014 17-10-2013

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 7 D 471/04	(2006.01)	C 0 7 D	209/86	C S P
		C 0 7 D	519/00	3 1 1
		C 0 7 D	471/04	1 0 3 H

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74) 代理人 100124394

弁理士 佐藤 立志

(74) 代理人 100112807

弁理士 岡田 貴志

(74) 代理人 100111073

弁理士 堀内 美保子

(72) 発明者 ストエッセル、フィリップ

ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 7 フランクフルト・アム・マイン、ゾフィーンシュトラッセ 3 0

(72) 発明者 バルハム、アミア・ホサイン

ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト、フランツ - ヘンレ - シュトラッセ 4

(72) 発明者 プフルム、クリストフ

ドイツ連邦共和国、6 4 2 9 1 ダルムシュタット - アルハイリゲン、ビルンガルテンベーク 1
3 1

(72) 発明者 ヤトシュ、アンヤ

ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 8 フランクフルト・アム・マイン、グロス・ネルケンシュトラッセ
2 8

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC03 CC12 CC21 DD53 DD59 DD69

4C065 AA05 BB04 CC01 DD02 EE02 HH10 JJ01 KK09 LL01 PP03

4C072 MM02 UU05

4C204 BB05 CB24 CB25

【要約の続き】

