

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6935391号  
(P6935391)

(45) 発行日 令和3年9月15日(2021.9.15)

(24) 登録日 令和3年8月27日(2021.8.27)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>C07C 13/62</b> (2006.01)	C07C 13/62	CSP
<b>C07C 2/82</b> (2006.01)	C07C 2/82	
<b>C07D 307/91</b> (2006.01)	C07D 307/91	
<b>C09K 11/06</b> (2006.01)	C09K 11/06	690
<b>H01L 51/50</b> (2006.01)	H05B 33/14	B
請求項の数 12 (全 64 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-511058 (P2018-511058)	(73) 特許権者	506427679
(86) (22) 出願日	平成28年7月29日 (2016.7.29)		メルク、パテント、ゲゼルシャフト、ミッ
(65) 公表番号	特表2018-534242 (P2018-534242A)		ト、ベシュレンクテル、ハフツング
(43) 公表日	平成30年11月22日 (2018.11.22)		Merck Patent GmbH
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/001320		ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、フラ
(87) 国際公開番号	W02017/036574	(74) 代理人	100091487
(87) 国際公開日	平成29年3月9日 (2017.3.9)		弁理士 中村 行孝
審査請求日	令和1年7月26日 (2019.7.26)	(74) 代理人	100120031
(31) 優先権主張番号	15182993.4		弁理士 宮嶋 学
(32) 優先日	平成27年8月28日 (2015.8.28)	(74) 代理人	100187159
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 前川 英明
前置審査		(74) 代理人	100206265
			弁理士 遠藤 逸子
最終頁に続く			

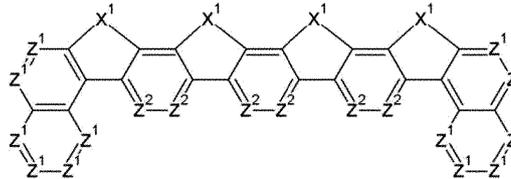
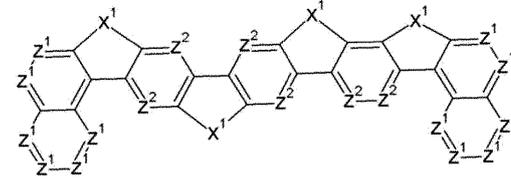
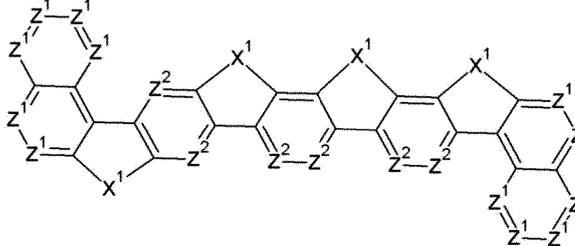
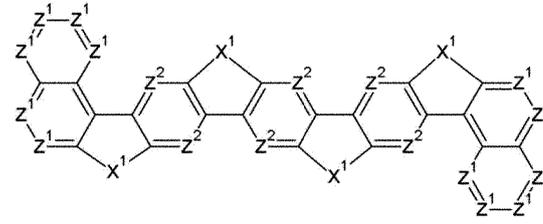
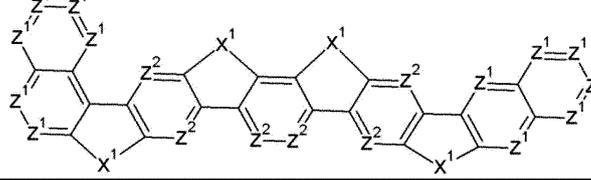
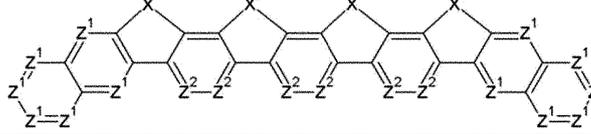
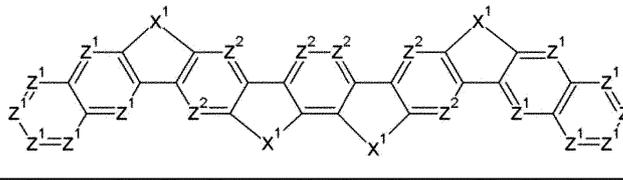
(54) 【発明の名称】 6, 9, 15, 18-テトラヒドロ-S-インダセノ [1, 2-B:5, 6-B'] ジフルオレン誘導体、および電子素子におけるそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 (II-1-1) ~ (II-1-20)、または (II-2-1) ~ (II-2-9) の化合物。

## 【化 1 - 1】

	式 (II-1-1)
	式 (II-1-2)
	式 (II-1-3)
	式 (II-1-4)
	式 (II-1-5)
	式 (II-1-6)
	式 (II-1-7)

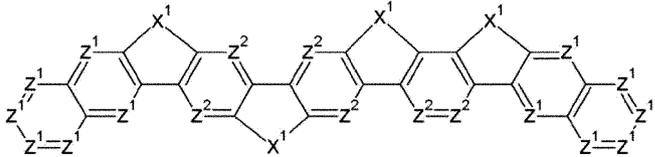
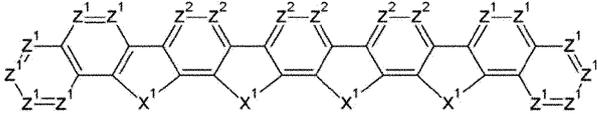
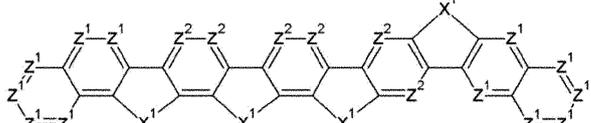
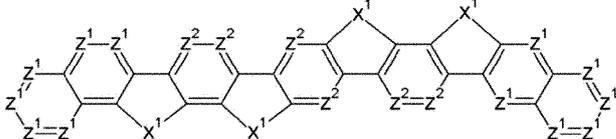
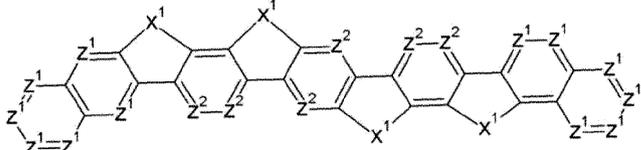
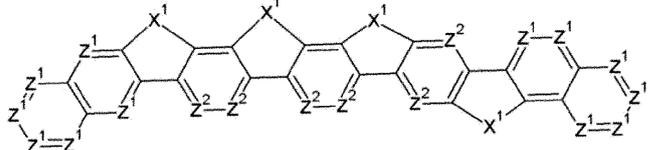
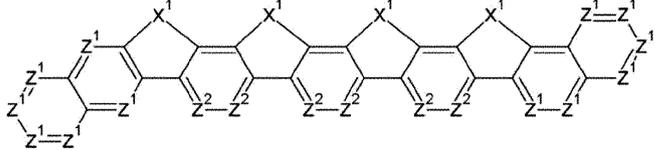
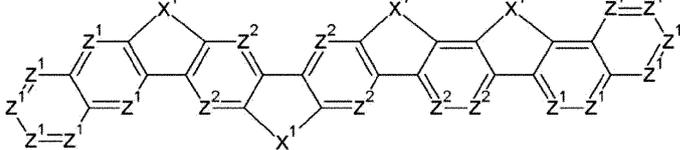
10

20

30

40

【化 1 - 2】

	式 (II-1-8)
	式 (II-1-9)
	式 (II-1-10)
	式 (II-1-11)
	式 (II-1-12)
	式 (II-1-13)
	式 (II-1-14)
	式 (II-1-15)

10

20

30

40

【化 1 - 3】

	式 (II-1-16)
	式 (II-1-17)
	式 (II-1-18)
	式 (II-1-19)
	式 (II-1-20)
	式 (II-2-1)
	式 (II-2-2)

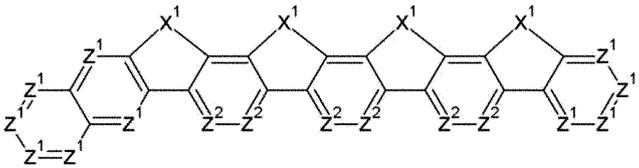
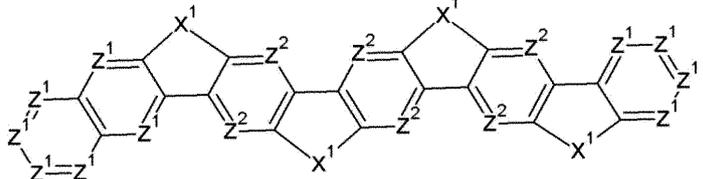
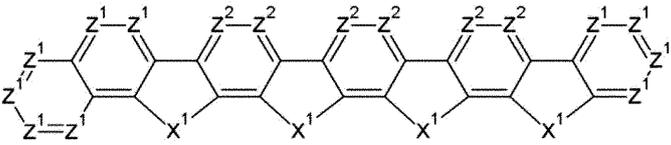
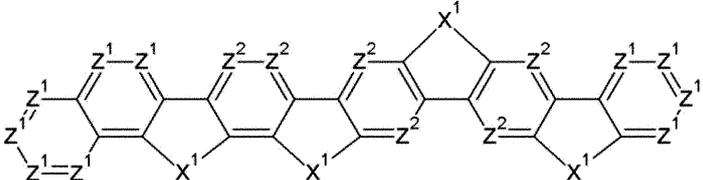
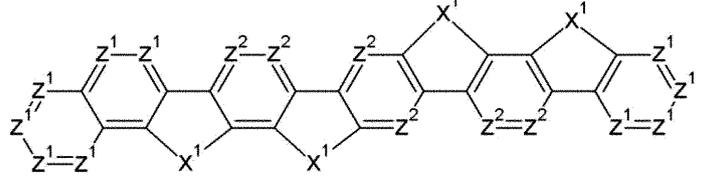
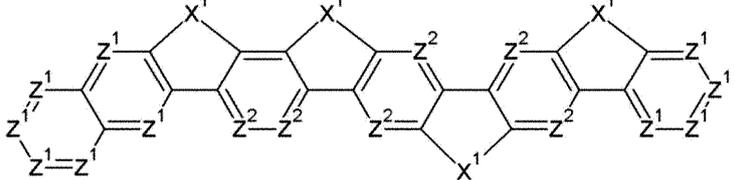
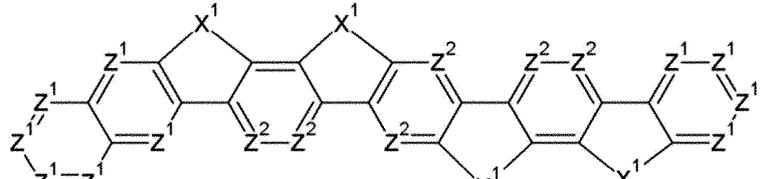
10

20

30

40

## 【化 1 - 4】

	式 (II-2-3)
	式 (II-2-4)
	式 (II-2-5)
	式 (II-2-6)
	式 (II-2-7)
	式 (II-2-8)
	式 (II-2-9)

(式中：

Z<sup>1</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C R<sup>1</sup> であり；

10

20

30

40

50

$Z^2$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $CR^2$  であり；

$X^1$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $C(R^3)_2$  であり、ここで2以上のラジカル  $R^3$  が互いに結合し、環を形成していてもよく；

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $OR^4$ 、1～20の炭素原子を有する、直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基、2～20の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基、5～30の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5～30の芳香族環原子を有する、アリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基であり、  
ここで、上述の基は、それぞれ1以上のラジカル  $R^4$  で置換されていてよく、ここで、  
上述の基中の1以上の水素原子が、D、F、またはCNによって置き換えられていてもよく、

10

$R^4$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、 $Si(R^5)_3$ 、 $N(R^5)_2$ 、 $OR^5$ 、1～20の炭素原子を有する、直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基、2～20の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基、5～30の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5～30の芳香族環原子を有する、アリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基であり、  
ここで、上述の基は、それぞれ1以上のラジカル  $R^5$  で置換されていてよく、ここで、  
上述の基中の1以上の水素原子が、D、F、またはCNによって置き換えられていてもよく、

20

$R^5$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、1～20の炭素原子を有する、直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基、2～20の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基、5～30の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5～30の芳香族環原子を有する、アリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基である)

【請求項2】

$R^1$  が、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、CN、 $N(R^4)_2$  および5～30の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系（ここで、上述の基はそれぞれ1以上のラジカル  $R^4$  によって置換されていてよい）から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の化合物。

30

【請求項3】

$R^2$  がHまたはDであることを特徴とする、請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】

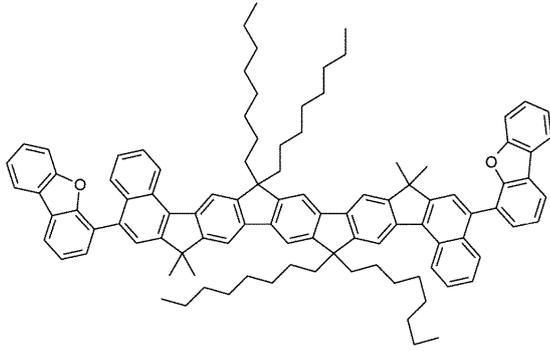
$R^3$  が、出現毎に同一であるかまたは異なり、1～20の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、または3～20の炭素原子を有する分岐アルキル基から選択される、ことを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項5】

前記化合物が以下の式(D1)～(D4)のうちの1つに一致することを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物。

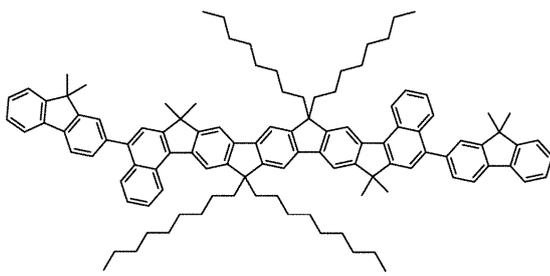
40

【化 2】



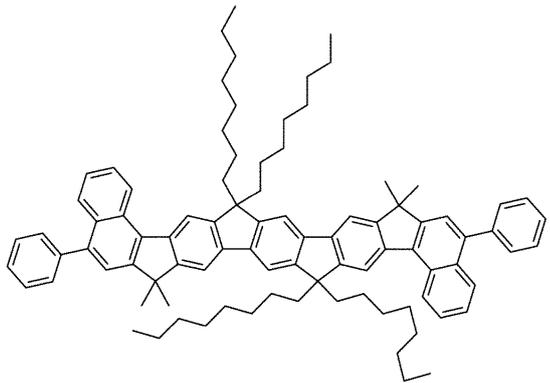
10

式 (D1)



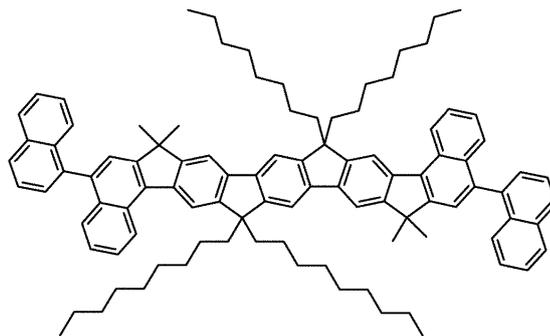
20

式 (D2)



30

式 (D3)



40

式 (D4)

【請求項 6】

50

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の 1 以上の化合物を含む、オリゴマー、ポリマー、または dendrimer であって、ポリマー、オリゴマー、または dendrimer への結合が、式 ( I I - 1 - 1 ) ~ ( I I - 1 - 2 0 )、または ( I I - 2 - 1 ) ~ ( I I - 2 - 9 ) において、R<sup>1</sup> または R<sup>2</sup> によって置換されている任意の位置に配置されていてもよい、オリゴマー、ポリマー、または dendrimer。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの化合物、または請求項 6 に記載の少なくとも 1 つのオリゴマー、ポリマーもしくは dendrimer、および少なくとも 1 つの溶剤を含んでなる配合物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの化合物、または請求項 6 に記載の少なくとも 1 つのオリゴマー、ポリマーもしくは dendrimer を含んでなる、有機集積回路 ( O I C )、有機電界効果トランジスタ ( O F E T )、有機薄膜トランジスタ ( O T F T )、有機発光トランジスタ ( O L E T )、有機太陽電池 ( O S C )、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子 ( O F Q D )、有機発光電子化学電池 ( O L E C )、有機レーザーダイオード ( O - l a s e r )、および有機エレクトロルミネッセンス素子 ( O L E D ) からなる群から選択される、電子素子。

【請求項 9】

カソード、アノード、および少なくとも 1 つの有機層を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子から選択される請求項 8 に記載の電子素子であって、

少なくとも 1 つの有機層が、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの化合物、または請求項 6 に記載の少なくとも 1 つのオリゴマー、ポリマーもしくは dendrimer を含んでなる、電子素子。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の化合物、または請求項 6 に記載のオリゴマー、ポリマーもしくは dendrimer が、正孔輸送層中の正孔輸送材料として、発光層中の発光化合物として、または発光層中のマトリックス化合物として存在することを特徴とする、請求項 9 に記載の電子素子。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の化合物、または請求項 6 に記載のオリゴマー、ポリマー、もしくは dendrimer の、電子素子における使用。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の化合物の調製方法であって、方法が少なくとも 1 つの金属触媒カップリング反応、および少なくとも 1 つの閉環反応を含んでなることを特徴とする、方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、式 ( I ) または式 ( I I ) の化合物に関するものであり、またそれらの電子素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子 ( O L E D ) における使用に関するものである。本発明は、さらに、式 ( I ) または式 ( I I ) の化合物を含んでなる、電子素子の特定の形態、および式 ( I ) または式 ( I I ) の化合物の調製方法に関するものである。

【0002】

本発明によれば、用語「電子素子」は、通常、有機材料を含んでなる電子素子を意味するものと解される。好ましくは、O L E D を意味するものと解される。

【0003】

O L E D の一般的構造および機能する方法は、当業者に知られており、とりわけ、U S 4 5 3 9 5 0 7、U S 5 1 5 1 6 2 9、E P 0 6 7 6 4 6 1 および W O 1 9 9 8 / 2 7 1 3 6 に開示される。

【0004】

10

20

30

40

50

特に幅広い商業的利用（例えば、ディスプレイや光源として）を可能にするために、電子素子のパフォーマンスデータに関して、さらなる改良が必要である。これに関して、特に重要であるのは、電子素子の寿命、効率、および作動電圧、ならびに達成される明度である。

【0005】

従来の白色光源およびモニターの使用において、青色発光部品の使用可能な総寿命が現在の制限因子である。よって、青色発光OLEDのケースにおいて、電子素子の寿命および達成される放射光明度に関して、改良の余地がある。

【0006】

前述の改良を達成するための重要となる出発点は、電子素子に使用される発光化合物の選択である。

【0007】

従来技術では、多数の化合物、特にインデノフルオレン基本骨格を有するアリールアミンが、青色蛍光発光化合物として開示されている。それらの例には、ベンゾインデノフルオレンアミンが挙げられ、例えばWO2008/006449およびWO2007/140847に開示される。

【0008】

さらに、WO2007/018007は、窒素含有複素環誘導体の使用について開示する。開示される化合物は、青色発光を有するOLEDにおける発光体として使用される。しかしながら、青色発光を作り出すために、WO2007/018007で示される電子素子は、6.0Vの高い作動電圧を必要とする。

【0009】

さらに、EP1860097は、多数の芳香族アミン誘導体、より詳細にはインデノフルオレン基本骨格を有する化合物を含む、を開示する。インデノフルオレン化合物は、青色発光を有するOLEDにおける正孔輸送層で使用される。しかしながら、青色発光を作り出すために、EP1860097で示される電子素子は、6.5Vの高い作動電圧を必要とする。

【0010】

WO2014/111269は、ベンゾインデノフルオレン基本骨格を有する化合物について開示する。開示される化合物は、青色発光を有する、電子素子、例えばOLED、における発光層で発光体として使用される。ディスプレイまたは光源の電子素子の使用を確実にするために、上述の電子素子の効率を上げることが有利である。

【0011】

まとめると、対処される技術課題は、青色蛍光発光体の提供に関するものである。より具体的には、電子素子の有利なパフォーマンスデータが達成されうる化合物の要求が存在する。さらに好ましくは、対処される課題は、化合物が使用される電子素子で、低作動電圧、高電源効率、長寿命、および/または青色発光が達成されうる、化合物を提供することである。

【0012】

電子素子に使用される新規化合物に関する研究において、想定外なことに、拡張されたビスインデノフルオレン基本骨格を有する式(I)または式(II)の化合物が、電子素子における使用に非常に適しており、特に青色カラーコーディネートを有しており、それゆえ上記の技術課題を解決することがわかった。発光化合物における青色カラーコーディネートは、ディスプレイや照明用途において、非常に望ましく、ディスプレイや照明用途でさまざまな色の色彩印象を調整するためにも非常に望ましい。

【0013】

よって、本発明は、式(I)または式(II)の化合物を提供するものである。

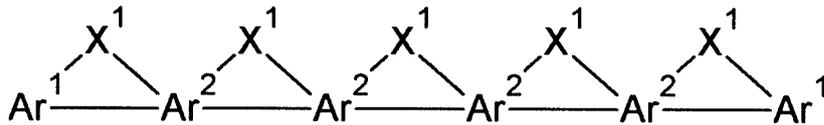
10

20

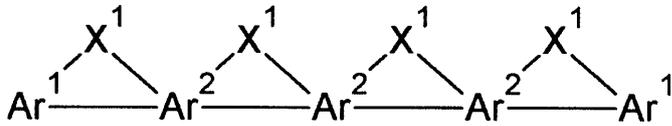
30

40

【化1】



式 (I)



式 (II)

式中：

$Ar^1$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、6～18の芳香族環原子を有し、1以上のラジカル $R^1$ によって置換されているか、アリーールまたはヘテロアリーール基であり；

$Ar^2$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、6つの芳香族環原子を有し、1以上のラジカル $R^2$ によって置換されているか、アリーールまたはヘテロアリーール基であり；

$X^1$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $BR^3$ 、 $C(R^3)_2$ 、 $C(R^3)_2 - C(R^3)_2$ 、 $-C(R^3)_2 - O -$ 、 $-C(R^3)_2 - S -$ 、 $-R^3C = CR^3 -$ 、 $-R^3C = N -$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $Ge(R^3)_2$ 、 $-Si(R^3)_2 - Si(R^3)_2 -$ 、 $C = O$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $Se$ 、 $S = O$ 、 $SO_2$ 、 $NR^3$ 、 $PR^3$ 、または $P(=O)R^3$ であり、ここで2以上のラジカル $R^3$ が互いに結合し、環を形成していてもよく；

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $C(=O)R^4$ 、 $CN$ 、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $OR^4$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、1～20の炭素原子を有する、直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基、2～20の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基、5～30の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5～30の芳香族環原子を有する、アリーールオキシもしくはヘテロアリーールオキシ基であり、ここで、上述の基は、それぞれ1以上のラジカル $R^4$ で置換されているか、上述の基中の1以上の $CH_2$ 基が、 $-R^4C = CR^4 -$ 、 $C - C -$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C = O$ 、 $C = NR^4$ 、 $-C(=O)O -$ 、 $-C(=O)NR^4 -$ 、 $NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $SO$ 、または $SO_2$ によって置き換えられていてもよく、ここで、上述の基中の1以上の水素原子が、 $D$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、または $CN$ によって置き換えられていてもよく、

ここで、2以上のラジカル $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ が、互いに結合され、環を形成していてもよく；

$R^4$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $C(=O)R^5$ 、 $CN$ 、 $Si(R^5)_3$ 、 $N(R^5)_2$ 、 $P(=O)(R^5)_2$ 、 $OR^5$ 、 $S(=O)R^5$ 、 $S(=O)_2R^5$ 、1～20の炭素原子を有する、直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基、2～20の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基、5～30の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5～30の芳香族環原子を有する、アリーールオキシもしくはヘテロアリーールオキシ基であり、

ここで、上述の基は、それぞれ1以上のラジカル $R^5$ で置換されているか、

ここで、上述の基中の1以上の $CH_2$ 基が、 $-R^5C = CR^5 -$ 、 $-C - C -$ 、 $Si(R$

10

20

30

40

50

$^5$ )<sub>2</sub>、C=O、C=NR<sup>5</sup>、-C(=O)O-、C(=O)NR<sup>5</sup>、NR<sup>5</sup>、P(=O)(R<sup>5</sup>)、O、S、SO、またはSO<sub>2</sub>によって置き換えられていてもよく、ここで、上述の基中の1以上の水素原子が、D、F、Cl、Br、I、またはCNによって置き換えられていてもよく、

ここで、2以上のラジカルR<sup>4</sup>が互いに結合され、環を形成していてもよく；

R<sup>5</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、CN、1~20の炭素原子を有する、直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、3~20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基、2~20の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基、5~30の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5~30の芳香族環原子を有する、アリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基であり、

ここで、2以上のラジカルR<sup>5</sup>が互いに結合され、環を形成していてもよく；

ここで、2つの基Ar<sup>1</sup>のうちの少なくとも1つが10以上の芳香族環原子を有していなければならない。

#### 【0014】

式(I)または式(II)において、隣接する基Ar<sup>1</sup>またはAr<sup>2</sup>への、および基X<sup>1</sup>への結合は、それぞれ、基Ar<sup>1</sup>またはAr<sup>2</sup>における任意の位置で存在していてもよい。より具体的には、式(I)または式(II)の表示が、基X<sup>1</sup>が互いにシス位で存在しなければならないことを意味している訳ではない。基X<sup>1</sup>は、互いに、シスまたはトランス位で存在していてもよいのである。

#### 【0015】

以下は、本発明の意味における化学基の一般的な定義である：

#### 【0016】

本発明の意味において、アリール基は、6~60の芳香族環原子を含む。本発明の意味において、ヘテロアリール基は、5~60の芳香族環原子を含み、そのうち少なくとも1つはヘテロ原子である。ヘテロ原子は、好ましくは、窒素(N)、酸素(O)、硫黄(S)、ケイ素(Si)、および/またはリン(P)から選択され、より好ましくは、窒素(N)、酸素(O)、および/または硫黄(S)から選択される。これが、基礎的定義である。本発明の開示に、例えば、芳香族環原子の数または存在するヘテロ原子の種類に関して、他の好ましいものが示されるときにはそれらが適用される。

#### 【0017】

ここで、アリール基またはヘテロアリール基は、単一の芳香族環つまりベンゼン、または単一のヘテロ芳香族環(例えばピリジン、ピリミジン、またはチオフェン)、または縮合(アニレート化)芳香族もしくはヘテロ芳香族多環(例えば、ナフタレン、フェナントレン、キノリン、またはカルバゾール)を意味するものと解される。本発明の意味において、縮合(アニレート化)芳香族またはヘテロ芳香族多環は、2以上の互いに縮合された単一の芳香族またはヘテロ芳香族環からなる。

#### 【0018】

アリールまたはヘテロアリール基(それぞれのケースにおいて上述のラジカルによって置換されていてもよく、任意の位置で芳香族もしくはヘテロ芳香族環系に結合されていてもよい)は、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、フルオラセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフェナントレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロ

10

20

30

40

50

キサゾール、フェナントロキサゾール、イソキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、ピラジン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジオリゾール、1,3,4-オキサジオリゾール、1,2,3-チアジアゾール、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。

10

## 【0019】

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

## 【0020】

本発明の意味において、芳香族環系は、環系内に5~60の芳香族炭素原子を含む。本発明の意味において、ヘテロ芳香族環系は、5~60の芳香族環原子(そのうち、少なくとも1つはヘテロ原子である)を含む。ヘテロ原子は、好ましくは、窒素(N)、酸素(O)、硫黄(S)、ケイ素(Si)、および/またはリン(P)から選択され、より好ましくは、窒素(N)、酸素(O)、および/または硫黄(S)から選択される。これが、基礎的定義である。本発明の開示に、他の好ましいものが示される(例えば、芳香族環原子の数または存在するヘテロ原子の種類に関して)とき、他の好ましいものが適用される。本発明の意味において、芳香族またはヘテロ芳香族環系は、必ずしもアリールまたはヘテロアリール基のみを含む系ではなく、2以上のアリールまたはヘテロアリール基が、非芳香族単位(好ましくはH以外の原子が10%より少ない)、例えばsp<sup>3</sup>混成炭素、ケイ素、窒素もしくは酸素原子、sp<sup>2</sup>混成炭素もしくは窒素原子、またはsp混成炭素原子、によって結合されることも可能である。例えば、9,9'-スピロピフルオレン、9,9'-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジアリールエーテル、スチルベン等の系は、また本発明の意味において、芳香族環系を意味するものと解される。2以上のアリール基が、例えば、直鎖もしくは環状アルキル、アルケニル、もしくはアルキニル基、またはシリル基によって連結されている系も、同様である。さらに、2以上のアリールまたはヘテロアリール基が互いに単結合を介して結合されている系も、また、本発明の意味において、芳香族またはヘテロ芳香族環系を意味するものと解される。例えば、ビフェニル、テルフェニル、またはジフェニルトリアジンのような系である。

20

30

## 【0021】

5~60の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系(それぞれのケースにおいて、上記定義されたラジカルによって置換されていてよく、任意の所望の位置で、芳香族またはヘテロ芳香族系に連結していてもよい)は、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセン、フェナントレン、ベンゾフェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオラセン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ビフェニル、ビフェニレン、ターフェニル、ターフェニレン、クアテルフェニル、フルオレン、スピロピフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、シス-またはトランス-インデノフルオレン、トルクセン、イソトルクセン、スピロトルクセン、スピロイソトルクセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、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、インドノカルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンゾイ

40

50

ミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジンイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1, 2 - チアゾール、1, 3 - チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1, 5 - ジアザアントラセン、2, 7 - ジアザピレン、2, 3 - ジアザピレン、1, 6 - ジアザピレン、1, 8 - ジアザピレン、4, 5 - ジアザピレン、4, 5, 9, 10 - テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1, 2, 3 - オキサゾール、1, 2, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 5 - オキサジオゾール、1, 3, 4 - オキサジオゾール、1, 2, 3 - チアジアゾール、1, 2, 4 - チアジアゾール、1, 2, 5 - チアジアゾール、1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 3, 5 - トリアジン、1, 2, 4 - トリアジン、1, 2, 3 - トリアジン、テトラゾール、1, 2, 4, 5 - テトラジン、1, 2, 3, 4 - テトラジン、1, 2, 3, 5 - テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジン、およびベンゾチアゾール、またはそれらの組み合わせから誘導される基を意味するものと解される。

#### 【0022】

本発明の意味において、1 ~ 20 の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、または3 ~ 20 の炭素原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基、または2 ~ 20 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、それぞれの水素原子またはCH<sub>2</sub>基が上記のラジカルの定義で示された基によって置き換えられてもよい、基である。これは、基礎的定義である。本発明の開示に、他の好ましいものが示される（例えば、炭素原子の数に関して）とき、他の好ましいものが適用される。好ましくは、1 ~ 20 の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、または3 ~ 20 の炭素原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基、または2 ~ 20 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、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、s - ブチル、t - ブチル、2 - メチルブチル、n - ペンチル、s - ペンチル、シクロペンチル、ネオペンチル、n - ヘキシル、シクロヘキシル、ネオヘキシル、n - ヘプチル、シクロヘプチル、n - オクチル、シクロオクチル、2 - エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニルまたはオクチニル基を意味するものと解される。1 ~ 20 の炭素原子を有するアルコキシまたはチオアルコキシ基は、好ましくは、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、n - プロボキシ、i - プロボキシ、n - ブトキシ、i - ブトキシ、s - ブトキシ、t - ブトキシ、n - ペントキシ、s - ペントキシ、2 - メチルブトキシ、n - ヘキソキシ、シクロヘキシルオキシ、n - ヘプトキシ、シクロヘプチルオキシ、n - オクチルオキシ、シクロオクチルオキシ、2 - エチルヘキシルオキシ、ペンタフルオロエトキシ、2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ、メチルチオ、エチルチオ、n - プロピルチオ、i - プロピルチオ、n - ブチルチオ、i - ブチルチオ、s - ブチルチオ、t - ブチルチオ、n - ペンチルチオ、s - ペンチルチオ、n - ヘキシルチオ、シクロヘキシルチオ、n - ヘプチルチオ、シクロヘプチルチオ、n - オクチルチオ、シクロオクチルチオ、2 - エチルヘキシルチオ、トリフルオロメチルチオ、ペンタフルオロエチルチオ、2, 2, 2 - トリフルオロエチルチオ、エテニルチオ、プロペニルチオ、ブテニルチオ、ペンテニルチオ、シクロペンテニルチオ、ヘキセニルチオ、シクロヘキセニルチオ、ヘプテニルチオ、シクロヘプテニルチオ、オクテニルチオ、シクロオクテニルチオ、エチニルチオ、プロピニルチオ、ブチニルチオ、ペンチニルチオ、ヘキシニルチオ、ヘプチニルチオ、またはオクチニルチオを意味するものと解される。

#### 【0023】

10

20

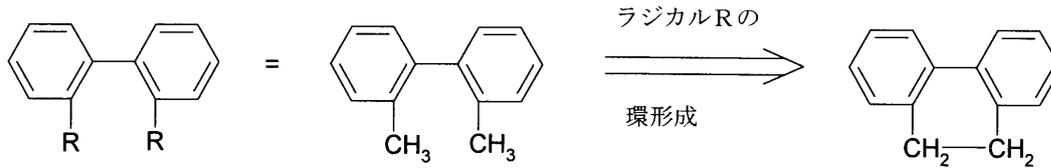
30

40

50

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

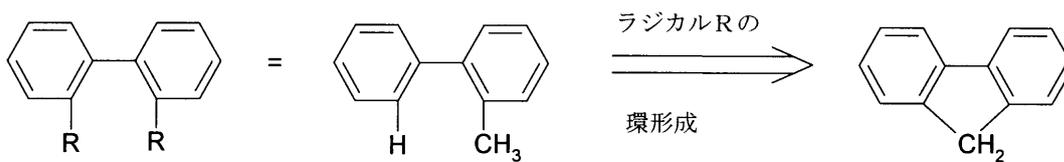
## 【化2】



## 【0024】

さらに、上述の用語は、2つのラジカルの中の1つが水素である場合に、2つめのラジカルがその水素原子が結合された位置で結合し、環を形成することを意味するものとも解される。これは、以下のスキームによって示される：

## 【化3】



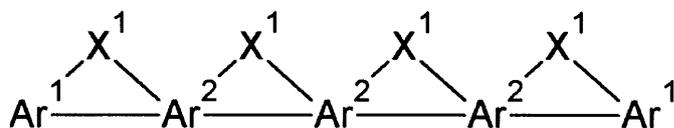
## 【0025】

本発明の意味において、2以上のラジカルが共に環を形成してもよい、という用語は、とりわけ、2つのラジカルが、本発明の意味において、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または環状アルキル、アルケニルもしくはアルキニル基を形成することができることを意味するものと解される。

## 【0026】

化合物が、式I Iに一致することが好ましい。

## 【化4】



式中、現れる基は上記に記載の通りである。

## 【0027】

基Ar<sup>2</sup>中の、隣接する基Ar<sup>1</sup>またはAr<sup>2</sup>への結合が、それぞれ、互いにパラ位であることが好ましい。

## 【0028】

基Ar<sup>1</sup>が、出現毎に同一であるかまたは異なり、6～14の芳香族環原子、より好ましくは6～10の芳香族環原子を有する、アリール基またはヘテロアリール基（ここで、基Ar<sup>1</sup>は1以上のラジカルR<sup>1</sup>によって置換されていてもよい）であることが好ましい。

## 【0029】

基Ar<sup>2</sup>が、1以上のラジカルR<sup>2</sup>によって置換されていてもよい、フェニル基であることが好ましい。

## 【0030】

好ましい形態において、基Ar<sup>1</sup>が、1以上のラジカルR<sup>1</sup>によって置換されていてもよいナフチル基であり、かつ基Ar<sup>2</sup>が、1以上のラジカルR<sup>2</sup>によって置換されていてもよいフェニル基である。

10

20

30

40

50

## 【0031】

代替の特に好ましい形態において、2つの基  $Ar^1$  のうちの1つが、1以上のラジカル  $R^1$  によって置換されていてもよいフェニル基であり、かつ2つの基  $Ar^1$  のうちの他方が、1以上のラジカル  $R^1$  によって置換されていてもよいナフチル基であり、かつ基  $Ar^2$  が、1以上のラジカル  $R^2$  によって置換されていてもよいフェニル基である。

## 【0032】

$X^1$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $C(R^3)_2$ 、 $-C(R^3)_2-C(R^3)_2-$ 、 $-C(R^3)_2-O-$ 、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $S=O$ 、 $SO_2$ 、および  $NR^3$  (ここで、2以上のラジカル  $R^3$  が互いに結合され、環を形成していてもよい) から選択されることが好ましい。より好ましくは、 $X^1$  は、 $C(R^3)_2$ 、 $-C(R^3)_2-C(R^3)_2-$ 、 $-C(R^3)_2-O-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $O$ 、 $S$ 、および  $NR^3$  (ここで、2以上のラジカル  $R^3$  が互いに結合され、環を形成していてもよい) から選択される。最も好ましくは、 $X^1$  は  $C(R^3)_2$  である。

10

## 【0033】

好ましくは、 $R^1$  および  $R^2$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $CN$ 、 $Si(R^4)_3$ 、1~20の炭素原子を有する、直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、3~20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基、5~20の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり、ここで上述の基は、それぞれ1以上のラジカル  $R^4$  によって置換されていてもよく、かつ上述の基中の、1以上の基  $CH_2$  が、 $-C-C-$ 、 $-R^4C=CR^4$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $NR^4$ 、 $O$  または  $S$  によって置き換えられていてもよい。

20

## 【0034】

より好ましくは、 $R^1$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $H$ 、 $CN$ 、 $N(R^4)_2$ 、および5~30の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系から選択され、ここで上述の基は、それぞれ1以上のラジカル  $R^4$  によって置換されていてもよい。

## 【0035】

より好ましくは、 $R^2$  は、 $H$  または  $D$  であり、より好ましくは  $H$  である。

## 【0036】

好ましくは、 $R^3$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $F$ 、 $CN$ 、 $Si(R^4)_3$ 、1~20の炭素原子を有する、直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、3~20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基、または5~20の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり、ここで上述の基は、それぞれ1以上のラジカル  $R^4$  によって置換されていてもよく、上述の基中の、1以上の  $CH_2$  基が、 $-C-C-$ 、 $-R^4C=CR^4-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $NR^4$ 、 $O$ 、または  $S$  によって置き換えられていてもよく、またはここで2以上のラジカル  $R^3$  が互いに結合され、環を形成していてもよい。

30

## 【0037】

好ましい形態において、 $R^3$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、1~20の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、または3~20の炭素原子を有する分岐のアルキル基である。より好ましくは、 $R^3$  は、5~12の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基である。

40

## 【0038】

好ましい形態において、 $C(R^3)_2$  または  $Si(R^3)_2$  である基  $X^1$  の部分である2つのラジカル  $R^3$  は、互いに環を形成し、スピロ化合物を形成する。これは、好ましくは、5員もしくは6員環である。さらに、このケースにおいて、ラジカル  $R^3$  がアルキル基であり、スピロ環式アルキル環、より好ましくはスピロシクロヘキサン環またはスピロシクロヘプタン環、が形成される。

## 【0039】

好ましくは、 $R^4$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $F$ 、 $CN$ 、 $Si(R^5)_3$

50

、1～20の炭素原子を有する、直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基、5～20の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり、ここで、上述の基は1以上のラジカル $R^5$ によって置換されているとしてもよく、かつ上述の基中の1以上の $CH_2$ 基が $-C-C-$ 、 $-R^5C=CR^5-$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $C=O$ 、 $NR^5$ 、 $O$ 、および $S$ によって置き換えられているとしてもよく、または2以上のラジカル $R^4$ が互いに結合され、環を形成しているもよい。

## 【0040】

本発明の好ましい形態において、式(I)または式(II)における、全ての基 $R^1$ および $R^2$ が、 $H$ または $D$ 、特に好ましくは $H$ 、である。

10

## 【0041】

本発明のさらに好ましい形態において、1以上の基 $R^1$ は $CN$ であり、より好ましくはちょうど2つの基 $R^1$ が $CN$ である。

## 【0042】

本発明のさらに好ましい形態において、1以上の基 $R^1$ は、6～20の芳香族環原子を有し、1以上のラジカル $R^4$ によって置換されているもよい、芳香族またはヘテロ芳香族環系であり；より好ましくは、ちょうど2つの基 $R^1$ が、6～20の芳香族環原子を有し、1以上のラジカル $R^4$ によって置換されているもよい、芳香族またはヘテロ芳香族環系である。

## 【0043】

特に好ましい形態において、 $R^1$ は、フェニル、ナフチル、カルバゾール、ベンゾカルバゾール、ジベンゾフラン、ベンゾフラン、フルオオレン、またはアントラセンであり、これらのそれぞれはラジカル $R^4$ によって置換されているもよい。

20

## 【0044】

本発明のさらに好ましい形態において、基 $R^1$ および $R^2$ のいずれもが、式 $N(R^4)_2$ の基ではない。このケースにおいて、好ましくは、基 $X^1$ は、 $NR^3$ ではなく；より好ましくは、このケースにおいて基 $X^1$ は、 $C(R^3)_2$ である。

## 【0045】

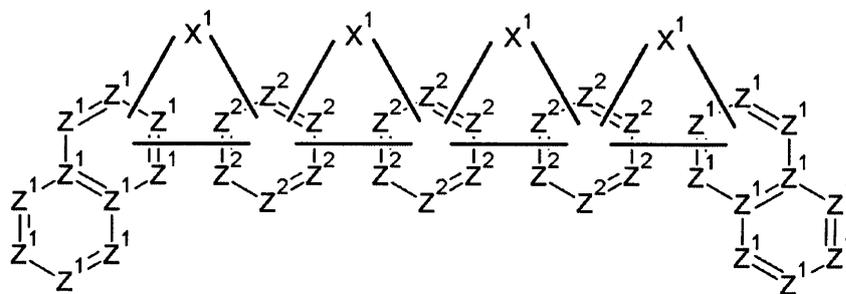
本発明のさらに好ましい形態において、1以上の基 $R^1$ は、 $N(R^4)_2$ であり、より好ましくは、ちょうど2つの基 $R^1$ が $N(R^4)_2$ である。

30

## 【0046】

本化合物の好ましい形態は、式(II-1)に一致する。

## 【化5】



40

## 式(II-1)

式中：

$Z^1$ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $CR^1$ または $N$ であり、ここで、基が結合されるとき、 $Z^1$ は $C$ であり；

$Z^2$ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $CR^2$ または $N$ であり、ここで、基が結合されるとき、 $Z^2$ は $C$ であり；かつ

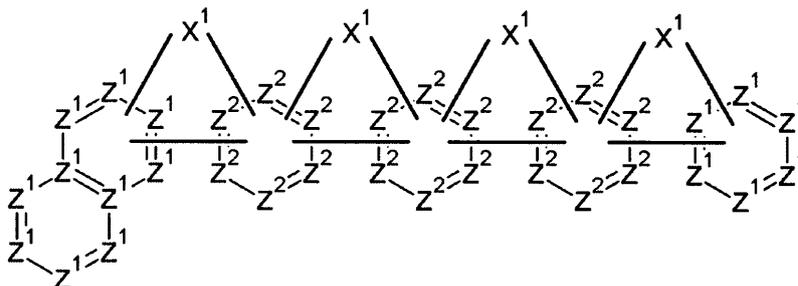
50

基  $X^1$  は、上記に定義のとおりである。

【0047】

本化合物の代替の好ましい形態は、式 (II-2) に一致する。

【化6】



10

## 式 (II-2)

式中：

$Z^1$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $CR^1$  または  $N$  であり、ここで、基が結合されるとき、 $Z^1$  は  $C$  であり；

$Z^2$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $CR^2$  または  $N$  であり、ここで、基が結合されるとき、 $Z^2$  は  $C$  であり；かつ

20

基  $X^1$  は、上記に定義のとおりである。

【0048】

式 (II-1) および (II-2) において、基  $X^1$  への結合および芳香環間の結合は、それぞれの芳香環間の結合のように、それぞれが、芳香環の任意の位置で、存在してもよい。より具体的には、式 (II-1) または式 (II-2) の表示が、基  $X^1$  が互いにシス位で存在しなければならないことを意味している訳ではない。基  $X^1$  は、互いに、シスまたはトランス位で存在していてもよいのである。

【0049】

好ましくは芳香環あたり2以下の基  $Z^1$  が  $N$  であり、より好ましくは芳香環あたり1以下の基  $Z^1$  が  $N$  であり、最も好ましくはいずれの芳香環の基  $Z^1$  も  $N$  ではない。

30

【0050】

一般に好ましくは  $Z^1$  が  $CR^1$  である。

【0051】

好ましくは芳香環あたり2以下の基  $Z^2$  が  $N$  であり、より好ましくは芳香環あたり1以下の基  $Z^2$  が  $N$  であり、最も好ましくはいずれの芳香環の基  $Z^2$  も  $N$  ではない。

【0052】

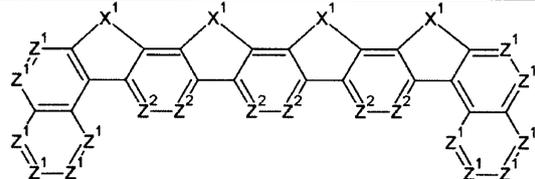
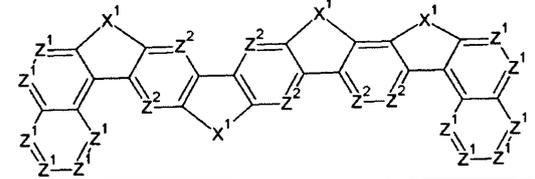
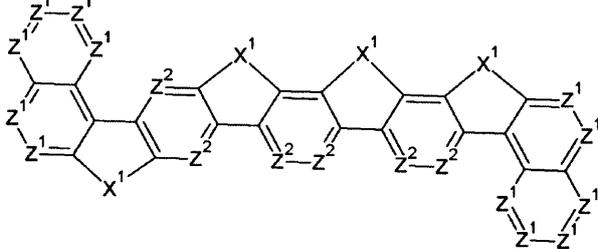
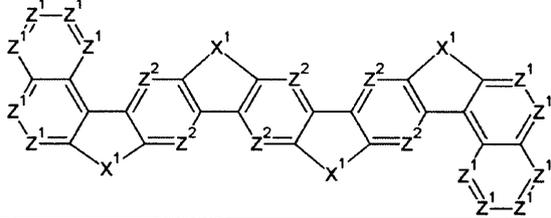
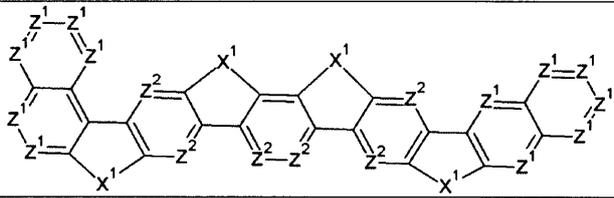
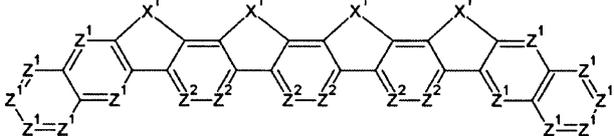
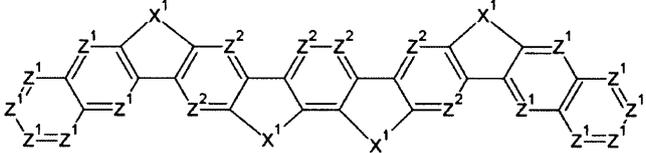
一般に好ましくは  $Z^2$  が  $CR^2$  である。

【0053】

式 (II-1) または (II-2) の好ましい形態は、以下の式 (II-1-1) ~ (II-1-20)、または (II-2-1) ~ (II-2-9) に一致する。

40

【化7-1】

	式 (II-1-1)
	式 (II-1-2)
	式 (II-1-3)
	式 (II-1-4)
	式 (II-1-5)
	式 (II-1-6)
	式 (II-1-7)

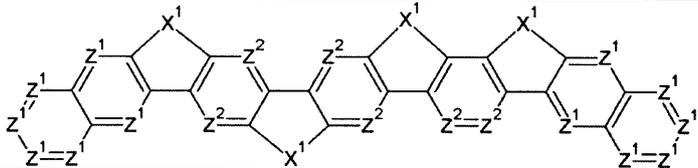
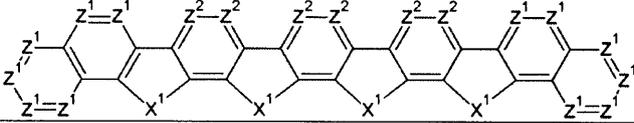
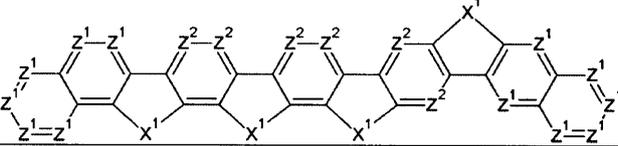
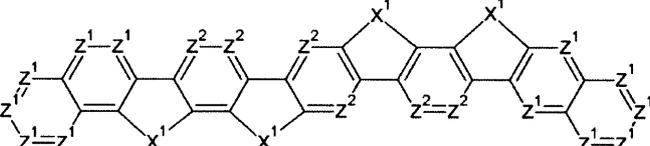
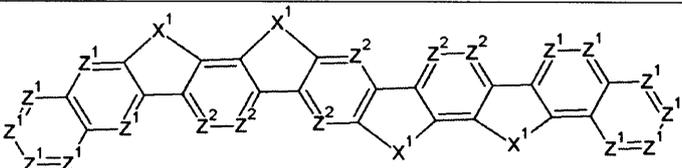
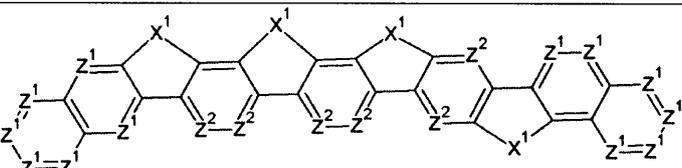
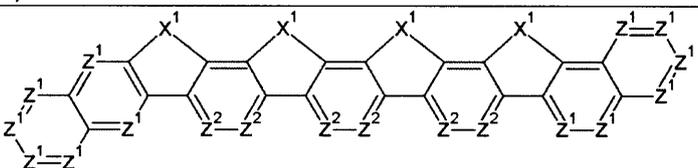
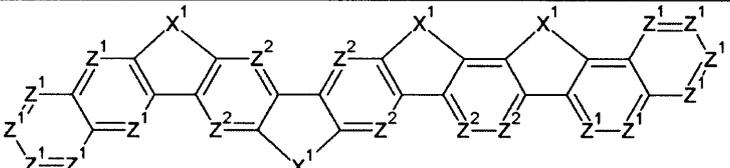
10

20

30

40

【化7-2】


式 (II-1-8)

式 (II-1-9)

式 (II-1-10)

式 (II-1-11)

式 (II-1-12)

式 (II-1-13)

式 (II-1-14)

式 (II-1-15)

10

20

30

40

【化7 - 3】

<p>式 (II-1-16)</p>	
<p>式 (II-1-17)</p>	
<p>式 (II-1-18)</p>	
<p>式 (II-1-19)</p>	
<p>式 (II-1-20)</p>	
<p>式 (II-2-1)</p>	
<p>式 (II-2-2)</p>	

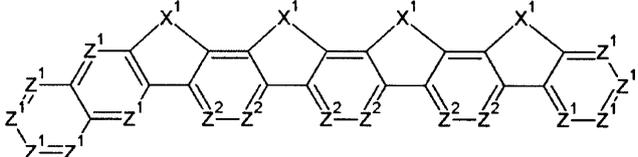
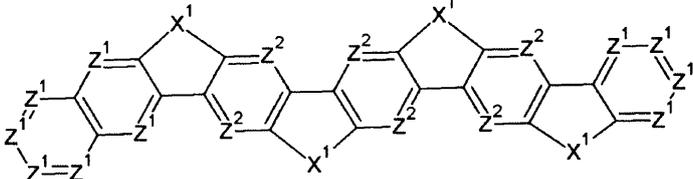
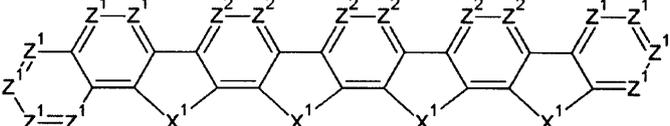
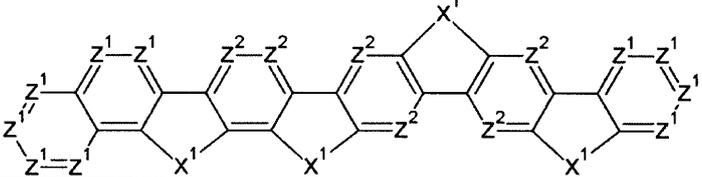
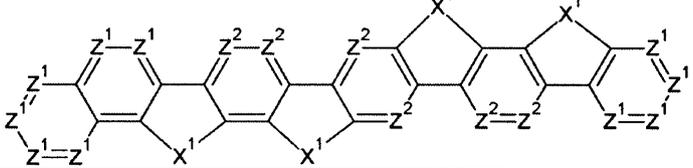
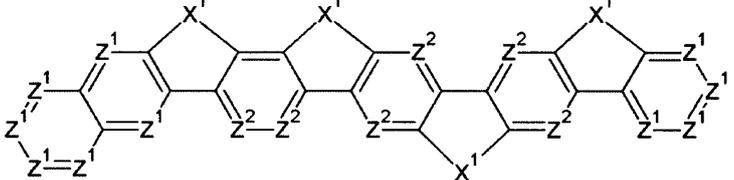
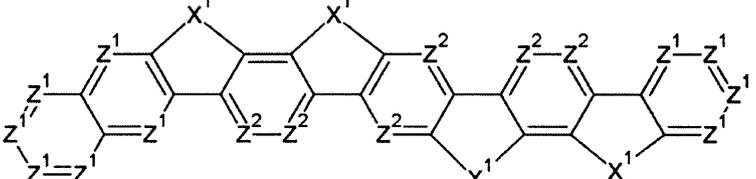
10

20

30

40

## 【化7-4】

	式 (II-2-3)
	式 (II-2-4)
	式 (II-2-5)
	式 (II-2-6)
	式 (II-2-7)
	式 (II-2-8)
	式 (II-2-9)

式中：

Z<sup>1</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C R<sup>1</sup> または N であり；

Z<sup>2</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C R<sup>2</sup> または N であり；かつ

基 X<sup>1</sup> は、上記に定義のとおりである。

## 【0054】

より具体的には、基 Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup> および X<sup>1</sup> において、上記の好ましい形態は、上記の式

10

20

30

40

50

においても好ましい。

【0055】

再度特に好ましくは、式(II-1-1)~(II-1-20)および(II-2-1)~(II-2-9)において、 $Z^1$ は $CR^1$ であり、 $Z^2$ は $CR^2$ であり、かつ $X^1$ は $C(R^3)_2$ である。

【0056】

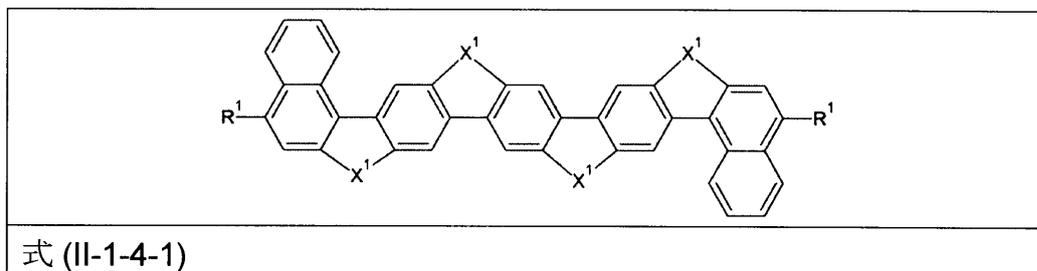
式(II-1-1)~(II-1-20)および(II-2-1)~(II-2-9)の中では、式(II-1-4)が特に好ましい。

【0057】

好ましくは、式(II)の化合物は、式(II-1-4-1)に一致する。

10

【化8】



式中、 $X^1$ および $R^1$ は、上記に記載の通りである。

20

【0058】

好ましくは、式(II-1-4-1)中の $X$ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $C(R^3)_2$ 、 $-C(R^3)_2-C(R^3)_2-$ 、 $-C(R^3)_2-O-$ 、 $-Si(R^3)_2$ 、 $O$ 、 $S$ 、および $NR^3$ から選択され；より好ましくは、 $X^1$ は $C(R^3)_2$ である。

【0059】

好ましくは、式(II-1-4-1)中の $R^1$ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $CN$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、5~20の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて1以上のラジカル $R^4$ によって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系である。

30

【0060】

特に好ましい形態において、式(II-1-4-1)の $R^1$ は、フェニル、ナフチル、カルバゾール、ベンゾカルバゾール、ジベンゾフラン、ベンゾフラン、フルオレン、またはアントラセンであり、これらのそれぞれはラジカル $R^4$ によって置換されていてもよい。

【0061】

式(II)の化合物のさらに特に好ましい形態は、以下の式に一致し、ここで好ましくは： $Z^1$ が $CR^1$ であり、かつ $Z^2$ が $CR^2$ である；

## 【化 9 - 1】

	基本構造	X <sup>1</sup> (左)	X <sup>1</sup> (中央左)	X <sup>1</sup> (中央右)	X <sup>1</sup> (右)
1	式 (II-1-1)	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>			
2	”	O	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	O
3	”	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
4	”	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
5	”	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	O	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
6	式 (II-1-2)	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>			
7	”	O	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	O
8	”	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
9	”	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
10	”	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	O	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
11	式 (II-1-3)	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>			
12	”	O	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	O
13	”	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
14	”	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
15	”	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	O	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
16	式 (II-1-4)	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>			
17	”	O	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	O
18	”	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
19	”	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
20	”	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	O	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
21	式 (II-1-5)	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>			
22	”	O	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	O
23	”	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
24	”	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
35	”	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	O	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
26	式 (II-1-6)	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>			
27	”	O	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	O
28	”	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
29	”	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
30	”	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	O	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
31	式 (II-1-7)	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>			
32	”	O	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	O
33	”	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
34	”	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>
35	”	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	O	N(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	C(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>

10

20

30

40

## 【化 9 - 2】

36	式 (II-1-8)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
37	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
38	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
39	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
40	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
41	式 (II-1-9)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
42	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
43	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
44	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
45	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
46	式 (II-1-10)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
47	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
48	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
49	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
50	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
51	式 (II-1-11)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
52	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
53	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
54	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
55	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
56	式 (II-1-12)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
57	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
58	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
59	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
60	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
61	式 (II-1-13)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
62	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
63	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
64	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
65	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
66	式 (II-1-14)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
67	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
68	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
69	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
70	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
71	式 (II-1-15)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
72	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
73	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
74	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$

10

20

30

40

## 【化 9 - 3】

75	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
76	式 (II-1-16)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
77	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
78	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
79	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
80	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
81	式 (II-1-17)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
82	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
83	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
84	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
85	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
86	式 (II-1-18)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
87	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
88	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
89	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
90	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
91	式 (II-1-19)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
92	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
93	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
94	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
95	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
96	式 (II-1-20)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
97	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
98	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
99	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
100	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
101	式 (II-2-1)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
102	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
103	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
104	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
105	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
106	式 (II-2-2)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
107	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
108	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
109	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
110	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
111	式 (II-2-3)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
112	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
113	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$

10

20

30

40

## 【化9 - 4】

114	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
115	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
116	式 (II-2-4)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
117	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
118	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
119	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
120	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
121	式 (II-2-5)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
122	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
123	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
124	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
125	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
126	式 (II-2-6)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
127	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
128	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
129	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
130	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
131	式 (II-2-7)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
132	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
133	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
134	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
135	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
136	式 (II-2-8)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
137	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
138	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
139	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
140	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
141	式 (II-2-9)	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
142	”	O	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	O
143	”	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$
144	”	$C(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$
145	”	$C(R^3)_2$	O	$N(R^3)_2$	$C(R^3)_2$

10

20

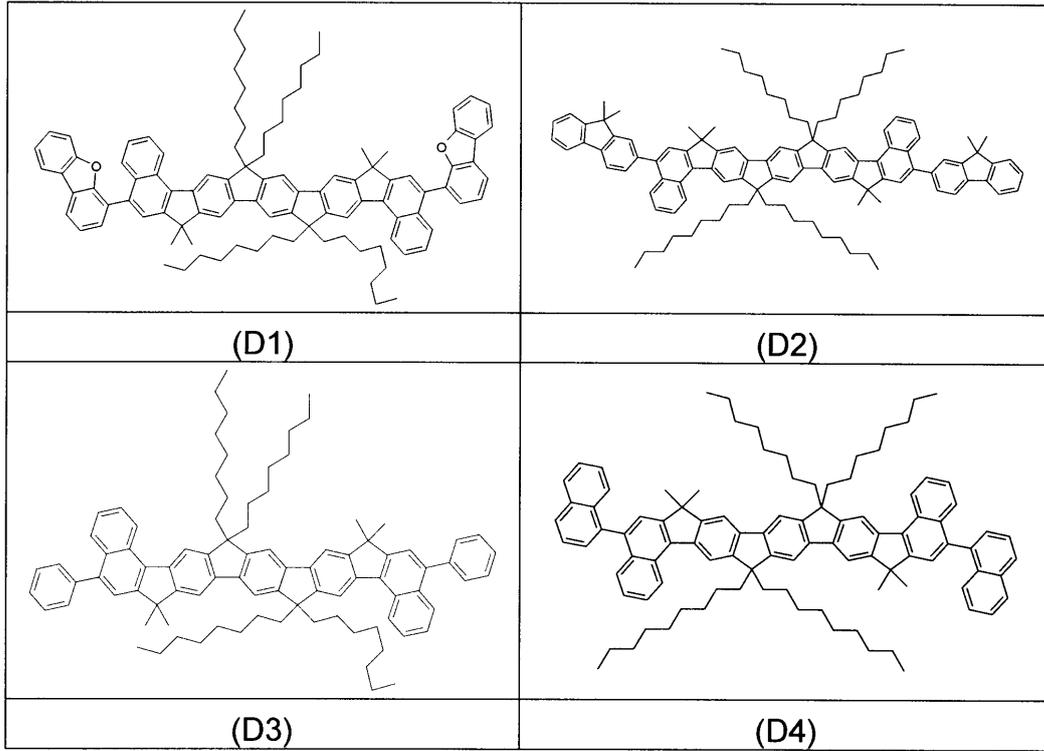
30

40

## 【0062】

好ましくは、以下の式 (I) または式 (II) の化合物である :

【化10】



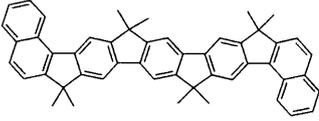
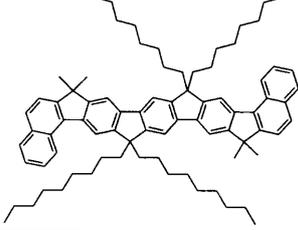
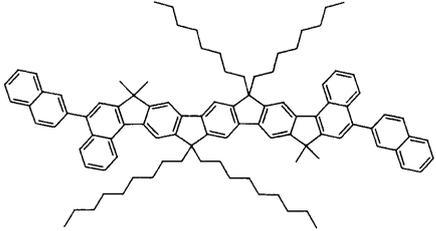
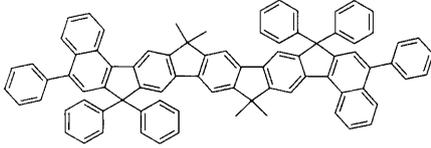
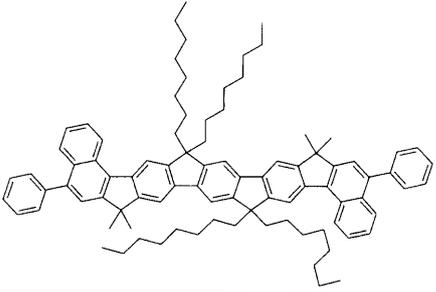
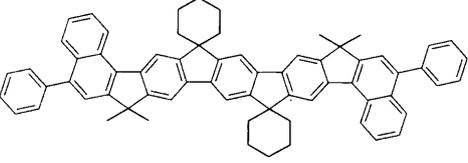
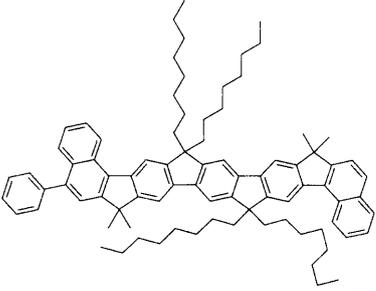
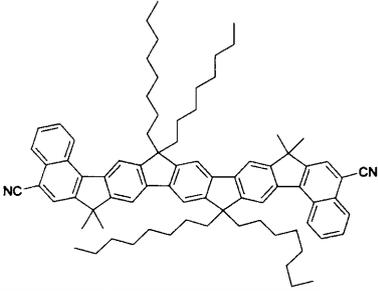
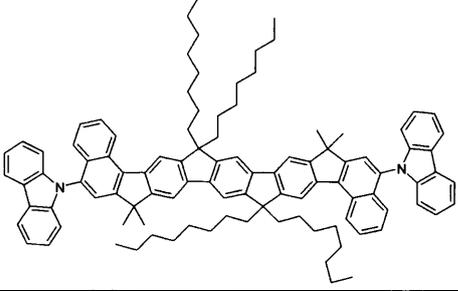
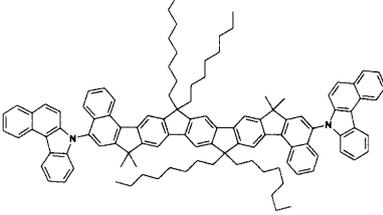
10

20

【0063】

以下の化合物は、式(I)または式(II)の化合物の例である：

【化 1 1 - 1】

	
<b>1</b>	<b>2</b>
	
<b>3</b>	<b>4</b>
	
<b>5</b>	<b>6</b>
	
<b>7</b>	<b>8</b>
	
<b>9</b>	<b>10</b>

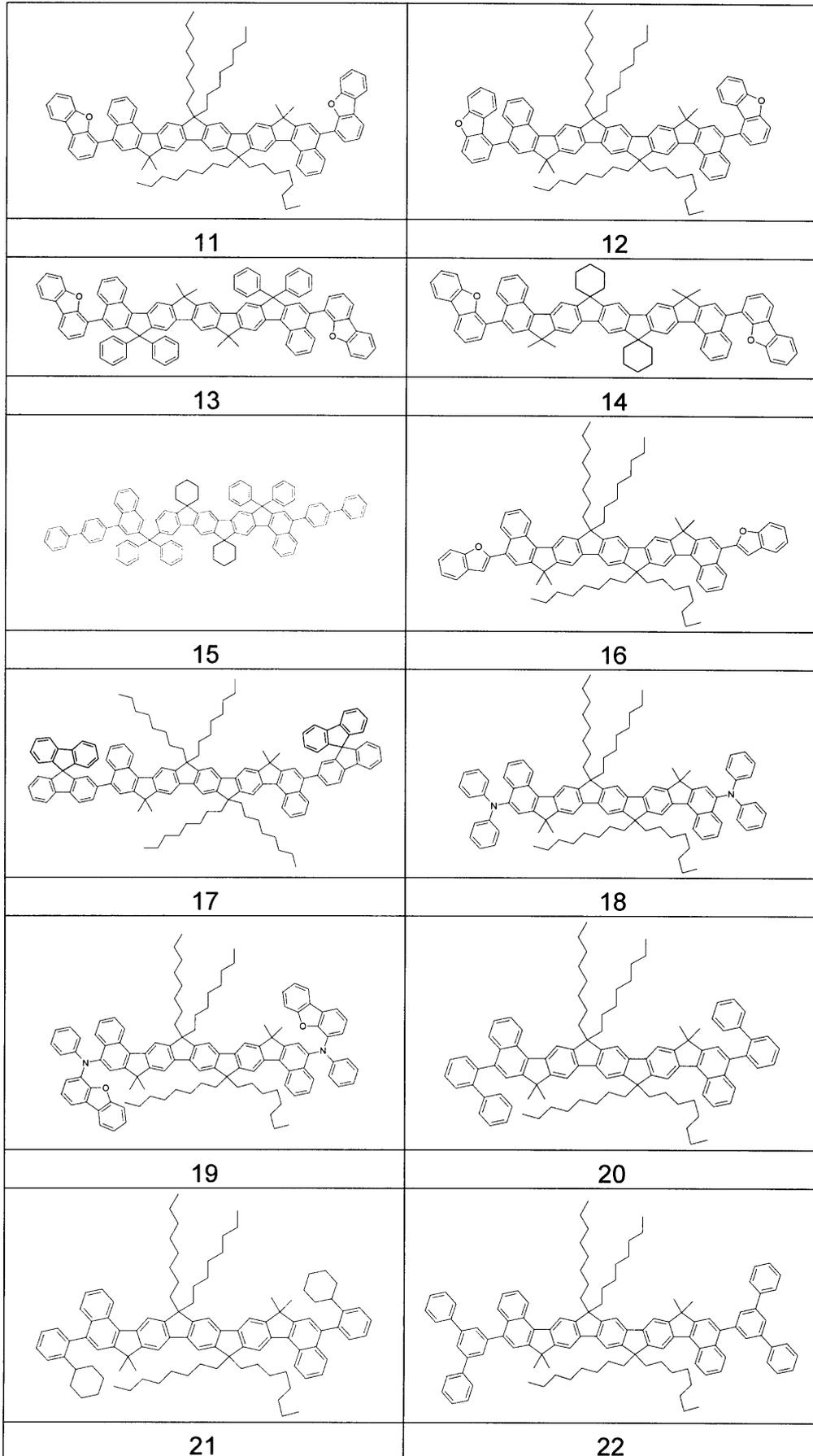
10

20

30

40

【化 1 1 - 2】



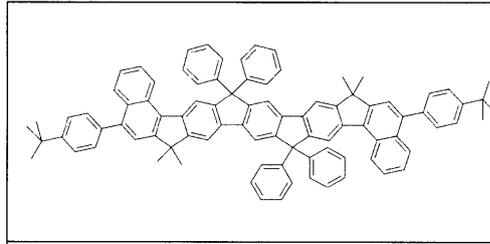
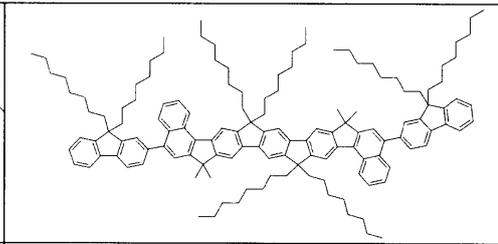
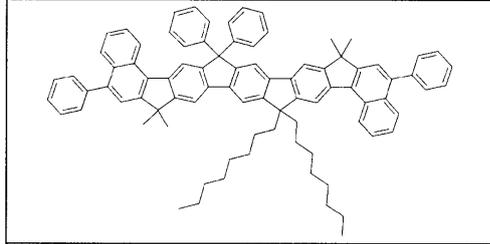
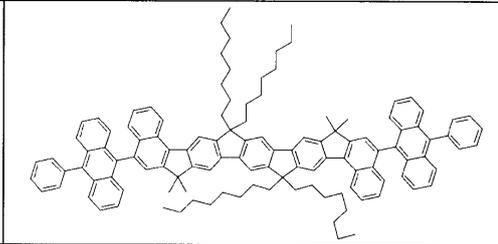
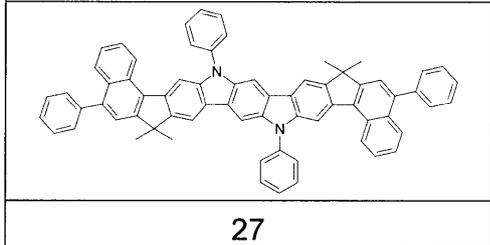
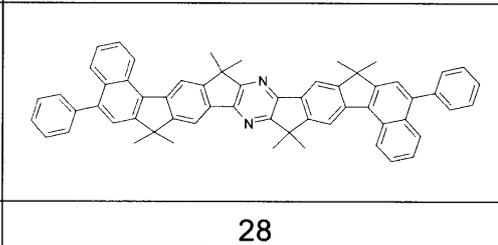
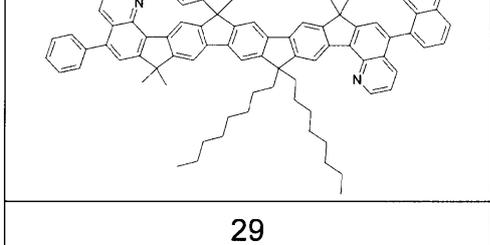
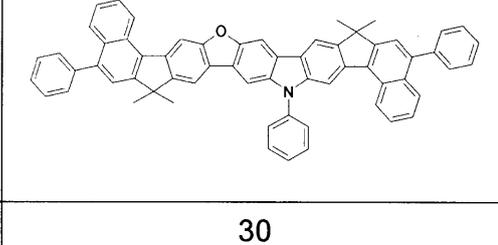
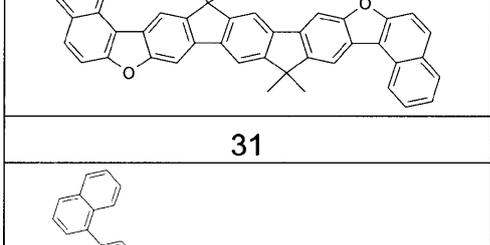
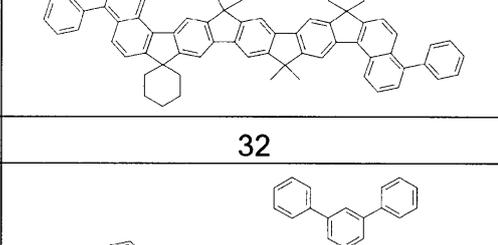
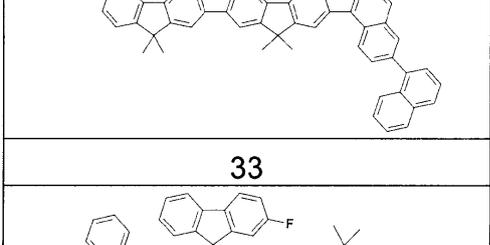
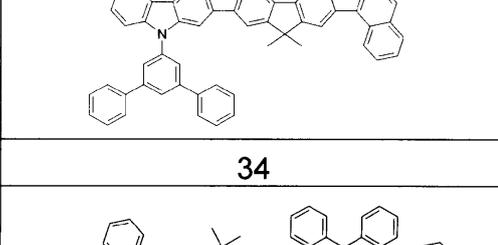
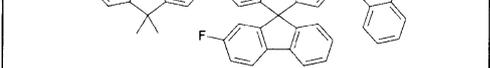
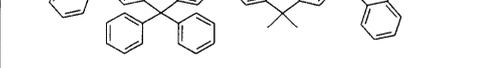
10

20

30

40

【化 1 1 - 3】

	
<b>23</b>	<b>24</b>
	
<b>25</b>	<b>26</b>
	
<b>27</b>	<b>28</b>
	
<b>29</b>	<b>30</b>
	
<b>31</b>	<b>32</b>
	
<b>33</b>	<b>34</b>
	

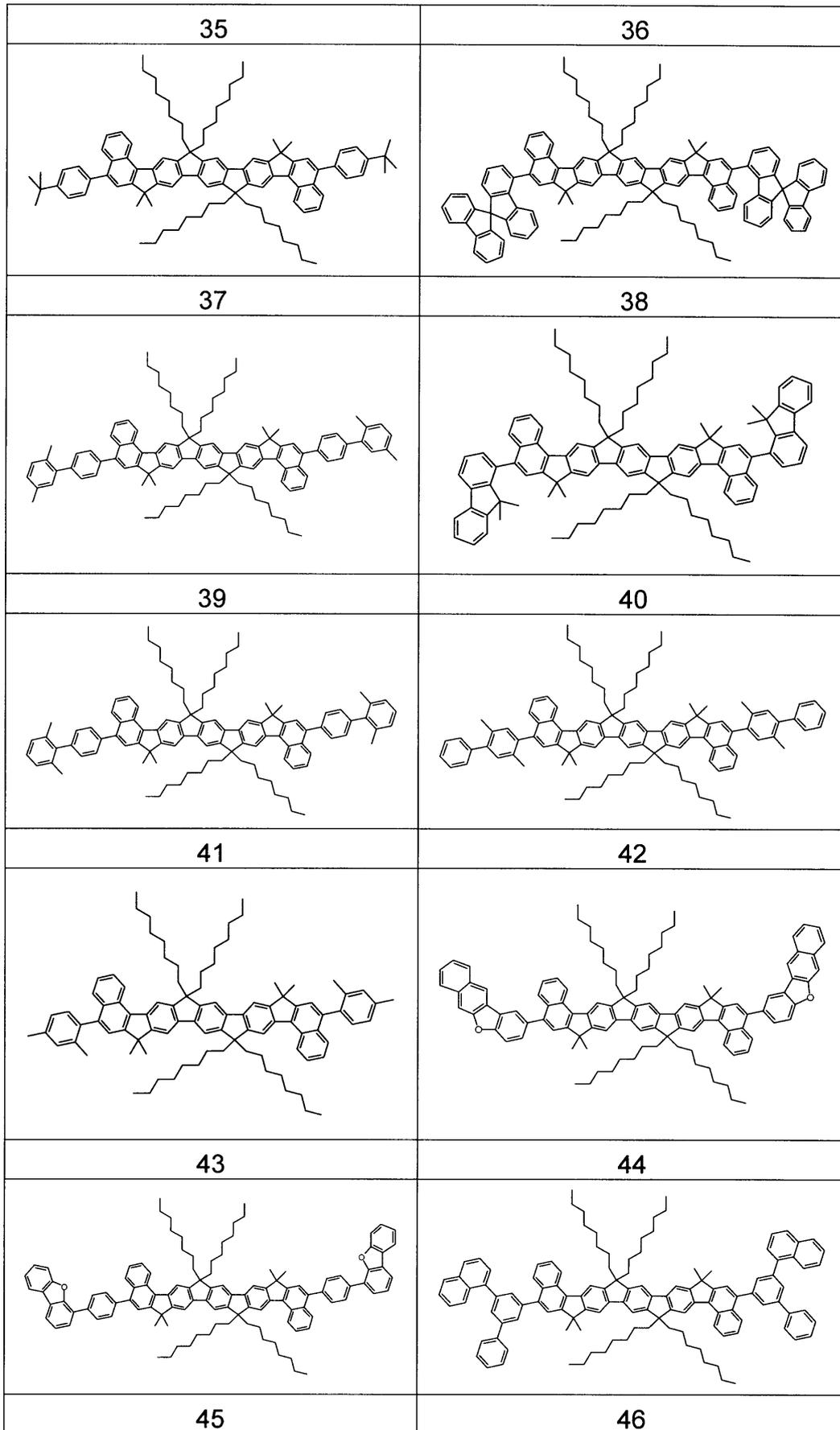
10

20

30

40

【化 1 1 - 4】



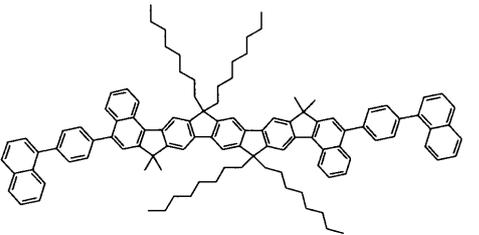
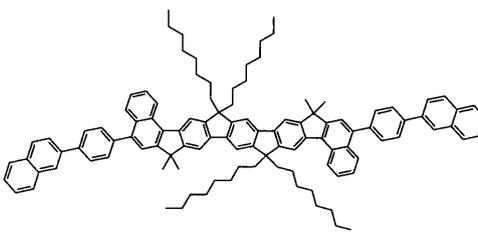
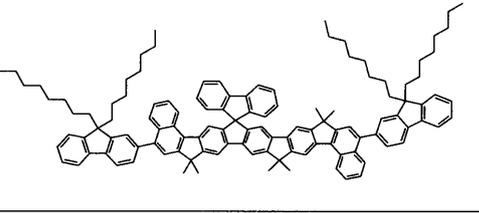
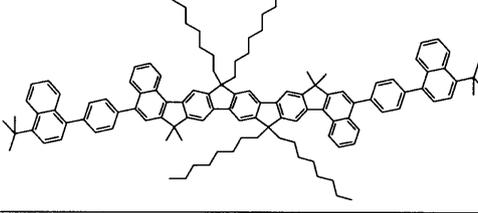
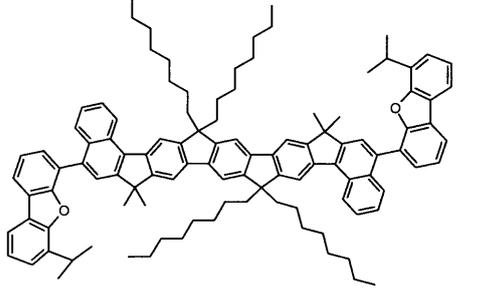
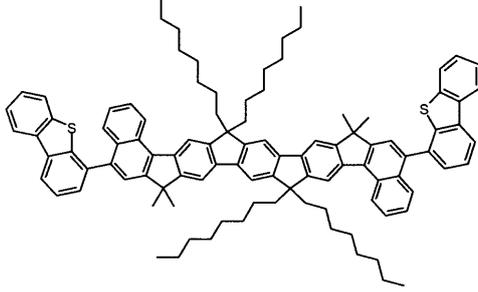
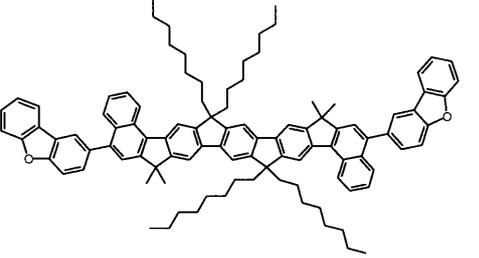
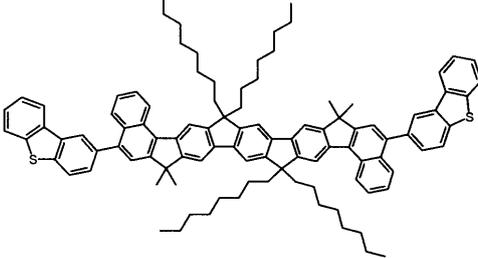
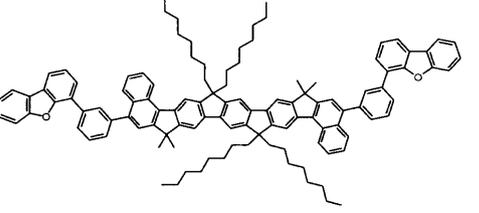
10

20

30

40

## 【化 1 1 - 5】

		10
47	48	
		20
49	50	
		30
51	52	
		40
53	54	
		
55		

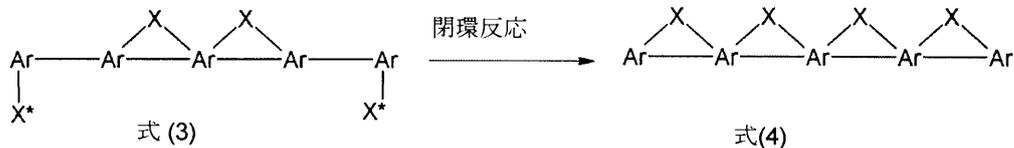
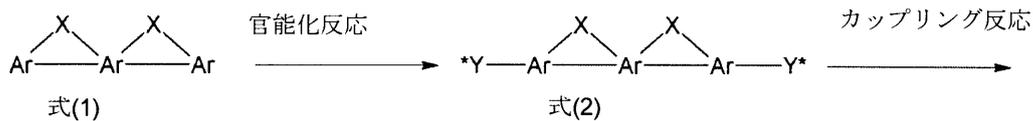
## 【 0 0 6 4 】

式 ( I ) または式 ( I I ) の化合物は、公知の方法または有機化学の反応ステップにより調製されうる。

## 【 0 0 6 5 】

式 ( I ) または式 ( I I ) の化合物を調製する好ましい方法は、以下に示される ( スキーム 1 ) :

## 【化 1 2】



10

Ar : 芳香族またはヘテロ芳香族基  
 X : 架橋基  
 X\* : 架橋基の前駆体基  
 Y\* : 反応基、例えば Cl、Br、I

## 【0066】

この目的のために、反応基が出発化合物(式1)に導入される。これは、多くのケースにおいて、市販されており、例えば、臭素化、または臭素化および引き続きホウ素化による。ダブルカップリング反応(例えばスズキカップリング反応)は、2つのさらなる芳香族環が導入されることによって、引き続き行われる。これらのさらなる芳香族基は、さらなる官能基X\*を含み、これによって、架橋基Xの形成とともに閉環を行うことができる。閉環反応の後、式(I)または式(II)の化合物(スキーム1における式4)が得られ、所望によりさらに官能化されうる。

20

## 【0067】

上記概略的に示されたプロセスの詳細は、実施例から得られる。

## 【0068】

当業者であれば、必要に応じて、式(I)または式(II)の化合物を得るために、上記概略的に示されたプロセスから逸脱することや、それを修正することができるであろう。これは、当業者の通常的能力の範囲内で行われる。

30

## 【0069】

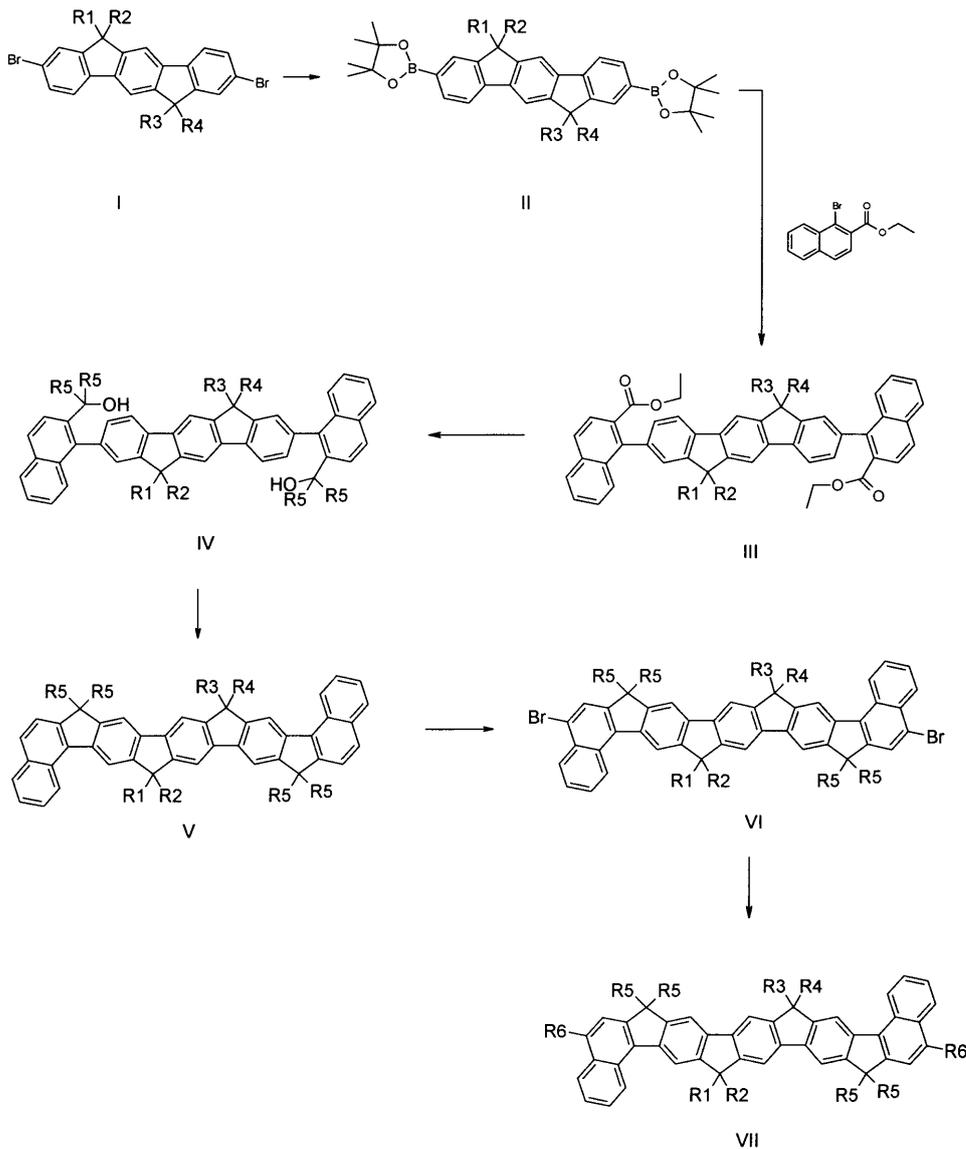
このように、本発明は、式(I)または式(II)の化合物の調製プロセスに関するものであり、少なくとも1つの金属触媒カップリング反応および少なくとも1つの閉環反応を含んでなることを特徴とする。この金属触媒カップリング反応は、好ましくは遷移金属触媒カップリング反応、特に好ましくはスズキ反応、である。

## 【0070】

スキーム2は、式(I)または式(II)の化合物の調整方法を示す。

## 【化 1 3】

## スキーム 2



## 【0071】

スキーム 2 による上記の合成方法には、得られる本発明の化合物がさらに転換されるさらなる官能化反応が続いておこなわれてもよい。

## 【0072】

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

40

## 【0073】

好ましくは、本発明は、式 (I) または式 (II) の 1 以上の化合物を含む、オリゴマー、ポリマーまたは dendリマーに関するものであり、ここで、ポリマー、オリゴマーまたは dendリマーへの結合は、R<sup>1</sup> または R<sup>2</sup> によって置換される式 (I) または式 (II) 中の任意の位置で、局在化していてもよい。

## 【0074】

式(I)または式(II)の化合物の結合に応じて、化合物は、オリゴマーもしくはポリマーの側鎖の一部であるか、または主鎖の一部である。本発明の意味において、オリゴマーは、少なくとも3個のモノマー単位から構成される化合物を意味するものと解される。本発明の意味において、ポリマーは、少なくとも10個のモノマー単位から構成される化合物を意味するものと解される。本発明によるポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマーは、共役化されていても、部分的に共役化されていても、共役化されてなくてもよい。本発明によるオリゴマーまたはポリマーは、直鎖状、分岐状、または樹枝状であってもよい。直鎖状に結合された構造において、式(I)または式(II)の単位は、直接互いに結合されていてもよいし、二価基を介して、例えば置換もしくは非置換のアルキレン基、ヘテロ原子、または二価の芳香族もしくはヘテロ芳香族基を介して、互いに結合されて

10

## 【0075】

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

## 【0076】

オリゴマーまたはポリマーを調製するために、本発明のモノマーは単重合されるか、またはさらなるモノマーと共重合される。

20

## 【0077】

適切で好ましいモノマーは、フルオレン(例えば、EP842208またはWO2000/022026)、スピロピフルオレン(例えば、EP707020、EP894107またはWO2006/061181)、パラフェニレン(例えばWO92/18552)、カルバゾール(例えばWO04/070772またはWO2004/113468)、チオフェン(例えばEP1028136)、ジヒドロフェナントレン(例えばWO2005/014689またはWO2007/006383)、シス-およびトランス-インデノフルオレン(例えばWO2004/041901またはWO2004/113412)、ケトン(例えばWO2005/040302)、フェナントレン(例えばWO2005/104264またはWO2007/017066)からなる群から、または他、これらの単位の複数から選択される。ポリマー、オリゴマーおよびデンドリマーは、さらなる単位、例えば発光(燐光または蛍光)単位(例えば、ピニルトリアリールアミン(例えばWO2007/068325)または燐光発光金属錯体(例えば、WO2006/003000)、および/または電荷輸送単位、特にトリアリールアミンに基づくもの、を含んでいてもよい。

30

## 【0078】

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

40

## 【0079】

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

## 【0080】

それらの方法により重合が行われうる方法およびその後、反応媒体から分離され、精製

50

されうる方法は、当業者に知られており、文献に開示されている（例えば、WO 2003/048225、WO 2004/037887およびWO 2004/037887）。

【0081】

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

【0082】

それゆえ、本発明は、さらに、少なくとも1つの式(I)または式(II)の化合物、または少なくとも1つの式(I)または式(II)の単位を含む、ポリマー、オリゴマー、もしくはデンドリマー、および少なくとも1つの溶剤、好ましくは有機溶剤を含んでなる、配合物、特に溶液、分散液またはエマルジョン、に関するものである。この種の溶剤を調製する方法は、当業者に知られており、例えば、WO 2002/072714、WO 2003/019694およびそれらの中で引用されている文献に記載されている。

【0083】

式(I)または式(II)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)、での使用に適している。置換基に応じて、この化合物はさまざまな機能および層で採用される。

【0084】

式(I)または式(II)の化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子の任意の機能で採用されることができる。例えば、正孔輸送材料として、マトリックス材料として、発光材料として、または電子輸送材料として、である。好ましくは式(I)または式(II)の化合物は、マトリックス材料として、または発光材料として、より好ましくは発光材料として使用されうる。

それゆえ、本発明は、さらに、式(I)または式(II)の化合物の電子素子における使用に関するものである。この電子素子は、好ましくは、有機集積回路(OIC)、有機電界効果トランジスタ(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)、有機光検出器、有機光受容器、有機電場消光素子(OFQD)、有機発光電子化学電池(OLEC)、有機レーザー(O-laser)、およびより好ましくは有機エレクトロルミネッセンス素子、からなる群から選択される。

【0085】

さらに本発明は、式(I)または式(II)の化合物を少なくとも1つ含んでなる電子素子に関するものである。電子素子は好ましくは上記に記載の素子から選択される。特に

10

20

30

40

50

好ましくは、アノード、カソード、および少なくとも1つの発光層を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、有機エレクトロルミネッセンス素子の少なくとも1つの有機層が、式(I)または式(II)の化合物、または記載されるような少なくとも1つのオリゴマー、ポリマー、もしくはデンドリマーを含んでなることを特徴とする。

【0086】

カソード、アノードおよび発光層とは別に、有機エレクトロルミネッセンス素子は、または更なる層を含んでいてもよい。これらは、例えば、それぞれのケースにおいて、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、電子ブロック層、励起子ブロック層、中間層、電荷発生層 (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/または有機もしくは無機 p/n 接合から選択される。同時に、これらの層の全てが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、特に素子が蛍光または燐光エレクトロルミネッセンス素子であるか否かに依存する。

10

【0087】

有機エレクトロルミネッセンス素子の層の順序は、好ましくは以下である：アノード - 正孔注入層 - 正孔輸送層 - 発光層 - 電子輸送層 - 電子注入層 - カソード。前記の層の全てが存在している必要はなく、また更なる層が付加的に存在していてもよい。例えば、発光層のアノード側の隣に電子ブロック層、または、発光層のカソード側の隣に正孔ブロック層である。

20

【0088】

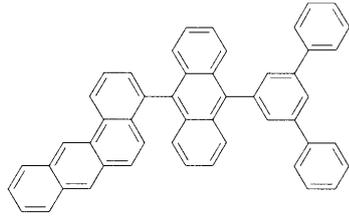
好ましくは、本発明は、アノード、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、およびカソードを含んでなる電子素子に関するものであり、ここで式(I)または式(II)の化合物は、好ましくは発光層中に存在する。

【0089】

好ましくは、本発明は、化合物 H1 または H2、および式(I)または式(II)の化合物、好ましくは化合物 D1、D2、D3 または D4、を含んでなる発光層、ならびに化合物 ETL を含んでなる電子輸送層を含んでなる電子素子を含むものである。

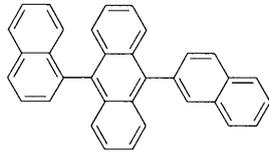
30

【化 1 4 - 1】

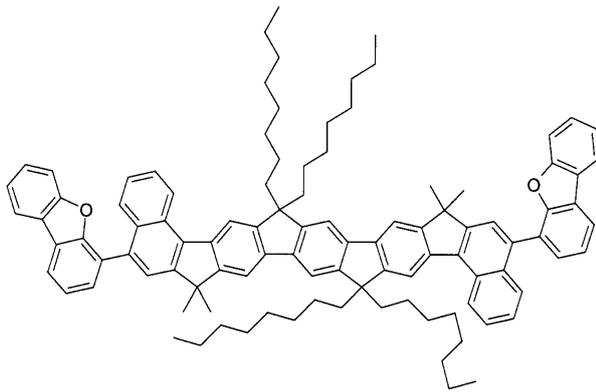


化合物 H1

10

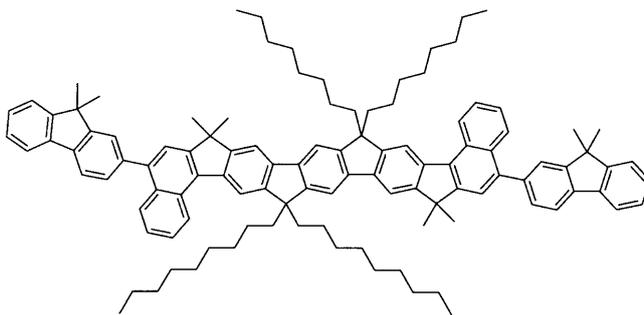


化合物 H2



20

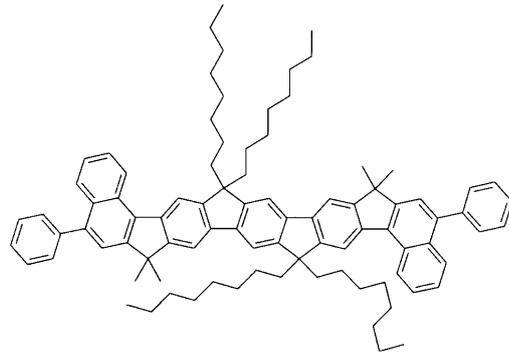
化合物 D1



30

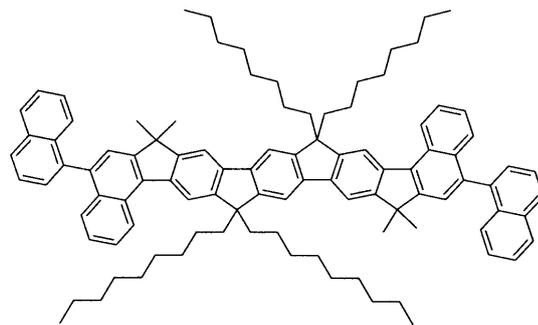
化合物 D2

## 【化14-2】



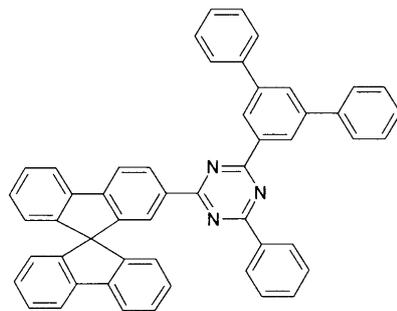
化合物 D3

10



化合物 D4

20



化合物 ETL

30

## 【0090】

好ましくは、本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、420nm～490nm波長領域内の青色領域に発光極大を有する発光層を含んでなる。

## 【0091】

本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、2以上の発光層を含んでいてもよい。より好ましくは、このケースにおいてこれらの発光層は、380nm～750nm全体で複数の発光極大を有し、その結果、全体として白色発光を生じる；すなわち、蛍光または燐光を発していてもよく、青色、緑色、黄色、橙色、または赤色光を発する、様々な発光化合物が、発光層中に用いられる。特に好ましくは、3層系であって、好ましくは少なくとも1つのこれらの層が式(I)または式(II)の化合物を含んでなり、3層が青色、緑色、黄色、橙色、または赤色発光を示す3層を有する系である(基本構造は、例えば、WO2005/011013参照)。白色光の発生には、色を発する複数の発光化合物に代わりに、幅広い波長範囲で発光するそれぞれ使用される発光化合物もまた、適切かもしれないことに留意すべきである。

40

## 【0092】

50

代替で、および/または付加的に、本発明による化合物は、この種の有機エレクトロルミネッセンス素子における、正孔輸送層またはその他の層に存在していてもよい。さまざまな発光層は、互いに直接隣接していてもよいし、それらが互いに非発光層によって分離されていてもよい。本発明の好ましい形態では、白色発光OLEDはいわゆる直列OLED、つまりOLED中に2以上の完結されたOLED層配列が存在し、ここでそれぞれのケースにおいてOLED層配列は、正孔輸送層、発光層、および電子輸送層を含んでなり、それぞれが互いに電荷発生層によって分離される。

**【0093】**

好ましくは、式(I)または式(II)の化合物は、発光層中で使用される。より具体的には、式(I)または式(II)の化合物は、発光化合物または発光層中のマトリックス材料としての使用に適している。

10

**【0094】**

本発明による化合物は、青色発光化合物または青色発光化合物のマトリックス化合物としての使用に特に適している。このケースにおいて、ここでの電子素子は、本発明の化合物を含んでなる単一の発光層を含んでいてもよいし、2以上の発光層を含んでいてもよい。さらなる発光化合物は、本発明の1以上の化合物または代替の他の化合物を含んでいてもよい。

**【0095】**

本発明による化合物がOLEDの発光層中のマトリックス材料として使用される場合に、置換基 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ のいずれもが、式(I)または式(II)の基本骨格を有する共役した基から選択されないことが好ましく、より具体的には、置換基 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ のいずれもがシアノ基、アリールアミノ基、またはヘテロアリール基から選択されないことが好ましい。より好ましくは、マトリックス材料として、本発明による化合物を使用する場合において、 $R^1$ および $R^2$ は、H、D、Fおよび1~10の炭素原子を有するアルキル基、さらに特に好ましくはHおよびD、から選択され、最も好ましくは $R^1$ および $R^2$ は、Hである。

20

**【0096】**

本発明による化合物が、OLEDの発光層中の発光化合物として使用される場合に、1以上の置換基 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ が式(I)または式(II)の基本骨格と共役した基から選択されることが好ましく、例えばシアノ基、アリールアミノ基、またはアリールもしくはヘテロアリール基である。

30

**【0097】**

本発明による化合物が発光層中の発光化合物として使用される場合に、1以上のマトリックス材料との組み合わせで使用されることが好ましい。ここで、マトリックス材料は、発光層中で、好ましくは主成分として、存在し、素子の駆動時に発光しない材料を意味するものと解される。

**【0098】**

発光層の混合物における発光化合物の比率は、0.1~50.0%であり、好ましくは0.5~20.0%であり、より好ましくは1.0~10.0%である。それに対応して、マトリックス材料の比率は、50.0~99.9%であり、好ましくは80.0~99.5%であり、より好ましくは90.0~99.0%である。

40

**【0099】**

%の比率の詳細は、本出願の意味に置いて、化合物がガス相に適用される場合に体積%を、化合物が溶液から適用される場合に重量%を意味するものと解される。

**【0100】**

本発明による化合物がマトリックス材料として使用される場合に、あらゆる公知の発光化合物と組み合わせで使用されうる。以下に示される好ましい発光化合物、特に好ましくは以下に示される蛍光化合物、と組み合わせで使用されることが好ましい。

**【0101】**

式(I)または式(II)の化合物が発光層中の燐光発光体と組み合わせでマトリックス

50

ス材料として使用される場合に、燐光発光体は好ましくは以下に示される燐光発光体の分類および形態から選択される。このケースにおいて、1以上のさらなるマトリックス材料が発光層中に好ましくは存在する。

【0102】

このような「混合マトリックス系」は、好ましくは2つまたは3つの異なるマトリックス材料、より好ましくは2つの異なるマトリックス材料、を含んでなる。このケースにおいて、好ましくは、2つの材料のうちの1つは、正孔輸送特性を有し、もう一方の材料は電子輸送特性を有する材料である。式(I)または式(II)の化合物は、好ましくは正孔輸送特性を有する材料である。

【0103】

しかしながら、混合マトリックス成分の望ましい電子輸送および正孔輸送特性は、単独の混合マトリックス成分において主にまたは完全に結びついたものであってよく、ここで、さらなる混合マトリックス成分はその他の機能を果たす。ここで、2つの異なるマトリックス材料は、1:50~1:1、好ましくは1:20~1:1、より好ましくは1:10~1:1、最も好ましくは1:4~1:1、の割合で存在してもよい。好ましくは、混合マトリックス系は、燐光有機エレクトロルミネッセンス素子において使用される。混合マトリックス系のさらなる詳細な情報の1つは、WO2010/108579に開示されるものである。

【0104】

混合マトリックス系のマトリックス成分として本発明による化合物と組み合わせ使用することができる特に適切なマトリックス材料は、燐光発光化合物のための以下に示される好ましいマトリックス材料、または蛍光発光化合物のための好ましいマトリックス材料から、いかなる種類の発光化合物が混合マトリックス系に使用されるかによって、選択される。

【0105】

本発明による化合物は、他の層、例えば、正孔注入、正孔輸送または電子ブロック層における正孔輸送材料として使用されうる。

【0106】

式(I)または式(II)の化合物が、例えば、正孔輸送層、正孔注入層、または電子ブロック層中の正孔輸送材料として使用される場合、化合物は純物質(つまり、100%の比率で)として、正孔輸送層に使用されることができ、または1以上のさらなる化合物と組み合わせで使用されることもできる。好ましい形態では、式(I)または式(II)の化合物を含んでなる有機層は、付加的に1以上のp-ドーパントを含む。本発明に従って使用されるp-ドーパントは、好ましくは、混合物中で、1以上の他の化合物を酸化することができる有機電子受容化合物である。

【0107】

特に好ましいp-ドーパントの形態は、WO2011/073149、EP1968131、EP2276085、EP2213662、EP1722602、EP2045848、DE102007031220、US8044390、US8057712、WO2009/003455、WO2010/094378、WO2011/120709、US2010/0096600、およびWO2012/095143に開示される化合物である。

【0108】

さらに、このケースにおいて、電子素子がアノードと発光層の間に複数の正孔輸送層を有することが好ましい。このケースは、全てのこれらの層が式(I)または式(II)の化合物を含むか、またはこれらを用いた唯一の層が式(I)または式(II)の化合物を含んでいてよい。

【0109】

式(I)または式(II)の化合物が正孔輸送材料として使用される場合に、HOMOとLUMOエネルギー準位の間に大きな差を有することが好ましい。さらに好ましくは、

10

20

30

40

50

置換基としてアミノ基を含まない。よりさらに好ましくは、芳香族環に置換基を全く含まない。つまり、 $R^1$  および  $R^2$  は、H または D、特に好ましくは H であることを意味する。

【0110】

式 (I) または式 (II) の化合物は、さらに、電子輸送層、正孔ブロック層、または電子注入層における電子輸送化合物として使用されうる。好ましくは、この目的で、式 (I) または式 (II) の化合物が、電子欠損ヘテロアリアル基、例えばトリアジン、ピリミジン、またはベンゾイミダゾール、から選択される 1 以上の置換基を含む。

【0111】

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

10

【0112】

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

【0113】

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

20

【0114】

上述の燐光発光化合物の例は、WO 2000 / 70655、WO 2001 / 41512、WO 2002 / 02714、WO 2002 / 15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 2005 / 033244、WO 2005 / 019373 および US 2005 / 0258742 に開示される。通常、燐光 OLED の従来技術で使用されるように、また有機エレクトロルミネッセンス素子の分野における当業者に知られるように、あらゆる燐光錯体は、本発明による素子における使用に適している。当業者であれば、発明的な工夫無しに、OLED における発明による化合物と組み合わせ、さらなる燐光錯体を使用することもできるであろう。

30

【0115】

好ましい燐光発光体は、本発明による化合物以外に、アリアルアミン類から選択される。本発明の意味において、アリアルアミンまたは芳香族アミンは、窒素に直接結合する、3 つの置換もしくは非置換の、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を含む化合物を意味するものと解される。好ましくは、少なくとも 1 つの、これらの芳香族またはヘテロ芳香族環系は、縮合環系であり、より好ましくは 14 の芳香族環原子を有する。これらの好ましい例は、芳香族アントラセンアミン、芳香族アントラセンジアミン、芳香族ピレナミン、芳香族ピレンジアミン、芳香族クリセナミン、または芳香族クリセンジアミンである。芳香族アントラセンアミンは、ジアリアルアミノ基が、好ましくは 9 位で、アントラセン基に直接結合している化合物を意味するものと解される。芳香族アントラセンジアミンは、2 つのジアリアルアミノ基が、好ましくは 9、10 位でアントラセン基に直接結合している化合物を意味するものと解される。芳香族の、ピレナミン、ピレンジアミン、クリセナミン、およびクリセンジアミンは、それと同様に定義され、ここでジアリアルアミノ基は、好ましくは 1 位もしくは 1、6 位で、ピレンに結合されている。さらに好ましい発光体は、インデノフルオレンアミンもしくはインデノフルorenジアミン (例えば、WO 2006 / 108497 または WO 2006 / 122630 による)、ベンゾインデノフルorenアミンもしくはベンゾインデノフルorenジアミン (例えば、WO 2008 / 006449 による)、およびジベンゾインデノフルorenアミンもしくはジベンゾインデノフルorenジアミン (例えば、WO 2007 / 140847 による)、ならびに WO 2010 / 012328 に開示される縮合アリアル基を有するインデノフルoren誘導体である。

40

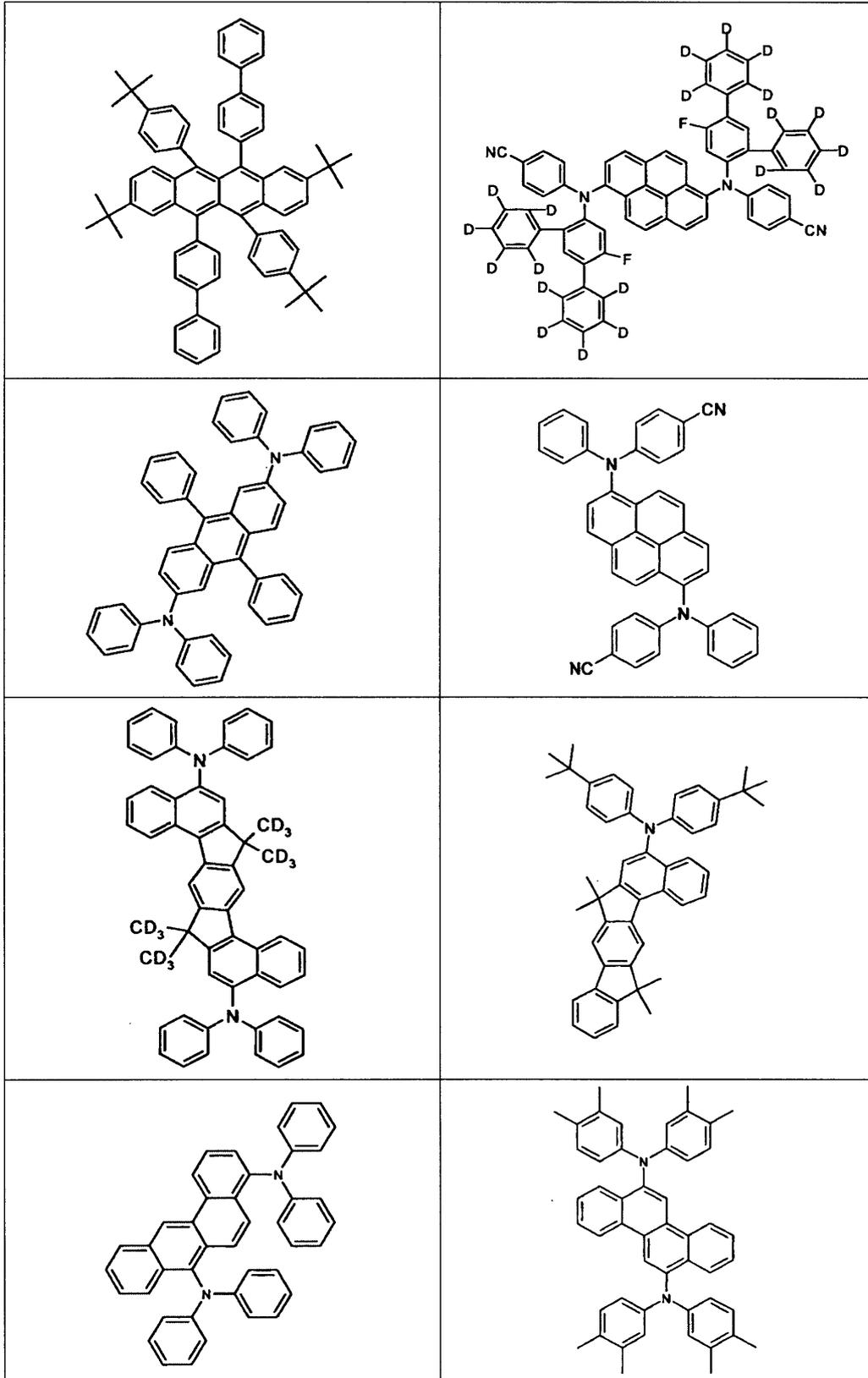
50

WO2012/048780およびWO2013/185871に開示されるピレンアミンも同様に好ましい。WO2014/037077に開示されるベンゾインデノフルオレンアミン、未公開のEP13000012.8で開示されるベンゾフルオレンアミン、および未だ公開されていないEP13004921.6に開示されるインデノフルオレンも、同様に好ましい。

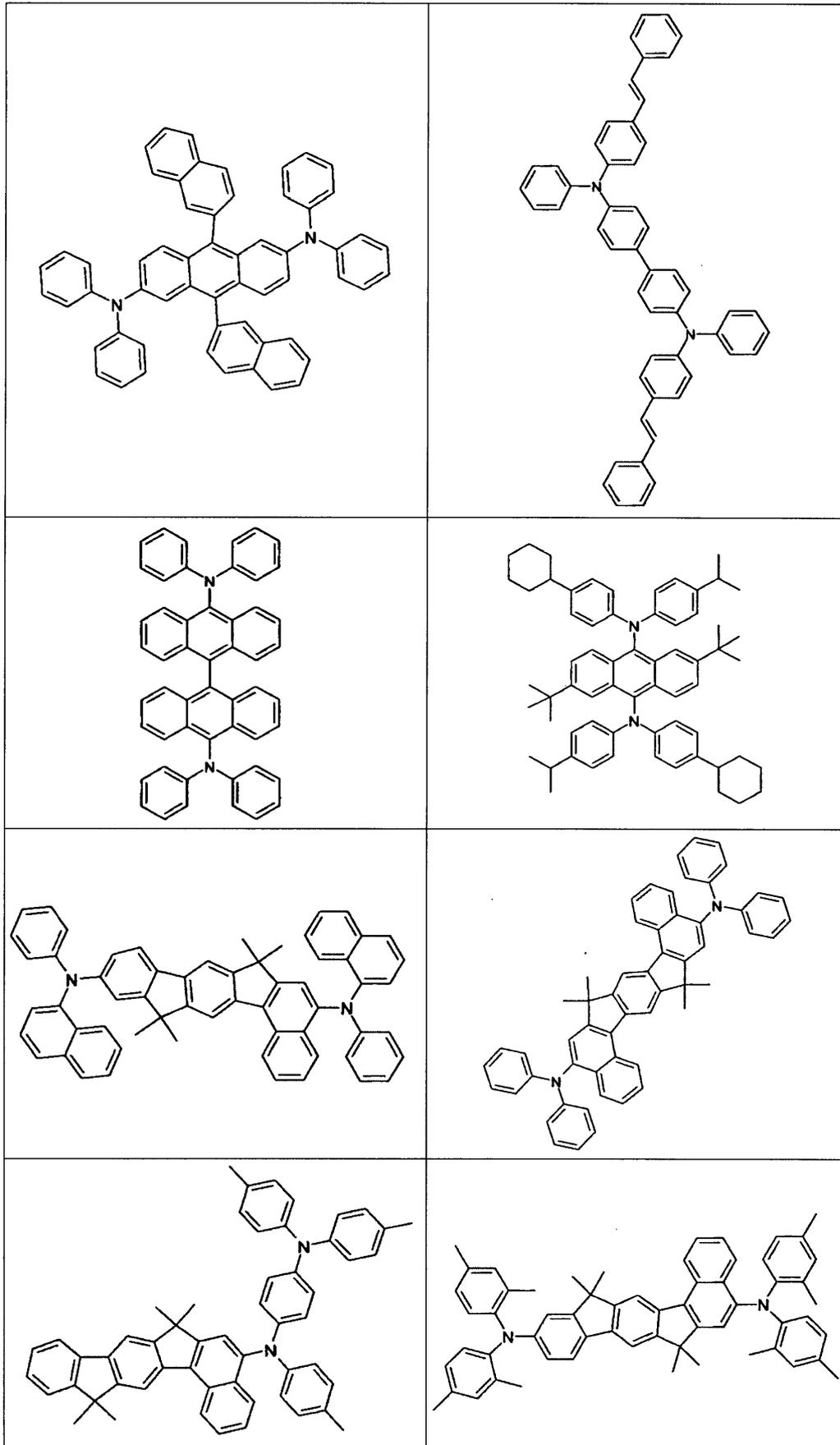
【0116】

好ましい蛍光発光化合物は、以下の表に示される：

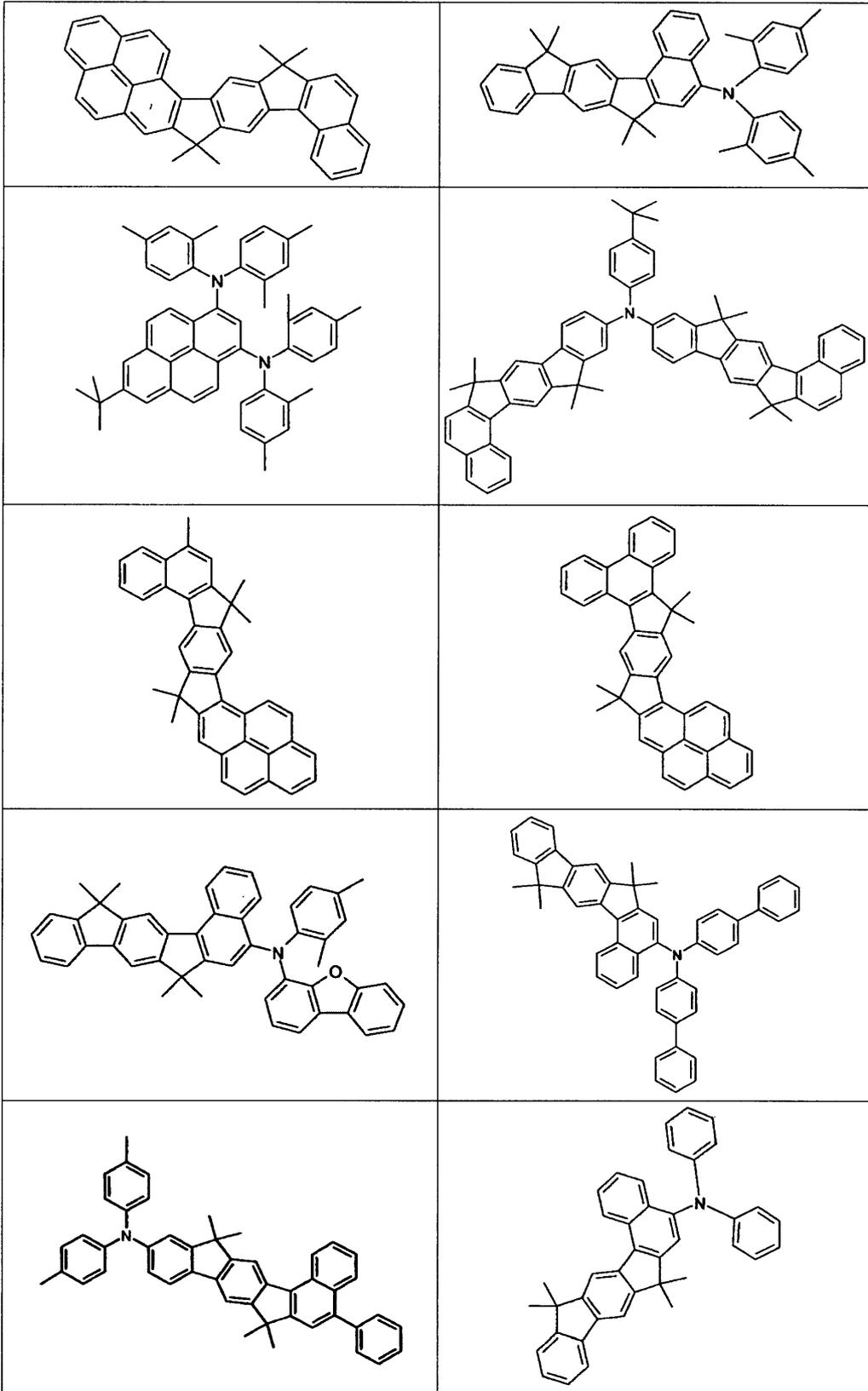
【化 1 5 - 1】



【化 1 5 - 2】



【化 1 5 - 3】



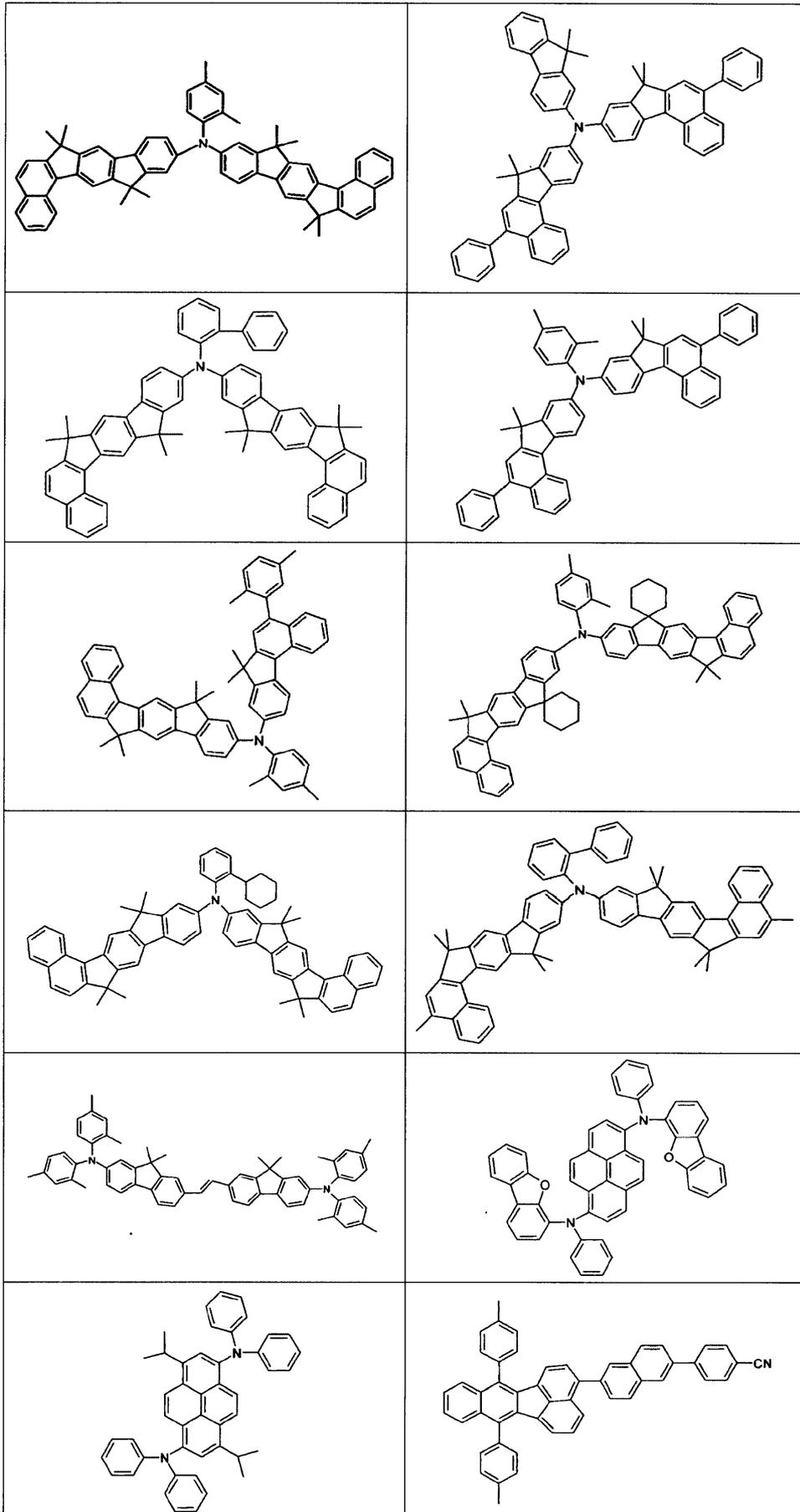
10

20

30

40

【化 1 5 - 4】



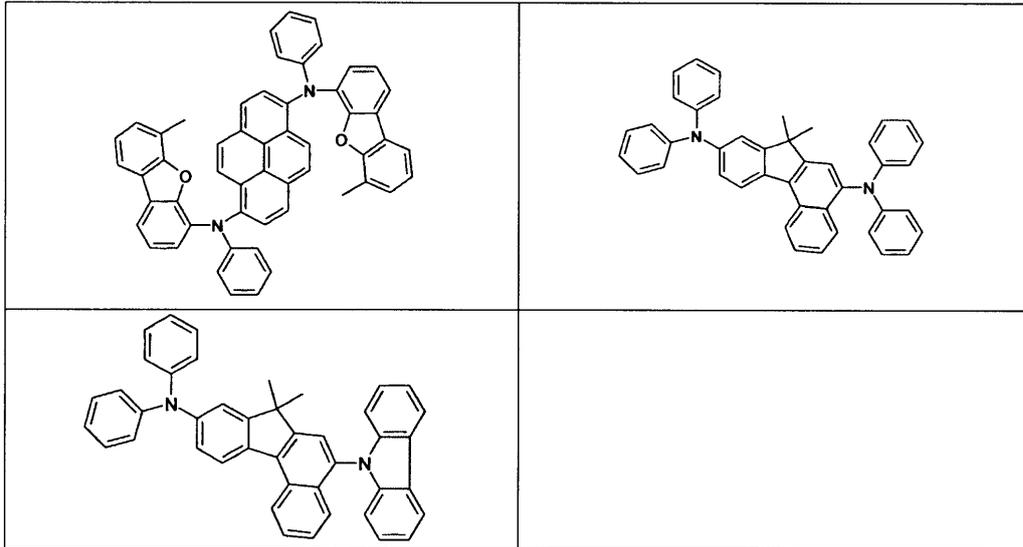
10

20

30

40

## 【化 15 - 5】



10

## 【0117】

発光体としての本発明の化合物と組み合わせて使用される好ましいマトリックス材料は、オリゴアリーレン類（例えば、EP 676461による2, 2', 7, 7'-テトラフェニルスピロピフルオレン、またはジナフチルアントラセン）、特に縮合芳香族基を含むオリゴアリーレン、オリゴアリーレンビニレン（例えば、EP 676461によるDPVBiまたはスピロ-DPVBi）、ポリポダル金属錯体（例えば、WO 2004/081017による）、正孔伝導性化合物（例えば、WO 2004/058911による）、電子伝導性化合物、特にケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド等（例えば、WO 2005/084081およびWO 2005/084082による）、アトロプ異性体（例えば、WO 2006/048268による）、ボロン酸誘導体（例えば、WO 2006/117052による）、またはベンゾアントラセン（例えば、WO 2008/145239による）から選択される。特に好ましいマトリックス材料は、ナフタレン、アントラセン、ベンゾアントラセンおよび/またはピレン、またはこれらの化合物のアトロプ異性体を含んでなるオリゴアリーレン類、オリゴアリーレンビニレン、ケトン、ホスフィンオキシド、およびスルホキシドから選択される。特に非常に好ましいマトリックス材料は、アントラセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフェナントレンおよび/またはピレン、またはこれらの化合物のアトロプ異性体を含んでなるオリゴアリーレン類から選択される。本発明の意味において、オリゴアリーレンは、少なくとも3つのアリールまたはアリーレン基が互いに結合された化合物を意味するものと解される。

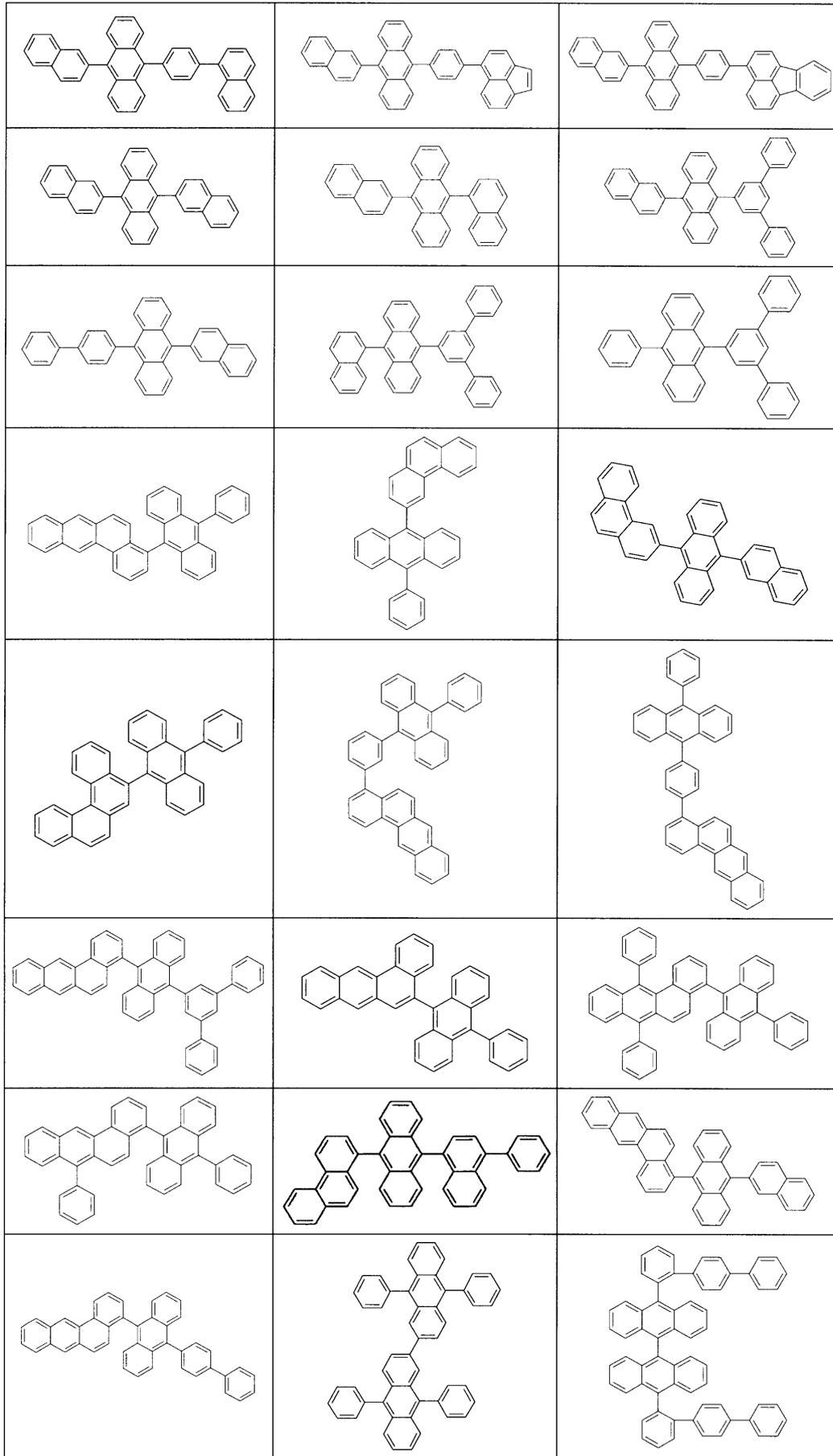
20

30

## 【0118】

発光層において式(I)または式(II)の化合物と組み合わせて使用する特に好ましいマトリックス材料は、以下の表に示される：

【化 1 6 - 1】



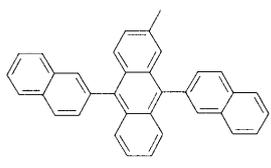
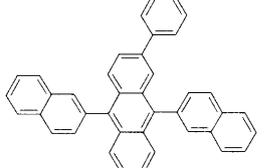
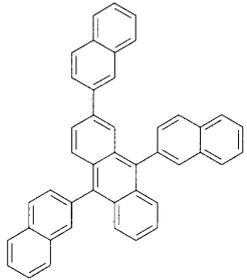
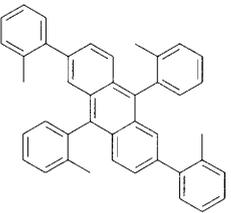
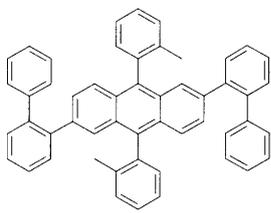
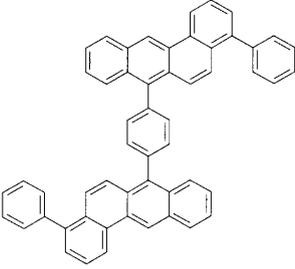
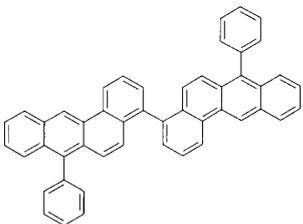
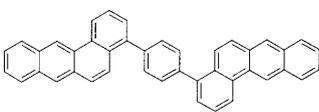
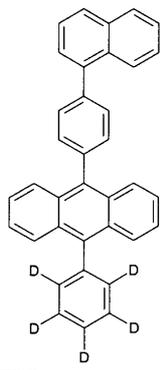
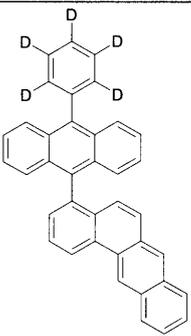
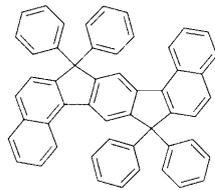
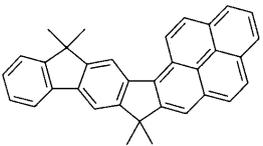
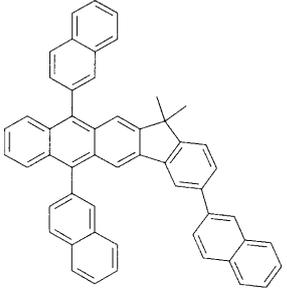
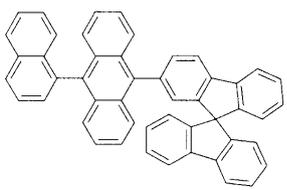
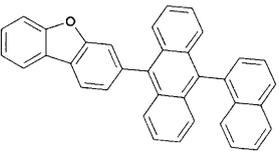
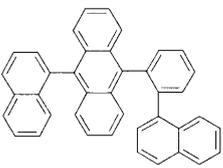
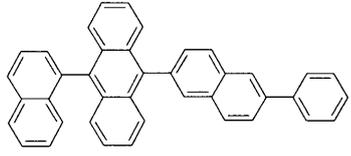
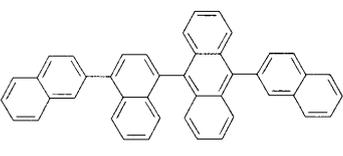
10

20

30

40

【化 1 6 - 2】

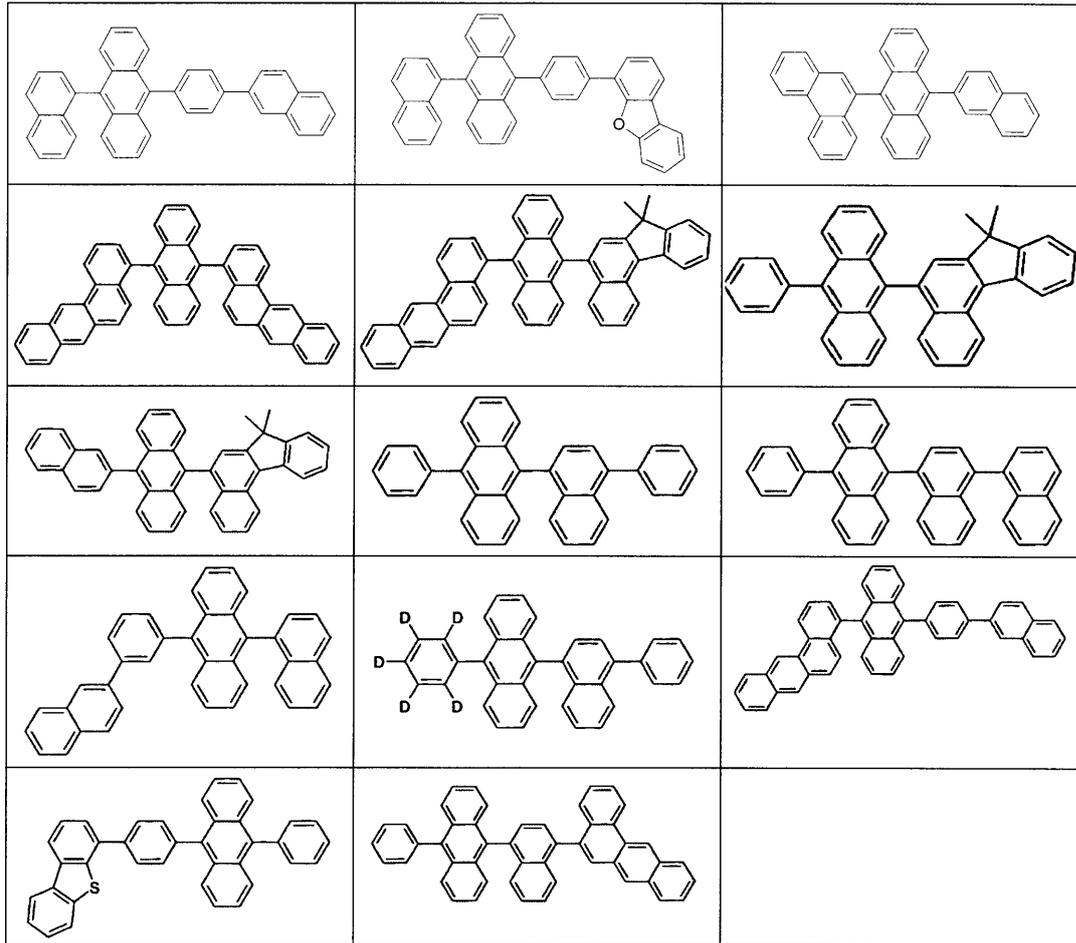
10

20

30

40

## 【化 16 - 3】



10

20

## 【0119】

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

30

## 【0120】

本発明によるエレクトロルミネッセンス素子における正孔輸送、正孔注入、または電子ブロック層に使用されうる、式(I)または式(II)の化合物とは別の、好ましい正孔輸送材料の例は、インデノフルオレンアミン誘導体(例えば、WO06/122630またはWO06/100896)、EP1661888に開示されるアミン誘導体、ヘキサアザトリフェニレン誘導体(例えば、WO01/049806による)、縮合芳香族系を有するアミン誘導体(例えば、US5,061,569)、WO95/09147に開示されるアミン誘導体、モノベンゾインデノフルオレンアミン(例えば、WO08/006449による)、ジベンゾインデノフルオレンアミン(例えば、WO07/140847による)、スピロピフルオレンアミン(例えば、WO2012/034627またはWO2013/120577による)、フルオレンアミン(例えば、未だ公開されていないEP12005369.9、EP12005370.7、およびEP12005371.5による)、スピロピベンゾピランアミン(例えば、WO2013/083216による)、およびジヒドロアクリジン誘導体(例えば、WO2012/150001による)である。

40

## 【0121】

有機エレクトロルミネッセンス素子の好ましいカソードは、低仕事関数である金属、金属合金、またはさまざまな金属、例えば、アルカリ土類金属、アルカリ金属、典型金属ま

50

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

10

#### 【0122】

好ましいアノードは、仕事関数の高い材料である。好ましくは、アノードは真空に対し4.5eVよりも大きい仕事関数を有する。第一に、高い酸化還元電位を有する金属はこの目的に合う。例えば、Ag、Pt、またはAuである。第二に、金属/金属酸化物電極（例えば、Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>）もまた好ましい。いくつかの用途において、少なくとも1つの電極は、透明または部分的に透明であるべきである。有機材料（有機太陽電池）の放射または発光（OLED/PLED、O-laser）を可能にするためである。ここで、好ましいアノード材料は、導電性の高い混合金属酸化物である。特に好ましくは、インジウムスズ酸化物（ITO）またはインジウム亜鉛酸化物（IZO）である。また、好ましいものとして、伝導性のドーパされた有機材料、特に導電性ドーパされたポリマー、が挙げられる。

20

#### 【0123】

本発明による素子の寿命は、水および/または空気存在下で短縮され、素子が適切に（用途に応じて）構造化され、接点が提供され、最後に密封される。

#### 【0124】

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

30

#### 【0125】

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

#### 【0126】

同様に好ましい有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の層が溶液、例えばスピコーティング、任意の印刷プロセス（例えば、スクリーン印刷、フレキソ印刷、ノズル印刷、またはオフセット印刷）、より好ましくはLITI（光誘導熱画像化、熱転写印刷）またはインクジェット印刷、によって製造されることを特徴とする。この目的では、可溶性の式(I)または式(II)の化合物が必要である。高い溶解性は、化合物の適切な置換を通して、達成されうる。

40

#### 【0127】

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

50

## 【0128】

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

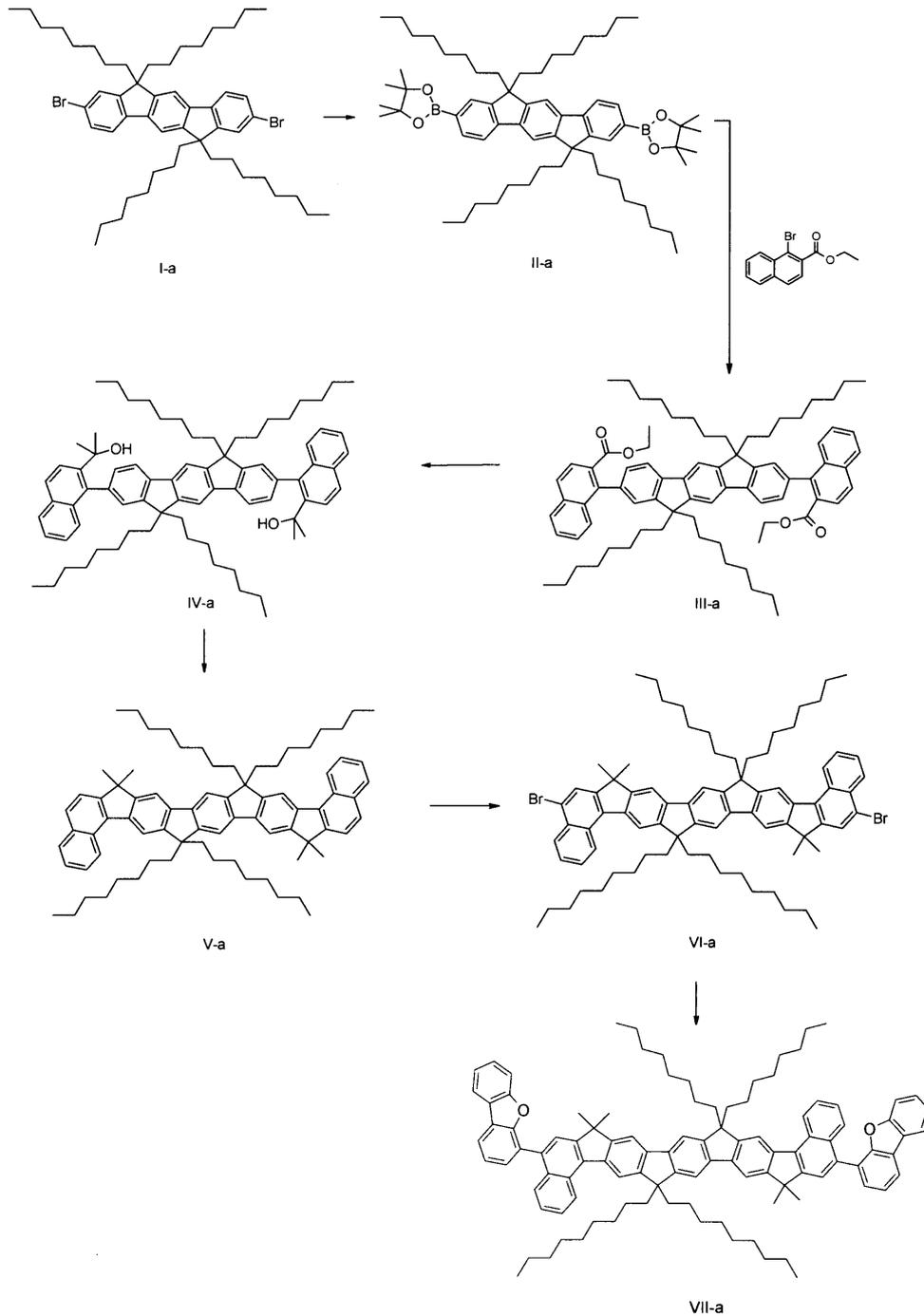
## 【0129】

実施例

A) 合成例

手順は、以下の通常スキームに従う：

## 【化17】



10

20

30

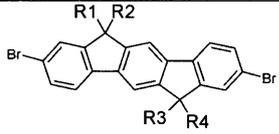
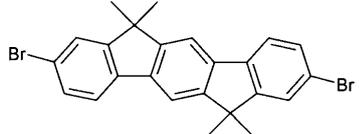
40

## 【0130】

同様に、以下の化合物が開始時に使用される：

50

## 【化18】

化合物	
I-b	

10

## 【0131】

## 化合物II-a

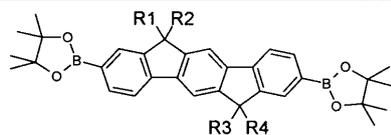
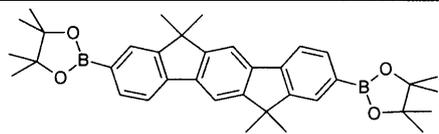
II-a、2,8-ジブromo-6,12-ジヒドロ-6,6,12,12-テトラオクチルインデノ[1,2-b]フルオレン、(100g、116mmol)、ビス(ピナコラト)ジボラン(64.9g、256mmol)、および酢酸カリウム(75.2g、767mmol)が、1Lのテトラヒドロフラン中で懸濁される。溶液は脱気され、アルゴンで満たされる。その後、PdCl<sub>2</sub>(dppf)-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(1.9g、2.3mmol)が加えられる。反応混合物が保護ガス雰囲気下、沸騰状態で、16時間加熱され、そして室温に冷却され、減圧下で濃縮される。固体は、ジクロロメタンおよび水の混合物と混合され、振動によって抽出される。相が分離され、水相はジクロロメタンで2回抽出される。混合された有機相は水で洗浄され、硫酸ナトリウムで乾燥され、ろ過され、減圧下で濃縮される。粗生成物は、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を通してトルエンでろ過され、溶媒は減圧下で除去される。残留物はメタノールで撹拌され、ろ過される。収率は94.5g(理論の81%、純度約95%)である。

20

## 【0132】

以下の化合物は、同様の方法で調製される：

## 【化19】

化合物		収率
II-b		71%

30

## 【0133】

## 化合物III-a

III-a(85g、84.6mmol)、エチル1-ブromoナフタレン-2-カルボキシレート(54.3g、194mmol)、および炭酸ナトリウム(32.5g、306mmol)が、水/トルエン/エタノール(比率1:2:1、3L)の混合物中で懸濁される。溶液は脱気され、アルゴンで満たされる。その後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(1.95g、1.7mmol)が加えられる。反応混合物が保護ガス雰囲気下、沸騰状態で、16時間加熱される。相が分離され、水相はトルエンで2回抽出される。混合された有機相は水で洗浄され、硫酸ナトリウムで乾燥され、ろ過され、そして、減圧下で濃縮される。混合物はセライトを通してトルエンを用いてろ過され、溶媒は減圧下で除去される。残留混合物はメタノールで撹拌され、ろ過される。収率は89.0g(理論の96%)である。

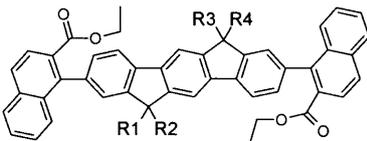
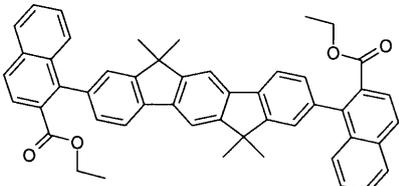
40

## 【0134】

50

以下の化合物は、同様の方法で調製される：

【化20】

化合物		収率
III-b		73%

10

【0135】

化合物IV-a

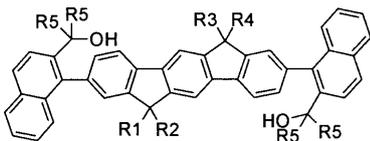
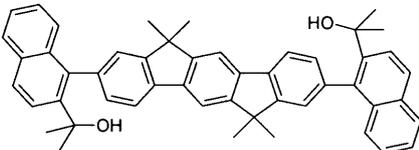
1 Lの無水テトラヒドロフラン中のIII-a (89 g, 81 mmol)に、無水塩化セリウム(41.9 g, 170 mmol)および500 mlの無水テトラヒドロフランの混合物が、0 ~ 5 の温度で、滴下される。反応混合物はこの温度で1時間攪拌される。続いて、400 mlの飽和塩化アンモニウム水溶液が0 ~ 20 の温度で、滴下される。得られた懸濁液は、ろ過される。そして相が分離され、水相は、200 mlの酢酸エチルで2回洗浄される。混合された有機相は減圧下で濃縮される。収率は59.8 g (理論の69%)である。

20

【0136】

以下の化合物は、同様の方法で調製される：

【化21】

化合物		収率
IV-b		48%

30

【0137】

化合物V-a

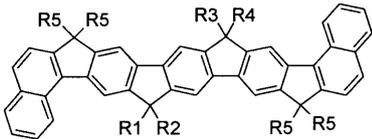
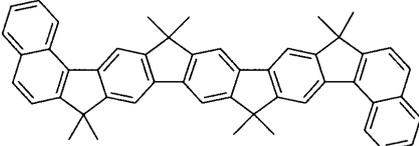
メタンスルホン酸(10.8 ml, 16 mmol)が、ポリリン酸(16.4 g, 167 mmol)および700 mlのジクロロメタンの混合物に、0 の温度で、滴下される。続いて、800 mlのジクロロメタン中のIV-a (59.8 g, 56 mmol)の懸濁液が、0 で、ゆっくりと滴下される。反応混合物は、0 で2時間攪拌される。800 mlのエタノールが加えられ、そして反応混合物は30分間攪拌される。溶媒は減圧下で除去され、残留物はトルエンおよびヘプタンの混合物で再結晶化される。収率は、46.3 g (理論の80%)である。

40

【0138】

以下の化合物は、同様の方法で調製される：

## 【化 2 2】

化合物		収率
V-b		39 %

10

## 【0139】

化合物VI - a

V - a (41.3 mg、40 mmol) が 1 L のジクロロメタンに溶解される。続いて、0 で、300 ml のジクロロメタン中の  $\text{Br}_2$  (12.74 g、79.7 mmol) が加えられる。反応混合物は、室温で一晩攪拌される。200 ml のチオ硫酸ナトリウム溶液が加えられ、反応混合物は30分間攪拌される。続いて、相が分離される。有機相は水で洗浄され、硫酸ナトリウムで乾燥され、ロータリーエバポレーターで蒸留される。反応混合物は  $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を通して、トルエンを用いて、ろ過され、ロータリーエバポレーターで濃縮される。残留混合物はトルエン/ヘプタンで2回再結晶化される。収率は、40.8 g (理論の86%) である。

20

## 【0140】

化合物VII - a

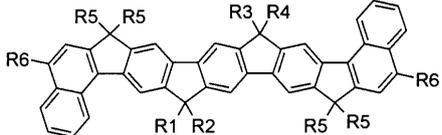
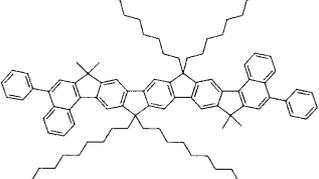
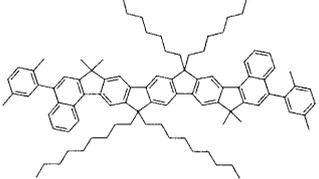
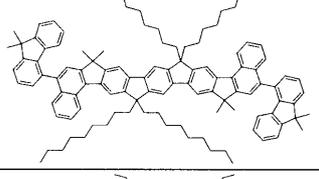
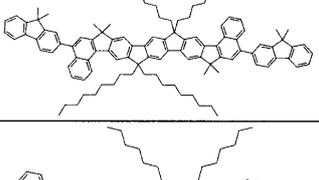
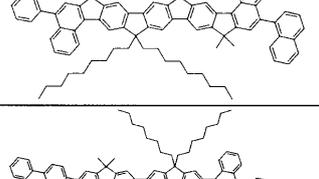
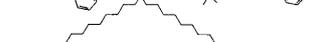
VI - a (20 g、16.5 mmol)、ジベンゾフラン - 4 - イルボロン酸 (7.7 g、36.3 mmol) およびリン酸三カリウム水和物 (15.2 g、66 mmol) が、トルエン/ジオキサン/水 (1 : 1 : 1、600 ml) の混合物中で懸濁される。続いて、酢酸パラジウム (74 mg、0.33 mmol) およびトリ (o - トリル) ホスフィン (602 mg、2.0 mmol) が加えられる。反応混合物は沸騰状態で16時間加熱される。反応混合物が室温に冷却された後、有機相は300 ml の酢酸エチルが加えられる。相が分離され、水相が酢酸エチルで2回抽出される。混合された有機相は硫酸ナトリウムで乾燥され、そして減圧下で濃縮される。混合物はアルミナを通してトルエンを用いてろ過され、そして残留物はトルエン/ヘプタン中で繰り返し再結晶化される。収率は、18.3 g (理論の82%) である。

30

## 【0141】

以下の化合物は、同様の方法で調製される：

## 【化23】

化合物		収率
VII-b		73 %
VII-c		64 %
VII-d		37 %
VII-e		48 %
VII-f		54 %
VII-g		61 %

10

20

30

## 【0142】

## B) 発光データ

式(I)または式(II)の化合物がトルエンに溶解され、そして、式(I)または式(II)の対応する化合物の吸収スペクトルおよび/またはフォトルミネッセンススペクトルが測定される。

## 【0143】

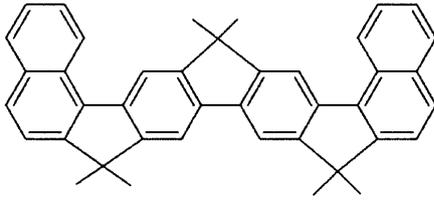
吸収スペクトルは、Perkin Elmerの装置Lambda 9、UV/VIS/NIRスペクトルメーターで測定される。フォトルミネッセンススペクトルは、Hitachiの装置F-4500、蛍光スペクトルメーターで測定される。

## 【0144】

## B-1) 比較化合物(1)の発光データ

40

## 【化 2 4】



比較化合物 (1)

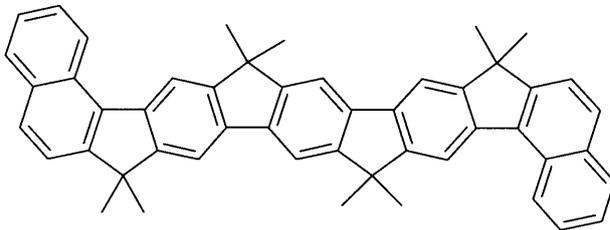
	極大 [nm] <sup>3</sup>
吸収 <sup>1</sup>	362
	380
	<u>402</u>
発光 <sup>2</sup>	<u>409</u>
	432
	458

10

## 【 0 1 4 5】

B - 2) 発光データのターゲット化合物 ( 1 )

## 【化 2 5】



ターゲット化合物 (1)

	極大 [nm] <sup>3</sup>
吸収 <sup>1</sup>	371
	391
	<u>414</u>
発光 <sup>2</sup>	<u>420</u>
	445
	473

20

30

<sup>1</sup> : 吸収測定<sup>2</sup> : 発光測定<sup>3</sup> : 吸収および発光のピークの極大 単位 nm ; 主要な極大 ( 単位 nm ) に下線

## 【 0 1 4 6】

励起状態において、ベンゾインデノフルオレン基本骨格を基礎とする比較化合物 ( 1 ) は、409 nm、432 nm、および458 nmの波長の紫外および紫の光を発する。

## 【 0 1 4 7】

驚くべきことに、拡張されたビスインデノフルオレン基本骨格を基礎とする、本発明の式 ( I ) または式 ( I I ) の化合物は、より大きい波長にシフトした発光を有することがわかった。他○ゲット化合物 ( 1 ) は、特に、部分的に青色可視光の波長領域内で発光する。それゆえ、ターゲット化合物 1 は、420 nm、445 nmおよび473 nmでの発光ピークを有する。

## 【 0 1 4 8】

それゆえ、ターゲット化合物 ( 1 ) は、励起状態で青色発光をし、電子素子の青色一重

40

50

項発光体としての使用に適している。

【0149】

c) 素子例：OLEDの製造

本発明によるOLEDおよび従来技術によるOLEDは、WO2004/058911による一般的な方法によって製造される。溶液ベースのOLEDの製造方法は、例えば、WO2004/037887およびWO2010/097155に開示される。以下の例において、OLEDの発光層を含むそれまでの層が溶液から製造され、その後の層（例えば、OLEDの電子輸送層）が減圧下で蒸着により適用されるような、2つの製造プロセスが組み合わされていた。上記の一般的な方法は、以下のように組み合わせられ、ここで記載される状況に適合される（層厚の変化、材料）。

10

【0150】

以下の例において（表1および2参照）、さまざまなOLEDのデータが示される。使用される基板は、膜厚50nmの構造化ITO（インジウムスズ酸化物）で被覆されたガラス基板である。OLEDは基本的に以下の層構造を有する：基板/バッファ（20nm）/正孔輸送層（HTL、20nm）/発光層（EML、60nm）/電子輸送層（ETL、20nm）/電子注入層（EIL、3nm）、および最後にカソード。カソードは膜厚100nmのアルミニウム層によって形成される。基板は、Pedot:PSS（ポリ（3,4-エチレンジオキシ-2,5-チオフェン）ポリスチレンスルホン酸塩、Heraeus Precious metals gmbH & Co. KGから購入される、のバッファで被覆される。スピコートは、空気下で水から行われる。層は、引き続き180で10分間ベークされる。正孔輸送層および発光層は、基板に適用され、被覆される。OLEDに使用される材料の構造は、表2に示される。ここで、HTLは、正孔輸送層の材料を示し、EILは、電子注入層の材料を示し、ETLは、電子輸送層の材料を示す。

20

【0151】

正孔輸送層はポリマーHTLからなり、構造は表2に示される。これはWO2010/097155に従って構成された。ポリマーはトルエンに溶解され、溶液は約5g/Lの固形分を有し、スピコートによって20nmの層厚を達成する。層は、不活性ガス、今回のケースではアルゴン、雰囲気下で塗布され、180で60分間ベークされる。

【0152】

発光層（EML）は、常に、少なくとも1つのマトリックス材料（ホスト＝H）および一定の重量比でマトリックス材料に加えらる発光化合物（発光体、ドーパント＝D）からなる。H1:D1（92%:8%）の形で与えられる場合、ここでは、マトリックス材料H1が発光層中に92%の重量比率で存在し、発光化合物D1は8%の重量割合で存在することを意味する。発光層の混合物はトルエンに溶解している。そのような溶液の典型的な固形分は、素子の典型である60nmの層厚がスピコートによって達成される場合に、18g/Lである。層は不活性ガス雰囲気、今回のケースではアルゴン、でスピコートされ、140で10分間ベークされる。使用されるマトリックス材料HおよびドーパントDは表1に示される。OLEDの発光層に使用される材料の構造は、表2に示される。

30

40

【0153】

電子輸送層およびカソードの材料は、真空チャンバー内で熱的蒸着によって適用される。例えば、電子輸送層は、1より多い材料からなってもよく、材料は互いに共蒸着により特定の体積比で加えられる。ETM:EIL（50%:50%）の形で与えられる場合、ここでは、ETMおよびEIL材料がそれぞれ50%の体積比で存在することを意味する。本願のケースにおいて、電子輸送層は層厚20nmのマトリックス材料ETLからなり、電子注入層は層厚3nmの材料EILからなる。材料ETLおよび材料EILからなるは、表2に示される。

【0154】

OLEDは、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネッ

50

センススペクトルが測定され、電流効率 (cd/A で測定) および外部量子効率 (EQE、パーセントで測定) は、電流 - 電圧 - 輝度特性 (IUL 特性線) からランベルト発光特徴を想定して、輝度関数として計算され、最終的に部品の寿命が決定される。エレクトロルミネッセンススペクトルは、光束密度  $1000 \text{ cd/m}^2$  で測定され、CIE 1931x および y カラーコーディネートはこれから計算される。パラメーター EQE@1000  $\text{cd/m}^2$  は、 $1000 \text{ cd/m}^2$  の作動輝度の外部量子効率を意味する。寿命は、作動電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  で初期輝度が 20% 下がる時間 LD80@10  $\text{mA/cm}^2$  である。さまざまな OLED で得られたデータを表 1 に示す。

【0155】

D) 蛍光 OLED における発光体としての本発明の化合物の使用

10

本発明による化合物 D1、D2、D3、および D4 は、OLED の発光層においてそれぞれ使用される (構造は表 2 参照)。ここで、発光層に使用されるマトリックス材料は、化合物 H1 または H2 である。得られる OLED は、I1 ~ I6 である。これらは、深い青色発光で、非常に良好な寿命を示す (LD80)。従来技術で知られる発光材料と比較すると (C-D1 および C-D2 ; 比較 C1 ~ C3)、量子効率は改善し、寿命 (LD80) は大幅に改善する。

【0156】

特に、材料 C-D2 との比較では、従来技術で知られるビスインデノフルオレン基本構造と比べて、本発明による拡張されたビスインデノフルオレン基本構造によって、改善が達成されていることを示す。

20

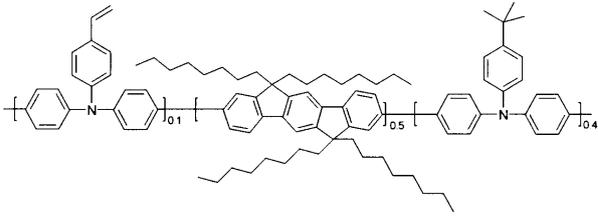
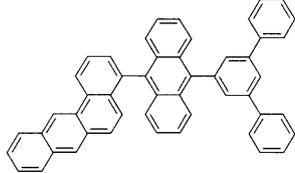
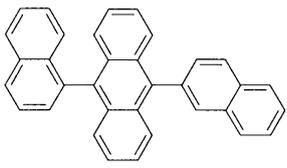
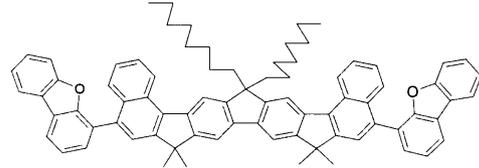
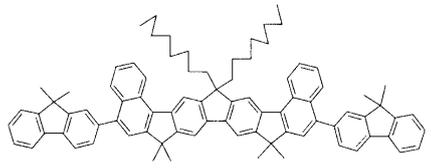
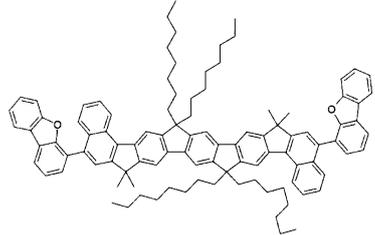
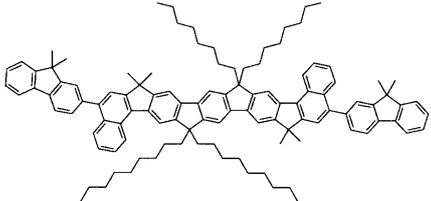
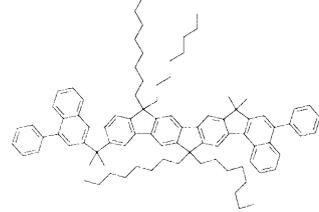
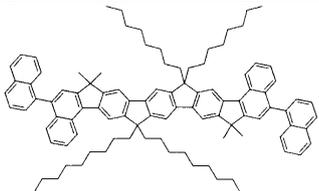
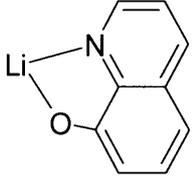
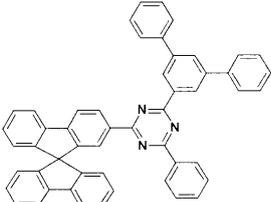
【表 1】

表 1: OLED のデータ						
例	ホスト	ドーパント	EQE @ 1000 cd/m <sup>2</sup>	LD80 @ 10mA/ cm <sup>2</sup>	CIE	
					x	y
	92%	8%	%	[h]		
C1	H1	V-D1	3.1	140	0.142	0.102
C2	H2	V-D1	3.1	160	0.141	0.108
C3	H1	V-D2	2.9	140	0.144	0.132
I1	H1	D1	3.9	220	0.142	0.116
I2	H2	D1	4.1	250	0.141	0.121
I3	H1	D2	3.8	290	0.131	0.150
I4	H1	D3	3.8	180	0.157	0.098
I5	H2	D3	3.9	200	0.152	0.101
I6	H1	D4	4.2	290	0.145	0.120

30

40

【表 2】

表 2: 使用される材料の構造	
	
HTL	H1
	
H2	C-D1
	
C-D2	D1
	
D2	D3
	
D4	EIL
	
ETL	

10

20

30

40

さらに、本発明の化合物は、非極性溶媒に良好な溶解性を示し、その結果、溶液からの処理に適する。その結果、青色蛍光発光体を有する電子素子が得られ、これは有利なパフォーマンスデータを有するのである。

【 0 1 5 8 】

代替で、または付加的に、本発明の化合物は、O L E Dの、発光層 ( E M L ) 中のマトリックス材料として、正孔輸送層 ( H T L ) 中の正孔輸送材料として、電子輸送層 ( E T L ) 中の電子輸送材料として、または正孔注入層 ( H I L ) 中の正孔注入材料として、使用されうる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 1 L 51/05	(2006.01)	H 0 5 B	33/22	D
H 0 1 L 51/46	(2006.01)	H 0 1 L	29/28	1 0 0 A
H 0 1 L 51/42	(2006.01)	H 0 1 L	31/04	1 5 4 D
		H 0 1 L	31/04	1 5 4 A
		H 0 1 L	31/08	T

- (72)発明者 ホルガー、ハイル  
ドイツ連邦共和国フランクフルト、アム、マイン、ヘルメスベーク、8
- (72)発明者 ベアテ、ブルクハルト  
ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、ビルヘルム - ロイシュナー - シュトラーセ、1 3
- (72)発明者 ララ - イザベル、ロドリゲス  
ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、ペーダゴクシュトラーセ、2
- (72)発明者 セバスティアン、マイヤー  
ドイツ連邦共和国アシャッフエンブルク、ミュールシュトラーセ、7
- (72)発明者 ルーベン、リンゲ  
ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、リンデンベーク、4 5
- (72)発明者 アマンディーヌ、ダーシー  
ドイツ連邦共和国フランクフルト、アム、マイン、ハンシュタインシュトラーセ、2

審査官 安藤 倫世

- (56)参考文献 特開2002 - 056979 ( J P , A )  
特開2001 - 319782 ( J P , A )  
特表2011 - 529455 ( J P , A )  
国際公開第2014 / 111269 ( WO , A 2 )  
特表2008 - 545630 ( J P , A )  
国際公開第2006 / 100896 ( WO , A 1 )  
国際公開第2005 / 042614 ( WO , A 1 )  
Cocherel, Nicolas; Poriel, Cyril; Rault-Berthelot, Joelle; Barriere, Frederic; Audebrand, Nathalie; Slawin, Alexandra M. A.; Vignau, Laurence, New 3 -2spiro ladder-type phenylene materials: synthesis, physicochemical properties and applications in OLEDs, Chemistry - A European Journal, 2008年 月 日, 14(36), 11328-11342  
Bianchi, F.; Sadofev, S.; Schlesinger, R.; Kobin, B.; Hecht, S.; Koch, N.; Henneberger, F.; Blumstengel, S., Cascade energy transfer versus charge separation in ladder-type oligo(p-phenylene)/ZnO hybrid structures for light-emitting applications, Applied Physics Letters, 2014年 月 日, 105(23), 233301/1-233301/5  
Schwarz, Christian; Tscheuschner, Steffen; Frisch, Johannes; Winkler, Stefanie; Koch, Norbert; Baessler, Heinz; Koehler, Anna, Role of the effective mass and interfacial dipoles on exciton dissociation in organic donor-acceptor solar cells, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 2013年 月 日, 87(15), 155205/1-155205/13

## (58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C 0 7 C  
C 0 7 D  
C 0 9 K  
H 0 1 L

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )